

人为因素诱导下的红壤酸化机制及其防治

许中坚, 刘广深, 刘维屏

(浙江大学环境科学研究所, 浙江 杭州 310029)

摘要:探讨了各种人为因素,如施用化学肥料、酸沉降、酸性矿坑水排放、土地利用以及植物体被移去、皆伐、全树利用等诱导下的红壤酸化机制。通过比较分析,导致酸化发生的两个基本过程:一是增加 H^+ ,二是减少盐基;任何有利于这两个过程进行的人为因素都将导致或加重土壤酸化。对各种酸化提出了相应的防治对策。

关键词:红壤;酸化机制;人为因素;防治

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0267(2002)02-

Mechanism and Control of Red Soil Acidification Induced by Man – Made Factors

XU Zhong-jian, Liu Guang-shen, Liu Wei-pin

(Institute of Environmental Science, Zhejiang University Hangzhou 310029, P. R. China)

Abstract: Different mechanisms of red soil acidification induced by man – made factors, such as chemical fertilizer, acid rain, acidic mine drainage, utilization model of soil, massive plant biomass moved from the soil, are discussed in the present paper. By comparison and evaluation, it has been discovered that two basic processes of acidification for soils under the influence of man – made factors consist of increasing H^+ and decreasing base. In addition, several methodologies and strategy in controlling acidification of red soils are proposed.

Keywords: red soil; mechanism of acidification; man – made factor; control

红壤是我国南方地区重要的土壤类型之一,是我国热带亚热带地区重要的土壤资源,分布范围广,遍及南方 11 个省(区)、619 个县(市),共 113 万 km^2 ,占全国面积的 11%。由于长期的脱硅富铝化作用,致使土壤呈酸性或强酸性反应,土壤对酸的缓冲绝大多数已进入铝缓冲阶段。由于其本身物理化学特性及受热带亚热带气候的影响,土壤对酸性物质的输入特别敏感,极易导致土壤的进一步酸化。在我国红壤区,第二次土壤普查时 pH 值大多数在 6.0—6.5,是偏酸性的,而目前的状况,根据有关监测结果与第二次普查时相比较,土壤 pH 值一般均下降了 0.2—0.5 个 pH 值单位^[1]。红壤酸化已成为我国南方地区农作物生长的重要限制因子。因此,深入开展红壤酸化研究,探明其酸化的原因和机制,对于有效防止土壤酸化及酸化后土壤的改良具有重要的理论指导意义。

1 红壤对酸的敏感性分析

土壤酸化主要是指土壤中可交换性盐基离子减少以及交换性酸增加。其具体过程大致是,进入土壤中的氢离子与土壤胶体表面上吸附的盐基性离子进行交换反应而被吸附在土壤

表面,被交换下来的盐基性离子随渗漏水淋失;土壤表面的氢离子又自发地与矿物晶格表面的铝反应,迅速转化成交换性铝。这就是土壤酸化的实质。因此,土壤酸化具有以下几个特点:土壤 pH 值降低;盐基离子减少;活性铝增多。从土壤酸化的过程来看,土壤是具有缓冲酸的能力的。土壤阳离子交换量、土壤粘粒、土壤有机质以及粘粒矿物性质决定土壤缓冲能力。红壤易于酸化,主要有以下几个方面的原因。

(1)从矿质部分看,红壤的粘粒矿物组成以高岭石为主,土壤带有的负电荷比北方土壤低得多。通常的情况下,土壤中交换性阳离子以铁、铝占优势,因而带有一定量的正电荷,阳离子交换量(CEC)小,故对酸的缓冲容量亦小。例如,北京的褐土粘粒的阳离子交换量为 $56\text{ meq} \cdot 100g^{-1}$,江苏的黄棕壤为 $41\text{ meq} \cdot 100g^{-1}$,而江西的红壤、广东的赤红壤和海南的砖红壤分别为 22、21 和 $5\text{ meq} \cdot 100g^{-1}$,最低者与褐土有 10 倍之差^[2]。

