

酸性森林土壤中 Ca-H-Al 交换过程 与铝的溶解机制研究*

郭景恒¹ 张晓山¹ 张逸¹ Rolf David Vogt²

(1 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

(2 奥斯陆大学化学系, 奥斯陆 0315, 挪威)

摘要 华南酸性森林土壤分别在 pH 值为 3.46、4.24 和 4.84 条件下用含不同浓度盐基离子(Ca^{2+})的酸性浸提液浸提, 以查明降水中盐基离子对土壤水中 Al 和 H^+ 的影响。实验结果表明: 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, 土壤浸出液中 H^+ 和 Al 都有增加的趋势。随着 Ca^{2+} 浓度的变化, H^+ 和 Al 有不同的来源: 当 $\text{Ca}^{2+} < 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 时, 土壤主要通过 Ca-H 交换机制释放 H^+ , 浸出液中 Al 主要来源于土壤活性铝的溶解; 当 $\text{Ca}^{2+} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 时, 由于 Ca-Al 交换反应, 浸出液中 Al 随 Ca^{2+} 浓度增加而显著增加, 此时 H^+ 主要来源于 Al 的水解反应。浸出液中 pH-pAl 关系也随 pH 值(或 Ca^{2+} 浓度)的变化有显著不同: 当浸出液 $\text{pH} > 3.7$ ($\text{Ca}^{2+} < 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$) 时, 浸出液中 Al^{3+} 活度随 pH 的变化幅度较小, 这可能是酸性土壤中活性铝已显著流失的缘故; 当 $\text{pH} < 3.7$ ($\text{Ca}^{2+} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$) 时 H^+ 对于 Al 浓度具有较强的依赖性, 故 pH 随 Al^{3+} 活度增加而显著降低。因此, 降水中盐基离子的增加能够引起土壤水乃至地表水中酸性阳离子(特别是 Al)的迅速增加, 可能造成对水生生物的突发性影响。

关键词 交换反应; 铝的溶解; 盐基离子; 酸性森林土壤

中图分类号 X142 文献标识码 A

高浓度的碱性颗粒物是我国大气化学的一个重要特征, 因而 Ca^{2+} 或者 NH_4^+ 成为酸雨区降水中的主要阳离子。目前, 我国对颗粒物以及降水中盐基离子的研究多侧重于碱性颗粒物的中和作用以及对土壤酸化的缓冲作用^[1,2], 而关于盐基离子对土壤水离子组成的影响方面重视不足。

天然水体和土壤水中的 Al 对水生生物和陆生植被具有潜在的毒害作用, Al 的活化与溶出过程一直是土壤化学和环境化学所关注的重要课题^[3-5]。降水中的盐基离子能够影响土壤水乃至地表水中 Al 的浓度, 欧美的一些研究认为许多地表水中 Al 浓度的事件性变化都与降水中盐基离子有关^[6,7], 但类似现象在我国还少见报道。有鉴于此, 本文采集酸性森林土壤, 用含不同浓度盐基离子(Ca^{2+})的酸性溶液浸提, 以研究降水中盐基离子对酸沉降地区土壤溶液中 H^+ 和 Al 浓度的影响, 并在反应机制方面作进一步探讨。

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验中土壤样品分别采自于贵州鹿冲关和湖南蔡家塘流域, 这两个流域均属于中国-挪威酸雨合作项目 IMPACTS (Integrated Monitoring Program on Acidification of Chinese Terrestrial System)^[8]。鹿冲关流域位于距贵阳市东北方向 10 km 的贵州省植物园森林小区内, 海拔 1 320~1 420 m。流域降水为强酸性, 年平均 pH 值为 4.0 左右。降水中主要离子为 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 土壤水中主要离子为 SO_4^{2-} 、Al 和 Ca^{2+} 。流域土壤为砂岩上发育的强酸性山地黄壤, 主要黏土矿物为高岭石。蔡家塘流域位于长沙市东南 150 km 的丘陵地带, 海拔约 300 m。流域降水年平均 pH 为 4.6 左右, 盐基离子(尤其是 Ca^{2+})是降水和土壤水中主要的阳离子。流域土壤为砂页岩上发育的黄壤, 主要黏土矿物为伊利石。与鹿冲关土壤相比, 蔡家塘土壤酸性较弱, 盐基饱和度略高。试

