

湖南几种耕地土壤固定添加铵的动力学研究*

张杨珠¹ 万大娟² 黄顺红³ 彭杰¹ 吴名字¹ 周卫军¹

(1 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

(2 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙 410081)

(3 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要 通过野外调查取样、室内培养试验和分析测定, 研究了湖南省几种成土母质发育的旱地土壤和稻田土壤固定添加铵的动力学特性。结果表明, 供试土壤对添加铵的固定速度很快, 尤其在反应的前 8~12 h 内速度更快, 12 h 后速度逐渐变慢, 24 h 以后, 土壤对外源铵的固定已基本达到平衡。数学拟合表明, 一级动力学方程和 Elovich 方程两种动力学模型能较好地拟合供试土壤固定添加铵的动力学特性, 经统计均达极显著水平, 抛物扩散方程也有较好的拟合效果, 零级方程较差。由一级动力学方程求得的不同土壤固铵动力学参数: 理论最大固铵量 (A)、反应速率常数 (b) 以及反应半时值明显不同。耕型石灰性紫色土、耕型酸性紫色土、耕型棕色石灰土和耕型石灰岩红壤的理论最大固铵量和反应半时值分别为 212.3 mg kg⁻¹、179.0 mg kg⁻¹、142.9 mg kg⁻¹、13.7 mg kg⁻¹ 和 29.75 h、25.96 h、27.18 h、23.49 h; 紫泥田、河沙泥、灰泥田和红黄泥的理论最大固铵量和反应半时值分别为 86.2 mg kg⁻¹、68.7 mg kg⁻¹、31.8 mg kg⁻¹、19.1 mg kg⁻¹ 和 14.50 h、15.10 h、15.51 h、18.43 h。耕型石灰性紫色土、耕型酸性紫色土、耕型棕色石灰土和耕型石灰岩红壤的反应速率常数分别为 0.0233 h⁻¹、0.0267 h⁻¹、0.0255 h⁻¹、0.0295 h⁻¹; 紫泥田、河沙泥、灰泥田和红黄泥的反应速率常数分别为 0.0478 h⁻¹、0.0459 h⁻¹、0.0447 h⁻¹、0.0376 h⁻¹。除耕型石灰岩红壤以外, 旱地土壤的理论最大固铵量和反应半时值均明显大于水田土壤, 而反应速率常数明显小于水田土壤。

关键词 湖南省; 耕地土壤; 铵的矿物固定; 动力学

中图分类号 S153 文献标识码 A

土壤固定态铵是土壤氮素的一种重要形态。自从 20 世纪 50 年代 Rodrigues^[1] 首次发现热带土壤中有相当部分的氮是以固定态铵形态存在的以后, 国内外对于土壤固定态铵的研究已有不少报道^[1~25]。国外已有不少研究者对世界各地的耕地土壤固定态铵含量与影响因素及其对作物的有效性进行了大量研究^[1~13]。在我国, 自 1983 年郭鹏程^[14] 就东北地区棕壤土固定态铵含量及其有效性进行了首次报道之后, 文启孝等^[15, 19]、赵明宇等^[17]、韩晓日等^[18]、陈家宙等^[20]、孙艳等^[21, 26]、Zhang 等^[22]、万大娟等^[23] 和黄顺红等^[24] 先后对我国太湖地区、东北地区、湖北省、西北的地带性土壤和耕地土壤以及湖南省等地土壤固定态铵的含量和生物有效性及其影响因素等进行了研究。研究表明, 我国不同地区不同土壤固定态铵的含量差异很大, 据此可将全国除高山土带和亚高山土带外的土壤分成不同土区^[19], 其

中位于亚热带温暖湿润气候条件下的红壤带土壤固定态铵含量仅次于黄棕壤带, 由此表明我国亚热带红壤地区土壤固定态铵是该地区土壤氮素的重要源。湖南省地处中亚热带湿润气候区, 是我国的农业大省。根据第二次湖南省土壤普查结果, 该省由各种成土母质发育的水稻土和丘岗旱地土壤均是该省最主要的农业土壤资源, 全省共有水稻土和旱地土壤面积分别为 275.6 × 10⁴ hm² 和 75.68 × 10⁴ hm², 分别占全省总耕地面积的 78.45% 和 21.55%^[25]。关于该地区耕地土壤固定态铵的含量及其影响因素已有较多研究^[22~24], 但关于该地区耕地土壤对铵固定的动力学研究则少见报道^[26]。土壤对铵固定的动力学研究可以揭示土壤对铵固定的反应速度和反应机理, 以便进一步弄清不同土壤对铵固定的特性, 阐明其在土壤保氮和对作物供氮方面的意义^[16]。本研究采用振荡平衡法对湖南省几种代表性旱地土壤和稻田土壤对铵

