植物营养与肥料学报 2014,20(6):1534-1544
Journal of Plant Nutrition and Fertilizer doi: 10.11674/zwyf.2014.0624

酸性硫酸盐土的形成、特性及其生态环境效应

黄巧义[1,2], 唐拴虎[1*], 卢 瑛[2], 张发宝[1], 杨少海[1]
(1 广东省农业科学院农业资源与环境研究所,农业部南方植物营养与肥料重点实验室,
广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室,广州 510640; 2 华南农业大学资源环境学院,广州 510642)

摘要: 酸性硫酸盐土(ASS)是全球沿海周边广泛分布的土壤种类,其铁、硫元素的生物地球化学过程在全球物质循环过程中具有重要地位,但 ASS 也是最低质的土壤类型之一。ASS 成土母质常形成于富含有机质、海水浸泡的江口、海湾等热带亚热带滨海环境,经异化细菌还原海水硫酸盐而形成四方硫铁矿(FeS)、硫复铁矿(Fe_3S_4)、黄铁矿(FeS_2)等多种还原态 Fe-S 矿物沉淀物。ASS 成土母质形成过程中的生物活动、化学反应相当活跃,还原态 Fe-S 矿物沉淀物将环境中游离的金属、稀土元素以及痕量元素固定下来,实现海水净化、金属富集作用。因自然条件变化或者人为干扰等影响,ASS 成土母质中的还原态 Fe-S 矿物被氧化而形成 ASS。富含还原性硫化铁矿物的成土母质经一系列复杂反应,被氧化形成氢氧化铁、酸、硫酸盐等最终产物,同时伴生多种铁、硫生物中间产物,以及强酸土壤环境。强酸环境下,铝、镉、锰、砷、铬等有毒金属的活性大幅提高,而磷、钾、锌、硼等必需营养元素含量显著降低,严重危害实地动植物生长。另一方面,ASS 中的酸和活化的重金属随雨水、径流、毛细管等途径进入河流、地下水,威胁周边生态安全。目前,ASS 的形成机理已基本被揭示,以及 ASS 发育过程中的生态环境效应已基本清晰。然而,我国早期学者主要关注 ASS 的铁、铝、硫含量水平,以及 ASS 发育农田的改良应用,对于 ASS 的发育过程、生态功能及风险等尚未形成系统的认识。近年来,随着耕地面积不断萎缩,开发改良 ASS 等低产田块是提高我国粮食产量水平的重要措施。因此,为了合理开发利用 ASS,尽量降低 ASS 的生态风险,亟需对 ASS 的形成机理、发育过程、土壤特性、生态环境效应进行全面综述。本文首先对 ASS 的形成条件与过程进行综述,进一步梳理了 ASS 中硫的演变和铁的地球化学过程,并着重阐述了 ASS 的酸性特点,最后对 ASS 的生态环境效应进行了讨论。结合我国研究现状,展望了进一步研究 ASS 的主要问题,旨在为科学开发和利用酸性硫酸盐土提供参考。

关键词: 酸性硫酸盐土; 成土过程; 铁; 硫; 酸; 生态效应
中图分类号: S151 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2014)06-1534-11

Formation, characteristics and ecological effects of acid sulfate soil

HUANG Qiao-yi[1,2], TANG Shuan-hu[1*], LU Ying[2], ZHANG Fa-bao[1], YANG Shao-hai[1]
(*1 Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture/Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation Guangzhou 510640, China; 2 College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China*)

Abstract: Acid sulfate soil (ASS) is one of the nastiest soils in the word because of its strong acidity. Fe and S biogeochemical cycling in ASS plays an important role in global material recycling. The parent materials of ASS are often form tropical and subtropical estuary, bay and other coastal environment, where is submerged and rich in organic matter. Dissimilation bacteria reduce seawater sulfate to form mackinawite(FeS), greigite(Fe_3S_4), pyrite (FeS_2) and other reduced Fe-S sediments. Sedimentation of reduced Fe-S minerals coprecipitates free metals, rare earth elements and trace elements in the environment, purifies seawater and enrichs metals. ASS is formed through oxidation of reduced Fe-S minerals in soils by natural process or anthropogenic interventions. The oxidation of Fe-S minerals ultimately results in products such as Fe-hydroxides, acidity and sulfate, involves a series of complex reactions, with several Fe and S intermediate and strong acidic soil. In strong acid soils, the mobilities of Al, Cd,

收稿日期: 2013-10-08 **接受日期:** 2013-12-30
基金项目: 国家公益性(农业)行业专项"南方低产水稻土改良技术研究与示范"(201003016)资助。
作者简介: 黄巧义(1985—),男,广东汕头人,助理研究员,主要从事养分管理与土壤修复研究。E-mail: huangqiaoyi@hotmail.com
* 通信作者 E-mail: 1006339502@qq.com

Mn, As, Cr and other potentially toxic metals are significantly high, while the bioavailabilities of P, K, Zn, B and other essential nutrients are significantly low, which adversely affects animal and plant growth. On the other hand, the mobilised acid and toxic elements can enter nearby waterways and groundwater through rain, runoff, seepage and other ways, threatening the surrounding ecological security. The formation mechanism of ASS has been disclosed, and its ecological effect has been understood. In the early studies, Chinese researchers have focused on concentrations of iron, aluminum and sulfur in ASS and the remediation and applications of ASS farmland, few studies on the developmental processes, the ecological functions and risks of ASS are conducted. Recently, as arable land shrinking, improving the yields of ASS and other low-yielding fields become important measures to increase China's grain production. For the rational exploit and utilize of ASS with minimum ecological risks, the formation mechanism, soil development, soil characteristics and ecological effects of ASS are reviewed. The forming condition and development of ASS were summarized, sulfur dynamics and geochemistry and partitioning of iron in ASS were presented, and the distinctive acid characteristics of the soil were discussed. The perspectives of ASS in China were proposed to provide references for full unitilization of ASS.

Key words: acid sulfate soil; soil-forming process; iron; sulfur; acid; ecological effect

酸性硫酸盐土(Acid Sulfate Soil, ASS)是指发育于硫化物矿物成土母质的土壤,或者受硫化物矿物风化、酸化影响的土壤[1]。WRB 系统[2]将 pH 为3.5～5,上层为含硫层(水溶性硫酸盐含量大于0.05%,且土层厚度大于 15 cm),且硫化物成土母质位于地表以下 100 cm 深度内(干土含硫 0.75%以上,且土层厚度大于 15 cm)的土壤归类为 ASS。也有学者认为,当硫化物成土母质出现在 150—200 cm 深度土层中,也可导致硫化物发生氧化,形成 ASS[3]。ASS 地区常见耐酸型指示作物,如红树林、灯芯草牧草等[4]。野外鉴定中,表层含硫层土壤常为浅黄色且具黄色黄钾铁矾或黄棕色施氏矿物结核,土壤 pH 低于 4.0;含硫化物成土母质的土层在湿润状态下呈金黄光泽,pH 为6.0～7.0,常伴有臭鸡蛋气味,颜色不稳定,暴气后常变黑,经过氧化氢氧化后,能使 pH 值降低至2.5[2]。尽管 ASS 面积较小,但因多分布于人口密集、经济发达、土地资源紧缺的热带、亚热带滨海三角洲地区,显著危害水产养殖、种植业和城市发展,使该类土壤备受关注[5-7]。据统计,全球约有 17～24 M hm^2的 ASS,其中,约6.50 M hm^2 在亚洲,4.50 M hm^2 在非洲,3.00 M hm^2在澳洲,3.00 M hm^2 在拉丁美洲,其余零星分布于欧洲(以芬兰和瑞典为主)和北美[1,5-6]。我国 ASS 面积约 0.11 M hm^2,主要分布在广东、广西、海南、福建等地区,其中广东省分布面积最大,约占总面积的 60% 左右[8]。现已明确 ASS 的发生、发育及其对生态系统的危害严重,已有部分国家制定了相关的法律法规指导约束该类土壤的开发利用[9-13]。20 世纪初我国已有学者关注 ASS 的环境危害,并在 50 年代开始鉴定、研究 ASS,针对其成土过程、理化特征和改良利用等方面做了大量的工作[14-16]。但是,目前国内对 ASS 的发育过程、环境危害等尚未形成系统的认识,以致盲目、不合理开发利用,造成 生态破坏等问题。本文拟从 ASS 的形成条件、发育过程及其环境危害等进行综述,为科学认识和合理利用 ASS 提供借鉴。

