

酸性硫酸盐土中硫的形态与酸性表现探讨*

章家恩 骆世明 王建武

(华南农业大学热带亚热带生态研究所, 广州, 510642)

摘要 选取了4个酸性硫酸盐土剖面共20个土壤样品进行了硫的分级测定和土壤pH值的测定, 对土壤中硫的形态、含量及其剖面分布规律, 以及它们对土壤酸性的贡献进行了探讨. 分析结果显示, 酸性硫酸盐土中的全硫含量较高, 其中土壤硫以无机态硫为主, 无机态硫又以硫铁矿、水溶性硫和交换性硫为主, 有机硫和元素硫含量较低. 土壤全硫含量和硫铁矿的含量一般具有随剖面深度的增加而升高的趋势; 黄钾铁矾与水溶性硫、交换性硫有类似的剖面变化规律, 即含量高值多出现在某一pH范围或pH较低的土层. 土壤pH值与黄钾铁矾硫、交换态硫和全硫含量的相关系数分别为-0.8067、-0.4374和-0.5729, 分别达1%、5%和5%显著水平; 硫铁矿的含量与土壤pH值之间存在着复杂的关系. 黄钾铁矾在酸性硫酸盐土的发育与分类中具有重要的诊断意义.

关键词 酸性硫酸盐土; 硫形态; 剖面分布; 酸害

中图分类号 S 158

酸性硫酸盐土是富含硫铁矿及其不完全氧化产物的土壤的统称, 广泛分布于世界上热带亚热带的滨海地区, 中国华南沿海也有大面积分布. 在自然环境变化(如气候干旱)和人为干扰下, 酸性硫酸盐土中的硫铁矿(FeS_2)常会因地下水位下降或曝露地表而发生氧化, 释放出硫酸, 这些酸性物质会不断向周围环境扩散迁移, 结果导致酸性硫酸盐土自身理化特征的变异与结构的劣化, 同时会给整个区域的土壤、水和大气环境、动植物生长(包括水生生物)、农业、建筑物和地下管道等带来严重危害. 因此, 加强对酸性硫酸盐土中硫的形态、含量及其剖面分布规律与酸害表现研究具有十分重要的意义.

1 材料与方法

按照酸性硫酸盐土的不同类型(包括咸农田类型和红树林盐渍沼泽土)及其不同利用方式(稻田、鱼塘和红树林土壤等)与耕垦时间, 在广东省台山市冲葵、海宴、汶村、海侨4镇选取了4个酸性硫酸盐土剖面, 在0~100 cm深度内采取土样, 每20 cm采取1个样本, 共20个土样. 为了防止土壤中还原态硫的氧化, 所有土壤样本采集时立即装入塑料袋封好, 带回实验室后在105~110℃的真空条件下进行干燥, 制样后在4周内分析. 分析项目包括土壤硫形态的分级测定、pH值等理化指标. 具体分析参考 Begheijn 等法、《土壤农化常规分析法》及黄宇年等(1988)的方法.

2 结果与分析

2.1 酸性硫酸盐土中硫的形态及其组成

酸性硫酸盐土中的硫可分为硫酸盐态硫(包括水溶性硫、交换性硫和不溶性硫)、黄钾铁矾

1998-10-26 收稿 章家恩, 男, 30岁, 副教授, 博士

* 中澳国际合作资助项目

硫、硫化物硫(主要是硫铁矿硫)、有机态硫和元素硫几种主要形态。从土壤剖面中硫的组成来看,酸性硫酸盐土中的全硫质量分数较高,多在 2 140 ~ 13 840 mg/kg 之间变化。其中土壤硫以无机态硫为主,无机态硫又以硫铁矿、水溶性硫和交换性硫为主,有机硫和元素硫含量较低。硫铁矿的质量分数多在 650 ~ 4 600 mg/kg 之间变化,水溶性硫和交换性硫则分别在 336.3 ~ 985 mg/kg 和 84.3 ~ 1 077.5 mg/kg 之间变动,剖面中有机硫和元素硫二者的总含量多在 126 ~ 2 539 mg/kg 之间变化(表 1)。