* 国家“十五”重大科技攻关项目(2004BA520A01)和湖南农业大学稳定人才基金项目(WD0612)共同资助

作者简介: 张杨珠(1956~), 男, 汉族, 湖南安仁县人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤肥力与作物施肥研究。联系方式, 手机:

13786178369; E-mail: zhangyangzhu2006@163.com

收稿日期: 2005-12-31; 收到修改稿日期: 2006-04-28

固定的动力学特性进行了初步探讨, 并选择 4 种动力学方程拟合, 根据线性化的相关系数(r)与标准误差(SE)值大小判断模型应用的优劣, 并计算土壤固铵速率和半时值等有关参数, 以弄清该地区不同土壤的固铵特性, 为合理施肥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为湖南省几种主要的耕地土壤, 旱地土壤包括: 耕型石灰岩红壤、耕型棕色石灰土、耕型酸性紫色土和耕型石灰性紫色土; 水田土壤包括: 紫泥田、红黄泥、灰泥田和河沙泥。多点采集供试土壤的耕层混合样, 每一土样约风干土 1 000 g 左右, 采样深度水田土壤为 0~15 cm, 旱地土壤为 0~20 cm。将采集的土样带回实验室, 摊开, 自然风干, 然后分别制成过 10 目和 100 目样品, 供研究用。供试土壤基本状况见表 1。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤固定 NH_4^+ 的动力学研究 参照文献 [16]。分别称取过 100 目筛的供试土样 30 份, 每份 1 000 g, 置于 100 ml 塑料离心管中, 同时设置未加土壤的空白对照 30 份, 分别加入 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液 20 ml, 在 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡。旱地土壤在振荡后 0.5、1、2、4、8、12、24、48、72、96 h; 水田土壤在振荡后 0.5、1、2、4、8、16、24、36、60、96 h, 取 3 个管(3 个重复), 离心分离上部清液, 并用 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液 20 ml 振荡 10 min, 洗去土壤溶液中多余的 NH_4Cl , 如此重复 2 次。然后, 将离心管中土壤残余物在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干。用 Silver Bremner 法^[29]测定处理前后土壤的固定态铵含量, 用差减法计算固铵量。以固定时间对固铵量作图, 绘出供试土壤固铵的动力学曲线。

1.2.2 土壤固定态铵测定 采用 Silver Bremner 法^[29]。用纯碱性次溴酸钾溶液 20 ml 处理土壤样品, 以去除有机氮, 再用 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液 40 ml 洗涤处理后的土样, 以除去交换态铵和水溶性铵, 最后用 $5 \text{ mol L}^{-1} \text{HF} - 1 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ 20 ml 破坏矿物晶格, 使固定态铵释放出来, 用定氮仪定氮, 测定其中的 NH_4^+ 含量, 即为该土样的固定态铵含量。

1.2.3 土壤理化性质的测定 参照文献 [30]。土壤全氮用凯氏消煮法; 土壤有机质用高温外热重铬酸钾氧化容量法; 土壤阳离子交换量用乙酸铵法(酸性土)和氯化铵-乙酸铵法(碱性土); 土壤机械组成用吸管法; 土壤缓效钾用 1 mol L^{-1} 硝酸煮沸-火焰光度法; 土壤 pH 值的测定为电位法。

1.3 数据分析

拟合动力学方程选用土壤化学动力学研究中应

用较多, 且适宜于描述土壤对铵、钾离子固定特征的动力学方程: 一级动力学方程、Elovich 方程、抛物扩散方程和零级方程。理论最大固铵容量 A 是结合 Logistic 生长曲线关系式, 采用试验数据进行拟合所得的理论值。相关的数据分析及统计均采用 Excel 和统计软件 SPSS 11.0 进行。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤对添加铵的固定量与固定时间的关系

