

# 离子界面反应对土壤孔隙状况的影响机制

宋孝帅<sup>1,2</sup>, 何家洪<sup>1</sup>, 丁武泉<sup>1</sup>, 刘新敏<sup>3</sup>

(1.重庆文理学院 化学与环境工程学院, 环境材料与修复技术重庆市重点实验室, 重庆 402160; 2.重庆三峡学院 环境与化学工程学院, 三峡库区地质环境监测与灾害预警重庆市重点实验室, 重庆 404100; 3.西南大学 资源环境学院, 重庆 400716)

**摘要:** [目的] 分析不同价态离子对土壤颗粒表面电荷性质、颗粒间净作用力的变化规律, 阐明离子界面颗粒的相互作用对孔隙状况的影响机制。[方法] 利用工业 CT 扫描技术, 对不同价态离子条件下的土壤孔隙状况进行测定, 并分析了其形成的土壤孔隙特征差异。[结果] ①  $Mg^{2+}$  体系下土体中孔隙数量远大于  $Na^+$  体系孔隙数量, 为其 1.43 倍, 其中,  $>1$  mm 孔隙数量分别占 1.43%, 1.06%。②  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  体系土体中  $>1$  mm 土壤孔隙体积占所有孔隙体积比例分别为 50.4%, 40.2%; 而且,  $Mg^{2+}$  体系下土体中  $>1$  mm 土壤孔隙体积是  $Na^+$  体系的 1.42 倍,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  体系土体中土壤孔隙度分别为 2.06%, 2.35%。③ 随着  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  浓度升高, 紫色土的表面电位分别从  $-391.7$  mV 降至  $-96.7$  mV, 从  $-167.3$  mV 降至  $-67.0$  mV。在相同浓度下, 紫色土表面电位(绝对值)表现为  $Na^+$  大于  $Mg^{2+}$ 。④ 随着  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  浓度的升高, 土壤颗粒间净作用力呈减小规律, 在同一浓度下,  $Mg^{2+}$  体系下紫色土颗粒间静电斥力小于  $Na^+$  体系, 同时, 在  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  体系下, 紫色土胶体颗粒间表现为净引力的临界浓度值分别为  $0.1$  mol/L,  $0.005$  mol/L。[结论]  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  通过改变紫色土颗粒表面电荷性质, 进而引起土壤颗粒间相互作用力发生变化, 最终影响土壤的孔隙状况。

**关键词:** 土壤孔隙; 相互作用力; CT 扫描; 离子界面反应

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2023)03-0047-07

中图分类号: S153.3, S152

**文献参数:** 宋孝帅, 何家洪, 丁武泉, 等. 离子界面反应对土壤孔隙状况的影响机制[J]. 水土保持通报, 2023, 43(3): 47-53. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.20230131.001; Song Xiaoshuai, He Jiahong, Ding Wuquan, et al. Influence mechanism of ionic interface reaction on soil porosity [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2023, 43(3): 47-53.

## Influence Mechanism of Ionic Interface Reaction on Soil Porosity

Song Xiaoshuai<sup>1,2</sup>, He Jiahong<sup>1</sup>, Ding Wuquan<sup>1</sup>, Liu Xinmin<sup>3</sup>

(1.Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials & Remediation Technologies, School of Chemical and Environmental Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China; 2.Chongqing Key Laboratory of Geological Environment Monitoring and Disaster Early-warning in Three Gorges Reservoir Area, School of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China; 3.School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** [Objective] The changes in surface charge properties of soil particles and the net force between particles were analyzed, in order to elucidate the influence mechanism of particle interaction on pore conditions. [Methods] Soil pore conditions under different valence ion conditions were measured and the differences in soil pore characteristics formed by them were analyzed using industrial CT scanning techniques. [Results] ① The number of soil pores under the  $Mg^{2+}$  system was much larger (1.43 times) than the number of soil pores under the  $Na^+$  system. The number of soil pores ( $>1$  mm) accounted for 1.43% and 1.06% of the total number of pores for the two respective systems. ② The pore volume of the soil pores ( $>1$  mm) accounted for 50.4% and 40.2% of the total pore volume of the two respective systems. Additionally,

收稿日期: 2022-09-30

修回日期: 2022-10-31

资助项目: 重庆市自然科学基金项目“土-水界面相互作用下三峡消落带土壤团聚体稳定性机制”(cstc2018jcyjAX0354), 重庆市自然科学基金(CSTB2022NSCQ-MSX1670); 重庆市教委科学技术研究重点项目(KJZD-K201901305); 三峡库区地质环境监测与灾害预警重庆市重点实验室开放资助项目(MP2020B0601)

