

水解聚马来酸酐对森林暗棕壤和草地退化盐碱地土壤胶体表面结构与组成的影响^①

李艳红^{1,2}, 王文杰^{1*}, 贺海升¹, 南海涛², 孙少辉², 张红蕾²

(1 东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 哈尔滨 150040; 2 呼伦贝尔市林业科学研究所, 内蒙古呼伦贝尔 021008)

摘要: 水解聚马来酸酐(HPMA)能起到土壤改良的作用, 进而促进种子萌发及植物生长, 但是其与土壤相互作用的深层机理尚未阐明。基于此本文选用 HPMA 处理森林暗棕壤和草地退化盐碱地土壤胶体, 并用激光粒径仪、原子力显微镜、扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱、X 射线光电子能谱进行分析, 探究 HPMA 对土壤胶体表面结构特征、矿物组成和有机组成的影响, 旨在揭示 HPMA 对不同土壤胶体的影响差异的深层机理。结果显示, HPMA 能够改良退化土壤的原因应该与其对土壤胶体表面结构特征、矿物结晶和有机化学元素组分的影响有关, 但对森林暗棕壤和草地退化盐碱地土壤的影响存在明显差异。对于森林暗棕壤这种优质土壤, HPMA 处理后, 矿物质的结晶度有降低的趋势, 但并没有产生强烈的化学反应, 多数官能团趋向于增加, 碳酸盐官能团降低幅度不是很大, 约 3%~8%, 土壤胶体粒径增加了, 其中表层增加了 13.62%, 深层增加了 34.96%, 但只有深层土壤达到显著水平。而对于草地退化盐碱地土壤, 土壤胶体粒径显著增加(27.54%), 达到了统计学显著水平($P<0.05$), 除了石英相对结晶度降低了 7.10%, 其余都降低了 30% 以上, 导致不同土壤矿物的晶粒尺寸显著增加了(水云母、蛭石、高岭石的晶粒尺寸分别增加 101.37%、56.16%、50.76%), 多数官能团的相对含量降低, 其中碳酸盐官能团降低量最大, 达到 96.79%, 这些使得土壤元素配比逐渐趋向于优质土壤($C:O=0.27$; $C:N=9.98$; $C:Si=0.91$; $O:Si=3.38$; $Si:N=10.93$), 这可能意味着 HPMA 与土壤胶体中的碳酸钙等不同土壤矿物发生了强烈的化学反应, 从而影响了土壤晶粒结构和化学组成, 进而起到土壤改良的作用。

关键词: 水解聚马来酸酐(HPMA); 森林暗棕壤; 草地退化盐碱地土壤

中图分类号: X53

土壤退化问题早已引起国内外相关专家的关注, 在各种自然和人为因素影响下, 导致土壤生产力、环境调控潜力和可持续发展能力逐渐下降甚至完全丧失, 严重影响了人们的生产生活条件, 恶化了生态环境, 制约了当地经济社会的可持续发展, 对我国的粮食安全构成了严重威胁。因此, 对土壤改良的研究成为当今十分重要的研究热点, 一般采用的土壤改良方法有通过种植植物、施加高聚物土壤改良剂等。最近有研究表明水解聚马来酸酐(HPMA)具有改良土壤的功能。

HPMA 系有机脂肪酸聚合物, 是酸性黏稠液体, 易溶于水, 毒性小, 无致癌、致畸作用, 能被微生物降解, 且降解物对人畜及水生动物无害, 常被用作水体除垢剂, 通过与主要成分碳酸钙的相互作用, 使之分散并溶于水中不产生沉淀, 阻垢时

间可达 100 h, 阻垢率可达 98%。有研究显示 HPMA 与其他类型的高聚物土壤改良剂相比, 具有更好的提高植物种子发芽率、增加植物生长速率和改善土壤理化性质的功能。贺海升等^[1]采用了 11 种土壤有效改良剂, 对重度盐碱地进行处理, 然后测定种子萌发的各项指标, 结果显示 HPMA 的改良效果最佳, 种子发芽的各项指标均较高, 具有较强的种子生活力, 其发芽率、发芽指数、活力指数的指标分别达到 72.5%、36.2%、1.2%。王文杰等^[2]对重度盐碱地土壤也进行 HPMA 处理, 然后测定杨树的各个生长指标, 结果显示, 盐碱地的土壤 pH 和盐分明显下降(与对照相比 pH 下降 0.93, 盐分下降 0.78), 杨树的生长速率较高(株高生长速度是对照生长速度的 2.41 倍、基茎生长速度是对照生长速度的 2.36 倍), 后来又用同样的方法处理重度盐碱

基金项目: 黑龙江省杰出青年基金项目(JC201401)和中央高校创新团队与重大项目培育资金项目(2572014EA01)资助。

* 通讯作者(wjwang225@163.com)

作者简介: 李艳红(1987—), 女, 内蒙古呼伦贝尔人, 硕士研究生, 主要从事植物和土壤生态研究。E-mail: 617linda@163.com

地,测定草本植物的生长状况,也证明了土壤 pH 和盐分明显下降,促进了植物的生长,同时对表层土壤的改良效果要优于深层。HPMA 处理后使土壤形成了较低的土壤 pH 和盐分,从而起到改良土壤,促进植物生长的作用。针对 HPMA 的土壤改良机理,王文杰等^[3]进一步阐释了引起土壤改良的机理在于活化了土壤中 Ca^{2+} ,并取代了土壤胶体表面多余的 Na^+ ,这使得土壤通透性更强、体积质量下降、土壤从黏重变成轻、松的土壤。但是在这一过程中,如何影响土壤胶体表面特征及其胶体无机矿物结晶状态、晶体颗粒大小、官能团组成和元素配比尚未明晰,特别是对于不同类型的土壤是否存在差异,尚需要进一步深入研究。

土壤胶体是土壤中最细微、最活跃的部分,与其他粒径组分相比具有大得多的比表面积和丰富的表面电荷,很大程度上决定了土壤的理化性质^[4-7]。目前有许多学者利用土壤微形态技术在超微观尺度上观察土壤结构^[8-13],也能够对微域的物质成分进行定量分析^[14-16],分别从土壤胶体的粒径大小、表面结构性性质变化、矿物组成及金属离子吸附定量等方面研究土壤胶体特性和外部条件对其环境行为的影响,但在土壤改良剂对土壤结构变化方面研究较少,本文选用了这两种土壤,包括森林暗棕壤(深层和表层)和草地退化盐碱地土壤(表层)进行土壤胶体分离,通过 HPMA 与土壤胶体的作用为切入点,利用激光粒度仪、原子力显微镜、扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱、X 射线光电子能谱等土壤微形态技术手段,研究 HPMA 对土壤表面结构特征、有机组成和矿物组成及结晶状态的影响,探究土壤改良剂对土壤结构及组成改良的深层机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及土壤胶体的制备

供试土壤:分别采自于黑龙江省带岭东方红林场 494 林班 0~20 cm、60~80 cm 的森林暗棕壤,黑龙江省肇东的草地退化盐碱地土壤 0~20 cm。森林暗棕壤是在温带季风气候区、针阔混交林下发育的一类山地土壤,主要分布在小兴安岭和东部山地(张广才岭、老爷岭和完达山),表层腐殖质积聚,有机质含量较高,可达 50~100 g/kg,有的甚至高达 200 g/kg,土壤质地相对较好。而盐碱土属于内陆型盐碱土,主要分布在松嫩平原西部,此外三江平原一带也有分布,该类土壤相对退化比较严重,致使土壤肥力下降,植物根系吸水困难,甚至不能生长,导致了作物减产,

