

不同施肥处理土壤胡敏酸及其级分 与蒙脱石的吸附特征*

II. 蒙脱石对胡敏酸不同级分的吸附

王旭东 张一平 胡田田

(西北农业大学, 陕西杨凌 712100)

摘 要 采用酒精沉淀法, 把不同施肥处理土壤胡敏酸分为 7 个级分, 研究了胡敏酸不同级分与钙饱和蒙脱石的吸附特征。结果表明, 蒙脱石对胡敏酸各级分的吸附可用单表面 Langmuir、双表面 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述。各级分的吸附量和吸附强度不是随级分数变化单一递增或递减, 在 7 个级分中, 级分 4、3 的吸附量和吸附强度较大, 是吸附最佳级分。说明级分 4、3 具有与蒙脱石胶体最佳的成键吸附状态, 是吸附最佳分子状态。有机肥处理, 吸附最佳级分的吸附性状(吸附量和吸附强度)优于化肥、无肥处理。

关键词 蒙脱石, 胡敏酸级分, 吸附

中图分类号 S143.92

胡敏酸是由系列分子构成的高分子缩聚物质, 具有高分子物质共有的多分散性, 同时由于形成条件和腐解物质的多样性, 它还具有高度非均质性。即使经过精制的胡敏酸样品, 在化学性质和分子量上仍是多种分子的混合物^[1]。不同来源, 不同施肥处理土壤胡敏酸的性质发生变化, 是与其组成变化密不可分。也必然会影响到与粘土矿物的相互作用。作者曾利用酒精沉淀方法, 对长期定位试验不同处理土壤胡敏酸进行了研究^[2]。国内对胡敏酸与粘土矿物吸附作用的研究很少, 对胡敏酸不同级分与粘土矿物吸附作用的研究还是空白, 国外也未见类似报导。为此本文通过对不同施肥处理胡敏酸进行分级, 研究了胡敏酸不同级分与钙饱和蒙脱石的吸附特征, 与前文胡敏酸与蒙脱石的吸附特征相对应, 以揭示不同施肥处理土壤胡敏酸与蒙脱石作用差异的实质。

1 材料与方 法

以 17 年长期定位试验无肥、化肥、秸秆、厩肥处理耕层土样为材料, 按文启孝^[3]介绍方法提取制备胡敏酸。

采用卓苏能、文启孝介绍的酒精分级沉淀方法^[1], 把胡敏酸共分为 7 个级分, 具体分级方法以及各级分性质见已发表文章^[2]。

* 博士点基金和国家自然科学基金(39800093)资助

收稿日期: 1999-05-10; 收到修改稿日期: 2000-03-17

胡敏酸各级分与钙饱和蒙脱石的吸附等温线测定,同前文胡敏酸与钙饱和蒙脱石吸附等温线测定。由于各级样品量较少,只进行了一个温度条件(298K)的测定。

2 结果与讨论

2.1 胡敏酸不同级分的吸附等温线

不同处理土壤胡敏酸各级分的吸附等温线(图 1A、B、C、D)显示,各级分的吸附等温线大致相似,随平衡液浓度增加。吸附量增加,在试验浓度范围内,吸附没有达到饱和。由吸附等温线看出厩肥和秸秆处理,各级分吸附量的大小顺序是级分 4 > 级分 3 > 级分 5 > 级分 6 > 级分 7,无肥处理以级分 4、3、5、1 呈递减趋势,化肥处理以级分 3、2、1、6、7 呈递减趋势。

