

崔子霄, 吴华勇, 宋效东, 杨顺华, 张甘霖. 强酸性红壤风化壳酸缓冲容量的垂直分异特征及主控因素[J]. 土壤学报, 2025,
CUI Zixiao, WU Huayong, SONG Xiaodong, YANG Shunhua, ZHANG Ganlin. Vertical Differentiation Characteristics and Main Controlling
Factors of Acid Buffering Capacity in the Strongly Acidic Red Soil Regoliths[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025,

强酸性红壤风化壳酸缓冲容量的垂直分异特征 及主控因素*

崔子霄^{1,2}, 吴华勇^{1,2,3†}, 宋效东¹, 杨顺华¹, 张甘霖^{1,2,4}

(1. 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 2. 中国科学院大学,
北京 100049; 3. 中国科学院大学南京学院, 南京 211135; 4. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 211135)

摘要: 探究强酸性红壤风化壳的酸缓冲容量及其主控因素, 以期评估地表系统酸缓冲性能和创新酸化改良技术提供科学依据。以江西省鹰潭市余江区孙家农业小流域 pH 小于 5.0 的强酸性红壤风化壳为研究对象, 该红壤风化壳起源于第四纪红黏土(上层为均质红黏土层, 下层为网纹红黏土层), 下伏基岩为红砂岩。通过钻孔技术采集了旱地近 8 m 深的岩土芯样品, 样品分为均质红黏土层、网纹红黏土层、风化砂岩层、砂岩基岩层样品, 通过风化壳酸缓冲容量(pHBC)及相关理化性质测定, 线性和随机森林模型拟合, 以及酸缓冲理论分析, 系统研究了红壤风化壳不同层次中有机质、机械组成、矿物组成、铁铝氧化物、交换性盐基、交换性酸和 pH 对 pHBC 垂直变异的相对贡献。红壤风化壳酸缓冲容量呈现显著的层次分异特征。pHBC 在均质红黏土层最高, 为 $2.53 \pm 0.41 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$; 在网纹红黏土层居中, 为 $1.93 \pm 0.59 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$; 在风化砂岩层最低, 为 $1.39 \pm 0.22 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$ 。均质红黏土层 pHBC 随深度增加而升高; 网纹红黏土层 pHBC 随深度增加而降低; 风化砂岩层 pHBC 随深度增加而降低, 从风化砂岩层过渡至砂岩基岩时, pHBC 升高。处于强酸性状态的第四纪红黏土层的交换性盐基离子已基本耗尽, 对酸缓冲容量的贡献较低。酸缓冲容量在均质红黏土层主要依赖于晶形氧化铁和有机质的质子化过程, 在网纹红黏土层主要依赖于无定形和晶形氧化铝的溶解作用以及无定形和晶形氧化铁的质子化过程, 在风化砂岩层主要决定于长石溶解作用和交换性钙镁的阳离子交换作用, 在砂岩基岩层碳酸盐溶解发挥了关键作用。强酸性红壤风化壳缓冲机制以铁铝氧化物的质子化和溶解过程为核心, 研究结果可为红壤生态系统酸化评估和改良提供理论支持。

关键词: 酸缓冲机制; 矿物表面质子化; 土壤酸化; 第四纪红黏土; 砂岩风化物; 地球关键带

中图分类号: S153.4

文献标志码: A

Vertical Differentiation Characteristics and Main Controlling Factors of Acid Buffering Capacity in the Strongly Acidic Red Soil Regoliths

CUI Zixiao^{1,2}, WU Huayong^{1,2,3†}, SONG Xiaodong¹, YANG Shunhua¹, ZHANG Ganlin^{1,2,4}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Nanjing 211135,
China; 4. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China)

Abstract: 【Objective】 This study aimed to investigate the vertical variation characteristics and controlling factors of acid buffering capacity (pHBC) of strongly acidic red soil regoliths. 【Method】 The strongly acidic red soil regoliths with pH values

* 国家自然科学基金项目(42477311)和中国科学院南京土壤研究所自主部署项目(ISSASIP2209)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.42477311) and the Self Deployment Project of the Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences (No. ISSASIP2209)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: hywu@issas.ac.cn

作者简介: 崔子霄(2000-), 男, 山西太原人, 硕士研究生, 主要从事土壤地球化学研究。E-mail: cuizixiao@issas.ac.cn

收稿日期: 2025-03-09; 收到修改稿日期: 2025-05-12; 网络首发日期(www.cnki.net):

less than 5.0 were selected as the study objects, which are developed from Quaternary red clay (including an upper uniform red clay layer and a lower reticulate red clay layer) underlain by sandstone bedrock located at a small agricultural watershed in Yujiang District, Yingtan City, Jiangxi Province. Approximately 8-meter-deep soil-rock core samples were collected from two upland boreholes using drilling, which were classified into four layers, including a uniform red clay layer, reticulate red clay layer, weathered sandstone layer, and sandstone bedrock layer. Regolith pHBC and other related physicochemical properties were measured. Multiple linear regression and random forest modeling as well as acid-base equilibrium theory analysis were used to quantify the relative contributions of regolith organic matter, mechanical compositions, mineral compositions, iron and aluminum oxides, exchangeable base cations, exchangeable acidity, and pH to pHBC variations across different layers. **【Result】** The red soil regoliths exhibited layer-specific acid buffering characteristics. The regolith pHBC were $2.53 \pm 0.41 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$, $1.93 \pm 0.59 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$, and $1.39 \pm 0.22 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$ in the uniform red clay layer, the reticulate red clay layer, and the weathered sandstone layer, respectively. The regolith pHBC increased with depth in the uniform red clay layer, decreased with depth in the reticulate red clay layer and the weathered sandstone layer, and increased from the weathered sandstone layer to the sandstone bedrock layer. Interestingly, the exchangeable base cations of the Quaternary red clay layer at a strongly acidic state were exhausted and played a limited role in the changes of pHBC. Moreover, the pHBC depended on the protonation process of crystalline iron oxide and organic matter in the uniform red clay layer, the dissolution of amorphous and crystalline aluminum oxides and the protonation of amorphous and crystalline iron oxides in the reticulate red clay layer, and on feldspar dissolution and exchange of exchangeable calcium and magnesium ions in the weathered sandstone layer. Also, the dissolution of carbonates plays a key role in the pHBC in the sandstone bedrock layer. **【Conclusion】** The acid buffering mechanism in the strongly acidic red soil regoliths primarily centers around the protonation and dissolution processes of iron and aluminum oxides. These research findings provide support for the acidification assessment and improvement of the red soil ecosystems.

Key words: Acid buffer mechanism; Mineral surface protonation; Soil acidification; Quaternary red clay; Weathered sandstone; Earth critical zone

我国红壤区土壤酸化问题严重^[1], 在强烈的脱硅、脱盐基、富铁铝等作用下经历缓慢的自然酸化过程, 在过量氮肥施用、植物盐基移除、酸沉降等作用下经历快速的人为酸化过程。红壤区土壤酸化造成植物必需营养元素缺乏, 土壤中铝、锰、镉等重金属离子活化^[2-3], 作物减产^[4], 生物多样性降低等多种问题, 威胁红壤区粮食安全和生态环境健康。

我国红壤区总面积达 218 万 km^2 , 其中砖红壤、赤红壤、红壤、黄壤等红壤系列的土壤面积约为 128 万 km^2 ^[5]。红壤处于我国热带和亚热带季风气候条件下, 雨热同期, 土壤普遍处于较高的风化程度和酸度状态。为了维持生态系统酸碱度的相对稳定, 红壤可通过多种化学过程缓冲酸化^[6], 包括土壤阳离子交换作用, 有机质解离产生的弱酸阴离子质子化作用^[7-9], 游离铁氧化物的质子化作用^[10], 氧化铁与黏土矿物间双电层叠加产生的质子结合位点屏蔽作用^[11], 硅酸盐矿物风化的质子消耗作用^[12]等。但前人研究主要聚焦于 1 m 土体甚至是表层土壤化学过程对酸缓冲作用的影响, 极少关注表层土壤至下伏基岩面间整个关键带的酸缓冲过程, 仍未有效区分和量化不同酸缓冲过程或因素的相对贡献。由于缺乏对土壤、半风化体、基岩的消耗酸能力、过程和影响因素的系统解析, 难以从生态系统全链条的角度认识酸缓冲过程, 因此, 亟待开展红壤关键带酸缓冲能力和影响因素的研究。

