

酸化森林土壤投加石灰石和菱镁矿 5 a 后的化学性质变化

段雷¹, 马萧萧¹, 余德祥², 谭炳全², 赵大为³, 张冬保³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 重庆市沙坪坝气象局, 重庆 400030; 3. 重庆市环境科学研究院, 重庆 400020)

摘要:2003 年在重庆铁山坪森林土壤上一次性投加石灰石和菱镁矿, 研究它们对酸化土壤的修复效果. 对土壤和土壤溶液连续 5 a 化学变化的观测结果表明, 投加碱性修复剂能提高土壤和土壤溶液 pH 值, 增加土壤盐基饱和度和可交换盐基含量, 从而有效地减缓土壤酸化. 修复剂粒径是影响起效快慢的重要因素, 由于投加石灰石的粒径远细于菱镁矿, 所以石灰石样地前 2 a 修复效果相对较好, 但 5 a 后总效果相当, Ca 和 Mg 元素的淋失总量分别为 $1.00 \text{ mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $0.91 \text{ mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$, 占原修复剂中相应元素的 19% 和 17%. 投加修复剂中的 Ca 或 Mg 在 5 a 后仅有约 20% 以可交换态存留在土壤中, 需要再次投加修复剂以保持修复的效果. 但是, 单一修复剂的投加有可能加剧其他营养元素的缺乏, 因此应开发复合修复剂来改善酸化土壤.

关键词:酸化; 森林土壤; 化学修复; 石灰石; 菱镁矿

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)06-1758-06

Changes in Soil and Soil Water Chemistry Five Years After Limestone and Magnesite Application to Acidified Forest Soil in Chongqing, China

DUAN Lei¹, MA Xiao-xiao¹, YU De-xiang², TAN Bing-quan², ZHAO Da-wei³, ZHANG Dong-bao³

(1. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chongqing Shapingba Weather Bureau, Chongqing 400030, China; 3. Chongqing Institute of Environmental Science, Chongqing 400020, China)

Abstract: In 2003, filed experiments of surface application of limestone and magnesite on remediation of a typical acidified forest soil were started at Tieshanping, Chongqing in southwest of China. The changes of soil and soil water chemistry in different layers within 5 years after application of limestone and magnesite indicated that the remediation agents led to the recovery of acidified soil by significant increase of pH value both in soil and soil water and base saturation in soil. Since the limestone powder applied was much finer and thus more soluble than the magnesite powder, Ca in limestone plots was more mobile than Mg in magnesite ones in the first two years. However, the overall amounts of leaching out of the five years were nearly the same, with 19% of the initial limestone Ca and 17% of the initial magnesite Mg. As only 20% of Ca originating from limestone and Mg originating from magnesite were retained in the soil as exchange cations, more agents should be applied to maintain the remediation effect. Composite agent should be developed while the application of single element agents could probably reduce other nutrient elements content in soil.

Key words: acidification; forest soil; soil remediation; limestone; magnetite

针对我国严重的区域酸沉降及其可能导致的大面积土壤酸化问题, 国内开展了一些关于酸化土壤修复的研究^[1~4]. 不过这些研究大多针对农业土壤, 而对森林土壤的研究也只关注了土壤溶液的化学变化, 并未涉及土壤本身化学性质的变化. 这是因为比较而言, 土壤性质的改变是更加长期缓慢的过程, 一般只有在几年后才能观察到^[5]. 目前我国尚缺少对森林土壤长期响应的研究, 国外最近的研究对石灰石修复剂修复效果的持久性还存有争议^[6,7]. 前期研究对我国典型的酸化森林土壤在投加石灰石和菱镁矿 1 a 后的短期修复效果进行了观测^[3,4], 结果表明修复剂能提高土壤溶液的 pH 值和相应营养元素

浓度, 本研究则进一步分析土壤及土壤溶液 5 a 后的修复效果, 以期修复剂的大规模生产和使用提供科学依据.

