

紫云英与化肥减施对土壤颗粒中黏粒矿物组成与转化的影响^①

黄 雷¹, 成莉娟¹, 陈雨露¹, 耿明建¹, 聂 军², 鲁艳红², 廖育林², 黄 丽^{1*}

(1 华中农业大学农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070; 2 湖南省土壤肥料研究所农业农村部湖南耕地保育科学观测实验站, 长沙 410125)

摘要: 为了探讨紫云英与不同比例化肥减施下, 土壤纳米颗粒中黏粒矿物的组成与转化, 以湖南省南县长期紫云英还田(MV)与100%、80%、60% 和 40%(F100、F80、F60 和 F40)4 个比例化肥配施的长期定位试验为对象, 将土壤分为 4 个粒级(>2 000、2 000~450、450~100、100~25 nm)的颗粒, 研究黏粒矿物在不同粒级颗粒中的分布特征和转化规律。结果表明, ①土壤颗粒由>2 000 nm 减小至 100~25 nm, 2 000~450 和 450~100 nm 颗粒中伊利石的相对含量降低 8%~11%, 100~25 nm 颗粒中 1.4 nm 过渡矿物和蛭石极少甚至消失, 游离铁和非晶质氧化铁的含量增加, 在 100~25 nm 颗粒中最高。②紫云英与化肥减施下, 化肥配施量 80% 前后矿物的转化出现明显差异。化肥从 100% 降至 80%, 高岭石的相对含量增加, 增幅为 14.1%~51.2%, 而伊利石的相对含量降低, 降幅为 3.6%~11.7%; 继续降低化肥配施量, 高岭石的相对含量却降低, 降幅为 13.7%~28.8%, 而伊利石的相对含量增加, 增幅为 2.6%~18.5%。③紫云英还田下随着化肥配施量的降低, 游离铁的含量无明显变化规律, 而非晶质铁的含量在所有粒径中均先显著提高后降低, 在 MV+F80 处理 100~25 nm 颗粒中达到最高为 9.45 g/kg。综上, 紫云英配施减量化肥与土壤颗粒中高岭石、伊利石和非晶质铁转化有明显关系, 以化肥减施 20% 处理影响效果最显著。

关键词: 紫云英; 化肥减施; 纳米颗粒; 黏粒矿物

中图分类号: S153 文献标志码: A

Effects of Chinese Milk Vetch and Reducing Fertilizer Application on Composition and Transformation of Clay Minerals in Soil Particles

HUANG Lei¹, CHENG Lijuan¹, CHEN Yulu¹, GENG Mingjian¹, NIE Jun², LU Yanhong², LIAO Yulin², HUANG Li^{1*}

(1 Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2 Scientific Observing and Experimental Station of Arable Land Conservation (Hunan), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Soil and Fertilizer Institute of Hunan Province, Changsha 410125, China)

Abstract: In order to investigate the composition and transformation of clay minerals in soil nanoparticles under the combination of Chinese milk vetch and different proportions of reduced chemical fertilizer, the long-term experiment was conducted in Nanxian County, Hunan Province, where Chinese milk vetch returning (MV) was combined application with 100%, 80%, 60% and 40% (F100, F80, F60 and F40) ratios of fertilizer, and then the soil was divided into four particle grades (>2 000, 2 000~450, 450~100 and 100~25 nm), to investigate the distribution characteristics and transformation of clay minerals in different particle grades. The results showed that: 1) Soil particles decreased from >2 000 nm to 100~25 nm, the relative content of illite in 2 000~450 nm and 450~100 nm particles was reduced by 8%~11%, the 1.4 nm minerals and vermiculite in 100~25 nm particles were rare or even disappeared, the contents of free iron and amorphous iron increased, and were highest in 100~25 nm particles. 2) Under the combined application of Chinese milk vetch and chemical fertilizer, the transformation of minerals showed obvious difference before and after the chemical fertilizer application rate of 80%. When fertilizer was reduced from 100% to 80%, the relative content of kaolinite increased by 14.1%~51.2%, while illite decreased by 3.6%~11.7%. With fertilizer continuously reduced, kaolinite decreased by 13.7%~28.8%, but illite increased by 2.6%~18.5%. 3) With the decrease of chemical fertilizer

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41977020)和财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系项目(CARS-22)资助。

* 通讯作者(daisyh@mail.hzau.edu.cn)

作者简介: 黄雷(1998—), 女, 四川南充人, 硕士研究生, 主要从事土壤肥力与化学研究。E-mail: 1909181395@qq.com

dosage, the content of free iron changed irregularly, but the content of amorphous iron increased significantly at first and then decreased, and reached a maximum of 145.31 g/kg at MV+F80 in 100–25 nm nanoparticles. In conclusion, the conversion of kaolinitized, illite and amorphous iron in soil particles is significantly correlated with the reduction of fertilizer application, and the effect is most significant at the 20% reduction of fertilizer application.

Key words: Chinese milk vetch; Chemical fertilizer reduction; Nanoparticles; Clay mineral

黏粒矿物作为土壤组成中最重要的固相物质,对土壤结构的形成和土壤肥力的维持有重要的影响^[1]。层状硅酸盐矿物的转化对土壤养分有一定的指示作用,土壤中伊利石通过对钾素的固定和释放发生矿物转化从而影响土壤内钾素含量^[2];蛭石可以由云母或水云母在微酸性条件下经过脱镁、脱钾形成^[3]。层间羟基物质能够影响 2:1 型膨胀性矿物的阳离子交换量和对 K⁺的固定能力^[4]。铁氧化物作为团聚体的胶结物质,其形成有利于土壤固持有有机碳^[5]。因此研究黏粒矿物的组成与转化对调控土壤养分和肥力有重要意义。

