

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第九章

土壤酸碱性和氧化还原反应

www.cau.edu.cn

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问 www.kaoyancas.net **酸性土壤上的茶园**



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

土壤酸碱性和氧化还原反应

1

主要内容 (重点):

- 1.土壤酸、碱性的形成 (重点)
- 2.土壤酸度的指标 (重点)
- 3.土壤缓冲性
- 4.土壤氧化还原反应

2

教学目标与要求:

了解土壤酸碱性的成因，土壤活性酸。潜在酸的概念与关系，土壤酸碱度的指标，以及土壤酸碱性的调节方法；掌握土壤缓冲性的概念，熟悉土壤中主要缓冲体系及早、水田的Eh值。

3

教学方式与手段:

幻灯，动画演示；举例分析；酸度、缓冲性实验；

4

课时安排与进度:

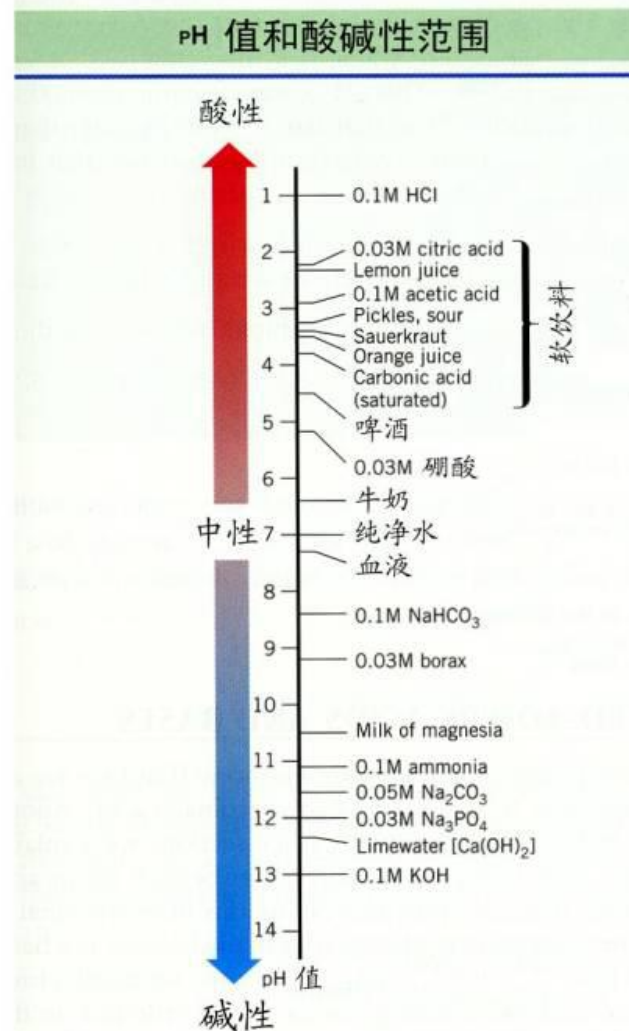
课时数：4

➤ 第一节 土壤酸、碱性的形成

• 土壤酸碱性和反应

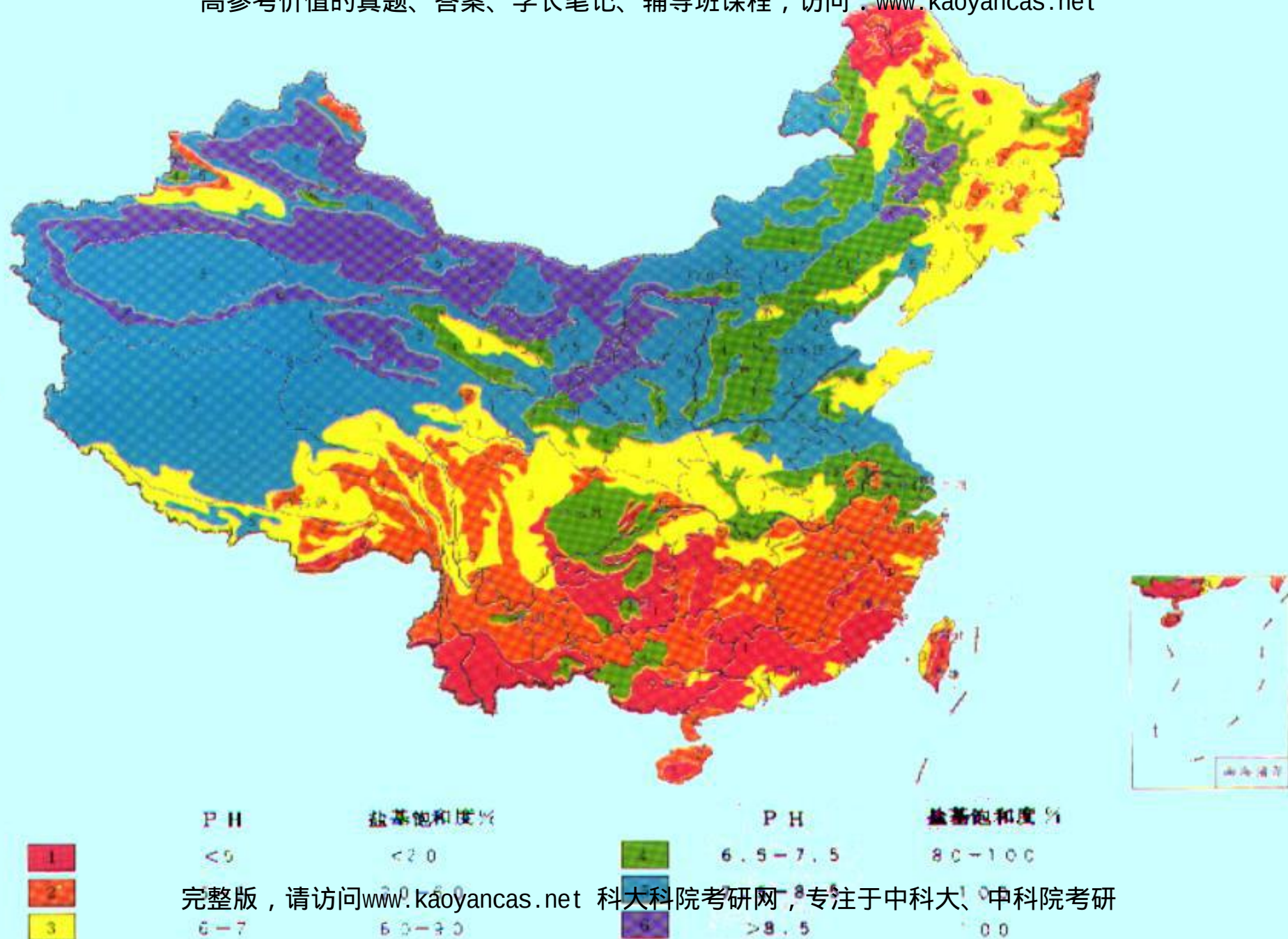
我国土壤的酸碱性和反应，大多数在pH4.5~8.5之间。在地理分布上有“东南酸西北碱”的规律性。大致

