

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.03.008

王擎运, 张佳宝, 赵炳梓, 等. 长期施肥对典型潮土钙、镁形态转化及其环境行为的影响. 土壤, 2020, 52(3): 476–481.

# 长期施肥对典型潮土钙、镁形态转化及其环境行为的影响<sup>①</sup>

王擎运<sup>1,2</sup>, 张佳宝<sup>1\*</sup>, 赵炳梓<sup>1</sup>, 信秀丽<sup>1</sup>, 陈林<sup>1</sup>, 周云鹏<sup>2</sup>, 郜红建<sup>2</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室, 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

**摘要:** 研究了长期(1989—2009年)不同施肥处理下潮土钙、镁累积特征及形态转化规律, 探讨了两种典型盐基阳离子及其碳酸盐在农田土壤酸碱缓冲性能、有机质累积等环境过程中的作用。田间试验设置7个处理: 有机肥(OM)、OM+无机化肥氮磷钾(NPK)、NPK、NP、PK、NK 和不施肥(CK), OM+NPK 处理为有机肥和无机化肥氮磷钾各施一半。气量法结合BCR形态分析结果显示, 不同施肥条件下潮土耕层(0~20 cm)钙、镁元素均出现持续累积过程, 不同处理的累积量表现为: NK<OM<OM+NPK<NPK<NP<PK<CK, 与土壤晶格态和碳酸盐结合态钙、镁含量变化规律一致, 而与金属氧化物和有机复合态钙、镁含量变化规律相反。OM处理下潮土pH及钙、镁元素含量较低, 对土壤碳酸盐影响较小。潮土中碳酸盐以碳酸钙为主, 碳酸镁次之, 部分碳酸根离子与有机质复合, 其构成了土壤复杂的酸碱缓冲体系。钙离子与镁离子相比, 易于与金属氧化物复合, 与有机质的复合能力相对较弱, 抑制土壤黏土矿物-金属氧化物-有机碳复合体的形成。

**关键词:** 长期施肥; 钙、镁形态; 土壤缓冲体系; 有机质稳定

中图分类号: S153 文献标志码: A

## Effects of Long-term Fertilization on Calcium and Magnesium Morphological Transformation and Environmental Behavior in Typical Fluvo-aquic Soil

WANG Qingyun<sup>1,2</sup>, ZHANG Jiabao<sup>1\*</sup>, ZHAO Bingzi<sup>1</sup>, XIN Xiuli<sup>1</sup>, CHEN Lin<sup>1</sup>, ZHOU Yunpeng<sup>2</sup>, GAO Hongjian<sup>2</sup>

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

**Abstract:** In this paper, the accumulation and morphological transformation of calcium (Ca) and magnesium (Mg) in typical fluvo-aquic soil under different long-term (1989–2009) fertilization treatments were studied and the roles of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and carbonate to soil buffering ability and organic matter accumulation were explored. 7 fertilization treatments were designed in the field experiment: 1) CK (non-fertilized control), 2) OM (organic manure), 3) OM + NPK (50% organic manure + 50% mineral fertilizer), 4) NPK, 5) NP, 6) PK and 7) NK. The results obtained by volume method and the modified BCR-sequential extraction method showed that the contents of Ca and Mg in topsoil (0–20 cm) accumulated continuously, and were in the order of NK < OM < OM+NPK < NPK < NP < PK < CK, which was in accordance with the contents of soil crystal lattice-bound Ca and Mg and carbonate-bound Ca and Mg, while contrary to the contents of metal oxide-bound and organo-bound Ca and Mg. pH, contents of Ca and Mg were lower under OM treatment, but OM treatment had little impact on the content of soil carbonate. CaCO<sub>3</sub> is the main carbonates in soil, followed by MgCO<sub>3</sub>, they are bound to soil organic matter to form a complex acid-base buffering system in soil. Compared with Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> are easier to bind to the metallic oxide, whereas are weaker to be bound to soil organic matter, which may inhibit the formation of soil organo-mineral complexes.

