

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.04.007

陶澍, 马东豪, 张丛志, 等. 石灰性土壤团聚体中钙形态特征及其与有机碳含量的关系. 土壤, 2021, 53(4): 715–722.

石灰性土壤团聚体中钙形态特征及其与有机碳含量的关系^①

陶澍^{1,2}, 马东豪¹, 张丛志¹, 陈林¹, 张佳宝^{1*}

(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 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文选取 5 种碳酸钙含量(4.29、17.45、98.66、131.85、143.82 g/kg)差异显著的北方碱性旱地农田土壤(黑土、淡黑钙土、潮土、灰钙土和黄绵土)为研究对象, 分析土壤及其各粒级团聚体中有机碳、碳酸钙和不同形态钙含量的分布特征及相关性, 探讨碳酸钙对碱性旱地土壤有机碳的影响。结果表明: 全土有机碳含量与碳酸钙含量之间无显著相关关系, 但在 0.002 ~ 0.053、<0.002 mm 团聚体中二者含量显著负相关(R^2 分别为 0.67、0.83), 碳酸钙含量过高影响微团聚体有机碳积累。土壤钙形态中酸溶态和可氧化态是影响微团聚体有机碳积累的主要钙形态, 全土中占全钙含量都在 64.09% 以上, 团聚体中其含量随粒径减小而增加。钙离子是有机无机复合体的重要胶结物, 但钙离子过多则可能会抢占土壤颗粒上有机碳结合点位, 与黏粒和粉粒结合形成微团聚结构, 影响有机碳积累。

关键词: 碱性土壤; 有机碳积累; 碳酸钙; 土壤团聚体; 地力提升

中图分类号: S152.41 文献标志码: A

Distribution Characteristics of Calcium Forms and Their Relations with Organic Carbon Content in Calcareous Soil Aggregates

TAO Lu^{1,2}, MA Donghao¹, ZHANG Congzhi¹, CHEN Lin¹, ZHANG Jiabao^{1*}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this study, five farmland soils (black soil, light chernozem soil, fluvo-aquic soil, sierozem soil and Huangmian soil) with obvious different CaCO_3 contents were selected to analyze the distributions and correlations among soil organic carbon (SOC), calcium carbonate (CaCO_3) and calcium components within bulk soil and aggregate fractions, and evaluate the effect of CaCO_3 on organic carbon accumulation in alkaline dryland soil. The results showed that no significant correlation existed between SOC and CaCO_3 contents in bulk soil, but they were significantly negatively correlated in 0.002–0.053 mm and <0.002 mm aggregates (R^2 were 0.67 and 0.83, respectively). Excessive CaCO_3 affected the accumulation of organic carbon in micro-aggregates. The extractable and oxidizable calcium were the main calcium forms affecting the accumulation of organic carbon in microaggregates which accounted for 64.09% more of the total calcium content in soil, and their contents were increased with the decrease of aggregate size. Ca^{2+} is an important cement of organic-inorganic complexes, but excessive Ca^{2+} can seize organic carbon binding sites on soil particles and combine with clay and silt particles to form a micro-aggregate structure, which hinders the formation of organic-inorganic complexes and the accumulation of organic carbon in micro-aggregates.

Key words: Alkaline soil; Organic carbon accumulation; CaCO_3 ; Soil aggregates; Soil fertility improvement

耕地不仅是粮食生产和安全的根基, 更是农业可持续发展的核心^[1]。北方旱地农业区土地面积占全国的 56%, 但整体质量偏低, 且中低产田比例大, 障碍因素多^[2]。培肥农田地力, 改善土壤结构, 提

高耕地质量, 是我国农业生产建设上亟待解决的问题。土壤有机质是旱地农田地力提升的核心要素, 添加外源有机物质是提升土壤有机质的一种常用方法, 但一些长期施肥试验结果表明^[3-5], 相较于于

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0300802)、国家自然科学基金项目(41671228)和国家小麦产业技术体系项目(CARS-03)资助。

* 通讯作者(jbzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 陶澍(1995—), 女, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要从事土壤地力提升研究。E-mail: ltao@issas.ac.cn

中性和酸性土壤,添加相同外源有机物质对北方碱性钙质土壤有机质的提升效果相对较差,其原因和机制尚有待研究。

土壤团聚体是土壤结构的基本单元,土壤有机质的稳定是通过不同团聚体来实现的。在团聚体的形成过程中,不同胶结剂共同发挥作用。在有机质含量较高、黏粒和氧化铁铝含量较低的土壤中,有机质的胶结作用占主导地位;而在有机质含量不高、黏粒和氧化铁铝较高的土壤中,团聚体的形成主要靠黏粒及铁铝氧化物的胶结作用^[6-7];在黏粒和有机质含量低的钙质土壤中,碳酸钙是重要的胶结物质之一^[8]。

我国北方地区土壤富含碳酸盐,碳酸钙是重要的胶结物质,碳酸钙可直接胶结土壤颗粒。郭玉文等^[9]采用团粒分析试验和扫描电子显微镜研究黄土团粒组成及其与碳酸钙的关系,指出黄土团粒的主要胶结物质是碳酸钙,且认为少数大颗粒碳酸钙以镶嵌型分布于矿物颗粒之间起着骨架作用,多数小颗粒碳酸钙以附着型分布在矿物表面,在团聚体中形成保存并在团聚体与碎屑颗粒之间的连接方面发挥不可逆的胶结作用。刘东生^[10]发现,在干旱或半干旱的气候条件下,风积黄土在弱碱性环境中经雨水或霜等作用生成碳酸钙,将土壤中的黏土颗粒等胶结在一起形成微团粒。

