

模拟酸雨对鹤山赤红壤风化过程的影响^{*}

吴 箐¹, 王诗忠², 张景书², 李 强³, 仇荣亮²

(1 中山大学地理科学与规划学院, 广东 广州 510275)

(2 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

(3 中山市环境保护局, 广东 中山 528400)

摘 要: 对鹤山赤红壤进行模拟酸雨野外淋溶实验的结果表明, 供试土壤对 $\text{pH} \geq 3.0$ 的处理具有较强的缓冲能力, 淋滤液 pH 在全过程中可保持 $\text{pH} \approx 6.0$ 。土壤系统对 K^+ 、 Na^+ 极强的净吸收作用导致二者淋失浓度在处理的中、后期为负值, 显著低于 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 。在 $\text{pH} \geq 3.5$ 处理下, 土壤次级缓冲体系可使盐基离子总淋失浓度维持在一定水平。铝仅在 $\text{pH} \leq 3.0$ 处理时溶出, 在淋滤液 $\text{pH} \approx 4.5$ 时溶出明显, 可能的缓冲机制来自土壤对 SO_4^{2-} 的吸附、次生矿物风化缓冲作用等。硅的淋失在 $\text{pH} \leq 3.5$ 处理下差异不大, 说明矿物风化缓冲机制在处理的全过程中都起了作用。鹤山赤红壤尚处在 SO_4^{2-} 吸附阶段, 对酸沉降仍有一定的缓冲能力。

关键词: 模拟酸雨; 赤红壤; 淋溶; 风化

中图分类号: X517 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05-0113-05

酸性物质随降水进入森林后, 对土壤最主要的影响是加速土壤的酸化及盐基阳离子的淋溶。土壤溶液中 H^+ 浓度的进一步增高, 会引起土壤矿物质的风化和可溶态铝浓度的增加。而土壤对酸沉降中阴离子, 特别是 SO_4^{2-} 的吸附基于电荷平衡原理, 又会降低盐基阳离子的淋溶^[1,2]。研究酸沉降对土壤理化性质的影响可以了解一个地区酸沉降对森林生态的危害程度。以往研究因野外实验条件所限, 大多采用室内模拟酸雨方法, 但这往往与田间实际情况存在较大差别。因此本实验采用田间模拟酸雨对原样土的影响, 对此进行尝试与探讨。

1 材料与方法

1.1 供试土壤的基本理化性质

供试土壤为赤红壤, 属铁铝土纲, 覆盖植被为湿地松。该土壤 pH 为 4.56, 有机质为 $16.40 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 交换性酸为 $53.77 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 总阳离子交换量 (CEC) 为 $56.64 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 可交换盐基含量为 $2.87 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 采样点布设及模拟酸雨设置

设 $\text{pH} 5.6$ 、 4.5 、 3.5 、 3.0 、 2.5 共 5 个处理, 每个处理 2 个重复, 分别对应于 10 个点。在每个点内埋设宽 30cm、长 30cm、高 50cm 且上下无底的空心 PVC 淋溶器, 淋溶酸雨自上而下渗流, 无

旁侧出流。将中科院南京土壤所生产的渗透管埋入淋溶器内土壤, 地下部分约 30cm, 管口密封, 采样时用微型泵抽取水样。模拟酸雨按 $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$: $\text{C}(\text{NO}_3^-) = 5:1$ (摩尔浓度比) 使用无二氧化碳蒸馏水配制母液, 以当地自来水配制 pH 为 5.6 (CK)、4.5、3.5、3.0、2.5 共 5 个模拟酸雨梯度。

1.3 实验方法

根据鹤山多年降水监测资料, 算得近年月均降水量以确定每月的模拟淋溶量。从 2002 年 6 月至 2003 年 2 月共计 9 个月, 每月底淋溶一次, 用喷壶均匀淋洒, 淋溶量为当月降水量 3 倍, 累积模拟降雨总量为 3900mm。淋溶速率视淋溶情况而定, 保持液面高于土壤表面 1cm。每次淋完后吸取淋滤液贮于 100ml 聚乙烯塑料瓶内以备分析, 其中 6 月份模拟降雨量较大, 取样 2 次。

