

中性盐对红壤 pH 的影响

赵安珍 张效年

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了几种中性盐对红壤 pH 的影响。结果表明,不同的红壤在不同浓度 K_2SO_4 、 KCl 、 $BaCl_2$ 溶液中它们的 pH 的变化有明显的差异。红壤 pH 的变化既与中性盐种类有关,也与红壤的类型有关。它在很大程度上反映了红壤颗粒表面所具有的酸基和碱基的相对数量,即红壤表面所带有的正、负电荷的相对多少。

土壤 pH 是指示土壤酸碱度强度的指标,它与土壤的许多其它性质有密切关系。土壤 pH 易于变化,某些自然的过程和人为的因素都会引起土壤 pH 的改变。土壤形成和发育过程中某些物质的淋溶或聚积,酸雨及其它酸性降落物进入土壤可使土壤 pH 在数年或数十年内发生改变,而人为的耕作、灌排、施肥等措施可在数月数日或更短的时间内改变土壤 pH。土壤 pH 的改变,不仅是酸、碱物质起了作用,有关的其它阴阳离子也起了一定的作用。土壤 pH 表示的是土壤溶液中 H^+ 的活度,它受与其平衡的土壤固相所制约。因此,从在不同条件下土壤 pH 值的变化可窥视土壤固相的某些表面化学性质。早在三、四十年代, Mattson^[1]等(1940)将土壤胶体看作两性的胶体电解质,从酸胶基和碱胶基离解反应的角度讨论了不同浓度的中性盐对土壤 pH 的影响。此后, Mekaru 和 Uehara(1972)^[2]用土壤在 KCl 溶液中与在水中的 pH 的差值的正负表示土壤净电荷的正负。Wiklander(1975)^[3]曾研究过某些中性盐在酸性沉降物与土壤之间的离子交换中的作用,也涉及了 pH 的变化。

红壤的化学特性是含有大量铁、铝氧化物;同时带有正、负电荷;对阴、阳离子都有吸附能力^[4]。在不同的中性盐溶液中,红壤 pH 值的变化在一定程度上可反映红壤的酸度特点,同时也为近来颇受注意的土壤酸化研究提供参考资料。为此,我们选用了 6 个有机质含量低的红壤底土试样(表 1)。并将土样电析成氢、铝质土,60℃ 烘干,磨细过 60 目筛。

测定方法是 4 g 土加 20 ml 水或盐溶液,平衡 1 天后用玻璃电极测 pH 值。选用 KCl 、 K_2SO_4 、 $BaCl_2$ 三种盐,其当量浓度(N)范围为 $0.63 \times 10^{-4} - 1 N$,即 $-\log N$ 为 0 — 4.2。现将测定的结果讨论如下。

表 1 供 试 土 壤 的 种 类 和 性 质

土号	土 类	地 点	母 质	游离 Fe_2O_3 (%)	原土 pH (水)	电析土 pH (水)	主要粘土矿物
1	铁质红壤	昆明	玄武岩	22.5	4.95	5.37	高岭、氧化铁矿物
2	赤红壤	西双版纳	砂页岩	6.58	4.86	4.47	高岭、水云母
3	红色石灰土	云南陆良	石灰岩	7.15	7.44	6.07	高岭、蛭石
4	黄壤	贵州平坝	第四纪物质	9.58	4.78	4.78	高岭、水云母、蛭石
5	赤红壤	广州	花岗岩	6.82	5.4	4.68	高岭
6	赤红壤	西双版纳	花岗岩	6.42	4.93	4.43	高岭

红壤既带有负电荷也带有正电荷,它同时吸附阳离子和阴离子。当与一 中性 盐溶液平衡时,溶液中的阴离子和阳离子分别与土粒表面的阴离子和阳离子进行交换反应。土粒表面吸附的交换性氢、铝进入溶液产生酸度,即交换性酸,使悬液pH降低;土粒吸附的羟基进入溶液后产生交换性碱,使悬液pH升高。土壤在某种中性盐溶液中的 pH值较之水悬液者而言,是升高还是降低,既与中性盐的阴、阳离子的相对取代能力有关,也与土壤含有的交换性酸和交换性碱的相对数量有关。

