

“十二五”国家重点出版物出版规划项目
中国科学技术研究领域高端学术成果出版工程

酸化红壤的修复原理与技术

Amelioration Principles and Technologies for Acidified Red Soils

徐仁扣 等 编著



科学出版社

“十二五”国家重点出版物出版规划项目
中国科学技术研究领域高端学术成果出版工程

酸化红壤的修复原理与技术

徐仁扣 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

红壤酸化是我国亚热带地区农业可持续发展的主要制约因素,对酸化红壤进行改良和修复可使土壤生产潜力得到充分发挥。本书首先介绍红壤酸化的现状、机制及加速酸化的主要因素,然后分别介绍由酸沉降和不当农业措施引起的土壤酸化的阻控原理和技术,再按旱地农田、茶果园和丘陵林地分别介绍了酸化红壤的改良和修复原理与技术,总结了国内外在酸性土壤改良方面的研究进展,重点阐述了作者等针对我国红壤酸度特点研发的新改良方法和修复技术。

本书将酸化红壤改良原理与改良技术的应用相结合,可供土壤、农林、环境、资源等领域的专业人员和研究生及从事农技推广工作的基层人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

酸化红壤的修复原理与技术 / 徐仁扣等编著. —北京:科学出版社, 2013

“十二五”国家重点出版物出版规划项目·中国科学技术研究领域高端学术成果出版工程

ISBN 978-7-03-036309-1

I. ①酸… II. ①徐… III. ①酸化-红壤-土壤改良-研究
IV. ①S156.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 314352 号

责任编辑:刘燕春 胡 凯 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:赵德静 / 封面设计:许 瑞

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年1月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013年1月第一次印刷 印张: 17 3/4

字数: 360 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

我国长江以南的广阔亚热带地区分布大面积的红壤，由于强烈的风化和淋溶作用，这类土壤呈酸性和强酸性反应。近几十年来，迅速发展的工业化和城市化导致酸沉降增加和农业生产中铵态氮肥的大量施用，红壤呈加速酸化趋势。亚热带地区水热资源丰富，红壤蕴藏着巨大的生产潜力，可在我国农林业生产中发挥重要作用，但酸害和铝毒导致红壤上作物生长不良甚至减产，使红壤的生产潜力没有得到充分发挥。通过新型酸性土壤改良剂和酸化土壤修复技术的研发和应用，降低土壤酸度，可以使酸化红壤的综合生产能力和经济效益有明显提高。为此，本书系统总结了红壤酸化及其改良和修复方面的最新研究进展，在总结国内外相关研究工作的基础上，重点阐述作者等针对我国红壤酸度特点研发的改良新方法的原理和技术特点。书中第一章介绍红壤酸化的现状、机制及加速酸化的主要因素；第二章和第三章分别介绍由酸沉降和不当农业措施引起的土壤酸化的阻控原理和措施；第四章介绍红壤酸化的诊断和改良剂用量的确定方法；第五章和第六章分别介绍酸化农田红壤的无机和有机改良原理和技术；第七章介绍生物质炭的性质及其在酸化红壤修复中的应用；第八章介绍酸化红壤的生物修复原理与技术；第九章和第十章分别介绍酸化茶园红壤和丘陵林地红壤的改良和修复方法。

本书的相关研究得到国家“十一五”科技支撑计划课题(2009BAD6B02)和国家自然科学基金项目(40971135、40901110、30821140538和30872009)的资助，深表感谢。

限于编著者的水平，书中还存在疏漏和不足之处，请读者和同行批评指正。

徐仁扣

2012年7月

目 录

前言

第一章 中国红壤的酸化问题	1
第一节 土壤的自然酸化过程.....	1
第二节 铁铝氧化物对红壤自然酸化过程的影响.....	7
第三节 红壤加速酸化的主要原因	18
第四节 中国红壤酸化的现状	27
第五节 红壤酸化与农业和环境	29
参考文献	34
第二章 酸沉降影响下土壤酸化的预测和调控	36
第一节 酸沉降影响下土壤酸化的预测研究	36
第二节 土壤和生态系统对酸沉降的敏感性	41
第三节 土壤对酸沉降的临界负荷和临界负荷图	45
第四节 酸沉降及其加速土壤酸化的控制对策	55
参考文献	55
第三章 农业措施影响下土壤酸化的阻控原理与技术	57
第一节 氮肥对土壤酸化的加速作用	57
第二节 氮肥引起土壤酸化的调控	68
第三节 其他农业措施引起的土壤酸化的调控	79
参考文献	81
第四章 土壤酸化的诊断与改良剂用量确定	83
第一节 土壤酸化与改良需求	83
第二节 影响酸性土壤碱性物质需要量的主要因素	94
第三节 土壤酸化的现场诊断与改良剂用量估算	105
参考文献	115
第五章 酸化旱地红壤的无机改良原理与技术	118
第一节 化肥类改良剂	118
第二节 矿物类改良剂	119
第三节 工业副产品类改良剂	122
第四节 其他类型的无机改良剂	128
第五节 几种工业副产品对红壤改良效果的比较	128

