

南京地区水稻土中固定态铵与伊利石的相关性^① ~~(没有基金支持?)~~

陈国岩, 李福春*, 杜伟, 李学林, 何为红

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 本文以南京地区长城岗和泉水两个水稻土剖面为研究对象, 在利用 Silva-Bremner 法测定土壤全样和 3 个粒级(黏粒、粉粒和细砂粒)的固定态铵含量、利用 X-射线衍射仪测定矿物成分的基础上, 讨论了固定态铵含量与粒级以及矿物种类的关系。结果认为, 两个剖面在以下几个方面具有共性: ① ~~(+)~~在黏粒、粉粒和细砂粒 3 个粒级中, 黏粒含量与固定态铵含量的关系最为密切, 相关系数分别为 0.68 和 0.64; ② ~~(+)~~在黏粒中的伊利石、高岭石和蒙脱石 3 种主要矿物中, 伊利石含量与固定态铵含量相关性最好, 相关系数分别为 0.50 和 0.49; ~~(+)~~③对于全样来说, 其中的伊利石含量与固定态铵含量呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.68 和 0.66。这些数据充分说明, 伊利石是南京地区水稻土中固定态铵赋存的最主要载体。

关键词: 固定态铵; 水稻土; 黏粒; 伊利石; 南京

中图分类号: S153.6

在地表和近地表条件下, 铵能够取代含钾硅酸盐矿物(如长石、云母、黏土矿物等)中的钾而成为固定态铵(FA)^[1-2]。我国土壤 FA 含量变动在 35~573 mg/kg 之间, 平均为 198 mg/kg, 约占土壤全 N 的 17.6%^[3]。可见, FA 是土壤 N 素的重要组成部分。在作物生长期间, 土壤中的 FA 可以释放出一部分, 而在休耕期间的释放可以忽略不计^[4]。因此, 铵的矿物固定和释放是土壤 N 素内循环的重要环节之一, 它导致土壤具有较强的“稳肥性”, 同时可在一定程度上减少土壤 N 的损失^[5]。

自从 Rodrigues^[6]于 1954 年首次报道土壤中含有相当数量的 FA 以来, 国内外学者开展了大量的研究工作, 取得了丰硕的研究成果。一般认为, 黏土矿物的种类和含量是决定土壤中 FA 含量的主要因子^[7-9], 2:1 型矿物的固铵能力大于 1:1 型矿物^[9]。需要指出的是, 上述认识主要是在铵态氮在矿物上固定和释放模拟实验的基础上获得的, 在针对土壤剖面中 FA 的研究工作中, 大多数仅限于耕层土壤, 个别研究工作涉及整个剖面^[9-10], 但却是由于按发生层进行采样, 这使 ~~(?)~~每个剖面的数据都十分有限, 因而很难无法用来系统地讨论 FA 与矿物的相关性。因此, 对于实际的土壤剖面来说, 其具体情形尚不完全清楚, 还有很多问题不能很好地解释。例如, 为什么 FA 含量在剖面上的变化没有明显的规律,

化没有明显的规律, 而是表现为沿剖面由上到下含量有的升高、有的降低, 而有的变化不明显^[10-12]?

本研究以南京东郊的两个水稻土剖面为研究对象, 对全样和各粒级(黏粒、粉粒和细砂粒)中的 FA 和主要矿物进行了系统分析, 试图获得有关水稻土中 FA 载体的直接信息, 为进一步探讨土壤固定铵的机制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

两剖面分别位于南京市东郊的长城岗村和泉水村附近。土壤类型为在黄棕壤上发育的潜育型水稻土。剖面深度均为 1 m, 由下至上以 5 cm 为间距采样, 每个剖面采集 20 个样品。人为扰动使耕层土壤的某些理化性质具有一定的不确定性。因此, 在分析 FA 与粒级以及黏土矿物的相关性时, 我们仅取深度在 20 cm 以下的样品数据(每个剖面共 16 个)进行分析。

1.2 测定方法

采用沉降-虹吸法对土壤进行粒级分组, 采用 Silva-Bremner^[13]法测定 FA 含量。为了准确判别黏粒中矿物的组成, 对黏粒样品进行了 4 种处理: 首先取用 2 份黏粒样品, 分别用过量的 1 mol/L KCl、MgCl₂ 溶液浸

①基金项目: 国家自然科学基金资助项目(批准号: 40573057)资助。

* 通讯作者(fchli@njau.edu.cn)

作者简介: 陈国岩(1981—出生年生), 男性, 辽宁省辽阳县人, 籍贯, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: guoyanchen@126.com