第一作者: 宋孝帅(1998—), 男(汉族), 河南省滑县人, 硕士研究生, 研究方向为土壤界面化学。Email: 3211323368@qq.com。

通信作者: 丁武泉(1982—), 男(汉族), 江西省临川区人, 博士, 教授, 主要从事土壤界面化学研究。Email: wuquanding@sohu.com。

the volume of the soil pores ( $>1$  mm) for the  $Mg^{2+}$  system was 1.42 times higher than for the  $Na^+$  system. Soil porosity in the soils of the  $Na^+$  and  $Mg^{2+}$  systems was 2.06% and 2.35%, respectively. ③ As the concentrations of  $Na^+$  and  $Mg^{2+}$  increased, the surface potential of purple soil decreased from  $-391.7$  mV to  $-96.7$  mV and from  $-167.3$  mV to  $-67.0$  mV, respectively. At the same concentration, the surface potential (absolute value) of purple soil showed that  $Na^+$  exhibited greater performance than  $Mg^{2+}$ . ④ The net force between soil particles decreased with increasing  $Na^+$  and  $Mg^{2+}$  concentrations. At the same concentration, the electrostatic repulsion between purple soil particles in the  $Mg^{2+}$  system was smaller than in the  $Na^+$  system. The critical concentration values of the net gravitational force exhibited between purple soil colloidal particles in the  $Na^+$  and  $Mg^{2+}$  systems were 0.1 mol/L and 0.005 mol/L, respectively. [Conclusion]  $Na^+$  and  $Mg^{2+}$  changed the pore condition of the soil by changing the surface charge properties of purple soil particles, which in turn caused changes in the interaction forces between soil particles, ultimately affecting the pore condition of the soil.

**Keywords:** soil pore space; interaction forces; CT scan; ionic interface

土壤是由有机物、土壤小颗粒、水分、微生物、空气等空间几何排列组成的疏松物质,土壤中各相固体物质之间的空隙被称为土壤孔隙结构<sup>[1-3]</sup>。土壤孔隙的连通状态、几何形态、空间分布等特征决定了土壤水分保持与传导能力,对土壤水分和养分迁移等生态过程产生有着关键作用<sup>[4-6]</sup>。传导土壤中 70%~85% 以上的入渗水量的土壤大孔隙,数量不到土壤总体积的 5%;<sup>[7-9]</sup>虽然土壤中的大孔隙只占整个土壤体积的小部分,但却是土壤水及溶质运移的重要路径<sup>[10-12]</sup>。计算机断层扫描(computed tomography, CT)技术与以往的研究手段相比,优势在于可以基于不破坏原有多孔介质孔隙结构的条件下进行三维成像,这给土壤孔隙量化研究提供了极大便利<sup>[13-14]</sup>。目前,在红壤、高寒草甸土壤孔隙孔径、空间分布、数量和几何状态等方面,CT 扫描技术得到了一定程度的应用<sup>[15-17]</sup>。

已有研究表明,土壤内部含有各种离子存在,即使同一土壤,土壤团聚体在离子种类和浓度不同时的稳定性也具有明显差异。由此可以推断,不同离子种类和浓度可能通过影响土壤团聚体进而影响土壤孔隙状况<sup>[18]</sup>。土壤学研究者同样发现土壤中蒙脱石由于 2:1 型结构同时含有一定量的交换性  $Na^+$ , 容易发生膨胀和分散,释放出小颗粒进而堵塞孔隙<sup>[19-21]</sup>。同时,他们发现在  $Na^+$  的存在或者电解浓度较低的情况下,土壤结构受到损坏,引起土壤大孔隙量减少<sup>[22-23]</sup>。这些研究仅从表观上得到不同离子类型可能对土壤孔隙产生影响,同时,目前对土壤孔隙影响的研究主要侧重探讨不同土地利用和管理方式、土壤改良、植被恢复、不同土壤类型之间的比较等方面<sup>[1-3]</sup>。多数研究者更多关注土壤孔隙变化的外力驱动,相关内部作用力的影响研究还需加强。新近的研

究发现,土壤表面电荷以及颗粒内部作用力对土壤颗粒凝聚、分散和水分迁移等各种宏观过程产生重要作用<sup>[24]</sup>,从离子界面反应下颗粒相互作用微观视角对孔隙状况的影响研究亟待开展。

因此,本研究以中性紫色土胶体颗粒为研究对象,利用工业 CT 扫描技术,对土壤内部代表性的不同价态离子  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  条件下的土壤孔隙状况进行测定,并分析其土壤孔隙状况特征,探究不同价态离子对土壤颗粒表面电荷性质、颗粒间净作用力的影响规律,进一步阐明离子界面颗粒的相互作用对孔隙状况的影响机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品制备

采集重庆北碚区的中性紫色土,风干后过 0.25 mm 筛。土壤的机械组成、有机质含量、pH 值分别采用 X-射线衍射法、重铬酸钾氧化一滴定法、pH 计(水土比为 5:1)测定,阳离子交换量(CEC)与比表面积采用联合测定法测定<sup>[23]</sup>。采集的土壤样品分别用  $NaCl$ ,  $MgCl_2$  溶液制成  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  饱和样。称取 500 g 风干土壤,分别加入 5 L 0.5 mol/L 的  $NaCl$ ,  $MgCl_2$  溶液,匀速搅拌 24 h,然后离心,去除上清液,重复 3 次。最后一次离心后,加入同样体积的纯水,重复上述操作 3 次,用 60 °C 烘干后过 1 mm 筛装瓶备用。

