

大學叢書

酸性土壤之化學與肥培

陳振鐸編著

臺灣商務印書館發行

大學叢書

酸性土壤之化學與肥培

陳振鐸編著

臺灣商務印書館發行

中華民國六十六年九月初版

大學叢書 酸性土壤之化學與肥培 一冊

基本定價
一 元

定價新臺幣三十四元正

編著者 陳 振 鐸

發行者 臺灣商務印書館股份有限公司

印刷及發行所 臺灣商務印書館股份有限公司

臺北市重慶南路一段三十七號
登記證：局版臺業字第〇八三六號

版權所有
翻印必究

序

酸性土壤分佈於亞洲、美洲、歐洲之亞熱帶、溫帶的濕潤地帶。其所佔之農林業區域，面積廣濶，人口密集，並生產各種糧食、工藝作物、園藝與飼料作物。由於此項土壤與人民生活休戚相關，且對將來糧食及其他農產的收量增加與人民生活的改善關係尤深，故最近半世紀以來，先進各國的土壤肥料學者無不銳意盡力於探究酸性土壤的本質及其管理方法，陸續發表其新穎研究業績，成果與貢獻至大。

台灣農耕地面積約一半為強酸性土壤，研究其理化性狀，並施以適當的肥培管理，確為提高本省農產的單位面積收量與品質之主要途徑。作者在近三十多年來課餘之暇，曾盡能力所及與環境允許之範圍內，搜集及閱讀國內外學者、專家的各有關酸性土壤之書籍、著作及試驗報告等，同時並從事於有關酸性土壤之若干試驗，爰將此等所得資料與摘要加以分類而編成本書刊行，以資對酸性土壤學術提供參考與今後更進一步之改進，尚祈讀者惠予指教。

本書中各項試驗之能進行而無間斷，端賴中國農村復興委員會植物生產組，對改良本省酸性土壤的試驗經費，自民國五十年以來連續予以補助，其間又承國立臺灣大學農業化學系土壤研究室同仁及歷屆專攻土壤同學之誠懇協力合作，謹誌以表謝忱。

陳 振 鐸 謹識

六十六年三月

目 錄

第一章 土壤酸性之理論.....	1
一、土壤酸性.....	1
二、土壤酸性之來源.....	1
1. 無機吸附物質.....	2
2. 有機吸附物質.....	2
3. 土壤中之可溶性酸類.....	2
三、氫離子的活性.....	3
四、鋁離子及所誘導之氫離子活性.....	3
1. 置換性氫與置換性鋁間之相對關係.....	4
五、置換酸度與可滴定酸度.....	7
六、氫黏土與鋁黏土.....	9
第二章 土壤 pH 與土壤若干性狀間關係.....	13
一、pH 與鹽基置換性能 CEC 間關係.....	13
1. 來源於永久電荷或不受 pH 影響之 CEC	14
2. 來源於依靠 pH 的電荷之 CEC	15
3. 有關置換性能的因子與 pH 間關係.....	15
二、pH 與鹽基飽和度.....	18
三、pH 與土壤緩衝曲線.....	18
四、pH 與溶解態鋁、鐵及置換態鋁、鐵.....	20
1. pH 與溶解態及置換態鋁、鐵量間關係.....	20

2 pH, 溶解態及置換態鋁、鐵量與土壤肥力間關係·····	23
第三章 土壤pH或酸度之測定·····	25
一、電氣法·····	25
1. pH裝置·····	25
2 電極的排列與 pH測定·····	26
二、比色法·····	28
三、影響土壤 pH 測定之因素·····	28
1 土壤對水之比·····	28
2 可溶性鹽類·····	29
3 空氣中之二氧化碳·····	30
4 土壤Eh 與 CO_2 , Fe^{2+} 等含量·····	30
四、土壤酸度之測定·····	32
第四章 酸性土壤的肥力與作物發育·····	36
一、減低酸性土壤肥力的因素與其對作物發育之影響·····	36
1 氫離子濃度·····	36
2 鈣的缺少·····	37
3 鎂的缺少·····	37
4 鋁之毒害及對作物生理之影響·····	38
5 錳之毒害及對作物生理之影響·····	43
6 鉬之缺乏及對作物生理之影響·····	44
二、土壤酸度、pH 與植物營養料的利用性間關係·····	47
1 氮素·····	47
2 磷酸·····	49
3 鉀素·····	50
4 硫黃·····	50
5 硼·····	50

