

# 用电导热散法研究可变电荷土壤粘粒 与离子的相互作用\*

李成保 毛久庚\*\*

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本工作选用二种可变电荷土壤粘粒 ( $< 2\mu$ ), 分别含有  $0.35 \times 10^{-4}$ — $1.3 \times 10^{-4}$  mol/L 的不同电解质, 在不同含水量下, 在 5—50 °C 范围内测量其直流电导率的变化。试验结果表明, 电导热散法是研究土壤粘粒与离子相互作用的有用手段; 电导率-温度曲线上的折点温度是随含水量、电解质种类和土壤类型而不同。在相同含水量下, 含有不同电解质的红壤体系的折点温度具有如下的变化顺序:  $\text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaN}_3$ ; 砖红壤体系的折点温度明显高于红壤体系。折点温度的高低是土壤粘粒与离子相互作用强度的反映。

最近 20 年来, 对可变电荷矿物表面与电解质离子的相互作用, 进行了很多探讨<sup>[6,10-13,19]</sup>, 提出了可变电荷矿物表面上离子吸附的不同模式。Barrow 等将这些模式应用于可变电荷土壤, 试图说明阴、阳离子与可变电荷土壤的作用机理<sup>[7,8]</sup>。对于土壤与离子的作用机理, 已有广泛的研究<sup>[3-6,14-16]</sup>。这些研究工作都是采用化学分析法, 以等温吸附公式为出发点的。到目前为止, 对于离子与土壤粘粒相互作用中的许多问题, 例如相互作用的强度, 专性吸附与非专性吸附的区分等, 还没有弄清楚。

据 Rhoades 等<sup>[12]</sup>报道的土壤电导模式, 当土壤可溶性离子浓度等于零时的电导即为表面电导, 它是由粘粒表面上的吸附性离子所引起的。后来 Bohn 等<sup>[9]</sup>进一步指出, 表面电导决定于含盐量和含水量, 当含水量为零则表面电导也为零。设法使土壤溶液中可溶性离子的浓度接近于零, 就可使表面电导在实测的土壤电导中占有较大的比重。在这条件下, 测定的土壤电导率主要是表面电导的贡献。根据胶体双电层理论, 吸持在胶粒表面上的离子对表面电导的贡献不是一样的。吸持愈牢的离子对电导的贡献就愈小, 使之呈现导电力需要克服的能障就愈高, 即需要供给的能量就愈多; 反之亦然。因此, 根据胶粒表面上吸附性离子呈现导电力所需能量的多少, 可以区分胶粒与离子相互作用的强度。

前一工作<sup>[17]</sup>是采用电导频散法来研究土壤粘粒与离子的相互作用。电导频散法是对粘粒表面上的离子提供一个高频振荡的电场, 使之呈现导电力。可以设想, 采用加热法提供热能, 也可以使吸附性离子呈现导电力。大家知道, 土壤电导是随着温度升高而增大

\* 中国科学院自然科学基金资助项目。本工作在于天仁教授指导下进行。

\*\* 现在南京市农业局。

的<sup>10</sup>。用加热升温的办法来观测土壤-电解质体系的电导变化规律,将会揭示土壤粘粒与不同电解质离子相互作用的强度。这种一边使待测体系加热,一边测量其电导变化的方法可称为电导热散法。本工作选用二种可变电荷土壤粘粒,5种电解质,于不同含水量下,在5—50℃范围内,试图采用电导热散法来探讨可变电荷土壤粘粒与离子相互作用的规律性。

## 一、供试体系与测量方法

(一) 供试体系 供试土壤为红壤(江西进贤)和砖红壤(广东徐闻),系1米以下的底土。分别提取小于2微米的胶体,电析成H, Al质,烘干磨碎备用。对于红壤,称取6分等量的胶体,1份作对照,5份分别加入等当量的不同电解质: NaNO<sub>3</sub>、KCl、CaCl<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,每种处理又分5级含水量:30、35、40、45和52%(饱和)。至于砖红壤,称取4份等量胶体,除去1份作对照外,其余3份分别加入等当量的CaCl<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,每种处理分6级含水量(35、40、45、50、55、65%(饱和))进行测试。表1给出了供试体系的容重和不同含水量下土壤溶液的浓度。

