

# 第四纪红粘土发育的红壤在施用石灰 和石膏后元素的淋溶特征\*

孙 波

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

R. Moreau R. Poss

(ORSTOM, 911, Av. Agropolis, BP 5045, 34032 Montpellier cedex 1, France)

A. Aventurier P. Fallavier

(CIRAD, 2477, avenue du Val de Montferand, BP 5035, 34032 Montpellier cedex 1, France)

**摘 要** 本文利用模拟土柱试验研究了施用石灰和石膏对第四纪红粘土发育的红壤中元素淋溶过程的影响。结果表明,施用石灰后 10cm 土层中除  $\text{Ca}^{2+}$  以外的阳离子元素的淋失量减少,而  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的淋失量增加;施用石膏后 10cm 土层中所有阳离子元素、特别是  $\text{Al}^{3+}$  的淋失量增加。红壤中  $\text{Ca}^{2+}$  的淋失以自由态为主,施用石膏后与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的比例增加。不同处理中 30cm 土层处铝的淋失以自由态为主;10cm 土层处铝的淋失在石灰处理中以羟基铝为主,在石膏处理中初期与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的比例增加,后期主要以自由态淋失。除了施用石灰的表层红壤溶液中羟基铝比例增加外,在所有的亚表层红壤溶液中以及施用石膏的表层红壤溶液中与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的铝比例增加。

**关键词** 第四纪红粘土,红壤,元素淋溶,石灰,石膏

**中图分类号** S156.6

我国东南红壤丘陵区(长江以南、云贵高原以东)总面积 113.3 万  $\text{km}^2$ , 占全国土地总面积的 11.8%, 是我国的重要农区。由于受东南季风气候的影响, 本区气候高温多雨、干湿季季节明显, 年均气温为  $16\sim 25^\circ\text{C}$ ,  $\geq 10^\circ\text{C}$  的积温为  $5000\sim 9500^\circ\text{C}$ , 年降雨量在 1500mm 以上, 降雨与蒸发大体平衡。这种气候条件促进了土壤矿物的风化和元素的淋失, 加之本区的土壤大多为酸性可变电荷土壤, 阳离子交换量和盐基饱和度低, 铝饱和度高, 因此土壤的酸度已成为限制农业生产的障碍因素之一。这一地区的农业长期实行以种植业为主的单一的“沟谷”农业模式, 80% 左右的劳力集中在仅占本区面积 13.6% 的耕地上, 特别是水田系统中投入水平较高, 而大面积的山丘处于荒闲状态。在世界银行的红壤开发项目中, 江西省开始注意这部分荒丘, 以小流域为单位进行了丘陵红壤的综合治理与开发。本区由第四纪红粘土发育的缓丘红壤面积达 193 万  $\text{hm}^2$ , 其产量水平低于  $1500\text{kg}/\text{hm}^2$ , 是目

\* 国家自然科学基金(49571043)和中国科学院重大基金(KZ95T-04-01)资助项目

收稿日期: 1998-04-14; 收到修改稿日期: 1998-10-26

前开发的重点。

近年来,国际上开始关注亚表层土壤酸度的改良。由于酸性土壤亚表层中铝的毒害作用和钙的缺乏,作物根系生长受到限制,其吸水能力降低,最终导致减产<sup>[1]</sup>。对此有两类对策,一类是选育耐铝品种<sup>[2]</sup>,另一类是施用石灰、石膏、有机肥和污泥等改良剂<sup>[3~7]</sup>。与石灰相比,石膏在很多酸性土壤中能更有效的提供钙养分并降低铝毒,因此受到越来越多的重视<sup>[8]</sup>。以往对改良酸性土壤的研究大多偏重于土壤中交换性离子组成变化,对土壤溶液以及渗漏液中离子的组成形态研究较少。近来,研究者借助于计算机软件 MINTEQ 和 GEOCHEM 加强了这方面的研究<sup>[3,4,6]</sup>。SOILCHEM 是由美国加州大学在 GEOCHEM 软件基础上用 FORTRAN77 编写的一个软件,它是根据化学反应的平衡常数,在测定介质环境中一些元素的含量以及环境条件(如 pH, Eh 等)后,计算土壤或其他介质中化学元素在溶液、固体和吸附态之间的形态分布,其优点是可以间接计算一些不易直接测定的元素形态含量<sup>[9]</sup>。

本文通过模拟土柱试验研究了施用石灰和石膏对第四纪红粘土发育的坡地红壤中元素淋溶过程,特别是铝元素淋溶过程的影响,并通过 SOILCHEM 软件分析元素的淋溶特征,以期揭示石灰和石膏改良红壤酸度的机制,为开发红壤荒地资源、防治红壤酸化提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试土壤

试验用土壤采自江西省鹰潭市余江县中国科学院红壤生态实验站(28°13' N, 116°55' E),是由第四纪红粘土发育的红壤。采集地植被为稀疏马尾松林并覆盖草被,坡度 4~6°。土壤十分贫瘠,酸度较高,铝饱和度表层(0~10cm)为 88.7%,亚表层(10~30cm)为 65.7%。主要土壤性质见表 1。

