

盐渍土盐分指标及其与化学组成的关系^{*}

毛任钊 田魁祥

松本 聪 山崎 素直

(中国科学院石家庄农业现代化研究所 石家庄 050021)

(日本东京大学)

摘 要

用一元回归方法统计分析了南皮县涝洼盐渍荒地开发试区盐化土壤的盐分测定数据间的相关性。混合型土壤,全盐量 0.1—1.5% 范围,1:5 土水比土壤浸提液电导率 EC(mS/cm)与全盐(%)有显著的直线正相关关系;不同 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比率的土壤中,同样存在显著的相关性;盐分组成不同,回归系数有所不同。混合类型土壤:全盐(%) = $0.3445\text{EC}_{1:5} - 0.024$; $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} > 1$ 类型土壤:全盐(%) = $0.316\text{EC}_{1:5} - 0.01$; $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} < 1$ 类型土壤:全盐(%) = $0.326\text{EC}_{1:5}$ 。

关键词 盐渍土;盐分指标;相关性

土壤盐渍化是一个世界性农业生态环境问题。盐渍土的发生受区域性因素的制约和影响,其盐分组成及离子比例呈现地域性特点,积盐、脱盐过程存在差异。不同的盐渍区土壤中的水溶性盐类,如石盐(NaCl)、无水芒硝(Na_2SO_4)、钙芒硝($[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$)、白钠镁矾($[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$)等,由 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、和 K^+ 以不同形式结合而成,对植物和农作物生长发育有很大的影响。一定水土比土壤浸提液中全盐与电导的关系已见于某些区域性盐渍化研究成果中,而关于盐分组成离子之间、离子与电导之间的关系及其精度检验极少报道。本文分析区域土壤盐渍化程度、盐渍土可溶盐分指标间的关系,旨在对于区分土壤、交流土壤信息、制定改良利用对策有所助益。

1 材料和方法

土壤样品于 1992 年积盐期采集自河北省南皮县“七万亩”涝洼盐渍荒地开发试区,区位处于黄淮海平原的滨海与内陆过渡地带,成土条件见另文^[1,2]。土壤表层(0—20cm)一般为中壤质地,砂/粘比 1.9:1;有机质含量 8—10g/kg,全氮含量 0.5—0.75g/kg。土样经风干、磨碎,过 18 孔筛。从实用、可比性原则出发,按照我国常用的 1:5 土水比浸提液测定,获 700 余个土样的分析资料,即将待测土样各称取 20g,加水 100ml,均匀振荡三分钟后,过滤得到滤液,在规定时间内分别进行水浸提液的盐分离子组成和电导^[3]测定。 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 用双指示剂滴定法, Cl^- 用硝酸银滴定法, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 用 EDTA 容量法测定, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 量为差减法计算值(水提液中 K^+ 量甚微,文中以 Na^+ 简代之)。电导率 EC(mS/cm)用日本产 HORIBA 盐分(电导)

* 官桂英参加室内盐分测定。

仪直读(25℃时的电导率)。

2 结果与讨论

2.1 全盐量与电导率的关系

供试土壤的含盐量在0.05—4.5%。一般认为,高浓度含盐浸提液可能由于离子对的形成,离子的行动受到限制,出现离子活度降低,或在电场作用下离子的运动要受到松弛电力和电泳力等阻力的作用使运动速度减慢,导电能力降低,影响电极传感元件的敏感性和测定结果。因而分段回归全盐量与电导率的线性关系,以便尽可能保持其精度。

选择可溶盐含量在0.1—1.5%之间的样本206个,按混合盐渍类型统计出土样浸提液电导率(mS/cm)与全盐(%)的关系: $Y_{\text{全盐}} = 0.345X_{\text{EC}} - 0.024$ 和 $Y_{\text{EC}} = 0.07 + 2.9451X_{\text{全盐}}$;回归方程的意义大小,按 $F_{\text{计}} = (n-2)r^2/(1-r^2)$ 计算、检验^[4], $F_{\text{计}} = 3848$, $F_{\text{计}} > F_{0.01}$,其相关性达极显著水平,表明二者有良好的直线正相关关系。选择全盐量在1.5—4.5%之间的样本45个,统计出电导率与全盐的回归方程: $Y_{\text{全盐}}(\%) = 0.351X_{\text{EC}} + 0.038$ 。统计参数均见表1。

