

施用石灰对土壤吸附磷的影响

赵小齐 鲁如坤

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文测定了14种酸性土壤的磷吸附等温线,利用土壤磷吸附特征参数与土壤理化性质的关系,研究了施用石灰对土壤吸附磷的影响及其机理。

施用石灰是改良酸性土壤常用的措施。由于酸性土壤通常具有很强的固磷能力,从而降低了磷肥利用率。因此,关于酸性土壤施用石灰对磷素固定的影响问题,国内外都曾经进行过大量的研究工作,但是,作者们所得结果各异,甚至是相互矛盾的。例如, Mokwunye(1975)认为,在热带草原土上施用石灰,随着土壤pH的增加,磷的吸附量也随之增大;而另外的很多研究则表明,施用石灰能减少磷的吸附(Breeuwsma, 1973);还有一些研究者认为,酸性土壤施用石灰对土壤吸附磷的影响不明显。本文旨在阐明施用石灰土壤吸附磷的影响及其规律,从而对这些看似矛盾的现象给予合乎逻辑的解释。

供试的6种酸性土壤的基本性状列于表1。

表1 供 试 土 壤 的 基 本 性 质

代 号	土壤类型	采集地点	pH	有 机 质 (g/kg)	全 磷 (g/kg)	比表面 (m ² /g)	粘 粒 % <0.002mm	无定形铁 Fe ₂ O ₃ (g/kg)	无定形铝 Al ₂ O ₃ (g/kg)
1	第四纪旱地	浙江兰溪	5.04	12	0.29	196	39.3	4.4	2.45
2	第四纪水田	江西进贤	5.56	25	0.36	195	23.3	4.8	1.5
3	第三纪旱地	江西鹰潭	6.66	11	0.45	61	1.7	1.5	0.8
4	第三纪水田	江西鹰潭	5.01	20.6	0.25	85	14.1	2.1	2
5	花岗岩旱地	广 州	5.00	18.2	0.23	171	40.9	3.6	5.7
6	花岗岩水田	广 州	5.86	15	0.40	124	7.1	2.9	1.5

土壤磷素等温吸附曲线的制作程序是:称取2.00克过60目的风干土于50毫升离心管中,加入含磷量不同的0.01mol/L KCl溶液20.00ml(各土壤加入的磷浓度不一样,但要使得最终的平衡磷浓度在0—5mg/kg之间)。加入2滴二氯甲烷以抑制微生物的活动,盖紧管盖,在25±0.5℃下振荡10小时后,再移入25±0.5℃的恒温箱中静置14小时,离心,用钼锑抗比色法测定离心液中的P浓度。根据加入的P量与溶液中剩留的P量计算吸附量(X)。用Langmuir方程的直线式对实验数据进行拟合,求得吸附等温方程,并以吸附量对平衡浓度C作图。石灰用量按交换酸法计算。

一、土壤磷的等温吸附特征

为了了解供试土壤的基本吸附特征,我们首先测定了14种土壤的等温吸附线,现将其中3种土样的等温吸附曲线列于图1。

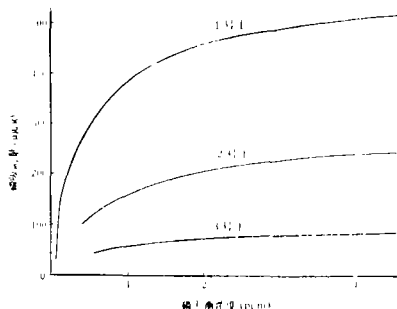


图1 3个代表性土壤的磷吸附等温线

表2 不同土壤的吸附特征参数

土 号	r	M μ g/g	Kml/ μ g
1 (第四纪红壤旱地)	0.9987	559	2.30
2 (第四纪红壤水田)	0.9987	284	1.84
3 (第三纪红壤旱地)	0.9947	50.7	1.02
5 (花岗岩红壤旱地)	0.9985	564	2.13

从图1可知, 3种土壤的曲线形状基本相似, 但是在同一浓度时的吸附量有很大的差异。例如, 1号土(第四纪红壤旱地)的吸附量比3号土(第三纪红壤)高5倍左右。为了研究

表3 土壤吸附最大值M与某些理化性质的相关性

项 目	比表面	粘粒含量	无定形铁	无定形铝	有机质	pH
M	0.733**	0.885**	0.717**	0.726**	0.35n.s	-0.499n.s

