

模拟酸雨对红壤中硅铝铁释放的影响

刘俐^{1,2}, 宋存义³, 李发生^{1*}

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 桂林电子科技大学, 桂林 541004; 3. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:通过模拟酸雨对湖南红壤的淋溶实验, 分析了淋溶液 pH 值和硅铝铁离子动力学释放规律和特点. 结果表明, 在一定淋溶范围时, 酸雨酸度是决定红壤矿物溶解及离子释放的主要因素, 且硅、铝、铁对酸雨响应存在差异. 在 $\text{pH} < 5.6$ 的各酸度酸雨淋溶下, 硅均有大量释放, 铁基本无释放. pH 在 3.0~5.6 时铝的释放量很小, 只有在酸雨 pH 值较低时才会有大量溶出. 随酸雨淋溶的进行, 酸雨 pH 在 3.0~5.6 的硅铝释放能力总体呈下降趋势. pH 2.5 的酸雨可使红壤矿物的风化作用加强, 硅铝释放量均明显增加, 铝的增幅更大, 但随淋溶量增加硅铝释放能力的增长速度趋缓. 实验结果还表明, 红壤受酸雨影响 pH 值降到一定程度后, 淋出液中铝浓度与其 pH 值及 DOC 都呈线性负相关, 酸沉降可破坏固相有机络合铝并使其溶出, 但强酸性酸雨作用下红壤溶解而释放的铝主要来自铝硅酸盐的溶解.

关键词:酸雨; 红壤; 硅; 铝; 铁

中图分类号: X144; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2376-07

Release of Si, Al and Fe in Red Soil Under Simulated Acid Rain

LIU Li^{1,2}, SONG Cun-yi³, LI Fa-sheng¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 3. College of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A laboratory leaching experiment on simulated acid rain was carried out using soil columns. The release of Si, Al and Fe from soils and pH values of eluates were investigated. The results showed that under the given leaching volume, the release amounts of cations were influenced by the pH value of simulated acid rain, while their response to acid rain was different. Acid rain led to Si release, nearly none of Fe. Within the range from pH 3.0 to 5.6, a little Al release but mass Al only release at the pH below 3.0, both Si and Al had a declining release ability with the undergoing eluviation. At pH 2.5, the release amounts of Si and Al, especially Al, increased significantly with the strengthened weathering process of soil mineral. With an increase of the leaching amount of acid rain, the release of Si and Al increased, but acceleration of Si was slower than Al which was slower and slower. When the soil pH falling down to a certain grade, there are negative correlation between pH and both Al and DOC concentration of eluate. Acid deposition can result in solid-phase aluminosilicates broken and Al released, but most of Al derived from the aluminosilicates dissolved.

Key words: acid rain; red soil; Si; Al; Fe

酸雨及其诱发的土壤酸化是造成森林衰亡或生产力下降的重要原因, 溶解铝是酸化引起生态系统生物生理毒性的主要因子^[1]. 当土壤溶液 Ca/Al 接近 1 或者小于 1 时, 植物将产生受害作用^[2,3], 而酸作用下土壤中硅的释出可以有效缓解铝的生物毒性, 减缓土壤 pH 值下降幅度. 研究表明, 加硅处理的酸性土壤可以促进植物对某些营养元素的吸收, 降低地上部分铝的含量, 对根际土壤的酸化有一定的缓冲作用^[4]. 因此, 可通过向土壤中添加含硅矿料并配合施用土壤改良剂的方法来减缓铝毒. 也有研究表明^[5], 当酸雨 $\text{pH} \geq 3.0$ 时, 经 5a 雨量作用, 各种土壤都无 Al^{3+} 离子溶出, 而 $\text{pH} = 2.0$ 的酸雨淋溶 2~4 a 就有 Al^{3+} 溶出; 向土壤中施加 CaCO_3 可明显延迟酸性土壤中 Al^{3+} 溶出时间.

中国西南及华南地区是继北美、欧洲之后世界

第三大酸雨区^[6], 但酸雨造成的危害却未能象发达国家那样得到有效控制. 由于气候和地理条件的不同, 对土壤影响的机理也还有待研究. 作为中国南方主要土壤类型之一的红壤, 是中国热带、亚热带地区重要的土壤资源, 广泛分布于长江以南 14 个省、区, 总面积约 56.9 万 km^2 , 占国土面积 6.5%, 是我国粮食、经济作物、肉类产品的重要基地^[7]. 红壤属于酸性富铝化土壤, 酸雨作用下硅铝的释放是土壤缓冲外源质子输入的矿物风化过程. 有研究指出土壤铝的释出量存在一个 pH 阈值, 戎秋涛等^[8]认为淋出

