

工业副产品对红壤酸度改良的研究^①

李九玉^{1,2}, 王 宁^{1,2}, 徐仁扣^{1*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 选择 4 种工业副产品(粉煤灰、碱渣、赤泥和磷石膏), 通过室内培养实验研究了它们对酸性红壤的改良效果。结果表明碱渣和赤泥能降低土壤溶液中的毒性形态的 Al、可溶性 Al 以及交换性 Al, 增加土壤 pH、交换性盐基和 ECEC, 可成为石灰的替代品作为酸性土壤的改良剂, 且长期施用不会像石灰那样加剧土壤 Mg、K 的缺乏。粉煤灰的改良效果不太理想, 而磷石膏虽然能增加土壤交换性盐基和 ECEC, 降低土壤的交换性 Al, 但增加土壤溶液中的毒性形态的 Al 和可溶性 Al, 因此不利于表层土壤酸化的改良。加入质子消耗量与土壤交换性酸量等当量的碱渣和赤泥时, 红壤 pH 升高到 5.81 ~ 6.26, 土壤 Al 的饱和度降低到 15% 以下, 即可消除 Al 的毒害。根据碱渣和赤泥的质子消耗容量和红壤的交换性酸量来确定改良剂的施入量是估算改良剂用量的可行方法。

关键词: 工业副产品; 酸性土壤; 土壤改良; 铝毒

中图分类号: S156.6

我国南方分布着大面积的酸性土壤, 土壤酸化和 Al 毒已成为该类土壤上作物生长的重要障碍因子。同时这些地区也是我国主要的酸雨分布区, 近年来, 随着工业的发展, 酸雨的频度和强度也进一步加大, 从而加重了该地区土壤的酸化和 Al 对植物的毒害^[1-2]。传统上国内外主要采用石灰和石膏来改良酸性土壤^[3-5]。由于石灰的溶解度很小, 其改良效果主要局限于表层土壤; 而石膏的施用虽然可以提高土壤剖面的 pH, 降低土壤的活性 Al 以及提高土壤 Ca 的含量, 但其广泛的应用受石膏的可供给性和较高的价格等因素的限制。而且施用石灰和石膏会加速土壤 Mg 和 K 的淋失, 从而加剧了酸性土壤养分离子的缺乏和养分的不平衡。因此石膏类的工业副产品逐渐引起了农业学家的兴趣。许多工业副产品的化学成分中有类似石膏的优质的 Ca 和 S 源, 同时工业副产品作为废弃物需要昂贵的处置费用, 而作为酸性土壤改良剂则为一种廉价的处理方法。研究表明许多工业副产品能有效改良土壤的酸度和 Al 毒, 是酸性土壤改良剂的很好选择^[6-8]。本文选择了几种工业副产品进行室内培养实验, 探讨其改良土壤酸度的机制, 从而为选择工业副产品作为酸性土壤改良剂提供依据。

石灰施用量的确定常指把土壤从其初始酸度中和到土壤近中性时的石灰需要量。但有研究表明使土壤中和至近中性不但不能促进作物的生长, 甚至会抑制作物的生长, 这是因为过多加入石灰加剧了一些营养元素如 Mg 和 K 等的缺乏。特别是在高度风化的可变

作者简介: 李九玉(1979-), 女, 湖南郴州人, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事土壤
①基金项目: 国际科学基金项目(IFS)(C/4073-1), 中国科学院知识创新工程重大项目(2006BAD05B02)资助。

* 通讯作者 (rkxu@issas.ac.cn)

了工业副产品作为酸性土壤改良剂的用量的确定方法, 以期为改良剂的正确施用提供依据。

1 材料与方法

1.1 土壤与工业副产品

供试红壤采自江西省鹰潭市中国科学院红壤生态实验站附近, 发育于第四纪红色黏土, 为 0~10 cm 的茶园表层土壤, 土壤的 pH_{H2O} 为 4.54 (1:2.5 土水比), 有机质含量为 25.74 g/kg, 游离氧化铁含量为 45.36 g/kg; 交

①基金项目: 国际科学基金项目(IFS)(C/4073-1), 中国科学院知识创新工程重大项目(KSCX1-YW-09-08)和国家支撑计划项目(2006BAD05B02)资助。

* 通讯作者 (rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 李九玉 (1979-), 女, 湖南郴州人, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事土壤酸化及其调控研究。E-mail: jyli@issas.ac.cn

8.72 cmol/kg。选择了 4 种工业副产品用于本实验，分别为粉煤灰、碱渣、赤泥、磷石膏，其性质和化学

组成分别列于表 1，其中 pH_{H_2O} 和电导 (EC) 分别在工业副产品与水的比例为 1:2.5 和 1:5 的溶液中测定；当测定质子消耗容量 (PCC) 时，将 1 g 工业副产品溶于 15 ml 水中，用 0.1 mol/L H_2SO_4 滴定至 pH 5.0，此时所消耗的酸量为质子消耗容量^[12]。由于磷石膏本身为酸性，因此用 0.1 mol/L NaOH 滴定至 pH 5.0 时所消耗的碱量为质子消耗容量，但显示为负值。工业副产品经偏硼酸锂熔融后用 ICP-AES、离子色谱和氟离子选择电极等方法分别测定其主要化学组成。其重金属的含量均低于我国的污泥农用标准，在常规施用量范围内不会造成环境风险，所以数据未列出。另外选择了碳酸钙 (化学纯) 作对比研究，其 PCC 为 20 mol/kg。

表 1 工业副产品的某些性质及主要组成 (g/kg)