2 结果与分析

2.1 土壤淋滤液 pH 的变化特点

供试土壤在相同 pH 值的模拟酸雨处理下, 淋滤液 pH 值越高且稳定, 则说明这种土壤对酸沉降的缓冲能力越强^[3]。如图 1 所示, 对于 $\text{pH} = 2.5$ 的处理, 淋滤液 pH 值相对稳定在一个较低水平 ($\text{pH} = 4.5$)。而对于 pH 为 3.0、3.5、4.5 及 5.6

* 收稿日期: 2005-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40101029); 广东省科技计划资助项目 (2002C31633)

作者简介: 吴箐 (1966年生), 女, 副教授; 通讯联系人: 仇荣亮; E-mail: eesqr1@mail.sysu.edu.cn

的不同处理，淋滤液 pH 值大都保持在较高水平上（ $\text{pH} \approx 6.5$ ），表明鹤山赤红壤对这些酸度处理具有较强的酸缓冲能力。

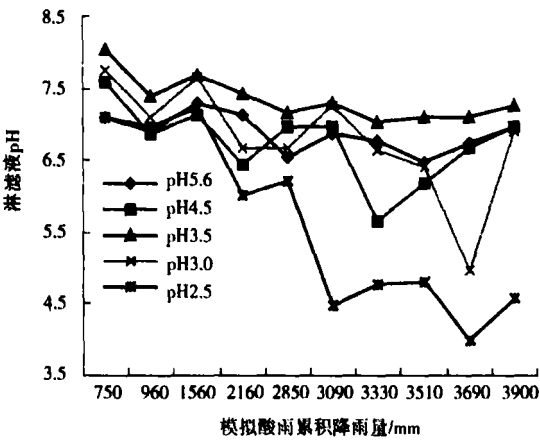


图 1 淋滤液 pH 随模拟降雨量的变化
Fig. 1 Dulative effect of SAR on pH of soil leachates

以上现象与土壤对酸沉降的初级及次级缓冲机制有关^[4]。由表 1 可知，当达到 3900mm 最大模拟

降雨量时，pH4.5 及 5.6 处理的质子输入总量远小于土壤可交换盐基含量（ $2.87\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ），赤红壤尚处在初级缓冲阶段；而 pH2.5、3.0 及 3.5 处理的累积质子输入量约等于赤红壤可交换盐基含量时，所需降雨量分别为 326、1033 及 3267mm，故在实验范围内，3 个处理中赤红壤初级和次级缓冲体系都已经发挥作用。

2.2 模拟酸雨影响下土壤交换性盐基淋失特点

在本文讨论中，淋滤液各盐基离子浓度 $C_{\text{淋滤液}}$ 与模拟酸雨（淋溶液）中相对应浓度 $C_{\text{模拟酸雨}}$ 之差为土壤中各盐基离子的淋失浓度 $C_{\text{淋失}}$ ，即 $C_{\text{淋滤液}} - C_{\text{模拟酸雨}} = C_{\text{淋失}}$ ，单位统一以溶液中正一价阳离子体积摩尔浓度表示，即 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。考虑到野外实验土壤中存在生物循环作用，土壤盐基离子的累积释放量 $C_{\text{累积}}$ 并不取 $C_{\text{淋失}}$ 的总和，而是由同一淋溶阶段各处理与 CK 处理中盐基含量的差值得得，单位以土壤中正一价阳离子质量摩尔浓度表示，即 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

表 1 不同 pH 值模拟酸雨质子累积输入量

pH 值	模拟酸雨累积降雨量/mm									
	750	960	1560	2160	2850	3090	3330	3510	3690	3900
5.6	0.005	0.007	0.011	0.015	0.020	0.022	0.023	0.024	0.026	0.027
4.5	0.066	0.084	0.137	0.190	0.250	0.271	0.292	0.308	0.324	0.343
3.5	0.659	0.843	1.370	1.897	2.503	2.714	2.925	3.083	3.241	3.426
3.0	2.083	2.667	4.333	6.000	7.917	8.583	9.250	9.750	10.250	10.833
2.5	6.588	8.432	13.702	18.972	25.033	27.141	29.249	30.830	32.411	34.255