表1 供试体系的容重与不同含水量下土壤溶液的浓度 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)  
Table 1 Bulk density of tested systems and concentration ( $\times 10^{-4}$ mol/L) of soil solutions at different water contents

土壤 Soil type	容重 (g/cm <sup>3</sup> ) Bulk density	含水量*(%) Water content							
		30	35	40	45	50	52	55	65
红壤	0.96—1.00	KCl, NaNO <sub>3</sub>				0.76			
		1.31	1.12	0.98	0.87				
砖红壤	0.94—0.96	CaCl <sub>2</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				0.38			
		0.66	0.56	0.49	0.44				
		0.56	0.57	0.50	0.45	0.41		0.35	

\* 以风干土重为基础。

(二) 测量方法 在每次测量之前,称取一定量的土壤胶体,加入一定量的电解质溶液,拌匀渗润后均匀装填于四极电导池内,并插入一支精度为0.1℃的温度计,使成一定体积,加盖密封,放入冰箱内冷却至5℃左右。然后取出,在直流电导测量装置<sup>11</sup>上立即测量直流电导值,随着温度的升高,不断读取电导值。当电导池内土温升至室温后,用红外灯加热使土温继续上升,直至50℃,不断读取不同温度下的电导值。测毕,待电导池内土温降至室温后,将土倒出,加入一定量的去离子水拌匀渗和,再均匀装入池内,插入温度计,使土壤体积不变,在5—50℃范围内重复电导测量。逐级增大含水量直至水饱和,分别测量其不同温度下的电导值。电导测量装置的精度高,可使测量误差 $\leq 1\%$ 。

## 二、结 果

在一定的电解质和一定的含水量下,于不同温度下测得的可变电荷土壤电导率对温度作图,即得土壤电导率-温度曲线。曲线上电导率开始明显偏高于线性增量的那一点可定义为曲线的折点,所对应的温度称为折点温度。易于设想,原来不导电或导电能力很弱的

吸附性离子,由于取得足够的热能而脱离粘粒的吸附,呈现导电力,使曲线出现折点。离子与粘粒间的作用愈强,折点温度就愈高;作用愈弱,折点温度就愈低。

### (一) 红壤粘粒电导率-温度曲线的折点温度与含水量和电解质种类的关系

图 1 是在不同电解质和不同含水量下测得的红壤粘粒的电导率-温度曲线。对五组土-水-电解质体系来说,在 5—20℃ 范围内,测点连线均呈直线,将直线向上延伸到一定温度时,就会与实测曲线明显分离。我们将电导率偏高  $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$  的那一点定为折点,如图中垂直虚线所示,对应的温度即为折点温度。可以看出,在饱和含水量以下,折点温度是随着含水量的增加而递减的;当达水饱和时,折点温度反而升高,与含水量在 30—35% 之间的折点温度相当。

将含有不同电解质的五组曲线作一比较,易于发现,折点温度与电解质种类有关。含  $\text{CaCl}_2$  体系的电导率-温度曲线的折点温度最高,位于 32—37℃;含  $\text{NaNO}_3$  的折点温度最低,位于 25—30℃。在任一含水量下,含不同电解质体系的折点温度具有相同的变化顺序:  $\text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3$ 。

