第41卷 第5期	中国岩溶	Vol. 41 No. 5
2022年10月	CARSOLOGICA SINICA	Oct. 2022

赵光帅,黄奇波,朱义年,等.石灰土对硫酸型酸雨缓冲过程模拟及碳汇效应研究[J].中国岩溶,2022,41(5):796-807. DOI:10.11932/karst20220504

石灰土对硫酸型酸雨缓冲过程模拟及碳汇效应研究

赵光帅^{1,2,3,4},黄奇波^{2,3,4},朱义年¹,李腾芳^{2,3,4},普政功^{2,3,4} (1.桂林理工大学环境科学与工程学院,广西桂林 541004; 2.中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、 广西岩溶动力学重点实验室,广西桂林 541004; 3.联合国教科文组织国际岩溶研究中心/ 岩溶动力系统与全球变化国际联合研究中心,广西桂林 541004; 4.广西岩溶 资源环境工程技术研究中心,广西桂林 541004)

摘 要:硫酸型酸雨沉降至地表经石灰土缓冲后,参与碳酸盐岩溶蚀及对岩溶碳汇的影响尚不明确, 严重制约了我国岩溶碳汇效应的准确评估。本研究通过设置不同土层厚度条件下 pH 4.5 的硫酸型 酸雨淋滤实验,以明确石灰土对硫酸型酸雨的缓冲过程及关键控制因素。结果表明:石灰土对酸雨 的缓冲作用主要发生在表层(10 cm),淋出液中 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃含量在淋溶初期均表现快速降低,当 淋溶量(土壤水达饱和后)为1020 mL 时 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃常集量趋于稳定,稳定淋失量分别为20 mg·L⁻¹、 6 mg·L⁻¹、40 mg·L⁻¹。淋出液中被酸雨 H⁺交换出的 Ca²⁺、Mg²⁺仅占很小一部分,土壤水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺ 是淋出液中 Ca²⁺、Mg²⁺的主要部分,开放系统中,大气和土壤 CO₂溶于降雨形成 H₂CO₃不仅增加碳汇, 且H₂CO₃解离产生的 H⁺交换土壤中交换态 Ca²⁺、Mg²⁺,造成 Ca²⁺、Mg²⁺的淋失量不容忽视。不同厚度 石灰土中交换性钙镁可缓冲酸雨容量均大于土壤碳酸钙矿物可缓冲容量,前者是后者的 1.17~1.59 倍。 相同酸度、同一降雨量(土壤水达饱和后)下土壤盐基离子参与酸雨缓冲产生的碳汇量约为碳酸盐 矿物风化缓冲产生碳汇量的 2.1 倍,不同厚度(≥10 cm)石灰土产生的碳汇量大致相等。根据本次实 验及桂林市降雨数据计算,桂林市质纯石灰岩风化残积土壤区(土层厚度≥10 cm),土壤盐基离子参 与酸雨缓冲每年可产生 0.59~0.93 mol·m⁻²的碳汇通量。

关键词:石灰土;硫酸型酸雨;盐基离子;缓冲机制;碳汇通量

中图分类号: X517; X142 文献标识码: A

文章编号:1001-4810(2022)05-0796-12 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

长期以来,地质碳汇一直被公认为脱碳方案的一 个重要部分,其中碳酸盐岩的碳酸溶蚀产生岩溶碳汇 是地质碳汇的主要组成部分,然而近年来越来越多的 学者发现硫酸广泛参与了流域岩石矿物的化学风 化^[1-4],硫酸参与碳酸盐岩溶蚀不消耗大气或土壤中 的 CO₂,当环境条件改变时该过程产生的HCO₃会因 碳酸盐矿物沉淀而向大气净释放 CO₂,成为大气 CO₂ 源^[5-6]。我国西南岩溶区是岩溶碳汇的重要发生地, 然而硫酸对碳酸盐岩侵蚀向大气释放的 CO₂ 通量相 当于每年西南碳酸盐岩风化消耗 CO₂ 总通量的 33%^[5]。 另一方面,岩溶区石灰土具有富钙偏碱的特征,pH 接 近中性或中性以上^[7],阳离子交换量较高,对大气酸 沉降具有较高的缓冲容量及阈值^[8]。当土壤中交换 性盐基离子不能充分交换 H⁺时,H⁺才会溶蚀风化土

第一作者简介:赵光帅(1989-),男,博士研究生,助理研究员,主要从事岩溶碳循环与全球变化研究。E-mail: zhaoguangshuai@mail.cgs.gov.cn。 通信作者:黄奇波(1982-),男,博士,研究员,主要从事岩溶水文地质、岩溶碳循环与全球变化研究。E-mail: qbohuang0108@163.com。 收稿日期: 2022-03-20

基金项目: 广西自然科学基金重点基金项目 (2018GXNSFDA281036); 中国地质调查项目 (DD20221758)

797

壤或表层带碳酸盐岩^[9]。因此,大气酸沉降的 H⁺可能 优先与土壤中交换性阳离子进行交换,而并没有参与 碳酸盐岩的溶蚀^[6],进而不能形成大量的因碳酸盐矿 物沉淀而向大气释放 CO₂ 的HCO₃,产生减汇。

土壤对外来离子有一定的中和缓冲能力[10-11],酸 沉降进入土壤引起土壤内部一系列的化学反应,包 括黏土矿物表面吸附的阳离子与酸雨 H⁺交换、元素 淋溶、黏土矿物风化、土壤酸化等,致使土壤可给性 营养元素(钙、镁、钾、钠)流失,甚至释放或活化某 些毒性元素(铝、镉等)^[12-13]。耿增超等^[14]依据土壤 pH 范围划分了碳酸盐缓冲体系、交换性盐基和可变 电荷位点缓冲体系、铝(氢)氧化物缓冲体系3个土 壤酸缓冲体系。廖柏寒等[15]认为酸雨进入土壤后按 缓冲先后过程存在如下三个缓冲体系:阳离子交换 缓冲、氢氧化铝水解缓冲和原生矿物风化缓冲。前 人对酸雨的土壤缓冲性能已有较多的研究,且多运 用模拟酸雨土柱淋溶实验探究土壤对酸雨的缓冲过 程^[15-18],而针对质纯石灰岩风化形成石灰土对酸雨缓 冲性能的研究较少[19-20],由于石灰土有较强的酸雨缓 冲能力,酸雨来源的H⁺经过石灰土层的缓冲后是否 还具有参与碳酸盐岩溶蚀而产生减汇效应的研究并 未开展,这不仅关系到全球岩溶碳汇效应计算结果 的准确性和可信度,更是当前岩溶碳汇研究必须回 答的科学问题。

中国酸雨区是世界三大酸雨区之一^[21-22],2003 年以来中国酸雨区面积占国土面积比例为5.5%~ 15.6%,酸雨频率在50%以上的城市比例为7.9%~ 27.1%^[23],其中强酸雨地区多出现在四川省东部、贵 州省、广西壮族自治区北部^[24]。本文以广西壮族自 治区北部桂林市恭城县嘉会镇质纯厚层石灰岩风化 残疾土壤为供试土壤,设置10~80 cm不同土层厚度 条件下相同酸度 (pH=4.5)硫酸型酸雨的淋滤实验, 通过收集检测淋出液,以明确石灰土对硫酸型酸雨 的缓冲效应及关键控制因素,揭示土壤对酸雨的缓 冲机理和缓冲容量。研究结果有助于岩溶碳汇潜力 的准确评估,确立我国岩溶碳汇的国际地位,对准确 评价地质碳汇在碳中和中的作用意义重大。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验用土为桂林市恭城县嘉会镇绵羊脚村融县

