

包气带土壤 pH 对灌溉施肥响应的变异过程

狄龙¹,刘秀花^{2,3},胡安焱^{2,3},谢兰宝²,刘光辉²

(1.榆林市林业产业开发办公室,陕西榆林 719000;2.长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,陕西西安 710054;
3.长安大学环境科学与工程学院,陕西西安 710054)

摘要:为了分析灌溉施肥活动引起的包气带土壤 pH 值变异特征及其对地球化学条件的响应,通过历时 3 a 的野外原位灌溉施肥试验,应用不同季节灌前、灌后 6 m 土层中不同深度的测定资料,系统分析了土壤 pH 对灌溉、施肥的响应过程,结果表明:各深度 pH 值呈弱变异性($CV=1.01\% \sim 2.28\%$),与灌溉前相比,灌后土壤 pH 值的均值和变异系数均呈现明显的变化;灌前包气带各层 pH 具有强烈的空间自相关性,灌后受水分、基质等相互作用影响,pH 的空间自相关性有所减弱, $C_0/(C_0+C)$ 和变程 a 分别由 7.23 m 和 3.54 m (灌前 0 d)减少到 3.26 m 和 2.76 m (灌后第 10 天)。土壤基质是决定土壤酸碱性的主要因素,在灌溉施肥活动对 pH 的响应过程中,地球化学条件(土壤含水量、土壤温度、土壤有机质(SOM)、氧化还原电位(RP)等)、土壤基质组成和氮底物浓度(NH_4^+-N)等的交互作用影响 pH 的动态。土壤含水量和温度单独对 pH 影响不显著,两者交互作用对 pH 有显著影响。引起土壤 pH 变化的主要变异源为 Cl^- 、土壤有机质(SOM)、 NO_3^--N 、 NH_4^+-N 等营养物质和不同空间深度土壤基质的差异,表明灌溉施肥改变了包气带 pH 地球化学动力场、营养物质和土壤基质的交互作用,引起各深度的生物地球化学反应,控制 pH 值的空间变异特性。当包气带介质土壤水分变化时,首先营养物氨态氮以分子态或水合态形式被介质吸附, H^+ 得到释放,使得灌后第 4 天 pH 值下降。随着氨氧化过程中 H^+ 的释放,pH 在灌前和灌后第 10 天和第 30 天有显著差异。氨的氧化引起硝酸盐含量不断增加,使得硝酸盐对 pH 值的影响在灌后不断增强,相关系数由 0.24(0 d, $P<0.05$)增加到 0.41(30 d, $P<0.01$),而氨态氮对 pH 值的影响逐步降低,相关系数由 0.43(0 d, $P<0.01$)降低为 0.19(30 d, $P>0.05$)。

关键词:包气带;土壤 pH;灌溉施肥;变异特性;响应过程

中图分类号:S151.9⁺3 **文献标志码:**A

Responding process of soil pH to the irrigation and fertilization in vadose

DI Long¹, LIU Xiu-hua^{2,3}, HU An-yan^{2,3}, XIE Lan-bao², LIU Guang-hui²

(1. Forestry Industry Development Office of Yulin, Yulin, Shaanxi 71900, China; 2. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of Ministry of Education Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China;
3. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China)

Abstract: To reveal the variation of soil pH resulted from irrigation and fertilization and the changes in geochemical conditions in vadose zone, we conducted a three-year of irrigation and fertilization field test. Using the monitoring data at different depths of 6 m soil profile before and after irrigation in different seasons, we systematically analyzed the responding process of the soil pH to irrigation and fertilization. The results showed that the pH had low variability in all tests ($CV=1.01\% \sim 2.28\%$). Compared with that before irrigation, its mean value and coefficient of variation (CV) changed responsively after irrigation. Before irrigation, the pH of each measured layer had strong spatial correlation, after irrigation due to the impact of water, substrate, and their interaction, the spatial correlation was weakened. The $C_0/(C_0+C)$ decreased from 7.23 m and 3.54 m (0 d before irrigation) to 3.26 m and 2.76 m (10 d after irrigation), respectively. The pH mainly depended on the soil matrix. With the responding of the soil pH to the irrigation and fertilization, the geochemical conditions (soil moisture content, soil temperature, soil organic

收稿日期:2018-01-23

修回日期:2019-03-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41273104);陕西省自然科学基金(2012K12-03-06);中央高校基础研究项目(310829161005);高等学校学科创新引智计划(111 计划)资助项目(B08039)

作者简介:狄龙(1964-),男,陕西榆林人,高级工程师,主要从事林业生态研究。E-mail:307311626@qq.com

通信作者:刘秀花(1968-),女,教授,硕士生导师,主要从事包气带生物地球化学研究。E-mail:liuxh68@chd.edu.cn

matter, redox potential (RP), etc.), soil matrix, nitrogen concentration ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) and their interaction affected the dynamic characteristics of pH. The moisture content or temperature did not have significant impact to pH, but their interaction did. The soil nutrients such as Cl^- , soil organic matter (SOM), $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and space soil matrix at different depths were the main causes for pH variation. These indicated that irrigation and fertilization processes changed the geochemical dynamics, soil pH, the interaction of nutrients and soil matrix components leading to the biogeochemical reaction that controlled the characteristics of pH at each depth. With the change in soil moisture, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was adsorbed as molecule or hydrated form and H^+ was released. This resulted in the decrease in soil pH on the 4th day after irrigation. With the release of H^+ in the process of ammonia oxidation, the pH lowered significantly after the irrigation on the 10th day and 30th day of irrigation. Due to ammonia oxidation process, the soil nitrate content increased, and its impact on pH enhanced step-by-step after irrigation, the correlation coefficient increased from 0.24 (0 d, $P < 0.05$) to 0.41 (30 d, $P < 0.01$). While the influence of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on pH gradually reduced, the correlation coefficient decreased from 0.43 (0 d, $P < 0.01$) to 0.19 (30 d, $P > 0.05$).

