

南方土壤酸沉降敏感性研究 V. 模拟酸雨条件下土壤矿物风化特征*

仇荣亮 杨 平

(中山大学环境科学系, 广州 510275)

摘 要 研究了模拟酸雨条件下土壤及粘土矿物与砂矿物的风化特征. 结果表明, 在本实验时间范围内, $pH < 3.5$ 的模拟酸雨可引起土壤矿物风化速率的明显增大, 土壤矿物风化速率的变化特点是先快后慢. 不同土壤类型的风化速率取决于发育程度和易风化矿物的质量分数. 发育程度较低的土壤, 盐基离子的释放主要来源于砂矿物组, 而发育程度较高的土壤, 盐基离子则主要来源于粘土矿物组.

关键词 土壤, 模拟酸雨, 矿物风化

分类号 X 53

酸沉降对土壤系统的影响及土壤缓冲机制已成为土壤学和环境科学中重要的研究课题. 有关土壤对酸的缓冲机制目前尚未取得一致看法^[1~4], 但一般认为, 土壤矿物的风化对缓冲酸沉降具有重要意义^[5~8]. 目前酸沉降对土壤矿物风化影响的单独研究尚不多见, 本文研究了 4 种土壤在不同模拟酸雨环境条件下土壤矿物的风化特征.

1 材料与方法

1.1 样品采集

土壤样品采集情况及土壤的基本理化性状见表 1.

表 1 供试土壤的来源及基本理化性状

Tab. 1 Soil physical and chemical properties

土壤类型	采样地点	母质	土壤 pH	w(有机质) ($g \cdot kg^{-1}$)	w(机械组成) / ($g \cdot kg^{-1}$)			CEC ($cmol^+ \cdot kg^{-1}$)
					2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm	
石灰土	贵州贵阳	石灰岩	7.06	44.49	27.09	450.21	573.35	48.36
黄壤	四川重庆	砂页岩	3.90	10.94	596.63	223.09	168.13	10.25
赤红壤	广东广州	花岗岩	4.23	9.86	368.30	269.43	340.11	5.24
变性土	云南文山	Q ₄ 冲积物	8.18	37.70	65.90	306.80	631.80	53.84

* 国家自然科学基金 (49301018) 和广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1997-10-16 仇荣亮, 男, 31岁, 副教授

1.2 实验方法

1.2.1 原理 硅酸盐矿物的风化反应主要是水解反应. 矿物风化时, 从周围溶液中吸收氢离子, 从而导致反应环境 pH 值的升高. 为了观察特定 pH 条件下风化反应的动力学过程, 就必须控制反应系统的 pH 使之保持稳定, 这是风化模拟实验成败的关键所在. 离子交换树脂具有很大的活性表面积, 通过预备实验得知, 在使树脂吸附足够量的氢离子之后, 可利用这种树脂有效地保持树脂—土壤混合系统在风化反应过程中 pH 值的稳定.

1.2.2 实验材料 各样品取 B 层土壤, 经自然风干后, 过 60 目筛备用. 土壤去有机质后, 超声波分离, 用沉降法提取粒径小于 $2\mu\text{m}$ 粘粒部分和大于 $2\mu\text{m}$ 砂粒部分备用. 树脂选用广州有机化工厂出品的弱酸性 50 目大孔 H 型阳离子交换树脂.

1.2.3 实验过程

(1) 树脂的处理和调制 选用弱酸性阳离子交换树脂作为 pH 控制剂, 将约 100 g 树脂分别装入 4 个塑料瓶中, 加入 1 mol/L 的盐酸充分振荡后淋洗, 用铬黑 T 溶液检查淋出液, 至不再检出 Ca^{2+} , Mg^{2+} 为止. 然后用蒸馏水淋洗树脂, 直至淋出液的 pH 值达到 5~6. 将淋洗过的树脂各装入 4 个塑料瓶内, 加入同样体积比例的 0.01 mol/L 的 NH_4Cl 溶液, 用模拟酸雨母液调节树脂 pH 分别达到 2.5, 3.5, 4.5 和 5.6, 充分振荡后放置 24 h, 再次测定和调节各瓶 pH 值, 重复此操作, 直到各瓶中树脂的 pH 充分稳定.

(2) 土样的处理 准确称取上述各土样 5.0 g, 加入 1 mol/L 的 NH_4Cl 溶液充分搅拌后离心并淋洗, 用铬黑 T 检查淋出液, 至不再检出 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 再用 0.01 mol/L 的 NH_4Cl 溶液浸泡土样 1~2 d 后离心, 使之恢复正常的离子浓度. 然后低温 (约 60°C) 烘干.