第六节 无机复合型改良剂	138
第七节 改良剂的选择与若干改良剂的混合施用	143
参考文献	145
第六章 酸化旱地红壤的有机改良原理与技术	148
第一节 农作物秸秆等有机物料对土壤酸度的改良效果	148
第二节 有机物料改良红壤酸度的机制	157
第三节 基于豆科植物和硝化抑制剂的高效有机改良剂	160
第四节 田间条件下有机物料的改良效果与作物响应	163
第五节 改良剂的施用方法	166
参考文献	167
第七章 生物质炭的碱性及在酸化红壤修复中的应用	169
第一节 生物质炭的概念	169
第二节 生物质炭的性质	170
第三节 生物质炭的碱性特征	172
第四节 生物质炭对红壤酸度的改良作用	181
第五节 生物质炭对热带和亚热带地区酸性土壤肥力的影响	190
参考文献	200
第八章 酸化土壤的生物修复原理与技术	205
第一节 土壤动物和微生物对酸化土壤的修复作用	205
第二节 喜硝植物根系羟基释放与介质碱化	206
第三节 喜硝植物对酸化土壤的修复作用	214
第四节 植物根系分泌物对酸害和铝毒的缓解作用	217
参考文献	225
第九章 酸化茶园土壤的修复原理与技术	229
第一节 不同农作物物料对酸性茶园红壤的改良效果	229
第二节 碱渣与农作物物料配施对酸化茶园土的复合修复作用	234
第三节 有机物料与碱渣共施对亚表层土壤酸度的影响	239
第四节 改良剂对茶叶品质的影响	243
参考文献	246
第十章 酸化森林红壤修复原理与技术	247
第一节 森林红壤酸化现状	247
第二节 酸沉降对森林生态系统的影响	250
第三节 酸化森林红壤修复原理与技术	254
参考文献	270

第一章 中国红壤的酸化问题

我国长江以南的广大热带、亚热带地区分布着大面积的酸性红黄壤，这些地区水热资源丰富，农林业生产潜力巨大。但由于酸化严重，土壤的生产潜力没有得到充分发挥。土壤酸化导致作物减产、森林退化、生态环境恶化。由于自然过程与人为因素的共同作用，我国红壤酸化呈加速发展的趋势。总结红壤酸化现状、酸化机制及影响因素等方面的研究成果，可以加深对红壤酸化问题的认识，为红壤酸化控制和酸化红壤的修复提供理论依据。

第一节 土壤的自然酸化过程

一、土壤的自然酸化与氢离子的来源

土壤可看成是由弱酸和弱碱组成的复合体系，当降雨量大于蒸发量时，土壤中可以发生淋溶过程，即进入土壤中的水带着土壤中的可溶性物质沿剖面向下迁移进入地下水，或随地表径流进入地表水。由于氢离子的性质非常活泼，当降雨中含有氢离子或土壤中有氢离子产生时，这些氢离子很容易与土壤发生反应而消耗土壤中的碱性物质。另一方面，土壤中的碱性物质也可在淋溶过程中随水分迁移。这两个过程使土壤中的碱性物质不断消耗，土壤的酸-碱平衡被破坏，土壤逐渐呈酸性反应。

土壤在自然酸化过程中氢离子的主要来源有：水的离解、降雨和土壤溶液中 H_2CO_3 的离解、土壤中有机的离解等。

水的离解： $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，虽然这一过程产生的 H^+ 仅为 10^{-7} mol/L ，但经过长期的淋溶作用，仍能导致土壤酸化。

来自降雨中的 H_2CO_3 及土壤生物和根系代谢产生的 H_2CO_3 ： $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 。植物通过其地上部分的光合作用及其由光合作用所形成地下部分的有机质氧化作用，使 CO_2 由低浓度大气富集到土壤气相中。土壤溶液中溶解的有机酸是热力学上不稳定的中间产物，在通气条件下最终也将被氧化成 CO_2 。土壤气相中 CO_2 的分压高于大气中，大气中 CO_2 浓度约为 0.03%，田间条件下土壤空气中 CO_2 含量可达 0.2%~0.7% 甚至更高(于天仁和陈志诚，1990)。因此在土壤酸化的早期，来自 H_2CO_3 离解产生的 H^+ 对酸化过程有重要贡献。

有机酸的离解： $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$ 。土壤中的有机酸包括低分子量的有机酸和

大分子的腐殖酸,前者主要来源于植物根系的分泌、土壤微生物的代谢以及植物残体的分解。这些低分子量的有机酸在被完全氧化之前,可以是土壤中暂时的质子源,其中某些有机酸如草酸,其酸性相当强。土壤中金属有机络合物往往是比有机酸离解更为重要的质子源(于天仁和陈志诚,1990)。土壤中的某些金属离子如铁离子和铝离子,对有机酸具有很强的亲和力,它们通过与有机酸的阴离子形成络合物促进有机酸中质子的离解和释放。

