

DOI: 10.11766/trxb201801110032

风化煤改变黄河三角洲盐渍化土壤溶液组分的过程*

王洁^{1, 2} 校亮^{1, 2} 毕冬雪^{1, 2} 韦婧¹ 袁国栋^{3†}

(1 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

(3 肇庆学院环境与化学工程学院, 广东肇庆 526061)

摘要 黄河三角洲盐渍土改良具有重要的经济和社会意义。风化煤(0%、1%、3%、5%)添加到不同含盐量(1.0 mg·g⁻¹、7.5 mg·g⁻¹、35.3 mg·g⁻¹)的滨海盐渍化土壤后,可降低土壤浸提液的钠吸附比(Sodium adsorption ratio, SAR)及Cl⁻/SO₄²⁻比,有助于减轻盐渍危害。7.5 mg·g⁻¹含盐量土壤在5%添加下SAR由7.81降为6.61, Cl⁻/SO₄²⁻由10.20降为8.25。风化煤中丰富的羧基等表面官能团及Ca²⁺,可通过三个作用过程改变盐渍化土壤溶液的离子组成,涉及:(1)风化煤固相Ca²⁺与溶液Na⁺离子的交换,从而降低土壤溶液中Na⁺的浓度和危害;(2)溶液中Ca²⁺与土壤交换性Na⁺的置换,有助于土壤团聚体的形成和Na⁺的淋洗;(3)溶液中的Na⁺与风化煤中的溶解性有机质形成络合物,使Na⁺的活度和植物有效性降低,间接起到减害作用。此外,钠吸附比和氯硫比可用于在实验室初步判断风化煤等物料用于盐渍土改良的潜力和效果。

关键词 盐渍土改良; 风化煤; 钠吸附比; 氯硫比; 减钠脱盐

中图分类号 S153.3; S153.5 **文献标识码** A

我国盐渍土总面积约为3 600万hm²,占全国可利用土地面积的4.88%^[1]。我国人均耕地面积约为0.1 hm²,远低于世界平均水平^[2-3],盐渍土的开发和利用有助于缓解我国人口与土地资源紧缺的矛盾,具有非常重要的现实意义。黄河三角洲是我国三大河口三角洲之一,区域总面积约265万hm²,拥有54万hm²未利用的土地^[4],后备土地资源丰富,但盐渍化严重。土壤中过高的含盐量导致土地利用率低,广种薄收^[5]。如何经济有效地降低土壤盐分含量或调节其组分,从而减轻其危害成为黄河三角洲高效生态农业发展中迫切需要解决的问题。

一般认为有机质含量较低是制约盐渍土生产力的主要原因之一,添加外源有机质可以有效改良盐渍土壤^[6-8]。风化煤作为一种被氧化的浅层煤^[9],含有大量的腐殖质,可用于增加土壤中的有机质含量^[10-12],还可以在在一定程度上促进种子的萌发和根系的生长^[13];因此,风化煤是一种有潜力的盐渍土改良材料。研究表明,风化煤的添加可以改善盐渍土壤结构、提高作物产量^[14-15]。风化煤中一般含有丰富的钙和腐殖酸,它们可与土壤中的离子发生交换、络合等作用^[16],从而影响离子的数量和形态。但风化煤的添加如何影响土-水体系中离子的重新分配以及用哪些指标来衡量土壤

* 国家重点研发计划项目(2016YFD0200303)及山东省重点研发计划项目(2016CYJS05A01-1)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFD0200303) and the Shandong Provincial Key Research and Development Project (No. 2016CYJS05A01-1)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: yuanguodong@zqu.edu.cn

作者简介: 王洁(1988—),女,山东烟台人,博士研究生,主要从事海岸带农业与环境相关研究。E-mail: jiewang@yic.ac.cn

收稿日期: 2018-01-11; 收到修改稿日期: 2018-07-23; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2018-09-11

溶液中离子的分配,目前还缺乏深入的研究。本文以3个盐度(1.0、7.5、35.3 mg·g⁻¹)的土壤为实验对象,通过添加不同量(0%、1%、3%、5%)的风化煤,测定土壤浸提液中离子组成的变化,结合腐殖质性状与离子交换作用,初步揭示风化煤改良盐渍土的过程和机理,为更好地利用风化煤减轻盐渍危害、提高盐渍土基础地力提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自山东省东营市利津县的渤海农场,该地实行玉米—冬小麦轮作制。2016年11月初依据冬小麦出苗状况的斑块格局,分区(3个斑块)采集编号为S1、S2、S3的表层土壤(0~20 cm)。3种土样均在实验室自然风干,过2 mm筛备用。土壤质地为黏壤土,土壤类型为(盐化)潮土(S1和S2)和盐土(S3)。S1、S2及S3的有机质含量分别为20.6、19.8、11.2 mg·g⁻¹,含盐量分别为1.0、7.5、35.3 mg·g⁻¹。

试验所用风化煤产自山西吕梁,实验前在40℃下烘干,过100目筛,备用。pH和电导率(electric conductivity, EC)均在固:液比为1:5时测定。所用腐殖酸为胡敏酸,从风化煤提取而得(详见1.2)。

1.2 试验设计

在3种不同含盐量(S1、S2、S3)土壤上分别设4种风化煤添加水平:质量比(wt%)0%(CK)、1%(T1)、3%(T2)、5%(T3),每个处理2个重复,共24个处理。土壤与风化煤混合均匀后加水(水:土比5:1),在振荡器上以300 r·min⁻¹的速度震荡7 d。样品经3 000 r·min⁻¹速度离心10 min后,上清液过0.45 μm聚醚砜滤膜,测定浸提液中阴阳离子的浓度。

