

外源稀土对土壤肥力性状的影响

王明¹, 张自立², 梁 涛^{1*}, 孙 琴³, 李素梅²

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 安徽农业大学, 合肥 230036;

3. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 通过土壤旱作和淹水两种培养方式, 研究了外源混合稀土积累对黄褐土肥力性状的影响。结果表明, 在旱培条件下稀土处理浓度与土壤有效氮含量之间有显著的线性正相关, 淹水条件下有显著的线性负相关; 两种培养条件下, 稀土处理降低土壤有效磷含量, 对交换态盐基离子含量无显著影响, 但增加电导率和水溶态离子, 尤其是 Ca^{2+} 离子的含量。

关 键 词: 稀土; 土壤肥力; 黄褐土

中图分类号: S143.7⁺2; S158 **文章编号:** 1000-0585(2003)03-0367-07

我国稀土资源十分丰富, 从 20 世纪 70 年代开始作为微肥应用于农业生产中^[1]。近年来, 由于稀土与大量营养元素 (如 N、P 等) 作为基肥进行混合土施的推广, 进入土壤的稀土量显著增加。过去的研究指出, 进入土壤的外源稀土能很快被吸附和固定^[2], 以交换态存在的活性稀土占总量的比例很低^[3], 被土壤吸附的稀土很难在自然条件下发生迁移^[4], 长期施用稀土必然造成稀土元素在土壤中的残留和累积。土壤既是进行农业生产的基础, 又是生态环境的重要组成部分, 外源稀土的累积和吸附对土壤肥力水平和环境质量有何影响, 是稀土农用进一步大面积推广和应用之前必须解决的问题。

虽然大量文献报道了农用稀土施用后农作物产量和品质以及植株对土壤养分吸收的变化^[1,5], 但迄今仅有少量资料关注施用稀土, 尤其在土施条件下对土壤肥力水平的影响^[6~10]。本文将混合稀土添加到黄褐土中, 探讨了旱作和淹水培养两种条件下, 外源稀土对土壤肥力水平的影响, 旨在为稀土农用效应机理尤其是稀土与营养元素相互作用机理方面提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为采自合肥市郊区的黄褐土, 其基本理化性状为: pH (H_2O) 6.80, 阳离子交换量 (CEC) $11.4 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 粘粒含量 25.4%, ReO 最大吸附量 $6500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质 $12.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全氮 $1.51 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有效氮 $75.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有效磷 $7.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 速效钾 $83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 稀土含量 $143.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试稀土为包头包钢稀土三厂生产的 $\text{ReCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 含 Re_2O_3 46.64% (质量分数), 以轻稀土 La、Ce 为主 (> 97%)。

收稿日期: 2002-11-22; 修订日期: 2003-03-11

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (29890280); 国家自然科学基金重点项目 (40232022)

作者简介: 丁士明 (1978), 男, 安徽安庆人, 在读博士。主要从事稀土元素的生物地球化学研究。

* 通讯作者: Email: liangt@igsnr.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 实验方法

土壤风干后过 1mm 筛, 按旱作培养 $\text{N} 0.075 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{K}_2\text{O} 0.075 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (肥料品种分别为 NH_4NO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 KCl)、淹水培养 $\text{N} 0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 0.067 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{K}_2\text{O} 0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (肥料品种分别为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4Cl 和 KCl) 加入基肥。每份称取 120g 土, 放入高为 10cm 的塑料杯中, 将稀土事先配成溶液, 按处理 0、50、100、200、300、500、700、1000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Re_2O_3 计) 分别加入杯中, 并加入蒸馏水使各处理含水量相同。充分混匀后, 旱培所有处理先放置在阴凉通风处至土壤含水量接近旱地水平, 然后放入培养箱, 水分控制在田间持水量的 65% ~ 70% 之间; 淹水处理直接放入培养箱, 保持水层 2cm。两种培养方式下培养箱温度均控制在 30℃, 按称重法每两天加水一次。每处理 3 次重复, 分别在 1 周、2 周、4 周、8 周后取样。样品经自然风干后, 过 1mm 筛待测。