6. 銅·····	51
7. 鋅·····	51
三、各種作物之耐酸性及對鈣之適應性·····	51
第五章 施用石灰引起之理化學作用及石灰需要量測定·····	57
一、土壤酸性之中和·····	57
1. 中和作用·····	57
2. 中和作用之生產物·····	57
二、施用石灰對酸性土壤物理性之影響·····	59
1. 石灰之團聚作用·····	59
2. 石灰對土壤滲透性、分散性之影響·····	60
三、石灰需要量之測定·····	61
1. 影響及石灰需要量之土壤性質·····	61
2. 石灰需要量測定法·····	63
四、鈣電位、校正的鈣電位與其應用·····	66
1. 鈣電位 Lime potential ·····	66
2. 校正的鈣電位 Corrected lime potential ·····	66
3. 鈣電位與校正的鈣電位之利用·····	68
五、浸水酸性土壤的石灰需要量測定·····	72
第六章 石灰質中和物料及施用法·····	79
一、石灰質中和物料·····	79
1. 農用石灰之品質檢定·····	79
2. 粒子大小與品質·····	80
3. 以化學方法檢定品質·····	82
4. 水分含量·····	83
5. 採樣方法·····	83
二、農用石灰品質對作物生產之影響·····	83

三、石灰之施用法·····	87
第七章 農田中施用石灰之現況及效果·····	91
一、美國·····	91
1.美國之酸性土壤·····	91
2.施用石灰質物料於各種作物之效果與損益·····	91
二、中華民國·····	93
1.臺灣省酸性土壤的分佈·····	96
2.臺灣出產之石灰質物料及施用之概況·····	97
3.農田中施用石灰之效果	
甘蔗、花生、紫雲英、大豆、水稻·····	98
三、日本·····	103
1.日本之酸性土壤·····	103
2.日本之酸性土壤改良法·····	104
3.施用石灰之效果·····	105
索引·····	110

第一章 土壤酸性之理論

一、土壤酸性

土壤酸性乃藉土壤相系從現有酸性狀態改變至標準狀態（中性、 $\text{pH} 7$ ）時可能產生氫離子 proton 的能力而表現之。依據如上述土壤酸性的定義，土壤酸性的強弱，可以 pH 高低作為指標。但是土壤相系解離 proton 之能力，是受土壤狀態、介在物質、測定條件及測定方法等等之影響，故在土壤酸性及強度討論中，除應注意酸性本質外，對干涉因子及測定條件亦須加以研究。

二、土壤酸性之來源

土壤酸性係由土壤溶液中游離的氫離子而引起，土壤中鋁離子經加水分解後能產生氫離子，故可合併原有游離氫離子成為土壤酸性的主要來源。

此外，土壤膠體吸附的氫、鋁離子被其他陽離子置換後，游離土壤溶液中者亦可視為土壤酸性的主要來源。為期了解土壤酸性之本質，先就產生置換及吸附作用的土壤膠體物質，即無機吸附物質與有機吸附物質加以討論。有時土壤呈現有機酸及無機酸，如硫酸等存在，此亦可視為土壤酸性之特殊來源。

1、無機吸附物質

土壤中重要無機吸附物質為層型矽酸化合物 (layer silicate)、氧化礦物 (Oxide mineral, 包括非結晶物質 allophane) 及矽酸化合物和氧化礦物之混合物。

2、有機吸附物質

土壤有機物為主要吸附物質，因其構造中含有各種官能基 (functional group)，如 carboxyl、phenol、enol、alcoholic、hydroxyl 等，故可吸收及解離 H^+ 及 OH^- ，而表現不同反應。Lewis 及 Broadbent (1961) 曾示有機物之陽離子置換性能 CEC 的 55% 是來源於 carboxyl group，35% 是來自 phenolic 與 enolic group，所餘 10% 係由 imide nitrogen 表現者。可知有機物中各官能基的分量與其陰陽離子的解離度對於土壤反應有顯著影響。另據 Martin (1960), Lewis (1961) 等表示，有機物所以表現弱酸反應是起因於有機物質與 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 間形成複合物之故。

3、土壤中之可溶性酸類

土壤中各種微生物，如硝酸化菌、硫黃氧化菌等發生氧化作用後產生游離硝酸或硫酸，此外土壤中磷酸鹽類之化學作用及土壤經浸水後之還元作用等，均可使土壤 pH 發生變化。土壤產生游離酸或鹼之其他現象如下：

(1) 土壤中含有 FeS 量多者可生成較多量硫酸，其一例為熱帶、亞熱帶海濱沖積平原所見之 cat clay。

(2) 連續施用硫酸銨等生理酸性肥料後，土壤中聚積多量硝酸或硫酸，並引致鹽基的溶脫，尤以緩衝力小的土壤為甚，往往使 pH 減低至 4。

(3) 落葉及植物殘渣可產生有機酸。此對增強酸性及土壤風化均有

關係，如灰土之化育即是。

(4)土壤經浸水後產生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之沉澱，隨而引起 Fe 之還元與黏土吸收二價鐵等現象，此時游離 OH^- 離子而產生鹼性反應， $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ 。Petrick 和 Wyatt (1964) 指此反應為自動發生之石灰效應 (Self liming effect)。