作者简介: 陈国岩(1981—出生年生), 男性, 辽宁省辽阳县人, 籍贯, 硕士研究生, 主要

h 后离心。反复用去离子水清洗后离心 3 次，

各涂两个样品并使之自然风干。取一片 MgCl₂ 饱和片滴加几滴 10% (体积) 的甘油水溶液使之饱和。取一片 KCl 饱和片在 550 °C 条件下加热 2 h。利用 D_{MAX}-B 型 X-射线衍射仪 (XRD) 对上述 4 种处理的黏粒以及粉粒和细砂粒样品进行扫描。

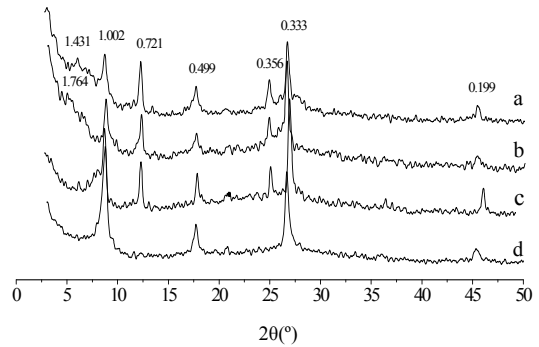
2 分析结果与讨论

2.1 矿物组成

XRD 分析结果表明, 各样品的图谱基本一致, 反映它们具有相同的矿物组成。图 1 为以长城岗剖面 35 ~ 40 cm 深度处的样品为例进行黏粒矿物组成的定性分析。MgCl₂ 饱和和样品 (图 1-a) 的图谱显示, 在 d 值 (单位: nmÅ) (已废除不用, 改为纳米表示, 下同) 分别为 14.31、10.02、7.21、4.99、3.56、3.33 和 1.99 处出现衍射峰。根据衍射峰的位置和强度可以初步判断黏粒中可能存在的矿物有蒙脱石、蛭石、伊利石、高岭石和绿泥石。MgCl₂ 饱和+甘油饱和处理后, 1.431 nmÅ 处衍射峰移动至 1.764 nmÅ (图 1-b), 说明黏粒中存在蒙脱石而不存在蛭石; KCl 饱和和处理后, 在 0.721 nmÅ 和 0.356 nmÅ 处出现衍射峰 (图 1-c), 它们可能是高岭石或绿泥石, 或二者同时存在。KCl 饱和+加热处理的样品中, 0.721 nmÅ 和 0.356 nmÅ 衍射峰消失 (图 1-d)。这说明黏粒中存在高岭石, 而不存在绿泥石。根据以上分析可以确定, 两个水稻土剖面的样品中主要的黏土矿物均为伊利石、高岭石和蒙脱石。XRD 分析结果还表明, 粉粒主要由石英和白云母组成, 细砂粒主要由石英组成 (图略)。

采用 Gorbunov (1978 文献?) 提出的方法即根据 MgCl₂+甘油饱和和处理样品的 XRD 图谱中各矿物主要衍射峰

的积分强度计算黏粒中各种矿物的相对含量。矿物 i 在黏粒中所占百分比 = $\Phi_i S_i / \sum \Phi_i S_i \times 100\%$, 式中 Φ_i 代表矿物的系数, 伊利石、高岭石和蒙脱石的系数分别是 3、2 和 1^[14]。S_i 为矿物 i 最强峰的峰面积, 利用 MDI Jade 5.0 软件从 XRD 图谱中获得, 取 3 次读数的平均值。



a: MgCl₂ 饱和; b: MgCl₂+甘油饱和; c: KCl 饱和; d: KCl 饱和+550°C

注: 纵坐标表示衍射强度, 但不方便标明刻度和单位, 因为 4 个图谱的起点不同

图 1 长城岗剖面 35 ~ 40cm 深度处黏粒样品的 X-射线衍射图谱 (d 值单位为 nmÅ) (注: 纵坐标表示衍射强度, 但不方便标明刻度和单位, 因为 4 个图谱的起点不同须标明)

(a-MgCl₂ 饱和和, b-MgCl₂+甘油饱和和, c-KCl 饱和和, d-KCl 饱和和+550°C)

Fig. 1 XRD patterns of clay particles in sample at 35-40 cm depth in Changchenggang profile under different treatments

2.2 固定态铵含量

两个剖面中全样及各粒级中的 FA 含量见表 1。从表 1 可见, 长城岗剖面 FA 含量总体上高于泉水剖面。无论是长城岗剖面还是泉水剖面, 3 个粒级中 FA 含量大小顺序均是黏粒 >> 粉粒 >> 细砂粒。在黏粒中最高者达 487.7 mg/kg, 细砂粒中最低者仅 74.3 mg/kg。

表 1 长城岗和泉水剖面中全样及各粒级中的固定态铵-FA 含量 (mg/kg)

