模拟酸雨对不同土层酸度和 K^+ 淋失规律的影响

王代长[1,2] ,蒋新[2] ,卞永荣[2] ,孙磊[2] ,李睿[2] ,贺纪正[1] (1. 华中农业大学资源环境与农业化学系, 武汉 430070 ; 2. 中国科学院南京土壤研究所,南京 210008)

摘要:在江西表土施用 KCl 肥料后,用室内模拟酸雨的土柱实验,研究酸雨对不同土层酸度及 K^+ 淋失的影响.其结果表明,不同土层淋出液 pH 值的变化先下降后上升,但起始 pH 值存在明显差异, pH2.5 酸雨在 A 层和 AB 层淋溶的中后期又下降;淋出液电导变化有一个峰值,其出现在淋溶的起始阶段,表明土壤中养分迅速向下迁移. K^+ 的淋失与降雨的酸度有关, pH2.5 酸雨会加速 K^+ 在土体内向下迁移,在 A 层土壤中 K^+ 的释放可分为 2 个阶段:快速释放过程和中速释放过程;至于 pH4.5 酸雨淋溶下, K^+ 淋失分为快速释放过程和慢速释放过程.

关键词:模拟酸雨;红壤;土层酸度;电导; K^+ 淋失
中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号:0250-3301(2003)02-05-0030

The Influence of Simulated Acid Rain on Acidity and K^+ Leaching Regulation of Different Soil Layers

Wang Daizhang[1,2] , Jiang Xin[2] , Bian Yongrong[2] , Sun Lei[2] , Li Rui[2] , He Jizheng[1] (1. Department of Resources, Environment & Agrochemistry, Huazhong Agricultural University , Wuhan 430070 , China ; 2. Institute of Soil Science , Chinese Academy of Sciences , Nanjing 210008 , China)

Abstract: The influence of simulated acid rain on acidity and K^+ release of different soil layers of red soil from Jiangxi was investigated in the lab when surface soil was mixed with KCl . The results indicated that pH of leaching solution first decreased, then increased in the different soil layers , but pH at the beginning moment of leaching existed prominent differences and pH of leachate of pH2.5 acid rain in A and AB layers again decreased during subsequent stage . There was a peak value of EC of leachate appearing at the beginning stage , it showed that nutrient ions in soil rapidly moved downwards into lower depth of profile . K^+ concentration of effluent solution was related to acidity of acid rain and the pH2.5 value of acid rain accelerated K^+ transportation downwards along profile . K^+ release of A soil layer was divided into two moments which one was the rapid rate of K^+ release process at the moment of beginning and then into the middle rate of release process . As to pH 4.5 value of acid rain , it also existed rapid and slow rate processes .

Keywords: simulated acid rain ; red soil ; soil acidity ; EC ; K^+ leaching

我国酸性降雨的化学组成及土壤类型与世界上酸雨严重的北欧、北美地区有许多不同之处[1~3],并且南方红壤地区缺钾普遍,特别在高频度、高强度大气酸沉降条件下,因钾离子养分的加速淋失,使缺钾问题更加突出,且土壤进一步酸化是制约土壤肥力质量,环境质量和健康质量主要障碍因子.国内外已有关于模拟酸沉降条件下对土壤理化性质影响及离子淋溶的大量研究[4,5],但深入研究酸沉降胁迫下表土施用钾肥后,不同土层淋出液酸度变化和钾离子淋失规律报道较少,本文对我国南方主要酸沉降区红壤的模拟酸雨淋溶实验,在表土施用钾肥的情况下,初步探讨模拟酸雨对不同土层淋出液酸度和 K^+ 淋失规律的影响.

1 实验材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采集自江西鹰潭地区(中科院江西红壤生态站)的林地,属发育于第四纪红色粘土母质的红壤,其粘土矿物组成以高岭石、铝蛭石为主,含一定量的水云母,极少量的三水铝石和云母.采样剖面分为 0~20cm、20~40cm、40~60cm,供试土壤的基本理化性质见表 1 .