收稿日期: 2007-02-17; 修订日期: 2007-04-17

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2003BA614A-10); 国家重点科技基础平台专项(2004DEA70890)

作者简介: 刘俐(1961~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为土壤污染控制和污染场地环境管理, E-mail: lilin-625@tom.com

* 通讯联系人, E-mail: ligulax@vip.sina.com

液 $\text{pH} < 4.0$ 时,才有较高浓度的铝溶出;傅柳松等^[9]也指出,酸性土壤 pH 值降至 4.3 时,才会导致活性铝的大量释出.尽管酸雨作用下土壤中硅铝的释放、迁移等方面有较多研究^[10,11],但由于地质背景、土壤类型、气候特征、森林植被以及水文条件等因素的不同,使得不同地区甚至同一地区土壤中硅铝的迁移活化都存在差异,人们对土壤中硅铝的迁移转化、土壤矿物风化对酸雨的缓冲机制都有待进一步研究和统一认识.郭景恒等^[11]利用偏最小二乘法回归研究酸性土壤铝释放规律,仇荣亮研究组在酸雨引发土壤离子释放方面也作了大量研究工作^[12,13],但是红壤中这些矿物离子在酸作用下的动力学释放过程鲜见详细讨论.本研究采用模拟酸雨动态淋溶实验,分析了酸雨对红壤矿物风化、硅铝铁离子动力学释放过程以及酸雨导致的土壤酸化与铝溶出的关系,以期研究酸雨影响下土壤地球化学变化过程以及土壤缓冲机理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品性质

实验用红壤成土母质为第四纪红土,土壤质地为粘土.土样由湖南省祁阳县红壤站提供,采集于红壤丘陵(东经 $111^{\circ}52'32''$,北纬 $26^{\circ}45'12''$)中部,海拔 100 m 左右的灌木林地,耕层(0 ~ 20 cm).年平均温度 18.0°C ,年降雨量 1 250 mm.采集的红壤样品自然风干,碾碎,去除植物根茎、树叶、石块,自然风干,过 2 mm 网筛,其基本性质见表 1.

表 1 供试土壤酸碱度及其有机质含量

Table 1 Acidity and organic matter content of the tested soil samples			
土壤类型	无 CO_2 水浸提 $\text{pH}^{(1)}$	盐溶液浸提 $\text{pH}^{(2)}$	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
湖南红壤	4.01	3.50	13.81

1)无 CO_2 水的 pH 为 6.31; 2)盐溶液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl

1.2 模拟酸雨溶液组成

我国是世界上少数几个能源消耗以煤炭为主的国家之一,煤在全部能源消费中高于 75%,酸雨的主要前体物质为 SO_2 和颗粒物, pH 值低,离子浓度高,硫酸根(SO_4^{2-})、氨(NH_3)和钙离子(Ca^{2+})浓度远远高于欧美国家,硝酸根(NO_3^-)浓度则低于欧美国家,属硫酸型酸雨.Evans 等^[14]关于土壤中影响 DOC 的淋溶参数研究得出,淋溶液中阴离子组成和离子强度可控制溶液中 DOC 水平.为符合我国酸雨组成特点,本研究控制 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 摩尔比为 4:1,离子浓度参考吴甫成等^[15]对湖南降水组成研究,按

CaSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 、 NaNO_3 、 NH_4Cl 、 NaCl 、 KF 摩尔比为 33:22:5:15:15:6:8 配制稀盐混合溶液(pH 约为 6.05),用硫酸与硝酸摩尔比为 4:1 的酸溶液和去离子水($\text{pH} = 6.40$)调节溶液 pH 值为 2.5、3.0、3.5、4.5 和 5.6,各离子浓度见表 2.得到 5 个不同酸度的模拟酸雨溶液.

表 2 模拟酸雨的离子浓度

Table 2 Ions concentration in simulated acid							
离子	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	K^+	Na^+	Cl^-	F^-
浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	33	5	59	8	21	21	8

1.3 淋溶

本实验设计的淋溶柱为内径 5 cm,高 30 cm 的玻璃柱.土样高度为 20 cm(392.5 cm^3),土重 500 g,均匀盛放于淋溶柱中.底部由玻璃滤板和 30 g 石英砂(分析纯,厚 1 cm)托住土样,以保证土壤颗粒的稳定和溶液的流出.土壤上铺 1 层石英砂 30 g(厚 1 cm),以保证淋溶液均匀渗透土壤并不被溅出.

