

海南岛五指山土壤指纹电荷特征及影响因素研究^①

邓万刚^{1,2}, 张甘霖¹, 唐树梅², 漆智平³, 龚子同¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 华南热带农业大学, 海南儋州 571737; 3 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南儋州 571737)

摘 要: 采用指纹电荷法(charge fingerprint)研究了海南岛五指山土壤指纹电荷特征及其与土壤有机质、pH、土壤黏粒含量、交换性 H、交换性 Al 等之间的关系。结果表明: 在本研究所设定的土壤 pH 范围(7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0)内, 土壤指纹电荷随土壤 pH 的降低而减少; 土壤指纹电荷与土壤有机质、pH、交换性 H、交换性 Al 等之间极显著相关。研究显示, 土壤黏粒含量对土壤养分的保持能力在低 pH 条件下比在高 pH 条件下显得更为重要。在实际工作中可用有机质含量、pH、黏粒含量(体积%)、交换性 H、交换性 Al 含量等常规理化指标来计算出指纹电荷, 作为判断土壤养分保持能力及预测土壤酸化影响的一个重要指标。

关键词: 指纹电荷; pH; 有机质; 黏粒; 交换性氢; 交换性铝

中图分类号: S153.2; S153.6⁺1

指纹电荷法是一种测定由土壤本身离子强度所决定的土壤表面电荷特征的方法, 是通过人为调节土壤酸度和离子浓度来测定土壤在所调节的 pH 条件下所能保持离子的最大能力, 用此方法测定一定范围的 pH 条件下土壤的阳离子交换量(简称 CEC_t, 下同)和阴离子交换量, 就可得到土壤可变电荷的“指纹”特征^[1]。

土壤 pH 常被看作是土壤的主要变量, 是土壤可变电荷符号和数量的主要影响因素, 它还可能对电解质溶液中的离子存在形态的变化等许多化学过程和化学反应有很大的影响, 特别是对离子吸附、解吸等反应起支配作用。邹献中等^[2]研究结果表明, 随 pH 升高, 土壤的表面负电荷增加, 正电荷减少, 土壤对 Cu²⁺的吸附量增大。土壤 pH 对离子的吸附、解吸的影响可以通过改变土壤的电荷数量、改变离子的存在形态以及参与吸附竞争来实现。指纹电荷方法就是通过人为调节土壤 pH 梯度和离子浓度的手段测定土壤表面电荷特征的。

指纹电荷在评价土壤的养分保持力和预测土壤退化方面是非常有意义的, Noble 等^[3]通过测定不同状况下指纹电荷的区别来评价土壤退化; Gillman^[4]用指纹电荷特征来理解土壤交换性阳离子状况;

Doss 等^[5]研究了美国东北部森林有机层土壤指纹电荷特征。但是对指纹电荷的影响因素, 特别是黏粒和有机质的贡献, 目前还没有研究报道。虽然指纹电荷可用来评价土壤的养分保持力和预测土壤酸化的影响, 但其测定过程相对较复杂, 因此研究土壤指纹电荷特征及其影响因素并得出预报模型为进一步探究影响土壤阳离子保持能力的因素及其贡献大小提供了依据, 同时也为进一步用一些常规理化指标评价土壤的养分保持力和预测土壤酸化的影响提供了依据。

海南省地处我国热带地区, 面积 3.4 万 km², 山地面积占 25.4% (海拔 > 800 m 的中山面积占 17.9%, 500 ~ 800 m 的低山占 7.5%), 主要分布于中部偏南。五指山是海南山地的核心, 海拔 1867 m, 又是海南最高峰, 周围群山环抱, 高峰林立, 是世界上现存地势最高的原始热带雨林之一, 物种多样性高, 是基因资源最丰富的陆地生态系统, 在生态功能上更是举足轻重。本研究以五指山土壤为例进行了土壤指纹电荷特征及其影响因素的研究, 对可持续利用我国热带山地土壤资源和保护生态环境有非常重要的意义。

①基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40235054)和海南农业土地的可持续管理项目(CPR96/105)资助。

* 通讯作者

作者简介: 邓万刚(1976—), 男, 甘肃白银人, 硕士, 助教, 主要从事土壤退化、GIS 与土壤资源的研究。E-mail: wgdeng666@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 供试土样和方法