供试土壤固定铵的动力学曲线见图 1 和图 2。结果表明, 无论是旱地土壤, 还是水田土壤, 供试土壤对铵的固定量均随时间的延长而增大, 而单位时间的固铵量却随反应时间的延长而减小。在反应进行 12 h 内, 固定速度很大, 曲线较陡, 在反应进行 8 h 和 12 h 时, 供试水稻土和旱土的动力学曲线分别出现拐点, 之后, 反应速度逐渐变慢, 曲线变得较为平缓。反应 24 h 以后, 曲线变化很小, 说明土壤对铵的固定已基本达到平衡。其动力学曲线属于高亲和力的“L”型曲线。供试土壤的这一动力学特征表明, 当农业生产中将铵态氮肥施入土壤后, 由于土壤对铵的固定, 能迅速将溶液中铵离子保持起来, 以缓冲土壤对作物的供氮并避免肥料氮的流失。此外, 图 1 和图 2 还表明, 不同土壤对铵的最大固定量不同, 就水田土壤来说, 以紫泥田的最大(86.2 mg kg^{-1}), 红黄泥的最小(19.1 mg kg^{-1}), 河沙泥和灰泥田的介于其中, 分别为 68.7 mg kg^{-1} 和 31.8 mg kg^{-1} ; 就旱地土壤来说, 以耕型石灰性紫色土的最大(212.3 mg kg^{-1}), 耕型石灰岩红壤的最小(13.7 mg kg^{-1}), 耕型酸性紫色土和耕型棕色石灰土的介于其间, 分别为 179.0 mg kg^{-1} 和 142.9 mg kg^{-1} 。这主要是由各供试土壤的成土母质及其粘土矿物组成决定的, 紫色砂页岩风化物发育的紫泥田和紫色土以及河流冲积物发育的河沙泥, 其粘土矿物以 2:1 型矿物为主, 其对添加外源铵的固定能力强, 而由第四纪红色粘土发育的红黄泥和由石灰岩风化物发育的石灰岩红壤, 其粘土矿物组成以 1:1 型的高岭石为主, 对添加外源铵的固定能力相对较弱^[25]。由图还可看出, 由同种母质发育而来的两种酸碱度不同的土壤对铵离子的固定能力也不一样, 耕型石灰性紫色土的固铵能力远远大于耕型酸性紫色土, 这是由于它们的酸碱度不同, 反映其发育程度不一致, 粘土矿物组成不同所致。此外, 比较图 1 和图 2 可知, 除耕型石灰岩红壤以外, 旱地土壤的最大固铵量均要明显大于水田土壤, 即使同一母质发育的土壤也是如此, 这可能与水田土壤长期集约耕作和大量施用氮肥, 使土壤的固铵位点已大部分被铵饱和和所致^[18]。

表 1 供试土壤的基本情况和基本性质

Table 1 Some Basic conditions and properties of the tested soils

土壤 编号 Sample symbol	土壤名称 Soil name	土壤系统 分类名称 Name of Chinese Taxonomy System	成土母质 Parent material	pH (H ₂ O)	粘土矿物组成 Clay composition	全氮 Total nitrogen (g kg ⁻¹)	固定态铵 Fixed ammonium (mg kg ⁻¹)	碱解氮 Alkali hydrolyzable N (mg kg ⁻¹)	0.01~0.001mm 颗粒含量 Particle content (g kg ⁻¹)	<0.001 mm 粘粒 含量 Clay content (g kg ⁻¹)
0210	耕型石灰 性紫色土 Cultivated calcareous purple soil	石灰紫色 湿润锥形 土 Calcaric Purple Udic Cambosols	紫色砂砾 岩风化物 Weathering products of purple sand- stone and shale	8.37	水云母 ^① 1.4nm 矿物 ^② , 高岭石 ^③	0.53	303.9	20.8	245.4	80.3
0212	耕型酸性 紫色土 Cultivated acidic pur- ple soil	普通紫色 湿润锥形 土 Typic Purple Udic Cambosols		5.62	水云母 ^① 1.4nm 矿物 ^② , 高岭石 ^③	1.15	242.9	87.0	414.6	35.6
0215	耕型棕色 石灰土 Cultivated brown lime soil	棕色钙质湿 润锥形土 Brown Carbo- nat Udic Cambosols	石灰岩 风化物 Weathering products of limestone	8.13	水云母 ^① 高岭石 ^③ 1.4nm 矿物 ^②	1.11	188.7	71.5	188.3	166.8
0226	耕型石灰 岩红壤 Cultivated limestone red soil	普通筒育 湿润富铁 土 Typic Hapli Udic Ferrosols		5.13	水云母 ^① 高岭石 ^③ 1.4nm 矿物 ^②	0.98	150.0	73.5	350.8	265.2
0433	紫泥田 Purple clayey earth	普通筒育 水耕人为 土 Typic Fe- accumuli- Stagnic Ar- throsols	紫色砂页 岩风化物 Weathering product of purple sand- stone and shale	5.45	水云母 ^① 1.4nm 矿物 ^② , 高岭石 ^③	1.80	272.4	148.9	443.0	188.0
0414	红黄泥 Reddish yellow clayey earth	普通铁聚 水耕人为 土 Typic Fe leachi- Stagnic Ar- throsols	第四纪红 色粘土 Quaternary red clay	5.65	水云母 ^① 高岭石 ^③ 1.4nm 矿物 ^②	1.66	245.9	152.1	286.0	247.0
0417	灰泥田 Gray clayey earth	底潜筒育 水耕人为 土 Endog- leyic Hapli- Stagnic Ar- throsols	石灰岩风 化 物 Weathering product of limestone	7.82	水云母 ^① 高岭石 ^③ 1.4nm 矿物 ^②	2.58	273.5	203.8	342.0	318.0
0424	河沙泥 A luvial sandy earth	普通筒育 水耕人为 土 Typic Hapli Stag- nic Ar- throsols	河流沉积 物 River al- luvial de- posit	6.56	水云母 ^① 高岭石 ^③ 1.4nm 矿物 ^②	1.36	318.4	118.5	356.0	208.0