1　ASS 的形成条件和过程

ASS 形成过程中的铁(Fe)、硫(S)生物地球化学循环,在全球物质循环过程中具有重要地位,一直是人们关注的热点[17]。ASS 的成土母质为富含还原性硫化物的沉淀物,当硫化物被氧化后形成硫酸及一系列次生铁矿物。ASS 成土过程中包含 还原性硫化物(硫化铁为主)沉淀物成土母质的形成,以及成土母质的氧化两个关键阶段[1,18]。发育完全的 ASS 土壤剖面上,常呈现两种性质截然不同的土层,下层富含黄铁矿的中性土壤(还原环境),也称潜在酸性硫酸盐土(Potential Acid Sulfate Soils, PASS),上层富含黄铁矿氧化产物的酸性土壤(氧化环境),也称实际酸性硫酸盐土(Actual Acid Sulfate Soils, AASS)[18-19]。

1.1　ASS 成土母质的形成条件与过程

ASS 成土母质的形成环境须具备有机质含量高、咸水及厌氧环境三个条件。江口、海湾、潮汐带等富含有机质、海水浸泡的自然环境是 ASS 成土母质形成的典型景观[6,18,20]。在该厌氧淀积环境下,硫酸盐还原菌大量分解有机物质的同时将海水中的 SO_4^{2-} 还原形成 H_2S,H_2S 与孔隙水和沉积物中

的 Fe^{2+} 及 Fe 的氢氧化物反应，最终以各种硫化铁形式形成沉淀物淀积下来[1,18,21]。因此，ASS 通常分布于滨海地区，或者由古代海岸线演变而来的内陆区域[6]。

还原态 Fe-S 矿物沉淀物形成过程中，最早合成的 Fe-S 矿物是纳米颗粒大小的四方硫铁矿(FeS)[22]，其 Fe∶S = 1∶1[23]，有 H_2S 和 HS 两条形成途径(反应式 1 和 2)[24]。固态四方硫铁矿在弱氧化条件下，由 O_2 和 S^0 氧化形成硫复铁矿(Fe_3S_4)[25-26]，然而该转化过程的反应机理及动力学仍不明了[25]。四方硫铁矿和硫复铁矿稳定性差，被称为亚稳定态硫化亚铁矿物[27]，自然条件下很快转化为热力学稳定性更好的黄铁矿(FeS_2)[28]。该过程也可通过两条途径实现，详见反应式 3 和 4[29-31]。该过程中，固态的亚稳定态硫化亚铁矿物需转化为溶解态[25-26]，当海水中 SO_4^{2-} 含量较低，或者环境中活性铁含量较大，都将阻碍亚稳定态硫化亚铁向黄铁矿转化，使土体中仍保留少量的亚稳定态硫化亚铁($FeS_{1.1}$)[32]。

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ \quad [1]$$

$$Fe^{2+} + 2HS \rightarrow Fe(HS)_2 \rightarrow FeS + H_2S \quad [2]$$

$$FeS_{1.1}(\text{代表亚稳定态硫化亚铁矿物}) + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2(\text{完全厌氧条件}) \quad [3]$$

$$FeS_{1.1} + S_n^{2-} \rightarrow FeS_2 + S_{n-1}^{2-}(\text{半氧化条件}) \quad [4]$$

1.2 ASS 成土母质的氧化

形成于还原条件的 ASS 成土母质，因自然条件变化或者人为干扰等影响，使其环境氧化还原电位提高，ASS 成土母质被氧化而形成 ASS[1,33]。例如，北欧地区因均衡性地壳上升及农用埋管排水的综合作用使全新世形成的富含还原态 Fe-S 矿物的成土母质被氧化形成了 ASS[34]；泰国曼谷平原则因海岸线的变迁而形成带状 ASS[6]。而干旱是导致塞尔维亚、几内亚(比绍)等非洲国家 ASS 发育形成的主要因素[6]。

ASS 成土母质接触氧气后，还原态硫化铁类矿物[亚稳定态硫化亚铁矿物($FeS_{1.1}$)和黄铁矿(FeS_2)]发生氧化反应，其反应式为 5 和 6[32,34]。$FeS_{1.1}$的反应动力学较快，而黄铁矿慢[34]。溶解态 O_2 和 Fe^{3+} 是该反应主要的氧化剂，最初氧化产物为元素硫(S^0)[32,35-36]。$FeS_{1.1}$ 和 FeS_2 被氧化的过程中，形成多种形态硫、铁矿物，并产生硫酸、H^+，最终形成酸性极强、生长障碍因素多及生态危害大的 ASS[18,34,37]。

$$10FeS_{1.1}(\text{代表亚稳定态硫化亚铁矿物}) + 24O_2 + 26H_2O \rightarrow 10Fe(OH)_3 + 11H_2SO_4 \quad [5]$$

$$4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H_2SO_4 \quad [6]$$

1.3 红树林与 ASS

生长红树林的海涂环境是 ASS 发育的典型景观环境[4,38]，红树的硫含量达到 0.2%～0.5%，显著高于其他灌木，红树林残体埋藏土层常伴随含硫层的出现，发育于红树林的 ASS 中硫含量较非红树林生长地区高[39-40]。因此，国内早期学者认为 ASS 中硫主要是通过红树植物对海水、沉积物中硫的吸收利用过程而富集，且将 ASS 定义为由红树林残体埋藏后发育的土壤[41-42]。然而调查表明，滨海红树林沉积物中的硫以硫化铁硫为主，有机硫次之，硫酸盐含量最低[43]，而黄铁矿和有机硫的生成、富集主要因红树林生态景观提供大量有机质及良好沉积微环境，为硫酸盐还原菌提供良好生存条件[43-45]。因此，红树林并非是形成 ASS 的必需景观。我国学者早期一直认为酸性硫酸盐土是由红树林环境形成的特殊土壤[41]，以致低估了酸性硫酸盐土的面积及危害[14]。

2 ASS 中硫的演变

2.1 ASS 中硫矿物的动态变化

黄铁矿及亚稳定态硫化亚铁矿物经一系列复杂化学和生物反应，形成氢氧化铁、酸、硫酸等最终产物，该过程实为硫代硫酸盐、连四硫酸盐、连多硫酸盐和亚硫酸盐等多种硫化合物的动态平衡、转化[32]。Boman 等[32]根据 ASS 不同土层含硫矿物组分及氧化还原条件的不同，将剖面分为下层潜在酸性硫酸盐土(PASS)、实际酸性硫酸盐土(AASS)以及 PASS 与 AASS 之间的过渡带(TZ)，并总结了各土层主导的硫矿物转变途径，详见反应式(7～13)。

$$4FeS + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S^0 \quad [7](\text{PAS})$$

$$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2 \quad [8](\text{PAS})$$

$$4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 16H^+ + 8SO_4^{2-} \quad [9](\text{PASTZ})$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 16H^+ + 2SO_4^{2-} \quad [10](\text{ASTZ})$$

$$12FeS_2 + 33O_2 + 30H_2O + 4K^+ \rightarrow 4KFe_3(SO_4)_2 + 60H^+ + 16SO_4^{2-} \quad [11](\text{AS})$$

$$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \rightarrow 3FeOOH + K^+ + 2SO_4^{2-} +$$

