

土壤化学的进展*

袁嗣良

(美国佛罗里达大学)

近 20—30 年来土壤化学的发展多与铝有关,土壤
中铝的化学性质的研究非常重要,所以着重讲铝的
化学。

土壤酸度

红壤的首要问题就是土壤酸度问题。红壤由于高

度风化,土壤中许多盐基离子被淋失,剩下 H^+ ,产生
酸性。例如美国佛罗里达州四种土壤的化学性质(表
1)。图 1 是四种土壤滤液的滴定曲线,从图 1 可看出
NaOH 的消耗量并不随 pH 的升高而减少, pH 最高
的 Scranton (1) 土壤滴定时消耗的 NaOH 却最多,
这说明了土壤 pH 实际上不能代表土壤酸度。

表 1 土壤的化学性质

土 壤	pH		阳离子交换量 (毫克当量/100克土)	粘粒含量 (%)	有机质含量 (%)
	水提取	NKCl 提取			
1. Scranton 细沙土	5.42	4.00	5.69	3.00	3.47
2. Ona 细沙土	4.81	3.50	5.86	1.39	3.64
3. Leon 细沙土	4.40	3.42	3.68	0.12	2.81
4. Lakeland 细沙土	4.29	3.10	5.54	0.51	2.49

1930—1931 年 Marshall 及其学生研究完全为
 H^+ 饱和的土壤胶体(先用酸淋洗,再把多余的酸洗掉)
时,发现并不是 H^+ 饱和的土壤,而是 H^+ 和 Al^{3+}
共同饱和的土壤。图 2 是 HCl 和 HCl- $AlCl_3$ 混合液
的 NaOH 滴定曲线。

图 2 中曲线 2, 3, 4 与曲线 1 不同,有一个缓冲
区,起始的 pH 虽相近,但由于加入不同量的 Al^{3+} ,
滴定所消耗的 NaOH 也不同, NaOH 量随 $AlCl_3$ 的
增高而增多。这表明土壤酸度有两个不同来源:一个
是 H^+ , 一个是 Al^{3+} 。如果 $AlCl_3$ 量相同而 HCl 量
不同, NaOH 的滴定曲线为图 3。

由图 3 可见, Al^{3+} 对 pH 没有太大关系,决定
pH 的主要是 H^+ , 而交换性 Al^{3+} 决定土壤酸度。所以
研究土壤中铝的化学可以了解土壤酸度产生的原因。
表 2 也是这方面的一个材料。

土壤中 Al^{3+} 的浓度与滴定酸度之间有一直线关
系,如图 4 所示。这种关系在酸度较高的土壤比酸
度低的土壤中更明显些。土壤 pH 不能决定土壤酸度,

表 2 土壤滤液中可滴定的酸度的成分
(毫克当量/100克土)

土 壤	pH	酸 度	H^+	Al^{3+}
1. Scranton 细沙土	5.42	1.00	0.15	0.85
2. Ona 细沙土	4.81	0.78	0.30	0.48
3. Leon 细沙土	4.40	0.39	0.39	0.00
4. Lakeland 细沙土	4.29	0.90	0.63	0.27

所以施用石灰来中和酸度不能依靠 pH。

美国许多矿物学家认为土壤酸度完全是由于
 Al^{3+} 。不可否认 Al^{3+} 对土壤酸度的贡献很大,大部
分土壤是这样,特别是含有机物很少的土壤。但土壤
中如果有很多有机物,土壤酸度的相当一部分是来自
有机物。这种观点现已为部分美国矿物学家所接受。

铝的形态

Al^{3+} 水解时可以产生 H^+ , 此 H^+ 是土壤酸度的
来源,有时一个 Al^{3+} 可有三分之一的酸度。如:

