

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。

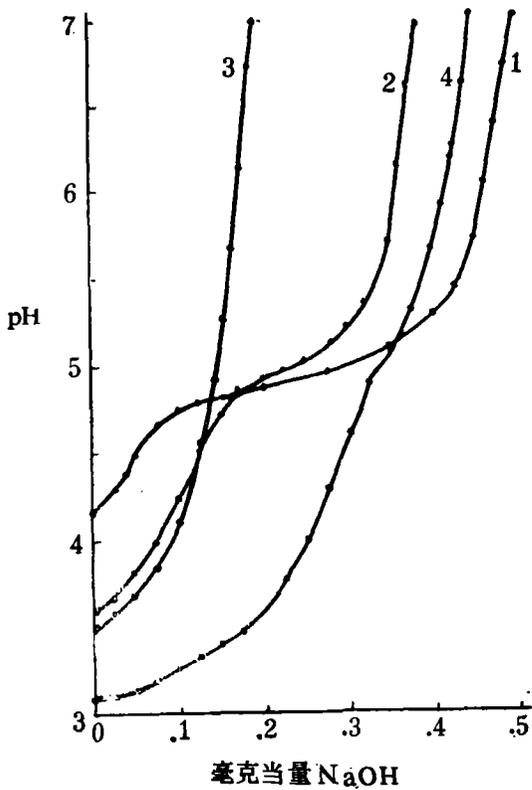
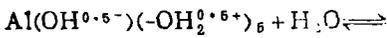
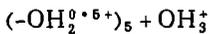
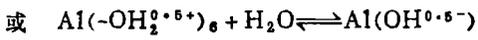
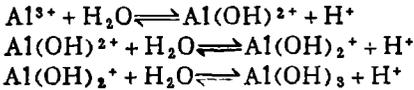


图1 土壤滤液的滴定曲线

(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

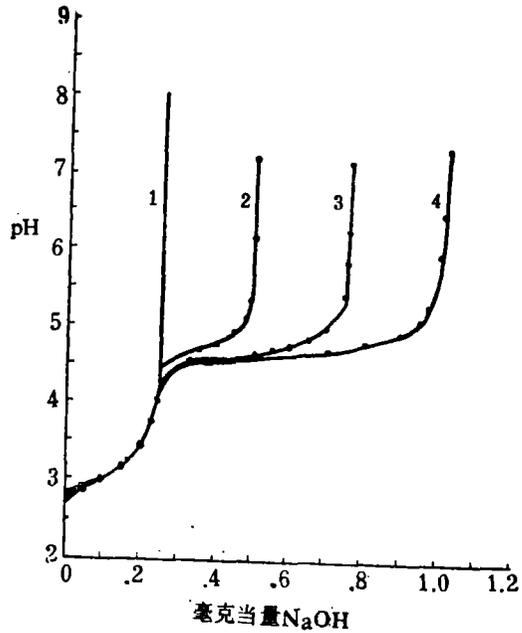
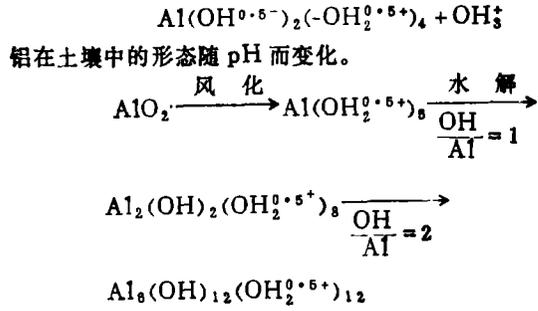
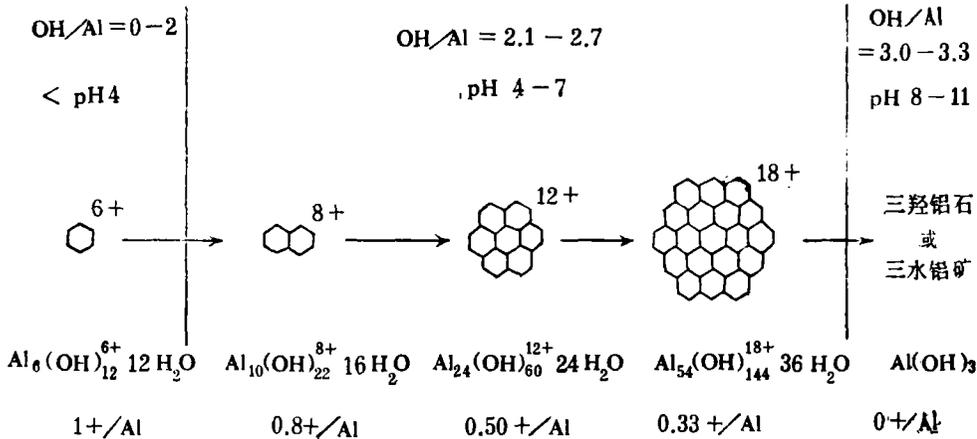


