

DOI: 10.11766/trxb201905050146

刘莉, 谢德体, 李忠意, 刘芳. 酸性紫色土的阳离子交换特征及其对酸缓冲容量的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 887–897.

LIU Li, XIE Deti, LI Zhongyi, LIU Fang. Cations Exchange and Its Effect on Acid Buffering Capacity of Acid Purple Soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(4): 887–897.

## 酸性紫色土的阳离子交换特征及其对酸缓冲容量的影响\*

刘莉<sup>1</sup>, 谢德体<sup>1</sup>, 李忠意<sup>1†</sup>, 刘芳<sup>2</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市涪陵区农业委员会, 重庆 408000)

**摘要:**明确酸性紫色土的交换性阳离子组成特征及其对土壤后续酸化进程的影响有助于评估紫色土的潜在酸化风险。为此, 在重庆市合川区采集了 38 个酸性紫色土, 进行了理化性质分析与酸缓冲容量测定, 探讨了阳离子交换特征对土壤酸缓冲容量的影响。结果表明: 部分紫色土的酸化程度较为严重, 但酸性紫色土仍具有较高的交换性盐基阳离子含量和阳离子交换量 (CEC)。紫色土的交换性  $\text{Ca}^{2+}$  和交换性  $\text{Mg}^{2+}$  含量分别为红壤的 5.9 倍和 3.9 倍。紫色土 CEC 也显著高于红壤和砖红壤。丰富的黏土矿物组成, 尤其是较高的蒙脱石含量, 是紫色土具有较高盐基阳离子含量和高 CEC 的主要原因。酸性紫色土的酸缓冲容量大小为  $3.18\sim 25.6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}$ 。酸缓冲容量与交换性盐基总量和 CEC 间均呈极显著的正相关性。较高的盐基阳离子含量和 CEC 有助于增加紫色土的酸缓冲容量, 减缓土壤的酸化速度。因此, 尽管部分紫色土酸化较为严重, 但受成土母质和发育程度的影响, 丰富的盐基阳离子含量能对进入土壤中的酸进行缓冲, 减缓紫色土酸化速度。这是紫色土相对于其他地带性酸性土壤所具有的独特酸化特征。

**关键词:** 酸性紫色土; 酸缓冲容量; 交换性盐基离子; 表面负电荷; 黏土矿物

**中图分类号:** S153.4      **文献标志码:** A

## Cations Exchange and Its Effect on Acid Buffering Capacity of Acid Purple Soil

LIU Li<sup>1</sup>, XIE Deti<sup>1</sup>, LI Zhongyi<sup>1†</sup>, LIU Fang<sup>2</sup>

(1. College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Fuling Agricultural Committee, Chongqing 408000, China)

**Abstract:** 【Objective】Purple soil is a key soil resource for development of the agriculture Southwest China. A proportion of the purple soil has been somewhat acidified. A better understanding of the composition of exchangeable cations in acid purple soil and its influence on subsequent acidification processes of the soil is conducive to potential acidification risk assessment of the soil.

【Method】In this study, a total of 38 acid purple soil samples were collected from Hechuan District, Chongqing Municipality for analysis of physico-chemical properties and determination of acid buffering capacity. Acidification degree of the purple soil

\* 国家自然科学基金项目 (41701256)、重庆市博士后项目 (Xm2016076) 和中央高校基本业务费专项 (XDJK2019B036) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41701256), the Postdoctoral Science Foundation of Chongqing in China (No. Xm2016076) and the Fundamental Research Funds of the Central Universities of China (No. XDJK2019B036)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zhongyili@swu.edu.cn

作者简介: 刘莉 (1996—), 女, 青海海东人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: 1324392520@qq.com

收稿日期: 2019-05-05; 收到修改稿日期: 2019-09-10; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2019-10-29

samples was evaluated based on their respective pH values and content of exchangeable acidity. Comparison between the samples of purple soils and some zonal soils (Alfisol, Ultisol, and Oxisol) was performed in content of exchangeable bases and cation exchangeable capacity (CEC). And then, contributions of minerals to base cations and CEC were discussed in detail. In the end, effects of exchangeable cations on acid buffering capacity of the purple soils were analyzed. 【Result】 Some of the soil samples, about 65%, show that the purple soil was acidified seriously with soil pH being  $< 5.5$ . Fortunately, the portion of acidified purple soil was still quite high in content of exchangeable base cations and cation exchange capacity (CEC), with  $\text{Ca}^{2+}$  being the highest in content ( $13.3 \pm 5.27$ )  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , and  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  being ( $0.267 \pm 0.190$ ), ( $0.196 \pm 0.116$ ), and ( $3.91 \pm 1.15$ )  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively. The average content of exchangeable base cations was 11.8 times as high as the content of exchangeable acidity, even though the highest content of soil exchangeable acidity in the purple soil reached up to  $6.40 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Compared to the acid soils developed in the subtropical and tropical regions of China, the acid purple soil was significantly higher in CEC than Ultisol and Oxisol. The content of exchangeable  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the purple soil was 5.9 and 3.9 times as high as that in Ultisol. In terms of soil minerals, the purple soil was dominated with quartz, mica, K-feldspar, albite, montmorillonite, illite, kaolinite and hematite. The abundant clay minerals, especially montmorillonite, increased the amount of surface negative charge of the purple soil and, correspondingly, enhanced adsorptive ability of the purple soil for base cations. And intensified weathering of the soil replenished the soil with base cations, thus stabilizing soil pH. Further analyze of content of organic matter in the purple soil shows that the purple soil was much lower than Alfisol, Ultisol, and Oxisol in content of organic matter. As a consequence, the minerals in the soil were the main contributors of surface charges in the purple soil. Acid buffering capacity of the purple soil varied in the range of  $3.18\text{--}25.6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}$ , and was significantly and positively related to exchangeable bases and CEC in the soil, which means a high content of base cations and CEC helps enhance soil acid buffering capacity, thus retarding acidification of the purple soil. 【Conclusion】 Though the purple soil in some areas is quite serious in acidification, as affected by its soil forming parent materials and weathering degree of the soil, the soil has an abundance of base cations, which help retard the process of soil acidification. These are the characteristics of soil acidification of the purple soil relative to the acid soils in other areas.

