

某垃圾填埋场包气带砂土对 NH_4^+ -N 的吸附研究

徐基胜¹, 刘培斌², 梁 静¹, 陈 坚¹, 付佳妮¹, 刘 菲¹

(1. 中国地质大学 水资源与环境学院, 北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 北京市水利规划设计研究院, 北京 100044)

摘 要: 对某垃圾填埋场包气带砂土吸附氨氮的机理进行了研究, 通过吸附等温实验主要探讨了其吸附过程、不同粒级土的吸附贡献和吸附氨氮的 3 种形态。结果表明, 样品土对氨氮的等温吸附线符合 Langmuir 模式, 原土的计算最大吸附量为 435 mg/kg; 中砂、细砂和实验原土的吸附能力大小顺序为: 原土 > 细砂 > 中砂; 在样品土中, 粉质粘土随着初始铵溶液浓度的升高, 吸附绝对量和吸附贡献率都在上升, 由 50 mg/L 时的 43% 贡献率上升到 400 mg/L 时 70% 的贡献率, 成为原土吸附氨氮的主要贡献者。随着初始铵溶液浓度的升高, 水溶态铵、可交换态铵和固定态铵的绝对量都大致呈上升趋势, 它们的最大吸附量分别为 112.3、97.5 和 214.0 mg/kg; 铵溶液中的铵离子进入粘土中的大致顺序为: 颗粒表面的扩散层(主要为水溶态铵) → 吸附层(主要为可交换态铵) → 矿物晶格内部和晶层空间(主要为固定态铵)。

关键词: 氨氮 吸附; 浸提; 水溶态铵; 可交换态铵; 固定态铵

中图分类号: P579; X705

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1111-07

The mechanism of adsorption of ammonium on the sandy soils in the vadose zone of a landfill

XU Ji-sheng¹, LIU Pei-bin², LIANG Jing¹, CHEN Jian¹, FU Jia-ni¹ and LIU Fei¹

(1. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 10083, China; 2. Beijing Institute of Water, Beijing 100044, China)

Abstract: The ammonium in the vadose zone has remarkable effect on the degree of groundwater contamination, especially in the vadose zone of a landfill with high concentration of ammonium. Thus laboratory experiments were conducted with the tested soils in the vadose zone of a landfill. This paper deals with the mechanism of ammonium adsorption, with emphasis placed on the process of the adsorption, the contribution of different fractions of soils to the adsorption and the forms of the ammonium in soils. Among these factors, different forms of ammonium adsorbed by the soils seemed to be essential. The following results were obtained by the isothermal adsorption experiment and other experiments: ① In the isothermal adsorption experiment, the ammonium adsorbed by the tested soils was fitted well with Langmuir adsorption isotherm and the adsorption maximum reached 435 mg/kg at the temperature of 298 K. The adsorption capacity of different fractions of soils was in decreasing order of raw soils > fine sands > medium sands. The amount of adsorption for the silty clay increased with the increasing influent ammonium concentration of the solution, so did the ratio of adsorption for the silty

收稿日期: 2010-12-09; 修订日期: 2011-04-16

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-002); 水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-003); 典型污染区污染防控与修复技术研究示范(D07050601510703)

作者简介: 徐基胜(1987-), 男, 汉族, 硕士研究生, 研究方向: 地下水污染控制与环境监测, E-mail: gnehshijux@sina.com; 通讯作者: 刘菲(1969-), 女, 教授, 从事地下水有机污染的监测和修复工作, E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

clay. It is thus held that the silty clay became the most important composition of the tested soils with the value of contribution ratio growing from 43% at 50 mg/L influent ammonium concentration in the solution to 70% at 400 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$. ② The ammonium adsorbed on the tested soils comprised three forms i. e. , soluble ammonium, exchangeable ammonium and fixed ammonium. The concentrations of the first two forms of ammonium were obtained by different kinds of extractants, distilled water and 1M KCl correspondingly, with the extraction conditions of solid to liquid ratio 1:5, extraction temperature 25°C, vibrating rate 175 r/min and extraction time 1.5 h. As for the fixed ammonium, it was not determined by the Silva-Bremner method but calculated with the rest of ammonium adsorption excluding soluble ammonium and exchangeable ammonium. The results indicated that the amount of each form of ammonium increased with the increasing influent ammonium concentration in the solution and the maximum adsorption for the three forms of ammonium reached 112.3 mg/kg, 97.5 mg/kg and 214.0 mg/kg respectively. ③ On the basis of the amount of ammonium extracted by different extractants, the positions occupied by different forms of ammonium in the clay were also different. The diffusion layer on the surface of the clay was firstly occupied by the ammonium mostly made up of soluble ammonium, then the adsorbed layer was occupied by the exchangeable ammonium and at last the inner of the crystal lattice and the interlayer of the mineral were occupied by fixed ammonium. These findings show that the risk of groundwater contamination caused by different forms of ammonium would be different correspondingly. The soluble ammonium would be very prone to filter down to the aquifer and cause the groundwater contamination. The exchangeable ammonium might remain in the aeration zone to some extent and causes less risk of groundwater contamination compared with the soluble ammonium. It is therefore critical to remove the ammonium in the vadose zone of landfills, otherwise the soluble ammonium would filter down to the aquifer with rainfall and leachate. The fixed ammonium is not the major source of groundwater contamination, because it is difficult for this kind of ammonium to filter down to the aquifer.