### 1.2 土壤孔隙的测定

采用 CT 扫描仪(Phenix NanotomS, GE, USA)在中国科学院南京土壤研究所进行土壤孔隙扫描分析,电流设定为 100  $\mu A$ ,扫描峰值电位为 100 kV。采用自制试验装置,装土成 3 cm 高,直径为 3 cm 土柱,分别用 0.01 mol/L  $NaCl$  和 0.005 mol/L  $MgCl_2$  溶液浸润土柱,当湿润前沿到达 3 cm 处时,上机测

定。首先,从距离土柱顶端的 0.2 cm 处开始扫描,扫描的土层高度为 1.3 cm,厚度为 13  $\mu\text{m}$ 。CT 扫描输出的图像先利用 ImageJ 软件进行处理选取所需要图像,

然后采用 3 DMA-Rock 软件处理得到黑白二值图像,白色为土壤基质,黑色部分为孔隙,相关参数使用 Microsoft Excel 2012 软件计算。供试土壤详情见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of test soils

土壤类型	采集地	pH 值	有机质含量/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	CEC/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	土壤机械组成/%		
						黏粒	粉粒	沙粒
中性紫色土	重庆北碚	6.99	23.5	16.0	48.0	37.9	47.9	14.2

### 1.3 土壤表面电荷性质的测定

采用联合测定法测定土壤胶体表面电荷性质,然后将测定的相关数据代入理论公式进行计算,即可得到土壤表面电荷性质等参数<sup>[25]</sup>。NaCl 溶液的浓度分别为  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $1.5 \times 10^{-1}$ ,  $2.5 \times 10^{-1}$ ,  $3.0 \times 10^{-1}$ ,  $5.0 \times 10^{-1}$ ,  $7.0 \times 10^{-1}$ ,  $1.0 \text{ mol/L}$ ;  $\text{MgCl}_2$  溶液的浓度分别为  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $1.0 \text{ mol/L}$ 。需要说明的是本研究设置不同浓度的两种离子旨在调节颗粒表面电场,使得土壤颗粒之间相互作用力发生变化。同时,最大浓度值高于实际土壤溶液中的阳离子浓度值,主要是为了分析不同颗粒间相互作用力大小对土壤孔隙的影响。

### 1.4 土壤颗粒间相互作用力的计算

1.4.1 表面电位 NaCl 溶液中颗粒表面电位计算公式为<sup>[26]</sup>:

$$\varphi(0) = \frac{RT}{F} \ln \left[ 4 \left( \frac{C_0 S}{CECk} \right)^2 \right] \quad (1)$$

$\text{MgCl}_2$  溶液中颗粒表面电位计算公式为<sup>[26]</sup>:

$$\varphi(0) = \frac{RT}{2F} \ln \left[ 3 \left( \frac{c_0 S}{CECk} \right)^2 \right] \quad (2)$$

式中: $c_0$  为电解质浓度 ( $\text{mol/L}$ );  $R$  为气体常数 ( $\text{J/mol/K}$ );  $T$  为绝对温度 ( $\text{K}$ );  $F$  为法拉第常数 ( $\text{C/mol}$ );  $Z$  为离子化合价;  $S$  为比表面积 ( $\text{m}^2/\text{kg}$ );  $CEC$  为阳离子交换量 ( $\text{cmol/kg}$ );  $k$  为 Debye 参数 ( $\text{dm}$ )。

1.4.2 静电斥力的计算公式为<sup>[27-29]</sup>:

$$P_E(d) = \frac{2}{101} RTC_0 \left\{ \cosh \left[ \frac{Z_i F \varphi(d/2)}{RT} \right] - 1 \right\} \quad (3)$$

式中: $P_E(d)$  为静电排斥力 ( $\text{atm}$ );  $d$  为相邻两颗粒间的距离 ( $\text{dm}$ );  $\varphi(d/2)$  相邻两颗粒的双电层重叠处中点位置的电位 ( $\text{V}$ ), 其计算公式为:

$$\frac{\pi}{2} \left[ 1 + \left( \frac{1}{2} \right)^2 e^{\frac{2z_i F \varphi(d/2)}{RT}} + \left( \frac{3}{8} \right)^2 e^{\frac{4z_i F \varphi(d/2)}{RT}} \right] - \quad (4)$$

$$\arcsine \frac{z_i F \varphi(0) - z_i F \varphi(d/2)}{2RT} = \frac{1}{4} d k e^{-\frac{z_i F \varphi(d/2)}{2RT}}$$