表1 混合类型盐渍土的统计参数

全盐范围 (%)	n	r	b	a	\bar{X} (mS/cm)	X_m (mS/cm)	\bar{Y} (%)	Y_m (%)	$F_{\text{计}}$
0.1—1.5	206	0.9745	0.3445	-0.024	1.51	1.13	0.496	0.383	3848**
1.5—4.5	45	0.9382	0.3505	0.038	6.82	2.14	2.43	0.8	316**

** : 达极显著水平。

从表1可以看出,全盐量小于1.5%的土样,电导率均值为1.51mS/cm,标准差为1.13mS/cm;其全盐均值为0.496%,标准差为0.383%。全盐量超过1.5%的土样,统计b值相对增大约1.7%,电导敏感性有所下降,并且其电导率、全盐量标准差增加近一倍,r值也降低,表明存在着直读测定上的不稳定性。

2.2 国内外土壤盐渍化指标的对比

上述盐渍度指标换算关系式,符合并反映着本区域混合类型盐渍土的特点,也有利于与国际国内的研究结果比较。世界上许多国家土壤分类中,采用美国农业部盐改实验室提出的指标,将饱和浸提液电导率 $>4\text{mS/cm}$,可交换性 $\text{Na} < 15\%$, $\text{pH} < 8.5$ 的土壤作为盐化土壤,将电导率 $<4\text{mS/cm}$,可交换性 $\text{Na} > 15\%$, $\text{pH} > 8.5$ 的土壤作为碱化土壤^[5]。由于土壤盐分含量范围很大,许多土壤未能得到合适的具体的归属,Miljkovic(1965年)^[5]提出了以土壤饱和浸提液电导率(EC_e)和土壤可交换性 Na 含量的大小划分盐化和碱化等级的标准。澳大利亚学者采用1:5土水比浸提液电导率($\text{EC}_{1:5}$)的划分标准(表2)。随土水比例变化,浸提液的组成和浓度会发生一定的变化,我国已有学者^[7]研究过水土比对全盐和 EC 值的影响,指出华北黑龙港类型区(EC_e)和 $\text{EC}_{1:5}$ 间的关系为 $\text{EC}_e = 1.33 + 5.88\text{EC}_{1:5}$,我们曾选定了一些样品作饱和泥浆电导测定,其结果与之符合。因而借用此关系式,反算出Miljkovic的对应界限指标(表2)。国内划分盐化土壤的等级,一般从农作物耐盐力上考虑,比照主要粮食作物保苗程度。在黄淮海平原混合类型盐渍区,传统的等级界限范围为0.1—0.3、0.3—0.6、0.6—1.0、 $>1.0\%$ 全盐含量,可用 $Y_{\text{EC}} = 0.07 + 2.9451X_{\text{全盐}}$ 换算出 $\text{EC}_{1:5}$ 值(表2)。

表2 盐渍土不同盐化等级指标比较

盐渍化程度	国内习惯采用指标		Miljkovic 指标			澳大利亚指标
	全盐 (%)	EC _{1.5} (mS/cm)	ECe (mS/cm)	EC _{1.5} (mS/cm)	交换性 Na (%)	EC _{1.5} (mS/cm)
轻度盐化	0.1-0.3	0.37-0.96	2-4	0.3-0.64	<20	<0.7
中度盐化	0.3-0.6	0.96-1.84	2-8	0.64-1.32	<20	0.7-1.4
重度盐化	0.6-1.0	1.84-3.02	8-15	1.32-2.51	<20	1.4-3.5
极重度盐化	>1.0	>3.02	>15	>2.51	<20	>3.5

