

土壤物理化学专辑

土壤物理化学专题综述

熊 毅 朱祖祥主編

科学出版社

中国大百科全书出版社

中国科学院植物研究所 植物学研究所 植物学研究所

土壤物理化学专题综述

中国科学院植物研究所 植物学研究所 植物学研究所

中国科学院植物研究所 植物学研究所 植物学研究所

土壤物理化学专輯

土壤物理化学專題綜述

熊 毅 主編
朱祖祥

科學出版社

1965

內 容 簡 介

土壤物理化学是应用物理化学原理和方法, 研究土壤科学, 指导农业实践的一門学科。出版本专輯是为了介紹土壤物理化学的理論和研究方面的最近成就, 促进我国土壤科学的发展。本专輯收集了土壤养料的能量概念、土壤有机质和矿物质的本性、土壤电荷性质、离子扩散作用、螯合作用以及有机-矿质复合体等八篇专题綜述, 以供土壤科学工作者参考。

土壤物理化学专輯 土壤物理化学专题綜述

熊 毅 朱祖祥 主編

科学出版社出版

北京朝阳門內大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

1965 年 4 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1965 年 4 月第一次印刷 印张: 6 5/8

印数: 0001—3,300 字数: 170,000

统一书号: 13031·2065

本社书号: 3167·13—12

定价: [科七] 1.10 元

前 言

土壤物理化学是应用物理化学原理和方法来发展土壤科学,使它能具有丰富而更符合客观实际的理论,以便更有效地指导实践的一门学科。它把土壤物理现象和化学现象密切联系起来,找出它们之间的关系,并阐明其实质。近代土壤物理化学的研究内容很繁复,它不仅研究土壤物质结构和性质,研究物质变化规律和机制,并且还研究土壤组成与土壤理化性质间的关系。通过土壤物理化学研究,不仅可以深入了解土壤的本质和本性,还可以阐明土壤发生演变的情况和规律,从而为改良土壤、提高肥力、因土施肥、改善植物营养等提供理论依据。

土壤物理化学是整个土壤科学中不可缺少的一项分支,也是推进生产不可缺少的一门重要学科。它的发展一方面体现了土壤科学本身的发展,另一方面也是为了适应生产发展的需要。它孕育于整个土壤科学基础知识之中,同时也得到了近代物理化学理论和技术的滋养。土壤物理化学的研究工作应当根据社会主义建设的需要,从学科本身的性质和特点出发,发挥它应有的积极作用。为此,必须首先强调理论和实践的密切结合,把土壤物理化学研究工作和土壤改良和培肥、土壤-植物营养和耕作、土壤发生和演变等工作适当配合起来,根据我国国民经济发展的具体情况和要求来组织力量,布置试验和研究,只有这样,学科的生命力才能得到充分的发挥,学科的发展才能符合于多、快、好、省的原则。但另一方面,也不能不指出,土壤物理化学工作的开展需要有一定的近代物理化学理论基础知识和实验操作技术,这就要求我们充分重视基础锻炼,不断提高理论修养。

解放以前,我国土壤科学工作中涉及土壤物理化学方面的研

究是很少的,也沒有專門人員从事于这方面的工作。解放后不到十五年,随着土壤科学的发展,我国土壤物理化学工作也有了飞跃的进步,并培养出一些专业干部。現略举一些实例,以明概况。

土壤胶体的組成是鑑別土壤性质、判明土壤发生演变和肥力本质的一项重要依据。这几年来,通过X射线分析工作的开展,不仅对很多土壤胶体的矿物組成作出了鑑定,而且还对我国主要土类中各种粘粒矿物的分布和演变規律得出了一些初步的概念。例如研究表明伊利石多分布于我国北部干旱及半干旱地区的土壤中,在淮河以南則因雨量的逐渐增加其含量随之逐渐减少。至于黑鈣土和栗鈣土,虽含有明显的蒙脱,但仍以伊利石为主。半干旱和半湿润地区的土壤中常有蛭石与伊利石伴存;热带和亚热带地区的紅壤和黄壤常有蛭石与高岭石伴存。高岭是热带土壤的指示矿物,北亚热带的土壤,伊利石和蛭石的含量减少而高岭含量漸增;中亚热带的紅壤以高岭为主,但仍含有伊利石和蛭石。沿广东、福建海滨的砖紅壤,虽含有多量的高岭,但高岭含量还不是绝对多数;只有雷州半島南部和海南島北部的砖紅壤,才沒有伊利石和蛭石,而以高岭石为唯一的层状硅酸盐矿物。水矾石是富鋁化过程的指示矿物,我国北部石灰性土壤中沒有发现这种矿物,但在长江及北緯 30° 以南的土壤普遍含有水矾石。紅壤和砖紅壤还富含氧化鉄及氧化鈦。

