

土壤调理剂界面改性对黄灌区盐碱离子迁移特性的影响

陈翔宇^{1,2,3,4}, 魏江生¹, 马淑花^{2,3,4}, 王晓辉^{2,3,4}, 刘晨旭^{2,3,4}, 欧彦君^{2,3,4}

[1.内蒙古农业大学 草原与资源环境学院 内蒙古自治区土壤质量与养分资源重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010018; 2.中国科学院 绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所), 北京 100190; 3.中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190; 4.中国科学院 过程工程研究所 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190]

摘要: [目的] 通过调理剂进行亲水和疏水处理, 探究调理剂不同界面特性对黄灌区土壤水盐运移规律的影响, 揭示粉煤灰基土壤调理剂对盐碱地的改良机理, 为不同类型盐碱地改良提供科学参考。[方法] 以宁夏回族自治区苏打盐碱土为例, 设置土柱试验探究调理剂改性前后土壤中不同盐离子在空间上的运移规律。[结果] 添加未改性调理剂、亲水改性调理剂、疏水改性调理剂后, 表层脱盐率分别为 79.72%, 59.91% 和 84.79%, 远高于未加调理剂的 12.64%。较添加未改性调理剂组相比, 亲水性处理组含水量提高 6.59%, 全盐量提高了 47.13%; 疏水性处理组土壤含水量降低了 0.67%, 全盐量降低了 25.22%; pH 值分别从 10.5 降低至 8.08, 8.71; 表层 Na^+ 含量分别降低 10.39% 和 30.46%, K^+ 含量分别降低 10.22% 和 45.93%。[结论] 调理剂的界面特性可显著影响土壤中水盐运移。疏水处理更能提升调理剂对盐碱地的改良效果, 强化盐分随土壤水的下渗对盐碱地改良更为重要。

关键词: 盐碱地; 界面改性; 粉煤灰; 土壤调理剂; 水盐运移

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2023)06-0098-08

中图分类号: X53, S153.4

文献参数: 陈翔宇, 魏江生, 马淑花, 等. 土壤调理剂界面改性对黄灌区盐碱离子迁移特性的影响[J]. 水土保持通报, 2023, 43(6): 98-105. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2023.06.013; Chen Xiangyu, Wei Jiangsheng, Ma Shuhua, et al. Effect of soil conditioner interface modification on migration characteristics of saline-alkali ions in irrigation area of Yellow River [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2023, 43(6): 98-105.

Effect of Soil Conditioner Interface Modification on Migration Characteristics of Saline-Alkali Ions in Irrigation Area of Yellow River

Chen Xiangyu^{1,2,3,4}, Wei Jiangsheng¹, Ma Shuhua^{2,3,4}, Wang Xiaohui^{2,3,4}, Liu Chenxu^{2,3,4}, Ou Yanjun^{2,3,4}

(1. College of Grassland, Resources and Environment, Inner Mongolia Key Laboratory of

Soil Quality and Nutrient Resource, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot, Inner Mongolia

010018, China; 2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese

Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 4. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: [Objective] Through the treatment of hydrophilic and hydrophobic by the conditioner, the influence of different interface characteristics of the conditioner on the soil water and salt transport law was explored, and the improvement mechanism of fly ash-based soil conditioner on saline-alkali land was revealed in order to provide scientific reference for the improvement of different types of saline-alkali land in irrigation area of the Yellow River. [Methods] Taking sodic saline soil in Ningxi Hui Autonomous Region as a case study, the spatial transport patterns of different salt ions in the soil before and after modification with the soil conditioners were investigated by soil column experiments. [Results] After the addition of unmodified

收稿日期: 2023-05-21

修回日期: 2023-08-17

资助项目: 宁夏回族自治区重点研发计划项目“粉煤灰基土壤调理剂盐碱地改良技术开发与应用”(2021BEE02019); 北京市自然科学基金资助项目(2222079); 中国科学院绿色过程制造创新研究院自主部署项目(IAGM2022D06)

第一作者: 陈翔宇(1997—), 男(汉族), 内蒙古自治区乌兰察布市人, 硕士研究生, 研究方向为盐碱土壤改良。Email: 1091345404@qq.com。

通信作者: 马淑花(1970—), 女(汉族), 河北省秦皇岛市人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事工业固废资源化利用及土壤改良等方面的研究。Email: shma@ipe.ac.cn。

conditioner, hydrophilic-modified conditioner, and hydrophobic-modified conditioner, the surface desalination rates were 79.72%, 59.91%, and 84.79%, respectively, for a sodic saline soil far greater than the values obtained without conditioner added (12.64%). Compared with the unmodified conditioner treatment group, the water content of the hydrophilic treatment group was 6.59% greater, and the total salt amount was 47.13% greater. The water content of the hydrophobic treatment group was 0.67% less, and the total salt amount was 25.22% less. The pH values were reduced from 10.5 to 8.08 and 8.71, respectively. The surface Na^+ contents were reduced by 10.39% and 30.46%, and the K^+ contents were reduced by 10.22% and 45.93%, respectively. [Conclusion] The interface properties of soil conditioners significantly affected water and salt transport in the soil. The hydrophobic conditioner treatment was more effective in improving saline land, and increasing the infiltration of salts with soil water is more important for saline land improvement.

Keywords: saline-alkali land; interface modification; fly ash; soil conditioner; water salt transport

盐碱地是中国重要土地储备资源,其综合利用是一个战略问题。土壤盐渍化是土壤退化的一种形式。盐渍化会使土壤理化性质发生改变,结构遭到破坏,表层盐分累积,当土壤盐分含量超过 0.1% 时,开始对作物生长产生抑制作用,影响作物产量^[1],成为制约中国农业发展的重要因素。当前常用的盐碱地改良方法有物理法^[2]、化学法^[3]和生物法^[4]。如王丹等^[5]和赵名彦等^[6]分别采用施加微生物菌肥和铺沙压碱的方法对盐碱地进行改良,其操作较为复杂,耗费大量人力物力财力。而且存在着改良成本高、周期长、对重型盐碱地适应性差等系列问题。因此找寻一种更高效的新型改良方法尤为重要。近年来对粉煤灰改良盐碱地方面的研究逐渐增加。王蒙、徐冰、赵旭等人^[7-9]经田间试验证明粉煤灰能够有效改良盐碱地。中科院过程工程研究所等单位也使用粉煤灰基土壤调理剂进行盐碱地改良,取得了良好效果。粉煤灰是煤炭燃烧后的粉状残渣,是中国主要工业固体废弃物之一。据统计,粉煤灰每年产量高达 6.00×10^8 t^[10],但是其综合利用率较低,大量粉煤灰因无法消纳而堆存,亟需开发粉煤灰规模化利用新途径。研究人员基于粉煤灰主要成分与土壤成分非常接近,还有丰富的 K, Ca, Mg 等元素^[11],并且具有孔隙发达,比表面积大,反应活性高等特性,制备了粉煤灰基土壤调理剂。大田试验结果表明,盐碱土壤施加调理剂

