

长期施用化肥和稻草对红壤性水稻土 非交换性钾释放动力学的影响^①

廖育林^{1,2,3}, 郑圣先^{1,3*}, 聂军^{1,3}, 谢坚^{1,3}, 鲁艳红^{1,2,3}, 杨曾平^{1,2,3}

(1 湖南省土壤肥料研究所, 长沙 410125; 2 湖南农业大学资源与环境学院, 长沙 410128;

3 农业部望城红壤水稻土生态环境重点野外科学观测实验站, 长沙 410125)

摘要: 研究了长期定位施肥试验中连续 27 年 (1981—2007) 施用化肥和稻草对红壤性水稻土非交换性钾释放特征及其动力学的影响。本试验选择了其中 5 个处理: CK (不施肥)、NP (施氮、磷肥)、NPK (施氮、磷、钾肥)、NP+RS (施氮、磷肥和稻草) 和 NPK+RS (施氮、磷、钾肥和稻草)。结果表明, 长期施用钾肥和稻草的条件下, 各处理土壤中非交换性钾的释放均存在 2 个不同的阶段: 即第一阶段 (1 ~ 14 h) 表现为直线上升阶段, 第二阶段 (14 ~ 796 h) 为缓慢增长阶段。5 个处理中, 长期不施钾处理 (CK 和 NP) 的土壤非交换性钾累积释放量较低, 分别为 62.22 和 56.12 mg/kg, 长期施钾处理 (NPK、NP+RS 和 NPK+RS) 的土壤非交换性钾累积释放量较高, 分别为 67.52、64.41 和 75.33 mg/kg。施稻草处理 (NPK+RS 和 NP+RS) 的土壤非交换性钾释放量明显高于相应不施稻草处理 (NPK 和 NP) 的土壤, 这可能与长期施用稻草促使土壤矿物钾中的一部分向非交换性钾转化有关。用抛物线扩散、零级反应、一级反应和 Elovich 方程模拟土壤非交换性钾的释放动力学结果表明, Elovich 方程能比较好地模拟 5 个处理土壤非交换性钾的释放动力学。分段直线方程能更好地描述土壤非交换性钾释放的机制。

关键词: 化肥; 稻草; 红壤性水稻土; 非交换性钾; 释放动力学

中图分类号: S143.3

钾是植物生长发育必需元素^[1]。众所周知, 土壤钾通常分为 4 种形态: 土壤溶液钾、交换性钾、非交换性钾、土壤矿物钾。不同形态的钾处于动态平衡之中。非交换性钾是土壤中重要的钾库。一些研究表明, 非交换性钾对植物钾供应的贡献非常重要^[2-3]。耗竭土壤溶液中钾的补充主要以黏土矿物和有机质中非交换性钾的释放为主。因此, 为了满足作物生长的需要, 土壤溶液钾和交换性钾必须通过非交换性钾的释放或通过增施钾肥不断来补充^[1]。土壤中的非交换性钾含量在很大程度上受黏粒含量和黏土矿物类型的影响。在高根密度和低溶液钾浓度的情况下, 水稻主要依靠非交换性钾来满足水稻生长发育对钾的需要^[4]。土壤非交换性钾动力学已进行过广泛的研究^[5-7]。但是大多研究只限于利用土壤矿物或组分之间钾释放的差异。Srinivasarao 等^[8]报道了连续种植下施用氮磷钾 (N 120 kg/hm²、P 26 kg/hm² 和 K 33

kg/hm²) 处理土壤钾的释放量明显下降, 而 15 t/hm² 农家肥与氮磷钾配合施用能够保持大量钾的释放。钾对作物有效性的评价和钾肥推荐施用量一般以土壤分析为基础, 没有把非交换性钾释放部分考虑在内。研究表明^[3,5], 在大田生产中, 当土壤速效钾接近临界水平时, 植物吸收的钾主要来自土壤非交换性钾的释放。

土壤中非交换性钾释放模式通常用一级动力学方程、抛物线扩散方程、零级动力学方程或 Elovich 方程描述。回归方程呈一条直线, 斜率代表土壤中钾的平均释放速率。这些研究表明, 土壤中钾释放是一种复杂反应, 可能是由两个不同过程引起的。在土壤和植物营养研究中, 为了描述土壤中钾不同机制的复杂反应, 已提出了分段回归模型^[9-10]。具有不同斜率 (b) 和截距 (a) 直线的分段回归模型可以用来证明非交换性钾释放过程的机制^[10]。