如图 2 所示，较之 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，各 pH 处理淋滤液中 Na^{+} 和 K^{+} 的 $C_{\text{淋失}}$ 在同一降雨量时相差不大，说明酸雨 pH 对二者的释放影响不大。图 2 中 Na^{+} 、 K^{+} 两种离子的 $C_{\text{淋失}}$ 大多为负值，导致其中、后期 $C_{\text{累积}}$ 在图 2 中也表现为负值。同时图中显示 Na^{+} 离子下降趋势比 K^{+} 明显，说明土壤对 Na^{+} 的吸收速率大于 K^{+} ，这与其他研究者的室内模拟实验^[5]差异较大。笔者分析认为，由于赤红壤中 Na 和 K 元素含量不能满足旺盛的生物循环需要，淋溶液中的 K 和 Na 成为生物循环的营养源，导致淋滤液中二者浓度低于淋溶液中浓度。

从图 2 可看出，在模拟降雨量相同时， Ca^{2+} 和

Mg^{2+} 的 $C_{\text{淋失}} > 0$ 说明土壤中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有较大的淋失。Maitato^[6] 的研究表明，外源质子进入土壤将导致 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等交换性阳离子显著减少。由于受试土壤中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量甚至低于 Na^{+} ，所以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的 $C_{\text{淋失}}$ 大于 Na^{+} 的 $C_{\text{淋失}}$ 不能从土壤中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量相对较高来解释^[7]，其原因可能是在华南酸性土壤中，含 Ca、Mg 的铝硅酸盐矿物风化可提供 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ；另外，土壤中含 Na、K 的矿物较少，但 Na^{+} 浓度高于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可能是海洋源输入的缘故。

