

微地形下紫色土的矿物组成和 pH 的耦合特征

王朋顺, 李忠意, 冯 勃, 程永毅, 曾小桐, 谭孟溪, 严宁珍

(西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要: 为了研究微地形下紫色土的矿物组成和土壤酸度之间的关系, 采集了重庆合川丘陵地区典型的紫色土壤, 通过电渗析模拟酸化, 并通过 X 射线衍射光谱分析电渗析前后的矿物组成以及酸度变化。结果表明: 不同地形部位的紫色土随着地形部位的降低, 土壤原生矿物的比重逐渐降低, 土壤的发育程度越来越高。紫色母岩及其发育的土壤 pH 大小关系为母岩 > 石骨子土 > 半沙半泥土 > 豆瓣泥。pH 变化与土壤中的方解石、钠长石和钾长石等矿物的含量有紧密关系。电渗析模拟土壤酸化后发现, 石骨子土和半沙半泥土的 pH 分别降低了 4.3、3.8 个单位, 同时土壤原生矿物分解风化, 表明土壤原生矿物(如长石类矿物)可以缓冲土壤的酸化。

关键词: 微地形; 紫色土; 矿物组成; X 衍射; 电渗析; 土壤 pH

中图分类号: S153.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)04-0310-05

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2018.04.049

The Coupling Features of Mineral Composition and pH of Purple Soil Under Microtopography

WANG Pengshun, LI Zhongyi, FENG Bo, CHENG Yongyi,

ZENG Xiaotong, TAN Mengxi, YAN Ningzhen

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716)

Abstract: In order to study the relationship between the mineral composition and the acidity of the purple soil under the microtopography, the typical purple soil in the hilly area of Hechuan, Chongqing, was collected to simulate acidification by electrodialysis, and the mineral composition and acidity before and after the electrodialysis were analyzed by the X ray diffraction spectrum. The results showed that with the decreasing of topography, the proportion of the soil primary mineral decreased gradually, and the development degree of soil was higher and higher. The pH value of purple parent rock and its developed soils followed the order of parent rock > stony sub-soil > half sand half mud > purple yellow mud. There had a clear correlation between the change of soil pH value and the contents of calcite, albite and potassium feldspar in soil. The pH values of stony sub-soil and half sand half mud decreased 4.3 and 3.8 units respectively after electrodialysis, while the primary minerals of soil decomposed and weathered, indicating that the soil primary minerals such as feldspar minerals could buffer the acidification of purple soil.

Keywords: microtopography; purple soil; mineral composition; X-ray diffraction; electrodialysis; soil pH

土壤固体部分 95% 以上是由土壤矿物组成, 因此土壤的基本性质与土壤矿物的组成和数量有密切的关系。土壤中的黏土矿物含量决定着土壤质地^[1]。土壤的矿物组成影响着土壤对植物养分元素的供给能力^[2]。如长石的风化可以提供大量的有效性 Ca 和 K, 云母层间钾是土壤中缓效钾的主要来源^[3]。土壤中矿质胶体的种类和含量对土壤的表面电荷特征

和阳离子交换性能也有重要影响^[4]。含有较多高岭石和铁铝氧化物胶体的土壤, 其表面净负电荷量一般比较低^[5]。此外, 土壤的矿物组成还与土壤的酸碱特征有着重要的关系。土壤中溶液酸度的增加会促进土壤矿物的风化, 同时, 矿物的风化又能对土壤的酸化起到缓冲作用。土壤酸度与矿物成分间存在着较强的耦合关系^[6]。矿物对酸的缓冲与矿物的组成密

收稿日期: 2018-03-27

资助项目: 重庆市博士后项目(Xm2016076); 西南大学“光炯”创新基金项目(2015006); 西南大学本科生科技创新基金项目(20172402012, 20172402010)

第一作者: 王朋顺(1994—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: 18166592715@163.com