**Key words:** Long-term fertilization; Morphology of calcium and magnesium; Soil buffering system; Stabilization of organic matter

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0300801; 2016YFD0300901)、土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目(Y20160014)和耕地培育技术国家工程实验室开放基金项目(201705)资助。

\* 通讯作者(jbzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 王擎运(1979—), 男, 江苏南京人, 博士, 副教授, 主要从事生态系统物质循环与模拟研究。E-mail: qywang@ahau.edu.cn

钙、镁及其碳酸盐是土壤中最常见的元素和化合物,在作物产量与品质提升、土壤酸碱缓冲性能调控及有机质稳定中均起到重要作用<sup>[1-3]</sup>。长期不同施肥措施对钙、镁形态有一定影响,间接影响土壤酸碱缓冲性能和有机质的稳定性,但相关机制较为复杂,尤其对后者的影响尚无明确结论。

土壤中钙、镁含量主要与土壤类型有关。在以酸性为主的我国南方土壤中的含量较低,尤其有效态钙、镁含量较低,在一定程度上制约了农田作物产量与品质的提升,但这种现象在 pH 相对较高的碱性土壤中却很少出现。碱性土壤的钙、镁含量较高,且主要以碳酸盐形式存在。碳酸盐是控制该类型农田土壤酸、碱缓冲性能的主控因子<sup>[1-4]</sup>。近 30 a,在干湿沉降和肥料尤其氮肥的作用下土壤有明显的酸化趋势,土壤中碳酸盐含量已经出现不同程度的下降<sup>[4-5]</sup>。这种变化不仅会影响到土壤酸碱缓冲性能,对土壤有机质稳定性同样有可能产生重要的影响。由于有机、无机胶体均以负电荷为主,钙、镁、铁、铝等金属阳离子在土壤有机-无机复合体形成中起着关键的阳离子键桥作用,是土壤有机碳重要的化学稳定机制<sup>[2-3,6]</sup>。

潮土是我国黄淮海地区最主要的土壤类型,据统计约占该区域总面积的 70% 以上。潮土质量的好坏将直接关系到该区域粮食的稳定、国家的粮食安全。经过长期不同施肥处理,潮土基本理化性质已经发生了明显的变化,有明显的酸化趋势。即使在长期秸秆还田的模式下,土壤 pH 与历史土壤相比也降低了 0.5 个单位左右<sup>[5]</sup>。尽管这种酸化并不会显著降低土壤碳酸盐含量,但土壤中钙、镁形态有可能发生了明显变化,并间接影响了土壤有机质的稳定。当前的研究主要集中在关注长期施肥对土壤酸碱缓冲性能的影响,而相关农田管理模式下土壤钙、镁形态变化,及其对土壤有机质稳定的影响研究却鲜有报道。

本研究依托典型潮土肥料长期定位试验,研究土壤钙、镁累积特征,并借鉴重金属形态研究较为通用的 BCR 三步提取法,全面解析不同施肥处理下土壤钙、镁形态转化规律,及其对土壤缓冲性能和有机质稳定的可能影响机制,为区域农田生态变化与土壤质量提升提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 田间试验设计

田间试验设置于中国科学院封丘国家农田生态试验站(114°24' E, 35°00' N)。该区域年均降雨量 615 mm 且分布不均匀,主要集中于 7、8 两个月份;年均蒸