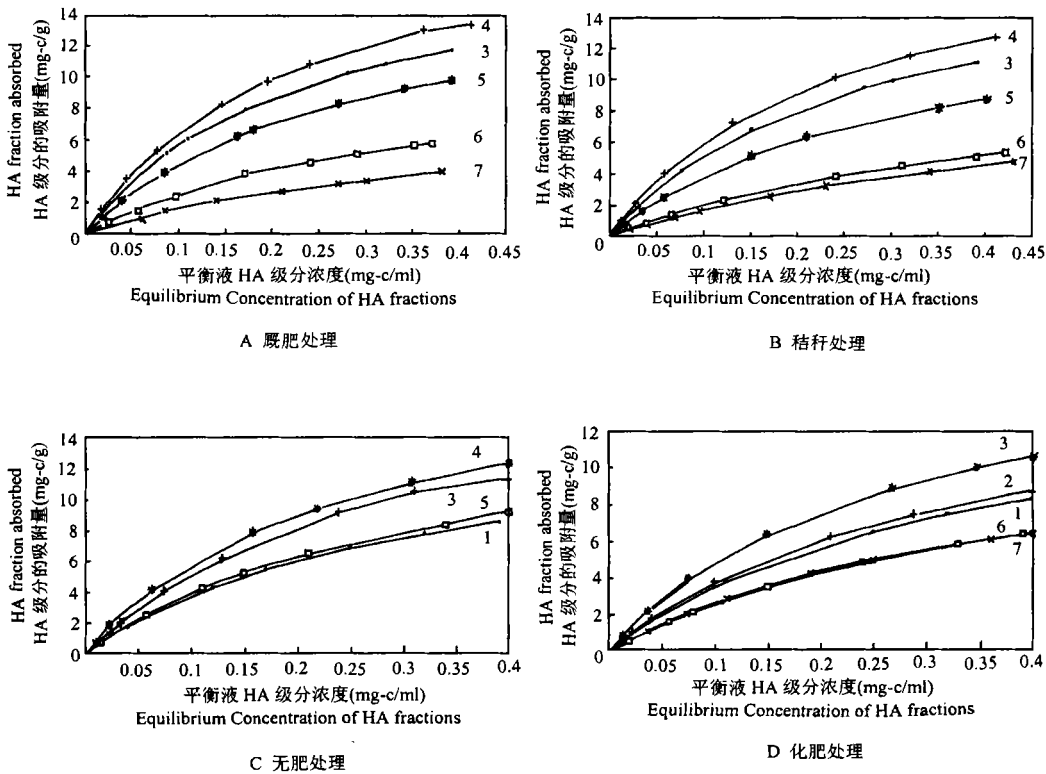


图1 不同处理胡敏酸各级分的吸附等温线

Fig.1 Absorption isotherms of HA fractions

2.2 吸附特征

蒙脱石对胡敏酸各级分的吸附亦可用单表面 Langmuir、双表面 Langmuir 和 Freundlich 方程描述。由单表面 Langmuir 方程参数(表 1)可以看出,各级分的最大吸附量(X_m)与其吸附等温曲线反映的趋势完全一致。吸附强度(K)的大小顺序也与最大吸附量的大小顺序基本保持一致。不同处理土壤胡敏酸的 4、3 级分呈现吸附强度和吸附量较大

的趋势,而1、6、7级分呈现吸附强度和吸附量较小的趋势。这说明蒙脱石对级分数过大或过小的胡敏酸级分的吸附量和吸附强度均较小。本研究结果显示4、3级分胡敏酸分子具有与蒙脱石胶体最佳成键、吸附状态。

表1 蒙脱石吸附胡敏酸各级分的单表面Langmuir方程

Table 1 Single surface Langmuir equation of absorption of humic acid fractions by montmorillonite