Keywords: vadose zone; soil pH; irrigation & fertilization; variation characteristics; response process

包气带是位于地表以下、潜水面以上的地质介质,是地表和土壤污染物进入地下水的通道。土壤 pH 是反映土壤形成过程和物质组成性质的基本特性,自然状态下的土壤酸碱性主要受漫长的地质大循环和生物小循环的共同作用,而长期的施肥和农田管理等农事活动会引起 pH 值的变化。

土壤 pH 是其内部反应的重要指示剂,强烈影响介质中离子的有效性,控制微生物的数量和氮、重金属元素的转换过程^[1]。土壤酸碱性是土壤许多化学性质的综合反映,土壤中几乎所有的反应和过程都涉及到氢离子的传递和转换,它对土壤的其它一系列性质以及生态环境都有着深刻的影响^[2],对其中的氧化还原、沉淀溶解、吸附、解吸和配合反应都起支配作用^[3]。

长期的施肥和农田管理等农事活动会影响土壤中 pH 值,化肥的种类会引起土壤 pH 的明显变化,农家肥会引起 pH 的升高,而化肥会使土壤酸化^[4], Muhammad 等^[5], Kee 等^[6] 研究表明,施硫酸铵肥的土壤在 7 a 内 pH 值由 4.2 下降到 3.8,长期大量施铵肥,土壤中铵离子浓度增加,而铵的硝化反应会释放出 H^+ ,故降低土壤 pH。在印度尼西亚,如大量施用铵肥,土壤 pH 会降低^[7]。不仅氮肥的类型会影响土壤 pH 值,不同 pH 下作物利用氮过程也不同^[8],引起土壤内部的化学反应,影响土壤中化学成分的改变^[9]。虽然不同性质的土壤,对其 pH 变化有一定的缓冲能力,但是随着时间以及土壤有机质、内部反应的发生和变化,土壤对 pH 的缓冲能力也会改变^[10],引起土壤 pH 的缓慢降低,而大量施肥可以加速这一过程。

由于成土过程中不同的物理、化学、生物作用,以及后期施肥和灌溉等人类活动的影响,使得土壤

pH 值具有高度的空间异质性。20 世纪 60 年代空间异质性被提出,20 世纪 70 年代后期地统计学的理论和方法开始应用于土壤空间变异性研究^[11-15],国内外学者逐步认识到土壤 pH 的空间变异性在研究地质、土壤、水科学等相关问题中非常重要。

对于土壤 pH 空间变异, Mishra 等^[16], Kuzel 等^[17] 和孙波等^[18] 在农田尺度上研究了不同类型土壤 pH 值的空间变异,认为土壤 pH 的变异系数较低,空间相关性强,其中 pH 的相关间距与红壤丘陵的半径相当。蒋勇军^[19] 利用地统计与 GIS 相结合的方法研究岩溶区土壤 pH 空间变异。而对于作物耕作层以下包气带土壤 pH 的变异性,以及灌溉施肥等农事活动对其的影响鲜有报道。

包气带是位于地表以下、潜水面毛细带以上的地质介质,是地表、土壤污染物进入地下水的通道。包气带污染物迁移与转化,与其内部发生的物理、化学和生物地球化学过程密切相关,而 pH 是决定介质中离子的有效性,影响氮、重金属等元素转换过程的主要因素。所以,开展包气带 pH 的时空变换和空间变异性研究,分析灌溉施肥对包气带土壤 pH 值变异的响应过程,以期研究包气带污染物的迁移和转化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

试验地在陕西省泾惠渠试验站农田,位于关中平原中部(东经 $108^{\circ}34'34''$ – $109^{\circ}21'35''$,北纬 $34^{\circ}25'20''$ – $34^{\circ}41'40''$),土地肥沃,水利条件较好。冬季干燥寒冷,降雨稀少,蒸发作用较强烈;夏季炎热,雨量多而集中,属于大陆性半干旱气候。多年平均降水量 533.2 mm,7–9 月降水量占年降水量的 50%~

60%。年平均气温 13.6℃,最高气温 42℃(1966 年),最低气温-24℃(1955 年),年日照时数 1 915 h,无霜期 215 d;年蒸发量 1 212 mm。

1.2 样品的采集与分析

在泾惠渠试验站内的大田安装自动监测仪器,分别在 10、20、40、70、100、150、200、250、300、400、500、600 cm 深度安装 12 个 Hydra Probe II(SDI-12)水分、温度和电导率自动检测探头。

在玉米、小麦生长期,从 2013-2016 年进行 9 次水肥一体化试验,试验面积为 189 m²,灌水量为 8~40 m³,灌溉持续时间为 20~40 min,施 5~15 kg 尿素。灌溉分别在 2013 年 6 月、7-8 月,2014 年 1 月、4 月、8 月,2015 年 1 月、4 月、8 月和 2016 年 1 月,即进行春季 2 批次、夏季 4 批次和冬季 3 批次的灌水施肥试验。在灌前(0 d)和灌后第 4 天(4 d)、第 10 天(10 d)和第 30 天(30 d)3 次取样(9 次灌溉施肥试验前后提取不同深度土样共计 360 个),提取土样带回实验室分析,取样水平间隔为 60 cm,剖面上分别在 10、20、40、70、100、150、200、250、300、400、500、600 cm 深度,土壤 pH 用电位法(复合电极法)测定^[20],土水比为 2.5:1。

土壤有机质(SOM)用重铬酸钾容量法测定^[21],土壤全氮(Total N)、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 采用凯氏定氮法测定,土壤可溶性盐分(Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻)采用原子吸收法测定,土壤 pH 用复合电极法测定^[21]。

1.3 数据处理与分析方法

通过多因子和单因子方差分析法分析响应的显著性差异(SPSS 17.0)。另外,利用 GS+软件进行地统计分析,建立时间序列的半方差变异函数

(Semivariance)理论模型研究土壤 pH 对灌溉响应的异质性特征。

2 结果与分析

2.1 土壤 pH 对水分响应的统计学特征

试验地剖面上 pH 值变化范围在 8.01~9.3 之间,属于碱性-强碱性土^[2],其中 92%属于强碱性土,8%为碱性土,主要分布在表层(10~40 cm)。对土壤 pH 值数据进行初步描述特征值分析、中心分布趋势、离散程度和 KS 检验,结果见表 1。