关于土壤有机质方面,也作了一些工作。我国南方紅壤和砖紅壤等类土壤中富里酸的含量比胡敏酸多;但北方的黑土、黑鈣土等,其情况恰相反。黄棕壤等則介于二者之間。水稻土中腐殖质状况的特点,一方面反映在其地带性規律上,即由北向南,其胡敏酸/富里酸比值逐漸减小;另一方面,也反映在水稻土成土过程的某些共性上,即同一地带內,其胡敏酸量較相应的旱地为多,但胡敏酸組成則較簡單。不同土壤胡敏酸的复杂程度也不相同。黑土等的复杂程度較高,紅壤、砖紅壤的較低。前者C/H比值在13.7—15.0間,其(002)光帶較强, γ 光帶不显;后者C/H比值在9.2—11.0間,其 γ 光帶較强,而(002)光帶不显。灰棕壤的胡敏酸介于二

者之間。胡敏酸的交換量大體上也依上述序列而遞減，例如，黑土、栗鈣土在 410—440 毫當量間（每百克無灰干物質），灰棕壤為 340 毫當量左右，磚紅壤為 270 毫當量。胡敏酸中有 60% 左右的碳存在於芳香性結構中，約 31—40% 的碳以脂肪族化合物態存在，以羧基態存在的碳僅占百分之几。各種腐殖物質，包括胡敏酸、吉馬圖眉南酸和富里酸在不同介質中形狀不同，在極性溶劑中可能為短棒形，在非極性溶劑中（吉馬圖眉南酸）則為球形。

土壤肥力的提高與有機物質的參與分不開，因此土壤有機-無機複合體的性質和形成機制，是土壤培肥的一項基礎研究。根據這幾年的工作，在同類土壤的變種中，表層土壤的肥力愈高，其有機礦質膠體的融合愈為徹底。肥沃土壤中的微團聚體含腐殖質較多，特別是緊結態的腐殖質，這種微團聚體對水和過氧化氫的穩定性都較高。根據大小不同的團聚體的比較，團聚體愈細，緊結態腐殖質愈多。由此推論，腐殖質可能先與細粒結合，由松結至聯結再至緊結，腐殖質與粘粒先結合為小團聚體，再聚結為大團聚體；腐殖質與粘粒結合愈緊，團聚度愈大，團聚體的穩定性也愈大。肥沃土壤中的微團聚體，含腐殖質較多，疏松多孔，穩定性高，吸持水分和釋放水分的性能都較好。這些微團聚體一般都帶負電荷，緩沖性較大，电泳速度較慢，電動電位較小，總表面積較小，陽離子交換量也相應地較低，固定磷酸的能力也較小，但有效磷及易解性銨都較高。為了研究團聚體的結合形式，曾用各種處理分離出三種微團聚體：一種是水分散微團聚體 (G_0)，一種是鈉質分散微團聚體 (G_1)，另一種是鈉質機械分散微團聚體 (G_2)。三種微團聚體吸蓄營養的能力一般是 $G_2 > G_1 > G_0$ ，但營養有效性的序列恰相反。各種微團聚體去除有機質前後陽離子交換量的非加和性，或可反映有機礦質複合體結合機制的差異。蘇南中性水稻土微團聚體去除有機質後的陽離子交換量一般都降低，而紅壤性水稻土微團聚體去除有機質後的陽離子交換量反而增加。土壤中各組微團聚體似有相互轉化的可能，脫鈣復鈣過程和氧化還原過程可影響各組團聚體的形成或崩解。