自然条件下,土壤中有有机硫和有机磷矿化形成硫酸根和磷酸根的过程产生质子,对土壤酸化也有贡献。土壤有机氮矿化形成铵态氮的过程消耗质子,但铵态氮发生硝化反应形成硝态氮的过程释放质子,加速土壤酸化。当这一过程由于施肥等人为活动而受到促进时,其对土壤酸化的加速作用将被迅速放大。植物对土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 等阳离子的吸收会导致其根系向土壤中释放质子,特别当涉及氮的各种过程对土壤与植物之间总质子流的影响在数量上不重要时,植物吸收阳离子的量比阴离子 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 等多得多(于天仁和陈志诚,1990),由于植物对阴阳离子吸收的不平衡,导致质子由植物流向土壤。

土壤自然酸化的速度非常缓慢,我国南方的酸性红壤是经过长期成土过程形成的,且这一过程还在不断进行。

二、土壤的缓冲性能与土壤酸化

在有酸性物质或碱性物质加入时,土壤阻止其 pH 变化的能力称为土壤对酸或碱的缓冲能力。缓冲能力的大小可以定量地用 pH 缓冲容量来表示,它是指土壤 pH 增加或降低一个单位所需碱或酸的量($\text{cmol/kg} \cdot \text{pH}$)。缓冲容量大的土壤不易发生酸化,而缓冲容量小的土壤则易发生酸化。

土壤中起缓冲作用的物质包括土壤固相和土壤溶液两部分,但土壤溶液中缓冲物质的数量通常很小,土壤所具有的比较强的缓冲能力,主要是由于土壤固相物质的参与。德国学者 Ulrich(1986)把土壤固相物质所起的缓冲作用的范围按 pH 分为 5 个区(表 1-1)。pH 为 6.2~8.2 时, CaCO_3 是土壤中的主要缓冲物质,它通过溶解作用中和进入土壤中的外源酸。但当 pH 降至 6 以下时, CaCO_3 已不起缓冲作用,因为此时土壤中的 CaCO_3 已基本消耗完。pH 为 5.0~6.0 时,主要是土壤中硅酸盐矿物的风化对酸起缓冲作用,这时从矿物晶格中释放出碱金属或碱土金属离子,同时消耗质子。如果此时土壤中的致酸源主要为 H_2CO_3 , 土壤 pH 将维持在 5.0 以上。pH 为 4.2~5.0 时,土壤通过其表面负电荷位上吸附的交换性盐基阳离子与 H^{+} 的交换反应对酸起缓冲作用, H^{+} 占据部分交换位,原先吸附于表面的盐基阳离子进入土壤溶液中。当然,大部分交换性 H^{+} 会进一步与土壤矿物结构中的 Al 发生反应,转化为交换性铝。当 pH 低于 4.2 时,土壤主要通过矿物层间羟基铝及铝氧化物的溶解来缓冲外来酸。当土壤 pH 低于 3.2 时,土壤中

的缓冲物质是氧化铁，其缓冲作用原理是：当土壤 pH 低于氧化铁表面的电荷零点时，氧化铁可以从溶液中吸收质子，使表面带正电荷。

表 1-1 土壤中的酸缓冲体系及 pH 范围 (Ulrich, 1986)

缓冲区	主要缓冲物质	pH
碳酸盐区	CaCO ₃	6.2~8.2
硅酸盐区	硅酸盐矿物	>5.0
阳离子交换缓冲区	交换性盐基阳离子	4.2~5.0
铝缓冲区	层间铝和铝氧化物	<4.2
铁缓冲区	氧化铁	<3.2

从对土壤缓冲性能的分析，可以看出土壤的酸化过程是土壤中对酸起缓冲作用的物质不断消耗的过程。因此，控制土壤酸化的化学过程可概括为：土壤矿物风化(碳酸盐的溶解、硅酸盐矿物的风化、无机铝的溶解等)、土壤阳离子交换和阴离子吸附等。随着土壤中酸缓冲物质的不断消耗，土壤酸度增加，土壤 pH 降低，土壤对酸的缓冲能力逐渐减小。

热带、亚热带地区的红壤大多呈酸性反应，因此这类土壤中的缓冲物质主要为硅酸盐矿物、交换性盐基阳离子和铝氧化物等。图 1-1 显示我国南方酸性红壤的 pH 缓冲容量与土壤阳离子交换量(CEC)的相关关系，缓冲容量与 CEC 呈显著正相关，相关系数 R^2 达 0.7068。这些土壤样品的 pH 大多为 4.2~5.0，属于土壤交换性盐基阳离子缓冲范围。因此，土壤 CEC 决定了土壤表面阳离子交换位的数量，土壤 CEC 数值越大，阳离子交换位的数量越多，土壤对酸的缓冲能力越强。图 1-2 表明土壤有机质含量与 pH 缓冲容量之间也存在一定的相关性，因

