

土壤化学及实验指导



全国高等农业院校教材



# 土壤化学

---

# 及实验指导

---

● 李学垣 主编

● 土壤与农化专业用

中国农业出版社

中国农业出版社

全国高等农业院校教材

# 土壤化学及实验指导

李学垣 主编

土壤与农化专业用

中国农业出版社

445332

全国高等农业院校教材  
**土壤化学及实验指导**  
李学垣 主编

---

责任编辑 毛志强

出 版 中国农业出版社  
(北京市朝阳区农展馆北路2号)

发 行 新华书店北京发行所

印 刷 中国农业出版社印刷厂

\* \* \*

开 本 787mm×1092mm16开本

印 张 17.25 字数 394千字

版、印次 1997年10月第1版

1997年10月北京第1次印刷

印 数 1—2 000册 定价 16.60元

---

书 号 ISBN 7-109-04732-6/S·2933

## 内 容 简 介

本书是在普通土壤学基础上，进一步阐述土壤化学过程的基本原理，适当地反映国内外土壤化学新进展的著作。适用于土化、农学、生物、地学、资源与环境等系科高年级学生的教材与参考书。

本书共分10章，并附19个实验指导。1—3章主要阐述土壤粘土矿物、氧化物与腐殖质。4—10章介绍了土壤表面化学、溶液化学、根际化学、污染化学的基本原理，阐述了元素的吸附与交换、沉淀溶解、氧化还原、配合与分解及反应动力学过程，提供了元素形态、转化和有效性理论依据。

本书除作教材外，还可提供土壤及相关学科的教学、科研和生产人员阅读参考。

主编 李学垣 (华中农业大学)  
编者 刘 凡 (华中农业大学)  
赵玉萍 (北京农业大学)  
贺纪正 (华中农业大学)  
徐凤琳 (华中农业大学)  
黄巧云 (华中农业大学)  
黄昌勇 (浙江农业大学)  
董元彦 (华中农业大学)

130668

## 前 言

土壤化学及实验指导是高等农业院校土壤与农化专业的教学参考书，也可作为教材用。考虑到它可能成为其它有关院系相关专业的教学参考书，以及当前与今后一段的生产与学科发展的需要，我们在编写这本书时，除尽量与现有土壤化学教材相配合外，还注意了以下几点：

1. 拓宽与加深学生的专业基础知识，教材包括土壤化学的各个主要领域，如土壤胶体的固相组成、土壤溶液化学、土壤表面化学、土壤酸碱化学、土壤根际化学、土壤化学动力学、土壤污染化学等。

2. 各章都介绍了有关领域的基础理论和实际意义，便于学生学习本课时与先行课相联接，提高学术水平，明确学习目的，联系实际。

3. 尽可能地反映该学科的新知识，反映学科发展动态，而又有别于专著。部分章节可作为学习时进一步阅读的资料或研究生的补充教材。

4. 结合 10 多年来的教学实践，整理并编写了 19 个土壤化学实验指导。

该教材是在农业部原教材指导委员会土壤农化学科组指导与支持下，由华中农业大学、浙江农业大学、北京农业大学合作编写而成。其中赵玉萍编写第一章，徐凤琳编写第二章，刘凡编写第三章，贺纪正编写第四章，李学垣编写第五、六章，董元彦编写第七章，黄巧云编写第八、九章，黄昌勇编写第十章，19 个实验指导由华中农业大学土壤化学研究室集体整理编写。初稿完成后，经主编试用和华中农业大学土壤化学教研室讨论并初步修改后，再经袁可能教授认真主审，最后由主编统一定稿。

由于土壤化学的范围很广，涉及的基础也很广，因此，建立包括各方面内容和方法的完整的土壤化学体系是很困难的。考虑到面向市场经济和农业持续发展及专业改造的需要，本书在编写过程中对加强基础、拓宽知识面作了一点尝试。但由于土壤化学及相关学科近年来发展很快，许多内容我们难以完全消化吸收。因而问题和不足之处难免，敬请读者和同行们提出宝贵意见。

