

DOI: 10.11766/trxb202208300482

张庚金, 魏宗强, 颜晓, 吴建富. 酸化与富磷对农田土壤硅有效性的影响[J]. 土壤学报, 2024, 61(3): 813–823.

ZHANG Gengjin, WEI Zongqiang, YAN Xiao, WU Jianfu. Acidification and Phosphorus Enrichment Affect Silicon Availability in Two Farmland Soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(3): 813–823.

酸化与富磷对农田土壤硅有效性的影响*

张庚金, 魏宗强, 颜晓[†], 吴建富

(江西农业大学国土资源与环境学院, 南昌 330045)

摘要: 目前, 大量农田土壤及其生态功能正经受着土壤酸化的严重威胁, 而土壤 pH 深刻影响着土壤中硅、磷养分的移动性及两者间的相互作用。关于硅肥施用可有效提升土壤磷素植物有效性的研究已有大量报导, 但在农业集约化生产区, 土壤磷素已大量累积的背景下, 磷富集对土壤硅移动性与有效性的影响及其机制尚不清楚。选取 2 种不同有效硅水平的农田土壤(低有效硅土壤 LASi: 有效硅 $28.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 高有效硅土壤 HASi: 有效硅 $253.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 通过等摩尔浓度硅磷竞争吸附试验、土壤培养试验等, 探究人工酸化与磷添加对土壤硅吸附性能与移动性的影响及其机制。结果表明, 酸化土壤 pH 在 3.5~8.0 范围内, 当硅与磷等摩尔浓度同时添加时, 磷的存在会降低硅的吸附, 各相应 pH 的 LASi 与 HASi 2 种土壤对硅的吸附量分别降低 26%~74%、31%~84%。这说明, 土壤对磷的吸附大于对硅的吸附。设置土壤 pH 3.5~8.0 范围内, 降低 pH 可降低土壤对硅的吸附; 磷添加降低土壤硅吸附的效应, 在高 pH 条件下更为显著。土壤酸化与磷添加降低了土壤对硅的吸附, 降低了土壤有效硅 (HOAc-NaOAc-Si) 水平; 不同类型土壤移动性硅 ($\text{CaCl}_2\text{-Si}$) 水平对酸化与磷添加的响应不同, 具体机理尚需进一步研究。

关键词: 硅移动性; 磷富集; 土壤酸化; 硅吸附; 硅有效性

中图分类号: S153.6 文献标志码: A

Acidification and Phosphorus Enrichment Affect Silicon Availability in Two Farmland Soils

ZHANG Gengjin, WEI Zongqiang, YAN Xiao[†], WU Jianfu

(School of Environmental and Land Resource Management, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: 【Objective】 Soils and their functions are under threat from acidification. Phosphorus(P) and silicon(Si) mobility and their interactions in soils are sensitive to soil pH. Although Si fertilizer application has been reported to efficiently increase P availability in soils, the responses of Si mobility and availability to soil P enrichment are not well understood, especially in areas of intensive agriculture where soil P accumulation is significant. 【Method】 This study investigated the effects of P addition and artificial soil acidification on Si sorption and mobility in two typical farmland soils with different available silicon levels (the lower available silicon level, LASi and the higher available silicon level, HASi) using P and Si competitive adsorption

* 国家自然科学基金项目 (41967014) 和江西省自然科学基金项目 (20212BAB205012) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41967014) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (No. 20212BAB205012)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: yx198499@126.com

作者简介: 张庚金 (1996—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事土壤养分循环方面的研究。E-mail: zgj5951@163.com

收稿日期: 2022-08-30; 收到修改稿日期: 2023-02-27; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023-05-12

experiments and soil incubation experiments. 【Result】 When Si and P were simultaneously added at equimolar concentrations between pH 3.5 and 8.0, the presence of P decreased Si adsorption by 26%-74% and 31%-84%, respectively, in LASi and HASi soils at the corresponding pH, suggesting that P had a greater affinity to soil solids than did Si. Si sorption by the soil generally decreased with decreasing pH in the pH range of 3.5 to 8.0, and the reduction of Si sorption due to P addition was more significant under higher pH conditions. 【Conclusion】 Soil acidification and P addition decreased Si sorption and the soil HOAc-NaOAc-extractable Si content. The responses of soil CaCl₂-extractable Si content to soil acidification and P addition were different between the two farmland soils, and further studies are needed to understand the mechanisms.

Key words: Silicon mobility; Phosphorus accumulation; Soil acidification; Silicon adsorption; Silicon availability

硅是水稻、小麦、玉米等喜硅粮食作物生长发育所必需的营养元素, 作物对硅的吸收和利用可减轻其在生长发育中遭受的生物学与非生物学胁迫^[1-2]。探究土壤中硅的移动性与有效性, 有利于作物硅素的高效利用。

近几十年来, 氮肥的大量施用及氮沉降等人为活动的影响, 加速了农田土壤酸化的进程^[3]。酸化不仅严重威胁农业生态系统中土壤的生态功能, 同时也深刻影响着土壤中元素的沉淀-溶解、吸附-解吸反应等, 从而影响土壤中养分的移动性与有效性^[4-5]。前人研究表明, 土壤中硅与磷有相似的吸附底物, 如铁铝氧化物及其氢氧化物、黏土矿物等^[6-7], 土壤 pH 会影响这些“吸附底物”的表面电荷密度, 如 pH 降低, 铁铝氧化物表面带更多的正电荷^[7], 从而增加对磷的吸附; 降低 pH 还会抑制土壤中硅酸分子的解离 ($pK_a=9.8$), 从而降低铁铝氧化物等对硅的吸附。因此, 土壤酸化影响硅、磷与土壤矿物之间的相互作用, 从而影响硅与磷的移动性和有效性。土壤中硅与磷存在竞争吸附效应^[8-9]。一些研究发现, 在 $pH < 7$ 的土壤中, 磷会抑制硅的吸附, 而硅不会影响磷的吸附^[10-11]。另一些研究表明, 硅肥的施用有效地提高了土壤磷的有效性^[12-14]。上述研究中施用的硅肥 (如硅灰石、废钢渣、炉渣等) 通常也是石灰性材料, 其施用可提升土壤 pH, 利于酸性土壤中磷的释放, 因而硅肥施用后硅磷的竞争吸附效应可能会因为土壤 pH 的改变而被混淆^[15]。此外, 上述研究中的土壤磷含量通常很低, 高量硅的输入可提升硅的吸附能力, 从而利于硅置换磷^[8]。

在集约化农业区, 持续过量的磷肥或有机肥施用已导致土壤中磷富集^[7]。前人已在土壤磷富集的环境效应及磷迁移机制方面做了广泛的研究^[16-18], 但在土壤持续酸化背景下, 磷富集对土壤硅移动性

