

ISSN 1002—6819

农业工程学报

TRANSACTIONS OF THE CHINESE SOCIETY
OF AGRICULTURAL ENGINEERING

1992年6月 第8卷 增刊

June 1992 Volume 8 Supplement

广义土壤缓冲性与土壤污染专辑

1992

中国农业工程学会出版

欢迎订阅 1992 年《农业工程学报》

农业工程学，是近三十年来国际上发展起来的新兴学科。它是介于工程技术与生物技术之间的边缘学科，又是一门综合性、实践性、生产性极强的应用科学技术。1985年国家科委批准创办《农业工程学报》，该刊为国家一级综合性学术刊物。

《农业工程学报》主要刊登：土地开发利用工程、农村能源工程、畜牧工程、设施园艺工程、农业建筑工程、农产品加工工程、农业系统工程、农业机械化电气化、农业工程技术经济、农业遥感、农业电子技术与计算机应用等方面的科研成果、学术论文、综合述评、研究简报及论文摘要等。还详细刊登本学会组织开展的国内外学术活动、报导最新学术动态与大量科技动态信息。

《农业工程学报》既是学术园地，又是学科论坛；既交流提高学术研究水平，又密切联系农业生产实际，适于农业及有关的各科研、教学、生产、管理部门广大科技人员、技术推广人员、大专院校师生、技术管理干部等阅读、参考。

《农业工程学报》为季刊，16开、120页，每季末月底出版，1992年每期国内本定价5.00元，全年20元。

本刊由河北廊坊邮局发行，请各单位广大读者注意，直接到当地邮局办理订阅手续，邮发代号为18-57。如错过订期，可到本刊编辑部补办手续。若各地读者需要本刊过期的刊物，尚有少量余存及合订本，可直接与本刊联系函购。

本刊地址：北京朝阳区农展馆南路《农业工程学报》编辑部 邮政编码：100026

开户银行：北京市农业银行朝阳支行 户名：中国农业工程研究设计院

账 号：5312-12492 电话：5003366-2903

农业工程学报

(1985年5月创刊)

1992年第8卷 增刊

(季刊 每季末月底出版)

Transactions of the Chinese Society

of Agricultural Engineering

Supplement 1992. 6

(Quarterly)

主编 陶精来

出版 中国农业工程学会

编辑 《农业工程学报》编辑部

排 版 本刊编辑部

印 刷 北京714印刷厂

发 行 河北省廊坊市邮政局

Edited and published by the Chinese

Society of Agricultural Engineering

Agricultural Exhibition Road South,

Beijing, China

Telephone: 5003366-2903

Cable: CAAERP

国内统一刊号：CN11-2047/S 国内代号：18-57

定价：3元

(92)京新出报刊准字第043号

广义土壤缓冲性与土壤污染专辑

SOIL BUFFERING IN BROAD SENSE AND SOIL POLLUTION

目 次 CONTENTS

序.....	辛德惠(1)
Preface	Xin Dehui
前言.....	华 娥(3)
Forward	Hua Lao
广义土壤缓冲性 Soil Buffering in Broad Sense	
广义土壤缓冲性研究	
——土壤缓冲性研究(一)	华 娥 陈承慈(1)
Study of Soil Buffering in Broad Sense	
——Study in Soil Buffering(I)	Hua Lao, Chen Chengci
机械组成在土壤对镉的缓冲性中的影响	
——土壤缓冲性研究(三)	华 娥 张选武(11)
Effect of Soil Mechanical Composition on the Soil Buffering to Cd	
——Study in Soil Buffering (3)	Hua Lao, Zhang Xuanwu
碳酸盐在土壤对镉的缓冲性中的作用	
——土壤缓冲性研究(五)	华 娥 李香真 刘 英(23)
The Effects of Carbonate on Soil Buffering to Cd	
——Study in Soil Buffering (5)	Hua Lao, Li Xiangzhen, Liu Ying
土壤酸度与土壤对镉的缓冲性	
——土壤缓冲性研究(六)	华 娥 马义兵 李香真(28)
Impacts of Soil Acidity on Soil Buffering Capacity to Cadmium	
——Study in Soil Buffering (6).....	Hua Lao, Ma Yibing, Li Xiangzhen
影响土壤对镉缓冲性综合因素的通径分析	
——土壤缓冲性研究(七)	华 娥 王兴仁 张录达(31)

A Path Analysis of Comprehensive Factors on the Soil Buffering Capacity to Cd

—— Study in Soil Buffering(7) Hua Luo, Wang Xingren, Zhang Luda

浅色草甸土对镉的吸附动力学

—— 土壤缓冲性研究(八) 华 珞 刘继芳 薄以超(41)

Kinetics of Cadmium Absorption in Light Coloured Meadow Soil

—— Study in Soil Buffering(8) Hua Luo, Liu Jifan, Jian Yichao

铜、镉、铅、氟所引起的土壤对几种营养元素的缓冲转化性

—— 土壤缓冲性研究(九) 华 珞 李香真 马义兵(46)

The Effects of Copper ,Cadmium, Lead, Flourine on the Soil Buffering Transform Capacity

to Several Nutrition Elements

—— Study in Soil Buffering(9) Hua Luo, Li Xiangzhen, Ma Yibin

土壤污染研究方法 Research Methods on Soil Pollution

土壤中重金属形态分析方法评述 马义兵 华 珞(53)

Heavy Metal Ion Speciation and Analysis in Soils Ma Yibing, Hua Luo

运用化学复印膜法研究田间土壤植物系统中元素的状态 华 珞 范业宽 刘全义(59)

Determination of Element Forms by Chemiblotting in the Field for Soil-plant System

..... Hua Luo, Fan Yekuan, Liu Quanyi

运用差热分析研究铜、铅、镉、氟对土壤理化性状的影响 华 珞 刘全义(68)

Study on the Effects of Cu,Pb,Cd,F to Soil Physical and Chemical Properties by Differential

Thermal Analysis Method Hua Luo, Liu Quanyi

运用红外光谱分析镉污染及改良剂在土壤植物系统中作用机制 华 珞 李香真(75)

Study on the Mechanism of Cd and Meliorators Affecting in Soil and Plant System by Method of Infrared Spectrum Hua Luo, Li Xiangzhen

土壤环境污染评价与治理 Appreciation and Harness on Soil Pollution

土壤环境中重金属污染状况评价方法探讨 徐红宁 许嘉琳(83)

Methodology for Evaluation of Heavy Metal Pollution in Soil Environment

..... Xu Hongning, Xu Jialin

土壤污染的治理方法研究 华 珞 陈承慈 刘全义(90)