编 者

1995 年 6 月

# 目 录

前言

第一章 土壤腐殖质 .....	1
第一节 土壤腐殖质的形成 .....	1
第二节 土壤腐殖质的分解 .....	11
第三节 土壤腐殖质的结构 .....	11
第四节 土壤腐殖质的元素组成和性质 .....	16
第五节 腐殖质与金属离子的配合作用 .....	25
参考文献 .....	29
第二章 土壤粘土矿物 .....	30
第一节 基本概念 .....	30
第二节 层状硅酸盐矿物的晶体结构与分类 .....	34
第三节 土壤中常见的层状硅酸盐矿物 .....	38
第四节 土壤粘土矿物的形成、转化与地理分布 .....	48
参考文献 .....	52
第三章 土壤粘粒氧化物 .....	53
第一节 氧化铁 .....	53
第二节 氢氧化铝 .....	61
第三节 氧化锰 .....	65
第四节 氧化硅与水铝英石 .....	68
参考文献 .....	70
第四章 土壤表面化学 .....	72
第一节 土壤胶体的带电表面 .....	72
第二节 土壤表面电荷性质 .....	77
第三节 土壤胶体表面的双电层 .....	86
第四节 土壤胶体的电动性质 .....	91
参考文献 .....	96
第五章 土壤溶液化学 .....	97
第一节 水和水的化学 .....	97
第二节 土壤溶液的一般化学原理 .....	99
第三节 土壤中的沉淀—溶解反应 .....	103
第四节 土壤中的配合反应 .....	109
第五节 土壤中的氧化还原反应 .....	116
参考文献 .....	123
第六章 土壤吸附与离子交换 .....	125
第一节 吸附作用 .....	125

第二节	土壤对阳离子的吸附与交换 .....	131
第三节	土壤对阴离子的吸附与交换 .....	138
	参考文献 .....	144
第七章	土壤化学动力学 .....	145
第一节	引言 .....	145
第二节	化学动力学理论基础 .....	146
第三节	土壤反应动力学研究技术 .....	154
第四节	描述土壤反应的动力学方程 .....	160
第五节	土壤化学过程的动力学 .....	168
	参考文献 .....	174
第八章	土壤酸碱化学 .....	176
第一节	酸碱化学的基本理论与土壤酸碱度指标 .....	176
第二节	土壤的缓冲性能与土壤酸化 .....	180
第三节	土壤酸性的改良 .....	185
第四节	土壤盐碱化及其改良 .....	190
	参考文献 .....	194
第九章	根际土壤的化学特点和元素的生物有效性 .....	195
第一节	土壤中的营养元素及其在根际的分布 .....	195
第二节	根际土壤的酸碱反应与元素的生物有效性 .....	199
第三节	根际土壤的氧化还原反应与养分元素的活化 .....	202
第四节	根分泌物及其配合作用 .....	203
第五节	根际微生物的特点与养分元素的有效性 .....	205
	参考文献 .....	208
第十章	土壤污染化学 .....	209
第一节	土壤污染物的主要种类和来源 .....	209
第二节	土壤中重金属的污染化学 .....	211
第三节	农药在土壤中的污染化学 .....	220
第四节	土壤污染的防治 .....	225
	参考文献 .....	227
实验一	土壤胶体的分离 .....	229
实验二	粘土矿物制片与 x 射线衍射图谱的判读 .....	231
实验三	土壤粘粒(或土壤)中非晶形铁、铝氧化物的提取和测定 .....	235
实验四	粘粒(或土壤)中游离铁、铝氧化物的提取和测定 .....	237
实验五	土壤中非晶形氧化硅的测定 .....	239
实验六	土壤粘粒晶质氧化铁矿物的鉴定与铝同晶替代的计算 .....	241
实验七	土壤粘粒针铁矿和赤铁矿的定量估算 .....	243
实验八	土壤腐殖质组成的测定 .....	244
实验九	土壤溶液组成的测定 .....	246
实验十	土壤比表面的测定 .....	247
实验十一	土壤电荷量的测定(Mehlich 法) .....	249



实验十二	土壤电荷零点 (PZC) 的测定 .....	251
实验十三	土壤净电荷零点 (PZNC) 的测定 .....	252
实验十四	土壤表面羟基释放量的测定 .....	254
实验十五	土壤对磷的等温吸附 .....	255
实验十六	土壤 $Zn^{2+}$ 吸附反应活化能的测定 .....	257
实验十七	土壤还原性物质总量的测定 .....	259
实验十八	土壤石灰需要量的测定 .....	261
实验十九	土壤酸碱滴定曲线的测定 .....	262
附录 1	国际单位制 (SI) 的基本单位 .....	264
附录 2	国际单位制中具有专门名称的导出单位 .....	264
附录 3	国际单位制用于构成十进倍数和分数单位的词头 .....	264
附录 4	土壤学中某些常用计量单位的变更 .....	265
附录 5	土壤学中某些测定项目计量单位的变更 .....	265
附录 6	主要元素的原子量表 .....	266