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soil used

深度 Depth (cm)	容重 Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	田间持水量 Field moisture capacity (g/kg)		<2μm粘粒 Clay (%)	主要粘土矿物组成 <sup>1)</sup> (%) Mineral composition in clay fraction					全铁 Total Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/kg)
		pH	KCl		Kao	Mus	Mon	Got	Gib	
0~10cm	1.37		229.6	42.2	31.1	20.8	23.7	13.4	5.3	57.3
10~30cm	1.28		238.2	42.6	31.7	21.4	23.6	13.1	4.3	65.5
深度(cm)	有机碳(g/kg)	pH		CEC	Ex-Ca	Ex-Mg	Ex-K	Ex-Na	Ex-Al	Ex-H
Depth	Organic C	H <sub>2</sub> O	KCl		cmol(+)/kg					
0~10cm	7.7	4.69	3.80	3.02	0.02	0.04	0.01	0.02	2.68	0.10
10~30cm	3.1	4.85	3.90	3.96	0.31	0.11	0.01	0.02	2.60	0.10

<sup>1)</sup> Kao: 高岭石, Mus: 白云母和水化云母, Mon: 蒙脱石、绿泥石及蛭石, Got: 针铁矿, Gib: 三水铝石。

### 1.2 模拟土壤试验

将分层采取的土样分别风干,过 2mm 筛。石灰和石膏与表层土样充分混合,然后将土样分层装入高度为 50cm 的聚氯乙烯管中(内径为 7.2cm),管底部用滤纸和 0.01mm 的尼龙网封口。为达到田间容重

条件,装入了风干后的表土(含水量 4.56%)580g 和亚表土(含水量 5.78%)1100g。土柱有两种,一种是只装表土,另一种是装入表土和亚表土。

填装好的土柱垂直放置在装满石英砂的塑料盘中,加入去离子水放置一天,待土柱自然湿润后,恒温 25℃培养三个星期,其间不断添加去离子水保持底部塑料盘中的石英砂处于饱和持水状态。最后在实验室中垂直安置模拟土柱,渗滤液经过安装在土柱下的装满石英砂的漏斗接入三角瓶中,淋溶试验持续 60 天。

试验设置 4 个处理:1) CK,不施肥;2) L,加入 2.17g/kg (3.0t/hm<sup>2</sup>) Ca(OH)<sub>2</sub>;3) G,加入 5.03g/kg (6.9t/hm<sup>2</sup>) CaSO<sub>4</sub>;4) LG,加入 2.17g/kg Ca(OH)<sub>2</sub>和 5.03g/kg CaSO<sub>4</sub>。每种土柱两个重复,共设置 16 个土柱。石灰的用量是调节红壤 pH 至 6.5(即消除红壤中交换态铝)时的需要量,首先测定这种红壤的缓冲曲线,然后根据缓冲曲线计算出需要量。石膏的用量是加入与石灰处理等当量钙的用量,这样不同处理的可比性较好。石灰和石膏的混施处理是单施处理的总和,这是为了确定混施中石灰和石膏的交互作用。

在 60 天的试验中通过蠕动泵和定时器以每小时 5ml 的速度加入去离子水,模拟当地的降雨环境(余江县的 1980~1995 年的年均降雨量为 1785mm)。每天收集渗滤液,测定重量、pH、电导率和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量后,储藏在电冰箱中(+4℃)等待分析。在第一周内每天分析一次,其后根据电导率的变化拉长分析周期,制备混合样品进行分析。

试验结束后,以 5cm 的间隔将土柱切片,用高速离心法提取土壤溶液<sup>[10]</sup>。首先以 1000RPM 的转速提取 10 分钟,然后以 3500RPM 的转速提取 20 分钟,大约有 47% 的土壤溶液被提取出来。提取后立即测定重量、pH 和电导率,然后储藏在电冰箱中(+4℃)等待分析。

### 1.3 分析方法和数据处理

渗滤液和土壤溶液中的阳离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>)和阴离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P)用等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)分析;Cl<sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>用比色法测定。渗滤液中元素的形态分析采用地质化学评价模型 SOILCHEM,将以上分析的 11 种离子的浓度和 pH 输入软件计算自由态离子和不同复合态离子的浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 元素的淋失总量

试验期间红壤渗滤量在 1567~1621mm 之间,相当于模拟降雨量的 87.8%~90.8%。试验期间阴离子和阳离子淋失的摩尔当量数间基本平衡,其差异在 0.2~3.9kmol/hm<sup>2</sup>之间(平均差异率为 16.3%),特别是在加入石膏的处理中差异非常小(表 2、3)。

不同处理的 10cm 和 30cm 土层中,阳离子和阴离子元素淋失总量的大小顺序均为:LG > G > L > CK,这种变化与石灰和石膏的加入及其引起的土壤 pH 的变化有关。其中阳离子中以 Ca<sup>2+</sup>的淋失为主,阴离子中以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的淋失为主。

与对照相比,施用石灰提高了表层红壤的 pH 值(开始时增加到 6.5,最终为 5.6),增加了土壤 CEC(从 3.07 增加到 3.94),因而减少了 10cm 土层中除 Ca<sup>2+</sup>以外其他阳离子元素(Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>)的淋失;增加了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的淋失;但对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的淋失影响不大。而施用石膏后表层红壤的 pH 基本不变,由于钙的置换作用

表2 模拟土柱试验中阳离子的淋失总量

Table 2 Total amount of leaching of various cations during experiment

处理	体积(mm)	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>
Treatment	Volume	kg/hm <sup>2</sup>							
10cm土柱									
CK	1610	45	8.2	9.75	4.48	16.0	39.5	3.12	2.60
L	1567	703	5.5	2.85	3.89	0.4	5.5	0.57	0.01
G	1621	2982	12.4	16.5	9.73	167.5	60.1	8.82	1.80
LG	1606	4020	16.0	5.24	7.84	0.9	43.9	0.28	0.01
30cm土柱									
CK	1593	71	12.4	3.97	7.62	1.7	19.9	0.24	0.72
L	1618	115	21.1	4.21	7.00	3.4	35.1	0.40	1.18
G	1595	2200	67.2	5.18	17.30	133.1	124.4	1.75	1.63
LG	1572	2732	61.6	6.21	12.32	178.9	93.0	1.87	1.61

