第19卷 第3期　　土 壤 学 报　　Vol. 19, No. 3
1982 年 8 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Aug., 1982

荒漠碱化土壤水解性碱度的探讨

李述刚　余其立　王周琼
（中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所）

INVESTIGATION ON HYDROLYTIC ALKALINITY OF DESERT ALKALINE SOIL

Li Shu-gang, Yu Qi-li and Wang Zhou-qiong
(Institute of Desert Biology and Pedology, Academia Sinica, Xinjiang)

荒漠碱化土壤的主要化学特性是碱度和 pH 值较高。这是由于碱化土壤含有一定量的交换性钠(镁)，以及有时出现 Na_2CO_3 或 $MgCO_3$ 等碱性盐之故。因此，在实践中，用酚酞反应方法在田间鉴别土壤是否含有苏打，测定时往往受空气（包括土壤空气）中 CO_2 分压的影响使 pH 值降低。也有人用水溶性 $HCO_3^- + CO_3^=$ 总量减去水溶性 $Ca^{++} + Mg^{++}$ 离子总量之差值，来衡量碱度之大小。但是水溶性碱度只是碱度的一部分。通常用交换性钠(镁)饱和度作为碱度的指标，但是它的全部也不能反映碱度，乃因交换性钠并不能完全解离。为此，有必要建立一个新的化学指标，以补上述各指标的不足。

一、水解性碱度的依据及其测定法

土壤胶体在一定条件下，可看作是弱酸盐，在被钠离子饱和(或部分饱和)时，则如(1)式所示，它同弱酸强碱的盐一样，会发生水解作用，而使溶液的 pH 升高。如水解产物 NaOH 用酸中和，即(1)式反应可以继续向右进行至一定程度。这一平衡决定于钠饱和度和土壤胶粒的组成。如(1)式所表示的碱度，本文称为水解性碱度。

$$\boxed{\text{土壤胶体}}\begin{matrix}-Na\\-Na\end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons \boxed{\text{土壤胶体}}\begin{matrix}-H\\-Na\end{matrix} + NaOH \qquad (1)$$

碱化土壤的实际情况，远比(1)式为复杂，土壤中总是伴有 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$，还有微量 $CaSO_4$。因此，当土壤湿润时，可能在发生(1)式反应的同时，还有(2)式所示的交换—水解反应，也同样会使溶液的 pH 升高。在碱度形成机理方面(1)，(2)两式是不同的，但均由交换性钠所引起。因此，(2)式所示的 NaOH 也与(1)式一样，包括在水解性碱度之内，而在滴定时欲加以区分也是较为复杂的。

$$\boxed{\text{土壤胶体}}\begin{matrix}-Na\\-Na\end{matrix} + CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons \boxed{\text{土壤胶体}}-Ca + NaHCO_3 + NaOH \qquad (2)$$

此外，交换性镁也会有一定程度的水解（与(1)式所示相似），水溶性苏打的水解也同样产生 NaOH。

在无 CO_2 的影响下，(1)，(2)两式的 NaOH 均可用酸滴定至 pH 8.4 而予以测量，也可以测定土壤体系的 pH 值。具体滴定步骤如下：配制水/土比为 2.5:1 的土壤悬液，磁力搅拌 5 分钟，放置 3 分钟，在搅拌下用标准 H_2SO_4 在自动滴定电位计上直接滴定悬液，终点 pH 控制在 8.4。最后按消耗酸量计算为碱度。当然，这一滴定碱度含多方来源。下述两中和式的终点 pH 值为 8.4。

$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHCO_3 + Na_2SO_4$$

当 pH8.4 时可使 $CaCO_3$ 的溶解抑至最低限度，其理由是：pH 8.4 的溶液中 $CO_3^{=}$ 浓度 $< 10^{-5}M$，$CaCO_3$ 的溶解度积为 0.9×10^{-8}，那么溶液中的 Ca 离子浓度 $> 10^{-3}M$ 时，$CaCO_3$ 就不会溶解(或 $CaCO_3$ 要沉淀下来)，由于土壤中有 $CaSO_4$、$CaCO_3$ 等存在，溶液中 Ca 离子浓度 $> 10^{-3}M$ 是很易达到的。$MgCO_3$ 的溶解度积为 2.6×10^{-5}，在同样 pH 条件下，Mg 离子浓度要在 $2M$ 以上时，$MgCO_3$ 才会沉淀(或不会溶解)，而这在土壤中是达不到的。因此，上述滴定终点，易受 $MgCO_3$ 的影响。对此我们进行了实验：取土 10 克，加入不同量的 $CaCO_3$ 或 $MgCO_3$，并以不加为对照，按上述操作进行滴定。各处理均重复一次。结果如表 1 所示。从表 1 可以看出 $CaCO_3$ 的影响是微弱的，滴定终点也较稳定。$MgCO_3$ 的影响明显，但土壤中原含有的 $MgCO_3$ 的影响，却是不大的。因为北堰土壤中所含的 $MgCO_3$ 多呈白云石态，并包裹有 $CaCO_3$，因此溶解度大为降低。例如玛 8-1 和奇 4-1 两试样的 $CaCO_3$ 含量接近，$MgCO_3$ 含量后一标本为前者的 4 倍，但水解性碱度却仅为 1 倍。关 1-2 $MgCO_3$ 高达 6.5%，但碱度只有 0.26 毫克当量/100 克。