后, pH 值、可溶性盐含量均明显下降,土壤质地也得到大幅改善,具有广阔的应用前景。但截至目前,除董少文等^[12]对改良前后土壤结构变化进行了初步探索,粉煤灰基调理剂对盐碱地改良机理尚未有深入细致的研究。土壤中水分运动是影响盐离子迁移的主要原因,在水分运动带动下,盐离子易发生表聚现象。为了探究调理剂对水分作用规律,本研究将调理剂采用不同改性方法进行亲疏水改性,以此改变调理剂的界面特性,考察调理剂界面特性对土壤水分的滞留能力的影响 T 和对盐碱离子迁移的作用规律,进一步揭示调理剂对盐碱地的改良机理,为不同类型盐碱地改良提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤样品于 2021 年 10 月采集自银川市近郊贺兰农牧场(东经 $106^{\circ} 34' 97''$ — $106^{\circ} 36' 99''$, 北纬 $38^{\circ} 55' 43''$ — $38^{\circ} 56' 45''$)。试验区为典型重度盐碱地,起垄后共分为 8 个田块,在每个田块中分别进行采样,采样使用五点取样法,采样深度 0—20 cm,混合均匀后密封带回实验室,风干后过 2 mm 筛。分析得知,土壤黏粒占 44.62%,粉粒占 53.83%,砂粒占 1.55%,属于粉砂质黏土^[13]。土壤 pH 值为 9.7, EC 值 2.7 mS/cm, 属盐渍化土壤,土壤各主要盐离子含量详见表 1。

表 1 盐碱土壤主要盐离子含量

Table 1 Main salt ion content of saline-alkali soil

盐离子	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl ⁻	SO_4^{2-}
含量	0.16	0.69	0.66	0.31	0	0.25	0.63	0.35

粉煤灰成分如表 2 所示,其主要成分有 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 。首先根据文献^[14]所述方法制备 1 kg 的粉煤灰基土壤调理剂;然后分别使用硫酸和硅烷偶联剂对调理剂进行亲水性和疏水性改性处理。处理

条件:改性温度均为室温,硫酸浓度 1.5 mol/L,体积比 5 : 1,时间 2 h;硅烷偶联剂浓度 10%,体积比 1 : 5,时间 12 h。

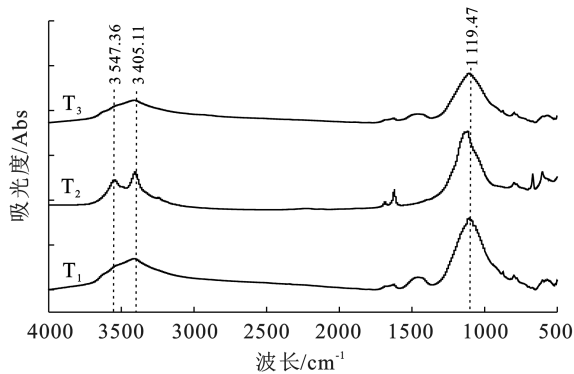
图 1 为改性前后调理剂的红外光谱图,主要特征

峰 $3\ 547.36$ 和 $3\ 405.11\ \text{cm}^{-1}$ 处,是由 $-\text{OH}$ 的伸缩振动形成引起,结果表明经硫酸改性后调理剂较未改性调理剂中的 $-\text{OH}$ 含量明显增加;经过硅烷偶联剂处理后的调理剂,在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰有明显的减弱和宽化的现象,说明硅烷偶联剂与调理剂发生了键合作用^[15],而在 $3\ 547.36$ 和 $3\ 405.11\ \text{cm}^{-1}$ 处未见 $-\text{OH}$ 的伸缩振动特征峰。

表 2 粉煤灰的主要成分

Table 2 Main compositions of fly ash %

项目	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO
含量	40.20	29.11	12.89	7.44	0.68



注: T_1 为未改性调理剂; T_2 为硫酸改性调理剂; T_3 为硅烷偶联剂改性调理剂。下同。

图 1 调理剂红外光谱图

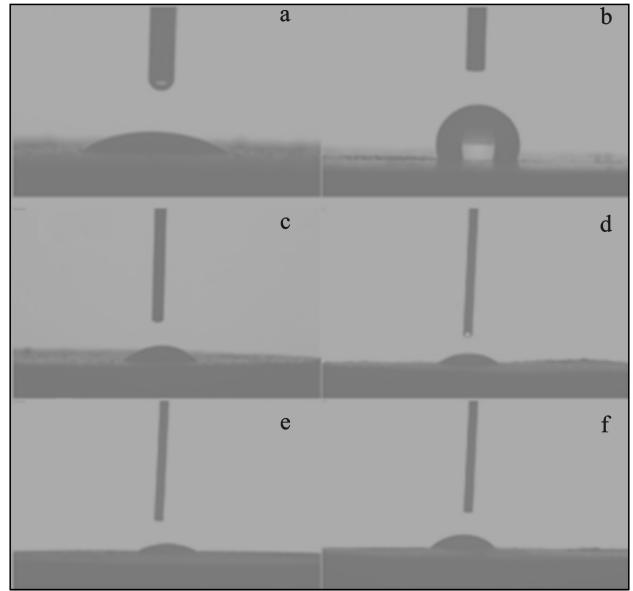
Fig.1 FTIR of modified fly ash based conditioner

