

DOI: 10.11766/trxb202109270522

周建斌, 陶静静, 赵梦真, 崔娇娇, 刘占军, 陈竹君. 农业生产对石灰性土壤无机碳库损失的影响[J]. 土壤学报, 2022, 59(3): 593–602.  
ZHOU Jianbin, TAO Jingjing, ZHAO Mengzhen, CUI Jiaojiao, LIU Zhanjun, CHEN Zhujun. Effects of Agricultural Production on the Loss of Inorganic Carbon from Calcareous Soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(3): 593–602.

## 农业生产对石灰性土壤无机碳库损失的影响\*

周建斌, 陶静静, 赵梦真, 崔娇娇, 刘占军, 陈竹君

(西北农林科技大学资源环境学院/农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 一般认为, 土壤无机碳(SIC)周转缓慢, 在全球农田碳循环及应对气候变化等方面的作用有限。近年来越来越多的证据表明, 土壤无机碳转化速率也较快, 在土壤肥力、碳库转化和调节大气二氧化碳浓度方面的作用不容小觑。总结了国内外关于农田无机碳方面的研究进展, 强调无机碳在农田土壤固碳、缓冲土壤 pH 等方面具有重要作用; 农业生产特别是氮肥大量施用导致我国一些地区农田无机碳消耗, 加速土壤酸化, 增加了作物重金属污染风险, 影响了农田土壤健康。认为我国“秦岭-淮河”南北分界区非石灰性土壤与石灰性过渡区、山东半岛棕壤与潮土过渡区、东北黑土与黑钙土过渡区等区域 SIC 含量相对较低、降水量相对较高, 长期大量施用氮肥会导致农田表层 SIC 发生损失, 属 SIC 损失敏感区。提出应进一步研究的问题, 包括: 查明农业生产特别是施用氮肥对土壤无机碳去向的影响, 研究土壤有机碳-二氧化碳-钙离子-无机碳相互作用机理及对氮肥的响应, 在全球碳循环及土壤碳收支平衡研究中, 应考虑人类活动特别是农业生产对土壤无机碳库的影响。建议定期监测我国无机碳损失敏感区农田土壤无机碳含量, 合理施肥以减少土壤无机碳损失。

**关键词:** 石灰性土壤; 土壤无机碳; 二氧化碳; 氮肥; 水分

**中图分类号:** S153      **文献标志码:** A

## Effects of Agricultural Production on the Loss of Inorganic Carbon from Calcareous Soils

ZHOU Jianbin, TAO Jingjing, ZHAO Mengzhen, CUI Jiaojiao, LIU Zhanjun, CHEN Zhujun

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University/Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, MOA, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** The turnover of soil inorganic carbon (SIC) is considered slowly and its role in carbon sequestration and climate change is limited. Therefore, the role of SIC in croplands to the global carbon cycle is rarely investigated. In recent years, more evidences have indicated that the turnover rate of SIC is much faster than was thought. This suggests that its roles in stabilizing soil fertility, global carbon pool, and regulating the concentration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the atmosphere should not be ignored. Therefore, we have reviewed recent advances on SIC in croplands, paying special emphasis on the important role of SIC in sequestering carbon and buffering soil pH. SIC loss in China induced by agricultural production, especially the application of nitrogen (N) fertilizers affects the health of croplands by accelerating soil acidification and increasing the risk of heavy metals pollution. Soils in the transition zones between the North and the South China (Qinling Huaihe River), brown soil and alluvial soil

\* 国家自然科学基金项目(41671295)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41671295)

作者简介: 周建斌(1964—), 男, 陕西大荔人, 教授, 主要从事土壤碳氮关系及养分资源利用方面研究。E-mail: jbzhou@nwsuaf.edu.cn

收稿日期: 2021-09-27; 收到修改稿日期: 2022-01-05; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-01-28

in the Shandong Peninsula, black soil and chernozem in Northeast China, have low carbonates and a vulnerable pool of SIC that is easily lost. Thus, we suggest that these regions should be designated as SIC loss vulnerable zones. For further studies, the following topics should be considered (i) understanding the fates of SIC and interactions of soil organic carbon-CO<sub>2</sub>-Ca-SIC in cropland induced by agricultural production, especially adding N fertilizers; (ii) SIC roles in carbon soil balance and cycle; and (iii) regular monitoring of the SIC content in the vulnerable zones. Also, for a sustainable reduction of SIC loss induced by soil acidification, the following measures should be considered: adequate application of N fertilizers, combining the application of N fertilizers with organic fertilizer and nitrification inhibitors and replacing the ammonium bearing fertilizers with nitrate fertilizer.

**Key words:** Calcareous soil; Soil inorganic carbon; Carbon dioxide; Nitrogen fertilizer; Water

土壤碳库包括有机碳 (SOC) 库与无机碳 (SIC) 库, SOC 在土壤固碳方面的作用已受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。一般认为, SIC 周转缓慢, 在土壤固碳中的作用有限<sup>[4]</sup>。越来越多的证据<sup>[5-8]</sup>表明, 土壤无机碳转化速率在小时到数十年时间尺度, 在全球土壤固碳和调节大气二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 浓度方面的作用也不容小觑<sup>[9-11]</sup>。人类活动已显著改变了全球氮素生物地球化学循环过程, 其中氮肥的施用是人类影响全球氮循环的主要因素<sup>[12-13]</sup>。最近研究表明, 农业生产特别是氮肥大量施用等引起的土壤酸化, 使一些地区农田 SIC 发生严重损失<sup>[5, 11]</sup>。石灰性土壤占全球耕地面积约 47%<sup>[14]</sup>, 也是我国重要的农业土壤。因此, 施用氮肥对石灰性土壤无机碳含量的影响是一个值得关注的重大问题。本文将主要讨论土壤无机碳及作用、农业生产特别是氮肥施用对农田土壤无机碳含量的影响、无机碳损失带来的问题及对策。

## 1 土壤无机碳的重要性

据估计, 全球一米土层 SIC 储量为 695~1 700 Pg (以 C 计, 下同), 约占全球土壤碳贮量的三分之一以上。我国一米剖面 SIC 储量为 55~78 Pg, 占全国土壤碳储量的 34%~48%<sup>[7, 15]</sup>。土壤无机碳主要分布在占地球陆地面积 30% 以上的干旱和半干旱地区, 占该区土壤碳总储量的 90%<sup>[16-17]</sup>。土壤 SIC 包括土壤中淀积的碳酸盐 (CaCO<sub>3</sub>)、土壤溶液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及土壤空气中 CO<sub>2</sub> 等, 其中以 CaCO<sub>3</sub> 为主, 多以结核状、菌丝状存在于土壤剖面<sup>[18]</sup>。土壤碳酸盐分为原生碳酸盐 (LC) 和次生碳酸盐 (PC), 其中 LC 主要来源于土壤成土母岩, 而 PC 或通过土壤溶液中 CO<sub>2</sub> 与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 化学反应重结晶形成, 或通过 LC、新形成的 PC 溶解和再沉淀形成<sup>[19-20]</sup>。