本研究以近 8 m 深的典型强酸性红壤风化壳为研究对象, 通过钻孔取样、酸缓冲容量 (pHBC) 及关键理化性质测定, 线性及随机森林模型拟合, 以及酸缓冲理论分析, 系统阐明了旱地红壤关键带酸缓冲容量的垂直分异特征, 以及不同深度土壤有机质、机械组成、矿物组成、铁铝氧化物、交换性盐基、交换性酸和 pH 对酸缓冲容量垂直变异的相对贡献。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于江西省鹰潭市余江区孙家小流域，即红壤关键带观测站，距中国科学院红壤生态实验站（28°15'N，116°55'E）约 4 km，起源于第四纪红黏土母质，下伏基岩为白垩纪红砂岩，是我国典型的强酸性红壤关键带。红壤关键带观测站是一个农业小流域（50 hm²），高程为 34~55 m，坡度 3°~5°，属亚热带季风气候，2022 年平均气温为 19.3℃，降水量为 1 568 mm，日照时数为 1 721 h^[13]。所选两个钻孔点为旱地，作物主要为花生（*Arachis hypogaea*）。

1.2 样品处理与分析

利用液压回转钻机配金刚石钻头（直径 13 cm）分别采集旱地钻孔点 BH5 和 BH8 的岩土芯样品，采集时间为 2016 年 4 月和 11 月。BH5 耕作层深度为 0~10 cm，有效土层厚度为 0~140 cm；BH8 耕作层深度为 0~16 cm，有效土层厚度为 0~110 cm。有效土层厚度与均质红黏土层厚度一致。基于形态学特征，将钻孔样品从上至下依次分为均质红黏土层、网纹红黏土层、风化砂岩层和砂岩基岩层^[14-16]。其中均质红黏土层和网纹红黏土层合称第四纪红黏土层，发育于第四纪河流冲积物。均质红黏土层土壤颜色为均一的红色、无红白网纹特征。网纹红黏土层在氧化还原作用下形成了局域铁亏损带（白色纹路）和铁富集带（红色基质），即所谓的红白网纹特征。风化砂岩层基本无红白网纹特征。除形态学特征外，网纹红黏土层与风化砂岩层可通过长石风化前峰区分，网纹红黏土层没有长石，风化砂岩层存在长石；基岩与风化砂岩层通过方解石风化前峰进行区分，基岩层存在方解石或碳酸钙相当物，风化砂岩层不存在^[17]。钻孔点 BH5 和 BH8 的深度分别为 7 m 和 7.6 m，两钻孔各层次深度相近，钻孔点及样品分层信息如表 1 所示。具体采样方法见已发表的文献^[15]。

表 1 红壤风化壳钻孔点位置及样品分层信息

Table 1 Information of red soil regolith borehole location and sample depth interval

钻孔点 Boreholes	经度 Longitude	纬度 Latitude	均质红黏土层		网纹红黏土层		风化砂岩层		基岩		
			Uniform red clay/cm		Reticulate red clay/cm		Weathered sandstone		Bedrock		
							/cm		/cm		
			层次深度 ^① /cm	样品深度 ^② /cm	层次深度 ^① /cm	样品深度 ^② /cm	层次深度 ^① /cm	样品深度 ^② /cm	样品深度 ^② /cm		
BH5	116.8992°	28.2350°	0~140	0~10	140~610	170~200	610~710	590~610	/		
				50~60		294~320		675~700			
				100~110		384~404					
						484~504					
BH8	116.8955°	28.2362°	0~110	0~16	110~600	185~200	600~740	580~600	740~760		
				50~60		290~310		680~700			
				100~110		390~410					
						500~520					

①Layer depth interval, ②Sample depth interval

分别选择均质红黏土层、网纹红黏土层、风化砂岩层、砂岩基岩层中的代表性样品（表 1）。选择依据如下。对于均质红黏土层，土层相对较薄，选取上部（耕作层）、中部和下部的样品，样品间隔约 50 cm；对于网纹红黏土层，土层较厚，每隔 1 m 选取一个样品。对于风化砂岩层，土层相对较薄，选取风化砂岩层上部和中下部的样品。所选择的样品经风干后研磨过筛处理，获得不同粒径的样品，用于测定土壤酸缓冲容量及其他关键理化性质。土壤酸缓冲容量（pHBC）根据 Nelson 和 Su^[18]

的酸碱滴定法测定,具体流程为在 11 个 50 mL 聚乙烯离心管中各称取过 2 mm 筛的 5.00 g 同一土壤样品,分别编号 1~11,在 1~5 号离心管中分别加入 0.5、1、2、4、8 mL 的 HCl(0.1 mol·L⁻¹),在 7~11 号离心管中分别加入 0.5、1、2、4、8 mL 的 NaOH(0.1 mol·L⁻¹),使样品酸化或碱化,6 号离心管不加酸或碱,在每个离心管中加入无 CO₂ 水,使溶液总量达到 20 mL。为使样品与溶液充分混匀,在 25℃的摇床 (300 r·min⁻¹) 上震荡 2 h,然后培养 3 天,培养期间,每隔一天摇悬液 2 min 后静置培养,最后一次摇匀后静置悬液 2 h,立即用 pH 计测定悬液 pH。土壤机械组成利用吸管法测定,粒径分级采用美国土壤质地分类制,即土壤砂粒 (2000~50 μm)、粉粒 (50~2 μm) 和黏粒 (<2 μm) [19]。土壤全土矿物组成使用 X 射线衍射仪 (Rigaku, Ultima IV) 法鉴定,利用沉降法将黏粒与粉粒及砂粒分开,采用粉晶衍射方法测定砂粒和粉粒的矿物组成,采用定向片方法测定黏粒的矿物组成,BH8 样点的基岩样品和下部砂岩风化层样品,直接采用粉晶衍射方法鉴定。基于加权平均方法,半定量分析全土的矿物组成。土壤交换性盐基、交换性酸、有机质、碳酸钙相当物、无定形和游离氧化铁、无定形和游离氧化铝的含量及土壤 pH 的测定参考《土壤调查实验室分析方法》[20]。土壤交换性盐基 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺含量的测定采用 pH 为 7.0 的 1.0 mol·L⁻¹ 乙酸铵溶液浸提和 ICP-AES (PerkinElmer, Avio200) 测定。土壤交换性酸用 KCl 溶液浸提后用 NaOH 滴定测得。通过添加 NaF 固定其中的 Al³⁺,用 NaOH 将混合溶液滴定至酚酞终点,测定交换性 H⁺;交换性酸和交换性 H⁺之差即为交换性 Al³⁺。土壤交换性阳离子浓度均以每千克单位质量土壤等电荷量的一价阳离子厘摩尔数表示。土壤有机质采用重铬酸钾-硫酸消化法测定。土壤 pH 采用电位法测定 (水土比 2.5:1)。土壤碳酸钙相当物含量采用气量法测定。土壤无定形氧化铁/铝 (Fe_o/Al_o) 含量采用酸性草酸-草酸铵溶液 (Tamn 液) 法测定。土壤游离氧化铁/铝 (Fe_d/Al_d) 采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法 (DCB 法) 测定。游离氧化铁/铝与无定形氧化铁/铝含量之差为晶形氧化铁/铝 (Fe_{d-cry}/Al_{d-cry}) 含量。

