

沸石在土壤改良中的应用研究进展

郝秀珍 周东美

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 沸石具有高的吸附容量和离子交换能力,已广泛应用于农业生产和农业环境保护。本文综述了沸石的基本理化性质及其在改善土壤养分状况、盐碱地改良、土壤物理性状改善和污染土壤修复等方面的应用。

关键词 沸石;土壤;改良;进展

中图分类号 S156

由于人类活动的影响,世界范围内土壤的化学退化,包括土壤肥力贫瘠化、盐碱化、酸化、污染等问题日益严重^[1]。沸石通常具有很强的吸附能力和离子交换能力,作为调控土壤化学退化的材料逐步引起了人们的广泛重视。早在60年代,日本人就已经将沸石用作土壤改良剂。近年来,沸石的农用又进一步扩大。充分利用我国各地丰富的天然沸石资源进行土壤改良,发展高产、优质、高效农业具有十分重要的意义。

1 沸石的成分和性质

沸石最早是由瑞典矿物学家Freige于1756年发现的。目前已经发现的天然沸石矿物有近50种,它们主要产生于岩浆活动晚期的低温热液阶段,大部分在基性火山岩和火山碎屑岩及凝灰岩中出现。实验室内人工合成的也有100余种,但是无论天然的还是合成的沸石都是一族多孔的碱金属和碱土金属盐的总称,分子式通式为 $M_{n/2} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$,式中M为碱金属和碱土金属阳离子^[2],n、x、y代表结合系数。

沸石结构是由3种元素Si、Al和O组成的四面体,其中硅氧四面体和铝氧四面体间构成了具有无限扩展的三维空间架状构造。这种构造开放性较大,整个晶体内部有大小均一而相互连接的通道,在这些孔道中占据有碱金属阳离子和水分子。在沸石四面体结构中,以 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 所造成的负电荷由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等去平衡,因为这些阳离子只是很松散地连接在晶体结构上,不够稳定,易与其它阳离子发生交换^[3]。

由于沸石独特的结构,其内部表面积很大,每

克沸石的比表面积可达 $355 \sim 1000 m^2$,因此沸石对离子的吸附量很大^[4]。沸石内部的通道大小均匀、固定,孔径大小为 $0.3 \sim 1.0 nm$,小于其直径的物质能被吸附,大于其直径的物质则不能被吸附,所以其对离子和分子的吸附具有选择性。这种对离子的选择交换特性是沸石应用于土壤改良的理论基础之一。沸石的另一个特点是沸石中的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子与晶体格架中的其它质点结合得不很紧密,可与溶液中的其它阳离子进行可逆交换,这种盐基交换能力则可以用来改良盐碱地。可见,沸石是很好的退化土壤改良材料。

2 沸石在土壤改良中的应用

2.1 用于改善土壤养分状况

由于土地的不合理利用,土壤中的养分元素日益贫乏^[1]。而肥料施入土壤后,又会发生挥发、淋溶等损失。利用沸石具有较强的吸附能力和离子交换能力的特性,将沸石加到土壤中,可起到保肥供肥的作用,提高养分的生物有效性。

关连珠等^[5]研究表明,沸石对 NH_4^+ 吸附符合langmuir过程,最大吸附量为 $105.7 \sim 137.1 cmol/kg$,相当于一般土壤的9倍左右,所吸附的 NH_4^+ 中有60%左右为可解吸态,说明沸石既有对 NH_4^+ 较强的吸附能力,又有释放 NH_4^+ 为作物利用的功能,对于N肥施入土壤后一时供N强度过大则可起缓冲作用,控制N肥因挥发、渗漏造成的损失,从而提高化肥利用率。

沸石本身含P很少,有的沸石只含有微量的P素。土壤中的 HPO_4^{2-} 是易被固定的一种养分子,但是 HPO_4^{2-} 的吸附和解吸与 NH_4^+ 存在完全不同的

