

REACTIVE KINETICS OF IONS IN ACIDIFIED SOIL SURFACE

酸化土壤表面离子的 反应动力学

王代长 编著



黄河水利出版社

酸化土壤表面离子的反应动力学

王代长 编著

黄河水利出版社

内 容 提 要

本书以“973”项目“土壤质量演变规律与持续利用”(G19990118)的子课题“红壤酸化过程、致害机理和调控理论”(G1999011801-3)的研究成果为主线编著而成。全书共分12章,概述了酸沉降造成的土壤中养分离子的淋失,释放出致害铝离子和重金属离子污染物等问题,针对高质量红壤的定向培育与农业持续利用对策,分析了红壤质量演变潜在的危害因素、存在的主要问题和解决措施及未来的发展方向。

本书可供从事土壤学、农业生态学、环境科学及农学的研究、教学和生产人员阅读参考,也可供各级政府的农业部门参考。

图书在版编目(CIP)数据

酸化土壤表面离子的反应动力学/王代长编著. — 郑州:
黄河水利出版社, 2009. 8
ISBN 978-7-80734-691-3

I. 酸… II. 王… III. 土壤酸碱度-反应动力学-研究. IV. S153.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 142217 号

组稿编辑:简群 电话:13608695873 E-mail:w_jq001@163.com

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail:hhsclbs@126.com

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:890 mm × 1 240 mm 1/32

印张:6.5

字数:200 千字

印数:1—1 000

版次:2009 年 8 月第 1 版

印次:2009 年 8 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

前 言

随着工业的快速发展,全球大气酸沉降已被公认为是威胁地球自然生态系统及人类生存环境的全球性环境问题,近几十年来受到国内外学者的广泛关注。我国酸性降雨的化学组成以硫酸盐型酸雨为主,频率高、酸性强,甚至还检测到 pH 值低至 3.0 的降雨;酸雨控制区涉及长江以南 14 个省、自治区和直辖市,且酸雨分布较严重地区广泛分布着酸性和强酸性土壤,且对大气酸沉降有较大的敏感性。

我国南方地区酸沉降污染相当严重,已成为世界第三大酸沉降区,酸沉降造成的土壤酸化面积正在迅速扩展,土壤酸化的程度也在加剧。酸沉降引发的土壤加速酸化过程及其后果已被人们越来越清楚地认识,其本质是外源氢离子进入土壤,并与土壤固相反应,释放出铝离子和铁离子等,水解后又产生新的氢离子,这种周而复始的循环反应致使土壤加速酸化。在我国南方高温多雨的气候条件下,土壤酸化程度的加剧导致土壤中养分离子的淋失,使土壤日趋贫瘠化,同时释放出致害铝离子和重金属等污染物,特别是铝离子和重金属离子活化度提高,可能达到对植物生长有害的水平,使森林退化死亡、农作物减产及品质下降,并污染地表水和地下水,对农业发展及生态环境构成严重的威胁,从而成为制约土壤肥力质量、环境质量和健康质量的主要障碍因子。

全书共分 12 章。第一、二、三章概述了酸沉降对土壤加速酸化和环境的影响,酸沉降下土壤酸化过程的化学控制机制和酸沉降对生态环境影响;第四、五章分别讨论了养分阳离

子(K^+ 和 Ca^{2+})的吸附与释放动力学;第六章讨论了致酸离子(H^+ 和 Al^{3+})的释放动力学;第七章评价了红壤酸化过程及施用磷肥的效应;第八、九、十、十一章阐述了酸性土壤引起重金属Cd、Pb、Zn和Cu的环境质量;第十二章阐述了如何评价酸性土壤表面特性的问题。

本书围绕土壤酸化过程中的肥力退化及环境问题,阐明土壤酸化过程中养分离子的加速淋失的动态变化过程及机理、铝和重金属等污染物迁移转化规律,其研究可对退化土壤恢复重建及污染土壤的修复提供重要的科学依据,同时对农业的可持续发展和保护生态环境有着双重重要意义。