$3H^+$ [12](AS)

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$ [13](AS)

PASS 的氧化还原电位低,只有热力学稳定性较差的 $FeS_{1.1}$ 能被氧化,生成氢氧化铁和元素硫 S^0,尚无酸形成,土壤 pH 仍较高,反应式为 7[46]。在该 pH 条件下,元素硫 S^0 又能与土壤中残余的 $FeS_{1.1}$ 反应,形成黄铁矿(反应式 8)[29,47]。接近 PASS 的 TZ 区域,氧化还原电位仍较低,只有少量黄铁矿被完全氧化(反应式 9),生成硫酸根及氢氧化铁,但该反应速度缓慢,不能使土体酸化[48-50]。而接近上层 AASS 的 TZ 区域,土壤 pH 下降到 4.5 以下,Fe^{3+} 溶解度提高,成为黄铁矿氧化反应的主要氧化剂,进一步加快黄铁矿氧化(反应式 10)[32,50]。同时,在该 pH 条件下,嗜酸氧化亚铁硫杆菌催化 Fe^{2+} 氧化形成 Fe^{3+},加快催化该氧化反应;但当 pH 下降到 3.5 以下时,大部分释放出的 Fe^{3+} 被水结合,形成氢氧化铁沉淀[3,51]。AASS 中黄铁矿氧化产生大量硫酸,但大部分被淋溶出土体,当土壤进一步酸化(pH 低于 4.0),硫酸根与 Fe、K、Na 等元素形成黄钾铁矾[$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$][52] 和施氏矿物[$Fe_8O_8(OH)_6SO_4$][53],尤以黄钾铁矾最普遍,其形成过程为反应式 11[52]。黄钾铁矾和施氏矿物最终被水化形成针铁矿(FeOOH),同时释放出硫酸和酸(反应式 12)[53-55]。开垦耕种的 ASS 土壤上,常表施石灰,能中和土壤部分酸并生成石膏(反应式 13)[32]。

2.2 ASS 中各种硫形态含量

ASS 中硫中间产物的含量受 pH 和氧化还原电位影响,但随着氧化程度加深,各种硫中间产物含量逐渐减少,最终将都转化为硫酸[32,36]。PASS 中以还原性硫为主:FeS_2-S(黄铁矿)、酸挥发性硫化物-AVS(主要为亚稳定态硫化物,四方硫铁矿(FeS))、硫复铁矿(Fe_3S_4)及非晶形 FeS、元素硫(S^0)以及少量有机硫(Org-S)[26-27,32]。调查表明,PASS 中各种还原性硫含量构成分别为 FeS_2-S 1%~4%、AVS 0.01%~0.6%、S^0 含量较低[56-57]。随着 PASS 氧化过程的进行,AVS 逐渐转化为 FeS_2-S,AVS/FeS_2-S 比例降低[27],因此,年代久远的硫化物沉淀物中还原性硫化物以 FeS_2-S 为主。同时,温度、水分状况也影响 AVS 向 FeS_2-S 转化的速率[58-59]。王建武等[60]、钟继洪[61]对广东沿海 ASS 调查表明,红树林潮滩盐土等现代黄铁矿形成环境及部分 ASS 水稻土的上层土壤中黄铁矿硫所占比例均较大。随着氧化还原电位提高,还原性硫占总硫的比例不断降低,相反,SO_4-S 的比例不断提高[32,34,62]。AASS 中还原性硫大部分已被氧化,形成硫酸根,大部分被淋洗出土壤,少量以黄钾铁矾、石膏、施氏矿物及其他吸附或游离态硫酸根形式存在于土壤中[32]。

3 ASS 中铁(Fe)的地球化学动态

3.1 ASS 中铁矿物的转化

ASS 以 Fe-S 矿物为主,铁(Fe)的地球化学变化过程是 ASS 重要的反应,显著影响其他金属和类金属的形态、分布及有效性[51,62-63]。ASS 成土母质中的 Fe-S 矿物中黄铁矿(FeS_2)含量最大,其次还有少量白铁矿(FeS_2),同时还有多种一硫化铁(其化学计量式为 $FeS_{1.09-1.11}$),主要有四方硫铁矿($FeS_{0.94}$)、硫复铁矿(Fe_3S_4)及非晶形硫化铁[63-65]。在滨海还原环境中,最初形成的 Fe-S 矿物是一硫化铁,其被认为是黄铁矿形成的必要先导,其形成过程参见反应式 14,其中 SO_4^{2-} 和有机质含量是主要限制因子[65]。一硫化铁在环境温度条件下通过聚硫化物途径或硫化氢途径转化为黄铁矿(反应式 15 和 16)[54,66]。黄铁矿接触氧气后发生氧化反应,常以反应式 17 表示。然而,该过程实际上包含了水合、水解、氧化及生物催化等一系列复杂的生物地球化学过程,其氧化速率受温度、pH、Eh、相对湿度以及黄铁矿的表面积等因素的影响[67-68]。Johnston 等[68]总结得到黄铁矿氧化过程,如图 1 所示。该过程使土壤强烈酸化,且黄铁矿氧化释放出来的 Fe 大部分以各种 $Fe^{3+/2+}$ 矿物被固定下来,包括亚稳定态羟基硫酸盐,例如淡黄色的黄钾铁矾矿物{[K, H_3O, Na]$Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$}和施氏矿物[$Fe_8O_8(OH)_6SO_4$],以及氢氧化物,例如针铁矿(α-FeOOH)和水铁矿[$Fe_5O_3(OH)_9$][53,67]。

$$4FeOOH_{(s)} + 4SO_4^{2-} + 9CH_2O + 8H^+ \rightarrow 4FeS_{(s)} + 9CO_2 + 15H_2O$$ [14]

$$FeS_{1.1(s)} + H_2S_{(aq)} \rightarrow FeS_{2(s)} + H_{2(g)}$$ [15]

$$FeS_{1.1(s)} + S_{n+1(aq)}{}^{2-} \rightarrow FeS_{2(s)} + S_{n(aq)}{}^{2-}$$ [16]

$$FeS_{2(aq)} + 3.75O_{2(g)} + 3.5H_2O_{(1)} \rightleftharpoons Fe(OH)_{3(s)} + 2H_2SO_{4(aq)}$$ [17]

$$Fe_8O_8(OH)_6SO_4 + 2.5H_2O \rightarrow 8FeOOH + 1.25SO_4^{2-} + 2.5H^+$$ [18]

$$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \rightarrow K^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O$$ [19]

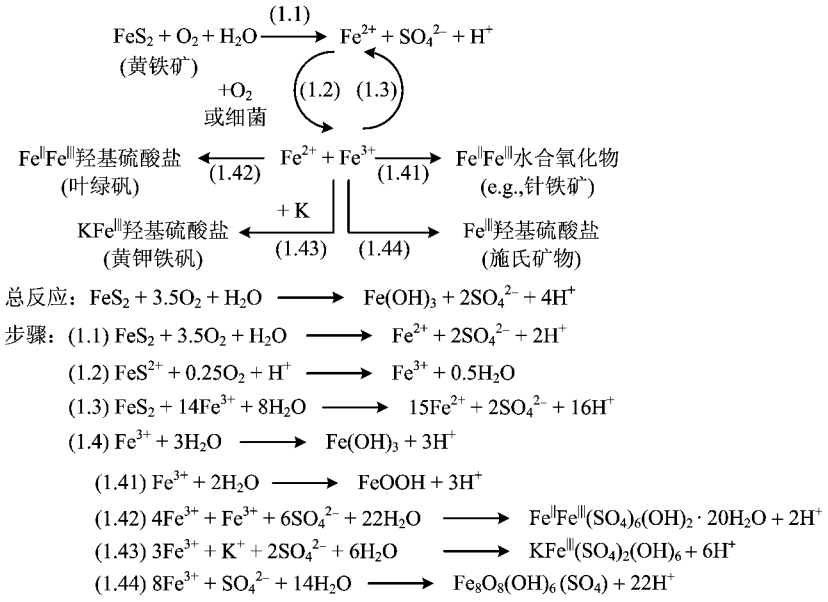

图1 黄铁矿氧化途径及可能产物

Fig.1 Steps in pyrite oxidation and possible secondary Fe minerals that may form as weathering products