A Study on Methodology in Amelioration of Soil Pollution

..... Hua Luo, Chen Chengci, Liu Quanyi

有色金属矿区农田生态系统中重金属的循环与调控 杨居荣 许嘉琳 纳宇 毕军(100)

The Circulation Adjustment of Heavy Metals in the Agri-Ecosystem

of the Nonferrous Mining Area Yang Jurong, Xu Jialin, Meng Yu, Bi Jun

稳态流条件下可溶性物质在土壤中运移的研究 王 坚 陈承慈(109)

A Study on the Solute Transport in Soils with Steady-state Flow

..... Wang Jian, Chen Chengci

- 砷在黄棕壤中的平衡状况及其作物效应..... 李勋光 李小平(116)
Equilibrium State of Arsenic in the Yellow Brown Soil and Its Effects on Crops
..... Li Xunguang, Li Xiaoping
- 外源、铜、铅、镉在土壤中的形态分布规律以及碳酸钙的影响机制研究
..... 马义兵 阎龙翔 黄友宝(122)
Form Distributions of Copper, Lead and Cadmium in Soil and Influences by Calcium Carbonate
..... Ma Yibing, Yan Longxiang, Huang Youbao
- 配位体对玉米根吸收镉的影响..... 张素芹 杨居荣(128)
Effect of Ligands on Cadmium Absorption by Corn Root Zhang Suqing, Yang Jurong
- 浸提时间、水土比和 pH 值对土壤中水溶态金属离子浸出量的影响 马义兵(133)
Effects of pH, Extraction Time and Water/Soil Ratio on Water Soluble Heavy Metals in Soils
..... Ma Yibing
- 污灌对石灰性土壤和地下水盐分组成的影响..... 李国学 白瑛(139)
The Influences of the Sewage Irrigation to the Salinity Composition in the Lime Soil and the
Underground Water Li Guoxue, Bai Ying
- 污灌区地下水水质变异的主要特征:矿化作用和硬度增长的原因和特点..... 李国学 白瑛(146)
The Main Variation Characteristicis of the Underground Water Quality in the Sewage Irrigation Area;
the Causes and Characteristics of Mineralization and Increased Hardness
..... Li Guoxue, Bai Ying
- 人工土快滤系统净化污水的化学与微生物特性及其氯化消毒的研究
..... 李国学 张祖锡 刘英 王长江(152)
Study on Chemical and Biological Characteristics and Chlorine Disinfection of the
Effluent from the Artificial Soil Rapid Infiltration System
..... Li Guoxue, Zhang Zuxi, Liu Ying, Wang Changjiang
- 污水经不同程度净化处理后灌溉对绿地环境微生物的影响
..... 李国学 张祖锡 刘英等(158)
The Irrigation Affection of Sewage Treated in Various Degree to the Microorganism
in the Grass Environment Li Guoxue, Zhang Zuxi, Liu Ying, Huang Manfeng
- 磷肥工业废水中氟的土壤处理途径研究..... 王素芬 张平 王华东(163)
Land Treatment for Fluorine in Effluent from Phosphoric Ferlilizer Industry
..... Wang Sufeng, Zhang Ping, Wang Huadong

序

土壤是人类赖以生存的自然环境和农业生产的重要资源。世界面临的粮食、资源和环境问题与土壤密切相关。随着社会现代化和生产的发展，土壤环境污染问题日益严重，已引起人们的关注。

由于土壤侵蚀、污染，世界上 70% 的土壤需要改良，而今后的 100 年中，农业土壤的面积将显著减少，据估计，在全部人类历史中将丧失 20 亿公顷良田。

土壤污染问题在我国尤为严峻，由于工业、乡镇企业和农业集约化的发展，工业废水、废气、废渣、农药、化肥残毒等越来越多地污染土壤，使我国本来已低于世界平均水平三分之一的人均 0.1 公顷农田越发濒临危机。据有关资料报道：1982 年我国镉污染土壤 1.33 余万公顷（20 余万亩），每年产镉米 5000 多万公斤，汞污染 3.2 万公顷（48 万亩），每年产汞米 1.95 亿公斤，农药污染土壤约 0.13~0.16 亿公顷，氟污染 66.67 万公顷（1000 万亩）。使全国约有 0.2 亿公顷（3 亿亩）耕地受不同物质，不同程度的污染，占全国 1 亿公顷（15 亿亩）耕地的五分之一。每年因污染损失粮食 1165 万吨。

1986 年国际土壤学会在西德汉堡举行十三届大会：“土壤胶体表面”工作组在比利时举行“土壤胶体——土壤溶液界面间的反应”学术讨论会上，表现出土壤化学研究的两个新动向：（1）环境污染对土壤化学的冲击；（2）土壤化学研究中的模式化。

而我国土壤污染研究始于 70 年代初，比国外晚近十年。起初，研究水库底污泥中的污染物，土壤污染物背景值调查，污染物含量分析。70 年代末研究农药，重金属及某些生物性污染物。80 年代主要是环境容量研究，土壤背景值调查研究，污染物标准研究，以及土壤侵蚀污染，土壤污染生态效应，土壤污染模型等等。最近国内主要研究污染物在土壤中的形态、转化、迁移；污染物对生物、微生物及土壤理化性质的影响，污染物环境质量标准等等。而从土壤对污染物的缓冲性方面研究土壤对污染物的抵御能力，还很鲜见，尤其是对影响土壤对污染物的缓冲性的因素，以及它们之间的量的关系，进行数学模拟等还未见有报道。一些有远见的土壤专家曾期望将有人研究土壤对污染物的缓冲性。

我们欣喜地看到，该论文专辑在国内首次提出广义土壤缓冲性的概念，即当水分、温度、时间等外界条件变化时，土壤抵御其组分浓（活）度变化的性质。它把土壤缓冲对象从狭隘的酸、碱，扩展到对养分元素、污染元素，对研究土壤污染机制及施肥原理开辟了新的思路。论文集提出了土壤对污染物的缓冲性指标及平均缓冲性、即时缓冲性、缓冲基质性、缓冲转化性等一系列新概念。围绕土壤对污染物的缓冲性这一主题进行了一系列试验及研究，并对一些新的分析方法及土壤污染治理方法进行了探讨。虽然这只是土壤学科及土壤环境保护领域中的一株新苗，幼苗，嫩苗，还需要进行大量试验及深入研究，并与生产实践相结合，但它毕竟给学科的发展带来了新意和生气。