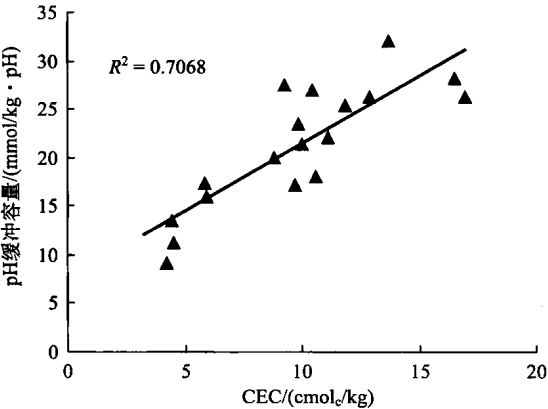


图 1-1 红壤 pH 缓冲容量与阳离子交换量(CEC)的相关关系

此土壤有机质对 pH 缓冲容量有一定的贡献。在热带和亚热带地区通过增施有机肥或秸秆还田提高土壤有机质的含量，可以增加土壤对酸的缓冲容量，提高土壤对外源酸的抵抗能力。

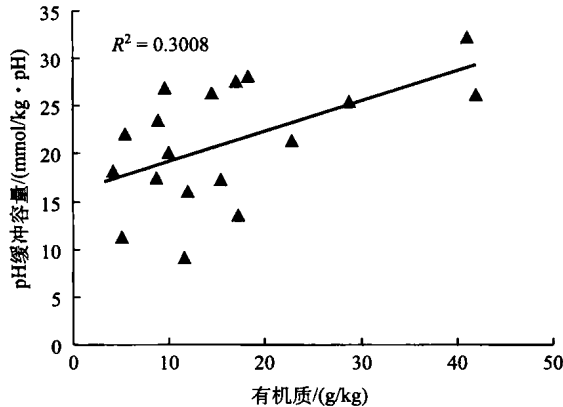


图 1-2 红壤 pH 缓冲容量与土壤有机质含量的相关关系

三、红壤酸化与土壤铝的形态转化

红壤地区降水丰富，气温高，土壤的风化和淋溶作用强烈。长期的成土过程中，土壤原生矿物含量减少，抗风化的次生矿物含量增加。这一过程中，土壤中的碱性物质不断随水淋失，土壤 pH 逐渐下降。当 $\text{pH} > 5.5$ 时，土壤处于弱酸性条件，这时土壤中的酸主要以交换性 H^+ 形态存在于土壤固相表面的阳离子交换位上，此时土壤交换性铝含量很低。随着土壤 pH 的进一步下降，土壤进入盐基阳离子交换缓冲范围，在强烈的淋溶条件下，土壤固相表面的盐基阳离子由于淋失而逐渐减小，土壤表面的部分阳离子交换位被 H^+ 取代，形成交换性 H^+ 。当土壤中交换性 H^+ 大量形成后，这些交换性 H^+ 不稳定，会自发地与土壤矿物晶格中的铝反应，释放出铝离子并形成交换性铝。因此，在酸性土壤中交换性酸主要以交换性铝的形态存在。如图 1-3 所示，土壤交换性酸与交换性铝呈直线相关，直线斜率接近 1.0，进一步证明土壤交换性酸主要为交换性铝。

随着土壤酸化的发展，pH 降低，交换性铝增加，如图 1-4 所示。特别当 $\text{pH} < 5.5$ 时，土壤交换性铝随 pH 的降低显著增加。土壤酸化中交换性铝的形成过程概括地以图 1-5 表示，随着土壤盐基离子的淋失， H^+ 占据部分土壤交换位，通过 $\text{H}^+ - \text{Al}^{3+}$ 转化反应形成交换性铝。

虽然土壤酸度总是由土壤溶液中氢离子表现出来的，但它主要以交换性铝存在于土壤固相表面。关于土壤酸度本质的认识，曾走过一段曲折的道路。早期研

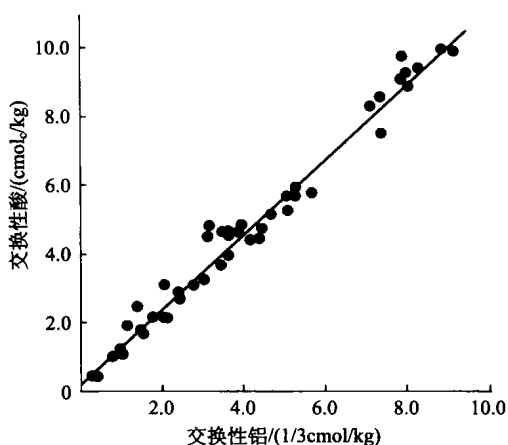


图 1-3 红壤交换性酸与交换性铝的关系(于天仁等, 1996)

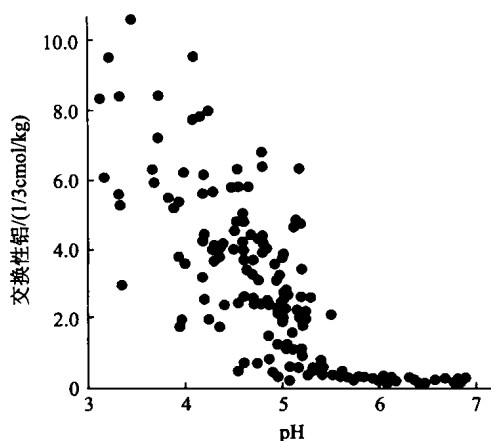


图 1-4 红壤交换性铝与土壤 pH 的关系(于天仁等, 1996)

