DOI: 10.11766/trxb202202110053

赵越,杨金玲,许哲,张甘霖.模拟酸雨淋溶下不同母质发育雏形土矿物风化中的盐基离子与硅计量关系[J].土壤学报,2023,60(5): 1456-1467.

ZHAO Yue, YANG Jinling, XU Zhe, ZHANG Ganlin. Stoichiometry of Base Cations and Silicon of Cambosols Derived from Different Parent Materials as Leached by Simulated Acid Rain[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (5): 1456–1467.

模拟酸雨淋溶下不同母质发育雏形土矿物风化中的盐基 离子与硅计量关系^{*}

赵 越^{1,2},杨金玲^{1,2†},许 哲^{1,2},张甘霖^{1,2,3}

(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; 3. 湖泊 与环境国家重点实验室(中国科学院地理与湖泊研究所),南京 210008)

摘 要:土壤矿物风化过程中释放的盐基离子(BC)与硅(Si)的比值(BC:Si)是定量评估土壤矿物风化对土壤酸化过 程缓冲作用的基础,是准确估算当前环境下土壤酸化速率的依据。本研究以云母片岩、片麻岩和安山岩 3 种母质发育的湿润 雏形土为研究对象,测定了其土壤物理、化学和矿物学性质。通过洗脱实验除去土壤交换性盐基以消除土壤胶体吸附的交换 性盐基离子对矿物风化计量关系的影响,再利用模拟酸雨淋溶实验,采用 Batch 方法获取 3 种不同母质发育土壤的盐基离子 和硅的释放量,进一步估算 BC:Si 值。结果表明,由于母岩不同,土壤黏粒、pH、有机质、交换性盐基(K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺)、阳离子交换量(CEC)和土壤矿物含量存在差异。在模拟酸雨淋溶实验条件下,未洗脱盐基土壤的 BC:Si 值为 洗脱盐基土壤的 3 倍以上,因此只有洗脱土壤交换性盐基才能获得来自风化过程的 BC:Si 值。同一母质发育土壤的腐殖质 表层(Ah)BC:Si 最小,母质层(C)最大。不同母质发育土壤的 BC:Si 值表现为:片麻岩>云母片岩>安山岩,土壤中 斜长石、伊利石、绿泥石和蛭石的含量控制了各自 BC:Si 的大小。因此,不同起源母质发育的雏形土应在得到各自相应风 化计量关系的基础上,才可准确评估其对酸化过程的响应程度。该成果可为区域土壤酸化速率评价提供数据支撑。 关键词:计量关系;矿物风化;母质;土壤酸化;土壤发生;地球化学

中图分类号: S151 文献标志码: A

Stoichiometry of Base Cations and Silicon of Cambosols Derived from Different Parent Materials as Leached by Simulated Acid Rain

ZHAO Yue^{1, 2}, YANG Jinling^{1, 2†}, XU Zhe^{1, 2}, ZHANG Ganlin^{1, 2, 3}

State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;
 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
 State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: [Objective] The soil acidification rate in current environment is the basis for controlling soil acidification. However,

* 国家自然科学基金项目(41877010, 41471176, U1901601)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41877010, 41471176, U1901601)

* 通讯作者 Corresponding author, E-mail: jlyang@issas.ac.cn
 作者简介:赵越(1994—),男,浙江金华人,博士研究生,主要从事土壤地理和土壤地球化学研究。E-mail: yzhao@issas.ac.cn
 收稿日期: 2022-02-11;收到修改稿日期: 2022-04-28;网络优先出版日期(www.cnki.net): 2022-05-24

the accurate estimation of soil acidification rate is difficult due to the buffer effect of soils. The soil consumes exogenous H⁺ and releases base cations through mineral weathering (compensating for base cations loss and inhibiting soil acidification) and the cation exchange process (increasing exchangeable H⁺ and inducing soil acidification). Nevertheless, it is difficult to distinguish these processes, which leads to large errors in estimating soil acidification rate. Since silicon (Si) only comes from mineral weathering reaction and has nothing to do with cation exchange, the stoichiometry of base cations (BC: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) and silicon release (BC: Si) during soil mineral weathering can quantify the H⁺ consumed through mineral weathering, which is helpful to determine accurate soil acidification rate. The purpose of this research is to explore the BC: Si difference and its causes in Udic Cambosols derived from three parent materials of Mica schist, Gneiss and Andesite. [Method] First of all, the physical, chemical and mineralogical properties of test soils were measured. To avoid the influence of the base cations adsorbed by soil colloid on stoichiometry of the mineral weathering process, soil exchangeable base cations were washed by elution experiment. Then, the release of base cations and silicon of soils derived from three parent materials were obtained by leaching of simulated acid rain. [Result] The results showed that content and distribution in the profile of clay, pH, organic matters, exchangeable base cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), cation exchange capacity (CEC) and mineral compositions were significantly different for different parent materials. During simulated acid rain leaching, BC: Si values of base-uneluted soils were three times more than that of base-eluted soils. Only when the exchangeable base cations adsorbed by soil colloid were eluted can obtain accurate BC: Si values. The smallest BC: Si value was in the humus surface horizon (Ah) in the same soil profile with different soil genetic horizons and the largest BC: Si value was in the parent materials horizon (C). BC: Si value of Udic Cambosols derived from different parent materials soils followed: Gneiss > Mica schist > Andesite. The mineral proportions of plagioclase, illite, chlorite, and vermiculite in soils controlled the BC: Si values. [Conclusion] Therefore, only on the basis of corresponding BC: Si, the response degree of Cambosols with different parent materials to the acidification process can be accurately evaluated. The results can provide data support for soil acidification rate evaluation regionally.