与有效性影响方面的研究尚少有报道。本研究选取常年种植需硅作物 (水稻、小麦、玉米) 且不同有效硅水平的两种农田土壤, 拟通过等摩尔浓度硅磷竞争吸附试验、土壤培养试验等, 探究酸化条件下, 磷富集对硅移动性与有效性的影响及其机制, 以提升对硅循环的认识, 也为土壤硅、磷养分管理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤特征描述

供试土壤分别采自重庆酉阳县黑水镇大泉村 (29°0'9"N, 108°49'14"E)、山东省济南市尚家泉村 (36°13'29"N, 117°40'35"E)。两种土壤均为常年耕作的农田土壤, 土壤质地分别为砂黏土、黏土。用铁铲采集农田耕层 0~20 cm 土壤样品, 充分混匀后, 风干磨细, 过 2 mm 筛备用。供试土壤基本性状列于表 1。

土壤机械组成分析采用微吸管法; 土壤黏粒硅铝率: 以高氯酸-氢氟酸-盐酸-硝酸消煮—电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP) 测定全铝, 王水消煮—比色法测定全硅; 土壤 pH 测定采用电位计法 (土水比 1:2.5); 有机质测定采用重铬酸钾氧化—外加热法; 全磷测定采用 HClO₄-H₂SO₄—钼锑抗比色法; 有效磷测定采用 0.5 mol·L⁻¹NaHCO₃ 法; 全硅测定采用碳酸钠熔融法; 有效硅测定采用乙酸缓冲液浸提—硅钼蓝比色法; 非晶质氧化铁、非晶质氧化铝测定采用酸性草酸铵浸提—ICP 法; 交换性钙、交换性镁测定采用 Mehlich 3 通用浸提剂浸提—ICP 法。具体方法参考《土壤农化分析》^[19]。

1.2 等摩尔浓度硅磷竞争吸附试验

酸化 LASi 土壤 pH 为 3.5、4.5、5.5、6.4; HASi

表 1 供试土壤基本性状描述

Table 1 Basic properties of the studied soils

土壤 编号 Number	土壤 类型 Soil type	采样 地点 Sampling location	种植 制度 Cropping system	硅铝率 Silica-alumina ratio	土壤机械组成 Particle size distribution			pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)
					砂粒 Sand/ (g·kg ⁻¹)	粉粒 Silt/ (g·kg ⁻¹)	黏粒 Clay/ (g·kg ⁻¹)		
LASi	常湿 淋溶土	重庆 酉阳	单季 中稻	3.76	551.1	56.0	392.9	6.4	40.13
HASi	湿润 淋溶土	山东 济南	小麦-玉米轮 作	4.93	417.1	115.9	467	8.0	16.12

土壤 编号 Number	全磷 Total P/ (g·kg ⁻¹)	有效磷 Olsen P/ (mg·kg ⁻¹)	全硅 Total Si/ (g·kg ⁻¹)	有效硅 Available Si/ (mg·kg ⁻¹)	非晶质 氧化铁 Fe _{ox} / (mg·kg ⁻¹)	非晶质 氧化铝 Al _{ox} / (mg·kg ⁻¹)	交换性钙 Exchange -able Ca/ (mg·kg ⁻¹)	交换性 镁
								Exchange
								-able Mg/ (mg·kg ⁻¹)
LASi	0.40	26.79	334.6	28.20	1446	3563	1072	78.31
HASi	0.90	19.33	282.7	253.6	3160	9881	4709	206.9

注：Fe_{ox}：非晶质氧化铁；Al_{ox}：非晶质氧化铝；LASi：低有效硅土壤；HASi：高有效硅土壤。下同。Note: Fe_{ox}: Ammonium oxalate extractable Fe; Al_{ox}: Ammonium oxalate extractable Al; LASi: the lower available silicon; HASi: the higher available silicon. The same below.

土壤 pH 为 3.5、4.5、5.5、6.4、8.0。各 pH 土壤分别加入 3.2 mmol·L⁻¹ SiO₃²⁻ 溶液（处理编号：Si）、3.2 mmol·L⁻¹ H₂PO₄⁻ 溶液（处理编号：P）、3.2 mmol·L⁻¹ SiO₃²⁻ + 3.2 mmol·L⁻¹ H₂PO₄⁻ 溶液（处理编号：Si+P），以研究不同 pH 下土壤硅、磷竞争吸附效应。

称取 1.00 g 风干土壤样品于 50 mL 离心管中，分别加入 25 mL 3.2 mmol·L⁻¹ 的 Na₂SiO₃·9H₂O 溶液、25 mL 3.2 mmol·L⁻¹ 的 NaH₂PO₄ 溶液、25 mL 3.2 mmol·L⁻¹ 的 Na₂SiO₃·9H₂O+NaH₂PO₄ 溶液，各处理溶液均用 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaCl 配制，且溶液 pH 预先调节至 3.5、4.5、5.5、6.4（LASi 土壤）或 3.5、4.5、5.5、6.4、8.0（HASi 土壤）。溶液与土壤混合物混合往复振荡 1 h 后，核查 pH，并用稀 HCl 与 NaOH 调节至预先设定 pH。待 pH 稳定后，继续混合振荡 16 h，期间定时核查 pH 并调节。样品经离心、过滤后，钼蓝比色法测定清液中 Si、P 浓度，并计算 Si、P 吸附量。

1.3 土壤培养试验

设置双因素土培试验，以研究土壤酸化与富磷对硅吸附特征及有效性的影响。酸化调节供试土壤至不同 pH 水平：3.5、4.5、5.5、6.4（LASi 土壤）或 3.5、4.5、5.5、6.4、8.0（HASi 土壤）；之后，各 pH 土壤分别按 0、60 mg·kg⁻¹（以 P₂O₅ 计，下同）、90 mg·kg⁻¹、120 mg·kg⁻¹ 添加 NaH₂PO₄·2H₂O。与土壤混匀后调节至 70% 田间持水量，培养瓶覆盖带小孔的保鲜膜在 25℃ 条件下进行恒温培养，用称重法定期补水，共培养 60 d。各处理重复三次。培养结束后，土壤风干，过 2 mm 筛。pH4.0 乙酸缓冲液浸提—硅钼蓝比色法测定土壤有效硅（HOAc-NaOAc-Si）；0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 浸提—硅钼蓝比色法测定水溶性硅（CaCl₂-Si）：即以土液比 1:25 用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液浸提土壤样品，于 25℃ 下恒温振荡 16 h，后离心，0.45 μm 滤膜过滤，硅钼蓝比色法定量清液中的硅^[20]。