可以长江为界（北纬33°），长江以南的土壤为酸性或酸性，长江以北的土壤多为中性或碱性。我国土壤的酸碱性南北差异很大。



中国土壤酸碱度分布图

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



➤ 一、土壤酸度 (soil acidity)

(一) 土壤酸性的成因

1. 气候因素
2. 生物因素
3. 施肥和灌溉的影响

■ 氢离子的来源：

- (1) 水的解离：
- (2) 碳酸解离：
- (3) 有机酸的解离：
- (4) 酸雨：
- (5) 其它无机酸

➤ （二）土壤酸度的类型

1. 活性酸(soil active acidity)

土壤活性酸是自由扩散于土壤溶液中的氢离子浓度直接反应出来的酸度。

土壤酸碱的分级

等级	pH 值
超强酸度	< 3.5
极强酸度	3.5~4.4
强酸性	4.5~5.4
酸性	5.5~6.4
中性	6.5~7.5
碱性	7.6~8.5
强碱性	8.6~9.5
极强碱性	> 9.5

2. 潜性酸

土壤潜性酸是由于土壤胶粒上吸附着氢离子和铝离子所造成的显出酸性，所以它是土壤酸的潜在来源，故称为潜性酸(soil potential acidity)。

土壤胶体上吸附的氢、铝离子所反映的潜性酸量，可用交换性酸度和水解酸度表示。

(1) 交换性酸度 (soil exchangeable acidity)

当用中性盐溶液如 1mol/l KCl 或 0.06mol/l BaCl 溶液 ($\text{pH}=7$) 浸提土壤时, 土壤胶体表面吸附的铝离子与氢离子的大部分均被浸提剂的阳离子交换而进入溶液, 浸出液中的氢离子及由铝离子水解产生的氢离子, 用标准碱液滴定, 根据消耗的碱量换算, 为交换性氢与交换性铝的总量, 即为交换性酸量 (包括活性酸)。以厘摩尔 ($+$) / 千克) 为单位, 它是土壤酸度的数量指标。

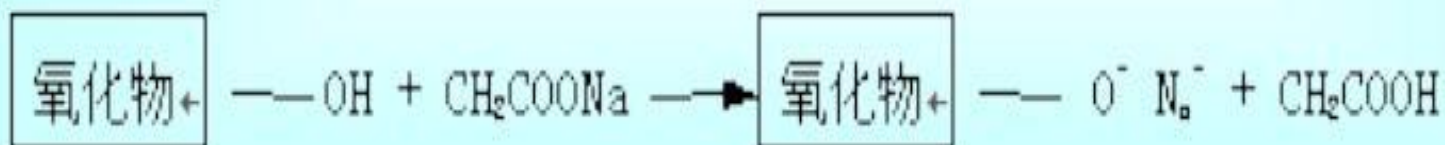
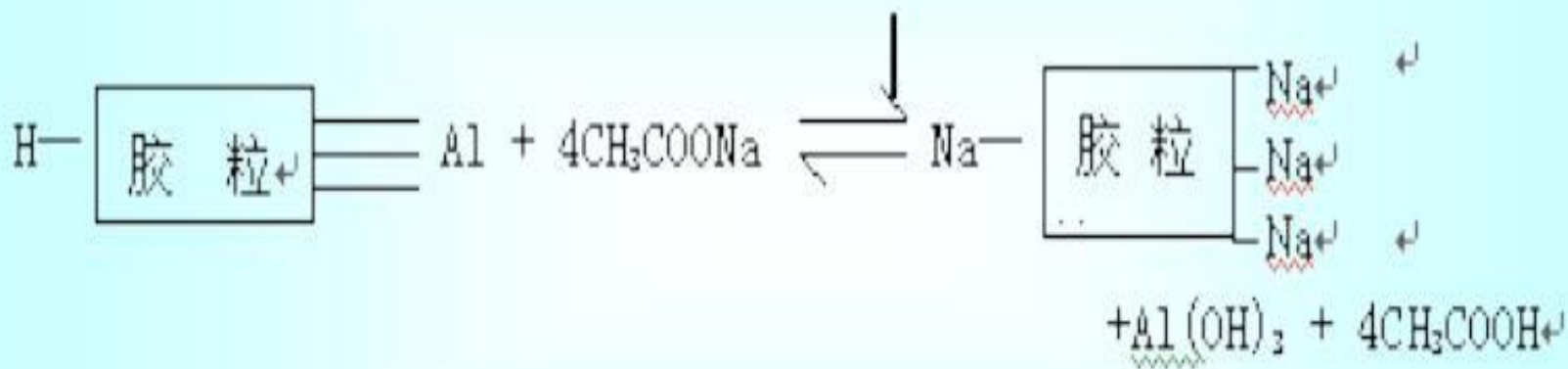
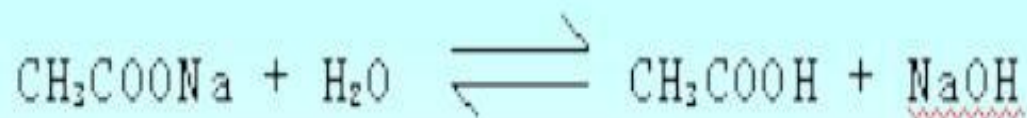
交换性酸量在进行调节土壤酸度, 估算石灰用量时, 有重要参考价值。

(2) 水解性酸度(soil hydrolytic acidity)

用弱酸强碱的盐类溶液（常用的为pH8.2的1mol NaOAc溶液）浸提，再以NaOH标准液滴定浸出液，根据所消耗的NaOH的用量换算为土壤酸量。这样测得的潜性酸的量称之为土壤的水解性酸。

结果使：①交换程度比之用中性盐类溶液更为完全，土壤吸附性氢、铝离子的绝大部分可被 Na^+ 离子交换。②水化氧化物表面的羟基和腐殖质的某些功能团（如羟基、羧基）上部分 H^+ 解离而进入浸提液被中和。

土壤酸碱性和氧化还原反应



土壤酸碱性和氧化还原反应

表 9-2 几种土壤中的交换性酸量和水解性酸量的比较

土壤 \ 潜性酸	交 换 性 酸	水 解 性 酸
	cmol (+)/kg 土	
黄 壤 (广 西)	3.62	6.81
黄 壤 (四 川)	2.06	2.94
黄棕壤 (安 徽)	0.20	1.97
黄棕壤 (湖 北)	0.01	0.44
红 壤 (广 西)	1.48	9.14

