

钾耗竭后土壤对铵钾离子的固定竞争^{*}

鲍士旦 于 军

(南京农业大学)

摘 要

研究了7种钾素耗竭后的土壤对 NH_4^+ 和 K^+ 的固定能力,结果表明:(1)在钾素耗竭后的土壤中加入同等量的 NH_4^+ 与 K^+ 的情况下,固定 NH_4^+ 大于固定 K^+ 的数量;当加入 NH_4^+ 与 K^+ 之比为 5:1 时,固定 NH_4^+ 远远大于固定 K^+ 的数量;当加入的 NH_4^+ 与 K^+ 之比为 1:5 时,固定 K^+ 的数量稍大于固定 NH_4^+ 的数量。(2)当施 NH_4^+ 与施 K^+ 量相同时,先施铵隔 2 天再施钾的固铵量大于铵、钾同时施入的固铵量; NH_4^+ 与 K^+ 同时施入的固铵量大于先施钾隔 2 天施铵的固铵量。(3)钾素耗竭严重的土壤的固铵量、固钾量大于钾素耗竭相对较弱的固铵量、固钾量。以上研究为钾素合理施用,提高效益提供科学依据。

一、引 言

植物根系直接吸收水溶性钾与交换性钾后,打破了土壤中钾的动态平衡,促使土壤层间钾的释放。若向钾素耗竭后的土壤施入一定量的 K^+ ,则能促使平衡从水溶性钾向交换性钾和层间钾(固定态钾)方向转移。

由于铵离子与钾离子半径非常接近,因此钾耗竭后的土壤在施铵态氮肥的条件下,铵离子也能被土壤粘土矿物所固定。钾离子、铵离子的固定主要是由土壤中 2:1 型粘土矿物引起的。在短时间内,钾离子、铵离子一般固定在 2:1 型粘土矿物晶架的边缘或近边缘处,但不能进入晶架内层的内部深层,这种形态的固定,称为新固定,有试验表明,新固定的钾、铵比原来层间钾、铵更有效,能够被植物吸收利用。所谓固定态钾是指不能为中性 1mol L^{-1} NH_4OAc 所浸提的钾,固定态铵是指不能被 2mol L^{-1} KCl 所浸提的铵。

钾素耗竭后的土壤都能固定铵、钾离子,而且它们的固定机理又很相似,那么对哪一种离子的固定作用强?这就是我们要探讨的问题之一。

从 70 年代起,我国农田一直重视氮磷肥的施用,而轻视钾肥的施用,随着我国农作物产量的日益提高及高产优质品种的大面积推广,农作物从土壤中取走的钾素越来越多,但土壤又没有得到相应钾素的补充,农田土壤已经开始呈现缺钾症状或即将出现缺钾现象。解决这一问题的方法是如何合理施用钾肥,使作物生长更有利。我国近几年兴起在农田施复合肥、混合肥的热潮,复混肥中含有植物所必需的 N、P、K 及其他微量营养元素。在施入土壤后,必然受到土壤理化性状的影响,其中有一部分营养成分被土壤固定,剩下的方可被植物直接吸收利用,因而影响了肥料的有效性。模仿我国农田土壤的性状而设计的这个实验,正是服务于我国钾肥施用方式的课题,以及从肥料的有效性方面为复合肥中 N、P、K 比例提供理论依据。

^{*} 本项工作得到国家教委基金资助。

二、材料与方法

(一)供试土壤

试验土壤均采自江苏7市、县,经过钾素耗竭后土壤有关理化性状列于表1。

表 1 钾耗竭后供试土壤的有关理化性状

项 目	1号土 淮阴 潮土	2号土 兴化 黑淤土	4号土 高淳 黄白土	5号土 吴县 淀浆白土	6号土 吴江 黑泥土	7号土 武进 低位白土	8号土 溧水 黑白土
交换性 K^+ (mg/kg)	79.0	97.9	83.0	62.2	106	97.5	119
交换性 NH_4^+ (mg/kg)	35.8	33.0	45.6	141	104	103	324
粘粒含量(%)	27.2	28.0	11.4	16.6	25.4	19.1	25.1
pH	—	7.69	6.01	5.79	5.64	5.85	6.10