1.3 测定方法

土壤有效氮采用碱解扩散法 (测定结果不包括 $\text{NO}_3^- - \text{N}$)。有效磷用 0.025M HCl 0.03M NH_4F 浸提, 钼蓝比色法测定。交换性盐基离子用 1M 中性 NH_4OAc 浸提, K^+ 、 Na^+ 用火焰光度计测定, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 经稀释后用原子吸收分光光度计测定。电导及水溶性盐基离子用蒸馏水浸提, 5:1 的水土比, 具体方法是: 取 3g 土到离心管, 加蒸馏水 15ml, 振荡 3 分钟, 4000 转/分钟离心 10 分钟, 过滤, 清液用于电导及水溶性 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定。水溶性 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定方法同上, 电导率使用 DDB-6200 型电导仪测定^[11]。除有效氮四个时期都测定以外, 有效磷仅分析 2 周和 8 周的样品, 交换态、水溶态仅分析第 8 周的样品。

2 结果与讨论

2.1 外源稀土对土壤有效氮含量的影响

外源稀土对土壤有效氮含量有显著的影响, 两种培养条件下表现趋势不同 (图 1)。旱培条件下, 第 1 周和第 2 周有效氮含量各处理间的差异极小, 方差分析表明, 前两周稀土对有效氮均无显著影响。第 4 周和第 8 周外源稀土明显提高有效氮的含量, 对其变化进行曲线拟合表明, 第 4 周和第 8 周外源稀土处理浓度与有效氮含量之间呈极显著的线性正相关。外源稀土对淹水土壤有效氮含量的影响与旱作条件下有很大不同。第 1 周时, 稀土对有效氮含量无显著影响, 和旱作土壤的变化趋势相似。1 周以后的三个时期则影响趋势相同, 稀土明显降低土壤有效氮的含量, 其作用强度也越来越大。曲线拟合表明, 4 周和 8 周有效氮含量呈线形下降, 相关系数均达到极显著水平。过去研究稀土对土壤氮素的作用时, 均在旱作条件下进行。鲁鹏等指出, 施加外源稀土微肥超过 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 会明显抑制尿酶活性并降低土壤有效氮含量^[6], 褚海燕对红壤氮素的研究也得出类似的结论^[9]。徐星凯则认为稀土可抑制铵态氮的氧化, 从而造成铵态氮的累积和有效氮含量的升高^[10]。以上说明外源稀土对土壤有效氮的作用尚不明确, 对稀土作用下土壤氮素各形态之间的转化还缺乏足够的认识。

2.2 外源稀土对土壤有效磷含量的影响

外源稀土对土壤有效磷的影响如图 2, 两种培养条件下稀土处理均显著降低有效磷含量, 稀土添加浓度与有效磷含量之间呈极显著的负相关, 与过去的研究结果一致^[6]。有

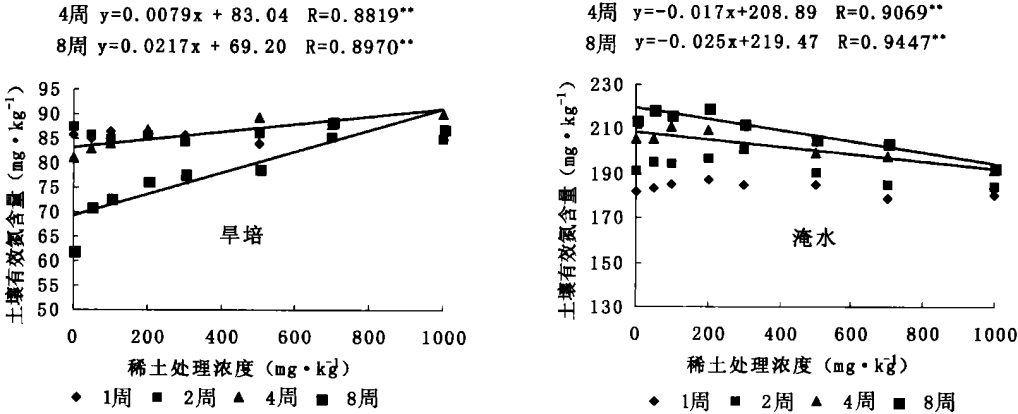


图1 外源稀土对土壤有效氮含量的影响

Fig. 1 Effect of REs addition on the contents of soil available N

效磷在两个培养时期含量差异不大，说明稀土与磷的作用很快达到平衡且能保持稳定。研究发现，外源稀土进入土壤后，能沉淀土壤溶液中的磷酸根离子^[12]；同时，高剂量稀土对土壤生物活性有较强的抑制作用，使土壤有机磷的矿化速率降低^[13]，以上可能是外源稀土降低土壤有效磷含量的主要原因。

