

生物质炭中盐基离子存在形态及其与改良酸性土壤的关系^①

袁金华^{1,2}, 徐仁扣³, 俄胜哲^{1,2}, 车宗贤^{1,2}

(1 甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所, 兰州 730070; 2 农业部甘肃耕地保育与农业环境科学观测实验站, 兰州 730070; 3 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)

摘要: 为研究生物质炭中盐基离子存在形态及其与改良酸性土壤的关系, 通过厌氧热解的方法于 300、500 和 700 °C 下制备了玉米秸秆炭。考察了热解温度对玉米秸秆炭水溶性、交换性和盐基总量的影响。采用室内培养的方法考察了添加玉米秸秆炭对酸性土壤的改良效果。结果表明: 热解温度影响玉米秸秆炭各形态盐基离子含量, 玉米秸秆炭总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg、水溶性 K、水溶性 Na、水溶性 Ca、交换性 Ca 和交换性 Mg 含量随热解温度升高显著增加; 水溶性 Mg 和交换性 K 含量随热解温度升高先增加后下降。玉米秸秆炭中的 K 和 Na 主要以水溶态存在, 约 40% 的 Ca 和 30% 的 Mg 以交换态存在, 约 50% 的 Ca 和 70% 的 Mg 以其他形态(主要为难溶态)存在。添加玉米秸秆炭能极显著提高酸性土壤 pH 和降低土壤交换性 Al^{3+} 含量, 提高和降低幅度随热解温度升高极显著增加。总 K + 总 Na + 总 Ca + 总 Mg 含量可以作为衡量玉米秸秆炭提高酸性土壤 pH 能力的间接指标。添加玉米秸秆炭能极显著提高土壤交换性 K、Na 和 Mg 含量, 能显著提高交换性 Ca 和总盐基离子含量。玉米秸秆炭总 K 和总 Na 含量是提高土壤交换性 K 和 Na 含量的决定因素, 交换性 Ca 含量在提高土壤交换性 Mg 和交换性盐基总量中起决定作用。

关键词: 玉米秸秆炭; 热解温度; 盐基离子形态; 土壤改良

中图分类号: S156.6 文献标识码: A

酸性土壤几乎占据了全球可耕地土壤的 50%, 随着土壤酸化过程的继续进行, 面积还在扩大^[1-2]。我国南方热带和亚热带地区分布有大面积的酸性土壤, 近 30 年来由于铵态氮肥的过量施用和酸沉降的持续影响, 土壤酸化呈加速发展趋势^[3-8]。土壤酸化是土壤退化的一个重要方面, 是热带亚热带酸性土壤地区制约土壤生产力的主要限制因素。土壤酸化增加了 Al 毒和 Mn 毒对作物的危害, 降低了 P、Mo、B 等元素的有效性, 造成 Ca、Mg、K 等盐基性养分离子的亏缺^[9]。近年来研究发现, 由生物质热解制备的生物质炭是一种高效的酸化土壤改良剂^[10-17]。

生物质炭一般呈碱性, 具有提高酸化土壤 pH 和降低土壤酸度的作用^[18-19]。它不仅能通过增强酸性土壤自身的抗酸化能力而阻止酸性土壤的复酸化, 而且可以降低复酸化过程中 Al 毒的潜在危害^[20]。生物质炭含有丰富的 C 及作物所需的 N、P、K、Ca、Mg 等营养元素, 可以提高土壤 Ca、Mg、K、Na 等盐基离子含量而减小土壤酸化带来的危害^[21-22]。生物质

炭改良酸化土壤过程中, 生物质炭的碱性物质中和土壤 H^+ 的同时其中的盐基离子会释放出来与交换性 H^+ 和交换性 Al^{3+} 发生阳离子交换反应, 使部分交换性 Al^{3+} 释放进入土壤溶液中, 此时生物质炭中的碱中和由于 Al^{3+} 水解产生的 H^+ , 促进溶液中的活性形态铝转变为惰性的 $Al(OH)_3$, 这是生物质炭增加酸化土壤交换性盐基离子含量、降低土壤交换性酸的主要机制, 也是生物质炭改良土壤酸度的主要机制^[23]。

经生物质炭改良后的酸性土壤中的盐基离子主要来源于所施用的生物质炭, 生物质炭中盐基离子的含量和存在形态影响其改良酸性土壤的能力, 但机制尚不明确。为此, 本研究通过 3 个热解温度下制备的玉米秸秆炭对酸性土壤为期 1 年的改良试验, 旨在研究热解温度对玉米秸秆炭盐基离子含量和存在形态的影响, 揭示盐基离子 K、Na、Ca、Mg 在玉米秸秆炭改良酸性土壤中的作用机制, 为生物质炭作为高效酸性土壤改良剂的应用提供理论支持。

