

DOI: 10.11766/trxb202201120018

陈炳铭, 冯文婷, 王玉刚, 陈园园, 李彦. 脱硫石膏在碱土改良中的无机固碳作用[J]. 土壤学报, 2024, 61 (1): 247–257.

CHEN Bingming, FENG Wenting, WANG Yugang, CHEN Yuanyuan, LI Yan. Inorganic Carbon Sequestration Effect of Desulfurized Gypsum in Alkaline Soil Improvement[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 (1): 247–257.

脱硫石膏在碱土改良中的无机固碳作用*

陈炳铭^{1, 2, 3}, 冯文婷^{1, 4}, 王玉刚^{1, 2, 3†}, 陈园园^{1, 2, 3}, 李彦^{2, 3}

(1. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 荒漠与绿洲生态国家重点实验室, 干旱区生态安全与可持续发展重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院新疆阜康荒漠生态系统国家野外科学观测研究站, 新疆阜康 831505; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要: 脱硫石膏溶解产生的 Ca^{2+} 会和土壤中含碳的阴离子 (CO_3^{2-} 、 HCO_3^-) 反应, 最终将 CO_2 吸收并固定为土壤无机碳。脱硫石膏在碱土改良中的无机固碳作用对实现“碳中和”具有重要意义。以新疆阜康三工河流域的荒漠碱土为研究对象, 以脱硫石膏为钙源物对 0~20 cm 土层进行改良。探究不同时间 0~40 t·hm⁻² 脱硫石膏施用量下土壤无机碳 (SIC) 和土壤无机碳密度 (SICD) 的变化, 从而研究碱土改良中的无机固碳作用。结果表明: 施用脱硫石膏能显著减轻土壤碱害 (pH 下降), 增加土壤盐分, 同时具有无机固碳作用 (SIC 和 SICD 上升) ($P < 0.05$)。脱硫石膏最佳施用量为 30 t·hm⁻², 此时改良土层 pH 降至最低 (8.24)。改良后 0~46d SIC 含量相对对照组增加 0.93 g·kg⁻¹, SICD 增加 0.29 kg·m⁻² (即 CO_2 固定量为 1.06 kg·m⁻²)。改良过程中, 脱硫石膏施用量与 SIC、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 呈显著正相关 ($P < 0.05$), 与 pH、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 Na^+ 呈显著负相关 ($P < 0.05$)。气候因子对土壤无机固碳存在影响, 增大相对湿度和降水量会抑制 SIC 含量和 SICD 增加, 而增大风速、温度和太阳总辐射则有促进作用。研究结果为施用脱硫石膏改良碱土能增加土壤固碳潜力提供了直接证据。

关键词: 土壤改良; 脱硫石膏; 固碳; 土壤无机碳; 碱土

中图分类号: S156.4 文献标志码: A

Inorganic Carbon Sequestration Effect of Desulfurized Gypsum in Alkaline Soil Improvement

CHEN Bingming^{1, 2, 3}, FENG Wenting^{1, 4}, WANG Yugang^{1, 2, 3†}, CHEN Yuanyuan^{1, 2, 3}, LI Yan^{2, 3}

(1. State Key Laboratory of Desert and Oasis Ecology, Key Laboratory of Ecological Safety and Sustainable Development in Arid Lands, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. Fukang Station of Desert Ecology, Chinese Academy of Sciences, Fukang, Xinjiang 831505, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: 【Objective】 Ca^{2+} produced by dissolution of desulfurized gypsum will react with carbon-containing anions (CO_3^{2-} , HCO_3^-) in the soil, and eventually CO_2 is absorbed and fixed as soil inorganic carbon. The inorganic carbon fixation of

* 国家自然科学基金项目 (U1803342, 42077023) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U1803342, 42077023)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wangyg@ms.xjbg.ac.cn

作者简介: 陈炳铭 (1995—), 男, 福建福州人, 硕士研究生, 主要从事景观演变与碳循环关系研究。E-mail: chenbingming19@mails.ucas.ac.cn

收稿日期: 2022-01-12; 收到修改稿日期: 2022-09-28; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023-04-18

desulfurized gypsum in alkaline soil improvement is of great significance to achieving "carbon neutrality". 【Method】 In this study, the 0-20 cm soil layer of desert alkaline soil in the Sangong River basin of Fukang, Xinjiang, was improved by using desulfurized gypsum as a calcium source. The changes in soil inorganic carbon (SIC) and soil inorganic carbon density (SICD) were investigated under different application rates of desulfurized gypsum at different times, so as to study the role of inorganic carbon sequestration in alkaline soil improvement. 【Result】 The results showed that the application of desulfurized gypsum significantly reduced soil alkali damage (pH decreased) and increased soil salinity and inorganic carbon sequestration effect (SIC and SICD increased) ($P < 0.05$). The optimal application rate of desulfurized gypsum was $30 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$, when the pH of the improved soil layer was reduced to the lowest (8.24). The SIC increased by $0.93 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and SICD increased by $0.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (i.e., CO_2 fixation was $1.06 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$) from 0 to 46 days after the improvement. The amount of desulfurized gypsum application was significantly positively correlated with SIC, SO_4^{2-} and Ca^{2+} ($P < 0.05$) and negatively correlated with pH, CO_3^{2-} , HCO_3^- and Na^+ ($P < 0.05$) during the improvement process. Climatic factors had an effect on soil inorganic carbon sequestration; increasing relative humidity and precipitation suppressed the increase in SIC and SICD, while increasing wind speed, temperature and total solar radiation facilitated it. 【Conclusion】 The results of this study provide direct evidence that the application of desulfurized gypsum to improve alkaline soils will increase the carbon sequestration potential of the soils.

Key words: Soil improvement; Desulfurized gypsum; Carbon sequestration; Soil inorganic carbon; Alkaline soil

为应对全球变暖, 中国宣布 CO_2 排放力争在 2030 年前达到峰值, 并努力争取在 2060 年前达成碳中和目标^[1]。碳中和是指在计算 CO_2 排放总量的基础上, 通过对排放的 CO_2 进行固定, 实现零碳排放的目标^[2]。当前, 全球变暖是人类社会面临的重大挑战, 而碳排放是引起全球变暖的主要原因^[3]。土壤碳库是最大的陆地生态系统碳库, 其细微的变化会对碳循环甚至全球气候产生巨大的影响^[4]。土壤碳库由无机碳库和有机碳库构成, 土壤无机碳库是干旱区土壤碳库的主要形式, 一般较土壤有机碳库大 2 倍~5 倍^[5-6]。土壤无机碳 (soil inorganic carbon, SIC) 分为气、液、固三相, 气相为 CO_2 , 液相包括 H_2CO_3 、 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} , 固相主要是碳酸盐。在干旱区, 土壤无机碳多以碳酸盐形式存在, 近 20% 的无机碳具有动态性, 对碳循环影响显著^[7-8]。在全球碳循环研究中, 土壤有机碳的作用倍受关注, 而土壤无机碳的研究相对较少^[9], 尤其是对于干旱区广泛、大量存储的土壤无机碳。

