

不同母质发育的红壤电荷特性研究^①

张 勇, 陈效民*, 邓建强, 林 洁, 夏 雯

(南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095)

摘 要: 研究了3种不同母质发育的红壤中电荷的差异, 比较了不同母质对电荷的影响。结果表明: 3种母质发育的红壤中, 紫色土发育的红壤中全部负电荷含量明显高于花岗岩发育的红壤和第四纪红色黏土发育的红壤; 第四纪红色黏土发育的红壤中正电荷的含量明显高于花岗岩发育的红壤和紫色土发育的红壤; 第四纪红色黏土发育的红壤、花岗岩发育的红壤和紫色土发育的红壤中正电荷与 pH 呈显著性负相关; 第四纪红色黏土发育的红壤正电荷与有机质呈显著负相关, 花岗岩发育的红壤和紫色土发育的红壤中正电荷与有机质含量呈显著正相关; 第四纪红色黏土发育的红壤和紫色土发育的红壤正电荷与黏粒含量呈一元二次线性关系, 花岗岩发育的红壤正电荷与黏粒含量呈极显著负相关; 紫色土发育的红壤吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量最高, 第四纪红色黏土发育的红壤吸附的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量最高。通过对3种母质发育的土壤电荷特性的研究, 可为不同母质的红壤进行合理施肥与管理提供科学依据。

关键词: 不同母质的红壤; 电荷特性; 土壤养分

中图分类号: S153.2

不同母质发育的红壤有着不同的物理化学性质, 电荷也存在着差异。当前, 土壤学正经历着从主要以恒电荷土壤为研究对象的学科发展成为综合恒电荷土壤和可变电荷土壤特征的较为全面的学科^[1]。已有的研究表明: 土壤中产生电荷的主要是层状硅酸盐矿物、氧化物和腐殖质。层状硅酸盐矿物主要带恒电荷, 而氧化物和腐殖质以及 1:1 型层状硅酸盐矿物则主要带可变电荷^[2]。

在我国南方热带、亚热带地区分布着大面积的酸性红黄壤^[3], 这些红黄壤黏粒矿物组成中含有较多的铁铝氧化物和高岭石, 这类土壤的一个重要特征是它们既带正电荷又带负电荷, 且电荷数量随环境条件的变化而变化。电荷数量的变化会影响土壤对离子的吸附, 进而影响土壤的肥力。有研究表明, 在可变电荷土壤中离子的运动和 N 素的运移有着自己独特的特点^[4-5]。因此, 研究不同母质发育的土壤电荷变化可以为进一步了解土壤肥力变化提供依据。本文以3种不同母质发育的红壤为研究对象, 比较3种土壤各层次电荷的变化, 研究了 pH、有机质和黏粒对不同电荷的影响以及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在供试土壤中的吸附特性, 为不同母质红壤的合理施肥和科学管理提供科学依

据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于湖南祁阳 (111°53'E, 26°45'N), 属于典型低山丘陵红壤区, 周围分布有第四纪红色黏土、花岗岩、紫色页岩成土母质发育的红壤。海拔高度 100~300 m, 年平均气温 18℃, 年降雨量 1290 mm。

1.2 土壤样品的采集

样品采用直径 5 cm 土钻在每个采样点的中心及东、南、西、北 4 个方向约 30 cm 处各采一个点, 将 5 个点混合均匀作为一个土样, 样品自然风干后, 去除石块和残根等杂物, 磨碎, 然后全部过 1 mm 和 0.25 mm 的筛孔, 用四分法取约 300 g 作为待测样品。

1.3 土壤基本性质的测定

pH 值采用电位法测定, 水土比为 2.5:1; 有机质采用重铬酸钾外加热法测定; 土壤机械组成采用吸管法(国际制)测定; 土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用 2 mol/kg KCl 浸提-蒸馏法测定; 土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用 CaSO_4 饱和溶液浸提-紫外分光光度计法测定。土壤的基本性质见表 1。

①基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2005CB121103)和中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题项目(0751010015)资助。

* 通讯作者(xmchen@njau.edu.cn)

