

植物营养元素的土壤化学

袁可能 编著

科学出版社

植物营养元素的土壤化学

袁可能 编著

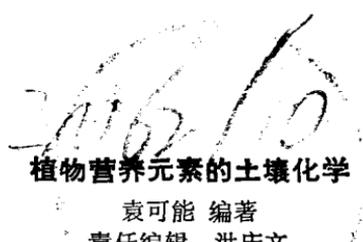
科学出版社

1983

内 容 简 介

本书对植物的常量营养元素和微量营养元素氮、磷、钾、钙、镁、硫、铁、硼、铜、锌、锰、钼、硅等按元素分章编写。在每章中,对每种营养元素在土壤中的化学性状及其变化过程,如含量、形态、转化、吸附、固定、有效形态和影响因素,以及缺素的诊断等,都进行了较详尽的讨论。

本书可供土壤、农业科研人员及农业院校教师参考。



植物营养元素的土壤化学

袁可能 编著

责任编辑 洪庆文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年9月第一版 开本:787×1092 1/32

1983年9月第一次印刷 印张:19 1/2

印数:0001—6,100 字数:444,000

统一书号:13031·2379

本社书号:3255·13—12

定价: 3.00 元

前 言

随着我国农业生产的发展、作物产量和施肥量的大幅度增加,尤其是化肥用量的增加,许多地方陆续出现了作物缺素症。作物缺素的原因一方面是由于植物的养料需求和肥料成分之间的不平衡,另一方面则是由于土壤的养料供应不协调所致。后者并且牵涉到养料元素在土壤中的变化,以及肥料施入土壤后的利用率,所以,在研究和解决缺素问题时,它是一个不可忽视的因素。以往关于植物营养方面的著作虽然不少,但大多偏重于植物生理方面,而对于这些营养元素在土壤中的化学变化,则往往比较简略,因此,愈来愈多的土壤和农业化学工作者希望了解各种营养元素在土壤中的化学性状及其变化过程,以便分析生产中出现的各种缺素问题,并进而开展有关土壤化学的研究工作。本书就是根据这些需要而编写的。

全书共十四章,按元素分章编写,除总论外,共包括十三种营养元素。其中除必需常量和微量元素(氯因资料不足,未写入)外,根据我国实际需要,增加了硅的化学一章。各章内容大致由三部分组成:第一部分是介绍各元素在土壤中的含量和形态的基本资料,第二部分是综述这些元素在土壤中的化学反应,第三部分是总结这些元素的有效形态、影响因素及其诊断技术。其中以第二部分为编写重点。这部分的内容很广泛,概括起来,大体上包括各种元素从固相中分解(或风化)释出的化学变化,溶液中的化学平衡(如沉淀-溶解平衡、吸附-解吸平衡、氧化-还原平衡、络合-解离平衡等)、以及这些

元素在土壤中的固定和移动的化学特征等方面。但是由于各元素的化学特性不同，它们在土壤中进行的化学反应也有所差别，有些反应对某一元素是重要的，而对另一元素可能并不重要。例如就 Fe、Mn、S 等元素而言，其氧化还原反应较之代换吸附反应重要得多；而 K、Ca、Mg 等元素则以代换吸附反应为主，不产生氧化还原反应等等。因此在处理这部分内容时，根据各元素的特点有所侧重，着重编写其主要反应，有一些次要的反应则附带插入其他部分中。各章最后安排了有效养料一节，是为了便于理论联系实际，这方面的资料也是比较多的，尤其是生物试验和分析方法的研究报导更多，限于篇幅，本书只作了概略介绍。详细资料可参阅土壤分析或农业化学等专著。此外，本书中引证的实例，尽量采用国内研究成果，以便联系我国实际。

