

doi: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.023

砒砂岩改良风沙土对铵态氮吸附特性影响研究*

摄晓燕^{1 2} 魏孝荣^{1 2} 魏艳春¹ 马天娥¹ 许晶晶³ 张兴昌^{1 2}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西杨凌 712100;

3. 江西省农业科学院农业经济与信息研究所, 南昌 330200)

摘要: 由于砒砂岩的广泛分布和煤炭资源的开发利用, 晋陕蒙接壤区出现了一系列生态环境问题。为恢复区域生态, 尝试利用区域内的砒砂岩来改良风沙土, 以实现砒砂岩的资源化利用和受损生态系统的修复。本研究设计了风沙土中砒砂岩不同添加比例(0、10%、25%、50%、75%、90%、100%)的改良模式。研究了25℃下不同改良模式对 NH_4^+ -N吸附动力学和等温吸附特征的影响, 评价了不同模型对改良土壤的适应性, 以为建立合理的氮肥施用指标和提高肥料利用率提供依据。结果表明: 相同条件下, 砒砂岩对 NH_4^+ -N的吸附量大于风沙土; 随着砒砂岩添加比例的增加, 改良土壤对 NH_4^+ -N的吸附量呈线性增加关系。砒砂岩的添加可以显著增加风沙土对 NH_4^+ -N的吸附, 增加土壤供氮的持续性, 提高肥料的有效性。准二级动力学模型可用于拟合改良土壤对 NH_4^+ -N的吸附动力学曲线。 NH_4^+ -N的等温吸附曲线以 Freundlich 模型拟合效果更优。各处理对 NH_4^+ -N的吸附均为自发过程, 且为有利吸附, 吸附速率由膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

关键词: 铵态氮 改良土壤 砒砂岩 风沙土 吸附动力学 等温吸附

中图分类号: S156.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)11-0165-09

Effects of Soft Rock Modified Sandy Soil on NH_4^+ -N Adsorption Characteristics

She Xiaoyan^{1 2} Wei Xiaorong^{1 2} Wei Yanchun¹ Ma Tiane¹ Xu Jingjing³ Zhang Xingchang^{1 2}

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

3. Institute of Agricultural Economics and Information, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China)

Abstract: Due to the widely existence of soft rock and the exploitation of coal resource, serious ecological and environmental problems occurred in the contiguous areas of Shanxi, Shaanxi and Inner Mongolia in China. In order to restore regionally ecological environment, this study was conducted to improve sandy soil using soft rock in the energy communities, and realize the transformation of soft rock into available resources. Previous research found that soft rock could improve hydraulic properties of sandy soil. But there are few researches about the nutrient availability of soft rock distributed into sandy soil. Soft rock was mixed in sandy soil with seven ratios: 0, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% and 100%. Adsorption kinetic were determined and fitted with Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. Adsorption isotherms were measured and modeled with Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, Bi-constant and Intra-particle diffusion models. This study was conducted to understand the effects of different additive proportions of soft rock amended sandy soils on the adsorption of NH_4^+ -N, and to select the optimal adsorption model of improved soil. The results can be used to guide reasonable fertilization of nitrogenous and improve the utilization efficiency of fertilize. The results showed that: with the extension

收稿日期: 2015-06-07 修回日期: 2015-09-05

* 中国科学院西部行动计划资助项目(KZCX2-XB3-13-02)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-13-0487)

作者简介: 摄晓燕, 博士生, 主要从事水土保持与生态恢复研究, E-mail: sxy0418@163.com

通讯作者: 张兴昌, 研究员, 博士生导师, 主要从事水土保持与生态修复研究, E-mail: zhangxc@ms.iswc.ac.cn

of reaction times and the increase of equilibrium concentration, the $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ adsorption capacity was increased in improved soil. Reaching to the adsorption equilibrium, sandy soil needs 4 hours and soft rock needs 16 hours. Adsorption capacity of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ was the largest in sandy soil and the least in soft rock, the maximum adsorption of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ in soft rock was 20 times of sand soil. With the increase of the soft rock proportion in improved soil, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ optimal adsorption was increased linearly. Soft rock could improve the $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ adsorption capacity of sandy soil. The pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model could well describe $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ adsorption in improved soil. $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ adsorption is a spontaneous process and a favorable adsorption.

Key words: $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ Improved soil Soft rock Sandy soil Adsorption kinetics Isothermal adsorption

引言

晋陕蒙能源区是中国特大的优质动力煤生产基地,也是世界半干旱地区水土流失最为严重的区域之一。近年来,随着煤炭资源的大规模开发,区域原本脆弱的生态环境不断恶化。广义上来说,煤炭资源开发属于土地资源开发的一种,开发的同时,一定要处理好其与农业生产之间的关系^[1]。区域内以风沙土和黄绵土为主,同时近1/3的面积分布有砒砂岩。风沙土结构性差,保水保肥能力弱;砒砂岩粒间胶结性差,极易发生水土流失^[2]。前期已有学者^[3-7]尝试利用砒砂岩来改良风沙土,研究发现,砒砂岩可改良风沙土质地^[3]、降低风沙土入渗速率^[4-5]、提高风沙土吸水性和保水性^[5-6]、用于修复Pb(II)污染土壤^[7],这些研究结果都集中在砒砂岩改善风沙土水力学性质和修复土壤重金属污染方面,对砒砂岩改良风沙土养分状况方面的研究鲜有报道,而开展这方面研究可以为提高区域的肥料利用率提供科学依据。

