

长期定位施肥对非石灰性潮土粘土矿物组成及主要理化性质的影响^{*}

刘永辉^{1,2} 张静妮³ 崔德杰^{1,4†} 隋方功¹ 张玉龙⁴

(1 莱阳农学院资源与环境学院,现代农业质量与安全工程重点实验室,山东青岛 265200)

(2 山东工商学院信电学院,山东烟台 264005)

(3 北京林业大学资源与环境学院,北京 100083)

(4 沈阳农业大学土地与环境学院,沈阳 110061)

EFFECT OF LONG TERM FERTILIZATION ON CLAY MINERAL COMPOSITION AND MAIN SOIL PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NONCALCAREOUS FLUVO-AQUIC SOIL

Liu Yonghui^{1,2} Zhang Jingni³ Cui Dejie^{1,4†} Sui Fangong¹ Zhang Yulong⁴

(1 Key Laboratory of Modern Agricultural Quality and Safety Engineering, College of Resources and Environment, Laiyang Agricultural College, Qingdao, Shandong 265200, China)

(2 School of Information and Electronics, Shandong Institute of Business and Technology, Yantai, Shandong 264005, China)

(3 College of Nature Resource and Environment, Beijing Forest University, Beijing 100083, China)

(4 College of Land and Environmental Sciences, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110061, China)

关键词 长期施肥;粘土矿物;转化;钾素形态;影响

中图分类号 S147.2; S153.6 文献标识码 A

土壤粘土矿物中层状硅酸盐与氧化物共存及晶质和非晶质共存。土壤中含钾的粘土矿物主要有水云母、蛭石和绿泥石等。这些粘土矿物影响土壤钾素的固定和释放,进而影响土壤钾的生物有效性。有研究表明,土壤中的层状硅酸盐矿物彼此之间存在着一种相互演变的关系。例如在云母风化初期,通常会出现水化云母,在钾比较丰富的条件下,就会出现伊利石;水化云母进一步风化并释放出更多的钾以后,则形成蛭石和蒙脱石。相反,蛭石和蒙脱石在吸收了钾离子并脱水后,也可以向伊利石及云母类矿物转变。以往研究往往从发生学观点探讨不同土壤类型的粘土矿物组成,很少涉及人为施肥的影响。张漱茗等以 10 a 肥料定位试验土壤为材料,研究发现连续施钾与不施钾土壤粘粒 X 射线衍射图谱没有明显变化^[1]。在加拿大一个含有蛭石的土壤

上,施用淤泥 6 a 后 X 射线衍射研究表明,土壤中的很多蛭石矿物已经变成类似云母矿物^[2]。对伊朗 12 个水稻土进行的 X 射线衍射分析发现了伊利石崩解并向 2 \times 1 型粘土矿物转化^[3]。因此本研究针对农业土壤长期施肥的实际情况,采用 X 射线衍射研究连续 26 a 定位施肥对土壤粘土矿物组成的影响。进一步验证在土壤中施用大量钾肥有可能形成云母类矿物的假说,进而为探索自然条件下粘土矿物的人工调控机制奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验设在山东莱阳农学院试验站,土壤系非石灰性潮土,发育于冲积母质,表土质地均一,为轻壤。

^{*} 国家自然科学基金项目“长期定位施肥对粘土矿物组成及释钾速率的影响(40171049)”资助

[†] 通讯作者

作者简介:刘永辉(1979~),男,硕士研究生,研究方向为粘土矿物和钾素化学动力学。E-mail:lyacylh@163.com

收稿日期:2004-12-14;收到修改稿日期:2005-03-30

长期定位试验始于 1978 年,共设 12 个处理(表 1),各处理小区面积为 33.3 m²,重复 3 次,随机排列。无机氮肥用尿素,有机肥用猪圈粪(全氮含量为 2~3 g kg⁻¹,全磷含量为 P 0.5~2 g kg⁻¹,全钾含量为 K