机制。在低浓度下,沸石对 HPO_4^{2-} 的吸附等温线亦符合 langmuir 方程,最大吸附量为 289 mg P/Kg,相当于一一般土壤吸 P 量的低限;吸附键能为 0.1191,远比一般土壤要小。在高浓度下,沸石最大吸 P 量为 88~112cmol/kg,可解吸量占吸附总量的 80%~93%。所以施入沸石不会引起土壤有效 P 和肥料水溶性 P 的固定^[5]。

将沸石与化肥混合施入土壤后,在田间条件下玉米和水稻对 N 肥的利用率提高 8.1%~10.3%,P 肥利用率提高 6.0%~6.3%^[6]。李华兴等^[7]利用沸石对酸性土壤改良的淋洗试验研究发现,土柱淋洗液中 N 和 K 的含量随着沸石用量水平的增加而下降,淋洗后土壤中的有效 N、有效 P 和有效 K 含量随着沸石用量的增加而提高,表明不同水平沸石处理对提高土壤的保肥能力均具有不同程度的促进作用。尤其是在质地比较粗,保肥能力差的土壤上效果十分明显。可见,沸石这种性能对于改良退化坡地,促进土壤肥力提高具有积极意义。

天然沸石氨化后制成铵饱和沸石(或称交换性 NH_4^+ -沸石),当它在施入土壤后,可使土壤累积的难溶性 P 重新释放,并作为植物有效 N、P 的供应源^[8]。李录久等^[9,10]在砂姜黑土上的研究表明, NH_4^+ -沸石具有很强的释 P 作用,溶解磷灰石和土壤难溶性 P 能力比对照高 3.9~11.9 倍。 NH_4^+ -沸石能使作物吸收利用更多的土壤 P,促进 N、P 养分从根部运转到地上部茎叶,提高了 N 肥和 P 肥的利用率。

2.2 改良盐碱地

我国现有 100 万 hm^2 的耕地受到盐碱化,改良盐碱化土壤已是目前的迫切任务之一^[11]。除常规的排灌、平、肥等治理方法外,广泛应用沸石改良盐碱地是行之有效方法之一。盐碱地中由于盐分含量高,排水不畅,导致植物生长过程中细胞渗透压增加,失水严重,同时养分和氧气供应受阻,引起植物生长不良,甚至枯死。沸石能改善土壤通透性,提高排水渗透能力。沸石的骨架拓扑结构决定了内部孔隙的容积和通道,孔隙容积由孔道和孔穴构成,孔穴通过窗口互相连接。各种沸石都有一定大小的窗口,如斜发沸石为 $6.7 \times 7.0 \text{ \AA}$,只有尺寸比窗口小的分子才能通过窗口进入沸石内部而被吸附,土壤中的 Na^+ 、 Cl^- 都可以通过此窗口进入沸石内部被沸石吸附,这种作用称分子筛作用。施用沸石可使土壤中的盐分趋于减少,碱化度降低,并对土壤的 pH 值起到缓冲作用,pH 值可由 9.6 下降到 8.31^[12]。

施用沸石降低了碱化水稻土中土壤淋溶水的

Cl^- 、 Na^+ 、 HCO_3^- 含量,改善了植物营养环境,有利于水稻生长^[13]。周恩湘等^[14]在滨海盐化潮土上施用沸石的试验表明,施用沸石后明显提高了土壤的盐基交换能力,使土壤中可溶盐分减少,同时随着土壤的阳离子交换容量增大,土壤的保水肥能力增加,也使盐化潮土得到进一步改良。在轻-中度盐化潮土上施用沸石后均有增产效果,但并不是施沸石量越大效果越明显,而是有一个最佳用量问题,需根据当地土壤质地、盐分、水肥条件及经济效益等因素,针对不同土壤类型和不同作物通过试验而定。