发量 1 875 mm,远大于降雨量;年均气温 13.9 °C,属于典型温带季风气候。土壤以轻质壤质潮土为主<sup>[7]</sup>。

田间试验正式开始于 1989 年,试验采用小麦-玉米一年两熟轮作制,设置 7 个不同施肥处理:有机肥(OM)、OM+无机化肥氮磷钾(NPK)、NPK、NP、PK、NK 和不施肥(CK),其中 OM+NPK 处理有机肥和无机化肥氮磷钾各施一半。每个处理 4 个重复,单个小区面积为 47.5 m<sup>2</sup><sup>[8]</sup>。OM+NPK、NPK、NP 和 NK 处理小麦、玉米均施基肥和追肥,PK 处理只施基肥不施追肥。OM 处理当季肥料一次性以基肥的形式施入。肥料品种为:氮肥为尿素(含 N 470 g/kg),磷肥为过磷酸钙(含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 170 g/kg),钾肥为硫酸钾(含 K<sub>2</sub>O 500 g/kg);有机肥以站内小麦秸秆为主,配以适当的棉粕和豆粕,按 100:40:45 比例混合,以提高其中氮的含量,使其与 NPK 处理含氮量相等,有机肥经发酵后施用。肥料年用量相当于当地大田肥料施用量的中等水平(表 1),分别为:氮肥(N)300 kg/hm<sup>2</sup>,磷肥(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)135 kg/hm<sup>2</sup>,钾肥(K<sub>2</sub>O)300 kg/hm<sup>2</sup>。有机肥用量以氮的含量为基准,与 NPK 处理相当,磷、钾不足部分由磷肥和钾肥补充,当季(小麦季或玉米季)用量约为 4 500 kg/hm<sup>2</sup>(鲜重)。灌溉水源为浅层地下水,年灌溉量约 4 000 m<sup>3</sup>/hm<sup>2</sup>,视具体情况而定。

表 1 田间试验肥料施用量(kg/hm<sup>2</sup>)  
Table 1 Fertilization rates of experimental plots

作物	施肥时间	氮肥(N)	磷肥(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	钾肥(K <sub>2</sub> O)
小麦	基肥	90	75	150
	追肥	60	0	0
玉米	基肥	60	60	150
	追肥	90	0	0

间隔 9 a(1989 年、1999 年、2009 年),玉米季收获后(10 月前)采集表层土壤(0~20 cm)样品。土壤样品经室温风干后,密封置阴凉处保存。2009 年土壤基本理化性质见表 2。

### 1.2 测定方法

土壤基本理化性质测定<sup>[9]</sup>:土壤 pH 采用电位计法,土水比 2.5:1;速效氮(AN)采用碱解扩散法;有效磷(AP)采用碳酸氢钠法;速效钾(AK)采用乙酸铵提取法;全氮(TN)采用半微量凯氏法;全磷(TP)采用酸溶-钼锑抗比色法;全钾(TK)采用 NaOH 熔融-火焰光度法;土壤有机质采用丘林法;有效态铁(DTPA-Fe)采用 pH 为 7.3 的 DTPA(二乙三胺五乙酸)-CaCl<sub>2</sub>-TEA(三乙醇胺)提取剂浸提,土液比为 1:2。

表 2 0~20 cm 表层试验土壤基本理化性质(2009 年)  
Table 2 Basic physicochemical properties of topsoil (0-20 cm) in 2009

处理	pH	有机质(g/kg)	全氮(g/kg)	全磷(g/kg)	全钾(g/kg)	速效氮(mg/kg)	有效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)	DTPA-Fe(mg/kg)
OM	8.21 b	98.3 a	1.33 a	0.64 b	17.3 cd	34.81 a	12.38 b	141.6 c	7.85 a
OM+NPK	8.25 b	76.5 b	1.02 b	0.64 b	17.9 b	24.30 b	9.61 c	120.2 d	7.80 a
NPK	8.30 ab	51.5 c	0.68 c	0.62 b	17.4 bcd	20.25 bc	6.70 d	125.5 d	7.28 ab
NP	8.32 ab	48.6 c	0.71 c	0.63 b	17.5 bc	19.75 bc	7.16 d	47.2 f	4.76 c
PK	8.50 a	37.0 d	0.55 d	0.74 a	18.5 a	14.05 cd	20.19 a	275.8 b	7.08 b
NK	8.46 a	34.7 d	0.54 de	0.45 c	16.8 d	23.54 b	1.12 e	301.9 a	7.88 a
CK	8.53 a	33.9 d	0.52 e	0.46 c	17.7 bc	12.66 d	1.10 e	61.3 e	5.09 c

