



北京市高等教育精品教材立项项目

土壤物理化学

Physical Chemistry of Soil

李法虎 主编



化学工业出版社

北京市高等教育精品教材立项项目

土壤物理化学

Physical Chemistry of Soil

李法虎 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

土壤物理化学/李法虎主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 5
北京市高等教育精品教材立项项目
ISBN 7-5025-8796-9

I. 土… II. 李… III. 土壤物理化学-高等学校-教材 IV. S153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 054492 号

北京市高等教育精品教材立项项目

土壤物理化学

李法虎 主编

责任编辑: 刘兴春

文字编辑: 刘莉珺

责任校对: 顾淑云 徐贞珍

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×960mm 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 491 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8796-9

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

自然资源以及水土环境的可持续协调发展是人类社会赖以生存的基础。随着科学技术的发展,农业灌溉以及水土保持领域的研究愈来愈注重一些自然现象的内在关联性以及过程本质的揭示,同时,阻碍水土资源可持续发展的非科学的传统农业生产习惯正在逐渐被人们所抛弃,社会生产力的快速发展正在对农业水土工程以及水土环境领域的科研人员提出更高的要求。揭示事物发展规律的内在本质,从而保证水土环境的可持续发展是摆在我们水土资源领域科技工作者面前的首要任务。

本书是经北京市教育委员会高等教育精品教材评审组审定的北京市高等教育精品教材立项项目之一。在本书的内容编写安排上,力求引进国内外本领域的最前沿研究结果和发展趋势;结合目前我国农业水土工程和水土保持专业教育的实际情况,尽可能地避免一些艰涩复杂的化学概念,深入浅出,将本领域的知识点循序渐进地、系统地展现出来。通过前面10章基本原理和研究方法的介绍,在后4章中详细介绍了如何应用这些基本知识解决水土环境研究中的实际问题。土壤物理化学基本知识的讲授将有助于农业水土工程等专业研究生的课程学习与科研工作之间的有机衔接,有利于缩短我国与本领域研究先进国家之间的差距,从而促进我国水土资源与水土环境的良性发展。

本书可作为农业水土工程、水土保持以及水土环境等专业的研究生教材以及高年级本科生的参考教材,也可作为相关专业学生、科研人员以及工程技术人员的参考用书。

本书李法虎主编,由李法虎、雷廷武、杨培岭和李伏生编写完成。第1章、第4章、第8章、第10章、第11章、第12章以及附录由李法虎执笔,第2章、第3章和第6章由杨培岭执笔,第5章和第13章由雷廷武执笔,第7章、第9章和第14章由李伏生执笔。全书最后由李法虎统一审核并定稿。张丽君和潘兴瑶对部分插图进行了绘制,在此对他们表示衷心的感谢。

土壤物理化学是国际上最新发展起来的一门跨学科课程,涉及内容广泛,知识面宽。将本领域的研究成果作为教材编写是一种尝试,其中问题和不足之处在所难免,敬请读者和同行专家提出宝贵意见。

编者

2006年3月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 土壤与水文圈、大气圈、生物圈以及岩石圈的关系	1
1.2 土壤的组成	2
1.3 土壤中的反应过程	3
1.4 土壤中的化学元素和主要离子形态	4
1.5 土壤化学因素对土壤物理、作物生长以及环境质量的影响	7
1.6 土壤物理化学的主要研究内容以及研究意义	7
参考文献	8
第2章 土壤形成以及矿物土壤的基本性质	9
2.1 矿物风化与风化产物	9
2.2 土壤的形成	13
2.3 矿物土壤的组成及分类	19
2.4 矿物土壤的基本物理参数	22
2.5 矿物土壤的结构及其稳定性	26
参考文献	31
第3章 土壤粘土矿物及其基本特性	32
3.1 层状硅酸盐粘土矿物的构造特征	32
3.2 层状硅酸盐粘土矿物的基本特性	36
3.3 土壤中粘土矿物的种类及其性质	39
3.4 粘土矿物的形成机制	45
参考文献	45
第4章 土壤溶液化学平衡与溶质运移	46
4.1 质量作用原理与化学平衡常数	46
4.2 活度及活度系数	47
4.3 平衡常数的热力学计算以及平衡常数之间的相互转化	50
4.4 土壤溶液中的离子种类及其计算	52
4.5 土壤矿物的沉淀与溶解	54
4.6 土壤溶质运移机理	59
4.7 描述土壤溶质运移的数学模型	66
4.8 几种特殊情况下溶质运移方程的处理	68
4.9 溶质对土壤水分运动的影响	73
参考文献	76
第5章 土壤气相与土壤温度	77
5.1 土壤气相组成与土壤通气性	77
5.2 土壤气体交换机理及其模型	82
5.3 土壤通气性对土壤、作物以及环境质量的影响	86
5.4 土壤温度	88