* 本文系美国佛罗里达大学土壤系袁嗣良教授于 1979 年 7 月在南京土壤研究所作的学术报告。由潘淑贞同志根
据记录整理,未经本人审阅。

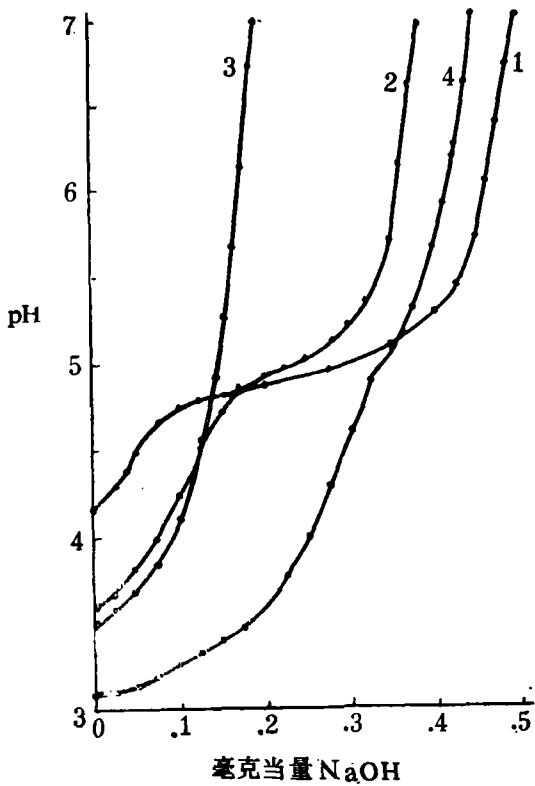
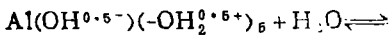
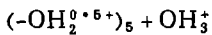
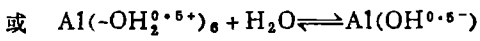
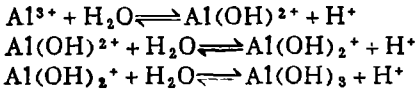


图1 土壤滤液的滴定曲线

(50 克土, 50 毫升 $NKCl$, 置换 5 次)

1. Scranton 细砂土 2. Ona 细砂土
3. Leon 细砂土 4. Lakeland 细砂土



增加 $NaOH/Al$ \longrightarrow

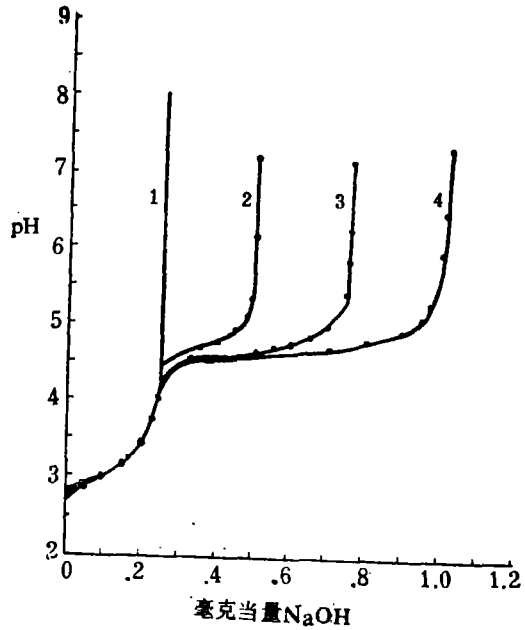
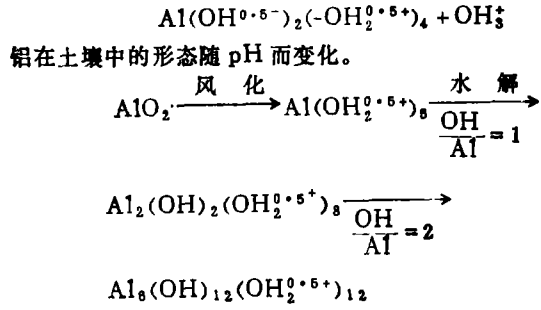
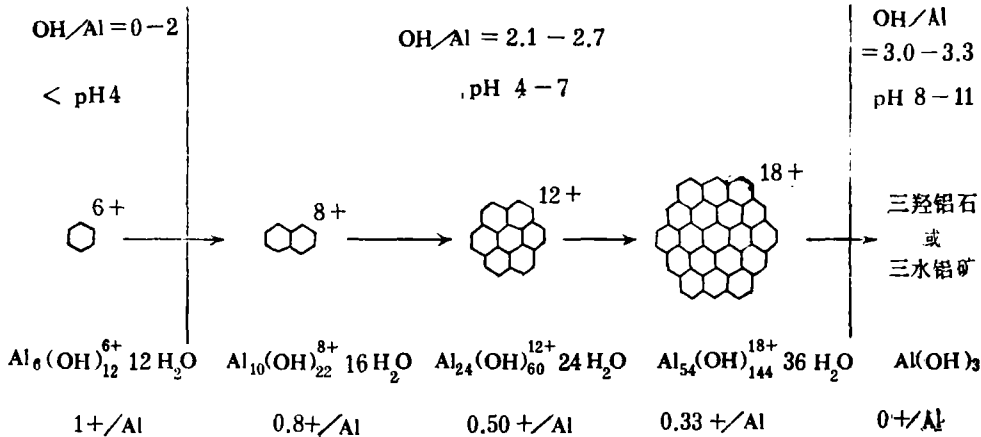


