

清华大学学术专著

酸沉降临界负荷及其应用

郝吉明 谢绍东 段 雷 叶雪梅 著

清华大学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了酸沉降临界负荷的概念、确定临界负荷的步骤与标准、计算临界负荷方法的基本理论和获取参数的基本方法及其手段,介绍了稳态和动态酸化模型、生态系统对酸沉降的敏感性及其评价方法。着重论述了作者基于生态系统在临界状态时淋溶液中碱度产生的静态质量平衡而建立的计算临界负荷的稳定状态质量平衡法,以及通过引入 Arrhenius 关系式考虑环境温度对临界负荷的影响和用加权平均的方法考虑土壤质地、土地利用方式及降雨量的影响而改进的估算酸沉降临界负荷的方法。同时给出了方法的计算示例和利用 GIS 对中国酸沉降临界负荷的区划结果,以及临界负荷在国内外酸沉降控制决策中的应用。

本书可供从事污染控制和环境规划的科研和管理人员参考,也可作为环境科学、环境工程专业研究生的教学参考书。

前 言

20 世纪 50 年代欧洲斯堪的那维亚半岛的酸雨研究揭开了现代酸雨研究的始篇。1967 年瑞典科学家 Oden 在国家主导日报《Dagens Nyheter》上指出,欧洲自 50 年代以来降水酸度正不断增加,酸雨危及土壤和水生生态系统,呼吁国际社会更多地关注由不断增加的含硫和含氮化合物进入大气而带来的危害。1972 年酸雨作为国际性环境问题首先由瑞典在斯德哥尔摩召开的联合国人类环境会议上提出,瑞典政府做了环境酸化的主题报告,向全世界告知了酸雨的危害,阐述了酸雨及致酸物质的越境迁移。于是,缔结国际公约成为各国酸雨控制对策的重要组成部分。1979 年由 33 个国家,包括加拿大和美国,签定了长距离跨国大气污染公约(LRTAP)。公约就广泛的原则规定了成员国的联合研究行动,但没有规定任何具体措施来减少酸雨。1985 年欧洲 20 多个国家在芬兰的赫尔辛基签定了硫排放控制协定,要求所有缔约国应以 1980 年的硫排放量为基础,最迟到 1993 年将其硫的年排放量或跨国通量削减 30%。但这种排放控制方案主要是基于等比例削减,缺乏科学依据。1987 年在保加利亚的索非亚,欧洲 25 个国家签署了另一份议定书,要求各国到 1995 年把氮氧化合物的排放量冻结在 1987 年的水平。

为了寻求有效控制排放的可行的、科学的方法,人们试图将削减方案同生态系统缓冲和耐受酸沉降的能力相联系。1983 年,美、加进行越境污染物控制谈判时,加拿大科学家提出了水体中硫酸盐沉降的“目标负荷”概念,用一个沉降量的上限保护除最敏感湖泊外的所有其他湖泊生态系统。此概念在斯堪的那维亚得到进一步发展,于 1986 年由北欧学者提出了临界负荷的概念,旨在估算出多少酸性物质输入到森林土壤、地下水和地表水后不致超过系统产生的碱度。由于它能够回答将酸沉降控制在何种水平才能保护生态系统免受其害,因此逐渐为广大研究人员和各国政府所接受,成为制定酸沉降控制方案的指导方针。

1991 年 3 月,欧洲经济委员会的 34 个国家在关于可持续发展的卑尔根会议上达成共识,认为以酸沉降临界负荷作为制定酸沉降控制方案的基本准则是削减二氧化硫和氮氧化物排放的最经济有效的手段。1994 年 6 月,28 个国家在奥斯陆签署了第二个削减二氧化硫排放量的协议书,要求缔约国于 2005 年前使硫沉降超过临界负荷的量比 1990 年降低 60%。这是人类历史上首次在削减排放的协商中基于临界负荷确定控制目标。1999 年,20 个国家在瑞典哥德堡签署了新的议定书,将缓解环境酸化、富营养化和地面臭氧纳入集成的统一战略,