5.5 土壤的热状况	90
5.6 土壤热运动基本方程以及土壤温度的变化规律	94
5.7 土壤温度的调节	96
参考文献	97
第6章 土壤有机质	98
6.1 土壤有机质的来源与组成	98
6.2 土壤有机质的转化	99
6.3 土壤腐殖质	105
6.4 土壤有机质的作用	108
6.5 土壤有机质的动态平衡	110
参考文献	112
第7章 土壤胶体表面化学	113
7.1 土壤胶体表面类型及其表面积	113
7.2 土壤胶体表面电荷性质	117
7.3 土壤胶体表面的双电层	127
7.4 土壤胶体的动电性质	131
参考文献	140
第8章 离子吸附与交换过程	142
8.1 离子吸附的基本概念	142
8.2 离子吸附现象及其影响因素	143
8.3 平衡吸附等温模型	148
8.4 离子交换	153
8.5 阳离子的固化现象	163
参考文献	164
第9章 土壤氧化还原反应	165
9.1 氧化还原的基本原理	165
9.2 土壤中的主要氧化还原体系	172
9.3 氧化还原反应对土壤和作物生长的影响及其调控措施	176
参考文献	178
第10章 土壤化学过程动力学	179
10.1 土壤化学反应的限速步和反应的时间尺度	179
10.2 动力学研究中的几个基本概念	181
10.3 反应速率方程	182
10.4 典型复杂反应的动力学	187
10.5 温度对反应速率常数的影响	193
10.6 反应速率的实验室测定技术	194
10.7 描述土壤反应动力学的经验方程	197
10.8 几种常见的土壤反应动力学	199
参考文献	205
第11章 灌溉水质对土壤物理化学性质的影响	207
11.1 基本概念和原理	207
11.2 土壤团聚体与表层硬壳	220

11.3	灌溉水质对土壤物理性质的影响	224
11.4	土壤矿物溶解对水力传导度和入渗速率的影响	229
11.5	土壤结构改良剂对土壤物理性质的影响	230
	参考文献	232
第 12 章	盐碱土化学及其改良	235
12.1	土壤盐碱化过程和成因	235
12.2	作物对土壤盐碱度的反应	236
12.3	土壤盐分平衡与淋洗	242
12.4	盐碱土的改良与管理	247
12.5	受硼影响土壤的改良	259
12.6	农业排水水质与污染	261
	参考文献	263
第 13 章	土壤水蚀与水土环境	266
13.1	土壤水蚀的基本概念及类型	266
13.2	土壤侵蚀机理	271
13.3	土壤侵蚀的影响因素及其预报模型	273
13.4	土壤侵蚀量的测定	283
13.5	土壤侵蚀对环境的影响	284
13.6	土壤侵蚀的预防和控制	286
	参考文献	289
第 14 章	土壤环境中的重金属污染与防治	292
14.1	土壤环境污染	292
14.2	土壤环境中的重金属污染	298
14.3	土壤环境重金属污染的调控与防治	311
	参考文献	316
附录		317
附录 1	国际单位制 (SI) 中的 6 个基本物理量	317
附录 2	国际单位制中的导出单位	317
附录 3	常用单位与国际单位制之间的转换	318
附录 4	美国土壤科学学会推荐的常用单位	320
附录 5	在 25℃ 和 1 个大气压条件下一些常见土壤化学反应的活度平衡常数	322

第 1 章 绪 论

土壤是人类赖以生存的基本自然资源之一。从土壤中获取更多的食物和纤维等物质来满足日益增加人口的需要、维持人类社会和地球上其他生命的生息繁衍、不断改善人们的生活水平是农业生产的基本宗旨。土壤作为农业生产的基本生产资料 and 主要活动对象起着无可取代的作用。因此,如何合理高效地开发利用土地资源、保障土壤的生产力并避免对水土环境的不利影响是现代农业可持续稳定发展的关键。

土壤资源具有双重性,它具有在空间上的相对固定性和在时间上的可变性。如果合理利用、保持其质量的可持续性,则它是一种可再生资源。否则,土壤资源不仅数量有限,而且其质量也会逐渐退化或丧失其生产力。

土壤是一个具有复杂的能量交换和物质流动的系统。不同的学科对土壤具有不同的定义,但总地来讲,土壤是由地壳岩石风化淋溶后的残余矿物或动植物残余物组成的固相、液相和气相三相多孔非均匀介质。土壤是一个营养库和环境净化器,它对动植物生存所需的养分和水分以及其它化学变化具有调控和缓冲的能力。土壤中连续不断地发生着多种物理的、化学的以及生物化学的变化,从而支撑着陆地生命的延续。例如,土壤湿润-干燥、结冰-融化、气温变化以及淋溶等物理过程不断地改变着土壤矿物颗粒的大小;土壤中的矿物由原生矿物转变为次生矿物以使其本身保持最低的自由能;作物将太阳能转化为有机化合物形式的潜能而储存之,而土壤中的微生物则通过生物化学过程利用和转化这些能量。

土壤科学属于地球科学的一部分,它一般可分为土壤物理、土壤化学、土壤生物学、土壤矿物学、土壤肥力与植物营养学、土壤发生学、土壤管理技术以及环境土壤学等分支学科^[1]。土壤物理主要研究土壤中的物理现象和过程,包括土壤物理性质以及水、气和热的运动及其调控原理。土壤化学主要研究土壤溶液的化学组成和性质、土壤矿物质的结构、土壤胶体性质以及土壤化学反应过程等现象。由于土壤在农业生产中的特殊重要地位,长期以来土壤学研究主要侧重于农业应用方面。但随着工农业生产的快速发展以及人们环境意识的提高,目前它在环境方面的应用研究也相当活跃^[2,3]。