Key words: ammonium; adsorption; extraction; soluble ammonium; exchangeable ammonium; fixed ammonium

地下水是非常重要的供水水源,但是近年来地下水污染情况却是日益严重,地下水大面积的氮污染已成为地下水环境中比较突出的问题。目前我国城市垃圾的处置主要以堆放和填埋为主,垃圾渗滤液中的高浓度氨氮在渗入地下时经过土壤吸附、生物降解,最后进入地下水中,成为地下水氨氮污染的重要来源之一。

氨氮在包气带中的迁移转化涉及到各种物理化学作用,吸附是其中一个很重要的行为特征,它受到溶质本身性质和土壤理化性质等各方面的影响。土壤吸附量与土壤颗粒性质、流体速度、离子种类以及水动力弥散等有关(Sitaula *et al.*, 2001),相对湿度的大小也会影响 NH_4^+ 吸附量,相对湿度大,吸附量也大(Dontsova *et al.*, 2005)。

目前对土壤中氨氮吸附形态的报道还不多。其主要形态包括水溶态铵、可交换态铵和固定态铵。铵的不同形态直接影响了氨氮在土壤中的迁移转化规律以及微生物对不同形态铵的有效利用性。自Rodriguez(1954)首次报道土壤中含有相当数量的固

定态铵之后,我国于20世纪80年代相继开展了对固定态铵的研究。郭鹏程(1983)报道了东北地区固定态铵的含量和有效性,文启孝等(1996)、封克等(1999, 2002)、张崇玉等(2003, 2004)研究了我国土壤中的固定态铵含量及矿物结构、层间电荷、钾离子和土壤颗粒组成等对铵固定的影响;Paramasivam和Breitenbeck(1994)认为虽然固定态铵含量随粘粒含量的增加而增加,但单位粘粒的固铵量却在减少;Schere(1982)研究了 K^+ 对 NH_4^+ 固定的影响;Drury和Beauchamp(1991)研究了低温范围内温度对铵固定的影响。可见包气带中不同成分的土壤和岩性结构对氨氮的吸附形态和固定态铵含量都有一定的影响,而不同形态的铵对地下水的污染有一定的影响。

鉴于此,本文为了解包气带中氨氮的吸附过程和氨氮形态,通过对不同粒径土吸附能力的分析来考察土中不同成分对氨氮吸附的贡献情况,通过浸提土中的氨氮考察土中氨氮的吸附形态,希望为进一步探讨氨氮的吸附机理提供一定的科学依据并对包气带中氨氮对地下水污染的风险性提供参考意见。

1 材料与方法

1.1 实验材料及分析方法

实验材料取自某垃圾场未污染背景区的包气带,将土过 10 目筛得到实验原土。原土主要成分为矿物,有机质含量仅为 0.15%。用 X 射线衍射仪分析得到其基本矿物组成成分为石英 38.6%,钾长石 12.6%,斜长石 24.5%,方解石 3.7%,白云石 15.3%,伊利石/绿泥石 1.48%,伊利石 2.23%,蒙皂石 0.64%,绿泥石 0.95%。经实验测定原土中氨氮背景值小于 10 mg/kg。

根据我国土分类方案二(唐大雄,1999),将原土中各粒级土归为 3 种:中砂(包含粗砂粒径)为 60 目筛上土(粒径大于 0.25 mm);细砂为介于 60 目和 200 目之间的土(粒径介于 0.074 mm 和 0.25 mm 之间);粉质粘土为 200 目筛下土(粒径小于 0.074 mm)。测定原土的粒径组成为中砂 71.06%、细砂 22.78%、粉质粘土 6.16%。