对两种改性后的调理剂进行接触角测试,结果显示,硫酸改性调理剂接触角为 27.22° (图 2a),表现为亲水性,以 5% 添加比例加入土壤后,土壤接触角由原来的 42.09° (图 2c) 减少到 34.54° (图 2e),亲水性增强,这便于土壤中盐碱离子的溶解;硅烷偶联剂改性后的调理剂接触角为 108.36° (图 2b),表现为疏水性,以 5% 添加比例加入土壤后削弱了土壤的亲水性能,土壤接触角由原来的 42.09° (图 2c) 增加到 51.50° (图 2f),土壤亲水性减弱,这可提升土壤水的下渗速率,便于土壤中盐碱离子的脱除。

1.2 研究方法

1.2.1 土柱模拟试验 本研究搭建如图 3 所示的高 40 cm,内径为 10 cm 的土柱开展试验。设置未添加调理剂(CK)、添加未改性调理剂(T_1)、添加硫酸改性调理剂(T_2)、添加硅烷偶联剂改性调理剂(T_3)4 个处理。调理剂均按照 5% 添加量与土壤混合均匀。在距离土柱表层 0—20 cm 装填添加 5% 土壤调理剂的土壤,20—40 cm 装填供试土壤。根据土壤容重为 $1.44\ \text{g}/\text{cm}^3$,分层等量地将土壤装入土柱。从土柱上方一次性加入 950 ml 高纯水(模拟常规土壤 30% 的

含水量),充分润湿土壤;并在第 7 天分别在土柱自上而下 3 cm,6 cm,9 cm,15 cm,25 cm 处采集土壤样品,每个采样点取 3 个重复样,部分鲜土样用于测定含水量,剩余部分土样风干后测试土壤 pH 值、全盐量和主要盐基离子含量。



注:a 为硫酸改性调理剂;b 为硅烷偶联剂改性调理剂;c 为原始土壤(CK);d 为添加未改性调理剂土壤(T_1);e 为添加硫酸改性调理剂土壤(T_2);f 为添加硅烷偶联剂改性调理剂土壤(T_3)。

图 2 改性前后调理剂和土壤接触角测试

Fig.2 Soil contact angle test of modified fly ashes before and after modification

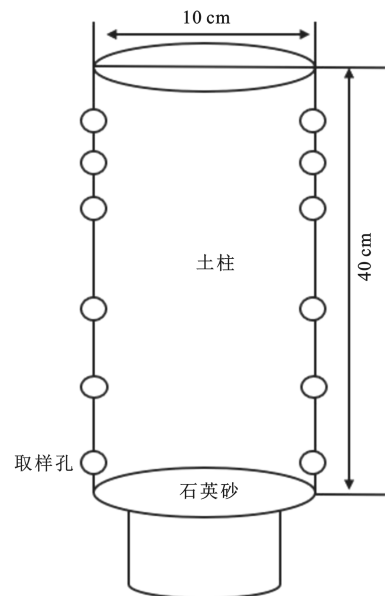


图 3 土柱示意图

Fig.3 Schematic diagram of soil column

1.2.2 改性调理剂性能测试

(1) 傅里叶红外光谱测试。取调理剂样品 0.1 与 4.0 g 溴化钾研磨混合均匀,在 2 kPa 下压制成薄片,

采用傅里叶红外光谱仪(NICOLETiS50,美国 Thermo公司)进行测试,测试波长 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 接触角测试。取 20 g 调理剂样品放入模具中,在 15 MPa 压力下压 15 min 制成片,把制好的片放在接触角测定仪(K100 全自动表界面张力测试仪/接触角测定仪,德国 Kruss 公司)测试台上,在微量进样器中抽入去离子水,把进样器固定在仪器自动注液仪上,自动注样 $2\ \mu\text{l}$,使用高速摄像头进行拍照记录。

(3) SEM 微观形貌测试。利用热场发射扫描电子显微镜(JSM-7610F 型,日本电子公司)进行测试,将调理剂样品利用双面导电胶将样品固定后进行喷金(增加样品导电性),喷金结束后将样品放入仪器中进行测试,加速电压 5 kV 左右,探针电流 SEI 7~8。

1.2.3 土壤性质测试方法

(1) 土壤含水量。采用烘干法测试土壤含水量:刚取出的土壤装入带盖铝盒中进行称重,精确到 0.01 g,揭开盒盖,放在铝盒底下后放入烘箱(DHG-9140A 型,上海一恒科学仪器有限公司),在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h,取出盖好冷却至室温后称重,计算公式为:

$$\text{含水量}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为烘干空铝盒的质量(g); m_1 为烘干前铝盒和土壤的质量(g); m_2 为烘干后铝盒和土壤的质量(g)。

(2) 土壤 pH 值。采用电位法测定,将风干后土壤过 2 mm 筛,称取 10.00 g 于烧杯中,加入去离子水 50 ml,充分搅拌后过滤取上清液利用 pH 计(FE28-Standard 型,上海子期试验设备有限公司)测量土壤 pH 值。

(3) 土壤全盐量。采用残渣烘干法测定,按土水比 1:5 配置土壤浸提液,取 20 ml 置于 100 ml 已知质量的蒸发皿内,水浴蒸干,反复滴加 150 g/L H_2O_2 ,使有机质完全氧化,待残渣全为白色时,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 1~2 h,冷却后称重,计算公式为:

$$\text{土壤全盐量}(\text{g}/\text{kg}) = \frac{m_1}{m_2} \times 1\ 000 \quad (2)$$

式中: m_1 为烘干残渣质量(g); m_2 为烘干土样质量(g)。

(4) 土壤淋洗脱盐率。将公式(2)得出的初始土壤全盐量与改良后土壤全盐量代入公式(3)中进行计算。

脱盐率(%) =

$$\frac{\text{土壤盐分初始值} - \text{土壤盐分终值}}{\text{土壤盐分初始值}} \times 100\% \quad (3)$$

(5) 土壤 K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} 含量测定。称取 1.00 g 土壤样品于烧杯中,加入 50 ml 水,搅拌

3 min,再静置 30 min,过滤,滤液中加入 1 ml 浓硫酸使滤液呈弱酸性,然后取 10 ml 滤液移至 100 ml 容量瓶中,定容后使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)(Optima 5300DV,美国 Thermo Scientific 公司)进行测试。

(6) 土壤 HCO_3^- , CO_3^{2-} 含量测定。 HCO_3^- , CO_3^{2-} 采用文献所述的双指示剂中和滴定法测定^[16]。

1.2.4 数据处理 采用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 22.0 进行数据统计分析,使用 Canoco 5 软件进行主成分分析(Principal component analysis, PCA)。

