

# 秸秆和硫酸铝改良剂对苏打盐碱土吸附腐殖酸性能的影响

张鑫, 赵兰坡, 赵兴敏, 王鸿斌, 高玉

(吉林农业大学资源与环境学院,吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室,长春 130118)

**摘要:**为了揭示硫酸铝改良剂对苏打盐碱土在秸秆还田条件下固碳性能的影响,研究了添加秸秆和硫酸铝并于恒温条件下培养300天后的盐碱土对腐殖酸的吸附性能。结果表明:在腐殖酸吸附动力学中,秸秆和硫酸铝不同添加量条件下,盐碱土对腐殖酸的吸附均在120 min时达到平衡,准二级动力学方程拟合效果最好, $R^2$ 值最高(0.936)。Langmuir方程和Freundlich方程均可较好地拟合盐碱土对腐殖酸的等温吸附。添加相同比例的玉米秸秆条件下,Langmuir方程拟合获得的最大吸附量分别表现为69.335, 42.830, 40.498, 42.593 mg/g。而添加同等比例的硫酸铝改良剂条件下,最大吸附量分别表现为21.358, 32.647, 69.335, 49.232, 62.375, 42.830 mg/g。

**关键词:**盐碱土;玉米秸秆;硫酸铝改良剂;腐殖酸;吸附

**中图分类号:**X53   **文献标识码:**A   **文章编号:**1009-2242(2019)04-0308-07

**DOI:**10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.04.043

## Effects of Straw and Aluminum Sulfate on the Adsorption of Humic Acids on Soda Saline-alkali Soil

ZHANG Xin, ZHAO Lanpo, ZHAO Xingmin, WANG Hongbin, GAO Yu

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Key Laboratory of Sustainable Utilization of Soil Resources in Jilin Commodity Grain Base, Changchun 130118)

**Abstract:** Aluminum sulfate improver has a good effect on reducing the pH of soda saline and alkaline soil and promoting soil colloidal condensation and organic carbon accumulation. In order to reveal the effect of aluminum sulfate improver on the carbon sequestration performance of soda saline-alkali soil under straw returning conditions, the adsorption performance of saline-alkaline soil on humic acid was studied after adding straw and aluminum sulfate and culturing for 300 days under constant temperature conditions. The results showed that in the adsorption kinetics of humic acid, under the different addition conditions of straw and aluminum sulfate, the adsorption of humic acid by saline-alkali soil reached the equilibrium of the quasi-second-order kinetic equation at 120 min,  $R^2$ . The highest value (0.936). Both the Langmuir equation and the Freundlich equation can better fit the isothermal adsorption of humic acid by saline-alkaline soil. Under the condition of adding the same proportion of corn stover, the maximum adsorption amount obtained by the Langmuir equation was 69.335, 42.830, 40.498 and 42.593 mg/g, respectively. Under the condition of adding the same proportion of aluminum sulfate improver, the maximum adsorption amounts were 21.358, 32.647, 69.335, 49.232, 62.375 and 42.830 mg/g, respectively.

**Keywords:** saline-alkali soil; corn straw; aluminum sulfate improver; humic acid; adsorption

松嫩平原的苏打盐渍土是我国东北地区重要的土壤资源。土壤盐碱含量高,理化性质不良、肥力低是苏打盐碱土改良利用中必须解决的关键问题<sup>[1]</sup>。长期以来,围绕苏打盐碱土的改良利用和肥力培育问题,前人<sup>[2]</sup>曾展开大量的研究工作,提出了包括化学、物理、生物及有机物料改良等一系列单项及综合改良措施,并取得了不同程度的改良效果<sup>[3-5]</sup>。在土壤中

添加秸秆,可以改善土壤理化性状,还能够提供给土壤多种养分<sup>[6-7]</sup>,是土壤改良的一种重要的手段。而且有研究<sup>[8]</sup>表明,玉米秸秆在土壤中会腐解形成腐殖物质,腐殖化过程中首先会形成非结构产物,其中大部分转化为富里酸,继而转化为胡敏酸。在一定范围内,土壤有机质含量随腐殖酸的增加而增加<sup>[9]</sup>。

李月芬等<sup>[10]</sup>和王宇等<sup>[11]</sup>系统研究了硫酸铝改

收稿日期:2019-01-16

资助项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0300201);吉林省科技发展计划项目(20170204002SF)

第一作者:张鑫(1994—),女,在读硕士研究生,主要从事农业面源污染研究。E-mail:18844142703@163.com

通信作者:赵兰坡(1955—),男,教授,主要从事土壤肥力调控与盐碱土改良利用研究。E-mail:zhaolanpo12@163.com

王鸿斌(1970—),男,教授,主要从事土壤肥力调控与盐碱土改良利用研究。E-mail:asionwang@163.com

良剂对苏打盐碱土的改良效果及其机理,发现硫酸铝改良剂具有降低土壤pH及碱化度、促进土壤胶体凝聚的良好作用。在稻草还田及增加有机肥的基础上,施用硫酸铝改良剂,可进一步增加土壤有机质的含量<sup>[12]</sup>。实验室模拟培养试验表明,在等量秸秆添加量的条件下,添加硫酸铝改良剂处理,较未添加硫酸铝处理的含量显著提高,进一步验证了硫酸铝对增强土壤固碳性能的良好作用<sup>[13-14]</sup>。采用实验室合成的羟基铝—蒙脱石(HyA—Mt)和羟基铝硅(HAS—Mt)复合体对胡敏酸和富里酸的吸附试验表明,吸附在蒙脱石表面或层间的羟基铝(HyA)和羟基铝硅离子可通过配位体交换作用促进蒙脱石对胡敏酸和富里酸的吸附固定<sup>[15]</sup>。

