

有机质、石灰、磷酸盐和淹水对红壤中铝形态的影响

邵宗臣 何 群 王维君

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘要

研究了有机质, 施用石灰和磷酸盐, 以及淹水培育对红壤铝形态的影响。结果表明, 用 H_2O_2 去除有机质, 施用石灰和磷酸盐, 以及淹水培育, 使土壤 pH 升高, 交换态铝减少, 吸附态无机羟基铝增加。而施用腐殖酸使土壤 pH 降低, 交换态铝增加, 有机配合态铝略有上升。其它形态铝(如与氧化铁结合态铝, 层间铝和非晶态铝硅酸盐)变化不明显。说明交换态铝, 吸附态无机羟基铝和有机配合态铝的活性较大, 易受环境和农业措施的影响。

关键词 红壤的铝形态; 有机质; 施用石灰; 磷酸盐; 淹水培育

铝是土壤中最丰富的金属元素, 土壤中铝能以各种化学形态存在^{[1,2]①}。我国南方的红壤, 在其成土过程中形成了一系列不同活性的铝形态^①。铝的存在形态影响到红壤的结构和性质, 影响到人类和生物生存的生态环境, 而环境条件的变化和一些农业措施的应用, 也制约着红壤中铝形态的变化。本文主要讨论某些农业措施, 如有机质, 石灰和磷酸盐等的施用, 以及淹水培育模拟水田对红壤中铝形态的影响。

1 样本和方法

1.1 土壤样本

选用我国南方 3 种主要类型的红壤样本, 即玄武岩发育的砖红壤, 花岗岩发育的赤红壤和第四纪红色粘土发育的红壤。每种土壤各有一个表土和底土样本。过 60 目筛。土壤样本的基本情况和性质列于表 1。

1.2 样本的处理和制备

1.2.1 去除有机质 30g 表土样本用 30% H_2O_2 反复处理, 去除有机质。风干。

1.2.2 添加腐殖酸 50g 底土样本, 加 2g 腐殖酸(上海试剂二厂), 再加 20ml 水, 搅匀, 在 25℃ 培育 3 个月。其间加水以补充水分损失。风干。

1.2.3 施加石灰 20g 表土样本, 加 40ml 左右饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液, 使 pH 维持在 6.50 左

① 国家自然科学基金(批准号 49271041)和中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金资助项目。

① 邵宗臣、何群、王维君, 红壤中铝的形态, 土壤学报, 待刊稿。

右。在 25℃ 平衡 1 个月。风干。

表 1 土壤样本的基本性质

样本	母质	土壤类型	地 点	层次	pH		有机质 g/kg	粘粒	全铝 Al ₂ O ₃ g/kg	有效阳离子 交换量 cmol/kg	粘土矿物
					H ₂ O	KCl					
1	玄武岩	砖红壤	广东徐闻	表土	4.59	4.01	38.5	451	284	2.83	高岭石、铝蛭石、三水铝石
2	玄武岩	砖红壤	广东徐闻	底土	4.92	4.66	11.0	526	298	0.73	高岭石、铝蛭石、三水铝石
3	花岗岩	赤红壤	广东广州	表土	3.79	3.30	36.0	295	263	5.54	高岭石、水云母、铝蛭石
4	花岗岩	赤红壤	广东广州	底土	4.20	3.78	5.29	204	297	2.84	高岭石、水云母、铝蛭石
5	第四纪红土	红壤	江西进贤	表土	4.68	3.82	17.7	345	138	3.08	高岭石、水云母、铝蛭石
6	第四纪红土	红壤	江西进贤	底土	5.02	3.86	4.54	394	159	2.31	高岭石、水云母、铝蛭石

1.2.4 施加磷酸盐 50g 底土样本, 加 0.65g NaH₂PO₄·2H₂O, 再加 20ml 水, 搅匀, 在 25℃ 培育 3 个月。其间加水以补充水分损失。风干。

1.2.5 施加硫酸盐 50g 底土样本, 加 0.20g Na₂SO₄, 再加 20ml 水, 搅匀, 在 25℃ 培育 3 个月。其间加水以补充水分损失。风干。