由表 1 可知,在剖面上,各层土壤 pH 值均值在 8.49~8.80 之间,随着深度的增加而增加;偏态系数有正有负,表明分布曲线有向左和向右倾斜,而峰度值以负为主,多呈低峰态分布。变异系数变化均比较小,分布在 1.01%~2.28%范围内,各深度均为弱变异性(CV<10%为弱变异性;CV=10%~100%为中等变异性;CV>100%为强变异性^[22]),变异系数在表层 10~40 cm 内最大,随着深度的增加有减小的趋势。各深度样本柯尔莫哥洛夫-斯米诺夫(One-sample Kolomogorov-Semirnov, K-S)检验(取显著水平 P<0.05)表明 K-S 值均高于 0.05,因此,研究区域各层和总体土壤 pH 均满足正态分布条件。

由表 2 得知,灌溉前土壤剖面各层 pH 值均值在 8.46~8.76 之间,随着深度的增加而逐步增加,最大值在 500 cm 和 600 cm 处,最小值在表层 10 cm 处;各层变异系数较小,介于 0.77%~2.59%之间,呈弱变异性,且随着深度的增加出现减小的趋势,其中 20 cm 深度达最大。而剖面平均变异系数为 1.65%,也呈弱变异性。

表 1 土壤 pH 值空间统计特征

Table 1 Spatial statistical value of soil pH

深度 Depth/cm	样本数 Sample number	极小值 Minimum	极大值 Maximum	均值 Mean	标准差 Standard deviation	偏态系数 Coefficient of skewness	峰度 Kurtosis	变异系数 Coefficient of variation	KS
10	30	8.26	9.03	8.49	0.194	2.73	10.35	2.28	0.21
20	30	8.01	8.84	8.58	0.156	-1.53	5.53	1.81	0.53
40	30	8.46	8.89	8.66	0.113	0.09	-0.91	1.30	0.79
70	30	8.57	8.88	8.69	0.092	0.44	-0.899	1.06	0.42
100	30	8.55	8.89	8.70	0.094	0.38	-0.91	1.08	0.63
150	30	8.38	8.85	8.69	0.106	-0.73	0.964	1.22	0.92
200	30	8.51	8.90	8.71	0.101	0.15	-0.72	1.16	0.78
250	30	8.56	8.88	8.72	0.096	0.05	-1.10	1.10	0.90
300	30	8.36	8.90	8.68	0.115	-0.61	0.66	1.31	0.90
400	30	8.47	8.85	8.71	0.097	-0.62	-0.25	1.11	0.45
500	30	8.56	9.01	8.80	0.105	-0.38	-0.06	1.19	0.96
600	30	8.62	9.02	8.79	0.088	0.69	0.71	1.01	0.91

表 2 灌溉前后土壤 pH 值的时空统计特征

Table 2 Spatial and temporal characters of soil pH before and after the irrigation

深度/cm Depth	均值 Mean				标准差 Standard deviation				变异系数 Coefficient of variation/%			
	灌前 Before irrigation	灌后第 4 天 4 th day after irrigation	灌后第 10 天 10 th day after irrigation	灌后第 30 天 30 th day after irrigation	灌前 Before irrigation	灌后第 4 天 4 th day after irrigation	灌后第 10 天 10 th day after irrigation	灌后第 30 天 30 th day after irrigation	灌前 Before irrigation	灌后第 4 天 4 th day after irrigation	灌后第 10 天 10 th day after irrigation	灌后第 30 天 30 th day after irrigation
10	8.46	8.45	8.47	8.58	0.146	0.096	0.164	0.356	1.74	1.14	1.94	4.15
20	8.52	8.59	8.62	8.59	0.221	0.073	0.171	0.137	2.59	0.86	1.98	1.59
40	8.67	8.65	8.67	8.66	0.130	0.124	0.127	0.083	1.50	1.43	1.46	0.96
70	8.69	8.68	8.69	8.68	0.095	0.103	0.109	0.065	1.09	1.19	1.25	0.75
100	8.69	8.68	8.72	8.69	0.105	0.096	0.112	0.065	1.21	1.12	1.28	0.75
150	8.70	8.67	8.70	8.69	0.079	0.161	0.102	0.771	0.91	1.86	1.17	8.88
200	8.72	8.71	8.72	8.67	0.067	0.125	0.121	0.092	0.77	1.44	1.39	1.06
250	8.71	8.72	8.71	8.71	0.088	0.110	0.109	0.097	1.01	1.26	1.25	1.11
300	8.68	8.66	8.70	8.68	0.090	0.151	0.123	0.101	1.04	1.74	1.41	1.16
400	8.70	8.69	8.73	8.72	0.111	0.099	0.100	0.091	1.28	1.14	1.15	1.04
500	8.76	8.81	8.83	8.80	0.126	0.073	0.128	0.094	1.44	0.83	1.45	1.07
600	8.76	8.81	8.80	8.78	0.084	0.102	0.105	0.071	0.96	1.16	1.19	0.81

灌溉后第 4 天,剖面各层土壤 pH 值介于 8.45~8.81 之间,地表 10 cm 处最小,500~600 cm 处最大,基本随着深度的增加而增加;各层变异系数分布在 0.83%~1.86% 之间,剖面平均为 1.62%,均属弱变异。变异系数最大值位于 150 cm 处,呈中间大两头小的规律。与灌前相比,在 200 cm 深度以上各层 pH 均值大都减小,而变异系数的最大值在下移,但均呈弱变异性。