本书承周鸣崢教授、俞震豫教授和何增耀副教授审阅部分章节，特此致谢。由于作者水平有限，错误之处一定很多，希望读者指正。

目 录

前言	ix
第一章 总论	1
一、植物营养元素的种类和功能	1
二、土壤化学组成和植物养料的关系	7
三、土壤中养料的有效性	15
(一) 养料的有效形态	15
(二) 养料的容量和强度概念	17
(三) 养料的能量概念	19
(四) 养料的动态概念	24
四、一些基本的土壤化学反应	30
(一) 土壤胶体和吸附反应	30
(二) 土壤酸碱性和溶解沉淀反应	35
(三) 土壤中的氧化还原反应	38
(四) 土壤中的络合反应	41
第二章 土壤中氮的化学	46
一、土壤中氮的含量和形态	46
(一) 土壤中氮的总含量	46
(二) 土壤中氮的形态	54
二、土壤中氮的转化	65
(一) 有机态氮的矿化——氨化作用	66
(二) 硝化作用	71
(三) 反硝化作用	75
(四) 氮的化学转化与挥发损失	78
三、土壤对氮的吸附和固定	81
(一) 土壤固相部分对氮的吸附和固定	81

(二) 土壤中的生物固氮	90
四、土壤中的有效氮	94
(一) 有效氮的概念	94
(二) 土壤和植株中氮营养的诊断	96
(三) 影响土壤有效氮的因素	104
第三章 土壤中磷的化学	110
一、土壤中磷的含量和形态	110
(一) 土壤中磷的总含量	110
(二) 土壤中磷的形态	113
二、土壤中磷的溶解平衡	123
(一) 土壤溶液中磷酸根离子的种类	123
(二) 磷酸铁、铝的溶解度和 pH 的关系	126
(三) 磷酸钙类矿物的溶解度和 pH 的关系	129
三、土壤中磷的吸附和固定	133
(一) 一般概念	133
(二) 铁、铝化合物对磷的吸附和固定	135
(三) 钙、镁化合物对磷的吸附和固定	139
(四) 粘粒矿物对磷的吸附和固定	141
四、土壤中的有效磷	145
(一) 有效磷的概念	145
(二) 土壤和植株中磷营养的诊断	148
(三) 影响土壤有效磷的因素	156
第四章 土壤中钾的化学	166
一、土壤中钾的含量和形态	166
(一) 土壤中钾的总含量	166
(二) 土壤中钾的形态	170
二、含钾矿物的风化	174
(一) 含钾矿物的抗风化稳定性	174
(二) 含钾矿物的化学风化	177
三、土壤中代换性钾的吸附和释放	182

(一) 钾的吸附	182
(二) 代换性钾的释放	185
(三) 钾的代换平衡	191
四、非代换性钾的固定和释放	195
(一) 非代换性钾的概念	195
(二) 钾的固定机制	196
(三) 非代换性钾的释放	201
五、土壤中钾的移动	203
六、土壤中的有效钾	206
(一) 土壤有效钾的一般概念	206
(二) 土壤和植株中钾营养的诊断	210
(三) 影响土壤有效钾的因素	215
第五章 土壤中钙的化学	222
一、土壤中钙的含量和形态	222
(一) 土壤中钙的总含量	222
(二) 土壤中钙的形态	226
二、土壤中含钙化合物的溶解平衡和络合平衡	230
(一) 一般概念	230
(二) 土壤中碳酸钙的溶解平衡	232
(三) 土壤中钙与有机物的螯合反应	237
三、代换性钙的吸附和释放	241
(一) 土壤胶体对钙的吸附	241
(二) 代换性钙的释放	245
四、土壤中的有效钙	251
(一) 有效钙的形态	251
(二) 土壤和植株中钙营养的诊断	252
(三) 影响土壤有效钙的因素	255
第六章 土壤中镁的化学	261
一、土壤中镁的含量和形态	261
(一) 土壤中镁的总含量	261

(二) 土壤中镁的形态	265
二、含镁矿物的风化	269
(一) 含镁矿物的风化及次生矿物的形成	269
(二) 层状硅酸盐的层间镁的释放	272
(三) 层状硅酸盐晶格中镁的释放	274
三、土壤中镁的化学平衡	275
(一) 含镁化合物的溶解平衡	275
(二) 土壤中的镁与有机物的螯合反应	277
(三) 土壤中镁的代换平衡	279
四、土壤中的有效镁	285
(一) 有效镁的形态	285
(二) 土壤和植株中镁营养的诊断	286
(三) 影响土壤有效镁的因素	290
第七章 土壤中硫的化学	296
一、土壤中硫的含量和形态	296
(一) 土壤中硫的总含量	296
(二) 土壤中硫的形态	299
二、含硫有机物的分解和转化	302
(一) 有机硫分解和转化的一般过程	302
(二) 有机硫的转化条件	306
三、无机硫的氧化和还原	308
(一) 一般概念	308
(二) FeS_2 的氧化	310
(三) FeS 的氧化	312
(四) 元素态 S 的氧化	313
(五) 硫酸盐的还原	315
四、土壤中无机硫的吸持和淋失	321
(一) 硫酸根的化学吸收	321
(二) 硫酸根的物理化学吸附	322
(三) 硫的淋失和挥发	326