基金项目:国家自然科学基金项目(40071046,49831005);国家重点基础研究发展项目(1999011801-3)
作者简介:王代长(1965~),男,博士生,主要研究方向为土壤环境与污染化学.
收稿日期:2002-06-26;修订日期:2002-09-20

表 1　供试土壤的基本理化性质

Table 1　Basic physical and chemical properties of the soil samples tested

土层编号	土层深度 /cm	pH(H_2O)	pH(KCl)	粘粒 /%	有机质 /g·kg^{-1}	CEC /cmol·kg^{-1}	交换性铝 /cmol·kg^{-1}	交换性钾 /cmol·kg^{-1}	游离铁 /g·kg^{-1}	活性铁 /g·kg^{-1}
A	0 ~ 20	4.57	3.81	51.54	9.1	11.2	5.87	0.09	43.4	19.0
B	20 ~ 40	4.72	3.85	47.63	5.3	10.6	5.33	0.14	39.7	13.2
C	40 ~ 60	5.12	3.88	52.35	4.4	12.6	5.82	0.18	28.9	11.0

土样制备:称取一定量表土,加入 1.5 g·kg^{-1}土的 KCl(800 mg K^+·kg^{-1}土) .KCl 配成一定体积的溶液,以液土比 1 :5 缓慢加入到土中,并不断搅拌,混合均匀,在 25 ℃的条件下,培养 24h 后,自然风干,磨细,过 2 mm 筛,备用.此时土壤水溶性钾 12.18 mmol·kg^{-1},交换性钾 19.23 mmol·kg^{-1}.分层采集 B 层土和 C 层土壤后自然风干,磨细,过 2 mm 筛,备用.

1.2　模拟酸雨的配制

根据我国南方红黄壤地区大部分雨水和云水样品的化学成分分析[6],采用 SO_4^{2-} : NO_3^- 摩尔浓度之比为 4: 1 的 H_2SO_4: HNO_3 混合液,用去离子水分别稀释 pH 值为 2.5 和 4.5 的模拟酸雨.经测定,pH 值 2.5 和 4.5 酸雨的电导分别为 1323μs·cm^{-1}和 13.2μs·cm^{-1}. pH2.5 + KCl 10 mmol·L^{-1}的电导为 2500μs·cm^{-1},pH3.5 + KCl 10 mmol·L^{-1}的电导为 1600μs·cm^{-1}.

1.3　模拟酸雨土柱淋溶

按照野外剖面的上下次序 A,AB,ABC 层,分别称取已制备的 A、B、C 层土样 0.45kg,装入内径为 5cm,柱长为 50cm(A, AB) 和 70cm (ABC) 玻璃淋溶柱内,淋溶柱底层和上层分别铺一层惰性石英砂和中速滤纸,将土柱置于支架上,保持 A 层土壤高度的一致性,重复一次.用已配制的模拟酸雨作为淋溶液,淋溶量按江西鹰潭地区年降雨量 1675 mm,蒸发率 40 %计算,一年实际淋溶雨量为 1000 mm,累积 2 年的实际淋溶雨量 2000 mm,总计淋溶降雨约 3960 mL.用多通道蠕动泵控制淋溶速率为 55 mL·h^{-1},共计淋溶时间 72h.为了保持以恒定的流速淋溶,开始淋溶前,用蠕动泵以 55 mL·h^{-1}的流速从淋溶柱底部充水排除柱内空气,避免淋溶过程中空气的阻塞;柱内水分达到饱和后,平衡 24h,有利于土壤表面的养分进入溶液,因为田间状态下土壤养分存在于胶体表面和溶液中;再从柱的上端分别用 pH 值为 2.5 和 4.5 模拟酸雨开始持续淋溶,待第一滴淋出液流出时开始记时,分别于 1、2、4、6、8、12、24、36、48、60 和 72h 后收集淋出液,精确量取其体积后,分取 50 mL 作分析用,测定流出液的 pH 值、电导和 K^+的浓度.

1.4　测定方法

土壤理化性状的测定方法参照文献[7],K^+的测定用火焰光度法测定(上海第三分析仪器厂,6400A 型) ;pH 用玻璃电极测定(江苏电分析仪器厂,231C 型) ,参比电极为饱和甘汞电极,离子计为 PXJ-IC DIGTAL ION METER (江苏电分析仪器厂) .溶液电导用电导率仪测定(上海精科雷磁, DDB-303A 型) .

2　结果与讨论

2.1　模拟酸雨对不同土层酸度的影响

江西红壤经模拟酸雨连续淋溶 72h,酸雨淋溶量约 2000 mm,其 pH 值的变化如图 1 .

