

红壤酸化过程中铁铝氧化物矿物形态变化及其环境意义

郭杏妹, 吴宏海, 罗 媚, 何广平

(华南师范大学 化学与环境学院 广东 广州 510006)

摘 要: 铁铝矿物对土壤中有机质的稳定保持具有十分重要的作用。酸化作用的研究表明, 随着浸泡时间的增加, 红壤中铁铝总量降低, 铝溶蚀较严重, 红壤中铁铝氧化物的矿物形态变化表现为: 游离态晶质铁铝氧化物大量溶出, 而无定形和络合态变化不大。酸性条件下有机质溶出显著, 说明除了可能发生水解作用外, 游离态铁铝的溶出也起着关键性作用。此外, SEM 观察也表明酸化作用引起了土壤团聚体结构的破坏。

关键词: 酸化, 铁铝矿物形态, 土壤有机质, 土壤团聚体

中图分类号: P578.4, P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0515-07

The morphological change of Fe/Al-oxide minerals in red soils in the process of acidification and its environmental significance

GUO Xing-mei, WU Hong-hai, LUO Mei and HE Guang-ping

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The interaction between NOM and minerals strongly affects the preservation and dynamic process of soil organic matter and other ecological processes. The study of the preservation and loss of the organic matter in soil is hence of great importance in environmental protection. Researches on the effect of simulated acid rain action indicate that, with the increasing soaking time, the gross content of iron and aluminum residues in red soil decreases, and aluminum is eroded and dissolved more significantly. Moreover, the morphological change of Fe/Al-oxide minerals in red soils finds expression in the fact that the crystalline Fe/Al-oxide minerals are dissolved remarkably, while the amorphous species of iron and aluminum and/or their complexes species change insignificantly or even increase to some extent. The soil organic matter(SOM) is dissolved notably under the condition of acidic pH, it suggests that the dissolution of the free species of Fe/Al-oxide minerals play a key role, and the hydrolysis of the SOM maybe occurs also. In addition, the SEM analysis shows that the action of simulated acid rain might cause the breakdown of the structure of soil aggregates.

Key words: acidification; morphology of iron/aluminum-minerals; soil organic matter(SOM); soil macroaggregate

目前, 土壤酸化已成为热带、亚热带土壤的主要环境问题, 同时也越来越成为温带土壤的潜在环境问题(Hocking, 2001)。质子(H^+)反应直接或间接影响土壤的表面化学性质, 其化学过程是土壤酸化过程的核心, 特别是在高温多雨的红壤地区, 可能会加速盐基离子的淋失, 从而加剧土壤的酸

化。作为土壤胶结物的高表面活性铁铝氧化物在红壤团聚体的形成过程中具有重要的作用。铁铝氧化物表面因带大量正电荷而对硫酸根和硝酸根有相当强的吸附能力, 特别是它可通过配位交换的方式强烈吸附硫酸根, 使之难于从土壤中淋失。铁铝氧化物吸附硫酸根后可以释放出羟基离子, 这在一

收稿日期: 2007-08-01; 修订日期: 2007-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40773080, 40373042) 广东省自然科学基金资助项目(05944)

作者简介: 郭杏妹(1981-), 女, 硕士, 研究方向: 胶体与界面化学, E-mail: mei_gxm@163.com; 通讯作者: 吴宏海, E-mail: wuhonghai@

定程度上可中和溶液中的氢离子,从而减缓酸化作用(Bache, 1980; Johnson, 1984),但其释放的羟基离子量仅相当于被吸附硫酸根量的 20% 以下,红壤对酸性溶液还是较为敏感,并且仍易于酸化。

众所周知,酸性溶液对土壤危害严重,但以往人们主要关注土壤酸化效应导致土壤活性铝增加从而影响森林与作物的生长,对有机质溶出情况的研究却不多,特别是有关有机质含量与铁氧化物形态变化的关系研究则更少报道。有研究(Curry *et al.*, 2007)表明,铁铝氧化物对土壤有机质的稳定保持有重要贡献,而且无定形的铁铝氧化物较游离晶质铁铝氧化物对有机质的稳定保持更为重要。因此,本文将研究酸化作用下红壤中铁、铝和有机质的释放特征,并着重考察红壤中铁铝氧化物的溶解、矿物形态变化及其对土壤有机质的影响,以探讨酸化作用下红壤可能的退化过程与机制,为预防红壤酸化退化及退化补救生态重建提供理论与实验依据。