本研究所涉及的采样点分别位于海南岛五指山

低、中、高部分,所采的 6 个剖面的 28 个供试土样属于腐殖铝质常湿锥形土/淋溶土、铝质常湿淋溶土/锥形土^[6],是海南岛山地的主要土壤类型。采样点属性见表 1。

表 1 采样点土壤与植被类型

Table 1 Soil and vegetation type at sampling sites

剖面号	海拔(m)	土壤类型	植被类型
1	720	铝质常湿淋溶土/锥形土	山地常绿阔叶林与常绿雨林
2	894	铝质常湿淋溶土/锥形土	山地常绿阔叶林与常绿雨林
3	1207	铝质常湿淋溶土/锥形土	山地常绿阔叶林
4	1525	铝质常湿淋溶土/锥形土	山地常绿阔叶林
5	1659	腐殖铝质常湿锥形土	山地矮林、灌丛、草甸
6	1780	腐殖铝质常湿锥形土	山地矮林、灌丛、草甸

样品按常规处理,土壤有机质采用高温外加热重铬酸钾氧化-容量法测定,pH 采用电位法测定,交换性 H 和交换性 Al 采用氯化钾交换-中和滴定法测定,黏粒含量(体积%)用 LS32 激光粒度仪测定^[7];土壤指纹电荷采用指纹电荷法^[1]进行分析,本研究对同一个土样分别设定 6 个不同的 pH (7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0) 梯度进行指纹电荷测定。主要分析步骤如下:

(1) 在 6 个已知重量的离心管中分别加入同一土样 2.00 g。

(2) 分别加入 0.1mol/L 的 CaCl_2 20 ml,震荡 1.5 ~ 2 h,在 3000 r/min 下离心 10 min,弃去上层清液,然后加 0.002 mol/L 的 CaCl_2 溶液 20 ml,通过旋涡搅拌、离心、弃去清液;重复 3 次。

(3) 用 0.1 mol/L 盐酸和饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 人为调节土壤 pH (分别设为 7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0),震荡过夜;再反复调节土壤 pH 直至达到所设定的 pH 值 (7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0)。

(4) 测定 pH 值,加入 2 mol/L 的 CaCl_2 0.5 ml,震荡 1.5 h,再测定 pH,同样用 0.002 mol/L 的 CaCl_2 溶液洗 3 次,再反复调节 pH 直至达到所设定的 pH 值 (7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0),记录 pH 值。

(5) 离心并收集上层清液,用原子吸收法测定 Ca,用二甲酚橙比色法测定 Al。

(6) 加入 1 mol/L NH_4NO_3 20 ml,震荡 1.5 h,离心收集上层清液,同样用原子吸收法测定 Ca,用二甲酚橙比色法测定 Al。

(7) 计算:用步骤 (6) 所得的 Ca、Al 之和减去

步骤 (5) 所得的 Ca、Al 之和即为 CEC_t (指纹电荷)。

2 结果与讨论

2.1 指纹电荷特征

在本研究所设定的土壤 pH 范围内,土壤中指纹电荷 (CEC_t) 几乎随土壤 pH 值的上升成线性增加(图 1),土壤 pH 每上升 0.6 个单位指纹电荷就增加约 2 cmol/kg。随着 pH 值的升高,土壤胶体解离出的 H^+ 就增多,土壤胶体所带的负电荷量就增大,从而使吸附的阳离子量增加;另外,由于 pH 值的升高降低了 H^+ 浓度,这样就减少了 H^+ 与其他阳离子对交换点的竞争。