基金项目: 甘肃省农业科学院农业科技创新专项计划项目(2017GAAS26)、甘肃省农业科学院中青年基金项目(2015GAAS32)和甘肃省新型肥料创制工程实验室项目(甘发改高技【2016】1099号)资助。

作者简介: 袁金华(1982—), 女, 河南睢县人, 博士, 副研究员, 主要从事中低产田改良与土壤培肥技术研究。E-mail: yuanjinhua@gsagr.ac.cn

1 材料与方法

1.1 玉米秸秆炭的制备

玉米秸秆采自南京市郊区农田。将秸秆于室温下自然风干,粉碎过 1 mm 筛后装入陶瓷坩埚中,装满压实,盖上盖子置于马弗炉中于 300、500 和 700 °C 下进行厌氧热解,升温速率为 20 °C/min,热解过程持续 4 h^[24],待自然冷却至室温后取出研磨过 1 mm 筛备用,热解过程进行 3 次重复。

1.2 玉米秸秆炭物理化学性质测定

玉米秸秆炭的总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg 含量采用干灰化-酸溶法提取^[25],具体操作步骤为:称取 0.200 0 g 的玉米秸秆炭置于坩埚中,每个处理 3 次重复。将坩埚盖上盖子置于马弗炉中以 20 °C/min 的升温速率加热至 200 °C,并维持 1 h,接着以 20 °C/min 的升温速率加热至 500 °C,并维持 4 h,待马弗炉温度降至室温时取出样品。将灰化产物溶于 25.0 ml 1.0 mol/L 的标准 HCl 溶液中,摇匀后过滤备用。取过滤后的酸溶液,火焰光度计法测定 K、Na 含量,原子吸收分光光度计法测定 Ca、Mg 含量。玉米秸秆炭的水溶性盐基离子和交换性盐基离子采用文献报道的方法测定^[26],具体操作步骤为:称取 0.200 0 g 的玉米秸秆炭,先用 100 ml 的去离子水淋洗 5 次,每次所用去离子水为 20 ml,收取滤液并测定其中的 K、Na、Ca、Mg 含量,即为水溶性盐基离子含量;接着用 100 ml 1.0 mol/L 的乙酸钠溶液(pH 7)淋洗 5 次,每次所用乙酸钠溶液为 20 ml,收取滤液并测定其中的 K、Ca、Mg 含量,即为交换性盐基离子含量。

1.3 供试土壤基本性质

供试土壤采自安徽郎溪(119°8'E, 31°6'N),为第四纪红黏土,0~10 cm 表层土壤,风干过 2 mm 筛。采用 1:2.5 的土水比测得土壤的 pH 为 4.31,土壤有机质为 16.5 g/kg,CEC 为 9.36 cmol/kg,交换性 H⁺、Al³⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 分别为 0.20、5.97、0.53、0.68、4.92 和 0.35 cmol/kg。

1.4 土壤培养试验

玉米秸秆炭的加入量为风干土的 1.65%,土壤与

炭混合均匀后置于塑料杯中,按田间持水量的 70% 加入去离子水。塑料杯用保鲜膜封口,并在膜中间留一小孔,以便气体交换并减少水分损失。将塑料杯置于 25 °C 的恒温培养箱中培养,每隔 3 d 称重 1 次并补充水分,以保持土壤含水量恒定。每个处理重复 3 次,并设不加玉米秸秆炭的处理作为对照。培养试验持续 1 年,培养结束后将土壤样品取出风干,研磨过 2 mm 筛备用。

1.5 土壤交换性酸和交换性盐基测定

土壤交换性酸用 1.0 mol/L 氯化钾(pH 7.0)溶液淋洗,碱滴定法测定^[27]。土壤交换性盐基用 1.0 mol/L 醋酸铵(pH 7.0)浸提,浸提液中的 K、Na 用火焰光度法测定,Ca、Mg 用原子吸收分光光度法测定^[27]。

1.6 数据处理

数据采用 SPSS 15.0 软件进行统计分析。

2 结果

2.1 K、Na、Ca、Mg 含量

玉米秸秆炭中总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg 含量均随热解温度升高显著增加(表 1)。与 300 °C 相比,500 和 700 °C 下总 K 含量显著增加了 50.8% 和 117%,总 Na 含量显著增加了 16.4% 和 116%,总 Ca 含量显著增加了 47.4% 和 136%,总 Mg 含量显著增加了 57.0% 和 157%。水溶性 K、Na 和 Ca 含量随热解温度升高显著增加,水溶性 Mg 含量随热解温度升高先增加(500 °C)后下降(700 °C)。与 300 °C 相比,500 和 700 °C 下水溶性 K 含量显著增加了 72.1% 和 149%,水溶性 Na 含量显著增加了 67.7% 和 444%,水溶性 Ca 含量显著增加了 76.1% 和 134%,水溶性 Mg 含量显著增加了 64.4% 和 15.6%。交换性 K 含量随热解温度升高先增加(500 °C)后下降(700 °C),交换性 Ca 和 Mg 含量随热解温度升高显著增加。与 300 °C 相比,500 和 700 °C 下交换性 K 含量显著增加了 29.3% 和 18.8%,交换性 Ca 含量显著增加了 31.9% 和 84.6%,交换性 Mg 含量显著增加了 75.4% 和 82.1%。

