

土壤酸度與代換性氫、鋁的關係

凌雲霄 于天仁

(中國科學院土壤研究所)

關於土壤的酸度本質問題，有着很多不同的意見。有人認為土壤酸度是由於代換性氫離子所引起，有人認為是由於代換性鋁離子所引起，有人認為是由於兩種離子所共同引起。關於這個問題，契爾諾夫^[1]和 Trénel^[2]都已做了很好的總結。

在我國長江以南，分佈着廣大面積的酸性土壤^[3]，由於過高的土壤酸度對植物的生長是不利的，所以關於土壤酸度本質問題的研究，應該具有重要意義。本文是關於這個問題的研究的第一篇報告，希望根據大量土壤標本的分析結果和氫、鋁轉化過程的試驗，找出一些基本規律。

一、自然情況下的土壤酸度

所用的土壤標本一部分係 1955 年在江西湖南調查時所採，一部分係由本所華南土壤調查隊在最近一二年內在華南地區所採*。標本通過一厘米篩孔，用玻璃電極測 pH，水土比例為 2:1；另取 20 克土壤用 100 毫升 N KCl 淋洗，按 Соколов 法^[4]測代換性氫和代換性鋁；根據比較試驗，淋洗法所得結果較 Соколов 所用的平衡法稍高。四十幾個自然土壤的分析結果指明，對於紅壤和黃壤，其代換性酸幾乎全為鋁離子所引起；一般土壤的代換性氫量，均在每 100 克土壤中 0.05 毫當量以下，僅在土壤中含有大量有機質時，代換性氫量才可能超過 0.1 毫當量；海南島發育於花崗岩的黃壤表層，氫量可達 0.25 毫當量；但並不是所有的有機質含量高的土壤都含有大量的代換性氫，如台灣的一個灰棕壤含有機質 18.7%，而氫量僅為 0.07 毫當量。表 1 所列者為一部分代表性的分析結果。可以看出，代換性氫在總酸度中所佔的比例，一般均在 3% 以下。

為了預防在風乾過程中所可能引起的代換量的變化^[5]，所以在 1957 年在廣東東部和中部調查時，將所採標本密封於鋁盒內，帶回室內進行分析。用玻璃電極測 pH，水土比例為 5:1。25 克土壤加 150 毫升 N KCl 振盪 1 小時，過濾，按 Соколов 法測代換性酸。表 2 示這方面的部分代表性分析結果。可以看出，這一地區的土壤酸度，主要也是為代換性鋁離子所引起。32027 係緊接在枯枝落葉層之下，有機質含量很高，代換性

* 承何金梅、張俊民二同志供給一部分土壤標本，特此誌謝。

表 1 紅黃壤的自然土壤酸度(經風乾)

土壤號碼	採集地點	深度 (厘米)	母質及土類	pH (H ₂ O)	有機質 (%)	代換性酸 (毫克當量/100克土)			氫在代換 性酸中所 佔(%)	陽離子代 換量* (毫克當量/ 100克土)
						氫	鋁	總量		
23547	江西 峽江	0—7	砂頁岩(紅壤)	4.6	2.00	0.05	2.41	2.46	2.0	3.92
23264	江西 吉水	0—12	砂頁岩(紅壤)	4.3	1.34	0.03	3.92	3.95	0.8	4.85
23257	雲南 昆明	5—25	玄武岩(磚紅壤)	5.7	5.60	—	0.20	0.20	—	18.75
27766	海南 黃桐	0—20	玄武岩(磚紅壤)	4.8	3.20	0.02	1.46	1.48	1.4	6.18
25034	江西 浮梁	0—26	千枚狀頁岩(紅壤)	5.1	2.97	0.05	1.51	1.56	3.2	6.24
6		45—67		4.7	1.15	0.05	2.40	2.45	2.0	5.99
18062	台灣 台北	10—50	(灰棕壤)	4.6	18.70	0.07	4.72	4.79	1.5	26.89
27165	江西 東鄉	0—3	第四紀紅色粘土(紅壤)	4.0	3.93	0.04	6.20	6.24	0.6	9.33
6		3—25		4.2	1.21	0.02	6.12	6.14	0.3	8.39
27123	江西 東鄉	0—5	第四紀紅色粘土(黃壤)	4.3	6.13	0.04	4.08	4.12	1.0	8.53
4		5—15		4.4	1.83	0.03	4.05	4.08	0.7	6.07
26929	海南 瓊中	100	花崗岩(紅壤)	4.8	0.58	0	6.73	6.73	0	13.50
27846	海南 東方	4—11	花崗岩(黃壤)	4.6	4.64	0.25	6.23	6.48	3.9	9.66
27793	海南 那大	0—25	花崗岩(紅壤)	5.7	1.49	0.05	0.19	0.24	20.8	1.78

