

中国若干地区森林土壤对酸雨缓冲能力的探讨*

林国珍 丁 茹

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

为了探讨我国若干地区森林土壤对酸雨的缓冲能力,本文在对我国几个典型森林地带的土壤样品进行矿物分离富集等基础上用X射线粉末衍射法进行矿物学研究;本实验采用丙酮-二碘甲烷量液体系对土壤中的细砂级矿物进行密度梯度分级处理,同时对土壤中的淤泥样品进行严格的分选,集中 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒,而后分别作矿物分析鉴定;根据其结果,对各地区森林土壤中的细砂及粘土矿物组成作了比较,并对这些地区土壤的风化潜力及其对酸雨的缓冲能力作了讨论。

一、前 言

为了研究森林土壤对酸雨的缓冲作用,确定降水的pH与土壤淋溶及风化之间的相互关系是十分重要的。不同土壤组分的酸中和容量是有显著差异的,如蒙脱石、伊利石 $>$ 高岭石 $>$ 石英(Kramer, J.R. et al., 1981),另外某些原生矿物如橄榄石、辉石、角闪石以及斜长石等都是极易遭受风化的矿物,它们对酸雨的缓冲作用具有决定性意义(Johnson, N. M., 1984; Li, C.S. et al.,),为此首先要研究土壤的矿物组成,包括原生矿物及次生粘土矿物。

X射线粉末衍射(XRPD)是矿物鉴定的有效手段之一,但是常规的XRPD方法的灵敏度比较低,所以首先必须对矿物进行必要的分离富集,提高各组份的相对含量,以满足XRPD分析的要求。Olson(Olson, K.W. et al., 1975)等在做土壤铅化合物的鉴定时,首先使用了密度梯度分离法。为了提高各矿物组份的相对含量,本工作采用丙酮-二碘甲烷重液体系对细砂级矿物进行密度梯度分级处理,该方法已用于北京大气颗粒物的研究中,取得很好的效果(林国珍等, 1983)。

土壤粉砂级(0.105—0.076mm)与细砂级(0.20—0.105mm)矿物表面积大,在土壤化学反应中将起重要的作用。本工作地区土壤中粉砂级百分含量极少,较难作进一步的分离鉴定,所以选择细砂级作为矿物分离鉴定用。

同时,为了正确鉴定粘土矿物,样品必须经过严格的分选,集中 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒,而后进行处理和制片,供XRPD分析用。

根据矿物的X射线分析结果,对各地区森林土壤中细砂及粘土矿物组成作了比较,并对某些地区土壤的风化潜力及其对酸雨的缓冲能力作了初步讨论。

* 本文承刘静宜、李长生同志指正,特此致谢。
本文於1987年11月16日收到。

二、实 验

1. 采样

样品采自重庆、贵阳、西安、湖南及河北等地区不同层位的森林土壤。这五个采样地区分布较广，代表了中国不同自然地带的森林土壤（见表1）。

表1 各地区年降雨量、雨水pH值、土壤类型及层位

Table 1 Annual precipitation, pH of rainwater, soil type and horizon from several areas

地 区	重 庆	贵 阳	湖 南	西 安	河 北
采样点	南山风景区	东郊森林公园	会同广坪区	楼观台森林公园	雾灵山自然保护区
深度(cm)	A, 0—12 B, 12—55 C, 55以下	A, 0—33 B ₁ , 33—63 B ₂ , 63以下	A, 0—17 B ₁ , 17—76 B ₂ , 76以下	A, 0—5 B, 5—60 C, 60以下	A, 0—37 B, 37—68 C, 68以下
层 位					
年降雨量 (mm)	1075	1162	1800	604	700
降水pH值	4.4	4.4	5.5	6.2	6.1
土壤类型	黄壤	黄壤	黄红壤	黄壤	褐土
土壤pH值	< 5	< 5	5—6	6.5—7.5	6.5—7.5
母质类型	砂岩	石灰岩	砂页岩	黄土	花岗岩