## 第一章 土壤腐殖质

腐殖质是土壤的重要组成物质，它是相当稳定的非晶形褐黑色的有机胶体。它具有多种功能团，可以进行复杂的化学作用；并有较强的吸附性，对土壤代换量有直接影响；能和粘土矿物结合形成有机无机复合体，对土壤的理化性状起着重要作用。因此，各国学者对土壤腐殖质的形成、性质及其在土壤中的作用，进行了多方面的研究。

### 第一节 土壤腐殖质的形成

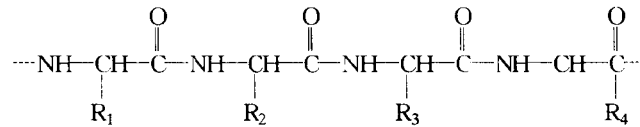
土壤腐殖质的研究，早在 1786 年 Achard 和 1799 年 Vaquelin 就开始了，他们认为腐殖质是深色的非晶形沉淀。到二十世纪初虽然已开始对腐殖质的性质、结构进行了研究，但至今对其形成仍未能得到定论，不同研究者从不同角度论证了腐殖质的形成过程，就腐殖质形成提出了许多假说。这些假说在最本质方面有共同点，即认为动、植物残体在微生物或酶的作用下进行分解，不同分解阶段的产物，再经微生物和酶的合成作用，形成深暗色的非晶形物质，即为腐殖质。腐殖质的形成与有机物的分解总是处于动态的平衡，在腐殖质形成过程中，参与的物质很多，成分各异，它们进行着复杂的生物化学和纯化学过程，各种原始材料分解、转化为腐殖质的过程也不同。

#### 一、高等植物的转化

高等植物是归还土壤的主要有机物质，不同植物类型和相同植物不同部位，以及归还的不同时间和方式，对土壤腐殖质的形成都有重大影响。木本植物每年归还土壤的主要是枯枝落叶，因此森林土壤可以有较厚的  $A_{00}$  层和  $A_0$  层。草原上的草本植物，除牲畜食用外，大部分归还土壤，但草本植物更重要的是地下部分，往往地下部分生物量是地上部分的 7—9 倍。耕作土壤主要是靠根茬、秸秆还田、施用有机肥和绿肥等。这些高等植物的残体归还土壤后，就作为腐殖质形成的原始材料。虽然这些高等植物各式各样，但它的组分大体上是相同的，一般将其分为三大类：细胞内含物，主要是蛋白质和糖类；细胞壁和结构物质，主要是纤维素和木质素；贮藏的养分，主要是淀粉、脂肪和蛋白质。这些植物组分在土壤中各自占有有机物质的比例大致如下：

蛋白质，1%—15%；半纤维素，10%—28%；木质素，10%—30%；糖和淀粉，1%—5%；纤维素，20%—50%；脂、腊、丹宁等，1%—8%。以上这些组分在微生物和酶的作用下，合成腐殖质。由于它们的组成、特性不一样，转化为腐殖质的过程也互不相同，分述如下。

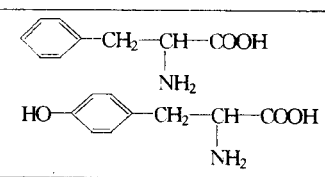
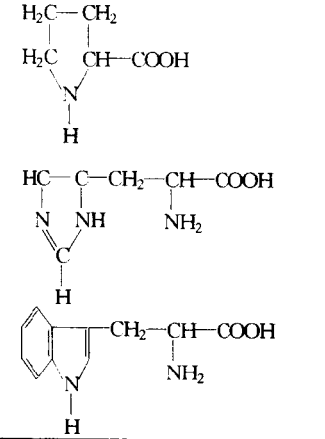
(一) 蛋白质和氨基酸的转化过程 蛋白质是由许多氨基酸通过酰胺键连接而成的很长的肽链，即多肽，多肽是蛋白质分子的基本结构。下式表示蛋白质分子结构中的一般连接关系。