①基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2008BADA4B08)、国际植物营养研究所 (IPNI) 资助项目 (Hunan-14) 和湖南省农业科学院科技创新项目 (2009hnnkycx23) 资助。

* 通讯作者 (shengxianzheng@foxmail.com)

作者简介: 廖育林 (1975—), 男, 湖南新化人, 博士, 主要从事植物营养与施肥的研究。E-mail: ylliao2006@126.com

本研究采用 0.01 mol/L CaCl_2 连续提取法研究非交换性钾释放的动力学, 分析了连续 27 年种植 54 季水稻后从 5 个处理小区采取的土样, 探讨了长期施用化肥和稻草对土壤非交换性钾释放的影响, 通过动力学模型的拟合及不同模型间的比较, 对土壤非交换性钾的释放动力学特征和较为理想的动力学模型进行讨论。

1 材料与方法

1.1 试验地点描述与土壤

长期定位施肥试验点位于湖南省望城县黄金乡(东经 $112^{\circ}80'$, 北纬 $28^{\circ}37'$, 海拔高度为 100 m)。试验开始于 1981 年, 1981—2007 年的年均降雨量为 1370 mm, 年平均气温 17°C , 年平均无霜期大约为 300 天, 属亚热带季风湿润气候区。供试土壤为第四纪红色黏土发育的红壤性水稻土(粉质轻黏土), 土壤分类为普通筒育水耕人为土。试验开始前 0~15 cm 土层土壤基本性状为: pH 6.6, 土壤有机质 34.7 g/kg, 全氮 2.05 g/kg, 碱解氮 151.0 mg/kg, 全磷 0.66 g/kg, 有效磷 10.2 mg/kg, 全钾 14.1 g/kg, 缓效钾 173.9 mg/kg, 速效钾 62.3 mg/kg。

1.2 试验处理

该长期定位试验共设 9 个处理 27 个小区, 区组排列, 3 次重复。小区面积为 66.7 m^2 , 每个小区之间用 30 cm 宽水泥埂隔开, 区组之间的排水沟宽度为 50 cm, 区组之间用水泥埂隔开, 以避免灌溉水串灌和处理之间的交叉污染。本研究选择其中 5 个处理: ①不施任何肥(CK); ②不施钾肥(NP); ③施氮磷钾肥(NPK); ④施氮磷肥+稻草(NP+RS); ⑤施氮磷钾肥+稻草(NPK+RS)。氮、磷和钾肥品种分别为尿素、过磷酸钙和氯化钾。在 1981—2007 年期间, 早稻施氮肥 $\text{N } 150\text{ kg/hm}^2$, 晚稻施 $\text{N } 180\text{ kg/hm}^2$; 磷肥早、晚稻每季施 $\text{P } 38.7\text{ kg/hm}^2$; 钾肥早、晚稻每季施 $\text{K } 99.6\text{ kg/hm}^2$, 稻草(含 $\text{K } 25.99\text{ g/kg}$)还田量按早、晚稻每季 2.1 t/hm^2 (合 $\text{K } 54.6\text{ kg/hm}^2$)施入。磷肥、钾肥和稻草在耕田时撒施, 并混入土壤, 氮肥分 2 次施入, 即 70% 在插秧前 1 天施入, 余下的 30% 在分蘖始期施入。供试品种早稻为常规品种, 晚稻为常规品种或杂交水稻组合。从试验开始时, 早稻于 4 月底移栽, 7 月中旬收获; 晚稻于 7 月下旬移栽, 10 月下旬收获。秧苗生长期为 30~35 天, 然后把秧苗移栽于试验小区。常规稻每穴栽插 4~5 株秧苗, 杂交稻每穴栽插 1~2 株, 株行距 $20\text{ cm}\times 20\text{ cm}$ 。在早、晚稻生长期,

田面灌溉水保持在 5~8 cm, 水稻收获前 10 天排水, 冬季休闲, 不进行灌溉和栽培作物。其他的田间管理措施与当地农民的大田管理相同。土壤样品于 2007 年 11 月 2 日(晚稻收获后 2 周), 用具有刻度的管形取土器分别采集 CK、NP、NPK、NP+RS 和 NPK+RS 小区 0~15 cm 土层土样, 分别装袋, 运回室内后, 置于室温下风干, 磨细过筛, 贮存于密封广口瓶内备用。