* 醋酸鉍法。

表 2 紅黃壤的自然土壤酸度*(未經風乾)

土壤號碼	採集地點	深度 (厘米)	母質及土類	pH		代換性酸 (毫克當量/100克土)			氫在代換 性酸中所 佔(%)
				(H ₂ O)	(KCl)	氫	鋁	總量	
31977	潮安峙溪	0—3	花崗岩(黃壤)	5.0	4.0	0.07	3.20	3.27	2.2
8		3—15		5.0	4.2	0.04	3.79	3.83	1.0
9		15—		5.2	4.2	0.04	4.66	4.70	0.9
31980	潮安峙溪	0—2	花崗岩(紅壤)	4.8	3.9	0.06	4.34	4.40	1.4
1		2—6		5.0	4.0	0.06	3.69	3.75	1.6
2		6—25		5.0	4.2	0.04	2.77	2.81	1.4
3		25—		5.2	4.2	0.02	3.40	3.42	0.6
P.22	陸豐南告	0—5	偉晶花崗岩(黃壤)	5.1	4.0	0.09	2.65	2.74	3.3
		5—20		5.0	4.1	0.07	2.51	2.58	2.7
		20—		5.0	4.2	0.06	2.23	2.29	2.6
32027	高要丁湖山	3—5	砂岩(黃壤)	4.1	3.1	0.26	7.73	7.99	3.3
8		5—20		4.2	3.4	0.09	7.85	7.94	1.1
9		20—40		4.3	3.3	0.07	3.63	3.70	1.9
32037	高要下賴	0—20	花崗岩(紅壤)	5.0	4.1	0.07	2.28	2.35	3.0
8		20—200		5.2	4.0	0.06	4.56	4.62	1.3
9		200—		5.2	4.0	0.05	6.33	6.38	0.8

* 錢承樑分析。

氫量可達 0.26 毫當量；其他各標本的氫量均在 0.09 毫當量以下。各剖面的代換性氫量，無論從絕對量或在代換性總酸度中所佔的比例來看，都有隨深度而漸減的趨勢。各礦質土層的代換性氫量與表 1 中的風乾標本比較起來似乎稍高，這可能與部分代換性氫在風乾過程中為鋁所代替有關。

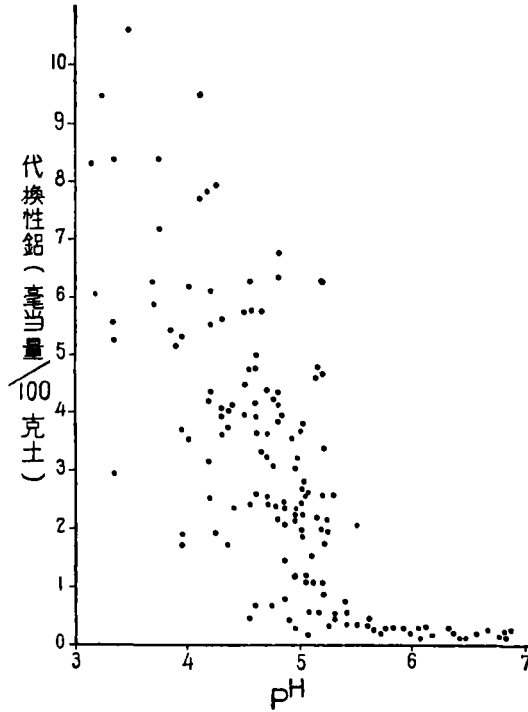


圖 1 土壤 pH 與代換性鋁量的關係

圖 1 示土壤 pH 與代換性鋁量的關係。其中一部分為自然土壤的分析結果，一部分係土壤加硫酸或 CaCO_3 調節 pH 值後測定者。可以看出，在 pH 5.5 以上時，代換性鋁量即很少；在 pH 5.5 以下時的代換性鋁量，決定於土壤的 pH 值和陽離子代換量。

因為華南地區的紅黃壤類土壤都是強烈淋溶的土壤，pH（鹽基飽和度）值的差別不是很大的，所以代換性酸度與陽離子代換量有密切相關，而這，又受到土壤母質和有機質含量的影響。例如高要的花崗岩所含雲母較多，並極易風化，所形成的土壤較粘重，代換量較大，所以代換性酸度值也高；陸豐的偉晶花崗岩所發育的紅黃壤的代換性酸度較低，潮安者則介於二者之間。高要丁湖山砂岩所發育的黃壤表層，雖然質地僅為壤土，但因為有機質含量很高，所以酸度可達 8 毫當量。表 1 中各標本的代換性酸量和陽離子代換量的大小，也基本上是由於這兩種因素所決定。

因此可以說，不論土壤經過風乾與否，其酸度主要是由於代換性鋁的存在所引起。由於表 1 和表 2 中所列的土壤代表着我國亞熱帶地區的廣大面積，所以這個結論對於我國長江以南的酸性土壤，可能具有普遍意義。

