

我国滨海酸性硫酸盐土壤中几种不同形态的酸*

刘兆辉

王遵亲

(山东农科院土肥研究所, 250000) (中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本研究结果表明,我国滨海酸性硫酸盐土壤中含有大量的黄铁矿,它是一种潜在性酸,氧化后产生硫酸,是这种土壤的主要致酸原因。酸性硫酸盐土壤的 pH 值很低,一般在 3.2 至 5.5,交换性酸和水解性酸的量很大,一般在 0.2 至 10.5 cmol/kg 和 5.0 至 31.0 cmol/kg。几种形态的酸处于动态平衡,相互制约。随酸性硫酸盐土的剖面发育,黄铁矿的最高含量层、pH 值最低层、以及交换性酸和水解性酸的最高含量层都不断向下移动。

关键词 黄铁矿, pH, 交换性酸, 水解性酸

酸性硫酸盐土壤,是一种世界性分布的低产土壤。全世界共有酸性硫酸盐土壤几百万公顷,主要分布在热带、亚热带湿润气候区的河口三角洲和新老背风静水海湾。酸性硫酸盐土壤在我国曾称咸酸田、反酸田和红树林潮滩盐土等,其主要分布于广东、广西、福建和海南岛等海滨地带,面积大约 6.7 万 ha²。

过去,我国有不少学者对酸性硫酸盐土壤的发生、化学特性和改良利用做了很多研究,认为致酸原因主要是含 S 物质的氧化^[1-3]。但对该类土壤中几种主要形态的酸缺乏较系统的研究。本文想就该问题做一较系统的研究。

一、试样和方法

共采用了 4 个土壤剖面, 15 个土样,其中包括酸性硫酸盐土,潜在酸性硫酸盐土和滩涂沉积物。植物样品 3 个。

土样和水样的 pH 用电位法测定。土壤 pH 以风干土 1:1 饱和液的 pH 表示;有机质用重铬酸钾法;质地用吸管法;微生物由中国科学院南京土壤研究所尹瑞玲副研究员鉴定;代换量用 EDTA-铵盐快速法;土壤交换性酸和交换性铝,用氯化钾交换-中和滴定法;水解性酸用醋酸钠水解-中和滴定法;土壤全硫用硝酸镁消化,1:3 的硝酸溶解,EDTA 容量法测定。黄铁矿的测定方法是:称 0.2g 土样,放入聚四氟乙烯坩埚,加入 6ml 氢氟酸(48%),2ml 硫酸(96%),摇动一分钟。再加 25ml 4%的 H₂BO₃-4mol/L HCl (10:3),加热沸腾两分钟,离心机处理,弃去清液,残渣中加入 20ml 硝酸(60%)。在蒸汽浴上蒸干,加入 4mol/L HCl 溶液,离心机处理,清液用比色法测铁的量,计算出黄铁矿的含量。黄钾铁

* 本文是刘兆辉硕士论文的一部分,工作中曾得到祝寿泉、俞仁培、龚子同等老师的指导,表示衷心感谢。

矾的测定方法是:称 0.5g 土样,加入 20ml EDTA·2Na 溶液(0.1mol/L pH8),振荡三小时,离心机处理,残渣中加入 20ml 4mol/L HCl,在蒸汽浴上提取三小时,离心机处理,清液用比浊法测定 SO_4^{2-} 含量,从而计算出黄钾铁矾的含量。植株中全硫,用 HNO_3 - $HClO_4$ 消化-硫酸钡比浊法测定^[6,11]。

二、结果与讨论

(一) 酸性硫酸盐土壤中可溶性盐分

从表 1 可见,潜在酸性硫酸盐土壤中,盐分含量较高,平均含盐量在 2.6g/kg 左右,而酸性硫酸盐土壤中,含盐量较低,70cm 以上土层平均含盐量只有 1.2g/kg。潜在酸性硫酸盐土壤中阴离子以 Cl^- 为主, SO_4^{2-} 次之,阳离子以 Na^+ 为主, Ca^{2+} , Mg^{2+} 次之,而酸性硫酸盐土壤中,阴离子以 SO_4^{2-} 为主,阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主。