表3 模拟土柱试验中阴离子的淋失总量

Table 3 Total amount of leaching of various anions during experiment

处理	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -S	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -C	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P
Treatment	kg/hm <sup>2</sup>				
10cm土柱					
CK	91	3.3	0.28	9.6	0.49
L	386	63.5	0.27	11.8	0.87
G	2698	7.9	0.28	10.1	3.82
LG	3087	62.9	0.27	11.9	4.27
30cm土柱					
CK	45	7.1	0.26	15.3	0.81
L	82	6.2	0.27	17.3	0.71
G	2028	8.5	0.27	18.3	4.09
LG	2436	9.2	0.27	19.3	5.44

增加了 10cm 土层中其他阳离子元素,特别是铝离子的淋失;而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的淋失较石灰处理高, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的淋失略比对照高,但比石灰处理低;其他阴离子的淋失与石灰相同。

从钙的淋失总量上看,在荒地红壤中钙的淋失量较小。在石灰处理中,加入表层红壤的钙中有 21% 淋失到亚表层,其中的 93% 从亚表层淋失。在石膏处理中,表层加入的钙中有 89% 淋失到亚表层,其中仅有 74% 从亚表层淋失。而在石灰和石膏的混合处理中加入的钙中有 60% 淋失到亚表层,其中的 68% 从亚表层淋失。

红壤中有效硫的含量高达 57mg/kg,这是红壤长期吸附降雨中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形成的,其主要形态是吸附在铁铝氧化物的表面<sup>[11]</sup>。在施用石灰后由于 AEC 降低,对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的吸附减少,而且 OH<sup>-</sup> 可替换吸附态的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,导致表层红壤中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的淋失量增加。但在红壤亚表层中由于 pH 未变化,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 又重新被红壤吸附或与铝形成沉淀,使得亚表层中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的淋失量下降。

施用石灰对亚表层红壤中阳离子淋失的影响与表层不同,与对照相比大多提高了淋失量;在表层中增加的  $\text{HCO}_3^-$  淋失量,在亚表层中被中和,因而在 30cm 土层中  $\text{HCO}_3^-$  淋失量与对照相同。施用石膏后,由于钙离子淋失到亚表层中,因而增加了亚表层中其他阳离子元素的淋失量,铝的淋失量仍然较高;而亚表层中除  $\text{SO}_4^{2-}$  的淋失增加外,石膏对其他阴离子淋失的影响不大。

石灰和石膏混合施用的效果对大多数元素而言基本上是两者单独施用的综合,但对 10cm 土层中钙离子、铝离子和硫酸根离子的淋失具有促进作用,两者混施的效果高于单独作用的总和。

## 2.2 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的淋溶特征

渗漏液中电导率的变化综合反映了其中所有离子的淋失变化。图 1 表明,对照中元素

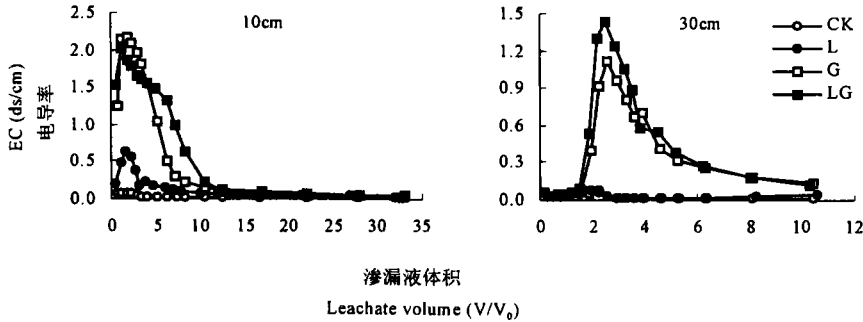


图 1 不同处理土柱的渗漏液中电导率的变化曲线

Fig.1 Change in electric conductivity (EC) of leachate from the repacked soil columns with different treatments

的淋失很小,在表层和亚表层没有变化;施用石灰后增加了表层元素的淋失,表现为出现一个较小的 EC 峰值,而在亚表层中没有变化;在施用石膏的处理中,表层 EC 的峰值出现在 1.6~1.7 个孔隙体积处,而亚表层的峰值出现在 2.5~2.6 个孔隙体积处,这是红壤对离子吸持作用<sup>[5]</sup>引起的滞后效应。

土壤中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  淋溶曲线与 EC 的变化曲线一致,这主要是因为它们是溶液中最主要的离子。图 2 表明  $\text{Ca}^{2+}$  的淋失形态以自由态为主,占 60% 以上;施用石膏的表层红壤中淋溶初期与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的比例达到 30% 以上,随着  $\text{SO}_4^{2-}$  的淋失这一比例不断下降;施用石灰的红壤中这种形态的比例最高也达到 20%,而在亚表层红壤的淋溶液中没有出现这种形态的  $\text{Ca}^{2+}$ ,说明由表层淋溶下来的  $\text{SO}_4^{2-}$  已被亚表层红壤持留。

