

施硅对水稻土磷素吸附与解吸特性的影响研究

胡克伟, 关连珠, 颜 丽, 贾冬艳

(沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁沈阳 110161)

摘要:研究了水稻土中施 Si 对 P 吸附与解吸特性的影响。结果表明, 由于土壤中 Si、P 存在着竞争性吸附, 当 Si 施入土壤时, 它必然占据一部分 Si、P 共用的吸附点位, 降低了土壤中 P 的吸附量。施 Si 对 P 解吸量的影响比较复杂, 在低 P 浓度(10、20、30 mg/kg)时, 施 Si 增加了 P 的解吸量; 在高磷浓度(40 mg/kg)时, 施 Si 后 P 的解吸量变化不大, 而 P 浓度为 50 mg/kg 时, P 的解吸量随 Si 的施加呈下降趋势。表明 Si 减少 P 吸附量的同时, 也由于降低了土壤对 P 的吸附结合能, 而增加了易解吸 P 的含量。施 Si 明显的提高了土壤 P 的解吸率。

关键词:水稻土; 磷的吸附-解吸; 硅

中图分类号: S153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2002)02-0214-05

Effect of supply silicon on adsorption and desorption action of phosphorus in paddy soil

HU Ke-wei, GUAN Lian-zhu, YAN Li, JIA Dong-yan

(Dept. of Land and Environ., Shenyang Agric. Univ., Shenyang 110161, China)

Abstract: In this paper, effect of supply silicon on adsorption and desorption action of phosphorus in paddy soil was studied. The results showed that supplying silicon to the soil decreased the amount of adsorption for phosphorus because of competitive adsorption between silicon and phosphorus. It was relatively complex that application of silicon affect phosphorus desorption. Supplying silicon increased phosphorus desorption in 10, 20 and 30 mg/kg phosphorus concentration, and phosphorus desorption hardly changed in 40 mg/kg phosphorus concentration, but supplying silicon decreased phosphorus desorption in 50 mg/kg phosphorus concentration. This showed that application of silicon reduced phosphorus adsorption, and enhanced easily desorbed phosphorus content. Supplying silicon improved phosphorus desorption rate in soil.

Key words: paddy soil; phosphorus adsorption and desorption; silicon

Si、P 元素由于化学性质相似存在着相互促进肥效的关系。对此, 有关学者从土壤化学、土壤植物营养化学及植物生理等方面做了大量的研究^[1~8]。Ma 等人认为, 在低 P 水平时, 施用硅肥可使植株地上部 P/Fe 和 P/Mn 比率增加, 减少了 Fe、Mn 等金属离子对植物的毒害, 从而提高了缺 P 植株体内磷酸的移动性和利用率^[1]。Brown^[4]的试验表明, 磷酸盐的存在可增加土壤中水溶性 Si 的含量, 并且将这种现象归为磷酸盐与硅化物直接竞争土壤中的专

性吸附点位。Anderson 等则认为, 施用硅酸钙可提高土壤中有效 P 的含量^[8]。然而, 人们在研究 Si、P 元素的交互作用时, 对于两者间吸附与解吸特性的影响关系涉及不多。众所周知, 某种元素的吸附与解吸特性是其化学行为的重要组成部分, 决定着该元素在土壤中的存在形态、迁移转化以及生物有效性, 而 Si、P 元素的互促作用必定会影响二者的吸附、解吸特性。为此, 通过施 Si 对水稻土 P 吸附与解吸特性的影响, 以揭示土壤中 Si、P 元素交互作用

收稿日期: 2001-05-24

作者简介: 胡克伟(1972—), 男, 蒙古族, 辽宁朝阳人, 农学硕士, 讲师, 现工作单位为辽宁农业职业技术学院, 主要从事土壤化学及环境方面的研究。

的内在机制,为生产实践上 Si、P 复合肥的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

供试土壤采自苏家屯区大淑堡乡,为辽宁省大面积分布的发育于棕壤土的不同肥力的淹育型水稻土。土壤有机质含量为 33.9 g/kg,全 N 1.42g/kg,全 P 0.338g/kg,速效 N 130.9mg/kg,速效 P 13.1mg/kg,速效 K 113.5mg/kg,有效 Si 140.1mk/kg, pH 为 6.1。