值得注意的是土壤环境容量与缓冲容量这两个容易混淆的概念：土壤环境容量是指使植物不受危害、地下水及环境不受污染的土壤中污染物的最大容量。它受土壤、生物及环境等因素影响，例如不同土壤，不同施肥历史、耕作条件、轮作制度，不同植物、品种、生育期、不同气候

(温度、水分)、地形条件,不同污染物,土壤的环境容量不同。而土壤对污染物的缓冲容量是指侵入单位数量污染物所引起土壤溶液中某组分浓(活)度变化量。它是土壤的客观属性。主要是从机制上,土壤化学角度研究土壤污染。土壤环境容量与缓冲容量是两个绝然不同而又相互联系的概念。

在土壤学科各分支蓬勃发展的今天,我们希望作者与广大土壤环境工作者沿着广义土壤缓冲性这个研究方向大踏步前进,进一步充实、丰富、深入这一理论的研究,并为农业生产服务,取得丰硕成果。

辛德惠

1991.12.20

前　　言

随着土壤环境污染日益严重,研究土壤对污染物的缓冲性越来越显得重要。本论文专辑第一部分对广义土壤缓冲性概念的演变及其研究动态进行综述。并通过不同生物气候带下几种土壤对污染物Cu、Pb、Cd、F的缓冲性的测定,分析其影响因素^{*}为准确了解各影响因素与土壤对污染物的缓冲性之间的量变关系,分别在模拟不同土壤pH值,粘粒含量,碳酸钙含量,有机质及腐殖酸含量下,测定不同污染程度的土壤对镉的缓冲性,并通过土壤吸附特性,土壤对Cd的吸附动力学,CEC,Cd在土壤中形态组分及土壤溶液络合特性,难溶化合物溶解特性的测试,定量分析了各因素所起的影响作用及缓冲机制。除上述一系列单因素试验外,又进行综合因素在土壤对污染物缓冲性中的影响试验。对上述数据进行通径分析,从而确切了解各因素对土壤缓冲性的直接、间接影响,作用程度、间接作用的途径,决定程度的顺序性等等。为正确评价与调控土壤污染状况,预报、预测土壤未来污染程度提供科学依据。

论文专辑第二部分介绍研究土壤污染的不同方法,其中包括:①应用苏联首先研制的化学复印膜的方法测试田间土壤植物系统中元素的状态;②应用差热分析法研究污染物对土壤理化性状的副作用,例对土壤水分,各温度阶段的活化能,对有机质边缘或中心部分的分解的影响等;③应用红外光谱研究污染物及改良剂在土壤植物系统中的作用机制;④对土壤中各种形态重金属的浸提剂的使用及分析方法进行全面介绍和评价。

论文专辑第三部分包括土壤污染的评价方法及治理方法研究。主要有矿区附近农田生态系统中污染物循环与调控;被污染的溶质流在土壤中的迁移规律研究;各种污染物在土壤中的形态分布,转化迁移,生物效应;污水灌溉区的水质特点,生态效应及其治理等等。

本论文专辑既介绍了土壤环境污染方面的理论上的新概念,思路和研究方法,又介绍了土壤污染评价治理方面的研究。论文集主要由北京农业大学土化系,北京师范大学环科所,中科院南京土壤所及中国农科院土肥所的部分同志完成。论文集受到农业部教育司毛达如司长的大力支持和帮助。论文经北京农业大学刘念祖教授,王宏康教授,北京师范大学许嘉琳教授,杨居荣副教授悉心审阅与指导。与此同时受到北京农业大学与北京师范大学其他许多同志的支持和帮助,谨向上述同志致以衷心的感谢!论文专辑的筹集工作由北京农业大学华珞博士负责。因水平有限,时间仓促,一定存在许多缺点和错误,敬请同行同仁提出批评指正。

华　珞

1991年12月17日

* 中苏部分土壤对Cu、Pb、Cd、F的缓冲性及影响因素——土壤缓冲性研究(二)。见《北京农业大学学报》,1991(2)。

有机质及腐殖酸在土壤对Cd的缓冲性中的影响——土壤缓冲性研究(四)。见《腐殖酸》,1991(4)。

广义土壤缓冲性研究

——土壤缓冲性研究(一)

华 珞 陈承慈

(北京农业大学土化系)

提 要 综述了土壤缓冲性的研究历史和现状。着重阐述土壤缓冲性的概念和原理。随着生产实践与科学技术的发展,土壤缓冲性概念已由单一、狭义地对酸、碱的抵御能力发展为广义的概念:即当水分、温度、时间等外界条件发生变化时,土壤抵御其组分活(浓)度变化的能力。尤其是土壤对营养元素及污染物的缓冲性更具有现实意义。还对影响土壤缓冲性的土壤理化性质及外界因素作了探讨,并且通过试验分析土壤对污染物的缓冲性及影响因素。对今后该领域的研究也提出了展望。

关键词 土壤缓冲性 土壤养分 土壤污染物 土壤反应

1 前 言

土壤缓冲性研究与生产实践和科学发展紧密联系。随着当前工农业生产的发展,土壤科学的发展与其它学科的渗透,使土壤缓冲性成为越来越不可忽视的土壤性质和肥力指标。它已由单纯狭隘地土壤对酸、碱的抵御能力,发展为今天广义的概念:即土壤因水分、温度、时间等外界因素的变化,抵御其组分活(浓)度变化的性质。进而对养分元素,污染元素的缓冲性进行研究。

2 土壤缓冲性的研究历史

土壤缓冲性的提出和研究是随着人们对土壤酸度的认识以及指导施用石灰而得到重视的。早在 1910 年~1917 年,人们就注意到,在美国 Florida 州桔园中,由于不加辨别地大量施入石灰,造成对柑桔的危害^[1]。因而人们认识到控制适宜土壤 pH 值的重要性。

随着化学概念和原理不断渗透到土壤学领域中,早在本世纪 20 年代,人们就开始用滴定曲线的方法研究土壤盐基交换量。例如,1925 年,Hiessink DJ. 就用该法确定土壤盐基交换量^[2]。这种方法通常用强酸淋洗土壤或粘粒,然后用水冲洗或渗析除去过多的盐。再用强碱滴定,绘出 pH-NaOH 的滴定曲线。后来人们通过滴定曲线,发现土壤具有弱酸的性质,^[3,4]。1939 年 Bradfield 通过方程 $pH = pK + \log \frac{盐}{酸}$ 得到土壤胶体“明显的解吸常数”。目前可查的资料中,最早用滴定曲线确定土壤缓冲性的是 Wilson BD. 和 Price MJ. (1933 年)^[5]。此后,有许多作者报道了土壤缓冲性与盐基饱和度及土壤阳离子交换量的关系,如:Peech, Michael(1941),认为土壤盐基交换量越大,缓冲能力也越强^[6]。Mehlich Adolf(1941)认为土壤盐基非饱和度和 pH 的关

