

典型热带土壤时间序列的电荷零点变化特征及其土壤发生意义^①

张鑫慧^{1,2}, 张甘霖^{1*}, 杨金玲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 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 本研究选取海南岛北部玄武岩上不同发育时间的土壤进行研究, 通过电位滴定法测定土壤的电荷零点, 并结合 XRD 衍射测定土壤中的黏土矿物, 探讨热带地区电荷零点随土壤发育程度的变化及其指示意义。结果表明: 热带地区土壤电荷零点随土壤发育时间延长而升高, 土壤中黏土矿物含量的变化和金属氧化物的增加是导致这一现象的主要原因, 另外黏土矿物的种类和结晶程度也会影响到电荷零点的大小。电位滴定曲线的数据表明, 随着土壤发育程度的加深, 土壤永久负电荷减少, 土壤的缓冲性能和保肥能力下降。对比其他指示土壤发育程度的指标, 电荷零点大小能更好地表征热带地区土壤发育时间的长短, 评估土壤发育程度强弱。

关键词: 土壤电荷零点; 热带土壤; 时间序列; 土壤发育程度

中图分类号: S151.1

热带地区的土壤遭受强烈的风化和淋溶作用, 2:1 型硅酸盐矿物强烈分解, 形成以高岭石、三水铝石和铁铝氧化物为主的黏土矿物。不同于温带地区以蒙脱石和蛭石为主的恒电荷型土壤, 以高岭石、三水铝石和铁铝氧化物为主的恒电位型土壤可变电荷增加, 土壤表面化学性质更加容易受到环境 pH、电解质浓度、有机质等因素的影响^[1]。土壤的电荷零点 (PZC, Point of Zero Charge) 是表征土壤表面化学性质的一项重要参数, 它是颗粒表面带电荷量为 0 时的 pH, 大小受到土壤中的矿物组成、有机质含量、氧化物等因素影响。处于 PZC 点的颗粒之间静电排斥力最小, 可以最大程度上相互结合集聚, 产生絮凝^[2], 因此 PZC 可以作为衡量土壤颗粒稳定性的重要参数。不同土壤类型之间 PZC 差异很大, 土壤 PZC 总体由北方向南方递增, 且电位滴定曲线直观地表示了颗粒表面电荷受到环境中酸碱变化的影响程度, 因此可以用来估计土壤的缓冲和保肥性能^[3]。对于热带地区土壤, PZC 与土壤的矿物组成特征密切相关, 还可用于大致划分土壤类型^[4]。因此, 研究土壤电荷零点, 对了解土壤化学机理及进一步帮助改良和管理热带地区酸性土壤有一定的参考价值。

过去我国关于电荷零点的研究主要集中在不同

地区典型土壤 PZC 的对比^[3, 5]、氧化物对 PZC 的影响^[6]、胶体稳定性与其 PZC 的关系以及可变电荷土壤的划分上^[5, 7], 这些研究探讨了区域气候等成土因素对土壤电荷特征的影响。而作为影响土壤发生的五大成土因素之一, 土壤发育时间与土壤性质的关系通常因为研究材料的限制难以完成, 发育时间对土壤物理、化学、矿物学性质的影响研究尚极为缺乏, 对与土壤物理化学行为密切相关的颗粒表面特征如 PZC 关系的研究也很少。海南岛北部分布有不同时间喷发的玄武岩, 成土因素的相似性及成土时间的差异性使其形成了一个风化成土时间由远及近的一系列土壤, 这为进一步研究土壤随时间的物理化学转化过程提供了良好的研究场所^[8-10]。因此本文选取了海南岛北部玄武岩上不同发育时间的土壤进行研究, 初步探讨土壤电荷零点随发育程度的变化及其对土壤发生过程和分类的指示意义, 为进一步了解热带地区土壤的时空变化特征提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选取海南岛北部玄武岩上不同发育时间的 6 个

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-405-1)和国家自然科学基金项目(No. 41071142)资助。

* 通讯作者(glzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 张鑫慧(1989—), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤发生方面研究。E-mail: zhangxh88520@163.com

土壤剖面为研究对象。样点位于琼北沿海台地半湿润地区,年均温 23℃ ~ 24℃,年降雨量 1 400 ~ 1 800 mm。土壤类型随风化成土年代由弱发育的新成土逐渐向高度发育的铁铝土演化(表 1)。考虑到土壤 B 层受表

层植被影响较少,且其诸多物理化学属性是成土时间对土壤发生过程影响的综合体现,因此挑选土壤剖面 B 层作为研究对象,样品经风干、粉碎后过 10 目孔筛,储存储备用。

