

# 土壤电化学性质的研究

## IX. 水稻土的某些表面电化学性质\*

张效年 赵安珍

(中国科学院南京土壤研究所)

水稻土的表面电化学性质与水稻土的肥力有密切关系。土壤在淹水种稻和排水落干的季节性交替过程中,其 pH、Eh 和养分子浓度等都有颇大的变动,某些固相成份如铁、锰、铝等也发生形态的转化或数量的变动。这些变化都将对水稻土的表面电化学性质有明显影响。过去对水稻土的氧化还原性质已研究很多<sup>[1]</sup>,而对涉及固液相间的离子平衡的表面电化学性质则研究较少。本工作主要是选用几种代表性水稻土及其相应的母质,研究土壤的电荷性质及其对钾离子和氯离子的吸附、作为胶体电解质而表现出来的离解度的变化、和对钾离子的结合能等,以揭示不同类型的水稻土的表面电化学性质的特点,以及水稻土形成过程中表面电化学性质的变异。

### 一、标本与方法

#### 供试标本

1. 砖红壤性水稻土及其母质土壤: 采自广东湛江,水稻土含游离  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10.6%, 母质土壤含 13.5%。
2. 红壤性水稻土及其母质土壤: 采自江西进贤。水稻土含游离  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.3%, 母质土壤含 4.9%。
3. 黄棕壤性水稻土及其母质土壤: 采自江苏南京水稻土含游离  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.9%, 母质土壤含 2.3%。

#### 测定方法

1. pH<sub>0</sub> 值: 已加不同量 HCl 或 KOH 的 0.01M KCl 溶液,以液土比为 5 的比例与土壤平衡三日后用玻璃电极测 pH,然后加入一定量的固体 KCl,使悬液的 KCl 浓度为 0.5M,平衡一日后再测 pH,  $\text{pH}_{0.01} - \text{pH}_{0.01} = \Delta\text{pH}$ 。以  $\Delta\text{pH}$  值对  $\text{pH}_{0.01}$  作图,  $\Delta\text{pH}$  为零时的 pH 值即为 pH<sub>0</sub> 值。
2.  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子吸附量: 配制  $\text{K}^+$  或  $\text{Cl}^-$  离子浓度相同而 pH 不同的溶液,以土液比为 1:10 平衡,震荡 1 小时后测定原溶液和平衡后清液中的离子活度以及平衡清液的 pH 值。
3.  $\text{K}^+$  离子活度滴定曲线: 用酸洗法制成氢(铝)质土。加不同量 KOH,以土水比为 1:10 平衡三日后测  $\text{K}^+$  离子活度。
4.  $\text{K}^+$  离子活度: 用自制的缬氨霉素 PVC 膜钾离子选择性电极<sup>[2]</sup>和 Corning 12 型 pH 计测定。
5.  $\text{Cl}^-$  离子活度: 用固态膜氯离子选择性电极<sup>[2]</sup>测定。
6.  $\text{Ca}^{2+}$  离子活度: 用 PVC 膜钙离子选择性电极测定。

### 二、结 果

(一) 电荷性质 土壤的永久电荷不易改变,而可变电荷则易受环境条件的影响。

\* 王敬华同志提供氢质和钙质土壤,宣家祥同志协助制造钾离子电极,特表谢意。

根据 Uehara 和 Gillman (1980)<sup>[11]</sup> 的概念, 土壤的  $pH_0$  值是表征其可变电荷特点的一个重要指标。它被定义为土壤的可变正、负电荷数量相等时的 pH 值, 可以称为可变电荷零点。用类似 Gillman 和 Uehara (1980)<sup>[7]</sup> 的简易方法测定了几个水稻土及其母质土壤的  $pH_0$  值(图 1)。从图 1 看出, 广东湛江的砖红壤性水稻土的  $pH_0$  值为 3.75, 江西红壤性水稻土的  $pH_0$  值为 3.45, 而南京的黄棕壤性水稻土者低至 2.85, 表明砖红壤性水稻土的可变正电荷的比例较红壤性水稻土为大, 而后者又较黄棕壤性水稻土为大, 这与它们的氧化铁含量有关<sup>[8,12]</sup>。水稻土与其母质土壤相比, 砖红壤性水稻土的  $pH_0$  值有明显降低, 而红壤性水稻土和黄棕壤性水稻土则差异不大。从三种水稻土及其母质土壤的  $\Delta pH$  的最大正值来看, 大小的次序为: 砖红壤及其水稻土 > 红壤及其水稻土 > 黄棕壤及其水稻土。其中砖红壤性水稻土的最大  $+\Delta pH$  值比砖红壤母质者明显减小, 而其它二种水稻土与其母质土壤相比则差别不明显。这显示了从母质土壤发育成水稻土后, 其表面电荷性质的变化因土而异。