施氏矿物是在强酸(pH 2.5～4.5)、SO_4^{2-} 含量高的环境下形成,常出现于沿海低地 ASS 近表面淀积物,在氧化条件下转化为针铁矿(反应式 18),大量释放出 H^+,进一步降低土体 pH 值[69];而在还原条件下,细菌诱导施氏矿物中的 Fe^{3+} 还原,释放出 Fe^{2+}、SO_4^{2-} 和碱基,提高土体 pH 值[55]。黄钾铁矾常被作为 ASS 熟化条件的矿物指标,其活性主要受 pH 值影响。pH 在 3.5 左右时水解速度最慢,pH 升高或降低均加快其水解[68,70]; pH <3.5 时,黄钾铁矾的溶解速度随着 H^+ 的活度提高而提高,同时消耗 H^+,提高土体 pH 值(反应式 19); pH >3.5 时,黄钾铁矾与 OH^- 反应,形成水铁矿、赤铁矿及针铁矿[70]。

3.2 ASS 中各种铁矿物含量

ASS 成土母质形成环境中,超过 80% 的 Fe 被固定为黄铁矿[63],PASS 中黄铁矿含量也能达到 40%～85% 左右[60-61,71]。ASS 土壤剖面中离土表越近,氧化还原电位越高,黄铁矿氧化程度越提高,土体酸度越高;当土壤酸度达到一定条件时,黄铁矿氧化释放出的 Fe 形成黄钾铁矾矿物;近表土强酸条件下形成施氏矿物等简单晶格 Fe^{3+} 矿物[53,63,72]。

Claff 等[71] 将 ASS 中铁的形态划分为"交换态—酸溶态—有机结合态—结晶氧化物—黄铁矿—残余态"六种形态。ASS 成土母质中的铁以"酸溶态"、"黄铁矿"、"残余态"为主,随着氧化及酸化程度的提高,"黄铁矿 - Fe"降低而"酸溶态 - Fe"则提高,同时"结晶氧化物 - Fe"也有一定增加[63]。澳大利亚东部的 ASS 土壤的上层含硫层和下层硫化物层中"交换态铁"含量均非常低,占铁总量的比例均小于 1%,大部分的铁以"酸溶态"的形式存在(40%～60%);其他形态铁矿物含量因土层不同而变化,下层土壤中"黄铁矿 - Fe"约占 35% 左右,但上层土壤仅有 2% 左右;"酸溶态 - Fe"则相反,下层土壤约 40%,上层土壤提高到 60%;残余态也表现出随着土层上升逐渐增加趋势;其他几种形态变化较小[71]。

4 ASS 的酸特性

ASS 对周边环境的影响主要来源于土体置换出的酸,因此,了解 ASS 中酸的释放过程是了解其环境危害的关键环节[73]。ASS 随着氧化还原电位的提高,黄铁矿氧化程度提高,释放出的酸呈逐渐提高的趋势。还原状态的 PASS,仅形成少量的 H^+ 和 SO_4^{2-},且还原条件使部分 SO_4^{2-} 重新被还原固定;TZ 土层中黄铁矿氧化程度提高,1 个分子黄铁矿氧化能形成 4 个分子 H^+ 和 2 个分子 SO_4^{2-};AASS 土层中 1 个分子黄铁矿氧化能形成 16 个分子 H^+ 和 2 个分子 SO_4^{2-},土壤酸化强烈;然而,表土淋洗强烈、酸中和缓冲能力较强,pH 值反倒有所提高[32]。因此,大部分 ASS 的 pH 值随着深度降低,呈现先降低后提

高“S”趋势[9,32,74]。我国早期学者对滨海 ASS 调查表明,其 pH 值在 3.2 至 5.5 之间,交换性酸和水解性酸的量很大,在 0.2 至 10.5 cmol/kg 和 5.0 至 31.0 cmol/kg;随着氧化程度加深,黄铁矿最高含量层、pH 值最低层、交换性酸和水解性酸最高含量层均呈下移趋势[75]。土壤含水量是影响 ASS 氧化酸化的重要因素,干燥和湿润均减弱酸化效果;当土壤含水量接近田间持水量时,酸化作用最强[76]。

澳大利亚 2 ~ 3 M hm^2 的 ASS,约含有 1 B T Fe-S 矿物,当其氧化时,可产生 1.5 ~ 1.6 B T 硫酸[7],若以此推算,我国 0.11 M hm^2 酸性硫酸盐土,约含有 4.48 M T Fe-S 矿物,将会产生 6.80 M T 硫酸,时刻威胁着周边生态环境。澳大利亚昆士兰自 1976 年将 ASS 土壤排水落干种植甘蔗,导致 720 K T 硫酸被释放出来,使周边河流 Al、Zn、Fe 和 As 浓度提高,及大面积土地被酸化[77]。目前,排水落干后的 ASS 农田仍以每年 H_2SO_4 0.5 ~ 3.4 T/hm^2 的速率释放出酸[78]。然而,并不是黄铁矿氧化产生的酸性物质均能被置换出来,土壤中的碱性物质和土壤各种酸缓冲机制将消耗、固定大量的酸。这种被暂时吸持的酸主要可以分为交换性酸、质子化的可变电荷颗粒运载的酸、碱性硫酸盐矿物储存的酸三大类[79]。单纯 pH 值不能反映 ASS 的酸状态,应结合分析土壤交换性酸、总实在酸、总潜在酸以及土壤本身的酸中和能力[15,80-82]。试验表明,去离子水只能浸提出少量的酸,因此,若不超过土壤缓冲能力范围,ASS 流失到环境中的酸量并不大[73]。然而,1985 年澳大利亚新南威尔士州一场暴雨,从 ASS 冲洗出约 1 K T 硫酸,致方圆 23 公里的土地在 18 个月内寸草不生[7]。因此,储藏于 ASS 中的酸是威胁周边环境的一个重大隐患,暴雨及长期强降雨均可提高硫酸的释放量。

5　ASS 的生态环境效应

ASS 的物理化学和生物学特性变化大,是地球上最复杂的生态系统之一[83]。红树林 ASS 生态系统的生产力水平较高,对全球海洋沉积物中有机物质的贡献超过 10%[84],还发挥着净化大气及水体污染、保护近海生物多样性、保护沿海堤岸及当地居民安全等生态功能[85]。同时,ASS 中硫元素地球化学循环也较活跃,厌氧沉积环境促进海水中 SO_4^{2-} 转化为黄铁矿等稳定的晶形矿物[46,55];而氧化环境中,还原性硫化物被氧化,形成游离态硫酸根[32]。因此,ASS 在全球碳、硫元素地球化学循环中具有重要意义。