5~10 g kg⁻¹,有机质含量为 20~50 g kg⁻¹)。磷肥用过磷酸钙,钾肥用氯化钾,一年两作即小麦与玉米轮作,氮肥作冬小麦种肥和起身拔节期的追肥及夏玉米拔节肥和穗期追肥,磷钾肥全部作基肥。

表 1 试验处理(kg hm⁻²)

处理代号	有机肥	无机氮肥	处理代号	有机肥	无机氮肥	处理代号	有机肥	无机氮肥	无机肥			
									处理代号	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
CK	0	0	M ₁	30 000	0	M ₂	60 000	0	N ₂ PK	276	90	135
N ₁	0	138	M ₁ N ₁	30 000	138	M ₂ N ₁	60 000	138	N ₂ P	276	90	0
N ₂	0	276	M ₁ N ₂	30 000	276	M ₂ N ₂	60 000	276	N ₂ K	276	0	135

表 2 供试土壤部分性质

处理代号	外表面积 (m ² g ⁻¹)	内表面积 (m ² g ⁻¹)	粘粒含量 (<0.001 mm) (g kg ⁻¹)	容重 (g cm ⁻³)	有机质 (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)
CK	59.58ab	125.6a	59.06a	1.45a	8.18d	10.69d
N ₁	48.10b	144.6a	54.85ab	1.43ab	10.81d	10.05d
N ₂	66.04ab	122.7a	64.99a	1.52a	10.71d	10.34cd
M ₁	63.69ab	152.0a	54.82bc	1.33bc	20.39bc	13.57cd
M ₁ N ₁	65.83ab	137.8a	58.51c	1.22c	20.49bc	14.81abc
M ₁ N ₂	59.16ab	115.7a	58.10bc	1.33bc	17.27c	13.82bcd
M ₂	54.21ab	141.4a	79.82c	1.29c	23.88ab	17.77a
M ₂ N ₁	60.11ab	134.2a	73.36c	1.26c	25.74a	15.79ab
M ₂ N ₂	69.83a	125.0a	76.74c	1.27c	28.03a	17.11a
N ₂ PK	65.83	100.0	59.19	1.48	9.38	9.96
N ₂ P	70.24	106.8	61.63	1.54	9.36	10.45
N ₂ K	78.81*	59.08*	60.15	1.46	8.91*	8.89*

* 表示以 N₂PK 作为对照, N₂P、N₂K 和 N₂PK 相比达到了显著性差异。下同

1.2 研究方法

1.2.1 土壤粘粒的分离与提取 用自由沉降法提取土壤粘粒。将各处理土样(0~20 cm)捡去粗有机质残体,然后用 H₂O₂ 分解有机质,加少量 0.5 mol L⁻¹ NaOH 溶液,调节 pH 值为 10 左右,经超声波分散后利用司笃克斯公式按自由沉降法分离出小于 1 微米粘粒(<1 μm)。

1.2.2 X 射线衍射分析 用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠溶液(DCB)将粘粒样本除去游离氧化铁后,制备镁饱和定向薄片,进行 X 射线衍射(日本理学 D/max-C 型 X 射线衍射仪)。所有 X 射线衍射均用 CuKα 辐射,电压为 36 kV,电流为 30 mA,扫描速度 2° min⁻¹,步宽 0.01°,角度范围 3~30°^[41]。

