第 43 卷 第 1 期
2006 年 1 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol. 43, No. 1
Jan., 2006

有机质对棕壤表面电荷及 NH_4^+ 吸附解吸的影响

崔桂芳 关连珠 孙 琳 颜 丽†
(沈阳农业大学土壤肥力研究室, 沈阳 110161)

EFFECT OF ORGANIC MATTER ON SURFACE CHARGE CHARACTERISTICS AND NH_4^+ ADSORPTION-DESORPTION IN BROWN SOIL

Cui Guifang Guan Lianzhu Sun Lin Yan Li†
(Soil Fertilization Research Institute of Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

关键词 有机质; 表面电荷; 吸附解吸
中图分类号 S153.6+21 文献标识码 A

土壤胶体带有表面电荷, 对阳离子和阴离子的吸附与解吸都受电荷性质的制约。土壤表面电荷中的可变电荷易受环境条件的影响, 使人们有可能用某些措施调节环境条件, 以改变可变电荷的数量, 使之影响土壤的性质。由于电荷特性对土壤的分散、絮凝、膨胀和收缩, 以及离子在土壤中的移动和有机无机复合体的形成等一系列性质有重要意义, 从而使土壤电荷性质的研究倍受关注[1~3]。

有机质是土壤中可变电荷的主要来源, 大量的研究证明, 腐殖质含有大量的负电荷, 对土壤表面负电荷量有重要贡献[4,5]。关于有机质在土壤表面电荷性质影响的研究很多, 但大多集中在南方土壤; 而在不同有机质含量对土壤可变电荷影响方面的研究显得比较薄弱。本研究在验证前人研究的基础上, 研究有机质含量对棕壤表面电荷及 NH_4^+ 吸附解吸特性的影响, 为合理利用棕壤, 有目的地调控土壤肥力提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

选用两种不同有机质含量的自然棕壤, 分别为: 高有机质含量的棕壤(HOM 棕壤)、低有机质含量的棕壤(LOM 棕壤), 均采自辽宁沈阳天柱山, 并为相同地形相同母质的表层土壤(0~20 cm), 母质类型为黄土状母质, 粘土矿物主要以伊利石为主, 其次是蒙脱石。其相关基本性质见表 1。

表 1 土样的基本性质

样号	质地	有机质(g kg^{-1})	pH (H_2O)	CEC(pH7.0) (cmol kg^{-1})
HOM 棕壤	粘壤土	86.29	5.60	30.62
LOM 棕壤	粘壤土	15.48	5.40	20.81

1.2 研究方法

土样和去除有机质后的土样进行表面电荷和对 NH_4^+ 吸附解吸特性的测定。

(1) 土壤表面电荷的测定用 Mehlich 法。将土壤在 pH8.2 时吸附 Ba^{2+} 量视为土壤电荷量($CEC_{8.2}$), 土壤在 H^+ 饱和后吸附的 Ba^{2+} 量视为永久负电荷(CEC_P), 两者之差视为可变电荷量(CEC_V), 土壤经钙饱和后吸附磷酸根的量视为阴离子的交换量(AEC)。其中 $CEC_{8.2}$、CEC_P 的测定分别采用淋洗交换法和比色法测定, AEC 则用平衡吸附法测定。

† 通讯作者
作者简介: 崔桂芳(1976~), 女, 内蒙古赤峰人, 助理农艺师, 目前为沈阳农业大学土壤学硕士研究生。E-mail: cuiguifangzwy@163.com
收稿日期: 2004-09-03; 收到修改稿日期: 2004-12-20

(2) NH_4^+ 的吸附解吸的测定。吸附: 平衡液为 pH 7.5 $(NH_4)_2HPO_4$, 浓度分别为: 0.000 4、0.001、0.006、0.01、0.02 mol L^{-1}, 土液质量比为 1∶50, 在 27±1℃条件下振荡 2 h 后静置平衡 24 h。测其上清液中 NH_4^+ 的数量(蒸馏法)。按差减法计算 NH_4^+ 吸附量。

解吸: 经吸附实验后的土样用无水乙醇淋洗至无 NH_4^+ 后, 加入 pH7.0 $CaCl_2$ 25 ml 溶液进行解吸, 其他条件同吸附实验, 计算出 NH_4^+ 解吸量。

(3) 土样基本性质测定。有机质采用 $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4 外加热法(丘林法); CEC 采用 NH_4OAc 浸提(pH 7.0)凯氏定氮法; 其他均采用常规方法。