组 (D₃r) 灰岩风化土壤,该处基岩为质纯微晶灰岩、 生物粒屑灰岩夹少量白云质灰岩,在厚层灰岩风化 形成土壤的地区具有很好的代表性。2021 年 7 月分 层采集供试土壤并用环刀法现场监测土壤容重和含 水率,土壤剖面见照片 1,采集土壤经风干研磨过 100 目样筛后送至自然资源部岩溶地质资源环境监 督检测中心检测分析,土壤水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺和土壤 交换性钙、镁采用电感耦合等离子光谱仪(赛默飞世 尔 iCAP 7600 ICP-OES)检测,土壤碳酸钙采用气量 法检测,绝对偏差<2×10⁻³,检测结果见表 1。



照片 1 供试土壤自然剖面 Photo 1 Natural profile of tested soil

1.2 实验设计

以10 cm 为一个土壤层,采集 10~80 cm,8 组层 位土壤,将土壤晾晒风干研磨过 20 目筛子做实验用 土。采样时现场分层监测土壤容重 D(环刀法,未烘 干状态)、含水率 W(环刀法)。设置 8 组平行淋滤实 验,每组实验石灰土厚度依次为 10 cm、20 cm、…、 80 cm,在实验室用超纯水和浓硫酸溶液配置 pH 为 4.5 的淋滤液,H⁺浓度 3.16×10⁻⁵ mol·L⁻¹。实验用淋滤 柱为直径 20 cm 的圆柱形有机玻璃柱,底部设出水 阀口,用于收集淋出液,出水孔上部放置 3 cm 厚石 英砂,采用蠕动泵驱动淋滤实验,设置淋滤速率 0.03 mL·s⁻¹(蠕动泵转速单位为 2),单位面积石灰土淋滤 速率 0.34 mL·h⁻¹·cm⁻²,当淋滤液淹没土柱表层土壤 约 1 cm 后关停蠕动泵,观察淋滤液液面位置,通过 开关蠕动泵使淋滤液液面始终位于土柱表层土壤上 中国岩溶

表 1 供试十壤基本理化性质

Table 1Physico-chemical properties of soil samples											
	石灰土厚度/cm										
	10	20	30	40	50	60	70	80			
рН	6.62	6.66	6.51	6.63	6.62	6.52	6.54	6.92			
容重/g·cm ⁻³	1.47	1.37	1.24	1.33	1.58	1.68	1.63	1.62			
含水率/%	23.2	26.6	24.7	27.9	29.7	27.0	25.6	27.4			
水溶性Ca ²⁺ /×10 ⁻⁶	5.75	11.70	8.97	10.90	8.89	3.10	11.80	8.02			
交换性钙/cmol·kg ⁻¹	7.4	4.7	4.2	4.6	6.4	4.8	5.0	5.3			
水溶性Mg ²⁺ /×10 ⁻⁹	3.48	3.89	4.77	6.42	5.90	4.69	5.90	6.02			
交换性镁/cmol·kg ⁻¹	2.4	1.9	1.7	2.1	2.4	2.5	2.7	2.9			
碳酸钙/×10-3	6.83	8.34	2.77	3.00	3.70	5.55	7.30	5.09			

方1 cm 处。具体实验步骤如下:

(1)由底层至顶层按层位将研磨过目后土壤按 原状土顺序填入淋滤柱内,每层(10 cm)放置土壤的 质量依如下公式计算:

 $M = D \cdot \pi \cdot 10^2 \cdot 10 \div (1 + W)$

式中:*M*为需添加的晒干过目后土壤质量;*D*为原始 土壤容重;*W*为原始土壤含水率。

(2)单层土壤样放置入淋滤柱后,添加 *M*_{*}质量的纯水, *M*_{*}的计算公式:

 $M_{\pi} = D \cdot \pi \cdot 10^2 \cdot 10 \div (1 + W) \cdot W$ 式中: M_{π} 为每层土壤需添加的纯水质量; D 为原始土

壤容重; W为原始土壤含水率。 (3)单层土壤添加完纯水后将土壤压平至该层 土壤层位刻度(每层土壤层位厚10 cm), 然后加入上 层土壤, 重复步骤(1)、(2)。使淋滤柱内土壤基本保 持原状。

(4)土壤添加完毕后,每组淋滤柱表层土壤上覆 一层滤纸,并用塑料薄膜封住淋滤柱,静置 24 h,然 后开启蠕动泵,进行石灰土淋滤实验。实验装置见 照片 2。



照片 2 淋滤实验装置 Photo 2 Experimental equipment for leaching

以检测水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-、Cl⁻离子所需样品量(170 mL)为标准,在淋滤 柱底部采集淋出液并记录采样时间,所有水样采样 后放入4℃的保温箱中,3d内送至自然资源部岩溶 地质资源环境监督检测中心检测。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na⁺采用电感耦合等离子光谱仪(赛默飞世尔 iCAP 7600 ICP-OES)检测; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、Cl⁻采用离子色谱 仪(万通 883)检测; HCO₃⁻采用滴定法检测,相对标准 偏差 1.2%。

2 结果与分析

实验共收集水样 240 组, 10~80 cm 厚度石灰土 淋出液各 30 组 (一组水样 170 mL, 淋溶总量 5 100 mL), 淋出液主要水化学指标统计结果见表 2。

2.1 模拟酸雨淋溶下Ca²⁺、Mg²⁺淋溶动态变化

土壤中的盐基离子通常以可溶态、交换态或与 矿物结合态存在,因此,盐基离子淋失的过程是与溶 解、交换和水解作用相联系的^[25]。由图1可知, 10~80 cm 土柱淋滤实验的淋溶初期,淋出液中 Ca²⁺、 Mg²⁺含量均表现快速降低,且均在淋溶量为1020 mL后趋于稳定,Ca²⁺稳定流出量约为20 mg·L⁻¹, Mg²⁺稳定流出量约为6 mg·L⁻¹,不同厚度土柱淋出液 同一离子表现相同的变化趋势说明酸雨的缓冲可能 主要发生在10 cm(表层)土壤层,俞元春等^[26]的研究 结果也显示表层土对酸雨的缓冲性能远大于底层土。 土壤每缓冲掉酸雨中一个当量的H⁻¹就会淋失一个当 量的盐基离子^[15],根据淋滤液H⁻¹浓度可知土壤中被 交换淋失的[Ca²⁺+Mg²⁺](当量)值为3.16×10⁻⁵ mol·L⁻¹, 该值仅为Ca²⁺、Mg²⁺稳定流出当量值(1.5×10⁻³ mol·L⁻¹)

