

# 淮北临涣矿区土壤硫酸盐的分布特征及其与环境因子的关系

杨 森<sup>1</sup>, 王启轩<sup>1</sup>, 赵 军<sup>1</sup>, 王照财<sup>1</sup>, 许 可<sup>1</sup>, 张小茜<sup>1</sup>, 魏祥平<sup>2</sup>, 董祥林<sup>2</sup>, 郑刘根<sup>1\*</sup>

(1. 安徽大学资源与环境工程学院, 安徽省矿山生态修复工程实验室, 合肥 230601;

2. 淮北矿业(集团)有限责任公司通防地测部, 淮北 235000)

**摘 要:** 硫酸盐是植物生长所必需的硫素, 在植物代谢过程中扮演着至关重要的作用。为研究矿区土壤硫酸盐的空间分布特征和影响因素, 以淮北临涣矿区土壤为研究对象, 系统采集研究区 34 个土壤样品, 利用连续提取法测试分析样品中不同形态硫含量, 结合与土壤理化性质的相关性, 探讨土壤硫酸盐含量分布特征及其与环境因子的关系。结果表明: (1) 研究区土壤中总硫(TS)含量变化范围为 60.70~447.90 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 162.52 mg·kg<sup>-1</sup>, 其变异系数(CV)较高, 表明土壤 TS 受外界环境影响较大。(2) 土壤中无机硫主要以硫酸盐形式存在, 硫酸盐含量变化范围为 11.08~59.18 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 25.38 mg·kg<sup>-1</sup>。(3) 土壤硫酸盐在空间分布上的特征, 表现为固废堆积区>农田土壤区>对照区, 土壤硫酸盐与有机质(OM)呈正相关关系, 与土壤 pH 呈负相关关系。研究结果可为矿区土壤污染防治提供理论依据。

**关键词:** 临涣矿区; 硫酸盐; 土壤; 分布

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2021)06-0968-07

## Distribution characteristics of soil sulfate and its relationship with environmental factors in Linhuan mining area

YANG Sen<sup>1</sup>, WANG Qixuan<sup>1</sup>, ZHAO Jun<sup>1</sup>, WANG Zhaocai<sup>1</sup>, XU Ke<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoxi<sup>1</sup>, WEI Xiangping<sup>2</sup>, DONG Xianglin<sup>2</sup>, ZHENG Liugeng<sup>1</sup>

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Anhui Province Engineering Laboratory for Mine Ecological Remediation, Anhui University, Hefei 230601; 2. Anti-Piping and Measuring Department, Huaibei Mining (Group) Co. Ltd., Huaibei 235000)

**Abstract:** Sulfate is an essential sulphur element for plant growth and plays a vital role in plant metabolism. In order to study the spatial distribution characteristic and influencing factors of sulfate in soil of Linhuan mining area in Huaibei, a total of 34 soil samples were systemic collected. The sequential extraction method was used to test and analyze the sulfur contents of different forms in the samples, combined with the correlation of physical and chemical properties to discuss the distribution characteristics of soil sulfate content and its relationship with environmental factors. The results showed that: (1) The total sulfur (TS) content in the soil varied from 60.70 to 447.90 mg·kg<sup>-1</sup>, with an average value of 162.52 mg·kg<sup>-1</sup>; the coefficient of variation (CV) was high, indicating that the TS in the soil was greatly affected by the external environment. (2) Inorganic sulfur in the soil mainly existed in the form of sulfate, and the sulfate content in the soil varied from 11.08 to 59.18 mg·kg<sup>-1</sup>, with an average value of 25.38 mg·kg<sup>-1</sup>. (3) In terms of spatial distribution characteristics, the content of sulfate in the soil was in the order of waste accumulation area> farmland soil area> control area; there was a positive correlation between soil sulfate and organic matter (OM), while there was a negative correlation between soil sulfate and pH. The research results can provide a theoretical basis for soil pollution prevention and control in mining areas.

**Key words:** Linhuan mining area; sulfate; soil; distribution

硫是土壤中的重要元素之一, 土壤中硫的形态、空间分布以及迁移转化对土壤酸化具有重要影响<sup>[1]</sup>。

土壤中的硫具有多种形态, 主要分为有机硫和无机硫, 其中有机硫占绝大部分, 无机硫相对较少, 但无

收稿日期: 2021-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(42072201, 41702176)和淮北矿业集团有限责任公司科技项目(HK-2018-1)共同资助。