目前针对碳酸钙或钙离子影响碱性土壤有机质积累方面的研究大多围绕南方石灰性土壤开展。如喀斯特地区,该地区石灰性土壤一般从碳酸盐岩母质发育而来,土壤质地黏重,pH 近于中性或呈微碱性,且土壤有机质含量相比同地区地带性土壤较高,土壤中钙离子丰富,有机质与钙离子结合形成稳定的有机无机复合体才得以保存。在这种环境条件下,高含量的碳酸盐可以减少有机碳矿化,增加土壤有机碳含量。此外,土壤碳酸钙含量的增加会对土壤有机碳形成一定的物理保护作用,减少微生物对有机碳的分解^[11]。

北方钙质碱性土壤与南方石灰性土壤的情况完全不同,北方钙质碱性土壤普遍碳酸钙含量高,有机质含量低,且研究表明,在北方钙质碱性土壤中,碳酸钙含量增加,土壤可溶性有机碳含量及其抗氧化能力反而降低^[12],钙离子胶结引起的土壤颗粒团聚可能会影响有机质积累或地力提升,但系统分析碱性钙质土壤碳酸钙和不同形态钙对土壤有机碳影响特征及机制的研究相对较少,针对碱性钙质土壤有机质累积及其稳定机制的研究大多是基于全土水平进行的,尚不足以解释上述碳酸钙在不同土壤中对有机碳作用相矛盾的原因。且不同类型土壤中钙的含量及形态各不相同,对土壤或有机颗粒起胶结作用的钙离子的数量不仅取决于土壤中钙的总量,还依赖其存在的化学形态。因此,研究碱性钙质土壤中钙的分布和存在形态,及其与有机碳之间的相关关系,对于了解碱性钙质土壤有机质特征、更新和积累规律,破解高钙碱性土壤有机质提升难题具有重要意义。本文选择 5 种典型农田旱地土壤(黑土、淡黑钙土、潮土、灰钙土和黄绵土),研究不同土壤各粒级团聚体中有机碳和碳酸钙的分布特征及其相关性,以揭示碳酸钙对碱性钙质土壤有机碳的影响,以为碱性钙质土壤改良和地力提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本研究选取北方 5 种碳酸钙梯度的代表性旱地农田土壤为供试土壤,包括河南省新乡市封丘县潘店镇潘店村(35° 00' N, 114° 24' E)的潮土,吉林省通榆县新兴乡(35° 23' N, 118° 42' E)的淡黑钙土,陕西省延安市宝塔区康坪村(36° 44' N, 109° 35' E)的黄绵土,甘肃省武威市凉州区黄羊镇(37° 68' N, 102° 85' E)的灰钙土,以及黑龙江省哈尔滨市道外区团结镇民主乡新立村(45° 49' N, 126° 50' E)的黑土。5 种土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physiochemical properties of tested soils

采样地点	年均气温(°C)	年均降水(mm)	土类	pH	机械组成(%, V/V)		
					2~0.02 mm 砂粒	0.02~0.002 mm 粉粒	<0.002 mm 黏粒
黑龙江	3.5	530	黑土	6.99	38.38	24.69	36.93
吉林	5.1	408	淡黑钙土	8.80	88.26	2.80	8.95
河南	13.9	615	潮土	8.64	58.57	19.43	22.00
甘肃	7.7	158	灰钙土	8.68	40.04	33.85	26.11
陕西	7.0	550	黄绵土	8.43	57.62	25.18	17.20

1.2 土壤样品采集和团聚体分级

在所选农田样地中,随机选择3个代表性样点采集原状土样,装入硬质塑料盒运回实验室。沿土样自然断裂面掰成10 mm左右小块,挑出植物残根和砾石等,自然条件下风干备用。

土壤团聚体分级:首先采用干筛法将土壤团聚体分为>2、0.25~2、0.053~0.25、<0.053 mm四级,然后再按各粒级干筛土壤质量比例称100 g土样进行湿筛。水稳定性团聚体分级采用湿筛+离心的方法分离出>0.25、0.053~0.25、0.002~0.053、<0.002 mm团聚体颗粒^[13-15]。

1.3 测定项目与方法

土壤颗粒组成采用激光粒度仪LS13320测定;土壤pH采用电位法测定;全土和各级团聚体中有机碳含量采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法测定;碳酸钙含量采用气量法测定^[16]。土壤钙形态组成采用改进的BCR连续提取法^[17]进行提取,即将钙的提取形态划分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态,用美国珀金埃尔默仪器有限公司产的Optima 8000全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行测定。

1.4 数据处理与分析

各级团聚体中有机碳和碳酸钙对全土有机碳和碳酸钙的贡献率采用下式进行计算:

团聚体中有机碳贡献率(%)=

$$\frac{\text{该级团聚体中有机碳含量} \times \text{该级团聚体的含量}(\%)}{\text{土壤中总有机碳含量}} \times 100\% \quad (1)$$

团聚体中碳酸钙贡献率(%)=

$$\frac{\text{该级团聚体中碳酸钙含量} \times \text{该级团聚体的含量}(\%)}{\text{土壤中总碳酸钙含量}} \times 100\% \quad (2)$$