1 实验

1.1 样品与仪器

华南红壤地区是我国酸性降水的重灾区,而且分布面积大。为此,实验选择广州天河区为采样点,具体位置为广州市帽峰山杉树林和铜锣湾水库附近的竹林,均为完整土壤剖面,具有一定的代表性,同时周围无明显的地表污染源。土壤样品为 0~10 cm 的森林表层土壤,而且采样避免在降雨后的 3 d 内进行。上述两种土壤样品的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

土样	pH 值		$w_p/\%$		
	H ₂ O	KCl	水	有机质含量	粘粒
杉林	4.73	3.71	10.86	2.81	45.41
竹林	4.68	3.82	11.32	2.32	38.01

主要实验试剂:硫酸、硝酸(分析纯,广州化学试剂厂),六水合硫酸亚铁铵、连二亚硫酸钠、邻菲罗啉、盐酸羟胺、焦磷酸钠重铬酸钾、氢氧化钠、草酸铵、草酸和焦磷酸钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)。实验仪器:日本 JSM-255 型扫描电子显微镜,TOC-VCHP 分析仪(日本岛津有限公司),pHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司),722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)以及 KDC-40 型低速离心机(科大创新股份有限公司中佳分公司)。

1.2 酸溶液的配制与实验设计

考虑到华南红壤主要受酸沉降的影响,酸溶液用分析纯硫酸和硝酸按 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的比例为 4:1 进行配制。首先,用 0.12 mol/L H_2SO_4 和 0.03 mol/L HNO_3 溶液配成混合酸溶液,再用去离子水稀释分别配成 pH 值为 1.0 和 3.0 的酸溶液。

实验设计是将土样分为 6 组,每组 2 个 pH 值处理,每个处理设 3 个重复,并设空白对照。分别称取风干处理并过 0.25 mm 筛的土壤样品 40.0 g,装入烧杯中,用 200 mL 酸溶液(土液比为 1:5)进行浸泡实验,连续浸泡 3、6、9、20、25 和 30 d。土壤残渣于鼓风干燥烘箱里 40℃ 干燥,后用于土壤 pH 值测定铁铝形态分析、土壤残余有机质含量的测定以及团聚体结构的 SEM 观察分析。

1.3 测定方法

土壤 pH 值采用 PHS-3C 精密 pH 计测定;水溶性有机质采用 TOC-V_{CHP} 分析仪测定;土壤矿物采用 JSM-255 型扫描电子显微镜分析观察。

土壤有机质测定采用重铬酸钾容量法:在 180℃ 条件下,用过量的标准重铬酸钾的硫酸溶液氧化土壤有机质,剩余的重铬酸钾以硫酸亚铁溶液滴定,从所消耗的重铬酸钾量来计算有机质含量。

土壤中不同形态铁的提取:①游离结晶质氧化铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法提取,称取各土壤样品 0.5 g,置于 25 mL 离心管中,加 10 mg 柠檬酸钠缓冲液,再加 0.5 g 连二亚硫酸钠,加塞,在 50℃ 水浴上震动 30 min。②无定形氧化铁采用草酸铵缓冲液提取,称取各土壤样品 3.0 g 置于三角瓶中,而后将三角瓶装入里红外黑的袋子中,按土液比为 1:50 加入 0.2 mol/L 草酸铵溶液(pH=3.0),加塞,包好以便避光。振荡 2 h 后,立即倾入离心管分离,将澄清液倾入三角瓶中加塞备用。③络合态铁采用焦磷酸钠提取法,称各土壤样品 3.0 g 置于三角瓶中,按土液比为 1:20 加入新鲜配制的 0.1 mol/L 焦磷酸钠溶液(内含 1 mol/L Na_2SO_4 , pH=8.5),振荡 2 h,然后离心,将清液倾入三角瓶中,加塞备用。

土壤中不同形态铁的测定:取一定体积的提取液(含铁 0.03~0.2 mg)于 50 mL 容量瓶中,加 10% 盐酸羟胺 1 mL,摇匀,放置 5 min,使高价铁还原为低价铁;再加 10% 醋酸钠溶液 5 mL,使溶液 pH 值调至 5;最后加 0.1% 邻菲罗啉 5 mL,摇匀,室温 20℃ 放置 1.5 h,使其充分显色。定容后,以 520 nm 的波长进行比色测定。

铝采用试铁灵铁铝联合比色法测定:取游离氧化铁和无定形氧化铁的待测液各 10 mL 于 25 mL 容量瓶中,加入 HNO_3 1.0 mL,加 10% 醋酸钠 6 mL(pH=5.5),0.2% 试铁灵溶液 2 mL,最后加 3 mL NaOH,摇匀。显色 24 h 后在分光光度计上,分别用波长 600 nm 和 370 nm 读出消光值(熊毅, 1985)。