1 研究方法

1.1 实验样地

在我国酸沉降污染较严重的重庆市铁山坪林场内的一个小集水区进行野外实验. 该地区的自然条

收稿日期: 2010-06-28; 修订日期: 2010-08-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422206); 国家自然科学基金项目(20877047)

作者简介: 段雷(1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: lduan@tsinghua.edu.cn

件以及详细的研究方法参见文献[3]. 在同一片平坦的马尾松林内设立 6 块 $10\text{ m} \times 10\text{ m}$ 的样区, 分别进行 3 种不同的处理, 其中对照样区(记为 REF)用于研究在当地自然酸沉降条件下土壤化学过程的变化, 投加石灰石和菱镁矿的样区(分别记为 CA 和 MG)用以考察 2 种碱性化学修复剂的作用, 每种处理设 2 个重复. 修复剂于 2003 年 12 月一次性地均匀施撒在样区的土壤表面, 投加量分别为 $0.30\text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (石灰石)和 $0.25\text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (菱镁矿)(两者均为 $5.5\text{ mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$, 相当于当地 10 a 的酸沉降量, mol_e 表示电荷摩尔数, 下同).

1.2 分析方法

2004 年 1 月开始每周对各样地的土壤溶液进行分层采样, 腐殖质层记为 S0, 矿质土层中 10、20 和 30 cm 深度分别记为 S1、S2 和 S3. 每 4 周的样品合并作为月平均样品, 分别测定其 pH 值、电导率和各主要阴阳离子浓度等^[3], 截至 2008 年 12 月已有 5 a 的观测结果.

2008 年 10 月对样区内的土壤剖面按每 2 cm 为一层进行取样, 最深取至 24 cm (B 层), 相同处理样地的同层土样合并为一个混合土样. 所有土样剔除草根与石块后自然风干, 过 2.00 mm 筛. 土壤 pH 值按水土比 1:5 提取, 用 pH 计测量; 用滴定法测土样中的 CaCO_3 和 MgCO_3 含量(参见 LY/T 1250-1999《森林土壤碳酸钙的测定》, 以下仅给出编号); 可交换阳离子 (Ca、Mg、K、Na、Al、Fe 和 Mn) 用 NH_4Cl 提取 (1 mol/L, 2 h), 再用 ICP-AES 分析, 可交换 H^+ 直接用 pH 计测提取液^[8]; 土壤有机物用重铬酸钾氧化-外加热法测定 (LY/T 1237-1999); 土壤全氮采用半微量凯氏法分析 (LY/T 1228-1999), 铵态氮的测定采用水杨酸分光光度法 (HJ 536-2009), 硝态氮采用紫外分光光度法^[9].

1.3 数据分析方法

不同处理下的土壤溶液化学组成用各种主要离子的年均浓度表示, 用成对 t 检验揭示每个指标在处理间的差异显著性 (利用 SSPS 软件). 5 a 土壤溶液的离子淋失总量为逐月 S3 层离子浓度与土壤渗滤液量 (近似取当地降水量的一半^[10]) 乘积的累加值.

2 结果与讨论

2.1 投加修复剂对土壤 pH 值的影响

与对照相比, 投加修复剂样区的土壤溶液 pH 值均有不同程度的上升, 如图 1 所示. 比较而言, 土

壤溶液 pH 值上层增加明显. 在矿质层 (S1、S2 和 S3), 2004 ~ 2007 年间石灰石样区土壤溶液 pH 值上升幅度比菱镁矿样区大, 但 2008 年, 石灰石样地 S1、S2 和 S3 层的年平均 pH 值为 3.82、3.88 和 3.95, 菱镁矿样地为 3.91、3.93 和 3.92, 两者相当. 早期石灰石样地 pH 值升高较明显与投加石灰石粒径较细^[3]和易溶解有关.