采用间歇淋溶法,使土壤有一定的反应时间.设计每隔 24 h 淋溶 1 次,每次 250 mL(相当于 125 mm 降雨量),各柱以同样的匀速淋溶,速率控制在 3 mL/min ,每 24 h 收集 1 次淋出液(即每 125 mm 模拟酸雨收集淋溶样 1 个),并测量收集的淋出液体积,用奥立龙(Thermo)868 型 pH 计测定 pH 值,通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后避光保存于 4°C 冰箱中,一周内进行离子浓度和 DOC 测定.

1.4 分析测定方法

土壤 pH 值测定:湖南红壤 10 g,分别加入无 CO_2 蒸馏水和 1 mol/L KCl 溶液,使液土比为 2.5:1,混合搅匀,平衡 30 min,用奥立龙(Thermo)868 型 pH 计测定 pH 值.

离子的测定:各酸度酸雨和淋出液中金属离子采用法国 JY 公司 ULTIMA 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定.本试验中土壤离子的释放量为淋出液离子释出量减去模拟酸雨离子输入量.

DOC 测定:淋出液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后,直接用 Shimadzu(岛津) TOC-5000 总有机碳分析仪测定,结果以 C 表示.

2 结果与讨论

2.1 硅铝铁释放量受酸雨酸度的影响

淋出液中的离子浓度与模拟酸雨中该离子浓度的差值即为该离子的变化量,其结果正值表示释放,负值表示吸附.计算不同酸度酸雨淋溶达 2.5 L 时

硅铝铁释放量,结果见图 1.红壤属酸性富铝化土壤,当 pH>3.0 时,铝释放量很低.但当 pH<3.0 时,铝释放量骤增.这与郭朝晖等^[10]通过浸泡平衡实验得出的研究结果一致.pH 2.5 时铝的释放量分别为 pH 3.0、3.5、4.5、5.6 时的 6.33、4.89、2.78、2.25 倍.而硅在 pH 2.5~5.6 范围的各种酸度的释放量均较大,比铝大得多,这是因为土壤硅酸盐矿物风化产生 H₄SiO₄ 所需的土壤 pH 值较高,大概在 pH 5.0~6.2 范围^[16].红壤 pH 2.5 时的硅释放量也比其它酸度高,但不及铝增幅大,董汉英等^[12]对重庆紫色土的研究有类似的结论.pH 2.5 酸雨淋溶达 2.5L 时硅的释放分别是 pH 3.0、3.5、4.5、5.6 的 1.49、1.77、1.80、1.68 倍.根据 Ulrich 等^[16]提出的土壤 pH 值不同变化范围对质子的缓冲机制,pH 2.5 的酸雨淋洗土壤首先通过交换性盐基的释放对酸雨表现出一定的缓冲能力(4.2<pH<5.0),随着土壤中交换性钙和盐基离子含量的降低,表土对酸的输入处于铝氧化物的缓冲范围(2.8<pH<4.2),同时土壤对酸缓冲能力的降低又促进土壤含铝矿物的溶解.为此强酸性水淋溶可促使土壤矿物风化作用增强,导致硅铝释放量都明显增大.而且,铝的释放除受矿物的酸性风化作用影响外,还受到沉淀作用的制约.当土壤

pH<4.5 时铝主要以易溶的单体羟基铝形态[如 Al³⁺、Al(OH)²⁺、Al(OH)₂⁺ 等]存在,被大量释放,对植物产生毒性作用.而在 pH 较高时,铝则以 Al(OH)₃、Al(OH)₄⁻ 等多羟基铝形式存在,不易溶出.本研究虽然在配制酸雨液时没有加入铁盐,但经过检测,pH 2.5、3.0、3.5、4.5、5.6 几种模拟酸雨液含铁分别为 0.017、0.011、0.004、0.003 和 0.001 mg/L.分析结果显示,土壤中 铁在酸雨作用下基本没有释放,在 pH 5.6 雨水淋溶达 2.5 L 时,铁的累积释放量才 0.72 μmol/kg,比硅铝都要低得多,甚至在较低 pH 酸雨淋溶时出现吸收.所以,酸雨(pH<5.6)都可导致土壤中硅的大量溶解释放,而铝只有在酸雨 pH 值较低时才会有大量释出,实验酸度范围的酸雨还不足以使土壤中 铁组分风化溶解.

2.2 淋出液 pH 值变化

本研究中,用不同 pH 酸雨液淋溶红壤时,虽然设置的淋溶液 pH 值不同,但淋出液 pH 值并没有淋入时的差别那么大,结果如表 3 所示.

