

可变电荷土壤的有效阳离子交换量 及其在分类上的应用

袁国栋 龚子同

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

通过对亚热带地区第四纪红土发育的14个土壤剖面的52个样品的分析,比较研究了土壤有效阳离子交换量ECEC和CEC及土壤粘粒、pH、有机质含量等的关系,介绍了有效阳离子交换量在土壤分类上的初步应用。

一、有效阳离子交换量的概念和由来

对土壤离子交换性能的研究已有一个半世纪的历史。1850年前后, J. Thomas Way首先对阳离子交换性能作了定量研究^[1],之后,这一研究领域一直受到土壤学家的重视。本世纪初以来,测定阳离子交换量的各种方法相继出现,如中性 NH_4OAc 法、 BaCl_2 -三乙醇胺法、硫脲银(Ag-Thiourea)法等,其中,中性 NH_4OAc 法的使用较为普遍。两个国际性的土壤分类系统——FAO—Unesco的世界土壤图例和美国的Soil Taxonomy都是以 NH_4OAc 测得的数据作为阳离子交换量的主要依据。

60年代以来,由于全球人口的激增,对粮食的需求量不断增加,热带地区作为具有粮食生产潜力的地区而受到土壤学家的重视。随着研究的深入,人们发现热带高度风化的土壤具有完全不同于温带土壤的表面电荷特征,即土壤中以可变电荷胶体占优势。由于可变电荷胶体(包括铁、铝的氧化物和水化氧化物)的表面电荷特征受到介质pH、电解质浓度等因素的影响,从而使得以高于土壤实际pH值的盐溶液作提取剂的常规的CEC测定方法失去意义^[2,3]。有人对各种测定方法进行过比较,结果相差很大,在可变电荷为主的土壤中,高pH值缓冲液的方法不宜使用^[4,5]。在没有较好方法的情况下,有些实验室测定土壤的“有效阳离子交换量(ECEC),其含义为:有效阳离子交换量 = 1 mol/L 中性醋酸铵浸提的盐基总量($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$) + 1 mol/L KCl浸提的交换性酸($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$)。不少研究表明:ECEC最能反映实际的负电荷情况,因而能代表实际的阳离子交换量^[7]。这一方法受到国际热带农业研究所的推荐并成为美洲许多实验室测定CEC的标准常规方法^[8]。Soil Taxonomy中也将ECEC的值作为某些土纲的辅助指标。“可变电荷土壤”一词八十年代初才出现在国内刊物上^[9],ECEC的概念和测定方法也在中国土壤系统分类中得到了应用^[10],但专门研究可变电荷土壤ECEC的文章还不多见^[11]。本文试图对第四纪红土发育土壤的有效阳离子交换量及其和其他性状的关系作一初步讨论,最后谈一谈ECEC在土壤分类中的应用。

二、土样、方法和结果

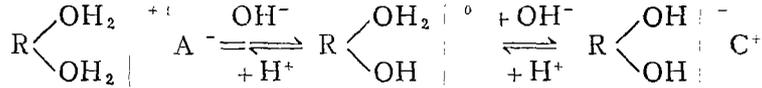
采集了亚热带地区第四纪红土发育的土壤14个剖面的52个样品。用 1 mol/L 中性醋酸铵

作浸提剂,测定阳离子交换量和交换性盐基,用1 mol/L氧化钾提取交换性钾,部分测定结果列于表1。

三、讨 论

1. ECEC 与CEC的比较

由表1可见,ECEC一般小于CEC,只有一个土样例外,ECEC/CEC比值变化于0.43—1.14。原因是CEC不但包括胶体永久电荷所吸附的阳离子,而且还包含了随pH而变的可变电荷所吸附的那部分阳离子。以水合氧化物为例,存在着如下反应:



当提取剂的pH值高于田间实际pH值时,水合氧化物产生pH依变负电荷,使测得的CEC值高于实际吸附的阳离子数量之和,因而CEC值偏高。

对ECEC和CEC所作的相关分析表明:两者间有着极显著的相关关系(图1),相关系数 $r = 0.7661 > r_{0.01}(0.3541)$ 。国外有过类似的报道^[12],看来这是一个普遍的现象。

对应于两种阳离子交换量,相应地有两种盐基饱和度: $B.S._1 = \text{盐基总量}/\text{CEC}$; $B.S._2 = \text{盐基总量}/\text{ECEC}$ 。由于ECEC一般都小于CEC,因而 $B.S._2 > B.S._1$ 。两者间也同样存在着极显著的相关关系(图2),相关系数 $r = 0.9661 > r_{0.01}(0.3541)$ 。