黏粒矿物是自然气候下经过风化形成的产物,但长期的农业措施可以影响土壤中离子的浓度和组成,从而引起土壤黏粒矿物的组成变化^[6]。单独施用化肥容易造成土壤酸化,导致黏粒矿物由 2:1 型向 1:1 型矿物转化^[7]。水稻秸秆长期还田可提高土壤中伊利石和高岭石的相对含量,降低蛭石和 1.4 nm 过渡矿物的相对含量^[8]。而有机无机肥配施的土壤,伊利石含量显著增加,高岭石的含量降低^[9]。长期施肥也会改变铁氧化物的形态,如长期施用有机肥显著提高土壤中络合态和非晶质氧化铁的含量^[10],而施用化肥则导致红壤中晶型铁氧化物升高^[11],紫云英与不同量化肥配施能提高各粒径团聚体中非晶质铁的含量^[12]。

土壤是由形状与大小各异的土壤颗粒组成的多孔介质^[13],大量研究表明黏粒矿物的组成和含量在土壤颗粒粒级间有差异。红壤中 2 000~450 nm 的颗粒中以长石、石英等原生矿物为主,粒级更小的 450~100 nm 和 100~1 nm 颗粒中则以伊利石和高岭石等次生矿物为主^[14]。地震带上 100~25 nm 土壤颗粒中以次生矿物伊利石和蒙脱石为主^[15]。我国地带性土壤颗粒中呈现随着颗粒粒径的减小,层状硅酸盐矿物由 2:1 型向 1:1 型转化的分布特征^[16]。对于土壤中铁氧化物的分布,有研究发现在团聚体尺度上铁氧化物趋向于在微团聚体中富集^[17]。

紫云英作为我国南方主要绿肥作物之一,可以增加微生物活性、提高土壤肥力,与化肥配施能够提高化肥利用效率^[18-19],已经成为农业生产中一项重要的施肥措施。但是,目前关于紫云英与化肥两者配施下,

黏粒矿物的转化规律研究较少,而且土壤颗粒尺度上黏粒矿物对绿肥配施减量化肥的响应也不清楚。因此,本文以湖南省南县长期紫云英还田与不同量化肥配施的水稻土为研究对象,比较不同粒级颗粒之间的矿物组成及含量,分析黏粒矿物在纳米颗粒中的分布特点和转化规律,旨在揭示绿肥与不同量化肥配施对土壤纳米颗粒中黏粒矿物的影响效果,为绿肥的有效利用和土壤肥力演变提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

供试的长期定位试验开始于 2008 年,位于湖南省益阳市南县三仙湖乡万元桥村(29°13'N, 112°28'E),该地区属于洞庭湖双季稻区,亚热带湿润气候,海拔高度为 30 m,年平均温度为 16.6 °C,多年平均日照时间为 1 775.7 h,年均降水量为 1 237.7 mm,年均蒸发量为 1 236.2 mm。试验地土壤为河湖沉积物发育的紫潮土。紫云英品种为“湘紫 1 号”,供试水稻品种早稻为“湘早籼 25”,晚稻为“黄华占”。

试验设 6 个田间处理,每处理 3 个重复,共 18 个小区,每个小区的面积为 20 m²,随机区组排列,小区间用高 20 cm、宽 30 cm 的泥埂覆膜隔离,实行单独排灌。6 个处理分别为 CK(不翻压紫云英,且不施化肥)、F100(不翻压紫云英,施入全量化肥)、MV+F100(翻压紫云英、施入全量化肥)、MV+F80(翻压紫云英、施入 80% 化肥)、MV+F60(翻压紫云英、施入 60% 化肥)、MV+F40(翻压紫云英、施入 40% 化肥)。氮肥为尿素,磷肥为过磷酸钙,钾肥为氯化钾。紫云英于 10 月上旬播种,不添加任何肥料,在早稻移栽前一周翻压,还田量 22.5 t/hm²。

1.2 土壤样品采集

于 2018 年 4 月紫云英盛花期时,在每个定位试验小区按照 S 形采集 20~40 cm 土层样品,混匀,风干,分别过 10 目、20 目、60 目和 100 目筛待测。

1.3 土壤不同粒级颗粒的提取

1) 按照斯托克斯(Stokes)沉降法提取土壤溶液中 <2 000 nm 的土壤颗粒,同时得到 >2 000 nm 颗

粒的土壤样品^[20]。

2) 将含 $<2000\text{ nm}$ 土壤颗粒的溶液进行离心, 分离制备 $2000\text{~}450\text{ nm}$ 和 $450\text{~}100\text{ nm}$ 粒级的颗粒样品, 离心分离所需的时间和转速根据修订的 Stokes 方程计算^[21]。

3) 将收集到的 $<100\text{ nm}$ 悬液注入纳米粒子超过滤器(Automated Ultrafiltration Device, AUD II, Tony Nano-techno, Taiwan)中, 通过 25 nm 滤膜收集得到 $100\text{~}25\text{ nm}$ 粒级的土壤颗粒样品^[21]。

将上述得到的 >2000 、 $2000\text{~}450$ 、 $450\text{~}100$ 和 $100\text{~}25\text{ nm}$ 土壤颗粒冷冻干燥, 碾磨, 备用。

1.4 测定项目与方法

土壤基本理化性质测定^[20]: 土壤有机质采用重铬酸钾-硫酸亚铁滴定法测定; 土壤 pH 采用电位法测定(土水质量比 1:2.5); 土壤全氮采用凯氏定氮法测定; 土壤质地(采用国际制质地分类系统)采用吸管法测定; 土壤阳离子交换量采用 EDTA-乙酸铵盐交换法测定。不同处理土壤的基本理化性质如表 1 所示。

表 1 不同处理土壤的基本理化性质
Table 1 Soil basic physicochemical properties under different treatments

处理	pH	有机碳 (g/kg)	全氮 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	颗粒组成(g/kg)			质地
					砂粒	粉粒	黏粒	
CK	8.23	11.09	1.44	21.3	78	726	196	粉砂质黏壤土
F100	8.04	12.67	1.68	21.1	142	593	265	粉砂质黏土
MV+ F100	8.03	11.35	1.57	31.5	156	597	247	粉砂质黏壤土
MV+ F80	7.89	10.16	1.71	29.1	139	595	266	粉砂质黏土
MV+ F60	7.97	13.84	1.59	30.7	182	532	286	粉砂质黏土
MV+ F40	7.94	11.39	1.16	31.4	97	575	328	粉砂质黏土