①Hydrous mica; ②1.4 nm minerals; ③Kaolinite

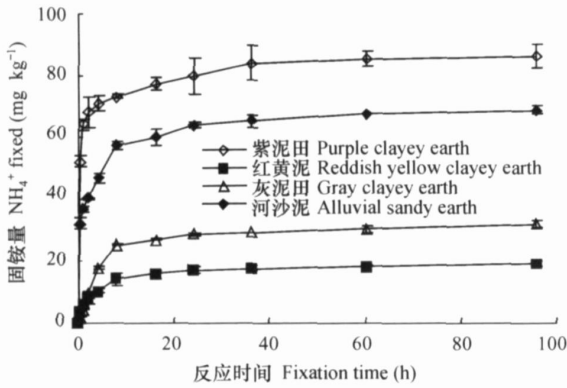


图1 供试水田土壤固铵量和反应时间的关系

Fig.1 Relationship between amount of ammonium fixed and fixation time in the paddy

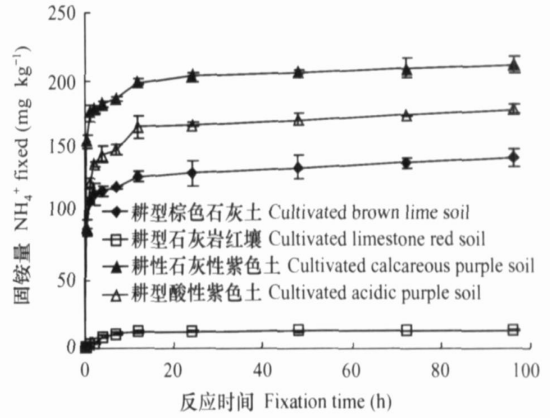


图2 供试旱地土壤固铵量和反应时间的关系

Fig.2 Relationship between amount of ammonium fixed and fixation time in the upland

2.2 供试土壤固定铵的动力学数据拟合

研究表明, 土壤固定态铵与非代换钾的固定机理相似, 根据化学动力学原理可知, 土壤在一定时间内的固铵量与时间成正比。因此, 可分别采用不同动力学模型对其动力学实验数据进行拟合, 以求得土壤对铵的固定量(y)与反应时间(t)的数学关系式, 并用数理统计方法检验其拟合程度, 从而确定各动力学方程的适用性。

采用一级动力学方程、Elovich 方程、抛物扩散方程、零级方程 4 种动力学模型对供试土壤固定添

加铵的动力学数据进行拟合, 结果见表 2、表 3、表 4 和表 5。从拟合结果可以看出, 一级动力学方程和 Elovich 方程拟合的相关系数均较高, 达极显著水平, 抛物扩散方程次之, 零级方程的相关系数最低, 就标准误而言, 零级方程最大, 抛物扩散方程最小, 一级动力学方程和 Elovich 方程较小, 因此, 从相关系数和标准误两者的大小来综合评价, 以一级动力学方程和 Elovich 方程描述供试土壤固定铵的动力学特性较优, 抛物扩散方程也能较满意地描述实验结果, 零级方程最差。

表 2 供试水田土壤固定铵的数学方程式

Table 2 Mathematic equations fitting the kinetics of ammonium fixation in the tested soils

土壤名称 Soil name	一级动力学方程 First order equation $\ln(A - y) = a - bt$	Elovich 方程 Elovich equation $y = a + b \ln t$	抛物扩散方程 Parabolic diffusion equation $y/A = a + bt^{1/2}$	零级方程 Zero level equation $A - y = a - bt$
紫泥田 Purple clayey earth	$\ln(86.7 - y) = 3.2650 - 0.0478t$	$y = 61.353 + 5.8843 \ln t$	$y/86.7 = 0.7073 + 0.0367t^{1/2}$	$86.7 - y = 29.237 - 0.4493t$
红黄泥 Reddish yellow clayey earth	$\ln(19.6 - y) = 2.3898 - 0.0376t$	$y = 6.2723 + 3.1202 \ln t$	$y/19.6 = 0.3222 + 0.0852t^{1/2}$	$19.6 - y = 11.438 - 0.1670t$
灰泥田 Gray clayey earth	$\ln(32.2 - y) = 2.9700 - 0.0447t$	$y = 7.1771 + 6.1467 \ln t$	$y/32.2 = 0.2400 + 0.0997t^{1/2}$	$32.2 - y = 20.148 - 0.3040t$
河沙泥 Alluvial sandy earth	$\ln(69.2 - y) = 3.2036 - 0.0459t$	$y = 37.452 + 7.5944 \ln t$	$y/69.1 = 0.5463 + 0.0579t^{1/2}$	$69.1 - y = 29.968 - 0.4386t$