对 4 种主要污染物制定了 2010 年国家排放限值。

我国自“七五”以来先后对部分地区开展了酸沉降临界负荷研究,“七五”期间主要集中于四川、贵州两省,“八五”期间将“酸沉降及其影响和控制技术研究”列为国家科技攻关项目,对南方各省的酸沉降临界负荷进行了系统研究,并在国内首次将酸沉降临界负荷作为制定控制规划的科学依据应用于“柳州地区酸沉降综合防治示范研究”中。另一个基于临界负荷制定酸沉降控制策略的典型事例,是根据我国《大气污染防治法》划分的酸雨控制区,在划分过程中将硫沉降量是否超过临界负荷作为划定酸雨控制区的三条标准之一。

清华大学从 1991 年开始酸沉降临界负荷的研究。首先集中于典型地区——柳州,根据该地区水域、土壤和生态系统对酸沉降的敏感性,应用稳定状态质量平衡法和动态模拟法计算了该地区酸沉降临界负荷,并探讨了确定酸沉降临界负荷的理论基础,在估算临界负荷的过程中充分考虑了区域固有的属性如气候、土壤质地等对土壤风化的影响。在“我国酸雨及二氧化硫控制区划分研究”中,对确定酸沉降临界负荷的方法和我国酸沉降临界负荷区划进行了系统的研究,建立了稳定质量平衡法完整系统的理论体系,充分考虑环境温度、土壤质地、土地利用方式及降雨量的影响,使基于控制土壤风化和土壤演变的母体矿物为基础估算酸沉降临界负荷的方法实现了量化,并将该方法与地理信息系统(GIS)相结合,对我国酸沉降临界负荷进行了区划。

为推动临界负荷研究的深入,中国自然科学基金委先后资助“酸沉降临界负荷在中国酸雨控制中的应用”及“中国氮沉降(酸化和富营养化)临界负荷研究”两项研究,从我国控制二氧化硫和氮氧化物污染的需要出发,针对土壤和地表水酸化机理,从理论与实验相结合的角度开展系统研究。

作为上述研究的承担者,深信信息的交流与分享是促进科学研究进步与发展的动力,我们有责任总结目前国内外酸沉降临界负荷研究方法的进展、应用以及我们积累的成果与方法,供领导部门决策时参考,并求教于同行专家,这便成为编著本书的动力。全书共分 10 章,包括确定酸沉降临界负荷的步骤、标准、计算方法和酸化模型,各类参数的测量与收集,计算实例及在酸沉降控制中的应用,不确定性与准确度探讨。全书力图将酸沉降临界负荷的理论研究与控制致酸物质的决策相关联。

本书的内容主要基于作者完成的上述研究,系集体讨论、分工执笔,最后由谢绍东统稿,由郝吉明定稿。该书的出版得到清华大学学术专著基金资助并得到清华大学出版社的支持,柳萍女士对本书的审查和加工做了很多工作,在此一并致以衷心谢意。

酸沉降临界负荷研究是涉及多学科的复杂问题,限于作者的能力,若有疏漏及不当之处,恳请各位同行及专家指正。

本书符号说明

酸沉降临界负荷的概念于 20 世纪 80 年代初提出,至今还不到 20 年时间,其中有些问题尚无定论,所用物理量的符号还未统一。考虑到目前的现状和国内外同行的习惯,本书仍用同行们惯用的符号表示一些物理量,现作如下说明:

CL(AC)——酸度临界负荷, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$[\text{BC}]_0^*$ ——工业化前不含海盐的盐基阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+)浓度, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-3}$

BC_0^* ——工业化前不含海盐的盐基阳离子通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

BC_L^* ——已校正海盐输入的盐基阳离子淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

BC_w ——土壤矿物风化产生的盐基阳离子速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

BC_U ——植物吸收盐基阳离子速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$[\text{ANC}]_{\text{crit}}$ ——临界酸中和容量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-3}$

Q ——平均年径流量, $\text{m}^3 \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

BC_D^* ——不含海盐的盐基阳离子沉降速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

BC_t^* ——当前不含海盐的盐基阳离子通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$[\text{BC}]_t^*$ ——当前不含海盐的盐基阳离子浓度, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-3}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ ——工业化前不含海盐的 SO_4^{2-} 的浓度, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-3}$

$\text{SO}_4^*_0$ ——工业化前不含海盐的 SO_4^{2-} 通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_t^*$ ——当前不含海盐的 SO_4^{2-} 的浓度, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-3}$

$\text{SO}_4^*_t$ ——当前不含海盐的 SO_4^{2-} 通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$\text{SO}_4^*_{\text{I}}$ ——不含海盐的 SO_4^{2-} 淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