表 3 5 种 pH 酸雨在不同淋溶量时淋出液的 pH 值变化

淋出液	酸雨淋溶量/mm									
pH	125	250	375	500	625	750	875	1 000	1 125	1 250
2.5	4.79	5.32	5.80	5.58	5.00	4.99	4.87	4.82	4.77	4.67
3.0	4.88	5.36	5.84	5.83	5.36	5.38	5.46	5.54	5.52	5.46
3.5	4.86	5.13	5.63	5.79	5.79	5.46	5.30	5.38	5.38	5.26
4.5	4.78	5.04	5.56	5.52	5.65	5.06	5.19	5.19	5.31	5.24
5.6	4.76	5.07	5.31	5.37	5.58	4.93	5.14	5.07	5.20	5.13

由表 3 可见,在本实验 5 种酸度酸雨淋溶量范围内,淋出液 pH 值基本浮动在 4.67~5.84 之间.不同 pH 酸雨淋溶,淋出液 pH 变化不同.在刚开始淋溶土样时,各酸度酸雨淋出液 pH 基本在同一水平,然后随淋溶进行而升高.当淋溶量达 500~625 mm 时,随着淋溶的进行,淋出液 pH 又下降,呈现出 1 个较为明显的峰.这可能是因为土壤交换性盐基离子释放而表现出的土壤对酸雨的缓冲作用所致.继续淋溶时,各酸度酸雨淋出液 pH 表现出不同的变化趋势.pH 高于 4.5 的酸雨淋溶土壤,主要以阳离子交换反应为主,由于酸雨本身所含 H⁺ 相对较少,加之土壤中盐基释放的缓冲作用,土壤淋出液 pH 随淋溶的进行略有上升并趋于稳定;pH 低于 3.5 的酸雨淋溶土壤,土壤酸化进入次级缓冲体系,以矿物风化为主,随酸雨淋洗量的增加,淋出液 pH 呈下降趋势;尤其是 pH 为 2.5 的酸雨淋溶时,土壤中矿物风化激烈,淋出液 pH 下降较明显,说明酸度大的酸雨

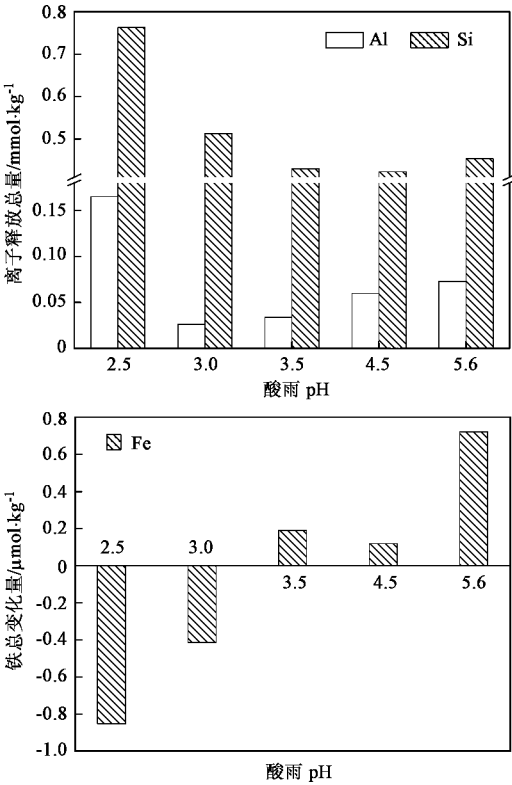


图 1 不同酸度酸雨淋溶达 2.5 L 时硅铝铁总释放量
Fig.1 Release amounts of Si, Al and Fe at different pH values

对红壤的影响相对较大.

2.3 硅铝铁释放量随淋溶量的变化

董汉英等^[12]和吴箐等^[13]研究紫色土、砖红壤、石灰土等几种南方土壤在酸雨淋溶下硅铝随淋溶量的释放时,显示了 pH 2.5 时的硅累积释放量,并得出硅铝的淋溶释放量随淋溶量的增大呈上升趋势. 为了更清楚地看到红壤中硅铝释放能力的变化,本研究将 5 种酸度酸雨淋溶红壤时硅铝随淋溶量的释放做图 2. 由图 2 可见,在 $\text{pH} \geq 3.5$ 时,随淋溶量增加硅释放能力减小;而 pH 值为 2.5 和 3.0 的酸雨作用下,硅随酸雨淋溶的释放在淋溶初期下降,当酸雨淋溶量达到 1 000 mL 时,开始上升, pH 2.5 时上升更多. 这是因为矿物风化需要一定的反应时间,土壤的缓冲主要由盐基离子交换过程完成. 当酸雨淋溶达 1 750 mL 时又呈下降趋势; pH 2.5 的酸雨淋出液中硅的这种释放特征更为明显. 在本实验酸雨淋溶量范围内, $\text{pH} \geq 3.0$ 的酸雨淋溶硅释放能力总体呈下降趋势,而 pH 值为 2.5 的酸雨淋溶硅释放能力在一定范围内是随淋溶量增加而上升,达到一定程度后又开始下降,并没有表现出无限上升的趋势. 红壤粘土矿物主要为高岭石、三水铝石和氧化铁矿物. 土壤中的硅除石英外,主要以硅酸盐矿物的形态存在,质子输入量的增加可促使硅酸盐矿物的溶解,是土壤释放单硅酸的主要途径,也是土壤缓冲外源质子输入的重要土壤矿物风化过程^[17].