作者简介: 杨 森, 硕士研究生。E-mail: 1679007202@qq.com

\* 通信作者: 郑刘根, 博士, 教授。E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn

机硫中的硫酸盐是植物生长所必需的硫形态。土壤中硫酸盐一方面促进植物生长, 另一方面硫酸盐含量高时会导致各种正常理化反应受阻, 使交换性铝、有效铁和有效锰等活性增强, 溶解性增加, 从而造成土壤生产力水平下降, 并对土壤中植物以及微生物产生一定毒害作用。一些研究者对土壤中硫酸盐开展过研究, 如 Kölbl 等<sup>[2]</sup>对澳大利亚地区土壤研究发现, 高硫酸盐会使土壤酸化, 并向外界环境释放铝和其他有毒元素, 导致植物的生长受到一定抑制作用。Kour 等<sup>[3]</sup>认为对不同土质类型的土壤硫酸盐进行管理可以优化作物生长。易琼等<sup>[4]</sup>研究发现, 利用碱性材料对土壤硫酸盐修复发现可以使土壤 pH 升高, 交换性  $Al^{3+}$ 、 $H^{+}$  含量降低, 从而提高土壤生产力水平。黄巧义等<sup>[5]</sup>认为土壤硫酸盐严重时会使土壤产生铝毒、锰毒等次生障碍因素, 而硫酸盐才是影响土壤生产力水平下降的根本性障碍因素。相比之下, 那些由特定和非自然过程等因素作用下形成的矿区型土壤, 作为重要的土地资源, 对其矿区土壤硫酸盐的分布特征与影响因素研究却较为缺乏。

众所周知, 我国耕地资源严重缺乏, 人均耕地面积少。随着煤炭行业的诞生, 在推动社会快速发展的同时给土地资源也产生巨大压力。煤炭资源的开采和利用是环境中硫的重要来源之一, 特别是煤炭开采堆积、煤矸石长期堆放等过程, 往往导致矿区环境中硫的富集。临涣矿区是淮北煤田重要的煤炭生产基地, 有着近 30 年的煤炭开采历史。先前的研究发现淮北临涣矿区内地表水硫酸盐浓度处于较高水平, 浍河河水以及沉陷区积水硫酸根离子浓度水平分别达到  $412.90$  与  $490.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 超过整个淮北煤田水系及《地表水环境质量标准》平均值<sup>[6]</sup>。矿区内高浓度硫酸盐已严重破坏水质, 使水体酸化, 并日益影响着人们的生产生活。矿区内长期堆放有煤矸石、粉煤灰等煤的附属物, 这些附属物中硫以及其他有害元素极易通过排水、淋滤等自然因素作用进入周边环境, 造成周边土壤环境因子的改变, 影响矿区土壤环境质量<sup>[7]</sup>。为了解研究区土壤硫酸盐含量, 揭示硫酸盐的空间分布特征, 探究硫酸盐来源和环境因子的分析, 作者以淮北临涣矿区土壤为研究对象, 通过采集样品、测试和分析, 系统研究土壤中硫酸盐的空间分布特征及其与环境因子的关系, 以为矿区土壤保护与修复提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

临涣矿区位于淮北市西南部濉溪县境内

( $33^{\circ}36'50''\sim 33^{\circ}40'47'' \text{ N}$ ,  $116^{\circ}34'25''\sim 116^{\circ}44'27'' \text{ E}$ ), 北距淮北市约  $40.0 \text{ km}$ , 东距宿州市约  $30.0 \text{ km}$ 。矿区内气候属北温带, 较为温和, 全年日照充足, 四季分明, 年平均温度为  $14.5^{\circ}\text{C}$ 。区内以陆生草木植被为主, 如林木、果树, 其中农作物种类主要包括小麦、大豆、玉米、山芋、油菜、花生、芝麻和棉花等。

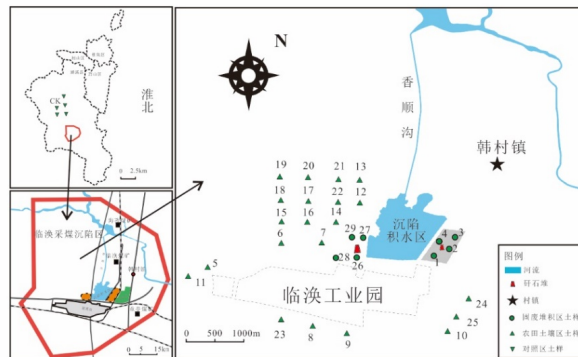


图 1 安徽淮北临涣矿区土壤采样点

Figure 1 The sampling sites of soil in Linhuan area of Huaibei city, Anhui Province

### 1.2 样品采集与测试方法

研究区土壤主要受到煤炭开采活动、酸性矿山废水排放、煤矸石堆积以及粉煤灰等多种因素影响, 其污染源较为复杂。在现场踏勘和调查的基础上, 共采集 34 个土壤样品, 选取远离临涣沉陷区的农田土壤样品作为对照样点共 5 个; 在工业园区的南部、西部农田分别采集土壤样品共 12 个; 在沉陷积水区的东南方向的农田区域采集土壤样品共 9 个; 在沉陷积水区西南侧堆积的矸石山附近采集土壤样品共 8 个, 并根据土壤污染源的差异将土壤样品划分为 3 个区域 (固废堆积区 8 个、农田土壤区 21 个和对照区 5 个), 具体样点位置分布见图 1。每一个区域都采集  $0\sim 20 \text{ cm}$  的表层土壤, 装入密封袋保存, 并作标记和定位, 避免后续过程中土样交叉污染。采回实验室后, 混合后利用四分法取样, 进行自然风干, 挑出残根与杂物后, 碾碎研磨过筛, 测其土壤的基本理化性质以及硫含量。