1.2.6 淹水培育 (1) 加 2% 葡萄糖: 在 100ml 离心管中, 25g 土样加 25ml 2% 葡萄糖溶液, 再加 25ml 水, 使土样上面保持一水层, 加盖, 在 25℃ 培育 2 个月。风干; (2) 不加糖: 25g 土样加 50ml 水, 如(1)那样在 25℃ 培育 2 个月。风干。

1.3 红壤中铝形态的提取

以连续分级提取方法^①, 测定红壤样本中铝形态。以 1mol/L KCl, 0.2mol/L HCl, 0.1mol/L Na₄P₂O₇ (pH8.5), DCB 溶液, 0.33mol/L 柠檬酸钠 (pH7.3) 和 0.5mol/L NaOH 分别连续分级提取交换态铝 (ExAl), 吸附态无机羟基铝 (HyAl), 有机配合态铝 (OrAl), 与氧化铁结合态铝 (DCBAI), 层间铝 (InAl) 和非晶态铝硅酸盐 (NcAl)。用等离子光谱法测定铝。ΣAl 表示可提取的 6 种形态铝的总量。

2 结果与讨论

2.1 有机质对铝形态的影响

红壤用 H₂O₂ 去除有机质后, 土壤 pH 明显上升, 交换态铝下降 (表 2 和表 6), 交换性酸度降低 (表 3)。H₂O₂ 的处理会引起土壤铁铝氧化物的溶解^[3], 加上土壤 pH 的升高, 使无机羟基铝或 Al(OH)₃ 比例升高, 在结晶较差、含铁量高的砖红壤中尤为明显 (表 2 和表 6)。

焦磷酸钠提取的有机配合态铝与土壤有机质关系说法不一。一般认为焦磷酸钠提取的有机配合态铝与土壤有机质含量呈正相关^[1,4], 尤其与焦磷酸钠所提取的有机质量相关^[1], 但也有两者没有相关性的报道^[2]。这里, H₂O₂ 去有机质后, 赤红壤中有机配合态铝下降, 而对砖红壤和红壤影响不大。红壤去有机质后, 其它几种铝形态 (如 DCBAI, InAl 和 NcAl) 变化不大。

红壤添加腐殖酸后, 土壤 pH 下降, 交换态铝增加。有机配合态铝也略有上升 (表 2 和表 6)。其它几种铝形态变化不明显, 只是赤红壤 (样本 4) 中的非晶态铝硅酸盐提取量 (NcAl) 略有下降。

表 2 有机质对红壤铝形态的影响

样本	处 理	pH		有机质 g/kg	ExAl	HyAl	OrAl	DCBAI	InAl	NcAl	ΣAl
		H ₂ O	KCl		Al ₂ O ₃ , g/kg						
1	原土	4.59	4.01	38.5	0.251	2.61	2.42	23.1	22.7	130	181
2		4.92	4.66	11.0	0.015	1.85	1.91	21.7	24.2	128	178
3		3.79	3.30	36.0	0.828	1.49	1.78	6.31	8.30	46.2	64.9
4		4.20	3.78	5.29	0.601	0.640	1.06	4.35	6.92	43.6	57.2
5		4.68	3.82	17.7	0.514	2.23	1.74	8.01	11.0	27.4	50.9
6		5.02	3.86	4.54	0.499	2.57	2.08	7.37	12.6	32.7	57.8
1	用 H ₂ O ₂ 去除有机质	5.43	4.58	7.23	0.087	4.76	2.48	22.5	21.4	119	170
3		5.09	4.36	5.62	0.270	2.15	1.19	6.69	7.84	47.3	65.4
5		5.15	4.10	4.58	0.295	3.36	1.83	8.60	10.4	31.1	55.6
2		4.66	4.30	50.5	0.136	1.97	2.23	22.2	25.1	131	183
4	添加腐殖酸	4.12	3.61	41.1	0.733	0.590	1.21	4.01	7.94	33.1	47.6
6		4.92	3.89	43.5	0.631	2.49	2.19	7.47	13.3	28.4	54.5

