

蒙脱石对不同施肥处理土壤胡敏酸 及其级分的吸附特征*

I. 蒙脱石对胡敏酸的吸附特征

王旭东 张一平 胡田田 于澄宇

(西北农业大学, 陕西杨凌 712100)

摘 要 以 17 年不同施肥处理土壤胡敏酸为材料, 研究了不同性质胡敏酸与钙饱和蒙脱石的吸附特征。结果表明, 钙饱和蒙脱石对垆土不同施肥处理胡敏酸的吸附曲线可用单表面 Langmuir 方程、双表面 Langmuir 方程以及 Freundlich 方程来描述。由单表面 Langmuir 方程计算的有机肥处理(厩肥、秸秆)胡敏酸的吸附量和吸附强度大于无肥、化肥处理。温度升高各处理胡敏酸吸附量增加, 但吸附强度下降。双表面 Langmuir 揭示, 蒙脱石对胡敏酸的吸附呈现高低两种能位的吸附。高能点位的吸附以化学吸附为主, 是吸热反应, 低能点位的吸附以物理吸附为主, 是放热反应。有机肥处理和无肥、化肥处理相比, 高能点位吸附相对减弱, 低能点位吸附相对增强。

关键词 胡敏酸 蒙脱石 吸附

中图分类号 S143.92

腐殖物质通过阴离子交换反应(非特定吸附)、配位体交换反应(特定吸附)、氢键等方式与粘土矿物形成有机—矿质复合体^[1,2], 这对土壤团聚体的形成, 土壤肥力的提高至关重要。决定粘粒—腐殖物质相互作用的主要因素是腐殖物质、粘土矿物的性质, 以及粘粒表面交换性阳离子数量、种类等, 另外还受温度、pH 值、水分等环境因素的影响^[3,4]。国外六十年代以来对土壤矿物质与腐殖物质之间的作用进行了研究^[5,6], 取得了一些有价值的结论。但往往采用一种腐殖物质如胡敏酸或富里酸, 在不同条件下(温度、pH 等)与粘土矿物作用, 而很少研究不同性质的腐殖物质与粘土矿物的作用差异。国内在 80 年代以来着重研究了有机—无机复合体的性质、物质组成, 而对腐殖物质与粘土矿物的作用机制, 如吸附特征的研究几乎还是空白^[7,8]。本文以长期不同施肥条件下土壤胡敏酸以及钙饱和蒙脱石作为研究对象, 探讨了粘土矿物对不同处理土壤胡敏酸的吸附特征。

1 材料与方法

1.1 土壤胡敏酸样品制备

以 17 年长期定位试验无肥(CK)、化肥、秸秆、厩肥四处理小区垆土耕层(0~15cm)土壤为供试土样

* 博士点基金和国家自然科学基金(39800093)资助

收稿日期: 1999-08-10; 收到修改稿日期: 2000-05-25

(各处理施肥情况及土样基本性质见已发表文章^[9]),采用文启孝方法^[10]提取制备土壤胡敏酸。

1.2 胡敏酸性质测定

胡敏酸脂肪族侧链碳测定采用 0.02mol/L KMnO_4 氧化法^[11]。其它羧基、酚羟基测定采用文启孝^[10]介绍方法。

1.3 钙饱和蒙脱石的制备

将由美国 Aldrich 公司提供的蒙脱石按土/液 = 1:20 加入 2mol/L CaCl_2 , 振荡 1 小时后静置、过夜、离心,反复 3 次,再将蒙脱石用去离子水洗至无 Cl^- ,最后烘干 (50°C) 备用。

1.4 吸附等温线测定

钙饱和蒙脱石对胡敏酸的吸附采用一次平衡法测定^[4]。即称取 8 份钙饱和蒙脱石 200mg 于 50ml 离心管中,分别加入 pH 值为 7 的不同施肥处理胡敏酸溶液(其浓度为 1mgC/ml)0、2.5、5、10、12.5、15、20、30ml,补加蒸馏水,调节每管总体积为 40ml。恒温振荡 2 小时,静置平衡 24 小时后离心,吸取上清液 20ml 测定 HA 的残留量。蒙脱石吸附胡敏酸的量等于加入胡敏酸的量减去溶液中残留量。试验重复 3 次,设置 298K、313K 两个温度条件。