二、紅壤的滴定曲綫

爲了更好地根據氫質土和鋁質土的性質的異同來了解土壤酸度究竟是由那一種離子所引起，我們測定了幾個土壤標本的滴定曲綫。取強酸類陽離子交換樹脂 2 克(通過 35 孔篩)和第四紀紅色粘土 10 克，分別以 250 毫升 0.1 N HCl 和 0.1 N AlCl_3 溶液淋洗，用水洗去多餘的淋洗液(至無氯離子)後，立即在 50 毫升 1N KCl 溶液中直接用 NaOH 滴定，每次測定間隔時間 1 分鐘，所得的滴定曲綫示於圖 2。可以看出，紅壤不論用稀鹽酸或 AlCl_3 溶液淋洗，都與鋁質交換樹脂的曲綫相似，這也可說明，紅壤即使用 HCl

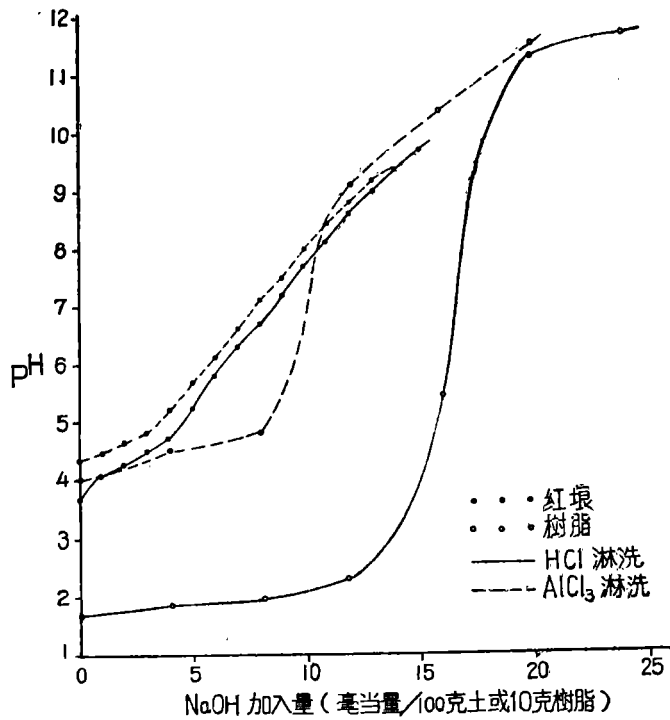


圖 2 紅壤母質和交換樹脂的滴定曲綫

淋洗，仍然得到主要含代換性鋁的土壤。一個發育於第四紀紅色粘土的紅壤剖面的三個土層* 的滴定曲綫示於圖 3。由圖可見，不僅三個土層的滴定曲綫具有顯著差別，而且用兩種方法製備的標本的滴定曲綫之間的差別情況，對三個土層也是不一樣的。如含有機質 15.6% 的表層土壤，在用稀酸和 AlCl_3 溶液分別淋洗後，兩個滴定曲綫之間的距離較寬；對於含有機質 4.1% 的第二層土壤，兩個滴定曲綫之間相距較窄；含有機質 1.3% 的第三層土壤的兩個滴定曲綫最爲接近。因此可見，各標本在用鹽酸淋洗後，仍有大量鋁迅速轉化成代換性狀態，而代替了氫。因爲兩個曲綫之間的距離愈寬，則說明

* 係由張俊民同志採自江西樂平，植被爲竹林。

代換性氫量也愈多，所以可以設想，有機質含量愈高者，也愈能够保持較多的氫離子於代換性狀態。這與自然土壤的分析結果相一致。用酸淋洗後的標本放置一日後的滴定曲綫較立即滴定者稍高，並較立即滴定者更接近於鋁質土的滴定曲綫，這說明用 HCl 淋洗的土壤放置一日後，有更多的代換性氫為鋁離子所代替。