胡敏酸的提取方法如下:将风化煤与0.1 mol·L⁻¹ NaOH以1:10的固:液比混合,40℃恒温下超声30 min,静置24 h后将上层溶液倒出。用6 mol·L⁻¹浓度的盐酸将倒出溶液的pH调至2左右,使之絮凝沉淀,然后在3 000 r·min⁻¹的速度下离心15 min,弃上清液,剩下的物质用去离子水离心洗涤3次,之后配成胡敏酸悬浊液,待用。

胡敏酸作为纯化和浓缩的风化煤和盐渍土浸提

液进行反应,可模拟大剂量风化煤添加对离子交换的影响。将17 mL胡敏酸悬浊液(含胡敏酸干物质1 g)置于透析袋(8000 Da)中并分别放入100 mL全盐量为1.0 mg·g⁻¹、7.5 mg·g⁻¹、35.5 mg·g⁻¹的盐渍土浸提液中,以同体积去离子水作空白对照,在振荡器上以300 r·min⁻¹的速度震荡7 d,溶液过0.45 μm滤膜后测定Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺的含量。

1.3 分析方法

灰分和总腐殖酸含量根据《土壤农化分析》测定^[17];土壤可溶性全盐测定采用残渣烘干法^[17];风化煤中的金属离子(Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺)总量测定采用硝酸-高氯酸-氢氟酸加热消解法^[18];pH用pH计(FiveEasy Plus, METTLER TOLEDO)测定;电导率用数显电导率仪(雷磁DDS-11A,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定;浸提液中阳离子(Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺)和阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻)使用离子色谱法进行测定(ICS3000, Dionex);风化煤的官能团(-COOH及酚-OH)含量采用国际腐殖质学会提供的滴定法测定^[19]。

1.4 数据处理

采用单因素方差分析LSD方法进行5%水平差异显著性分析。钠吸附比(Sodium adsorption ratio, SAR)计算方程如下^[20]:

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}}$$

式中, [Na⁺]、[Ca²⁺]及[Mg²⁺]表示溶液中相应离子浓度, mmol·L⁻¹。氯硫比为土壤浸提液中Cl⁻与SO₄²⁻的摩尔浓度比。

数据管理、分析与制图分别采用Excel 2003、SPSS 19.0及Origin 8.1软件进行。

2 结果

2.1 风化煤及其提取的胡敏酸的理化性质

由表1和表2所示,风化煤三酸消解测得的阳离子总量远大于水溶性阳离子的量,水溶性Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺分别为0.11、0.01、0.94和0.17 mg·g⁻¹,占消解总量的6.6%、4.7%、10.6%及0.6%。风化煤浸提液的pH为4.87,显酸性。可溶

性阴离子主要为 SO_4^{2-} , 其次为 NO_3^- 。羟基、羧基是腐殖酸的重要官能团, 其较高的含量表明所用风化煤具有较大的离子交换和络合能力。

从风化煤中提取的胡敏酸显酸性, 其水溶性阳离子含量除 Na^+ 外均极低, 这是因为胡敏酸的提取

过程中使用了 NaOH 所造成的。用酸絮凝后得到的胡敏酸尽管用去离子水洗涤了3次, 但其 Na^+ 含量仍然较高, 说明与胡敏酸中羧基等官能团结合的 Na^+ 不容易被水带走, 胡敏酸胶体吸附的阳离子以 Na^+ 和 H^+ 为主。

表1 风化煤的化学组成及官能团含量

Table 1 Elemental compositions and functional groups of leonardite

材料 Material	Na	K	Ca	Mg	-COOH	-OH	灰分 Ash /%	C/%	N/%	H/%	S/%
	/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)				/($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
风化煤 Leonardite	1.66	1.07	19.87	1.60	2.74	1.63	25.70	43.17	0.87	2.74	1.24

注: Na、K、Ca、Mg为硝酸-高氯酸-氢氟酸加热消解法测定的总量 Note: Total Na, K, Ca and Mg in the leonardite is determined with the $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ heated digestion method

表2 风化煤和胡敏酸浸提液的组成和性质

Table 2 Chemical compositions and properties of water extract of leonardite and humic acid

材料 Material	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	pH	EC_{25} /($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
	/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)								
风化煤 Leonardite	0.11	0.01	0.94	0.17	0.01	0.10	3.78	4.87	0.33
胡敏酸 Humic acid	0.96	0.04	0.01	0.00	—	—	—	4.18	1.03

注: 阴阳离子为风化煤浸提液(固:液比1:5)中测定的浓度, 为便于与表1比较, 换算成固体样品的含量; 胡敏酸与水的比率为1:100 Note: Concentrations of cations and anions in water extract (water: leonardite ratio of 5:1; water: humic acid ratio 100:1) were converted to contents on solid basis for the convenience of comparison with Table 1

2.2 风化煤对盐渍土浸提液中阳离子浓度的影响

由图1可知, S1土壤浸提液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度均随着风化煤用量而显著增加, T1~T3处理下, Ca^{2+} 浓度较空白分别增长35%、87%和130%; Mg^{2+} 较CK增加31%、81%及123%。土壤浸提液中 Na^+ 少量增加, 分别为3%、7%、9%; K^+ 浓度略有波动。