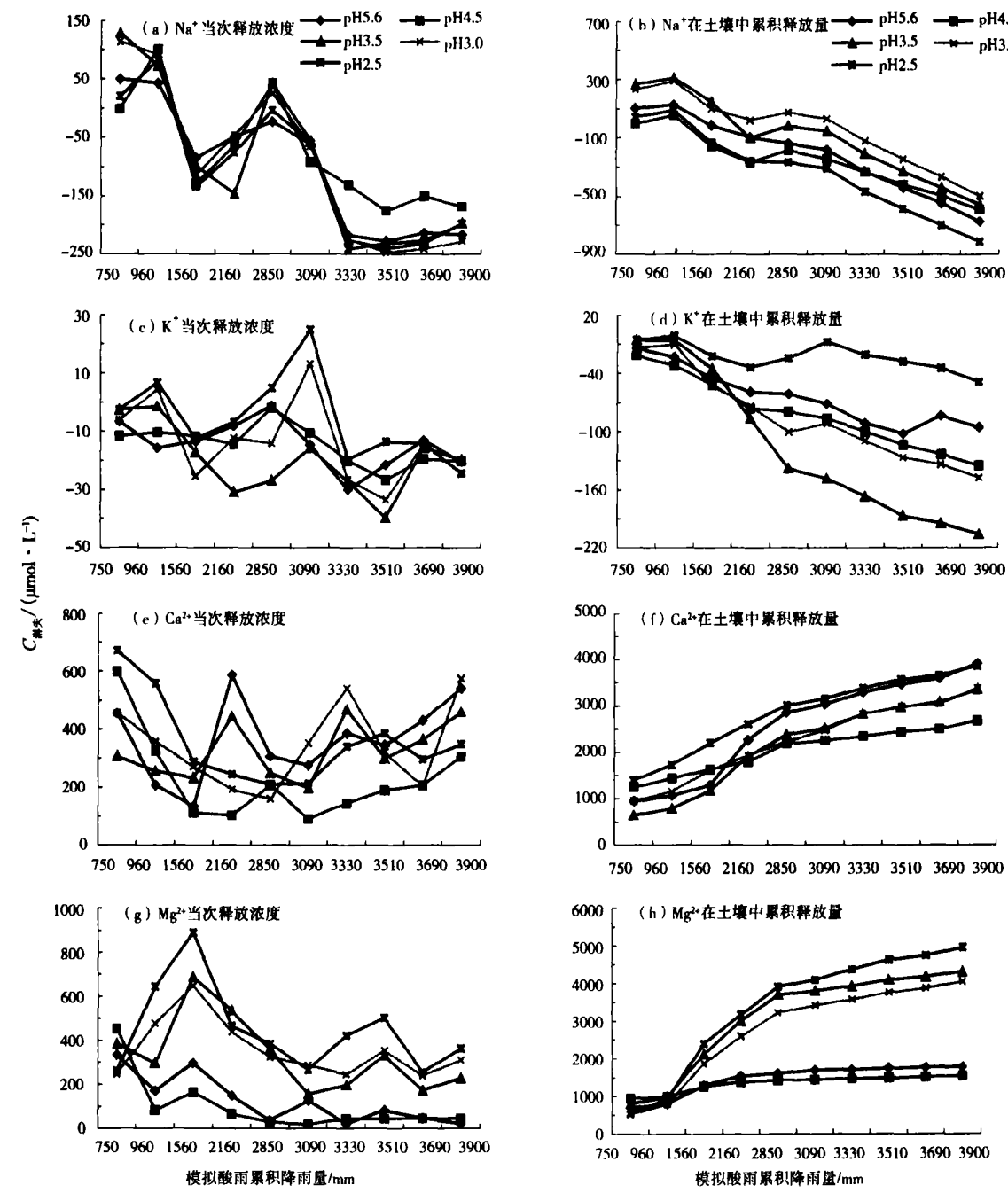


图 2 淋滤液中盐基离子当次释放浓度及土壤中盐基离子累积释放量

Fig. 2 Durable effect of SAR on the concentration changes of base cation in soil leachates and the accumulated leaching amount of base cation in soil

图 3 (a) 表明了 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 四种元素浓度之和 (M_4) 的 $C_{\text{淋失}}$ 变化情况。总体而言，处理酸度越强，淋滤液中 M_4 越大。而随模拟降雨量的增加，各处理的浓度之和越来越低，说明土壤中可供淋溶的盐基离子越来越少，但 pH3.5 以上淋滤液中盐基浓度依然维持在一定水平，也说明次级缓冲体系已发挥作用。

2.3 模拟酸雨影响下土壤 Al 的溶出特点

戒秋涛等^[8]研究表明，铝的淋失只有在 pH2.5

的酸雨下才有明显增高，在淋滤液 pH4.0 左右有一个阈值。本实验结果与此大致相同，铝的大量溶出也对应于 pH2.5 处理，但对应淋滤液 pH 值为 4.5 左右，且 pH3.0 处理下也有铝的溶出。在实验范围内，pH3.0 以上处理中铝的 $C_{\text{淋失}}$ 基本为零，没有活性铝溶出。这一现象与土壤质子缓冲反应类型有关，由于土壤进入以氧化物为主的质子缓冲范围，导致淋滤液中 Al^{3+} 含量增加^[4-9]。但在图 3 (b) 中，pH2.5 高强度质子输入后，土壤淋滤液

中 Al^{3+} 含量并没有马上增加,而是在接受一定的降雨量后才有显著的上升。分析认为,可能是土壤中其它的缓冲机制在起作用,如土壤对 SO_4^{2-} 的吸附、次生矿物风化缓冲作用等。

