DOI: 10, 13718/j. cnki. xdzk. 2024. 11. 011

李春培,李雪,汪璇,等. 氮肥对紫色泥岩风化产物酸缓冲容量的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(11): 138-152.

氮肥对紫色泥岩风化产物酸缓冲容量的影响

李春培1, 李雪1, 汪璇2,3, 赵吉霞1

1. 云南农业大学 资源与环境学院,昆明 650000;

2. 中国科学院山地表生过程与生态调控重点实验室/中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所,成都 610041;
 3. 中国科学院大学,北京 100049

摘要:氮肥施用是引起土壤酸化的主要原因之一,酸性环境促进紫色母岩的风化过程,并影响紫色母岩风化产物的理化性质,然而氮肥施用对风化产物的盐基离子和酸缓冲容量(pH Buffer Capacity, pHBC)的影响尚不明晰. 因此,以蓬莱镇组(J₃p)紫色泥岩为研究对象,设置3组氮肥施用水平(280,560,840 kg/hm²)以及不施肥处理(CK),通过淋溶试验模拟母岩风化,以探明氮肥施用对紫色泥岩风化产物盐基离子及pHBC的影响.结果表明:与CK处理相比,氮肥施用处理下风化产物的化学蚀变指数(Chemical Index of Alteration,CIA)增加0.9%~4.7%,且风化产物的CIA 随施肥水平的增加而呈现先增加后减小的趋势.氮肥施肥处理下风化产物的pHBC 较CK处理降低4.0%~8.9%,且风化产物的pHBC 随氮肥施用水平的增加呈现先减小后增加的趋势. 风化产物的 交换性盐基离子、水溶性盐基离子和盐基离子的淋失总量表现为:Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺,且风化产物的二价盐基离子(Ca²⁺和Mg²⁺)含量远高于一价盐基离子含量(K⁺和Na⁺).基于多元线性逐步回归分析和结构方程模型分析结果表明:氮肥施用对风化产物水溶性K⁺(R²=0.75)和Na⁺(R²=0.99)含量存在显著负效应(p<0.05),而水溶性K⁺和Na⁺含量对风化产物 pHBC(R²=0.44)存在正效应,进而导致氮肥施用对风化产物 pH-BC存在负效应,这可能是氮肥施用影响风化产物 pHBC的主要机制之一.研究结果表明:为了紫色土肥力的可持续发展,紫色土区域的氮肥施用量应小于280 kg/hm².

关 键 词:紫色泥岩;氮肥;化学蚀变指数;盐基离子;

酸缓冲容量

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1673-9868(2024)11-0138-15 开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effect of the Nitrogen Fertilization on Cation Release of the Purple Mudstone and Acid Buffering Capacity of Its Weathering Products

收稿日期: 2024-01-14

基金项目:国家自然科学基金项目(42007002);云南省基础研究计划项目(202101AT070220).

作者简介:李春培,博士研究生,主要从事土壤发生演化研究.

通信作者:赵吉霞,副教授,硕士研究生导师.

LI Chunpei¹, LI Xue¹, WANG Xuan^{2,3}, ZHAO Jixia¹

- 1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China;
- 2. Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Chinese Academy of Sciences/Institute of

Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Science & Water Resources Ministry, Chengdu 610041, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Nitrogen (N) fertilization was found as one of the main reasons for soil acidification, and acidic environment promotes the weathering process of purple parent rock and affects the physicochemical properties of weathering products. It is still unclear what the effect of N fertilization on salt-based ions and acid buffering capacity (pHBC) of weathering products. In this study, the Penglaizhen Group (J_3p) was used as material, and three fertilizer application levels (280, 560 and 840 kg/hm^2), and no fertilization (CK) were used for natural simulated weathering leaching experiment to analyze the effect of the fertilization on weathering products of purple mudstone. The result indicated that the chemical index of alteration (CIA) of weathering products was enhanced by 0.9%-4.7% compared to CK treatment, and the CIA of weather ring products displayed a decreasing and then increasing trend with the increase of the N fertilization levels. The pHBC of weathering products was reduced by 4.0% - 8.9% compared to CK treatment, and the pHBC of weathering products showed an increasing and then decreasing trend with the increase of the N fertilization levels. Specifically, a decreasing trend of exchangeable salt-based ions, water soluble saltbased ions and cumulative leaching amount of salt-based ions were observed as $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$, and the content of bivalent-based ions (Ca^{2+}, Mg^{2+}) was higher than monovalent-based ions (K^+, Na^+) . Additionally, based on the results of multiple linear stepwise regression analysis and structural equation model analysis, the N fertilization significantly limited the increase of water soluble K^+ ($R^2 = 0.75$) and Na^+ ($R^2 = 0.99$) contents in weathering products (p < 0.05), and the water soluble K^+ and Na^+ contents in weathering products promoted the increase of pHBC ($R^2 = 0.44$) in weathering products, which may be one of the mechanisms of the N fertilization affecting the pHBC of weathering products. The result of this study implied that the N fertilization levels should be less than 280 kg • hm⁻² in purple soil region to maintain the sustainable development of purple soil.

Key words: purple mudstone; nitrogen fertilizer; chemical alteration index; salt-based ions; acid buffering capacity

合理施肥是农业生产活动中提高土壤肥力、改善土壤结构以及作物增产的主要途径之一.氮肥是 在农业生产活动中最常用的肥料类型之一,据联合国粮食及农业组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)的统计结果显示,2020年全球氮肥投入量达到肥料投入量的 56.5%,且中国氮肥投入量占全球氮肥投入量的18.7%.然而,不合理的施肥对土壤生态系统的不 利影响愈加明显,如农业面源污染^[1]、温室气体排放^[2]以及土壤酸化^[3]等问题,其中长期施肥或过量 施肥导致土壤酸化备受关注^[3-6].