(4) 有机质的去除。将过 1 mm 孔筛的土样, 在去离子水中浸泡 24 h, 再用 H_2O_2 除去土样中的有机质。

2 结果与讨论

2.1 有机质对土样表面的电荷数量的影响

2.1.1 有机质对可变负电荷量(CEC_V)的影响

由表 2 可知, 与原土相比, 去除有机质后, 土壤表面的 $CEC_{8.2}$值均降低, 其主要是可变电荷量减少所致。HOM 棕壤的 CEC_V 值下降了 8.49 cmol(+) kg^{-1}, $CEC_V/CEC_{8.2}$由 0.64 变为 0.38, 变异幅度为 40.6%; LOM 棕壤的 CEC_V 值下降了 0.37 cmol(+) kg^{-1}, $CEC_V/CEC_{8.2}$由 0.50 变为 0.49, 变异幅度仅为 2%。此外, 无论是 HOM 棕壤还是 LOM 棕壤, 去除有机质后均存在着相当数量的 CEC_V, 分别为: 9.40 cmol(+) kg^{-1}、9.21 cmol(+) kg^{-1}, 其原因主要是粘土矿物边缘 H^+ 解离所致, 也可能是少数有机质没有去除完全所导致的误差。由此可见, 一方面再一次证明了有机质对土壤表面电荷有着一定的影响, 且 HOM 棕壤中有机质对土壤可变电荷影响显著(r= 0.989**, n= 3), LOM 棕壤中有机质对可变电荷影响很小。另一方面说明有机质不是影响土壤可变电荷的唯一因素。

2.1.2 有机质对永久负电荷量(CEC_P)的影响

由表 2 可见, 与原土相比, 去有机质后土壤表面的 CEC_P 值明显高于原土。表现为 HOM 棕壤和 LOM 棕壤去有机质后 CEC_P 分别增加了 5.35 cmol(+) kg^{-1}、1.92 cmol(+) kg^{-1}, 其中 HOM 棕壤变化比较显著(r= 0.976**, n= 3), 这可能是因为有机质在与土壤矿物质的复合过程中对永久电荷有着一定程度的掩蔽作用, 去除有机质后而暴露出被掩蔽的永久负电荷所致, 从而出现土壤表面电荷的非加和性。

表 2 去除有机质前后土壤表面电荷状况

土 样	处理	$CEC_{8.2}$ cmol(+) kg^{-1}	CEC_P cmol(+) kg^{-1}	CEC_V cmol(+) kg^{-1}	$CEC_V/CEC_{8.2}$	AEC cmol(−) kg^{-1}
HOM 棕壤	CK	27.94	10.05	17.89	0.64	0.39
	−OM	24.80	15.40	9.40	0.38	1.04
LOM 棕壤	CK	19.27	7.69	11.58	0.50	1.22
	−OM	18.82	9.61	9.21	0.49	1.24

注: CK—原土; −OM—去除有机质土壤

2.1.3 有机质含量对正电荷量(AEC)的影响

由表 2 可见, 与原土相比, 去除有机质使土壤表面正电荷量有不同程度的增加, 其中 HOM 棕壤的 AEC 增加 0.65 cmol(−) kg^{-1}, LOM 棕壤的 AEC 仅增加 0.02 cmol(−) kg^{-1}(相当于误差值)。可见高量有机质会使土壤表面正电荷明显降低, 而低量有机质几乎没有影响, 其原因可能是有机质掩蔽了部分正电荷点位所致, 由此可推测有机质存在着降低土壤对阴离子的交换吸附的可能性。

2.2 土壤有机质对 NH_4^+ 吸附解吸的影响

2.2.1 对 NH_4^+ 吸附的影响

由图 1 可见, 在本试验条件下, 原土 NH_4^+ 的吸附量均随着 NH_4^+ 平衡浓度的增大而增加。LOM 棕壤在低浓度区, 对 NH_4^+ 的吸附量增加的很快, 在较高浓度区, 对 NH_4^+ 吸附量的增加则变得缓慢, HOM 棕壤在低浓度区, 对 NH_4^+ 的吸附量增加的很缓慢, 在较高浓度区, 对

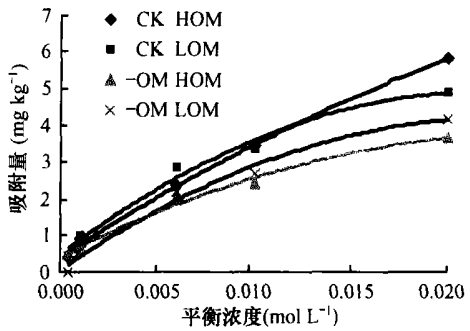

图 1 土样去除有机质前后对 NH_4^+ 的等温吸附曲线

NH_4^+ 吸附量的增加则变得很快, 这就充分证实了土壤有机质具有缓冲性能。与原土相比, 去有机质后对 NH_4^+ 的吸附量随 NH_4^+ 浓度的增大而增加, 但吸附量明显低于原土, 其中 HOM 棕壤对 NH_4^+ 的吸附明显减少。其原因可能是去除有机质后, 土壤表面负电荷减少, 于是发生电性吸附的 NH_4^+ 就减少, 所以 NH_4^+ 的吸附量下降。