盐碱土包括盐土和碱土两大类^[10-11]。其中碱土土壤胶体中含有较多的交换性 Na^+ , 土壤 pH 一般为 8.5~11, 常与盐相伴存在^[11]。通常这类土壤结构差、生产力低下、土壤贫瘠, 其主要的危害在于强碱性^[11]。在碱土改良中, 施用土壤改良剂是修复碱土的重要手段之一。脱硫石膏作为含钙的土壤改良剂具有降低碱土 pH^[12]、改善团粒结构^[13]、增加微生物数量^[14]、增加孔隙度^[15]、减少溶解态磷流失^[16]、提高作物产

量等作用^[17]。改良机理主要是离子交换反应, 即利用石膏中的 Ca^{2+} 置换出土壤胶体中的交换性 Na^+ , 使交换性 Na^+ 从土壤胶体转入土壤溶液^[18], 进而随灌溉水渗入地下或由排水渠排走^[19], 以减轻土壤碱害。因此脱硫石膏改良碱土不仅改善了土壤的碱性, 而且增加了土壤中的外来钙源^[20]。 Ca^{2+} 是土壤碳酸盐形成的原料^[21], Ca^{2+} 会与含碳的阴离子 (CO_3^{2-} 、 HCO_3^-) 反应生成 CaCO_3 , 对 CO_2 进行吸收与固定, 从而在碱土改良中具有无机固碳作用^[22]。然而以往研究中人们多关注碱土改良效果, 涉及脱硫石膏在碱土改良中的无机固碳作用的研究则较少。

盐碱土在我国广泛分布, 总面积约为 $3.69 \times 10^8 \text{ hm}^2$ ^[23]。盐碱土是潜在的耕地资源, 对于我国农业发展和粮食安全至关重要^[24]。本研究以脱硫石膏为钙源物进行碱土改良, 在探究土壤碱性改善效果的同时, 试图从碳循环角度揭示土壤改良中的无机固碳作用并量化固碳数量。旨在为以脱硫石膏为代表的钙源物改良碱土的土壤改良效果和固碳效益提供科学的依据和参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

试验区位于新疆阜康荒漠生态系统国家野外科学观测研究站北部的自然荒漠区 ($44^\circ 17' \text{N}$, $87^\circ 56' \text{E}$), 地处准噶尔盆地南缘, 天山山脉中段东部, 博格达

峰北麓。该区域地形北低南高，由东南向西北倾斜，地貌由北向南依次为平原和山地，呈现明显的景观分异。海拔范围在 440~710 m。主要分布的土壤类型有：盐碱土、灰漠土、灌耕土等。气候属于典型的欧亚大陆温带荒漠气候，夏季炎热干燥，冬季漫长寒冷，降水量少（年均降水量仅为 152 mm）。年均气温为 6.9℃，气温变化范围-41.6~42.6℃，年均无霜期约为 170 d，年均日照时数约为 2 533 h。

1.2 试验设计

在荒漠区内地势平坦的区域选择一个 5 m×10 m 的样地，内部划分出 80 cm×80 cm 的小区 20 个，小区四周放置 60 cm 深的防水塑料，以防止灌溉过程中的相互影响，并且每个小区之间设置有 20 cm 的隔离带。脱硫石膏施用量依据土壤 Na⁺与 Mg²⁺的交换量，即脱硫石膏理论施用量^[12]=1/2 交换性 Na⁺+交换性 Mg²⁺+Na₂CO₃+1/2 NaHCO₃+MgCO₃+Mg(HCO₃)₂，计算出脱硫石膏理论施用量为 21.78 t·hm⁻²，在理论施用量两侧各设置两个梯度，加上空白对照，由此设计 0、10、20、30、40 t·hm⁻²共 5 个处理水平。每个处理设置 4 个试验小区，其中 3 个小区用于土壤剖面取样，1 个小区用于土壤容重取样。为了防止土壤剖面取样对后期试验结果的影响，当土壤剖

面取样结束后，用容重取样小区的土壤进行分层回填处理。实施土壤改良时，先将 0~20 cm 表土翻松，再将脱硫石膏按试验设计施用量进行均匀施撒，使脱硫石膏与 0~20 cm 土层的土壤充分混合，最后将土地整平。土壤改良深度为 20 cm^[25]。脱硫石膏初始时施用 1 次后不再施入，灌溉水量依据盐碱土改良灌溉标准 1 800 m³·hm⁻²进行灌溉^[12]。试验处理从秋季 9 月开始至 10 月结束。待改良土壤为荒漠碱土，理化性质如表 1 所示。脱硫石膏样品来源为乌鲁木齐市电厂煤烟气脱硫副产品，主要成分为 CaSO₄·2H₂O（CaSO₄占含量的 84%）。施用脱硫石膏改良碱土，改良后 0~3d 为土壤化学反应的活跃期^[21]。改良后第 15 天，土壤改良基本完成^[12]。为了进一步探究脱硫石膏在改良碱土背景下的无机固碳作用，将观测期延长至 46 天。在试验处理后的第 3、6、10、15、23、32 和 46 天共 7 次用土钻“S”型采样，钻取小区内 1 m 剖面的分层土壤样品，土壤取样的纵向剖面深度分别为 0~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm。土壤容重取样选取在土壤相对稳定的试验末期进行，采样方法为环刀法^[13]。气象数据来自设置在试验样地的田间小气候自动观测仪，该观测仪可自动监测并记录日均风速、温度和湿度等常规气象数据。

表 1 碱土理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of alkaline soil

土壤类型	土层深度	pH	盐分	钠碱化度	镁碱化度
Soil type	Soil depth/cm		Salinity/(g·kg ⁻¹)	ESP/%	EMP/%
碱土 Alkaline soil	0~20	9.73	1.23	33.85	2.88
	20~40	9.88	1.37	39.54	1.34
	40~60	9.76	1.46	36.42	1.25
	60~80	9.63	1.63	43.58	2.38
	80~100	9.42	1.54	45.56	1.55

1.3 测试指标及方法

将土壤样品带回实验室，去除杂物，自然风干，磨碎，过 2 mm 筛后，进行理化分析。土壤理化性质测试方法参照《土壤农业化学分析方法》^[26]。土壤测试项目包括：pH、电导率、土壤无机碳、土壤容重、土壤含水量（soil water content, SWC）、可溶性盐离子（K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻）。

土壤无机碳密度（soil inorganic carbon density,

SICD）是单位面积内一定深度的土层土壤无机碳储量的反映，由 SIC 计算得出，计算方法为^[27]：

$$\text{SICD} = \sum_{i=1}^n \text{SIC}_i \times D_i \times H_i / 100 \quad (1)$$

