

# 硫酸改性沸石中主要交换性阳离子动态变化研究

燕存岳<sup>1</sup>, 吴景贵<sup>1</sup>, 康倩<sup>2</sup>

(1.吉林农业大学资源与环境学院,吉林 长春 130118; 2.吉林农业大学动物与科技学院,吉林 长春 130118)

**摘要:**近年来天然沸石在农业中得到了广泛的应用。利用硫酸对天然沸石进行活化试验,通过对其1年的动态监测,分析沸石中对植物生长有重要影响的交换性  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 以及阳离子交换量动态变化,以得到硫酸和沸石反应后各养分的动态变化,为改性后沸石生产农作物矿物肥提供理论依据。

**关键词:**硫酸改性沸石; 交换性阳离子; 动态变化

中图分类号: S153.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-874X(2013)11-0055-03

## Study on the main exchangeable cations dynamic change in the sulfuric acid modified zeolite

YAN Cun-yue<sup>1</sup>, WU Jing-gui<sup>1</sup>, KANG Qian<sup>2</sup>

(1.College of Resource and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

2.College of Animal Science and Techonology, Jilin Agricultural University, Changchun 13011, China)

**Abstract:** in recent years, natural zeolite has been widely applied in agriculture. The experiment mainly activation assay on natural zeolite by sulfuric acid, and then through monitoring exchangeable cations ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ) and cation exchange capacity in zeolite of the dynamic changes within a year, these cations have an important impact on plant growth. The dynamic changes in sulfuric acid modified zeolite can supply theoretical basis for that as crops of mineral fertilizer.

**Key words:** sulfuric acid modified zeolite; exchangeable cations; dynamic changes

沸石是一类存在广泛的架状含水硅铝酸盐天然矿物<sup>[1-2]</sup>,是1756年由瑞典的矿物学家克朗斯提(Cronstedt)首先发现的,因其在加热时会出现发泡沸腾现象而被命名为“沸石”。沸石主要是由Si、Al分别和O组成的四面体格架状结构,其中 $SiO_2$ 约占70%, $Al_2O_3$ 约占10%,同时还含有K、Na、Ca、Mg、Fe等植物生长所需的营养元素。我国于1972年首次发现具有工业价值的沸石矿床,我国的沸石矿产资源总储量达到100亿t以上,分布范围也非常广泛。

为了改善天然沸石的性状,对沸石进行改性的研究很多,主要有酸处理改性、高温活化改性以及用NaOH、Cu( $NO_3$ )<sub>2</sub>、NaCl、 $NH_4Cl$ 、HCl、 $CaCl_2$ 等溶液处理改性为P型、Cu型、Na型、 $NH_4$ 型、H型和Ca型沸石等方法<sup>[2-4]</sup>,对天然沸石的理化性质进行优化,以达到通过土壤对植物作用的最佳状态。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试材料为吉林省九台市的天然沸石。沸石原矿的

营养元素含量分别为交换性钾646.28 mg/kg、交换性钠2604.79 mg/kg、交换性钙0.72 cmol/kg、交换性镁5.01 cmol/kg,其阳离子交换量(CEC)为74.45 cmol/kg,较一般的天然沸石低,一般天然沸石的阳离子交换总量在110 cmol/kg以上,而斜发沸石的阳离子交换总量在210 cmol/kg以上<sup>[5-7]</sup>。钠离子对CEC的贡献率最大,其次是镁、钾,钙排在最后。

### 1.2 试验方法

本试验采用的天然沸石经XRD等检验主要成分是斜发沸石。将天然沸石粉碎,然后与98%工业硫酸混合进行酸处理改性,起初反应剧烈,放出大量的热,封闭后静置过夜,温度降低至常温后封闭储存,分别在第1、7、15、30、60、90、120、150、210、270、360 d取样,用纯水进行冲洗,将硫酸和可溶性的离子过滤掉,于105℃的烘箱中干燥,冷却后放在干燥器中储存备用。离子含量测定方法按照常规分析方法进行:钾、钠用火焰分光光度法测定,钙、镁用原子吸收分光光度法测定<sup>[8]</sup>。利用Excel和DPS9.50数理处理软件进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 硫酸处理对沸石交换性钾含量的影响

钾是农作物生长所必需的三大营养元素之一。钾在植物体内呈离子状态,大部分集中在生命活动最旺盛的部位,如幼叶、形成层、生长点等。钾是植物体内多种酶的活化剂,能促进代谢反应,对作物的生长发育极为重要。钾营养充足能提高植物体内有机物的代谢和运输效率,增强植