不同的氨基酸组成了不同的蛋白质，土壤中已经分离和鉴定的氨基酸已有几十种。这些氨基酸大多数来自蛋白质或其分裂的片段，游离的氨基酸数量很少。土壤中主要的氨基酸有：天门冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸等，这几种氨基酸占总量的一半左右。现将其列入表1—1。

土壤中的氨基酸或蛋白质可以与酚或醌化合，在酶的催化下，形成暗色的腐殖物质。

表 1—1 土壤中氨基酸的种类

分 类	氨基酸名称	结 构	
脂 肪 族 氨 基 酸	不含其它特殊基团的	甘氨酸 丙氨酸 缬氨酸 亮氨酸 异亮氨酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	含羟基的	丝氨酸 苏氨酸	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	含硫的	半胱氨酸 胱氨酸 蛋氨酸	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $(\text{SCH}_2)_2(\text{CHNH}_2)_2(\text{COOH})_2$ $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	酸性氨基酸	天门冬氨酸 谷氨酸	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	碱性氨基酸	精氨酸 赖氨酸	$\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
芳香族氨基酸	苯丙氨酸 酪氨酸	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	
杂环氨基酸	脯氨酸 组氨酸 色氨酸	 $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{N}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{H}$ $\text{HC}-\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{N}-\text{NH}$ $\text{C}$ $\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{N}$ $\text{H}$	

Trauter 及 Roberts 研究了转化的机理，以儿茶酚和甘氨酸化合再转化为腐殖质为例，用图 1—1 予以说明。

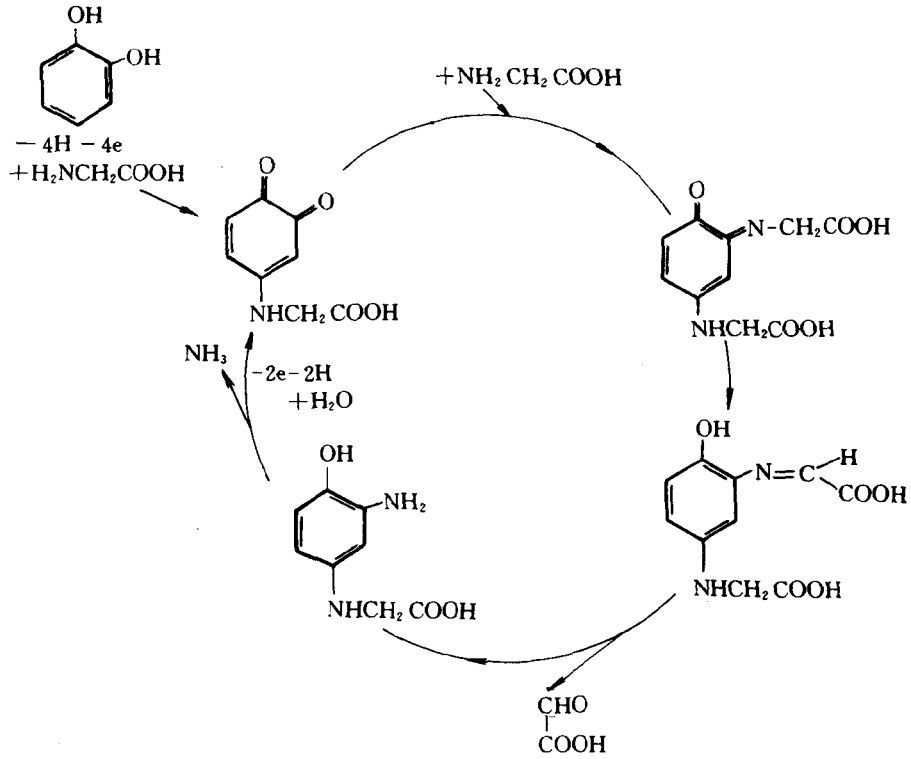


图 1—1 Trauter 和 Roberts 的儿茶酚和甘氨酸转化为腐殖质过程示意图

Flaig 等人支持这个机理，并取了以下的证明：在有酚氧化酶参加的情况下，他们用二酚与氨基酸反应，得到含 N 的暗色聚合物，再将此聚合物氧化产生醌，由醌再聚合为暗色的腐殖质（图 1—2）。