注: ** 为1%显著水平, n.s 为不显

尽管Langmuir吸附方程的基本假定在复杂的土壤体系中是不可能完全满足的,但它却能给出最大吸附量和键能两个参数,这就为在不同土壤间进行比较提供了可能性,所以,我们仍然采用了这一方程。

供试土壤的最大吸附量M和键能K的计算结果表明,土壤吸附磷的实验数据均能很好地符合于Langmuir方程, r值均大于0.99, 达到极显著水平。现将根据Langmuir方程计算的最大吸附量M和键能K列于表2。

从表2中可见, 吸附最大值M在不同土壤间的差异很大。3号土(第三纪旱地)的吸附最大值只有50.7 μ g/g, 而1号土(第四纪旱地)及5号土(花岗岩旱地)的M分别达559及564 μ g/g。关于土壤磷吸附量巨大差异的原因, 前人研究认为, 主要是土壤一系列理化性质不同所引起的。相关分析表明(表3), 吸附最大值(M)与比表面、粘粒含量、无定形铁、铝都呈极显著正相关, 而与pH、有机质无显著相关。

用逐步回归法对各主要因素进行了多元统计分析发现, 在所测定的各因素中只有活性铁、铝及粘粒含量与吸附最大值呈显著相关(5%显著水平)。多元回归方程为:

$$M = -91.59 + 523.8(\text{Fe}_2\text{O}_3\%) + 427(\text{Al}_2\text{O}_3\%) + 5.3(\text{Clay}\%); r = 0.956.$$

由此可见, 逐步回归法不仅选出了影响吸附最大值的3个最主要的因素, 而且多元方程大大提高了相关系数, 这表明这些因素综合作用的存在。结果还表明, 虽然无定形铁、铝在土壤中含量很少, 但由于它们有极高的活性, 所以在土壤磷吸附中起着巨大的作用。即使在石灰性土壤中, 少量的含水氧化物在吸附反应中也占有重要地位。至于籽粒含量在吸附中的重要作用, 业已为前人所证实(Syers et al, 1971)。因此, 供试土壤间磷吸附量的巨大差异, 主要归诸于它们的粘粒和活性铁、铝含量上的差异。

键能常数K反映了土壤对加入的无机磷亲和力的高低。土壤各种组分对磷的结合力强弱是不同的。相关分析表明(表4), 键能K与活性铁呈极显著相关(1%显著水平), 而与粘粒含量呈显著相关(5%显著水平), 说明活性铁决定了对磷吸附的强弱, 当然, 粘粒含量也影响K的大小。

表4

键能 K 与 土壤 性质 的 相关性

	比表面	粘粒含量	活性铁	活性铝	pH	有机质
k	0.52n.s	0.551*	0.764**	0.43n.s	-0.395n.s	0.47n.s

* 表示 5% 显著水平, ** 表示 1% 显著水平 n.s 不显著

二、施用石灰对土壤吸附磷的影响

为了弄清酸性土壤施用石灰对磷吸附的影响,我们研究了施用石灰后土壤磷吸附曲线的变化(图2)。从图2可见,施用石灰对磷吸附的影响,因土而异,有的土壤增加了吸附量;有的

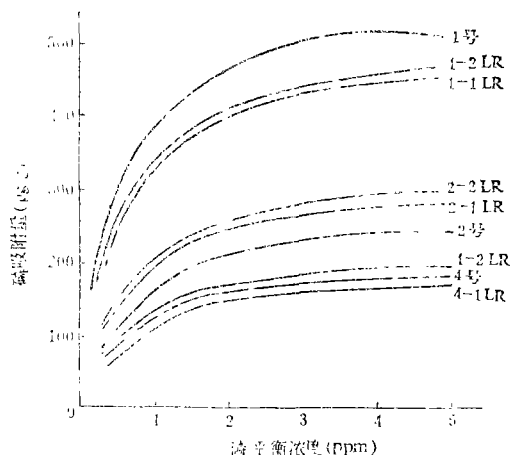


图2 施石灰对磷吸附的影响

土壤减少了吸附量;有的基本无影响。属于第1类为2号土,无论低石灰用量(1LR)还是高石灰用量(2LR),均能增加土壤吸附磷的数量,且用量大,增加的量也大;属于第2类的有1号土,施用石灰降低了土壤磷的吸附量,且低用量时,磷吸附量反而降低更多一点;属于第3类的有4号土;施用石灰对其磷吸附量的影响较小,低用量时,磷吸附量略有下降,高用量时,磷吸附量稍有增加。前人研究已经证明,酸性土壤中施用石灰归纳起来主要有3方面的作用:(1)加入的 Ca^{2+} 从交换位代替了 Al^{3+} ,石灰水解产生的 OH^- 与代换出的 Al^{3+} 反应,生成溶解度较