1.2 仪器和分析方法

实验所用仪器主要有上海福玛实验设备有限公司生产的 QYC 2112 振荡器、TD5A-WS 台式低速离心机、美国惠普公司生产的 8453 型号紫外可见分光光度计、X 射线衍射仪和筛子。主要试剂有氯化铵、酒石酸钾钠、纳氏试剂,均为分析纯,实验用水为去离子水。

实验原土成分用 X 射线衍射仪分析,实验原土粒径组成比例通过筛分称重获得,氨氮的测定采用纳氏试剂光度法(国家环境保护总局等 2002)。

1.3 实验方法

1.3.1 实验原土对氨氮的吸附

制备 20、50、100、200、400、600、800 和 1 000 mg/L (以 N 计)不同浓度的铵溶液,分别向装有 20.00 g 原土的 250 mL 锥形瓶中加入氯化铵溶液 100 mL。将锥形瓶放入振荡器中,振速设为 180 r/min,温度设为 25℃,振荡时间为 1.5 h。每一处理重复 3 次。

1.3.2 不同粒径土对氨氮的吸附

将原土分别过 60 目和 200 目筛得到中砂、细砂和粉质粘土。制备 50、100、200 和 400 mg/L (以 N 计)铵溶液,分别处理中砂和细砂。实验条件同原土实验条件。每一处理重复 3 次。

1.3.3 氨氮的浸提

将经过铵溶液处理的原土离心、抽滤,弃去滤

液,向土样中加入 100 mL 浸提剂,控制水土比为 5:1。将样品放入振荡器中,振荡条件同原土实验条件。浸提剂分别为去离子水和 1 M KCl。

1.3.4 氨氮的测定

将振荡后的土样离心,离心时间为 20 min,转速为 4 000 r/min。取其上清液用纳氏试剂光度法测定溶液中的氨氮。

1.4 数据处理方法

$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$, $q = (C_0 - C_e) V / W$, 其中 η 为土对氨氮的吸附比例(%), C_0 为初始铵溶液中氨氮浓度(mg/L), C_e 为平衡时铵溶液中氨氮的浓度(mg/L), q 为土中吸附的氨氮浓度(mg/kg), V 为氯化铵溶液的体积(mL), W 为土的用量(g)。

2 结果与讨论

2.1 原土对不同浓度铵溶液的吸附

由图 1 可知,随着初始铵溶液浓度的升高,土中吸附的氨氮量也随之升高,最后趋于稳定,稳定值在 430 mg/kg 左右。当初始铵溶液浓度较低时,土中吸附的氨氮浓度上升速率比较快,当铵溶液浓度达到 600~1 000 mg/L 时吸附浓度逐渐稳定,接近最大吸附量。这说明土已经趋于吸附饱和状态,土中能被铵离子占据的吸附点位大都已经占据。通过曲线拟合,发现该实验条件下氨氮的吸附变化规律与 Langmuir 吸附的特征相吻合(图 2)。

根据 Langmuir 方程 $G = G^0 C / (A + C)$, 有 $1/G = 0.6038/C + 0.0023$, 拟合相关系数为 0.9946, 其中 G 为吸附平衡时土中的氨氮吸附浓度(mg/kg), C 为吸附平衡时溶液中的氨氮浓度(mg/L), G^0

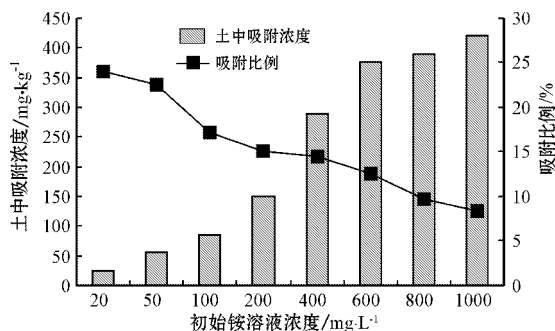


图 1 原土吸附量与初始铵溶液浓度的关系

Fig. 1 The relationship between the amount of adsorption and the influent ammonium concentration of the solution in the raw soils

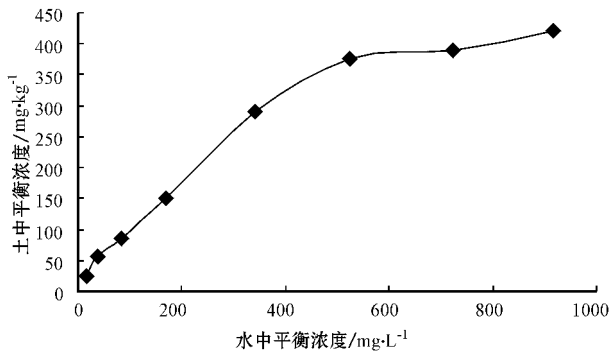


图 2 原土的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of the tested raw soils