表 3 H₂O₂ 去有机质对红壤交换性酸度影响

土 壤	母 质	地 点	处 理	有机质 g/kg	交换性酸度 cmol/kg
砖红壤	凝灰岩	广东湛江	原土 去有机质	8.82 3.26	3.97 3.59
赤红壤	花岗岩	广东广州	原土 去有机质	9.61 2.43	3.32 1.77
红 壤	花岗岩	江西南昌	原土 去有机质	5.96 2.58	4.02 2.44
红 壤	第四纪红土	江西进贤	原土 去有机质	8.02 2.78	4.22 2.76

2.2 施用石灰对铝形态的影响

红壤施加石灰后, 使土壤 pH 升至 6.0–6.5 左右, 这时土壤交换态铝基本上降为零。因此施用石灰对消除铝离子毒害是有效的。由于施石灰明显提高土壤 pH, 使土壤中交换态铝和某些有机结合的铝转化为无机羟基铝或 $Al(OH)_3$ ^[2,5,6], 土壤中吸附态羟基铝有所提高(表 4 和表 6)。施用石灰对其它几种形态铝影响均不明显。

2.3 磷酸盐和硫酸盐对铝形态的影响

磷酸盐的加入使红壤 pH 升高, 交换态铝明显下降, 甚至接近零。吸附态无机羟基铝明显增加(表 4 和表 6)。这可能与磷酸盐阴离子的配位体交换反应有关, 致使土壤矿物表面羟基释放, pH 上升, 将 Al^{3+} 离子转化为无机羟基铝或 $Al(OH)_3$ 沉淀^[7,8]。硫酸盐的作用要弱于磷酸盐(表 4 和表 6)。施加磷酸盐或硫酸盐后, 铝的羟基磷酸盐(或硫酸盐)矿物的生成可能也是交换态铝减少的一个原因^[8,9]。这也是某些样本施磷酸盐后非晶态铝硅酸盐提取量降低的可能原因。施加磷酸盐使砖红壤(样本 2)的焦磷酸钠提取的有机态铝略有增加, 硫酸盐作用不明显。对其它几种形态的铝没有多大影响。

表 4 施用石灰、磷酸盐和硫酸盐后对红壤中铝形态影响

样本	处 理	pH		ExAl	HyAl	OrAl	DCBAI	InAl	NcAl	ΣAl
		H ₂ O	KCl	Al ₂ O ₃ , g/kg						
1		6.51	6.06	0	3.18	2.38	23.1	22.6	115	166
3	加 Ca(OH) ₂	5.96	5.11	0	2.10	1.97	6.90	8.43	41.7	61.1
5		6.54	5.85	0	2.80	1.89	7.56	12.2	29.1	53.6
2		6.09	4.80	0	4.99	2.46	23.4	21.6	119	171
4	加 NaH ₂ PO ₄	5.60	3.98	0.005	2.99	1.13	4.40	6.26	34.2	49.0
6		6.16	4.07	0.018	6.05	2.19	8.16	11.1	35.4	62.9
2		5.57	4.89	0.002	1.78	1.89	21.8	22.3	124	172
4	加 Na ₂ SO ₄	4.72	3.84	0.527	0.760	1.10	4.27	6.82	38.3	51.8
6		5.20	3.91	0.338	2.84	2.12	7.26	12.2	32.5	57.3

注:原土的铝形态结果见表 2。

2.4 淹水培育对铝形态的影响

红壤淹水培育时发生还原反应, 最明显的影响是土壤 pH 升高^[10,11], 并致使土壤交换态铝降低^[10], 其中不加糖淹水培育更为明显(表 5 和表 6)。不加糖淹水时, 砖红壤样本交换态铝降为零。其它土壤的交换态铝降低, 有表土甚于底土的趋势。加糖样本除砖红壤外, 两者差不多(表 6)。