**Key words:** Acid purple soil; Acid buffering capacity; Exchangeable base cations; Negative surface charge; Clay mineral

紫色土是我国的一种特殊土壤，是一种由形成于白垩系至三叠系的紫色岩层发育而来的幼年土，主要分布于我国西南丘陵地区<sup>[1]</sup>。紫色土风化程度不深，尚处于脱钙和积钙阶段，土壤的脱硅富铝化过程弱，具有矿物组成复杂、矿质养分含量丰富的特点<sup>[2-3]</sup>。因此，紫色土被广泛耕作并成为西南地区极为重要的农业种植区域，在粮、油、果、菜等产业中发挥着不可替代的重要作用<sup>[4]</sup>。但近年来的研究发现，受自然和人为因素的影响，即使是发育程度较浅的紫色土也存在较为严重的酸化问题<sup>[5]</sup>。自然方面，由于西南丘陵地区土壤坡度较大，降雨淋溶作用较强，水土在丘陵不同地形、部位重新分配，造成从丘陵顶部至底部紫色土的发育程度逐渐增大<sup>[6-7]</sup>。谭孟溪等<sup>[8]</sup>发现由于盐基离子淋溶过程和复盐基过程的相对强弱不同，紫色母岩发育的土壤中酸性土壤所占比例从坡上部的 19% 增加至坡底部的 76%。人为方面，作物收获导致的土壤盐基离子不平衡、酸沉降和不合理氮肥施用是导致紫色土酸化

的主要原因<sup>[5]</sup>。李士杏和王定勇<sup>[9]</sup>在 2005 年发表的研究论文中比较了 1983—1985 年和 2002 年采集的紫色土样品 pH 变化情况：在 20 世纪 80 年代，酸性紫色土中强酸性土壤（ $\text{pH} \leq 5.5$ ）所占比例为 39.5%；到 2002 年，种植玉米的旱地土中强酸性土壤占酸性紫色土比例为 51.5%，水稻土中强酸性土壤占酸性紫色土比例为 58.3%；研究结果认为，受酸沉降的影响，此 20 年间大部分紫色土已发生酸化，且酸化程度日益加深<sup>[9]</sup>。不仅仅是酸沉降，氮肥施用也会造成紫色土酸化<sup>[10-11]</sup>。Zhang 等<sup>[12]</sup>基于长期定位试验分析了 25 年间（1991—2015）氮肥施用对紫色土（ $\text{pH} 7.7$ ）酸化程度的影响：相比于对照处理，施用尿素和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  处理使紫色土的 pH 分别降低了 0.9 和 2.0 个单位，交换性盐基总量分别降低了 10% 和 16%。可见受各种因素的影响，紫色土已经出现一定程度酸化。

紫色土在我国西南地区分布广泛，紫色土的酸化问题已对西南地区的农业生产产生负面影响。王

齐齐等<sup>[13]</sup>研究发现西部地区紫色土近 30 年来土壤 pH 呈现显著下降趋势,较初始监测阶段降低了 0.24 个单位,并通过冗余分析认为紫色土 pH 降低是该地区小麦产量降低的主要原因。此外,紫色土酸化后导致土壤盐基离子损失和土壤酸缓冲性能下降以及磷素的缺乏<sup>[14]</sup>,还使土壤中 Cd、Zn 等重金属对植物的毒害作用增强<sup>[15]</sup>。为此,已有关于酸化紫色土改良的工作开展。如黄容等<sup>[16]</sup>认为采用施用量为 12 000~15 000 kg·hm<sup>-2</sup>的锯木灰渣可对退化紫色土的酸度有较好的改良效果。可以看出,目前关于紫色土酸化的研究主要集中于土壤的酸化程度、酸化影响因素、酸化危害和改良,有关紫色土的酸缓冲特征和潜在酸化风险的研究较少。程永毅等<sup>[17]</sup>的研究表明紫色土的酸化特征不同于黄壤和砖红壤等地带性土壤,紫色土酸化后的交换性酸含量显著高于黄壤和砖红壤,存在较大的铝毒害风险,但丰富的矿物组成又能使强酸化的紫色土含有相对较高的盐基饱和度。这种独特的酸化特征可能对酸性紫色土的后续酸化过程有着重要影响。因此,本研究拟通过采样分析和酸缓冲试验研究酸性紫色土的盐基成分特征及其对紫色土酸缓冲能力的影响,为更好地治理西南地区的土壤酸化问题提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 土壤样品采集

于 2016 年 4 月在重庆市合川区采集土壤样品,该地区主要地貌类型为紫色丘陵地貌,成土母质主要为中生代侏罗系沙溪庙组(J<sub>2</sub>s)的紫色砂岩和泥岩。土壤采集方式为在合川整个区域范围内均匀布点,采集不同发育程度的耕层土壤样品共计 84 个<sup>[8]</sup>。室内风干后磨细过筛并测定土壤 pH,共获得 pH≤6.5 的酸化紫色土 38 个。将 38 个酸化紫色土用于本研究中的理化性质分析和酸缓冲容量测定。

### 1.2 理化性质分析

采用常规方法测定了各土壤样品的 pH、有机质、交换性酸、交换性盐基阳离子和阳离子交换量(CEC)<sup>[18]</sup>。土壤 pH 采用电位法(土:水=1:2.5)测定;土壤有机质采用重铬酸钾容量法—外加热法测定;交换性酸和交换性 H<sup>+</sup>采用 KCl 淋溶—中和滴定法测定;交换性 K<sup>+</sup>、交换性 Na<sup>+</sup>采用 NH<sub>4</sub>OAc 交

换—火焰光度法测定;交换性 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>采用 NH<sub>4</sub>OAc 交换—原子吸收分光光度法(Z-5000,日本日立)测定;CEC 采用 NH<sub>4</sub>OAc 交换—蒸馏法测定。

为了解不同阳离子交换性能土壤的矿物组成特征,从供试土壤中选择了 3 个相同 pH(pH=5.2)但 CEC 不同(分别为 7.94, 10.1 和 18.5 cmol·kg<sup>-1</sup>)的土样进行土壤晶型矿物成分分析。为减少石英峰的干扰并进一步明确紫色土黏粒中的矿物组成情况,通过静水沉降法提取小于 1 μm 粒径的土壤胶体并测定晶型矿物成分。具体方法是将土样和胶体用玛瑙研钵磨细过 300 目筛后压片,然后采用 X 射线衍射仪(XRD, XD-3 型,北京普析)测定。X 射线衍射采用 Cu 靶辐射,电压为 30 kV,电流为 30 mA。扫描范围为 2°~52°,扫描步长 0.02°,扫描速度为 2°·min<sup>-1</sup>。然后将获得的土样 XRD 图谱用 MDI Jade 5.0 软件进行比对分析,进行矿物鉴定。

### 1.3 土壤酸碱缓冲容量试验

土壤酸碱缓冲容量的测定方法为向土壤中加入不同量的外源酸和碱并测定平衡后土壤悬液的 pH,计算得到单位 pH 变化土壤所需酸/碱的量。具体试验步骤为<sup>[19]</sup>:称取 8.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于 100 mL 塑料杯中,每个土样分别加入 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 和 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 后,加无 CO<sub>2</sub> 纯水补充至 20 mL(即悬液中外源酸或碱的浓度分别为 0、6.25、12.5、25.0、37.5 和 50.0 mmol·kg<sup>-1</sup>)。加盖密封放置 72 h,其间摇动 3~4 次。最后一次摇完后静置 2 h,采用电位法测定不同处理土样的 pH。