Key words: Stoichiometry; Minerals weathering; Parent materials; Soil acidification; Soil genesis; Soil geochemistry

土壤酸化是我国面临的主要土壤退化类型之 一[1-6]。土壤酸化速率的研究虽已持续了数十年,但 如何准确估算仍是难题,主要是因为土壤对外源H⁺ 的复杂缓冲性能^[7-10]。目前基于实际观测的流域 H⁺ 平衡估算法是研究当前环境下土壤酸化速率的有效 方法[11-13],但是传统的流域方法无法区分阳离子交 换反应(消耗土壤盐基后引起土壤酸化)和矿物 风化过程(消耗 H⁺但不引起土壤酸化)的 H⁺消耗 量^[14-17],由此获得的土壤酸化速率存在较大误差^[18-20]。 因此 Yang 等^[21]首次提出利用土壤矿物风化过程中 释放的盐基离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 与硅的 化学计量关系 (BC: Si) 可定量矿物风化消耗的 H⁺ 量,有助于准确估算土壤酸化速率。上述研究虽然 提供了一种准确估算土壤酸化速率的理论和方法, 但如何准确获取土壤矿物风化过程中的 BC: Si 值, 需要深入研究。

过去矿物风化计量关系研究主要是基于斜长 石、黑云母、角闪石、橄榄石等单一的可风化矿物, 或者砂岩、泥岩、花岗岩、玄武岩等新鲜岩石^[22-25]。 虽然可以揭示矿物风化的机理、过程和特征,但结 果却难以推广至自然界的土壤,因为自然条件下发 育的土壤中包含了许多风化程度各异的矿物^[26]。而 且自然土壤的阶段性风化一般是难以完全水解、存 在中间产物的非谐溶风化^[24,27],导致风化强度各异 的土壤在矿物风化时具有不同的元素释放量和化学 计量关系。以往矿物风化研究主要关注 K、Na、Al、 O、Si 等元素的化学计量关系^[23, 27-29],未曾研究土 壤风化过程中盐基离子和硅的计量关系 BC:Si。

模拟酸雨淋溶实验被证明是获取土壤矿物风化 过程中 BC:Si值的有效方法^[30-31],在亚热带地区 发育于花岗岩的强风化富铁土和弱风化雏形土的 BC:Si值分别为0.8~1.4^[30]和1.0~1.4^[31],即便是 发育于同一母质,不同风化程度的土壤,BC:Si值 也会不同。这些研究均集中在花岗岩发育土壤,均 在风化作用强烈的亚热带地区。尚无其他气候与环 境条件下不同母质发育土壤 BC:Si的研究报道。 为此,本研究选择地处我国温带区辽宁省发育于云 母片岩、片麻岩和安山岩的土壤,通过模拟酸雨淋 溶实验获取不同母质发育土壤的 BC:Si,进一步揭示不同母质发育土壤的 BC:Si 差异及原因,为 BC:Si 推广至区域尺度的研究和土壤酸化速率的评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 采样点信息与土样采集

本次研究中三个不同母质发育的土壤剖面,均 具有淡薄表层(Ah)-雏形层(Bw)-母质(C)的 层次构型^[32],土地利用类型为林地。云母片岩(MS) 发育的土壤剖面位于辽宁省盖州市杨运镇周屯水库 南(40°11′52″N, 122°19′58″E, 海拔125 m), 土壤 发生层及采样深度, Ah: 0~20 cm; Bw: 20~60 cm; C: 60~90 cm, 土壤类型为普通简育湿润雏形土。 片麻岩(GN)发育的土壤剖面位于辽宁省东港市十 字街镇大黑山西北(40°1′17″N, 124°5′26″E, 海拔 95 m), 土壤发生层及采样深度, Ah: 0~30 cm; Bw: 30~75 cm; C: 75~120 cm, 土壤类型为普通 酸性湿润雏形土。安山岩(AN)发育的雏形土剖面 位于辽宁省丹东市振安区关家岭东北(40°14'15"N, 124°11'53"E,海拔 17 m), Ah: 0~40 cm; Bw: 40~ 70 cm; C: 70~100 cm, 土壤类型为普通简育湿润 雏形土。3个剖面均位于暖温带大陆性季风气候区, 年均气温 8.4~9.5℃,降水量 600~1 200 mm^[33]。

1.2 实验设计

土样经室内自然风干后剔除根系、石砾等杂物, 部分土样分别过 2.00 mm、0.25 mm、0.150 mm 和 0.075 mm 孔径尼龙筛用于土壤理化属性测定,用于 淋溶实验的土样不研磨,以原状形式进行模拟酸雨 淋溶实验。

由于土壤胶体会吸附一定量的交换性盐基离子 (K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺),而本研究是探讨土壤矿 物风化的化学计量关系,因此必须通过盐基洗脱实 验除去土壤胶体上原来吸附的交换性盐基,以消除 其对土壤矿物风化过程 BC:Si产生的影响。本研 究采用 Batch 方法在常温常压下对供试土壤进行室 内模拟酸雨淋溶,为此实验分为两部分,分别是土 壤交换性盐基洗脱实验和模拟酸雨淋溶实验。

(1)土壤交换性盐基洗脱实验。土壤原来吸附的交换性盐基离子洗脱依照文献[34]中的方法进行。洗脱实验中,每层土壤设置3个重复,每个重

复称取土壤 200 g 置于 500 mL 离心瓶中并编号。先 按土液比 1:1 加入 200 mL pH 7.0 的 EDTA-乙酸铵 溶液(1 mol·L⁻¹的乙酸铵和 0.005 mol·L⁻¹的 EDTA), 搅拌均匀并震荡后,离心 10 min 收集上层清液,测 定其中的盐基离子含量。重复该过程,直至洗脱后 上清液中的盐基离子含量连续 3 次不变,说明土壤 中的交换性盐基离子已被完全洗脱。由于土壤矿物 水解会持续释放盐基离子,因此洗脱液中一般总会 含些盐基离子。实验结果表明,3 种母质发育土壤 经 8 次洗脱后,土壤中的交换性盐基离子被洗脱完 全。洗脱盐基后残留在土壤中的 NH⁴₄,用无水乙醇 反复清洗除去,直至纳氏试剂检验无黄色出现为止 (检出限为 NH⁴₄ 0.025 mg·L⁻¹)。

