

File No. 12

## 土壤能够保持肥料养分的机理

土壤具有可以吸附各种物质的功能，是自然界中具有最大吸附能力的集合体。施用在耕地上的肥料养分能够较长时间留存在土壤的耕作土层里，不被雨水和灌溉水溶脱流失也是承受到了土壤吸附机能的恩惠。

土壤能够吸附物质的原因在于土壤中存在有大量的土壤胶体。土壤胶体（soil colloid）是土壤粘土矿物，腐殖质以及土壤溶液析出的铁，铝，锰，硅等不溶性氧化物和氢氧化物等组成的直径数 nm~数  $\mu\text{m}$  的微细颗粒状物质，按其成分可以分成由土壤矿物构成的土壤无机胶体，由腐殖质构成的土壤有机胶体和粘土矿物和腐殖质结合成的土壤无机-有机复合胶体，其中大部分是土壤无机-有机复合胶体。

土壤胶体是一种具有正负电荷的两性胶体，通常土壤胶体表面是负电荷占优势，能够用库仑力（Coulomb force）来吸附保持钙，钾，镁，钠，铵等带正电荷的离子（图 1）。

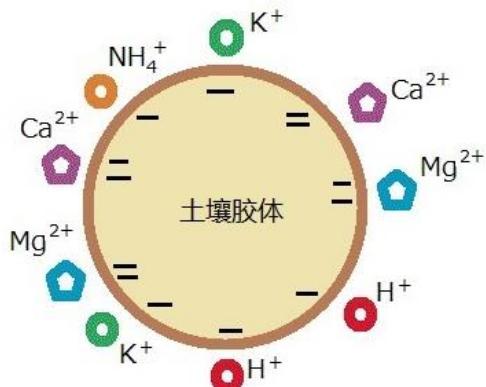


图 1. 土壤胶体吸附保持阳离子的示意图

土壤胶体为了吸附阳离子，其表面必须持有负电荷。土壤胶体的表面出现负电荷的途径有 2 条。①层状硅酸盐矿物的同型置换产生负电荷，②氧化物，氢氧化物和腐殖质的羟基和羧基上的质子（氢离子）发生脱离而产生负电荷。

### 1. 层状硅酸盐矿物的同型置换

硅酸盐矿物是由硅和氧构成的片状（硅氧四面体片）结晶的粘土矿物，其中最常见的是硅氧四面体片与铝氧八面体片（铝和氧构成的片状结晶）相结合，形成二次元的平板层状结构，构成了层状硅酸盐矿物。在这类层状硅酸盐矿物中，根据硅氧四面体片与铝氧八面体片的相对关系和比例，可以分为 1:1 型层状硅酸盐矿物，2:1 型层状硅酸盐矿物，2:1:1 型层状硅酸盐矿物等。层状硅酸盐矿物的同型置换主要发生在 2:1 型层状硅酸盐矿物中。

2:1 型层状硅酸盐矿物的结构是，2 片硅氧四面体将 1 片铝氧八面体片夹在中间成为 1 层，数层~数 10 层叠合在一起形成硅酸盐矿物。纯粹的 2:1 型层状硅酸盐矿物只含硅，铝，氧，没有其他杂质，硅和氧，铝和氧原子的正电荷数和负电荷数正好相等，整个层状结构的电荷为零，在外形上呈中性。但是，若硅氧四面体中的部分硅 ( $\text{Si}^{4+}$ ) 被铝 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 所置换，

或铝氧八面体中的部分铝 ( $Al^{3+}$ ) 被镁 ( $Mg^{2+}$ ) 或铁 ( $Fe^{2+}$ ) 所置换的话, 就会减少整个层状结构的阳电荷, 使得层状结构带上负电荷。这种现象称为同型置换。值得注意的是, 因为同型置换的存在, 可以使 2:1 型层状硅酸盐与其上下的 2:1 型层状硅酸盐结合的更紧密。即同型置换后带有负电荷的 2:1 型层状硅酸盐因为会吸附相应其负电荷数的阳离子, 这些阳离子嵌入到层状硅酸盐的上下层之间, 用库仑力将 2 层硅酸盐结合在一起。图 2 是 2:1 型层状硅酸盐矿物的同型置换示意图。