通信作者: 严宁珍(1971—), 女, 副教授, 主要从事土地资源利用研究。E-mail: yanningzhen@163.com

切相关。Brantley^[7]建立的以土壤 pH 为函数的矿物溶解动力模型,发现 SiO_2 和方解石等矿物是控制硅酸盐矿物风化的主要参数。Guicharnaud 等^[8]的研究表明,玄武岩火山灰发育的火山灰土比辉长石发育的锥形土具有更强的酸缓冲能力,在强酸输入的情况下也能保持相对稳定的 pH。Kirkwood 等^[9]研究矿物的风化速率时发现,斜长石分解比其他矿物消耗更多的酸,占全部酸消耗的 60%,其次是钾长石。

紫色土是由紫色母岩发育而成的一种幼年土壤,主要分布在我国西南丘陵地区^[10]。在丘陵微地形的作用下,土水在不同地形部位重新分配,导致不同地形部位紫色土的理化特征存在差异。同一土属的紫色土在几十米大小的微域范围内也常因矿物组成和理化性质差异较大被分类成不同的土种^[11]。在丘陵坡地顶部常发育为石骨子土或沙土。随着地形部位往下,土种类型为石骨子夹泥土或半沙半泥土。在丘陵坡地中下部,土壤发育成大眼泥、紫黄泥和白鳝泥^[12]。土壤的酸化问题已是当前的研究热点^[13-15]。紫色土的酸化特征也受到部分学者的关注。有研究表明受人类活动的影响,紫色土已出现了不同程度的酸化^[16-17]。紫色土酸化后降低了土壤的酸缓冲性能和增加了土壤中重金属的活性^[18-19]。除人为因素加速紫色土的酸化过程外,自然条件下的微地形作用可能会导致不同地形部位的紫色土呈现出不同的酸度特征。由于紫色土发育程度较低,土壤矿物成分丰富。紫色土的酸度特征必然与土壤的矿物组成间存在一定的耦合关系,但尚未发现相关的研究报道。因此,本研究拟结合电渗析试验研究微地形下紫色土的矿物组成和土壤酸度间的耦合特征,为更好地开发和利用好紫色土提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 土壤采集与基本理化性质测定

土壤样品于 2016 年 5 月采自重庆市合川区,该地区位于川中丘陵和川东平行岭谷的交汇地带。选择位于丘陵地区且具有典型代表性的中性紫色土进行土样采集。从丘陵的坡顶至正冲沟,依次采集紫色母岩和 3 个不同土种的紫色土(石骨子土、半沙半泥土和豆瓣泥)。采样点紫色土的成土母质为发育于中生代侏罗系沙溪庙组(J_2s)的紫色砂岩和泥岩互层。土壤样品在室内风干后过筛备用。

土壤基本理化性质分析和电渗析试验于 2017 年 3 月至 8 月开展,土壤 pH(土水比 1:2.5)采用电位法测定。 $\text{pH} \geq 6.5$ 的土壤样品采用量气法测定碳酸盐含量^[20]。采用 HCl/NaOH 酸碱滴定法测定土壤酸缓冲容量^[21]。土壤晶型矿物成分采用 X 射线衍射法(XRD)鉴定,具体测定方法为将过 300 目筛的土

壤粉末压片后用 X 射线衍射仪进行扫描(XD-3,北京普析)。X 射线衍射采用 Cu 靶辐射,电压为 30 kV,电流为 30 mA。扫描范围为 $2^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。然后用 MDI Jade 5.0 软件对土样的 XRD 图谱进行比对分析,进行矿物鉴定。计算出衍射峰的积分强度和峰高,并根据标准参考样中的积分强度和峰高采用 K 值法计算各晶形矿物的相对含量^[22]。

1.2 电渗析试验

电渗析法可以快速模拟土壤的酸化过程^[23]。用于土壤电渗析试验的装置见图 1。将 100 g 过 1 mm 筛的土壤添加至样品室,加入 1 L 去离子水后搅拌均匀,再向阳极室和阴极室分别加入 1 L 去离子水。然后进行电渗析试验,外加直流电压为 300 V,即电压梯度为 15 V/cm。每次电渗析时间为 24 h,24 h 后更换阳极室和阴极室的电渗析溶液。连续电渗析 30 次后,将样品室的土壤悬液取出,用红外加热器烘干后过筛,并测定电渗析后土壤样品的 pH 和 XRD 图谱。每个土壤样品的电渗析试验均进行 3 次重复。