1.1.1 培养试验 试验设 7 个处理:1)原土(50.00g)对照;2)原土加 0.02g Na_2SiO_3 ;3)原土加 0.03g CaSiO_3 ;4)原土加 0.04g Na_2SiO_3 ;5)原土加 0.06g CaSiO_3 ;6)原土加 0.08g Na_2SiO_3 ;7)原土加 0.12g CaSiO_3 。各处理的加 Si 量设计,一方面考虑到田间土壤的实际施肥水平,另一方面也考虑到培养试验的特点。试验置于 30℃ 培养箱中,定期称重,补水。培养 20d 使土壤中新施入的硅与土壤充分反应,之后将土壤取出风干,过 1.25mm 筛,供分析测定用。

1.1.2 吸附与解吸试验 土壤对磷的吸附试验:称 0.85mm 风干土 2.50g 于 100mL 离心管中,分别准确加入含 P 为 0、10、20、30、40、50 mg/kg 的溶液(以 0.01mol/L KCl 为

平衡电解质, pH 7)50mL。每管加氯仿 3 滴,以防微生物活动,密封后于 25℃ 下振荡 30min,置于 25℃ 保温箱培养平衡,每天早、晚各振荡 30min,6d 后离心测定清液中的 $\text{P}^{[10]}$ 。

土壤对磷的解吸试验:先用饱和 NaCl 溶液洗涤已做过等温吸附试验后的土样 2 次,然后加入 50mL pH7 的 0.01mol/LKCl 溶液,20~25℃ 振荡 30min,振荡方法同上,继续培养 6d 后离心,测定清液中的 $\text{P}^{[10]}$ 。

1.2 测定方法

土壤有效 Si 用醋酸缓冲液浸提,硅钼蓝比色法^[9];土壤有机质、全 N、全 P、速效 N、速效 P、速效 K 和 pH 均采用常规方法测定^[9]。

2 结果与分析

2.1 硅对磷吸附特性的影响

从图 1 可以看出,施 Si 土壤 P 的等温吸附曲线与原土对照相比,形状并无多大变化,只是位置有些稍稍降低,而且随着施 Si 量的增加,曲线降低的幅度也不断加大。这种现象表明 Si 的施入能够降低土壤对 P 的吸附, Si 的施入量越高, P 的吸附量降低越大。硅酸钠比硅酸钙在减少 P 的吸附方面作用更大一些。

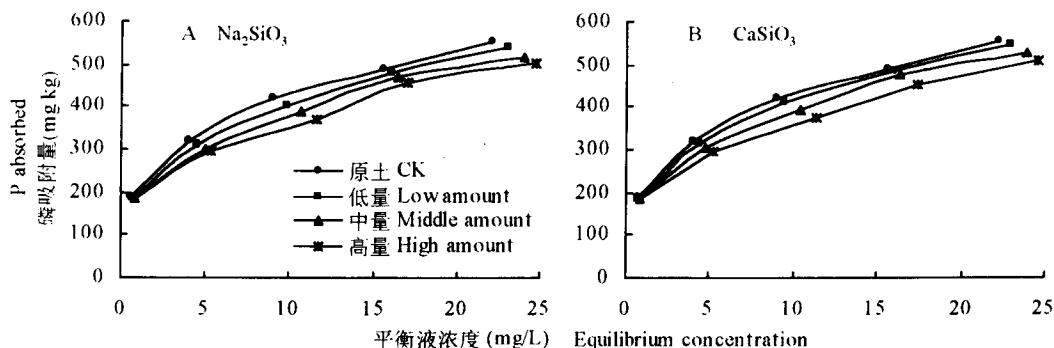


图 1 施硅酸钠(A)、硅酸钙(B)土壤磷的等温曲线

Fig. 1 P adsorption isotherms of soil by supplying Na_2SiO_3 (A) and CaSiO_3 (B)

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述不同处理土壤 P 的吸附与 2 种等温吸附方程的吻合性,结果见表 1。

从表 1 列出的相关系数来看,供试土样 P 的吸附曲线与 2 种吸附方程都很吻合,其相关系数在 0.9848~0.9992 之间,均为极显著水平;而且 Freundlich 方程的相关系数还要高于 Langmuir 方程。可见,在本试验条件下, Freundlich 方程对土壤吸附曲线的拟合性最好,这与前人试验的结果是吻合的^[11,12]。此外,土壤在施入硅肥后,其 2 种等温吸附方程拟合的相关系数虽达极显著水平却均有所降

