

DOI: 10.11766/trxb201809200474

马任甜, 胡斐南, 刘婧芳, 许晨阳, 杨志花, 王子龙, 赵世伟. 黄土高原植被恢复过程中土壤表面电化性质演变特征[J]. 土壤学报, 2020, 57(2): 392-402.

MA Rentian, HU Feinan, LIU Jingfang, XU Chenyang, YANG Zhihua, WANG Zilong, ZHAO Shiwei. Evolution of Soil Surface Electrochemical Characteristics with Vegetation Restoration on Loess Plateau in Ziwuling Area[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(2): 392-402.

黄土高原植被恢复过程中土壤表面电化性质演变特征*

马任甜^{1, 2}, 胡斐南^{1, 2, 3}, 刘婧芳^{1, 2}, 许晨阳¹, 杨志花³, 王子龙^{1, 2}, 赵世伟^{1, 2, 3†}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室(西北农林科技大学), 陕西杨凌 712100; 3. 中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西杨凌 712100)

摘要: 土壤胶体表面所带电荷是土壤具有一系列物理、化学性质的根本原因。表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电场强度以及表面电位是土壤胶体颗粒重要性质, 影响土壤中物理、化学、生物化学过程。运用带电颗粒表面性质联合分析法, 测定黄土高原子午岭地区不同植被类型下土壤表面电荷性质, 研究自然植被恢复过程对土壤表面电荷性质的影响。结果表明: 随着植被的演替, 子午岭林区土壤表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度均随植被的恢复增加, 变化范围分别为 $10.88 \sim 19.85 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $40.67 \sim 61.71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.22 \sim 0.31 \text{ c} \cdot \text{m}^{-2}$, 平均值分别为 $16.18 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $54.88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.28 \text{ c} \cdot \text{m}^{-2}$, 土壤表面电场强度达 $10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 数量级; 土壤黏粒、有机碳含量是影响表面电荷性质的主要因素, 解释率分别为 62.5% 和 27.9%; 土壤基本性质对表面电荷性质的影响由强到弱依次为: 黏粒、有机碳、砂粒、全氮、C/N、粉粒、碳酸钙、pH。研究结果对于进一步认识黄土高原土壤颗粒表面性质, 加深理解土壤中发生的一系列物理化学过程具有重要意义。

关键词: 表面电荷性质; 土壤胶体; 植被恢复; 黄土高原

中图分类号: S153.2 文献标志码: A

Evolution of Soil Surface Electrochemical Characteristics with Vegetation Restoration on Loess Plateau in Ziwuling Area

MA Rentian^{1, 2}, HU Feinan^{1, 2, 3}, LIU Jingfang^{1, 2}, XU Chenyang¹, YANG Zhihua³, WANG Zilong^{1, 2}, ZHAO Shiwei^{1, 2, 3†}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. Institute of Soil and Water Conservation, CAS & Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 It is well known that some fine particles of the soil carry charges, which are basically concentrated on soil colloids. The charges on the soil surface account for a series of physical, chemical and physiochemical properties of the

* 国家自然科学基金项目(41601236, 41701261)、中国科学院西部之光项目(XAB2016B07)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41601236, 41701261) and the "Light of West China" Program from the Chinese Academy of Sciences (No. XAB2016B07)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: swzhao@nwfau.edu.cn

作者简介: 马任甜(1991—), 女, 陕西延安人, 博士研究生, 主要从事土壤电化性质方面研究。E-mail: 18700468706@163.com

收稿日期: 2018-09-20; 收到修改稿日期: 2018-11-29; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2019-01-09

soil. Surface potential, surface charge density, surface electric field intensity, specific surface area and surface charge number are important property parameters of soil colloidal particles. The researches on charge properties and interactions of charged surface with ions, electrons and protons are the foci of the study on soil electro-chemistry. Differences in surface charge properties directly affect surface chemical and physicochemical mechanisms of the soil. Therefore, it is of important significance to have accurate understanding of soil surface electrochemical properties to rational utilization of soil resources. However, it is still unclear how soil surface charge properties evolve with vegetation restoration in the Ziwoing area.

【Method】For this study the method of combined analysis of surface properties was applied to measure surface potential and surface charge density of the soils varying in vegetation in the Ziwoing area. This method can be used to get surface potential and surface charge density without the need for the data of specific surface area, thus making easier to measure surface charge properties. Correlation analysis and redundancy analysis were adopted to explore effects of basic physical and chemical properties of the soil on its surface charge properties. 【Results】Results show that with the vegetation evolving in the Ziwoing area, physical and chemical properties of the soil gradually improved; soil bulk density and calcium carbonate content decreased, varying in the range of $1.04\sim 1.27\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $80.09\sim 149.95\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and being $1.16\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $113.52\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ on average, respectively; contents of organic carbon, total nitrogen and clay increased, varying in the range of $7.12\sim 17.84\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.94\sim 1.16\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $18.26\sim 22.10\%$, and being $12.19\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $1.24\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 20.52% on average, respectively; and surface charge properties of the soil particles in the soil altered too, with surface charge number, specific surface area, and surface charge density increasing, varying in the range of $10.88\sim 19.85\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $40.67\sim 61.71\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.22\sim 0.31\text{ c}\cdot\text{m}^{-2}$, being $16.18\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $54.88\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.28\text{ c}\cdot\text{m}^{-2}$, on average, respectively and surface electric field intensity reaching as high as $10^8\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ in order of magnitude. Soil clay and organic carbon content are the main factors affecting surface charge properties, explaining 62.5% and 27.9% of the changes, respectively. In terms of impact on surface charge properties, soil properties displayed an order of clay > organic carbon > sand > total nitrogen > C/N > silt > calcium carbonate > pH. 【Conclusion】The findings of this study have deepened our understanding of the surface charge properties of the soil in the Loess Plateau, and provided a theoretical basis for better explaining the microscopic processes and macroscopic phenomena occurring in the soil with vegetation restoration.