1.5 吸附方程及热力学函数计算公式

(1) 单表面 Langmuir 方程

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{1}{X_m} C$$

X 表示平衡浓度为 C 时的吸附量, X_m 为最大吸附量、 K 为吸附位的吸附强度。利用 K 值可计算 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 。其公式如下:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta H^0 = -R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$

K_1 、 K_2 表示 T_1 、 T_2 温度下的 K 值

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T}$$

(2) 双表面 Langmuir 方程

$$X = \frac{X_{m1} K_1 C}{1 + K_1 C} + \frac{X_{m2} K_2 C}{1 + K_2 C}$$

X_{m1} 、 K_1 代表第一能位的最大吸附量与吸附强度

X_{m2} 、 K_2 代表第二能位的最大吸附量与吸附强度

同样利用不同温度第一能位的 K 值和第二能位的 K 值,可分别计算第一能位、第二能位的 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 。

(3) Freundlich 方程

$$\log X = \log K - \frac{1}{n} \log C$$

K 是吸附容量, $\frac{1}{n}$ 表示吸附强度, X 表示浓度为 C 时的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 不同施肥处理土壤胡敏酸的性质差异

长期不同施肥处理土壤胡敏酸的化学性质有所不同(见表 1)。与无肥处理相比,长期

施用有机肥(厩肥或秸秆),土壤胡敏酸絮凝极限值、 E_4/E_6 比值明显增大,而单施化肥有所减小。这说明长期施用有机肥,土壤胡敏酸分子量变小,芳构化度降低,分子趋于简单,而单施化肥则有相反趋势。不同处理,胡敏酸总碳变化不大,而脂肪族碳变化较大,施用厩肥和秸秆胡敏酸脂肪族碳有明显增加。和无肥、化肥处理相比,施用有机肥胡敏酸的总酸度有所降低,其主要原因是羧基含量有所降低,对于秸秆处理,酚羟基也有所增加。这与施用有机肥料,土壤有机质及时得到更新补充,其氧化程度较低有关。也与秸秆类腐解物中类木质素成分含有较多酚羟基有关^[12]。

表1 不同施肥处理土壤胡敏酸的基本性质
Table 1 Properties of humic acids with different fertilization

处理 Treatment	总酸度 Total acidity	羧基 Carboxyl	酚羟基 Phenolic hydroxyl	总碳 Total C	脂肪族碳 Fatty C	絮凝极限 Flocculation limit	E_4/E_6
	cmol/kg			g/kg		mol/L	
无肥	7.18	3.84	3.34	566	332	11	4.65
化肥	7.28	4.16	3.09	571	321	10	4.35
秸秆	6.86	3.40	3.46	569	377	14	4.90
厩肥	6.89	3.55	3.34	563	388	15	4.97

2.2 蒙脱石对不同处理土壤胡敏酸原样的吸附

不同温度下(298K、313K)钙饱和蒙脱石对不同处理(厩肥、秸秆、无肥、化肥)土壤胡敏酸的吸附等温线(见图 1A、B)显示,吸附曲线呈半抛物线状,随胡敏酸浓度增大,吸附量增加。在试验的胡敏酸浓度范围内,吸附没有达到饱和。温度由 298K 增加到 313K,蒙脱石对胡敏酸吸附量相应增大。相同浓度和温度下,蒙脱石对不同处理土壤胡敏酸吸附量的大小顺序是厩肥 > 秸秆 > 无肥 > 化肥。结合不同施肥处理土壤胡敏酸的性质差异,表明在吸附未达饱和状态下,缩合程度低,分子小的胡敏酸由于在吸附过程中扩散快,易与蒙脱石吸附点位结合,吸附量增大。这与离子交换过程是由膜扩散所控制的机制^[13]类同,也与粘土矿物主要吸附胡敏酸中低分子量部分^[14]的结论相吻合。