A: 理论最大固铵量 Theoretical maximum fixation capacity (mg kg^{-1}); y : t 时刻固铵量 Ammonium fixed at time of t (mg kg^{-1}); a, b : 常数 Constant

表 3 供试水田土壤固定铵动力学方程的相关系数(*r*)与标准误(SE)

Table 3 Correlation coefficients and standard errors of the kinetic equations

土壤名称 Soil name	一级动力学方程 First order equation		Elovich 方程 Elovich equation		抛物扩散方程 Parabolic diffusion equation		零级方程 Zero level equation	
	<i>r</i>	SE	<i>r</i>	SE	<i>r</i>	SE	<i>r</i>	SE
	紫泥田 Purple clayey earth	0.949**	0.488 8	0.977**	2.411 2	0.893**	0.058 7	0.538*
红黄泥 Reddish yellow clayey earth	0.940**	0.424 0	0.988**	0.905 7	0.896**	0.134 5	0.742*	4.655 8
灰泥田 Gray clayey earth	0.945**	0.478 7	0.974**	2.716 9	0.853**	0.193 4	0.721*	9.040 2
河沙泥 Alluvial sandy earth	0.976**	0.338 1	0.986**	2.388 5	0.893**	0.094 6	0.648*	15.997 1

“***”, “**”, “*” 分别表示拟合结果达 0.01 和 0.05 的显著水平 “***” and “**” stand for significant level of $p_{0.01}$ and $p_{0.05}$, respectively

表 4 供试旱地土壤固定铵的数学方程式

Table 4 Mathematic equations fitting ammonium fixation in the tested upland soils

动力学方程 Kinetic equation	耕型石灰性紫色土 Cultivated calcareous purple soil	耕型酸性紫色土 Cultivated acidic purple soil	耕型棕色石灰土 Cultivated brown lime soil	耕型石灰岩红壤 Cultivated limestone red soil
Elovich 方程 Elovich equation $y = a + b \ln t$	$y = 9.865 4t + 169.36$	$y = 14.458t + 118.62$	$y = 8.783 4t + 103.57$	$y = 2.605 2t + 3.160 1$
抛物扩散方程 Parabolic diffusion equation $y/A = a + bt^{1/2}$	$y/216.9 = 0.023 2t^{1/2} + 0.783 8$	$y/182.8 = 0.038 4t^{1/2} + 0.661 7$	$y/145.6 = 0.030 4t^{1/2} + 0.716 7$	$y/14.2 = 0.089 2t^{1/2} + 0.252 2$
一级动力学方程 First order equation $\ln(A - y) = a - bt$	$\ln(216.9 - y) = -0.023 3t + 3.605 6$	$\ln(182.8 - y) = -0.026 7t + 3.827 7$	$\ln(145.6 - y) = -0.025 5t + 3.513 8$	$\ln(14.2 - y) = -0.029 5t + 1.988 9$
零级方程 Zero level equation $(A - y) = a - bt$	$216.9 - y = -0.426 2t + 37.482$	$182.8 - y = -0.580 6t + 48.272$	$145.6 - y = -0.377 3t + 33.015$	$14.2 - y = -0.103 1t + 8.131 9$

A: 理论最大固铵量 Theoretical maximum fixation capacity (mg kg^{-1}); *y*: *t* 时刻固铵量 Ammonium fixed at time of *t* (mg kg^{-1}); a, b: 常数 Constant

表 5 供试旱地土壤固定铵的动力学方程的相关系数(*r*)与标准误(SE)