## 2.3 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的淋溶特征

在 10cm 和 30cm 土层中淋溶的开始时,渗漏液中的  $\text{K}^+$  浓度均出现一个峰值,然后下降,并出现第二个峰值。 $\text{Na}^+$  的淋失在 30cm 土层中与  $\text{K}^+$  相同,在石膏处理的 10cm 土层中只出现第二个峰值,而其他处理中只有第一个峰。 $\text{Mg}^{2+}$  在 10cm 土层中与  $\text{K}^+$  相同,但在 30cm 土层中没有表现出第一个峰值。 $\text{Mn}^{2+}$  在 10cm 和 30cm 土层中均没有出现第一个峰值(图 3)。

一般认为第一个峰值的出现是由于  $\text{Ca}^{2+}$  的置换作用,使得红壤表面吸附位上的  $\text{K}^+$ 、

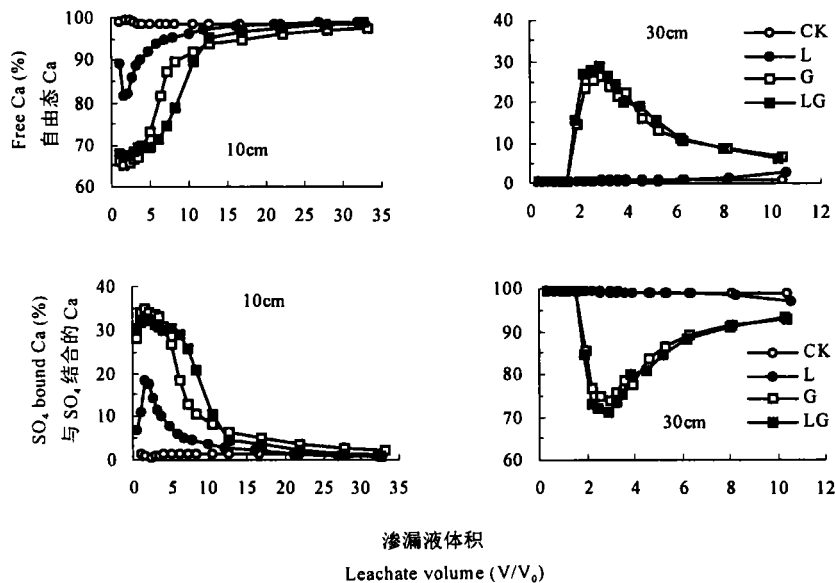


图2 不同处理的土柱渗漏液中Ca形态的变化

Fig.2 Change of calcium form in leachate from the repacked soil columns with different treatments

Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>迅速淋失,而出现第二个峰是由于Ca<sup>2+</sup>对其它吸附位上K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的置换,如红壤中被伊利石吸附的层间钾。从第二个淋溶峰出现的时间及其宽度上看,Ca<sup>2+</sup>对离子的选择性交换系数(Ion exchange selectivity coefficient)的大小顺序是:Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>,这与Davis和Bargon的研究不同<sup>[12]</sup>。此外,在混合处理中红壤表层Mg<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的淋失峰较石膏处理低,其原因是由于混合处理中的石灰提高了表层红壤pH,使得被Ca<sup>2+</sup>置换的Mg<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>形成沉淀。

表层红壤中Fe<sup>3+</sup>的淋失在有石灰的处理中与对照相同,很少淋失;在石膏处理中,Fe<sup>3+</sup>的淋失达到峰值后就基本维持到淋溶试验结束。在试验石膏的处理中(G和LG),亚表层红壤中出现的Fe<sup>3+</sup>淋失峰明显较其它元素宽,说明红壤对Fe<sup>3+</sup>的吸附较强,不易被置换。

#### 2.4 Al<sup>3+</sup>、H<sup>+</sup>的淋溶特征

在施用石灰和混合处理中,表层红壤无铝的淋失,这显然是由于形成了羟基铝的沉淀引起的,只有施用石膏的处理中出现铝的淋失高峰(图4)。在混合处理的亚表层红壤中由于pH未显著升高,没有充足的羟基,而钙的置换作用使得铝的淋失增加;由于施用石灰的处理中没有大量钙的下移,因而在30cm土层中未能形成铝的淋失高峰。

图5表明,在对照中10cm土层的铝主要以自由态淋失;在石灰处理中表层红壤的铝主要以羟基铝的形态淋失;而在石膏处理中表层红壤淋失的铝在试验初期与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>结合的比例最高可达到60%以上,然后主要以自由态淋失。在30cm土层铝的淋失中羟基结合态铝的比例在淋溶开始后迅速下降,对照处理下降到40%左右,石灰处理下降到20%左右,相应的自由态铝的比例上升到60%以上;在施用石膏和混合处理中渗漏液中羟基结合态铝的比例迅速下降到10%以下,但自由态铝的比例只上升到40%以上,而与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>结合的铝的比例最高达到60%,最后下降到30%左右。

$H^+$  的淋失反映了渗漏液 pH 的变化。在 10cm 土层的渗漏液中, 只有石膏处理中出现少量的淋失, 这可能是钙置换出的铝水解后形成的; 在施用石灰后  $H^+$  的淋失几乎不存在; 在对照处理中到了淋溶后期  $H^+$  开始增加, 这是南方酸性土壤在长期高温多雨条件下酸化的一个表现。在 30cm 土层中  $H^+$  的淋失明显较 10cm 土层高, 与对照相比, 施用石膏