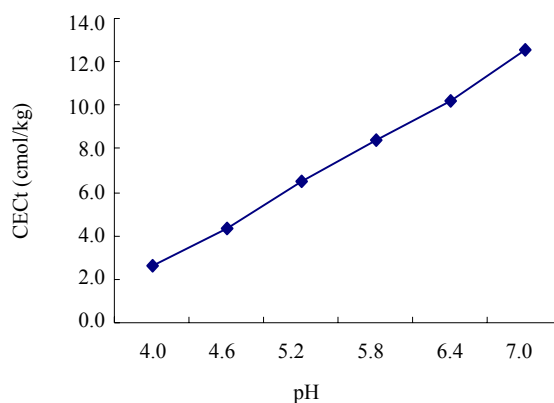


图 1 土壤指纹电荷与 pH 的关系

Fig. 1 Relationship between CEC_t and pH

2.2 指纹电荷的影响因素

一般来讲,土壤可变电荷的种类和数量主要受土壤胶体的成分、土粒的大小以及土壤 pH 值等的

影响。不同成分的土壤胶体的电荷量相差甚大。土壤有机胶体（腐殖质）带有大量负电荷，腐殖质带 200 ~ 500 cmol/kg 负电荷。虽然土壤有机胶体带有大量电荷，但通常情况下因其含量一般不超过 30 g/kg 而对整个土壤电荷量影响不很大，矿质胶体所带负电荷的量主要因黏土矿物的种类不同而不同，蒙脱石带 80 ~ 150 cmol/kg 负电荷；蛭石带 100 ~ 150 cmol/kg 负电荷；高岭石带 3 ~ 15 cmol/kg 负电荷；铁铝氧化物在一般土壤酸度下不带（或带微量）负电荷而带正电荷^[8]。郝秀珍等^[8]发现，沸石具有高的离子吸附容量和离子交换能力。土壤负电荷约 80% 以上分布在 <2 μm 的土粒上，因此土壤黏粒的含量对土壤矿质胶体交换吸附阳离子的数量影响很大；土壤 pH 通过改变土壤的电荷数量、改变离子的存在形态以及参与吸附竞争来实现对离子吸附的影

响。

由于海南岛五指山淋溶土和雏形土的黏土矿物主要为高岭石，其含量约为 32% ~ 47%。本研究所涉及土壤的黏粒矿物的种类和丰度差别不大且有机质含量较高，因此矿质胶体对土壤可变电荷的影响主要来源于土壤黏粒的含量，而土壤有机质对土壤可变电荷的贡献也比较突出。结果表明，土壤有机质、交换性 H、交换性 Al 含量都与 CEC_t 呈极显著正相关，pH 与 CEC_t 呈极显著负相关，土壤黏粒含量与 CEC_t 不相关。而且除土壤黏粒含量之外，土壤有机质、pH、交换性 H、交换性 Al 含量之间都呈显著或极显著相关（表 2）。

在上述研究的基础上可以对土壤指纹电荷进行预测，利用土壤有机质、pH、黏粒含量、交换性 H、交换性 Al 含量建立多元回归方程式 (1) ~ (6)：

$$CEC_{t7.0} = 38.205 + 0.052SOM - 5.966PH + 1.664EXH + 0.726EXAl \quad (R^2 = 0.943, n = 28) \quad (1)$$

$$CEC_{t6.4} = 1.465 + 0.046SOM + 2.301EXH + 1.035EXAl \quad (R^2 = 0.890, n = 28) \quad (2)$$

$$CEC_{t5.8} = 0.070 + 0.046SOM + 2.506EXH + 0.904EXAl \quad (R^2 = 0.935, n = 28) \quad (3)$$

$$CEC_{t5.2} = -2.816 + 0.046SOM + 0.165 CLAY + 1.837EXH + 0.498EXAl \quad (R^2 = 0.896, n = 28) \quad (4)$$

$$CEC_{t4.6} = -3.218 + 0.039SOM + 0.183 CLAY + 1.172EXH + 0.227EXAl \quad (R^2 = 0.852, n = 28) \quad (5)$$

$$CEC_{t4.0} = -2.041 + 0.024SOM + 0.132CLAY + 0.0940EXH \quad (R^2 = 0.705, n = 28) \quad (6)$$

式中 CEC_{t7.0}、CEC_{t6.4}、CEC_{t5.8}、CEC_{t5.2}、CEC_{t4.6}、CEC_{t4.0} 分别表示 pH 为 7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0 时的 CEC_t，SOM、pH、CLAY、EXH、EXAl 分别为土壤有机质含量、pH、黏粒含量（体积%）、交换性 H 含量、交换性 Al 含量。

研究结果表明，五指山土壤有机质在保持阳离子方面起着相当重要的作用。Noble 等^[10]分别对澳大利亚昆士兰州的湿润亚热带环境下和泰国的热带稀疏草原环境下的土壤研究也认为，土壤有机质在土壤阳离子养分保持方面起着非常关键的作用。