为单位表面上达到饱和时间的最大吸附量(mg/kg), A 是与键能有关的常数(mg/L)。据此公式计算出原土最大吸附量为 435 mg/kg。

2.2 不同粒径土吸附能力的对比分析

根据前人大量的实际监测工作与研究,一般认为地下水氮污染的轻与重是包气带结构在起作用(董悦安等,1999)。垃圾场底层砂土的成分无疑是影响包气带结构的重要因素。为此实验对原土中对氨氮吸附起不同贡献率的一定粒径区间内的颗粒进行了研究,实验结果见图 3 和图 4。

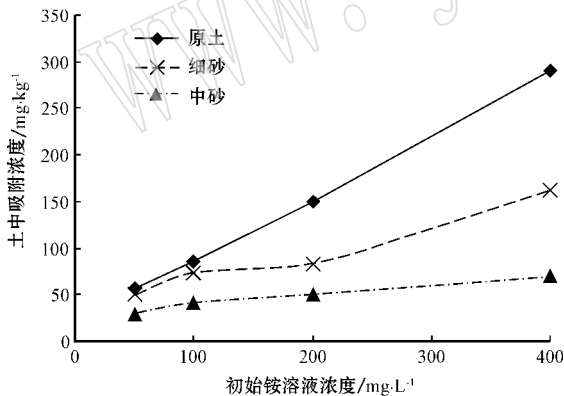


图 3 不同粒径土的吸附浓度与初始铵溶液浓度的关系

Fig. 3 The relationship between the amount of adsorption and the influent ammonium concentration of the solution in soils with different sizes

将原土和细砂、中砂进行对比发现 3 种土的吸附浓度和吸附比例随初始铵溶液浓度的变化均呈以下规律:原土 > 细砂 > 中砂。400 mg/L 铵溶液时原土的吸附浓度是中砂的 4.1 倍。

吸附是指溶液中的溶质在界面层浓度升高的现象(戴树桂,1997)。固体的比表面积、颗粒大小等都

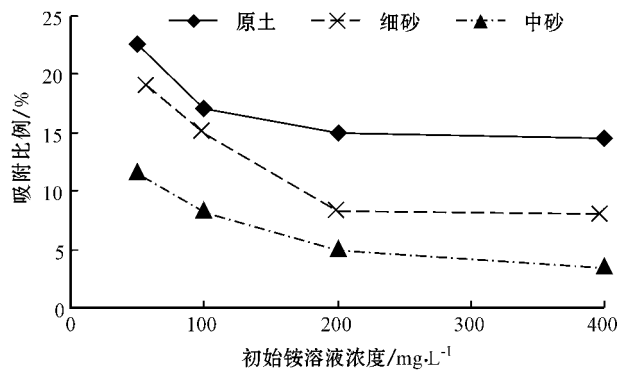


图 4 不同粒径土的吸附比例与初始铵溶液浓度的关系

Fig. 4 The relationship between the ratio of adsorption and the influent ammonium concentration of the solution in soils with different sizes

是影响吸附的主要因素,土的粒径越细,比表面积越大,具有的表面能越大,就越容易吸附氨氮,吸附浓度和吸附比例就越高。原土中含有 6.2% 的粉质粘土,因此吸附浓度最高,细砂比中砂的粒径小,其吸附浓度也比中砂高。孙大志等(2007)也曾得出类似结论:一定平衡浓度条件下,土壤的比表面积是影响吸附的重要因素之一。

由此可知,中砂、细砂和粉质粘土对原土吸附的贡献存在差异。若某种粒径土在原土实验中的吸附浓度为 y ,其机械组成比例为 α ,原土质量为 m ,则该粒径土吸附量为 $ym\alpha$,对原土吸附浓度的贡献值为 $y\alpha$,原土吸附浓度为 $\sum y\alpha$ 。本文以各粒级土在原土实验条件下的水土比所测得的吸附浓度作为 y 的近似值,对各粒级土的贡献率进行了估算。

由于粉质粘土主要成分为粘土矿物,所含伊利石的阳离子交换量达 20~40 cmol/kg(李法虎,2006),具有很强的吸附能力和离子交换能力,因此粉质粘土水土比的不同引起的吸附浓度差异较大。为了减小估算误差,对粉质粘土的吸附浓度值进行了反推计算,得到当初始铵溶液浓度分别为 50 和 400 mg/L 时各粒径土吸附贡献率的计算结果,如表 1 所示。