Key words: Surface charge properties; Soil colloid; Vegetation restoration; Loess Plateau

土壤胶体是土壤中活跃且最为细小的部分^[1], 携带着土壤中绝大部分电荷, 是土壤宏观现象发生的物质基础^[2]。土壤胶体颗粒细小, 具有较大的比表面积, 胶体所带的表面电荷是土壤具有一系列物理、化学性质的根本原因^[3]。该电荷数量巨大、分布广泛并且作用历程长, 能够主导土壤胶体颗粒间的相互作用, 使其具有不同于其他非带电颗粒的特殊物理化学行为。表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电场强度以及表面电位是土壤胶体颗粒非常重要的性质, 表面电荷性质的差异直接影响土壤颗粒表面及周围所发生的化学和物理化学过程, 进而影响到土壤保水保肥、污染物迁移、水土流失以及农业面源污染等问题^[4-9]。因此, 准确认识土壤表面电学性质对合理利用土壤资源具有重要意义。

目前关于土壤表面电荷性质的资料尤其是关于

表面电位、表面电荷密度的资料还比较缺乏, 其中一个重要原因就是缺少可靠的测定方法^[9]。传统测定方法由于不能准确测定比表面积, 导致表面电位、表面电荷密度和表面电场强度等参数测定不可靠, 结果偏离其真实值^[9-10]。目前测定土壤表面电荷性质的方法主要有离子吸附法和电位滴定法^[1], 但这两种方法也存在自身的不足, 一方面实验操作较为繁琐, 另一方面测定结果不准确。根据离子吸附法和电位滴定法的优缺点, Li 等^[11]提出了表面性质联合分析法, 可测定任何土壤表面电位、表面电荷密度, 能够较方便地获得土壤表面电学参数。该方法的优点是通过一次实验便可完成土壤表面电位、表面电荷密度、表面电场强度、比表面积和表面电荷数量的测定, 信息量大, 工作量小, 操作简单。

子午岭地区是黄土高原目前惟一保存完整的天然次生林区, 自明清以来, 该区植被经历了破坏-

恢复—破坏的生态演替过程。子午岭地区植被恢复后土壤性质发生了变化,有机质含量、酶活性和微生物总量增加^[12-14],土壤结构和孔隙状况得到改善^[15],土壤团聚体稳定性和抗侵蚀能力得到提高^[16],这些性质的改变必然会引起土壤颗粒表面电学性质发生变化,土壤界面性质的变化又会影响到土壤团聚体稳定性、水土流失和水分入渗等一系列土壤侵蚀和水文学过程^[6-8]。从土壤表面电荷性质入手,更利于深入认识土壤以及其与众多微观过程和宏观现象的关系,但土壤表面性质在这些问题中的作用往往被忽略。因此本文拟采用物质表面性质联合分析法对不同植被类型下土壤颗粒表面电学性质进行测定,初步探讨植被恢复过程中土壤电荷性质的变化特征,一方面加深对植被群落演替与土壤表面电荷性质之间关系的认识,另一方面可以提高我们对土壤中所发生的一系列物理化学过程的深层次理解,为科学合理评估与指导黄土高原植被恢复提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区状况

研究区位于黄土高原子午岭北部甘肃省合水县连家砭林场,属于黄土高原丘陵沟壑区,海拔1200~1600 m,为半干旱季风气候。该区年平均气温7.4℃,年均降雨量587.6 mm,年平均相对湿度63%~68%,干燥度0.97。土壤为原生或次生黄土,厚度一般为50~100 m。子午岭北部植被是在1866年当地人口外迁后,在弃耕地的基础上恢复起来的天然次生林,具有完整的植被演替序列,其乔木林主要有油松(*P. tabulaeformis*)、辽东栎(*Quercus liaotungensis*)、山杨(*Populus davidiana*)、白桦(*Betula platyphylla*)等;灌丛主要有白刺花(*Sophoraviciifolia*)、沙棘(*Hippophae reamnoides*)、虎榛子(*Ostryopsis davidiana*)等;草本主要有白羊草(*Bothriochloa chemum*)、芨芨蒿(*Artemisia giraldii*)、铁杆蒿(*Artemisia gmelinii*)、本氏针茅(*Stipabungeana*)^[17]等。

1.2 样品采集与分析

2017年11月在甘肃省合水县连家砭林场,运用植被恢复演替的空间序列代替时间序列的方法,

根据植被恢复年限、结构、群落组成,选取植被演替各个阶段的典型样地,在选择样地时尽量保证立地条件的一致性。植被类型包括草地白羊草、灌丛沙棘、乔木山杨、白桦和顶级乔木辽东栎,并以邻近农田作为对照(表1)。样地具体位置见图1,采用典型样方法,每个乔木林设3个10 m×10 m的样方,灌木设3个5 m×5 m的样方,草地设3个1 m×1 m的样方。每个样地采集0~20 cm表层土壤样品,记录样方内各群落的物种组成和数量,对乔木调查各株胸径、树高、枝下高、冠幅和群落郁闭度,对灌木、草本调查其盖度、高度和地径等;同时进行立地条件调查,即调查样地的地理位置(经纬度)、海拔、坡度和土壤类型等(表1)。