式中，SICD 为土壤无机碳密度，kg·m⁻²；*n* 为土壤剖面层数；SIC_{*i*} 为第 *i* 层土壤无机碳含量，g·kg⁻¹；*D_i* 为第 *i* 层土壤容重，g·cm⁻³；*H_i* 为第 *i* 层土壤厚度，cm。

土壤盐分含量根据研究区土壤盐分与电导率的关系公式换算得到^[28]:

$$S = 0.2711 \times EC_{1:5}^2 + 4.6804 \times EC_{1:5} \quad (2)$$

式中, S 为土壤盐分, $g \cdot kg^{-1}$; $EC_{1:5}$ 为土水比 1:5 的土壤浸提液电导率, $mS \cdot cm^{-1}$ 。

1.4 数据处理

采用 Excel 2010 进行数据整理与处理, Origin 2017 进行点线图绘制, SPSS 23 进行单因素方差分析 (one-way ANOVA)、最小显著差检验 (least significance difference, LSD)、皮尔逊相关性分析, Canoco 5 进行冗余分析 (redundancy analysis, RDA)。

2 结果

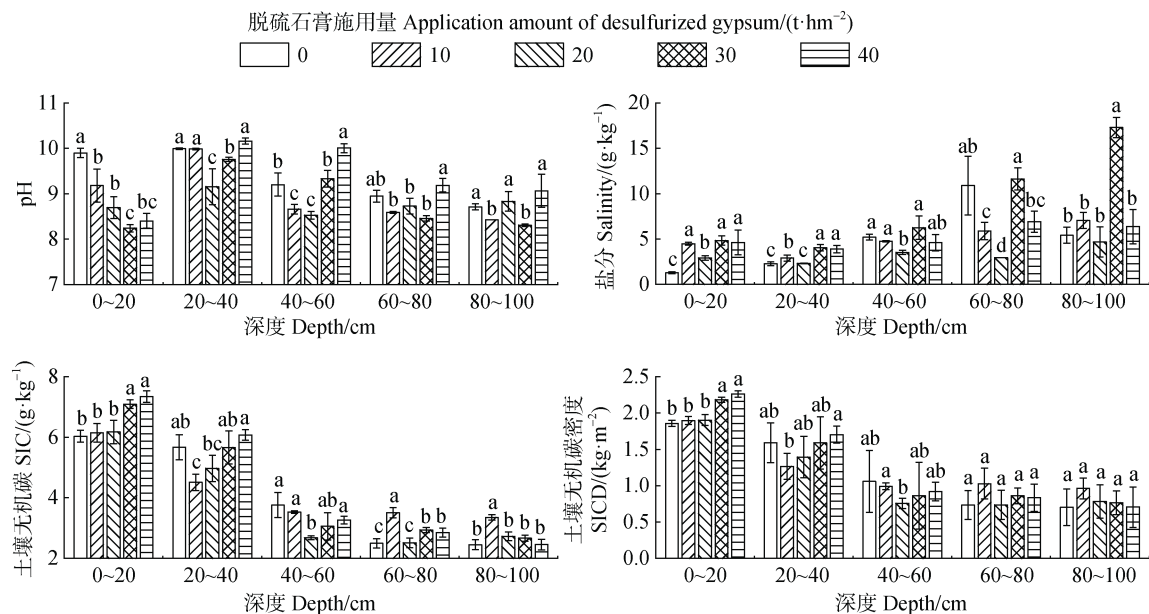
2.1 土壤剖面理化性质的变化

施用脱硫石膏改良碱土, 在改良后 0~3 d 内土壤理化性质即发生了改变 (图 1)。从 pH 来看, 0~100 cm 土壤剖面 pH 最低值出现在 0~20 cm 改良土层, 说明土壤改良能有效降低 pH。在与改良土层相邻的 20~40 cm 土层, pH 高于 0~20 cm 改良土层,

这可能是因为脱硫石膏中和了改良土层土壤中的碱。不同土层的盐分含量存在不同, 0~20 cm 改良土层的盐分略高于 20~40 cm 土层, 说明脱硫石膏的施用会增加改良土层盐分含量。SIC 含量和 SICD 的分布与 pH 相反, 在 0~40 cm 土层较高, 说明土壤无机碳主要聚积于土壤表层。

2.2 脱硫石膏最佳施用量及改良效果

施用脱硫石膏能显著降低土壤 pH, 同时增加土壤盐分、SIC 含量和 SICD (图 2)。对于改善土壤碱性而言, 0~20 cm 改良土层随着脱硫石膏施用量的增加 pH 显著降低, 均低于 0 $t \cdot hm^{-2}$ 时的 9.90。施用量为 30 $t \cdot hm^{-2}$ 时的 pH 最低, 为 8.24。施用脱硫石膏会增加土壤盐分, 各处理梯度的土壤盐分均高于 0 $t \cdot hm^{-2}$ 时的 1.3 $g \cdot kg^{-1}$ 。SIC 含量与 SICD 随着脱硫石膏的施用量增大而显著增大。脱硫石膏施用量为 40 $t \cdot hm^{-2}$ 时 SIC 含量与 SICD 最高, SIC 含量为 7.10 $g \cdot kg^{-1}$, SICD 为 2.19 $kg \cdot m^{-2}$, 此时固碳效果最好。这主要是由于脱硫石膏施用量的增加, 直接增加了土壤中 Ca^{2+} 的含量, 间接促进 SIC 含量和 SICD 的增加。在碱土改良中降低土壤 pH 是首要目标, 同时综合考虑盐分增加量、脱硫石膏用量和固碳数量, 因此脱硫石膏最佳施用量为 30 $t \cdot hm^{-2}$ 。



注: 字母为最小显著差检验 (LSD 法) 的结果, 不同字母表示同一土层不同脱硫石膏施用量之间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: The letters are the results of the least significance difference test (LSD), different letters indicated the significant difference between different amounts of desulfurized gypsum applied in the same soil layer ($P < 0.05$).