### 1.4 数据处理

交换性 Al<sup>3+</sup>=交换性酸-交换性 H<sup>+</sup>;交换性盐基总量=交换性 K<sup>+</sup>+交换性 Na<sup>+</sup>+交换性 Ca<sup>2+</sup>+交换性 Mg<sup>2+</sup>。利用 Excel 2016、Origin Pro 9.0 和 SPSS 18.0 软件对数据进行统计分析和作图。采用单因素分析法(One-way ANOVA)进行数据间的差异性分析,采用皮尔森(Pearson)相关系数进行相关性分析。文中数据表示方式均为均值±标准差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫色土酸度特征

土壤的 pH 和交换性酸含量分别为酸性土壤的

活性酸度和潜性酸度指标。供试 38 个酸性紫色土的 pH 为  $5.34 \pm 0.57$ 。大部分土壤酸化较为严重, pH 小于 5.5 的强酸性土壤有 23 个, 占样品总量的 60.5% (图 1)。土壤交换性酸由交换性  $\text{Al}^{3+}$  和交换性  $\text{H}^+$  组成。铝离子的形态受 pH 的影响极大<sup>[20]</sup>。当溶液 pH 在 5.5~8.5 之间时, 铝离子主要以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀的形态存在; 当溶液 pH 小于 5.5 时, 溶液中铝离子的主要形态为  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  和  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ , 并有少量的  $\text{Al}^{3+}$  产生; 随着溶液 pH 的进一步降低, 铝离子在溶液中的存在形态逐渐以  $\text{Al}^{3+}$  为主。 $\text{Al}^{3+}$  可被表面带负电荷的土壤胶体所吸附, 成为交换性  $\text{Al}^{3+}$ 。所以, 当土壤 pH 大于 5.5 时, 土壤中几乎不含交换性  $\text{Al}^{3+}$ , 土壤交换性酸以交换性  $\text{H}^+$  为主<sup>[8]</sup>。随着土壤 pH 的降低, 土壤交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量呈指数倍数增加并成为交换性酸的主要组成部分 (图 1)。因此, 受土壤 pH 的影响, 供试土壤的交换性  $\text{Al}^{3+}$  和交换性酸的含量差异较大, 变异系数分别为 134% 和 109%。

本研究中供试土壤的 pH 和交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量的范围分别为 4.30~6.50 和 0~6.40  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (图 1)。较低的 pH 和较高的土壤交换性酸含量增加了作物遭受铝毒害的风险。Baquy 等<sup>[21]</sup>研究发现玉米在黄土母质发育的黄棕壤、第四纪红土、花岗岩和第三纪红砂岩发育的红壤上遭受铝毒害的 pH 阈值分别为 4.46、4.73、4.77 和 5.07, 遭受铝毒害的交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量阈值分别为 2.74、1.99、1.93 和 1.04  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。红壤中种植的小麦遭受铝毒害的 pH 和交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量阈值分别为 5.29 和 0.56  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[22]</sup>。但目前尚无有关紫色土对作物产生酸毒害阈值的研究。若以 Baquy 等<sup>[21]</sup>的研究结果为参考, 部分酸化紫色土的 pH 和交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量已达到对作物产生铝毒害的阈值, 有可能对某些作物产生铝毒害。因此, 从紫色土的酸度特征分析可以看出, 部分紫色土的酸化问题较为严重, 所以有关紫色土酸化阻控和酸化改良的研究亟待开展。

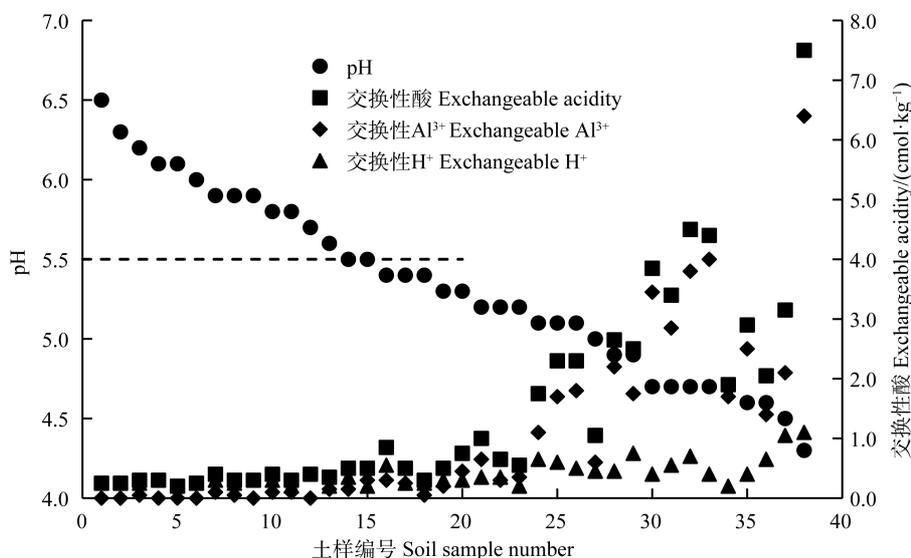


图 1 供试酸化紫色土的 pH 和交换性酸含量 ( $n=38$ )

Fig. 1 The pH and exchangeable acidities of acidified purple soils ( $n=38$ )

## 2.2 紫色土交换性盐基成分特征

供试紫色土的交换性盐基阳离子含量由大到小依次为: 交换性  $\text{Ca}^{2+}$ 、交换性  $\text{Mg}^{2+}$ 、交换性  $\text{K}^+$ 、交换性  $\text{Na}^+$  (表 1)。紫色土的交换性盐基阳离子含量较为丰富, 且交换性  $\text{Ca}^{2+}$  为交换性盐基阳离子的主要组成部分。供试土壤交换性盐基总量的均值为土壤交换性酸含量的 11.8 倍, 其中交换性  $\text{Ca}^{2+}$  和交

换性  $\text{Mg}^{2+}$  含量分别为交换性酸含量的 8.9 倍和 2.6 倍。土壤在酸化过程中, 土壤胶体表面所吸附的盐基阳离子不断被致酸离子所取代, 导致交换性酸含量增加、交换性盐基含量降低、盐基饱和度下降。在本研究中, 尽管供试紫色土的交换性酸含量相对较高, 但紫色土富含盐基阳离子, 土壤仍具有较高的盐基饱和度。

表 1 供试紫色土的交换性盐基含量

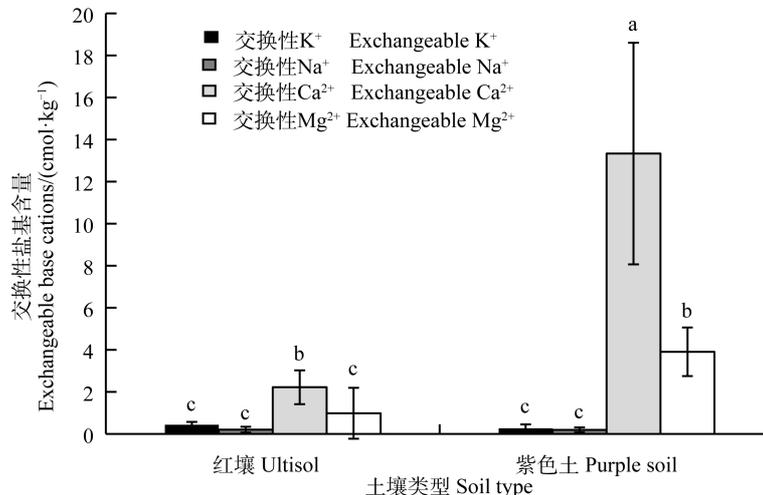
Table 1 Exchangeable base cations in the tested purple soil / (cmol·kg<sup>-1</sup>)