* 国家自然科学基金项目(40273045)资助

作者简介: 郭景恒(1972~), 男, 博士后, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: guojingheng@vip.sina.com

收稿日期: 2004-11-04; 收到修改稿日期: 2005-05-23

验中两个土壤样品均采自表层(0~ 15cm), 其基本理化特征如表 1 所示。

表 1 受试土壤的基本特性
Table 1 Basic parameters of soil samples

采样地点 Sample site	pH (H ₂ O)	pH (BaCl ₂)	有机碳 Org C (g kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (mmol kg ⁻¹)	铝饱和度 Aluminum saturation (%)	盐基饱和度 Base saturation (%)	活性铝 Active aluminum (mmol kg ⁻¹)
鹿冲关 Lu Chong Guan	4.0	3.2	47.7(±2.2)	106(±5.24)	80.6(±2.82)	12.2(±1.32)	74.4(±5.50)
蔡家塘 Cai Jia Tang	4.1	3.6	51.4(±1.6)	68.2(±4.67)	72.0(±3.75)	23.2(±1.52)	117(±5.04)

1.2 实验步骤

用 CaCl₂ 配制 0.05 mol L⁻¹ 的 Ca²⁺ 储备液, 而后根据两个流域降水 pH 的分布用 HCl 配制成 pH 值为 3.46、4.24、4.84 的酸性溶液。按不同体积比将上述两种溶液混合, 配制成 30 个不同组成的浸提液。30 个浸提液可分成 3 个系列, 其 pH 值分别为 3.46(S1)、4.24(S2)、4.84(S3)。每个系列包括 10 种浸提液, 它们 pH 值基本相同但 Ca²⁺ 浓度存在差别, 分别为 0、0.025、0.05、0.1、0.2、0.5、1.5、2.5、5.0 和 12.5 mmol L⁻¹。其中, 0.5 mmol L⁻¹ 与现场表层土壤水中盐基离子浓度接近。当溶液中 Ca²⁺ 较高时, 其水解反应可使溶液的 pH 值有所下降。但计算显示: 即使 Ca²⁺ 增加至 12.5 mmol L⁻¹, 浸提液 pH 下降不超过 0.05, 故讨论中忽略 Ca²⁺ 增加对浸提液 pH 值的影响。

土壤样品风干后通过 2.0 mm 的分样筛。称取混匀土壤样品 750 g 并等分成 30 份, 置于 30 个 500 ml 三角瓶中。分别向每个三角瓶中加入不同组成的浸提液 250 ml, 在振荡器上连续振荡两天。分离土壤与上清液(浸出液), 上清液离心后通过 0.45 μm 滤膜并储存于聚丙烯样品瓶中; 浸提后的土壤用 500 ml 去离子水反复冲洗, 低温(40℃)烘干后保存备用。

1.3 分析方法

浸出液中 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 用离子色谱(Dionex 120)测定, 并采用酸度计(PHS-3B)测定 pH 值; 硅的测定采用硅钼蓝法, 通过 722s 型分光光度计比色定量; 铝(Al)用 8-羟基喹啉络合比色法测定(722s)^[9], 用 AICHEMI 程序计算其形态分布^[10]。土壤 pH 用复合电极(PHS-3B)法测定, 水土质量比为 5:1。土壤有机碳采用重铬酸钾氧化-外加热法测定^[11]。土壤阳离子交换量(CEC)用 0.1 mol L⁻¹ BaCl₂ 提取^[12]。BaCl₂ 浸提液中 H⁺ 用 PHS-3B 型酸度计测定, Na、K、Mg、Ca、