1.1 土壤与水文圈、大气圈、生物圈以及岩石圈的关系

土壤圈是指与大气圈、水文圈、生物圈以及岩石圈处于动态平衡的、由有机或无机物组成的地球表面的土壤覆盖层。它是自然地理环境系统中最为活跃的、最具生命力的重要组成部分。

(1) 土壤与水文圈

水是地壳表层所有生命的源泉,它同时也是岩石风化和土壤形成的主要影响因素以及大多数土壤化学反应的基础。土壤极大地影响着陆地水的循环转化过程、水的化学组成以及陆地气候。

土壤中的矿物风化是陆地水体的主要溶质来源。不论地表径流或地下排水,水体的化学成分都会不同程度地受到水流所流经的土壤性质的影响;相应地,土壤的物理化学性质也会受到流经水流化学组成的影响。土壤表面的植被、农业生产活动以及管理水平都会影响到下

游地区的水土环境以及生态环境质量。

(2) 土壤与大气圈

土壤与大气圈之间一直连续不断地进行着气体的交换和平衡。大气中的氧是土壤氧的基本来源。同时,大气也能通过风蚀等因素影响土壤的形成和发展。大气中的一些化学物质,例如 S 和 N 等可随降雨或通过作物的直接吸收利用而进入土壤中;相应地,土壤中的一些气体例如 CO_2 等也可扩散逸出而进入大气中。土壤是 C 和 N 的主要储存库,它在 C、N 和 S 的自然循环系统中起了一个重要的作用。

农业生产活动极大地影响着大气温室气体例如 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 等的逸出。每年由农业生产活动和农业土地利用活动而释放出的大气温室气体占温室气体总释放量的 23% 左右^[4]。因此,改善农业生产的管理水平,从而抑制农业生产活动引起的温室气体释放是控制温室效应的重要因素之一。

(3) 土壤与生物圈

土壤圈是动植物生长的基本介质和维持陆地生态系统的基础。土壤为各种动植物以及微生物的生长提供了适宜的水分、养分以及物理条件和化学条件,促进了生物多样性的发展,从而为人类生存提供了各种资源。而各种动植物以及微生物的协调发展反过来又会影响土壤的形成和发展,促进土壤生产力的提高。因此,水土环境的污染不仅会破坏陆地生物系统的多样性,而且也会阻碍土壤生产力的提高。

(4) 土壤与岩石圈

土壤是岩石风化和长期成土作用的结果。土壤的类型和性质在很大程度上受其母岩性质的影响,它是岩石圈与自然环境因素相互作用的综合反映。另一方面,由于土壤圈对水文圈、大气圈以及生物圈的能量流以及物质流具有一定的保持和调节缓冲作用,因此土壤对其下部的岩石圈起到一定的保护作用,从而减小了环境因素对其产生的外部破坏力。

1.2 土壤的组成

土壤固相主要由矿物质以及有机质组成。矿物质包括原生矿物、次生矿物以及氧化物等;有机质主要是指动植物的残余物,它在土壤微生物的作用下不断地分解、合成或聚合从而转化为生物体的组成部分或释放于周围的环境中。土壤气相和液相充填于土骨架之间的孔隙中。气相和液相两者之间在土壤孔隙中所占体积的比例呈反比关系。常见土壤的主要组成成分以及各相所占的相对比例分别见图 1.1 和图 1.2。

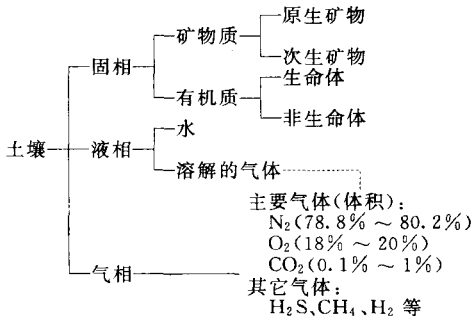


图 1.1 土壤的主要组成成分

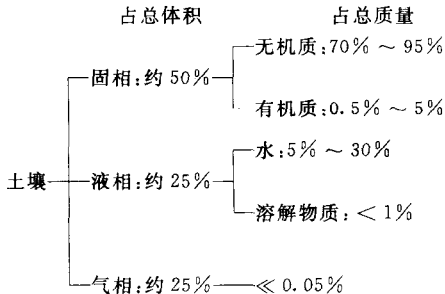


图 1.2 常见土壤中各相所占的相对比例

1.3 土壤中的反应过程

土壤中同时发生着大量的、相互影响的化学反应或生物化学反应。在自然环境或人为因素的影响下,土壤固相、液相以及气相之间不断地发生着相互作用以及变化。例如,土壤固相反应影响土壤溶液中溶质的组成或大小,土壤水分的存在、溶液的离子组成或大小以及可形成酸的气体的存在又影响着固相反应速率的大小;土壤微生物的种类和数量影响土壤气体的组成和大小,改变了土壤的环境条件,促进了土壤中许多生物化学反应的进行;土壤物理条件例如三相组成比例的变化同样也影响着土壤生物化学反应的进程,控制着化学反应的种类。在给定的条件下,土壤中的化学反应、物理化学过程以及生物化学过程处于瞬时的动态平衡状态。如果外界某一个影响因素发生变化,整个系统则会发生相应的变化,直至达到一个新的动态平衡状态。土壤中的化学反应或者直接在土壤溶液中进行或者间接地通过土壤溶液起作用,因此土壤溶液在土壤化学反应的过程中起着关键的媒介作用。如果以土壤溶液为核心,则土壤中发生的主要化学反应类型可由图 1.3 描述^[5]。所有这些反应不同程度地影响着土壤溶液的化学变化。