式中: $\kappa = (8 \pi F^2 I / \epsilon RT)^{1/2}$ ,  $I$  为离子强度。将表面

电位代入方程(4)中计算各个浓度下颗粒的中点电位,然后将中点电位代入方程(3)中即可计算土壤颗粒的静电斥力。

1.4.3 范德华引力长程范德华引力的计算公式如下<sup>[27,29]</sup>:

$$P_{vdw}(d) = -\frac{A}{0.6\pi} (10d)^{-3} \quad (5)$$

式中: $P_{vdw}(d)$  为范德华引力 ( $\text{atm}$ );  $A$  为 Hamaker 常数 ( $\text{J}$ ); 真空中其值为  $12 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 在溶液中其值为  $7.8 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。因此,对于一个干的土壤团聚体:

$$P_{vdw}(d) = -63.69 \times 10^{-24} \times d^{-3} \quad (6)$$

1.4.4 水合斥力 虽然水合斥力的作用力程很短,只有 1.5~2.0 nm,为短程作用力,但是其强度远远强于经典斥力与范德华引力<sup>[30-31]</sup>。Li 等利用 Leng 的分子模拟值拟合水合斥力  $p_h(d)$  与距离的关系为<sup>[27,32-33]</sup>:

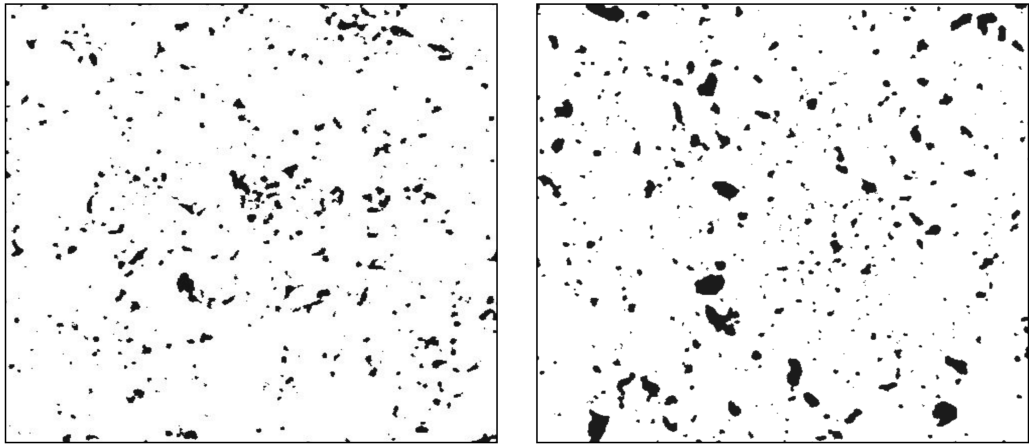
$$P_h = 3.33 \times 10^4 e^{-5.76 \times 10^9 d} \quad (7)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 不同价态离子条件下的土壤孔隙状况特征

图 1 是  $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  条件下土体孔隙的二维和三维图像,黑色部分为孔隙,白色为土壤基质。从图中可以直观观察到两种体系下土壤孔隙大小及分布的差异,为定量分析  $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  两种体系下土壤孔隙状况的差异,进一步对比了孔隙数量、直径以及不同大小孔隙的比例等参数。 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  体系土壤孔隙数量分别为 49 926, 35 006 个,分布范围分别是 0.08~2.87, 0.08~2.21 mm,  $\text{Mg}^{2+}$  体系下土壤孔隙数量远大于  $\text{Na}^+$  体系的土壤孔隙数量,为其 1.43 倍。此外,CT 扫描土壤中的孔隙度是指孔隙体积占土体体积百分比,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  体系下土体中土壤孔隙度分别为 2.06%, 2.35%。本试验中使用的工业 CT 扫描能分辨的最小孔隙直径为 0.08 mm,因此,两种离子体系下的土壤孔隙度均指孔隙直径  $> 0.08 \text{ mm}$  的孔隙。

a 孔隙二维图像



b 孔隙三维图像

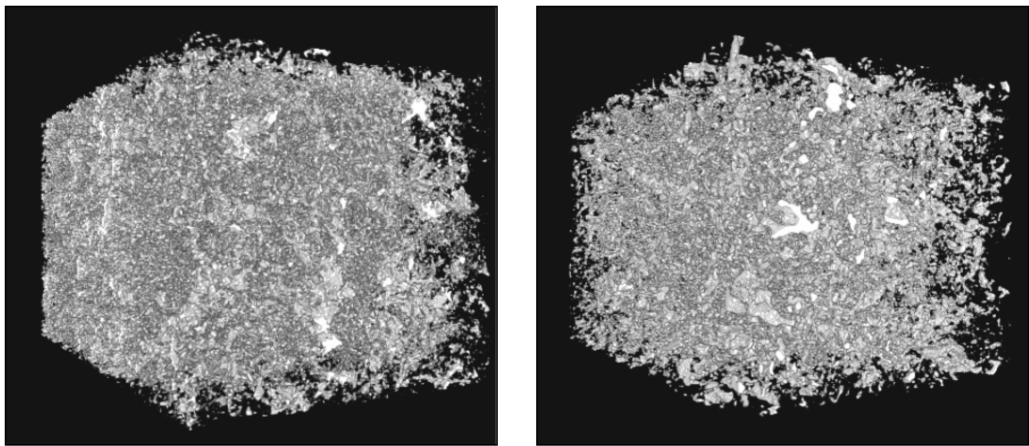


图 1 Na<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 条件下土体孔隙的二维和三维图像

Fig.1 Two-dimensional and three-dimensional images of soil pore space under Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> conditions

