

不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究

徐祎璠, 孙方园, 郭亚馨, 马秀兰, 王玉军

引用本文:

徐祎璠, 孙方园, 郭亚馨, 等. 不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2345–2353.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0445>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

黄腐酸改性膨润土对氮素淋失和氮肥利用率的影响

孔柏舒, 焦树英, 李永强, 沈玉文, 李烨, 张子胥, 付春雨

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2371–2379 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0838>

养殖肥液不同灌溉强度下硝化-脲酶抑制剂-生物炭联合阻控氮淋溶的研究

杨涵博, 罗艳丽, 赵迪, 赖睿特, 张克强, 梁军锋, 沈丰菊, 王凤

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2363–2370 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0471>

生物炭折流湿地对生活污水的净化效果

王若凡, 汪文飞, 王煜钧, 孙鹤洲, 刘傲展

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2001–2007 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0258>

Cd在吉林省3种典型土壤上的吸附及其影响因素研究

颜廷玉, 马秀兰, 顾芳宁, 张婧, 王玉军, 韩兴, 冯君

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 827–834 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0847>

清液肥对滴灌棉田 NH_3 挥发和 N_2O 排放的影响

王方斌, 刘凯, 殷星, 廖欢, 孙嘉璘, 闵伟, 侯振安

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2354–2362 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0067>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

徐祎璠, 孙方园, 郭亚馨, 等. 不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2345–2353.

XU Yi-fan, SUN Fang-yuan, GUO Ya-xin, et al. NH_4^+ adsorption characteristics of different saline soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2345–2353.



开放科学 OSID

不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究

徐祎璠, 孙方园, 郭亚馨, 马秀兰*, 王玉军*

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要:为探求 NH_4^+ 在不同盐碱化土壤中吸附特性的变化规律,采用平衡吸附法分别从吸附行为与影响因素探究氮素在轻度、中度、重度盐碱化土壤中的吸附效果。结果表明:3种供试土壤对 NH_4^+ 的吸附量随盐碱化程度的加深而增大,平衡吸附量为:重度盐碱化土壤>中度盐碱化土壤>轻度盐碱化土壤,吸附过程符合Langmuir吸附模型;准二级动力学方程能更好地描述不同盐碱化程度土壤对铵态氮吸附过程,吸附平衡时间为720 min;3种供试土壤对铵态氮的吸附反应均是自发、放热及混乱度增加的过程;背景液pH(3.0~9.0)范围内,3种供试土壤对铵态氮的吸附量随pH值上升而增大;添加不同浓度的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 溶液,3种供试土壤对铵态氮的吸附量随离子浓度的增加而减少。研究表明,提高溶液pH值能增强盐碱土对铵态氮的吸附能力;温度、离子价态增加则不利于吸附,土壤盐碱化程度提高,对铵态氮的吸附能力有所增强,限制了铵态氮的迁移,污染风险有所降低。

关键词: NH_4^+ ; 盐碱化土壤; 吸附; pH; Na^+ ; Ca^{2+} ; Al^{3+}

中图分类号: X53; S153 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)10-2345-09 doi:10.11654/jaes.2020-0445

NH_4^+ adsorption characteristics of different saline soils

XU Yi-fan, SUN Fang-yuan, GUO Ya-xin, MA Xiu-lan*, WANG Yu-jun*

(College of Resources and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: The equilibrium adsorption method was used to investigate the effects of mild, moderate, and severe saline-alkaline soils on nitrogen adsorption and influencing factors to explore the changing law of NH_4^+ adsorption characteristics in different salinized soils. The results showed that the adsorption capacity of NH_4^+ in soils with three different degrees of salinization increased with the depth of salinization. The equilibrium adsorption capacity was: severe salinized soil>moderately saline soil>lightly saline soil. The adsorption process conformed to the Langmuir adsorption model; the Pseudo-second-order kinetic model better describes the adsorption process of ammonium nitrogen on soils with different degrees of salinization, and the adsorption equilibrium time was 720 min. The adsorption reaction of three types of test soils on ammonium nitrogen were processes of spontaneous, exothermic, and chaotic increase; In the pH range (3.0~9.0) of the background liquid, the adsorption of ammonium nitrogen by the three types of test soils increased as pH increased. The adsorption of ammonium nitrogen in soil with different degrees of salinization decreased with increasing ion concentration with the addition of different concentrations of Na^+ , Ca^{2+} , and Al^{3+} solutions. Increasing the pH of the solution could enhance the ammonium nitrogen adsorption capacity of saline-alkali soil, and the increase in temperature and ion valence was not conducive to adsorption, because the degree of soil salinization was increased, and the adsorption capacity for ammonium nitrogen was enhanced. This limited the migration of ammonium nitrogen reducing the risk of pollution.

Keywords: NH_4^+ ; saline soils; adsorption; pH; Na^+ ; Ca^{2+} ; Al^{3+}

收稿日期: 2020-04-20 录用日期: 2020-06-17

作者简介: 徐祎璠(1996—),女,吉林通化人,硕士研究生,主要从事农业面源污染研究。E-mail: 2824437669@qq.com

*通信作者: 王玉军 E-mail: jlnwangyujun@163.com; 马秀兰 E-mail: 1974malan@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800905); 吉林省科技发展计划项目(20200402013NC); 吉林省教育厅项目(JJKH20200337KJ)

Project supported: National Key R&D Program of China(2018YFD0800905); The Technological Development Project of Jilin Province(20200402013NC); Jilin Provincial Department of Education(JJKH20200337KJ)

氮素是植物生长的重要营养元素之一,也是大多数作物生长的主要限制因子,吉林省西部松嫩平原盐碱土是世界上的3个集中不同盐碱化程度地区之一^[1]。基础肥力相对较低,相对来说,氮素的亏缺程度更高,当地农民在耕作过程中,习惯采用“一炮轰”的施肥方式过量施用氮肥,这种不合理的氮肥施用习惯将显著增加氮素向水体的迁移风险。因此,有效提高农田土壤对氮素的固定能力,是降低该地区农业面源污染的重要措施。