淹水还原环境下,由于存在硫化物、有机物质,有利于 ASS 形成金属硫化物和金属含量较高的有机复合物,将游离的金属固定下来,实现海水净化[86-87]。在氧化环境下,ASS 严重酸化,Al、Cd、Mn、Ni、As 等有毒金属及类金属大量活化[88-93],另一方面,P、Ca、Mg、Zn、Cu、K、B 等生物生长必需营养元素被固定或流失[58,94-96],严重毒害实地植物、动物生长。同时,酸根离子和有毒金属及类金属随水经渗漏、侧流等途径进入周边水系,酸化污染周边水体环境[15,97-99],及水系周边生态系统[73,100]。另外,淹水环境中因潮汐、作物根系作用以及生物扰动等影响,也会发生氧化反应,使还原性硫化物发生氧化,释放出酸根离子和金属或类金属,进而污染海水环境、危害滨海生物[101-104]。因此,ASS 生态系统在不同环境条件扮演着环境金属和类金属净化者和污染者的双重角色,而从土壤学家的角度出发,ASS 主要是环境污染源。

5.1　ASS 中有毒金属和类金属的活性及流失风险

据报道,欧洲 ASS 中 Al 的溶解率和转移率大幅提高,使周边河流中 Al 含量偏高[97]。ASS 中 Co、Ni、Zn、Cd 和 Mn 的较大部分存在于硫酸盐中[105],当硫酸盐因氧化还原电位和土壤酸度提高而氧化风化溶解时,这些金属也被活化[97]。大量溶解的 Co、Ni、Zn、Cd 和 Mn 被淋溶出土体,污染周边河流,尤其在强降雨季节,河道中金属浓度超过当地背景值的 50 倍[97,106-107]。据估算,芬兰因 ASS 土壤释放到环境中的 Al、Co、Ni、Zn、Cd 和 Mn 金属高于工业排放量 10 ~ 100 倍[97]。ASS 中 Cr 的溶解性较低,其活性受酸的影响较小,但在强酸(pH 2.5 ~ 3.5)环境中,Cr 的移动性也将加强[97]。

ASS 产生的酸性离子以及活化的有毒金属和类金属随地表径流、侧渗、淋溶等途径进入地下水、周边河流,污染水体质量[11,51,94,97,100,108-109]。ASS 影响周边水体生态,一方面因水体本身受污染,导致水生生物生长受害,影响水产养殖[13,78,97],且以受污染水灌溉、饮用等用途的农户,其身体健康也将受到威胁[6,7,110];另一方面,污染水的流动、利用,进一步将污染扩大到周边环境,加上金属的移动性及生物累积效应,致使 ASS 的污染区域不断扩大。因此,ASS 作为一个潜在或现有的环境隐患,若开发不当将引发严重的生态环境问题[6]。

ASS 导致的 Fe、Al、Mn、Cd 等重金属的污染已有目共睹[13,89,90,111-112],而且有些改良措施虽然

中和了土壤酸性且固定 Al、Mn、Ni 和 Zn 等潜在的有毒金属,但却导致 As 和 Fe 的活化[13,113]。同时,Fe-S 矿物对痕量元素的生物有效性影响显著,已有研究表明,ASS 中 Fe 矿物的转化影响土壤中稀土元素的含量及分布[114],同时,受 ASS 影响的江河沉淀物中,痕量元素的含量及活性明显较高[115-116]。

5.2 ASS 对实地及周边生物的影响

ASS 对植物生长的毒害不仅因低 pH 的直接影响,还与 Al、Fe 等金属离子活化的毒害作用有关[117],同时,P、Ca、Mg、Zn、Cu、K、B 等营养元素有效性低、土壤结构差等因素均限制了植物的生长[6,118]。我国受 ASS 影响的水稻产量远低于全国平均水平,印度尼西亚、泰国、几内亚比绍、斯里兰卡等国家 ASS 稻区的产量也较低[6]。更有甚者,因长期酸害影响,植被无法生存,土表裸露[119]。据调查,ASS 上牧草、橡树的 Co、Ni、Mn 含量均较常规值高[97,120]。但 Fältmarsch 等发现 ASS 中重金属淋溶流失的比例较大,仅少量被土壤上生长的包菜吸收,因此,重金属对实地植物的影响相对较小[121]。有研究表明,受 ASS 影响的奶牛的牛奶中 Al 含量明显偏高,但动物体内金属含量与 ASS 的关系尚不清晰[97]。

受 ASS 影响的水域中水生苔藓体内 Al、Cu、Fe 含量显著高于常规值[97]。澳大利亚东部受 ASS 影响的流域常发生大规模鱼类死亡事件,其原因主要归结于强酸和金属离子含量高[122]。另一方面,鱼类蛋黄、卵子形成和产卵的过程受到该恶劣环境干扰而导致繁殖失败,使部分鱼类绝种灭亡[122],同时,离子调节系统和器官呼吸作用受到破坏使鱼类行为失常[97]。Faltmarsch 等[97]认为 ASS 可能还影响区域的老人痴呆症、帕金森等神经性疾病和心血管疾病的发生率。有学者对澳大利亚 ASS 土地上的房地产开发后的表土、粉尘及水样调查表明,其金属含量及活性均在生态临界值以内[7]。Hinwood 等[110]调查 ASS 区域居民尿液、脚趾甲及头发中重金属累积情况,结果表明 Al、As、Cd、Pb、Cu 及 Zn 的含量并不高。ASS 对人类身体健康的影响已逐渐引起学者的关注,但目前相关证据尚不确凿。

6 展望

1) ASS 中 Fe-S 演变、循环一直是人们关注的热点。因沉积微环境下各种条件的不同,黄铁矿形成途径、形态不一致,不同来源、形态的黄铁矿发育的过程也有所差异。我国前期学者对发育于红树林景观的 ASS 研究较多,忽视了非红树林海滨沼泽地带 Fe-S 矿物的形成和累积,亟需加强该方面探讨,以更好规划该问题土壤。该方面应进一步探讨 ASS 发育过程中不同来源、形态的黄铁矿对土壤各种理化性状的影响。

2) ASS 的形成及发育过程中,Fe-S 矿物的转化显著影响着其他金属元素的固定、活化、溶解等一系列地球化学过程。其中黄铁矿形成过程中重金属的富集、黄铁矿氧化过程中重金属的活化是国内外研究热点。近些年,国外有学者开始关注 ASS 对稀土元素、痕量元素的影响,但国内尚无相关报道。

3) 尽管我国 ASS 的面积高达 0.11 M hm^2,但是从学术界到社会上,对其了解、认识仍处于表面的危害性。曾有部分学者进行过探讨,但均没有深入到机理层面上,而社会上对该类土壤概念模糊,只注重其生产应用,忽视了其潜在的环境危害、及产品安全性的考量。在我国大量的 ASS 被改造成水稻田,采用适当的改良、排水措施能保证相当的产量收成,被认为是 ASS 利用的有效途径。然而,ASS 开垦种稻后,相应的农艺措施对土壤酸、重金属的影响如何,其对周边河流、环境、居民的影响如何,甚至稻谷的安全性均有待进一步评估。

参 考 文 献:

[1] Dent D L, Pons L J. A world perspective on acid sulphate soils [J]. Geoderma, 1995, 67: 263-276.

[2] IUSS Working Group WRB. World reference base for soil resources 2006[M]. Rome, Italy: World Soil Resources Reports No. 103. FAO, 2006.

[3] Österholm P, Åström M. Spatial trends and losses of major and trace elements in agricultural acid sulphate soils distributed in the artificially drained Rintala area, W. Finland [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(9): 1209-1218.

[4] 章家恩. 酸性硫酸盐土的景观诊断及时空分布与演替模式[J]. 土壤与环境, 1999, 8(2): 144-147.
Zhang J E. The landscape diagnosis and their spatial and temporal patterns of distribution and succession of acid sulphate soils[J]. Soil and Environmental Sciences, 1999, 8(2): 144-147

[5] Andriesse W, van Mensvoort M E F. Acid sulfate soils: distribution and extent[A]. Lal R. Encyclopedia of Soil Science [M]: Boca Raton: CRC Press, 2006. 14-19.