铝对酸雨的敏感及响应与硅不同,酸雨淋溶开始的 1 000 mL,各酸度铝离子都有释放且随淋溶量增加而迅速降低. 淋溶量达 1 000 mL 以后, pH 在 3.0 ~ 5.6 范围的酸雨,淋出液中 Al^{3+} 离子浓度很小,几乎保持在同一水平(图 2),且不随淋溶液体积的变化而变化,酸雨酸度及淋溶量对其释放能力影响都很小. 当模拟酸雨的 pH 值为 2.5 时,土壤淋出液中 Al^{3+} 离子浓度随淋溶量增加急剧增高,但增速变小,曲线斜率变小倾向于平缓,单位体积酸雨溶出的铝量不再增加. 铝的释放与质子输入量有关,当质子加入量较少时,矿物并不立刻溶解,而是可变电荷矿物表面和层状硅酸盐矿物边面接受质子,转化为交换性氢或表面正电荷,产生阴离子交换点位. 当质子加入量较多时,矿物风化溶解,导致铝释放. 因此,任何酸度酸雨淋溶初期,由于质子加入量较少,主要是有机铝活化溶出. 而且土壤中有有机络合铝在酸性条件下受 pH 影响的溶解性可能受铝络合机理的控制^[18~21]. 随淋溶进行, pH 在 3.0 ~ 5.6 范围的酸雨作用下不再有铝溶出. 而强酸性(pH 2.5)酸雨作用可

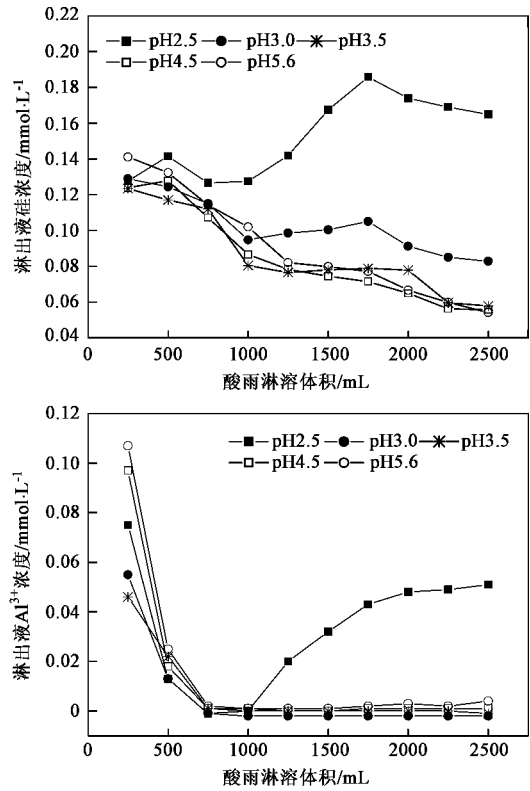


图 2 硅铝随酸雨淋溶量的释放

Fig.2 Release of Si and Al under different leaching amount

导致红壤中矿物溶解而使铝迅速大量释放. 这也与朱茂旭等^[22]利用动态反复浸提模拟实验得出的研究结果一致,即高强度外源质子输入土壤后,有机铝和无机铝均可活化. 浸提初期以弱键合的有机铝活化为主,当浸提到一定程度时,弱键合有机铝亏损,无机铝活化的相对重要性显示出来. 比较硅铝释放过程可见,酸雨的淋溶在一定范围可导致土壤矿物硅铝的持续释放,且硅和铝对酸雨响应不同. 当 pH 在 3.0 ~ 5.6 范围时,随酸雨淋溶的进行,硅铝释放能力总的趋势均为下降. 而当酸雨 pH = 2.5 时,随淋溶量增加硅铝释放能力持续增长,硅的增长较为缓慢,铝的增幅明显,说明强酸性酸雨可提高铝的溶解度,增强其毒性. 有趣的是, pH 值为 2.5 的酸雨淋溶达 1 000 mL 以后的淋出液 pH 值基本都在 5.00 以下(表 3),较大 Al^{3+} 离子浓度所对应的淋出液 pH 值均较低,且 pH 值越低 Al^{3+} 离子浓度越大. 说明土壤 pH 值是影响铝释放的重要因素,只有土壤 pH 值下降到一定程度后才会有铝的大量释出.