自然条件下土壤 SIC 贮量受“五大”成土因素影响。母质是土壤形成的物质基础, 对土壤发育和性质有重要影响, 特别是母质中的碳酸盐对土壤性质影响甚大, 也是土体有无 CaCO<sub>3</sub> 的主要原因<sup>[21]</sup>。不同海拔地区由于土壤湿度差异, 土壤 CaCO<sub>3</sub> 淋溶强弱程度不同, 导致含量差异明显<sup>[22-23]</sup>。气候影响 SIC 的空间分布, 我国 84% 的 SIC 库分布在降水低于 500 mm 地区<sup>[6, 24]</sup>。水分运动 (包括降水、灌溉及季节性蒸散等) 是 PC 形成和分布的主要机制<sup>[19, 25]</sup>, 即水分促进碳酸盐溶解, 产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 在土体中随水淋溶迁移, 到达一定位置, 当水分散失时在此重新沉淀为 PC, 或者进入地下水<sup>[26]</sup>。年均降水量与碳酸盐含量负相关, 尤其是在非钙质冲积土壤母质中, 降水是其碳酸盐含量的决定因素<sup>[27]</sup>。干旱区由于降水量较低而蒸发量高, SIC 淋溶率降低, 土壤孔隙中的 CO<sub>2</sub> 与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 反应会形成 PC<sup>[28-29]</sup>。植物根系、微生物、动物的呼吸作用增加了土壤 CO<sub>2</sub> 浓度, 植物根系生长与分布能引起水分和 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等离子向根系移动, 在根际附近再沉淀形成 PC<sup>[19]</sup>。根系也会通过吸收 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等盐基阳离子释放 H<sup>+</sup> 使 SIC 发生溶解损失<sup>[30]</sup>。

SIC 在土壤发生分类、养分有效性、缓冲土壤 pH、古环境重建等方面的重要作用已为人们熟知。近年来随着人类活动引起的气候变化、土壤酸化等问题的加剧, 无机碳的固碳、缓冲土壤 pH 变化作用、对土壤有机碳稳定性影响及生态服务功能等引起了越来越多的关注<sup>[31-32]</sup>。

土壤中存在不同的缓冲体系以稳定土壤 pH, 主要包括碳酸盐缓冲体系、阳离子交换缓冲体系及铁铝氧化物缓冲系统等, 这些缓冲体系分别将土壤 pH 大约稳定在 7~8、5~6、3~4 之间<sup>[33-35]</sup>。碳酸盐缓冲体系主要取决于 CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (分压) 间的平

衡关系，该体系以消耗碳酸盐为代价中和质子，且会释放  $\text{CO}_2$ <sup>[33, 36]</sup>。若土壤碳酸盐消耗殆尽，土壤 pH 会快速降低。黄淮海平原 1989 年开始的长期定位试验表明，土壤 pH 缓冲能力与  $\text{CaCO}_3$  含量呈显著正相关<sup>[37]</sup>。当土壤  $\text{CaCO}_3$  含量超过  $25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  时，土壤 pH 不会随土壤  $\text{CaCO}_3$  含量降低而降低；而当土壤  $\text{CaCO}_3$  含量低于  $25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  时，土壤 pH 会急剧下降<sup>[37]</sup>。对我国主要农田土壤 pH 变化预测表明，石灰性土壤  $\text{CaCO}_3$  缓冲体系可在超过 150 年期间将土壤 pH 保持在较高水平；而非石灰性土壤在未来几十年期间土壤 pH 会明显下降，至 2050 年大约 13% 的农田可能发生植物铝毒害问题<sup>[38]</sup>。

## 2 农业生产加剧了农田土壤无机碳的损失

自然条件下生态系统无机碳地质大循环过程为：钙镁硅酸盐风化过程中吸收大气中的  $\text{CO}_2$ ，形成的碳酸盐通过河流进入海洋；碳酸盐在海洋中沉淀时又会释放  $\text{CO}_2$ ，因此，该过程对大气  $\text{CO}_2$  平衡无显著影响<sup>[39]</sup>，土壤无机碳含量变化也相对缓慢。

人类活动通过影响土壤 pH、温度、水分及二氧化碳浓度等会加速土壤无机碳溶解、迁移及  $\text{CO}_2$  释放等过程。工业革命以来，化石燃料燃烧导致的酸沉降以及大面积种植豆科作物，特别是合成氨工艺发明后大量施用氮肥，大大加速了土壤酸化过程<sup>[40]</sup>，使得碳酸盐溶解成为向大气释放  $\text{CO}_2$  的源<sup>[41]</sup>。据估计，土壤碳酸盐溶解对大气中  $\text{CO}_2$  排放量的年贡献量在  $0.11\sim 0.40 \text{ Gt}$ （以 C 计，下同）<sup>[42]</sup>。全球尺度研究表明，施用氮肥带来的酸化作用使全球 SIC 每年释放的二氧化碳达  $7.48 \text{ Tg}$ <sup>[43]</sup>。以石灰岩发育的土壤为主流域尺度的研究表明，施用氮肥产生的硝酸代替碳酸后，使碳酸盐溶解过程由吸收  $\text{CO}_2$  变为释放  $\text{CO}_2$ ，促进了碳酸盐溶解及释放；估计由于施用氮肥使全球石灰性土壤  $\text{CO}_2$  年排放量在  $3.2\sim 7.9 \text{ Tg}$ <sup>[41]</sup>。Gallagher 和 Bleecker<sup>[8]</sup>最近估计，全球每年土壤呼吸释放的  $\text{CO}_2$  可能有五分之一来自 SIC。Song 等<sup>[44]</sup>对我国 1980s—2010s 年期间农田、森林与草地生态系统土壤无机碳变化的研究表明，我国农田土壤无机碳的全部损耗大约抵消了其有机碳固持增量的 57%，若以所有类型的生态统计，则大

致抵消了有机碳固碳增量的 18%~24%。可见，若忽视施用氮肥引起的土壤酸化对来源于土壤无机碳的  $\text{CO}_2$  释放的影响，会影响全球应对气候变化的努力<sup>[44-46]</sup>。因此，在评价土壤与大气间  $\text{CO}_2$  的交换时应考虑无机碳的损失。