表 1 300、500 和 700 °C 下玉米秸秆炭不同形态盐基离子含量
Table 1 Contents of base cations in different forms in corn straw biochars under 300, 500 and 700 °C

温度(°C)	总盐基离子(g/kg)				水溶性盐基离子(g/kg)				交换性盐基离子(g/kg)		
	K	Na	Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg	K	Ca	Mg
300	67.3 c	1.75 c	15.5 c	4.00 c	48.3 c	0.535 c	1.47 c	0.281 c	12.0 c	7.50 c	1.12 b
500	102.0 b	2.04 b	22.9 b	6.28 b	83.0 b	0.897 b	2.58 b	0.463 a	15.6 a	9.89 b	1.96 a
700	146.0 a	3.80 a	36.6 a	10.30 a	120.0 a	2.910 a	3.44 a	0.325 b	14.3 b	13.80 a	2.04 a

注:表中同列数据小写字母不同表示处理间差异达到 $P < 0.05$ 显著水平。

2.2 K、Na、Ca、Mg 所占比例

水溶性、交换性和其他形态 K、Na、Ca、Mg 分别占总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg 的比例见图 1。随热解温度升高，水溶性 K 和 Na 所占比例分别从 71.7% 升高到 82.2% 和从 30.5% 升高到 76.7%。水溶性 Ca 和 Mg 所占比例从 300 °C 到 500 °C 表现为增加，分别从 9.45% 升高到 11.3% 和从 7.03% 升高到 7.36%，500 °C 时所占比例最大；从 500 °C 到

700 °C 时表现为降低，700 °C 时所占比例降至最低，分别为 9.39% 和 3.17%。随热解温度升高，交换性 K 和 Ca 所占比例分别从 17.9% 降低到 9.78% 和从 48.3% 降低到 37.8%。交换性 Mg 所占比例从 300 °C 到 500 °C 时表现为增加，从 28.0% 增加到 31.2%，500 °C 时所占比例最大；从 500 °C 到 700 °C 时表现为降低，700 °C 时所占比例降至最低，为 19.8%。

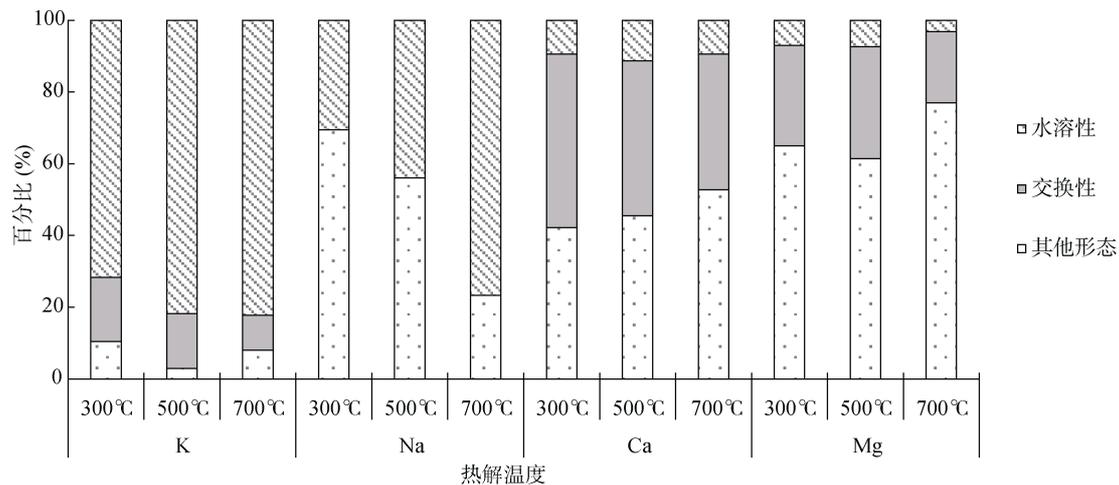


图 1 不同形态盐基离子占某一盐基离子总量比例

Fig. 1 Percentages of base cations in different forms to the corresponding total base cation

