

硕士学位论文

长期秸秆还田不同粒径土壤颗粒供钾 特征

论文起止日期：2020年9月至2023年4月

摘要

钾在植物生长过程中是不可或缺的营养元素之一，对水稻、小麦等农作物的生长发育和生理代谢有很大的影响。我国钾肥资源匮乏，土壤钾素多年来一直处于亏缺状态。秸秆钾是一种很好的钾肥资源。土壤含钾矿物对土壤钾的固定和释放有支配和制约的作用。土壤颗粒粒径的改变会显著影响其矿物组成及分配，从而影响土壤钾素转化及供钾特征。研究长期秸秆还田下不同粒级土壤粘粒供钾特征，对秸秆循环利用、缓解我国钾矿资源短缺与钾肥需求量大之间的矛盾、钾肥管理具有重要意义，为完善土壤供钾潜力评价提供理论依据。目前，关于长期秸秆还田对 <2000 nm 颗粒中粘粒矿物组成与其在各粒级间的变化关系并不清晰，尤其是纳米颗粒中粘粒矿物的变化特征。本文通过分析稻麦轮作长期秸秆还田定位试验土样，旨在明确不同粒径土粒的钾形态和矿物组成特点，解析供钾特性及其与粘土矿物的关系；初步揭示稻麦轮作长期秸秆还田下各粒级粘粒的供钾机制。本研究采用斯托克斯沉降法和离心机技术对长期秸秆还田试验中 2018 年稻麦轮作田耕层土壤进行了分离，获得 <2000 、 $450-2000$ 、 $100-450$ 和 <100 nm 土壤颗粒，对不同粒径土粒交换性钾、非交换性钾和黏土矿物含量进行了检测分析，主要研究结果如下：

1) 秸秆的外源钾素能够补充土壤钾素，影响土壤钾素表观平衡，长期秸秆还田后土壤钾素由亏缺转为盈余状态。秸秆还田后，无论施肥与否均提高土壤表观平衡，秸秆还田处理钾素盈余约 58 kg/hm^2 。说明供试土壤在常规施肥或不施肥条件下土壤钾素耗竭，还田后的秸秆作为外源钾素，提高土壤钾素供给。长期秸秆还田增加的钾素主要位于矿物层间位置，少量在矿物表面。四苯硼钠和有机酸条件下，土壤钾素释放存在快速释放和缓慢释放两个阶段。秸秆还田主要增加四苯硼钠钾和有机酸钾快速释放阶段的释放量和释放速率，从而有效提升土壤钾素供应能力。

2) 秸秆还田可以提高 $100-450$ 和 <100 nm 有机颗粒水溶性钾和非交换性钾含量。有机和无机颗粒 $100-450$ nm 交换性钾含量与秸秆还田和土壤有机碳间存在非常显著关系。在 $100-450$ 和 <100 nm 颗粒中有机碳和秸秆还田显著影响非交换性钾的含量。有机酸连续浸提条件下，有机颗粒钾释放量和释放速率高于无机颗粒。

秸秆还田主要影响 <100 nm 颗粒钾素释放量和释放速率。秸秆还田提高 $100-450$ 和 <100 nm 颗粒有效钾库容，但是限制特殊吸附态钾含量和 <100 nm 非特殊吸附态钾。土壤有机碳与黏土矿物结合会增加平衡钾素浓度，比无机颗粒 CR_0^{K} 提高了 16%。不同粒径颗粒 CR_0^{K} 含量表现为 $100-450$ nm 颗粒 >100 nm 颗粒 >450 nm 颗粒。秸秆还田处理的无机颗粒 K_L 和 K_x 高于秸秆不还田处理。除 <100 nm 无机颗粒外，不同处理相同粒径颗粒非特殊吸附态钾 ($-\Delta\text{K}_0$) 差异不大。

3) 秸秆还田未对各颗粒粘土矿物组成造成显著影响，但是颗粒粒径显著影响粘土矿物的比例。在 <100 nm 颗粒中主要以蛭石、伊利石和高岭石为主。 <100 nm

颗粒中伊利石结晶度较 450-2000 nm 颗粒有所降低，但是晶体结构的差异没有反映在 XRD 图谱，秸秆还田对土壤颗粒粘土矿物的影响未达到显著。秸秆并未显著改变伊利石的结晶度。不同粒径可以改变伊利石的结晶度，主要表现为纳米和微纳米颗粒伊利石结晶度低于微米颗粒。

关键词：秸秆还田；粘土矿物；供钾特征；矿物组成；矿物结构特征

Abstract

Potassium is one of the indispensable nutrient elements in the process of plant growth, which has great influence on the growth and physiological metabolism of rice, wheat and other crops. Potash resource is lacking in our country, the soil potassium has been lacking for many years. Straw potassium is a good potash fertilizer resource. Potassium minerals in soil can dominate and restrict the fixation and release of soil potassium. The change of soil particle size can significantly affect the mineral composition and distribution, and thus affect the soil potassium conversion and potassium supply characteristics. Research on the characteristics of clay granule supply of potassium under long-term straw returning has important significance for straw recycling utilization, relieving the contradiction between the shortage of potassium mine resources and the demand for potash fertilizer, and potash fertilizer management, so as to provide theoretical basis for perfecting soil potassium supply potential evaluation. At present, on long-term straw returning to the field the relationship between the composition of clay minerals in the soil particles (< 2000 nm) and their changes in different particle sizes is not clear, especially the change characteristics of clay minerals in the nanoparticles. In this paper, by analyzing the soil samples of long-term straw returning test in rice-wheat rotation, the purpose is to clarify the characteristics of potassium morphology and mineral composition of soil particles with different grain sizes, and to analyze the characteristics of potassium supply and its relationship with clay minerals. The potassium supply mechanism of each grain grade clay under long-term straw returning in rice-wheat rotation was preliminarily revealed. In this study, Stokes sedimentation method and centrifuge technology were used to separate the topsoil of 2018 rice-wheat rotation field in the long-term straw returning experiment, and the particle size range was less than 2000, 450-2000, 100-450 and less than 100 nm, the contents of exchangeable potassium, non-exchangeable potassium and clay minerals in different particle sizes were detected and analyzed. The main research results are as follows:

1) Exogenous K from straw can supplement soil K and affect the apparent balance of soil K. After long-term straw returning to the field, soil K changes from deficit to surplus. After straw returning, soil apparent balance was improved with or without fertilization, and potassium surplus under straw returning was about 58 kg/hm². The results indicated that the soil K was exhausted under the condition of conventional fertilization or no fertilization, and the straw after returning to the field was used as exogenous K to improve the soil K supply. The potassium increased by straw returning for a long time is mainly located in the mineral layer, and a little on the mineral surface. Under the conditions of sodium tetraphenylboron and organic acids, soil K release exists two stages: rapid release and slow release. Straw returning mainly increased the release amount and rate of sodium potassium tetraphenylborate and organic acid potassium in the rapid release stage, so as to effectively improve the soil potassium supply capacity.

2) Straw returning can increase by 100-450 and ΔK ; Contents of Water-soluble potassium and non-exchangeable potassium in 100nm organic particles. The exchangeable K content of organic and inorganic particles at 100-450nm was significantly correlated with straw returning and soil organic carbon. In 100-450 and ΔK ; Organic carbon and straw returning significantly affected the content of non-exchangeable potassium in 100nm particles. The amount and rate of potassium release of organic particles were higher than inorganic particles under continuous leaching of organic acids. Main Effects of straw returning to Field Potassium release and release rate of 100nm particles.

Straw returning increased by 100-450 and ΔK ; The effective potassium storage capacity of 100nm particles is limited, but the potassium content of special adsorbed state and ΔK are limited. 100nm potassium in non-special adsorbed state. Soil organic carbon combined with clay minerals can increase the equilibrium potassium concentration, which is 16% higher than that of inorganic particles CR0K. The CR0K content of different particle sizes showed that 100-450nm particles > 100nm particles > 450nm particles. The inorganic particles KL and KX of straw returning treatment were higher than those of non-returning treatment. In addition to ΔK ; Except for 100nm inorganic particles, there was no significant difference in the non-special adsorption state potassium ($-\Delta K_0$) of the same particle size particles under different treatments.

3) The illite content of long-term straw returning treatment was lower than that of non-straw returning treatment, while vermiculite content was higher than that of non-straw returning treatment. There is a relationship between illite and vermiculite in soil. In ΔK ; Vermiculite, illite and kaolinite are the main substances in 100nm particles. ΔK ; The crystallinity of illite in 100nm particles is lower than that in 450-2000nm particles, but the difference in crystal structure is not reflected in XRD pattern. The effect of straw returning on soil particles clay minerals is not significant. Straw did not significantly change the crystallinity of illite. Different particle sizes can change the crystallinity of illite, which mainly shows that the crystallinity of nano and micro nano particles is lower than that of micron particles.