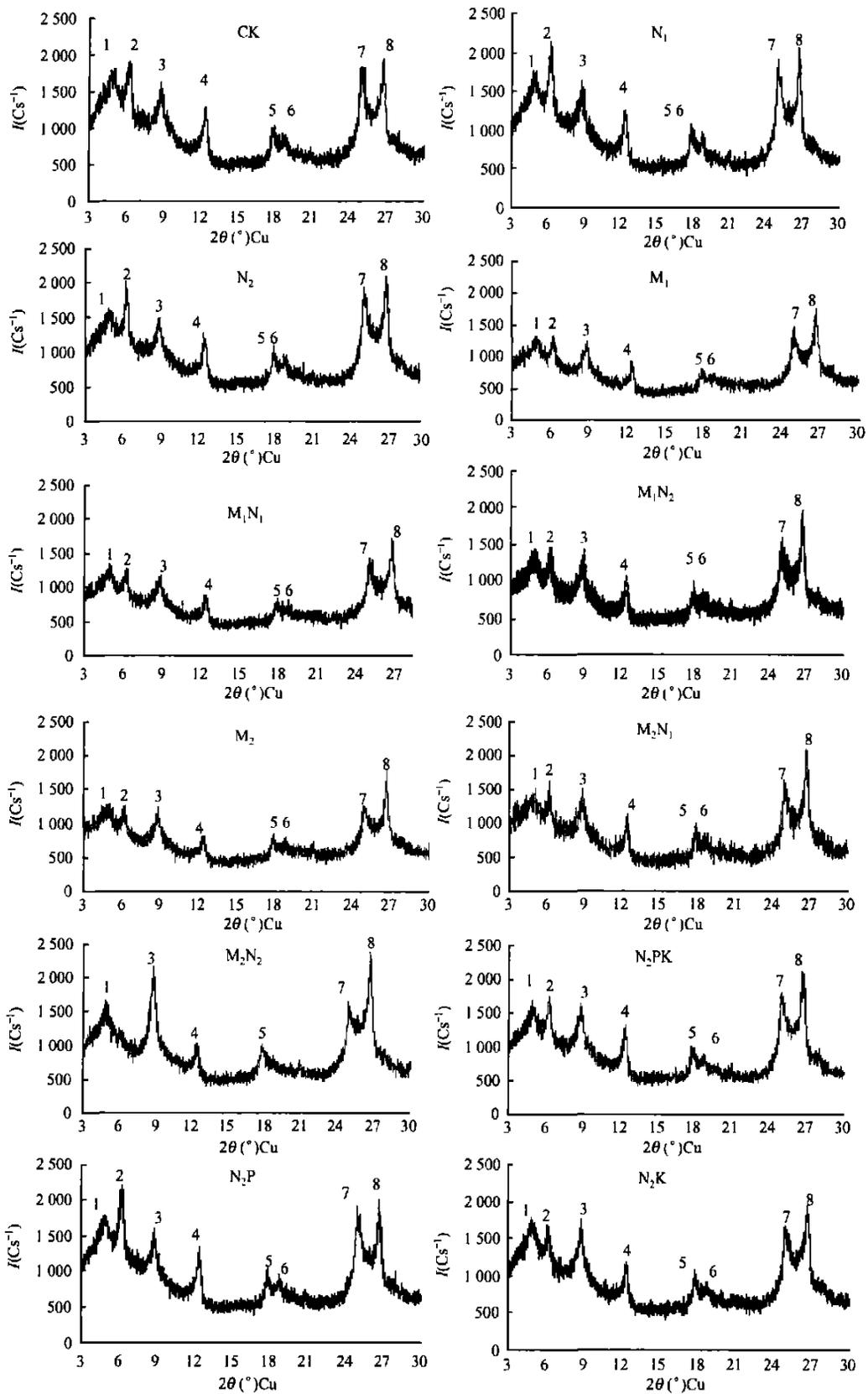
1.2.3 土壤钾形态分级 按金继运等所采用土壤钾的分级方法测定^[5]。非交换性钾用鲍士旦提出的方法^[6],即用 2 mol L⁻¹ HNO₃ 浸提。各级钾的浸提液均用 6400 型火焰光度计测定,测定结果见表 4。

1.2.4 其他 比重计法测定粘粒含量,阳离子交换量的测定采用 EDTA-醋酸铵快速法^[7],土壤比表面用甘油吸附法测定,有机质采用重铬酸钾外加热法测定,土壤容重用环刀法测定,测定结果见表 2。

