

文章编号 1001-8166(2002)05-0670-09

## 地壳风化速率研究综述

续海金<sup>1</sup>, 马昌前<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学研究生院, 湖北 武汉 430074 2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要** 地壳风化速率研究的理论基础是质量守恒原理和溶液与矿物反应动力学法则。元素在风化过程中的行为受多种因素控制, 主要包括基岩风化量、大气降水量、径流量、生物的输出数量和人为输入量(如施肥)。硅酸盐矿物化学风化过程中, 矿物与溶液之间总的化学反应速率是单个反应速率之和, 其中涉及到 3 个关键参数, 即: 酸中和能力(ANC)、基本阳离子/无机铝(BC/Al 无机)比值和临界负荷(CL)。风化速率的研究主要采用四种方法, 即 PROFILE 模型、基本阳离子损耗、元素输入—输出指数和 Sr 同位素比值等。PROFILE 模型是一个稳定态的综合土壤化学模型, 矿物的分解速率、矿物的暴露表面积、土壤水饱和度和土壤层厚度决定着该矿物的风化速率, 总的风化速率为各种矿物的风化速率之和。元素损耗, 主要是基本阳离子(Ca、Na、K 和 Mg)的损耗, 假设 Ti、Zr 和 Nb 在成土过程中含量稳定并不参与风化反应, 那么对于给定的土壤层, 化学风化损耗的基本阳离子可以通过比较土层与成土母质之间元素组成的差异来计算。输入—输出指数的假设前提是研究的流域处于稳定状态, 一般认为输入指数是大气沉降, 输出指数是河流搬运溶解部分、悬浮的非岩屑成因部分和生物营养净吸收部分。Sr 同位素在生物和化学作用过程中并不分馏, 不同生态系统阳离子场中 Sr 同位素组成是大气和矿物风化来源的 Sr 的混合物。

**关键词** 地壳 风化速率 PROFILE 模型 输入—输出指数 基本阳离子损耗 Sr 同位素比值  
中图分类号 P58 文献标识码 A

引起近地表岩石和土壤母质分解和改变的风化作用, 是大陆上最为广泛的一种地质过程。作为联系岩石圈、土圈、水圈、生物圈和大气圈层的一个重要界面<sup>[1]</sup>, 风化壳本身也是一个开放的、不连续的多成因圈层, 蕴涵了有关全球变化、环境变迁和层圈相互作用等方面的重要信息: 全球变化方面, 可以提供有关区域环境演化、全球气候变化和全球碳循环的信息; 地球表层层圈相互作用方面, 通过风化作用研究, 能够提供各圈层之间的物质交换和物质循环, 以及生物、水和矿物之间的相互作用的信息; 地球科学方面, 有助于阐明古生物演化、地形演化、海平面升降、构造运动、火山活动和古地磁旋回

等地质历史事件; 人类可持续发展方面, 有助于深入认识土壤养分释放规律及机理、地表水和地下水的成分和演化规律以及土地退化的制约因素, 直接服务于风化型矿产资源的开发利用、土壤养分的合理提取以及减轻有害组分的影响<sup>[2]</sup>, 指导对核废料和化学废料的合理贮藏等。

以土壤酸化为例。生态系统对酸沉降的敏感性和土壤对输入酸的中和能力及其维持对酸的中和能力, 主要取决于硅酸盐矿物的化学风化产生的基本阳离子量<sup>[2-4]</sup>。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。在一个流域, 矿物风化所提供的阳离子的补给速率若不能够补偿因

收稿日期: 2002-01-29; 修回日期: 2002-05-08.

\* 基金项目 国土资源部国际合作与科技司项目“大别山花岗岩类土地系统中的物质能量输运及其环境效应和资源开发”(编号: 992041)资助。

作者简介 续海金(1976-), 男, 陕西榆林人, 硕士研究生, 主要从事岩石学和岩石土壤学方面的研究. E-mail: ysjys@cug.edu.cn

生物吸收和排水所造成的损耗速率,则土壤的 pH 值和盐基饱和度将逐渐下降,土壤、地表水和地下水必然出现酸化<sup>[4]</sup>。目前,土壤、河流和湖泊的酸化是西欧和北美许多地区所面临的最严重的环境问题之一,中国也同样面临着酸沉降控制的问题。风化速率低,土壤缓冲酸沉降的能力就弱,反之则强。因此,风化速率的确定为酸沉降临界负荷划分提供了基础数据,从而为酸沉降的控制提供科学而量化的

依据。可见,搞清楚地壳风化系统中风化速率的大小就显得尤为重要。本文评述了风化速率研究的基本原理和主要方法,并讨论了进一步的发展方向。

### 1 地壳风化速率研究的基本原理

在整个地壳风化系统中(图 1)根据质量平衡原理和溶液与矿物反应动力学法则可以确定野外风化速率,其基本参数列于表 1。

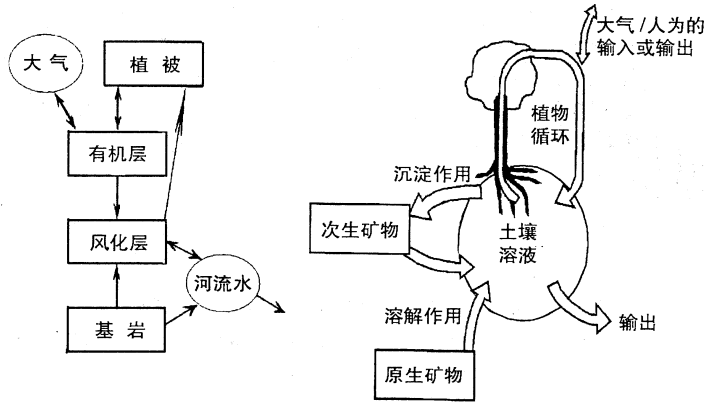


图 1 地壳风化系统综合示意图<sup>[5,6]</sup>

Fig.1 Integrated sketch map of the crust weathering system<sup>[5,6]</sup>

表 1 控制风化速率的基本条件及参数<sup>[2,5,6]</sup>

Table 1 The basic parameters that control weathering rates in the crust weathering system<sup>[2,5,6]</sup>