从相关分析（表 2）来看，虽然黏粒含量与 CEC_{t4.0}、CEC_{t4.6}、CEC_{t5.2}、CEC_{t5.8}、CEC_{t6.4}、CEC_{t7.0} 都不相关，但从预测模型来看土壤黏粒含量对土壤指纹电荷非常重要，Noble 等^[11]用加入量逐渐增加的方法在两种类型退化土壤中加入膨润土后，发现土壤指纹电荷随着膨润土加入量的增加而增加，也证明了这一点。(1)、(2)、(3) 式中自变量无黏粒含量项存在，而 (4)、(5)、(6) 式中自变量有黏粒含量项存在，这不代表黏粒含量在 (1)、(2)、(3) 式中没有贡献，这个现象恰恰反映了土壤有机胶体

和土壤矿质胶体对阳离子吸附特性的不同：土壤矿质胶体对阳离子的吸附力比有机胶体强；这是因为在测定土壤指纹电荷的时候，土壤 pH 被人为调节为 7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0，当 pH 从 7.0 降到 4.0 的过程中，虽然土壤有机胶体和土壤矿质胶对阳离子的吸附量都随 pH 的逐渐降低而减少，但是土壤有机质的表面电荷数量随土壤酸度的变化很大。据研究，在广东徐闻雨林下发育于玄武岩的一个砖红壤剖面，表土有机质含量约 50 g/kg，其负电荷的数量在土壤 pH 为 4.2 和 6.5 时分别为 3.4 cmol/kg 和 7.1 cmol/kg；而含有机质约 10 g/kg 的底土则分别为 1.0 cmol/kg 和 2.2 cmol/kg^[12]。所以认为当人为调节的 pH > 5.8 时，由于有机胶体对阳离子的吸附量远大于矿质胶体对阳离子的吸附量而使矿质胶体对指纹电荷贡献不显著，因而模型 (1)、(2)、(3) 式中没有黏粒含量项存在；当人为调节的 pH < 5.2 时，土壤矿质胶体对指纹电荷贡献达到显著而使 (4)、(5)、(6) 式中有黏粒含量项存在。所以判定：在低 pH 条件下土壤黏粒对土壤阳离子的保持能力的贡献比在高 pH 条件下显得更为重要。

表 2 各变量之间的相关性分析
Table 2 Correlation(Pearson Correlation) between variables

	CEC _{t4.0}	CEC _{t4.6}	CEC _{t5.2}	CEC _{t5.8}	CEC _{t6.4}	CEC _{t7.0}	有机质	pH	黏粒(<2 μm)	交换性 H	交换性 Al
CEC _{t4.0}	1										
CEC _{t4.6}	0.932**	1									
CEC _{t5.2}	0.898**	0.978**	1								
CEC _{t5.8}	0.854**	0.954**	0.984**	1							
CEC _{t6.4}	0.768**	0.892**	0.939**	0.963**	1						
CEC _{t7.0}	0.786**	0.897**	0.935**	0.967**	0.954**	1					
有机质	0.556**	0.655**	0.644**	0.668**	0.650**	0.762**	1				
pH	-0.711**	-0.824**	-0.858**	-0.905**	-0.896**	-0.944**	-0.750**	1			
黏粒	0.097	0.076	0.066	0.039	0.001	-0.071	-0.528**	0.132	1		
交换性 H	0.686**	0.692**	0.735**	0.746**	0.707**	0.659**	0.228	-0.632**	0.205	1	
交换性 Al	0.572**	0.738**	0.791**	0.823**	0.822**	0.791**	0.406*	-0.765**	0.237	0.542**	1

注: ** P<0.01, * P<0.05; CEC_{t4.0}、CEC_{t4.6}、CEC_{t5.2}、CEC_{t5.8}、CEC_{t6.4}、CEC_{t7.0} 分别表示 pH = 4.0、4.6、5.2、5.8、6.4、7.0 时的土壤阳离子交换量。

另外,本研究采用 SPSS 软件后退法进行直线回归分析,同时运用方差扩大因子法(简称 VIF)对自变量进行多重共线性诊断,消除了多重共线性对模型的影响。因此,在模型((2)、(3)、(4)、(5)、(6)式)中没有 pH 项出现,不是因为 pH 对指纹电荷没有影响,而是由于 pH 与其他自变量存在共线性关系,在模型中被其他自变量代替所致。土壤交换性 H 和土壤交换性 Al 与指纹电荷极显著相关,而且土壤交换性 H 和土壤交换性 Al 在模型中有很好的拟合度,这是因为交换性 H 和交换性 Al 是土壤酸度的另一表现,因而交换性 H 和交换性 Al 是影响土壤表面电荷的重要因素。

