◆健康保育与环境修复◆

# 白云石的不同施用方式对酸性土壤磷素转化的影响

刁延宾[1]，曹俪壤[2]，崔丽华[1]，谢　军[1]，焦体英[1]，樊秉乾[2]

（1. 德州市陵城区农业农村局，山东 德州　253500；2. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所　农业农村部面源污染控制重点实验室/北京昌平土壤质量国家野外科学观测研究站/北方干旱半干旱耕地高效利用全国重点实验室，北京　100081）

［摘　要］采用为期两年的盆栽试验，探究不施入白云石（CK）、一次施用白云石和分次施用白云石对酸性土壤磷素转化的影响。结果表明：一次施用白云石使土壤pH快速提高至7.02，而分次施用白云石使土壤pH逐渐提升至6.96；最后一次作物收获后，相比于DO-4处理，DO-1处理的土壤有效磷（Olsen-P）质量分数增加了13.5 mg/kg；Hedley磷分组结果表明DO-1处理快速将土壤NaOH-$P_i$转化为$H_2O$-$P_i$和$NaHCO_3$-$P_i$，而且$H_2O$-$P_i$和$NaHCO_3$-$P_i$在后续种植过程中仍逐渐增加。一次施用白云石可以促进更多稳定的铁铝结合态无机磷向活性更强的磷转化，在不施磷肥的条件下增加土壤Olsen-P含量。同时一次施用白云石可以增加土壤对后续投入磷素的固持，从而减少磷素损失。

［关键词］酸性土壤；磷素转化；白云石；一次施用；分次施用

［中图分类号］S158　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）11-0100-07

## Effect of different dolomite application approaches on phosphorus transformation in acidic soil

DIAO Yanbin[1], CAO Lirang[2], CUI Lihua[1], XIE Jun[1], JIAO Tiying[1], FAN Bingqian[2]

(1. *Agricultural and Rural Affairs Bureau of Lingcheng District, Dezhou* 253500, *China*; 2. *Key Laboratory of Non-point Source Pollution Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs / National Field Scientific Observatory of Soil Quality, Beijing Changping / State Key Laboratory of Efficient Utilization of Arid and Semi-arid Arable Land in Northern China/ Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing* 100081, *China*)

**Abstract**: A two-year pot experiment is conducted to investigate the effects of no application of dolomite (CK), single application of dolomite and fractional application of dolomite on the conversion of phosphorus in acidic soil. The results show that a single application of dolomite rapidly increases the soil pH to 7.02, while fractional application of dolomite gradually raises the soil pH to 6.96. After the last crop harvest, compared with the DO-4 treatment, the Olsen-P content in the soil of the DO-1 treatment increased by 13.5 mg/kg. The Hedley phosphorus fractionation results indicated that the DO-1 treatment rapidly converted soil NaOH-$P_i$ into $H_2O$-$P_i$ and $NaHCO_3$-$P_i$, and $H_2O$-$P_i$ and $NaHCO_3$-$P_i$ continued to increase gradually during the subsequent planting process. A single application of dolomite can promote the transformation of more stable iron-aluminum bound inorganic phosphorus into more active phosphorus, increasing the Olsen-P content in the soil without the application of phosphorus fertilizer. At the same time, a single application of dolomite can enhance the soil's retention of subsequent phosphorus input, thereby reducing phosphorus loss.

**Key words**: acidic soil; phosphorus transformation; dolomite; single application; split applications

酸性土壤中活性铁、铝含量较高，可溶性磷多被固定[1]。为了满足农业生产需求，磷肥过量施用现象普遍[2]。磷肥持续高投入会增加土壤磷素饱和度，进而增加土壤中磷素的淋失风险。研究表明[3]，当土壤$w$（有效磷）（Olsen-P）超过60 mg/kg时，随着Olsen-P含量继续增加，地表径流中溶解态磷含量急剧增加。因此，该研究将$w$（Olsen-P）为60 mg/kg定义为试验土壤的磷素淋失阈值。不同土壤磷素淋失阈值相差很大，但一旦土壤有效磷含

［收稿日期］2025-05-21

［作者简介］刁延宾（1981-），男，山东德州人，本科，从事耕地地力提升研究。

［通信作者］樊秉乾（1990-），男，山西忻州人，副研究员，博士，主要从事农业面源污染防治研究。

［基金项目］国家自然科学基金青年科学基金项目（42207395）；国家自然科学基金面上项目（42177325）

量超过其淋失阈值，便会造成极大的环境风险[4]。另外，磷肥的高投入和土壤的强固定，导致土壤累积了较多的非活性磷，这些磷素较难被农作物利用，储存在土壤中逐步转化为残余态磷。不仅造成磷矿资源的浪费，同时受南方独特气候的影响，这些残余态磷也可能通过土壤侵蚀、地表径流等方式进入水体造成水体富营养化[5-6]。