2 结果与分析

2.1 表层土壤 pH 值的变化

由表 3 所示,与 CK 组相比, T_1 , T_2 组表层土壤 pH 值显著性降低($p < 0.05$),其中 T_2 组下降幅度最大,从 8.76 降到 8.08,这是由于 T_2 组的调理剂经过硫酸处理后,其中的铝硅酸盐生成了大量的羟基酸性官能团,遇水后可释放 H^+ ,促使 pH 值大幅降低。除此之外,调理剂中有丰富的、活性高的 Al_2O_3 , SiO_2 , 施加土壤后会形成新的铝硅酸盐,与土壤盐分形成铝硅酸—铝硅酸盐缓冲系统,可有效调节土壤酸碱度^[17]。 T_3 组的 pH 值也发生了降低的趋势,但下降有限。

表 3 不同条件下 0—15 cm 土壤 pH 值变化

Table 3 Changes of pH value in 0—15 cm soil under different conditions

取样深度/cm	pH 值			
	CK	T_1	T_2	T_3
3	8.76	8.41	8.08	8.71
6	9.08	8.26	7.81	8.22
9	8.73	8.22	7.73	8.35
15	8.58	8.89	8.24	8.73

2.2 土壤含水量的变化

经不同处理的含水量变化如图 4 所示。与 CK 比较,添加不同改性方法的调理剂后表层土壤含水量均显著性提高($p < 0.05$)。其中 T_2 组的调理剂经过酸改性后,土壤保水性得到改善,并且土壤表面的亲水性基团增强了持水能力,可有效减少表层径流^[18],土壤含水量大幅增加。 T_3 组的调理剂经过硅烷偶联剂处理后,调理剂的疏水性增强,加入土壤后,削弱了土壤原有的亲水性,水分向下入渗速度加快,在土层滞留较少。因此添加 T_3 组的调理剂后含水量低于 T_1 和 T_2 组。

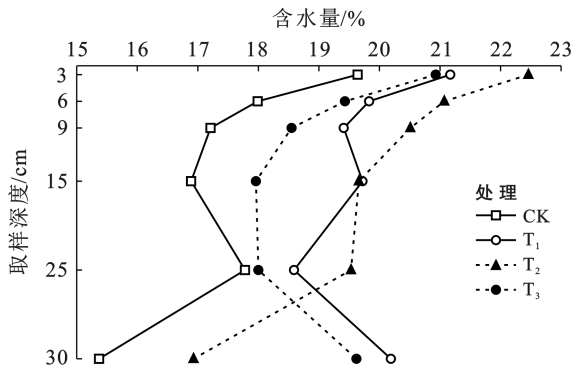


图 4 不同处理下各土层含水量变化

Fig.4 Changes of water content in each soil layer under different treatments

2.3 土壤全盐量的变化

土壤改良后全盐量变化如图 5 所示。CK, T₁, T₂ 和 T₃ 组表层 3 cm 土壤全盐量分别为 2.17, 0.44, 0.87 和 0.33 g/kg。不同处理 6—9 cm 土壤全盐量与 3 cm 处采集土壤样品结果相近, 表明加入不同处理的调理剂均可以脱除绝大多数盐分。经过模拟淋洗后, 各处理表层脱盐效率为 12.64%, 79.72%, 59.91% 和 84.79%, 说明这 3 种调理剂均有助于提升土壤淋洗脱盐速率。此外, T₂ 组的调理剂经过硫酸改性后, 亲水性增强, 表面亲水性基团对水分有更强的滞留能力, 导致水分运动减慢, 盐分残留较多, 所以比 T₁ 组盐分含量高; T₃ 组调理剂经过硅烷偶联剂改性后, 颗粒表面引入了许多硅烷基团, 形成一层疏水膜^[19], 减弱了对水分的滞留能力, 加快水分向下运动, 导致盐分含量较少。

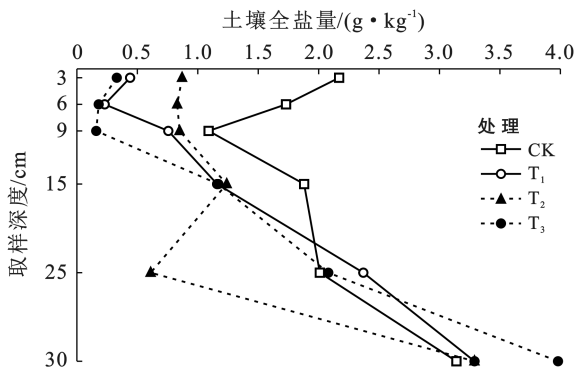


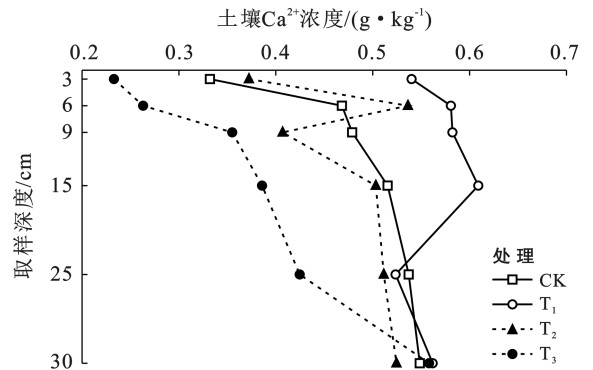
图 5 不同处理下各土层全盐量变化

Fig.5 Changes of total salt content in each soil layer under different treatments

2.4 Ca²⁺ 含量的变化

Ca²⁺ 在土壤团粒结构形成过程中起到重要的桥梁作用, 与有机质共同作用可以促进土壤团粒结构的形成, 但含量过多会形成钙基盐分, 危害作物正常生

长。由图 6 可知, 土壤经过淋溶和水分再分布后, T₃ 组表层土壤 Ca²⁺ 含量显著低于 CK 组 ($p < 0.05$), 而 T₁, T₂ 组含量高于 CK。这是由于调理剂中含有部分水溶性 Ca²⁺, 直接加入土壤后会导致土壤中 Ca²⁺ 含量增加, 如图 6 中 T₁ 曲线所示。虽然部分 Ca²⁺ 可以置换土壤胶体上的代换性 Na⁺, 吸附在土壤胶体表面, 但大部分 Ca²⁺ 仍然呈水溶性状态, 所以 T₁ 组 Ca²⁺ 含量高于 CK 土壤 Ca²⁺ 含量。T₂ 组调理剂由于经过了硫酸改性, 在改性过程中部分 Ca²⁺ 已经溶解, 因此改性后调理剂 Ca²⁺ 含量相比 T₁ 组有所降低, 但相比 CK 组 Ca²⁺ 含量仍处于较高的值。而 T₃ 组由于进行疏水性处理, 调理剂表层覆有硅烷偶联剂的分子层, 水溶性 Ca²⁺ 较难溶解于土壤溶液中, 并且土壤亲水性减弱, 土壤中原有 Ca²⁺ 淋溶速率因此加快, 所以土壤中水溶性 Ca²⁺ 含量较低。