五、土壤中的有效硫·····	327
(一) 有效硫的形态·····	327
(二) 土壤和植株中硫营养的诊断·····	328
(三) 影响土壤有效硫的因素·····	330
第八章 土壤中铁的化学 ·····	336
一、土壤中鉄的含量和形态·····	336
(一) 土壤中鉄的总含量·····	336
(二) 土壤中鉄的形态·····	338
二、土壤中鉄化合物的溶解度与 pH 的关系·····	344
(一) 几种主要鉄化合物的溶解度·····	344
(二) 土壤中可溶性鉄和 pH 的关系·····	347
三、土壤中鉄的氧化和还原·····	351
(一) 鉄的氧化还原体系的标准电位·····	351
(二) 土壤中主要的鉄氧化还原体系·····	355
(三) 土壤中鉄的氧化还原电位·····	357
四、土壤中鉄与有机物的螯合反应·····	361
(一) 土壤中天然有机物与鉄的螯合作用·····	361
(二) 人工螯合剂对土壤中鉄的螯合效果·····	364
五、土壤中的有效鉄·····	369
(一) 有效鉄的形态·····	369
(二) 土壤和植株中鉄营养的诊断·····	371
(三) 影响土壤有效鉄的因素·····	373
(四) 水田土壤中的 Fe^{2+} 毒害·····	376
第九章 土壤中硼的化学 ·····	381
一、土壤中硼的含量和形态·····	381
(一) 土壤中硼的总含量·····	381
(二) 土壤中硼的形态·····	385
二、土壤中硼的吸附和固定·····	389
(一) 一般概念·····	389
(二) 偏硼酸钙沉淀·····	391

(三) 铁镁矿物和氢氧化镁对硼的吸附	395
(四) 含水氧化铁、铝对硼的吸附	398
(五) 粘粒矿物对硼的吸附和固定	403
(六) 有机物对硼的吸附	408
三、土壤中的有效硼	410
(一) 有效硼的形态	410
(二) 土壤和植株中硼营养的诊断	411
(三) 影响土壤有效硼的因素	416
第十章 土壤中铜的化学	422
一、土壤中铜的含量和形态	422
(一) 土壤中铜的总含量	422
(二) 土壤中铜的形态	427
二、土壤中可溶性铜和 pH 的关系	431
三、土壤中粘粒矿物对铜的吸附和固定	436
四、土壤中的铜与有机物的螯合反应	443
(一) 土壤中天然有机物与铜的螯合作用	445
(二) 人工螯合剂对土壤中铜的螯合效果	447
五、土壤中的有效铜	453
(一) 有效铜的形态	453
(二) 土壤和植株中铜营养的诊断	454
(三) 影响土壤有效铜的因素	457
第十一章 土壤中锌的化学	463
一、土壤中锌的含量和形态	463
(一) 土壤中锌的总含量	463
(二) 土壤中锌的形态	467
二、土壤中可溶性锌和 pH 的关系	470
三、土壤无机成分对锌的吸附和固定	475
(一) 碳酸钙对锌的吸附和固定	476
(二) 粘粒矿物对锌的吸附和固定	478
四、土壤中的锌与有机物的螯合反应	483

(一) 土壤中天然有机物与锌的螯合作用	483
(二) 人工螯合剂对土壤中锌的螯合效果	487
五、锌在土壤中的扩散	491
六、土壤中的有效锌	493
(一) 有效锌的形态	493
(二) 土壤和植株中锌营养的诊断	494
(三) 影响土壤有效锌的因素	498
第十二章 土壤中锰的化学	505
一、土壤中锰的含量和形态	505
(一) 土壤中锰的总含量	505
(二) 土壤中锰的形态	509
二、土壤中可溶性锰和 pH 的关系	513
三、土壤中锰的氧化和还原	518
(一) 锰氧化还原体系的标准电位	518
(二) 土壤中主要的锰氧化还原体系	521
(三) 土壤中锰的氧化还原电位	524
四、土壤中锰与有机物的螯合反应	527
五、土壤中的有效锰	532
(一) 有效锰的形态	532
(二) 土壤和植株中锰营养的诊断	533
(三) 影响土壤有效锰的因素	536
(四) 水田土壤中锰的毒害	540
第十三章 土壤中钼的化学	545
一、土壤中钼的含量和形态	545
(一) 土壤中钼的总含量	545
(二) 土壤中钼的形态	549
二、土壤可溶性钼与 pH 的关系	552
三、土壤胶体对钼的吸附和固定	560
四、土壤中的有效钼	567
(一) 有效钼的形态	567