由表 1 可知,中砂虽然所占比例超过 2/3,但吸附量和贡献率并没有表现出相应高的数值。随着铵溶液浓度的升高,其吸附量缓慢升高,贡献率却在下降,由 50 mg/L 时的 37% 下降到 400 mg/L 时的 17%。粉质粘土虽然所占比例较小,但是其较强的吸附能力突出了其较高的贡献率。随着初始铵溶液浓度的升高,中砂和细砂吸附逐渐饱和,粘土发挥的

表 1 不同浓度铵溶液处理时原土中各粒级土的吸附贡献率

Table 1 The contribution to the adsorption in the raw soils treated with 100 mL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ solution of difference concentrations

土名称	各粒级土吸附浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	土的比例	各粒级土贡献值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	贡献率
50 mg/L 铵溶液处理时				
中砂	29.17	71.06 %	20.73	37 %
细砂	49.70	22.78 %	11.32	20 %
粉质粘土	6.16 %		24.32	43 %
400 mg/L 铵溶液处理时				
中砂	70.56	71.06 %	50.14	17 %
细砂	161.90	22.78 %	36.88	13 %
粉质粘土	6.16 %		202.78	70 %

优势就更大。在 50 mg/L 时粉质粘土的贡献率已经达到 43%，到 400 mg/L 时其贡献率已经上升到 70%。

根据公式估算出当用 50 mg/L 铵溶液处理原土时粉质粘土吸附浓度为 394.8 mg/kg，400 mg/L 时吸附浓度达到 3 291.8 mg/kg。高秀花等(2008)在研究滨海地区不同质地土壤时得到粉质粘土的最大吸附量为 1 109 mg/kg，可见粉质粘土的吸附量很大。

从以上研究结果上看，包气带中各粒级土对氨氮有一定的吸附截留功能，粉质粘土在原土中是起主要吸附贡献的成分土，对渗滤液的防污净化能力更强。

2.3 砂土中不同形态铵的分析

垃圾渗滤液中高浓度氨氮普遍高于土壤对铵态氮的饱和吸附浓度，大量铵态氮随渗滤液向深层土壤直至地下水中迁移，导致地下水铵态氮污染严重(温小乐等 2004)。为了进一步考察导致地下水污染的氨氮形态，实验对经不同浓度的初始铵溶液处理后的原土进行氨氮浸提，结果见图 5。

由图 5 可知土中氨氮的解吸浓度与砂土被铵溶液污染的程度和溶滤砂土的浸提剂种类相关。随着初始铵溶液浓度的升高土中解吸出来的氨氮浓度也在逐渐升高；1M KCl 浸提出的氨氮浓度比水浸提出的浓度高。水浸提出的氨氮在约 100 mg/kg 时达到峰值，KCl 浸提出的氨氮在约 200 mg/kg 时达到峰值。由去离子水浸提出的氨氮为水溶态铵；KCl 浸提出而水不能浸提出的氨氮为可交换态铵(不含水溶性铵)，其值为两种浸提剂浸提浓度之差；存在于土壤中 2:1 型铝硅酸盐晶层之间的、不能用中性盐交换下来的铵态氮称为固定态铵，亦称非交换性铵(孙玉焕等 2002)。Tributh(1976)指出，只有当矿

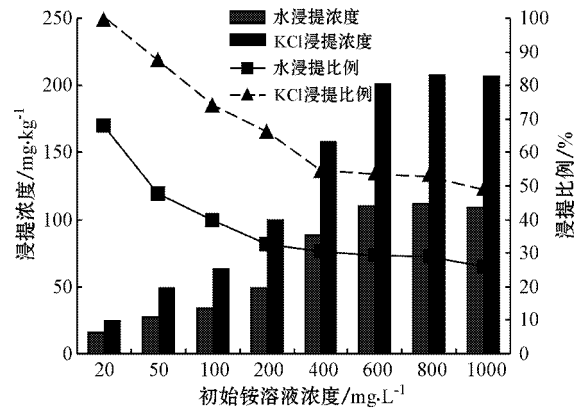


图 5 不同浸提剂下浸提浓度与初始铵溶液浓度的关系
Fig. 5 The relationship between the concentration of the ammonium extracted by different extractants and the influent ammonium concentration