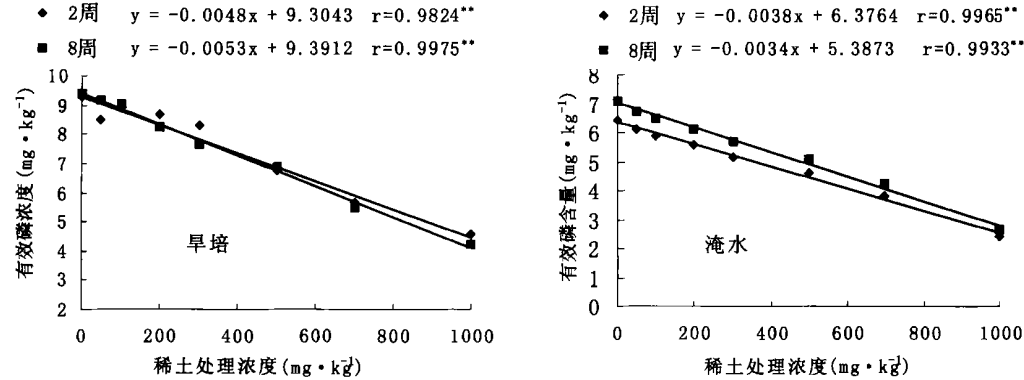


图2 外源稀土对土壤有效磷含量的影响

Fig. 2 Effect of REs addition on the contents of soil available P

2.3 外源稀土对土壤交换态盐基离子含量的影响

外源稀土对土壤交换态盐基离子含量的影响如表1。F检验表明，外源稀土对土壤交换性 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子含量无显著影响，与过去的研究结果一致^[7]。对受重金属CrNi复合污染的森林土壤的研究也得到类似结果^[14]。但当La浓度达到 $1200\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时极显著地减少水稻土阳离子交换量^[8]，推测可能是因为水稻土中含有较多的有机质，La与土壤中的有机胶体结合，减少了有机胶体的表面自由基，从而减少了土壤胶体表面负电荷的缘故。

表 1 外源稀土对土壤交换性盐基离子含量的影响 (mg kg⁻¹)

Tab 1 Effect of REs addition on soil exchangeable cations

稀土处理	0	50	100	200	300	500	700	1000
K 旱培 ^a	135. 1	130. 4	133. 1	133. 8	134. 9	136. 8	135. 1	140. 5
	淹水 ^b	136. 8	124. 2	144. 3	138. 6	138. 2	135. 2	139. 8
Na 旱培 ^c	59. 2	58. 9	59. 4	59. 5	60. 7	60. 5	63. 5	63. 8
	淹水 ^d	58. 5	56. 7	56. 5. 1	58. 5. 2	64. 6	60. 3	59. 5
Ca 旱培 ^e	1288. 8	1171. 6	1306. 9	1472. 6	1344. 3	1317. 3	1325. 1	1204. 8
	淹水 ^f	1100. 3	1290. 1	1169. 1	1055. 8	1146. 5	1320. 3	1138. 3
Mg 旱培 ^g	501. 8	410. 9	316. 3	320. 0	330. 0	346. 6	409. 7	369. 7
	淹水 ^h	374. 4	371. 4	402. 9	380. 4	516. 7	350. 5	343. 0

F 检验结果, a: F= 2. 36; b: F= 1. 16; c: F= 0. 87; d: F= 2. 61;
e: F= 3. 08; f: F= 2. 18; g: F= 0. 87; h: F= 1. 99, 均小于 F_{0. 05(7, 16)} = 3. 50。

2. 4 外源稀土对土壤水溶态盐基离子含量及电导率的影响

外源稀土处理对土壤水溶态 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 含量及电导率的影响如表 2。可以看出, 稀土处理增加土壤溶液中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 离子含量, 并使电导率上升, 这主要由稀土离子置换作用造成。通过显著性检验表明, 稀土处理对 Ca²⁺、Mg²⁺ 的影响比 K⁺、Na⁺ 更显著, 尤其是 Ca²⁺ 的增加量远大于其它离子, 因此 Ca²⁺ 是土壤颗粒对外源稀土进行非专性吸附交换出的主要离子之一。高浓度稀土处理下水溶态离子尤其是 Ca²⁺、Mg²⁺ 等盐基离子含量大幅度增加, 易造成土壤 pH 降低、盐基离子的淋失和养分的贫瘠等, 这些症状在红壤等酸性土壤上表现可能更为强烈^[15]。