灌溉后第 10 天,表层 10 cm 处 pH 值最低为 8.47,底部 500 cm 处最大,为 8.83,基本上表现为随深度的增加而增加。与灌前相比,在 300 cm 以下 pH 增加,上部除 20 cm 有明显差异外,其它深度变化趋势与灌前一致。与灌后第 4 天相比,除 600 cm 外,其余深度 pH 均值都在增加;变异系数介于 1.98~1.15%,呈弱变异性,最大值在地表 10~20 cm 处。

灌后第 30 天,剖面各层土壤 pH 值分布在 8.58~8.80 之间,地表 10 cm 处最小,500 cm 处最大,随着深度的增加基本呈增加趋势。各层变异系数介于 0.75~8.88% 之间,剖面平均为 1.60%,均属弱变异。变异系数最大值位于 150 cm 处,其次为地表 10 cm 处,为 4.15%。与灌前相比,除在地表 10~20 cm 和下部 400~600 cm 处外,其它各层均值变化很小。与灌后第 10 天相比,均值除地表 10 cm 处外,其余深度大都在减小,变异系数在增大。

灌溉前后相比,土壤 pH 值均值和变异系数在各深度呈现的变化表明,由于灌后土壤内水肥等因素引起各离子浓度的变化,内部发生着一系列的生物化学反应,表现出不同深度 pH 对灌溉的响应程度不同。灌溉前后不同深度 pH 值的显著性方差分析表明(表 3),空间上,灌前地表 10~20 cm 与 40~

表 3 灌溉前后土壤 pH 值的时空方差分析

Table 3 Spatial-temporal difference of soil pH before and after the irrigation

取样时间 Sample time/d	深度 Depth/cm		
灌前* Before irrigation*	10~20*	40~600*	
灌后第 4 天 4 th day after irrigation	10*	20~400*	500~600*
灌后第 10 天* 10 th day after irrigation*	10~20*	40~400*	500~600*
灌后第 30 天* 30 th day after irrigation*	10~400*	500~600*	

注: * 表示显著差异($P<0.05$)。

Note: * indicates significant difference($P<0.05$).

600 cm 的 pH 存在显著性差异;灌后第 4 天,深度 10、20~400 cm 和 500~600 cm 的 pH 相互之间均有显著性差异;灌后第 10 天,深度 10~20、40~400 cm 和 500~600 cm 的 pH 相互之间均有显著性差异;灌后 30 d,pH 在 10~400 cm 与 500~600 cm 之间存在显著性差异。而时间上,pH 在灌前与灌后第 10 天、第 30 天有显著性差异。

灌溉前后土壤 pH 值均值和变异系数在各深度呈现的变化,表现出不同深度 pH 对灌溉的响应程度不同。当灌溉施肥过后土壤水分增加时,营养物质(氯化铵、尿素)水解,有机质溶解、矿化等,产生的氨态氮以分子态或水合态形式被介质吸附,反应平衡方程 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 应向右进行^[23],释放 H^+ ,使得灌后第 4 天 pH 下降,以后随着微生物量的增加,氨态氮在微生物的作用下,转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,因此灌溉和施肥能加快土壤 pH 值的改变。

2.2 土壤 pH 值响应的变异性

应用 GS+软件对包气带土壤 10~600 cm pH 值的空间变异结构进行分析,拟合出半方差函数模型,量化土壤 pH 值空间变异,反映其空间结构特征。经理论模型最优拟合得出,纵深方向 pH 值最佳拟合模型为指数、球状、高斯模型,限于篇幅,表 4 只列出灌前和灌后第 10 天的结果。

由表 4 可知,pH 值块金值(C_0)较小,变化范围在 0.00001~0.00285 之间,且均为正值,即存在着采样误差、取样尺度的随机性和固有变异引起的各种正基底效应,反应剖面上变量有的变化有连续性。pH 值基台值(C_0+C)均为正值,变化范围在 0.007~0.104 之间。块金值与基台值之比($C_0/(C_0+C)$)为结构比,表示系统变量的空间相关性程度和块金方差占总空间异质性变异的大小。变程 a 是指变异函数的取值由初始的 C_0 达到基台值采样点所对应的距离,反映 pH 值空间相关性作用范围的大小,样点间的距离越小,其空间相关性越大。

灌前剖面表层和中部(40~300 cm)多为高斯模型,下部以球状模型为主(400~600 cm),剖面各层除 20 cm 处外,其他土壤 pH 值的 $C_0/(C_0+C) < 25%$,具有强烈的空间自相关性^[15],而 20 cm 处($C_0/(C_0+C)$)在 25%~75%之间,有中等空间自相关性。pH 值变程范围为 1.17~11.72 m 之间,300 cm 处最大,可能是由于该处受粘土夹层的影响。

灌后第 10 天,剖面各层 pH 的理论模型以球状模型为主,各次均具有强烈的空间自相关性($C_0/(C_0+C) < 25%$)。变程介于 1.42~11.64 m 之间,在 20 cm 处最大。与灌前相比,除 20 cm 处外,结构比在深度 100 cm 以上是增大的,150 cm 以下主要为减小。表明灌后受水分、基质等相互作用,pH 的空

间自相关性降低,150 cm 深度以下空间自相关性增强。变程在地表 70 cm 以上增大,中部 100~500 cm 减小,600 cm 处又增大。表明灌溉施肥前后改变了包气带的 pH 地球化学动力场,在不同层位发生不同的生物地球化学反应,控制空间变异特性。

灌溉施肥前后理论模型的变化,表明灌溉施肥过程影响剖面 pH 的空间变异性,变异性的强弱体现在 $C_0/(C_0+C)$ 和变程 a 。随着尿素的水解、氨态氮的硝化和运移,纵深方向上整体 pH 的空间变异性增大,而在第 30 天,pH 的自相关性又增加,变异性有所降低(由于篇幅,灌后第 30 天的数据未列出),由表 2、3 可见,试验土壤对 pH 值缓冲能力较强。

