

施用农用稀土对潮土磷吸附特性的影响

徐星凯¹, 王子健²

(1.中国科学院大气物理研究所 LAPC 室, 北京 100029; 2.中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:采用室内向土样喷施稀土溶液的方法,研究了施用农用稀土对潮土 P 吸附特性的影响。结果表明,农用稀土施加后土壤 P 等温吸附特性可较好地利用 Langmuir 吸附方程拟合,获取稀土施加后土壤最大 P 吸附量、吸附反应常数和最大缓冲容量。随稀土施用量的增加,土壤最大 P 吸附量降低而吸附反应常数和最大缓冲容量增加;当施用量增至 100 mg·kg⁻¹ 风干土时,与对照相比差异均达显著水平。在稀土施用量低于 10 mg·kg⁻¹ 风干土时,土壤有效 P 含量和最大 P 吸附量呈线性负相关,但在剂量增至 100 mg·kg⁻¹ 时未见明显的关联。因此,高剂量稀土施加不仅影响土壤 P 的吸附性能,而且可能会影响土壤 P 形态转化来改变 P 的生物有效性。

关键词:稀土元素; 潮土; 有效态磷; 磷吸附

中图分类号:S143.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)05-0905-04

Effects of Applied Rare Earths on Properties of Phosphate Adsorption in a Luvisol Soil

XU Xing-kai¹, WANG Zi-jian²

(1.LAPC, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2.Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: It has been found that phosphate adsorption isotherms in rare earth-treated soil can be better described by Langmuir's adsorption equation, from which maximum phosphorus sorption capacity (MPSC), phosphorus sorption energy (PSE) and maximum phosphorus buffering capacity (MBC) are obtained. With increasing amount of added rare earths, MPSC decreased but MBC and PSE appeared an increasing trend. When the amount of added rare earths increased up to 100 mg·kg⁻¹ in dry soil, there were significant differences of MPSC, MBC and PSE in the rare earth-treated soil versus in the control ($P<0.05$). At dosages of less than 10 mg·kg⁻¹ in dry soil, there was a negative linear relation between soil available P concentrations and MPSC ($P<0.05$). However, no relation between both variables was found at 100 mg·kg⁻¹ in dry soil. Thus, the application of rare earths at high dosages can influence the availability of soil phosphorus, not only by affecting P adsorption but also possibly the transformation of P forms in soil.

Keywords: rare earth elements; luvisol; available P; phosphate adsorption

稀土大多带有+3 价电荷 (Ce 和 Eu 有+2 和+4 价), 外源稀土进入土壤后,99.5%以上快速地吸附在土壤固相表面^[1,2],可改变土壤表面电荷吸附特性和阳离子交换量,进而可能影响土壤对作物营养元素的保持与供给,特别是阴离子(如磷酸根等)。土壤溶液中

P 是植物吸收的主要 P 源, 受固相表面电荷吸附影响;固相表面吸附 P 和液相 P 存在密切关联^[3]。土壤 P 的等温吸附线可同时考虑土壤液相和固相 P, 成为研究植物需 P 和土壤供 P 关联性研究的一种有效方法^[4-6]。随稀土微肥在农业上广泛施用,可能伴随稀土在土壤中累积及其对土壤氮磷形态转化及供给的影响^[7,8]。目前,很少报道农用稀土对农田土壤固相 P 的吸附和供 P 能力的影响。本文以北方潮土为例,研究了施稀土后土壤 P 吸附和供 P 能力的变化,利于评价施用农用稀土对土壤 P 素供给和保持的影响。

收稿日期:2005-01-25

基金项目:国家自然科学基金重大项目(29890280);中国科学院引进国外杰出人才项目

作者简介:徐星凯(1969—),男,研究员,博士,从事陆地碳氮行为和重金属环境化学的研究。E-mail:xingkai_xu@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 农用稀土肥料

中国稀土农用中心提供稀土肥料,商品名“常

乐”,主要由轻稀土组成,在农业中使用广泛。该肥料通常是由硝酸溶解含稀土的尾矿石所制备,60%以上为硝酸根和水分^[9]。ICP-MS 分析该肥料中稀土种类及其含量^[10]列于表 1。

