

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^①庄翔宇^{1,2}, 杨金玲^{1*}, 张甘霖¹, 王艳玲²

(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 南京信息工程大学, 南京 210044)

摘要: 矿物风化过程中盐基离子释放遵从一定的化学计量关系, 这种化学计量关系一般只能通过模拟实验来获取。本研究采用 pH 7.0 的 EDTA-乙酸铵溶液将土壤中的交换性盐基离子完全洗脱出来, 然后用 Batch 方法模拟不同 pH 溶液淋溶洗脱盐基和未洗脱盐基土壤, 旨在消除土壤中交换性盐基离子的影响后更为准确地判断土壤矿物风化的盐基离子释放特征。结果表明: 未洗脱盐基土壤的淋出液 pH 由 3.73 ± 0.14 逐渐上升到 4.23 ± 0.06 , 主要原因是淋溶液中有高浓度的 NH_4^+ ; 洗脱盐基土壤矿物风化后淋出液 pH 从 7.39 ± 0.02 逐渐下降到 5.39 ± 0.17 , 主要是由于土壤中可风化矿物减少。土壤交换性盐基离子会改变盐基离子释放特征、释放总量: 未洗脱盐基土壤经酸雨淋溶后, 各盐基离子释放均呈现急速下降后逐渐平缓的趋势, 洗脱盐基土壤矿物风化后, K^+ 及盐基离子释放总量呈波动上升趋势, 且盐基离子释放总量比未洗脱盐基土壤低。土壤交换性盐基离子的存在还会改变淋出液中的盐基离子化学计量关系: 未洗脱盐基土壤的 $\text{K}^+ : \text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{Na}^+$ 化学计量关系为 11 : 13 : 4 : 1(当量比), 而洗脱盐基土壤为 7 : 2 : 2 : 1。 K^+ 是盐基离子中风化释放量最多的, 大部分 K^+ 来自于土壤中云母的风化。因此, 只有利用洗脱盐基土壤的盐基离子释放量才能准确计算矿物风化速率并获得准确的化学计量关系。土壤矿物风化作用随着淋溶液酸度增大而增强, 但模拟一年降雨量的情况下, pH 3.5、4.5 和 5.5 三种不同 pH 溶液对矿物风化后盐基离子的释放在实验期间没有显著性影响, 较长时间后的差异性有待观察。本研究表明, 可以通过预洗脱盐基土壤然后模拟酸雨淋溶的方法, 观察矿物风化特征, 特别是盐基离子释放的化学计量特征。

关键词: 酸雨淋溶; 矿物风化; 盐基释放特征; 交换性盐基; 花岗岩

中图分类号: S151+1

土壤矿物风化是利用环境中的 CO_2 和 H^+ , 在水的作用下, 释放矿质元素的过程。矿物风化速率是估算土壤形成速率和土壤酸化速率的基础^[1-2], 因此准确估算土壤风化速率对土壤的可持续发展具有重要的意义。

土壤中矿物风化是一个缓慢过程, 土壤矿物的野外风化速率在短时间内很难监测。因此, 有研究通过土壤经模拟酸雨淋溶后盐基离子的释放速率来计算土壤矿物风化速率^[3], 但由于其中包含了大量土壤胶体上吸附的交换性盐基离子, 以此总量作为矿物风化释放量并不准确。盐基离子主要以 3 种不同形式存在于土壤中: 活性态, 以离子态的形式存在于土壤溶液中; 吸附态, 其中包括有机胶体和无机胶体的专性吸附, 易与其他阳离子发生交换吸附反应; 矿物态, 与氧、硅、铝、铁等形成原生矿物和次生矿物, 矿物化学风化时才释放出来^[4]。因此, 一般的淋溶实验,

淋出液中包含了阳离子交换作用和矿物化学风化反应所释放的盐基离子。如何消除交换性盐基离子的影响而更为准确地判断土壤矿物风化后盐基离子的释放特征是目前研究的难点。

矿物风化计量关系对于准确地估算土壤矿物风化速率和土壤酸化速率也至关重要^[5]。目前大多数研究通过单一矿物来研究矿物风化后盐基离子的释放特征。单一矿物虽然能定量地研究矿物风化后不同元素释放、矿物风化产物以及矿物结构改变等^[6-7], 但自然界中的土壤中并非只含一种矿物, 且经过不同强度的风化后, 矿物的成分比例会有所改变, 因此自然界中的土壤矿物风化是一个很复杂的过程。本研究选用亚热带地区典型花岗岩发育的土壤, 将土壤中的交换性盐基离子用 EDTA-乙酸铵交换洗脱, 然后与未洗脱盐基土壤进行对比淋溶实验, 观测土壤中混合矿物风化后盐基离子的释放特征及计量关系, 以期探索一种能够准