2 结果与分析

2.1 长期施肥对粘土矿物组成的影响

从镁饱和的衍射图谱上可知,潮土中的粘土矿物在 3~30° 的图谱上共有 8 个峰。根据 2θ 和 d 值



1 为蒙脱石的衍射峰;2,4,6 为蛭石的衍射峰;3,5,8 为水云母的衍射峰;4,7 为高岭石的衍射峰

1 为蒙脱石的衍射峰;2,4,6 为蛭石的衍射峰;3,5,8 为水云母的衍射峰;4,7 为高岭石的衍射峰

图 1 12 个施肥处理的土壤粘土矿物 X-射线衍射图

以及三强峰,查找标准 PDF 卡来判断粘土矿物的种类^[8]。鉴定结果可知,非石灰性潮土中主要的粘土矿物有水云母,其次为蛭石和蒙脱石,最后为高岭石。

从 12 个不同施肥处理的镁饱和的衍射图谱(图 1)上可知,除 M_2N_2 处理之外,其余各个处理的特征衍射峰没有多大变化,都有 8 个特征衍射峰,表示粘土矿物种类没有发生变化,而 M_2N_2 处理几乎找不到 $d_{001} = 1.42 \text{ nm}$ 和 $d_{003} = 0.47 \text{ nm}$ (蛭石的特征峰 2 和 6),在图谱上只表现出了 6 个衍射峰,即蛭石含量在粘土中所占的比例已经在急剧地减少,说明粘土矿物组成已经发生了变化。

从衍射图谱上很容易观察到衍射强度 I (特征

衍射峰的高度)发生了很大的变化,说明粘土矿物的含量发生了变化。为了研究长期施肥对粘土矿物种类和含量的影响,计算出其积分强度数据,即利用重心法确定背景线,以衍射峰在背景线以上的面积作为峰。根据特征衍射峰(d_{001})的面积计算出粘土矿物的相对含量(表 3)。由表 3 可知,不同施肥处理的粘土矿物相对含量发生了变化,施有机肥的 6 个处理($M_1, M_1N_1, M_1N_2; M_2, M_2N_1, M_2N_2$)和施有钾肥的 2 个处理(N_2PK, N_2K)与 CK 相比,水云母含量都有明显的升高。其中变化最大的为 M_2N_2 处理,与 CK 相比增加了 0.81 倍,其次为 M_1N_1 和 M_2N_1 处理,分别提高了 0.23 倍和 0.26 倍;氮钾肥混施的两个处理

表 3 粘土矿物相对含量(%)

处理代号	M ¹⁾	Vt ²⁾	Hm ³⁾	Kt ⁴⁾	Vt/ Hm
CK	22.36	22.01	37.39	18.24	0.59
N ₁	20.72	29.05	34.03	16.20	0.85
N ₂	18.09	25.60	38.09	18.23	0.67
M ₁	22.88	19.38	42.80	14.94	0.45
M ₁ N ₁	17.62	19.15	46.01	17.22	0.42
M ₁ N ₂	20.27	19.67	43.17	16.89	0.46
M ₂	19.97	18.85	45.93	15.25	0.41
M ₂ N ₁	18.45	19.21	46.95	15.39	0.41
M ₂ N ₂	16.71	6.66	67.61	9.02	0.10
N ₂ PK	17.92	18.38	45.17	18.52	0.41
N ₂ P	20.78	29.80	29.61	19.81	1.01
N ₂ K	22.95	19.37	43.43	14.25	0.45