处理 Treat- ment	HA级分 Fraction	$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{1}{X_m}$	相关系数 Correlation coefficient	吸附强度 Absorption strength	最大吸附量 Maximum absorption amount mg—C/g	自由能 Free energy kJ/mol
厩肥	3	$C/X=0.0120-0.0541C$	0.883**	4.51	18.5	-3.725
	4	$C/X=0.0105+0.0488C$	0.901**	4.65	20.5	-3.806
	5	$C/X=0.0159+0.0606C$	0.852**	3.81	16.5	-3.306
	6	$C/X=0.0308+0.0862C$	0.868**	2.80	11.6	-2.550
	7	$C/X=0.0560+0.0952C$	0.841**	1.70	10.5	-1.314
秸秆	3	$C/X=0.0135+0.0552C$	0.832**	4.09	18.1	-2.476
	4	$C/X=0.0113+0.0510C$	0.876**	4.51	19.6	-5.255
	5	$C/X=0.0188+0.0662C$	0.831**	3.52	15.1	-3.116
	6	$C/X=0.0402+0.0885C$	0.805**	2.20	11.3	-1.953
	7	$C/X=0.0487+0.0926C$	0.811**	1.90	10.8	-1.598
无肥	1	$C/X=0.02000-0.0699C$	0.842**	3.50	14.3	-3.102
	3	$C/X=0.0150+0.0571C$	0.845**	3.81	17.5	-3.306
	4	$C/X=0.0121+0.0532C$	0.831**	4.40	18.8	-3.669
	5	$C/X=0.0189+0.0680C$	0.827**	3.60	14.7	-3.172
化肥	1	$C/X=0.0213-0.0704C$	0.845**	3.31	14.2	-2.957
	2	$C/X=0.0196+0.0685C$	0.833**	3.50	14.6	-3.102
	3	$C/X=0.0149+0.0595C$	0.868**	3.99	16.8	-3.433
	6	$C/X=0.0320+0.0800C$	0.812**	2.50	12.5	-2.269
	7	$C/X=0.0292+0.0877C$	0.835**	3.00	11.4	-2.721

不同处理土壤胡敏酸同级分比较发现,有机肥处理(秸秆、厩肥)级分3~5的最大吸附量比无肥、化肥处理的相应大,而级分6、7的最大吸附量比化肥处理的小(无肥处理因级分6、7量太少没做吸附实验),吸附强度也有同样趋势。

双表面Langmuir方程参数(表2)显示,胡敏酸各级分的吸附仍然以低能点位的吸附量较大,但吸附强度则以高能点位的大。由双表面Langmuir计算的最大吸附量(X_m)比用单表面Langmuir方程计算的略大些。不同施肥处理胡敏酸各级分的 X_m 、 X_{m1} 、 X_{m2} 、 K_1 、 K_2 大小顺序与前述单表面Langmuir方程所得 X_m 、 K 值大小顺序基本相同,即级分4、3不论在高能位,还是在低能位,最大吸附量和吸附强度均较大,且高能点位的吸附强度比其他级分的有明显增加。这进一步证实各施肥处理胡敏酸的4、3级分是吸附最佳分子状态。

由Freundlich方程计算的吸附容量(K)和吸附强度(n)(表3)亦显示吸附强度大,则吸附容量也大。不同施肥处理胡敏酸各级分中,级分4或3具有最大的吸附容量和吸附强度,与单表面Langmuir方程揭示顺序一致。

表2 蒙脱石吸附胡敏酸各级分的双表面Langmuir方程

Table 2 Double surface Langmuir equation of absorption of humic acid fractions by montmorillonite