表 1 剖面位置、土壤类型与风化成土年龄
Table 1 Sampling location, soil types and ages

采样点(剖面号)	土壤类型	成土母质年龄(Ma) ^[11-13]
儋州市洋浦(HB02)	普通湿润正常新成土	0.09 ± 0.02
琼山区绕城高速(HB12)	普通筒育湿润雏形土	0.18 ± 0.08
琼山区三门坡(HB09)	普通强育湿润富铁土	0.60 ± 0.02
海口市三江镇(HB01)	普通暗红湿润铁铝土	1.12 ± 0.02
儋州市新盈农场(HB07)	普通暗红湿润铁铝土	1.81 ± 0.08
澄迈县金江镇(HB06)	普通暗红湿润铁铝土	2.30 ± 0.025

1.2 试验方法

1.2.1 土壤常规指标测定^[14] pH 分别用水浸提法和 KCl 浸提法测定;有机质用重铬酸钾-硫酸消化法测定;全铁由土壤用 HF-HNO₃-HClO₄ 消煮,邻菲罗啉比色法测定;游离铁用 DCB 法提取,活性铁用酸性草酸铵浸提,然后分别用邻菲罗啉比色法和铝试剂比色法测定;CEC 用乙酸铵(pH 7.0)交换法测定;大量元素测定是采用 HF-HClO₄ 酸溶法,ICP-AES 测定。

1.2.2 黏土矿物的测定^[15] 将土壤黏粒样品用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠溶液(DCB)去除游离铁后,分别制成镁饱和甘油定向片、钾饱和定向片、钾饱和和 300℃ 和 550℃ 加热片,通过 X 射线衍射对黏粒矿物进行鉴定。采用 CuK-alpha 辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,测量仪每分钟转 2°(2 θ)。

1.2.3 电荷零点测定^[16] 采用电位滴定法。称取 0.5 g 土壤样品于一系列 50 ml 烧杯中,将烧杯分为 3 组,在各组烧杯中分别加入 10 ml 浓度为 0.1、0.01、0.001 mol/L 的 NaCl 溶液,超声 10 min 使颗粒完全分散,再向各烧杯中加入定量的 0.01 mol/L HCl 或 NaOH 溶液,使各组烧杯中样品悬液分布在 pH 2 ~ 9 的适宜区间,再加去 CO₂ 的蒸馏水,使烧杯中溶液的最终体积为 20 ml。将烧杯密封,在 25℃ 下平衡 3

天,其间每天按时搅动 1 h,最后测定烧杯中悬液的 pH。同样不加样品按照上述步骤作空白试验。土壤样品在给定的 pH 时吸附的 H⁺ 和 OH⁻ 量等于加入土壤悬液中的 HCl 或 NaOH 减去与同体积、同 NaCl 浓度、同 pH 时的空白溶液所需要的酸碱量。以不同介质浓度下土壤悬液的 pH 为横坐标,土壤对 H⁺ 和 OH⁻ 的吸附量为纵坐标作图,3 种介质浓度吸附曲线的交点 pH 即该土壤的电荷零点。

2 结果与讨论

2.1 不同发育程度土壤的基本理化性质和大量元素特征

表 2 为土壤的基本理化性质,从表中可以看出玄武岩上发育的土壤各项理化性质的变化主要集中在土壤发育的前 120 万年。其中 pH(H₂O)由 9 万年(HB02)的 6.22 下降到 112 万年(HB01)的 5.03,至 230 万年(HB06)高度发育的铁铝土时 pH(H₂O)又增加至 5.33, B 层土壤 pH 的这种趋势与黄成敏和龚子同^[9]的研究结果相似。用 H₂O 测定的 pH 要明显高于用 KCl 测定的 pH,这说明土体中带有负电荷^[17],而两者之差随着成土时间的延长在逐渐下降,表示土体中负电荷含量在成土过程中慢慢减少,这与姜军等^[10]的研究结果相一致。

表 2 土壤的基本性质
Table 2 Basic properties of soils

剖面号	深度 (cm)	pH			SOC (g/kg)	CEC ₇ (cmol ⁽⁺⁾ /kg)	全铁 (g/kg)	游离铁 (g/kg)	活性铁 (g/kg)	游离度 (%)
		(H ₂ O)	(KCl)	(H ₂ O)-(KCl)						
HB02	10 ~ 15	6.22	4.68	1.54	10.59	13.77	192.96	84.99	9.18	44.05
HB12	20 ~ 30	6.06	4.80	1.26	20.43	17.29	194.08	122.63	18.20	63.18
HB09	35 ~ 40	5.08	4.44	0.64	12.98	7.89	231.17	163.67	3.09	70.80
HB01	65 ~ 85	5.03	4.42	0.61	8.71	7.24	211.32	160.98	2.81	76.18
HB07	60 ~ 80	5.33	4.52	0.81	5.35	4.74	233.00	183.11	4.68	78.59
HB06	60 ~ 80	5.33	4.80	0.53	6.23	6.42	180.45	156.57	2.90	86.77