2.3 灌溉对土壤 pH 动态响应过程

对土壤 pH 值产生影响的因素很多,地表灌溉、施肥试验后,由于水分的改变,会引起土壤中矿物的溶解与沉淀,与土壤基质有关的因子会发生变化,同时由于施肥,也会引起相应组成浓度的改变。当地灌溉追肥为尿素,种植前底肥有氮、磷、钾复合肥,氯化钾、氯化铵硫酸铵等专用肥,表 5 列出了与 pH 值有关的土壤基质因子和氮的相关系数,灌前与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+-N 、TN,有机质和土壤水呈极显著相关,与 $NO_3^- - N$ 、 Na^+ 和电导率呈显著相关。灌后与灌前不同之处: HCO_3^- 与 pH 呈显著相关; Cl^- 、 NH_4^+-N 在灌后第 1、2 次中与 pH 有极显著相关,第 3 次无显著性影响; SO_4^{2-} 、 Na^+ 在灌后第 1 次与 pH 呈极显著相关,灌后第 2、3 次无显著性影响;而 $NO_3^- - N$ 在灌后第 2、3 次与 pH 值呈极显著相关。土壤水分只在灌前与 pH 值呈极显著相关,灌后无显著性相关,土壤温度在灌前、灌后与 pH 均无显著性相关。

表 4 灌溉前后土壤 pH 值空间变异理论模型参数

Table 4 Related parameters of semivariogram models of soil pH during the irrigation pulse

深度 Depth/cm	灌前 Before irrigation						深度 Depth/cm	灌后第 10 天 10 th day after irrigation					
	模型 Model	块金值 Nugget C_0	基台值 Sill C_0+C	$C_0/(C_0+C)$	变程 Range a/m	决定系数 R^2		模型 Model	块金值 Nugget C_0	基台值 Sill C_0+C	$C_0/(C_0+C)$	变程 Range a/m	决定系数 R^2
10	高斯 GS	0.00001	0.021	0.05	1.42	0.16	10	球状 SPH	0.0013	0.024	5.21	2.47	0.08
20	球状 SPH	0.00285	0.009	25.01	2.47	0.0001	20	指数 EXP	0.0001	0.104	0.1	11.64	0.58
40	高斯 GS	0.00001	0.012	0.08	2.04	0.46	40	高斯 GS	0.00132	0.031	4.20	2.58	0.98
70	高斯 GS	0.00001	0.011	0.09	2.94	0.92	70	球状 SPH	0.00115	0.016	7.28	2.24	0.24
100	高斯 GS	0.00001	0.011	0.09	2.10	0.44	100	高斯 GS	0.00001	0.018	0.06	1.91	0.47
150	高斯 GS	0.00001	0.007	0.14	1.68	0.75	150	球状 SPH	0.00001	0.010	0.1	1.53	0.13
200	高斯 GS	0.00001	0.009	0.11	2.18	0.99	200	球状 SPH	0.00001	0.017	0.06	1.45	0.08
250	高斯 GS	0.00202	0.009	23.49	2.11	0.99	250	球状 SPH	0.00001	0.014	0.07	1.49	0.12
300	高斯 GS	0.0021	0.101	2.08	11.73	0.50	300	球状 SPH	0.00001	0.016	0.06	1.51	0.18
400	球状 SPH	0.00106	0.007	14.29	2.47	0.13	400	球状 SPH	0.0004	0.009	4.49	1.42	0.12
500	高斯 GS	0.0001	0.080	0.12	6.84	0.97	500	球状 SPH	0.0001	0.013	8.33	2.47	0.09
600	球状 SPH	0.00185	0.009	21.26	1.17	0.06	600	球状 SPH	0.0001	0.008	1.27	2.47	0.11

表 5 土壤 pH 值及其影响因素相关分析

Table 5 Correlation between soil pH and influencing factors

因子 Factor	灌前 Before irrigation	灌后第 4 天 4 th day after irrigation	灌后第 10 天 10 th day after irrigation	灌后第 30 天 30 th day after irrigation
HCO ₃ ⁻	0.065	-0.228 *	-0.023	-0.220 *
Cl ⁻	-0.425 **	-0.355 **	-0.422 **	0.005
SO ₄ ²⁻	-0.492 **	-0.445 **	-0.117	0.094
Na ⁺	-0.244 *	-0.392 **	-0.051	0.052
Ca ²⁺	-0.474 **	-0.541 **	-0.432 **	-0.283 **
Mg ²⁺	-0.297 **	-0.493 **	-0.075	-0.212 *
NH ₄ ⁺ -N	-0.429 **	-0.286 **	-0.419 **	-0.192
Total N	-0.481 **	-0.372 **	-0.531 **	-0.339 **
SOM	-0.549 **	-0.507 **	-0.592 **	-0.384 **
NO ₃ ⁻ -N	-0.236 *	-0.196	-0.461 **	-0.410 **
土壤水分 Soil water	0.357 **	0.153	-0.091	0.135
电导率 Conductivity	0.251 *	-0.047	-0.234 *	0.019
土壤温度 Soil temperature	0.002	0.096	-0.025	-0.028

注: * 表示显著相关($P < 0.05$), ** 表示极显著相关($P < 0.01$), 下同。

Note: * indicates significant correlation ($P < 0.05$), ** indicate highly significant correlation ($P < 0.01$), the same below.

上述相关分析表明,pH 值的变化受许多因素互相制约,土壤的基质、地球化学条件和营养物的转化是引起 pH 值变化的主要因素。而且灌前与灌后主要影响因子不同,所以需深入分析引起 pH 值变化的影响因素及其交互作用过程。