1) Mt:蒙脱石;2) Vt:蛭石;3) Hm:水云母;4) Kt:高岭石。下同

(N_2PK, N_2K)与 CK 相比也有不同程度的增加,分别提高了 0.21 倍和 0.16 倍。

施有机肥的 6 个处理($M_1, M_1N_1, M_1N_2; M_2, M_2N_1, M_2N_2$)和施有钾肥的 2 个处理(N_2PK, N_2K)与对照(CK)相比,蛭石含量明显地都有不同程度的下降,下降幅度最大的为 M_2N_2 处理,由 CK 的 22.01% 降至 6.66%,其余 7 个处理则降至 19% 左右。分析 12 个处理中水云母和蛭石含量的相关性可知,二者呈极显著负相关,相关系数 $r = -0.969$,说明水云母和蛭石之间存在着此消彼长,或者相互转化的关系。从以上分析可知,施有机肥和施有钾肥的处理,

在粘土矿物中水云母的相对含量增加,蛭石的相对含量降低,即施有机肥和施有钾肥的处理中,蛭石向水云母转化,因此才会产生水云母含量增加,蛭石含量降低的情况。

2.2 长期施肥对土壤钾素形态的影响

一般认为,土壤对外源钾的固定和释放是受 2:1 型粘土矿物层间钾与交换性钾和水溶性钾之间动态平衡控制的物理化学过程,因此钾肥和有机肥的施入必然会破坏土壤中钾素的动态平衡,导致土壤中各种形态钾的转化^[9, 10],其转化速率与数量与土壤本身的矿物特征、粘粒含量等因素有关^[11]。在水

溶性钾中,除了单施氮肥的处理外,其余各个处理均比 CK 偏高;在非特殊吸附钾中,各处理与 CK 相比有一定的差异,但变化不大;在特殊吸附钾中,除了 N_1 处理之外,其余 10 个处理都比 CK 偏高;在非交换性钾中,除了 N_2P 处理之外,其余 10 个处理与 CK 相比都明显偏高。在交换性钾中,除了 N_2P 处理较

CK 偏低, N_2PK 和 CK 基本持平外,其余 9 个施肥处理都明显偏高。在施有高量或低量有机肥的处理中 ($M_1, M_1N_1, M_1N_2, M_2, M_2N_1, M_2N_2$ 处理),其特殊吸附钾,交换性钾以及非交换性钾与 CK 相比都明显偏高。说明不同施肥处理对不同形态的钾素造成了明显的影响。

表 4 供试土壤中钾的形态分级 ($mg\ kg^{-1}$)

处理代号	WSK ¹⁾	NSAK ²⁾	SAK ³⁾	EK ⁴⁾	NEK ⁵⁾
CK	8.58de	16.66cd	23.19ef	39.85d	29.18e
N_1	8.12e	19.52bc	20.78f	40.31d	55.60bcd
N_2	7.97cde	16.48cde	28.74de	45.21d	34.03e
M_1	17.66ab	15.79cd	30.36cde	46.14cd	62.92abc
M_1N_1	16.73bcd	15.95cd	32.29cd	48.25cd	51.28cd
M_1N_2	16.77b	8.96e	32.42cd	41.38d	43.59de
M_2	14.83bc	27.28ab	45.51a	72.79a	65.39abc
M_2N_1	24.22a	14.39de	39.95ab	54.34bc	76.37a
M_2N_2	14.42bcd	26.53a	37.98bc	64.51ab	70.32ab
N_2PK	20.57	12.90	26.90	39.80	69.10
N_2P	12.54 ^{**}	8.54	29.11	37.65	27.50 ^{**}
N_2K	15.10	19.37 [*]	30.78	50.15 [*]	52.61 ^{**}

1) WSK:水溶性钾;2) NSAK:非特殊吸附钾;3) SAK:特殊吸附钾;4) EK:交换性钾;5) NEK:非交换性钾

2.3 土壤的主要理化性质与粘土矿物组成之间的关系

2.3.1 CEC 和比表面与粘土矿组成之间的关系

CEC(阳离子交换量)是反应粘土矿物类型的主要指标。不同种类的粘土矿物其 CEC 差异很大,水云母、蛭石、蒙脱石和高岭石的 CEC 分别为 10~40、100~150、70~130、3~15 $cmol\ kg^{-1}$ 。在该长期施肥土壤中 CEC 也发生了显著的变化,而且 CEC 的变化与粘土矿物组成的变化是密不可分的。其相关系数见表 5。