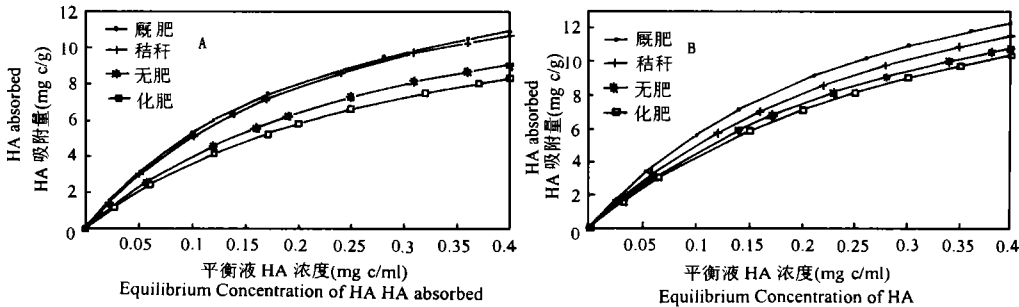


图1 不同处理胡敏酸的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of humic acids from different treatments

蒙脱石对不同处理土壤胡敏酸的吸附可用单表面 Langmuir 方程、双表面 Langmuir 方程以及 Freundlich 方程拟合,所得参数见表 2~4。

由表 2 看出,不论温度是 298K 还是 313K,钙饱和蒙脱石吸附胡敏酸用单表面

表2 蒙脱石对胡敏酸吸附的单表面Langmuir方程

Table 2 Single-surface Langmuir equation of humic acids absorption by montmorillonite

温度	处理		吸附强度	最大吸附量	相关系数
T(K)	Treat.	$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{1}{X_m} C$	Absorption strength	Maximum absorption amount	Correlation coefficient
298	厩肥	$\frac{C}{X} = 0.0126 + 0.0598C$	4.746	16.722	0.863**
	秸秆	$\frac{C}{X} = 0.0135 + 0.0594C$	4.400	16.835	0.833**
	无肥	$\frac{C}{X} = 0.0185 + 0.0636C$	3.438	15.723	0.848**
	化肥	$\frac{C}{X} = 0.0204 + 0.0686C$	3.363	14.577	0.858**
313	厩肥	$\frac{C}{X} = 0.0127 + 0.0499C$	3.929	20.040	0.852**
	秸秆	$\frac{C}{X} = 0.0147 + 0.0501C$	3.408	19.960	0.897**
	无肥	$\frac{C}{X} = 0.0165 + 0.0517C$	3.133	19.342	0.876**
	化肥	$\frac{C}{X} = 0.0175 + 0.0530C$	3.029	18.868	0.898**

Langmuir 方程计算的 K 值大小顺序皆是厩肥 > 秸秆 > 无肥 > 化肥。 K 值反映吸附物与被吸附物之间的亲和力大小即吸附强度(吸附能)。不同处理胡敏酸 K 值大小顺序说明,蒙脱石对有机肥处理胡敏酸的吸附强度大,而对无肥、化肥处理胡敏酸的吸附强度相对减小,亲和力变弱。这一方面可能与有机肥处理土壤胡敏酸分子变小,脂肪族侧链增加,和粘土矿物之间形成氢键较多有关,另一方面可能与胡敏酸分子变小,每个分子受吸附作用力较强有关(分子变小,分子截面积相对减小)。由单表面 Langmuir 方程计算的 X_m ,以及前述由等温线所得吸附量的大小顺序与 K 值大小顺序基本一致。显示在一定温度下,吸附强度大,吸附量相应增加。蒙脱石对有机肥处理(厩肥秸秆)胡敏酸的吸附,具有吸附强度和吸附量都大的特征。

温度对胡敏酸吸附具有双重影响,温度升高,吸附量及 X_m 增大,这是由于升温促进了胡敏酸与蒙脱石以价键结合的化学吸附作用;但随温度增高,被吸附的胡敏酸分子特别是通过物理吸附的胡敏酸分子动能增大,以及随吸附量增加,使得每个分子平均受到的作用力减小。导致吸附强度(K 值)降低。这表明胡敏酸被蒙脱石吸附具有化学吸附和物理吸附两种机制。不同处理间比较发现,有机肥处理的胡敏酸随温度升高 K 值下降幅度较大,这可能与该处理胡敏酸分子较小,升温使处于吸附状态的胡敏酸分子动能增加较快,从而使吸附强度降低较多有关。