表 1 酸性硫酸盐土中不同深度(cm)硫的不同形态及其含量¹⁾

mg/kg

采样地点	剖面深度/cm	pH	w(水溶性 S)	w(交换性 S)	w(黄钾铁矾 S)	w(硫铁矿 S)	w(有机硫 S+ 元素硫 S)	w(全硫 S)
冲蒌霞洲 荒稻田 土壤	0~20	3.54	447.5	408.6	695	650	905	3 690
	20~40	3.38	545	711.3	887	1 040	1 023	4 360
	40~60	3.12	985	705.6	870	4 600	2 103	12 400
	60~80	3.11	922.5	858.8	947	3 590	1 809	10 470
	80~100	3.05	966.3	1077.5	487	1 370	2 539	10 720
海宴新寨 围堤土壤	0~20	3.81	362.5	565.6	373	1 290	354	3 110
	20~40	3.58	345	739.4	60	1 280	164	3 750
	40~60	3.34	398.8	776.2	33	1 450	335	3 070
	60~80	3.36	447.5	808.8	173	1 200	472	3 140
	80~100	3.38	510	799.4	233	1 540	465	5 920
汶村九岗 稻田土壤	0~20	3.39	350	496.9	298	3 780	482	13 420
	20~40	3.40	336.3	420	495	3 910	396	13 840
	40~60	2.83	905	679.4	269	4 050	126	13 600
	60~80	3.15	558.8	525.6	129	2 140	260	7 620
	80~100	3.40	607.5	305	372	1 340	265	4 440
海侨东堤 红树林 土壤	0~20	7.88	447.5	177.5	60	1 130	346	2 230
	20~40	7.90	381.3	84.3	50	1 550	330	2 140
	40~60	7.91	647.5	186.9	487	750	458	2 450
	60~80	8.02	470	180	20	1 320	575	2 420
	80~100	7.92	562.5	140.6	30	1 670	348	2 890

1) (水:土=2.5:1)(m/m)

2.2 酸性硫酸盐土不同形态硫的剖面分布

根据分析结果,土壤中不同形态的硫具有如下剖面变化趋势:(1)黄钾铁矾含量随土壤类型的不同而各异。在重反酸田剖面中,黄钾铁矾的含量较高,多在 100 ~ 1 000 mg/kg 之间变动;而在红树林土壤中(东堤剖面)黄钾铁矾的含量很低,多在 20 ~ 500 mg/kg 范围内。(2)土壤全硫含量和硫铁矿含量一般具有随剖面深度的增加而升高的趋势,即土壤深层的全硫含量和硫铁矿含量通常要高于表层。这是由于土壤表层和耕层的硫铁矿多被氧化,而土壤的潜育层多处于还原环境,故硫铁矿的含量有向下层逐渐升高的趋势。在九岗剖面中全硫和硫铁矿含量却出现相反的变化趋势,这主要是由于九岗剖面的硫铁矿层埋藏浅,再加上耕作的影响,土层可能发生倒转或混合,使得土壤中上层的全硫量和硫铁矿含量反而要比下层高,这与我们野外观测的实际情况基本一致,即在 40 ~ 60 cm 深处可见明显的硫铁矿层。(3)黄钾铁矾的含量最高值通常出现在某一 pH 值范围内或 pH 较低的土层。在所采集 4 个剖面中,60 cm 左右深土层多为黄钾铁矾积聚层。水溶性硫和交换性硫与黄钾铁矾有类似的剖面变化规律,即含量

高值多出现在酸性较强的土层。(4)有机硫和元素硫的含量在土壤剖面中变化不是很明显。在某些土壤中,其下层的有机硫和元素硫的含量通常要比表层高,这可能是含硫量较高的植物根系腐殖质分解或硫铁矿不完全氧化等形成的。