Table 1 FA content in three particle sizes and bulk samples from Changchenggang and Quanshui profiles

深度 (cm)	长城岗			全样	泉水			全样
	黏粒	粉粒	细砂粒		黏粒	粉粒	细砂粒	
20 ~ 25	548.4	309.7	108.0	315.7	383.8	191.7	140.5	226.1
25 ~ 30	438.2	319.9	114.9	299.4	373.8	159.3	110.9	204.6
30 ~ 35	418.0	325.7	117.9	301.2	352.1	144.2	104.0	216.2
35 ~ 40	406.3	295.5	126.2	299.1	245.6	141.2	107.0	218.3
40 ~ 45	381.7	316.2	98.4	293.5	247.3	140.4	105.1	207.8
45 ~ 50	366.5	318.0	97.9	288.3	232.6	134.3	132.1	223.0
50 ~ 55	419.5	336.5	132.4	295.4	264.3	139.0	143.5	245.4
55 ~ 60	385.6	319.9	121.0	290.6	274.3	174.1	152.8	229.5
60 ~ 65	393.2	347.1	120.0	285.5	270.0	185.4	128.3	206.3
65 ~ 70	415.5	317.9	113.9	280.5	278.0	192.8	129.0	225.1
70 ~ 75	408.5	189.2	92.8	280.6	281.9	161.6	125.0	255.4
75 ~ 80	466.5	275.8	103.0	270.7	304.3	155.5	104.5	271.8
80 ~ 85	460.2	257.7	88.6	256.9	329.9	173.2	157.5	243.4

20—25	548.4	309.7	108.0	315.7	383.8	191.7	140.5	226.1
25—30	438.2	319.9	114.9	299.4	373.8	159.3	110.9	204.6
30—35	418.0	325.7	117.9	301.2	352.1	144.2	104.0	216.2
35—40	406.3	295.5	126.2	299.1	245.6	141.2	107.0	218.3
40—45	381.7	316.2	98.4	293.5	247.3	140.4	105.1	207.8
45—50	366.5	318.0	97.9	288.3	232.6	134.3	132.1	223.0
50—55	419.5	336.5	132.4	295.4	264.3	139.0	143.5	245.4
55—60	385.6	319.9	121.0	290.6	274.3	174.1	152.8	229.5
60—65	393.2	347.1	120.0	285.5	270.0	185.4	128.3	206.3
65—70	415.5	317.9	113.9	280.5	278.0	192.8	129.0	225.1
70—75	408.5	189.2	92.8	280.6	281.9	161.6	125.0	255.4
75—80	466.5	275.8	103.0	270.7	304.3	155.5	104.5	271.8
80—85	460.2	257.7	88.6	256.9	329.9	173.2	157.5	243.4
85—90	465.9	247.3	88.3	284.3	276.6	156.9	125.7	244.8
90—95	458.8	258.4	86.1	324.3	302.0	154.3	89.6	239.2
95—100	487.7	263.0	143.1	341.5	307.2	169.7	74.3	259.0

3 讨论和结论

3.1 固定态铵含量与粒级的关系

无论是长城岗剖面还是泉水剖面, FA 含量与黏粒含量均呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.68 和 0.64

(图 2)。FA 与细砂粒呈极显著负相关, 相关系数分别为 -0.62 和 -0.64 (图略)。长城岗剖面的粉粒与 FA 的相关性较差 ($r=0.35$)。泉水剖面粉粒与 FA 的相关性较好 ($r=0.64$), 可能与其中含有较多的白云母有关(图略)。