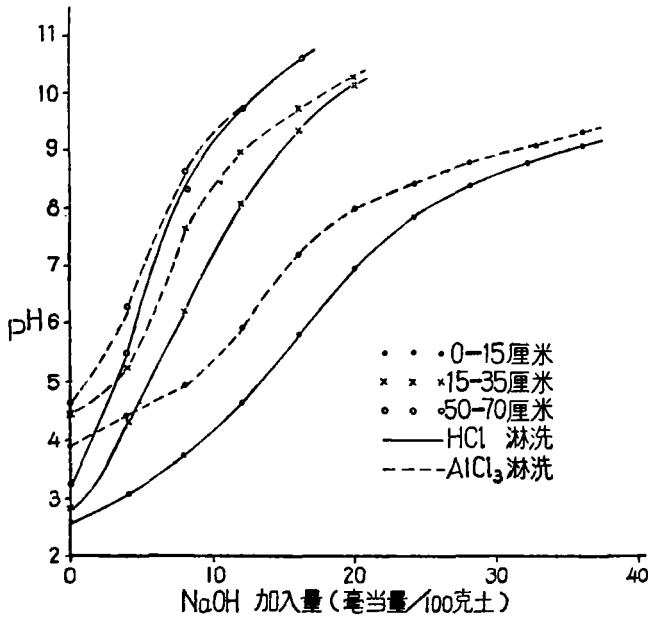


圖 3 紅壤各土層的滴定曲綫

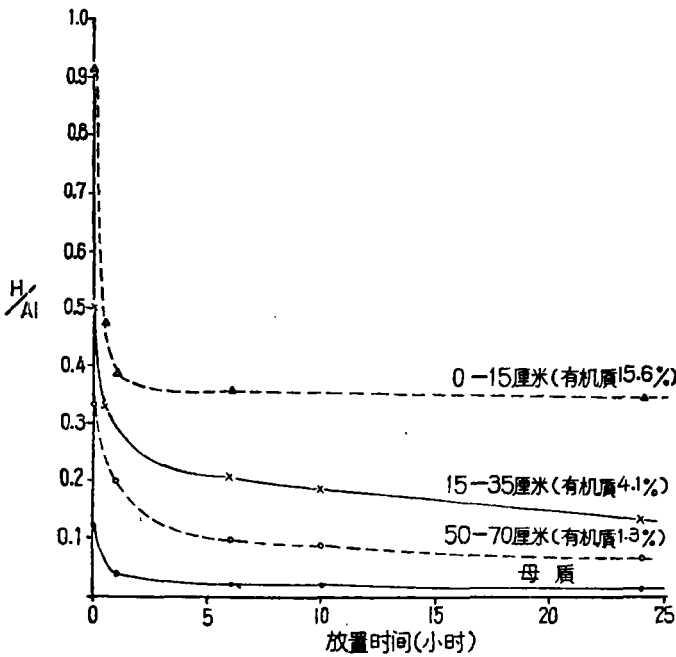


圖 4 紅壤各土層用酸淋洗後氫鋁比例的變化

三、鋁的轉化過程

在上一節中關於土壤的滴定曲綫的材料指明，用 HCl 淋洗製得的氫質土是很不穩定的，而有非代換性鋁逐漸轉化為代換性狀態^[6-15]。為了研究土壤性質與鋁的轉化過程的關係，我們進一步進行了鋁的轉化速度的試驗。

所用土壤標本同前。土壤用 0.1 N HCl (土壤與溶液之比為 1:25) 淋洗並立即洗去多餘的酸後，在不同時間內測定代換性氫和代換性鋁量，所得結果列於表 3，並圖示於圖 4。可以看出，隨着放置時間的增加，氫量漸減，而鋁量漸增，即使在剛剛洗去多餘的酸以後，立即所測得的數值中也以鋁為主。從圖 4 可以看出，這種氫鋁轉化作用進行很快，主要發生於最初的 1 小時內。甚至在洗去多餘的酸(約半小時)和用 KCl 提取氫鋁(約 5 分鐘)的過程中，已有轉化作用進行，因此在所謂“立即”測出的數值中，已有大量鋁的出現。Чернов^[8,9]也曾發現這樣快速的轉化現象。在我們的試驗結果中，H/AI 比例沒有大於 1 的，說明所用紅壤的轉化速度較 Чернов 所用的土壤標本的轉化速度更快，這也或許是紅壤的特性之一。值得注意的是這種轉化速度因土層而不同，表層轉化最慢，底層轉化最快，而其母質則在 1 小時後已幾不含代換性氫。造成這種差別的原因，大概與各土層中有機吸附複合體和無機吸附複合體的含量不同，因而對氫和鋁的吸附能不同有關。當然由於成土作用的結果，各土層所含的易分解的鋁量已有不同，也可能是一個原因。

上述試驗說明，在土壤的代換性氫與非代換性鋁之間所進行的反應速度，隨時間而逐漸減小，但是因為在洗去多餘的酸時所需的半小時時間內，已有鋁的轉化作用發生，

表 3 紅壤中氫鋁的轉化(毫當量/100克土)

深度(厘米)	項 目	放 置 時 間 (小 時)					
		0	0.5	1	6	10	24
0—15	代換性 H	2.75	1.97	1.84	1.75	—	1.75
	代換性 Al	3.00	4.10	4.70	4.79	—	4.92
	H/Al	0.92	0.48	0.39	0.36	—	0.35
15—35	代換性 H	1.82	1.37	—	1.03	0.94	0.76
	代換性 Al	3.68	4.20	—	4.80	5.08	5.33
	H/Al	0.50	0.33	—	0.21	0.19	0.14
50—70	代換性 H	1.03	—	0.73	0.42	0.38	0.32
	代換性 Al	3.16	3.35	3.74	4.16	4.22	4.34
	H/Al	0.33	—	0.20	0.10	0.09	0.07
母 質	代換性 H	0.32	0.13	0.11	0.06	0.06	0.06
	代換性 Al	2.55	2.74	2.76	3.19	3.32	3.62
	H/Al	0.12	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02

