

# 矿化灌溉水-土壤系统中离子反应和交换\*

李加宏 俞仁培

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本文通过理论计算和田间灌溉试验,研究了矿化灌溉水和土壤系统中  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  的沉淀与溶解,离子的吸附与解吸。根据电解质溶液理论,提出判断  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  沉淀与溶解平衡的  $\Delta G_{\text{CaCO}_3}$ 、 $\Delta G_{\text{MgCO}_3}$  的计算方法。矿化灌溉水进入土壤后,产生盐效应,提高土壤中  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  溶解度,增加土壤水溶性  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量。在田间条件下,明显降低作物吸附  $\text{Na}^+$  的  $G_{\text{apon}}$  常数,减少土壤对灌溉水中  $\text{Na}^+$  的吸附。

**关键词** 灌溉水-土壤系统,离子反应和交换

据估计,全球全部储水量为  $1.4 \times 10^9 \text{km}^3$ ,其中淡水  $3.5 \times 10^7 \text{km}^3$ ,占总储水量 2.5%<sup>[7]</sup>。随着工农业发展和人口不断增长,淡水资源日趋紧张。我国到本世纪末缺水 480—1060 亿  $\text{m}^3$ <sup>[1]</sup>。缺水已严重制约农业持续发展<sup>[3]</sup>。开发干旱、半干旱和滨海地区的地下矿化水已迫在眉睫<sup>[2]</sup>。Hugo Boyko 研究证实,许多植物能够利用矿化水,沙土地甚至可利用海水灌溉<sup>[11]</sup>。目前,国内外在利用矿化水灌溉<sup>[2,9,17]</sup>和水质分类分级方面进行了不少研究<sup>[12,16]</sup>。而矿化水灌溉过程中,矿化水与土壤间的离子交换反应,研究得较少。本文通过理论计算和田间灌溉试验,对矿化水灌溉过程中  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  的沉淀与溶解,离子的吸附与解吸进行了初步研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

1.1.1 供试土壤 采自河南省封丘县,发育于黄河冲积物的中壤质潮土(物理性粘粒含量为 33.6%),其化学性质见表 1。

1.1.2 供试作物 小麦(85 中 33);甜菜(工农 301)。前者由河南省农科院提供,后者由山西省农科院提供。

### 1.2 方法

1.2.1 田间矿化水灌溉试验 在中国科学院封丘生态农业试验站进行。将内径 49cm、高 108cm、底部密封的水泥筒 24 根埋入土中。筒内衬特制的密封塑料袋,底层装入细石子厚度为 13cm,其上垫玻璃丝布

\* 本文为中国科学院南京土壤研究所1993年所长基金资助项目。

收稿日期: 1995-09-17; 收到修改稿日期: 1997-02-17

一层, 然后按土壤容重  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  分层装土 85cm, 其中表层 20cm 混施磷酸二铵 3.7g, 尿素 9.0g。土柱中央置入内径 4cm、底端 13cm 打孔的塑料管, 以备供水(本试验用井水代替蒸馏水配制)。

表1 供试土壤的化学性质

Table 1 The chemical properties of soil used in the experiments

电导率 EC (s/m)	全盐 Total salt (g/kg)	离子组成 (cmol/kg)							
		$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	Composition $\text{NO}_3^-$				$\text{Mg}^{2+}$
					$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$		
0.015	0.74	0.59	0.03	0.06	0.02	0.01	0.21	0.38	0.25
pH	CEC ( $\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ )	$E_{\text{Na}}^{1)}$ ( $\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ )		$\text{CaCO}_3$ (g/kg)		$\text{MgCO}_3$ (g/kg)		O.M. (g/kg)	
8.44	10.15	0.17		106.2		10.1		9.2	