表 1 稀土肥料中稀土种类及其含量

Table 1 Constitutes and contents of rare earths in rare earth-containing fertilizer used in the test															
Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	稀土总含量
/g · kg ⁻¹ dry wt								/mg · kg ⁻¹ dry wt							/g · kg ⁻¹ dry wt
0.1	15.4	24.1	11.8	1.1	2.0	0.2	1.1	25.8	91.6	4.3	26.9	1.4	5.3	0.5	68.7

1.2 土壤采集与制备

供试土壤采自北京市北郊昌平农业实验基地旱田表层(0~20 cm)土壤,属主要农业区;土壤类型为平原潮土,按常规分析方法^[12]测定土壤主要物理和化学特性列于表 2。新鲜土壤取回后,立即风干过 1 mm 筛备用。稀土多数呈+3 价,对土壤 P 吸附特性具有共

性,为此研究稀土微肥中稀土对 P 吸附特性的效应。为了充分保证稀土与土壤混合均匀,取一定量的土样,平铺于纸面上,按稀土剂量为 0、1、10 和 100 mg · kg⁻¹ 风干土时喷施稀土溶液数次,喷施稀土溶液 pH 值均为 6.0。每处理重复 4 次,在室内风干后,混匀过 1 mm 筛备用于土壤等温 P 吸附测定。

表 2 供试土壤主要物理和化学性质

Table 2 Main physical and chemical properties of the soil tested									
砂粒	粉粒	粘粒	阳离子交换量	pH	有机 C	总 N	有效 N	总 P	有效 P
/g · kg ⁻¹			/cmol · kg ⁻¹		/mg · kg ⁻¹				
240	420	340	19.8	7.25	14 500	9 800	67.5	8 600	72.5

1.3 P 的等温吸附线测定

根据张杨珠等^[13]测定土壤 P 的等温吸附的方法进行修改后采用。称取过 60 目筛的风干土样 5.00g 各 8 份,置于 250 mL 三角瓶中,加入一系列 KH₂PO₄ 浓度为 5、10、15、20、25、30、35 和 40 μg P · mL⁻¹ 的 0.02 mol · L⁻¹ CaCl₂ 的缓冲溶液 50 mL,滴加 0.5 mL 甲苯以抑制微生物活动。加塞后,在 25 ℃恒温下平衡 24 h,期间每隔 6 h 往复振荡 1 h,转速为 175 r · min⁻¹。24 h 后取出过滤,用钼蓝比色法测定平衡液中 P 浓度,用差减法计算不同浓度 KH₂PO₄ 溶液被土壤吸附的 P 量。以土壤吸附 P 量作纵坐标,以平衡液中 P 浓度为横坐标,可获得农用稀土施加后土壤 P 的等温吸附线。

1.4 数据处理与分析

所有数据均转化为以烘干土壤为基准,计算相关变量平均数和标准差。利用 SATISTICA 统计软件(4.5 版本)进行平均数显著性检验,设置可信度为 95%。

2 结果与分析

2.1 不同剂量农用稀土对土壤 P 的等温吸附特性的影响

各处理土壤中 P 的等温吸附量均值与平衡液 P

浓度均值及其相应的标准差如图 1 所示。尽管不同剂量稀土对土壤 P 的吸附特性有明显差别,但均可用 Langmuir 等温吸附线描述。供试土壤 P 的吸附量,随起始溶液 P 浓度增大而增加。在起始 P 浓度较低时,曲线很陡,溶液中的 P 几乎全部被吸附,尤其在高剂量稀土作用时;随起始 P 浓度增大,吸附曲线趋平缓,土壤吸 P 量增加速度减慢,见图 1。在起始 P 浓度相同的溶液中,施稀土的土壤 P 的吸附量均低于对照;

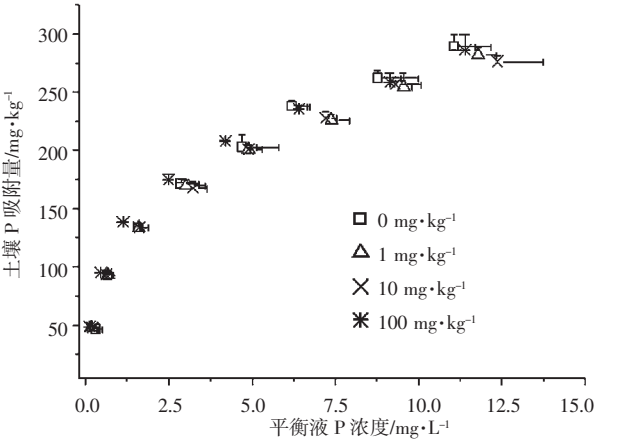


图 1 稀土施加后土壤 P 的等温吸附量的变化

Figure 1 Change in isothermal P adsorption amount by the soil treated with rare eart