低,这种现象反映出一方面土壤施用硅肥后,由于 Si、P 具有相似的化学性质可以使用上述 2 个方程进行模拟,另一方面也说明 Si 与 P 在土壤胶体表面的作用机制并不完全一致。根据 Langmuir 及 Freundlich 方程计算的有关磷吸附的一些物理化学参数见表 2。

P 的最大吸附量是土壤 P 库大小的反映,是一种容量因子^[13]。供试土壤的最大吸 P 量为 588.25 mg/kg,当施 Si 量达到一定数量后,最大吸 P 量有所下降。这是因为由于硅肥的施入,硅酸根占据了土壤表面的一部分吸附点位,改变了土壤对 P 的吸

附结合性能,从而导致了土壤对 P 吸附量的减少。在同等条件下,施用硅酸钙与硅酸钠对最大吸 P 量没有不同的影响。Langmuir 方程中参数 $k \times x_m$ 是 dx/dc 在 $c \rightarrow 0$ 时的极限,Holford 称之为土壤对磷的吸持性值^[14]。表 2 看出,供试土壤在施用硅肥后,MBC 即土壤对 P 的吸持性值有所降低,这一方面说明土壤吸持 P 的能力有所下降;另一方面也表明与对照相比,土壤的供 P 能力有所增强。K 值是与吸附结合能有关的一个常数。K 值越大,说明土壤对 P 的结合力越高,亲合力越大。供试土壤施入硅肥后,K 值有所下降,其变化规律与 MBC 相同(表 2)。这说明 Si 的施用由于占据了一部分高能吸附点位

或区域,可以降低土壤对 P 的亲合力,有利于土壤 P 的解吸以及提高 P 的有效性。从 K 值的变化中还可以得出施用硅酸钠对于降低土壤对 P 的亲合力的效果要高于硅酸钙。Freundlich 方程中 a 值表征土壤 P 的吸附强度,a 值越大吸附能力越强,其变化规律与 K 值相同。标准自由能 ΔG° 是判断等温等压下反应方向的根据^[15]。表 2 中 ΔG° 呈负值,说明土壤对 P 的吸附过程是一种自由能降低的自发过程,自由能负值越大,P 的吸附越容易进行。各处理 $-\Delta G^\circ$ 的大小顺序为原土 > 施硅低量 > 施硅中量 > 施硅高量,反映出随着施硅量的增加,土壤磷的吸附逐渐变弱。

表 1 各试样土壤吸磷量与等温吸附方程的吻合性
Table 1 Comparison between P adsorption by samples and the adsorption equation

处理 Treatment	Langmuir 方程 $C/x = 1/kx_m + c/x_m$	相关系数 Correlation coef.	Fruendlich 方程 $\ln x = \ln a + b \ln c$	相关系数 Correlation coefficients
原土 CK	$C/x = 0.0048 + 0.0017c$	0.9915**	$\ln x = 5.3566 + 0.3073 \ln c$	0.9992**
硅酸钠低量 Low Na ₂ SiO ₃	$C/x = 0.0054 + 0.0017c$	0.9889**	$\ln x = 5.3119 + 0.3058 \ln c$	0.9972**
硅酸钙低量 Low CaSiO ₃	$C/x = 0.0051 + 0.0017c$	0.9912**	$\ln x = 5.3342 + 0.3038 \ln c$	0.9971**
硅酸钠中量 Middle Na ₂ SiO ₃	$C/x = 0.0061 + 0.0017c$	0.9884**	$\ln x = 5.2594 + 0.3069 \ln c$	0.9927**
硅酸钙中量 Middle CaSiO ₃	$C/x = 0.0058 + 0.0017c$	0.9894**	$\ln x = 5.2783 + 0.3062 \ln c$	0.9948**
硅酸钠高量 High Na ₂ SiO ₃	$C/x = 0.0069 + 0.0018c$	0.9841**	$\ln x = 5.2162 + 0.3049 \ln c$	0.9860**
硅酸钙高量 High CaSiO ₃	$C/x = 0.0065 + 0.0018c$	0.9861**	$\ln x = 5.2388 + 0.3004 \ln c$	0.9924**

n = 5, p_{0.05} = 0.811, p_{0.01} = 0.917。

表 2 各试样土壤磷吸附的一些物理化学参数
Table 2 Some physico-chemical parameters of P sorption by samples