由图 1 还可以看出,一组 H, Al 质红壤粘粒的电导率-温度曲线没有出现折点,是组

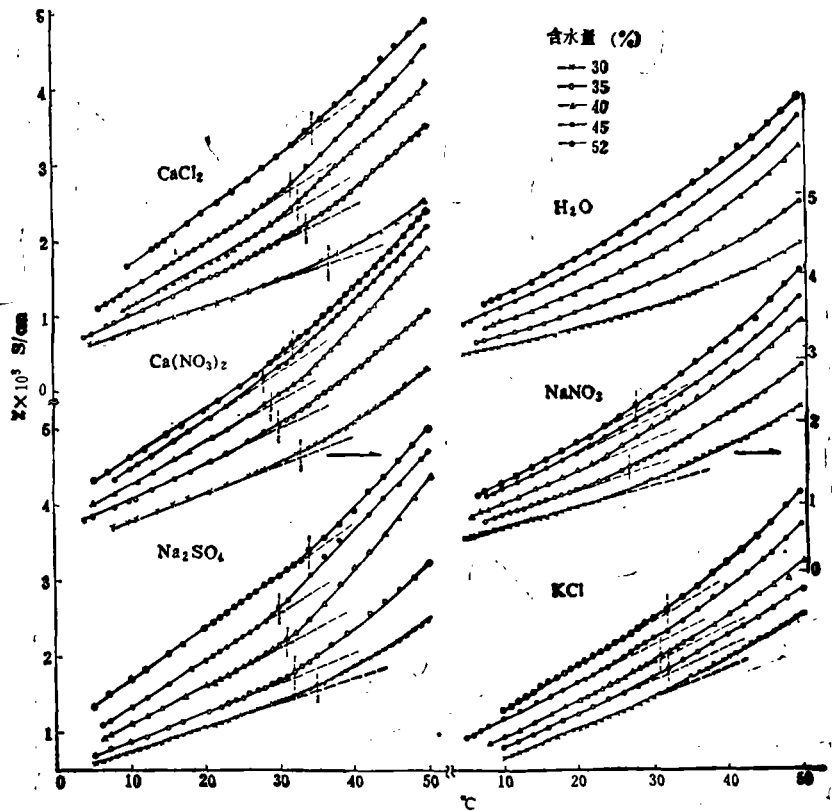


图 1 含有一定电解质和在不同含水量下红壤粘粒的直流电导率随温度的变化(图中垂直虚线表示折点)

Fig. 1 Change in DC conductivity of clay fraction of red earth contained given electrolyte at different water contents with temperature (Vertical dotted line denotes turning point on the curve)

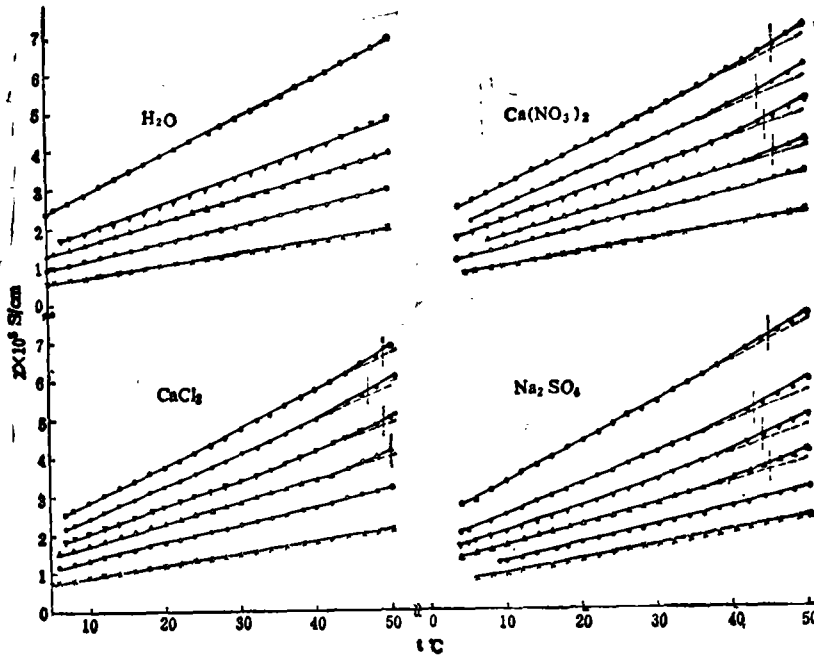
均匀弯曲的平滑曲线。

### (二) 砖红壤粘粒电导率-温度曲线的折点温度与含水量和电解质种类的关系

不同电解质和不同含水量下砖红壤粘粒的电导率-温度曲线(图 2)表明,当含水量为 35 和 40% 时,图线为直线,不存在折点;当为 45—55% 时,折点温度随含水量增加而递减;当水饱和时,折点温度反而回升。

将分别含有  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的三组土-水体系的曲线进行比较一下,就不难看出,折点温度也因电解质而异。含  $\text{CaCl}_2$  者为最高(47—50 $^\circ\text{C}$ ),含  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  者为最低(44—46 $^\circ\text{C}$ ), $\text{Na}_2\text{SO}_4$  者介于中间(43—48 $^\circ\text{C}$ )。