究认为, 土壤交换性酸主要以交换性 H^+ 存在, 交换性 H^+ 离解进入土壤溶液, 土壤表现出酸性。但后来的研究逐渐发现这一观点并不正确, 因为一些学者在研究中发现酸性土壤溶液中存在大量可溶性铝, 而且通过酸洗制备的氢质黏土会转变为铝质黏土(于天仁, 1987)。后经大量的研究, 至 20 世纪 50 年代才对土壤酸度的本质获得全面和正确的解释: 土壤酸度是以交换性氢和交换性铝共同作用为基础的, 而且以交换性铝为主, 交换性铝的水解使土壤表现出酸性(于天仁, 1987)。

因为土壤中氢离子是极为活泼的, 土壤黏土矿物表面的交换性 H^+ 不稳定, 它可以自发地与含铝化合物包括黏土矿物晶格中的铝反应, 释放出等当量的铝离子, 形成交换性铝。这种氢/铝转化速度是相当快的, 它主要受矿物晶体边角上

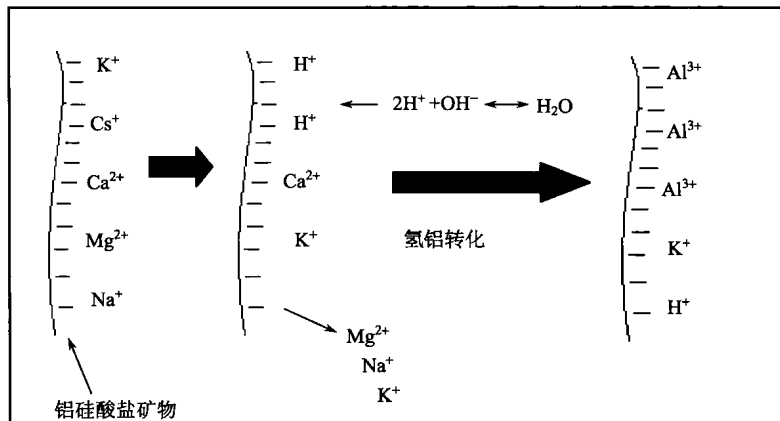
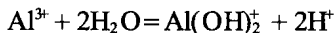
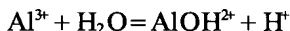


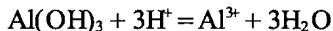
图 1-5 土壤交换性铝的形成过程

的铝离子与晶面上的氢离子之间相互扩散速度所控制。研究表明，矿质土壤的交换性氢所占比例一般为总交换性酸的 5% 以下，其余为交换性铝(于天仁等，1996)。因此，土壤酸度主要以土壤交换性铝的形态存在。

当把酸性土壤分散于水中时，部分交换性铝从固相表面离解进入溶液，假如释放的是 Al^{3+} ，当它进入溶液时会发生水解，释放出 H^+ ，这是由交换性铝到溶液中 H^+ 的转变过程。方程式如下：



土壤溶液中的铝主要来自土壤固相部分，除交换性铝的释放外，低 pH 下土壤氧化铝的溶解也增加了土壤溶液中可溶性铝的浓度。特别在 pH 4.5 以下，可溶性铝随 pH 的降低显著增加(徐仁扣和季国亮，1998)。另外，土壤中的有机和无机络合剂也能增加铝的溶解量，特别是土壤中的低分子量有机酸通过与铝形成可溶性络合物使铝的溶解度增加(Li et al., 2005)。因为土壤溶液中的铝主要来自土壤固相，所以土壤溶液中铝浓度的大小主要受土壤固相铝控制。研究发现在矿质土壤中， Al^{3+} 浓度的对数值与 pH 呈直线相关，且直线的斜率与 3 接近(徐仁扣和季国亮，1998)。这说明可溶性铝主要受土壤中的氧化铝或氢氧化铝所控制。铝的酸溶解方程如下：



根据质量作用定律写出方程可得如下关系：

$$K = (\text{Al}^{3+})/(\text{H}^+)^3$$

$$\log K = \log(\text{Al}^{3+}) - 3\log(\text{H}^+)$$

$$\log(\text{Al}^{3+}) = \log K + 3\text{pH}$$

根据理论推导, 假如 Al^{3+} 浓度由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解控制, $\log(\text{Al}^{3+})$ 与 pH 成直线关系, 且斜率为 3, 理论预期与实验结果相吻合。研究结果也表明, 对于富含有机质的表层土壤, 虽然 Al^{3+} 浓度的对数值也与 pH 呈直线相关, 但直线的斜率偏离了理论值, 一般小于 3, 说明这时是固相有机络合态铝对铝的溶解起控制作用。