处理 Treatment	Xm (μg/g)	K (mL/μg)	MBC (mL/g)	a	b	ΔG° (kJ/mol)
原土 CK	588.25	0.03542	20.83	212.00	0.3073	-11.64
硅酸钠低量 Low Na ₂ SiO ₃	588.25	0.03148	18.52	202.74	0.3058	-11.34
硅酸钙低量 Low CaSiO ₃	588.25	0.03333	19.61	207.31	0.3038	-11.49
硅酸钠中量 Middle Na ₂ SiO ₃	588.25	0.02787	16.39	192.37	0.3069	-11.04
硅酸钙中量 Middle CaSiO ₃	588.25	0.02931	17.24	196.04	0.3062	-11.17
硅酸钠高量 High Na ₂ SiO ₃	555.56	0.02609	14.49	184.23	0.3049	-10.88
硅酸钙高量 High CaSiO ₃	555.56	0.02769	15.38	188.44	0.3004	-11.03

2.2 硅对磷解吸特性的影响

不同处理土壤磷的解吸量和解吸率见表 3。土壤磷的解吸量变化有如下趋势:在低 P 浓度范围的时候,随着硅肥施入量的增加,解吸量也不断增加;当处理液 P 的浓度达到 40 mg/kg 时,解吸量随硅肥施入量的增加变化很小或几乎不变;而当处理液 P 的浓度达到 50 mg/kg 时,P 的解吸量呈逐步下降

的趋势。P 的解吸量占吸附量的百分数即解吸百分数,也相对反映出供试土壤 P 解吸的难易与强弱。从表 3 可以看出,P 的解吸率都不高,大致在 4.19%~19.32% 之间,由此可以认为的 P 很少被 Cl⁻ 所解吸,即很少由静电引力所造成。就原土而言,随着吸附量的增加,土壤 P 的解吸百分数是逐渐增加的。表明土壤对 P 的吸附的确是存在着能量不同

的吸附点位或区域。在低浓度的处理范围,土壤和 P 主要以单齿或双齿的配位体结构存在,为共价键吸附,不容易解吸,故解吸百分数比较小。随着溶液浓度的增高,土壤对 P 的亲合力逐渐变小,土壤的解吸逐渐容易,解吸百分数也愈来愈大。施 Si 处理后,无论高低浓度,P 的解吸百分数均呈增加趋势,而且随着施 Si 量的增加解吸率逐渐增大,且硅酸钠

的解吸率比硅酸钙更高一些。这可能是因为虽然施硅酸钠的土壤 P 的吸附量相对硅酸钙要小一些,但是由于吸附结合能的下降以及硅酸的络合作用等因素,故解吸量依然比硅酸钙高。总之,土壤中施用硅肥,增加了 P 的解吸百分数,提高了土壤 P 的有效性。

表 3 硅对土壤磷解吸量和解吸率的影响
Table 3 Effect of silicon on P desorption and desorption rate in soil

加磷量 P added	原土 CK		硅酸钠低量 Low Na ₂ SiO ₃		硅酸钙低量 Low CaSiO ₃		硅酸钠中量 Middle Na ₂ SiO ₃		硅酸钙中量 Middle CaSiO ₃		硅酸钠高量 High Na ₂ SiO ₃		硅酸钙高量 High CaSiO ₃	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
10	7.84	4.19	8.22	4.42	8.22	4.41	9.61	5.22	9.53	5.16	10.67	5.85	10.48	5.72
20	28.11	8.79	28.87	9.30	28.87	9.25	30.75	10.22	30.37	9.97	31.31	10.67	31.13	10.48
30	48.46	11.54	49.22	12.22	49.22	11.94	51.10	13.24	50.93	13.01	53.74	14.64	52.99	14.14
40	75.00	15.37	75.00	15.67	75.00	15.55	75.94	16.12	75.94	16.00	75.94	16.59	75.94	16.55
50	100.43	18.06	100.43	18.63	100.43	18.33	98.55	19.01	98.49	18.80	97.61	19.32	97.55	19.17

3 讨论

施 Si 降低了土壤 P 的吸附量,这是因为 Si 与 P 的化学性质比较相似,磷酸根离子与硅酸根离子又都是含氧酸根阴离子。当它们同时存在于土壤中的时候,有可能在土壤胶体表面产生竞争性吸附。当硅肥施入土壤后,它占据了土壤中铁铝氧化物或粘粒表面的部分吸附位置,从而导致了磷酸根吸附量的减少。