低的 $\text{Al}-\text{OH}$ 形态,这一作用将可能减少土

壤对磷的吸附;(2)提高土壤pH。从而导致铁、铝氧化物和矿物表面负电荷的增加,产生了对 H_2PO_4^- 较强的排斥力,这一作用也会使磷的吸附量降低。但另一方面,新形成的 $\text{Al}-\text{OH}$ 化合物增加了吸附表面积,使磷的吸附量增加(Munns, 1965);并且在土壤pH升高时, $\text{Al}-\text{OH}$ 化合物表面吸附的 OH^- ,可被 H_2PO_4^- 代换下来(Mokwunye, 1975),即 $\text{Al}-\text{OH}$ 对磷吸附的活性增大从而增加磷的吸附;(3)增加土壤溶液中 Ca^{2+} 浓度,在较高pH的条件下,也会导致吸附量的增加(鲁如坤等, 1956; Barrow, 1972)。总之,施用石灰对土壤磷吸附的最终影响取决于上述几种因素的相对强弱。

从前面的讨论中可以看出,1号及5号土的pH较低,且交换铝量较高(表4),经施用1LR量的石灰后,pH分别上升至5.81及5.75,交换性铝量迅速降至很低水平,因此导致了磷吸附量的减少,在这种情况下,新形成的 $\text{Al}-\text{OH}$ 化合物对磷的吸附作用相对较小。当进一步增加石灰用量时,pH进一步上升,分别达6.18和6.15,交换性铝已完全消除,磷的吸附量比1LR情况下略有回升,这是由于新形成的 $\text{Al}-\text{OH}$ 化合物增加吸附表面积的作用显露出来所引起的。2号土和6号土土壤原来的pH值已分别达5.56及5.86,交换性铝已基本不存在(表4),施用1LR及2LR的 CaCO_3 都不同程度地使磷吸附量增加,并且2LR的施用量比1LR施用量使磷吸附增加的程度更大。显然,2号土和6号土已不存在交换性铝对磷的固定作用,而施用 CaCO_3 后pH上升都已接近7,虽然 OH^- 的增加加强了 H_2PO_4^- 竞争吸附位的能力,但由于

pH的上升导致氢氧化铝对磷吸附的活性增大(White和Taylor, 1977; Mokwunye, 1975), 后者的效应超过了前者的效应, 因此呈现的结果是吸附量的增加, 并且随pH的增加, 吸附量逐渐增加。4号土虽然含有一定量的交换性铝, 但远低于1号和5号土, 低量石灰已完全消除了交换性 Al^{3+} , pH上升至6.26, 吸附量略有下降, 这是由于交换性铝对磷的固定作用的减弱程度超过了新形成的 $Al-OH$ 化合物对磷的吸附作用, 因此吸附量下降, 但2LR的施用量使pH上升至6.92, 进一步增加了土壤中 $Al-OH$ 聚合物对磷吸附的活性, 这种影响已超过了由于交换性铝的消除所引起的吸附量下降, 因此总的结果是吸附量上升。

从实验数据计算出的Langmuir的特征参数M和K可以更明显地看出施用石灰后的变化。键能K的增减与吸附量的增减基本上呈一致的趋势。1号和5号土的K随石灰施用量的增加, 有明显下降。这反映了在未施用石灰的土壤上, 交换性铝对磷的固定能力要比施用石灰后形成的产物 $Al-OH$ 化合物对磷的吸附能力要大得多(Holford, 1983), 因此, 交换性铝的消除, 使K值下降较快。2号土由于交换性铝极少, 施用石灰的主要影响是增加了土壤中 $Al-OH$ 化合物的活性, 因此, 虽然吸附量增加, 但K值却很少增加, 即吸附强度基本不变, 4号土基本与之相似。