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471176; 41071141)资助。

* 通讯作者(jlyang@issas.ac.cn)

作者简介: 庄翔宇(1992—), 男, 江西上饶人, 硕士研究生, 主要从事生物地球化学元素循环研究。E-mail: 1028677554@qq.com

确得到矿物风化盐基离子释放特征的有效方法,为矿物风化速率和土壤酸化速率的更准确估算提供依据。

1 材料与方 法

1.1 土壤样品采集

供试土壤采自我国亚热带地区安徽省东南部的泾县(30°33' N, 118°02' E)典型的花岗岩森林区域,由

花岗岩风化发育而成,为湿润锥形土;采样区年降雨量为 1 585 mm,雨水 pH 3.6~5.8,平均值为 4.5^[5]。选择研究区域中具有代表性样点,并采集表层土壤(0~12 cm),自然风干后去除土壤中的根系、大石块等杂物(直径>0.5 cm),土壤样品轻轻压碎后不过筛待测,这样更符合土壤中混合矿物风化的实际情况。供试土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic properties of soil

pH (H ₂ O)	交换性盐基离子 (cmol/kg(+))				CEC (cmol/kg(+))	不同矿物比例(%)			
	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺		云母	高岭石	石英	长石
4.4	0.1612	0.2843	0.0833	0.0325	5.168	6	5	80	9

1.2 实验设计

实验采用分批次 Batch 方法来研究土壤中混合矿物风化后盐基离子的释放特征^[7]。选用 500 ml 离心瓶,土壤 200 g,既可以保证离心机正常运转,也可以尽量避免土壤样品太少而带来的实验误差;研究采用常温常压、分批次进行,具有反应充分和能够体现野外土壤混合矿物风化等特点,这样更加符合野外土壤矿物风化的实际条件。

土壤洗脱盐基离子采用 pH 为 7.0 的 EDTA-乙酸铵(1 mol/L 乙酸铵和 0.005 mol/L EDTA)溶液。向容量为 500 ml 的离心瓶中加入 200 g 土样后加入 200 ml 乙酸铵溶液,搅拌均匀放入震荡机中常温震荡 2~3 h,使溶液与土壤充分混合反应,放入配套离心机中离心 10 min,收集上清液,测定上清液中的盐基离子。重复上述实验步骤,直至收集到的上清液中的盐基离子含量不再变化为止,说明土壤中可交换性盐基离子已完全洗脱出来。本研究总共淋洗了 11 次,淋洗液总量为 2 200 ml。再利用无铵乙醇将土壤中多余的 EDTA-乙酸铵洗净,如此反复进行至收集到的溶液与纳氏试剂反应无黄色为止。

本研究设计了 pH 3.5、4.5、5.5 三种不同 pH 溶液,洗脱盐基处理土壤设置 3 个重复,CK 表示未洗脱盐基土壤,总共 12 个土壤样品。选用 NH₄Cl 和稀 HCl 配制成 NH₄⁺ 浓度为 0.1 mol/L 的淋溶液,以尽量避免已经吸附在土壤胶体上的 NH₄⁺ 与溶液中离子发生交换反应以及避免在离心过程中有胶体析出。每次按照土水比 1:1 加入淋溶液 200 ml,共淋溶 13 次,根据离心瓶直径 6 cm 计算,13 次相当于一年淋溶雨量(蒸发率按 40% 计算)。为更好地反映野外实际情况,实验设计为 7 天一个周期,土壤与溶液充分反应 1 天,间歇 6 天,让土壤有一个干湿交替的过程和一定的反应时间。向离心瓶中加入 200 ml 不同 pH 淋溶

液,用玻璃棒搅拌均匀后,放入震荡机中常温震荡 24 h,确保土壤与溶液均匀并且充分地反应,然后离心(7 000 r/min) 5~10 min,收集上清液,测定 pH、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺。

1.3 土样和水样的测定

土壤阳离子交换量采用乙酸铵提取,滴定法测定;土壤交换性 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺ 采用乙酸铵交换,ICP 法测定;矿物组成采用 X 射线衍射法测定;土壤 pH 采用电位法(土:水=1:2.5)pH 仪测定。淋出液 pH 用 pH 仪测定;淋出液 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺ 用 ICP 法测定,具体测定方法详见文献[8]。