S_D^* ——校正海盐后的硫沉降量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

AC_D ——酸沉降输入酸度的通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

AC_N ——生态系统中因植物吸收氮和硝化输入酸度的速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

AC_U ——盐基阳离子吸收产生酸度的速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

ANC_w ——土壤矿物风化供给碱度的速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

ANC_{EX} ——盐基阳离子交换产生碱度的速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

ANC_L ——径流输出的碱度,即碱度淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$\text{NH}_4^*_D$ —— NH_4^+ 的沉降速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

- NO_3D —— NO_3^- 的沉降速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 NH_4L —— NH_4^+ 的淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 NO_3I —— NO_3^- 的淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_D ——氮的沉降量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_F ——生物固氮速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_U ——植物生长吸收氮的速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_Im ——氮的矿化速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_De ——氮的反硝化速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_Ad ——氮的吸附速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 N_L ——氮的淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\text{CL}(\text{N})$ ——氮临界负荷, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\text{CL}(\text{S}+\text{N})$ ——硫和氮的临界负荷, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\text{NO}_{3,\text{I crit}}$ —— NO_3^- 淋溶速率的临界值, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 K_DF ——森林内钾沉降速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\text{NH}_{4\text{Im}}$ —— NH_4^+ 的矿化速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\text{NH}_{4\text{Ni}}$ —— NH_4^+ 的硝化速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\text{Al}_\text{I crit}$ ——临界铝离子淋溶速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $R((\text{Ca}+\text{Mg}+\text{K})/\text{Al})_\text{crit}$ ——临界 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 与 Al^{3+} 摩尔比率
 Θ ——土壤含水量, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
 X ——元素 X 的总量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2}$
 X_D ——元素 X 的大气沉降量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 X_W ——元素 X 的化学风化速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
 $[\text{X}]$ ——X 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 R_W ——由风化产生 ANC 的速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 R_EX ——由阳离子交换产生 ANC 的速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 R_BC ——盐基阳离子吸收产生酸度的速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 R_N ——通过氮反应和吸收产生 ANC 的速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 $R_{\text{NO}_3^-}$ —— NO_3^- 的吸收速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 R_{Ni} ——硝化速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 $R_{\text{NH}_4^+}$ —— NH_4^+ 的吸收速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$
 DOC ——溶液中溶解的有机碳浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
 K_w ——水的离解平衡常数
 $R_{\text{N,max}}$ ——从土壤层溶液吸收的最大氮吸收速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$

- r_j ——第 j 种矿物风化产生盐基阳离子的速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}$
- k_{H^+} ——矿物与 H^+ 反应的速率常数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ——矿物与 H_2O 反应的速率常数, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- $n_{\text{H}^+}, n_{\text{CO}_2}$ ——各个风化反应的反应级数
- $f_{\text{H}^+}, f_{\text{H}_2\text{O}}$ ——产物遏制速率降低因子
- $C_{\text{Al}^{3+}}, C_{\text{BC}}$ 和 C_{R^-} ——溶解衰减饱和系数, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $x_{\text{BC}}, y_{\text{BC}}$ 和 z_{BC} ——反应级数
- $[\text{R}^-]$ ——溶液中游离的有机配位体的浓度, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-3}$
- A_{exp} ——矿物暴露表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
- θ ——土壤湿饱和度
- w_i ——在土壤层矿物基质中矿物 i 所占的质量分数
- z ——土壤层的厚度, m
- k_T ——温度 T 时的风化反应速率常数
- k_8 —— 8°C 时的风化反应速率常数
- E_A ——活化能, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
- R ——理想气体常数, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- A ——Arrhenius 指前因子, 通常取 3600K
- T_{lab} ——实验室测定速率常数时的温度, K
- T_{soil} ——土壤的实际温度, K
- r_{lab} ——实验室测定的反应速率, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
- r_{soil} ——土壤中实际的反应速率, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
- $X_{\text{H}^+}, X_{\text{Al}^{3+}}, X_{\text{BC}}$ ——分别为 H^+ 、 BC 和 Al^{3+} 在阳离子交换基质上的可交换分数
- $K_{\text{H}^+/\text{Al}^{3+}}$ —— H^+ - Al^{3+} 交换的选择性系数
- $K_{\text{H}^+/\text{BC}}$ —— H^+ - BC 交换的选择性系数
- P ——年平均降水量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
- $\text{ANC}_l, \text{ANC}_{\text{prec}}$ ——径流和降水中的 ANC, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $\text{SO}_4^*_{\text{D}}, \text{NO}_3^*_{\text{D}}$ ——大气 SO_4^2- 、 NO_3^- 沉降通量, $\text{kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 上标 * 表示由非海盐源的沉降, 下标 D 表示沉降
- X_E ——元素 X 的叶面渗析量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
- X_{Im} ——元素 X 的矿化速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
- X_U ——元素 X 的吸收速率, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
- W_U ——水的吸收速率, $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
- ρ ——土壤密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- PS ——剩余降水量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$