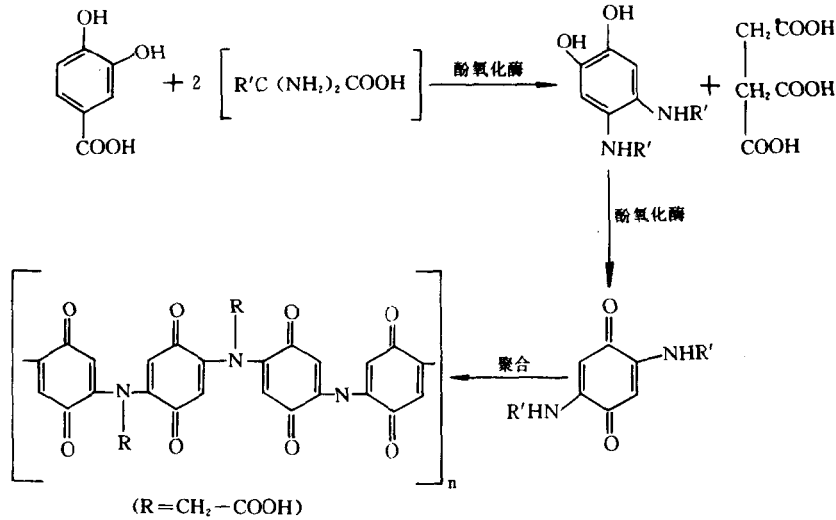


图 1—2 Flaig 等 (1960) 二酚与氨基酸反应转化为腐殖质示意图

他们还进一步指出，当肽和酶反应的产物水解时，肽中的氨基酸能释放出来。从以上的实例中，可以看到蛋白质或氨基酸在酶的作用下，与酚、醌化合可以转化为腐殖质。同样，芳香族氨基酸和杂环氨基酸，通过氧化脱羧形成醌类物质，再经聚合作用而形成腐殖质。由于氨基酸种类繁多，由它们形成的腐殖质，其组分和性质也不相同，以致不同土壤类型中的腐殖质存在着程度不同的差异。

(二) 木质素的转化过程 植物体内的木质素处于细胞壁的下层，在某种程度上它是处于胞间层。幼嫩植物的木质素含量较低，其含量随植物成熟程度而增加。木本植物中木质素的含量特别丰富，它在不同树木木材中的含量大约是 15%—35%。幼嫩的、未成熟的禾本科与豆科植物，按干重计算，木质素的一般含量为 3%—6%。它在土壤中的抗分解能力很强，分解的速度最慢。它是芳香族的聚合物，基本单位为苯基丙烷 (C<sub>6</sub>—C<sub>3</sub>) 型结构，有三种结构单位，如图 1—3。

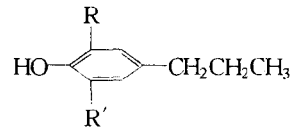


图 1—3 木质素的结构

- 其中：(1)R 和 R' 均为 H；  
 (2)R 为 H, R' 为甲氧基 (—OCH<sub>3</sub>)；  
 (3)R 和 R' 均为甲氧基。