土壤样品在室内自然风干后,剔除植物残根和石砾等,用陶瓷研钵研磨过0.25 mm和2 mm筛。土壤基本性质的测定采用常规分析方法^[18]。土壤有机碳采用 $K_2Cr_2O_7$ 热容量法测定,全氮采用凯氏定氮仪测定(KDY-9830, KETUO);土壤pH的测定采用电极法,土水比为1:2.5;容重采用环刀法测定;土壤碳酸钙含量采用气量法测定;土壤颗粒分析采用英国马尔文公司生产的MS2000激光粒度仪测定,并按国际制标准分为砂粒(2~0.02 mm)、粉粒(0.02~0.002 mm)和黏粒(<0.002 mm)3个粒级。

1.3 土壤表面电荷性质的测定

由于子午岭土壤碳酸盐含量较高,在制备氢饱和和样前需对土壤样品进行脱钙处理,分别称取过0.25 mm筛孔的六种不同植被类型下风干土各200 g于6个2 L烧杯中,缓慢加入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液1 L,用玻璃棒搅拌均匀,振荡5 h,离心弃去上清液。继续加入HCl溶液,重复上述操作3次,直至土样中无 CO_2 气泡产生。

根据Li等^[11]提出的表面性质联合测定方法,首先将供试土样制成氢饱和样。制备方法如下,将脱钙后的土壤样品移入5 L大烧杯中,加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液2 L,搅拌5 h,离心弃去上清液。继续加入HCl溶液,重复上述操作3次。最后一次离心后,加入同样体积的去离子水,重复上述的振荡和离心过程,得到的样品即为氢饱和样。再将土样在60℃温度条件下烘干,用瓷钵研磨过0.25 mm筛,装袋备用。

表 1 样地基本信息

Table 1 Basic information of the sampling plots

群落类型 Type of plant community	植被类型 Type of vegetation	年限 Standing histroy/a	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔 Altitude/m	坡度 Slope	坡向 Aspect	盖度/郁闭度 Coverage/ canopy density/%	其他主要植物种类 Other major plant species
农田 ^①	—	50	108°32'5.99"	36°4'36.20"	1021	0°	北偏东 10°	—	—
草本 ^②	白羊草 ^⑤	19	108°31'36.70"	36°5'3.13"	1345	13°	东偏南 16°	95	大针茅、甘草、芨蒿、披针苔草
灌丛 ^③	沙棘 ^⑥	29	108°31'36.02"	36°5'5.81"	1349	10°	北偏西 30°	70	大针茅、披针苔草 红柳条、绣线菊、
	山杨 ^⑦	45	108°31'45.04"	36°2'54.57"	1449	12°	北偏西 13°	68	灰栒子、黄刺梅、 披针苔草
乔木 ^④	白桦 ^⑧	60	108°32'5.07"	36°4'8.57"	1339	22°	正东	58	披针苔草、灰栒子、 红柳条、绣线菊
	辽东栎 ^⑨	90	108°32'32.37"	36°3'5.26"	1432	17°	北偏东 51°	75	绣线菊、灰栒子、 大针茅、披针苔草

① Farmland, ② Herbage, ③ Shrub, ④ Arbor, ⑤ *Bothriochlois-chemum*, ⑥ *Hippophae reamnoides*, ⑦ *Populus davidiana*, ⑧ *Betula platyphylla*, ⑨ *Quercus liaotungensis*.

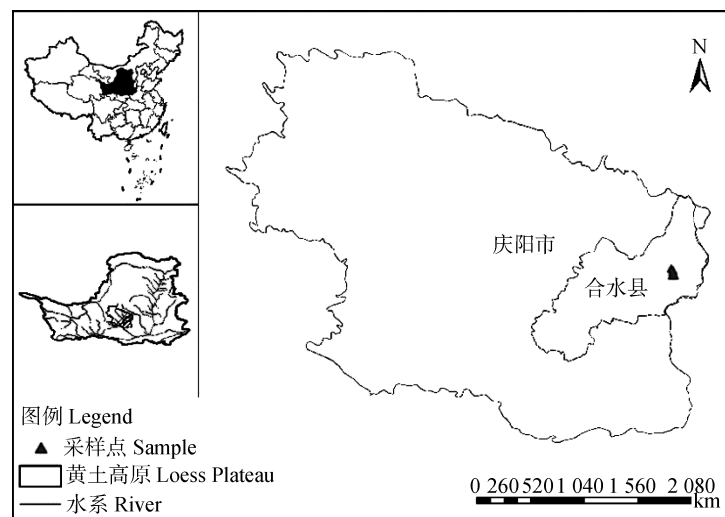


图 1 子午岭采样点位置

Fig. 1 Location of sampling sites in Ziwuling area

分别称取一定量的上述六种制备过 0.25 mm 筛的氢饱和样（白羊草、沙棘、山杨、白桦和辽东栎土壤各 5 g，农田土壤 10 g）于 6 个 150 mL 三角瓶中，各土样设置 3 个重复，加入 55 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 Ca(OH)₂ 和 NaOH 混合溶液（农田土壤加入

50 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 Ca(OH)₂ 和 NaOH 混合溶液）。振荡后逐滴加入 1 mol·L⁻¹ HCL 溶液调节土壤悬液 pH，之后振荡平衡 24 h，最终使得土壤悬液 pH 维持在 7 左右，测定平衡后的各土样的 pH，使用火焰光度计和原子吸收仪分别测定上清液 Ca、Na 离子浓度。

1.4 土壤表面电荷性质的计算^[11]

表面电位 φ_0 :

$$\varphi_0 = \frac{2RT}{2(\beta_{Ca} - \beta_{Na})F} \ln \frac{a_{Ca}^0 N_{Na}}{a_{Na}^0 N_{Ca}}$$