表 1 碳酸钙(镁)对水解性碱度的影响

标本号	土壤原含有(%)		加入量(克)		碱度 $\left(\frac{meq}{100克}\right)$	标本号	土壤原含有(%)		加入量(克)		碱度 $\left(\frac{meq}{100克}\right)$
	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$			$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	
奇 4-2	11.1	3.3	0	0	3.21	玛 8-1	6.5	1.2	0	0	0.40
			0	0	3.35				0	0	0.38
			1	0	3.00				0.5	0	0.35
			1	0	3.10				0.5	0	0.34
奇 4-1	7.8	4.9	0	0	0.87	101-05 (40—62)	23.75	7.94	0	0	3.83
			0	0	0.85				0	0	3.87
			1	0	0.83				1	0	3.79
			1	0	0.87				1	0	3.76
			0	0.27	2.90	关 1-2	20.96	6.51	0	0	0.26
			0	0.5	4.85				0	0	0.24
			0	0.5	4.85				1	0	0.08
			0	1.0	6.76				1	0	0.13

二、水解性碱度意义的初步讨论

根据(1)，(2)式所示，在一定的水/土比范围内，土壤 pH 随水/土比的增大而增高。表 2 结果表明，苏打盐化水稻土，看来仅含苏打，而无交换性钠的水解，故水/土比为

0.25:1 和 5:1 时的 pH 值接近。其他三个试样的 pH 值随水/土比的增大而提高，且呈良好正相关，木-1、木-3 和木-5 的相关系数分别为 0.951*，0.966** 和 0.886*（标本数均为 5），说明交换性钠(镁)以及易溶性 $MgCO_3$ 发生水解。

同时，表 2 结果表明测定泥糊和 2.5:1 悬液 pH 的差值(称为 ΔpH)，也在一定程度上反映了碱化度。

表 2　不同水/土比时的土壤 pH 值

土壤名称和代号	0.25:1*	0.5:1*	1:1	2.5:1	5:1
苏打盐化水稻土，WOK	8.91	8.71	8.55	8.72	8.86
强碱化土，木-1	8.24	8.57	8.68	9.21	9.52
强碱化土，木-3	8.37	8.55	8.40	8.80	9.16
强碱化土，木-5	8.84	8.94	8.71	9.20	9.40

* 用平板玻璃电极测定。

我们对新疆地区各种碱土、碱化土计 14 个剖面40多个样本，测定了 pH 值、水解性碱度，同时还测定了钠饱和度和分散度等。测定结果表明，水/土比为 2.5:1 时的 pH 值与水