土壤颗粒的矿物鉴定^[16]: 将土壤各粒级样品经过 DCB(柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠)脱铁处理后, 分别制作成镁饱和定向片、镁-甘油饱和定向片和钾饱和定向片, 然后进行 X 射线衍射(XRD)扫描分析, 扫描条件为管压 40 kV, 管流 40 mA。定向片扫描角度为 $3^\circ\text{~}35^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 步长为 0.01° 。将钾饱和定向片分别在 110 、 350 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加温 2 h, 再进行扫描分析。 $100\text{~}25\text{ nm}$ 土壤颗粒样品在上海光源 BL14B1 线站进行同步辐射 XRD 扫描(能量为 18 keV , 光通量为 6800 s^{-1}), 测定其矿物组成。

层间羟基物质的鉴定^[22]: 称取 50 mg 左右待测样品于 50 mL 离心管中, 用 DCB 法去除游离铁铝氧化物, 离心, 弃去上清液后加入 1 mol/L 的柠檬酸钠溶液 30 mL , 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热 3 h, 每隔 1 h 离心收集上清液于 100 mL 容量瓶中, 定容。使用电感耦合等离子体发射光谱法测定提取液的铁、铝、硅浓度。

不同形态铁氧化物测定^[23]: 土壤中游离态氧化铁的测定采用 DCB 法; 土壤中非晶质氧化铁的测定采用草酸铵缓冲液提取法; 铁的活化度(%)=非晶质氧化铁/游离态氧化铁×100; 上述各形态氧化铁采用原子吸收光谱法测定。

1.5 数据处理

试验数据的统计、分析采用 Excel 2010 和 SPSS

19.0 软件, 使用 Jade 和 Origin 2023 对数据进行绘图制作。

2 结果与分析

2.1 土壤颗粒中层状硅酸盐矿物的组成

由于各个处理的土壤 XRD 图谱较为类似, 所以选取具有代表性的 CK 处理土壤颗粒的 XRD 扫描图谱进行分析。由图 1 可知, 所有粒级中均含有高岭石、伊利石、 1.4 nm 过渡矿物和绿泥石, 在 >2000 和 $2000\text{~}450\text{ nm}$ 粒级中有少量石英的存在, 除 $100\text{~}25\text{ nm}$ 粒级外, 其他各粒级还含有蛭石。XRD 图谱表明, 大颗粒中矿物类型较多, 矿物的结晶度也较高, 而纳米级颗粒中各矿物衍射峰的强度明显减弱, 甚至衍射峰(14.2 \AA)出现了消失的趋势, 同步辐射进一步验证了这一现象。由此可知, 层状硅酸盐矿物在土壤粒级分布上呈现粒级越小, 矿物的类型越少, 结晶度越弱的规律。这与前人研究自然条件下黏粒矿物在土壤颗粒中的变化规律相符^[24]。

土壤颗粒的 XRD 图谱半定量分析结果见表 2。与 CK 对比, F100 处理的 $2000\text{~}450$ 和 $450\text{~}100\text{ nm}$ 颗粒中矿物变化较明显, 伊利石的相对含量增加, 而高岭石和 1.4 nm 过渡矿物降低, 说明单独施用化肥处理能减缓 $2000\text{~}100\text{ nm}$ 粒级颗粒中伊利石向高岭石的转化。这可能与土壤来自 $20\text{~}40\text{ cm}$ 以及化肥能

及时补充土壤养分有关^[25]。从同一粒级不同处理来看, 随着化肥配施量的减少, >2 000、450~100 和 100~25 nm 粒级颗粒中矿物呈现一致的变化规律, 高岭石和 1.4 nm 过渡矿物的相对含量先升高后逐渐降低, 而伊利石先降低后逐渐升高, 其他矿物颗粒间无明显的变化规律。化肥配施量从 100% 降至 80%, 伊利石降低了 3.6%~11.7%、但高岭石升高了 14.1%~51.2%; 而从 80% 降至 40%, 却出现了相反的趋势, 伊利石升高了 2.6%~18.5%, 高岭石降低了 13.7%~28.8%。MV+F80 处理中高岭石和 1.4 nm 过渡矿物的相对含量达到最高(分别为 16.3% 和 7.2%), 伊利石的相对含量达到最低为 61.2%, 说明紫云英替代 20% 化肥施用能促进 2:1 型矿物向 1:1 型矿物的转化。