1.3 样品分析与数据计算

土壤非交换性钾释放动力学试验: 土壤非交换性钾释放动力学研究采用连续交换法。具体步骤如下:

(1) Ca^{2+} 饱和土壤的制备^[11-12]。称 10 g 土样(过 1 mm 筛)于 100 ml 离心管中, 加入 0.25 mol/L CaCl_2 溶液 50 ml 振荡 30 min (150 次/min) 后离心 (3 500 r/min) 3 min 弃去上清液, 如此重复(振荡、离心) 3 次; 然后再加入 50 ml 无水乙醇振荡 15 min 后离心 (3 500 r/min) 3 min, 如此重复 2 次; 然后再加入 50 ml 蒸馏水振荡 15 min 后离心 3 min, 如此重复 2 次, 以除去土壤交换性钾; 直至无 Cl^- (用 0.1 mol/L AgNO_3 检验) 为止^[5]。然后烘干 (60°C) 研磨过 60 目筛 (0.25 mm) 备用。

(2) 土壤非交换性钾的释放试验^[12]。分别称 3 份 1.000 g 钙饱和土壤于 50 ml 离心管中, 加 20 ml 0.01 mol/L CaCl_2 (重复 2 次) 在 $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下间歇振荡 (150 次/min, 每天 2 次, 每次 1 h), 然后离心 (10 000 r/min) 10 min, 倒出上清液备用, 提取时间依次为 1、7、14、24、48、72、96、192、384、576、692 和 796 h, 上清液中的钾用火焰光度计测定。

2 结果与分析

2.1 长期施用化肥和稻草条件下红壤性水稻土非交换性钾的释放

从图 1 可以看出, 各处理土壤非交换性钾的释放均呈现出 2 个不同的阶段: 第一阶段非交换性钾的释放量随着时间的延长呈直线增加。当从 1 h 培养到 14 h 时, 非交换性钾释放逐步曲线升高, 此后平缓上升, 直至趋于平衡。这说明最初的释放速率较快, 但是随着时间的推移, 释放速率逐渐降低, 该结果与薛泉宏等^[13]、邢世和等^[14]的研究结果一致。各处理土壤在 0.01 mol/L CaCl_2 浸提剂中的非交换性钾累积释放量在 56.12~75.33 mg/kg 之间变化。总体而言, 长期不施钾 (CK 和 NP) 处理土壤的非交换性钾累积释放量较少, 分别为 62.22 mg/kg 和 56.12 mg/kg, 长期施钾 (NPK、NP+RS 和 NPK+RS) 处理土壤的非交换性钾累积释放

量较多，分别为 67.52、64.41 和 75.33 mg/kg。施稻草（NPK+RS 和 NP+RS）处理土壤的非交换性钾累积量明显高于相对应不施稻草的 NPK 和 NP 处理的土壤，这可能与长期施用稻草促使土壤中一部分矿物钾向非交换性钾转化有关。与试前土壤相比，NPK+RS 和 NP+RS 处理的全钾含量分别减少 0.20 和 0.80 g/kg，而 NPK+RS 处理的缓效钾含量增加 1.19 mg/kg，NP+RS 处理减少 8.84 mg/kg（表 1）。NP 处理的非交换性钾的累积释放量最少，这与不施钾肥 NP 处理每年的水稻（早稻和晚稻）产量高于 CK 处理，从土壤中携带走的钾素量较多，造成 NP 处理 3 种形态钾含量均低于 CK 处理有关。

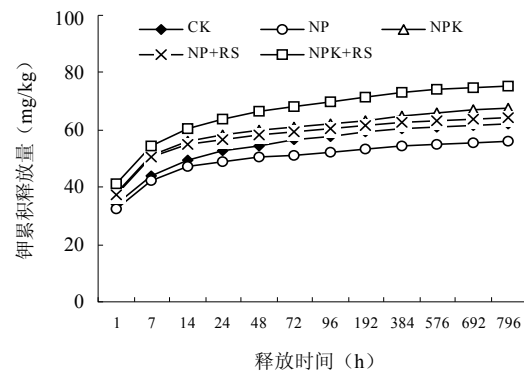


图 1 0.01 mol/L CaCl₂ 连续浸提红壤性水稻土非交换性钾累积释放量
Fig. 1 Cumulative amounts of nonexchangeable K released by successive extraction with 0.01 mol/L CaCl₂ in reddish paddy soils