(3) 风化反应 将已调好 pH 值 5.0 g 的树脂, 与处理过的土样混合, 充分搅拌后转入风化反应器中, 再加入 10 ml 调好 pH 的树脂平衡液, 加盖密封后放入 25°C 的恒温箱中, 土壤开始发生风化反应并计时.

(4) 风化后土样淋洗及元素分析 在风化持续 6, 30, 120 和 240 d 后, 先用 1 mol/L 的 NH_4Cl 约 150 ml, 分 3 次加入土壤—树脂混合物中, 振荡 0.5 h 后反复淋洗过滤. 然后再缓慢用 0.01 mol/L 的 NH_4Cl 淋洗过滤并定容至 250 ml. 淋出液钾、钙、镁元素均用原子吸收分光光度计测定, 硅用硫酸亚铁铵比色法测定, 铝用铝试剂比色法测定.

(5) 土壤矿物鉴定 粘粒矿物经镁饱和后作甘油片和钾饱和加热片, X 射线衍射仪测定. 砂矿物以重液分离, 目视显微镜鉴定.

2 结果与讨论

2.1 风化环境 pH 对元素风化释放量的影响

为便于比较, 以各元素的风化释放量 (每 1 kg 土壤风化过程释放单位电荷元素的量) 作为衡量风化反应速率的指标. 由表 2 可见, 在 $\text{pH} \geq 3.5$ 时, 土壤中元素尤其是 Si, Al 的风化释放量都不高, 且受酸度的影响极小, 说明 $\text{pH} \geq 3.5$ 的酸雨在实验时间内不会显著加速土壤的风化速率; 但当 pH 下降到 3.5 以下, Si, Al 的风化释放量迅速上升, Ca, Mg, K 的释放量也明显增加, 说明在强酸性酸雨的作用下土壤矿物风化作用急剧加强.

土壤矿物的风化作用是以酸性水解反应为主要过程^[4,7], 因此, 反应环境的氢离子浓度是风化动力学的一个重要控制因子^[4]. 元素释放既取决于水解反应的难易程度, 也取决于矿物组成中元素的相对比例. 相对于二价离子, 一价离子释放受环境 pH 影响不大, 风化环境

pH < 3.5 时才会有铝的大量释出.

表 2 不同反应 pH 条件下土壤元素风化释放量 (风化时间为 240 d).

Tab. 2 Releasing amounts of elements from soils under various pH weathering conditions

土壤类型	pH	风化释放量 / (mmol · kg ⁻¹)					土壤类型	pH	风化释放量 / (mmol · kg ⁻¹)				
		Ca	Mg	K	Al	Si			Ca	Mg	K	Al	Si
黑色石灰土	2.5	4.21	2.85	0.51	0.61	3.12	赤红壤	2.5	0.52	0.22	0.40	0.97	3.30
	3.5	2.10	1.49	0.41	0.02	0.11		0.85	3.5	0.38	0.08	0.27	0.32
	4.5	1.87	1.31	0.38	0.00	0.00		4.5	0.26	0.04	0.20	0.20	0.68
	5.6	1.84	1.41	0.39	0.01	0.00		5.6	0.28	0.04	0.22	0.17	0.65
黄壤	2.5	0.66	0.68	0.49	0.73	3.36	性土	2.5	1.29	1.50	0.62	0.92	3.42
	3.5	0.21	0.36	0.30	0.16	0.70		3.5	0.42	0.55	0.53	0.37	1.25
	4.5	0.29	0.29	0.34	0.18	0.57		4.5	0.36	0.42	0.48	0.34	1.02
	5.6	0.28	0.20	0.44	0.20	0.72		5.6	0.24	0.38	0.52	0.21	0.89

2.2 元素风化释放量随时间的变化特征

土壤元素的释放量具有相似的变化规律, 风化初期曲线较陡, 风化速率较大; 后期逐渐趋向平缓, 风化速率逐渐减小 (图 1). 当土壤发生矿物风化作用时, 处于热力学不稳定状态的原生硅酸盐矿物 (如角闪石、辉石、长石、云母等) 和次生硅酸盐矿物的有效表面积影响水解反应的速度. 在风化反应的初期, 土壤中的易风化物具有较大的有效反应面积, 因而反应速度较大. 在反应持续进行过程中, 由于矿物细小颗粒的消失和矿物总量的减少, 其有效反应面积逐渐减少, 风化速率也减缓^[6,8]. 另外, 土壤风化释放出的离子进入溶液后, 溶液离子强度和离子浓度逐渐增大^[4], 也在很大程度上阻碍了反应的进行和离子的进一步释放.