在此感谢中国科学院南京土壤研究所蒋新研究员、徐仁扣研究员,中国科学院生态环境研究中心贺纪正研究员,华中农业大学李学垣教授、刘凡教授、胡红青教授、谭文峰教授,以及中国科学院南京土壤研究所王芳博士、卞永荣硕士、孙志成硕士等在工作中提供的诸多帮助和支持,在此深表谢意。

由于水平有限,书中的疏漏和错误在所难免,敬请读者批评指正。

作 者
2009年6月

目 录

前 言

第一章 酸沉降对土壤加速酸化和环境的影响	(1)
第一节 土壤酸化	(1)
第二节 酸沉降的化学组成对土壤酸化的影响	(7)
第三节 酸沉降下重金属离子的活化	(13)
第二章 酸沉降下土壤酸化过程的化学控制机制	(16)
第一节 铝的缓冲机制	(16)
第二节 阳离子的缓冲机制	(18)
第三节 碳酸盐的缓冲机制	(24)
第四节 SO_4^{2-} 固定的作用	(25)
第五节 有机质的缓冲作用	(26)
第六节 土壤酸化过程的化学控制机制与酸化模型	(27)
第七节 土壤表面的化学性质与双电层理论	(29)
第三章 酸沉降对生态环境的影响	(45)
第一节 我国酸沉降的状况	(45)
第二节 酸沉降对森林生态系统的影响	(47)
第三节 酸沉降对水生生态系统的影响	(49)
第四节 酸沉降对人类健康的影响	(50)
第四章 土壤 K^+ 离子反应动力学	(52)
第一节 土壤 K^+ 离子反应动力学	(52)
第二节 模拟酸雨对不同土层 K^+ 淋失规律的影响	(58)
第五章 土壤 Ca^{2+} 离子反应动力学	(65)
第一节 酸沉降下 $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 在红壤表面的动力学特征	(65)
第二节 酸沉降下 $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 在红壤表面反应的能量特征	(71)
第三节 模拟酸雨下 Ca 的解吸动力学	(79)

第六章	土壤 H^+ 和 Al^{3+} 离子释放动力学	(84)
第一节	酸雨淋溶对土层酸度的影响	(84)
第二节	模拟酸雨对酸性土壤铝溶出的影响	(88)
第三节	低分子量有机酸对铝溶出的影响	(93)
第七章	土壤磷的释放动力学	(97)
第一节	酸性土壤上磷矿粉释磷机理与农学效应	(97)
第二节	土壤吸附磷特性对磷矿粉供磷的影响	(102)
第三节	磷矿粉中磷和钙溶出动力学特性	(107)
第八章	土壤重金属 Cd 的反应动力学	(112)
第一节	酸性土壤中重金属 Cd 的吸附与运移特性研究	(112)
第二节	模拟酸雨下 Cd 的解吸动力学	(122)
第三节	有机酸解吸土壤及矿物表面 Cd 的动力学特征	(127)
第九章	酸性条件下重金属 Pb 的反应动力学	(135)
第一节	酸性条件下可变电荷土壤表面 $Pb^{2+}-H^+$ 反应动力学特征	(135)
第二节	酸性条件下红壤表面 Pb 反应动力学的能量特征	(141)
第十章	酸性条件下重金属 Zn 的反应动力学	(148)
第一节	酸性条件下可变电荷土壤对锌吸附动力学特征	(148)
第二节	酸性条件下红壤表面 $Zn^{2+}-H^+$ 反应动力学的能量特征	(154)
第十一章	酸性条件下重金属 Cu 的反应动力学	(160)
第一节	酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学	(160)
第二节	酸性条件下 H^+-Cu 在红壤表面反应的能量特征	(166)
第十二章	应用 Multi - Langmuir 模型评价土壤的表面特性	(174)
第一节	Multi - Langmuir 模型	(174)