吸附是土壤氮素固持的主要方式,同时也是氮素在土壤中主要的环境行为之一^[2]。铵态氮是土壤氮素存在的主要形态^[3],对环境有着直接影响^[4]。通常情况下,土壤固定态铵的含量与黏粒含量有关,熊金莲^[5]研究了土壤中固定态铵含量与固铵强度之间的关系,发现土壤黏粒含量高时固定态铵的含量最大。不同盐碱化程度的土壤理化性质存在差异,土壤的pH及EC等理化性质均随土壤盐碱化程度的加重而升高^[6]。近年关于氮素吸附方面的研究,多集中于不同土壤的吸附对比,如王帅等^[7]研究了白浆土NH₄⁺吸附特征的影响因素,丛日环等^[8]研究了长期秸秆还田下土壤铵态氮的吸附解吸特征,但关于不同盐碱化程度土壤对氮素吸附研究较少。此外,外界环境因素变化,对氮素在盐碱化土壤中的吸附解吸量存在较大影响^[9]。有部分学者研究土壤中盐基离子(Na⁺、Ca²⁺)^[10]与土壤溶液中Al³⁺的含量及组成对氮素吸附具有显著影响^[11]。但以Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺3种离子为影响因素对铵态氮吸附影响少有报道。

因此,本文通过等高线取样法从吉林省大安市采集118个表层土壤样品,根据测定含盐量^[12]筛选出3种不同盐碱化程度土壤作为供试土壤样品,通过研究其吸附特性及pH、离子强度因素对铵态氮吸附的影响,寻找其吸附规律,为研究不同盐碱化程度土壤中氮素环境行为变化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自松嫩平原地带的吉林省大安市,该

地形高度差异引起土壤表面盐分分布不均,形成不同盐碱化的土壤^[13-14]。按不同等高线布设采样点,采样地形如图1所示。取0~20 cm表层土壤,去除土中杂质,置于通风处,自然风干,研磨过100目筛,置于自封袋中,备用。通过测定其全盐量筛选出3种不同盐碱化程度的盐碱土作为供试土壤。土壤的基本理化性质参照《土壤农业化学常规分析方法》^[15]测定,结果如表1所示。

1.2 试验设计

1.2.1 吸附动力学试验

准确称取1.000 0 g供试土壤样品,置于50 mL离心管中,分别加入浓度为200 mg·L⁻¹(1.43×10⁻² mol·L⁻¹)的铵态氮溶液(以0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液为背景

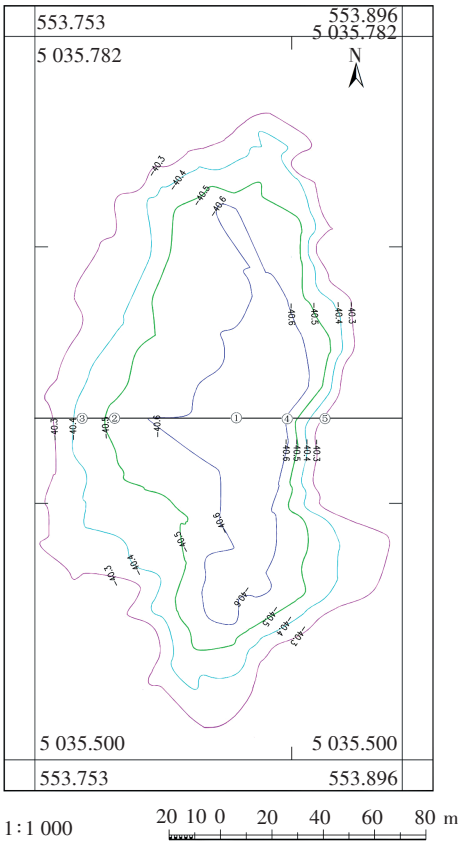


图1 采样点位图

Figure 1 Sample bitmap

表1 供试盐碱土基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested saline-alkali soil

供试土壤 Test soil	pH	含盐量 Salt content/ (g·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	铵态氮含量 NH ₄ ⁺ -N content/ (mg·kg ⁻¹)	颗粒组成 Particle composition/%		
						黏粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand
轻度盐碱化土壤 Lightly saline soil	8.59	1.894	13.04	14.1	0.18	28.8	21.6	49.6
中度盐碱化土壤 Moderately saline soil	9.48	3.087	12.38	18.9	0.25	29.4	32.5	38.1
重度盐碱化土壤 Severe salinized soil	10.97	5.124	10.89	21.3	0.32	34.5	39.8	25.7

溶液)20 mL,在298 K下,600 r·min⁻¹下振荡,分别在5、10、30、40、60、120、240、360、480、720、1 440 min取样,以10 000 r·min⁻¹离心5 min,过滤,上清液测定其铵态氮含量。根据不同振荡时间条件下铵态氮的吸附量,求得振荡时间对铵态氮的吸附变化规律。

1.2.2 吸附等温线建立

准确称取1.000 0 g供试土壤样品,置于50 mL离心管中,分别加入浓度为0、25、50、100、150、200、250、300 mg·L⁻¹的铵态氮溶液(以0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液为背景溶液)20 mL,在298 K下,600 r·min⁻¹转速下振荡720 min,其余同1.2.1,根据其测得的平衡浓度与求得的吸附量绘制吸附等温线。

1.2.3 吸附热力学试验

分别在288、298 K和308 K的条件下进行1.2.2的试验,以确定温度对铵态氮吸附的影响。

1.2.4 不同环境因素对铵态氮吸附的影响

(1)背景液不同pH值对吸附的影响

不同pH值铵态氮溶液的配制:在不同的1 L烧杯中分别加入浓度为200 mg·L⁻¹的铵态氮溶液(0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液为背景溶液)500 mL,加0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液450 mL左右,用0.05 mol·L⁻¹HCl溶液和NaOH溶液调节溶液pH值分别为2.0、4.0、6.0、8.0、10.0,分别转移至1 L容量瓶中,用0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液定容,备用。