* 国家教委留学回国人员工作资助费资助项目及博士后基金资助项目。

系受盐基交换矿物本质的影响，不受盐基交换量和缓冲力的影响。因而盐基非饱和度与 pH 的关系可以作为土壤分类，以及确定施肥或施用石灰的指标^[1]。从 40 年代到 60 年代，主要用缓冲容量和滴定曲线来确定酸性土壤石灰的施用量。如 Dunn LE. (1943) 报道了用滴定曲线确定土壤对石灰的施用量^[2]，Roussopoulos NC. (1956) 推导了一个计算表面缓冲容量(pK)和实际缓冲容量(R)以及石灰用量(B)的公式^[3,4]：

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK} + \log \frac{S}{T - S} \\ R &= \frac{dB}{d\text{pH}} = 2.303 \frac{S(T - S)}{T} \\ B &= R_m [(\text{pH}) - \text{pH}] \end{aligned}$$

式中 S ——可交换阳离子；

T ——阳离子交换容量；

R_m ——在 pH 调整间隔内的平均缓冲容量；

B ——酸度从 pH 变到(pH)土壤所需添加的 CaO g/kg 干土量^[3]。

在此期间，也有许多有关土壤缓冲性与营养元素有效性，即活度关系的报道。如：Zanevich VE. 1940 年报道土壤缓冲性与 P_2O_5 和 K_2O 移动和固定的关系^[10]。Chanturiya IA. 1964 年报道茶园系统地施用 N.P.K 肥料可提高土壤对酸和碱的缓冲性，但不同土壤的影响程度不同^[11]。Barrow NJ. 1967 年报道植物对磷的吸收与磷势及土壤对 PO_4^{3-} 缓冲容量的关系^[12]。他将一种叫 Bromus mollis 的植物种植 183 天，设 42 种土壤和 2 个施磷肥水平，将植物前后剪下五次进行测定， PO_4^{3-} 位能表达为 $-(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4^-)$ ；土壤对 PO_4^{3-} 的缓冲容量是取在恒温恒湿下达到平衡之前的土样测定。因此，作物磷的不断吸收可以表达为： $0.0375(t-21)(1-b)(0.92 + 0.0043t + \text{势能})$ ，这里 $(1-b)$ 是土壤缓冲容量的一个指标。 t 是播种后天数。NYE P H. 1966 年还报道了养分密度和土壤缓冲指数，以及吸收指数，根的大小及根毛数量与养分扩散吸收的关系^[13]。

70 年代，人们对缓冲性的研究不多，报道很少。

80 年代以后，土壤缓冲性又重新受到重视。这与人们开始对环境污染问题重视有关。尤其是注意到酸雨以及其它污染物，如农药、除草剂、重金属对土壤污染越来越严重。对土壤缓冲性的研究也从单因素向多因素综合研究、从静态向动态研究发展。随着电子计算机的使用，研究又向模型化发展，对污染进行模拟、预测。如 Zusevies J Andrew 1980 年研究土壤缓冲性与 pH、土壤质地，有机质含量以及阳离子代换量， CaCO_3 含量及盐基饱和度等的关系^[14]。80 年代初，许多研究者建立了计算机模型探讨土壤对酸雨的反应。有单因素的简单模型^[15,16]，也有多因素的系统的复杂模型^[17,18]。Levine ER. 和 Ciolkosz EJ. 1988 年建立了一个模拟宾夕法尼亚两层(A 层和 B 层)土壤对酸雨敏感性的数学预报模型^[19]。模型包括暖湿气候下土壤对中和酸的缓冲作用及土壤对硫酸盐的吸附、阳离子交换、矿物风化、三氧化物沉淀以及解离过程。此外还研究了降雨、人渗、径流等水分运移过程以及其它土壤的物理和化学过程。他将土壤分为敏感和不敏感两组，模拟结果表明，不敏感土壤可以抵御酸雨达 90 年。

80 年代以后，土壤缓冲性概念扩展到对污染物的缓冲作用。德国的 Franzle O. 描述了欧洲土壤对污染物的敏感性^[20]。文章主要介绍一个叫 TSI 的转化子系统。该系统表达土壤吸附和解吸过程，决定着土壤缓冲容量，并认为土壤组分中具有巨大表面积和带电性主要是有机质，

其次是粘土矿物,金属氧化物和氢氧化物,它们在很大程度上决定着土壤吸附和解吸过程。有关的边界条件一方面选择了化合物的浓度,解离常数或极性;另一方面是土壤湿度,温度,pH值,氧化还原电位。模拟结果用相关矩的方式表示。为使模型能真实地反映和预测实际情况,必须对系统进行分析测试,和土壤淋洗实验。

首先,必须选择有代表性的土壤,并测定土壤中各种化合物之间的相互关系及反应,还必须足够准确地确定土壤与化合物之间的物理和化学作用,以及微生物活动。

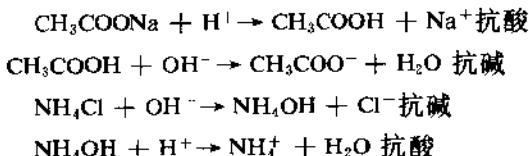
其次,为验证模型,应做土壤淋洗实验。开始时用简单实验室震荡提取和小规模渗滤管(lysimeter)实验。然后用实验室或田间大规模的整体原状土渗滤水池(lysimeter)加以补充。最后在田间大规模地选择具有聚合土体(polypedon)的土壤进行实地实验。

对实验结果还应作聚类分析或熵分析。

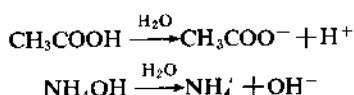
Franzle 在文章中描述了欧洲七个地质单元土壤对除草剂 2,4-D 的缓冲容量的差异。

3 土壤缓冲性概念及其研究现状

3.1 狭义土壤缓冲性 指在有酸、碱物质加入时,土壤阻止其溶液 pH 值变化的能力,即土壤抗酸,抗碱,抗稀释的能力。缓冲系统必须具备缓冲对,即弱酸及弱酸盐,或弱碱及弱碱盐。下面以 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 为例说明其原理:

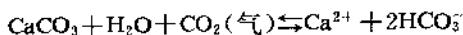


如果溶液稀释了, H^+ 或 OH^- 减少,下列反应向右进行,以弥补 H^+ 或 OH^- 的减少。



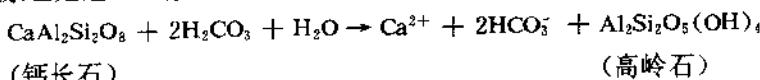
土壤中含有许多弱酸,如碳酸、硅酸、磷酸、腐殖酸、各种有机酸及其盐类,是良好的缓冲物质。但上述存在于液相中的物质对土壤的缓冲作用很小,土壤中 90% 以上的缓冲作用是由于土壤固相物质的存在。Ulrich(1983,1986)将土壤固相物质的缓冲范围划分五组⁽²¹⁾:

3.1.1 碳酸盐组 当土壤溶液的 pH=8.5~6.2 时,土壤中的缓冲作用主要取决于 CaCO_3 的溶解速度。



这时土壤溶液 $\text{pH}=6.03 - \frac{2}{3} \log P_{\text{CO}_2}$ 其中 P_{CO_2} 为空气中 CO_2 分压。如果土壤中 CaCO_3 为细粒分散状, CO_2 速度产生快,土壤缓冲速度就会很快。

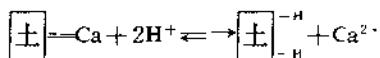
3.1.2 硅酸盐组 当土壤溶液 $\text{pH}=6 \sim 5$ 时,碳酸盐已不能起主要缓冲作用。这时硅酸盐起缓冲作用。其原理是通过硅酸盐矿物风化,矿物晶格中释放出碱金属与碱土金属而消耗质子。



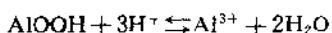
上述反应分几个阶段,释放出的金属离子被新形成的粘粒吸附,质子形成难离解的硅酸,硅酸又形成 SiO_2 与 H_2O 。当土壤中质子增加速度超过硅酸盐质子化速度,则土壤中缓冲作用由

阳离子交换取代硅酸盐质子化。这种转变是可逆的。如质子增加速度小于硅酸盐风化速度，则土壤又转变为由硅酸盐缓冲。

3.1.3 阳离子交换 交换性盐基离子，主要是变换性 Ca^{2+} 在缓冲酸化上起决定性作用。当土壤中交换性钙饱和度高于阳离子交换量的 5~10%，则进入土壤中的 H^+ 主要由离子交换缓冲。

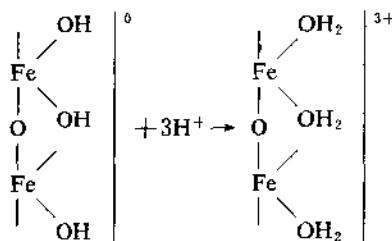


3.1.4 铝缓冲范围 当土壤溶液 $\text{pH} < 4.2$ 时，土壤进入铝缓冲范围，这时铝离子在交换性盐基占主导地位， H^+ 、 Mn^+ 、 Al^3+ 、 Fe^{2+} 可占交换性阳离子 90%。而交换性 Ca^+ 、 Mg^{2+} ，则少于 10%。

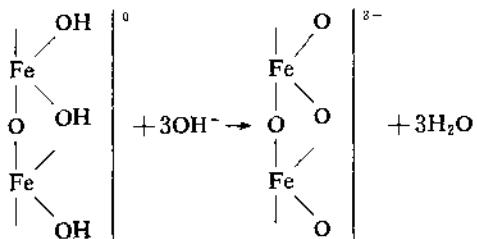


铝缓冲作用不是直接按上式进行，而是形成新的过渡性含铝化合物，如：聚合态羟基铝离子，羟基硫酸铝等。土壤中只要有溶解速度高的羟基铝化合物存在，土壤就处于铝缓冲范围。

3.1.5 氧化铁缓冲范围 当土壤溶液 pH 低于其电荷零点时，氧化铁从溶液中吸收质子。



当溶液 pH 值高子其电荷零点时，其表面质子可以解离而与溶液中 OH^- 生成水。



土壤缓冲性的表示方法：

- 1) 缓冲曲曲线：作 pH 与碱 (KOH) 滴定用量的曲线。
- 2) 缓冲容量：使 100 g 土改变一个 pH 值所需酸和碱的量。
- 3) 缓冲面积：图 1 是苏联生草灰化土和黑土 的缓冲曲线⁽²²⁾。用石英砂作对比实验，求出土壤缓冲曲线与对照之间的面积，用来表示缓冲性。显然，面积越大，缓冲性越强。

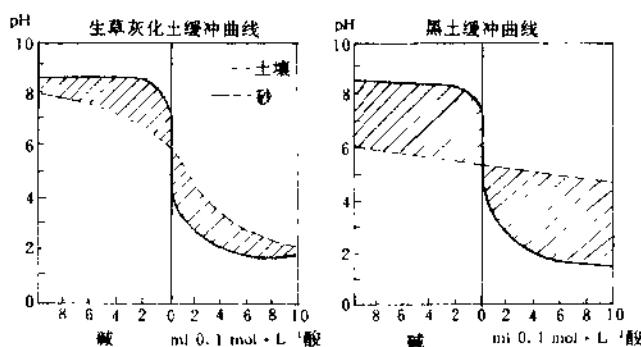


图 1 土壤缓冲曲线

3.2 广义土壤缓冲性 指在温度、湿度及其它外界条件改变下,土壤抵御其组分浓度变化的能力(性质)^[22]。如果用 B 表示土壤缓冲性, ΔX 表示某元素(浓活)度变化, ΔA 表示环境变化,则缓冲性用下式表示: $B = \frac{\Delta X}{\Delta A}$ 。

如果分别用 Δt^0 , Δt , Δw 表示温度,时间,水分的变化,则由单一外界因素变化引起土壤缓冲性由下列式子表示: $B_{t^0} = \frac{\Delta X}{\Delta t^0}$; $B_t = \frac{\Delta X}{\Delta t}$; $B_w = \frac{\Delta X}{\Delta w}$ 。

若求缓冲性相对含量,以温度变化引起土壤某元素活度变化为例,以下式表示 $B_t\% = \frac{\Delta X \cdot 100}{\Delta t^0 \cdot X}$ 。

但在田间,季节性水分温度变化时,土壤缓冲性由下列综合因素表示: $B = \frac{\Delta X}{\Delta t^0 \cdot \Delta t \cdot \Delta w}$