	交换性 K <sup>+</sup> ①	交换性 Na <sup>+</sup> ②	交换性 Ca <sup>2+</sup> ③	交换性 Mg <sup>2+</sup> ④	盐基总量⑤
变幅⑥	0.077 0~1.01	0.065 0~0.652	4.25~22.8	1.20~5.94	5.71~28.6
均值±标准差⑦	0.267±0.190	0.196±0.116	13.3±5.27	3.91±1.15	17.7±6.04
变异系数⑧/%	71.1	59.4	39.5	29.5	34.1

① Exchangeable K<sup>+</sup>, ② Exchangeable Na<sup>+</sup>, ③ Exchangeable Ca<sup>2+</sup>, ④ Exchangeable Mg<sup>2+</sup>, ⑤ Base cations, ⑥ Range, ⑦ Mean ±Std. deviation, ⑧ Coefficient of variation.

为进一步证明紫色土具有较高的盐基阳离子含量, 将本研究中紫色土的盐基阳离子含量和地带性酸性土壤红壤的盐基阳离子含量进行了比较(图 2)。其中 8 个红壤的盐基阳离子含量数据引自李九玉等<sup>[23]</sup>( $n=1$ )、袁金华和徐仁扣<sup>[24]</sup>( $n=1$ )、时仁勇等<sup>[25]</sup>( $n=5$ )、卢再亮等<sup>[26]</sup>( $n=1$ )已发表的研究数据。从图 2 可以看出, 同紫色土的盐基组成大小顺序相似, 红壤的交换性盐基阳离子主要为交换性 Ca<sup>2+</sup>, 其次为交换性 Mg<sup>2+</sup>。由于交换性 K<sup>+</sup>和交换性 Na<sup>+</sup>的含量均较

低, 两种土壤的交换性 K<sup>+</sup>和交换性 Na<sup>+</sup>的含量差异不显著。但紫色土的交换性 Ca<sup>2+</sup>和交换性 Mg<sup>2+</sup>含量极显著高于红壤的交换性 Ca<sup>2+</sup>和交换性 Mg<sup>2+</sup>含量。紫色土的交换性 Ca<sup>2+</sup>和交换性 Mg<sup>2+</sup>含量分别为红壤的交换性 Ca<sup>2+</sup>和交换性 Mg<sup>2+</sup>含量的 5.9 倍和 3.9 倍。此外, 进一步计算得到紫色土的交换性盐基总量为红壤交换性盐基总量的 4.6 倍。所以, 可以得出酸化紫色土相对于红壤等地带性酸性土壤具有更高的盐基阳离子含量。



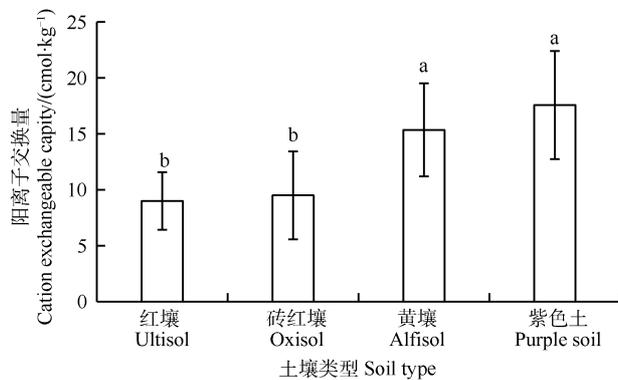
注: 红壤的交换性盐基含量引自参考文献[23-26]。图中字母不同表示测试指标间数据差异显著 ( $P<0.05$ )。Note: The exchangeable base cations of Ultisol were cited from references [23-26]. Different letters in this figure indicate significant differences among test parameters at  $P<0.05$ .

图 2 紫色土 ( $n=38$ ) 与红壤 ( $n=8$ ) 的交换性盐基含量比较Fig. 2 Comparison between purple soil ( $n=38$ ) and Ultisol ( $n=8$ ) in ratio of exchangeable base cations

由于盐基阳离子吸附于土壤胶体表面的负电荷位点上, 因此土壤的交换性盐基阳离子含量受土壤胶体表面的负电荷量影响。CEC 能够反映出土壤的负电荷量水平<sup>[27]</sup>。通过分析 Li 等<sup>[28]</sup>已发表的地带性土壤的 CEC 数据 (黄壤 3 个、红壤 13 个和砖红壤 50 个) 并与本研究中供试紫色土的 CEC 进行比较 (图 3)。

发现紫色土的 CEC 与其他地带性的酸性土壤存在较大差异。从紫色土、黄壤、砖红壤到红壤, 土壤的 CEC 逐渐降低。除与黄壤间的差异未达到显著水平以外, 紫色土 CEC 显著高于红壤和砖红壤, 表现出随着土壤发育程度的增加, 土壤 CEC 逐渐降低<sup>[29]</sup>。这是由于砖红壤、红壤和黄壤等地带性土壤的发育程度较深, 成

土物质的风化淋溶彻底,脱硅富铝化程度较强,铁、铝氧化物产生明显的富集,从而使土壤净负电荷大为减小,CEC 较低<sup>[30]</sup>。而紫色土是由紫色母岩发育而来的一种幼年土,风化程度不高,尚处于脱钙和积钙阶段,脱硅富铝化程度较弱,矿物成分含量丰富<sup>[31]</sup>。土壤 CEC 决定了土壤表面阳离子交换位点的数量,交换位点数量越多,土壤能够吸附的盐基阳离子也就更多,因此紫色土相比于其他地带性的酸性土壤具有更高的盐基阳离子含量。高的盐基阳离子含量对紫色土的酸缓冲能力具有重要意义。



注:黄壤、红壤和砖红壤的 CEC 值引自参考文献[28]。图中字母不同表示测试指标间数据差异显著 ( $P < 0.05$ )。Note: The CECs of Alfisol, Ultisol and Oxisol were collected from reference [28]. Different letters in this figure indicate significant differences among test parameters at  $P < 0.05$ .