[6] Ljung K, Maley F, Cook A *et al.* Acid sulfate soils and human health—a millennium ecosystem assessment [J]. Environment International, 2009, 35: 1234-1242.

[7] Ljung K, Maley F, Cooka A. Canal estate development in an acid sulfate soil implications for human metal exposure[J]. Landscape and Urban Planning, 2010, 97: 123-131.

[8] 章家恩. 酸性硫酸盐土的酸害暴发机制及其环境影响[J]. 热带地理, 1999, 19(2): 137-141.

Zhang J E. The process of acid hazards in acid sulfate soils and its environmental effects[J]. Tropical Geography,1999, 19(2): 137-141

[9] Gröger J, Proske U, Hanebuth T J J *et al.* Cycling of trace metals and rare earth elements (REE) in acid sulfate soils in the plain of reeds, vietnam[J]. Chemical Geology, 2011, 288: 162-177.

[10] Lin C. Acid sulfate soils in Australia: characteristics, problem and management[J]. Pedosphere, 1999, 9: 289-298.

[11] Nyberg M E, Österholm P, Nystrand M I. Impact of acid sulfate soils on the geochemistry of rivers in south-western Finland[J]. Environment Earth Science, 2012, 66: 157-168.

[12] Smith J, van Oploo P, Marston H *et al.* Spatial distribution and management of total actual acidity in an acid sulfate soil environment, McLeods Creek, northeastern NSW, Australia[J]. Catena, 2003, 51: 61-79.

[13] Toivonen J, Österholm P. Characterization of acid sulfate soils and assessing their impact on a humic boreal lake[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 110: 107-117.

[14] Lin C. Could acid sulfate soils be a potential environmental threat to estuarine ecosystems on the south China coast? [J]. Pedosphere, 1999, 9(1): 53-59.

[15] Lin C. Analytical methods for environmental risk assessment of acid sulfate soils: A review[J]. Pedosphere, 2001, 11(4): 301-310.

[16] 章家恩, 骆世明, 王建武. 酸性硫酸土研究现状与发展趋向[J]. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(4): 309-313.
Zhang J E, Luo S M, Wang J W. The present situation and trends in the research of acid sulphate soils[J]. Tropical and Subtropical Soil Sciencs, 1998, 7(4): 309-313

[17] Zopfi J, Bottcher M E, Jφrgensen B B. Biogeochemistry of sulfur and iron in Thioploca-colonized surface sediments in the upwelling area of central Chile[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(3): 827-843.

[18] Fanning D S, Rabenhorst M C, Balduff D M *et al.* An acid sulfate perspective on landscape seascape soil mineralogy in the U. S. Mid-Atlantic region[J]. Geoderma, 2010, 154: 457-464.

[19] Wilson B P. Elevations of sulfurous layers in acid sulfate soils: What do they indicate about sea levels during the Holocene in eastern Australia? [J]. Gatena, 2005, 62: 45-46.

[20] Keene A F, Johnston S G, Bush R T *et al.* Effects of hyper-enriched reactive Fe on sulfidisation in a tidally inundated acid sulfate soil wetland[J]. Biogeochemistry, 2011, 103: 263-279.

[21] Berner R A. Sedimentary pyrite formation[J]. American Journal of Science, 1970, 268: 1-23.

[22] Wolthers M, Van Der Gaast S J, Rickard D. The structure of disordered mackinawite[J]. American Mineralogist, 2003, 88: 2007-2015.

[23] Rickard D, Griffith A, Oldroyd A *et al.* The composition of nanoparticulate mackinawite, tetragonal iron (Ⅱ) monosulfide [J]. Chemical Geology, 2006, 235(3-4): 286-298.

[24] Rickard D. Kinetics of Fe-S precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(21): 4367-4379.

[25] Richard D, Luther G W. Chemistry of iron sulfides[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 514-562.

[26] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS)[J]. Marine Chemistry, 2005, 97(3-4): 141-197.

[27] Morse J W, Rickard D. Chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulfide[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 131A-136A.

[28] Morse J W, Cornwell J C. Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments[J]. Marine Chemistry, 1987, 22: 55-69.

[29] Butle I B, Böttcher M E, Rickard D *et al.* Sulfur isotope partitioning during experimental formation of pyrite via the polysulfide and hydrogen sulfide pathways: implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite isotope records[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 228(3-4): 495-509.

[30] Rickard D. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (Ⅱ) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125℃: the rate equation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(1): 115-134.

[31] Rickard D, Luther G W. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (Ⅱ) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125℃: the mechanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(1): 135-147.

[32] Boman A, Åström M, Frojdo S. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage[J]. Chemical Geology, 2008, 255: 68-77.

[33] Nelson V G. Formation of acid sulfate soil and its implications to brackishwater ponds[J]. Aquacultural Engineering, 1995, 44(4): 297-316.

[34] Boman A, Frojdo S, Backlund K *et al.* Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfidemain[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 1268-1281.

[35] Silverman M P. Mechanism of bacterial pyrite oxidation[J]. Journal of Bacteriology, 1967, 94(4): 1046-1051.

[36] Ward N J, Sullivan L A, Fyfe D M *et al.* The process of sulfide oxidation in some acid sulfate soil materials[J]. Australian Journal of Soil Research, 2004, 42(4): 449-458.

[37] Le T M H, Collins R N, Waite T D. Influence of metal ions and pH on the hydraulic properties of potential acid sulfate soils[J]. Journal of Hydrology, 2008, 356: 261-270.

[38] 杨萍如, 何金海, 刘腾辉. 红树林及其土壤[J]. 自然资源学报, 1987, 2(1): 32-37.
Yang P R, He J H, Liu T H. Mangrove and its soil[J]. Journal of Natural Resources, 1987, 2(1): 32-37.

[39] Lin C, Melville M D. Mangrove soil: a potential contamination source to estuarine ecosystems of Australia[J]. Wetlands, 1992, 11: 68-75.

[40] 林慧娜, 傅娇艳, 吴浩, 等. 中国主要红树林湿地沉积物中硫的分布特征及影响因素[J]. 海洋科学, 2009, 33(12): 79-82.
Lin H N, Fu J Y, Wu H *et al.* Distribution and influential

factors of sulfur in mangrove wet-lands in China[J]. Marine Sciences, 2009, 33(12): 79-82.

[41] 龚子同, 张效朴. 中国的红树林与酸性硫酸盐土[J]. 土壤学报, 1994, 31(1): 86-93.
Gong Z T, Zhang X P. Mangroves and acid sulfate soils in China [J]. Acta Pedologica Sinica, 1994, 31(1): 86-93.

[42] 黄宇年, 陆发熹. 广东咸酸田土壤硫化学研究[J]. 土壤学报, 1988, 25(2): 101-109.
Huang Y N, Lu F X. A study on the sulfur chemistry of acid sulfate paddy soils of Guangdong Province[J]. Acta Pedologica Sinica, 1988, 25(2): 101-109.

[43] 廖家隆, 姚素平, 丁海. 滨海红树林泥炭沉积物中硫的赋存特点及其控制因素[J]. 高校地质学报, 2008, 14(4): 620-630.
Liao J L, Yao S P, Ding H. The characteristics and controlling factors of sulfur in the sediments of coastal Mangrove peat[J]. Geological Journal of China Universities, 2008, 14(4): 620-630.

