

雷州半岛和海南岛北部玄武岩发育 土壤的表面电化学性质及其演变^①

姜 军^{1,2}, 徐仁扣^{1*}, 赵安珍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 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 利用采自雷州半岛和海南岛北部不同年代喷发的玄武岩发育的 6 种土壤, 研究了土壤的游离氧化铁、铁的游离度、CEC 和土壤胶体动电位与成土母岩年龄的关系, 探讨土壤表面化学性质与成土的时间和空间因素的关系。结果表明: 土壤游离铁和铁的游离度与母岩年龄间存在很好的线性相关性, 铁的游离度与母岩年龄间的相关性更高, 土壤全铁与母岩年龄间没有相关性。土壤 CEC 随母岩年龄增加而降低, 土壤 IEP 呈相反变化趋势。进一步对 2 个地区土壤 CEC 和 IEP 与岩石年龄进行分析表明, 空间因素对这 2 个地区土壤性质的影响更为明显, 尤其对 IEP。

关键词: 热带土壤; 土壤发生和演变; 土壤电化学性质

中图分类号: S153.2

自然条件下, 土壤的形成过程不仅与成土母质有关, 还与其所处的气候带和地理位置等空间因素有关, 也与成土时间因素有密切联系。由于土壤发育不是在短短的几十年, 甚至几百年的时间内完成, 如何对上百万甚至上千万年的地质年代形成的土壤性质的演变进行量化比较, 一直是土壤学家热衷的研究领域之一; 而详细探索不同时间序列土壤样品的性质是对土壤发育定量研究较适合的方法之一^[1]。土壤年龄存在绝对年龄和相对年龄之分, 绝对年龄是指土壤在当地新鲜风化层或新母质上开始发育时算起迄今所经历的时间, 通常以年为单位; 相对年龄是指土壤的发育阶段和发育程度^[2]。土壤年龄目前还没有很好的方法进行精确测量, 而岩石年龄是可以测定的, 岩石年龄从一定程度上可以反映土壤发育的相对年龄^[3-4]。

土壤学家对热带和亚热带地区遭受强烈风化和淋溶作用的土壤的表面化学性质已进行了广泛研究^[3-8], 对土壤发育过程中土壤性质的演变规律, 也已针对具体土壤进行过探讨, 如复垦土壤^[9]、玄武岩发育土壤^[10]和火山灰发育土壤^[11]等。土壤的硅铁铝率、铁的游离度和活化度、土壤的电荷零点ZPC和等电点IEP等均被用作指示土壤发育程度的参数, 其中Fe 的游离度、阳离子交换量(CEC)和等电点(IEP)也被用作土壤分类的重要指标。但这些成土参数与土壤发育年龄之

间的定量研究还很少。

CEC 是土壤的阳离子交换量, 代表 pH7.0 时土壤的负电荷量。土壤负电荷主要来源于黏土矿物同晶置换作用产生的永久负电荷、有机质表面官能团和氧化物的水合物表面羟基的去质子化作用。在热带和亚热带地区, 由于遭受强烈的风化和淋溶作用, 土壤 2:1 型硅酸盐矿物被强烈分解, 黏土矿物以高岭石、三水铝石和铁氧化物为主, 土壤永久负电荷逐渐减少。因此在有机质含量很少的底层土壤中, CEC 能在多大程度上指示高度风化热带土壤的发育程度, 还有待进一步研究。土壤表面电荷是土壤最基本的化学性质, 它与成土时间因素和空间因素关系还缺少深入探讨。

本文用采自雷州半岛和海南岛北部不同年代喷发的玄武岩发育的 6 种土壤, 研究了土壤的游离氧化铁、Fe 的游离度、CEC 和土壤胶体动电位与成土母岩年龄间的关系, 探讨土壤表面化学性质与成土的时间和空间因素的关系。

1 材料与方 法

1.1 土 壤

6 种玄武岩发育土壤分别采自海南岛北部海口市十字路镇(19°51'N, 110°21'E)、海口市永发镇(19°46'N, 110°13'E)和澄迈县金江镇(19°46'N, 110°00'E), 雷州

①基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-409)资助。

* 通讯作者 (rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 姜军(1978—), 男, 江苏常州人, 助理研究员, 主要从事土壤表面电化研究。E-mail: jjiang@issas.ac.cn