作者简介: 张勇(1986—), 男, 山西孝义人, 硕士研究生, 主要从事水土资源利用和管理方面的研究工作。E-mail: shandongzhang2020@163.com

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Properties for tested soil

土壤类型	土层(cm)	有机质 (g/kg)	NH ₄ ⁺ -N (mg/kg)	NO ₃ ⁻ -N (mg/kg)	pH	砂粒 (>0.02 mm) (g/kg)	粉粒 (0.02 ~ 0.002 mm) (g/kg)	黏粒 (<0.002 mm) (g/kg)
第四纪红色黏 土发育的红壤	0 ~ 20	13.06	6.75	5.80	4.5	107.6	335.1	559.3
	20 ~ 32	6.60	5.03	4.49	4.55	63.9	361.7	574.4
	32 ~ 40	5.37	4.40	2.22	4.47	28.7	289.6	681.7
	40 ~ 50	2.01	3.76	2.22	4.44	10.4	204.5	785.1
	50 ~ 65	0.87	3.73	0.56	4.39	6.3	168.4	825.3
花岗岩发育的 红壤	0 ~ 20	5.98	14.57	9.11	4.85	678.8	190.0	131.2
	20 ~ 32	3.96	15.89	6.24	4.89	583.7	224.6	191.7
	32 ~ 40	2.07	14.45	5.82	4.93	494.3	299.3	206.4
	40 ~ 50	2.00	14.73	5.59	4.97	427.9	321.7	250.4
	50 ~ 65	1.07	15.45	3.29	4.94	379.6	367.3	253.1
紫色土发育的 红壤	0 ~ 20	8.43	10.05	2.93	6.50	437.5	325.9	236.6
	20 ~ 32	4.58	10.09	2.57	7.99	217.4	397.3	385.3
	32 ~ 40	3.87	10.14	2.53	7.76	125.3	456.9	417.8
	40 ~ 50	3.46	10.49	1.70	7.98	74.7	591.8	333.5
	50 ~ 65	1.05	11.28	1.58	7.86	29.7	684.7	285.6

1.4 土壤电荷的测定

采用 Mehlich 法测定土壤中的电荷^[6]: 即用酸除去土壤负电荷点上的阳离子, 用 BaCl₂ 淋洗土壤, 以从 BaCl₂ 溶液中吸附的 Ba²⁺ 量代表永久负电荷 (以 CEC_p 表示)。以从 pH 8.2 的 BaCl₂·TEA (三乙醇胺) 溶液中所吸持的 Ba²⁺ 的量, 代表全部永久负电荷和大部分的可变负电荷 (以 CEC_{pH8.2} 表示)。以 CEC_{pH8.2} 减去 CEC_p 来代表 pH 8.2 时的可变负电荷 (以 CEC_v 表示)。将土壤样品处理成钙质土后所能吸持的磷酸盐的量, 即为阴离子

交换量, 可用来代表正电荷 (以 AEC 表示) 的数量。

2 结果与讨论

2.1 不同母质发育的红壤中各种电荷的含量

3 种不同母质发育的红壤电荷含量见表 2。第四纪红色黏土发育的红壤中正电荷的含量高于紫色土发育的红壤和花岗岩发育的红壤; 紫色土发育的红壤的全部负电荷含量明显高于第四纪红色黏土发育的红壤和花岗岩发育的红壤。

表 2 3 种不同母质发育红壤的电荷含量 (cmol/kg) 及多重比较 (LSD)

Table 2 Different charges content and multiple comparisons in three kinds of red soil