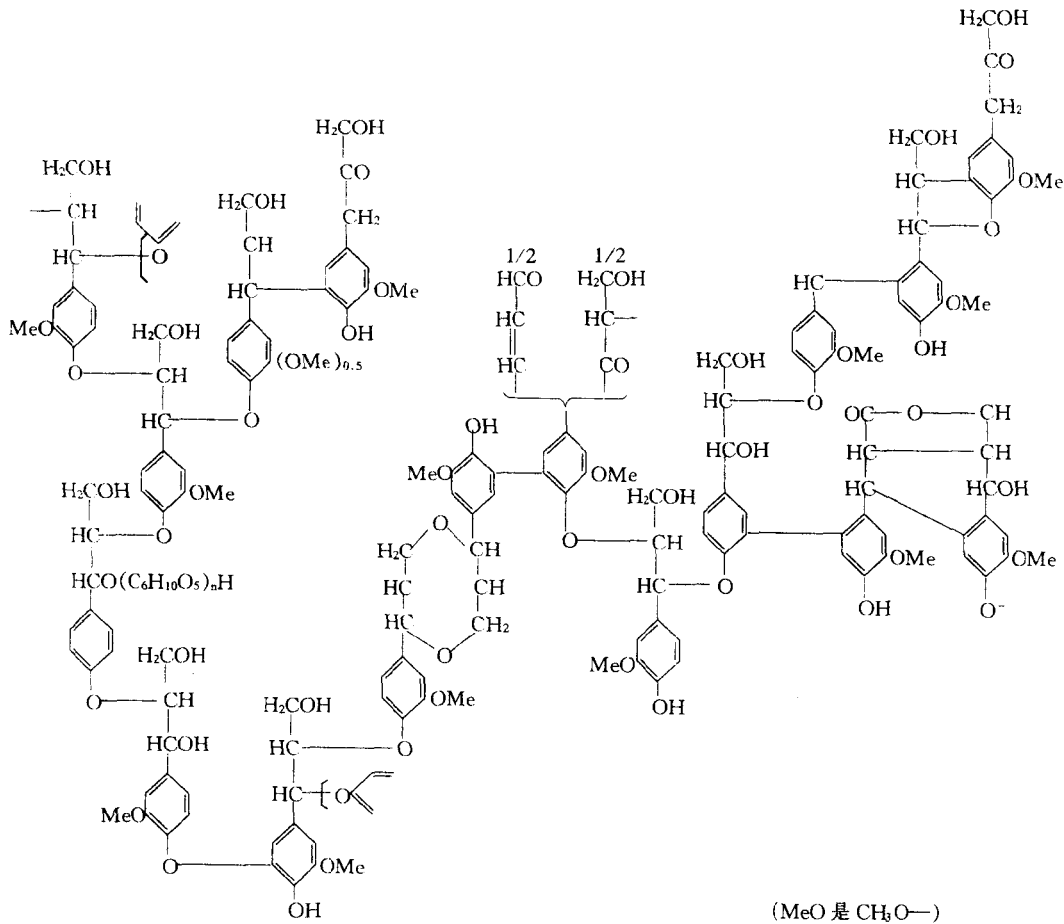


图 1—4 云杉木质素的一个分子单位连接示意图



Haider 等人用标记化合物研究了木质素分解过程中的生物化学转化之后，认为醌是合成腐殖质的基础物质，而这些醌类化合物主要来自木质素的分解，具体转化的途径如下(图 1—6)。

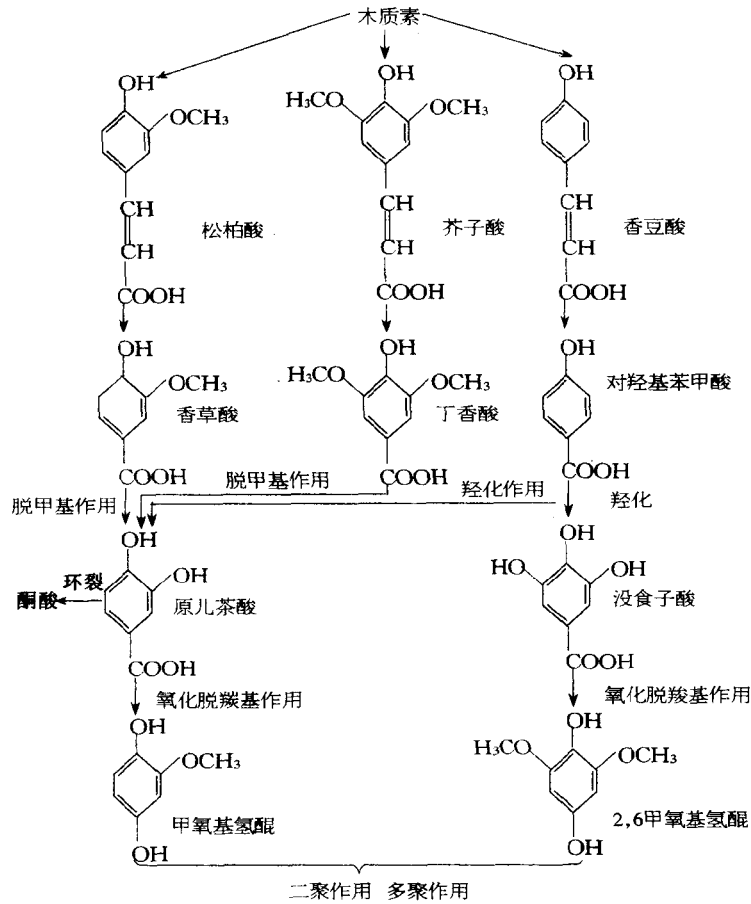


图 1—6 木质素分解产物的生物化学转化  
(引自 Haider, 1965)