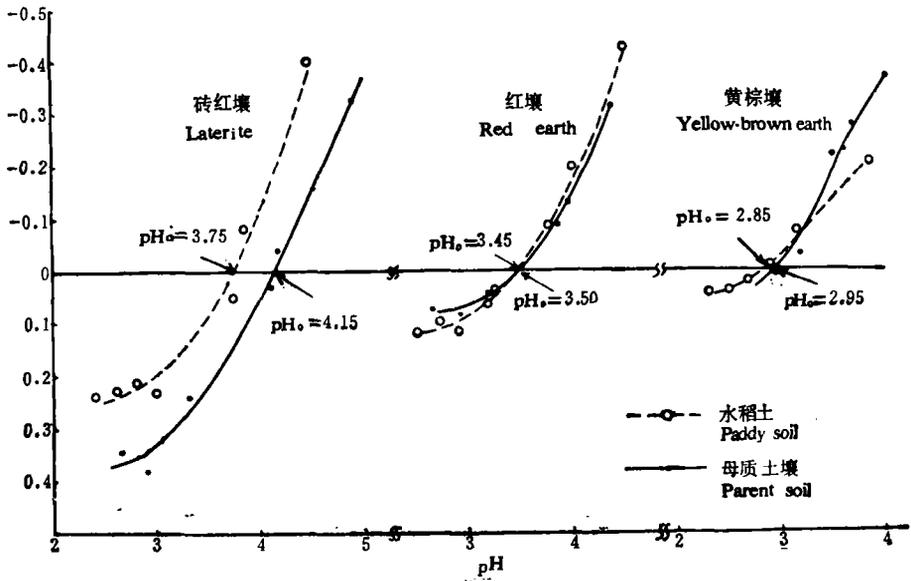


图 1 三种水稻土及其母质土壤的  $pH_0$  值

Fig. 1  $pH_0$  value of three paddy soils and their parent soils

(二) 离子吸附 同时带有正、负电荷的土壤对阴、阳离子都有吸附作用。阳离子的吸附量随 pH 的升高而增大, 阴离子的吸附量则随 pH 的升高而减小, 对有的土壤可能出现等离子点。从图 2 看出, 对 0.01M 的  $K^+$  和  $Cl^-$  离子来说, 广东徐闻的砖红壤性水稻土的等离子点在 pH 4.3 左右, 砖红壤母质的等离子点在 pH 4.5 左右, 与以前用化学方法测得的结果一致<sup>[9]</sup>。另一个取自广州的赤红壤性水稻土的等离子点在 pH 5.0 左右。

土壤对阳、阴离子的吸附量不仅与介质的 pH 有关, 还与离子的浓度有关。离子浓度高时吸附量大(图 3), 但吸附的百分数小。从土壤来看, 黄棕壤性水稻土吸附的  $K^+$  离子量较砖红壤性水稻土者为大(图 3)。这与二者的负电荷数量不同和对  $K^+$  离子的结合

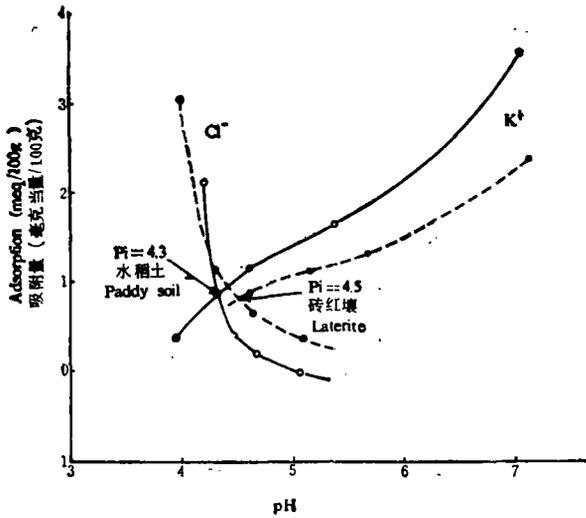


图2 砖红壤及其发育的水稻土的等离子点 P<sub>i</sub> (0.01M K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>)