2 结果与讨论

2.1 铁溶出、铁形态变化及其调控

从图 1 可以看出,杉林、竹林土壤中游离铁的含量都随酸浸泡时间的增加而缓慢下降,无定形铁的含量却随酸浸泡时间的增加而变化不大,反而稍微有所增大,络合态铁含量的变化趋势与无定形铁的基本相似。红壤在酸性溶液作用下,铁

的释放与 pH 值有关，pH 影响土壤溶液中铁的沉淀-溶解。在强酸性条件下，铁的溶解作用增强，促进铁以离子形态溶解到土壤溶液中，而且酸性条件下的强还原性环境更有利于土壤中不溶性 Fe 向可溶性 Fe 转换。实验结果表明，对不同土壤样品，经过 pH=1.0 的酸溶液浸泡，土壤中游离铁的含量变化最大，随着时间的增加，铁的总含量又缓慢降低。不过，短时间内，pH=3.0 的酸溶液对铁的浸出影响不太明显，而在 pH=1.0 的条件下土壤中却有明显的释放。仇荣亮等(1997)研究表明，溶液 pH 值高于 3.5 时以溶解淋溶为主，pH 值等于 3.5 时以离子交换反应为主，而 pH 值低于 3.5

时，阴离子吸附、矿物风化及粘土矿物、铁铝氧化物的溶解均可能对土壤中离子释放造成影响。pH=1.0 的酸性溶液的强酸性加剧了原生矿物的风化： $MAI_mSi_nO_p + H^+ \rightarrow M^{+} + Al^{3+} + H_4SiO_4$ ，而次生矿物的溶解也使得铁释放量急剧增加，特别是晶质态游离铁的酸溶与实验结果相吻合。无定形态与络合态铁的含量都稍微有所增加，说明游离态铁已向无定形态及络合态铁转化，铁离子可与有机质形成稳定存在的络合态铁，但由于强酸性条件下无定形和络合态铁在土壤中保持残留较少，大部分溶出转入到溶液中，实验还表明淋滤液中含有较高的铁和有机质。

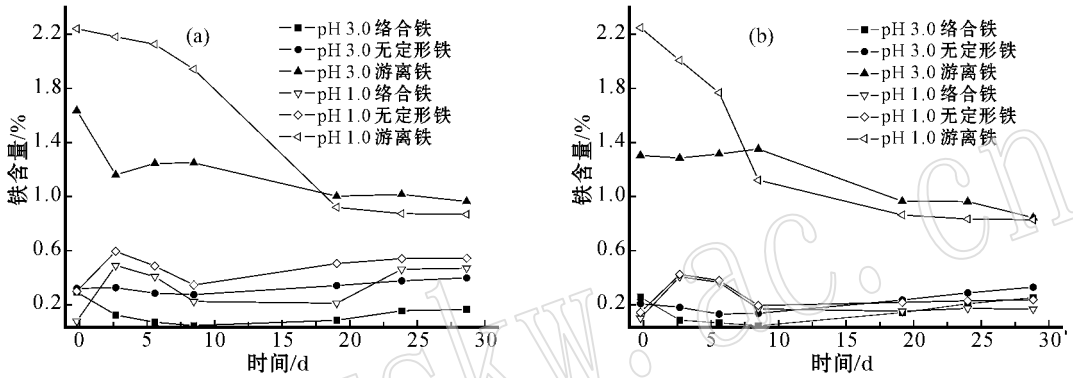


图 1 杉林土壤 (a) 和竹林土壤 (b) 中不同形态铁的残留量变化

Fig. 1 Residue content of iron species in fir forest (a) and bamboo forest (b) soils

2.2 铝溶出、铝形态变化及其调控

从图 2 可看出，土壤中铝形态变化趋势与铁的基本相同。不过，当土壤 pH 值降至 1.0 时，活性铝的溶出明显提高，同时活性铝的溶出浓度急剧升高。这是土壤中固相铝在酸性条件下溶解度较大、生成溶解性铝及其络合物较多的缘故，但从采样区的土壤背景来看，采样区长期受酸溶液危害，因而该区的土壤已受到酸性溶液的长期侵蚀，土壤的组成结构有所变化，土壤淋失量较大，故土壤中无定形铁铝含量较低，说明在短期酸性溶液浸泡下，只是游离态铁铝的酸溶作用比较明显。

