

我国几种主要土壤胶体的NH₄⁺吸附特征

谢 鹏 蒋剑敏

熊 毅

(中国科学院南京土壤研究所)

了解土壤胶体对NH₄⁺的吸附数量、强度和机理等特征可以揭示土壤胶体的表面性质,同时也有助于氮肥的合理施用。本文研究我国从北到南几种主要土壤胶体对NH₄⁺的等温吸附及NH₄⁺的解吸,讨论其与土壤胶体的组成和表面性质的关系,同时也讨论有机无机复合作用对NH₄⁺吸附的影响。在20℃条件下,用一次平衡法测定<2 μm的土壤胶体对NH₄⁺的吸附量及NH₄⁺的解吸量。

研究结果表明,黑土,壤土,黄棕壤,红壤和砖红壤的胶体对NH₄⁺的吸附符合两种表面Langmuir吸附方程。两种表面Langmuir吸附方程可写为:

$$q = \frac{K_1 M_1 C}{1 + K_1 C} + \frac{K_2 M_2 C}{1 + K_2 C}$$

式中 q 为吸附量, C 为平衡浓度, K_1 和 K_2 分别表示高结合能吸附位和低结合能吸附位的结合能常数, K 值越大,结合能越大。 M_1 和 M_2 分别表示高结合能和低结合能吸附位的最大吸附量。土壤胶体对NH₄⁺吸附的Langmuir参数 K_1 的大小顺序是:黄棕壤(654 L/mole) > 黑土(472) > 壤土(412) > 红壤(316) > 砖红壤(267 L/mole),而吸附态NH₄⁺的平均解吸率顺序正好与此相反:黄棕壤胶体的NH₄⁺解吸率(55.0%) < 黑土(63.8%) < 壤土(70.0%) < 红壤(79.8%) < 砖红壤(89.6%)。 K_1 与NH₄⁺的平均解吸率呈显著的反相关: $K_1 = 1457 - 15.4 \text{ NH}_4^+ \text{ 平均解吸率} (r = -0.93^{**}, n = 6)$ 。

K_1 还与土壤胶体对NH₄⁺的相对偏好

性(A 值, $A = \text{固相NH}_4^+ \text{ 当量分数} / \text{液相NH}_4^+ \text{ 当量分数}$)呈正相关。Langmuir参数($M_1 + M_2$)与土壤胶体的阳离子交换量(CEC)之间符合直线回归方程: $(M_1 + M_2) = 2.93 + 0.87 \text{ CEC} (r = 0.94^{**}, n = 7)$,但是土壤胶体的CEC与 K_1 值之间并无直线相关。系说明NH₄⁺的吸附量决定于土壤胶体的负电荷数量,而NH₄⁺的吸附强度与土壤胶体的负电荷之间并不表现直接的比例关系。虽然黄棕壤胶体的CEC远小于黑土胶体的CEC,但黄棕壤胶体的 K_1 值却最大,这与其含有较多的蛭石和水云母有关。砖红壤胶体以高岭石和三水铝石为主,并含有较多的氧化铁,所以 K_1 值最小,对NH₄⁺的结合强度最弱。

去有机质处理增大了土壤胶体对NH₄⁺的偏好性,使 K_1 值增加,也使NH₄⁺的平均解吸率有下降趋势。去有机质前后 K_1 的增量 ΔK_1 与土壤胶体有机质含量的增量 $\Delta O.M.$ 之间呈显著的反相关: $\Delta K_1 = 13.06 - 17.73 \Delta O.M. (r = -0.95^{**}, n = 6)$ 。由此可见土壤有机质与粘粒矿物复合降低了土壤胶体对NH₄⁺的结合能。实验表明,土壤胶体的NH₄⁺吸附和解吸特征主要决定于其粘粒矿物的组成和表面性质,并受有机无机复合作用的影响。永久电荷吸附位对NH₄⁺的偏好性强,而可变电荷吸附位则较弱。

酸性土壤连续施石灰对养分有效性及作物生长的影响

张效朴

(中国科学院南京土壤研究所)

郑根宝

(浙江省金华蒋堂农场农科所)