甚至弃耕,严重影响了畜牧业和农业的发展^[17]。

将采集的土壤去除植物根系、砖头石块等杂质,混合均匀、磨碎,0.25 mm 过筛。然后分别取 5 g 土壤置于 1 000 ml 烧杯中,加入 500 ml 超纯水,自然沉降 24 h 后,将上清液取出,12 000 r/min 离心 10 min (25℃),弃去上清液,其沉淀即为土壤胶体,将提取出来的土壤胶体加 25 ml 超纯水溶解待用^[18]。

1.2 实验观测与分析处理

1.2.1 激光粒度仪观测^[19] 4 ml 土壤胶体溶液加入 1 μl HPMA,对照组加 1 μl 超纯水。混匀后静置 12 h,用激光粒度仪观察粒径大小的变化。激光粒径仪型号为 ZetaPALS(USA)。

1.2.2 原子力电子显微镜观测^[20] 4 ml 土壤胶体溶液加入 1 μl HPMA,对照组加 1 μl 超纯水。将反应后的溶液 12 000 r/min 离心 10 min(25℃),弃去上层悬浮液,加 4 ml 超纯水将土壤胶体溶解,混匀后,用胶头滴管滴到云母片上,风干 24 h 后用原子力电子显微镜观察。原子力电子显微镜型号为 PicoPlus II (Molecular Imaging (MI) Corporation (AZ, USA))。

1.2.3 扫描电子显微镜观测^[20] 4 ml 土壤胶体溶液加入 1 μl HPMA,对照组加 1 μl 超纯水。将反应后的溶液 12 000 r/min 离心 10 min(25℃),弃去上层悬浮液,加 4 ml 超纯水将土壤胶体溶解,混匀后,用胶头滴管滴到载物片上,风干 24 h 后,对样品进行喷金处理 (5~10 nm, 25 mA, 3 min),然后进行扫描电子显微镜观察。扫描电子显微镜型号为 Quanta 200 (FEI USA)。

1.2.4 X 射线衍射观测^[21] 4 ml 土壤胶体溶液加入 1 μl HPMA,对照组加 1 μl 超纯水。将反应后的溶液 12 000 r/min 离心 10 min(25℃),弃去上层悬浮液,加 4 ml 超纯水将土壤胶体溶解,混匀后,用胶头滴管滴到载物片上,风干 24 h 后进行 X 射线衍射观察。X 射线衍射仪器型号为日本理学 D/Max2200 型 (Rigaku Japan),光管为 Philips 生产,靶材为 Cu,扫描步距 0.02°,流电压为 40 kV、30 mA,衍射范围 2 θ 为 10°~40°。

1.2.5 红外光谱观察^[22-23] 4 ml 土壤胶体溶液加入 1 μl HPMA,对照组加 1 μl 超纯水。将反应后的溶液 12 000 r/min 离心 10 min(25℃),弃去上层悬浮液,将剩下的土壤胶体室温下自然干燥 3 天,待完全干燥后,取 0.2 mg 干燥的土壤胶体与 200 mg 溴化钾混合研磨,压片,然后进行红外光谱观察。红外光谱仪型号为 IRAffinity-1(SHIMADZU Japan),波谱范围 500~4 000 cm^{-1} 。

1.2.6 X 射线光电子能谱观测^[24] 4 ml 土壤胶体溶液加入 1 μl HPMA, 对照组加 1 μl 超纯水。将反应后的溶液 12 000 r/min 离心 10 min(25℃), 弃去上层悬浮液, 加 4 ml 超纯水将土壤胶体溶解, 混匀后, 用胶头滴管滴到载物片上, 风干 24 h 后进行 X 射线光电子能谱观察。X 射线光电子能谱仪器型号为 K-Alpha(Thermo Scientific USA)。

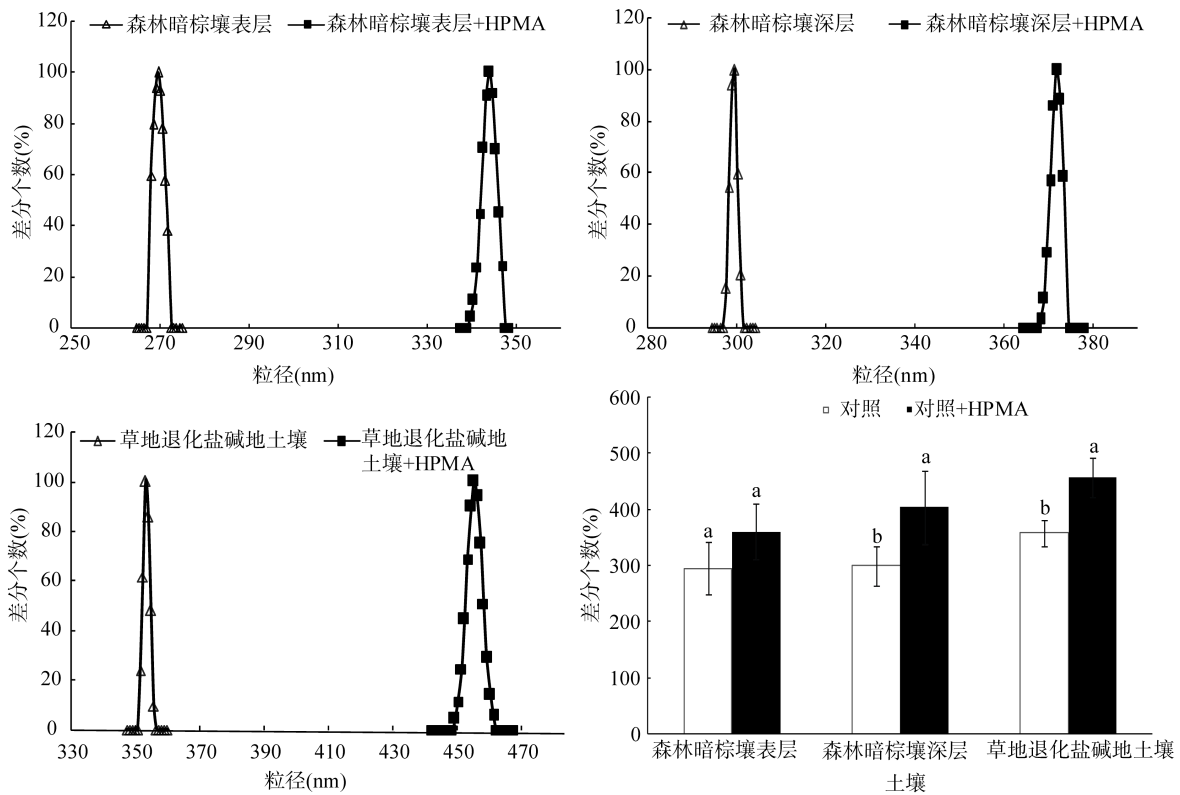
1.3 数据分析

利用 SPSS 软件进行显著性方差分析。利用 Jade5 对 X 射线衍射图谱进行平滑, 根据图谱确定矿物质的组成成分^[12], 并计算相对结晶度和晶粒尺寸, 相对结晶度^[25]= $100 \times a_c / (a_c + a_b)$, a_c : 结晶峰面积, a_b : 无定形峰面积。红外光谱各吸收峰表示的官能团参考文献^[26-27], 利用 Image 软件计算各吸收峰的面积, 面积大小反映了该官能团含量的高低。