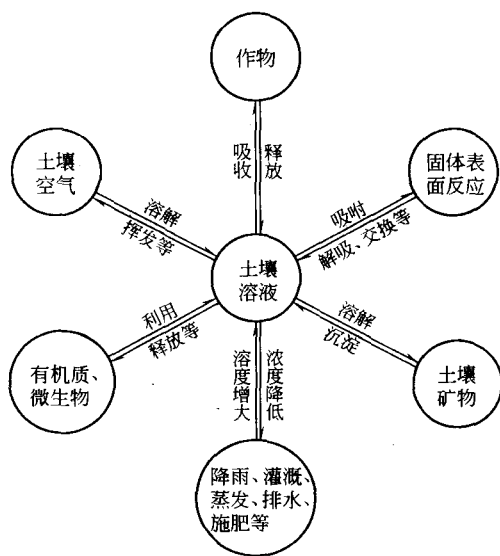


图 1.3 土壤中的主要化学反应类型

在作物生长过程中,作物根系从土壤溶液中吸收和利用营养元素,但少量的作物组成元素也可通过作物根系分泌释放至土壤溶液中。像作物一样,土壤中的微生物也可从土壤溶液中吸收水分和营养元素,提供其生长所需的能量。然而,当它们死亡后,在其躯体的分解过程中,这些营养元素又会重新返还于土壤中。此外,土壤有机质以及生命体死亡后躯体的分解过程也会释放出各种可形成酸的气体例如 CO_2 或 H_2S 等,从而加速土壤矿物的溶解。

土壤透气性或土壤中 O_2 含量的多少不仅影响作物和土壤微生物的生长以及土壤有机质的分解速率和分解产物,同时也影响土壤中氧化还原反应的发生。土壤剖面中的气体主要通过扩散而运动,它们既可溶解于水中,也可从水中逸出。土壤中 O_2 和 CO_2 的扩散速率与土壤含水率有关,它们在水中的扩散速率只有空气中扩散速率的万分之一左右,因此土壤含水率的大小对土壤中 O_2 和 CO_2 的传输过程具有较大的影响。由于 CO_2 的溶解能改变土壤溶液的 pH 值,因此 CO_2 以及 O_2 是土壤中最为重要的两种气体。

环境因素的改变或人类的农业生产活动将影响土壤溶液组成和大小的变化动态。地表蒸发、作物蒸腾或化肥的应用将增大土壤溶液的盐分浓度,而降雨或灌溉将使土壤溶液的浓度降低。过大的降雨量或过多的灌溉量也可将表层土壤中的盐分淋洗至土壤深处或排入下游的集水区。

土壤固体颗粒表面可从土壤溶液中吸附反离子(counter ion)。然而,如果土壤溶液中

溶质浓度降低，被吸附在颗粒表面的反离子也可通过解吸附过程释放至土壤溶液或通过离子交换过程与溶液中的反离子进行交换。固体颗粒也可通过络合的方式与土壤溶液中的离子发生化学反应。

土壤矿物的溶解与沉淀反应基本控制着土壤溶液的化学组成。如果土壤溶液相对于某种矿物处于欠饱和状态，则该矿物将溶解直至溶液中该矿物的离子活度积与其溶度积相等为止。反之，如果溶液是超饱和的，则相应的矿物将沉淀直至达到平衡。土壤矿物的溶解和沉淀过程是相当缓慢的，一般在短时间内难以得到真正的平衡状态。

土壤化学反应的研究既应考虑热力学平衡因素又要考虑动力学因素。对流和扩散是土壤中物质流动和质量转移的基本方式，因此对流速率或扩散梯度的大小及方向是研究土壤中物质传输过程所必须考虑的基本因素。

1.4 土壤中的化学元素和主要离子形态

1.4.1 土壤中的化学元素含量

土壤中的化学元素组成及其含量特征是长期成土过程的结果，它是自然环境条件、地壳岩石化学组成以及人类农业生产活动等因素长期作用的综合反映。如果定义土壤中某元素的含量与地壳岩石中该元素含量之比为该元素在土壤的富集系数 (soil enrichment factor)，则可利用土壤富集系数这一参数对成土过程中土壤化学元素的富集程度或衰减程度进行定量的描述。表 1.1 列出了土壤中各化学元素的平均含量及其富集系数。

表 1.1 土壤中化学元素的平均含量及其富集系数^[6]