图3 紫色土 ( $n=38$ ) 与黄壤 ( $n=3$ )、红壤 ( $n=13$ ) 和砖红壤 ( $n=50$ ) 的 CEC 比较

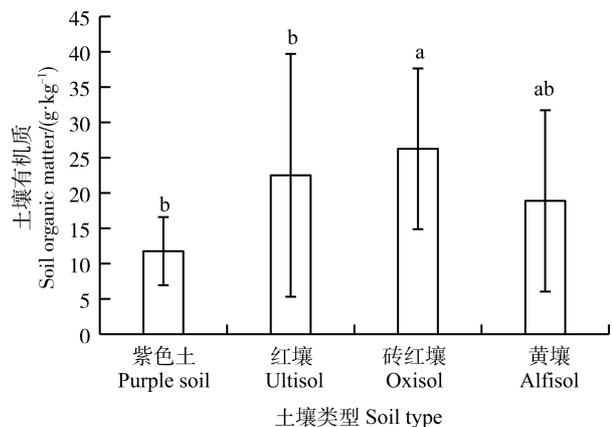
Fig. 3 Comparison of purple soil ( $n=38$ ) with Alfisol ( $n=3$ ), Ultisol ( $n=13$ ) and Oxisol ( $n=50$ ) in of CEC content

### 2.3 紫色土高交换性盐基含量成因

土壤的盐基阳离子来源主要受成土母质的影响,而土壤胶体表面的吸附特征和土壤所遭受的淋溶作用强弱共同决定了土壤中交换性盐基阳离子的含量<sup>[32-33]</sup>。土壤胶体的表面负电荷量决定了土壤对盐基阳离子的交换和吸附特征。而土壤胶体表面电荷量主要源于土壤有机质和黏土矿物等有机无机胶体。在图4中,比较了供试紫色土与Li等<sup>[28]</sup>已发表文章中黄壤(1个)、红壤(3个)和砖红壤(7个)三种地带性土壤耕层土壤(0~20 cm)的有机质含量和程永毅等<sup>[17]</sup>已发表文章中黄壤(1个)耕层土壤(0~20 cm)的有机质含量,可以看出,紫色土

的有机质平均含量低于三种地带性土壤。

紫色土的有机质含量低于其他地带性酸性土壤,但紫色土的盐基阳离子含量和 CEC 均高于其他地带性土壤。紫色土的成土时间较短,土壤中矿质组分丰富。因此,紫色土的无机黏土矿物成分可能是其具有高盐基阳离子含量的主要原因。图5所示的是3个相同 pH、不同 CEC 的酸性紫色土及其胶体的 XRD 图谱。对 XRD 图谱进行矿物鉴定,进一步计算出各衍射峰的积分强度和峰高,采用 K 值法<sup>[34]</sup>计算得到各晶形矿物的相对含量如表2所示。可以看出,通过提取土壤胶体能明显地减少石英峰干扰,更好地展示紫色土丰富的矿物组成。紫色土中可鉴定出来的矿物组分主要包括白云母、蒙脱石、伊利石、高岭石、长石(钾长石和钠长石)和赤铁矿等矿物。其中,蒙脱石和伊利石在紫色土黏粒中的含量最为丰富,其次为石英和白云母,长石、高岭石和赤铁矿的含量最低。而我国南方热带和亚热带地区广泛分布的地带性酸性土壤(红壤和砖红壤)由于强烈的风化和淋溶作用,土壤的黏土矿物以高岭石为主,且富含铁铝氧化物<sup>[35]</sup>。相比而言,紫色土丰富的黏土矿物组成可以使矿物在风化过程中释



注:黄壤、红壤和砖红壤的有机质含量引自参考文献[17, 28]。图中字母不同表示测试指标间数据差异显著 ( $P < 0.05$ )。Note: The organic matter contents of Alfisol, Ultisol and Oxisol were collected from reference [17] and [28]. Different letters in this figure indicate significant differences among test parameters at  $P < 0.05$ .

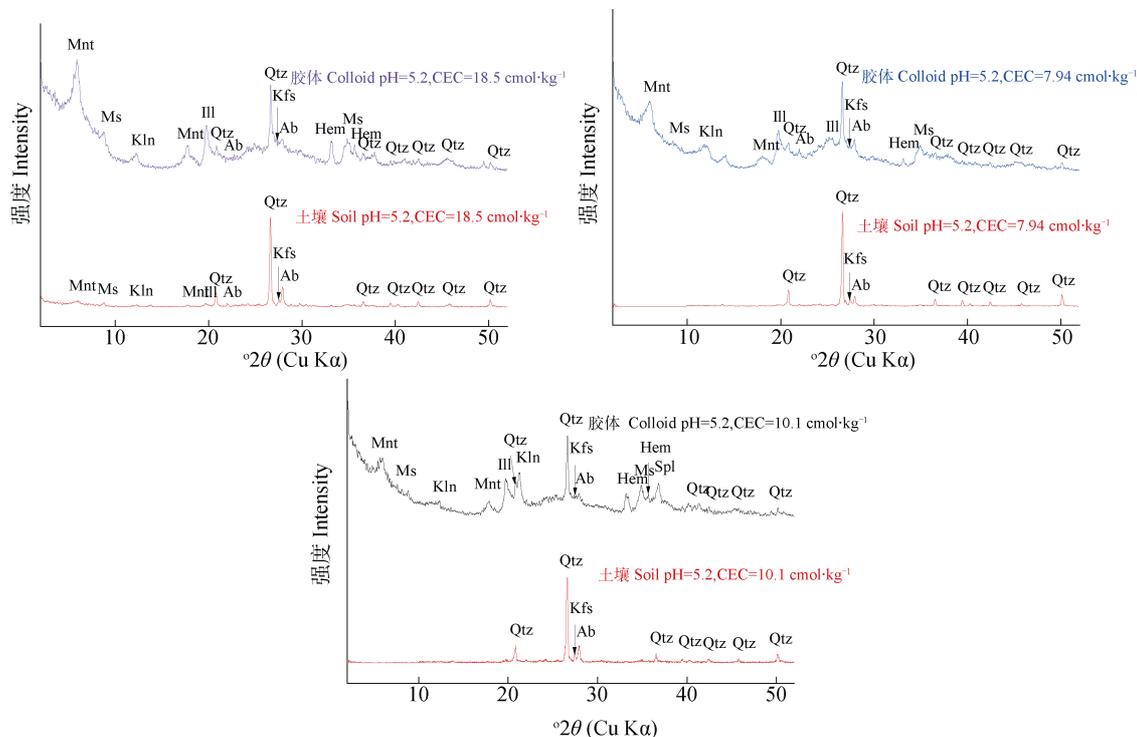
图4 紫色土与黄壤 ( $n=2$ )、红壤 ( $n=3$ ) 和砖红壤 ( $n=7$ ) 地带性土壤的有机质含量比较

Fig. 4 Comparison of purple soil with Alfisol ( $n=2$ ), Ultisol ( $n=3$ ), and Oxisol ( $n=7$ ) in of soil organic matter content

放更多的盐基阳离子，增加紫色土的盐基阳离子含量和盐基饱和度。

不同矿物组分对土壤的表面负电荷量贡献不同。通常含较多蛭石和蒙脱石的土壤表面负电荷量较高，含较高岭石和铁铝氧化物的土壤表面负电荷量较低<sup>[36]</sup>。在溶液 pH 为近中性条件下，蒙脱石的 CEC 为 70~100 cmol·kg<sup>-1</sup>，高岭石的 CEC 为 3~15 cmol·kg<sup>-1</sup>，伊利石的 CEC 为 10~40 cmol·kg<sup>-1</sup>，