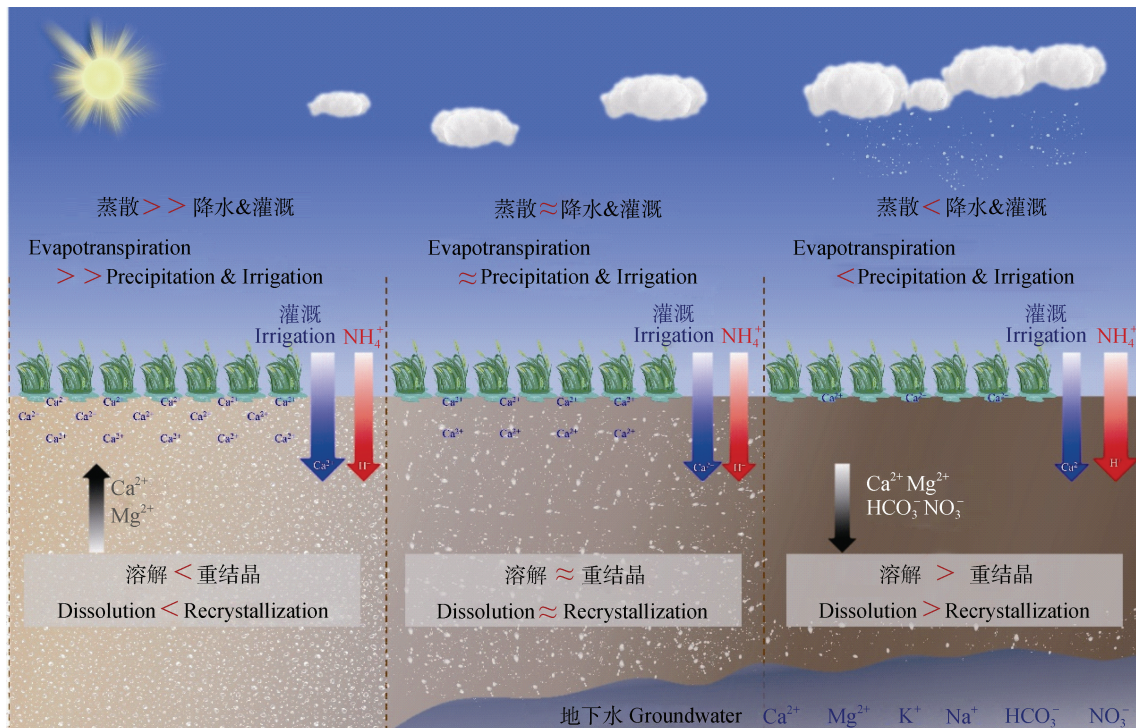
人为活动加剧的土壤酸化除导致 SIC 以  $\text{CO}_2$  形态释放外，形成的  $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子形态会发生淋溶，迁移至土壤深层，导致农田表层土壤 SIC 降低。越来越多的研究<sup>[19, 35]</sup>表明，由于农业集约化生产中过量氮肥投入、灌溉、耕作措施、工业引起的酸沉降等人为因素导致 SIC 含量降低。在欧洲及美洲大范围研究表明，与自然植被相比，30~100 年的灌溉农田由于 SIC 溶解和淋溶使土壤（0~7.3 m）SIC 储量损失了  $730 \text{ Mg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ； $\delta^{13}\text{C}$  及  $^{14}\text{C}$  结果表明，长期种植提高了农田 SIC 周转速率<sup>[5]</sup>。Wu 等<sup>[7]</sup>以我国第二次土壤普查数据为基础，发现与未耕作土壤相比，农业生产使我国土壤无机碳贮量降低了约  $1.6 \text{ Pg}$ 。耕作 20 年后 0~50 cm SIC 含量开始减少，开垦 100 年的农田较荒地 SIC 含量降低了 50%~62%<sup>[47]</sup>。在我国草原地区研究也表明，由于大气氮沉降、酸沉降、风蚀导致 0~10 cm 土层 SIC 储量在过去 20 年间平均下降率为  $0.27 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ <sup>[48]</sup>。内蒙古草原由于灌木入侵增加了地上部生物量、凋落物和植物根系，在分解和吸收养分过程中分泌过量  $\text{H}^+$ ，使 1 m 土层土壤无机碳密度（SICD）显著减少了  $0.89 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ <sup>[30]</sup>。可见人类农业生产及其他活动加剧了 SIC 损失，无疑会对全球碳循环产生深刻影响。

最近有研究比较了我国 1980 年到 2010 年期间农田、森林与草地生态系统 SIC 变化，表明自 1980 年以来，我国土壤表层（0~30 cm）SIC 含量显著下降，下降速率为  $11.33 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ，近三十年来 SIC 消耗总量高达  $1.37\pm 0.37 \text{ Pg}$ ，指出氮沉降与气候变化是 SIC 损失的主要驱动因素；预测到 2100 年，我国 SIC 库消耗量将高达 2010 年 SIC 库总量的 19.1%~19.5%<sup>[44]</sup>。也有研究表明，农业生产增加了 SIC 含量。如在我国西北和华北干旱区的玉米-小麦轮作长期定位试验结果表明，施肥导致土壤剖面 0~1 m SIC 含量以  $101\sim 202 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  增加，PC 累积速率为  $60\sim 179 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ；新疆焉耆盆地耕地较灌木林地 PC 储量增加了  $5.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ <sup>[49-50]</sup>。

不同研究结果相矛盾的原因与试验地点气候、土壤、施肥及灌水等因素差异有关。农田表层（耕层为主）SIC 含量变化主要取决于碳酸盐的溶解与迁移及再沉淀。基于水分收支状况（蒸散与降水及灌溉量比值）及不同来源  $H^+$  的产生量是主要驱动力，本文总结农田表层 SIC 含量变化的几种情景：（1）在干旱地区，虽然酸化作用使 SIC 溶解，但由于蒸散显著大于降水及灌水， $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等离子难以从表层土壤流失，且深层土壤  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  随毛管水上移至土壤表层，则会形成更多的次生碳酸盐，土壤表层 SIC 含量增加（图 1 左）；（2）若由于酸化作用导致 SIC 溶解，且  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等离子随水分流失（降水及灌水量高于蒸散地区），则会导致表层 SIC 含量降低（图 1 右）；（3）若溶解损失的 SIC 与新形成的 SIC 数量相当，则 SIC 含量保持稳定（图 1 中）。以我国为例，西北干旱与半干旱地区土壤无

机碳含量高，虽然施用氮肥会促进土壤无机碳溶解，但由于农田水分蒸散量远高于降水量，土壤钙镁等离子难以淋溶至土壤深层，因此一般不会造成表层土壤 SIC 损失。而我国“秦岭-淮河”南北分界区非石灰性土壤与石灰性过渡区、山东半岛棕壤与潮土过渡区、东北黑土与黑钙土过渡区等区域，SIC 含量相对较低，而上述区域农田氮肥用量相对较高，加上降水量相对较高，长期农业生产会导致农田表层 SIC 发生损失，属 SIC 损失敏感区，因此，今后应重点关注长期施用氮肥对该区域农田 SIC 损失的影响；而对干旱及半干旱地区，应研究次生碳酸盐形成在土壤固碳方面的可能作用。

农田土壤碳酸盐含量降低引起的 pH 下降，会影响土壤化学、生物及物理等性质。如农田土壤 pH 降低使土壤重金属活性增强<sup>[51-53]</sup>，增加了作物重金属污染风险。在长江三角洲的研究表明，碳酸盐含



注：（左）在蒸散量显著大于降水及灌水区，次生碳酸盐形成大于溶解损失，SIC 含量增加；（中）在蒸散量与降水及灌水量相近区，次生碳酸盐形成与溶解损失量相当，表层 SIC 含量保持相对稳定；（右）在蒸散量小于降水及灌水量区，次生碳酸盐形成小于溶解损失，SIC 含量降低。Note: Left Fig: Where evapotranspiration (EP) is higher than precipitation and irrigation (P+I), the formation of pedogenic carbonate (PC) is higher than its loss. The soil inorganic carbon increases. Middle Fig: Where EP is nearly equal to P+I, the formation of PC is equal to its loss. The SIC remains stable. Right Fig: Where EP is lower than P+I, formation of PC is less than its loss. The SIC decreases.