此外对原土和去除有机质后的土壤对 NH_4^+ 等温吸附线进行了 Langmuir 方程拟合, 其各项参数见表 3。

表 3　去除有机质前后棕壤对 NH_4^+ 的吸附等温线方程的拟合参数

土　壤	Langmuir 方程 $C/S = C/S_m + 1/(S_m xK)$					
	CK			-OM		
	S_m	K	r	S_m	K	r
HOM 棕壤	7.89	105.67	0.920	4.41	174.31	0.966
LOM 棕壤	6.09	164.20	0.985	6.46	85.94	0.983

$n = 6$; $r_{0.05} = 0.707$; $r_{0.01} = 0.834$

从表 3 看出, 土样在去除有机质前后对 NH_4^+ 的等温吸附用 Langmuir 方程很好的拟合 ($r = 0.92 \sim 0.985$) , 为显著相关。从 Langmuir 方程的平衡常数 K 和 S_m 可以看出: 与原土相比, 去有机质后, 有机质含量高的土壤对 NH_4^+ 的吸附结合能增加, 而最大吸附量则减少, 这说明有机质可以增加土壤对 NH_4^+ 的吸附量, 并降低其对 NH_4^+ 的吸附结合能。

2.2.2　对 NH_4^+ 解吸的影响　　由图 2 可见, 有机质含量不同的原土对 NH_4^+ 的解吸率随平衡浓度的增大而递增, HOM 棕壤对 NH_4^+ 的解吸率明显高于 LOM 棕壤, 这可能是因为 HOM 棕壤对 NH_4^+ 的吸附主要靠的是电荷交换吸附, 其吸附结合能小, 因此解吸率较高。

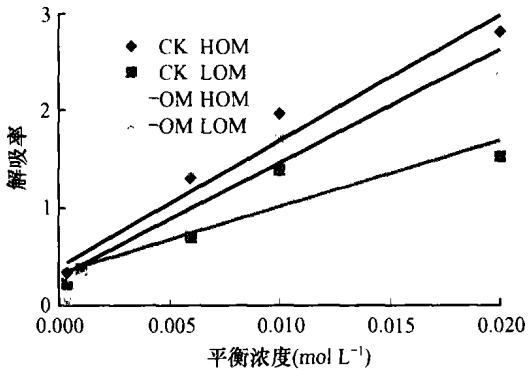

图 2　供试棕壤去除有机质前后对 NH_4^+ 的等温解吸曲线

与原土相比, 去除有机质后, 有机质含量不同的土壤对 NH_4^+ 的解吸率随平衡浓度的增大而递增, LOM 棕壤对 NH_4^+ 的解吸率高于 HOM 棕壤。且去有机质后, 有机质含量高的其解吸率明显降低, 这可能是由于去有机质后, 土壤对 NH_4^+ 的吸附结合能增大, 致使解吸较难所致。从而可知有机质可增加土壤对 NH_4^+ 的吸附量, 降低对 NH_4^+ 的吸附结合强度。

3　结　论

1) 不同有机质含量的土壤在去除有机质后, 土壤的 CEC_P 增加、CEC_V 减少、AEC 增加, 其电荷数量的变化与有机质的含量成良好的一致性。

2) 有机质含量不同原土, 对 NH_4^+ 的吸附量与吸附结合强度不同。从 Langmuir 方程的 S_m 值可知 HOM 棕壤的最大吸附量大于 LOM 棕壤, 由 K 值可知 LOM 棕壤与 NH_4^+ 的结合强度大于 HOM 棕壤。土壤对 NH_4^+ 吸附量与解吸率变化与土壤电荷数量的变化成良好的一致性。

参 考 文 献

[1]　吴金明, 刘永红, 李学垣. 我国几种地带性土壤无机胶体的表面电荷特性. 土壤学报, 2002, 39(2): 111~182

[2]　Ouquette M, Hendershot W. Soil surface evaluation by back-titration: Ⅰ. Theory and method development. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57: 1222~1228

[3]　李成保, 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对红壤动电性质的影响. 土壤学报, 2004, 41(5), 676~680

[4]　Tang Y L, Wang R C, Huang J F. Relations between red edge characteristics and agronomic parameters of crops. Pedosphere, 2004, 14(4): 467~474

[5]　周世伟, 章钢娅, 张效年. 可变电荷土壤及矿物的交换性碱. 土壤, 2002, 34(2): 61~67