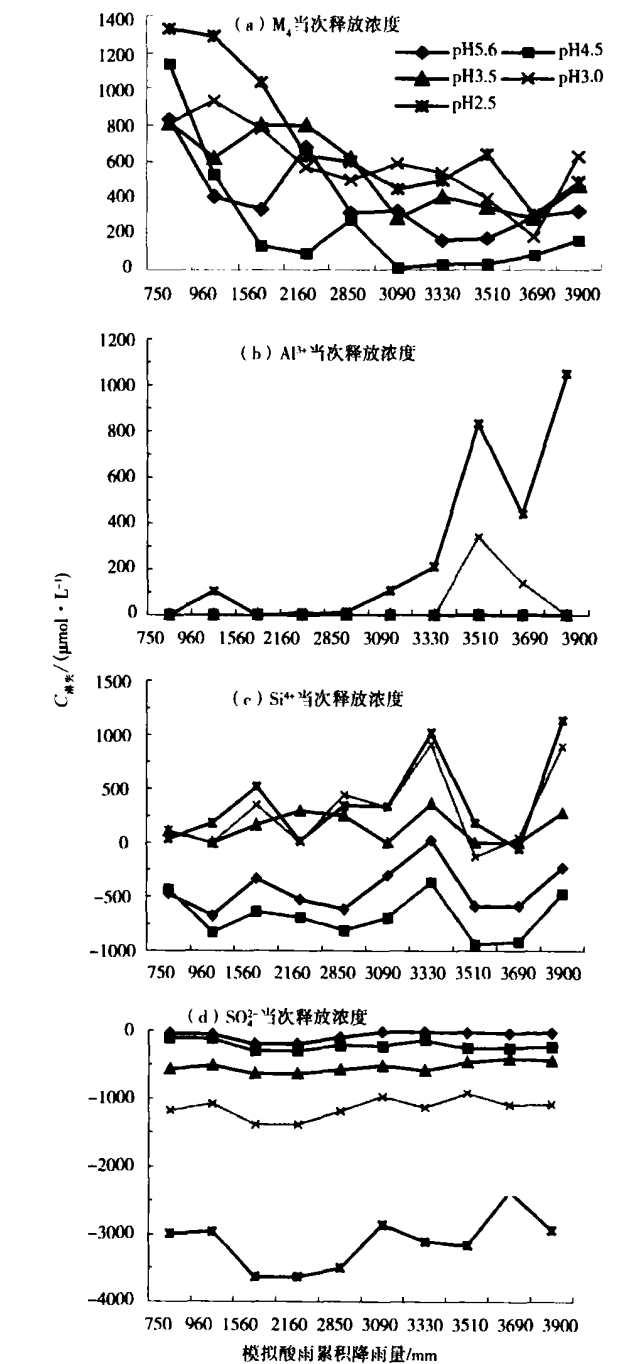


图 3 淋滤液中 M_4 , Al^{3+} , Si^{4+} , SO_4^{2-} 当次释放浓度
Fig. 3 Dulative effects of SAR on the concentration changes of M_4 , Al^{3+} , Si^{4+} and SO_4^{2-} in soil leachates

2.4 模拟酸雨影响下土壤 S 的溶出特点

由图 3 (c) 可以看出, pH4.5、5.6 处理中硅元素 $C_{\text{淋失}}$ 基本为负值。这可能是由于在整个实验范围内,这两个处理输入的质子量 (0.027、

0.343 mmol · kg⁻¹) 远小于实验所用土壤的可交换盐基量 (2.87 mmol · kg⁻¹), 此时矿物风化所起的作用较小, 可能风化释放的硅又与阳离子起化学反应, 形成难溶性化合物, 再加上生物的循环作用, 导致出现硅的亏损。而 pH2.5、3.0、3.5 处理中 $C_{\text{淋失}} \geq 0$ 说明强酸性降水更能促进土壤硅的溶出。随着降水量的增加, 总体上可以看出 pH2.5、3.0、3.5 各处理中硅的 $C_{\text{淋失}}$ 差异不大, 说明阳离子交换量低的赤红壤在处于强酸性降水淋溶下, 从淋溶一开始其矿物风化缓冲机制就起作用了。

2.5 模拟酸雨影响下土壤对 SO_4^{2-} 的吸附与解吸

如图 3 (d) 显示, 随着模拟降雨的进行, 各 pH 处理淋滤液中 SO_4^{2-} 的 $C_{\text{淋失}} < 0$ 即输入浓度大于输出浓度。同时由表 2 知在淋溶量为 3900 mm 时, 各 pH 值处理下 SO_4^{2-} 输入量都大于输出量, 且随输入量的增多其吸附量也增大, 这表明土壤吸附了模拟酸雨中大量的 SO_4^{2-} , 并且在实验范围内, 赤红壤仍然没有达到 SO_4^{2-} 吸附饱和状态。由 pH2.5、3.0 及 3.5 各处理的结果可得出这样一个结论: pH 越低, SO_4^{2-} 浓度越高越有利于土壤对 SO_4^{2-} 吸附。究竟是哪一个因子起更重要的作用, 还有待于探讨。但可以肯定的是, 鹤山赤红壤仍然对 SO_4^{2-} 有着吸附能力, 因此这也成为了鹤山赤红壤酸缓冲的一个机制。

表 2 不同 pH 模拟酸雨下赤红壤
对 SO_4^{2-} 的累积吸附量

Tab. 2 Effects of SAR with different pH on the accumulated SO_4^{2-} absorbed by lateritic red soil mmol · kg ⁻¹					
pH 值	5.6	4.5	3.5	3.0	2.5
输入量	1.07	1.61	3.44	7.50	19.69
输出量	0.55	0.44	0.36	0.99	2.06
△输入-输出	0.52	1.18	3.08	6.51	17.63

3 结 论

(1) 淋滤液 pH 值的变化与土壤对酸沉降的缓冲机制有关, 不同处理的淋滤液 pH 值之间的差异可能与周围植物盐基离子吸收、土壤生物作用有关。

(2) K^+ 和 Na^+ 的淋溶释放受淋溶酸度影响不大, 而模拟降雨量对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 影响较大。 K^+ 和 Na^+ 淋失浓度出现负值, 可能是由于其含量低, 而生物循环作用又强的原因。

