

土壤 pH 与碳酸钙含量的关系

刘世全 张世熔 伍钧 庞学勇 袁大刚

(四川农业大学 雅安 625014)

摘 要 统计分析表明,土壤 pH(Y)与 CaCO_3 含量(X)呈非线性正相关,并符合非线性回归方程 $Y(\text{pH})=(a+bX)/X$,式中 $a<0$,表示随着土壤 CaCO_3 含量的增加,其 pH 由低而高向 b 值趋近;但 CaCO_3 含量变化对 pH 的影响则由大变小以至消失。

关键词 土壤 pH; 碳酸钙含量; 非线性相关; 非线性回归方程

土壤中碳酸钙是引起碱性($\text{pH}>7$)的主要原因之一^[1]。在石灰性土壤中,其 pH 主要取决于碳酸钙的水解反应。因此,一般重视土壤空气 CO_2 分压(P_{CO_2})对 pH 的影响,并从 $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$ 体系的化学平衡导出某种关系式,如 $\text{pH}=6.03 - 2/3 \log P_{\text{CO}_2}$ ^[1,2],或 $(\text{H}^+)=(10^{-12.5}P_{\text{CO}_2})^{1/2}$,即 $\text{pH}=6.25 - 1/2 \log P_{\text{CO}_2}$ ^[3]等,以此说明田间石灰性土壤 pH 的动态。至于碳酸钙含量对 pH 的影响却涉及较少^[4,5]。本文用统计方法讨论土壤 pH 对 CaCO_3 含量的依赖关系,并提出相应的经验表达式。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

- (1) 西藏察雅县褐土、草甸土、新积土等 41 个剖面 105 层土样(1988 年)。
- (2) 四川中江县紫色土等 27 个表层土样(1999 年)。

1.2 项目和方法

- (1) 土壤 pH(H_2O):室内风干土电位法测定,水土比 2.5:1^[6]。
- (2) 土壤 CaCO_3 含量:快速滴定法(中和容量法)测定^[6]。此测定值包含土壤的交换性盐基,故较实际 CaCO_3 含量稍高。
- (3) 回归分析方法^[7]:设土壤 pH 为 Y, CaCO_3 含量为 X。线性回归模型按 $Y(\text{pH})=a+bX$,并计算 Y 与 X 的线性相关系数(r)。

非线性回归模型按 $Y(\text{pH})=(a+bX)/X$,移项得 $YX=a+bX$,令 $Y^1=YX$,则 Y^1 与 X 的关系就成为直线,可应用线性回归模型 $Y^1=a+bX$ 计算 a、b,以及 Y^1 与 X 的线性相关系数(R)。若式中 $a<0$,表示 pH 随 CaCO_3 含量增加而升高,并呈曲线向 b 值渐近。

2 结果分析与讨论

2.1 线性回归和相关分析

根据西藏察雅县 105 层土样资料(表 1),在 CaCO_3 含量 3.9~252.1g/kg 和 pH6.55~8.84 范围内,pH 与 CaCO_3 含量有显著的线性回归关系。按分级统计,在 CaCO_3 含量 3.9~20,

20~30, 30~100g/kg 3 个级别, pH 与其对应含量均分别达到极显著或显著的正相关; 但 CaCO₃ 含量超过 100g/kg, 相关性则不显著(表 2)。同时, 随着 CaCO₃ 含量的增加, 回归方程的 a 值(截距)提高, b 值(直线斜率)减小, 表明土壤 pH 与 CaCO₃ 含量的总体关系, 是由若干不同斜率的直线所组成的, 即为非线性回归和正相关关系。在 CaCO₃ 含量低于 20g/kg 或 30g/kg 时, 直线的斜率较大, 也就是说 CaCO₃ 含量变化对 pH 的影响较大, 而在 CaCO₃ 含量超过 30g/kg 后, 其变化对 pH 的影响显著减小, 以至消失。

表 1 西藏察雅县土壤的 pH 和 CaCO₃ 含量(1988 年)