半岛徐闻县城北乡 (20°20'N, 110°07'E)、龙塘镇 (20°22'N, 110°23'E) 和海安镇 (20°18'N, E110°11')。经K-Ar方法分析得到成土母岩年龄依次为: 0.01、1.33、2.29、0.92、1.79 和 3.04 百万年 (Ma)^[12]。自然植被覆盖下的土壤分层采样, 自然风干、磨细过 60 目筛供全铁、游离铁和CEC测定。选择底层土壤, 经超声波分散后, 用重力沉降法提取 <2 μm 胶体颗粒, 用于动

电电位的测定。

1.2 土壤基本性质测定

土壤用HF-HNO₃-HClO₄消煮, 原子吸收分光光度法测定全Fe; 土壤游离Fe用DCB法提取, 原子吸收分光光度法测定; 土壤CEC用乙酸铵法测定^[13]。表中数据为AB层以下各层次测定数据的加权平均值。

表 1 雷州半岛和琼北地区玄武岩发育土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils from Leizhou Peninsula and Northern Part of Hainan Island

采样点	母岩年龄 (Ma)	采样深度/层距 (cm)	全 Fe (g/kg)	游离 Fe (g/kg)	Fe 游离度	CEC (cmol/kg)
海口十字路	0.01	40 ~ 80/40	183.2	124.6	0.68	16.22
海口永发	1.33	40 ~ 118/78	181.2	141.3	0.78	7.57
澄迈金江	2.29	50 ~ 240/190	177.4	157.1	0.89	6.27
徐闻城北	0.92	45 ~ 105/60	165.9	129.4	0.78	12.71
徐闻龙塘	1.79	50 ~ 140/90	170.6	139.4	0.82	10.10
徐闻海安	3.04	38 ~ 160/122	224.6	192.0	0.93	8.34

注: 全 Fe、游离 Fe 含量以Fe₂O₃计。

1.3 土壤胶体动电电位的测定

准确称取 0.050 g 土壤胶体于 250 ml 塑料瓶中, 加入 200 ml 浓度为 1.0 mmol/L 的 NaCl 溶液。超声波分散 1 h 后均匀分置于 6 个 100 ml 塑料瓶中, 用 HCl 和 NaOH 将溶液 pH 调至不同值 (3.0 ~ 7.0 范围内)。25°C 下放置平衡 48 h 后, 用 JS94H 型微电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司) 测定 Zeta 电位。测定过程中, 将 0.65 ml 胶体悬液转移到已润洗过的电泳池中, 搅动电极赶走表面气泡, 在电极片间施加约 10 V/cm 的电场, 每隔 700 ms 切换一次电场方向, 通过一放大 1200 倍的带摄像头的多媒体系统在电脑上成像。平均电泳速率为多个胶体颗粒的平均值, 动电电位值基于 Helmholtz-Smoluchowski 方程由仪器自带软件直接求得。

统计软件 SPSS13.0 用于基本性质与岩石年龄的相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 全铁、游离铁及铁的游离度与母岩年龄的关系

6 个采样点土壤全 Fe、游离 Fe 含量及 Fe 的游离度数据列于表 1 中, 这些数据为 AB 层以下各层次样品的加权平均值。从表 1 可以看出, 土壤全 Fe 含量在 165.9 ~ 224.6 g/kg 范围内, 这与以前报道的玄武岩发育富 Fe 土的结果一致^[14]。作为岩石圈中元素含量位居第三的 Fe 经过风化作用生成各种形态氧化

铁, 包括针铁矿、赤铁矿、纤铁矿、磁铁矿、磁赤铁矿等^[15-16]。土壤风化程度越高, 游离 Fe 的含量越高, 而全 Fe 含量并不随发育年龄的增加而变化, 全 Fe 含量的差异主要源于母岩化学组分的不同。SPSS 相关分析结果表明, 土壤游离 Fe 含量与母岩年龄间存在正的直线相关, 而全 Fe 与母岩年龄间没有相关性 (图1), 与理论预期一致。