图 1 不同区域农田表层土壤无机碳 (SIC) 含量变化情景及主控因素

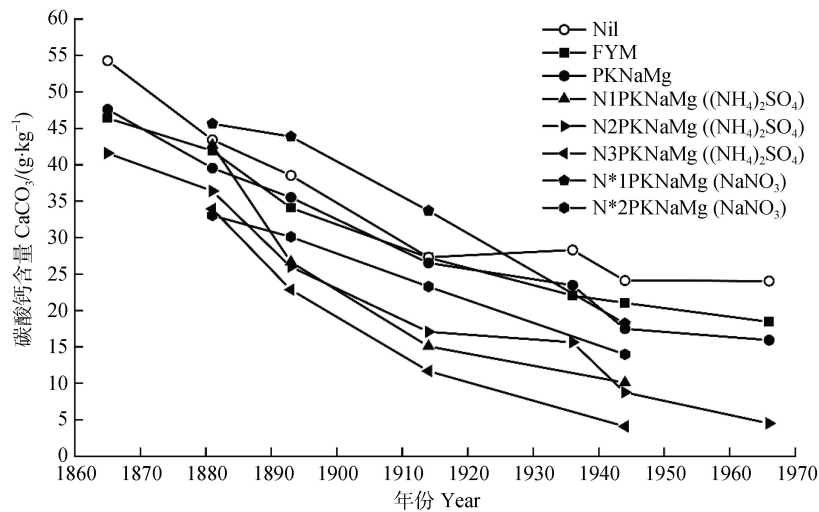
Fig. 1 The changes of soil inorganic carbon (SIC) in cropland and the driving forces at different regions

量低的区域农田小麦籽粒中镍、镉浓度较碳酸盐高的土壤中高 2 倍~3 倍；当土壤碳酸盐含量高于  $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  时，冬小麦对镍、镉吸收、积累与土壤碳酸盐含量无关<sup>[33]</sup>。因此，应关注 SIC 损失敏感区无机碳损失带来的重金属污染风险。

### 3 长期大量施用氮肥引起的酸化作用是农田无机碳损失的主要驱动因素

与其他因素相比，长期过量施用氮肥是导致农田土壤酸化重要的驱动因素。氮肥施用导致的土壤酸化作用是自然条件下的 25 倍以上<sup>[37]</sup>；当施氮量在  $50\sim 200 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ，其引起的土壤酸化作用是酸雨的 4 倍~16 倍<sup>[54]</sup>。20 世纪 50 年代以来，全球氮肥施用量显著增加，加速了土壤酸化进程。我国氮肥的普遍施用始于 20 世纪 80 年代，氮肥用量增加导致我国农田土壤 pH 较 1980 年显著降低，土壤酸化问题严重<sup>[55]</sup>。关于土壤酸化的研究，更多集中在 pH 较低的酸性土壤，对氮肥施用引起的土壤酸化作用对石灰性土壤无机碳损失的研究相对较少。

1843 年在英国洛桑进行的 Broadbalk 小麦试验为世界上目前仍在进行的时间最长的肥料田间试验，该试验一个主要结论为，施用化肥处理可获得与有机肥同样的产量。该长期试验开始时表层土壤（0~23 cm）游离  $\text{CaCO}_3$  含量约  $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，土壤 pH 在 8 左右；到 20 世纪四、五十年代硫酸铵处理土壤游离  $\text{CaCO}_3$  消耗殆尽，土壤酸化严重，已严重影响作物生长。为防止土壤进一步酸化，1954 年开始不得不给硫酸铵处理区施用石灰（David Powlson，个人通讯）。Hall 和 Miller 于 1905 年较早报道了该长期施用氮肥加剧了土壤无机碳下降的结果<sup>[56-57]</sup>。从洛桑 Broadbalk 小麦长期定位试验 1865—1966 年不同处理土壤碳酸盐含量的变化（图 2）可以看出，随时间推移各处理土壤碳酸盐含量均呈降低趋势，这与当地酸沉降及当地降水量较高有关；与硝酸钠处理相比，硫酸铵处理碳酸盐含量降低幅度更大，说明长期施用化肥虽然获得了与有机肥相同的产量，但付出的代价之一是消耗了土壤无机碳，加剧了土壤酸化，而这一问题通常被人们忽视。为缓解施用氮肥导致的土壤酸化问题，该试验从 1968 年起已采用“Nitro-Chalk”（ $\text{CaCO}_3$  与硝酸铵混合物）替代了硫酸铵<sup>[58]</sup>。



注：Nil=不施肥；FYM=有机肥；PKNaMg=磷钾钠镁肥；N1PKNaMg=磷钾钠镁肥+硫酸铵（ $48 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ，以 N 计，下同）；N2PKNaMg=磷钾钠镁肥+硫酸铵（ $96 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ）；N3PKNaMg=磷钾钠镁肥+硫酸铵（ $144 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ）；N\*1PKNaMg=磷钾钠镁肥+硝酸钠（ $48 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ）；N\*2PKNaMg=磷钾钠镁肥+硝酸钠（ $96 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ）。Note: Nil= No fertilizers; FYM= Farmyard manure; PKNaMg= PKNaMg fertilizers; N1PKNaMg= PKNaMg + ammonium sulphate ( $48 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ); N2PKNaMg= PKNaMg + ammonium sulphate ( $96 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ); N3PKNaMg= PKNaMg + ammonium sulphate ( $144 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ); N\*1PKNaMg= PKNaMg + sodium nitrate ( $48 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ); N\*2PKNaMg= PKNaMg + sodium nitrate ( $96 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ).