依据	参 数
质量平衡	基本阳离子(Ca+Mg+K); 酸中和能力; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
水溶态平衡体系	碳酸; 弱的有机酸(DOC); Al(OH) <sub>3</sub> ; Al(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; 质子自递作用
动力学控制	化学风化、硝化作用
输入量	土壤成层 土壤溶液化学: 土壤溶液中 CO <sub>2</sub> 分压; 溶解的有机碳; 含 Al 产物(三水铝石)平衡常数; 氮吸收 土壤物理: 总密度; 土壤水含量; 矿物暴露表面积; 土壤温度 气候条件: 气温; 大气沉降 人为作用(如施肥)
输出量	大气平衡 pH; 易交换的 Al 基本阳离子和 H <sup>+</sup> 酸中和; 人为作用(如挖掘)

#### 1.1 质量平衡原理

元素 i 的质量平衡方程为:

$$W_i + P_i + A_i - R_i - M_i - B_i = i^{[7]} \quad (1)$$

式中 W<sub>i</sub> 是基岩风化量, P<sub>i</sub> 是大气沉降量, A<sub>i</sub> 是人为输入量(如施肥), R<sub>i</sub> 是径流量, M<sub>i</sub> 是由于微粒物质的输出而引起的机械侵蚀量, B<sub>i</sub> 是生物的输出数量, i 是元素 i 在风化层中的净堆积或净损耗。

系统由 3 个储集层组成: 基岩、风化层(包括土壤层)和表面水。系统中非稳态的质量平衡如图

2(a)所示。当风化层和表面水处于稳态时 i = 0, 如图 2(b)所示。

基岩总的风化分解速率(W<sub>rock</sub>)和风化层的机械侵蚀速率(M<sub>eg.th</sub>)与元素 i 的释放和机械侵蚀有关 W<sub>rock</sub> = W<sub>i</sub>/X<sub>i,rock</sub>, M<sub>eg.th</sub> = M<sub>i</sub>/X<sub>i,eg.th</sub>。式中 X<sub>i,rock</sub> 和 X<sub>i,eg.th</sub> 分别是元素 i 在基岩和风化层中无网量的浓度。有关残余矿物的堆积速率和次生固体的形成速率的信息无法直接获得。因此, M<sub>wi</sub>, C<sub>wi</sub> 和 S<sub>wi</sub> 的年通量是无法用质量平衡的数据来估算的。然而, 假如每年风化层的形成速率和侵蚀速率之间的差异

可以忽略不计,则  $MWi + SSi + ADSi = Mi$ 。既然这样,方程(1)中非稳定态的  $i$  仅仅代表易交换阳离

子的损耗  $i = -EXi$ ,则风化作用中  $ADSi = M_{rgth} \cdot X_{i,rgth} + M_{ex} \cdot X_{i,ex}$ 。

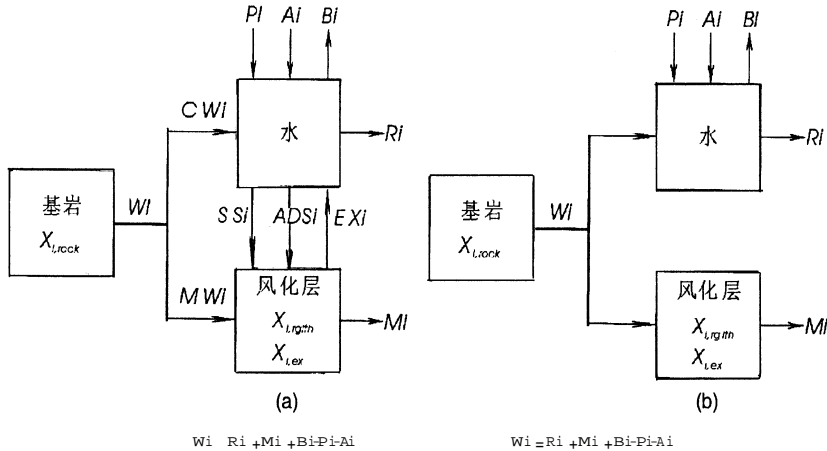


图 2 流域中元素  $i$  的非稳定态(a)和稳定态(b)质量平衡<sup>[7]</sup>

Fig.2 Non steady-state (a) and steady-state (b) mass balance of element  $i$  in a hydrological basin<sup>[7]</sup>

$CWi$ 是基岩的化学风化量, $MWi$ 是基岩的机械风化量, $SSi$ 是次生固体的形成量, $ADSi$ 是风化层中易交换离子池的离子交换量和损耗; $X_{i,rock}$ , $X_{i,rgth}$ 和 $X_{i,ex}$ 分别是元素  $i$  在基岩、风化层和基岩易交换离子中的浓度

### 1.2 动力学速率法则

对化学风化动力学研究已有很长一段历史,研究内容从有关矿物表面单个络合物的形成速率的基础研究<sup>[8,9]</sup>到全部土壤样品溶解中基本阳离子释放的宏观速率<sup>[10-12]</sup>再到计算元素通量的区域风化速率研究<sup>[13,14]</sup>。硅酸盐矿物化学风化过程中,矿物与溶液之间总的化学反应速率是单个反应速率之和<sup>[15,16]</sup>：

- (1) 与  $H^+$ 、 $Al$  和基本阳离子的反应；
- (2) 与  $H_2O$ 、 $Al$  和基本阳离子的反应；
- (3) 与  $OH^-$  离子和  $Al$  的反应；
- (4) 与  $CO_2$  的反应；
- (5) 与强络合有机酸的反应。

迁移状态理论表明,活性络合物控制着化学反应速率,单位面积和单位时间内矿物的净风化速率与有活性的表面络合物的浓度成正比。其假设前提是反应物和活性络合物都被吸附在矿物表面,并且产物的分子被吸附在表面优先于其脱离。考虑到产物与矿物之间热力学稳定性的差异,假设活性络合物达到或近平衡,并且络合物的衰减是不可逆的,则 Rothmund-Komfeld 吸附等温线与 Chou 等<sup>[17]</sup>的表面平衡表达式相一致。矿物表面的规则溶液由被吸附的反应物、母质矿物、活性络合物和没有被溶入含水