3. 活性酸和潜性酸的关系

活性酸和潜酸的总和，称为土壤总酸度。由于它通常是用滴定法测定的，故又称之为土壤的滴定酸度。它是土壤的酸度的容量指标。它与pH值在意义上是不同的。

$$\text{土壤总酸度} = \text{活性酸度} + \text{潜在酸度}$$

活性酸是土壤酸度的起源，代表土壤酸度的强度；
潜在酸是土壤酸度的主体，代表土壤酸度的容量。

➤ 二、土壤碱度 (soil alkalinity)

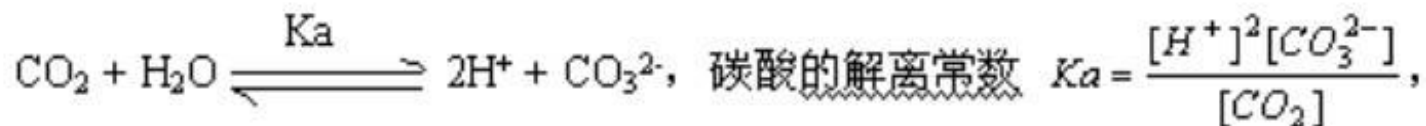
(一) 碱性土的成因

土壤碱性反应及碱性土壤形成是自然成土条件和土壤内在因素综合作用的结果。碱性土壤的碱性物质主要是钙、镁、钠的碳酸盐和重碳酸盐，以及胶体表面吸附的交换性钠。形成碱性反应的主要机理是碱性物质的水解反应。

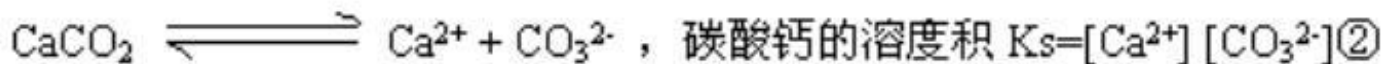
1、碳酸钙水解

CO₂ 偏压愈大 (浓度愈大), pH 值愈小。

石灰性土壤的 pH 随土壤溶液中的 Ca²⁺ 离子浓度及土壤空气中 CO₂ 偏压的增加而降低。
在 CaCO₃—CO₂—H₂O 的平衡系中



$$\text{即 } [\text{CO}_3^{2-}] = K_a \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} \quad ①$$



$$\text{①代入②得: } K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times K_a \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2}, \quad [\text{H}^+]^2 = \frac{K_a}{K_s} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_2]$$

$$\therefore 2\text{pH} = K + \text{pCa} + \text{pCO}_2 \text{ (式中 } K \text{ 即 } \text{p} \frac{K_a}{K_s} \text{)}$$

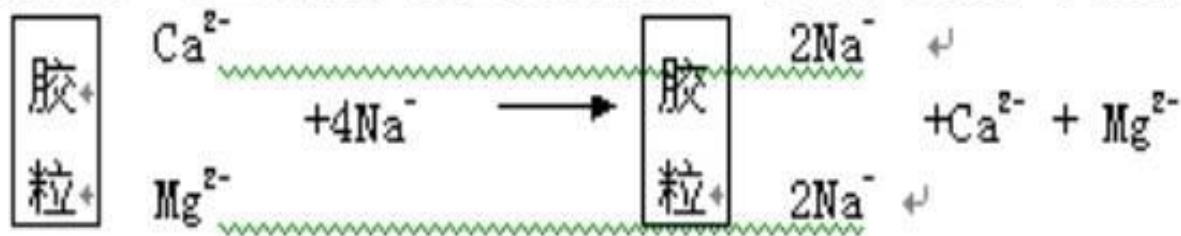
从上式可知：

(1) 石灰性土壤的pH值，因 CO_2 的偏压大小而变，所以在测定石灰性土壤pH值时，应在固定的 CO_2 偏压下进行，并必须注意在充分达到平衡后测读。

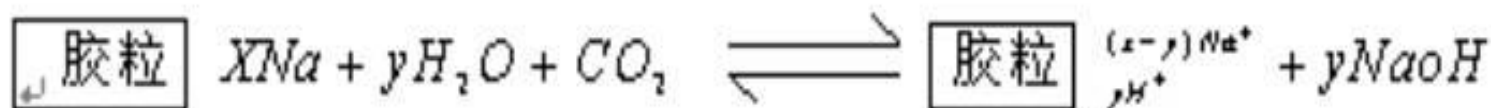
(2) 土壤空气中 CO_2 含量不会低于大气 CO_2 的含量，也很少高于10%，因此石灰性土壤的pH总是在pH6.8~8.5之间，所以农业施用石灰来中和土壤酸度是比较安全的，不会使土壤过碱。

- 2、碳酸钠的水解
- 3、交换性钠的水解

①有足够数量的钠离子与土壤胶体表面吸附的钙、镁离子交换。交换反应为：



②土壤胶体上交换性钠解吸并产生苏打盐类。



土壤碱化与盐化有着发生学上的联系。

盐土和碱土并非一物“盐碱土”，盐土的pH值一般小于8.5，盐土脱盐才*可能*形成碱土。

➤ 第二节 土壤酸度的指标

一、土壤酸度的强度指标

(一) 土壤pH

土壤pH代表与土壤固相处于平衡的溶液中的 H^+ 离子浓度的负对数，

(二) 石灰位(lime potential)

在土壤胶体表面吸附的盐基离子中总是以钙离子为主的，在酸性土壤的盐基离子中，钙离子约占总量65—80%。因此，提出了表示土壤酸强度的另一指标—**石灰位**。它将氢离子数量与钙离子数量联系起来，以数学式 $pH-0.5P_{Ca}$ 表示之，即

石灰位 = $pH - 0.5p_{Ca}$

土壤酸度是土壤酸、碱性的简称

石灰位可由离子活度比导出,也可以通过自由能处理获得。用活度比推导如下:↵

如果钙离子与氢离子的活度比 $a_{Ca}^{1/2} / a_H$ 的分子和分母均乘以 a_{OH} , 得等式:↵

$$\frac{a_{Ca}^{1/2}}{a_H} = \frac{a_{Ca}^{1/2} \cdot a_{OH}}{a_H \cdot a_{OH}}$$