数据及图形处理采用Excel 2016和Origin 2019,数据统计依托SPSS 19.0软件进行单因素方差分析和相关性分析,采用最小显著差异(LSD)法进行多重比较检验处理间的差异。

2 结果

2.1 土壤有机碳分布规律

供试5种土壤全土有机碳含量差异显著(表2),黑土有机碳含量最高,其次是灰钙土,其他3种土壤有机碳含量均不到10 g/kg。分析各粒级团聚体中有机碳对全土有机碳的贡献率发现,在黑土和淡黑钙土中,有机碳主要分布在大团聚体(>0.25 mm)和较大的微团聚体(0.053~0.25 mm)中,贡献率分别在30.66%~45.70%、38.68%~42.11%;而在潮土、灰钙土和黄绵土中有机碳主要分布在微团聚体(0.053~0.25 mm、0.002~0.053 mm)中,贡献率分别在30.47%~54.97%、20.20%~44.17%;<0.002 mm团聚体中有机碳对全土有机碳贡献率小,但相对含量较高。

2.2 土壤钙分布规律

由表3可知,碳酸钙是供试土壤中钙的最主要来源。除哈尔滨黑土碳酸钙含量较少外,其余4种碱性钙质土壤中碳酸钙形态钙含量分别占土壤全钙含量的78.91%、99.86%、94.79%和89.72%。土壤BCR连续提取法测定的各形态钙总量与全钙测定结果基本相当(二者比值为90.17%~117.61%)。在不同土壤中,酸溶态钙含量最高,其次是残渣态钙,可还原态钙和可氧化态钙,但在碱性条件下残渣态和可还原态钙活性较低,因此本文将可能对胶结起主要作用的酸溶态和可氧化态钙作为活性钙进行分析。由表3可知,除哈尔滨黑土(中性土壤)外,其余4种碱性土壤中活性钙含量都较高,占全钙含量的64.09%以上。

由表4可知,5种供试土壤的碳酸钙含量差异显著。不同土壤同一粒级团聚体中碳酸钙含量与原土含量变化基本表现相同规律,而在同一土壤不同粒级团聚体中,碳酸钙含量基本随团聚体粒径减小而增加,<0.002 mm团聚体内碳酸钙含量最高(图1)。分析各粒级团聚体对全土碳酸钙贡献率(表4),哈尔滨黑土碳酸钙含量低,大团聚体(>0.25 mm)对于全土碳酸钙贡献率最高,为41.93%,而在另外4种碳酸钙含量

表2 土壤各级团聚体对全土有机碳的献率(%)

Table 2 Contribution rates of different aggregate sizes to total soil organic carbon

土类	全土有机碳含量(g/kg)	各粒级团聚体的有机碳贡献率(%)			
		>0.25 mm	0.053~0.25 mm	0.002~0.053 mm	<0.002 mm
黑土	15.99 a	45.70 a	38.68 b	13.00 c	2.61 d
淡黑钙土	4.29 d	30.66 b	42.11 a	17.52 c	9.72 c
潮土	6.57 c	20.17 b	54.97 a	20.20 b	4.66 c
灰钙土	11.17 b	17.96 c	30.47 b	44.17 a	7.39 d
黄绵土	3.36 d	19.82 c	47.28 a	25.91 b	6.99 d

注:表中同列不同小写字母表示不同土壤间差异显著($P<0.05$);下同。

表 3 不同土壤中钙形态分布(g/kg)

Table 3 Distributions of calcium species in different soils

土类	酸溶态钙	可还原态钙	可氧化态钙	残渣态钙	全钙	碳酸钙形态钙
黑土	2.75 ± 0.04 e	1.80 ± 0.01 c	0.21 ± 0.02 c	3.23 ± 0.09 c	8.38 ± 0.09 d	1.72 ± 0.00 d
淡黑钙土	5.57 ± 0.52 d	0.48 ± 0.08 d	0.10 ± 0.01 d	3.09 ± 0.14 c	8.85 ± 0.73 d	6.98 ± 0.21 c
潮土	26.09 ± 0.54 c	2.56 ± 0.08 b	0.27 ± 0.01 b	5.88 ± 0.14 a	38.00 ± 0.36 c	37.94 ± 1.86 b
灰钙土	43.32 ± 0.97 b	3.36 ± 0.10 a	0.27 ± 0.01 b	5.79 ± 0.12 a	54.27 ± 0.30 b	51.44 ± 1.69 a
黄绵土	46.03 ± 1.49 a	2.45 ± 0.17 b	0.41 ± 0.03 a	5.30 ± 0.24 b	59.69 ± 1.76 a	53.55 ± 1.24 a

注：表中数据为平均值 ± 标准差(n=3)。

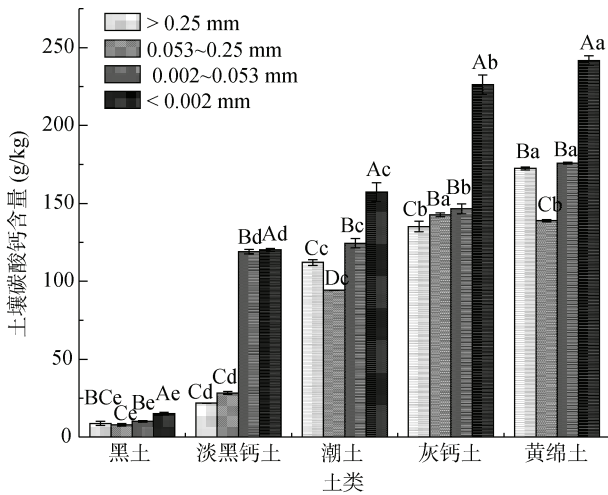
较高的土壤中,碳酸钙主要分布在较大的微团聚体中(0.053 ~ 0.25 mm、0.002 ~ 0.053 mm), 贡献率分别在 25.57% ~ 71.58%、15.12% ~ 57.67%; <0.002 mm 粒