第二节 应用 Multi - Langmuir 模型评价土壤的表面电荷特性	(176)
参考文献	(182)
附 件	(199)
附件一	(199)
附件二	(200)

第一章 酸沉降对土壤加速酸化和环境的影响

酸沉降对生态系统的危害是当今世界重大的环境问题之一。我国是继欧洲和北美之后在世界上出现的第三大酸雨区。我国酸雨区主要分布在南方,该区大部分属亚热带季风气候区,受不同经纬度的水热条件及生物因素的影响,分布的土壤有黄棕壤、黄壤、红壤、赤红壤及砖红壤。酸雨不断地进入土壤,引起土壤酸化,可使地上植物受害,严重酸化的土壤渗漏水及酸雨本身进入水生生态系统后也可引起湖泊和河流水体酸化。土壤酸化的特征及其预测已成为土壤学和环境科学的重要研究课题。

第一节 土壤酸化

一、土壤酸化的概念

从广义来讲,土壤酸化是指降低土壤 pH 值的自然过程和人为过程(Krug et al,1983);从狭义上讲,是“导致酸性土壤形成的一系列复杂的过程($\text{pH} < 7$)”,这一过程的具体表现为土壤中氢离子和铝离子数量的增加(于天仁、陈志诚,1990),且致酸离子与土壤胶体表面上吸附的盐基性离子进行交换,被交换下来的盐基性离子随渗漏水淋失。颗粒表面的氢离子又自发地与矿物晶格表面的铝反应,迅速转化成交换性铝,这就是土壤进一步酸化的实质。

自然土壤酸化过程包括植物和微生物对盐基离子的摄取(Arp et al,1988),水溶性碳化物、有机质、硝酸根的自然淋溶(Becquer,1990),腐殖质的形成(Ulrich,1988);人为酸化过程包括植物体的收割(Binkley et al,1987)、土地利用的转变(Billet et al,1990)、施肥(van Bree-

men et al, 1982)、酸性化合物的大气输入(Reuss et al, 1989), 且排除人为的土灰施用和海洋的影响, 这一过程主要指发育于非钙质母质的森林生态系统, 在湿润的环境下将可能出现酸性土壤。

因酸输入引起土壤酸度的变化, 如大气酸沉降, 常用方法是检测土壤 pH 值的变化(Tamm et al, 1988), 这是因为土壤固液相发生的许多重要化学反应受 pH 控制(Reuss et al, 1987)。尽管可用 pH 值表征土壤溶液酸度, 这一方法从直观上显而易见, 但从实际角度出发, 考虑到空间的变异性、土地利用方式的改变引起土层变化等因素, 局限了这种相对简易方法的使用。外源 H^+ 和内源 H^+ 仅仅是土壤 pH 值变化的部分原因(van Breemen et al, 1984), 土壤酸化不能用单一的指示参数从数量上简单地描述, 土壤 pH 值只是反映土壤酸度变化的一个强度指标(Matznner, 1989), 其他的变化也会影响土壤的酸化, 如养分的淋溶(Johnson et al, 1990)、植物的某种养分的损失和减少(在酸性土壤中磷和钼的固定)、有毒元素水溶性的增加(如铝和锰), 这些都会影响植物根系的生长、养分和水分的吸收、微生物群落及活性的变化(Binkley et al, 1990)。这些变化常常伴随着土壤 pH 值的总体变化, 但变化的程度取决于给定土壤的性质。

van Breemen et al (1984) 按照土壤酸度的容量概念定义: 土壤酸化是指土壤无机组分酸中和容量(ANC)的下降。

在稀溶液体系中, 酸中和容量(ANC)是用强酸, 如通常用 H_2SO_4 滴定到参照 pH 值(大约 4.5)时的酸加入量:

$$ANC(aq. \text{ref. pH} 4.5) = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [RCOO^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (1-1)$$