表5 石灰对土壤某些性质及磷吸附特征参数的影响

土样代号	石灰施用量	pH	交换性铝 ($\mu\text{g/g} \pm$)	Olsen -Pg/kg	M ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta M\%$	K (ml/ μg)	$\Delta K\%$
1	0 LR	5.04	204	60	560		2.3	
	1 LR	5.81	8.6	68	507	-9.4	1.82	-20.8
	2 LR	6.81	0	71	510	-8.9	1.92	-16.6
2	0 LR	5.56	0.33	81	284		1.835	
	1 LR	6.72	0	96	311	9.5	1.850	0.8
	2 LR	6.88	0	98	322	13.4	1.93	5.1
4	0 LR	5.01	62.5	83	209.3		1.643	
	1 LR	6.26	0	107	196	-6.3	1.427	-13.1
	2 LR	6.92	0	108	218	4.1	1.957	0.8
5	0 LR	5.00	208	33.9	564		2.13	
	1 LR	5.75	2.45	36	492	-14.6	1.459	-31.5
	2 LR	6.15	0	38	497	-11.8	1.486	-30.2
6	0 LR	5.86	0.21	139	137		1.424	
	1 LR	6.81	0	158	150	9.5	1.481	4.0
	2 LR	7.10	0	158	169	23.3	1.501	5.4

可见, 施用石灰对磷吸附量的增减, 主要决定于土壤交换性铝含量和pH值。为此, 我们对最大吸附量的变化与此二因素的关系进行了统计分析。结果表明, 吸附最大值的增减($\Delta M\%$)与交换性铝 Al^{3+} 有显著相关, 其方程为:

$\Delta M = 0.07 - 0.001Al^{3+}$; $r = -0.92^* 5\%$ 显著水平。当 $\Delta M\% = 0$ 时, 交换性铝含量为7. (mg/kg $\pm$)。说明当土壤交换性铝含量高于70mg/kg时, 施用石灰则减少磷的吸附; 低于70mg/kg时, 施用石灰则增加磷的吸附。同样, 我们也计算了pH与 $\Delta M\%$ 的关系。在施用1LR情况下:

$\Delta M\% = -1.41 + 0.26pH$; $r = 0.95^* 5\%$ 显著水平。当 $\Delta M\% = 0$ 时, $pH = 5.42$, 说明土壤pH超过5.42时, 施用石灰可使吸附量增加; 低于此值, 施用石灰则使吸附量减少。鉴于pH

的高低预示了交换性铝的高低,因此,所得临界pH的实际意义是:土壤pH在5.5时,土壤交换性铝全部消失。意味着在以消除代换铝不良作用为基本目的时,石灰用量以能使土壤pH升到5.5即可。

施用石灰对磷吸附的不同影响,实际上都是受统一的机理所制约的。其中最主要的是土壤代换性铝以及土壤pH。据此,我们得出一个有实际意义的结论:土壤pH5.5,可以作为土壤施用石灰的临界指标。土壤pH大于5.5,一般无须施用石灰,当然,对于种植某些对酸非常敏感的作物的土壤则属例外。

参 考 文 献

- [1] 鲁如坤、于天仁、姚文华,石灰对红壤中磷肥有效性的影响,土壤学报,4卷2期,143—157页,1956。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析,上海科学技术出版社,1977。
- [3] Barrow, N. i., Soil Science, 113: 175—180, 1972.
- [4] Brecuwsma, A. and Lyklema, J., J. Colloid Interface Science 43: 437—448, 1973.
- [5] Holford, I. C. R., Aust. J. Soil Res. 21: 333—343, 1983
- [6] Mokwunye, Uzo, Soil Sci Soc. Am. Proc. 39: 1100—1102, 1975.
- [7] Munns, D. N., Aust. J. Agric. Res. 16: 733—766, 1965.
- [8] Sibbersen, E., Plant and Soil 50: 305—310, 1987.
- [9] White, R. E. and Taylor, A. W., J. Soil Sci. 28: 48—61, 1977.

(上接第60页)

(人均粮500公斤)为16.6亿人;另一方面,在现有的20亿亩耕地中,有5亿亩,即近1/4的土地因不合理利用而退化。

(二)我国在防治土地退化方面有丰富经验。只要因地制宜,总结经验,点面结合,综合治理,增加投入,引用科学技术及制定法规,是能够防治土地退化的。

(三)作为科技工作者,我们呼吁:“积极行动起来,加强我国土地资源退化防治与研究,为防治土地危机,为人类生存及改善生态环境作出贡献!”拯救土地退化,拯救土地资源,就是拯救人类!

参 考 文 献

- [1] 联合国粮食及农业组织(FAO),土地粮食和人口,罗马,1984。
- [2] R. Lal and B. A. Stewart, Soil degradation A globe Threat, Advanced Agronomy, 1989.
- [3] 朱震达等,中国的沙漠化及其治理,科学出版社,1989。
- [4] 陆永宗、景可,黄土高原现代侵蚀与治理,科学出版社,1988。