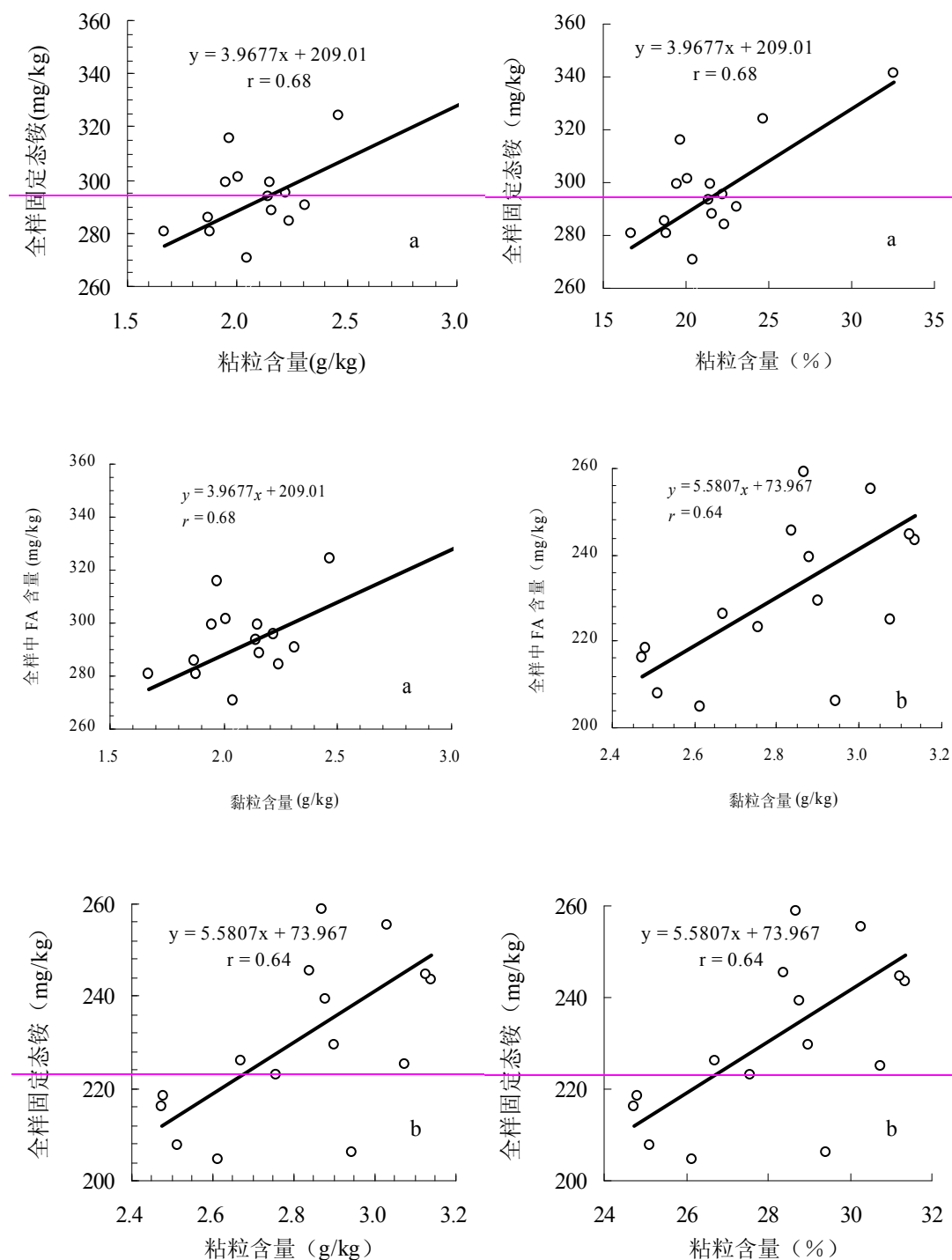


图2 黏粒含量与固定态铵含量的关系 a—长城岗剖面; b—泉水剖面

Fig. 2 Relationship between clay contents and FA content

图2 黏粒含量与 FA 含量的关系 (a: 长城岗剖面; b: 泉水剖面; 下同)