式中, φ_0 为表面电位, 单位 V; R 为理想气体常数; T 为绝对温度; F 为 Faraday 常数; β_{Ca} 和 β_{Na} 分别为 Ca^{2+} 和 Na^+ 离子的有效电荷系数, 且有 $\beta_{Ca} = -0.0213 \ln(I^{0.5}) + 1.2331$, $\beta_{Na} = 0.0213 \ln(I^{0.5}) + 0.766$; I 为离子强度, 单位 $mol \cdot L^{-1}$; a_{Na}^0 、 a_{Ca}^0 为溶液中 Na^+ 、 Ca^{2+} 活度, $mol \cdot L^{-1}$; N_{Na} 和 N_{Ca} 为土壤中 Na^+ 、 Ca^{2+} 的吸附量, $mol \cdot g^{-1}$ 。

表面电荷密度 σ_0 :

$$\sigma_0 = \text{sgn}(\varphi_0) \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2\pi} \left(a_{Na}^0 e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{RT}} + a_{Ca}^0 e^{\frac{2\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}} \right)}$$

式中, σ_0 为带电土壤颗粒表面电荷密度, $C \cdot m^{-2}$; ε 为介电常数(水介质中其值为 $8.9 \times 10^{-10}, C^2 \cdot J^{-1} \cdot dm^{-1}$)。

表面电场强度 E_0 :

$$E_0 = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sigma_0$$

式中, E_0 为表面电场强度, $V \cdot m^{-1}$ 。

比表面积 S :

$$S = \frac{N_{Na} \kappa}{m a_{Na}^0} e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{2RT}} = \frac{N_{Ca} \kappa}{m a_{Ca}^0} e^{\frac{\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}}$$

式中, S 为比表面积, $m^2 \cdot g^{-1}$; $m = 0.5259 \ln(c_{Na}^0 / c_{Ca}^0) + 1.992$, c_{Na}^0 、 c_{Ca}^0 分别为本体溶液中 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度; κ 为德拜参数, 单位 $L \cdot dm^{-1}$, 其倒数 κ^{-1} 表示胶体颗粒扩散双电层的厚度, 其值可表示为

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 C_0}{\varepsilon RT}}$$

表面电荷数量 SCN:

$$SCN = 10^5 \frac{S \sigma_0}{F}$$

式中, SCN 为表面电荷数量, $cmol \cdot kg^{-1}$ 。

1.5 数据处理

数据在 Microsoft Excel 2003 软件中进行整理, 利用 SPSS 19.0 软件对数据进行处理, 用皮尔逊 (Pearson) 相关系数判定数据的相关性。土壤理化性质与表面电荷性质之间的关系利用 Canoco 5.0 进行冗余分析 (RDA) 研究土壤基本性质对表面电荷性质的影响。

2 结果与讨论

2.1 不同植被类型下土壤基本理化性质

子午岭地区植被恢复后, 土壤基本理化性质发生变化。由表 2 可以看出, 子午岭土壤呈弱碱性, 不同植被类型下土壤 pH 平均值为 8.43; 土壤容重受质地、结构性和松紧度等因素的影响。植被演替初期, 土壤容重较大, 土壤结构紧实, 进入灌木林阶段后, 容重降低, 到辽东栎林阶段降到最低, 说明在植被恢复过程中土壤容重变小, 土壤变得疏松, 土壤结构和通透性能改善, 土壤的物理性能逐渐好转。研究区黄绵土发育于黄土母质, 碳酸钙含量较高, 变化于 $80.09 \sim 149.95 g \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均含量为 $113.52 g \cdot kg^{-1}$, 随着植被演替的进行, 土壤碳酸钙含量有所降低。土壤 C、N 元素作为影响植物正常生长发育所必需的营养, 在植物生长过程中发挥着重要的作用^[19-21]。子午岭地区土壤有机碳和全氮平均值分别为 $12.19 g \cdot kg^{-1}$ 和 $1.24 g \cdot kg^{-1}$, 随着演替的进行, 群落环境发生改变, 凋落物的质和量增加, 土壤微生物的活性增强, 凋落物分解速率加快, 土壤养分升高。土壤 C/N 平均值为 9.68, 植被演替后期, 土壤 C/N 趋于稳定, 土壤碳、氮含量对环境变化的响应具有一致性。土壤颗粒组成影响土壤的水力特性、肥力状况, 是重要的土壤物理特性之一。子午岭地区随着植被的恢复, 土壤砂粒含量降低, 黏粒和粉粒含量增加, 但增减幅度不大, 这是由于退耕还林以后, 减少了雨滴对地面的直接击溅侵蚀, 降低了径流对土壤的冲刷, 稳定了成土环境, 使黏化作用增强, 黏粒聚积明显, 粉粒、黏粒含量增加, 砂粒含量减小。

表 2 土壤基本性质

Table 2 Basic properties of the soil tested

植被类型 Type of vegetation	pH	容重 Bulk density /(g·cm ⁻³)	CaCO ₃ /(g·kg ⁻¹)	有机碳 SOC /(g·kg ⁻¹)	全氮 TN /(g·kg ⁻¹)	C/N	颗粒组成 Particle composition/%		
							砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
							2~0.02 mm	0.02~0.002 mm	<0.002 mm
农田 ^①	8.34	1.27	80.72	7.20	0.96	7.49	53.20	28.43	18.37
白羊草 ^②	8.46	1.26	141.04	9.14	1.15	7.96	51.43	28.51	20.06
沙棘 ^③	8.38	1.17	126.52	12.73	1.20	10.51	50.66	28.03	20.31
山杨 ^④	8.41	1.13	118.48	12.96	1.24	10.46	49.87	29.93	20.90
白桦 ^⑤	8.57	1.09	112.84	14.18	1.32	10.74	49.59	29.94	21.47
辽东栎 ^⑥	8.39	1.04	101.54	16.93	1.56	10.89	47.69	30.33	21.98

①Farmland, ②*Bothriochlois-chemum*, ③*Hippophae reamnoides*, ④*Populus davidiana*, ⑤*Betula platyphylla*, ⑥*Quercus liaotungensis*. The same below.