注:表中同列不同小写字母表示在  $P<0.05$  水平上差异显著( $n=4$ ),下同。

土壤  $\text{CaCO}_3$  含量测定采用气量法<sup>[9]</sup>。钙、镁形态分级采用 BCR 修正法<sup>[10-11]</sup>,具体方法如下:①弱酸溶解态:称取 1.00 g 土壤于 100 ml 塑料离心管中,加入 40 ml 乙酸(HAc, 0.11 mol/L),  $22^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  振荡 16 h, 4 000 r/min 离心 15 min, 分离上清液;②可还原态:残渣土壤中加入 40 ml 新配盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 0.5 mol/L, pH 1.5),  $22^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  振荡 16 h, 分离上清液;③有机结合态:残渣土壤中加入 20 ml 双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 8.8 mol/L, 分两次加入,  $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  水浴消化体积至 1 ml, 加入 50 ml 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1 mol/L, pH 2),  $22^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  振荡 16 h, 分离上清液;④残留态:上述残渣土壤,水浴锅蒸干至恒重后,碾磨至 100 目,置于干燥器中待测。残留态钙、镁的测定方法同于全量的测定<sup>[9]</sup>。所有形态提取过程中,均用去离子水清洗残渣土壤 2 次,并与首次提取液合并后,定容至 100 ml,待测。

浸提液中钙、镁测定:取 20 ml 水样蒸发至干,加入 5 ml  $\text{HNO}_3$  和 3 ml 去离子水溶解残渣,蒸发至近干,定容至 10 ml,待测;土壤钙、镁全量采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_3\text{-HF}$  三酸消解,提取液中钙、镁、铁均采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)。实验

所需试剂均为优级纯。

### 1.3 数据处理

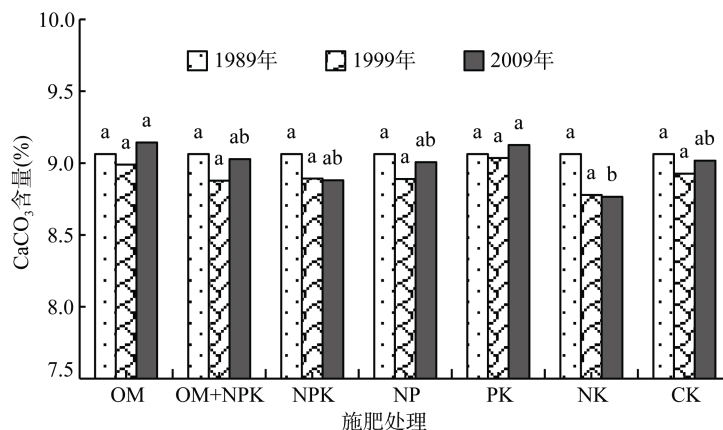
数据统计依托 SPSS17.0 软件,采用 LSD 法进行多重比较检验处理间的差异( $P<0.05$ )。

## 2 结果

### 2.1 长期不同施肥对潮土碳酸盐累积特征的影响

气量法测定结果显示,潮土中碳酸盐(以  $\text{CaCO}_3$  表示)的含量较高,已经接近土壤质量的 9.2% (920 mmol/kg) (图 1)。在过去的 20 a 中(1989—2009 年)不同年份及处理间均出现一定差异。其中, NK 处理土壤  $\text{CaCO}_3$  含量出现较为明显的下降,而其余处理年际间的变化规律则不明显。