表 5 部分土壤性质与粘土矿物组成之间的简单相关性

相关系数	蒙脱石	蛭石	水云母	高岭石	蛭石/水云母
外表面	-0.006	-0.288	0.232	-0.152	-0.204
内表面	-0.186	0.024	0.047	-0.066	-0.013
粘粒含量	-0.478	-0.499	0.581 [*]	-0.503	-0.460
阳离子交换量	-0.426	-0.624 [*]	0.665 [*]	-0.557	-0.623 [*]
特殊吸附钾	-0.343	-0.556	0.581 [*]	-0.486	-0.576 [*]
非特殊吸附钾	-0.146	-0.498	0.567	-0.712 ^{**}	-0.485
交换性钾	-0.299	-0.625 [*]	0.678 [*]	-0.695 [*]	-0.631 [*]
非交换性钾	-0.347	-0.616 [*]	0.660 [*]	-0.618 [*]	-0.674 [*]

由表 5 可知,CEC 与水云母含量呈显著正相关,与蛭石含量或者蛭石/云母呈显著负相关,进行逐步回归,其回归方程为: $CEC\ (cmol\ kg^{-1}) = 0.220 \times Hm\ (\%) + 3.228$ 说明水云母含量的高低才是 CEC 的决定性因素。

比表面积(即每克土壤胶体所具有的表面积 (m^2))是反映粘土矿物组成的另一个主要指标。比表面又可分为内表面和外表面。高岭石、伊利石、水铝英石和铁铝氧化物等多以外表面为主,而蛭石和蒙脱石等膨胀型粘土矿物则以内表面为主。在该实验中,粘土矿物相对含量发生了变化,土壤比表面也随之发生了改变,但在分析了二者之间的相关性之后可知,土壤的比表面与粘土矿物组成之间没有达到显著相关,说明可能有其他因素的影响。

2.3.2 粘粒含量与粘土矿物组成之间的关系

粘粒是土壤中最具有活性的部分,粘粒含量的高低决定着土壤的主要性质。在该项研究中,粘粒含量仅与水云母含量之间达到了显著相关,相关系数 $r = 0.581$ 说明粘粒含量的高低是由粘土中最主要的矿物水云母来决定的,粘粒含量与其他矿物之间虽没有达到显著相关,但从相关系数上可以看出,蛭

石、蒙脱石和高岭石的含量与粘粒含量呈负相关。逐步回归方程为: $\text{Clay} (\text{g kg}^{-1}) = 0.053 \times \text{Hm} (\%) + 4.044^*$, 进一步说明了粘粒含量主要是由土壤中最主要的粘土矿物水云母来决定的。

2.3.3 不同形态钾素与粘土矿物组成之间的关系

土壤钾素状况是评定土壤供钾能力的依据。含钾矿物是土壤钾素的主要贮源。土壤非交换性钾与水云母类矿物含量密切相关, 这部分钾在一定的条件下可能变成交换性钾, 供植物利用^[12]。土壤粘粒中的蛭石可以由云母或水云母进一步脱钾而成, 而蛭石在固定了外源钾后也会产生向水云母方向的转变。在本研究中, 也发现了类似的结果。土壤中不同形态钾素的变化与粘土矿物组成的变化紧密相关。其中非交换性钾与水云母、蛭石、高岭石的相关性都达到了显著水平, 其逐步回归方程为: $\text{NEK} (\text{mg kg}^{-1}) = 1.175 \times \text{Hm} (\%) + 2.233^*$, 说明水云母是影响非交换性钾的主要粘土矿物; 交换性钾含量与水云母、蛭石、高岭石含量都达到了显著相关, 进行逐步回归可知: $\text{EK} (\text{mg kg}^{-1}) = -2.675 \times \text{Kt} (\%) + 91.6^*$, 说明交换性钾主要是由高岭石的含量高低决定的; 交换性钾中的特殊吸附态钾主要与水云母密切相关, 而交换性钾中的非特殊吸附态钾则主要与高岭石密切相关, 其逐步回归方程依次为: $\text{NSAK} (\text{mg kg}^{-1}) = -1.472 \times \text{Kt} (\%) + 40.663^{**}$ 和 $\text{SAK} (\text{mg kg}^{-1}) = 0.433 \times \text{Hm} (\%) + 12.731^*$ 。