Table 5 Correlation coefficients and standard errors of each kinetic equation

动力学方程 Kinetic equation	耕型石灰性紫色土 Cultivated calcareous purple soil		耕型酸性紫色土 Cultivated acidic purple soil		耕型棕色石灰土 Cultivated brown lime soil		耕型石灰岩红壤 Cultivated limestone red soil	
	<i>r</i>	SE	<i>r</i>	SE	<i>r</i>	SE	<i>r</i>	SE
Elovich 方程 Elovich equation $y = a + b \ln t$	0.974**	4.389 9	0.948**	9.396 5	0.953**	5.408 1	0.959**	4.225 6
抛物扩散方程 Parabolic diffusion equation $y/A = a + bt^{1/2}$	0.887**	0.117 6	0.823**	0.091 8	0.857**	0.063 0	0.833**	0.204 6
一级动力学方程 First order equation $\ln(A - y) = a - bt$	0.938**	0.307 1	0.924**	0.398 5	0.956**	0.281 1	0.903**	0.508 1
零级方程 Zero level equation $(A - y) = a - bt$	0.784**	12.142 6	0.709*	20.797 4	0.763*	11.532 1	0.707*	3.714 6

“***”, “**”, “*” 分别表示拟合结果达 0.01 和 0.05 的显著水平 “***” and “**” stand for significant level of $p_{0.01}$ and $p_{0.05}$, respectively

一级动力学方程中理论最大固铵量(A)、反应速率常数(b)以及由公式 $t_{1/2} = 0.693 1/b$ 计算求得反应半时值是描述土壤固定铵的动力学特性的3个重要参数。其中,固铵速率常数(b)和反应半时值大小是反映土壤固铵进行快慢的一个指标,速率常数值越大,半时值越小,土壤对铵的固定越容易,越迅速,而理论最大固铵量(A)则是土壤固定铵的最大数量。各供试土壤固定铵的有关动力学参数值见表6。结果表明,不同土壤的固铵动力学参数明显不同。就水田土壤来说,以紫泥田的理论最大固铵量和反应速率常数最大,反应半时值最小,其余3种

土壤固铵量和固铵速度大小顺序是河沙泥> 灰泥田> 红黄泥;就旱地土壤来说,以耕型石灰性紫色土理论最大固铵量和反应半时值最大,反应速率常数最小,而耕型石灰岩红壤的理论最大固铵量和反应半时值最小,反应速率常数最大,耕型酸性紫色土和耕型棕色石灰土介于其间。比较表6结果还可看出,除耕型石灰岩红壤以外,旱地土壤的理论最大固铵量和反应半时值均要大于水田土壤,而反应速率常数却要小于水田土壤,而且差距明显。上述理论计算结果与实验结果很相一致,这也说明了一级动力学方程描述土壤对铵的矿物固定的适用性。

表6 供试土壤固定铵的一级反应动力学方程的3个参数值

Table 6 Values of the 3 parameters in the first order equation for NH_4^+ fixation in the tested soils

土壤名称 Soil name		速率常数 b Rate constant (h^{-1})	半时值 Half time (h)	理论最大固铵量 A Theoretical maximum NH_4^+ -fixing capacity (mg kg^{-1})
水田土壤 Paddy soil	紫泥田 Purple clayey earth	0.047 8	14.50	86.7
	红黄泥 Reddish yellow clayey earth	0.037 6	18.43	19.6
	灰泥田 Gray clayey earth	0.044 7	15.51	32.2
	河沙泥 Alluvial sandy earth	0.045 9	15.10	69.2
旱地土壤 Cultivated upland soil	耕型石灰性紫色土 Cultivated calcareous purple soil	0.023 3	29.75	216.9
	耕型酸性紫色土 Cultivated acidic purple soil	0.026 7	25.96	182.8
	耕型棕色石灰土 Cultivated brown lime soil	0.025 5	27.18	145.6
	耕型石灰岩红壤 Cultivated limestone red soil	0.029 5	23.49	14.2

3 结 论

1) 供试土壤对外源铵的固定速度很快,尤其在反应开始的8~12 h内,12 h后反应逐渐变慢,24 h以后土壤对外源铵的固定已基本达到平衡。其动力学曲线属于高亲和力的“L”型曲线。这一动力学特

征为土壤对农业生产中施入的肥料氮的保持提供了理论依据。

2) 一级动力学方程和Elovich方程均能很好地拟合供试土壤固定添加铵的动力学特征,抛物扩散方程也有较好的拟合效果,零级方程的拟合效果差。由一级动力学方程求得的不同土壤固铵动力学参数明显不同。水田土壤和旱地土壤均以紫色砂页岩风

化物发育的紫泥田和耕型石灰性紫色土的理论最大固铵量(A)和反应速率常数(b)最大,反应半时值最小,而由第四纪红色粘土发育的红黄泥和由石灰岩风化物发育的耕型石灰岩红壤的理论最大固铵量和反应速率常数最小,反应半时值最大,其余土壤介于其间。除耕型石灰岩红壤以外,旱地土壤的理论最大固铵量和反应半时值均明显大于水田土壤,而反应速率常数明显小于水田土壤。