两种离子体系条件下不同大小的土壤孔隙分布情况见图 2。从图 2 可知, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 体系土体中 >1 mm 土壤孔隙体积占所有孔隙体积比例分别为 50.4%, 40.2%, 其中, >1 mm 孔隙数量分别占 1.43%, 1.06%; 并且, Mg<sup>2+</sup> 体系下土体中 >1 mm 土壤孔隙体积是 Na<sup>+</sup> 体系的 1.42 倍。

通过以上分析发现, Na<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 条件下土壤孔隙大小及分布有着明显差异, 因此, 我们进一步测定分析其表面电位、相互作用力变化规律, 从土壤颗粒微观作用力变化进一步阐释其孔隙差异。

### 2.2 不同价态离子对土壤颗粒表面电位的影响

土壤表面所带电荷是土壤具有一系列物理、化学性质的根本原因。通过联合测定法测定土壤的表面电荷性质, 发现随着 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 浓度的升高, 土壤表面电位(绝对值)降低。

由表 2 可知, 在相同浓度下, 紫色土胶体颗粒表面电位(绝对值)在 Na<sup>+</sup> 体系中大于 Mg<sup>2+</sup> 体系。随着 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 浓度升高, 紫色土表面扩散双电层

被压缩, 表面电位值减小, 颗粒间静电作用力必将随之发生变化, 进而引起土壤颗粒间相互作用力的改变, 因此进一步分析其对胶体颗粒相互作用力的影响。

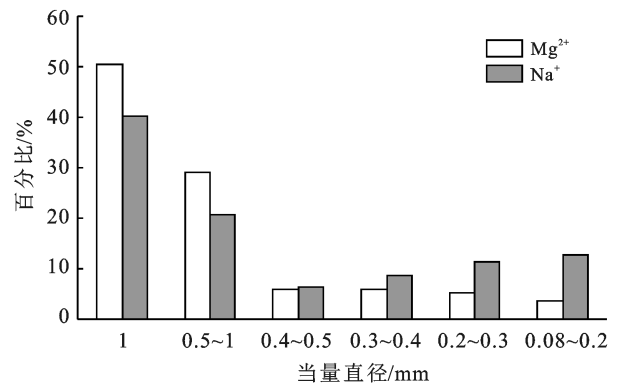


图 2 Na<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 条件下土体孔隙大小分布特征

Fig.2 Pore size distribution characteristics of soil under Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> conditions

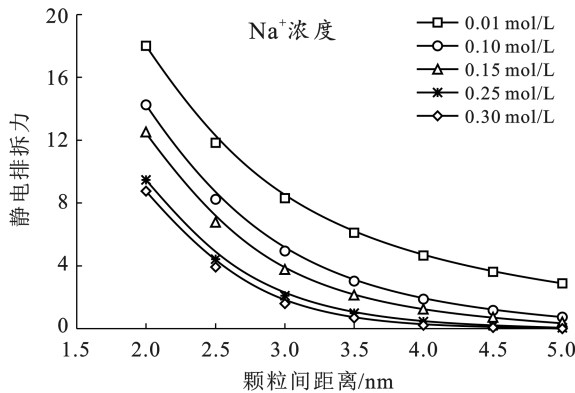


表 2 不同浓度  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  下紫色土的表面电位

Table 2 Surface potential of purple soil at different concentrations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$

NaCl		$\text{MgCl}_2$	
浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	表面电位/ mV	浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	表面电位/ mV
$10^{-5}$	-391.7	$10^{-4}$	-167.3
$10^{-3}$	-271.2	$10^{-3}$	-156.5
$10^{-2}$	-206.9	$2 \times 10^{-3}$	-144.8
$10^{-1}$	-150.2	$5 \times 10^{-3}$	-133.1
0.15	-140.6	$10^{-2}$	-124.3
0.25	-128.6	$10^{-1}$	-72.6
0.3	-124.4	1.0	-67.0
0.5	-110.3		
0.7	-101.8		
1.0	-96.7		

2.3 不同价态离子对土壤颗粒间相互作用力的影响  
不同浓度  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  条件下土壤表面电荷性质



的变化必然会影响颗粒间静电斥力,进而引起土壤颗粒间相互作用力发生改变,计算出颗粒间的静电斥力,结果见图 3。

图 3 可见,随着离子浓度的升高,两种体系下土壤颗粒间静电斥力均呈现下降趋势。一价的  $\text{Na}^+$  体系下土壤颗粒间静电斥力在相同浓度下大于二价的  $\text{Mg}^{2+}$  体系。例如,同为 0.01 mol/L 的浓度条件下,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Mg}^{2+}$  体系下在颗粒间距离 2 nm 处的静电斥力分别为 18.01, 4.47 atm。当  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  浓度分别小于 0.005 mol/L, 0.1 mol/L 时,静电斥力曲线几乎重叠,静电斥力接近最大值,而静电斥力在离子浓度高于此临界值时明显降低。