Table 1 Major constituents and properties of industrial by-products

测定项目	粉煤灰	碱渣	赤泥	磷石膏
pH	11.30	8.48	11.87	2.12
EC (mS/cm)	1.74	34.10	2.86	6.01
PCC (mol/kg)	0.30	8.22	13.39	-0.25
SiO ₂	559.69	44.58	181.19	56.82
Al ₂ O ₃	273.58	16.28	51.34	5.00
Fe ₂ O ₃	33.49	8.38	79.12	3.57
CaO	27.60	242.46	306.02	242.04
MgO	6.06	59.34	36.02	2.03
K ₂ O	4.46	0.03	2.71	0.08
Na ₂ O	12.44	39.16	63.69	1.68
P ₂ O ₅	1.69	0.59	2.51	27.75
MnO	0.30	0.50	0.38	0.04
F ⁻	0.05	2.00	0.32	1.63
SO ₄ ²⁻	2.12	121.49	7.76	416.71
Cl ⁻	ND	59.6	ND	ND

注：PCC 为质子消耗容量；ND 表示未测定。

1.2 研究改良机制的方法

称取 150 g 风干红壤 (过 2 mm 筛) 放入塑料杯中，加入改良剂并充分混匀，其中粉煤灰的加入量为 10 g/kg，碱渣、赤泥、磷石膏和石灰的加入量分别为 2 g/kg，另设一不加改良剂的处理作为对照。用去离子

水将土壤含水量调节至土壤田间持水量的 70%，塑料杯用塑料保鲜膜封口，并在保鲜膜中间留一小孔，以便气体交换并防止水分损失过大。然后将烧杯置于 25℃ 的恒温培养箱中培养，每隔 3 天称重 1 次并补充水分，以保持土壤含水量恒定。培养实验共持续 60 天，在培养过程中不定期取新鲜土样测定 pH 值。土壤 pH_{H_2O} 和 pH_{KCl} 均按土水比 1:2.5 搅拌，复合电极法测定，其中 pH_{H_2O} 和 pH_{KCl} 分别在蒸馏水和 1 mol/L KCl 中测定。每个处理重复 3 次。培养结束后将部分新鲜样品按 1:2.5 的土水比提取土壤溶液测定溶液的 pH、电导 (EC)、游离 F、总 F、可溶性 Al 和单核 Al。其中游离 F 和总 F 用氟离子电极法测定，可溶性 Al 和单核 Al 用 8-羟基喹啉比色法测定^[13]，二者之间的差值为聚合态 Al；用氟离子选择电极法对溶液中单核 Al 进行形态分级^[14]。溶液中的 Ca 和 Mg 用原子吸收分光光度法测定，K 和 Na 用火焰光度法测定。部分土壤样品取出风干，磨细过 1 mm 筛测定土壤的交换性 Al 和交换性盐基离子，其中土壤交换性 Al 用 1.0 mol/L KCl 淋洗，8-羟基喹啉分光光度法测定；土壤交换性盐基离子用 1.0 mol/L 醋酸铵提取，原子吸收分光光度法测定 Ca 和 Mg，用火焰光度法测定 K 和 Na；土壤 ECEC 由交换性 Al 和交换性盐基的总和求得。

1.3 测定改良效果的方法

根据碱渣、赤泥和石灰的质子消耗容量和红壤的交换性酸量，分别加入质子消耗容量相当于 0.5、1、1.5 和 2 倍土壤交换性酸的改良剂，其中碱渣的加入量分别为 2.4、4.8、7.2 和 9.6 g/kg，赤泥的加入量分别为 1.5、3.0、4.5 和 6.0 g/kg，石灰的加入量分别为 1.0、2.0、3.0 和 4.0 g/kg。按上述方法进行室内培养实验。每个处理重复 3 次。由于前期实验结果表明土壤 pH 在培养 30 天后变化不大，因此此批实验共持续 30 天。培养结束后土壤样品取出风干，磨细过 1 mm 筛测定土壤溶液的 pH、EC、可溶性 Al 的量，方法同上。另外土壤的交换性 Al、有机结合态 Al 和吸附态羟基 Al 按连续提取方法^[15]，分别用 1.0 mol/L KCl、0.1 mol/L $CuCl_2 + 1.0 mol/L KCl$ 和 pH 4.0 的 1.0 mol/L NH_4OAc 提取，交换性 Al 用 8-羟基喹啉分光光度法测定，有机结合态 Al 和吸附态羟基 Al 用 ICP-AES 测定。