(3) 在 pH < 3.0 淋溶量增加到一定程度且淋滤液 pH 值达到 4.5 左右后, 活性铝开始溶出,

在 pH2.5处理时更加明显。这表明强酸处理下鹤山赤红壤已进入氢氧化铝缓冲作用。

(4) 硅的淋失变化较平缓，因为土壤矿物风化酸缓冲机制从淋溶一开始就发挥了作用。

(5) 在实验范围内，鹤山赤红壤尚处于 SO_4^{2-} 吸附阶段，表明 SO_4^{2-} 对酸沉降有缓冲作用；淋溶液 pH 越低， SO_4^{2-} 浓度越高越利于土壤对 SO_4^{2-} 吸附，但主要作用因子尚不清楚。

参考文献:

[1] 康敏捷. 模拟酸雨对莲花池森林土壤阳离子之淋溶作用[J]. 中国农业化学会志, 1996 34(1): 41 -53.

[2] RAMO ERVID. Acid - induced Leaching of Elements from Cultivated Soils [J]. Annales Agriculture fenniae 1991, 30(3): 331 -344.

[3] 陈照喜. 土壤对不同酸度酸沉降的缓冲作用研究 [J]. 环境科学与技术, 1995 4 14 -16

[4] 仇荣亮, 董汉英, 吕越娜, 等. 南方土壤酸沉降敏感性研究——盐基淋溶与缓冲机理[J]. 环境科学, 1997 18(5): 23 -27.

[5] 杨平. 模拟酸雨条件下土壤离子释放特征与机制研究—以我国南方几种土壤为例[D]. 中山大学, 1997

[6] MAITAT O, BOUDOT JP, MERLET D et al. Aluminium Chemistry in Two Contrasted Acid Forest Soils and Headwater Streams Impacted by Deposition Vosgas Mountains N. E. France[J]. Water Air and Soil Pollution 2000 117(1 -4): 217 -243

[7] 愈元春, 丁爱芳. 模拟酸雨对土壤酸化和盐基迁移的影响[J]. 南京林业大学学报, 2001, 25(2): 39 -42

[8] 戎秋涛, 杨春茂, 徐文彬. 模拟酸雨对浙东北红壤中盐基离子和铝的淋失影响研究[J]. 环境科学学报, 1997 17(1): 32 -37.

[9] 仇荣亮, 吴箐, 吕越娜, 等. 我国南方主要酸沉降区土壤中铝的释放与缓冲作用[J]. 环境化学, 1998 17 (2): 143 -147.

The Effect of Simulated Acid Rain on Weathering Process of Lateritic Red Soil in Heshan Guangdong Province

WU Qing¹, WANG Shi-zhong², ZHANG Jing-shu², LI Qing³, QIU Rong-liang²

(1 School of Geographical Science and Planning Sun Yat sen University, Guangzhou 510275 China
2 School of Environmental Science and Engineering Sun Yat sen University, Guangzhou 510275 China
3 Zhongshan Environmental Protection Bureau Zhongshan 528400 China)

Abstract According to the field leaching experiment of lateritic red soil in Heshan using simulated acid rain (SAR), when treated by SAR of $\text{pH} \geq 3.0$ the selected soil showed an effective buffering capacity with the overall pH values of soil leachates maintained at about 6.0 Due to a strong net - absorption in soil system, the concentrations of K^+ and Na^+ washed away were always negative values during the intermediate and later stage of the experiment which were remarkably less than those of Ca^{2+} and Mg^{2+} . When treated by SAR of $\text{pH} \geq 3.5$ the total concentrations of base cations washed away were maintained by the secondary buffering system of soil at a stable level The leaching of Al^{3+} was observed only when treated by SAR of $\text{pH} \leq 3.0$ and however became obvious when the leachates pH values got close to 4.5 which might probably resulted from the buffering systems such as the absorption of SO_4^{2-} by soil and the buffering of secondary minerals The leaching concentrations of Si didn't vary too much when treated by SAR of $\text{pH} \leq 3.5$ indicating that the buffering system of mineral weathering functioned in the whole treatment The lateritic red soil in Heshan is still in a stage of SO_4^{2-} absorption resulting in its buffering capacity of acid deposition to some degree

Key words Simulated acid rain (SAR); Lateritic Red Soil Leaching Weathering