(二) 土壤和植株中铝营养的诊断	568
(三) 影响土壤有效铝的因素	572
第十四章 土壤中硅的化学	578
一、土壤中硅的含量和形态	578
(一) 土壤中硅的总含量	578
(二) 土壤中硅的形态	581
二、硅酸盐矿物的化学风化	584
(一) 硅酸盐的晶格结构	584
(二) 硅酸盐晶格的破裂原理	585
(三) 硅酸盐矿物的风化	588
三、土壤溶液中的硅及其平衡	590
(一) 土壤溶液中硅含量的变化特征	590
(二) 土壤中硅的溶解平衡	592
四、土壤固体对硅的吸附和固定	595
五、土壤中的有效硅	602
(一) 土壤中的硅和植物营养的关系	602
(二) 土壤和植株中硅营养的诊断	603
(三) 影响土壤有效硅的因素	606

第一章 总 论

一、植物营养元素的种类和功能

地球上已发现的化学元素多达 100 余种。但按照植物的需要则可分为：植物生长发育所必需的元素；对植物生长发育完全没有作用的元素；以及介于两者之间，即对某些植物是有益的，或在一定条件下对某些植物生理机制有作用的元素等三类。通常所谓的植物营养元素主要是指第一类植物的必需元素而言。所谓植物必需元素，一般需具备以下三个条件：

1) 所有植物缺少它就不能完成生活周期中的营养生长和生殖生长阶段。

2) 在一般情况下，每一种元素的作用具有专一性，只有供给该元素才能得到改善。

3) 元素必须直接参与植物营养，而与改善外界的一些不合适的微生物或化学的条件完全不同。

由此可见，植物营养的必需元素有其特殊的定义，既不同于一般元素，也区别于植物体内含有的其他元素。植物体内所含的元素种类较多，目前已发现的不下七十余种。但其中绝大多数不是植物所必需的，有些甚至是有害的。符合上述三个条件的必需元素，目前已被肯定的不过十多种。其中有一些在植物体内的含量较高，称为常量元素；另一些含量很少，称为微量元素。前者包括氮、磷、钾、钙、镁、硫、碳、氢、氧，后者包括铁、锰、铜、锌、硼、钼和氯，其中铁的含量较一般微量

元素略高，因此也常被列入常量元素中。对于这十多种必需元素的认识，也是通过长期的摸索和多次反复试验后，才逐个地肯定下来的。并且随着试验条件的改善，还在不断地发现新的必需元素。

植物营养元素是农业生产中不可缺少的条件。古代的劳动人民早就知道在农业生产中应用粪肥来增加生产。粪肥除了能改善土壤的肥力条件外，其中含有多种植物必需的营养元素，被称为“全面肥料”。其他有机肥，如粪秆、野草以至某些动物和植物的残渣，大多具有同样的特点，这些有机物中所含的养料元素是古代的化学分析和技术条件所无法分辨的。虽然也应用了一些比较单纯的矿质肥料，如草木灰、石灰等，但是其作用往往是多方面的，有时在改良土壤方面的作用，被看成比供应养料更为重要。因此，有计划地对于营养元素逐个地进行鉴别还是近 200 年的事。

但是，长期以来普遍地施用有机肥料这种农业状况，几乎把农业科学上的这一分支引入歧途，在十八世纪到十九世纪初这一时期里就曾经出现过“腐殖质营养”学说，即把有机物当作植物养料的唯一物质的笼统观念。当然，腐殖质在改良土壤和全面地供应各种养料元素方面是有其特殊作用的，直到现在，在大规模农业生产中，它的重要性仍然是不容怀疑的。但是，在近代化学工业大规模发展的过程中，进一步剖析营养元素的种类，有助于工业更好地支援农业，使农业生产取得较大的发展。