(2)红壤地处热带亚热带气候,温度较高,有机质易分解,所以与寒温带的土壤相比,其有机质含量较低,含量一般为 2.2%—5.2%,低者只有 0.7%—1.2%^[3]。这样,有机部分对缓冲容量的贡献比较小。

(3)在土壤化学上,土壤胶体的缓冲曲线上有一个缓冲性较强的范围和两个缓冲性较弱的范围。前者位于盐基饱和度 50% 左右,后者分别在盐基饱和度 25% 以下和 75% 以上。我国的强酸性红壤由于富铝,是高度盐基不饱和土壤,正是位于缓冲性较弱的范围。

以上 3 个因素结合起来,使我国南方大面积的红壤具有缓冲酸能力较弱的特点。因此,在酸输入强度相同的情况下,这类土壤更容易酸化。

2 人为因素诱导红壤酸化的几种典型机制

导致红壤酸化的因素很多,有自然的,更有人为的。人为因素归纳起来主要有施用化学肥料、酸雨、酸性矿坑水排放、土地利用方式、植物体被移去、皆伐以及全树利用等。现就其致酸机制论述如下。

表 1 不同品种化肥对土壤酸度的影响

Table 1 Impact of various chemical fertilizers on acidity of the soils studied

处理	pH
对照	6.11
过磷酸钙(1.43g·kg ⁻¹) + 硫酸钾(0.95g·kg ⁻¹)	5.27
过磷酸钙(1.43g·kg ⁻¹) + 硫酸钾(0.95g·kg ⁻¹) + 硫酸铵(0.94g·kg ⁻¹)	5.15
过磷酸钙(1.43g·kg ⁻¹) + 硫酸钾(0.95g·kg ⁻¹) + 尿素(0.40g·kg ⁻¹)	5.38
过磷酸钙(1.43g·kg ⁻¹) + 硫酸钾(0.95g·kg ⁻¹) + 硝酸铵(0.57g·kg ⁻¹)	5.04
过磷酸钙(1.43g·kg ⁻¹) + 硝酸钾(1.10g·kg ⁻¹)	5.08
过磷酸钙(1.43g·kg ⁻¹) + 氯化钾(0.82g·kg ⁻¹)	5.07

种形式。

(1) 植物对离子的选择吸收

植物对同一种盐类的阳离子、阴离子是选择性吸收的。例如施加(NH₄)₂SO₄时,植物对NH₄⁺的吸收远大于SO₄²⁻的吸收。由于在吸收NH₄⁺时,根细胞必定有相同电荷的H⁺与之交换,所以根际土壤溶液中H⁺浓度增加,pH值降低。故在植物生理学上把(NH₄)₂SO₄称为生理酸性盐。在一般情况下,由于土壤的缓冲作用,生理酸性不易表现,但大量连续施用生理酸性盐,H⁺离子会逐渐增多而导致土壤酸化。

(2) NH₄⁺ 的吸附

土壤中因静电引力吸引而被吸附的阳离子A(其价数为μ)与溶液中的阳离子B(价数为ν)之间的交换反应通常用[1]式来表示:

$$\nu A-X_{\mu}+\mu B^{\nu+} \rightleftharpoons \mu B-X+\nu A^{\mu+} \tag{1}$$

式中: X 为土壤带有负电荷的表面或组分; A-X_μ 即表示吸附态阳离子。此式如用于表示Ca²⁺→NH₄⁺的交换反应,即(1)式改写成(2)式:

$$Ca-X_2+2NH_4^+ \rightleftharpoons 2NH_4-X+Ca^{2+} \tag{2}$$

反应处于平衡态时,既没有表现NH₄⁺的吸附,也没有表现Ca²⁺的解吸。当施入铵肥后,土壤溶液中的NH₄⁺浓度显著增大,反应向右进行,从而有NH₄⁺被吸附,Ca²⁺被解吸而进入土壤溶液。其结果是造成Ca²⁺等盐基离子易于随渗漏水而淋失,导致土壤酸化。