6 个土壤剖面的全铁含量在 180.45 ~ 233.00 g/kg 之间, 游离铁在 84.99 ~ 183.11 g/kg 之间。除 230 万年(HB06)的土壤样品之外, 土壤中的游离铁含量随成土时间逐渐上升。铁游离度是衡量土壤发育程度的重要指标, 铁游离度越高, 土壤遭受的风化和淋溶作用越强。该系列土壤的铁游离度随成土时间由 44.05% 上升到 86.77%, 并与成土时间呈对数相关($R^2 = 0.92$), 说明在玄武岩发育土壤地区, 铁游离度可以很好指示土壤的发育程度。9 万年(HB02)和 18 万年(HB12) 的土壤活性铁含量远高于其他土壤, 且与有机质呈显著相关, 这与前人的研究结果相似^[18]。游离铁和活性铁的差值可近似代表结晶型铁的含量^[19], 由于土壤发育过程中非结晶型铁氧化物逐渐转化成结晶型铁, 因此结晶型铁的含量也是逐渐增加, 可以作为衡量土壤发育程度的一个指标。

土壤阳离子交换量 CEC 是表征土壤保肥能力的一项重要指标, 主要受到土壤胶体类型、质地和 pH 的影响^[20]。本研究样品的土壤 CEC 在 4.74 ~ 17.29 cmol⁽⁺⁾/kg

之间, 除发育 18 万年(HB12)的土壤由于相对较多的有机质对负电荷的贡献使土壤 CEC 较高外, CEC 含量总体随成土时间逐渐减少。

从表 3 可以看出, 土壤中的大量元素以 SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 为主, CaO、MgO、K₂O 和 Na₂O 等易溶元素在热带高温多雨的条件下, 发育至 60 万年(HB09)已经强烈淋失。Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 在剖面 B 层的富集含量大体随土壤发育逐渐增加。SiO₂ 在土壤发育初期受土壤强烈淋溶而淋失, 而在高度发育的土壤中, 长时间的生物富硅现象抵消了硅的淋失, 导致 SiO₂ 含量增加^[21]。土壤的硅铝率(Sa)和硅铁铝率(Saf)一般随土壤发育下降, 但本研究发育 60 万年(HB09) 较低及 230 万年(HB06)略高都说明用 Sa 和 Saf 反映土壤发育程度需谨慎。CIW 和 CIA 指数分别在 87.93% ~ 99.81% 和 84.09% ~ 99.35% 之间, 可以用来反映成土过程中 K、Na、Ca 的损失量。随着成土时间的增加, CIW 和 CIA 指数呈现增大然后渐渐趋于稳定的趋势。