Table 2 Hydrochemical analysis results of leachate from lime soil $(mg \cdot L^{-1})$										
土层厚度/cm		pН	Ca ²⁺	Mg^{2+}	K^+	Na^+	HCO ₃	SO_{4}^{2-}	NO ₃	Cl
	最大值	7.71	127.79	44.44	8.06	6.90	60.63	33.35	547.59	13.94
	最小值	7.15	15.68	5.72	2.97	0.59	28.29	19.83	3.99	1.48
10 (n=30)	平均值	7.52	27.68	10.00	3.69	1.30	50.26	24.31	61.33	3.18
(n-50)	标准差	0.17	27.07	9.87	1.33	1.32	9.52	3.11	138.60	3.18
	变异系数	2.30	97.79	98.61	36.18	101.77	18.94	12.79	225.98	100.30
	最大值	7.46	69.97	16.61	12.51	5.36	44.46	34.83	249.84	14.56
	最小值	6.42	17.08	4.40	6.21	0.77	16.17	17.14	4.86	1.90
20 (n=30)	平均值	7.00	30.20	7.84	8.48	1.61	31.60	28.01	81.15	4.36
(11 50)	标准差	0.28	15.34	4.02	2.27	0.97	9.25	6.61	86.15	2.77
	变异系数	4.00	50.79	51.32	26.83	60.20	29.26	23.61	106.15	63.56
	最大值	7.53	55.79	12.04	6.77	5.05	44.46	40.76	175.98	10.50
	最小值	6.73	19.04	4.64	4.10	0.92	28.29	20.44	4.77	1.90
30 (n=30)	平均值	7.18	33.79	8.19	5.42	1.79	39.28	30.34	77.23	4.62
(11-30)	标准差	0.25	10.54	2.47	0.94	0.86	4.40	7.17	54.16	1.86
	变异系数	3.51	31.18	30.16	17.30	48.09	11.20	23.63	70.13	40.40
	最大值	7.57	48.20	9.30	4.82	5.24	60.63	29.72	119.70	7.74
	最小值	6.88	21.55	5.29	3.36	1.26	34.36	16.52	13.02	3.11
40	平均值	7.23	29.60	7.10	3.99	2.01	42.98	21.73	59.98	4.37
(n=30)	标准差	0.14	7.49	1.53	0.54	0.92	5.38	4.51	41.55	1.04
	变异系数	1.95	25.32	21.54	13.43	45.68	12.53	20.77	69.28	23.75
	最大值	7.60	50.54	9.54	4.37	6.03	64.67	30.32	115.02	8.77
	最小值	6.82	19.55	4.74	2.81	1.16	36.38	16.77	5.72	3.10
50 (m=20)	平均值	7.23	25.58	6.14	3.25	2.08	44.53	20.69	41.80	4.14
(n=30)	标准差	0.22	6.91	1.22	0.41	1.08	6.24	3.24	31.25	1.43
	变异系数	3.10	26.99	19.89	12.70	51.97	14.02	15.67	74.76	34.54
	最大值	7.50	47.84	10.43	3.72	7.26	52.55	33.96	125.59	9.41
	最小值	6.85	19.24	5.16	2.28	1.38	32.34	16.60	3.52	3.60
60	平均值	7.16	24.84	6.67	2.74	2.23	42.84	20.78	39.90	4.63
(n=30)	标准差	0.18	6.28	1.27	0.36	1.20	6.59	3.87	32.11	1.48
	变异系数	2.45	25.29	19.10	12.97	53.78	15.39	18.64	80.48	32.06
	最大值	7.45	43.18	11.03	2.62	5.87	48.50	32.28	109.33	9.60
	最小值	6.89	17.63	5.56	1.63	1.39	28.29	18.60	3.30	3.60
70	平均值	7.21	22.93	7.11	1.92	2.19	38.74	21.66	40.08	4.92
(n=30)	标准差	0.15	5.43	1.27	0.22	0.95	7.60	3.10	29.48	1.42
	变异系数	2.02	23.68	17.87	11.46	43.28	19.62	14.32	73.56	28.88
	最大值	7.38	30.82	8.25	1.08	3.38	44.46	18.78	62.97	8.53
80	最小值	6.74	17.10	6.04	0.75	1.60	28.29	14.33	16.36	4.88
(n=30)	平均值	7.08	21.31	7.39	0.89	2.02	35.30	15.41	45.09	5.81
	标准差	0.19	2.89	0.66	0.07	0.38	4.49	1.08	15.33	0.87
	变异系数	2.64	13.54	8.90	8.33	18.84	12.73	7.01	33.99	15.03

表 2 石灰土淋出液水化学分析结果 (mg・L⁻¹)

注:n为样品数量。



图 1 Ca²⁺、Mg²⁺淋溶动态变化 Fig. 1 Leaching dynamic change of Ca²⁺ and Mg²⁺

的 2.1%, 说明淋出液中 Ca²⁺、Mg²⁺可能主要为水溶 性 Ca²⁺、Mg²⁺淋失。以 Ca²⁺、Mg²⁺稳定流出量和表 1 数据计算各土壤层位水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺含量及可参 与淋溶量 (表 3), 可知在本次实验设计的 5 100 mL 淋溶量内, 10~30 cm 土柱土壤水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺可能 已基本淋溶完, 并可能有碳酸盐矿物参与淋溶风化。

2.2 模拟酸雨淋溶下HCO₃、SO₄²⁻淋溶动态变化

淋出液 pH 在 6.42~7.71 范围内变化, 淋溶流失的无机碳主要以HCO₃形式存在。由图 2 可知,

10~30 cm 土柱淋出液中HCO₃含量随淋溶量的增加 而增加,说明表层石灰土中无机碳受酸雨淋溶影响 较为强烈。40~80 cm 土柱淋出液中HCO₃含量则表 现先快速降低,在淋溶量为 680 mL 时趋于平稳,稳 定流出量约在 40 mg·L⁻¹,以桂林市多年平均降雨量 1 886 mm^[27]计算可知研究区每年碳流失量约为 14.8 g·m⁻²,该值约为陆地生态系统每年平均碳流失 量^[28]的 2.2 倍,可见岩溶区碳流失是陆地生态系统 碳流失的主要发生场所,且以表层土壤碳淋失最为 强烈。

淋溶初始阶段不同厚度土柱淋出液中SO₄-含量 随淋溶量增加均呈现快速下降,在淋溶量为1020 mL时 20~80 cm 土柱淋出液 SO4-含量转为缓慢上升, 该过程的临界点与 Ca²⁺、Mg²⁺淋溶临界点相同, 而 10 cm 土柱淋出液SO42含量微弱上升后继续下降,前 文"Ca²⁺、Mg²⁺淋溶动态变化"分析可知 10 cm 土柱 淋溶过程中可能有碳酸盐矿物参与淋溶,碳酸盐矿 物淋溶风化后形成的 Ca2+、Mg2+与SO4-结合形成溶 解度低的硫酸盐淀积于土壤中,致使淋出液SO4-含 量下降。不同土柱淋溶初始阶段SO²⁻含量快速下降 可能与土壤中水溶性SO²⁻随淋滤液流失有关,当淋 溶量达某一阀值(约1020 mL)时,土壤中水溶性 SO²⁻可能已基本淋失完,随着淋溶的继续进行,大量 的SO²⁻由于土壤胶体的专性吸附和静电吸附^[14]滞留 于土壤中,土壤胶体的吸附量逐渐达饱和,致使淋出 液中SO²⁻含量逐渐升高,且随土层厚度增加,淋出液 中SO4-含量增幅逐渐变缓。

3 讨 论

3.1 淋出液[Ca²⁺+Mg²⁺] 与 [HCO₃] 来源

土壤中钙、镁的存在形态主要有矿物态、交换态、

- 衣 3 不回岸度工場 Ca、Mg 百重及り参与淋浴	容量	及可参与淋液] ²⁺ 含量	Ca ²⁺	不同厚度土壤	表 3
-----------------------------	----	--------	--------------------	------------------	--------	-----

Table 3 Contents of Ca^{2+} and Mg^{2+} in soil with different thicknesses and the amount that can be involved in leaching