(2)模拟酸雨淋溶实验。模拟酸雨淋溶实验中, 设计 2 组实验样品:一组是经过交换性盐基洗脱后 的土壤,另一组则以未洗脱盐基的土壤作为对照。 淋溶所用的酸雨溶液由 NH₄Cl 和稀 HCl 配制而成, NH₄浓度为 0.1 mol·L⁻¹, pH 调节至 4.5。模拟酸雨 淋溶具体步骤:①每次按土液比1:1向离心瓶中加 入 200 mL 酸雨溶液,均匀搅拌使土壤完全分散在溶 液中: ②将样品放入恒温摇床中震荡 24 h (20 ℃, 200 r·min⁻¹),确保土壤和溶液充分反应;③样品经 配对后对称放入离心机,离心 10 min (20 ℃, 7000 r·min⁻¹); ④收集离心后的上清液, 测定 K、 Na、Ca、Mg、Si含量和 pH; ⑤实验采用间歇式淋 溶,淋溶后将样品静置6d,以保证土壤充足的反应 时间和干湿交替过程^[34]。以上步骤为一次完整的酸 雨淋溶过程,时间为7 d。总共淋溶 13 次,历时 3 个月。

1.3 土壤性质的测定

土壤颗粒组成采用激光粒度仪(Beckman Coulter LS 13320)测定,通过转换公式换算成为质量百分 含量^[35];pH采用电位计(PHS-3C)测定(±:水= 1:2.5);有机质采用重铬酸钾-硫酸消化法测定^[36]; 交换性盐基离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺经乙酸铵(pH 7.0)提取后,采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (PerkinElmer-Optima 8 000 测定;阳离子交换量 (CEC)采用乙酸铵(pH 7.0)交换法测定;矿质全 量采用碳酸锂-硼酸熔融法,电感耦合等离子体发射 光谱仪(PerkinElmer-Optima 8 000)测定;矿物组 成采用 MgCl₂饱和以及甘油吸附后制成定向薄膜, 通过对比 X 射线衍射仪(Ultima IV)获得的样品衍 射特征与标准黏土矿物的衍射特征,鉴定出矿物类型并计算各自相对含量^[37];盐基洗脱和模拟酸雨淋溶实验的淋出液中的 K、Na、Ca、Mg 和 Si,用电感耦合等离子体发射光谱仪(PerkinElmer-Optima 8000)测定。BC:Si 值采用以下公式计算获得。

BC : Si =
$$\frac{C^*}{C_{Si}}$$

式中, C^* 为四种盐基离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在 淋溶液中的当量和(meq·kg⁻¹), C_{Si} 为淋溶液中元素 Si 的摩尔浓度(mmol·kg⁻¹)。

1.4 数据分析

选择单因素方差分析法检验洗脱溶液和土壤中 的盐基离子是否存在差异,以及不同母质发育土壤 的 BC:Si 值是否存在差异。数据统计与分析均由 IBM Statistics SPSS 22.0 完成,图表均采用 Origin 2018 和 Microsoft Excel 2019 制作。

1459

2 结果与讨论

2.1 土壤基本性质

云母片岩、片麻岩和安山岩 3 种母质发育土壤的 矿物组成相似,原生矿物均主要为石英和斜长石;次 生矿物主要有伊利石、绿泥石、蛭石和高岭石,但矿 物含量存在一定的差异(表1)。云母片岩发育土壤的 伊利石含量最高,其次是安山岩,片麻岩含量最低; 而斜长石的含量则是片麻岩>安山岩>云母片岩。同一 母质不同土壤发生层之间的矿物组成一致,但矿物含 量存在一定的差异。斜长石含量由表层向下有增加的 趋势,而高岭石含量由表层向下逐渐减少。

表1 不同母质发育土壤及其成土母岩的矿物比例

Table 1	Mineral proportion	of soils derived from	different parent materi	als and their pedogenic rocks /%
	1 1		1	1 0

母质类型	发生层	深度	云母	石英	斜长石	伊利石	绿泥石	蛭石	高岭石	高伊比
Parent materials	Horizon	Depth/cm	Mica	Quartz	Plagioclase	Illite	Chlorite	Vermiculite	Kaolinite	Kaolinite/Illite
云母片岩	Ah	0~20		39	19	19	10	6	7	0.4
Mica Schist	Bw	20~60		34	20	21	11	8	6	0.3
	С	60~90		33	22	22	10	9	4	0.2
	母岩 Rock		35	26	33		6			
片麻岩	Ah	0~30		43	34	2	5	4	12	6.0
Gneiss	Bw	30~75		38	36	3	7	5	11	3.7
	С	75~120		37	38	4	6	6	9	2.3
	母岩 Rock		14	31	53		2			
安山岩	Ah	0~40		42	24	4	11	10	9	2.3
Andesite	Bw	$40 \sim 70$		40	25	8	9	11	7	0.9
	С	70~100		43	27	12	10	2	6	0.5
	母岩 Rock		23	32	37		8			