图 6 不同处理下各土层 Ca²⁺ 含量变化Fig.6 Changes of Ca²⁺ contents in each soil layer under different treatments

2.5 Na⁺ 含量的变化

Na⁺ 是造成土壤发生盐碱化的主要原因, Na⁺ 在土壤中移动活性较大, 极容易向表层聚集, 置换土壤胶体上吸附的高价离子, 破坏团粒结构, 造成土壤板结, 通气透水性能减弱^[20], 影响正常耕作, 是盐碱化土壤改良中重点关注的离子。图 7 结果显示, CK 组表层 Na⁺ 含量最多, 表层聚积现象最为突出。随土层深度的增加, T₁, T₂, T₃ 组中各土层的 Na⁺ 含量较 CK 处理均呈现减少的趋势, 且未发现离子表层聚积现象, 表明添加调理剂显著提升了盐分向下淋洗的效果, 且 T₃ 组脱盐效果显著高于其他组 ($p < 0.05$), 其次是 T₂, T₁ 组。可能原因是疏水处理的调理剂表层形成的高分子疏水膜减弱了对水的吸附能力, 调理剂加入土壤后可减弱土壤的亲水性, 加快了水分向下淋溶速率, 可溶性盐分随着水分向下淋溶的量也随之加大, 因此土壤脱盐效果最好。相比 T₃ 组, T₂ 组调理

剂添加后提升了土壤的亲水性,使土壤含水量较高(图4),导致盐分随水滞留在土壤中,向下淋溶的量有所减少;但相比 T_1 组,亲水改性的调理剂含有更多 Fe^{3+} , Al^{3+} , 加入土壤后使阳离子凝聚作用加强,易与 Na^+ 发生交换作用,使土壤中 Na^+ 含量减少^[21]。

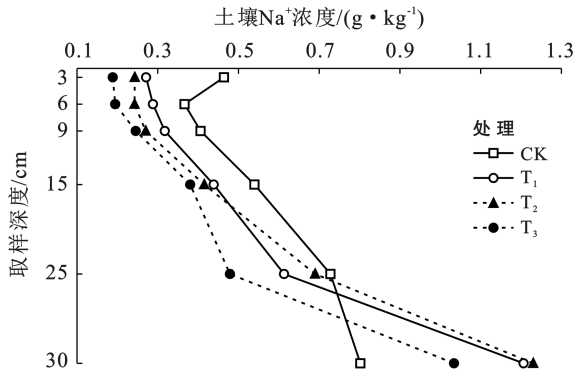


图7 不同处理下各土层 Na^+ 变化

Fig.7 Changes of Na^+ contents in each soil layer under different treatments

2.6 Mg^{2+} , K^+ 含量的变化

Mg^{2+} , K^+ 属于常规土壤阳离子,其含量高低也会对土壤盐碱造成一定的影响。 Mg^{2+} 主要来源于土

壤中,在土壤中除水溶态以外还有一部分为可交换态,受降雨淋溶和 pH 值的影响极大^[22]。由前文可知,CK 组 0—15 cm 土层的 pH 值普遍高于 T_1 , T_2 和 T_3 组,在 8.58~9.08 之间。这个条件下, Mg^{2+} 多为难溶形态,所以在 9 cm 以下水溶态 Mg^{2+} 含量最低,而在 0—9 cm 由于蒸发导致的表层聚积, Mg^{2+} 又逐渐增高。 T_1 和 T_3 组呈相似变化规律,与 CK 组不同的是, Mg^{2+} 表层聚积现象明显减弱,且由于调理剂的施加,土壤孔隙增加,土壤持水能力增强,溶解态 Mg^{2+} 含量随之增加。 T_2 组则与其他组变化规律不同。硫酸改性调理剂的施加,土壤 pH 值降至 8 左右。在此条件下, Mg^{2+} 大部分为易溶形态,加水淋溶后随水分逐渐下移,大部分 Mg^{2+} 聚积在 15 cm 处及以下土层,其含量比原盐碱土 Mg^{2+} 含量(0.31 g/kg) 还高(如图 8 所示)。 K^+ 在土壤表层含量均较深层含量低,表明 K^+ 易于水洗排出。而施加调理剂的处理组水溶性 K^+ 在土壤表层中较 CK 组含量均有所较少,表明土壤改良后,盐分排出效果更好。 T_3 组相比其他各组,效果最佳,这是由于 T_3 组的疏水性使得土壤胶体对 K^+ 的吸附作用减弱^[23],加快了 K^+ 向下迁移速度。

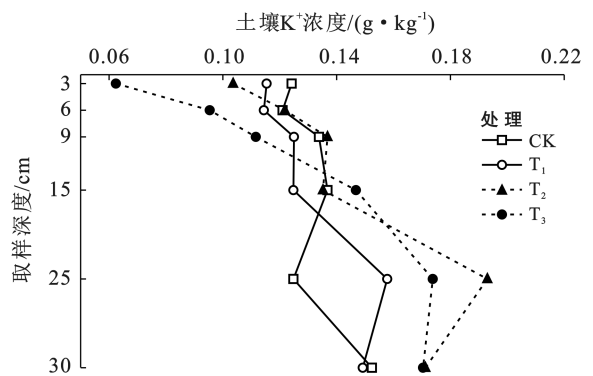
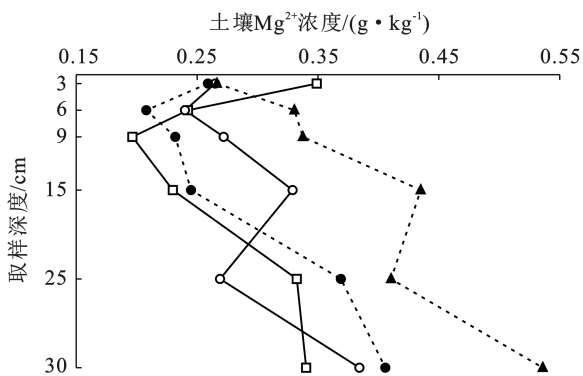