图 1 改良后第 3 天 0~100 cm 剖面土壤理化性质的变化

Fig. 1 Changes of soil physical and chemical properties in 0~100 cm profile on the third day after improvement

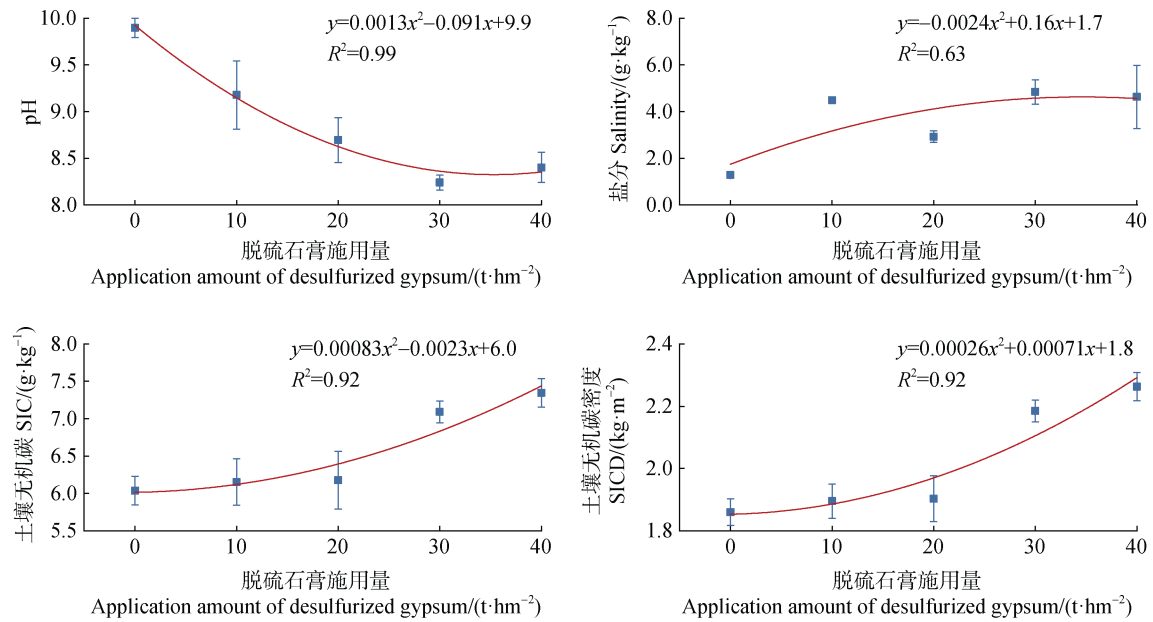


图 2 改良后第 3 天改良土层土壤理化性质与脱硫石膏施用量的关系

Fig. 2 Relationship between physical and chemical properties of soil and amount of desulfurized gypsum in improved soil layer on the third day after improvement

2.3 改良土层土壤理化性质的变化

不同脱硫石膏施用量下, 0~20 cm 改良土层的理化性质随时间在不断变化 (图 3)。施用脱硫石膏后, 平均 pH 均低于对照组 (9.77), 而平均土壤盐分均高于对照组 ($1.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。当施用量为 10~40 $\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时, 平均 pH 分别为 8.95、8.60、8.47 和 8.40, 平均土壤盐分分别为 2.7、3.2、4.9 和 $6.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其

中施用量 40 $\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时的平均土壤盐分超过 $5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (对应电导率为 $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), 因此脱硫石膏施用过量可能会不利于作物生长^[29-30]。虽然过程中曲线存在“交叉”的现象, 但总体来看脱硫石膏施用量越大, 土壤 pH 越低, 盐分越高。此外, 脱硫石膏也会增加 SIC 含量与 SICD。随脱硫石膏施用量的增大, 平均 SIC 含量由 $6.14 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 最高增加到 $7.07 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平

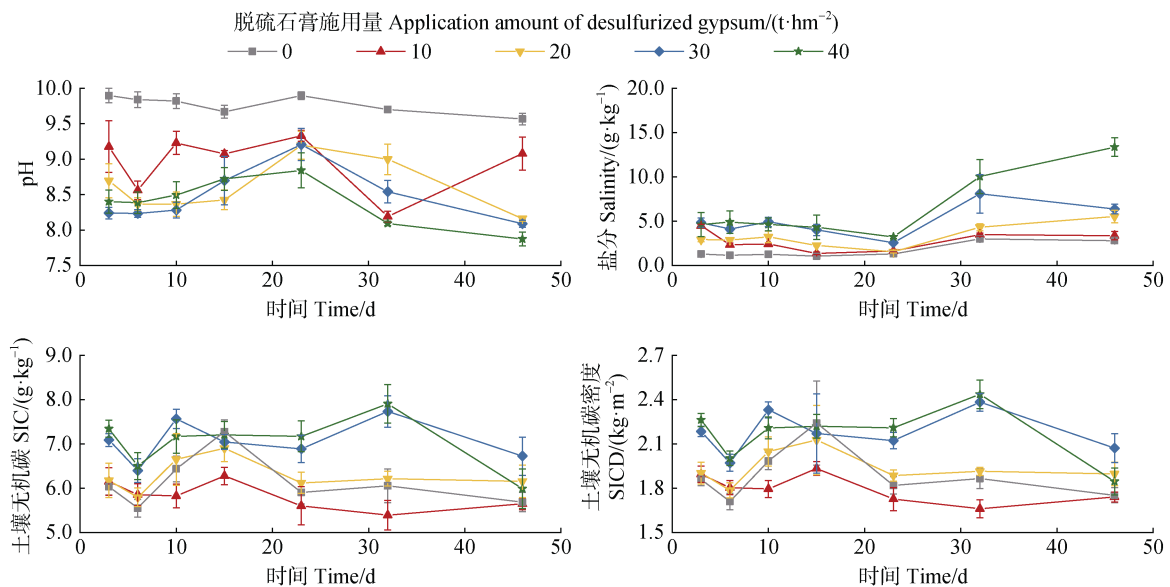


图 3 改良后 0~46 天改良土层土壤理化性质的变化情况

Fig. 3 Changes in physical and chemical properties of soil in improved soil layer in 0 ~ 46 days after improvement

均 SICD 由 $1.89 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 最高增加到 $2.18 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。因此,施用脱硫石膏对于 SIC 含量和 SICD 的增加具有促进作用,存在阶段性的数值变化。

为了能定量地比较不同脱硫石膏施用量对土壤理化性质的影响,对各时期数据用独立样本 t 检验进行分析。分析结果表明不同脱硫石膏施用量均能显著降低土壤 pH ($P<0.05$),且仅在施用量为 $30\sim 40 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时能显著提高土壤盐分、SIC 含量和 SICD ($P<0.05$)。在最佳施用量 $30 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 下,土壤 pH 显著降低 1.30 个单位,土壤盐分显著升高 $2.40 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,SIC 含量和 SICD 分别显著增加 $0.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ($P<0.05$)。

2.4 脱硫石膏施用量与土壤理化性质的关系

脱硫石膏施用量与土壤理化性质间存在显著相关关系 ($P<0.05$) (表 2)。其中,脱硫石膏施用量与 pH、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 Na^+ 呈显著负相关 ($P<0.05$),与 SIC、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 呈显著正相关 ($P<0.05$)。脱硫石膏施用量和土壤中可溶性离子含量的相关性能很好地揭示土壤内部发生的化学反应。脱硫石膏中的 CaSO_4 在土壤中溶解生成 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 导致 Ca^{2+} 和