然而在吉林省西部苏打盐碱土改良过程中,硫酸铝改良剂对土壤理化性质的改善已开展了很多研究,但对土壤固碳性能的影响尚不明确。为此,本文以腐殖酸为供试材料,以添加不同比例的秸秆和硫酸铝、并在恒温、恒湿条件下培养300天的盐碱土为供试土壤,研究硫酸铝改良剂对盐碱土吸附固定腐殖质碳性能的影响,以其为盐碱土改良及有机质含量快速提升技术体系的建立提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤与材料

供试土壤为苏打草甸盐碱土。于2017年9月13日采自吉林省大安市安广镇乐胜乡(45.56°N, 123.78°E),按等高线每隔0.1 m设1个取样点,共设置36个采样点,取样深0—20 cm,每点取混合样1 kg

左右。将采集的土壤自然风干,过2 mm(10目)筛备用。供试土壤的基本理化性质为:pH 10.02,黏粒含量40.31%,电导率0.507 mS,有机质含量15.099 g/kg,含盐量0.65%。

供试硫酸铝为工业硫酸铝。玉米秸秆为田间自然风干整株秸秆样品,于室内25 °C烘干后取出杂质,粉碎并过1 mm筛。供试腐殖酸为上海永生物科技有限公司生产的HA和FA的混合物,其含碳量是40.38%。腐殖酸难溶于水,在碱性溶液中溶解。本试验腐殖酸在0.1 mol/L NaOH溶液中全部溶解。

### 1.2 室内土壤培养

为了探讨供试土壤对秸秆碳及其矿化产物的吸附固定性能,设置了硫酸铝改良剂和秸秆不同添加量的模拟培养试验。其中,硫酸铝改良剂的添加量参考田间实际用量设置为0,0.4%,0.8%,1.2%,1.6%,2.0%共6个量级,秸秆添加量设置为0,5%,10%,15%共4个量级,其数量大于生产田的秸秆还田量,目的是探讨秸秆碳供应充足的条件下改良剂对盐碱土固碳性能的作用效果。从表1可以看出,培养试验共设置24个不同组合处理。每个处理均按设定比例及用量依次向500 g风干盐碱土中加入秸秆和硫酸铝,混合均匀后,转移到1 200 mL的塑料盒中,用一定量的蒸馏水将土壤含水率调整至15%(相当于田间持水量的60%)<sup>[16]</sup>。放置于25 °C恒温培养箱中培养300天,培养过程中,每隔1周补充水分保持恒定含水量<sup>[17]</sup>。培养结束后取出土壤样品,风干,备用。

表1 培养试验设计

玉米秸秆 添加量/%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 添加量					
	0	0.4%	0.8%	1.2%	1.6%	2.0%
0	S <sub>0</sub> Al <sub>0</sub>	S <sub>0</sub> Al <sub>0.4</sub>	S <sub>0</sub> Al <sub>0.8</sub>	S <sub>0</sub> Al <sub>1.2</sub>	S <sub>0</sub> Al <sub>1.6</sub>	S <sub>0</sub> Al <sub>2.0</sub>
5	S <sub>5</sub> Al <sub>0</sub>	S <sub>5</sub> Al <sub>0.4</sub>	S <sub>5</sub> Al <sub>0.8</sub>	S <sub>5</sub> Al <sub>1.2</sub>	S <sub>5</sub> Al <sub>1.6</sub>	S <sub>5</sub> Al <sub>2.0</sub>
10	S <sub>10</sub> Al <sub>0</sub>	S <sub>10</sub> Al <sub>0.4</sub>	S <sub>10</sub> Al <sub>0.8</sub>	S <sub>10</sub> Al <sub>1.2</sub>	S <sub>10</sub> Al <sub>1.6</sub>	S <sub>10</sub> Al <sub>2.0</sub>
15	S <sub>15</sub> Al <sub>0</sub>	S <sub>15</sub> Al <sub>0.4</sub>	S <sub>15</sub> Al <sub>0.8</sub>	S <sub>15</sub> Al <sub>1.2</sub>	S <sub>15</sub> Al <sub>1.6</sub>	S <sub>15</sub> Al <sub>2.0</sub>

### 1.3 苏打盐碱土对腐殖酸的吸附试验

吸附动力学试验:准确称取土壤样品1.000 0±0.000 5 g,置于100 mL的塑料离心管中,加入20 mL腐殖酸(470.5 mg/L),离子强度(NaNO<sub>3</sub>溶液)为0.01 mol/L,反应时间设置为10,20,30,60,120,240,360,480 min,温度25 °C,匀速振荡,待振荡完成,以3 500 r/min离心10 min,获取上清液,采用德国耶拿分析仪器股份公司生产的Multi N/C 2100 TOC仪,测定上清液有机碳的浓度。

吸附等温试验:准确称取土壤样品1.000 0±0.000 5 g,置于100 mL的塑料离心管中,加入20 mL腐殖酸有机碳初始浓度梯度为470.5,625.6,731.9,903.1,1 275.6,1 704.3,1 929.7 mg/L的溶液,设