从表2可以看出,欧美国家所采用的 Miljkovic 指标相对低于国内的内陆混合型盐渍土壤盐化等级标准,澳大利亚的中度盐化指标与 Miljkovic 指标相近,但重度盐化的上限既高于中国指标,更高于 Miljkovic 指标,轻度盐化下限泛而不确定。

2.3 不同比率组内化学指标间的关系

根据 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 厘摩尔浓度比率,将土样(全盐量 0.1-1.5%)分成两组。比率>1的组,最大的比率为1.5,一般在1.2左右;比率<1的组中,最小的比率为0.26,一般为0.6左右。

用90个土样资料统计出 $\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ 型盐渍土化学指标间的关系及统计参数,见表3。在这一组中,总阴离子浓度(C)、全盐、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 6项分别与电导率 EC 之间、 Cl^- 与 SO_4^{2-} 之间均有着极显著的直线正相关性,电导率均值为 1.5mS/cm,标准差为 1.17mS/cm;全盐均值为 0.46%,标准差为 0.37%,与按混合型样本统计的参数值相当。 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的均值分别为 $4.2\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.0\text{cmol}(\frac{1}{2})\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

用99个土样资料统计出 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 型盐渍土化学指标间的关系及统计参数,见表4。本组中,除了 HCO_3^- 与 EC 的关系呈负相关性较之前一组的略显著外, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、总阴离子浓度(C)、全盐(%)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等6项也分别与电导率 EC 有着极显著的直线正相关性,但相关系数分别较之前一组的略低。电导率和全盐均值分别为 1.31mS/cm 和 0.42%,连同它们的标准差,均低于前一组相应参数。在全盐-EC 关系中,b 值高于前一组 3.2%,可以推断,电极对 SO_4^{2-} 为主的浸提液的直读敏感性相对于 Cl^- 为主的浸提液的要低。

表3 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比率>1的土壤盐分指标间的关系及统计参数

关系名称* (Y-X)	r	b	a	\bar{X}	\bar{Y}	X_m	Y_m	$F_{\#}$
全盐-EC	0.9911	0.316	-0.01	1.5	0.46	1.17	0.37	4878**
C-EC	0.9925	5.216	-0.21	1.5	7.5	1.17	6.15	5801**
SO_4^{2-} -EC	0.9762	2.380	-0.48	1.5	3.0	1.17	2.85	1783**
Cl^- -EC	0.9866	2.880	-0.10	1.5	4.2	1.17	3.42	3218**
$\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$	0.9566	0.799	-0.29	4.2	3.0	3.42	2.85	948**
HCO_3^- -EC	-0.526	-0.043	0.40	1.5	0.3	1.17	0.09	34**
Ca^{2+} -EC	0.855	1.148	-0.10	1.5	1.6	1.17	1.57	239**
Mg^{2+} -EC	0.903	1.466	-0.08	1.5	2.09	1.17	1.9	388**
Na^+ -EC	0.913	2.614	-0.04	1.5	3.82	1.17	3.35	444**
$\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$	0.762	0.630	0.28	2.09	1.6	1.9	1.57	122**
$\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$	0.630	0.299	0.47	3.82	1.6	3.35	1.57	58**
$\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+$	0.750	0.425	0.46	3.82	2.09	3.35	1.9	112**

* : 全盐以百分含量计,浓度(C)、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等均以 cmol/kg 或 $\text{cmol}(\frac{1}{2})/\text{kg}$ 计; ** : 极显著水平。