Key words: straw returning to field, Clay minerals, Potassium supply characteristics, Mineral composition, Mineral structure characteristics

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 国内外研究现状	2
第 2 章 研究内容	6
2.1 研究内容	6
2.2 长期试验点概况	6
2.3 技术路线	7
第 3 章 长期秸秆还田下耕层土壤的供钾特征	8
3.1 材料与方法	8
3.2 结果与分析	10
3.3 讨论	13
3.4 结论	15
第 4 章 长期秸秆还田下不同土壤颗粒的供钾特征	16
4.1 材料与方法	16
4.2 结果与分析	17
4.3 讨论	22
4.4 结论	24
第 5 章 土壤不同粒径颗粒中粘土矿物组成和结构特征	25
5.1 材料与方法	25
5.2 结果与分析	27
5.3 讨论	30
5.4 结论	31
第 6 章 主要结论与研究展望	32
6.1 主要结论	32
6.2 有待深入研究的问题	33
致 谢	34
参 考 文 献	35
个 人 简 介	45

第 1 章 绪论

1.1 引言

钾是水稻、小麦等作物正常生长发育所必需的营养元素之一^[1, 2]。我国钾肥资源匮乏，2016 年钾肥产量差额为 397 万吨，钾肥进口依赖度高达 50%^[3]。随着大量使用氮、磷化肥和减少使用有机肥，农田土壤钾素多年来一直处于亏缺状态^[4]。耕地土壤钾素供应不足已成为制约农业生产发展的限制因子。

农作物秸秆富含钾素资源，秸秆钾约占秸秆干物质质量的 1.5%^[5]，我国每年秸秆产生量达 8×10^{11} kg，折合 K_2O 1.2×10^8 kg^[6]。秸秆钾是一种很好的钾肥资源，最直接、最简便和最有效利用秸秆钾资源的途径是秸秆直接还田或者焚烧还田^[7, 8]。秸秆还田可以对作物产量、地力培育、减少化学肥料使用率等方面起到重要的作用^[9-15]。秸秆还田对土壤钾的影响主要取决于秸秆腐解时钾的释放，以及长期秸秆还田改变土壤理化性质，引起土壤含钾矿物组成和结构的转变，从而影响土壤的供钾能力。研究表明，最行之有效的补钾办法是往农田里施入钾肥和让秸秆还田，这样可以提高农田土壤中的氮磷钾等养分含量，同时改善作物的生长情况^[16, 17]。与此同时，钾的投入还能提高氮和磷的利用效率，增加其他养分的吸收，从而进一步提高了作物产量^[18-20]。根据李继福等^[8]研究结果表明，长期秸秆还田一方面可以向土壤归还营养成分，另一方面也可以代替一部分的化肥使用，这可能是因为秸秆腐解的过程中矿物钾也在不断地释放出来^[6]。除此之外，在植物的生长过程中，土壤中含有的矿物钾也会被植物根系所分泌出的低浓度有机酸溶解并释放出来^[21]。因此，如果能将这部分难溶性矿物钾进行循环利用，便可以替代部分钾肥，从而减少钾肥的使用量，可以有效缓解当前中国钾素供需关系之间的矛盾。

稻麦轮作制是我国长江中下游流域地区农田主要轮作制度中的一种，具有稳定高产、提供优质作物等方面的优势。湖北省目前主要有 6 种轮作制度，分别是、油棉（油菜-棉花）、休棉（休闲-棉花）、稻油（水稻-油菜）和水稻（早稻-晚稻和单季稻）轮作制度，这 6 种轮作制度的土壤钾年平均亏缺量可达到 52.4 kg/hm^2 ^[22]。在稻麦（水稻-小麦）轮作制度中，年施钾量(K_2O)达到 187.5 kg/hm^2 的情况下，农田土壤钾素依旧存在亏缺现象^[23]。根据前人大量工作研究结果表明^[24, 25]，秸秆还田可以有效减少化学钾肥的施入量，同时提高土壤中的有效钾含量和保持农田系统下土壤中的养分平衡。

土壤含钾矿物对土壤钾的固定和释放有支配和制约的作用。土壤颗粒粒径的改变会显著影响其矿物组成及分配，从而影响土壤钾素转化及供钾特征。早期人们对粘粒、粉粒、砂粒和石砾中矿物组成和供钾特性的研究表明，土壤供钾能力主要取决于粘粒（ $0-2 \mu\text{m}$ ）和粉粒（ $2-10 \mu\text{m}$ ）中的矿物类型，并且粘粒供钾能力大于粉粒^[26, 27]。随着颗粒分离和提取技术发展，土壤粘粒又可细分为纳米颗粒（ $<100 \text{ nm}$ ）、

微纳米颗粒（100-450 nm）和微米颗粒（450-2000 nm）^[28, 29]。已有前人经过研究证实，在自然环境下随着土壤粒径减小，2:1型粘土矿物的含量和晶体尺寸逐渐降低，结构缺陷逐渐增加。土壤中钾素固定和释放行为也会随着粘土矿物类型和结构发生改变而受到影响。因此，研究长期秸秆还田下不同粒级土壤粘粒供钾特征，对秸秆循环利用、有效缓解当前中国钾素供需关系之间的矛盾、管理农田钾肥具有重要意义，为完善土壤供钾潜力评价提供理论依据。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 秸秆还田对土壤钾素的影响

秸秆中含有大量的 C、N、P 和 K，总 K 的 80% 都储存在秸秆中^[30, 31]。中国钾肥利用效率的提高可以缓解缺钾现象，降低钾肥施用的潜在负面影响^[32]。土壤缓冲 K⁺ 的能力和土壤溶液中 K⁺ 的浓度决定了作物有效可交换性 K⁺ 的吸收和利用^[33]。Beckett^[34, 35]建立了数量/强度(Q/I)关系，用于表征和评估土壤钾供应能力。Bar-Yosef 等^[36]报道 Q/I 实验对于精确阐明土壤中钾的动态具有很大的实用价值，并描述了确定钾固定和释放关系的参数。Zhao 等^[37]报道称，无机钾肥和秸秆还田显著提高了中国中北部小麦-玉米种植系统的作物产量和土壤交换性钾。Buresh 等^[38]报道称，玉米秸秆还田的玉米-水稻种植系统在水稻秸秆不还田时，净钾出口量大幅下降，缺钾量增加。Singh 等^[39]报道称，与不还田相比，还田提高了印度农田作物对钾的吸收和土壤有效钾含量。Bhatta charyya 等^[40]报道，在正常氮磷肥条件下，不施钾，作物吸收的钾要么来自深层土壤，要么来自非交换性钾，这是植物潜在的钾源。土壤钾的交换性钾含量持续降低，表明土壤钾的耗损，需要通过适当的钾肥配施和秸秆还田来补充^[40]。在水稻种植系统中，钾肥与秸秆还田组合受负钾平衡的影响最小。秸秆还田可以替代部分钾肥，提高土壤钾供应水平，减少土壤钾流失^[37]。秸秆还田对土壤钾素供给的影响有两种不同的方式，一方面秸秆中的钾释放到土壤中增加了土壤钾含量，维持了土壤钾的表现平衡；另一方面，秸秆还田通过在土壤中的分解增加了 SOM^[14, 41]，更多的 SOM 增加了对 K⁺^[42]具有高亲和力的位点数量。

1.2.2 秸秆还田对粘土矿物转变的影响

粘土矿物主要分布于 <2000 nm 的土壤粘粒中，是重要的土壤钾库。自然条件下，粘土矿物的转变主要受气候、母岩、地形、生物、植被等因素控制，其演化过程先是伊利石向蛭石转化，接着蛭石又向 1.4 nm 过渡矿物（HIV）演变，其次向蒙脱石、高岭石、三水铝石方向演化，即 2:1 型粘土矿物层间钾逐渐释放并转变为 1:1 型粘土矿物^[43]。然而由于人为干扰，农田土壤粘土矿物的转变往往有别于自然条件，其粘土矿物彼此之间存在相互转化的关系。在土壤钾含量丰富的条件下，水化云母风化形成伊利石，伊利石进一步风化并释放钾，形成蛭石和蒙脱石；钾亏缺条件下，吸收土壤钾离子并脱水后的蛭石和蒙脱石，也会向伊利石及云母类矿物方

向转变。例如，长期不施钾肥，就会加速风化土壤中伊利石、钾长石等含钾矿物，而例如蒙脱石、蛭石等膨胀型的粘土矿物就会迅速增加；延缓土壤中钾长石和云母等原生矿物风化的有效途径就是施加钾肥^[44]。长期少施钾肥，会导致伊利石层间钾不断被释放出来，从而使得减少土壤中的伊利石含量，进而增加土壤中的间层矿物含量；当同时加入钾肥与有机肥后，可以迅速使土壤钾素含量升高，这有利于形成伊利石，进而降低绿泥石和高岭石含量^[45, 46]。可见，外源钾的输入会显著影响土壤粘土矿物的转变。