设置硅等温吸附试验以表征硅的吸附特征。称

取 1.00 g 培养土样于 50 mL 离心管中, 分别加入 25 mL 以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 配制的不同浓度梯度的 SiO_3^{2-} 溶液, SiO_3^{2-} 浓度分别为: 0、5、10、20、40、60、80、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。离心管于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温往复振荡 24 h, $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 硅钼蓝比色法定量平衡清液中硅浓度。以初始加入的溶液硅浓度与平衡溶液中硅浓度的差值, 计算吸附硅量。

以线性方程 $S=ac+b$ 描述硅的等温吸附曲线。式中 S 指被吸附的硅量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 由初始加入的溶液硅浓度与最终平衡溶液硅浓度差值计算; c 为平衡溶液硅浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); a 和 b 为系数; 定义 $c_0=-b/a$, 即 c_0 为当土壤对硅的净吸附为零时的平衡溶液硅浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 在此点, 硅既无吸附亦无解吸。

1.4 数据分析与处理

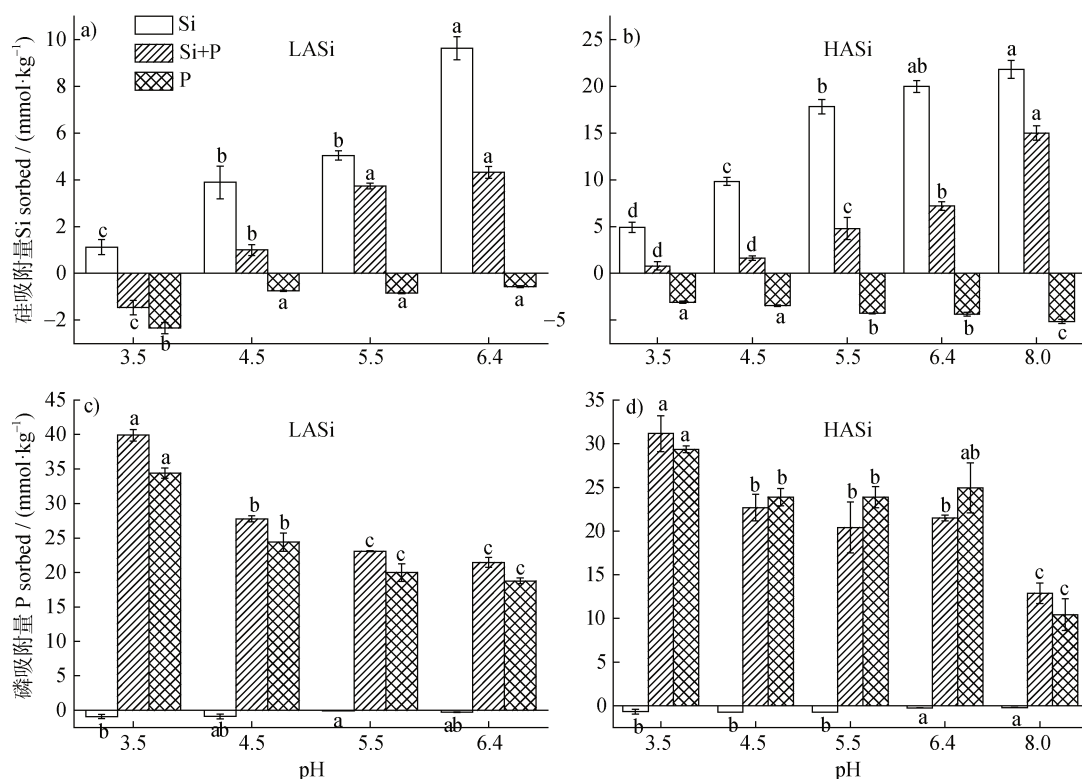
采用 Excel 2010 进行原始数据整理, Origin 8.1 作图。应用 SAS 8.2 进行硅等温吸附曲线的线性拟合; 土壤 pH、磷添加量及其交互作用对硅等温吸附参数、HOAc-NaOAc-Si、 CaCl_2 -Si 含量的影响采用

双因素方差分析 (ANOVA, $P<0.05$); 均值间多重比较采用最小显著差异法 (LSD, $P<0.05$)。

2 结果

2.1 等摩尔浓度硅磷竞争吸附

在 Si 与 Si+P 处理中, 两种土壤对硅的吸附量均表现为随 pH 降低显著降低 ($P<0.05$, 图 1a, 图 1b)。在 Si 处理中, 两种土壤在 pH6.4 时的硅吸附量 (LASi: $9.63 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, HASi: $19.98 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), 分别约为在 pH3.5 时硅吸附量 ($1.12 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $4.92 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的 9 倍、4 倍。相较于 Si 处理, Si+P 处理显著抑制土壤对硅的吸附, LASi 与 HASi 两种土壤对硅的吸附量分别降低 26%~74%、31%~84%; 其中 LASi 土壤在 pH3.5 时出现硅的负吸附, 即 Si+P 处理促使硅的解吸, 解吸量约为 $1.46 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。P 处理导致土壤硅的解吸, 两种土壤硅的解吸量分别在 $0.57\sim 2.34 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.08\sim 5.14 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。



注: 同一处理不同 pH 梯度下不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。Note: Different letters indicate significant differences at $P<0.05$ under the same treatment but different soil pH levels.

图 1 pH 对硅磷竞争吸附中硅 (a、b)、磷 (c、d) 吸附量的影响

Fig. 1 Effect of pH on Si sorption (a, b) and P sorption (c, d) in the Si and P competitive adsorption experiments