氮素是植物生长所必需的营养元素之一, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 是氮素的主要形态,其在土壤中的吸附特性影响着氮素的迁移和转化^[8],决定了维持氮素有效形态的能力^[9],关系到土壤的肥力状况、作物的养分吸收及肥料的施用^[10],同时 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的吸附是减少氮素流失的有效途径之一^[11]。本研究以砒砂岩和风沙土为原材料,研究不同添加比例的砒砂岩对风沙土 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 吸附特性的影响,并通过吸附动力学试验和等温吸附试验来探讨改良土壤吸附 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的机

制,为实现砒砂岩的资源化利用、筛选合理的改良模式、建立科学的氮肥施用指标、提高养分的有效性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用风沙土取自内蒙古准格尔旗大路镇(40°2'44"N,111°22'14"E),砒砂岩来自准格尔旗暖水乡砒砂岩风景区(39°44'23"N,110°34'34"E)^[5]。样品经自然风干后除杂、磨碎、过筛后测定颗粒组成(吸管法)^[12]、有机质(重铬酸钾容量法—外加热法)^[13]、全氮(凯氏定氮法)^[13]、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (2 mol/L KCl 浸提,Auto Analyzer 3 型连续流动化学分析仪测定)^[13]、CEC(乙酸钠—火焰光度法)^[13]、pH值(水土质量比为1:1,PHS-3C型精密pH计测定)^[13]、比表面积(BET法,F-Sorb 2400型比表面积分析仪测定)、矿物组成(D/MAX-2600pcX型射线衍射仪测定)。砒砂岩和风沙土的基本性质见表1,矿物组成见图1和表2^[5]。

1.2 试验设计

为了研究砒砂岩对风沙土 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 吸附特性的改良效果,依据砒砂岩的不同添加比例设计了7个不同的改良模式(表3)。

1.3 试验方法

1.3.1 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 吸附动力学试验

准确称取过1 mm筛的上述7个改良模式的土壤样品2.500 g置于若干100 mL聚乙烯离心管中,

表1 砒砂岩和风沙土的基本性质

Tab.1 Basic characteristics of soft rock and sandy soil

材料	颗粒质量分数/% ^[5]			有机质 质量比/ (g·kg ⁻¹)	全氮 质量比/ (g·kg ⁻¹)	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量比/ (mg·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	pH值	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
	<0.002 mm	0.002~0.05 mm	0.05~2 mm						
砒砂岩	30.225	18.662	51.113	1.58	0.02	5.05	54.95	9.22	10.00
风沙土	7.183	5.274	87.543	1.73	0.08	7.48	4.63	8.50	4.89

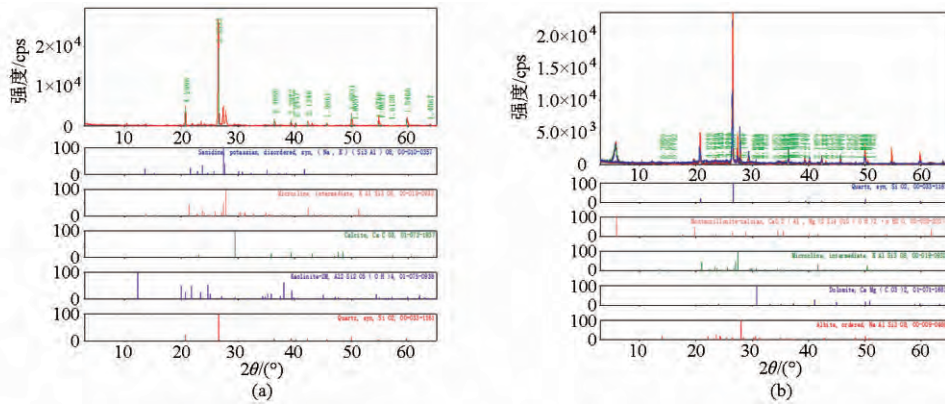


图 1 砒砂岩和风沙土的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of soft rock and sandy soil

(a) 风沙土 (b) 砒砂岩

表 2 砒砂岩和风沙土的矿物组成(质量分数)

Tab. 2 Mineral composition of soft rock and sandy soil

材料	矿物成分					
	石英	蒙脱石	高岭石	长石	白云石	方解石
砒砂岩	57	30		10	3	
风沙土	82		4	10		2

表 3 试验设计

Tab. 3 Experimental design

砒砂岩添加比例/%	编号	砒砂岩添加比例/%	编号
0	L	75	LS4
10	LS1	90	LS5
25	LS2	0	S
50	LS3		

分别加入 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 70 mg/L 的 NH_4Cl 溶液 50 mL(电解质为 0.01 mol/L 的 CaCl_2 溶液)。将以上离心管置于 THZ-92C 型恒温振荡器中,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,以 200 r/min 的速度分别振荡 0.5、1、2、4、6、8、10、12、16、24、36、48 h 后取出,于 TDL-40B 型离心机中离心 10 min(转速为 3 500 r/min)。离心分离后的上清液用 0.45 μm 的 WATERMAN 微孔滤膜过滤,连续流动化学分析仪(Auto Analyzer 3)测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量。各改良模式设 3 次重复,试验过程中要同步进行空白试验,最后结果取 3 次重复的平均值。

1.3.2 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 等温吸附试验

准确称取过 1 mm 筛的上述 7 个改良模式的土壤样品 2.500 g 置于若干 100 mL 聚乙烯离心管中,分别加入 50 mL $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 0、14、35、70、105、140、280、700、1 400、2 800 mg/L 的 NH_4Cl 溶液(电解质为 0.01 mol/L 的 CaCl_2 溶液),将以上离心管置于 THZ-92C 型恒温振荡器中,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,以 200 r/min 的速度振荡 24 h 后取出,于 TDL-40B 型离心机中离心 10 min(转速为 3 500 r/min)。离心