为定量分析  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  与土壤颗粒相互作用对土壤孔隙状况的影响,我们进一步计算了土壤颗粒间的静电排斥力、水合排斥力与范德华引力的合力(相互作用力),结果见图 4。

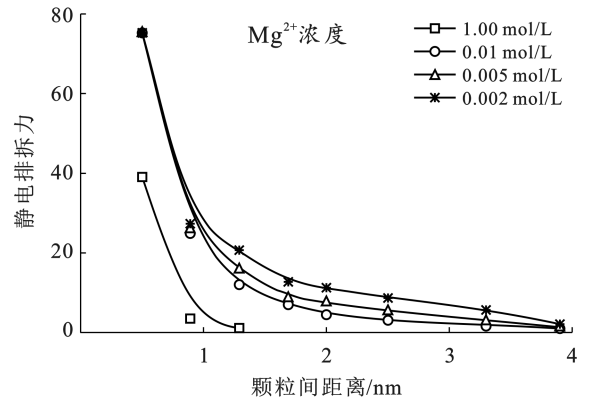


图 3 不同浓度  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  条件下的土壤颗粒间静电排斥力

Fig.3 Electrostatic repulsion between soil particles at different  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations

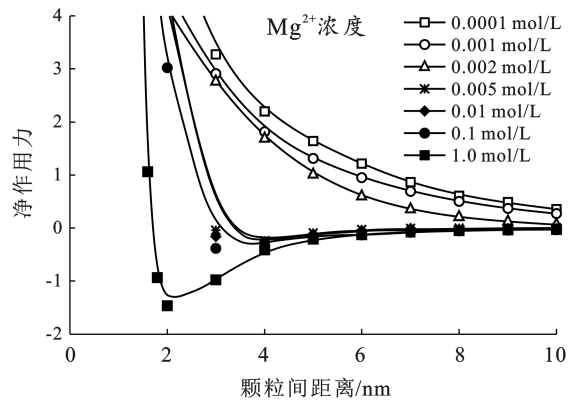
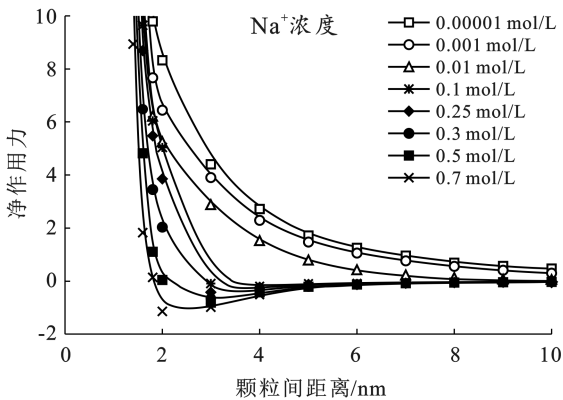


图 4 不同浓度  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  条件下土壤颗粒间净相互作用力

Fig.4 Net interaction forces between soil particles under different concentrations of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

当颗粒间净作用力为正值时,表现为排斥,相反则为吸引。土壤颗粒出现净吸引时颗粒间距离随离

子浓度的升高而降低。由图 4 可知,当离子浓度高于临界浓度时,土壤颗粒间表现为净的吸引力。因此,

理论预测当  $Mg^{2+}$  浓度超过  $0.005 \text{ mol/L}$ , 或  $Na^+$  浓度超过  $0.1 \text{ mol/L}$  时, 土壤团聚体是比较稳定的, 土壤孔隙状况随之稳定。

### 3 讨论

已有研究表明, 土壤中离子界面反应深刻影响着土壤宏观过程。朱华玲等研究了不同电解质体系和浓度对土壤胶体凝聚过程的作用, 发现不同价态离子和浓度对水体中胶体凝聚速率具有重要影响。Li 等<sup>[34]</sup>在土壤团聚体稳定性研究中得到其内力作用主要受颗粒相互作用力控制。土壤颗粒间的相互作用, 主要包括土粒的凝聚—分散过程, 其深刻影响着土壤团聚体的形成与稳定、土壤结构与孔隙状况、土壤水热溶质传输、土壤侵蚀和农田面源污染等宏观过程的发生<sup>[35]</sup>。因此, 开展离子界面对土壤孔隙状况的影响机制研究, 对于深刻理解土壤中的各种微观反应如何通过土壤颗粒相互作用进而影响土壤宏观过程的发生, 将具有十分重要的科学意义。本研究通过对  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  条件下土壤孔隙状况特征测定分析, 发现土壤孔隙体积在  $Na^+$  与  $Mg^{2+}$  溶液进入土体后显著变小, 孔隙数量也明显减少, 并且  $Mg^{2+}$  溶液进入土体后土壤大孔隙数量明显增加。  $Mg^{2+}$  体系下的土体更加松散, 孔隙大小分布也更加复杂, 形成多孔的土体结构, 这表明在  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  体系下的土壤孔隙状况差异显著。