假设在土壤水分和施肥初期(表 6 中的 A 状态),地球化学环境(水分、温度、土壤有机质、RP)和营养成分(铵态氮、Cl⁻)首先引起 pH 值变化。方差分析结果表明:深度、土壤有机质(SOM)、RP、Cl⁻对土壤 pH 值的影响为极显著($P < 0.01$),NH₄⁺-N 对土壤 pH 值的影响显著($P < 0.05$);土壤水分和温度单独对其影响不显著($P > 0.05$),总体相关系数 R^2 为 0.53;当考虑它们的交互作用时(表 6 中 B 状态),则深度、温度、土壤有机质(SOM)、RP、Cl⁻和土壤水分×温度对土壤 pH 值的影响为极显著($P < 0.01$),铵态氮和土壤水分对土壤 pH 值的影响显著($P < 0.05$),总体相关系数 R^2 为 0.55。表明土壤水分×温度交互作用对 pH 值的影响较强,大于它们各自的作用。在 A 状态下,对 pH 值最大的变异源为 Cl⁻($S = 11.42\%$),其次是土壤空间变化深度($S = 8.81\%$)和 RP($S = 3.37\%$)。考虑土壤水分×温度交互作用后(表 6 中的 B 状态),土壤水分和土壤温度对 pH 值的影响增强,S 分别为 1.24%、1.91%,它们的交互变异为 2.45%,而有机质的影响有些下降。

随着水分和养分进入土壤各层,与土壤基质组成发生物理化学作用(表 6 中的 C 状态),这时地球化学环境(水分、温度、土壤有机质(SOM)、RP)、土壤主要基质成分(SO₄²⁻、HCO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、CO₃²⁻)和营养成分(NH₄⁺-N、Cl⁻、NO₃⁻-N(由氨态氮转化))是引起 pH 值变化的主要因素。考虑这些因素后得出:土层深度、SO₄²⁻、Cl⁻、土壤有机质、RP、NO₃⁻-N 和全氮对 pH 的影响极显著,土壤取样时间(灌前与灌后)呈显著相关,对 NH₄⁺-N 与 HCO₃⁻、CO₃²⁻ 都无显著影响。而考虑土壤水分×温度、SO₄²⁻×Ca²⁺、CO₃²⁻×Ca²⁺和 Ca²⁺×HCO₃⁻的交互作用后(表 6 中的 D 状态),土层深度、土壤温度、Cl⁻、土壤有机质(SOM)、RP、SO₄²⁻×Ca²⁺、NO₃⁻-N 和 Na⁺对 pH 的影响呈极显著,SO₄²⁻和全氮对 pH 的影响程度下降为显著,而土壤水分、土壤温度和 HCO₃⁻的影响程度加强,其中土壤温度为极显著,土壤水分和 HCO₃⁻为显著;而 C 状态下主要变异源由大到小为:空间深度、Cl⁻、土壤有机质(SOM)、NO₃⁻-N、全氮、RP。考虑影响因素的交互作用后(表 6 中 D 状态),主要变异源由大到小顺序为:Cl⁻、空间深度、土壤有机质(SOM)、NO₃⁻-N、SO₄²⁻×Ca²⁺、RP、灌溉、土壤水分×温度,空间深度变化的影响程度减弱。表明土壤水分、温度等的交互作用对 pH 的响应程度强烈,而营养物质是 pH 的主要变异源。

3 结论与讨论

试验地介质属于石灰性土壤,包气带土壤中 SO₄²⁻和 Na⁺都很高,是地下潜水中主要离子。包气带 6 m 以上,RP 值均大于 400 mV,属于氧化环境,灌溉前后 pH 值均大于 8,有利于氨氮的硝化作用^[24]。

历时 3 a 累计 9 次的灌溉施肥试验表明,灌溉前后土壤 pH 呈强烈的空间自相关性,表明土壤基质是决定土壤酸碱性的主要因素。试验地介质属于石灰性土壤,由于 CaCO₃对土壤酸碱环境具有一定的缓冲作用^[25],所以各次试验末期(灌后第 30 天),土壤 pH 值的变化并不十分显著,而试验土壤 pH 值缓冲能力需要进一步分析。灌溉施肥后,土壤氨氮硝化时间和影响深度随灌水和施肥量的不同而不同,在灌水量为 18 cm、施肥量为 10.3 g·m⁻²时,氨氮硝化的时间需要 15 d,主要影响深度在 40 cm 以上。氨氮释放 H⁺主要在 1~6 d,引起这一期间 pH 的降低,但是恢复时间需要其后约 10~30 d^[26]。

表 6 土壤 pH 值对地球化学条件响应的多因素相关分析

Table 6 GLM-RM analysis on the soil geochemical properties and soil pH

响应状态(相关系数) Response status (correlation coefficient)	影响因子 Influence factor	S/%	F	显著性 Significance
A ($R^2 = 0.53$)	时间 Sample time	0.85	1.39	
	深度 Depth	8.11	3.67	**
	土壤水分 Soil water	0.20	1.002	
	土壤温度 Soil temperature	0.74	3.67	
	氧化还原电位 RP	3.41	16.53	**
	土壤有机质 SOM	2.40	11.88	**
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	1.06	5.27	*
	Cl^-	11.77	58.53	**
B ($R^2 = 0.55$)	时间 Sample time	1.23	2.12	
	深度 Depth	8.81	4.18	**
	土壤水分 Soil water	1.24	6.5	*
	土壤温度 Soil temperature	1.91	9.95	**
	土壤有机质 SOM	2.00	10.45	**
	氧化还原电位 RP	3.37	17.954	**
	土壤水分×土壤温度 Soil water×Soil temperature	2.45	12.79	**
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	1.05	5.49	*
C ($R^2 = 0.63$)	Cl^-	11.42	59.64	**
	时间 Sample time	1.98	3.68	*
	深度 Depth	9.01	4.77	**
	土壤水分 Soil water	0.29	1.69	
	土壤温度 Soil temperature	0.50	2.93	
	土壤有机质 SOM	3.41	19.75	**
	氧化还原电位 RP	1.89	11.03	**
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.58	3.31	
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	2.27	13.91	**
	全氮 Total N	2.02	12.38	**
	Cl^-	7.06	41.06	**
	SO_4^{2-}	1.69	9.88	**
	Na^+	0.52	3.07	
	Ca^{2+}	0.22	1.22	
HCO_3^-	0.00	0.043		
D ($R^2 = 0.69$)	CO_3^{2-}	0.10	0.74	
	时间 Sample time	1.23	2.86	*
	深度 Depth	6.18	3.96	**
	土壤水分 Soil water	0.49	3.44	*
	土壤温度 Soil temperature	0.99	6.96	**
	土壤水分×土壤温度 Soil water×Soil temperature	1.14	8.07	**
	土壤有机质 SOM	2.65	18.67	**
	氧化还原电位 RP	1.95	13.788	**
	全氮 Total N	0.81	5.69	*
	Cl^-	9.50	67.05	**
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.00	0.04	
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	2.43	17.14	**
	SO_4^{2-}	0.86	6.08	*
	Na^+	1.01	7.12	**
	Ca^{2+}	0.27	1.95	
	$\text{SO}_4^{2-} \times \text{Ca}^{2+}$	2.20	15.54	**
	时间×深度 Sample time×Soil temperature	2.65	0.67	
$\text{CO}_3^{2-} \times \text{Ca}^{2+}$	0.00	0.002		
HCO_3^-	0.63	4.47	*	
$\text{Ca}^{2+} \times \text{HCO}_3^-$	0.25	1.79		