元素	平均含量/mg · kg ⁻¹	富集系数	元素	平均含量/mg · kg ⁻¹	富集系数
N	2 000	80	Zn	60	0.8
C	25 000	52	Th	9.4	0.78
I	1.2	8.6	Cl	100	0.77
Se	0.39	7.8	Rb	67	0.74
S	1 600	6.2	K	15 000	0.71
As	7.2	4.8	Ag	0.05	0.71
B	33	3.3	Ge	1.2	0.67
Sb	0.66	3.3	Sr	240	0.65
Cd	0.35	3.2	Mo	0.97	0.65
Br	0.85	2.3	Fe	26 000	0.63
F	950	2.2	Ca	24 000	0.59
Hg	0.09	1.8	Sn	1.3	0.59
Pb	19	1.4	Mn	550	0.58
Cs	4	1.3	Sc	8.9	0.56
Ba	580	1.2	Nb	11	0.55
Zr	230	1.2	Cr	54	0.54
Nd	46	1.2	Na	12 000	0.52
La	37	1.2	Ti	2 900	0.52
Li	24	1.2	V	80	0.5
Si	310 000	1.1	Cu	25	0.5
U	2.7	1.1	Co	9.1	0.46
O	490 000	1	P	430	0.43
Ga	17	0.94	Mg	9 000	0.39
Al	72 000	0.88	Be	0.92	0.35
Y	25	0.83	Ni	19	0.24

当土壤中某元素的富集系数在 0.5~2.0 之间时,与地壳岩石中的含量相比,该元素在土壤中几乎没有发生富集或衰减;当富集系数小于 0.5 时,则认为该元素发生明显的衰减;如果富集系数在 2~10 之间,则认为该元素在土壤中发生了富集;而当富集系数大于 10 时,则认为该元素在土壤中发生了强烈的富集现象。按照这一指标, Ni、Be、Mg 以及 P 和 Co 是衰减元素, B、F、S、As、Se、Br、Cd、Sb 和 I 稍微富集,而 C 和 N 则在土壤中发生强烈富集。C 和 N 在土壤中的强烈富集现象是土壤有机质和土壤生命体存在的具体表现,它是土壤与地壳岩石根本性区别之所在。土壤的平均碳氮比 (C/N) 大约为 12.5:1,它小于豆科植物 [(20:1)~(30:1)]、玉米秸秆 (60:1) 和小麦秸秆 (80:1) 的 C/N,从而有利于农作物残体在土壤中的微生物分解和矿化过程。

1.4.2 影响农作物对矿物质营养元素利用的两个参数

土壤中两个重要的参数影响着作物矿物营养元素的可利用性:①强度因子 (intensity factor),即土壤溶液中某元素的浓度;②容量因子 (capacity factor),即当土壤溶液中某种元素被消耗完以后土壤矿物对该元素的补充能力。当作物根系从土壤溶液中吸收营养元素后,根系附近这些离子的浓度会迅速降低,从而形成扩散梯度,导致远处的离子向根系附近运动。

土壤溶液中某营养元素的浓度即强度因子由土壤中含有该营养元素的最可溶矿物的溶解度所控制。假定土壤中存在有三种溶解性不同、但都含有同一种营养元素的矿物,那么土壤溶液中该元素的浓度水平将由最可溶的那种矿物所确定。此时,土壤溶液中该营养元素的浓度相对于其它两种溶解度较低的矿物而言处于超饱和状态,因此这两种矿物发生沉淀而最可溶矿物则发生溶解。可以认为此时土壤中该营养元素的容量因子最大。

一旦最可溶矿物完全溶解而消失后,则土壤中该营养元素的浓度将降低,其浓度将由次可溶矿物所控制。此时,土壤溶液中该元素的浓度相对于可溶性最小的矿物仍处于超饱和状态,因此次可溶矿物发生溶解而可溶性最小的矿物继续沉淀。随着时间的推移,次可溶矿物也逐渐从土壤中消失,而可溶性最小的矿物最终控制着土壤中该种营养元素的浓度水平。此时土壤中该营养元素的容量因子最低。

1.4.3 土壤溶液中的一些重要离子及其浓度水平

在土壤溶液以及土壤固相中,人们感兴趣的元素是那些动植物生长所必需的营养元素以及对生命有害的元素或那些对土壤形成和发展具有重要影响作用的元素。与土壤发展有关的大部分元素同时也是动植物生长所必需的营养元素,它们一般具有较轻的原子量。

作物营养元素一般可以分为两类:①常量营养元素,例如 N、P、K、Mg、Ca 以及 C、H 和 O 等;②微量营养元素是指在土壤或作物中含量低于 $n \times 10^{-3} \% \sim n \times 10^{-2} \%$ 数量级的作物营养元素^[1],例如 B、Fe、Cu、Zn、Mn、Mo 和 Cl 等。土壤作物营养元素的存在形态一般分为水溶态、交换态、有机态和矿物态等,其中水溶态可直接由作物吸收和利用,因此它对作物营养的供应最为有效。动物生长所必需的常量营养元素包括 Ca、P、Mg、K、S 以及 Na 和 Cl 等;而 Fe、Cu、Zn、Se、Mn、I、Co、Ni 和 F 等则是动物生长所必需的微量营养元素。

为了便于了解土壤中各主要化学元素的性质,现按其化学行为以及生物化学行为进行分组。土壤溶液中各化学元素的主要离子存在形态及其性质见表 1.2,常见土壤溶液中主要离子的浓度范围见表 1.3。

表 1.2 土壤溶液中的主要离子及其性质^[7]

