

# 江苏省滨海盐土向潮土演化过程中 水溶性氟含量变化原因的探讨

潘宏\* 陈邦本 方明

(南京农业大学海涂研究室, 210014)

## 摘 要

江苏滨海盐土向潮土演化过程中<sup>[1]</sup>, 水溶性  $F^-$  含量经历了由少变多, 再由多变少的过程。水溶性氟含量变化受控于水溶性  $Ca^{++}$  变化 ( $F^- = a + bCa^{++-\frac{1}{2}}$ ), 同时, 由于土壤胶体和溶液中  $OH^-$  与  $F^-$  的相互交换作用, 因此水溶性  $F^-$  与水溶性  $Ca^{++}$  互为增减, 而与 pH 值同步增减。对水溶性  $F^-$  含量可能  $CaF_2$  的活度积起控制作用, 而 pH 值的变化起叠加作用。江苏沿海土壤中影响水溶性氟含量的矿物主要是  $CaF_2$ 。

**关键词** 滨海盐土, 脱盐过程, 水溶性  $F^-$ , 水溶性  $Ca^{++}$ , pH 值

氟是自然界非常活泼的一种化学元素。据研究它是动物和人体的必需元素, 具有增进骨骼和牙齿强度的作用<sup>[2]</sup>。土壤缺氟时则引起龋齿现象, 而过量又会导致人畜的氟中毒。通常土壤中的氟可区分为全氟和水溶性氟。水溶性氟指用去离子水浸提出的氟。水溶性氟以无机态为主, 它易为作物根系吸收并参与了食物链中氟的转移, 研究氟在土壤中的迁移变化规律, 可从一个侧面为环境质量评价提供科学依据, 同时, 也为江苏滨海盐土演化特性的研究, 补充了新的资料。

江苏滨海盐渍土在海相沉积物上形成, 水溶性氟主要来源于海水(海水水溶性氟含量为  $1.3\text{mg/kg}$ )。由于江苏滨海地处湿润气候地带, 在自然淋盐和灌溉的影响下, 垦殖利用后, 一般多逐渐脱盐、熟化, 向潮土方向发展。为了查明土壤脱盐过程中水溶性氟的变化, 在江苏盐城地区采集了由盐土到潮土的系列土壤类型进行研究。

## 一、研究方法

### (一) 土壤样品的采集

在射阳、大丰和东台县黄海公路附近至潮间带的地域范围内, 设置三条土壤调查路线, 每一路线均穿越盐渍化程度不同的土壤分布带, 并分别选择典型地段挖掘剖面, 采取土样。土壤类型包括中盐土、轻盐土、强度盐渍化土、中度盐渍化土、轻度盐渍化土、底层钠质化潮土和潮土 7 种。成土母质均为海相沉积物。采样深度在表土层 0—5 与 5—20cm, 其下每隔 20cm 分一层, 直到 100cm 或 120cm 深度

\* 现在江苏农科院土肥所工作。

为止,共挖掘 17 个剖面,采集 114 个土样。

### (二) 分析方法

1. 水溶性氟: 1:1 土水比提取,离子活度计测定<sup>[10]</sup>。
2. 盐分: 电导法测定(1:1 土水比)。
3. pH 值: 酸度计法测定(1:1 土水比)。
4. 水溶性钙: EDTA 容量法测定(1:1 土水比)。

### (三) 土壤类型的划分

为便于研究盐分与水溶性氟含量之间关系,将采集的土壤剖面根据盐渍化程度,即 1m 土层加权平均含盐量划分为三个等级,其中在含盐量小于 0.1% 的等级中按土壤底层碱化度 10% 为界,又划分两种,共四种类型,依次以代号 A, B, C 和 D 表示(表 1)。