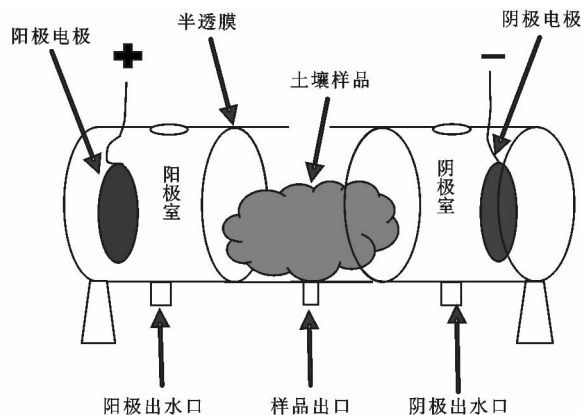


图 1 电渗析槽结构示意图

1.3 数据处理

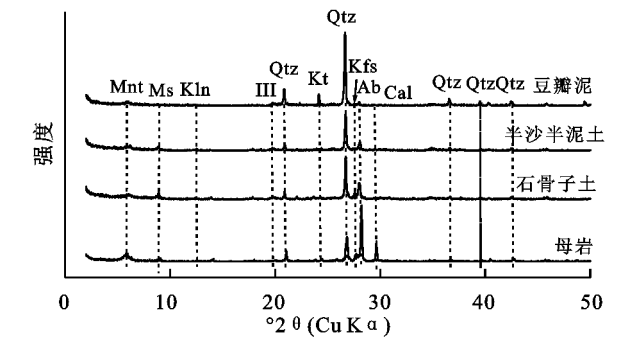
利用 Excel 软件、OriginPro 8.0 和 SPSS 13.0 软件对数据进行统计分析和作图。

2 结果与分析

2.1 微地形下紫色土的矿物组成特征

由图 2 可知,不同地形部位的紫色土壤,其矿物组成种类相差不多,主要都是由石英、云母、长石等原生矿物以及蒙脱石、高岭石、伊利石等次生矿物组成,其中母岩中还含有一定数量的方解石。不同地形部位的紫色土壤,其矿物组成的比重差异较为明显,矿物组成呈现一定的规律性,随着地形部位的降低,次生矿物不断地增加(表 1)。紫色母岩中含有大量的长石类以及云母等原生矿物,其中钠长石所占比例高达 62.7%,土壤的发育程度较低。随着地形部位的下降,4 组土壤中石英所占矿物的百分比不断增加,豆瓣泥最高,达到了 64.2%,说明从上到下土壤的发育程度不断地加深。云母的比例也在不断地增加,石

骨子土和半沙半泥土中比重都明显的高于母岩,主要的原因可能是白云母的稳定性相比较长石类要好,易在土壤中保存下来^[24],而在发育程度极高的豆瓣泥中,云母几乎完全风化。土壤中的长石类矿物随着海拔高度的降低表现为母岩>石骨子土>半沙半泥土>豆瓣泥,说明土壤的发育程度不断地加深,并且钠长石风化顺序要先于钾长石和白云母。土壤中的次生矿物如伊利石,其含量随着海拔的降低显著的增加,表现为豆瓣泥>半沙半泥土>石骨子土>母岩。其原因可能是由于土壤中长石类矿物和云母的风化产生了伊利石^[25]。其中蒙脱石在土壤中的比重相差不大。总体来看,从丘陵顶部到底部,土壤的发育程度逐渐变深,原生矿物不断地分解。