木质素转化为腐殖质的转化模式互不相同，但有共同点：即木质素在微生物和酶的作用下，分解为酚、醌类化合物，这些化合物再经聚合或多次聚合，最后形成腐殖质。

**(三) 糖类物质的转化过程** 土壤中的糖类物质主要是植物残体分解产物，同时也有些糖类物质是动物、微生物死亡后归还土壤的，因此土壤中的糖类既有单糖也有多糖。这些糖类的结构，既有开链结构也有环状结构，但以环状结构为主。糖类在土壤中存在的形态有三种，一种是在溶液中单独存在的游离态；第二种被粘土矿物吸附，形成复合体；第三种存在于腐殖质中。糖类既是腐殖质的组成成分，也是腐殖质的形成物质。Maillard 研究过糖类形成腐殖质的问题，他用糖和氨基酸化合物进行反应，得到棕色产物，并认为这与土壤腐殖质相似。他的研究结果还表明，在糖类形成腐殖质的过程中，首先进行加成反

应，形成葡糖胺，葡糖胺再经过重排形成新的褐色物质，其过程示意如图 1—7：

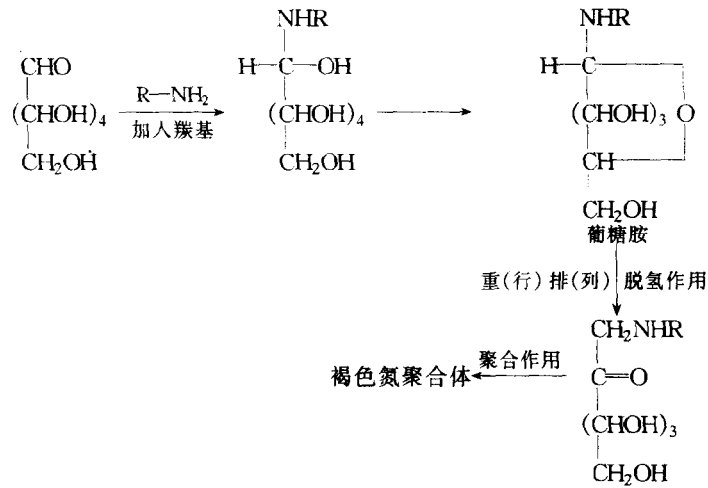


图 1—7 糖与氨基化合物反应示意图

葡萄糖与氨基化合物的反应产物，除褐色物质外，还有甲基咪唑等物质，并在实验中得到了甲基咪唑与氨基化合物反应产生的暗色物质。这些物质的性质与土壤含氮复合体的性质相同，也是类似土壤腐殖质的物质。在土壤和各种来源的腐殖化物质和微生物自溶产物中，也能检验出有甲基咪唑。这些都说明，糖类物质在微生物作用下，可以形成腐殖质。

**(四) 纤维素的转化过程** 木材、植物蒿秆含纤维素较多，其含量随植物成熟度而增加。例如在幼嫩的牧草和豆类作物中，纤维素含量占干重的 15%，在木材中占干重的 50%。绝大多数的作物如棉花、松杉、玉米秆和小麦秆中，纤维素的含量范围为 15%—85%。纤维素是由许多个葡萄糖分子组成的一种多糖。土壤中的纤维素，开始是在纤维素酶的水解作用下分解，最后分解为单糖或多糖。这些单糖或多糖既可按糖类的转化方式参加腐殖质形成，也可以继续在微生物的作用下进行分解。在好气条件下分解主要产生  $\text{CO}_2$  或很微量的有机酸。在嫌气条件下分解的主要产物为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、乙醇、乙酸、甲酸、琥珀酸、丁酸、乳酸等有机酸。土壤中有机的种类很多，除纤维素分解产物外，木质素分解也可产生各种有机酸，例如有阿魏酸、羟基苯酸、香豆酸、香草酸、丁香酸等。这些有机酸经过脱氢、氧化等作用产生醌，然后由醌聚合产生腐殖质。Stevenson 等用  $^{14}\text{C}$  标记乙酸的试验中，发现胡敏素和富啡酸中有  $^{14}\text{C}$  存在，证明了有机酸参与了腐殖质的形成过程，是形成腐殖质的物质基础之一。总之，纤维素在微生物和酶的作用下，可经过糖类的转化过程和有机酸的转化过程而形成腐殖质。