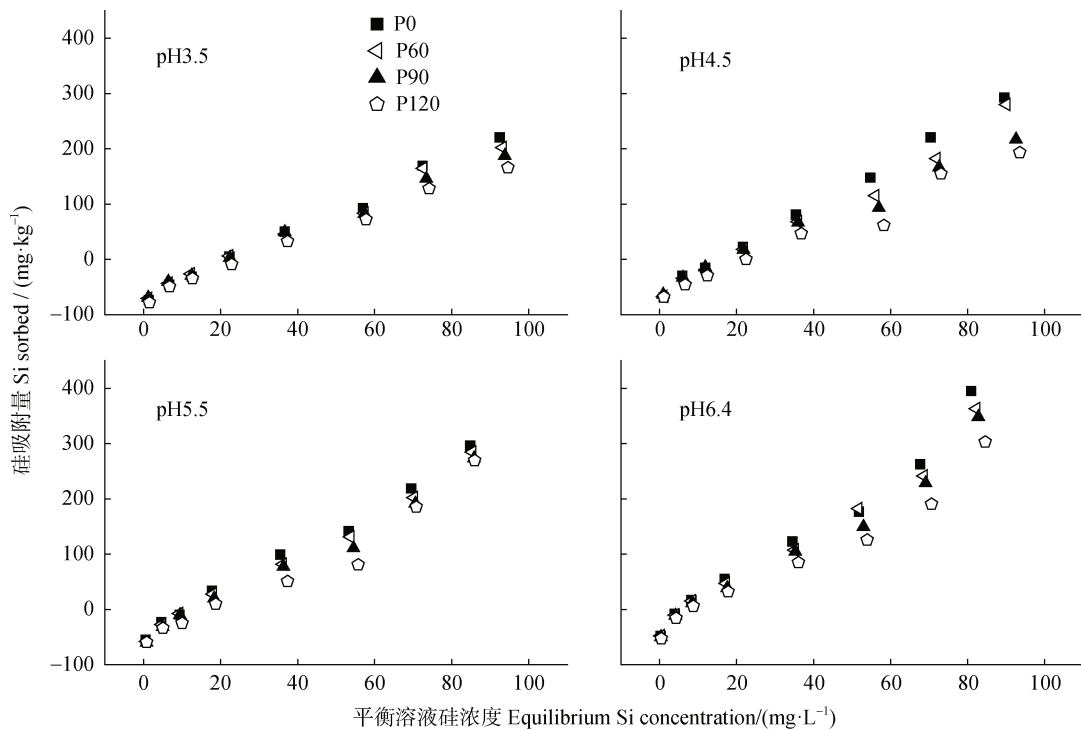
在 P 与 Si+P 处理中, 两种土壤对磷的吸附量均表现为随 pH 降低显著增加 ($P < 0.05$, 图 1c, 图 1d)。相较于 P 处理, Si+P 处理并未显著影响土壤对磷的吸附。Si 处理中有一定量磷的解吸, 两种土壤磷的解吸量分别在 $0.11 \sim 0.92 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.22 \sim 0.77 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。

在 pH3.5~6.4 间, HASi 土壤 Si 处理下的吸硅量 ($4.92 \sim 19.98 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 约为 LASi 土壤吸硅量 ($1.12 \sim 9.63 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 2 倍~4 倍。而两种土壤 P 处理下的吸磷量除 pH3.5 梯度外, 各点差异不显著, 如 LASi 土壤 P 处理下的吸磷量为 $34.40 \sim 18.78 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, HASi 土壤约为 $29.38 \sim 23.89 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。等摩尔浓度的磷、硅分别添加, LASi

土壤表现为吸磷量远高于吸硅量, 约为 2 倍~31 倍; HASi 土壤在 pH3.5~6.4 间, 吸磷量约为吸硅量的 1 倍~6 倍, 但在 pH8.0 时, HASi 土壤吸磷量显著降低, P 处理吸磷量降至 $10.44 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仅为同 pH 下 Si 处理吸硅量 ($21.82 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的约 50%。

2.2 土壤硅的吸附特征与有效性

在各 pH 下, 磷添加均降低了土壤对硅的吸附 (图 2, 图 3); 土壤的吸硅量均随 pH 的降低而降低, 这与等摩尔浓度硅磷竞争吸附试验结果相一致。磷添加降低土壤吸硅量的效应, 亦随 pH 降低而降低。如在 pH3.5 时, 两种土壤吸硅量均为最低, 且不同磷添加量 (0 、 60 、 90 、 $120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 处理下的硅吸附量变幅最小。



注: P0、P60、P90、P120 分别表示磷添加量为 0、60、90、120 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 P_2O_5 计), 下同。Note: P0, P60, P90, P120 are the P addition rates of 0, 60, 90, 120 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Calculated as P_2O_5), the same below.

图 2 pH 与磷添加对土壤 (LASi) 硅吸附特征的影响

Fig. 2 Effect of pH and P addition on Si sorption characteristics of the soil LASi

以线性方程拟合土壤硅素等温吸附曲线, 得到斜率 a、纵截距 b 及横截距 c_0 (表 2)。土壤 pH、P 添加量均显著影响 LASi 土壤硅素等温吸附参数 a、b 和 c_0 , pH × P 添加的交互作用显著影响 a、b; pH 对 HASi 土壤的 a、b 和 c_0 均有显著作用, P 添加量显著影响 a、 c_0 , pH × P 添加交互作用仅对 a 有显著

效应。对于 LASi 土壤, pH6.4 处理与其他酸化处理相比, 土壤硅素吸附曲线有最大的斜率 a、纵截距 b 及最小的横截距 c_0 。随土壤酸化, 斜率 a 由 pH6.4 时的 4.29 降至 pH3.5 时的 2.85 ($P < 0.0001$); c_0 由 pH6.4 时的 $9.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 pH3.5 时的 $23.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($P < 0.0001$)。随磷添加量的增加, 斜

率 a 由 P0 添加的 3.97 降低至 P120 添加时的 3.12 ($P < 0.0001$); c_0 由 P0 添加的 $14.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 P120

添加时的 $20.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($P < 0.0001$)。HASi 土壤也有相似的趋势。