注:Mnt为蒙脱石;Ms为云母;Kln为高岭石;Ill为伊利石;Qtz为石英;Kt为热液石英;Kfs为钾长石;Ab为钠长石;Cal为方解石。

图 2 不同部位土壤矿物组分的 XRD 图谱

表 1 不同地形部位土壤矿物的组成

		单位: %			
矿物类型	矿物组分	母岩	石骨子土	半沙半泥土	豆瓣泥
原生矿物	石英	7.83	22.99	28.47	60.77
	云母	5.23	15.64	14.23	—
	钠长石	62.73	27.80	20.04	7.17
	钾长石	8.36	13.58	7.95	—
	蒙脱石	5.87	4.80	5.40	6.80
次生矿物	高岭石	—	2.12	2.03	—
	伊利石	3.40	13.07	21.89	25.27
	方解石	6.59	—	—	—

2.2 微地形下紫色土的 pH 变化特征

随着土壤发育程度的增加,从坡顶到坡底土壤的 pH 依次下降(图 3)。母岩呈碱性,pH 达 9.1,石骨子土也是偏碱性,pH 为 8.3。主要是因为其矿物风化程度低,母岩矿物组成检测到方解石,该矿物对土壤的酸化具有很强的缓冲能力。而石骨子土和半沙半泥土中虽然没有检测出方解石,但采用化学分析方法测得土壤中有一定的碳酸盐含量。碳酸盐的水解会产生氢氧根离子,使土壤的 pH 维持在碱性范围。在豆瓣泥中,碳酸盐已经完全的分解,土壤 pH 呈酸性。当土壤 pH 在酸性范围内时,土壤的 pH 开始受

阳离子交换反应所控制^[26]。而微域范围内紫色土随着地形部位的降低,土壤中次生矿物伊利石和蒙脱石增加,原生矿物含量降低,矿物的风化速率及所能释放出的阳离子数量降低,矿物风化所能提供的阳离子不足。此时,阳离子的补给速率不能够补偿作物吸收和排水所造成地损耗速率,更不能对致酸离子进行及时的交换缓冲,所以土壤的 pH 会逐渐下降,土壤酸度逐渐增加^[27-28]。

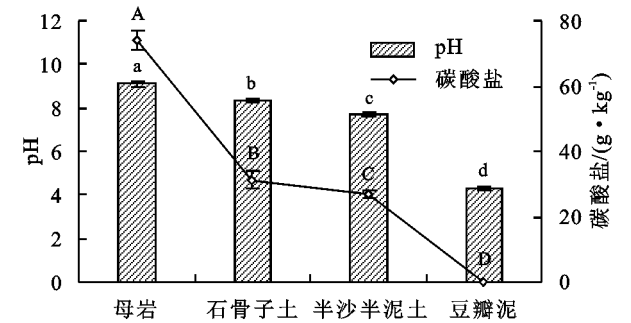
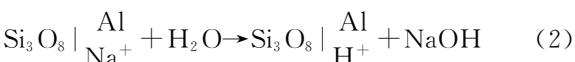


图 3 不同类型土壤的 pH 和碳酸盐含量

由图 2 和图 3 可以看出,土壤中长石类矿物的比重和土壤的 pH 均随紫色土所处地形部位的降低而下降,表明长石类矿物的风化和土壤的酸碱性关系密切。研究^[29]表明,长石的风化是一个消耗酸的过程,对土壤酸的缓冲能力很强。长石类矿物和质子在土壤中的水解,也被称之为阳离子的置换反应,具体的反应方程式为:(1)表示钾长石的离子置换;(2)表示钠长石的离子置换反应^[30]。Kirkwood 等^[9]研究也表明,长石类的矿物风化比其他矿物要消耗更多的酸。整体来看,土壤中的原生硅酸盐比重不断降低,母岩中的土壤矿物 70% 以上都是由长石类矿物组成,土壤也呈现碱性,而在豆瓣泥中云母几乎完全风化,而长石类矿物所占土壤矿物的比例仅 6.15%,土壤呈现酸性(图 4)。说明土壤中易风化的原生矿物含量越高,对酸化的缓冲能力就越强。土壤对输入酸的中和能力主要取决于长石类等硅酸盐矿物的化学风化产生的盐基阳离子量^[6,29]。