离子交换是土壤物理化学工作中的一个重要项目,离子的吸附和解吸可以反映土壤保肥、蓄肥和供肥的能力。土壤阳离子交换量主要决定于土壤胶体的电荷性质,而胶体的电荷性质又多取决于粘粒的矿物组成,但有机胶体和游离氧化铁也有很大的影响。富含层状硅酸盐的土壤,其胶体多属阴电性,阳离子交换量较高,特别是含开展式的层状硅酸盐较多的土壤,其胶体的阳离子交换量较高。根据初步研究结果,含有蒙脱类矿物的黑钙土和栗钙土的胶体,其阳离子交换量是 40—60 毫当量(每百克),以伊利石为主的棕钙土和灰褐土胶体的阳离子交换量是 35—40 毫当量,以伊利石为主而伴存蛭石的褐土胶体的阳离子交换量为 46—56 毫当量,以高岭石为主而伴存伊利石和蛭石的红壤胶体的阳离子交换量为 20—30 毫当量,以高岭石为主的砖红壤胶体的阳离子交换量为 6—13 毫当量。

土壤中吸附性离子的解离程度,研究工作还不多。据吸附性铵的研究结果,土壤吸收性铵可分为易解吸性铵和非解吸性铵两部分,易解吸性铵的数量随 pH 的升高而迅速增大,并呈直线相关,而非解吸性铵的数量与介质的 pH 并无关系。粘粒矿物样品的易解吸性铵很低,并与介质的 pH 无关;易解吸性铵多属物理吸附,常与土壤中氧化铁的含呈正相关。红壤中铝、锰离子间的交换反应,也不是以当量进行的。土壤无论是用铝或用锰离子进行交换,代入的数量都比代出者多,特别是砖红壤更为明显。但铝、锰离子在树脂中的交换反应则有很好的当量关系。由此可推想红壤表面可能有这两种离子的水解产物的分子态吸附。从水稻田土壤溶液的田间测定,可以看出钾和钙镁离子的解离度,土壤溶液中的钾量约占交换性钾总量的 4—7%,钙镁约为 4—6%。在一般的自然条件下,土壤中钙镁的饱和度比钾的饱和度要高好几倍,如以同一饱和度进行比较,钾离子的解离度应比钙镁大得多。

红壤瘠瘦的一个重要原因是占有大量的游离氧化铁铝,土壤呈两性电性,但红壤的类型很多,两性性质也各有不同。据初步研究结果,由第四纪红土层发育的红壤,在自然条件下仍带净负电荷,

一般在pH 7 以上不带正电荷, pH 8.2 时净负电荷可达 24.4 毫当量;但如在红壤中加入一定量的盐酸, 胶体可向负极移动, 加入的酸愈多, 移动愈快, 当 pH 为 3.3 时, 可有 3.3 毫当量的正电荷, 净负电荷约 11.9 毫当量。这种土壤的负电荷约有一半是可变负电荷。雷州半岛的砖红壤胶体, 很少含有 2:1 型的层状硅酸盐, 当 pH 为 2.4 时, 正电荷约为 6 毫当量, 负电荷只 2 毫当量; 当 pH 为 7.5 时, 负电荷增加到 8.5 毫当量, 而正电荷不到 1 毫当量。这种土壤胶体的等电点约在 pH 4.5 左右, 所具正负电荷都是可变电荷。根据氢离子活度测定的悬液效应, 福建东南部的砖红壤大约在 pH 3.5—4.0 时, 已表现出等电性质。有些红壤用醋酸钠提测的水解性酸量反比用氯化钾提测的交换性酸量还要低, 并且在加入氟化钠后, pH 也可以升高很多。这些现象可以说明红壤吸附有阴离子的作用。砖红壤和红壤在较低 pH 时, 还有明显吸附氯离子的作用。