2.3 土壤物理性状的改良

团粒结构是旱田土壤最理想的结构,但是无论团粒怎样稳定,在自然因素和农业措施的作用下,不可避免地要遭受破坏,不能持久维持。土壤团聚体是以一质点为核把土壤颗粒聚集胶结形成的。由于沸石具有很大的比表面和较强的静电场,通过土壤的耕翻,沸石颗粒就把胶体粘土颗粒吸附到它的周围,逐渐聚集形成土壤团聚体。霍习良等^[15]的研究表明,沸石能促进土壤水稳定性团聚体的形成,增加团聚体数量。加入沸石后,土壤粒径 $>2\text{mm}$ 的团粒明显增多,特别对低产田改良效果比中高产田更明显。团聚体增加后,土壤的孔隙度增大,容重降低,碱土施用沸石后,土壤容重降低 0.1g/cm^3 ,土壤总孔隙度增加 1.7%,土壤硬度降低 13.6kg/cm^2 ^[12],从而有利于农作物生长,特别对质地粘重的土壤改良效果更佳,为改良低产田提供了新的途径。

施入土壤的沸石类似一种疏松多孔的海绵体,起着水肥贮藏库的作用,能提高耕层含水量,有利蓄水保墒。沸石一般含水 10%,沸石水充填于矿物晶体格架的孔穴和通道中,不进入结晶格架,且与内部的引力比较弱,当外界条件改变时,沸石水可以较自由地排出或重新释放,而不破坏其晶体的结构。由于土壤水分的变化改善了耕层水分状况,减弱了水分蒸发,为作物的生长创造良好的水分条件。周恩湘^[14]发现施用沸石可使耕层土壤水分提高 1%~2%。姜淳^[16]的研究同样也证明了土壤施入沸石后能增加土壤的保水能力,在很干旱的条件下,沸石处理的耕层土壤田间持水量一般比对照提高 5%~15%,最高达 27.9%,这对干旱地区抢墒播种保苗是很有益的。

2.4 污染土壤的修复

在工农业快速发展过程中,由于没有采取及时有效的控制措施,使得污染物质在土壤中大量累积。

这些有害物质通过植物吸收,进入食物链,影响人类健康。利用沸石作为改良剂,可固定土壤中的有害物质,减少被植物吸收的可能性^[17]。

天然沸石对重金属 Pb 和 Ni 具有很强的吸附能力,其中离子交换和表面络合反应是其主要的吸附形式^[18]。利用 NaOH、NH₄⁺饱和对沸石进行改性后,其对重金属具有很强的吸附能力^[19,20]。Garcia-Sanchez^[21]发现使用由粉煤灰人工合成的 NaP1 型沸石对一价和二价的重金属离子都显示出很好的保留特性,淋洗和离子交换实验都表明它能有效地减少 Tl, Zn, Cd, Mn, Co 的移动性(63%~100%)。

Gworek^[22]将合成沸石加到 Cd 污染土壤中明显降低了莠苣、燕麦和黑麦草根和茎中的 Cd 浓度。当沸石施用量为土重的 1%时,与对照相比,盆栽莠苣叶子中 Cd 浓度减少了 86%。该试验中采用两种类型的合成沸石:4A 型和 13X 型,其中 13X 型与 Cd 结合的效率高 于 4A 型。这是由于晶体孔径不同,对于 4A 型和 13X 型分别为 4.2 Å 和 9 Å。Haidouti^[23]设计了天然沸石占土重 1%、2%和 5%的 3 个水平的试验,得出在 5%水平下,紫花苜蓿茎和根中 Hg 浓度分别减少了 86.0%和 55.4%,同样黑麦草的 Hg 浓度也降低了 84.2%和 58.2%,说明不同植物种类表现出了不同的迁移机制。