图 2 中不含电解质的一组图线表明,在测定温度范围内, H, Al 质砖红壤粘粒的电导率与温度成线性关系,没有出现折点。



含水量(%): —×—35, —○—40, —△—45, —▽—50, —●—55, —◎—65

图 2 含有一定电解质和在不同含水量下砖红壤粘粒的直流电导率随温度的变化(垂直虚线表示折点)

Fig. 2 Change in DC conductivity of clay fraction of latosol containing given electrolyte at different water contents with temperature (Vertical dotted line denotes turning point on the curve)

综观图 2, 在试验条件下, H, Al 质砖红壤粘粒由于含有电解质而出现折点。折点温度的变化次序为:  $\text{CaCl}_2 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

### 三、讨 论

由图 1 和图 2 得知,在不同电解质存在下,在饱和含水量以下,可变电荷土壤粘粒电

导率-温度曲线的折点温度随含水量的增加而递减。这是预料中的<sup>[9]</sup>, 因为含水量越低, 吸附性离子呈现导电力所需要的能量就越大。这些情况在图 3 中可以看得很清楚。在水饱和和条件下, 折点温度出现回升。对于这一现象及其产生原因有待进一步研究阐明。

表 2 不同含水量下含有不同电解质的土壤粘粒的直流电导折点温度相对值

Table 2 Relative value of temperature at turning point of DC conductivity of the clay fraction in soils containing different electrolytes at different water contents

电解质 Electrolyte	红壤 Red earth						砖红壤 Latosol				
	含水量(%) Water content						含水量(%) Water content				
	30	35	40	45	52	平均	45	50	55	65	平均
NaNO <sub>3</sub>	1.20	1.08	1.00	1.00	1.12	1.08					
KCl	1.40	1.28	1.24	1.16	1.28	1.27					
CaCl <sub>2</sub>	1.48	1.36	1.32	1.28	1.40	1.37	2.00	1.96	1.88	1.96	1.95
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.32	1.20	1.16	1.12	1.28	1.22	1.84	1.80	1.76	1.84	1.81
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.40	1.28	1.24	1.20	1.36	1.30	1.80	1.76	1.72	1.80	1.77
平均	1.36	1.24	1.19	1.15	1.29		1.88	1.84	1.79	1.87	

不含电解质的 H, Al 质红壤粘粒的电导率-温度曲线 (见图 1) 是一组平滑曲线, 没有出现折点。这说明红壤粘粒上的吸附性 H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> 对电导的贡献与温度的关系不同于其它离子。这可能是由于 H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> 与粘粒的结合比其它离子牢固得多。同样, H, Al 质砖红壤粘粒的电导率-温度曲线 (见图 2) 也没有出现折点, 不过这是一组具有不同斜率的直线。这或许暗示, 砖红壤粘粒表面的吸附性 H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> 需要在更高的温度下才可能对电导有贡献。

将图 1 和图 2 所示的折点温度, 以最低折点温度(25°C)为基础, 换算成折点温度的相对值(表 2)。可以明显看出, 对于红壤粘粒体系, 阳离子的折点温度具有如下顺序: Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>, 而阴离子则为: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。将红壤与砖红壤作一比较, 可以发现砖红壤的折点温度相对值比红壤大 0.5—0.6, 相当于折点温度要高出 12—15°C。这一结果充分说明, 砖红壤粘粒与离子间的相互作用强于红壤粘粒。这些结果与采用电导频散法所取得的结果<sup>[17]</sup> 是一致的。在试验条件下, 土壤粘粒上同时带有正、负电荷, 既会吸附阳离子, 也会吸附阴离子。由此可以推论, 电导率-温度曲线上出现折点是吸附性阳离子和阴离子共同贡献的结果。