典型的 2:1 型层状硅酸盐矿物有蒙脱石类的蒙脱石, 蛤石, 伊利石等。

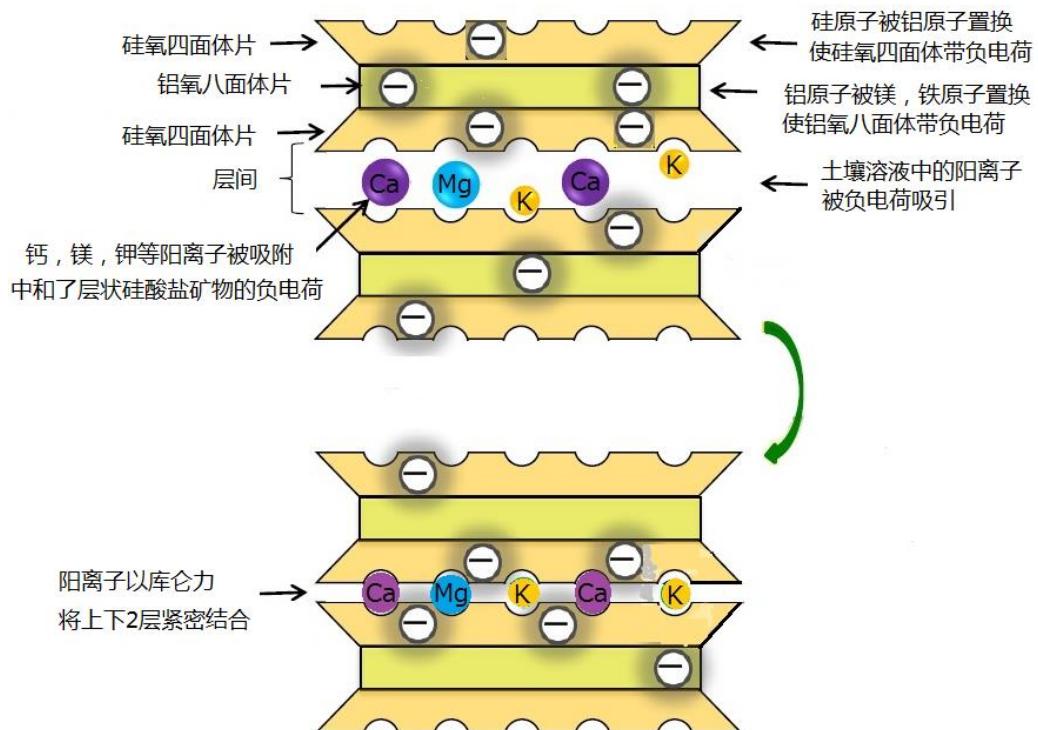


图 2. 2:1 型层状硅酸盐矿物的同型置换所产生的阳离子吸附机理

## 2. 氧化物, 氢氧化物和腐殖质的羟基和羧基上的质子脱离

组成土壤胶体的氧化物, 氢氧化物和腐殖质具有多数的羟基 ( $-OH$ ) 和羧基 ( $-COOH$ ), 显露在土壤胶体表面的羟基和羧基容易因土壤溶液的 pH 变化而出现基团上的氢离子 ( $H^+$ ) 脱离, 使得土壤胶体表面带上负电荷 (图 3)。

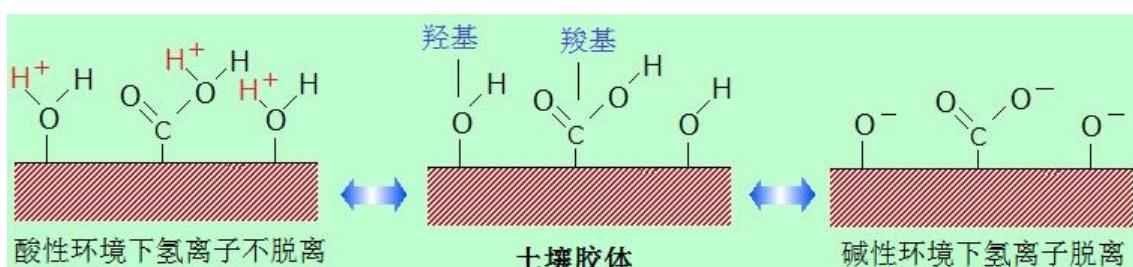


图 3. 土壤溶液的 pH 变化引起的羟基和羧基上氢离子的脱离

值得注意的是，2:1型层状硅酸盐矿物的同型置换产生的表面负电荷数量在该粘土矿物生成时已经被决定下来，基本上不会发生变动。因此，因同型置换产生的表面电荷又被称为恒电荷 (constant charge) 或永久电荷 (permanent charge)。而因氧化物，氢氧化物和腐殖质的羟基和羧基上的质子脱离产生的电荷数量则随土壤 pH 变动而会出现大幅度的变化，所以又被称为可变电荷 (variable charge)。