土壤酸缓冲能力的强弱是能否抑制土壤系统中内源产生的质子和外源添加质子持续增加的关键指标, 且受到土壤形成过程中的母质、气候、生物以及人为因素等多因素综合影响^[7].氮肥施用是农业生产中影 响土壤酸缓冲能力的重要方式之一,不同的施肥处理对土壤酸缓冲能力的影响存在明显的差异.较多研究 表明,施肥处理下红壤和栗钙土的酸缓冲容量较 CK 处理更高,而且氮肥施用被认为是影响酸缓冲容量增 加的主导因素^[7-8],但部分研究结果表明,施肥处理下石灰性潮土的酸缓冲容量存在下降趋势^[9],这说明不 同土壤类型的酸缓冲体系存在明显的差异,从而导致土壤酸缓冲容量对施肥的响应存在明显的差异.土壤 中的交换性盐基离子与土壤肥力息息相关^[10-11],而土壤酸化显著促进土壤中黏土矿物裂解过程,进而诱导 黏土矿物中的阳离子释放至土壤溶液中^[12].同时,土壤溶液中的盐基离子在降雨条件下被淋出土体,导致 土壤盐基饱和度下降,进而使土壤的酸缓冲容量降低.张倩等^[13]研究表明,不同施肥类型对盐基离子累积 淋失影响呈现降低趋势,影响从高到低依次为:硫铵、硝铵、尿素、空白.也有研究表明,土壤的交换性盐 基离子总量和盐基饱和度随施肥水平的增加呈现下降趋势^[14].较多研究主要关注熟化土壤的盐基离子对 氮肥施用或酸沉降的响应特征^[13-14],然而,关于施肥对新成土或岩石风化过程中形成的风化产物的酸缓冲 容量的影响研究还较为缺乏.

西南地区的紫色土面积约占全国紫色土面积的75.0%,而且紫色土区是我国西南地区重要的粮食生产 基地及粮食安全区.紫色母岩风化速度较快且侵蚀度较高,紫色岩石被视为一种特殊的岩石类型,其特殊 性表现在高生产力性、快速风化性和强侵蚀性^[15].当前关于紫色泥岩风化过程的研究主要集中在物理和化 学风化方面^[16-18],西南地区是我国的粮食主产区,据2022年《四川省统计年鉴》,2021年四川盆地的氮肥 投入量达到 81.8万t,而关于氮肥施用对紫色泥岩风化产物的研究相对较少.因此,本研究以四川盆地的 J₃p紫色泥岩为试验材料,通过淋溶试验模拟母岩风化,探明氮肥施用水平对J₃p紫色泥岩风化产物的风化 特征、盐基离子及酸性缓冲容量的影响,以期为维持紫色土肥力的可持续发展提供理论依据.

1 试验材料与方法

1.1 供试材料

本研究在四川省绵阳市盐亭县林山乡中国科学院盐亭紫色土生态农业试验站(31°16′N,105°27′E) 附近采集易风化的 J₃p 紫色泥岩,现场挖掘 J₃p 新出露的紫色泥岩,然后运至盐亭紫色土农业生态试 验站,于阴凉处放至完全风干.研究区内的年均降雨量和年均气温分别为 826 mm 和 17.3 ℃.将母 岩风干至恒质量后切割成粒径为 5~60 mm 的岩块,并将切割的岩块按粒径≥60 mm,40≪粒径<60 mm, 20≪粒径<40 mm,10≪粒径<20 mm 和 5≪粒径<10 mm 进行筛分,筛分完成后的样品用于淋溶试验. 为了避免同种母岩样品间的异质性,同种母岩试样从同一块母岩样品切割,尽可能使各组母岩试样的 理化特性一致.然后对母岩基本特性指标进行测定,紫色泥岩主要矿物组成和主要化学元素含量如 表1和表2所示.

表1 供试 J₃p 紫色泥岩矿物含量

%

黏土矿物类型	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石	蛭石	云母
相对含量	—	9.0	3.0	8.0	9.0	8.0
黏土矿物类型	钾长石	斜长石	方解石	白云石	石英	
相对含量	1.0	11.0	12.0	3.0	34.0	

表 2 供试 J₃p 紫色泥岩的主要化学元素含量

%

金属氧化物类型	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO
相对含量	54.79 \pm 2.64	17.88±1.41	4.28±0.11	3.42±0.01	2.23 \pm 0.00	16.32 \pm 0.12	1.08 ± 0.09

1.2 试验设计

基于研究区内的施肥现状,本试验采用碳酸氢铵(17%N)作为供试肥料,且研究区内主要采用冬小麦夏玉米的轮作措施,其氮肥投入量分别为130 kg/hm²和150 kg/hm².因此设置不施肥(CK)、施用

280 N kg/hm² 的碳酸氢铵(N1,传统施肥量)、施用
560 N kg/hm² 的碳酸氢铵(N2)和施用 840 N kg/hm²
的碳酸氢铵(N3),每个处理重复 3 次.

淋溶土柱的制作过程是采用直径为 160 mm、高 为 200 mm 的 PVC 管底部与管帽相连,并在管帽留 10 mm 的小孔,用于连接淋溶液收集瓶(图 1).装 填之前,在淋溶柱底部放置两层尼龙网和一层滤 纸,以防止细小颗粒随水损失.装填过程中,选取 粒径均匀的紫色泥岩样品(≥60 mm,40≤粒径< 60 mm,20≤粒径<40 mm,10≤粒径<20 mm 和 5≤粒径<10 mm),按照大粒径在下、小粒径在上 的顺序进行装填,各径级装填质量一致,均为 600 g. 装填后将岩石柱置于室外淋溶架上待雨季前进行施肥 处理,施肥时将碳酸氢铵溶于少量超纯水中,并将其