在 20℃时水的离子积 $a_H \cdot a_{OH} = 10^{-14.2}$, 在上式以对数或负对数表示时, 得;↵

$$\begin{aligned} pH - 0.5pCa &= 14.2 - 0.5pCa - pOH \\ &= 0.510 \lg a_{Ca(OH)_2} + 14.2 \end{aligned}$$

pH-0.5pCa是Ca(OH)₂的化学位的简单函数。上式
式中为Ca(OH)₂在标准状况下的化学位

➤ 二、土壤碱性指标

(一) 总碱度

总碱度是指土壤溶液或灌溉水中碳酸根、重碳酸根的总量。我国碱化土壤的总碱度占阴离子总量的50%以上，高的可达90%，故可用总碱度作为土壤碱化程度分级的指标之一。即

$$\text{总碱度} = CO_3^{2-} + HCO_3^- \quad (\text{厘摩尔}(+)/\text{升})$$

石灰性物质所引起的弱碱性反应 (pH7.5–8.5) 称为**石灰性反应**，土壤称之为**石灰性土壤**。石灰性土壤的耕层因受大气或土壤中CO₂分压的控制，pH值常在8.0–8.5范围内，而在其深层，因植物根系及土壤微生物活动都很弱，CO₂分压很小，其pH值可升至10.0以上。

（二）碱化度（钠碱化度：ESP）

碱化度是指土壤胶体吸附的交换性钠离子占阳离子交换量的百分率。

$$\text{碱化度} = \frac{\text{交换性钠}}{\text{阳离子交换量}} \times 100$$

当土壤碱化度达到一定程度，可溶盐含量较低时，土壤就呈极强的碱性反应，土壤理化性质上发生恶劣变化，称为土壤的“**碱化作用 (alkalinization)**”。

我国则以碱化层的碱化度 $>30\%$,表层含盐量 $<0.5\%$ 和pH值 >9.0 定为碱土(alkaline soil)。而将土壤碱化度为 $5-10\%$ 定为轻度碱化土壤， $10-15\%$ 为中度碱化土壤， $15-20\%$ 为强碱化土壤。

➤ 三、影响土壤pH值的因素

(一) 土壤胶体类型和性质对pH值的影响

1. 土壤胶体的极限pH值

当土壤胶体上吸附的阳离子全部是致酸离子，称为盐基完全不饱和态。此时土壤的pH值，称为土壤的极限pH值。

2. 土壤胶体酸基的解离常数K对pH值影响

不同类型土壤胶体的pK值就各异。有机胶体pK值为4.5~5.0，硅酸盐类粘粒为5.2~5.8；含水氧化铁为6.0~7.0。致酸离子解离度的大小的排列顺序：

有机胶体 > 蒙脱石 > 含水云母和拜来石 > 高岭石 > 含水氧化铁、铝

(二) 土壤吸附性阳离子组成和盐基饱和度对pH的影响

氢—铝质土壤是酸性；

钙质土 pH值大多数在7左右，呈中性反应；

钠质土壤 pH值可达8.5以上，呈碱性反应。

盐基饱和度大小，反应土壤潜在性酸及活性强度的大小。

(三) 土壤含水量对土壤pH的影响

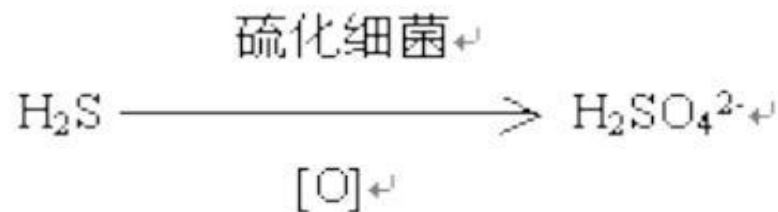
土壤的pH值随土壤含水量增加有上升的趋势。因此，在测定土壤pH值时，应注意土水比。土水比愈大，所测得的pH值愈大。

(四) 土壤氧化还原条件对pH的影响

淹水或施有机肥促进土壤还原的发展，对土壤pH有明显的影响。酸性土淹水后pH升高的原因主要是由于在嫌气条件下形成的还原性碳酸铁、锰呈碱性，溶解度较大，因之pH值升高。

硫化物（在硫化细菌的作用下）可氧化为硫酸，使土壤pH值急剧下降

硫化物（在硫化细菌的作用下）可氧化为硫酸，使土壤 pH 值急剧下降



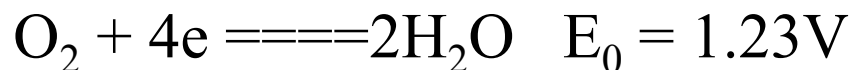
碱性土壤和微碱性的土壤经淹水及有机肥的影响后，其 pH 值往往有所下降。

➤ 第三节 土壤氧化还原体系 (soil redox system)

一、土壤氧化还原体系

氧体系

氧体系的氧化反应为：



在25°C时，其Eh为：

如果土壤的pH值是7时，氧的标准电位为0.82V，氧的数量以大气压表示，这时氧的Eh为

$$Eh = 0.82 + 0.015\log[O_2]$$

当氧的分压为0.2时，Eh为0.81V，这就意味着一般土壤的Eh值不会超过810mv，这是土壤通气良好的情况下，最高的氧化电位。

土壤酸碱性和氧化还原反应

体 系	E' (伏)		Pe' = 10gK
	标 准	pH=7	
氧体系 $\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2O$	1.23	0.84	20.8
锰体系 $\frac{1}{2}MnO_2 + 2H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Mn^{2+} + H_2O$	1.23	0.40	20.8
铁体系 $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$	1.06	-0.16	17.9
氮体系 $\frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{2}H_2O$	0.85	0.54	14.1
氮体系 $NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0.88	0.36	14.9
硫体系 $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{5}{4}H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{8}H_2S + \frac{1}{2}H_2O$	0.30	-0.21	5.1
有机碳体系 $\frac{1}{8}CO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}H_2O$	0.17	-0.24	2.9
氢体系 $H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$	0	-0.41	0

氮体系

土壤中氮的存在形态有有机态和无机态两种，有机态占绝大部分。有机氮转化为无机氮是在微生物的控制下进行的。

硫体系

土壤中的 SO_4^{2-} 还原为 S_2^{2-} 或 H_2S 时需要强烈的还原条件，在一般水田中的还原状况达不到，只有在微生物的活动下，能使土壤的Eh值降低至 $-0.1 \sim -0.2\text{V}$ ，因此在有机质较多的土壤中，这以反应能进行。相反从 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ，则在大多数通气良好的土壤中都能达到。

有机体系

一般在有机质含量高的渍水土壤中还原性物质较多，如醋酸、丙酮酸、乳酸、甲酸、丁酸、琥珀酸、苹果酸、酒石酸和二醇酸等。而在旱地有机质含量少的土壤中还原性物质较少。

土壤氧化还原体系的特点：

- ①土壤中氧化还原体系有无机体系和有机体系两类。
- ②土壤中氧化还原反应虽有纯化学反应，但很大程度上是由生物参与的。
- ③土壤是一个不均匀的多相体系，即使同一田块不同点位都有一定的变异，测Eh时，要选择代表性土样，最好多点测定求平均值。
- ④土壤中氧化还原平衡经常变动，不同时间、空间，不同耕作管理措施等都会改变Eh值。严格地说，土壤氧化还原永远不可能达到真正的平衡。