所以在另一試驗中,在用酸淋洗後,不洗去多餘的酸,而直接立即用 KCl 提取,並在放置不同時間後,用同法提出代換性(包括一部分可溶性)鋁,所得結果列於表 4。可以看出,在單位時間內所出現的鋁量 $\left(\frac{\Delta Al}{\Delta t}\right)$ 隨時間而逐漸減少,而在“立即”提取過程中所需的約 10 分鐘時間內,已有 2.5 毫當量鋁出現。這種轉化速度的漸減趨勢,與表 3 中的材料相同。

表 4 紅壤中鋁在有游離鹽酸存在時的轉化

放置時間(小時)	0	1	6	10	24	48
出現的 Al 量 (毫當量/100克土)	2.50	3.96	5.92	6.99	8.37	9.50
$\frac{\Delta Al}{\Delta t}$	—	2.12	0.40	0.27	0.10	0.05

四、關於代換性鋁的來源問題

一般認為,土壤中的鋁主要以兩種狀態,即晶格中的鋁硅酸鹽狀態和含水氧化鋁狀態存在。在紅黃壤類土壤中,顯然後者所佔比例很大。發生了這樣的問題:轉化成代換性狀態的鋁,究竟是從何而來?或者兩種狀態的鋁中以那種鋁的轉化速度較快?下面所進行的關於這個問題的試驗是根據這樣的假定:愈易活動的鋁,愈易被稀酸所去除,也愈易於轉化成代換性狀態。

試驗方法如下:稱等量第四紀紅色粘土六分,用三種不同濃度的鹽酸(0.5N, 2.0N, 6.0N),分別用兩種不同方法(淋洗或煮沸)反覆處理三次,用水洗去多餘的酸,然後按不同時間取樣,以 1N KCl 平衡三次,用離心機快速提取,在濾液中測定代換性酸度,並另取一分用醋酸銨法測定陽離子代換量。

表 5 紅壤用酸處理後代換性鋁的轉化(毫當量/100 克土)

處理方法	放置時間 (日)	0.5N HCl 處理後		2.0N HCl 處理後		6.0N HCl 處理後	
		H	Al	H	Al	H	Al
土壤用酸淋洗,然後用水洗去多餘的酸	0	0.16	2.13	0.16	2.55	0.41	2.76
	2	0.13	2.77	0.18	3.19	0.27	3.22
	7	0.07	2.90	0.12	3.23	0.11	3.55
	30	0.10	3.41	0.09	3.65	0.15	4.01
土壤與酸煮沸,然後用水洗去多餘的酸	0	0.47	—	0.48	1.29	0.76	0.56
	2	0.38	2.80	0.38	1.53	0.72	0.64
	7	0.35	3.03	0.24	1.73	0.57	1.01
	30	0.23	—	0.17	1.72	—	—

由表 5 可見,在用酸淋洗的處理中有下述趨勢:(1)在同一時間內,土壤的代換性 H 量隨所用酸的濃度的增加而增加;(2)代換性 Al 量也是隨酸的濃度的增加而增加;(3)隨着放置時間的延長,代換性氫量減少,而鋁量增加。在用酸煮沸的處理中有下述趨勢:(1)代換性氫量隨酸的濃度的增加而增加;(2)代換性鋁量隨酸的濃度的增加而減少;(3)隨着放置時間的延長,氫鋁量的增減趨勢與用酸淋洗者相似。這些材料說明,即使在用酸處理以除去一部分易於分解的鋁以後,仍有大量鋁迅速轉化為代換性狀態。

上述不同處理中氫鋁含量的不同,主要與陽離子代換量發生變化有關。因為代換量沒有因放置時間而發生什麼明顯變化,所以表 6 中所列者為四次測定數值的平均結果。由表 6 可見,陽離子代換量隨處理的不同而不同。所用土壤的代換量在未經處理前為每 100 克土壤中 5.88 毫當量,在用酸淋洗後可大大增加,這與前人的結果^[6,16]相符。顯然,這是由於一部分包被粘土顆粒的鐵鋁膠膜被除去所致。但是當用酸處理時,也將有一部分晶格被破壞,因而使陽離子代換量降低。代換量的增加或減少,將決定於兩個作用的相對強度。在用較濃的酸(2N 或 6N)煮沸後,由於晶格受到劇烈破壞,所以代換量急劇降低。

表 6 鹽酸處理對紅壤的陽離子代換量的影響(毫當量/100 克土)