1.4 数据处理

实验数据采用 SPSS 17.0 软件分析处理、Excel 2010 软件制图。

2 结果与讨论

2.1 土壤洗脱盐基过程

利用 pH 7.0 的 EDTA-乙酸铵溶液淋洗土壤后,各盐基离子(K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺)淋出量及前 1 400 ml 的淋出总量见表 2。在洗脱盐基过程中,各盐基离子均有相同的淋出特征:在最初的淋洗量 200 ml 时最高,之后逐渐下降,到 1 400 ml 时趋于平缓而基本不变(表 2)。因此,可以认为按照土水比为 1:1 的淋洗条件,当淋洗量为 1 400 ml 时,即达到土水比 1:7 的情况下,土壤胶体上吸附的交换性盐基离子全部被 NH₄⁺ 取代,即土壤被 NH₄⁺ 饱和。尽管矿物的溶解速率在中性环境溶液中很小^[9],但还是会有少量矿物溶解^[10],因此在淋洗量 1 400 ml 之后,淋出的盐基离子大部分是矿物风化所释放。当然,在这之前淋出的盐基离子中不可避免会有少量来自于土壤中的矿物风化,但主要还是来自阳离子交换作用。

淋洗量 1 400 ml 之前,土壤中的交换性盐基离子主要被 NH_4^+ 取代,淋出的盐基离子大部分为阳离子交换作用所释放,因此计算出淋洗量 1 400 ml 之前的各盐基离子淋出总量(表 2)与土壤中交换性盐基离子大小顺序(表 1)一致,且在比例上,淋出液中 K^+

43.20%、 Ca^{2+} 38.57%、 Mg^{2+} 11.16%、 Na^+ 7.07% 与土壤中交换性 K^+ 42.7%、 Ca^{2+} 37.66%、 Mg^{2+} 11.03%、 Na^+ 8.61%(按 mmol/kg 计算)也较一致,这也进一步说明 1 400 ml 淋洗量之前的盐基离子大部分来自于土壤中的阳离子交换作用。

表 2 洗脱盐基过程中交换性盐基离子淋出量(mmol/kg)
Table 2 Release of exchangeable base cations during leaching

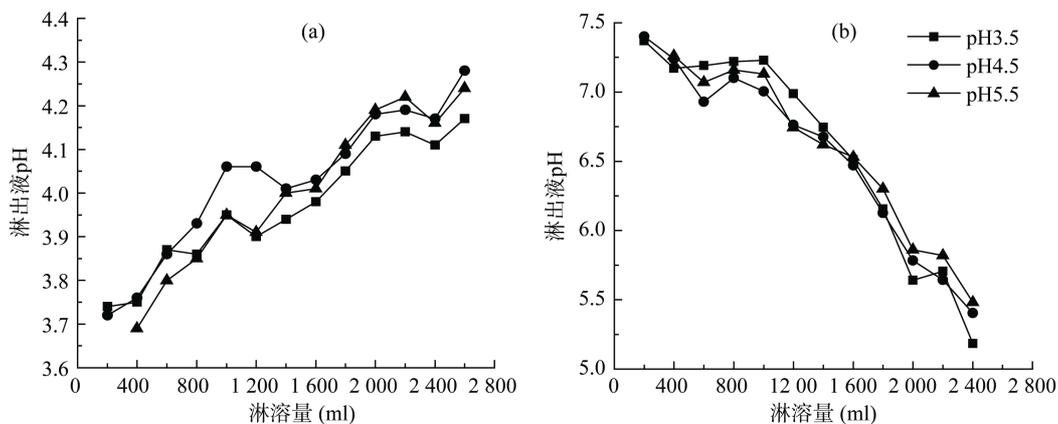
淋洗量(ml)	200	400	600	800	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 000	2 200	前 1 400 ml 总量
盐基离子总量	1.578	0.532	0.341	0.211	0.122	0.090	0.064	0.059	0.053	0.065	0.054	2.948
K^+	0.779	0.241	0.133	0.058	0.028	0.019	0.012	0.012	0.011	0.014	0.010	1.270
Ca^{2+}	0.551	0.200	0.142	0.114	0.062	0.040	0.025	0.019	0.017	0.024	0.019	1.134
Mg^{2+}	0.198	0.057	0.035	0.016	0.010	0.007	0.005	0.004	0.004	0.006	0.005	0.328
Na^+	0.051	0.034	0.031	0.023	0.023	0.024	0.022	0.023	0.021	0.022	0.021	0.208