物单位晶胞的负电荷数大于 0.6 时才可以固定 NH_4^+ 。本实验原土中含有伊利石等粘土矿物，其负电荷数介于 0.6 和 1 之间，因此原土在吸附过程中会有部分 NH_4^+ 被固定成为固定态铵。固定态铵的测定常用 Silva-Bremner 法(Silva and Bremner, 1966)，由于本实验中加入了已知量的氨氮，根据定义可以直接计算出固定态铵含量，由此可得到 3 种形态铵的量和比例，见图 6。

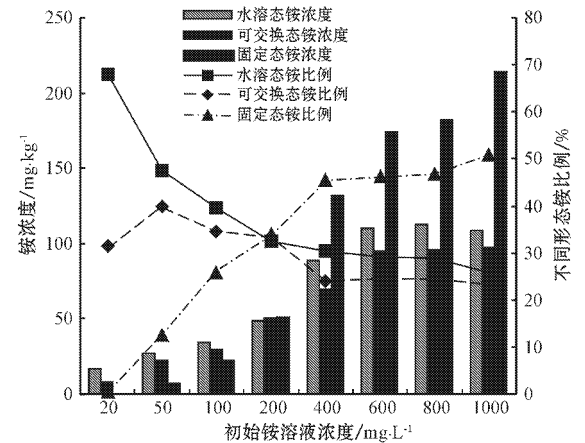


图 6 不同初始铵溶液浓度下各种形态铵的浓度
Fig. 6 The concentrations of ammonium with different morphologies for different influent ammonium solutions

由图 6 可知，用低浓度铵溶液处理时土中吸附的氨氮主要为水溶态铵和可交换态铵，固定态铵含量较低。20 mg/L 铵溶液时几乎不含固定态铵。随着初始铵溶液浓度的升高，水溶态铵和可交换态铵的比例都在下降，而固定态铵比例在随之上升，在初始铵溶液浓度为 200 mg/L 时出现转折点，固定态铵

成为比例最高的铵态氮。同时,随着初始铵溶液浓度的升高,3种形态铵的绝对量都大致呈上升趋势。水溶态铵首先出现峰值为 112.3 mg/kg,对应的初始铵溶液浓度为 800 mg/L。可交换态铵和固定态铵都在初始铵溶液浓度为 1 000 mg/L 时达到峰值,分别为 97.5 mg/kg 和 214.0 mg/kg。

根据胶体扩散双层理论,本体溶液中的铵离子最先进入原土的部位是粘土颗粒外表面的扩散层(图 7)(乌效鸣等 2002),吸附层也有铵离子进入,但主要以扩散层的铵离子为主。随后扩散层逐渐饱和,吸附层的铵离子量逐渐增多,同时有部分铵离子进入伊利石等粘土矿物晶格内部和晶层中间成为固定态铵。对于非粘粒颗粒,水溶态铵主要通过范德华力被颗粒表面吸附。范德华力为分子间作用力包括取向力、诱导力和色散力,它随距离的增加而迅速减小,为短程吸引力(李法虎,2006);可交换态铵主要通过静电力及化合键结合,与溶液中的阳离子发生交换。粘粒所含固定态铵数量很大,粉粒也含有相当数量的固定态铵(钱晓晴等,1996)。在本实验所用原土中,固定态铵含量逐渐增多并成为土中主要形态的铵态氮。

由于涉及到铵在土中的微观形态,实验还需要借助其他手段如拉曼光谱对氨氮的吸附机理做更深入的研究。

根据以上研究结果可知,对于受到氨氮一定程度污染的包气带雨水的渗入和中性盐溶液的灌溉都会在一定程度上溶出部分氨氮。溶出的氨氮会进入到地下水中造成地下水的污染。水溶态铵最容易淋失造成地下水污染,可交换态铵能保持在土壤中,当在中性盐溶液淋滤下会发生一定程度的解吸,固定态铵最稳定一般不会污染到地下水。渗滤液成分的

不同其溶出氨氮的能力也不同,含中性盐的溶液对地下水污染的风险更大。垃圾填埋场下的包气带由于大量吸附了垃圾渗滤液中氨氮,在雨水冲刷下氨氮很容易下渗到含水层中造成污染。

3 结论

(1)样品土的吸附模式符合 Langmuir 方程 $1/G = 0.6038/C + 0.0023$,其最大吸附浓度为 435 mg/kg,当初始铵溶液浓度分别为 20 和 1 000 mg/L 时,吸附比例分别为 24.1% 和 8.4%。