分离后的上清液用 0.45 μm 的 WATERMAN 微孔滤膜过滤,连续流动化学分析仪测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量,各改良模式设 3 次重复。

1.4 计算方法

1.4.1 改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附量计算^[14]

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的单位吸附量为

$$Q = \frac{V_i(C_0 - C_i)}{m} \quad (1)$$

式中 Q —— $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的单位吸附量, $\mu\text{g}/\text{kg}$

C_0 —— $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 初始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$

C_i ——吸附后溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$

V_i ——加入的 NH_4Cl 溶液体积, mL

m ——供试样品质量, g

1.4.2 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附曲线的模型拟合

本文选用的吸附动力学模型有:准一级动力学模型、准二级动力学模型、双常数模型、内扩散模型,以及等温吸附模型: Freundlich 模型、Langmuir 模型、Temkin 模型、Dubinin-Radushkevich(D-R)模型来对改良土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附曲线进行拟合。各模型方程及参数描述参照文献 [15 - 17]。

1.5 数据处理方法

试验数据采用 SPSS 16.0 进行线性回归分析、相关分析和方差分析。回归方程的拟合优度检验为 R^2 检验,显著性检验为 F 检验;变量的显著性和相关分析作 T 检验;方差分析为 LSD 检验。检验过程中置信度均取 0.01 和 0.05 两个水平。用 Excel 2007 作图。

2 结果分析与讨论

2.1 改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的动力学特征

2.1.1 吸附的动力学曲线

改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的动力学曲线显示(图 2) 吸附初始阶段,随着反应时间的延长,吸附

量快速增加,曲线较为陡直,然后吸附速率减慢,吸附量增加趋缓。各处理中风沙土达到吸附平衡所需时间最短,约4 h后吸附趋于平衡;砒砂岩达到吸附平衡所需时间最长,约16 h后吸附量基本不变。为确保研究条件一致且吸附达到充分平衡,后续试验中选择试验材料吸附的平衡时间为24 h。徐义军等^[18]研究了壤土和砂壤土,弓晓峰等^[19]研究了草甸沼泽土这些单一土壤对NH₄⁺-N的吸附动力学曲线,都提出土壤胶体吸附NH₄⁺-N时存在高、低能结合位点。本研究中试验材料对NH₄⁺-N吸附过程中的快、慢反应也证明了砒砂岩-风沙土混合而成的改良土壤,其胶体表面也存在高、低能结合位点,高能态的吸附位点对NH₄⁺-N的吸附能力强,吸附反应快。

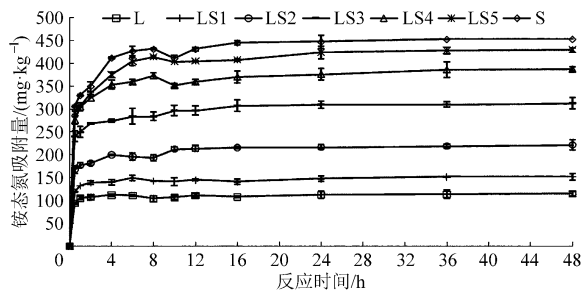


图2 改良土壤对铵态氮吸附的动力学曲线

Fig.2 Kinetic process of NH₄⁺-N adsorbed in improved soil

不同的反应时间段内,改良土壤对NH₄⁺-N的吸附均表现出随砒砂岩添加比例的增加而增大的趋势。24 h时,砒砂岩对NH₄⁺-N的吸附量约是风沙土的4倍。方差分析结果显示,吸附平衡后(24、36、48 h时),各改良土壤对NH₄⁺-N吸附量的差异均达

极显著水平($P < 0.01$)。这是由于与风沙土相比,砒砂岩粘粒含量较高、比表面积较大(表1),有较多的吸附位点,对NH₄⁺-N的吸附能力也较强^[8]。同时砒砂岩中含有30%蒙脱石(表2),蒙脱石为2:1型粘土矿物,同晶置换现象普遍,铝氧八面体的铝及小部分硅氧四面体的硅能被其他低价阳离子置换,使蒙脱石单位晶胞带负电荷,成为一个大的负离子团。这个负离子团内部和外表面都能吸附阳离子,因而具有较强的阳离子吸附能力^[20-21]。砒砂岩的基本性质决定了其具有较强的NH₄⁺-N吸附能力,所以砒砂岩添加到风沙土中可以将过多的氮素暂时储存在土壤颗粒中,增加土壤供氮的持续性,提高氮肥的利用率^[22]。

2.1.2 最优动力学模型的选取及参数

表4中改良土壤对NH₄⁺-N吸附的动力学拟合结果表明:4个模型的R²均达到极显著水平($P < 0.01$),其中准二级动力学模型拟合的R²最大,介于0.9994~0.9998之间;F值远大于其他模型的检验结果,RSS值远小于其他模型的检验结果。表5中Q_e为试验测定的平衡时刻吸附量,Q_{e,cal}为不同模型拟合的平衡吸附量,K₁、K₂、K_{int}为准一级动力学、准二级动力学、内扩散的吸附速率常数,A、B、C为模型拟合常数。表5显示准二级动力学模型对供试材料平衡吸附量的拟合结果更接近于实测的平衡吸附量,二者的相关系数为0.9998($P < 0.01$),所以准二级动力学模型更适用于拟合砒砂岩-风沙土改良土壤对NH₄⁺-N的吸附动力学过程。表5拟合参数表明:砒砂岩对NH₄⁺-N的平衡吸附量(Q_{e,cal})大于风沙