从土壤的颗粒组成来看,安山岩发育土壤的黏 粒含量为25.9%~34.2%,明显高于云母片岩发育土 壤的12.5%~20.6%和片麻岩发育土壤的21.4%~ 27.4%(图1)。土壤pH为4.8~6.9,为中性~偏酸 性,不同母质之间的pH为:安山岩>云母片岩>片 麻岩(表2)。3种母质发育土壤的pH从Ah层至C 层均呈增大趋势(表2)。有机质含量在不同母质发 育的土壤之间并无显著差异,每一个土壤剖面自表 层向下均表现出降低的趋势(表 2)。土壤 CEC 为 8.9~21.2 cmol·kg⁻¹, 有较大的变异; 交换性盐基离 子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)总量有更大的变异范 围(2.73~22.8 cmol·kg⁻¹), 二者均为安山岩>云母 片岩>片麻岩发育土壤(表 2)。以上这些土壤特性表 明,本研究中 3 种母质发育土壤虽然均为雏形土, 位 于相近的区域,并且具有同样的土地利用类型, 但在 矿物学和理化性质上存在明显差异。



图 1 不同母质发育土壤的颗粒组成 Fig. 1 Particle size distribution of soils derived from different parent materials

2.2 土壤交换性盐基洗脱

不同母质土壤在盐基洗脱过程中具有一致的特征:初期淋出的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺较多,随后 不断降低(图 2),当洗脱溶液体积达到 1 000~ 1 600 mL,盐基离子的淋出量不再改变,说明在土 液比为1:1的条件下,最多经过 8 次盐基洗脱后, 土壤胶体上的交换性盐基被洗脱完全。这与已有研 究中花岗岩母质发育的强风化土壤具有一致的盐基 洗脱规律^[30]。

不同母质发育土壤的交换性盐基淋出总量存在 差异。安山岩发育土壤的盐基洗脱量最高,累积洗 脱盐基离子 257.8 mmol·kg⁻¹,云母片岩发育土壤和片 麻岩发育土壤分别为149.3 mmol·kg⁻¹和46.9 mmol·kg⁻¹。 在被洗脱出土壤的盐基离子中, Ca²⁺和 Mg²⁺的洗脱 量显著高于 K⁺和 Na⁺ (图 2), 这是因为土壤交换性 Ca²⁺和 Mg²⁺含量显著高于交换性 K⁺和 Na⁺ (表 2)。 实验中 3 种母质发育土壤的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺ 洗脱总量与土壤中相应交换性盐基含量接近(表 3)。 分别对 K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺的洗脱总量和土壤中 含量进行方差分析,结果表明显著性系数 P>0.05, 即两者无显著差异,这说明本实验已经有效地去除 了土壤中的交换性盐基离子。

2.3 元素释放特征

未洗脱盐基时,不同母质发育土壤在模拟酸雨 淋溶下的盐基释放量呈初期高后期低的特征(图 3a、 图 3c、图 3e、图 3g);洗脱盐基后,土壤释放的盐 基离子较少(图 3b、图 3d、图 3f、图 3h),这与已 有研究中洗脱与未洗脱盐基两种情况下的元素释放 规律一致^[30-31]。本研究中 3 种母质发育的土壤在洗 脱盐基后元素释放量有小的波动(图 3b、图 3d、图 3f、图 3h),这是因为自然土壤包含了许多风化强度 各异的混合矿物,在模拟实验中的矿物水解是非谐 溶的^[24.27],这使矿物风化反应的强度非连续性变化。

片麻岩发育土壤按深度加权平均后的累积释放 量(K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)为2.23 mmol·kg⁻¹,云 母片岩和安山岩发育土壤分别为2.99 mmol·kg⁻¹和 2.46 mmol·kg⁻¹(表4)。可见,这3种母质在目前的 风化条件下,释放的盐基总量差异不大。

表 2 不同母质发育土壤的化学性质

母舌米刑	先止目	沤亩		有机质	交换性	主盐基 E	xchangeat	阳离子交换量 Cation			
可顶突型 Parent materials	及生 <u>运</u>	休皮 Denth /em	pН	Organic matter /	$(\text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1})$				exchange capacity /		
	Horizon	Deptn /cm		$(\ g \cdot k g^{-1})$	\mathbf{K}^+	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg^{2+}	$(\operatorname{cmol} \cdot \operatorname{kg}^{-1})$		
云母片岩	Ah	0~20	5.5	28.5	0.50	0.41	7.96	3.69	15.7		
Mica Schist	Bw	20~60	5.6	8.3	0.30	0.34	6.60	3.80	14.2		
	С	60~90	5.6	4.6	0.28	0.37	5.92	4.36	13.4		
片麻岩	Ah	0~30	4.7	42.4	0.29	0.31	1.94	0.62	15.4		
Gneiss	Bw	30~75	4.8	9.9	0.26	0.39	1.51	0.57	13.0		
	С	75~120	4.9	3.4	0.13	0.27	2.03	0.90	8.9		
安山岩	Ah	0~40	5.7	19.3	0.30	0.41	11.60	2.66	21.2		
Andesite	Bw	40~70	6.5	8.9	0.26	0.39	14.74	4.16	18.4		
	С	70~100	6.9	3.8	0.33	0.40	16.31	5.76	16.5		

 Table 2
 Chemical properties of soils derived from different parent materials

5期



注: 图例中 MS-Ah、MS-Bw 和 MS-C 分别表示云母片岩发育土壤的 Ah、Bw 和 C 层; GN-Ah、GN-Bw 和 GN-C 分别表示片麻岩发 育土壤的 Ah、Bw 和 C 层; AN-Ah、AN-Bw 和 AN-C 分别表示安山岩发育土壤的 Ah、Bw 和 C 层。Note: In the legend, MS-Ah, MS-Bw and MS-C refer to horizon Ah, Bw and C of soil derived from mica schist respectively; GN-Ah, GN-Bw and GN-C refer to horizon Ah, Bw and C of soil derived from gneiss respectively; AN-Ah, AN-Bw and AN-C refer to horizon Ah, Bw and C of soil derived from andesite respectively.