长石的 CEC 为 0.5~1.0 cmol·kg<sup>-1</sup>，石英的 CEC 为 0.6~5.3 cmol·kg<sup>-1</sup><sup>[37]</sup>，云母的 CEC 为 1~15 cmol·kg<sup>-1</sup><sup>[38]</sup>。赤铁矿的等电点 pH 为 7~9，在酸性或中性环境中表面带净正电荷，因此对土壤的 CEC 贡献极低<sup>[39]</sup>。可见，2:1 型黏土矿物蒙脱石对紫色土的表面负电荷量有较大的贡献作用。表 2 中，相比于 2 号和 3 号土样的蒙脱石含量(15%和 17%)，1 号紫色土样品中较高的蒙脱石含量(22%)可能是



注：Mnt-蒙脱石、Ms-云母、Kln-高岭石、Qtz-石英、Kfs-钾长石、Ab-钠长石、Ill-伊利石、Hem-赤铁矿、Spl-尖晶石。Note: Mnt-Montmorillonite, Ms-Mica, Kln-Kaolinite, Qtz-Quartz, Kfs-K-feldspar, Ab-Albite, Ill-Illite, Hem-Hematite, Spl-Spinel.

图 5 相同 pH 不同 CEC 的紫色土及其胶体的 XRD 图谱

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of purple soils with the same in pH but different in CEC and their soil colloids

表 2 紫色土土壤和胶体矿物组成

Table 2 Mineral composition of the purple soils and soil colloids determined with X-ray diffraction/%

土样编号	石英	云母	钾长石	钠长石	蒙脱石	伊利石	高岭石	赤铁矿
Soil number	Quartz	Mica	K-feldspar	Albite	Montmorillonite	Illite	Kaolinite	Hematite
1 <sup>1)</sup>	土壤 Soil	40	11	12	29	5	-	2
	胶体 Colloid	9	21	3	3	22	34	3
2 <sup>2)</sup>	土壤 Soil	48	-	23	29	-	-	-
	胶体 Colloid	15	9	4	5	15	44	3
3 <sup>3)</sup>	土壤 Soil	58	-	21	20	-	-	1
	胶体 Colloid	14	6	3	9	17	45	4

1) pH=5.2, CEC=18.5 cmol·kg<sup>-1</sup>, 2) pH=5.2, CEC=7.94 cmol·kg<sup>-1</sup>, 3) pH=5.2, CEC=10.1 cmol·kg<sup>-1</sup>.

其具有高 CEC 的主要原因。因此,丰富的矿物组成,尤其是较高的蒙脱石含量,是酸性紫色土具有较高盐基阳离子含量和表面负电荷量的主要原因。

### 2.4 紫色土酸缓冲容量

图 6 展示了 38 个供试土样其中 3 个土样的酸碱缓冲曲线(添加不同量的酸或碱后土壤悬液(土水比 1:2.5)的 pH)。土壤的酸/碱缓冲容量为单位土壤 pH 变化所需消耗的土壤酸/碱量,因此求得酸碱缓冲曲线的斜率即为土壤的酸/碱缓冲容量。可以看出,采用含 4 次幂的多项式方程可以较好地拟合供试紫色土的酸碱缓冲曲线,相关系数  $r$  均大于 0.99。对该多项式方程求导后可获得酸碱缓冲曲线的斜率方程,该方程表示的即是土壤的酸碱缓冲容量随土壤 pH 的变化情况。如图 6 中土样 1 的酸

碱滴定曲线方程为  $y = -0.431 4x^4 + 11.18x^3 - 104.0x^2 + 422.7x - 642.8$ ,  $R^2 = 0.999 3$ 。对该方程求导后得到的酸碱缓冲曲线斜率方程为  $dy/dx = -1.726x^3 + 35.53x^2 - 207.9x + 422.7$ , 将特定的 pH 取值  $x$  带入该方程后即可求得土样 1 在此 pH 时的酸碱缓冲容量。由于主要目的是研究当前紫色土的阳离子交换特征与酸缓冲容量间的相互关系,因此计算当前土壤 pH 下(无外源  $H^+$  或  $OH^-$  加入)酸性紫色土的酸缓冲容量。如图 6 中土样 1、土样 2 和土样 3 不加酸或碱时的 pH 分别为 5.20、5.17 和 4.74, 因此计算得到土样 1、土样 2 和土样 3 在对应 pH 下的酸缓冲容量分别为 5.66、71.6 和 6.63  $mmol \cdot kg^{-1} \cdot pH^{-1}$ 。按照同样的酸缓冲容量计算方法,计算得到全部 38 个土样在当前 pH 时土壤的酸缓冲容量如图 7 所示。