S2土壤浸提液中, Na^+ 在数量上占主导地位。与风化煤腐殖酸中的含氧官能团(如羟基、羧基)进行离子交换使得 Na^+ 浓度有所降低, 与此相反, Ca^{2+} 浓度随风化煤添加量增加而增大, 并呈现线性关系($R^2=0.992$)。

S3为高含盐量的盐渍土, 采样区域小麦无出苗迹象。添加风化煤后, 土壤浸提液中 Na^+ 浓度或基本不变(T1)或有所下降(T2和T3分别降低1.6%和4.6%); Ca^{2+} 的浓度分别增加4.4%、9.6%、12.1%; Mg^{2+} 浓度在T2和T3略下降; K^+ 浓

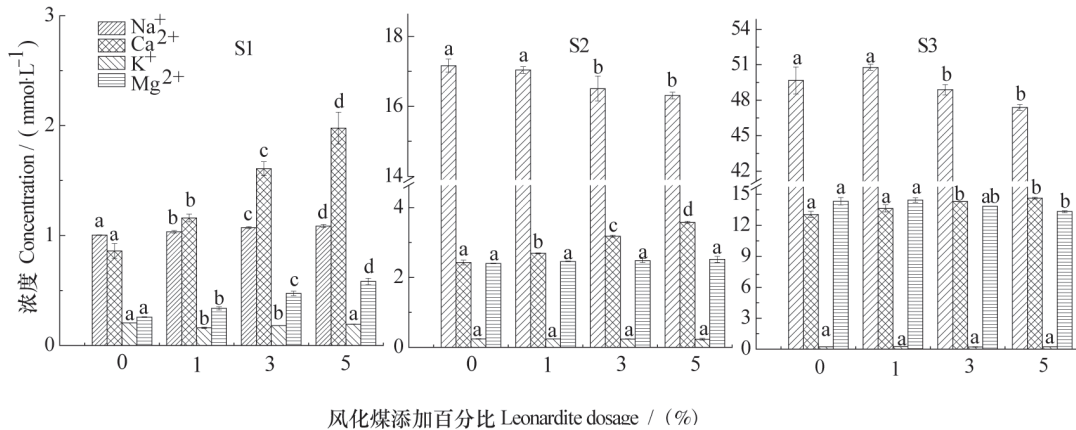
度没有受风化煤添加的影响。

2.3 风化煤对盐渍土浸提液中阴离子浓度的影响

图2显示, 土样S1浸提液中 Cl^- 浓度在风化煤添加量为1%时就减少, 之后基本保持不变; SO_4^{2-} 浓度与风化煤添加量成正相关($R^2=0.990$), 较空白组分别增加38%、119%、213%。 NO_3^- 浓度仅在T3有所增加。

在S2土壤浸提液中, Cl^- 占总阴离子总量的60%以上。风化煤的添加未显著改变 Cl^- 和 NO_3^- 离子的浓度, 但 SO_4^{2-} 在T2和T3处理时较CK分别增加6%和18%。

S3浸提液中 Cl^- 在阴离子中占主导地位, 浓度高达 $104\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。添加风化煤后 Cl^- 含量明显下降, 在5%添加量时, Cl^- 浓度较对照降低了 $5.18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 但由于初始 Cl^- 浓度太高, 此时的 Cl^- 浓度仍然达到 $99.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



注：不同小写字母表示相同含盐量土壤不同处理间差别显著 ($P < 0.05$)。下同 Note: Different lower case letters indicate significant differences ($P < 0.05$) between treatments. The same below

图1 不同含盐量土壤不同风化煤用量浸提液中阳离子浓度变化

Fig. 1 Variation of cation concentration in the extract of soils with different salt contents and leonardite dosages

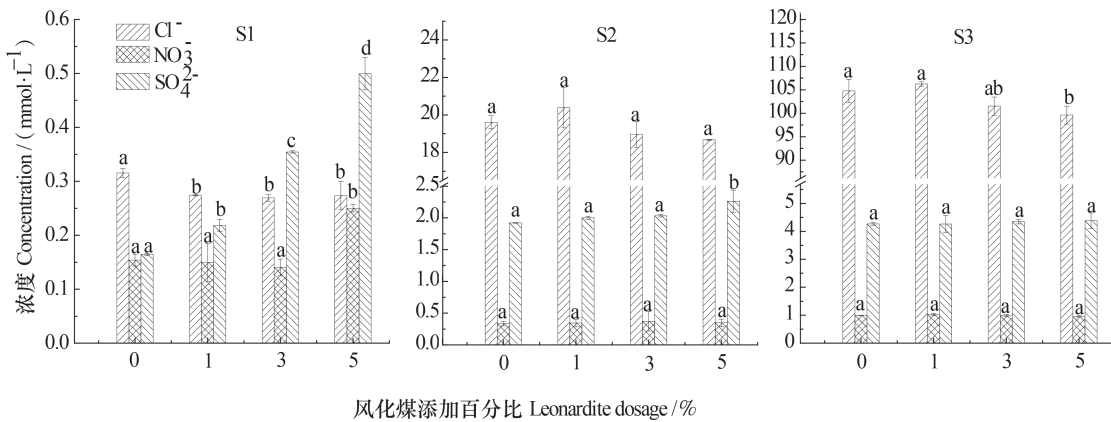


图2 不同含盐量土壤不同风化煤用量浸提液中阴离子浓度变化

Fig. 2 Variation of anion concentration in the extract of soils with different salt contents and leonardite dosages