2 结果与分析

2.1 激光粒径仪观测结果

森林暗棕壤表层、深层以及草地退化盐碱地土壤经过 HPMA 处理后的粒径大小及分布如图 1 所示。结果显示: 森林暗棕壤表层、深层及草地的土壤经 HPMA 处理后, 土壤胶体的粒径都明显增加, 如森林暗棕壤表层土壤胶体颗粒粒径从 290 nm 增加到 329 nm, 增加了 13.62%, 但是这些差异没有达到统计学显著水平($P > 0.05$); 森林暗棕壤深层土壤胶体颗粒粒径大小从 300 nm 增加到 404 nm, 增加了 34.96%, 达到了统计学显著水平($P < 0.05$); 草地退化盐碱地土壤的土壤胶体颗粒粒径大小从 358 nm 增加到 457 nm, 增加了 27.54%, 也达到了统计学显著水平($P < 0.05$)。



(图中小写字母不同表示同一土壤处理间差异达到 $P < 0.05$ 显著水平)

图 1 激光粒径仪分析结果

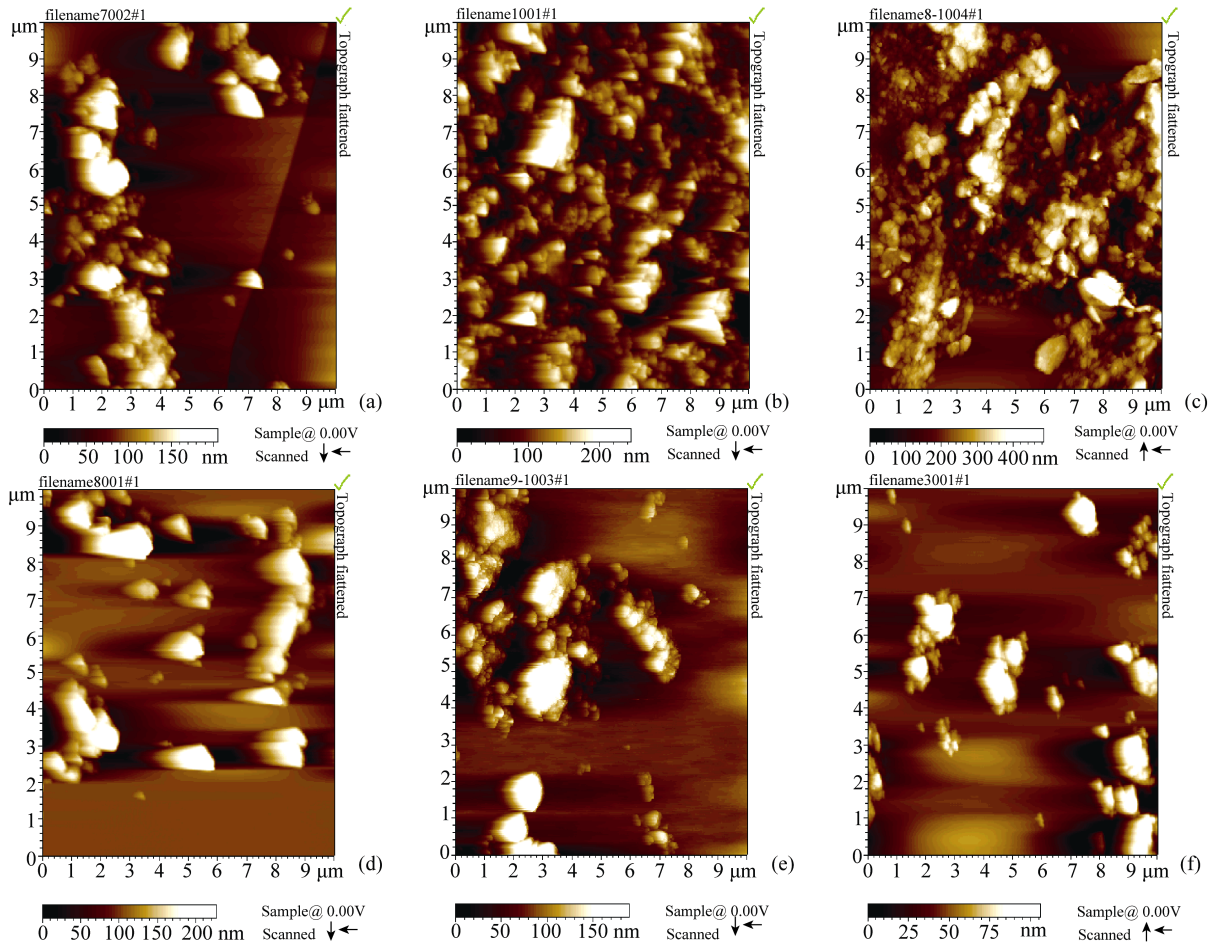
Fig. 1 The results of laser particle size analyzer

2.2 原子力显微镜观测结果

森林暗棕壤表层、深层以及草地退化盐碱地土壤经 HPMA 处理后原子力显微镜观察结果如图 2 所示, 森林暗棕壤深层及草地退化盐碱地土壤胶体颗粒都有分散现象, 使原来聚集在一起呈现块儿状的颗粒, 变得分散, 但森林暗棕壤表层相对不是很明显。

2.3 扫描电镜观测结果

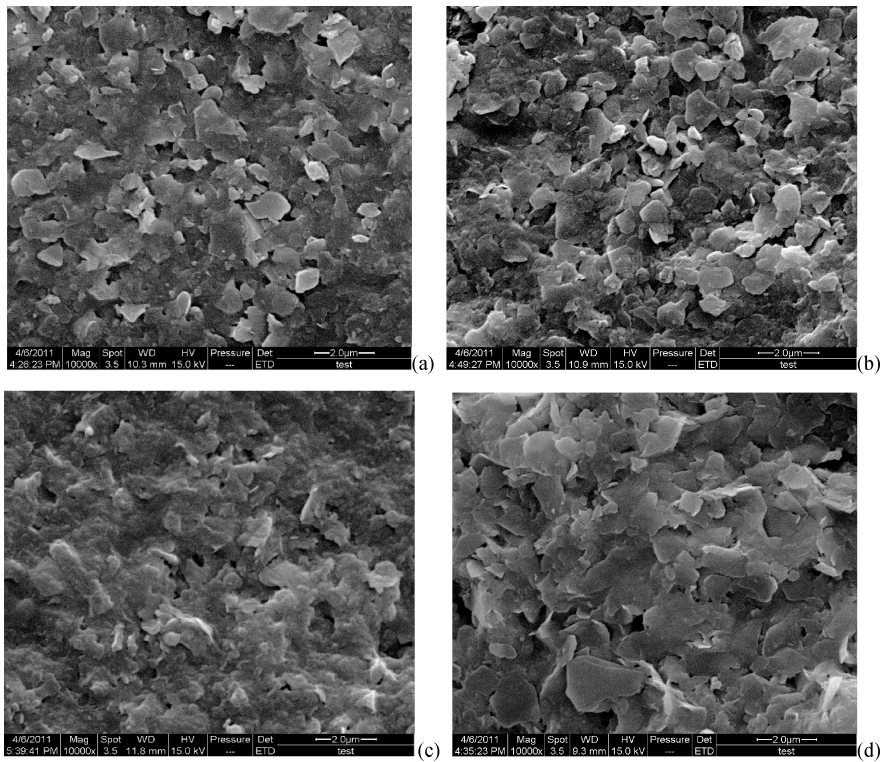
如图 3 所示, 扫描电镜的观察结果与原子力显微镜的结果类似, 森林暗棕壤表层、深层及草地退化盐碱地土壤胶体经 HPMA 处理后, 原本浑浊的土壤胶体颗粒变得更加清晰, 棱角明显, 且有分散现象, 尤其是森林暗棕壤深层及草地退化盐碱地土壤。从颗粒大小来看, 表层土壤没有明显变化, 但是深层土壤