(二)试验方法

7种供试土壤经风干压碎,过20目筛,准确称取5.000g土壤置于大试管中,按表2进行试验处理。

表 2 钾素耗竭后7种土壤的试验处理

处理代号	土壤称重(g)	处 理	5%苯酚	备注
1	5.000	加入 KCl 、 NH_4Cl 的混合液 4ml(120mg/kg K^+ ,120mg/kg NH_4^+)	1ml	
2	5.000	先向土壤中加入 240mg/kg NH_4^+ 的 NH_4Cl 溶液 2ml,隔 2 天加 240mg/kg K^+ 的 KCl 溶液 2ml。	1ml	加
3	5.000	先加入 240mg/kg K^+ 的 KCl 溶液 2ml,隔 2 天加 240mg/kg NH_4^+ 的 NH_4Cl 溶液 2ml。	1ml	液
4	5.000	先向土壤中加入 1200mg/kg NH_4^+ 的 NH_4Cl 溶液 2ml,隔 2 天加 240mg/kg K^+ 的 KCl 溶液 2ml。	1ml	体
5	5.000	KCl 、 NH_4Cl 的混合液 4ml(120mg/kg K^+ ,600mg/kg NH_4^+)	1ml	蜡
6	5.000	加 1200mg/kg K^+ 的 KCl 溶液 2ml,然后加 240mg/kg NH_4^+ 的 NH_4Cl 溶液 2ml。	1ml	密
对照	5.000	加去离子水 4ml		封

每一试验处理又分为固定1天、2天、7天、15天、30天,土壤处理结束后,放置室温下静置固定。所有处理均重复4次,固定后 K^+ 、 NH_4^+ 的测定分别重复2次,加入5%苯酚杀菌;再加入液体石蜡防止水分蒸发;并造成厌氧环境。

(三)测定和计算方法

(1) 固定 NH_4^+ 的测定:处理后土壤加入 $2mol\ L^{-1}$ KCl 溶液 45ml,振荡半小时,过滤,用靛酚蓝比色法测滤液中 NH_4^+ 的浓度。

土壤固铵量 = 施铵量 + 施铵前土壤交换性铵含量 - 施铵后土壤交换性铵含量。

(2) 固定 K^+ 的测定:处理后土壤中加入 $1mol\ L^{-1}$ NH_4OAc 溶液 45ml 振荡半小时,过滤,用火焰光度计测定滤液中 K^+ 的浓度。

土壤固 K^+ 量 = 施 K^+ 量 + 施 K^+ 前土壤交换性 K^+ 含量 - 施 K^+ 后交换性 K^+ 含量。

三、结果与讨论

(一)钾素耗竭后的土壤固定 K^+ 、 NH_4^+ 的强弱

钾素耗竭后的土壤对施入的钾肥、铵态氮肥有一定的固定作用。由于铵离子与钾离子半径相近似，它们被土壤固定的机理基本相同，但土壤对哪一种离子固定能力强呢？

表3表明在施铵量、施钾量相同的条件下，无论采用何种施加方式，土壤对铵的固定量均大于对钾的固定量，也就是钾素耗竭后土壤对铵的固定作用强于对钾的固定作用，就某一种土壤而言，其它条件相同的情况下，土壤对铵、钾的固定不决定于该土壤，而是决定于铵离子、钾离子本身的性质。钾离子进入硅氧四面体的氧网六边型孔穴被晶架的负电荷所吸持，铵离子也同样如此，而且铵离子与钾离子所带电荷数都是1，但是铵离子半径是0.148 nm，钾离子半径是0.133 nm，离子所带电荷分布于外围，所以铵离子正电荷更接近于晶架负电荷，根据电荷引力与距离平方成反比可知，晶架负电荷对铵离子的吸引强于钾离子，铵离子的空间构型与硅氧四面体极相似， NH_4^+ 由一个氮原子与四个氢原子构成，其排列方式是以三个氢原子构成的三角形为底，氮原子居于这三角形之上，第四个氢原子则居于氮原子的顶部，这四个氢原子的1, 2或3个与氧网六边型孔穴的氧形成氢键，有了一种新的键合力参与了晶架对铵离子的固定，所以晶架对铵离子的束缚力强于对钾离子的束缚力，因此钾素耗竭后的土壤对铵离子的固定作用强于对钾离子的固定作用。表3中每一种土壤的固铵量大于固钾量则有力地证明了这一点。