土壤基本理化性质的测定: 主要包括有机质 (OM)、总碳 (TC)、总氮 (TN) 和 pH。OM 参照《国家标准》(GB 9834—1988) 标准, 采用重铬酸钾-硫酸法测定; TC 利用元素分析仪, 采用的是高温燃烧的杜马斯法测定土壤所有形态 C 值; TN 参照《国家标准》(GB 11894—89), 采用 AA3 型连续流动分析仪测定; pH 值采用电位法测定, 水土比  $2.5:1.0$ ; 有机硫由总硫 (TS) 与硫酸盐的差值获得, 硫酸盐采用重量法测定; 土壤 TS 含量的测定

采用全自动多功能碳硫提取仪 (HCS-218)。

### 1.3 数据处理

运用 Origin 2018 软件对土壤硫酸盐和理化特征数据进行作图, 再采用 SPSS 17.0 软件对土壤硫酸盐和理化特征进行 Pearson 相关性统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤的理化特征

淮北临涣矿区周边农田土壤的基本理化性质的测试结果如表 1 所示。土壤 pH 值变化范围为 5.05 ~ 8.12, 平均值为 6.24, 其变异系数 (CV) 为 15.22%, 属于弱变异性, 土壤 pH 较低, 整体呈弱酸性, 且受矿区影响较严重的区域 (固废堆积区、农田土壤区) 酸性环境更显著。土壤中 OM 值变化范围为 13.52 ~ 79.24 g·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 42.61 g·kg<sup>-1</sup>, CV 为 45.20%, 属于中等变异性, 研究区有机质区域差异明显, 固废堆积区土壤有机质含量 (57.23 g·kg<sup>-1</sup>) 和农田土壤区土壤有机质含量 (40.69 g·kg<sup>-1</sup>) 分别是对照区土壤有机质含量 (27.27 g·kg<sup>-1</sup>) 的 2.10 倍和 1.49 倍, 矿区内煤矸石主要以绿页岩和煤页岩为主, 含碳量较多, 在风化作用下会导致周围土壤中有机质含量升高, 从而导致两种土壤中有机质含量差异性较大, 有机质增加能提高土壤中阳离子交换能力从而增大土壤肥力。土壤 OM 是土壤肥力与土壤养分的重要指标, 研究区土壤 OM 的平均值处于土壤营养分级的一级标准<sup>[8]</sup>, 说明土壤养分较为丰富; TN 值变化范围为 3.69 ~ 6.25 g·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 4.96 g·kg<sup>-1</sup>, 其 CV 为 13.37%, 属于弱变异性, 土壤 TN 的平均值处于土壤营养分级的一级标准<sup>[8]</sup>; TC 值变化范围为 38.08 ~ 76.79 g·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 50.08 g·kg<sup>-1</sup>, 其 CV 为 18.11%, 属于弱变异性。

### 2.2 土壤重金属含量特征

研究区表层土壤重金属含量测试结果如表 2 所示。土壤中 Cu 含量变化范围为 21.52 ~ 133 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 37.79 mg·kg<sup>-1</sup>; Zn 含量变化范围为 155 ~ 282 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 220 mg·kg<sup>-1</sup>; Cd 含量变化范围为 0.02 ~ 0.64 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 0.24 mg·kg<sup>-1</sup>; Cr 含量变化范围为 75.68 ~ 145 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 106 mg·kg<sup>-1</sup>; Ni 含量变化范围为 11.15 ~ 47.56 mg·kg<sup>-1</sup>, 其平均值为 32.08 mg·kg<sup>-1</sup>; Pb 含量变化范围为 4.45 ~ 34.82 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 16.22 mg·kg<sup>-1</sup>; As 与 Hg 的含量变化范围分别为 2.85 ~ 18.25 mg·kg<sup>-1</sup> 和 0.01 ~ 0.08 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值分别为 9.57 和 0.04 mg·kg<sup>-1</sup>。研究区土壤中 Ni、Pb、As 和 Hg 含量处于正常水平, 其 Cu、Cd 和 Cr 均高于对照点