(a. 森林暗棕壤表层; b. 森林暗棕壤表层+HPMA; c. 森林暗棕壤深层; d. 森林暗棕壤深层+HPMA; e. 草地退化盐碱地土壤; f. 草地退化盐碱地土壤+HPMA, 下图同)

图 2 原子力显微镜观测结果

Fig. 2 The images of atomic force microscope



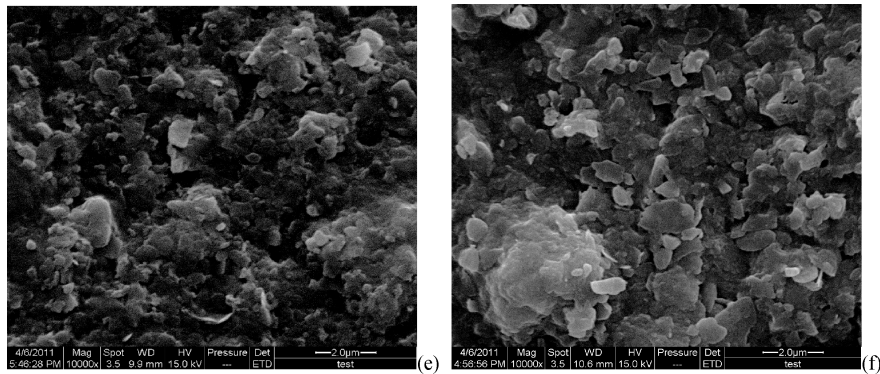


图 3 扫描电镜观测结果

Fig. 3 The images scanning electron microscope

和退化盐碱地土壤颗粒增大趋势明显。

2.4 X 射线衍射结果

森林暗棕壤表层、深层以及草地退化盐碱地土壤表层经 HPMA 处理后的 X 射线衍射结果如图 4 所示，图谱显示森林暗棕壤表层和深层都有 4 个明显的衍射峰， 2θ 分别在 12.3° 、 17.8° 、 25.0° 、 26.7° 附近，可以推断出，二者的土壤矿物成分是一样的，主要为高岭石 (7.15 \AA 、 3.56 \AA)、水云母 (4.98 \AA)、石英 (3.34 \AA)。从草地退化盐碱地土壤的 X 射线衍射图谱中可以看到 6 个明显的衍射峰，分别在 2θ 为 12.3° 、 17.8° 、 18.6° 、 25.0° 、 26.7° 、 29.3° 附近，矿物成分主要有高岭石 (7.15 \AA 、 3.56 \AA)、水云母 (4.98 \AA)、蛭石 (4.74 \AA)、石英 (3.34 \AA)、方解石 (3.03 \AA)^[17]。

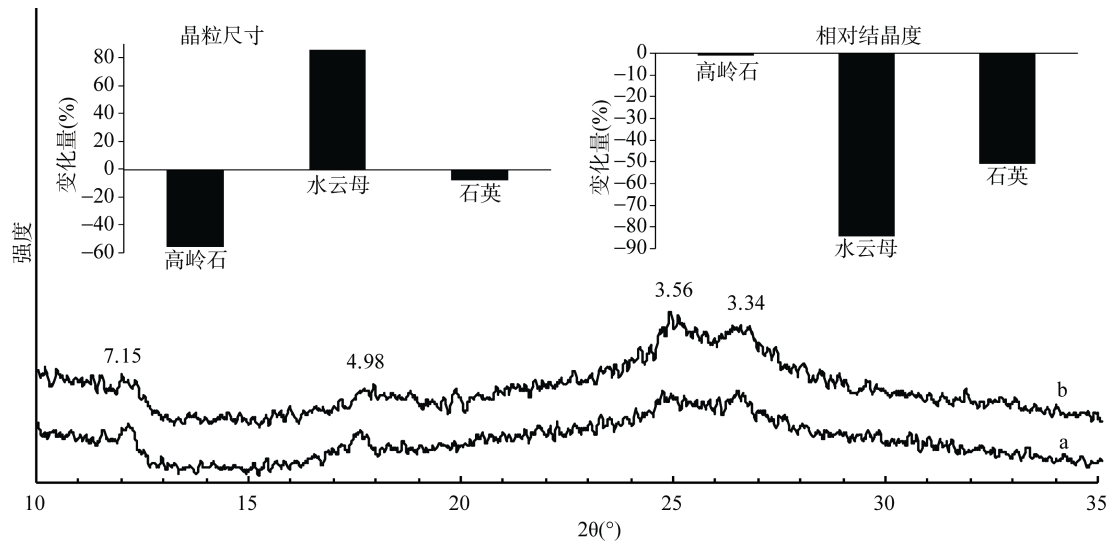
森林暗棕壤表层、深层及草地退化盐碱地土壤的原始土壤及加 HPMA 处理后的晶粒尺寸、相对结晶度^[18]的变化量如图 4 所示，经 HPMA 处理后，森林暗棕壤表层高岭石的相对结晶度没有明显的变化 (-1.32%)，水云母和石英都降低了 51% 以上，从晶粒尺寸的变化量看，只有水云母增加 85.78% ，其余土壤矿物都降低了，高岭石降低最大，为 55.74% ，石英降低了 8.11% 。森林暗棕壤深层不同土壤矿物的相对结晶度除了石英变化不明显 ($+2.94\%$) 外，其余都明显降低 $55\% \sim 68\%$ ；晶粒尺寸除了石英降低了 26.23% ，其余土壤矿物都增加了，增加的最大量为 102.30% (水云母)。草地退化盐碱地土壤经 HPMA 处理后，不同土壤矿物的相对结晶度也都明显降低了，石英降低了 7.10% ，其余矿物都降低了 30% 以上，降低量最大的高岭石达到了 67.48% ；从晶粒尺寸的变化量看，水云母、蛭石、高岭石的晶粒尺寸明显增加，增加量最大的是水云母，达到 101.37% ，而石英、方解石的晶粒尺寸降低了，但降低得不明显，降低量约为 $7\% \sim 13\%$ ，平均来看无机矿物的晶粒尺寸增加了。

综上所述，森林暗棕壤表层、深层及草地退化盐碱地土壤胶体经 HPMA 处理后，晶粒尺寸都有不同程度的增加，此结果与激光粒径仪的结果相一致，相对结晶度都有不同程度的降低，可能与 HPMA 作为阻垢分散剂的作用相关。