表 3 双表面 Langmuir 方程参数 K 值在两种温度下均为 $K_1 > K_2$,表明第 1 能位为高能位吸附点位,第 2 能位为低能位吸附点位。高能位吸附点位随温度升高 X_m 增大,且增幅较大,秸秆、厩肥、化肥、无肥处理增加幅度分别为 40.8%、70.8%、95.7%、101.5%,同时随温度升高,其吸附强度(K_1)增大,显示该点位主要是以价键结合的化学吸附,是吸热反应。其中无肥、化肥处理胡敏酸的 K_1 值大于厩肥、秸秆处理,且 K_1/K_2 比值无肥、化肥处理胡敏

酸比厩肥、秸秆处理胡敏酸大 1.88 倍(298K)和 1.67 倍(313K)。这可能与无肥、化肥处理胡敏酸羧基含量高,与蒙脱石高能点位键合能力强,具有较强的亲和力有关。此外, X_{m1} 的增温变幅无肥、化肥处理远远大于厩肥、秸秆处理,也证实了无肥、化肥处理高能位吸附点位主要以化学机制吸附的结论。至于高能位最大吸附量 (X_{m1}),无肥、化肥处理小于厩肥、秸秆处理,可能与无肥、化肥处理胡敏酸分子较大,单位面积上分布的分子数较少有关。

低能位的吸附特征与单表面 Langmuir 方程类同,随温度升高 X_{m2} 增加, K_2 减少, X_{m2} 、 K_2

表3 蒙脱石对胡敏酸吸附的双表面Langmuir方程

Table 3 Double-surface equation of humic acids adsorption of montmorillonite

温度 T (K)	处理 Treat.	$X = \frac{X_{m1}K_1C}{1+K_1C} + \frac{X_{m2}K_2C}{1+K_2C}$	r	K_1	K_2	X_{m1}	X_{m2}	X_{m0}
298	厩肥	$X = \frac{20.287C}{1+6.328C} + \frac{56.163C}{1+3.35C}$	0.923*	6.328	3.350	3.206	16.765	19.971
	秸秆	$X = \frac{19.321C}{1+6.607C} + \frac{52.806C}{1+3.244C}$	0.956*	6.607	3.244	2.923	16.278	19.201
	无肥	$X = \frac{18.759C}{1+9.755C} + \frac{41.805C}{1+2.801C}$	0.928*	9.755	2.801	1.923	14.925	16.848
	化肥	$X = \frac{18.631C}{1+9.16C} + \frac{33.657C}{1+2.357C}$	0.936*	9.160	2.357	2.304	14.280	16.314
313	厩肥	$X = \frac{43.795C}{1+7.999C} + \frac{43.271C}{1+2.448C}$	0.972*	7.999	2.448	5.475	17.676	23.151
	秸秆	$X = \frac{32.990C}{1+8.017C} + \frac{41.600C}{1+2.353C}$	0.965*	8.017	2.353	4.115	17.680	21.795
	无肥	$X = \frac{45.272C}{1+11.683C} + \frac{31.811C}{1+1.982C}$	0.922*	11.683	1.982	3.875	16.050	19.925
	化肥	$X = \frac{43.103C}{1+10.83C} + \frac{30.903C}{1+2.052C}$	0.919*	10.830	2.052	3.980	15.0606	19.040

注 r : 相关系数; K_1 : 高能点位吸附强度; K_2 : 低能点位吸附强度; X_{m1} : 高能点位最大吸附量; X_{m2} : 低能点位最大吸附量; X_m : 最大总吸附量 ($X_m = X_{m1} + X_{m2}$)。

值均为厩肥、秸秆处理胡敏酸大于无肥、化肥处理胡敏酸。亦显示低能点对胡敏酸的吸附具有化学和物理吸附两种机制,但从 X_{m2} 的增温变幅较小(5.4%~11.9%)以及 K_2 值随温度升高而减小,显示该点位化学吸附机制减弱,物理吸附机制增强,同时表明,厩肥、秸秆处理胡敏酸物理吸附机制相对增强。