2.4 盐渍土pH、SAR及氯硫比的变化

土壤pH表征土壤的酸碱程度，直接影响作物的生长，是土壤理化性质的重要指标^[21]。方差分析结果显示（表3），与对照（CK）相比，添加风化煤并未对三种含盐量的土壤pH产生显著影响，表明5%的添加量不足以改变土壤的pH。但胡敏酸作为风化煤的有效成分在高剂量添加的情况下（胡敏酸10 g·L⁻¹土壤浸提液）能显著减低浸提液的pH（图3），说明风化煤具有降低盐渍土pH的潜力，虽然高剂量添加不具备经济可行性。

钠吸附比（SAR）适用于土壤溶液及灌溉水，是指钠与钙、镁离子的相对数量，可以反映土壤交换性离子组成，也可以反映土壤交换性钠百分比（Exchangeable Sodium Percentage, ESP）^[22]，

它是在假设平衡常数不变的情况下，由离子交换平衡推导而来。风化煤的添加改变了土壤浸提液的SAR值，各处理间呈显著差异（表3），SAR值均随着风化煤的用量增加呈现下降趋势。黄河三角洲盐渍土中，NaCl是主要的盐分种类，对作物的危害最大。风化煤的添加改变了浸提液中的离子组成，危害最大的Na⁺含量相对下降，而危害较小的Ca²⁺、Mg²⁺离子含量相对增加。其中T3处理下，土壤S1、S2、S3的SAR值较CK分别下降了28.4%、15.4%、5.6%。这表明，风化煤因其巨大的阳离子交换能力可与土壤中的Na⁺进行交换从而改变土壤溶液的组成，降低溶液中Na⁺的相对含量，从而降低盐渍危害。从SAR的变化结果可以推论，风化煤降低盐渍危害的效果与其用量有关、作

用效果随土壤含盐量的增加而递减。这一结果有助于解释众多田间试验报道的风化煤或腐殖酸用于黄河三角洲盐渍土改良所得到的不同效果。

胡敏酸作为风化煤的活性成分，即使在本身 Na^+ 含量很高的情况下，使用较高的剂量（胡敏酸 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 土壤浸提液）仍然可以降低盐土（S2、S3）浸提液的 SAR，这是因为胡敏酸中的 H^+ 仍然可以与溶液中的 Na^+ 进行交换，从而降低 pH 和 SAR（图3）。

氯硫比 ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) 是本研究参照 SAR 增加的一个指标，用于指示土壤浸提液中不同危害程度的阴离子的相对数量。 Cl^- 对作物的危害比较大，而适量的 SO_4^{2-} 不会有危害。向 S1 土壤添加风化煤显著降低氯硫比，随着盐分含量的增加，风化煤降低氯硫比的效果减弱。在 S3（含盐量 $35.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ）土壤中，添加 5% 的风化煤不会显著改变土壤性状。因此，在生产实践中没有必要用风化煤或腐殖酸这一类改良剂去改良极高盐度的土壤。

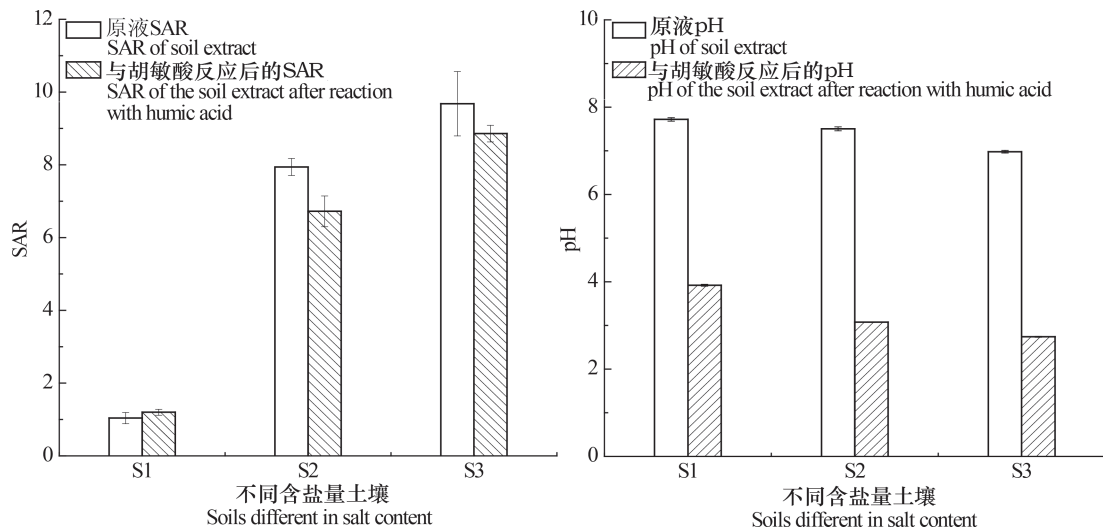


图3 从风化煤提取的胡敏酸对不同含盐量土壤（S1、S2、S3）浸提液 SAR 和 pH 的影响

Fig. 3 Effect of Leonardite-derived humic acid on sodium adsorption ratio and pH in solutions from soils with different salt contents (S1, S2 and S3)

表3 三种含盐土壤浸提液的 pH、吸附比及氯硫比

Table 3 pH, SAR, and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ of extracts of soils with different salt contents