SO_4^{2-} 增加,增加的 Ca^{2+} 会与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 反应生成 CaCO_3 沉淀,导致 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 减少。此外, Ca^{2+} 会置换土壤胶体中的 Na^+ ,被置换的 Na^+ 随灌溉水进入土体下层,导致 Na^+ 减少。脱硫石膏中只含有微量的 Cl^- 、 Mg^{2+} 和 K^+ , 故脱硫石膏施入土壤后 Cl^- 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的含量变化较小,相关性未能达到显著水平 ($P>0.05$)。

2.5 气候因子对土壤无机碳的影响

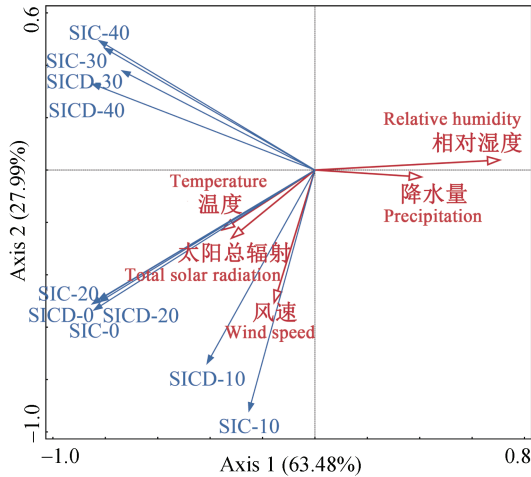
冗余分析结果表明气候因子对 SIC 含量和 SICD 存在影响 (图 4)。相对湿度、降水量、温度、太阳总辐射和风速对 SIC 含量和 SICD 总体变化的解释率分别为 34.2%、22.3%、17.3%、16.9% 和 9.3%, 共为 100%。前 2 个轴的解释率累积达到 91.47%, 说明前两个轴可以很好地解释 SIC 含量、SICD 与气候因子之间的相关关系。在气候因子对土壤无机碳具体的影响上,相对湿度和降水的增大会抑制 SIC 含量和 SICD 增加,不利于土壤无机固碳,而温度、太阳总辐射和风速的增大则会促进 SIC 含量和 SICD 增加,有利于土壤无机固碳。

表 2 脱硫石膏施用量与土壤理化性质的相关性

Table 2 Correlation of the application amount of desulfurized gypsum, soil physical and chemical properties

施用量 Amount	SIC ^①	SICD ^②	SWC ^③	pH	盐分 Salinity	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	
施用量	1.0													
SIC ^①	0.9*	1.0												
SICD ^②	0.7	0.9*	1.0											
SWC ^③	0.8	0.9*	0.8	1.0										
pH	-0.9*	-0.8	-0.6	-0.6	1.0									
盐分	0.7	0.7	0.4	0.8	-0.8	1.0								
CO_3^{2-}	-0.9*	-0.7	-0.5	-0.5	1.0*	-0.7	1.0							
HCO_3^-	-0.9*	-0.7	-0.4	-0.6	1.0*	-0.9	1.0*	1.0						
Cl^-	-0.7	-0.5	-0.1	-0.5	0.7	-0.8	0.8	0.9*	1.0					
SO_4^{2-}	1.0**	0.9*	0.7	0.7	-0.9*	0.7	-0.9*	-0.9*	-0.7	1.0				
Ca^{2+}	0.9*	0.9*	0.7	0.9	-0.7	0.6	-0.8	-0.7	-0.6	0.9*	1.0			
Mg^{2+}	0.6	0.6	0.2	0.8	-0.5	0.8	-0.6	-0.7	-0.9	0.6	0.7	1.0		
K^+	-0.3	-0.3	-0.5	0.1	0.2	0.4	0.3	0	-0.4	-0.4	-0.3	0.5	1.0	
Na^+	-0.9*	-0.7	-0.6	-0.5	1.0**	-0.6	1.0**	0.9*	0.7	-0.9*	-0.7	-0.4	0.4	1.0

①土壤无机碳 Soil inorganic carbon, ②土壤无机碳密度 Soil inorganic carbon density, ③土壤含水量 Soil water content。*, $P<0.05$; **, $P<0.01$ 。



注：响应变量用蓝色实心箭头表示，解释变量用红色空心箭头表示；响应变量命名中的数字代表对应的脱硫石膏施用量。
 Note: The response variable is represented by a blue solid arrow, and the explanatory variable is represented by a red hollow arrow; the number in the response variable naming represents the corresponding amount of desulfurized gypsum.

图 4 土壤无机碳和气候因子的冗余分析

Fig. 4 Redundancy analysis of SIC and meteorological factors

3 讨论

3.1 施用脱硫石膏后土壤的无机固碳过程

脱硫石膏（钙源物）改良碱土对 CO₂ 的固定属

于次生碳酸盐形成的过程（图 5），通常包括以下四个阶段^[18, 22, 31-32]：（1）CO₂ 固定为含碳的阴离子阶段：由于土壤空气中的 CO₂ 浓度较高^[11]，土壤空气中的 CO₂ 与土壤溶液反应生成 H₂CO₃，水解后生成含碳的阴离子（HCO₃⁻和 CO₃²⁻）。（2）CaSO₄ 溶解生成 Ca²⁺阶段：CaSO₄ 进入土壤后部分溶解，溶解后生成 Ca²⁺和 SO₄²⁻，其中一部分生成的 Ca²⁺将会从土壤胶体里置换出 Na⁺。（3）含碳的阴离子与 Ca²⁺反应阶段：含碳的阴离子（HCO₃⁻和 CO₃²⁻）与 Ca²⁺发生反应生成 CaCO₃。（4）CaCO₃ 向下迁移沉积阶段：自然状态下土体上层的 CaCO₃ 会部分转化为 Ca（HCO₃）₂，由于 Ca（HCO₃）₂ 的溶解性较大，在降水、灌溉等情况下，可随水流淋溶至土体下层。因此，在经历这四个阶段后，CO₂ 最终与 Ca²⁺结合生成 CaCO₃ 并随下渗水流向土体下层迁移沉积，增大了土壤无机碳库。

根据土壤碳的更新时间，可将碳库分为土体上层由动植物残体等较易分解的有机质组成的“快”碳库，以及土体下层由碳酸盐沉积物和难分解的腐殖质复合物组成的“慢”碳库^[32]。对 ¹⁴C 同位素进行测定发现，“快”碳库中的无机碳更新时间小于 1 800 年，而“慢”碳库中的无机碳更新时间大于 15 000 年，两者更新时间相差一个数量级^[7]。普遍认为，