(2)中砂、细砂和实验原土的吸附能力大小顺序为:原土 > 细砂 > 中砂。

(3)样品土中各粒级土的吸附贡献率不同。粉质粘土随着初始铵溶液浓度的升高,吸附绝对量和吸附贡献率都在上升,由 50 mg/L 时的 43% 贡献率上升到 400 mg/L 时的 70%,为原土中主要贡献的成分土。

(4)样品土吸附的铵离子主要有 3 种形态:水溶态铵、可交换态铵和固定态铵。随着初始铵溶液浓度的升高,3种形态铵的绝对量都大致呈上升趋势。水溶态铵最大饱和量为 112.3 mg/kg,可交换态铵最大饱和量为 97.5 mg/kg,固定态铵最大饱和量为 214.0 mg/kg。

(5)铵离子进入土中的大致主体顺序为:颗粒表面的扩散层(主要为水溶态铵)→吸附层(主要为可交换态铵,不包括水溶态铵)→矿物晶格内部或晶层空间(主要为固定态铵)。相应地,在包气带中水溶态铵最容易下渗到地下水中,可交换态铵能在一定程度上保持在土壤中,固定态铵最稳定,一般不会污染地下水。

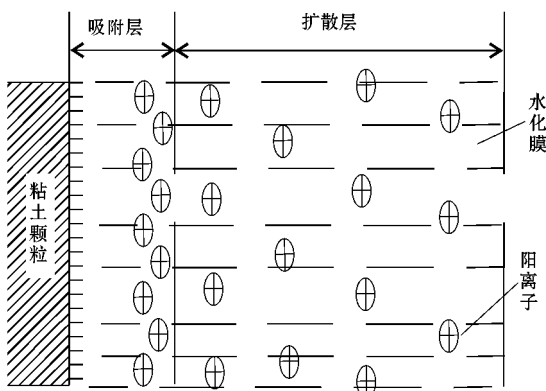


图 7 粘土表面的扩散双电层

Fig. 7 The diffuse electric double layer on the surface of clay

References

- Dai Shugui. 1997. Environmental Chemistry[M]. Beijing: High Education Press, 121~122 (in Chinese).
- Dong Yue'an, Shen Zhaoli and Zhong Zuoshen. 1999. Study on the influence of hydrogeological structure upon nitrogen pollution of groundwater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 19(6): 610~613 (in Chinese with English abstract).
- Dontsova K M, Norton L D and Johnston C T. 2005. Calcium and magnesium effects on ammonia adsorption by soil clays[J]. Soil Science Society of America Journal, 69(4): 1225~1232.
- Drury C F and Beauchamp E G. 1991. Ammonium fixation, release, nitrification and immobilization in high- and low-fixing soils[J]. Soil Science Society of America journal, 55(1): 125~129.