[44] 张汝国. 珠江口红树林硫的累积和循环研究[J]. 热带亚热带土壤科学, 1996, 5(2): 67-73.
Zhang R G. Study on sulphur accumulation and cycling in mangrove forest in Pear River mouth [J]. Tropical and Subtropical Soil Science, 1996, 5(2): 67-73

[45] 桑树勋, 刘焕杰, 施健. 海南岛红树林泥炭中硫及其成因研究[J]. 煤田地质与勘探, 1993, 21(1): 12-17.
Sang S X, Liu H J, Shi J. Study of sulphur and its genesis in mangrove peats of Hainan Island [J]. Coal Geology & Exploration, 1993, 21(1): 12-17.

[46] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A. Reduced inorganic sulfur speciation in drain sediments from acid sulfate soil landscapes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 888-893.

[47] Bush R T. Micromorphology and mineralogy of iron sulfides in acid sulphate soils: Their formation and behaviour [D]. New South Wales: PhD dissertation University of New South Wales, 2001.

[48] Bloomfield C. Acidification and Ochre formation in Pyritic soil [A]. Dost H. Proceedings of the international symposium on acid sulphate soil [C]: Wageningen, The Netherlands: ILRI Publication, 1973, 2: 40-51.

[49] Evangelou V P, Zhang Y L. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1995, 25 (2): 141-199.

[50] Nordstrom D L. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals[A]. Kittrick J A, Fanning D S, Hosner L R. Acid sulfate weathering[M]. Madison: Soil Science Society of America Special Publication, 1982. 37-56.

[51] Sohlenius G, Öborn I. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation[J]. Geoderma, 2004, 122(2-4): 167-175.

[52] Breemen N V. Genesis, morphology, and classification of acid sulfate soils in coastal plains[A]. Kittrick J A, Fanning D S, Hosner L R. Acid sulfate weathering [M]. Madison: Soil Science Society of America Special Publication, 1982, 95-108.

[53] Sullivan L A, Bush R T. Iron precipitate accumulations associated with waterways in drained coastal acid sulfate landscapes of eastern Australia [J]. Marine and Freshwater Research, 2004, 55(7): 727-736.

[54] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A. Sedimentary iron geochemistry in acidic waterways associated with coastal lowland acid sulfate soils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 5455-5468.

[55] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A *et al.* Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 4456-4473.

[56] Backlund K, Boman A, Fröjdö S. An analytical procedure determination of sulphur species and isotopes in boreal acid sulphate soils sediments [J]. Agricultural and Food Science, 2005, 14: 70-82.

[57] Breemen N V. Soil forming processes in acid sulphate soils [A]. Drost H. Acid sulphate soil [M]. Wageningen, The Netherlands: International Institute for land Reclamation and Improvement, 1973, 18: 66-130.

[58] Hartikainen H, Yli-Halla M. Oxidation-induced leaching of sulphate and cation from acid sulphate soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1986, 27: 1-3.

[59] 刘振乾, 王建武, 骆世明, 等. 酸性硫酸盐土中硫形态转化过程的水分制约作用[J]. 生态科学, 2002, 21(1): 68-71.
Liu Z Q, Wang J W, Luo S M *et al.* Effects of moisture on the transformation of sulfur forms in acid sulfate sois[J]. Ecology Science, 2002, 21(1): 68-71.

[60] 王建武, 骆世明. 酸性硫酸盐土中硫的形态含量分布和酸化特征[J]. 应用生态学报, 1999, 10(5): 583-588.
Wang J W, Luo S M. Characteristics of sulfur forms content distribution and its acidification of acid sulfate soils[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 1999, 10(5): 583-588.

[61] 钟继洪. 酸性硫酸盐土中的硫及其形态演变探讨[J]. 生态学杂志, 2003, 22(5): 98-101.
Zhong J H. Succession of sulfur forms in acid sulfate soils[J]. Chinese Journal of Ecology, 2003, 22(5): 98-101.

[62] Claff S R, Sullivan L A, Burton E D *et al.* Partitioning of metals in a degraded acid sulfate soil landscape, influence of tidal[J]. Chemosphere, 2011, 85: 1220-1226.

[63] Claff S R, Burton E D, Sullivan L A *et al.* Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil [J]. Chemical Geology, 2011, 286: 146-157.

[64] Bush R T, Mcgrath R, Sullivan L A. Occurrence of marcasite in an organic-rich Holocene estuarine mud [J]. Soil Research, 2003, 42(6): 617-621.

[65] Smith J, Melville M D. Iron monosulfide formation and oxidation in drain-bottom sediments of an acid sulfate soil environment[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 1837-1853.

[66] Luther G W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55 (10): 2839-2849.

[67] Bigham J M, Nordstrom D K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000, 40: 351-403.

[68] Johnston S G, Keene A F, Bush R T *et al.* Iron geochemical zonation in a tidally inundated acid sulfate soil wetland [J]. Chemical Geology, 2011, 280: 257-270.

[69] Acero P, Ayora C, Torrento C *et al.* The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 4130-4139.

[70] Madden M E E, Madden A S, Rimstidt J D *et al.* Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 91: 306-321.

[71] Claff S R, Sullivan L A, Burton E D *et al.* A sequential extraction procedure for acid sulfate soils, partitioning of iron [J]. Geoderma, 2010, 155: 224-230.

[72] Smith A M L, Hudson-Edwards K A, Dubbin W E *et al.* Dissolution of jarosite [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 3(70): 608-621.

[73] Lin C, Islam M M, Bush R T *et al.* Acid release from an acid sulfate soil sample under successive extractions with different extractants[J]. Pedosphere, 2000, 10(3): 221-228.

[74] Joukainen S, Yli-Halla M. Environmental impacts and acid loads from deep sulfidic layer of two well-drained acid sulfate soils in western Finland[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2003, 95: 297-309.

[75] 刘兆辉, 王遵亲. 我国滨海酸性硫酸盐土壤中几种不同形态的酸[J]. 土壤学报, 1992, 29(4): 401-407.
Liu Z H, Wang Z Q. Some acid forms in acid sulfate soils in coastal region of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 1992, 29(4): 401-407.

[76] 刘振乾, 王建武, 骆世明, 等. 酸性硫酸盐土酸消长的水动力机制研究[J]. 土壤学报, 2002, 39(5): 726-734.
Liu Z Q, Wang J W, Luo S M *et al.* Hydrodynamic mechanism on the change of different forms of acid in acid sulfate soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(5): 726-734.

[77] Hicks W, Bowman G R F. Environmental impacts of acid sulfate soils near Cairns, QLD[J]. CSIRO Land Water, 1999, 8.

[78] Powell B, Martens M. A review of acid sulfate soil impacts, actions and policies that impact on water quality in the Great Barrier Reef catchments, including a case study on remediation at East Trinity[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 51: 149-164.

[79] Lin C, Lancaster G, Sullivan L A *et al.* Actual acidity and its assessment in acid sulfate soils [A]. Slavich P. Proceedings of workshop on assessment and remediation of acid sulfate soils[C]. Lismore, Australia: Acid Sulfate Soil Management Advisory Committee, 2000.

[80] Lin C, Melville M D, Valetine N. Characteristics of soluble and exchangeable acidity in an extremely acidified acid sulfate soil [J]. Pedosphere, 1999, 9(4): 323-330.

[81] Lin C, O'Brien K, Lancaster G *et al.* An improved analytical procedure for determination of total actual acidity in acid sulfate soils[J]. Science of The Total Environment, 2000, 252: 57-61.

[82] 林初夏, 吴志峰. 酸性硫酸盐土的酸度类型及其测定方法[J]. 生态环境, 2003, 12(4): 505-507.
Lin C X, Wu Z F. Forms of acidity in acid sulfate soils and their determinations[J]. Ecology and Environment, 2003, 12(4): 505-507.

[83] Sherman R E, Fahey T J, Battles J J. Small-scale disturbance and regeneration dynamics in a neotropical mangrove forest[J]. Journal of Ecology, 2000, 88(1): 165-178.