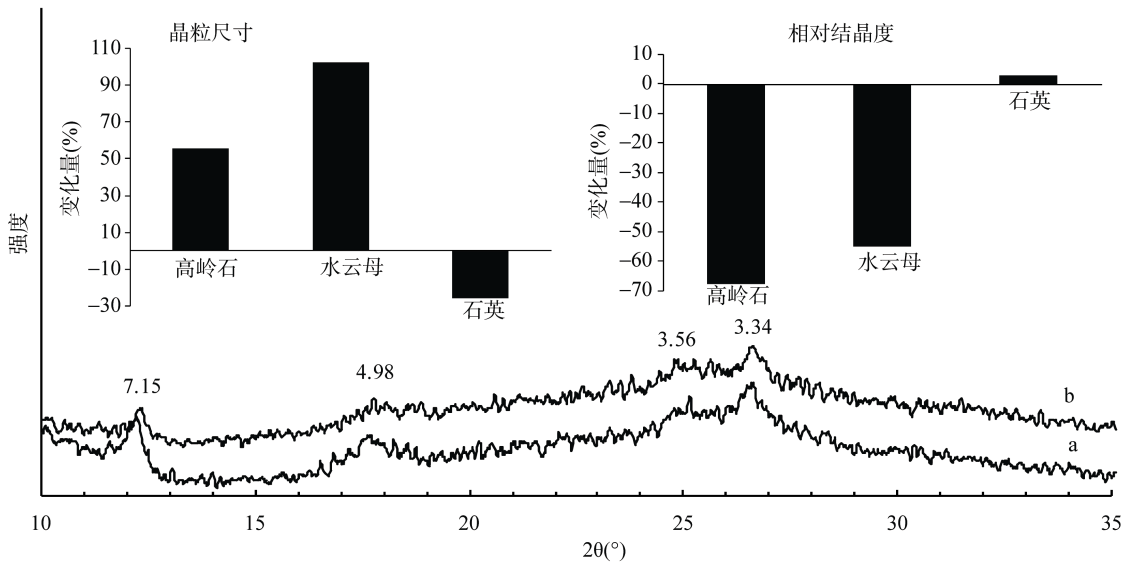
2.5 红外光谱观察结果

森林暗棕壤表层、深层以及草地退化盐碱地土壤经过 HPMA 处理后的红外光谱如图 5 所示，选择了 6 个主要的吸收峰进行了分析，其中 $3\ 750 \sim 3\ 300 \text{ cm}^{-1}$ 是 O-H 的伸缩振动峰， $1\ 200 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$ 是 Si-O-Si 伸缩振动峰， $950 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ 是 O-H 弯曲收缩峰， $2\ 970 \sim 2\ 820 \text{ cm}^{-1}$ 是脂肪族 C-H 伸缩峰， $1\ 750 \sim 1\ 630 \text{ cm}^{-1}$ 是羧酸、氨基化合物、酮羧酸盐的 C=O 伸缩振动峰， $1\ 650 \sim 1\ 360 \text{ cm}^{-1}$ 是碳酸盐的伸缩振动峰^[19]。各个官能团经 HPMA 处理后的半定量分析结果如图 5 所示，森林暗棕壤表层 O-H、Si-O-Si、C=O 官能团增加了，增加量在 $14\% \sim 23\%$ ，而 C-H、碳酸盐的含量降低了，都在 5% 以内；森林暗棕壤深层 Si-O-Si 官能团含量降低了 4.73% ，碳酸盐官能团降低了 7.87% ，其余官能团含量都明显增加了，幅度在 $18\% \sim 45\%$ 之间。相对于森林暗棕壤，草地退化盐碱地不同官能团较森林暗棕壤降低的多，其中土壤的 O-H、Si-O-Si 官能团含量都降低了 $22\% \sim 46\%$ ，碳酸盐官能团降低幅度最大达到 96.79% ，从红外光谱图来看，该峰在 HPMA 加入后几乎不存在，而 C=O 官能团增加了 48.62% ，C-H 官能团增加了 21.24% 。

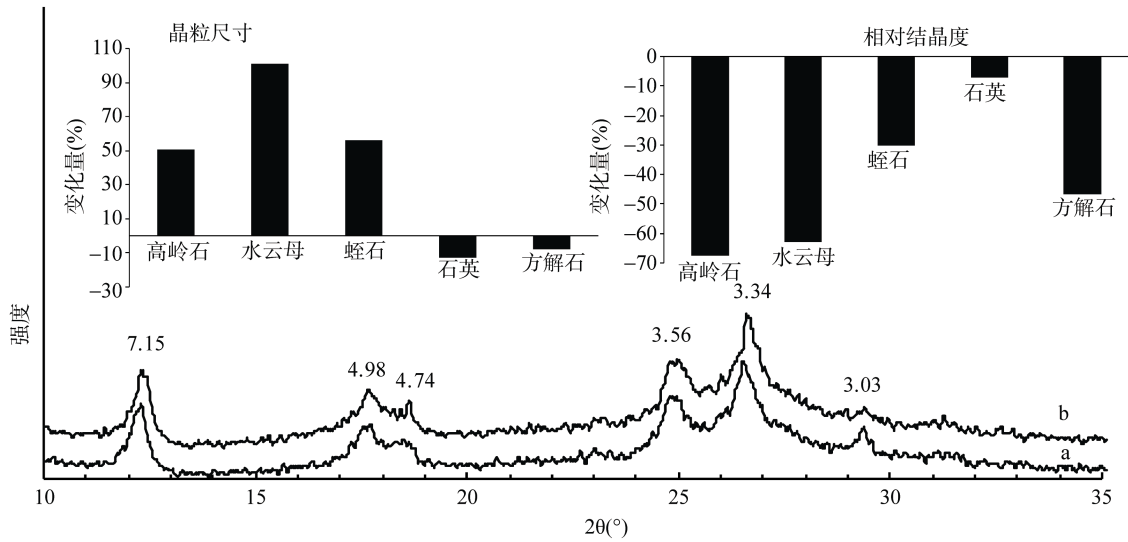
综上所述，可见 HPMA 的添加使森林暗棕壤表层和深层的多数官能团含量有增加的趋势，表层及深层的碳酸盐官能团降低幅度不是很大，约 $3\% \sim 8\%$ 。相对于森林暗棕壤，草地退化盐碱地土壤的多数官能团含量都明显降低了，降低量多在 20% 以上，其中碳酸盐官能团可达到 96.79% 。不同土壤共同的特点在于，HPMA 的加入导致碳酸盐官能团的明显降低。



(a.森林暗棕壤表层; b.森林暗棕壤表层+HPMA)



(a.森林暗棕壤深层; b.森林暗棕壤深层+HPMA)



(a.草地退化盐碱地; b.草地退化盐碱地+HPMA)