2 结果与讨论

2.1 工业副产品对红壤酸度的改良

2.1.1 对土壤 pH 的影响 图 1 为加入改良剂后红

壤在培养过程中 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的变化趋势。结果表明, 经两个月的培养后, 磷石膏对土壤的 pH 影响不大, 粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰均增加了红壤的 pH , 且按以下顺序增加: 粉煤灰 < 碱渣 < 赤泥 < 石灰 (表 2), 这与工业副产品和石灰的质子消耗容量的大小顺序一致, 表明这些改良剂对土壤酸度的中和主要是通过中和土壤中的质子而实现的。另外, 在培养过程中, 最初的 10 天 pH 变化较大, 特别是工业副产品的处理, 其后所有处理 pH 的变化均较小, 表明这些改良剂如果用于农业生产, 只要提前几天施用就会达到改良效果。不同处理波动趋势不同, 这是因为除了改良剂本身的质子消耗容量对土壤起改良作用外, 改良剂本身所含的阴、阳离子也会对 pH 产生影响。阳离子如 Ca 、 Mg 可以与土壤表面的 H 、 Al 离子发生交换, 这种盐效应作用可降低土壤的 pH ; 而阴离子如 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 可与红壤发生配位交换吸附、释放出 OH^- 而增加土壤的 pH ^[4,6,16-17]。因此, 磷石膏虽然其本身呈酸性, 加入土壤后第一天降低了土壤的 pH , 但由于其高含量的 SO_4^{2-} 导致其吸附过程中释放的 OH^- 超过了盐效应释放出的质子, 土壤的 pH 随培养时间的延长而增加。磷石膏具有的这种“自动加石灰效应”使其常用于改良底层土壤酸度^[6]。而不同改良剂由于化学组成不同, 使得不同处理的 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化不同。改良剂对红壤 pH_{KCl} 的影响与对 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的影响趋势基本一致 (表 2)。其中碱渣和赤泥 pH_{KCl} 相近, 但由于碱渣处理的电导大于赤泥的, 因此碱渣体系中的盐效应对 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的影响也大, 从而使碱渣体系的 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于赤泥的。

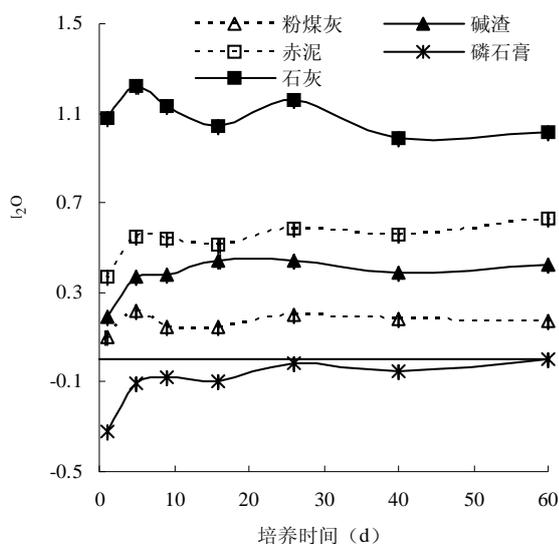


图 1 红壤培养过程中 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的变化趋势

Fig. 1 Change of $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ during incubation of red soil treated by industrial by-products and lime

pH 变化较大, 特别是工业副产品的处理, 其后所有处理 pH 的变化均较小, 表明这些改良剂如果用于农业生产, 只要提前几天施用就会达到改良效果。不同处理波动趋势不同, 这是因为除了改良剂本身的质子消耗容量对土壤起改良作用外, 改良剂本身所含的阴、阳离子也会对 pH 产生影响。阳离子如 Ca 、 Mg 可以与土壤表面的 H 、 Al 离子发生交换, 这种盐效应作用可降低土壤的 pH ; 而阴离子如 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 可与红壤发生配位交换吸附、释放出 OH^- 而增加土壤的 pH ^[4,6,16-17]。因此, 磷石膏虽然其本身呈酸性, 加入土壤后第一天降低了土壤的 pH , 但由于其高含量的 SO_4^{2-} 导致其吸附过程中释放的 OH^- 超过了盐效应释放出的质子, 土壤的 pH 随培养时间的延长而增加。磷石膏具有的这种“自动加石灰效应”使其常用于改良底层土壤酸度^[6]。而不同改良剂由于化学组成不同, 使得不同处理的 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化不同。改良剂对红壤 pH_{KCl} 的影响与对 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的影响趋势基本一致 (表 2)。其中碱渣和赤泥 pH_{KCl} 相近, 但由于碱渣处理的电导大于赤泥的, 因此碱渣体系中的盐效应对 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的影响也大, 从而使碱渣体系的 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于赤泥的。

2.1.2 对土壤溶液 Al 形态的影响 表 2 的结果表明粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰均降低了红壤溶液中的单核 Al 和聚合 Al , 从而使溶液中总可溶性 Al 分别降低了 41.5%、65.4%、88.2% 和 95.5%, 与这些改良剂增加土壤 pH 的大小顺序一致; 而磷石膏主要增加了单核 Al 的量, 使溶液中总可溶性 Al 的量增加了 69.6%。 Al 是土壤中非常活跃的元素, 随着 pH 的增加, Al 会发生一系列的水解、聚合、沉淀等反应; 同时 Al 具有较强的配位能力, 能与多种阴离子形成配位络合物, 从而提高 Al 的可溶性。因此粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰主要是通过中和土壤酸度、增加土壤 pH , 促使单核 Al 和聚合 Al 的沉淀而降低土壤溶液中的可溶性 Al 。磷石膏虽然对 pH 的影响不大, 但是其含有丰富的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- , 这些离子均可与 Al 形成可溶的络合物, 从而增加了土壤溶液中单核 Al 和总 Al 的量。从表 3 中土壤溶液中单核 Al 的形态结果也表明磷石膏主要是增加了 Al-SO_4 和 Al-F 两种络合形态 Al 。

表 3 中不同形态单核 Al 的结果表明 Al-F 络合物是土壤溶液中 Al 的主要存在形态, 可占溶液中总单核 Al 的 50% ~ 70%。根据 Al 的化学平衡关系, 粉煤灰、碱渣、赤泥主要是通过增加土壤 pH , 降低 Al^{3+} 的活度

而降低了溶液中的 Al-OH、Al-F、Al-SO₄ 和有机络合态 Al(Al-org) 等单核 Al 形态。而磷石膏虽然培养两个月后对土壤 pH 的影响很小,但是磷石膏显著增加了土

壤溶液的电导及离子强度,由于离子强度效应,使得 Al³⁺ 的活度增加了 16.4%,同时磷石膏本身含有较多的具有强络合能力的 SO₄²⁻、PO₄³⁻、F⁻,因此在磷石膏处