f_N ——土壤硝化因子,其值在 0~1 范围内

K_{Gibb} ——水铝矿溶解常数

$K_{\text{H}^+/\text{BC}^{2+}}$ 、 $K_{\text{Al}^{3+}/\text{BC}^{2+}}$ ——分别为 H^+ -BC 交换和 Al^{3+} -BC 交换的 Gaines-Thomas 选择性系数

A_j ——第 j 土壤层的表面积, m^2

z_j ——第 j 土壤层的厚度, m

Θ_j ——第 j 土壤层的平均含水量, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$

A_{j+1} ——第 $j+1$ 土壤层的表面积, m^2

P_{j-1} ——从第 $j-1$ 层以上的土壤层到第 j 土壤层的渗流通量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$

E_j ——第 j 土壤层的实际蒸发蒸腾通量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$

P_j ——从第 j 土壤层到第 $j+1$ 层以下的土壤层的渗流通量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$

L_j ——第 j 土壤层的侧向流通量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$

H_D ——干沉降放大因子

BC_{WD} ——开阔陆地上的盐基阳离子湿沉降量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

w_{Coarse} ——大于 $250\mu\text{m}$ 的粗砂的质量分数

w_{Sand} ——土壤粒径大小为 $60\sim 250\mu\text{m}$ 的砂的质量分数

w_{Silt} ——土壤粒径大小为 $2\sim 60\mu\text{m}$ 的淤泥的质量分数

w_{Clay} ——土壤粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的黏土的质量分数

E_s ——土壤吸附 SO_4^{2-} 的量, $\text{meq} \cdot (\text{kg 土})^{-1}$

E_{max} ——土壤吸附 SO_4^{2-} 的最大容量, $\text{meq} \cdot (\text{kg 土})^{-1}$

C_{-} ——半饱和常数, $\text{meq} \cdot \text{m}^{-3}$

$x_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $x_{\text{Al}^{3+}}$ 和 x_{H^+} —— Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 H^+ 的交换分数

k_R ——年平均树干体积增长速率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

K_R ——年平均树干质量增长速率常数, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

ρ_{St} ——树干木材的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$f_{\text{Br/St}}$ ——树枝对树干的质量比, $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Na_i ——穿透雨中 Na^+ 通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

Na_r ——降水中 Na^+ 通量, $\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

$[\Psi^*]$ ——活化中间配合物的浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}$

k' ——活化中间配合物的衰减速率常数, s^{-1}

r ——单位面积上矿物的反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

f, p, s, q, v ——化学反应方程的计量系数

a_i ——矿物表面规则固溶物中物质 i 的活度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}$

N ——分割系数,与 Freundlich 吸附等温式的指数有关,表示该规则固溶体的反

应偏离理想基元反应的程度

a_i ——溶液中溶解物质 i 的活度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}$

γ_{Ψ^*} ——表面活化配合物的活度系数

ΔH ——固溶体中各组分混合的焓变, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$

x ——矿物表面固溶物中成分 i 的摩尔分数

R ——气体常数, $8.31 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

σ ——矿物表面反应位点的面积与总面积的比

l ——反应层厚度, m

M ——矿物的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

k'_i ——第 i 个反应的速率常数

K_{Ψ^*} ——反应物和活化表面配合物之间的平衡常数

n, nn, x, y, w, yy, vv ——表观反应级数

$n_{\text{org } i}$ ——土壤溶液中矿物和第 i 种有机酸反应的表观反应级数, 迄今为止实验测定的值都是 0.5

n_{CO_2} ——土壤溶液中矿物和 CO_2 反应的表观反应级数

$k_{\text{org } i}$ ——土壤溶液中矿物和第 i 种有机酸反应的反应速率常数

k'_{H^+} ——与 H^+ 反应的反应速率常数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

k'_{OH^-} ——与 OH^- 反应的反应速率常数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