秸秆钾常被当作一种外源钾施入土壤，长期秸秆还田在提供作物生长所需养分的同时，也会改变土壤粘土矿物的种类和含量。长期不施钾肥和秸秆，土壤中的蛭石和高岭石就会增加，伊利石会有所减少；而秸秆还田后，土壤中的蛭石含量减少，伊利石和结晶度增加^[47]。水旱轮作下，相比单纯施用化肥，长期秸秆还田配施化肥，土壤中伊利石和高岭石增加，蛭石和 HIV 减少^[14]。长期秸秆还田可以补充土壤钾素，使其钾素达到平衡甚至是盈余状态，原因是其可以改善土壤的理化性质、有机质和钾素含量，还可以减轻伊利石向蛭石演化程度^[48]。一般而言，秸秆还田配施化肥会减缓 2:1 型粘土矿物的转化，促进蛭石、蒙脱石等膨胀型粘土矿物对钾的固定。

1.2.3 土壤颗粒中粘土矿物的组成特征

不同粒级粘粒中矿物组合和转变存在明显差异。大量研究表明，随着土壤粒径由砂粒级减小至粘粒级，其次生矿物逐渐增加，含钾矿物组成逐渐由简单化向复杂化转变^[27]。近年来，土壤纳米、微纳米颗粒中粘土矿物的组成特征逐渐成为热点。我国自然条件下棕壤 450-2000 nm 颗粒中含有的矿物类型主要是蛭石和伊利石等 2:1 型矿物，而 25-100 nm 颗粒中含有的矿物类型主要是伊利石和高岭石；黄棕壤、红壤和砖红壤随着粘粒粒径减小，伊利石和三八面体矿物含量降低而高岭石和二八面体矿物含量增加^[49, 43, 50]。对于台湾地区红壤，450-2000 nm 颗粒以石英、伊利石和高岭石为主，而纳米颗粒以高岭石为主^[28]。此外，土壤纳米颗粒中伊利石会更加迅速地转化为高岭石，该转变过程仅出现少量蛭石和 HIV 作为过渡^[29, 51]。整体上，随着粘粒粒径减小，其粘土矿物的类型由复杂变简单，由 2:1 型向 1:1 型转化，这与不同微米、毫米级颗粒中矿物的转变不同。受粒径影响，不同粒级土壤粘粒中矿物结构也会发生改变。Tsao 等^[52]比较不同粒径沸石颗粒结构特征表明，随着颗粒粒径由 450-2000 nm 减小至 25-100 nm，其重复的结构单元由 366-1625 减小至 20-81。火山灰土壤纳米颗粒中水铝英石和伊毛缟石的结构主要以弱结晶型或短程有序的铝硅酸盐结构为主^[53]。我国自然条件下棕壤和砖红壤随着粘粒粒径减小，伊利石的晶层厚度降低，其晶格条纹的边缘位错和螺旋位错逐渐增加并出现大量结构缺陷。可见，随着土壤粘粒粒级减小，粘土矿物晶体尺寸降低，晶体结构由良好结晶态逐渐向弱结晶态转变。

1.2.4 土壤粘土矿物与土壤钾的关系

土壤钾素主要可以将其分为 3 种，分别是速效钾（水溶性钾、交换性钾）、缓效钾（非交换性钾）和矿物钾。土壤缓效钾与速效钾之间相互转化并保持动态平衡。土壤中交换性钾和水溶性钾可以转化为非交换性钾，从而被固定在硅酸盐矿物的层间域，例如蒙脱石、蛭石和风化的云母。当作物大量吸收土壤钾素，致使土壤溶液中有效钾浓度降低时，粘土矿物层间固定的钾素就会不断释放，转化为可被利用的有效钾，从而保持动态平衡。

土壤钾素形态转化和供钾能力与粘土矿物组成密切相关。通常，以蛭石和伊利石为主的土壤，其非交换性钾含量较高；而以高岭石、石英和其他硅酸盐矿物为主的土壤，其活性钾含量偏低^[54]。土壤钾素释放速率和释放量是评价土壤供钾能力的重要指标^[55]。土壤中粘土矿物释钾速率依次为蒙脱石>伊利石>蛭石^[56]。长期秸秆还田下，钾素的释放量与非交换性钾呈显著正相关，伊利石和 HIV 是影响土壤钾素释放的土壤粘土矿物^[48, 57]。即便土壤中仅有极少量的伊利石，其依然能够通过释放晶层间和结构边缘的钾影响土壤供钾水平^[58]。蛭石、蒙脱石等膨胀性矿物需要先固定土壤溶液中的钾，这部分固定的钾会随着土壤溶液中钾素的减少而释放出来。因此，伊利石、蛭石等 2:1 型粘土矿物含量较高的土壤其供钾能力优于以高岭石为主的土壤。在粉粒和砂粒中的主要以云母和长石的形式存在，而黏粒组分的矿物钾主要出现在水云母和蛭石等矿物中^[59]矿物钾的释放对增加钾素肥力有重要意义。

矿物中的钾释放过程主要是 H^+ 、 Ca^{2+} 等离子之间进行交换和层间膨胀的过程^[60]，有机酸可将 H^+ 和阴离子配体析出，通过酸解和螯合两个化学作用将难溶性钾活化^[61, 62]。在缺钾土壤中，植物根系可分泌低分子量有机酸如草酸、柠檬酸、酒石酸等，可以提高矿物钾的溶解从而满足作物生长发育对钾的需求^[63]。有机酸溶解矿物主要是通过质子的水解作用和酸根阴离子的络合溶解这两个化学反应作用^[64]。低分子量有机酸中的羟基和羧基，可与矿物结构中的金属离子发生反应，结合形成复合体。此外，由于 H_3O^+ 与 K^+ 的大小相似，可将矿物晶格中的 K^+ 替换出来，实现 K^+ 的释放。宏观尺度下，通过静置培养，连续振荡以及连续浸提，发现加入有机酸能显著增加云母和长石钾的释放量，且该过程符合一级动力学模型、Elovich 模型、双常数模型和扩散模型^[65]。纳米尺度下，通过原子力显微镜观察柠檬酸钠溶液作用下黑云母的溶解，也明确了有机酸提高矿物钾的释放规律^[66]。有机酸的分子结构决定了其解离常数，进而影响其与矿物表面活性位点的相互作用。有机酸与矿物之间的作用随着羧基数量的增加而变得越剧烈^[67]。而具有相同数量羧基的有机酸由于碳链骨架的不同，与矿物的作用也存在差异。此外，羟基作为有机酸重要的官能团之一，在柠檬酸、苹果酸、酒石酸中广泛存在^[68]，带有醇羟基的有机酸溶解羟基磷灰石的能力较强^[69]，Stumm^[70]的研究结果也表明 H^+ 和有机体配合决定矿物的溶解速率。云母类矿物主要通过以下两个方面实现钾的释放：一是通过离子交换，含钾云母转化

为 2:1 型层状硅酸盐矿物；二是通过成土风化作用，云母溶解后形成次级矿物。这两类反应都在土壤环境中发生^[71]。云母类矿物风化方式主要是边缘风化^[72]，通常出现在较大的云母颗粒中，由于边缘位点具有更多的活性位点，因此颗粒越小，反应程度越剧烈^[73]。

关于秸秆还田对土壤理化性质、养分元素的这类研究目前有很多^[74]，而有关秸秆还田下土壤颗粒中粘粒矿物组成和钾素释放的研究少有报道。由于技术的局限，以前有关粘粒矿物的研究均以土壤<2000 nm 粒径的颗粒为对象，因此关于<2000 nm 颗粒中粘粒矿物组成与其在各粒级间的变化关系并不清晰，尤其是纳米颗粒中粘粒矿物的变化规律更少有报道。因此，本研究以湖北省潜江市的长期定位试验（稻麦轮作）为对象，利用斯托克斯沉降法和离心机为技术手段，分离其耕层土壤<2000、450-2000、100-450 和<100 nm 的颗粒，结合现代分析技术，研究秸秆还田在不同处理措施下对土壤供钾的影响，明晰不同粒径钾形态和矿物组成特点，明确秸秆还田下不同粒级粘粒的供钾特性及其与粘土矿物的关系；初步揭示稻麦轮作长期秸秆还田下各粒级粘粒的供钾机制，为农田土壤中粘粒矿物演化规律以及土壤培肥管理的研究提供理论依据。

第2章 研究内容

通过分析秸秆还田与非秸秆还田土壤耕层土壤中钾素变化特征，明确秸秆还田对土壤供钾的影响；然后通过分离秸秆还田与非秸秆还田耕层土壤颗粒，对不同粒径颗粒进行钾素形态和矿物组成结构分析，明晰不同粒径钾形态和矿物组成特点，探讨秸秆还田下不同粒级粘粒的供钾特性及其与粘土矿物的关系；初步揭示稻麦轮作长期秸秆还田下各粒级粘粒的供钾机制。