1980年春至1983年夏在浙江金华蒋堂农场红壤性水稻土上,布置了早稻一晚稻一大麦轮作的连续九季施石灰的田间试验,以探讨酸性土壤上施用石灰对不同作物生长、养

分吸收、土壤养分有效性及发生学性质的影响。

结果表明,在氮、磷、钾肥或有机肥基础上施石灰,三年大麦产量皆有大幅度提高,亩施100斤、200斤和400斤石灰的分别增产1.83、2.57和2.19倍,净增籽粒120—170斤/亩;而水稻,除两季施用过有机肥的,可能因石灰促进有机肥的分解和养分释放,使产量略有提高的趋势外,其余几无反应。从土壤和植株分析结果看出,随着石灰用量和次数的增加,土壤pH不断提高,交换性铝迅速下降,基本消除交换性铝的土壤pH约为5.6,而大麦产量和土壤有效磷水平的最高点皆出现在pH6.0—6.6之间;同时,施石灰的大麦秸秆中磷、钾含量皆显著提高,它们与产量曲线的变化规律十分一致。从而表明,大麦的增产,主要与石灰提高土壤pH,消除铝毒,提高土壤磷的有效性,促进根系发育,增强对磷、钾和氮等养分的吸收有关。相反,施石灰却显著降低了水稻对磷的吸收。因此认为,石灰只宜用于大麦、小麦、玉米等旱作物,而水稻是对土壤酸度的适应性较强、且能利用磷酸铁、铝的作物,一般无需施石灰。从产量、经济效益及土壤养分有效性等因素综合考虑,认为对大麦的石灰用量以能中和土壤pH至6.0左右为宜。然而,连续施用400斤/亩石灰后,土壤Ca/K比、Ca/Mg比显著提高,Zn、Mn等微量元素有效性下降,作物的P、K、Zn、Mn等养分吸收也显著减少;同时,Ca离子在耕层和犁底层严重积聚,久而久之,有可能形成石灰板结田。因此,无论从植物营养还是土壤发生的角度看,连续过量地施石灰都是极不可取的。

热带亚热带土壤中高岭石羟基的活度

陆长青 廖海秋

(中国科学院南京土壤研究所)

我国热带、亚热带地区土壤粘土矿物组

成主要为高岭石,各类土壤中高岭石的化学性质,一直无法直接表征。但是,用红外光谱研究氘代(重水标记)的土壤粘粒,有可能直接表征混合矿物中某一种粘土矿物的化学活性。因为,土壤中某粘土矿物羟基的特征伸缩振动, ν_{OH} 被氘代后 ν_{OD} 的 E_{OD} 值,与残余未被氘代上的 ν_{OH} 的 E_{OH} 值之和,为未经氘代时 ν_{OH} 的 E_{OH} 值。因此,在给定条件下,土壤粘土矿物羟基质子的活度(a)为:

$$a_{\text{Clay-OH}}^{\text{H}^+} = \frac{E_{OD}}{E_{OH} + E_{OD}}$$

热带、亚热带土壤中高岭石羟基的伸缩振动频率, ν_{OH} 分别位于3696、3672、3652和3620 cm^{-1} ,相应 ν_{OD} 位于2728、2710、2695和2676 cm^{-1} 附近,相应 ν_{OH}/ν_{OD} 比值为常数 1.355 ± 0.001 。室温下氘代砖红壤粘粒的红外光谱表明,其高岭石内部空洞中铝八面体上的羟基没有活性,只有表面羟基和层面羟基具有活性,而且活度很小,分别仅为0.032和0.059。高温(200℃)氘代时,各类土壤的高岭石羟基质子的活性不相同,高岭石羟基质子活度是砖红壤(广东徐闻Q₁玄武岩和海南岛花岗岩母质) > 黄壤(海南岛花岗岩母质) > 红壤(江西进贤Q₁红色粘土),例如表面羟基 $\nu_{OH} 3696 \text{ cm}^{-1}$ 的活度,三类土壤分别为0.85—0.79、0.75和0.69。同时,母岩对土壤高岭石羟基活度也有影响,如同为砖红壤,发育于Q₁玄武岩红色风化壳的砖红壤中高岭石羟基活度,比发育在花岗岩母质的大。而同时是发育在花岗岩母质,则砖红壤大于黄壤。

高岭石的羟基呈有序排列,羟基的 E_{OH}/E_{OD} 比值与比表面积、细度等有关。看来,土壤高岭石羟基质子活度似又为土壤风化度的一种表征。我国热带、亚热带土壤中高岭石的细度、风化度,按红壤—黄壤—砖红壤顺序增大,与已有概念一致,这些都与土壤发生、分类有密切联系。但常温下,高岭石羟基质子的活度很小,这可能是造成这些土壤阳离子交换容量较低的主要原因。