表4 Cl⁻/SO₄²⁻ 比率<1 的土壤盐分指标间的关系及统计参数

关系名称* (Y-X)	r	b	a	\bar{X}	\bar{Y}	X_m	Y_m	$F_{\#}$
全盐-EC	0.9827	0.326	0.003	1.31	0.42	1.02	0.33	2731**
C-EC	0.9843	5.291	-0.17	1.31	7.46	1.02	5.46	3016**
SO ₄ ²⁻ -EC	0.9675	3.075	-0.03	1.31	4.06	1.02	3.22	767**
Cl ⁻ -EC	0.9466	2.251	-0.61	1.31	2.33	1.02	2.41	837**
SO ₄ ²⁻ -Cl ⁻	0.8909	1.191	-1.27	2.33	4.04	2.41	3.22	409**
HCO ₃ ⁻ -EC	-0.6257	-0.055	0.44	1.31	0.37	1.02	0.09	63**
Ca ²⁺ -EC	0.857	1.97	-0.36	1.31	2.2	1.02	2.33	269**
Mg ²⁺ -EC	0.876	1.483	-0.03	1.31	1.9	1.02	1.72	320**
Na ⁺ -EC	0.738	1.786	-0.40	1.31	2.73	1.02	2.46	115**
Ca ²⁺ -Mg ²⁺	0.765	1.038	0.23	1.9	2.2	1.72	2.33	137**
Ca ²⁺ -Na ⁺	0.368	0.349	0.25	2.73	2.2	2.46	2.33	15**
Mg ²⁺ -Na ⁺	0.599	0.419	0.77	2.73	1.9	2.46	1.72	54**

* :全盐以百分含量计, 浓度(C)、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 等均以 cmol/kg 或 cmol($\frac{1}{2}$)/kg 计; ** :极显著水平。

2.4 回归方程精度的检验

从回归方程显著性的 F 检验公式可以看出, F 值受样本个数(n)的影响很大, 全部 F 检验都达极显著水平, 但不能就此肯定回归方程有理想的预测精度。用回归方程计算得来的理论值 \hat{y}_i 与实际值 \bar{y}_i 总会存在误差, 总误差的大小通常用剩余标准差 S 和变异系数 CV 来衡量, S 反映绝对误差的大小, CV 反映相对误差的大小, S 值及 CV 值愈小, 回归方程的精度愈高。

表5 回归方程精度的检验指标

盐化类型	Y-X 关系	回归平方和 $\Sigma(\hat{Y} - Y)^2$	剩余平方和 $\Sigma(Y_i - \hat{Y}_i)^2$	剩余标准差 S	变异系数 CV(%)
混合型	①全盐-EC	33.9	1.19	0.0707	14.3
	②全盐-EC	25.1	3.42	0.282	11.6
SO ₄ ²⁻ -Cl ⁻ 型	全盐-EC	12.2	0.22	0.05	10.89
	C-EC	3352.3	50.8	0.76	10.12
	Cl ⁻ -EC	1009.2	27.6	0.56	13.54
	SO ₄ ²⁻ -EC	685.4	33.8	0.62	20.66
	SO ₄ ²⁻ -Cl ⁻	670.2	62.3	0.84	27.67
	HCO ₃ ⁻ -EC	0.22	0.56	0.08	24.37
	Ca ²⁺ -EC	162.3	59.7	0.82	51.48
	Mg ²⁺ -EC	264.7	60.0	0.83	39.51
	Ca ²⁺ -Mg ²⁺	128.9	93.0	1.03	64.38
	Na ⁺ -EC	841.6	167.0	0.38	36.06
	Mg ²⁺ -Na ⁺	182.5	142.2	1.21	57.90
	Ca ²⁺ -Na ⁺	88.2	133.8	1.17	73.13
Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ 型	全盐-EC	10.8	0.38	0.062	14.78
	C-EC	2854.2	92.1	0.97	14.42
	Cl ⁻ -EC	516.5	59.9	0.73	31.3
	SO ₄ ²⁻ -EC	1086.2	137.4	1.19	29.5
	SO ₄ ²⁻ -Cl ⁻	817.6	212.0	1.48	36.6
	HCO ₃ ⁻ -EC	0.3	0.5	0.077	20.8
	Ca ²⁺ -EC	395.7	142.7	1.21	55.0
	Mg ²⁺ -EC	224.2	67.9	0.84	44.21
	Ca ²⁺ -Mg ²⁺	314.9	223.5	1.52	69.0
	Na ⁺ -EC	325.2	272.4	1.68	61.54
	Mg ²⁺ -Na ⁺	104.9	187.2	1.39	73.12
	Ca ²⁺ -Na ⁺	72.9	465.4	2.19	99.55