图 2 盐基洗脱过程中不同母质发育土壤的盐基离子释放特征

Fig. 2 Base cations releasing characteristics of soils derived from different parent materials during base elution

Table 3 Total eluting amount of different base cations and their content in the soil											
	盐基总量 ¹⁾ Total amount of base cations / (mmol·kg ⁻¹)										
母质类型 Parent materials	K ⁺		Na ⁺		Ca ²⁺		Mg ²⁺				
	洗脱溶液	土壤 2)	洗脱溶液	土壤	洗脱溶液	土壤	洗脱溶液	土壤			
	Eluting solution	Soil	Eluting solution	Soil	Eluting solution	Soil	Eluting solution	Soil			
云母片岩 Mica Schist	12.6	10.8	15.8	11.2	120.2	102.4	84.6	59.3			
片麻岩 Gneiss	7.8	6.8	10.3	9.7	28.3	27.4	12.5	10.5			
安山岩 Andesite	9.5	8.9	16.7	12.0	258.6	213.2	79.2	62.9			

表3 ス	下同盐基离子的洗脱总量及其在土壤中含量
------	---------------------

注: 1)洗脱溶液和土壤的盐基总量之间无显著性差异(*P*>0.05); 2)土壤中含量为 Ah、Bw 和 C 层的盐基离子总和(单位: mmol·kg⁻¹)。Note: 1) There was no significant difference between the total amount of base cations in eluting solution and soil (*P*>0.05); 2) Total amount of base cations in soil horizons A, Bw, C (unit: mmol·kg⁻¹).

硅作为矿物风化的指示性元素^[38-40],在不同母 质发育土壤间的释放量存在显著性差异(*P*<0.05)。 按深度加权平均后,3种母质发育土壤的硅释放量 顺序为云母片岩>安山岩>片麻岩发育土壤(表4),



注: a)、c)、e)、g)为未洗脱盐基土壤,b)、d)、f)、h)为洗脱盐基土壤。Note: a)、c)、e)、g) are base-uneluted soils, b)、d)、f)、h) are base-eluted soils.

图 3 未洗脱盐基和洗脱盐基土壤在模拟酸雨淋溶过程中的盐基离子释放特征 Fig. 3 Base cations releasing characteristics of base-uneluted and base-eluted soils under leaching with simulated acid rain

表 4 洗脱盐基后不同母质发育土壤风化过程中的盐基离子和硅释放量

Table 4 The releasing amount of base cations and silicon of base-eluted soils derived from different parent materials in the weathering process

				七甘河	乙双计具			加权平均值 Weighted	
母质类型	发生层	公正	The selection	血	」件成里	/ (硅释放量	average / ($mmol \cdot kg^{-1}$)	
Parent		休度	The releasin	g amount of	base cations	/ (mmol·kg)	The releasing amount		
materials	Horizon	Depth/cm		N +	C ²⁺	2+	of Si / ($mmol \cdot kg^{-1}$)	盐基离子	74 Q.1.
			K	Na	Ca	Mg		Base cations	哇 Silicon
云母片岩	Ah	0~20	1.33	0.96	1.14	1.27	12.75	2.99	6.06
Mica Schist	Bw	20~60	0.60	0.51	0.87	0.61	5.72		
	С	60~90	0.59	0.52	0.75	0.52	2.05		
片麻岩	Ah	0~30	0.40	0.71	1.02	0.58	1.26	2.23	0.81
Gneiss	Bw	30~75	0.34	0.44	0.77	0.42	0.73		
	С	75~120	0.35	0.54	0.80	0.47	0.59		
安山岩	Ah	0~40	0.62	0.70	1.00	0.73	7.98	2.46	5.40
Andesite	Bw	40~70	0.42	0.38	0.70	0.41	4.08		
	С	70~100	0.64	0.38	0.71	0.49	3.28		

分别为 6.06、5.40 和 0.81 mmol·kg⁻¹,这说明母质类 型影响了土壤矿物风化过程的强度和元素释放。由 于成土母岩的差异(表 1),土壤中具有不同比例的 混合矿物组成。本研究中 3 种母质发育土壤中均含 有原生矿物(石英和斜长石)和次生矿物(伊利石、 绿泥石、蛭石和高岭石),但是每种矿物的比例不同 (表 1)。云母片岩发育土壤的次生矿物(伊利石、 绿泥石、蛭石和高岭石)比例最高,整个土体(包 括 Ah、Bw 和 C 层)达到了 42%~46%,安山岩和 片麻岩发育土壤的次生矿物(伊利石、绿泥石、蛭 石和高岭石)分别为 30%~35%和 23%~26%(表 1)。 土壤中次生硅酸盐矿物比例高,在酸性环境下更易 发生矿物风化水解^[41-42],因此云母片岩发育土壤的 硅释放量高于安山岩和片麻岩发育土壤(表 4)。