	石灰土厚度/cm									
	10	20	30	40	50	60	70	80		
单层水溶性Ca ²⁺ /mg	21.48	39.78	28.03	35.61	34.04	12.84	48.12	32.04		
累积水溶性Ca ²⁺ /mg	21.48	61.26	89.29	124.90	158.94	171.78	219.90	251.94		
水溶性Ca ²⁺ 可参与淋溶量/L	1.07	3.06	4.46	6.24	7.95	8.59	11.00	12.60		
单层水溶性Mg ²⁺ /mg	13.00	13.23	14.91	20.97	22.59	19.43	24.06	24.05		
累积水溶性Mg ²⁺ /mg	13.00	26.22	41.13	62.10	84.70	104.13	128.19	152.24		
水溶性Mg ²⁺ 可参与淋溶量/L	2.17	4.37	6.86	10.35	14.12	17.36	21.37	25.37		



图 2 HCO_3^- 、 SO_4^2 淋溶动态变化 Fig. 2 Leaching dynamic change of HCO_3^- and $SO_4^2^-$

水溶态和少量的有机结合态,交换态钙约占土壤全 钙量 20%~30%,是土壤盐基总量的主要部分,镁在土 壤中主要以矿物态存在,可占土壤全镁量的 70%~ 90%^[14]。由图 3 可知,淋出液中 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 当量值远 大于淋滤液 H^{+} 交换出的盐基离子理论当量值 (3.16×10⁻² meq·L⁻¹),这主要是因为淋出液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}





除了被交换淋出的 Ca²⁺、Mg²⁺,还含有大量的土壤水 溶性 Ca²⁺、Mg²⁺,当酸雨持续沉降时,土壤中原生或 次生矿物风化消耗 H⁺释放 Ca²⁺、Mg²⁺,实现对酸沉降 的缓冲^[29]。

水中HCO₃来源主要为大气或土壤中 CO₂溶于 水解离和碳酸盐矿物受质子侵蚀风化^[30],反应方程 如下:

 $CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$ (反应式 1)

H⁺ + Ca_xMg_(1-x)CO₃ = Ca²⁺_x + Mg²⁺_(1-x) + HCO₃ (反应式 2)

在石灰土的缓冲下,反应式1中生成的H⁺可能 并不参与碳酸盐矿物的分解(反应式2),而优先参与 交换土壤中的盐基离子^[15],反应过程如下:

土壤胶体—盐基离子+H⁺→土壤胶体—H⁺+盐基离子 (反应式 3)

碳酸盐岩风化残积土中钙、镁含量可占其他化 学成分的 90% 以上^[7], 土壤中盐基离子含量可估算 为 Ca²⁺、Mg²⁺含量。淋滤液为超纯水配制, 无机碳含 量可忽略不计, 淋出液中HCO₃主要为大气、土壤 CO₂ 溶于淋滤液解离生成(反应式 1), 该反应生成的 H⁺交换土壤胶体中的盐基离子(反应式 3), 产生等当 量的 Ca²⁺、Mg²⁺, 故淋出液中水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺当量 值可用如下公式计算:

$$\begin{split} \left[Ca^{2+} + Mg^{2+} \right]_{x \ltimes t} &= \left[Ca^{2+} + Mg^{2+} \right]_{y \gg 0} - \\ \left[Ca^{2+} + Mg^{2+} \right]_{\bar{t} \ltimes \pi H + \bar{c} \pm 0} - \left[HCO_3^{--} \right]_{y \gg 0} \quad (公式 1) \\ & \pm 壤 中被 H^+ \bar{c} 换 \\ \\ & \pm u = 1 \end{split}$$

 $\begin{bmatrix} Ca^{2+} + Mg^{2+} \end{bmatrix}_{\bar{\mathcal{C}}_{\bar{\mathcal{H}}}} = \begin{bmatrix} Ca^{2+} + Mg^{2+} \end{bmatrix}_{\bar{\mathfrak{R}}_{\bar{\mathfrak{H}}_{\bar{\mathfrak{H}}}+\bar{\mathcal{C}}_{\bar{\mathcal{H}}}}} + \begin{bmatrix} HCO_3^{-} \end{bmatrix}_{\bar{\mathcal{L}}_{\bar{\mathfrak{H}}}}$ (公式 2)

由降水 pH 值计算可知淋出液中被 H⁺交换淋失的 Ca²⁺、Mg²⁺当量浓度为:

 $\left[Ca^{2+} + Mg^{2+}\right]_{\text{minimu-via}} = 3.16 \times 10^{-2} \text{ meq} \cdot L^{-1}$

根据公式(1)、(2)及表 1、表 3数据计算土壤淋 出液水溶性和交换性 Ca²⁺、Mg²⁺当量值及淋失比,计 算结果见表 4。

由表 4 可知, 10~30 cm 土柱土壤水溶性 Ca²⁺、 Mg²⁺淋失比均大于 100%, 说明淋出液中 Ca²⁺、Mg²⁺ 有水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺、酸雨 H⁺交换淋失 Ca²⁺、Mg²⁺之 外的其他来源, 另外 10~30 cm 土柱淋出液中HCO₃ 含量均随淋溶量升高而增加, 说明淋滤液中 H⁺或 CO₂ 溶解解离产生的 H⁺可能与土壤中碳酸盐矿物反 应生成HCO₅, 同时产生 2 倍当量的 Ca²⁺、Mg²⁺(反应 中国岩溶

表 4 不同厚度土壤累积 Ca²⁺、Mg²⁺含量及淋失比

Table 4 Accumulative	e content of Ca	a^{2+} and Mg^{2+}	in soil with a	different thic	knesses and	its leaching-	loss ratio			
	 石灰土厚度/cm									
	10	20	30	40	50	60	70	80		
累积土壤水溶性Ca ²⁺ /meq	1.07	3.06	4.46	6.24	7.95	8.59	11.00	12.60		
累积土壤水溶性Mg ²⁺ /meq	1.08	2.19	3.43	5.18	7.06	8.68	10.68	12.69		
累积土壤水溶性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /meq	2.16	5.25	7.89	11.42	15.00	17.27	21.68	25.28		
淋出液水溶性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /meq	6.95	8.23	8.65	6.81	5.25	5.43	5.47	5.46		
水溶性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ 淋失比/%	321.76	156.76	109.63	59.63	35.00	31.44	25.23	21.60		
累积土壤交换性Ca ²⁺ /mg	11056	17448	22 698	28709	38511	46466	54622	63 091		
累积土壤交换性Ca ²⁺ /meq	553	872	1135	1435	1926	2323	2731	3155		
累积土壤交换性Mg ²⁺ /mg	2151	3 702	4977	6623	8829	11315	13957	16738		
累积土壤交换性Mg ²⁺ /meq	179	308	415	552	736	943	1163	1 3 9 5		
累积土壤交换性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /meq	732	1180	1 5 5 0	1987	2662	3 2 6 6	3894	4550		
淋出液交换性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /meq	4.36	2.80	3.44	3.75	3.88	3.74	3.40	3.11		
交换性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ 淋失比/%	0.60	0.24	0.22	0.19	0.15	0.11	0.09	0.07		