表 3 土壤中的大量元素
Table 3 Major elements of soils

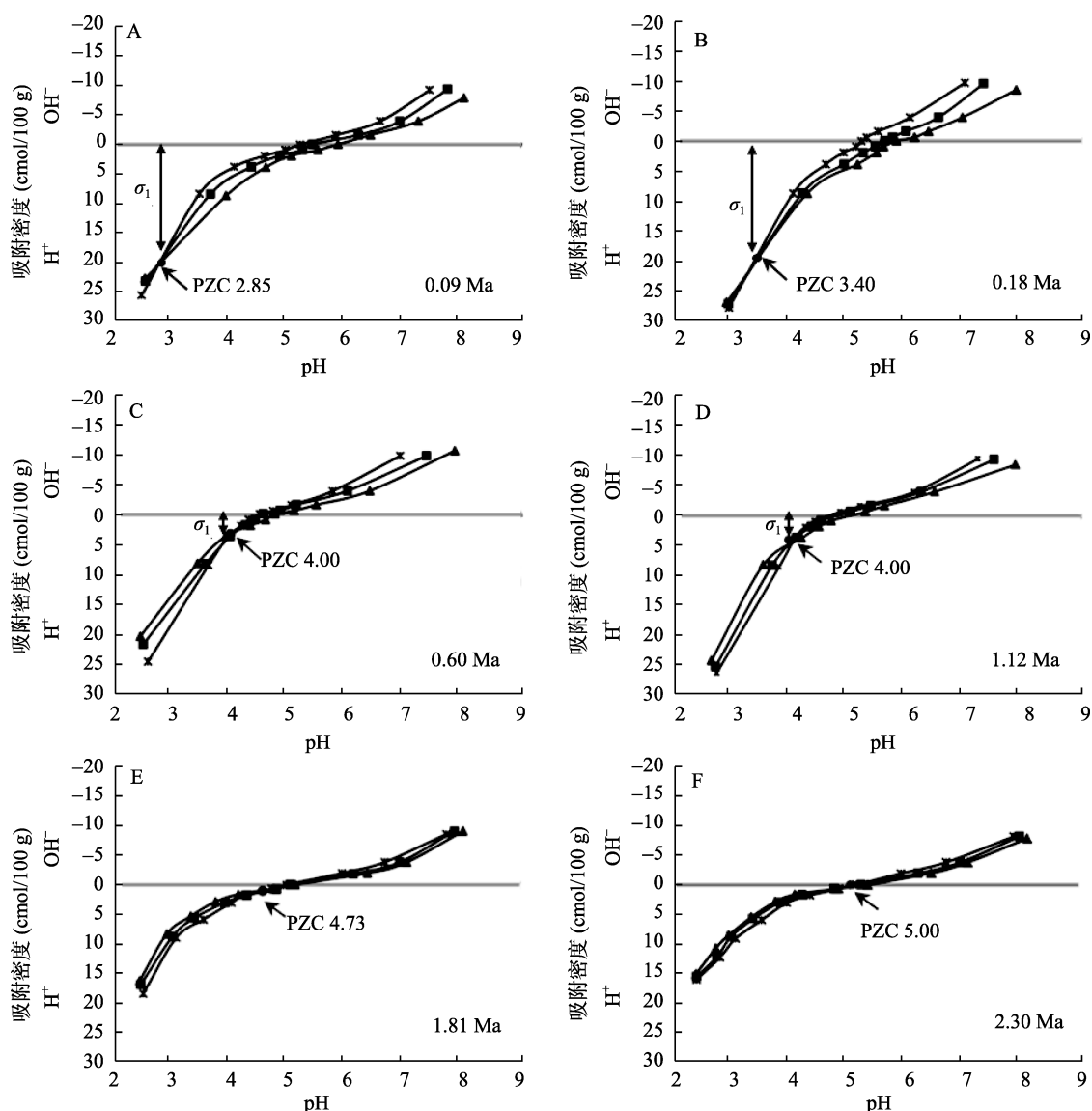
剖面号	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Sa	Saf	CIW	CIA
	(mg/g)										(%)			
HB02	423.05	140.93	208.44	5.51	20.08	9.96	11.30	1.64	1.99	27.53	3.45	2.41	87.93	84.09
HB12	434.46	139.43	170.01	8.42	18.54	1.77	2.70	4.54	3.07	28.52	4.34	2.85	89.58	88.68
HB09	323.53	176.92	266.89	0.12	2.28	1.14	0.18	2.85	2.00	41.01	2.06	1.45	99.81	99.35
HB01	343.08	165.27	265.18	0.11	1.71	1.55	0.22	1.26	1.44	41.31	2.2	1.57	99.79	99.16
HB07	340.69	175.06	272.01	0.18	2.57	1.75	0.27	5.11	2.15	34.92	2.13	1.51	99.72	99.03
HB06	422.08	143.30	246.28	0.09	1.41	1.63	0.22	0.88	1.15	26.84	2.91	2.13	99.79	99.08

2.2 不同发育时间土壤的电荷零点及其影响因素

玄武岩上不同发育时间土壤的电位滴定曲线如图 1, 可见随土壤发育程度的加深, 土壤 PZC 分别达到 2.85、3.40、4.00、4.00、4.73 和 5.00, 说明土壤 PZC 值在风化成土的过程中逐渐增加。早在 20 世纪八九十年代就有许多学者对我国南方可变电荷土壤的 PZC 进行了研究: 邵宗臣和汤丽雅^[6]对江西和广东的红壤和砖红壤 PZC 进行测定, 结果为 3.45 和 4.0; 刘冬碧等^[5]指出中南地区的赤红壤 PZC 为 3.90, 红壤为 3.35 ~ 3.50, 黄棕壤为 2.96 ~ 3.12; 唐南奇^[22]研究发现福建地区不同母质发育的红壤 PZC 在 3 ~ 4 之间。上述研究都忽略了土壤发育程度对土壤 PZC 的影响, 在本研究中相对于我国南方其他地区的土壤, 海南岛玄武岩上 181 万年以上高度发育的土壤 PZC 要明显偏高, 而 60 ~ 112 万年中等发育的土壤 PZC 与前人的研究相似。Keng 和 Uehara^[23]研究夏威夷

夷上发育的氧化土与老成土, 发现其 PZC 在 4 ~ 6 之间, 且氧化土的 PZC 要高于老成土; 马来西亚不同母质发育而成的氧化土, 其表下层的 PZC 也高达 4.1 ~ 6.0^[24]; 巴西淋溶土和氧化土 B 层 PZC 为 3.8 ~ 6.2, 较高于 A 层, 因为有机质所提供的负电荷会使土壤 PZC 值降低^[16]。综上所述说明本研究区域的土壤随发育时间延长经历了不同程度的风化, 弱发育的土壤 PZC 值偏小, 60 ~ 112 万年中等发育的土壤 PZC 趋向于与我国南方大部分地区 PZC 值一致, 而 181 万年以后的高度发育土壤则与其他热带地区强烈风化的土壤相似。