电荷	土层 (cm)	第四纪红色黏土发育的红壤	花岗岩发育的红壤	紫色土发育的红壤
CEC _{pH8.2}	0 ~ 20	12.36 ± 0.37 B	7.17 ± 0.48 C	21.14 ± 0.84 A
	20 ~ 32	7.06 ± 1.978 B	8.49 ± 0.45 B	21.12 ± 0.14 A
	32 ~ 40	7.94 ± 1.36 B	6.69 ± 0.74 B	20.74 ± 0.62 A
	40 ~ 50	7.93 ± 0.22 B	6.24 ± 1.06 B	20.52 ± 0.61 A
	50 ~ 65	8.15 ± 0.47 C	6.34 ± 0.32 B	20.12 ± 0.72 A
CEC _v	0 ~ 20	7.21 ± 0.39 A	0.83 ± 0.71 B	0.41 ± 0.48 B
	20 ~ 32	2.59 ± 0.50 A	0.74 ± 0.25 B	0.73 ± 0.53 B
	32 ~ 40	3.22 ± 0.87 A	0.51 ± 0.54 B	0.63 ± 0.57 B
	40 ~ 50	1.16 ± 0.12 A	0.79 ± 0.26 B	0.79 ± 0.15 B
	50 ~ 65	3.76 ± 0.75 A	3.06 ± 0.17 A	0.65 ± 2.56 B
AEC	0 ~ 20	3.37 ± 0.09 A	1.50 ± 0.53 B	2.99 ± 0.62 AB
	20 ~ 32	6.17 ± 0.015 A	1.16 ± 0.46 B	2.22 ± 0.42 B
	32 ~ 40	6.35 ± 0.78 A	0.98 ± 0.46 B	1.71 ± 0.38 B
	40 ~ 50	6.93 ± 0.37 A	0.60 ± 0.26 B	1.23 ± 0.34 B
	50 ~ 65	6.98 ± 0.64 A	0.60 ± 0.08 B	1.21 ± 0.49 B

注: 同行字母不同表示差异显著 (p<0.05)。

红壤中的可变电荷含量随着 pH 的变化而变化。第四纪红色黏土发育的红壤的 pH 低于紫色土发育的红壤, 在低 pH 条件下 Fe-OH 基或 Al-OH 基可以接受介质中的 H^+ , 因而产生正电荷。第四纪红色黏土发育的红壤表层正电荷含量为 (3.37 ± 0.09) cmol/kg, 底层含量逐渐增加。采用 JMP 统计分析软件对研究区 3 种不同母质发育的红壤中电荷含量作多重比较发现(表 2): 表层紫色土中全部负电荷与花岗岩发育的红壤和第四纪红色黏土发育的红壤全部负电荷含量三者之间呈极显著差异, 全部负电荷包括可变负电荷和永久负电荷, 同晶置换作用是永久负电荷的主要来源, 并且永久负电荷不受外界环境(pH、电解质等)的影响; 第四纪红色黏土发育的红壤中可变负电荷含量与

花岗岩和紫色页岩发育的红壤中可变负电荷的含量也呈极显著差异, 可变负电荷随着 pH 的变化而变化, 是由于土壤固相表面从介质中释放出离子(如 H^+)引起; 第四纪红色黏土发育的红壤中正电荷含量与花岗岩发育的红壤和紫色土发育的红壤中可变负电荷的含量呈显著性差异, 土壤中的游离氧化铁是产生正电荷的主要物质。

2.2 三种母质发育的红壤正电荷与 pH 的关系

图 1 为 3 种不同母质发育红壤中正电荷含量与 pH 值的关系曲线, 结果表明均呈显著性负相关, 它们的关系式分别为: $y = -13.801x + 68.04$, $r = 0.9088^*$ ($n = 5$); $y = -0.8712x + 7.3017$, $r = 0.8362^*$ ($n = 5$) 和 $y = -1.2613x + 11.292$, $r = 0.9487^{**}$ ($n = 5$)。