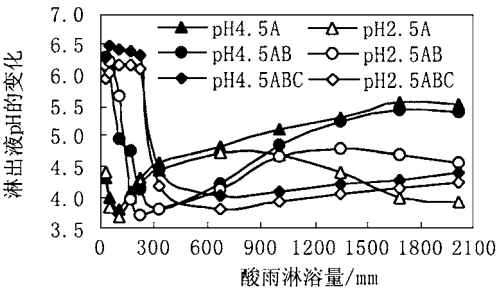

图 1　土壤淋出液 pH 的变化

Fig.1　pH of soil leachate

不同 pH 值酸雨淋溶不同层次土体时,淋出液起始 pH 值的变化存在明显差异.A 层淋出液 pH 值为 4.0 ~ 4.5,而 AB 和 ABC 层 pH 值为 6.0 ~ 6.5,这是因为 A 层土施用了 800 mg·kg^{-1},在淋溶前土壤被水分饱和平衡 24h,K^+将代换胶体表面吸附的 H^+、Al^{3+},伴随溶液

中 H^+、Al^{3+}的产生,淋出液的 pH 值逐渐下降;而 AB 和 ABC 层土柱淋出液起始 pH 值保持在中性,原因是在淋溶的起始阶段,表土施用的钾肥尚未影响底土溶液的组成,且底土盐基离子的释放量均较高[8,9].

不同层次土体淋出液 pH 值变化是先下降后上升,存在一个最低的转折点.A、AB 和 ABC 层土柱淋溶时,转折点处的淋溶量分别为 112、224、336 mm,但都出现在第一个单位孔隙体积($P = V/V_0$)处,即土壤平衡时的饱和溶液完全被酸雨置换.淋出液 pH 值下降的原因可能与表土施用 KCl 有关,表土溶液中 K^+向下迁移,胶体吸附的 Al^{3+}被代换进入溶液,导致淋出液 pH 值下降到最低点 3.8 处,这也与 KCl 浸提土壤 pH 值结果一致.随淋溶进程持续,淋出液的 pH 值上升的原因一是土壤交换性铝的释放在淋溶初期因淋溶和离子交换的双重作用迅速转入土壤溶液中(pH 值下降),继续淋溶时,土壤对酸具有一定的缓冲能力[8];二是与红壤对 SO_4^{2-} 的专性吸附有关[10],江西红壤发育于第四纪红色粘土母质,且含有大量的无定型铁铝氧化物,SO_4^{2-} 与其表面的 —OH 产生配位体交换释放 OH^-,导致淋出液 pH 值上升.

不同酸雨淋出液 pH 的变化在不同层次也存在差别.pH2.5 酸雨在淋溶量为 1000 mm 时,A 层与 AB 层淋出液 pH 值又开始下降,pH4.5 酸雨在淋溶量为 1700 mm 时才有下降的趋势;到淋溶结束时,与 pH4.5 酸雨淋溶相比,pH2.5 酸雨淋出液 pH 值下降幅度分别为 1.57 ΔpH 和 0.89 ΔpH.淋出液 pH 变化与质子输入通量和土壤缓冲性有关,当质子输入通量较高时,土壤对质子缓冲作用是粘土矿物表面铝的溶出,H^+可能转化为水溶性铝或可交换性酸[11],其机理为:

$$AlOOH + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2H_2O$$

不同酸雨在 ABC 层淋出液的 pH 值有相同的变化趋势,其差别也不显著,变化范围在 4.0~4.5,这与淋溶时间和淋溶量有关.本实验的模拟雨量约 2000 mm,可能偏小,K^+代换 Al^{3+}控制溶液的酸度,可以推断,随降雨量和降雨酸度的增大,会进一步加深土体的酸化.

2.2 不同土层淋出液电导的变化

土壤溶液中存在的阴离子主要是 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-,阳离子包括致酸离子和盐基离子;淋出液电导(EC)的变化实质上是溶质总浓度运移.从图 2 看出,不同层次土柱之间淋出液的电导都有一个峰值,但峰的形状有明显的差别.酸雨淋溶 A 层土柱时,淋出液的电导出现很窄的对称峰,峰的形状表明溶质运移以对流为主;当淋溶 AB 层土柱时,淋出液的电导出现偏态较窄的峰;当淋溶 ABC 层土柱时,淋出液的电导出现不对称的宽峰,且有严重的拖尾现象.这是因为对于非均质不同层次的土壤,溶质的运移处于非理想状态,即处于物理非平衡或化学非平衡状态,溶质在 B 层和 C 层土壤运移受溶质扩散质量转移的速率限制,或是受土壤胶体表面反应点位的动力学反应速率限制[12].