白云石是一种农业领域应用较广泛的石灰材料。我国白云石资源丰富，主要分布于华北、西南、东北和华东等地，已探明的可开采储量高达 200 亿 t。白云石具有较强的酸中和能力，可以中和土壤中的氢离子，改善土壤铝毒，补充钙镁等盐基离子，可提高土壤中根瘤菌（Rhizobia）和丛枝菌根真菌（AM fungi）的活性[7]。有研究表明，施用白云石使酸性土壤上豆科牧草平均增产 66.5%，使玉米、小麦等作物增产 13.2% ~ 66.5%[8-9]。另外，与其他石灰材料不同的是，白云石中富含镁离子，酸性土壤由于镁的淋失，土壤镁元素缺乏，同时由于肥料的高投入，土壤钾含量丰富，钾离子与镁离子的竞争作用会抑制农作物对镁的吸收[10]，因此白云石的施入可改善植株缺镁的现状，进而提高农作物品质。白云石作为一种有效且经济的酸性土壤改良剂已经广泛应用于我国南方酸性土壤。

白云石也会影响土壤磷的转化过程。FAN 等[11]表明白云石可以将酸性土壤中的铁铝结合态磷转化为钙镁结合态磷，从而在增加土壤磷素有效性的同时降低土壤的磷素饱和度。ANN 等[12]表明，白云石的施入可以降低地表径流中可溶性磷的浓度。CHEN 等[13]的研究表明，相比施用水溶性肥料，施用白云石磷矿可以减少砂壤中磷素的流失，同时白云石磷矿能够显著增加土壤 Olsen-P 的含量，因此推测白云石固持的磷素更容易被农作物所利用。但是在不施磷肥的条件下，高磷酸性土壤添加白云石对土壤磷素有效性、土壤磷素转化以及土壤对磷素的固持效应的影响缺乏研究。ÁLVAREZ 等[14]探究镁质石灰石的不同粗细程度和不同施用方法（1 次施用和分 3 次施用）对酸性土壤中铝形态的影响，对试验田进行为期 3 年的监测，结果表明，单施最细镁质石灰石处理的试验田 pH 最高，可交换铝浓度最低，在整个研究期间铝饱和度低于 10%。此外，镁质石灰石分 3 次施用对降低土壤活性铝含量的效果更好。酸性土壤溶液中的铝可能是导致土壤低肥力的重要原因[15]，铝形态的转化也会影响磷素的有效性，因此推测石灰的不同施用方式可能影响土壤磷素的转化过程。而且，白云石的不同用量所对应的土壤性质快速变化和缓慢变化对土壤磷素转化的影响值得进一步研究。此外，研究白云石施用方式对农作物产量和土壤性质的影响具备一定的实践应用性。基于此，本研究设计盆栽试验，2 年内种植 4 次作物，对土壤理化性状、土壤磷素转化及植物生长状况进行测定，进而探究白云石 1 次施入和分次施入对高磷残留的酸性土壤中磷素转化和农作物生长的影响。

## 1　材料与方法

### 1.1　供试土壤与物料

供试土壤为高磷酸性红壤，采自广东湛江长年种植番茄的土壤（自 2008 年开始种植）。土壤 $w$（有机质）为 23.9 g/kg，pH 为 6.04，EC 值为 130 μS/cm，CEC 值为 10.3 cmol/kg，土壤容重 1 400 kg/m$^3$，土壤 $w$（全磷）为 2.44 g/kg，$w$（有效磷）为 87.6 mg/kg，$w$（有效钾）为 339.9 mg/kg，M3-P、M3-Fe、M3-Al、M3-Ca、M3-Mg 质量分数分别为 472、482、530、1.85、96.0 mg/kg，$w$（交换性钙）、$w$（交换性镁）分别为 1 154 mg/kg 和 72 mg/kg。

供试材料为商用白云石，pH 值为 9.86（土水质量比 1.0∶2.5），硫酸中和能力为 1 051 kg/t。白云石中钙、镁质量分数分别为 22.4% 和 13.3%。该商用白云石中的主要成分为 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$（见图 1）。供试材料过 100 目（0.15 mm）筛后备用。

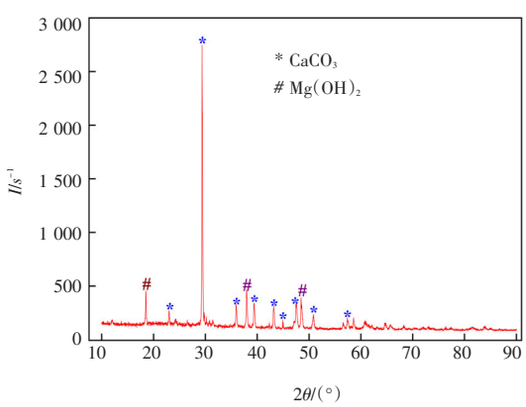


图 1　白云石 XRD 衍射图谱

Fig. 1　XRD diffractogram for dolomite

### 1.2　试验设计

采用盆栽试验，为了模拟真实的设施菜地种植制度，供试作物分别选择为玉米、芹菜和两次番茄。在设施菜地的种植制度中，果类菜通常在冬春茬种植，叶类菜通常在秋冬茬种植。在温度较高的

