同步辐射 X 射线衍射光谱在地带性土壤粘粒矿物研究中的应用

张志丹¹,赵旻爽¹,张丽娜¹,刘 杭¹,李 蕊¹,盛倩男¹, 郭 聃¹,赵晓艺²,张晋京^{1*},钟双玲^{1*}

吉林农业大学资源与环境学院,吉林省生态恢复与生态系统管理省部共建国家重点实验室培育基地,吉林长春 130118
中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置实验站,北京 100049

摘 要 X射线衍射(XRD)光谱是分析十壤粘粒矿物组成的重要手段,但常规 XRD 分析存在前处理复杂、 耗时较长、光谱分辨率低、扫描不充分等问题。为此,该研究依托北京同步辐射装置(BSRF)的 4B9A 衍射实 验站,以我国东部不同气候带(即温带、亚热带、热带)的7种地带性森林土壤(棕色针叶林、暗棕壤、棕壤、 黄棕壤、黄壤、赤红壤和砖红壤)为研究对象,利用同步辐射 X 射线衍射(SR-XRD)光谱对土壤粘粒矿物组 成特征进行分析。结果表明:(1)温带土壤(棕色针叶林、暗棕壤和棕壤)质地以粘壤土为主,而亚热带土壤 (黄棕壤、黄壤和赤红壤)分布在粘土和粘壤土的分界线上;从亚热带到热带,土壤质地呈现出粘土→壤土→ 砂土的变化趋势。(2)土壤硅铝率(Sa)表现为温带土壤(5.22)>热带土壤(4.53)>亚热带土壤(4.49);同样 地, 硅铝铁率(Saf)也呈现出温带土壤(4.06)>热带土壤(3.53)>亚热带土壤(3.36)的变化规律。(3)从温带 到热带,土壤粘粒矿物中高岭石的含量增加、结晶度提高,而伊利石的含量则逐渐减少;温带土壤以2:1 型粘粒矿物为主,而热带土壤则以1:1型矿物为主:在SR-XRD光谱中鉴定出了伊蒙混层、长石两种粘粒 矿物的存在,而这两种矿物在常规 XRD 光谱中未被识别。(4)与常规 XRD 法相比,利用 SR-XRD 法分析土 壤粘粒矿物组成具有以下优势:一是前处理工作量较少,常规 XRD 法需将粘粒样品制成不同类型的载玻片 再进行测定,而 SR-XRD 法直接测定粘粒样品即可;二是光谱分辨率高,SR-XRD 法的分辨率可达到≤100 nm,从而能够检测到更多的衍射峰;三是实验效率提高,SR-XRD法的优化扫描步长可达 0.04°,比常规 XRD法增加1倍,从而提高了测试效率;四是扫描辨识度增加,SR-XRD法的看光时间可优化为4 min,是 常规 XRD 法的 2 倍, 使得样品的扫描更加充分。

关键词 SR-XRD 光谱;常规 XRD 光谱;气候带;地带性森林土壤;粘粒矿物 中图分类号: S153.6 文献标识码; A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0529-06

引 言

常规 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)光谱作为分析 方法有着悠久历史,一直被广泛应用在土壤粘粒矿物研究 中,但其存在耗时长、光源亮度低、准直性差、波长不可调、 扫描不充分等问题^[1-2],本文在应用常规 XRD 方法的基础上 引入了同步辐射 X 射线衍射(synchrotron radiation X-ray diffraction, SR-XRD)光谱方法进行对比优化分析。SR-XRD 光 谱作为一种覆盖从远红外到 X 光范围的连续光谱,具有能量

作者简介:张志丹,女,1979年生,吉林农业大学资源与环境学院副教授 赵旻爽,1996年生,吉林农业大学资源与环境学院硕士研究生 张丽娜,女,1999年生,吉林农业大学资源与环境学院本科生 张志丹,赵旻爽,张丽娜:并列第一作者 * 通讯作者 e-

范围宽、高偏振、准直性好、高纯净、亮度极高等特点,其强 度比通常阴极 X 射线管产生的 X 光高一亿倍以上,在实验 分辨率、精确度等方面较常规 XRD 光谱有了显著提高,测 量时间也大幅缩短,为土壤粘粒矿物研究提供了优化方 法^[3-4]。