本实验酸度的酸雨对红壤中铁矿物的影响很小(图 3),随酸雨淋溶的进行,铁组分并没溶解释放. 在 pH 5.6 的酸雨淋出液中可检测出微量铁,但不足

1 $\mu\text{mol/L}$. 随着更低 pH 值的酸雨淋溶的进行, 铁呈现出的是吸收而不是释放. 而且, 酸雨 pH 值越低铁吸收越强, 但吸收量非常小, 都在 0.3 $\mu\text{mol/L}$ 以下.

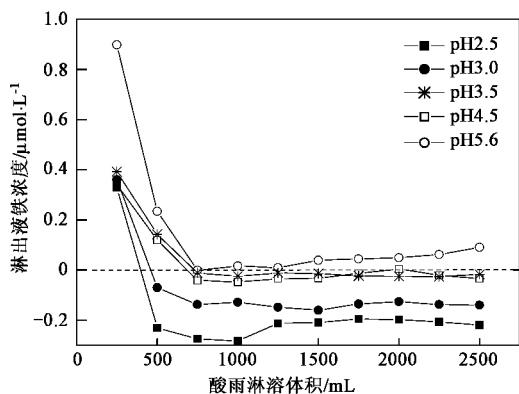


图3 铁随酸雨淋溶量的变化

Fig.3 Change of Fe under different leaching amount

2.4 淋出液 pH 值、DOC 与铝释放的关系

对 pH 2.5 的酸雨淋出液 pH 值与其中铝浓度的相关性分析(见图 4)表明, 淋出液中铝浓度与其 pH 值具有较好的负相关性. 铝在土壤中以固定态(有机结合态铝、铝硅酸盐和三水铝石等)存在, 当土壤盐基饱和度下降或土壤 pH 降到铝缓冲范围(pH 4.2 ~ 2.8)时, 部分外源质子可使矿物铝活化而释放 Al^{3+} . 本实验中由于较强酸雨(pH 2.5)的作用, 导致大量铝的释放, 且淋出液中铝浓度与其 pH 值呈负相关. David 等^[23]研究证明, 各层土壤溶液中总铝浓度与 pH 呈负相关($r = -0.43$, $p < 0.01$, $n = 136$), 但并不意味着能用回归解释总铝的变化, pH 与总铝之间缺乏一个好的相关关系, 可能与有机络合铝有关. 因此, 仅仅用 pH 不能预测土壤溶液中铝的浓度. Mulder 等^[24]研究指出, 土壤铝只有一小部分是易溶的, 大部分有机结合铝可溶, 溶解转移到溶液中的铝主要来自固相有机复合物. 从铝随淋溶量释放的图 2 可见, 在酸雨淋溶初期(750 mL 以前), 各酸度酸雨下的铝释放量均相似, 这可能是土壤中小部分易溶铝(包括有机结合铝)的贡献. 随淋溶继续进行(1000 mL 以后), pH 3.0 ~ 5.6 的酸雨淋溶下铝几乎没有释放, 而 pH 2.5 酸雨作用下的铝迅速释放. 本研究作淋溶量 1000 mL 以后淋出液铝离子浓度与 DOC 浓度的相关性分析, 结果见图 4, DOC 与溶解铝呈极显著的负相关. 这说明在酸沉降影响下的土壤酸化过程中, 铝的释放未必完全受到淋出液 DOC 的控制, 与王连峰等^[25]通过庐山土壤溶液铝形态分析, 研究提取液中 DOC 与铝的关系所得出的结果相

违背. 郭景恒等^[11]利用偏最小二乘法回归研究酸性森林土壤中铝的释放过程时得出, 上层和下层土壤中铝具有不同的来源, 上层土壤中铝主要来源于有机键合铝, 下层土壤中铝近乎全部来源于无机键合铝. 同时也指出大多数土壤水中单体铝主要以无机态存在, 有机铝一般不足 10%. Mulder 等^[24]也有酸沉降诱发下土壤酸化中铝的溶出会导致络合态铝的耗尽的结果. 由此可以得出, 酸沉降初期可破坏固相有机络合铝使铝放出, 由于有机络合态铝在土壤总铝中所占分量毕竟不大, 而且有机质也未必均和铝一同溶出, 导致淋溶一定时期后, 有机络合铝不再释放. 而强酸性酸雨(pH 2.5)的持续淋溶, 可引发红壤中硅铝矿物的溶解. 所以, 强酸性酸雨作用下红壤溶解而释放的铝大部分来自铝硅酸盐的溶解.