一、红壤电析后pH的变化

经电析后的红壤土粒表面吸附的其它阳离子可以完全被氢、铝离子取代,吸附的其它阴离子可以完全被羟基取代。也就是说,电析后的红壤含有最大的 交换性 酸度和 交换性 碱度。

由于 Cl^- 离子对羟基的取代能力弱, K^+ 离子对氢、铝离子的取代能力强,因此已 将KCl作为酸性土壤的交换性酸的提取剂。

图1为三种红壤电析前后在不同浓度的KCl溶液中pH值的变化。可看出,三种红壤的pH值的变化有很大不同。强酸性的赤红壤(2号土)不管KCl溶液的浓度如何,除KCl浓度极小之外,电析后的pH降低值都不超过0.15单位。表明这种由砂页岩发育的赤红壤盐基饱和度很低,电析后交换性酸增加不多。3号土是一个中性的红色石灰土,原土pH7.44,表明是一个盐基饱和的土壤。该土电析后pH值显著降低,KCl浓度大于 $0.001N$ ($-\log N$ 小于3)后,pH的降低值都大于1.5单位,表明交换性酸增加很多。2号和3号土无论是原土还是电析后的土壤,大体上是随KCl浓度的增高土壤的pH值逐渐降低,但在KCl浓度较高($-\log N$ 小于2)时,2号土的pH值基本不变。1号土是一个含游离氧化铁高达22.5%的铁质红壤。由图1看出,这种土壤与前述两种土壤的变化不同。该土电析后其pH值比原土升高0.35—1.1单位,表明这种铁质红壤的表面化学性质与前述两种红壤有所不同。这种红壤含有大量铁、铝氧化物,带有较多的正电荷,吸附有一定量的阴离子,而带的负电荷数量较少,吸附的阳离子也较少。土壤电析后,由于因交换性碱的增加而使pH升高的值大于因交换性酸的增加而使pH降低的值,所以电析后土壤的pH值升高。KCl浓度对这种红壤的影响也与2、3号土不同。KCl浓度稀($-\log N > 2$)时pH值稍有降低,但浓度高($-\log N < 2$)时pH值却又升高。

二、不同盐对pH的影响

由不同的阴离子或阳离子组成的中性盐,由于其阴、阳离子的相对交换能力不同,代换出的土壤交换性酸和交换性碱量不同,反映在同一土壤在不同的盐溶液中的pH值也将有所不同。为了避免其它交换性阳离子和阴离子对pH值的干扰,能较确切地反映土

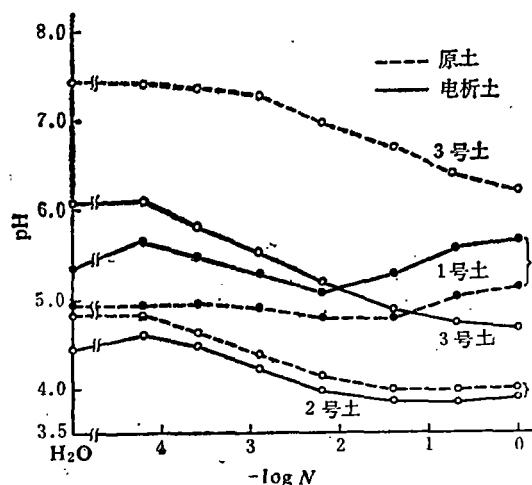


图1 三种红壤电析前后在KCl溶液中pH值的变化

壤的交换性酸和交换性碱的状况, 试验样本都用电析后的土壤。图2—4分别为赤红壤(2号土)、红色石灰土(3号土)和黄壤(4号土)在不同浓度的KCl、 K_2SO_4 、 $BaCl_2$ 三种溶液中pH值的变化。可看出, 这三种红壤在不同的盐溶液中pH有所不同。在 K_2SO_4 溶液中pH值最高, 在KCl溶液中pH值居中, 在 $BaCl_2$ 溶液中pH值最低, 但浓度大($-\log N \approx 1.5$)时与KCl者相近。这显然是由于 K_2SO_4 中 SO_4^{2-} 的取代能力大于KCl中 Cl^- 的取代能力, 而 $BaCl_2$ 中 Ba^{2+} 离子的取代能力又稍强于KCl中 K^+ 离子的取代能力所致。