Fig. 2 Relationship between clay contents and FA content

-(图2中黏粒单位不能用%, 改为 g/kg, 下同)-

3.2 黏粒中矿物的相对含量与固定态铵的关系

长城岗剖面黏粒中伊利石、高岭石和蒙脱石的相对含量与黏粒中 FA 的相关系数分别为 0.50、-0.52 和-0.26。泉水剖面相对应的相关系数分别为 0.49、

0.09 和-0.68。可见，伊利石含量与 FA 关系最为密切（图 3）。

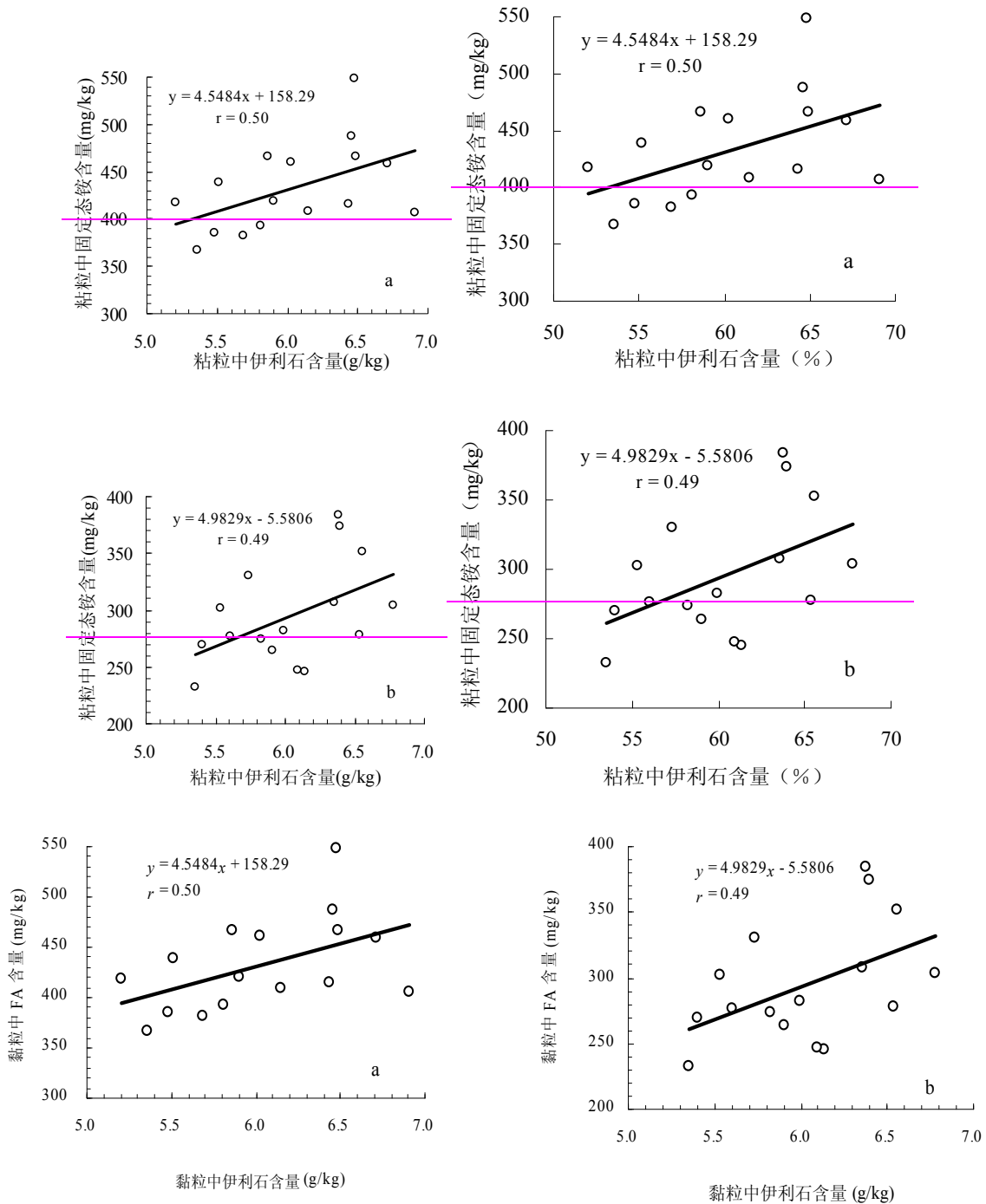


图 3 黏粒中伊利石含量与黏粒中 固定态铵 FA 含量的关系 (a—长城岗剖面; b—泉水剖面)

Fig. 3 Relationship between illite content and FA content in clay particles

3.3 全样中矿物含量与固定态铵的关系

根据黏粒含量及其中各矿物的相对含量，我们可以估算出各矿物占全样的百分比，即各矿物占全样的百分比 = 黏粒含量 × 该矿物占黏粒的相对含量 × 100%。利用全样中矿物含量与全样 FA 含量进行相

关性分析可知，长城岗剖面中伊利石、高岭石和蒙脱石含量与 FA 含量的相关系数分别为 0.68、0.42 和 0.11。而泉水剖面相对应的值为 0.66、0.19 和 0.14。可见，全样中伊利石含量是决定土壤 FA 含量的最主要因素（图 4）。从图 5 可以看出，全样中伊利石含量在两个剖面上的分布均与 FA 吻合得较好。这也佐证了伊利石