土壤中 2 : 1 型硅酸盐矿物的减少和高岭石、金属氧化物的增加是造成土壤 PZC 随成土时间延长逐渐增加的重要因素。2 : 1 型矿物 PZC 普遍偏低, 例如蒙脱石的 PZC 低至 2.5, 如果不溶解部分物质则很难测得^[25]。而在热带地区, 随着土壤发育程度的加强,



(A: 9 万年, B: 18 万年, C: 60 万年, D: 112 万年, E: 181 万年, F: 230 万年, σ_1 : 电荷零点从滴定零点的位移量)

图 1 不同发育时间土壤 B 层的电位滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curves of soil B horizon of a soil chronosequence

2:1 型硅酸盐矿物逐渐减少, 土壤负电荷量降低; 同时土壤中的铁铝氧化物增加, 为土壤系统带来更多的可变正电荷, 使测定土壤 PZC 值所需的 H^+ 减少, 因此土壤 PZC 值升高。游离氧化铁是土壤可变正电荷的主要来源, 纯结晶的铁氧化物 PZC 为 6~9^[26], 经 DCB 去除游离氧化铁后, 土壤 PZC 降低^[6], 因此高 PZC 的游离铁氧化物可使土壤的电荷零点趋于上升。本研究区域的土壤游离铁含量随土壤发育总体呈上升趋势, 为土壤系统提供正电荷, 使土壤 PZC 逐渐上升。

黏土矿物种类和结晶程度也是影响土壤 PZC 高低的因素之一。通过对 6 个土壤黏粒样品进行 XRD 衍射分析(图 2)并结合 He 等^[21]的研究表明, 玄武岩发育的土壤黏粒中都含有较多的高岭石(0.721 nm,

0.357 nm), 且高岭石的含量和结晶程度随着土壤的发育在逐渐增加。弱发育的土壤黏粒中包含了部分原生矿物, 如石英。发育 230 万年的土壤中高岭石的衍射峰最强, 峰尖最细, 说明土体中高岭石的含量最高, 矿物的结晶度最好, 并有较多的三水铝石(0.485 nm)和部分铝蛭石(1.42 nm)。Tschapek 等^[27]发现高岭石矿物的 PZC 在 2.8~4.8 之间, 其中高岭石边缘的 PZC 高达 7.3~7.8, 相对于低 PZC 的 2:1 型矿物, 较高 PZC 的 1:1 型矿物在土体中随时间的累积促进了土壤 PZC 的增加。黄成敏等^[28]对海南岛北部玄武岩上发育的成土年代系列土壤的研究表明, 赤铁矿和磁赤铁矿含量和结晶程度也随风化成土年代增加而增高, 其中赤铁矿和磁赤铁矿的 PZC 为 6.3 和 6.5^[26]。高岭石和铁氧化物较高的 PZC 值影响土壤 PZC 随成土时间

增加。同时高岭石和铁氧化物不同比例的组成也会存在不一样的 PZC 值,铁氧化物在土体中的比例越大,风化的时间越长,土壤的 PZC 则越大^[29]。

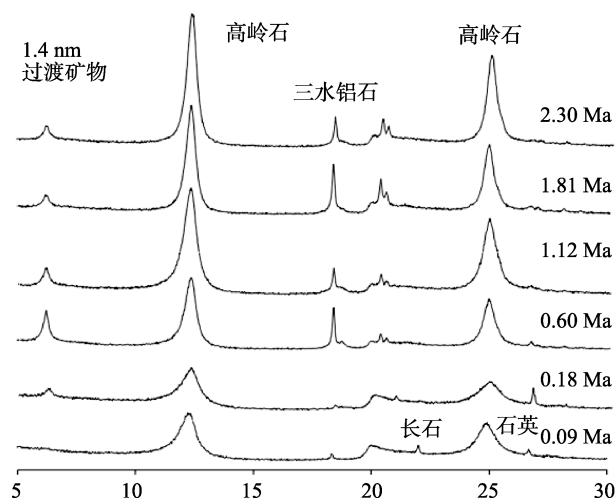


图 2 不同发育时间土壤 B 层黏粒的 X-射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the clay fraction from soil B horizon of a soil chronosequence

由于发育程度不同,土壤的电化学性质有很大的差别。如图 1, 6 个土壤的电荷零点都从滴定零点 (ZPT, zero point of titration, 即样品不加酸或碱与不同浓度电解质反应时的 pH) 出现了不同程度的位移, 位移量用 σ_1 表示, 这主要是因为土壤中永久负电荷的存在^[16]。其中 9 万年和 18 万年的 σ_1 为 20 cmol/100g, 说明土壤分别在其电荷零点 pH 为 2.85 和 3.4 时拥有 20 cmol/100g 的永久负电荷。发育 60 万年和 112 万年的土壤分别在其电荷零点为 4 时拥有 3.8 cmol/100g 和 4.4 cmol/100g 的永久负电荷。对于发育 181 和 230 万年的铁铝土 σ_1 几乎为零, 仅为 0.4 cmol/100g 和 0.2 cmol/100g, 这主要是由于 2:1 型矿物消失, 土壤永久负电荷减少, 且高含量的氧化物可以提供大量可变正电荷, 导致 PZC 接近 ZPT, 在纯氧化物系统中 $PZC = ZPT$ ^[26]。本研究通过位移量 σ_1 减小说明土壤永久负电荷随土壤发育逐渐减少, 这与前人的研究结果一致^[18]。

