

塿土固定铵动力学的研究

樊小林 张一平

李玲

(西北农业大学农化系, 陕西杨陵·712100)

(西北水土保持研究所, 陕西杨陵·712100)

摘要 采用传统的振荡平衡法探讨塿土耕层和粘化层土样固定铵的动力学特性。结果表明, Elovich 和一级扩散动力学方程最适于描述铵固定动力学特性, 表现在相关系数 r 值大, 标准误 (SE) 小, 抛物扩散律能较满意的描述实验数据, 表明铵固定属扩散控制过程。根据实验数据分别建立了不同温度、铵浓度、土样的动力学方程。由动力学一级方程确定了固铵速度常数和固铵半时值。并讨论了时间、介质温度、铵数量、粘粒数量对土壤固铵的影响。

关键词 塿土, 固定铵, 动力学, Elovich 方程, 一级方程, 扩散控制过程

中图分类号 S153.3

黄土性土壤固铵能力强, 固铵容量大^[1~4], 其固定态铵数量之多引起了众多学者对固定态铵在田间作物生长期消长动态变化及其有效性的关注^[4~9]。但迄今为止, 有关土壤固定态铵的动力学研究尚无报道。

本文采用振荡平衡法探讨塿土固定铵的动力学特性, 并采用几种不同的动力学方程描述塿土耕层和粘化层土壤固定铵的特征, 拟合土壤固铵动力学方程。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试土样于冬小麦播前采自西北农大农作一站农化试验地, 土样经风干后贮存备用。其主要理化性状见表 1。

表 1 供试土样的主要性状

土 样	深度 (cm)	pH	粘粒(%) <0.001 mm	CaCO ₃ (%)	有机质 (%)	全氮* (mg·kg ⁻¹)
耕 层(S ₁)	0~20	8.30	22	9.09	1.57	1143
粘化层(S ₂)	55~75	8.24	35	0.32	0.88	880

* 用普通开氏法测定全氮。

1.2 研究方法

理论依据 据 Martin *et al.* [10] 报道, 非代换钾的释放服从一级动力学方程。鉴于非代换钾和固定态铵的固定释放机制相似^[11], 结合化学动力学原理, 土壤在一定时间内的固铵量与时间成正比。故土壤固铵的一级动力学方程为

$$d(A_{m.f,t}) = K_f(A_{m.f,max}^c - A_{m.f,t})dt \quad (1)$$

式中 $A_{m.f,t}$ 为 t 时刻土壤固铵量(实测值); $A_{m.f,max}^c$ 是最大固铵量(计算值或理论值, 根据(7)式计算); k_f 是固铵速度常数。

收稿日期: 1993-06-14.

当 $t=0$ 时, $A_{m.f.t} = 0$, (1)式积分并整理得:

$$\ln(A_{m.f.\max}^c - A_{m.f.t}) = \ln A_{m.f.\max}^c - k_f \cdot t \quad (2)$$

可见 $\ln(A_{m.f.\max}^c - A_{m.f.t})$ 和 t 呈直线关系。通过测定不同时间的固铵量便可拟合土壤固铵的一级动力学方程(2)。

此外,抛物扩散律、Elovich 方程、零级方程曾被成功地用来描述土壤钾素转化的动力学特性^[10,12,13]。本文将用以描述土壤固铵过程,其方程式如下:

$$\text{抛物扩散律} \quad A_{m.f.t}/A_{m.f.\max}^c = a + bt^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{Elovich 方程} \quad A_{m.f.t} = a + b \ln t \quad (4)$$

$$\text{零级方程} \quad (A_{m.f.\max}^c - A_{m.f.t}) = a - bt \quad (5)$$

式中: $A_{m.f.t}$ 代表 t 时刻的固铵量; $A_{m.f.\max}^c$ 为最大固铵量,同(1)式;(3),(4),(5)式分别是 $A_{m.f.t}/A_{m.f.\max}^c$ 和 $t^{1/2}$, $A_{m.f.t}$ 和 $\ln t$, $(A_{m.f.\max}^c - A_{m.f.t})$ 和 t 的直线关系。可见通过测定不同时间的固铵量和最大固铵量便可拟合土壤固铵的上述三个方程。

测定方法 称取过 0.2 mm 筛土样 11 时间 $\times 3$ (重复) $\times 2$ (浓度) $\times 2$ (温度)份。每份 1.0000 g,置 100 mL 塑料离心管中,分别加入 0.05, 0.005 mol NH₄Cl 溶液 20 mL,在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡。分别在振荡后 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24, 48, 72, 96 h 取 3 个管(三个重复),离心分离上部清液,并用 0.005 mol \cdot L⁻¹ KCl 溶液振荡 3 min,洗去土壤溶液中多余 NH₄Cl, 60°C 下烘干,如此直至 96 h。用 Silva-Bremner 法测定固定态铵含量,并计算固铵量。测定固定态铵时,同步分析标准土样的固定态铵含量,实现实验室质量控制。