溶液中的反应产物组成。而非理想的作用与化学反应发生的具体表面位置和条件有关。

#### 1.2.1 酸中和能力(ANC)

对于地下水和表面水来说,酸中和能力是与生物有关的参数。在不考虑系统边界划分的情况下,利用质量平衡方程计算从土壤系统中淋入水中的酸中和能力<sup>[2]</sup>：

$$[ANC] = (R_N + R_W - R_D - R_{BC}) / Q \quad (2)$$

式中  $R_N$  是氮反应和吸收速率 ( $kmol/(m^2 \cdot s)$ ),  $R_W$  是风化速率 ( $kmol/(m^2 \cdot s)$ ),  $R_D$  是酸沉降速率 ( $kmol/(m^2 \cdot s)$ ),  $R_{BC}$  是基本阳离子吸收速率 ( $kmol/(m^2 \cdot s)$ ),  $Q$  是流出速率 ( $m/s$ )。可见,氮吸收和风化增强酸中和能力,基本阳离子的吸收和酸的沉降减弱了酸中和能力。径流量也是一个关键变量,增加的水通量稀释土壤溶液,使正值的  $ANC$  减少,负值的  $ANC$  增加。

#### 1.2.2 基本阳离子/无机铝(BC/Al无机)比值

土壤中的基本阳离子对无机铝的比值,结合  $ANC$ ,用于预测对生态系统的作用和结构的不利影响。基本阳离子对无机铝的比值定义如下<sup>[2]</sup>：

$$BC/Al_{无机} = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [K^+]) / [Al]_{无机} \quad (3)$$

式中  $[Al]_{无机} = (3[Al^{3+}] + 2[Al(OH)^{2+}] + [Al$

(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>]/β。该表达式根据实验数据获得。假设土壤溶液中的 Al<sup>3+</sup> 浓度与三水铝石达到平衡,这就简化了具体描述土壤溶液中 Al<sup>3+</sup> 的实际浓度。根据与 Al<sup>3+</sup> 反应平衡来计算铝的氢氧化物的浓度。

1.2.3 临界负荷 (CL)

临界负荷是当前国际上公认的进行有关酸沉降计量的科学手段和重要依据<sup>[15]</sup>。实际的酸的临界负荷定义为<sup>[2]</sup>：

$$CL = R_w \cdot [ANC] \cdot Q \quad (4)$$

2 地壳风化速率研究的主要方法

风化速率计算的基本方法概括为：PROFILE 模型；元素损耗；元素输入—输出指数；Sr 同位素比值。实验获得的风化速率<sup>[18]</sup>在此不作探讨。

2.1 PROFILE 模型

PROFILE 模型是一个稳定态的综合土壤化学模型<sup>[2, 16, 19, 20]</sup>。Sverdrup 等<sup>[15, 16, 20]</sup>在 20 世纪 80 年代首先提出该模型,其理论基础是迁移状态理论和森林生态系统中土壤酸化的动力学速率法则。该模型以土壤溶液中 BC/Al 无机比值作标准,计算森林土壤中酸和氮的 CL,进而评估酸的沉降对森林的危害。

该模型最大的特点是能用一组独立的土壤性质来计算风化速率,这不仅降低了模型计算风化速率的随意性,同时也避免了数学上的循环验证。PROFILE 模型已经成为全世界应用最广泛的酸化模型。在天然的土壤环境中,风化速率方程定义如下<sup>[16]</sup>：

$$R_w = \sum_{j=1}^{n_{\text{矿物}}} r_j \cdot A_{\text{exp}} \cdot x_j \cdot z \quad (5)$$

或  $R_w = \sum_{j=1}^{n_{\text{风化层矿物}}} r_j A_{\text{exp}} x_j z$

式中 R<sub>w</sub> 是土壤层总的风化速率 (kmol/(m<sup>2</sup>·s))，r<sub>j</sub> 是矿物 j 的分解速率 (kmol/(m<sup>2</sup>·s))，A<sub>exp</sub> 是矿物的暴露表面积 (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)，x<sub>j</sub> 是矿物 j 的表面积，是土壤水饱和度 (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>soil</sub>)，z 是土壤层厚度 (m)。下标 ss 指示土壤面积,总的风化速率为不同土壤层的风化之和。

根据数据的综合和迁移状态理论,矿物分解速率 r 的实验计算如下：

$$r = k_H \cdot \frac{[H^+]n_H}{f_H} + \frac{K_{H_2O}}{f_{H_2O}} + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2}^{n_{CO_2}} + K_R \cdot \frac{[R^-]n_R}{f_R} \quad (6)$$

式中 k<sub>H</sub><sup>+</sup>、K<sub>H<sub>2</sub>O</sub>、K<sub>CO<sub>2</sub></sub> 和 K<sub>R</sub> 分别是与 H<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和溶解的有机碳 (DOC) 反应的速率常数 (m/s keq/

(m·s)、keq/(Pa·m·s) 和 m/s) n<sub>H</sub>、n<sub>CO<sub>2</sub></sub>、n<sub>R</sub> 是单个反应的反应级数, [ ] 是种类 i (如 [H<sup>+</sup>]、[R<sup>-</sup>]) 的活动性 (kmol/m<sup>3</sup>) P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 是土壤溶液中 CO<sub>2</sub> 的分压 (Pa) R<sup>-</sup> 是有机阴离子, f<sub>H</sub>、f<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 和 f<sub>R</sub> 是产物速率阻碍因子：

$$f_H = (1 + [Al^{3+}]/K_{Al})^{x_{Al}} \cdot (1 + [BC]/K_{BC})^{x_{BC}}$$

$$f_{H_2O} = (1 + [Al^{3+}]/K_{Al})^{x_{Al}} \cdot (1 + [BC]/K_{BC})^{x_{BC}}$$

$$f_R = 1 + ([R^-]/K_R)^{0.5}$$

式中 k<sub>Al</sub>、k<sub>BC</sub> 是阻碍溶解或分解的饱和系数, k<sub>R</sub> 是有机酸半速率饱和和常数, x<sub>Al</sub>、x<sub>BC</sub>、x<sub>Al</sub>、x<sub>BC</sub> 是反应级数。