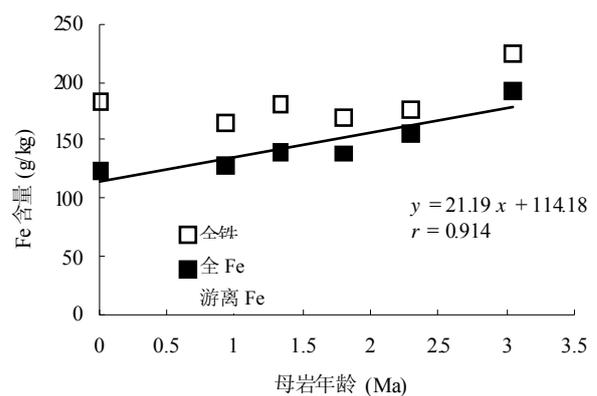


图 1 土壤全 Fe 和游离 Fe 与母岩年龄的关系

Fig. 1 Relationship between total amount of Fe and free iron oxides in soils and age of basalt

Fe 的游离度随母岩年龄的变化如图 2 所示, 数值从 0.68 到 0.93 不等, 随母岩年龄增加而显著增加。相关分析结果表明, Fe 的游离度与母岩年龄间也存在正

的直线相关，相关系数 r 值达到 0.986 ($n=6$)，明显高于游离 Fe 含量与母岩年龄的相关系数。因此，Fe 的游离度更适合作为土壤发育的特征参数。

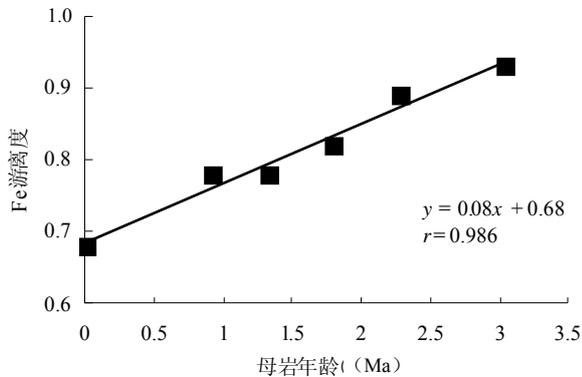


图 2 Fe 的游离度与母岩年龄的关系

Fig. 2 Relationship between freeness of Fe (free iron oxides/total Fe) and age of basalt

2.2 阳离子交换量与母岩年龄的关系

游离氧化铁是土壤中可变正电荷的重要来源，是土壤发育的最终产物，而土壤的 CEC 值作为土壤分类重要指标，代表了土壤黏土矿物负电荷量。CEC 与母岩年龄的关系如图 3 所示，CEC 在 16.22~6.27 cmol/kg 之间，随母岩年龄增加而降低，可以用负对数关系描述。这是由于土壤发育进程中，产生三水铝石和铁氧化物的同时，伴随着 2:1 和 2:1:1 型硅酸盐矿物的分解，它们是土壤永久负电荷的来源。所以，热带、亚热带地区土壤发育过程中，负电荷量减少的同时，可变正电荷量增加，这正是可变电荷土壤的表面电荷性质演变规律所在。

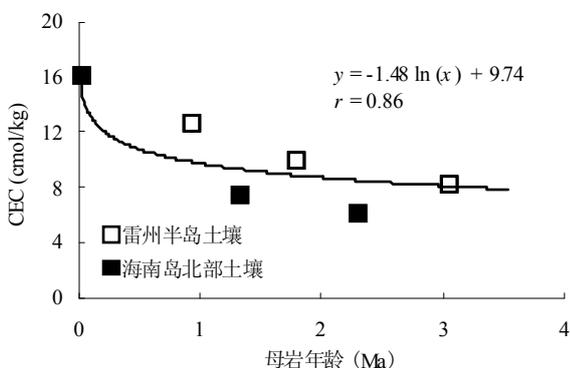


图 3 底土 CEC 随母岩年龄的变化

Fig. 3 Change of subsoil CEC with age of basalt

从图 3 中我们发现一个有趣的现象，雷州半岛土壤样品 CEC 与岩石年龄关系落在趋势线的上方，而海

南岛北部土壤则落在趋势线的下方。也就是说，海南岛北部土壤和雷州半岛土壤即使母岩的喷发年代相同，它们的发育程度仍存在一定的差异，相同喷发时间下形成的土壤，雷州半岛土壤 CEC 明显要高于海南岛北部土壤。为了验证这一结果的合理性，我们进一步研究了这 2 个地区土壤胶体部分剖面的动电电位。动电电位是土壤正负电荷的综合表现。如果土壤 CEC 与采样点区位有关，则另一个参数 IEP（等电点，动电电位为 0 时的 pH 值）也应该与之相关。