夏季，一些农户选择种植填闲玉米来换茬。而且，由于果菜类作物的生物量较大，对土壤磷的供应更为敏感，因此试验设计了种植番茄。

我国广东省湛江市当地石灰用量根据土壤pH的高低而定。pH约为6时，每667 $m^2$耕地石灰用量为0.2～1.0 t，以土壤容重1 300 kg/$m^3$计算，每667 $m^2$耕地0～20 cm土层的土壤质量约为17万kg。则对应的石灰用量为土壤质量的0.1%～0.6%。因此，本研究设定分次施用白云石的用量为土壤干质量的0.5%。由于酸性土壤中存在多年施用石灰的情况，本试验为了对比研究一次施用和分次施用白云石对土壤活性磷提升的效果，因此设定了一次添加土壤干质量2%的白云石这一用量。

为了探索一次施用白云石和分次施用白云石对土壤活性磷提升的效果，本研究分次施用时将2%的添加量分成4次添加，即每次添加土壤干质量0.5%的白云石。

试验包括3个处理，分别为：（1）CK，未加白云石；（2）DO-1，一次加入20 g/kg的白云石；（3）DO-4，分4次添加白云石，每次的添加量均为5 g/kg。每个处理设3次重复。每个处理均在相同条件下种植4次苗期生长的作物：玉米、芹菜和两次番茄。具体操作如下：分别称取8 kg过2 mm筛的土壤，DO-1处理中均匀混入160 g的白云石，DO-4处理中混入40 g的白云石，然后将混合好的土壤置于上口直径25 cm，下口直径18 cm，高20 cm的反边盆中，加水至田间持水量的70%，放置在温室中培养10 d，其中前7 d不断补充水分维持水分平衡，后3 d不再加水。2017年7月，在每个反边盆里种植玉米，种植过程中通过称重法将土壤的水含量维持在田间持水量的50%～80%。2个月后，收获玉米，将土壤干燥过2 mm筛，取300 g用于土壤理化性质分析。然后将CK和DO-1处理中剩余土壤直接放在反边盆中，DO-4处理的土壤加入40 g白云石混合均匀放入反边盆中，按照相同的方法将其放在温室中培养10 d，培养后在每个盆中继续种植芹菜（2017年10月），2个月后收获芹菜，将土壤风干后过2 mm筛，收集300 g土壤用于后续分析，在DO-4处理中继续加入40 g白云石，按照如上方法继续处理，分别在2018年4月和2018年7月种植番茄，两个月后收获，最终在DO-1和DO-4处理中均共加入了160 g白云石。在种植芹菜和番茄前，每盆中施用3 g尿素以满足蔬菜对于氮素的需求，但种植全过程不施钾肥和磷肥。

### 1.3 样品分析

土壤pH用酸度计测定（土水质量比1:2.5）；土壤Olsen-P采用0.5 mol/L $NaHCO_3$（pH 8.5）溶液提取（土水质量比1:20）后采用钼锑抗比色法测定[16]；土壤$CaCl_2$-P（水溶磷）采用0.01 mol/L $CaCl_2$溶液浸提（土水质量比1:10）后采用钼锑抗比色法测定[17]；取地上部分样品，清洗干净后，105 ℃杀青30 min，75 ℃烘干称量得到作物地上部干质量；植物经浓硫酸–过氧化氢消解，ICP测定消解液中钙镁铁铝磷含量，得到植株内的总钙、总镁、总铁、总铝和总磷含量。土壤样品用M3试剂（0.2 mol/L $CH_3COOH$ + 0.25 mol/L $NH_4NO_3$ + 0.015 mol/L $NH_4F$ + 0.13 mol/L $HNO_3$ + 0.001 mol/L EDTA）浸提有效性P（M3-P）、Ca（M3-Ca）、Mg（M3-Mg）、Fe（M3-Fe）和Al（M3-Al）（土水质量比1:10，浸提时间5 min）。土壤交换性Fe、Al、Ca、Mg和P采用1 mol/L KCl溶液浸提（土水质量比1:10）。

土壤磷分组采用修正的Hedley连续浸提法[18–19]。称取0.5 g风干的过2 mm筛的土壤样品，置于50 mL离心管中，依次加入30 mL $H_2O$、0.5 mol/L $NaHCO_3$、0.1 mol/L NaOH、1 mol/L HCl，于25 ℃、180 r/min条件下震荡16 h后，离心10 min，收集上清液过0.45 μm滤膜待测，将浸提后的土壤残渣转移至100 mL的消煮管中，加入5 mL浓硫酸和少量过氧化氢消解至土壤残渣呈灰白色，定容至100 mL，取上清液过0.45 μm滤膜待测。无机磷（$P_i$）采用钼锑抗比色法测定。