另外,施入铵肥增加NH₄⁺在土壤溶液中的浓度,能有效竞争土壤阳离子的吸附点位,减少了对盐基离子的吸附,从而增加了土壤盐基的淋失,促进了土壤酸化的发展。

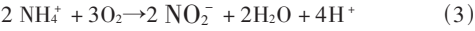
(3) NH₄⁺ 的硝化作用

土壤溶液中,NH₄⁺可以通过亚硝化单胞菌转为亚硝酸盐,并产生H⁺,降低土壤pH值。

2.1 施用化学肥料

因化肥施用不合理而导致土壤酸化时有报道^[3,5]。盆栽试验(表1)表明,在酸性红壤中施用硫酸钾、硫酸铵、尿素及硝酸铵都会使红壤的酸度有不同程度的增大。Malhi等的研究表明,重施氮肥能导致土壤严重酸化,并显著提高土壤铝、铁含量^[4]。在我国的红壤区,化肥(尤其是铵盐和尿素)消耗量大,由施肥而导致的红壤酸化不容忽视。

因肥料不同,施肥致酸机制亦不完全相同,主要有以下几



硫酸铵与硝酸铵相比,后者使pH降低更明显。这是由于红壤中含有大量的氧化铁,可以对SO₄²⁻发生专性吸附^[3],并释放出羟基,部分中和了土壤中的氢离子。而NO₃⁻则不能与红壤表面发生配位吸附。由于同样的原因,硫酸钾、硝酸钾和氯化钾三者相比,后者使pH降低更为明显,比施用硫酸钾者pH值低0.5左右。

碳铵和尿素是两种重要的氮肥,对土壤的酸化有重要作用。根据鲁如坤和时正元等^[5]对尿素和碳铵在红壤旱地中的转化研究,在试验条件下,两种氮肥对土壤有明显的酸化作用。土壤施入碳铵后,开始土壤的pH略有提高,这是由于CO₃²⁻的水解,产生OH⁻所致。但随着NH₄⁺硝化作用的增强,产生更多的H⁺,土壤pH值就不断下降,在硝化作用终了时,可使土壤pH值下降1个单位左右,由pH6到pH5。

尿素虽为中性肥料,但大量施用能酸化土壤。由文献[5]可知,在尿素水解作用进行中,土壤pH值显著升高(由pH6升高到pH7左右),这是由于尿素水解产生NH₃的缘故。但到7d左右时,硝化作用一旦出现,土壤pH值即开始下降,到60d时,土壤pH值下降到5以下。其致酸机理是:施入土壤以后,尿素被脲酶水解为不稳定态氨基甲酸铵,氨基甲酸铵分解成氨和二氧化碳:



如有足够的水或其它氢供体,尿素分解出的氨将转变成铵并保持在土壤中。NH₄⁺再通过植物的吸收、阳离子交换、竞争吸附及硝化而致酸。

2.2 酸雨

酸雨是pH小于5.6的酸性大气降水,包括雨、雪、冰雹、露、霜、雾等。空气中CO₂浓度约为621mg·m⁻³,此时被CO₂饱和的雨水pH为5.6,所以清洁的大气降水通常呈弱酸性。降

水的酸化除了受自然现象(如火山爆发、闪电)影响之外,人类活动向大气中排放大量的酸性物质是降水 pH 值降低形成酸雨的主要原因。形成酸雨的主要污染物是 SO₂ 和 NO_x 等。两者在雨水中分别转化成 H₂SO₄ 和 HNO₃。酸雨中 90% 以上是 H₂SO₄ 和 HNO₃ 的成分。除 H₂SO₄ 和 HNO₃ 外,NH₄⁺ 的沉降对土壤酸化有重要作用^[6,7]。我国降水成分中,与国外相比,雨水中含有较高的 NH₄⁺,如北京、南京、重庆及杭州分别为 168.8、275.8、104.6、151.1、68.2 μmol · L⁻¹,而纽约、佛罗里达、挪威南部分别为 11.2、7.1、11.0 μmg · L⁻¹^[6]。因此,我国降水中的 NH₄⁺ 在土壤酸化中具有很重要的作用。