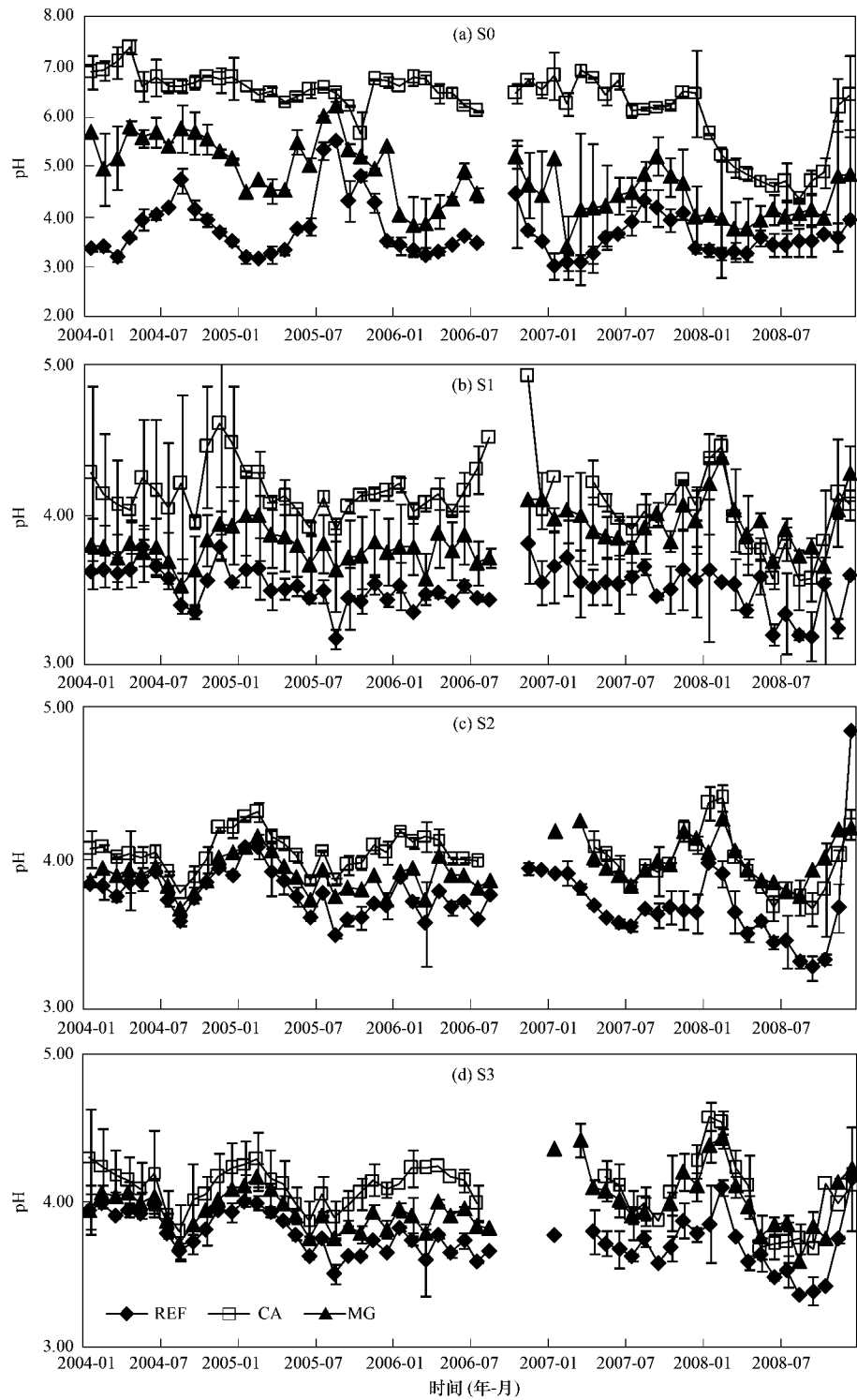
图 2 给出了 2003 年与 2008 年不同处理前后的土壤 pH 值. 在自然酸沉降条件下, 5 a 后对照样区土壤 pH 值略有降低, 土层 6 cm 和 20 cm 处 pH 值 2008 年比 2003 年低 0.07, 表明土壤的酸化仍在继续; 添加修复剂后, 土壤上层 pH 值与修复前相比均有明显升高, 12 cm 以下则无明显变化. 与对照样区相比, 投加菱镁矿样区的土壤 pH 值整体高出 0.09 ~ 0.31, 而投加石灰石的样区在上层 (12 cm 以上) 也高出对照样区 0.03 ~ 0.15.