(5)土壤中施用磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 後可變成 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 或 H_3PO_4 ，當 H_3PO_4 的濃度增加時可減低 pH 至 1.5 左右，同時 H_3PO_4 可與 Al 、 Fe 或 Mn 等結合而形成磷酸鹽，此時復使 pH 升高。

三、氫離子的活性

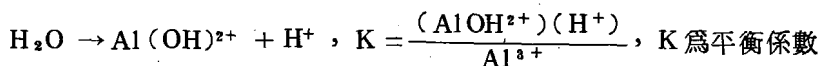
土壤中氫離子活性的強度通常以 pH 表示，普通土壤的 pH 範圍為 4~8，pH 在 4 以下者通常含有游離酸（如前提 Cat clay）。土壤 pH 達 7 以上時仍可見酸的存在，唯該酸係以依靠 pH 的酸 (pH dependent acidity) 之形態存在。

土壤 pH 受若干因子的影響，就中影響較大者如下：

(1)土壤對水之比率。懸液中土壤或黏土濃度增加時，解離的 H^+ 濃度增加，隨使 pH 減低。(2)鹽類濃度。(3)土壤 CEC 大小。(4)離子鎖鏈強度等等。此外依粘土的表面狀況， H^+ 離子自從表面解離的多少及氫離子的活性依離子離開表面之遠近不同等而產生 pH 之差異。此時因於離子活性的不同，而產生之電位差可用公式 $E = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{a_1}{a_2}$ 表示之，式中 a_1 、 a_2 各為溶液中不同部位之陽離子（或陰離子）之活性。

四、鋁離子及所誘導之氫離子活性

游離鋁在土壤中以三價鋁離子 Al^{3+} 及 hydrosyl-Al-polymer 之狀態存在。這等鋁離子易被粘土吸收。在土壤溶液中， Al^{3+} 及其重合體 Hexaluminumhydronium 經加水分解後產生 H^+ ，其化學反應示於圖1-1中。可知 Al^{3+} 或其重合體實為游離氫之來源，其化學式如下： $Al^{3+} +$



。上式中 $Al(OH)^{2+}$ 與 H^+ 之活性略同，故可簡化之為 $\frac{(H^+)^2}{Al^{3+}} = K$

$$, 2pH = pK - \frac{1}{3} pAl, pK \div 5。據 Volk, Jackson 等 (1964)$$

示，如上反應在 $pH 4.0 \sim 5.6$ 較易表現。土壤溶液中加入 $0.5 N$ KCl 及不同量 OH^- ，使 pH 變化時，依 Al 離子形態的不同及加水反應產生四個緩衝範圍如下：

範圍	pH	參與反應的離子形態
I	<4	H_3O^+
II	4 ~ 5.4	$Al(H_2O)_6^{3+}$
III	5.6 ~ 7.6	Hydroxyl aluminum 結合強者
IV	>7.6	Hydroxyl aluminum 結合弱者

1、置換性氫與置換性鋁間之相對關係

粘土表面的置換性氫離子及鋁離子均為土壤酸性的來源，且兩離子之置換能力及游離能力皆影響及土壤酸性的強度。為查明一種粘土對該兩種離子之置換能力與游離能力之差異，陳、郭（1970）以紅壤（平鎮粘土）為試料，求出該粘土對氫離子與鋁離子之置換能力與游離能力，所得重要結果如下：

(1)由氫離子導致之粘土的置換能力比由鋁離子引致者大，前者為 $0.2011 \frac{me}{g}$ ；後者則為 $0.1744 \frac{me}{g}$ 。前者所以比後者大，乃因氫離子的直徑微小而有較大穿孔力之故。