上式中, $[]$ 代表摩尔浓度, $RCOO^-$ 代表有机阴离子。

同样也可定义矿质土壤组分的酸中和容量 ANC_s 。

$$ANC_s = 6[Al_2O_3] + 6[Fe_2O_3] + 2[FeO] + 4[MnO_2] + 2[MnO] + 2[CaO] + 2[MgO] + 2[Na_2O] + 2[K_2O] - 2[SO_3] - 2[P_2O_5] - [HCl] \quad (1-2)$$

或写成:

$$ANC_s = B_s - A_s \quad (1-3)$$

上式中, S 代表矿质土壤, B 代表碱组分, A 代表强酸组分。

式 (1-2) 中不包含弱酸组分,如 $\text{CO}_{2(\text{s})}$ 、 $\text{SiO}_{2(\text{s})}$ 和 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{s})}$,这是因为土壤 pH 值在 2~5 范围内,这些组分不能接受或释放质子;N 的组分也未包括在 ANC_{s} ,这是因为矿质土壤中氮的含量也很低 (Galloway, 1995)。土壤酸化或者说 ANC 下降,仅仅是反映矿质土壤阳离子的净损失或阴离子的净积累。简化计算表达式 (1-3) 中未包含有机质的作用,在考虑土壤酸化作用时,有机物表面的官能团 ($-\text{COO}^-$) 吸附的盐基离子与氢质子发生交换反应,也对 ANC 有贡献,特别是 N 和 S 在有机物中的积累会增加强酸组分的含量,从而降低 ANC。

关于酸沉降的影响,欧洲与北美的研究重点集中在 N 和 S 的地球生物化学过程上,有机物中 N 和 S 的积累是土壤酸化的潜在来源 (Galloway, 1995; Reuss et al, 1989),正如 S 在无机组分中积累一样,有机硫也应该包括在 ANC 的概念之中。土壤中积累的 N 和 S 化合物经过土壤有机质的矿质化过程、硝化过程和氧化过程产生氢质子,导致质子负电荷增大。Eriksson (1998) 建立土壤酸化模型 SOILORG 和 SOILMIN 时,充分考虑了有机质含量丰富的表层土壤 (如 O 层、E 层) 与矿质土壤酸化过程的区别。

构成 ANC 的土壤成分应包含有 3 个反应过程的物质组分:快反应 (快速达到平衡) 物质组分、速率受限制但动力学过程是已知的物质组分和极其缓慢的物质组分 (对生态系统的影响基本上可忽略) (Furrer et al, 1990)。快反应物质组分对土壤溶液的成分有直接的影响,同时也被认为是强度因素 (Reuss et al, 1987),所涉及的这些组分在土壤溶液中占绝对优势,在土壤-溶液界面能迅速发生化学反应,如阳离子、阴离子的交换容量 (Bolt et al, 1976);慢反应和极慢反应物质组分指的是容量因素,反映土壤系统的较长期的综合变化,这些过程包括阳离子和阴离子的植物吸收 (Johnson, 1990)、矿质化过程、氧化与还原、原生和次生矿物的分化 (Furrer et al, 1990)。在土壤长期酸化的形成过程中,土壤的容量因素将控制强度因素的变化。

构成容量因素的“离子库”极大地超过强度因素的“离子库”和来自酸沉降的输入 (Reuss et al, 1989)。在酸性土壤中相当大的离子库是这一假设的基础:与自然酸化过程相比,来自酸沉降的影响很小

(Krug et al, 1983)。酸沉降对森林土壤溶液成分的影响是通过强度因素的变化表现出来的,并不需要容量因素有大的变化(Reuss et al, 1987),如果土壤本体化学性质发生了可检测到的变化,这就需要很长的一段时间。