不同的土壤对酸碱的吸附量不同, 即在给定的酸或碱量条件下, 土壤 pH 的变化量不同, 在电位滴定曲线上则表现为曲线坡度的大小不一致。电位滴定曲线坡度是一定 pH 范围内土壤酸碱吸附量的差值与 pH 差值之比, 其大小可以反映土壤缓冲性能和阳离子交换能力的强弱。对于我国几种典型土壤来说, 电位滴定曲线坡度由北向南逐渐减小^[3]。而对于相同母质不同发育时间的土壤来说(图 1), 电位滴定曲线坡度随发育程度加深逐渐减小, 即土壤越来越容易受环境中酸碱变化的影响, 这与 CEC 的变化结果一致(表

2)。说明在自然状态下随着土壤发育程度的加深, 土壤的缓冲性能和保肥力在逐渐下降。

2.3 热带地区土壤电荷零点指示土壤发育程度

热带地区土壤的形成发育, 包含了矿物脱硅富铝化、黏粒形成和氧化物富集的过程, 而电荷零点的高低是反映土壤发育过程中表面化学性质变化的重要指标, 因此可以根据 PZC 数值的大小和 σ_1 、ZPT 等数据评估土壤发育程度, 为进一步了解热带地区土壤发育过程提供参考。在 Jiang 等^[18]的研究中, 发育 1 万年土壤 B 层的电荷零点小于 pH 3, 133 万年和 229 万年的电荷零点则高达 pH 5~6。本研究中弱发育的 9 万年和 18 万年土壤 B 层的 PZC 为 2.85 和 3.4, 发育 60 和 112 万年的 PZC 为 4, 高度发育的 181 万年和 230 万年的 PZC 为 4.75~5。可见土壤电荷零点在随时间延长的发育过程中逐渐增加, 且土壤发育前期的土壤电荷零点增长速度最快(图 3), 这与土壤发育初期元素大量淋失, 物质的迅速转化是相呼应的。随着土壤的进一步发育, 物质逐渐累积, 土体环境趋于平衡, 土壤的表面化学性质变化减缓, 电荷零点增长速度变慢。因此对于热带地区同一母质发育的土壤来说, 可以根据土体 B 层的 PZC 大小来衡量土壤的相对发育程度: 即土壤 PZC 越大, 土壤发育程度越深。根据前人结论和本研究得出, 在热带地区若 B 层土壤 PZC 小于 4, 则说明土壤发育程度较低, 土壤风化时间较短; 土体 B 层 PZC 超过 5 的土壤必定经历了上百万年时间的风化, 土壤已经高度发育。

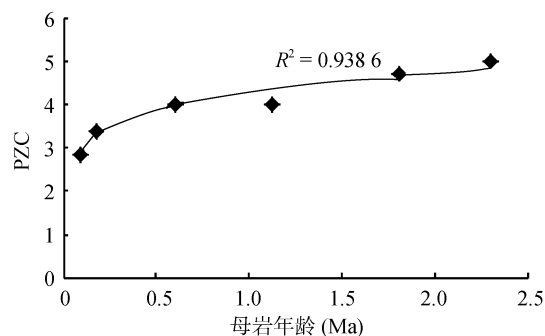


图 3 B 层土壤电荷零点随母岩年龄的变化
Fig. 3 Change of soil PZC from B horizon with age of basalt

Hendershot 和 Lavkulich^[30]提出用 ΔpH_{PZC} (土壤 PZC 与土壤 pH 之差) 作为土壤发育的一项指标, 随着土壤发育程度加深, 氧化物含量增加, PZC 靠近 ZPT, σ_1 值减小, PZC 与自然土壤 pH 接近, ΔpH_{PZC} 减小, ΔpH_{PZC} 越小说明土壤的发育程度越深。在本研究中(表 4), 玄武岩上不同发育时间的土壤 PZC 与 $pH(H_2O)$ 差值从 9 万年的 3.37 下降到 230 万年的 0.33, ΔpH_{PZC} 与发育时间呈指数相关 ($R^2 = 0.93$)。因电解质