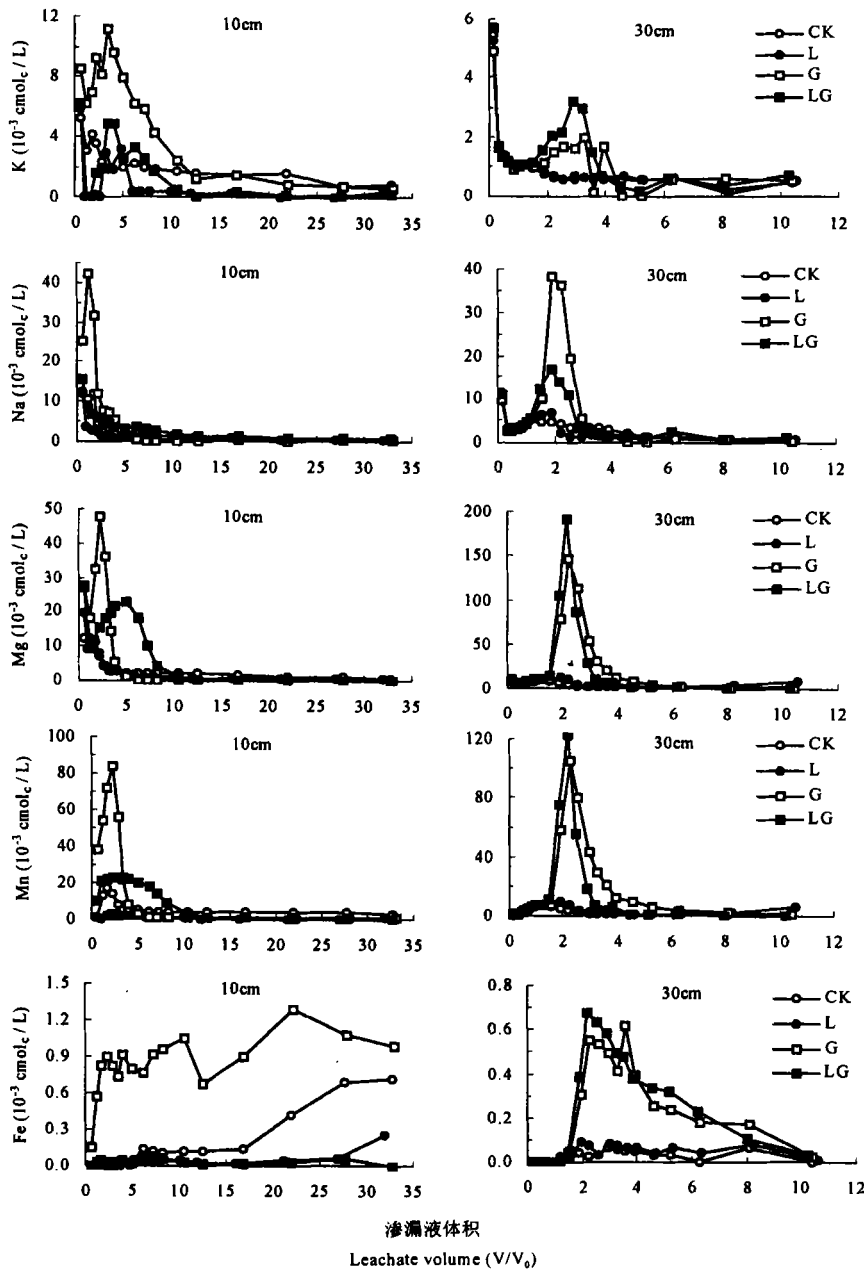


图 3 不同处理的土柱中  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的淋溶曲线

Fig.3 Leaching pattern of  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  from the repacked soil columns with different treatments

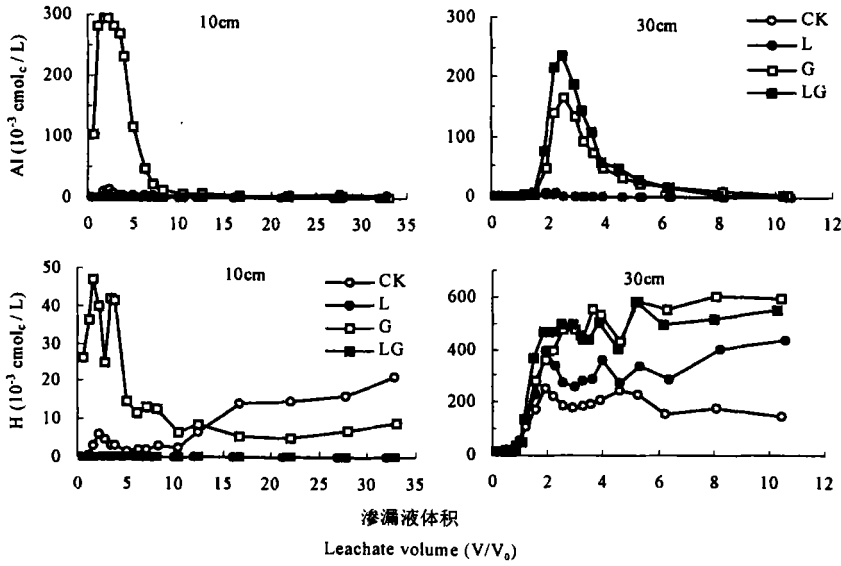


图 4 不同处理的土柱中 Al<sup>3+</sup> 和 H<sup>+</sup> 的淋溶曲线

Fig.4 Leaching pattern of Al<sup>3+</sup> and H<sup>+</sup> from the repacked soil columns with different treatments