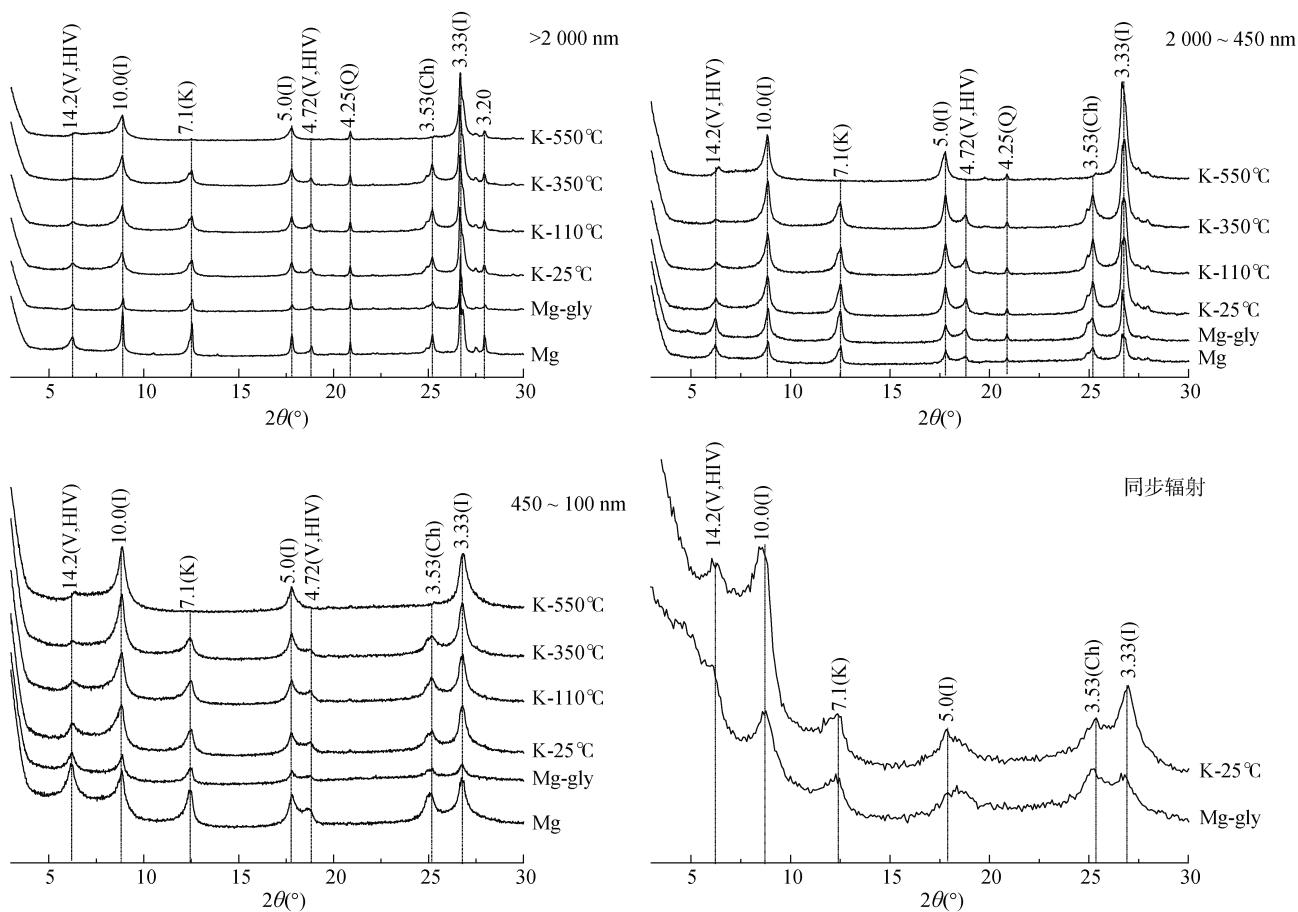
2.2 土壤颗粒中矿物层间羟基物质的组成

各处理经柠檬酸钠提取的铁、铝和硅含量(表 3)均在 1 h 时为最大值, 2 h 时趋于稳定, 不同粒级中 1.4 nm 过渡矿物的层间羟基铁含量为 6.57~1.05

g/kg, 而羟基铝、硅含量较低。F100 与 CK 相比, 除 2 000~450 nm 外, 单独施用化肥处理的羟基铁含量均高于不施肥处理。紫云英配施化肥下, 提取时间为 1 h 时, 同一粒级不同处理的 >2 000 和 100~25 nm 颗粒中, 羟基铁的含量随着化肥配施量的减少而降低, MV+F40 处理中含量最低; 2 000~450 和 450~100 nm 颗粒中, 羟基铁含量随着化肥用量的减少先降低后增加, MV+F60 处理中含量最低。但羟基铝和羟基硅在不同处理的各个粒级之间无明显的变化规律。

2.3 土壤颗粒中各形态铁氧化物的特征

不同粒级颗粒中各形态铁氧化物的含量如图 2 所示。相比于 CK, 单独施用化肥处理(F100)游离铁的含量在 >2 000 nm 和 100~25 nm 颗粒中提高但未达到显著水平, 而在 2 000~450 nm 和 450~100 nm 颗粒中分别显著降低了 7.4%、7.5%; 非晶质铁的含量在所有粒级颗粒中都有所提高, 其在 2 000~450 nm 和 100~25 nm 颗粒中分别显著提高 59.3%



(V: 蛭石; HIV: 1.4 nm 过渡矿物; I: 伊利石; K: 高岭石; Q: 石英; Ch: 绿泥石; Mg 为镁片处理; Mg-gly 为镁甘油处理; K-25℃ 为钾饱和处理; K-110℃、K-350℃、K-550℃ 分别为钾加温 110、350 和 550℃ 处理)

图 1 对照处理(CK)土壤各粒级颗粒定向片的 XRD 图谱

Fig.1 Oriented XRD patterns of soil particles under control treatments

表2 土壤各粒级颗粒中层状硅酸盐矿物的相对含量(%)
Table 2 Relative contents of phyllosilicate minerals in different soil grain sizes

粒级(nm)	处理	高岭石	伊利石	蛭石	1.4 nm 过渡矿物	绿泥石
>2 000	CK	10.5	73.3	1.4	6.9	7.9
	F100	10.9	70.8	3.5	6.3	8.5
	MV+F100	8.0	78.1	1.2	4.9	7.8
	MV+F80	12.1	69.6	1.3	7.2	9.8
	MV+F60	9.4	74.2	2.0	5.4	9.0
	MV+F40	10.0	74.4	0.9	6.0	8.7
2 000~450	CK	13.6	64.3	3.1	7.0	12.0
	F100	12.3	66.2	3.1	6.7	11.7
	MV+F100	15.3	62.1	5.1	7.5	10.0
	MV+F80	14.2	64.4	2.9	6.9	11.6
	MV+F60	13.1	64.9	3.5	5.9	12.6
	MV+F40	13.3	65.9	3.7	6.1	11.0
450~100	CK	13.4	59.8	11.8	7.4	7.6
	F100	11.8	69.0	2.0	4.7	12.5
	MV+F100	12.9	63.5	2.3	6.1	15.2
	MV+F80	15.3	61.2	1.4	7.2	14.9
	MV+F60	14.7	62.8	3.5	6.6	12.4
	MV+F40	13.2	62.7	3.9	5.9	14.3
100~25	CK	14.2	74.2	—	1.5	10.1
	F100	14.5	72.4	—	1.4	11.7
	MV+F100	14.0	74.6	—	1.8	9.6
	MV+F80	16.3	65.9	—	6.7	11.1
	MV+F60	11.6	76.9	—	1.6	9.9
	MV+F40	12.9	78.1	—	1.8	7.2