Fe、Mn、Al 用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Optima2100)测定。活性铝用 0.2 mol L⁻¹ 酸性草酸-草酸铵提取^[13], 提取液中各种金属离子用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Optima2100)测定。

2 结果与讨论

2.1 氢和铝的释放

图 1 中, H_{rel} 为浸出液中 H⁺ 与浸提液中 H⁺ 的差值(即, H_{rel} = H_{浸出液}⁺ - H_{浸提液}⁺), 其中虚线表示 H⁺ 释放量为 0。3 个系列浸出液中 H_{rel} 随着 Ca²⁺ 浓度的增加而增加, 但同时受到浸提液中原有 H⁺ 的影响(即, S1 << S2 < S3)。系列 1(S1) 浸提液 pH 值低于土壤 pH 值, 土壤能够通过多种途径缓冲外来的 H⁺ 输入^[14], 故该系列浸出液中 H⁺ 的释放量较低, 且 Ca²⁺ 浓度较低时还存在明显的 H⁺ 吸收(H_{rel} < 0)。系列 2(S2) 和系列 3(S3) 浸提液 pH 略高于土壤 pH 值, H⁺ 的释放量始终大于 0。蔡家塘土壤盐基饱和度(BS)和活性铝(Alox)含量均高于鹿冲关土壤(表 1), 输入的 H⁺ 较多地通过离子交换或者活性铝的溶解过程消耗, 故释放量低于鹿冲关土壤。由图 1 可以看出, 随着 Ca²⁺ 的增加 H⁺ 的释放可以分为两个阶段: 当 Ca²⁺ < 0.5 mmol L⁻¹ 时, H⁺ 释放量因 Ca-H 交换而随 Ca²⁺ 迅速增加; 但是土壤中可交换 H⁺ 的数量有限, H⁺ 的释放量难以随 Ca²⁺ 的增加而线性增加, 故当 Ca²⁺ > 0.5 mmol L⁻¹ 时 H⁺ 的释放速率显著减小, 此时 H⁺ 的变化可能主要受到 Al 的水解反应影响。随着 Ca²⁺ 的增加, 浸出液中 H⁺ 浓度趋于一致, 鹿冲关和蔡家塘浸出液 pH 分别在 3.3 和 3.4 左右。

Al 是绝大多数浸出液中除 Ca²⁺ 以外最主要的阳离子。从图 2 中可以看出, 浸出液中 Al 随 Ca²⁺ 浓度的增加而增加。由于土壤对 Al³⁺ 的选择性高于

Ca^{2+} , 当 Ca^{2+} 浓度较低时 $\text{Ca}-\text{Al}$ 交换反应所释放的 Al 较低, 土壤以释放 H^+ 为主。此时 Al 的释放量低于 H^+ 的释放量, 而且主要来源于土壤活性铝的溶解反应。当 Ca^{2+} 增加时 $\text{Ca}-\text{Al}$ 交换反应逐渐占据主导地位, Al 的释放量随着 Ca^{2+} 的增加而迅速增加。随着土壤铝饱和度的降低, 土壤对 Al 的选择性增强, Al 的释放有所减缓, 但减小的幅度远不如 H^+ 明

显。比较鹿冲关和蔡家塘土壤 Al 的释放量可以发现: 多数情况下鹿冲关土壤所释放的 Al 都高于蔡家塘土壤。这主要是由于鹿冲关土壤的酸性较强, 铝饱和度较高的原因。值得一提的是: 系列 1(S1) 当 Ca^{2+} 浓度较低时, 鹿冲关浸出液中 Al 的浓度略低于蔡家塘土壤。这是因为鹿冲关流域酸沉降较为严重, 土壤中的部分活性铝已流失的缘故。