因此, 本研究进一步测定了不同浓度  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  条件下紫色土表面电荷性质变化规律, 发现随着浓度的升高, 两种体系下土壤的表面电位值(绝对值)减小, 并且, 在相同浓度下, 紫色土表面电位(绝对值)表现为  $Na^+$  大于  $Mg^{2+}$ 。不同浓度  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  条件下土壤表面电荷性质的变化必然会影响颗粒间静电斥力, 进而引起土壤颗粒间相互作用力发生改变。理论计算发现随着浓度的升高, 土壤颗粒间净作用力呈减小规律, 在同一浓度下, 二价的  $Mg^{2+}$  体系下静电斥力小于一价的  $Na^+$  体系。当  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  浓度高于临界浓度(离子  $Mg^{2+}$  体系为  $0.005 \text{ mol/L}$ ,  $Na^+$  体系为  $0.1 \text{ mol/L}$ )时, 颗粒间净作用力为负值, 表现为净的吸引压。总的来说, 在  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  体系下的土壤孔隙状况差异显著, 这主要是因为不同离子溶液进入土体后, 由于不同价态离子对土壤中的电场屏蔽能力差异大, 对于一价阳离子  $Na^+$  的电场屏蔽能力远小于二价阳离子  $Mg^{2+}$  的电场屏蔽能力, 因此两种阳离子在相同浓度条件下的颗粒间静电排斥力存在明显差异, 土壤颗粒发生不同程度的凝聚/分散, 导致释放出的土壤小颗粒量不同, 从而造成不同  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  条件下

土壤大颗粒含量和分布的差异, 最终影响土壤的孔隙状况的差异。

### 4 结论

(1)  $Mg^{2+}$  体系下土体中孔隙数量远大于  $Na^+$  体系孔隙数量, 为其 1.43 倍, 其中,  $>1 \text{ mm}$  孔隙数量分别占 1.43%, 1.06%。  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  体系土体中  $>1 \text{ mm}$  土壤孔隙体积占有所有孔隙体积比例分别为 50.4%, 40.2%; 而且,  $Mg^{2+}$  体系下土体中  $>1 \text{ mm}$  土壤孔隙体积是  $Na^+$  体系的 1.42 倍,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  体系土体中土壤孔隙度分别为 2.06%, 2.35%。

(2)  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  明显改变土壤表面电荷性质, 随着浓度的升高, 紫色土表面电位(绝对值)降低, 在相同浓度下, 紫色土表面电位(绝对值)表现为  $Na^+$  大于  $Mg^{2+}$ 。

(3)  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  对土壤表面电荷性质的影响进一步控制着颗粒间净作用力强弱, 随着浓度的升高, 土壤颗粒间净作用力呈减小规律。在同一浓度下, 一价的  $Na^+$  体系下土壤颗粒间静电斥力远大于二价的  $Mg^{2+}$  体系的静电斥力, 同时, 在  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  体系下, 紫色土胶体颗粒间表现为净引力的临界浓度值分别为  $0.1 \text{ mol/L}$ ,  $0.005 \text{ mol/L}$ 。两种离子通过改变紫色土颗粒表面电荷性质, 进而引起土壤颗粒间相互作用力发生改变, 最终影响土壤的孔隙状况。

(4) 随着浓度变化, 相比于  $Mg^{2+}$  体系, 紫色土在  $Na^+$  体系出现净引力的临界浓度更高, 表明紫色土胶体在  $Na^+$  溶液中更难产生凝聚, 团聚体的稳定性更低, 土壤孔隙数量更少、大孔径的占比更小, 从而导致土壤水分保持与传导能力相对较弱, 因此水土流失发生的风险更大。此外, 根据本研究得到的土壤颗粒间相互作用力是影响土壤孔隙状况的内部作用力, 可以把土壤颗粒间相互作用力作为内部控制措施改变土壤水分入渗的速度, 结合水土流失控制外部技术(加强植被和地形改造等), 加快土壤水分入渗速率, 降低地表径流。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 李燕培, 王静, 林佳琦, 等. 香蕉园间种甘薯对土壤物理性状和结构的影响[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(5): 205-211.
- [2] 张宏媛, 逢焕成, 宋佳坤, 等. 亚表层有机培肥调控盐渍土孔隙结构与水盐运移机制[J]. 农业机械学报, 2022, 53(2): 355-364.
- [3] 王越, 况福虹, 马胜兰, 等. 秸秆粉碎和焚烧还田对石灰性紫色土耕层土壤孔隙和有机碳的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 526-536.
- [4] 刘源鑫, 李维庭, 孙向阳, 等. 园林废弃物堆肥对铅镉污染