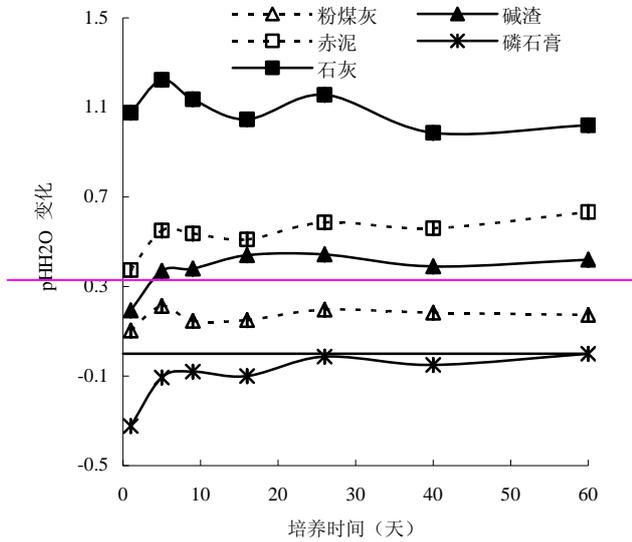


图 1—红壤培养过程中 pH_{H2O} 的变化趋势

Fig. 1—Change of pH_{H2O} during incubation of red soil treated by industrial by-products and lime

2.1.2 对土壤溶液 Al 形态的影响——表 2 的结果表明粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰均降低了红壤溶液中的单核 Al 和聚合 Al, 从而使溶液中总可溶性 Al 分别降低了 41.5%、65.4%、88.2% 和 95.5%, 与这些改良剂增加土壤 pH 的大小顺序一致, 而磷石膏主要增加了单核 Al 的量, 使溶液中总可溶性 Al 的量增加了 69.6%。Al 是土壤中非常活跃的元素, 随着 pH 的增加, Al 会发生一系列的水解、聚合、沉淀等反应, 同时 Al 具有较强的配位能力, 能与多种阴离子形成配位络合物, 从而提高 Al 的可溶性。因此粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰主要是通过中和土壤酸度、增加土壤 pH, 促使单核 Al 和聚合 Al 的沉淀而降低土壤溶液中的可溶性 Al。磷石膏虽然对 pH 的影响不大, 但是其含有丰富的 SO₄²⁻、PO₄³⁻、F⁻, 这些离子均可与 Al 形成可溶的络合物, 从而增加了土壤溶液中单核 Al 和总 Al 的量。从表 3 中土壤溶液中单核 Al 的形态结果也表明磷石膏主要是增加了 Al-SO₄ 和 Al-F 两种络合形态 Al。

表 2 改良剂对土壤溶液的电导 (EC)、pH、单核 Al、聚合 Al 和可溶性 Al 的影响
Table 2 Effects of amendments on EC, pH, monomeric Al, polynuclear Al and soluble Al in soil solution

处理	EC (mS/cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	单核 Al (μmol/kg)	聚合 Al (μmol/kg)	可溶性 Al (μmol/kg)
对照	0.242	4.05	3.59	217.42	42.58	260.00
粉煤灰	0.251	4.23	3.66	127.54	24.96	152.50
碱渣	0.530	4.47	3.78	76.29	13.84	90.13
赤泥	0.266	4.69	3.76	24.08	6.48	30.56
磷石膏	0.586	4.05	3.56	399.31	41.94	441.25
石灰	0.281	5.07	4.09	6.92	4.71	11.63

表 3 改良剂对不同形态单核 Al 的影响

Table 3 Effects of amendments on Al species of monometric Al

处理	Al 离子 (μmol/kg)						
	Al ³⁺	Al-OH	Al-F	Al-SO ₄	Al-org	毒性 Al	无毒性 Al
对照	31.42	6.06	139.82	5.42	34.70	37.48	179.95
粉煤灰	8.09	2.87	91.34	2.8	22.44	10.97	116.58
碱渣	1.4	1.07	55.14	2.71	15.98	2.47	73.82
赤泥	0.05	0.16	13.66	0.04	10.17	0.22	23.86
磷石膏	36.57	7.62	207.09	120.02	28.01	44.19	355.12

注：毒性 Al 是 Al³⁺和 Al-OH 的总和；无毒性 Al 是单核 Al 与毒性 Al 含量的差值。

理中，除 Al-org 的量降低外，其余形态的单核 Al 表 3 中不同形态单核 Al 的结果表明 Al-F 络合物是土壤溶液中 Al 的主要存在形态，可占溶液中总单核 Al 的 50%—70%。根据 Al 的化学平衡关系，粉煤灰、碱渣、赤泥主要是通过增加土壤 pH，降低 Al³⁺的活度而降低了溶液中的 Al-OH、Al-F、Al-SO₄ 和有机络合态 Al(Al-org) 等单核 Al 形态。而磷石膏虽然培养两个月后对土壤 pH 的影响很小，但是磷石膏显著增加了土壤溶液的电导及离子强度，由于离子强度效应，使得 Al³⁺的活度增加了 16.4%，同时磷石膏本身含有较多的具有强络合能力的 SO₄²⁻、PO₄³⁻、F⁻，因此在磷石膏处理中，除 Al-org 的量降低外，其余形态的单核 Al 都显著增加。一般认为 Al³⁺ 和 Al-OH 是土壤溶液中对植物具有毒害作用的 Al 形态，而其他形态 Al 的毒性很小或不具有毒性。粉煤灰、碱渣、赤泥均降低了单核 Al 中的毒性形态和无毒形态，而磷石膏相反。石灰改良处理的土壤 pH 较高，单核 Al 的量很低，所以我们对体系中的单核 Al 未作形态分析。石灰对表层土壤的改良效果在所选择的几种改良剂中最好，而磷石膏对表层土壤的改良效果并不理想，但其溶解度较大，常结合石灰一起施用来对土壤剖面酸度进行改良^[6]。