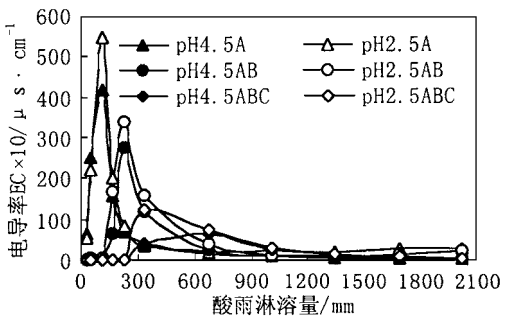

图 2 流出液电导率的变化

Fig.2 EC of soil leachate

从图 2 还可看出,在电导峰值处,不同酸雨淋溶不同层次土体收集的淋出液电导存在明显差异.pH2.5 和 pH4.5 的酸雨淋溶,淋出液电导在 A 层分别为 5440 和 4182 μs·cm⁻¹;在 AB 层分别为 3398 和 2730 μs·cm⁻¹;在 ABC 层分别为 1250 和 630 μs·cm⁻¹;根据淋出液 pH 和 K^+的浓度,本文配制了 pH3.5 含 K^+ 400 mg·L⁻¹(KCl)的溶液,该溶液含有淋出液中主要阴离子和 K^+,其电导值为 1600 μs·cm⁻¹;通过比较淋出液和配制溶液的电导,经 A 层和 AB 层的淋溶,不难发现,土壤溶液除 K^+外还有大量的其它阳离子向下迁移.从淋出液的 pH 值(图 1)来看,电导峰值处对应的是淋出液 pH 值最低点

3.8,这也表明至少有 Al^{3+} 被 K^+ 代换下来进入溶液;外源 H^+ 进入土壤,主要涉及到盐基离子被 H^+ 交换,且在低 pH 值范围内,Al^{3+} 和 H^+ 也成为可移动的离子,进一步代换更深层土体的交换性盐基离子[11].

淋出液电导值的大小也可以说是土壤肥力状况一个指标,养分离子的淋失强度表示土壤养分的损失程度.酸雨酸性越强,离子淋失量越大,pH2.5 酸雨在不同土层淋溶的离子淋失总量大于 pH4.5 酸雨的淋失总量.从不同土体深度看,淋溶初期表层土壤中离子在很短的时间内大量淋失,且上层土壤中的离子流经 C 层时电导值变的很小,这表明从 AB 层淋出的离子大量聚集在 C 层土内.

2.3　模拟酸雨对不同土层 K^+ 淋出量的影响

2.3.1　不同土层 K^+ 淋出浓度的变化

不同土层流出液 K^+ 浓度的变化也有峰值.从图 3 看出,表层土壤在酸雨淋溶量为 112 mm 时 K^+ 浓度达到峰的顶点,峰的形状为对称的窄峰,且 pH2.5,pH4.5 酸雨淋溶达到峰顶点时 K^+ 的流出浓度分别是 639.7、467.7 mg·L^{-1},随后流出液 K^+ 浓度急剧下降,但 pH2.5 酸雨量为 336 mm 时 K^+ 淋出浓度仍高达 100 mg·L^{-1},淋溶量为 2000 mm 时 K^+ 淋出浓度 30 mg·L^{-1},而 pH4.5 酸雨淋溶 K^+ 浓度保持在 10 mg·L^{-1},这反映出强酸度和长时间的持续淋溶会导致养分 K^+ 的大量淋失.

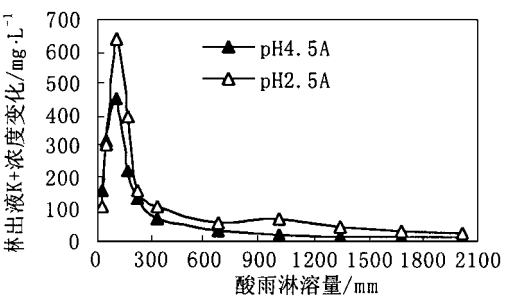

图 3　A层土壤淋出液 K^+ 浓度变化

Fig.3　K^+ con.of soil leachaet

图 4 显示,酸雨量达 300 ~ 700 mm 时,AB 层土壤 K^+ 浓度达到峰顶,K^+ 淋出液浓度为 50 ~ 85 mg·L^{-1},远低于 A 层土柱 K^+ 淋失浓度.酸雨量为 1000 mm 时,pH4.5 酸雨淋溶 K^+ 淋失浓度保持在 10 mg·L^{-1};但 pH2.5 酸雨淋溶在此处 K^+ 淋失又有一个上升的过程,当酸雨量为 2000 mm 时,K^+ 淋出浓度上升到 70 mg·L^{-1},这一现象与酸雨的酸度有关,当 H^+ 进入 B 层后,一方面引起土壤溶液的 pH 下降(图 1),另一方面 H^+ 再次交换土壤吸附 K^+.这反映出强酸度的淋溶会加速 K^+ 离子向更深一层土体运移.