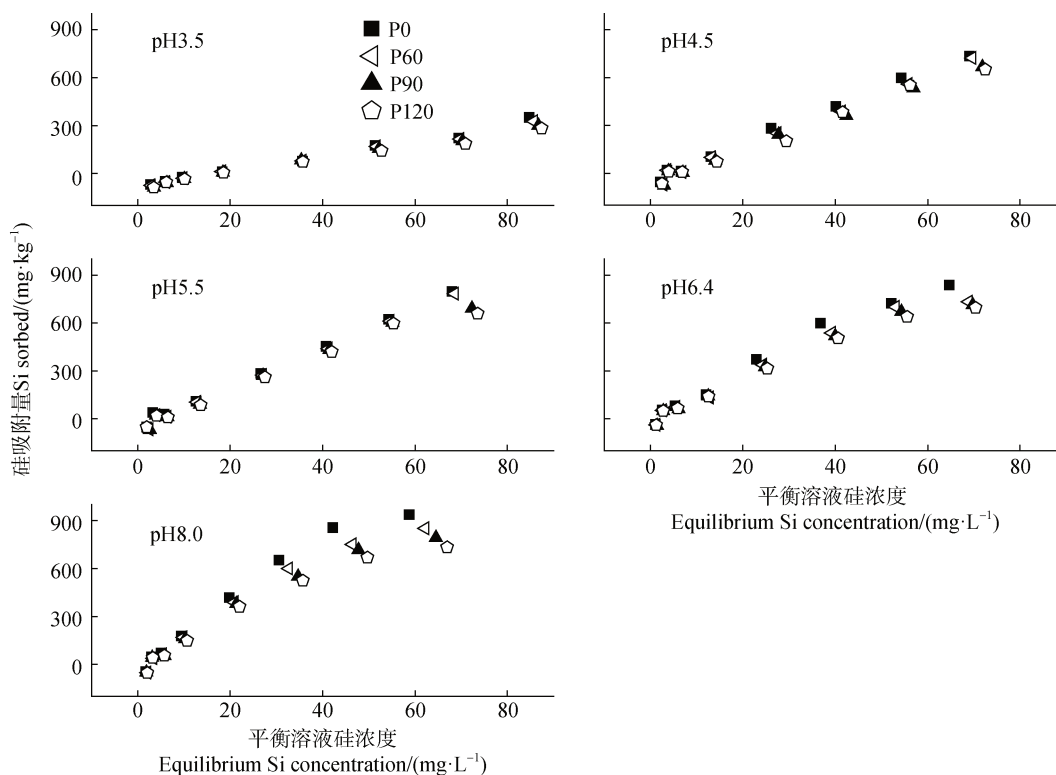


图3 pH与磷添加对土壤(HASi)硅吸附特征的影响

Fig. 3 Effect of pH and P addition on Si sorption characteristics of the soil HASi

pH 显著影响土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量 ($P < 0.0001$), P 添加量仅显著影响 LASi 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量 ($P < 0.0001$, 表 3)。LASi 土壤在 pH6.4 时 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量为最低 ($15.61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 随土壤酸化, $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量显著升高至 pH3.5 时的 $21.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 4)。在各 pH 下, LASi 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量均表现为随磷添加量的增加而显著增加 ($P < 0.05$), 如在 pH6.4 时, P0、P60、P90、P120 添加处理相应的 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量分别为 $14.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $14.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $16.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $17.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与 LASi 土壤不同, HASi 土壤在 pH8.0 时 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量为最高 ($52.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 随土壤酸化, $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量显著降低至 pH3.5 时的 $32.36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 仅在 pH8.0 与 pH6.4 条件下, 磷添加量对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量有显著影响 ($P < 0.05$)。

pH 显著影响土壤 HOAc-NaOAc-Si 含量 ($P < 0.0001$, 表 3)。LASi 土壤在 pH6.4 时 HOAc-NaOAc-Si 含量为最高 ($42.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 随土壤酸

化, 其含量显著降低至 pH3.5 时的 $32.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 4)。HASi 土壤在 pH3.5~6.4 范围内, HOAc-NaOAc-Si 含量呈显著递增趋势, 其含量变幅为 $118.1\sim 221.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在 pH8.0 时, HOAc-NaOAc-Si 含量又显著降低至 $207.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

此外, 土壤 HOAc-NaOAc-Si 含量与吸附参数 c_0 呈现了极显著负相关关系 (LASi: $R^2=0.61$, $P < 0.0001$; HASi: $R^2=0.65$, $P < 0.0001$; 图 5)。LASi 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量与 c_0 呈现极显著正相关 ($R^2=0.63$, $P < 0.0001$), HASi 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量与 c_0 呈现了极显著负相关 ($R^2=0.27$, $P < 0.0001$)。

3 讨论

3.1 pH 与磷添加影响土壤硅的吸附

本研究结果表明, 等摩尔浓度硅、磷同时添加, 相较于单独加硅, 可显著抑制土壤对硅的吸附; 且单独添加磷, 表现出土壤硅的明显解吸 (图 1a,

表 2 pH 与磷添加对土壤硅吸附方程参数的影响

Table 2 Effects of pH and P addition on the parameters derived from the Si isothermal adsorption equation

pH	P 添加量 P addition rate/ (mg·kg ⁻¹)	LASi			HASi		
		a	b/ (mg·kg ⁻¹)	c ₀ / (mg·L ⁻¹)	a	b/ (mg·kg ⁻¹)	c ₀ / (mg·L ⁻¹)
3.5	0	3.17 (0.06)	-71.19 (0.64)	22.47 (0.57)	4.81 (0.19)	-81.60 (1.04)	17.01 (0.49)
	60	2.92 (0.04)	-65.05 (2.82)	22.27 (1.15)	4.59 (0.24)	-80.85 (1.88)	17.73 (1.10)
	90	2.72 (0.11)	-62.23 (4.69)	22.83 (1.03)	4.39 (0.32)	-85.73 (4.17)	19.59 (0.69)
	120	2.57 (0.06)	-70.52 (2.45)	27.51 (1.55)	4.10 (0.12)	-83.69 (3.31)	20.43 (0.21)
4.5	0	3.98 (0.05)	-63.58 (3.35)	15.95 (0.68)	11.62 (0.48)	-48.42 (10.09)	4.11 (0.70)
	60	3.61 (0.05)	-65.32 (0.34)	18.08 (0.24)	11.14 (0.17)	-60.80 (4.31)	5.47 (0.42)
	90	2.92 (0.06)	-53.10 (1.03)	18.17 (0.41)	10.25 (0.17)	-63.64 (3.89)	6.21 (0.36)
	120	2.76 (0.06)	-66.27 (2.15)	23.98 (0.65)	10.25 (0.36)	-65.63 (12.99)	6.33 (1.02)
5.5	0	3.91 (0.06)	-47.09 (0.80)	12.06 (0.22)	12.28 (0.32)	-43.15 (5.19)	3.51 (0.42)
	60	3.73 (0.04)	-50.28 (0.76)	13.50 (0.19)	12.31 (0.12)	-62.22 (0.68)	5.06 (0.09)
	90	3.57 (0.04)	-54.06 (2.33)	15.12 (0.50)	11.00 (0.52)	-51.42 (14.60)	4.58 (1.08)
	120	3.49 (0.11)	-64.64 (4.68)	18.46 (0.76)	10.42 (0.32)	-44.28 (5.94)	4.23 (0.47)
6.4	0	4.82 (0.13)	-37.84 (2.24)	7.86 (0.47)	13.76 (0.77)	7.53 (3.32)	-0.58 (0.29)
	60	4.48 (0.08)	-37.52 (1.36)	8.37 (0.20)	11.95 (1.13)	6.15 (11.79)	-0.70 (1.02)
	90	4.22 (0.08)	-40.51 (5.05)	9.56 (1.04)	11.37 (0.11)	1.81 (2.23)	-0.16 (0.20)
	120	3.63 (0.03)	-41.68 (5.12)	11.45 (1.31)	10.75 (0.28)	5.99 (12.90)	-0.62 (1.24)
8.0	0	-	-	-	18.09 (0.96)	2.83 (3.67)	-0.17 (0.20)
	60	-	-	-	15.04 (1.05)	6.72 (17.69)	-0.61 (1.16)
	90	-	-	-	13.64 (0.44)	6.55 (1.88)	-0.49 (0.15)
	120	-	-	-	12.24 (0.66)	8.39 (5.76)	-0.73 (0.48)
方差分析 ANOVA							
pH		<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> <0.000 1
P 添加量 P rate		<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> =0.002 8	<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> =0.631 7	<i>P</i> =0.035 1
pH×P 添加量		<i>P</i> <0.000 1	<i>P</i> =0.024 4	<i>P</i> =0.227 8	<i>P</i> =0.007 8	<i>P</i> =0.934 3	<i>P</i> =0.240 1
pH×P rate							