湖南地区是弱酸性黄红壤，雨水中性，森林生长良好。贵阳地区是酸性黄壤，酸雨严重，但森林生长良好。重庆南山地区是酸性黄壤，酸雨严重，森林已遭受危害，大片森林死亡。西安地区是中性黄壤，雨水中性，森林生长良好。河北地区是中性褐土，雨水中性，森林生长良好。

2. 矿物分离与XRPD分析样品的制备

土壤样品约 200 克经水分散处理后，将砂粒部分逐级过筛，求出各不同粒度级的百分含量（见表2），并将细砂部分进一步作重液分离。称取约一克样品加入特定密度的重液，充分搅拌均匀，然后将比重较轻的上层悬浮物连同重液一起转移到另一试管中，加入适量的丙酮降低重液密度，分离沉淀，沉淀物用丙酮多次洗涤后，自然风干。重复上述过程，得到密度从小于 2.64g/cm^3 到大于 3.32g/cm^3 等不同密度级的矿物颗粒。

取部分淤泥作进一步抽提粘粒用，余下的部分烘干称重。

将淤泥放在500ml烧杯中，用1N的盐酸浸泡一昼夜，以清除碳酸盐，而后加少许2%NaOH，置于超声波振荡器中，操作30分钟，将悬浮液分别移入4—5个100ml量筒中，静置一定时间，以便抽提 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒，一般是根据水温按照斯托克斯（stokes）公式计算^[8]，求出8小时沉降距离（cm），作为抽提粘粒的范围，反复操作，直至悬浮液中 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒全部抽提完为止，加稀盐酸使粘粒凝聚，离心沉淀后倒掉清液与 $>2\mu\text{m}$ 的部分一起烘干后分别称重，将粘粒部分经去有机质及铁质后，分别作 K^+ 饱和及 Mg^{2+} -甘油饱和，制成可供XRPD分析用的三种定向薄膜片。

3. X射线衍射分析

将重液分离过的各密度级的矿物颗粒经充分研磨后，用无水乙醇均匀分散在平面玻璃样品板上，连同粘粒部分的三种定向薄膜片一起分别进行XRPD分析。分析结果见表3，表4。

在Y-2型X射线衍射仪上进行分析。实验条件为：铜靶辐射，镍片滤波，管压30kV，

表2 各地区不同类型土壤样品的粒度分布 (重量%)

Table2 Particle-size distribution of the soil samples from several areas (% by weight)

地区	层位	深度 (cm)	极粗砂 2—1mm	粗 砂 1—0.45mm	中 砂 0.45—2 mm	细 砂 0.2— 0.105mm	粉 砂 0.105— 0.076mm	淤 泥 76—2 μm	粘 土 < 2 μm
重 庆	A层	0—12	4.5	31.0	37.0	22.0	1.0	4.0	0.1
	B层	12—36	3.8	10.4	47.6	23.0	1.7	10.5	2.7
	C层	36—55	2.3	17.4	27.0	19.0	0.7	18.0	14.9
贵 阳	A层	0—33	19.9	9.9	5.0	3.0	0.1	49	12.7
	B ₁ 层	33—63	11.8	3.4	1.0	1.8	0.2	38.2	43.8
	B ₂ 层	63—90	6.4	1.6	0.5	1.3	0.4	38.3	51.5
湖 南	A层	0—17	2.2	0.5	0.9	3.3	0.4	65.1	27.6
	B ₁ 层	17—76	4.7	2.3	5.1	4.0	0.3	68.5	15.0
	B ₂ 层	76—120	6.6	0.8	1.7	1.2	0.8	76.4	12.5
西 安	A层	0—5	3.1	1.0	2.4	2.8	0.3	84.6	5.8
	B层	5—60	0.1	0.1	0.3	2.7	0.3	52.1	44.5
	C层	60以下	0.5	0.4	1.0	0.7	0.1	67.3	30.0
河 北	A层	0—37	26.3	10.4	3.3	1.6	0.5	42.6	15.3
	B层	37—68	23.3	5.9	2.7	2.5	0.5	43.4	21.7
	C层	68以下	70.5	9.8	1.7	1.3	0.3	11.9	4.4

表3 各地区不同类型土壤样品细砂部分的XRPD测定结果 (重量%) *

Table 3 Results detected by XRPD in the fine sand fraction of soil samples from several areas (% by weight)