2.4 矿物风化计量关系 BC: Si 值

未洗脱盐基的情况下,根据模拟酸雨淋溶过程 中盐基离子和硅的释放量,云母片岩发育土壤Ah、 Bw和C层的BC:Si值分别为61.8、55.6与38.7, 片麻岩发育土壤分别为19.9、11.5与11.8,安山岩 发育土壤分别为55.7、32.9与47.6(表5)。这明显 不同于洗脱盐基后的土壤BC:Si值:云母片岩发 育土壤Ah、Bw和C层的BC:Si分别为0.6、0.7 和1.8,片麻岩发育土壤分别为3.4、4.3和5.8,安 山岩发育土壤分别为0.6、0.7和1.0(表5)。经加 权平均后的洗脱盐基土壤 BC:Si值顺序为片麻岩> 云母片岩>安山岩发育土壤,分别为4.7±0.8、1.0±0.5 和 0.8±0.2,对应的未洗脱盐基时 BC:Si值分别为 13.7±3.0、51.4±9.2 和 46.4±9.6(表 5),两种处理下 的 BC:Si值存在极显著差异(*P*<0.01)。从均值上 看,两种实验方式下的 BC:Si相差最大和最小的 分别为安山岩和片麻岩发育土壤,未洗脱盐基土壤 较洗脱盐基土壤分别大了 58 倍和 3 倍。这说明倘若 不洗脱土壤的盐基离子,将导致 BC:Si值被高估 3 倍以上(表 5)。

对不同母质发育土壤的 BC:Si 值进行方差分 析,结果显示显著性系数 P<0.01,表明不同母质发 育土壤的 BC:Si 值存在显著性差异,这说明在我 国温带发育的湿润雏形土,母质类型对风化计量关 系 BC:Si 值具有重要影响。3 种母质发育土壤的 BC:Si 值存在较大差异的原因是土壤矿物组分含 量的差异。风化过程中石英与高岭石无盐基离子释 放,斜长石在片麻岩发育土壤中的比例高于云母片岩 和安山岩发育土壤,但次生矿物(伊利石、绿泥石、 蛭石)比例较低(表 1)。相关性分析表明,BC:Si 与斜长石具有显著的正相关性(P<0.05)(图 4a), 与伊利石、绿泥石和蛭石 3 种次生矿物之和具有 显著的负相关性(图 4b),这说明本研究中 BC: Si 值主要受到原生矿物斜长石与次生矿物伊利石、

表 5 洗脱盐基和未洗脱盐基时不同母质发育土壤风化过程的 BC:Si值及其加权平均值

Table 5
 The BC : Si values and their weighted average of soils derived from different parent materials under base elution and unelution treatments in the weathering process

			B	- · e;	BC: Si 加权平均值 Weighted average		
母质类型	发生层	深度	BC				
Parent materials	Horizon	Depth /cm 洗脱盐基		未洗脱盐基	洗脱盐基	未洗脱盐基	
			Base eluted	Base uneluted	Base eluted	Base uneluted	
云母臣岩	Ah	0~20	0.6	61.8			
公马) 石 Mian Sabist	Bw	20~60	0.7	55.6	1.0±0.5e	51.4±9.2a	
whea Sellist	С	60~90	1.8	38.7			
上母市	Ah	0~30	3.4	19.9			
开麻石	Bw	30~75	4.3	11.5	4.7±0.8d	13.7±3.0c	
Gliefss	С	75~120	5.8	11.8			
安山兕	Ah	$0{\sim}40$	0.6	55.7			
文山石 Andonita	Bw	$40 \sim 70$	0.7	32.9	0.8±0.2e	46.4±9.6b	
Andesite	С	70~100	1.0	47.6			

注: 表中不同字母代表在 0.05 水平上显著。Note: different letters in the table represent significant differences at the level of 0.05.



图 4 不同母质发育土壤 BC: Si 与斜长石和次生矿物之和(伊利石,绿泥石,蛭石)的相关性(P<0.05) Fig. 4 The correlation between BC: Si and plagioclase, sum of secondary minerals(illite, chlorite, vermiculite) of soils from different parent materials(a, b refer to plagioclase and sum of secondary minerals, respectively)(P<0.05)

绿泥石和蛭石的影响。这3种次生矿物是斜长石和 云母风化至高岭石过程中形成的中间产物^[22.24],在 3种母岩发育土壤中均存在,但是母岩类型不同, 相应土壤的矿物比例会存在差异(表1)。由于土壤 矿物在模拟酸雨淋溶下的非谐溶风化,斜长石含量 高的片麻岩发育土壤风化过程中硅释放的少,因此 BC:Si值高于云母片岩和安山岩母质发育的土壤。 这说明不同母质发育的土壤,由于具有不同比例的 矿物组分,矿物风化过程中的计量关系 BC:Si存 在明显不同。 同一母质发育土壤的 BC:Si 值在 Ah 层最小, 并随深度变化至 C 层有增大的趋势(表 5)。这与皖 南花岗岩发育的雏形土具有一致的 BC:Si 值变化 趋势(A 层土壤的 BC:Si 值低于 B 层和 C 层土 壤)^[31]。但是与位于亚热带南缘广东花岗岩强风化 富铁土的 BC:Si 值在土体中的分布规律不同(A 层 土壤的 BC:Si 值高于 B1 和 B2 层土壤)^[30]。这是 因为强风化富铁土的整个土体中易风化矿物均较 少,表层的植物和降尘对矿物风化计量关系会产生 一定的影响^[43-48]。可见,土壤风化程度不同,BC: Si 值在整个剖面上的分布特征会出现差异。

3 结论

我国温带地区不同母质发育湿润雏形土的物 理、化学和矿物学性质具有明显的差异。在模拟酸 雨淋溶条件下,未洗脱盐基土壤的 BC:Si 值为洗 脱盐基后的3倍以上,因此只有洗脱了土壤胶体吸 附的交换性盐基离子,才能获得来自矿物风化过程 的 BC:Si 值。不同母质发育土壤风化过程中的计 量关系 BC:Si 存在显著差异,在本研究中其大小 顺序为片麻岩>云母片岩>安山岩。同一母质发育土 壤不同发生层的 BC:Si 以 Ah 层最小,C 层最大。 不同母质的矿物组成和含量控制了 BC:Si 值的 大小。