土样 编号	CaCO ₃ (g/kg)	pH (2.5:1)	土样 编号	CaCO ₃ (g/kg)	pH (2.5:1)	土样 编号	CaCO ₃ (g/kg)	pH (2.5:1)
01	3.9	6.90	36	27.3	8.59	71	46.8	8.62
02	7.9	7.83	37	25.0	8.38	72	44.8	8.65
03	5.1	7.56	38	20.7	8.20	73	49.7	8.48
04	8.7	6.55	39	29.5	8.65	74	52.3	8.09
05	7.0	6.56	40	29.0	8.22	75	51.7	8.30
06	10.6	7.85	41	28.9	8.42	76	57.4	8.55
07	11.2	7.94	42	27.5	8.36	77	58.7	8.60
08	11.2	7.55	43	26.7	8.74	78	56.3	8.30
09	10.3	7.80	44	29.5	8.70	79	53.2	8.44
10	14.8	7.60	45	29.2	8.41	80	54.9	8.58
11	13.7	7.80	46	22.3	8.15	81	59.6	8.23
12	17.5	8.00	47	22.4	8.20	82	69.8	8.44
13	18.2	7.51	48	21.8	8.30	83	64.3	8.52
14	15.5	7.80	49	22.1	7.40	84	65.6	8.68
15	11.4	7.83	50	24.3	8.18	85	69.1	8.42
16	19.2	8.27	51	22.7	8.24	86	75.7	8.20
17	13.8	7.91	52	21.8	8.05	87	75.3	8.60
18	13.3	7.90	53	21.3	7.96	88	76.2	8.80
19	16.5	8.29	54	24.4	8.58	89	73.2	8.42
20	16.9	7.90	55	23.1	8.60	90	76.5	8.84
21	17.2	8.52	56	27.1	8.23	91	82.3	8.44
22	17.0	8.52	57	25.6	8.24	92	85.8	8.40
23	17.5	8.48	58	30.4	8.36	93	86.0	8.51
24	19.6	8.54	59	31.2	8.35	94	88.4	8.72
25	17.9	7.39	60	31.1	8.38	95	98.6	8.48
26	11.9	7.65	61	31.2	8.40	96	112.7	8.33
27	15.9	8.35	62	35.9	8.62	97	116.8	8.64
28	19.4	8.08	63	30.6	8.52	98	125.5	8.42
29	19.7	8.16	64	34.9	8.65	99	127.9	8.75
30	16.6	8.24	65	35.1	8.28	100	133.3	8.25
31	18.4	8.26	66	31.2	8.34	101	148.1	8.51
32	19.3	8.10	67	31.4	8.38	102	219.4	8.70
33	18.0	7.94	68	33.3	8.11	103	236.5	8.50
34	18.2	8.09	69	32.3	8.15	104	251.8	8.74
35	22.9	8.08	70	47.0	8.46	105	252.1	8.77

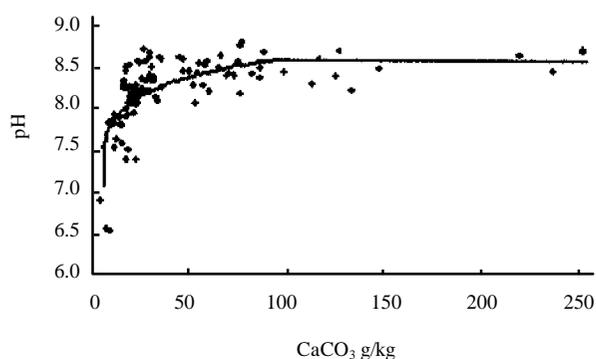
表2 西藏察雅县土壤pH与CaCO₃含量的线性回归分析

CaCO ₃ 含量 (X, g/kg)	土样数 (n)	模拟线性回归方程 pH=a+bX	相关系数 (r)
3.9~20.0	34	pH=6.77+0.0763X	0.6900**
20.0~30.0	23	pH=6.87+0.0569X	0.5741**
30.0~100.0	38	pH=8.29+0.0029X	0.3278*
100.0~252.1	10	pH=8.27+0.0018X	0.5448
3.9~252.1	105	pH=8.06+0.0040X	0.4609**

为： $pH=6.27+0.0933X$ ， $r=0.7659^{**}$ ($n=13$)，达极显著水平；而在CaCO₃含量超过30(32.4~118.8)g/kg的回归方程为： $pH=8.61+0.0010X$ ， $r=0.1722$ ($n=14$)，相关性不显著。这再次说明，只有在土壤CaCO₃含量较低的情况下，其变化才会对pH产生明显的影响。同时说明，土壤pH与CaCO₃含量的关系，更适合用非线性回归方程来表达。

表3 四川中江县土壤的pH和碳酸钙含量(1999年)