在两种温度(298K、313K)条件下,由双表面 Langmuir 方程计算的总吸附量 ($X_{m1} + X_{m2}$) 均为厩肥 > 秸秆 > 无肥 > 化肥,与前述单表面 Langmuir 方程揭示规律保持一致。但其数值比用单表面 Langmuir 方程计算值平均增大 13.27%(298K)和 7.28%(313K)。

由 Freundlich 方程计算的参数(表 4)显示,反映吸附容量的 K 值大小顺序与单表面 Langmuir 方程以及双表面 Langmuir 方程计算的最大吸附量大小顺序一致。 n 表示吸附强度, n 大则吸附强度大,它所反映的吸附强度大小顺序也是厩肥 > 秸秆 > 无肥 > 化肥,与单 Langmuir 方程揭示规律一致。但其数值比单表面 Langmuir 的计算数值小。

上述结果表明,Ca 饱和蒙脱石对不同处理土壤胡敏酸的吸附特征可用单表面 Langmuir 方程、双表面 Langmuir 方程和 Freundlich 三个方程描述。单表面 Langmuir 方程

表示吸附剂表面是均匀的,各个点位的吸附能相同,且被吸附物之间互不影响;双 Langmuir 方程是根据吸附剂表面各个点位的吸附能差异将其分为二类,即高能吸附点位和低能吸附点位; Freundlich 方程是一个经验公式,是反映多层吸附的经典方程^[15]。从三个方程拟合的相关系数看,以 Freundlich 方程为最高,其次是双表面 Langmuir 方程,单表面 Langmuir 方程最低。蒙脱石与胡敏酸的相互作用,不仅受蒙脱石表面不同吸附点位的影响,而且被吸附的胡敏酸分子间也可以通过 H 键等相互作用,吸附也不仅是一个单层吸附。因此用 Freundlich 方程和双表面 Langmuir 方程更合乎实际。

综上所述,蒙脱石与胡敏酸的吸附机制比较复杂,有化学吸附和物理吸附,从吸附点

表4 蒙脱石对胡敏酸吸附的 Freundlich 方程

Table 4 Freundlich equation of humic acids adsorption by montmorillonite

温度 T(K)	处理 Treat.	$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log C$	相关系数 Correlation coefficient	吸附容量 Adsorption capacity	吸附强度 Adsorption strength
298	厩肥	$\log X = 1.3000 + 0.58631 \log C$	0.985**	19.9526	1.7056
	秸秆	$\log X = 1.2978 + 0.6129 \log C$	0.995**	19.8518	1.6316
	无肥	$\log X = 1.2406 + 0.6349 \log C$	0.996**	17.4020	1.5751
	化肥	$\log X = 1.1820 + 0.6441 \log C$	0.998**	15.2105	1.5525
313	厩肥	$\log X = 1.3543 + 0.6106 \log C$	0.995**	22.6100	1.6377
	秸秆	$\log X = 1.3450 + 0.6523 \log C$	0.995**	22.1310	1.5330
	无肥	$\log X = 1.3124 + 0.6561 \log C$	0.999**	20.5305	1.5241
	化肥	$\log X = 1.2997 + 0.6661 \log C$	0.998**	19.9388	1.5013

位看,还存在着高能点位和低能点位吸附。高能点位吸附以化学吸附为主,低能点位吸附以物理吸附为主,本研究显示,有机肥处理土壤胡敏酸分子变小,因而在蒙脱石矿物表面或层间的扩散快,吸附速率增大,使胡敏酸的吸附量增加,物理吸附加强。升温一方面使胡敏酸分子的扩散加快,吸附量增加,平均单个胡敏酸分子受到的吸附力降低。另一方面也使吸附状态的胡敏酸分子动能增大,从而使胡敏酸的吸附强度降低。羧基在化学吸附即高能点位的吸附中具有重要作用。有机肥处理土壤胡敏酸虽羧基含量较少,与蒙脱石的化学吸附相对减弱,和无肥、化肥肥处理相比,在高能点位的吸附强度降低。但由于物理吸附作用加强,以及胡敏酸脂肪族侧链的增多,通过 H 键等方式与粘土矿物的作用加强,再加上通过化学吸附的胡敏酸量(X_{ml})占整个吸附量的比例较少(18%左右),因而用单表面 Langmuir 方程计数的反映被吸附胡敏酸总体吸附强度的 K 值比无肥、化肥处理大。