表 1 几个土壤剖面中可溶性盐含量

Table 1 The content of soluble salt in some soil profiles

采样地点 Locality	土壤类型 Soil type	深度 (cm) Depth	计算值全盐 (g/kg) Calculated total salt	阴离子 (g/kg) Anion			阳离子 (g/kg) Cation			
				HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
珠海柠林 Z-1	滩涂沉积物	0—10	5.79	0.09	2.99	0.51	0.21	0.16	1.77	0.06
		10—20	4.67	0.18	2.24	0.50	0.17	0.10	1.41	0.07
		20—60	4.53	0.13	2.21	0.45	0.14	0.12	1.39	0.06
		60—85	3.39	0.08	1.60	0.33	0.09	0.11	1.13	0.05
珠海湾仔 Z-2	潜在酸性硫酸盐土	0—20	1.35	0.03	0.52	0.33	0.06	0.03	0.36	0.02
		20—40	4.04	0.06	1.53	0.96	0.16	0.14	1.09	0.07
		40—70	2.33	0.05	0.86	0.60	0.09	0.60	0.04	0.04
珠海南屏 Z-3	酸性硫酸盐土	0—18	0.31	0.03	0.02	0.16	0.02	0.02	0.03	0.03
		18—38	0.31	0.04	0.02	0.15	0.03	0.02	0.04	0.01
		38—70	1.10	0.03	0.15	0.54	0.15	0.10	0.09	0.04
		70—90	5.49	0.02	0.43	3.48	0.89	0.37	0.30	-
徐闻和安 X-1	酸性硫酸盐土	0—35	1.89	0.06	0.21	1.03	0.18	0.12	0.27	0.02
		35—70	2.21	0.01	0.23	1.30	0.25	0.15	0.25	0.02
		70—100	3.31	-	0.22	2.23	0.24	0.21	0.38	0.03
		100—140	2.52	0.09	0.43	1.18	0.13	0.14	0.47	0.11

(二) 潜在性酸度—黄铁矿 (FeS_2)

在野外,挖开酸性硫酸盐土壤的剖面,可闻到 H_2S 臭味,并且可见淡黄色斑块,说明含有大量的硫^[2,3]。室内分析结果证明了这一点(表 2)。由分析结果看出,酸性硫酸盐土壤中硫的含量可高达 24g/kg,主要以无机形态的硫出现,且大多为黄铁矿硫,可占 30—90%。黄铁矿中的硫以还原态存在,氧化后产生硫酸,这是此类土壤致酸的主要原因。因此,弄清黄铁矿的形成和氧化规律,是深入了解这类土壤发生演变的关键。

1. 黄铁矿的形成 黄铁矿形成的总反应式为^[8]:

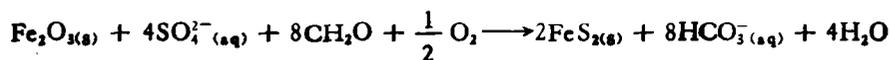


表2 几个土壤剖面的一些理化性质

Table 2 Some physical and chemical properties of the soil profiles

采样地点 Locality	深度 (cm) Depth	pH	有机质 (g/kg) O. M	全盐 (g/kg) Total salt	全硫 (g/kg) Total sulfur	黄铁矿硫占 全硫的% Fe ₂ S ₃ in total sulfur %	水溶性硫 (g/kg) Water soluble sulfur	交换性酸 (cmol/kg) Exchange acidity	交换性铝 (cmol/kg) Exchange- able aluminium	水解性酸 (cmol/kg) Hydrolytic acidity	Fe ²⁺ (mg/kg)	Mn ²⁺ (mg/kg)	质地 Texture
珠海湾仔 Z-1	0—10	7.53	19.6	5.79	3.20	25	0.51	—	—	—	1.9	1.0	中粘
	10—20	7.80	19.6	4.67	3.30	27	0.50	—	—	—	1.6	1.2	中粘
	20—60	7.20	21.9	4.53	4.40	34	0.47	—	—	—	1.5	2.7	中粘
	60—85	6.71	51.6	3.39	9.70	38	0.33	—	—	—	0.90	6.1	重粘
珠海湾仔 Z-2	0—20	6.51	77.8	1.35	6.60	29	0.11	0.35	0.15	5.78	0.90	17.9	重粘
	20—40	5.81	64.2	4.04	12.7	76	0.33	0.22	0.08	9.30	0.90	86.9	重粘
	40—70	5.82	53.9	2.33	10.7	37	0.20	0.21	0.14	4.30	1.0	154	重粘
珠海南屏 Z-3	0—18	5.46	35.2	0.31	7.40	54	0.05	0.29	0.23	4.97	0.70	1.0	重壤
	18—38	5.08	31.6	0.31	10.6	40	0.05	0.37	0.15	6.37	1.6	4.1	重壤
	38—70	3.55	46.8	1.10	15.8	55	0.08	6.70	4.35	15.71	56.2	4.4	砂壤
	70—90	3.27	60.6	5.49	23.9	66	1.16	8.81	5.31	19.53	71.4	70.0	重壤
徐闻和安 X-1	0—35	4.07	21.9	1.89	2.00	50	0.34	5.59	2.12	13.90	3.3	6.70	轻壤
	35—70	3.71	29.5	2.21	8.00	92	0.43	10.59	8.86	19.44	56.1	17.0	轻壤
	70—100	3.21	58.1	3.31	15.7	70	0.74	6.65	1.85	30.59	94.3	37.0	砂壤—轻壤
	100—140	5.49	43.9	2.55	19.6	64	0.39	0.19	0.02	15.58	78.2	37.3	砂壤