而且土壤中铝含量较多，存在较不稳定，优先被溶出，其含量变化较之铁大。对于酸性土壤，当质子强度高的酸溶液淋溶时，交换性阳离子迅速释放，在阳离子释放量高于 CEC 值后，由于土壤中粘土矿物以 1:1 型高岭石为主，且缺少易风化的原生矿物，高岭石溶蚀，土壤转为以氧化物为主的质子缓冲范围，从而导致淋滤液中 Al^{3+} 含量急剧增加。尽管铁铝形态发生转化，但无定形铁铝的增加对有机质固定的贡献仍有限，主要原因是大部分铁铝溶出转入到溶液中，并没有发生沉淀，这种状况不利于有机质的稳定保持。

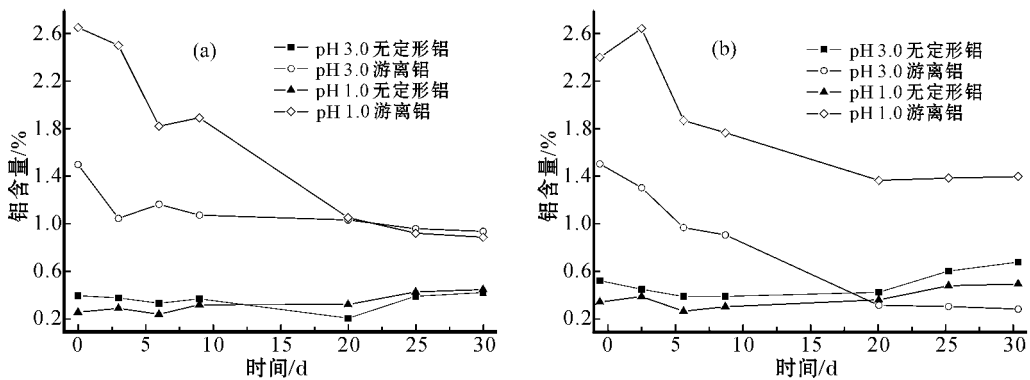


图 2 杉林 (a) 土壤和竹林 (b) 土壤中不同形态铝的残留量变化

Fig. 2 Residue content of Al-species in fir forest (a) and bamboo forest (b) soils

总之,红壤的形成过程是富铁铝化过程,因此,土壤中含有较丰富的次生固态氢氧化铝和部分铁铝等元素的氢氧化物及氧化物(Elfarissi and Pefferkorn, 2000)。特别是当土壤受到酸溶液淋溶时,上述氢氧化物在一定条件下可通过离解反应析出 OH^- 以中和 H^+ ,同时可形成溶解性金属络合离子或自由离子。随着浸泡时间的延长,土壤中游离铁铝的含量减少,无定形、络合态铁和无定形铝的含量却略有增高,说明有部分游离铁铝转化成为无定形、络合态铁铝。尽管无定形、络合态铁铝稍有增加,但土壤中总铁铝的总量下降幅度还是很大,因为土壤中总铁铝矿物随着浸泡时间的增长而慢慢溶出。pH值是影响土壤中总铁铝含量变化和铁铝形态转变的因素之一。

2.3 土壤有机质残留与溶出规律

土壤有机质残留和溶出,不仅与有机质本身的性质有关,还与土壤粘粒矿物,特别是铁铝氧化物的性质有密切关系。许多研究(Berggren and Mulder, 1995; Tipping *et al.*, 2002; Tombacz *et al.*, 2004)表明,铁铝氧化物是土壤有机质稳定保持的主导因素,所以土壤有机质的含量与性质变化也可以反映土壤中总铁铝氧化物性质的变化。从图3可以看出,土壤有机质残留量随着浸泡天数的增加而逐渐减少。土壤有机质的吸附与沉淀作用对土壤有机质的稳定性起很大作用。溶液pH值和组成性质能够影响有机质吸附,因此pH值和铁铝氧化物含量变化可以影响有机质的吸持量。经过酸性溶液浸泡后,土壤铁铝含量总的趋势在减少,以致有机质与铁铝氧化物表面的配合反应受阻。随着pH值的降低,有机质含量变化较明显,如取浸泡时间相同的Y值作比较,pH=1.0时有机质残留量较之pH=3.0时有机质含量少,这似乎与pH值降低而有机质的吸附量升高相矛盾。实际上,土壤矿物对有机质吸附最大值在pH=4左右。上述铁铝与有机质含量变化分析结果则表明,一方面,当有机质发生溶解时部分结晶铁铝氧化物转化成水溶性铁铝,再经水解则生成无定形的铁铝氢氧化物;另一方面,溶解有机质抑制铁铝氧化物结晶转化。铁铝的活化度与有机质的含量呈正相关关系,两者之间相互作用,无定形铁铝的增加与有机质有关,由于无定形铁铝的含量

比游离铁铝的低得多,因而无定形铁铝对土壤有机质含量的调控力度很有限,所以有机质总体含量降低。酸性溶液浸泡实验时,加入的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子还会与土壤有机质竞争,也影响铁铝氧化物对有机质的吸附,不利于土壤有机质的残留。

