

氧化物研究的动态和展望

陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

(一)

土壤粘粒中的氧化物包括铁、锰、铝、硅等氧化物及其水合物,代表土壤胶体中另一种重要的表面,属水合氧化物型。根据其表面性质有称为可变电荷表面,或可逆表面。粘土矿物破键处的硅烷醇基(Si-OH)和铝醇基(Al-OH)亦具有氧化物的同样的表面性质。在多数土壤类型中,氧化物矿物在数量上是土壤粘粒的次要组分,但它们所起的作用,不论是其本身所具有的,还是对层状硅酸盐所起不同程度的影响,都是不容忽视的。对于富含铁铝氧化物或水铝英石的热带和亚热带土壤,或火山灰土壤,则更不待言。另一方面,与层状粘土矿物比较,氧化物特别是铁、锰氧化物易受环境的影响,而这一特点却是人们能够改造土壤和提高土壤肥力的根据之一。

(二)

氧化物矿物是一个极为复杂的研究对象,在漫长的研究发展过程中,出现了马鞍形的历程,氧化物的研究处于冷落长达卅年之久。但自六十年代起,特别是七十年代以后,土壤中氧化物及其功能的研究,就成为土壤化学分支中最为活跃的领域之一。究其原因,首先是在人口增长、土地资源日趋紧张的情况下,为了生产更多的粮食,人们把希望集中在热带地区,从而展开了大

据多年的研究资料,参照国际某些新版的土壤物理学专著和专题参考文献编辑成《土壤物理学》一书。它既不是教科书,又不是论文集,而是为从事农业、水利、土木工程等科技、教学和生产工作者提供一本有关土壤物理学基础知识的参考书。这本书的出版,既体现我国土壤物理学家不懈的努力,又可以推动我国土壤物理学的发展。我深信土壤物理学界将会大出成果,多出人材,在四化建设中起到重要的作用。

附《土壤物理学》目录

第一章 土壤质地	第七章 土壤水分的保持和运动
第二章 土壤结构的发生、分类	第八章 田间土壤水分的循环
第三章 土壤结构的评价和管理	第九章 裸地土壤的水分蒸发
第四章 土壤水理性质	第十章 土壤水分与植物吸水的关系
第五章 土壤变形和耕作	第十一章 土壤空气
第六章 土壤磁学性质	第十二章 土壤热状况

量的热带土壤的研究,认识到该地区的土壤性质在很大程度上受铁、铝氧化物的制约。其次是农业生产实践中微量营养元素的广泛应用,而土壤粘粒中的水合氧化物,特别是铁、锰氧化物可以控制铜、锌、铝等微量元素对植物的有效性。第三是环境科学的兴起,也促进了氧化物的专性吸附研究的蓬勃开展,因为污染物特别是重金属离子经土壤进入食物链的数量和速度,水合氧化物的化学行为是一个重要的影响因素。当然,测试技术上的进展,也同样起到促进作用。近十多年来,氧化物的研究大体上有以下几个方面。

1. 氧化物特别是氧化铁和氧化铝的形成、转化及其与红壤和砖红壤生成发育的关系,氧化铁的活化度已作为这些土壤类型的分类指标之一,并建立了一套化学区分技术。关于氧化铁的形成问题,有两种说法。一种说土壤中无定形氧化铁就是水铁矿(Ferrihydrite),并可随条件的改变而形成各种矿物学形态的氧化铁。另一种说法首先认为水铁矿是Fe、O、H组成不定的氢氧化物,并不是唯一的无定形氧化铁,只要具有巨大的比表面,能溶于酸性草酸铵缓冲液的氧化铁都具有无定形氧化铁的特性。同时认为 $Fe(OH)_3$ 一进入聚合和缩合过程,就随条件特别是体系的pH而孕育着不同形态的氧化铁。关于氧化铝方面,现已证明三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石都不含水,仅含有羟基。

目前氧化铁和氧化铝等形成的研究,已与磁性材料、净水材料等相联系,并提供依据。

2. 氧化物功能的研究是工作做得最多也是最为活跃的一个领域。除少量有关铁锰氧化物在土壤腐殖质形成和氮素转化中的接触作用之外,研究氧化物及其水合物对重金属离子的专性吸附,则是氧化物功能研究的一个重要方面,主要研究不同氧化物对某些金属离子专性吸附的选择性和机理以及吸附量。例如新鲜的水合氧化铁、铝的凝胶,可从1M $NaNO_3$ 溶液中选择吸附浓度为 $1.25 \times 10^{-4} M$ 的二价金属离子。氧化铁凝胶选择吸附的次序是: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr$; 氧化铝凝胶是 $Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd > Sr$ 。而某些胶体从浓度为0~10微克/毫升的铜溶液中,吸附铜离子而不被0.1N $CaCl_2$ 溶液震荡24小时的所解吸,其最大吸附量(微克/克)的次序:氧化锰(68300) > 有机质(11720) > 氧化铁(8010) > 海洛石(810) > 伊利石(530) > 蒙脱石(370) > 高岭石(120)。土壤中二氧化锰可以控制Co在植株中的积累,也能较强地控制三叶草对Pb和Co的吸收和积累。海水中13种金属元素,之所以能在很长时期中,保持在不大影响海洋生物生态环境的浓度范围,除了这些金属离子形成沉淀或在嫌气条件下形成不溶性化合物之外,被粘粒、有机质、氧化锰和氧化铁等吸附是一个极为重要的原因。因此,这一研究领域的理论和实践意义,已超越土壤化学和植物营养化学的范围,成为有关环境科学、地球化学、海洋地球化学和地球化学探矿等学科分支的重要课题。