均匀撒施在淋溶柱表面,用保鲜膜封住淋溶柱上端以防止挥发,待降雨之前取下保鲜膜开始进行淋溶试验.每年施肥分两次进行,根据设计的施肥量,分别于6月(玉米季施肥量)和10月(小麦季施肥量)进行施 肥处理.此外,将淋溶土柱置于田间条件下进行模拟风化淋溶试验.

1.3 样品采集与指标测定

试验过程中每次降雨后淋溶柱中有淋溶液产生则进行收集,于 2021 年 6 月-2022 年 10 月共进行了 12 次淋溶液样品的收集(图 2),将收集的淋溶液保存于 100 mL 塑料瓶中,转运至实验室进行相关指标的 测定.淋溶柱土样自然降雨淋溶 1a 后,进行风化产物的采集,由于紫色母岩的特殊性,通常认为<2 mm 颗粒已初步形成供给生物生长的水、肥、气、热需求的基本条件,因此,<2 mm 的紫色泥岩风化产物被认 为是紫色土.本研究在淋溶后收集粒径<2 mm 的风化产物,并将其转运至实验室自然风干备用.

将收集的淋溶液过 0.45µm 的滤膜后,测定淋溶液中的盐基离子(K⁺, Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺),以确定 在试验期内盐基离子的动态淋失特征.采用水浸提法分别测定风化产物的水溶性盐基离子(K⁺, Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺)^[19],根据氯化铵(pH 值为 8.5)-乙醇溶液作物交换剂,测定风化产物的交换性盐基离子 (K⁺, Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺).其中 K⁺和 Na⁺采用火焰光度计进行测定, Ca²⁺和 Mg²⁺采用原子吸收分光光 度计进行测定.

紫色泥岩矿物组成及黏土矿物采用 X 射线衍射仪进行测定; 黏土矿物中 K₂O, Na₂O, CaO 和 MgO 采 用碳酸钠熔融-ICP 法测定; 黏土矿物中的 SiO₂ 采用聚环氧乙烷重量法测定; 黏土矿物中的 Al₂O₃ 采用氟 化物取代络合滴定法测定; 黏土矿物中的 Fe₂O₃采用重铬酸钾容量法测定.

紫色泥岩风化产物的酸缓冲容量参照 Xu 等^[20]、成杰民等^[21]的方法进行测定.具体试验过程为: 分别取 5 份 4.00 g风化产物(模拟淋溶试验处理后 1 mm 的风化产物)于 100 mL 的塑料瓶中,分别 向塑料瓶中加入 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 mL 的 1 mol/L HCL,然后加入无 CO₂ 水至总体 积为 20 mL.加盖密封放置 72 h,放置期间摇动 3~4 次,最后一次摇动后静置 2 h,采用电位法测定 土壤悬浮液的 pH 值,并以 pH 值为横坐标轴,酸加入量为纵坐标轴,建立酸缓冲曲线.采用以下公 式计算酸缓冲容量(pH Buffer Capacity, pHBC):

$$P_{\rm pHBC} = 1/K \tag{1}$$

式中: P_{DHBC} 和 K 分别表示酸缓冲容量及酸缓冲曲线斜率的绝对值.





相关降雨数据来源于中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站(http://yga.cern.ac.cn/meta/meta Data).

图 2 研究区内 2021 年 6 月至 2022 年 10 月降雨量

1.4 指标计算

Nesbitt 等^[22]在1982年提出化学蚀变指数(Chemical Index of Alteration, CIA),且广泛用于评估风化 程度^[23-24].矿物的离子组成比率被用来计算 CIA,计算公式如下:

$$C_{\rm CIA} = a_{\rm Al_2O_3} / (a_{\rm Al_2O_3} + b_{\rm Na_2O} + c_{\rm K_2O} + d_{\rm CaO}) \times 100$$
(2)

式中: $a_{Al_2O_3}$, b_{Na_2O} , c_{K_2O} , d_{CaO} 分别表示黏土矿物中硅酸盐部分的 Al_2O_3, Na_2O, K_2O, CaO 含量,其中 CaO 与 Na_2O 的含量比值>1,表明土壤中 CaO 存在 CaCO₃ 的干扰,则用 Na_2O 含量替换公式中 CaO 含量,CaO 与 Na_2O 的含量比值 \leq 1,表明土壤中 CaO 来源于黏土矿物.

通过测定模拟风化淋溶试验的淋溶液中 K⁺, Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺的含量,用于计算盐基离子淋失速率,其计算公式如下:

$$V_i = S_i / t \tag{3}$$

式中: S_i 分别为降雨后所收集的淋溶液中的 K⁺, Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺ 盐基离子淋失量(mg/kg); V_i 为 K⁺, Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺的淋失速率[mg/(kg · d)]; t 为两次降雨事件时间间隔(d).