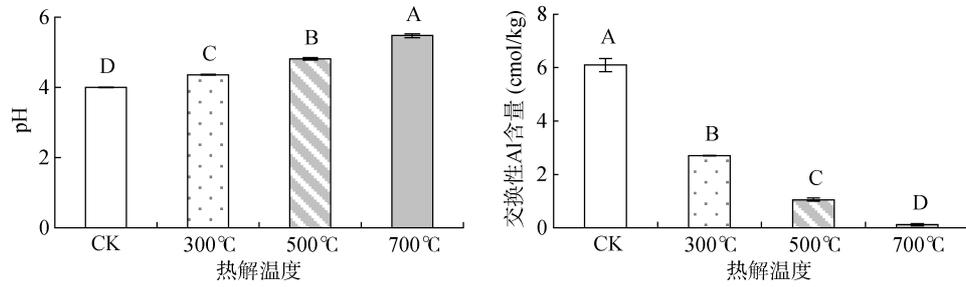
3 个热解温度下，水溶性 K、Na、Ca、Mg 分别占总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg 的比例范围为 71.7%~82.2%、30.5%~76.7%、9.39%~11.3%、3.17%~7.36%，平均 78.6% 的 K、50.4% 的 Na、10.0% 的 Ca 和 5.85% 的 Mg 以水溶态存在；交换性 K、Ca、Mg 所占比例范围为 9.78%~17.9%、37.8%~48.3%、19.8%~31.2%，平均 14.3% 的 K、43.1% 的 Ca 和 26.4% 的 Mg 以交换态存在；以其他形态存在的 K、Ca、Mg 所占比例范围为 2.89%~10.4%、42.2%~52.8%、65.0%~77.0%，平均 7.10% 的 K、46.8% 的 Ca 和 67.8% 的 Mg 以其他形态存在。以水溶态和交换态存在的盐基离子是最容易被植物吸收利用的离子形态，二者之和能反映玉米秸秆炭中有效态盐基离子的占比情况。4 种盐基离子中，K、Ca 和 Mg 为植物生长所需营养元素，其中 K 为大量营养元素，Ca 和 Mg 为中量营养元素。3 个热解温度下，水溶性和交换性 K、Ca、Mg 之和和所占比例范围为 89.6%~97.1%、47.2%~57.8%、23.0%~38.6%，平均 92.9% 的 K、53.2% 的 Ca 和 32.2% 的 Mg 为植物有效态。

2.3 K、Na、Ca、Mg 与玉米秸秆炭改良土壤酸度的关系

与对照相比，300、500 和 700 °C 下玉米秸秆炭

分别将酸性土壤的 pH 极显著提高了 0.363、0.816 和 1.48 个 pH 单位，提高程度随热解温度升高极显著增加；分别将酸性土壤的交换性 Al^{3+} 含量极显著降低了 55.6%、82.7% 和 98.0%，降低幅度随热解温度升高极显著增加(图 2)。

为考察各形态盐基离子在玉米秸秆炭提高酸性土壤 pH 和降低交换性 Al^{3+} 中的作用，采用逐步回归分析法将 300、500 和 700 °C 下玉米秸秆炭的总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg、水溶性 K、水溶性 Na、水溶性 Ca、水溶性 Mg、交换性 K、交换性 Ca、交换性 Mg、水溶性 K + 交换性 K、水溶性 Ca + 交换性 Ca、水溶性 Mg + 交换性 Mg、总 K + 总 Na + 总 Ca + 总 Mg、水溶性 K + 水溶性 Na + 水溶性 Ca + 水溶性 Mg、交换性 K + 交换性 Ca + 交换性 Mg、水溶性 K + 水溶性 Na + 水溶性 Ca + 水溶性 Mg + 交换性 K + 交换性 Ca + 交换性 Mg 含量分别与改良后土壤 pH、交换性 Al^{3+} 含量进行逐步回归分析。结果显示，总 K + 总 Na + 总 Ca + 总 Mg 含量与土壤 pH 之间呈极显著线性正相关，多元线性回归方程为： $y = 0.010x + 3.451$ (校正判定系数 $R^2 = 0.988$, $P = 0.000$)，其中， y 为土壤 pH， x 为总 K + 总 Na + 总 Ca + 总 Mg 含量 (标准化回归系数 $Beta = 0.995$, $P = 0.000$)。4



(图柱上方大写字母不同表示处理间差异达到 $P < 0.01$ 显著水平)