城市工业污泥包含丰富的有机质,可是由于它同时含有高浓度的重金属^[24],从而限制了其利用。而沸石可用作污泥中重金属的清理剂。Zorpas 等^[25]研究了沸石在污泥腐熟过程中吸附重金属的情况,结果发现随着混合物中天然沸石含量(0~30%)的增加,腐熟后的混合物中重金属的浓度明显减少。沸石吸附了污泥中交换态和碳酸盐结合态的重金属。Nissen^[26]发现添加 0.5%和 1.0%的沸石在 90 天内可显著降低污泥中可移动的 Zn,同时也显著降低土壤中重金属向黑麦草的传递。李国学等^[27]研究了添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属形态影响,发现沸石可以在一定程度上改变重金属形态。沸石处理污泥可降低污泥中 Cu、Zn 的活性含量及小麦对重金属的吸收^[28]。

另外,沸石也应用于土壤放射性物质的控制上。徐寅良等^[29]研究了沸石对 Cs 的吸附;Campbell^[30]研究了在温室条件下添加斜发沸石和碳酸钙对盆栽黑麦草吸收 Cs 的影响。当土壤中斜发沸石的含量为 10%,外源加入的 Cs 含量为 40mg/kg 时,黑麦草叶片的 Cs 含量低于 30 mg/kg,而对照中的叶片含

Cs 量分别为:泥炭土 1860 mg/kg,壤土 150 mg/kg。无论是否添加碳酸钙,斜发沸石都能非常有效地固定 Cs。

3 结 论

沸石具有高的吸附容量和离子交换能力,随着人们对沸石在土壤改良中的功效认识的深入,沸石的应用越来越受到科研人员和农技推广人员的重视。沸石来源广泛,成本低廉,且无毒无害,在实际应用中显示出了较好的土壤改良效果,是一种适用易得的新型土壤改良剂。因此需要在原有工作的基础上,进一步加强沸石在改善土壤养分状况、盐碱地改良、土壤物理性状改善方面的应用研究。但是在实际运用中仍然存在许多理论与技术问题。例如,虽然沸石具有较好的保 N 效果,不过要减少 NH₄⁺淋失,沸石的用量都要相当高^[31],所以选择一个经济有效的用量,适宜的施用方式(直接施入、与肥料混施和进行处理后施用等)以及施用时间和不同土壤的选择等问题都需要进一步的探讨。另外,近年来一些将沸石用于土壤修复方面的研究工作已经陆续展开。应用沸石进行污染土壤的化学修复不需要将污染土壤移去,可就地进行,费用低廉,并且可以通过形成稳定的含有重金属的矿物或沉淀物质而提供一种长期的修复方法,从而减少重金属在土壤中的溶解性和移动性,降低重金属向水体和植物转移的风险,从而达到控制和治理的目的。尽管沸石已经显示出了较好的应用效果,但是目前亟需对沸石在污染土壤修复方面的应用前景进行进一步的研究和科学评价。

参考文献

- 1 赵其国. 土壤退化及其防治. 土壤, 1991, 23(2): 320~325
- 2 楼莉萍, 王光火, 胡顺量. 沸石吸附铵离子的若干性质的研究. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27(1): 28~32
- 3 李长洪, 李华兴, 张新明. 天然沸石对土壤及养分有效性的影响. 土壤与环境, 2000, 9(2): 163~165
- 4 李增新, 张启军. 天然沸石及其在农业中的应用. 农业环境保护, 1995, 14(1): 41~42
- 5 关连珠, 梁成华, 金耀青等. 天然沸石保氮供氮能力及其机制的研究. 土壤通报, 1990, (2): 71~75
- 6 周宝库. 天然沸石农业利用研究. 天然沸石对提高化肥利用率的影响. 黑龙江科学, 1998, 2:5~7
- 7 李华兴, 李长洪, 张新明等. 天然沸石对土壤保肥性能