地区	深度 (cm)	碱性长石	斜长石	石英	云母绿泥石	方解石	角闪石	锆英石	金红石 锐钛矿 板钛矿	磁铁矿	风化 { 云母 绿泥石 及其它	可 风化 矿物
重 庆	0—12	18.3	0.0	57.7	12.2	0.0	0.0	0.9	0.6	0.0	10.0	30.5
	12—36	22.5	0.0	61.2	9.2	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	5.9	31.7
	36—55	25.3	0.0	43.4	19.4	0.0	0.0	1.1	1.1	0.0	9.7	44.7
贵 阳	0—33	6.6	0.0	24.9	5.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	63.4	11.7
	33—63	10.0	0.0	30.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50.0	20.0
	63—90	0.0	0.0	19.7	19.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	61.0	19.3
西 安	0—5	0.0	5.1	5.7	48.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40.4	53.8
	5—60	0.0	8.3	8.1	48.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	35.5	56.3
	60以下	1.7	11.0	10.0	50.0	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	19.1	70.8
河 北	0—37	0.0	20.4	17.0	25.7	0.0	6.3	0.0	0.0	7.0	23.5	52.4
	37—68	0.0	37.6	19.8	12.0	0.0	3.8	0.0	0.0	16.1	10.7	53.4
	68以下	4.1	33.9	11.9	22.0	0.0	9.1	0.0	0.0	11.0	7.9	69.1
湖 南	0—17	0.0	1.0	29.6	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	65	5.5
	17—76	0.0	4.9	24.1	17.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	53.3	22.5

* 按矿物重液分离后的实际重量计算

流15mA, 发射狭缝1°, 散射狭缝1°, 接收狭缝0.2mm, 扫描速度2°/min, 纸速20mm/min,

时间常数1S, 用正比计数管探测(道宽1.1V, 基线3.6V)。

细砂级矿物的含量比是按照矿物重液分离后的实际重量计算, 粘土矿物是采用目前较为广泛应用的衍射峰强度对比法; 按照粘土矿物重量峰强度标准计算(南京大学矿物岩石学教研室, 1980)。

表4 各地区不同类型土壤样品粘土部分的XRPD测定结果(重量%)*

Table 4 Results detected by XRPD in the clay fraction of soil samples from several areas (% by weight)

地区	深度 (cm)	伊 利 石	高 岭 石	绿 泥 石	蛭 石	蒙 脱 石
重 庆	0—12	63.0	37.0	0.0	0.0	0.0
	12—36	46.0	30.0	10.0	14.0	0.0
	36—55	43.0	36.0	11.0	10.0	0.0
贵 阳	0—33	0.0	40.0	36.0	0.0	24.0
	33—63	0.0	42.0	35.0	0.0	23.0
	63—90	0.0	54.0	0.0	46.0	0.0
西 安	0—5	74.0	7.0	8.0	0.0	11.0
	5—60	77.0	10.0	3.0	10.0	0.0
	60以下	71.0	11.0	8.0	10.0	0.0
河 北	0—37	60.0	16.0	24.0	0.0	0.0
	37—68	61.0	16.0	23.0	0.0	0.0
	68以下	61.0	13.0	16.0	10.0	0.0
湖 南	0—17	39.0	61.0	0.0	0.0	0.0
	17—76	69.0	31.0	0.0	0.0	0.0
	76—120	57.0	35.0	8.0	0.0	0.0

* 按照粘土矿物重量峰强度标准计算。

三、结果与讨论

从各地区土壤样品的矿物组成分析结果比较, 不同地区土壤剖面之间有明显差异, 在重庆南山地区的土壤剖面样品中, 主要为抗风化的矿物, 其中石英、锆英石、金红石等含量随深度变化为59—46%, 最高可达62%, 西安地区土壤剖面中砂粒部分较少, 淤泥高达90%, 属粘化黄土带(刘东生等, 1985), 主要矿物组成为云母、绿泥石; 方解石在A层、B层均已风化, 只在C层出现少量方解石, 斜长石含量随深度有增加趋势。在河北地区土壤剖面中, 易于风化的矿物斜长石, 角闪石含量随深度而增加, 抗风化矿物石英含量随深度减少。