序号	分 类	离 子	注 释
1	主要的可交换阳离子	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Al^{3+} (H^+)	这些元素在土壤中主要以交换离子的形式存在,它们常吸附于携带负电荷的粘土颗粒和有机质胶体表面,易受灌溉、石膏施用以及土壤酸化过程的影响。可交换 Al^{3+} 是酸性土壤的主要特征之一。肥沃的农田一般含有较多的可交换 Ca^{2+} 和较少的 Na^+
2	主要阴离子	NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-}	在大多数土壤中,溶液的主要阴离子浓度小于主要阳离子的浓度;但在粗质土或重盐土中,主要阴离子与主要阳离子的浓度相当。 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是重要的植物营养源 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 等盐类在盐土中累积。在土壤 $\text{pH}>9$ 时, CO_3^{2-} 才明显存在
3	微溶阴离子	H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_2AsO_4^- 、 AsO_2^- 、 H_3BO_3 、 H_2BO_3^- 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 MoO_4^{2-}	这些离子可以被土壤强烈吸附,它们的吸附与土壤溶液的 pH 值有关。在大多数土壤溶液中,它们的浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中硼酸盐是最可溶的。钼酸盐和二氧化硅在 pH 值较高时更可溶;而磷酸盐在中性或轻微酸性 pH 值的条件下更可溶
4	过渡金属和铝	Al^{3+} 、 AlOH^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 TiOOH^+ 、 FeOH^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}	这组离子在一般农业土壤溶液中的浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当硅或其他离子风化时,不可溶的氢氧化物将在土壤中沉淀累积。铁和锰在滞水条件下或还原性土壤中的可溶性更大 除了在强酸性土壤中外,这些元素比前面的主要阳离子更可溶。它们与土壤有机质发生强烈的络合作用。作物对它们的可利用性随着土壤酸度的增加而增大
5	有毒离子	Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Hg 、 Be 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-}	本组离子在土壤中的行为与过渡金属的相似。 Al^{3+} 对作物有害而其他离子主要对动物有害。 Cd^{2+} 的溶解度相对更大些,它可被作物吸收。土壤对 Cd^{2+} 的吸持性基本与 pH 值无关。除了 As 外,作物对其他离子的吸收能力随着 pH 值的增高而降低
6	氧化还原元素	C (有机 $\text{C} \rightarrow \text{HCO}_3^-$)、 O ($\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2$)、 N ($-\text{NH}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$)、 S ($-\text{SH} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$)、 Fe ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeOOH}$)、 Mn ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_{1.7}$)、 Se (有机 $\text{Se} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-}$)、 Hg (有机 $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$)	土壤生物化学主要研究土壤中碳、氮以及硫化化合物的氧化状态的变化。分子氧是主要的电子接受体;而当氧供应不充足时, Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则可变为电子接受体

表 1.3 土壤溶液中主要离子的常见浓度范围^[7]

离 子	浓 度	
	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(\times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Cl^-	60~600 ^①	2 000~20 000
S (以 SO_4^{2-} 计算)	50~500	500~5 000
Ca^{2+}	30~500	800~8 000
Si [以 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 计算]	10~50	400~2 000
Mg^{2+}	5~50	200~2 000
K^+	1~10	20~200
Na^+	0.5~5	20~200
F^-	0.1~0.5	5~20
Mo (以 HMoO_4^- 计算)	0.001~0.01	0.001~0.1

续表

离 子	浓 度	
	mg · L ⁻¹	(×10 ⁻⁶) mol · L ⁻¹
Mn ²⁺	0.1~10 ^②	2~20
Cu ²⁺	0.03~0.3	0.5~5
P(以 H ₂ PO ₄ ⁻ 计算)	0.002~0.03	0.006~1
Al(以 AlOH ²⁺ 计算)	<0.01	<0.4
Fe ²⁺ + Fe(OH) ₂ ⁺	<0.005	<0.01
Zn ²⁺	<0.005	<0.01

① 本组中的各离子浓度，在湿润地区的土壤中为表内所列浓度范围中的较小值，而在干旱地区则为较大值。

② 本组中的各离子浓度，在湿润地区的土壤中为表内所列浓度范围中的较大值，而在干旱地区则为较小值。

1.5 土壤化学因素对土壤物理、作物生长以及环境质量的影响

土壤溶液中盐分浓度的增大不仅降低了作物对土壤水分的可利用性，引起作物产量的下降或品质的退化，而且也会导致土壤次生盐碱化的发生从而降低土壤的生产力。同时，土壤溶液中的可溶盐浓度以及化学组成也明显地影响着土壤的入渗能力和水力传导能力^[8]，引起降雨或灌溉水循环途径的改变，从而增大土壤侵蚀以及农业生产活动特别是化肥和农药应用对水土环境质量的影响。在碱性土壤中，土壤物理性质的破坏对土壤生产力的不利影响有时会比盐分本身的影响更为严重些。此外，土壤溶液的化学组成也会影响作物营养的均衡吸收，一些特殊离子的存在还会对作物生长产生专性离子效应^[9]。