土壤酸化过程用土壤固相(矿物质、有机质)和液相的酸中和容量(ANC)定义,气相部分可认为与ANC无关。Nambu et al (1994)曾根据ANC_s的变化(ΔANC_s)把21个土样分成三类:① $\Delta\text{ANC}_s < 2.5 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 时,土壤的酸化速率较低;② ΔANC_s 在 $2.5 \sim 7.5 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 时,土壤酸化速率中等;③ $\Delta\text{ANC}_s > 7.5 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 时,土壤酸化速率较高。

De Vries (1987)提出用酸中和容量(ANC)和碱中和容量(BNC)反映土壤的实际酸化与潜在酸化。

$$\text{酸中和容量(ANC): } \text{ANC}_s = \text{B}_s + \text{B}_0 \quad (1-4)$$

$$\text{碱中和容量(BNC): } \text{BNC}_s = \text{A}_s + \text{A}_0 \quad (1-5)$$

上式中,ANC_s代表固相的酸中和容量,反映土壤的实际酸度;BNC_s代表固相的碱中和容量,反映土壤的潜在酸度。因此,土壤实际酸化是ANC_s的下降,反映了阳离子的迁移特征,最主要的酸化过程是元素的淋溶。潜在酸化被认为是BNC的上升,反映了阴离子的吸附,如土壤吸附 SO_4^{2-} (Cole et al, 1977)。De Vries (1987)定义BNC_s时包含了弱酸,如有机酸。van Breemen (1984)认为在实际环境条件下,BNC的上升与土壤实际酸化作用无关。如果土壤完全中和输入的 H^+ 、盐基离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)的去向是进入溶液,或向下渗漏,或被植物吸收(Coleman, 1983),土壤溶液的碱化可认为是土壤固相酸化的逆过程。在土壤pH值较低(< 5.5)时,质子(H^+)浓度上升的结果导致土壤中铝的溶解,黏粒含量高的土壤更容易酸化,酸化过程进一步增加可溶性铝的含量(Berggren et al, 1998),此时溶液的碱中和容量:

$$\text{BNC}(\text{aq. ref. pH } 5.5) = \text{H}^+ + n[\text{Al}^{n+}] \quad (1-6)$$

土壤溶液的碱化也可用碱度Alk (Alkalinity)表示。 H^+ 进入酸性土壤参与两个主要过程:离子交换反应和土壤矿物溶解无机形态Al的

释放 (Cronan, 1990; Dahlgren et al, 1993; Berggren et al, 1998), Al^{3+} 将代换负电荷点位上吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 。在酸性土壤中, 由于较低的盐基饱和度, 大量 Al^{3+} 仍将保持在溶液中。溶液中 Al^{3+} 和盐基离子的相对数量取决于铝的溶解性、离子交换选择性系数和土壤的盐基饱和度。

$\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$ 是土壤和水化学平衡的一个重要关系式, 但在酸性条件下, CO_3^{2-} 和 OH^- 可以忽略, 碱度 Alk 可以表示为:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] - \sum \text{Al}^* \quad (1-7)$$

上式中, $\sum \text{Al}^*$ 包括 Al^{3+} 和其他带正电荷的无机铝离子。[H^+] 包括在 pH 值为 5.0 ~ 5.5 时有机酸的酸化影响 (David et al, 1989)。Alk 的展开表达式:

$$\begin{aligned} \text{Alk} = & [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{ROO}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] - \\ & [\text{H}^+] - [\text{Al}^{3+}] - [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] - [\text{Al}(\text{OH})_2^+] \end{aligned} \quad (1-8)$$

碱度也等于溶液中阳离子的总数与强酸阴离子总数之差。

$$\begin{aligned} \text{Alk} = & [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] - \\ & [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-] \end{aligned} \quad (1-9)$$