2.1.3 对红壤肥力的影响 表 4 为加入改良剂对土壤表面交换性离子的影响。结果表明改良剂显著增加了土壤表面的交换性 Ca 的含量，增幅大小顺序为：粉煤灰 < 碱渣 < 赤泥 < 磷石膏 < 石灰，这一顺序基本与改良剂本身 Ca 含量的大小顺序一致；另外工业副产品还提高了土壤的交换性 Mg、K、Na 的含量。特别

是碱渣和赤泥含有较高含量的 Mg，使得改良后的红壤的交换性 Mg 分别提高了 62% 和 164%。而石灰虽然提高了土壤的交换性 Ca 的含量，但降低了土壤的交换性 Mg、K、Na 的含量。因此这些工业副产品在农田中施用不会出现像石灰那样造成农田除 Ca 外其它阳离子的缺乏。另外改良剂的加入均降低了土壤的交换性 Al，其大小顺序为：石灰 > 赤泥 > 碱渣 > 粉煤灰 > 磷石膏，这与改良剂增加土壤 pH 的顺序一致。

除粉煤灰外，改良剂的加入均提高了土壤的 ECEC，表明这些改良剂提高了土壤表面有效负电荷密度。表 4 的结果表明碱渣、赤泥、磷石膏和石灰分别使红壤的 ECEC 增加了 14.4%、3.8%、21.7% 和 8.4%。改良剂主要通过 3 种机制增加红壤有效负电荷密度，①提高红壤的 pH，增加可变负电荷或降低可变正电荷而增加有效的负电荷密度；②提高红壤的离子强度而增加土壤的有效的负电荷密度；③通过阴离子的专性吸附而增加有效的负电荷密度^[18-21]。由于改良剂降低了土壤的交换性 Al 的含量，增加了土壤的 ECEC，因此加入改良剂后交换性 Al 与 ECEC 的比值均显著降低了。表 5 结果表明所有改良剂均提高了土壤溶液中 Ca²⁺，但 Mg²⁺、K⁺ 和 Na⁺ 却有增加或降低的现象，可溶性盐基离子的增加主要是改良剂增加了这些离子在土壤中的含量；而出现降低的现象则可能是红壤有效负电荷密度的增加，增加了土壤对盐基离子的吸附容量。因此，这些工业副产品和石灰的加入不但可以降低土壤的交换性酸度，同时还能提高土壤的供肥或保肥的能力。

表 4 改良剂对土壤表面交换性离子数量的影响

Table 4 Effects of amendments on exchangeable cations and ECEC

处理	交换性离子 (mmol/kg)					ECEC	Al/ECEC (%)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺		
对照	29.13	5.45	2.64	1.59	42.48	81.29	52.2
粉煤灰	32.45	6.25	2.98	2.47	35.43	79.59	44.5

碱渣	47.63	14.39	3.00	3.50	22.44	92.99	24.13
赤泥	48.78	9.36	2.79	3.33	19.79	84.42	23.4
磷石膏	49.27	5.50	2.96	1.67	38.53	98.92	38.9
石灰	65.53	5.28	2.58	1.82	12.97	88.16	14.7

表 5 改良剂对溶液中盐基阳离子浓度的影响

Table 5 Effects of amendments on soluble base cations in soil solution

处理	可溶性盐基离子 (mmol/kg)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
对照	1.205	0.409	0.335	0.158
粉煤灰	1.58	0.396	0.258	0.194
碱渣	3.304	1.425	0.233	0.947
赤泥	1.484	0.352	0.190	1.540
磷石膏	5.371	0.628	0.348	0.207
石灰	2.697	0.192	0.108	0.122

2.2 改良剂用量对红壤性质的影响

2.2.1 改良剂用量的确定 从所选的 4 种工业副产品对红壤酸度的改良效果来看, 碱渣和赤泥是可以作为石灰的替代品而开发成很好的酸性土壤改良剂的, 我们以碱渣和赤泥为例研究了改良剂用量的确定。上文结果表明改良剂提高土壤 pH 的能力主要决定于其质子消耗容量的大小。从图 2 可以看出加入质子消耗量相当的石灰、碱渣和赤泥, 石灰处理的土壤 pH 与碱渣和赤泥处理的土壤 pH 之间有很好的线性相关性。由于碱渣含大量 SO₄²⁻, 它在专性吸附过程中释放出 OH⁻[16-17], 拟合直线的斜率为 1.4811, 表明相同质子消耗容量的碱渣对提高土壤 pH 的效果要优于石灰。而赤泥与石灰处理的 pH 的拟和直线的斜率为 1.0155, 说明加入相同质子消耗量的赤泥与石灰对提高土壤 pH 的作用相当。因此可以把质子消耗容量作为指示因子来确定改良剂的用量。