含量决定 FA 含量的观点。

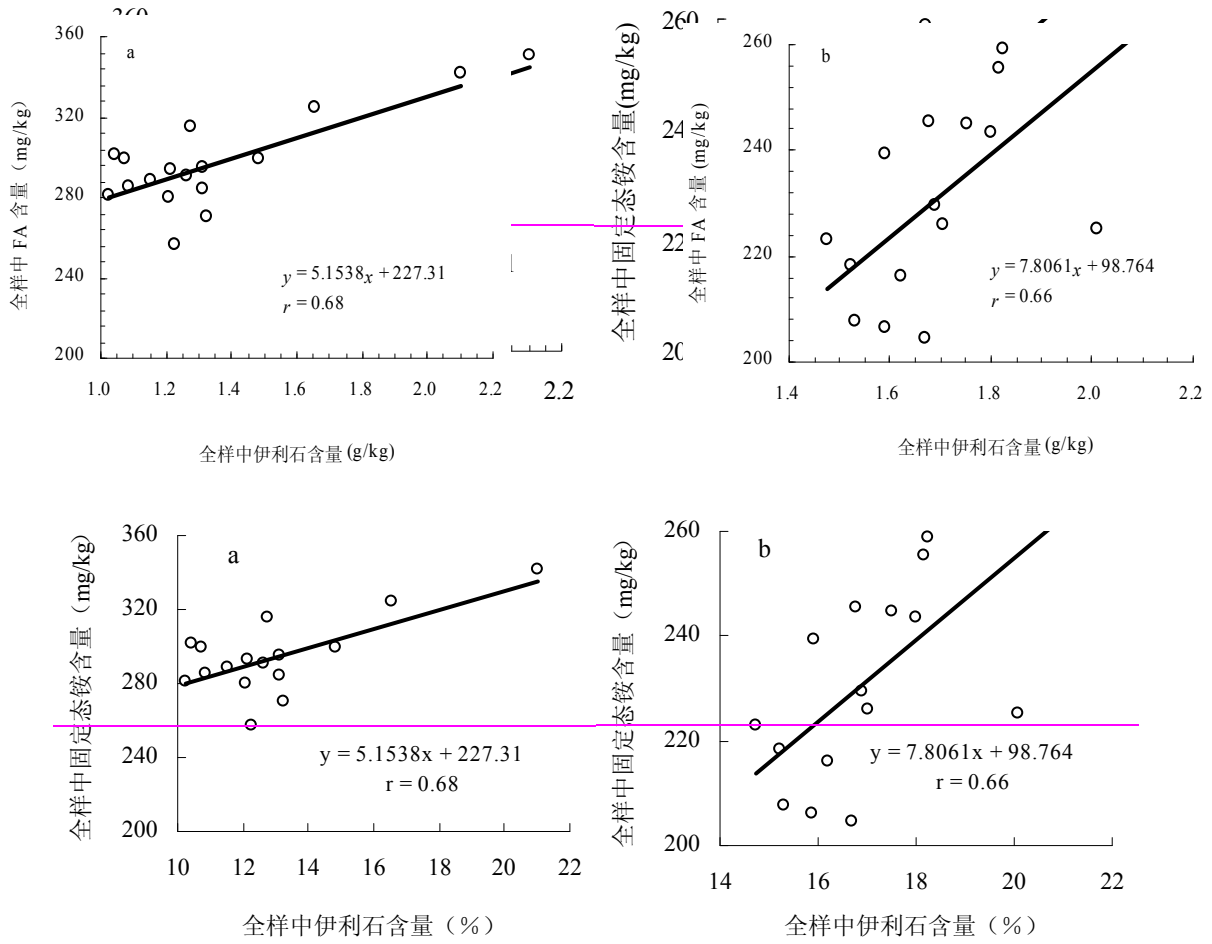


图 4 全样中伊利石含量与全样中 FA 固定态铵含量的关系 (a=长城岗剖面; b=泉水剖面)