表4 不同处理各动力学模型拟合的统计特征值

Tab.4 Statistic values fitted kinetic models for different treatments

处理	准一级动力学				准二级动力学			
	R ²	RSS	F值	P值	R ²	RSS	F值	P值
L	0.5489	7.5695	12	<0.01	0.9995	0.000098	19113	<0.01
LS1	0.6120	7.7527	16	<0.01	0.9994	0.000067	15827	<0.01
LS2	0.7652	4.1573	33	<0.01	0.9996	0.000018	28023	<0.01
LS3	0.8197	3.8190	45	<0.01	0.9998	0.000005	50465	<0.01
LS4	0.8146	4.0695	44	<0.01	0.9996	0.000007	22803	<0.01
LS5	0.8528	3.6772	58	<0.01	0.9998	0.000003	46852	<0.01
S	0.9122	3.3879	104	<0.01	0.9998	0.000003	43826	<0.01

处理	双常数模型				内扩散模型			
	R ²	RSS	F值	P值	R ²	RSS	F值	P值
L	0.6256	0.0126	17	<0.01	0.5186	175.7731	11	<0.01
LS1	0.7650	0.0118	33	<0.01	0.6046	363.8918	15	<0.01
LS2	0.9241	0.0073	122	<0.01	0.7864	785.7424	37	<0.01
LS3	0.9678	0.0027	300	<0.01	0.8216	1131.2626	46	<0.01
LS4	0.8974	0.0120	87	<0.01	0.7111	3692.8105	25	<0.01
LS5	0.9028	0.0192	93	<0.01	0.6966	7692.8658	23	<0.01
S	0.8906	0.0215	81	<0.01	0.6828	8958.0341	22	<0.01

土 随着砒砂岩添加比例的增加,改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量呈增加趋势,这与图 2 的研究结果一致。

双常数模型的拟合效果次之,参数 A 和 B 可用来描述供试材料对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的结合能力,值越大,吸附越稳定^[23]。结果表明,本研究中砒砂岩对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的结合能力大于风沙土,改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力随着砒砂岩添加比例的增加呈增大趋势,这也与图 2 的结果一致。

准一级动力学模型的拟合结果中,虽然 R^2 达极

显著水平,但其对各个改良模式下平衡吸附量的拟合结果远小于试验测定结果(表 5),不利于动力学参数的讨论。内扩散模型的回归分析结果中 RRS 值过大,表明拟合结果和实测结果相关性差,故不推荐使用这两个模型来拟合砒砂岩-风沙土改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附动力学过程。但内扩散模型的拟合结果 C 可用于揭示吸附的控制机理^[16-24],结果中 $C \neq 0$,表明改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附反应速率由膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

表 5 不同改良模式中铵态氮的吸附动力学模型拟合参数

Tab.5 Kinetic parameters of different models for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ adsorption

处理	$Q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	准一级动力学模型		准二级动力学模型		双常数模型		内扩散模型	
		$Q_{e, \text{cal}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$K_1 /$ h^{-1}	$Q_{e, \text{cal}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$K_2 /$ ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	A	B	$K_{\text{int}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-\frac{1}{2}}$)	C
L	115	16**	0.0841**	115**	0.0223*	4.62**	0.031**	2.13**	101**
LS1	152	26**	0.0969**	152**	0.0150*	4.87**	0.042**	3.65**	130**
LS2	221	51**	0.1020**	222**	0.0084**	5.17**	0.064**	8.33**	174**
LS3	313	72**	0.1154**	313**	0.0064**	5.53**	0.061**	11.18**	250**
LS4	387	99**	0.1171**	385**	0.0048**	5.72**	0.070**	14.76**	304**
LS5	429	119**	0.1279**	435**	0.0041**	5.77**	0.091**	20.58**	318**
S	453	146**	0.1644**	455**	0.0040**	5.83**	0.090**	21.50**	338**

注: **表示参数检验在 0.01 水平下显著, * 表示参数检验在 0.05 水平下显著。下同。

2.2 改良土壤的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 等温吸附特征

2.2.1 等温吸附曲线

在试验浓度范围内,随初始浓度的增加,改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量增大,但增加速率趋缓,直至接近最大吸附量(图 3)。各处理中,同一初始浓度下,风沙土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力最弱,砒砂岩最强。随着砒砂岩添加比例的增加,改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量呈增加趋势。初始浓度较大时,风沙土中砒砂岩的添加对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附量的增加效果更为明显。在生产实践过程中,当一定比例的砒砂岩添加到风沙土中,可以短时间内增加改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量,一定程度上减少 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的挥发损失,提高氮肥的利用率。

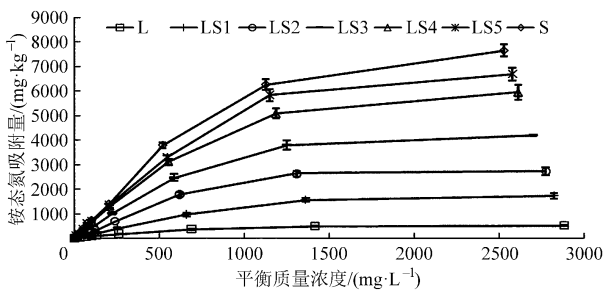


图 3 改良土壤的铵态氮等温吸附曲线

Fig.3 Adsorption isotherms of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in improved soil

2.2.2 最优等温吸附模型的选取及参数

表 6 中改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的等温吸附拟合结果表明: Freundlich 模型、Langmuir 模型和 Temkin