粘粒矿物作为土壤固相重要组分,其种类和含量对研究 土壤属性和肥力有着重要影响^[5],以往关于粘粒矿物特性的 研究多针对耕作土壤^[5-6],对森林土壤的研究相对较少。而 气候带是根据土壤要素的纬向分布特征而划分的带状气候区 域,气候与土壤风化和形成密切相关,使得地球表面的土壤

e-mail: zhidanzhang79@163. com
e-mail: zms01574@163. com
e-mail: 2310257342@qq. com
e-mail: zhangjinjing@126. com

收稿日期: 2019-12-26, 修订日期: 2020-04-09

基金项目:国家自然科学基金项目(41471196,41801328)资助

呈现与气候带相一致的地带性分布^[7],以往从不同气候带角 度对土壤粘粒矿物特性的研究也相对不足。此外,近年来我 国对于森林建设的重视程度不断提高,《十三五规划》及《十 九大报告》均做出了"扩大退耕还林还草"的部署,全国新一 轮退耕还林总规模将扩大到近 8 000 万亩,在此背景下,森 林土壤相关研究的重要性也随之提升。本文选择了横跨中国 南北的三种气候带(温带、亚热带、热带)下的七种森林土壤 (包括棕色针叶林、暗棕壤、棕壤、黄棕壤、黄壤、赤红壤和 砖红壤),研究地带性变化对森林土壤粘粒矿物形成过程和 风化程度的影响,揭示不同气候带条件下森林土壤粘粒矿物 的变化规律,对于提高森林土壤管理能力,改善我国东部森 林土壤质量具有积极意义。

1 实验部分

1.1 研究区概况

本研究按照中国生态系统研究网络(China Ecosystem Research Network, CERN),对七种气候带区域(寒温带、中 温带、暖温带、北亚热带、中亚热带、南亚热带、热带)进行 划分,联合各地林业站根据《野外生态站用户管理办法》进行 取土,遍及7个省份,包括黑龙江、吉林、山东、江苏、贵 州、广州、海南,共计7个采样地,采样地点如表1所示。

Table 1 Sampling location information pН SOC/ TN/ 气候带 采样地点 土壤类型 采样点坐标 (H_2O) $(g \cdot kg^{-1})$ $(g \cdot kg^{-1})$ 寒温带 棕色针叶林 黑龙江 52°13′55″N: 124°45′16″E 5.01 20.71.49 中温带 41°44′21″N: 126°01′21″E 68.0 温带 暗棕壤 吉林 5.31 3.34 暖温带 棕壤 山东 36°19′21″N; 120°35′03″E 5.15 9.18 1.23 32°03′11″N: 118°51′49″E 北亚热带 黄棕壤 江苏 5.30 16.1 1.61 亚热带 中亚热带 黄壤 贵州 26°02'00"N: 108°27'55"E 4.65 21.8 2.16 南亚热带 赤红壤 广东 23°09′52″N; 113°21′16″E 4.40 7.89 0.77 19°30′54″N; 109°30′52″E 热带 热带 砖红壤 海南 4.55 17.4 1.14

采样地点信息

表 1

1.2 测定项目与方法

基本理化性质采用常规分析方法测定^[8];粘粒分离与提取:采用吸管法和筛分法测定^[8];化学组成测定:Na₂CO₃ 熔融样本后,按质量法测定二氧化硅含量,再用脱硅后的待测液,分别按照氟化钾取代-EDTA 容量法测定铝,原子吸收分光光度法测定铁^[8]。

常规 XRD 方法: 取连二亚硫酸钠一柠檬酸钠一重碳酸 钠法(DCB法)脱铁处理后的粘粒样品,分别制成 K-air, K-300, K-550, Mg-air 和 Mg-gly 五种载玻片,进行 X 辐射射 线衍射分析并保存测定结果。测试条件: X 射线衍射仪(岛津 7000型), CuKa 辐射、Ni 滤波器、电压 40.0 kV、电流 30.0 mA、扫描范围 3°~30°, 扫描步长 $0.02^{\circ[8]}$ 。