2.1 研究内容

2.1.1 耕层土壤的供钾特征

以湖北省潜江市长期定位试验田的耕层（0-20 cm）土壤为对象，分析土壤和不同粒径粘粒中钾素形态、含量，采用模拟试验研究各粒级粘粒的钾吸附位点和缓效钾释放动力学特性、钾素容量强度（ Q/I ）关系等，探明长期秸秆还田下耕层土壤的钾素形态变化和释放规律。

2.1.2 耕层土壤颗粒供钾特征

以湖北省潜江市长期定位试验田的耕层（0-20 cm）土壤为对象，分离纳米（25-100 nm）、微纳米（100-450 nm）、微米（450-2000 和 <2000 nm）无机和有机无机复合体颗粒，并分析各颗粒在土壤中的含量。分析土壤和不同粒径粘粒中钾素形态、含量，采用模拟试验研究各粒级粘粒的钾素固定潜能和缓效钾释放动力学特性、钾素容量强度（ Q/I ）关系等，探明长期秸秆还田下耕层土壤不同粒径颗粒的钾素形态变化和释放规律。

2.1.3 土壤颗粒粘土矿物组成和结构特征

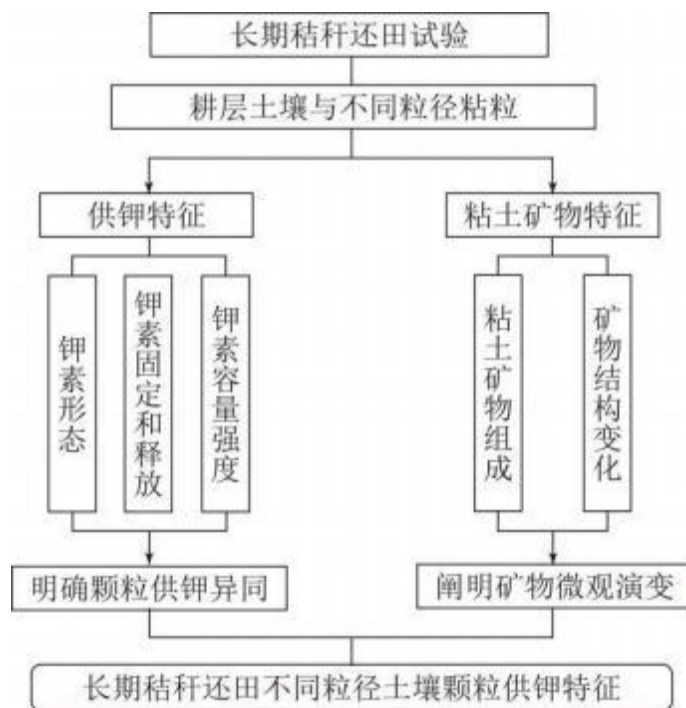
采用现代分析技术分析土壤不同粒径粘粒中粘土矿物组成和结构特征。明确长期秸秆还田下各粘粒中粘土矿物组成及其结构转变特征。结合各颗粒供钾特点，初步揭示长期秸秆还田下土壤纳米、微纳米和微米颗粒中粘土矿物与钾素释放的关系。

2.2 长期试验点概况

研究所用土壤采自湖北省潜江市浩口镇柳洲村的长期定位试验田，位于江汉平原腹地（东经 112°29′至 113°01′，北纬 30°04′至 30°39′）。地形地貌为冲积平原，属亚热带季风性湿润气候区，年平均气温 16.9℃，年平均降雨量 1112.6 mm，土壤类型为河流冲积物母质发育的潮土，土层深厚，质地轻壤。试验开始于 2005 年 6 月水稻季，种植制度为水稻-小麦。

2.3 技术路线

以湖北省潜江市长期秸秆还田定位试验为对象，取秸秆还田与否的土壤样品。研究秸秆还田对耕层土壤供钾的影响。然后分离耕层土壤颗粒，研究不同粒径粘土颗粒（纳米、微纳米和微米颗粒）钾素供给特征，揭示不同粒径粘粒的供钾特性的异同；再通过分析不同粒径粘土颗粒的粘土矿物组成和结构特点，明晰不同粒径粘粒粘土矿物微观演变；结合不同粒径粘粒供钾特征和粘土矿物特征，初步揭示稻麦轮作长期秸秆还田下不同粒径粘土颗粒的供钾机制。



技术路线

第3章 长期秸秆还田下耕层土壤的供钾特征

我国近年来在农业生产中大面积采取秸秆还田措施,不断证实秸秆还田可以补充土壤速效钾^[75,76]。秸秆还田一方面能改善土壤环境,另一方面秸秆还田释放出作物能吸收利用的养分,提高作物产量,特别是钾素含量高、释放快,作物更易吸收利用^[77]。研究表明,秸秆还田在作物产量、地力的培育、减少化学肥料使用率等方面起到积极作用^[9,14]。作物秸秆与化学钾肥的投入均能显著增加土壤水溶性钾、非特殊吸附钾、特殊吸附钾及非交换性钾的含量,且不同形态钾含量随钾素的净投入量的增加也随之增加^[75-76,78-81]。

李继福等^[8]的稻田研究表明,长期秸秆还田一方面可以向土壤归还营养成分,另一方面也可以代替一部分的化肥使用,这可能是因为在秸秆腐解的过程中矿物钾也在不断地释放出来^[6]。我国目前钾肥供需关系处于不平衡状态,秸秆还田补充钾素可以作为一种重要的钾肥替代资源^[82]。

秸秆还田对土壤钾素有很好的补充作用,目前关于稻麦轮作秸秆还田对土壤钾周年演变及转化过程的长期过程尚有不足。本文通过研究长期秸秆还田过程钾素形态周年演变、土壤钾素吸附和释放、钾容量强度等内容,明确长期秸秆还田对土壤钾供给的影响,为秸秆还田培育土壤肥力提供科学依据。

3.1 材料与方法

3.1.1 试验材料

本文以湖北省潜江市浩口镇柳洲村长期秸秆还田定位试验田间土样为对象,对前期在水稻收获后采集的2018年耕层土壤(0-20 cm)样品进行混匀风干,分别过20目和100目筛待测。

3.1.2 试验处理

稻麦轮作定位试验共设4个处理:1)CK,不施肥、秸秆不还田;2)RS,不施肥、每季秸秆还田量为6000 kg/hm²;3)NPK,施化肥、秸秆不还田;4)NPKS,施化肥、每季秸秆还田量为6000 kg/hm²。为保证小区间的一致性,还田的秸秆均来自附近的同一田块;试验小区面积为20 m²,并做4个平行重复,随机区组排列。

秸秆还田方法:水稻季将试验地附近田块的小麦秸秆粉碎,浇水充分润湿,按秸秆量5%的比例加酵素菌及适量红糖、尿素、米糠,与秸秆混合均匀,堆腐约14天,秸秆均匀地撒在已整好的田面后栽秧;小麦季将试验地附近田块的稻草切成6~10 cm的小段,同上述方法操作,堆腐21~28天,条播小麦后将秸秆均匀地撒在田面。还田秸秆前采集样本,测定秸秆含水量,计算试验小区所需秸秆量,分析养分含量,计算还田秸秆带入的养分量。

3.1.3 测定项目与方法

3.1.3.1 土壤钾素表观平衡

采集 2018 年水稻收获前后土壤样品，用于土壤钾素表观平衡分析。水溶性 K^+ 采用去离子水浸提法测定，非交换性钾用 1 mol/L HNO_3 浸提提取，交换性钾用 1 mol/L 醋酸铵浸提提取，各提取液均用火焰光度计进行测定。作物带出的钾素总量用 CK 处理水稻收获前后土壤钾素差值代替。计算公式为：钾素表观平衡=钾素投入总量-作物带出钾素总量^[83]。