注: S 为离均差平方和与总平方和的比值。

Note: "S" is the ratio between sum squares of deviation from mean and total sum of square.

本次连续 3 a pH 的分析数据总体变化表明,包气带介质土壤水分变化时,营养物质(氯化铵、尿素)溶解、水解,有机质溶解、矿化等,产生的氨氮以分子态或水合态形式被介质吸附,反应平衡方程 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 应向右进行, H^+ 得到释放^[27-28],使得灌后第 4 天 pH 值下降。由于水分的增加使得土壤中储存的 CaSO_4 和 Na_2SO_4 加速溶解,以及白云石、方解石等碱性矿物溶解,系统产生的 H^+ 将迅速与其反应结合,生成 HCO_3^- 。一定意义上,系统中 HCO_3^- 的浓度体现了产生的 H^+ 的浓度,当然 CaSO_4 的溶解使得 Ca^{2+} 的增加,会影响方解石等矿物溶解,所以 HCO_3^- 在其与 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 的交互作用下对 pH 有显著影响,且导致 pH 灌前和灌后 10 d 和 30 d 有显著差异(表 3)。随着氨氧化过程的进行,氨氮浓度降低,硝化过程转化为第二阶段(亚硝酸态氮转化为硝态氮)为主,这一阶段由于土壤的缓冲作用,pH 值开始逐步增加而恢复,空间自相关性也在增加。

氨氮在微生物的作用下,转化为 NO_2-N ,氨氧化阶段存在 H^+ 的释放,而亚硝酸氧化过程中则没有 H^+ 的释放^[29-30]。所以造成随着氨氧化过程进行,土壤中硝酸盐含量不断增加,使得硝酸盐对 pH 值的影响由灌前的显著至灌后第 4 天下降为不显著,而灌后第 10 天、第 30 天又上升为极显著影响(表 5);而氨态氮对 pH 值的影响由极显著逐步转变为无显著影响,也表明氨氮对 pH 值的显著影响会持续到 10 d 以后,系统中 pH 的变化也体现了系统由氨氧化阶段向亚硝酸氧化阶段的过渡,理论上当系统完全进入亚硝酸氧化阶段时,系统 pH 不再变化,但实际上在没有控制的自然农田中氨氮是始终存在的,只是影响强度发生了变化。

在包气带,虽然地球化学条件(水分、温度、土壤有机质(SOM)、RP 等)、氮底物浓度(铵态氮)等因素的交互作用影响系统 pH 的动态特征,但土壤基质组成中 CaCO_3 含量是关键因素,而施用氮肥对石灰性土壤中 pH 的改变在短时间内是很有限的。氮的转化是通过微生物的作用进行的,而地球化学条件和底物浓度会影响微生物的活性和氨氧化过程,反过来又影响 pH 值的变化,所以这一过程会引发一系列的生物化学反应。

参考文献:

[1] Yang H, Ding W H, Wang J X, et al. Soil pH impact on microbial

tetraether lipids and terrestrial input index (BIT) in China[J]. Science China Earth Science, 2012,55(2):236-245.

- [2] 熊毅,李庆远.中国土壤(第二版)[M].北京:科学出版社,1987:20-38.
- [3] 赛迪古丽·哈西木,海米提·依米提.于田绿洲土壤 pH 值的空间异质性及其对芦苇生长的影响研究——以喀尔克乡为例[J].新疆师范大学学报(自然科学版),2012,31(2):9-15.
- [4] Bolan N S, Hedley M J, White R E. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures[J]. Plant and Soil, 1991,134(1):53-63.
- [5] Muhammad I R, De Godeed R G M, Corral Nunez G A, et al. Soil pH and earthworms affect herbage nitrogen recovery from solid cattle manure in production grassland[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2014, 68:1-8.
- [6] Kee K K, Chew P S. Oil palm responses to nitrogen and drip irrigation in a wet monsoonal climate in peninsular Malaysia[C]//Basiron E. International palm oil conference: Progress, prospects and challenges towards the 21st century, Kuala Lumpur: PORIM, 1991:321-339.
- [7] Aini I N, Ezrin M H, Aimrun W. Relationship between soil apparent electrical conductivity and pH value of Jawa series in oil palm plantation[J]. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2014, 2: 199-206.
- [8] Hejnak H, Lippold H, Hnilicka F, et al. The effect of soil pH on utilization of nitrogen fertilizer by spring barley in the year of application and in the following year[J]. Scientia Agriculturae Bohemica, 2001, 32(2):85-95.
- [9] Šimunek J, Jacques D, Van Genuchten R, et al. Multicomponent geochemical transport modeling using hydrus-1d and HPI[J]. Jawa Journal of the American Water Resources Association, 2010, 42(6), 1537-1547.
- [10] Nelson P N, Su N H. Soil pH buffering capacity: a descriptive function and its application to some acidic tropical soils[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(3):201-207.
- [11] Hillel D. Research in soil physics: a review[J]. Soil Science, 1991, 15(1):30-34.
- [12] Russo D. A geo-statistical approach to solute transport in heterogeneous fields and its applications to salinity management[J]. Water Resource Research, 1984, 20(9):1260-1270.
- [13] Burgess T M, Webster R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties: The semi-variogram and punctual kriging[J]. European Journal of Soil Science, 2019, 70(1):11-19.
- [14] Burrough P A. Multiscale sources of spatial variation in soil[J]. Journal Soil Science, 1983, 34(3):577-579.
- [15] Webster R. Quantitative spatial analysis of soil in the field[J]. Advance Soil Science, 1985, 3:1-70.
- [16] Mishra T K, Banerjee S K. Spatial variability of soil pH and organic matter under Shorea robusta in lateritic region[J]. Indian Journal of Forestry, 1995, 18(2):144-152.
- [17] Kuzel S, Nyd V, Kolar L, et al. Spatial variability of cadmium, pH, organic matter in soil and its dependence on sampling scales[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1994, 78(1-2):51-59.