SR-XRD 方法:取粘粒样品放入厚度为 1 mm 的有机玻 璃凹槽中并进行表面整平。在中国科学院高能物理研究所同 步辐射装置 BSRF-4B9A 衍射实验站内进行同步辐射 X 射线 衍射分析并保存扫描数据。测试条件:测定能量 8 050.43 eV,对应波长 0.154 nm,前电离室计数 CH_2 ,看光时间 4 min,扫描范围 3°~30°,扫描步长 0.04°^[9]。

看光时间设定:采用步进扫描方法,每步扫描后衍射光 源补给样品能量的时间为光补给增量时间,每个扫描进程中 光补给增量时间的总和为看光时间。按此计算,常规 XRD 的看光时间为 2 min, SR-XRD 法的看光时间可达到 4 min。

1.3 数据计算及统计分析

使用 Excel 2010 进行数据统计分析,使用 MDI Jade 6.0 和 OriginPro 8 软件进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 地带性森林土壤质地分布特性

三角坐标图相比于电子表格宏语言成果在使用的便捷性 和可靠性等方面具有优势^[10],本文采用三角坐标图表示不 同气候带条件下森林土壤质地特性,如图1所示:温带土壤 (BCFS为砂粘壤土,DBS为粘壤土,BS为棕壤)质地以粘壤 土为主,BS分布在砂壤土和砂粘壤土的分界线上;亚热带三 种土壤(YBS为粘土,YS为粉粘壤土,LRS为砂粘壤土)均 分布在粘土与粘壤土的分界线上;热带土壤LS为砂粘壤土。



由图可知热带和亚热带森林土壤,从北到南呈现出粘土→壤 土→砂土的过渡趋势,其中亚热带土壤平均粘粒含量为 37.9%,最高可达41.5%。

2.2 地带性森林土壤的化学组成

从表 2 可以看出 O, Si, Al 和 Fe 是地带性森林土壤中含 量最多的四种元素。硅铝率(Sa)值和硅铝铁率(Saf)值对研 究土壤粘粒有着重要意义,可以判断粘粒矿物的组成及大体 特征、分析土壤的成土过程、说明物质的淋溶状况等。从表 2可知,各气候带土壤 Sa均值表现为温带(5.22)>热带 (4.53)>亚热带(4.49),同样 Saf均值也表现为温带(4.06) >热带(3.53)>亚热带(3.36)。Sa值越大,表明土壤脱铝现 象越严重,土壤发生了酸性淋溶;Sa越小,表明土壤富铝现 象越严重。

表 2 地带性森林土壤的化学组成 Table 2 Chemical composition of zonal forest soil

土壤类型	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	${\rm TiO}_2$	P_2O_5	MnO	LOI	Sa	Saf
棕色针叶林	66.4	14.5	3.40	1.39	0.91	3.28	2.95	0.66	0.14	0.09	5.98	4.57	3.70
暗棕壤	60.0	12.9	5.27	1.34	1.32	2.41	1.09	0.83	0.21	0.14	14.31	4.66	3.31
棕壤	74.9	11.6	2.81	0.51	0.62	3.21	2.25	0.56	0.05	0.04	3.13	6.43	5.18
黄棕壤	66.4	13.4	5.55	1.02	1.23	2.09	1.07	0.88	0.11	0.10	7.86	4.96	3.51
黄壤	61.4	17.8	6.15	0.09	0.58	2.31	0.04	0.87	0.07	0.03	10.55	3.45	2.56
赤红壤	73.6	14.6	3.80	0.06	0.16	0.55	0.03	0.66	0.04	0.01	6.39	5.05	4.01
砖红壤	68.2	15.1	4.29	0.09	0.61	2.86	0.09	0.77	0.08	0.03	7.51	4.53	3.53