- 土壤的修复效果[J].农业环境科学学报,2022,41(4):802-810.
- [5] 甘磊,张俊,郑思文,等.秸秆覆盖对广西甘蔗地土壤水分与结构变化的影响[J].南方农业学报,2021,52(7):1745-1752.
- [6] 许智隼,胡五龙.基于三维 X-CT 图像的结皮土壤孔隙结构特征与渗透率[J].农业工程学报,2021,37(14):89-97.
- [7] 杨玮,兰红,李民赞,等.基于图像处理和 SVR 的土壤容重与土壤孔隙度预测[J].农业工程学报,2021,37(12):144-151.
- [8] 李志熙,白岗栓,邹超煜,等.自然生草对渭北旱塬苹果园土壤孔隙和水分入渗的影响[J].中国农业大学学报,2022,27(5):146-156.
- [9] 毕洋涛.白洋淀一大清河流域河岸带土壤大孔隙结构特征研究[D].北京:北京林业大学,2020.
- [10] 张保华,陶宝先,曹建荣,等.黄河下游冲积平原潮土土壤孔隙微形态特征[J].干旱区地理,2020,43(3):687-693.
- [11] 黄云鑫,李裕瑞,刘彦随,等.不同土层复配方案对土壤水稳性团聚体及有机质的影响[J].农业资源与环境学报,2020,37(6):894-903.
- [12] 孙晓庆,卞建民,赵玉红,等.盐渍土水分下渗能力及水盐动态运移试验[J].实验室研究与探索,2021,40(2):12-17.
- [13] 杨善莲.基于 CT 技术的菜地土壤孔隙性质与氮磷养分含量三维分布特征研究[D].安徽 合肥:安徽农业大学,2020.
- [14] 王宪玲,赵志远,马艳婷,等.基于 CT 扫描技术研究有机无机肥长期配施对土壤物理特征的影响[J].植物营养与肥料学报,2020,26(9):1647-1655.
- [15] 赵玥,韩巧玲,赵燕东.基于 CT 扫描技术的土壤孔隙定量表达优化[J].农业机械学报,2017,48(10):252-259.
- [16] 吴呈锋,於修龄,卢升高.运用同步辐射显微 CT 揭示红壤团聚体内孔隙形态与空间分布[J].土壤学报,2020,57(6):1422-1429.
- [17] 赵云朵,胡霞.基于 CT 研究冻融对高寒草甸土壤孔隙结构的影响[J].水土保持学报,2020,34(3):362-367.
- [18] 丁武泉.离子界面反应对土壤水分入渗的影响[D].重庆:西南大学,2016.
- [19] Jayawardane N S. Further examination of the use of the equivalent salt solutions method for predicting hydraulic conductivity of soils for different salt solutions [J]. Soil Research, 1983,21(1):105.
- [20] Jayawardane N S, Blackwell P S. Relationship between equivalent salt solution series of different soils [J]. Journal of Soil Science, 1991,42(1):95-102.
- [21] 李明龙,贾梦丹,孙天成,等.三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析[J].环境科学,2021,42(4):1839-1846.
- [22] Gao Xiaodan, Li Song, Liu Xinmin, et al. The effects of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  on negatively charged clay aggregation [J]. Soil and Tillage Research, 2019,186:242-248.
- [23] Tian Rui, Liu Xinmin, Gao Xiaodan, et al. Observation of specific ion effects in humus aggregation process [J]. Pedosphere, 2021,31(5):736-745.
- [24] 李沁谊.土壤矿物界面反应的微观机制:非对称杂化轨道的提出、验证与应用[D].重庆:西南大学,2019.
- [25] Li Hang, Hou Jie, Liu Xinmin, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment [J]. Soil Science Society of America Journal, 2011,75(6):2128-2135.
- [26] Li Hang, Qing Changle, Wei Shiqiang, et al. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: Theory [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,275(1):172-176.
- [27] Li Song, Li Hang, Xu Chenyang, et al. Particle interaction forces induce soil particle transport during rainfall [J]. Soil Science Society of America Journal, 2013,77(5):1563-1571.
- [28] Hou Jie, Li Hang, Zhu Hualin, et al. Determination of clay surface potential: A more reliable approach [J]. Soil Science Society of America Journal, 2009,73(5):1658-1663.
- [29] Li Y X, Tullberg J, Freebairn D, et al. Functional relationships between soil water infiltration and wheeling and rainfall energy [J]. Soil and Tillage Research, 2009,104(1):156-163.
- [30] 王宏,徐娅玲,张奇,等.沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征[J].环境科学,2020,41(10):4547-4554.
- [31] Chen Xiaomin, Xu Gaohong, Zhang Wanshun, et al. Spatial variation pattern analysis of hydrologic processes and water quality in Three Gorges Reservoir area [J]. Water, 2019,11(12):2608.
- [32] Leng Yongsheng. Hydration force between mica surfaces in aqueous KCl electrolyte solution [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2012,28(12):5339-5349.
- [33] Churaev N V, Derjaguin B. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1985,103(2):542-553.
- [34] 朱华玲,李兵,熊海灵,等.不同电解质体系中土壤胶体凝聚动力学的动态光散射研究[J].物理化学学报,2009,25(6):1225-1231.
- [35] Li S, Li H, Hu F N, et al. Effects of strong ionic polarization in the soil electric field on soil particle transport during rainfall [J]. European Journal of Soil Science, 2015,66(5):921-929.