1) 指交换性钠。

(1) 小麦灌溉试验: 在每筒内播种小麦 200 粒, 出苗后定苗 100 株。根据小麦需水规律分期供水(小麦对照处理用蒸馏水, 其余每个土柱灌水 92-10G井水 60L)。小麦成熟后按 0-10、10-20、20-40、40-60、60-85cm 分层采集土样。试验时间为 1992 年 11 月 4 日至 1993 年 6 月 1 日。

(2) 甜菜灌溉试验: 在每筒播种球 40 粒, 定苗 8 株、定期供水, 保持表层 40cm 土壤含水量为饱和水量的 50% 左右(负压为 -60kPa)。甜菜对照处理用蒸馏水, 其余每个土柱灌入 92-10G井水 48L。甜菜收获时, 与小麦一样分层采集土样。试验时间为 1993 年 5 月 30 日至 10 月 30 日。

以上两个试验均为 4 个处理, 每个处理 3 次重复(表 2), 后面的结果与讨论为 3 次重复的平均值。

表2 田间灌溉试验处理

Table 2 Treatments of field irrigation experiment

处理编号 Treatment No.	作物 Crop	灌溉水水质(NaCl g/L) NaCl content of irrigation water
$\text{FW}_1^{1)}$	小麦	0
$\text{FW}_2$	小麦	2
$\text{FW}_3$	小麦	4
$\text{FW}_4$	裸地	2
$\text{FS}_1^{1)}$	甜菜	0
$\text{FS}_2$	甜菜	2
$\text{FS}_3$	甜菜	4
$\text{FS}_4$	裸地	2

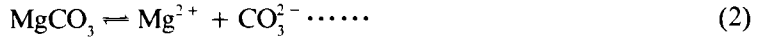
1)  $\text{FW}_1$ 、 $\text{FS}_1$ 均用不含NaCl的蒸馏水灌溉。

1.2.2 土壤可溶盐分析方法 用水土比为 5:1 浸提液,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  用滴定法<sup>[5]</sup>;  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  用离子色谱法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{MgCO}_3$ 的沉淀与溶解

我国盐渍土主要分布地区的土壤普遍含有  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 。灌溉水进入土壤,与土壤中  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 组成一个多相离子平衡体系。



$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 电离出的  $\text{CO}_3^{2-}$ 分两步进行水解,如(3)、(4)式,它们的解离常数分别为:

$$K_{h(1)} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$K_{h(2)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

在水解平衡体系中,同时存在  $\text{H}_2\text{O}$ 和  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的电离平衡:



$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$



$$K_{\alpha(1)} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_{\alpha(2)} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

将  $K_{h(1)}$ 、 $K_{h(2)}$ 、 $K_w$ 、 $K_{\alpha(1)}$ 、 $K_{\alpha(2)}$ 联立推导,可得  $\text{CO}_3^{2-}$ 第一、二步水解常数:

$$K_{h(1)} = \frac{K_w}{K_{\alpha(2)}}$$

$$K_{h(2)} = \frac{K_w}{K_{\alpha(1)}}$$

因为  $K_{\alpha(1)} > K_{\alpha(2)}$ 所以  $K_{h(1)} > K_{h(2)}$ 。说明  $\text{CO}_3^{2-}$ 的第一步水解常数大于第二步,即以第一步水解为主,而第二步可忽略不计。

根据化学反应热力学原理,某一可逆反应的自由能变化 $\Delta G$ 表明反应发生的方向。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J_a$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

式中: $\Delta G^0$ ——反应的标准自由能(J/mol)

$K_a$ ——反应平衡常数

$T$ ——绝对温度(K)

$J_a$ ——活度积

反应式(1), 经过推导可得:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_{ap} CaCO_3}$$

式中,  $a_{Ca^{2+}} = m_{Ca^{2+}} \cdot f_{Ca^{2+}}$ ,  $a_{CO_3^{2-}} = m_{CO_3^{2-}} \cdot f_{CO_3^{2-}}$

$m$ ——灌溉水  $Ca^{2+}$  和  $CO_3^{2-}$  摩尔浓度,  $a$ ——活度,  $f$ ——活度系数,  $K_{apCaCO_3}$ —— $CaCO_3$  的活度积常数。