土壤类型	土样编号	CaCO ₃ (g/kg)	pH (2.5:1)	土壤类型	土样编号	CaCO ₃ (g/kg)	pH (2.5:1)
紫色土	01	5.5	6.60	紫色土	15	42.8	8.76
	02	6.5	6.30		16	53.4	8.82
	03	9.2	6.50		17	69.2	8.80
	04	10.6	7.58		18	96.0	8.84
	05	11.2	8.25		19	98.0	8.70
	06	11.4	7.94		20	98.3	8.40
	07	11.7	6.68		21	109.4	8.72
	08	12.6	8.40		22	118.8	8.72
	09	18.9	7.92		23	9.4	6.78
	10	21.3	8.44		24	32.4	8.38
	11	26.7	8.42		25	46.2	8.36
	12	35.5	8.64		26	27.2	8.66
	13	40.2	8.80		27	64.0	8.80
	14	42.3	8.68				

图1 西藏察雅县土壤pH与CaCO₃含量的关系图

再根据四川中江县土壤资料(表3)，上述关系同样存在。在土壤CaCO₃含量5.5~118.8g/kg和pH6.30~8.84范围内，pH对CaCO₃含量(X)的模拟线性回归方程为： $pH=7.53+0.0146X$ ， $r=0.6196^{**}$ ($n=27$)，两者呈极显著的正相关。但这主要归因于在CaCO₃含量较低时两者的高度正相关性，因为在CaCO₃含量低于30(5.5~27.2)g/kg的回归方程

2.2 非线性回归和相关分析

(1) 西藏察雅县土壤：按表1资料，作土壤pH(Y)与CaCO₃含量(X)的关系图(图1)，两者确为曲线关系。它反映随着土壤中CaCO₃含量的不断增加，土壤pH也逐渐升高，但其变化引起的pH升幅则趋于减小以至消失。如图1所示，大约在CaCO₃含量超过50~100g/kg以后，pH基本

上不受 CaCO_3 含量变化的影响, 此时的 pH- CaCO_3 关系曲线变为近于与横轴平行的直线。

据此, 上述关系可用非线性回归方程 $Y=(a+bX)/X$ 来表达。在全部供试土样的 CaCO_3 含量(X)和 pH 范围内, 计算得到的模拟回归方程为:

$$\text{pH}=(-10.75+8.68X)/X \quad R=0.9997 \quad (n=105)$$

高 R 值反映此方程与图 1 具有极高的拟合度。式中 $a<0$, 表示随着土壤中 CaCO_3 含量的增加, 其 pH 由低而高向 b 值趋近, 但 CaCO_3 含量变化对 pH 的影响则由大变小以至消失; b(8.68) 代表该条件下可能达到的 pH 最高值, 它仅略低于供试土样实测 pH 的最高值(8.84)。

(2) 四川中江县土壤: 在全部供试土样的 CaCO_3 含量(X)和 pH 范围内, 计算得到与上类似的非线性回归方程为:

$$\text{pH}=(-11.53+8.83X)/X \quad R=0.9995 \quad (n=27)$$

此方程与实际情况同样有极高的拟合度, 式中 b 值(8.83)几乎与供试土样实测 pH 最高值(8.84)相等。

2.3 结果应用

土壤 pH 与 CaCO_3 含量的非线性正相关关系, 可用于解决有关的土壤分类等问题。例如, 在我国紫色土分类中, 划分石灰性紫色土与中性紫色土同时采用了两个指标: 一是以 CaCO_3 含量 30g/kg 划线, 二是以 pH7.5 划线^[8]。但本研究结果表明, 在大多数情况下, 这两个指标并不能彼此对应。若按四川中江县以紫色土为主所得的模拟回归方程 $\text{pH}=(-11.53+8.83X)/X$ 预测, 当 CaCO_3 含量(X)=10g/kg 时, pH=7.86, 已经超过了 pH7.5, 而当 X=30 g/kg 时, pH 则高达 8.45。这与土壤实测结果(表 3)是一致的。因此, 对土壤“石灰性”的界定拟宜以 CaCO_3 含量为主, 而 pH 只作确定 CaCO_3 含量标准的参考。但根据上述关系, CaCO_3 含量 30 g/kg 的标准显然是太高, 应当适当降低。

此外, 本研究土壤的 CaCO_3 是用中和容量法测定的, 其测定值包含着土壤的交换性盐基(大约 10 cmol/kg 相当于 5 g/kg 的 CaCO_3), 因此, 即使土壤不含游离 CaCO_3 , 此法也能测出少量的“ CaCO_3 ”。换言之, 本研究的少部分土壤实际是不含 CaCO_3 的。因此在土壤 CaCO_3 含量较低时, pH 与其较好的线性关系, 实际上包含了土壤交换性盐基因素。由于此法比气量法测定的 CaCO_3 数值稍高, 在确定土壤“石灰性”的 CaCO_3 含量标准时, 应予适当区别。