表 4 土壤的 PZC、 σ_1 及 ΔpH_{PZC}
Table 4 PZC, σ_1 and ΔpH_{PZC} of soils

剖面号	PZC	σ_1 (cmol/kg)	pH		ΔpH_{PZC}	
			(H ₂ O)	(KCl)	(H ₂ O)	(KCl)
HB02	2.85	20.0	6.22	4.68	3.37	1.83
HB12	3.40	20.0	6.06	4.80	2.66	1.40
HB09	4.00	3.8	5.08	4.44	1.08	0.44
HB01	4.00	4.4	5.03	4.42	1.03	0.42
HB07	4.73	0.4	5.33	4.52	0.60	-0.21
HB06	5.00	0.2	5.33	4.80	0.33	-0.20

浓度的不同，pH(KCl) 与 PZC 的差值也是由正值逐渐减小趋向负值，说明 ΔpH_{PZC} 确实也可以为衡量热带地区土壤发育程度提供参考。

热带地区关于表征土壤发育程度的指标已有大量系统的研究，土壤的形态特征(如土体厚度、红化率指数等)、颗粒组成、基本理化性质(游离铁、CEC、盐基饱和度等)、元素地球化学、矿物组成和频率磁化率等都与土壤发育的成土年龄相关^[8]。将前人研究的部分参考指标与电荷零点相对于土壤发育时间的关系进行对比可以发现(表 5) PZC 与成土母质年龄的相关性最好，其次分别是 ΔpH_{PZC} 、铁游离度、CEC、结晶型铁和游离铁。Sa、Saf、CIW 和 CIA 指标是通过计算元素在成土

过程中的流失和富集来指示土壤发育程度的，然而在热带土壤强烈风化地区，土壤发育初期元素的迅速淋失，后期土壤发育速度缓慢及生物富硅等过程都可能造成这些指标在指示土壤发育程度过程中出现偏差，故在热带地区运用元素地球化学指标来指示土壤发育程度需谨慎。铁氧化物含量随成土时间变化也主要体现在土壤发育前期(表 2)，土壤高度发育后，只有铁游离度能很好地反映土壤发育程度。PZC 随成土时间的增加是土体中黏土矿物演变和金属氧化物累积的一项综合体现，在自然土体未受到外界刺激条件下，这些土壤进化过程按照一定规律缓慢进行，因此在热带地区运用 PZC 来指示土壤发育程度能更好地反映自然情况。

表 5 不同发育指标与成土母质年龄的相关性
Table 5 The correlation coefficient of different developmental indicators with soil parent material age

CEC ₇	游离铁	结晶型铁	铁游离度	Sa	Saf	CIW	CIA	ΔpH_{PZC}		PZC
								(H ₂ O)	(KCl)	
-0.81*	0.71	0.74	0.87*	-0.50	-0.44	0.76	0.74	-0.88*	-0.91*	0.95**

本研究将土壤电化学性质与土壤发育时间相联系，进一步扩展了预测土壤相对成土年龄和发育程度的手段。若将土壤 PZC 随发育时间进行定量化研究，可以建立年龄与属性之间的相关函数，对于相同或相近地区可由此推断土壤相对成土年龄和发育程度，也可由土壤年龄估计土壤电荷零点，从而预测土壤的物理化学行为，为土壤管理提供依据。研究也进一步表明，即使是在同样的热带地区，因为土壤发育时间的不同，土壤性质有迥然的差异，这些差异甚至超过不同地带的影

3 结论

基于土壤时间序列的研究表明，随着土壤中矿物的风化和铁铝氧化物的形成，土壤永久负电荷减少，土壤的电荷零点逐渐升高，这种过程与气候导致的典型地带性差异相类似。同一母质上发育土壤的 PZC 和 ΔpH_{PZC} 可以用来指示土壤相对成土年龄和发育程度，在热带地区选用 PZC 能更好地反映土壤相对发

育年龄。

参考文献：

[1] 于天仁. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 24-31

[2] Sposito G. On points of zero charge[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 2 815-2 819

[3] 袁朝良. 几种土壤胶体电荷零点(ZPC)的初步研究[J]. 土壤学报, 1981, 18 (4): 345-352

[4] Gallez A, Juo ASR, Herbillon AJ. Surface and charge characteristics of selected soils in tropics[J]. Soil Science Society of America Journal, 1976, 40(4): 601-608

[5] 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 李学垣. 中南地区几种土壤的表面电荷特性: . 土壤的电荷量, 电荷零点(PZC)和净电荷零点(PZNC)[J]. 土壤学报, 1999, 36(3): 361-368