2.2 淋出液 pH 变化

未洗脱盐基土壤经不同 pH 模拟酸雨淋溶后,淋出液初始 pH 为 3.73 ± 0.14 , 低于土壤本身的 pH 4.4, 随着淋溶的进行, pH 有略微上升的趋势, 但上升幅度不大, 至实验结束上升至 4.23 ± 0.06 (图 1a)。这与已有的研究结果不同^[11-12], 可能的原因是本研究淋溶液中有高浓度的 NH_4^+ (0.1 mol/L), NH_4^+ 与土壤胶体上吸附的酸基离子(Al^{3+} 和 H^+)有交换作用^[13], 加之淋溶液中原本含有 H^+ , 因此导致淋出液呈现出比原土样较小的 pH; 但随着淋溶的进行, 土壤胶体上吸附的酸基离子(Al^{3+} 和 H^+)越来越少, 并不断地有土壤矿物风化后盐基离子释放, 导致淋出液 pH 有略微上升的趋势。

洗脱盐基土壤经不同 pH 模拟酸雨淋溶后, 淋出

液 pH 的变化趋势与未洗脱盐基土壤完全相反: 淋出液初始 pH 为 7.39 ± 0.02 , 至实验结束后逐渐下降到 5.39 ± 0.17 (图 1b)。已有研究表明, 当有外界 H^+ 输入时, 土壤中的阳离子交换作用和土壤矿物风化反应会缓冲 H^+ , 从而延缓土壤酸化^[14]。当土壤中的交换性盐基离子被完全洗脱后, H^+ 主要和土壤中的原生矿物或者次生矿物发生反应, 释放出盐基离子, 而随着淋溶的进行, 土壤中易水解的矿物逐渐减少, 当有 H^+ 再次输入时, 土壤对 H^+ 的缓冲作用减弱; 同时, 尽管淋溶液中存在 0.1 mol/L 的 NH_4^+ , 但土壤胶体上吸附着的 NH_4^+ 由于交换作用可能会有少量被 H^+ 交换出来, 随着土壤胶体上吸附的 NH_4^+ 的减少, 被交换到胶体上的 H^+ 也会减少, 因此导致淋出液 pH 呈缓慢下降的趋势。



(a: 未洗脱盐基土壤; b: 洗脱盐基土壤; 图中第一次淋洗 pH 5.5 处理的溶液由于调配不当, 导致该数据缺失, 下同)

图 1 模拟酸雨淋溶后淋出液 pH 变化

Fig. 1 pH of leaching solution after leaching of soil with simulated acid rain

2.3 土壤矿物风化盐基离子释放特征及化学计量关系

未洗脱盐基土壤经模拟酸雨淋溶后 K^+ 、 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 和 Na^+ 均具有非常明显的变化趋势: 开始淋溶时盐基离子有较高的淋出量, 随着 H^+ 继续输入, 盐基离子淋出量急速下降, 直到淋溶量为 1 400 ml 时盐

基离子的淋出趋于平缓,之后便以比较稳定的速率释放(图 2),这与其他研究结果类似^[15],且与洗脱盐基的用量基本一致。所以当有外源 H^+ 进入土壤中时,土壤首先以阳离子交换为主的缓冲机制来缓冲 H^+ ,阳离子交换反应较为迅速,但当 H^+ 持续输入时,土壤胶体上吸附的盐基离子会越来越,阳离子交换作

用会减弱,土壤胶体上吸附的阳离子与溶液中的离子交换反应趋于平衡。然后土壤便会以矿物风化反应为主来缓冲 H^+ ,各盐基离子的释放量快速减少,盐基离子的释放也会相对比较平缓。其中 Na^+ 含量呈现出波动下降的趋势,与 Na^+ 自身含量较低、测定误差的影响有关。