图 2 不同生物质炭处理下土壤 pH 和交换性 Al

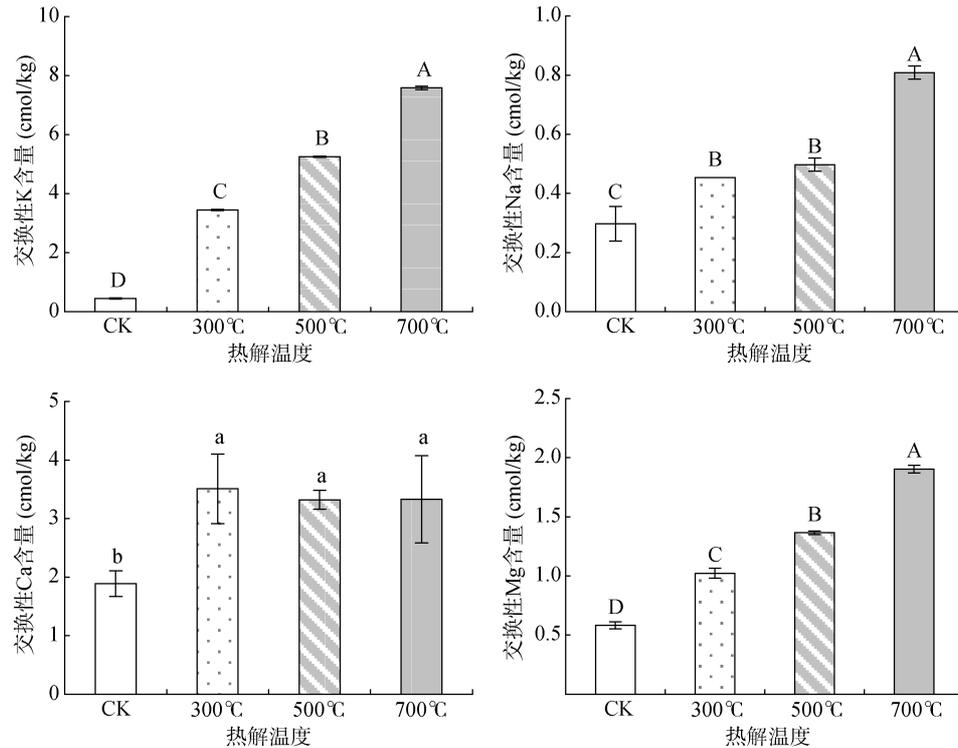
Fig. 2 Soil pH and exchangeable Al contents under different biochar treatments

种盐基离子总量能解释 98.8% 玉米秸秆炭提高土壤 pH 的原因, 在玉米秸秆炭提高土壤 pH 中的作用为 99.5%。

2.4 K、Na、Ca、Mg 提高酸性土壤交换性盐基的作用

与对照相比, 300、500 和 700 °C 下玉米秸秆炭分别将酸性土壤的交换性 K 含量极显著提高了 338%、1 069% 和 1 589%, 提高程度随热解温度升高极显著增加; 分别将交换性 Na 含量极显著提高了 52.2%、

67.2% 和 172%, 提高程度随热解温度升高极显著增加, 其中 300 和 500 °C 之间差异不显著; 分别将交换性 Ca 含量显著提高了 85.8%、75.9% 和 76.2%, 其中 300、500 和 700 °C 之间差异不显著; 分别将交换性 Mg 含量极显著提高了 75.6%、134% 和 227%, 提高程度随热解温度升高极显著增加(图 3)。分别将土壤交换性盐基总量显著提高了 162%、224% 和 323%, 提高程度随热解温度升高显著增加($P < 0.05$)。



(图柱上方小写字母不同表示处理间差异达到 $P < 0.05$ 显著水平, 大写字母不同表示处理间差异达到 $P < 0.01$ 显著水平)

图 3 不同生物质炭处理下土壤交换性盐基离子含量

Fig. 3 Contents of soil exchangeable base cations under different biochar treatments

将 300、500 和 700 °C 下玉米秸秆炭的总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg、水溶性 K、水溶性 Na、水溶性 Ca、水溶性 Mg、交换性 K、交换性 Ca、交换性 Mg、水溶性 K + 交换性 K、水溶性 Ca + 交换性 Ca、水

溶性 Mg + 交换性 Mg、总 K + 总 Na + 总 Ca + 总 Mg、水溶性 K + 水溶性 Na + 水溶性 Ca + 水溶性 Mg、交换性 K + 交换性 Ca + 交换性 Mg、水溶性 K + 水溶性 Na + 水溶性 Ca + 水溶性 Mg + 交换性 K