经过长期不同施肥处理,OM 和 PK 处理土壤  $\text{CaCO}_3$  含量较高,显著高于 NK 处理,略高于其余处理。磷肥的缺失降低了土壤  $\text{CaCO}_3$  的含量。研究结果同样显示,有机肥的长期施用降低了土壤 pH(表 2)。2009 年,OM 处理土壤 pH 要显著低于 PK 和 CK 处理。尽管有研究认为土壤碳酸盐与 pH 显著负相关,但长期施用有机肥并未通过降低土壤 pH( $-0.35$ )影响土壤碳酸盐的含量<sup>[4-5]</sup>。



(柱图上方不同小写字母表示同一年份不同处理间差异在  $P<0.05$  水平显著( $n=4$ ))

图 1 长期不同施肥模式下土壤碳酸盐累积特征

Fig. 1 Carbonate contents under different long-term fertilization treatments

## 2.2 长期不同施肥对土壤钙、镁累积特征的影响

2009年土壤中的钙、镁含量分别为857 mmol/kg  $\pm$  33 mmol/kg和416 mmol/kg  $\pm$  9 mmol/kg, 累计含量约1300 mmol/kg。其中, 钙的含量略低于气量法测定的土壤CaCO<sub>3</sub>含量的结果(920 mmol/kg)。经过20a的不同施肥处理, 土壤中的钙、镁均出现不同程度的累积, 以CK处理表现最为明显。CK处理土壤中的钙、镁累积量分别为47 mmol/kg和32 mmol/kg, 均占其总量的5%左右。

在长期不同的施肥处理下, 土壤中钙、镁累积特

征较为一致。OM和OM+NPK处理土壤中钙、镁的含量相似, 略低于NPK和NP处理, 明显低于PK和CK处理。这与土壤pH的变化较为一致, 而与土壤有机质含量呈现相反规律(表2)。虽然钙离子是磷肥的伴随性阳离子, 但磷肥的长期施用并未显著提高土壤中钙的含量。PK处理土壤中钙含量与NP、NPK及CK处理均未有显著的差异。值得注意的是, 尽管磷肥的施用不会造成土壤钙的大量累积, 但磷肥缺失却会显著降低土壤钙和镁的含量。NK处理土壤钙、镁含量显著低于其余处理, 这同于土壤CaCO<sub>3</sub>含量测定结果。

表3 长期不同施肥模式下土壤钙、镁累积特征(1989—2009年)(mmol/kg)  
Table 3 Accumulation of Ca and Mg in soils under different long-term (1989—2009) fertilization

处理	弱酸溶解态钙	铁锰结合态钙	有机结合态钙	残留态钙	全量钙		
					2009年	1999年	1989年
OM	531 ab	55.8 a	7.59 a	199.0 c	852 bc	835 ab	848 a
OM+NPK	527 ab	59.2 a	7.30 a	208.5 c	852 bc	834 ab	823 a
NPK	556 ab	50.7 bc	6.03 b	238.1 bc	868 abc	844 ab	836 a
NP	611 a	51.9 abc	5.83 bc	310.1 a	873 ab	841 ab	857 a
PK	594 a	53.1 abc	5.95 bc	281.2 ab	881 a	872 a	856 a
NK	485 b	44.7 c	5.20 bc	219.7 bc	787 c	822 b	837 a
CK	593 a	52.6 abc	2.37 c	267.2 ab	883 a	849 ab	836 a
各形态占比 (%)	65.13 $\pm$ 3.94	6.19 $\pm$ 0.43	0.65 $\pm$ 0.22	28.94 $\pm$ 4.19	100	—	—

处理	弱酸溶解态镁	铁锰结合态镁	有机结合态镁	残留态镁	全量镁		
					2009年	1999年	1989年
OM	44.5 ab	22.5 a	19.4 a	332 ab	417 abc	402 a	397 a
OM+NPK	43.4 ab	23.1 a	18.6 ab	325 ab	415 abc	399 a	391 a
NPK	45.1 ab	21.3 a	16.6 bc	327 ab	410 bc	404 a	396 a
NP	48.3 a	20.2 a	16.7 bc	326 ab	416 abc	405 a	402 a
PK	49.1 a	21.8 a	17.3 b	338 ab	426 abc	408 a	401 a
NK	41.3 b	19.3 a	15.6 c	321 b	401 c	401 a	395 a
CK	50.2 a	21.8 a	14.2 c	342 a	428 a	408 a	396 a
各形态占比 (%)	11.30 $\pm$ 0.68	5.14 $\pm$ 0.25	4.07 $\pm$ 0.43	79.33 $\pm$ 1.20	100	—	—