置离子强度(NaNO<sub>3</sub>溶液)为0.01 mol/L,温度为25 °C,匀速振荡,待振荡完成,以3 500 r/min离心10 min,获取上清液,采用德国耶拿分析仪器股份公司生产的Multi N/C 2100 TOC仪,测定上清液有机碳的浓度。

吸附试验均设置3个重复。

### 1.4 吸附量计算及吸附试验拟合模型

吸附试验中所涉及的盐碱土对腐殖酸的吸附量公式为:

$$Y_{\text{吸附}} = (C_0 - C) \times V / m \quad (1)$$

式中:V为腐殖酸溶液体积(mL);m为土壤质量(g);C<sub>0</sub>、C分别为吸附前后腐殖酸的浓度(mg/L)。

吸附动力学拟合主要采用准一级动力学方程、准二

级动力学方程、Elovich 方程 3 种模型,其表达式为:

$$Y = Y_m (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

$$Y = Y_m^2 kt / (1 + Y_m k_t) \quad (3)$$

$$Y = A + B \ln t \quad (4)$$

式中: $t$  为反应时间(min); $Y$  为  $t$  时刻内土壤对腐殖酸的吸附量(mg/L); $Y_m$  为土壤对腐殖酸的平衡吸附量(mg/L); $A$ 、 $B$  为常数。

等温吸附拟合通过 Langmuir 方程和 Freundlich 方程 2 种模型,其表达式:

$$C/Y = C/Y_m + 1/Y_m k_L \quad (5)$$

$$\ln Y = \ln K_F + (1/n) \ln C \quad (6)$$

式中: $Y$  为盐碱土对腐殖酸的吸附量(mg/g); $Y_m$  为腐殖酸在盐碱土上的最大吸附量(mg/g); $C$  为平衡液中腐殖酸质量浓度(mg/L); $n$  为吸附曲线斜率; $K_L$ 、 $K_F$  为相关常数; $A$ 、 $B$  为常数项。

## 2 结果与分析

### 2.1 添加秸秆和硫酸铝对盐碱土腐殖酸吸附动力学特征的影响

2.1.1 吸附动力学曲线特征 从图 1 可以看出,在相同的腐殖酸初始浓度、不同的吸附时间条件下,不同有机碳含量的供试土壤对腐殖酸的吸附动力学曲线整体趋势相近。在 120 min 以内吸附速率较快,吸附量逐渐增加,而后随着时间的增加最终吸附量趋于平稳。添加玉米秸秆和硫酸铝改良剂的盐碱土对腐殖酸的吸附时间在 120 min 时达到平衡。在 120 min 之前吸附较快,之后虽然稍有增加但整体趋势趋于平稳。而对比图 1a、