准确称取1.000 0 g供试土壤样品,置于50 mL离心管中,加入配制好的不同pH值铵态氮溶液20 mL,其余同1.2.2,以明确溶液不同pH值对铵态氮吸附的影响。

(2)背景溶液不同Na⁺浓度对吸附量的影响

控制背景溶液中Na⁺(NaCl)浓度梯度为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹,铵态氮浓度为200 mg·L⁻¹溶液。

其余同1.2.2。以明确溶液中Na⁺浓度对铵态氮吸附的影响。

(3)背景溶液不同Ca²⁺浓度对吸附量的影响

控制背景溶液中Ca²⁺(CaCl₂)浓度梯度为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹。

其余同1.2.2。以明确溶液中Ca²⁺浓度对铵态氮吸附的影响。

(4)背景溶液不同Al³⁺浓度对吸附量的影响

控制背景溶液中Al³⁺(AlCl₃)浓度梯度为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹。

其余同1.2.2。以明确溶液中Al³⁺浓度对铵态氮

吸附的影响。

以上试验均设置3次重复。

1.3 分析方法

铵态氮采用靛酚蓝比色法测定^[16]。

1.4 数据处理

所得数据分析和图形处理采用Excel 2010和Origin 9.5软件完成。

1.4.1 吸附量

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

式中: q 为铵态氮的吸附量,mg·kg⁻¹; c_0 和 c_e 分别为铵态氮初始浓度和平衡浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,mL; m 为供试土壤样品的质量,g。

1.4.2 吸附动力学方程

准一级方程: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$

准二级方程: $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$

式中: q_t 为 t 时刻对铵态氮的吸附量,mg·kg⁻¹; q_e 、 q_{e2} 为吸附充分平衡时的平衡吸附量,mg·kg⁻¹; k_1 、 k_2 为常数; t 为时间,min^[17]。

1.4.3 吸附等温方程

Langmuir方程: $q = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e}$

Freundlich方程: $q = k_F \cdot c_e^{1/n}$

式中: q 为铵态氮的吸附量,mg·kg⁻¹; c_e 为平衡浓度,mg·L⁻¹; q_m 为饱和吸附量,mg·kg⁻¹; k_L 、 k_F 、 n 为常数。

1.4.4 热力学参数

$$\Delta G = -RT \ln k_L$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

式中: ΔG 为标准自由能变,kJ·mol⁻¹; ΔH 为标准焓变,kJ·mol⁻¹; ΔS 为标准熵变,J·mol⁻¹·K⁻¹; k_L 为Langmuir方程中的常数,L·mol⁻¹; R 为理想气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 为温度,K^[18]。

2 结果与分析

2.1 铵态氮的平衡吸附时间确定及吸附动力学特征

铵态氮浓度为200 mg·L⁻¹(1.43×10⁻² mol·L⁻¹)时,供试土壤对其吸附量随时间变化特征如图2所示。由图可见,在0~240 min内,供试土壤的吸附量随时间的增加而快速上升,其吸附量达到最大吸附量的95%以上,此阶段为快速吸附阶段。在240~480 min内,供试土壤对铵态氮的吸附量仍呈上升趋势,但上升速率较吸附初期有所减缓,进入慢速上升阶段。在480 min后为吸附平衡阶段,供试土壤对铵态氮吸附

量基本趋于稳定, 随时间延长, 吸附量变化幅度很小, 为确保吸附达到充分平衡, 本试验将吸附平衡时间确定为 720 min。

吸附作用可以分为专性吸附和非专性吸附两大类。一般来说, 专性吸附作用力较强, 也有较高的选择性, 吸附速率相对非专性吸附要慢一些^[19]。在吸附初始阶段, 铵态氮对盐碱土主要为非专性吸附, 与土壤表面的结合点位迅速反应; 在吸附后期, 盐碱土表面结合点位随时间的增加而减少, 吸附反应迟慢, 达到吸附平衡阶段。

本文采用准一级方程和准二级方程对铵态氮在不同盐碱化程度土壤的吸附动力学特征进行拟合, 拟合参数见表 2。从相关系数 r 看, 均达到极显著相关水平, 较好地描述了铵态氮在盐碱化土壤中的吸附动力学行为^[20]。轻度、中度、重度盐碱化土壤的平衡吸附量实测值分别为 1 867.9、1 945.6、2 067.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与准一级动力学方程的预测值相差 5.0%~5.5%, 与准二级动力学方程的预测值相差 2.5%~2.7%, 显然, 准二级动力学方程拟合的效果更佳。对比发现, 3 种供试土壤对铵态氮的平衡吸附量为: 重度盐碱化土壤 > 中度盐碱化土壤 > 轻度盐碱化土壤。

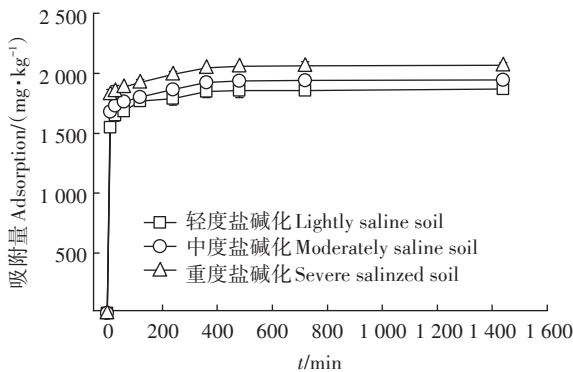


图2 不同盐碱化程度土壤对铵态氮的吸附动力学曲线
Figure 2 Adsorption kinetics curve of NH_4^+ in different saline-alkaline soils