2.2 土壤样品离子交换平衡结果及表面电学性质

根据 Li 等^[11]提出的物质表面参数联合测定原理, 利用火焰光度计所测定的六种不同植被类型下

土壤的平衡活度 (a_{Ca}^0 、 a_{Na}^0)、平衡浓度 (c_{Na}^0 、 c_{Ca}^0) 及相应的 k 、 m 、 I 和扩散层离子数量 (N_{Ca} 、 N_{Na}) 的计算结果列于表 3。

表 3 不同植被类型下土壤样品离子交换平衡计算结果

Table 3 Calculation results of ion exchange equilibrium of soils in different vegetation types

植被类型 Type of vegetation	a_{Ca}^0	a_{Na}^0	c_{Ca}^0	c_{Na}^0	κ /dm ⁻¹	m	I	N_{Ca}	N_{Na}
	/(mmol·L ⁻¹)							/(10 ⁻⁵ mol·g ⁻¹)	
农田	0.21	4.49	0.29	4.88	24697695	3.472	0.006	3.60	1.31
白羊草	1.17	7.86	1.95	8.92	39594204	2.791	0.015	6.10	1.18
沙棘	1.01	7.77	1.64	8.78	38141470	2.873	0.014	6.44	1.34
山杨	0.96	7.73	1.56	8.73	37717576	2.898	0.013	6.53	1.39
白桦	0.83	7.62	1.32	8.58	36478090	2.977	0.013	6.79	1.56
辽东栎	0.63	7.44	0.99	8.33	34627652	3.112	0.011	7.15	1.83

表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电场强度以及表面电位是土壤胶体非常重要的性质, 土壤电荷 80%以上集中在胶体部分。土壤表面电荷数量是作物吸收营养元素的关键因素, 决定了土壤吸附离子的数量^[5], 土壤质地越细, 其电荷数量越大。子午岭地区不同植被类型下土壤表面电荷数量变化范围 10.88 ~ 19.85 cmol·kg⁻¹, 平均 16.18 cmol·kg⁻¹, 表面电荷数量随植被恢复年限的增加而增加 (表 4)。从表 3 中 Na⁺和 Ca²⁺离子的吸附量也可以看出, 随植被演替的正向进行, 离子吸附量增加。本方法测得的表面电荷数量与其他学者利

用传统交换法测定的表面电荷数量结果相比, 低于 zhang 等^[22]研究的黄土高原不同土地利用类型下土壤表面电荷数量 (乔、灌、草地土壤表面电荷数量分别为 40.60、37.36、36.70 cmol·kg⁻¹), 但高于许明祥等^[23]研究的黄土丘陵区不同土地利用类型下土壤表面电荷数量 (乔、灌、草地土壤表面电荷数量分别为 16.7、8.2、8.1 cmol·kg⁻¹)。

土壤胶体具有的巨大比表面是土壤进行吸附反应和离子交换的重要场所^[1], 它与土壤保持和供应作物所必需的养分和水分能力密切相关。本研究中国土壤比表面积变化范围 40.67~61.71 m²·g⁻¹, 平均

表 4 不同植被类型下土壤的表面电化性质

Table 4 Soil surface electrochemical properties in different vegetation types

植被类型 Type of vegetation	表面电荷数量 SCN / (cmol·kg ⁻¹)	比表面积 S / (m ² ·g ⁻¹)	表面电荷密度 σ_0 / (c·m ⁻²)	表面电场强度 E_0 / (10 ⁸ V·m ⁻¹)	表面电位 ϕ_0 /mV
农田	10.90	43.92	0.24	3.40	-112.25
白羊草	15.54	53.01	0.28	3.99	-99.13
沙棘	16.60	55.30	0.29	4.09	-101.10
山杨	16.91	56.51	0.29	4.11	-101.56
白桦	17.87	59.17	0.29	4.12	-103.18
辽东栎	19.52	61.39	0.31	4.33	-106.77

54.88 m²·g⁻¹，且随着植被的恢复，土壤比表面积增大，农田表面电荷数量和比表面积较低是由于其缺乏黏粒（无机胶体）和有机质（有机质胶体）。本实验结果与余正洪等^[2]使用相同方法测得的南方红壤、黄壤、和紫色土比表面积相比，子午岭土壤比表面积较紫色土（128.57 m²·g⁻¹）和红壤（70.57 m²·g⁻¹）小，较黄壤（42.10 m²·g⁻¹）大，与杨亚提等^[24]使用传统吸附法测定的陕西省几种典型土壤类型比表面积值（黄褐土、塿土、黑垆土和黄绵土比表面积值分别为 37.0、29.1、24.6 和 25.1 m²·g⁻¹）相比较。

土壤表面电荷密度是指单位面积上的电荷数量，影响离子的吸附强度，电荷密度越大，吸附力越强^[25]。子午岭林区不同植被类型下土壤表面电荷密度在 0.22~0.31 c·m⁻² 变化，平均值为 0.28 c·m⁻²，土壤表面电荷密度随恢复时间的增加而增加，辽东栎林土壤表面电荷密度最大，是农田土壤的 1.29 倍，说明随着植被的恢复，单位面积上的电荷数量增加，土壤保持养分离子牢固程度增加。此外，表面电荷密度高的土壤胶体较表面电荷密度低的土壤胶体更