径团聚体中碳酸钙对于全土碳酸钙贡献率虽小于其他粒级团聚体,但相对含量却远高于全土及其他粒级团聚体。

表 4 土壤各级别团聚体对土壤碳酸钙含量贡献率

Table 4 Contribution rates of different aggregate sizes to total CaCO₃

土类	全土碳酸钙含量(g/kg)	各粒级团聚体的碳酸钙贡献率(%)			
		>0.25 mm	0.053 ~ 0.25 mm	0.002 ~ 0.053 mm	<0.002 mm
黑土	4.29 e	41.93 a	40.21 a	14.56 b	3.30 c
淡黑钙土	17.45 d	12.67 c	60.41 a	18.85 b	8.06 d
潮土	98.66 c	9.85 c	71.58 a	15.12 b	3.45 d
灰钙土	131.85 b	6.82 d	25.57 b	57.67 a	9.94 c
黄绵土	143.82 a	5.88 c	54.98 a	33.98 b	5.16 c



(图中小写字母不同表示不同土壤同一粒级团聚体差异显著(P<0.05), 大写字母不同表示同一土壤不同粒级团聚体间差异显著(P<0.05); 下同)

图 1 不同土壤各级水稳性团聚体碳酸钙含量

Fig. 1 CaCO₃ contents in different soil water-stable aggregates

在土壤各形态钙中,活性钙即酸溶态钙和可氧化态钙含量的变化基本一致(图 2), 在不同土壤之间, 其含量随碳酸钙含量的增加而增加; 在团聚体内部, 尤其是在<0.25 mm 的微团聚体内, 粒径越小, 酸溶态钙和可氧化态钙含量越高, <0.002 mm 粒级团聚体内酸溶态钙和可氧化态钙含量最高。

不同土壤各级水稳性团聚体内碳酸钙与酸溶态钙、可氧化态钙含量的关系如图 3 所示。不同粒级团聚体中酸溶态钙与碳酸钙均呈极显著正相关,且土壤间无差异,不同粒级团聚体中可氧化态钙与碳酸钙均呈极显著正相关,但土壤间有一定差异。

2.3 土壤有机碳与碳酸钙及其他钙形态的关系

供试 5 种土壤全土有机碳含量与碳酸钙含量的关系如图 4 所示,二者呈负相关趋势,但相关性不显著。考虑微团聚体有机碳积累对于全土有机碳的影响,进一步分析不同土壤各粒级水稳性团聚体内二者的关系(图 5),可见,在 >0.25 mm 粒级大团聚体中,二者呈正相关趋势,但同样相关性未达显著水平;而在 0.053 ~ 0.25、0.002 ~ 0.053、<0.002 mm 粒级微团聚体中,二者均呈负线性相关关系,其中在 0.002 ~ 0.053 mm 团聚体中呈显著负线性相关关系(R²=0.669 2, P<0.05),在 <0.002 mm 微团聚体中呈极显著负线性相关关系(R²=0.826 8, P<0.01),表明在微团聚体内部,碳酸钙含量过高对团聚体有机碳积累具有负效应。

图 6 为不同土壤各级水稳性团聚体内部有机碳和不同形态钙含量的关系,结合上述各级团聚体中各形态钙的含量及比例数据,在 >0.25 mm 和 0.053 ~ 0.25 mm 粒级团聚体中,酸溶态钙和可氧化态钙含量

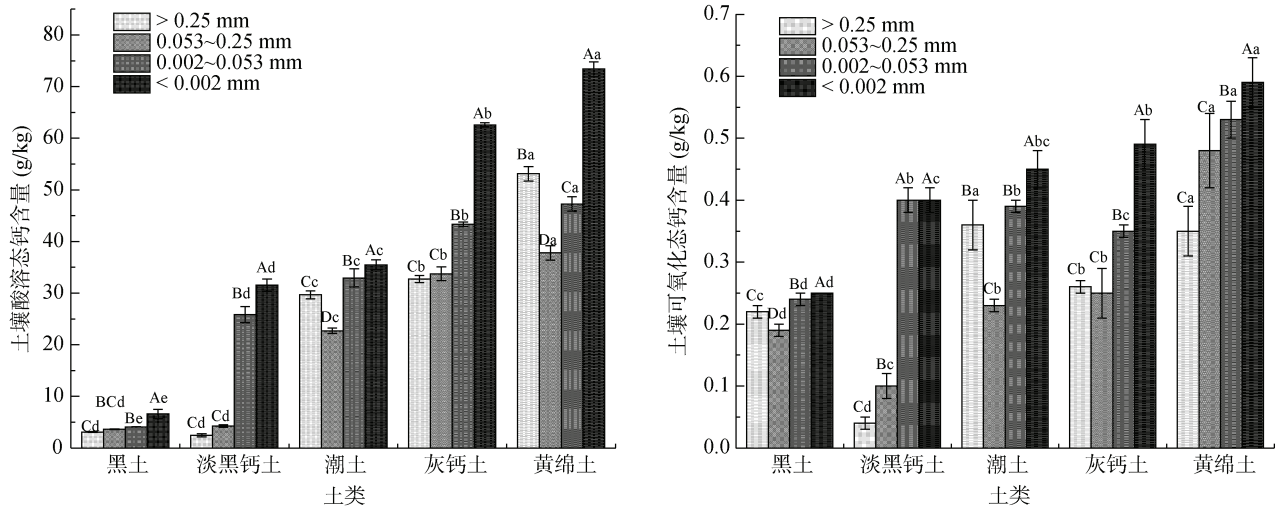


图 2 不同土壤各级水稳性团聚体内酸溶态钙和可氧化态钙含量
 Fig. 2 Contents of extractable-Ca and oxidizable-Ca in soil water-stable aggregates