在模型计算中,一个关键量是化学风化的暴露表面积及其活性。每种矿物的活性可表示为 A<sub>exp</sub>·x<sub>j</sub>。土壤中矿物总的暴露表面积 A<sub>exp</sub> = 8.0x<sub>clay</sub> + 2.2x<sub>silt</sub> + 0.3x<sub>sand</sub>。其中各微粒部分之和为 1,即 x<sub>clay</sub> + x<sub>silt</sub> + x<sub>sand</sub> + x<sub>coarse</sub> = 1。式中 x<sub>clay</sub> 是小于 2 μm 的粘粒, x<sub>silt</sub> 是 2~60 μm 的细粒, x<sub>sand</sub> 是 60~250 μm 的砂粒, x<sub>coarse</sub> 是大于 250 μm 的粗粒。化学风化过程中,化学反应只发生在湿的矿物表面,而矿物表面湿度与土壤水饱和度成正比比例。利用土壤浓度和测定体积水含量计算土壤中的水饱和度：=  $\frac{\rho_{\text{solids}}}{(\rho_{\text{solids}} + 100 \cdot \rho_{\text{bulk}})}$ , 式中  $\rho_{\text{solids}}$  是固体微粒浓度 (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{\text{bulk}}$  是土壤总浓度 (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{\text{soil}}$  是土壤含水量 (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>soil</sub>)。

Sverdrup 等<sup>[16]</sup>利用机械地球化学模型剖面计算斯堪的纳维亚、中欧和北美地区的 15 个风化壳剖面的野外风化速率,从土壤矿物学、土壤结构和土壤地球化学等方面入手,研究在化学风化过程中基本阳离子的淋失速率。研究表明,暗色矿物 (如绿帘石、角闪石) 和斜长石的含量、土壤 pH 值和溶解的 DOC 对野外风化速率起决定作用。Sverdrup 等进一步指出,未来对硅酸盐矿物动力学的研究,重点应放在角闪石和绿帘石,而不是黑云母、绿泥石和长石等矿物,因为要么其研究程度已经很高 (如长石),要么其对风化作用影响较小。

Jansson 等<sup>[2]</sup>利用 Monte Carlo 方法,对挪威西南部的 Hylandet,瑞典中部的 Risfallet 和瑞典的西南部的 Fårhall 三个风化壳剖面进行不确定性分析,土壤类型基本都是冰成灰化土。Jansson 等认为,在所有的输入参数中,土壤浓度、土壤水含量和矿物暴露表面积对风化速率有着重要影响,其次是一些不易测定的土壤溶液的化学参数,如土壤溶液中 CO<sub>2</sub> 的分压和溶解的 DOC 等。

Hodson 等<sup>[19]</sup>对苏格兰中部凯尔蒂 (Kelty) 流域

的单矿物土壤剖面敏感性进行了分析。Hodson 等的敏感性分析不同于 Jansson 等的不确定性分析, Hodson 对模型剖面的敏感性分析中,所有输入变量都相互独立并同时存在,其目的是确定模型对输入数据变量的灵敏度,而不是如何确定模型中输入变量间的相互作用。Hodson 等的研究表明,在酸性土壤中,矿物的易风化次序为:方解石 > 磷灰石 > 绿帘石 > 黑云母 > 石榴石 > 角闪石 > 辉石 > 钙长石 > 钠长石 > 绿帘石 > 钾长石 > 白云母 > 蛭石 > 石英。方解石和磷灰石为非硅酸盐矿物,绿帘石、黑云母、蛭石和白云母为层状硅酸盐,绿帘石和石榴石为正硅酸盐,辉石和角闪石为链状硅酸盐,长石为架状硅酸盐。假如不考虑层状硅酸盐和绿帘石,则根据硅酸盐的结构,其风化速率为正硅酸盐 > 链状硅酸盐 > 架状硅酸盐。该顺序与鲍文(Bowen)反应系列相一致,模型剖面的敏感性分析说明矿物从岩浆中的结晶顺序与其易风化顺序粗略地对应。他们也指出,对不同的输入参数的敏感性,各种矿物之间也不同(表 2),最敏感的输入参数是土壤温度、土壤水的含量和矿物暴露表面积,最不敏感的输入参数是阳离子载荷和降水量。

表 2 PROFILE 模型中输入参数及其对应的最敏感和最不敏感矿物<sup>[19]</sup>

Table 2 Most and least sensitivity minerals to changes in individual input parameters within the PROFILE model<sup>[19]</sup>

输入参数	最敏感矿物	最不敏感矿物
降水量	钾长石	绿帘石
温度	钾长石	辉石
阴离子负荷	钾长石	方解石
阳离子负荷	钾长石	方解石
土壤层厚	蛭石	钙长石
土壤水含量	白云母	磷灰石,角闪石
土壤密度	钾长石	角闪石
矿物暴露表面积	白云母	角闪石
CO <sub>2</sub> 的分压	方解石	磷灰石,钾长石
溶解的有机碳	辉石,绿帘石	方解石,磷灰石
pK 三水铝石	钠长石	方解石,磷灰石

段雷等<sup>[21]</sup>对我国南方的广东、江西和江苏以及东北的黑龙江等地区的 ANC 进行了分析。南方富铝土区域土壤类型主要是发育于花岗岩和玄武岩之上的红壤、砖红壤和赤红壤,东北硅铝土区域土壤类型主要是白浆土和暗棕土。分析表明,南方和东北的风化速率较低,通常小于 1.0 keq/(hm<sup>2</sup>·a),反映土壤缓冲酸沉降的能力较弱,尽管成土母质存在