硫酸铵，氯化铵，磷铵，氯化钾和硫酸钾之类的水溶性化肥施用到耕地后，其中的养分会溶解在土壤溶液里形成铵离子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 和钾离子 ( $\text{K}^+$ ) 等。这些离子属于阳离子，带有正电荷，可以与土壤胶体表面的负电荷之间产生库仑力，被吸附到土壤胶体表面上。若这些养分离子被吸附到土壤胶体上后，就不易被雨水或灌溉水冲洗溶脱，可以较长时间滞留在土壤里。这就是土壤能够保持肥料养分的机理。

被吸附的阳离子并不会永久保持在土壤胶体上，它会被土壤溶液中的其他游离的阳离子置换出来，重新回到土壤溶液中去。置换的难易度与阳离子种类，土壤 pH，土壤溶液中的其他阳离子的浓度，植物根的养分吸收量等有关。这些被土壤胶体吸附保持，但又容易被其他阳离子置换的阳离子除了氢离子之外，都统称为交换性碱基 (exchangeable cation)。交换性碱基容易被植物吸收利用，所以含有多量的交换性碱基的土壤通常都是肥沃的土壤。

一定量的土壤能够吸附保持的阳离子数量称为阳离子交换容量 (CEC)，阳离子交换容量与肥料养分的吸收保持能力有密切的正的相关关系。因此，阳离子交换容量大的土壤能够吸附保持更多的养分，可以作为土壤保肥能力的一个指标。详细说明可以参看本书的「土壤 CEC 与保肥能力」这篇文章。

表 1 是部分粘土矿物和腐殖质的阳离子交换容量值。各种粘土矿物的阳离子交换容量不同的原因在于比表面积的不同和同型置换的有无和程度。

表 1. 部分代表性的粘土矿物和腐殖质的阳离子交换容量

粘土矿物种类	阳离子交换容量 ( $\text{meq}/100\text{g}$ )	能够吸附阳离子的原因
高岭土	2~15	主要是边缘部的羟基的质子脱离
埃洛石	5~40	主要是边缘部的羟基的质子脱离
蒙脱石	90~130	主要是同型置换出现的负电荷
蒙皂石	60~150	主要是同型置换出现的负电荷
蛭石	100~150	主要是同型置换出现的负电荷
伊利石	10~15	主要是同型置换出现的负电荷
绿泥石	20~40	主要是同型置换出现的负电荷
水铝英石	15~40	主要是边缘部的羟基的质子脱离
伊毛缟石	20~30	主要是边缘部的羟基的质子脱离
腐殖质	100~600	主要是羧基的质子脱离

砂质土之类阳离子交换容量小的土壤对肥料养分的吸附保持能力弱，施用的肥料容易流失。将蒙皂石系的膨润土之类 2:1 型层状硅酸盐矿物作为客土掺入到砂质土或砂质壤土的水田和旱地不仅可以改善耕地的保水能力，还能够提高土壤的保肥能力。另外，长期施用富含有机物的堆肥和腐殖酸肥料对改善土壤的保肥保水能力也有很大的作用。

另一方面，施用的化肥溶解生成的硝酸离子 ( $\text{NO}_3^-$ )，硫酸离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 等阴离子因为与土壤胶体表面的负电荷相排斥，不被土壤胶体吸附，很容易被雨水和灌溉水溶脱流失。但是，日本常见的富含水铝英石之类球状硅铝酸盐结晶粘土矿物的火山灰土壤等也有表面带正电荷的土壤胶体，可以吸附一定量的阴离子。另外，在这些阴离子之中，只有硝酸离子是植物所需要的养分，而硫酸离子和氯离子会引起土壤酸化，导致土壤劣化。因此，阴离子不易被土壤吸附保持还是有一定好处的。

肥料中的磷酸离子 ( $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 会与土壤里的铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$  または  $\text{Fe}^{3+}$ ) 和铝离子 ( $\text{Al}^{2+}$  または  $\text{Al}^{3+}$ ) 等阳离子反应结合成难溶性的磷酸铁和磷酸铝，被称为土壤的磷酸固定。磷酸离子与铁离子和铝离子结合形成的磷酸铁和磷酸铝难以被植物吸收利用，丧失了作为养分的作用。如何减少土壤的磷酸固定是土壤肥料学上的一个重要问题。