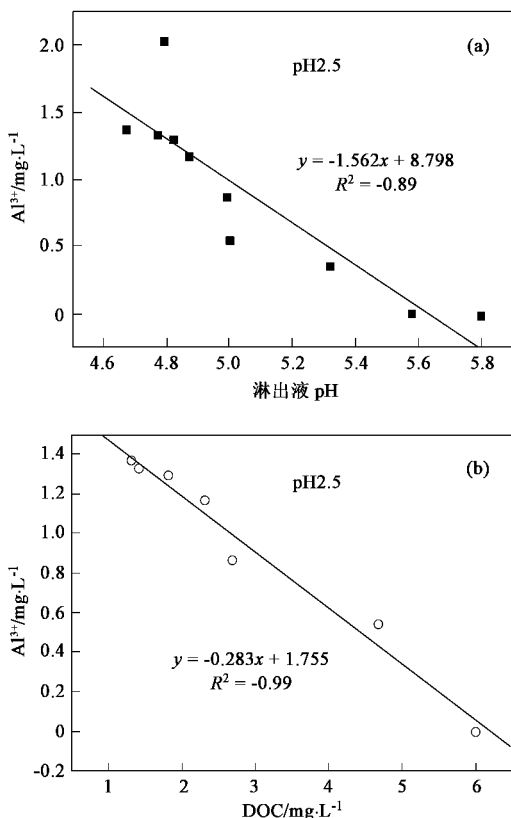


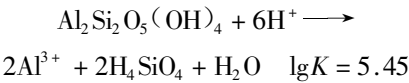
图4 pH2.5 的酸雨淋出液铝浓度分别与 pH 值和 DOC 的相关性

Fig.4 Correlation of Al concentrations with pH values and DOC of eluate at pH 2.5

2.5 有关缓冲机制的初步分析

土壤酸化过程的核心与氢离子行为和铝化学相关联, 其本质是外源氢离子进入土壤, 并与土壤固相反应. 土壤硅铝矿物种类较多, 硅铝含量也不尽相同. 不同土壤类型, 其离子对酸的敏感性和响应机理

也不同.红壤粘土矿物以高岭土为主,当质子的输入通量相当高时,高岭土发生溶解反应:



从上述反应看出, pH 2.5 的酸雨淋溶后,含铝矿物的溶解使得土壤交换性铝含量增加.高岭土溶解释放铝离子的同时,还释放出可随水分移动的 $\text{Si}(\text{OH})_4$.对比硅铝随酸雨淋溶量的释放可见,硅铝并不总是按一定比例释放,说明在高岭石溶解的同时还有其他硅铝矿物的溶解. pH 2.5 的酸雨淋溶释放的铝不仅来源于原始铝硅酸盐矿物的酸化溶解,也应该有次生三水铝矿的贡献,因为三水铝矿在酸性条件下也发生溶解.反应式为:



不同酸度酸雨作用下各种矿物的溶解顺序和响应机理,还有待于结合土壤淋溶前后矿物组分及含量的变化,以及其他分析方法和手段进行更深入的研究.硅铝均是地壳中主要组成元素,其矿物在酸雨影响下的释放不仅与酸雨酸度、酸雨淋溶量有关,其地球化学反应也是重要因素.

3 结论

(1)在一定淋溶范围时,酸雨酸度是决定红壤中硅铝溶解释放的主要因素,在 $\text{pH} < 5.6$ 的各酸度酸雨淋溶下,硅均有大量释放,铁基本无释放.铝在 $\text{pH} 3.0 \sim 5.6$ 范围时的释放量很小,只有在酸雨 pH 值较低时才会有大量释出. pH 2.5 的酸雨可使红壤矿物的风化作用加强.

(2)酸雨淋溶量在一定范围也导致红壤矿物硅铝的持续释放,且硅和铝对酸雨响应不同. pH 在 $3.0 \sim 5.6$ 范围,随酸雨淋溶的进行,硅铝释放能力总体呈下降趋势.酸雨 $\text{pH} = 2.5$ 时,随淋溶量增加硅铝释放能力持续增高,硅的增长较为缓慢,铝的增幅明显,但增长速度变小,单位体积酸雨溶出的铝量不再增加.

(3)红壤受酸雨影响 pH 值降到一定程度后,淋出液中铝浓度与其 pH 值及 DOC 都呈负相关.酸沉降可破坏固相有机络合铝,使其释放,但有机质未必溶解释出.强酸性酸雨作用下红壤溶解而释放的铝大部分来自铝硅酸盐的溶解.