关于重金属离子专性吸附的机理,当前有几种说法,同晶置换说并未受多数人的承认,多数人所接受的是配位说。认为被吸附的金属离子在氧化物表面形成配位化合物或络合物。但这一机理常不能解释 H^+ (解吸)/ M (吸附)的克原子比不等于2的实验结果,于是又出现了“内层交换说”,可是越来越多的人在接受配位说的同时,都乐意接受水解—吸附机理,即氧化物吸附羟基金属离子(MOH^+)。这样,就能解释金属离子吸附与pH的关系中有一个临界pH范围,以及在不同的pH值时表现出对金属离子的选择性等现象。当然,这两种机理提出的重要实验依据是吸附体系中氢离子的增加。不过这氢离子来自氧化物表面羟基中质子的解离,还是金属离子水解的结果,仍缺乏直接的证据。因此,可以认为专性吸附可能有两种或两种以上的机理,而且目前还是难以区分的。

3. 氧化物功能研究的另一重要方面,即氧化物对某些含氧酸的吸附。由于其吸附机理不是静电引力吸引,所以也称专性吸附。这种吸附是以质子为媒介的,当体系的 $pH \leq ZPC$ (电荷零点)时,氧化物表面的配位体可提供质子,当体系 $pH > ZPC$ 时,只有阴离子的共轭酸解离而为

氧化物表面的羟基提供1个质子的条件下,才能发生专性吸附。多数人接受配位体交换学说以解释专性吸附的发生,但仍有不少实验结果难以用此学说解释,特别是对磷酸离子的吸附,比方在低浓度时出现最大吸附量的现象,只有化学沉淀说能给予解释。

4. 氧化物表面性质的研究也较多,但多限于人工合成的样本。这些工作中又以比表面、电荷零点(ZPC)和等电点等研究为主。有关配位羟基和水合基的释放也有一些研究,但因于测试技术不够成熟,进展不大。目前引用得较多的是以中性 N NaF溶液为提取剂,而后用酸滴定法测定溶液中 OH^- 离子的数量。但因土壤粘土矿物组成复杂,与NaF溶液作用时,除发生 F^- 离子与配位羟基(也包括水合基)进行配位体交换之外,还可能发生冰晶石的形成而释放出大量羟基。如今仅能依靠作用时间的控制求得羟基释放量。但用中性 N NaF溶液与土壤制成泥浆的pH值,却成为热带土壤的一个例行分析的项目。

5. 氧化物作为土壤结构形成的胶结物质,多研究铁、铝氧化物的作用。由于它们对土壤物理性质有较多的影响,因此除了土壤物理学外,还受到土工方面的注意。例如氧化铁转化和老化等引起红土土坝的漏水问题。

(三)

在土壤氧化物矿物的研究方面。我们是相当落后的。氧化物对阴离子吸附的研究,约有三、四个单位在进行一些工作,对金属离子的专性吸附和表面性质的研究,还只能说有一个开端,其中有些工作还是从电化学角度进行的,也还有人在考虑研究冲积物中重金属离子的富集现象,借此查勘在其覆盖下的矿点,但是否能顺利开展以及是否能达到预期目的,也还无把握。氧化物的研究不仅大大地落后于国际上的进展,从我国“四化”角度考虑,从土壤发生分类、土壤肥力以及环境科学等方面的要求来看,差距也是很大的。因此,我们应当加强这方面的研究。

从国际上的研究动态看,在氧化物功能的研究方面,对重金属离子的吸附容量、强度以及解吸条件等研究是较薄弱的,而这些研究恰恰是为确定土壤的环境容量提供依据,同时还可以带动表面性质和吸附机理的研究。因此,我们应当把这方面的研究作为重点,并从反应动力学和热力学的角度进行研究。为了能把环境容量等与氧化物表面性质,进而同土壤类型相联系起来,还必须同时研究氧化物的形成及其表面性质,重点宜放在土壤类型、矿物类型与表面性质之间的关系上。

从我们近几年的研究情况看,可以初步认为阳离子的交换性吸附(非专性吸附)、选择性吸附及专性吸附之间,是过渡的,不存在一条明显的界线。例如以NaCl为支持电解质时土壤所吸附的铜离子,是大量 Na^+ 离子无法与之竞争的,是专性吸附,但当土壤与 NH_4Cl 溶液相作用时,即有少量铜离子解吸,而剩余部分只有在 $0.1N$ HCl溶液中解吸。因此,专性吸附机理的研究,应与以上各项工作相结合,可以从吸附能量变化及解吸条件和解吸速率等化学行为,逐渐接近吸附机理的问题,在此基础上再补充一些必要的专项试验。

供研究的物料方面,由于自然的土壤粘粒组分复杂,区分又缺完善的方法,而多采用人工合成的样本。显然,为了更好地综合研究有关土壤的问题,严格的分解成若干因素还是必要的,人工合成的样本就必然是研究的重要物料。但合成的毕竟不能代替自然的,分析后必须综合,因此自然的土壤样本也同样是研究的重要物料,不过还需要加强氧化物的区分技术和表面性质测试技术的研究。否则只能停留在纯样品的研究上。

氧化物及其功能的研究,如能按上述技术路线进行,我们就能充分利用国际上的成果,使自己的研究在较高的起点上开步,同时使研究工作具有实际的意义,理论性也较强。