极大差异,但风化速率差别却并不大,也说明成土母质并不是决定土壤风化速率的最主要因素。

## 2.2 元素损耗和输入—输出指数法

元素损耗,主要是基本阳离子(Ca、Na、K 和 Mg)的损耗,用于计算土壤剖面的长期风化速率<sup>[3]</sup>,有的学者也称为过去风化速率<sup>[22]</sup>或历史风化速率。其假设前提是已知土壤剖面的风化年龄。对于给定的土壤层,由于化学风化损耗的基本阳离子可以通过比较土层与成土母质之间元素组成的差异来计算。在这里,假设土壤中尚未风化的部分(土壤 c 层的底部)代表成土母质,并且认为 Ti<sup>[3, 22-25]</sup>、Zr<sup>[4, 22, 26, 27]</sup>、Nb<sup>[28]</sup>和石英<sup>[17]</sup>在成土过程中含量稳定并不参与风化反应。于是基本阳离子含量相对于 Ti、Zr、Nb 和石英的改变量就是基本阳离子的损耗。该损耗用土壤层的年龄除,就可以得到土壤的风化速率。

元素输入—输出指数法主要用于计算流域的当前风化速率,输入—输出指数的假设前提是研究的流域处于稳定状态。一般认为输入指数是大气沉降,输出指数是河流搬运溶解部分、悬浮的非岩屑成因部分,如化学沉淀的 Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 氢氧化物和吸附在这些微粒之上的物质和生物的营养吸收部分之和。对研究区域的大气输入和地表水的水文和水化学状态长期检测和规律的采样(如每隔一周或一月),应用质量平衡原理,根据元素的输入量与输出量之间的差异来计算当前风化速率的平均值。该技术在小区域的研究中得到广泛的应用。

对长期风化速率和当前风化速率的研究,常常紧密结合在一起,人们关心的是长期风化速率与当前风化速率有无本质的联系,其相互关系如何。不同的学者提出了不同的计算方法,也得出了不同的结论。

Taylor 等<sup>[3]</sup>计算了 6 个土壤剖面的基本阳离子损耗,这些剖面发育在美国怀俄明(Wyoming)州 Wing River 山脉北部的弗里蒙特(Fremont)汇水盆地中的阿尔卑斯(Alpine)式的冰碛物之上,其基岩和冰碛沉积物为太古代的花岗岩和片麻岩,土壤年代序列从 0.4 ka 到 297 ka。对于单个剖面而言,假设风化过程中 Ti 为稳定元素,通过对比土壤层与未风化母质计算长期风化速率。

首先,计算每个土壤样品中 <2 mm 部分的损耗因子( $x_{i,j}$ ),  $x_{i,j} = (C_{i,j}/C_{i,p}) / (T_{i,j}/T_{i,p})$ ,式中  $C_{i,j}$  是元素 i 在土壤样品 j 中的浓度,  $T_{i,j}$  和  $T_{i,p}$  分别是  $T_{i,j}$  在风化样品 j 和母质中的浓度。

第二,计算土壤样品  $j$  中  $<2\text{ mm}$  粒级中元素  $i$  的总量  $(S_{i,j})$   $S_{i,j} = (C_{i,p})(F_j)(T_j)$ , 式中  $C_{i,p}$  是母质中元素  $i$  的浓度,  $\rho$  是母质的密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $F_j$  是风化样品  $j$  的  $<2\text{ mm}$  部分的重量,  $T_j$  是风化样品  $j$  的厚度。

第三,加和每一层土壤的  $S_{i,j}$ , 得元素  $i$  的原始的总量  $(I_i)$ 。

第四,计算土壤层  $j$  中元素  $i$  的当前的总量  $(L_{i,j})$   $L_{i,j} = (x_{i,j})(S_{i,j})$ 。加和每一层土壤的  $L_{i,j}$ , 整个土壤剖面当前的总量  $(P_i)$ 。

最后,计算土壤剖面中元素  $i$  的风化量  $(W_i)$ ,  $W_i = I_i - P_i$ 。根据土壤剖面年龄分离  $W_i$ , 应用每个基本阳离子的损耗来计算长期风化速率  $(R_{LR})$ 。

上述计算的假设前提是: 土壤样品中  $>2\text{ mm}$  部分和母质未被风化;  $T_i$  在花岗质土壤中为稳定元素, 不参与风化反应; 没有风成物质的加入; 土壤剖面保存完好, 未被侵蚀或搬运。

Taylor等<sup>[3]</sup>研究认为,长期风化速率随着土壤年龄的增大而减小,即  $R_{LR} = 215 t^{-0.71}$ , 通式为  $R_{LR} = k \cdot t^{-n}$ ,  $R_{LR}$  是长期风化速率 ( $\text{keq}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ),  $t$  是时间 ( $\text{ka}$ )。当前风化速率  $(R_{PD})$  与长期风化速率相比较, 根据关系式  $R_{PD}/R_{LR} = 1 - n$  得经验公式:

$$R_{LR} = (1/t)^{1/n} R_{PD} (t)^{1/n} \quad (7)$$

因此,当前风化速率  $R_{PD} = 62 t^{-0.71}$ 。基于上述结论, 在没有受到第四纪输入的影响, 并处于稳定态的流域, 其长期风化速率高于当前风化速率, 前者约为后者的 3.4 倍。

Land等<sup>[22]</sup>研究了瑞典北部卡利克斯(Kalix)河分水岭的 17 个冰碛物灰壤剖面, 基岩主要为前寒武的花岗岩类、云母片岩和变质的镁铁质岩。对于长期风化速率的计算, 假设风化过程中  $Zr$  为稳定元素, 土壤年龄为 8.7 ka (该地区冰川消失年龄), 从未风化的母质层到风化层, 对比不同层各种元素的浓度计算元素氧化物之和与基本阳离子的损耗。则风化层总的质量改变量为  $m_{tot} = ([Zr]_c/[Zr]_w - 1) \times 100(\%)$ , 或  $M_{tot} = (1 - [Zr]_w/[Zr]_c) \times d \times \rho$  ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ), 风化层中元素  $i$  的质量改变量为  $m_i = ([i]_w \times [Zr]_c/[i]_c/[Zr]_w - 1) \times 100(\%)$ , 或  $M_i = (1 - [i]_w \times [Zr]_w/[i]_c/[Zr]_c) \times [i]_w \times d \times \rho$  ( $\text{gm}^{-2}$ )。  $m_{tot}$  和  $M_{tot}$  分别指示风化层中相对和绝对总质量改变量,  $m_i$  和  $M_i$  分别指示土壤层中元素  $i$  的相对和绝对质量改变量。式中  $d$  是土壤层厚度,  $\rho$  是土壤密度,  $c$  和  $w$  分别指示母质层 ( $c$  层)