根据电荷数量和表面积可以计算出土壤胶体的净电荷密度, 一般约为每方米 14—24 微库伦, 如去除土壤中的有机质或增高 pH 可相应地增加负电荷密度。土壤中的正电荷主要来自氧化铁, 砖红壤去除氧化铁后, 等电点可由 4.5 降低至 3.0 左右。土壤中如含有腐殖质可增加胶体的负电荷, 因而降低土壤胶体的等电点。由第四纪红土层所发育的红壤胶体, 在低 pH 时可向负极移动, 如加入 3% 有机质后, 虽降低 pH, 胶体也不向负极移动。含有有机质 1.47% 的砖红壤胶体, 其等电点本来是 pH 4.5, 但如去除土壤中的有机质, 胶体的等电点可增高至 pH 5.0 左右。

盐碱土方面也进行了一些工作。盐碱土多形成于雨量稀少而排水不良的地区, 由于土壤中的水分多从蒸发或蒸腾而损耗, 土壤溶液中盐类的浓度乃逐渐增高。盐类浓度增高后, 引起了碳酸钙镁或硫酸钙沉淀, 这样更使土壤溶液中浓集钠盐。土壤溶液中的钠盐愈多, 土壤胶体吸附钠离子的数量愈增, 土壤的碱化度也愈大, 特别是碳酸钠或重碳酸钠的土壤溶液, 更容易引起土壤发生碱化。碱化土壤经过淋洗, 将使土壤碱度增高, 土粒分散, 胶体膨胀, 土壤板结或形成坚硬而不透水的恶劣结构。

我国南部酸性土壤的酸度,主要是由交换性铝产生的,一般交换性氢的含量只占氢铝总量的3%,只有含有机质较多的红黄壤的表层,交换性氢含量才超过每百克土0.1毫当量。如用人工使土壤为氢离子饱和,交换性氢的存在也是极不稳定的,交换性氢很快就会与非交换性铝相交换,含氧化铝较高的红壤,交换性氢变为交换性铝更为迅速。只有含有大量的有机质的情况下,土壤才能有一定的氢离子保持在交换性状态,某些强度淋溶的黄壤表层, pH可低到3.8—4.0,或低到3.6,可能是因为含有较多的交换性氢。广东一带的发酸田是由于土壤中含有大量的硫化物,这些硫化物在土壤干时可氧化为硫酸,因而增加土壤中的酸度,使 pH降低至2—3。

水稻土形成的特点之一是氧化还原过程的盛行,因此在水稻土方面进行了很多氧化还原电位的工作。由于水稻土所包括的土壤类型很多,氧化还原变幅很大而很剧烈,土壤干燥时氧化还原电位可高至正六、七百毫伏,土壤在强烈还原情况下氧化还原电位可低至负二、三百毫伏。土壤中氧化条件占优势时,决定电位的主要体系是氧;电位低时,主要体系是有机还原物质,低价铁锰的变化虽然是被动的,并且在土壤中只起类似于缓冲的作用,但在还原物质中占很大的比重。当土壤淹水后,氧的数量逐渐减少,这时有机体系对电位所起的作用有决定意义,较易还原的高价锰先被还原,大量的铁随之亦被还原,但因电位降低速度过快,铁锰特别是铁的变化速度往往追不上电位变化的速度,所以在变化过程中铁在还原物质中所占的比重,较达到平衡时小得多。当土壤落水时,氧气渗透进来,电位逐渐增高,如土壤变干的速度很快,铁锰特别是锰的氧化速度追不上电位的变化速度,以致在电位已升高到六百毫伏时,在每百克土中仍可暂时保持二、三百毫克的低价铁和十余毫克低价锰。在氧化还原反应过程中,铁的变化速度虽然赶不上电位的变化速度,但在反应达到平衡时,低价铁在还原性物质中所占的还原价比重,可达80%以上,低铁的存在,除以交换态和络合态而外,还有很大一部分是呈硫化物等沉淀的状态。

土壤中的氧化还原电位是随pH 的升高而降低,含有机质較少的水稻土底层,每一个 pH 单位所相当的电位变化是 40—50 毫伏,但含有机质較多的水稻土表层可高达 90—130 毫伏。反过来说,由于低价鉄錳化合物的水解,也可以增高土壤的 pH。种植水稻的紅壤,漬水前 pH 只 4.5 左右,漬水后 pH 可升高到 6.5—7.0。許多試驗还証明,土壤漬水后可以提高磷的有效率,低鉄离子的吸附可以导致鈣离子的释放,漬水土壤中大量低价鉄錳离子的出現可加速养分离子的淋失。土壤在不同氧化还原条件所产生的一系列土壤性质和变化,不仅在土壤发生演变中具有很重要的意义,而且对植物生长也有很大的影响。