水土环境的可持续发展是国民经济持续发展的基础，灌溉农业的持续发展是农业生产可持续发展的保证。灌溉对粮食生产的作用相当重要，占总耕地面积只有40%的灌溉农田提供了我国粮食总产量的80%左右^[10]。然而，由于淡水资源的匮乏，我国劣质水（包括微咸水、农田排水以及工业和生活污水等）灌溉农田的面积正在逐年增加。如果管理措施不力，劣质水灌溉将会导致土壤生产能力的降低以及水土环境质量的恶化^[11,12]。

为了增加农田生产力和作物产量而大量使用的化肥和农药导致了农业面源污染的急剧增加。我国化肥消耗量从1952年的 $7.8 \times 10^4 \text{ t}$ 增加到2000年的 $4.15 \times 10^7 \text{ t}$ 。在2000年，平均单位耕地面积的施用量为 $312 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。在正常农业生产管理水平的条件下，所施用化肥氮的20%~30%以硝酸盐的形式淋洗进入地下水，这一数值在特殊情况下甚至可高达40%~50%^[13]。因此，提高化肥和农药的有效利用率，不仅可极大地降低农业生产成本，而且对降低农业面源污染具有积极的作用。

1.6 土壤物理化学的主要研究内容以及研究意义

本书主要介绍土壤中的基本化学过程、物理过程以及化学因素对土壤物理过程的影响等基本理论，讨论土壤中化学反应的平衡状态及其动力学现象，研究土壤固相、液相和气相之间的相互作用及其化学反应对土壤物理化学性质和水土环境的影响以及管理应用。本教程所涉及的内容是进一步深入了解和研究可持续灌溉农业、水土保持以及农业水土环境等领域所必须掌握的基本知识。土壤物理化学规律的研究势必进一步推动灌溉农业以及水土环境的可持续发展。

参 考 文 献

- 1 黄昌勇. 土壤学. 北京: 中国农业出版社, 2000
- 2 Hillel, D. *Environmental soil physical*. San Diego: Academic Press, 1998
- 3 Sparks, D. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, 1995
- 4 Rosenzweig, C. Agriculture in a changing global environment. In: Baker, et al. *Soil and water science: key to understanding our global environment*. SSSA Special Publication No. 41. USA: Soil Sci. Soc. of Am., Inc. 1994
- 5 Lindsay W L. *Chemical equilibria in soils*. New York: A Willey-Intersciences Publication, 1979
- 6 Sposito G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989
- 7 Bohn H L, McNeal B L, O'Connor G A. *Soil chemistry*. New York: A Willey-Intersciences Publication, 1985
- 8 李法虎, 郭锦蓉. 土壤水蚀中化学因素的研究现状和展望. *农业工程学报*, 2004, 20 (5): 32~37
- 9 Lauchli A, Epstein E. Plant responses to saline and sodic conditions. In: Tnji K K. *Agricultural salinity assessment and management*. New York: American Society of Civil Engineers, 1990
- 10 刘润堂, 许建中. 我国污水灌溉现状、问题及其对策. *中国水利*, 2002, 10: 123~125
- 11 Magaritz M, Nadler A. Agrotechnically induced salinization in the unsaturated zone of loessial soils, N. W. Negev, Israel. *Ground Water*. 1993, 31 (3): 363~369
- 12 Bond W J. Effluent irrigation and environmental change for soil science. *Aust. J. Soil Res.* 1998, 36: 543~555
- 13 Mackenzie A J, Viets F G. Nutrients and other chemicals in agricultural drainage water. In: Schilfgaarde. *Drainage for agriculture* (3rd ed.). Agronomy No. 17. USA: Am. Soc. of Agro. Inc. Publisher, 1983

第2章 土壤形成以及矿物土壤的基本性质

土壤是联系陆地上生物与非生物之间的一条重要纽带，它是人类活动的一种极其重要的资源和最基本的生产资料。土壤矿物质和土壤有机质是土壤的“骨骼”，是土壤的主要组成部分之一。土壤有机质含量小于20%的土壤称为矿物土壤，大多数农业土壤属于矿物土壤。土壤矿物质的成分和性质对土壤的形成过程及其理化性质都有极大的影响；土壤的养分状况、肥力水平和农业生产特性也与土壤矿物质有着密切的关系。

2.1 矿物风化与风化产物

2.1.1 土壤矿物的基本概念

土壤矿物是指岩石圈中的化学元素的原子或离子通过各种地质作用形成在一定条件下相对稳定的自然产物。地质作用主要指火山爆发、地震以及岩石风化等。

土壤矿物绝大部分为结晶质的单质或化合物，具有比较固定的化学成分和晶体构造，表现出一定的几何形态和物理化学性质，并以各种形态（多为固态）存在于自然界中。也有极少数的矿物以非晶质的液态、气态和胶态存在^[1]。