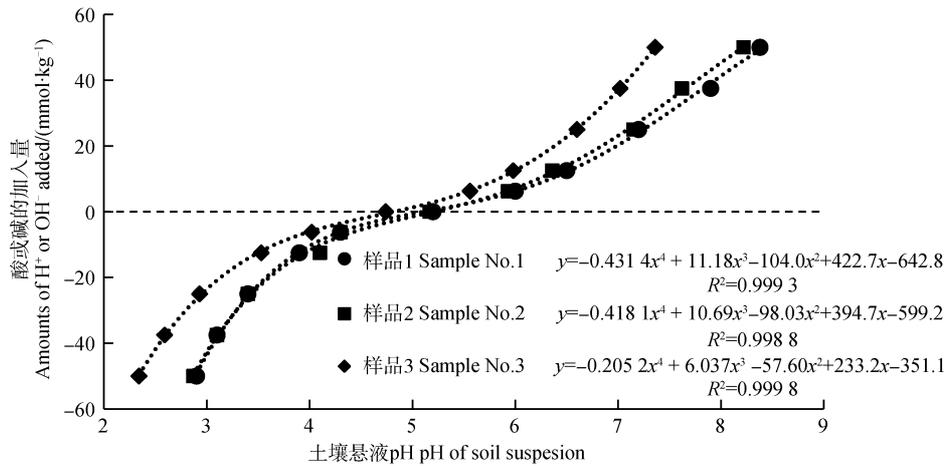


图 6 不同酸碱添加量下紫色土的 pH

Fig. 6 The pH of the purple soils relative to acid or alkali amendment rate

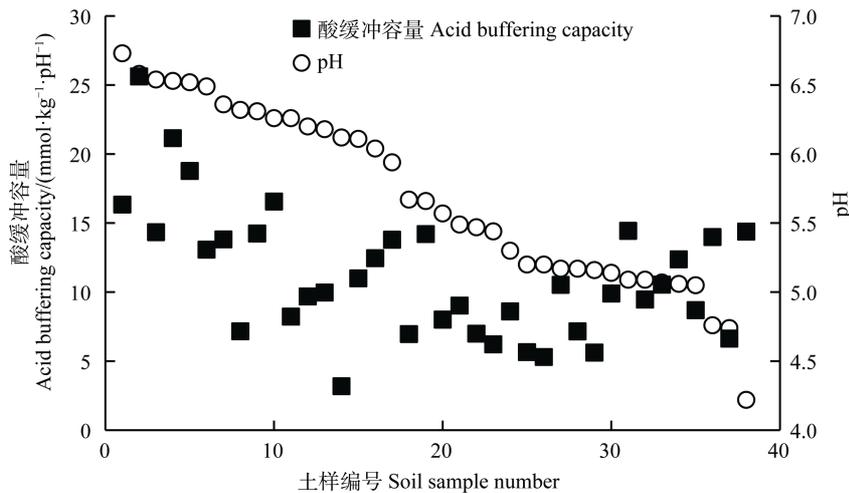


图 7 供试酸性紫色土的酸缓冲容量

Fig. 7 Acid buffering capacities of the tested acid purple soils

将土壤酸缓冲容量与 pH 和交换性阳离子指标分别进行相关性分析 (表 3)。可以看出, 土壤酸缓冲容量与土壤 pH 呈正相关性 ( $r=0.309$ ,  $P=0.059$ ), 与土壤交换性酸呈负相关性 ( $r=-0.051$ ,  $P=0.761$ ), 但均未达到显著性水平。而土壤酸缓冲容量与交换性盐基阳离子 ( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ )、盐基总量和 CEC 均呈正相关性, 其中与交换性  $Ca^{2+}$ 、盐基总量和 CEC 的相关性达到极显著水平 (表 3)。这说明了酸性紫色土的酸缓冲容量与当前土壤的酸化程度相关性不显著, 而与土壤的盐基总量和 CEC 密切相关。当外源酸进入土壤后, 盐基阳离子可与致酸离子发生交换作用, 将致酸离子吸附在土壤胶体表

面, 降低土壤溶液中致酸离子的浓度, 从而达到缓冲土壤酸化的目的。土壤的交换性盐基阳离子含量越高, 土壤的酸缓冲容量越大, 所以交换性盐基阳离子对缓解土壤的进一步酸化具有重要意义。此外, CEC 是决定当前土壤交换性盐基阳离子含量的重要因素, 也影响着土壤后续能够吸附致酸离子的量, 因此对土壤的酸缓冲能力也有重要的影响。紫色土相对于其他地带性酸性土壤具有极高的交换性盐基阳离子含量和阳离子交换量 (图 2 和图 3), 这是在西南地区广泛分布的紫色土所具有的独特特征, 这对缓解西南地区土壤进一步酸化、保持土壤肥力具有非常重要的作用。

表 3 土壤酸缓冲容量与阳离子交换性成分间的相关系数

Table 3 Correlation coefficient of soil acid buffering capacity with soil exchangeable cations

	pH	交换酸 <sup>①</sup>	交换性 $K^+$ <sup>②</sup>	交换性 $Na^+$ <sup>③</sup>	交换性 $Ca^{2+}$ <sup>④</sup>	交换性 $Mg^{2+}$ <sup>⑤</sup>	盐基总量 <sup>⑥</sup>	CEC
酸缓冲容量 <sup>⑦</sup>	0.309	-0.051	0.339*	0.129	0.488**	0.248	0.486**	0.563**

注: \*\*, 相关性极显著,  $P<0.01$ ; \*, 相关性显著,  $P<0.05$ 。Note: \*\* and \* means significant correlation at  $P<0.01$  and  $P<0.05$ , respectively. ① Exchangeable acidity, ② Exchangeable  $K^+$ , ③ Exchangeable  $Na^+$ , ④ Exchangeable  $Ca^{2+}$ , ⑤ Exchangeable  $Mg^{2+}$ , ⑥ Base cations, ⑦ Acid buffering capacity.

### 3 结 论

近四十年来, 紫色土的酸化程度不断加剧。部分紫色土的酸化程度已达到对作物产生铝毒害的阈值, 并有可能对某些作物产生铝毒害。但由于紫色土的成土时间较短, 土壤的黏土矿物组成丰富, 因此相比于地带性酸性土壤, 酸性紫色土仍具有丰富的盐基阳离子和高的阳离子交换量, 尤其是交换性  $Ca^{2+}$  含量丰富。丰富的盐基阳离子含量能够对进入土壤中的酸起到较好的缓冲作用, 减缓紫色土的进一步酸化。这是成土时间较短的紫色土所特有的酸化特征。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] Fan H Z, Chen Q R, Qin Y S, et al. Soil carbon sequestration under long-term rice-based cropping systems of purple soil in Southwest China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2015, 14 ( 12 ): 2417-2425.
- [ 2 ] Li L, Du S H, Wu L S, et al. An overview of soil loss tolerance[J]. Catena, 2009, 78 ( 2 ): 93-99.
- [ 3 ] Zhou Z F, Shi X J, Zheng Y, et al. Abundance and community structure of ammonia-oxidizing bacteria and archaea in purple soil under long-term fertilization[J]. European Journal of Soil Biology, 2014, 60: 24-33.
- [ 4 ] Ci E, Tang J, Lian M S, et al. Higher category partition for purple soils in Chongqing in Chinese soil taxonomy[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55 ( 3 ): 569-584. [慈恩, 唐江, 连茂山, 等. 重庆市紫色土系统分类高级单元划分研究[J]. 土壤学报, 2018, 55( 3 ): 569-584.]
- [ 5 ] Li Q Q, Li S, Xiao Y, et al. Soil acidification and its influencing factors in the purple hilly area of southwest China from 1981 to 2012[J]. Catena, 2019, 175: 278-285.
- [ 6 ] Khan M, Gong Y B, Hu T X, et al. Effect of slope, rainfall intensity and mulch on erosion and infiltration under simulated rain on purple soil of south-western Sichuan Province, China[J]. Water, 2016, 8( 11 ): Article 528.
- [ 7 ] Wang H J, Shi X Z, Yu D S, et al. Factors determining soil nutrient distribution in a small-scaled watershed in the purple soil region of Sichuan Province, China[J]. Soil and Tillage Research, 2009, 105 ( 2 ): 300-306.
- [ 8 ] Tan M X, Liu L, Wang P S, et al. Effect of microtopography on the acidification characteristics of soils developed from purple parent rock[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55 ( 6 ): 1441-1449. [谭孟溪, 刘莉, 王朋顺, 等. 微地形作用下紫色母岩发育土