2.2 铵态氮的吸附等温曲线建立

依据供试土壤对铵态氮的吸附量随溶液中 NH_4^+ 浓度变化情况, 绘制吸附等温曲线, 如图 3 所示。由图可见, 3 种供试土壤的吸附量随平衡浓度的变化规律均为: 迅速上升→缓慢上升→趋于稳定的趋势。3 条等温吸附曲线的第一个点的吸附量均为负值, 以中度盐碱化土壤为例进行说明, 吸附量 $-1.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。分析原因, 吸附量的计算方法如 1.4.1 所示, 在进行吸附试验时, 初始浓度为 0 的处理, 供试土壤中残留的铵态氮转移到溶液中, 导致平衡浓度大于 0, 因此吸附量出现负值。由于供试土壤中铵态氮的含量较低, 溶出量并不高, 当铵态氮的添加浓度较高时, 土壤中溶出铵态氮即可忽略, 吸附量为正值。

本研究铵态氮的初始浓度较高, 因此采用 Freundlich 方程、Langmuir 方程进行描述^[21], 方程拟合参数见表 3。Freundlich 方程中的参数 n 代表吸附的难易程度, $1/n < 1$ 为优惠吸附, $1/n > 1$ 为非优惠吸附。表 3 结果表明, 试验条件下的 $1/n$ 均小于 1, 3 种供试土壤对铵态氮的吸附为优惠吸附过程, 吸附较容易进行^[19]。拟合方程的相关系数 r 比较发现, Langmuir 方程略优于 Freundlich 方程。表明 Langmuir 方程能更

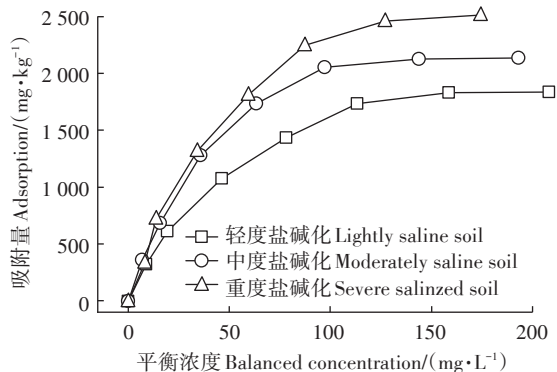


图3 不同盐碱化程度土壤对铵态氮的吸附等温线
Figure 3 Adsorption isotherms of NH_4^+ in different saline-alkaline soils

表 2 不同盐碱化程度土壤的吸附动力学拟合参数

Table 2 Adsorption kinetics fitting parameters of different saline-alkaline soils

供试土壤 Test soil	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic model		
	q_{e1}	k_1	r	q_{e2}	k_2	r
轻度盐碱化土壤 Lightly saline soil	1 764.9	329.6	0.983**	1 817.8	3.2	0.995**
中度盐碱化土壤 Moderately saline soil	1 842.6	343.7	0.985**	1 895.2	3.2	0.995**
重度盐碱化土壤 Severe salinized soil	1 964.3	366.4	0.987**	2 016.6	3.3	0.996**

注:**表示极显著性水平 $P < 0.01$ 。下同。
Note:**indicate extremely significant at $P < 0.01$ level. The same below.

好地反映出对铵态氮的吸附规律,且盐碱土对铵态氮以单一吸附点位为主。

不同盐碱化土壤对铵态氮吸附的对比发现,随着盐碱化程度的提高, k_L 逐渐增加,说明盐碱化程度越高对铵态氮的亲合力越强;对铵态氮的饱和吸附量(q_m)也越高,中度和重度盐碱化土壤与轻度盐碱化土壤相比,饱和吸附量(q_m)分别增加了11.5%、40.2%。原因有两个方面,一是供试土壤为苏打盐碱土,其中的 $[\text{HCO}_3^-]+[\text{CO}_3^{2-}]$ 要大于 $[\text{SO}_4^{2-}]+[\text{Cl}^-]$,盐碱化程度越高,这种差异就越明显,显然,碳酸盐是有利于铵态氮吸附和固定的^[22];二是盐碱化程度高的土壤中一价 Na^+ 含量高,导致土壤颗粒的分散性更强,黏粒含量增加,相同质量土壤的比表面积增加,对铵态氮的吸附点位有所增加^[5]。因此,随着盐碱化程度提高,对铵态氮的吸附能力有所增强,限制了铵态氮的迁移,污染风险有所降低。

2.3 不同盐碱化土壤吸附热力学特征

不同温度条件下(288、298、308 K)对铵态氮的吸附热力学拟合判断吸附过程是放热反应还是吸热反应^[23]。由表4可知,不同温度下盐碱土对铵态氮的吸附变化如下,随着温度逐渐升高,土壤对铵态氮的吸附量逐渐减少。288 K与308 K相比,轻度、中度、重

度盐碱化土壤的饱和吸附量分别增加了64.9%、49.2%、45.8%。

计算3种供试土壤在不同温度下的热力学参数如表5。3种供试土壤对铵态氮吸附的吉布斯自由能变化 ΔG 均为负值,表明标准状态下反应自发进行^[24]。3种供试土壤吸附过程的焓变 ΔH 均为负值,表明供试土壤对铵态氮吸附反应为放热过程,温度过高不利于吸附。因此,夏季的高温条件不利于铵态氮在土壤中的固定,是污染风险相对较高的时期。 $\Delta S > 0$ 表明熵增加,放热的熵增自发反应过程,这与吸附热力学结果相符合^[25]。重度盐碱化土壤的 ΔS 大于轻度盐碱化土壤,说明重度盐碱化土壤对铵态氮吸附更稳定、更难解吸。 ΔS 随土壤盐碱化程度加深而增加,表明盐碱化程度越深对铵态氮吸附能力越强。

2.4 不同影响因素对铵态氮吸附特性的影响

2.4.1 pH对铵态氮吸附的影响

土壤对铵态氮的吸附受背景溶液pH值影响较大^[26],在酸性条件下,铵态氮相对较稳定;碱性过强,铵态氮容易以氨气的形式释放,通过气态转化而产生氮素损失。由图4所示,当铵态氮溶液的初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在供试的pH范围内,随着pH值的升高,铵态氮在土壤中的吸附量表现为增加的趋势;当