图 2 英国洛桑试验站 Broadbalk 小麦长期定位试验 1865—1966 期间不同处理土壤碳酸盐含量变化（0~23 cm）（根据洛桑试验站提供数据绘制）

Fig. 2 Changes of carbonates in soils (0-23 cm) of different fertilizer treatments of the long-term Broadbalk wheat experiments at Rothamsted from 1865 to 1966 (Data source: Rothamsted Research)

关于我国农田土壤无机碳含量变化的报道相对较晚。安徽省淮河以南部分地区, 1980 年左右第二次全国土壤普查时有石灰反应的样点, 2010 年左右土系调查时发现土壤已无石灰反应, 说明该地区 SIC 经过 30 年已消耗殆尽<sup>[59]</sup>。Guo 等<sup>[55]</sup>报道了 1980 年以来由于大量施用氮肥导致我国农田土壤酸化问题, 其中以南方地区土壤的酸化更为严重; 北方土壤 pH 降低也较为明显, 但幅度小于南方地区, 认为这与石灰性土壤碳酸盐的缓冲作用有关。

2010 年左右起, 不同研究者以不同地点肥料长期定位试验为对象, 比较了不同施肥处理对 SIC 含量的影响。黄土高原旱地 5~20 cm 土层 SIC 含量随氮肥用量增加而显著降低, 在施氮量为 180 kg·hm<sup>-2</sup> 时, 23 年长期施氮使无机碳贮量较不施氮减少 2.8 Mg, 每千克肥料氮每年使无机碳减少 0.67 kg·hm<sup>-2</sup><sup>[60]</sup>。在北京城郊的长期定位试验表明, 由于氮肥施用土壤 CaCO<sub>3</sub> 含量由 1981 年的 23~39 g·kg<sup>-1</sup> 降至 2009 年的 8 g·kg<sup>-1</sup><sup>[61]</sup>。河北栾城连续施氮 15 年后 0~60 cm 和 0~100 cm 土层 SIC 储量分别显著降低了 16 Mg·hm<sup>-2</sup> 和 13 Mg·hm<sup>-2</sup><sup>[62]</sup>。北方潮土耕层土壤 CaCO<sub>3</sub> 含量随施肥水平的增加而降低, 耕层以下各土层不施化肥 CaCO<sub>3</sub> 含量最高, 中等化肥施用水平 CaCO<sub>3</sub> 含量最低<sup>[63]</sup>。吉林公主岭 22 年长期定位试验表明, 玉米单施氮肥和氮磷钾配施较休耕地显著降低了 1 m 土层 SIC 含量<sup>[64]</sup>。施用氮肥对 SIC 含量的影响与氮肥种类、土壤类型等有关。室内培养试验表明, 给石灰性土壤添加 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 及 KNO<sub>3</sub> 三种氮肥培养结束时土壤 CO<sub>2</sub> 释放量, KNO<sub>3</sub> 处理与未施氮肥对照相差无几, 而 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 处理分别较对照增加了 77% 及 38%<sup>[65]</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理土壤 CO<sub>2</sub> 增加幅度显著高于其他处理, 这与加入的铵态氮硝化作用降低 pH、促进碳酸盐分解有关。给碳酸盐含量不同的三种土壤 (水稻土、砂姜黑土及壤土) 分别加入尿素及尿素配施硝化抑制剂 (DCD) 的培养试验表明, 培养结束时, 不含碳酸盐的水稻土及碳酸盐含量低的砂姜黑土 (碳酸盐含量低于 20 g·kg<sup>-1</sup>) 两个氮肥处理间 CO<sub>2</sub> 平均释放量无显著差异, 而壤土尿素配施 DCD 处理平均 CO<sub>2</sub> 释放量相较仅施尿素处理降低了 12%, 认为这与氮肥施入后石灰性土壤 CO<sub>2</sub> 释放不仅来源于土壤有机碳的矿化, 还有一部分来源于无机碳的溶解释放<sup>[66]</sup>。但上述研究均为间接结果, 尚未看到相

应田间研究报道。

以全国第二次土壤普查数据为基础, 根据近 40 年来全国氮肥用量及氮沉降量估算了我国农田 0~40 cm 土壤无机碳含量的变化, 发现施用氮肥及氮沉降导致 1980—2020 年期间我国农田表层 (0~40 cm) SIC 储量由 2.16 Pg 降至 2.01 Pg, 损失了 7%, 预测到 2100 年将会损失 37%<sup>[35]</sup>。结合 Song 等<sup>[44]</sup>对我国 1980—2010 年期间农田、森林与草地生态系统土壤无机碳变化的研究结果, 可见, 自 1980 年以来我国农田表层土壤无机碳含量显著下降是一个确定的事实, 无疑会影响我国耕地质量及农田生态系统功能。

有研究<sup>[67]</sup>表明, 与长期 (20 年的定位试验) 施用氮磷、磷钾及氮磷钾配合处理相比, 氮钾处理显著降低了土壤碳酸钙含量, 这可能与氮钾处理未补充钙素有关。因为, 近年来, 随着我国磷肥工业的发展, 磷肥的钙磷比明显降低, 导致通过肥料补充土壤钙的数量降低<sup>[68]</sup>, 也可能是我国农田土壤无机碳含量降低的另一原因。

## 4 启示与展望

为满足人们对农产品的需求, 全球农业氮肥用量还会继续增加, 气候变化引起的极端降雨事件会频繁发生<sup>[69]</sup>, 无疑将加剧土壤硝酸盐和盐基阳离子淋溶, 促进土壤酸化, 降低石灰性土壤碳酸盐含量。从洛桑试验站百余年试验结果看, 若干年后我国一些石灰性土壤 SIC 消耗殆尽, 大面积土壤酸化及施用石灰可能难以避免, 进而带来一系列的生产及生态环境问题。与土壤有机碳不同, 无机碳一旦损失, 难以再循环进入农田土壤<sup>[70]</sup>。因此, 应特别关注农业生产特别是长期大量施用氮肥对我国农田土壤 SIC 损失的影响。

(1) 查明农业生产活动特别是氮肥施用对 SIC 去向的影响。施用氮肥导致的酸化作用溶解的 SIC 一部分以 CO<sub>2</sub> 方式从土壤中排放, 一部分以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等方式随水分向下层土壤迁移, 最终进入地下水, 建议采用同位素等有效方法解析 SIC 的不同去向; 同时, 从田块及流域尺度研究长期施用氮肥对表层 SIC 损失及带来的效应; 预测我国不同区域特别是 SIC 较低地区农田无机碳含量变化趋势, 查明影响该过程的主要驱动因素, 以便采取针对性的预防措施。

(2) 揭示土壤有机碳 (SOC) -CO<sub>2</sub>-Ca-SIC 的互作机理及对氮肥的响应。土壤有机碳分解与土壤碳酸盐溶解、迁移及形成 (次生碳酸盐) 过程是生物、化学及水文等过程综合作用的结果。土壤有机碳分解会增加土壤 CO<sub>2</sub> 浓度, 与碳酸盐反应生成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 随水分迁移, 水分散失再遇到 Ca<sup>2+</sup> 等形成次生碳酸盐。施用氮肥会增加农田有机碳输入, 但与此同时也会增加土壤碳酸盐的溶解、迁移与释放。应研究地形、母质、降水灌溉、氮肥施用及氮沉降、作物生产等因素对我国不同区域农田表层 SIC 含量影响的生物地球化学及水文机理。