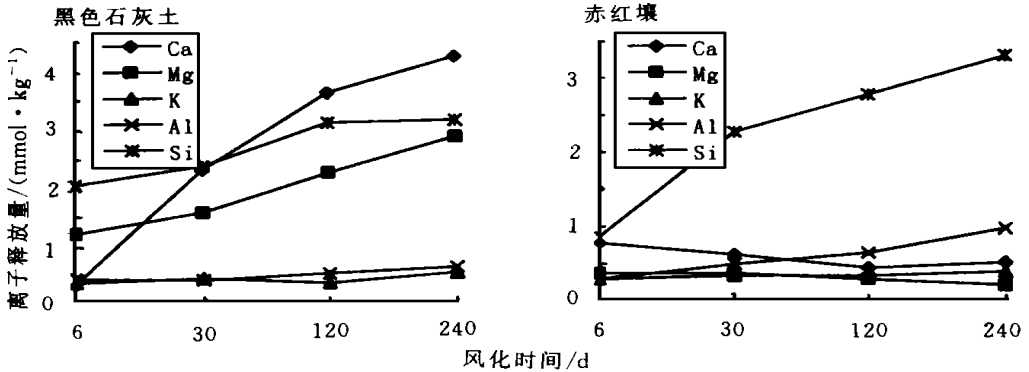


图 1 土壤元素风化量与风化时间关系图 (pH= 2.5)

Fig. 1 Relations between weathering amounts of soil elements and weathering time (pH= 2.5)

2.3 土壤类型对风化释放量的影响

由表 2 及图 1 可见, 土壤的风化释放量与土壤中易风化矿物的质量分数密切相关. 供试土壤中石灰土的风化释放量最大, 变性土次之, 黄壤和赤红壤较小且相差不大 (表 3). 变性土由于发育程度较低, 土壤中尚含有大量的易风化物, 酸雨输入时, 这些矿物会吸收大量的 H⁺, 发生水解反应, 释放出硅和阳离子^[10]. 石灰土原生易风化非铝硅酸盐矿物的质量分数更高, 其质子水解反应盐基释放量较高而硅铝释放量并不高, pH 较高时更为明显. 黄壤

和赤红壤土壤发育程度较高,矿物组成以石英和高岭石等矿物为主,易风化矿物的质量分数较低,因此,元素的风化释放量低,对酸的缓冲能力也较弱^[9](表 3)。

表 3 供试土壤粘粒矿物及砂矿物的质量分数

Tab. 3 Mass fractions of clay minerals and sand minerals in soils

土壤类型	w(粘粒矿物) %					w(砂矿物) %							
	蒙脱石	伊利石	高岭石	1.4nm 矿物	石英	方解石	角闪石	辉石	云母	斜长石	碱性长石	磁铁矿	难风化矿物 ¹⁾
黑色石灰土	10.4	10.8	21.8	50.8	6.2	15.9	10.6	5.4	11.3	22.3	15.6	—	19.2
黄壤	—	32.0	55.8	—	12.2	—	—	2.5	12.9	8.3	7.4	6.2	62.3
赤红壤	—	11.8	77.9	5.9	4.4	—	3.8	—	6.8	10.3	10.8	11.6	51.5
变性土	50.9	19.3	19.9	9.9	—	6.5	3.4	13.2	21.5	25.6	10.2	3.2	18.7

1) 难风化矿物包括石英,锐钛矿,金红石,锆英石,电气石等

2.4 元素释出规律比较

由图 1, 2 及表 2 可见,钾的风化释放情况与钙、镁不同,受风化环境酸度的影响很小,同时粘土矿物和砂矿物之间钾的风化释放量也没有明显的差别(表 4)。这主要由于 K⁺ 的水解及释放所需能量较小易于进行,而 Ca²⁺, Mg²⁺ 的释放则在很大程度上受制于 H⁺ 的浓度^[10]。

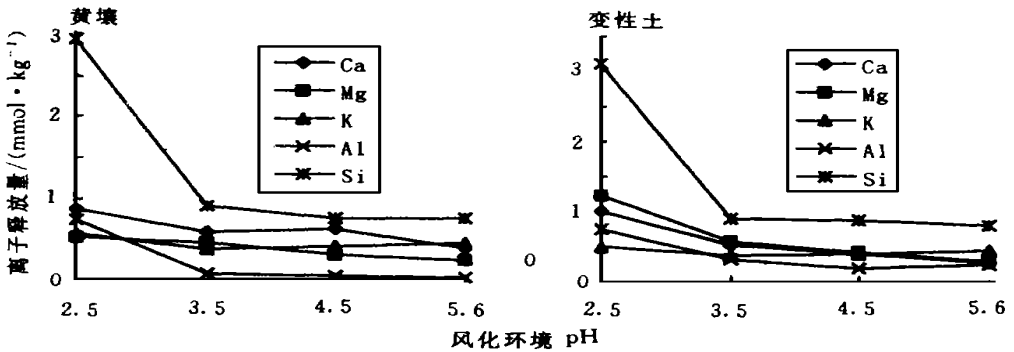


图 2 土壤元素释放量随 pH 变化关系图 (风化时间 120 d)