上述这些研究成果,只是根据土壤学报上已經发表的一些論文綜合出来的。这些工作虽然在結合生产需要方面还不够密切,在理論研究方面也还不够深入細致,但如和解放以前作一番对比,則十五年来已經取得的这些进展,應該說是很令人鼓舞的。它无疑地已为今后我国土壤物理化学研究工作的发展奠定了一定的基础。为了总结这些工作經驗,检閱成果,研究国际間的近代发展趋势,交流今后工作意見,中国土壤学会曾在 1963 年 6 月間在杭州召开了一次土壤物理化学专业會議。會議中除宣讀研究論文外,也作了一些以文献綜述为主的报告。与会同志都认为这些报告的刊印,对我国土壤物理化学工作有促进的意义。爰于会后組織力量进行补充和修正,并付印成册。我們认为这个工作只是一个开始,希望全国各土壤物理化学工作者从各方面予以支持,使專輯的編印得以繼續。

熊 毅 朱祖祥

一九六四年四月

目 录

前 言	(iii)
土壤中有效养料的能量概念	朱祖祥(1)
土壤有机质的本性	文启孝(34)
粘土矿物研究的最近进展	許冀泉(60)
土壤的电荷性质	张效年(88)
土壤中的离子扩散	吳 洵(118)
螯合物及螯合作用在土壤学中的应用	保学明、于天仁(133)
粘粒矿物与有机胶体(腐殖质和蛋白质)的相互作用.....	
.....	蔣剑敏(160)
土壤微团聚体与土壤肥力.....	
.....	傅积平、馬毅杰、张敬森、武玫玲(178)

土壤中有有效养料的能量概念

朱 祖 祥

大家都知道，矿质养料是以简单离子态形式进入于植物体内的，因此在土壤学上一向把简单离子态养料作为有效养料来看待。但近代研究证明，土壤中的离子态养料和水培溶液中不同，并非全部有效，或至少并非全部等效。其原因是多方面的：(1)首先是由于土壤中存在着带电的胶体，这就产生了胶体和离子间的电性干扰。这种电性干扰的最简单形式是异电荷间的库伦吸力。库伦力作用的结果产生了交换性离子，这样就大大减少了离子的活度，从而影响了它对植物的有效度。(2)其次，土壤中有很多次生矿物，它们是粘粒部分的主体，在化学上大多属于铝硅酸盐，在结晶学上属于层状结构，层间有所谓内表面，内表面不仅可以吸附交换性离子，而且还可以把某些具有一定大小的阳离子，如钾、铵等，闭蓄在层间的晶架底面的孔穴内，而成为固定离子。前一情况，使交换性离子大大减少了它的扩散性；后一情况，甚至使交换性离子失去了它的交换性。这一切都不能不影响离子的有效度。(3)由于土壤胶体与水分之间有强大的吸力，其中主要的是范德瓦斯力（包括甘生姆效应，第拜汗效应和伦敦力等），使紧邻于胶体土粒的表面水膜非常紧密而有特殊结构，这就使得胶体表面上被吸的阳离子更多了一层活动的障碍，减少了它的有效度。(4)除此之外，我们还知道土壤和它的溶液构成了一个复杂的道南系，在这一系统中离子活度不仅受溶液的离子强度的支配，而且也受固相部分所带电荷量的影响（固相浓度），而服从于道南平衡的分布规律。比如说：在一定的离子活度下，仅仅由于土壤灌水冲淡，就可以改

变溶液中各种离子活度間的相对比例（一般可称之为稀释效应），特别是不同价离子表现得最明显（即所謂原子价效应）。(5) 土壤胶体带有可变电荷，仅仅由于改变土壤的酸碱度，就可以通过胶体的可变电荷的改变，而产生阳离子解吸现象，使它們的有效度有所改变（可以称之为交换量效应）。由此可見，土壤中离子态养料和水培溶液中不同，不能籠統地都把它們概括为有效养料，更何况在有效养料概念下还有有效程度上的大小差异，它們对植物营养各有不同意义，其对作物产量的影响也各不相同。