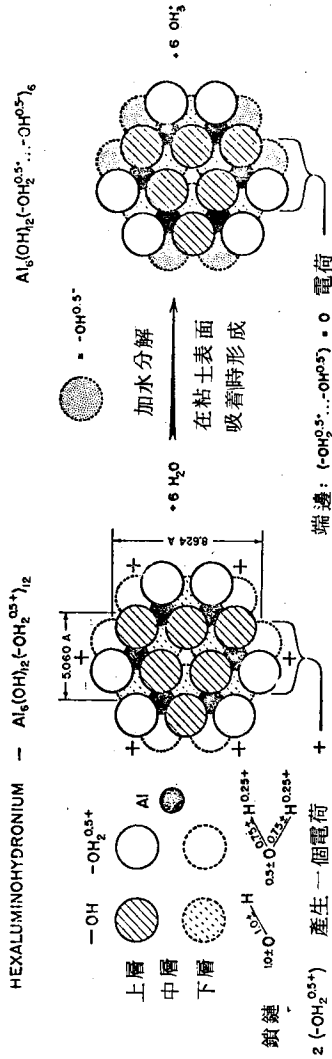


圖 1-1 Hexaluminumhydroxyhydrionium (左方, 具有 6+) 經加水分解及重合成 $(\text{OH}_2 \dots \text{OH})$ 端邊 edge pair 與 $\text{OH}/\text{Al} = 2$, 而成為右方的中性 hexaluminumhydroxyhydrionium. (Jackson, 1963).

(2)定量 H-Al 粘土 (此類粘土所含 H^+ 對 Al^{3+} 之不同比率示於表 1-1) 中加入 0.1 N NaOH 後畫成導電度滴定曲線，見圖 1-2，則

表 1-1 H-Al 粘土滴定曲線之數值

懸液號碼	所加 H^+ me/gm	所加 Al me/gm	第一彎曲點 me	終 點
1	0.2011	0.0000	0.1775	0.2011
2	0.1509	0.0503	0.1403	0.2001
3	0.1001	0.1001	0.0986	0.1997
4	0.0503	0.1509	0.0453	0.1993
5	0.0000	0.2011	0.0030	0.1992
Ave.				0.1998

示 H^+ 對 Al^{3+} 比率不同的五個 (No. 1 至 No. 5) 懸液之電導度滴定曲線

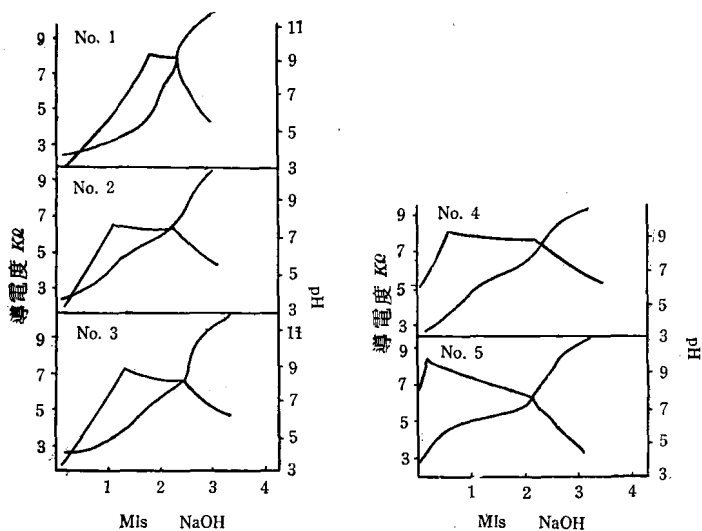


圖 1-2 H-Al 粘土之導電度滴定曲線。

。該曲線等表現當 NaOH 完全中和氫離子時，視粘土所吸着氫離子量之多少，在曲線上不同位置出現彎曲點或切斷點，其後若繼續滴定則滴定液的氫氧離子所中和的氫離子是來自鋁離子的水解而產生者。因此可知，在粘土的酸度測定中，首先從粘土上被游離者為氫離子而繼續游離者為鋁離子，而兩離子的游離能力或游離的前後順序有所不同。本試驗亦示，以 NaOH 滴定之氫離子與鋁離子量是與粘土中原含的氫離子與鋁離子量相同，且各懸液 No. 1 至 No. 5 之滴定總量（終止點滴定量）亦為一致的。

(3) 試驗又示，粘土中添加氫離子時，該氫離子可置換粘土結晶格子中鋁離子，而氫離子則變成為非置換態，同時經氫離子置換而游離的鋁離子則受加水分解後可被滴定。據試驗顯示，被固定在結晶格子中而成為非置換態的氫離子量可達 $0.0236 \frac{\text{me}}{\text{g}}$ ，而與被置換後游離的鋁量間產生當量關係。

(4) 藉以導電度滴定曲線的第一彎曲點可探測供試土壤中置換性氫離子量。據試驗示，供試土壤中置換性氫離子量是略等於該土壤置換能力之 20%。

以上試驗證實氫離子的置換能力及游離能力均大於鋁離子者。置換性氫離子的活性係在 pH 較低時表現，而置換性鋁離子的活性則僅在弱酸性下始能表現。

五、置換酸度與可滴定酸度

置換酸度 (exchange acidity) 為土壤中加入中性鹽類 (非緩衝性鹽類，如 KCl、NaCl、CaCl₂ 等) 後產生之酸度。據 Veith (1902) 之研究示，置換酸度係由土壤的置換性鋁的加水分解而產生。該氏等證實從普通土壤，經由中性、非緩衝性鹽溶液，所抽出的氫離量均極少，且除非粘土為氫離子所飽和或含有游離酸之情形者外，土