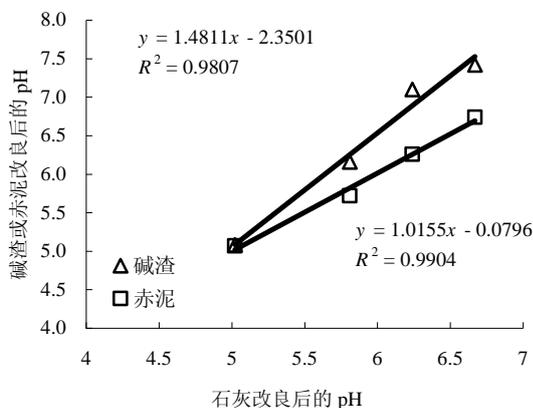


图 2 当加入改良剂的质子消耗容量分别为土壤交换性酸的 0.5、

1.0、1.5 和 2.0 倍时石灰处理的土壤 pH 与碱渣和赤泥处理的土壤 pH 之间的相关关系

Fig. 2 Relationship between soil pH of the treatment with lime added and these with alkaline slag and red mud added when proton consumption capacity were 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 times of soil exchangeable acidity

关于石灰用量的确定, 有人认为应该以把土壤改良到近中性 pH 时的石灰加入量为准, 而更多的研究者认为应该以去除土壤的 Al 毒为准, 特别是土壤的交换性 Al 或交换性酸^[9-11]。本研究以红壤的交换性酸和改良剂的质子消耗容量为依据, 分别加入质子消耗容量相当于 0.5、1.0、1.5 和 2.0 倍于土壤交换性酸的改良剂, 其加入量见表 6。结果表明随着改良剂加入量的增加, 土壤的 pH 也随之增加, 而可溶性 Al 和交换性 Al 则降低; 而且加入等当量质子消耗容量的石灰与碱渣和赤泥对土壤可溶性 Al 和交换性 Al 的效果基本相当。当加入改良剂的质子消耗容量等当量于土壤交换性酸时, 红壤 pH 升高到 5.81 ~ 6.26, 可溶性 Al 和交换性 Al 分别降低到对照处理的 5% 和 20% 左右。而当加入改良剂的质子消耗容量为土壤交换性酸的 1.5 倍时, 红壤 pH 升高到 6.5 左右, 交换性 Al 降低为对照处理的 10% 以下。由土壤的性质可知红壤中表面交换位上 Al 的饱和度约为 60%, 因此上述两种改良剂加入量可使土壤的 Al 饱和度降低到 15% 以下。当加入改良剂的质子消耗量增加为土壤交换性酸的 2 倍时, 红壤的 pH 增加到 7.0 左右, 而土壤可溶性 Al 和交换性 Al 下降趋缓。一般认为当酸性土壤的 pH 提高到 5.5 以上时, 土壤的 Al 饱和度下降至 20% 以下, 作物能够正常生长, 不会发生 Al 毒害现象。因此当加入改良剂的质子消耗容量与土壤交换性酸等当量时, 红壤 Al 毒可以基本消除。过多的改良剂虽然能提高土壤的 pH, 但过量的 Ca 反而会加剧与其他养分的不平衡而使作物生长不良。根据石灰施用经验, 在实际农业生产上石灰的用量应该为实验室测定结果的 1.5 ~ 2 倍, 但工业副产品在农业生产中实际需要量的矫正系数还需田间实验的进一步验证。

2.2.2 改良剂加入量对土壤固相 Al 形态的影响 改良剂的加入不仅改变了红壤可溶性 Al 和交换性 Al 的量, 同时对红壤固相其他形态的 Al 也产生影响。表

7 的结果表明，当加入石灰（1.0 g/kg）的质子消耗容量为红壤交换性酸的 0.5 倍时，土壤有机结合态 Al 和吸附态羟基 Al 的含量增加。而当加入石灰的质子消耗容量为红壤交换性酸量的 1、1.5、2 倍时，石灰均降低了土壤有机结合态 Al 的量，但增加吸附态羟基 Al 的含量。当加入碱渣和赤泥的质子消耗容量与红壤交换性酸量相等时，红壤的有机结合态 Al 含量变化不大，但当加入 2 种改良剂的质子消耗容量增加至土壤交换性酸的 1.5 倍时，土壤有机结合态 Al 含量降低；两种改良剂加入量均增加了红壤吸附态羟基 Al 的含量，而且吸附态羟基 Al 的增加量大于石灰处理。一般认为土壤的交换性 Al、有机结合态 Al 和吸附态羟基 Al 的总量为土壤的总活性 Al 量^[22]。因此，从总的活

性 Al 的量来看，改良剂的加入均降低了红壤的总活性 Al 的含量，而且随着加入量的增加总活性 Al 降低。同时与对照相比，加入改良剂还促进了部分活性 Al 转化为其他形态的低活性的铝氧化物、羟基氧化铝等^[7-8]。这些 Al 形态的转变将会增强红壤对阴离子如 P、S、Mo 等养分离子的固定，而红壤对这些养分离子的固定能力本身就强，且这些养分离子在红壤中本身就是相对缺乏的，因此确定一合理的改良剂施用量，保证既能中和土壤酸度又能降低红壤对养分阴离子的固定是非常必要的。前人的研究也表明对于强淋溶型酸性土壤应该以交换性 Al 的量作为石灰施入量的指示因子，而把土壤酸度中和到中性 pH 的做法是值得商榷的^[9-11]。

表 6 改良剂加入量对红壤电导（EC）、pH、可溶性 Al 和交换性 Al 的影响
Table 6 Effects of amendment amount added on EC, pH, soluble Al and exchangeable Al of soil