2. ECEC与其他性质的关系

由于有效阳离子交换量能较好地反映土壤胶体表面的实际负电荷情况,而负电荷主要来自同晶置换以及有机质弱酸和高岭石晶体边缘的脱质子作用,因此,粘粒的ECEC值的大小和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间会有某种联系。统计分析表明两者间的相关系数 $r = 0.5357$,达到极显著水平($\frac{\text{ECEC} \times 100}{\text{粘粒含量}(\%)} = -19.26 + 16.49 \times \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $n = 33$)。

有效阳离子交换量与pH值之间的关系尚不清楚,本文资料表明,当土壤的pH(KCl)值小于4.2时,有着下列关系: $\text{ECEC} = 28.76 - 5.56 \times \text{pH}(\text{KCl})$ ($n = 44, r = -0.3902 > r_{0.01}$);当pH(KCl)值大于4.2时,上述关系不成立,这可能与溶液中铝离子的形态有关。pH值 > 4.2 ,铝离子多以 $\text{Al}(\text{OH})^+$ 形式存在于粘粒层间或与有机质结合,KCl难以代换,也阻止其他阳离子的交换点^[13]。ECEC这一方法适用于什么pH值的土壤还值得研究。

曾有报道表明, BaCl_2 -TEA法测得的CEC与ECEC之差和有机质含量、粘粒含量及交换性钾等有关^[14]。从本文资料看,CEC与ECEC之差与有机质含量、粘粒含量没有简单的相关关系,而与 ΔpH 值有关,即: $\text{CEC} - \text{ECEC} = 0.52 + 2.11 \times [\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \text{pH}(\text{KCl})]$ ($r = 0.3722 > r_{0.01}$, $n = 52$)。也就是说, ΔpH 这一很容易测得的性状,能粗略地反映土壤可变负电荷(CEC-ECEC)的大小。

3. 有效阳离子交换量在分类中的应用

土壤分类的数量化和标准化已成为当今土壤分类研究中的一个趋势。但由于各国的具体情况不同,分类指标的选择、标准和测定方法还存在着一些差异,这给土壤信息的国际交流带来了许多不便,使得各国分类系统间的参比常常难以进行。在分类指标和测定方法还难以统一的情况下,对现有的资料进行分析研究,寻求其中的数量关系,具有很大的实用意义。

美国土壤系统分类在用盐基饱和度区分淋溶土和老成土时,有这样一个经验系数:当用

表1

第四纪红土发育的土壤的理化性质

采样点	深度 (cm)	pH		CEC	交换性 盐基	交换 性酸	ECEC	B.S.1* (%)	B.S.2* (%)	SiO ₂ Al ₂ O ₃	粘粒 含量 (%)
		(H ₂ O)	(KCl)								
广西 南宁	0—24	4.45	3.87	5.46	1.79	3.27	50.6	32.8	35.4	—	27.5
	24—151	4.81	4.01	8.38	2.20	4.61	6.84	26.3	32.2	2.03	45.9
	151—318	4.69	3.87	6.60	1.24	6.31	7.55	18.8	16.4	2.21	35.5
福建 华安	0—24	4.69	3.83	7.41	0.88	4.39	5.27	11.9	16.7	—	44.3
	24—40	4.75	3.83	6.77	0.87	3.98	4.86	12.9	17.9	—	42.7
	40—77	4.75	3.90	6.91	0.89	4.61	5.53	12.9	16.1	1.96	50.9
	77—130	4.84	3.97	7.14	0.73	3.72	4.45	10.2	16.4	—	50.5
湖南 衡阳	0—20	4.56	3.63	8.80	1.57	6.06	7.63	17.8	20.6	—	38.4
	20—50	4.62	3.58	9.30	1.77	7.22	8.99	19.0	19.7	2.55	46.6
	50—320	4.41	3.76	10.11	0.92	7.85	8.77	9.1	10.5	2.53	45.5
江西 进贤	0—13	4.95	3.90	12.39	2.94	3.74	6.68	23.7	44.0	—	49.0
	13—45	5.17	4.08	11.61	1.87	3.12	4.99	16.1	37.5	2.24	44.0
	45—95	5.11	3.99	12.14	1.01	4.52	5.53	8.3	18.3	2.27	51.7
	95—230	5.13	3.38	11.99	1.11	5.08	6.19	9.3	17.9	2.26	45.7
浙江 金华	0—25	4.71	3.78	11.78	0.75	6.48	7.23	6.4	10.4	—	56.7
	25—80	4.87	3.72	10.72	0.82	7.12	7.94	7.6	10.3	2.39	53.7
	80—160	4.91	3.70	10.88	0.67	7.73	8.40	6.2	8.0	2.33	51.4
湖北 咸宁	0—10	6.16	4.99	8.76	4.59	0.14	4.73	52.4	97.0	3.10	14.3
	20—30	5.37	4.04	8.47	4.55	0.66	5.21	53.7	87.3	—	26.5
	50—60	6.00	4.78	8.47	5.29	0.22	5.51	62.5	96.0	2.85	19.5
	60—70	6.04	4.76	7.59	5.59	0.07	5.66	73.7	98.8	—	22.0
四川 丹棱	0—30	4.81	3.81	8.28	1.44	3.65	5.09	17.4	28.3	—	24.0
	30—44	5.35	3.89	7.35	1.32	3.25	4.57	18.0	27.8	—	25.9
	44—91	5.87	3.96	8.80	3.36	2.62	5.98	38.2	56.2	2.85	32.1
	91—272	5.58	3.96	12.17	4.87	4.90	9.77	40.0	49.8	2.25	42.7
	272—292	5.69	3.92	15.90	7.59	4.79	12.38	47.7	61.3	—	44.0
安徽 宣城	0—50	4.91	3.85	10.92	3.66	4.44	8.10	33.5	45.2	2.83	43.8
	50—250	5.14	3.93	9.79	1.99	4.39	6.38	20.3	31.2	3.00	37.6
	250—550	5.52	4.01	11.24	6.01	1.95	7.96	53.5	75.5	2.99	29.9
江苏 宜兴	0—35	4.82	3.72	12.68	5.47	5.01	10.48	43.1	52.2	2.99	31.6
	35—70	4.66	3.69	15.56	3.79	9.27	13.06	24.4	29.0	2.70	45.4
	70—155	5.35	3.85	15.01	5.24	5.79	11.33	36.9	48.9	2.69	37.1
	155—255	5.69	4.22	15.29	9.78	0.87	10.65	64.0	91.8	2.84	20.9