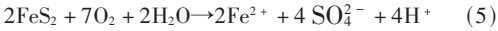
土壤作为酸雨的汇,降水中的 H₂SO₄ 和 HNO₃ 增加了土壤溶液的 H⁺,H⁺ 与盐基离子发生交换,造成盐基的大量淋失;H⁺ 与 Al³⁺ 交换,使铝的活性增加,结果土壤 pH 降低,导致土壤酸化。另一方面,降雨造成地面径流和土壤渗漏加大,大量阴离子,如 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 等被流失,为了维持水的电中性,它们一定会带走同样多的阳离子,盐基的减少意味着土壤酸化加重。

降水中的 NH₄⁺ 主要来自农田生态系统中 NH₃ 的挥发损失。我国化肥氮的消耗量大,占世界总消耗量的近 20%,施入农田的氮肥损失严重,由挥发进入大气中的 NH₃,其中 90% 与大气中的酸作用转化成 NH₄⁺,将有 84% 的 NH₃ 以 NH₄⁺ 形态进入降水中^[6]。降水过程中 NH₃ 虽然暂时部分中和了降水中的酸度,但当 NH₄⁺ 随雨水进入土壤后将发生与土壤酸化有关的变化: NH₄⁺ 的硝化、硝化产生的 NO₃⁻ 随地表径流和渗漏水淋失而带走阳离子;植物对阴阳离子的不平衡吸收等。这些变化最终加重土壤酸化。

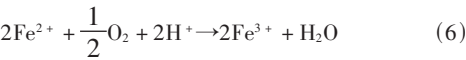
2.3 酸性矿坑水

无论矿山开采活动期间,还是弃矿关闭以后,经常产生有害的酸性矿山排水现象,即所谓的 AMD(Acid Mine Drainage)。AMD 导致土壤酸化主要是由于矿山排水中有较多的单质硫和黄铁矿等硫化物,在潮湿、温暖和通气良好时,硫和黄铁矿在硫杆菌的作用下,能氧化成硫酸而引起土壤和水体酸化^[8,9]。矿坑水致酸机制如下:

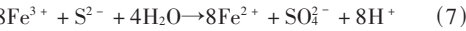
(1) 自发的和微生物的氧化作用使 FeS₂ 变为硫酸盐并产生 H⁺,环境 pH 值下降。



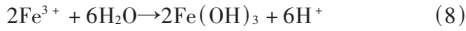
(2) 可溶性的二价铁被氧化为三价铁,此过程主要是氧化亚铁硫杆菌起作用^[9]。



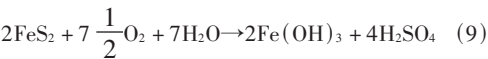
(3) 反应[6]生成的三价铁通过非生物学的反应把其余硫化物氧化为硫酸;使环境 pH 值继续下降,而三价铁被重新还原为二价铁,再进行[6]式反应。



(4) 反应[6]中生成的三价铁可成为 Fe(OH)₃ 沉淀,释放出 H⁺,使反应[6]中消耗的 H⁺ 得到补充。



FeS₂ 的全部氧化反应可表示为 [9],反应产物硫酸使环境酸性增强。



煤中含有的单质硫,在微生物作用下,被氧化成硫酸,降低土壤 pH 值:



酸性矿水危害极大,腐蚀矿井设备、运输轨道、水泥建筑物和构件等;污染水体,毒害水生生物,并腐蚀船只、水闸、堤坝、桥梁等;破坏土壤团粒结构,影响作用生长,庄稼禾苗枯黄;而且酸性矿水中含有较多的重金属,可通过食物链而进入人体,危害人体健康。我国直接利用未加处理的酸性矿坑水灌溉十分普遍,由此引起的土壤酸化不容忽视。