注：括号内数字表示标准误差。a、b：方程系数，c₀：当土壤对硅的净吸附为零时的平衡溶液硅浓度 (mg·L⁻¹)。Note: Standard error is given in parentheses. a, b: Equation coefficients; c₀: the equilibrium Si concentration when the Si sorbed is 0 (mg·L⁻¹).

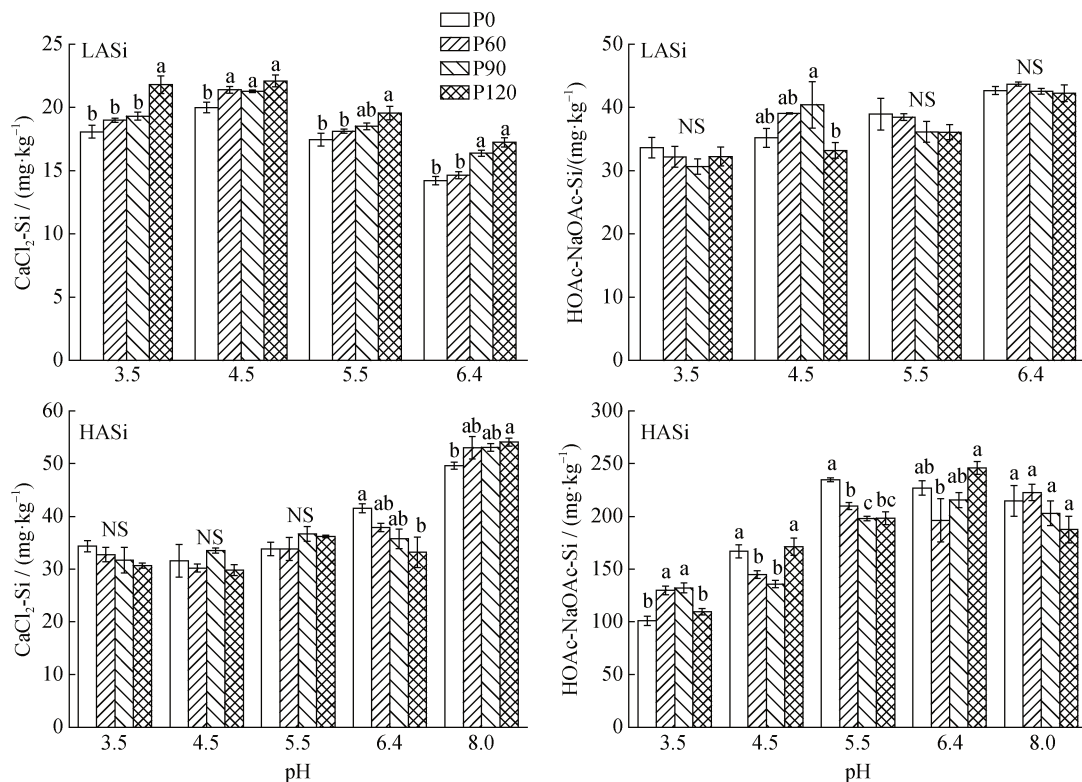
图 1b)。在设置土壤 pH 3.5~8.0 范围内，硅在土壤溶液中主要以非电离的硅酸分子 (H₄SiO₄) 形态存在；而磷酸分子 (H₃PO₄) 在溶液中的电离平衡常数 pK₁=2、pK₂=7，即当设置土壤 pH<7 时，磷在土壤溶液中主要以 H₂PO₄⁻ 的形态存在，当土壤 pH>7 时 (如 HASi 土壤原始 pH8.0)，磷主要以 HPO₄²⁻ 的形态存在^[21-22]。土壤胶体矿物 (如铁铝氧化物等) 更

易于吸附带电的 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 而非非电离的 H₄SiO₄，从而导致当硅、磷等浓度同时添加时会显著抑制土壤对硅的吸附量。pH 越大，土壤中铁铝氧化物的表面电荷越倾向于呈现电负性，从而不利于溶液中阴离子的吸附^[23]。此外，在酸分子的电离平衡常数 pK₁ 附近，因有大量的电负性酸根离子快速电离，此时酸根离子的吸附作用最为强烈^[24]。因而，

表 3 pH 与磷添加对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 与 HOAc-NaOAc-Si 影响的方差分析Table 3 ANOVA results of the effects of pH and P addition on the contents of CaCl_2 -extractable Si and HOAc-NaOAc -extractable Si

土壤 Soil		$\text{CaCl}_2\text{-Si}$		HOAc-NaOAc-Si	
		<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
LASi	pH	148.8	<0.000 1	30.67	<0.000 1
	P 添加量 P rate	35.71	<0.000 1	1.67	0.193 9
	pH×P 添加量 pH×P rate	1.84	0.098 8	1.53	0.179 9
HASi	pH	122.2	<0.000 1	112.9	<0.000 1
	P 添加量 P rate	0.87	0.464 9	1.77	0.162 6
	pH×P 添加量 pH×P rate	2.27	0.026 3	4.96	<0.000 1

注: $\text{CaCl}_2\text{-Si}$: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液浸提的硅; HOAc-NaOAc-Si : pH4.0 乙酸缓冲液浸提的有效硅。下同。Note: $\text{CaCl}_2\text{-Si}$: Si extracted by $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 ; HOAc-NaOAc-Si : Si extracted by pH4.0 HOAc-NaOAc . The same below.



注: 同一 pH 下不同字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著; NS 表示差异不显著。Note: Different letters indicate significant differences at $P < 0.05$ under the same soil pH level. NS, not significant.