1.3 数据处理

采用 Nelson 和 Su^[18]提出的 S 形函数公式 (1) 拟合酸碱滴定曲线,然后根据式 (2) 计算酸缓冲容量 pHBC,该模型已被广泛用于拟合土壤的酸碱滴定数据,能够较好反映土壤对外加 H⁺或 OH⁻的缓冲行为。具体步骤为:通过逐步滴定实验,获得土壤样品在不同酸碱添加量下的 pH,从而形成多个 (pH, A) 坐标点。将上述实验数据导入 Excel 中,借助“规划求解”工具对式 (1) 进行非线性回归,拟合出模型中相关参数。这些参数反映了土壤滴定曲线的形态特征。根据式 (1) 求酸碱添加量关于 pH 的导数 (dA/dpH),即可得到 pHBC 的表达式 (式 (2)),代表单位 pH 变化所需的酸碱添加量,从而定量反映土壤的缓冲能力。

$$\text{pH} = \text{pH}_{\min} + \frac{a}{1 + e^{\frac{-(A - A_{\text{mid}})}{b}}} \quad (1)$$

$$\text{pHBC} = \text{pH}_{\min} + \frac{ab}{(a + \text{pH}_{\min} - \text{pH})(\text{pH} - \text{pH}_{\min})} \quad (2)$$

式中, pH_{min} 表示土壤滴定曲线上最小的 pH; A 表示滴定中酸 (负值表示) 或碱 (正值表示) 加入的量; A_{mid} 表示滴定曲线拐点处的酸或碱添加量。a 和 b 为曲线拟合度最高的常数。使用 Excel 2021 进行数据汇总和预处理,通过 Excel 2021 中的“规划求解”工具,拟合 S 形函数得到 pH_{min}、A_{mid}、a、b 参数,以计算 pHBC^[18-21]。

使用 Origin 2022 绘制钻孔样品理化性质随深度变化的分布图。使用 SPSS 25 拟合线性回归模型。通过 RStudio 中的 randomForest 包进行随机森林模型拟合;采用 ggplot2 包绘制随机森林模型图。采用 Kruskal-Wallis 非参数检验进行均值的显著性差异分析。统计显著性标准为 P<0.05 (*), P<0.01 (**) 和 P<0.001 (***)。

2 结果

2.1 红壤风化壳不同土层酸度与酸缓冲容量特征

如图 1 所示, 红壤风化壳样品酸碱滴定曲线拟合度 R^2 均大于 0.96, 其中网纹红黏土层的拟合度普遍优于均质红黏土层和风化砂岩层。网纹红黏土层各深度酸碱滴定曲线高度重合, 说明酸缓冲特征相似, 均质红黏土层重合度次之, 而风化砂岩层各酸碱滴定曲线差异较大, 说明了在风化砂岩层中酸缓冲特征随深度增加的变异性较大。

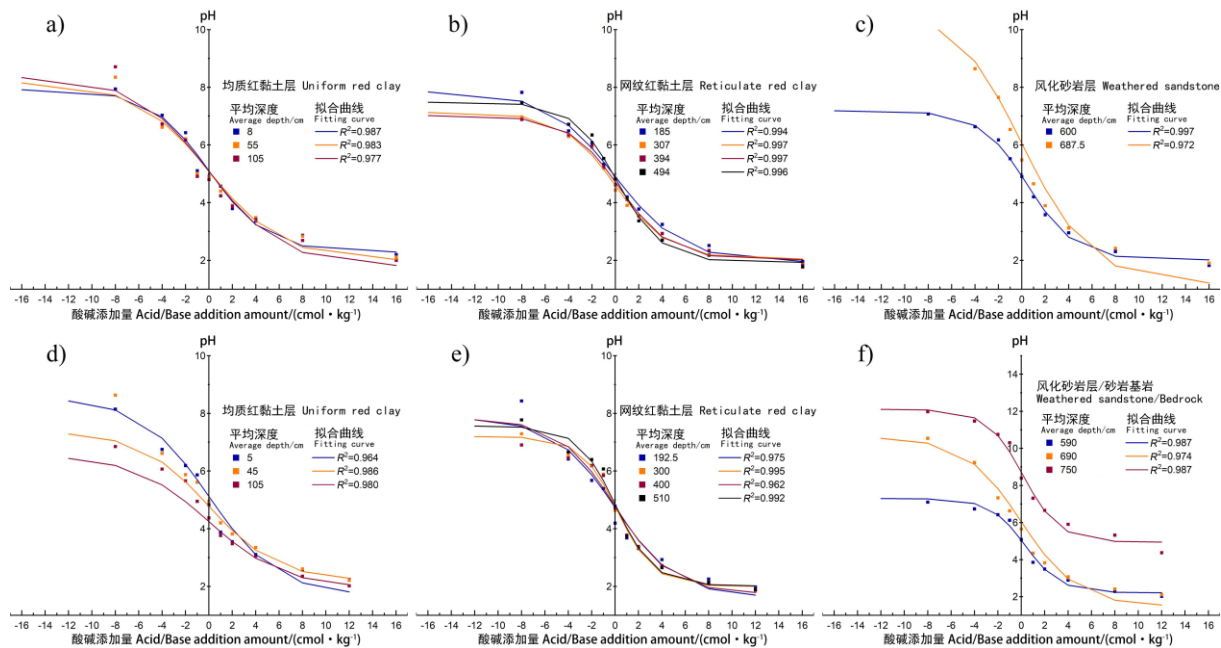


图 1 BH5 (a, b, c) 和 BH8 (d, e, f) 钻孔点红壤风化壳不同深度样品的酸碱滴定曲线

Fig. 1 Acid-base titration curves of red soil regolith samples at different depths in boreholes BH5 and BH8

两钻孔点红壤风化壳酸缓冲容量 (pHBC) 平均为 $2.02 \pm 0.62 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$ (图 2a), 其中均质红黏土层为 $2.53 \pm 0.41 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$, 网纹红黏土层为 $1.93 \pm 0.59 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$, 砂岩风化层为 $1.39 \pm 0.22 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH unit}^{-1}$ 。根据非参数检验结果, pHBC 在各层次之间存在显著差异, 均质红黏土层 pHBC 最高, 风化砂岩层 pHBC 最低。pHBC 在不同层次随深度变化表现出不同的趋势 (图 2a)。在均质红黏土层, 酸缓冲容量随深度增加而升高; 在网纹红黏土层, 酸缓冲容量随深度增加而降低; 在风化砂岩层, 酸缓冲容量随深度增加而降低; 从风化砂岩层过渡至基岩时 (BH8), 酸缓冲容量变大。

两钻孔点红壤风化壳 pH 均值为 4.71 ± 0.86 , 其中均质红黏土层 pH 均值为 4.49 ± 0.21 , 网纹红黏土层 pH 均值为 4.36 ± 0.20 , 而风化砂岩层 pH 均值最高, 为 4.98 ± 0.34 (图 2b)。根据非参数检验结果, 风化砂岩层 pH 显著高于均质红黏土层和网纹红黏土层, 均质红黏土层与网纹红黏土层 pH 无显著差异。pH 与酸缓冲容量的变化趋势相反。均质红黏土层和网纹红黏土层主要的交换性酸为交换性 Al^{3+} (图 2c、图 2d), 其中均质红黏土层交换性 Al^{3+} 含量均值为 $3.67 \pm 0.62 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 铝饱和度均值为 $75.76\% \pm 10.58\%$; 网纹红黏土层交换性 Al^{3+} 含量均值为 $8.33 \pm 2.46 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 铝饱和度均值为 $88.87\% \pm 3.15\%$; 风化砂岩层交换性 Al^{3+} 含量均值为 $4.83 \pm 2.84 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 铝饱和度均值为 $48.97\% \pm 35.52\%$ 。网纹红黏土层中交换性 Al^{3+} 含量与铝饱和度均随深度增加而增加, 在约 400 cm 深度达到最大值, 之后含量随深度增加而下降。土壤交换性 H^{+} 在均质红黏土层中占交换性酸的 $4.55\% \pm 1.5\%$, 在网纹红黏土层中占交换性酸的 $2.00\% \pm 0.7\%$, 在风化砂岩层中占交换性酸的 $4.12\% \pm 2.4\%$ 。均质

红黏土层和网纹红黏土层含有少量的交换性钙、交换性镁和交换性钾，几乎不含交换性钠；砂岩风化层含有较多的交换性钙和交换性镁（图3）。均质红黏土层盐基饱和度均值为 $20.70\% \pm 8.85\%$ ，网纹红黏土层盐基饱和度均值为 $8.85\% \pm 2.51\%$ ，第四纪红黏土层中盐基饱和度相对稳定，而在风化砂岩层中，盐基饱和度随深度增加而增加，均值为 $49.73\% \pm 35.92\%$ 。