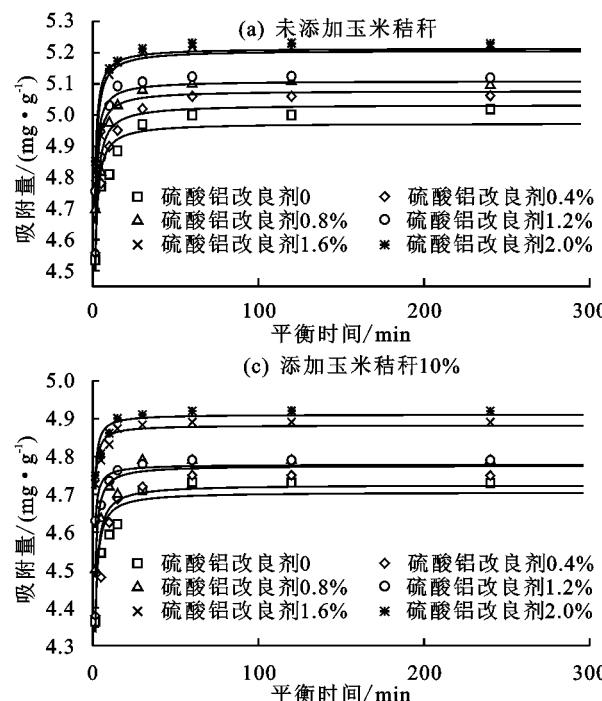


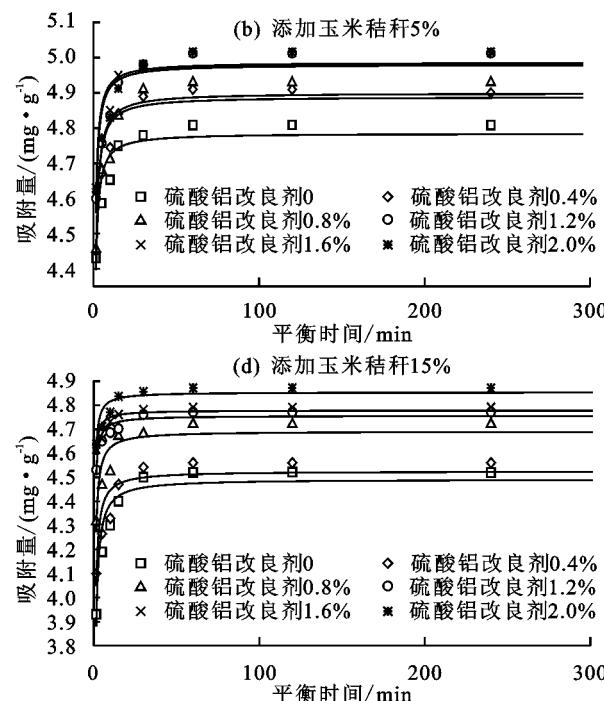
图 1 盐碱土对腐殖酸的吸附动力学曲线

#### 2.1.2 吸附动力学参数 用准一级动力学、准二级

1b、1c、1d 可以看出,在硫酸铝改良剂添加量相同的条件下,秸秆添加量较大时,盐碱土的吸附量较差。

从图 1 还可看出,添加不同比例玉米秸秆的盐碱土对腐殖酸的吸附也存在一定差异。未添加玉米秸秆的盐碱土吸附腐殖酸的吸附量比较大,是因为玉米秸秆腐解一方面使本身构成物质逐渐矿化分解,另一方面木质素以及分解的中间产物如多元酚、多元酮等又可以与蛋白质、氨基酸进一步缩合成高分子的腐殖物质,如胡敏酸等<sup>[18]</sup>,玉米秸秆腐解后的产物先占据了吸附位点,导致添加玉米秸秆后盐碱土对腐殖酸的吸附量减小。而未添加玉米秸秆的盐碱土会有较多与腐殖酸结合的点位,保证其与腐殖酸的充分结合。添加不同比例硫酸铝改良剂的盐碱土对腐殖酸的吸附也随着硫酸铝添加量的增加而增加。而添加硫酸铝改良剂量低的盐碱土腐殖酸吸附量位于下方,添加硫酸铝改良剂高的盐碱土腐殖酸吸附量位于上方,说明随着硫酸铝的添加对腐殖酸的吸附也逐渐增加。

综上所述,吸附反映在一定时间内均可以达到平衡,且反映初期吸附速率较快,随着溶液浓度的降低,腐殖酸与土壤相结合的点位越少,从而吸附速率也会逐渐降低。由此可将吸附动力学过程划分为快反应和慢反应 2 个过程,这是因为腐殖酸吸附初期吸附点位周围聚积高浓度的腐殖酸,且反应初期土壤表面吸附点位比较充足,所以初始阶段反应速率较快;但随着反应进行,溶液中的腐殖酸和土壤表面点位均减少,进而导致腐殖酸的吸附速率下降<sup>[19]</sup>。



动力学、Elovich 方程对添加玉米秸秆和硫酸铝改良

剂的盐碱土吸附腐殖酸的数据进行拟合,得到吸附动力学参数见表2。由表2可知,准二级动力学方程拟合的 $R^2$ 值较高,拟合动力学平衡吸附量分别为5.220,4.997,4.914,4.858 mg/g。准一级动力学拟合得到的理论吸附量与测量值差异较大,可决系数 $R^2$

最大,为0.662,远小于1,所以准一级动力学拟合显著较差。Elovich方程中 $R^2$ 分别为0.633~0.768,0.679~0.754,0.672~0.724,0.693~0.722,与准二级动力学方程的 $R^2$ 相比较差。所以,用准二级动力学方程拟合更好。

表2 盐碱土对腐殖酸的吸附动力学的参数

处理	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich 方程		
	$Y_m$	$k$	$R^2$	$Y_m$	$k$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$
$S_0 Al_0$	4.92	0.84	0.6846	4.97	0.63	0.9048	4.52	0.09	0.8752
$S_0 Al_{0.4}$	4.97	0.82	0.6953	5.03	0.58	0.9272	4.55	0.09	0.8486
$S_0 Al_{0.8}$	5.02	0.90	0.5952	5.07	0.71	0.8628	4.67	0.08	0.8216
$S_0 Al_{1.2}$	5.06	0.92	0.6096	5.10	0.78	0.8650	4.74	0.07	0.7657
$S_0 Al_{1.6}$	5.15	0.86	0.6626	5.20	0.64	0.9020	4.78	0.08	0.7669
$S_0 Al_{2.0}$	5.16	0.92	0.6106	5.21	0.76	0.8676	4.84	0.07	0.7822
$S_5 Al_0$	4.74	0.90	0.6474	4.78	0.78	0.8905	4.41	0.07	0.8434
$S_5 Al_{0.4}$	4.83	0.83	0.7122	4.88	0.63	0.9304	4.46	0.08	0.8067
$S_5 Al_{0.8}$	4.84	0.83	0.6545	4.90	0.62	0.8847	4.44	0.09	0.8450
$S_5 Al_{1.2}$	4.93	0.89	0.6136	4.98	0.71	0.8701	4.57	0.08	0.8652
$S_5 Al_{1.6}$	4.94	0.91	0.6082	4.98	0.77	0.8659	4.60	0.07	0.8560
$S_5 Al_{2.0}$	4.93	0.91	0.6006	4.98	0.75	0.8561	4.58	0.08	0.8864
$S_{10} Al_0$	4.66	0.91	0.6896	4.70	0.83	0.9069	4.35	0.07	0.8579
$S_{10} Al_{0.4}$	4.68	0.91	0.5749	4.72	0.78	0.8485	4.35	0.07	0.8326
$S_{10} Al_{0.8}$	4.74	0.98	0.6966	4.77	1.06	0.9100	4.50	0.05	0.8116
$S_{10} Al_{1.2}$	4.75	1.20	0.5587	4.77	1.92	0.8292	4.61	0.03	0.8303
$S_{10} Al_{1.6}$	4.86	1.18	0.6446	4.88	1.89	0.8488	4.72	0.03	0.8096
$S_{10} Al_{2.0}$	4.89	1.17	0.6182	4.91	1.80	0.8699	4.74	0.03	0.8153
$S_{15} Al_0$	4.42	0.72	0.6748	4.49	0.47	0.9149	3.92	0.11	0.8412
$S_{15} Al_{0.4}$	4.46	0.82	0.5688	4.52	0.62	0.8339	4.06	0.09	0.8550
$S_{15} Al_{0.8}$	4.64	0.88	0.5907	4.68	0.72	0.8453	4.29	0.08	0.8409
$S_{15} Al_{1.2}$	4.72	1.05	0.6998	4.75	1.31	0.9117	4.52	0.04	0.8496
$S_{15} Al_{1.6}$	4.75	1.17	0.5599	4.77	1.75	0.8305	4.60	0.03	0.8272
$S_{15} Al_{2.0}$	4.82	1.08	0.5708	4.85	1.30	0.8357	4.61	0.04	0.8420