*B.S.1 = 交换性盐基 × 100 / CEC,

*B.S.2 = 交换性盐基 × 100 / ECEC

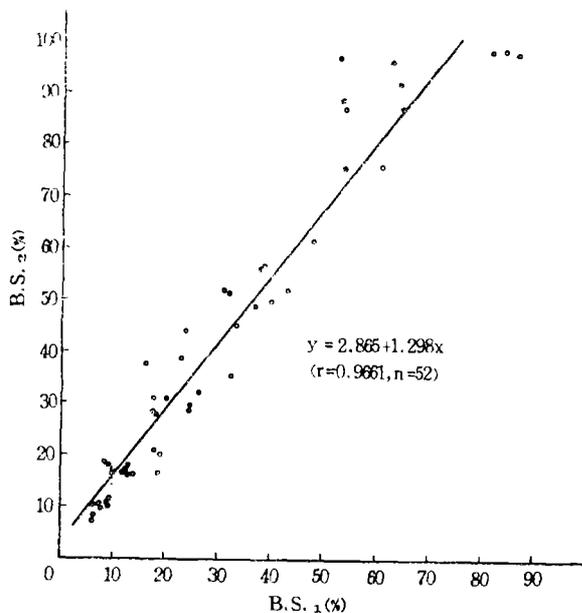


图1 阳离子交换量和有效阳离子交换量的关系

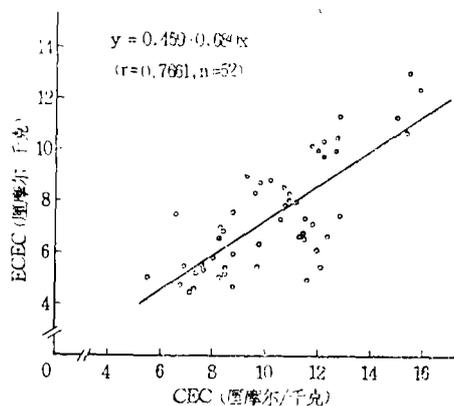


图2 两种盐基饱和度的关系

BaCl₂—TEA 法测得的盐基饱和度为 35%时, NH₄OAc 法的盐基饱和度约为 50%。根据本文的资料,也可以得到一个类似的经验系数:当 B.S.₁ (以 NH₄OAc 法的 CEC 为基础) = 35% 时, B.S.₂ (以

ECEC 为基础) = 48.3% (图 2)。

美国土壤系统分类中新设的高岭层将粘粒 CEC 和氧化土一样低的老成土和淋溶土与粘粒 CEC 高的老成土和淋溶土区分开^[15]。高岭层的一个指标为 CEC ≤ 16 cmol/kg 粘粒或 EC EC ≤ 12 cmol/kg 粘粒。美国所研究的热带土壤标本多半来自非洲、巴西等地区,由此而得到的指标有些可以直接应用,有些也可以根据我国的情况加以验证或修改。根据本文的结果,当 CEC 为 16 时, ECEC 为 11.34 (图 1)。