二、 H^+ 的来源与去向

H^+ 是所有元素循环中最复杂的, 从本质上讲, 受地球生物化学反应的影响 (van Breemen et al, 1984)。在讨论 H^+ 循环时往往会陷入生物化学过程之中, 如生物的生成产物、 CO_2 的溶解、硝化作用等 (Stams et al, 1990), 这些过程常常被认为是自然土壤酸化的主要原因。土壤的酸化是生态系统中元素的开放循环引起的 (Ulrich, 1989), 自然因素与人为 (如酸沉降) 因素引起的土壤酸化涉及降雨的化学成分、土壤中的化学过程 (Rechcigl et al, 1985)、土壤中的水分运移的特点 (Gaskin et al, 1989)、土体内生物化学过程 (Johnson et al, 1990), 以及矿物的风化 (Brown et al, 1991; Fernandez et al, 1998) 等主要因素, 这些因素是引起土壤酸化的作用力。

土壤酸化过程是 H^+ 不可逆地进入土壤, H^+ 的来源包括七个部分

(van Breemen et al, 1984): ① 由于人类的活动, 酸性或潜在酸性物质的输入, 如 N 和 S 进入生态系统, 加速了土壤和地表水的酸化; ② 阳离子被植物吸收同化后释放出 H^+ ; ③ 有机质中的 N 和 S 净矿质化释放出 H^+ ; ④ 弱酸的去质子化过程; ⑤ 氧化反应; ⑥ 阳离子的吸附交换反应; ⑦ 阴离子的解吸 (如 SO_4^{2-})。 H^+ 的去向相应地也包括七个部分: ① 随水排出; ② 有机质中的阳离子的释放; ③ 阴离子被植物吸收; ④ 阴离子的质子化; ⑤ 还原反应; ⑥ H^+ 交换被胶体吸附的阳离子; ⑦ 阴离子被土壤胶体吸附。

在我国南方热带、亚热带地区高温多雨的气候条件下, 土壤在自然形成和发育过程中, 矿物的风化强烈, 红壤中基本不存在较易分解的原生矿物, 普遍存在着盐基离子的淋失, 土壤表面的交换点位被 H^+ 和 Al^{3+} 占据, 这一类土壤属典型的可变电荷土壤, 发生酸化的基本原因是土壤中产生 H^+ , 继而破坏了原来的化学平衡, 溶液中的 H^+ 代换盐基离子后被土壤胶体吸附, 吸附性的 H^+ 是不稳定的, 它进一步与土壤固相发生反应, 并释放出金属离子, 主要是铝离子; 铝离子容易发生水解, 同时产生 H^+ , 使土壤的 H^+ 浓度增加; 这种周而复始的反应再次加速土壤的酸化 (于天仁, 1996)。事实上, 南方红壤交换性酸以 Al^{3+} 占绝大部分, 交换性 H^+ 占交换酸量不到 10%, 且与土壤有机质的含量有关, 土壤酸性主要是 Al^{3+} 所引起。 Al^{3+} 和羟基铝离子是矿质土壤中酸性交换性阳离子, 永久负电荷交换点位对 Al^{3+} 离子的选择大于 H^+ , 对于高度风化的土壤, 铝的释放与吸附可能受沉淀溶解过程的制约, 而不是受阳离子交换作用制约 (Mulder et al, 1989)。

外源质子的输入在土壤中会发生一系列化学反应; 土壤表面质子化和铝的溶解都要消耗部分 H^+ (Foster et al, 1989; 朱茂旭等, 2002a, 2002b)。质子 (H^+) 进入可变电荷土壤与恒电荷土壤后的作用机理明显不同, 在可变电荷土壤中质子的去向是转化为表面正电荷、转化为可溶性铝、转化为可交换性酸。质子化会改变土壤胶体表面电化学特征, 铝的溶解会提高土壤溶液和自然水体中铝离子的浓度, 增加可溶性铝离子的毒性; 质子化及铝的溶解都是很活跃的过程, 特别是在研究红壤的酸化机制和酸缓冲能力时, 一般把初期盐基离子的淋失及随后铁铝