Fig. 24 Relationship between illite content and FA content in bulk samples

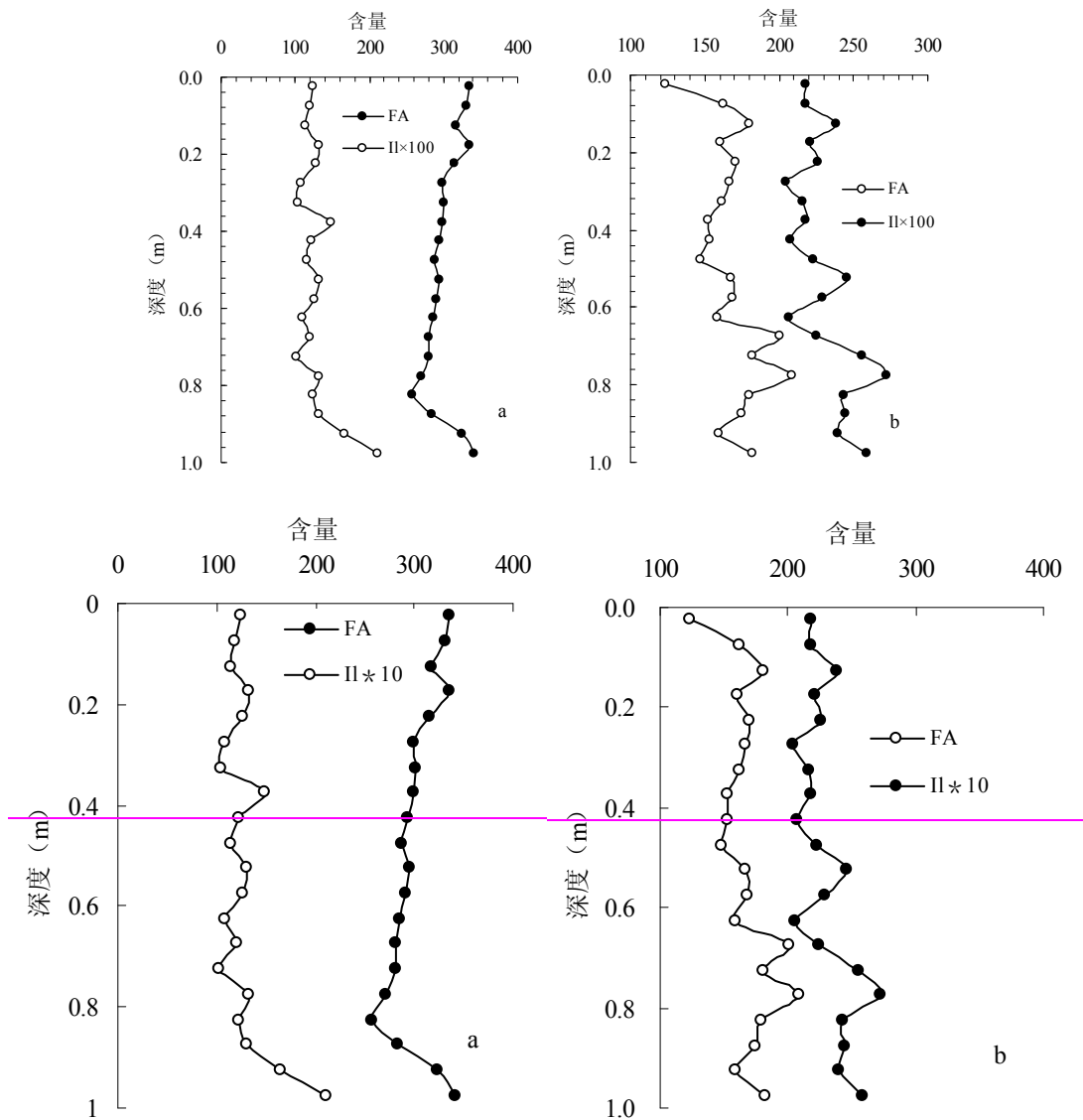


图 5 全样中伊利石含量和 FA 固定态铵含量在剖面上的垂直分布
 (a—长城岗剖面, b—泉水剖面 (FA: —固定态铵, 单位 mg/kg; II: —伊利石, 单位 g/kg%))

Fig. 5 Profile distributions of illite and FA contents in bulk samples

3.4 讨论

土壤的固铵能力大小由黏土矿物的类型和含量决定。一般认为, 土壤中固铵能力较强的矿物是 2:1 型层状铝硅酸盐黏土矿物, 包括蛭石、伊利石和蒙脱石。不同黏土矿物的层间总电荷数量以及发生同晶替代的位置不同, 这导致固定能力有所差异。同种矿物并非仅含有一种层间电荷。蛭石既可以含有四面体电荷, 也可以含有八面体电荷, 蒙脱石也是如此。蛭石在四面体上的同晶置换可达 80% ~ 90%, 伊利石约为 60%。蒙脱石电荷主要产生于八面体层中, 仅为 10% ~

20%^[15]。矿物的永久性负电荷越多, 库仑引力越大, 则对 NH₄⁺ 的固定能力越强^[15]。因此, 黏土矿物固定铵的能力由大到小的顺序是蛭石 > 伊利石 > 蒙脱石 > 高岭石^[16]。

本研究结果表明, 南京地区水稻土中矿物对 固定态铵-FA 的贡献大小顺序是: 伊利石 > 高岭石 > 蒙脱石。本文结论与以往认识不同的主要原因是土壤中的黏土矿物含量决定了 FA 含量的高低。两个剖面中均未鉴定出蛭石, 这使伊利石成为最主要的载体。较低的蒙脱石含量 (长城岗剖面和泉水剖面平均含量分别为 0.5.9 g/kg4% (?) 和, 泉水剖面平均 0.92 .16% (?))

g/kg) 可能导致计算误差较大, 这有可能是 FA 与其的相关性较差的原因。本文的研究结果可以用来解释: 为什么有些剖面中 FA 含量由上到下升高, 有的降低, 而有的无明显变化规律? 这是由土壤母质和土壤发育程度决定的, 从本质上来讲主要都是由最主要的 2:1 型黏土矿物的含量决定的。

3.5 初步结论

(1) 黏粒的主要矿物是伊利石, 其次是高岭石和蒙脱石。粉粒的主要矿物是石英和白云母, 而细砂粒的主要矿物是石英。

(2) 长城岗剖面 FA 含量总体上高于泉水剖面。在黏粒、粉粒和细砂粒 3 个粒级中, 黏粒中 FA 含量最高, 最高者达 487.7 mg/kg, 细砂粒中最低, 最低者仅 74.3 mg/kg。