1.3 酸性硫酸盐土中硫的形态与土壤酸性(pH值)的关系

酸性硫酸盐土中不同形态的硫与土壤 pH 值之间存在着一定的关系。通过统计分析发现:(1)土壤中交换态硫含量与土壤 pH 值的相关系数为 -0.8067 , 达 1% 显著水平, 即土壤中交换态硫含量越高, 土壤 pH 值越低, 实际酸度越大;(2)土壤中黄钾铁矾含量、全硫与土壤 pH 值的相关系数分别为 -0.4374 和 -0.5744 , 也分别达 5% 显著水平;(3)水溶性硫、有机硫 + 元素硫与土壤 pH 值的相关系数分别为 -0.2357 和 -0.2783 , 表现为较低的相关性;(4)酸性硫酸盐土中硫铁矿的含量与土壤 pH 值之间存在着复杂的双重关系。当土壤中硫铁矿在地下水位以下, 土壤中的硫大多以还原态形式存在时, 土壤 pH 值高, 土壤实际酸度较小, 此时土壤的潜在酸度大。但当硫铁矿的含量超过某一范围时, 在环境变化与人为干扰条件下, 它与空气接触的概率大, 其中的部分硫铁矿便会发生氧化而释放出硫酸, 导致土壤 pH 值的降低(图 1)。