2.2 投加修复剂对交换性盐基的影响

在土壤溶液中, 与对照样区相比, 投加石灰石样区 Ca^{2+} 浓度显著增加, 如图 3 所示. 2004 ~ 2006 年, 土壤溶液中 Ca^{2+} 年均浓度大小顺序为 $\text{S1} > \text{S2} > \text{S3}$, 而 2007 ~ 2008 年 S2 和 S3 层值大于 S1 层. 投加菱镁矿样区土壤溶液 Mg^{2+} 浓度呈类似变化, 即 2004 ~ 2007 年, S1 层 Mg^{2+} 浓度最高, 而 2008 年 S2 层最高. 这表明修复剂对土壤的作用是从上到下发展的, 下层的修复效果随时间推移逐渐明显, 且石灰石样地 Ca^{2+} 在土壤中的下降速度快于菱镁矿样地的 Mg^{2+} .

在土壤矿质层 30 cm 以下 (S3 层), 投加石灰石样地土壤溶液中 Ca^{2+} 年均浓度从 2004 年开始显著增加, 5 a 内淋失量较对照区多 $1.00\text{ mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$; 由于菱镁矿溶解速率较低等原因, 投加菱镁矿样地土壤溶液的 Mg^{2+} 年均浓度在 2004 年无明显变化, 从 2005 年才开始显著增加, 4 a 淋失总量增加 (与对照样区相比) $0.91\text{ mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$.

2008 年土壤中已检测不出碳酸盐, 表明 5 a 后投加于土壤表面的石灰石和菱镁矿粉已全部溶解. 从图 4 可以看出, 2 种修复剂的使用都能明显增加土壤的盐基饱和度, 使得在碳酸根完全溶解后, 也能通过阳离子交换来中和酸沉降^[11]. 在自然酸沉降条件下, 对照样地上层土壤可交换 Ca 和可交换 Mg 含量均有所降低, 土层 3 cm 处可交换 Ca 和可交换 Mg 在 5 a 间分别从 $1.08\text{ cmol}_e \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.28\text{ cmol}_e \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 $0.42\text{ cmol}_e \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.10\text{ cmol}_e \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右. 添加修复剂后, 石灰石样地中可交换 Ca 含量在 12 cm



误差线表示标准差

图 1 2004 ~ 2008 年土壤溶液 pH 值的月变化

Fig. 1 Monthly variation of pH value in soil water from 2004 to 2008

以下略有上升,结合土壤容重数据^[3] 计算得到可交换 Ca 总量增加 $0.54 \text{ mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$; 而菱镁矿样地土壤可交换 Mg 含量也有所上升,共增加 0.39

$\text{mol}_e \cdot \text{m}^{-2}$.