1.5 数据统计与分析

为探究不同氮肥施用对风化产物 CIA、交换性盐基离子、水溶性盐基离子、盐基离子淋失总量和 pH-BC 的差异化分析,采用 IBM SPSS Statistics 26 中 One-way 对其进行分析,比较方法为 Duncan.采用 IBM SPSS Statistics 26 中 Pearson 相关性分析评估 CIA 和 pHBC 与盐基离子的相关性程度.此外,采用 IBM SPSS Statistics 26 中多元线性逐步回归分析探明盐基离子分别表征 CIA 和 pHBC 的关键盐基离子类型, 而且采用 Smart PLS4 构建结构方程模型,以期表征氮肥施用条件下风化产物 pHBC 的缓冲机制.本研究 中的绘图均在 Origin 中进行.

2 结果与分析

2.1 氮肥施用对风化产物化学蚀变指数和粒径变化的影响

淋溶 1a 后将每组母岩各施肥处理下的岩石样品及风化产物取出,自然风干后分别用 60, 20, 10, 5,

2,1,0.25 mm 等不同规格的标准筛对岩块及崩解的碎屑物进行筛分试验,记录颗粒级别,并对风化产物(粒径<2 mm)的氧化物含量进行风化程度(CIA)的计算,结果表明,施肥处理下的风化产物 CIA 较 CK 提高了 0.9%~4.7%(图 3a),且随氮肥施用水平的增加,风化产物的 CIA 呈现先增加后减小的趋势 (图 3a,图 3b).这表明氮肥施用促进紫色泥岩风化,且风化程度受到氮肥施用水平($R^2 = 0.96$, p < 0.001)的影响(图 3b).

通过对 J₃p 紫色泥岩经不同施肥处理下的自然降雨淋溶后的颗粒分析表明,各施肥处理下的淋溶柱 中大粒径(>5 mm)组分含量较淋溶前有不同程度的减少.淋溶后<5 mm 径级的风化产物含量较淋溶 前均有不同程度的增加,其中 0.5~5 mm 径级的风化产物质量随施肥水平的增加呈降低趋势,而小径 级(<0.5 mm)的风化产物质量随施肥水平的增加而增加,总体而言,通过 1a 的施肥淋溶,母岩均发生 了不同程度的风化崩解,大径级风化产物在低施肥水平下增加幅度较大,而高施肥水平增加了小径级风 化产物的质量(图 3c).



图中不同小写字母表示不同氮肥处理之间差异有统计学意义(p<0.05).下同.

图 3 氮肥施用对紫色泥岩风化成土特征的影响

2.2 氮肥施用对紫色泥岩颗粒盐基离子淋失特征的影响

对降雨淋溶过程淋滤液中盐基离子(K⁺,Na⁺,Ca²⁺,Mg²⁺)含量进行测定,并计算盐基离子的淋失 速率.结果表明,淋溶液中K⁺,Na⁺,Ca²⁺,Mg²⁺的淋失速率分别为2.08×10⁻⁵~2.34×10⁻³,8.39× $10^{-5} \sim 1.08 \times 10^{-2}$, 8.74×10⁻⁴ ~ 5.98×10⁻², 1.46×10⁻⁵ ~ 1.34×10⁻² mg/(kg · d), 且 K⁺, Na⁺和 Ca²⁺的淋失速率呈现逐渐下降的趋势, 而 Mg²⁺淋失速率呈现双峰特征. 氮肥施用处理下 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺的平均淋失速率较 CK 处理更高, 分别提高 37.0%~41.0%, 47.0%~82.3%, 20.8%~63.9%, 82.1%~150.8%, 且 K⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺的平均淋失速率随氮肥施用水平的增加而增加, 而 Na⁺平均淋失速率随氮肥施用水平的增加而呈现先增加后减小的趋势(图 4).



c. 镁离子淋失速率

d. 钙离子淋失速率

图 4 盐基离子淋失速率对氮肥施用的响应特征

与 CK 处理相比,氮肥施用显著降低了 K⁺(p<0.05,16.3%~21.5%)淋失总量,而提高了 Na⁺(p>0.05,17.8%~30.9%),Ca²⁺(p<0.05,1.6~2.9倍)和 Mg²⁺(p<0.05,2.1~3.0倍) 淋失总量.此外,随氮肥施用水平增加,K⁺,Ca²⁺和 Mg²⁺的淋失总量呈现逐渐上升趋势,而 Na⁺的 淋失总量呈现降低趋势(图 5).

氮肥施用显著改变盐基离子的淋失组分特征,且紫色泥岩风化过程中以 Ca²⁺和 Mg²⁺淋失为主,占盐 基淋失总量的 68.9%~98.1%(图 6).随施肥水平的增加,N 处理下 K⁺,Na⁺和 Ca²⁺淋失量占盐基淋失 总量的平均百分比均呈现先减小后增加的趋势,Mg²⁺淋失量占盐基淋失总量的平均百分比呈现先增加后 减小的趋势.

2.3 氮肥施用对风化产物盐基离子和 pHBC 的影响

氮肥施用均不显著改变风化产物交换性盐基离子含量(*p*>0.05). 与 CK 处理相比, 氮肥施用处理下 风化产物交换性 K⁺和 Na⁺分别提高 66.0%~97.0%和 26.1%~77.4%(图 7a 和 7b), 而除 N1 处理风化



图 6 盐基离子淋失组分特征

产物交换性 Ca²⁺增加 45.9%外, N2 和 N3 处理下交换性 Ca²⁺分别减小 3.3%和 25.6%(图 7c).此外,氮 肥施用处理下风化产物交换性 Mg²⁺均较 CK 处理下降 0.7%~14.2%(图 7d).随氮肥施用水平增加,风化 产物交换性 Na⁺, Ca²⁺和 Mg²⁺含量呈现降低趋势, 而交换性 K⁺含量呈现先增加后降低的趋势.