表 5 淹水培育对红壤铝形态影响

样本	处 理	pH		有机质 g/kg	ExAl	HyAl	OrAl	DCBAI	InAl	NcAl	ΣAl
		H ₂ O	KCl		Al ₂ O ₃ , g/kg						
1		4.26	4.45	39.3	0.113	3.70	2.01	22.0	22.3	126	176
2		4.34	4.88	17.1	0.014	1.93	1.72	21.6	23.1	137	185
3	加 2% 葡萄糖	3.90	3.73	27.6	0.650	1.55	1.47	5.58	8.01	33.5	50.8
4	淹水培育	4.12	4.15	6.12	0.393	1.02	0.840	4.10	6.41	35.3	48.1
5		4.28	4.20	17.5	0.408	2.84	1.73	7.81	10.5	30.2	53.5
6		4.29	4.20	6.34	0.408	3.36	1.44	7.96	13.1	35.9	62.2
1		5.46	4.84	35.6	0	3.33	1.69	21.9	20.9	135	183
2		5.21	4.99	10.5	0	1.44	1.60	21.9	22.6	149	197
3	淹水培育	4.84	4.03	28.9	0.348	2.61	1.06	5.64	7.43	34.4	51.5
4	(不加糖)	4.36	3.99	4.32	0.469	0.640	0.710	4.61	6.05	32.8	45.3
5		4.93	4.09	15.6	0.318	2.15	1.67	8.18	10.9	29.1	52.3
6		5.22	4.07	5.24	0.438	2.08	1.73	8.96	12.2	35.5	60.9

注:原土的铝形态结果见表 2。

由于 pH 的升高, 吸附态无机羟基铝也略有上升, 尤其加糖样本。有机配合态铝略为下降。其它几种铝形态变化不大。仅赤红壤(样本 3 和 4)的非晶态铝硅酸盐提取量略有下降(表 5 和表 6)。

表 6 红壤铝形态的变化

样本	处 理	ExAl	HyAl	OrAl	DCBAI	InAl	NaAl	Σ Al
1	用 H_2O_2 去除有机质	35	182	102	97	94	92	94
2		33	144	67	106	95	102	101
3		57	151	105	107	95	114	109
2	添加腐殖酸	907	106	117	102	104	102	103
4		122	92	114	92	115	76	83
6		126	97	105	101	106	87	94
1	加 $Ca(OH)_2$	0	122	98	100	100	89	92
3		0	141	111	109	102	90	94
5		0	126	109	94	111	106	105
2	加 NaH_2PO_4	0	270	129	108	89	93	96
4		1	467	107	101	91	78	86
6		4	235	105	111	88	108	109
2	加 Na_2SO_4	13	96	99	100	92	97	97
4		88	119	104	98	99	88	91
6		68	111	102	99	97	99	99
1	加 2% 葡萄糖淹水培育	45	142	83	95	98	97	97
2		93	104	90	100	96	107	104
3		79	104	83	88	97	73	78
4		65	159	79	94	93	81	84
5		79	127	99	98	96	110	105
6		82	131	69	108	104	110	108
1	淹水培育(不加糖)	0	128	70	95	92	104	101
2		0	78	84	101	93	116	111
3		42	175	60	89	90	75	79
4		78	100	67	106	87	75	79
5		62	96	96	102	99	106	103
6		88	81	83	122	97	109	105

注: 根据表 2, 4 和 5 中数据, 以原土(对照)为 100 计算。

3 结 语

有机质, 施用石灰和磷酸盐等, 以及淹水培育, 使红壤中铝的存在形态发生变化。受影响的主要是交换态铝, 吸附态无机羟基铝和有机配合态铝。这几种铝形态虽然绝对含量不大, 但是在所有的铝形态中其活性较大, 在生态环境和形态转化上有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 王维君, 我国南方一些酸性土壤铝存在形态的初步研究, 热带亚热带土壤科学, 1995, 4(1): 1—8.
- [2] Soon, Y. K. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1993, 24: 1683—1708.
- [3] Lavkulich, L. M. and Wiens, J. H. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1970, 34: 755—758.
- [4] Jarvis, S. C. J. Soil Sci., 1986, 37: 211—222.
- [5] Figueruelo, E. et al. Tropical Agriculture. 1993, 70: 116—119.
- [6] Haynes, R. J. Soil Sci., 1984, 138: 8—13.
- [7] Sloam, J. J. et al. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 357—364.
- [8] Shinberg, I. et al. Adv. in Soil Sci., 1989, 9: 1—111.
- [9] McCray, J. M. and Sumner, M. E. Adv. in Soil Sci., 1990, 14: 45—75.
- [10] 孟赐福、袁嗣良, 淹水条件下施加石灰和有机质对酸性土壤性质和磷吸附的影响, 土壤学报, 1988, 25(2): 146—155。
- [11] 于天仁等, 可变电荷土壤的电化学, 科学出版社, 北京, 1996。