收稿日期:2013-03-12

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAD14B05,2013BAC09 B01);国家现代农业(肉牛)产业技术体系专项(CARS-38)

作者简介:燕存岳(1984-),男,在读硕士生,E-mail:yancunyu@163.com

通讯作者:吴景贵(1965-),男,博士,教授,E-mail:jgwu68@sohu.com

物的抗寒性<sup>[9]</sup>、抗旱性和细胞的持水能力,可通过提高纤维素的含量来增强细胞壁机械组织的强度,进而提高植物抗倒伏和抵抗病虫害的能力<sup>[10-11]</sup>,还可以改善农产品品质。钾在植物体内容易转移,当土壤钾元素缺失时,植物体吸收钾失常,从而导致茎秆柔弱、叶片失水、叶绿素被破坏,叶片枯黄坏死,症状最先表现于老叶。

由图 1 可见,天然沸石在工业硫酸的改性作用下,交换性钾的含量提高了 20.5%左右,交换性钾在 24 h 内变化明显,是一个剧烈的放热反应,含量提高了 14.83%,此后反应日趋缓慢,在第 15 d 含量达到最大值,此后含量基本保持稳定。经过近 1 年的密封存储,其含量虽有降低趋势,但幅度非常小,在经过 345 d 后,交换性钾含量仅降低了 1.93%,但在第 210 d 时,交换性钾的含量出现了异常减小的现象。此后重新处理得到的 210 d 的样品,经检测其交换性钾的含量与总的变化规律吻合。

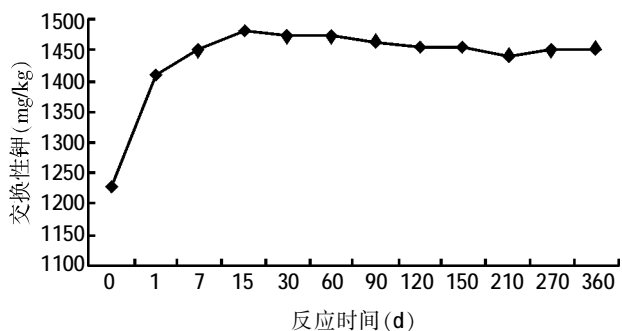


图 1 改性沸石交换性钾含量变化

## 2.2 硫酸处理对沸石交换性钠含量的影响

钠是新增的植物必需微量元素,其对植物的作用越来越受到人们的重视。长期以来,人们普遍认为钠离子是造成植物盐害的主要原因。钠离子浓度过高对植物有害<sup>[12]</sup>,但植物的生长同时也需要一定量的钠离子,低浓度的钠离子有利于植物的生长。钠离子对某些 C4 植物生长有刺激作用<sup>[12-14]</sup>,通过提高植物体叶绿素的合成和促进丙酮酸盐向丙酮酸的转化而提高光合作用效率,以达到促进植物生长的作用。钾对植物体的作用分为专性生理功能和非专性生理功能。专性功能是其他元素不可替代的,但如调节气孔开闭和植物运动等,非专性生理功能却可以为钙、钠离子等阳离子所替代<sup>[15-17]</sup>,这就为我国钾肥资源的匮乏<sup>[18]</sup>找到了解的途径。天然沸石含有大量的交换性钠,施入土壤,通过土壤溶液的交换作用,可以为植物提供所需的钠离子,同时替换一部分钾的功能。

由图 2 可以看出,通过硫酸的改性作用,交换性钠在反应初期的 24 h 内,含量提高了 12.22%;在第 15 d 时含量达到最大值 5 552.904 mg/kg,提高了 19.34%。由此可见,沸石在 24 h 内反应完成了 63.01%。交换性钠在第 210 d 时,也出现了与钾相同的异常值。在第 360 d,交换性钠为 5 652.90 mg/kg,仅降低了 4.29%。

## 2.3 硫酸处理对沸石交换性钙、镁含量的影响

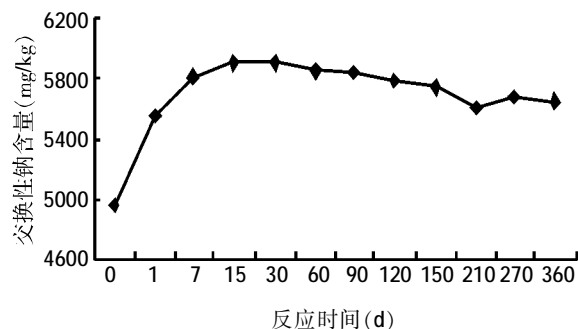


图 2 改性沸石交换性钠含量变化

钙和镁是植物所必需的中量元素,对植物抗病有一定作用。钙能维持细胞膜和细胞壁结构的完整性<sup>[19]</sup>,其通常作为第二信使协助信号在细胞内转导,缺钙时细胞分裂完成受阻而形成多核细胞。钙的移动性差,不易被重复利用,因此植物缺钙时上部幼茎幼叶上首先表现出症状。研究表明钾与钙之间存在显著的协同作用,钙抑制钾通过质膜外流,增加钾在细胞内的积累<sup>[17,19-20]</sup>。