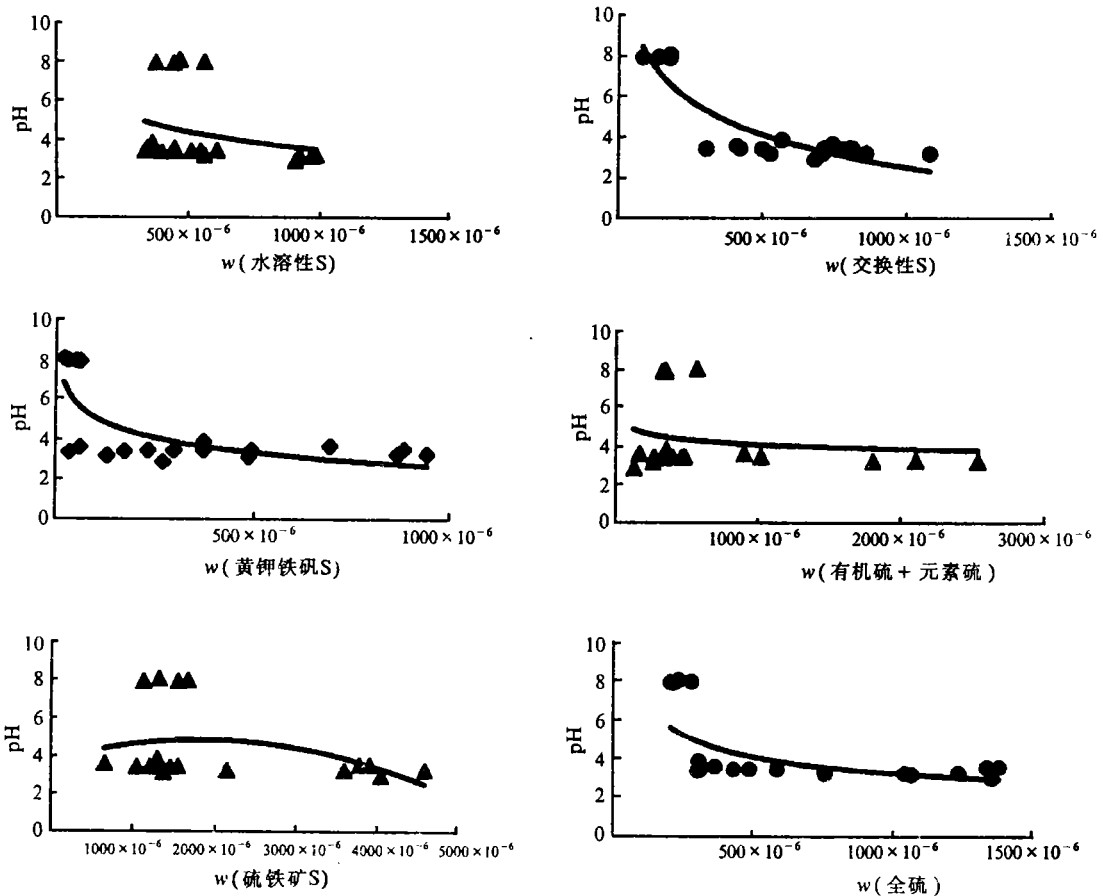


图1 酸性硫酸盐中不同形态的硫含量与土壤 pH 之间的关系

3 讨论与结论

3.1 酸性硫酸盐土中硫的形态转化及其环境意义

土壤中硫的各种形态在一定条件下均可相互转化,在转化过程中会形成一定的环境影响.酸性硫酸盐土中硫形态的转化主要涉及以下几类化学反应过程:还原过程、氧化过程、水解过程等(表 2).这些化学反应与区域的气候、水文、地形地貌的变化与扰动以及人类干扰方式与强度有关.在淹水条件下,酸性硫酸盐土以还原过程为主,土壤硫主要以硫铁矿的形式存在,但在这种还原环境下,土壤会产生一定数量的 H_2S 和 Fe^{2+} ,它们对植物特别是其根系会产生较大的毒害作用,同时对植物养分的吸收、体内一些酶的活动、植物的碳代谢和植物的光合作用具有一定的影响(吴又先等,1995).在排水与气候干旱条件下,地下水位下降,硫铁矿层直接与空气接触,此时土壤以氧化过程为主,大量的硫铁矿发生氧化而产生硫酸,进而形成酸害,通常可使土壤 pH 下降到 4.0 以下.在强酸性条件下,土壤中大量的金属离子特别是重金属会被溶解而重新释放出来,对陆生动植物和水生生物的生长发育乃至人类健康导致严重危害,而且建筑系统、地下排水管道也会遭受严重的酸腐蚀和堵塞,最终会导致整个区域生态系统或某些生境的退化和丧失,生物多样性下降.

表 2 酸性硫酸盐土中不同形态的硫相互转化的几类主要化学反应¹⁾

还原过程	氧化过程	水解过程
1. $SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2O_2$	1. $2FeS_2 + 2H_2O + 2O_2 \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 3H_2O \rightarrow$
2. $2H_2S + Fe \rightarrow FeS_2 + 2H_2$	2. $2FeS_2 + 5H_2O + [O] \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2H_2SO_4$	$3Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + K^+ + 3H^+$
3. $4SO_4^{2-} + Fe_2O_3 + 8CH_2O \rightarrow$ $2FeS_2 + 8HCO_3^- + 4H_2O$	3. $3Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + K^+ + 3H^+ \rightarrow$ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 3H_2O$	

1) 见林初夏(1995), White 等(1996)

一般地,在硫的转化过程中,土壤中硫铁矿的含量越高,土壤潜在的酸量和酸害越大,而黄钾铁矾 $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ 和交换性硫、水溶性硫含量较高时,说明土壤的实际酸量较大.因此可以根据土壤中硫的不同存在形态来初步判断土壤潜在酸度和实际酸度(图 2).