模型的 R^2 均达到极显著水平 ($P < 0.01$)。对于风沙土而言,Langmuir 模型拟合的 R^2 和 F 值大于 Freundlich 模型,Langmuir 模型拟合的拟合效果优于 Freundlich 模型;砒砂岩和改良土壤为 Freundlich 模型拟合效果较优。Freundlich 模型和 Langmuir 模型均可以用于拟合改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的等温吸附,其中 Freundlich 模型拟合效果略优。很多研究也表明^[19,25],单一土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附以 Langmuir 模型的拟合效果较好;加入粘土矿物后,则以 Freundlich 模型的拟合效果较优^[26]。

Temkin 模型的 R^2 虽然达到显著水平,但拟合结果的 RRS 值过大,表明拟合结果和实测结果之间的相关性差。D-R 模型的拟合结果显示, R^2 均未达到显著水平 ($P > 0.05$),所以不推荐使用 Temkin 模型和 D-R 模型拟合砒砂岩-风沙土改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的等温吸附。但 D-R 模型的拟合结果可用于计算吸附自由能 E (表 7)。表 7 中 $1/n$ 是向异性指数, k_1, k_2, k_3, A, B 是模型拟合常数; Q_m 是样品对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量的模型拟合结果; MBC 是最大缓冲容量,取 $k_2 Q_m$; E 是平均吸附自由能。表 7 显示,各处理的 E 值均为负值,表明改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附反应是自发的过程。

表 7 的拟合结果显示: Freundlich 模型拟合出的常量 $1/n$ 介于 0 ~ 1 之间,表明砒砂岩、风沙土和改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附是非线性的^[16]。 k_1 可以衡量吸附反应的自发程度,值越大反应的自

发程度越强,吸附能力越强。砒砂岩的 k_1 值约是风沙土的 3 倍,砒砂岩的添加可增强风沙土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力,这与图 3 的结果一致。通过观察发现, Freundlich 模型的拟合结果中,参数 $1/n$ 和 k_1 均随砒砂岩添加比例呈现出规律性的变化,故本文尝试以砒砂岩添加比例 (C_s) 为自变量, $1/n$ 和 k_1 分别为因变量进行回归分析,得到回

归方程

$$y = bC_s + a \quad (2)$$

当 y 为 $1/n$ 时, $a = 0.695^{**}$, $b = 0.002^*$, $R^2 = 0.64$ ($P < 0.05$); 当 y 为 k_1 时, $a = 5.278^{**}$, $b = 0.115^*$, $R^2 = 0.983$ ($P < 0.01$)。将得到的上述方程代入 Freundlich 模型中,可以得到 25°C 条件下适用于砒砂岩-风沙土改良土壤的 Freundlich 等温模型。

表 6 不同处理各等温模型拟合的统计特征值

Tab. 6 Statistic values fitted by using isothermal models for different treatments

处理	Freundlich 模型				Langmuir 模型			
	R^2	RSS	F 值	P 值	R^2	RSS	F 值	P 值
L	0.968 1	0.058 112	212.446 25	<0.01	0.980 2	0.377 760	345.886 3	<0.01
LS1	0.972 4	0.076 864	246.881 94	<0.01	0.920 2	0.097 302	80.695 41	<0.01
LS2	0.974 8	0.075 569	271.256 59	<0.01	0.907 9	0.042 132	68.963 61	<0.01
LS3	0.979 0	0.066 740	326.098 16	<0.01	0.943 5	0.009 893	116.868 3	<0.01
LS4	0.984 2	0.052 005	435.510 50	<0.01	0.965 0	0.002 733	193.195 4	<0.01
LS5	0.986 5	0.045 544	511.606 16	<0.01	0.959 1	0.002 320	164.259 9	<0.01
S	0.987 2	0.044 363	541.748 92	<0.01	0.951 9	0.001 882	138.563 5	<0.01

处理	Temkin 模型				D-R 模型			
	R^2	RSS	F 值	P 值	R^2	RSS	F 值	P 值
L	0.911 1	28 200.415	71.729 33	<0.01	0.369 0	6.094 637	4.093 794	0.082 725
LS1	0.870 9	452 588.923	47.212 29	<0.01	0.351 9	9.578 587	3.801 483	0.092 203
LS2	0.868 6	1 282 750.907	46.282 29	<0.01	0.390 9	9.701 622	4.491 480	0.071 794
LS3	0.876 7	2 637 792.627	49.787 29	<0.01	0.407 9	9.969 056	4.823 254	0.064 090
LS4	0.873 0	5 134 252.600	48.138 86	<0.01	0.429 6	9.941 735	5.272 615	0.055 298
LS5	0.860 0	7 243 603.665	43.016 56	<0.01	0.442 3	9.977 409	5.551 044	0.050 634
S	0.858 9	9 240 611.289	42.613 81	<0.01	0.433 9	10.438 820	5.364 539	0.053 698

表 7 不同改良模式中铵态氮吸附等温模型拟合参数

Tab. 7 Isothermal parameters of different models for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ adsorption in improved soil