式 2)。表层土壤特殊的物理结构可能会有优先流产 生^[31],淋滤液中 H⁺不能很好的渗流至土壤中每个盐 基离子交换点,虽然土壤中有足够可被 H⁺交换的盐 基离子,解离的 H⁺仍有可能侵蚀土壤碳酸盐矿物产 生一定的碳汇效应。淋出液中被酸雨 H⁺交换出的 Ca²⁺、Mg²⁺仅占很小一部分,土壤中水溶性 Ca²⁺、 Mg²⁺是淋出液中 Ca²⁺、Mg²⁺的主要部分,在开放系统 中,大气和土壤 CO₂溶于降雨形成 H₂CO₃ 不仅增加 碳汇,且 H₂CO₃ 解离产生的 H⁺交换土壤中交换态 Ca²⁺、Mg²⁺,造成 Ca²⁺、Mg²⁺的淋失量不容忽视。

由反应式 2、3 可知, 土壤受 H⁺侵蚀产生的 Ca²⁺、 Mg²⁺和 HCO₃存在一定的比例关系, 若淋出液中 [Ca²⁺+Mg²⁺](当量值)显著偏离 H⁺溶蚀碳酸盐曲线, 则可能有大量的水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺参与淋溶。由图 3 可知, 10 cm 土柱有大量的水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺淋失, 这 可能因为表层土壤较易产生优先流, 土壤对离子的 吸附淀积作用较弱。当淋出液 [HCO₃]大于 0.8 meq·L⁻¹时, 10 cm 土柱淋出液离子当量关系接近 H₂CO₃ 溶蚀碳酸盐曲线,说明在优先流作用下,H⁺的 可交换点显著下降,造成以碳酸盐矿物溶蚀辅助缓 冲淋滤液中 H⁺。

3.2 石灰土对酸雨缓冲容量的预算

交换性盐基阳离子、氢氧化铝和原生或次生矿 物是土壤缓冲酸雨的主要反应物^[15]。本次实验供试 土壤缓冲酸雨反应物主要为土壤中交换性钙镁和碳 酸盐矿物。土壤交换性钙镁的酸雨缓冲容量依据公 式3及表5数据计算。若酸雨中 k₁mol H⁺及 k₂mol CO₂溶于降水产生的 H⁻侵蚀碳酸盐矿物(反应式4、 反应式5),依据(公式4)-(公式8)及表1数据可知 碳酸盐矿物溶蚀产生的 Ca²⁺当量值及可缓冲的酸雨 容量,计算统计结果见表5。

表 5	不同厚度石灰土可缓冲酸雨 (pH=4.5) 容量
-----	--------------------------

Table 5	Capacity of buffer acid rain(pH=4.5) in different thicknesses of lime
---------	---

	石灰土厚度/cm									
	10	20	30	40	50	60	70	80		
土壤交换性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /meq	732	1 180	1 550	1 987	2 662	3 266	3 894	4 550		
淋出液交换性Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /meq	4.36	2.80	3.44	3.75	3.88	3.74	3.40	3.11		
H _{交换态} /mm(pH=4.5)	27 269	68 449	73 184	86 061	111 434	141 836	186 019	237 625		
土壤碳酸钙 _{以钙计} /g	10.20	21.55	25.01	28.93	34.60	43.79	55.70	63.84		
溶蚀矿物态钙/g	0.09	0.06	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.06		
H _{矿物态} /mm(pH=4.5)	18408	58 336	58 030	58 735	70 247	101 606	129 240	172 815		
H _{交换态} / H _{矿物态}	1.48	1.17	1.26	1.47	1.59	1.40	1.44	1.38		

$$H_{\text{交换态}} = 10 \times \frac{5100 \times [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\pm \frac{1}{2}}}{10^{2} \times \pi \times [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{1}{2}}} \qquad (\text{公式 3})$$

式中: $H_{\tilde{\Sigma}$ 換恋</sub>为土壤交换性钙镁可缓冲 pH4.5 的酸雨 容量(mm); 5 100 为本次实验设计的总淋溶量(mL); [Ca²⁺+Mg²⁺]_{土壤}为土壤交换性钙镁当量值(meq); [Ca²⁺+Mg²⁺]_{*出液}为淋出液交换性钙镁当量值(meq)。

 $k_{2}CO_{2} + k_{2}H_{2}O = k_{2}H_{2}CO_{3} == k_{2}H^{+} + k_{2}HCO_{3}^{-}$ (反应式 4) $(k_{1} + k_{2})H^{+} + (k_{1} + k_{2})Ca_{2}Mg_{(1-2)}CO_{3} = (k_{1} + k_{2})Ca_{2}^{++} + k_{2}HCO_{3}^{-}$

$$(k_1 + k_2)$$
 Mg²⁺_(1-x) + $(k_1 + k_2)$ HCO₃ (反应式 5)

上述反应产生的HCO₃满足如下关系:

$$[\text{HCO}_{3}^{-}]_{\underline{x}} = k_{1} + 2k_{2} \qquad (\text{ (\delta \delta 4)})$$

$$k_1 = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
(依降水pH计算) (公式 5)

$$\left[\operatorname{Ca}^{2+}\right]_{\operatorname{\ddot{B}}\mathfrak{B}} = 2k_1 + 2k_2 \qquad (\mathrm{\dot{C}\mathfrak{C}}\mathfrak{C}6)$$

土壤原生或次生碳酸钙可缓冲酸雨容量为:

$$H_{\vec{v}\ backslash backs$$

 $M_{Ca\,\text{\tiny BM}} = 40 \times 1/2 \left[Ca^{2+} \right]_{\text{\tiny BM}} \times 1/1000 \qquad (\text{公式 8})$

式中:H_{矿物态}为土壤碳酸钙矿物可缓冲 pH=4.5 的酸雨 容量(mm); 5100 为本次实验设计总淋溶量(mL); M_{Ca±壤}为土壤碳酸钙(以钙计)含量(g); M_{Ca溶蚀}为土 壤碳酸钙(以钙计)的溶蚀量(g)。

由表 5 可知, 10~80 cm 厚石灰土中交换性钙镁 可缓冲 27 269~23 7625 mm pH 为 4.5 的酸性降水, 土壤碳酸钙矿物可缓冲 18 408~172 815 mm pH 为 4.5 的酸性降水, 随土层厚度增加土壤交换性钙镁和 碳酸钙可缓冲酸性降水量逐渐增加。对比可知,土 壤交换性钙镁对酸雨的缓冲容量是碳酸盐矿物(碳 酸钙)缓冲容量的 1.17~1.59 倍,这一方面因为土壤 中交换性钙镁含量远大于土壤碳酸钙含量,另一方 面土壤交换性钙镁优先参与缓冲酸雨中H⁺,但由于 原状土壤的特殊物理结构,淋滤液不能均匀的渗流 到土壤中的离子交换点,致使交换性钙镁淋失不均 匀,局部伴随有碳酸钙淋溶风化。实验结果显示土 壤交换性盐基离子具有巨大的酸雨缓冲能力,一定 强度的酸性降水并不能很快将交换性盐基离子全部 消耗掉,甚至需要持续几十年的酸性降水才能完全 消耗掉土壤中交换性盐基离子。

然而天然条件下石灰土对酸性降水的缓冲能力 往往远大于实验计算的结果^[32],由于天然条件的复 杂性,本研究对石灰土缓冲酸雨容量的计算设置了 几个限制条件:(1)只考虑酸雨中H⁺输入带来的交换 缓冲反应,未考虑天然降水中H⁺之外的其他成分的 影响;(2)输入的H⁺与交换性盐基离子的交换是完全 的;(3)未考虑土表植被凋落物、土壤养分循环、土 壤生物作用、人为输入物质等的影响。