## 2.3 长期不同施肥对土壤钙、镁形态转化特征的影响

形态分析结果(表3)显示, 土壤中的钙、镁差异较大。土壤中的钙主要以弱酸溶解态的形式存在(65.13%), 高达611 mmol/kg, 而土壤弱酸溶解态镁的含量仅有41.3 ~ 50.2 mmol/kg, 占其总量的11.30%。土壤中的镁主要以残留态为主(79.33%)。

经过不同的施肥处理, 土壤中弱酸溶解态钙、镁含量均呈现OM、OM+NPK、NPK处理相似, 低于NP、PK和CK处理, 显著高于NK处理。这种变化规律与土壤残留态钙、镁及其全量的变化规律一致, 即均有可能受到土壤pH或有机质含量变化的影响,

而磷肥的缺失则会显著降低土壤中几种形态钙、镁的含量。

土壤中的铁锰氧化物结合态和有机结合态钙、镁变化规律明显有别于其弱酸溶解态及残留态含量的变化特征, 同于土壤有机质的变化规律, 总体呈现OM>OM+NPK>NPK>NP>PK>NK>CK。尽管土壤中弱酸溶解态、铁锰结合态镁及其全量均远远低于钙, 但有机结合态镁的含量明显高于钙。镁与钙相比, 更容易与土壤中的有机碳发生复合反应。

## 3 讨论

钙、镁是土壤中主要的盐基阳离子, 也是土壤碳

酸盐最主要的成分,但通过本文的研究可发现,潮土中钙、镁元素与  $\text{CaCO}_3$  (气量法) 累积特征有着较大的差异。土壤  $\text{CaCO}_3$  含量年际间的变化较大,而钙、镁元素则出现了持续的累积,钙含量约 857 mmol/kg,明显低于土壤  $\text{CaCO}_3$  含量(920 mmol/kg); 形态分析结果也同样显示,  $\text{CaCO}_3$  的含量不超过 611 mmol/kg (弱酸溶解态钙)。气量法所测定的  $\text{CaCO}_3$  成分较为复杂,是土壤碳酸盐总量。通过对比土壤  $\text{CaCO}_3$  和钙、镁元素累积特征可发现,土壤碳酸盐年际间含量变化较大,稳定差,受到多种因素的影响。肥料、灌溉、干湿降尘均有可能通过改变土壤 pH 间接影响碳酸盐的含量<sup>[4,12]</sup>。

华北平原年均蒸发量约 1 600 mm, 远远高于年均降雨量(580 mm)。在不合理的灌溉下,该区域曾经是我国最为严重的盐渍区<sup>[13]</sup>。本研究结果显示,耕层(0~20 cm)土壤钙、镁元素累积特征较为明显,这表明该类型土壤依然有潜在盐渍化的可能。这种累积在不同施肥处理下,尤其有机肥的施用下得到明显的减缓与抑制。土壤 pH 降低是减少耕层土壤钙、镁累积的最主要原因,但这种变化并未影响土壤碳酸盐总量。有机肥的长期施用显著降低了土壤 pH, 土壤碳酸盐总量依然维持了相对较高的水平。由于土壤 pH 与有机质的累积呈现相反的规律,土壤有机质形成过程中可能固定了部分新生成的碳酸根离子,是土壤缓冲性能的重要来源之一<sup>[12,14-15]</sup>。