处理	Freundlich 模型		Langmuir 模型			Temkin 模型		D-R 模型		
	$1/n$	k_1	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	k_2	MBC	A	B	k_3	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
L	0.61 ^{**}	5.36 ^{**}	631 ^{**}	0.001 9 ^{**}	1.19	-350 ^{**}	247 ^{**}	0.009 1	174 ^{**}	-7.4
LS1	0.75 ^{**}	5.78 ^{**}	2 513 ^{**}	0.000 9 ^{**}	2.19	-1 212 ^{**}	799 ^{**}	0.009 6	404 ^{**}	-7.2
LS2	0.78 ^{**}	8.30 ^{**}	4 049 ^{**}	0.000 9 ^{**}	3.66	-1 982 ^{**}	13 25 ^{**}	0.009 5	659 ^{**}	-7.3
LS3	0.80 ^{**}	11.37 ^{**}	6 250 ^{**}	0.000 9 ^{**}	5.53	-2 889 ^{**}	1 958 ^{**}	0.008 6	959 ^{**}	-7.6
LS4	0.81 ^{**}	14.93 ^{**}	8 929 ^{**}	0.000 9 ^{**}	7.62	-3 884 ^{**}	2 666 ^{**}	0.007 8	1 283 ^{**}	-8.0
LS5	0.82 ^{**}	15.50 ^{**}	10 309 ^{**}	0.000 8 ^{**}	8.25	-4 363 ^{**}	2 992 ^{**}	0.007 9	1 405 ^{**}	-8.0
S	0.83 ^{**}	16.05 ^{**}	12 346 ^{**}	0.000 7 ^{**}	8.91	-4 897 ^{**}	3 362 ^{**}	0.007 5	1 518 ^{**}	-8.2

Langmuir 模型中, k_2 表示吸附的亲合力, 值越低表示亲合力越大^[23], 表明砒砂岩对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的亲合力大于风沙土。 Q_m 是表征土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的容量指标, 砒砂岩对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的 Q_m 为 12 346 mg/kg , 约是风沙土的 20 倍。风沙土中随着砒砂岩添加比例的增加, 改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的 Q_m 值增大, 拟合结果与图 3 的描述一致。各处理中, Langmuir 模型拟合结果中的 Q_m 值均高于试验测定结果, 颜明娟等^[27] 在研究闽东南沿海地区 9 个供试土壤对的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附特征时也出现了与本研究

一致的结果, 这可能是由于试验设定的初始浓度远没有达到试验材料所能吸附的浓度造成的。最大缓冲容量 (MBC) 能较好地表征土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附特征, MBC 值越大, 土壤贮存 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的能力越强^[28]。砒砂岩的 MBC 约是风沙土的 7.5 倍; 随着砒砂岩添加比例的增加, 改良土壤的 MBC 逐渐增大。表明砒砂岩添加到风沙土中, 可以增加风沙土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附容量和贮存能力, 减小改良土壤中氮素的损失, 增加供肥的持续性。

Langmuir 等温模型还可用来表征吸附特性, 分

离因子 R_L 可预测吸附材料能否促进吸附反应的进行^[24, 29]。

$$R_L = \frac{1}{1 + k_2 C_e} \quad (3)$$

R_L 与溶液的初始浓度有关 $0 < R_L < 1$ 表示吸附反应为有利吸附; $R_L > 1$ 表示不利吸附; $R_L = 0$ 为不可逆吸附; $R_L = 1$ 为线性吸附。

表 8 结果表明: 在试验浓度范围内, 改良土壤的 R_L 值均随着 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 初始浓度的增加而减小, 表明提高初始 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度更有利于吸附的进行^[30]。 R_L 均介于 0 ~ 1 之间, 表明各处理对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附均为有利吸附。

表 8 Langmuir 模型拟合的铵态氮吸附 R_L 值

Tab. 8 R_L of Langmuir model for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ adsorption

处理	R_L	处理	R_L
L	0.155 ~ 0.975	LS4	0.309 ~ 0.991
LS1	0.289 ~ 0.989	LS5	0.327 ~ 0.992
LS2	0.285 ~ 0.989	S	0.354 ~ 0.993
LS3	0.295 ~ 0.990		

2.3 砒砂岩添加比例对改良土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量的影响

陈云敏等^[16]研究表明, 粉土中随着黄土添加量的增加, 混合土壤对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大吸附量呈线性增大, 粉土-黄土混合是一种物理混合模式, 与本文中砒砂岩-风沙土的混合模式类似。同时, 前文中改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的动力学曲线和等温曲线均表明, 随着砒砂岩添加比例的增加, 改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量呈增大的趋势, 故尝试对砒砂岩添加比例

和 Langmuir 模型拟合的 7 种改良模式中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量(表 6) 进行线性回归, 得到方程

$$Q_m = bx_s + a \quad (R^2 = 0.9914, P < 0.01) \quad (4)$$

其中 $a = 1037.483^{**}$ $b = 107.895^*$

式中 x_s ——改良土壤中砒砂岩的添加比例

式(4)表明, 不同改良模式中, 砒砂岩的添加比例与改良土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量呈线性正相关, 故本文尝试利用已知的改良土壤中砒砂岩、风沙土所占比例与 Langmuir 模型中砒砂岩、风沙土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量的拟合值进行回归, 得到方程

$$Q_m = Q_{ms}x_s + Q_{mL}x_L \quad (5)$$

其中 $x_L = 1 - x_s$ $Q_{ms} = 12345.68$ $Q_{mL} = 630.91$

式中 Q_{ms} 、 Q_{mL} ——砒砂岩、风沙土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量的 Langmuir 模型拟合值
 x_s 、 x_L ——改良土壤中砒砂岩、风沙土所占的质量百分比

图 4 显示, 式(4)和式(5)两种拟合方式中, 改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量的预测值和实测值均呈线性正相关, 且集中地分布于 1:1 线附近, 说明两种拟合方式均可用于砒砂岩-风沙土改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量的预测。其中, 式(4)和式(5)中, 不同改良模式中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量对砒砂岩添加比例的依赖度分别为 99.13% ($R^2 = 0.9913$) 和 98.86% ($R^2 = 0.9886$)。式(4)的预测值与实测值相比偏小 0.24%, 式(5)的预测值与实测值相比偏大 2.75%, 式(4)比式(5)的预测效果略优。但在实际的应用过程中, 式(5)的预测方式更为便捷, 可以推广使用。