(3) 在黏粒、粉粒和细砂粒 3 个粒级中, 黏粒含量与 FA 含量的关系最为密切, 相关系数分别为 0.68 和 0.64。

(4) 在黏粒中的伊利石、高岭石和蒙脱石 3 种主要矿物中, 伊利石含量与 FA 含量相关性最好, 相关系数分别为 0.50 和 0.49。

(5) 全样中伊利石含量与全样中 FA 含量呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.68 和 0.66。因而可以认为, 南京地区水稻土中铵进行矿物固定的最主要载体是伊利石。

参考文献:

- [1] Poter B, Gottschalk M, Heinrich W. Experimental determination of the ammonium partitioning among muscovite, K-feldspar, and aqueous chloride solutions. *Lithos*, 2004, 74: 67-90
- [2] Manninga DAC, Hutcheonb IE. Distribution and mineralogical controls on ammonium in deep groundwaters. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1495-1503
- [3] 朱维琴, 章永松, 林咸永. 土壤矿物固定态铵研究进展. *土壤*

与环境, 2000, 9 (4): 333-335

- [4] Scherer HW, Weimar S. Fixation and release of ammonium by clay minerals after slurry application. *European Journal of Agronomy*, 1994, 3: 23-28
- [5] 程励励, 文启孝. 成都平原几种水稻土的固定态铵及其有效性. *土壤*, 1999, 31(3): 132-135
- [6] Rodrigues G. Fixed ammonia in tropical soils. *Journal of Soil Sciences*, 1954, 5: 264-274
- [7] 钱晓晴, 封克, 汤炎, 程传敏, 江建华. 不同粒级土粒固定态铵的初步研究. *土壤肥料*, 1996 (5): 6-8
- [8] 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): 145-166
- [9] 张杨珠, 万大娟, 黄顺红, 周卫军, 邹应斌. 湖南主要耕地土壤固定态铵含量与最大固铵容量的剖面变化特征. *湖南农业大学学报 (自然科学版)*, 2006, 32 (5): 473-481
- [10] 廖继佩, 张杨珠, 林先贵, 曹志洪. 湖南省某些稻田土壤固定态铵的剖面分布. *生态环境*, 2003, 12 (1): 59-62
- [11] 张杨珠, 廖继佩, 李法云, 黄运湘, 胡瑞芝, 袁正平. 湖南主要类型稻田土壤固定态铵含量及其影响因素. *应用生态学报*, 2002, 13 (6): 693-697
- [12] 万大娟, 张杨珠, 冯跃华, 黄运湘. 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
- [13] Silva JA, Bremner JM. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in Soil: 5.Fixed ammonium. *Soil Science Society of America*, 1966, 30: 587-594
- [14] Gorbunov NI. Mineralogy and physical chemistry of soils. Moscow: Science Press, 1978: 77-94 (in Russian)
- [15] Nommik H. Ammonium fixation and other reaction involving a notic immobilization of mineral nitrogen in soil. *Agricultural Meteorology*, 1965, 10: 198-258
- [16] Drury CF, Beauchamp EG, Evans L J. Fixation and immobilization of recently added $^{15}\text{NH}_4^+$ in selected ontario and quebec soils. *Canada Journal of Soil Sciences*, 1989, 69: 391-400

Correlation between Fixed Ammonium and Illite in Paddy Soil, Nanjing Region

CHEN Guo-yan, LI Fu-chun, DU Wei, LI Xue-lin, HE Wei-hong

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In this study, the contents of fixed ammonium (FA) and mineral components in three different particle sizes (clay, silt and fine sand) and bulk samples from Changchenggang and Quanshui profiles in Nanjing region were analyzed by Silva-Bremner method while clay minerals were measured by X-ray diffraction, then the relationship between FA content and particle content, as well as mineral kind were discussed. The results showed that: ① among the three particle sizes, clay content had the closest correlation with FA content with the correlation coefficients of 0.68 and 0.64 for two profiles respectively. ② for three minerals (illite, kaolinite and montmorillonite), which were dominant in clay particles, illite content had the closest correlation with FA content with the correlation coefficients of 0.50 and 0.49 respectively. ③ in the bulk samples, illite content had the most significantly positive correlation with FA content with the correlation coefficients of 0.68 and 0.66 respectively. These results indicated that illite might be one of the most important carriers for the storage of FA in paddy soil of Nanjing region.

Key words: Fixed ammonium, Paddy soil, Clay particle, Illite, Nanjing

注：请将文中所有原图件激活，以便排版人员能打开图件进行线条和图例等的统一性修改和文字编辑