土壤含盐量 Salt content of soils		pH	SAR	$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$
$1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (S1)	CK	$7.65 \pm 0.09\text{a}$	$0.95 \pm 0.03\text{a}$	$1.92 \pm 0.02\text{a}$
	T1	$7.67 \pm 0.01\text{a}$	$0.85 \pm 0.01\text{b}$	$1.26 \pm 0.04\text{b}$
	T2	$7.68 \pm 0.03\text{a}$	$0.75 \pm 0.02\text{c}$	$0.76 \pm 0.02\text{c}$
	T3	$7.60 \pm 0.07\text{a}$	$0.68 \pm 0.01\text{d}$	$0.55 \pm 0.01\text{d}$
$7.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (S2)	CK	$7.56 \pm 0.06\text{a}$	$7.81 \pm 0.13\text{a}$	$10.20 \pm 0.15\text{a}$
	T1	$7.62 \pm 0.03\text{a}$	$7.51 \pm 0.09\text{b}$	$10.19 \pm 0.29\text{a}$
	T2	$7.56 \pm 0.06\text{a}$	$6.94 \pm 0.05\text{c}$	$9.32 \pm 0.31\text{ab}$
	T3	$7.60 \pm 0.06\text{a}$	$6.61 \pm 0.02\text{d}$	$8.25 \pm 0.46\text{b}$
$35.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (S3)	CK	$7.02 \pm 0.05\text{a}$	$9.49 \pm 0.10\text{a}$	$24.57 \pm 0.18\text{a}$
	T1	$7.02 \pm 0.04\text{a}$	$9.58 \pm 0.05\text{a}$	$24.94 \pm 1.34\text{a}$
	T2	$7.08 \pm 0.06\text{a}$	$9.21 \pm 0.08\text{c}$	$23.36 \pm 0.01\text{a}$
	T3	$7.18 \pm 0.02\text{a}$	$8.96 \pm 0.01\text{d}$	$22.74 \pm 1.33\text{a}$

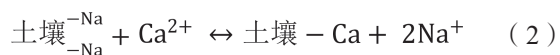
注：土壤浸提液的水土比为 5 : 1。不同小写字母表示同一土壤不同处理间差异显著 ($P < 0.05$) Note: Soil solution was obtained from a 1 : 5 soil: water mixture. Different lower-case letters indicate significant differences between treatments at 0.05 level

3 讨论

3.1 风化煤影响土壤溶液中离子分配的作用机制

土壤中 Na^+ 浓度的升高会引起土壤结构退化, 危害植物生长^[23-24]。研究证明 Ca^{2+} 可通过与 Na^+ 的置换作用、絮凝作用、与粘土颗粒和土壤有机物的离子建桥等作用改善土壤结构^[25]。风化煤中含有丰富的钙, 同时风化煤中的腐殖酸也会与土壤中的离子发生络合及吸附等作用^[26], 因此风化煤的添加会影响土-水体系中离子的重新分配。

不同危害程度阳离子浓度的变化通常用土壤浸提液钠吸附比(SAR)来表示(表3)。三种含盐量土壤的SAR均随风化煤的添加而降低, 这表明土壤溶液中 Na^+ 的比重降低^[27], 盐渍土中由于 Na^+ 对作物的危害较大, Ca^{2+} 则无害, 因此 Na^+ 比重的下降对盐渍土改良有直接益处。风化煤之所以能降低SAR, 与风化煤的表面官能团有关。大量的羧基($2.74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)和酚羟基($1.63 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)酸性官能团使得风化煤具有很高的阳离子交换量, 能够吸附和交换阳离子^[28]。吸附和络合的机制可能有三种: 一是风化煤直接与溶液中的 Na^+ 进行离子交换, 从而降低土壤溶液中 Na^+ 的浓度和危害(式(1)); 二是溶液中的 Ca^{2+} 可置换土壤胶体中的交换性 Na^+ (式(2)), 有助于土壤团聚体的形成和 Na^+ 的淋洗; 三是溶液中的 Na^+ 可与风化煤中的溶解性有机质形成络合物(式(3)), 虽不降低 Na^+ 的含量, 但降低了 Na^+ 的活度和植物有效性, 间接起到减害作用。



黄河三角洲滨海盐渍土基本属于氯化物盐渍类型, 阴离子以 Cl^- 为主^[29-30]。过量的 Cl^- 会对作物生理过程产生不良影响^[31]。风化煤的添加引入了大量的 SO_4^{2-} , 使土壤提取液中 SO_4^{2-} 浓度增加, 最明显的是S1, 5%添加量时浓度增加了2.1倍。对于土壤溶液阴离子组成的变化, 建议用危害程度不同的离子比值($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$)来反映。氯硫比的降低表明

盐渍危害的缓解。如表3所示, 风化煤的添加对 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 含盐量土壤浸提液的氯硫比有显著影响, 对中盐浓度土壤(S2)也有影响。但在高盐度土壤(S3)浸提液中, 由于 Cl^- 浓度远大于风化煤带进的 SO_4^{2-} 的浓度, 氯硫比的变化不明显, 这表明: 1) 在高盐度土壤中, 试图用少量的风化煤等土壤调理剂来改变土壤溶液成分的办法很难产生效果; 2) 氯硫比可与SAR联合使用, 快速筛选土壤调理剂的性能、评估它们对盐渍土的改良效果。

