石膏改良碱化土壤中所发生的化学反应的初步研究*

赵锦慧[1,2]　乌力更[2]　红　梅[2]　车慧正[1]
(1 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安　710075)
(2 内蒙古农业大学生态环境学院, 呼和浩特　010019)

A PRELIMINARY STUDY ON CHEMICAL REACTION IN THE PROCESS OF IMPROVEMENT OF ALKALI-AFFECTED SOIL

Zhao Jinhui[1]　Wu Ligeng[2]　Hong Mei[2]　Che Huizheng[1]
(1 State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi' an　710075, China)
(2 College of Eco-Environment, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot　010019, China)

关键词　碱化土壤; 石膏; 改良; 化学反应
中图分类号　S156　　文献标识码　A

利用石膏改良苏打盐碱化土壤, 早在 19 世纪后期, Hilgad[1,2] 就开始指导农民改造黑碱了。当时他将含有 NaCl、Na_2SO_4 的土壤称为白碱, 而将含有 Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 的土壤称为黑碱, 即苏打盐土或碱化盐土, 并为石膏改良黑碱建立了两个化学方程式, 即

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + Na_2SO_4 \quad (1)$$

$$2NaHCO_3 + CaSO_4 = Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 \quad (2)$$

1912 年以后, 盖得罗依兹[3] 将土壤胶体与溶液的交换反应引入土壤学。确认碱化土壤不良的物理化学性质来源于交换性钠, 并将交换性钠称为"碱", 同时将 Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 称为碱性盐。他肯定了石膏改良苏打盐化与碱化土壤的重要作用, 并建立了石膏改良碱化土壤的第三个化学方程式, 即

$$+)Na_2 + CaSO_4 = +)Ca + Na_2SO_4 \quad (3)$$

以上三个化学反应方程式成为后人[4~9] 利用石膏改良碱化土壤的理论基础和定量施用石膏的依据。但经过本试验研究发现, 利用石膏改良碱化土壤中发生的化学反应很复杂, 在改良的不同阶段、以及石膏与土壤的不同处理方式, 所发生的化学反应也不同。

1　材料与方法

1.1　供试土壤

土样采自呼和浩特市托克托县伍十家乡毡匠营村村西的试验区, 为苏打化- 硫酸盐氯化物轻度盐化草甸碱土。采集 0~ 20 cm 土层的混合样, 经过风干、过 1 mm 筛、均匀混合后, 对其离子组成的测定结果见表 1。

表 1　供试土壤盐分离子组成

全盐量 ($g\ kg^{-1}$)	pH	水溶性离子含量 ($cmol\ kg^{-1}$)							交换性离子含量 ($cmol\ kg^{-1}$)				CEC ($cmol\ kg^{-1}$)
		CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$K^+ + Na^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	
3.899	9.25	0.24	0.39	1.49	1.62	0.04	0.06	3.63	4.04	1.94	5.59	0.42	11.99

* 国家重大基础研究子课题"脱硫副产品改良碱化土壤的研究" (K13730)、中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金(SKLLQG0320) 资助
作者简介: 赵锦慧(1974~), 女, 蒙古族, 博士, 主要从事大气与环境科学的研究。E-mail: hjzh02iee@yahoo.com.cn
收稿日期: 2002- 12- 30; 收到修改稿日期: 2003- 06- 30

1.2　实验方法

将 PVC 管按 30 cm 的长度截取后, 一端包住尼龙纱布制成土柱。装入实验设计的土样, 并固定土柱。在避免两端蒸发的条件下, 自上部灌入同量的、足够多的蒸馏水, 接取下部的滤液进行分析。根据野外 1.6 m 深的剖面各层次容重的平均值, 本次试验土柱设计容重值为 1.4 g cm^{-3}; 为了使碱化土壤得到充分改良, 将供试土壤浸提液中所测得的所有碱性物质, 均列为能与石膏发生反应的物质来进行耗用石膏量的计算。各土柱的处理方式及内容物见表 2。

表 2　试验土柱的处理方式及充填物质

土柱代号	装柱土重(g)	装柱石膏重(g)	处理方式
A	301.02	1.95	将改良 20 cm 深度所需石膏与土全部混匀
B	301.02	5.85	将改良 60 cm 深度所需石膏与 20 cm 土全部混匀
C	301.02	5.85	将改良 60 cm 深度所需石膏表施于 20 cm 土表