3.3 石灰土缓冲下酸雨沉降产生的碳汇量计算

酸雨沉降经石灰土缓冲后,H⁺可能全部参与交换土壤中盐基离子,也可能侵蚀部分碳酸盐矿物甚至全部与碳酸盐矿物反应。由反应式1、3可知若酸雨中 *a* mmol H⁺及 *b* mmol CO₂ 溶于降水解离产生的H⁺全部参与土壤盐基离子交换,则会产生 *b*_y mmol 的碳汇,计算公式如下:

$$b_{y} = \sum_{i=1}^{30} \left[(\text{HCO}_{3}^{-})_{\text{green}} \times 0.17 \right] \qquad (\text{公式 9})$$

若 $a \mod H^{+}$ 及 $b \mod CO_2$ 溶解解离产生的 H⁺ 全部与碳酸盐矿物反应,依据反应式 4-5 及公式 4 可 知产生的碳汇量为:

 $b_{t} = \sum_{i=1}^{30} \{ 1/2 [(HCO_{3}^{-})_{g;m} - a] \times 0.17 \}$ (公式 10) 式中: b_{y} 、 b_{t} 为两种酸雨缓冲机制产生的碳汇量 (mmol); (HCO_{3}^{-})_{g;m}为淋出液HCO_{3}^{-}浓度(mmol·L^{-1}); a为 3.16×10⁻² mmol·L⁻¹ (依降水 pH 计算), 每个土柱 共收集 30 组淋出液, 每组淋出液 0.17 L。

依据公式 9 和公式 10 计算土壤盐基离子、碳酸 盐矿物分别参与酸雨缓冲作用产生的碳汇量 (表 6), 可知土壤盐基离子参与酸雨缓冲产生的碳汇量约为 碳酸盐矿物风化缓冲产生碳汇量的 2.1 倍。相同酸 度、同一降雨量 (土壤水达饱和后)下不同厚度石灰 土产生的碳汇量大致相等,说明石灰土对酸雨的缓 冲作用主要发生在表层,相同降雨条件下石灰土的 存在能显著提高碳汇量。

研究区(桂林市)多年平均降雨量1886 mm,降 雨 pH 年均值范围 4.85~5.23,酸雨频率范围 42.5%~ 74.9%^[24],本文取降雨 pH=4.5、酸雨频率 60%、降雨 量1886 mm 计算石灰土缓冲下,酸雨沉降引起的碳 汇量。

土壤盐基离子(Y)、碳酸盐矿物(T)分别参与酸 雨缓冲产生的碳汇量计算公式如下:

$$C_{\rm Y} = \frac{h \times \delta \times \pi \times r^2 \times b_{\rm y} \times 10^{-1}}{5100} \times \frac{10^4}{\pi \times r^2} \times 10^{-3} = \frac{h \times \delta \times b_{\rm y}}{5100} \qquad (\text{公式 11})$$

中国岩溶

	表	6 酸雨沉降	下不同厚度	石灰土产生的	的碳汇通量							
Table 6 The carbon sink flux of lime soil with different thicknesses caused by acid rain deposition												
	-	石灰土厚度/cm										
	10	20	30	40	50	60	70	80				
碳汇量b _y /mmol	4.20	2.64	3.28	3.59	3.72	3.58	3.24	2.95				
碳汇量 <i>b</i> _t /mmol	2.02	1.24	1.56	1.72	1.78	1.71	1.54	1.40				
碳汇量 b_y /碳汇量 b_t	2.08	2.13	2.10	2.09	2.09	2.09	2.10	2.11				
碳汇量C _Y /mol·m ⁻² ·y ⁻¹	0.93	0.59	0.73	0.80	0.83	0.79	0.72	0.65				
碳汇量C _T /mol·m ⁻² ·y ⁻¹	0.45	0.28	0.35	0.38	0.39	0.38	0.34	0.31				

$$C_{\rm T} = \frac{h \times \delta \times \pi \times r^2 \times b_{\rm t} \times 10^{-1}}{5100} \times \frac{10^4}{\pi \times r^2} \times 10^{-3} = \frac{h \times \delta \times b_{\rm t}}{5100} \qquad (\text{\alpha\extstyle t} 12)$$

式中: $C_{\rm Y}$ 、 $C_{\rm T}$ 分别为土壤盐基离子、碳酸盐矿物参与酸雨缓冲产生的碳汇量(mol·m⁻²·y⁻¹); h 为降雨量(mm); δ 为酸雨频率; r 为淋滤柱半径(cm); $b_{\rm y}$ 、 $b_{\rm t}$ 分别为本次实验土壤盐基离子、碳酸盐矿物参与酸雨缓冲产生的碳汇量(mmol); 5 100 为本次实验设计的总淋溶量(mL)。

根据公式 11 和公式 12 计算研究区石灰土缓冲 下酸雨沉降产生的碳汇量(表 6),可知桂林市质纯石 灰岩风化残积土壤区 (土层厚度≥10 cm),土壤盐基 离子参与酸雨缓冲每年可产生 0.59~0.93 mol·m⁻² 的 碳汇通量。当土壤盐基离子淋失殆尽或无土层覆盖, 原生或次生碳酸盐矿物参与酸雨缓冲每年可产生 0.28~0.45 mol·m⁻² 的碳汇通量。

4 结 论

(1)石灰土对酸雨的缓冲作用主要发生在表层 (10 cm),表层土壤特殊的物理结构可能会引起优先 流,并致使 H⁺的可交换点显著下降,造成以碳酸盐矿 物溶蚀辅助缓冲淋滤液中 H⁺。淋出液中被酸雨 H⁺ 交换出的 Ca²⁺、Mg²⁺仅占很小一部分,土壤中水溶性 Ca²⁺、Mg²⁺是淋出液中 Ca²⁺、Mg²⁺的主要部分,在开放 系统中,大气和土壤 CO₂溶于降雨形成 H₂CO₃ 不仅 增加碳汇,且造成土壤中交换态 Ca²⁺、Mg²⁺一定程度 的流失;

(2)不同厚度石灰土中交换性钙镁可缓冲酸雨 容量均大于土壤碳酸钙矿物可缓冲容量,前者是后 者的1.17~1.59倍,随土层厚度增加土壤交换性钙镁 和碳酸钙可缓冲酸性降水量逐渐增加。土壤交换性 盐基离子具有巨大的酸雨缓冲能力,一定强度的酸 性降水并不能很快将交换性盐基离子消耗掉,甚至 需要持续几十年的酸性降水才能完全消耗掉土壤中 交换性盐基离子;

(3)相同酸度、同一降雨量(土壤水达饱和后)下 土壤盐基离子参与酸雨缓冲产生的碳汇量约为碳酸 盐矿物风化缓冲产生碳汇量的2.1倍,不同厚度(≥ 10 cm)石灰土产生的碳汇量差值较小。根据本次实 验及桂林市降雨数据计算,桂林市质纯石灰岩风化 残积土壤区(土层厚度≥10 cm),土壤盐基离子参与 酸雨缓冲每年可产生0.59~0.93 mol·m⁻²的碳汇通量。 当土壤盐基离子淋失殆尽或无土层覆盖,原生或次 生碳酸盐矿物参与酸雨缓冲每年可产生0.28~0.45 mol·m⁻²的碳汇通量。

参考文献

- [1] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. Chemical Geology, 2004, 204(1-2): 1-21.
- [2] Ding H, Lang Y C, Liu C Q, et al. Chemical characteristics and δ^{34} S-SO₄²⁻ of acid rain: Anthropogenic sulfate deposition and its impacts on CO₂ consumption in the rural karst area of southwest China[J]. Geochemical Journal, 2013, 47(6): 625-638.
- [3] Huang Q B, Qin X Q, Liu P Y, et al. Impact of sulfuric and nitric acids on carbonate dissolution, and the sociated deficit of CO₂ uptake in the upper-middle reaches of the Wujiang River, China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2017, 203; 18-27.
- [4] 于奭.西江流域河流化学风化及其碳汇效应研究[D].武汉: 中国地质大学, 2019.
 YU Shi. Study on chemical weathering and carbon sink in Xijiang basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2019.
- [5] 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,郎赟超,李思亮.西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J].地球化学,2008,37(4):404-414.