土壤磷素吸附动力学曲线测定方法如下：取3种处理种植4次作物后的土壤，将土壤风干且过2 mm筛后，分别称2.00 g于50 mL塑料离心管中，分别准确加入30 mL $\rho$（磷）为0、1、5、10、15、25和50 mg/L的0.01 mol/L的$CaCl_2$溶液。向离心管中滴加两滴三氯甲烷以抑制微生物活性，将离心管置于25 ℃、180 r/min的摇床中振荡24 h，平衡后离心10 min，用0.45 μm的滤膜过滤上清液，吸取一定量滤液，用钼锑抗比色法测定平衡液中磷含量[20]。磷的吸附数据以Langmuir方程进行拟合：

$$S=\frac{kS_{max}C}{1+kC}。\quad(1)$$

式中：$C$为平衡24 h后平衡液中磷酸盐质量浓度，mg/L；$S$为土壤对磷的吸附量，mg/kg；$S_{max}$为土壤对磷的最大吸附量，mg/kg；$k$为吸附结合力，表征结合强度的常数；$PBC$为土壤的最大磷缓冲容量，$PBC=S_{max}\times k$，土壤的磷缓冲能力被定义为对土

壤溶液中磷浓度变化的一种对抗能力[21]。

### 1.4　数据分析

所有数据采用Microsoft Excel 2016进行分析、作图，方差分析采用IBMSPSS Statistics 17，所有数据结果均以3次重复的平均值表示，显著性差异分析采用LSD法（$P$<0.05）。

## 2　结果与分析

### 2.1　土壤pH

添加白云石能够显著提高酸性土壤pH（见图2，图中不同的字母表示同一种植季中不同处理之间差异显著（$P$<0.05），下同）。由图2可以看出，一次施用白云石处理土壤的pH均显著高于分次施用白云石的处理。最后一次作物收获后，一次施用白云石和分次施用白云石处理的土壤pH分别为7.02和6.96。

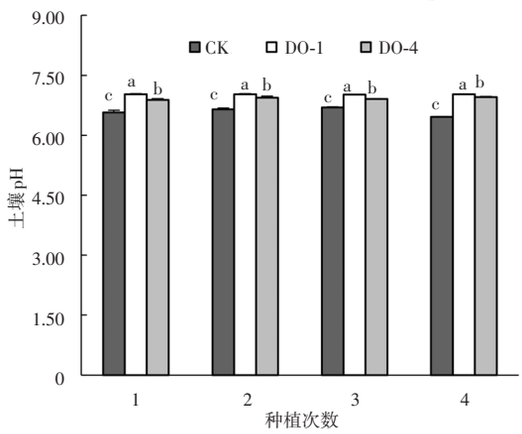


图2　不同种植季成熟期不同处理的土壤pH变化

Fig. 2　The change of soil pH in different treatments after planting four crops

### 2.2　土壤Olsen-P、$CaCl_2$-P含量

图3为不同处理的土壤种植4次作物后土壤Olsen-P和$CaCl_2$-P含量的变化。

由图3可以看出，施入白云石后土壤Olsen-P含量显著高于对照处理，且在不施磷肥的情况下，施用白云石的处理随着种植次数增加，土壤Olsen-P含量增加。其中，一次施用白云石处理的土壤Olsen-P含量均显著高于分次施用白云石的处理，第4次作物收获后，一次施用白云石处理的土壤$w$（Olsen-P）较对照和分次施用白云石处理的土壤高74.0 mg/kg和13.5 mg/kg。与Olsen-P结果相似，添加白云石均显著增加了土壤$CaCl_2$-P含量，然而除第1次种植作物后，一次施入白云石处理土壤$CaCl_2$-P含量显著高于分次施入白云石处理外，在之后的种植过程中，2种处理的土壤$CaCl_2$-P含量均无显著差异。