表 1 不同盐碱度土壤类型的划分

Table 1 Classification of the soils with different salinity

不同盐渍度等级 Salinity grade	分级指标 Grading index		土壤类型 Soil type	剖面数 No. of profiles
	含盐量(%) Total salt	碱化度(%) ESP		
A	>0.4		中盐土、轻盐土、强度盐渍化土	3
B	0.1—0.4		中度盐渍化土、轻度盐渍化土	3
C		>10	底钠质化潮土	2
D		<10	潮土	9

## 二、结果分析

### (一) 土壤盐分含量

自潮间带到内陆,土壤类型由 A 至 D 逐渐更替,土壤盐渍度不断下降。成陆年代和耕作利用时间越长,土壤盐分越低。至黄海公路附近,土壤基本脱盐发育为潮土。由表 2 可见, A 类土壤有明显的盐分表聚现象,显示了盐分含量高的土壤类型的特点。B 类土壤已

表 2 不同土壤类型的含盐量 ( $\bar{x} \pm s$ , %)

Table 2 Total salt contents of the soils with different salinity

采样地区 Location	不同盐渍度等级 Salinity grade	土层深度 (cm) Depth						0—100
		0—5	5—20	20—40	40—60	60—80	80—100	
潮间带	A <sup>1)</sup>	1.099±0.798	0.638±0.344	0.678±0.141	0.695±0.146	0.746±0.058	0.881±0.243	0.728±0.042
靠老海堤内侧	B	0.118±0.017	0.143±0.055	0.202±0.066	0.264±0.095	0.296±0.100	0.323±0.125	0.244±0.083
黄海公路东	C	0.027±0.011	0.023±0.015	0.023±0.010	0.033±0.001	0.046±0.012	0.064±0.032	0.038±0.013
黄海公路附近	D	0.043±0.039	0.022±0.010	0.020±0.010	0.019±0.006	0.018±0.005	0.019±0.006	0.021±0.005

1) 60—100cm 为 2 部面统计结果。下同。

表 3 不同土壤类型水溶性氟、钙及 pH 值 ( $\bar{x} \pm s$ )Table 3 The contents of water-soluble  $F^-$  and  $Ca^{++}$  and pH values of the soils with different salinity

不同盐渍 度等级 Salinity grade	土层深度 (cm) Depth						
	0—5	5—20	20—40	40—60	60—80	80—100	0—100
水溶性氟 (mg/kg) Water-soluble $F^-$							
A	1.58±0.40	1.75±0.63	1.61±0.75	1.58±0.80	1.61±0.81	1.83±0.72	1.76±0.83
B	2.18±1.10	3.10±0.99	2.60±0.37	2.33±0.23	2.58±0.50	2.36±0.27	2.54±0.38
C	1.83±0.48	2.67±0.95	2.87±0.86	3.81±1.14	3.89±0.52	4.00±0.87	3.41±0.80
D	1.33±0.28	2.06±0.46	2.29±0.49	2.35±0.50	2.89±0.47	2.80±0.60	2.44±0.31
水溶性钙 (cmol/kg) Water-soluble $Ca^{++}$							
A	1.10±0.98	0.47±0.36	0.61±0.25	0.66±0.23	0.78±0.09	0.80±0.30	0.77±0.04
B	0.17±0.06	0.13±0.04	0.19±0.03	0.27±0.24	0.30±0.18	0.32±0.21	0.25±0.13
C	0.24±0.03	0.21±0.13	0.10±0.06	0.05±0.00	0.06±0.03	0.06±0.02	0.10±0.04
D	0.53±0.61	0.21±0.08	0.16±0.07	0.13±0.05	0.09±0.04	0.09±0.02	0.15±0.04
pH value							
A	8.36±0.27	8.46±0.15	8.37±0.02	8.28±0.07	8.19±0.06	8.24±0.02	8.31±0.06
B	8.54±0.08	8.71±0.22	8.46±0.17	8.39±0.23	8.45±0.23	8.44±0.25	8.50±0.23
C	8.14±0.04	8.18±0.32	8.70±0.35	8.87±0.35	9.00±0.40	8.93±0.44	8.73±0.35
D	7.98±0.18	8.30±0.15	8.52±0.16	8.64±0.11	8.77±0.11	8.83±0.21	8.60±0.10