壤中通常無游離氫離子的存在。

可滴定酸度 (Titrable acidity) 乃以供試土壤懸液中加入 BaCl_2 -Triethanol amine 後，以 0.1 N NaOH 滴定，使 pH 達至 8.2 時所消耗之滴定酸度表示之。滴定酸度又名為總酸度 (Total acidity)。置換酸度對總酸度之比是受該土壤的鹽基飽和度大小之影響。各種粘土礦物的置換酸度對總酸度的比數是以蒙特石者最大，蛭石次之，高嶺石為最小。

當鐵與鋁氧化物以粘結物狀態集積於粘土表面時，該粘土的總酸度中，置換酸度（經由置換性鋁產生者）之比率會減少，其實驗結果如下：

蒙特石表面之三、二氧化複合物以 1 N AlCl_3 被洗滌後，所得
置換酸度 (Coleman et al. 1964)

粘土表面之 R_2O_3 量 %		置換酸度 總酸度 (pH 8.2)
Fe	Al	
0	0	0.95
0.7	0	0.55
21.4	0	0.43
0	6.8	0.48
0	13.6	0.12

上表亦示，由於粘土表面氧化鐵或鋁之集積量增加，使置換酸度在總酸度中之比率減少，兩種氧化物中以鋁氧化物之影響為大。

加入少量石灰於含較多量有機物的酸性土壤中，使置換酸度在總酸度中的比率減少外，並使 pH 為 5 ~ 5.5，此時雖然可致使置換酸度如期減少，但對滴定酸度（以 BaCl_2 -TEA 可滴定的酸度）之影響則微，蓋因從總酸度去除置換酸度後，剩餘的酸度是多半係由鐵、鋁氧化物或有機物所誘導的而屬於依靠 pH 之電荷 pH dependent charge 所產生的酸度。

六、氫黏土與鋁黏土

1932 年以前多數學者認定 H^+ -粘土係為土壤酸性之來源。Piem 等首先利用土壤懸液的滴定曲線而定量置換性氫與置換性鋁量後，才假定置換性鋁亦為土壤酸性之來源。嗣後 Marshall (1964) 證實鹽基不飽和的酸性土壤係由 $Al^{3+}-H^+$ -粘土構成，於是開始確知酸性土壤非為單純的 H^+ -粘土，而且包括 Al^{3+} -粘土者。Schofield (1954) 亦證實酸性、鹽基不飽和土壤是含有八面體、同格又重合的多價 $H_2O-OH-Al$ 離子，當此離子被置換而游離時可表現酸性。Chernov (1964) 表示凡粘土所以呈現酸性是基於複雜的氫氧化氧化鋁 (Complex aluminum oxide hydroxy) 離子存在之故。粘土吸着鋁及氫氧化氧化鋁離子之能力比 H^+ 離子者為強，因此，原來的 H^+ -粘土可改變為 Al^{3+} -粘土，同時， H^+ -粘土原有的強酸性也變成類似醋酸的弱酸性。在最近二十年間，Coleman (1961) 及 Low (1955)、Davis (1962) 等前後指出，倘用以樹脂置換法製成人造的 H^+ -粘土，並使之受加熱處理，則在短時間內可改變原來的 H^+ -粘土為 Al^{3+} -粘土。以上諸研究均說明氫粘土與鋁粘土間關係，並且證實 H^+ -粘土是在天然間極不安定，很容易轉變為安定的 Al -粘土，而此實為土壤酸性之基質。有關本研究之一例為 Davis (1962) 曾示 H-Bentonite 懸液受 $95^\circ C$ 加熱後，經由電位滴定曲線位置的變化，可求出隨時間的延長，其成為 Al -Bentonite 之經過。Davis (1962) 之另一試驗示，繞射 X 光線於 H-Montmorillonite 而所得 basal spacing，經由加熱 H-Montmorillonite 的時間之延長，逐漸轉變為 $AlCl_3$ 所示之 basal spacing。Davis 兩試驗之結果示於圖 1-3 與 1-4 中。

近年來學者益注重鋁離子、置換性鋁離子等之結合樣式及酸性強度等。Jackson (1963) 表示土壤酸性之主要來源為鋁鎖鏈 (Aluminum