[84] Dittmar T, Hertkorn N, Kattner G *et al.* Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2006, 20(1): B1012.

[85] 林鹏. 中国红树林研究进展[J]. 厦门大学学报, 2001, 40(2): 592-603.
Lin P. A review on the mangrove research in China[J]. Journal of Xiamen University, 2001, 40(2): 592-603.

[86] Zhou Y W, Zhao B, Peng Y S *et al.* Influence of mangrove reforestation on heavy metal accumulation and speciation in intertidal sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60: 1319-1324.

[87] Nath B, Birch G, Chaudhuri P. Trace metal biogeochemistry in mangrove ecosystems: A comparative assessment of acidified (by acid sulfate soils) and non-acidified sites [J]. Science of The Total Environment, 2013: 463-464, 667-674.

[88] Minh L Q, Tuong T P, van Mensvoort M E F *et al.* Contamination of surface water as affected by land use in acid sulfate soils in the Mekong River Delta, Vietnam [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 1997, 61: 19-27.

[89] Minh L Q, Tuong T P, van Mensvoort M E F *et al.* Aluminum contaminant transport by surface runoff and bypass flow from an acid sulphate soil [J]. Agricultural Water Management, 2002, 56: 179-191.

[90] Johnston S G, Keene A F, Burton E D *et al.* Arsenic mobilization in a seawater inundated acid sulfate soil [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(6): 1968-1976.

[91] 李金培. 有机无机改良剂对酸性硫酸盐土化学动力学与水稻生长的影响[J]. 华南农业大学学报, 1993, 14(1): 16-23.
Li J P. The effect of organic matter and inorganic amendnents on the chemical kinetics and the growth of rice in an acid sulphate soil[J]. Journal of South China Agricultural University, 1993, 14(1): 16-23.

[92] 刘兆辉, 王遵亲. 我国酸性硫酸盐土壤中铁锰形态转化及迁移[J]. 土壤学报, 1994, 31(4): 376-384.
Liu Z H, Wang Z Q. Transformation and movement of iron and manganese in acid sulfate soils of China [J]. Acta Pedologica Sinica, 1994, 31(4): 376-384.

[93] 王建武, 骆世明, 冯远娇. 酸性硫酸盐土中铝的形态[J]. 应用生态学报, 2000, 11(5): 735-740.
Wang J W, Luo S M, Feng Y J. Aluminum forms in acid sulfate soils[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2000, 11(5): 735-740.

[94] Åström M. Mobility of Al P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland [J]. Science of the Total Environment, 1998, 215: 19-30.

[95] Golez N V, Kyuma K. Influence of pyrite oxidation and soil acidification on some essential nutrient elements [J]. Aquacultural Engineering, 1997, 16: 107-124.

[96] Moore P A, Patrick W H. Aluminium, boron and molybdenum availability and uptake by rice in acid sulfate soils[J]. Plant and Soil, 1991, 136: 171-181.

[97] Faltmarsch R M, Åström M E, Vuori K M. Environmental risks of metals mobilised from acid sulphate soils in Finland: a literature review[J]. Boreal Environment Research, 2008, 13: 444-456.

[98] Russell D J, Helmke S A. Impacts of acid leachate on water quality and fisheries resources of a coastal creek in northern Australia[J]. Marine and Freshwater Research, 2002, 53: 19-33.

[99] Stephens F J, Ingram M. Two cases of fish mortality in low pH, aluminium rich water[J]. Journal of Fish Diseases, 2006, 29: 765-770.

[100] Hinwood A L, Horwitz P, Appleyard S *et al.* Acid sulphate soil disturbance and metals in groundwater: Implications for human exposure through home grown produce [J]. Environmental Pollution, 2006, 143: 100-105.

[101] Ferreira T, Otero X, Vidal-Torrado P *et al.* Redox processes in mangrove soils under in relation to different environmental conditions[J]. Soil Science Society of America, 2007, 71(2): 484-491.

[102] Marchand C, Allenbach M, Lallier-Vergès E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia) [J]. Geoderma, 2011, 160(3-4): 444-456.

[103] Amaral V, Cabral H N, Bishop M J. Resistance among wild invertebrate populations to recurrent estuarine acidification[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2011, 93(4): 460-467.

[104] Amaral V, Cabral H N, Bishop M J. Prior exposure influences the behavioural avoidance by an intertidal gastropod, *Bembicium auratum*, of acidified waters[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2013, 136(1): 82-90.

[105] Åström M. Partitioning of transition metals in oxidized and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments[J]. Applied Geochemistry, 1998, 13(5): 607-617.

[106] Åström M. Effect of widespread severely acidic soils on spatial features and abundance of trace elements in streams[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2001, 73: 181-191.

[107] Roos M, Åström M. Hydrogeochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland[J]. Agricultural and Food Science, 2005, 14: 24-33.

[108] Åström M, Nystrand M, Gustafsson J P *et al.* Lanthanoid behaviour in an acidic landscape [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 829-845.

[109] Macdonald B C T, White I, Åström M E *et al.* Discharge of weathering products from acid sulfate soils after a rainfall event, Tweed River, eastern Australia [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22: 2695-2705.

[110] Hinwood A, Horwitz P, Rogan R. Human exposure to metals in groundwater affected by acid sulfate soil disturbance[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2008, 55: 538-545.

[111] Lin C, Mcconchie D, Bush R T *et al.* Characteristics of some heavy metals in acid sulfate topsoils, Eastern Australia [J]. Pedosphere, 2001, 11(1): 31-37.

[112] Lin C, Melville M D. Controls of soluble Al in experimental acid sulfate conditions and acid sulfate soils[J]. Pedosphere, 1997, 7(2): 97-102.

[113] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A *et al.* Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil[J]. Chemical Geology, 2008, 253: 64-73.

[114] Welch S A, Christy A G, Isaacson L *et al.* Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 44-64.

[115] Morgan B, Rate A W, Burton E D. Trace element reactivity in FeS-rich estuarine sediments: Influence of formation environment and acid sulfate soil drainage[J]. Science of the Total Environment, 2012, 438: 463-476.

[116] Morgan B, Rate A W, Burton E D *et al.* Enrichment and fractionation of rare earth elements in FeS- and organic-rich estuarine sediments receiving acid sulfate soil drainage [J]. Chemical Geology, 2012, 308-309: 60-73.

[117] Kang D, Seo Y, Lee B *et al.* Identification and crop performance of acid sulfate soil-tolerant rice varieties[J]. The Korean Society of Crop Science, 2010, 13(2): 75-81.

[118] 臧小平, 张承林, 孙光明,等. 酸性硫酸盐土壤上施用磷矿粉对水稻养分有效性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(2): 203-207.
Zang X P, Zhang C L, Sun G M *et al.* Effect of phosphate rocks on nutrient availability of rice in acid sulphate soils[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2003, 9(2): 203-207.

[119] Rosicky M, Sullivan L, Slavich P *et al.* Factors contributing to the acid sulfate soil scalding process in the coastal flood plains of New South Wales, Australia [J]. Soil Research, 2004, 42: 587-594.

[120] Faltmarsch R, Österholm P, Greger M *et al.* Metal concentrations in oats (*Avena sativa* L.) grown on acid sulphate soils[J]. Agricultural and Food Science, 2009, 18: 45-56.

[121] Fältmarsch R, Österholm P, Gunnar J. Chemical composition of cabbage (*Brassica Oleracea* L. var. capitata) grown on acid sulfate soils[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2010, 173: 423-433.

[122] Russell D J, Preston K M, Mayer R J. Recovery of fish and crustacean communities during remediation of tidal wetlands affected by leachate from acid sulfate soils in north-eastern Australia[J]. Wetlands Ecology and Management, 2011, 19: 89-108.