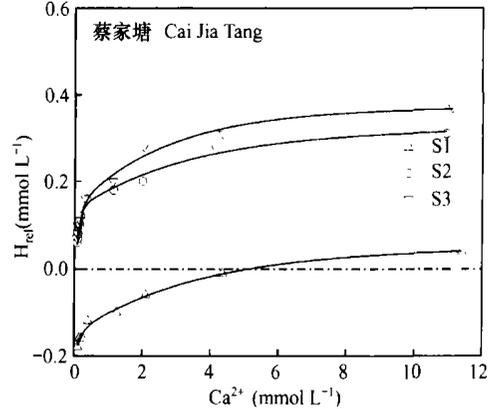
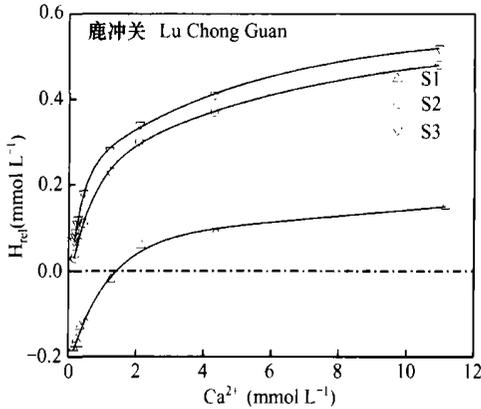


图 1 Ca^{2+} 浓度增加引起的氢离子释放

Fig 1 Release of H^+ (H_{red}) resulting from increased Ca^{2+} concentration

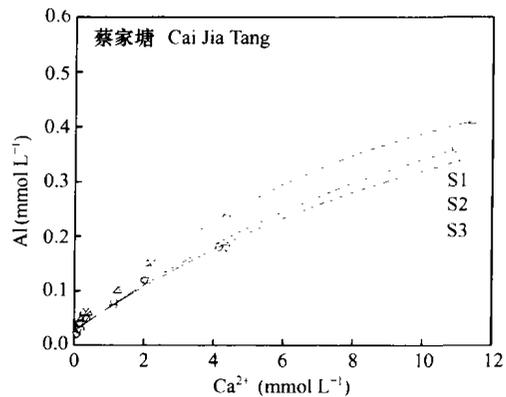
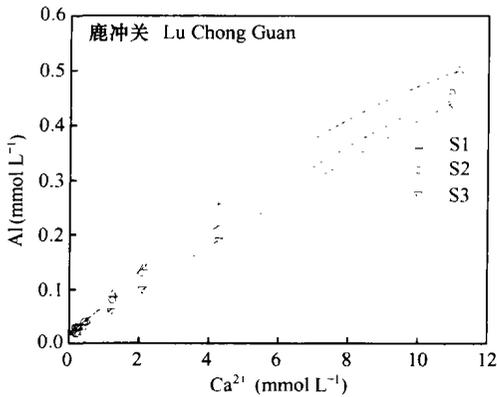


图 2 Ca^{2+} 浓度增加引起的 Al 的释放

Fig 2 Changes in Al with increased Ca^{2+} concentration

Al 和 H^+ 的释放因 Ca^{2+} 浓度的差异存在不同的机制, 其转折点所对应的 Ca^{2+} 浓度约为 0.5 mmol L^{-1} , 与现场土壤水中的盐基离子浓度基本相当。有研究表明: 当土壤水中阳离子浓度增加时, Al^{3+} 的百分含量增加; 而阳离子浓度降低时 H^+ 离子的百分含量增加^[15]。因此可以认为: 当降水中盐基离子浓度增加时, 土壤溶液中 H^+ 和 Al 均会有所增加, 但是以 Al 为主, H^+ 的增加主要来源于溶解 Al 的水解。