处理	加入量 (g/kg)	EC (mS/cm)	pH _{H₂O} /pH _{H₂O}	可溶性 Al (μmol/kg)	交换性 Al (mmol/kg)
对照		0.242	4.29	261.25	14.98
碱渣	2.4	0.530	5.08	60.13	6.48
	4.8	4.02	6.16	14.38	2.15
	7.2	1.41	7.10	11.63	0.32
	9.6	1.65	7.42	11.42	0.12
	赤泥	1.5	0.266	5.07	45.56
石灰	3.0	0.328	5.72	14.87	3.59
	4.5	0.404	6.26	14.34	1.22
	6.0	0.493	6.74	13.83	0.28
	4.0	0.537	6.67	12.46	0.19

2.2.2 改良剂加入量对土壤固相 Al 形态的影响——改良剂的加入不仅改变了红壤可溶性 Al 和交换性 Al 的量，同时对红壤固相其他形态的 Al 也产生影响。表 7 的结果表明，当加入石灰（1.0 g/kg）的质子消耗容量为红壤交换性酸的 0.5 倍时，土壤有机结合态 Al 和吸附态羟基 Al 的含量增加。而当加入石灰的质子消耗容量为红壤交换性酸量的 1、1.5、2 倍时，石灰均降低了土壤有机结合态 Al 的量，但增加吸附态羟基 Al 的含量。当加入碱渣和赤泥的质子消耗容量与红壤交换性酸量相等时，红壤的有机结合态 Al 含量变化不大，但当加入 2 种改良剂的质子消耗容量增加至土壤交换性酸的 1.5 倍时，土壤有机结合态 Al 含量降低；两种改良剂加入量均增加了红壤吸附态羟基 Al 的含量，而且吸附态羟基 Al 的增加量大于石灰处理。一般认为土壤的交换性 Al、有机结合态 Al 和吸附态羟基 Al 的总量为土壤的总活性 Al 量^[22]。因此，从总的活性 Al 的量来看，改良剂的加入均降低了红壤的总活性 Al 的含量，而且随着加入量的增加总活性 Al 降低。同时与对照相比，加入改良剂还促进了部分活性 Al 转化为其他形态的低活性的铝氧化物、羟基氧化铝等^[7-8]。这些 Al 形态的转变将会增强红壤对阴离子如 P、S、Mo 等养分离子的固定，而红壤对这些养分离子的固定能力本身就强，且这些养分离子在红壤中本身就是相对缺乏的，因此确定一合理的改良剂施用量，保证既能中和土壤酸度又能降低红壤对养分阴离子的固定是非常必要的。前人的研究也表明对于强淋溶型酸性土壤应该以交换性 Al 的量作为石灰施入量的指示因子，而

把土壤酸度中和到中性 pH 的做法是值得商榷的^[9-11]。

表 7 改良剂加入量对红壤固相有机结合态 Al、吸附态羟基 Al、总活性 Al 的影响

Table 7 Effects of amendment amounts added on organic bound Al, sorbed hydroxyl Al and total potentially reactive Al of soil

处理	加入量 (g/kg)	有机结合态 Al (mmol/kg)	吸附态羟基 Al (mmol/kg)	总活性 Al (mmol/kg)	其他形态 Al (mmol/kg)
对照	-	7.65	10.55	33.18	-
石灰	1.0	9.90	12.97	30.08	3.10
	2.0	6.75	13.77	23.91	9.27
	3.0	6.48	15.65	23.17	10.01
	4.0	5.47	16.21	21.87	11.31
	4.8	7.71	16.00	25.86	7.32
碱渣	7.2	6.12	17.24	23.68	9.50
	3.0	7.42	15.08	26.09	7.09
赤泥	4.5	5.98	16.13	23.33	9.85

3 结论

磷石膏对酸性红壤 pH 的影响不大, 而粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰均提高了红壤的 pH, 且不同处理增加土壤 pH 的大小顺序为: 粉煤灰 < 碱渣 < 赤泥 < 石灰, 工业副产品和石灰对土壤 pH 的影响主要决定于其质子消耗容量的大小, 培养实验过程中土壤 pH 的变化还受加入改良剂后所产生的盐效应和阴离子专性吸附释放羟基的影响。粉煤灰、碱渣、赤泥和石灰均通过增加土壤的 pH 而降低土壤溶液中单核 Al、聚合 Al 以及总可溶性 Al 的数量, 毒性和非毒性形态的单核 Al 均降低; 而磷石膏则相反, 它含有较多的具有络合能力的阴离子如 SO_4^{2-} 和 F^- , 使 Al-SO_4^- 和 Al-F 两种形态的 Al 含量分别增加了 21 倍和 68%, 总可溶性 Al 的量增加了 70%。各种改良剂均降低了土壤的交换性 Al, 其中碱渣、赤泥、磷石膏和石灰均增加了土壤的 ECEC, 因此 Al 在交换位的饱和度均降低。另外粉煤灰、碱渣、赤泥和磷石膏均增加了土壤的交换性 Ca, 并不同程度地增加了土壤的交换性 Mg、K 和 Na, 而石灰虽然增加了交换性 Ca, 但却降低了土壤的交换性 Mg、K 和 Na。因此, 虽然石灰对土壤 pH 和 Al 毒的改良效果最好, 但工业副产品的施用却不会像石灰那样造成土壤 Mg、K 的加速缺乏。另外工业副产品中, 碱渣和赤泥对土壤酸度的改良效果最好, 而磷石膏对表层土壤酸度的改良效果并不理想, 若结合石灰一起施用, 应对土壤剖面酸度进行改良, 并取得较好的效果。