2.3 蒙脱石吸附胡敏酸的热力学参数

由表 5 看出,不同温度下由单表面 Langmuir 方程计算出的 ΔG^0 均为负值,表明吸附反应可自发进行。不同处理土壤胡敏酸, $-\Delta G^0$ 的大小顺序与单表面 Langmuir 方程计算的 K 值大小顺序一致,显示吸附强度愈大,吸附反应进行的趋势愈强。 ΔH^0 、 ΔS^0 均为负值,说明蒙脱石吸附胡敏酸为放热反应,吸附后胡敏酸分子的有序性增强,混乱度减小。温度升高, $-\Delta G^0$ 相对减小,这与吸附过程是放热反应有关,亦与升温 K 值减小相对应。不同处理土壤胡敏酸比较发现, $-\Delta G^0$ 、 $-\Delta H^0$ 、 $-\Delta S^0$ 均以有机肥处理大于化肥、无肥,说明有

机肥处理土壤胡敏酸被蒙脱石吸附,反应进行的趋势强,放出的热量多,吸附后胡敏酸分子变得更有序。

表5 蒙脱石吸附胡敏酸的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of humic acids adsorption by montmorillonite

样品	温度 T (K)	单表面Langmuir方程			双表面Langmuir方程					
		Single-surface Langmuir equation			Double-surface Langmuir equation					
		高能位 ΔG^0	高能位 ΔH^0	高能位 ΔS^0	高能位 ΔG^0	高能位 ΔH^0	高能位 ΔS^0	低能位 ΔG^0	低能位 ΔH^0	低能位 ΔS^0
	kJ/mol	kJ/mol	J/kmol	kJ/mol	kJ/mol	J/kmol	kJ/mol	kJ/mol	J/kmol	
厩肥HA	298	-3.856		-19.815	-4.596		55.966	-2.994		-44.349
	313	-3.599	-9.761	-19.815	-5.408	12.109	55.965	-2.329	-16.210	-44.348
秸秆HA	298	-3.669		-31.980	-4.675		49.228	-2.914		-45.903
	313	-3.189	-13.199	-31.981	-5.414	9.995	49.230	-2.226	-16.593	-45.901
无肥HA	298	-3.058		-5.819	-5.641		50.205	-2.551		-51.413
	313	-2.971	-4.792	-5.818	-6.394	9.320	50.204	-1.779	-17.872	-51.415
化肥HA	298	-3.003		-8.067	-5.484		47.442	-2.123		-16.906
	313	-2.882	-5.407	-8.067	-6.196	8.654	47.444	-1.870	-7.161	-16.904

由双表面 Langmuir 方程参数可看出,高能位吸附反应的 ΔG^0 均为负值, $-\Delta G^0$ 的大小顺序为无肥、化肥 > 有机肥(秸秆、厩肥),说明无肥、化肥处理土壤胡敏酸其高能位吸附反应进行的趋势强,这与无肥、化肥处理胡敏酸羧基含量多,总酸度较高有关。佐证了前述该两处理 K_1 值较大,吸附强度较强的结论。 ΔH^0 为正值,证实了高能位对胡敏酸的吸附是以化学吸附为主的吸热反应; ΔS^0 为正值,显示胡敏酸被高能点位吸附后其在蒙脱石表面分布状态的复杂性增强,混乱度增大。温度升高, $-\Delta G^0$ 增大,说明升温有利于反应进行,这与该反应为吸热反应有关。 ΔH^0 、 ΔS^0 均为化肥处理最小,说明化肥处理胡敏酸被高能位吸附所需吸收热量少,混乱度较小。低能位吸附的 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 均为负值,其变化规律与单表面 Langmuir 方程热力学参数大体一致。高能位吸附反应与低能位吸附反应比较,高能位的 $-\Delta G^0$ 明显大于低能位的 $-\Delta G^0$,加之高能位为吸热反应,而低能位为放热反应,说明胡敏酸在高低能位点上的吸附机制不同。再结合前述高低能位的吸附强度 $K_1 > K_2$,可证实高能位吸附反应以化学吸附为主,低能位吸附反应则以物理吸附为主。有机肥处理和无肥、化肥处理相比,有机肥处理胡敏酸的化学吸附相对减弱,物理吸附相对增强,而无肥、化肥处理则有相反趋势。这些说明双表面 Langmuir 方程的引入有利于深入剖析胡敏酸的吸附机制。