土壤酸碱性和氧化还原反应

土壤中铁体系标准氧还电位

电 极 反 应	E^0
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 2e = 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	1.373
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{无定形}) + 3\text{H}^+ + e = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.058
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.976
$\text{FeOH}^{3+} + \text{H}^+ + e = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.914
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.737
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{晶形}) + 3\text{H}^+ + e = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.693
$3\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e = \text{Fe}_3(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.429
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H} + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.273
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.262
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0.036
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0.67
$\text{FeCO}_3 + 2e = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.755
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877

土壤酸碱性和氧化还原反应

锰的氧化还原电位

电 极 反 应	E^0
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.82
$\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1.64
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.10
$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.01
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$	0.01
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1.18

二、土壤氧化还原指标

1. 土壤的氧化还原电位 (soil redox potential)

在土壤里普遍存在着各种氧化还原反应，氧化还原过程在土壤中具有十分重要的地位，氧化反应和还原反应的实质是电子转移，氧化还原反应的电极反应可表示如下：



氧化还原反应中的氧化态和还原态同时在电极上达到平衡，其平衡电位，称为氧化还原电位，通常以Eh表示。

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化剂}}}{a_{\text{还原剂}}}$$

$$= E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

2、Eh和pH的关系

$$Eh = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(\text{氧化态})}{(\text{还原态})} - 0.059 \frac{m}{n} pH$$

式中m是参与反应的质子数，Eh随pH增加而降低。因此，同一氧化还原反应在碱性溶液中比在酸性溶液中容易进行。

土壤酸碱性和氧化还原反应

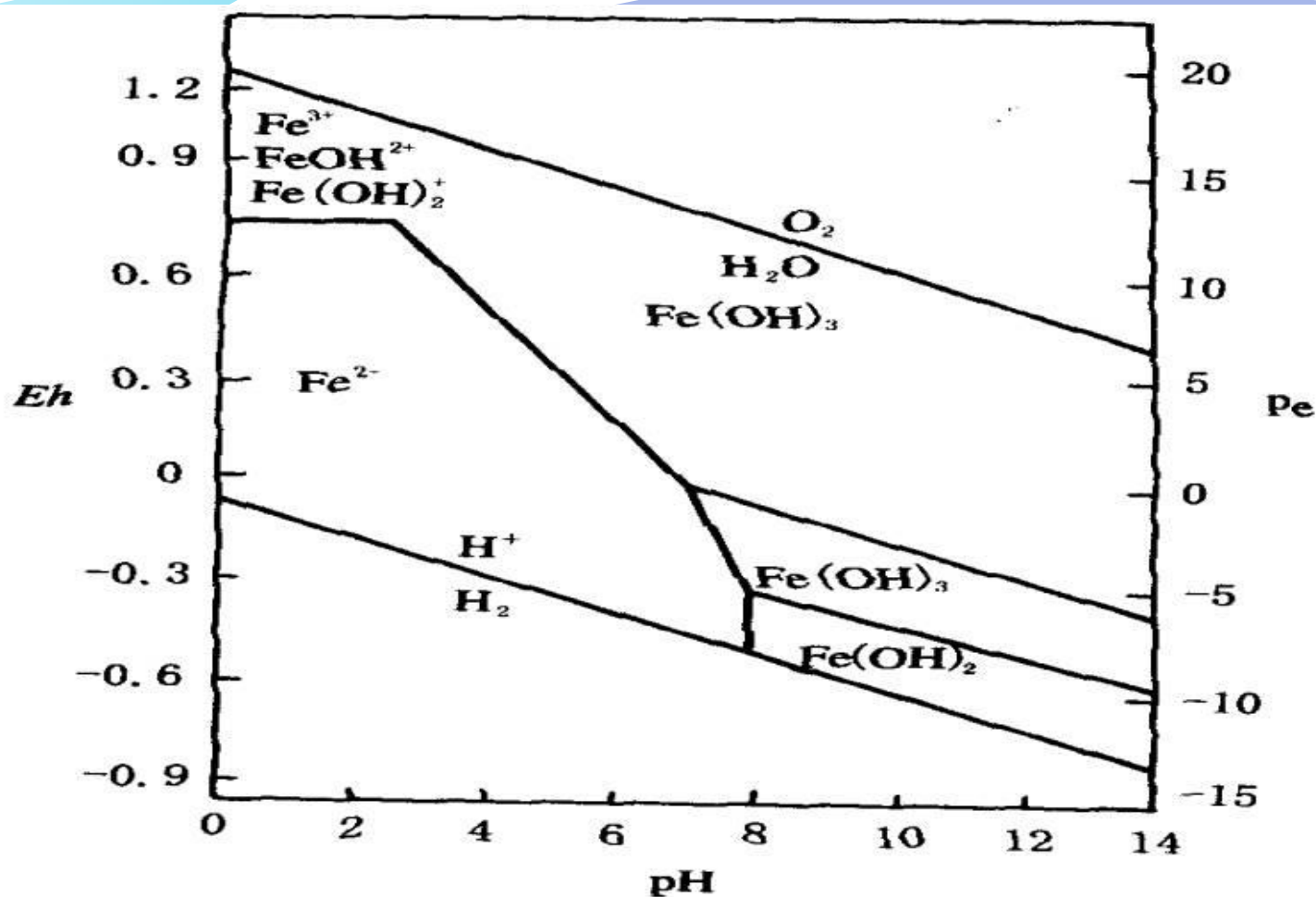


图 9-2 铁体系的 Eh — pH 稳定范围图

图 9-2 铁体系的 Eh — pH 稳定范围图

三、影响土壤氧还原的因素

1. 微生物的活动

2. 易分解有机的含量

有机质的分解主要是耗氧的过程，在一定的通气条件下，土壤中的易分解的有机愈多，耗氧也愈多，其氧化还原电位就较低。

3. 土壤中易氧化和还原的无机物的含量

如土壤的氧化体和硝酸盐含量高时，可使Eh值下降得较慢。

4. 植物根系的代谢作用

5. 土壤的pH值

第四节 土壤缓冲性(soil buffering)

一、土壤缓冲性的概念

一、土壤缓冲性的概念及重要性

狭义：把少量的酸或碱加入到水溶液中，则溶液的pH值立即发生变化；可是把这些酸碱加入到土壤里，其pH值的变化却不大，这种对酸碱变化的抵抗能力，叫做**土壤的缓冲性能或缓冲作用**。