图 4 pH 与磷添加对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 与 HOAc-NaOAc-Si 含量的影响Fig. 4 Effects of pH and P addition on the contents of soil CaCl_2 -extractable Si and HOAc-NaOAc -extractable Si

pH 越高, 硅的吸附量也随之增大, 直至土壤 pH9.8, 硅的吸附达到最大 ($\text{pK}_1(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 9.8$); 而磷的吸附却相反, 因磷酸分子的 $\text{pK}_1 = 2$, pH 越高, 其吸附量降低。当 $\text{pH} > 7$ 时, 因磷在溶液中赋存形态及

价态的转变 (由 H_2PO_4^- 逐渐转变为 HPO_4^{2-}), 且铁铝氧化物等“吸附底物”表面电荷性质的转变, 磷的吸附量更会急剧降低 (图 1d)。

关于硅的等温吸附, 前人多用 Freundlich 和

Langmuir 方程进行吸附曲线拟合^[8, 25], 本研究中, 以线性方程拟合发现有更高的拟合优势度 (表 2)。土培试验中, 外源磷添加入土壤进行预培养后, 再进行土壤硅等温吸附的测定, 推测磷对硅吸附的影响机制可有两种方式: 一是外源磷酸根的预先加入会占据部分正电荷吸附位点, 致使后续添加的硅酸根离子吸附量降低。这会导致硅的等温吸附曲线向下平移, 但不会改变吸附曲线的形状^[26]; 二是后加

入的硅酸根离子与土壤溶液中的磷酸根离子共同竞争专性吸附位点^[8, 27]。线性方程中的斜率 a 、纵截距 b 及横截距 c_0 , 确定其中任意两个参数, 便可拟合硅素等温吸附曲线。本研究结果显示, 土壤 pH 与磷添加量可显著影响供试土壤硅等温吸附参数 a 、 b 与 c_0 (表 2), 这表明在土壤胶体表面发生了硅与磷的竞争吸附效应, 且竞争吸附受土壤 pH 显著影响。

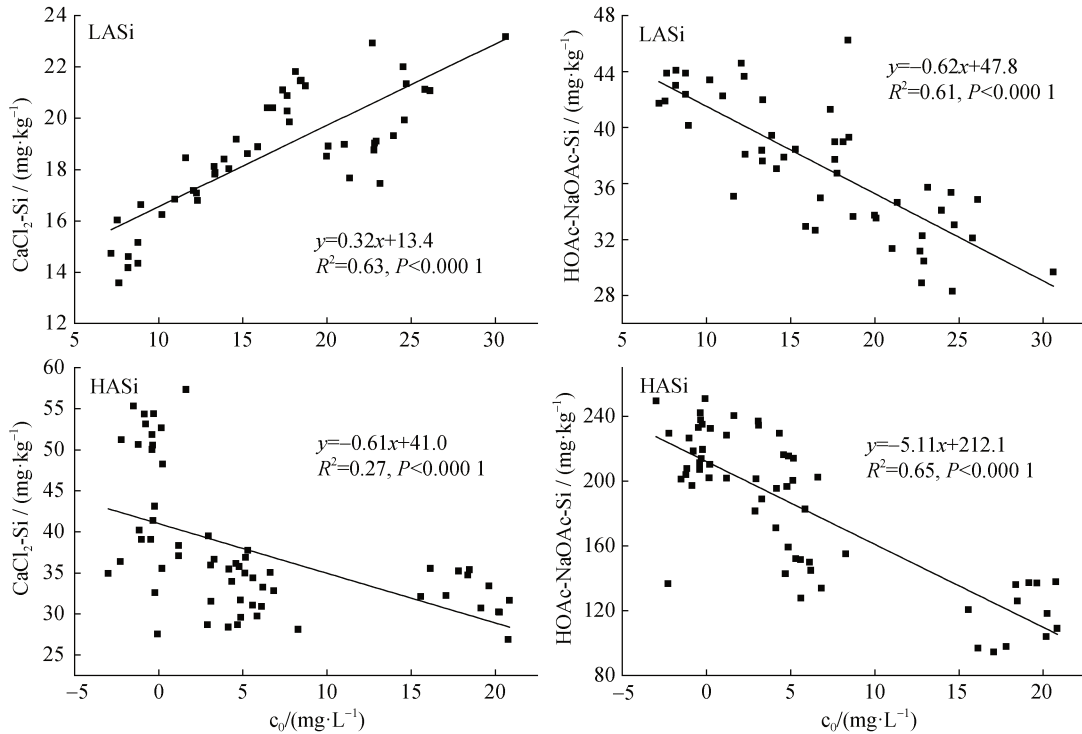


图 5 土壤硅吸附参数 c_0 与 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 、 HOAc-NaOAc-Si 的关系

Fig. 5 Relationships between CaCl_2 -extractable Si, HOAc-NaOAc -extractable Si and soil Si sorption parameters c_0

土壤 pH 与“吸附底物”是影响土壤硅吸附-解吸过程的主要因素^[6]。本研究供试土壤中, pH 与磷添加对 LASi 土壤硅吸附的影响效果更显著 (表 2)。这可能是因为 HASi 土壤有相对更多数量的“吸附底物”, 如无定形铁铝、交换性钙镁等 (表 1); 其次, HASi 土壤相对高的本底有效硅和水溶性硅, 也是导致磷添加对硅的吸附-解吸影响有限的原因之一。

3.2 pH 与磷添加影响土壤硅的有效性

本研究结果显示, pH 与磷添加可显著影响土壤中硅的吸附-解吸过程 (表 2), 从而影响土壤硅的有效性或移动性。以硅等温吸附方程中横截距 c_0 作为指示土壤吸硅量的重要参数, 土壤 HOAc-NaOAc-Si

与 c_0 呈极显著负相关 (图 5), 即降低硅的吸附致使土壤 HOAc-NaOAc-Si 含量降低^[26], 这可能是因为 HOAc-NaOAc-Si 主要是土壤吸附态硅^[20, 28]。LASi 土壤的 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ (水溶性硅或移动性硅) 与 c_0 呈极显著正相关 (图 5), 即降低硅的吸附, 土壤水溶性硅含量增加, 土壤硅的移动性增强。LASi 土壤的 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量随 pH 升高而降低 (图 4), 这正是由于高 pH 条件下, 土壤对硅的吸附量增加所致。Zheng 等^[29]在水耕人为土上的研究也有一致的结论。HASi 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Si}$ 含量与 c_0 呈现显著的负相关 (图 5), 即降低硅的吸附, 土壤水溶性硅含量也降低, 这与 LASi 土壤的结果相悖, 无法从土壤硅吸附-解吸动态平衡的角度解释。前人研究表明, 土壤中的生物

源硅与矿物源硅中的无定形部分, 具有巨大的溶解性, 尤其是生物源硅(植硅体硅), 其溶解速率受土壤 pH 显著影响^[30-31]。这部分硅是土壤有效硅库的重要补给源, 其对土壤有效硅及水溶性硅的贡献将是后续研究的重点。