2.4 土地利用方式

土地的利用方式对土壤酸碱度产生重要影响,在红壤上种植耐酸性的植物,会导致土壤酸化。茶树是典型耐酸性植物,在红壤地区分布较广。很多研究^[10]报道了种植茶树导致了土壤严重酸化,并对茶叶品质产生不良影响。

茶树是聚铝作物,平均含铝量在 1 500 mg · kg⁻¹ 以上,老叶中的含量可达 20 000 mg · kg⁻¹^[11]。因而在其生长过程中每天要从土壤深处吸收大量的活性铝。当老叶脱落后,这些铝又重新归还到土壤,随着茶树的生长和根系的发育,把土壤深层的铝逐步在菜园土壤表层聚集起来。由于铝在土壤中移动性差,表面土壤铝的大量富集导致茶园土壤酸化。另外,茶树是“嫌钙”作物,碳代谢过程中所产生的多余有机酸不易用钙中和,而是通过根系的分泌物排除。因此,茶树根系所分泌的有机酸较其他作物要高得多。茶根分泌的有机酸主要有草酸、柠檬酸、苹果酸等,这些酸无疑会使根系土壤酸化。

2.5 植物体从土壤中移去及全树利用

植物生长过程从土壤中吸收大量的钙、镁、钾等营养物质,这会导致土壤的酸化。如果植物死后,残体仍归还土壤,由此而加重的土壤酸化会得到缓和。但如果植物体从土壤中被大量移去,相当于把土壤中的盐基离子移走;植物体被移去得愈多,酸化效应就愈大。

与上述相似,皆伐和全树利用加剧了土壤酸化。研究表明,与常规森林采伐相比较,如果把树木料全部利用起来并采取全树采伐的办法,则产生的酸将多 2—3 倍^[12]。

比较分析不同人为因素诱导下的红壤酸化机制,可以看出酸化的两个基本过程:一是增加土壤的氢离子;二是减少土壤中的盐基含量,使土壤的缓冲能力下降。因此,任何人为因素,只要有利于这两个过程的进行,持续性的影响都将导致或加重土壤酸化。

3 红壤酸化的防治

红壤酸化对生态系统产生严重的后果,酸化导致营养元素匮乏^[13];磷素固定,有效性降低^[3];铝以及重金属活化,毒害生物^[14];酸化亦对土壤微生物产生重大影响^[15]。因此,必须对土壤酸化加以防治。

3.1 施用石灰

施用石灰是改良酸性土壤最有效的方法之一^[1,3]。石灰不仅能中和土壤的酸度,还能改善土壤结构。通常土壤所用的石灰物质包括钙或镁的氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硅酸盐。施用石灰改良酸性土壤,确定土壤最佳石灰需要量是关键。加入过多会产生土壤碱化的严重后果,加入过少就不足以把土壤 pH 提高到理想水平。土壤石灰需要量不仅与土壤 pH 有关,而且与土壤缓冲能力或阳离子交换量有关。确定土壤石灰需要量有数种方法,利用土壤缓冲曲线来确定是一种简单可行的方法。

3.2 合理施用化肥

大量施用化肥,特别是化学氮肥,将导致土壤酸化,加重面源污染。因此施肥必须结构合理,讲究科学施肥,减少 NH₃ 向大气中挥发;适当减少化肥,尤其是生理酸性肥料的施用,增施有机肥料。有机肥,尤其是一些厩肥、堆肥和土肥等,一般都呈中性或微碱性反应。增施有机肥料,能增加土壤中有机质的含量,从而提高了土壤的缓冲能力;同时能促进水稳性团粒结构的形成,对提高土壤保肥供肥能力及防止侵蚀有重要作用。