参考文献

- [1] Rodrigues G. Fixed ammonium in tropical soils. *Journal of Soil Science*, 1954, 5: 264~ 274
- [2] Aggarwal R K, Shama B K, Raina P. Nature and distribution of fixed ammonium and acid hydrolysable N in some soils of an arid zone. *Tropical Agriculture*, 1987, 64(1): 27~ 32
- [3] Sah S C, Pasricha N S. Distribution of fixed ammonium in relation to soil characteristics in some soils of Punjab. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 1984, 32(1): 39~ 46
- [4] Doran D R, Evans L J. Native fixed ammonium and fixation of added ammonium in relation to clay mineralogy in some Ontario soils. *Can. J. Soil Sci.*, 1983, 63(3): 631~ 639
- [5] Huat T K. Studies on nitrogen in Malaysian soils. I. Native fixed ammonium nitrogen. *J. Rubber Res. Inst. Malaysia*, 1981, 29(1): 34~ 43
- [6] Mohammed I H. Fixed ammonium in Libyan soils and its availability to barley seedlings. *Plant and Soil*, 1979, 53(1/2): 1~ 9
- [7] Egashira K C, Hagimine M, Moslehuddin A Z M. Fixed ammonium in some Bangladesh soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1998, 44(2): 269~ 272
- [8] Sahrawat K L. Fixed ammonium and carbon nitrogen ratios of some semi arid tropical Indian soils. *Geoderma*, 1995, 68: 219~ 224
- [9] Rubio G, Lavado R S. Non-exchangeable ammonium behavior of a grassland soil of the flooding pampa under water logging. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, 25(13/14): 2 455~ 2 465
- [10] Keerthisinghe G, Datta S K D, Mengel K. Importance of exchangeable and non-exchangeable soil NH_4^+ in nitrogen nutrition of lowland rice. *Soil Sci.*, 1985, 140(3): 194~ 201
- [11] Feigenbaum S, Hadas A, Sofer M, *et al.* Clay fixed labeled ammonium as a source of available nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58: 980~ 985
- [12] Mengel K, Hom D, Tributh H. Availability of interlayer ammonium as related to root vicinity and mineral type. *Soil Sci.*, 1990, 149(3): 131~ 137
- [13] Green C J, Blackmer A M, Yang N C. Release of fixed ammonium during nitrification in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58: 1 411~ 1 415
- [14] 郭鹏程. 铵态 N 肥在不同土壤中被粘土矿物固定的研究. *沈阳农学院学报*, 1983, (2): 1~ 9. Guo P C. Fixation of NH_4^+ -N fertilizer by clay minerals in various soils(In Chinese). *Journal of Shenyang Agricultural College*, 1983, (2): 1~ 9
- [15] 文启孝, 张晓华, 杜丽鹃, 等. 太湖地区主要土壤中的固定态铵及其有效性. *土壤学报*, 1988, 25(1): 22~ 30. Wen Q X, Zhang X H, Du L J, *et al.* Fixed ammonium in soils of Taihu Lake region and its availability (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(1): 22~ 30
- [16] 樊小林, 张一平, 李玲. 土固定铵动力学的研究. *西北农业大学学报*, 1994, 22(3): 87~ 91. Fan X L, Zhang Y P, Li L. Kinetics of release of fixed ammonium in manured Loessial soil(In Chinese). *Acta Univ. Agric. Boreali occidentalis*. 1994, 22(3): 87~ 91
- [17] 赵明宇, 韩晓日, 郭鹏程. 不同施肥条件下土壤固定态铵含量的动态变化. *土壤通报*, 1996, 27(2): 79~ 81. Zhao M Y, Han X R, Guo P C. Dynamic change of fixed ammonium content in soil under different fertilization conditions(In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1996, 27(2): 79~ 81
- [18] 韩晓日, 郭鹏程, 陈恩凤, 等. 长期施肥对土壤固定态铵及其有效性影响. *植物营养与肥料学报*, 1998, 4(1): 29~ 36. Han X R, Guo P C, Chen E F, *et al.* Effect of long term fertilization on content and availability of fixed ammonium in soil (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(1): 29~ 36
- [19] 文启孝, 程励励, 陈碧云. 我国土壤中的固定态铵. *土壤学报*, 2000, 37(2): 145~ 155. Wen Q X, Cheng L L, Chen B Y. Fixed ammonium in soils of China(In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(2): 145~ 155
- [20] 陈家宙, 蔡崇法, 丘华昌. 湖北省几种主要土壤的固定态铵及其固定与释放的研究. *华中农业大学学报*, 2002, 21(1): 30~ 35. Chen J Z, Cai C F, Qiu H C. Fixed ammonium and its fixation and release of the major upland soils in Hubei Province(In Chinese). *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2002, 21(1): 30~ 35
- [21] 孙艳, 吴守仁, 吕家珑. 土固定态铵容量及蓄氮供氮能力的研究. *干旱地区农业研究*, 2000, 18(3): 8~ 15. Sun Y, Wu S R, Lu J L. Studies on the fixed- NH_4^+ capacity and the accumulating supplying N ability in Lou soil(In Chinese). *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2000, 18(3): 8~ 15
- [22] Zhang Y Z, Liao J P, Sun Y H, *et al.* Fixed ammonium in major types of paddy soils in Hunan Province, China. *Pedosphere*, 2003, 13(3): 199~ 208
- [23] 万大娟, 张杨珠, 冯跃华, 等. 湖南省主要旱耕地土壤的固定态铵含量及其影响因素. *土壤学报*, 2004, 41(3): 480~ 483. Wan D J, Zhang Y Z, Feng Y H, *et al.* Fixed ammonium content of soils on cultivated upland in Hunan Province and its affecting factors(In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 480~ 483
- [24] 黄顺红, 张杨珠, 吴明宇, 等. 湖南稻田土壤的固定态铵含量与最大固铵容量. *土壤*, 2005, 37(5): 500~ 505. Huang S H, Zhang Y Z, Wu M Y, *et al.* Native fixed ammonium and maximum capacities of fixing ammonium in major types of paddy soil in Hunan Province(In Chinese). *Soils*, 2005, 37(5): 500~ 505
- [25] 湖南省农业厅编著. *湖南土壤*. 北京: 农业出版社, 1989. The Agricultural Bureau of Hunan Province. ed. *The Soils of Hunan Province*(In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1989
- [26] 万大娟, 张杨珠, 唐国勇, 等. 湖南旱地土壤对铵离子的矿物固定与固定态铵释放的动力学研究. *土壤通报*, 2005, 36(4):