风化煤作与石膏这一传统盐渍土调理剂的相同之处是二者均能提供 Ca^{2+} , 与 Na^+ 进行离子交换作用。不同之处在于, 风化煤有大量的羧基等酸性基团, 可与 Na^+ 形成较为稳定的络合物, 降低 Na^+ 在土壤溶液中的浓度, 从而减轻其危害。在建立良好的灌排措施达到淋洗脱盐改良盐渍土之前, 风化煤土壤调理剂仍有减轻盐渍危害的积极作用。

3.2 使用商品腐殖酸改良盐渍土需要关注的问题

土壤腐殖质具有维持土壤团粒结构、提供植物养分、吸附重金属和有机污染物等众多生态功能, 因此维持或提高腐殖质含量是土壤管理中的基本要求。商品“腐殖酸”通常是以风化煤或褐煤为原料, 用强碱(如 NaOH)溶液加温提取, 提取液与不溶残渣分离, 液体酸化絮凝、干燥而成。其成分大致相当于土壤学中所说的胡敏酸和富里酸的混合物。实际生产中, 为了节约成本和减少废水排放, 工艺过程会被简化: 风化煤与强碱的混合物有时被直接烘干, 当作腐殖酸出售, 用于农业生产。由于含有大量的 Na^+ , 这类腐殖酸如果加入盐渍土, 不但无助于土壤改良, 还可能加剧盐渍化程度。如前所述, 用 NaOH 提取风化煤得到的溶液, 经酸化絮凝后用去离子水洗涤3次, 仍然含有较多的 Na^+ 。未经酸化絮凝、洗涤的腐殖酸其实不是酸, 而是含有大量游离态 NaOH 的腐殖酸钠。进入土壤后其游离态和交换态 Na^+ 会增加土壤溶液中 Na^+ 含量, 其副作用需要引起关注, 更不能盲目地推荐成分不明的腐殖酸在盐渍土地区的使用。结合传统的SAR与本文提出的氯硫比指标, 对腐殖酸等产品进行筛选和评估可以防止不合适的农资产品进入盐渍土农田。

4 结论

风化煤的添加, 降低了滨海盐渍土中对作物危

害最大的 Na^+ 浓度, 从而降低了土壤溶液的SAR。风化煤对土壤溶液离子组成的改变过程, 一是可溶性 Na^+ 与风化煤交换态 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进行交换, 发生“固钠”过程; 二是风化煤释放的可溶性 Ca^{2+} 与土壤颗粒中的交换态 Na^+ 进行置换, 降低土壤颗粒中交换性 Na^+ 含量, 使其进入溶液, 可随排水离开土体, 产生“脱盐(脱钠)”作用; 三是风化煤中的溶解性有机质含有丰富的羧基、酚羟基、氨基等官能团, 与土壤溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 形成络合物, 改变了土壤溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的形态及毒性, 间接起到“减害”作用。作为反映溶液阴阳离子变化的 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 及SAR可作为盐渍土的二个指标, 用于实验室筛选土壤调理剂(如风化煤、腐殖酸等)、初步评判其对盐渍土的改良效果。土壤调理剂的全量化学成分及可溶性物质含量有助于初步判断其是否适合用于盐渍土、估算合适的添加量、评估经济可行性。

参 考 文 献

- [1] 杨劲松. 中国盐渍土研究的发展历程与展望. 土壤学报, 2008, 45 (5) : 837—845
Yang J S. Development and prospect of the research on salt-affected soils in China (In Chinese) . Acta Pedologica Sinica, 2008, 45 (5) : 837—845
- [2] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国2016年国民经济和社会发展统计公报. 2017. [2018. 09. 05] . http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/201702/t20170228_1467424.html
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. Statistical communique of the People's Republic of China on national economic and social development in 2016 (In Chinese) . 2017. [2018. 09. 05] . http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/201702/t20170228_1467424.html
- [3] 中华人民共和国自然资源部. 2016中国国土资源公报. 2017. [2018. 09. 05] . http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201705/t20170504_1506781.htm
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Land and resources communique of the People's Republic of China in 2016 (In Chinese) . 2017. [2018. 09. 05] . http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201705/t20170504_1506781.htm
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 黄河三角洲高效生态经济区发展规划. 2009. [2018. 09. 05] . http://www.ndrc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/200912/t20091223_579700.html
National Development and Reform Commission. Development planning of efficient ecological economic zone in Yellow River Delta. 2009 (In Chinese) . [2018. 09. 05] . http://www.ndrc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/200912/t20091223_579700.html
- [5] 王遵亲, 等. 中国盐渍土. 北京: 科学出版社, 1993: 3—4
Wang Z Q, et al. Salt affected soils of China (In Chinese) . Beijing: Science Press, 1993: 3—4
- [6] Mahmoodabadi M, Yazdanpanah N, Sinobas L R, et al. Reclamation of calcareous saline sodic soil with different amendments: Redistribution of soluble cations within the soil profile. Agricultural Water Management, 2013, 120: 30—38
- [7] 张玉文, 毛伟兵, 刘鸿敏, 等. 秸秆还田对滨海粘质盐土物理性状和棉花产量的影响. 中国农学通报, 2016, 32 (6) : 75—80
Zhang Y W, Mao W B, Liu H M, et al. Effects of straw turnover on physical properties of coastal saline clay and cotton yield (In Chinese) . Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, 32 (6) : 75—80
- [8] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern Coastal Plain soil. Soil Science, 2009, 174 (2) : 105—112
- [9] 郭雅妮, 马畅柠, 惠璠, 等. 风化煤中腐殖酸的提取及其性能表征. 环境工程学报, 2017, 11 (5) : 3153—3160
Guo Y N, Ma C N, Hui P, et al. Humic acid extraction from weathered coal and its properties characterization (In Chinese) . Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11 (5) : 3153—3160
- [10] 宋轩, 曾德慧, 林鹤鸣, 等. 草炭和风化煤对水稻根系活力和养分吸收的影响. 应用生态学报, 2001, 12 (6) : 867—870
Song X, Zeng D H, Lin H M, et al. Effects of peat and weathered coal on activity of rice root system and its nutritional absorption (In Chinese) . Chinese Journal of Applied Ecology, 2001, 12 (6) : 867—870
- [11] 江娜. 盐碱地微环境改良剂的研究. 合肥: 安徽农业大学, 2015
Jiang N. A facile approach to remediate the microenvironment of saline-alkali soil (In Chinese) . Hefei: Anhui Agricultural University, 2015