和淮北市土壤背景值<sup>[9]</sup>, 土壤中 Zn 含量高于背景值, 但低于对照点。

表 1 临涣土壤基本理化特征

土壤来源	变量	最大值	最小值	平均值
固废堆积区	OM/ (g·kg <sup>-1</sup> )	79.24	20.42	57.23
	pH	7.77	5.05	5.92
	TC/ (g·kg <sup>-1</sup> )	51.25	41.94	48.29
	TN/ (g·kg <sup>-1</sup> )	6.25	3.99	5.00
农田土壤区	OM/ (g·kg <sup>-1</sup> )	74.74	13.52	40.69
	pH	8.12	6.16	6.21
	TC/ (g·kg <sup>-1</sup> )	76.79	38.08	50.62
	TN/ (g·kg <sup>-1</sup> )	6.07	3.69	4.94
对照区	OM/ (g·kg <sup>-1</sup> )	32.14	18.87	27.27
	pH	7.48	5.25	6.85
	TC/ (g·kg <sup>-1</sup> )	67.56	41.43	50.65
	TN/ (g·kg <sup>-1</sup> )	6.12	4.60	4.96

表 2 土壤重金属含量描述统计

变量	最大值	最小值	平均值	对照点土壤值	淮北市土壤背景值
Cu	133.00	21.52	37.79	27.49	22.13
Zn	282.00	155.00	220.00	323.00	76.82
Cd	0.64	0.02	0.24	0.16	0.08
Cr	145.00	75.68	106.00	40.50	70.78
Ni	47.56	11.15	32.08	33.85	32.34
Pb	34.82	4.45	16.22	10.73	30.87
As	18.25	2.85	9.57	19.01	7.80
Hg	0.08	0.01	0.04	0.03	0.05

表 3 临涣煤矸石与粉煤灰各形态硫含量

样品编号	硫含量 (空气干燥基, wt. %)			
	硫酸盐硫	硫化铁硫	有机硫	全硫
GS1	0.03	0.04	0.09	0.16
GS2	0.04	0.06	0.08	0.18
GS3	0.03	0.31	0.13	0.47
GS4	0.02	0.37	0.12	0.51
FH1	1.05	0.12	0.14	1.31
FH2	0.55	0.11	0.11	0.77

### 2.3 煤矸石和粉煤灰中各形态硫含量特征

煤矸石与粉煤灰样品中硫含量的测试结果如表 3 所示。研究区采集的煤矸石样品全硫含量的变化范围为 0.16% ~ 0.51%, 煤矸石中以硫化铁硫为主, 其次是有机硫和硫酸盐硫, 其中硫含量较低的是风化程度较高的样品。粉煤灰样品中未经风化的全硫含量为 1.31%, 经风化后的粉煤灰样品全硫含量为

0.77%，其粉煤灰中硫的主要形态是硫酸盐硫。煤矸石和粉煤灰样品风化后损失的硫以其他形式进入土壤、水体和大气，造成了环境不同程度的污染。

表 4 临涣土壤各形态硫含量

Table 4 Concentrations of sulfur fractions of soil in Linhuan ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

土壤来源	指标	最大值	最小值	平均值
固废堆积区	TS	447.90	108.30	263.64
	有机硫	409.65	83.74	231.44
	无机硫	61.56	15.12	32.20
农田土壤区	TS	298.10	95.30	142.25
	有机硫	265.98	61.92	114.89
	无机硫	38.98	15.89	27.36
对照区	TS	105.20	60.70	85.86
	有机硫	71.65	39.82	61.05
	无机硫	41.70	13.76	24.81

## 2.4 土壤中各形态硫含量特征

土壤中硫的来源相对复杂，除成土母质与大气沉降这些典型因素之外，矿山开采、灌溉用水以及施肥活动等都会增加土壤中硫的含量。临涣矿区土壤中硫含量如表 4 所示。研究区土壤 TS 含量变化范围为  $60.70 \sim 447.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为  $162.52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，且 CV 为 59.36%，属于高变异性，说明土壤 TS 极易受外部环境干扰。其中，有机硫含量变化范围为  $39.82 \sim 409.65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为  $133.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，占 TS 的 82.05%，无机硫含量变化范围为  $15.12 \sim 61.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为  $29.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，仅占 TS 的 17.95%。

## 3 讨论

### 3.1 土壤硫酸盐空间分布特征差异

土壤硫酸盐主要指的是植物根系吸收土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的那部分无机硫，主要分为水溶态和吸附态两种形态。自然界中植物生长所需的硫源主要来自大气中的  $\text{SO}_2$  和土壤中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。但植物仅仅依靠大气中的  $\text{SO}_2$  提供的硫源不足以维持其正常的生长发育。因此，植物根系从土壤中吸收的硫酸盐也尤为重要。

研究区常年堆放有煤矸石、粉煤灰等煤的附属物，这些附属物中硫元素极易通过风化、淋滤等自然因素作用进入土壤中，再通过土壤系统中硫的自然循环，造成了表层土壤硫酸盐含量在空间上的分布差异显著。研究区土壤硫酸盐含量变化范围为  $11.08 \sim 59.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为  $25.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，占 TS 的 15.62%，其比例较大。水平空间上总体呈现