+ 交换性 Ca + 交换性 Mg 含量分别与改良后土壤交换性 K、交换性 Na、交换性 Ca、交换性 Mg、交换性盐基总量进行逐步回归分析。结果显示,总 K 含量与土壤交换性 K 含量呈极显著线性正相关,多元线性回归方程为: $y = 0.052x - 0.076 (R^2 = 0.998, P = 0.000)$, 其中, y 为土壤交换性 K 含量, x 为总 K 含量 ($\text{Beta} = 0.999, P = 0.000$)。总 K 含量能解释 99.8% 土壤交换性 K 含量升高的原因,在提高土壤交换性 K 含量中的作用为 99.9%。总 Na 含量与土壤交换性 Na 含量呈极显著线性正相关,多元线性回归方程为: $y = 0.176x + 0.142 (R^2 = 0.976, P = 0.000)$, 其中, y 为土壤交换性 Na 含量, x 为总 Na 含量 ($\text{Beta} = 0.989, P = 0.000$)。总 Na 含量能解释 97.6% 土壤交换性 Na 含量升高的原因,在提高土壤交换性 Na 含量中的作用为 98.9%。交换性 Ca 含量与土壤交换性 Mg 含量呈极显著线性正相关,多元线性回归方程为: $y = 0.139x - 0.015 (R^2 = 0.985, P = 0.000)$, 其中, y 为土壤交换性 Mg 含量, x 为交换性 Ca 含量 ($\text{Beta} = 0.993, P = 0.000$)。交换性 Ca 含量能解释 98.5% 土壤交换性 Mg 含量升高的原因,在提高土壤交换性 Mg 含量中的作用为 99.3%。交换性 Ca 含量与土壤交换性盐基总量呈极显著线性正相关,多元线性回归方程为: $y = 0.820x + 2.294 (R^2 = 0.861, P = 0.000)$, 其中, y 为土壤交换性盐基总量, x 为交换性 Ca 含量 ($\text{Beta} = 0.937, P = 0.000$)。交换性 Ca 含量能解释 86.1% 土壤交换性盐基总量升高的原因,其在提高土壤交换性盐基总量中的作用为 93.7%。

3 讨论

3.1 热解温度对 K、Na、Ca、Mg 含量和存在形态的影响

玉米秸秆炭中 K、Na、Ca、Mg 总量、水溶态和交换态含量均随热解温度升高呈显著增加趋势,这主要是因为热解原料相同的情况下,生物质炭中元素含量和存在形态主要受热解温度影响^[28-29]。随热解温度升高,原料中的元素会在生物质炭中发生富集^[22],从而增加了各形态盐基离子含量。玉米秸秆炭中 78.6% 的 K 以水溶态存在,主要是因为生物质炭中的 K 主要以易溶性的 KCl 形态存在,容易被水淋洗^[30-31]。Na 在生物质炭中的存在形态与 K 相似,主要以易溶性的 NaCl 形态存在^[30-31]。玉米秸秆炭中只有 10.0% 的 Ca 和 5.85% 的 Mg 以水溶态存在,主要是因为 Ca 和 Mg 在生物质炭中主要以 CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 等难溶性化合物形态存在,不容易被水

淋洗^[13]。水溶性 K 和 Na 所占比例随热解温度升高而增加,主要是因为生物质炭中 K 和 Na 主要以离子态存在,随热解温度增加生物质炭灰分增加,K 和 Na 发生富集而提高了含量^[13, 22]。水溶性 Ca 和 Mg 所占比例随热解温度升高先增加后下降,主要是由于当热解温度高于 500 °C 时,生物质炭中的 Ca 和 Mg 化合物向晶体态转变并且溶解性下降^[13, 22]。交换性 K、Ca、Mg 所占比例随热解温度升高而下降,主要是由于它们主要以静电作用吸附在生物质炭表面的羧基官能团上,随热解温度升高羧基官能团呈下降趋势,导致交换性 K、Ca、Mg 所占比例下降^[13]。此外,随热解温度升高形成的 Ca 和 Mg 难溶性化合物的增加是导致水溶性和交换性 Ca、Mg 所占比例下降的另一个原因。

3.2 K、Na、Ca、Mg 与玉米秸秆炭改良土壤酸度的关系

以往的研究表明,生物质炭中碱性物质的主要存在形态为碳酸盐和有机阴离子^[13],当将生物质炭施入酸性土壤时,这些碱性物质可与土壤溶液中的活性酸 H^+ 、 Al^{3+} 和 CO_2 等发生反应生成碳酸氢盐,碳酸氢盐会进一步与酸反应释放出 CO_2 ,反应过程中释放出的 Ca、Mg、K、Na 等盐基阳离子与土壤交换性 H^+ 和交换性 Al^{3+} 发生交换反应,降低它们的含量,提高土壤 pH^[2, 34]。本研究结果表明,玉米秸秆炭所含 4 种盐基离子总量与土壤 pH 之间呈极显著线性正相关性,能解释 98.8% 玉米秸秆炭提高土壤 pH 的原因,在玉米秸秆炭提高土壤 pH 中的作用为 99.5%。说明,盐基离子总量可以作为衡量玉米秸秆炭提高酸性土壤 pH 能力的间接指标,盐基离子总量越高,玉米秸秆炭提高酸性土壤 pH 的能力越强,这和生物质炭的盐基离子浓度与其所含的碱性呈强的正相关性^[35]的研究结果相一致。需要指出的是,决定生物质炭改良酸性土壤能力的是其所含的碱性物质的量的大小^[10-13]。K、Na、Ca、Mg 不能起到直接中和土壤酸度和提高土壤 pH 的作用。