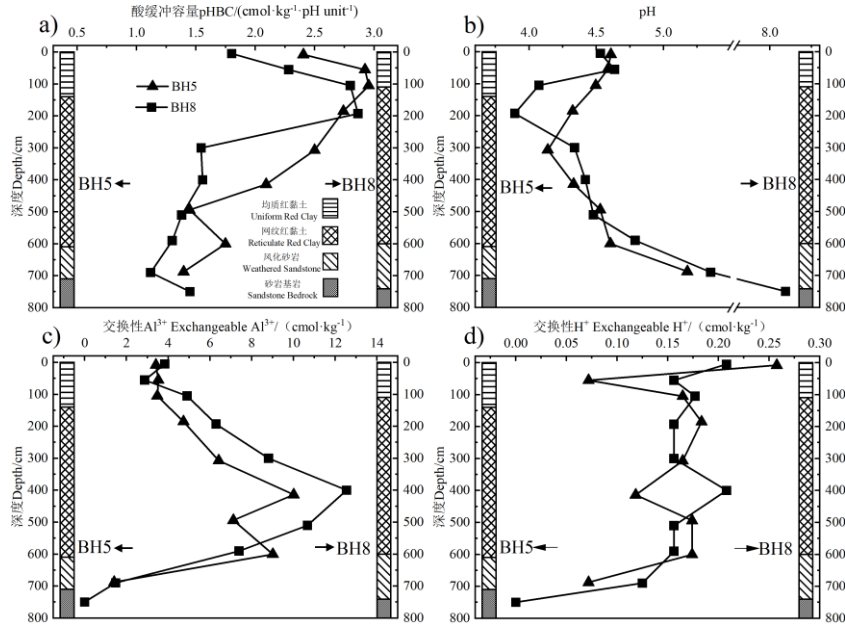


图2 BH5 和 BH8 钻孔点红壤风化壳酸度与酸缓冲容量的深度变化特征

Fig. 2 Changes of acidity and acid buffering capacity of red soil regolith samples with depth in boreholes BH5 and BH8

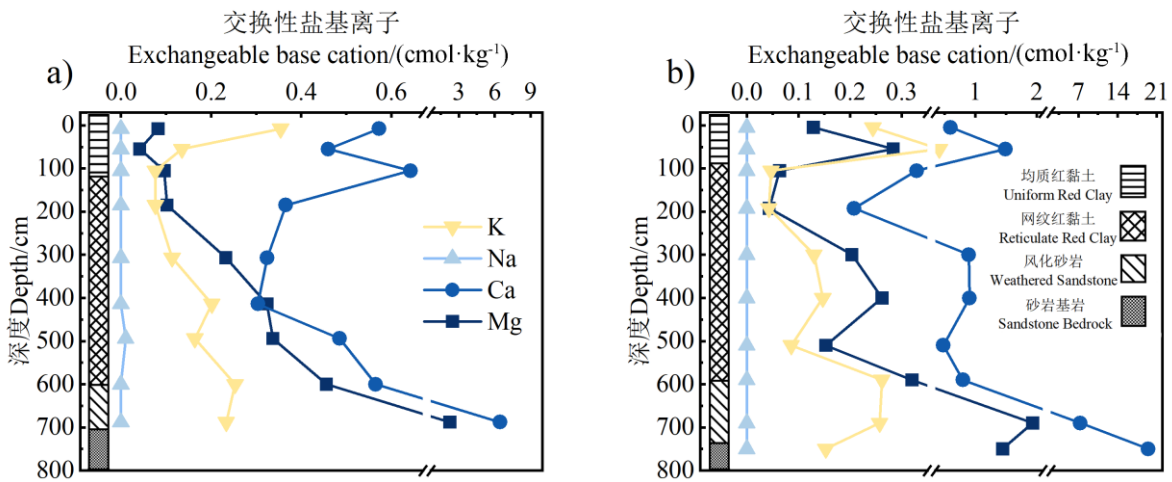


图3 BH5 (a) 和 BH8 (b) 钻孔点红壤风化壳盐基离子含量的深度变化特征

Fig. 3 Changes of exchangeable base cation contents of red soil regolith samples with depth in boreholes BH5 and BH8

2.2 红壤风化壳不同土层固相组分和矿物组成特征

砂粒含量在均质红黏土层随深度增加而减少（图4a），在风化砂岩层占比增加；黏粒含量与砂粒含量的变化趋势相反（图4c），在均质红黏土层随深度增加而增多，在风化砂岩层减少。土壤有机质含量在均质红黏土层的表层土壤中最高（图4d），随深度增加而减少，在均质红黏土层和风化砂岩层中的变化较小，保持在 $1.91 \pm 0.36 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤有机质含量在均质红黏土层中与酸缓冲容量呈现相反的变化趋势。两钻孔点的 XRD 图谱显示（图5，图6），在均质红黏土层和网纹红黏土层，黏粒含有的主要矿物为高岭石、水云母、蛭石和绿泥石，含有少量的针铁矿、赤铁矿和三水铝石；砂粒和粉粒含有的主要矿物为石英。在风化砂岩层，黏粒含有的主要矿物为高岭石、水云母；砂粒和粉粒含

有的主要矿物为石英、水云母，次要矿物包括长石（包括微斜长石和钠长石， $2.02\% \pm 1.78\%$ ）等。均质红黏土层、网纹红黏土层和砂岩风化层均未检测到碳酸钙相当物。在砂岩基岩层中存在较多的石英（29%）、水云母（29%）、长石（23%）和 2% 的碳酸钙相当物。

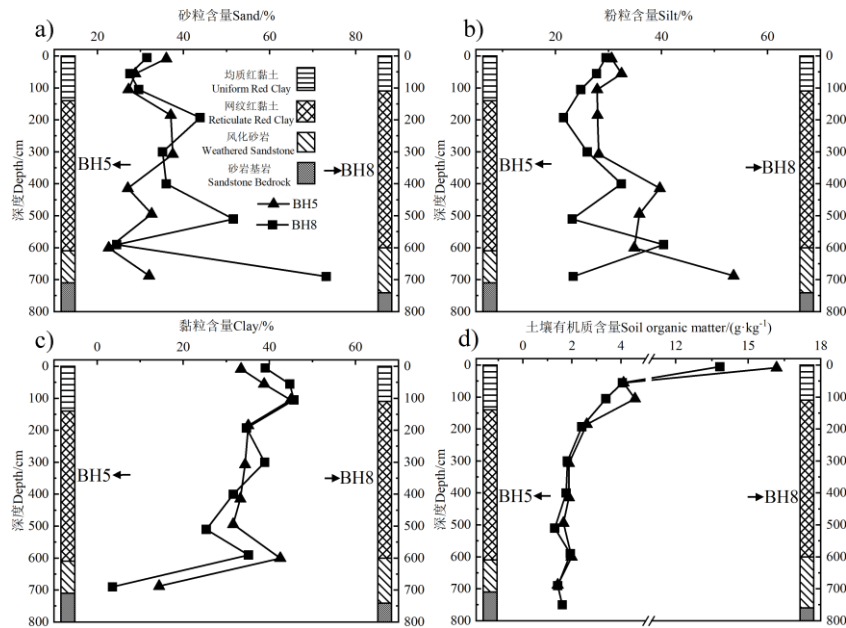


图 4 BH5 和 BH8 钻孔点红壤风化壳机械组成和有机质的深度变化特征

Fig. 4 Changes of mechanical composition and organic matter of red soil regolith samples with depth in boreholes BH5 and BH8