3.1.3.2 粘土矿物中钾的吸附位点

称取 2.0 g (m) 土样放入 50 mL 离心管（记取二者质量 m_0 ）中，先加入 25 mL (v_1) 蒸馏水，振荡 30 min，离心分离，测定上清液 K^+ 浓度 (c_1)，之后倒掉上清液，记录离心管质量 (m_1)；沉淀中再加入 0.5 mol/L 中性 $CaCl_2$ 溶液 20 mL (v_2)，振荡 30 min 后离心，测定上清液 K^+ 浓度 (c_2)，倒掉上清液，记离心管质量 (m_2)；再往离心管沉淀中加入 1 mol/L 中性 NH_4OAc 溶液 20 mL (v_3)，振荡 30 min，离心分离，测定上清液中的 K^+ 浓度 (c_3)。另取 2.0 g 土样，用 1 mol/L 热硝酸法，测得酸溶性钾 $Q_{酸}$ 。各位点钾含量的计算公式如下：

$$Q_{水}=c_1v_1/m \quad (3-1)$$

$$Q_p=(c_2v_2-c_1\Delta v_1)/m \quad (3-2)$$

$$Q_e=(c_3v_3-c_2\Delta v_2)/m \quad (3-3)$$

$$Q_i=Q_{酸}-Q_{水}-Q_p-Q_e \quad (3-4)$$

其中： $\Delta v_1=(m_1-m)/\rho_1$ ，此处 ρ_1 指蒸馏水密度，为 1.00 g/mL； $\Delta v_2=(m_2-m)/\rho_2$ ，此处 ρ_2 指 $CaCl_2$ 溶液密度，为 1.02 g/L； $Q_{水}$ 、 Q_p 、 Q_e 和 Q_i 分别代表水溶性钾、p 位钾、e 位钾和 i 位钾含量。

3.1.3.3 钾素释放动力学特征

对采集的耕层土壤样进行预处理后，测定其在四苯硼钠和有机酸条件下钾素释放过程。有机酸（如柠檬酸、草酸等）可以模拟植物根系的作用。柠檬酸、草酸等有机酸普遍存在于土壤中，由植物根系和微生物代谢过程中产生^[84]，参与土壤 K 释放。因此，采用柠檬酸和草酸的混合物进行土壤钾提取。有机酸条件下，称 2.0 g 的供试土壤加入 20 mL 有机酸（0.005 mol/L 柠檬酸+0.005 mol/L 草酸）溶液，pH 为 5.8。25±1°C 条件下培养 1~1008 h。分别在 1、7、9、31、45、69、94、124、166、216、264、336、432、528、624、720、816、912、1008 h 时取样，用火焰光度计测定各时期上清液中钾的浓度。

四苯硼钠条件下，称取 2.0 g 土样于 50 ml 离心管中，加入 3 mL（0.2 mol/L）四苯硼钠（NaTPB）与 0.01 mol/L EDTA 的混合剂，该试剂 pH 为 9.5。分别振荡 0.5、1.5、4、6、12、24、48 和 96 h，加入 25 mL 终止剂（0.5 mol/L NH_4Cl +0.14 mol/L $CuCl_2$ ），摇匀后置于沸水浴中煮沸 60 min，离心后分离，上清液过滤后加入 3 滴

6 mol/L 的 HCl，用火焰光度计测定钾的浓度^[85,86]。

采用 4 个动力学模型拟合钾随时间的累积释放量，并通过决定系数（R²）和回归标准误（SE）的大小来比较各模型的适用性程度，R² 愈大，SE 愈小，则拟合愈好。以下为各模型表达式：

$$\text{一级动力学方程} : y=a*(1-\exp^{-b*x}) \quad (3-5)$$

$$\text{Elovich 模型} : y=a+b*\ln(x) \quad (3-6)$$

$$\text{双常数方程} : y=a*x^{(b)} \quad (3-7)$$

$$\text{抛物线扩散方程} : y=a+b*x^{(1/2)} \quad (3-8)$$

式中，x 为时间（h），y 为土壤钾累积释放总量（mg/kg），a、b 为动力学模型的参数。

3.1.4 数据分析

采用 Microsoft Excel 2016 软件进行数据处理，SPSS 26.0 软件检验处理间的差异显著性（p<0.05），Origin 2018 软件绘图。

3.2 结果与分析

3.2.1 土壤钾素变化情况

在 4 种不同处理中，CK 处理钾素亏缺严重，周年亏缺达 133.7 kg/hm²（表 1）。施用化肥后，提高了钾素输入量，但是同时也大幅提高钾素输出量，最终土壤钾素平衡依然呈亏缺状态，达到 123.5 kg/hm²，略低于 CK。秸秆还田后，无论施肥与否均提高土壤表观平衡，秸秆还田处理钾素盈余约 58 kg/hm²。这说明供试土壤在常规施肥或不施肥条件下土壤钾素耗竭，还田后的秸秆作为外源钾素，提高土壤钾素供给。

表 1 土壤周年钾素表观平衡（kg/hm²）
Table 1 Soil anniversary potassium apparent balance

处理 Treatment	钾素输出 K output		钾素输入 K input		表观平衡 Apparent balance
	秸秆 Straw	籽粒 Grain	秸秆 Straw	肥料 Fertilizer	
CK	111.5	22.2	0	0	-133.7
NPK	206.5	41.5	0	124.5	-123.5
RS	135.0	28.4	220.7	0	57.5
NPKS	234.1	52.7	220.7	124.5	58.5

注：CK:不施肥、秸秆不还田；NPK:仅施用化肥；RS:仅施用秸秆；NPKS:秸秆还田并施用化肥。

3.2.2 粘土矿物吸附点位钾

土壤中钾素存在的点位一般都处于矿物表面的 p 位点，矿物晶片边缘的 e 位点和矿物层间的 i 位点这 3 个位置^[87]。经过长期秸秆还田和施化肥后，各处理间矿物吸附位点的钾含量均出现显著变化。各处理中 p 位钾含量占三个位点钾的比例最低，大致在 3.9%~4.7%之间（表 2）。与不施肥（CK）相比，RS 和 NPKS 处理中 p 位钾的含量有显著增加（p<0.05），分别提高 4.5 和 7.8 mg/kg。e 位钾占三个位点钾比例为 7.0%~8.3%，比 p 位点钾比例略高些。与 CK 相比，RS 处理 e 位钾含量

极显著高于 CK ($p<0.01$), 提高了 9.2 mg/kg。NPK、NPKS 处理 e 位点钾含量和 C 相近。i 位钾占三个位点钾比例为 88.3%~88.7%, 表现为: RS>NPKS>NPK≈CK。RS 和 NPKS 处理 e 位点钾极显著高于 CK 和 NPK ($p<0.01$), 提高了 104.6~160.2 mg/kg。说明施肥和秸秆还田配合能够提高粘土矿物各位点钾含量, 这些钾素多位于粘土矿物表面和层间。

表 2 土壤中粘土矿物的不同位点钾含量

Table 2 Potassium content at different sites of clay minerals in the soil

处理 Treatment	p 位钾(mg/kg) p-site K	e 位钾(mg/kg) e-site K	i 位钾(mg/kg) i-site K	p: e: i
CK	25.2±1.1Ab	48.2±1Bb	520.8±10.4Bc	4.2: 8.1: 87.6
NPK	23.4±1.6Ab	48.9±1.5Bb	519.9±8.9Bc	4.0: 8.3: 87.8
RS	29.7±1.3Aab	57.4±1.5Aa	681.0±22.5Aa	3.9: 7.5: 88.7
NPKS	33.0±5.7Aa	49.7±0.9Bb	625.4±8.9Ab	4.7: 7.0: 88.3

注: CK:不施肥、秸秆不还田; NPK:仅施用化肥; RS:仅施用秸秆; NPKS:秸秆还田并施用化肥; 表中数据为平均值±标准误; 同列数据后不同小写字母表示不同处理间差异达5%显著水平。

3.2.3 钾释放动力学

以土壤非交换性钾的累积释放量与对应释放时间关系得到的释放曲线图如图 1 和图 2 所示。在四苯硼钠浸提处理条件下, 土壤非交换性钾的释放可持续 96 h, 其中 0~12 h 为快速释放时期, 之后进入缓慢释放期。有机酸浸提处理条件下的土壤非交换性钾释放可维持 0~1008 h, 快速释放期在 0~45 h 之间。有机酸条件下的土壤钾总释放量高于四苯硼钠浸提条件下的总释放量 (图 1)。

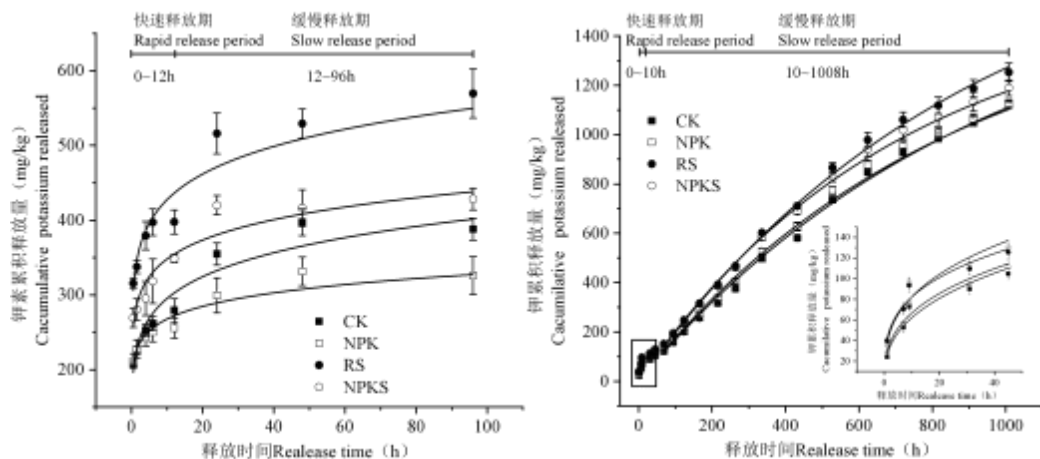


图 1 四苯硼钠 (左) 和有机酸 (右) 浸提条件下土壤钾素释放动力学

Fig.1 Kinetics of potassium release from soil under the extraction conditions of sodium tetraphenylboron (left) and organic acid (right)