- 513~ 517. Wan D J, Zhang Y Z, Tang G Y, *et al.* Kinetics of mineral fixation of added ammonium by and release of fixed ammonium from upland soils in Hunan Province(In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(4): 513~ 517
- [27] 孙艳, 张英莉. 不同施肥条件下 土中固定态铵的含量及其有效性. 土壤通报, 1991, 22(4): 160~ 161. Sun Y, Zhang Y L. Content and availability of fixed ammonium in Lou soil under different fertilization conditions(In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 1991, 22(4): 160~ 161
- [28] 张崇玉, 李生秀. 西部农业土壤固定态铵及影响因素的研究. 干旱地区农业研究, 2003, 21(2): 54~ 58. Zhang C Y, Li S X. The studies on fixed NH_4^+ and affecting factors on it in soils from west China(In Chinese). Agricultural Research in the Arid Areas, 2003, 21(2): 54~ 58
- [29] Silva J A, Bremner J M. Detemination and isotop ϵ ratio analysis of different fom of nitrogen in soils: 5. Fixed ammonium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1966, 30: 587~ 594
- [30] 中国土壤学会编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Soil Science Society of China. ed. Analysis Methods of Soils and Agror chemistry(In Chinese). Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000

KINETICS OF AMMONIUM FIXATION IN SEVERAL TYPES OF CULTIVATED UPLAND SOILS AND PADDY SOILS IN HUNAN PROVINCE, CHINA

Zhang Yangzhu¹ Wan Dajuan² Huang Shunhong³ Peng Jie¹ Wu Mingyu¹ Zhou Weijun¹

(1 College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

(2 College of Resources and Environmental Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

(3 College of Metallurgical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract Kinetics of ammonium fixation in several types of cultivated upland soils and paddy soils derived from representative parent materials in Hunan province, China, was studied through sampling in fields, and incubation and determination in laboratory. Results showed that fixation of added NH_4^+ in the tested soils, whether paddy or upland, all increased with fixation time, and the fixing rate for added NH_4^+ was high at the initial stage, especially at the initial 8~ 12 hours of reaction, and gradually slowed down afterward. After 24 hours, the fixation of added NH_4^+ reached equilibrium basically. Both the first order equation and Elovich equation were the most applicable to describing NH_4^+ -fixation kinetics in the tested soils. The parabolic diffusion equation had some good fitting results, too. But the zero level equation was not applicable. The kinetic parameters obtained through the first order equation, i. e., theoretical maximum fixation capacity (A), reaction rate constant (b) and half reaction time, varied with soil types. The paddy soils were lower in theoretical maximum fixation capacity (A) and half reaction time, but much higher in reaction rate constant (b) than the upland soils.

Key words Hunan Province; Cultivated soil; Mineral fixation of ammonium; Kinetics