与土壤形成有关的造岩矿物有20~30种之多，其中绝大多数是晶质固态的无机物。根据矿物的形成原因，土壤矿物可分为以下两类。

① 原生矿物 原生矿物是指由地壳内部岩浆冷却后形成的矿物。

② 次生矿物 次生矿物是指由原生矿物进一步风化而形成的新的矿物。例如：方解石是由碳酸钙溶液沉淀而形成的；高岭石是钾长石风化的产物。

按形成矿物的地质作用，土壤矿物可分成三种成因类型。

① 岩浆矿物 岩浆矿物是由地壳深处高温高压条件下的岩浆上升冷凝结晶而成的各种矿物，例如橄榄石、辉石、角闪石、长石、石英和云母等。

② 表生矿物 表生矿物是原生矿物在地表常温常压条件下，经过风化和沉积作用所形成的一类矿物，它主要包括岩盐、石膏、碳酸盐矿物、铁铝氢氧化物和粘土矿物等。

③ 变质矿物 变质矿物是指早期形成的矿物经过变质作用（一般是在高温高压下）所形成的矿物例如石榴石、红柱石和蛇纹石等。变质矿物和表生矿物又称为次生矿物。

2.1.2 矿物风化

当岩石处在其形成的环境条件下时，它一般是非常稳定的。可是一旦环境条件发生变化，为了在新的条件下达到平衡，岩石必然发生相应的变化。位于地壳深部的岩石，由于地质作用的结果露出地表，岩石本身因外部压力的减少而产生膨胀，导致岩石产生缝隙和裂纹。同时，岩石与大气接触后，还会受到各种自然因素（主要是水、热及空气等）和生物的影响，并且这些影响是长期的和复杂的。

根据外界因素对岩石作用的性质，可以将风化作用区分为物理风化和化学风化。实际上，在自然界这两类作用是紧密相连的，有时很难把它们严格区分开来。生物活动，就其对

岩石或矿物的作用性质而言，也是以物理或化学的方式作用于岩石矿物上的，因此它所引起的风化过程应属于物理风化或化学风化的一部分。但由于生物活动在土壤形成过程中的巨大作用，因此也可将生物活动所引起的岩石或矿物的风化单列一类即所谓的生物风化。由于地球表面广泛的存在着大量的生物，它们在矿物风化过程中起着积极的影响，以至在自然界中地表物质的风化过程几乎都有生物参加。

2.1.2.1 物理风化作用

物理风化又称为机械崩解作用，主要是由温度变化、水分冻结、碎石劈裂以及风力、流水、冰川的摩擦力等物理因素的作用所引起的。

温度变化可以引起物质产生热胀冷缩。岩石由各种矿物组成，而各种矿物的热力学性质是不同的，例如石英的热膨胀系数为 7.5×10^{-7} ，而正长石的则为 2.0×10^{-6} 。当昼夜或季节温度发生变化时，在矿物与矿物之间的接触面上产生张力，使岩石产生裂隙和崩解。粗粒结晶的花岗岩，由于其结晶矿物的膨胀幅度较大，因此这种作用较为明显。含有暗色矿物的岩石，由于它们具有更高的热辐射能力，从而导致其温度变化比较大，因此像玄武岩、辉长岩以及辉绿岩等一些深色岩石常产生剥蚀现象。而由单一矿物集合形成的岩石或浅色岩石（如石灰岩、石英岩等），由于它们一般受到较小的温度影响，因此其崩解速率较为缓慢。在成土过程的漫长地质年代里，由于温度的反复变化，即使坚硬的岩石也会逐渐散碎。同时，由于岩石内外温度不均也会引起岩石的崩解而破碎。

降雨后浸入岩石缝隙中的水，当温度下降至冰点以后则结冰，导致其体积膨胀增大约 $1/11$ ，由此所产生的压力可高达 $960 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，从而引起岩石破裂。落在岩隙中的碎石，起着像楔子一样的作用。当碎石受热膨胀时，促使岩隙扩大；而当碎石冷却收缩时，这些碎石则向岩缝中坠落，对岩体产生劈裂作用，从而对岩石的破碎起到促进作用。

风和流水对岩石的摩擦侵蚀也在物理风化过程中起着重要的作用，尤其是在携有泥砂时其作用更为强烈（图 2.1）。此外，冰川活动也可引起岩石的破碎。

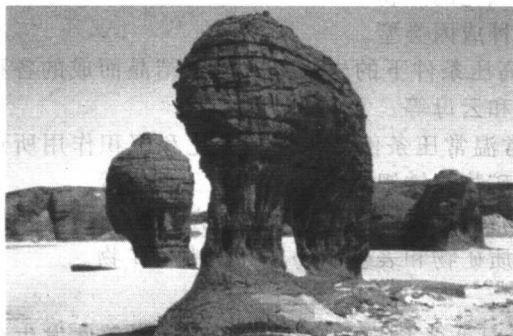


图 2.1 风蚀蘑菇

在大陆性气候的干旱地区，由于昼夜温差悬殊，因此物理风化作用比较强烈，地面上多形成乱石滩，其风化产物粗糙并且夹杂较多石砾。在较高的山地，由于结冰和重力等综合因素的作用，有时在山麓易形成倒石堆，残留的岩石依然耸立。

矿物物理风化作用的结果使得岩石由大块变成碎块，再逐渐变成细颗粒，从而增大了介质的通透性（通过空气和水分的能力）及其表面积，为化学风化创造了条件。物理风化改变了

了碎石颗粒的形状和大小，但极少改变其化学组成，因此物理风化的产物称之为原生矿物。

2.1.2.2 化学风化作用

化学风化又称为化学分解作用。化学风化主要是指矿物与水、二氧化碳或氧气等进行的各种化学反应而产生新的物质的过程。这些新的生成物称之为次生矿物。化学风化过程不仅