图 5 给出了投加石灰石修复剂中的 Ca 与菱镁矿中的 Mg 在 5 a 后的分布情况. 从图 5 中可以看

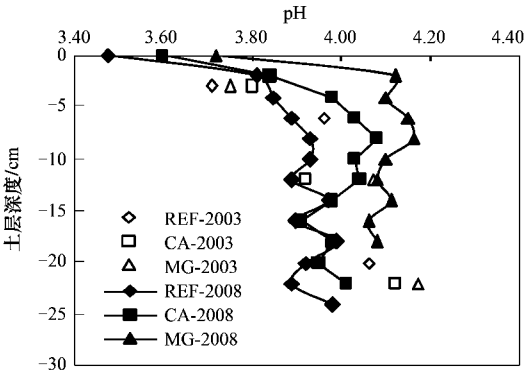
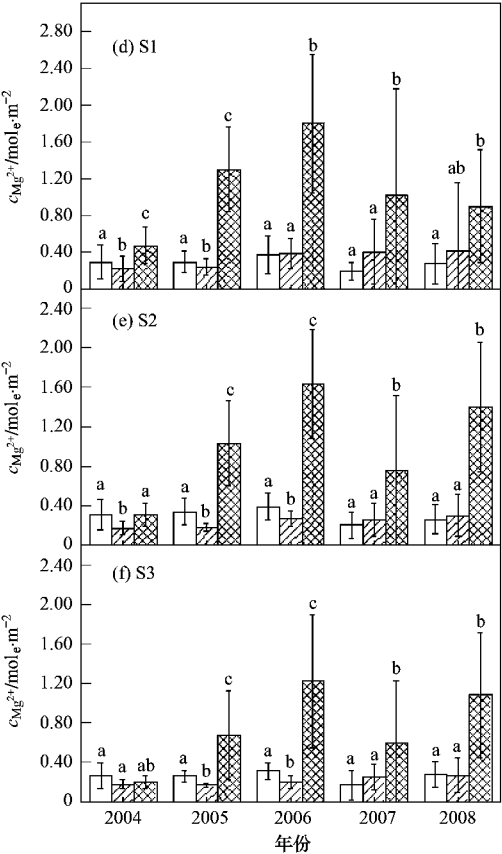
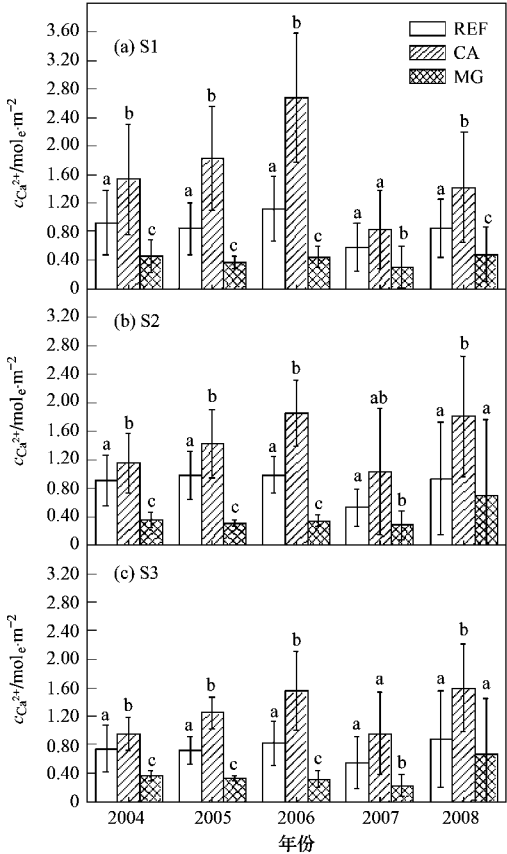


图2 处理前与处理 5 a 后的土壤 pH 值

Fig. 2 Soil pH value before and 5 years after treatment

出,修复剂中约 20% 的 Ca 以可交换态留在土壤中, 19% 随土壤溶液淋失,其他部分(主要为植物吸收,

地表径流损失可忽略不计)占 61%; Mg 的可交换态、淋失总量和其他部分的百分比则分别为 14%、17% 和 69%. 石灰石样地中的可交换 Ca 的净增加量远低于国外相关研究^[11-13],可能原因是该地区酸沉降量大^[14,15],因而盐基阳离子的淋失量大. 另外,该地区土壤酸化严重,导致处理前土壤中植物营养元素严重缺乏,尤其是 Mg 的缺乏(国外有类似的发现^[16]),而修复剂投加后土壤条件的改善可能促进了植物对营养元素(Ca 和 Mg)的吸收(这种可能性可以从处理样地内植物根系和树干生长量的提高中^[17]得到验证),同时也增加对其他阳离子(如钾)的吸收. 这也是投加石灰石样区的矿质层土壤溶液 Mg^{2+} 浓度低于对照(2007 和 2008 年例外)同时菱镁矿样区 Ca^{2+} 低于对照的原因(见图 3).