下面介绍几种缓冲性概念,这方面苏联工作做得较多。

3.2.1. 土壤缓冲容量 指向土壤投入或减少某种组分时,土壤抵御其溶液中该组分浓(活)度变化的能力。分为正缓冲容量和负缓冲容量。正缓冲容量为加入某种组分时的缓冲容量; $B_+ = \frac{\Delta X_{\text{增加}}}{\Delta Y_{\text{投入}}}$ 。 ΔX 为运动态含量,包括水溶态和代换态含量。负缓冲容量为减少某种组分时的缓冲容量,它表示土壤溶液中某组分浓(活)度改变一个单位时所需要减少土壤中该组分的量。用下式表示: $B_- = \frac{\Delta C}{\Delta A}$; C 表示能被离子代换剂吸附去的某元素的量; A 为土壤溶液中该元素的浓(活)度。

3.2.2. 土壤缓冲基质性(буферная матричность) 向土壤补充某种组分时,使该组分形态不变的性质。主要用于连续测定该组分形态时研究该组分的吸附问题。

3.2.3. 土壤转化缓冲性(буферность трансформации) 在向土壤中补充其它成份,例如农药、除草剂等,使土壤组分浓(活)度发生变化的性质。主要用于测定在施入肥料,农药之前及之后土壤某组分运动态含量或浓(活)度变化。用转化常数表示,即改变一个单位被研究组分的浓(活)度所需施加肥料、农药或其它物质的量。

3.2.4. 缓冲常数 取决于土壤缓冲容量,具有三种类型:①某组分高运动态含量与低运动态含量之比。②组分含量与其同土壤结合紧密度(用从土壤吸收复合体上解吸下来进入土壤溶液所需自由能的变化量表示)之比。③组分含量与其可能吸附量或最大吸附量之比。

3.3 土壤对养分元素的缓冲性^[23] 土壤溶液中养分离子活度被称为植物营养元素的供应指标,但只是瞬时指标,因为植物不断吸收可使之减少,但土壤中固相盐类的溶解、土壤胶体表面离子代换、有机质及铝硅酸盐的风化又不断地进行补充。对不同元素及不同土壤其主导反应过程不同。土壤对植物营养元素的供应性一般由两个指标表示:①养分势(位)(потенциал элементов питания, nutrient potential)用反应过程中自由能变化衡量。②土壤对养分元素的势的缓冲性(потенциальная буферная способность почв)土壤抵抗养分势变化的性质。上述两指标只能在土壤固相液相平衡的系统中测定。假如离子 M 的偏克分子吉氏自由能为:

$\bar{G}_M = \bar{G}_M^0 + RT \ln A_M$ 其中: \bar{G}_M^0 : 标准状态下离子的自由能。 A_M : 离子从标准状态溶液到土壤溶液中的活度。这个过程的自由能变化为:

$$\Delta \bar{G}_M = \bar{G}_M^0 + RT \ln A_M - \bar{G}_M^0 = RT \ln A_M$$

或 $\Delta \bar{G}_M = -2.303RT \text{pM}$

如离子向相反方向运动,则:

$$\Delta \bar{G}_M = 2.303RT \text{pM}$$

如 Ca 与 K 分别向两个相反方向运动(离子代换),则:

$$\Delta \bar{G}_{Ca,K} = -2.303RT(pK - 0.5pCa) = -1364(pK - 0.5pCa)$$

该值称为钾离子势(钾养分位),也可表示为:

$$\Delta \bar{G}_{Ca,K} = 2.303 \cdot \lg \frac{A_{K+}}{\sqrt{A_{Ca+}}}$$

因一般土壤中 Ca 与 Mg 是比较稳定的,所以 K 离子势也可用(Ca+Mg)总和表示:

$$\Delta \bar{G} = -2.303RT(pK - 0.5p(Ca + Mg))$$

土壤对养分元素的缓冲性是土壤维持其溶液中养分元素的活度为相对稳定状态的性能。外界条件变化时,土壤中离子活度变化越小,其缓冲性越高,植物营养条件越加稳定。土壤对养分元素的缓冲性的测定以 K 为例:向各土样中分别加入等量的 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$,然后再分别加入不同量的 KCl,经过充分混合作用后,测定土壤溶液中的 K^+ 与 Ca^{2+} 的活度。图 2 是土壤对 K 的缓冲曲线。其中横座标 $AR = \frac{A_K}{\sqrt{A_{Ca+}}}$, 即 K^+ 的活度与 Ca^{2+} 的活度的平方根之比。

图中可见, AR_0 点表示代换性 K 的含量不改变,即当溶液处于动态平衡时,土壤胶体吸附及解吸 K^+ 相等。高于 AR_0 点,意味着土壤固液两相界面上吸附过程占主导地位;低于 AR_0 点,解吸过程占主导地位。图中直线部分 AB₁ 为矿物胶体平坦表面的非专性吸附,曲线部分为矿物胶体结晶断面及层间的专性吸附。一般认为从 AR_0 开始,到曲线的直线部分与纵轴交点的纵座标 ΔK_0 为对作物有效态 K,而曲线部分在纵轴上投影 ΔK_1 为缓效态 K,其对作物有效性显然低于 ΔK_0 。但是 ΔK_0 小于土壤交换态 K 含量,是否应被解释为开始用 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 的浓度太低。土壤对 K 的缓冲性的值用缓

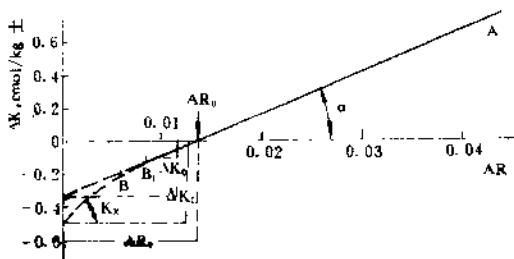


图 2 钾离子势和土壤对钾的缓冲性

含量,是否应被解释为开始用 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 的浓度太低。土壤对 K 的缓冲性的值用缓

冲曲线与横轴的夹角表示： $\alpha = \frac{\Delta K_1 - \Delta K_2}{\Delta R_1 - \Delta R_2}$ 夹角 α 越大，则土壤解吸或吸附 K^+ 的能力越强，则土壤对 K 的缓冲性越高；土壤溶液中 K^+ 的含量越能保持相对稳定。同理，土壤对 K 的缓冲性也可用钾的化学势 ΔG 表示： $\alpha = \frac{\Delta K_1 - \Delta K_2}{\Delta G_1 - \Delta G_2}$ 对三叶草的盆栽试验表明，有效态 $[K]$ 可以用钾的化学势和土壤对 K 的缓冲性 (ΠBC^*) 两个指标表示： $[K] = a + b \cdot \Delta G_{K,Ca} + c \cdot \lg \Pi BC^*$ 其中 a, b, c 为常数，相关系数达 $0.8 \sim 0.9$ 。