经大量脱盐,上一层比下一层盐分含量低,说明土壤脱盐由表层开始。C与D类土壤都已基本脱盐,但C类土壤底层仍残留了少量盐分。

## (二) 土壤水溶性氟、钙及 pH 值的变化

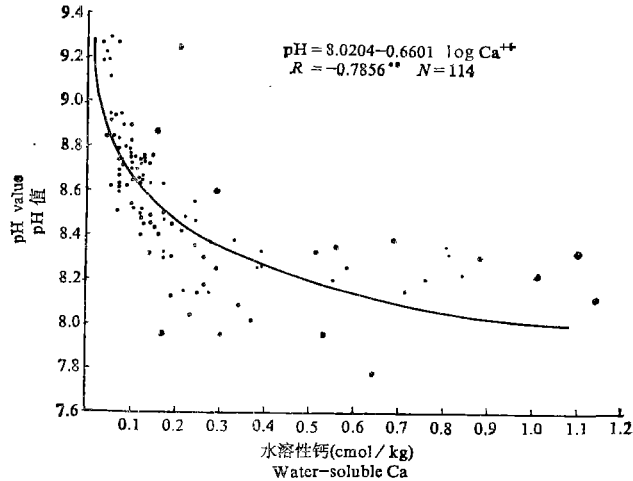
由表 3 可见,所有样品水溶性氟含量都在 5mg/kg 以下。土壤脱盐过程中,水溶性氟含量也颇有规律的发生变化。0—20cm 土层内,从 A 类土壤至 B 类土壤,水溶性氟含量增加,从 B 类至 D 类,又逐步减少。20—100cm 土层内, A 类至 C 类,水溶性氟含量逐步增加, C 类至 D 类又减少。经  $t$  检验, A 与 B、A 与 C、A 与 D、C 与 D 类土壤水溶性氟含量的差异达到极显著水平(表 4)。说明在盐渍化阶段内,水溶性氟随土壤脱盐而增加,土壤进一步脱盐发育至潮土后,水溶性氟则随盐分而减少。

水溶性氟的剖面分布特点因盐渍化程度而有不同。四类土壤相比, A 类土壤水溶性氟

表 4 不同土壤类型水溶性氟含量差异显著性  $t$  检验Table 4 Significance test for differences among water-soluble  $F^-$  contents of soils with different salinity

土壤类型 Soil type	B	C	D
A	-7.004**	-4.416**	-5.341**
B		-1.703	0.960
C			5.603**

注: 自由度为 5,  $t_{0.05} = 2.57$ ,  $t_{0.01} = 4.03$

图1 土壤水溶性  $\text{Ca}^{++}$  与 pH 值的关系Fig. 1 Water-soluble  $\text{Ca}^{++}$  in relation to pH value of the soil

含量的剖面分布除表层较低外基本与盐分分布一致。B类土壤水溶性氟剖面分布不规则,而盐分则底层高于表层。C类土壤水溶性氟与盐分分布特点一致,都随深度而增加。D类土壤水溶性氟仍为表层低底层高,而盐分含量低,上下层基本一致。各类土壤0—5cm土层内水溶性氟都低。上述结果显示水溶性氟剖面分布没有表聚性。虽然在湿润地区水溶性氟有向下淋失趋势,但水溶性氟的含量并不依从于盐分同步增减。