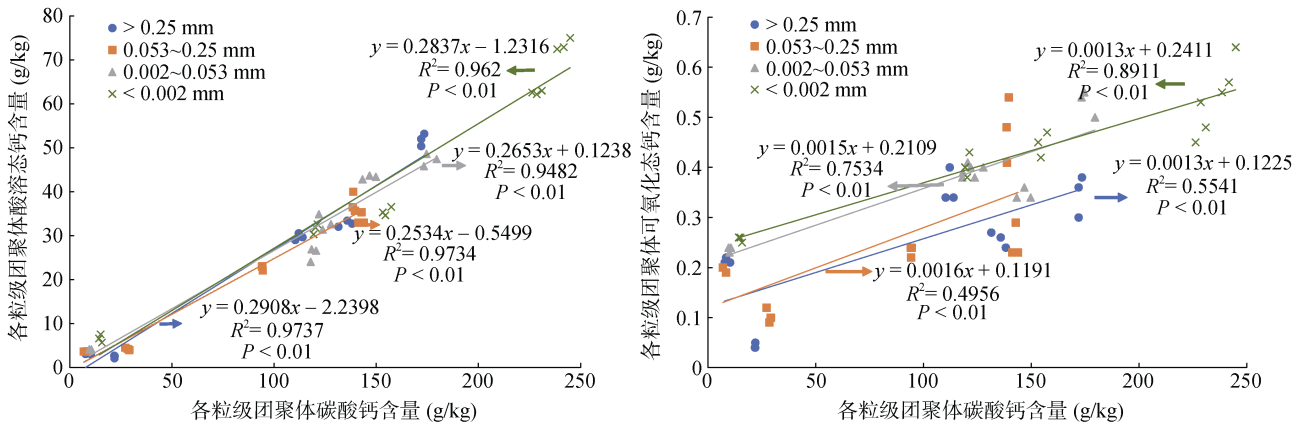


图 3 不同土壤各级水稳性团聚体内碳酸钙与酸溶态钙、可氧化态钙含量的关系
 Fig. 3 Correlations between extractable-Ca and oxidizable-Ca with CaCO₃ in soil water-stable aggregates

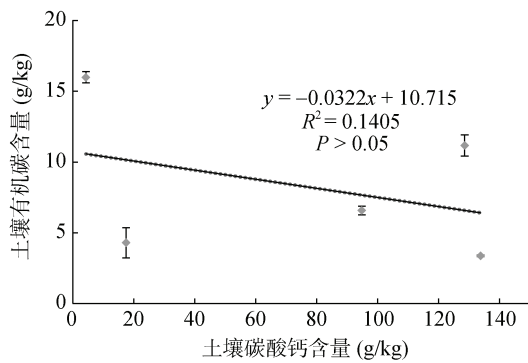


图 4 土壤碳酸钙和有机碳含量关系(n=15)
 Fig. 4 Correlations between CaCO₃ and organic carbon content in bulk soil

不高, 和有机碳含量无显著相关关系; 在 0.002 ~ 0.053、<0.002 mm 粒级团聚体中, 酸溶态钙和可氧化态钙含量更高, 与有机碳含量存在极显著负相关关系。而可还原态钙和残渣态钙含量除在 >0.25 mm 粒

径团聚体中与有机碳含量有显著相关关系, 其他粒径团聚体中与有机碳含量均无显著相关关系。

3 讨论

温度和降雨的综合作用决定了土壤有机碳和碳酸钙分布的地带性特征, 这也是北方自然土壤有机碳和碳酸钙含量呈负相关的主要原因之一^[18]。但在耕作农田, 耕层有机碳含量又受到人类耕作活动的强烈影响, 土壤碳酸钙与土壤有机碳的关系可能呈现不同的特征。本研究所用土壤样本来自黑龙江、吉林、河南、甘肃、陕西等 5 个省的长期耕种农田, 采样地点年均温较低, 年降水量较少, 降水年变幅大, 区域内分布不均匀, 季节性干旱明显。由于降水量不足, 降水只能淋洗土壤中易溶性的氯、硫、钠、钾等盐类, 而钙、镁等盐类只部分淋失, 部分残留于土壤中, 而硅、铁、铝等基本未移动, 且含钙的原生和次生矿物