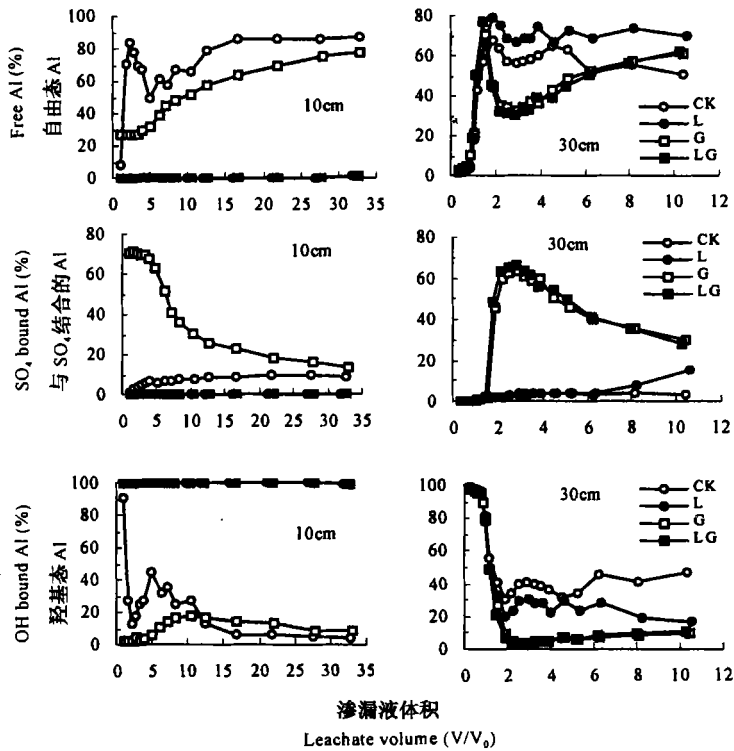


图 5 不同处理的土柱渗滤液中 Al 形态的变化

Fig.5 Change of aluminum form in leachate from the repacked soil columns with different treatments



的处理中  $H^+$  的淋失高于施用石灰的处理, 而且与其它元素淋失不同的是  $H^+$  的淋失达到峰值后就维持在同一水平上。

## 2.5 阴离子的淋溶特征

红壤中的硝态氮含量很低, 低于  $3\text{mg/kg}$ , 因此在开始淋溶后渗滤液中的硝态氮含量迅速下降到零, 并持续到试验结束。  $Cl^-$  的淋失与硝态氮不同, 在所有的处理中 10cm 和 30cm 土层均出现一个大致相同的峰值, 说明其淋失基本不受其它元素的影响 (图 6)。

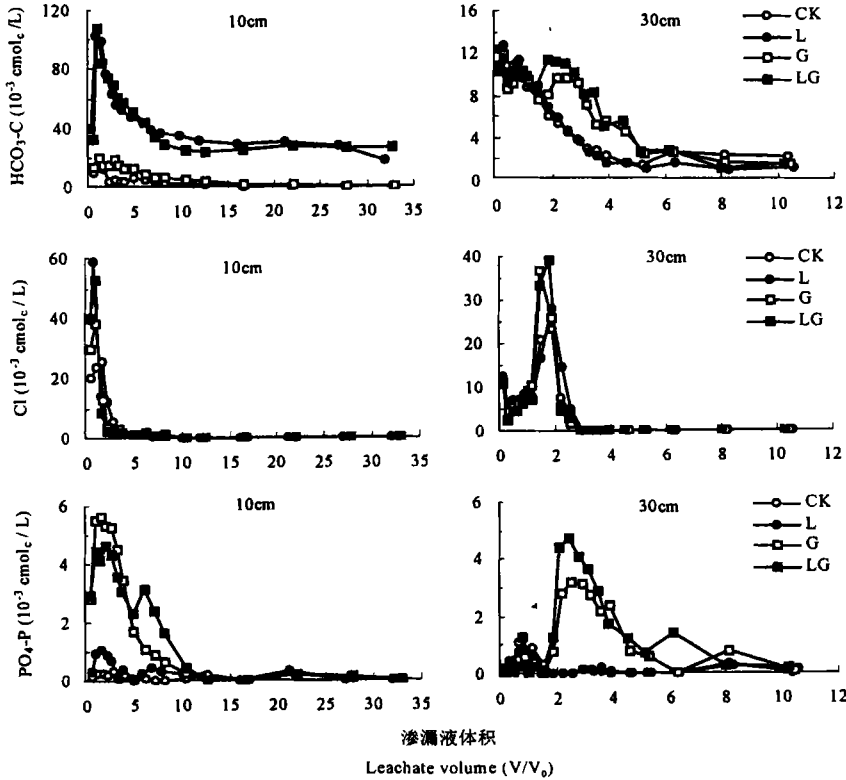


图 6 不同处理的土柱中  $HCO_3^-$ 、 $Cl^-$  和  $PO_4^{3-}$  的淋溶曲线

Fig.6 Leaching pattern of  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$  and  $PO_4^{3-}$  from the repacked soil columns with different treatments

只有施用石灰的表层红壤中出现较高的  $HCO_3^-$  淋失, 然后其淋失不断下降; 在施用石膏后与对照相同几乎没有  $HCO_3^-$  的淋失, 而且在所有处理中红壤亚表层  $HCO_3^-$  的淋失也很少, 并一直处于下降状态。这说明只有在土壤 pH 升高至 6.5 以上才出现明显的  $HCO_3^-$  淋失。