- 壤的酸化特征[J]. 土壤学报, 2018, 55(6): 1441—1449.]
- [ 9 ] Li S X, Wang D Y. A study of the acidification of purple soil in Chongqing in recent two decades[J]. Journal of Chongqing Normal University ( Natural Science Edition ), 2005, 22(1): 70—73. [李士杏, 王定勇. 重庆地区 20 年间紫色土酸化研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2005, 22(1): 70—73.]
- [ 10 ] Zhu X Y, Zhu B. Diversity and abundance of soil fauna as influenced by long-term fertilization in cropland of purple soil, China[J]. Soil and Tillage Research, 2015, 146: 39—46.
- [ 11 ] Wang W Q, Wang Z F, Gao M, et al. Effects of nitrogen application on exchangeable acidity and base saturation in purple soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, 28(3): 138—142. [汪文强, 王子芳, 高明, 等. 施氮对紫色土交换性酸及盐基饱和度的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(3): 138—142.]
- [ 12 ] Zhang Y T, de Vries W, Thomas B W, et al. Impacts of long-term nitrogen fertilization on acid buffering rates and mechanisms of a slightly calcareous clay soil[J]. Geoderma, 2017, 305: 92—99.
- [ 13 ] Wang Q Q, Xu H, Ma C B, et al. Change of soil fertility and productivity of purple soil in Western China in recent 30 years[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2018, 24(6): 1492—1499. [王齐齐, 徐虎, 马常宝, 等. 西部地区紫色土近 30 年来土壤肥力与生产力演变趋势分析[J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(6): 1492—1499.]
- [ 14 ] Wu Y, Yang J H, Wei C F. Chongqing tea garden soil acidification and fertility characters[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(6): 715—719. [吴云, 杨剑虹, 魏朝富. 重庆茶园土壤酸化及肥力特征的研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 715—719.]
- [ 15 ] Huang L. Effects of purple soil cadmium and zinc composite pollution on lettuce in acid rain stress[D]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2004. [黄亮. 酸雨胁迫下紫色土镉、锌复合污染对莴笋的影响[D]. 重庆: 西南农业大学, 2004.]
- [ 16 ] Huang R, Gao M, Lü S, et al. Effect of saw dust ash ameliorating degraded vegetable garden purple soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55(3): 695—706. [黄蓉, 高明, 吕盛, 等. 锯木灰渣改良退化菜园紫色土壤的效果研究[J]. 土壤学报, 2018, 55(3): 695—706.]
- [ 17 ] Cheng Y Y, Li Z Y, Bai Y Y, et al. Acidification characteristics of purple soil, yellow soil and latosol with electro dialysis method[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2018, 51(7): 1325—1333. [程永毅, 李忠意, 白颖艳, 等. 电渗析法研究紫色土、黄壤和砖红壤的酸化特征[J]. 中国农业科学, 2018, 51(7): 1325—1333.]
- [ 18 ] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [ 19 ] Cheng J M, Hu G L, Pan G X. New method for evaluating buffering capacity and equilibrium pH of paddy soil with simulation parameter[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2004, 23(3): 569—573. [成杰民, 胡光鲁, 潘根兴. 用酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤对酸缓冲能力的新方法[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 569—573.]
- [ 20 ] Liu Y. Distribution of Al (III) and Mn (III) forms on root surfaces and reductions of Mn oxides in rhizosphere of soybean and maize[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015. [刘源. 大豆和玉米根表铝和锰的形态分布及根际氧化锰的还原[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.]
- [ 21 ] Baqy MA A, Li J Y, Jiang J, et al. Critical pH and exchangeable Al of four acidic soils derived from different parent materials for maize crops[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(4): 1490—1499.
- [ 22 ] Baqy M A, Li J Y, Xu C Y, et al. Determination of critical pH and Al concentration of acidic Ultisols for wheat and canola crops[J]. Solid Earth, 2017, 8(1): 149—159.
- [ 23 ] Li J Y, Zhao A Z, Yuan J H, et al. Amelioration effects of crop residue-derived biochars on soil acidity and canola yield in red soil[J]. Soils, 2015, 47(2): 334—339. [李九玉, 赵安珍, 袁金华, 等. 农业废弃物制备的生物炭对红壤酸度和油菜产量的影响[J]. 土壤, 2015, 47(2): 334—339.]
- [ 24 ] Yuan J H, Xu R K. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(5): 472—476. [袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5): 472—476.]
- [ 25 ] Shi R Y, Li J Y, Xu R K, et al. Effects of bio-ash ameliorating red soil in acidity[J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, 52(5): 1088—1095. [时仁勇, 李九玉, 徐仁扣, 等. 生物炭对红壤酸度的改良效果[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 1088—1095.]
- [ 26 ] Lu Z L, Liu Z D, Li J Y, et al. Amelioration of acidified red soil by pyrolyzed wastewater sludges[J]. Soils, 2015, 47(2): 408—413. [卢再亮, 刘兆东, 李九玉, 等. 炭化生活污水污泥对酸化红壤的改良效果[J]. 土壤, 2015, 47(2): 408—413.]
- [ 27 ] Li Z Y, Li J Y, Liu Y, et al. Measurements of the streaming potential of clay soils from tropical and subtropical regions using self-made apparatus[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(17): 10461—10469.
- [ 28 ] Li J Y, Xu R K, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti-acidification agents in highly weathered soils[J].

- Journal of Soils and Sediments, 2012, 12 (6): 876—887.
- [ 29 ] Huang C Y, Xu J M. Soil science [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2010. [黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010.]
- [ 30 ] Gong Z T. Chinese soil taxonomy: Theory, method and practice [M]. Beijing: Science Press, 1999. [龚子同. 中国土壤系统分类[M]. 北京: 科学出版社, 1999.]
- [ 31 ] He Y R. Purple Soils in China, Part Two [M]. Beijing: Science Press, 2003. [何毓蓉. 中国紫色土-下篇[M]. 北京: 科学出版社, 2003.]
- [ 32 ] Yu T R, Chen Z C. Chemical process in soil development [M]. Beijing: Science Press, 1990. [于天仁, 陈志诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990.]
- [ 33 ] Ling D J, Zhang J E, Huang Q C, et al. Influences of simulated acid rain on leaching and release of base ions in latosol[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44 (3): 444—450. [凌大炯, 章家恩, 黄倩春, 等. 模拟酸雨对砖红壤盐基离子迁移和释放的影响[J]. 土壤学报, 2007, 44 (3): 444—450.]
- [ 34 ] Wang P S, Li Z Y, Feng B, et al. The coupling features of mineral composition and pH of purple soil under microtopography[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, 32 (4): 310—314. [王朋顺, 李忠意, 冯勃, 等. 微地形下紫色土的矿物组成和 pH 的耦合特征[J]. 水土保持学报, 2018, 32 (4): 310—314.]
- [ 35 ] Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils[M]. Beijing: Science Press, 1996. [于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.]
- [ 36 ] Zhou Q, Jiang J, Xu R K. Adsorption of Cu ( II ), Pb ( II ) and Cd ( II ) on colloidal and non-colloidal particles in two red soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55( 1 ): 131—138. [周琴, 姜军, 徐仁扣. Cu ( II )、Pb ( II ) 和 Cd ( II ) 在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较[J]. 土壤学报, 2018, 55 ( 1 ): 131—138.]
- [ 37 ] Carroll D. Ion exchange in clays and other minerals[J]. Geological Society of America Bulletin, 1959, 70 ( 6 ): 749.
- [ 38 ] Misaelides P, Godelitsas A, Harissopoulos S, et al. Interaction of granitic biotite with selected lanthanides and actinides[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, 247 ( 2 ): 325—328.
- [ 39 ] Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 253 ( 1 ): 77—87.

(责任编辑: 陈荣府)