高等植物中除以上几种成分外，还有淀粉、单宁等物质。淀粉和单宁经微生物和酶的分解后，可产生糖类、酚类、酸类等物质，它们再分别按自己的生物化学特点进行转化，参与腐殖质的形成并成为腐殖质的组成物质。

## 二、微生物在腐殖质形成中的作用

在腐殖质的形成过程中，微生物一方面对植物残体进行分解，为腐殖质的形成创造条



件，另一方面微生物自身可以吸收养分，同时将其转化为细胞色素或暗色聚合体（也称为黑素），这些物质也是腐殖质类的物质。Martin 等人在这方面做了许多研究工作，他们认为真菌能将葡萄糖的代谢物合成酚，同时也能通过莽草酸或丙二酸盐的缩合途径形成酚。这些酚经脱羧、羟基化以及甲基的氧化作用而转化为其它种类的酚。现以苔色酸转化成各种酚的过程（图 1—8）予以说明。

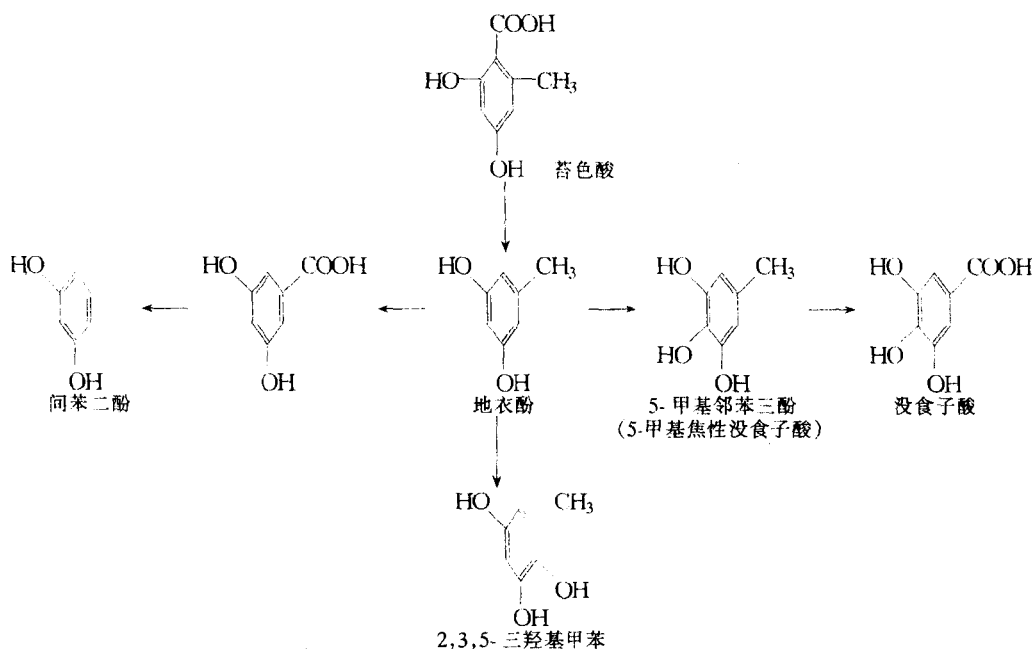


图 1—8 苔色酸转化为各种酚的过程

以上的过程是在微生物体内完成的，可从 *Hendersonula toruloidesa* 的培养基中或经钠-汞合金还原降解后，从这些真菌的聚合体中分离出酚。现将从中分离出的酸、酚列入表 1—2。

微生物产生的这些酚，在木质素分解过程中及在腐殖质的降解产物中都同样存在。这些酚再经转化聚合形成的聚合体，即为腐殖质物质。土壤中有合成酚的真菌，将其接种在谷秆和豆秆上，就可利用这些有机物残体作为碳源，也能产生与培养基上分离出的聚合体相同的物质，而且产量比培养基的高。可见在土壤中真菌也是能产生腐殖质的。另外

表 1—2 从真菌聚合体中分离出的酚、酸

酚化合物的名称	<i>E. nigrum</i>	<i>S. chartarum</i>	<i>A. sydowi</i>	<i>H. toruloide</i>
酸类				
苔色酸	++++	++++	+++	+++
甲酚苔色酸	+++	—	—	—
6-甲基水杨酸	—	—	+++	+++
3, 5-二羟基苯酸	++	++	++	++
2, 5-二羟基苯酸	—	—	++	++