镁是作物体内叶绿素的重要组成成分,其对植物光合作用和作物品质都有着重要的影响<sup>[21-22]</sup>,镁与碳水化合物的转化和降解以及氮代谢有关。钾会抑制植物对镁的吸收,当土壤含有大量钾时,应增施镁肥,当土壤酸性过强时,也会影响植物对镁的吸收<sup>[23]</sup>。镁在植物体内易移动,因此缺镁最明显的症状是老叶叶片贫绿,甚至使叶片早衰与脱落,同时还会有枝干细弱、根少、开花受阻、花色苍白等症状<sup>[24]</sup>。

天然沸石中含有大量的交换性钙、镁离子,经过硫酸的活化作用后,钙、镁含量都有明显的提高。由图 3 可知,在经过硫酸改性反应 24 h 后,交换性钙含量提高了 186.11%,此后交换性钙的含量呈现降低趋势,在第 360 d 下降了 32.29%;交换性镁反应较为迅速,在 1 d 内其含量达到最大值,且增加的幅度很大,由 9.52 cmol/kg 增加到 16 cmol/kg,之后其含量有逐渐减少的规律,在最后一次测定时含量比最高值减少了 5.81%。

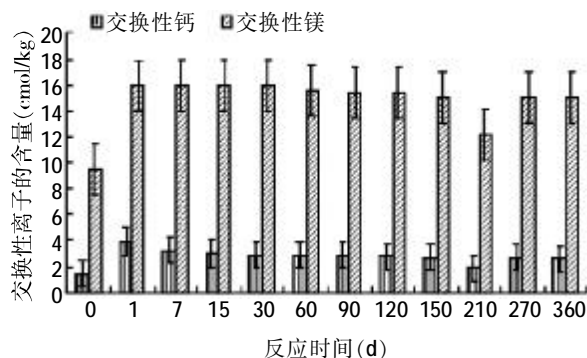


图 3 改性沸石交换性钙、镁含量变化

## 2.4 硫酸处理对沸石阳离子交换量的影响

阳离子交换量对土壤的缓冲能力、供肥和保肥性能有很大的影响。阳离子交换量不仅与土壤改良及合理施肥

等管理措施直接相关,而且也与土壤重金属污染、农药残毒等有密切关系,因此对土壤的经营管理及土壤污染防治都意义重大<sup>[24-25]</sup>。同时也为植物的生长提供良好的生长环境。

天然沸石含有很高的阳离子交换量,其变化规律和钾、钠、钙、镁交换性离子的含量变化规律均不相同。经硫酸改性后第 1、7、15、30、60、90、120、150、210、270、360 d,阳离子交换量分别为 91.85、91.30、91.48、90.52、89.40、89.75、87.83、86.13、83.27、86.06、85.77 cmol/kg,在 24 h 内由 74.45 cmol/kg 急剧上升至最大值 91.85 cmol/kg,但到了第 7 d 和第 210 d 含量都比相邻测定值低,而在第 90 d 的测定值则高于相邻值。阳离子交换量从反应后的变化总体趋势是逐渐降低的,在第 360 d 阳离子交换量降低了 6.08 cmol/kg。

### 3 结论与讨论

硫酸对天然沸石的作用非常明显,其能让沸石发生剧烈反应,同时产生大量的热,对沸石去除晶格内的结合水提供能量,进而改变其性质。沸石用硫酸处理后,交换性钾、钠、钙和镁的含量都有大幅度的提升,总量上  $\text{Na} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Ca}$ 。交换性离子达到峰值后均有下降的趋势,其中 Ca 的稳定性最差, K 的稳定性最好, Mg、Na 分别居第 2、3 位。

交换性钾含量在第 15 d 达到峰值,之后缓慢下降。沸石交换性钠的含量变化趋势和钾类似,二者线性相关系数为 0.969,说明钾和钠呈显著正相关。交换性钙、镁含量在处理后的 24 h 就达到最大值,此后镁含量经过近 30 d 的稳定期,数值也呈下降趋势。交换性钙的含量降低的幅度最大,其原因是随着反应温度的降低,沸石中的  $\text{CO}_2$  和沸石中的含钙化合物反应成为  $\text{CaCO}_3$  沉淀,而不能进行离子交换。这 4 种交换性离子在改性反应的第 210 d 含量都出现了异常减小的现象,可能是由于样品在存储过程中密封不好,使得改性后的沸石与空气长期接触,导致沸石的性质再次发生改变。