当  $\Delta G_{CaCO_3} < 0$  时, 灌溉水尚未为  $CaCO_3$  饱和,  $\Delta G_{CaCO_3}$  绝对值越大, 灌溉水对土壤  $CaCO_3$  的溶解能力越强。

当  $\Delta G_{CaCO_3} = 0$  时, 灌溉水与土壤中  $CaCO_3$  处于平衡状态, 既无  $CaCO_3$  溶解, 也无水溶性  $Ca^{2+}$  沉淀。

当  $\Delta G_{CaCO_3} > 0$  时, 灌溉水已为  $CaCO_3$  过饱和,  $\Delta G_{CaCO_3}$  越大, 水溶性  $Ca^{2+}$  的沉淀能力越强。

对  $MgCO_3$  和水溶性  $Mg^{2+}$  的计算和判断同  $CaCO_3$ 。又根据:

$$K_{h(1)} = \frac{K_w}{K_{\alpha(2)}} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

$$K_w = [OH^-] \cdot [H^+] \quad pH = -\log[H^+]$$

对上式进一步推导可得:

$$a_{CO_3^{2-}} = [HCO_3^-] \cdot f_{HCO_3^-} \cdot (K_{\alpha(2)} \cdot 10^{pH})$$

式中:  $a_{CO_3^{2-}}$ —— $CO_3^{2-}$  的活度,  $[HCO_3^-]$ —— $HCO_3^-$  的实际摩尔浓度,  $f_{HCO_3^-}$ —— $HCO_3^-$  的活度系数,  $K_{\alpha(2)}$ —— $H_2CO_3$  的二级解离常数,  $pH$ ——灌溉水的  $pH$  值。

灌溉水—土壤—作物系统中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的迁移和平衡如图 1 所示。

由图可见, 若土壤吸收复合体(下同)吸收  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ , 则解吸量为零。作物体内  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  通过残体或其它途径返回土壤, 则作物吸收量为零。同理, 如果  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  沉淀量为负值, 则表示溶解。土壤解吸量是计算值, 它等于复合体从灌溉水中吸附的钠量。作物吸收量是作物地上、地下生物量与其  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  含量的乘积, 然后折算从每千克土壤中带走的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  量。试验结果(表 4)表明, 92-10G 和 93-8G 灌溉水进入土壤后, 与土壤水溶性  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  反应, 形成  $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$  沉淀, 这与表 3 理论计算  $\Delta G_{CaCO_3}$ 、 $\Delta G_{MgCO_3}$  皆为正值一致。从表 4 还可以看出,  $\Delta G_{CaCO_3} > 0$ ,  $\Delta G_{MgCO_3} > 0$  的灌

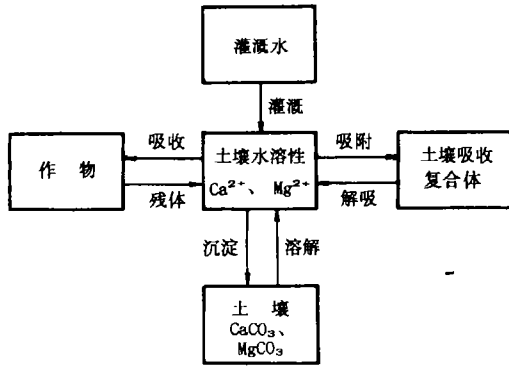


图1 灌溉水—土壤—作物系统中钙、镁迁移和平衡框图

Fig.1 Conceptual model for transport and equilibrium of calcium and magnesium in irrigation water-soil-crop system

表3 不同灌溉水的 $\Delta G_{CaCO_3}$ 、 $\Delta G_{MgCO_3}$ 及化学性质Table 3  $\Delta G_{CaCO_3}$ ,  $\Delta G_{MgCO_3}$  and chemical property of different irrigation water