2.2 铝的溶解平衡

一些研究认为土壤水中 Al^{3+} 的活度受控于三水铝石(Gibbsite)的溶解沉淀平衡^[16, 17]:



$$\text{pAl} = 3\text{pH} + \text{p}K_{\text{sp}} \quad (2)$$

式中, K_{sp} 为三水铝石的溶解度常数, pAl 为 Al^{3+} 活度的负对数。

从图 3 可以看出: 所有浸出液中 Al^{3+} 活度相对于结晶三水铝石 ($K_{\text{sp}} = 10^{-8.11}$) 都是不饱和的, 而且

铝饱和度指数(SI)随着 pH 的增加明显增加。就全部浸提液而言,鹿冲关和蔡家塘 pH-pAl 线性回归方程的斜率分别为 0.97 和 1.11,明显偏离三水铝石模型。浸出液 pAl 与 pH 的关系可划分两个不同的阶

段:当浸出液 pH > 3.7 时,其中 Al^{3+} 的活度随 pH 的变化幅度较小;当浸出液 pH < 3.7 时, Al^{3+} 活度随 pH 明显减小,但 pH-pAl 曲线的斜率依然小于 3.0,分别为 1.82 和 1.34(表 2)。

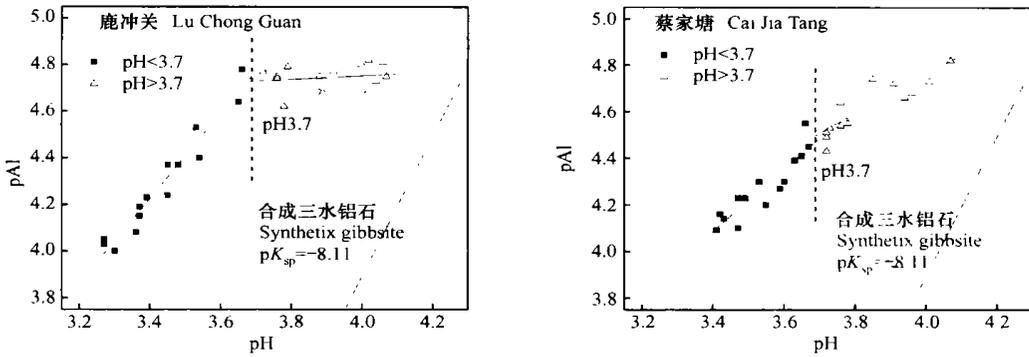


图 3 浸出液中 Al^{3+} 活度(pAl)与 pH 的关系

Fig. 3 Relationship between Al^{3+} activity (pAl) and extract pH

表 2 浸出液中 pH-pAl 回归分析结果

Table 2 Regression results of pH-pAl relationship in extracts

采样地点 Sample site	样品 Sample	斜率 Slope	截距 Intercept	决定系数 R^2	样品数 N	标准偏差 SD
鹿冲关 Lu Chong Guan	全部样品 All sample	0.97(±0.10)	1.16(±0.36)	0.88	30	0.12
	pH < 3.7	1.82(±0.13)	-1.97(±0.45)	0.97	14	0.06
	pH > 3.7	0.08(±0.12)	4.45(±0.46)	0.17	16	0.06
蔡家塘 Cai Jia Tang	全部样品 All sample	1.11(±0.07)	0.34(±0.28)	0.95	30	0.07
	pH < 3.7	1.34(±0.18)	-0.46(±0.63)	0.91	14	0.06
	pH > 3.7	0.84(±0.15)	1.39(±0.56)	0.84	16	0.06

图 3 中 pAl 随 pH 呈现不同的变化趋势,其原因在于不同 Ca^{2+} 浓度下浸出液中 Al^{3+} 和 H^+ 具有不同的因果关系,而且这种因果关系显著受到土壤特性的影响。当 $Ca^{2+} < 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH > 3.7) 时,浸出液 H^+ 主要源于 Ca-H 交换反应和浸提液中原有 H^+ 。其消耗途径主要是土壤活性铝的溶解以及与盐基离子的交换反应。相对于蔡家塘土壤,鹿冲关土壤酸性强且活性铝较低(表 1), H^+ 的消耗量和 Al 的释放量均低于蔡家塘土壤。此时,鹿冲关土壤中活性铝的溶解并非影响 H^+ 的主导因素, pH 与 pAl 之间并不存在显著的相关性($R^2 = 0.17, p = 0.54$)。当 $Ca^{2+} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH < 3.7) 时,浸出液中的 Al 主要来源于 Ca-Al 交换过程, H^+ 主要来源于 Al 的水解。此时 H^+ 对 Al 浓度具有显著的依赖性,故 pAl 与 pH 之间具有显著的相关性。