$PO_4^{3-}$  的淋失与上面几种阴离子不同, 而与  $SO_4^{2-}$  的淋失相似, 在施用石膏后出现的峰值很可能是由于  $SO_4^{2-}$  对  $PO_4^{3-}$  的置换引起的。对其在渗滤液中形态分析表明, 它主要是与  $H^+$  结合淋失的, 在亚表层中均在 90% 以上; 在石灰和混合处理中, 淋溶初期 10cm 土层的渗滤液中与钙结合的  $PO_4^{3-}$  的比例分别为 40% 和 50% 的峰值, 而在施用石膏的处理中最高值仅为 13%, 这说明在 pH 较高的条件下  $PO_4^{3-}$  与钙结合的比例增加。

## 2.6 土壤溶液中 $Al^{3+}$ 的形态特征

与对照相比, 石膏处理的表层红壤中以及所有的亚表层红壤溶液中羟基铝的比例减

少,而与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的铝比例增加;在施用石灰和混合处理中,表层红壤溶液的羟基铝比例增加,与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的铝比例下降(图 7)。

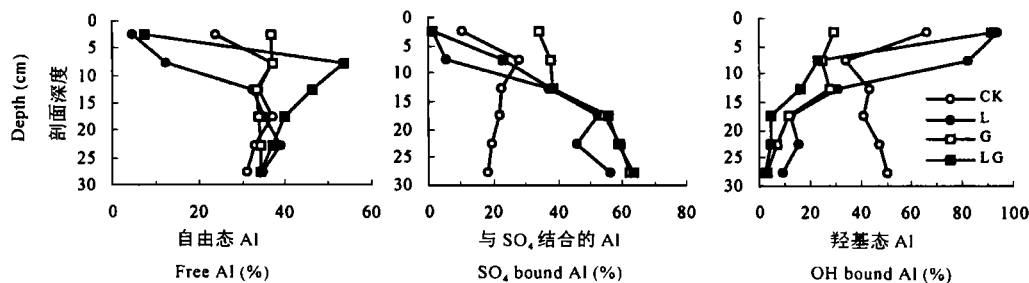


图 7 不同处理土壤溶液中不同铝形态的比例

Fig.7 Percentage of various Al forms in soil solution with different treatments

利用 SOILCHEM 的分析结果,通过计算溶液中离子的活度积,与不同铝矿物的平衡状况进行比较,发现大多数红壤溶液对三水铝石、明矾石( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )、单斜铝矾石( $\text{AlOHSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和无定型基矾石( $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )而言处于过饱和状态,而只有一半的红壤溶液对无定型  $\text{Al}(\text{OH})_3$  是过饱和的。三水铝石在  $\text{pH}5.5 \sim 6.0$  以上时比其他含氧硫酸盐矿物稳定,而  $\text{pH}$  在 5.5 以下时明矾石比三水铝石稳定<sup>[13]</sup>。只有石灰处理和混合处理中红壤溶液的  $\text{pH}$  值在 5.5 以上,其他均低于 5.5。因此可以推断在施用石灰的红壤表层中铝的沉淀形态主要是三水铝石,而在红壤亚表层中主要是明矾石。此外根据  $\text{SO}_4^{2-}$  的淋失总量,在石灰处理中表层淋失下来的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 21% ( $9.4\text{kmol}_e/\text{hm}^2$ ) 未能在亚表层中溶出,而在施用石膏和混合处理中有大约 75% ( $20\text{kmol}_e/\text{hm}^2$ ) 吸附在亚表层中。这也证明了形成明矾石沉淀的可能性。

根据 Boudot 提出的铝毒性指数 ATI (Al toxicity index)<sup>[14]</sup>,在不考虑在土壤溶液中很少出现的  $\text{Al}_{13}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{29}^{2+})$  形态的条件下,我们计算了红壤溶液中的 ATI:

$$\text{ATI} = \frac{4\{\text{Ca}^{2+}\} + 4\{\text{Mg}^{2+}\} + 0.02\{\text{K}^+\} + 0.02\{\text{Na}^+\}}{9\{\text{Al}^{3+}\} + 4\{\text{AlOH}^{2+}\} + \{\text{Al}(\text{OH})_2^+\} + \{\text{AlSO}_4^+\} + 85\{\text{Al}(\text{OH})_4^-\}}$$

式中大括号中表示离子活度。结果表明,除了施用石灰(L和LG)的表层红壤溶液中由于羟基铝形态的增加导致 ATI 增加外,施用石膏的表层和所有的亚表层红壤溶液中 ATI 均降低(图 8)。

### 3 结论

1. 与对照相比,施用石灰减少了表层中除  $\text{Ca}^{2+}$  以外其他阳离子元素的淋失;增加了  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的淋失;但对  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的淋失影响不大。而施用石膏后增加了表层中所有阳离子元素,特别是 Al 的淋失;对

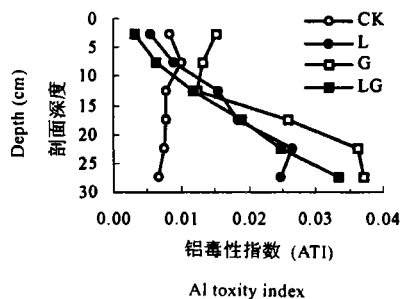


图 8 不同处理土壤溶液中的铝毒性指数(ATI)

Fig.8 ATI(Al toxicity index) of soil solution with different treatments

$\text{HCO}_3^-$  的淋失没有影响。施用石灰和石膏大多提高了亚表层红壤中阳离子的淋失量。石灰和石膏混合施用的效果对大多数元素而言基本上是两者单独施用的综合,但对亚表层中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的淋失具有促进作用。