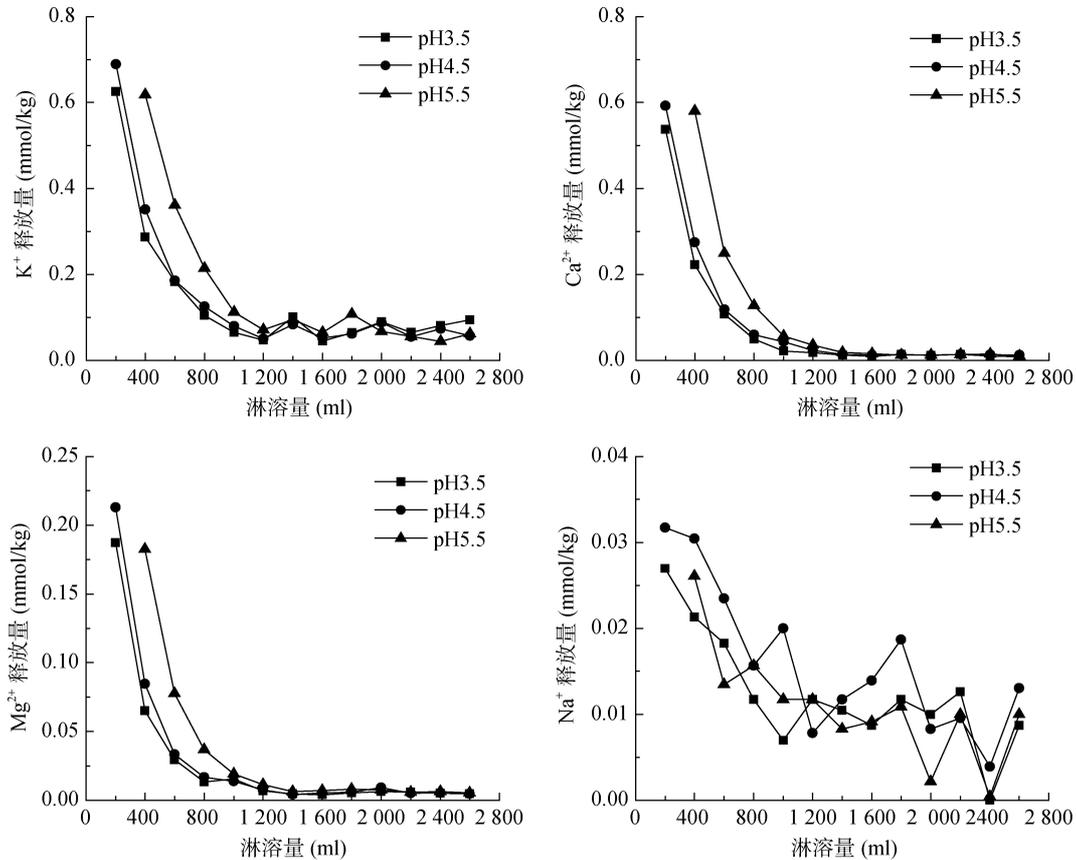


图 2 未洗脱盐基处理土壤盐基离子释放特征

Fig. 2 Release characteristics of base cations from the untreated soil (exchangeable base cations were not removed)

土壤中的交换性盐基离子被 NH_4^+ 及 H^+ 交换吸附后,土壤只能通过矿物风化来缓冲 H^+ ,因此淋出的盐基离子主要为矿物风化反应所释放。洗脱盐基土壤矿物风化后 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 的释放特征与未洗脱盐基土壤模拟酸雨淋溶后有很大差别:虽然 Ca^{2+} 、 Na^+ 呈波动下降趋势, Mg^{2+} 先小幅上升,后较为平稳,但 K^+ 和盐基离子总量的释放有波动上升趋势(图 3),与未洗脱盐基土壤的盐基离子释放趋势并不一致。XRD 矿物鉴定显示供试土壤中主要有云母、高岭石、长石、石英 4 种矿物(表 1),石英在弱酸性条件下基本不分解,在具有可风化原生矿物情况下,次生矿物高岭石一般不会水解,而且即使高岭石水解,产物也只有三水铝石和硅酸而没有盐基离子,因此本研究土壤中可风化矿物主要为云母和长石。一般情况下,长石和云母在风化后成相对稳定的次

生矿物过程中会有很多中间阶段,比如黑云母 水黑云母 黑云母/蛭石间层矿物 蛭石^[16]、钾长石 白云母 伊利石 高岭土^[17],不同的中间阶段在消耗相同的 H^+ 条件下释放出的盐基离子量是不同的,例如伊利石风化成高岭土的过程和长石风化成白云母的两个过程中释放的 K^+ 量不一样。因此,可能是本研究的风化后期阶段会释放出较多的 K^+ ,导致风化后期 K^+ 和盐基离子总量的释放有波动上升趋势。

2.4 讨论

通过计算洗脱盐基和未洗脱盐基土壤模拟酸雨淋溶后的盐基离子累积释放量,发现洗脱盐基土壤经模拟酸雨淋溶后盐基离子释放总量比未洗脱盐基土壤低很多(表 3),主要因为土壤中交换性盐基离子洗脱之后,模拟酸雨淋溶后的盐基离子仅来自于矿物的化学风化,因此释放量会显著减少。从盐基离子的释