(二)土壤性质对铵、钾离子固定量的影响

表3表明，不同土壤的固铵量、固钾量各不相同，1号土、2号土固铵量、固钾量相对较大，5号土固铵量、固钾量最小。土壤中固钾能力主要是2:1型粘土矿物引起的，固钾能力的强弱顺序是蛭石>拜来石>伊利石>蒙脱石，固铵作用也主要是由2:1型粘土矿物引起，伊利石对 NH_4^+ 的固定能力最强，其次是蛭石，而以蒙脱石最小，高岭石由于是1:1型粘土矿物，基本没有固定铵离子能力，不同土壤所含粘土矿物种类都不相同，每一种粘土矿物在土壤含量也不相同，因此对铵、钾离子的固定量也不相同，一般而论粘粒含量较高，固定铵、钾的能力也就较强。由表1可知，1号土、2号土粘粒含量在7种供试土壤中最高，因此1号土、2号土的固铵量、固钾量相对较高，5号土粘粒含量在这7种土壤中位于倒数第二(16.6%)，其本身所含有的交换性钾最少，仅62.2微克/克，交换性铵仅比8号土少，达到141微克/克。根据上述情况似乎5号土应固钾较多，固铵较少，而实验结果是固钾量、固铵量都最低，这似乎相矛盾，5号土本身所含有的交换性铵较多，那么5号土原来的固定铵也相应较多，原有和铵离子占据着土壤中粘土矿物晶架较多的结合位，由于土壤对铵离子的固定力强于对钾的

表3 土壤性质不同钾耗竭后对 K^+ 、 NH_4^+ 固定情况 (固定量单位: $\mu g/g$)

处理内容	项目	1号土	2号土	4号土	5号土	6号土	7号土	8号土
处理1 固定30天 $K^+ : NH_4^+$ 为1:1 同时加入	固 K^+ 量	14.8	18.4	14.1	4.9	9.2	9.6	8.8
	固 NH_4^+ 量	73.3	71.1	26.5	27.9	28.6	36.2	46.6
处理2 固定30天 $K^+ : NH_4^+$ 为1:1 先加 NH_4^+ 后加 K^+	固 K^+ 量	13.3	12.6	5.7	-1.5	7.0	8.2	-2.8
	固 NH_4^+ 量	76.2	92.2	59.4	48.2	60.8	64.5	81.1
处理3 固定30天 $K^+ : NH_4^+$ 为1:1 先加 K^+ 后加 NH_4^+	固 K^+ 量	35.5	39.0	19.7	7.0	18.4	13.8	10.6
	固 NH_4^+ 量	42.5	67.4	—	19.1	25.7	37.4	44.7

固定力，新加入的铵离子有一部分又占据一些结合位，剩下能接纳的钾离子的结合位比较少，因此 5 号土固钾量较小。

(三) K^+ 、 NH_4^+ 施入量相同，施入方式不同对固铵量、固钾量的影响

从表 3 还可以看出，处理 2 中 7 种土壤固铵量均相应大于处理 1、处理 3 的固铵量。处理 2 是先施铵隔 2 天施钾。铵离子首先占领了粘土矿物的结合位，甚至铵离子可能把原来结合位中的钾离子置换出来，强行占领钾离子的“领地”，隔 2 天后施钾肥，众多的钾离子只能占据少数的结合位。处理 2 中 5 号土和 8 号土固钾量(分别是 -1.52 微克/克、-2.8 微克/克)出现负值正说明了这个问题。处理 1 铵、钾离子同时施入土壤，铵离子和钾离子同时竞争结合位，由于铵离子对结合位竞争力强，所以固铵量大于固钾量。处理 3 是先施 K^+ 后施 NH_4^+ ，在没有铵离子竞争时，一部分钾离子能够占据结合位，2 天后再施铵，铵离子尚不至于把占据结合位的钾离子大量置换出，因此 7 种土壤的固钾量是处理 3 > 处理 1 > 处理 2。

(四) NH_4^+ 、 K^+ 施入方式相同，但施入量不同对固铵量、固钾量的影响

处理 4、处理 2 施铵、钾方式相同，都是先施铵态氮肥隔 2 天后施钾肥，而施入铵态氮肥数量不同，处理 4 的施铵量是处理 2 的 5 倍，表 4 表明随着施铵量的增加，土壤对铵的固定量也增加，但不成倍数关系，土壤中水溶态铵、交换态铵、固定态铵处于动态平衡，根据质量作用定律，固定态铵随着水溶态铵浓度的增加而增加，但固定态铵的增加有极限，不断增施铵离子，固定态铵增加的幅度将会越来越小。

表 4		施入方式相同施入量不同耗竭土壤对铵钾固定情况 (固定量单位: $\mu\text{g/g}$)						
处理内容	项目	1号土	2号土	4号土	5号土	6号土	7号土	8号土
处理4 $NH_4^+ : K^+$ 为5:1 固定30天	固铵量	260	229	177	160	252	240	163
	固钾量	5.4	8.3	2.7	1.4	2.1	6.6	-48
处理2 $NH_4^+ : K^+$ 为1:1 固定30天	固铵量	26.2	92.2	59.4	43.4	60.8	64.5	81.1
	固钾量	13.2	12.6	5.7	-1.5	7.2	8.2	-2.8
施铵倍数		5	5	5	5	5	5	5
固铵倍数		3.41	2.49	3.01	3.31	4.16	3.71	2.01