第二节 铁铝氧化物对红壤自然酸化过程的影响

我国南方红壤地处热带、亚热带地区, 长期高温多雨的气候条件使红壤遭受强烈的风化和淋溶作用。红壤的风化通常为等电风化, 即随着土壤风化和发育程度提高, 土壤 pH 逐渐向土壤电荷零点靠近。高度风化使得红壤的黏土矿物以高岭石、三水铝石和氧化铁(如针铁矿、赤铁矿等)为主。在通常的红壤 pH 下, 高岭石带净负电荷, 而铁铝氧化物带正电荷, 这两种带相反电荷的胶体颗粒共存于一体时, 胶体颗粒表面双电层的扩散层会发生重叠作用, 从而影响胶体表面的电势和离子的分布, 强烈的相互作用甚至会改变胶体颗粒表面电荷的正负性。

强烈的淋溶作用使红壤中可溶性盐分和土壤表面的交换性盐基离子被大量淋失, 水的电离、降雨和土壤溶液中 H_2CO_3 的离解、土壤中有机的离解等产生的 H^+ 与土壤表面盐基阳离子发生交换反应, 导致土壤酸化。这是没有人为活动影响时, 土壤酸化的一般过程。根据该理论预测, 风化淋溶作用强的砖红壤酸度应该高于红壤, 但实际土壤的调查以及通过电渗析模拟土壤自然酸化的结果均表明事实并非如此。

一、红壤的自然酸化与铁铝氧化物含量的关系

调查发现, 采自广东徐闻的砖红壤和江西进贤的红壤 CEC 相差不大, 但砖红壤游离氧化铁的含量明显高于红壤。砖红壤的 pH 为 5.61, 交换性铝的含量很低, 只有 $3.33 \text{ mmol}_\text{c}/\text{kg}$; 而红壤的 pH 为 4.80, 交换性铝的含量达 $40.47 \text{ mmol}_\text{c}/\text{kg}$ (表 1-2)。用电渗析方法使土壤趋于极限酸化状态, 砖红壤的交换性铝不但没有增加, 反而略有降低; 而红壤则进一步酸化, 交换性铝含量也有所增加。这些结果说明氧化铁含量高的砖红壤酸化程度明显低于红壤。

表 1-2 两种可变电荷土壤的基本性质

土壤	采样点	pH(H_2O)	CEC /($\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$)	游离氧化铁 /(g/kg)	原土/电析土的交换 性铝/($\text{mmol}_\text{c}/\text{kg}$)
砖红壤	广东徐闻	5.61	7.15	156.4	3.33/2.52
红壤	江西进贤	4.80	8.91	51.1	40.47/45.81

为了进一步验证上述现象的普遍性,从海南、广东、广西、湖南、贵州、云南、江西、安徽等南方省份采集了 27 个自然剖面共 66 个红壤样品,分析发现 17 个游离氧化铁含量低于 100 g/kg 的土壤 pH 平均值为 4.64,而 49 个游离氧化铁含量高于 100 g/kg 的土壤 pH 平均值为 5.25。图 1-6 表明游离氧化铁含量和 pH 之间存在显著的正相关关系。图 1-7 表明红壤的交换性酸在土壤有效阳离子交换量中所占的比例为 1%~56%,而交换性盐基阳离子在土壤有效阳离子交换量中所占的比例为 44%~99%。随着氧化铁含量的增加,红壤的交换性酸在土壤有效阳离子交换量中所占的比例下降,而交换性盐基阳离子在土壤有效阳离子交换量中所占的比例则显著增加。当游离氧化铁含量高于 100 g/kg 时,一些红壤中的交换性酸含量很低,土壤基本达盐基饱和状态,仅呈弱酸性反应。因此,在风化淋溶作用强的自然土壤剖面中,土壤酸度随游离氧化铁含量增加而降低的现象普遍存在。

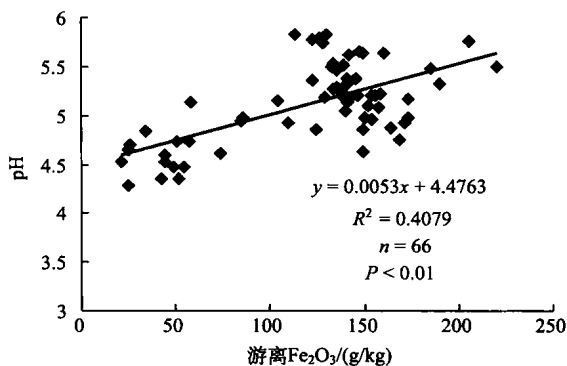


图 1-6 红壤中游离氧化铁和 pH 的相关关系(Li et al., 2012)