和风化层。

对于当前风化速率的计算, Land等在卡利克斯河分水岭从 1991 年 9 月开始至 1992 年 8 月底系统采样, 分析土壤剖面中各个元素的输入—输出指数。元素  $i$  年风化淋失量  $W_i = R_i - P_i + U_i$ , 式中  $R_i$ ,  $P_i$  和  $U_i$  分别是元素  $i$  在卡利克斯河中的年通量与非岩石成因的悬浮物之和、年沉降量和被植被年吸收量。其中, 非岩石成因的悬浮物是自生的化学沉淀物和吸附在这些沉淀物之上的离子, 而岩石成因的微粒是外来的矿物或岩石颗粒。则元素  $x$  在悬浮物中非岩石成因部分  $X_{nd} = X_{eas} - (X/A1)_{det} \cdot A1_{eas}$ , 式中  $X_{eas}$  和  $A1_{eas}$  分别指示元素  $x$  在悬浮物中的测定浓度和  $A1$  在每个样品中的测定浓度,  $(X/A1)_{det}$  指示岩石成因的微粒中元素  $x$  与  $A1$  的比值。

Land等<sup>[22]</sup>研究表明, 根据基本阳离子损耗计算的长期风化速率是  $0.36 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ , 根据基本阳离子通量计算的当前风化速率是  $0.65 \sim 0.75 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 。该结论反映当前风化速率高于长期风化速率, 且前者是后者的 1.8 ~ 2.1 倍, 与 Taylor等<sup>[3]</sup>所得的结论完全相反。其他学者对长期风化速率和当前风化速率的研究结论倾向于 Land等<sup>[22]</sup>的观点。例如 Bain等<sup>[4]</sup>分别利用酸的输入和矿物的风化对苏格兰高原 7 个流域中基本阳离子损耗及输入—输出指数的影响, 来研究土壤剖面长期风化速率与当前风化速率之间的差异, 其基岩主要为花岗岩、杂砂岩和片岩。Bain等<sup>[4]</sup>认为, 当前风化速率高于长期风化速率, 甚至达到一个数量级以上, 表明目前该地区基本阳离子的损耗是增加的。

有关当前风化速率高于长期风化速率的原因, Paces<sup>[13]</sup>对易北(Elbe)河盆地的研究认为是酸化造成的, Mazzarino等<sup>[29]</sup>和 April等<sup>[23]</sup>分别对中德和潘瑟(Panther)湖分水岭的研究认为是大气降水使  $H^+$  的通量增加造成的, Bain等<sup>[4]</sup>对格兰高原的研究认为是人为的输入造成的, Land等<sup>[22]</sup>对瑞典北部卡利克斯河分水岭的研究认为是气候条件造成的。有关长期风化速率高于当前风化速率的原因, Taylor等<sup>[3]</sup>对怀俄明州 Wing River 山脉北部的弗里蒙特汇水盆地的研究则认为是土壤年龄造成的。

### 2.3 Sr 同位素比值法

Sr 同位素比值法本质上也是用来计算长期风化速率和当前风化速率。对野外土壤剖面的风化速率研究中, Sr 同位素比值法与其他方法相结合, 互为验证。例如, Jansson等<sup>[2]</sup>对瑞典中部的 Risfallet 灰化土剖面的研究, Sr 同位素和 si 指数方法测得的

风化速率分别为 0.25 和 0.27 keq/(hm<sup>2</sup>·a)。

岩石中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值取决于 Rb/Sr 比值和岩石年龄,因为<sup>87</sup>Sr 是<sup>87</sup>Rb 放射衰变的产物,而<sup>86</sup>Sr 是非放射成因的。大气气溶胶中的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值被海洋<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值所控制,而陆地粉尘来源是<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值的内在时空变量,因此,雨水和河水中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值明显不同。不像 H、C、N、O 和 S 同位素,Sr 同位素在生物和化学作用过程中并不分馏。不同生态系统阳离子场中 Sr 同位素组成是大气和矿物风化来源的 Sr 的混合物,如果能获得风化来源 Sr 的可靠的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值,则可以计算 Ca 的风化速率,因为 Ca 和 Sr 有着相同的地球化学行为<sup>[4, 6, 25]</sup>。

Miller 等<sup>[6]</sup>研究了纽约怀特蒙斯(Whiteface)山脉 Spruce-fir 森林的冰碛物土壤剖面,土壤母质是沉积于 12~14 ka BP 之前的冰碛物,基岩为斜长岩。Miller 等认为,该地区植被、土壤交换场和河流水的 Sr 同位素组成是大气沉降和矿物风化来源的混合物。在每个端元组分和混合物的 Sr 同位素知道的情况下,两组分混合物中各端元组分对分馏的贡献可以根据同位素混合方程求得<sup>[6]</sup>:

$${}^{87}\text{Sr} = [{}^{87}\text{Sr}/({}^{87}\text{Sr} + {}^{86}\text{Sr})]_{\text{样品}} - [{}^{87}\text{Sr}/({}^{87}\text{Sr} + {}^{86}\text{Sr})]_{\text{标样}} \times 10^4 \quad (8)$$

选海水为标样。端元组分 A 对 A 和 B 的混合物(M)的分馏贡献 x 为:

$$x = ({}^{87}\text{Sr}_A - {}^{87}\text{Sr}_B) / ({}^{87}\text{Sr}_A - {}^{87}\text{Sr}_B) \quad (9)$$