土壤中离子态养料主要存在着两种状况：即土壤溶液中游离态离子和胶体土粒表面上的交换性离子。这两者是一个平衡系的两边，通过平衡調节，随时相互轉化，相互制約，而在其中起控制作用的是交换性离子，因为它的数量远大于游离态离子。正因为游离态离子的数量相对的很少，而且它存在于土壤的自由溶液中，和平常水溶液中养料离子沒有多大区别，所以它并不存在特殊的有效度問題。由此可見，所謂土壤中离子态养料的有效度問題，实际上主要是针对交换性离子而言的。以下我們即就交换性离子的有效度問題，从近代土壤化学的能量概念出发，来加以闡明。由于所涉及到的近代物理化学和胶体化学的理論較多，而篇幅有限，所以关于若干較專門的討論只好暫不引入。說明中有的地方很不成熟，提出来只是供大家討論或参考而已。

一、土壤中交换性养料的原始 能量概念——飽和度效应^[3,4,10,11,16,19]

很久以来，土壤学家一直都是直接根据交换性离子的含量水平来评价土壤中有效养料的供应状况的，但到了本世紀的四十年代，人們又肯定了一些有意义的新事实：(1) 不同土壤所含交换性养料(离子)的水平相同，而其养料的有效度却不等。土壤的交换容量相差愈大者，其等量交换养料的有效度相差也往往愈大。(2) 交换性养料水平不相等，但有时該养料的有效度却相等。低

的交换容量可以弥补交换性养料含量的不足，而使該离子的有效度赶上交换性养料水平和交换容量水平都很高的土壤。(3) 交换容量高的土壤，其交换性离子含量虽多，但其养料的有效度有时反比交换性离子含量和交换容量水平同时都低的土壤来得小。这些事实，使土壤学家認識到要使交换性离子含量水平較正确地反映其有效度状况，必須把它和交换容量水平联系起来，而同时加以考虑。这样就产生了如何把交换性离子含量和交换容量綜合成一个統一的指标的問題。

大家都知道，土壤的交换容量是代表土壤吸附交换性离子的总能力。一般地說，交换容量愈大，土壤对交换性离子的吸附力也愈强；反之亦然。而土壤的交换性离子含量則是指土壤实际所含的交换性离子的絕對数量而言的，它并没有涉及到土壤对这些离子的吸力的大小概念。但显然，吸力的大小和离子的有效度有密切关系。例如同量的交换性离子，如果土壤对它們的吸力很强，則其有效度就不可能很高。上面已經指出土壤交换容量的大小即标志着它对交换性离子吸力的强弱，因此，同量的交换性离子，对交换容量較高的土壤來說，由于其被吸的力更强，所以其有效度就較低。从以上討論可以看出，土壤中交换性离子的有效度不完全决定于其存在的絕對数量，而是在交换容量的制約下，决定于它的相对数量——占交换容量的百分数。这一相对数量（即交换性离子占交换容量的百分数）即所謂交换性离子饱和度（簡称为饱和度），它具有能量概念的內涵，其对土壤交换性养料的影响，可以統称之为饱和度效应。

饱和度效应对土壤化学为生产服务的战斗性起了很大的促进作用。它告訴我們要評價土壤中养料的供应状况，不能单靠养料的絕對数量概念，而应当和它所处的能量状况結合起来，并以能量状况为基础，在能量符合了一定的水平要求后，再看数量，这时数量才能根据它超出水平的程度，反映其在生产上的有效作用。饱和度效应不仅为以后进一步发展养分的能量概念，打下了基础，而且还提供了从实际上改进判断土壤肥力的理論依据。具体的

說,它启示我們要判斷或比較土壤中养料的有效度,至少应同时分析其交換性离子含量及交換容量,并从此二数值求出其飽和度。运用这一方法,作者^[10]曾經說明了桃树的某种营养失調即是由于飽和度效应所产生的,而不是由于养料絕對数量的不足。在进一步的系統試驗里,作者又証明了黑麦、燕麦等的生长和蒙脫型粘粒的离子飽和度成直綫相关^[2,11],其它含高岭型粘粒及含伊利型粘粒的土壤也都有类似的情况(关于苏联土壤学家在这方面的工作情况,可參閱文献[4])。