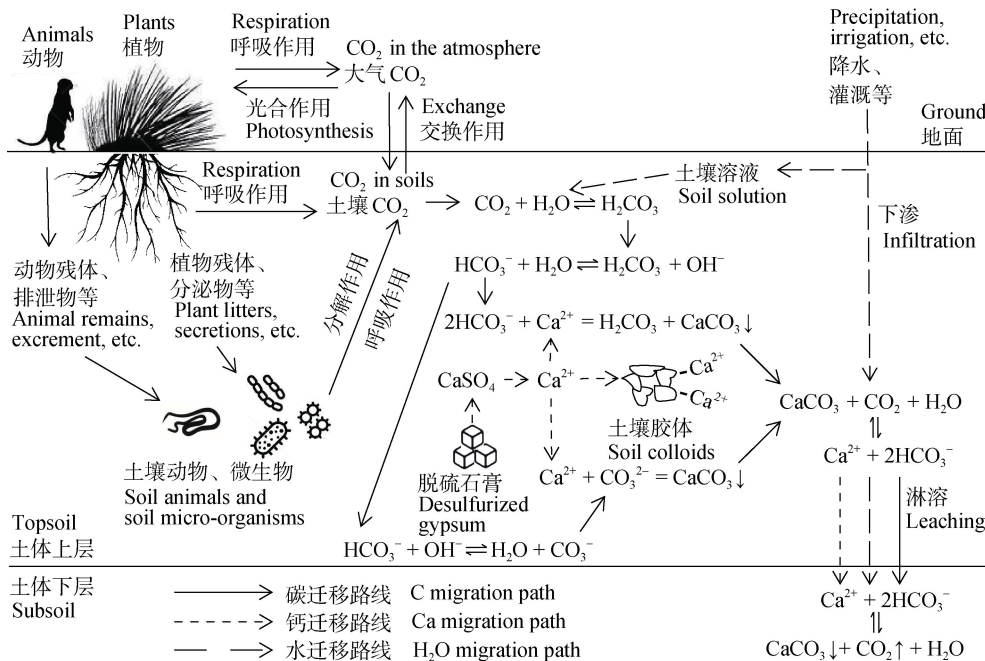


图 5 碱土改良的无机固碳过程

Fig. 5 Inorganic carbon sequestration process in alkaline soil improvement

只有更新时间长的“慢”碳库才具有固碳的意义^[32]。本试验通过施用脱硫石膏,使 CO₂以碳酸盐的形式在下层土壤中沉积,形式上属于“慢”碳库,这显然是土壤碳汇。

3.2 脱硫石膏改良土壤的固碳潜力

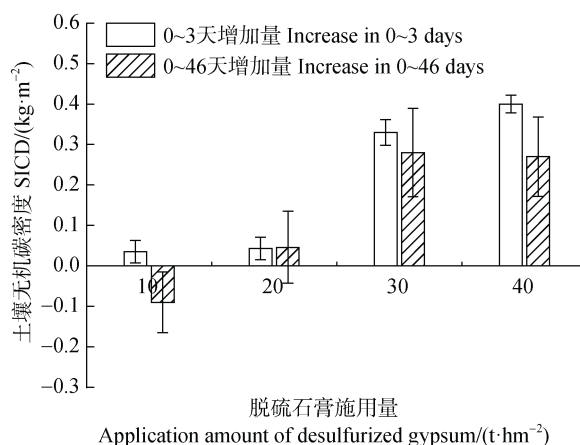
施用脱硫石膏对土壤无机固碳可能存在着正反两种作用,两种作用共同存在、相互制约。正作用:施用脱硫石膏会不断产生 Ca²⁺,消耗土壤中的 CO₃²⁻、HCO₃⁻生成 CaCO₃,从而促进土壤 CO₂甚至是土壤表面大气中 CO₂向 HCO₃⁻转化并进一步固定为 CaCO₃^[33]。固定 CO₂的潜力取决于土壤中非碳酸盐形态的二价阳离子(主要是 Ca²⁺和 Mg²⁺)的数量^[34]。此外,土壤中 Ca²⁺含量的升高和更适宜的 pH 会激发土壤微生物的活性,提高土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)的矿化速率,促进 SIC 的生成^[31, 35]。反作用:脱硫石膏溶解产生的 Ca²⁺通过离子键桥等作用保护了 SOC,会降低 SOC 的矿化速率^[27]。此外,新生成的 CaCO₃能改善土壤团聚体结构,增强团聚体对 SOC 的包藏作用和吸附作用,也会降低 SOC 的矿化速率,最终减少 SIC 的生成^[36]。

0~3d 内各脱硫石膏施用量下 SICD 均有增加,说明短期内脱硫石膏可参与反应将 CO₂固定,从而增加改良层土壤的无机碳储量。随着脱硫石膏施用量的增加,SICD 总体呈增加趋势。这是因为脱硫石膏越多则可供参与反应的 Ca²⁺就越多,Ca²⁺的数量一定程度上主导着 SIC 的生成量。因此,当施用量为 40 t·hm⁻²时,SICD 增加最多,达 0.40 kg·m⁻²。而最佳施用量 30 t·hm⁻²时,SICD 增加量仅为 0.33 kg·m⁻²(即 CO₂固定量为 1.21 kg·m⁻²)。因此施用脱硫石膏在 0~3 d 内就可以增加土壤无机碳储量。施用量为 0~40 t·hm⁻²时,固碳量随施用量的增加而增加。

0~46 d 内,SICD 增加量随脱硫石膏施用量增加而增加的趋势没有改变。然而,当施用量为 10 t·hm⁻²时,SICD 较未施用脱硫石膏时更低。说明在更长的时间段内,少量的脱硫石膏施用反而会使土壤无机碳储量下降。此外,本研究观察到总体上 0~46 d 内 SICD 的增加量小于 0~3 d 内的 SICD 增加量。这可能是由于施用脱硫石膏对土壤无机固碳的反作用存在滞后性,随着改良时间的延长,反作用逐渐增强,甚至超过正作用(如施用量为 10 t·hm⁻²时)。此外,降水对无机碳的淋溶也可能是重要的原

因之一^[32],导致一部分土壤无机碳随水进入了土体下层,这与土壤剖面无机碳的分布结果相一致(图 1)。对比各施用量发现,0~46 d 内施用量为 30 t·hm⁻²时,SICD 的增加量最大,达 0.29 kg·m⁻²(即 CO₂固定量为 1.06 kg·m⁻²)。因此,通过区分改良后 0~3 d 和 0~46 d 内的 SICD 变化,能够很好地将 SICD 变化过程的特征进行量化。从而有助于认识不同阶段下,脱硫石膏在碱土改良中的无机固碳作用和数量特征。

本研究结果表明施用脱硫石膏促进了 SIC 的积累^[37]。然而在干旱半干旱地区,并不是所有途径的 SIC 积累均能成为碳汇^[37]。已有的原生碳酸盐溶解产生的 Ca²⁺和 HCO₃⁻作为次生碳酸盐重新沉淀,这一过程不会固定大气中的 CO₂。而只有外源性的 Ca²⁺生成 CaCO₃才会固定大气中的 CO₂。但在自然状态下,外源性的 Ca²⁺产生的 SIC 积累作用十分微弱。Schlesinger^[38]在加利福尼亚的莫哈韦沙漠观测到 1 m 土壤剖面每年仅有 1.0~3.5 g·m⁻²的 SIC 积累。Laudicina 等^[39]通过同位素测量估算出意大利西西里岛 1 m 土壤剖面每年 SIC 积累仅为 2.5 g·m⁻²。施用脱硫石膏改良碱土所形成的 SIC 远大于自然状态下的积累(图 6)。这是因为自然状态下形成 SIC 的外源 Ca²⁺主要来自于大气的干湿沉降^[37],然而 Ca²⁺的沉降量很低(乌鲁木齐每年约为 3 mg·m⁻²)。



注: 0~3 d 增加量和 0~46 d 增加量分别为 0~3 d 和 0~46 d 各处理组和对照组 SICD 的差值。Note: The increase in 0~3 d and 0~46 d were the difference in SICD between the treatment group and the control group in 0~3 d and 0~46 d, respectively.