氮肥施用显著降低风化产物水溶性 K^+ , Na^{2+} 和 Mg^{2+} 含量(p < 0.05), 而不显著降低风化产物水溶性





图 7 紫色泥岩风化产物交换性盐基离子含量

 Ca^{2+} 含量(p > 0.05).与CK处理相比,氮肥施用处理下风化产物水溶性K⁺,Na⁺,Ca²⁺和Mg²⁺分别减小 17.1%~34.3%,47.6%~61.9%,23.7%~25.7%和23.3%~28.0%.风化产物水溶性K⁺,Na⁺,Ca²⁺ 和Mg²⁺均随氮肥施用水平的增加呈现先减小后增加的趋势,其中除风化产物水溶性Na⁺含量外,其余 含量特征表现为:CK>N1>N3>N2(图8c),水溶性K⁺,Ca²⁺和Mg²⁺含量特征均表现为:CK>N3> N1>N2(图8).

与 CK 处理相比,除 N2 处理下风化产物的 pHBC 显著降低 8.9%(p<0.05)外,N1 和 N3 处理下风 化产物的 pHBC 分别降低 4.0%和 4.7%(p>0.05).此外,风化产物的 pHBC 随氮肥施用水平的增加呈现 先减小后增加的趋势(图 9),且风化产物的 pHBC 表现为:CK>N1>N3>N2.

2.4 氮肥施用对紫色母岩风化产物酸缓冲容量的影响

多元线性逐步回归分析结果表明,风化产物水溶性 K⁺含量对风化产物的风化程度(CIA,65%)存在明 显负效应.紫色泥岩风化过程中释放丰富的 K^{+[22]},同时,降雨导致水溶性 K⁺被淋出土体,这是风化产物 水溶性 K⁺含量对风化产物的风化程度(CIA,65%)存在明显负效应的主要原因之一.此外,风化产物水 溶性 Na⁺含量对 pHBC(37%)存在显著正效应.本试验中的紫色泥岩风化产物的酸缓冲体系可能以碳酸盐 缓冲体系为主,但是由于二价盐基离子相较于一价盐基离子更易淋出土体(图 5),这可能导致 Ca²⁺或 Mg²⁺不能作为表征风化产物的关键因子.风化产物中含有较多的水溶性 K⁺,进而导致钾钠长石蚀变动力 学过程的平衡被破坏,从而诱导风化产物水溶性 Na⁺被封存.水溶性 K⁺用于表征风化产物的风化程度 (CIA),且氮肥施用控制风化产物水溶性 K⁺-Na⁺相对平衡.因此,风化产物水溶性 Na⁺含量可能被认 为是影响风化产物酸缓冲容量的主要因子.基于多元线性逐步回归分析结果(表 4)构建结构方程模型 (图 10),结果显示,风化产物的 CIA 在结构方程模型中的解释度仅为 2.0%,而氮肥施用水平对风化产物水溶性 K⁺($R^2 = 0.75$)和 Na⁺($R^2 = 0.99$)具有显著负效应,而风化产物水溶性 K⁺($R^2 = 0.75$)和 Na⁺($R^2 = 0.99$)对风化产物 pHBC($R^2 = 0.44$)存在负效应,这表明氮肥施用是影响风化产物水溶性 K⁺和 Na⁺含量的重要原因,进而导致氮肥施用对风化产物的 pHBC 呈现负效应.







图 9 紫色泥岩风化产物的酸缓冲容量



图中实线和虚线分别为正效应和负效应,且"*"和"**"分别表示有统计学意义(p<0.05)和极有统计学意义(p<0.01).

图 10 氮肥施	用条件下紫	色泥岩风化产	物 pHBC 的缓冲机制
----------	-------	--------	--------------

目标变量	输入	标量	移除变量	系数	偏 R^2	模型 R^2	Þ
CIA	截距			72.57			
	ESI		K^+	0.20	0	0	0.34
			Na^+	0.15	0	0	0.47
			Ca^{2+}	0.02	0	0	0.93
			Mg^{2+}	0.06	0	0	0.76
	WSI	K^+		-31.35	0.65	0.65	<0.01
			Na ⁺	-0.18	0	0.65	0.56
			Ca^{2+}	-0.08	0	0.65	0.74
			Mg^{2+}	-0.18	0	0.65	0.61
	CSI		K^+	-0.45	0	0.65	0.12
			Na ⁺	0.08	0	0.65	0.71
			Ca^{2+}	0.13	0	0.65	0.54
			Mg^{2+}	0.06	0	0.65	0.82
pHBC	截距			29.09			
	ESI		K^+	0.05	0	0	0.88
			Na^+	-0.10	0	0	0.73
			Ca^{2+}	-0.45	0	0	0.07
			Mg^{2+}	-0.33	0	0	0.17
	WSI		K^+	0.18	0	0	0.66
		Na^+		8.96	0.37	0.37	<0.01
			Ca^{2+}	-0.12	0	0.37	0.74
			Mg^{2+}	-0.51	0	0.37	0.63

表 4 盐基离子对风化产物风化程度的影响

续表 4

目标变量	输入标量	移除变量	系数	偏 R^2	模型 R^2	Þ
	CSI	K^+	0.50	0	0.37	0.48
		Na^+	0.04	0	0.37	0.88
		Ca^{2+}	0.08	0	0.37	0.84
		${ m Mg}^{2+}$	-0.34v	0	0.37	0.58
	CIA	CIA	-0.07	0	0.37	0.85

注: ESI, WSI和CSI分别表示交换性盐基离子、水溶性盐基离子和盐基离子淋失总量.