K^+ 经过 AB 层淋溶进入 C 层后(图 4),酸雨量为 1000 ~ 1300 mm 时,K^+ 淋出液浓度达到最大值,不同酸雨淋溶时 K^+ 浓度变化范围为 10 ~ 25 mg·L^{-1},其差别较小,这与本文实验降雨量偏小有关.

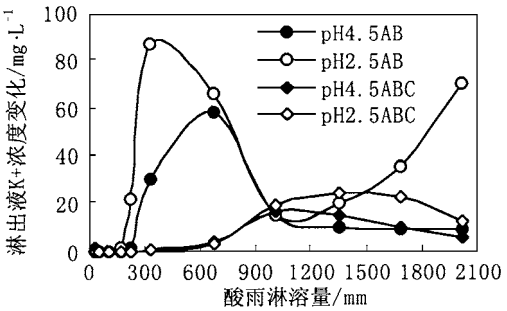

图 4　AB、ABC 层土壤淋出液 K^+ 浓度变化

Fig.4　K^+ con.of soil leachaet

事实上,由电导峰和 K^+ 淋出峰的形状表明,K^+ 与溶质总运移的结果一致,K^+ 在 A 层以对流迁移方式很容易进入 B 层;在 B 层 K^+ 的迁移以对流与扩散为主,所发生的反应仍然是离子交换反应为主,其中 H^+、Al^{3+} 又可能被吸附到胶体表面,也可能再一次被上层溶液中 K^+ 和其它盐基离子代换.在 ABC 层土柱淋出液 K^+ 含量很小,表明 K^+ 离子被吸附在 C 层土壤表面,可认为 K^+ 的运移以扩散为主.

2.3.2　K^+ 的累积释放量与酸雨淋溶量的关系

不同土层 K^+ 的累积淋失量与酸雨量之间的关系如图 5.AB 层和 ABC 层土壤 K^+ 的淋出量可认为是表土施用 KCl 通过 B 层和 C 层土壤流出的结果.

K^+ 的累积淋失量(mg·kg^{-1}) = 取样时间内淋出液体积(mL) × 淋出液 K^+ 浓度(mg·L^{-1}) × 10^{-3} ÷ A 层(或 B 层或 C 层)土重(0.45kg).

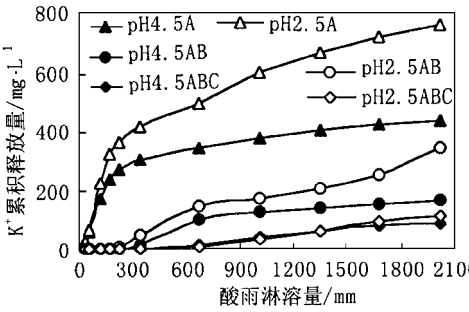

图 5 不同土层 K^+ 累积释放量

Fig.5 Cumulative content of K^+ release in different soil layers

从图 5 看出,酸雨量大约为 200 ~ 300 mm,表层土 K^+ 的释放是一个快速反应过程,pH2.5 和 4.5 酸雨淋溶下 K^+ 释放量差异不显著,这一阶段与土壤中水溶性 K^+ 易淋失有关;随酸雨持续淋溶,对 pH4.5 酸雨,K^+ 的释放缓慢上升,到淋溶结束时,K^+ 的释放量为 432 mg·kg^{-1};但对 pH2.5 酸雨,K^+ 的释放进入反应中速阶段,淋溶结束时 K^+ 释放量接近表土施钾量,这表明在施肥情况下,强酸性降雨会导致 K^+ 从 A 层完全流入 B 层.