离子 ion		EC sm <sup>-1</sup>	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
离子浓度	92-10G <sup>1)</sup>	0.11	8.37	0.08	0.82	0.24	0.22	0.03	0.22	0.20	0.005	0.68
	93-8G <sup>2)</sup>	0.13	8.28	0.00	0.86	0.23	0.15	0.00	0.19	0.21	0.005	0.60
	94-3G <sup>3)</sup>	0.11	8.77	0.05	0.59	0.21	0.13	0.02	0.04	0.21	0.006	0.71
	94-3R <sup>4)</sup>	0.04	7.23	0.00	0.08	0.02	0.10	0.02	0.11	0.03	0.007	0.03
离子活 度系数	92-10G	-	-	0.558	-	-	-	-	0.577	0.600	-	-
	93-8G	-	-	-	0.731	-	-	-	0.599	0.620	-	-
	94-3G	-	-	0.605	-	-	-	-	0.621	0.640	-	-
	94-3R	-	-	-	0.924	-	-	-	0.737	0.746	-	-
离子活 度 (cmol/L)	92-10G	-	-	4.46×10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	1.27×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	-	-
	93-8G	-	-	6.72×10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	7.89×10 <sup>-3</sup>	1.30×10 <sup>-3</sup>	-	-
	94-3G	-	-	3.03×10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	2.48×10 <sup>-4</sup>	1.34×10 <sup>-3</sup>	-	-
	94-3R	-	-	7.04×10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	8.11×10 <sup>-4</sup>	2.24×10 <sup>-4</sup>	-	-
$\Delta G_{CaCO_3}$ (J/mol)	92-10G							1.32×10 <sup>4</sup>				
	93-8G							1.30×10 <sup>4</sup>				
	94-3G							8.15×10 <sup>3</sup>				
	94-3R							-3.94×10 <sup>3</sup>				
$\Delta G_{MgCO_3}$ (J/mol)	92-10G							6.76×10 <sup>3</sup>				
	93-8G							2.27×10 <sup>3</sup>				
	94-3G							6.07×10 <sup>3</sup>				
	94-3R							-1.34×10 <sup>4</sup>				

1) 92-10G代表1992年10月井水; 2) 93-8G代表1993年8月井水; 3) 94-3G代表1994年3月井水; 4) 94-3R代表1994年3月雨水

溉水进入土壤的量越大, 沉淀的土壤水溶性 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>量越多。

## 2.2 矿化灌溉水对土壤水溶性 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>含量的影响

当 NaCl 随灌溉水进入土壤后, 一方面 Na<sup>+</sup> 与土壤吸附的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 进行离子交换, 使土壤水溶性 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 量增加; 另一方面, NaCl 产生盐效应, 使 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub> 溶解度增加, 同时也增加土壤水溶性 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> (表 5)。

盐效应是指难溶电解质饱和溶液中加入含有不同离子的可溶性盐时, 由于离子强度增大, 增强离子间牵制作用, 减弱溶液中离子重新回到固体表面的速度, 使难溶电解质的溶解度增加。如前 1, 2 式所述, 土壤溶液中存在 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub> 的分解平衡反应。在室温下, 纯水中 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub> 的溶出量分别为: 5.3 × 10<sup>-5</sup> mol / L 和 1.87 × 10<sup>-4</sup> mol / L。

表4 灌溉后土壤水溶性钙、镁沉淀量 (cmol/kg)

Table 4 Deposition of soil soluble  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  after irrigation with ground water (cmol/kg)

处理 Irrigation water volume	灌水量 (L)		离子 Ion	灌前土壤量	灌水带	入量	土壤释	出量	作物吸	收量	灌后土壤量	灌后沉淀量
	92-10G	93-8G		Soil before irrigation	Added by irrigation	Desorbed from soil water	Uptake by crop	Soil after irrigation	Deposited after irrigation			
FW <sub>1</sub>	60	0	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (cmol/kg)	0.38+0.25	0.06+0.05	0.01	0.01+0.01	0.19+0.13	0.41			
FS <sub>1</sub>	60	48	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (cmol/kg)	0.38+0.25	0.09+0.09	0.16	0.01+0.04	0.29+0.14	0.49			