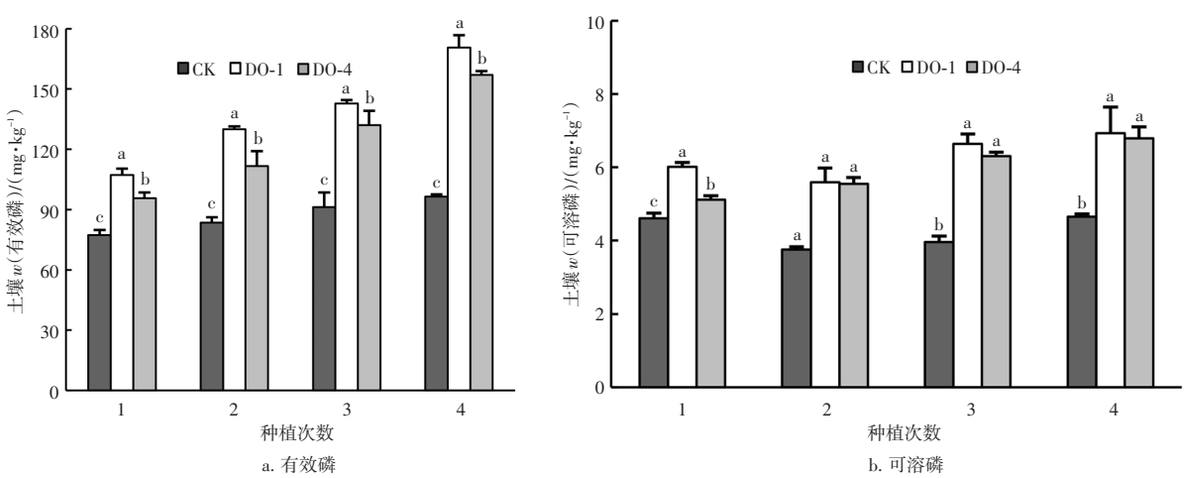


图3　种植4次作物后不同处理的土壤有效磷含量和可溶磷含量的变化

Fig. 3　The change of soil Olsen-P and $CaCl_2$-P content in different treatments after planting four crops

### 2.3　土壤磷分组

种植4次作物后不同处理土壤Hedley磷分组的变化见表1。

由表1数据可知，一次施入和分次施入白云石均降低了土壤的NaOH-$P_i$含量，第4次种植的作物收获后土壤$w$（NaOH-$P_i$）分别较对照降低30.0%和23.3%。施入白云石增加了土壤的非稳定态磷（$H_2O$-$P_i$和$NaHCO_3$-$P_i$）的含量，施用白云石的处理中随着白云石的施入量增加，$H_2O$-$P_i$和$NaHCO_3$-$P_i$含量呈逐渐增加的趋势，在第4次种植作物后，一次施入和分次施入白云石处理土壤$H_2O$-$P_i$和$NaHCO_3$-$P_i$的含量无显著差异。同时，在第2次和第3次种植后，一次施入白云石的处理显著增加了土壤的HCl-$P_i$含量。

表1　种植4次作物后不同处理土壤Hedley磷分组的变化

Table 1　The change of soil Hedley $P_i$ fraction in different treatments after planting four crops　mg/kg

| 项目 | 处理 | $w(H_2O\text{-}P_i)$ | $w(NaHCO_3\text{-}P_i)$ | $w(NaOH\text{-}P_i)$ | $w(HCl\text{-}P_i)$ | $w$(残余态磷) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 第一季种植 | CK | 50.2 ± 1.7b | 201.5 ± 5.3a | 369.4 ± 3.6a | 451.6 ± 13a | 515.8 ± 9.3a |
| | DO-1 | 64.0 ± 3.1a | 233.7 ± 11a | 293.4 ± 13b | 437.6 ± 9.5a | 563.5 ± 32a |
| | DO-4 | 52.9 ± 4.6ab | 213.7 ± 14a | 355.0 ± 16a | 459.3 ± 6.7a | 503.1 ± 5.7a |
| 第二季种植 | CK | 49.0 ± 1.4c | 198.5 ± 1.8b | 353.2 ± 1.2a | 488.8 ± 0.61b | 476.1 ± 5.7b |
| | DO-1 | 84.3 ± 1.8a | 253.7 ± 9.8a | 259.8 ± 15b | 525.4 ± 10a | 501.7 ± 2.5a |
| | DO-4 | 61.6 ± 1.3b | 233.7 ± 7.2a | 337.1 ± 15a | 488.8 ± 5.4b | 488.0 ± 3.3ab |
| 第三季种植 | CK | 55.6 ± 2.2c | 215.5 ± 4.3b | 370.0 ± 12a | 489.4 ± 0.75b | 496.0 ± 7.5a |
| | DO-1 | 83.1 ± 3.0a | 266.5 ± 20a | 337.1 ± 16c | 525.3 ± 14a | 502.6 ± 0.94a |
| | DO-4 | 70.2 ± 2.5b | 243.4 ± 4.7ab | 282.6 ± 9.9b | 488.8 ± 5.4b | 490.3 ± 9.9a |
| 第四季种植 | CK | 56.1 ± 3.3b | 190.6 ± 5.9b | 329.9 ± 3.2a | 435.1 ± 17a | 460.6 ± 3.0b |
| | DO-1 | 89.8 ± 2.4a | 285.9 ± 10a | 230.5 ± 8.1c | 491.8 ± 25a | 533.8 ± 19a |
| | DO-4 | 88.1 ± 1.6a | 275.6 ± 4.7a | 253.3 ± 5.5b | 476.6 ± 9.2a | 503.1 ± 28ab |