表3 不同盐碱化程度土壤的吸附等温线参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of different saline-alkaline soils

供试土壤 Test soil	Langmuir			Freundlich		
	k_L	q_m	r	k_F	n	r
轻度盐碱化土壤 Lightly saline soil	282.2	2 433.1	0.995**	13 573.4	0.451 0	0.965**
中度盐碱化土壤 Moderately saline soil	298.0	2 713.6	0.987**	13 978.5	0.419 6	0.946**
重度盐碱化土壤 Severe salinized soil	364.1	3 412.2	0.994**	22 934.5	0.365 0	0.964**

表4 不同温度条件下Langmuir方程的参数

Table 4 Parameters of Langmuir equation at different temperatures

供试土壤 Test soil	温度 Temperature/K	Langmuir		
		k_L	q_m	r
轻度盐碱化土壤 Lightly saline soil	288	358.2	3 930.9	0.980**
	298	282.2	2 433.1	0.995**
	308	231.9	2 383.4	0.981**
中度盐碱化土壤 Moderately saline soil	288	419.5	3 939.9	0.987**
	298	298.0	2 713.6	0.987**
	308	240.9	2 640.5	0.992**
重度盐碱化土壤 Severe salinized soil	288	807.9	3 955.4	0.966**
	298	364.1	3 412.2	0.994**
	308	265.9	2 713.8	0.995**

表5 不同温度条件下铵态氮的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption of NH_4^+ under different temperature conditions

供试土壤 Test soil	温度 Temperature/K	$\Delta G/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
轻度盐碱化土壤 Lightly saline soil	288	-14.082	-16.013	0.006
	298	-13.980		
	308	-13.947		
中度盐碱化土壤 Moderately saline soil	288	-14.460	-20.402	0.021
	298	-14.115		
	308	-14.044		
重度盐碱化土壤 Severe salinized soil	288	-16.029	-40.781	0.087
	298	-14.612		
	308	-14.298		

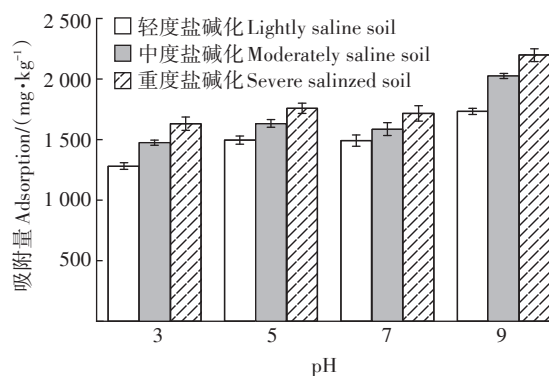


图4 不同pH对铵态氮吸附量的影响

Figure 4 Effect of pH on ammonium nitrogen adsorption

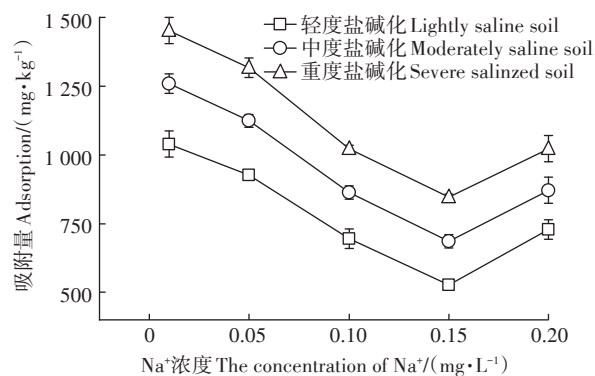
pH为7时,轻度、中度、重度盐碱化土壤对铵态氮的吸附量分别比pH为3时增加27.4%、17.7%、14.9%,增幅相对较小;当pH为9时饱和和吸附量分别比pH为3时增加了35.3%、37.4%、34.7%,即pH由7升至9,吸附量增幅更加明显。

当pH值较低时,溶液中 $[H^+]$ 浓度较高,同样是阳离子的 NH_4^+ 的离子半径远大于质子(H^+),所以 H^+ 在竞争吸附中占优势,供试土壤的吸附点位更多地被 H^+ 占据,对铵态氮的吸附量较少^[27]。当pH为7时,一是溶液中 $[H^+]$ 浓度显著降低,对铵态氮的竞争吸附能力下降,二是pH升高,溶液中碳酸根离子浓度增加,也有利于铵态氮的吸附;当pH大于7时,溶液中 $[OH^-]$ 浓度升高,氢氧根离子与 NH_4^+ 离子形成更容易被吸附的羟基络合物^[28]。总之,适当增加土壤溶液的pH值,有利于铵态氮的吸附,降低其迁移活性。

2.4.2 离子强度对铵态氮吸附的影响

(1) Na^+ 浓度的影响

对于盐碱土来说,农业生产过程中可能需要投入更多的有机肥等改善土壤理化性状,现阶段,集约化养殖废弃物中盐的含量偏高,可能会影响盐碱土的性质,如图5所示,在背景溶液中增加 $[Na^+]$,供试土壤对铵态氮的吸附能力先降后增,与王帅等^[7]研究NaCl浓度对 NH_4^+ 吸附特征呈现的V曲线的结果相一致。 $[Na^+]$ 为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到其拐点。以中度盐碱化土壤为例,背景溶液中 $[Na^+]$ 由 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附量降幅为45.5%; $[Na^+]$ 继续升至 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附量升幅为27.0%。 $[Na^+]$ 较低阶段,盐碱土对铵态氮的吸附量有所降低,是由于供试土壤对铵态氮的吸附以单一吸附点位为主,吸附点位存在一定限度, Na^+ 与铵态氮产生竞争吸附导致。 $[Na^+]$ 增加到较高数值时,强电解质溶液会使土壤胶体的双电层压