Fig. 2 Iso-ionic point (P<sub>i</sub>) of laterite and paddy soil derived from it (0.01M K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>)

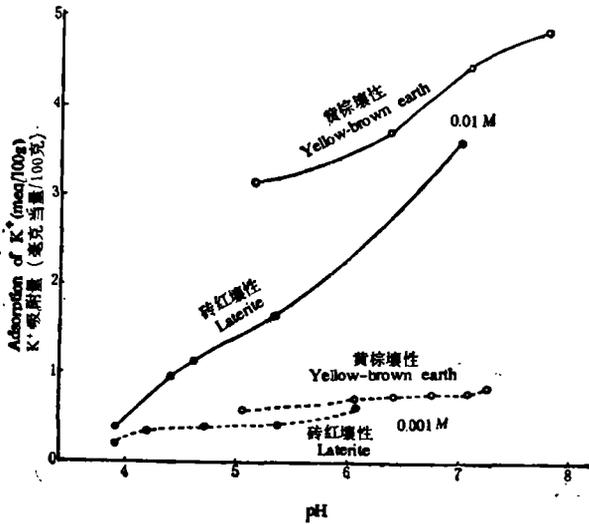


图3 两种水稻土在不同浓度时对 K<sup>+</sup> 的吸附量

Fig. 3 Adsorption of two K<sup>+</sup> by paddy soils at different K<sup>+</sup> concentrations

能也不同有关。

当土壤体系中存在价数不同的两种阳离子时，土壤吸附两种离子的比例将因土壤本性和介质条件而不同。用三种钙饱和的水稻土加不同量 KOH 并平衡三日，测定悬液中的 K<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 离子活度，以 K<sup>+</sup> 活度和 Ca<sup>2+</sup> 活度之比对加入 KOH 的对称值作图(图4)。从图4可以看出，随着 KOH 加入量的增加，悬液的 pH 值升高，悬液中 K、Ca 活度比也增大。在加入对称值相等的 KOH 量的条件下，三种水稻土的 K、Ca 活度比以砖红壤性者最大，红壤性者次之，黄棕壤性者最小。这种差异应该与三种土壤的电荷性

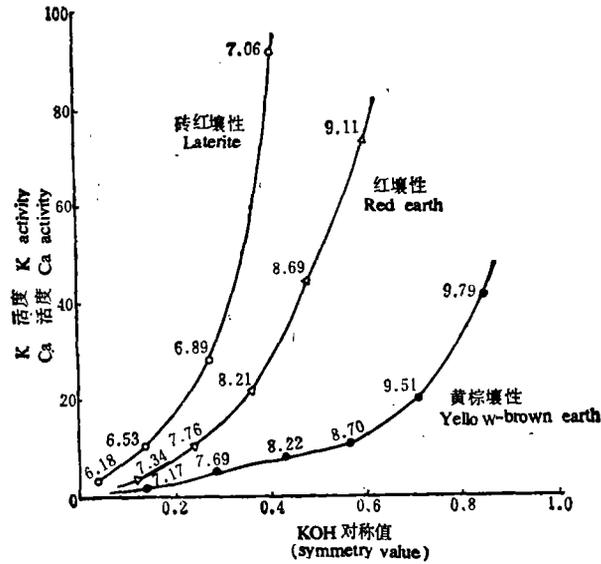


图 4 三种水稻土悬液中 K/Ca 活度比与 KOH 加入量的关系 (图中数值为悬液 pH)

Fig. 4 Relationship between the activity ratio K/Ca in suspension and the symmetry value of KOH added in three paddy soils. (Numerals in the figure denote pH value of suspension)