$k'_{\text{H}_2\text{O}}$ ——与 H_2O 反应的反应速率常数, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

k_{CO_2} ——与 CO_2 反应的反应速率常数, $\text{keq} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

p_{CO_2} ——土壤溶液中 CO_2 的分压, atm

a_{BC} ——盐基阳离子的活度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

a_{H^+} —— H^+ 的活度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$a_{\text{Al}^{3+}}$ —— Al^{3+} 的活度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$a_{\text{org } i}$ ——第 i 种有机酸的活度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

r ——矿物风化的反应速率, $\text{keq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 酸沉降对生态系统的影响	1
1.2 生态系统对酸沉降的敏感性	6
1.3 酸沉降临界负荷	18
1.4 敏感性、临界负荷和目标负荷间的关系	26
参考文献	27
第 2 章 确定临界负荷的基本步骤与临界化学标准	32
2.1 酸沉降临界负荷的定义与表示方法	32
2.2 确定临界负荷的途径	34
2.3 确定临界负荷的基本步骤	36
2.4 指示生物	39
2.5 描述不同生态系统临界状态的标准	40
参考文献	43
第 3 章 计算酸沉降临界负荷的方法	46
3.1 概述	46
3.2 稳定状态水化学方法	47
3.3 稳定状态质量平衡方法	49
3.4 稳态酸化模型	69
3.5 基于土壤矿物风化速率的半定量方法	70
3.6 动态模拟法	73
参考文献	78
第 4 章 酸化模型	82
4.1 MAGIC 模型	82
4.2 PROFILE 模型	100
4.3 MACAL 模型	114
4.4 SAFE 模型	116

4.5 SMART 模型	122
4.6 ILWAS 模型	131
参考文献	146
第 5 章 数据测量与收集	148
5.1 各方法所需数据	148
5.2 数据获得的基本途径	153
5.3 数据测量与估算	154
参考文献	183
第 6 章 土壤风化速率的确定	185
6.1 概述	185
6.2 风化速率的实验室测定	187
6.3 质量平衡法确定土壤的风化速率	193
6.4 流域衡算研究确定土壤风化速率	200
6.5 铈同位素法确定土壤风化速率	206
6.6 化学风化速率的理论计算	208
6.7 经验方法确定土壤风化速率	220
6.8 中国土壤风化速率的区划	226
参考文献	230
第 7 章 酸沉降临界负荷计算示例	234
7.1 稳定状态水化学方法示例	234
7.2 稳定状态质量平衡方法示例	235
7.3 动态模拟方法示例	254
参考文献	267
第 8 章 中国酸沉降临界负荷区划	268
8.1 用半定量方法进行中国土壤酸沉降临界负荷区划	268
8.2 用稳定状态质量平衡法进行中国土壤酸沉降临界负荷区划	281
8.3 用稳定状态水化学方法进行中国地表水酸沉降临界 负荷区划	321
参考文献	324

第 9 章 临界负荷在酸沉降控制中的应用	331
9.1 酸沉降目标负荷的确定	332
9.2 临界负荷在国外酸沉降控制中的应用	345
9.3 临界负荷在中国酸沉降控制中的应用	349
参考文献.....	355
 第 10 章 不确定性与准确度探讨	357
10.1 临界化学值的不确定性	357
10.2 输入参数的不确定性	360
10.3 计算方法的不确定性	362
10.4 临界负荷区划中的不确定性	365
10.5 最小准确度要求	366
参考文献	367
 索引	370

Contents

Chapter 1	Introduction	1
1.1	Effects of acid deposition on ecosystems	1
1.2	Sensitivity of ecosystems to acid deposition	6
1.3	Critical load of acid deposition	18
1.4	Relationship among sensitivity, critical load, and target load	26
	References	27
Chapter 2	Essential procedures and chemical criteria for critical load estimation	32
2.1	Definition and expression of critical load of acid deposition	32
2.2	Approaches of critical load estimation	34
2.3	Essential procedures for critical load estimation	36
2.4	Biological indicators	39
2.5	Criteria for describing critical state for different ecosystems	40
	References	43
Chapter 3	Methods of critical load calculation	46
3.1	Introduction	46
3.2	Steady-State Water Chemistry method	47
3.3	Steady-State Mass Balance method	49
3.4	Steady-State acidification models	69
3.5	Semi-quantitative method based on soil mineral weathering rates	70
3.6	Dynamic modeling methods	73
	References	78