## 2.2 稻秆和硫酸铝对盐碱土腐殖酸等温吸附特性影响

2.2.1 等温吸附曲线的特征 从图2可以看出,添加同等比例玉米秸秆和不同比例的硫酸铝改良剂条件下,盐碱土对腐殖酸的吸附量随着硫酸铝添加量的增加而逐渐增加,表现为硫酸铝改良剂添加量2.0%>1.6%>1.2%>0.8%>0.4%>未添加硫酸铝。是因为硫酸铝水解产生的羟基铝离子、无定形氢氧化铝可以吸附苏打盐碱土的主要黏土矿物蒙脱石的外表面和边缘,可以与胡敏酸和富里酸发生配位体交换反应,进而增加了对腐殖酸的吸附能力<sup>[20]</sup>。实验室制备的蒙脱石羟基铝复合体,对胡敏酸和富里酸吸附特性的研究<sup>[15]</sup>表明,硫酸铝主要是通过阳离子键桥、氢氧化物键桥等机制发挥其吸附固定腐殖酸的“桥梁”作用。而在添加同等比例的硫酸铝改良剂和不同比例的玉米秸秆的条件下,玉米秸秆添加量较多时盐碱土腐殖酸吸附量较差;反之,未添加玉米秸秆的盐碱土腐殖酸吸附量较大,是因为秸秆在土壤中会降解为非结构物质,其中大部分转化为富里酸,进而转化为胡敏酸<sup>[21]</sup>。所以腐殖酸在土壤中的吸附位点就减

少很多,从而导致腐殖酸吸附量减少。随着腐殖酸初始浓度的增加,土壤对腐殖酸的吸附量也逐渐增加。这是因为随着浓度的升高,腐殖酸中的大分子被吸附,而小分子组分中只有一部分会被吸附,其余的组分残留在溶液中。因为大分子具有优先与黏土矿物表面反应的特性。分子量越大,能与矿物表面结合的就越多,因此容易被吸附<sup>[22]</sup>。

从图2还可看出,无论秸秆添加量多少,少量添加硫酸铝即可对盐碱土腐殖酸的吸附量产生较大的贡献。未添加硫酸铝改良剂和添加硫酸铝改良剂0.4%的盐碱土腐殖酸吸附量逐渐出现较大的差异;添加硫酸铝0.4%比未添加硫酸铝的盐碱土对腐殖酸吸附量分别增加3.94%,17.06%,34.18%,19.44%。添加硫酸铝改良剂0.8%比未添加硫酸铝改良剂的盐碱土吸附量分别增加51.67%,64.73%,53.70%,32.41%。反而,添加高浓度硫酸铝改良剂对盐碱土腐殖酸吸附量的没有太大的相对贡献。添加高浓度硫酸铝改良剂的盐碱土对腐殖酸吸附量的贡献分别为4.45%,2.31%,1.44%,6.01%。说明在添加硫酸铝改良剂

0.4% 和 0.8% 时, 可显著提升盐碱土对腐殖酸的吸附能力。这一作用的形成可能是多核羟基铝聚合物、溶胶氢氧化铝及无定形氢氧化铝是改良剂为 0.4% 和 0.8% 盐碱土的优势离子, 它们与盐碱土作用后, 可增加盐碱土对胡敏酸和富里酸的吸附位点; 而添加硫酸铝改良剂大于 0.8% 时, 优势离子以  $\text{Al(OH)}_4^-$  为主, 不能增加盐碱土对腐殖酸的吸附位点, 因此也没有表现出提升吸附性能的作用<sup>[15]</sup>。在添加高浓度硫酸铝