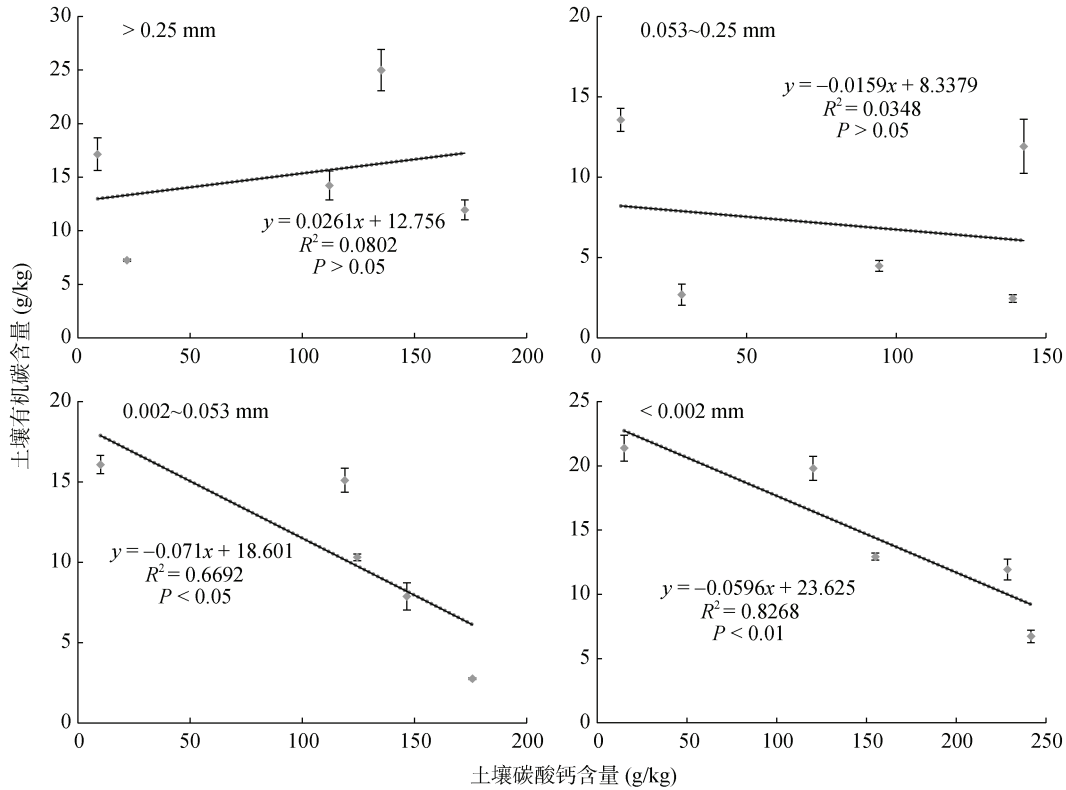


图 5 不同土壤各级水稳性团聚体内碳酸钙和有机碳含量的关系($n=15$)
 Fig. 5 Correlations between CaCO_3 and organic carbon contents in soil water-stable aggregates

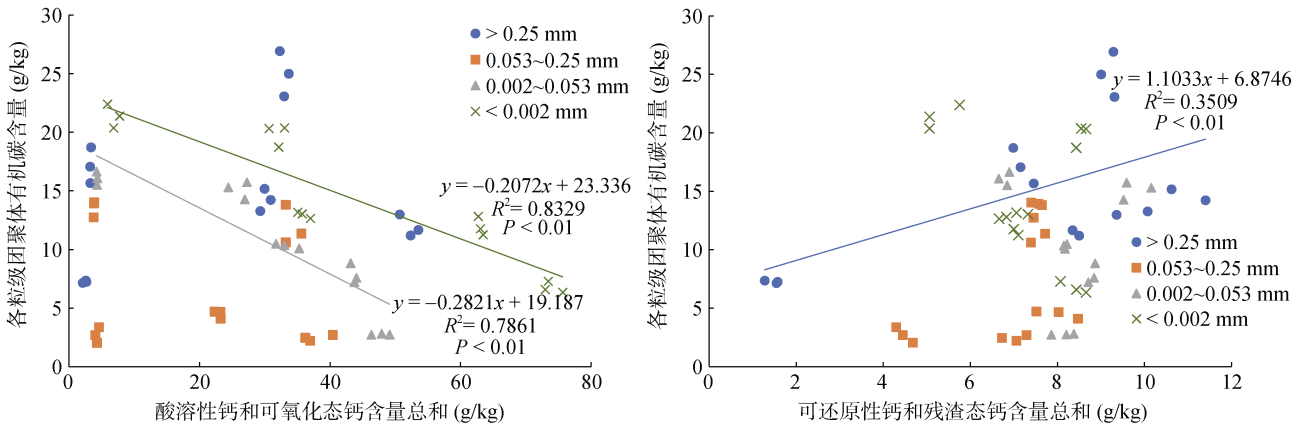


图 6 不同土壤各级水稳性团聚体内部有机碳和不同形态钙含量的关系
 Fig. 6 Correlations between organic carbon with sum of extractable-Ca and oxidizable-Ca, and sum of reducible-Ca and residual-Ca in soil water-stable aggregates

都相对容易风化,通常被认为在半干旱到干旱的环境中持续存在或积累,这使得土壤碳酸钙含量较高, Ca^{2+} 是碱性土壤中的主要阳离子。尽管 5 个样地降水差异较大,耕层土壤全土中的碳酸钙含量也有明显的梯度特征,但与土壤有机碳含量并未呈现显著的负相关关系,人类耕作和灌溉活动加速了土壤有机碳分解,削弱了农田土壤有机碳含量的差异,可能是造成这种现象的主要原因。