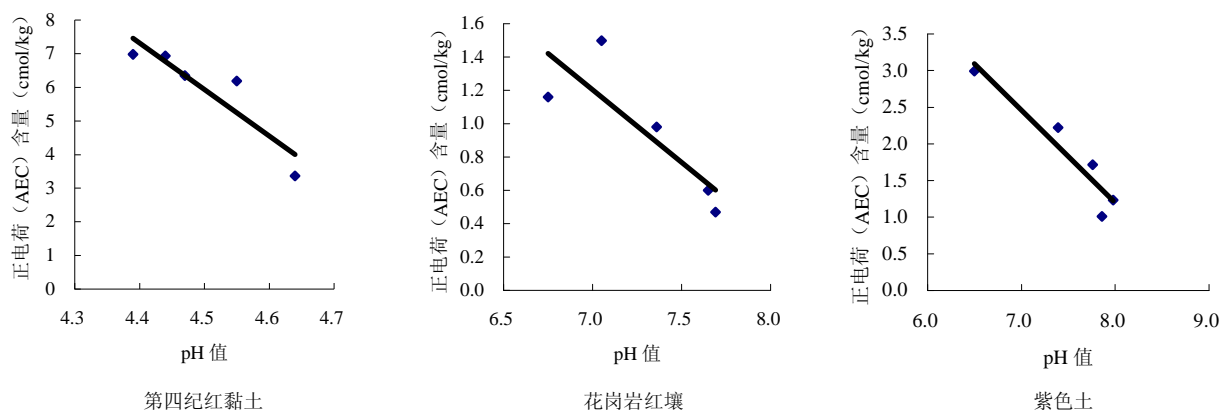


图 1 土壤正电荷与 pH 的关系

Fig. 1 Relationship between soil AEC and pH

第四纪红色黏土发育的红壤是可变电荷土壤, 其硅铝率在 3.8 左右^[7], 表明土壤风化淋溶程度较强。土壤中含有一定数量的原生矿物, 如微斜长石、正长石及角闪石等。其在表土层中的 Fe_2O_3 的含量为 6.10%, Al_2O_3 的含量为 13.71%; 底土层中 Fe_2O_3 的含量为 8.14%, Al_2O_3 的含量为 23.9%^[8]。花岗岩发育的红壤表层 Fe_2O_3 的含量为 4.56%, Al_2O_3 的含量为 18.10%; 底层 Fe_2O_3 的含量为 4.86%, Al_2O_3 的含量为 19.68%。紫色土发育的红壤中 SiO_2/R_2O_3 为 3.89。

红壤中的可变正电荷含量随着 pH 的改变而改变。当土壤中 pH 值升高时, 土壤介质中的氢离子浓度减少, 土壤固相表面吸附的氢离子含量也减少, 因而从总体上看, 随着 pH 值的升高, 土壤正电荷数量随之减少。不同母质发育的红壤中均含有氧化铁和氧化铝。赵安珍和张效年^[9]指出, 氧化铁是红壤正电荷的主要

贡献者, 在大多数土壤中它不同程度地掩盖了土壤表面的负电荷点位。在低 pH 条件下 Fe-OH 基或 Al-OH 基可以接受介质中的 H^+ , 因而产生正电荷, 氧化铁铝以胶膜的形式覆盖于黏粒矿物的表面, 可以掩盖一部分负电荷。随着 pH 值的升高, 土壤中氢离子的浓度不断降低, 土壤固相表面从介质中吸附的氢离子数量减少, 因而正电荷数量也随之下降。

2.3 三种不同母质发育的红壤中正电荷含量与有机质的关系

土壤有机质是影响土壤表面电荷变化的一个重要因素, 有机质通过微生物的分解作用能形成含氧的酸性功能基团, 包括芳香族和脂肪族化合物上的羧基 ($R-COOH$) 和酚羟基 (酚-OH), 另外还存在一些中性和碱性功能基团, 中性功能基团主要有醇羟基 ($R-CH_2-OH$)、醚基 ($R-CH_2-O-CH_2-R$) 等, 碱

性功能基团有胺 ($R-CH_2-NH_2$) 和酰胺 ($R-C=O(-NH-R)$)。各种性质的功能基团都会影响到红壤中的正电荷含量。本研究通过对有机质和红壤正电荷相关性的分析来进一步说明不同母质发育的红壤与有机质的关系。

图 2 是 3 种不同母质发育的红壤正电荷与有机质

的相关性分析。第四纪红色黏土发育的红壤, 其正电荷与有机质呈极显著负相关, 关系式为: $y = -0.2992x + 7.634$, $r = 0.9612^{**}$ 。花岗岩发育的红壤和紫色土发育的红壤中正电荷与有机质呈极显著正相关, 关系式分别为: $y = 0.2004x + 0.3371$, $r = 0.9476^{**}$; $y = 0.2462x + 0.7325$, $r = 0.9411^{**}$ 。