3 讨论和结论

3.1 讨论

3.1.1 紫色泥岩风化产物盐基离子对氮肥施用的响应特征

本试验中,氮肥施用处理下风化产物的 CIA 较 CK 处理高 0.9%~4.7%(图 3a).氮肥施用后在土壤微 生物的硝化作用中所产生的 H⁺ 是土壤环境中 H⁺ 的主要来源,而且土壤微环境中 H⁺ 浓度的增加导致黏 土矿物的裂解,从而促进黏土矿物的风化.有研究表明,酸性环境的增强显著影响紫色母岩风化成土特 征^[17,23-25].也有研究表明,氮肥施用显著促进碳酸岩的风化成土过程,而且探明施氮条件下硝化作用所产 生的 H⁺ 是导致碳酸岩风化的主要原因^[26].此外,硝化作用强度随氮肥施用水平的增加而呈现先增加后减 小的趋势^[27],进而导致土壤微环境所产生的 H⁺呈现先增加后减小的趋势,从而影响黏土矿物的风化程 度,这是导致本试验中风化产物的 CIA 随氮肥施用水平呈现先增加后减小趋势的主要原因.

本试验研究表明,与CK处理相比,氮肥施用提高风化产物交换性一价盐基离子(K⁺和 Na⁺)含量, 而降低交换性二价盐基离子(Ca²⁺和 Mg²⁺)含量,进而导致风化产物的水溶性盐基离子含量降低,风化 产物盐基离子(除K⁺的淋失总量下降外)的淋失总量增加.氮肥施用后,NH⁺-N与黏土矿物晶格边缘的 盐基离子发生交换反应,并和黏土矿物中的 K⁺发生同晶置换作用,从而导致土壤溶液中 K⁺含量增加. 本试验中, 氮肥施用处理下风化产物<2 mm 颗粒较 CK 处理提高 12.0%~36.8%, 这为盐基离子提供 更多的吸附点位,而且土壤微环境中 K⁺(0.8), Na⁺(0.9)电负性小于 Ca²⁺(1.0), Mg²⁺(1.3), 这是导 致交换性 K⁺和 Na⁺含量增加而交换性 Ca²⁺和 Mg²⁺含量下降的主要原因之一. 较多研究表明, 土壤微 环境的酸性强度增加导致交换性盐基离子呈现下降趋势^[18,28]。此外,酸性环境的H⁺依次与土壤溶液中 的碱性基团发生中和反应、与黏土矿物晶格边缘的盐基离子发生交换反应^[29-30],高浓度 H⁺导致黏土矿 物晶格裂解释放盐基离子[31].在降雨条件下,土壤溶液中的盐基离子被淋出土体,进而导致土壤溶液的 盐基离子含量明显下降,这是土壤溶液中盐基离子迁移转化的主要机制之一[18],本研究表明,随氯肥施 用水平增加,风化产物交换性盐基离子含量整体上呈现减小的趋势,水溶性盐基离子和盐基离子(除 Na⁺的淋失总量呈现下降趋势外)的淋失总量整体上呈现增加的趋势. 土壤微环境中的 NH⁺-N 随着氮 肥施用水平的增加而增加^[27],进而促进盐基离子的交换反应和黏土矿物中 K⁺的同晶置换反应,这是导 致水溶性盐基离子和淋溶液中盐基离子淋失总量增加的原因之一。此外,氮肥施用后硝化作用所产生的 H⁺ 是导致交换性盐基离子含量下降, 而水溶性盐基离子和盐基离子淋失总量增加的另一原因, 然而, 本研究发现,Na⁺的淋失总量随氮肥施用水平的增加呈现下降趋势.紫色泥岩风化过程中释放较高含量 的 K^{+ [31-32]},进而打破钾钠长石蚀变动力学过程的平衡,诱导钠长石的形成^[33].这可能引起风化产物的 水溶性 Na⁺ 被黏土矿物封存,从而导致 Na⁺ 的淋失总量下降.紫色土具有较高的潜在酸化特点是由紫色 土的土壤表面具有较高的负电荷引起的[34],汪文强等[14]研究结果表明,中性紫色土交换性盐基总量随

氮肥施用水平的增加而减小,这可能使土壤的比表面积、表面电场强度以及表面电荷密度随氮肥施用水 平的增加均呈现增加趋势^[35].也有研究表明,紫色土的盐基离子淋失量随氮肥施用水平的增加而增 加^[13],本试验结果与前人的研究结果保持一致.

风化产物的交换性盐基离子、水溶性盐基离子和盐基离子的淋失总量表现为: Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺,且风化产物的二价盐基离子(Ca²⁺和 Mg²⁺)含量远高于一价盐基离子(K⁺和 Na⁺)含量.降雨条件促进盐基离子迁移转化过程,而且由于高价盐基离子较低价盐基离子更易溶出,从而导致各形态盐基离子组分特征为二价盐基离子(Ca²⁺和 Mg²⁺)含量远高于一价盐基离子(K⁺和 Na⁺)含量.有研究表明,不同微地形条件下酸性紫色土的交换性盐基离子以Ca²⁺和 Mg²⁺为主^[36],也有研究表明,酸性紫色土的交换性Ca²⁺和 Mg²⁺ 较红壤分别高 5.9 倍和 3.9 倍^[37].此外,较多研究表明通过模拟酸雨淋溶试验发现,Ca²⁺,Mg²⁺ 是盐基离子迁移过程中的主要组分^[18,38].