2.3 酸化对于紫色土矿物组成的影响

电渗析后母岩的 pH 降低不大,3 种土壤的 pH 在电渗析前后的变化规律不一致(图 5)。石骨子土的 pH 分别从 8.3 降为 4.0,下降了 4.3 个单位;半沙半泥土的 pH 从 7.7 降为 3.9,下降了 3.8 个单位,石骨子土和半沙半泥土均发生了明显的酸化。豆瓣泥的土壤 pH 在电渗析后不仅没有降低,反而有微弱的升高。电渗析后,母岩的 pH 仍在碱性范围内。用 XRD 检测母岩中还有少量的方解石(图 6)。可以明

显地看出母岩对酸的缓冲能力比其他几种土壤都要强,可能是因为紫色母岩富含碳酸钙。石骨子土和半沙半泥土经电渗析后大量的盐基离子被致酸离子所取代,土壤的 pH 由微碱性变成强酸性。说明未酸化的紫色土也存在着严重的酸化风险。而根据土壤的酸缓冲容量(图 6),图 6 中 K 的绝对值大小表示其酸缓冲能力的大小,其绝对值越大,酸缓冲能力越小。可知紫色母岩和紫黄泥的缓冲性能较强,石骨子土和半沙半泥土的酸缓冲能力较差,土壤的酸缓冲能力与电渗析后 pH 的变化值间具有较好的一致性,且在低 pH 环境下,两种土壤的矿物组成发生变化。对比石骨子土电渗析前后的 XRD 图谱(图 7),发现电渗析之后的钠长石的特征峰($d=0.318\text{ nm}$)明显的向右偏移,说明钠长石中的离子析出,导致晶格结构变化,晶胞参数变小。在半沙半泥土中,钠长石更是表现出明显的降低,从 20.0% 的相对含量降低至 14.5%,而次生矿物开始增加,表明酸化会加速土壤中原生矿物的风化作用^[31-32]。在豆瓣泥中,因为发育程度很高,云母和长石等几乎完全风化,土壤已经严重风化(表 2)。在进行电渗析之后,对于土壤矿物组成和 pH 影响不大,也从侧面证明了长石等原生矿物是缓冲土壤酸化的重要因素。值得注意的是在电渗析前豆瓣泥含有一定量的热液石英(图 2)。所谓热液石英是指石英中混入了不同的微量元素如铝、铁等阳离子取代了硅^[33]。说明随着土壤的发育程度加深,原生矿物大量的风化,土壤酸化程度强,释放出的阳离子替代石英中的硅而形成热液石英。而经过电渗析之后,这些阳离子又被重新释放出来,检测出石英的峰变为普通石英。