对于红壤来说,其有机质含量低,所以需要特别重视铁铝氧化物的胶结作用,同时要考虑到有机质对铁铝氧化物结构形态的影响与改造。这一方面,有机质溶解时部分氧化铁被还原成水溶性铁,经水解或氧化又可生成无定形氢氧化铁;另一方面,有机质含量升高土壤中无定形铁和络合态铁含量也明显升高,因而,铁的活化度与有机质的含量呈正相关关系。而且有机质中富里酸可以影响各种形态氧化铁的沉淀,甚至妨碍晶态氧化铁的形成与转化。有机质强烈吸附于水合氧化物表面,阻碍晶核形成,因而会显著提高土壤氧化铁的活化度。粒度小于 $2\ \mu\text{m}$ 的粘粒矿物和铁铝氧化物对有机质的稳定保持起着非常重要的作用,它们通过表面吸附与物理阻隔减少有机质释放、抵制微生物及其水解酶的攻击,从而提高土壤有机质的稳定性,并使有机质在土壤中得以保持下来,有机质反过来又会影响到土壤原生矿物风化、次生矿物形成以及矿物微界面过程。矿物物理保护机制,主要依赖于粘粒矿物片状微结构形成的一系列小孔隙,铁铝氧化物在粘粒矿物表面覆盖也有利于土壤微孔-介孔结构的形成,并与矿物表面吸附作用共同构筑有机质稳定保持的矿物学机制模型。

从图4可以看出,随着溶液pH值的降低,淋出液中有机质的含量增加,二者具有负相关性,尤其是在浸泡9d的时候,淋出液的有机质浓度最高。一方面可能是由于轻组分的有机质(土壤中主要游离态存在的有机质)随土壤pH值下降溶解性增大,从而易于淋失;另一方面是由于某些有机矿物质复合体在酸性作用下被分解破坏,成为复合度较小的粒子或单粒,而这些小粒子或单粒较易流失(许中坚等, 2002)。9d以后土壤中有机质含量已经较低,故淋出液有机质的含量也降低。而且还发现,随着浸泡时间的增加及pH值的下降,水溶性有机质的平均分子量减低,说明小分子水溶性有机质不断溶出,也可能有部分大分子有机物重新被吸附到土壤颗粒。

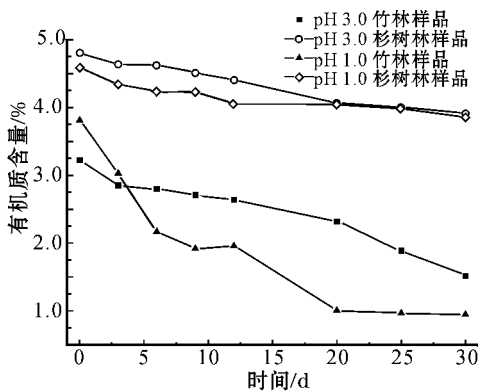


图3 土壤有机质含量变化图

Fig. 3 The content of organic matter in tested soil

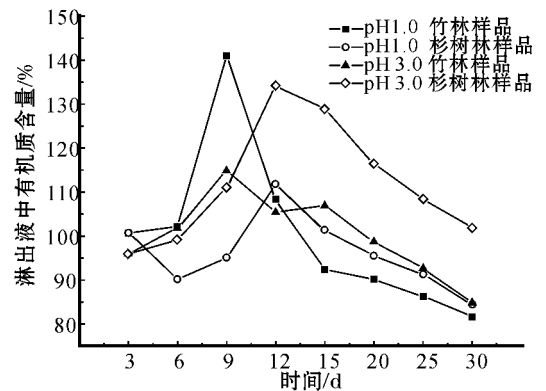


图4 淋出液中有机质含量变化

Fig. 4 The content of organic matter in filtrates

小分子极性有机质组分受酸溶作用影响较大,而大分子酸性有机质组分只有发生水解转化成小分子之后才会被溶出。在强酸性条件下,铁铝氧化物的溶解强烈,无定形和络合态铁铝略有增加,特别是络合态铁铝可以在溶液中稳定存在。极性、小分子量的天然有机质也有利于铁铝的强化溶出。Calace等(2001)认为,在模拟酸雨作用下有机质溶出的原因是土壤有机质的水解。本文研究结果则表明,铁铝的溶出是主要原因,而且由于实验中使用的酸度较大,水解作用也可能产生一定的影响。