處理方法 \ 酸的濃度	0.5N	2.0N	6.0N
	淋 洗	7.50	8.40
煮 沸	8.78	5.32	3.00

此處較有意義的一點是,在紅壤用較濃的鹽酸煮沸,因而使晶格受到劇烈破壞以後,較易分解的含水氧化鋁(通常所謂的游離鋁)的繼續存在未必是可能的。但是因為仍有大量鋁可以迅速轉化成代換性狀態,所以必須設想,晶格中的鋁也可以為代換性氫離子所交換。最近 Алешин^[17]用濃鹽酸處理紅壤,也得到了同樣的結果。當然,用不同強度的處理方法來嚴格區分晶格中的鋁和非晶形鋁是困難的,表 5 中的材料僅能告訴我們,當活性鋁去除愈多時,非代換性鋁轉化為代換性狀態的過程,也進行得愈慢。

五、代換性鋁的活動度

從表 1 所列的材料中可以想到,由於所用的紅黃壤都是強烈淋溶的土壤,鹽基不飽和度應該很高,但是實際上用 KCl 所提出的代換性酸度,僅為陽離子代換量的一小部分,所以應該設想,代換性鋁並沒有全部被提取出來。在對照表 5 和表 6 中的材料時,也可得到同樣的結論。此外,我們將各種紅黃壤用土壤與溶液之比為 1:5 和 1:20 的

KCl 溶液淋洗時所測得的代換性酸之比，作為代換性酸的活動度的指標。此時假定 KCl 溶液與土壤的比例愈大，則鋁的代出作用愈接近於完全。從表 7 中所列的部分代表性結果可以看出，各種土壤中代換性酸的易代換性是不同的，最低者相對值僅為 30%，最高者可達 97%，一般在 60—75% 之間。幾個第四紀紅色粘土標本的相對比例均在 95% 以上，也可說明這種土壤的特點。因為紅黃壤類土壤中的代換性酸度與代換性鋁量幾乎相等，所以表 7 中的數值，實際上也代表了各種土壤中代換性鋁的活動度，或其易於代出的能力。

表 7 各種土壤中代換性酸的活動度(相對值)

土壤號碼	採集地點	母質及土類	代換性酸 (I)*	代換性酸 (II)**	酸度的活動度 (I/II×100)
23264	江西 吉水	砂頁岩(紅壤)	3.95	4.62	85.5
27766	海南 黃桐	玄武岩(磚紅壤)	1.48	2.25	65.8
25034	江西 浮梁	千枚狀頁岩(紅壤)	1.56	2.08	75.0
20668	湖南 長沙	第四紀紅色粘土(紅壤)	5.66	5.96	95.0
25047	江西 樂平	第四紀紅色粘土(紅壤)	6.53	6.70	97.4
26929	海南 瓊中	花崗岩(紅壤)	6.73	7.20	93.5
26930	海南 通什	花崗岩(紅壤)	0.40	1.31	30.5
27788	海南 那大	花崗岩(紅壤)	0.91	1.80	50.6
27059	海南 保亭	花崗岩(黃壤)	3.52	4.85	72.6
27002	海南 瓊中	花崗岩(黃壤)	3.81	6.96	54.7
27846	海南 東方	花崗岩(黃壤)	6.48	9.32	69.5

* 土壤與 KCl 溶液之比為 1:5。

** 土壤與 KCl 溶液之比為 1:20。

在土壤灼燒對鋁的活動度的影響的試驗中，紅壤分別用 0.1N HCl 或 0.1N AlCl₃ 溶液淋洗，洗去多餘的淋洗液以後，迅速烘乾以盡可能減少 Al 的轉化，然後在不同溫度下灼燒一小時。在 400°C 和 600°C 灼燒後，代換性氫仍在每 100 克土壤中 0.02 毫當量以下，其餘全為鋁。代換性鋁量及陽離子代換量均隨灼燒溫度的增高而有某些降低。在 900°C 灼燒後，陽離子代換量和鋁量急劇減少。顯然，400—600°C 時代換量的降低，是由於晶面的 OH 根的失水所致，而 900°C 時的代換量急劇降低，則與晶格的劇烈破壞或比面的急劇減少有關^[18,19]。因為此時除少量氫離子以外，土壤幾完全為鋁離子所飽和，所以用 N KCl 溶液(土壤與 KCl 溶液之比為 1:10)淋出的代換性鋁與陽離子代換量之比，應該可以作為代換性鋁的活動度的一個指標。從表 8 可以看出，不論用 0.1N HCl 或 0.1N AlCl₃ 溶液淋洗，鋁的活動度都隨灼燒溫度的增高而減小。