出靠近矿区污染源的农田土壤硫酸盐含量较高、远离矿区污染源较低的空间分布格局。土壤硫酸盐含量偏高的分布在固废堆积区和农田土壤区，主要受到区域内含有硫化物的煤矸石、粉煤灰以及农业灌溉的影响，空间上研究区土壤硫酸盐具体表现为固废堆积区>农田土壤区>对照区（图 2）。其中，固废堆积区硫酸盐含量略高于农田土壤区，表明工业园区内煤矸石、粉煤灰等含硫化物对土壤硫酸盐的影响高于农业灌溉。对于同一污染源区域来说，固废堆积区样点差异最为显著，最大值出现在受煤矸石影响较严重的样点 6 上，最小值落在受煤矸石影响较弱的样点 28 上；其次是农田土壤区样点差异也较为显著，硫酸盐含量偏高值出现在受农田灌溉较近的样点 7、12 和 13 上，偏低值出现在受农田灌溉较远的样点 11、19 和 23；仅仅在对照区的样点并未出现明显差异。总体来说，硫酸盐含量偏高主要来自矿区内大量煤矸石以及粉煤灰经自然过程作用对土壤环境的直接影响造成的。

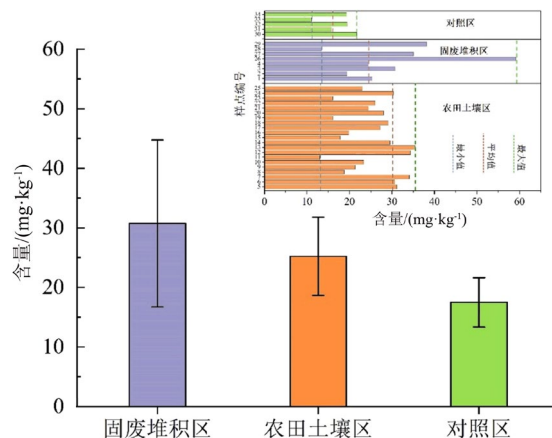


图 2 临涣表层土壤硫酸盐的含量

Figure 2 Concentrations of sulfate fractions of soil in Linhuan

### 3.2 土壤硫酸盐与环境因子关系

**3.2.1 硫酸盐与有机质相关性分析** 土壤 OM 作为土壤的重要组成部分，源于动、植物残体和微生物分解，也是影响土壤硫的主要因素之一。研究区土壤 OM 含量较高，其有利于土壤硫酸盐的积累。相关性分析表明（图 3）：研究区表层土壤 OM 与硫酸盐呈显著正相关 ( $r = 0.51, P < 0.01$ , 图 3 (d))，且不同分区土壤 OM 与硫酸盐相关性差异显著。农田土壤由于下渗过程遭受长期水淹，常为还原环境，土壤中好氧细菌分解 OM 行为受阻，OM 分解速度降低，导致 OM 积累，也有利于土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附过程<sup>[10]</sup>。这一现象在表层土壤更为常见，这是因为表层土壤 OM 含有较多的氮、硫官能团。OM 对土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附主要表现出它在粘粒表面具有质子化能力，

使得粘粒内部的正电荷表面化,从而具有更容易吸附土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  能力<sup>[11]</sup>。研究区内煤矸石等含硫矿物以绿页岩和煤页岩为主,含碳量较多,进入农业土壤后使有机质含量升高,有机质增加能提高土壤中

阳离子交换能力从而增大对土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附能力,也造成土壤硫酸盐区域差异较为明显主要原因之一。