Fig. 2 Variation of weathering amounts of soil elements with pH value (weathering time= 120 d)

表 4 砂矿物及粘土矿物离子释放量比较 (风化时间 240 d, pH= 2.5)

Tab. 4 Weathering amounts of ions from sand minerals and clay minerals mmol/kg

项 目	砂矿物					粘土矿物				
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺
黑色石灰土	3.36	3.13	0.37	1.01	3.52	0.33	2.25	0.39	0.88	4.17
黄壤	0.22	0.71	0.33	0.12	2.67	0.64	0.92	0.27	0.21	4.13
赤红壤	0.59	0.15	0.22	0.20	3.29	0.67	0.19	0.32	0.88	5.55
变性土	1.59	1.49	0.71	0.90	3.34	1.22	1.52	0.59	0.87	3.82

土壤中的 Si 除石英外,主要以硅酸盐矿物的形态存在,硅酸盐矿物进行水解是土壤释放单硅酸的主要途径.对供试土壤而言,这种水解过程以非谐溶为主^[4],可同时释放出盐基和 Al,而 Si, Al 释放量的大小则取决于土壤风化发育程度及矿物组成^[4]

当模拟酸雨 $\text{pH} \geq 3.5$ 时, 铝的风化释放量很小且几乎不随模拟酸雨 pH 值的变化而变化, 黑色石灰土则基本没有铝释出. 当模拟酸雨 $\text{pH} < 3.5$ 时, 土壤铝的风化释放量都急剧增多, 说明只有在 pH 下降到一定程度后才会有铝的大量释出 (图 1, 2).

2.5 砂矿物组和粘土矿物组风化特点

在风化实验中, 测得的钙、镁主要来源于土壤矿物的风化. 由表 4 可见, 赤红壤和黄壤粘土矿物钙、镁的释放量大于砂矿物的释放量; 而对于石灰土和变性土来说, 砂矿物组钙、镁的释放量比粘土矿物组的释放量高. 石灰土和变性土土壤发育程度低, 仍有大量易风化的原生矿物存在于砂矿物组中, 在低 pH 条件下发生风化作用时, 它们成为钙、镁离子的主要来源. 而赤红壤和黄壤由于土壤发育程度较高, 因而砂矿物组中易风化矿物含量少, 此时粘粒矿物的风化成为盐基离子的主要来源.

参 考 文 献

- 1 仇荣亮, 吴箐. 陆地生态环境酸沉降敏感性研究. 环境科学进展, 1997, 5(4): 8~ 22
- 2 冯宗炜主编. 酸雨对生态系统的影响—西南地区酸雨研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 850
- 3 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降的缓冲机制探讨. 环境科学, 1989, 10(1): 30~ 34
- 4 Qiu Rongling, Wu Qing, Zhang Yunni. Solid components and acid buffering capacity of soils in South China. Journal of Environmental Science. 1998, 10(2): 85~ 92
- 5 Hornung M, Bull K R, Cresser M, et al. An empirical map of critical loads of acidity for soils in Great Britain. Environmental Pollution, 1995, 90(3): 301~ 309
- 6 廖柏寒, 戴昭华. 土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物的风化特征. 环境科学学报, 1991, 11(4): 425~ 430
- 7 刘全友. 模拟酸雨对森林土壤风化影响的研究. 环境科学学报, 1993, 13(1): 32~ 37
- 8 Langan S J, Wilson M J. Critical loads of acid deposition on Scottish soils. Water, Air and Soil Pollution. 1994, 75(1-2): 177~ 191
- 9 仇荣亮, 张云霓, 莫大伦. 南方土壤酸沉降敏感性研究 I. 酸敏感性影响因子及其数学表征. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36(5): 78~ 83
- 10 仇荣亮, 董汉英, 吕越娜等. 南方土壤酸沉降敏感性研究 VII. 盐基离子释放机理. 环境科学, 1997, 18(5): 23~ 27

Study of Sensitivity of Soil to Acid Deposition in South China

V. Weathering Characteristics of Soil Minerals under Simulated Acid Rain

Qiu Rongliang* Yang Ping

Abstract The weathering characteristics of soil clay minerals and soil sand minerals under simulated acid rain are studied in this paper. The results show that the weathering rates increase evidently only when the pH value of simulated acid rain is below 3.5 during the experimental time. The weathering rates, which decrease with time, depend not only on the genetical degree of soils but on the contents of easily weatherable minerals. The base cations are mainly from sand minerals in soils with low genetical degree while from clay minerals in soils with high genetical degree.

Keywords soil, simulated acid rain, weathering of minerals

* Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China