容易形成团聚体，暗示了土壤胶体表面电荷性质在土壤团聚体形成过程中的重要作用。要揭示土壤团聚体形成的机理，从土壤电荷性质入手可能会起到事半功倍的效果。由于缺乏准确的测定土壤表面电荷性质的方法，通过传统方法测得的土壤电场作用很小，随着更精确方法的建立，发现土壤表面电场强度高达 10⁸ 数量级（表 4），如此强大的土壤表面电场必然会影响土壤界面反应以及土壤中所发生的微观过程和宏观现象^[26]。

2.3 土壤理化性质对表面电化性质的影响

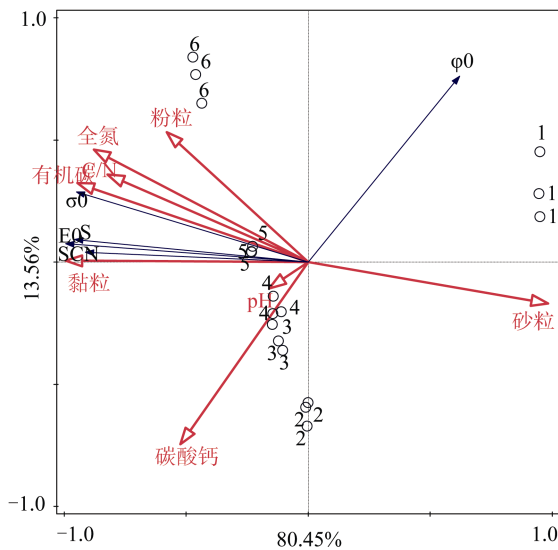
对土壤理化性质与土壤表面电荷性质进行相关分析（表 5），可以看出土壤 pH 和碳酸钙含量与表面电荷性质相关性不显著；有机碳、全氮、C/N 和黏粒含量与表面电荷性质呈极显著正相关（ $P<0.01$ ），砂粒含量与表面性质呈极显著负相关（ $P<0.01$ ），粉粒含量与比表面积和表面电荷数量呈显著正相关（ $P<0.05$ ）。

对不同植被类型下土壤理化性质和土壤表面电荷性质进行冗余分析（RDA）（图 3），从图中可以看出第一轴和第二轴分别解释了总体变异的

表 5 土壤理化性质与表面电化性质的相关性

Table 5 Correlation analysis between soil physical and chemical properties and surface electrochemical properties

	pH	碳酸钙 CaCO ₃	有机碳 SOC	全氮 TN	C/N	砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
表面电荷密度 σ_0	0.037	0.423	0.789**	0.757**	0.667**	-0.811**	0.303	0.848**
比表面积 S	0.235	0.354	0.884**	0.854**	0.825**	-0.835**	0.559*	0.920**
表面电荷数量 SCN	0.157	0.397	0.936**	0.871**	0.840**	-0.827**	0.514*	0.984**



注：图中 1、2、3、4、5、6、 φ_0 、 σ_0 、 E_0 、S、SCN 分别代表农田、白羊草、沙棘、山杨、白桦、辽东栎、表面电位、表面电荷密度、表面电场强度、比表面积和表面电荷数量。Note: In the figure 1, 2, 3, 4, 5, 6, φ_0 , σ_0 , E_0 , S and SCN represents farmland, *Bothriochloa-chemum*, *Hippophae reamnoides*, *Populus davidiana*, *Betula platyphylla*, *Quercus liaotungensis*, surface potential, surface charge density, surface electric field intensity, specific surface area and surface charge number respectively.

图 2 土壤理化性质与表面电化性质的 RDA 排序图

Fig. 2 Redundancy analysis (RDA) ordering charts of soil physio-chemical properties and surface electrochemical properties

80.45%和 13.56%，土壤黏粒含量与第一排序轴有很强的相关性；6 种不同植被土壤性质存在差异，农田土壤分布在第一象限，辽东栎和白桦林土壤分布在第二象限，白羊草、沙棘、山杨林土壤分布在第三象限。土壤黏粒、有机碳和全氮含量与表面电荷数量、比表面积以及表面电荷密度呈极显著正相关，砂粒含量与表面电荷数量、比表面积以及表面

电荷密度呈极显著负相关。土壤黏粒和有机碳含量 ($F=60.7$, $P=0.01$; $F=21.4$, $P=0.01$) 是影响表面电荷性质的主要因素，解释率分别为 62.5%和 27.9% (表 6)，土壤黏粒、有机碳、砂粒、全氮、C/N、粉粒、碳酸钙和 pH 共同解释了 95.7%的表面电荷性质的变化。土壤因素的影响顺序由大到小依次为：黏粒、有机碳、砂粒、全氮、C/N、粉粒、碳酸钙、pH。