2.4 土壤团聚体的变化

酸性溶液对土壤有机质的淋失作用,不仅会在总量上影响土壤碳库,降低土壤肥力,而且由于有机质是红壤结构体(团聚体)的重要胶结物质,受淋失会降低对土壤颗粒的团聚作用,导致土壤结构遭到破坏。有机质对团聚体稳定性的影响主要表现在两方面:一方面,有机质通过有机聚合物连接矿质土粒,植物根系与菌丝缠绕土粒,从而增加团聚体间的连接;另一方面,有机质可降低团聚体的可湿性,减缓其湿润速度,因而也可降低因分散而破坏的土粒含量(Caron *et al.*, 1996; Bohan *et al.*, 1998)。

红壤中有机质含量较低,所以铁铝氧化物、氢氧化物胶结

作用尤为明显(姚贤良等,1990;Zhu *et al.*, 2004)。铁铝氧化物通常呈胶膜状态包被在土粒表面,它们由溶胶转变为凝胶时把土粒胶结在一起。凝胶经干燥脱水形成的团粒具有相当的水稳定性,特别是在含10%以上三氧化物的土壤中,氢氧化铁、铝能将土壤颗粒粘结成直径大于100 μm 的水稳定性团聚体。红壤结构稳定性较强,究其原因红壤矿物组成中以膨胀性较差的高岭石为主,并含有大量强胶结性能的水合氧化物(Mamedov *et al.*, 2002)。土壤有机质与铁铝氧化物结合成复合体,可以增加土壤孔隙率,以提高土壤的透气性与含水量。

扫描电镜结果(图5)显示,土壤原样的颗粒均呈聚集体结构,并具有十分明显的非均匀特征,未经过酸性溶液浸泡的土壤团粒比较完好,各部分结合较紧密,酸性溶液浸泡时间越长,团粒结构受到破坏越严重,并出现较多分散疏松的孔洞,说明土壤聚集体的稳定性受土壤有机质和铁铝矿物溶出的影响,其中铁铝矿物的溶出严重破坏了红壤聚集体的结构稳定性。这是因为土壤中铁铝氧化膜的溶出使团粒中矿物的连接变得疏松和分散,导致土壤团粒结构发生变化,并出现孔洞,同时团粒内部物质也随着酸溶液浸泡时间的增加而流失,稳定的聚集体数量也随有机质含量的降低而减少(宋菲, 2004)。

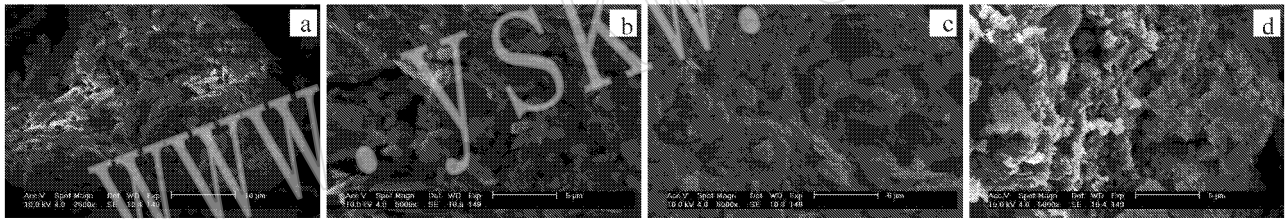


图5 土壤样品的SEM图像

Fig. 5 Scanning electron microscope images of soil samples

a—杉林土壤原土;b—浸泡9 d的杉林土壤;c—竹林土壤原土;d—浸泡9 d的竹林土壤

a—untreated fir forest-soil ; b—9 d-soaked fir forest-soil ; c—untreated bamboo forest-soil ; d—9 d-soaked bamboo forest-soil

3 环境意义

红壤中主要粘粒矿物是高岭石、伊利石与铁氧化物,对这些常见环境矿物与腐殖质的交互作用机理的研究已经很深入(Zhou *et al.*, 1994; Vermeer *et al.*, 1998a, 1998b; Elfarissi and Pefferkorn, 2000; Guo *et al.*, 2007)。铁氧化物以无定形或半结晶方式存在于土壤和沉积物中,可以以壳体的形式附着于各种颗粒物表面,本身又可以形成氢氧化铁胶体颗粒,铁氧化物胶体具有巨大的比表面积,极易吸附各种金属离子,所以可以在很大程度上有效控制土壤中金属离子的分布和迁移规律。这些为深入开展红壤团粒结构稳定性的研究奠定了理论与实验基础。