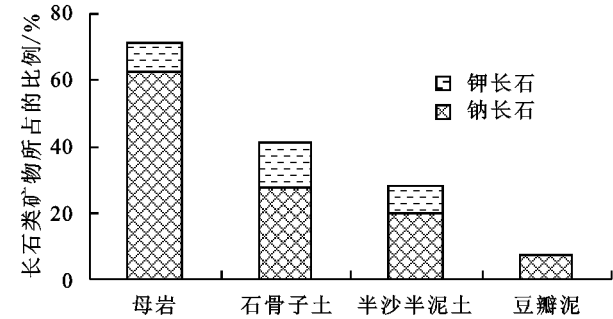


图 4 不同地形部位长石类矿物所占土壤矿物的比例

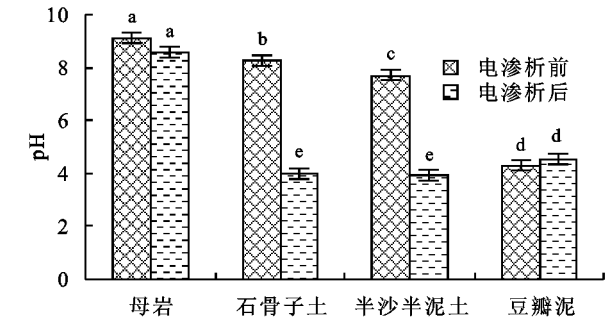


图 5 不同地形部位紫色土壤在电渗析前后的土壤 pH

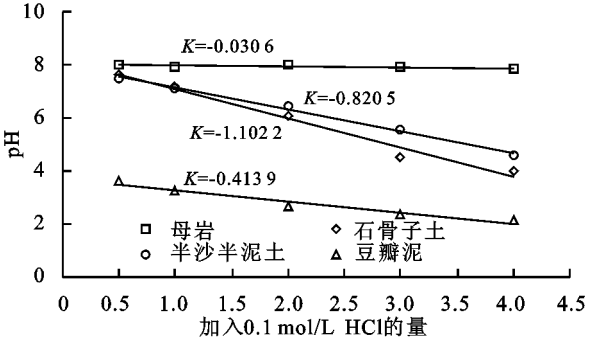


图 6 不同地形部位土壤的酸缓冲容量

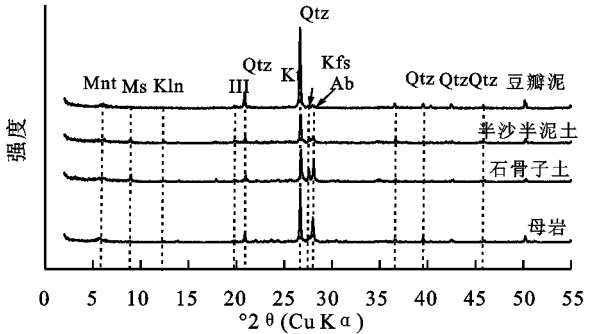


图 7 电渗析处理后不同部位土壤的矿物组成的 XRD 图谱

表 2 电渗析后不同部位土壤的矿物组成

		单位: %			
矿物类型	矿物组分	母岩	石骨子土	半沙半泥土	豆瓣泥
原生矿物	石英	31.19	15.73	24.62	69.14
	云母	2.95	15.81	15.06	—
	钠长石	45.62	28.82	14.51	6.15
	钾长石	4.94	24.61	15.70	—
	蒙脱石	5.77	2.81	3.47	6.32
次生矿物	高岭石	0.91	1.42	2.12	—
	伊利石	7.44	10.80	24.51	18.40
	方解石	1.18	—	—	—

3 结论

- (1)在丘陵地区微地形的作用下,随着地形部位的降低,紫色土的发育程度逐渐增加。土壤的矿物组成表现为原生矿物向次生矿物风化,次生矿物的种类和比重逐渐增加。土壤的 pH 从坡顶到冲沟由碱性变为酸性。
- (2)碳酸盐的存在能使紫色土的 pH 稳定在碱性范围内。此外,土壤 pH 和土壤中的原生硅酸盐矿物如钠长石、钾长石等呈正相关的关系。母岩等原生矿物高的土壤一般呈碱性。石骨子土和半沙半泥土风化程度不高,土壤中原生矿物的含量较高,土壤中的 pH 为中性和偏碱性,豆瓣泥等发育程度高的土壤,长石类矿物几乎完全风化,土壤表现为酸性。土壤原生矿物对土壤酸碱度有很强的缓冲性能。
- (3)通过电渗析酸化土壤发现紫色母岩由于富含碳酸钙等矿物,具有极强的抵抗酸化能力。石骨子土

和半沙半泥土的 pH 降幅显著,表现出极大的潜在酸化风险,土壤的酸化会促进土壤原生矿物的分解风化,破坏土壤矿物的晶格结构。

参考文献:

- [1] 樊恒辉,李洪良,赵高文.黏性土的物理化学及矿物学性质与分散机理[J].岩土工程学报,2012,34(9):1740-1745.
- [2] 王文艳.黄土中主要黏土矿物构成对土壤肥力与抗蚀性的影响及空间变异研究[D].杭州:浙江大学,2013.
- [3] 占丽平.作物种植对土壤钾素形态转化、运移及供应能力的影响[D].武汉:华中农业大学,2013.
- [4] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140(2): 114-131.
- [5] Sen G S, Bhattacharyya K G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2012, 14(19): 6698-6723.
- [6] Tao F, Hayashi Y, Lin E. Soil vulnerability and sensitivity to acid deposition in China[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2002, 140(1/4): 247-260.
- [7] Brantley S L. Kinetics of mineral dissolution [C]// Kinetics of water-rock interaction. Springer New York, 2008: 151~210.
- [8] Guicharnaud R, Paton G I. An evaluation of acid deposition on cation leaching and weathering rates of an Andosol and a Cambisol[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1/3): 279-283.
- [9] Kirkwood D E, Nesbitt H W. Formation and evolution of soils from an acidified watershed: Plastic Lake, Ontario, Canada[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(5): 1295-1308.
- [10] 李忠意,程永毅,杨剑虹.重庆地区中性紫色土酸化特征[J].水土保持学报,2012,26(6):234-237.
- [11] 李艳,张薇薇,程永毅,等.重庆紫色母岩及土壤 As, Hg 环境地球化学基线研究[J].土壤学报,2017,54(4):917-926.
- [12] 谢德体.土壤地理学[M].成都:成都科技大学出版社,1995.
- [13] Ernani P R, Bayer C, Maestri L. Corn yield as affected by liming and tillage system on an acid Brazilian Oxisol[J]. *Agronomy Journal*, 2002, 94(2): 305-309.
- [14] Li J Y, Xu R K. Inhibition of acidification of kaolinite and an Alfisol by aluminum oxides through electrical double-layer interaction and coating[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(1): 110-120.
- [15] Yuan J H, Xu R K, Qian W, et al. Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11: 741~750.
- [16] 李士杏,王定勇.重庆地区 20 年间紫色土酸化研究[J].重庆师范大学学报(自然科学版),2005,22(1):70-73.
- [17] 汪文强,王子芳,高明,等.施氮对紫色土交换性酸及盐基饱和度的影响[J].水土保持学报,2014,28(3):138-142.
- [18] 吴云,杨剑虹,魏朝富,等.重庆茶园土壤酸化及肥力特征的研究[J].土壤通报,2004,35(6):715-719.
- [19] 黄亮.酸雨胁迫下紫色土镉、锌复合污染对莴笋的影响[D].重庆:西南农业大学,2004.
- [20] 杨剑虹,王成林,代亨林.土壤农化分析与环境监测[M].北京:中国大地出版社,2008.
- [21] 成杰民,胡光鲁,潘根兴.用酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤对酸缓冲能力的新方法[J].农业环境科学学报,2004,23(3):569-573.
- [22] 谢青,张宇亭,江秋菊,等.X 射线衍射分析长期钾素盈亏对土壤含钾类矿物的影响[J].光谱学与光谱分析,2016,36(6):1910-1915.
- [23] 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.
- [24] 梁成华.地质与地貌学[M].北京:中国农业出版社,2002.
- [25] Ma Y, Liu C. Sr isotope evolution during chemical weathering of granites-impact of relative weathering rates of minerals[J]. *Science of China*, 2001, 44(8): 726-734.
- [26] 李学垣.土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2001.
- [27] Zhu B, Yu J, Qin X, et al. Identification of rock weathering and environmental control in arid catchments (northern Xinjiang) of Central Asia[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 66: 277-294.
- [28] 刘来,孙锦,郭世荣,等.大棚辣椒连作土壤养分和离子变化与酸化的关系[J].中国农学通报,2013,29(16):100-105.
- [29] Dams D, Favilli F, Krebs R, et al. Soil weathering and accumulation rates of oxalate-extractable phases derived from alpine chronosequences of up to 1 Ma in age[J]. *Geomorphology*, 2012, 151/152(1): 99-113.
- [30] 于天仁,陈家坊.土壤发生中的化学过程[M].北京:科学出版社,1990.
- [31] Huang L M, Zhang G L, Yang J L. Weathering and soil formation rates based on geochemical mass balances in a small forested watershed under acid precipitation in subtropical China[J]. *Catena*, 2013, 105(9): 11-20.
- [32] 杨金玲,张甘霖.土壤风化速率研究及其应用[J].土壤,2010,42(6):882-888.
- [33] 陈小丹,陈振宇,程彦博,等.热液石英中微量元素特征及应用:认识与进展[J].地质论评,2011,57(5):707-717.