广义：土壤是一个巨大的缓冲体系，对营养元素、污染物、物质、氧化还原等同样具有缓冲性，具有抗衡外界环境变化的能力。

二、土壤酸、碱缓冲性

（一）土壤酸、碱缓冲作用的原理

1. 土壤溶液中的弱酸及其盐类的存在
碳酸、硅酸、磷酸、腐殖酸及其盐类。
2. 土壤胶体的阳离子交换作用

(二) 土壤酸碱缓冲体系

1、碳酸盐体系

缓冲的pH范围在pH8.5-6.7之间

2、硅酸盐体系

3、交换性阳离子体系土壤阳离子交换量愈大，缓冲能力愈大。

4、铝离子体系

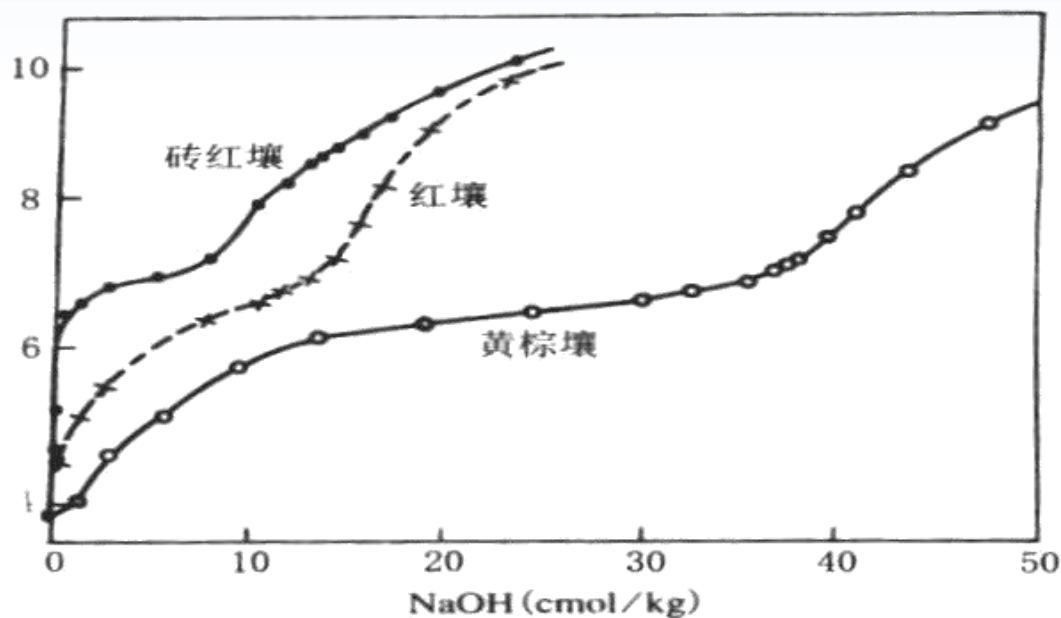
在土壤 $\text{pH} < 4.0$ 时，铝离子以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形态存在

当土壤 $\text{pH} > 5.0$ 时，铝离子形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，失去它的缓冲能力。

5. 有机酸体系

(三) 土壤酸、碱缓冲容量和滴定曲线

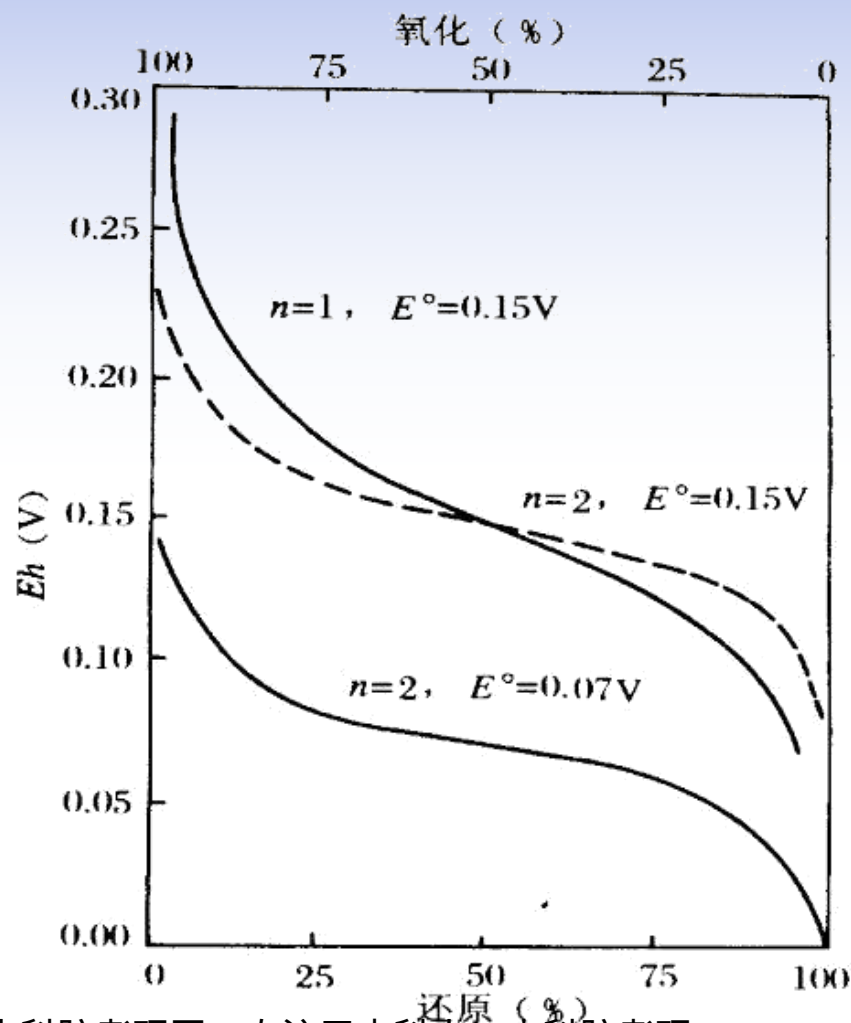
在土壤悬液中连续加入标准酸或碱液，测定pH的变化，以纵座标表示pH，横座标表示加的酸或碱量，绘制滴定曲线，又称**缓冲曲线**。



砖红壤、红壤和黄棕壤胶体的中和曲线（于天仁，1987）

三、土壤氧化还原缓冲性

不同氧化还原物质的Eh与其氧化或还原程度(%)的关系



第五节 土壤酸碱性和氧化还原状况与生物环境

一、生物对土壤酸碱性和氧化还原状况的适应性

(一) 植物适宜的酸碱度

土壤酸碱性和氧化还原反应

表 9-4 农作物与天然植物所适宜的 pH 范围

pH	pH	pH	pH	pH
7.0~8.0	6.5~7.5	6.0~7.0	5.5~6.5	5.0~6.0
紫苜蓿	棉花	蚕豆	水稻	茶树
田菁	大麦	豌豆	油菜	马铃薯
大豆	小麦	甜菜	花生	荞麦
大麦	大豆	甘蔗	紫云英	西瓜
黄花苜蓿	黄花苜蓿	桑树	柑桔	烟草
甜菜	苹果	桃树	苕子	亚麻
金花菜	玉米	玉米	芝麻	凤梨
芦笋	蚕豆	苹果	黑麦	草莓
苕苳	豌豆	苕子	小米	杜鹃花
花椰菜	甘蓝	水稻	萝卜菜	羊齿类