从上述分析可知，土壤对养分元素的缓冲性是一个重要的肥沃度指标，它涉及到土壤中养分的有效态含量，缓效态含量及它们的相互转化。

3.4 土壤对污染元素的缓冲性 由于土壤侵蚀、退化、污染，世界上 70% 的土壤需要改良，而今后 100 年中，农业土壤面积将显著减少。据统计，在全部人类历史中，丧失 $20 \text{ 亿 } \text{hm}^2$ 良田⁽²⁴⁾。近年来，我国由于工业，乡镇企业及农业化学化的发展，加之没有建立完善的环境监测，检验网络，使我国土壤污染越来越严重。我国本来已低于世界平均水平 $1/3$ 的人均 0.1 hm^2 农田越发频临危机⁽²⁵⁾。据有关资料报导，全国 $0.2 \text{ 亿 } \text{hm}^2$ (3 亿亩) 土壤受不同物质，不同程度污染，占我国耕地 $1/5$ ⁽²⁶⁾。

我国对土壤污染的研究始于 70 年代初，主要研究污染物的水平分布，垂直分布规律，重金属土壤背景值，污染物形态，转化，环境容量，等等，但鲜见从土壤对污染物的缓冲性角度研究。笔者研究了中苏六种土壤对 Cu, Pb, Cd, F 的缓冲性⁽²⁷⁾，为预防、控制、治理、预报土壤污染提供了部分科学依据。

挑选不同生物气候带有代表性的供试土壤：苏联莫斯科地区生草灰化土和潜育泥炭土、北京昌平县浅色草甸土(对照及长期化肥定位实验处理)、山西太谷县碳酸盐褐土、湖北武汉地区红壤及黄棕壤。选择 Cu, Pb, Cd, F 为供试元素，将上述土壤分别模拟不同污染程度，经过充分振荡，静置后，测试样品 pH 值，Eh 值，浓度(原子吸收光谱)，活度(离子选择性电极)。

将改变供试元素的单位施入量，土壤溶液中该元素浓(活)度变化量作为缓冲性指标。该指标越高，缓冲性越弱。

从上述实验得出结论：泥炭土，浅色草甸土，碳酸盐褐土对 Cu, Pb, Cd 缓冲性较强，对 F 缓冲性较弱；而红壤对 F 缓冲性最强，黄棕壤次之，红壤对供试重金属元素缓冲性较弱，黄棕壤次之。

分析影响缓冲性的因素及缓冲机制，并用大量补充实验进一步验证。

3.4.1 土壤酸碱度对缓冲性的影响 在酸性范围内，重金属呈溶解态。红壤 pH 值为 4，则对重金属缓冲性最弱。进一步实验证实：改变土壤溶液 pH，则土壤胶体对该阳离子的吸附特性及土壤溶液的络合特性都相应发生改变⁽²⁸⁾。对氟离子，在酸性条件下，众多 H^+ 在土壤胶体负电场周围形成正电荷屏障，使 F^- 较易接近土壤胶体负电场，所以红壤对 F 的缓冲性强。

3.4.2 有机质、腐殖质含量对缓冲性的影响 据 Bremner⁽²⁹⁾：每 1 kg 腐殖质有 200 cmol 左右的负电荷。所以腐殖质含量越高，对阳离子吸附越强。同时有机质可以与重金属形成各种形式的络(螯)合物。用苏联 Савич⁽³⁰⁾创立的土壤络合特性测试方法验证：泥炭土对供试重金属元素的络合特性最高，(有机质烧失量达 40%) 所以泥炭土对重金属缓冲性最强。

3.4.3 土壤化学组成对缓冲性的影响 山西碳酸盐褐土含 $CaCO_3$ 5%，浅色草甸土为 3.3% (气量法) 重金属能与碳酸盐形成沉淀，而使土壤对其缓冲性增加。进一步实验证明向供试土壤施加 $CaCO_3$ 时，则土壤中吸附态及碳酸盐结合态 Cd 含量增加⁽²⁸⁾。又对供试元素进行溶解性实

验^[31],得出该元素在土壤中以假设的碳酸盐,磷酸盐及氢氧化物(高pH值时)形式存在。

红壤中含Fe、Mn、Al较多,可与F形成络合物。供试红壤表层游离氧化铁含量为5.01%,粘粒化学组成中 Fe_2O_3 为15.52%, Al_2O_3 为27.38%(X射线荧光分析,华中农大土化系测试。)黄棕壤Fe、Al含量次之。所以红壤对氟的缓冲性最高,黄棕壤次之。

3.4.4 粘粒矿物种类及阳离子代换量对缓冲性的影响 前人工作证实北方土壤粘粒组成主要以2:1型蒙脱石组及水化云母组为主,所以阳离子代换量高,对重金属吸附性较强,缓冲性较强。对供试土壤对Cu、Pb、Cd的吸附曲线进行比较也进一步证实该结论^[31]。从另一角度分析,2:1型粘粒所形成负电场较1:1型粘粒高,则对氟负离子的负吸附强,也是造成北方土壤对F的缓冲性较弱的原因之一。

土壤粘粒矿物组成决定了土壤胶体零电荷点(ZPC)。我国土壤由南向北分布中,粘粒矿物有1:1型到2:1型的变化,氧化铁、铝逐渐减少,使土壤零电荷点由南向北逐渐降低:砖红壤4>红壤3>黄棕壤2.35>黄土2.25>黑土2.15^[32]。土壤零电荷点越低,则在正常pH值范围所带负电越多,对阳离子吸附越强,从而从另一侧面证实对金属元素缓冲性越强。

3.4.5 土壤质地愈粘重,对重金属的物理吸附及机械截持性越强 泥炭土为供试土壤中较为粘重的土壤,这不失为对重金属缓冲性强的原因之一。

3.4.6 施肥历史及熟化程度对缓冲性的影响 供试浅色草甸土中有两个施肥处理:①CK;②长期施用化肥(长期肥料定位实验:尿素240kg/hm²过磷酸钙270kg/hm²,硫酸钾225kg/hm²)。长期施用化肥使土壤酸化(pH值由8.2降至8.0),对重金属的缓冲性也有不同程度降低。生草灰化土一般pH值为6左右,而供试土壤却因长期施用石灰、绿肥,pH值已上升为中性(7.4),盐基总量(29.8加朋法测试^[33])也高于一般天然生草灰化土,所以对Cu、Pb、Cd的缓冲性较强。