注: CK, 秸秆不还田、不施肥; NPK, 施化肥、秸秆不还田; RS, 不施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²; NPK+RS, 施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²。

利用一级动力学模型、Elovich 模型、双常数模型和抛物线扩散模型等 4 种数

学模型对钾素释放动力学的数据进行了拟合（表 3）。在四苯硼钠条件下双常数方程的 R^2 最高，标准差最小，说明在四苯硼钠条件下所有处理中非交换性钾的释放过程以双常数方程拟合程度最好；在有机酸条件下 0~45 h 时期内 Elovich 模型和双常数方程拟合的 R^2 高于其他模型，标准差低于其他模型，说明 Elovich 模型和双常数方程适用于拟合有机酸条件下 0~45 h 数据。有机酸 46~1008 h 一级动力学模型的 R^2 最高，标准差最小，说明以一级动力学模型拟合最好。因此，在四苯硼钠 0~96h 和有机酸 0~45 h 条件下采用双常数方程，有机酸 46~1008 h 采用一级动力学模型研究钾素释放（表 3）。

表 3 钾释放的拟合模型
Table 3 Fitted model of potassium release

处理 Treatment	一级动力学模型 First order		Elovich 模型 Elovich model		双常数方程 Dual constant		抛物线扩散方程 arabolic diffusion	
	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
四苯硼钠 Sodium tetraphenyl boron 0~96 h								
CK	0.332	57.4	0.909	20.9	0.933	17.9	0.882	23.7
NPK	0.290	35.7	0.916	12.3	0.934	10.9	0.891	13.9
RS	0.312	74.4	0.958	25.6	0.971	21.2	0.912	26.4
NPKS	0.521	53.1	0.951	19.1	0.918	17.8	0.841	24.7
有机酸 Organic acid 0~45 h								
CK	0.949	7.6	0.963	5.4	0.955	6.1	0.927	7.6
NPK	0.935	9.1	0.957	6.1	0.957	6.1	0.932	7.6
RS	0.916	11.8	0.959	6.1	0.953	6.6	0.916	8.7
NPKS	0.940	10.4	0.964	6.3	0.947	7.7	0.909	10.1
有机酸 Organic acid 46~1008 h								
CK	0.998	16.9	0.942	83.0	0.994	27.5	0.993	29.7
NPK	0.997	17.6	0.953	74.7	0.991	34.1	0.994	27.2
RS	0.998	15.1	0.958	77.8	0.992	35.9	0.996	25.3
NPKS	0.999	13.6	0.960	71.4	0.991	33.8	0.996	23.9

注：CK，秸秆不还田、不施肥；NPK，施化肥、秸秆不还田；RS，不施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²；NPKS，施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²。

在四苯硼钠条件下，快速释放阶段的释放速率约为缓慢释放阶段的 20.6~32.2 倍（表 4）。快速释放阶段钾素释放量表现为 RS>NPKS>CK>NPK，缓慢释放阶段释放量表现为 RS>CK>NPKS>NPK，快速释放阶段释放量约为缓慢释放阶段释放量的 2.9~4.6 倍。可以看出，秸秆还田处理主要增加快速释放阶段钾素释放量和释放速率，这些钾素大部分存在于矿物层间。在有机酸条件下，快速释放阶段和缓慢释放阶段都表现为 RS 和 NPKS 处理钾素释放量和释放速率均高于 CK 和 NPK，钾素释放速率分别比 CK 和 NPK 增加了 42.2 和 1.85 mg/d。说明秸秆不还田时土壤钾素呈耗竭状态、释放较慢，秸秆还田条件下土壤钾素呈盈余状态，盈余的

钾素释放速度较快。

表 4 不同处理土壤缓效钾释放量和释放速率

Table 4 Release amount and rate of non-exchangeable K in soils under different treatments

处理 Treatment	释放量 (mg/kg)			释放速率 (mg/d)		
	Amount of release			Rate of release		
	R1	R2	R	R1	R2	R
四苯硼钠 Sodium tetraphenyl boron						
CK	303.3	103.0	406.3	606.5	29.4	101.6
NPK	274.1	59.5	333.6	548.2	17.0	83.4
RS	440.7	130.9	571.6	881.3	37.4	142.9
NPKS	355.2	87.4	442.6	710.5	25.0	110.7
有机酸 Organic acid						
CK	69.5	1068.0	1137.5	166.7	25.7	27.1
NPK	73.8	1064.9	1138.7	177.1	25.6	27.1
RS	88.3	1176.7	1265.1	212.0	28.3	30.1
NPKS	90.1	1111.1	1201.2	216.2	26.7	28.6

注：CK，秸秆不还田、不施肥；NPK，施化肥、秸秆不还田；RS，不施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²；NPKS，施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²。

3.3 讨论

3.3.1 钾平衡和土壤钾库的变化

养分循环是可持续农业系统的特征^[88]，李比希的养分恢复理论表明土壤钾平衡是农业可持续发展的关键。在 CK 和 NPK 处理下的土壤钾是持续消耗的，会使土壤钾素处于亏缺状态（表 1），这一结论与谢佳贵等^[89]的研究结果一致。秸秆还田后，无论施肥与否均提高土壤表观平衡，秸秆还田处理钾素盈余约 58 kg/hm²。这说明供试土壤在常规施肥或不施肥条件下土壤钾素耗竭，还田后的秸秆作为外源钾素，提高土壤钾素供给。

农业秸秆还田是保持土壤质量和养分循环的常见做法^[90,91]。秸秆还田后土壤有效钾含量显著提高，这一结论与 Yang 等人^[92]的研究结果一致。研究表明^[93]，秸秆还田可以提高土壤钾的潜在供给能力，秸秆可能是作物潜在的经济钾来源，在常规管理措施下，秸秆对无机钾肥的补充效率估计为 47%。因此，秸秆还田是提高土壤钾含量、促进土壤可持续发展的重要途径。

3.3.2 粘土矿物中非交换性钾存在的位点

秸秆还田可以缓解土壤钾素的亏缺，增强土壤的供钾能力。根据表 1，秸秆还田提高土壤交换性钾和非交换性钾的含量，并以非交换性钾为主。土壤中的非交换性钾主要存在于土壤的粘土矿物中，土壤中 p 位钾位于粘粒的外表面，对钾亲和力较弱；e 位钾处在颗粒边缘或楔形带，其电荷键合钾的能力比 p 位强；i 位钾是仅在 2:1 型粘土矿物才有的内晶格位置，对 K⁺ 显示出较强的亲和力。有研究表明，长期不施钾或施钾量较低均可导致土壤钾素出现亏缺^[23]，引起粘土矿物固定的钾素

大量释放；而钾素盈余条件下会提高粘土矿物钾素的固定。在 RS 和 NPKS 的处理中，p 和 i 位钾含量均高于其他处理。i 位钾是植物的潜在钾库资源，这是因为土壤中各吸附位点上的钾处于动态平衡之中，植物生长吸收钾素致使土壤中钾平衡发生变化，为维持平衡，迫使高能吸附点位所吸持的钾素释放^[94]。秸秆不还田处理土壤钾素都表现为亏缺（图 1），各位点钾含量低于施秸秆或秸秆和钾肥配合施用的处理；秸秆与化学钾肥配合施用土壤钾素表观平衡呈盈余状态，各吸附位点钾含量能够保持在较高水平。土壤中盈余的钾素主要固定在粘土矿物层间（i 位点）和表面位置（p 位点）。

3.3.3 钾释放动力学

四苯硼钠法提取钾时， Na^+ 先置换出层间 K^+ ，然后 TPB⁻与游离 K^+ 形成 KTPB 沉淀，促使溶液中 K^+ 浓度降低， K^+ 与外部溶液间的浓度差使 K^+ 释放出，这个过程与植物根系耗竭吸收相似^[95]。有机酸溶液浸提时，一方面 H^+ 与矿物反应置换出层间 K^+ ，使之成为游离 K^+ ；另一方面 H^+ 与矿物表面的金属离子反应，破坏其矿物结构，使其水解并释放出 K^+ ^[65,48]，这个过程类似于植物处于缺钾胁迫环境下植物根系大量释放有机酸物质。两种方法分别表示在不同条件下土壤的供钾能力。