- [12] 陈伏生, 曾德慧, 王桂荣. 泥炭和风化煤对盐碱土的改良效应. 辽宁工程技术大学学报, 2004, 23 (6): 861—864
Chen F S, Zeng D H, Wang G R. Ameliorative effects of peat and weathered coal on saline-alkali soil (In Chinese). Journal of Liaoning Technical University, 2004, 23 (6): 861—864
- [13] 梁太波, 王振林, 刘娟, 等. 灌溉和旱作条件下腐植酸复合肥对小麦生理特性及产量的影响. 中国生态农业学报, 2009, 17 (5): 900—904
Liang T B, Wang Z L, Liu J, et al. Effect of humate compound fertilizer on physiological characteristics and yield of wheat under irrigated and rain-fed conditions (In Chinese). Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2009, 17 (5): 900—904
- [14] 孙在金, 黄占斌, 陆兆华. 不同环境材料对黄河三角洲滨海盐碱化土壤的改良效应. 水土保持学报, 2013, 27 (4): 186—190
Sun Z J, Huang Z B, Lu Z H. Improvement effect of different environmental materials on coastal saline-alkali soil in Yellow River Delta (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27 (4): 186—190
- [15] 何杰, 张强, 王斌, 等. 风化煤对苏打盐化土盐分运移的影响. 水土保持学报, 2016, 30 (3): 84—89
He J, Zhang Q, Wang B, et al. Effect of weathered coal on soda-saline soil salt transport (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2016, 30 (3): 84—89
- [16] 李建国, 濮励杰, 朱明, 等. 土壤盐渍化研究现状及未来研究热点. 地理学报, 2012, 67 (9): 1233—1245
Li J G, Pu L J, Zhu M, et al. The present situation and hot issues in the salt-affected soil research (In Chinese). Acta Geographica Sinica, 2012, 67 (9): 1233—1245
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 187—440
Bao S D. Soil agro-chemical analysis (In Chinese). 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 187—440
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000: 224—226
Lu R K. Analytical methods for soil and agricultural chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 224—226
- [19] International Humic Substance Society. Acidic functional groups of IHSS samples. [2018. 09. 04]. <http://humic-substances.org/acidic-functional-groups-of-ihss-samples/>
- [20] Shaygan M, Reading L P, Baumgartl T. Effect of physical amendments on salt leaching characteristics for reclamation. Geoderma, 2017, 292: 96—110
- [21] 刘旭, 迟春明. 南疆盐渍土饱和浸提液与土水比1:5浸提液电导率换算关系. 江苏农业科学, 2015, 43 (1): 289—291
Liu X, Chi C M. Relationships of electrical conductivity between 1:5 soil/water extracts and saturation paste extracts of salt-affected soils in southern Xinjiang (In Chinese). Jiangsu Agricultural Sciences, 2015, 43 (1): 289—291
- [22] 李小刚, 曹靖, 李凤民. 盐化及钠质化对土壤物理性质的影响. 土壤通报, 2004, 35 (1): 64—72
Li X G, Cao J, Li F M. Influence of salinity, sodicity and organic matter on some physical properties of salt-affected soils (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35 (1): 64—72
- [23] Bennett S J, Barrett-Lennard E G, Colmer T D. Salinity and waterlogging as constraints to salt land pasture production: A review. Agriculture Ecosystems & Environment, 2009, 129 (4): 349—360
- [24] Parida A K, Das A B. Salt tolerance and salinity effects on plants: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2005, 60 (3): 324—349
- [25] Chaganti V N, Crohn D M, Šimůnek J. Leaching and reclamation of a biochar and compost amended saline-sodic soil with moderate SAR reclaimed water. Agricultural Water Management, 2015, 158: 255—265
- [26] 吴龙华, 王桂荣, 张春兴, 等. 草炭与风化炭改良盐碱土的生态效应. 生态农业研究, 2000, 8 (2): 36—39
Wu L H, Wang G R, Zhang C X, et al. Ecological effect of peat and weathered coal on alkali-saline soil (In Chinese). Eco-agriculture Research, 2000, 8 (2): 36—39
- [27] 石元亮, 王晶, 姜淑华. 有机物料改良苏打盐渍土机制的研究: 对土壤化学组成及盐碱特性的影响. 土壤通报, 1989, 20 (4): 154—157
Shi Y L, Wang J, Jiang S H. Study on the mechanism of organic materials modified soda saline soils: Effects on soil chemical composition and characteristics of saline alkali (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 1989, 20 (4): 154—157
- [28] 孟凡德, 袁国栋, 韦婧, 等. 风化煤提取的胡敏酸对镉的吸附性能及其应用潜力. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2016, 42 (4): 460—468
Meng F D, Yuan G D, Wei J, et al. Humic acid