施 Si 对 P 解吸量的影响比较复杂,在处理液低浓度下施 Si 增加了土壤 P 的解吸量,高浓度时土壤 P 的解吸量却呈下降趋势。这种现象说明 Si 的存在不仅使得土壤对 P 的吸附总量下降,同时也导致土壤对 P 结合力的降低,使其更容易解吸。在低浓度的时候,土壤对 P 的吸附总量虽然有所降低,但由于土壤与 P 亲合能力的降低以及硅酸盐的络合作用,导致解吸的总量仍然增加;而在高浓度时,一方面土壤对 P 的吸附在此区域主要以物理或拟物理吸附为主,原土本身对 P 的解吸量较大,施入硅肥对土壤的解吸影响不明显。另一方面,在高浓度的时,由于土壤对 P 的吸附已经逐渐接近 P 的最大吸附值,硅肥的施入也必然会在低吸附结合能点位占据一定的位置,故在此浓度下土壤对 P 解吸量的变化主要以吸附量下降为主。比较硅酸钠和硅酸钙对土壤 P 解吸的影响可知,前者的作用更大一些。总之,土壤施入硅肥后,在降低了土壤对 P 的吸附

量的同时,也降低了土壤对 P 的亲合力,对 P 的解吸表现为一种合力的影响。这表明, Si 在降低了 P 吸附量的同时,也由于降低了土壤对 P 的吸附结合能,而增加了易解吸 P 的含量,使施 Si 提高了土壤 P 的解吸率。这些结果说明,在生产中可以通过施用硅肥来调节土壤中 P 的存在形态,提高 P 的有效性和磷肥的利用率。

参 考 文 献:

[1] Ma J F and Takahashi E. Effect of silicon on the growth and phosphorus uptake of rice[J]. Plant and Soil,1990,126(1):115-119.

[2] Subramanian S and Gopalswamy A. Effect of moisture, organic, matter, phosphate and silicate on availability of silicon and phosphorus in rice soils[J]. J. of the Indian Soc. of Soil Sci., 1991, 39 (1):99-103.

[3] Kundu S and Kamath M B. Effect of sulphate, silicate and fluoride anions-I. Phosphate fixation in soils[J]. J. of the Indian Soc. of Soil Sci., 1988, 36(1):43-47.

[4] Brown T H and Mahler R L. Effects of phosphorus and acidity on levels of silica extracted from a Palouse silt loam[J]. Soil Sci. Soc. of Am. J., 1987, 51(3):674-677.

[5] Samaresh Kundu and Kamath M B. Effect of sulphate, silicate and fluoride anions II. Adsorption of phosphate by some soils[J]. J. of the Indian Soc. of Soil Sci., 1988, 36(2):235-238.

[6] Pardo M T and Guadalix M E. Phosphate sorption in allophanic soils and release of sulphate, silicate and hydroxyl[J]. J. of Soil Sci., 1990, 41(4):607-612.

[7] Ma J F and Takahashi E. The effect of silicic acid on rice in a P-deficient soil[J]. Plant and Soil, 1990, 126(1):121-125.

- [8] Anderson D L and Snyder G H. Availability of phosphorus in calcium silicate slag[J]. Commun. in Soil Sci. and Plant Anal., 1992, 23(9/10):907-918.
- [9] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京:科学出版社, 1983.
- [10] Taylor R W and Ellis B G. A Mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resins surfaces[J]. Soil Sci. Am. J., 1978, 42:432-436.
- [11] 张锦麟,等. 不同施肥土壤磷酸盐位几磷酸吸附能量的研究[J]. 土壤通报, 1989, 20(5):208-210.
- [12] Barrow N J. The desorption of phosphate adsorption curves[J]. J. Soil Sci., 1978, 29:447-456.
- [13] 曹志洪,等. 黄土性土壤对磷的吸附与解吸[J]. 土壤学报, 1988, 25(3):218-225.
- [14] Holford L R C. Evaluation of soil phosphate buffering indices[J]. Aust. J. Soil Res., 1979, 17:495-504.
- [15] 党廷辉,等. 小麦连作系统中施肥对土壤磷素组成与吸持特性的影响[J]. 西北农业学报, 1999, 8(6):106-109.