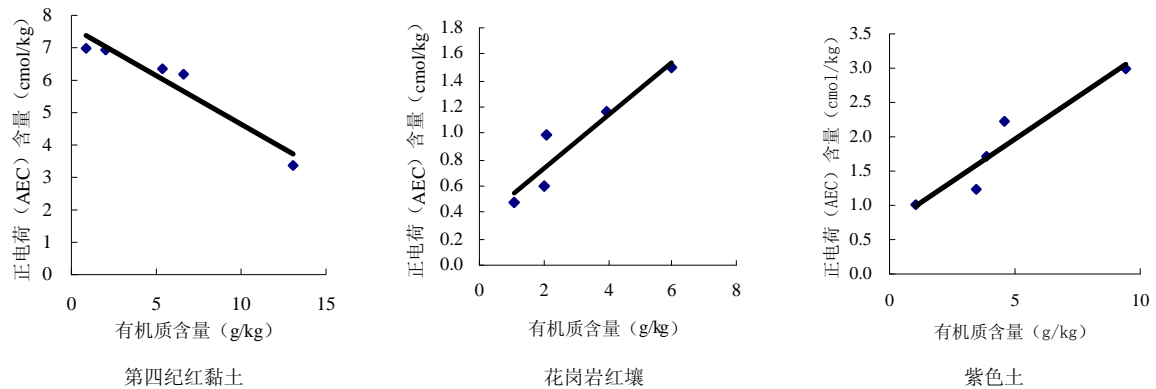


图 2 土壤正电荷与有机质的关系

Fig. 2 Relationship between soil AEC and organic matter

由于长期耕作, 第四纪红色黏土发育的红壤表层有机质含量较高, 表层正电荷含量有所降低。有机质以腐殖酸胶体形式和土壤中的水合氧化物相结合, 能够掩盖铁铝氧化物表面和断裂硅酸盐表面产生正电荷的部分电位, 第四纪红色黏土发育的红壤由于其有机质含量较高, 变动幅度较大, 明显高于其他两种母质发育的土壤, 其机械组成中黏粒含量较高, 因而对土壤可变负电荷贡献较大, 所以有机质对第四纪红色黏土发育红壤中正电荷含量的贡献较小。当土壤有机质含量不断增加时, 其负电荷数量不断增加, 正电荷数量相应减少。而花岗岩发育的红壤中, 砂粒及粉粒含量较高, 黏粒含量相对较少, 且有机质含量也相对较小。当土壤有机质增加时, 土壤 pH 略有下降, 导致土壤中氢离子的含量有所增加, 因而正电荷含量也增加。虽然有机质含量增加对负电荷含量有所贡献, 但由于有机质含量变化幅度较小, 其对负电荷的贡献小于 pH 增加对正电荷的贡献。本研究中紫色土发育的红壤属于石灰性紫色土, 其黏土矿物主要为 2:1 型的水云母, 属于恒电荷土壤。有机质分解出大量的有机酸, 能吸附土壤中的阳离子, 所以有机质对紫色

土发育的红壤中正电荷的含量有较大贡献。

2.4 三种不同母质发育的红壤中正电荷含量与黏粒含量的关系

黏粒含量对红壤中的正电荷也具有重要影响, 黏粒中含有不同类型的矿物成分, 带有不同的电荷或通过同晶替代作用产生新的电荷。另外, 黏粒粒径小于 0.002 mm, 在土壤中形成土壤胶体, 土壤电荷 80% 以上集中在胶体部分^[10], 因而土壤胶体可以吸附带不同电荷的离子。本研究通过测定不同母质发育的红壤中黏粒的含量与正电荷含量, 分析它们之间的相关性, 进一步了解黏粒与正电荷的关系。