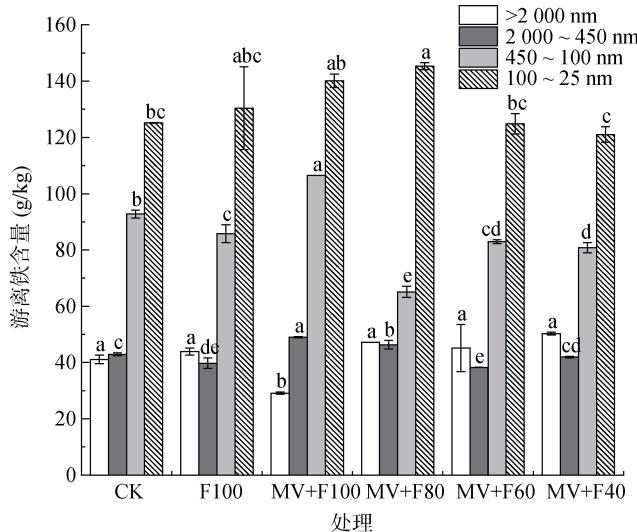
注: “—”为未检测出。

表3 土壤各粒级颗粒中矿物层间羟基物质的提取量(g/kg)
Table 3 Extraction amount of interlayer hydroxyl substances in different soil grain sizes

粒级 (nm)	处理	1 h			2 h			3 h		
		Al	Fe	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si
>2 000	CK	0.19	3.15	0.52	1.28	3.90	1.07	0.39	0.27	0.77
	F100	1.64	5.72	1.55	0.42	0.27	0.74	0.41	0.14	0.76
	MV+F100	1.62	6.36	1.15	0.41	0.35	0.77	0.40	0.17	0.53
	MV+F80	1.53	6.57	1.24	0.30	0.24	0.47	0.43	0.14	0.69
	MV+F60	1.75	5.38	1.25	0.29	0.22	0.67	0.36	0.14	0.65
	MV+F40	1.39	4.16	1.28	0.35	0.20	0.49	0.43	0.14	0.61
2 000~450	CK	0.91	2.37	0.96	0.16	0.16	0.37	0.27	0.14	0.51
	F100	0.86	1.78	1.04	0.31	0.23	0.76	0.33	0.20	0.64
	MV+F100	0.89	2.89	1.78	0.17	0.15	0.39	0.20	0.13	0.53
	MV+F80	0.83	2.32	1.30	0.24	0.18	0.69	0.32	0.17	0.65
	MV+F60	0.74	1.58	1.32	0.21	0.13	0.42	0.38	0.17	0.74
	MV+F40	0.72	2.21	0.73	0.26	0.20	0.68	0.31	0.15	0.65
450~100	CK	0.41	1.43	0.50	0.15	0.17	0.30	0.17	0.12	0.44
	F100	0.49	1.55	0.60	0.03	0.14	0.40	0.21	0.22	0.54
	MV+F100	0.58	2.43	0.66	0.11	0.16	0.28	0.14	0.12	0.38
	MV+F80	0.55	2.33	0.60	0.25	0.20	0.63	0.13	0.12	0.42
	MV+F60	0.54	1.05	0.69	0.26	0.19	0.53	0.37	0.17	0.64
	MV+F40	0.47	1.34	0.50	0.08	0.12	0.45	0.24	0.17	0.54
100~25	CK	0.87	3.20	0.84	0.34	0.20	0.60	0.52	0.21	0.87
	F100	0.96	3.33	0.91	0.28	0.28	0.68	0.24	0.17	0.59
	MV+F100	0.83	3.23	0.69	0.27	0.20	0.47	0.38	0.17	0.73
	MV+F80	0.85	2.49	0.96	0.26	0.21	0.74	0.31	0.16	0.65
	MV+F60	0.87	1.92	0.82	0.24	0.32	0.39	0.14	0.10	0.42
	MV+F40	0.92	1.82	0.78	0.21	0.18	0.59	0.28	0.14	0.92

和 18.6%。随着配施化肥量的减少, 游离铁的含量在不同粒级颗粒中明显不同, $>2000\text{ nm}$ 颗粒中, 游离铁的含量先显著增加, 然后保持相对稳定; $2000\text{~}450$ 和 $450\text{~}100\text{ nm}$ 颗粒中, 游离铁的含量先显著降低后逐渐升高; $100\text{~}25\text{ nm}$ 颗粒中, 游离铁含量先

升高后降低, 在 MV+F80 处理中最高。而非晶质铁含量在所有粒级颗粒中呈现一致的变化规律, 随着化肥配施量的减少, 非晶质铁的含量先显著升高后逐渐降低; 非晶质铁的含量在 MV+F80 处理的 $100\text{~}25\text{ nm}$ 颗粒中最高, 达到了 9.45 g/kg 。



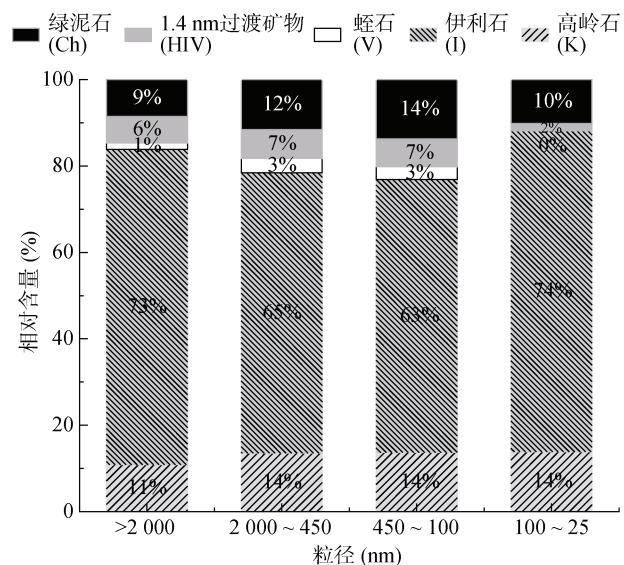
(图中小写字母不同表示同一粒级颗粒不同处理间氧化铁含量差异显著($P<0.05$))

图 2 紫云英配施化肥下土壤颗粒中各形态氧化铁含量

Fig. 2 Contents of various forms of iron oxide in different soil grain sizes under combined application of Chinese milk vetch and chemical fertilizer