- [6] 黄奇波, 覃小群, 程瑞瑞, 李腾芳, 刘朋雨. 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩溶蚀的研究进展[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 149-156.
 HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, CHENG Ruirui, LI Tengfang, LIU Pengyu. Research progress of sulfuric acid rain participating in the dissolution of carbonate rocks[J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(2): 149-156.
- [7] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988: 24-27.
 YUAN Daoxian, CAI Guihong. The science of karst environment[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1988: 24-27.
- [8] Matschullat J, Andreae H, Lessmann D, et al. Catchment acidification-from the top down[J]. Environmental Pollution, 1992, 77(2-3): 143-150.
- [9] 黄芬,肖琼,尹伟璐,胡刚. 岩溶系统中土壤氮肥施用对岩溶碳 汇的影响[J]. 中国岩溶, 2014, 33(4): 405-411.
 HUANG Fen, XIAO Qiong, YIN Weilu, HU Gang. The effects of using N-fertilizers in soil on karst carbon sink in karst system[J]. Carsologica Sinica, 2014, 33(4): 405-411.
- [10] Hartikainen H. Soil response to acid percolation: Acid-base buffering and cation leaching[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(4): 638-645.
- [11] 廖柏寒, 蒋青. 酸沉降与我国南方森林土壤的酸化[J]. 农业环 境保护, 2002, 21(2): 110-114.
 LIAO Baihan, JIANG Qing. Acid deposition and acidification of

forest soils in southern China[J]. Agro-environmental Protection, 2002, 21(2): 110-114.

- [12] 岑慧贤, 王树功, 仇荣亮, 马灵芳. 模拟酸雨对土壤盐基离子的 淋溶释放影响[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(1): 13-16.
 CEN Huixian, WANG Shugong, QIU Rongliang, MA Lingfang.
 Effect of simulating acid rain on cation release of some soils[J].
 Environmental Pollution & Control, 2001, 23(1): 13-16.
- [13] 杨忠芳, 余涛, 唐金荣, 朱翠娟, 宗思锋, 张娇, 张建新, 申志军. 湖南洞庭湖地区土壤酸化特征及机理研究[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 105-112.
 YANG Zhongfang, YU Tao, TANG Jinrong, ZHU Cuijuan, ZONG Sifeng, ZHANG Jiao, ZHANG Jianxin, SHEN Zhijun. A study of the characteristics and mechanisms of soil acidification

in the Dongting Lake region in Hunan Province, South China[J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(1): 105-112.

- [14] 耿增超, 贾宏涛. 土壤学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2020.
 GENG Zengchao, JIA Hongtao. Soil Science[M]. Second Edition. Beijing: Science Press, 2020.
- [15] 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨[J]. 环境科学, 1989, 10(1): 30-34.
 LIAO Baihan, LI Changsheng. Study on buffering mechanism of acid precipitation in soil[J]. Environmental Science, 1989,

10(1): 30-34.

赵光帅等: 石灰土对硫酸型酸雨缓冲过程模拟及碳汇效应研究

- [16] Liu K H, Mansell R S, Rhue R D. Cation removal during application of acid solutions into air-dry soil columns[J]. Soil Science Society of America Journal, 1990, 54(6): 1747-1753.
- [17] 凌大炯,章家恩,黄倩春,韩维栋,欧阳颖.模拟酸雨对砖红壤 盐基离子迁移和释放的影响[J].土壤学报,2007,44(3): 444-450.

LING Dajiong, ZHANG Jiaen, HUANG Qianchun, HAN Weidong, OU Yangying. Influences of simulated acid rain on leaching and release of base ions in latosol[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3): 444-450.

[18] 于俊霞, 焦燕, 杨文柱, 刘立家, 宋春妮, 于亚泽. 外源盐对盐碱 土壤无机碳淋溶特征的影响[J]. 环境科学学报, 2021, 41(6): 2358-2368.

YU Junxia, JIAO Yan, YANG Wenzhu, LIU Lijia, SONG Chunni, YU Yaze. Influence of exogenous salt on inorganic carbon leaching in saline-alkali soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(6): 2358-2368.

[19] 李春龙,赵家梅,龙偲,陈中吉,周运超,张春来.模拟酸雨条件 下石灰土-碳酸盐岩体系的碳汇效应[J].中国岩溶,2014, 33(1):51-56.

> LI Chunlong, ZHAO Jiamei, LONG Si, CHEN Zhongji, ZHOU Yunchao, ZHANG Chunlai. Carbon sink effect of simulated acid rain in lime soil and carbonate rock system[J]. Carsologica Sinica, 2014, 33(1): 51-56.

- [20] 刘炜,周运超,张春来. 石灰土盐基离子迁移对模拟酸雨的响应[J]. 中国岩溶, 2018, 37(3): 336-342.
 LIU Wei, ZHOU Yunchao, ZHANG Chunlai. Response of base cations migration of lime soil to simulated acid rain[J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(3): 336-342.
- [21] 吴春笃,戴竞,阿琼,陈诗龙,解清杰.酸雨的研究现状及新 兴趋式的可视化分析[J].安全与环境学报,2019,19(1): 344-353.

WU Chundu, DAI Jing, A Qiong, CHEN Shilong, XIE Qingjie. Visualization analysis of the research status and emerging trends of the acid rain application[J]. Journal of Safety and Environment, 2019, 19(1): 344-353.

- [22] Pan Y, Birdsey R A, Fang J, et al. A large and persistent carbon sink in the world 's forests[J]. Science, 2011, 333(6045): 988-993.
- [23] 解淑艳, 王胜杰, 于洋, 刘丽, 张凤英. 2003-2008年全国酸雨状况变化趋势研究[J]. 中国环境监测, 2020, 36(4): 80-88.
 XIE Shuyan, WANG Shengjie, YU Yang, LIU Li, ZHANG Fengying. Analysis on acid rain status and its change trends in China from 2003 to 2008[J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36(4): 80-88.
- [24] 李陵,黎泳珊,彭良,周艺,柴发合,莫招育,陈志明,李红.桂林 市酸雨污染特征及防治对策研究[J].环境科学研究,2020, 33(6):1393-1401.

LI Ling, LI Yongshan, PENG Liang, ZHOU Yi, CHAI Fahe, MO Zhaoyu, CHEN Zhiming, LI Hong. Pollution characteristics and control countermeasures of acid rain in Guilin[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(6): 1393-1401.