长期不同施肥处理土壤胡敏酸的性质、结构有所不同,导致与蒙脱石进行吸附反应的机制有一定差异。总的看来,有机肥处理土壤胡敏酸的吸附量和吸附强度比无肥、化肥处理的大,这从实测的吸附等温线和单表面 Langmuir 方程以及 Freundlich 方程计算参数可以得到证实。说明有机肥处理土壤胡敏酸与粘土矿物的作用较强,这从一个侧面揭示了有机肥改善土壤结构的机理。

参 考 文 献

1. Greenland D J. Interaction between clays and organic compounds in solis. *Soils and Fert.*, 1956, 5b,28:521~532
2. Greenland D J. Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.* 1970, 111(1)34~41
3. Schnitzer M, Kodama H. Montmorillonite: effect of pH on its adsorption of soil humic compound. *Science*, 1966, 153:70~71
4. Theng B K G, Scharpenseel H W. The adsorption of ¹⁴C-labelled humic acid by montmorillonite. *Proceedings of the International Caly Conference.* 1975, 643~651
5. Lynch D L, et al. Some factors affecting the adsorption of cellulose compounds, pectins and hemicellulose compounds on caly minerals. *Soil Sci.*, 1957, 84 113~126
6. Evans L T. Russells E W. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. *J. Soil Sci.*, 1959, 10:119~132
7. 徐建民,袁可能. 土壤有机矿物质复合体研究. *土壤学报*,1995,32(2): 151~158
8. 陈思根,张一平. 西藏几种土壤有机—无机复合状况及其热性质研究. *土壤学报*,1994,31(2):204~214
9. 王旭东,张一平. 不同施肥条件土壤胡敏酸级分变异与性质的研究. *土壤学报*,1998,35(3):404~411
10. 文启孝编著. 土壤有机质研究法. 北京:农业出版社,1984. 112~113
11. Kumada K, Matsui Y. Studies on the composition of aromatic nuclei of humus part 1. Detection of some condensed aromatic nuclei of humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1970, 16:250~255
12. 窦森,陈思凤,须湘成. 土壤有机培肥后胡敏酸结构特征变化规律探讨. *土壤学报*,1992,29(2):199~207
13. 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京:科学出版社,1987. 273~276
14. 熊毅等编著. 土壤胶体(第一册). 北京:科学出版社,1983. 283~384
15. 蒋以超,张一平编著. 土壤化学过程的物理化学. 北京:中国科学技术出版社,1993. 342~368

CHARACTERISTICS OF ADSORPTION OF HUMIC ACIDS AND ITS FRACTIONS FROM SOILS WITH DIFFERENT FERTILIZATION BY MONTMORILLONITE

I. THE ADSORPTION OF HUMIC ACID BY MONTMORILLONITE

Wang Xu-dong Zhang Yi-ping Hu Tian-tian Yu Chen-yu

(*Northwestern Agricultural University, Shaanxi Yangling 712100*)

Summary

In this paper, characteristics of adsorption of humic acids from soils with different fertilization (for 17 years) by Ca-saturated montmorillonite was investigated. The main results showed that adsorption isotherms of humic acids by montmorillonite could be described by single surface Langmuir, Freundlich and double-surface Langmuir equations. Adsorption amount of humic acid increased as temperature rose, while adsorption strength decreased. Applying organic material could increase adsorption amount and strength of humic acids compared with no fertilizer and chemical fertilizer. The double-surface Langmuir equation indicated that humic acid adsorption by montmorillonite had two energy sites—the high and the low levels. Adsorption of humic acid on the high energy site was mainly chemical absorption which was an endothermic reaction. On the other hand, the adsorption of humic acid on the low energy site was mainly physical absorption, which was an exothermic reaction. With application of organic material, absorption of humic acids on the high energy site became weaker and that on the low energy site absorption became stronger compared with no fertilizer and chemical fertilizer.

Key words Humic acid, Montmorillonite, Adsorption