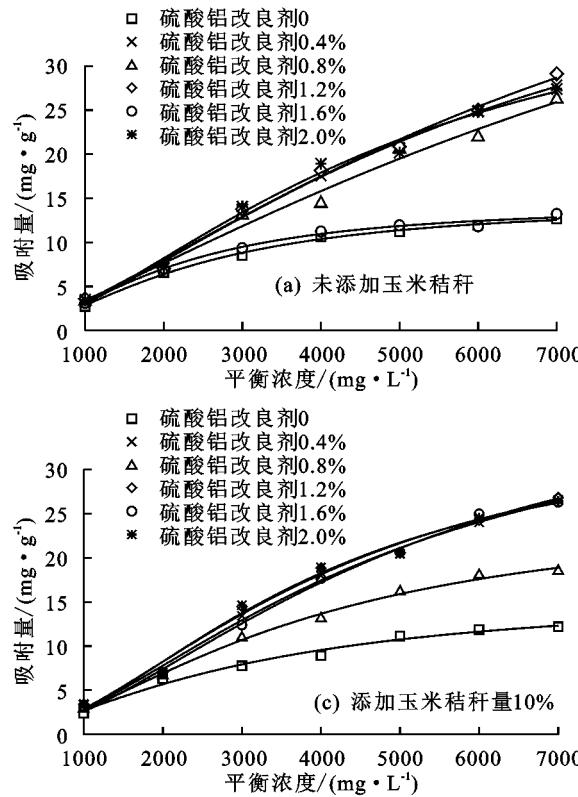


图 2 盐碱土对腐殖酸的等温吸附曲线

**2.2.2 盐碱土对腐殖酸的等温吸附参数** 盐碱土对腐殖酸的等温吸附曲线采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合, 参数表征情况见表 3。通过比较 2 个方程模型的  $R^2$  可以看出, 2 个方程均可以较好地拟合供试土壤, 在 Langmuir 方程中可决系数  $R^2$  达到 0.998 5, 所以相较于 Freundlich 模型, 采用 Langmuir 等温吸附模型拟合效果最佳。

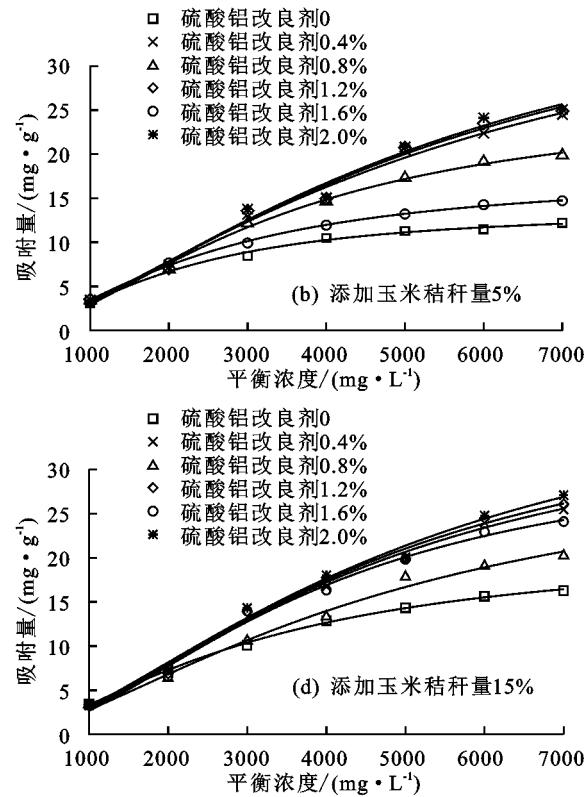
Langmuir 方程是单分子层吸附理论, 它能够更好地拟合盐碱土腐殖酸的吸附, 其中  $Y_m$  表示盐碱土腐殖酸吸附的最大吸附量,  $Y_m$  越大, 表示吸附能力越强。

Freundlich 方程中的  $K_f$  可以大致表示吸附能力的强弱,  $n$  值也作为土壤腐殖酸吸附作用的亲和力指标,  $n$  值越大, 表示土壤腐殖酸的吸附量作用力越大<sup>[24]</sup>;  $1 < n < 10$  为有利吸附,  $n$  值越大, 说明吸附剂与吸附质之间的联系越紧密<sup>[25-26]</sup>。本试验中,  $n$  值范围为 1.006~2.025, 均在 1~10, 为有利吸附。

## 2.3 吸附属性判别

通过 Langmuir 模型吸附平衡常数  $K_L$  来计算

改良剂的盐碱土腐殖酸的吸附量, 也会随着硫酸铝改良剂的增加而小幅度的增加, 造成这种结果的主要原因可能是黏粒表面虽然对腐殖酸的吸附位点饱和了, 但黏粒能够与羟基铝离子结合, 而羟基铝离子的另一端可以与腐殖酸相结合, 从而使得腐殖酸吸附量小幅度增加<sup>[23]</sup>。由此可以得出, 添加硫酸铝改良剂浓度为 0.8%、玉米秸秆量为 5% 时, 盐碱土腐殖酸吸附性能最好。



$R_L$ <sup>[27-28]</sup>, 根据  $R_L$  的大小来判断吸附反应的难易程度。一般认为,  $R_L = 0$  表示吸附过程不可逆;  $0 < R_L < 1$  表示吸附容易进行;  $R_L = 1$  表示吸附过程呈现线性表达;  $R_L > 1$  表示吸附过程很难进行。

$R_L$  计算公式为:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (7)$$

式中:  $C_0$  为腐殖酸吸附前初始浓度 (mg/L);  $K_L$  为 Langmuir 常数。

从表 4 可以看出, 在不同初始浓度下, 添加玉米秸秆和硫酸铝改良剂的盐碱土腐殖酸吸附的  $RL$  值区间为 0.978 4~0.999 9, 均在 0~1 之间, 说明添加玉米秸秆和硫酸铝改良剂对盐碱土腐殖酸吸附反应容易进行。在 Freundlich 模型中,  $n$  值区间分别为 1.006~2.025, 1.086~1.836, 1.027~1.527, 1.076~1.478, 均大于 1, 说明添加秸秆和硫酸铝改良剂的盐碱土对腐殖酸吸附以物理过程为主, 即主要是靠范德华力或库仑力而发生吸附反应<sup>[29]</sup>。