图 6 不同脱硫石膏施用量下改良土层 SICD 的增加量
Fig. 6 Increase of SICD under different application amounts of desulfurized gypsum in the improved soil layer

相反, 施用脱硫石膏一次性能向土壤带入超过 $600 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的 Ca^{2+} (按施用量 $30 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 计), 这可能形成巨大的土壤碳汇。

4 结 论

本文以新疆三工河流域为研究区, 采用经典统计学方法, 探究不同时间、不同脱硫石膏施用量下土壤无机碳 (SIC) 和土壤无机碳密度 (SICD) 的变化, 从而研究脱硫石膏在碱土改良中的无机固碳作用。得到主要结果如下: (1) 施用脱硫石膏能显著降低 pH, 增加盐分、SIC 含量和 SICD ($P < 0.05$)。脱硫石膏最佳施用量为 $30 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$, 此时土壤碱性改良效果最佳 (pH 最低达 8.24)。在最佳施用量 $30 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 下相较对照组, 改良后 0~46d, 改良土层 pH 降低 1.30 个单位, 土壤盐分提高 $2.40 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, SIC 增加 $0.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, SICD 增加 $0.29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$, 即 CO_2 固定量为 $1.06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。(2) 脱硫石膏施用量与 pH、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 Na^+ 呈显著负相关 ($P < 0.05$), 与 SIC、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 呈显著正相关 ($P < 0.05$)。(3) 气候因子对土壤无机固碳存在影响, 增大相对湿度和降水量会抑制 SIC 含量和 SICD 的增加, 而增大风速、温度和太阳总辐射则具有促进作用。从干旱区土壤碳循环的视角, 施用脱硫石膏进行碱土改良能显著降低碱土的 pH, 且过程中具有显著的无机固碳作用。

参考文献 (References)

- [1] Zhao Y X. Peak of carbon dioxide emissions and carbon neutral calls for scientific and technological support[N]. People's Daily, 2021-05-17 (019). [赵永新. 碳达峰碳中和呼唤科技支撑[N]. 人民日报, 2021-05-17(019).]
- [2] Wang X E, Zhao S H, Liu X Y, et al. Carbon neutrality oriented provincial consumption-based carbon emission reduction models: Based on the multi-regional input-output model[J]. Ecological Economy, 2021, 37 (5): 43—50. [王宪恩, 赵思涵, 刘晓宇, 等. 碳中和目标导向的省域消费端碳排放减排模式研究——基于多区域投入产出模型[J]. 生态经济, 2021, 37 (5): 43—50.]
- [3] Fang J Y, Zhu J L, Wang S P, et al. Global warming, carbon emissions and uncertainty[J]. Scientia Sinica (Terrae), 2011, 41 (10): 1385—1395. [方精云, 朱江玲, 王少鹏, 等. 全球变暖、碳排放及不确定性[J]. 中国科学 (地球科学), 2011, 41 (10): 1385—1395.]
- [4] Schlesinger W H, Andrews J A. Soil respiration and the global carbon cycle[J]. Biogeochemistry, 2000, 48 (1): 7—20.
- [5] Lal R. Carbon sequestration in dryland ecosystems of west Asia and north Africa[J]. Land Degradation & Development, 2002, 13 (1): 45—59.
- [6] Wang Y G, Wang Z Y, Li Y. Distribution of inorganic carbon composition in arid saline-alkali soil profiles[J]. Arid Land Geography, 2013, 36 (4): 631—636. [王玉刚, 王忠媛, 李彦. 干旱区盐碱土剖面无机碳组分分布特征[J]. 干旱区地理, 2013, 36 (4): 631—636.]
- [7] 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.]
- [8] Chen Y Y, Feng W T, Kong L, et al. Effects of land use on soil inorganic carbon in an inland basin[J]. Chinese Journal of Ecology, 2019, 38 (10): 3042—3049. [陈园园, 冯文婷, 孔璐, 等. 内陆河流域土地利用对土壤无机碳的影响[J]. 生态学杂志, 2019, 38 (10): 3042—3049.]
- [9] Yang L F, Li G T. Advances in research of soil inorganic carbon[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(4): 986—990. [杨黎芳, 李贵桐. 土壤无机碳研究进展[J]. 土壤通报, 2011, 42 (4): 986—990.]
- [10] Yang J, Sun Z J, Liu J L, et al. Effects of saline improvement and leaching of desulphurized gypsum combined with furfural residue in newly reclaimed farmland crack alkaline soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31 (17): 128—135. [杨军, 孙兆军, 刘吉利, 等. 脱硫石膏糠醛渣对新垦龟裂碱土的改良洗盐效果[J]. 农业工程学报, 2015, 31 (17): 128—135.]
- [11] Wang Z Q, Zhu S Q, Yu R P, et al. Salt-affected soils of China [M]. Beijing: Science Press, 1993. [王遵亲, 祝寿泉, 俞仁培, 等. 中国盐渍土[M]. 北京: 科学出版社, 1993.]
- [12] Zhang W X, Zhang W C, Wang S J, et al. Effect of flue gas desulphurization gypsum on colloidal flocculation in sodic soil[J]. Soils, 2021, 53 (3): 555—562. [张文新, 张文超, 王淑娟, 等. 脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响[J]. 土壤, 2021, 53 (3): 555—562.]
- [13] Cheng J R, Chen X H, Liu Z H, et al. The experimental study on the process and effect to the FGD-gypsum as an improvement in coastal saline-alkali soil[J]. China Environmental Science, 2014, 34 (6): 1505—1513. [程镜润, 陈小华, 刘振鸿, 等. 脱硫石膏改良滨海盐碱土的脱盐过程与效果实验研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34 (6): 1505—1513.]
- [14] Qu Z Y, Sun H H, Yang B, et al. Effects of different amendments on soil microorganisms and yield of processing tomato in saline alkali soil[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021,