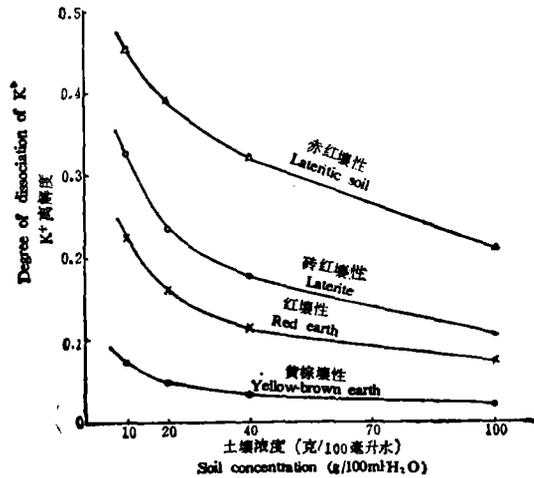


图 5 几种水稻土的  $K^+$  离解度与土壤浓度的关系

Fig. 5 Relationship between degree of dissociation of  $K^+$  from paddy soils and concentration of the soils

质不同有关。

(三) 离解程度 在通常情况下,土壤胶粒带净负电荷,可视为一个大的阴离子,连同其吸附的阳离子可视为胶体电解质,其化学表现具有弱电解质的特点。根据弱电解质理论,弱电解质在水介质中的离解度与其本性和浓度等有关。对于胶体电解质来说,其离解度也应与土壤胶体的本性和悬液浓度等有关。根据 Marshall 的概念<sup>[1]</sup>,从土壤胶体上离解下来的某种离子的活度 ( $a$ ) 与其总浓度 ( $c$ ) 之比为该离子的离解度,也称活性分

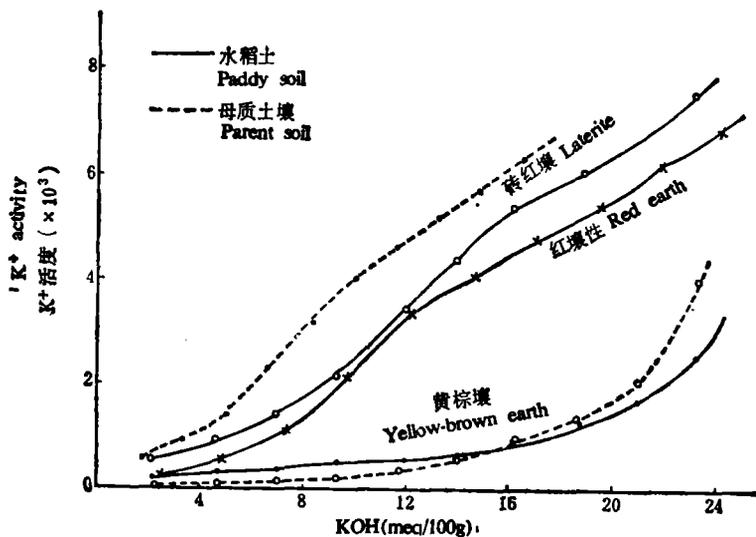


图 6 水稻土及其母质土壤的  $K^+$  活度滴定曲线

Fig. 6  $K^+$  activity titration curves of paddy soils and their parent soils

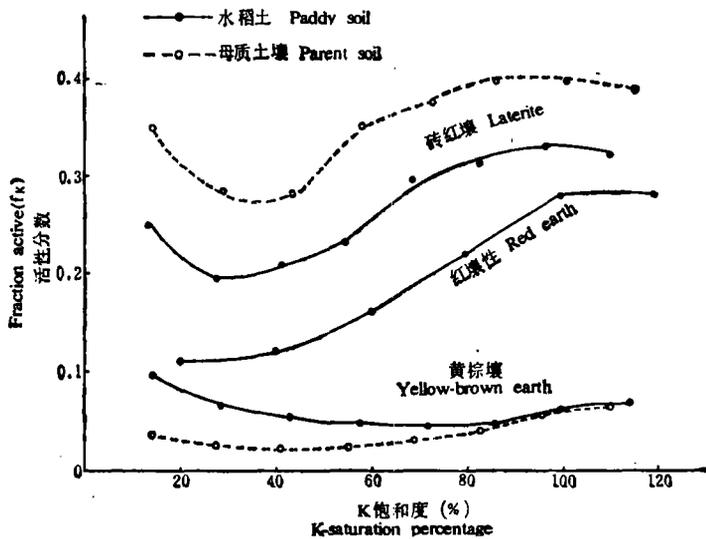
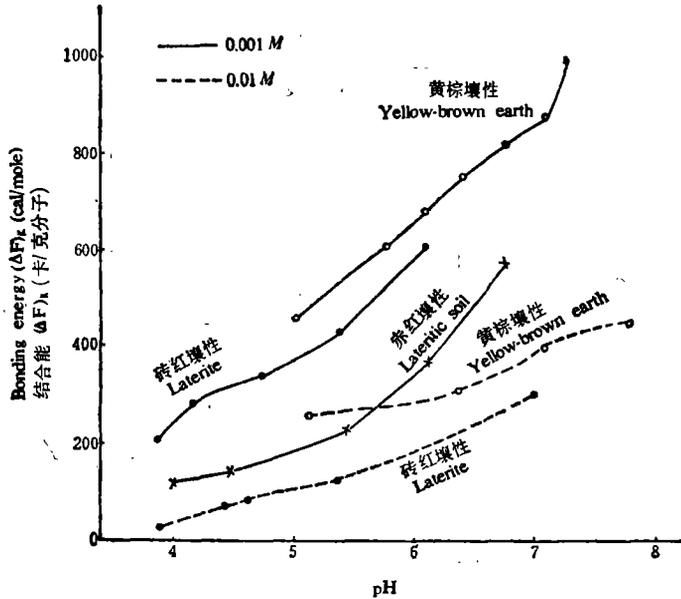