表 5 和图 2 表明土壤质地和有机质含量显著影响表面电荷性质。土壤黏粒颗粒细小具有巨大的表面积，其成分主要为层状铝硅酸盐黏土矿物和黏粒氧化物，黏土矿物的同晶置换及黏粒氧化物表面羟基的解离，使土壤带负电荷，从而影响到土壤电荷数量^[27]。因此，土壤黏粒含量愈高，比表面积愈大，土壤质地愈黏重，土壤负电荷量越多，表面电荷数量越大。相对于土壤黏粒来说，砂粒与表面电荷数量、比表面积呈负相关，这是因为砂粒颗粒较粗，主要是由原生矿物质组成^[28]，表面积较小，吸附交换点少。因此黏粒含量高砂粒含量低的土壤其比表面积和表面电荷数量相应也高。此外，土壤黏粒组成与表面电化性质的关系十分密切^[27]，本研区土壤均由黄土母质发育而来，黏土矿物组成稳定，主要以伊利石、高岭石和蒙脱石等为主。土壤有机质作为胶体颗粒的重要组成部分，不但可以改善土壤结构，还能改变土壤的胶体状况，使土壤吸附作用增强^[29]。土壤有机质一般带负电荷，每增加 1% 有机质含量，可增加 $1 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 负电荷量；此外土壤有机质中的有机胶体为两性胶体，是土壤固相中阳离子交换量最大的部分，随有机质含量增加，表面电荷数量也增加^[30]。土壤有机质组成中的腐殖质

表 6 土壤理化性质与表面电化性质的相互关系

Table 6 Interactions between soil properties and surface electrochemical properties

项目	解释率	F	P	项目	解释率	F	P
Index	Interpretation rate / %			Index	Interpretation rate / %		
黏粒 Clay	62.5	60.7	0.001	C/N	0.5	1.1	0.321
有机碳 SOC	27.9	21.4	0.001	粉粒 Silt	0.3	0.6	0.544
砂粒 Sand	3.2	4.9	0.011	碳酸钙 CaCO_3	0.1	0.3	0.696
全氮 TN	1.1	1.7	0.199	pH	0.1	0.2	0.78

比表面积约为 $800\sim 900\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 为一般无机矿物的近 10 倍^[31], 因此有机质含量提高, 土壤颗粒比表面积增加。通常土壤 pH 对表面电荷性质的影响较为显著^[32], 但在本研究中不同植被类型下土壤 pH 基本一致, 所以 pH 对六种不同植被覆盖的土壤表面电荷性质影响最小。

3 结 论

运用表面性质联合测定法, 测定黄土高原植被恢复过程中土壤表面电荷性质的演变规律。随着植被的恢复, 土壤表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度均升高, 且表面电场强度达 $10^8\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ 数量级, 如此大的土壤静电场必定会对土壤固-液界面离子行为产生影响, 进而影响土壤物理、化学、生物化学过程。土壤黏粒和有机质含量是影响土壤表面电化学性质的重要因素, 二者解释率之和占到 90%。

参考文献 (References)

- [1] Hseung Y. Soil colloid. Beijing: Science Press, 1983: 1—3. [熊毅. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1983: 1—3.]
- [2] Yu Z H, Liu X M, Li H. On surface charge properties of red, yellow and calcareous purplish soils. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2013, 38 (3): 62—66. [余正洪, 刘新敏, 李航. 红壤黄壤及紫色土表面电荷性质的研究. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, 38 (3): 62—66.]
- [3] Yu T R. The establishment and development of soil electrochemistry. Soils, 1999, 31 (5): 231—235, 254. [于天仁. 土壤电化学的建立与发展. 土壤, 1999, 31 (5): 231—235, 254.]
- [4] Huang R, Xu Q, Gao M, et al. Effect of different nitrogen fertilizers on surface electrochemical properties of laterite. Journal of Southwest University(Natural Science Edition), 2015, 37 (11): 137—143. [黄容, 徐芊, 高明, 等. 施用不同氮肥对砖红壤表面电化性质的影响. 西南大学学报(自然科学版), 2015, 37(11): 137—143.]
- [5] Jiang N, Shao M A. Characteristics of soil and water loss of different slope land uses in small watershed on the Loess Plateau. Transactions of the CSAE, 2011, 27 (6): 36—41. [姜娜, 邵明安. 黄土高原小流域不同坡地利用方式的水土流失特征. 农业工程学报, 2011, 27 (6): 36—41.]
- [6] Li S, Li H, Xu C Y, et al. Particle interaction forces induce soil particle transport during rainfall. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77 (5): 1563—1571.
- [7] Huang X R, Li H, Li S, et al. Effect of coupling of electric field and organic macromolecular on soil aggregate stability. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50 (4): 734—742. [黄学茹, 李航, 李嵩, 等. 土壤电场与有机大分子的耦合对土壤团聚体稳定性的影响. 土壤学报, 2013, 50 (4): 734—742.]
- [8] Hu F N, Liu J F, Xu C Y, et al. Soil internal forces initiate aggregate breakdown and splash erosion. Geoderma, 2018, 320: 43—51.
- [9] Li H, Qing C L, Wei S Q, et al. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: Theory. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275 (1): 172—176.
- [10] Hou J, Li H, Zhu H L, et al. Determination of clay surface potential: A more reliable approach. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73 (5): 1658—1663.
- [11] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment. Soil Science Society of America Journal, 2011, 75 (6): 2128. DOI: 10.2136/sssaj2010.0301.
- [12] Ma S, Zhao S W, Li T, et al. Changes of soil organic carbon in various stages of vegetation restoration in Ziwuling mountain. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2011, 31 (3): 94—98, 154. [马帅, 赵世伟, 李婷, 等. 子午岭林区不同植被恢复阶段土壤有机碳变化研究. 水土保持通报, 2011, 31 (3): 94—98, 154.]
- [13] Lü C H, Zheng F L, An S S. The characteristics of soil enzyme activities and nutrients during vegetation succession. Agricultural Research in the Arid Areas, 2009, 27 (2): 227—232. [吕春花, 郑粉莉, 安韶山. 子午岭地区植被演替过程中土壤养分及酶活性特征研究. 干旱地区农业研究, 2009, 27 (2): 227—232.]
- [14] Chen X Y, Lü J L, Zhang H, et al. Studies on soil micro