根据工业副产品的质子消耗容量来确定改良剂用量, 在红壤中碱渣更能有效地提高土壤 pH, 而赤泥的改良效果与石灰相当。当加入改良剂的质子消耗量等

于土壤交换性酸量时, 红壤 pH 升高到 5.81 ~ 6.26, Al 饱和度可降低到 15% 以下, 即可消除 Al 的毒害。因此根据工业副产品的质子消耗容量和红壤交换性酸量即可确定工业副产品的施用量, 但实际田间用量的校正系数还需进一步研究。随着改良剂用量的增加, 土壤的可溶性 Al 和交换性 Al 降低, 但土壤无定形 Al 如吸附态羟基 Al、铝氧化物、羟基氧化物等增加, 这有可能增加土壤对养分阴离子的固定量, 因此强淋溶型酸性土壤应该以土壤的交换性 Al 量作为改良剂用量的指示因子。

参考文献:

- [1] Xu RK, Ji GL. Effects of H_2SO_4 and HNO_3 on soil acidification and aluminum speciation in variable charge soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, 129: 33-43
- [2] 冯宗炜, 曹洪发, 周修萍等著. 酸沉降对生态环境的影响及其生态恢复. 北京: 中国环境科学出版社, 1999
- [3] Barber SA. Liming materials and practices // Adams F. *Soil Acidity and Liming* (2nd Edition). Madison, WI: Agronomy 12. Am. Soc. Agro., Crop Sci. Soc. Am and Soil Sci. Am., 1984: 171-210
- [4] Shainberg I, Sumner ME, Miller WP, Farina MPW, Pavan MA, Fey MV. Use of gypsum on soils: a review. *Adv. Soil Sci.*, 1989, 9: 1-111
- [5] Bolan NS, Adriano DC, Curtin D. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Adv. Agro.*, 2003, 78: 215-271
- [6] Alcordo IS, Rechigl JE. Phosphogypsum in agriculture: A review. *Adv. Agro.*, 1993, 49: 55-118
- [7] Garrido F, Illera V, Serrano C, García-González MT. Evaluation

- of industrial by-products as soil acidity amendments: Chemical and mineralogical implications. *Eur. J. Soil Sci.*, 2003, 54: 411-422
- [8] Illera V, Garrido F, Serrano C, García-González MT. Field application of industrial by-products as Al toxicity amendments: chemical and mineralogical implications. *Eur. J. Soil Sci.*, 2004, 55: 681-692
- [9] Kamprath EJ. Exchangeable Aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, 34: 252-254
- [10] Kamprath EJ. Lime requirements of soils- inactive toxic substances or favorable pH range? *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, 34: 363-364
- [11] Farina MPW, Sumner ME, Plank CO, Letzsch WS. Exchangeable Aluminum and pH as indicators of lime requirement for corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44: 1036-1041
- [12] Wong MTF, Nortcliff S, Swift RS. Method for determining the acid ameliorating capacity of plant residue compost, urban waste compost, farmyard manure, and peat applied to tropical soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, 29: 2927-2937
- [13] 李九玉, 徐仁扣, 季国亮. 8-羟基喹啉(pH8.3)分光光度法测定酸性土壤中的可溶性铝. *土壤*, 2004, 36(3):307-309
- [14] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤学报*, 1998, 35(2):162-171
- [15] Soon YK. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: A review and a proposed procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1993, 24: 1683-1708
- [16] Zhang GY, Zhang XN, Yu TR. Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge soils. *J. Soil Sci.*, 1987, 38: 29-38
- [17] Alva AK, Sumner ME, Miller WP. Reactions of gypsum or phosphogypsum in highly weathered acid subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 993-998
- [18] Barrow NJ. Reaction of anions and cations with variable charge soils. *Adv. Agro.*, 1985, 38: 183-230
- [19] Chorover J, Sposito G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 875-884
- [20] Bolan NS, Naidu R, Syers JK, Tillman RW. Surface charge and solute interactions in soils. *Adv. Agro.*, 1999, 67: 87-140
- [21] Yu TR. *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford University Press, 1997
- [22] Juo ASR, Kamprath EJ. Copper as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, 43: 35-38

Amelioration of Industrial By-Products on Soil Acidity in Red Soil

LI Jiu-yu^{1,2}, WANG Ning^{1,2}, XU Ren-kou¹

(¹ State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: It is imperative to choose some low cost, available and effective ameliorants to improve soil acidity in south China for the sustainable development of agriculture. In this study, four kinds of industrial by-products, coal fly ash, alkaline slag, red mud and phosphogypsum, were chosen to investigate the efficiency and mechanism to ameliorate the acidity of a red soil with indoor incubation experiments. The results indicated that alkaline slag and red mud could decrease the toxic monometric Al, soluble Al and exchangeable Al, increase pH value, exchangeable base cations and ECEC of the soil, and were potential alternatives for lime to improve soil acidity. Moreover, long-term application of alkaline slag and red mud did not intensify the deficiency of Mg and K as that of lime. Coal fly ash showed less effective for ameliorating soil acidity. Even though phosphogypsum could increase the exchangeable base cations and ECEC and decrease the exchangeable Al, phosphogypsum could increase the toxic monometric Al and soluble Al in red soil and thus was not suitable for amelioration of acid surface soil. When the quantities of proton consumption of alkaline slag and red mud added were equivalent to the content of exchangeable acid, the red soil could be effectively ameliorated with pH value rising to 5.81-6.26 and exchangeable Al saturation reducing to 15%, and thus Al toxicity would be eliminated. It is feasible to evaluate the requirement of alkaline slag and red mud in practice to ameliorate soil acidity based on the proton consumption capacity and soil exchangeable acidity.

Key words: Industrial by-product, Acid soil, Amelioration, Al toxicity