钙、镁元素的累积与不同的肥料处理有关,但这并不完全取决于外源性钙、镁输入量的多少。即使长期施用磷酸二氢钙,耕层土壤中钙的累积也是有限的。这表明耕层土壤中的钙发生了明显的迁移行为,受到长期施肥下土壤理化性质变化的影响<sup>[16]</sup>。经过长期不同施肥处理,土壤磷酸根离子可通过共沉淀反应稳定土壤中的钙、镁,而硝酸根及钾离子则会活化土壤中盐基阳离子。由于该区域长期采用“井灌井排”的农业措施,经活化的盐基阳离子在灌溉及降雨的作用下发生了明显的淋溶迁移行为<sup>[17]</sup>。在有机质含量相对较低的情况下,钙、镁迁移能力较弱,更易于累积在耕层土壤中。

钙、镁及其碳酸盐是土壤酸碱缓冲性能的主控因子,在有机碳稳定中也起到重要作用<sup>[1-2,12]</sup>,这在本文的形态研究中得到了很好的验证。依据反应原理可知,弱酸溶解态钙、镁以碳酸盐为主,铁锰结合态、有机结合态钙、镁主要受土壤铁铝氧化物和有机质的影响,而残留态则为矿质晶格态<sup>[10-11]</sup>。2009 年,土壤中  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  累计含量约 650 mmol/kg, 占土

壤碳酸盐的 70% 左右。由于土壤中  $\text{CaCO}_3$  含量要远远高于  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  是控制土壤酸、碱缓冲性能的最主要因素。经过长期不同的施肥处理,土壤  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  及其全量与土壤有机质累积规律相反,与 pH 变化规律相似,明显有别于土壤碳酸盐总量的累积特征。即长期施用有机肥可通过降低土壤 pH 减少  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  及其全量的累积,但对土壤碳酸盐总量的影响较小。形态分析结果再次证明,土壤有机质是碳酸根离子的重要载体,在土壤缓冲性能的稳定中起到重要作用。

由于土壤有机质带有明显的负电荷,与同样带有负电荷的土壤黏土矿物很难复合在一起。以铁、铝、钙、镁为代表的阳离子及其金属氧化物在土壤有机-无机矿质复合体的形成、有机质的化学稳定中起到非常重要的作用<sup>[2-3]</sup>。本研究结果可发现钙、镁在矿物复合体的形成中具有如下两个特征。①有机键合态钙/镁含量较低,在土壤有机碳稳态中起到重要的中间载体作用。由于钙/镁键稳定性与铁/铝稳定差异较大,在土壤有机碳的形成中有可能由钙/镁键向更稳定的铁/铝键复合体发生转化<sup>[2-3]</sup>。②钙/镁与金属氧化物间的复合(铁锰结合态钙/镁)制约铁铝键矿质复合体的形成,不利于有机碳的稳定。在前期研究中发现,通过长期施用肥料,土壤金属氧化物有明显的活化现象(表 2),这将有利于矿质复合体的形成、有机碳的稳定<sup>[18-19]</sup>。本研究结果显示,土壤铁铝氧化物活化过程中金属氧化物与钙/镁离子间的复合也明显增加。尽管土壤中的钙含量较高,且主要以活性较高、易于变化的弱酸溶解态为主,但与土壤有机碳结合的部分却很少,明显低于有机结合态镁的含量。因此,钙离子与镁离子相比,与有机碳的亲合力要弱得多,在有机碳的稳定中更多的是起到干扰或抑制作用。

## 4 结论

1)不同施肥条件下,潮土中钙、镁元素含量持续增加,明显有别于土壤碳酸盐累积特征。有机肥的长期施用尽管会提高有机结合态钙、镁含量,但会通过降低土壤 pH, 减少弱酸溶解态钙、镁及其在土壤中的全量。土壤  $\text{CaCO}_3$  总量受有机肥施用影响较小,部分碳酸根离子与有机碳发生复合是土壤碳酸体系的重要补充。