按照正态分布规律, 68.3% 的实测值 y_i 在回归值 $\hat{Y}_i \pm S$ 之间, 86.7% 的 y_i 值在 $\hat{Y}_i \pm 1.5S$ 之间, 95.4% 的 \hat{Y}_i 在 $\hat{Y}_i \pm 2S$ 之间^[4]。从表 5 可见, 阳离子之间、阳离子与 EC 间的 CV 值均高于同组的阴离子与 EC 间的 CV 值, 仅仅全盐与 EC、阴离子浓度(C)与 EC 间, 以及 SO_4^{2-} -Cl⁻型土壤中的 Cl⁻与 EC 间的 CV 值较小。如果从专业应用上考虑, 误差值在 1.5S 之内, 且 CV 不超过 15%, r 值大于 0.975 的方程精度算尚好, 它们有较强的可用性。以全盐量在 0.1-1.5% 的混合盐类土壤为例, 用回归方程预测的全盐量, 只有 68.3% 的土样数的绝对误差值在 $\pm 1S$ 即 $\pm 0.07\%$ 之内; 而全盐量 1.5-4.5% 范围的混合型土虽然 CV 小, 但方程预测值绝对误差大 ($\pm 1S$ 为 $\pm 0.282\%$), 方程可用性极低。

3 结语

在土壤含盐量 0.1-1.5% 范围, 除重碳酸根离子外, 其余因子之间均呈极显著的直线正相关关系, 虽然在两不同比率组中, Mg^{2+} -EC 间相关性也显著, 但盐分阳离子之间、阳离子与 EC 间的相关性却明显低于同组阴离子之间、阴离子与 EC 的相关性。盐分组成不同, 回归系数也不一样, 单就全盐与电导率的关系而言, SO_4^{2-} -Cl⁻型比 Cl⁻- SO_4^{2-} 型的 b 值小。

混合类型土壤, 全盐含量 0.1-1.5% 范围内, 全盐(%) = $0.3445 \text{EC}_{1.5} - 0.024$;

Cl⁻偏多类型土壤, 全盐(%) = $0.316 \text{EC}_{1.5} - 0.01$;

SO_4^{2-} 偏多类型土壤, 全盐(%) = $0.326 \text{EC}_{1.5}$ 。

在该区的盐渍土治理、综合利用过程以及国际合作研究中, 可根据需要将测定出的土壤水提液电导率值, 通过文中给出的关系式换算为全盐值, 从而减轻室内化验测定的强度并节省费用。

参 考 文 献

- [1] 毛任钊、班文奇、田济马等, 南皮县“七万亩”开发区水土资源及其利用, 见: 陈宏恩主编, 冀中地区低产田改造利用, 科学出版社, 1993, 7-15。
- [2] Toth, T., S. Matsumoto, R. Mao, and Y. Yin, Soil Sci., 1995, 160(3):218-231.
- [3] 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 上海科技出版社, 1978, 196-233。
- [4] 刘多森、曾志远, 土壤和环境研究中的数学方法和建模, 农业出版社, 1987, 276-281。
- [5] Fitzpatrick, E. A., Soils, The Pitman Press, London, 1980, 114.
- [6] Fitzpatrick, R. W., J. W. Cox, E. Fritsch et al, Soil use and management, 1994, 10:145-152.
- [7] 辛景峰、张国印、李韵珠, 土壤盐渍度不同表示方法的比较和相关研究, 见: 石元春等著, 盐渍土的水盐运动, 北京农业大学出版社, 1986, 151-158。