利用同位素混合方程区分 Sr 的通量,根据 $[Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+]/Sr^{2+}$  计算土壤剖面交换阳离子的淋失通量。Miller 等<sup>[6]</sup>的研究结论表明,该地区生态系统中营养阳离子的年平均剥蚀速率为 1.2 kmol/(hm<sup>2</sup>·a),低于长期风化速率的平均值 1.7 kmol/(hm<sup>2</sup>·a)。

### 3 评述与展望

在风化速率计算的这 4 种基本方法中,PROFILE 模型适用于单个土壤剖面,重点是测定土壤及土壤矿物的物理性质;基本阳离子损耗法主要应用于大的流域研究,元素输入—输出指数法对小流域的研究得到广泛的应用;而 Sr 同位素比值法既可以用于大的流域,也可以用于小流域的研究。每种方法既有其优点,也有其局限性。

PROFILE 模型是一个稳定态模型,它并不考虑本身的酸化作用,而是直接评估土壤的最终化学状态。因此,它并不能解决土壤的酸化速率或者土壤的恢复速率,这就意味着植被吸收、大气负荷和河流

水输出的短期变化并不影响当前稳定状态。如此获得的风化速率是非常粗略的,误差达 40%。加之,该方法是在实验条件下测定风化速率,利用阿雷尼乌斯(Arrhenius)关系式在 8 下实验获得的速率系数为标准,计算在不同温度条件下的天然土壤中的风化速率,其校正表达式为:  $\ln(k_c/k_s) = E_a/R \cdot (1/281 - 1/T)$ <sup>[9]</sup>。式中 E<sub>a</sub> 是活化能(kJ/kmol),R 是气体常数(kJ/(kmol·K)),T 是温度(K)。对于速率常数的计算,假设阿雷尼乌斯因素和活化能在实验室和野外条件是等同的,则速率方程一般是有效的。而在很多情况下,实验室和野外条件是不等同的。为此,今后的工作应建立与之匹配的动力学模型,而不是单纯的稳定态模型。

基本阳离子损耗法计算流域的长期风化速率,前提是已知土壤剖面的风化年龄。对于土壤的成土年龄,欧洲学者通常认为土壤都是在第四纪冰川时开始形成的<sup>[17]</sup>,因为第四纪冰川对欧洲土壤形成的影响极为深刻。但对于中国南方大多数地区来说,由于历史上可能不存在冰川作用或冰川作用较弱,土壤的年龄则不受冰川年代的限制<sup>[30, 31]</sup>。Taylor 等<sup>[3]</sup>对弗里蒙特汇水盆地中发育于阿尔卑斯式的冰碛物之上的风化壳研究中,假设其它变量为常数,只讨论土壤年龄与没有物质输入—输出的理想的风化壳的风化速率之间的关系,并且把所得的结论推广应用于全球冰河作用之后的北美、欧亚地盾的广大地区。但是,风化壳风化年龄的精确测定至今是困扰风化壳研究的一大难题<sup>[32, 33]</sup>,而且天然风化壳剖面也存在着物质的输入—输出,基本阳离子的损耗量是风化淋失、植被吸收和大气沉降之和而不是实际的风化淋失量。可见,该方法应用简便,但过于简化。所以,今后的研究应该系统的考虑影响风化速率的因素和实际的风化壳剖面特征。

元素输入—输出指数法计算流域当前风化速率,前提也是研究的流域处于稳定状态。输入—输出信息都是时间和空间的函数,要求对所研究的流域在数年内广泛、系统的采样。Land 等<sup>[22]</sup>对瑞典北部卡利克斯河分水岭河流搬运量的研究,也只是从 1991 年 9 月到 1992 年 8 月一整年的时间而已。可见,该方法缺少所得风化速率的系统变量数据和背景信息。因此,以后的工作应该建立数据库,积累研究地点的系统精确的信息。

Sr 同位素比值法的关键因素是 Sr 同位素在地壳风化系统,如植被、土壤交换场、河流水、大气沉降和矿物风化中的分配模式和标样的选择。难点是如

何客观系统地采样。该方法目前报道的成果较少。

综上所述,近年来对地壳风化系统中风化速率的研究发展较快,许多学者用各种不同的方法进行了尝试,并取得了一些令人鼓舞的成就。但每一种方法都还存在一定的局限性,试图通过某一种方法得到准确的风化速率是不太现实的。因此,必须同时依靠多种方法进行研究,才可能较为准确地确定地壳风化系统的风化速率。