對於上述不同土壤中代換性鋁的活動度的差別的原因，目前還難於找到滿意的解釋。看來這種差別與土壤對鋁的吸附能不同有關，而這又決定於土壤膠體的性質和代換性鋁的存在形態。例如 Ярусев 和 Соколова 的結果^[20]即曾證明，羧基鋁被土壤的吸附能較三價鋁離子為大。表 9 中的結果係根據表 5 和表 6 中的材料重新計算者，計

表 8 紅壤灼燒對代換性鋁的活動度的影響

灼燒溫度 (°C)	用 HCl 溶液淋洗的土壤				用 AlCl ₃ 溶液淋洗的土壤			
	pH	代換性鋁 (A)	陽離子代 換量(B)	A/B (%)	pH	代換性鋁 (A)	陽離子代 換量(B)	A/B (%)
未灼燒	3.7	4.50	7.18	63	4.4	4.65	7.25	64
400	5.2	3.10	5.57	56	5.1	3.17	6.23	51
600	5.4	2.43	5.55	44	5.4	2.54	5.78	42
900	6.4	0.21	0.85	25	6.4	0.41	1.12	37

算時假定氫已全部代出，陽離子代換量與氫量的差數，為土壤中實際含有的代換性鋁量。從表 9 中可以看出，放置時間愈久，鋁愈易於代出，但是對於遭受酸的作用較強烈的土壤，這種隨時間而發生的變化趨勢不像受較弱的酸的作用後的土壤那麼明顯。而且遭受酸的作用愈強烈的土壤，其代換性鋁也愈難於為 KCl 所代出。這似乎說明，對於用較弱的酸處理後的土壤，膠體表面性質在放置過程中漸漸發生某種變化，因而對鋁的吸附能也隨之改變。在自然情況下，各種土壤膠體的性質當然是有差別的，再加上代換性鋁以不同鹽基度的狀態存在，因而易於代出的程度有很大差別。關於土壤對鋁的吸附能問題，還需要進行進一步的工作。

表 9 紅壤用鹽酸處理後不同時間內代換性鋁的活動度的變化(%)

處理方法	HCl 濃度(N)	放 置 時 間 (日)			
		0	2	7	30
淋 洗	0.5	29.1	37.5	39.1	46.8
	2.0	30.9	38.8	39.2	43.9
	6.0	31.1	35.6	38.7	43.8
煮 沸	0.5	—	33.3	36.0	—
	2.0	26.7	30.9	34.0	33.3
	6.0	24.9	28.1	41.7	—

六、結 論

根據上述試驗結果可以初步認為，在紅黃壤類土壤中，在自然條件下，如果由於植物及微生物的活動或其他原因而有氫離子進入土壤吸附複合體的話，這也是不穩定的，而會很快地與非代換性鋁相交換，使當量的鋁轉化為代換性狀態；僅在充分分解的有機質含量較多時，才能有一定量的氫離子保持於代換性狀態。在自然情況下達到平衡時，土壤中代換性氫鋁的比例，決定於土壤中有機和無機吸附複合體的相對比例和二者的特性，在一般情況下，總是以鋁為主。

摘 要

1. 近百個紅黃壤類土壤標本的分析結果說明，我國酸性土壤的代換性酸主要是由鋁離子所引起。代換性氫量一般都很少，僅佔總酸度的1—3%，只有在土壤含有大量有機質時，氫量才可超過每100克土壤中0.1毫當量。土壤pH在5.5以上時，代換性鋁量即很少。

2. 滴定曲綫和氫鋁的轉化試驗指明，在人為地製成氫質土壤後，代換性氫也會逐漸為鋁離子所代替，這種轉化過程進行極快，主要發生於最初的一小時內。有機質含量對氫鋁的轉化速度有一定影響，土壤的有機質含量愈高，則轉化速度愈慢。

3. 土壤用酸處理以去除一部分易分解的鋁以後，非代換性鋁轉化成代換性狀態者的速度減低。但是即使在用濃酸處理以使晶格受到劇烈破壞以後，仍有大量鋁迅速轉化為代換性狀態，說明晶格中的鋁也可與氫相代換。