误差线表示标准差,处理间的差异经成对 *t* 检验,不同字母表示差异显著,0.05 置信度

图3 2004 ~ 2008 年土壤溶液 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的年均浓度

Fig. 3 Annual average concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} in soil water from1984 to 2008

3 结论

- (1)在酸化土壤表面投加石灰石和菱镁矿,都
- (2)修复剂粒径是影响起效快慢的重要因素,

能明显提高土壤 pH 值并增加土壤的盐基饱和度和可交换盐基,从而有效缓减土壤酸化.

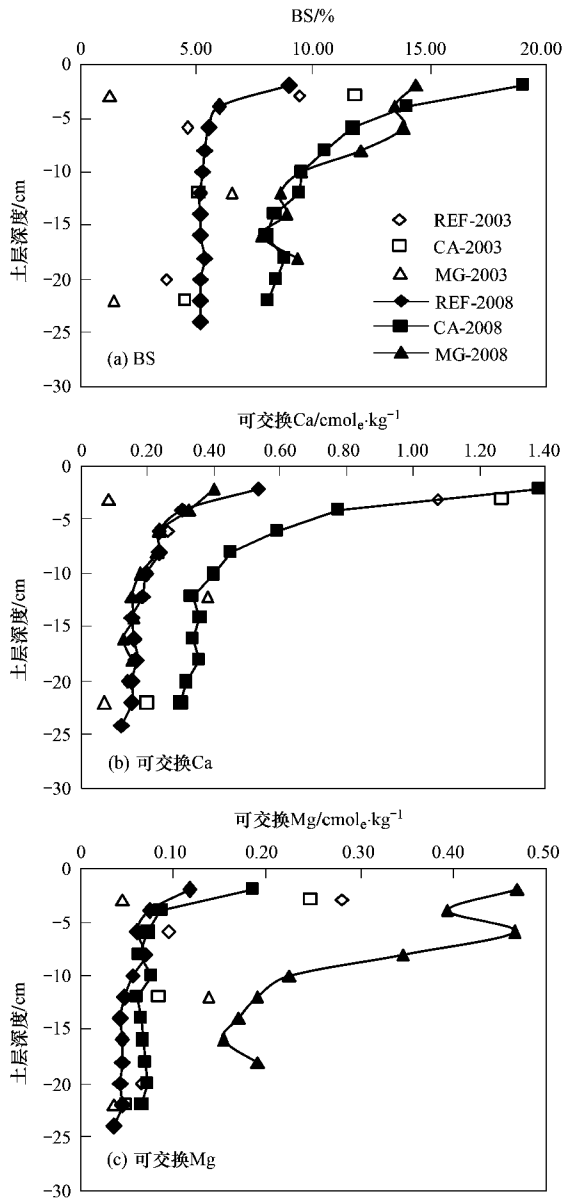


图4 处理前与处理5 a后的土壤盐基饱和度、可交换Ca和可交换Mg含量

Fig.4 Soil base saturation (BS), exchangeable Ca and exchangeable Mg before and 5 years after treatment

由于石灰石的粒径远细于菱镁矿,所以前2 a修复效果相对较好,但从5 a的总效果看,两者相当.

(3)投加修复剂中的Ca或Mg在5 a后仅有不到20%以可交换态存留在土壤中,而且土壤上层的修复效果已开始减弱,表现为土壤溶液pH值与Ca²⁺、Mg²⁺浓度的下降,需要再次投加修复剂以保持效果.

(4)单一修复剂的投加有可能加剧其他营养元素的缺乏,因此应开发复合修复剂来有效改善酸化土壤.