1.3　测定方法

接取上述各处理的滤液后, 分析其中各离子的含量。土壤提取液按 1∶1 水土比提取。CO_3^{2-}、HCO_3^- 用稀硫酸中和法; SO_4^{2-} 用 EDTA 反滴定法; Cl^- 用摩尔法; Ca^{2+}、Mg^{2+} 用 EDTA 滴定法; $K^+ + Na^+$ 用差减法; pH 值用酸度计法测定; 交换性钾、钠用醋酸铵-火焰光度计法; 交换性钙、镁用醋酸钠法; CEC 用交换性钾、钠、钙、镁之和求得。

2　结果与分析

在避免蒸发的土柱系统内, 滤液中的离子可视为石膏与碱化土壤反应后化学组成改变后的产物, 因而根据各处理土柱滤液的变化, 回推土柱内石膏发生作用时所进行的化学反应。滤液中包含着改良过程的全部物理化学过程的信息, 不同时段进入三角瓶的化学物质不同, 有可能在三角瓶内进一步发生新的化学反应。通过滤液组成与原土壤浸提液组成的变化, 推断石膏的溶解状况和改良状况; 滤液的化学分析见文献[1]和文献[7]。因此, 本试验是对三种处理的土柱进行灌水后, 将流出的滤液, 每 50 mL 取一次样(将每一个土柱所得滤液份数按顺序排列, 用阿拉伯数字表示, 例如 0~20 cm 混匀柱的第三份滤液表示为: A-3)。对这些样品进行分析, 了解各处理在相同灌水量条件下, 所发生的各类化学反应, 将数据整理后列于表 3。

表 3　各滤液中离子的含量

滤液代号	pH	全盐量 ($g\,L^{-1}$)	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$K^+ + Na^+$
			($cmol\,L^{-1}$)						
A—1	8.54	0.185	0.012	0.041	0.405	1.311	0.108	0.188	1.527
A—2	8.13	0.035	—	0.018	0.012	0.375	0.139	0.075	0.191
A—3	7.99	0.032	0.002	0.015	0.002	0.330	0.113	0.056	0.180
A—4	8.03	0.020	0.002	0.010	0.002	0.233	0.151	0.074	0.023
A—5	7.88	0.017	0.001	0.014	0.002	0.238	0.150	0.082	0.013
A—6	7.93	0.015	0.001	0.011	0.002	0.218	0.139	0.085	0.007
A—7	7.90	0.012	—	0.018	0.002	0.140	0.088	0.043	0.028
B—1	9.03	0.221	0.009	0.035	0.422	1.713	0.115	0.205	1.859
B—2	9.09	0.030	0.003	0.013	0.009	0.326	0.138	0.067	0.145
B—3	8.98	0.019	—	0.014	0.003	0.249	0.151	0.079	0.036
B—4	8.89	0.019	0.003	0.011	0.002	0.245	0.146	0.083	0.032
B—5	8.69	0.015	0.002	0.013	0.002	0.195	0.153	0.037	0.020
B—6	8.51	0.013	0.001	0.014	0.002	0.195	0.138	0.014	0.001
B—7	8.31	0.016	—	0.016	0.002	0.213	0.156	0.071	0.005
C—1	8.53	0.097	0.043	0.070	0.395	0.462	0.024	0.088	0.858
C—2	8.06	0.034	0.015	0.054	0.008	0.243	0.004	0.028	0.287
C—3	7.96	0.030	0.013	0.052	0.002	0.219	0.003	0.034	0.248
C—4	7.96	0.024	0.030	0.027	0.003	0.171	0.004	0.021	0.205
C—5	7.97	0.022	0.007	0.039	0.004	0.166	0.009	0.028	0.179
C—6	7.86	0.020	0.007	0.017	0.002	0.179	0.023	0.051	0.131
C—7	7.99	0.019	0.003	0.020	0.003	0.186	0.025	0.085	0.102

在利用石膏改良碱化土壤的过程中, 为了更直观地了解每份滤液所反映的碱化土壤被改良的状况和程度, 揭示各土柱在被淋洗过程中所发生的具体的化学反应, 需要将表 3 中的离子推算为相应的盐类, 以进行比较分析。