4 结 论

pH 与磷添加量影响土壤中硅的吸附-解吸过程。土壤 pH 在 3.5~8.0 范围内, 降低 pH, 土壤对硅的吸附减少; 磷添加降低土壤对硅的吸附, 且在高 pH 条件下, 该降低效应更显著。综合而言, pH 对土壤硅的吸附及有效性的影响作用要大于磷添加的影响。土壤酸化与磷添加降低了土壤对硅的吸附, 降低了土壤有效硅(HOAc-NaOAc-Si)水平; 不同类型土壤移动性硅(CaCl₂-Si)水平对酸化与磷添加的响应不同, 具体机理尚需进一步研究。

参考文献 (References)

- [1] Katz O, Puppe D, Kaczorek D, et al. Silicon in the soil-plant continuum: Intricate feedback mechanisms within ecosystems[J]. *Plants*, 2021, 10 (4): 652.
- [2] Schaller J, Puppe D, Kaczorek D, et al. Silicon cycling in soils revisited[J]. *Plants*, 2021, 10 (2): 295.
- [3] Tian D, Niu S. A global analysis of soil acidification caused by nitrogen addition[J]. *Environmental Research Letters*, 2015, 10 (2): 024019.
- [4] Zhang L Y, Zhao X Q, Shen R F. Soil acidification and its ecological effects[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2019, 38 (6): 1900—1908. [张玲玉, 赵学强, 沈仁芳. 土壤酸化及其生态效应[J]. *生态学杂志*, 2019, 38 (6): 1900—1908.]
- [5] Zhu Q C, Liu X J, Hao T X, et al. Modeling soil acidification in typical Chinese cropping systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614: 1339—1348.
- [6] Nguyen M N, Picardal F, Dultz S, et al. Silicic acid as a dispersibility enhancer in a Fe-oxide-rich kaolinitic soil clay[J]. *Geoderma*, 2017, 286: 8—14.
- [7] Yan X, Wang D, Zhang H, et al. Organic amendments affect phosphorus sorption characteristics in a paddy soil[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2013, 175: 47—53.
- [8] Haynes R J, Zhou Y F. Competitive and noncompetitive adsorption of silicate and phosphate by two acid Si-deficient soils and their effects on P and Si extractability[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2018, 64 (4): 535—541.
- [9] Lee Y B, Kim P J. Reduction of phosphate adsorption by ion competition with silicate in soil[J]. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 2007, 26 (4): 286—296.
- [10] Ma J F, Takahashi E. Effect of silicate on phosphate availability for rice in a P-deficient soil[J]. *Plant and Soil*, 1991, 133 (2): 151—155.
- [11] Obihara C H, Russell E W. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1972, 23 (1): 105—117.
- [12] Hömberg A, Obst M, Knorr K H, et al. Increased silicon concentration in fen peat leads to a release of iron and phosphate and changes in the composition of dissolved organic matter[J]. *Geoderma*, 2020, 374: 114422.
- [13] Kostic L, Nikolic N, Bosnic D, et al. Silicon increases phosphorus (P) uptake by wheat under low P acid soil conditions[J]. *Plant and Soil*, 2017, 419(1/2): 447—455.
- [14] Owino-Gerroh C, Gascho G J. Effect of silicon on low pH soil phosphorus sorption and on uptake and growth of maize[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2005, 35 (15/16): 2369—2378.
- [15] Sandim A D S, Buell L T, Furim A R, et al. Phosphorus availability in oxidic soils treated with lime and silicate applications[J]. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 2014, 38 (4): 1215—1222.
- [16] Hu L, Du W, Chang B K, et al. The surface properties of loess soil with different phosphorus levels and their effects on the loss of phosphorus[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60 (2): 424—434. [胡良, 杜伟, 常博焜, 等. 不同磷水平壤土的表面性质及其对磷素流失特征的影响[J]. *土壤学报*, 2023, 60 (2): 424—434.]
- [17] Wang Q, Chen Y H, Zhang N Y, et al. Phosphorus adsorption and desorption characteristics as affected by long-term phosphorus application in black soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2022, 28 (9): 1569—1581. [王琼, 陈延华, 张乃于, 等. 长期施磷黑土中磷的吸附-解吸特征及其影响因素[J]. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28 (9): 1569—1581.]
- [18] Yan X, Wei Z Q, Hong Q Q, et al. Phosphorus fractions and sorption characteristics in a subtropical paddy soil as influenced by fertilizer sources[J]. *Geoderma*, 2017, 295: 80—85.
- [19] Bao S D. *Soil and agricultural chemistry analysis* [M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. *土壤农化分析*[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [20] Georgiadis A, Sauer D, Herrmann L, et al. Development of a method for sequential Si extraction from soils[J]. *Geoderma*, 2013, 209/210: 251—261.
- [21] Haynes R J. Significance and role of Si in crop production[J]. *Advances in Agronomy*, 2017, 146: 83—166.
- [22] Haynes W M. *Handbook of chemistry and physics*[M].

- CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [23] Tan W F, Zhou S Z, Liu F, et al. Advancement in the study on interactions between iron-aluminum (hydro-) oxides and clay minerals in soil[J]. *Soils*, 2007, 39 (5): 726—730. [谭文峰, 周素珍, 刘凡, 等. 土壤中铁铝氧化物与黏土矿物交互作用的研究进展[J]. *土壤*, 2007, 39 (5): 726—730.]
- [24] Barrow N J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1986, 38: 183—230.
- [25] Haynes R J, Zhou Y F. Effect of pH and added slag on the extractability of Si in two Si-deficient sugarcane soils[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 431—437.
- [26] Barrow N J. The description of sorption curves[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59 (5): 900—910.
- [27] Hu K W, Yan L, Guan L Z. Interaction of silicon and phosphorus in soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35 (2): 230—233. [胡克伟, 颜丽, 关连珠. 土壤硅磷元素交互作用研究进展[J]. *土壤通报*, 2004, 35 (2): 230—233.]
- [28] de Tombeur F, Turner B L, Laliberte E, et al. Silicon dynamics during 2 million years of soil development in a coastal dune chronosequence under a Mediterranean climate[J]. *Ecosystems*, 2020, 23: 1614—1630.
- [29] Zheng X M, Yan X, Qin G B, et al. Soil acidification and phosphorus enrichment enhanced silicon mobility in a Hydragric Anthrosol[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21: 3107—3116.
- [30] Haynes R J. What effect does liming have on silicon availability in agricultural soils?[J]. *Geoderma*, 2019, 337: 375—383.
- [31] Fraysse F, Pokrovsky O S, Schott J, et al. Surface chemistry and reactivity of plant phytoliths in aqueous solutions[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258 (3/4): 197—206.

(责任编辑：陈荣府)