从图2、3、4看出, 三种盐对土壤pH值的影响不完全相同。随 $BaCl_2$ 和KCl溶液浓度的增大pH值逐渐减小, 当浓度大于0.1N ($-\log N$ 为1)后pH值变化很小。对 K_2SO_4 而言, 浓度小时($-\log N$ 大于2.8—3.5)pH明显升高, 中等浓度时($-\log N$ 大于1)又显著降低, 高浓度时($-\log N$ 小于1)又有所升高。这一特点在2号土和4号土中表现更为突出。这与红壤对 SO_4^{2-} 的吸附特点有密切关系。

三、 SO_4^{2-} 对pH的影响

一般认为, 红壤对 Cl^- 只能产生静电吸附作用, 而与 SO_4^{2-} 除发生静电吸附作用外, 还可产生配位交换作用, 将表面 OH^- 置换到溶液中使悬液的pH值升高^[5]。从6种红壤在不同浓度的 K_2SO_4 和KCl溶液中pH值的变化(图2—5)可看出, K_2SO_4 溶液中的pH值明显大于KCl溶液中的。随 K_2SO_4 溶液浓度的增大, 大多数红壤的pH值有升高—陡降—回升的变化。这与 SO_4^{2-} 置换表面 OH^- 的特点和 K^+ 置换吸附的氢、铝离子的特点有所不同有关。红壤表面的 OH^- 释放量随 SO_4^{2-} 浓度的增大大体呈抛物线状, 即 OH^- 释放量初期大, 此后逐渐变小^[5]。而阳离子取代氢、铝离子的量大体是随阴离子浓度的增加而逐渐增大, 阳离子浓度达到中等以上($-\log N < 2$)