根据上述离子所组成盐类的溶解度大小, 阳离子按 Ca^{2+}、Mg^{2+}、$K^{+}+Na^{+}$ 的优先顺序进行搭配, 阴离子则按 CO_3^{2-}、HCO_3^{-}、SO_4^{2-}、Cl^{-} 的顺序进行搭配, 组成盐类。例如对阴离子 CO_3^{2-} 而言, 首先要消耗 Ca^{2+}, 其次消耗 Mg^{2+}、$K^{+}+Na^{+}$, 其余离子类推。因而, 运用表 3 中各离子的含量可以换算出盐分的数量(见表 4) 。

表 **4** 各滤液中的盐类组成(cmol L^{-1})

滤液代号	$CaCO_3$	$Ca(HCO_3)_2$	$CaSO_4$	$Mg(HCO_3)_2$	$MgCO_3$	$MgSO_4$	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaCl
M[1)]	—	0.013	—	0.006	—	—	0.093	0.077	0.468	0.511
A—1	0.012	0.041	0.056	—	—	0.188	—	—	0.112	0.405
A—2	—	0.018	0.121	—	—	0.075	—	—	0.178	0.012
A—3	0.002	0.015	0.096	—	—	0.056	—	—	0.178	0.002
A—4	0.002	0.01	0.139	—	—	0.074	—	—	0.021	0.002
A—5	0.001	0.014	0.135	—	—	0.082	—	—	0.011	0.002
A—6	0.001	0.011	0.127	—	—	0.085	—	—	0.006	0.002
A—7	—	0.018	0.070	—	—	0.043	—	—	0.027	0.001
B—1	0.009	0.035	0.071	—	—	0.205	—	—	1.438	0.422
B—2	0.003	0.012	0.122	—	—	0.067	—	—	0.136	0.009
B—3	—	0.014	0.137	—	—	0.079	—	—	0.033	0.003
B—4	0.003	0.011	0.133	—	—	0.083	—	—	0.030	0.002
B—5	0.002	0.013	0.139	—	—	0.037	—	—	0.018	0.002
B—6	0.001	0.014	0.123	—	—	0.017	—	—	0.009	0.002
B—7	—	0.016	0.140	—	—	0.071	—	—	0.002	0.002
C—1	—	0.024	—	0.046	0.042	—	0.001	—	0.463	0.395
C—2	—	0.004	—	0.050	—	—	0.022	0.016	0.242	0.008
C—3	—	0.003	—	0.034	—	—	0.015	0.013	0.219	0.002
C—4	—	0.004	—	0.021	—	—	0.002	0.030	0.171	0.003
C—5	—	0.009	—	0.018	0.007	0.003	—	—	0.163	0.004
C—6	0.006	0.017	—	—	0.001	0.050	—	—	0.129	0.002
C—7	0.003	0.020	0.002	—	—	0.085	—	—	0.099	0.003

1) 改良前土柱内土壤的盐类组成

对表 4 中改良前后的盐类进行具体分析, 并寻找一些标示盐类, 结果表明每种处理改良过程大致存在四个反应阶段。

2.1 石膏表施改良碱化土壤的化学反应分析

2.1.1 第一反应阶段 在 C 处理的第一份滤液中, 柱内原有的 Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 基本消失, 同时 pH 值由原土的 9.25 下降至 8.31。说明石膏溶解后与碱性盐发生化学反应(1) 、(2) 。

从第一份滤液样品的盐类组成来看, 新产生了 $MgSO_4$, 说明发生了下列反应:

$$Mg(HCO_3)_2 + CaSO_4 = MgSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \quad (4)$$

$$土)Mg + CaSO_4 = 土)Ca + MgSO_4 \quad (5)$$

还可以看出, 虽然发生了上述反应, 但存在 $Mg(HCO_3)_2$ 的含量增加、$MgCO_3$ 从无到有的现象。其原因是发生了如下反应:

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + MgCO_3 \quad (6)$$

$$MgSO_4 + 2NaHCO_3 = Mg(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 \quad (7)$$

最后使得 pH 值降低, 全盐量达到 0.971 cmol L^{-1}, 同时其物理性状得到改善, 通量由改良前的 0.078 mm

h^{-1}上升到 3.1 mm h^{-1}。

2.1.2 第二反应阶段　从表 4 中可以看出, 第二份滤液的盐类组成中开始出现大量的 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、$Mg(HCO_3)_2$, 一直到第五份滤液才消失, 同时 $MgCO_3$ 消失。这是由于土柱经过淋洗, 其 pH 值下降。加上土柱下层石膏量明显不足, 使得抑制 $CaCO_3$、$MgCO_3$ 溶解的作用降低。固体 $CaCO_3$、$MgCO_3$ 的溶解, 使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 增加, 发生了下列反应:

$$CaCO_3 + \text{土})Na_2 \rightleftharpoons \text{土})Ca + Na_2CO_3 \quad (8)$$

同时受 CO_2 的影响, 出现了 $Ca(HCO_3)_2$。

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 \quad (9)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + \text{土})Na_2 \rightleftharpoons \text{土})Ca + 2NaHCO_3 \quad (10)$$