此反应在厌氧条件下进行, SO_4^{2-} 最终被还原生成黄铁矿, 要经过一系列的生化反应。首先, SO_4^{2-} 做为硫化细菌氧化有机质的电子受体被还原成 S^{2-} 或 H_2S , 生成的 S^{2-} 或 H_2S 很快与沉积物中氧化铁形成 FeS , 同时部分 S^{2-} 或 H_2S 被沉积物中的反硫化细菌氧化生成单质硫, 它直接与 FeS 反应形成 $\text{FeS}_2^{(10)}$ 。沉积物中含硫的有机质厌氧分解时产生的 S^{2-} 或 H_2S , 也可形成 $\text{FeS}_2^{(10)}$ 。稳定的海岸带红树林沉积环境, 是很理想的黄铁矿形成和积累的场所。海水不断地提供 SO_4^{2-} , 红树提供大量的有机质和大量的易被还原的有机硫(见表 3)⁽¹⁰⁾。事实上, 红树林沉积物中, 常含有大量的黄铁矿。过去或现在生长红树林的河口三角洲和静水海湾等, 常有酸性硫酸盐土壤的分布。但现在生长红树林的海岸带沉积物中, 不一定含大量黄铁矿。原因可能是: 该海岸带仍处于海潮涨落影响下, 即使有通过一系列生物化学作用而产生的黄铁矿, 但因海水的进退活动频繁, 它们也不能就地大量积累。

表 3 红树中硫含量

Table 3 Sulfur content of some mangrove plants in the Southern part of China

植物 Sample	老鼠簕 (<i>A. litesifolus</i>)			桐花树 (<i>A. Corniculata</i>)		木槿 <i>Bruguiera conjugata</i>
	叶 Leaf	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	茎 Stem	叶 Leaf
全硫 (g/kg)	3.05	1.15	1.77	3.49	1.03	2.45

2. 黄铁矿氧化一酸的产生 具有硫化物的沉积物脱离海水作用, 沉积物中的 FeS_2 在微生物(氧化硫化细菌和氧化亚铁杆菌)的参与下, 发生氧化生成硫酸⁽⁹⁾, 反应式如下:



黄铁矿的氧化是一个复杂过程, 微酸和干湿交替, 有利于氧化反应, 淹水时, 上述反应可逆向进行。

黄铁矿氧化生成的 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 H^+ 能与土壤中的钾离子共同作用, 形成新的矿物黄钾铁矾 [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Jarosite], 它就是我们酸性硫酸盐土壤中经常见到的淡黄色斑块(见表 4), 其形成的反应式如下⁽¹⁰⁾:



黄钾铁矾是酸的贮存形式, 当酸性硫酸盐土壤中的酸被中和, pH 升高时, 上式反应逆向进行生成酸。

表 4 酸性硫酸盐土壤中黄钾铁矾硫的含量

Table 4 The content of jarosite sulfur in acid sulfate soil

采样地点 Locality	徐闻和安 X-1				珠海南屏 Z-3				
	深度 (cm) Depth	0-35	35-70	70-100	100-140	0-18	18-38	38-70	70-90
黄钾铁矾硫含量 (g/kg) Jarosite sulfur		0.2	0.1	3.5	1.9	0.3	0.3	0.2	2.4

(三) 土壤的 pH

根据表 2 中的 pH、有机质 (O.M)、全盐 (T-SL)、全硫 (T-S)、黄铁矿硫 (P-S)、水溶性硫 (W-S)、交换性酸 (E-A)、交换性铝 (E-Al) 和水解性酸 (H-A) 进行相关矩阵分析(表 5),由表 5 可见,黄铁矿硫与水溶性硫之间存在显著的正相关 ($r = 0.784^*$, $n = 11$),与水解性酸之间存在良好的正相关 ($r = 0.626^*$, $n = 11$)。

表 5 9 项性质之间相关矩阵 ($n = 11$)
Table 5 Correlation matrix for 9 properties

	pH	O. M	T-SL	T-S	P-S	W-S	E-A	E-Al	H-A
1	1.000*								
2	0.309	1.000*							
3	-0.330	0.451	1.000*						
4	-0.336	0.382	0.623*	1.000*					
5	-0.463	0.291	0.743*	0.936*	1.000*				
6	-0.790*	0.216	0.700*	0.728*	0.784*	1.000*			
7	-0.904*	0.217	0.373	0.197	0.377	0.737*	1.000*		
8	-0.734*	0.258	0.264	0.141	0.320	0.580*	0.928*	1.000*	
9	-0.823*	0.008	0.506	0.453	0.626*	0.750*	0.750*	0.540	1.000*
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