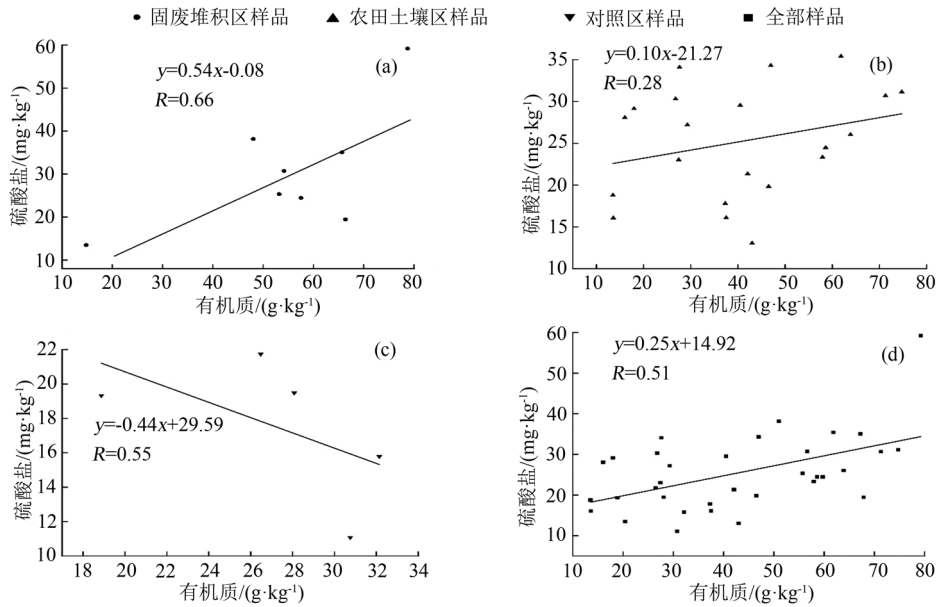


图 3 土壤有机质与硫酸盐的相关性

Figure 3 Correlations between soil sulfate and organic matter

**3.2.2 硫酸盐与 pH 相关性分析** 土壤 pH 作为土壤基本理化性质之一,是判别土壤酸碱性的重要指标。研究表明,研究区土壤 pH 值偏低,呈弱酸性。这主要是矿区内酸性矿山废水、煤矸石以及粉煤灰等含硫物质,长期暴露在空气中,使黄铁矿和硫化亚铁氧化产生硫酸,通过下渗、地表径流、灌溉进入土壤环境中,导致土壤酸化。土壤中硫素的吸附一般发生在低 pH 土壤环境,土壤 pH 越低,其所含的铁铝氧化物和高岭土越多,对硫素的吸附也越强烈<sup>[12]</sup>。相关性分析表明(图 4):土壤 pH 与硫酸盐呈显著负相关( $r = -0.44$ ,  $P < 0.01$ , 图 4 (d)),且不同分区土壤 pH 与硫酸盐相关性差异显著,这是由于 pH 会影响土壤中硫化物的赋存形态<sup>[13]</sup>,在弱酸性条件下,当 pH 值越高,土壤硫氧化和有机硫矿化速率越快,矿化过程中释放大量可被植物直接利用的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,植物和作物吸收后导致其减少。研究表明<sup>[14]</sup>,当 pH = 3 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附性最大,之后随着 pH 的升高而下降;当 pH 超过 6.5 时,吸附作用不再强烈,弱碱性土壤中  $\text{PO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  都会与  $\text{SO}_4^{2-}$  形成竞争性的阳离子结合,降低了  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附性,进而导致硫酸盐占比下降。土壤 pH 也影响着酶的活性大小,硫酸盐是土壤硫循环中有机硫矿化过程的产物,此过程含有众多的酶类参与,其中最重要的是芳基硫酸酯酶,它主要通过水解土壤中有有机硫的硫酯键释放出

硫酸盐,而土壤 pH 显著影响着这些酶的活性从而决定有机硫矿化时释放硫酸盐过程<sup>[15]</sup>。

**3.2.3 硫酸盐与其他因子的分析** 土壤 TN 是衡量土壤营养平衡的重要指标,也是影响土壤有机硫矿化成硫酸盐的重要因素之一。研究表明(图 5 (b)),土壤硫酸盐与 TN 的相关性较弱( $r = -0.30$ ,  $P < 0.05$ ),这主要与研究区土壤质地类型和地表植物的吸收有关。陈冰冰等<sup>[16]</sup>研究黄河口碱蓬湿地土壤中指出土壤的总氮含量高时,其耐高盐分微生物活性也较高,在一定程度上会促进土壤有机硫的矿化过程;童晓雨等<sup>[17]</sup>在对闽江河口鳊鱼滩湿地培养试验研究中指出,在厌氧和非厌氧环境中,培养初期土壤含氮较高,微生物对环境的适应能力较好,活性也较高,有机硫矿化量较大。研究结果(图 5 (a))显示,土壤 TC 与硫酸盐的相关性不显著( $r = 0.26$ ,  $P > 0.05$ ),但是土壤碳与硫之间存在密切的关联。C/N 是土壤氮矿化能力的重要指标,我国土壤 C/N 在 11<sup>[18]</sup>。研究区土壤 C/N 均值在 9.66 ~ 10.24 之间,可能是土壤微生物分解有机质过程受阻导致的。土壤 C/S 值在硫的地球化学过程中有着重要的指示意义,在土壤系统中, C/S 值可以很好地指示土壤硫的转化方向,一般分为固定过程和矿化过程<sup>[14]</sup>。近些年的相关研究发现<sup>[3,14]</sup>,国内外土壤 C/S 值差异并不显著,总体上土壤硫都处于高度矿化过程。研



究区土壤 C/S 值较低(平均值为 108.15),表明研究区土壤硫仍然处于矿化过程,矿区土壤 C/S 值相比其他土壤较低,这可能与主要是土壤碳的输入途径有关,土壤碳的来源较为复杂,主要与植被分布特征密切相关,研究区植被类型偏少,其地表凋落物

较少,不利于土壤有机残体降解成有机物质,土壤碳的来源可能受到一定程度抑制。另外,研究区内堆积成山的煤矸石和粉煤灰等固体废弃物,在长期的淋溶、风化过程,都会造成土壤硫素的积累。