#### 参考文献(References):

- [1] Cui Zhijiu, Li Denwen, Feng Jinliang, et al. Re-comment on planation surface [J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(21): 1761-1767. [崔之久,李德文,冯金良,等.夷平面研究的再评述[J].科学通报,2001,46(21):1761-1767.]
- [2] Jansson C, Warfvinge P, Sverdrup H. Uncertainty in predicting weathering rate and environmental stress factors with the profile model [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 81: 1-23.
- [3] Taylor A, Blum J D. Soil age and silicate weathering rates determined from the chemical evolution of a glacial chronosequence [J]. Geology, 1995, 23(11): 979-982.
- [4] Bain D C, Langan S J. Weathering rates in catchments calculated by different methods and their relationship to acidic inputs [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 85: 1051-1056.
- [5] Lucas Y. The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping [J]. Annual Review Earth Planet Science, 2001, 29: 135-163.
- [6] Miller E K, Blum J D, Friedland A J. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes [J]. Nature, 1993, 362: 438-441.
- [7] Paces T. Weathering rates of gneiss and depletion of exchangeable cations in soils under environmental acidification [J]. Journal of the Geological Society, 1986, 143: 673-677.
- [8] Aagaard P, Helgeson H. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical considerations [J]. American Journal of Science, 1982, 282: 237-285.
- [9] Langan S J, Hodson M E, Bain D C, et al. A preliminary review of weathering rates in relation to their method of calculation for acid sensitive soil parent materials [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 85: 1075-1081.
- [10] Busenberg E, Clemency C. The dissolution of feldspars at 25 and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 40: 41-46.
- [11] Knauss K, Wolery T J. Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 1493-1502.
- [12] Grandstaff D. The dissolution rate of forestitic olivine from Hawaiian beach sand [A]. In: Coleman S, Dethier D, eds. Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals [C]. Sweden: Academic Press, 1986. 41-59.
- [13] Paces T. Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balances in catchments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47: 1855-1863.
- [14] Veibel M. Geochemical mass balances and weathering rates in forested water-sheds in southern Blue Ridge [J]. American Journal of Science, 1985, 285: 904-930.
- [15] Sverdrup H, Warfvinge P, Janicki A, et al. Mapping critical loads and steady state stream chemistry in the state of Maryland [J]. Environment Pollution, 1992, 77: 195-203.
- [16] Sverdrup H, Warfvinge P. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE [J]. Applied Geochemistry, 1993, 18: 273-283.
- [17] Chou L, Wallast R. Steady state kinetics and dissolution mechanisms of albite [J]. American Journal of Science, 1985, 285: 963-993.
- [18] Nugent M A, Brantley SL, Pantano C G, et al. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering [J]. Nature, 1998, 395: 588-590.
- [19] Hodson M E, Langan S J, Wilson M J. A sensitivity analysis of the PROFILE model in relation to the calculation of soil weathering rate [J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 835-844.
- [20] Sverdrup H, Warfvinge P. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1988, 38: 387-408.
- [21] Duan Lei, Hao Jiming, Ye Xuemei, et al. Study on weathering rate of soil in China [J]. Acta Scientiarum Circumstantiae, 2000, 20(Suppl): 1-7. [段雷,郝吉明,叶雪梅,等.中国土壤风化速率[J].环境科学学报,2000,20(增刊):1-7.]
- [22] Land M, Ingri J, Ohlander B. Past and present weathering rates in northern Sweden [J]. Applied Geochemistry, 1999, 14: 761-774.
- [23] April R, Newton R, Coles L T. Chemical weathering in two Adirondack watersheds: Past and present-day rates [J]. Geological Society of America Bulletin, 1986, 97: 1232-1238.
- [24] Merritts D J, Chadwick O A, Hendrick, et al. The mass balance of soil evolution on late Quaternary marine terraces, northern California [J]. Geological Society of America Bulletin, 1992, 104: 1456-1470.
- [25] Bain D C, Mellor A, Robertson-Rintoul M S E. Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland [J]. Geoderma, 1993, 57: 275-293.
- [26] Watson E B, Harrison T M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types [J]. Earth Planet Science Letters, 1983, 64: 295-304.
- [27] Bain D C, Duthie D M L, Thomson C M. Rates and processes of mineral weathering in soils developed on greywackes and shales in the southern uplands of Scotland [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 85: 1069-1074.
- [28] Brimhall G, Dietrich W E. Constructive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and



- stain in metamorphic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 567-587.
- [29] Mazzorino M J, Heinrichs H, Folster H. Holocene versus accelerated actual proton consumption in German forest soils [A]. In: Ulrich B, Pankrath J, eds. *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems* [C]. German: Reidel Publishing, 1983. 113-123.
- [30] Liu Anshu. *Soils in Guangdong* [M]. Beijing: Science Press, 1993. 54-62. [刘安世. 广东土壤 [M]. 北京: 科学出版社, 1993. 54-62.]
- [31] Li Qinbang. *Soils in Sichuan* [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1995. 72-77. [李钦榜. 四川土壤 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1995. 72-77.]
- [32] Bird M I, Chivas A R. Oxygen isotope dating of the Australian regolith [J]. *Nature*, 1988, 331: 513-516.
- [33] Vasconcelos P M, Becker T A, Renne P R et al. Age and duration of weathering by  $^{40}\text{K}$ - $^{40}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  analysis of potassium-manganese oxides [J]. *Nature*, 1992, 258: 451-455.

## REVIEW ON WEATHERING RATES IN THE CRUST WEATHERING SYSTEM

XU Hai-jin<sup>1</sup>, MA Chang-qian<sup>2</sup>

(1. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Weathering rates play a significant role in the evolution of geochemistry of the Earth's surface and region environments. The basic theories of calculation of weathering rates are the mass balance and the law of reactions between solutions and minerals. The behavior of the element in weathering is influenced by many factors including weathering of bedrock, atmospheric precipitation, runoff of water, export of biomass and anthropogenic inputs (such as fertilization). Chemical reactions between minerals and solutions contribute to the base cation release rate due to chemical weathering of silicate minerals, and the total specific rate of reaction will be the sum of the rates of the individual reactions. Three key parameters of reactions between solutions and minerals are Acidic Neutral Capacities (ANC), Base Cation/Aluminum ratio (BC/A) and Critical Loads (CL).

Methods of calculation of weathering rates mainly include PROFILE modeling; basic cation depletion; input-output budget; and Strontium isotope ratio. The PROFILE modeling is a steady-state and integrated soil chemistry model. Weathering rate of a mineral is controlled by dissolvable rate of the mineral, exposed surface area of the mineral, soil moisture saturation and soil layer thickness, and the total weathering rate is obtained by adding the contributions from all minerals. The element depletion is mostly the depletion of base cation such as Ca, Na, K and Mg. In the calculation of weathering rate, it is assumed that Ti, Zr or Nb is resistant, and thus Ti, Zr or Nb is considered to be immobile during weathering. Weathering rate is calculated as the difference between outputs and inputs, provided that the study area is in steady state. In general, the input is considered as the contribution from precipitation, while the output is calculated as the sum of river-transported dissolved fraction; river-transported suspended non-detrital fraction; and biotic nutrient net uptake. It is suggested that Sr isotope is not fractionated during biotic and chemical processes, and Sr isotopic compositions in different ecosystem exchangeable-cation pools are mixtures derived from mineral weathering reactions and atmospheric aerosol.

**Key words:** Weathering rate; PROFILE model; Input-output budgets; Base cation depletion; Sr-isotope ratio.