大气颗粒物中的碱性物质在很大程度上中和降水的酸度并且能够缓冲土壤酸化进程,同时降水中

盐基离子的变化也能够影响土壤水乃至地表水的组成。大气中盐基离子对土壤酸化的缓冲过程是一种长期缓慢的过程。相比之下,它对土壤水化学组成的影响要明显得多^[15]。因此,降水中盐基离子的事件性升高可以迅速提高土壤水甚至地表水中 Al 和 H^+ 的浓度。尽管这种短期变化并不能解释土壤水和地表水中 Al 浓度的长期性变化,但明显控制着土壤水和地表水的季节性变化,并可能引起水生生物事件性死亡,所以应该给予必要的重视。

3 结论

降水中盐基离子能够影响土壤水中 Al 和 H^+ 的浓度和比例:当 $Ca^{2+} < 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 时,土壤主要 Ca-H 交换机制释放 H^+ , 浸出液中以 H^+ 为主, Al 主要来源于土壤铝库的溶解过程,当 $Ca^{2+} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ 时,由于 Ca-Al 交换反应,浸出液中 Al 随 Ca^{2+} 浓度

增加而显著增加,浸出液中以 Al 为主, H^+ 主要源于 Al 的水解反应。实验中土壤浸出液中 Al^{3+} 相对于三水铝石矿物不饱和,饱和度指数(SI)随着溶液 pH 的增加而升高, $pH-pAl$ 关系随 pH 值(Ca^{2+} 浓度)的变化有显著不同:当 $pH > 3.7$ ($Ca^{2+} < 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$) 时,由于土壤中易溶解铝库已显著流失, Al^{3+} 随 pH 的变化不明显;当 $pH < 3.7$ ($Ca^{2+} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$) 时,由于 H^+ 对于 Al 的依赖性, $pH-pAl$ 斜率显著增加。降水中盐基离子的增加能够引起土壤水乃至地表水中酸性阳离子(特别是 Al)的迅速增加,可能造成对水生生物的突发性影响。