表3 盐碱土吸附腐殖酸的等温吸附线参数

处理	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Y_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
$S_0 Al_0$	12.941	1.58E-7	0.9453	1.792	0.093	0.8562
$S_0 Al_{0.4}$	12.411	7.67E-8	0.9621	2.025	0.163	0.8373
$S_0 Al_{0.8}$	69.335	8.78E-6	0.9855	1.037	0.005	0.9829
$S_0 Al_{1.2}$	49.232	1.74E-6	0.9957	1.025	0.005	0.9875
$S_0 Al_{1.6}$	62.375	3.62E-6	0.9937	1.006	0.004	0.9893
$S_0 Al_{2.0}$	41.456	1.05E-6	0.9895	1.078	0.007	0.9765
$S_5 Al_0$	13.763	3.73E-6	0.9929	1.836	0.104	0.9355
$S_5 Al_{0.4}$	17.743	5.48E-6	0.9983	1.654	0.074	0.9571
$S_5 Al_{0.8}$	26.072	1.08E-6	0.9955	1.288	0.022	0.9669
$S_5 Al_{1.2}$	41.698	3.46E-6	0.9908	1.117	0.009	0.9805
$S_5 Al_{1.6}$	42.750	2.43E-6	0.9859	1.089	0.007	0.9755
$S_5 Al_{2.0}$	42.830	2.21E-6	0.9850	1.086	0.007	0.9741
$S_{10} Al_0$	16.189	1.14E-5	0.9846	1.527	0.039	0.9582
$S_{10} Al_{0.4}$	25.300	1.42E-6	0.9958	1.254	0.017	0.9709
$S_{10} Al_{0.8}$	40.498	4.47E-7	0.9962	1.027	0.005	0.9817
$S_{10} Al_{1.2}$	30.003	6.16E-7	0.9952	1.066	0.006	0.9802
$S_{10} Al_{1.6}$	36.321	4.31E-7	0.9902	1.109	0.009	0.9710
$S_{10} Al_{2.0}$	34.672	2.66E-7	0.9892	1.122	0.009	0.9663
$S_{15} Al_0$	21.358	6.21E-6	0.9985	1.478	0.043	0.9697
$S_{15} Al_{0.4}$	32.647	2.83E-6	0.9896	1.156	0.010	0.9761
$S_{15} Al_{0.8}$	32.403	3.54E-7	0.9900	1.134	0.010	0.9669
$S_{15} Al_{1.2}$	37.360	8.63E-7	0.9904	1.102	0.008	0.9743
$S_{15} Al_{1.6}$	38.366	7.12E-7	0.9914	1.084	0.007	0.9758
$S_{15} Al_{2.0}$	42.593	1.42E-6	0.9911	1.076	0.007	0.9794

表4  $R_L$  的参数值  $C_0$ 

单位:mg/L

处理	470.5 mg/L	625.6 mg/L	731.9 mg/L	903.1 mg/L	1275.6 mg/L	1704.3 mg/L	1929.7 mg/L
$S_0 Al_0$	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998	0.9997	0.9997	0.9996
$S_0 Al_{0.4}$	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998
$S_0 Al_{0.8}$	0.9995	0.9994	0.9936	0.9921	0.9889	0.9852	0.9833
$S_0 Al_{1.2}$	0.9995	0.9989	0.9987	0.9984	0.9977	0.9970	0.9966
$S_0 Al_{1.6}$	0.9983	0.9977	0.9973	0.9967	0.9954	0.9938	0.9930
$S_0 Al_{2.0}$	0.9995	0.9993	0.9992	0.9990	0.9986	0.9982	0.9979
$S_5 Al_0$	0.9982	0.9976	0.9972	0.9966	0.9952	0.9936	0.9928
$S_5 Al_{0.4}$	0.9974	0.9965	0.9960	0.9950	0.9930	0.9907	0.9895
$S_5 Al_{0.8}$	0.9994	0.9993	0.9992	0.9990	0.9986	0.9981	0.9979
$S_5 Al_{1.2}$	0.9983	0.9978	0.9974	0.9968	0.9956	0.9941	0.9933
$S_5 Al_{1.6}$	0.9989	0.9986	0.9983	0.9980	0.9971	0.9962	0.9999
$S_5 Al_{2.0}$	0.9946	0.9929	0.9983	0.9980	0.9971	0.9962	0.9999
$S_{10} Al_0$	0.9993	0.9991	0.9917	0.9898	0.9856	0.9809	0.9784
$S_{10} Al_{0.4}$	0.9997	0.9997	0.9998	0.9987	0.9981	0.9975	0.9972
$S_{10} Al_{0.8}$	0.9997	0.9996	0.9996	0.9995	0.9994	0.9992	0.9991
$S_{10} Al_{1.2}$	0.9997	0.9997	0.9995	0.9994	0.9992	0.9989	0.9988
$S_{10} Al_{1.6}$	0.9998	0.9998	0.9996	0.9996	0.9994	0.9992	0.9991
$S_{10} Al_{2.0}$	0.9997	0.9996	0.9998	0.9997	0.9996	0.9995	0.9994
$S_{15} Al_0$	0.9986	0.9996	0.9954	0.9944	0.9921	0.9895	0.9881
$S_{15} Al_{0.4}$	0.9998	0.9982	0.9979	0.9974	0.9964	0.9952	0.9945
$S_{15} Al_{0.8}$	0.9996	0.9997	0.9997	0.9996	0.9995	0.9993	0.9993
$S_{15} Al_{1.2}$	0.9996	0.9994	0.9993	0.9992	0.9989	0.9985	0.9993
$S_{15} Al_{1.6}$	0.9993	0.9995	0.9994	0.9993	0.9990	0.9987	0.9986
$S_{15} Al_{2.0}$	0.9993	0.9991	0.9989	0.9987	0.9981	0.9975	0.9972