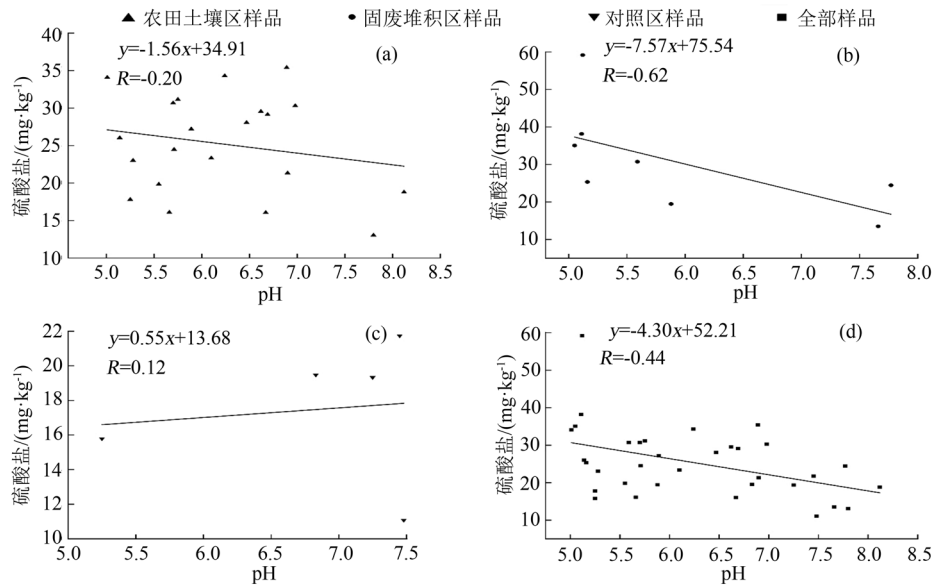


图 4 土壤 pH 与硫酸盐的相关性

Figure 4 Correlations between soil pH and organic matter

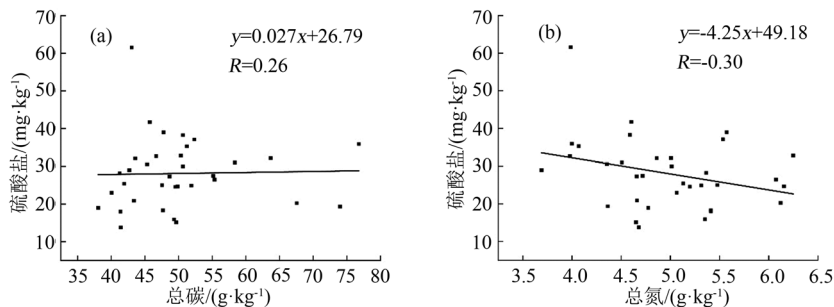


图 5 土壤硫酸盐与总碳 (a)、总氮 (b) 的相关性

Figure 5 Correlations between soil sulfate and total carbon (a) and total nitrogen (b)

研究区土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Cr 含量分别为淮北市土壤背景值的 1.52 倍、2.86 倍、3.00 倍和 1.50 倍,其结果已造成生态环境严重污染。高浓度的重金属离子会影响土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  迁移与转化过程。由于矿区土壤一般常呈酸性环境,高难度的重金属会提高  $\text{SO}_4^{2-}$  的共沉淀。其中  $\text{Cd}^{2+}$  会提高土壤中矿物与  $\text{SO}_4^{2-}$  的结合力,从而增加矿物对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量。在酸性环境条件下,高浓度 Cd 会促进金属离子与  $\text{SO}_4^{2-}$  形成三元复合体。土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  也受到  $\text{Cu}^{2+}$  的影响,高浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  会提高  $\text{SO}_4^{2-}$  的稳定性以及吸附能力<sup>[19]</sup>。土壤硫的氧化还原过程,对土壤硫的形态转化具有重要意义。在氧化还原条件下,土壤硫具有  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^0$  和  $\text{H}_2\text{S}$  多种形态,这些硫形态的转化与氧还原电

位密切相关。当氧化还原电位在  $-75 \sim 150 \text{ mV}$  时<sup>[20]</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{S}^0$  会进行还原反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ 。当氧化还原电位在  $-100 \sim -240 \text{ mV}$  时,  $\text{SO}_4^{2-}$  可被大量还原,当氧化还原电位为  $-240 \text{ mV}$  时,反应速率最高,生成的  $\text{H}_2\text{S}$  会在土壤环境中发生各种转化,如被重新氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,与有机物反应生成有机硫以及与土壤中重金属离子反应生成金属硫化物,这类金属硫化物活性较低,能在缺氧环境中长期存在。

## 4 结论

研究区土壤中 TS 含量变化范围为  $60.70 \sim 447.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,平均值为  $162.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,其 CV 为 59.36% 较高,表明研究区土壤 TS 受外界环境影响