土壤钾素释放过程是先快速后缓慢，长期秸秆还田可以提高土壤钾素累积释放量和释放速率；在有机酸参与下，土壤钾素能够保持长期缓慢释放，并且秸秆还田处理钾素释放量和释放速率高于其他处理。在图 1 中，四苯硼钠钾快速释放阶段在 0~12 h，该阶段离子态、交换性钾等活性钾素快速释放。秸秆还田处理在四苯硼钠提取 0~12 h 钾素累积释放量均高于 CK 和 NPK 处理。相比 CK，RS 和 NPKS 四苯硼钠快速释放阶段钾素释放速率提高 274.8 和 104.0 mg/d（表 3）。快速释放阶段是因为在释放初期，粘土矿物中 p 位点的钾会优先快速释放出来。当粘土矿物 p 位点的钾被耗尽，e 位点的钾就会开始释放，进一步导致 i 位点的钾释放。四苯硼钠 0~12 h 钾素释放量达 274.1~440.7 mg/kg，这些钾素可能更多位于 p 位点和 e 位点。随着浸提时间增加，土壤钾素释放速率逐渐减缓。12~96 h 内，四苯硼钠钾释放速率降低至 17.0~37.4 mg/d，四苯硼钠钾缓慢释放阶段释放量表现为 S>C>RS>CK。说明长期只施用氮磷钾化肥且释钾量不高的情况下会降低土壤钾素库存，当化肥配合施用秸秆能够减缓土壤矿物层间钾素的耗竭，证明了施用化肥配合施用秸秆是提高土壤钾素肥力的重要途径。

有机酸(柠檬酸和草酸)条件下同样存在两个钾素释放阶段，这与 Jalali 等人^[96]研究结果相似。有机酸从两个方面促进土壤钾素释放：（1）矿物表面晶格发生断裂，矿物中的钾便会释放出来；（2）结构钾与有机酸发生质子作用和螯合作用，溶液中的质子可以和矿物表面的羟基反应，加速矿物溶解，另外，有机酸溶液中带羟基和羧基的小分子有机酸很容易与矿物中的金属离子发生反应，形成金属—有机复合物，破坏矿物结构，促进矿物中钾素释放^[97]。Li^[98]和 Wang 等人^[99]通过纯矿物

体系培养试验证实,一般条件下的有机酸促进土壤中钾的释放主要是质子作用,即 H^+ 交换 K^+ 来促进土壤钾素释放。有机酸钾累积释放量在快速释放阶段表现为秸秆还田处理的钾累积释放量高于秸秆不还田处理,相比CK,RS和NPK+RS处理钾素释放速率提高约50 mg/d,快速释放阶段是以离子形式存在于土壤溶液和土壤胶体的钾通过扩散和离子交换进入溶液的过程,该阶段钾释放速度快,单位时间释放量大,持续时间相对较短^[100]。在缓慢释放阶段,有机酸钾释放速率缓慢,在25.6~28.3 mg/d。在1008 h时,RS和NPKS处理钾累积释放量分别比CK和NPK提高了约47~110 mg/kg。缓慢释放阶段,钾的释放速度相对较慢,单位时间内钾的释放量相对较小,但持续时间较长,最后达到稳定状态,是一个缓慢的过程^[101, 102]。

3.4 结论

秸秆的外源钾素能够补充土壤钾素,影响土壤钾素表观平衡,长期秸秆还田后土壤钾素由亏缺转为盈余状态。秸秆还田后,无论施肥与否均提高土壤表观平衡,秸秆还田处理钾素盈余约58 kg/hm²。说明供试土壤在常规施肥或不施肥条件下土壤钾素耗竭,还田后的秸秆作为外源钾素,提高土壤钾素供给。

长期秸秆还田增加的钾素主要位于矿物层间位置,少量在矿物表面。四苯硼钠和有机酸条件下,土壤钾素释放存在快速释放和缓慢释放两个阶段。秸秆还田主要增加四苯硼钠钾和有机酸钾快速释放阶段的释放量和释放速率,从而有效提升土壤钾素供应能力。

第 4 章 长期秸秆还田下不同土壤颗粒的供钾特征

土壤是由大小不同和形态各异的颗粒组成，不同粒级颗粒的矿质元素和理化性质存在较大差异，与其结合或共存的粘粒矿物组成也不相同^[103, 29, 44]。土壤钾主要以离子态存在，且钾主要集中分布在土壤黏粒中^[104]，与团聚体中有机碳储量的结果相似^[105, 106]。长期秸秆还田能促进其含钾矿物的相互转化，主要原因是通过影响土壤中钾素的含量。研究表明，当土壤钾素处于亏缺状态，伊利石层间的钾离子便会不断释放出来，使伊利石矿物出现膨胀性的层状结构（蛭石或蛭石-伊利石混层矿物）；当土壤钾素处于盈余状态，土壤中的钾离子易被蛭石和 HIV 等矿物固定，且抑制伊利石层间钾的释放^[56, 82]。

目前关于土壤钾素纳米、微纳米等颗粒的研究还有些许不足。土壤中含钾矿物是土壤供钾的主要库源。郑文娟等^[27]研究了黄潮土、黄棕壤、灰潮土和红壤的含钾矿物类型、含钾量及其在不同粒级中分布与土壤供钾能力间关系表明四种土壤的含钾矿物、全钾量主要分布于土壤 0.001~0.05 mm 部分并以 0.001~0.002 mm 部分的最丰富。谭德水等人^[76]研究结果表明，河北潮土和山西褐土各形态钾素的含量在秸秆还田后均存在不同程度的提高。岳龙凯等人^[107]结果表明，土壤有机碳增加可以显著提高<2 μm 粒级的复合体中交换性钾和非交换性钾的含量。Zhao 等人^[37]报道称，无机钾肥和秸秆还田显著提高了中国中北部小麦-玉米种植系统的作物产量和土壤交换性钾。因此，研究秸秆还田后不同粒径颗粒的供钾特征给秸秆利用提供科学研究指导意义。

4.1 材料与方 法

4.1.1 试验材料

试验共选取 2 个处理：1)NPK，两季作物施肥；2)NPKS，两季作物施肥、每季秸秆还田量为 6000 kg/hm²。

4.1.2 测定项目与方法

4.1.2.1 土壤颗粒的分离

土壤有机颗粒的分离：称取 50 g 过 10 目筛风干土，加适量蒸馏水，超声分散后按斯托克斯沉降法提取<2000 nm 的悬液样品。<2000 nm 悬液经离心机 2900 rpm（4℃）离心 4 min，收集含有<450 nm 颗粒的上悬液，用蒸馏水反复清洗沉淀部分，后离心得到 450-2000 nm 的颗粒。将<450 nm 的悬液经离心机 7200 rpm（4℃）离心 12 min，收集含有<100 nm 颗粒的上悬液，用蒸馏水反复清洗沉淀部分，后离心得到 100-450 nm 的颗粒。将<100nm 的悬液经离心机 4000 rpm（20℃）离心 10 min，倒掉上清液，沉淀部分则用蒸馏水反复清洗、离心得到<100 nm 的颗粒。上述样品冷冻干燥、称重，计算各粒级颗粒的含量。

土壤无机颗粒的分离：称取 50 g 过 10 目筛的风干土加入 H₂O₂（30%）去有机质，其它步骤与有机颗粒的分离过程相同。

4.1.2.2 有机酸条件下钾素释放动力学特征^[83]

方法见 3.1.3.3。

4.1.2.3 钾的容量强度（Q/I）关系

Q/I（钾的容量强度）曲线可以估非特殊吸附 K、钾缓冲性能等。Q/I 关系研究按照 Beckett^[35]的方法进行，并根据 Wang 等人^[108]的描述进行了一些修改。用 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液作为溶剂来制备不同浓度 K 溶液，K 浓度为 0.00、0.05、0.10、0.25、0.60、1.25 mol/L 六个梯度，用于平衡研究。每个样品称取六次 2.0 g 土样分别于六个 50 ml 离心管中，在每个离心管中分别加入 20 ml 不同浓度 KCl 溶液，振荡培养半小时，并静置过夜。然后将悬浮液以 15000 rpm 的速度离心 10 分钟，用 Whatman 42 号滤纸过滤。用火焰光度计测定了滤液中 K 的含量，用原子吸收分光光度计测定了 Ca、Mg 的含量。对离心管里的残留物，加入 20 毫升 1.0 mol/L NH₄OAc，并用手大力摇晃，直到整个样品进入溶液。然后用机械振动筛摇 30 分钟，然后以 15,000 rpm 的速度离心 10 分钟，用 Whatman 42 号滤纸过滤。用火焰光度计测定滤液中可交换性钾（EK_f）的含量。收集每个数据点使用三个重复；等温实验均在室温（25℃）下进行。