[6] 邵宗臣, 汤丽雅. 土壤中水合氧化物型表面的化学区分——. 电荷零点[J]. 土壤学报, 1992, 29(3): 296-301

[7] 袁朝良. 高岭石的胶体稳定性与其电荷零点的关系[J]. 矿物学报, 1989, 9(4): 358-363

[8] 黄成敏, 龚子同. 海南岛北部玄武岩上土壤发育过程的定量研究[J]. 地理科学, 2000, 20(4): 337-342

- [9] 黄成敏, 龚子同. 海南岛北部玄武岩上土壤发生的化学特性研究[J]. 热带地理, 2001, 21(3): 207–212
- [10] 姜军, 赵安珍, 徐仁扣. 雷州半岛玄武岩发育土壤的表面电荷性质与土壤发育程度的关系[J]. 土壤学报, 2010, 47(4): 776–780
- [11] 葛同明, 陈文寄, 徐行, 李大明, 樊利民, 李齐, 文思郁, 王昕. 雷琼地区第四纪地磁极性年代代表——火山岩钾-氩年龄及古地磁学证据[J]. 地球物理学报, 1989, 32(5): 550–558
- [12] 冯锦江, 胡碧茹. 琼北第四纪玄武岩化学风化速率的初步研究[J]. 地质科学, 1992(增刊): 295–301
- [13] Zhang GL, Pan JH, Huang CM, Gong ZT. Geochemical features of a soil chronosequence developed on basalt in Hainan Island, China[J]. Revista Mexicana De Ciencias Geologicas, 2007, 24(2): 261–269
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983
- [15] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 194–196
- [16] Van Raij B, Peech M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics[J]. Soil Science Society America proceeding, 1972, 36: 587–593
- [17] Sumner ME. Measurement of soil pH problems and solutions[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1994, 25(7/8): 859–879
- [18] Jiang J, Xu RK, Zhao AZ. Surface chemical properties and pedogenesis of tropical soils derived from basalts with different ages in Hainan, China[J]. Catena, 2011, 87(3): 334–340
- [19] Goldberg S, Kapoor BS, Rhoades JD. Effect of aluminum and iron-oxides and organic-matter on flocculation and dispersion of arid zone soils[J]. Soil Science, 1990, 150(3): 588–593
- [20] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 165
- [21] He Y, Li DC, Velde B, Yang YF, Huang CM, Gong ZT, Zhang GL. Clay minerals in a soil chronosequence derived from basalt on Hainan Island, China and its implication for pedogenesis[J]. Geoderma, 2008, 148: 206–212
- [22] 唐南奇. 土壤 ZPNC 和 $\Delta\text{pH}_{\text{PZC}}$ 在红壤性水稻土系统分类中的诊断意义初探[J]. 热带亚热带土壤科学, 1992, 1(1): 9–16
- [23] Keng JKC, Uehara G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols[J]. Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings, 1973, 33: 119–126
- [24] Anda M, Shamsuddin J, Fauziah CI, Omar SRS. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials[J]. Geoderma, 2008, 143 (1/2): 153–167
- [25] Sposito G. The Surface Chemistry of Soils[M]. New York: Oxford University Press, 1984: 234
- [26] Parks GA, De Bruyn PL. The zero point of charge of oxides[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1962, 66: 967–973
- [27] Tschapek M, Tcheichvili L, Wasowski C. The point of zero charge (PZC) of kaolinite and $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures[J]. Clay Minerals, 1974, 10: 219–229
- [28] 黄成敏, 龚子同, 杨德涌. 海南岛北部玄武岩发育而成的土壤粘土矿物研究[J]. 西南农业学报, 2001, 14: 1–4
- [29] 周素珍. 氧化铁与高岭石胶结的影响因素及其表面性质研究(硕士学位论文)[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006: 31–32
- [30] Hendershot WH, Lavkulich LM. The use of zero point of charge to assess pedogenic development[J]. Soil Science Society of America Journal, 1978, 42: 468–472

Dynamic Change of Point of Zero Charge Along a Typical Soil Chronosequence in Tropical Hainan Island and Its Implications for Pedogenesis

ZHANG Xin-hui^{1,2}, ZHANG Gan-lin^{1*}, YANG Jin-ling¹

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences)*, Nanjing 210008, China; 2 *University of Chinese Academy of Sciences*, Beijing 100049, China)

Abstract: The change of point of zero charge (PZC) with soil development degree and its implications for pedogenesis in tropical areas were discussed in this research. A soil chronosequence consisting of six soil profiles with age ranging from 0.09 Ma to 2.30 Ma, developed on basalt in the tropical Hainan Island, were collected. The means of potentiometric titration in different electrolyte strengths was used to measure the soil PZC, and the mineralogical composition was determined by X-ray diffraction analysis (XRD). The results showed that the soil PZC increased with increasing basalt age and degree of soil development, which may be due to the change of clay minerals and the enrichment of iron oxides. The potentiometric titration curves indicated that the permanent negative soil charge was reducing during soil development, combined with the decline of soil fertility retention ability. Compared with some other indices, the soil PZC could be a better indicator to evaluate the soil development time and soil weathered degree.

Key words: PZC, Tropical soil, Soil chronosequence, Soil development degree