氧化物、铝硅酸盐的化学风化等缓冲机制作为考虑的重点,而质子化在酸缓冲中的作用和影响往往被忽略(朱茂旭,2002a)。实际上,我国南方红壤中游离氧化铁含量普遍较高,酸性条件下红壤表面质子化是酸缓冲的重要机制, $\text{Fe}-\text{OH}$ 是最主要的质子受体,游离氧化铁含量是决定质子化程度的主要因素;游离氧化铁含量越高,质子化过程快速消耗 H^+ 的量越大,对酸的缓冲作用也就越大;同时因 H^+ 的快速消耗及氧化铁对铝溶解反应位的掩蔽作用,铝的溶解受到很大抑制。当红壤中氧化铁含量低时,铝的溶解量明显增加。必须指出的是,质子化是 H^+ 缓冲的一种短期有效的途径(朱茂旭,2001a,2001b)。

第二节 酸沉降的化学组成对土壤酸化的影响

随着现代工业的迅速发展,向空气中排放的污染物也急剧增加,大气污染导致的酸雨和酸性沉降已成为许多地区引起生态破坏和土壤酸化主要的环境问题(Zhao et al,1994;Rodhe et al,1995)。大气酸沉降化学组成(主要是硫和氮的氧化物)对土壤化学性质、植物的生长、水域生态系统产生不利影响。土壤酸沉降加速了养分的淋失(Johnson et al,1990),特别是森林植被下土壤养分的输出是造成森林退化的主要原因。

一、 CO_2 和有机酸对土壤酸化的影响

钙质土壤上(pH 值较高) CO_2 的溶解是重要的 H^+ 源(Reuss et al,1987);在非钙质土壤上(pH 值 >5), CO_2 的溶解仍然是重要的 H^+ 源;然而在酸性土壤上(pH 值 <5), CO_2 酸化作用的影响可以忽略。森林表层土壤的进一步酸化是来自有机酸的作用(Billet et al,1990),特别是在不利条件下,如冷湿气候、养分贫瘠,低分子量有机酸的矿质化与腐质化受阻,有机酸在土壤酸化中起重要作用(Eriksson,1998;James et al,1987)。在排水良好的土壤上,有机酸与铁、铝氧化物形成的铁、铝有机络合物在土体内发生迁移,铝迁移的另一种机制是以离子的形态或无机态铝硅酸盐络合物迁移(Mulder et al,1989;Berggren et al,

1995; Franken et al, 1995)。铁、铝的淋出导致淋溶层的酸化(ANC 的下降)(David et al, 1989)和淀积层的碱化作用。从整个土壤剖面来看,只有当金属-有机络合物进入地下水后才可能引起土壤的净酸化作用(De Vries et al, 1987)。

根据弱酸(碳酸、有机酸)在一年内相应致酸阴离子($\text{HCO}_3^-/\text{RCOO}^-$)输入与输出的平衡关系计算碳循环引起的实际酸化速率:

$$\text{H}^+_{\text{产生}} = (\text{HCO}_3^- + \text{RCOO}^-)_{\text{输入}} - (\text{HCO}_3^- + \text{RCOO}^-)_{\text{输出}} \quad (1-10)$$

上式中, $(\text{HCO}_3^- + \text{RCOO}^-)_{\text{输入}}$ 可以忽略, $(\text{HCO}_3^- + \text{RCOO}^-)_{\text{输出}}$ 可通过水流量及其浓度计算得到。在钙质土壤上,通过平衡关系计算的土壤实际酸化速率在 $7 \sim 13 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 范围内,表明土壤处于脱钙过程;在非钙质土壤上,酸化速率范围 $1 \sim 4 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$;酸性灰化土壤,酸化速率 $0.1 \sim 0.7 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (van Breemen et al, 1984)。