图 7 水稻土及其母质土壤的活性分数 ( $f_K$ ) 与 K 饱和度的关系

Fig. 7 Relationship between fraction active ( $f_K$ ) and K-saturation percentage of paddy soils and their parent soils

数,通常以  $f$  表示。已知弱电解质的离解度随其本身浓度的增大而减小。从图 5 可看出,离解度随悬液浓度的增加而减小,近似指数关系。表明这些水稻土具有弱电解质的特性。

对于一给定的土壤体系来说,离子活度的大小也反映出土壤的离解程度。三种铝(氢)饱和的水稻土的  $K^+$  离子活度随着 KOH 加入量的增加也逐渐增大(图 6)。由于三种水稻土的粘粒矿物组成和电荷性质不同,  $K^+$  离子活度的大小和曲线的形状有所不同,反映出离解程度明显的不同。水稻土与其母质土壤相比,二者的离子活度曲线形状甚为

图 8 水稻土对  $K^+$  的结合能与 pH 的关系Fig. 8 Relationship between bonding energy with  $K^+$  and pH of paddy soils

相似(图 6)。根据公式  $f = \frac{a}{c}$  算出不同 K 饱和度时  $K^+$  离子的活性分数 ( $f_K$ )(图 7)。从图 7 可见,三种水稻土的活性分数的大小次序为: 砖红壤性者 > 红壤性者 > 黄棕壤性者。在 K 饱和度约 30—90% 的范围内, 砖红壤性和红壤性水稻土的  $f_K$  值随 K 饱和度的增加而明显增大, 黄棕壤性水稻土者则随 K 饱和度的增大而稍有减小。水稻土的这种变化趋势与各自的母质土壤者甚为相近。

(四) 阳离子结合能 土壤带有负电荷, 在水介质中对阳离子有电性吸引作用, 土粒和阳离子之间有一种静电能存在, 可称为平均结合自由能, 简称结合能。根据 Marshali 的概念和公式<sup>[1]</sup>, 结合能  $\Delta F$  为:

$$\Delta F = RT \ln \frac{c}{a} = RT \ln \frac{1}{f}$$

从图 8 看出, 土壤在  $K^+$  离子浓度相同的溶液中对  $K^+$  离子的结合能 ( $\Delta F$ )<sub>K</sub> 随介质 pH 的升高而增大, 与离子浓度成反相关。从不同的土壤来看, 不管离子浓度的大小, 黄棕壤性水稻土的结合能都比砖红壤性水稻土者为大。图 9 为铝(氢)饱和的土壤用 KOH 滴定时 ( $\Delta F$ )<sub>K</sub> 的变化。可以看出, 砖红壤性水稻土及其母质土壤和红壤性水稻土的 ( $\Delta F$ )<sub>K</sub> 随着 K 饱和度的增加而变化的趋势甚为相似, 即 K 饱和度大于 20—30% 后 ( $\Delta F$ )<sub>K</sub> 值由大变小。黄棕壤性水稻土及其母质土壤的 ( $\Delta F$ )<sub>K</sub> 则呈拱形变化, 最大值分别在 K 饱和度 70% 和 50% 左右处。从不同土壤的结合能的大小来看, 黄棕壤性水稻土及其母质土壤者最大, 红壤性水稻土者次之, 砖红壤性水稻土及其母质土壤者最小。