- 的影响研究. 应用生态学报, 2001, 12(2): 237~240
- 8 Lai TM 等著(万强译). 应用磷灰石和交换性 NH_4^+ -斜发沸石的混合物控制和重新释放土壤中的磷. 土壤学进展, 1988, 16 (6): 48~51
- 9 李录久. 铵饱和沸石的增产效果及对肥料利用率的影响. 土壤, 1995, (3):147~150
- 10 李录久, 张琳, 王瑞芳等. 交换性 NH_4^+ -沸石提高土壤磷肥力研究. 土壤通报, 1996, 27(3): 139~140
- 11 张荣群, 刘黎明, 张凤荣. 我国土壤退化的机理与持续利用管理研究. 地域研究与开发, 2000, 19(3): 52-54
- 12 左建, 孔庆瑞. 沸石改良碱化土壤作用的初步研究. 河北农业大学学报, 1987, 10 (3): 58~64
- 13 张继宏, 颜丽, 关连珠等. 沸石的增产效果及对土壤淋溶水离子的影响. 土壤通报, 1994, 25(3): 123~125
- 14 周恩湘, 姜淳, 霍习良等. 沸石改良滨海盐化潮土的研究. 河北农业大学学报, 1991, 14 (1): 14~18
- 15 霍习良, 周恩湘, 姜淳等. 沸石改良土壤结构性状的研究. 河北农业大学学报, 1991, 14 (2): 20~24
- 16 姜淳, 周恩湘, 霍习良等. 沸石改土保肥及增产效果的研究. 河北农业大学学报, 1993, 16(4): 48~52
- 17 Phillips IR. Use of soil amendments to reduce nitrogen, phosphorus and heavy metal availability. Journal of Soil Contamination, 1998, 7 (2): 191~212
- 18 宋和付, 夏畅斌, 何湘柱等. 天然沸石对 Pb (II) 和 Ni (II) 离子的吸附作用研究. 矿产与地质, 2000, 14 (4): 276~278
- 19 胡艳海, 王继库, 邵淑华. 活性沸石对重金属镉的吸附及再生性研究. 无机盐工业, 1997, 4 (2), 5~6
- 20 李曼尼, 江雅新, 蒙根. 白庙子斜发沸石的化学改性及重金属离子交换性能研究 I-化学特性与 Cu^{2+} 交换性能. 内蒙古大学学报 (自然科学版), 1996, 27 (4): 524~528
- 21 Garcia-Sanchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. The Science of the Total Environment, 1999, 242: 179~188
- 22 Gworek B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites. Environmental Pollution, 1992, 75: 269~271
- 23 Haidouti C. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. The Science of the Total Environment, 1997, 208: 105~109
- 24 谭启玲, 胡承孝, 魏文学等. 施用工业污泥对棉花产量及土壤重金属含量的影响. 华中农业大学学报, 2001, 20 (1): 36~39
- 25 Zorpas AA, Constantinides T, Vlyssides AG. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. Bioresource Technology, 2000, 72: 113~119
- 26 Nissen LR, Lepp NW, Edwards R. Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost. Chemosphere, 2000, 41: 265~269
- 27 李国学, 孟凡乔, 姜华等. 添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属 (Cu, Zn, Mn) 形态影响. 中国农业大学学报, 2000, 5(1): 105~111
- 28 刘善江, 徐建铭, 李国学. 高碑店污泥农用肥效及重金属污染防治. 华北农学报, 1999, 14 (1): 118~122
- 29 徐寅良, 陈凯旋, 陈传群等. ^{137}Cs 在水-吸附体系中的行为. 核农学报, 2000, 14 (4): 234~240
- 30 Campbell LS, Davies BE. Experimental investigation of plant uptake of caesium from soils amended with clinoptilolite and calcium carbonate. Plant and Soil, 1997, 189: 65~74
- 31 黄凌云. 沸石保氮效果的试验. 土壤肥料, 2001 (4): 46~47

ZEOLITE APPLICATION AS SOIL AMENDMENT

Hao Xiuzhen Zhou Dongmei

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract Recently zeolite has been widely applied in agriculture production and environmental protection because of its high absorption capacity and cation exchanging capacity. This paper reviews basic physicochemical properties of zeolite and its application in improving soil fertility and physical properties, ameliorating saline soils and remedying polluted soils

Key words Zeolite, Soil, Amendment