注：$P_i$，无机磷；表中结果为3次重复的平均值和标准误差。

### 2.4　土壤磷吸附

种植4次作物后土壤的磷素吸附曲线见图4，由Langmuir方程拟合磷吸附所得拟合参数见表2。施用白云石显著增加了土壤的磷吸附量和最大磷缓冲容量，一次施用和分次施用白云石处理的土壤最大吸附量、最大缓冲容量分别是对照的2.7倍和2.4倍、2.4倍和2.2倍。此外，一次和分次施用白云石处理均降低了土壤磷饱和度。

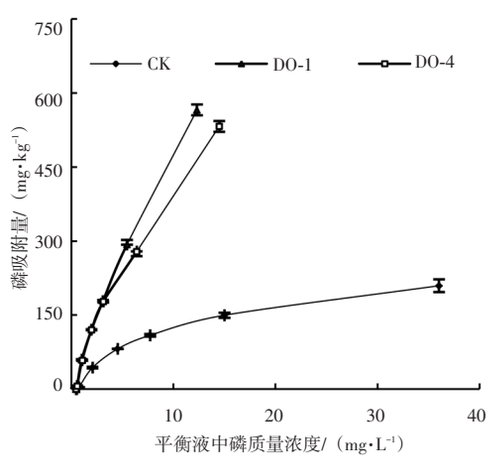


图4　种植第四季作物后土壤的磷素吸附曲线

Fig. 4　Soil P sorption isotherms after planting the fourth crop

表2　由Langmuir方程拟合磷吸附等温线所得的拟合参数

Table 2　Phosphorus sorption parameters of the isotherms described by Langmuir equation

| 处理 | $S_{max}$/（mg·kg⁻¹） | $k$/（L·mg⁻¹） | $PBC$/（L·kg⁻¹） | $R^2$ | $DPS$/% |
|---|---|---|---|---|---|
| CK | 321.5 | 0.35 | 111.2 | 0.99 | 30.0 |
| DO-1 | 869.6 | 0.31 | 268.1 | 0.92 | 19.6 |
| DO-4 | 787.4 | 0.31 | 246.9 | 0.92 | 19.9 |

注：$DPS$，指磷饱和度，$DPS=w(\text{Olsen-P})\times100\%/S_{max}$。

### 2.5　作物地上部干质量

不同处理下4种作物的地上部干质量见表3。施用白云石对作物地上部干质量的影响因作物种类和施用方式而异。玉米种植中，DO-1和DO-4处理地上部干质量略高于CK，但差异不显著（$P>0.05$）。芹菜种植中各处理间无显著差异。第四季种植番茄时，DO-4处理番茄地上部干质量（6.71 g/盆）显著高于CK（4.80 g/盆），而DO-1（6.17 g/盆）与CK差异不显著。分次施用白云石处理（DO-4）在后期表现出显著增产效果。

表3　不同处理下4种作物的地上部干质量

Table 3　Shoot dry weight of four crops in the different treatments

| 项目 | 处理 | 每盆地上部干质量/g |
|---|---|---|
| 第一季种植（玉米） | CK | 26.1a |
| | DO-1 | 28.5a |
| | DO-4 | 29.0a |
| 第二季种植（芹菜） | CK | 12.6a |
| | DO-1 | 12.3a |
| | DO-4 | 12.2a |
| 第三季种植（番茄） | CK | 16.2a |
| | DO-1 | 17.6a |
| | DO-4 | 16.5a |
| 第四季种植（番茄） | CK | 4.80a |
| | DO-1 | 6.17a |
| | DO-4 | 6.71b |

## 3　讨论

### 3.1　一次和分次施用白云石对酸性土壤磷素有效性的影响

试验供试土壤为pH 6.46的酸性菜田土壤。本研究结果表明，一次或分次施用白云石使酸性

土壤$w$(有效磷)提高22.6%～78.8%，其原因可能和土壤pH的变化有关。相比于对照处理，DO-1和DO-4处理分别使土壤pH提升了0.56和0.50个单位。土壤pH增加可能促进土壤中铁铝氧化物向铁铝氢氧化物转化，降低其对土壤磷的吸附能力。本研究中一次施用白云石处理在初期显著促进了NaOH-Pi向$H_2O$-Pi和$NaHCO_3$-Pi的转化，说明快速提升土壤pH有助于打破铁铝结合态磷的稳定性，释放出更多有效磷。而分次施用处理由于pH提升较为缓慢，其对磷形态的调控作用也相对滞后，尤其是在前两季作物中表现明显。尽管DO-4处理在后期也逐渐提高了活性磷含量，但其对土壤磷库的“活化”效率仍低于DO-1处理。这进一步验证了在酸性高磷土壤中，一次性施用白云石更有利于在短期内实现磷素的高效转化与利用。此外，白云石中的镁离子也可能抑制土壤钙盐对磷的吸附，从而提升磷有效性。这说明，酸性土壤中施用白云石可能减少磷肥的投入。