从以上看出, 土壤的阳离子结合能与土壤的电荷性质、阳离子的本性、浓度及其在土粒表面上的饱和度等有关, 还与介质的 pH 和土水比等条件有关。未经化学处理的原来

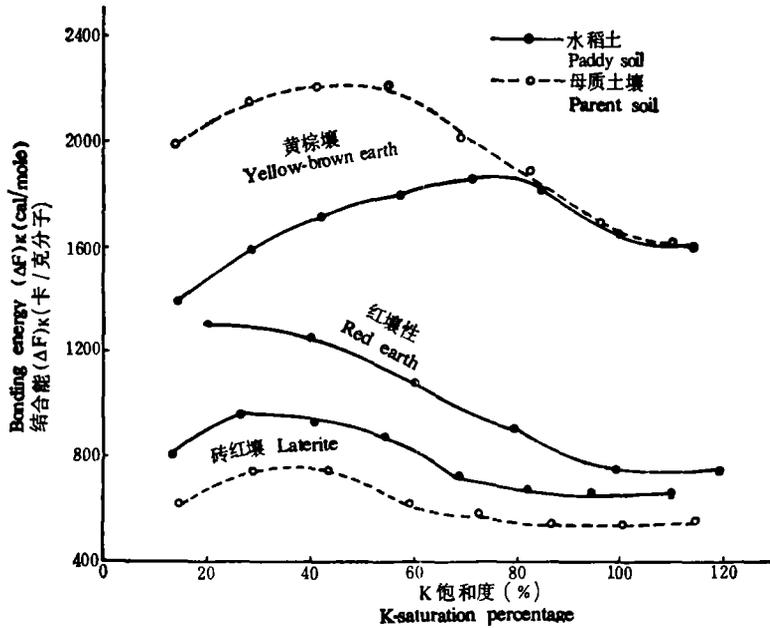


图9 水稻土及其母质土壤对  $K^+$  的结合能与  $K$  饱和度的关系

Fig. 9 Relationship between bonding energy with  $K^+$  and  $K$ -saturation percentage of paddy soils and their parent soils

表1 几种水稻土(表土)的结合能  $(\Delta F)_K$  和氢氧化钾位 ( $pH - pK$ )

Table 1 Bonding energy with  $K^+$   $(\Delta F)_K$  and potassium hydroxide potential ( $pH - pK$ ) of paddy soils (plowed layer)

母 质 Parent soil	水:土 Water:soil	粘粒的阳离子交换量 (m. c./100g)* CEC of clay fraction	pH ( $H_2O$ )	pK	$pH - pK$	$(\Delta F)_K$
赤 红 壤 (广东) Lateritic soil (Guangdong)	1	11.2	5.20	4.01	1.19	920
	2.5		5.35	4.23	1.12	680
	5		5.50	4.45	1.05	560
	10		5.69	4.68	1.01	470
红 壤 (江西) Red earth (Jiangxi)	1	20.0	5.92	3.69	2.23	1550
	2.5		5.99	3.89	2.10	1280
	5		6.04	4.04	2.00	1080
	10		6.09	4.20	1.89	880
红 壤 (浙江) Red earth (Zhejiang)	1	25.5	4.89	3.88	1.01	1250
	2.5		4.96	4.08	0.86	990
	5		5.06	4.27	0.79	830
	10		5.14	4.45	0.69	670
黄 棕 壤 (江苏) Yellow-brown earth (Jiangsu)	1	39.1	6.66	4.28	2.38	2310
	2.5		6.78	4.46	2.32	2020
	5		6.98	4.61	2.37	1810
	10		7.06	4.73	2.33	1560

\* 系同类土壤的另一标本的结果。

土壤的结合能应是这些因素的综合影响的反映。从表 1 中四种未经化学处理的水稻土对  $K^+$  离子的结合能来看, 土壤的  $(\Delta F)_K$  都随水土比的加大而减小。各土壤的  $(\Delta F)_K$  值与土壤粘粒的阳离子交换量成正相关, 即黄棕壤性水稻土者最大, 赤红壤性水稻土者最小, 红壤性水稻土者介于中间。