2.3 地带性森林土壤的粘粒矿物组成

对各类森林土壤进行常规 XRD 扫描,选取各气候带代 表性土壤(DBS, YS, LS)的图谱进行比较,结果见图 2(其中 d 值为晶面间距,参比峰位置由使用 KaCu 波长辐射的参比 线 d 值计算得出)。由图 2 可以看出,温带森林土壤在 14.2 Å 处有衍射峰,经 K-air 处理后 14.2 Å 处衍射峰减弱,10.0 Å 处衍射峰增强说明含有蛭石^[11];在 10.1,5.1 和 3.34 Å 处有衍射峰,经 K-air 加温处理后衍射峰没有消失,表明在 温带土壤中含有伊利石^[12];在 7.2 和 3.57 Å 处有衍射峰, 经 K-550 处理后衍射峰消失,说明存在高岭石^[13];在 4.25 Å 处有衍射峰表明存在石英。稍有不同的是 BCFS 在 4.5 Å 处具有衍射峰表明存在伊蒙混层^[14]。

亚热带森林土壤在 14.2 Å 处有衍射峰, YS, LRS 在 Kair 处理后衍射峰减弱, 经 K-300 处理后衍射峰消失, 10.1 Å 处衍射峰增强,表明存在层间羟基蛭石(HIV)^[13],而 YBS 经 K-air 处理后衍射峰消失表明 YBS 中存在蛭石。在 10.1, 5.1 和 3.34 Å出现衍射峰并且在 K-air 处理加温后没有消失 表明存在伊利石。在 7.2 和 3.57 Å 处有衍射峰,经 K-550 处 理后消失,表明存在高岭石。其中 LRS 中伊利石(10.1,5.1 和 3.34 Å)衍射峰极小,高岭石(7.2 和 3.57 Å)衍射峰较 YBS 和 YS 的高岭石衍射峰强,这是因为 LRS 地处南亚热 带,粘粒矿物主要以 1:1型矿物为主。YBS 和 YS 在 4.25 Å 处存在极小的衍射峰表明存在少量石英,而 LRS 在 4.25 Å 处没有衍射峰,说明 LRS 中没有石英。

热带森林土壤 LS 在 10.1, 5.1 和 3.34 Å 处有衍射峰, K-air 处理后没有消失,表明存在伊利石,在 7.2 和 3.57 Å 处有衍射峰,经 K-550 处理后衍射峰消失,说明 LS 存在高 岭石。在 4.25 Å 处存在微弱的衍射峰表明含有少量石英。

综上所述,三种气候带森林土壤均含有伊利石和高岭石;从温带→亚热带→热带,可以发现7.2和3.57 Å 处的衍 射峰变得越来越尖锐集中,说明越往南高岭石结晶度越好, 含量越多;而伊利石含量从北到南逐渐减少,表明北方土壤 以2:1型矿物为主,南方土壤以1:1型矿物为主;温带土 壤中含有蛭石,亚热带土壤中含有 HIV,除 LRS 以外三种气 候带森林土壤均含有石英。

2.4 SR-XRD 图谱与常规 XRD 图谱对比优化分析

选取与 SR-XRD 图谱衍射峰走向及峰值最为相近的 Mgair 处理常规 XRD 图谱,进行两类图谱的对比分析(图 3)。 温带森林土壤经 Mg-air 处理后在 14.2,10.1,7.2,5.1, 4.75,4.25,3.57 和 3.35 Å 处有衍射峰,说明存在蛭石、伊 利石、高岭石、石英。与 Mg-air 不同,SR-XRD 图谱在 4.5 和 3.2 Å 处也出现衍射峰,4.5 Å 是伊利石和蒙脱石的叠加 峰,3.2 Å 是长石的特征峰^[15]。在 10.1 Å 处衍射峰很弱,在 5.1 Å 处没有衍射峰,而 3.34 Å 处的衍射峰很强表明伊利石 的含量少,石英的含量相对较多。在 7.2 与 3.57 Å 处的衍射 峰矮而宽,表明高岭石含量极少。

亚热带森林土壤经 Mg-air 处理后在 14.2, 10.1, 7.2, 5.1, 3.57 和 3.34 Å 处有衍射峰,说明存在 HIV、伊利石、 高岭石, YS、YBS 在 4.25 Å 处有衍射峰说明存在石英。与 Mg-air 不同, SR-XRD 图谱中 YBS, YS 和 LRS 在 7.2 和 3.57 Å 处的衍射峰逐渐增高,表明高岭石含量逐渐增加。在 10.1 Å 处衍射峰很弱,5.1 Å 处没有衍射峰,3.34 Å 处都有 衍射峰,但 LRS 在 3.34 Å 处的衍射峰比较弱且在 4.25 Å 处 没有衍射峰说明 LRS 中不存在石英,含有少量伊利石; YBS 和 YS 在 4.25 Å 处有衍射峰说明石英含量多,伊利石含量 少。在 4.5 和 3.2 Å 处有衍射峰,含有伊蒙混层和长石。