(3) 在全球碳循环及土壤碳收支平衡研究时, 应考虑人类活动特别是农业生产对土壤无机碳库的影响, 以更全面理解全球尺度碳源/汇的大小及其变化, 降低全球碳库及转化估算的不确定性。测定土壤呼吸是评价土壤微生物活性及土壤有机质分解特性的经典方法, 其中密闭培养法为常用方法。对石灰性土壤而言, 培养过程中释放的 CO<sub>2</sub> 一部分来自于 SIC<sup>[66, 71]</sup>。因此, 采用密闭培养法测定土壤呼吸作用时应考虑无机碳释放的 CO<sub>2</sub> 的影响, 避免高估土壤呼吸作用。

(4) 合理施肥, 减少土壤酸化带来的 SIC 损失。大量施用含铵态氮肥料 (包括尿素等) 的硝化作用是土壤酸化的主要原因, 根据土壤供氮及作物需氮等状况合理施用氮肥, 提高氮肥利用率, 是减少农田 SIC 损失的关键, 对于过量施氮问题突出的果园及菜地尤为重要。选择适宜的肥料品种减少质子产生及补充钙镁等离子也是减少土壤酸化带来的 SIC 损失的有效措施, 包括配施有机肥<sup>[72-75]</sup>、氮肥配施硝化抑制剂以及利用硝态氮替代铵态氮肥等<sup>[66, 76-77]</sup>。与欧美国家相比, 我国氮肥品种以尿素及铵态氮肥为主, 因此, 为从源头控制或减缓铵态氮肥对土壤的酸化作用, 建议增加氮肥品种中硝态氮肥或尿素与硝酸铵混合等氮肥种类的比例。

(5) 定期监测我国 SIC 损失敏感区农田土壤 SIC 含量。土壤发生严重酸化之前提前预防, 可起到事半功倍的效果<sup>[76]</sup>。建议将 SIC 含量作为这些区域土壤肥力监测的指标之一, 以及时了解 SIC 含量的变化。在这些区域除合理施用氮肥外, 在选择磷肥品种时, 尽量选择含过磷酸钙、钙镁磷肥等含钙高的磷肥品种, 以向土壤补充钙素, 延缓土壤无机碳损失。

**致谢** 感谢十余年来参与项目的研究生; 感谢英国洛桑试验站 David Powlson 教授及 Keith WT Goulding 教授在研究过程中的交流讨论, 以及洛桑试验站提供的 Broadbalk 小麦长期定位试验土壤碳酸盐数据。

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] Richter D D, Markewitz D, Trumbore S E, et al. Rapid accumulation and turnover of soil carbon in a re-establishing forest[J]. *Nature*, 1999, 400 ( 6739 ): 56—58.
- [ 2 ] Gai X, Liu H, Liu J, et al. Long-term benefits of combining chemical fertilizer and manure applications on crop yields and soil carbon and nitrogen stocks in North China Plain[J]. *Agricultural Water Management*, 2018, 208: 384—392.
- [ 3 ] Hein C J, Usman M, Eglinton T I, et al. Millennial-scale hydroclimate control of tropical soil carbon storage[J]. *Nature*, 2020, 581 ( 7806 ): 63—66.
- [ 4 ] Magaritz M, Amiel A J. Influence of intensive cultivation and irrigation on soil properties in the Jordan Valley, Israel: Recrystallization of carbonate minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45 ( 6 ): 1201—1205.
- [ 5 ] Kim J H, Jobbágy E G, Richter D D, et al. Agricultural acceleration of soil carbonate weathering[J]. *Global Change Biology*, 2020, 26 ( 10 ): 5988—6002.
- [ 6 ] An H, Wu X, Zhang Y, et al. Effects of land-use change on soil inorganic carbon: A meta-analysis[J]. *Geoderma*, 2019, 353: 273—282.
- [ 7 ] Wu H, Guo Z, Gao Q, et al. Distribution of soil inorganic carbon storage and its changes due to agricultural land use activity in China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, 129 ( 4 ): 413—421.
- [ 8 ] Gallagher T M, Breecker D O. The obscuring effects of calcite dissolution and formation on quantifying soil respiration[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2020, 34 ( 12 ): e2020GB006584.
- [ 9 ] Li Y, Wang Y G, Tang L S. The effort to re-activate the inorganic carbon in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53 ( 4 ): 845—849. [李彦, 王玉刚, 唐立松. 重新被“激活”的土壤无机碳研究[J]. *土壤学报*, 2016, 53 ( 4 ): 845—849.]
- [ 10 ] Inglisma I, Alberti G, Bertolini T, et al. Precipitation pulses enhance respiration of Mediterranean ecosystems: The balance between organic and inorganic components of increased soil CO<sub>2</sub> efflux[J]. *Global Change Biology*, 2009, 15 ( 5 ): 1289—1301.
- [ 11 ] Sanderman J. Can management induce changes in the carbonate system drive soil carbon sequestration? A review with particular focus on Australia[J]. *Agriculture*,