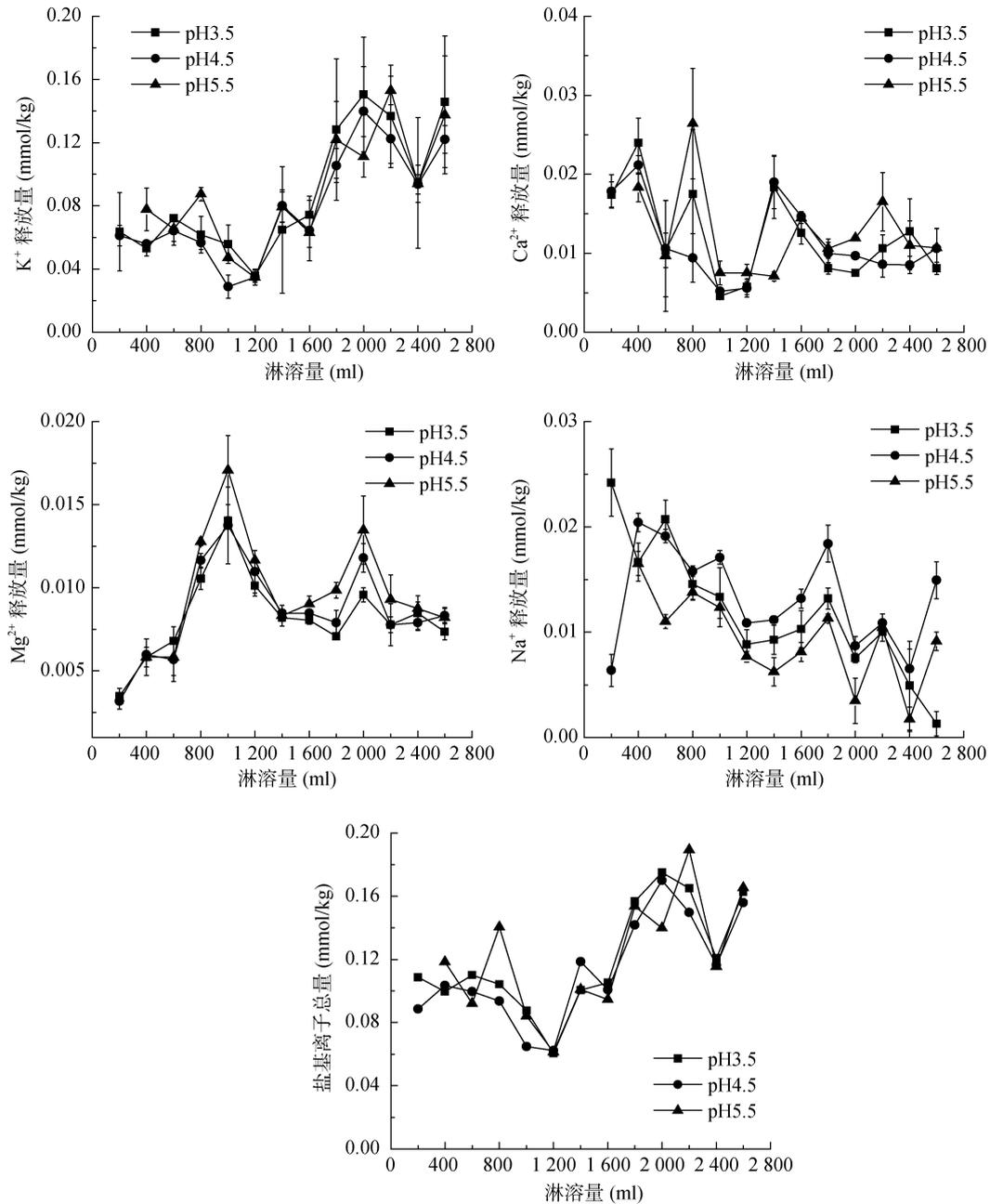


图 3 洗脱盐基处理土壤矿物风化后盐基离子释放特征

Fig. 3 Release characteristics of base cations from mineral weathering of the treated soil with exchangeable base cations removed

放计量关系来看,未洗脱盐基土壤 $K^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+} : Na^+$ 为 11 : 13 : 4 : 1(当量比),而洗脱盐基土壤的为 7 : 2 : 2 : 1(表 3)。可见,与未洗脱盐基土壤相比,洗脱盐基土壤矿物风化后的盐基离子化学计量关系发生了很大变化, K^+ 是盐基离子中释放量最多的,相对于 Na^+ , K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的释放量均有所下降,其中 Ca^{2+} 是下降最多的。主要原因是未洗脱盐基土壤中存在有交换性盐基离子,而且交换性 Ca^{2+} 占交换性盐基离子的比例最大(表 1),模拟酸雨淋溶后,未洗脱盐基土壤释放出的 Ca^{2+} 大部分来自于土壤中交换性 Ca^{2+} ,而洗脱盐基土壤释放出的盐基离子主要来