- [25] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 第三版. 北京: 科学出版社, 2018.
 CHEN Huaiman. Environmental soil science [M]. Third Edition.
 Beijing: Science Press, 2018.
- [26] 俞元春,丁爱芳,胡笳,孟磊.模拟酸雨对土壤酸化和盐基迁移的影响[J].南京林业大学学报,2001,25(2):39-42.
 YU Yuanchun, DING Aifang, HU Jia, MENG Lei. Effects of simulated acid rain on soil acidification and base ions transplant[J]. Journal of Nanjing Forestry University, 2001, 25(2):39-42.
- [27] 黄奇波, 吴华英, 程瑞瑞, 李腾芳, 罗飞, 赵光帅, 李小盼. 桂林 岩溶区石灰土壤对酸雨缓冲作用的观测及其对岩溶碳汇的指 示意义[J/OL]. 地球学报, https://kns.cnki.net/kcms/detail/11. 3474.p.20220121.1039.002.html.

HUANG Qibo, WU Huaying, CHENG Ruirui, LI Tengfang, LUO Fei, ZHAO Guangshuai, LI Xiaopan. Buffering effect of lime soil on acid rain and its influence on the evaluation of the karst carbon sink effect[J/OL]. Acta Geoscientica Sinica, https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3474.p.20220121.1039. 002.html.

- [28] Schulze E D, Luyssaert S, Ciais P, et al. Importance of methane and nitrous oxide for Europe's terrestrial greenhouse-gas balance[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(12): 842-850.
- [29] 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[J]. 环境科学学报, 1991, 11(4): 425-431.
 LIAO Baihan, DAI Zhaohua. Soil buffering capacity to acid precipitation and weathering characteristics of soil minerals[J].
 Acta Scientiae Circumstantiae, 1991, 11(4): 425-431.
- [30] 章程, 汪进良, 肖琼, 郭永丽, 苗迎. 桂林潮田河水溶解无机碳 昼夜变化与通量[J]. 地球学报, 2021, 42(4): 555-564. ZHANG Cheng, WANG Jinliang, XIAO Qiong, GUO Yongli, MIAO Ying. Day and night variations of dissolved inorganic carbon and flux in Chaotian River, Guilin, Guangxi[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(4): 555-564.
- [31] 肖佩文,肖保华. 土柱淋洗实验研究进展及其在土壤有机碳迁移研究中的应用展望[J]. 地球与环境, 2021, 49(1): 106-114.
 XIAO Peiwen, XIAO Baohua. Research progress of soil column leaching experiment and its application prospect in soil organic carbon migration[J]. Earth and Environment, 2021, 49(1): 106-114.
- [32] Mcfee W W, Kelly J M, Beck R H. Acid precipitation effects on soil pH and base saturation of exchange sites [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1977, 7(3): 401-408.

Simulation of buffering process and carbon sink effect of lime soil on sulfuric acid rain

ZHAO Guangshuai^{1,2,3,4}, HUANG Qibo^{2,3,4}, ZHU Yinian¹, LI Tengfang^{2,3,4}, PU Zhenggong^{2,3,4}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS / Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. International Research Centre on Karst under the Auspices of UNESCO/National Center for International Research on Karst Dynamic System and Global Change, Guilin, Guangxi 541004, China;

4. Guangxi Karst Resources and Environment Research Center of Engineering Technology, Guilin, 541004, Guangxi, China)

Abstract After sulfuric acid rain settles to the surface and is buffered by lime soil, its participation in carbonate rock erosion and its impact on karst carbon sink are still unclear, which seriously restricts the accurate assessment of karst carbon sink effect in China. In order to clarify the buffering process and key control factors of lime soil to sulfuric acid rain, we conducted leaching experiments of sulfuric acid rain with pH=4.5 under different soil thicknesses. Results show that contents of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- in leaching solution decrease rapidly at the initial stage of leaching. When the leaching amount (after soil water reaches saturation) reaches 1,020 mL, the leaching loss of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- tends to be stable, and stable leaching amounts are 20 mg·L⁻¹, 6 mg·L⁻¹ and 40 mg·L⁻¹ respectively. The same ion in leaching solution of different thicknesses of soil columns shows the same trend, which indicates that the lime soil buffering of acid rain may mainly occur in the 10 cm (surface) soil layer. Ca^{2+} and Mg^{2+} exchanged by acid rain H⁺ in leaching solution only accounts for a small part, and the soil water-soluble Ca^{2+} and Mg^{2+} is the main part of Ca^{2+} and

Mg²⁺ in leaching solution. In an open system, atmospheric and soil CO₂ dissolves in rainfall to form H₂CO₃, which not only increases carbon sink, but also exchanges Ca^{2+} and Mg^{2+} in soil with H+ generated by the dissociation of H₂CO₃. The leaching amount of Ca^{2+} and Mg^{2+} as a result cannot be ignored. The special physical structure of topsoil may produce preferential flow, which will significantly reduce the exchangeable point of H⁺ in leachate, causing dissolution of carbonate minerals to assist the buffering of H⁺ in leachate. The karst area is the main place for carbon loss in terrestrial ecosystems, and the most intense carbon leaching occurs in surface soil. Exchangeable calcium, exchangeable magnesium and carbonate minerals in lime soil are principal reactants for buffering acid rain. The buffering capacity of exchangeable calcium and magnesium in lime soil with different thicknesses is greater than that of soil calcium carbonate minerals, and the former is 1.17-1.59 times as large as that of the latter. Under the same acidity and the same rainfall (after the soil water reaches saturation), the carbon sink generated by soil base ions participating in acid rain buffering is about 2.1 times as large as that generated by weathering buffering of carbonate minerals. Under the same rainfall conditions, the existence of lime soil can significantly increase carbon sink, and the carbon sink generated by lime soil with different thicknesses (≥ 10 cm) is roughly equal. According to this experiment and the rainfall data of Guilin, in the weathered residual soil area of pure limestone in Guilin (soil thickness greater than 10 cm), the participation of soil base ions in acid rain buffering can produce $0.59-0.93 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ carbon sink flux per year.

Key words lime soil, sulfuric acid rain, base ions, buffer mechanism, carbon sink flux

(编辑张玲)

(上接第 772 页)

is lithology. The karst development intensity of each layer in the valley is ranked as thick-layer limestone (CP*m*, P₂*m*, P₂*q*, P₃*w*)>dolomite (C₂*d*)>red-bed gray conglomerate (K₁*s*)>thin-layer limestone (T₁*d*²). However, influenced by geomorphology and hydrodynamic conditions, the karst development of dolomite (C₂*d*) in tectonically dissolved peak ridge depression is more intense than that in valley.

(3) From high to low, there are three most developed segments of dissolution in the study area, with elevations of 500-600 m, 210-270 m and 190-210 m respectively. These three segments are respectively controlled by base level of historical erosion, base level of partial erosion in Luyang-Huaihua-Zhongfang valley and base level of partial erosion of Wushui river. Among them, the main karst forms in the segments at the depth of 210-270 m and of 190-210 m are karst springs, underground rivers, dissolved pores, solution cracks and caves under the overburden of valley.

(4) The karst development is more intense in areas with strong alternating groundwater circulation, such as the banks of Wushui river, the fault zone, the contact zone between soluble and non-soluble rocks, and the piedmont alluvial area. The karst area is mainly distributed in Luyang-Chengdong new area and Baisha-Caimenxi area in the southeast of Luyang valley. If engineering activities such as groundwater exploitation, drainage of foundation pit, pile foundation construction, tunnel construction, etc. are planned to carry out in these areas, special risk assessment of geological disasters caused by karst collapse in construction site is needed.

Key words Huaihua basin, karst collapse, karst development, ratio of cavern in drilling hole, hydrodynamic condition

(编辑 黄晨晖)