K^+ 进入 B 层土,在酸雨量 224 mm 时开始淋出,至酸雨量 672 mm 时有一个较快速释放阶段,pH2.5 和 pH 4.5 酸雨淋溶 K^+ 释放量分别为 143、100 mg·kg^{-1};淋溶结束时,K^+ 释放量分别为 343、162 mg·kg^{-1},且 pH2.5 酸雨淋溶 K^+ 释放量仍然很高;K^+ 进入 C 层,在酸雨量 672 mm 时开始流出,至淋溶结束时,pH2.5 和 pH 4.5 酸雨淋溶释放 K^+ 量分别为 112、87.3 mg·kg^{-1}.从施肥的角度看,表土 K^+ 淋失量与降雨量及其降雨酸度密切相关.表土施用钾肥后,高强度、高酸度的降雨下,K^+ 很快向下层土体迁移.pH2.5 酸雨淋溶下,K^+ 从表土几乎完全淋失,B 层土内 K^+ 也有一半被淋入 C 层,C 层 K^+ 淋失量是 A 层的 15 % ~ 20 %,K^+ 淋失聚集在 C 层内.

3 结论

(1)表土施用 KCl 后,在淋溶的起始阶段,不同土层淋出液 pH 值存在明显差异.A 层淋出液 pH 值在 4.2 附近,不同的酸雨淋溶在这一阶段的差异并不显著,可认为是交换性 Al^{3+} 被 K^+ 代换的结果;AB 层和 ABC 层因淋溶前土壤被水饱和,盐基离子的释放量高,淋出液显中性;随 K^+ 向下淋溶进入 B 层和 C 层土壤,交换性 Al^{3+} 被置换,不同土层淋出液 pH 值最后都下降到 3.8 附近.酸雨淋溶初期,因羟基铝溶解、H^+-Al^{3+} 交换、K^+-Al^{3+} 交换,铝迅速溶出[10],淋出液 pH 下降;随淋溶持续进行,交换性铝溶出减少、SO_4^{2-} 的专性吸附等原因,淋出液 pH 反而会上升;但 pH2.5 酸雨在 A、AB 层淋溶某一时期淋出液 pH 又下降,这表明强酸性降雨加深土体的酸化.

(2)不同土层、不同酸雨淋出液电导都有一个峰值,峰值出现在 A 层和 AB 层淋溶的初始阶段,表明酸雨的淋溶会导致养分迅速淋失.

(3)酸雨淋溶初期,A 层土 K^+ 的淋失存在一个快速释放过程;K^+ 的淋失与降雨酸度有关,淋溶结束时,pH2.5 酸雨淋溶下,表土施用的钾肥几乎完全淋失,pH4.5 酸雨下 K^+ 淋失量接近施用钾肥 50 %;AB 层的酸雨淋溶 K^+ 淋失量是 A 层表土的一半;ABC 层的酸雨淋溶仍有一定数量的 K^+ 遭到淋失,特别是 pH2.5 酸雨.

参考文献:

1 Rodhe H et al. Acid reign'95?-conference summary statement. Water, Air, and Siol Pollut., 1995, **85**:1 ~ 14.
2 Ulrich B. Effects of acidic precipitation on forest ecosystems in Europe. Springer-verlag: Acidic precipitation, 1989, **2**: 189 ~ 272.
3 William H S. Effects of acidic precipitation on forest ecosystem in North America. Springer-verlag: Acidic precipitation, 1989, **2**:164 ~ 188.
4 周修萍,江静蓉,梁伟,秦文涓.模拟酸雨对南方五种土壤理化性质的影响.环境科学,1992,**9**(3): 6 ~ 12.
5 Haartikainen H S. Soil response to acid percolation: acid-base buffering and cation leaching. J. Environ. Qual., 1996, **25**: 638 ~ 645.
6 丁国安,徐晓斌,房秀梅等.中国酸雨现状及发展趋势.科学通报,1997,**42**:169 ~ 173.
7 鲁如坤主编.土壤农化分析方法.北京:中国农业科技出版社,1999,13 ~ 14,24 ~ 26,60 ~ 69,107 ~ 108,278 ~ 282.
8 仇荣亮,董汉英,吕越娜等.南方土壤酸沉降敏感性研究Ⅶ.——盐基淋溶与缓冲机理.环境科学,1997,**18**(5): 23 ~ 27.
9 Liu K H et al. Cation removal during application of acid solution into air-dry soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, **84**:1747 ~ 1753.
10 章钢娅,张效年,于天仁.可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 吸附.土壤学报,1987,**24**(1):14 ~ 17.
11 于天仁.可变电荷土壤的电化学.北京:科学出版社,1996. 211 ~ 218,231 ~ 251.
12 van der Zee S E A T M, W H Van Riemsdijk. Transport of reactive solutes in spatially variable soil systems. Water Resour. Res., 1987, **23**: 2059 ~ 2069.
13 徐仁扣,季国亮.pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响.土壤学报,1998,**35**(2):162 ~ 171.