通过详细分析论证,可以认为:有机质含量高,碳酸钙含量高,盐基代换量高,质地粘重,pH反应为中性偏碱,熟化程度好,粘粒组成以2:1型矿物为主的北方土壤对Cu、Pb、Cd等重金属的缓冲性强,对F的缓冲性弱。而氧化铁、铝、锰含量多,酸性的,粘粒组成以1:1型矿物为主的南方土壤对F的缓冲性强,对重金属缓冲性弱。

实验还得出对不同剂量的污染元素的侵入,土壤缓冲性不同。对不同深度土层的同一土壤对某种元素的缓冲性进行了比较。

通过上述分析,可以评价相同污染元素的相同污染量对不同土壤及作物生长影响不同,生物实验进一步证实这一点^[31]。通过分析也可以找出影响土壤对污染物的缓冲性的主要因素,调控该因素,即可调节土壤对某一污染物的缓冲性,进而提出预防,控制,治理土壤污染的措施。如果了解每年进出土壤的污染物的量,根据土壤缓冲性可以计算预报未来土壤污染状况,达到污染物极限容量的年限^[34]。

4 土壤缓冲性研究展望

土壤缓冲性既涉及到土壤表观上缓冲能力变化与容量,在机制上又涉及到土壤中许多复杂过程:例如离子的吸附与解吸;化合物的溶解与沉淀;络合物,鳌和物的形成与转化,氧化还原反应等等,同时又与外界水热条件,土壤酸碱度,土壤施肥历史,改良措施,熟化程度密切相连。它的研究是多学科领域的,既有土壤化学,土壤污染,植物营养,土壤生物,土壤物理,土壤

改良,土壤耕作等学科的研究,又有计算机技术,先进的统计方法,生物技术,热力学,动力学的影响渗透。其研究工作既艰巨又复杂。今后在各学科互相协作下,可望找出土壤缓冲性与外界环境变化,土壤性状之间的量变关系,使之能够定量地准确地指导农业生产。

论文经北京农业大学刘念祖教授悉心审阅和修改,在此表示衷心感谢。

参考文献

- 1 Floyd BF. Some Cases of Injury to Citrus Trees Apparently Induced by Ground Linetone Fla. Agr. Exp. Sta. Bul. 1917, 137:163-179.
- 2 Hissink DJ. Base Exchange in Soils. General Views Trans. Faraday Soc., 1925, 25:551-556.
- 3 Bradfield R. Some Chemical Reactions of Colloidal Clay. J. Phys. Chem. 1931, 35:360-373.
- 4 Puri AN. and Asghar, A. G. Titration Curves and Dissociation Constants of Soil Colloids. Soil Sci., 1938, 45:359-369.
- 5 Wilson BD. and Price MJ. The Buffer Capacity of Soils. Cornell Agr. Exp. Sta. Mem. 1933, 146.
- 6 Peech, Michael. Availability of Ions in Light Soil as Affected by Soil Reaction. Soil Sci. 1941, 51:473-1941.
- 7 Mehlich, Adolf. Base Unsaturation and pH in Relation to Soil type. Soil Sci. Soc. Proc 1941.
- 8 Dunn LE. Line Reguirement Determination of Soil by Means of Titration Curves. Soil Sci. 1943, 56:341-351.
- 9 Roussopoulos NC. The Buffer Capacity and Correction of Acidity of Soils. Ann. Agron. Paris 7, 1956, 147-157.
- 10 Zanevich VE. Buffer Capacity of Soils in Relation to the Processes of Fixation and Mobility of Nutrients. Sci. Stud. Sug. Res. Inst. Moscow Pedology No. 5, 1940(5) (1937, 1939).
- 11 Chantunya IA. Alteration of Buffer Properties of Krasnozem and Podzolic Soil by Mineral Fertilizers Agrokhimiya 1964, No. 11, 104-105.
- 12 Barrow NJ. Relationship Between Uptake of Phosphorus by Plants and the Phosphorus Potential and Buffer Capacity of the Soil. Attempt to Test Schofield's Hypothesis. Soil Sci. 1966, 104:99-106(Australia).
- 13 NYE PH. The Effect of The Nutrient Intensity and Buffering Power of a Soil, and The Absorbing Power, Size and Root Hairs of a Root, on Nutrient Absorption by Diffusion. Pl. Soil 1967, 25:81-105(oxford).
- 14 Zusevics JA. Relationship Between Buffer Capacity and Some Properties of Light Tropical Soil Commun. in Soil Sci. and Plant Analysis, 1980, 11(4):405-16.
- 15 McFee WW. Sensitivity of Soil Regions to Acid Precipitation. EPA-600/3-80-013. us-EPA. Corvalis, QR. 1980.
- 16 Reuss JO. and Johnson, D. M. Effect of Soil Processes on The Acidification of Water by Acid Deposition. J. Environ. Qual. 1985, 14:26-31.
- 17 Arp PA. and Rammarine S. Modeling and Verifying the Effects of Acid Precipitation on Soil Leachates: A Simple Approach. Dept. of Forest Resource Univ. of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick, Canada 1982.
- 18 Bloom PR. and Grigal D. F. Modeling Soil Response to Acidic deposition in Nonsulfate Adsorbing Soils. J. Environ. Qual. 1985, 14:489-495.
- 19 Levine ER. and Ciolkosz E. J. Computer Simulation of Soil Sensitivity to Acid Rain. Soil Sci. Soc Am. J. Vol. 1988, 52(1):209-215.
- 20 Fränzel O. Sensitivity of European Soil Related to Pollutants. In Scientific Basis for Soil Protection in The European Community. Edited by H. Barth and P. L' Hermite Elsevier Applied Science, London and New York. 1987
- 21 于天仁,陈志诚. 土壤发生中的化学过程,北京:科学出版社,1990.
- 22 Савич В.И. Методики комплексной оценки состояния ионов в почве Москва. 1980.
- 23 Орлов Д.С. Химия почв. Изд. МГУ. 1985.
- 24 Штефан В.К. Предисловие к русскому изд. Рэуле К. Кирстя С. Борьба с загрязнением почвы. Москва. Агропромиздат. 1986.
- 25 Справочник Китайская Народная Республика. Москва. изд. политической литературы. 1989.
- 26 陈怀满. 我国土壤污染现状,发展趋势及其对策. 南京:土壤学进展,1990,(1).