热带森林土壤经 Mg-air 处理后,在 10.1,7.2,5.1, 3.57 和 3.34 Å 处有衍射峰,表明存在伊利石和高岭石。与 Mg-air 不同, SR-XRD 图谱在 4.5 和 3.2 Å 处出现衍射峰, 表明存在伊蒙混层和长石。

综上所述, SR-XRD 分析结果中三种气候带森林土壤均 出现伊蒙混层(4.5 Å)和长石(3.2 Å), 而常规 XRD 图谱没 有检测出这两种矿物,另外 SR-XRD 图谱比常规 XRD 图谱 的峰更加尖锐集中,由此说明 SR-XRD 较常规 XRD 图谱辨 识度更好。





3 结 论

(1)地带性森林土壤质地分布特征为:温带土壤均以粘 壤土为主;亚热带土壤分布在粘土和粘壤土的分界线上,平 均粘粒含量为37.9%,最高达到了41.5%。热带和亚热带



Fig. 3 Comparison of SR-XRD and conventional XRD patterns

三种土壤,从北到南呈现出粘土→壤土→砂土的过渡趋势。

(2)地带性森林土壤化学组成以 O, Si, Al 和 Fe 为主, Sa 值温带(5.22)>热带(4.53)>亚热带(4.49), Saf 值为温 带(4.06)>热带(3.53)>亚热带(3.36)。

(3)从温带→亚热带→热带,高岭石结晶度更好,含量 更多;而伊利石含量从北到南逐渐减少,这符合北方土壤以 2:1型矿物为主,南方土壤以1:1型矿物为主的趋势。温 带森林土壤中含有蛭石,亚热带土壤中含有 HIV,除 LRS 以 外三种气候带土壤均含有石英。

(4)相对于常规 XRD 法, SR-XRD 法体现出四个方面的 优势:一是可以省略常规 XRD 法中制作载玻片的过程,从 而有效减轻前处理工作量;二是由于光谱分辨率可达到≪ 100 nm, SR-XRD 法能够检测到更多的衍射峰;三是 SR-XRD 法的优化扫描步长能够比常规 XRD 法增加 1 倍,测试 效率得到提高;四是 SR-XRD 法的看光时间可优化为 4 min, 从而增加扫描辨识度。虽然 SR-XRD 具有以上优势,但其测 定价格相对较高,实验站数量也较少。

References

- [1] LI Jian, LIN Cong, LIN Jian-hua, et al(黎 建,林 聪,林建华,等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2020, 36(1): 1907052.
- [2] Viennte J C, Hubert F, Ferrage E, et al. Geoderma, 2015, 241-242: 75.
- [3] Cheng Honghui, Lu Chen, Liu Jingjing, et al. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27: 72.
- [4] Carl M, Young M L. Microchemical Journal, 2016, 126: 307.
- [5] LIU Zhi-jie, HUANG Li, LI Feng, et al(刘智杰,黄 丽,李 峰,等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2018, 38(5): 563.
- [6] LIN Shao-wen, CHEN Yan-ling, LIU Shu-tang, et al(林少雯, 陈延玲, 刘树堂, 等). Acta Agriculture Boreali-Sinica(华北农学报), 2017, 32(4): 142.
- [7] Zhao Wei, Tan Wenfeng. Applied Clay Science, 2018, 162: 351.
- [8] ZHANG Zhi-dan, LUO Xiang-li, WANG Ji-hong, et al(张志丹,罗香丽,王继红,等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2016, 36 (1): 97.
- [9] NIE Zhen-yuan, ZHANG Wei-wei, LIU Hong-chang, et al(聂珍媛, 张威威, 刘红昌, 等). Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有色金属学会会刊: 英文版), 2019, 29(3): 617.
- [10] LI Jian-bo, FANG Zong-qi, JI Quan-ju, et al(李建波, 房宗启, 纪全菊, 等). Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering (排灌机械工程学报), 2016, 34(4): 339.
- [11] LIU Zhi-jie, DONG Xue, LIU Fan, et al(刘智杰,董 雪,刘 凡,等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2018, 38(2): 166.
- [12] ZHANG Zhi-guo, ZHAO Chuan, LIAO Shuai, et al(张治国,招 传,廖 帅,等). Mineral Resources and Geology(矿产与地质), 2018, 32(2): 216.
- [13] LIU Zhi-jie, DONG Xue, ZHANG Zhi-yi, et al(刘智杰,董 雪,张志毅,等). Soils(土壤), 2017, 49(4): 795.
- [14] YU Jing-wei, WEI Fen, WEN Hua-guo, et al(于景维,魏 芬,文华国,等). Journal of Henan Polytechnic University・Nature Science (河南理工大学学报・自然科学版), 2019, 38(6): 39.
- [15] ZHAN Rong, ZOU Xiao-chun, LI Fang(占 蓉, 邹筱春, 李 芳). Mud Logging Engineering(录井工程), 2012, 23(4): 1, 79.