计算代表平衡过程中吸附或解吸的钾（ΔK）；钾活度比（CR）；平衡过程中交换性 K 的吸附或释放（DEK）；平衡过程中非交换性 K 的吸附或解吸（DNEK）；CR 值为横坐标，对应的 ΔK 值为纵坐标作图，获得 Q/I 曲线。从该曲线中可以获得平衡钾活度比（CR_{0^K}），非特殊吸附有效钾（-ΔK₀），缓冲容量（PBC^K）、特殊吸附有效钾（K_x）等。计算方法如下：

$$\Delta K = (CK_i - CK_f)(v/w) \quad (4-1)$$

$$CR = CK_f / (Ca_f + Mg_f) \quad (4-2)$$

$$DEK = (EK_f - EK_0) \quad (4-3)$$

$$DNEK = \Delta K - (EK_f - EK_0) \quad (4-4)$$

4.1.3 数据分析

采用 Microsoft Excel 2016 软件进行数据处理，SPSS 26.0 软件检验处理间的差异显著性（p<0.05），Origin 2018 软件绘图。

4.2 结果与分析

4.2.1 秸秆还田对土壤颗粒钾素形态的影响

秸秆还田对土壤颗粒钾素形态的影响如图 2 所示。<2000 nm 有机和无机颗粒间水溶性钾含量接近，均为 10 mg/kg。除<2000 nm 外，不同颗粒水溶性钾含量由

高到低依次为<100、100-450 和 450-2000 nm 颗粒。秸秆还田处理条件下的 450-2000 nm 颗粒水溶性钾含量高于未秸秆还田处理，有机颗粒 100-450 nm 的水溶性钾含量高于无机颗粒，无机颗粒<100 nm 的水溶性钾含量高于有机颗粒。NPKSO 450-2000 和 100-450 nm 颗粒水溶性钾含量最高，分别比其他处理提高约 2 和 0.5 mg/kg。

不同处理<2000 和 450-2000 nm 交换性钾含量接近，均在 200 mg/kg 左右（图 2）。但是，无机颗粒 100-450 nm 交换性钾均显著高于有机颗粒，说明交换性钾含量与秸秆还田和土壤有机碳间存在极显著关系。NPKO 和 NPKSO 100-450 nm 颗粒交换性钾含量均在 270 mg/kg 左右，而去除有机碳后，NPKSI 交换性钾含量显著高于 NPKI。而<100 nm 颗粒交换性钾含量与 100-450 nm 颗粒表现相反，有机颗粒<100 nm 交换性钾含量高于无机颗粒，并且 NPKO 交换性钾含量高于 NPKSO。

各颗粒非交换性钾均随着颗粒粒径降低而增加，并且无机颗粒交换性钾含量高于有机颗粒。在 100-450 nm 颗粒中，有机颗粒非交换性钾平均含量比无机颗粒提高 290 mg/kg，NPKSO 非交换性钾含量比 NPKO 增加了 243 mg/kg。这表明在 100-450 和<100 nm 颗粒中有机碳和秸秆还田显著影响非交换性钾的含量。在<100 nm 颗粒中，有机颗粒非交换性钾平均含量比无机颗粒提高 535 mg/kg，NPKSO 非交换性钾含量比 NPKO 增加了 244 mg/kg。

各颗粒四苯硼钠钾变化趋势与非交换性钾一致。在 100-450 nm 颗粒中，NPKO 和 NPKSO 四苯硼钠钾含量差异不显著，但是 NPKI 和 NPKSI 间四苯硼钠钾存在显著差异，NPKSI 四苯硼钠钾比 NPKI 提高了 98 mg/kg。<100 nm 颗粒中，NPKSI 四苯硼钠钾比 NPKI 提高了 146 mg/kg。秸秆还田可以提高 100-450 和<100 nm 有机颗粒非交换性钾含量；去除土壤颗粒有机碳后，100-450 和<100 nm 无机颗粒交换性钾、非交换性钾和四苯硼钠钾含量得到进一步提高（图 2）。除 100-450 nm 水溶性钾和<100 nm 交换性钾外，有机碳还限制了土壤颗粒交换性钾、非交换性钾和四苯硼钠钾的供给；预示了秸秆还田增加土壤纳米和微纳米颗粒中外源钾的累积，但是有机碳可能限制了这些钾的释放。

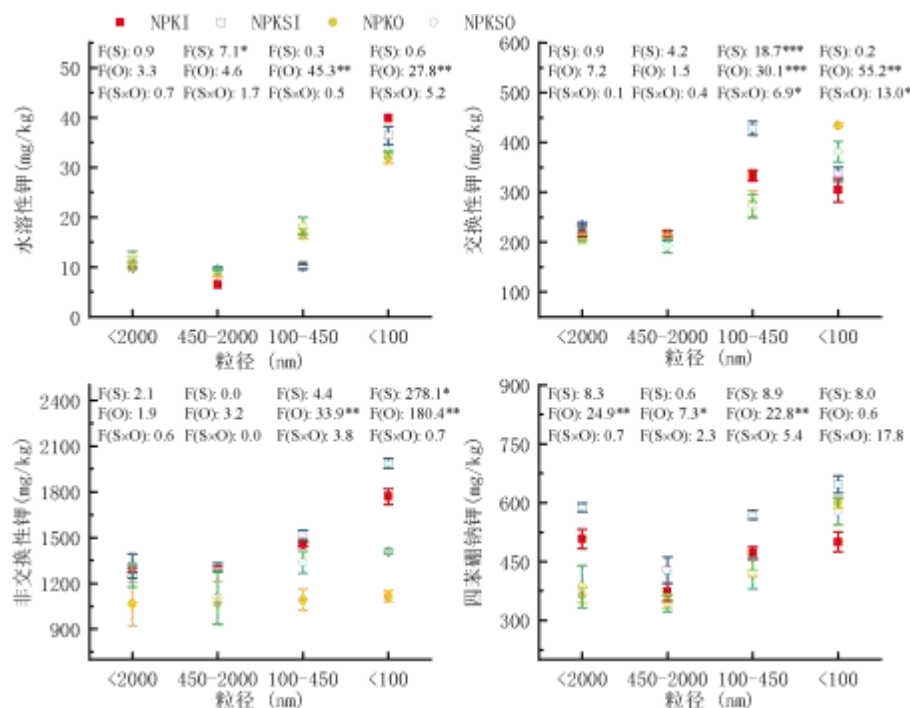


图 2 有机和无机土壤颗粒钾素形态特征

Fig.2 Morphological characteristics of potassium in organic and inorganic soil particles

注：NPKI，施肥处理土壤经 H_2O_2 去有机碳；NPKO，施肥处理土壤未经 H_2O_2 去有机碳；NPKSI，施肥并且每季秸秆还田 $6000\text{kg}/\text{hm}^2$ 处理土壤经 H_2O_2 去有机碳；NPKSO，施肥处理土壤未经 H_2O_2 去有机碳；S，秸秆还田与秸秆不还田处理间 F 值；O，有机颗粒和无机颗粒间 F 值；S×O，秸秆还田或秸秆不还田和有机或无机颗粒间交互作用 F 值；*存在显著性差异 ($r<0.05$)；**存在极显著差异 ($r<0.001$)。

4.2.2 长期秸秆还田对土壤颗粒钾素释放及动力学模型的影响

利用一级动力学模型、Elovich 模型、双常数模型和抛物线扩散模型对长期秸秆还田下土壤颗粒钾素释放进行拟合，拟合结果如表 5 所示。一级动力学模型、双常数模型和抛物线扩散模型的决定系数 R^2 均高于 0.90，所以本研究选取一级动力学模型和双常数模型用于表征有机酸浸提下土壤颗粒钾素释放量和释放速率。有机酸连续浸提条件下（表 6），有机颗粒的钾释放量和释放速率均高于无机颗粒，分别提高了 1.95~2.74 和 0.70~1.73 倍。秸秆还田主要影响 <100 nm 颗粒钾素释放量和释放速率。有机和无机颗粒中 <100 nm 颗粒钾释放量最低，释放速率最快。NPKSO<100 nm 颗粒钾释放量比 NPKO 颗粒提高 $130\text{ mg}/\text{kg}$ ，但释放速率略有降低。NPKSI 纳米颗粒钾释放量比 NPKI<100 nm 颗粒提高 $65\text{ mg}/\text{kg}$ ，但释放速率略有降低。通过动力学模型拟合获得的钾素最大释放量与钾素形态有相反的趋势。尽管土壤无机颗粒具有更多的交换性钾和非交换性钾，但是有机酸作用下，有机颗粒具有更高钾素释放量，这可能与土壤颗粒有机碳结合钾素的方式有关，本研究暂时无法进行很好解释，仍需进一步研究。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/237005010145006026>