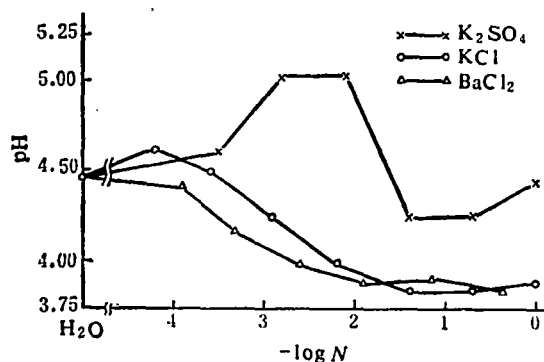


图2 赤红壤电析后在三种盐溶液中的pH值

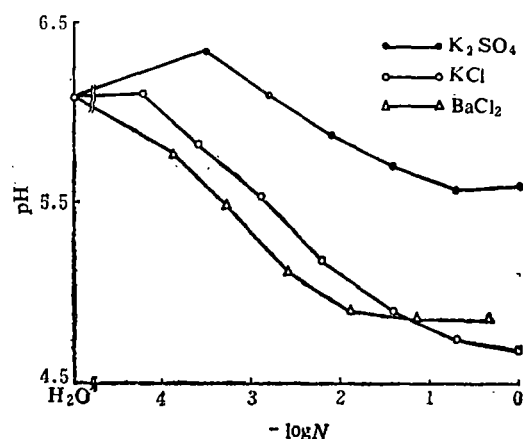


图3 红色石灰土电析后在三种盐溶液中的pH

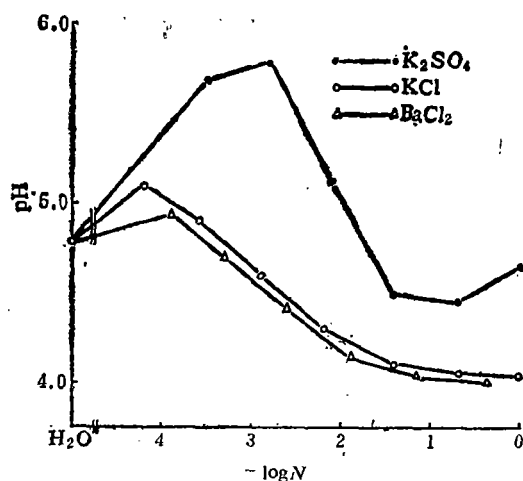


图4 黄壤电析后在三种盐溶液中的pH值

后交换性酸量增加很少^[4]。红壤的交换性碱和交换性酸的这种特点使 K_2SO_4 溶液中的pH值出现高一低一高的变化。1号土由于含交换性碱特别多,即使在KCl溶液浓度较高时($-\log N < 2.5$)pH值也升高,所以在 K_2SO_4 溶液中pH值的变化与前述者不同,是随浓度的增大pH值一直升高。

四、 Ba^{2+} 对pH的影响

Ba^{2+} 的代换能力比 K^+ 强,也就是说,其代换出的交换性酸应较多。从图2、3、4、6看出,除1号土外,其它5种红壤在盐浓度较小或中等($-\log N \approx 1.5$)时,在钡盐溶液中的pH值都较钾盐溶液中低,当盐的浓度较大($-\log N < 1.5$)时,二者的pH值则相差不大。铁质红壤(1号土)在盐浓度低($-\log N > 2.5$)时与其它红壤一样,即在钡盐中的pH值较钾盐中低。但在浓度中等($-\log N 2.5 - 1$)时在钡盐溶液中的pH值随 Ba^{2+} 浓度的增大有较大的升高,所以钡盐中的pH值反较钾盐中者为高。盐浓度大($-\log N < 1$)时二者又相差很小。另有试验结果表明,就对这种铁质红壤的pH值的影响来看, Ca^{2+} 离子与 Ba^{2+} 离子的作用完全相同, pH值随盐浓度而升降的变化曲线完全一样。 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 离子表现出来的这种特点,可能与铁质红壤对两种离子的专性吸附有关。

五、pH与红壤表面化学性质的关系

红壤在上述三种盐溶液中的pH值的变化与红壤的表面化学性质有密切关系。从供试的几种红壤来看,可归为三种情况。一种是以5号土和6号土为典型代表。这类红壤的主导粘土矿物为高岭,虽含有一定量的氧化铁、铝,但负电荷多于正电荷,土壤电析后pH很低(表1),在三种盐溶液中pH值的变化如图5和图6所示。2号土的主要粘土矿物组成中还有水化云母,4号土的粘土矿物中还有蛭石和水化云母,且含氧化铁、铝稍多,在 K_2SO_4 和 $BaCl_2$ 溶液中pH值曲线起伏也稍大,但从三条pH曲线的变化趋势看仍与5、6号土一致。另一种可以1号土为代表。该种土含有大量氧化铁、铝,带有大量正电荷,电析后土壤的pH升高(表1)。这种土壤在 K_2SO_4 溶液中的pH值都大大高于水中的值(图5),甚至在浓的KCl和