在成土过程中,由于风化作用硅酸盐矿物释放出铝离子,铝离子经水解、聚合、配合、沉淀和结晶等反应转化为结构性质存在差异的不同形态铝,其中仅部分是游离态铝(指原生矿

物和次生层状铝硅酸盐矿物以外的晶态铝)。从土壤化学角度来看,这些不同形态的铝对土壤酸碱特性、表面电荷性质、离子交换性能、腐殖质吸附和转化甚至土壤聚集体的形成及其性质改变等方面起着重要的作用。在环境科学方面,不同形态铝能缓解 H^+ 的析出,从而改善土壤的酸缓冲性能,而且部分形态铝的表面带可变电荷,能专门吸附重金属离子,因此其对植物营养元素和有毒污染物的转化与归宿有重要影响(Larssen and Carmichael, 2000)。土壤颗粒表面吸附的盐基离子,可进行交换反应而析出,被替换下来的盐基离子则随渗滤水淋失。氢离子可自发的与矿物晶格表面的铝反应,形成交换性铝(土壤潜酸),可见,土壤活性铝溶出与土壤酸化程度之间关系极为密切(Dijkstra and Fitzhugh, 2003; 郭杏妹等, 2007)。红壤活性铝对环境的影响就是红壤中铝含量相对较多,而红壤酸度较大,使得过量的铝容易进入环境并对生物产生危害,也就是人们熟知的环境酸化问题。此外,矿山开采还不可避免的会产生大量的固体废物,很多矿业废物含硫量较

高,例如有色金属矿山,由于硫的氧化而产生的酸性废水排放,导致土壤和水体的酸化。土壤酸化及酸性废水污染具有广泛性、严重性和长期性等特点,南方酸沉降和矿山酸性废水排放引起的环境酸化问题十分突出。红壤酸化的严重后果,就是土壤团聚结构稳定性的破坏,从而导致土壤质量退化和肥力降低。

一般认为,在土壤有机质含量较高且粘土矿物和铁铝氧化物含量较低时,土壤有机质的团聚作用占主导地位,而当有机质含量不高且粘土矿物和铁铝氧化物含量较高时,团聚体的形成主要靠粘粒的内聚力及铁铝氧化物的胶结作用。团粒结构稳定性是指聚集体抵抗外力作用或外部环境变化而保持其原有形态的能力,它包括水稳定性、力学稳定性、化学稳定性和生物稳定性等,并对土壤肥力、土壤质量与土壤可持续利用等产生很大影响。可见,深入地认识土壤聚集体的形成和稳定机制以及人类活动等因素的影响规律,并利用团粒的结构组成与作用功能来调控土壤有机碳库和定向培育土壤肥力,从而实现土壤生态的科学管理。

4 结论

(1)红壤的缓冲能力随淋溶过程的延续而递减。在酸性溶液浸泡下,红壤中铁铝总含量随着浸泡时间的增加而减少;游离铁在酸和有机质作用下部分转化为无定形铁和络合态铁,铝的变化趋势与铁的不同,但土壤中铝更不稳定,容易被酸溶液溶出,流失严重。

(2)在酸性溶液的浸泡下,红壤有机质含量减少,影响有机质减少的原因,包括土壤溶液 pH 值、铁铝氧化物含量与表面性质的变化,铁铝氧化物与有机质的配合作用则可以提高有机质的稳定性,其中无定形铁铝含量与表面性质的变化起着关键性作用,反过来,有机质含量与性质也可影响铁铝形态的转化,两者相互作用与调控。

(3)红壤中团聚体稳定性受土壤有机质和粘粒矿物组成的控制,酸性溶液浸泡下土壤有机质和铁铝矿物不仅含量上减少,而且发生结构形态与性质改变,因此造成对土壤团聚体稳定结构的严重破坏。土壤有机质与铁铝氧化物关系,仍是今后红壤质量与可持续利用研究的重点。显然,华南红壤地区酸雨的防治也是非常现实与紧迫的环境问题。

References

Bache B W. 1980. Effect of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems [M]. New York : Plenum Press , 3(5): 183~202.

Berggren D and Mulder J. 1995. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 59(4): 4 167~4 180.

Bohan L , Larssen T and Seip H M. 1998. Response of five Chinese forest soils to acidic inputs : batch experiment [J]. *Geoderma* , 86(3): 295~316.

Calace N , Fiorentini F , Petronio B M , *et al.* 2001. Effects of acid rain on soil humic compound [J]. *Talanta* , 54 : 937~946.

Caron J , Espindola C R and Angers D A. 1996. Soil structural stability during rapid wetting : Influence of land use on some aggregate properties [J]. *Soil Sci. Am. J.* , 60 : 901~908.

Curry K J , Bennett R H , Mayer L M , *et al.* 2007. Direct visualization of clay microfabric signatures driving organic matter preservation in fine-grained sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 71 : 1 709~1 720.