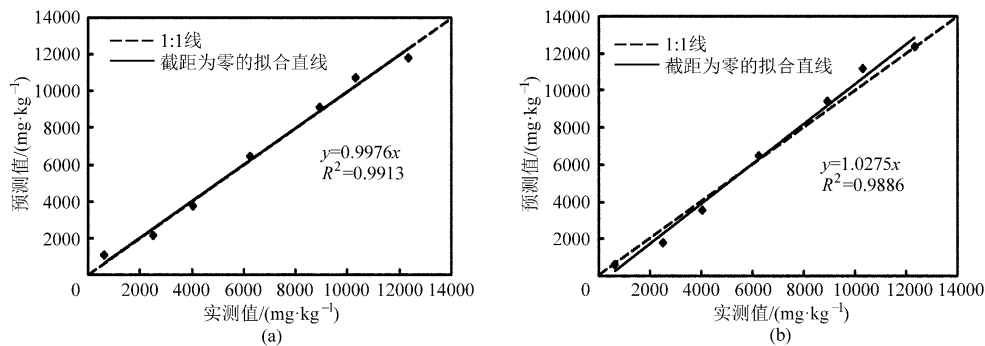


图 4 不同预测方式下铵态氮最大吸附量预测结果的对比

Fig. 4 Comparison of forecast results of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ adsorption in different modes

(a) 式(4) (b) 式(5)

3 结论

(1) 不同改良模式中, 改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量均随着反应时间的延长和初始浓度的增大而增加。风沙土的平衡时间最短, 约 4 h 后吸附趋于平衡, 砒砂岩达到吸附平衡约需要 16 h。

(2) 砒砂岩对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量远大于风沙土, 砒砂岩对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的最大吸附量约是风沙土的 20 倍, 砒砂岩的添加量与改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力呈显著正相关。区域生产实践中, 用砒砂岩改良风沙土, 可显著增加改良土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附, 减小 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的挥发损失, 增加改良土壤供肥的持

续性,提高肥料的利用效率。

(3) 准二级动力学模型可用于拟合砒砂岩-风沙土改良土壤对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的吸附动力学曲线。砒砂岩、风沙土和改良土壤的等温吸附过程以 Freundlich

模型拟合效果更优。各处理对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的吸附均为自发过程,且为有利吸附,吸附速率由膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

参 考 文 献

- 1 楼惠新,郭富平. 论晋陕蒙接壤地区煤炭资源开发与生态环境[J]. 干旱区资源与环境,2000,14(4):16-20.
Lou Huixin, Guo Fuping. Study on development of coal resources and ecological environment in Jin-Shan-Meng contiguous areas [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2000, 14(4): 16-20. (in Chinese)
- 2 韩霖昌,刘彦随,罗林涛. 毛乌素沙地砒砂岩与沙快速复配成土核心技术研究[J]. 中国土地科学,2012,26(8):87-94.
Han Jichang, Liu Yansui, Luo Lintao. Research on the core technology of remixing soil by soft rock and sand in the Maowusu sand land region [J]. China Land Sciences, 2012, 26(8): 87-94. (in Chinese)
- 3 张露,韩霖昌,马增辉,等. 砒砂岩与沙复配“土壤”的质地性状[J]. 西北农业学报,2014,23(4):166-172.
Zhang Lu, Han Jichang, Ma Zenghui, et al. Texture character study of feldspathic sandstone and sand compound “soil” [J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2014, 23(4): 166-172. (in Chinese)
- 4 甄庆,摄晓燕,张应龙,等. 晋陕蒙能源区不同构型土体水分入渗特性模拟[J]. 农业机械学报,2015,46(8):90-96.
Zhen Qing, She Xiaoyan, Zhang Yinglong, et al. Simulation of infiltration characteristics with various soil configurations in Shanxi, Shaanxi and Inner Mongolia energy zone [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(8): 90-96. (in Chinese)
- 5 摄晓燕,张兴昌,魏孝荣. 适量砒砂岩改良风沙土的吸水和保水特性[J]. 农业工程学报,2014,30(14):115-123.
She Xiaoyan, Zhang Xingchang, Wei Xiaorong. Improvement of water absorbing and holding capacities of sandy soil by appropriate amount of soft rock [J]. Transactions of the CSAE, 2014, 30(14): 115-123. (in Chinese)
- 6 张磊,齐瑞鹏,张应龙,等. 砒砂岩风化物对土壤水分特征曲线及蒸发的影响[J]. 土壤学报,2015,52(1):77-86.
Zhang Lei, Qi Ruipeng, Zhang Yinglong, et al. Effects of amendment of aeolian sandy soil and loess with soft sandstone on soil water retention curve and evaporation [J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, 52(1): 77-86. (in Chinese)
- 7 温婧,朱元骏,殷宪强,等. 砒砂岩对 Pb(II) 的吸附特性研究[J]. 环境科学学报,2014,34(10):2491-2499.
Wen Jing, Zhu Yuanjun, Yin Xianqiang, et al. Study on the property of Pisha sandstone absorbing Pb(II) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(10): 2491-2499. (in Chinese)
- 8 姜桂华. 铵态氮在土壤中吸附性能探讨[J]. 长安大学学报:建筑与环境科学版,2004,21(2):32-34,38.
Jiang Guihua. Discussion about $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ adsorptive ability in soils [J]. Journal of Chang'an University: Arch. & Envir. Science Edition, 2004, 21(2): 32-34, 38. (in Chinese)
- 9 李志安,林永标,沈承德,等. 华南不同人工林土壤铵吸附特征及其吸附动力学研究[J]. 土壤学报,2001,38(3):383-389.
Li Zhian, Lin Yongbiao, Shen Chengde, et al. Adsorption and adsorption kinetics of ammonium by soils under different man-made forests in south China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(3): 383-389. (in Chinese)
- 10 李法虎. 土壤物理化学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- 11 Elmaci O L, Secer M, Erdemir O, et al. Ammonium fixation properties of some arable soils from the Aegean region of Turkey [J]. European Journal of Agronomy, 2002, 17(3): 199-208.
- 12 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社,1980.
- 13 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- 14 李允超,王贤华,隋海清,等. 竹炭对生物油模型组分的吸附特性试验[J]. 农业机械学报,2013,44(11):154-159,149.
Li Yunchao, Wang Xianhua, Sui Haiqing, et al. Adsorption properties of model component of bio-oil from aqueous solution by bamboo charcoal [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(11): 154-159, 149. (in Chinese)
- 15 Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood [J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998, 76(2): 183-191.
- 16 陈云敏,王誉泽,谢海建,等. 黄土-粉土混合土对 Pb(II) 的静平衡和动态吸附特性[J]. 岩土工程学报,2014,36(7):1185-1194.
Chen Yunmin, Wang Yuze, Xie Haijian, et al. Adsorption characteristic of loess modified natural silt towards Pb(II): equilibrium and kinetic tests [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(7): 1185-1194. (in Chinese)
- 17 Glies C H, Smith D, Huison A. A general treatment and classification of the solute sorption isotherms. I. Theoretical [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 47(3): 755-765.
- 18 徐义军,吴文勇,刘洪禄,等. 再生水灌溉条件下典型土壤铵氮吸附解吸试验研究[J]. 灌溉排水学报,2008,27(4):14-17,24.