图8 不同处理下各土层 Mg^{2+} , K^+ 含量变化

Fig.8 Changes of Mg^{2+} and K^+ contents in each soil layer under different treatments

2.7 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子含量的变化

研究中发现,土壤中 CO_3^{2-} 含量很低无法检出,表明土壤中水溶性二氧化碳主要以碳酸氢根形式存在。 HCO_3^- 是造成土壤碱性的一个主要原因。如图 9 所示,不同处理下 HCO_3^- 含量与其他离子含量相比呈现不同的趋势, T_2 组中 HCO_3^- 含量显著低于其他 3 个处理。这是由于调理剂经过硫酸改性后,激发大量活性 Ca^{2+} , 其与土壤中 HCO_3^- 离子易结合成 $CaCO_3$, 并释放 H^+ , 从而大幅降低土壤 pH 值。相反,CK 组由于盐碱土壤致密,盐分下渗量小,毛管水上升速率大,尽管试验开始时有少量水分由表层淋

入,降低了表层土壤盐分,但大部分仍然截留在了 10 cm 土层。10 cm 土层之下 HCO_3^- 含量变化规律是 HCO_3^- 由土壤深层向表层聚集的具体、直观表现。

2.8 各处理调理剂改良效果评价

为进一步阐明调理剂对土壤改良效果,对不同处理土壤中主要的 4 种可溶性阳离子、电导率、全盐量、含水量、 HCO_3^- 离子、pH 值进行主成分分析(principal component analysis, PCA)。如图 10 所示,二维方差分析解释了总方差 72.25%。第一个标准轴解释了 CK, T_1 , T_2 , T_3 这 4 种处理形成的试验组引起的 50.34% 变量,并且与 Ca^{2+} 呈极大的正相关;第 2 个标

准轴代表了 21.91% 的方差,同时,全盐量、含水量在各处理均有较大贡献值。pH 值与 Na^+ 呈正相关关系,说明 pH 值变化趋势和 Na^+ 的变化具有一致性,表明这 3 种处理的调理剂均可有效降低土壤 pH 值。

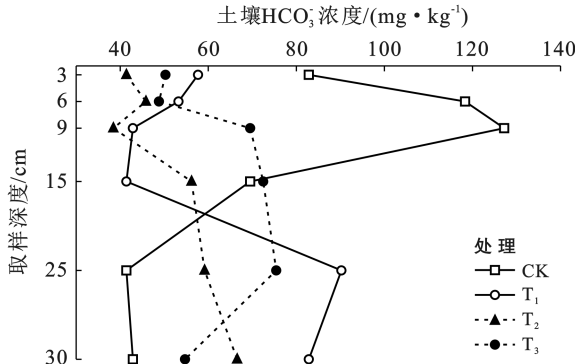


图 9 不同处理下各土层 HCO_3^- 含量变化
Fig.9 Changes of HCO_3^- content in each soil layer under different treatments

T_1, T_2, T_3 处理在 PCA1 水平上均与 CK 组有显著性差异(表 4), T_3 处理显著性明显比其他处理显著性更明显。对于表层 3, 6 和 9 cm 的土壤, T_1, T_2, T_3 处理与 CK 进行配对样本的差异性检验, 在 3 cm 处,

加入不同处理调理剂后, Ca^{2+} 含量、含水量、 HCO_3^- 含量有显著性差异。在 6 和 9 cm 处, $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$ 含量, 含水量, HCO_3^- 含量, pH 值有显著性差异; 并且 T_3 与 CK, T_1, T_2 比较, 差异性最显著, 这是由于 T_3 处理中硅烷偶联剂改性的调理剂, 减弱了土壤的亲水性, 有效降低土壤的黏度, 疏松土壤, 提高土壤渗水速率, 加大了表层脱盐效率, 达到了快速改良盐碱地的目的。

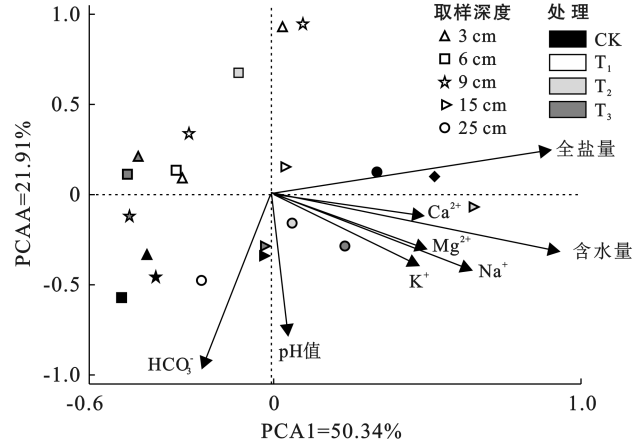


图 10 土壤致碱因子 PCA 分析

Fig.10 PCA analysis of soil salinization factor

表 4 不同处理调理剂对表层土壤性质的差异性检验

Table 4 Difference test of surface soil properties with different fly ash-based conditioners