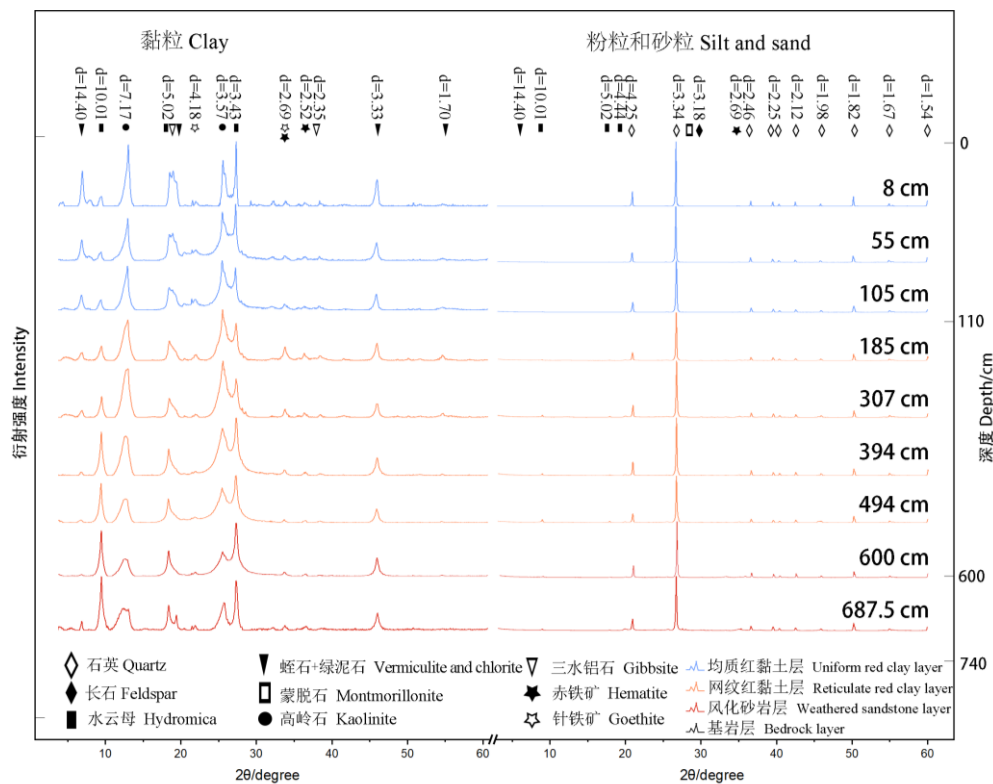


图 5 BH5 钻孔点红壤风化壳不同深度样品的 XRD 图谱

Fig. 5 X-ray diffraction (XRD) patterns of red soil regolith samples at different depths in borehole BH5

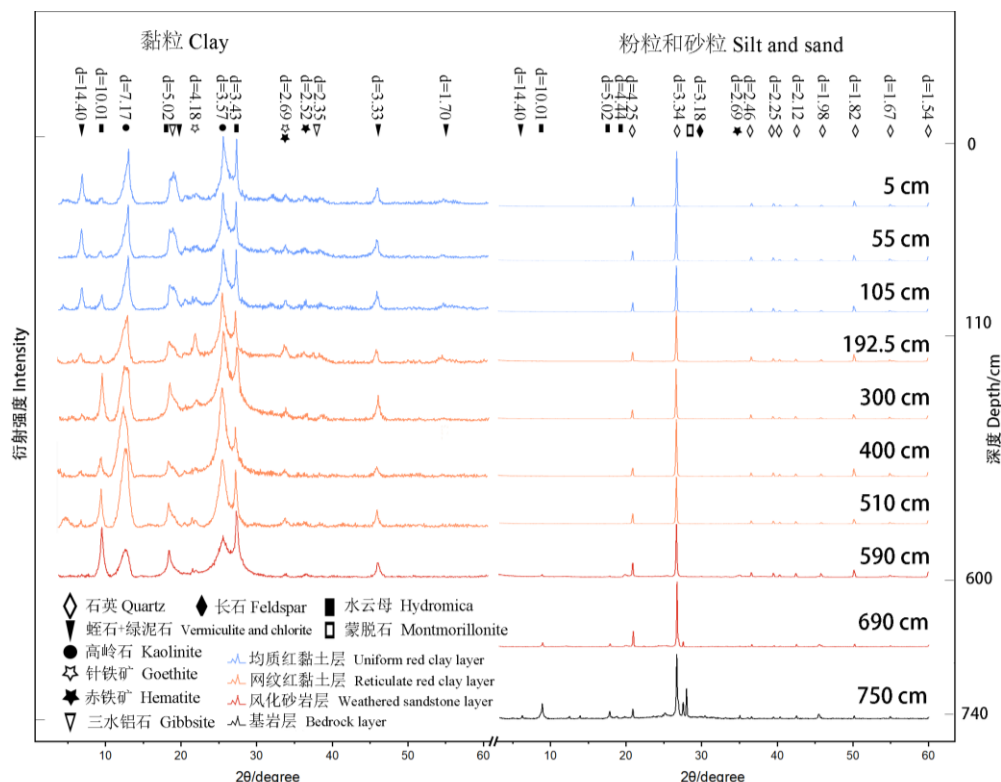


图 6 BH8 钻孔点红壤风化壳和基岩不同深度样品的 XRD 图谱

Fig. 6 X-ray diffraction (XRD) patterns of red soil regolith and bedrock samples at different depths in borehole BH8

高岭石是均质红黏土层和网纹红黏土层主要的黏土矿物(图 7a),在均质红黏土层的含量为 $25.00\% \pm 3.80\%$, 在网纹红黏土层含量为 $26.20\% \pm 3.73\%$, 在风化砂岩层的含量为 $17.26\% \pm 6.75\%$, 高岭石含量总体上随深度增加先增后降。水云母在均质红黏土层、网纹红黏土层和风化砂岩层的含量分别为 $2.82\% \pm 1.56\%$ 、 $7.86\% \pm 4.32\%$ 和 $15.35\% \pm 4.76\%$, 总体上随深度增加而增加(图 7b)。蛭石和绿泥石总量在均质红黏土层、网纹红黏土层和风化砂岩层的含量分别为 $11.27\% \pm 0.68\%$ 、 $6.49\% \pm 2.30\%$ 和 $4.12\% \pm 2.50\%$, 总体上随深度增加而降低(图 7c), 蛭石和绿泥石总量在网纹红黏土层和风化砂岩层的变化趋势与酸缓冲容量相似。

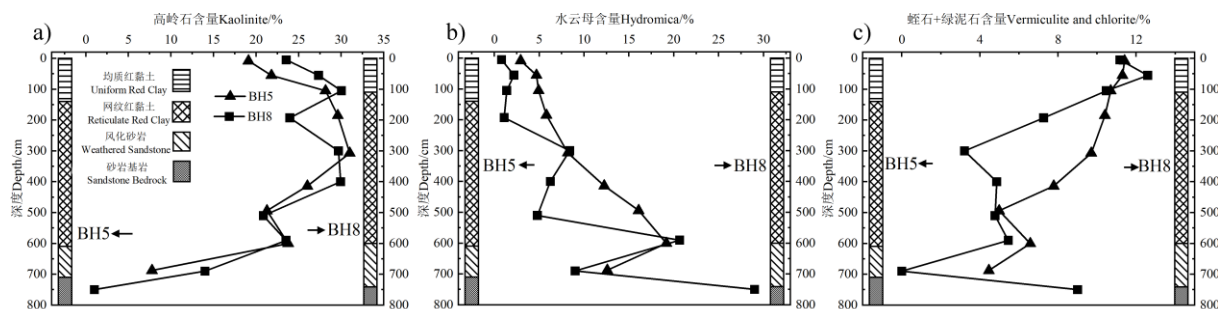


图 7 BH5 和 BH8 钻孔点红壤风化壳矿物组成的深度变化特征

Fig. 7 Changes of mineral components of red soil regolith samples with depth in boreholes BH5 and BH8

在不同层次, 相同氧化物形态下, 铁氧化物含量远高于铝氧化物(图 8); 不同氧化物形态下, 晶形铁和铝氧化物含量远高于其无定形的形态, 晶形氧化铁占游离氧化铁的比例为 $97.42 \pm 1.49\%$; 晶形氧化铝占游离氧化铝的比例为 $94.56 \pm 5.25\%$ 。总体上, 晶形氧化铁和晶形氧化铝含量随深度增加先增后降; 无定形氧化铁随深度增加略有升高, 无定形氧化铝随深度增加逐渐降低。晶形氧化铁