图2 $HCl-AlCl_3$ 混合液的滴定曲线

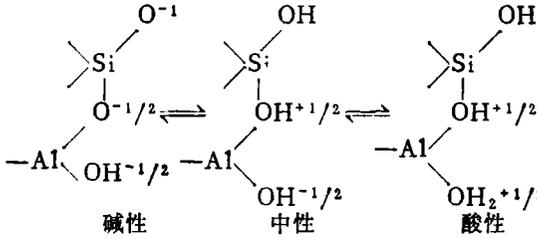
1. 0.25 毫克当量 HCl
2. 0.25 毫克当量 HCl + 0.26 毫克当量 $AlCl_3$
3. 0.25 毫克当量 HCl + 0.52 毫克当量 $AlCl_3$
4. 0.25 毫克当量 HCl + 0.78 毫克当量 $AlCl_3$

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:

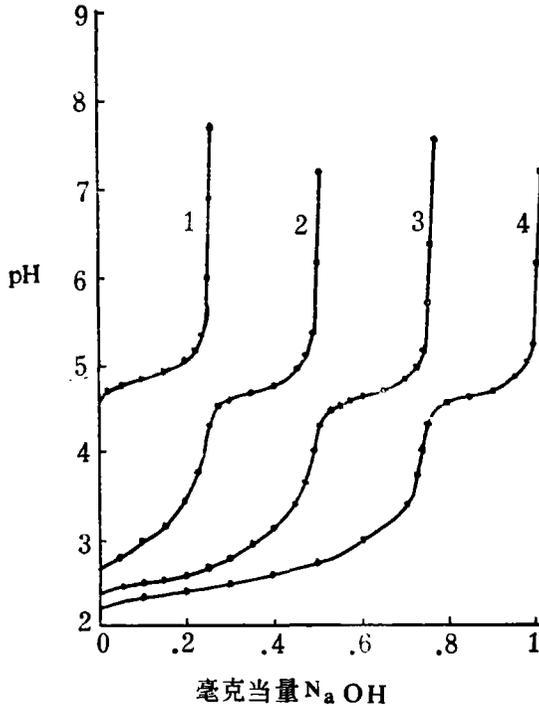


图 3 HCl-AlCl₃ 混合液的滴定曲线

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+} $Al \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$ | Al(OH) ₃ | 12* |
| 2. Si^{4+} $Si-OH$ | H ₂ SiO ₃ | 9.5 |
| 3. Al^{3+} $Al \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} OH^{1/2+} \\ Si \end{array}$ | $Al-OH^{1/2+}$ Si | 7.0 |
| 4. Al^{3+} $Al \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \frac{3}{4}H^{1/4+} \\ \frac{3}{4}H^{1/4+} \end{array}$ | Al(OH ₂ ^{1/2+}) ₃ | 5.0 |