湖南与贵阳两地区土壤均已遭受不同程度的风化, 大部分矿物呈土状、浑圆状集合体, 从衍射图谱看除石英有明显衍射峰外, 其余矿物如碱性长石、斜长石、云母、绿泥石等均只出现微弱衍射峰。

根据对各地区土壤矿物组成的分析, 表明重庆南山地区土壤抗风化矿物占绝对优势, 无多大潜力提供风化反应。而河北地区正与此相反, 可风化矿物在A层保持52.4%, 而在C层高达69.1% (见表3), 说明该地区土壤是年青的, 它有着非常大的潜力提供风化反应。表3还指出西安地区土壤中可风化矿物含量随深度明显增加, 从A层的53.8%逐步上升到C层的70.8%, 说明该地区土壤也具有相当大的风化潜力。风化潜力的大小意味着在酸性降水长期

淋溶作用下,土壤可持续提供风化反应的强弱,反映了土壤对酸雨缓冲能力的强弱和持续性、贵阳、湖南两地区土壤由于风化层厚度大,只采到A、B₁、B₂层土壤,这两地区情况颇为相似,根据XRPD分析结果,显示这两地区各层位土壤中有较多的易风化矿物,分别达68.5%—75.8% (见表5)。易风化矿物含量的大小,反映了土壤提供风化反应的能力大小,因此在一定程度上体现了土壤缓冲能力的强弱。以上说明贵阳与湖南两地区土壤由于均含有一定量的易风化矿物,因此对酸性降水有一定的缓冲能力。表5比较了各地区土壤中易风化矿物和淤泥及粘土矿物含量。

表5 各地区土壤中易风化矿物和淤泥及粘土矿物含量
Table 5 Content of easily weathered minerals, silt and clay fraction
in the soil samples from several areas (% by weight)

地 区	深度 (cm)	易风化矿物占细砂级重量 (%)*	淤泥 + 粘土矿物占土壤重量 (%)
重 床	12—36	15.1	13.2
贵 阳	0—33	68.5	61.7
西 安	0—5	94.2	90.4
河 北	0—37	75.9	57.9
湖 南	17—76	75.8	83.5

* 角闪石、斜长石、云母、绿泥石、风化的云母、绿泥石等。

酸性降水对森林土壤模拟淋溶实验研究,证实了在土壤对酸性降水缓冲机制中存在有初级缓冲体系及次级缓冲体系。这两级缓冲体系的构成是由于土壤中存在有不同数量的次生粘土矿物及原生矿物,当酸性降水作用于森林生态系统时,首先土壤中的粘土矿物发生阳离子交换反应,随后是原生矿物的风化反应,这先后两种化学反应都是释放阳离子以缓冲外来H⁺离子,构成土壤对酸性降水的两级缓冲体系。表5指出作为初级缓冲体系的淤泥加粘土含量以及作为次级缓冲体系的易风化矿物含量,各地区也不同,其中重庆南山地区上述缓冲体系的矿物含量最低,因此对酸性降水缓冲能力最弱。以上表明各地区土壤对酸雨缓冲能力有着明显差异。

根据酸性降水对各地区土壤模拟淋溶实验时淋出液 pH 值测定结果,表明在酸性降水淋溶时淋出液 pH 值也有明显差异。表6比较了各地区上层土壤在酸性降水淋溶时淋出液 pH 值。在相同淋入液淋溶作用下,土壤淋出液 pH 值越高其稳定性越好,说明这种土壤的缓冲能力越强。

表6 酸性降水淋溶时,各地区上层土壤淋出液pH值*
Table 6 pH of washing solution in the soil of upper horizon from several
areas while acid precipitation leaching

地区	土壤重量 (g)	淋出液	淋入液pH值	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00	去离子 水**
		pH值	土壤pH值						
湖南	60.0	5—6	—	—	4.48	5.81	6.08	6.03	6.30
贵阳	60.0	< 5	—	—	3.96	4.46	4.96	5.10	5.27
重庆	70.0	< 5	—	—	3.59	4.12	4.87	5.85	5.79
西安	20.0	6.5—7.5	3.43	—	—	6.65	—	6.96	6.72
河北	20.0	6.5—7.5	3.15	—	—	6.48	—	6.87	6.46