从表5的相关系数可知, 各种形态的钾素与高岭石的含量呈负相关, 说明高岭石的同晶置换能力和阳离子交换能力低, 因此其固定或者供给钾素的能力就差。相反水云母与各种形态的钾素都成正相关, 说明水云母具有吸附固定或者释放 K^+ 的能力, 而蒙脱石和蛭石也与各种形态的钾素含量呈负相关, 这也从侧面反映了蛭石和水云母之间相互转化的关系, 即水云母含量高的, 蛭石含量偏低, 土壤中所含的钾素就高; 而水云母含量低的, 蛭石偏高, 土壤中所含的钾素就低。不同形态的钾素含量与蛭石/水云母呈负相关, 也恰好证明了这一点。

3 结论与讨论

1) 非石灰性潮土中主要的粘土矿物为水云母,

其次为蛭石和蒙脱石, 最后为高岭石。经过 26 a 的长期施肥其粘土矿物的相对含量已经发生了变化, 不施钾肥和有机肥处理则有利于水云母向蛭石的转化, 而施钾肥和有机肥处理有利于蛭石向水云母的转化, 变化最大的为 M_2N_2 处理, 与 CK 相比水云母含量增加了 0.81 倍。水云母和蛭石含量之间相关系数 $r = -0.969$, 说明二者之间存在着此消彼长, 或者相互转化的关系。

2) 长期施肥土壤其主要理化性质如比表面、粘粒含量和 CEC 等发生了改变, 水云母含量不但与 CEC、粘粒含量等性质显著相关, 而且与非交换性钾、交换性钾、特殊吸附态钾等不同的钾素形态密切相关, 说明潮土中最主要的粘土矿物——水云母是影响土壤性质的主要因素之一。因此土壤中粘土矿物组成的改变尤其是水云母含量的变化才是土壤理化性质发生改变的最根本内因。

参考文献

- [1] 张淑茗, 于淑芳, 刘光栋, 等. 连续施肥对土壤磷钾组分变化的影响. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(4): 375~382
- [2] 谢建昌. 钾与中国农业. 南京: 河海大学出版社, 2000
- [3] Sparks D L. Kinetics of potassium desorption in soil using Miscible Displacement. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44: 1205~1208
- [4] 李学垣. 土壤化学及实验指导. 北京: 中国农业出版社, 1997. 229~235
- [5] 金继运. 土级钾素研究进展. 土壤学报, 1993, 30(1): 94~101
- [6] 鲍士旦, 史瑞和. 土壤钾素供应状况的研究. 南京农学院学报, 1984(4): 70~78
- [7] 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 169~177
- [8] 张荣科, 范光. 粘土矿物 X 射线衍射相定量分析方法与实验. 铀矿地质, 2003, 19(3): 180~185
- [9] 梁成华, 魏丽萍, 罗磊. 土壤固钾与释钾机制研究进展. 地球科学进展, 2002, 17(5): 679~684
- [10] 姚源喜, 刘树堂, 郇恒福. 长期定位施肥对非石灰性潮土钾素状况的影响. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(3): 241~244
- [11] 陈防, 鲁剑巍, 万运帆, 等. 长期施钾对作物增产及土壤钾素含量及形态的影响. 土壤学报, 2000, 37(2): 233~241
- [12] 朱永官, 罗家贤. 我国南方一些土壤的钾素状况及其含钾矿物. 土壤学报, 1994, 31(4): 431~437