参考文献(References)

- Fujii K, Funakawa S, Hayakawa C, et al. Contribution of different proton sources to pedogenetic soil acidification in forested ecosystems in Japan[J]. Geoderma, 2008, 144 (3/4): 478-490.
- Li Z Y, Wang P S, Liu L, et al. High negative surface charge increases the acidification risk of purple soil in China[J]. Catena, 2021, 196: 104819.
- [3] Reuss J O, Johnson D W. Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition[J]. Journal of Environmental Quality, 1985, 14 (1): 26-31.
- [4] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327 (5968): 1008-1010.
- [5] van Breemen N, Driscoll C T, Mulder J. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature, 1984, 307 (16): 599–604.
- [6] Zhang H Q, Zhao X Q, Zhang L Y, et al. Effects of liming and dicyandiamide (DCD) application on soil pH and nitrification of acidic red soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (1): 169—179. [张昊青,赵学强,张玲玉, 等. 石灰和双氰胺对红壤酸化和硝化作用的影响及其 机制[J]. 土壤学报, 2021, 58 (1): 169—179.]
- [7] Liao B H, Dai Z H. Soil buffering capacity to acid precipitation and weathering characteristics of soil minerals[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1991, 11(4): 425—431. [廖柏寒, 戴昭华. 土壤对酸沉降的缓冲能力 与土壤矿物的风化特征[J]. 环境科学学报, 1991, 11 (4): 425—431.]
- [8] Hao J M, Duan L, Xie S D. Mapping the relative sensitivity of soils to acid deposition in China[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1999, 20 (4): 1-5.

[郝吉明,段雷,谢绍东.中国土壤对酸沉降的相对敏感性区划[J].环境科学,1999,20(4):1-5.]

1465

- [9] Wang S Q, Zheng Z C, Li T X, et al. Effects of age of tea plantations on distribution of exchangeable base cations in soil aggregates[J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50 (5): 1013—1020. [王晟强,郑子成,李廷轩,等. 植茶年限对土壤团聚体中交换性盐基离子分布的影响[J]. 土壤学报, 2013, 50 (5): 1013—1020.]
- [10] Sverdrup H, Vries W. Calculating critical loads for acidity with the simple mass balance method[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1994, 72 (1/2/3/4): 143-162.
- [11] Moody P W, Aitken R L. Soil acidification under some tropical agricultural systems. 1. Rates of acidification and contributing factors[J]. Soil Research, 1997, 35 (1): 163.
- [12] Vries W, Breeuwsma A. The relation between soil acidification and element cycling[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1987, 35 (3/4): 293-310.
- [13] Forsius M, Kleemola S, Starr M, et al. Ion mass budgets for small forested catchments in Finland[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 79 (1/2/3/4): 19—38.
- [14] Zhou B Q, Qiu L X, Zhang L M, et al. Study on driving factors of soil acidification based on grey correlation-structure equation model[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55(5): 1233—1242. [周碧青, 邱龙霞, 张黎明, 等. 基于灰色关联-结构方程模型的土壤酸化驱动因子研究[J]. 土壤学报, 2018, 55(5): 1233—1242.]
- [15] Bonten L T C, Reinds G J, Posch M. A model to calculate effects of atmospheric deposition on soil acidification, eutrophication and carbon sequestration[J]. Environmental Modelling & Software, 2016, 79: 75-84.
- [16] Cosby B J, Ferrier R C, Jenkins A, et al. Modelling the effects of acid deposition: Refinements, adjustments and inclusion of nitrogen dynamics in the MAGIC model[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2001, 5 (3): 499-518.
- [17] Reinds G J, Posch M, Leemans R. Modelling recovery from soil acidification in European forests under climate change[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407 (21): 5663—5673.
- [18] Koïta M, Yonli H, Soro D, et al. Taking into account the role of the weathering profile in determining hydrodynamic properties of hard rock aquifers[J]. Geosciences, 2017, 7 (3): 89.
- [19] Blake L, Goulding K W T, Mott C J B, et al. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK[J]. European Journal of Soil Science, 1999, 50 (3): 401-412.
- [20] Keskinen R, Ketoja E, Heikkinen J, et al. 35-year trends of acidity and soluble nutrients in cultivated soils of Finland[J]. Geoderma Regional, 2016, 7 (4): 376-387.
- [21] Yang J L, Zhang G L, Huang L M, et al. Estimating soil

acidification rate at watershed scale based on the stoichiometric relations between silicon and base cations[J]. Chemical Geology, 2013, 337/338: 30-37.

- [22] Kalinowski B E, Schweda P. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60 (3): 367–385.
- [23] Chittleborough D J. Indices of weathering for soils and palaeosols formed on silicate rocks[J]. Australian Journal of Earth Sciences, 1991, 38 (1): 115–120.
- [24] White A F, Brantley S L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? [J]. Chemical Geology, 2003, 202 (3/4): 479-506.
- [25] Gudbrandsson S, Wolff-Boenisch D, Gislason S R, et al. Experimental determination of plagioclase dissolution rates as a function of its composition and pH at 22 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 139: 154-172.
- [26] Agnelli A, Cocco S, Massaccesi L, et al. Features of skeleton water-extractable fines from different acidic soils[J]. Geoderma, 2017, 289: 82-96.
- [27] Brantley S L, Olsen A A. Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient conditions[M]// Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014: 69—113.
- [28] Alekseyev A B, Liebermann H P, Hirsch G, et al. Relativistic configuration interaction calculations of the potential curves and radiative lifetimes of the low-lying states of bismuth nitride[J]. Chemical Physics, 1997, 225 (1/2/3): 247-258.
- [29] West A J. Thickness of the chemical weathering zone and implications for erosional and climatic drivers of weathering and for carbon-cycle feedbacks[J]. Geology, 2012, 40 (9): 811-814.
- [30] Zhao Y, Yang JL, Dong Y, et al. Stoichiometry of soil mineral weathering in intensity weathered soil as leached by simulated acid rain[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56 (2): 310—319. [赵越,杨金玲,董岳,等. 模拟酸 雨淋溶下强风化土壤矿物风化计量关系研究[J]. 土壤 学报, 2019, 56 (2): 310—319.]
- [31] Zhuang X Y, Yang J L, Zhang G L, et al. Release characteristics of base cations during soil mineral weathering in subtropical granite area[J]. Soils, 2016, 48 (2): 374—380. [庄翔宇,杨金玲,张甘霖,等. 亚 热带花岗岩地区土壤矿物风化过程中盐基离子的释放 特征[J]. 土壤, 2016, 48 (2): 374—380.]
- [32] Chinese Soil Taxonomy Research Group, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Cooperative Research Group on Chinese Soil Taxonomy. Keys to Chinese Soil Taxonomy[M]. 3rd ed. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2001.