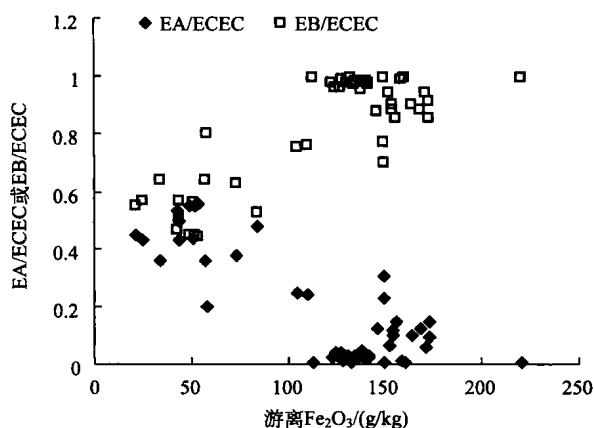


图 1-7 红壤中交换性酸(EA)和交换性盐基阳离子(EB)分别在有效阳离子交换量(ECEC)中所占比例随游离氧化铁含量的变化

二、正负电荷的相互作用抑制红壤自然酸化的机理

传统土壤酸化理论是从恒电荷土壤的研究发展而来,这一理论能很好地解释游离氧化铁铝含量低的土壤自然酸化现象,但不能合理解释红壤酸度随土壤游离氧化铁含量增加而降低的现象。为此,选择了黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土 4 个典型的恒电荷土壤和 31 个红壤进行电渗析处理,模拟土壤的自然酸化过程并使之达到极限酸化状态,探讨游离氧化铁含量高的红壤酸度较弱的原因。结果表明电渗析使土壤中交换性酸量增加,交换性盐基阳离子和 pH 降低。这种作用对游离氧化铁低于 30 g/kg 的 4 种恒电荷土壤特别明显。电渗析前 4 种土壤的盐基饱和度达 97%,电渗析后下降至 24%,76% 的土壤阳离子交换位被交换性酸占据,土壤的平均 pH 也由 6.34 降至 4.24(表 1-3),表明电渗析处理确实能够模拟自然酸化过程,使土壤交换性酸占据恒电荷土壤阳离子交换位的绝大部分,导致土壤呈强酸化状态,这与传统的土壤酸化理论预测结果一致。但对游离氧化铁高于 40 g/kg 的红壤,电渗析处理对土壤酸化的影响则相对较小(表 1-3)。

表 1-3 恒电荷土壤和红壤电渗析前、后交换性酸(EA)和交换性盐基阳离子(EB)与有效阳离子交换量(ECEC)的比值和土壤 pH 的比较

pH、EA 和 EB 与 ECEC 的比值	恒电荷土壤		红壤	
	电渗析前	电渗析后	电渗析前	电渗析后
(EB/ECEC)/%	97	24	89	63
(EA/ECEC)/%	3	76	11	37
pH	6.34	4.24	5.25	5.02

注:表中结果为每类土壤数据的平均值。

土壤表面的电荷性质是影响土壤酸度性质的重要因素。分析电渗析后上述土壤样品酸度性质与 CEC 之间的关系可以发现,土壤 pH 随 CEC 的增加而降低,而交换性酸及其与 ECEC 的比值随 CEC 的增加而增加,呈显著的线性相关关系(表 1-4),表明土壤自然酸化程度与土壤 CEC 密切相关。表 1-4 的结果还表明无论是游离氧化铁含量低的恒电荷土壤,还是游离氧化铁含量高的红壤,经电渗析处理后,土壤 pH 和交换性盐基阳离子与 ECEC 比值均随游离氧化铁含量的增加而增加,呈显著的正直线相关;而交换性酸及其与 ECEC 的比值则随游离氧化铁含量的增加而降低,呈显著的负相关关系,表明游离氧化铁确实能够抑制土壤的自然酸化,这与红壤原土中观测到的现象一致(图 1-6、图 1-7)。因此,土壤 CEC 和游离氧化铁含量是决定土壤自然酸化程度的重要因素。

表 1-4 土壤样品经电渗析处理后土壤 pH、交换性酸(EA)、交换性盐基(EB)与有效阳离子交换量(ECEC)的比值和土壤游离氧化铁含量、阳离子交换量(CEC)的线性相关方程(Li et al., 2012)

y	x	
	Fe ₂ O ₃ /(g/kg)	CEC/(mmol _c /kg)
pH	$y = 0.006x + 4.2415, R^2 = 0.661, P < 0.01$	$y = -0.0052x + 5.5088, R^2 = 0.525, P < 0.01$
EB/ECEC	$y = 0.0037x + 0.17, R^2 = 0.502, P < 0.01$	$y = -0.0034x + 0.9741, R^2 = 0.447, P < 0.01$
EA	$y = -0.7459x + 126.46, R^2 = 0.657, P < 0.01$	$y = 0.728x - 42.102, R^2 = 0.668, P < 0.01$
EA/ECEC	$y = -0.004x + 0.830, R^2 = 0.504, P < 0.01$	$y = 0.003x + 0.026, R^2 = 0.447, P < 0.01$
ECEC	$y = -0.7663x + 159.32, R^2 = 0.637, P < 0.01$	$y = 0.7975x - 17.122, R^2 = 0.692, P < 0.01$
pH	$y = 0.03x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.0036x_{\text{CEC}} + 4.963, R^2 = 0.664, P < 0.01$	
EB/ECEC	$y = 0.01x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.0018x_{\text{CEC}} + 0.499, R^2 = 0.630, P < 0.01$	
EA	$y = -0.46x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.5032x_{\text{CEC}} + 36.081, R^2 = 0.866, P < 0.01$	
ECEC	$y = -0.362x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.6207x_{\text{CEC}} + 52.917, R^2 = 0.879, P < 0.01$	