3.3 K、Na、Ca、Mg 提高酸性土壤交换性盐基的作用机制

经生物质炭改良后的酸性土壤中的盐基离子主要来源于生物质炭带入的盐基离子,生物质炭自身盐基离子含量的高低往往决定改良后酸性土壤中的盐基离子含量^[13, 36]。本研究同样表明了 3 个温度下的玉米秸秆炭均极显著或显著提高了酸性土壤交换性 K、Na、Ca、Mg 含量和交换性盐基总量。本研究表明,玉米秸秆炭的总 K 含量与土壤交换性 K 含量呈

极显著线性正相关,能解释 99.8% 土壤交换性 K 含量升高的原因,在提高土壤交换性 K 含量中的作用为 99.9%;玉米秸秆炭的总 Na 含量与土壤交换性 Na 含量呈极显著线性正相关,能解释 97.6% 土壤交换性 Na 含量升高的原因,在提高土壤交换性 Na 含量中的作用为 98.9%。在玉米秸秆炭中,K 和 Na 主要以 KCl 和 NaCl 等易溶盐化合物存在,极易被醋酸铵溶解,改良后土壤的交换性 K 和 Na 很大部分是溶解于醋酸铵溶液中的 K 和 Na 离子,玉米秸秆炭中 K 和 Na 的含量决定了改良后土壤中交换性 K 和 Na 的量。因此,土壤交换性 K 和 Na 含量主要取决于玉米秸秆炭中总 K 和总 Na 含量。玉米秸秆炭的交换性 Ca 含量与土壤交换性 Mg 含量呈极显著线性正相关,能解释 98.5% 土壤交换性 Mg 含量升高的原因,在提高土壤交换性 Mg 含量中的作用为 99.3%;玉米秸秆炭的交换性 Ca 含量与土壤交换性盐基总量呈极显著线性正相关,能解释 86.1% 土壤交换性盐基总量升高的原因,在提高土壤交换性盐基总量中的作用为 93.7%。玉米秸秆炭的交换性 Ca 取代土壤表面吸附的 Al^{3+} 后,随着土壤交换性 Al^{3+} 的降低和 pH 的升高,土壤表面的负电荷大量增加,为 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 等阳离子创造了更多的吸附点位,从而增加了阳离子在土壤表面的吸附量,提高了土壤的交换性盐基总量,这是玉米秸秆炭的交换性 Ca 含量能极显著提高土壤交换性 Mg 和交换性盐基总量的主要原因。

4 结论

由于热解过程对元素的富集作用,玉米秸秆炭中总 K、总 Na、总 Ca、总 Mg 含量均随热解温度升高显著增加。玉米秸秆炭中 K 和 Na 主要以离子态存在,随热解温度增加 K 和 Na 发生富集,水溶态离子含量显著增加。由于随温度增加玉米秸秆炭中 Ca、Mg 化合物向晶体态的转变,造成约 50% 的 Ca 和 70% 的 Mg 以其他形态(主要为难溶态)存在。K、Na、Ca、Mg 可以作为间接指标衡量玉米秸秆炭提高酸性土壤 pH 的能力。玉米秸秆炭总 K 和总 Na 含量是提高土壤交换性 K 和 Na 含量的决定因素。玉米秸秆炭交换性 Ca 含量在提高土壤交换性 Mg 和交换性盐基总量中起决定作用。

参考文献:

[1] Kochian L V, Piñeros M A, Liu J P, et al. Plant adaptation to acid soils: The molecular basis for crop aluminum resistance[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2015, 66: 571–598

[2] Dai Z M, Zhang X J, Tang C, et al. Potential role of biochars in decreasing soil acidification—A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 581/582: 601–611

[3] Vogt R D, Seip H M, Larssen T, et al. Potential acidifying capacity of deposition-experiences from regions with high NH_4^+ and dry deposition in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 394–404

[4] Zhao Y, Duan L, Xing J, et al. Soil acidification in China: Is controlling SO_2 emissions enough?[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(21): 8021–8026

[5] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008–1010

[6] 徐仁扣. 秸秆生物质炭对红壤酸度的改良作用: 回顾与展望[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(4): 303–309

[7] 周碧青, 邱龙霞, 张黎明, 等. 基于灰色关联-结构方程模型的土壤酸化驱动因子研究[J]. *土壤学报*, 2018, 55(5): 1233–1242

[8] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 238–244

[9] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭对酸性土壤改良作用的研究进展[J]. *土壤*, 2012, 44(4): 541–547

[10] Yuan J H, Xu R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27(1): 110–115

[11] Yuan J H, Xu R K, Qian W, et al. Comparison of the ameliorating effects on an acidic Ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(5): 741–750

[12] Yuan J H, Xu R K, Wang N, et al. Amendment of acid soils with crop residues and biochars[J]. *Pedosphere*, 2011, 21(3): 302–308