此外,不同土壤类型间和土壤剖面中,水溶性氟和水溶性钙之间存在着互为增减,而水溶性氟与pH值之间存在着同步增减的关系(表3)。

### (三) 土壤水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 与 pH 值的关系

图1结果示明,土壤pH值与水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 含量的负对数呈极显著相关,即在盐渍土向潮土演化的发育阶段,随着土壤脱盐,水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 含量的减少,而pH值增加;当土壤发育至潮土阶段,土壤pH值降低,则水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 含量增加。土壤pH值与水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 含量互为增减的关系,符合石灰性土壤中碳酸钙溶解平衡体系的理论<sup>[8]</sup>( $\text{pH} = \text{K} + 0.5 \text{P}_{\text{Ca}}$ ),也为我们以前的工作所证明<sup>[3,4]</sup>。

### (四) 土壤 pH 值与水溶性 $\text{F}^-$ 的关系

统计结果示明,土壤pH值与水溶性 $\text{F}^-$ 成极显著的直线关系(图2),即随着土壤pH值的增减,水溶性 $\text{F}^-$ 发生同步增减。根据前人研究, $\text{F}^-$ 的离子半径与 $\text{OH}^-$ 的半径大小相近,土壤胶体和溶液中的 $\text{OH}^-$ 和 $\text{F}^-$ 之间极易发生离子交换,随着溶液pH值的增加,即 $\text{OH}^-$ 的增多,土壤胶体上的 $\text{F}^-$ 被交换进入溶液数量增加。同样,土壤pH值降低,溶液中 $\text{OH}^-$ 减少,被交换进入溶液的 $\text{F}^-$ 数量减少。我们的研究与前人的结果相符<sup>[6,9]</sup>。

### (五) 土壤水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 与水溶性 $\text{F}^-$ 的关系

由图3可见,水溶性 $\text{F}^-$ 含量与水溶性 $\text{Ca}^{++}$ 平方根倒数( $\text{Ca}^{++-\frac{1}{2}}$ )成直线关系。 $\text{CaF}_2$ 常常是土壤中主要的难溶性含 $\text{F}^-$ 矿物,根据活度积原理, $\text{CaF}_2$ 为一常数,即 $\text{F}^- =$

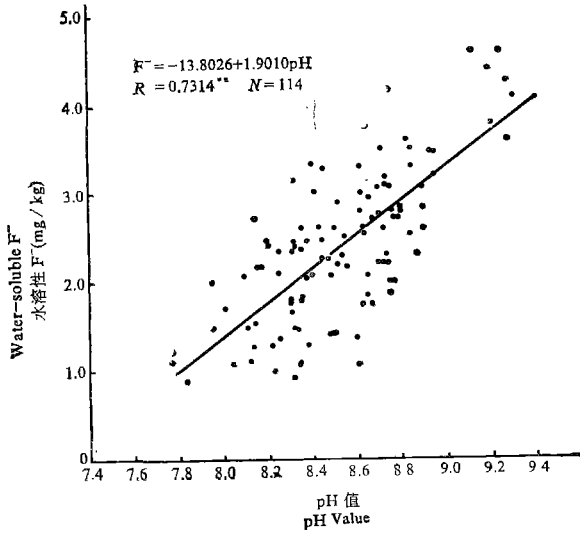


图2 土壤水溶性  $F^-$  含量与 pH 值的关系

Fig. 2 Water-soluble  $F^-$  content in relation to pH value of the soil

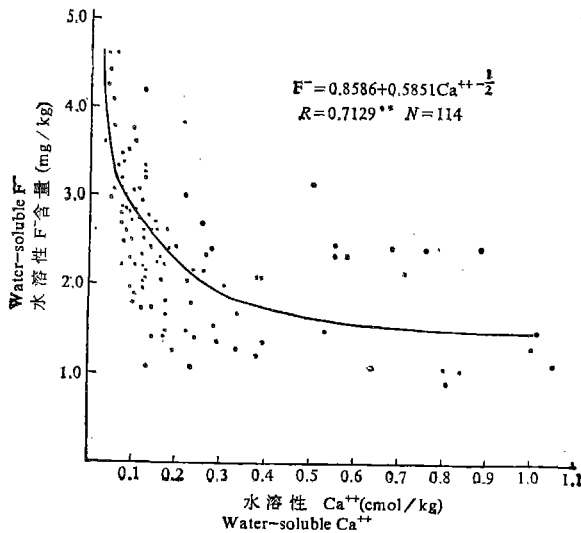


图3 土壤水溶性  $F^-$  含量与水溶性  $Ca^{++}$  含量相关性

Fig. 3 Correlation between water-soluble  $F^-$  content and water-soluble  $Ca^{++}$  content of the soil