由此看来, 电导热散法在土壤粘粒与离子相互作用的研究方面, 是一个值得探索和开

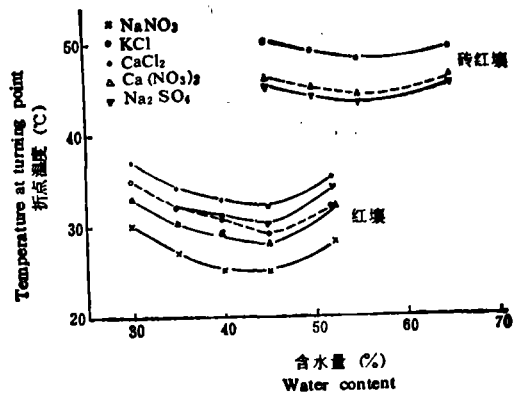


图 3 含有不同电解质的土壤粘粒直流电导的折点温度随含水量的变化

Fig. 3 Changes in temperature at turning point of DC conductivity of the clay fraction in soils containing different electrolytes with water content

拓的研究途径。如能采用加压装置来消除土壤粘粒的热膨胀作用,可能在更高的温度下进行电导测量,将可更多地揭示土壤粘粒与离子的作用机理。

### 参 考 文 献

- [1] 李成保、毛久庚, 1990: 土壤直流电导率与含水量和容重的关系。土壤, 第 22 卷 5 期, 241—244 页。
- [2] 李成保、毛久庚, 1989: 温度对土壤电导影响的初步研究。土壤通报, 第 20 卷 2 期, 62—65 页。
- [3] 季国亮, 1986: 氧化铁对磷酸根和氟离子的竞争吸附。土壤学报, 第 23 卷 3 期, 220—226 页。
- [4] 赵美芝、陈家坊, 1981: 土壤对磷酸离子( $H_2PO_4^-$ )吸附的初步研究。土壤学报, 第 18 卷 1 期, 71—77 页。
- [5] Barrow N. J., 1970: Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. *Soil Sci.* 109: 282—288.
- [6] Barrow N. J., 1978: The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29: 447—462.
- [7] Barrow N. J., 1985: Reaction of anions and cations with Variable-charge soils. *Adv. Agron.*, 38: 184—229.
- [8] Barrow N. J., et al., 1981: Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.*, 19: 309—321.
- [9] Bohn H. L. et al., 1982: Theories and tests of electrical conductivity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1143—1146.
- [10] Bowden J. W. et al., 1977: Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.*, 15: 121—136.
- [11] Bowden J. W. et al., 1980: Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.*, 18: 49—60.
- [12] Davis J. A. et al., 1978: Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.*, 63: 480—499.
- [13] Davis J. A. and Leckie J. O., 1978: Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 67: 90—107.
- [14] Gebhardt H. and Coleman N. T., 1974: Anion adsorption by allophanic tropical soils: II. Sulfate adsorption. *Soil Sci. Soc. Am. P.*, 38: 259—262.
- [15] Hingston F. J. et al., 1967: Specific adsorption of anions. *Nature*, 215: 1459—1461.
- [16] Kinniburgh D. G. et al., 1975: Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. P.*, 39: 464—470.
- [17] Li C. B. and Yu T. R., 1987: Conductivity dispersion of variable-charge soils and its relation to the kind of electrolytes. *Soil Sci.*, 144: 403—407.
- [18] Rhoades J. D. et al., 1976: Effects of liquid-phase electrical conductivity, water content, and surface conductivity on bulk soil electrical conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 651—655.
- [19] Westall J. and Hohl H., 1980: A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 12: 265—294.

## INTERACTIONS BETWEEN IONS AND CLAY FRACTION OF VARIABLE CHARGE SOILS AS INFERRED FROM HEATED CONDUCTIVITY DISPERSION

Li Chengbao and Mao Jiugen

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008*)

### Summary

In this study, direct current (DC) conductivities in the system which was composed of the clay fraction ( $< 2 \mu$ ) of variable charge soil and electrolyte solution with a concentration of  $0.35 \times 10^{-4}$ — $1.3 \times 10^{-4}$  mol/L were measured within the range of 5—50°C. The results showed that heated conductivity dispersion could be used for investigating interactions between ions and the clay fraction of soils. The temperatures at turning points on DC conductivity-temperature curves varied with the content of water, kind of electrolytes, and type of soils. At the same content of water, the temperatures at turning points for the system of red earth containing different electrolytes were in the sequence of  $\text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3$ . The temperatures at turning points for latosol system were apparently higher than those for red earth system. The difference in temperatures at turning points is interpreted in terms of the strength of the interaction between the ion and the clay particle.