表 1 长期施用钾肥和稻草对红壤性水稻土不同形态钾含量的影响 (mg/kg)

Table 1 Effects of long-term K fertilizer and rice straw application on contents of different forms of K in reddish paddy soils

处理	速效钾		缓效钾		全钾	
	试验后含量 (mg/kg)	试验后增减 (mg/kg)	试验后含量 (mg/kg)	试验后增减 (mg/kg)	试验后含量 (g/kg)	试验后增减 (g/kg)
CK	57.00 c	-5.30	164.97 c	-8.90	13.70 c	-0.40
NP	54.33 d	-7.97	161.99 c	-11.88	13.34 d	-0.76
NPK	98.86 b	+36.56	194.03 a	+20.16	14.10 a	0.00
NP+RS	47.26 e	-15.04	165.03 c	-8.84	13.30 d	-0.80
NPK+RS	130.92 a	+68.62	175.06 b	+1.19	13.90 b	-0.20

2.2 不同施肥条件下红壤性水稻土非交换性钾的四种动力学模拟方程

目前用来描述土壤非交换性钾释放与时间的动力学模型及其表达式主要有以下几种^[5,8,15-16]：一级动力学方程： $\ln(K_0 - K_t) = a - bt$ ；抛物线扩散方程： $K_t/K_0 = a + bt^{1/2}$ ；零级动力学方程： $K_0 - K_t = a - bt$ ；Elovich 方程： $K_t = a + b \ln t$ 。上述模型中， K_0 为土壤最大非交换性钾释放量 (mg/kg)， K_t 为时间 t 时土壤非交换性钾的累积释放量 (mg/kg)， t 为反应时间 (h)， a 、 b 为常数。在 DPS 统计软件中，将试验中所得到的累积释放量与对应时间用上述不同动力学模型进行拟合，得到供试土壤非交换性钾的释放动力学方程。

土壤非交换性钾累积释放量标准误差用下式计算：

$$SE = [\sum(K_t - K_t')^2 / (n - 2)]^{1/2} \quad (1)$$

式中， SE 为土壤非交换性钾累积释放量的标准误差， K_t 和 K_t' 分别为时间 t 时的土壤非交换性钾累积释放量的实测值和模型计算值 (mg/kg)， n 为测定次数。

用 4 种动力学方程即抛物线扩散、零级反应、一

级反应和 Elovich 方程对土壤非交换性钾在 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提剂中的释放动力学过程进行了数学模拟（表 2）。运用抛物线扩散、零级反应、一级反应和 Elovich 方程进一步对时间 t 求导数，可得土壤非交换性钾的释放速率方程： $V = dK_t/dt = bK_0 \times t$ 。其中 K_0 为最大非交换性钾释放量， K_t 为时间 t 时土壤非交换性钾的累积释放量， t 为反应时间， b 为非交换性钾释放动力学速率常数，只要求出 b 值，即可计算出任意时间 t 内土壤非交换性钾的释放速率。上述 4 方程的非交换性钾释放动力学速率常数分别为 $0.084 \times 10^{-3} \sim 0.126 \times 10^{-3}$ 、 $-15.360 \times 10^{-3} \sim -23.230 \times 10^{-3}$ 、 $-4.160 \times 10^{-3} \sim -4.780 \times 10^{-3}$ 和 $1.151 \times 10^{-3} \sim 1.554 \times 10^{-3} \text{ h}$ 。检验模型对数据拟合程度通常用拟合性来说明，即表征模型所得计算值与实测值的拟合程度，通常用相关系数 (r)、实测值与拟合值的标准误差 (SE) 来判定， r 越大、 SE 越小，拟合程度越好，反之拟合程度越差。对于每个施肥处理，4 个方程的非交换性钾释放与时间 t 之间均呈现出直线关系，且均达显著或极显著水平，表明这 4 个方

程对土壤非交换性钾释放的拟合程度高。非交换性钾的释放过程主要受交换位上钾离子饱和度的影响。在本研究中,通过对各模型拟合计算值与实测值进行统计比较发现, Elovich 方程的标准差最小,为 2.00 ~ 2.55; 而抛物线方程、零级动力学方程和一级动力学方程的较大,分别为 4.45 ~ 6.34、5.34 ~ 7.77 和 5.07 ~ 7.22。非交换性钾累积释放量与时间 t 之间的相关系数