- Ecosystems & Environment, 2012, 155: 70—77.
- [ 12 ] Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle[J]. *Science*, 2010, 330 ( 6001 ): 192—196.
- [ 13 ] Galloway J N, Leach A M, Bleeker A, et al. A chronology of human understanding of the nitrogen cycle[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2013, 368 ( 1621 ): 20130120.
- [ 14 ] Gandois L, Perrin A, Probst A. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: A column experiment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 ( 5 ): 1185—1198.
- [ 15 ] Li Z P, Han F X, Su Y, et al. Assessment of soil organic and carbonate carbon storage in China[J]. *Geoderma*, 2007, 138 ( 1 ): 119—126.
- [ 16 ] Batjes N H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world[J]. *European Journal of Soil Science*, 1996, 47( 2 ): 151—163.
- [ 17 ] Filippi P, Cattle S R, Pringle M J, et al. A two-step modelling approach to map the occurrence and quantity of soil inorganic carbon[J]. *Geoderma*, 2020, 371: 114382.
- [ 18 ] Huo H X, Zhang J G, Ma A S, et al. Progress and prospects of soil carbon cycle in arid deserts[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2018, 33( 1 ): 98—104. [霍海霞, 张建国, 马爱生, 等. 干旱荒漠区土壤碳循环研究进展与展望[J]. *西北林学院学报*, 2018, 33( 1 ): 98—104.]
- [ 19 ] Zamanian K, Pustovoytov K, Kuzyakov Y. Pedogenic carbonates: Forms and formation processes[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 157: 1—17.
- [ 20 ] Beerling D J, Kantzas E P, Lomas M R, et al. Potential for large-scale CO<sub>2</sub> removal via enhanced rock weathering with croplands[J]. *Nature*, 2020, 583 ( 7815 ): 242—248.
- [ 21 ] Zhang F R, Li L J. Discrimination on the occurrence and classification of cinnamon soil in Beijing area[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1989, 21 ( 2 ): 58—61. [张凤荣, 李连捷. 关于北京地区褐土的发生与分类问题的辨析[J]. *土壤通报*, 1989, 21 ( 2 ): 58—61.]
- [ 22 ] Li C, Zhang F R, Wang X L, et al. Vertical distribution of soil CaCO<sub>3</sub> content/lime reaction in mountainous regions of North China and its genetic explanation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55 ( 5 ): 1074—1084. [李超, 张凤荣, 王秀丽, 等. 华北山地土壤 CaCO<sub>3</sub> 含量/石灰反应垂直分布特征及其发生学解释[J]. *土壤学报*, 2018, 55 ( 5 ): 1074—1084.]
- [ 23 ] Tan M X, Liu L, Wang P S, et al. Effect of Microtopography on the acidification characteristics of soils developed from purple parent rock[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55 ( 6 ): 1441—1449. [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.]
- [ 24 ] Mi N A, Wang S, Liu J, et al. Soil inorganic carbon storage pattern in China[J]. *Global Change Biology*, 2008, 14 ( 10 ): 2380—2387.
- [ 25 ] Gocke M, Kuzyakov Y. Effect of temperature and rhizosphere processes on pedogenic carbonate recrystallization: Relevance for paleoenvironmental applications[J]. *Geoderma*, 2011, 166 ( 1 ): 57—65.
- [ 26 ] Li Y, Zhang C, Wang N, et al. Substantial inorganic carbon sink in closed drainage basins globally[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10 ( 7 ): 501—506.
- [ 27 ] Schlesinger W H. Carbon storage in the caliche of arid soils: A case study from Arizona[J]. *Soil Science*, 1982, 133 ( 4 ): 247—255.
- [ 28 ] Pan G X. Pedogenic carbonates in aridic soils of China and the significance in terrestrial carbon transfer[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1999, 22( 1 ): 54—60. [潘根兴. 中国干旱性地区土壤发生性碳酸盐及其在陆地系统碳转移上的意义[J]. *南京农业大学学报*, 1999, 22 ( 1 ): 54—60.]
- [ 29 ] Wang X L, Zhang F R, Wu H, et al. Effect of loess dust on soil properties in Beijing mountainous areas[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44( 3 ): 522—525. [王秀丽, 张凤荣, 吴昊, 等. 黄土降尘对北京山地土壤性质的影响[J]. *土壤通报*, 2013, 44 ( 3 ): 522—525.]
- [ 30 ] Liu S, Zhou L, Li H, et al. Shrub encroachment decreases soil inorganic carbon stocks in Mongolian grasslands[J]. *Journal of Ecology*, 2020, 108 ( 2 ): 678—686.
- [ 31 ] Aquilina L, Poszwa A, Walter C, et al. Long-term effects of high nitrogen loads on cation and carbon riverine export in agricultural catchments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 ( 17 ): 9447—9455.
- [ 32 ] Groshans G R, Mikhailova E A, Post C J, et al. Accounting for soil inorganic carbon in the ecosystem services framework for United Nations sustainable development goals[J]. *Geoderma*, 2018, 324: 37—46.
- [ 33 ] Wang C, Li W, Yang Z, et al. An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on heavy metal bioavailability[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5 ( 1 ): 12735.
- [ 34 ] Slessarev E W, Lin Y, Bingham N L, et al. Water balance creates a threshold in soil pH at the global scale[J]. *Nature*, 2016, 540 ( 7634 ): 567—569.
- [ 35 ] Raza S, Miao N, Wang P, et al. Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands[J]. *Global Change Biology*, 2020, 26 ( 6 ): 3738—3751.
- [ 36 ] Wang J D, Qi B J, Zhang Y C, et al. Effects of long-term fertilization on pH buffer system of sandy loam calcareous fluvio-aquic soil[J]. *Chinese Journal of*



- Applied Ecology, 2012, 23 ( 4 ): 1031—1036. [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.]
- [ 37 ] Huang P, Zhang J, Xin X, et al. Proton accumulation accelerated by heavy chemical nitrogen fertilization and its long-term impact on acidifying rate in a typical arable soil in the Huang-Huai-Hai Plain[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2015, 14 ( 1 ): 148—157.
- [ 38 ] Zhu Q C, Liu X J, Hao T X, et al. Modeling soil acidification in typical Chinese cropping systems[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614: 1339—1348.
- [ 39 ] Eldor A P. Soil microbiology, ecology, and biochemistry[M]. 3rd ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2008.
- [ 40 ] Wu Z, Sun X, Sun Y, et al. Soil acidification and factors controlling topsoil pH shift of cropland in central China from 2008 to 2018[J]. Geoderma, 2022, 408: 115586.
- [ 41 ] Perrin A, Probst A, Probst J. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO<sub>2</sub> uptake at regional and global scales[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72 ( 13 ): 3105—3123.
- [ 42 ] Rey A. Mind the gap: Non-biological processes contributing to soil CO<sub>2</sub> efflux[J]. Global Change Biology, 2015, 21 ( 5 ): 1752—1761.
- [ 43 ] Zamanian K, Zarebanadkouki M, Kuzyakov Y. Nitrogen fertilization raises CO<sub>2</sub> efflux from inorganic carbon: A global assessment[J]. Global Change Biology, 2018, 24 ( 7 ): 2810—2817.
- [ 44 ] Song X D, Yang F, Wu H Y, et al. Significant loss of soil inorganic carbon at the continental scale[J]. National Science Review, 2021, nwab120.
- [ 45 ] Sun Z A, Zhao Y, Zhu B, et al. Rhizosphere effects of maize on inorganic and organic carbon release in calcareous soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58( 4 ): 998—1007. [孙昭安, 赵诣, 朱彪, 等. 玉米生长对石灰性土壤无机碳与有机碳释放的根际效应[J]. 土壤学报, 2021, 58 ( 4 ): 998—1007.]
- [ 46 ] Sun Z A, Zhang B R, He M Y, et al. Three-source partitioning of CO<sub>2</sub> emissions from maize-planted soil using <sup>13</sup>C labeling and natural abundance[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 ( 5 ): 1256—1266. [孙昭安, 张保仁, 何敏毅, 等. 利用 <sup>13</sup>C 标记和自然丰度三源区分玉米根际 CO<sub>2</sub> 释放[J]. 土壤学报, 2021, 58( 5 ): 1256—1266.]
- [ 47 ] Niu Z R, Wang Y G, Deng C Y, et al. Effects of tillage on inorganic carbon in upper soil profiles in arid zone[J]. Chinese Journal of Ecology, 2016, 35( 10 ): 2714—2721. [牛子儒, 王玉刚, 邓彩云, 等. 耕作对干旱区表层土壤无机碳的影响[J]. 生态学杂志, 2016, 35 ( 10 ): 2714—2721.]
- [ 48 ] Yang Y, Fang J, Ji C, et al. Widespread decreases in topsoil inorganic carbon stocks across China's grasslands during 1980s - 2000s[J]. Global Change Biology, 2012, 18 ( 12 ): 3672—3680.
- [ 49 ] Wang X J, Wang J P, Xu M G, et al. Carbon accumulation in arid croplands of northwest China: Pedogenic carbonate exceeding organic carbon[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 11439.
- [ 50 ] Wang X J, Xu M G, Wang J P, et al. Fertilization enhancing carbon sequestration as carbonate in arid cropland: Assessments of long-term experiments in Northern China[J]. Plant and Soil, 2014, 380 ( 1/2 ): 89—100.
- [ 51 ] Ata-Ul-Karim S T, Cang L, Wang Y, et al. Interactions between nitrogen application and soil properties and their impacts on the transfer of cadmium from soil to wheat (*Triticum aestivum* L.) grain[J]. Geoderma, 2020, 357: 113923.
- [ 52 ] Wei B, Yu J, Cao Z, et al. The availability and accumulation of heavy metals in greenhouse soils associated with intensive fertilizer application[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17 ( 15 ): 5359.
- [ 53 ] Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form[J]. Soils, 2020, 52( 3 ): 439—444. [窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52 ( 3 ): 439—444.]
- [ 54 ] Sparks D. Environmental soil chemistry[M]. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2003.
- [ 55 ] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327 ( 5968 ): 1008—1010.
- [ 56 ] Hall A D & Miller N H J. The effect of plant growth and manures upon the retention of bases by the soil[J]. Proceedings of the Royal Society B, 1905, 77, 1—32.
- [ 57 ] Bolton J. Changes in magnesium and calcium in soils of the Broadbalk wheat experiment at Rothamsted from 1865 to 1966[J]. The Journal of Agricultural Science, 1972, 79 ( 2 ): 217—223.
- [ 58 ] Poulton P R. Management and modification procedures for long-term field experiments[J]. Canadian Journal of Plant Science, 1996, 76 ( 4 ): 587—594.
- [ 59 ] Li D C, Zhang G L, Wang H. Soil series of China, Anhui[M]. Beijing: Science Press, 2017. [李德成, 张甘霖, 王华. 中国土系志 (安徽卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2017.]
- [ 60 ] Li X H, Li F C, Liu J S, et al. Changes of different carbon fractions caused by long-term N fertilization in dryland soil of the loess plateau[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47 ( 14 ): 2795—2803. [李小涵, 李富翠, 刘金山, 等. 长期施氮引起的黄土高原旱地土壤不同形态碳