一次施用20 g/kg的白云石后土壤pH维持在7左右，但与对照相比，土壤pH仅提升了0.38～0.56个单位（见图2），供试酸性土壤的阳离子交换量为10.3 cmol/kg，$w$(有效铁)和$w$(有效铝)分别为482 mg/kg和530 mg/kg。土壤中氢离子和铁铝离子与氢氧根离子结合是导致土壤pH上升幅度较小的原因之一。FAN等[11]使用与本研究中同样的酸性土壤，在土壤中添加酸性钾明矾和碱性白云石，试验结果发现，添加土壤干质量2%的钾明矾使土壤pH从6.04降低至4.16，而添加土壤干质量2%的白云石使土壤pH从6.04提高至7.26。这和酸性土壤中较高的$H^+$含量有关。同时由于前3次种植过程中存在白云石总添加量的差异，另外，一次施用2%的白云石可能对土壤中酸性铁、铝离子的结合作用更强，因此一次施用白云石处理土壤pH高于分次施用白云石处理，且表现显著。COOKE研究表明，当土壤pH<5时，土壤中主要存在的$Al^{3+}$，随着pH的增加，$Al^{3+}$转化为$Al(OH)^{2+}$和$Al(OH)_2^+$。当土壤pH接近中性和碱性时，进一步转化为$Al(OH)_4^-$。由于$Al(OH)_4^-$和磷酸盐离子同为负电荷，磷酸盐的吸附能力会显著降低。相比于分次施用白云石，一次施用2%白云石时，可能促进$Al^{3+}$向$Al(OH)_4^-$的转化进程，从而提高磷活性。

### 3.2　一次和分次施用白云石对酸性土壤磷素形态转化的影响

供试土壤的$w$(有效磷)为87.6 mg/kg，第一次种植玉米收获后，土壤$w$(有效磷)降低了10.3 mg/kg，然而在后续的种植过程中土壤有效磷含量出现小幅度增加的趋势（见图3）。在不施入外源磷肥的情况下，当土壤有效磷消耗时，土壤根系分泌的有机酸以及土壤微生物的活动会促进土壤一些稳定态磷发生转化[22]，而使用改良剂的作用就是加速稳定态磷向非稳定态磷的转化过程。结果表明，无论一次施用白云石还是分次施用白云石处理均显著增加了土壤有效磷含量，且在种植过程中有效磷的含量呈现增加的趋势（见图3）。由磷分组的结果来看，白云石的施入主要将Fe/Al-$P_i$（NaOH–$P_i$）转化为非稳定态磷（$H_2O$-$P_i$和$NaHCO_3$-$P_i$）（见表1），这与他人的结果一致[23-24]。就土壤活性磷来看，一次施入白云石的效果优于分次施入。一次施用白云石后土壤pH升高至7.02，而分次施用白云石土壤pH则升高至6.96。pH的快速变化更容易促进铁铝结合态磷发生转化，磷分组的结果也表明土壤pH的快速变化和缓慢变化对破坏土壤铁铝结合态磷差异明显。另外土壤较强的缓冲能力也会影响白云石分次施用的效果。值得注意的是，白云石的施入在增加土壤活性磷的同时也增加了$CaCl_2$-P含量，增加了磷的淋失风险。但由吸附数据（见图4、表2）可以发现，白云石的施入很大程度上增加了土壤对磷的吸附，且降低了磷素饱和度。白云石具有较大的比表面积，同时能够溶出交换性钙镁离子，为磷提供了固定位点，当外源磷肥过量投入时，白云石的施用会增加土壤对磷的固定。但由于白云石中镁离子的存在，会抑制磷形成稳定的羟基磷灰石，且降低钙磷沉淀速率[25-26]，因此白云石固定的磷仍可被作物继续利用，其可以作为一种缓释磷肥，一方面固持过量的磷，进而减少磷的损失，另外随着土壤条件的变化，这部分磷仍能供作物利用。这与CHEN等[13]的研究相似，相比水溶性肥料，白云石磷矿可以减少砂壤中磷素的流失，同时白云石磷矿同样能够显著增加土壤有效磷的含量。因此，在有效磷含量较高的酸性设施土壤中，一次施用白云石不仅可提升磷肥利用率，还具有较好的环境安全性。

## 4　结论

（1）在不施磷肥的条件下，一次施入和分次施入20 g/kg的白云石均能显著提高酸性土壤中有效磷的含量，且一次施入的效果优于分次施入。

（2）白云石的施入提高了土壤pH，促进了相对稳定的铁铝结合态无机磷向活性较高的

$NaHCO_3$-$P_i$和$H_2O$-$P_i$转化。

（3）白云石的施入可以增加高磷酸性土壤对外源磷素的固持，降低土壤磷饱和度。

## ［参考文献］


［1］ AGBENIN J O. Extractable iron and aluminum effects on phosphate sorption in a savanna Alfisol［J］. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67(2):589-595.

［2］ YAN Z J, LIU P P, LI Y H, et al. Phosphorus in China's intensive vegetable production systems: overfertilization, soil enrichment, and environmental implications［J］. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(4):982-989.