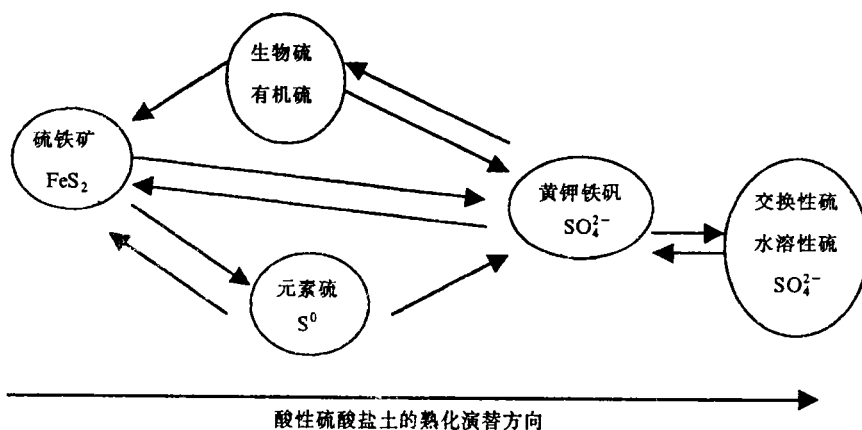


图 2 酸性硫酸盐土中硫的不同形态相互转化及其环境意义

因此,在利用酸性硫酸盐土时,须十分谨慎.既要防止土壤因长期淹渍而导致土壤中还原物质的大量积累与毒害作用,又要防止在排水条件下硫铁矿与空气接触氧化而导致酸害.我

们可以根据土壤中硫的转化和酸的排放规律,加强全方位管理特别是水分管理,通过灌溉、施肥、栽培等措施适时控制酸的释放时间、速度和数量。

3.2 硫的形态与酸性硫酸盐土的发育阶段

硫的存在形态与土壤的发育阶段存在着密切的关系。在酸性硫酸盐土的形成阶段(如红树林盐渍沼泽土),土壤以还原态硫的合成与积累为主,该过程主要在富含 SO_4^{2-} 的海水和富含铁和腐殖质的陆源沉积物的共生环境下,并在红树林的富集作用下而进行的。硫主要以硫铁矿的形式存在,此时称为潜在的酸性硫酸盐土。在土壤剖面上多见青灰色的硫铁矿层或木屎层,土壤无明显的剖面分异。随着地下水位的下降和人类耕垦活动的进行,土壤的硫铁矿不断发生氧化,黄钾铁矾大量形成并不断发生水解,此时土壤处于酸害最强的阶段。在土壤剖面上常可见大量淡黄色的土壤新生体—黄钾铁矾的聚集。黄钾铁矾的出现在土壤发生与分类中具有重要的诊断意义。该阶段以硫的氧化过程为主,土壤发育处于咸酸田和反酸田阶段。在有灌排和土壤改良(如施石灰)的条件下,土壤中硫铁矿不断被氧化而减少,剖面中黄钾铁矾出现的位置逐渐下移,其含量逐渐降低,土体中硫的分布形态也发生变化,土壤不断地脱盐脱酸,土壤逐渐熟化。

参 考 文 献

- 吴又先,潘淑贞,丁昌璞.1995.土壤中硫的氧化还原及其生态学意义.土壤学进展,21(4):9~17
林初夏.1995.国际酸性硫酸盐土研究及其进展.土壤学进展,23(3):1
黄宇年,陆发熹.1988.广东咸酸田土壤硫化学研究.土壤学报,25(2):101~109
White I, Melville M D. 1996. Acid sulphate soils - facing the challenges. Earth Foundation Australia, 1~55

Research on the Sulfur Forms and the Acidity in Acid Sulphate Soils (ASS)

Zhang Jia'en Luo Shiming Wang Jianwu

(Institute of Tropical and Subtropical Ecology, south China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract Four profiles of acid sulphate soils and 20 samplings were taken according to different soil types and land use patterns in Taishan city, Guangdong province. The different sulfur forms including total sulfur, pyrite (FeS_2), jarosite, water-soluble sulfur, exchangeable sulfur, element S and organic S and soil pH etc. were analyzed and estimated. The data showed that the content of the total sulfur is very high in soils in this region, and the sulfur in ASS was mostly in inorganic forms and dominated by pyrite, water-soluble sulfur and exchangeable sulfur; the content of element S and organic S was relatively low. The total sulfur and pyrite usually change with a trend of increasing from soil surface horizon to bottom; jarosite, water-soluble sulfur and exchangeable sulfur had similar change trend in profile, they commonly accumulated in layers with a certain pH or low pH values. Coefficients between pH and exchangeable sulfur, contents of jarosite and total sulfur are -0.806 7, -0.437 4 and -0.572 9 respectively; the complicated relationship was found between pH and content of pyrite in soils. The occurrence of jarosite has important diagnostic significance in the soil development and classification.

Key words acid sulphate soil; sulfur forms; sulfur transformation; acidity

【责任编辑 李玲】