与酸缓冲容量变化趋势一致；无定形氧化铁在均质红黏土层与酸缓冲容量变化趋势相反，在网纹红黏土层与酸缓冲容量变化趋势相似。

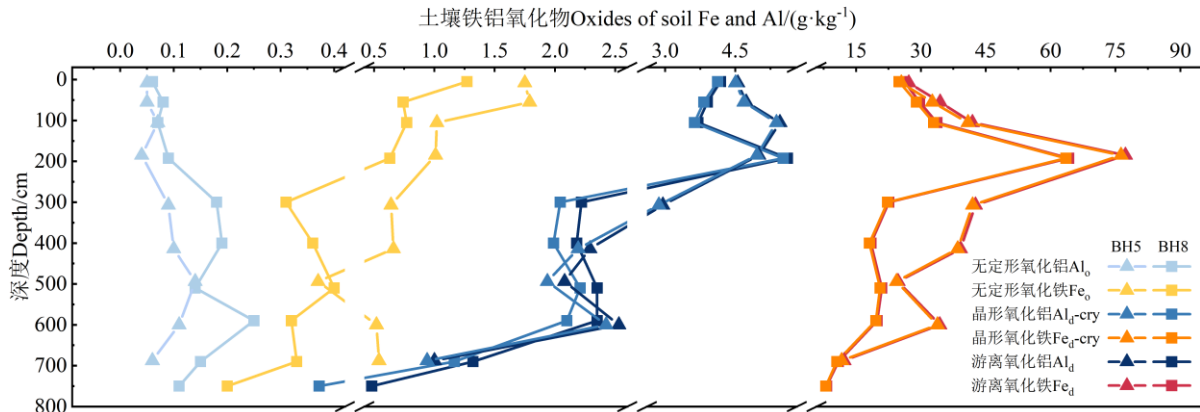


图 8 BH5 和 BH8 钻孔点红壤风化壳铁铝氧化物含量（以单质 Fe 和单质 Al 的形式表征含量）的深度变化特征

Fig. 8 Changes of Fe and Al oxides contents (expressed in the forms of elemental Fe or Al) of red soil regolith samples with depth in boreholes BH5 and BH8

2.3 红壤风化壳不同土层酸缓冲容量与土壤有关性质的线性和非线性关系

在网纹红黏土层中 pHBC 与土壤黏粒含量呈显著线性正相关，与砂粒和粉粒含量间的线性关系不显著（表 2）。在网纹红黏土层和风化砂岩层中，pHBC 与土壤有机质含量具有极显著的线性正相关关系。此外，多元线性回归模型中，因砂粒与黏粒含量间存在高度的共线性关系，机械组成的输入变量为粉粒和黏粒。

在均质红黏土层中 pHBC 与水云母含量呈显著线性正相关，在网纹红黏土层中为显著线性负相关（表 3）。在网纹红黏土层和风化砂岩层中 pHBC 与蛭石和绿泥石含量均呈极显著正相关。pHBC 与高岭石含量间线性关系不显著。矿物含量的线性模型拟合度优于机械组成和土壤有机质含量的拟合结果。

在均质红黏土层中 pHBC 与游离氧化铁和晶形氧化铁含量呈显著线性正相关（表 4）。在网纹红黏土层中，pHBC 与无定形氧化铝含量呈显著线性负相关，与其他铁铝氧化物指标呈显著线性正相关关系。铁铝氧化物的线性模型的拟合度较其他理化性质更高。

在均质红黏土层中，pHBC 与交换性 Mg^{2+} 含量及 pH 呈显著线性负相关；在网纹红黏土层中，pHBC 与交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 含量呈显著线性负相关，与交换性 Al^{3+} 含量和 pH 呈显著负相关性（表 5），此外，交换性 Na^+ 因其含量极低或低于检测限，未作为输入变量。

表 2 红壤风化壳 pHBC 与机械组成及有机质含量的线性拟合结果

Table 2 Linear regression results of red soil regolith pHBC with mechanical compositions and organic matter contents

土层 Soil layers	砂粒 Sand	粉粒 Silt 粉粒 Silt	黏粒 Clay	土壤有机质 SOM	模型拟合度 Model-fitting degree
均质红黏土层 (n=6) Uniform red clay layer	-0.405	-0.092	0.324	-0.477	0.269
网纹红黏土层 (n=8) Reticulate red clay layer	-0.071	-0.467	0.609*	0.755**	0.653*
风化砂岩层 (n=4) Weathered sandstone layer	-0.371	0.038	0.469	0.717**	0.532*

注：“*”表示相关系数 $P < 0.05$ ；“**”表示 $P < 0.01$ ；“***”表示 $P < 0.001$ 。下同。Note: “*” indicates a correlation coefficient with $P < 0.05$; “**” indicates $P < 0.01$; and “***” indicates $P < 0.001$. The same below.

表 3 红壤风化壳 pHBC 与主要矿物含量的线性拟合结果

Table 3 Linear regression results of red soil regolith pHBC with main mineral contents

土层 Soil layers	高岭石 Kaolinite	水云母 Hydromica	蛭石+绿泥石 Vermiculite and chlorite	模型拟合度 Model-fitting degree
均质红黏土层 (n=6) Uniform red clay layer	0.284	0.741*	-0.432	0.471
网纹红黏土层 (n=8) Reticulate red clay layer	0.472	-0.646*	0.890***	0.890**
风化砂岩层 (n=4) Weathered sandstone layer	0.145	-0.204	0.625**	0.522

表 4 红壤风化壳 pHBC 与不同形态铁铝氧化物含量的线性拟合结果

Table 4 Linear regression results of red soil regolith pHBC with contents of Fe and Al oxides in different species

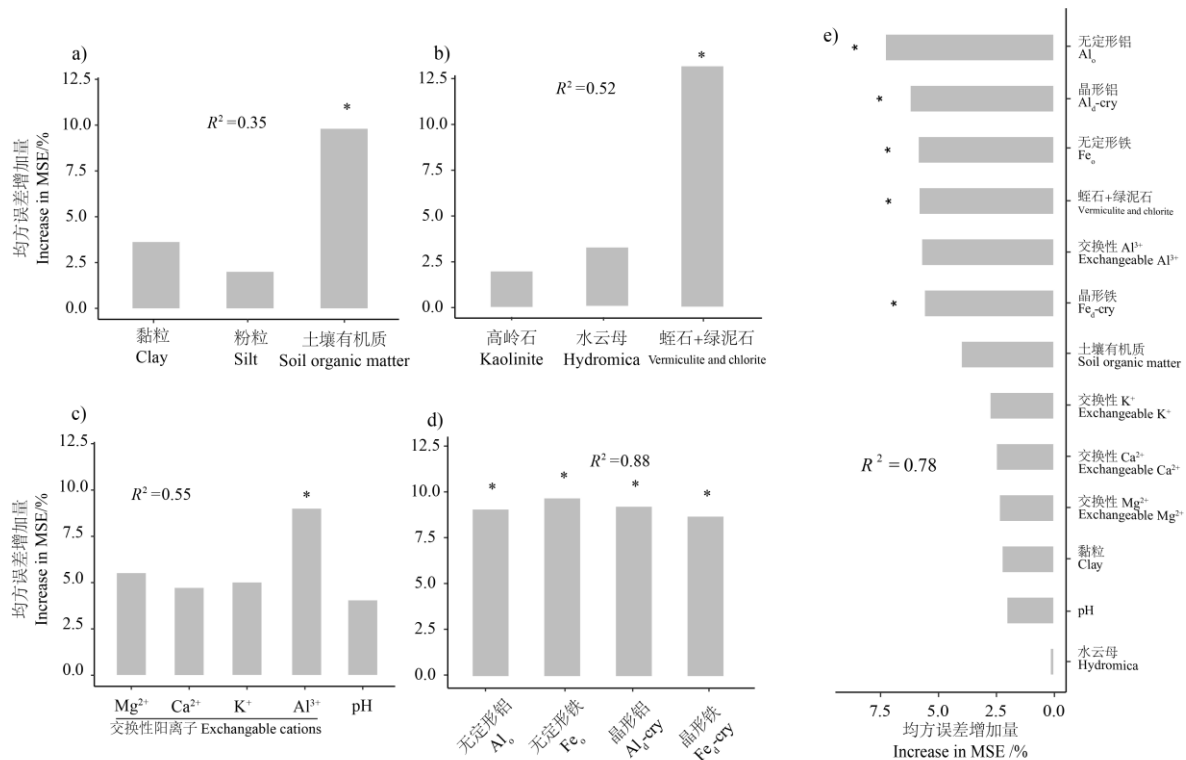
土层 Soil layers	无定形铁 Fe _o	无定形铝 Al _o	游离铁 Fe _d	游离铝 Al _d	晶形铁 Fe _d -cry	晶形铝 Al _d -cry	模型拟合度 Model-fitting degree
均质红黏土层 (n=6) Uniform red clay layer	0.030	-0.022	0.842*	0.452	0.822*	0.450	0.324
网纹红黏土层 (n=8) Reticulate red clay layer	0.895***	-0.863***	0.787**	0.870***	0.756**	0.885***	0.898*
风化砂岩层 (n=4) Weathered sandstone layer	0.068	-0.241	-0.075	-0.128	0.103	0.208	0