微团聚体通过有机无机复合胶结多次聚合而成,

是土壤良好结构体的基础^[19]。在碱性钙质土壤中, Ca^{2+} 对于微团聚体的形成可能具有重要作用,进而影响团聚体中有机碳的积累。本文结果表明,在低碳酸钙含量土壤中,有机碳和碳酸钙主要分布在 >0.25 mm 团聚体内,而在高碳酸钙含量土壤中, $0.053 \sim 0.25$ 、 $0.002 \sim 0.053$ mm 两级微团聚体贡献率更大。 <0.002 mm 团聚体中的有机碳和碳酸钙对全土有机碳和碳酸钙含量贡献率虽低,但其相对含量均高于其他粒径微团聚体,这与黄传琴等^[20]研究结果相似。王宁等^[21]研

究中国西北干旱区表土中碳酸钙含量变化发现,随土壤颗粒粒径减小,碳酸钙含量逐渐升高,本文与之规律一致。这可能是由于相较于自然土壤,农田土壤人为利用强度较高,耕作过程促进了粗粒级团聚体中碳酸钙的溶解再沉淀过程,形成较多粒径 <0.002 mm 次生碳酸钙,碳酸钙是高钙土壤中微团聚体的主要胶结剂,粒径越小,其贡献越大。本文结果表明, $0.002 \sim 0.053$ mm 和 <0.002 mm 微团聚体中碳酸钙和有机碳含量呈极显著负相关,表明碳酸钙含量过高有可能会影响微团聚体中的有机碳积累。有机质含量一般决定了土壤水稳性大团聚体(>0.25 mm)的形成^[22],在高含量碳酸钙土壤中 >0.25 mm 级别团聚体有机碳含量低,微团聚体因缺乏有机胶结剂而限制了大团聚体的形成,也可能影响土壤有机碳的固存和积累。

我国北方地区土壤富钙偏碱,本文结果也表明碳酸钙是受试土壤中钙的主要来源。土壤中酸溶态钙为可交换态及碳酸盐结合态钙,活性大,迁移性强,易释放钙离子;可氧化态钙主要指被有机聚合物结合的钙,受土壤有机质含量影响较大^[23]。形态分析结果表明,受试土壤酸溶态钙含量居多,土壤钙易于迁移,对胶结起主要作用的活性钙含量占全钙比例较高,在碱性条件下能为黏粒矿物、有机质和土壤吸附胶结供应大量 Ca^{2+} 。酸溶态钙和可氧化态钙含量随粒径减小而增加,其在 <0.002 mm 团聚体中的含量均高于其他粒径团聚体,释放的活性 Ca^{2+} 数量多。团聚体内部碳酸钙和活性钙含量关系结果表明,不同级别团聚体中酸溶态和可氧化态钙含量均与碳酸钙含量呈极显著正相关,可见碳酸钙的含量基本反映了影响有机碳积累与转化的钙的贡献,受试土壤酸溶态钙和可氧化态钙作为主要的钙形态与微团聚体内的有机碳关系紧密,是影响微团聚体内有机碳积累的主要钙形态。

一方面, Ca^{2+} 作为高价阳离子自身可以通过絮凝作用对土壤团聚和土壤结构稳定性起到积极影响^[24];另一方面, Ca^{2+} 桥键是土壤有机碳稳定的重要组成部分^[25],多价阳离子可以在有机物和黏粒之间起到桥接作用,形成黏粒-多价阳离子-有机物(C-P-OM)的有机无机复合体结构,再进一步聚合逐渐形成团聚体,尤其在 $0.002 \sim 0.02$ mm 团聚体形成过程中发挥重要作用^[26]。而碱性钙质土壤中,土壤 pH 较高,碳酸盐可促进土壤有机碳的稳定和聚集^[27]。张永双等^[28]研究认为,在微团聚体内部,小粒径碳酸钙发挥胶结作用, <0.002 mm 碳酸钙能与黏土矿物产生不可逆的强胶结作用。土壤中碳酸钙含量过高时,过量 Ca^{2+} 会以碳酸钙的形式沉淀,碳酸钙又易风

化,可作为 Ca^{2+} 的丰富来源^[29],两者之间存在溶解沉淀平衡过程。原生碳酸钙经历风化、剥蚀、搬运的过程会形成一些细小的颗粒,颗粒越细的组分碳酸盐越富集,次生碳酸钙相对比例越大。次生碳酸钙沉积于矿质表面可能使有机碳交换点位被掩盖,直接与土壤中的黏粒结合形成团聚体,从而影响微团聚体内有机碳积累。同时,过量的 Ca^{2+} 也可能直接抢占有机物结合点位,与黏粒或粉粒结合形成微团粒^[9-10],从而影响有机颗粒与黏粒的复合^[20],不利于土壤有机碳的稳定和积累,从而造成微团聚体中碳酸钙含量和有机碳含量负相关。

土壤结构的好坏对土壤肥力起着至关重要的作用。Tisdall 和 Oades^[30]提出的多级团聚体理论表明,不同的胶结物质在团聚体聚合的不同分层阶段起作用,土壤团聚体由微团聚体向大团聚体逐级连续层次性形成。土壤细颗粒(粉粒、黏粒)对于土壤有机质可以起到重要的保护作用。有机分子连接到矿物质或金属阳离子具有多种键合机制,这种机制随土壤质地、矿物组成和阳离子浓度而变化。受样本分析手段所限,本文仅选择 5 种典型土壤,从碳酸钙影响有机碳积累角度进行了初步探讨,其结果仍需要大量的田间数据作进一步的验证。此外,碳酸钙如何与有机碳以及土壤颗粒一起在碱性旱地土壤团聚体形成过程中发挥作用,并影响有机碳积累,还有待进一步的研究,这也是本研究团队目前正在开展的工作。