源于矿物风化反应。综上,说明模拟酸雨淋溶后土壤中存在的交换性盐基离子不仅会显著增加盐基离子总量的释放,同时也会改变盐基离子的化学计量关系,如果未将土壤中交换性盐基离子完全洗脱就用盐基离子释放量或某种单一矿质元素来估算土壤矿物风化速率,会产生较大的误差。洗脱盐基土壤矿物风化后盐基离子中 K^+ 的释放量最大和 Na^+ 释放量最小,说明在弱酸性条件下,含钾矿物是本研究区域中土壤风化过程中水解最多的矿物,而含钠矿物是水解最少的矿物。土壤矿物风化后 K^+ 主要来源于云母和钾长石的水解,长石中 K^+ 位于相连四面体的空隙中,

结构解体才能释放出来，云母是由硅层堆积而成， K^+ 位于相邻的硅层之间，硅层破坏即可释放 $K^{+[18-20]}$ ，因此在酸性条件下云母释放 K^+ 的能力比长石强。相同条件下 3 种长石的稳定性依次为：钾长石>钠长石>

钙长石^[21]，由钠长石风化而来的 Na^+ 含量很少(表 3)，由钾长石风化而来的 K^+ 含量就会更少。因此，本研究中土壤矿物风化后 K^+ 的释放大部分应该是来自于云母的水解。

表 3 矿物风化后盐基离子释放总量(mmol/kg)
Table 3 Total amount of base cations released from soil mineral weathering

盐基离子	未洗脱盐基土壤			洗脱盐基土壤		
	pH 3.5	pH 4.5	pH 5.5	pH 3.5	pH 4.5	pH 5.5
K^+	1.853	1.953	1.877	1.136 ± 0.156	1.029 ± 0.063	1.072 ± 0.166
Ca^{2+}	1.022	1.190	1.131	0.152 ± 0.009	0.153 ± 0.003	0.148 ± 0.004
Mg^{2+}	0.353	0.408	0.373	0.107 ± 0.005	0.112 ± 0.007	0.120 ± 0.005
Na^+	0.165	0.212	0.133	0.155 ± 0.008	0.173 ± 0.016	0.112 ± 0.004
盐基总量	3.393	3.763	3.514	1.550 a [*]	1.467 a	1.452 a
$K^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+} : Na^{+ \#}$	11 : 13 : 4 : 1			7 : 2 : 2 : 1		

注：* 表示在 $P < 0.05$ 水平下的差异显著性，# 当量比。

土壤矿物在化学风化过程中会消耗 H^+ ，同时释放 Si 和 K^+ 、 Ca^{2+} 等盐基离子^[22-23]，所以溶液中的 H^+ 浓度越高，土壤矿物风化作用会越强，同时盐基离子释放量也会越多。土壤矿物在不同 pH 条件下风化后，盐基离子累积释放量的数量关系为：pH 3.5 > pH 4.5 > pH 5.5(表 3)，说明酸度越低，土壤矿物风化作用越强，盐基离子释放量会越多。但通过显著性分析发现，在 3 种不同 pH 环境下，土壤矿物风化后盐基离子释放总量没有显著性差异(表 3)，说明 3 种不同 pH 在模拟一年酸雨量的淋溶条件下差异还不明显，对矿物风化后盐基离子的释放没有显著性影响。继续淋溶较长时间之后的差异性有待观察。从其他研究的结果来看^[3]，研究区域土壤在当前酸雨条件下(雨水平均 pH 4.5)，土壤矿物会加速风化，导致土壤中营养元素流失，土层变薄，酸缓冲性能下降，对土壤资源的可持续利用和生态建设有不利的影响，因此有必要采取有效措施预防酸雨的形成及酸沉降对生态环境造成不可逆转的破坏。

3 结论

1) 未洗脱盐基土壤经酸雨淋溶后，各盐基离子释放均呈现急速下降后逐渐平缓的趋势，而洗脱盐基土壤矿物风化后 K^+ 及盐基离子总量的释放呈波动上升的趋势，且盐基离子释放总量比未洗脱盐基土壤低，同时具有不同的盐基离子计量关系。这表明土壤中存在的交换性盐基离子不仅会高估土壤矿物风化速率，还会改变土壤矿物风化后盐基离子的化学计量关系。