图2 $HCl-AlCl_3$ 混合液的滴定曲线

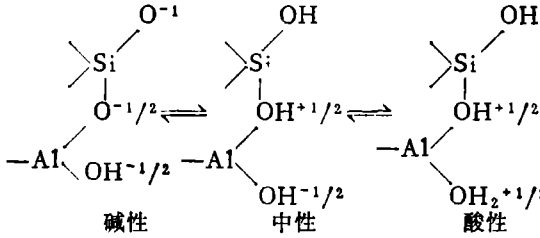
1. 0.25 毫克当量 HCl
2. 0.25 毫克当量 HCl + 0.26 毫克当量 $AlCl_3$
3. 0.25 毫克当量 HCl + 0.52 毫克当量 $AlCl_3$
4. 0.25 毫克当量 HCl + 0.78 毫克当量 $AlCl_3$

随溶液 pH 的增高, Al 形成的聚合物逐渐变大, 但最后形成三水铝矿或三羟铝石。

土壤酸度既然大部分是来自 Al, 所以要降低土壤酸度, 就要使 Al^{3+} 变成上述最后的二种形式。

土壤的电荷

对于 2:1 层状粘土矿物, Si 可被 Al 取代, Al 可被 Mg、Fe 取代, 所以粘土表面带有电荷, 能发生阳离子交换。这种电荷为永久性电荷。另一种是决定于 pH 的电荷:



在酸性条件下粘土矿物边上产生一个正电荷, 在碱性条件下产生二个负电荷。在 pH 低时产生正电荷, pH 高时产生负电荷, 这是很重要的, 特别对高度风化的土壤。氧化物有关这方面的特性也很重要。因为在高度风化的土壤中, 化学反应完全由这种表面电荷而定。决定于 pH 的电荷的矿物来源为:

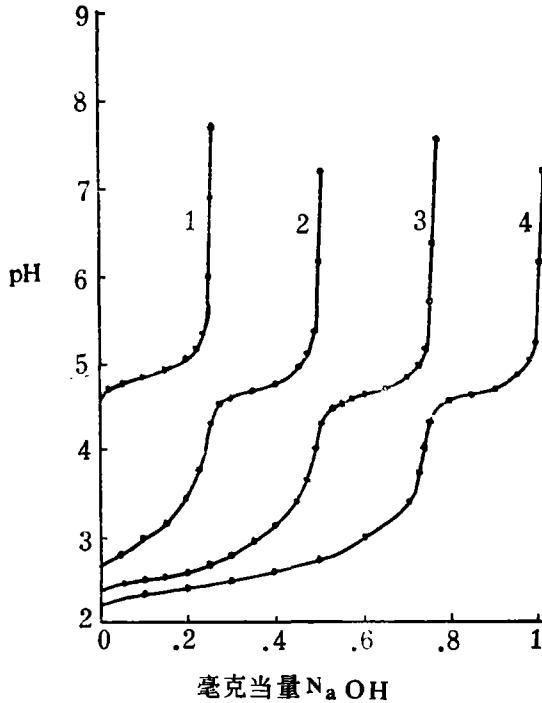


图 3 HCl-AlCl₃ 混合液的滴定曲线

1. 0.26 毫克当量 AlCl₃
2. 0.26 毫克当量 AlCl₃ + 0.25 毫克当量 HCl
3. 0.26 毫克当量 AlCl₃ + 0.50 毫克当量 HCl
4. 0.26 毫克当量 AlCl₃ + 0.75 毫克当量 HCl

结合形式(单位电荷)	例子	pK ₁ (酸性)
1. Al^{3+} $Al \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$	Al(OH) ₃	12*
2. Si^{4+} $Si-OH$	H ₂ SiO ₃	9.5
3. Al^{3+} $Al \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} OH^{1/2+} \\ OH^{1/2+} \end{array}$ Si	Al-OH ^{1/2+} Si	7.0
4. Al^{3+} $Al \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \frac{3}{4}H^{1/4+} \\ \frac{3}{4}H^{1/4+} \end{array}$	Al(OH ₂ ^{1/2+}) ₃	5.0