Chapter 4	Acidification models	82
4.1	MAGIC model	82
4.2	PROFILE model	100
4.3	MACAL model	114
4.4	SAFE model	116
4.5	SMART model	122
4.6	ILWAS model	131
	References	146
Chapter 5	Parameters measurement and collection	148
5.1	Parameters required by different methods	148
5.2	Basic approaches of parameters acquisition	153
5.3	Parameters measurement and estimation	154
	References	183
Chapter 6	Estimation of soil mineral weathering rates	185
6.1	Introduction	185
6.2	Weathering rates estimation through laboratory experiments	187
6.3	Weathering rates estimation using mass balance method	193
6.4	Weathering rates estimation from catchment budget studies	200
6.5	Weathering rates estimation from strontium isotope studies	206
6.6	Theoretical calculation of weathering rates	208
6.7	Weathering rates estimation through empirical methods	220
6.8	Mapping of weathering rates for Chinese soils	226
	References	230
Chapter 7	Examples of critical load calculation	234
7.1	Example for Steady-State Water Chemistry method	234
7.2	Example for Steady-State Mass Balance method	235

7.3	Example for Dynamic modeling method	254
	References	267
Chapter 8	Mapping critical loads of acid deposition in China	268
8.1	Mapping critical loads of acid deposition for Chinese soils through semi-quantitative method	268
8.2	Mapping critical loads of acid deposition for Chinese soils through SMB method	281
8.3	Mapping critical loads of acid deposition for Chinese surface waters through SSWC method	321
	References	324
Chapter 9	Application of critical load in acid deposition control	331
9.1	Estimation of target loads of acid deposition control	332
9.2	Application of critical load in overseas acid deposition control	345
9.3	Application of critical load in acid deposition control in China	349
	References	355
Chapter 10	Uncertainties and precision of critical load estimation	357
10.1	Uncertainties of chemical criteria	357
10.2	Uncertainties of input parameters	360
10.3	Uncertainties of estimation methods	362
10.4	Uncertainties of critical load mapping	365
10.5	Requisition of the lowest level of precision	366
	References	367
Index		370

第 1 章 绪 论

“酸雨”是一个通用术语,用于表示氮、硫氧化物及其反应产物所引起的污染。氮、硫氧化物主要是由化石燃料燃烧产生并排放的,如在燃煤电站、汽车燃油和工业生产过程中产生。排放的 SO_x 和 NO_x 可能在大气中长距离传输、转化并且沉降到远离污染源的地方,甚至在离污染源非常遥远的地区也发现有酸沉降。排放出的气体对靠近污染源排放地区的直接影响相当重要,但距污染源更远的地区也可能遭受酸沉降的危害。因此,酸沉降现已成为重大的全球环境问题。我国是继欧洲、北美之后在世界上出现的第三大片酸雨区。20 世纪 70 年代以来,欧洲、北美和日本等发达国家先后开展了大规模的酸雨研究。我国酸雨监测和研究起步较晚,1974 年从北京西郊开始,1979 年在上海、南京、重庆、贵阳等城市相继开展,1982 年全国开展普查,“七五”和“八五”期间均列为国家环保科技攻关课题。综合国内外的研究状况,对酸沉降的研究主要集中在酸沉降的来源、成因、影响和控制对策等方面。研究酸沉降对生态系统的影响,首先考察的是酸沉降对土壤、地表水、地下水、森林、农作物、水生动物、陆生动物以及材料、构筑物等的影响^[1~3],使人们认识到酸沉降对生态系统的危害。在酸沉降的作用下,敏感性土壤和地表水会逐渐酸化,危害陆地和水生生态系统。由于酸雨危害面积大,其潜在影响又难于估计,因此必须把研究重点集中在对酸沉降敏感的地区。于是,开展了对自然生态系统的敏感性分区。在未定量描述酸沉降负荷与系统响应间的关系时,敏感性分区能为控制决策者们提供哪些区域应重点保护,哪些区域可暂缓控制,这些是制订控制方案时的有力依据。然而,这仅仅是停留在定性的阶段,没有一个控制量的标准。因此,必须对酸沉降量确定一个对生态系统最敏感部分不造成长期危害的最高允许标准。于是,提出了临界负荷的概念并开展了研究工作。在运用临界负荷进行控制对策的研究过程中,又提出了目标负荷的概念。本章介绍酸沉降危害、敏感性评价和酸沉降临界负荷概念的产生。