图 3 是 3 种不同母质发育的红壤中正电荷与 < 0.002 mm 黏粒的相关性分析, 第四纪红色黏土发育的红壤中正电荷的含量与黏粒成一元二次线性相关, 关系式为: $y = -0.0057x^2 + 0.885x - 27.029$, $r = 0.8043^*$; 花岗岩发育的红壤中正电荷含量与黏粒含量呈极显著负相关, 关系式为: $y = -0.0822x + 2.6402$, $r = 0.9435^{**}$; 紫色土发育的红壤中正电荷含量与黏粒成一元二次线性相关, 关系式: $y = 0.0151x^2 - 1.0161x + 18.331$, $r = 0.7560^*$ 。

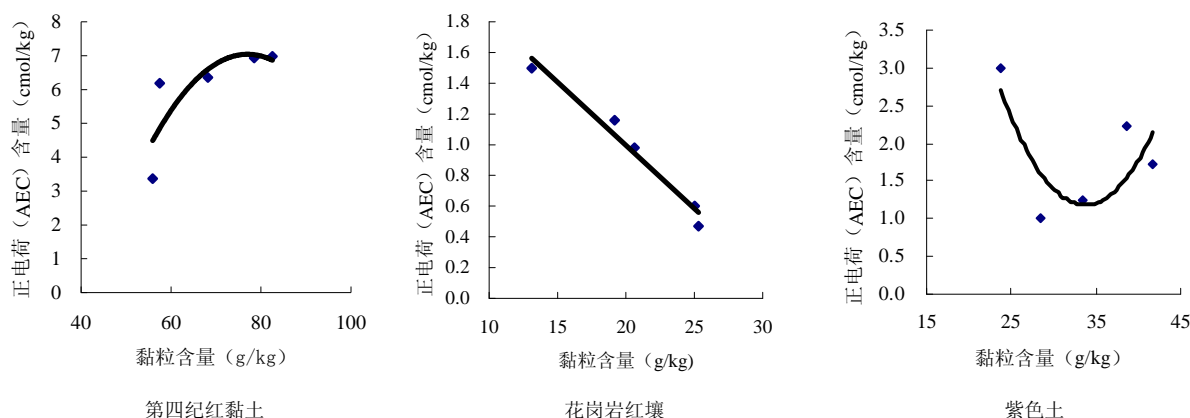


图 3 土壤正电荷与黏粒含量的关系

Fig. 3 Relationship between soil AEC and clay content

第四纪红色黏土中黏粒含量在 3 种红壤中是最高的，由于红壤地区雨水较多淋溶强烈，具有较强的脱硅富铝化作用，其正电荷含量较高，随着土壤的施肥耕作等农事活动，正电荷的数量也有所降低，这与恒电荷土壤中正电荷含量随黏粒含量的增加而降低正好相反^[11]。花岗岩发育的红壤其黏粒含量最低，由于岩石风化产物是成土母质的基本来源，由此决定了土壤的主要化学成分，故土壤中含有大量的 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，在正常的土壤环境下， $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 带有负电荷。紫色土带有较多的 2:1 型黏土矿物，所以其发育的红壤继承了紫色土的化学性质，紫色土发育的红壤黏粒中同晶置换频繁， Mg^{2+} 替代 Al^{3+} ，使土壤带有负电荷。

2.5 三种不同母质红壤对氮素保持状况分析

N 素是植物生长必需的营养元素^[12]。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 是土壤无机 N 素的两种主要形式。可直接被作物吸收利用，其含量显著影响着土壤的生产力^[13]。3 种不同母质发育的红壤中 N 素含量分析结果见表 3。

表 3 3 种不同母质发育的红壤中 N 素的含量

Table 3 Nitrogen content in three kinds of soils from different parent materials

土壤类型	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/kg)	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (mg/kg)
第四纪红色黏土发育的红壤	4.99 ± 1.25 a	6.29 ± 2.08 a
花岗岩发育的红壤	11.29 ± 0.62 b	3.35 ± 2.08 a
紫色土发育的红壤	15.03 ± 0.51 b	2.31 ± 0.59 b