因此,在实际工作中可用有机质含量、pH、黏粒含量(体积%)、交换性 H 含量、交换性 Al 含量等常规理化指标来计算出 pH 分别为 7.0、6.4、5.8、5.2、4.6、4.0 时的土壤指纹电荷,为评价土壤的养分保持力和预测土壤酸化的影响提供依据。

3 结论

对海南岛五指山的典型土壤指纹电荷特征研究表明,热带强风化淋溶土/锥形土中的指纹电荷主要来源于黏粒和有机质的贡献,在低 pH 条件下黏粒含量对土壤养分的保持能力比在高 pH 条件下显得更为重要。不同 pH 条件下指纹电荷与土壤有机质含量、pH、交换性 H、交换性 Al 含量等存在较好的相关性,可以用这些常规土壤性质来估计土壤指纹电荷的数量,从而预测土壤养分保持能力及土壤

酸化过程对养分保持能力的影响。

参考文献:

- [1] Gillman GP, Sumpter EA. Surface charge characteristics and lime requirements of soils derived from basaltic granitic, and metamorphic rock in high-rainfall tropical queenland. *Aust. J. Soil Res.*, 1986, 24: 173-192
- [2] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 季国亮. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响. *土壤学报*, 2003, 40 (6): 845-851
- [3] Noble AD, Moody P, Liu GD, Ruaysoongnern S, Qi ZP, Berthelsen S. Quantification and remediation of soil chemical degradation in tropical Australia, China and Thailand. *Pedosphere*, 2003, 13 (1): 31-39
- [4] Gillman GP. Using variable charge characteristic to understand the exchangeable cation status of oxic soils. *Aust. J. Soil Res.*, 1984, 22: 71-80
- [5] Ross DS, Bartlett RJ. Charge fingerprint of forest organic horizons from north-eastern USA. *Aust. J. Soil Res.*, 1997, 35: 553-564
- [6] Gong ZT, Zhang GL, Zhao WJ, Zhao YG, Chen ZCH. Land use-related changes in soils of Hainan island during the past half century. *Pedosphere*, 2003, 13 (1): 11-22
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 19~287
- [8] 易淑荣. 土壤学. 北京: 农业出版社, 1993: 76-77
- [9] 郝秀珍, 周东美. 沸石在土壤改良中的应用研究进展.

- 土壤, 2003(352): 103-106
- [10] Noble AD, Gillman GP, Ruaysoongnern S. A cation exchange index for assessing degradation of acid soil by further acidification under permanent agriculture in the tropics. *European Journal of Soil Science*, 2000, 51: 233-243
- [11] Noble AD, Gillman GP, Nath S, Srivastava J. Changes in the surface charge character of degraded soils in the wet tropics through the addition of beneficiated bentonite. *Aust. J. Soil Res.*, 2001, 39: 991-1001
- [12] 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987: 169-170

Charge Fingerprint and Its Main Affecting Factors of Perudic Luvisol and Perudic Cambisols on Wuzhi Mountain, Hainan Island

DENG Wan-gang^{1,2}, ZHANG Gan-lin¹, TANG Shu-mei², QI Zhi-ping³, GONG Zi-tong¹

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

2 Southern China University of Tropical Agriculture, Danzhou, Hainan 571737, China;

3 Tropical Crops Genetic Resources Institute, CATAS, Danzhou, Hainan 571737, China)

Abstract: Characteristics of charge fingerprint and its contributing factors of soils on the Wuzhi Mountain in Hainan Island were studied. The results illustrated that charge fingerprint of the soils decreased with pH (7.0, 6.4, 5.8, 5.2, 4.6, 4.0); and it was significantly correlated with soil organic matter, pH, clay content, exchangeable hydrogen and exchangeable aluminum. Regression analysis found that clay content was more important in the situation of low pH for conservation of soil nutrients. Charge fingerprint could be calculated based on some conventional physio-chemical indexes, such as soil organic matter, pH, clay content, exchangeable hydrogen, exchangeable aluminum, etc. and it could be used as a major index to assess nutrient holding capacity and predict potential impact of soil acidification on nutrient loss.

Key words: Charge fingerprint, pH, Soil organic matter, Clay content, Exchangeable hydrogen, Exchangeable aluminum