- 52(4): 311—318, 350. [屈忠义, 孙慧慧, 杨博, 等. 不同改良剂对盐碱地土壤微生物与加工番茄产量的影响[J]. 农业机械学报, 2021, 52(4): 311—318, 350.]
- [15] Hu M, Qu Z Y, Wang L P, et al. Effects of different amendments on the properties of salinized soil and sunflower growth in Hetao irrigation district[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(5): 316—322. [胡敏, 屈忠义, 王丽萍, 等. 不同改良剂对河套灌区盐渍化土壤性状和葵花生长特性的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(5): 316—322.]
- [16] Chen X H, Qian X Y, Li X P, et al. Inhibiting effects and mechanism experiment of flue-gas desulfurization gypsum on soil phosphorus loss[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(3): 148—154. [陈小华, 钱晓雍, 李小平, 等. 脱硫石膏对土壤磷流失的阻控效应及机制试验[J]. 农业工程学报, 2017, 33(3): 148—154.]
- [17] Wang X, Sun Z J, Han L, et al. Subsurface gravel blind ditch increasing improved effects of takyric solonetz by desulfurized gypsum and yield of oil sunflower[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(22): 143—151. [王旭, 孙兆军, 韩磊, 等. 砾石暗沟提高脱硫石膏改良龟裂碱土效果及油葵产量[J]. 农业工程学报, 2017, 33(22): 143—151.]
- [18] Qi C H, Lü Z Y, Yang P L, et al. Summary of improving sodic soils with desulphurization by-product[J]. *Journal of Inner Mongolia Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2007, 28(1): 201—203. [祁晨华, 吕志远, 杨培岭, 等. 脱硫副产物改良碱化土壤综述[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2007, 28(1): 201—203.]
- [19] Zhang Y F, Li H W, Hu H, et al. Punching and filling sand method increasing water infiltration and desalting rate of saline-alkali soil under flooding irrigation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(6): 76—83. [张翼夫, 李洪文, 胡红, 等. 打孔灌沙促进漫灌下盐碱土水分下渗提高脱盐效果[J]. 农业工程学报, 2017, 33(6): 76—83.]
- [20] Wang Z F, Wang Y G, Chen Y Y, et al. Effects of applying flue gas desulfurization gypsum (FGDG) on carbon sequestration in saline-sodic soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2021, 35(2): 353—360. [王著峰, 王玉刚, 陈园园, 等. 施加脱硫石膏对盐碱土固碳的影响[J]. 水土保持学报, 2021, 35(2): 353—360.]
- [21] Monger C, Wilding L P. Soil inorganic carbon: Composition and formation[M]. Israel: *Encyclopedia of Soil Science*, 2002.
- [22] Su P X, Wang X J, Xie T T, et al. Inorganic carbon sequestration capacity and soil carbon assimilation pathway of deserts in arid region[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(8): 755—765. [苏培玺, 王秀君, 解婷婷, 等. 干旱区荒漠无机固碳能力及土壤碳同化途径[J]. 科学通报, 2018, 63(8): 755—765.]
- [23] Yang J S, Yao R J, Wang X P, et al. Research on salt-affected soils in China: History, status quo and prospect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(1): 10—27. [杨劲松, 姚荣江, 王相平, 等. 中国盐渍土研究: 历程、现状与展望[J]. 土壤学报, 2022, 59(1): 10—27.]
- [24] Liang M, Mi X J, Li C H, et al. Salinity characteristics and halophytic vegetation diversity of uncultivated saline-alkali soil in Junggar Basin, Xinjiang[J]. *Arid Land Geography*, 2022, 45(1): 185—196. [梁萌, 米晓军, 李晨华, 等. 新疆准噶尔盆地未开垦盐碱土盐分与盐生植被多样性分析[J]. 干旱区地理, 2022, 45(1): 185—196.]
- [25] Liu D Y, Huang C, Liu J, et al. Effects of different depths of flue gas desulfurization gypsum on the improvement of saline-alkaline soil[J]. *Journal of Xinjiang Agricultural University*, 2017, 40(4): 301—307. [刘东洋, 黄超, 刘娟, 等. 脱硫石膏不同施用深度对盐碱土壤改良效果的影响[J]. 新疆农业大学学报, 2017, 40(4): 301—307.]
- [26] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [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.]
- [27] Guo Y, Wang X J, Li X L, et al. Dynamics of soil organic and inorganic carbon in the cropland of upper Yellow River Delta, China[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36105.
- [28] Wang Y G, Zheng X J, Li Y. Change characteristics of soil salt content in different landscape units in arid region[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(11): 2293—2298. [王玉刚, 郑新军, 李彦. 干旱区不同景观单元土壤盐分的变化特征[J]. 生态学杂志, 2009, 28(11): 2293—2298.]
- [29] Wang Y G, Wang Z F, Liang F, et al. Application of flue gas desulfurization gypsum improves multiple functions of saline-sodic soils across China[J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130345.
- [30] Lü F T, Si D X. Study on soil salinity accumulating and ion constitution changing of sunlight greenhouse[J]. *Soils*, 2004, 36(2): 208—210, 214. [吕福堂, 司东霞. 日光温室土壤盐分积累及离子组成变化的研究[J]. 土壤, 2004, 36(2): 208—210, 214.]
- [31] Paradelo R, Virto I, Chenu C. Net effect of liming on soil organic carbon stocks: A review[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 202: 98—107.
- [32] Huang C Y, Xu J M. *Pedology*[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2010. [黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2010.]
- [33] Mikhailova E A, Goddard M A, Post C J, et al. Potential contribution of combined atmospheric Ca^{2+} and Mg^{2+} wet

- deposition within the continental US to soil inorganic carbon sequestration[J]. *Pedosphere*, 2013, 23 (6): 808—814.
- [34] Renforth P, Mayes W M, Jarvis A P, et al. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422: 253—259.
- [35] Han Y S, Tokunaga T K, Salve R, et al. Environmental feasibility of soil amendment with flue gas desulfurization gypsum (FGDG) for terrestrial carbon sequestration[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75 (15): 1—9.
- [36] Rowley M C, Grand S, Verrecchia É P. Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon[J]. *Biogeochemistry*, 2018, 137 (1/2): 27—49.
- [37] Laudicina V A, Dazzi C, Delgado A, et al. Relief and calcium from gypsum as key factors for net inorganic carbon accumulation in soils of a semiarid Mediterranean environment[J]. *Geoderma*, 2021, 398: 115115.
- [38] Schlesinger W H. The formation of caliche in soils of the Mojave Desert, California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49 (1): 57—66.
- [39] Laudicina V A, Scalenghe R, Pisciotta A, et al. Pedogenic carbonates and carbon pools in gypsiferous soils of a semiarid Mediterranean environment in south Italy[J]. *Geoderma*, 2013, 192: 31—38.

(责任编辑：檀满枝)