- biomass and organic acid under different vegetations. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2008, 26 (3): 167—170. [陈小燕, 吕家珑, 张红, 等. 子午岭不同植被类型土壤微生物量与有机酸含量. 干旱地区农业研究, 2008, 26 (3): 167—170.]
- [15] Liang X F, Zhao S W, Zhang Y, et al. Effects of vegetation rehabilitation on soil saturated hydraulic conductivity in Ziwuling Forest Area. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29 (2): 636—642. [梁向锋, 赵世伟, 张扬, 等. 子午岭植被恢复对土壤饱和导水率的影响. 生态学报, 2009, 29 (2): 636—642.]
- [16] Zhao S W, Su J, Wu J S, et al. Changes of soil aggregate organic carbon during process of vegetation restoration in Ziwuling. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006, 20 (3): 114—117. [赵世伟, 苏静, 吴金水, 等. 子午岭植被恢复过程中土壤团聚体有机碳含量的变化. 水土保持学报, 2006, 20 (3): 114—117.]
- [17] Cheng J M, Zhao L P, Cheng J. Seed quality and forest regeneration of a 60-year *Quercus liaotungensis* forest in the Ziwuling region, northwestern China. *Journal of Beijing Forestry University*, 2009, 31 (2): 10—16. [程积民, 赵凌平, 程杰. 子午岭 60 年辽东栎林种子质量与森林更新. 北京林业大学学报, 2009, 31 (2): 10—16.]
- [18] Bao S D. *Soil and agricultural chemistry analysis (In Chinese)*. Beijing: China Agriculture Press, 2007. [鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 2007.]
- [19] Schlesinger W H, Andrews J A. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 2000, 48: 7—20.
- [20] Curiel Yuste J, Baldocchi D D, Gershenson A, et al. Microbial soil respiration and its dependency on carbon inputs, soil temperature and moisture. *Global Change Biology*, 2007, 13 (9): 2018—2035.
- [21] Treseder K K, Vitousek P M. Effects of soil nutrient availability on investment in acquisition of n and p in Hawaiian rain forests. *Ecology*, 2001, 82 (4): 946—954.
- [22] Zhang J N, Xu M, Wu F Q. Assessment indicators of soil quality in Loess gullied-hilly region of China. *Nature Environment and Pollution Technology*, 2015, 14 (2): 313—318
- [23] Xu M X, Liu G B, Zhao Y G. Effects of land use and environmental factors on the variability of soil quality indicators in hilly Loess Plateau region of China. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22 (2): 409—417. [许明祥, 刘国彬, 赵允格. 黄土丘陵区土地利用及环境因子对土壤质量指标变异性的影响. 应用生态学报, 2011, 22 (2): 409—417.]
- [24] Yang Y T, Zhang Y P, Zhang X F. Surface intrinsic characteristics of soil clays in Shaanxi. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry (Natural Science Edition)*, 2003, 31 (3): 107—111. [杨亚提, 张一平, 张兴福. 陕西几种土壤粘粒的表面固有特征. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2003, 31 (3): 107—111.]
- [25] Wang J, Chen S Z. Studies of specific surface area (SSA) of Sichuan purple paddy soil colloids and the factors affecting it. *Journal of Southwest Agricultural University*, 1991, 13 (3): 296—301. [王军, 陈世正. 四川紫色水稻土胶体比表面及其主要影响因素研究. 西南农业大学学报, 1991, 13 (3): 296—301.]
- [26] Liu Y L, Li H. Effect of electrostatic field originating from charged humic surface on the adsorption kinetics Zn^{2+} . *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2010, 32 (3): 77—81. [刘艳丽, 李航. 腐殖质胶体表面电场力作用下 Zn^{2+} 的吸附动力学研究. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32 (3): 77—81.]
- [27] Wu J M, Liu Y H, Li X Y, et al. Surface charge characteristics of soil colloids in China. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39 (2): 177—183. [吴金明, 刘永红, 李学垣, 等. 我国几种地带性土壤无机胶体的表面电荷特性. 土壤学报, 2002, 39 (2): 177—183.]
- [28] Yang P N. Studies on properties of organo-mineral complex and aggregate in calcareous soils. *Acta Pedologica Sinica*, 1984, 21 (2): 144—152. [杨彭年. 石灰性土壤有机矿质复合体及其团聚性研究. 土壤学报, 1984, 21 (2): 144—152.]
- [29] Zhang L, Xu Z M, Hou R J, et al. Soil matric suction and its influencing factors on a well vegetated basalt slope. *Mountain Research*, 2016, 34 (5): 513—519. [张磊, 徐则民, 侯汝儿, 等. 植被发育玄武岩斜坡土体基质吸力及其影响因素. 山地学报, 2016, 34 (5): 513—519.]
- [30] Li X Y. *Soil chemistry*. Beijing: Higher Education Press,

2001. [李学垣. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001.]
- [31] Ding W Q, He J H, Liu X M, et al. Effect of organic matter on aggregation of soil colloidal particles in water bodies of three gorge reservoir region. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31 (4): 166—171. [丁武泉, 何家洪, 刘新敏, 等. 有机质对三峡库区水体中土壤胶体颗粒凝聚影响机制研究. *水土保持学报*, 2017, 31 (4): 166—171.]
- [32] Ding W Q, Li Q, Li H. Effect of surface charge properties on ion diffusion in soil colloid interface. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (5): 896—904. [丁武泉, 李强, 李航. 表面电荷性质对离子在土壤胶体界面扩散的影响. *土壤学报*, 2010, 47 (5): 896—904.]

(责任编辑: 卢 萍)