参 考 文 献

- [1] Laussen T, Camichael G R. Acid rain and acidification in China: The importance of base cation deposition. *Environ. Pollut.*, 2000, 110(1): 89~ 102
- [2] 廖柏寒, 蒋青. 我国酸雨中盐基离子的重要性. *农业环境保护*, 2001, 20(4): 254~ 256. Liao B H, Jiang Q. Importance of base cations of acid precipitation in China (In Chinese). *Agro-environmental Protect.*, 2001, 20(4): 254~ 256
- [3] 陈怀满等编. 土壤中化学物质的行为与环境质量(第一版). 北京: 科学出版社, 2002. 194~ 214. Chen H M, *et al.* eds. *Behavior of Chemicals in Soils and Its Relation to Environmental Quality* (In Chinese). Beijing: Science Press, 2002. 194~ 214
- [4] Mulder J, Stein A. Solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(1): 85~ 94
- [5] 郭景恒, 张晓山, 汤鸿霄. 酸沉降对地表生态系统的影响 I . 土壤中铝的活化与迁移. *土壤*, 2003, 35(2): 89~ 93. Guo J H, Zhang X S, Tang H X. Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystem I . Mobilization and translocation of aluminum in soil (In Chinese). *Soils*, 2003, 35(2): 89~ 93
- [6] Andersen D O, Seip H M. Effects of a rainstorm high in sea salts on labile inorganic aluminium in drainage from acidified catchments of Lake Terjevann, southernmost Norway. *J. Hydrol.*, 1999, 224(2): 64~ 79
- [7] Wright R F, Norton S A, Brakke D F, *et al.* Experimental verification of episodic acidification of freshwaters by sea salts. *Nature*, 1988, 334(6181): 422~ 424
- [8] Tang D, Lydersen E, Seip H M, *et al.* Integrated monitoring program on acidification of Chinese terrestrial systems (IMPACTS) - A Chinese - Norwegian cooperation project. *Water, Air, Soil Pollut.*, 2001, 130(3): 1 073~ 1 078
- [9] Barnes R B. The determination of specific forms of aluminium in natural water. *Chem. Geol.*, 1975, 15(3): 177~ 191
- [10] Schecher W D, Driscoll C T. An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations. *Water Resour. Res.*, 1987, 23(3): 525~ 534
- [11] 刘光菘主编. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社, 1996. 166~ 167. Liu G S. ed. *Soil Physical and Chemical Analysis & Description of Soil Profile* (In Chinese). Beijing: Standard Press of China, 1996. 166~ 167
- [12] Hendershot W H, Duquette M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50: 605~ 608
- [13] He J Z, Li X Y, Violante A. Sequential extraction of aluminum and iron from acidic soils by chemical selective dissolution methods. *Pedosphere*, 1998, 8(1): 37~ 44
- [14] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. Yu T R, Ji G L, Ding C P, *et al.* *Electrical Chemistry of Variable Charge Soils* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996
- [15] Matschornat G, Vogt R. Significance of total cation concentration in acid forest soils for the solution composition and the saturation of exchange sites. *Geoderma*, 1998, 84(4): 289~ 307
- [16] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤学报*, 1998, 35(2): 163~ 170. Xu R K, Ji G L. Influence of pH on dissolution of aluminum in acid soils and the distribution of aluminum ion species (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(2): 163~ 170
- [17] Cosby B J, Wright R F, Homberger G M, *et al.* Modeling the effects of acid deposition: Estimation of long-term water quality response in a small forested catchment. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(11): 1 591~ 1 601

Ca-H-Al EXCHANGES AND ALUMINIUM MOBILITY IN ACIDIC FOREST SOILS

Guo Jingheng¹ Zhang Xiaoshan¹ Zhang Yi¹ Rolf David Vogt²

(1 *Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China*)

(2 *Department of Chemistry, University of Oslo, Oslo 0315, Norway*)

Abstract Ca-H-Al exchanges and aluminium mobility were studied to investigate the influence of base cations on Al and H⁺ in acid soil solution. The study was based on a batch experiment using extractant solutions different in base cation (calcium) concentration and pH. Experimental data showed increased Ca²⁺ concentration led to increases in both Al and H⁺ through different mechanisms dependent on Ca²⁺ concentration. With Ca²⁺ concentration lower than 0.5 mmol L⁻¹, H⁺ was the dominant acidic cation in the extracts due to Ca-H exchange. Al in these extracts originated mainly from dissolution of active aluminium pools. With Ca²⁺ concentration higher than 0.5 mmol L⁻¹, Ca-Al exchange was the main contributor of aqueous aluminium in such extracts, while hydrolysis of aluminium was the one to H⁺ variation. Geochemical calculation also indicated that pH-pAl relationship that strongly deviated from equilibrium of gibbsite minerals varied with pH or Ca²⁺ concentration. With pH higher than 3.7 (Ca²⁺ < 0.5 mmol L⁻¹), the Al³⁺ activity did not vary significantly with pH, which was likely attributed to high leaching of easily soluble aluminium pools in such acidic soils. With pH lower than 3.7 (Ca²⁺ > 0.5 mmol L⁻¹), hydrolysis of aqueous Al resulted in a much steeper slope between pAl and pH. Therefore, an increase in base cation deposition would enhance release of hydrogen and aluminium ions from mature acidic soils, which may pose episodic threats to aquatic biota.

Key words Exchange reactions; Aluminium mobility; Base cations; Acidic forest soils