- Feng Ke, Tang Yan and Wang Xiaoli. 2002. Effect of potassium on surface adsorption and interlayer fixation of ammonium in vermiculite [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 8(1): 77~80 (in Chinese with English abstract).
- Feng Ke, Tang Yan and Yin Shixue. 1999. Effect of mineral structure on fixation and release of interlayer cations [J]. *Journal of Yangzhou University (Natural Science Edition)*, 2(3): 36~40 (in Chinese with English abstract).
- Gao Xiuhua, Zhao Xinmei, Wu Baichun, et al. 2008. Study on NH_4^+-N absorbability of garbage leachate under different textures soil in the seashore region [J]. *Ground Water*, 30(6): 95~97 (in Chinese with English abstract).
- Guo Pengcheng. 1983. Study on fixation of ammonium fertilizer by clay minerals in different soils [J]. *Journal of Shenyang University of Agriculture*, (2): 1~9 (in Chinese).
- Li Fahu. 2006. *Soil Physico-Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 43, 142~145 (in Chinese).
- Paramasivam E and Breitenbeck G A. 1994. Distribution of nitrogen in soil of the southern Mississippi river alluvial plain [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25(3,4): 247~267.
- Qian Xiaoqing, Feng Ke, Tang Yan, et al. 1996. The preliminary research on fixed ammonium in different sized soil particles [J]. *Soils and Fertilizers*, (5): 6~8 (in Chinese).
- Rodriguez G. 1954. Fixed ammonia in tropical soil [J]. *Journal of Soil Science*, 5: 264~274.
- Scherer H W. 1982. Fixed NH_4^+-N in relation to EUF-extracted K [J]. *Plant. and soil*, 64: 67~71.
- Silva J A and Bremner J M. 1966. Determination and isotope-ratio analysis of different form of nitrogen in soils: 5. fixed ammonium [J]. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30: 587~594.
- Sitaula B K, Sitaula J I B, Aakra A, et al. 2001. Nitrification and methane oxidation in forest soil: Acid deposition, nitrogen input and plant effects [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130(1~4): 1061~1066.
- State Environmental Protection Bureau, Analysis Methods of Water and Waste Water Editorial Advisory Board. 2002. *Analysis Methods of Water and Waste Water (fourth edition)* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 279 (in Chinese).
- Sun Dazhi, Liu Huazhong and Meng Fanyu. 2007. Study on the influence factors of ammonia adsorption in soil [J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 24(4): 31~33 (in Chinese with English abstract).
- Sun Yuhuan and Zhang Yangzhu. 2002. Progress in studies on fixed ammonium in soils [J]. *Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)*, 28(2): 171~176 (in Chinese with English abstract).
- Tang Daxiong. 1999. *Geotechnical Engineering* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 7 (in Chinese).
- Tributh H. 1976. Die umwandlung der glimmerartiger Schichsilikate zu aufweitbaren dreischicht-tonmineraen Z [J]. *Pflanzenaehr Bodenkd*, 1: 7~25.
- Wen Qixiao, Cheng Lili and Zhang Xiaohua. 1996. The fixed ammonium content and maximum capacity of ammonium fixation in some types of tillage soils in our country [J]. *Soils*, 28(3): 168 (in Chinese).
- Wen Xiaole, Xia Lijiang, Xu Yaping, et al. 2004. Effects of leachate on ammonia-nitrogen adsorption ability in soil nearby a municipal waste landfill [J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 23(3): 503~507 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xiaoming and Hu Yule. 2002. *Drilling Fluid and Slurry in Geotechnical Engineering* [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 88 (in Chinese).
- Zhang Chongyu and Li Shengxiu. 2003. The studies on fixed NH_4^+ and affecting factors on it in soils from west China [J]. *Agricultural Research in the arid areas*, 21(2): 54~58 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chongyu and Li Shengxiu. 2004. Relationship between particle composition and fixed ammonium in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 41(4): 649~654 (in Chinese).

附中文参考文献

- 戴树桂. 1997. *环境化学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 121~122.
- 董悦安, 沈照理, 钟佐荣. 1999. 粗粒包气带结构对地下水氮污染影响的模拟实验研究 [J]. *环境科学学报*, 19(6): 610~613.
- 封克, 汤炎, 汪小丽. 2002. 钾对铵离子在蛭石矿物表面吸附与层间固定的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 8(1): 77~80.
- 封克, 汤炎, 殷士学. 1999. 矿物结构与层间阳离子的固定与释放 [J]. *扬州大学学报 (自然科学版)*, 2(3): 36~40.
- 高秀花, 赵欣梅, 吴百春, 等. 2008. 滨海地区不同质地土壤对垃圾渗滤液中氨氮的吸附作用 [J]. *地下水*, 30(6): 95~97.
- 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 2002. *水和废水监测分析方法 (第四版)* [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 279.
- 郭鹏程. 1983. 铵态 N 肥在不同土壤中被粘土矿物固定的研究 [J]. *沈阳农学院学报*, (2): 1~9.
- 李法虎. 2006. *土壤物理化学* [M]. 北京: 化学工业出版社, 43, 142~145.
- 钱晓晴, 封克, 汤炎, 等. 1996. 不同粒级土粒固定态铵的初步研究 [J]. *土壤肥料* (5): 6~8.
- 孙大志, 刘华中, 孟凡宇. 2007. 氨氮在土壤中吸附影响因素的研究 [J]. *吉林化工学院学报*, 24(4): 31~33.
- 孙玉焕, 张杨珠. 2002. 土壤固定态铵的研究进展 [J]. *湖南农业大学学报 (自然科学版)*, 28(2): 171~176.
- 唐大雄. 1999. *工程岩土学* [M]. 北京: 地质出版社, 7.
- 文启孝, 程莉莉, 张晓华. 1996. 我国一些耕地土壤的固定态铵含量和最大固铵量 [J]. *土壤*, 28(3): 168.
- 温小乐, 夏立江, 徐亚萍, 等. 2004. 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*, 23(03): 503~507.
- 乌效鸣, 胡郁乐. 2002. *钻井液与岩土工程浆液* [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 88.
- 张崇玉, 李生秀. 2003. 西部农业土壤固定态铵及影响因素的研究 [J]. *干旱地区农业研究*, 21(2): 54~58.
- 张崇玉, 李生秀. 2004. 土壤颗粒组成与固定态铵之间的关系 [J]. *土壤学报*, 41(4): 649~654.