$KCa^{++-\frac{1}{2}}$ 。本研究统计结果表明,  $F^-$  含量变化符合活度积方程, 说明江苏滨海盐土潮土化过程中影响水溶性  $F^-$  含量变化的含氟矿物主要是  $CaF_2$ 。

#### (六) $(Ca^{++})(F^-)^2$ 的实测值

表5为不同土壤类型  $Ca^{++}$  的活度与  $F^-$  活度平方的乘积  $(Ca^{++})(F^-)^2$  的实测值。结果表明, 四种类型土壤 1m 土层的实测平均值很接近。不同土壤类型同一土层的实测值在同一数量级, 变化在  $0.71 \times 10^{-11}$ — $1.68 \times 10^{-11}$  之间, 差别也不很大。本研究中

表 5 不同土壤类型 (Ca<sup>++</sup>) (F<sup>-</sup>)<sup>2</sup> 的实测值(×10<sup>-11</sup>)<sup>1)</sup>Table 5 Measured values of (Ca<sup>++</sup>) (F<sup>-</sup>)<sup>2</sup> in the soils with different salinity

不同盐渍 度等级 Salinity grade	土层深度 (cm) Depth						
	0—5	5—20	20—40	40—60	60—80	80—100	0—100
A	1.17	0.75	0.83	0.86	1.06	1.14	1.25
B	0.71	1.10	0.96	1.10	1.49	1.33	1.20
C	0.83	1.68	0.92	0.75	0.94	0.99	1.20
D	0.97	1.00	0.94	0.80	0.84	0.79	1.00

1) Ca<sup>++</sup> 与 F<sup>-</sup> 的活度系数是根据溶液的电导率换算成的离子强度计算而得<sup>[5]</sup>。

(Ca<sup>++</sup>)(F<sup>-</sup>)<sup>2</sup> 的实测值非常接近于 CaF<sub>2</sub> 的活度积( $K_{r,p} = 3.89 \times 10^{-11}$ ), 这也证明 CaF<sub>2</sub> 是影响江苏沿海土壤水溶性氟含量的主要矿物。

### 三、结 语

1. 江苏滨海盐土向潮土演化过程中, 水溶性 Ca<sup>++</sup> 经历着由多变少, 再由少增多的过程。石灰性土壤是一个 CaCO<sub>3</sub> 溶解平衡体系, 其 pH 值与 P<sub>Ca</sub> 成直线相关。随着土壤中水溶性 Ca<sup>++</sup> 含量的变化, 土壤 pH 值相应发生增减。在脱盐过程中, 水溶性 Ca<sup>++</sup> 含量减少, pH 值增加。但是, 当土壤发育至潮土阶段, 水溶性 Ca<sup>++</sup> 含量又有所增加, pH 值则下降。

2. 经过拟合, 江苏沿海土壤中水溶性 F<sup>-</sup> 含量变化可以  $F^- = a + bCa^{++-\frac{1}{2}}$  的方程表达, 这符合 CaF<sub>2</sub> 的活度积原理。证明了影响水溶性 F<sup>-</sup> 含量的含氟矿物主要是 CaF<sub>2</sub>。

3. 土壤胶体和溶液中 OH<sup>-</sup> 与 F<sup>-</sup> 可相互交换。由于 CaF<sub>2</sub> 的活度积原理, 水溶性 Ca<sup>++</sup> 减少, 直接使 F<sup>-</sup> 增加, 由于 OH<sup>-</sup> 的交换作用, 水溶性 Ca<sup>++</sup> 的减少, 间接使 F<sup>-</sup> 增加。CaF<sub>2</sub> 的活度积对水溶性 F<sup>-</sup> 含量起着控制作用, 而 pH 值的变化则起着叠加作用。