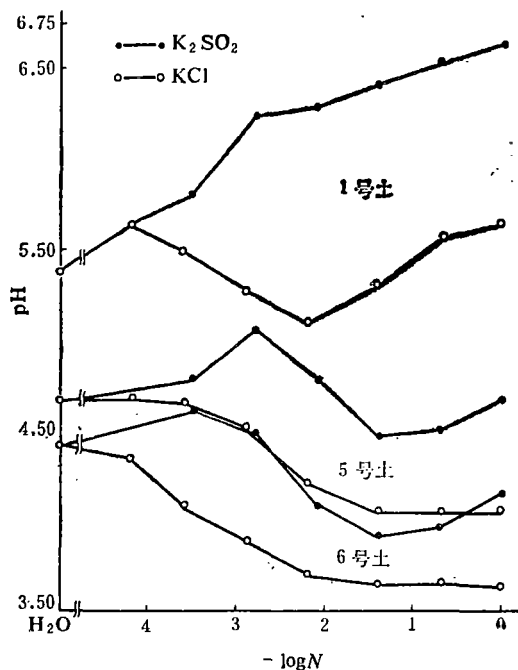


图5 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对红壤pH值的影响

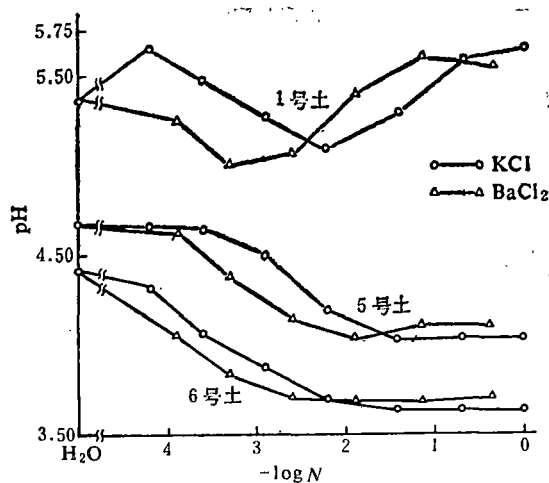


图6 Ba^{2+} 和 K^+ 对红壤pH的影响

BaCl₂溶液中的pH值也较水中者高(图6)。还有一种情况是由石灰岩发育的土壤(3号土),其pH较高,可能是由于粘土矿物组成较复杂,虽含有一定量的铁、铝氧化物,但在K₂SO₄溶液中的pH值并不比水中者高。

综上所述,不同红壤在不同浓度的K₂SO₄、KCl、BaCl₂溶液中的pH值的变化有明显的不同。这种变化在很大程度上反映出不同红壤的表面上所具有的酸基和碱基的相对数量,从现代的观点看,这是红壤表面所带有的正、负电荷的相对多少的反映。

参 考 文 献

- [1] Mattson, S. and Wiklander, L., Soil Sci., Vol. 49: 109-153, 1940.
- [2] Mekaru, T. and Uehara, G., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 36: 296-300, 1972.
- [3] Wiklander, L., Geoderma, 14: 93-105, 1975.
- [4] 李庆远等, 中国红壤, 74—90页, 科学出版社, 1983.
- [5] Zhang, G. Y., Zhang, X. N. and Yu, T. R., J. Soil Sci., 38: 29-38, 1987.

(上接第26页)

一般而言,富磷土壤不施用磷肥不致减产,而贫磷土壤若重施磷肥则增产。但是,在经济条件的许可的情况下,即使是富磷土壤,也应隔年酌量补施一些磷肥,借以补充土壤磷素的消耗或增加土壤磷的贮量。贫磷土壤在连续三年重施磷肥后亦可适当减少磷肥的用量或隔年停施,可利用其残效维持增产^[4]。

3. 钾肥的施用:土壤分析资料表明,尼木县土壤钾素含量总的来说是丰富的,比较缺钾的土壤仅约5%。土壤速效钾含量是指导施用钾肥的主要依据。若土壤中速效钾含量<70ppm时则需施用化学钾肥。

总之,就目前的条件而言,尼木县仍应以施用有机肥为主,在此基础上适当施用少量单元肥料或复合肥料,借以调整土壤中三要素的比例。因为在商品肥料价格昂贵的条件下,化肥施用量过多,虽能提高产量,但经济效益却降低。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编,中国土壤。科学出版社,1987年。
- [2] 北京农业大学肥料手册编写组,肥料手册。1979年。
- [3] G·W库克,高产施肥。科学出版社,1978年。
- [4] S·L·蒂斯代尔, W·L·纳尔逊,土壤肥力与肥料。科学出版社,1984年。