Dijkstra F A and Fitzhugh R D. 2003. Aluminum solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States [J]. *Geoderma* , 114 : 33~47.

Elfarissi F and Pefferkorn E. 2000. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion [J]. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* , 168 : 1~12.

Guo J H , Zhang X S , Vogt R D , *et al.* 2007. Evaluating main factors controlling aluminum solubility in acid forest soils , southern and southwestern China [J]. *Applied Geochemistry* , 22 : 388~396.

Guo Xingmei , Wu Honghai , Wang Weiwei , *et al.* 2007. Advances on research of dissolved organic matter and its surface reactivity in soils [J]. *Ecologic Science* , 26(1) : 88~92 (in Chinese with English abstract).

Hocking P J. 2001. Organic acids exuded from roots in phosphorus uptake and aluminum tolerance of plants in acid soils [J]. *Advanced in Agronomy* , 74 : 63~97.

Johnson N M. 1984. Geological aspects of acid deposition [J]. Boston : Ann Arbor Science , 1(2) : 37~53.

Larssen T and Carmichael G R. 2000. Acid rain and acidification in China : the importance of base cation deposition [J]. *Environmental Pollution* , 110(1) : 89~102.

Mamedov A I , Shainberg L , Levy G J , *et al.* 2002. Wetting rate and sodicity effects on interrill erosion from semi-arid Israeli soils [J]. *Soil & Tillage Research* , 68(3) : 121~132.

Qiu Rongliang , Dong Hanying , Lu Yuen , *et al.* 1997. Study on soil sensitivity to acid deposition in South China III : Cation leaching and buffering mechanism [J]. *Environmental Science* , 18(5) : 23~27 (in Chinese with English abstract).

Song Fei. 2004. Application of SEM and EDX(EDS) on the study of loess microstructure [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University* , 35(3) : 216~219 (in Chinese with English abstract).

Tipping E , Castro R C , Bryan S E , *et al.* 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters , and implications for trace metal speciation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 66(18) : 3 211~3 224.

Tombacz E , Libor Z , Illes E , *et al.* 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles [J]. *Organic Geochemistry* , 35 : 257~267.

Vermeer A W and Koopal L K. 1998a. Adsorption of humic acids to mineral particles [J]. Polydispersity effects with polyelectrolyte ad-

- sorption Langmuir, 14: 4 210~4 216.
- Vermeer A W P, Van R W H and Koopal L K. 1998b. Adsorption of humic acids to mineral particles[J]. Specific and electrostatic interactions Langmuir, 14: 2 810~2 819.
- Xiong Yi. 1985. Soil Colloid(Vol. 2) [M]. Beijing : Science Press ,184~214(in Chinese).
- Xu Zhongjian , Liu Guangshen , Yu Jiadong , *et al.* 2002. Effects of acid rain on aggregate and tis cemedins of red soil by simulated experiments[J]. Journal of Soil and Water Conservation , 16(3) 9~11(in Chinese with English abstract).
- Yao Xianliang , Xu Xiuyun and Yu Defen. 1990. Formation of structure in red soil under different forms of utilization [J]. Acta Pedologica Sinica , 27(1) 25~33(in Chinese with English abstract).
- Zhou J L , Rowland S , Fauzi R , *et al.* 1994. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions-a mechanistic study[J]. Wat. Res. , 28: 571~579.
- Zhu M , Jiang X and Ji G. 2004. Experimental investigation on aluminum release from haplic acrisols in southeastern China[J]. Applied Geochemistry , 19 : 981~990.

附中文参考文献

- 郭杏妹, 吴宏海, 王伟伟, 等. 2007. 土壤溶解性有机质及其表面反应性的研究进展[J]. 生态科学, 26(1) 88~92.
- 仇荣亮, 董汉英, 吕越娜, 等. 1997. 南方土壤酸沉降敏感性研究Ⅶ——盐基淋溶与缓冲机理[J]. 环境科学, 18(5): 23~27.
- 宋 菲. 2004. 扫描电子显微镜及能谱分析技术在黄土微结构研究上的应用[J]. 沈阳农业大学学报, 35(3): 216~219.
- 熊 毅. 1985. 土壤胶体(第二册) [M]. 北京 : 科学出版社, 184~214.
- 许中坚, 刘广深, 喻佳栋, 等. 2002. 模拟酸溶液对红壤结构及其胶结物影响的实验研究[J]. 水土保持学报, 16(3) 9~11.
- 姚贤良, 许绣云, 于德芬. 1990. 不同利用方式下红壤结构的形成[J]. 土壤学报, 27(1): 25~33.

www.yskw.ac.cn