2) 用 pH 为 7.0 的 EDTA-乙酸铵溶液按照水土

比 1 : 1 分批次处理土壤能够将土壤中交换性盐基离子完全洗脱出来，这有利于更精确地利用模拟酸雨淋溶研究自然土壤中混合矿物风化后盐基离子的释放特征。

3) 淋溶液酸性越强，土壤矿物风化作用越强，但不同 pH 溶液的一年酸雨量淋溶对矿物风化后盐基离子的释放没有显著性差异，更长淋溶时间的模拟试验还有待进一步开展。

参考文献：

- [1] 杨金玲, 张甘霖, 黄来明. 典型亚热带花岗岩地区森林流域岩石风化和土壤形成速率研究[J]. 土壤学报, 2013, 50(2): 253-259
- [2] 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: 19-38
- [3] 段雷, 郝吉明, 叶雪梅, 等. 中国土壤风化速率研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(增刊): 1-7
- [4] 岑慧贤, 王树功, 仇荣亮. 模拟酸雨对土壤盐基离子的淋溶释放影响[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(1): 12-15
- [5] 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
- [6] Zhu C, Lu P. Alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch system: 3. Saturation states of product minerals and reaction paths[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 73: 3171-3200
- [7] Fu Q, Lu P, Konishi H, et al. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200°C and 300 bars[J]. Chemical Geology, 2009, 258: 125-135
- [8] 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. 1999.

- [9] 向廷生, 蔡春芳, 付华娥. 不同温度、羧酸溶液中长石溶解模拟实验[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 597–602
- [10] 莫彬彬, 连宾. 长石风化作用及影响因素分析[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 281–289
- [11] 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): 2 376–2 382
- [12] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨对不同土层酸度和 K^+ 淋失规律的影响[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 30–34
- [13] 孙本华, 胡正义, 吕家珑, 等. 模拟氮沉降下南方针叶林红壤的养分淋溶和酸化. 应用生态学报, 2006, 17(10): 1 820–1 826
- [14] 刘俐, 周友亚, 宋存义, 等. 模拟酸雨淋溶下红壤中盐基离子释放及缓冲机制研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 49–55
- [15] 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. 土壤学报, 2007, 44(3): 446–450
- [16] 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
- [17] 罗家贤, 马毅杰, 杨德勇, 等. 过渡性土壤的矿物风化和演变[J]. 土壤, 1994, 26(5): 241–247
- [18] Berner R A, Holdren G R. Mechanism of feldspar weathering: Some observational evidence[J]. Geology, 1979, 5: 369–372
- [19] 王改兰, 段建南. 土壤矿物钾活化途径[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 802–805
- [20] 李福春, 李莎, 杨用钊, 等. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展——以云母和长石为例[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(5): 440–448
- [21] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社. 2000
- [22] Bain D C, Roe M J, Duthie D M L, et al. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 931–937
- [23] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤. 2015, 47(2): 238–244

Release Characteristics of Base Cations During Soil Mineral Weathering in Subtropical Granite Area

ZHUANG Xiangyu^{1,2}, YANG Jinling^{1*}, ZHANG Ganlin¹, WANG Yanling²

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China; 2 Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Release of base cations follow a stoichiometric relationship during soil mineral weathering, and the stoichiometric relationship can only be obtained through simulated experiments. EDTA-ammonium acetate solution at pH 7.0 was used to remove soil base cations (here called treated soil), and then the batch method was used to simulate leaching at different pH values in treated and untreated soils. The release characteristics of base cations from the soils were then investigated during soil mineral weathering. Results showed that leaching solution pH of the untreated soil raised from 3.73 ± 0.14 to 4.23 ± 0.06 , attributed to high concentration of NH_4^+ in the leaching solution. Decrease of the easily weathering minerals reduced the leaching solution pH from 7.39 ± 0.02 to 5.39 ± 0.17 of treated soil during leaching experiment. Exchangeable base cations of the untreated soil could change the release characteristics and release amount of base cations. Base cations in leaching solution declined firstly, and then remained stable. However, K^+ and total base cations increased with time in the leaching solution for the treated soil. The total release amount of base cations was lower for the treated soil than that for untreated soil. Soil exchangeable base cations could change the stoichiometric relationship of base cations in leaching solution. The ratio of $K^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+} : Na^+$ was 11 : 13 : 4 : 1 (equivalent charge) in the leaching solution for the untreated soil, while it was 7 : 2 : 2 : 1 for the treated soil. The release amount of K^+ was greater than other base cations and most of K^+ released came from weathering of mica. Therefore, the soil with base cations removed can be used to estimate mineral weathering rate more accurately and to obtain the accurate base cations stoichiometric relationship. The more acids in the leaching solutions led to more release of base cations, and stronger mineral weathering in the soil. At pH 3.5, 4.5 and 5.5, the difference of the release of base cations among different leaching treatments was not significant during one-year leaching experiment. The effect of solution pH needs to be studied further by long-term leaching experiment. This study suggested that the leaching treatments with simulating acid rain to the soil with base cations removed could be used to study the mineral weathering characteristics and stoichiometric characteristics of base cations released from soils.

Key words: Acid rain leaching; Mineral weathering; Release characteristics of base cations; Exchangeable base cations; Granite