取样深度/cm	配对处理	Ca^{2+} 含量	Na^+ 含量	K^+ 含量	Mg^{2+} 含量	含水量	全盐量	HCO_3^- 含量	pH 值	
3	CK	T_1	-0.019 4*	0.208 3*	0.007 5	0.034 0	-0.021 4*	-0.340 0*	0.024 0*	0.325 0*
		T_2	-0.003 0	0.218 1*	0.020 0	0.057 3*	-0.033 2*	-2.600 0*	0.041 4*	0.615 0*
		T_3	0.117 2*	0.271 9*	0.047 7*	0.035 5	-0.015 8*	0.175 0	0.044 2*	0.045 0
	T_1	T_2	0.191 9*	0.009 8	0.012 5	0.023 3	-0.011 8	-2.260 0*	0.017 3*	0.290 0*
		T_3	0.312 1*	0.063 6*	0.040 2*	0.001 5	0.005 7	0.515 0*	0.020 1*	-0.280 0*
		T_2	T_3	0.120 2*	0.053 8*	0.027 7*	-0.021 8	0.017 4*	2.775 0*	0.028 0
6	CK	T_1	-0.067 1	0.112 2*	0.027 6	-0.007 4	-0.039 5*	-0.530 0*	0.039 0*	0.715 0*
		T_2	-0.004 9	0.149 5*	0.015 4	-0.017 1	-0.058 7*	-1.410 0*	0.049 3*	1.115 0*
		T_3	0.230 9*	0.206 5*	0.019 1	0.008 5	-0.045 95*	0.070 0	0.052 3*	0.815 0*
	T_1	T_2	0.062 2	0.037 3	-0.012 2	-0.009 7	-0.191 5*	-0.880 0*	0.010 3	0.400 0*
		T_3	0.298 0*	0.094 3*	-0.008 5	0.015 9	-0.006 4	0.600 0*	0.013 3	0.100 0
		T_2	T_3	0.235 8*	0.057 0	0.003 7	0.025 6	0.012 8	1.480 0*	0.002 9
9	CK	T_1	-0.078 9	0.089 3*	0.015 6	-0.023 9	-0.054 9*	-0.050 5	0.049 9*	0.585 0*
		T_2	0.042 3	0.133 7*	0.009 5	-0.033 1	-0.044 7*	-3.160 5*	0.051 0*	0.980 0*
		T_3	0.144 7*	0.118 9*	0.004 6	-0.024 5	-0.037 4*	0.599 5*	0.042 6*	0.390 0*
	T_1	T_2	0.121 2*	0.044 5	-0.006 1	-0.009 2	0.010 2*	-3.110 0*	0.001 0	0.395 0*
		T_3	0.223 6*	0.029 6	-0.011 0	-0.000 6	0.017 5*	0.650 0*	-0.072 8	-0.195 0*
		T_2	T_3	0.102 4	-0.014 9	-0.004 9	0.008 6	0.007 4	3.760 0*	-0.008 3

注: * 表示在 $p < 0.05$ 水平上差异显著。

3 讨论

本研究通过将不同改性方法制备的调理剂应用

于盐碱土壤中, 并对改良前后土壤性质进行分析。研究发现, 不管对调理剂进行亲水或疏水改性, 添加调理剂后, 相比未添加调理剂, 土壤的各项性能指标均

有显著提升,但不同方法改性后土壤各项指标提升各有侧重。经过硫酸处理的调理剂的添加对土壤 pH 值的调节具有更为显著的作用,这可能是由于其中的铝硅酸盐生成了大量的羟基酸性官能团,遇水后释放 H^+ , 导致 pH 值大幅降低。此外,氢氧化铁胶体在吸附和解吸的过程中,会对环境的 pH 值产生影响^[24], 而调理剂中含有丰富的 Fe 元素,与土壤中 OH^- 反应生成 $Fe(OH)_3$ 胶体,产生类似效应,也会导致土壤 pH 值的降低。其次,经过酸改性后的调理剂的添加对提高表层土壤的含水量更有效。酸改性后调理剂中的毛管孔隙和较大的比表面积赋予其良好的保水持水能力^[25]。因为酸改性后可激发大量活性的高价金属离子,改善土壤物理结构,促进土壤团聚体的形成,进而增强土壤的保水性。但与此同时,由于酸改性过程中溶解了大量的金属离子,土壤脱盐效果不及疏水改性效果。与之相对应的,疏水改性由于减弱了土壤的亲水性,一定范围内减弱了土壤对水的滞留能力,加快了水分向下入渗速度,降低了土壤的含水量,但可加快土壤盐分向下淋溶的速率,脱盐率可达 84.79%,因此更能降低土壤的总盐量。可见,通过对调理剂进行改性处理,调控调理剂的亲疏水性,可调控土壤水盐运移速率,进而达到增强改良效果的作用。

4 结论

(1) 调理剂及亲疏水改性调理剂均能加快盐碱脱除,达到盐碱地改良的目的,其中疏水改性的调理剂对宁夏盐碱土改良效果更佳。

(2) 亲水改性的调理剂,可以更有效降低土壤 pH 值,但减弱了土壤淋溶作用,导致洗盐脱盐效果低于疏水改性处理组和未处理组的改良效果。但较高亲水性的土壤使土壤保水性更强,可抑制水分向上迁移速率;疏水改性的调理剂因削弱了土壤的亲水性能,使盐分随水向下淋洗效果显著高于对照组和亲水改性的调理剂。

(3) 调理剂经亲疏水处理后,pH 值分别从原始盐碱土的 10.5 下降为 8.7,8.1;与原始盐碱土相比,盐含量分别降低 59.9%和 84.8%,表层 Na^+ 含量分别降低 47.8%和 60.9%, K^+ 含量分别降低 16.67%和 50.0%, Mg^{2+} 含量分别降低 23.6%和 25.7%。

(4) 调理剂亲水改性有助于提高土壤保水能力,增强土壤吸水性,因此可以更有效改良苏打盐碱土、硫酸盐碱土等土壤 pH 值较高、可溶盐含量较低、地下水为淡水的盐碱地类型。

针对不同的气候或土壤条件可以通过科学合理地控制调理剂的亲疏水性,来实现对盐碱地的高效改良。

[参 考 文 献]