土壤中粘土矿物的结合位是一定的，当结合位饱和时，土壤就不能固定铵离子。不断增施铵态氮肥，土壤固铵量逐渐增大，土壤中2:1型粘土矿物的结合位不能满足铵离子的需要，铵离子就会抢占钾离子的结合位，从而使土壤的固钾量下降，固铵量与固钾量差距越来越大。如表 5 所示，7 种钾素耗竭后土壤随施铵量增加固钾量分别都减小。

表 5		施铵量不同施钾量相同时钾素耗竭后土壤固钾量差额 (固定量单位: $\mu\text{g/g}$)						
处理内容	项目	1号土	2号土	4号土	5号土	6号土	7号土	8号土
处理1 铵钾同时施入 $NH_4^+ : K^+$ 为1:1 固定30天	固铵量	73.3	71.1	26.5	27.9	28.6	37.4	44.7
	固钾量	14.8	18.4	14.1	4.9	9.2	9.6	8.8
处理5 铵钾同时施入 $NH_4^+ : K^+$ 为5:1 固定30天	固铵量	180	171	133	667	196	188	160
	固钾量	6.7	10.4	2.7	4.0	8.4	6.2	7.3
固钾差额		8.1	8.0	11.4	0.9	0.8	3.4	1.5

表 5 表明，1 号、2 号、4 号土固钾量差额较大，5 号—8 号土固钾量差额较小，1 号、2 号、4 号土进行处理 1 时，固钾量较大，即土壤粘土矿物中的结合位有较多被钾离子占据，增加施铵量，铵离子容易置换结合位的钾离子；而固钾量较小的 5 号—8 号土，钾离子占据

(下转第309页)

2. 下蜀黄土上施用镁肥可以通过以镁促磷、增氮增叶绿素,而提高作物产量;
3. 下蜀黄土上施用钙镁磷肥可以通过降低体内钙浓度而提高作物体内镁的营养功效,提

参 考 文 献

- [1] 杜承林等, 缺铁土壤上镁肥对某些经济作物的效应, 土壤通报, 24(2):74-76, 1993。
- [2] 谢建昌等, 中国南方土壤镁素状况与需镁前景, 硫、铁和微量元素在作物营养平衡中的作用国际学术讨论会论文集, 成都科技大学出版社, 129-134, 1993。
- [3] 林齐民, 水稻镁肥肥效及镁素营养诊断指标研究, 硫、铁和微量元素在作物营养平衡中的作用国际学术讨论会论文集, 成都科技大学出版社, 171-176, 1993。
- [4] 王少仁等, 钙镁磷肥在石灰性土壤上的肥效变化及其原因的探讨, 土壤肥料, (6), 1991。
- [5] 中国土壤学会会志, 1卷2期, 1950。
- [6] 马焕成等, 江苏黄棕壤母质对粘粒形成的影响, 土壤地质, 农业出版社, 1991。
- [7] Stanley A.Barber (李映强译), 土壤中镁的生物有效性及其动力学性质, 农业科学情报, (3), 1991。
- [8] 林克惠等, 铁、锌、硼肥对烤烟几个生理生化指标、产量和品质影响, 硫、镁和微量元素在作物营养平衡中的作用国际学术讨论会论文集, 成都科技大学出版社, 159-161, 1993。
- [9] 王家玉, 植物营养元素交互作用研究, 土壤学进展, (2):1-10, 1992。

(上接第304页)

结合位较少, 钾离子的浓度梯度及质量作用定律等因素限制着铵离子对结合位上钾离子的置换, 因此铵离子争夺的结合位少, 固钾量差额不明显。

土壤对铵离子的固定作用强于对钾离子的固定作用, 所以向土壤中先施铵态氮肥, 使土壤中的粘土矿物的结合位大量被铵离子占据然后再施入钾肥, 由于钾离子不能大量进入结合体, 被土壤固定较少, 能被植物根系直接吸收利用的有效形态钾较多, 对植物生长有利。至于铵钾施用比例, 不能千篇一律, 要根据作物的需要, 及土壤本身的含铵量、含钾量来确定, 如果土壤缺钾, 而植物又需钾, 那么在施用钾肥时应注意提前施一些铵态氮肥, 如果在缺钾土壤上施用复混肥, 那么复混肥中 NH_4^+ 与 K^+ 的比例以大于1:1为宜。有利于作物对钾肥的利用吸收。(参考文献略)