随稀土剂量增加,土壤对 P 的吸附量降低更明显。

通常 Langmuir 吸附方程用吸附量的倒数表示: $C/Q=1/(Q_m \times K)+C/Q_m$,式中 C 为平衡液中 P 浓度,mg·L⁻¹;Q_m 为土壤最大 P 吸附量,mg·g⁻¹ 烘干土,表征土壤 P 吸持容量参数;Q 为单位土壤 P 吸附量,mg·g⁻¹ 烘干土;K 是与结合能有关的吸附反应常数,其值大小可以反映土壤对 P 的吸持强度,mL·μg⁻¹。将各处理

土壤 P 的等温吸附量用 Langmuir 方程来拟合,计算土壤 P 吸附参数 K 和 Q_m 列于表 3。土壤 P 的最大缓冲容量(MBC)值(K×Q_m),即土壤 P 的吸持特征值,综合反映土壤吸 P 的强度因素(K)和容量因素(Q_m),是判断土壤供 P 特性的一项综合指标^[6]。MBC 低,则维持土壤溶液中 P 浓度相对稳定的能力较低,在施入相同数量的 P 肥时,MBC 低的土壤供 P 能力较好。

表 3 Langmuir 方程拟合稀土施用后土壤 P 吸附参数值				
Table 3 Soil P sorption parameters after treatment with rare earths using Langmuir equation				
稀土剂量/mg·kg ⁻¹	最大磷吸附量 Q _m /μg·g ⁻¹	吸附反应常数 K/mL·μg ⁻¹	最大缓冲容量 MBC/mL·g ⁻¹	相关系数 r ²
0	354.44 ±27.59a	0.41± 0.12a	141.68+30.45a	0.98 ^a
1	304.31 ± 19.64ab	0.57± 0.07a	170.95+17.95a	0.98 ^a
10	303.03 ± 0.00ab	0.55± 0.08a	167.60+23.55a	0.98 ^a
100	277.78 ± 14.38b	0.90± 0.08b	245.08+7.84b	0.97 ^a

注:表中参数值为平均值+标准差;同列中跟不同字母的平均数差异显著。* P<0.05。

表 3 显示不同稀土剂量施加后,土壤 P 的吸持特性将发生很大变化。随稀土剂量增加,土壤 P 的最大吸附容量减少而吸附反应常数和最大缓冲容量增加;当剂量增至 100 mg·kg⁻¹ 风干土时,与对照相比差异均达显著水平(P<0.05)。土壤 P 的最大吸附量是土壤 P 库大小的反映,只有当土壤 P 库容量达到一定程度时才能对作物供 P^[4]。吸附反应常数 K 值是衡量土壤对 P 吸附力大小的重要参数。K 值越大表明土壤对 P 的吸持力越大,土壤供 P 能力越弱;反之亦然^[3,5,6]。从试验结果看,在施入相同数量的 P 肥时,施加稀土的土壤供 P 能力减弱,尤其在高剂量稀土作用时,可能不利于 P 肥在土壤中肥效的发挥。

2.2 土壤有效磷与最大磷吸附量的关系

在稀土剂量低于 10 mg·kg⁻¹ 风干土时,土壤有效 P 含量均显著高于对照;然而在剂量增至 100 mg·kg⁻¹ 时,土壤有效 P 含量与对照无明显差异。图 2 显示在稀土剂量低于 10 mg·kg⁻¹ 时,土壤最大 P 吸附量 Q_m 和 Olsen 法测定的土壤有效 P 含量呈显著线性负相关。因此,在低剂量稀土施用(<10 mg·kg⁻¹ 风干土)时,稀土对土壤 P 的吸附作用的影响以及磷酸酶活性的促进可能导致土壤有效 P 含量的增加,具体原因值得研究。然而,当剂量增至 100 mg·kg⁻¹ 时,稀土不仅影响土壤 P 的吸附性能,而且还可能影响土壤 P 形态转化并能降低土壤磷酸酶的活性,从而不利于土壤 P 有效性提高。这可能是高剂量稀土作用时土壤最大 P 吸附量和有效 P 含量之间无关联性的主要原因。张杨株等^[12] 显示红壤性水稻土 P 吸附等温线可用 Langmuir 方程拟合,且方程中 Q_m 值和 Olsen 法测定的土