表 5 红壤风化壳 pHBC 与主要交换性阳离子及 pH 的线性拟合结果

Table 5 Linear regression results of red soil regolith pHBC with contents of main exchangeable cations and pH

土层 Soil layers	交换性阳离子 Exchangeable cations					pH	模型拟合度 Model-fitting degree
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺		
均质红黏土层 (n=6) Uniform red clay layer	-0.340	-0.443*	-0.079	0.385	-0.087	-0.655*	0.403
网纹红黏土层 (n=8) Reticulate red clay layer	-0.612*	-0.732**	-0.699**	-0.738**	-0.046	-0.672**	0.582
风化砂岩层 (n=4) Weathered sandstone layer	-0.139	-0.060	0.031	0.002	-0.169	0.082	0.287

随机森林拟合结果表明 (图 9), 土壤有机质、机械组成、矿物组成、铁铝氧化物、交换性阳离子等 13 种土壤理化性质可解释酸缓冲容量垂直变异的 49.34%。其中, 土壤无定形氧化铝、晶形氧化铝、无定形氧化铁、蛭石和绿泥石含量, 以及晶形氧化铁等 5 种理化性质对酸缓冲容量的变异有显著贡献, 解释度为 29.04%。从模型的拟合度看, 以不同形态的铁铝氧化物为自变量建立的随机森林模型的拟合度最高 (图 9d)。而粉粒、黏粒和土壤有机质含量为自变量建立的随机森林模型的拟合度最低 (图 9a)。因砂粒与黏粒含量的高度共线性, 该模型没有引入砂粒含量。此外, 由于均质红黏土层和风化砂岩层数据点相对较少, 随机森林的拟合效果较差, 结果未使用。



注：“*”表示相关系数 $P < 0.05$ 。Note: “*” indicates a correlation coefficient with $P < 0.05$.

图9 基于随机森林模型拟合的网纹红黏土层有关理化性质对土壤 pHBC 深度变异的相对贡献

Fig. 9 Relative contribution of the related soil properties to pHBC changes with depth in the reticulate red clay layer based on the random forest fitting

3 讨论

3.1 土壤晶形氧化铁和有机质含量是均质红黏土层酸缓冲容量的主控因素

土壤有机质、层状硅酸盐黏土矿物、铁铝氧化物等土壤固相组分可在酸性土壤中消耗质子而缓冲土壤酸化^[6],但其相对贡献尚不清楚。在均质红黏土层,土壤处于高度风化状态^[17],土壤 pH 范围为 4.07~4.64,均值为 4.49 ± 0.21 ,属于强酸性状态 ($\text{pH} < 5.0$),土壤剖面中交换性盐基基本淋失殆尽,交换性阳离子中以交换性 Al^{3+} 为主导。土壤酸缓冲容量随深度增加而升高,与土壤游离氧化铁、晶形氧化铁、水云母含量呈显著线性正相关。考虑到水云母含量 ($2.82\% \pm 1.56\%$) 很低,游离氧化铁是晶形氧化铁和无定形氧化铁的总和,其主要组分是晶形氧化铁,且无定形氧化铁含量与土壤酸缓冲容量不存在显著线性相关关系,晶形氧化铁表面属于水合氧化物型表面,可通过表面质子化作用而提高土壤的酸缓冲容量^[22],因此,晶形氧化铁含量是整个均质红黏土层酸缓冲容量变化的主控因素。值得一提的是,表层土壤有机质含量较高且随深度锐减,从整个层次看土壤有机质与酸缓冲容量未表现出显著线性相关性,但由于 BH5 和 BH8 两个钻孔点表层土壤晶形氧化铁含量几乎一致,而 BH5 钻孔点的表层土壤酸缓冲容量明显高于 BH8 钻孔点,这意味着针对表层土壤,除晶形氧化铁外,还有其他主控因素。本研究发现 BH5 钻孔点的表层土壤有机质明显高于 BH8 钻孔点,因土壤有机质可通过质子化和去质子化作用缓冲土壤 pH 的变化^[9],除晶形氧化铁外,土壤有机质含量也是表层土壤酸缓冲容量变化的主控因素。因此,土壤晶形氧化铁和土壤有机质可视为均质红黏土层酸缓冲容量的主控因素。此外,层状硅酸盐黏土矿物的化学风化过程可消耗质子而缓冲酸化^[23-24],

但由于此过程相对缓慢,在本研究通过 3 天反应时间测定的酸缓冲容量中难以体现。

3.2 土壤无定形和晶形铁铝氧化含量是网纹红黏土层酸缓冲容量的主控因素

网纹红黏土层,交换性阳离子中交换性盐基含量较低,而以交换性 Al^{3+} 占绝对优势,土壤有机质含量很低,土壤交换性盐基和有机质的酸缓冲作用十分有限,几乎不含有可消耗质子的长石等原生矿物,土壤 pH 范围为 3.89~4.48,均值为 4.36 ± 0.20 ,土壤酸缓冲过程在整体上应已进入了铁铝氧化物缓冲阶段^[25]。根据线性拟合结果,晶形氧化铁、晶形氧化铝、无定形氧化铁、蛭石和绿泥石含量均与酸缓冲容量呈显著线性正相关关系,而无定形氧化铝与酸缓冲容量呈显著线性负相关关系。随机森林模型的拟合结果显示无定形和晶形铁铝氧化物、蛭石和绿泥石含量均对酸缓冲容量变异有重要贡献。因本研究采用经典的酸性草酸-草酸铵溶液浸提无定形氧化铝,因此,测定的无定形氧化铝中应包含了大量的交换性铝,因无定形氧化铝与交换性铝含量呈显著线性正相关关系 ($r = 0.8$, $P < 0.01$),交换性铝含量与酸缓冲容量呈显著线性负相关关系,造成了表观上的无定形氧化铝与酸缓冲容量的显著负相关关系。因土壤无定形氧化铝溶解作用会产生较强的酸缓冲能力^[26],因此,本研究认为无定形氧化铝的溶解耗酸作用对土壤酸缓冲容量产生了重要影响。根据已有研究^[27-29],土壤晶形氧化铝在 pH 4.5 以下可发生消耗质子的溶解反应,当 pH 4.0 时溶解量开始增加;而土壤氧化铁在 pH 3.0 时未发生明显的溶解。根据网纹红黏土层土壤 pH 特征,可推测无定形和晶形氧化铝主要通过溶解作用缓冲土壤酸化。铁铝氧化物也可通过表面羟基质子化作用缓冲酸化,有研究报道在 Fe-OH、Al-OH 及 Si-OH 等基团共存体系中,Fe-OH 是最主要的质子受体,其质子化程度远大于其他两种基团^[10],可推测无定形和晶形氧化铁主要通过表面质子化过程缓冲土壤酸化。蛭石和绿泥石含量与酸缓冲容量呈显著的线性正相关关系很可能是源于蛭石+绿泥石含量与晶形氧化铁、晶形氧化铝含量之间存在显著的线性正相关关系,层状硅酸盐黏土矿物的风化耗酸作用在 3 天反应时间测定的酸缓冲容量中难以体现。综上所述,无定形和晶形氧化铝的溶解作用以及无定形和晶形氧化铁的质子化作用是网纹红黏土层土壤酸缓冲过程的主要机制。