4. Elrashidi 通过在不同 pH 值条件下测定几种含氟矿物产生的水溶性氟后认为, 碱性条件下控制水溶性氟含量的矿物主要是含氟金云母<sup>[7]</sup>, 而我们根据实际测定和计算的结果则认为江苏沿海土壤中可能主要是 CaF<sub>2</sub>, 与它的结果不同, 这可能是研究条件不同的缘故, 尚待进一步的探讨。

5. 施用过磷酸钙可能增加土壤氟的含量, 但表层水溶性 F<sup>-</sup> 含量都较底层低, 这可能是表层 pH 值较低和水溶性 Ca<sup>++</sup> 较多所致。

6. 滨海盐土水溶性 F<sup>-</sup> 在 1—4 mg/kg, 一般不致引起植物毒害, 但通过食物链对人畜的健康影响也有待进一步研究。

### 参 考 文 献

1. 中国科学院南京土壤研究所土壤系统分类课题组、中国土壤系统分类课题研究协作组, 1991: 中国土壤系统分类(首次方案)。科学出版社。
2. 陈国阶等, 1990: 环境中的氟。64—122 页, 科学出版社。
3. 陈邦本等, 1987: 对江苏滨海盐土碱化可能性的探讨 I. 自然脱盐过程中碱化可能性问题。南京农业大学学报, 第 2 期, 55—61 页。

4. 殷义华、陈邦本, 1991: 江苏省滨海盐土脱盐过程 pH 值上升原因的探讨。土壤通报, 第 22 卷 1 期, 5—7 页。
5. Lindsay W. L., (陆集卿等译), 1986: 土壤中营养元素及污染元素的化学平衡。12—19 页, 福建科学出版社。
6. Chhabra R., 1979: Fluorine in sodic soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 44: 33—36.
7. Elrashidi M. A. et al., 1985: Solubility relationships of fluorine minerals in soils. Soil Sci. Am. Proc., 49: 1133—1136.
8. Greenland D. J., 1981: The chemistry of soil processes. 84, Gohn Wiley & Sons.
9. Gupta R. K., 1982: Fluorine adsorption on behavior in alkali soils relative roles of pH and sodicity. Soil Sci., 133: 364—367.
10. Page A. L., 1982: Methods of soil analysis. 2nd ed. Wisconsin USA, American Society of Agronomy, 474—475.

## DISCUSSION ON MECHANISM OF VARIATIONS IN CONTENT OF WATER-SOLUBLE FLUORINE DURING DESALINIZATION OF COASTAL SALINE SOILS OF JIANGSU PROVINCE

Pan Hong, Chen Bangben and Fang Ming

(Research Institute of Seabeach Resource, Nanjing Agricultural University, 210014)

### Summary

Water-soluble  $F^-$  in coastal saline soil of Jiangsu Province changed firstly from low to high content, then from high to low during desalinization process of the soil. Water-soluble  $F^-$  content was controlled by water-soluble  $Ca^{++}$  content ( $F^- = a + bCa^{++-\frac{1}{2}}$ ). Because of the mutual exchange reaction of  $OH^-$  and  $F^-$ -ion within soil colloid and solution, the water-soluble  $F^-$  content increased and decreased reciprocally with the water-soluble  $Ca^{++}$  content but simultaneously with the pH value. The main factor controlling the content of soluble fluorine might be the activity product of  $CaF_2$ .  $CaF_2$  is the main solid phase controlling water-soluble  $F^-$  in the saline soils along the sea coast of Jiangsu.

**Key words** Coastal saline soils, Desalinization, Water-soluble  $F^-$ , Water-soluble  $Ca^{++}$ , pH value