以 Elovich 方程的最高, r 值 0.948** ~ 0.971** ($r_{0.01} = 0.708$, $r_{0.05} = 0.576$), 其他抛物线方程、零级动力学方程和一级动力学方程的 r 值分别为 0.757** ~ 0.802**、-0.636* ~ -0.678* 和 -0.931** ~ -0.941**。通过拟合、比较和验证得出 Elovich 方程是描述本试验条件下非交换性钾释放的最优动力学方程, 因此 Elovich 方程可作为描述红壤性水稻土非交换钾释放特征较为理想的模型。

表 2 长期施用钾肥和稻草条件下红壤性水稻土 4 种动力学方程及其参数

Table 2 Four different kinetic equations for soil K release and related parameters under long-term K fertilizer and rice straw application

方程	处理	拟合方程	r ($n = 12$)	SE	释钾速率常数 ($K_d \times 10^{-3} \text{ h}$)
抛物线方程	CK	$K_t/K_0 = 0.736 + 0.011t^{1/2}$	0.802**	5.30	0.126
	NP	$K_t/K_0 = 0.767 + 0.010t^{1/2}$	0.782**	4.45	0.095
	NPK	$K_t/K_0 = 0.759 + 0.010t^{1/2}$	0.781**	5.49	0.099
	NP+RS	$K_t/K_0 = 0.783 + 0.009t^{1/2}$	0.757**	5.18	0.084
	NPK+RS	$K_t/K_0 = 0.740 + 0.011t^{1/2}$	0.799**	6.34	0.121
零级动力学方程	CK	$(K_0 - K_t) = 12.463 + 0.020t$	-0.678*	6.52	-19.560
	NP	$(K_0 - K_t) = 9.976 + 0.015t$	-0.662*	5.34	-15.360
	NPK	$(K_0 - K_t) = 12.487 + 0.019t$	-0.664*	6.57	-19.010
	NP+RS	$(K_0 - K_t) = 10.590 + 0.016t$	-0.636*	6.12	-16.420
	NPK+RS	$(K_0 - K_t) = 14.879 + 0.023t$	-0.676*	7.77	-23.230
一级动力学方程	CK	$\ln(K_0 - K_t) = 2.484 + 0.005t$	-0.941**	6.12	-4.780
	NP	$\ln(K_0 - K_t) = 2.261 + 0.004t$	-0.936**	5.07	-4.340
	NPK	$\ln(K_0 - K_t) = 2.492 + 0.004t$	-0.935**	6.26	-4.160
	NP+RS	$\ln(K_0 - K_t) = 2.301 + 0.004t$	-0.931**	5.90	-4.420
	NPK+RS	$\ln(K_0 - K_t) = 2.663 + 0.005t$	-0.941**	7.22	-4.650
Elovich 方程	CK	$K_t = 37.481 + 3.981Lnt$	0.971**	2.11	1.382
	NP	$K_t = 36.357 + 3.161Lnt$	0.960**	2.00	1.151
	NPK	$K_t = 43.004 + 3.892Lnt$	0.958**	2.52	1.359
	NP+RS	$K_t = 42.951 + 3.474Lnt$	0.948**	2.53	1.245
	NPK+RS	$K_t = 45.859 + 4.731Lnt$	0.970**	2.55	1.554

2.3 不同施肥条件下红壤性水稻土非交换性钾的分段回归模型

在土壤非交换性钾释放特征的研究中,通常采用的动力学方程有抛物线扩散、零级反应、一级反应和 Elovich 方程。但值得注意的是,虽然本研究中供试土壤非交换性钾的释放过程用上述方程拟合时呈现出典型直线关系,符合动力学反应,但我们发现,红壤性水稻土的非交换性钾释放过程在初始阶段未能出现典型的直线关系,其斜率在开始时(1~14 h 内)较大,此后逐渐变小并趋向稳定。其释放过程可以用两个不同的一级反应来处理。第一分段(first segment)的一级反应斜率较高,释放较快;第二分段(second