2.4 黏粒矿物在不同粒级土壤颗粒中的含量分布

层状硅酸盐矿物的相对含量(图 3)在各粒级颗粒中的组成结构相似, 主要以 $2:1$ 型伊利石为主, 其相



(去掉每个粒级颗粒中处理差异较大的两个数据, 剩余 4 个处理视作重复取平均得到矿物的相对含量)

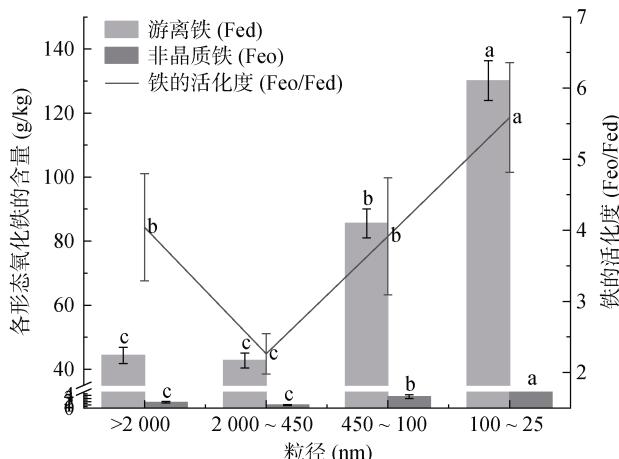
图 3 层状硅酸盐矿物的相对含量在各个粒级颗粒中的分布情况

Fig.3 Distribution of contents of phyllosilicate minerals in different soil grain sizes

对含量为 $63\% \sim 74\%$, 其次是高岭石和绿泥石($9\% \sim 14\%$), 1.4 nm 过渡矿物和蛭石的相对含量的占比最小, 只有 $1\% \sim 7\%$, 在 $100\text{~}25\text{ nm}$ 颗粒中未检测到蛭石的存在。层状硅酸盐矿物在不同粒级颗粒中的相对含量有明显差异, 相比于 $>2000\text{ nm}$ 和 $100\text{~}25\text{ nm}$ 颗粒, 伊利石的相对含量在 $2000\text{~}450$ 和 $450\text{~}100\text{ nm}$ 颗粒中降低 10% 左右, 分别为 65% 和 63% ; 除 $>2000\text{ nm}$ 颗粒外, 高岭石的相对含量保持稳定在 14% ; 绿泥石、蛭石和 1.4 nm 过渡矿物在不同粒级颗粒中的相对含量表现为: $2000\text{~}450\text{ nm} > 450\text{~}100\text{ nm} > (>2000\text{ nm}) > 100\text{~}25\text{ nm}$ 。

各粒级颗粒中铁氧化物的含量及其铁的活化度如图 4 所示。土壤颗粒中游离铁的含量介于 $42.72 \sim 130.12\text{ g/kg}$, 游离铁在不同粒级颗粒中的含量遵循以下顺序: $100\text{~}25\text{ nm} > 450\text{~}100\text{ nm} > 2000\text{~}450\text{ nm} > (>2000\text{ nm})$, $100\text{~}25\text{ nm}$ 颗粒中达到最高。从非晶质铁和游离铁的含量可以看出, 土壤颗粒中非晶质铁的含量远低于游离铁, 但与游离铁的变化一致, 非晶质铁也在 $100\text{~}25\text{ nm}$ 颗粒中最高, 说明各形态氧化铁皆呈现向纳米颗粒($100\text{~}25\text{ nm}$)中富集的现象。铁的活化度为 $2.26 \sim 5.58$, 随着颗粒粒级的减小, 铁的活化度先显著降低后逐渐升高, 在 $2000\text{~}450\text{ nm}$ 颗粒中达到最高。

粒中最低, 100~25 nm 颗粒中最高, 其变化与铁氧化物的含量在土壤颗粒间的分布相关, 100~25 nm 颗粒中非晶质铁的含量增幅比游离铁更大。



(图中小写字母不同表示不同粒级颗粒之间差异显著($P<0.05$))

图 4 各粒级颗粒中铁氧化物的含量及铁的活化度
Fig.4 Iron oxide contents and iron activations in different soil grain sizes

3 讨论

3.1 紫云英与化肥减施对矿物转化的影响

层状硅酸盐矿物在不同粒级颗粒中的相对含量有明显差异, 2 000~450 和 450~100 nm 颗粒中高岭石含量有所增加, 伊利石显著降低 10% 左右。这可能是因为相比于 $>2 000$ nm 颗粒, 颗粒粒径的减小, 矿物的化学风化作用增强, 2:1型向1:1型矿物转化^[26]。蛭石和1.4 nm 过渡矿物属于膨胀性矿物, 受粒径影响较大, 100~25 nm 颗粒中 Al_2O_3 含量增加阻止了脱硅富铝化作用, 破坏了蛭石和1.4 nm 过渡矿物的结构^[16], 而伊利石层间吸附的 K^+ 有较强的键连作用^[27], 因此导致纳米颗粒中(100~25 nm)伊利石的相对含量增加, 而1.4 nm 过渡矿物和蛭石极少甚至消失。在土壤团聚体中, 铁氧化物向最小的黏粒中富集^[17]。本试验结果类似, 相比于其他颗粒, 100~25 nm 颗粒中各形态铁氧化物含量显著最高。

本研究中, 10 年紫云英还田下, 随着化肥配施量从 100% 降至 80%, 出现伊利石降低, 而高岭石增加的现象, 在 MV+F80 中分别达到最低值和最高值, 继续减少化肥配施量, 伊利石和高岭石的含量分别又升高和降低。研究表明, 紫云英配施 80% 化肥能获得显著的增产效果^[28-29], 可能是因为此时作物生长吸收大量的土壤营养元素, 导致土壤中钾素匮乏, 促进伊利石释放钾素向其他矿物转化^[30]; 另一方面, 由于 MV+F80 处理的 pH(7.89)最低, 土壤发生酸化,