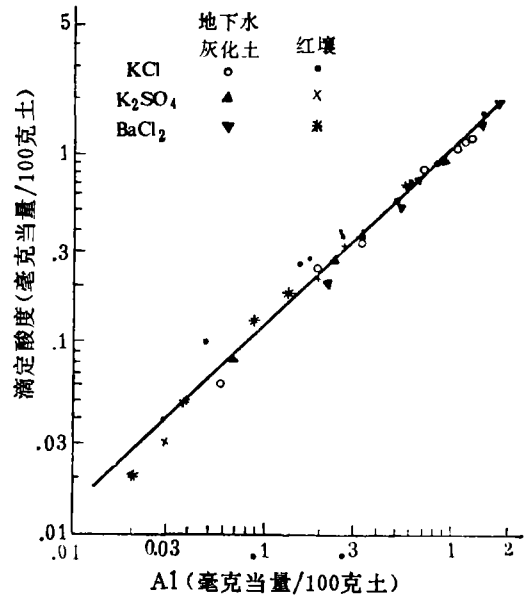


图 4 在某些土壤-盐体系中滴定酸度和铝浓度之间的关系

一个土壤带正电荷或负电荷, 受 pH 的影响, 这关系到阴离子交换和阳离子交换。如图 5 所示。

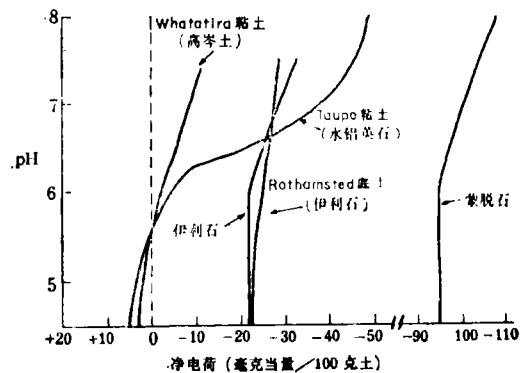


图 5 不同 pH 时粘土的净电荷

对于高岭类的土壤粘粒,在 pH5.5 以上才能有阳离子交换,在 pH 低于 5.5 时只有阴离子交换。用电

位滴定法来测定土壤的净电荷结果示于图 6。

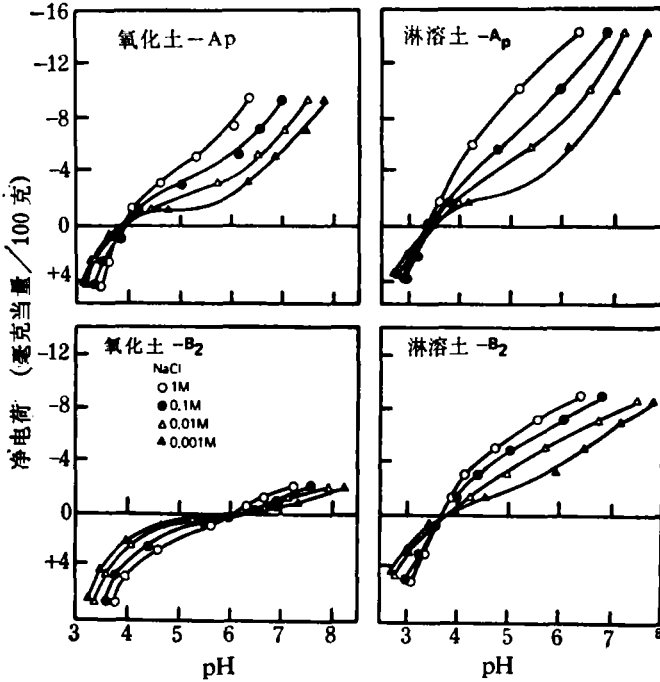


图 6 用电位滴定法测定土壤的净电荷

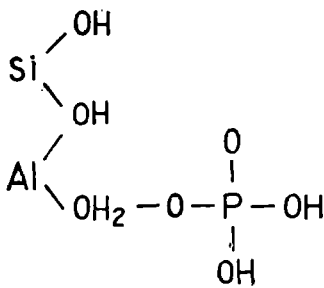
同一图上,几条曲线交于一点,此点称为零电荷点,即土壤中正电荷和负电荷相等时的 pH。零电荷点在土壤研究中常用 P.Z.C. (Point of Zero Charge) 表示。不同价离子的氧化物其 P.Z.C. 范围为:

- 单价离子 M_2O P.Z.C. < 11.5
- 二价离子 MO $8.5 < P.Z.C. < 12.5$
- 三价离子 M_2O_3 $6.5 < P.Z.C. < 10.4$
- 四价离子 MO_2 $0 < P.Z.C. < 7.5$
- 其他离子 M_2O_5 P.Z.C. < 0.5

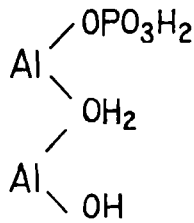
对于 SiO_2 , P.Z.C. 接近 2; TiO_2 接近 4.5; MnO_2 接近 4; Fe_2O_3 6.5~8; Al_2O_3 7.5—9.5。当 pH 高于 P.Z.C. 时,土壤表面负电荷增加,阳离子交换量增大。中性盐浓度高的其增加值比浓度低的更大。由此可测定某一 pH 值时的阴离子交换量或阳离子交换量。但这还只是理论上的,具体做时,还有很多困难。

磷和有机的固定与铝的关系

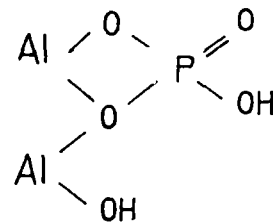
当磷肥施到土壤中时,磷可以(a)的形式被暂时固定 ($H_2PO_4^-$ 沉淀),如果改变土壤 pH,使 pH 增高, $H_2PO_4^-$ 就会去掉,加入 $(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4NO_3 后 $H_2PO_4^-$ 能被取代;也可以(b)的形式



(a)



(b)



(c)

成为较为稳定的化合物, $H_2PO_4^-$ 不易被取代,此为吸附性磷素,能为植物利用,但时间长,后又成为(c)形式,不易为植物利用。

在高度风化的土壤中,氧化物多,表面电荷大多为正的,加入磷肥后,很快被固定。土壤中 Al 的表

面电荷对有机物的固定作用的影响同磷素固定类似。

有机物加入土中后以 $Al-O-C(=O)-R$ 存在,不易分解,使土壤中维持一定量的有机物。