注：同列字母不同表示差异显著 ($p < 0.05$)。

土壤 N 素是一种以生物来源为主的植物营养元素，其含量不仅与有机质有关，而且与土壤中的可变

电荷也有重要关系。 NO_3^- 带有负电荷，是氧化态 N 源， NH_4^+ 带有正电荷，是还原态 N 源。3 种不同母质发育的红壤均属于南方热带亚热带地区可变电电荷土壤，其正电荷含量明显高于恒电荷土壤。在第四纪红色黏土发育的红壤中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量为 4.99 mg/kg， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的含量为 6.29 mg/kg，因为其正电荷含量最高，对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 有较强的吸附作用，而对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有一定的排斥作用。花岗岩发育的红壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量为 11.29 mg/kg， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为 3.35 mg/kg，其颗粒组成以砂粒为主，孔隙较大，通气良好， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可经硝化作用转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ，保肥能力弱，而且该土壤容易受到水分的侵蚀，使 NO_3^- 随着水分流失。紫色土发育的红壤中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量是最高的，达到 15.03 mg/kg， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的含量最低为 2.31 mg/kg，紫色土发育的红壤其黏土矿物主要为 2:1 型的水云母，负电荷含量高， NH_4^+ 易被土壤胶体吸附，部分进入黏土矿物的晶层被固定，不易造成 N 素的流失。

参考文献:

[1] 谢鹏. 土壤化学进展趋势与我国土壤化学展望. 土壤, 1991, 23(4): 188-192

[2] 陈铭, 刘更另. 可变电电荷土壤的表面化学性质. 土壤通报, 1993, 24(5): 238-240

[3] 熊毅, 李庆逵. 中国土壤. 2 版. 北京: 科学出版社, 1987: 39-66

[4] MÄuller C, Stevens RJ, Laughlin RJ. A N-15 tracing model to analyze N transformations in old grassland soil. Soil Biol. Biochem., 2004, 36(4): 619-632

[5] Sollins P, Robertson GP, Uehara G. Nutrient mobility in

- variable-and permanent-charge soils. *Biogeo-chemistry*, 1988, 6: 181-199
- [6] 熊毅. 土壤胶体. 2 册. 北京: 科学出版社, 1985: 399-402
- [7] 陈铭, 刘更另. 湖南第四纪红壤的粘粒矿物组成、肥力特点与表面化学性质. *中国农业科学*, 1994, 27(2): 24-30
- [8] 李庆逵. 中国红壤. 2 版. 北京: 科学出版社, 1990: 39-66
- [9] 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
- [10] 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1976
- [11] 黄昌勇. 土壤学. 北京: 中国农业出版社, 1999: 165
- [12] 孟盈, 薛敬意, 沙丽清. 西双版纳不同热带森林下土壤铵态氮和硝态氮动态研究. *植物生态学报*, 2001, 25(1): 99-104
- [13] 白军红, 崔保山, 李晓文. 向海芦苇沼泽湿地土壤铵态氮含量的季节动态变化. *草业学报*, 2006, 15(1): 117-119

Charge Properties in Three Kinds of Red Soils from Different Parent Materials

ZHANG Yong, CHEN Xiao-min, DENG Jian-qiang, LIN Jie, XIA Wen

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The different charge properties among three kinds of red soil derived from different parent materials were studied and the influences of different parent materials on soil charge were compared. The results showed that the total negative charge ($CEC_{pH8.2}$) in purple soil was higher than that in Quaternary red clay (Q-red clay). The positive charge (AEC) in Q-red clay was higher than those in the purple soil and the soil from granite. AEC in three kinds of red soils had significantly negative correlation with pH. AEC in Q-red clay had significant negative correlation with organic matter, while the granite soil and the purple soil to the contrary. AEC in Q-red clay and purple soil had one-place quadratic correlation with clay content. AEC in soil from granite had significant negative correlation with clay content. The results indicated that the purple soil absorbs the highest amount of ammonium nitrogen, and the Q-red clay absorbs the highest amount of nitrite. The above conclusions are useful for reasonable fertilization and management through the studied on soil charge characteristics in three kinds of soils.

Key words: Red soils from different parent materials, Charge properties, Soil nutrients