表 2 不同稀土处理土壤水溶态盐基离子含量及电导率的影响

Tab. 2 Effects of exogenous REEs on soil water soluble cations and electric conductivity

稀土处理(mg•kg ⁻¹)	0	50	100	200	300	500	700	1000
K 旱培 ^a	7. 67	7. 70	7. 25	7. 32	7. 50	8. 30	9. 67**	10. 17**
	(mg•kg ⁻¹) 淹水 ^b	10. 45	10. 75	10. 00	9. 75	10. 75	12. 71**	12. 75**
Na 旱培 ^c	63. 50	65. 00	63. 83	65. 83	66. 33	65. 67	73. 33**	73. 33**
	(mg•kg ⁻¹) 淹水 ^d	61. 10	67. 55	60. 21	57. 01	69. 4*	77. 51**	81. 27**
Ca 旱培 ^e	20. 23	28. 83	31. 60	46. 70**	56. 67**	84. 00**	143. 33**	183. 33**
	(mg•kg ⁻¹) 淹水 ^f	21. 08	26. 76	30. 16	45. 68**	67. 6**	104. 3**	180. 20**
Mg 旱培 ^g	6. 42	6. 83	7. 28*	7. 90**	8. 13**	8. 52**	29. 67**	32. 00**
	(mg•kg ⁻¹) 淹水 ^h	7. 28	7. 76	8. 48**	9. 08**	9. 52**	10. 24**	36. 22**
电导	旱培 ⁱ	24. 45	25. 85	26. 65	29. 75**	36. 27**	40. 77**	49. 10**
	(μS•cm ⁻¹ ×10) 淹水 ^m	52. 82	47. 05	48. 51	60. 55*	69. 49**	86. 45**	96. 15**

a: LSD_{0.05} = 0. 81, LSD_{0.01} = 1. 11; b: LSD_{0.05} = 0. 8, LSD_{0.01} = 1. 17; c: LSD_{0.05} = 3. 69, LSD_{0.01} = 5. 08;
d: LSD_{0.05} = 7. 89, LSD_{0.01} = 11. 5; e: LSD_{0.05} = 11. 4, LSD_{0.01} = 15. 8; f: LSD_{0.05} = 14. 1, LSD_{0.01} = 19. 5;
g: LSD_{0.05} = 0. 63, LSD_{0.01} = 0. 88; h: LSD_{0.05} = 0. 61, LSD_{0.01} = 0. 85; i: LSD_{0.05} = 3. 44, LSD_{0.01} = 4. 73;
m: LSD_{0.05} = 8. 07, LSD_{0.01} = 11. 7; * 为 p< 0. 05 显著性差异, ** 为 p< 0. 01 显著性差异

目前全国各地都在推广和使用稀土, 施用稀土的农业作物、牧草、林苗已扩展到近 120 种, 累计施用面积在 4 亿亩/次以上, 使用稀土肥料按硝酸稀土计约 8000 吨, 增产粮棉瓜果等上百亿公斤, 因而稀土农作带来了极大的社会和经济效益。但同时也应看到, 稀土作为重金属类元素, 长期施用造成的累积效应是不可忽视的, 本文的研究也证实了这一点。但现有的报道还仅限于大量元素, 施用稀土对土壤中微量元素有效性有何影响还不知道, 对此应该做进一步探讨。本次实验主要针对稀土长期施用造成的累积效应, 时间跨度可以是上百年甚至更高, 所以实验设置的稀土浓度范围很大。有必要指出的是, 在实际的农业应用中稀土的施用量仍很小, 如常规的一次性土施量要比土壤背景值低两个数量级以上, 喷施要低三个数量级以上, 如此低的施用量在短期内还不足以造成生态风险。

3 结论

添加外源稀土对土壤肥力性状有显著影响。在旱培条件下, 外源稀土处理提高土壤有效氮含量, 处理浓度与有效氮含量之间有显著的正相关; 淹水条件下, 低浓度处理 ($\leq 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 对土壤有效氮含量影响不明显, 高浓度 ($> 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 降低其含量, 稀土处理浓度与有效氮含量之间有显著的负相关。两种培养条件下, 外源稀土处理降低土壤有效磷含量, 处理浓度与有效磷含量之间呈显著的负相关, 对土壤交换态盐基离子含量无显著影响, 但增加电导率和水溶态离子, 尤其是 Ca^{2+} 离子的含量。