### 3 结论

(1) 在盐碱土对腐殖酸吸附动力学中, 吸附在120 min时可以达到平衡, 在0~20 min时为快反应, 120 min之后为慢反应。用准二级动力学方程拟合吸附动力学效果最好,  $R^2$ 值最高(0.936)。

(2) 在等温吸附试验中, 盐碱土对腐殖酸的吸附随着腐殖酸初始浓度的增大, 吸附量也逐渐增多; 用Langmuir方程和Freundlich方程均可以进行较好地拟合。

(3) 在盐碱土对腐殖酸的吸附中, 可以看出添加硫酸铝改良剂0.8%时, 吸附量最大; 而玉米秸秆添加量大于5%时吸附量没有明显差异。所以, 添加玉米秸秆5%、硫酸铝改良剂0.8%条件下, 盐碱土的腐殖酸吸附性能好, 达到良好的固碳性能。

#### 参考文献:

- [1] 赵兰坡, 冯君, 王宇, 等. 松嫩平原盐碱地种稻开发的理论与技术问题[J]. 吉林农业大学学报, 2012, 34(3): 237-241.
- [2] 徐子棋, 许晓鸿. 松嫩平原苏打盐碱地成因、特点及治理措施研究进展[J]. 中国水土保持, 2018(2): 54-59.
- [3] Al-KarakiGhazi N, Al-Omoush M. Wheat response to phosphogypsum and mycorrhizal fungi in alkaline soil [J]. Journal of Plant Nutrition, 2002, 25(4): 873-883.
- [4] 殷厚民, 胡建, 王青青, 等. 松嫩平原西部盐碱土旱作改良研究进展与展望[J]. 土壤通报, 2017, 48(1): 236-242.
- [5] Wang S J, Chen Q, Li Y, et al. Research on saline-al-kali soil amelioration with FGD gypsum[J]. Resources, Conservation and Reclining, 2017, 121(6): 82-92.
- [6] 张聪, 慕平, 尚建明. 长期持续秸秆还田对土壤理化特性、酶活性和产量性状的影响[J]. 水土保持研究, 2018, 25(1): 92-98.
- [7] Eldor A P. The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2016, 98: 109-126.
- [8] 代文才, 高明, 兰木羚, 等. 不同作物秸秆在旱地和水田中的腐解特性及养分释放规律[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(2): 188-199.
- [9] Cristian U, Maria P S, Mauricio E, et al. Surfactant properties of humic acids extracted from volcanic soils and their applicability in mineral flotation processes[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 227(12): 117-123.
- [10] 李月芬, 杨有德, 赵兰坡, 等. 不同硫酸铝用量对苏打盐渍土磷素形态及吸附特性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 39(5): 1120-1125.
- [11] 王宇, 韩兴, 赵兰坡. 硫酸铝对苏打盐碱土的改良作用研究[J]. 水土保持学报, 2006, 20(4): 50-53.
- [12] 赵兰坡. 施用作物秸秆对土壤培肥作用[J]. 土壤通报, 1996, 27(2): 76-78.
- [13] Gizachew T G, Thomas K, Lars J M, et al. Short-term effects of loosening and incorporation of straw slurry into the upper subsoil on soil physical properties and crop yield[J]. Soil and Tillage Research, 2018, 184(12): 62-67.
- [14] 朱孟龙, 赵兰坡, 赵兴敏, 等. 稻草和硫酸铝添加对苏打盐碱土活性有机碳及有机无机复合体的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(4): 284-288.
- [15] 胡宁. 蒙脱石—羟基铝复合物对腐殖酸的吸附特征研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2014.
- [16] Davidson E A, Verchot L V, Cattanio J H, et al. Effect of soil water content on soil respiration in forests and cattle pastures of eastern Amazonia[J]. Biogeochemistry, 2000, 48: 53-69.
- [17] 陈全胜, 李凌浩, 韩兴国, 等. 水分对土壤呼吸的影响及机理[J]. 生态学报, 2003, 23(5): 972-978.
- [18] 吴景贵, 王明辉, 万忠梅, 等. 玉米秸秆腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 443-451.
- [19] 张夫道, Fokin A D. 作物秸秆碳在土壤中分解和转化规律的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1994(1): 27-38.
- [20] Feng X, Simpson A J, Simpson M J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36: 1553-1566.
- [21] 康露, 吴景贵, 张晋京, 等. 土壤及土壤矿物对类胡敏酸的吸附解吸及其影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(5): 1332-1340.
- [22] Arnarson T S, Keli R G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite[J]. Marine Chemistry, 2007, 7: 309-320.
- [23] 朱孟龙. 稻草及硫酸铝添加对苏打盐碱土有机质含量及其组成的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015.
- [24] Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(2): 249-275.
- [25] 邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对Pb<sup>2+</sup>的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1858-1867.
- [26] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2): 616-645.
- [27] Nguyen C, Do D D. The Dbinin-radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description[J]. Carbon, 2001, 39(9): 1327-1336.
- [28] Chen H, Dai G, Zhao J, et al. Removal of copper(II) ions by a biosorbent: Cinnamomum camphora leaves powder[J]. Journal of Hazardous Material, 2010, 177(1/3): 228-236.
- [29] 朱健, 吴庆定, 王平, 等. 经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4341-4348.