- [18] 孙波,赵其国,闫国年.低丘红壤肥力的时空变异[J].土壤学报,2002,39(2):190-198.
- [19] 蒋勇军.流域尺度的岩溶区土壤 pH 值空间变异研究——以云南小江流域为例[J].中国岩溶,2009,28(1):80-86.
- [20] 朱祖祥.土壤学(上册)[M].北京:农业出版社,1983:350-356.
- [21] 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,2000:106-152.
- [22] 鄢来斌,张福锁.土壤科学面临的挑战及发展方向//土壤与植物营养研究新动态[M].北京:北京农业大学出版社,2000:16.
- [23] Hollocher T C, Tate M E, Nicholas D J. Oxidation of ammonia by Nitrosomonas europaea. Definitive ^{18}O -tracer evidence that hydroxylamine formation involves a monooxygenase[J]. Journal of Biological Chemistry, 1981, 256(21):10834-10836.
- [24] Wett B, Raunch W. The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater[J]. Water Research, 2003, 37(5):1100-1110.
- [25] 朱礼学,邓泽锦.土壤 pH 值及 CaCO_3 在多目标地球化学调查中的研究意义[J].四川地质学报,2001,21(4):226-228.
- [26] Liu X H, Simunek J, Li L, et al. Identification of sulfate sources in groundwater using isotope analysis and modeling of flood irrigation with waters of different quality in the Jinghuiqu district of China[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(5):1589-1600.
- [27] Zhang J B, Zhu T B, Cai Z C, et al. Nitrogen cycling in forest soils across climate gradients in Eastern China[J]. Plant Soil, 2011, 342(1-12):419-432.
- [28] Zhao W, Cai Z C, Xu Z H. Does ammonium-based N addition influence nitrification and acidification in humid subtropical soils of China[J]. Plant Soil, 2007, 297(1-2):213-221.
- [29] Katyal J C, Cater M F, Viiek P L G. Nitrification activity in submerged soils & its relation to denitrification loss[J]. Biology & Fertility of Soils, 1988, 7(1):16-22.
- [30] Zhang J B, Cai Z C, Zhu T B, et al. Mechanisms for the retention of inorganic N in acidic forest soils of southern China[J]. Scientific Reports, 2013, 3(6145):2342.

(上接第 71 页)

- [27] 邹国元,张福锁,陈新平,等.农田土壤硝化-反硝化作用于 N_2O 的排放[J].土壤与环境,2001,10(4):273-276.
- [28] Yanai Y, Toyota K. Effects of soil freeze-thaw cycles on microbial biomass and organic matter decomposition, nitrification and denitrification potential of soils [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2006, 19:4595-4611.
- [29] Zhu T B, Zhang J B, Yang W Y, et al. Effects of organic material amendment and water content on NO , N_2O , and N_2 emissions in a nitrate-rich vegetable soil [J]. Biol Fertil Soils, 2013, 49(2):153-163.
- [30] 徐万里,唐光木,盛建东,等.垦殖对新疆绿洲农田土壤有机碳组分及团聚体稳定性的影响[J].生态学报,2010,30(7):1773-1779.
- [31] 韩春丽,刘娟,肖春华,等.新疆绿洲连作棉田土壤微量元素含量的时空变化研究[J].土壤学报,2010,47(6):1194-1201.
- [32] 贡璐,张海峰,吕光辉,等.塔里木河上游典型绿洲不同连作年限棉田土壤质量评价[J].生态学报,2011,31(14):4136-4143.
- [33] Billy C, Billen G, Sebilo M, et al. Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2010, 42(1):108-117.
- [34] Rachid C T C C, Balieiro F C, Peixoto R S, et al. Mixed plantations can promote microbial integration and soil nitrate increases with changes in the N cycling genes [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013, 66(11):146-153.
- [35] Bryla D R, Rui M A M. Comparative effects of nitrogen fertigation and granular fertilizer application on growth and availability of soil nitrogen during establishment of highbush blueberry [J]. Frontiers in Plant Science, 2011, 2(12):46.
- [36] Chapin III F S, Matson P A, Mooney H A, et al. Translation. Principles of terrestrial ecosystem ecology [M]. Beijing: Higher education press, 2005:266-285.
- [37] Rohe L, Anderson T-H, Braker G, et al. Fungal oxygen exchange between denitrification intermediates and water [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2014, 28(4):377-384.
- [38] Šimek M, Cooper J E. The influence of soil pH on denitrification progress towards the understanding of this interaction over the last 50 years [J]. European Journal of Soil Science, 2005, 53(3):345-354.
- [39] Philippot L, Hallin S, Schlöter M. Ecology of denitrifying prokaryotes in agricultural soil [J]. Advances in Agronomy, 2007, 96:249-305.
- [40] Pathak H, Rao D L N. Carbon and nitrogen mineralization from added organic matter in saline and alkali soil [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1998, 30(6):695-702.
- [41] 徐万里,张云舒,刘骅.新疆盐渍化土壤氮肥挥发损失特征初步研究[J].生态环境,2007,16(1):176-179.