交换反应的结果, 发生了脱碱化, 同时又产生了 Na_2CO_3、$Ca(HCO_3)_2$, 使得 pH 值也相应地提高。石膏引起碱性盐的消失; 碱性盐的消失又引起 pH 值的下降; pH 值的下降又引起 $CaCO_3$ 的溶解; $CaCO_3$ 的溶解, 降低了溶液中的 K+ Na/Ca, 促进了交换反应的进行, 即脱碱化过程得到发展; 脱碱化过程发展又引起 Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 的积累; Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 的积累使滤液 pH 值也相应地提高。经过这样的循环, 可以认为当石膏不足时, 有可能重新发生碱化; 当石膏充足时, 能够更好地改良碱化土壤。同时通过研究发现, $MgCO_3$、$MgSO_4$ 在滤液中都已经消失, 这进一步说明在无 $MgSO_4$ 存在的情况下也不会新生成 $MgCO_3$, 即反应(6) 的存在得到验证。

观察第一份至第五份滤液, Na_2SO_4 浓度的增加幅度过小, 在改良前原土柱内所含的 Na_2SO_4 为 1.407 cmol L^{-1}, 而滤液内的 Na_2SO_4 总量为 1.258 cmol L^{-1}, 显然原土内的 Na_2SO_4 含量与反应生成的 Na_2SO_4 量大于 Na_2SO_4 的滤出量(1.258 cmol L^{-1})。这是由于此时的 Na_2SO_4 浓度相对过大, 在石膏溶解量不足的情况下, 发生了如下反应:

$$Na_2SO_4 + \text{土})Ca = \text{土})Na_2 + CaSO_4 \quad (11)$$

从而使 $CaSO_4$ 重新发生反应或者沉淀, 同时随着交换性钠的生成, pH 值也相应地不断上升。

2.1.3 第三反应阶段　从第五份滤液开始至第六份滤液, Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 再次消失, pH 值下降, 生成了大量的 $MgSO_4$、$MgCO_3$, 同时与前两个阶段相比, $Mg(CO_3)_2$ 逐渐消失, $CaCO_3$ 从无到有。这说明随着石膏溶解量的增多, 发生反应(3), 土柱中反应后的产物 $MgSO_4$、Na_2SO_4 的含量不断增加, 石膏不断地与交换性钠、交换性镁发生反应, 达到改良的目的。

2.1.4 第四反应阶段　从第七份滤液至淋洗结束, $MgCO_3$ 消失, 生成了 $CaSO_4$, 这说明随着石膏溶解量的增多, 实验土的物理性状得到改善, 含有石膏的土壤溶液的下渗速度大于石膏与碱性物质的反应速度, 改良反应至此向着良性方向发展, 有利于碱化土壤的改良。

总之, 通过分析石膏表施改良碱化土壤的化学反应, 可以得到这样的认识: 虽然石膏的溶解量相对较少, 但存在化学反应(8)、(9)、(10), 也能提供一些改良碱化土壤所需的 Ca^{2+}, 使得改良反应得以进行。

2.2 石膏混施改良碱化土壤的化学反应分析

A 处理和 B 处理两者所使用的石膏都是足量的, 具有许多的相同点, 因此统一分析两者的改良反应阶段。

2.2.1 第一反应阶段　滤液 A-1、B-1 和 B-2 中, $CaCO_3$、$CaSO_4$、$MgSO_4$、Na_2SO_4 明显增加, 原碱化土壤中存在的可溶性碳酸盐、碳酸氢盐均被石膏作用完毕, 发生了化学反应(1)、(2)、(4)、(5), 反应生成物均被淋洗下来。

2.2.2 第二反应阶段　滤液 A-1、B-1 中, $CaCO_3$ 从有到无, 其可能的原因是阶段 2.2.1 生成的 $CaCO_3$ 已被全部淋洗, 同时土壤中已大致没有可溶的碱性碳酸盐类与石膏反应。