图5 Na^+ 浓度对铵态氮吸附量的影响Figure 5 Effect of Na^+ concentration on ammonium nitrogen adsorption

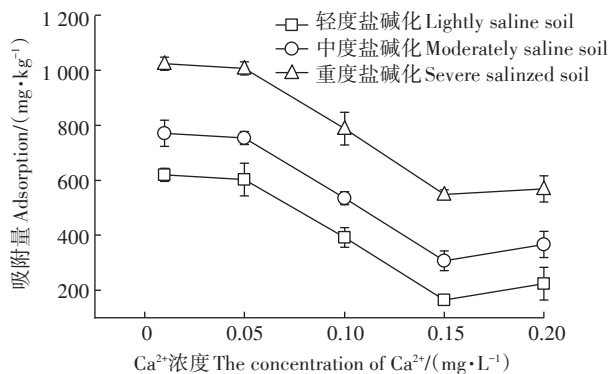
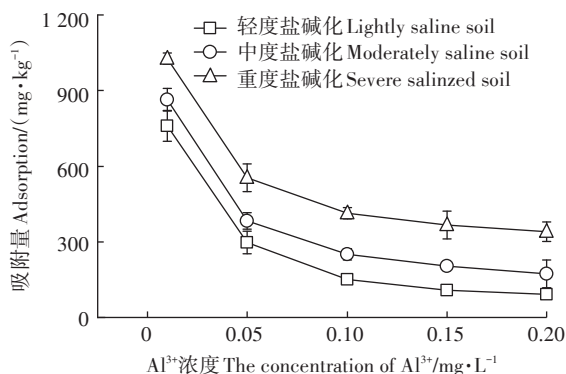
缩,导致铵态氮的吸附量增加^[29],另外, Na^+ 浓度增加, OH^- 释放也会促进铵态氮的吸附^[7]。

(2) Ca^{2+} 浓度的影响

脱硫石膏等含钙的无机物能改善土壤物理性质,并能不同程度地提高土壤养分和改善可溶盐组成,广泛用于盐碱土改良^[30]。如图6所示, $CaCl_2$ 溶液浓度在 $0.01 \sim 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,随 $[Ca^{2+}]$ 的增大盐碱化土壤对铵态氮的吸附量呈现下降后趋于平衡的趋势。在 $[Ca^{2+}]$ 由 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铵态氮的吸附量呈快速下降趋势,轻度、中度、重度盐碱化土壤对铵态氮的吸附量分别降低73.4%、60.1%和46.5%,主要是增加的 Ca^{2+} 和 Ca^{2+} 交换出土壤胶体表面的 Na^+ 等离子的竞争吸附所致^[31]; $[Ca^{2+}]$ 继续增加,铵态氮吸附量趋于平衡,这可能是 Ca^{2+} 对土壤胶体的双电层压缩能力弱于 Na^+ ,在 $[Ca^{2+}]$ 升至 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,对铵态氮吸附量增幅相对较小。

(3) Al^{3+} 浓度的影响

王宇等^[32]利用硫酸铝等改良剂对苏打盐碱土进行改良,取得了良好的效果,施入铝改良剂,对苏打盐碱土的理化性状有明显改善。本文探讨 Al^{3+} 对铵态氮吸附的影响如图7所示。由图可见,随 $[Al^{3+}]$ 的增大盐碱化土壤对铵态氮的吸附量呈现下降的趋势。 $[Al^{3+}]$ 由 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,轻度、中度、重度盐碱化土壤对铵态氮的吸附量分别降低80.2%、71.0%和59.7%,原因主要是铝的水溶态多为 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)^+$ 的单体羟基形态存在,可以与铵态氮形成竞争吸附; $[Al^{3+}]$ 由 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量降低幅度较不明显,原因可能是 $AlCl_3$ 水解过程中,会产生大量的质子(H^+),都会导致供试土壤对铵态氮吸附量的下降。

图6 Ca²⁺浓度对铵态氮吸附量的影响Figure 6 Effect of Ca²⁺ concentration on ammonium nitrogen adsorption图7 Al³⁺浓度对铵态氮吸附量的影响Figure 7 Effect of Al³⁺ concentration on ammonium nitrogen adsorption

2.4.3 离子类型对吸附的影响

Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 3种离子的浓度均为0.10 mol·L⁻¹条件下,不同盐碱化土壤对铵态氮吸附量的变化如图8所示。由图可知,Al³⁺与Na⁺相比,3种供试土壤吸附量分别降低78.4%、71.0%和59.5%,即相同浓度下,随着离子价态增加,3种供试土壤对铵态氮吸附量逐渐降低。从对土壤胶体的凝聚性能上看,Na⁺起到分散作用,使土壤颗粒变得更加细小,增加土壤的比表面积,因此,Na⁺能够适当促进供试土壤对铵态氮的吸附。Ca²⁺与Al³⁺相比,Al³⁺对土壤的团聚效果更好^[33],Al³⁺使土壤比表面积降幅更大一些,因此,添加Al³⁺之后,铵态氮的吸附量要低于Ca²⁺。因此,从降低面源污染的角度,盐碱土改良过程中,改良剂用量应该有一定的限度,相关研究有待于进一步深入。

3 结论

(1)3种供试土壤对铵态氮的吸附平衡时间确定

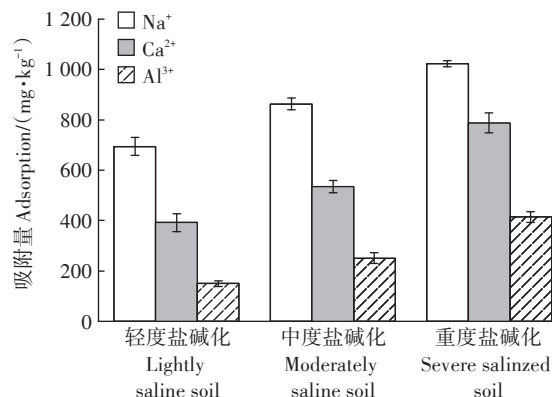


图8 不同离子类型对铵态氮吸附量的影响

Figure 8 Effect of different ion types on ammonium nitrogen adsorption

为720 min,准二级方程拟合的效果最好。对铵态氮的平衡吸附量为:重度盐碱化土壤>中度盐碱化土壤>轻度盐碱化土壤。

(2)3种供试土壤的吸附量随盐碱化程度的加深而增大。用Langmuir方程能更好地反映3种供试土壤对铵态氮的吸附特性。供试土壤对铵态氮的吸附过程为自发放热且混乱度增加的过程。