图 4 X 射线衍射分析结果
Fig. 4 The results of X-ray diffraction

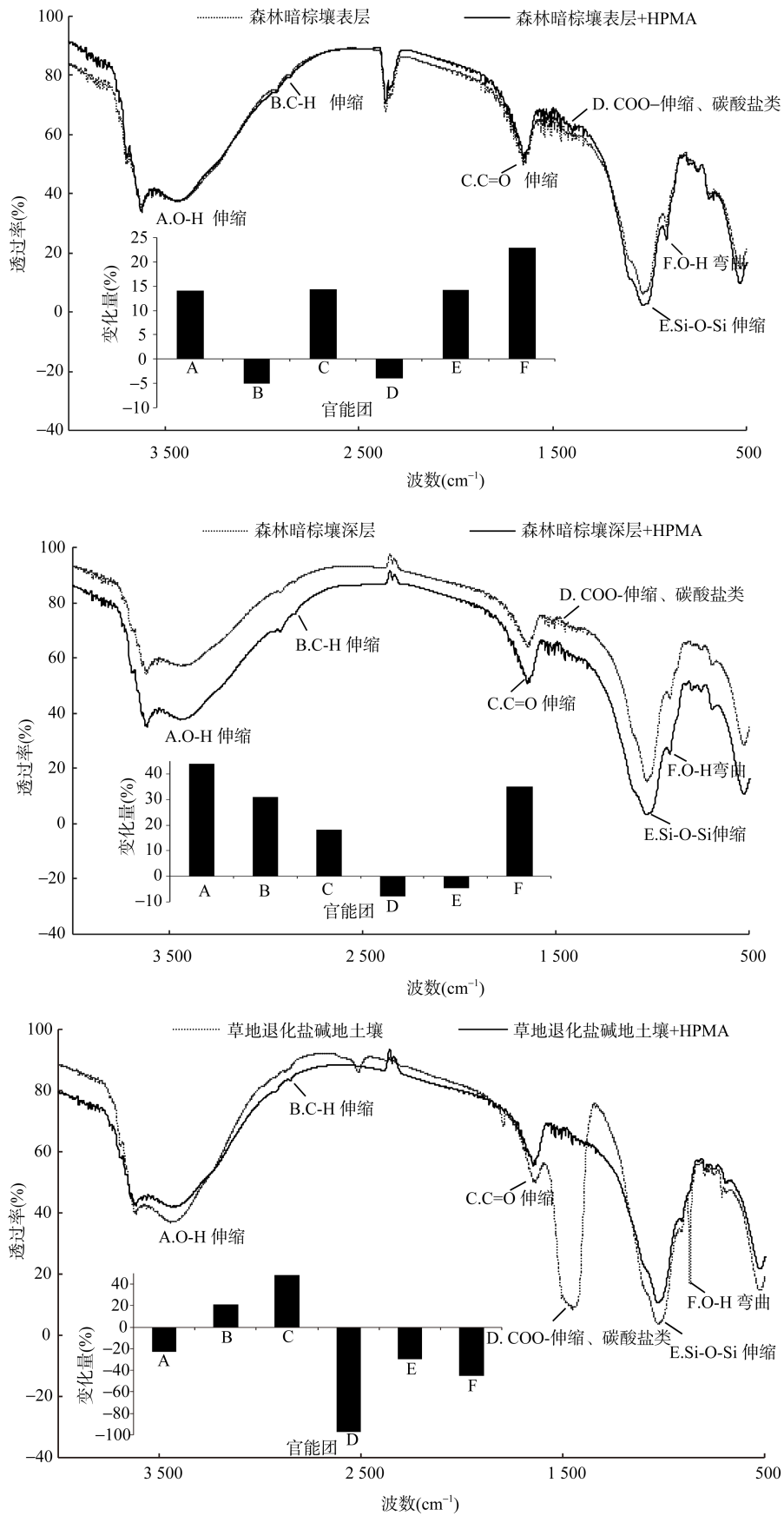


图 5 红外光谱分析结果

Fig. 5 The results of infrared spectroscopy

2.6 X 射线光电子能谱观测结果

HPMA 内主要包括 C1s、O1s 元素(图 6), 而森

林暗棕壤表层、深层土壤胶体, 盐碱地土壤胶体所包括的远多于这些, 为了探讨加入 HPMA 对土壤胶体

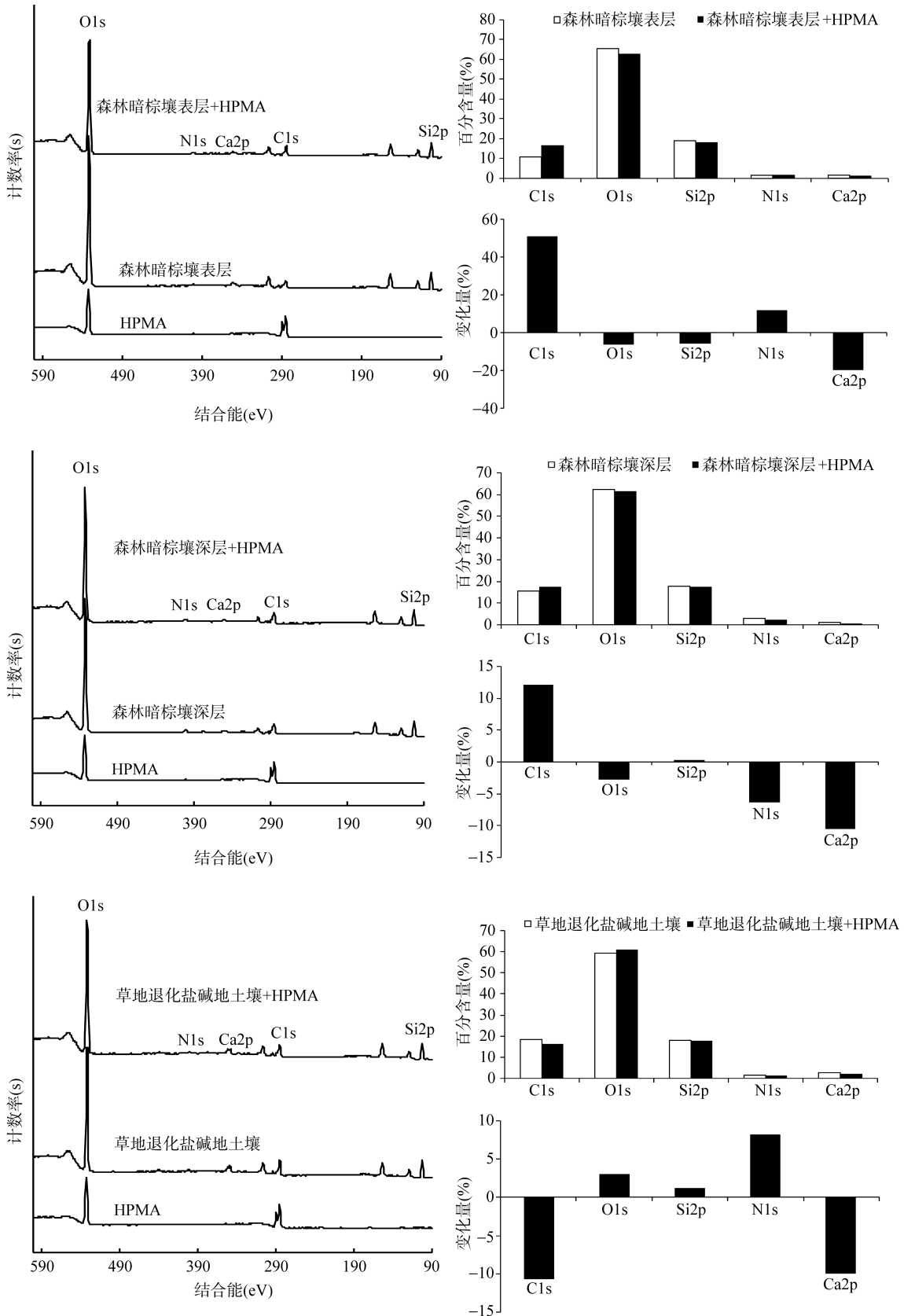


图 6 X 射线光电子能谱分析结果
Fig. 6 The results of X-ray photoelectron spectroscopy

组成结构的影响,我们选择了 HPMA 与土壤胶体共同拥有的 2 个组分 C1s、O1s 和与土壤无机胶体紧密相关的 3 个组分 Si2p、N1s、Ca2p 进行半定量分析,旨在探讨 HPMA 的加入是如何影响土壤胶体的化学组成。

对照谱图及半定量分析可以看出(图 6),加 HPMA 后,森林暗棕壤表层土壤胶体的 C1s 增加 50.96%,N1s 增加了 11.66%,其余的 O1s、Si2p、Ca2p 均有降低趋势,其中 Ca2p 降低了 19.80%。深层土壤胶体 C1s 增加了 12.05%,Si2p、O1s 没有明显变化,变化幅度为 -3%~1%,N1s、Ca2p 有降低的趋势,其中 Ca2p 下降了 10.47%。与森林土壤相比,草地退化土壤胶体加入 HPMA 后,C1s 和 Ca2p 降低量约 10% 左右,O1s 和 Si2p 变化不大,为 1%~3%,