2)钙、镁元素在潮土中的累积受到外源性钙、镁输入影响较小,主要与其在土壤中的迁移有关。磷肥长期施用通过离子间的沉淀反应促进元素钙镁在耕层土壤中的累积,而氮、钾肥的长期施用则有利于其

在剖面中的迁移。

3) 钙离子与镁离子相比, 易于与金属氧化物复合, 与有机质的复合能力相对较弱, 抑制土壤黏土矿物-金属氧化物-有机碳复合体的形成。

4) 钙、镁及其碳酸盐是潮土中最常见的元素和化合物, 在酸性缓冲性能、有机碳稳定等方面均起到重要作用, 相关机制值得进一步深入研究。

#### 参考文献:

- [1] Huang P, Zhang J B, Zhu A N, et al. Acid and alkali buffer capacity of typical fluvio-aquic soil in Huang-Huai-Hai plain[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2009, 8(11): 1378–1383.
- [2] Kleber M, Sollins P, Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(1): 9–24.
- [3] 徐建民, 赛夫, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究 IX. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征[J]. *土壤学报*, 1999, 36(2): 168–178.
- [4] Yang Y H, Ji C J, Ma W H, et al. Significant soil acidification across Northern China's grasslands during 1980s-2000s[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(7): 2292–2300.
- [5] Guo J, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008–1010.
- [6] Chefetz B, Eldad S, Polubesova T. Interactions of aromatic acids with montmorillonite: Ca<sup>2+</sup>- and Fe<sup>3+</sup>-saturated clays versus Fe<sup>3+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-clay system[J]. *Geoderma*, 2011, 160(3): 608–613.
- [7] Zhao B Z, Zhang J B, Flury M, et al. Groundwater contamination with NO<sub>3</sub>-N in a wheat-corn cropping system in the North China plain[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(6): 721–731.
- [8] 钦绳武, 顾益初, 朱兆良. 潮土肥力演变与施肥作用的长期定位试验初报[J]. *土壤学报*, 1998, 35(3): 367–375.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [10] Pueyo M, Rauret G, Lück D, et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3(2): 243–250.
- [11] Sahuquillo A, Rauret G, Bianchi M, et al. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: A valuable tool for assessing its mobility in sediments[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375(4): 578–583.
- [12] Jansen van Rensburg H G, Claassens A S, Beukes D J. Relationships between soil buffer capacity and selected soil properties in a resource-poor farming area in the Mpumalanga Province of South Africa[J]. *The South African Journal of Plant and Soil*, 2009, 26(4): 237–243.
- [13] 傅积平, 王遵亲. 豫北平原旱涝盐碱综合治理: 中国科学院黄淮海平原综合治理研究 1986—1990[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [14] Zamir R, Islam N, Hossain M F. Study on buffering capacity and organic matter of some soil samples from rungicherra tea-estate, Bangladesh[J]. *International Letters of Natural Sciences*, 2015, 44: 31–37.
- [15] Wang X J, Wang J P, Xu M G, et al. Carbon accumulation in arid croplands of northwest China: Pedogenic carbonate exceeding organic carbon[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11439.
- [16] Wang Q Y, Zhang J B, Xin X L, et al. The accumulation and transfer of arsenic and mercury in the soil under a long-term fertilization treatment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(2): 427–437.
- [17] Zhu A N, Zhang J B, Zhao B Z, et al. Water balance and nitrate leaching losses under intensive crop production with Ochric Aquic Cambosols in North China Plain[J]. *Environment International*, 2005, 31(6): 904–912.
- [18] Yu G H, Wu M J, Wei G R, et al. Binding of organic ligands with Al(III) in Dissolved organic matter from soil: implications for soil organic carbon storage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 6102–6109.
- [19] 王擎运, 张佳宝, 赵炳梓, 等. 不同施肥方式对典型壤质潮土中微量元素积累及其有效性的影响[J]. *土壤学报*, 2012, 49(6): 1104–1113.