参考文献:

[1] Lawrence G B, David M B. Response of aluminum solubility to elevated nitrification in soil of a red spruce stand in eastern Maine [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**: 825 ~ 830.

[2] Kawai K. The relationship of phosphorus adsorption to amorphous aluminum for characterizing andosols[J]. Soil Science, 1980, **129** (3): 186 ~ 190.

[3] Ulrich B, Mayer R, Khanna P K. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in central Europe[J]. Soil Science, 1981, **130**(4): 193 ~ 199.

[4] 黄巧云,李学垣,胡红青. 硅对酸性土壤铝毒的缓解作用[J]. 环境科学, 1995, **16**(6): 11 ~ 13.

[5] 甘燕. 酸雨对重庆地区土壤盐基淋溶的影响初报[J]. 农业环境保护, 1989, **8**(4): 19 ~ 23.

[6] Rodhe H, Dentener F, Schulz M. The global distribution of acidifying wet deposition[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**: 4382 ~ 4388.

[7] 全国土壤普查办公室. 中国土壤[M]. 北京: 农业出版社, 1998.

[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] 傅柳松,吴杰民,杨影,等. 模拟酸雨对土壤活性铝释出影响研究[J]. 环境科学, 1993, **14**(1): 20 ~ 24.

[10] 郭朝晖,黄昌勇,廖柏寒. 模拟酸雨对红壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活动性的影响[J]. 土壤学报, 2003, **40** (3): 380 ~ 385.

[11] 郭景恒,张晓山,蒋春来,等. 偏最小二乘法回归(PLS)研究酸性森林土壤中铝的释放过程[J]. 地球化学, 2006, **35**(3): 304 ~ 310.

[12] 董汉英,仇荣亮,吕越娜. 模拟酸雨对南方土壤硅铝释放的影响[J]. 环境科学, 2000, **21**(1): 75 ~ 77.

[13] 吴箐,仇荣亮,杨平,等. 南方土壤酸沉降敏感性研究Ⅲ. Si 释放与缓冲作用[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(4): 302 ~ 305.

[14] Evans A J R, Zelazny L W, Zipper C E. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three forest soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, **52**: 1789 ~ 1792.

[15] 吴甫成,吴君维,王晓燕,等. 湖南酸雨污染特征[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(6): 807 ~ 809.

[16] Ulrich B, Pankrath J. Effects of accumulation air pollutants in forest ecosystem [M]. Dordrecht: Reided Publishing Company, 1983. 331 ~ 342.

[17] Liao B H, Dai Z H. Soil buffering reaction to acid deposition and the characteristic of the hydrolysis of soil minerals[J]. Journal of Environmental Science, 1997, **11**(4): 425 ~ 430.

[18] Shuman M S. Dissolved pathway and species distribution of aluminum bound to an aquatic fulvic acid[J]. Environmental Science & Technology, 1992, **26**: 593 ~ 598.

[19] De Wit H A, Kotowski M, Mulder J. Modeling aluminum and organic matter solubility in the forest floor using WHAM[J]. Soil Science Society of America Journal, 1999, **63**: 1141 ~ 1148.

[20] Yamada E, Hiwada T, Inaba T, *et al.* Speciation of aluminum in soil extracts using cation and anion exchangers followed by a flow-injection system with fluorescence detection using lumogallion[J]. Analytical Sciences, 2002, **18**: 785 ~ 791.

[21]

Weng L, Temminghoff E J M, van Riemsdijk W H. Interpretation of humic acid coagulation and soluble soil organic matter using a calculated electrostatic potential [J]. European Journal of Soil Science, 2002, **53**: 575 ~ 588.

[22]

朱茂旭, 蒋新, 季国亮, 等. 酸性条件下红壤中铝的活化及环境意义[J]. 地球化学, 2002, **31**(4): 361 ~ 365.

[23]

David M B, Driscoll C T. Aluminum spectation and equilibria in soil solutions of a Haplorthod in the Adirondack Mountains (New York, U.S.A.)[J]. Geoderma, 1984, **33**: 297 ~ 318.

[24]

Mulder J, Van Breemen N, Eijck H C. Deletion of soil aluminium by acid deposition and implications for acid neutralization [J]. Nature, 1989, **337**(19): 247 ~ 249.

[25]

王连峰, 潘根兴, 石盛莉, 等. 酸沉降影响下庐山森林生态系统土壤溶液溶解有机碳分布[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, **8**(1): 29 ~ 34.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 自 2006 年 8 月 1 日起, 我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部
邮 编: 100085
电 话: 010-62941102, 010-62849343
传 真: 010-62849343
E-mail: hjkx@rcees.ac.cn
网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部