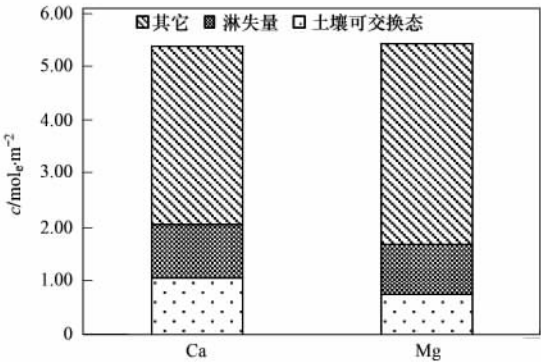


图5 投加石灰石中的Ca与菱镁矿中的Mg在5 a后的分布

Fig.5 Distribution of Ca and Mg,applied to soil by limestone and magnesite respectively

参考文献:

[1] 孟赐福,傅庆林.施石灰石粉后红壤化学性质的变化[J].土壤学报,1995,32(3):300-307.
[2] 孟赐福,傅庆林,水建国,等.浙江中部红壤施用石灰对土壤交换性钙、镁及土壤酸度的影响[J].植物营养与肥料学报,1999,5(2):129-136.
[3] 杨永森,段雷,靳腾,等.石灰石和菱镁矿对酸化森林土壤修复作用的研究[J].环境科学,2006,27(9):1978-1883.
[4] 段雷,周益,杨永森,等.酸化及化学修复剂对森林土壤有机物淋溶的影响[J].环境科学,2008,29(2):440-445.
[5] Wright R F, Rasmussen L. Introduction to the NITREX and EXMAN projects [J]. Forest Ecology and Management, 1998, 101(1-3):1-7.
[6] Bostedt G, Lofgren S, Innala S, et al. Acidification Remediation Alternatives; Exploring the Temporal Dimension with Cost Benefit Analysis [J]. AMBIO, 2010, 39(1):40-48
[7] Lofgren S, Cory N, Zetterberg T, et al. The long-term effects of catchment liming and reduced sulphur deposition on forest soils and runoff chemistry in southwest Sweden [J]. Forest Ecology and Management, 2009, 258(5):567-578
[8] Moore J, Duchesne L, Ouimet R. Soil properties and maple-beech regeneration a decade after liming in a northern hardwood stand [J]. Forest Ecology and Management, 2008, 255(8-9):3460-3468.
[9] 全国农技推广中心.紫外分光光度法[M].北京:中国农业出版社,2006.47-49.
[10] Larssen T, Tang D G, Seip H M, et al. Integrated monitoring program on acidification of Chinese terrestrial systems, annual report of IMPACTS project, results 2003 [R]. NIVA report 4905-2004, ISBN 82-577-4594-4, 2004.
[11] Kreutzer K. Effects of forest liming on soil processes [J]. Plant and Soil, 1995, 168-169:447-470.
[12] Traaen T S, Frogner T, Hindar A, et al. Whole-catchment liming at Tjonnstrond, Norway; An 11-year record [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1997, 94(1-2):163-180.

- [13] Huber C, Baier R, Goettlein A, *et al.* Changes in soil, soil water and needle chemistry between 1984 and 2004 after liming an N-saturated Norway spruce stand at the Hoglwald, Germany [J]. *Forest Ecology and Management*, 2006, **233**(1):11-20.
- [14] Zhao D W, Larssen T, Zhang D B, *et al.* Acid deposition and acidification of soil and water in the Tie Shan Ping Area, Chongqing, China [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, **130**:1733-1738.
- [15] Larssen T, Lydersen E, Tang D G, *et al.* Acid rain in China [J]. *Environment Science and Technology*, 2006, **40**(2):418-425.
- [16] De Wit H A, Mulder J, Nygaard P H, *et al.* Testing the aluminium toxicity hypothesis—a field manipulation experiment in mature spruce forest in Norway [J]. *Water Air, and Soil Pollution*, 2001, **130**:995-1000.
- [17] 黄永梅, 段雷, 靳腾, 等. 投加石灰石和菱镁矿对酸化土壤上的马尾松林的影响[J]. *生态学报*, 2006, **26**(3):786-792.