2.3 土壤胶体动电电位与母岩年龄的关系

我们选择底层土壤样品测定动电电位，结果列于图 4 中。从图 4 中可以看出，随着母岩年龄的增加，土壤胶体动电电位向正值方向位移，母岩年龄分别为 0.01、0.92、1.33、1.79、2.29 和 3.04 Ma 时，土壤胶体 IEP 分别为 4.16、4.50、4.82、4.56、5.13 和 4.81，IEP 随着母岩年龄的增加而增加。自然条件下，热带和亚热带地区土壤发育过程中，土壤 pH 有向等电点靠近的趋势，即等电点风化理论。此时土壤表面正负电荷相互抵消，有利于土壤结构的稳定。本文所选土壤的 pH 值分别为 5.79、6.39、6.32、5.46、5.22、5.56，土壤风化程度越高，IEP 也越接近土壤的实际 pH 值，与理论预期相一致。

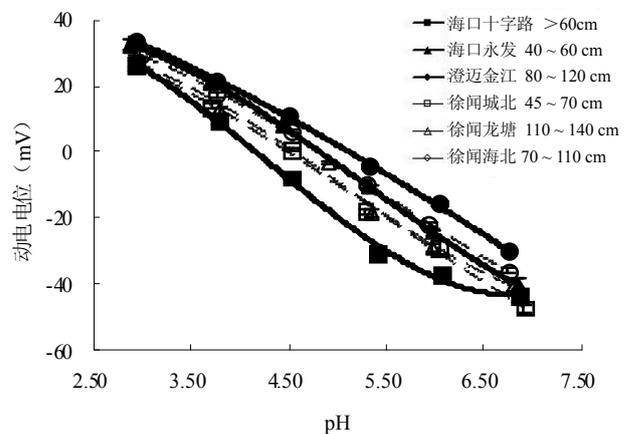


图 4 土壤胶体动电电位随 pH 的变化

Fig. 4 Changes of zeta potentials of soil colloids with pH

海南岛北部土壤胶体（粗实线）正移的程度明显要高于雷州半岛（虚线）土壤，原因在于海南岛和雷州半岛所处地理区位不同，2 个地区采样点间相差约 0.7 个纬度，这已足够使不同地区土壤性质上形成明显分异，不仅表现在动电电位数值上，也表现在 CEC 数值的变化。

2.4 时间因素和空间因素对 CEC 和 IEP 影响的比较

既然 CEC 和 IEP 同受成土的时间和空间因素影响,这 2 种影响因素的相对重要性值得探讨。通过 2 个区域 CEC-母岩年龄趋势线斜率比较发现,雷州半岛土壤和海南岛北部土壤的斜率分别为 -2.02 和 -4.50 (图 5),这就是说,在本文所研究的母岩年龄范围内 2 个地区土壤每经过 1 Ma,CEC 值分别降低 2.02 和 4.50 cmol/kg。可以看出,对 CEC 而言,时间和空间因素共同起作用,且空间因素较时间因素影响程度更大。

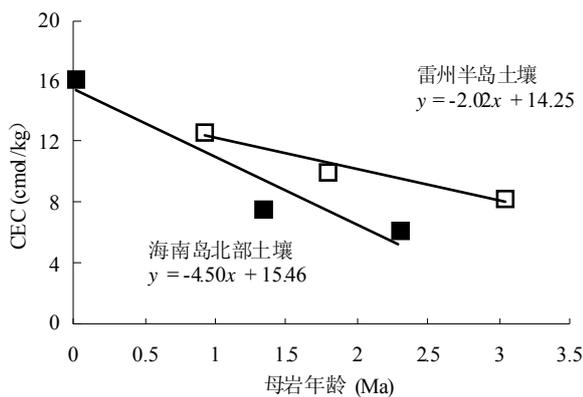


图 5 雷州半岛和海南土壤 CEC 随母岩年龄的变化趋势

Fig. 5 Changes of soil CEC with the age of basalt in two regions

IEP 与母岩年龄关系列于图 6,从图 6 中可以看出雷州半岛和海南岛土壤胶体 IEP 均随母岩年龄增加而增加,斜率分别为 0.15 和 0.43,也就是说在所研究的母岩年龄范围内,2 个地区每经过 1 Ma IEP 值分别增加 0.15 和 0.43 个 pH 单位。与 CEC 的时空影响因素相似,对本研究所用土壤胶体而言,空间因素对 IEP 的影响更为重要。