- from leonardite for cadmium adsorption and potential applications (In Chinese). *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2016, 42 (4): 460—468
- [29] 王春裕, 武志杰, 王汝镛, 等. 近代黄河三角洲的滨海盐渍土及其开发利用. *土壤通报*, 2001, 32 (S1): 1—2
Wang C Y, Wu Z J, Wang R Y, et al. Seaside saline soil of Neo-Delta of Yellow River and its exploitation and utilization (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2001, 32 (S1): 1—2
- [30] 宋玉民, 张建锋, 邢尚军, 等. 黄河三角洲重盐碱地植被特征与植被恢复技术. *东北林业大学学报*, 2003, 31 (6): 87—89
Song Y M, Zhang J F, Xing S J, et al. Features of plant community and its restoration techniques in Yellow River Delta region (In Chinese). *Journal of Northeast Forestry University*, 2003, 31 (6): 87—89
- [31] 於丙军, 刘振, 卫培培. 基于盐逆境下植物CLC同源基因的发掘和功能解析的研究进展. *南京农业大学学报*, 2017, 40 (2): 187—194
Yu B J, Liu Z, Wei P P. Research progresses on whole genome discovery and function analysis of CLC homologous genes in plants based on salt stress (In Chinese). *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2017, 40 (2): 187—194

Processes of Leonardite Altering Cation and Anion Composition of Soil Solution in Salt-affected Soil in the Yellow River Delta

WANG Jie^{1,2} XIAO Liang^{1,2} BI Dongxue^{1,2} WEI Jing¹ YUAN Guodong^{3†}

(1 *Yantai Institute of Coast Zone Research, Yantai, Shandong 264003, China*)

(2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(3 *School of Environmental and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing, Guangdong 526061, China*)

Abstract 【Objective】To ameliorate salt-affected soil in the Yellow River Delta for productive use is of great social and economic significance to the region. Trials have been conducted to use leonardite as a soil amendment for the purpose, but failed to get consistent results and probe in-depth into the causes. This research aimed to assess changes in salt composition of the soil solution in the salt-affected soil applied with leonardite, and reveal processes and mechanisms of the changes. 【Method】Three topsoil samples (S1, S2 and S3), different in salt contents (1.0, 7.5, and 35.3 mg·g⁻¹, respectively), were collected from a farmland in the Yellow River Delta. After being air dried and gently ground to pass a 100-mesh sieve, the samples were mixed, separately, with leonardite at 0%, 1%, 3%, and 5% in dosage and each treatment had two replicates. Then the mixtures were prepared separately into suspensions (solid: water = 1g: 5 ml), which were shaken at 300 r·min⁻¹ for 7 d and then centrifuged at 3 000 r·min⁻¹ for 10 min. The obtained supernatants (or soil extracts) went through a 0.45-μm filter and got ready for analysis of Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻ with ion chromatography. The leonardite used in the experiment was digested by HNO₃-HClO₄-HF for analysis of Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, and Na⁺, and its carboxyl and phenolic hydroxyl groups were determined with the titration method of the International Humic Substances Society. 【Result】The leonardite was found to contain Na⁺ (1.66 mg·g⁻¹), K⁺ (1.07 mg·g⁻¹), Ca²⁺ (19.97 mg·g⁻¹), Mg²⁺ (1.60 mg·g⁻¹), carboxyl group (2.74 mol·kg⁻¹) and phenolic hydroxyl group (1.63 mol·kg⁻¹). In the soil solution, sodium adsorption ratio (SAR) decreased with leonardite increasing in spiking dosage, which was attributed to Ca²⁺ release from and Na⁺ adsorption to leonardite. In the treatment of adding 5% leonardite to soil S2 SAR reduced from 7.81 to 6.61. In analogy to SAR, Cl⁻/SO₄²⁻ molar ratio was proposed as a new indicator to reflect changes in anion compositions. It decreased from 10.20 to 8.25 in the treatment, which was a result of SO₄²⁻ release from and/or Cl⁻ retention by leonardite. The reduction of SAR and Cl⁻/SO₄²⁻ ratio

suggests that leonardite could lessen the toxic effects of Na^+ and Cl^- on plants. 【 Conclusion 】 With Ca^{2+} and abundant carboxyl groups it contains, leonardite could alter ion compositions in soil solution via: 1) ion exchange between Ca^{2+} in leonardite and Na^+ in soil solution, reducing Na^+ concentration in the solution and its harmful effect; 2) replacement of Na^+ adsorbed on soil colloids by Ca^{2+} released from leonardite, favoring formation of soil aggregates and leaching of Na^+ ; and 3) formation of complexes of Na^+ in solution with organic substances dissolved from leonardite, reducing Na^+ activity and toxicity. It is, therefore, proposed that SAR and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio be tested as indicators for fast laboratory assessment of suitability of soil amendments for use in salt-affected soils, which would help land managers choose proper soil amendments for use and avoid input of Na-rich organic materials, such as sodium humate, in salt affected soils.

Key words Amelioration of salt-affected soils; Leonardite; SAR; Chloride/sulphate ratio; Desalinization and sodium deactivation

(责任编辑: 卢 萍)