2 结果与讨论

2.1 土壤固定铵与时间的关系

由图1可见,两种土样的固铵量均随时间的延长而增大,而单位时间的固铵量(固定率)却随固定时间的延长而减小。反应开始阶段固定率最大;固铵 12 h 时,曲线出现拐点。从表2可见,起初 12 h 的固铵量,高浓度时 S₁ 土样占 70% 以上, S₂ 占 80% 以上;低浓度时耕层土样占 60% 以上,粘化层土样占 80% 以上。同时在 12 h 内的固铵率, S₂ 土样 $>$ S₁ 土样,高温 $>$ 低温,高浓度 $>$ 低浓度。这与 Nonmik *et al.* 的结果^[14]一致。

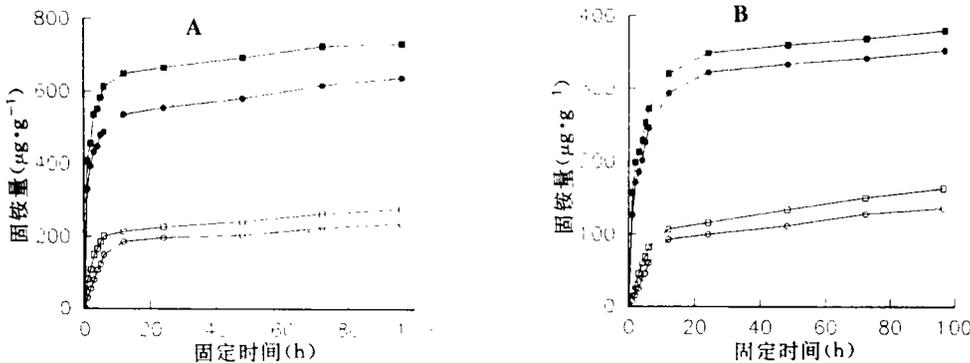


图1 NH₄Cl 溶液处理中固铵量和固定时间的关系
A. 高浓度; B. 低浓度; ○● 25°C 下 S₁, S₂; □■ 40°C 下 S₁, S₂

表2 12h 内的固铵量占实测和理论最大固铵量的百分率

土样	温度 ℃	高浓度处理(HS)					低浓度处理(LS)				
		固铵量	实测	固铵量	理论	固铵量	固铵量	实测	固铵量	理论	固铵量
				实测		理论			实测		理论
S ₁	25	185	237	78	246	75	93	136	68	147	63
	40	214	278	77	260	76	107	163	66	165	65
S ₂	25	534	637	84	643	83	293	353	83	358	83
	40	649	741	88	745	87	320	380	84	380	84

注: 实测指实测最大固铵量, 理论指理论最大固铵量, 即 $A_m \cdot t_{max}$.

表2还表明, 同一土样实测最大固铵量和理论最大固铵量均随温度和添加 NH_4Cl 溶液浓度增加而增大。同一温度下二者亦随土样粘粒含量和添加铵数量而增大, 并随固铵时间的延长而增大。由此可见, 土壤最大固铵量受土壤粘粒矿物组成、土壤溶液中铵浓度、固定时间和土壤温度的影响。

上述的理论最大固铵量是用 Logistic 生长曲线关系式, 并用实验数据拟合的结果。由图1可见, 土壤固铵量随时间增长的关系式符合 Logistic 生长曲线, 故采用枚举选优法拟合此理论值。本文应用理论值拟合土壤固铵动力学方程之目的, 是为了避免用实测最大固铵量时, 需要很长平衡时间。

2.2 几种描述固定铵动力学方程的比较

用最小二乘法对几种描述壤土固定铵的数学方程(Elovich、抛物扩散律、一级扩散、零级方程), 作回归分析, 以确定每个方程的相关系数(r)和标准误(SE)。SE按下式确定:

$$SE = [\sum(k_i - k_i^*)^2 / (n - 2)]^{1/2}$$

式中 k_i 和 k_i^* 分别是 t 时刻固铵量测定值和计算值; n 是测定次数, 为11。

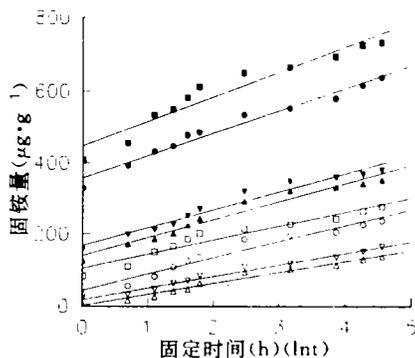


图2 壤土固定铵的 Elovich 方程描述

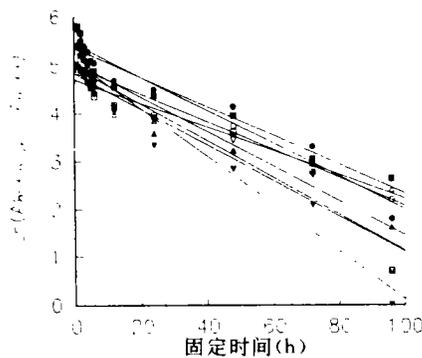


图3 壤土固定铵的一级扩散方程描述

○●浓 NH_4Cl 溶液中25℃下 S_1, S_2 ; □■浓 NH_4Cl 溶液中40℃下 S_1, S_2 ;
 △▲稀 NH_4Cl 溶液中25℃下 S_1, S_2 ; ▽▼稀 NH_4Cl 溶液中40℃下 S_1, S_2 ;

结果表明, 描述壤土固定铵的几个动力学方程的 r 均达到极显著水平, r 值大小序为 Elovich 方程 > 一级扩散方程 > 抛物扩散律 > 零级方程, SE 值大小正好相反。按照 r 和 SE 值^[12], 这四个描述土壤固定铵动力学特性方程适合的程度依次递减: Elovich > 一级 > 抛物扩散 > 零级。可见零级方程不适于描述壤土固定铵, 表现在其 r 值小, SE 偏大。抛物扩散律的 r 值多在 0.9 以上, SE 值略小于一级方程的 SE , 也能较满意地描述测定结果。这

似说明铵的土壤固定属扩散控制过程,但有待于进一步研究验证。一级扩散方程的 r 值在 0.9573~0.9754 之间,SE 和 Elovich 方程同在一个数量级,所以 Elovich 和一级扩散方程均能满意的描述塬土固定铵的动力学特性。由图 2,3 可见,Elovich 比一级动力学方程更适于描述土壤固定铵和固定时间的关系。

2.3 塬土固定铵的动力学方程

上述讨论说明,塬土固定铵的动力学方程式如(5)、(2)式所示。其方程可通过最大固铵量及 t 时刻的固铵量拟合,计算结果见表 3。

表3 不同处理下土壤固定铵的动力学方程

处理	土样	温度 ℃	$A_{\infty}^f \cdot f_{\max}$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$A_{\infty} \cdot f_{\infty} = a + b \ln t$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	r
HS	S ₁	25	246	42.2999+45.1904ln t	0.9715**
		40	280	102.9064+39.4738ln t	0.9676**
	S ₂	25	643	358.5027+61.7725ln t	0.9863**
		40	745	447.5475+67.2829ln t	0.9642**
LS	S ₁	25	147	1.7998+29.8571ln t	0.9866**
		40	165	17.6444+31.4944ln t	0.9925**
	S ₂	25	358	139.5603+50.5176ln t	0.9811**
		40	380	167.5190+50.2241ln t	0.9815**

处理	土样	温度 ℃	$A_{\infty}^f \cdot f_{\max}$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\ln(A_{\infty}^f \cdot f_{\max} - A_{m,t}) = \ln A_{\infty}^f \cdot f_{\max} - k_f \cdot t$	r
HS	S ₁	25	246	$\ln(246 - A_{m,t}) = 5.0011 - 0.0293t$	-0.9576**
		40	280	$\ln(280 - A_{m,t}) = 4.9958 - 0.0386t$	-0.9590**
	S ₂	25	643	$\ln(643 - A_{m,t}) = 5.4466 - 0.0345t$	-0.9746**
		40	745	$\ln(745 - A_{m,t}) = 5.4549 - 0.0387t$	-0.9709**
LS	S ₁	25	147	$\ln(147 - A_{m,t}) = 4.7470 - 0.0271t$	-0.9754**
		40	165	$\ln(165 - A_{m,t}) = 4.8465 - 0.0375t$	-0.9690**
	S ₂	25	358	$\ln(358 - A_{m,t}) = 4.9211 - 0.0332t$	-0.9080**
		45	380	$\ln(380 - A_{m,t}) = 5.0535 - 0.0413t$	-0.9479**