1.1 酸沉降对生态系统的影响

大量调查和研究表明,酸沉降对陆域及水域生态系统、材料及文物古迹、人体健康能产生不同程度的影响^[1~12],其危害已越来越明显。对土壤、水生生态

系统的影响是酸沉降危害的重要表现,对陆生、水生生物的影响在一定程度上也是通过这两者间接作用的。因此酸沉降对土壤和水体的作用一直是研究者们关注的焦点。酸沉降对土壤和水体的影响过程可用图 1-1 表示。

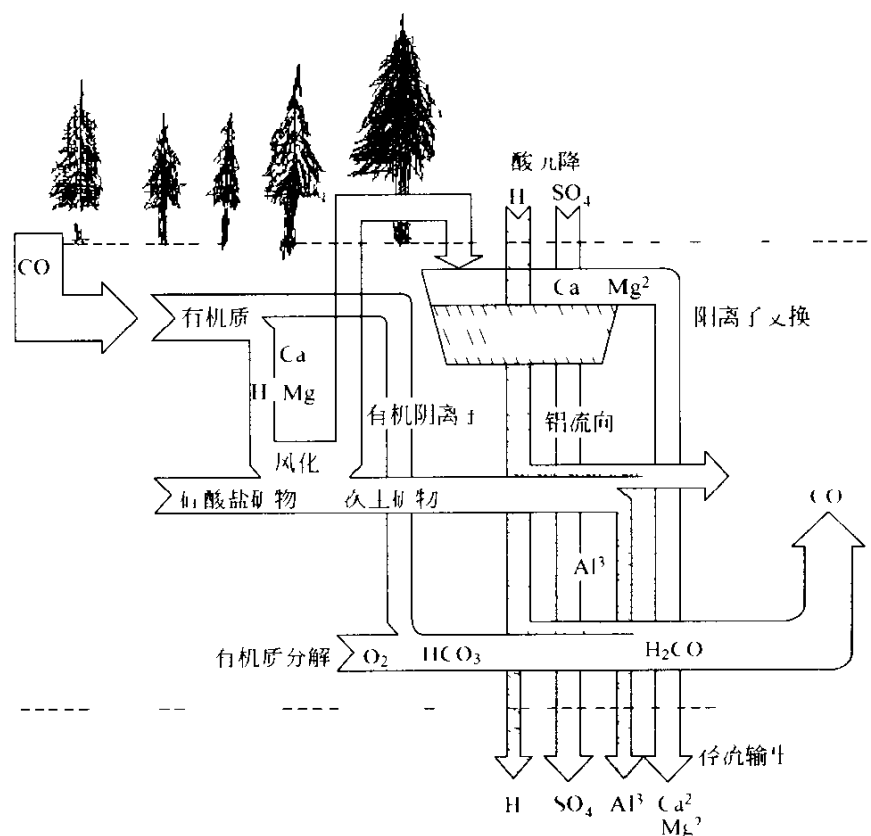


图 1-1 影响土壤和水体酸化的主要过程示意图

酸沉降对陆地生态系统有直接和间接的影响,也可能导致地表水的危害。气体和酸作用的直接影响可能导致对植被、人体健康和材料的危害。对植被的间接影响是引起土壤化学的变化,这些变化又导致植物结构和功能的变化,包括植被产量降低和管理的及未管理的植被的衰退。土壤中的变化还引起对植物群落的有害影响,通过降低物种的多样性增加对森林的危害,并导致敏感性地区植物生长量下降。

1.1.1 酸沉降对土壤的影响

酸沉降会引起土壤性质的一系列变化,其潜在影响主要反映在土壤酸化、阳离子交换能力降低、营养元素流失、重金属阳离子活化、土壤微生物过程抑制、有机物分解速率减慢等方面,从而直接和间接毒害陆生植物和动物。

1. 土壤酸化与盐基淋溶

土壤酸化定义为土壤总酸度的含量相对于盐基阳离子的含量升高,普遍解