的程度较大。

土壤硫酸盐含量变化范围为 11.08 ~ 59.18 mg·kg<sup>-1</sup>, 平均值为 25.38 mg·kg<sup>-1</sup>; 在空间特征上土壤硫酸盐含量分布表现为固废堆积区>农田土壤区>对照区; 表明固废堆积区内煤矸石、粉煤灰等含硫化物进入土壤后, 造成土壤硫酸盐含量升高, 且影响程度高于农业灌溉。

土壤硫酸盐与 OM 呈显著正相关关系, 主要与研究区内煤矸石等含硫矿物以绿页岩和煤页岩为主, 含碳量较多, 其表层土壤 OM 含有氮、硫官能团较多有关; 土壤硫酸盐与 pH 呈负相关关系, 与研究区土壤 pH 值低, 其所含的铁铝氧化物和高岭土较多, 对硫素的吸附作用越强烈; 土壤 C/S 值较低(平均值为 108.15), 表明研究区土壤硫处于矿化过程以及硫素在矿区土壤有机质含量较高。

### 参考文献:

- [1] PIOTROWSKA-DŁUGOSZ A, SIWIK-ZIOMEK A, DŁUGOSZ J, et al. Spatio-temporal variability of soil sulfur content and arylsulfatase activity at a conventionally managed arable field[J]. *Geoderma*, 2017, 295: 107-118.
- [2] KÖLBL A, MARSCHNER P, MOSLEY L, et al. Alteration of organic matter during remediation of acid sulfate soils[J]. *Geoderma*, 2018, 332: 121-134.
- [3] KOUR S, ARORA S, JALALI V K, et al. Soil sulfur forms in relation to physical and chemical properties of midhill soils of north India[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 2010, 41(3): 277-289.
- [4] 易琼, 唐拴虎, 黄旭, 等. 碱性材料对修复与改良酸性硫酸盐土壤障碍因子的研究[J]. *土壤*, 2016, 48(6): 1277-1282.
- [5] 黄巧义, 唐拴虎, 黄旭, 等. 广东省酸性硫酸盐水稻土作物产量的主要限制因子分析[J]. *植物营养与肥料学报*, 2016, 22(1): 180-191.
- [6] 陈星, 郑刘根, 姜春露, 等. 安徽淮北临涣矿区地表水水化学及硫氢氧同位素组成特征[J]. *地球与环境*, 2019, 47(2): 177-185.
- [7] 付天岭, 吴永贵, 李江, 等. 灭菌处理对不同氧化还原环境下含硫煤矸石中污染物释放的影响[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(6): 1-7.
- [8] 全国土壤普查办公室. 中国土壤[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998: 356.
- [9] TIAN F, ZHU S G. Assessment on the environment risk of heavy metals in the soil of Anhui Province (China) by pollution index method[J]. *Adv Mater Res*, 2013, 864/865/866/867: 793-796.
- [10] MICHAEL P S, FITZPATRICK R, REID R. The role of organic matter in ameliorating acid sulfate soils with sulfuric horizons[J]. *Geoderma*, 2015, 255/256: 42-49.
- [11] 仇荣亮, 吴箐, 尧文元. 南方土壤硫酸根吸附解吸影响因素研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2001, 40(4): 88-92.
- [12] YANG C F, LU G N, CHEN M Q, et al. Spatial and temporal distributions of sulfur species in paddy soils affected by acid mine drainage in Dabaoshan sulfide mining area, South China[J]. *Geoderma*, 2016, 281: 21-29.
- [13] 罗曼琳, 窦添元, 向秋洁, 等. 重庆农田土壤硫分布特征及其影响因素[J]. *农业资源与环境学报*, 2019, 36(3): 287-297.
- [14] 刘潇潇, 王钧, 曾辉. 中国温带草地土壤硫的分布特征及其与环境因子的关系[J]. *生态学报*, 2016, 36(24): 7919-7928.
- [15] CHEN H, LIU J, LI D J, et al. Controls on soil arylsulfatase activity at a regional scale[J]. *Eur J Soil Biol*, 2019, 90: 9-14.
- [16] 陈冰冰, 孙志高. 黄河口碱蓬湿地土壤硫矿化特征对外源氮输入响应[J]. *生态学报*, 2021, 41(3): 1032-1041.
- [17] 童晓雨, 孙志高, 陈冰冰, 等. 2018年冬季闽江河口鳊鱼滩湿地互花米草分布区土壤有机硫矿化特征[J]. *湿地科学*, 2020, 18(5): 613-622.
- [18] LIU J X, FANG X, TANG X L, et al. Patterns and controlling factors of plant nitrogen and phosphorus stoichiometry across China's forests[J]. *Biogeochemistry*, 2019, 143(2): 191-205.
- [19] 杨成方. 金属硫化物矿区稻田土壤中硫素的迁移转化及次生硫酸盐矿物中重金属的溶出机制[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [20] MANSFELDT T. Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols[J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2004, 167(1): 7-16.