土壤表面的负电荷量常用 CEC 和 ECEC 两个指标来衡量。土壤 CEC 是指土壤在 pH 7.0 时所带的负电荷数量，可用来比较不同土壤所带负电荷量的相对大小；而土壤 ECEC 则代表土壤处于某一具体酸度状态下所带负电荷数量，其大小等于土壤所吸附的交换性盐基阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺)和交换性酸之和，代表土壤在某一状态下的有效负电荷数量。由于土壤，特别是可变电荷土壤的电荷量随土壤 pH、离子强度甚至离子组成而变化，因此土壤 ECEC 的变化更能反映土壤实际所带负电荷量的变化。图 1-8 表明氧化铁含量低的土壤经电渗析处理后土壤 ECEC 与 CEC 差别不大，但氧化铁含量高的土壤经电渗析处理后土壤 ECEC 明显低于 CEC，如游离氧化铁含量<30 g/kg、30~100 g/kg、>100 g/kg 的土壤电渗析后 ECEC 与 CEC 的比值分别为 0.95、0.87、0.51。表 1-4 的结果也表明电渗析土壤的 ECEC 与土壤游离氧化铁含量呈显著负相关关系，表明土壤游离氧化铁含量越高，电渗析后土壤表面有效负电荷量越低。

红壤在电渗析过程中表面负电荷的降低，可能有两方面的原因：一是电渗析过程中，土壤溶液的 pH 和离子强度均不断降低，红壤中主要的黏土矿物高岭石表面的可变负电荷量也随之降低；二是离子强度的降低使带负电荷的高岭石等铝硅酸盐矿物和带正电荷的铁铝氧化物表面双电层的扩散层厚度增加，导致相邻带相反电荷颗粒表面双电层的扩散层发生重叠，正、负表面电荷的静电场相互抵消，土壤有效负电荷量降低。由于电渗析处理对氧化铁含量较高的红壤酸度的影响较小，因此带相反电荷胶体颗粒表面双电层的相互作用是导致可变电荷土壤表面有效负电荷下降的主要原因。

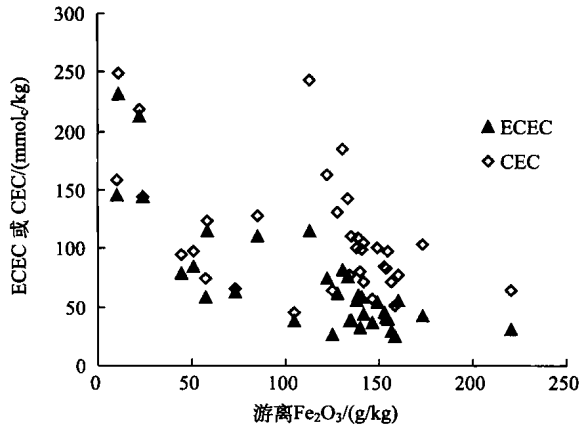


图 1-8 恒电荷土壤和红壤的阳离子交换量(CEC)和电渗析土有效阳离子交换量(ECEC)与土壤游离氧化铁含量的关系(Li et al., 2012)

在电渗析模拟土壤自然酸化的过程中, 由于扩散层重叠使表面有效负电荷降低, 尽管大量盐基阳离子从表面移走, 红壤仅需要较少量的交换性酸即可平衡其表面的负电荷量。土壤酸度主要决定于交换性酸的数量, 交换性酸的数量减少则会导致较高的土壤 pH。因此, 带相反电荷胶体颗粒表面双电层相互作用导致的土壤表面有效负电荷数量减少是氧化铁抑制可变电荷土壤酸化的主要机制。

红壤中带负电荷的颗粒与铁铝氧化物表面双电层的相互作用随体系中铁铝氧化物含量和土壤 CEC 的增加而增强。图 1-9 的结果证明这一点, 对于游离氧化铁含量低于 100 g/kg 的土壤, 电渗析后土壤 ECEC 与 CEC 呈显著的直线相关, 直线斜率达 0.990, 接近 1; 而游离氧化铁含量高于 100 g/kg 的土壤, 电渗析后 ECEC

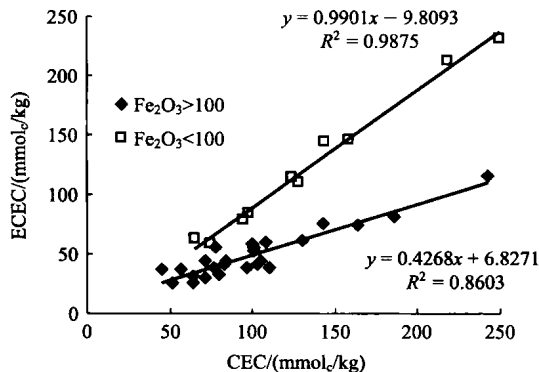


图 1-9 氧化铁含量不同的电渗析土中有效阳离子交换量(ECEC)与阳离子交换量(CEC)的关系(Li et al., 2012)