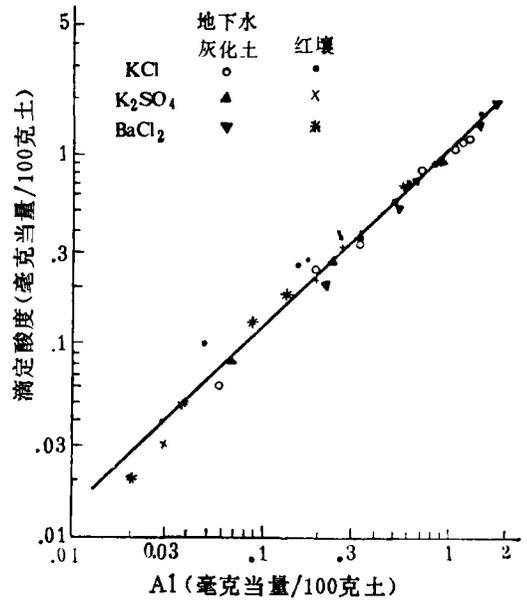


图 4 在某些土壤-盐体系中滴定酸度和铝浓度之间的关系

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。

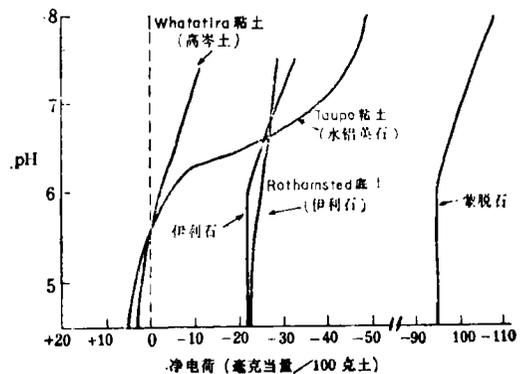


图 5 不同 pH 时粘土的净电荷

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。

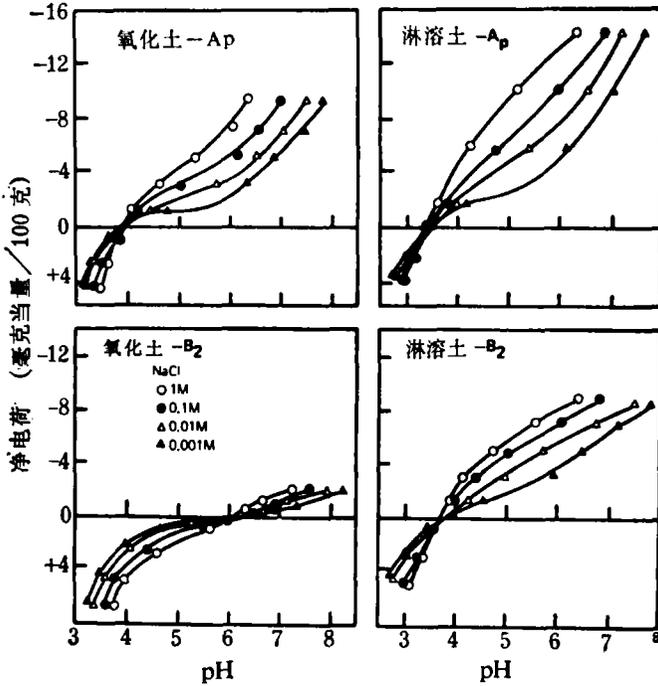


图 6 用电位滴定法测定土壤的净电荷

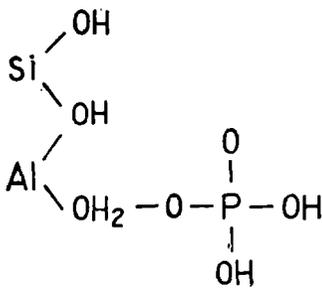
同一图上,几条曲线交于一点,此点称为零电荷点,即土壤中正电荷和负电荷相等时的 pH。零电荷点在土壤研究中常用 P.Z.C. (Point of Zero Charge) 表示。不同价离子的氧化物其 P.Z.C. 范围为:

- 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

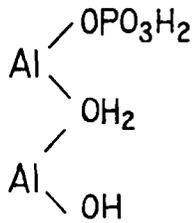
对于 SiO_2 , P.Z.C. 接近 2; TiO_2 接近 4.5; MnO_2 接近 4; Fe_2O_3 6.5~8; Al_2O_3 7.5—9.5。当 pH 高于 P.Z.C. 时,土壤表面负电荷增加,阳离子交换量增大。中性盐浓度高的其增加值比浓度低的更大。由此可测定某一 pH 值时的阴离子交换量或阳离子交换量。但这还只是理论上的,具体做时,还有很多困难。

磷和有机的固定与铝的关系

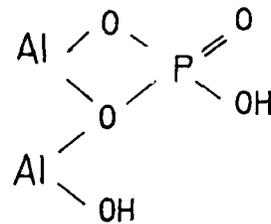
当磷肥施到土壤中时,磷可以 (a) 的形式被暂时固定 ($H_2PO_4^-$ 沉淀),如果改变土壤 pH,使 pH 增高, $H_2PO_4^-$ 就会去掉,加入 $(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4NO_3 后 $H_2PO_4^-$ 能被取代;也可以 (b) 的形式



(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。