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

表中两纵行内都有名字的作物表示其 pH 适应性较强。

(二) 土壤Eh值范围与植物生长

表 9-5 几种作物根域土壤 Eh 值 (mv)

	冬小麦	甜菜	三叶草	水稻
根域内	376	393	315	250
根域外	421	468	375	-30

(三) 土壤pH和Eh与土壤微生物活性

土壤酸碱性和氧化还原反应

二、土壤酸碱性和氧化还原状况与养分的生物有效性

(一) 土壤酸碱性和对养分有效性的影响

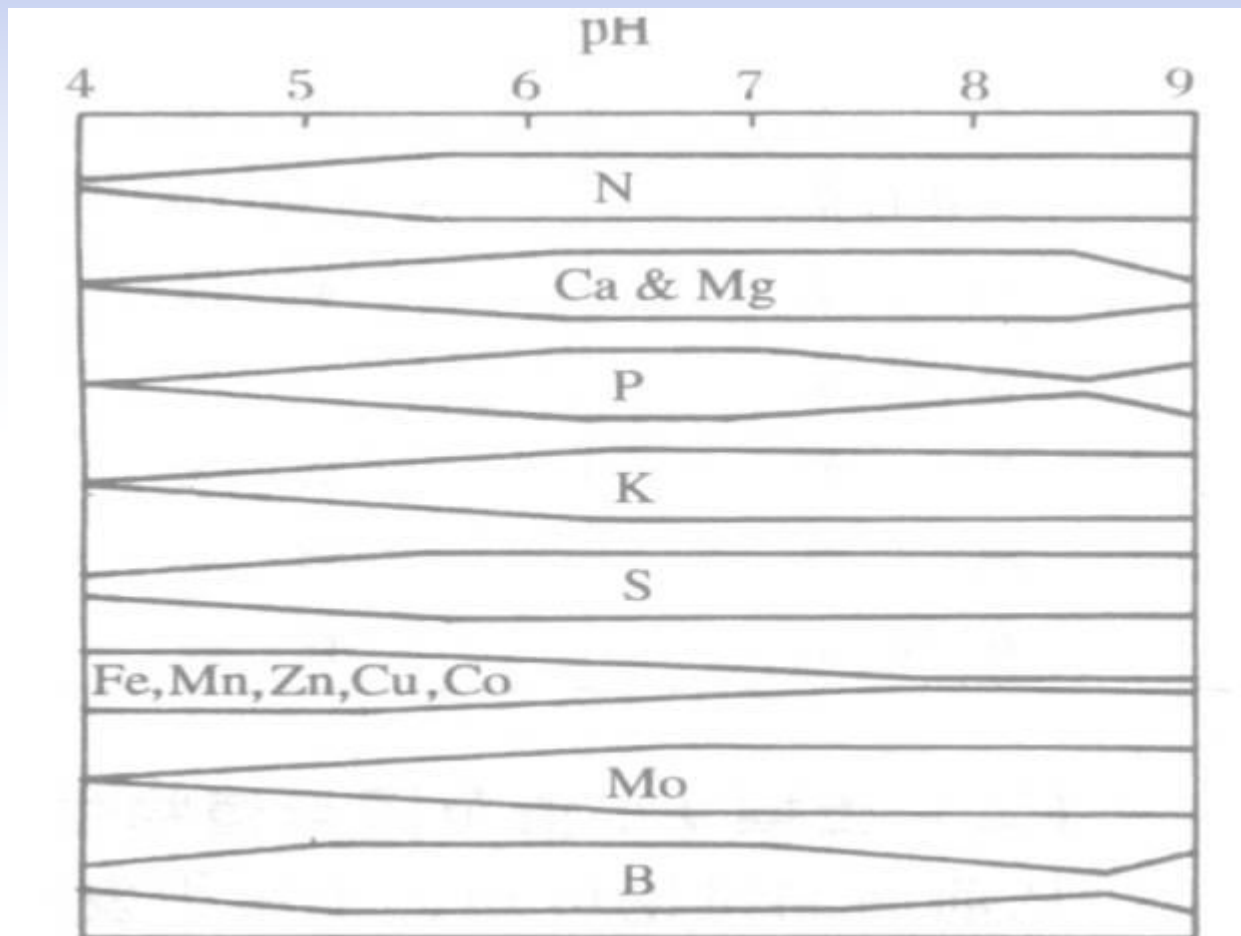


图9-5 植物营养元素的有效性随pH的关系

土壤酸碱性和氧化还原反应

①土壤pH6.5左右时，各种营养元素的有效度都较高，并适宜多数作物的生长。

②pH在微酸性、中性、碱性土壤中，氮、硫、钾的有效度高。

③pH6-7的土壤中，磷的有效度最高。pH<5时，因土壤中的活性铁、铝增加，易形成磷酸铁、铝沉淀。而在pH>7时，则易产生磷酸钙沉淀，磷的有效性降低。

④在强酸和强碱土壤中，有效性钙和镁的含量低，在pH6.5~8.5的土壤中，有效度较高。

⑤铁、锰、铜、锌等微量元素有效度，在酸性和强酸性土壤中高；在pH>7的土壤中，活性铁、锰、铜、锌离子明显下降，并常常出现铁、锰离子的供应不足。

⑥在强酸性土壤中，钼的有效度低。pH>6时，其有效度增加。硼的有效度与pH关系较复杂，在强酸性土壤和pH7.0~8.5的石灰性土壤中，有效度均较低，在pH6.0~7.0和在pH>8.5的碱性土壤中，有效度较高。

（二）土壤氧化还原状况对养分有效性的影响

在土壤强还原条件下，高价铁 (Fe^{+++}) 还原低价铁 (Fe^{++})，同时硫酸根 ($\text{SO}_4^{=}$) 也还原为硫化物 (S^{2-})，此时，同时可能发生硫化亚铁的沉淀反应 (FeS)，使铁的有效度下降。所以在讨论氧化反应的影响时，要综合的分析判断。