N1s 含量增加 8.22%。上述这种变化使得土壤胶体的元素配比发生变化(表 1),加 HPMA 处理后,森林暗棕壤表层的 C:O、C:N、C:Si、Si:Ca、C:Ca 值都明显增加了,变化幅度为 17%~88%,O:N、O:Si 无明显变化,Si:N 降低了 15.66%;深层土壤只有 O:Si 降低了 3.04%,其余元素配比都有增加的趋势,多数在 10% 以上;相对于森林暗棕壤,草地退化盐碱地土壤的元素配比比值均明显降低,C:O、C:N、C:Si 降低了 10% 以上,O:N、Si:N 分别降低了 4.81%、6.50%,O:Si 仅增加了 1.8%,只有 Si:Ca 的含量增加了 12.39%,这些变化导致 C:O=0.27、C:N=9.98、C:Si=0.91、O:Si=3.38、Si:N=10.93,这些值逐渐趋近优质土壤(森林暗棕壤表层)的元素的配比。

表 1 元素间的配比及变化量
Table 1 The ratio and variation between the elements

元素 配比	森林暗棕壤表层			森林暗棕壤深层			草地退化盐碱地土壤		
	对照	+HPMA	变化量(%)	对照	+HPMA	变化量(%)	对照	+HPMA	变化量(%)
C:O	0.16	0.26	61.25	0.25	0.29	15.16	0.31	0.27	-12.71
C:N	7.29	9.86	35.20	6.33	7.57	19.60	12.01	9.98	-16.91
C:Si	0.57	0.91	60.30	0.90	1.01	11.67	1.03	0.91	-11.14
Si:Ca	13.60	15.97	17.42	17.94	20.11	12.08	6.53	7.34	12.39
C:Ca	7.68	14.46	88.23	16.21	20.29	25.15	6.72	6.71	-0.13
O:N	38.00	38.42	1.11	25.22	26.19	3.85	38.81	36.94	-4.81
O:Si	3.51	3.49	-0.59	3.60	3.49	-3.04	3.32	3.38	1.80
Si:N	12.90	10.88	-15.66	7.01	7.51	7.10	11.69	10.93	-6.50

3 讨论

综合以上结果表明,HPMA 能够改良土壤的特征可能与其能够导致土壤胶体颗粒增大有关,经 HPMA 处理后,土壤胶体颗粒的粒径大小有增加的趋势,特别是森林暗棕壤深层土壤和盐碱地土壤(图 1),使得原来聚合紧密的土壤胶体颗粒具有发散絮凝的迹象(图 2),且变得更加清晰(图 3)。伴随着上述颗粒直径的增大,是否发生在无机胶体如矿物结晶状态的变化,胶体附着有机成分是否影响胶体的有机物组成?也需要通过 X 射线衍射、红外光谱以及 X 射线光电子能谱的测定。从 X 射线衍射的结果中(图 4),发现土壤胶体矿物质的相对结晶度都明显降低了,可能是因为添加 HPMA 活化了土壤中 Ca^{2+} ,并取代了土壤胶体表面多余的 Na^+ ,使得土壤通透性更强、体积质量下降、土壤从黏重变成轻、松的土壤。土壤矿物的晶粒尺寸有增加的趋势,可能与土壤胶体粒径的增大相关(图 1、图 3)。从红外光谱的变化及相应半定量分析中(图 5),发现添加 HPMA 后,森林暗棕壤

的多数官能团含量增加了,碳酸盐官能团含量虽然有降低的趋势,但变化量仅为 3%~8%,而草地退化盐碱地土壤的多数官能团降低了,且碳酸盐官能团的降低量达到 96.79%,原因可能是因为草地退化盐碱地土壤含有方解石(CaCO_3)矿物质,HPMA 的弱酸性能够与碳酸钙反应,形成可溶性的钙离子和 CO_2 , CO_2 释放导致土壤中碳酸根官能团的减少。另外,表层的 C-H 官能团降低了 5% 左右,深层及草地退化盐碱地土壤都增加了 20% 以上,这可能导致有机物粘附于土壤胶体表面,并伴随着土壤无机胶体结晶程度的降低,最终使得 3 种土壤胶体颗粒粒径增大。

从 X 射线衍射的衍射图谱中,根据谢萍若^[12]《中国东北土壤化学矿物学性质》一书的描述,可进一步推断,森林暗棕壤主要是高岭石($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$)、水云母($\text{K}_1.5\text{Al}_4[\text{Si}_7.6.5\text{Al}_1.5\text{O}_{20}](\text{OH})_4$)、石英(SiO_2)组成,草地退化盐碱地土壤除了以上 3 种矿物质,还含有蛭石($(\text{Mg,Ca})_{0.3} \cdot 0.45(\text{H}_2\text{O})_n \{(\text{Mg,Fe}_3,\text{Al})_3 [(\text{Si,Al})_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2\}$)和方解石(CaCO_3)(图 4),这些土壤无机矿物的组成中包括了碳、氧、硅、钙等元素,从官能团组

成可以看出(图 5),更多地与 C、N、O、Si、Ca 等有关。为了进一步分析土壤胶体内无机矿物的变化以及官能团的变化如何影响土壤胶体内化学元素组成的变化,我们进行了 X 射线光电子能谱测定及半定量分析(图 6)。从 X 射线光电子能谱结果中,发现经 HPMA 处理后,森林暗棕壤表层土壤胶体的 C1s 有增加 23.16%,且 C:O、C:N、C:Si、C:Ca 值增加了 35% 以上,深层土壤胶体 C1s 增加了 15.16%,C:O、C:N、C:Si、C:Ca 值增加了 11% 以上。而草地退化土壤胶体的 C1s 却降低了 10.66% 且 C:O、C:N、C:Si 的比值也均明显降低,在 11%~17%,这些变化导致 C:O = 0.27、C:N = 9.98、C:Si = 0.91、O:Si = 3.38、Si:N = 10.93,这些值逐渐趋近优质土壤(森林暗棕壤表层)的元素的配比。上述变化的原因可能是因为:对于土壤结构较好的土壤(如森林暗棕壤表层),HPMA 对土壤产生化学反应并不强烈,而对于土壤结构受到严重破坏的土壤(如草地退化盐碱地土壤),HPMA 的添加使得相应的元素含量都发生了明显的变化,且有降低的趋势,降低以后的元素配比比值越来越趋向优质土壤的元素配比,最终导致土壤颗粒分散。

4 结论

HPMA 能够改良退化土壤的原因应该与其对土壤胶体表面结构特征、矿物结晶和有机化学元素组分产生的影响有关,但对森林暗棕壤和草地退化盐碱地土壤的改良作用不一致,对于森林暗棕壤表层这种优质土壤,HPMA 的添加对不同矿物并没有产生强烈的化学反应,对于不同土壤矿物结晶程度影响存在差异,而且多数官能团趋向于增加,土壤颗粒直径有增加趋势,但是只有深层土壤达到显著水平。但是对于草地退化比较严重的土壤,伴随着土壤胶体粒径的显著增加,所有土壤矿物的结晶程度降低,显著增加了不同土壤矿物的晶粒尺寸,而且多数官能团的量减少,土壤元素配比趋向于优质土壤,可能意味着 HPMA 与土壤胶体的碳酸钙及不同土壤矿物发生了某种化学反应。

参考文献:

- [1] 贺海升,王文杰,朱虹,祖元刚,张衷华,关宇,许慧男,于兴洋. 盐碱地土壤改良剂施用对种子萌发和生长的影响[J]. 生态学报, 2008, 28(11): 5 338-5 346
- [2] 王文杰,关宇,祖元刚,赵修华,杨磊,许慧男,于兴洋. 施加改良剂对重度盐碱地土壤盐碱动态及草本植物生长的影响[J]. 生态学报, 2009, 29(6): 2 835-2 844
- [3] 王文杰,贺海升,祖元刚,赵修华,杨磊,关宇,许慧男,于兴洋. 施加改良剂对重度盐碱地盐碱动态及杨树生长的影响[J]. 生态学报, 2009, 29(5): 2 272-2 278
- [4] 商书波,王丰雨,李绪谦. 土壤胶体理化性质对其稳定性和可移动性的影响研究[J]. 土壤, 2010, 42(6): 1 015-1 019
- [5] Yan JL, Pan GX, Li LQ, Quan GX, Ding C, Luo AL. Adsorption, immobilization, and activity of β -glucosidase on different soil colloids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 348: 565-570
- [6] Huang QY, Zhu J, Qiao XQ, Cai P, Rong XM, Liang W, Chen WL. Conformation, activity and proteolytic stability of acid phosphatase on clay minerals and soil colloids from an Alfisol[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2009, 74: 279-283
- [7] Cai P, Huang QY, Zhu J, Jang DH, Zhou XY, Rong XM, Liang W. Effects of low-molecular-weight organic ligands and phosphate on DNA adsorption by soil colloids and minerals[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2007, 54: 53-59
- [8] 何任红,马爱军. 草萘胺在五种土壤及其胶体上的吸附行为[J]. 土壤, 2011, 43(6): 993-997
- [9] 赵振华,黄巧云,蒋新,王代长,郜红建,李学垣. 草酸对土壤胶体与矿物表面酶的吸附及活性影响[J]. 应用生态学报, 2005, 16(3): 533-538
- [10] 英德安,王玉军,周东美,王慎强,王全英,朱浩文,陈金林. 2,4-D 对铜在乌栅土胶体和红壤胶体上吸附的影响[J]. 土壤, 2008, 40(6): 945-948
- [11] 隗英华,武志杰,陈利军,汪仁,宫亮,包红静,刘艳. 东北 4 种典型土壤粘粒矿物的初步表征[J]. 光谱学与光谱分析[J], 2010, 30(7): 1 918-1 921
- [12] 谢萍若. 中国东北土壤化学矿物学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 101-167
- [13] 谢朝阳,黄巧云,魏凌云. 耐重金属细菌与土壤胶体体系吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的红外光谱研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(1): 35-37, 53
- [14] 宋菲. 扫描电子显微镜及能谱分析技术在黄土微结构研究上的应用[J]. 沈阳农业大学学报, 2004, 35(3): 216-219
- [15] Holly EA, Edward NA. Use of scanning electron microscopy to investigate records of soil weathering preserved in lake sediment[J]. Holocene, 2003, 13(1): 51-60
- [16] 贺秀斌,冯桓,冯兆东. 土壤显微结构的 X 光—同步加速器计算机三维图像透视技术[J]. 土壤学报, 2005, 42(2): 328-330
- [17] 孔涛,张德胜,徐慧,王力华. 盐碱地及其改良过程中土壤微生物生态特征研究进展[J]. 土壤, 2014, 46(4): 581-588
- [18] Barton CD, Karathanasis AD. Influence of soil colloids on the migration of atrazine and zinc through large soil monoliths[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2003, 143: 3-21
- [19] Campbell JR. Limitations in the laser particle sizing of soils[J]. Advances in Regolith, 2003, 1: 38-42

- [20] Wang WJ, He HS, Zu YG, Guan Y, Liu ZG, Zhang ZH, Xu HN, Yu XY. Addition of HPMA affects seed germination, plant growth and properties of heavy saline-alkali soil in northeastern China: Comparison with other agents and determination of the mechanism[J]. *Plant and soil*, 2011, 339(1–2): 177–191
- [21] Lee BD, Sears SK, Graham RC, Amrhein C, Vali H. Secondary mineral genesis from chlorite and serpentine in an ultramafic soil toposequence[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(4): 1 309–1 317
- [22] Haberhauer G, Gerzabek MH. FTIR-spectroscopy of soils-characterisation of soil dynamic processes[J]. *Trends in Applied Spectroscopy*, 2001, 3: 103–109
- [23] Cox RJ, Peterson HL, Young J, Cusik C, Espinoza EO. The forensic analysis of soil organic by FTIR[J]. *Forensic science International*, 2000, 108(2): 107–116
- [24] Yuan G, Soma M, Seyama H, Theng BKG, Lzvkulich LM, Takamatsu T. Assessing the surface composition of soil particles from some Podzolic soils by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Geoderma*, 1998, 86(3–4): 169–181
- [25] 徐斌, 满建民, 韦存虚. 粉末 X 射线衍射图谱计算植物淀粉结晶度方法的探讨[J]. *植物学报*, 2012, 47(3): 278–285
- [26] Johnson CT, Aochi YO. *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods* Madison[M]. Wisconsin: Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, 1996: 286
- [27] Marc P, Jacques GE. *Marc Pansu Jacques Gautheryou Handbook of soil analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*[M]. Berlin Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2003: 413–415

HPMA Effects on Surface Structures and Colloids Composition of Dark-brown Forest Soils and Degraded Saline-alkali Grassland Soil

LI Yan-hong^{1,2}, WANG Wen-jie^{1*}, HE Hai-sheng¹, NAN Hai-tao², SUN Shao-hui², ZHANG Hong-lei²
(1 *The key laboratory of Forest Plant Ecology Ministry of Education, Harbin 150040, China*; 2 *HulunBuir Forestry Research Institution, HulunBuir, Inner Mongolia 021008, China*)

Abstract: Hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) plays an important role in improving soil, promoting seed germination and growth, but the further mechanism of its interaction with soil are still unclear. Thus in this paper HPMA was used to treat the colloids of dark-brown forest soils and degraded saline-alkali grassland soil, and then Laser particle size analyzer, Atomic force microscope (AFM), Transmission electron microscope (TEM), X-ray powder diffraction(XRD), Infrared spectrum (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to study the surface structures, mineral crystals and organic compositions of the colloids in order to reveal the further mechanism of the differences in HPMA effects on different soil colloids. The results showed that the improvement of HPMA on soil degradation is related with its influence on the surface structures, mineral crystals and organic compositions of soil colloids, but the remarkable difference of the influences existed between forest dark brown soil and degraded saline-alkali grassland soil. For dark brown soil forest, the crystallinity of minerals decreased, but no strong chemical reaction happened, more functional groups tended to increase, while carbonate functional group decreased only by 3% – 8%. The colloid size increased, the surface ones increased by 13.62% ($P>0.05$) while the deep ones by 34.96% ($P<0.05$). For degraded saline-alkali grassland soil, colloid size increased significantly (27.54%, $P<0.05$), in addition, quartz crystallinity decreased by 7.10% and the others by 30% more, which led to the significant increases of all soil mineral grains in size (increased by 101.37%, 56.16% and 50.76% for hydromica, vermiculite and kaolinite, respectively), with the contents of more functional groups reduced, among of which carbonate functional groups reduced by 96.79%. This variations result in element ratios of high quality soils ($C : O = 0.27$; $C : N 9.98$; $C : Si = 0.91$; $O : Si = 3.38$; $Si : N = 10.93$), which indicate that strong chemical reactions happened between HPMA and calcium carbonate and other minerals in soil colloids.

Key words: Hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA); Forest dark brown surface and deep soil; Degraded saline-alkali grassland soil