根据 Schofield 和 Taylor (1955)<sup>[9]</sup> 和 Ulich (1961)<sup>[11]</sup> 的概念, 氢氧化钾位 ( $pH - pK$ ) 也反映土壤与离子间的一种能量关系。根据“比例定律”, 对于仅带少量正电荷的土壤, 氢氧化钾位应不受水土比例的影响。从表 1 看出, 黄棕壤性水稻土的  $pH - pK$  值不随水土比而变, 但赤红壤性水稻土和红壤性水稻土者则随水土比的增大而减小。

### 三、讨 论

#### (一) 水稻土的表面电化学性质与其电荷的关系

土壤具有一系列表面电化学性质的根本原因在于土壤带有电荷, 因之土壤的表面电化学性质受电荷性质的制约<sup>[4, 6]</sup>。本工作中供试的三种水稻土的电荷特点是, 砖红壤性水稻土具有多量可变正、负电荷, 而永久负电荷很少, 黄棕壤性水稻土则具有多量永久负电荷, 而正电荷量很少, 红壤性水稻土介于二者之间。

由于土壤电荷特点不同, 对离子吸附的状况也表现出明显的不同。砖红壤性水稻土较黄棕壤性水稻土吸附的氯离子量多, 吸附的钾离子少, 在  $pH$  4.3 左右出现等离子点 (图 2), 而后者一般不出现等离子点。在钾钙离子共同存在的土壤体系中, 永久负电荷很少而可变负电荷多的砖红壤性水稻土吸附二价的钙离子较一价的钾离子强烈得多, 致使悬液中钾、钙离子活度比相当大。随着体系中钾、钙离子浓度比例的增大, 钾、钙离子活度比急剧增大, 由于此时体系的  $pH$  值也升高 (图 4), 可以认为这也与其净负电荷的迅速增加有关<sup>[6]</sup>。永久负电荷多, 可变电荷少的黄棕壤性水稻土吸附钙离子和钾离子的相对强度较砖红壤性者小, 因而土壤悬液中钾、钙离子活度比也小得多。随着  $pH$  值的升高, 在约  $pH$  8.5 以下时这种活度比增加甚小, 只是当  $pH$  升高到约 9 以上时, 活度比才迅速增大 (图 4)。

当土壤与某种阳离子处于离解—吸附平衡时, 体系中离子的活度与土壤电荷性质也有密切关系。黄棕壤性水稻土具有多量永久负电荷, 当加入的  $K^+$  离子数量少于其负电荷数量时,  $K^+$  离子离解的数量很少, 离子活度很低, 变化也很小。当加入的  $K^+$  离子量超过其负电荷量时, 将有游离的  $K^+$  离子存在, 离子活度迅速增大 (图 6)。砖红壤性水稻土的电荷特点是以可变电荷为主, 且负电荷量较少, 因之, 在土壤平衡体系中  $K^+$  离子离解度较大, 且随  $K^+$  离子加入量的增加而大致以一定的比例增加 (图 6)。土壤的离解状况反映土壤对离子的结合能状况。黄棕壤性水稻土的负电荷多, 电荷密度大, 所以对钾离子的结合能也大。砖红壤性水稻土负电荷少, 电荷密度小, 所以对钾离子的结合能也小 (图 8)。以负电荷为主, 正电荷很少的黄棕壤性水稻土的氢氧化钾位不随水土比而变, 而带有多量正电荷的赤红壤性和红壤性水稻土的氢氧化钾位则随水土比而变 (表 1)。

红壤性水稻土的电荷性质介于砖红壤性水稻土和黄棕壤性水稻土之间, 它所表现出来的一些表面电化学性质也介于上述二种水稻土之间, 而较接近于砖红壤性水稻土。

## (二) 水稻土形成过程中表面电化性质的变化

在水稻土形成过程中,土壤的永久负电荷不易改变,而可变电荷则易受环境的影响。从图 1 看,砖红壤发育成水稻土后,反映可变电荷特征的  $pH_0$  值有明显的降低,而且反映土壤带有的正电荷比例的  $+\Delta pH$  值也明显减少。这与水稻土形成过程中由于离铁作用而使游离氧化铁减少有密切关系。由砖红壤母质形成水稻土后游离  $Fe_2O_3$  减少了 2.9%,这样就使土壤的正电荷减少,负电荷的比例增加,因而  $pH_0$  值和  $+\Delta pH$  值都降低。黄棕壤性水稻土和红壤性水稻土较其母质土壤,游离  $Fe_2O_3$  只分别减少 0.4% 和 0.6%,所以这两种水稻土与其母质土壤相比, $pH_0$  值和  $+\Delta pH$  值变化不大。