表5 矿化水灌溉对土壤水溶性 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的影响

Table 5 Effect of irrigation with mineralized water on soil soluble calcium and magnesium

处理 Treatment	土壤含盐量	水溶性 $\text{Ca}^{2+}$	水溶性 $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$ 增量	$\text{Mg}^{2+}$ 增量
	(g/kg)	(cmol/kg)	(cmol/kg)	(cmol/kg)	(cmol/kg)
Treatment	Salt content of soil	Soluble calcium of soil	Soluble magnesium of soil	Increase of soluble calcium	Increase of soluble magnesium
FW <sub>1</sub>	0.76	0.19	0.13		
FW <sub>2</sub>	1.26	0.28	0.24	0.09	0.11
FW <sub>3</sub>	1.87	0.42	0.33	0.23	0.20
FS <sub>1</sub>	0.81	0.29	0.15		
FS <sub>2</sub>	2.11	0.62	0.38	0.33	0.23
FS <sub>3</sub>	3.39	0.57	0.39	0.28	0.24

在 2g / L NaCl 溶液中, 离子强度为:

$$u = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = 0.0342$$

式中:  $u$ ——离子强度;  $C_i$ ——离子的实际摩尔浓度;  $Z_i$ ——离子化合价;  $i$ ——离子  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  溶解出的离子量很少, 在计算  $u$  时可忽略不计。

根据

$$\log f_i = \frac{-AZ_i^2\sqrt{u}}{1 + Br_i\sqrt{u}}$$

式中:  $f_i$ ——离子活度系数;  $A$ 、 $B$ ——常数, 与温度有关, 在 25℃ 时,  $A = 0.5$ 、 $B = 0.329$ ;  $Z_i$ ——常数, 与离子本身大小有关。由式可计算得:  $f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.53$ ,  $f_{\text{Mg}^{2+}} = 0.56$ ,  $f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.51$  设  $\text{CaCO}_3$  溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  为  $x$  mol / L, 则:

$$K_{apCaCO_3} = [x] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [x] \cdot f_{CO_3^{2-}} = 2.8 \times 10^{-9}$$

$$x = 1.02 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

即  $Ca^{2+}$  的溶出量为  $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ ; 同法可计算出  $Mg^{2+}$  的溶出量为  $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ 。同理可计算出  $CaCO_3$  和  $MgCO_3$  在  $4 \text{ g / L}$   $NaCl$  溶液中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  溶出量(表 6)。理论计算结果,  $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$  在  $2 \text{ g / L}$ 、 $4 \text{ g / L}$   $NaCl$  溶液中的溶解度成倍增加, 这与柯夫达的研究一致<sup>[6]</sup>。

表6  $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 在 $NaCl$ 溶液中的溶解度

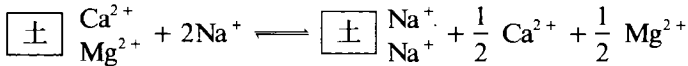
Table 6 The solubility of  $CaCO_3$  and  $MgCO_3$  in  $NaCl$  solution

NaCl溶液浓度 (g/L)	$CaCO_3$ 溶出的 $Ca^{2+}$ (cmol/L)	盐效应增加 $Ca^{2+}$ 的倍数	$MgCO_3$ 溶出的 $Mg^{2+}$ (cmol/L)	盐效应增加 $Mg^{2+}$ 的倍数
Concentration of $NaCl$ solution	$Ca^{2+}$ dissolved from $CaCO_3$	$Ca^{2+}$ in water <u><math>Ca^{2+}</math> in <math>NaCl</math> solution</u>	$Mg^{2+}$ dissolved from $MgCO_3$	$Mg^{2+}$ in water <u><math>Mg^{2+}</math> in <math>NaCl</math> solution</u>
0	$0.53 \times 10^{-4}$		$1.87 \times 10^{-4}$	
2	$1.01 \times 10^{-4}$	1.91	$3.50 \times 10^{-4}$	1.87
4	$1.23 \times 10^{-4}$	2.32	$4.22 \times 10^{-4}$	2.26