3.1.2 氮肥施用条件下紫色泥岩风化产物 pHBC 的缓冲机制

氮肥施用处理下的风化产物 pHBC 较 CK 处理降低 4.02%~8.87%,且风化产物的 pHBC 表现为: CK>N1>N3>N2.前人根据土壤 pH 值的范围,将土壤的缓冲体系划分为碳酸钙缓冲体系(6.20<pH< 8.60)、硅酸盐缓冲体系(pH>5.00)、阳离子交换缓冲体系(4.20<pH<5.00)、铝缓冲体系(pH<4.20)、 铁(pH<3.85)缓冲体系^[39].本试验所采用的紫色泥岩含有丰富的 CaCO₃(20.2%)且 pH>7.00(7.7~ 8.3),说明紫色泥岩风化产物的酸缓冲体系可能以碳酸钙缓冲为主.氮肥施用后硝化作用产生的 H⁺与 氮肥施用水平呈现典型的先增加后减小的特征^[27],且 H⁺与碳酸盐发生中和反应,导致水溶性 Ca²⁺增 加,进而提高 Ca²⁺的潜在淋失潜力,这可能是氮肥施用处理下紫色泥岩风化产物 pHBC 随施肥水平增加 呈现先减小后增加主要原因之一.有研究表明,施肥显著提高红壤和栗钙土的酸缓冲容量^[8,40],而施肥 降低石灰性潮土的酸缓冲容量,且土壤中活性钙部分是影响土壤酸缓冲容量高低的主要原因^[9].红壤或 栗钙土的酸缓冲体系可能介于碳酸盐酸缓冲体系和硅酸盐缓冲体系之间,而石灰性潮土以碳酸钙缓冲 体系为主.本研究发现,pHBC 与交换性盐基离子和盐基离子淋失总量(除 K⁺以外)呈现负相关关系, 而与水溶性盐基离子呈现正相关关系,而有研究表明,酸性紫色土的交换性盐基离子与 pHBC 呈现正相 关关系^[37].本研究结果与前人结果不一致的原因可能由于土壤的熟化程度、酸性环境以及土壤的缓冲 体系差异.

3.2 结论

本研究以 J₃p 紫色泥岩为研究对象,通过淋溶试验模拟紫色母岩风化过程,研究不同氮肥施用水平处理 对紫色泥岩风化产物的风化程度(CIA)、交换性盐基离子、水溶性盐基离子、盐基离子淋失总量及酸缓冲容量 的影响.与 CK 处理相比,氮肥施用处理下风化产物的 CIA 增加 0.9%~4.7%.随氮肥施用水平的增加,风化 产物的 CIA 呈现先增加后减小的趋势,且氮肥施用水平显著影响风化产物的 CIA($R^2 = 0.96$, p < 0.001).氮 肥施用处理下风化产物 pHBC 较 CK 处理降低 4.0%~8.9%,风化产物的 pHBC 随氮肥施用水平的增加 呈现先减小后增加的趋势.与 CK 处理相比,氮肥施用提高风化产物交换性一价盐基离子(K⁺和 Na⁺)含 量,而降低交换性二价盐基离子(Ca²⁺和 Mg²⁺)含量,进而导致风化产物的水溶性盐基离子含量降低,风 化产物盐基离子(除 K⁺的淋失总量下降外)的淋失总量增加.风化产物的交换性盐基离子、水溶性盐基离 子和盐基离子(除 K⁺的淋失总量下降外)的淋失总量增加.风化产物的三价盐基离子(Ca²⁺和 Mg²⁺) 含量远高于一价盐基离子(K⁺和 Na⁺)含量.基于多元线性逐步回归分析和结构方程模型分析结果表明, 氮肥施用对风化产物水溶性 K⁺和 Na⁺含量存在显著负效应,而对水溶性 K⁺和 Na⁺含量风化产物 pHBC 存在显著正效应,进而导致氮肥施用对风化产物 pHBC 存在负效应,这可能是氮肥施用条件下风化产物 pHBC 改变的主要原因之一.

参考文献:

- [1] 杨世琦. 基于国家粮食安全下的农业面源污染综合防治体系思考 [J]. 中国农业科学, 2022, 55(17): 3380-3394.
- [2] 陈语, 翟泰雅, 王芳芳, 等. 氮肥对黄壤温室气体排放和玉米产量的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(8): 37-47.
- [3] 代先强,杨盛刚,肖鹏,等. 渝东北烟区土壤退化现状剖析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2023, 45(12): 65-75.
- [4] 徐仁扣,李九玉,周世伟,等. 我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施 [J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 160-167.
- [5] XU R K, ZHAO A Z, YUAN J H, et al. PH Buffering Capacity of Acid Soils from Tropical and Subtropical Regions of China as Influenced by Incorporation of Crop Straw Biochars [J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(4): 494-502.
- [6] 周海燕,徐明岗,蔡泽江,等. 湖南祁阳县土壤酸化主要驱动因素贡献解析 [J]. 中国农业科学, 2019, 52(8): 1400-1412.
- [7] 毛友发, 仇荣亮, 温志良. 陆地生态系统酸沉降缓冲能力影响因素 [J]. 土壤与环境, 1999, 8(2): 141-143.
- [8] 胡天睿, 蔡泽江, 王伯仁, 等. 有机肥替代化学氮肥提升红壤抗酸化能力 [J]. 植物营养与肥料学报, 2022, 28(11): 2052-2059.
- [9] 汪吉东, 戚冰洁, 张永春, 等. 长期施肥对砂壤质石灰性潮土土壤酸碱缓冲体系的影响 [J]. 应用生态学报, 2012, 23(4): 1031-1036.
- [10] 陈忠柳,舒英格,周鹏鹏.喀斯特山区不同生态恢复模式土壤盐基离子的交换及分布特征 [J].水土保持学报,2020, 34(4):304-311,319.
- [11] 聂三安, 葛体达, 肖和艾, 等. 不同栽培管理方式下土壤交换性盐基特征差异分析 [J]. 土壤通报, 2011, 42(5): 1064-1069.
- [12] ZHANG Q Y, WANG Q F, ZHU J X, et al. Spatiotemporal Variability, Source Apportionment and Acid-Neutralizing Capacity of Atmospheric Wet Base-Cation Deposition in China [J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114335.
- [13] 张倩,高明,徐畅,等. 施氮对紫色土硝酸根和盐基离子耦合迁移的影响 [J]. 水土保持学报, 2013, 27(1): 111-115.
- [14] 汪文强, 王子芳, 高明, 等. 施氮对紫色土交换性酸及盐基饱和度的影响 [J]. 水土保持学报, 2014, 28(3): 138-142.
- [15] 何毓蓉. 中国紫色土-下篇 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [16] ZHANG D, CHEN A Q, ZHAO J X, et al. Quantitative Model Prediction of the Combined Effect of Moisture Content and Temperature on Purple Mudstone Decay in South-Western China [J]. Geomorphology, 2017, 295: 656-661.
- [17] 赵吉霞,邓利梅,陆传豪,等. 模拟酸雨淋溶对紫色母岩风化成土特征的影响研究 [J].西南大学学报(自然科学版), 2021,43(11):151-161.
- [18] 李春培,李雪,汪璇,等. 酸化环境对紫色母岩风化产物交换性盐基离子及其酸缓冲容量的影响 [J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 258-271.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.
- [20] XU J M, TANG C, CHEN Z L. The Role of Plant Residues in pH Change of Acid Soils Differing in Initial pH [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38(4): 709-719.
- [21] 成杰民, 胡光鲁, 潘根兴. 用酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤对酸缓冲能力的新方法 [J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 569-573.
- [22] NESBITT H W, YOUNG G M. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites [J]. Nature, 1982, 299: 715-717.
- [23] CHEN Q J, LI Z L, DONG S P, et al. Applicability of Chemical Weathering Indices of Eolian Sands from the Deserts in Northern China [J]. Catena, 2021, 198: 105032.
- [24] NADŁONEK W, BOJAKOWSKA I. Variability of Chemical Weathering Indices in Modern Sediments of the Vistula and Odra Rivers (Poland) [J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2018, 16(3): 2453-2473.

- [25] ZHAO J X, LU C H, DENG L M, et al. Impacts of Simulated Acid Solution on the Disintegration and Cation Release of Purple Rock (Mudstone) in Southwest China [J]. Geomorphology, 2018, 316: 35-43.
- [26] SONG C, LIU C L, HAN G L, et al. Impact of Different Fertilizers on Carbonate Weathering in Atypical Karst Area, Southwest China: Afield Column Experiment [J]. Earth Surface Dynamics, 2017, 5(3): 605-616.
- [27] TONG D L, XU R K. Effects of Urea and (NH₄)₂SO₄ on Nitrification and Acidification of Ultisols from Southern China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(4): 682-689.
- [28] 程永毅,李忠意,白颖艳,等. 电渗析法研究紫色土、黄壤和砖红壤的酸化特征 [J]. 中国农业科学,2018,51(7): 1325-1333.
- [29] 廖柏寒,李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨 [J]. 环境科学, 1989, 10(1): 30-34, 96.
- [30] 李诗,张俊辉,胡钧铭,等. 有机肥等氮替代对双季稻根区土壤结构环境及根活力的影响 [J]. 南方农业学报,54(11): 3206-3216.
- [31] TABATABAI M, OLSON R. Effect of Acid Rain on Soils [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1985, 15: 65-110.
- [32] 朱波,罗晓梅,廖晓勇,等. 紫色母岩养分的风化与释放 [J]. 西南农业学报, 1999, 12(S1): 63-68.
- [33] DUAN G, RAM R, XING Y L, et al. Kinetically Driven Successive Sodic and Potassic Alteration of Feldspar [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4435.
- [34] LI Z Y, WANG P S, LIU L, et al. High Negative Surface Charge Increases the Acidification Risk of Purple Soil in China [J]. Catent, 2021, 196: 104819.
- [35] 黄容,徐芊,高明,等. 施用不同氮肥对砖红壤表面电化学性质的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版),2015, 37(11):137-143.
- [36] 谭孟溪, 刘莉, 王朋顺, 等. 微地形作用下紫色母岩发育土壤的酸化特征 [J]. 土壤学报, 2018, 55(6): 1441-1449.
- [37] 刘莉,谢德体,李忠意,等.酸性紫色土的阳离子交换特征及其对酸缓冲容量的影响[J].土壤学报,2020,57(4): 887-897.
- [38] 樊后保,林德喜. 模拟酸雨对福建四种山地土壤的淋溶与风化作用 [J]. 山地学报, 2002, 20(5): 570-577.
- [39] ŠIMANSKÝ V, KOVÁĈIK P, JONCZAK J. The Effect of Different Doses of N Fertilization on the Parameters of Soil Organic Matter and Soil Sorption Complex [J]. Journal of Ecological Engineering, 2017, 18(3): 104-111.
- [40] 孟亚妮,李天鹏,施展,等. 施肥和增水对弃耕草地土壤酸中和容量的影响 [J]. 应用生态学报, 2020, 31(5): 1579-1586.

责任编辑 包颖