二、大气 N 沉降对土壤酸化的影响

N 的转化过程在控制 H^+ 循环中极其重要,通常认为土壤酸化主要是由 C、N 循环不平衡引起的(De Vries et al, 1987),N 的转化与 NO_3^- 的淋失是土壤酸化的原因(Gundersen et al, 1990; Gilliam et al, 1996; Baba, 1998)。在 N 转化过程中产生的 H^+ 加速土壤酸化和阳离子的淋失(De Vries et al, 1987)。由于 N 在生物体内的积累并不伴随着质子(H^+)的净增加,其主要原因是氮素本身来自大气,通过植物的生物固氮转化成有机态氮(Galloway, 1995; Rennenberg et al, 1999)。土壤中的有机态氮转移到植物体中不会导致质子的净增加。有机态氮矿化成 NH_4^+ 消耗 H^+ ,而 NH_4^+ 被植物吸收释放出质子, H^+ 的净增加是零;如果 NH_4^+ 因硝化作用产生 NO_3^- 时释放出 2 个 H^+ ,净增加 1 个质子(H^+)。当 NO_3^- 被植物吸收时要消耗 1 个 H^+ ,因而 H^+ 的净平衡仍然是零。

大量研究表明:在未受污染的地区,N 循环并不产生 H^+ 负荷的净增加。一个例外是红赤扬地区 N 的固定,因为 NO_3^- 的数量超过生物

体的需要量, N 循环不平衡产生的自然酸化速率高达 $4 \text{ kmol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$; 可见大气 N 化合物的排放增加, 森林生态系统处于 N 饱和状态时也会加速土壤酸化 (Krug et al, 1983)。另一方面, 当植被消失后, 自然条件下 N 的循环受到破坏, N 的循环可能控制极其重要的 H^+ 循环 (Stark et al, 1997; Rennenberg et al, 1999)。有机态 N 的矿质化过程和硝化过程产生 NO_3^- 积累在土体内 (Tang et al, 2000)。尽管在酸性土壤中硝化作用受到抑制, 有机物分解释放的 NH_4^+ 很容易被植物吸收, 这也会导致土体内的 H^+ 增加; 植被消失后, NO_3^- 在淋失过程中也伴随着阳离子的淋失 (Johnson et al, 1990)。N 的循环受酸雨影响极其强烈, 大气中的 N 化合物 (NH_3 、 NO_x) 通过干、湿沉降在森林冠层和进入土壤中, 进入森林土壤中的 N 化合物主要是通过 NH_4^+ 、 NO_3^- 。 NH_4^+ 在土壤中的去向主要是: ①被植物根系和土壤微生物吸收; ②硝化作用。这些过程产生 NO_3^- 和来自大气沉降的 NO_3^- 在土体内移动性强, 很容易进入地下水。 NO_3^- 在土壤中的去向有两个重要过程: ①被植物根系和土壤微生物的吸收; ②反硝化作用。这两个过程都会降低 NO_3^- 的淋失。

大气 N 化合物的输入引起土壤酸化的同时, 其他元素的平衡也会受到影响 (Likens et al, 1996)。过量的 NO_3^- 进入土壤可能导致土壤 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的淋失和磷的循环减缓, 阳离子和磷的有效性降低可能会引起植物体内营养元素的不平衡。特别是磷、钾的亏缺会阻碍根系吸收氮素, 增加 NO_3^- 淋失至地下水中的数量。可根据 NH_4^+ 和 NO_3^- 在一年内的输入与输出关系, 计算土壤的实际酸化速率:

$$\text{H}_{\text{产生}}^+ = ([\text{NH}_4^+]_{\text{输入}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{输出}}) - ([\text{NO}_3^-]_{\text{输入}} - [\text{NO}_3^-]_{\text{输出}}) \quad (1-11)$$

N 化合物的输入通过测定森林冠层之上湿沉降的数据进行估计。尽管穿透流的测定得出 NH_4^+ 和 NO_3^- 的总沉降, 其结果可能不准确, 因为这些化合物与冠层之间发生相互作用, 对于估计质子 (H^+) 的负荷不必测定 NH_3 和 NO_x 的干沉降。至于土壤有机质中 N 的积累是潜在酸化的来源, 可以通过在一定时间内 (几十年) 土壤有机质数量的增