3.3 长石和交换性钙镁含量是风化砂岩层酸缓冲容量的主控因素

在风化砂岩层,随深度增加,酸缓冲容量降低,整体上主要是由于 pH (4.98 ± 0.34) 明显增高造成的。因酸缓冲容量测定时的初始 pH 升高,造成每降低一个单位 pH 所消耗的酸量减少,进而表现为酸缓冲容量降低。从酸缓冲机理上看,交换性钙 ($3.79 \pm 3.12 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)、交换性镁 ($1.24 \pm 0.86 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和长石 ($2.02\% \pm 1.78\%$) 含量随深度增加,明显升高,阳离子交换和长石溶解反应均能增加酸缓冲容量,可视为风化砂岩层酸缓冲容量的主控因素。这也暗示了相对较高 pH 条件下阳离子交换反应和长石的溶解作用对质子的消耗能力低于相对较低 pH 条件下铁铝氧化物质子化和溶解作用对质子的消耗能力。在进入基岩后,BH8 钻孔点的 pH 为 8.1, pHBC 升高的原因主要是基岩中存在 2% 的碳酸钙相当物,碳酸盐矿物的溶解是关键酸缓冲过程。

4 结 论

本研究揭示了我国南方典型强酸性红壤风化壳自表层土壤至基岩面连续体中酸缓冲容量的垂向分异规律及主控因素。酸缓冲容量从均质红黏土层过渡至网纹红黏土层和风化砂岩层,呈现先增后降的趋势。处于强酸性状态的第四纪红黏土层交换性盐基离子已基本耗尽,对酸缓冲容量的贡献较低。酸缓冲容量在均质红黏土层主要依赖于晶形氧化铁和土壤有机质的质子化过程;在网纹红黏土层主要依赖于无定形和晶形氧化铁的质子化过程以及无定形和晶形氧化铝的溶解作用;在风化砂岩层主要决定于长石溶解作用和交换性钙镁的阳离子交换作用;在基岩中,碳酸盐溶解发挥了关键作用。本研究从地表系统视角阐明了典型强酸性红壤风化壳不同地层的酸缓冲机制,为发展红壤关键带变革性酸化评价方法和治理措施提供了科学依据。

参考文献 (References)

- [1] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [2] Bowman W D, Cleveland C C, Halada L, et al. Negative impact of nitrogen deposition on soil buffering capacity[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(11): 767-770.
- [3] Shetty R, Vidya C S, Prakash N B, et al. Aluminum toxicity in plants and its possible mitigation in acid soils by biochar: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142744.
- [4] Wang Y, Yao Z S, Zhan Y, et al. Potential benefits of liming to acid soils on climate change mitigation and food security[J]. *Global Change Biology*, 2021, 27(12): 2807-2821.
- [5] Zhao Q G, Huang G Q, Ma Y Q. The problems in red soil ecosystem in southern of China and its countermeasures[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(24): 7615-7622. [赵其国, 黄国勤, 马艳芹. 中国南方红壤生态系统面临的问题及对策[J]. *生态学报*, 2013, 33(24): 7615-7622.]
- [6] Yang J L, Dong Y, Feng W L, et al. Proton production and consumption in red soil critical zone and their environmental effects: A review[J]. *Earth Science Frontiers*, 2025, 32(3): 231-247. [杨金玲, 董岳, 冯文澜, 等. 红壤关键带质子产生和消耗及其环境效应综述[J]. *地学前缘*, 2025, 32(3): 231-247.]
- [7] Arweny B, Varco J J, Dygert A, et al. Contribution of modified P-enriched biochar on pH buffering capacity of acidic soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 339: 117863.
- [8] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Peanut straw biochar increases the resistance of two Ultisols derived from different parent materials to acidification: A mechanism study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 171-179.
- [9] Xu R K, Zhao A Z, Yuan J H, et al. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(4): 494-502.
- [10] Zhu M X, Jiang X, He W X, et al. The relationship of protonation and dissolution of aluminum with proton buffering in red soils[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(3): 277-281. [朱茂旭, 蒋新, 和文祥, 等. 红壤中质子化及铝的溶解与质子缓冲之间的关系[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(3): 277-281.]
- [11] 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.
- [12] 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: 30-37.
- [13] Jiangxi Provincial Bureau of Statistics. Jiangxi Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 1993. [江西省统计局. 江西统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 1993.]
- [14] Wu H Y, Dong Y, Gao L, et al. Identifying nitrate sources in surface water, regolith and groundwater in a subtropical red soil Critical Zone by using dual nitrate isotopes[J]. *Catena*, 2021, 198: 104994.
- [15] Wu H Y, Song X D, Liu F, et al. Regolith property controls on nitrate accumulation in a typical vadose zone in subtropical China[J]. *Catena*, 2020, 192: 104589.
- [16] Wu H Y, Song X D, Zhao X R, et al. Accumulation of nitrate and dissolved organic nitrogen at depth in a red soil Critical Zone[J]. *Geoderma*, 2019, 337: 1175-1185.
- [17] Wu H Y, Song X D, Liu F, et al. Geophysical and geochemical characterization reveals topography controls on critical zone structure in a low hilly region[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2022, 47(11): 2796-2810.
- [18] Nelson P N, Su N H. Soil pH buffering capacity: A descriptive function and its application to some acidic tropical soils[J]. *Soil Research*, 2010, 48(3): 201-207.
- [19] Ma Z H, Tang H Z, Li W H, et al. Comparative study on the determination method of soil mechanical composition between pipette method and hydrometer method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(6): 645-651. [马作豪, 唐昊治, 李文红, 等. 吸管法和比重计法测定土壤机械组成的比对研究[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(6): 645-651.]

- 2023, 13(6): 645-651.]
- [20] 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.]
- [21] Yang J Y, Wei H, Zhang J E, et al. Land use and soil type exert strongly interactive impacts on the pH buffering capacity of acidic soils in South China[J]. Sustainability, 2022, 14(19): 12891.
- [22] Yang Y, Wang Y, Peng Y M, et al. Acid-base buffering characteristics of non-calcareous soils: Correlation with physicochemical properties and surface complexation constants[J]. Geoderma, 2020, 360: 114005.
- [23] Li K W, Lu H L, Nkoh J N, et al. The important role of surface hydroxyl groups in aluminum activation during phyllosilicate mineral acidification[J]. Chemosphere, 2023, 313: 137570.
- [24] Li K W, Lu H L, Nkoh J N, et al. Effect of high-temperature dehydroxylation on acidification-induced aluminum activation in montmorillonite[J]. Journal of Soils and Sediments, 2023, 23(6): 2473-2481.
- [25] Chadwick O A, Chorover J. The chemistry of pedogenic thresholds[J]. Geoderma, 2001, 100(3/4): 321-353.
- [26] Li K W, Xu R K. Effect of aluminum oxides on the activation of aluminum during phyllosilicate minerals and red soil acidification[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(6): 1557-1567. [李科伟, 徐仁扣. 铝氧化物对层状硅酸盐矿物和红壤酸化过程中铝活化的影响[J]. 土壤学报, 2024, 61(6): 1557-1567.]
- [27] Cacciabue L, Ceballos E, Sierra L, et al. Processes that control the dissolution of loess sediments and contribution of arsenic release in the Chaco-Pampean plain, Argentina[J]. Applied Geochemistry, 2022, 140: 105243.
- [28] Dong H Y, Qiu R L, Lü Y N. Releasing of Si^{2+} and Al^{3+} under simulated acid rain in South China[J]. Environmental Science, 2000, 21(1): 75-77. [董汉英, 仇荣亮, 吕越娜. 模拟酸雨对南方土壤硅铝释放的影响[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 75-77.]
- [29] Liu L, Song C Y, Li F S. Release of Si, Al and Fe in red soil under simulated acid rain[J]. Environmental Science, 2007, 28(10): 2376-2382. [刘俐, 宋存义, 李发生. 模拟酸雨对红壤中硅铝铁释放的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2376-2382.]

(责任编辑: 檀满枝)