增加土壤或营养液中  $Ca^{2+}$  浓度能抑制植物对  $Na^+$ 、 $Cl^-$  的吸收及其从根向地上部的运输<sup>[8,11]</sup>, 保护细胞膜, 降低细胞  $K^+$  的渗透<sup>[11,14]</sup>。促进  $K^+$ 、 $NO_3^-$  和 P 的吸收<sup>[13,18]</sup>, 增加叶片  $Ca^{2+}$  浓度, 保持植物正常的钙营养; 减轻  $NaCl$  对大多数盐敏感作物的伤害。

### 2.3 离子的吸附和解吸

2.3.1 离子吸附和解吸量的理论计算  $Na^+$  随灌溉水进入石灰性土壤后, 与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  发生交换反应:



$Na^+$  被吸附后, 土壤中水溶性  $Na^+$  将相应减少。由于  $Cl^-$  被吸附的量少可忽略不计, 故土壤溶液中  $Cl^-$  和  $Na^+$  的摩尔差值将增加, 试验中的灌溉水是用  $NaCl$  配制的, 水中  $Cl^-$  和  $Na^+$  摩尔浓度应相等, 灌溉后, 各处理  $Cl^-$  和  $Na^+$  的增值也应相等。对一个土柱来说, 其中: 土壤  $Cl^-$  + 作物吸收  $Cl^-$  - 原始土壤  $Cl^-$  - 灌溉水  $Cl^-$  = 土壤水溶性  $Na^+$  + 交换性  $Na^+$  + 作物吸收  $Na^+$  - 原始土壤  $Na^+$  - 灌溉水  $Na^+$ 。所以, 交换性  $Na^+$  = 土壤  $Cl^-$  + 作物吸收  $Cl^-$  - 原始土壤  $Cl^-$  - 灌溉水  $Cl^-$  - 土壤水溶性  $Na^+$  - 作物吸收  $Na^+$  + 原始土壤  $Na^+$  + 灌溉水  $Na^+$ 。

上式计算中, 离子量的单位为厘摩尔。根据土柱中土壤交换性  $Na^+$  总量和土壤量计算出土壤平均交换性钠含量, 即可计算出  $Na^+$  的吸附量, 也就是  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  解吸量, 单位为  $\text{cmol / kg 土}$ 。

2.3.2  $Na^+$  的吸附 本试验以土柱为单位。土壤中离子的浓度、吸附量等均是整个土柱土样的加权平均值。灌溉水中  $Na^+$  进入土壤与土壤吸附的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  发生交换, 部分  $Na^+$  被吸附变为交换性  $Na^+$ 。试验结果(表 7)表明, 灌溉水带入土壤的  $Na^+$  越多, 被吸附的  $Na^+$  也越多, 被置换出的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  也多。

表7 矿化水灌溉后土壤的水溶性钠与交换性钠

Table 7 The soluble and exchangeable sodium of soil after irrigation with mineralized water

处 理	水溶性钠 (cmol/kg)	交换性钠 (cmol/kg)
Treatment	Soluble sodium	Exchangeable sodium
FW <sub>1</sub>	0.37±0.02	0.19±0.02
FW <sub>2</sub>	0.93±0.08	0.64±0.06
FW <sub>3</sub>	1.55±0.50	1.14±0.30
FW <sub>4</sub>	1.62±0.16	0.87±0.09
FS <sub>1</sub>	0.02±0.06	0.51±0.05
FS <sub>2</sub>	2.19±0.06	0.66±0.06
FS <sub>3</sub>	3.90±0.45	1.22±0.07
FS <sub>4</sub>	2.19±0.70	1.17±0.16

注: 平均值±SE.