［3］ WITHERS P J A, HODGKINSON R A, ROLLETT A, et al. Reducing soil phosphorus fertility brings potential long-term environmental gains: A UK analysis［J］. Environmental Research Letters, 2017, 12(6):063001.

［4］ 席雪琴. 土壤磷素环境阈值与农学阈值研究［D］. 咸阳：西北农林科技大学, 2015.
XI X Q. The critical value of soil P leave for corp and environmental safety in different soil types［D］. Xianyang: Northwest A & F University, 2015: 6-8.

［5］ SHARPLEY A N, JARVIE H P, BUDA A, et al. Phosphorus legacy: overcoming the effects of past management practices to mitigate future water quality impairment［J］. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(5):1308-1326.

［6］ POWERS S M, BRUULSEMA T W, BURT T P, et al. Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins［J］. Nature Geoscience, 2016, 9(5):353-356.

［7］ HOLLAND J E, BENNETT A E, NEWTON A C, et al. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: A review［J］. Science of the Total Environment, 2018, 610-611: 316-332.

［8］ LI Y, CUI S, CHANG S X, et al. Liming effects on soil pH and crop yield depend on lime material type, application method and rate, and crop species: A global meta-analysis［J］. Journal of Soils and Sediments, 2018, 19(3): 1393-1406.

［9］ RABOIN L M, RAZAFIMAHAFALY A H D, RABENJARISOA M B, et al. Improving the fertility of tropical acid soils: Liming versus biochar application? A long term comparison in the highlands of Madagascar［J］. Field Crops Research, 2016, 199: 99-108.

［10］ 李惠霞. 石灰性土壤日光温室栽培番茄缺镁原因研究［D］. 咸阳：西北农林科技大学, 2018: 5-7.
LI H X. The reason of magnesium deficiency in tomato grown in calcareous soil under solar greenhouse［D］. Xianyang: Northwest A & F University, 2018: 5-7.

［11］ FAN B Q, WANG J, FENTON O, et al. Strategic differences in phosphorus stabilization by alum and dolomite amendments in calcareous and red soils［J］. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26: 4842-4854.

［12］ ANN Y, REDDY K R, DELFINO J J. Influence of chemical amendments on phosphorus immobilization in soils from a constructed wetland［J］. Ecological Engineering, 2000, 14(1-2):157-167.

［13］ CHEN G C, HE Z L, STOFFELLA P J, et al. Use of dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers to reduce phosphorus leaching from sandy soil［J］. Environmental Pollution, 2006, 139(1): 176-182.

［14］ ÁLVAREZ E, VIADÉA, FERNÁNDEZ-MARCOS M L. Effect of liming with different sized limestone on the forms of aluminium in a Galician soil (NW Spain)［J］. Geoderma, 2009, 152(1-2): 1-8.

［15］ DELHAIZE E, GRUBER B D, RYAN P R. The roles of organic anion permeases inaluminium resistance and mineral nutrition［J］. FEBS Letters, 2007, 581(12): 2255-2262.

［16］ 鲍士旦. 土壤农化分析［M］. 3版. 北京：中国农业出版社, 2016: 81-83.

［17］ SCHOFIELD R. Can a precise meaning be given to 'available' soil phosphorus［J］. Soils and Fertilizers, 1955,18: 373-375.

［18］ HEDLEY M J, STEWART J W B, CHAUHAN B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations［J］. Soil Science Society of America Journal,1982, 46:970-976.

［19］ SUI Y, THOMPSON M L, SHANG C. Fractionation of phosphorus in a mollisol amended with biosolids［J］. Soil Science Society of America Journal, 1999, 63(5):1174-1180.

［20］ PAUTLER M C, SIMS J T. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils［J］. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(2):765-773.

［21］ LAIR G J, ZEHETNER F, KHAN Z H, et al. Phosphorus sorption-desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube River［J］. Geoderma, 2009, 149(1-2):39-44.

［22］ ZHU J, LI M, WHELAN M. Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: A review［J］. Science of the Total Environment, 2018, 612:522-537.

［23］ JOKUBAUSKAITĖ I, KARČAUSKIENĖ D, ANTANAITIS Š, et al. The distribution of phosphorus forms and fractions in Retisol under different soil liming management［J］. Zemdirbyste-Agriculture, 2015, 102:251-256.

［24］ KIFLU A, BEYENE S, JEFF S. Fractionation and availability of phosphorus in acid soils of Hagereselam, Southern Ethiopia under different rates of lime［J］. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2017, 4(1):1-7.

［25］ CAO X D, HARRIS W. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation［J］. Environmental Science and Technology, 2008, 42(2):436-442.

［26］ XU N, YIN H W, CHEN Z G, et al. Mechanisms of phosphate retention by calcite: Effects of magnesium and pH［J］. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14(3):495-503.