阳离子交换量因有其他交换性离子参与,含量变化复杂,其机理有待进一步研究。本研究结果表明,天然沸石经过硫酸改性后,在 15 d 内,各种交换性离子均已达到峰值,硫酸改性的沸石交换性离子的变化规律可为以后施入土壤,通过其特有的理化性质作用土壤,进而影响植物生长提供理论依据。硫酸改性沸石通过土壤对植物的作用机理有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 孙杨,弓爱君,宋永会,等.沸石改性方法研究进展[J].无机盐工业,2008(5):1-4.
- [2] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis[J].

- Chem. Mater., 1992, 4(4):756-768.
- [3] 解占军,王秀娟,牛世伟,等.沸石与改性沸石在土壤质量改良中的应用研究进展[J].杂粮作物,2006(2):142-144.
- [4] 郝秀珍,周东美.沸石在土壤改良中的应用研究进展[J].土壤,2003(2):103-106.
- [5] 陈艳,陈天虎,崔康平,等.宣城沸石热处理结构和阳离子交换容量演化[J].岩石矿物学杂志,2007(6):511-514.
- [6] 陈艳.宣城沸石矿物学特性及其对熔融尿素的包藏作用[D].合肥:合肥工业大学,2008.
- [7] 肖士民,李玲华,祁雁蓉,等.用天然沸石离子交换制备抗菌沸石斜发和丝光沸石的应用[J].华南理工大学学报(自然科学版),1997,25(28):12-16.
- [8] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].第1版.北京:中国农业科技出版社,2000.
- [9] 邹国元,杨志福,李晓林.钾对玉米苗期抗冷性的影响[J].植物营养与肥料学报,1998(2):165-169.
- [10] Perrenoud S. Potassium and plant health[M]. Basel, Switzerland: International Potash Institute, 1990:11-51.
- [11] 刘晓燕,何萍,金继运.钾在植物抗病性中的作用及机理的研究进展[J].植物营养与肥料学报,2006(3):445-450.
- [12] 罗红艺,景红娟.植物营养中新的必需元素——钠、镍、硅[J].高等函授学报(自然科学版),2002(3):42-45.
- [13] Surekha K A, Paul V, Zhu J K. Mechanisms of tolerance in plants [A]. M Plant Nutrition for Food Security, Human Health and Environmental Protection [C]. Beijing: Tsing hua University Press, 2005:44-45.
- [14] 李三相,周向睿,王锁民.  $\text{Na}^+$  在植物中的有益作用[J].中国沙漠,2008(3):485-490.
- [15] Glass A D M. Plant Nutrition An Introduction to Current Concepts[M]. Jones and Bartlett Publishers Inc, 1989:24-28.
- [16] 姜理英,杨肖娥,石伟勇.钾钠替代作用及对作物的生理效应[J].土壤通报,2001(1):28-31,50.
- [17] 王晓丽,姜存仓,郝艳淑,等.钠和其他离子对钾离子替代作用的研究进展[J].中国土壤与肥料,2012(1):1-6,13.
- [18] 刘国栋,刘更另.论缓解我国钾源短缺的新对策[J].中国农业科学,1995,28(1):25-32.
- [19] 梁和,马国瑞,石伟勇,等.钙硼营养与果实生理及耐贮性研究进展[J].土壤通报,2000(4):187-190,194.
- [20] 栾升,倪晋山.  $\text{Ca}^{2+}$  促进大麦  $\text{K}^+$  吸收的过程分析[J].植物生理学报,1986,12(3):281-290.
- [21] 白由路,金继运,杨俐苹.我国土壤有效镁含量及分布状况与含镁肥料的应用前景研究[J].土壤肥料,2004(2):3-5.
- [22] 汪洪,褚天铎.植物镁素营养诊断及镁肥施用[J].土壤肥料,2000(4):4-8.
- [23] 蒋式洪,何云峰.作物镁素营养与镁肥应用前景[J].化肥工业,1994(1):17-18,23.
- [24] 蔡祖聪,马毅杰.土壤有机质与土壤阳离子交换量的关系[J].土壤学进展,1988(3):10-15.
- [25] 刘世全,蒲王琳,张世熔,等.西藏土壤阳离子交换量的空间变化和影响因素研究[J].水土保持学报,2004(5):1-5.