在植物的必需营养元素中，首先被人们知道的是碳、氢、氧三种元素，因为这些元素是植物体内大量存在的碳水化合物的基本成分。因此，这三种元素作为植物的必需元素是肯定的，但是关于植物取得这三种元素的来源，尤其是碳素的来源是有过争论的。较早的看法认为植物主要从土壤中吸取碳

素，这种看法也可以说“腐殖质营养”学说有关。只是在十九世纪中期经过砂培试验以后，才明确了植物的碳素营养主要来自空气中的二氧化碳，而氢和氧则主要来自水和空气。

对于植物营养中必需元素的认识，主要是在十九世纪中期通过植物灰分的化学分析和水培试验得到肯定的，由于当时化学分析技术的进展，使植物灰分的化学分析成为可能。通过化学分析了解了植物灰分中含有的各种元素，虽然其含量多少不等，但无疑在植物生命中起着重要的作用，这一点对于认识植物除了碳、氢、氧三种元素外，还需要其他元素是很重要的，因而在植物营养的概念中开辟了新的领域。

但是植物的灰分分析并不能鉴别必需的和非必需的营养元素，也不能鉴别能为植物吸收的营养元素的化合形态，这些问题主要是后来通过水培试验才得以解决的。水培试验明确了植物可以从水培液中吸取无机形态的营养元素，从而确立了“矿质营养”的学说，并且通过水培液中所含成分的控制，逐个地鉴别了为植物生命活动所不能缺少的必需元素，到了十九世纪末期，基本上确定了植物营养的十种必需元素，即碳、氢、氧、氮、磷、钾、钙、镁、硫、铁。其中除碳、氢、氧以外，基本上都须从土壤溶液中吸取，只有氮素可以部分地从空气中固定而得。

但是十九世纪的水培技术往往不能发现植物体内含量较少，但也是不能缺少的微量必需元素，因为当时水培试验的器皿以及不够纯净的蒸馏水常常供应了植物必需的微量元素营养，使水培液中的这些元素似乎不是那么重要了。因此在进入二十世纪以后，随着试验条件的改善，又陆续发现了一些植物营养的必需元素，如硼、铜、锌、锰等，稍后又肯定了钼是植物的必需元素之一。这些主要是在三十年代前后肯定的。由于植物对这些元素的需要量很少，因此在农业化学上称为“微

量元素”。

当然,植物营养的必需元素,还会随着研究工作的进展而逐个地被鉴别出来,例如氯,作为一种必需元素是在1954年才被最后肯定的,但是关于缺氯的报告多数是在培养液中得出的,而且其所需数量也比其他微量元素为多,如蕃茄叶片中含氯的临界浓度为0.25毫克/克,而钼的临界浓度仅为0.0001毫克/克。然而在大田生产中缺氯的报导还是很少的,这是和氯在地球表面分布比较广泛,以及经常从肥料中带入一定数量的氯有关的。

到目前为止,被认为植物必需元素的是以下十六种元素,即碳、氢、氧、氮、磷、钾、钙、镁、硫、铁、锰、铜、锌、硼、钼和氯。这些元素除了数量上有差异外,都是植物生命活动所必不可少的,都符合于上述必需元素的三个条件,其中除碳、氢、氧可由空气和水供应外,其他元素主要都是从土壤中吸取的,而且以无机形态的离子为主。

除了以上已被肯定的十六种必需元素外,还有一些元素也被认为在某些条件下对有些植物是有益的。其中最值得重视的是“硅”,在十九世纪的科学实验中,根据灰分分析的结果,曾断言硅对于禾本科作物具有重大作用;但是后来的一些水培试验似又证明了在不给以硅素营养的情况下,大多数作物仍能正常生长,而且硅素的缺少对同化作用过程是不发生影响的。因此有关硅对于植物作用的问题曾有过不少分歧的意见。但是有一点是比较一致的,即硅对于禾本科作物是有益的。例如硅能增加水稻和麦类作物的茎秆强度,提高抗倒和抗病虫害的能力,因此在禾本科作物,尤其是水稻的营养中,硅的作用受到了相当的重视。

除硅以外,另外一些元素虽在植物营养中并不起直接的作用,但能间接地有利于植物的生长和最高产量的形成;有