3.3 控制大气污染

酸雨造成的土壤酸化分布范围广,很难用施用石灰的办法来加以解决,只有控制 SO₂、NO_x 的排放,才能从根本上缓解酸雨而造成的土壤酸化。具体措施有:制定严格的排放标准,控制 SO₂ 对大气的污染;使用低硫燃料,发展洁净煤技术;减少汽车尾气排放,控制 NO_x 对大气污染;加强国际合作,解决酸雨的跨国界污染。

3.4 其它措施

对于因酸性矿坑水排放而导致的土壤酸化,应加强对酸性矿坑水的处理。AMD 的处理主要有石灰石中和—微生物法^[19,16]、石灰石中和—微孔过滤法和人工湿地处理法^[17,18]。利用人工湿地生态工程技术处理酸性矿坑水较其它方法优越,它投入少,能耗低,可避免二次污染。同时采取措施减少地表水和地下水对矿坑水的补给,以减少酸性矿水的排放。

为了尽量减少人为因素导致的土壤中盐基的淋失或流失,应大力实行稻秆等植物体还田,防止皆伐利用,合理利用灌溉水。

参考文献:

[1] 曾希柏. 红壤酸化及其防治[J]. 土壤通报,2000,**31**(3):111 – 113.

[2] 于天仁. 中国土壤的酸度特点和酸化问题[J]. 土壤通报,1998, **19**(2):49 – 50.

[3] 南方红壤退化机制与防治措施研究专题组. 中国红壤退化机制与防治[M]. 北京:中国农业出版社,1999. 12,84 – 85.

[4] Malhi S J, Nyborg M, Harapiak J T. Effects of long – term N fertilizer – induced acidification and liming on micronutrients in soil and in brome-grass hay[J]. *Soil & Tillage Research*,1998,48:91 – 101.

[5] 鲁如坤,时正元,赖庆旺. 红壤养分退化研究(Ⅱ)[J]. 土壤通报, 1995,**26**(6):241 – 243.

[6] 徐仁和. 我国降水中的NH₄⁺及其在土壤酸化中的作用[J]. 农业环境保护,1996,**15**(3):139 – 140.

[7] Schrijver A D, Nachtergale L, Roskams P et al. Soil acidification along an ammonium deposition gradient in a Corsican Pine stand in northern Belgium[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102, S1:427 – 431.

[8] 孙铁珩,周启星,李培军. 污染生态学[M]. 北京:科学出版社, 2001. 98,216 – 219.

[9] Jensen A B, Wwbb C. Ferrous sulphate oxidation using Thiobacillus ferrooxidans: a review[J]. *Process Biochem*, 1995, **30**(3): 225 – 236.

[10] 廖万有. 我国茶园土壤的酸化及其防治[J]. 农业环境保护, 1998,**17**(4):178 – 180.

[11] 马立锋,石元值,阮建云. 苏、浙、皖茶区茶园土壤 pH 状况及近十年来的变化[J]. 土壤通报,2000,**31**(5):205 – 207.

[12] 瑞典农业部’82 环境委员会. 姜邦晔,邱永祥,胡镇欧,等译. 环境酸化的现状与展望[M]. 北京:科学出版社,1983. 139 – 142, 165 – 176.

[13] Van Oene H. Acid deposition and forest nutrient imbalance: a modeling approach[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1992, 63: 33 – 50.

[14] Kaupenjohann M, Wilcke W. Heavy metal release from a serpentine soil using a pH – seat technique[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1995, 59: 1027.

[15] Greszta J, et al. Humus degradation under the influence of simulated acid rain[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1992, 63: 51 – 66.

[16] Marec J P, et al. Neutyalization of acid mine water with calcium carbonate[J]. *Water Sci Tech*, 1994, **29**(9): 285 – 296.

[17] 述 虞. 铁矿酸性排水的人工湿地处理[J]. 环境工程,1996,**14** (4):3 – 7.

[18] Mitsch W J, Wise K M. Water quality, fate of metals, and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage [J]. *Wat Res*, 1998, **32**(6): 1888 – 1900.