土壤的等离子点反映土壤对阴、阳离子的吸附状况。水稻土形成过程中由于离铁作用的结果使土壤的正电荷比例减小,负电荷比例增大<sup>[4]</sup>,致使砖红壤性水稻土的等离子点比砖红壤母质者稍低(图 2)。

土壤对阳离子的平均结合自由能反映土壤对阳离子的吸持强度。水稻土形成过程中由于离铁作用使土壤的负电荷比例增大,对阳离子的结合能也增大。砖红壤性水稻土对  $K^+$  离子的结合能比砖红壤母质大(图 9)就是一个例子。由于砖红壤性水稻土对  $K^+$  离子的结合能大于砖红壤母质,所以水稻土悬液中的  $K^+$  离子活度低于砖红壤母质者(图 6)。

## 四、结 语

不同类型水稻土的表面电化性质如可变电荷零点,对  $K^+$ 、 $Cl^-$  的吸附, $K^+$  的活性分数及结合能等有明显的不同。

由砖红壤母质发育成水稻土后,由于离子铁的作用,土壤的游离氧化铁明显减少,致使正电荷减少,负电荷比例增大,所以土壤的表面电化性质有明显变化。

## 参 考 文 献

- [1] 于天仁等,1976: 土壤的电化学性质及其研究法(修订本)。科学出版社。
- [2] 于天仁、张效年等,1980: 电化方法及其在土壤研究中的应用。科学出版社。
- [3] 于天仁等,1983: 水稻土的物理化学。科学出版社。
- [4] 张效年、蒋能慧,1964: 土壤电化性质的研究 III. 红壤胶体的电荷特征。土壤学报, 12: 120—131。
- [5] 张效年、蒋能慧、邵宗臣、潘淑贞、张碗根,1979: 土壤电化性质的研究, VI. 红壤对离子的吸附特点与其电荷性质的关系。土壤学报, 16: 145—156。
- [6] Galindo, G. G. and Bingham, F. T., 1977: Homovalent and heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. Soil Sci. Soc. Amer. J., 41: 883—886.
- [7] Gillman, G. P. and Uehara, G., 1980: Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. II. Experimental. Soil Sci. Soc. Amer. J., 44: 252—255.
- [8] Parks, G. A. and de Bruyn, P. L., 1962: The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem., 66: 967—973.
- [9] Schofield, R. K. and Taylor, A. W., 1955: The measurement of the activities of bases in soils. J. Soil Sci., 6: 137—146.
- [10] Theng, B. K. G. Edited, 1980: Soils with Variable Charge. Offset Publication, Palmerston North.
- [11] Uehara, G. and Gillman, G. P., 1980: Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals I. Theory. Soil Sci. Soc. Amer. J., 44: 250—252.

- [12] van Rajj, B. and Peech, M., 1972: Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 587—593.

## STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

### IX. SOME SURFACE ELECTROCHEMICAL

#### PROPERTIES OF PADDY SOILS

Zhang Xiaonian and Zhao Anzhen

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

#### Summary

Some surface electrochemical properties of soils, including  $pH_0$  value, adsorption of  $K^+$  and  $Cl^-$  ions, degree of dissociation of  $K^+$  ions, bonding energy of  $K^+$  ions with the soil, and potassium hydroxide potential were investigated. Three pairs of soil samples, each with a paddy soil and its parent soil, representing different soil types, were used for the study. One paddy soil was derived from latosol with more positive charge, one was derived from red earth, and another was derived from yellow-brown earth with more permanent negative charge and very little positive charge.

The results showed that the surface electrochemical properties were different in different types of paddy soil. The paddy soil derived from latosol contains less free iron oxides than its parent soil due to their removal by reductive eluviation during the development of paddy soil. This may result in the decrease in positive charge and increase in the proportion of negative charge, hence the surface electrochemical properties of the paddy soil are remarkably different from its parent soil. The surface electrochemical properties of paddy soils derived from yellow-brown earth and red earth showed no remarkable change during their development.