** $r_{0.01} = 0.708$

2.3 塬土固定铵的动力学参数

根据化学反应动力学原理,反应的速度常数和半时值是描述固定铵动力学特性的两个参数。速度常数是单位时间的反应速度。固铵速度常数(k_f)的大小直接反映了固铵速度快慢和难易,其值愈大,土壤固铵速度愈快,也愈容易。结果表明,S₂土样比 S₁固铵快,固铵半时值($t_{1/2}$)短,高温下比低温下固铵容易,溶液中铵多时易于固定(见表 4)。固铵半时值计算式由(2)式得: $t_{1/2} = 0.6931/k_f$ 。

表4 固铵速度常数和固铵半时值

温度 ℃	土样	HS		LS	
		$k_f(\text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	$k_f(\text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$
25	S ₁	0.02932	23.64	0.02710	25.58
	S ₂	0.03451	20.09	0.03319	29.88
40	S ₁	0.03855	17.98	0.03754	18.46
	S ₂	0.04034	17.18	0.04131	16.77

2.5 影响塬土固定铵的因素分析

结果表明,塬土固定铵的动态变化表现在其固铵量受固定时间、介质温度、溶液中铵

数量等因素左右。塿土固铵量随时间延长、温度升高、铵数量增加而增大。实测最大固铵量(见表2), 40℃的为25℃的107%~120%;高浓度的为低浓度的170%~195%;粘化层的为耕层的233%~269%。由表4可见,在两种浓度 NH_4Cl 溶液中, S_1 , S_2 固铵速率均随升温而增大。 S_2 的 k_f 由25℃到40℃时的增长率分别为17%和24%, S_1 的分别为31%和50%。说明升温能增加土壤固铵 k_f , 其影响在溶液中铵少和土壤粘粒少时更为显著。

参 考 文 献

- 1 樊小林. 陕西省12种农业土壤的氮素组成. 陕西农业科学, 1991(2), 6~7
- 2 许春霞, 吴守仁. 塿土晶格固定铵有效性试验. 陕西农业科学, 1988(2), 21~23
- 3 李生秀, 田霄鸿, 王喜庆等. 土壤中非代换铵的行为: I 非代换铵含量与其他形态氮素来源的关系. 西北农业大学学报, 1991, 19(4), 18~24
- 4 Mengel K. Dynamics and availability of major nutrients in soils. *Advance in Soil Sci*, 1985, 2, 65~131
- 5 樊小林, 李昌纬, Mengel K. 塿土中非代换铵(固定态)有效性. 土壤学报, 1990, 27(3), 301~308
- 6 樊小林, 李昌纬, Mengel K. 塿土非代换铵和冬小麦生长的关系. 土壤通报, 1989, 2(6), 249~251
- 7 文启孝, 张晓华, 杜丽娟等. 太湖地区主要土壤中的固定态铵及其有效性. 土壤学报, 1988, 25(1), 23~30
- 8 朱宝金. 土壤中非交换铵的释放及其与作物生长的关系. 土壤通报, 1986(1), 31~33
- 9 Mengel K, Scherer H W. Release of nonexchangeable (fixed) ammonium under field conditions during the growing season. *Soil Sci*, 1981, 131, 226~232
- 10 Martin H W, Sparks D L. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1983, 47, 883~887
- 11 袁可能编著. 植物营养元素的土壤化学. 北京: 科学出版社, 1983. 86
- 12 尉庆丰, 张一平, 吕殿青等译. 土壤物理化学. 陕西杨陵: 天则出版社, 1990. 77~119
- 13 金继运. 土壤钾素研究进展. 土壤学报, 1993, 30(1), 94~101
- 14 Nommik H, Nahtras K. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soil. *Agronomy*, 1982, 22, 123~228

Kinetics of Ammonium Fixation in Manured Loessial soil

Fan Xiaolin¹ Zhang Yiping¹ Li Ling²

(1 Department of Soil Science, Northwestern Agricultural University, Yangling Shaanxi, 712100)

(2 Northwest Institute of Soil & Water Conservation, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract The kinetics of ammonium fixation in manured loessial soils were discussed using Batch equilibrium method. The results indicated that both Elovich and first order equation were the most adaptable to describing the NH_4^+ -fixation kinetics best as evidenced by the highest correlation coefficient (r) and the lowest value of the standard error of estimate (SE). The parabolic diffusion law can also describe the experimental data satisfactorily, thus, indicating NH_4^+ fixation being diffusion controlled process. The Elovich and first order diffusion equations of ammonium fixation in thick and thin NH_4Cl solution addition under different temperatures for each soil sample were established. NH_4^+ soil fixation k_f and $t_{1/2}$ were calculated according to the first order equations. The effect of factors including fixation time, temperature, NH_4^+ concentration and clay amounts on the NH_4^+ fixation was also discussed.

Key words manured loessial soil NH_4^+ fixation, kinetics, Elovich Equation, the first-order equation, diffusion-controlled process