土壤中阳离子交换反应符合 Gapon 方程:

$$\frac{Na_x^+}{Ca_x^{2+} + Mg_x^{2+}} = K \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{2}}}$$

式中,  $Na_x^+$ 、 $Ca_x^{2+}$ 、 $Mg_x^{2+}$  表示土壤交换性阳离子浓度,  $[Na_x^+]$ 、 $[Ca_x^{2+}]$ 、 $[Mg_x^{2+}]$  表示土壤溶液中离子浓度。K 为常数, 决定于土壤性质, 通常为 0.010–0.015<sup>[4]</sup>。

根据测出的土壤水溶性  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  量, 土壤含水量及计算得的交换性  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  含量, 可计算 Gapon 方程中常数 K 和吸附反应的标准自由能变化量  $\Delta G^0$ 。计算结果(表 8)和统计结果(表 9)表明, 种作物的土壤对  $Na^+$  的吸附明显不同于裸露土壤, 前者明显降低了 K 值, 减少  $Na^+$  的吸附。

表8 土壤  $Na^+$  吸附的 Gapon 常数 K 和  $\Delta G^0$ Table 8 Gapon constant k and  $\Delta G^0$  for adsorption of sodium in soil

处理	FW <sub>2</sub>	FW <sub>3</sub>	FW <sub>4</sub>	FS <sub>2</sub>	FS <sub>3</sub>	FS <sub>4</sub>
Treatment	FW <sub>2</sub>	FW <sub>3</sub>	FW <sub>4</sub>	FS <sub>2</sub>	FS <sub>3</sub>	FS <sub>4</sub>
k	0.0065	0.0073	0.0138	0.0036	0.0039	0.0101
	±0.0003	±0.0022	±0.0019	±0.0005	±0.0004	±0.0029
$\Delta G^0 \times 10^3$ (J/mol)	12.48	12.19	10.61	13.94	13.74	11.38

小麦和甜菜试验中裸露土壤的 K 值略有不同, 但统计检验差异不大, 说明上述计算方法是可靠的。

目前, 尚未见到田间作物生长影响土壤吸附  $Na^+$  的报导。  $Na^+$  吸附的 Gapon 常数决定于土壤性质。作物根系分泌物可改变土壤有机质组成, 根呼吸产生的  $CO_2$  影响土壤



表9 Gapon常数 $k$ 的T检验Table 9 Tstatistical test of Gapon constant  $k$ 

处 理 Treatment	FW <sub>2</sub> -FW <sub>3</sub>	FW <sub>2</sub> -FW <sub>4</sub>	FW <sub>4</sub> -FS <sub>4</sub>	FS <sub>2</sub> -FS <sub>4</sub>
T检验 $ t $	0.624	6.648**	1.85	3.82*

注: 当自由度等于4时,  $|t|_{0.05}=2.776$ ,  $|t|_{0.01}=4.604$

CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>的溶解和沉淀平衡。作物生长也改变了土壤水盐运动规律。所有这一切都会造成耕作土壤与裸露土壤的差异, 从而影响 Na<sup>+</sup> 吸附的  $K$  值不同。

与任何反应一样, 土壤中 Na<sup>+</sup> 的吸附与解吸也伴随着能量的变化。表 8 给出了不同条件下 Na<sup>+</sup> 吸附的标准自由能变化量  $\Delta G$  的计算值, 据此可计算  $\Delta G$ , 判断不同水质和土壤在灌溉水 Na<sup>+</sup> 进入土壤后是否被吸附, 从而增加土壤交换性 Na<sup>+</sup> 含量; 是否引起土壤交换性 Na<sup>+</sup> 解吸, 降低土壤交换性 Na<sup>+</sup>。