风化程度增强^[2]。化肥配施量继续减少后, 因绿肥所占比例增加而化肥弥补不足, 紫云英产生的有机酸可以促进 NH_4^+ 形成并被固定在矿物晶层, 从而增加固定态铵的含量^[31], 而伊利石含量与固定态铵含量相关性最好^[32], 因此化肥从 80% 降至 40%, 伊利石的相对含量出现增加现象。

土壤颗粒中的层间羟基物质以羟基铁为主, 相比于 CK, F100、MV+F100 和 MV+F80 处理的含量较高, 说明施肥能促进层间羟基铁的形成。有研究表明, 长期有机无机肥配施均能提高土壤中非晶质铁的含量^[33]。本试验发现化肥配施量对铁氧化物的影响有差异, 相比于化肥配施量 60% 和 40%, 100% 和 80% 配施量对铁氧化物影响更明显, 其中游离铁含量在 2 000~450 和 450~100 nm 显著降低, 而非晶质铁均显著增加。可能是因为化肥量较高, 其亚硝酸盐能作为低价铁的电子受体, 同时磷会参与非晶质铁的吸附和解析过程, 促进了非晶质铁的转化^[34]。化肥配施量降低后, 含氮量高的豆科植物紫云英发挥更多的养分效应, 引起土壤部分营养元素失衡, 微生物活性降低, 菌根的生长变缓, 可能是化肥配施量由 60% 降至 40% 非晶质铁逐渐降低的一个原因^[35]。

3.2 黏粒矿物转化对养分活性的潜在影响

在农药化肥减量施用的“双减”政策实施推进的背景下, 本研究发现长期化肥减施促进了土壤颗粒中层状硅酸盐矿物和铁氧化物的转化, 进而可能对土壤养分存在一些潜在影响。土壤中伊利石是土壤钾素储存的重要场所, 伊利石释放钾素导致层间增大转变为蛭石^[36], 其变化指示着土壤对作物的供钾潜力。本研究中, 化肥配施量从 100% 减至 80%, 大部分土壤颗粒中伊利石的相对含量降低, 而蛭石增加。说明化肥施用量较高时, 降低化肥量有助于提高土壤的供钾潜力。土壤中一部分盐基离子以矿物态形式存在于土壤矿物中, 矿物化学风化时才释放出来^[37], 1:1 型矿物高岭石是矿物风化演化的产物^[24], 其含量增加说明矿物风化作用增强。本研究中化肥从 100% 减至 80%, 高岭石含量明显提高, 表明 80% 化肥施用能显著增加土壤中矿质元素活性; 然而在化肥配施量为 80%~40% 时, 伊利石增加、高岭石降低, 不利于钾素和矿质元素的释放。这些显示绿肥还田配施 80% 化肥时促进层状硅酸盐矿物的转化, 能有效提高土壤养分活性, 有利于水稻的生长, 这与紫云英配施 80% 化肥获得显著增产效果的报道相一致^[28,29]。

本研究在所有土壤颗粒中, 非晶质铁的含量在化肥配施量为 80% 时最高, 继续降低配施量, 其含量

逐渐降低。土壤中铁氧化物对土壤养分活性的影响主要体现在两方面,一方面,铁氧化物作为胶结物质能提高土壤团聚体的稳定性,从而增强土壤存储养分的能力^[38],其中非晶质铁含量的增加对提高团聚体的稳定性具有较大的贡献率^[39];另一方面,铁氧化物参与土壤磷素的吸附与解吸过程,进而影响磷的养分活性^[40]。有研究表明,游离铁会吸附固定磷元素,降低其有效性,而非晶质铁的含量与土壤有效磷含量之间存在显著正相关^[41]。本研究中紫云英配施 80% 化肥有利于土壤中非晶质铁的形成,进而可能提高土壤磷素的活性和有效性。

4 结论

长期紫云英还田减施化肥下土壤颗粒中矿物组成相似,主要以伊利石为主,依次含有高岭石、绿泥石、蛭石和 1.4 nm 过渡矿物。黏粒矿物的含量在不同粒级颗粒中有差异,伊利石在>2 000 和 100~25 nm 颗粒中分布较多,2 000~450 和 450~100 nm 颗粒中明显减少;1.4 nm 过渡矿物和蛭石在 100~25 nm 颗粒中显著降低甚至消失;各形态铁氧化物主要富集在 100~25 nm 颗粒中。紫云英还田与化肥配施后,配施量由 100% 降至 80% 与 80% 降至 40% 矿物的变化明显不同,从 100% 至 80%,土壤颗粒中(>2 000、450~100 和 100~25 nm)伊利石的相对含量降低,而高岭石增加,继续降低配施量至 40%,伊利石和高岭石的相对含量变化相反。土壤颗粒中矿物层间羟基物质主要为羟基铁,且施用较高比例化肥(100% 和 80%)能促进层间羟基铁的形成。紫云英还田减施化肥下,游离铁无明显变化规律,所有粒级颗粒中非晶质铁的含量先显著增加后降低,在紫云英还田配施 80% 化肥处理中增加最显著。

参考文献:

- [1] 李美佳,张志丹,王丽群,等.湿地生态系统土壤粘粒矿物组成特征研究[J].矿物学报,2023,43(1): 137~144.
- [2] 麻万诸,朱康莹,卓志清.酸化对茶园土壤矿物转变及供钾能力的影响[J].茶叶科学,2023,43(1): 17~26.
- [3] Ma T, Sun H J, Peng T J, et al. Transformation process from phlogopite to vermiculite under hydrothermal conditions[J]. Applied Clay Science, 2021, 208: 106094.
- [4] Shaw J N, Hajek B F, Beck J M. Highly weathered mineralogy of select soils from Southeastern U.S. Coastal Plain and Piedmont landscapes[J]. Geoderma, 2010, 154(3/4): 447~456.
- [5] 陈红,马文明,王长庭,等.高寒草地灌丛化对土壤团聚体稳定性及其胶结物质的影响[J].土壤学报,2023, 60(1): 151~163.
- [6] Chen M M, Zhang S R, Liu L, et al. Influence of organic fertilization on clay mineral transformation and soil phosphorous retention: Evidence from an 8-year fertilization experiment[J]. Soil and Tillage Research, 2023, 230: 105702.
- [7] 秦一方.胶东半岛棕壤酸化过程中黏土矿物演变和碳组分特征研究[D].泰安:山东农业大学,2022.
- [8] 刘智杰,黄丽,李峰,等.秸秆还田对水稻土黏土矿物组成和钾素释放的影响[J].土壤通报,2018,49(6): 1390~1396.
- [9] Das D, Dwivedi B S, Datta S P, et al. Potassium supplying capacity of a red soil from eastern India after forty-two years of continuous cropping and fertilization[J]. Geoderma, 2019, 341: 76~92.
- [10] Wang X Y, Hou X M. Research on layout of China leisure agriculture based on sustainable development[J]. Ecological Economy, 2017, 13(1): 26~35.
- [11] Huang C C, Liu S, Li R Z, et al. Spectroscopic evidence of the improvement of reactive iron mineral content in red soil by long-term application of swine manure[J]. PLoS One, 2016, 11(1): e0146364.
- [12] 谢坤,耿明建,聂军,等.长期紫云英还田与化肥配施下水稻土团聚体中铁氧化物的演变规律[J].土壤学报,2023,60(6): 1637~1649.
- [13] 王东丽,刘阳,郭莹莹,等.半干旱矿区排土场苜蓿恢复过程中土壤颗粒分形的演变特征[J].生态学报,2020, 40(13): 4585~4593.
- [14] Tsao T, Chen Y M, Sheu H, et al. Separation and identification of soil nanoparticles by conventional and synchrotron X-ray diffraction[J]. Applied Clay Science, 2013, 85: 1~7.
- [15] Chou Y M, Song S R, Tsao T M, et al. Identification and tectonic implications of nano-particle quartz (<50nm) by synchrotron X-ray diffraction in the Chelungpu fault gouge, Taiwan[J]. Tectonophysics, 2014, 619/620: 36~43.
- [16] Ndzana G M, Huang L, Wang J B, et al. Characteristics of clay minerals in soil particles from an argillic horizon of Alfisol in central China[J]. Applied Clay Science, 2018, 151: 148~156.
- [17] 董雪,王韦现,马红亮.氮添加对土壤不同粒级氮矿化的影响及铁铝氧化物的作用[J].亚热带资源与环境学报,2023,18(1): 56~62.
- [18] 王飞,王利民,何春梅,等.紫云英与有机物料连续还田在黄泥田水稻稳产提质增效中的作用[J].土壤,2022, 54(3): 455~463.
- [19] 吕永强,郑铭洁,吴家森,等.不同减量氮肥配施紫云英对田面水氮磷流失及水稻生长的影响[J].水土保持学报,2022,36(6): 148~155.
- [20] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3 版.北京:中国农业出版社,2000.
- [21] Tsao T, Wang Y, Chen Y, et al. Automated ultrafiltration device for environmental nanoparticle research and implications: A review[J]. Micromachines, 2013, 4(2): 215~231.

- [22] Mareschal L, Turpault M P, Bonnaud P, et al. Relationship between the weathering of clay minerals and the nitrification rate: A rapid tree species effect[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 112(1): 293–309.
- [23] 李学垣. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [24] 张志毅. 几种水平地带性土壤颗粒中粘粒矿物的组成与演化特征[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
- [25] 孟思明. 长期施肥对土壤粘粒矿物组成及其演变特征的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- [26] Chen Y L, Huang L, Cheng L J, et al. Straw returning and potassium fertilization affect clay mineralogy and available potassium[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2023, 126(2): 195–211.
- [27] Fernandez R, Martirena F, Scrivener K L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(1): 113–122.
- [28] 张济世, 张琳, 丁丽, 等. 紫云英还田与化肥减量配施对土壤氮素供应和水稻生长的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2022, 28(10): 1793–1803.
- [29] 冯颖, 温晓兰, 石温慧, 等. 绿肥化肥配施对土壤团聚体及其有机碳分布的影响[J]. 南方农业, 2021, 15(19): 11–13, 21.
- [30] 戚兴超, 王晓雯, 刘艳丽, 等. 泰山山前平原土地利用方式对潮棕壤黏土矿物组成的影响[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 739–748.
- [31] 杨爽. 稻茬-紫云英联合还田对土壤碳氮特征及水稻生长的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2021.
- [32] 陈国岩, 李福春, 杜伟, 等. 南京地区水稻土中固定态铵与伊利石的相关性[J]. 土壤, 2009, 41(6): 926–931.
- [33] 徐永昊, 聂军, 鲁艳红, 等. 减施化肥下紫云英翻压量对土壤团聚体及铁锰氧化物的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020(6): 9–18.
- [34] Wang P, Wang J D, Zhang H, et al. The role of iron oxides in the preservation of soil organic matter under long-term fertilization[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(2): 588–598.
- [35] de Moraes Sá J C, Lal R. Stratification ratio of soil organic matter pools as an indicator of carbon sequestration in a tillage chronosequence on a Brazilian Oxisol[J]. *Soil and Tillage Research*, 2009, 103(1): 46–56.
- [36] Wen Y M, You J W, Zhu J, et al. Long-term green manure application improves soil K availability in red paddy soil of subtropical China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(1): 63–72.
- [37] 庄翔宇, 杨金玲, 张甘霖, 等. 亚热带花岗岩地区土壤矿物风化过程中盐基离子的释放特征[J]. 土壤, 2016, 48(2): 374–380.
- [38] Chivenge P, Vanlauwe B, Gentile R, et al. Organic resource quality influences short-term aggregate dynamics and soil organic carbon and nitrogen accumulation[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(3): 657–666.
- [39] 靳小莲. 退耕还草土壤碳和铁变化特征及其对团聚体形成与稳定的贡献[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
- [40] 严玉鹏, 王小明, 胡震, 等. 磷酸根在矿物表面的吸附–解吸特性研究进展[J]. 土壤, 2021, 53(3): 439–448.
- [41] 赵楚, 盛茂银, 白义鑫, 等. 喀斯特石漠化地区不同土地利用类型土壤氮磷有效性及其环境影响因子[J]. 应用生态学报, 2021, 32(4): 1383–1392.