[13] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488–3497

[14] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(5): 472–476

[15] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779–785

[16] 索龙, 潘凤娥, 胡俊鹏, 等. 秸秆及生物质炭对砖红壤酸度及交换性能的影响[J]. *土壤*, 2015, 47(6): 1157–1162

[17] 李九玉, 赵安珍, 袁金华, 等. 农业废弃物制备的生物质炭对红壤酸度和油菜产量的影响[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 334–339

[18] Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2007, 45(8): 629–634

[19] Novak J M, Lima I, Xing B S, et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. *Annals of Environmental Science*, 2009, 3: 195–206

- [20] Shi R Y, Li J Y, Jiang J, et al. Incorporation of corn straw biochar inhibited the re-acidification of four acidic soils derived from different parent materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(10): 9662–9672
- [21] Bruun S, Harmer S, Bekiaris G, et al. The effect of different pyrolysis temperatures on the speciation and availability in soil of P in biochar produced from the solid fraction of manure[J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 377–386
- [22] Xu X Y, Zhao Y H, Sima J K, et al. Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 887–899
- [23] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic Ultisol by crop residue-derived biochars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(37): 8111–8119
- [24] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17): 4649–4655
- [25] Slattery W J, Ridley A M, Windsor S M. Ash alkalinity of animal and plant products[J]. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 1991, 31(3): 321–324
- [26] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, et al. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use[J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, 51(6): 2061–2069
- [27] Pansu M, Gautheyrou J. *Handbook of soil analysis—mineralogical, organic and inorganic methods*[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006
- [28] Zhao L, Cao X D, Masek O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 256/257: 1–9
- [29] Zhao L, Cao X D, Zheng W, et al. Endogenous minerals have influences on surface electrochemistry and ion exchange properties of biochar[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 133–139
- [30] Limwikran T, Kheoruenromne I, Suddhiprakarn A, et al. Dissolution of K, Ca, and P from biochar grains in tropical soils[J]. *Geoderma*, 2018, 312(15): 139–150
- [31] Li M, Lou Z J, Wang Y, et al. Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu(II) sorption by biochar[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 778–785
- [32] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5222–5228
- [33] Kong Z Y, Liaw S B, Gao X P, et al. Leaching characteristics of inherent inorganic nutrients in biochars from the slow and fast pyrolysis of mallee biomass[J]. *Fuel*, 2014, 128(128): 433–441
- [34] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of paper mill-waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1/2): 235–246
- [35] Fidel R B, Laird D A, Thompson M L, et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 367–373
- [36] Yuan J H, Xu R K. Effects of biochars generated from crop residues on chemical properties of acid soils from tropical and subtropical China[J]. *Soil Research*, 2012, 50(7): 570–578

Forms of Base Cations in Biochars and Their Roles in Acid Soil Amelioration

YUAN Jinhua^{1,2}, XU Renkou³, E Shengzhe^{1,2}, CHE Zongxian^{1,2}

(1 *Institute of Soil, Fertilizer and Water-saving Agriculture, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070, China*; 2 *Gansu Scientific Observing and Experimental Station of Agro-Environment and Arable Land Conservation, Ministry of Agriculture, Lanzhou 730070, China*; 3 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract: Corn straw biochars were prepared under 300, 500 and 700 °C respectively by using oxygen-limited pyrolysis method. The effects of pyrolysis temperature on the contents of water soluble, exchangeable and total base cations in corn straw biochars were studied. The amelioration effects of corn straw biochars on an acid soil and the relationships between different forms of base cations and soil acidity amelioration were studied using an indoor incubation experiment for one-year time. The results showed that pyrolysis temperature had significant effects on the contents of different forms of base cations in corn straw biochars. The contents of total K, Na, Ca and Mg, water soluble K, Na and Ca, exchangeable Ca and Mg increased with increasing pyrolysis temperature. Water soluble Mg and exchangeable K first increased and then decreased with increasing pyrolysis temperature. The main forms of K and Na in corn straw biochars were water soluble forms, about 40% Ca and 30% Mg existing in exchangeable forms, about 50% Ca and 70% Mg existing in other forms (mainly in insoluble forms). Corn straw biochar can increase acid soil pH and decrease soil exchangeable Al³⁺ significantly. The extent of increasing or decreasing increased significantly with increasing pyrolysis temperature. The sum content of total K+ total Na+ total Ca+ total Mg can be an indirect indicator for corn straw biochar's capacity of raising acidic soil pH. The contents of soil exchangeable K, Na, Ca, Mg and total base cations were increased significantly by the addition of corn straw biochar. The total content of K or Na in corn straw biochar dominates the increase of soil exchangeable K or Na content. The content of exchangeable Ca in corn straw biochar dominated the increase of soil Mg and total base cations.

Key words: Corn straw biochar; Pyrolysis temperature; Forms of base cations; Soil amelioration