- 变化[J]. 中国农业科学, 2014, 47(14): 2795—2803.]
- [ 61 ] Heimann L, Roelcke M, Hou Y, et al. Nutrients and pollutants in agricultural soils in the peri-urban region of Beijing: Status and recommendations[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 209: 74—88.
- [ 62 ] Dong W, Duan Y, Wang Y, et al. Reassessing carbon sequestration in the North China Plain via addition of nitrogen[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563: 138—144.
- [ 63 ] Huang B, Wang J G, Jin H Y, et al. Effects of long-term application fertilizer on carbon storage in calcareous meadow soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 161—164. [黄斌, 王敬国, 金红岩, 等. 长期施肥对我国北方潮土碳储量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 161—164.]
- [ 64 ] Qiu S, Gao H, Zhu P, et al. Changes in soil carbon and nitrogen pools in a Mollisol after long-term fallow or application of chemical fertilizers, straw or manures[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 163: 255—265.
- [ 65 ] Meng Y, Li X S, Hao P Q, et al. Effect of different N fertilizer applications on CO<sub>2</sub> emissions from Lou soil in Central Shaanxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1901—1907. [孟延, 李雪松, 郝平琦, 等. 施用不同种类氮肥对陕西关中地区壤土碳释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1901—1907.]
- [ 66 ] Yu W J, Li X S, Chen Z J, et al. Effects of nitrogen fertilizer application on carbon dioxide emissions from soils with different inorganic carbon contents[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2018, 29(8): 2493—2500. [于伟家, 李雪松, 陈竹君, 等. 氮肥对不同无机碳含量土壤二氧化碳释放的影响[J]. 应用生态学报, 2018, 29(8): 2493—2500.]
- [ 67 ] Wang Q Y, Zhang J B, Zhao B Z, et al. Effects of long-term fertilization on calcium and magnesium morphological transformation and environmental behavior in typical fluvo-aquic soil[J]. *Soils*, 2020, 52(3): 476—481. [王擎运, 张佳宝, 赵炳梓, 等. 长期施肥对典型潮土钙、镁形态转化及其环境行为的影响[J]. 土壤, 2020, 52(3): 476—481.]
- [ 68 ] Raza S, Kuzyakov Y, Zhou J B. Facts to acidification-induced carbonate losses from Chinese croplands[J]. *Global Change Biology*, 2021, 27(5): e7—e10.
- [ 69 ] Greaver T L, Clark C M, Compton J E, et al. Key ecological responses to nitrogen are altered by climate change[J]. *Nature Climate Change*, 2016, 6(9): 836—843.
- [ 70 ] Zamanian K, Zhou J B, Kuzyakov Y. Soil carbonates: The unaccounted, irrecoverable carbon source[J]. *Geoderma*, 2021, 384: 114817.
- [ 71 ] Dong Y J, Cai M, Liang B, et al. Effect of additional carbonates on CO<sub>2</sub> emission from calcareous soil during the closed-jar incubation[J]. *Pedosphere*, 2013, 23(2): 137—142.
- [ 72 ] de Shorn E B, Gouveia G A, Ramnarine R, et al. Short-term effects of aglime on inorganic-and organic-derived CO<sub>2</sub> emissions from two acid soils amended with an ammonium-based fertiliser[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(1): 52—65.
- [ 73 ] Bai X L, Zhang Z B, Cui J J, et al. Strategies to mitigate nitrate leaching in vegetable production in China: A meta-analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(15): 18382—18391.
- [ 74 ] Hua W, Luo P, An N, et al. Manure application increased crop yields by promoting nitrogen use efficiency in the soils of 40-year soybean-maize rotation[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 14882.
- [ 75 ] Han P H, Min J, Zhu H T, et al. Fertilization status and soil physiochemical properties of greenhouse vegetable system in Yangtze river delta[J]. *Soils*, 2020, 52(5): 994—1000. [韩沛华, 闵炬, 诸海焘, 等. 长三角地区设施蔬菜施肥现状及土壤性状研究[J]. 土壤, 2020, 52(5): 994—1000.]
- [ 76 ] Xu R K, Li J Y, Zhou S W, et al. Scientific issues and controlling strategies of soil acidification of croplands in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2): 160—167. [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.]
- [ 77 ] Li X S, Raza S, Liu Z J, et al. Effects of application of nitrogen fertilizer and nitrification inhibitor on carbon dioxide emissions from calcareous soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1658—1663. [李雪松, Sajjad Raza, 刘占军, 等. 氮肥及硝化抑制剂配合施用对石灰性土壤二氧化碳释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1658—1663.]

(责任编辑: 陈荣府)