三、土壤酸碱性和氧化还原状况与有毒物质的积累

（一）强酸性土壤的铝、锰胁迫与毒害

pH<5.5，游离的铝离子达 0.20 mol/kg 土时，就可使农作物受 害。

幼苗期对铝极为敏感。铝害表现为根系变粗短，影响养分吸收。

措施：施用石灰。

当交换锰 (M_n^{2+}) 达到 $2-90\text{ mol/kg}$ 土，或植株干物质含锰量超过 1000 mg/kg 时产生锰害。

豆类植物易产生锰害，禾本科植物抗性较强

措施：施用石灰，使pH>6.0；水稻土排水解除锰的毒害。

(二) 氧化还原状况与有毒物质积累

$E_h < 200\text{mv}$ 时，土壤中的铁锰化合物就从氧化态转化为还原态，

当 $E_h < -100\text{mv}$ 时，则低价铁(Fe^{2+})浓度已超过高价铁(Fe^{3+})，会使植物产生铁的毒害。

$E_h < -200\text{mv}$ ，就可能产生 H_2S 和丁酸等的过量积累，对水稻的含铁氧化还原酶的活动有抑制作用，影响其呼吸、减弱根系吸收养分的能力。在 H_2S 浓度高时，抑制植物根对磷、钾的吸收，甚至出现磷、钾从根内渗出。

水田土壤大量施用绿肥等有机肥时常常发生 FeS 的过量积累，使稻根发黑，土壤发臭变黑，影响其地上部分的生长发育。

四、土壤酸碱性和氧化还原状况的调节

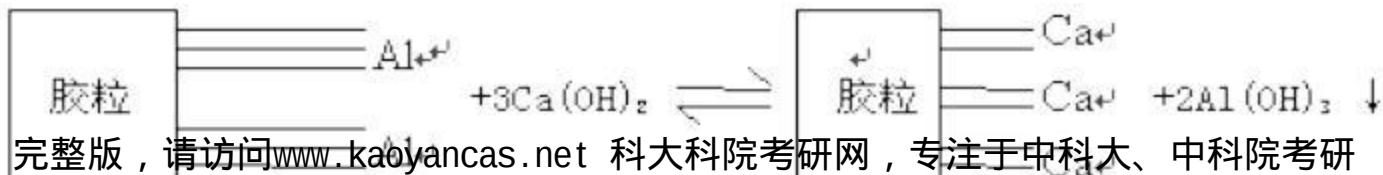
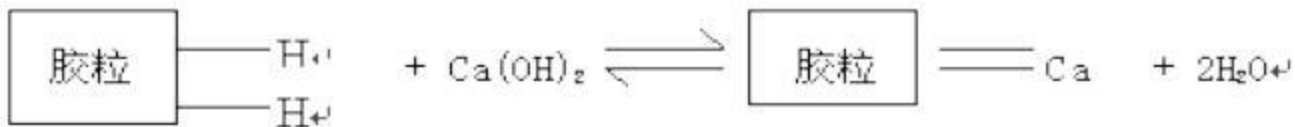
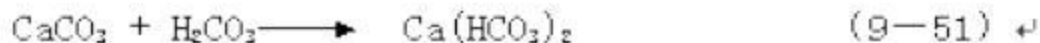
(一) 土壤酸度的调节

土壤酸度通常以施用石灰或石灰粉来调节。

可分为 生灰石 (CaO)

熟石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$

石灰石粉 $[\text{CaCO}_3]$



石灰需要量

石灰需要量 = 土壤体积 × 容重 × 阳离子交换量 (1 - 盐基饱和度)

影响石灰用量因素有：

- (1) 土壤潜性酸和pH值、有机质含量、盐基饱和度、土壤质地等土壤性质；
- (2) 作物对酸碱度的适应性；
- (3) 石灰的种类和施用方法等。

案例1

假设某红壤的pH为5.0,耕层土壤为2250000公斤/公顷,土壤含水量为20%,阳离子交换量为10Cmol/kg土,盐基饱和度为60%,试计算达到pH=7时,中和活性酸和潜性酸的石灰需要量(理论值)。

中和活性酸pH=5时,土壤溶液中 $[H^+]=10^{-5}$,mol/kg土,则每公顷耕层土壤含 H^+ 离子为:

$$2250000 \times 20\% \times 10^{-5} = 4.5 \text{ mol } H^+ / \text{公顷}$$

同理:pH=7时,每公顷土壤中含 H^+ 离子为

$$2250000 \times 20\% \times 10^{-7} = 0.045 \text{ mol } H^+ / \text{公顷}$$

所以需要中和活性酸量为 $4.5 - 0.045 = 4.455 \text{ mol } H^+ / \text{公顷}$

若以CaO中和:其需要量124.74 克

中和潜性酸:

$$2250000 \times (10 / 100) \times (1 - 60 / 100) = 90000 \text{ mol } H^+ / \text{公顷}$$

$$90000 \times 56 / 2 = 2520000 \text{ 克} = 2520 \text{ 公斤} / \text{公顷}$$

(二) 土壤氧化还原状况的调节

排水————>供氧————>氧化（排水烤田）

淹水————>缺氧————>还原（淹水泡田）

快速判断—5 分钟

1. 土壤溶液中的阳离子，一旦被胶体吸附后，便失去活性就永远不能被植物吸收，变成无效态养分了（ ）
2. 在土壤阳离子代换过程中，电价数高的离子代换力强，故一价阳离子不能代换出被胶体吸附的二价或三价的阳离子（ ）
3. 土壤阳离子代换量愈高，所含矿质养分愈多，则保肥供肥性能也愈强（ ）
4. 土壤酸度有三种表示方法，其中 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < \text{pH}_{\text{KCl}} < \text{pH}_{\text{NaAC}}$ （ ）
5. 土壤胶体吸附 H^+ 和 Al^{3+} 时使土壤显酸性，吸附 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 较多使土壤显中性，吸附 Na^+ 较多使土壤显碱性（ ）
6. 电价数相同的交换性阳离子，其水化半径小的交换力强（ ）
7. 盐基饱和度大的土壤，缓冲酸的能力强，盐基饱和度小的缓冲碱的能力强（ ）
8. 北方石灰性土壤的潜在酸比南方酸性土壤高，是因为石灰性土壤的CEC比酸性土高所致（ ）
9. 土壤胶体上某交换性离子的饱和度越高，其有效性也越高（ ）
10. 旱地土壤条件良好，则CEC比水田要高（ ）

本章小结

一、名词解释

潜性酸 水解酸 交换酸 ESP 土壤Eh 土壤缓冲性

二、问答题

1. 潜在酸与活性酸之间存在什么关系？
2. 为什么在碱性土壤上，常发生作物有缺 Ca^{2+} 和 K^{+} 的现象？
3. 在砂质和粘质土壤上施入同品种等量的化肥，而出现在砂土上见效快，而在粘土上见效慢的现象？
4. 交换性 Al^{3+} 是南方土壤酸化的主要原因，为什么？
5. 交换性 Na^{+} 是北方土壤碱化的重要原因，为什么？

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Thank You !

www.cau.edu.cn

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研