(3)在pH值为3~9时,3种供试土壤对铵态氮的吸附量随pH值的增加而增大;在pH值为9时,对铵态氮吸附量最大。

(4)在Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺的试验浓度内,3种供试土壤对铵态氮的吸附量随离子浓度的增强而减少;控制3种离子的浓度均为0.10 mol·L⁻¹时,吸附量随离子价态的增加而减少。

参考文献:

- [1] 颜廷玉, 马秀兰, 顾芳宁, 等. Cd在吉林省3种典型土壤上的吸附及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 827-834.
YAN Ting-yu, MA Xiu-lan, GU Fang-ning, et al. Cd adsorption factors in three typical soils in Jilin Province and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 827-834.
- [2] 张卫峰, 马林, 黄高强, 等. 中国氮肥发展、贡献和挑战[J]. 中国农业科学, 2013, 46(15): 3161-3171.
ZHANG Wei-feng, MA Lin, HUANG Gao-qiang, et al. The development and contribution of nitrogenous fertilizer in China and challenges faced by the country[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46(15): 3161-3171.
- [3] 弓晓峰, 张静, 张振辉, 等. 鄱阳湖南矶山自然保护区沼泽湿地土壤对NH₄⁺-N吸附能力的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006(1): 179-181.
GONG Xiao-feng, ZHANG Jing, ZHANG Zhen-hui, et al. Study on the ammonium adsorption of the wetland soils in the Nabijshan nature re-

- serve[J]. *Journal of Agro-Environmental Sciences*, 2006(1): 179-181.
- [4] 谢鹏, 蒋剑敏, 熊毅. 我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征[J]. 土壤学报, 1988, 25(2): 175-183.
- XIE Peng, JIANG Jian-min, XIONG Yi. NH_4^+ adsorption characteristics of several main soil colloids in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(2): 175-183.
- [5] 熊金莲. 土壤中固定态铵含量与固铵强度[J]. 土壤, 1994, 26(1): 26-30.
- XIONG Jin-lian. The content of fixed ammonium and the strength of fixed ammonium in soil[J]. *Soils*, 1994, 26(1): 26-30.
- [6] 李宗宸, 魏群山, 罗专溪, 等. 水土比、pH 和有机质对沉积物吸附四环素的复合影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 761-767.
- LI Zong-chen, WEI Qun-shan, LUO Zhuan-xi, et al. Combination effects of pH, solution/soil ratio and inherent organic matter on the adsorption of tetracycline by sediments[J]. *Journal of Agro-Environmental Sciences*, 2017, 36(4): 761-767.
- [7] 王帅, 王楠, 张晋京, 等. 白浆土 NH_4^+ 吸附特征的影响因素[J]. 中国土壤与肥料, 2015(2): 22-28.
- WANG Shuai, WANG Nan, ZHANG Jin-jing, et al. Influencing factors of NH_4^+ adsorption characteristics of albic soil[J]. *Soils and Fertilizers in China*, 2015(2): 22-28.
- [8] 丛日环, 张丽, 鲁艳红, 等. 长期秸秆还田下土壤铵态氮的吸附解吸特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(2): 380-388.
- CONG Ri-huan, ZHANG Li, LU Yan-hong, et al. Adsorption-desorption characteristics of soil ammonium under long-term straw returning condition[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2017, 23(2): 380-388.
- [9] 张刚, 王德建, 俞元春, 等. 秸秆全量还田与氮肥用量对水稻产量、氮肥利用率及氮素损失的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(4): 877-885.
- ZHANG Gang, WANG De-jian, YU Yuan-chun, et al. Effects of straw incorporation plus nitrogen fertilizer on rice yield, nitrogen use efficiency and nitrogen loss[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2016, 22(4): 877-885.
- [10] 刘秀梅, 王录, 王华田, 等. 磁化微咸水灌溉对土壤交换性盐基离子组成的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2): 266-271.
- LIU Xiu-mei, WANG Lu, WANG Hua-tian, et al. Effects of magnetic brackish water irrigation on composition of soil exchangeable base ions[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(2): 266-271.
- [11] 夏建国, 何芳芳, 罗婉. 蒙山茶园土壤组分对铝的吸附解吸动力学特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2): 358-366.
- XIA Jian-guo, HE Fang-fang, LUO Wan. Effect of kinetics characteristics of aluminum adsorption-desorption by components of tea garden soil in Mengshan[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(2): 358-366.
- [12] 杨帆, 安丰华, 马红媛, 等. 松嫩平原苏打盐渍化旱田土壤表观电导率空间变异[J]. 生态学报, 2017, 37(4): 1184-1190.
- YANG Fan, AN Feng-hua, MA Hong-yuan, et al. Spatial variations of apparent soil electrical conductivity in the saline-sodic upland soil of the Songnen Plain[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2017, 37(4): 1184-1190.
- [13] Wang L, Seki K, Miyazaki T, et al. The causes of soil alkalization in the Songnen Plain of Northeast China[J]. *Paddy and Water Environment*, 2009, 7(3): 259-270.
- [14] Martin I, Matthias W, Armin K, et al. Towards an understanding of the Cd (II) isotope fractionation during transfer from the soil to the cereal grain[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 834-844.
- [15] 隋淑梅, 尹志刚, 姜利国, 等. 考虑地下水温度的土壤吸附氮动力学行为研究[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(3): 217-220, 225.
- SUI Shu-mei, YIN Zhi-gang, JIANG Li-guo, et al. Study on dynamic behavior of ammonia nitrogen adsorbed by soil considering groundwater temperature[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2016, 27(3): 217-220, 225.
- [16] 张仰, 龚雪伟, 吕光辉, 等. 盐生荒漠植物群落土壤氮素含量及其组分特征[J]. 土壤, 2019, 51(5): 871-878.
- ZHANG Yang, GONG Xue-wei, LV Guang-hui, et al. Soil nitrogen content and its component characteristics of halo desert plant community[J]. *Soils*, 2019, 51(5): 871-878.
- [17] 胡洁蕴, 李淑芹, 宋歌, 等. 北京市北运河沉积物对氮、磷的吸附/解吸动力学特征[J]. 湖泊科学, 2018, 30(3): 650-659.
- HU Jie-yun, LI Shu-qin, SONG Ge, et al. Adsorption/desorption dynamic characteristic of sediments on nitrogen and phosphorus in the north Grand Canal of Beijing[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, 30(3): 650-659.
- [18] 胡红勇, 付江波, 赵文信. 粉煤灰处理 Pb^{2+} 废水的吸附性能研究[J]. 水利科技与经济, 2019, 25(3): 66-71.
- HU Hong-yong, FU Jiang-bo, ZHAO Wen-xin. Adsorption property of fly ash for Pb^{2+} from aqueous solution[J]. *Water Conservancy Science and Technology and Economy*, 2019, 25(3): 66-71.
- [19] Bibak A. Competitive sorption of copper, nickel, and zinc by an oxisol[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997(28): 11-12.
- [20] 张蓉蓉, 蒋代华, 史鼎鼎, 等. 岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 554-562.
- ZHANG Rong-rong, JIANG Dai-hua, SHI Ding-ding, et al. Isothermal adsorption of cadmium and lead by brown calcareous soil colloids in a Karst area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 554-562.
- [21] 王梦娴, 周有荣, 李英凯, 等. 改性沸石制备及其同步去除农田排水氮磷研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(2): 369-377.
- WANG Meng-xian, ZHOU You-rong, LI Ying-kai, et al. Preparation of modified zeolite and simultaneous removal of nitrogen and phosphorus drainage[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2): 369-377.
- [22] 何帅, 尹飞虎, 谢海霞. 新疆地带性土壤磷吸附特性影响因素研究[J]. 新疆农业科学, 2017, 54(8): 1513-1522.
- HE Shuai, YIN Fei-hu, XIE Hai-xia. Study on influencing factors of phosphorus adsorption characteristics of zonal soils in Xinjiang[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2017, 54(8): 1513-1522.
- [23] Saman S, Nirav B. Thermodynamically consistent estimation of gibbs