4 结论

在碱性高钙土壤中,碳酸钙对有机碳积累的影响主要在微团聚体内,活性钙(酸溶态钙和可氧化态钙)是影响碱性高碳酸钙土壤有机碳积累的主要钙形态; Ca^{2+} 和次生碳酸钙有可能抢占黏粒结合点位,形成微团粒结构,阻碍团聚体对有机碳的闭蓄保护,这很可能是影响高钙土壤有机质提升的主要原因之一。

参考文献:

- [1] 沈仁芳,王超,孙波.“藏粮于地、藏粮于技”战略实施中的土壤科学与技术问题[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 135-144.
- [2] 徐明岗,卢昌艾,张文菊,等. 我国耕地质量状况与提升对策[J]. 中国农业资源与区划, 2016, 37(7): 8-14.
- [3] 于维水,王碧胜,王士超,等. 长期不同施肥下我国 4 种典型土壤活性有机碳及碳库管理指数的变化特征[J]. 中国土壤与肥料, 2018(2): 29-34.
- [4] 张璐,张文菊,徐明岗,等. 长期施肥对中国 3 种典型农田土壤活性有机碳库变化的影响[J]. 中国农业科学, 2009, 42(5): 1646-1655.

- [5] 徐明岗, 于荣, 孙小凤, 等. 长期施肥对我国典型土壤活性有机质及碳库管理指数的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(4): 459–465.
- [6] 李辉信, 袁颖红, 黄欠如, 等. 不同施肥处理对红壤水稻土团聚体有机碳分布的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 422–429.
- [7] 刘真勇, 高振, 王艳玲, 等. 旱地转变为稻田对关键带红壤剖面土壤团聚体碳含量的影响[J]. 土壤学报, 2019, 56(6): 1526–1535.
- [8] 张耀方, 赵世伟, 王子龙, 等. 黄土高原土壤团聚体胶结物质的分布及作用综述[J]. 中国水土保持科学, 2015, 13(5): 145–150.
- [9] 郭玉文, 加藤诚, 宋菲, 等. 黄土高原黄土团粒组成及其与碳酸钙关系的研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 362–368, 493–494.
- [10] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [11] Bronick C J, Lal R. Soil structure and management: A review[J]. *Geoderma*, 2005, 124(1/2): 3–22.
- [12] 李忠徽, 魏彬萌, 刘丹, 等. 黄绵土中碳酸钙含量和有机肥施用对土壤有机碳组分及 CO₂ 排放的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(6): 2498–2505.
- [13] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [14] Zhang X F, Xin X L, Zhu A N, et al. Effects of tillage and residue managements on organic C accumulation and soil aggregation in a sandy loam soil of the North China Plain[J]. *CATENA*, 2017, 156: 176–183.
- [15] Peng X, Yan X, Zhou H, et al. Assessing the contributions of sesquioxides and soil organic matter to aggregation in an Ultisol under long-term fertilization[J]. *Soil and Tillage Research*, 2015, 146: 89–98.
- [16] 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.
- [17] Sulkowski M, Hirner A V. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(1): 16–28.
- [18] 潘瑶. 我国北方 7 省(市、区)土壤碳酸钙分布规律研究[D]. 沈阳农业大学, 2017.
- [19] 宋洁, 李志洪, 赵小军, 等. 秸秆还田对土壤微团聚体特征的影响[J]. 水土保持学报, 2018, 32(5): 116–120.
- [20] 黄传琴, 周琴, 谭文峰. 不同农业利用条件对黄土胶结物质组成与团聚特征的影响[J]. 华中农业大学学报, 2017, 36(4): 43–49.
- [21] 王宁, 刘卫国. 中国西北干旱区不同粒径表土碳酸盐含量及碳、氧同位素组成[J]. 干旱区地理, 2010, 33(2): 158–163.
- [22] Ye Y, Xiao S S, Liu S J, et al. Tillage induces rapid loss of organic carbon in large macroaggregates of calcareous soils[J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 199: 104549.
- [23] 倪大伟, 王妍, 刘云根, 等. 典型岩溶小流域不同土地利用类型土壤钙分布及形态特征[J]. 西南林业大学学报, 2018, 38(2): 83–88.
- [24] Rowley M C, Grand S, Verrecchia É P. Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon[J]. *Biogeochemistry*, 2018, 137(1/2): 27–49.
- [25] Boiteau R M, Kukkadapu R, Cliff J B, et al. Calcareous organic matter coatings sequester siderophores in alkaline soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138250.
- [26] Muneer M, Oades J M. The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and models[J]. *Soil Research*, 1989, 27(2): 411.
- [27] Fernández-Ugalde O, Virto I, Barré P, et al. Effect of carbonates on the hierarchical model of aggregation in calcareous semi-arid Mediterranean soils[J]. *Geoderma*, 2011, 164(3/4): 203–214.
- [28] 张永双, 曲永新. 陕北晋西砂黄土的胶结物与胶结作用研究[J]. 工程地质学报, 2005, 13(1): 18–28.
- [29] Vargas G, Verdejo J, Rivera A, et al. The effect of four calcium-based amendments on soil aggregate stability of two sandy topsoils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2019, 182(2): 159–166.
- [30] Tisdall J M, Oades J M. Organic matter and water-stable aggregates in soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1982, 33(2): 141–163.