处理 Treat-ment	HA级分 Fraction	$X = \frac{X_{m1}K_1C}{1 + K_1C} + \frac{X_{m2}K_2C}{1 + K_2C}$	r	K_1	X_{m1}	K_2	X_{m2}	X_m
厩肥	3	$X = \frac{21.546C}{1 + 6.812C} + \frac{49.443C}{1 + 2.648C}$	0.925**	6.812	3.163	2.648	18.672	21.835
	4	$X = \frac{39.840C}{1 + 9.71C} + \frac{58.669C}{1 + 3.126C}$	0.936**	9.710	4.103	3.126	18.765	22.868
	5	$X = \frac{12.428C}{1 + 2.462C} + \frac{43.78C}{1 + 2.527C}$	0.896**	5.048	2.462	2.527	17.325	19.787
	6	$X = \frac{7.206C}{1 + 3.576C} + \frac{20.811C}{1 + 1.512C}$	0.917**	3.576	2.015	1.512	13.764	15.779
	7	$X = \frac{6.622C}{1 + 3.389C} + \frac{16.511C}{1 + 1.306C}$	0.924**	3.389	1.954	1.306	12.673	14.627
秸秆	3	$X = \frac{16.678C}{1 + 6.351C} + \frac{50.518C}{1 + 2.753C}$	0.935**	6.351	2.626	2.753	18.350	20.976
	4	$X = \frac{37.530C}{1 + 9.425C} + \frac{55.960C}{1 + 3.21C}$	0.941**	9.425	3.982	3.210	17.433	21.415
	5	$X = \frac{13.577C}{1 + 5.216C} + \frac{38.711C}{1 + 2.417C}$	0.920**	5.216	2.603	2.417	16.012	18.615
	6	$X = \frac{7.628C}{1 + 3.61C} + \frac{19.249C}{1 + 1.424C}$	0.917**	3.610	2.113	1.424	13.518	15.631
	7	$X = \frac{6.194C}{1 + 3.125C} + \frac{13.764C}{1 + 1.157C}$	0.921**	3.125	1.982	1.157	11.896	13.878
无肥	1	$X = \frac{14.508C}{1 + 5.876C} + \frac{35.380C}{1 + 2.375C}$	0.933**	5.876	2.469	2.375	14.897	17.366
	3	$X = \frac{15.666C}{1 + 6.197C} + \frac{43.977C}{1 + 2.625C}$	0.946**	6.197	2.528	2.625	16.753	19.281
	4	$X = \frac{38.124C}{1 + 10.022C} + \frac{51.165C}{1 + 3.041C}$	0.918**	10.022	3.804	3.041	16.825	20.629
	5	$X = \frac{14.05C}{1 + 5.375C} + \frac{38.73C}{1 + 2.405C}$	0.909**	5.375	2.614	2.405	16.104	18.718
化肥	1	$X = \frac{12.722C}{1 + 5.597C} + \frac{33.966C}{1 + 2.342C}$	0.935**	5.597	2.273	2.342	14.503	16.776
	2	$X = \frac{13.915C}{1 + 5.724C} + \frac{36.549C}{1 + 2.435C}$	0.902**	5.724	2.413	2.435	15.010	17.423
	3	$X = \frac{15.422C}{1 + 6.154C} + \frac{44.954C}{1 + 2.673C}$	0.951**	6.154	2.506	2.673	16.818	19.3274
	6	$X = \frac{9.225C}{1 + 3.804C} + \frac{25.019C}{1 + 1.628C}$	0.928**	3.804	2.425	1.628	15.368	17.793
	7	$X = \frac{7.865C}{1 + 3.616C} + \frac{19.214C}{1 + 1.417C}$	0.936**	3.616	2.175	1.417	13.560	15.773

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

表3 蒙脱石吸附胡敏酸各级分的Freundlich方程

Table 3 Freundlich equation of absorption of humic acid fractions by montmorillonite