* 表中数据为收集5.00升淋出液后,土壤底部淋出液pH值。

** 去离子水pH值:湖南为5.55,贵阳为5.90,重庆为5.85,西安为5.67,河北为5.62。

表 6 指出各地区土壤缓冲能力强弱顺序为：西安~河北>湖南>贵阳>重庆。显然这一结果是取决于这些地区土壤中所含易风化矿物含量的多少，表 5 指出各地区土壤中易风化矿物含量分别为重庆15.1%，贵阳68.5%，湖南75.8%，河北75.9%，西安94.2%。表明易风化矿物含量的多少反映了土壤对酸雨缓冲能力的强弱。

根据各地区土壤样品粘土矿物部分的分析结果指出河北、西安地区含有大量伊利石，各层位平均含量分别高达61—74%，其次湖南地区为55%，重庆南山地区则为50.7%；贵阳地区在A层、B₁层有较多的蒙脱石和绿泥石，而在B₂层绿泥石均风化为蛭石，以上说明各地区土壤的酸中和容量也有明显差异。

四、小 结

通过对各地区森林土壤剖面矿物学的研究，指出重庆南山地区对酸雨的缓冲能力最弱，可认为这是造成该地区森林死亡的因素之一。而河北与西安两地区由于可供风化的矿物含量高，风化潜力大，对酸雨的缓冲能力最强，其中河北地区成土母岩是燕山期花岗岩，土壤十分年青，大部分矿物均未遭受风化，具有巨大潜力提供风化反应。贵阳与湖南两地区情况相似，由于易风化矿物含量较高，因此对酸雨均有一定的缓冲能力。

根据对各地区土壤样品粘土矿物的分析结果，表明各地区土壤的酸中和容量（阳离子交换反应）的强弱顺序与相应地区土壤对酸性降水的缓冲能力（原生矿物风化反应）的强弱顺序一致。

参 考 文 献

- Kramer, J.R., W.g.Booty, and S.Stroes, 1981 Acid Neutralizing Capacity of Fine Soil Fractions in "Atmospheric Pollutant in Nature Waters," Edited by Eisenreich, S.J. Ann Arbor Science Book, 327—337.
- Johnson, N.M., 1984 Acid Rain Neutralization by Geologic Material in "Geological Aspects of Acid Deposition" Edited by Bricker, O. Ann Arbor Science Book, Boston, 37—53.
- Li, C.S. and J.G. Bockheim, Effect of Acidic Precipitation on Leaching and Weathering in Forest Ecosystems at Round Lake, Wisconsin, U.S.A.: A Case Study in Biogeochemical Modeling. To be published.
- Olson, K.W. and R.K. Skogerboe, 1975 Identification of Soil Lead Compounds from Automotive Sources, *ES & T*, 9(3):227—233.
- 林国珍、茅世森、王庆广 1983 北京大气颗粒物的粉晶X射线物相鉴定。环境科学学报 3(4): 310—318.
- 南京大学地质系矿物岩石学教研室 1980 粉晶X射线物相分析。地质出版社 176—193.
- 刘东生等 1985年 黄土与环境。208—260 科学出版社。

A STUDY ON BUFFERING POWER OF THE FOREST SOIL FOR ACIDIC PRECIPITATION IN SOME REGIONS OF CHINA

Lin Guozhen Ding Ru

(Research Center for Eco-environmental Sciences, Academia Sinica)

Soil samples from several forest areas in China were analyzed by X-ray powder diffractometry after mineral separation and enrichment. The density gradient separation method with sequential extraction by acetone-methylene iodide mixtures was applied for the separation of fine sand fraction of the soil samples. The clay fraction ($<2\mu\text{m}$) was separated from silt fraction of soil samples prior to examination. Mineral components in some fine sand and clay samples were compared, and their weathering potentiality and buffering capacity against acidic precipitation were discussed.