2.2.3 第三反应阶段　A 处理的第三份至第六份滤液, B 处理的第四份至第六份滤液, $CaCO_3$ 重新生成。其存在的原因可能是: 固相态碳酸盐的部分溶解及生成的 $CaCO_3$; 同时还有 NaCl 等盐类的盐效应的作用, 促进了固态 $CaCO_3$ 的溶解。

2.2.4 第四反应阶段　A 处理和 B 处理的第七份滤液, $CaCO_3$ 重新消失, 这说明随着石膏溶解量的增多, 实验土的物理性状得到改善, 通量由改良前的 0.078 mm h^{-1} 上升到 10.9 mm h^{-1}。使得含有石膏的土壤溶液的下渗速度大于石膏与碱性物质的反应速度, 溶液中石膏供应的 Ca^{2+} 较为充分, 抑制了固态 $CaCO_3$ 的溶解, 滤液中 $CaCO_3$ 消失。

对于这两个处理, 石膏与碱化土壤充分混匀, 在灌水量较充分的条件下, 石膏能够大量溶解, Ca^{2+} 满足改良所需要的数量, 改良反应向着正反应的方向进行。但是存在的一个缺点是存在石膏的浪费现象。从表 4 中可以看出, 这两个处理的每份滤液中都含有一定数量的 $CaSO_4$, 其原因可能是土壤溶液的下渗速度大于石膏与碱性物质的反应速度, 石膏溶解后, 未来得及参与改良反应, 就以 $CaSO_4$ 的形式下渗到了计划改良层之下, 从而发生了渗漏损失, 造成所施用石膏的无效损失; 同时在表 4 中可以看到

随着灌水量逐渐增大, 其后期渗漏损失也呈逐渐增大的趋势。

3 结 论

石膏改良碱化土壤的过程是一个复杂的化学过程。本试验研究表明, 用石膏改良碱化土壤所发生的正向反应有: (1)、(2)、(3); 交换性镁及含镁碱性盐类参与改良, 消耗石膏的反应有: (4)、(5); 在改良过程中, 土壤固相物质参与反应, 间接的起到改良目的的反应有: (8)、(9)、(10); 改良过程中的生成物浓度相对较大, 能够促进脱碱化过程进行的反应有: (6)、(7); 改良过程中的逆反应有: (11)。

当然不同的处理会有不同的反应, 具体情况应当具体分析。这些化学反应补充和完善了石膏改良碱化土壤的理论。在实际应用上, 不利于改良进行的反应有(4)、(5)、(11)。从利用石膏改良碱化土壤所发生的化学反应来看, 各处理也存在着各自的一些缺点: 对 A、B 处理而言, 碱化土壤按设计分配到所必需的石膏, 所发生的渗漏全是设计外的流失, 必然造成改良所需 $CaSO_4$的不足, 不能按原计划保证完成改良任务; 而 C 处理的改良完全靠土柱表面所溶解的石膏来进行, 溶解量很小。因而还需寻找一定的条件, 避免上述逆反应(4)、(5)、(11) 的进行, 减少各处理的局限性对改良所造成的影响。

参 考 文 献

[1] 俞仁培, 尤文瑞. 土壤碱化的监测与防治. 北京: 科学出版社, 1993. 85~90

[2] 凯莱 W P. 盐碱土. 北京: 科学出版社, 1959. 2~10

[3] Frenkel H. Solution of gypsum and improvement of sodic soil aroused by element exchange. The Journal of Soil Science, 1989, 40(3): 599~611

[4] Szaboles I. 盐渍土是个世界性的问题. 见: 国际盐渍土改良学术讨论会论文集. 北京: 北京农业大学出版社, 1985. 35~41

[5] Abrol I P. Note on the solubility of gypsum and sodic soil reclamation. J. Indian Soc. Soil Sci., 1979, 27(4): 482~484

[6] Gupta R K. A comparison appraisal to the improvement effect of a kind of alkali soil between applying $CaCl_2$ concentrative on the surface or mixing $CaCl_2$ internally. Soil Sci., 1988, 146(4): 277~283

[7] Mkrtchyan S M. The improvement process of soda-saline soil. J. Indian Soc. Soil Sci., 1991, 39(1): 212~214

[8] 俞仁培, 杨道平, 石万普, 等. 土壤碱化及其防治. 北京: 农业出版社, 1984. 172~173

[9] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移. 北京: 科学出版社, 1998