处理 Treat- ment	级分 Frac- tion	$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log C$	相关系数 Correlation coefficient	吸附容量 Absorption capacity	吸附强度 Absorption strength
厩肥	3	$\log X = 1.3395 + 0.5968 \log C$	0.974**	21.85	1.68
	4	$\log X = 1.3837 + 0.5865 \log C$	0.965**	24.19	1.71
	5	$\log X = 1.2729 + 0.6354 \log C$	0.948**	18.74	1.57
	6	$\log X = 1.0900 + 0.7002 \log C$	0.939**	12.30	1.43
	7	$\log X = 0.9625 + 0.7873 \log C$	0.941**	9.17	1.27
秸秆	3	$\log X = 1.3235 + 0.6188 \log C$	0.986**	21.06	1.62
	4	$\log X = 1.3663 + 0.5976 \log C$	0.981**	23.24	1.67
	5	$\log X = 1.2266 + 0.6475 \log C$	0.963**	16.85	1.54
	6	$\log X = 1.0434 + 0.7475 \log C$	0.942**	11.05	1.34
	7	$\log X = 0.9937 + 0.7668 \log C$	0.937**	9.86	1.30
无肥	1	$\log X = 1.2061 + 0.6524 \log C$	0.956**	16.07	1.53
	3	$\log X = 1.3022 + 0.6330 \log C$	0.975**	20.05	1.58
	4	$\log X = 1.3450 + 0.6028 \log C$	0.970**	22.13	1.66
	5	$\log X = 1.2218 + 0.6446 \log C$	0.965**	16.66	1.55
化肥	1	$\log X = 1.1930 + 0.6576 \log C$	0.938**	15.60	1.52
	2	$\log X = 1.2148 + 0.6566 \log C$	0.956**	16.40	1.52
	3	$\log X = 1.2881 + 0.6231 \log C$	0.972**	19.41	1.60
	6	$\log X = 1.1073 + 0.7233 \log C$	0.945**	12.80	1.38
	7	$\log X = 1.0896 + 0.6834 \log C$	0.947**	12.29	1.46

三个方程比较发现, Freundlich 方程计算的吸附容量 (K) 与双表面 Langmuir 方程计算的最大吸附量 (X_m) 接近, 大于单表面 Langmuir 方程的最大吸附量 (X_m), 而单表面 Langmuir 方程计算的吸附强度 (K) 介于双表面 Langmuir 方程的高能点位吸附强度 (K_1) 和低能点位吸附强度 (K_2) 之间, 大于 Freundlich 方程计算的吸附强度 (n)。相关系数以 Freundlich 方程最高, 其次是双表面 Langmuir 方程, 单表面 Langmuir 方程最低, 说明 Freundlich 方程和双表面 Langmuir 方程更符合实际, 即蒙脱石对胡敏酸 (级分) 的吸附是一个能量高低不等的多点位、多层次吸附, 且被吸附的胡敏酸之间还存在着相互作用。

单表面 Langmuir 方程计算的吸附反应自由能 (ΔG^0) 均为负值 (表 1), 说明胡敏酸各级分的吸附反应是自发进行的。不同施肥处理胡敏酸各级分的 $-\Delta G^0$ 值大小顺序与 K 、 X_m 值大小顺序基本相同, 证实了吸附强度大的胡敏酸级分, 其吸附反应趋势强, 吸附量大。各施肥处理胡敏酸 4、3 级分吸附能力强, 吸附反应趋势强, 进一步佐证了该级分是蒙脱石对胡敏酸吸附的最佳分子状态。

3 讨 论

胡敏酸是分子量大小不等的一系列高分子缩聚物, 酒精沉淀分级是根据同一缩聚物

中不同分子量部分的临界沉淀点不同而进行的分级,由于酒精脱水作用和依据相似相溶原理,在胡敏酸的碱醇体系中,颗粒分子量大、芳构化度高、结构复杂的胡敏酸以及少量长链多肽的溶解度将变小,或发生絮凝而优先沉淀,随着酒精浓度增大,结构相对简单的组分也逐渐沉淀出^[1]。文启孝以及作者前期的研究^[1,2]均已证明,胡敏酸的酒精分级沉淀基本上按颗粒分子量大小、芳构化度高低而进行的分级。即由级分 1 到级分 7 各级分的颗粒分子量逐渐变小,芳构化度降低,结构趋于简单。胡敏酸不同级分与蒙脱石的吸附量和吸附强度并不是随级分数增大呈现单一递增或递减,而是中间级分即级分 4、3 具有吸附量和吸附强度均较大的特征。说明在胡敏酸这一高分子聚合物中,结构过于复杂或简单的组分,都对吸附不利。而结构大小适中的组分有利于蒙脱石对它的吸附,即存在着某一种吸附最佳分子状态。因此,从吸附强度和吸附量看,级分 4、3 具有与蒙脱石胶体最佳的成键吸附状态,是吸附最佳分子状态。