[中国科学院南京土壤研究所土壤系统分类课题组,中 国土壤系统分类课题研究协作组.中国土壤系统分类 检索(第三版)[M].合肥:中国科学技术大学出版社, 2001.]

- [33] Liaoning Bureau of Statistic. Liaoning province statistic yearbook in 2020[M]. Beijing: China Statistics Press, 2020.[辽宁省统计局. 辽宁省 2020 年统计年鉴[M]. 北 京:中国统计出版社, 2020.]
- [34] Yang J L, Zhang G L, Song X D, et al. A method for estimating the stoichiometric relationship between base cations and silicon weathering of soil mixed minerals[P]. Patent No: ZL201610137790.7. Issuing unit: State Intellectual Property Office of the People's Republic of China. [杨金玲,张甘霖,宋效东,等. 一种土壤混合 矿物的盐基离子和硅风化计量关系估算方法[P]. 专利 号: ZL201610137790.7. 发证单位:中华人民共和国国 家知识产权局.]
- [35] Yang J L, Zhang G L, Li D C, et al. Relationships of soil particle size distribution between sieve-pipette and laser diffraction method[J]. Acta Pedologica Sinica, 2009, 46 (5): 772—780. [杨金玲,张甘霖,李德成,等. 激光 法与湿筛-吸管法测定土壤颗粒组成的转换及质地确定 [J].土壤学报, 2009, 46 (5): 772—780.]
- [36] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemical analysis[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.]
- [37] Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012. [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.]
- [38] Nesbitt H W, Wilson R E. Recent chemical weathering of basalts[J]. American Journal of Science, 1992, 292(10): 740-777.
- [39] White A F, Blum A E. Effects of climate on chemical weathering in watersheds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59 (9): 1729–1747.
- [40] Hartmann J, Moosdorf N. Chemical weathering rates of silicate-dominated lithological classes and associated liberation rates of phosphorus on the Japanese Archipelago—Implications for global scale analysis[J]. Chemical Geology, 2011, 287 (3/4): 125–157.
- [41] Cui J Y, Ren L, Wang J G, et al. Effect of organic acids on mobilization of K from K-bearing minerals and stochastic simulation of dynamic K release[J]. Acta Pedologica Sinica, 2002, 39 (3): 341—350. [崔建宇, 任理, 王敬国,等. 有机酸影响矿物钾释放的室内试验 与数学模拟[J]. 土壤学报, 2002, 39 (3): 341—350.]
- [42] Huang W H, Keller W D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces[J]. American Mineralogist, 1970, 55 (11/12): 2076–2094.

- [43] Ren Y C, Ruan L, Li X, et al. Atmospheric dust input to soils in Xin-Sheng Basin, Zhejiang Province based on grain size analysis[J]. Soils, 2021, 53(4): 865-873. [任 玉成, 阮丽, 李欣, 等. 基于粒度方法的大气降尘对浙 江省新嵊盆地土壤的物源输入研究[J]. 土壤, 2021, 53 (4): 865-873.]
- [44] Qiao Q Q, Huang B C, Zhang C X. Magnetic properties and pollution sources in dustfall and topsoil of North China[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59 (18): 1748—1760. [乔庆庆,黄宝春,张春霞.华北地区大气 降尘和地表土壤磁学特征及污染来源[J]. 科学通报, 2014, 59 (18): 1748—1760.]
- [45] Ni L J, Zhang G L, Yang J L, et al. Effects of atmospheric dust on soils in industrial zones[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44 (4): 637—642. [倪刘建,张甘霖,杨金玲,等.钢铁工业区降尘对周边土壤的影响[J]. 土壤学报, 2007, 44 (4): 637—642.]

- [46] Liu J, Luo L Q. Advances in research on the mechanisms of plant-driven mineral weathering[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2019, 25 (6): 1503—1511. [柳检, 罗立强. 植物对矿物的风化作用机 制研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2019, 25 (6): 1503—1511.]
- [47] Cai Z C. The role of soil in the formation of plant biodiversity and its research significance[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (1): 1—9. [蔡祖聪. 土 壤在植物多样性形成中的作用及其研究意义[J]. 土壤 学报, 2022, 59 (1): 1—9.]
- [48] Zhu Y G, Duan G L, Chen B D, et al. Mineral weathering and element cycling in soil microbial plant system [J]. Scientia Sinica (Terrae), 2014, 44(6): 1107—1116. [朱 永官,段桂兰,陈保冬,等. 土壤-微生物-植物系统中 矿物风化与元素循环[J]. 中国科学(地球科学), 2014, 44(6): 1107—1116.]

(责任编辑: 檀满枝)