4. 各種土壤中的代換性鋁易於被KCl溶液代出的程度（活動度）是不同的，高者97%，低者僅30%；在灼燒以後，活動度降低。

5. 作者根據所得的試驗結果而認為，氫質土是不穩定的，在自然情況下，即使有氫離子進入土壤的吸收複合體，也會逐漸為鋁離子所代替。

參 考 文 獻

- [1] 契爾諾夫, B. A. (于天仁譯), 1947. 土壤酸度的本質, 科學出版社 1957 年。
- [2] Trénel, M. 1946. Wesen und Bedeutung der "Austauschazidität" des Bodens. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk. 37, 205—221.
- [3] 于天仁、何金海、曾昭順、程伯容、李慶遠, 1950. 中國土壤中幾種植物養分的初步研究, 中國土壤學會會誌 1 (2), 57—76.
- [4] 彼聖布爾斯基, A. B. (陳家坊等合譯), 農業化學分析法, 科學出版社 1955 年出版。
- [5] Kanehiro, Y. and Sherman, G. D. Effect of dehydration-rehydration on cation exchange capacity of Hawaiian Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20, 341—349.
- [6] Чернов, В. А. и Кислицына, Л. П. 1955. О Механизме замены в почвах адсорбированных ионов водорода ионами алюминия. Почвоведение, №. 3, 7—16.
- [7] Чернов, В. А. и Беляева, Н. И. 1956. О скорости реакции замещения в почвах поглощенных ионов водорода ионами алюминия. Доклады АН СССР, 110, 658—660.
- [8] Чернов, В. А., Беляева, Н. И. и Максимова, В. С. 1956. О скорости реакции замещения в глине поглощенных ионов водорода ионами алюминия. Доклады АН СССР, 110, 849—851.
- [9] Чернов, В. А. 1956. О природе почвенной кислотности. Доклады 6 Международн. Конгр. Почвоведов, Комм. 2, 109—116.
- [10] Wiklander, L. 1951. Saturation of colloids and soils by means of exchange resins. Ann. Roy. Agric. Col. Sweden, 18, 154—162.
- [11] Harward, M. E. and Coleman, N. T. 1954. Some properties of H- and Al-clays and exchange resins. Soil Sci., 78, 181—188.

- [12] Low, P. F. 1955. The role of Aluminum in the titration of bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 19, 135—139.
- [13] McAuliffe, C. and Coleman, N. T. 1955. H-ion catalysis by acid clays and exchange resins. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 19, 156—160.
- [14] Slabough, W. H. 1952. The heat of neutralization of hydrogen-bentonite. *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 4462—4464.
- [15] Bolt, G. H. and Warkentin, B. P. 1956. Influence of the method of sample preparation on the negative adsorption of anions in montmorillonite suspensions. *Trans. 6th Intern. Congr. Soil Sci. Vol. B*, 33—40.
- [16] Dion, H. G. 1944. Iron oxide removal from clays and its influence on base-exchange properties and X-ray diffraction patterns of the clays. *Soil Sci.* 58, 411—424.
- [17] Алешин, С. Н. 1956. Сорбционное состояние ионов водорода и алюминия в почве. Доклады 6 Междунар. Конгр. Почвоведов, Комм. 2, 127—137.
- [18] Grim, R. E. 1953. *Clay mineralogy*, pp. 190—249, 308—312. McGraw-Hill, London.
- [19] Iler, R. K. 1955. *The colloid chemistry of silica and silicates*. p. 238. Cornell University Press, Ithaca.
- [20] Ярусов, С. С. и Соколова, М. Ф. 1955. О природе обменной кислотности почвы и ее влиянии на Рост Растений. Труды ВИУАА, Вып. 31, 373—460.

О ПРИРОДЕ ПОЧВЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ В СВЯЗИ С ОБМЕННОЙ АЛЮМИНИЕМ И ВОДОРОДОЙ

(ВЫВОДЫ)

Лин Юнь-сяо и Юй Тянь-жэнь

(Институт Почвоведения Академии наук Китая)

Определение кислотности почв для сотни образцов показывает, что кислотность естественных красноземных и желтоземных почв обусловлена исключительно присутствием в ней обменной алюминия. Количество обменного водорода колеблется с нуля до 0.26 м.э. на 100 г. почв, что соответствует только максимально 4% общего обменной кислотности почв.

Кривая титрования красноземной почвы немедленно после выщелачивания с соляной кислотой ведет себе более сходный с Al-смолой, чем с H-смолой, причем различие между кривой Al-почв и "H-почв" почти исчезает через 1-2 дня, что указывает на то, что ионы обменных водородов быстро заменяются ионами алюминия за счет необменной алюминия.

Опыт по замене обменных ионов водорода ионами алюминия показывает, что реакция производится очень быстро, и большинство обменных ионов водорода заменяется в течение 30 минут. Скорость реакции влияет природой поглощающего комплекса, причем чем больше минеральная часть содержится в почве, тем быстрее реакция.

В виду того, что обработка красноземных почв с 6.0 N соляной кислотой не исключает возможность появления ионов обменной алюминия, и такая обработка уже сводится к уменьшению емкости поглощения, следует допускать, что силикатный алюминий в решетке глинистых минералов также способен к участию в замене.

Обменные алюминия в различных образцах почв вытесняются нейтральными солями с неодинаковыми легкостями, и обработка прокаливании сводится к уменьшению легкости вытеснения.

На основании изложения выше можно заключать, что почвы с ионами водорода как поглощенными ионами представляют неустойчивыми, и в естественных условиях ионы водород, поступающиеся в поглощающий комплекс почв, может заменяться за счет ионов алюминия, содержащихся в почвах.