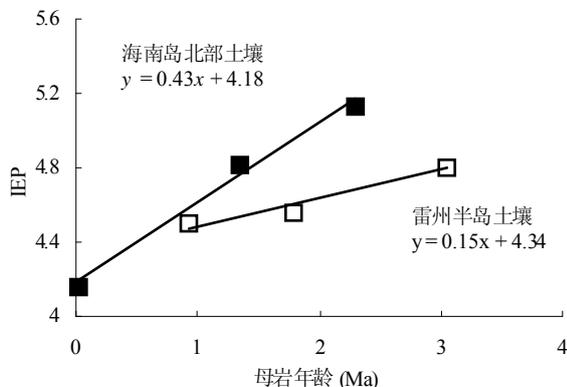


图 6 雷州半岛和海南土壤胶体 IEP 随母岩年龄的变化趋势

Fig. 6 Changes of IEP of soil colloids with age of basalt in two regions

3 结论

通过对雷州半岛和海南岛北部不同年龄玄武岩发育土壤表面电化学性质的比较研究,可以得出如下结论:

(1) 土壤游离 Fe 含量和 Fe 游离度与母岩年龄呈正直线相关关系,而且 Fe 的游离度与母岩年龄间相关性更高。土壤全 Fe 与岩石年龄间不相关。

(2) CEC 与母岩年龄间存在负对数关系,CEC 随母岩年龄增加而降低,海南岛北部土壤 CEC 的降幅明显大于雷州半岛土壤。

(3) 随着母岩年龄的增加,土壤胶体动电电位向正值方向位移,海南岛北部土壤胶体的位移幅度高于雷州半岛土壤。

(4) 比较发现,空间因素对这 2 个区域土壤 CEC 和 IEP 影响大于时间因素。

参考文献:

- [1] Sauer D, Schellmann G, Stahr K. A soil chronosequence in the semi-arid environment of Patagonia. *Catena*, 2007, 71: 382-393
- [2] 黄昌勇等. 土壤学. 北京: 中国农业出版社, 2000: 133-144
- [3] Chorover J, Sposito G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(5): 875-884
- [4] Chorover J, Sposito G. Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 68(23): 4859-4876
- [5] Chorover J, Sposito G. Colloid chemistry of kaolinitic tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59: 1558-1564
- [6] Van Raij B, Peech M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1972, 36: 587-593
- [7] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
- [8] 赵安珍, 张效年. 氧化铁对红壤电荷性质的影响. *土壤*, 1991, 23(5): 231-235
- [9] Iost S, Landgraf D, Makeschin F. Chemical soil properties of reclaimed marsh soil from Zhejiang Province P.R. China. *Geoderma*, 2007, 142: 245-250
- [10] Chorover J, DiChiaro MJ, Chadwick OA. Structural charge and Cesium retention in a chrosequence of Tephritic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 63: 169-177
- [11] Wada K, Aomine S. Soil development on volcanic materials during the Quaternary. *Soil Sci.*, 1973, 116(3): 170-177
- [12] Ho KS, Chen JC, Juang WS. Geochronology and geochemistry of

- late Cenozoic basalts from the Leiqiong area, southern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2000, 18: 307-324
- [13] 鲁如坤主编. 土壤农业分析化学. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [14] 熊毅, 李庆逵主编. 中国土壤. 2 版. 北京: 科学出版社, 1990
- [15] Sposito G. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 2008
- [16] Illes E, Tombacz E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 295: 115-123

Study on Electro-Chemical Properties of Soils Derived from Basalt in Leizhou Peninsula and Northern Part of Hainan Island

JIANG Jun^{1,2}, XU Ren-kou¹, ZHAO An-zhen¹

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

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Through the analyses of the changes of the free iron oxides, the ratio of free iron oxides to total Fe, soil CEC and IEP of soil colloids with the age of basalt, the surface chemical properties of six soils collected from Leizhou Peninsula and northern part of Hainan Island as related to soil pedogenesis were investigated. The results indicated that both the ratio of free iron oxides to total Fe and free iron oxides were significantly positively correlated with the age of basalt and the former was correlated with the age of basalt better, but total Fe of soils was not correlated with the age of basalt. Soil CEC decreased but IEP of soil colloids increased with the increase of the age of basalt. Further investigations suggested that the spatial pedogenesis played more important role on CEC and IEP of the soils than time factor, especially on soil IEP.

Key words: Tropical soils, Soil pedogenesis and evolution, Electro-chemical properties of soil