参考文献:

- [1] 郭伯生, 竺伟民, 熊炳昆. 农业中的稀土. 北京: 中国农业出版社, 1988.
- [2] 章力干, 竺伟民, 张继榛, 等. 同位素示踪法测定稀土在土壤中吸附、解吸和扩散. 中国稀土学报, 1996, 14(3): 249~253.
- [3] 冉勇. 土壤中稀土元素的化学行为和可给性. 博士学位论文, 中国科学院南京土壤研究所, 1991.
- [4] 竺伟民, 张继榛, 章力干, 陈祖义. 稀土在土壤中运移数值模拟研究. 中国稀土学报, 1996, 14(4): 341~346.
- [5] 熊炳昆, 陈蓬, 等编著. 稀土农林研究与应用. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [6] 鲁鹏, 刘定芳, 马梅, 王子健. 外源稀土微肥对土壤氮磷养分的影响. 环境科学学报, 1999, 19(5): 532~535.
- [7] 谢祖彬, 朱建国, 褚海燕, 等. 外源镧的吸附对红壤阳离子交换量和溶液组成的影响. 南京农业大学学报, 2000, 23(2): 61~64.
- [8] 朱建国, 谢祖彬, 褚海燕, 等. 外源镧对红壤、水稻土肥力参数的影响. 中国稀土学报, 2001, 19(3): 261~263.
- [9] 褚海燕, 朱建国, 谢祖彬, 等. 镧积累对红壤有效养分的影响. 农村生态环境, 2000, 16(4): 33~35.
- [10] 徐星凯, 王子健, 刘琰. 稀土元素对土壤中尿素水解及其水解产物行为的影响. 应用生态学报, 2001, 12(5): 739~742.
- [11] 中国科学院南京土壤研究所编. 土壤理化分析. 上海: 上海科技出版社, 1978.
- [12] 徐仲均, 李德成, 杨剑虹, 等. 磷酸盐对土壤中外源钕交换态及生物有效性的影响. 环境科学, 2001, 3(22): 66~69.
- [13] Xu X K. Influence of agricultural application of rare earths on the main chemical behaviors of nitrogen and phosphorus in soil and the accumulation of rare earths in plant. Postdoctoral Report. Beijing: Research Center for Eco Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, 2000. (in Chinese)
- [14] John Derome, Antti Jussi Lindroos. Effects of heavy metal contamination on macronutrient availability and acidification parameters in forest soil in the vicinity of the Harjavalta Cu-Ni smelter, SW Finland. Environ. Pollution, 1998, 225~232.
- [15] 杨元根, 袁可能, 何振立. 稀土元素在红壤中的环境效应研究. 土壤通报, 1998, 29(3): 129~132.

Effects of exogenous rare earths on fertility of yellow cinnamon soil

DING Shi ming¹, ZHANG Zi li², LIANG Tao¹, SUN Qin³, LI Si mei

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

2. Department of Soil & Agrichemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;

3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse,
School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: China has the largest reserves and output of rare earths (REs) in the world, and the application of REs in agriculture has been carried out early and has made great progress. However, long-term use of REs may cause large amount of accumulation of REs in soil and exert negative effect on soil chemical and biological properties. In the past few years, many researches have been focused on the effects of exogenous REs on soil fertilizer, the composition of soil solution, soil microbes and enzymes, especially the changes of the availability of macronutrients in soil such as nitrogen, phosphate etc. because the use of REs fertilizer has attracted more attention due to their important role in agricultural production and ecological balance. In this paper, the contents of soil available N, P, exchangeable and water soluble cations K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} as well as soil electric conductivity were determined respectively, and the effects of exogenous rare earths (REs) on the fertility of yellow cinnamon soil were studied through soil culture in both dry and flooding conditions. The results showed that the concentrations of the applied REs had significant positive correlation with the contents of soil available N in dry condition, and significant negative correlation with that in flooding condition. REs treatments led to the decrease of the contents of soil available P in both dry and flooding conditions. There was no significant effects of REs on soil exchangeable cations, but the applications of REs increased electric conductivity and the contents of water soluble cations, especially that of Ca^{2+} .

Key words: rare earths; soil fertility; yellow cinnamon soil