在 FAO—Unesco 世界土壤图例中,淋溶土、热带淋溶土、强淋溶土、铝质土 4 个一级单元以 NH₄OAc 法测得的 CEC (大于或小于 16 cmol/kg 粘粒)及盐基饱和度 (大于或小于 50%) 的组合作为区分的指标^[16],但没有其他方法测得的 CEC 的对应资料。而在新的法国土壤分类草案中, ECEC 和 CEC 已在氧化层中作为诊断指标同时加以应用 (CEC < 5 cmol/kg 粘粒或 ECEC < 2.5 cmol/kg 粘粒)^[17]。我国红壤地区现有的阳离子交换量资料,多以 NH₄OAc 法测得, ECEC 的资料就比较少。

土壤粘粒的电荷特征是土壤分类中的一个重要依据,但直接测定粘粒负电荷量的方法很费时,难以作为常规方法。鉴于 ECEC 能较好地代表粘粒负电荷的实际情况,因而这一指标在热带可变电荷土壤的分类中已得到广泛使用。中国土壤系统分类(二稿)中也采用了这一指标,如铁硅铝层的 ECEC > 15 cmol/kg 粘粒 (或 CEC > 24 cmol/kg 粘粒),铁铝层的 ECEC < 15 cmol/kg 粘粒 (或 CEC 值 < 24)。如果对某一地区或某些土类的各种方法测得的阳离子交换量及盐基饱和度的相关性作些研究,可能会使这些指标更为完善、适用,也有助于对已有资料的充分利用。

参 考 文 献

- [1] G. W. Thomas, Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 230-236, 1977.
- [2] F. Ilton Morais et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 40:521-527, 1976

- [3] A.Gallez, SOil Sci. Soc. Am. J., 40:601-608, 1976.
- [4] G.P.Gillman et al., Commun. Soil Sci. Plant Anal., 14:1005-1014, 1983.
- [5] M.E.Guadalix et al., Commun. Soil Sci. Plant Anal., 19:271-279, 1988.
- [6] Kamprath, E.J., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34:252-254, 1970.
- [7] E.Tessens et al., Characteristics Relate to Charges in Oxisols of Peninsular Malaysia. Pedologic XXXII pp. 85-106, 1982.
- [8] A.S.R.Juo et al., Commun. Soil Sci. Plant Anal. 7:751-761, 1976.
- [9] 于天仁, 可变电荷土壤, 土壤通报, 第5期, 40—45页, 1981.
- [10] 中国科学院南京土壤研究所土壤系统分类基金课题组, 中国土壤系统分类(二稿), 土壤学进展, 土壤系统分类研讨会特刊, 1987.
- [11] 陈家坊, 红壤的吸附特性, 中国红壤(李庆远主编), 91—101页, 科学出版社, 1983.
- [12] G.P.Gillman et al., Aust. J. Soil Res., 24:173-192, 1986.
- [13] E.V.Mclean, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 7:619-636, 1976.
- [14] T.A.Okusami et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 51:1256-1262, 1987.
- [15] SMSS Technical Monograph No. 14, Proceedings of a Symposium on Low Activity Clay Soils, 1986.
- [16] FAO-Unesco, Soil Map of the World, 1:5000,000. Revised Legend. World Soil Resources Report, FAO, Rome, 1985.
- [17] ISRIC-Wageningen Technical Paper 77, Project of Soil Classification, 1984.

(上接第32页)

量比同一地方相同母质非耕作红壤表层减少35—46%(表3)。

纵观表3和表4可以看出,在赣东地区水田土壤耕层粘粒含量的变化中,虽有地表径流和淋溶下淀的双向迁移,但由地表径流所造成粘粒的机械流失远远甚于淋溶下淀。由各种母质发育形成的红壤,粘粒向下淋溶淀积值平均只2%,开垦水耕成为水稻土后,其粘粒下渗淀积值平均也仅18.7%(潜育型水稻土)和7.3%(潜育型水稻土),与非耕作红壤比较,水田土壤所减少的粘粒中有16—38%为机械流失所损失。然而各种母质发育的红壤开垦旱耕而成为旱地土壤后,其耕作层的粘粒平均含量为 $226 \pm 106\text{g/kg}$ ($n=14$),心土层的粘粒平均含量 $289 \pm 119\text{g/kg}$ ($n=14$),比耕作层增加28%,表明旱耕土壤的粘粒变化是淋溶下渗淀积甚于机械流失。这是由于红壤疏松的腐殖质表层都较薄,一般均小于5cm,而亚表土层厚度在10—15cm,虽有植物根系穿插其间,但往往比心土层更为紧实,透性很弱,粘粒和基性物质的下移并不明显,从而形成低丘红壤的粘粒迁移以地表径流形式为主。但红壤开垦旱耕后,出现疏松的耕作层,透水性加强,致使粘粒向下淋淀的速度加快,数量增多,从而形成旱地土壤的粘粒迁移以淋溶下淀的形式为主。