要确定交換性养料对植物發揮其有效度所要求的最低飽和度水平,这是一个很复杂的問題。我們姑且不考虑植物的生理活动对养料吸收利用的主动影响,而只考虑影响交換性养料的有效度的土壤因素,那也就已經很复杂了。首先是不同养料有不同的飽和度要求,其次是土壤中所含胶体类型不同也会产生不同的飽和度要求。例如根据我們的試驗^[2,8,11],对燕麦、黑麦來說,在蒙脫型粘粒上,交換性鉀的最低飽和度要求約在4%左右($\text{Ca}:\text{Mg}:\text{K}=75:15:10$,下同)。在高岭型粘粒上,約在2%左右;在含伊利型粘粒的砂壤土中,約在7.5%左右(这时供試作物为燕麦、蕃茄)。但在同样情况下,要使交換性鈣和鎂發揮其有效性,則其对最低飽和度的要求又不同了。例如鈣,在蒙脫型粘粒上至少应在30%以上,在高岭型粘粒上約为15%,在含伊利型粘粒的砂壤土中为55%左右。根据我們这些試驗的結果,參照其他文献資料^[4],現在已完全可以肯定:从能量概念来看,土壤中各种交換性离子要發揮它們有效性的最低飽和度要求,鈣大于鎂,鎂又大于鉀;而在同样飽和度下,高岭型粘土上的交換性离子的有效度一般要比蒙脫型粘土大,至于水化云母型粘土(伊利型)則要看具体离子而定。就一般阳离子言,它們的有效度可能介乎高岭型和蒙脫型粘土之間;而就鉀离子言,其有效度甚至比蒙脫型粘土还要小。

从以上的討論里可以看出:飽和度效应虽然具有能量概念的涵义,但飽和度本身并不是一个能量数值。严格的說,它只能反映出同一种土壤对同一种交換性离子的吸附能量的相对大小,在不

同土壤或不同离子之間，就不能相互比較。上段中所說同一种土壤对鉀、鈣、鎂离子的最低饱和度要求之所以不同，以及在同一饱和度下，不同类型粘粒上交换性离子的有效度之所以不等，也即是由于这一原因所造成的。不仅如此，作为一能量概念来指示交换性离子的有效度，以上所說的这种饱和度指标还有一个缺点，即它不能解释所謂陪补离子效应^[3,16]。我們知道，在含交换性鉀的绝对数量和它的饱和度完全相等的同一类型土壤中，仅仅由于和鉀同时存在的其他交换性阳离子（我們称之为陪补离子）种类不同，就会使得交换性鉀本身的有效度有所变化。这就是所謂陪补离子效应。例如在我們的試驗里^[9]，証明了作为陪补离子，鈣鎂离子对鉀离子的有效度比氢离子更有利。显然，饱和度概念对这种陪补离子效应是很难予以解释的。根据以上这些理由，饱和度效应只能作为一个相对的能量概念，应用于同种土壤，同种离子，以及具有相似的交换性离子組成的土壤中。

二、土壤中交换性离子的

振盪容积理論^[18,19]

根据这一理論，把植物在土壤中吸收养料的机制首先看做是一个离子交换的机制。大家知道，植物根系由于不断进行呼吸，随时放出二氧化碳，二氧化碳溶于水，成为碳酸，碳酸所提供的氢离子就是使交换性养料发挥它們有效度的交换离子。它可以对被胶体吸附着的交换性离子，如鈣、鉀等进行交换。这种交换可以发生在土粒表面离子和自由溶液中氢离子之間，称为溶液交换；也可以直接发生在土粒表面离子和根系表面氢离子之間，称为接触交换。不管交换方式如何，离子的交换过程也就是离子发挥它有效度的基础。

但离子相互間的交换有难易之分，因此交换性离子的有效度的大小就要看它們被氢离子交换的难易程度而定。我們知道，任何离子都是有热运动的，交换性离子也不例外，只是它們的热运动