Application of Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction Spectroscopy in the Study of Clay Minerals in Zonal Forest Soils

ZHANG Zhi-dan¹, ZHAO Min-shuang¹, ZHANG Li-na¹, LIU Hang¹, LI Rui¹, SHENG Qian-nan¹, GUO Dan¹,

ZHAO Xiao-yi², ZHANG Jin-jing^{1*}, ZHONG Shuang-ling^{1*}

- 1. College of Resource and Environmental Science, Cultivating Base National Key Laboratory of Jilin Province Ecological Restoration and Ecosystem Management, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China
- Experiment Station of Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract X-ray diffraction (XRD) spectrum is an important method to analyze the clay mineral composition of the soil, but conventional XRD analysis has some problems such as complex preprocessing, long time-consuming, low spectral resolution and insufficient scanning. So based on the 4B9A diffraction experiment station of Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF), 7 zonal forest soils (including brown coniferous forest, dark brown soil, brown soil, yellow brown soil, yellow soil, red soil and red brick soil) in different climate zones (temperate zone, subtropical zone and tropical zone) in the east of China were studied in this study. The characteristics of clay mineral composition in soils were analyzed by using synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-XRD) spectra. The results showed that: (1) the texture of temperate soil (i. e. brown coniferous forest, dark brown soil and brown soil) was mainly clay loam, while that of subtropical soil (i. e. yellow brown soil, yellow soil and red soil) was distributed on the boundary line between clay and clay loam; from subtropical to tropical, the texture of soil presented the changing trend of clay loam and sand. (2) Sa of the soil showed the trend of temperate soil (4.06) > tropical soil (3.53) > subtropical soil (3.36). (3) From the temperate zone to the tropical zone, the content of kaolinite and crystallinity of clay minerals in the soil increased, while the content of illite decreased gradually. In the temperate zone, the clay minerals, i. e. illite mixed layer

and feldspar, was identified in the SR-XRD spectrum, while was not identified in the conventional XRD spectrum. (4) Compared with the conventional XRD method, the SR-XRD method had the following advantages in the analysis of soil clay mineral composition: First, the preprocessing work was less, the conventional XRD method needed to determinate clay samples in different types of glass slides, while the SR-XRD method could directly determine clay samples; Second, the optical spectrum resolution was high, and the resolution of SR-XRD method could reach ≤ 100 nm, so more clay could be detected; Third, the optimized scanning step length of SR-XRD method could be 0.04, which was two times as that of conventional XRD method, thus improving the testing efficiency; Four, the scanning identification degree was increased, and the viewing time of SR-XRD method could be optimized to 4 minutes, which was 2 times of that of conventional XRD method, which made the scanning of samples more full.

Keywords Synchrotron Radiation X-ray diffraction spectrum; Conventional X-ray diffraction spectrum; Climatic zones; Zonal forest soil; Clay minerals

(Received Dec. 26, 2019; accepted Apr. 9, 2020)

ZHANG Zhi-dan, ZHAO Min-shuang and ZHANG Li-na: joint first authors

* Corresponding authors