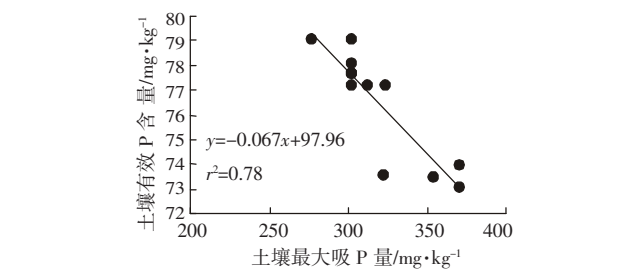


图 2 土壤有效 P 含量和最大吸 P 量关系

Figure 2 Relation between soil available P content and maximum amounts of P adsorbed by soil

壤有效 P 含量存在极显著负相关。

高剂量稀土施加后土壤对 P 的吸附容量的显著性增加可降低土壤 P 的有效性,但是不同土壤 P 的吸附特性会存在明显差异^[4,12],外源稀土进入土壤后各形态转化因土壤类型而发生变化。因此,为了正确评价农用稀土对农田土壤吸 P 和供 P 能力的影响,有必要深入研究稀土施用后不同类型土壤 P 的吸附特性变化及其与有效性 P 含量的关联。

3 结论

稀土施加后土壤 P 等温吸附量可较好地利用 Langmuir 吸附方程拟合。随稀土剂量的增加,土壤最大 P 吸附量降低而吸附反应常数和最大缓冲容量增加;当剂量增至 100 mg·kg⁻¹ 风干土时,与对照相比差异均达显著水平。在稀土剂量低于 10 mg·kg⁻¹ 风干土时,土壤有效 P 含量和最大 P 吸附量存在显著线性负相关;然而在剂量增至 100 mg·kg⁻¹ 时,土壤有效 P 含量与对照相比无明显的差异。

参考文献:

[1] 常江, 竺伟民. 稀土在土壤中吸附和解吸研究[J]. 土壤通报, 1996, 27(2): 82 – 87.

[2] Jones D L. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation[J]. *Eur J Soil Sci*, 1997, 48: 697 – 702.

[3] 吕珊兰, 杨熙仁, 康新茸. 土壤对磷的吸附与解吸及需磷量探讨[J]. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(3&4): 29 – 34.

[4] 于淑芳, 孙漱敏. 山东主要土壤吸磷和供磷能力的研究[J]. 土壤通报, 1993, 24(2): 63 – 65.

[5] Fox R L, Kamprath E J. Phosphate sorption isotherm for evaluating the phosphate requirements of soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1970, 34: 902–907.

[6] Holford I C R. Evaluation of soil phosphate equation buffering indices [J]. *Aust J Soil Res*, 1979, 17: 495 – 504.

[7] Xu X K, Wang Z J, Wang Y S, et al. Urea hydrolysis and inorganic N in a luvisol after application of fertilizer containing rare–earth elements [J]. *Aust J Soil Res*, 2003, 41:741 – 748.

[8] Xu X K, Wang Z J. Effects of lanthanum and mixtures of rare earths on ammonium oxidation and mineralization of nitrogen in soil[J]. *Eur J Soil Sci*, 2001, 52: 323 – 329.

[9] Brown P H, Rathjen A H, Graham R D, et al. Rare earth elements in biological systems[A]. In: Gschneidner Jr K A & Eyring L Eds. Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths [C]. Amsterdam: Elsevier, 1990. 423 – 452.

[10] John R D, Owen B, Andrew F, et al. Atomic spectrometry update – Environmental analysis[J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, 13, 1 – 56.

[11] Kim H T. Soil Sampling, Preparation and Analysis[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.

[12] 张杨珠, 蒋有利, 黄运湘, 等. 稻作制、有机肥和地下水对红壤性水稻土磷的吸持作用的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(3): 328 – 337.