2. 在施用石膏和混合处理中,亚表层红壤  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的淋失峰滞后于表层。其中  $\text{Ca}^{2+}$  的淋失以自由态为主,施用石膏后与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的比例增加。红壤中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的淋失出现两个峰值,  $\text{Ca}^{2+}$  对它们的选择性交换系数的大小顺序是:  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。

3. 表层红壤的铝在对照中主要以自由态淋失,在石灰处理中主要以羟基铝的形态淋失,而在石膏处理中初期与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的比例增加,后期主要以自由态淋失。在亚表层红壤中以羟基态淋失的铝的比例在淋溶开始后迅速下降,而自由态铝的比例上升,在施用石膏和混合处理中与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的铝的比例增加。

4. 红壤中硝态氮的淋失在开始淋溶后迅速下降到零;  $\text{Cl}^-$  的淋失基本不受其它元素的影响;只有土壤 pH 升高至 6.5 以上才出现明显的  $\text{HCO}_3^-$  淋失;  $\text{PO}_4^{3-}$  的淋失与  $\text{SO}_4^{2-}$  的相似。

5. 与对照相比,在施用石灰和混合处理中,表层红壤溶液的羟基铝比例增加,其铝的沉淀形态可能是三水铝石;石膏处理的红壤溶液中与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的铝比例增加,在红壤亚表层中铝的沉淀形态可能是明矾石。

### 参 考 文 献

1. Chales D F. Soil chemical factors limiting plant root growth. *Advances in Soil Science*, 1992, 19:97~149
2. Pinkerton A, Simpson J R. Effects of subsoil acidity on the shoot and root growth of some tropical and temperate forage legumes. *Aust. J. Agric. Res.*, 1981, 32:453~463
3. Pavan M A, Bingham F T, Pratt P F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1984, 48:33~38
4. Alva A K, Sumner M E. Amelioration of acid soil infertility by phosphogypsum. *Plant and Soil.*, 1990, 128: 127~134
5. Alva A K, Sumner M E, Miller W P. Salt absorption in gypsum amended acid soil. In: Wright R J. et al ed. *Plant-Soil Interactions at Low pH*. Kluwer Acad. Publ., Hinham, MA. 1991, 93~98
6. Shamshuddin J, Ismail H. Reactions of ground magnesium limestone and gypsum in soil with variable-charge minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59:106~112
7. Sloan J J, Basta N T. Remediation of acid soils by using alkaline biosolids. *J. Environ. Qual.*, 1995, 24: 1097~1103
8. Sumner M E. Gypsum and acid soils: the world scene. *Adv. Agron.*, 1993, 51:1~32
9. Sposito G, Coves J. SOILCHEM: A computer program for the calculation of chemical speciation in soils. Kearney Foundation of Soil Sci., Univ. of California, Riverside and Berkeley. 1988
10. Gillman G P. A centrifuge method for obtaining soil solution. Div. Rep., No. 16, CSIRO, Div. of Soils, Adelaide, South Australia, 1974
11. Hue N V, Adams F, Evans C E. Sulfate retention by an acid BE horizon of an Ultisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1985, 49:1196~1200
12. Davis J G, Burgoa B. Interaction mechanisms of anion with calcium leaching and exchange. *Soil Sci.*, 1995, 160:256~264
13. Menzies N W, Bell L C, Edwards D G. Exchange and solution phase chemistry of acid, highly weathered soils. II. Investigation of mechanisms controlling Al release into solution. *Aust. J. Soil Res.*, 1994, 32:268~

283

14. Boudot J P, Becquer T, Merlet D. Aluminum toxicity in declining forests: a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). *Ann. Sci. For.*, 1994, 51:27~51

## CHARACTERISTICS OF ELEMENT LEACHING OF RED SOIL DERIVED FROM QUATERNARY RED CLAY SUPPLIED WITH LIME AND GYPSUM

Sun Bo

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

R. Moreau R. Poss

(*ORSTOM, 911, Av. Agropolis, BP 5045, 34032 Montpellier cedex 1, France*)

A. Aventurier P. Fallavier

(*CIRAD, 2477, avenue du Val de Montferrand, BP 5035, 34032 Montpellier cedex 1, France*)

### Summary

The effect of applying lime and gypsum on element leaching in red soil derived from Quaternary red clay was studied with soil columns repacked in laboratory. Results showed that lime application decreased the leaching from the short columns (0~10cm layer) of cations exclude  $\text{Ca}^{2+}$ , but increased the leaching of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ . Supplying gypsum increased the leaching, from topsoil column of all cations, especially of  $\text{Al}^{3+}$ , but has no effect on the leaching of  $\text{HCO}_3^-$ .  $\text{Ca}^{2+}$  leached mainly in the form of free ion, and the percentage of  $\text{SO}_4^{2-}$  bound  $\text{Ca}^{2+}$  rose when adding gypsum. For the leaching of  $\text{Al}^{3+}$  from the long column (0~30cm layer), it was mainly in the form of free ion. For the leaching of  $\text{Al}^{3+}$  from the topsoil column, it was mainly in the form of  $\text{OH}^-$  bound  $\text{Al}^{3+}$  in lime treated soil; however, the main form was  $\text{SO}_4^{2-}$  bound Al in the early stage and free ion in the later stage in gypsum treated soil. Besides that the percentage of  $\text{OH}^-$  bound  $\text{Al}^{3+}$  enhanced in the topsoil solution in all lime-addition soils, that of  $\text{SO}_4^{2-}$  bound  $\text{Al}^{3+}$  increased in all subsoil solution and in topsoil solution in gypsum treated soils.

**Key words** Quaternary red clay, Red soil, Element leaching, Lime, Gypsum