- free energy from data: Data reconciliation approach[J]. *Bioinformatics*, 2020, 36(4):1219–1225.
- [24] El-Aswad A F, Aly M I, Fouad M R, et al. Adsorption and thermodynamic parameters of chlorantraniliprole and dinotefuran on clay loam soil with difference in particle size and pH[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2019, 54(6):475–488.
- [25] 李苗, 臧淑英, 张策, 等. 那什那泡沉积物氮磷有机质污染特征及评价[J]. *地理科学*, 2013, 33(12):1531–1536.
- LI Miao, ZANG Shu-ying, ZHANG Ce, et al. Characteristics and evaluation of nitrogen and phosphorus organic matter pollution in Nash-nafo sediment[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2013, 33(12):1531–1536.
- [26] 索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(6):1193–1202.
- SUO Gui-fang, LV Hao-hao, WANG Yu-ying, et al. Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6):1193–1202.
- [27] 张皓禹, 黄志华, 王娟, 等. 不同酸化剂对石灰性土壤pH值、磷有效性性的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2019(1):145–150.
- ZHANG Hao-yu, HUANG Zhi-hua, WANG Juan, et al. Effect of different acidulants on pH value and phosphorus availability of calcareous soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2019(1):145–150.
- [28] Ijung K, Amir T, David D, et al. Aggregation of silica nanoparticles and its impact on particle mobility under high-salinity conditions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 133(1):376–383.
- [29] 侯捷. 基于电场效应的土壤离子交换平衡新理论及其在物质表面性质测定中的应用[D]. 重庆:西南大学, 2010.
- HOU Jie. New theory for the ion exchange equilibrium in soil based on electric field effect and it's application to the combined determination of the surface properties of soil particles[D]. Chongqing: Southwest University, 2010.
- [30] 程镜润, 陈小华, 刘振鸿, 等. 脱硫石膏改良滨海盐碱土的脱盐过程与效果实验研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(6):1505–1513.
- CHENG Jing-run, CHEN Xiao-hua, LIU Zhen-hong, et al. The experimental study on the process and effect to the FGD-gypsum as an improvement in coastal saline – alkali[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(6):1505–1513.
- [31] 赵新儒. 紫色土交换性阳离子定比交换能力研究[D]. 重庆:西南大学, 2014.
- ZHAO Xin-ru. Study on ratio exchange capacity of the exchangeable cations in purple soil[D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [32] 王宇, 韩兴, 赵兰坡, 等. 硫酸铝对苏打盐碱土化学性质及水稻产量的影响[J]. *吉林农业大学学报*, 2006, 28(6):652–655, 659.
- WANG Yu, HAN Xing, ZHAO Lan-po, et al. Effect of aluminum sulfate on the chemical characteristics of soda alkali-saline soil and rice yield[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2006, 28(6):652–655, 659.
- [33] 梁文君, 蔡泽江, 宋芳芳, 等. 不同母质发育红壤上玉米生长与土壤pH、交换性铝、交换性钙的关系[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(8):1544–1550.
- LIANG Wen-jun, CAI Ze-jiang, SONG Fang-fang, et al. Relationships between maize growth and the pH, exchangeable aluminum and calcium of red soils derived from different parent materials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8):1544–1550.