segment)的一级反应斜率较低,释放较慢。第一分段的反应机制主要表征为非特殊吸附钾的释放,其反应速率较快;第二分段的反应机制主要表征为特殊吸附钾的释放,第二分段的钾释放受 2:1 型黏土矿物楔位内和晶层位扩散过程的控制,其反应速率较慢^[17]。为了探明不同释放速率过程的反应机制,本文采用分段回归模型^[9-10]研究不同施肥处理造成土壤非交换性钾释放的原因。分段直线方程如下:

$$y = b_1 \min(\text{node}, x) + b_2 \max(\text{node}, x) - c \quad (2)$$

式中, y 为土壤的非交换性钾累积释放量 (mg/kg), x 为反应时间 (h), b_1 是第一分段的斜率, node 是对应于两条直线之间连接点的 x 值, b_2 是第二分段的斜率,

c 是分段直线方程的截距。由于方程应该通过原点, 改写分段直线方程, 并按下列方程拟合:

$$y = b_1 \min(\text{node}, x) + b_2 \max(\text{node}, x) - b_2 \text{node} \quad (3)$$

修改后的方程用 DPS 软件拟合。分段回归方程的参数见表 3, 分段回归方程的常数与土壤释放给植物的钾素成正比, 分段直线的交点处的累积非交换性钾和常数 b_2 大小排列次序为 $\text{NPK}+\text{RS} > \text{NPK} > \text{NP}+\text{RS} > \text{CK} > \text{NP}$, 与土壤 796 h 的非交换性钾累积释放总量大小排列顺序一致; 常数 b_1 大小排列次序为 $\text{NPK}+\text{RS} > \text{NPK} > \text{NP}+\text{RS} > \text{NP} > \text{CK}$; 说明长期施用钾肥和稻草对红壤性水稻土的非交换性钾释放影响较大, 分段直线交点处的累积钾释放量、796 h 的非交换性钾累积释放总量、常数 b_1 和 b_2 的大小均以钾肥施入量最高的 $\text{NPK}+\text{RS}$ 处理最大, 且呈现出随钾肥施入量的增加而增加的变化趋势。长期施用 NP 处理的非交换性钾释放量低于 CK 处理, 而常数 b_1 值较 CK 处理要高得多, 这可能与长期施用 NP 处理水稻产量的提高, 从土壤中带走的钾素多, 根域矿物在化学作用下发生变化导致土壤中一部分全钾转变为缓效钾, 特殊吸附位上的钾离子数量减少有关。

表 3 长期施用钾肥和稻草条件下红壤性水稻土非交换性钾释放分段回归模型

Table 3 Release of K in soils using segmented straight line equations under long-term K fertilizer and rice straw application

处理	$y = b_1 \min(\text{node}, x) + b_2 \max(\text{node}, x) - b_2 \text{node}$		
	node	b_1	b_2
CK	52.52	0.372 4	0.008 3
NP	48.72	0.672 1	0.006 9
NPK	58.29	0.829 9	0.008 9
NP + RS	56.84	0.773 1	0.007 1
NPK + RS	63.76	0.926 2	0.010 1

3 讨论与结论

众所周知, 土壤中的非交换性钾是指存在于层状硅酸盐矿物间和颗粒边缘, 不能被中性盐在短时间内浸提出的钾。Sparks 和 Jardine^[18] 研究钾在高岭石、蒙脱石和蛭石矿物体系内的吸附过程中, 发现高岭石和蒙脱石对钾的吸附过程可以用一级反应方程进行较好的拟合, 而蛭石对钾的吸附则表现出两个速率不同的一级反应。土壤中的情况远比纯的矿物体系复杂得多, 钾素在土壤体系内的释放和吸附机制有待更深入的研究。本研究发现不同施肥处理土壤的非交换性钾释放都存在 2 个不同的阶段: 初始时 (1~14 h) 为直线上