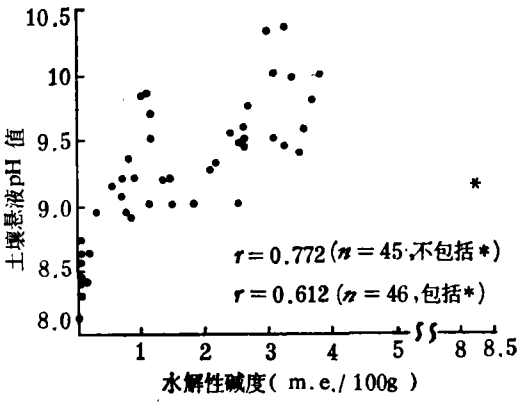

图 1　水解性碱度对土壤 pH 值的影响

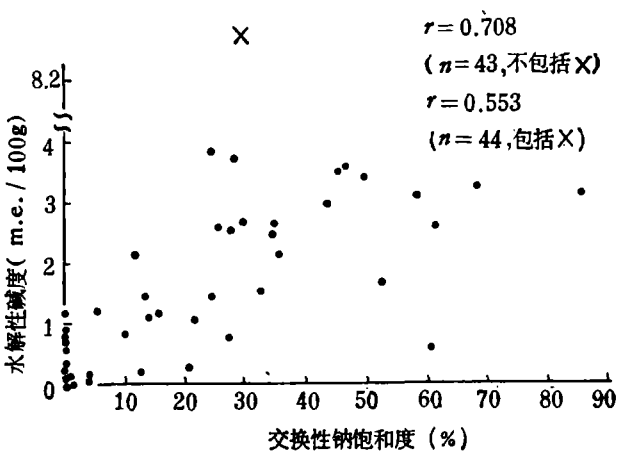

图 2　水解性碱度与交换性钠饱和度关系

解性碱度呈极显著的正相关(图 1)。水解性碱度受交换性钠含量的制约,两者相关系数 $r=0.642$ (排除图 2 中×点) 或 $r=0.509$ (包括×点)。但与交换性钠饱和度之间具有较高的相关性(图 2)。图 2 的 r^2 值(0.501 或 0.306) 也表明除交换性钠饱和度制约水解性碱度外,还受另一些因素的影响,这在分析水解性碱度的来源中就已谈及。此外,水解性碱度与分散度的关系则如图 3 所示,有极高的显著正相关,而交换性钠饱和度与分散度的相关性 $r^2=0.259$。总之,图 1,2,3 初步表明,水解性碱度能在一定的程度上反映碱土本质及其影响。加上水解性碱度测定手续上比较方便。因此我们建议水解性碱度可作为碱化程度的一个指标。

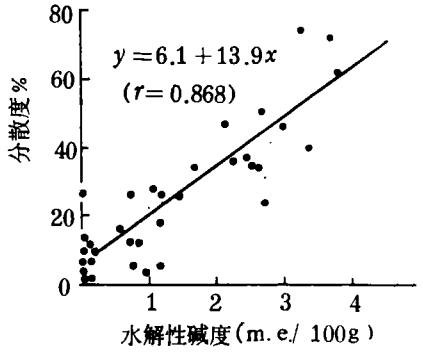

图 3 水解性碱度对土壤分散度的影响

三、水解性碱度在划分碱化土壤中的试用

按照交换性钠饱和度划分碱化土壤,不足之处主要是:有时不能反映出实际上碱度差异及其对作物的危害性。例如对作物危害的 pH 值与交换性钠的相关性 ($r^2=0.366$, $n=45$),显然不及水解性碱度与 pH 的关系性(图 1)。其次,水解性碱度是多种碱度来源的综合指标,而钠饱和度(作为碱度指标)则仅反映交换性钠引起的碱度,同时测定手续又较繁杂。因此,我们建议划分碱化土壤时,试用水解性碱度并参考 pH 值。

根据大量分析数据的初步综合,水解性碱度 > 2.5 毫克当量/100 克土,即可划为碱土。在 1.5—2.5 毫克当量/100 克土时划为强碱化土,0.5—1.5 毫克当量/100 克土,为中碱化土。这样,对说明某些标本的毒害性,要比钠饱和度为全面。例如 75-苏-2 钠饱和度为 27.6%,为中度碱化,但考虑到镁(饱和度为 53.8%)的水解,按其水解性碱度为 2.56 毫克当量/100 克土,划为碱土是比较合适的。再如表 3 所示木-6 和前-2 也是如此,可以较好地反映出交换性钠绝对含量的差异。

表 3 划分碱化程度的实例

剖面号及深度 (cm)	pH		水解性碱度 $\frac{meq}{100克土}$	按水解性碱度划分	交换量	交换性钠	钠饱和度 (%)	按钠饱和度划分*
	饱和泥糊	1:2.5			meq/100g 土			
奇-4 (10—24)	10.20	10.32	2.98	碱土	9.4	4.1	43.6	碱土
木-6 (10—22)	9.02	9.75	2.70	碱土	15.0	4.4	29.3	中度碱化**
木-6 (22—33)	9.00	9.42	2.64	碱土	11.8	4.1	34.7	强碱化
前-2 (3—11)	8.20	9.00	1.15	中度碱化	12.5	1.9	15.2	轻度碱化
A-1 (10—34)	8.52	9.15	0.62	轻度碱化	4.9	0.9	18.4	轻度碱化

* 荒漠碱化土壤的钠碱化度暂拟分级标准,>40% 为碱土,30—40% 为强碱化,20—30% 为中度碱化,10—20% 为轻度碱化。

** 木-6 剖面是栗钙土型柱状碱土,为草原碱土,分级标准应较荒漠碱土为低。