注: $P > 1.0$, * 表示 99% 水平的极显著相关, ● 表示达到 95% 的显著水平。

酸性硫酸盐土具有强酸性反应, pH 很低, 我们测定的 pH 范围一般在 3.2—5.5, 有的可低至 2.0 左右^[1]。pH 值随深度而变化(见表 2)。

由表 5 看出, pH 与水溶性硫之间存在显著的负相关 ($r = -0.790^*$, $n = 11$), 说明黄铁矿氧化产生的硫酸, 对该类土壤的 pH 高低起决定性作用。从表 5 还可以看出, pH 与交换性酸、交换性铝以及水解性酸之间都有极显著的负相关, 相关系数分别是 -0.904^* , -0.734^* , -0.823^* ($n = 11$), 在这三者中, 以 pH 与交换性酸的负相关性最好, 与交换性铝最差, 这是因为交换性酸与活性酸处于动态平衡。交换性铝对活性酸的影响没有那样直接和强烈。

酸性硫酸盐土中, 黄铁矿氧化产生大量活性酸, 从表面上看, 它的 pH 应很低, 但实际上一般在 3.2—5.5 之间。造成这种现象的原因是: 黄铁矿氧化产生的硫酸, 一部分与土壤中交换性盐基发生交换作用, 形成交换性酸, 其次是溶解硅铝酸盐矿物形成硫酸铝而被缓冲。

(四) 交换性酸

酸性硫酸盐土的 pH 很低, 土壤溶液中的 H^+ 会被土壤颗粒吸附, 成为氢质土, 氢质土不稳定, 土壤颗粒破坏后, 矿物晶格中的 Al^{3+} 则被代换出来, 其中的一部分进入土壤溶液, 另一部分进入代换基^[1], 致使酸性硫酸盐土有较大量的代换性酸。我们分析的结果为 0.20—10.5 cmol/kg, 也有比这数量偏高的报道^[2]。在交换性酸中, 交换性铝占有很大比重, 一般占到 28—84%。个别样品中, 部分交换性酸由三价铁离子引起, 大约有 0.5 cmol/kg^[1]。

1) 刘兆辉等未发表资料。

- [6] 中国土壤学会农业化学专业委员会, 1984: 土壤农化常规分析法。科学出版社。
- [7] Li Jinpei, 1986: The effect of organic matter and inorganic amendments on the chemical kinetics and the growth of rice in an acid sulfate soils. *Current Progress in Research in P. R. China*, 66—77.
- [8] L. J. Pons, 1988: Soil survey and mangement in lowland agriculture for the reclamatoin of acid sulfate soils. *Sino-Europ Workshop on Soil Science*.
- [9] Darrell Kirk Nordstrom, 1982: Aqueous pyrite oxidatoin and the consequent formatoin of secondary iron mineralis. *Acid Sulfate Weathering*, SSSA, 112—124.
- [10] Van Breeman N., 1976: Genesis and solutoin chemistry of acid sulfate soils in Thailand. *Van Landbouwkundige Onderzoekingen, Wageningen*.
- [11] Begheijin, L. Th., Van breeman, N. and Velthorst, E. J., 1978: Analysis of surfur compounds in acid sulfate soil and other recent marin soils. *Commun Soil Science and Plant Analysis*, 9(9):873—882

SOME ACID FORMS IN ACID SULFATE SOILS IN COASTAL REGION OF CHINA

Liu Zhaohui

(*Soil & Fertilizer Institute of Shandong Academy of Agricultural Sciences, 250000*)

Wang Zunqin

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

There are about 67000ha of acid sulfate soils in China. They are mainly distributed in the coastal region of the southern part of China. This study deals with the amount of some acid forms in acid sulfate soils and their interrelations. Acid sulfate soils contain a large amount of pyrite, which is a kind of potential acid form and can produce active acidity after its oxidation. The soils contain a large amount of exchange and hydrolytic acidity, generally 0.2—10.5 cmol/kg, and have a very low pH value, generally between 3.2 and 5.5. Pyrite (FeS_2) is a determinant form of acidity in the soil, but the different forms of acidity are related each other in an equilibrium system.

The amount of pyrite, exchange and hydrolytic acidity decrease with the development of the soils, and the most acid layer goes downwards in the profile.

Key words Pyrite, pH, Exchange acidity, Hydrolytic acidity