前期研究资料^[2]显示,4、3 级分表征分子大小的 E_4 / E_6 值基本处于各施肥处理胡敏酸原样 E_4 / E_6 值范围,表明 4、3 级分是具有胡敏酸原样基本性状但分子较小的级分,而 6、7 级分是含木质素成分较多、新形成的胡敏酸属 R_p 型,因此是与胡敏酸原样性状(P 型)有所差异且分子更小的级分。这与胡敏酸与蒙脱石吸附特征(见前文 I)一文中所述分子小的原样胡敏酸吸附量大是相吻合的。也表明胡敏酸分子小,吸附量大的结论适于具有胡敏酸原样基本性状的级分间比较。6、7 级分虽分子量小,但其组成、性状均有较大变异,其吸附量减小显然与其组成性状有关。

长期不同施肥处理土壤胡敏酸的性质不同。有机肥(厩肥、秸秆)处理,土壤胡敏酸结构趋于简单,而无肥、化肥处理土壤胡敏酸分子结构趋于复杂。有机肥处理吸附最佳级分(级分 4、3)的吸附强度和吸附量比无肥、化肥处理大,说明施用有机肥、胡敏酸中吸附最佳级分的吸附性状优于无肥、化肥处理。而且其胡敏酸原样的吸附性状(吸附强度、吸附量)(见前文 I),接近于吸附最佳级分的吸附性状。化肥处理,胡敏酸原样的吸附性状与芳构化度高的 1、2 级分接近。这充分揭示了有机培肥改善土壤结构的机理,即施用有机肥不仅使土壤胡敏酸原样的吸附性状优于化肥处理,而且使其吸附量最佳级分的吸附性状也优于化肥处理,且有机肥处理土壤胡敏酸原样的吸附性状接近于吸附最佳级分的吸附性状。这对于促进土壤中胡敏酸与粘土矿物相互作用,团粒结构的形成和保持具有十分重要的意义。

另外,化肥处理级分 6、7 吸附量和吸附强度比有机肥处理的大(无肥处理因级分 6、7 量太少没做吸附实验),这也说明在缩合度小的 6、7 级分的小分子中,长期单施化肥该级分分子相对较大,因而 X_m 、 K 值大于厩肥、秸秆处理,此现象从另一个侧面证实了吸附最佳分子状态存在。

参 考 文 献

1. 卓苏能,文启孝. 胡敏酸的酒精分级沉淀法分级. 土壤学报,1994,31(5):251~258
2. 王旭东,张一平. 不同施肥条件土壤胡敏酸级分变异及性质的研究. 土壤学报,1998,35(3):404~411
3. 文启孝编者. 土壤有机质研究法. 北京:农业出版社,1984. 112~123

CHARACTERISTICS OF MONTMORILLONITE ABSORPTION HUMIC ACIDS AND ITS FRACTION FROM SOILS WITH DIFFERENT FERTILIZATION

II. THE ABSORPTION OF HUMIC ACID FRACTIONS BY MONTMORILLONITE

Wang Xu-dong Zhang Yi-ping Hu Tian-tian

(Northwestern Agricultural University Shaanxi Yangling 712100)

Summary

In this study, Humic acids from soils with different fertilization were fractionated into seven fractions by alcohol precipitation technique, and the fractions absorption by Ca^{2+} saturated montmorillonite was studied. The results showed that the absorption could be described by single surface Langmuir, double surface Langmuir and Freundlich equations. The change trends of absorption amount and strength were not consistent with the fractions number order. Of all the seven fractions, fraction 4 or 3 had the largest absorption amount and strength, suggesting that fraction 4 or 3 was the optimum absorption fraction which had the optimum molecular state for absorption. Compared with no fertilizer and chemical fertilizer, the absorption amount and strength of the optimum absorption fraction of organic materials increased.

Key words Humic acid fractions, Montmorillonite, Absorption