升阶段和后期 (14~796 h) 为缓慢增长阶段。红壤性水稻土黏土矿物以高岭石为主, 水云母含量极低, 土壤非交换性钾累积释放量较低, 这是因为高岭石类矿物含有较多的表面和边缘吸附钾位, 这些点位吸附钾相对容易被交换出来, 水云母类矿物的钾大部分被吸附在其层间楔位, 表面和边缘位相对较少, 楔位吸附的钾一般不容易被交换出来。在本研究的 5 个施肥处理中, 长期不施肥处理 (CK 和 NP) 土壤的非交换性钾累积释放量较少, 分别仅为 62.22 mg/kg 和 56.12 mg/kg; 长期施钾处理 (NPK、NP+RS 和 NPK+RS) 土壤的非交换性钾累积释放量较大, 分别达到了 67.52、64.41 和 75.33 mg/kg, 这与长期施钾处理土壤中 3 种不同形态钾含量的变化趋势一致^[19]; 施稻草处理 (NPK+RS 和 NP+RS) 土壤的非交换性钾累积释放量显著高于不施稻草处理 (NPK 和 NP) 的土壤, 这可能与长期施用稻草促使土壤矿物钾中的一部分向非交换性钾转变有关。施氮磷土壤的非交换性钾的累积释放量最少, 与不施肥处理比, NP 处理作物 (早稻和晚稻) 从土壤中携带走的钾素量比 CK 处理多有关。就不同施肥处理而言, 化肥和有机肥配施处理 (NPK+RS) 土壤非交换性钾的累积释放量最大, 化肥平衡施用处理 (NPK) 和化肥氮磷和稻草配施处理 (NP+RS) 的土壤次之, 不施肥处理 (CK) 和化肥不平衡施用 NP 处理土壤释放量较少。另外长期施用钾肥和稻草使土壤其他性质 (有机质、 <0.002 mm 黏粒含量、CEC 和 pH 等) 得到改善也许是影响土壤非交换性钾释放的主要原因, 本研究中未考虑这些因素的影响。

本研究采用抛物线扩散、零级反应、一级反应和 Elovich 4 种动力学方程描述长期施肥条件下施用钾肥和稻草对土壤非交换性钾释放动力学影响的结果表明, 4 个方程的非交换性钾释放与时间 t 之间均呈显著的直线相关, 抛物线方程、一级动力学方程和 Elovich 方程分别达到了极显著水平, 其中 Elovich 方程的相关系数最高 ($r = 0.948^{**} \sim 0.971^{**}$), 标准差最小 ($SE = 2.00 \sim 2.55$ mg/kg), 说明 Elovich 方程可作为描述土壤非交换性钾释放较为理想的方法。但实际上本研究中红壤性水稻土的非交换性钾释放过程在初始阶段并非典型的直线关系, 其斜率在开始时较大, 此后逐渐变小并趋向稳定。我们的释放过程用两段直线方程模拟更为合理。推断第一分段反应主要是非特殊吸附钾的释放, 其反应速率较快; 第二分段反应主要是特殊吸附钾的释放, 受 2:1 型黏土矿物楔位和晶层位钾离子扩散过

程的影响, 其反应速率较慢^[17]。在土壤非交换性钾两段释放的基础上, 建立的分段直线方程能较好地描述本试验不同施肥处理土壤非交换性钾释放的过程。长期施用钾肥和稻草对红壤性水稻土的非交换性钾释放影响较大, 分段直线交点处的累积钾释放量、796 h 的非交换性钾累积释放总量、常数 b_1 和 b_2 的大小均以最高钾肥施入量的 NPK+RS 处理最大, 且与施钾处理土壤的速效钾和缓效钾变化相似, 均呈现出随钾肥施入量的增加而增加^[19]。

参考文献:

- [1] Sparks DL, Hang PM. Physical chemistry of soil potassium. Potassium in Agriculture, 1985, 16: 238-249
- [2] Mengel K, Kirkby EA. Potassium in crop production. Advances in Agronomy, 1980, 33: 59-110
- [3] Mengel K. Dynamics and availability of major nutrients in soils. Advances in Soil Science, 1985, 2: 65-131
- [4] Cassman KG, Bryant BA. Soil potassium balance and cumulative cotton response to annual potassium additions on a vermiculitic soil. Soil Science Society of America Journal, 1989, 53: 805-812
- [5] Martin HW, Sparks DL. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. Soil Science Society of America Journal, 1983, 47: 883-887
- [6] Dhillon SK, Dhillon KS. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation- saturated resins from Red (Alfisols), Black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols) soils of India. Geoderma, 1990, 47(3/4): 283-300
- [7] Cox AE, Joem BC. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium tetraphenylboron. Soil Science, 1997, 162(8): 588-598
- [8] Srinivasarao CH, Swarup A, Rao AS. Kinetics of nonexchangeable potassium release from a Tropaquept as influenced by long-term cropping, fertilisation, and manuring. Australian Journal of Soil Research, 1999, 37: 317-328
- [9] Anderson RL, Nelson LA. A family of models involving intersecting straight lines and concomitant experimental designs useful in evaluating response to fertilizer nutrients. Biometrics, 1975, 31: 303-318
- [10] Shuai X, Zhou Z, Yost RS. Using segmented regression models to fit soil nutrient and soybean grain yield changes due to liming. Journal of Agricultural, Biological and Environment Statistics, 2003, 8(2): 1-13
- [11] Srivastava S, Rupa TR, Swarup A. Effect of long-term fertilization and manuring on potassium release properties in a typic Ustochrept. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2002, 165: 352-306
- [12] Srinivasarao CH, Rupa AS, Ramesh G. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2006, 37: 473-491
- [13] 薛泉宏, 马博虎, 尉庆丰. 陕西几种土壤非交换钾释放动力学研究. 西北农业大学学报, 1999, 27(3): 66-71
- [14] 刑世和, 周碧青. 不同提取方法土壤非交换性钾释放动力学及其速率的研究. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(3): 273-279
- [15] Singh M, Singh VP, Raddy DD. Potassium balance and release kinetics under continuous rice - wheat cropping system in Vertisol. Field Crops Research, 2002, 77: 81-91
- [16] Jalali M, Zarabi M. Kinetics of nonexchangeable-potassium release and plant response in some calcareous soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2006, 169: 196-204
- [17] Nilawonk W, Attanandana T, Phonphoem A, Yost R, Shuai XF. Potassium release in representative maize-producing soils of Thailand. Soil Science Society of America Journal, 2007, 72: 791-797
- [18] Sparks DL, Jardine PM. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. Soil Science, 1984, 138: 115-122
- [19] 廖育林, 郑圣先, 鲁艳红, 谢坚, 聂军, 向艳文. 长期施钾对红壤水稻土水稻产量及土壤钾素状况的影响. 植物营养肥料学报, 2009, 15(6): 1 372-1 379

Effects of Long-term Application of Fertilizer and Rice Straw on Release Kinetics of Non-exchangeable Potassium in Reddish Paddy Soil

LIAO Yu-lin^{1,2,3}, ZHENG Sheng-xian^{1,3}, NIE Jun^{1,3}, XIE Jian^{1,3}, LU Yan-hong^{1,2,3}, YANG Zeng-ping^{1,2,3}

(1 *Soil and Fertilizer Institute of Hunan Province, Changsha 410125, China*; 2 *College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China*; 3 *Key Field Monitoring Experimental Station for Reddish Paddy Soil Eco-environment in Wangcheng, Ministry of Agriculture of China, Changsha 410125, China*)

Abstract: A 27 years of long-term experiment was conducted to evaluate the effects of fertilizer and rice straw application on release characteristics of non-exchangeable potassium (K) and its release kinetics in reddish paddy soil. There were 5 treatments in study, namely: CK (without fertilization), NP (N, P fertilizers), NPK (N, P and K fertilizers), NP+RS (NP plus rice straw) and NPK+RS (NPK plus rice straw). The results showed that there were two different phases in change of non-exchangeable K release of each treatment, i. e., the linear increase in the first phase (1-14 h) and slow increase in the second phase (14-796 h). The accumulations of non-exchangeable K release in the long-term K fertilization (NPK, NP+RS and NPK+RS) treatments were higher than those in treatments where no K fertilizer was applied (CK and NP). The accumulations of non-exchangeable K release were 62.22 mg/kg and 56.12 mg/kg in the treatments where no K fertilizer was applied (CK and NP), while 67.52, 64.41 and 75.33 mg/kg in treatments where K fertilizer were applied (NPK, NP+RS and NPK+RS), respectively. The accumulations of non-exchangeable K release in the treatments with rice straw application (NP+RS and NPK+RS) were significantly higher than those with no application of rice straw (NP and NPK), which may promote the change from the part of soil mineral potassium to non-exchangeable K under long-term application of rice straw. The four kinds of kinetic equations (parabolic diffusion equation, zero-order equation, first-order equation and Elovich equation) were tested for their suitability to describe the release of non-exchangeable K from the five different treatments. The kinetics of non-exchangeable K release for five treatments could better be simulated by Elovich equation. The segmented straight line equation established from two different phases can better explain the mechanism of release kinetics of non-exchangeable in reddish paddy soil.

Key words: Fertilizer, Rice Straw, Reddish paddy soil, Non-exchangeable K, Release kinetics