- Xu Yijun , Wu Wenyong , Liu Honglu , et al. Adsorption and desorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ of reclaimed water in representative soils [J]. *Journal of Irrigation and Drainage* , 2008 , 27(4) : 14 - 17 , 24. (in Chinese)
- 19 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 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力的研究 [J]. *农业环境科学学报* , 2006 25(1) : 179 - 181.
Gong Xiaofeng , Zhang Jing , Zhang Zhenhui , et al. Study on the ammonium adsorption of the wetland soils in the Nanjishan nature reserve [J]. *Journal of Agro-Environment Science* , 2006 , 25(1) : 179 - 181. (in Chinese)
- 20 李学垣. 土壤化学 [M]. 北京: 高等教育出版社 2001.
- 21 林亚萍. 粘土矿物对富营养化水体中磷的吸附研究 [D]. 扬州: 扬州大学 2008.
- 22 翟丽华 刘鸿亮 徐红灯 等. 浙江某农场土壤和沟渠沉积物对氨氮的吸附研究 [J]. *环境科学* 2007 28(8) : 1770 - 1773.
Zhai Lihua , Liu Hongliang , Xu Hongdeng , et al. Property of ammonium adsorption on sediments in ditches and adjacent soils [J]. *Environmental Science* , 2007 , 28(8) : 1770 - 1773. (in Chinese)
- 23 吴萍萍. 不同类型矿物和土壤对砷的吸附-解吸研究 [D]. 北京: 中国农业科学院 2011.
Wu Pingping. Study on arsenate adsorption-desorption by different minerals and soils [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences , 2011. (in Chinese)
- 24 Zhang G , Shi L , Zhang Y F , et al. Aerobic granular sludge-derived activated carbon: mineral acid modification and superior dye adsorption capacity [J]. *RSC Advances* , 2015 5(32) : 25279 - 25286.
- 25 温小乐 夏立江 徐亚萍 等. 生活垃圾渗滤液对堆填区周边土壤铵态氮吸附能力的影响 [J]. *农业环境科学学报* 2004 , 23(3) : 503 - 507.
Wen Xiaole , Xia Lijiang , Xu Yaping , et al. Effects of leachate on ammonia-nitrogen adsorption ability in soil nearby a municipal waste landfill [J]. *Journal of Agro-Environment Science* , 2004 , 23(3) : 503 - 507. (in Chinese)
- 26 申宇. 东昌湖补水过程中氮的变化及沉积物对氨氮的吸附-解吸特征研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学 2013.
Shen Yu. Research on nitrogen variation during water supply and characteristics of ammonia nitrogen adsorption and desorption of sediments in Dongchang Lake [D]. Qingdao: Ocean University of China , 2013. (in Chinese)
- 27 颜明娟 章明清 陈防 等. 一个改进的土壤铵、磷和钾等温吸附新模型 [J]. *土壤学报* 2010 47(3) : 458 - 464.
Yan Mingjuan , Zhang Mingqing , Chen Fang , et al. A modified isothermal adsorption model for NH_4^+ , PO_4^{3-} and K^+ sorption in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica* , 2010 , 47(3) : 458 - 464. (in Chinese)
- 28 Olsen S R , Watanabe F S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir equation [J]. *Soil Science Society of America Journal* , 1957 , 21(2) : 144 - 149.
- 29 Zhao Y , Zhang B , Zhang X. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2010 , 178(1 - 3) : 658 - 664.
- 30 马锋锋 赵保卫 念斌. 玉米秸秆生物炭对水中氨氮的吸附特性 [J]. *兰州交通大学学报* 2015 34(1) : 125 - 131 , 135.
Ma Fengfeng , Zhao Baowei , Nian Bin. Adsorption characteristics of ammonium onto biochar derived from corn straw [J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University* , 2015 , 34(1) : 125 - 131 , 135. (in Chinese)