3 结 论

统计分析表明, 土壤 pH (Y)与 CaCO_3 (X)含量呈非线性正相关, 并符合非线性回归方程 $Y(\text{pH})=(a+bX)/X$ 。西藏察雅县土壤的模拟回归方程为:

$$\text{pH}=(-10.75+8.68X)/X, \quad R=0.9997 \quad (n=105)$$

四川中江县土壤的模拟回归方程为:

$$\text{pH}=(-11.53+8.83X)/X, \quad R=0.9995 \quad (n=27)$$

上式的高 R 值以及 b 值与实测土壤 pH 最高值的近似性, 均反映模拟回归方程与土壤实际情况的极高拟合度。式中 $a<0$, 表示随着土壤 CaCO_3 含量增加, 其 pH 由低而高向 b 值趋近, 但 CaCO_3 含量变化对 pH 的影响则由大变小, 表现出阶段性的差异, 即在一定 CaCO_3 含量范围内(本试验条件约为 30 g/kg 以下), 其含量变化对 pH 影响较大, 而超过此范围的影

(下转第 288 页)

系数(表 3)。

表 3 可见 :原茎产量与 N 肥呈显著正相关 , 增施 N 肥可以显著提高原茎产量; 纤维产量与 N、P 相关虽不显著 , 但也呈较大的正相关且与 P 的相关度要大于与 N 的相关度 , 即增施 N 肥、P 肥都可以提高亚麻的纤维产量 , 但 P 的效应要略大于 N 的效应。分析表明:原茎产量的主因子是 N 肥 , 纤维产量的主要因子是 P 肥。

表 3 试验目标与肥料因子的偏相关系数

目标 Y ₁	R _{1y23}	R _{2y13}	R _{3y12}
原茎产量 Y ₁	0.706	0.016	-0.348
纤维产量 Y ₂	0.476	0.517	-0.241
显著标准	R _{0.05} (7)=0.666		R _{0.01} (7)=0.798

3 结 论

(1) 过采用“311-B”最优回归设计,建立了 N、P、Zn 肥料因子对纤维亚麻产量的数学模型。该模型通过双重检验达到显著水平,具有实际意义。

(2) 通过对数学模型的多方法分析,析明了各施肥因子对纤维亚麻的产量效应关系及其相互间的影响。

(3) 对纤维亚麻的纤维产量模型分析表明,取得最高纤维产量的施肥方案为:公顷施 N、P(P₂O₅)、Zn 分别为 56.55kg、113.55kg、14.7g。

(4) 最优回归设计用于肥效试验具有处理少,获取信息量大,拟合度高等优点。显著提高试验效率与定量施肥水平。

参 考 文 献

- 1 丁希泉. 农业最优回归设计. 长春: 吉林科学出版社, 1986
- 2 李仁岗. 肥料效应函数. 北京: 农业出版社, 1987
- 3 王铭文. 概率论与数理统计. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1983
- 4 杨靖一. 利用最优回归设计对啤酒大麦最佳施肥配方的研究. 吉林农业大学学报, 1990, 21(1)

(上接第 282 页)

响则明显减小以至消失。同时,在土壤 CaCO₃ 含量较低时, pH 还受土壤交换性盐基因素的影响。

参 考 文 献

- 1 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987, 352 ~ 353
- 2 袁可能. 植物营养元素的土壤化学. 北京: 科学出版社, 1983, 235 ~ 237
- 3 Hinrich L. Bohn et. Soil Chemistry. New York-Chichester-Brisbane-Toronto, Jogn Wiley & Sons Inc., 1979, 133
- 4 中国科学院南京土壤研究所主编. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1978, 341
- 5 西藏自治区昌都地区农牧局(刘世全等编). 西藏昌都地区土地资源. 北京: 中国农业科技出版社, 1993, 141
- 6 南京农学院主编. 土壤农化分析. 北京: 农业出版社, 1980, 108, 139 ~ 140
- 7 莫惠栋. 农业试验统计. 上海: 上海科学技术出版社, 1984, 396 ~ 406
- 8 全国土壤普查办公室(席承藩主编). 中国土壤. 北京: 中国农业出版社, 1998, 545