### 参 考 文 献

1. 赵其国, 1991: 90 年代的土壤科学。中国土壤学会, 中国土壤科学的现状与展望, 江苏科学技术出版社, 1—7。
2. 石元春, 辛德惠, 1983: 黄淮海平原的水盐运动和旱涝盐碱的综合治理。河北人民出版社。
3. 李玉山, 1991: 水资源、节水农业与土壤学。中国土壤学会编: 中国土壤科学的现状与展望。30—40 页, 江苏科学技术出版社。
4. 俞仁培, 杨道平, 石万普, 蔡阿兴, 1984: 土壤碱化及其防治。农业出版社。
5. 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科学技术出版社。
6. 科夫达(席承藩等译), 1957: 盐渍土的发生与演变(上、下)。科学出版社。
7. Zonn I. S., 1991: 干旱地区的土地和水资源。格拉西莫夫 I. P. 主编(王广颖, 潘科炎译): 干旱地区土地开发与抗荒漠化的综合途径。20—37 页, 中国环境科学出版社。
8. Banuls J., Legaz F. and Primo Millo, 1991: Salinity-calcium interactions on growth and ionic concentration of citrus plants. *Plant and Soil*. 133: 39—46.
9. Boyko H., 1968: Saline irrigation for agriculture and forestry. Dr. W. Junk N. Publishers—The Hague.
10. Boyko H. and Elisabeth Boyko, 1968: Plant growing with sea-water and other saline waters in Israel and other countries, In: Boyko H. (ed.), Saline irrigation for agriculture and forestry. Dr. W. Junk N. Publishers—The Hague.
11. Cramer G. R., Lauchli A. and Polito V. S., 1985: Displacement of Ca by Na<sup>+</sup> from the pasmalemma of root cells. *Plant Physiol.*, 79: 207—211.
12. Doneen L. D., 1975: Water quality for irrigation agriculture. In: Poljakoff-Mayber A. and Gale J. (eds.), *Plants in saline environments*, Springer-Verlag, 56—76.
13. Hansen E. H. and Munns D. N., 1988: Effect of CaSO<sub>4</sub> and NaCl on mineral content of *Lencaena Leucocephala*. *Plant and Soil*, 107: 101—105.
14. Leopold A. C. and Willing P., 1984: Evidence for toxicity effects of salt on membrane, In: Staples R. S. and Toenniessen H. G. (eds), *Salinity tolerance in plants: strategies for crop improvement*, John Willey and Sons, 67—76.
15. Levitt J., 1980: Responses of plants to environmental stress (second edition). Vol. II, Academic Press, 365—454.

16. Rhoades J. D., Merrill S. D., 1976: Assessing the suitability of water for irrigation, theoretical and empirical approaches, FAO, Soil Bull. 31: 69—109.
17. Somani L. L., 1991: Crop production with saline water. Agro. Botanical Publishers.

## REACTIONS AND EXCHANGE OF IONS IN MINERALIZED IRRIGATION WATER-SOIL SYSTEM

Li Jiahong and Yu Renpei

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica Nanjing, 210008*)

### Summary

Through theoretic calculation and field irrigation experiment, the deposition and dissolution of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MgCO}_3$  of soil and the adsorption and desorption of ions in mineralized irrigation water-soil system were studied in this work. A calculating method of  $\Delta G_{\text{CaCO}_3}$  and  $\Delta G_{\text{MgCO}_3}$  for judging the deposition and dissolution equilibria of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MgCO}_3$  was established according to the theory of electrolyte solution. The measured results in field experiment confirm to the theoretic calculating results of  $\Delta G_{\text{CaCO}_3}$  and  $\Delta G_{\text{MgCO}_3}$  of different irrigation water. The solubility of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MgCO}_3$  of soil was increased due to salt effect of mineralized irrigation water. The soluble calcium and magnesium contents of soil increased after the soil was irrigated with mineralized water. Planting reduces the K value of sodium adsorption Gapon equation and decreases the adsorption of sodium from irrigation water by soil in field condition.

**Key words** Irrigation water-soil system, Ionic reaction and exchange