- [1] Arora S, Rao G G, Bio-amelioration of salt-affected soils through halophyte plant species [J]. Bioremediation of Salt Affected Soils: An Indian Perspective, 2017:71-85.
- [2] 董合忠,辛承松,李维江,等.山东滨海盐渍棉田盐分和养分特征及对棉花出苗的影响[J].棉花学报,2009,21(4):290-295.
- [3] 韩剑宏,李艳伟,张连科,等.生物炭和脱硫石膏对盐碱土壤基本理化性质及玉米生长的影响[J].环境工程学报,2017,11(9):5291-5297.
- [4] 姜焕焕,李嘉钦,陈刚,等.解磷微生物及其在盐碱土中的应用研究进展[J].土壤,2021,53(6):1125-1131.
- [5] 王丹,赵亚光,马蕊,等.微生物菌肥对盐碱地枸杞土壤改良及细菌群落的影响[J].农业生物技术学报,2020,28(8):1499-1510.
- [6] 赵名彦,丁国栋,郑洪彬,等.覆盖对滨海盐碱土水盐运动及对刺槐生长影响的研究[J].土壤通报,2009,40(4):751-755.
- [7] 王蒙.神东矿区脱硫石膏和粉煤灰改良盐碱地的配比模式研究[D].内蒙古 呼和浩特:内蒙古农业大学,2021.
- [8] 徐冰,于健,李泽坤,等. SAP, PAM 与粉煤灰复配对盐碱地土壤水盐变化及向日葵光合特性的影响[J].灌溉排水学报,2017,36(S2):166-170.
- [9] 赵旭,彭培好,李景吉.盐碱地土壤改良试验研究:以粉煤灰和煤矸石改良盐碱土为例[J].河南师范大学学报(自然科学版),2011,39(4):70-74.
- [10] 培峰.电厂粉煤灰高值化利用现状与最新进展[J].中国资源综合利用,2020,38(11):100-104.
- [11] 侯迎迎,王祖伟.粉煤灰在土壤改良和污染治理中的研究进展[J].资源节约与环保,2014,36(10):142-143.
- [12] 董少文,马淑花,初荣,等.粉煤灰基土壤调理剂作用下盐碱土壤微观结构变化规律[J].过程工程学报,2022,22(3):357-365.
- [13] 吴克宁,赵瑞.土壤质地分类及其在我国应用探讨[J].土壤学报,2019,56(1):227-241.
- [14] 马淑花,何广礼,王晓辉,等.一种土壤调理剂及其制备方法与应用[P].北京:CN114790393 A,2022.
- [15] 王宝玉,张苏明,兰玉顺,等.KH-570 表面改性超细 SiO_2 的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2010,37(5):30-34.
- [16] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3 版.北京:中国农业出版社,2000.
- [17] 王楠,赵兰坡,周彦明,等.玉米(超)高产与普通生产田土壤酸碱缓冲作用的研究[J].吉林农业科学,2009,34(2):24-27,29.
- [18] 王小芳.斥水性土壤中水分运动规律的数值模拟[D].陕西 杨凌:西北农林科技大学,2019.
- [19] 王秋玲,施凡欣,刘志鹏,等.土壤斥水性影响土壤水分运动研究进展[J].农业工程学报,2017,33(24):96-103.

- [15] 乔玮,毕少杰,尹冬敏,等.鸡粪中高温厌氧甲烷发酵产气潜能与动力学特性[J].中国环境科学,2018,38(1):234-243.
- [16] Li Huilin, Han Yong, Cai Zucong. Nitrogen mineralization in paddy soils of the Taihu Region of China under anaerobic conditions: Dynamics and model fitting [J]. *Geoderma*, 2003,115(3/4):161-175.
- [17] Benbi D K, Richter J. A critical review of some approaches to modelling nitrogen mineralization [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002,35(3):168-183.
- [18] Bonde T A, Rosswall T. Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987,51(6):1508-1514.
- [19] Heumann S, Böttcher J, Springob G. N mineralization parameters of sandy arable soils [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2002,165(4):441-450.
- [20] 牛金璨,张丽娜,张亚美,等.钾钠离子添加对土壤团聚体和有机碳矿化的影响[J].植物营养与肥料学报,2022,28(5):786-797.
- [21] 苏王娟,李勇,石辉,等.温度和水分对长沙市丘陵马尾松林红壤 N₂O 排放的影响:一个室内培养试验[J].林业科学,2013,49(3):152-158.
- [22] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.
- [23] 王连峰,蔡祖聪.水分和温度对旱地红壤硝化活力和反硝化活力的影响[J].土壤,2004,36(5):543-546,560.
- [24] Highton M P, Bakken L R, Dörsch P, et al. Soil N₂O emission potential falls along a denitrification phenotype gradient linked to differences in microbiome, rainfall and carbon availability [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020,150:108004.
- [25] Bonetti G, Limpert K E, Brodersen K E, et al. The combined effect of short-term hydrological and N-fertilization manipulation of wetlands on CO₂, CH₄, and N₂O emissions [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 294:118637.
- [26] Liu Yu, Cong Rihuan, Liao Shipeng, et al. Rapid soil rewetting promotes limited N₂O emissions and suppresses NH₃ volatilization under urea addition [J]. *Environmental Research*, 2022,212:113402.
- [27] 刘俊民,郭瑞.关中平原降水特征分析[J].人民黄河,2008,30(5):22-24.
- [28] 蔡新玲,叶殿秀,孙娴,等.1961—2011年陕西省汛期短时降水变化特征[J].高原气象,2014,33(6):1618-1626.
- [29] Lang Man, Cai Zucong, Mary B, et al. Land-use type and temperature affect gross nitrogen transformation rates in Chinese and Canadian soils [J]. *Plant and Soil*, 2010,334:377-389.
- [30] 夏品华,喻理飞,曹海鹏,等.贵州草海人工湿地系统硝化—反硝化作用研究[J].生态环境学报,2015,24(12):2045-2049.
- [31] Stevens R J, Laughlin R J, Burns L C, et al. Measuring the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997,29(2):139-151.
- [32] Zhu Xia, Burger M, Doane T A, et al. Ammonia oxidation pathways and nitrifier denitrification are significant sources of N₂O and NO under low oxygen availability [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013,110(16):6328-6333.
- [33] Kool D M, Dolfin J, Wrage N, et al. Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011,43(1):174-178.

(上接第 105 页)

- [20] 肖国举,罗成科,张峰举,等.燃煤电厂脱硫石膏改良碱化土壤的施用量[J].环境科学研究,2010,23(6):762-767.
- [21] 程镜润,陈小华,刘振鸿,等.脱硫石膏改良滨海盐碱土的脱盐过程与效果试验研究[J].中国环境科学,2014,34(6):1505-1513.
- [22] 李丹萍.不同镁肥在土壤中的迁移淋洗及其生物有效性研究[D].重庆:西南大学,2018.
- [23] 李占君,张厚良,郭兴,等.不同改良措施对松嫩平原重度盐碱地土壤结构与元素组成、杨树叶片光合及生长状况影响差异研究[J].植物研究,2019,39(5):733-739.
- [24] 刘丛强,吴佳红,于文辉.氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异:pH控制机理的试验研究[J].中国科学(D辑),2001,31(10):873-880.
- [25] 姚同宇.粉煤灰基土壤调理剂改良锡盟退化草原应用研究[D].辽宁 阜新:辽宁工程技术大学,2021.