

谢银财, 杨慧, 李军, 等. 岩溶区石灰土演化过程中钙影响土壤氮矿化的机制研究[J]. 中国岩溶, 2024, 43(5): 1057-1064.  
DOI: [10.11932/karst20240506](https://doi.org/10.11932/karst20240506)

# 岩溶区石灰土演化过程中钙影响土壤氮矿化的机制研究

谢银财<sup>1,2</sup>, 杨慧<sup>1,2</sup>, 李军<sup>3</sup>, 缪雄谊<sup>1,2</sup>, 杨霖<sup>1,2</sup>, 吴树诚<sup>4</sup>

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室/联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004; 2. 广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 广西平果 531406;  
3. 河北建筑工程学院, 河北省水质工程与水资源综合利用重点实验室, 河北张家口 075132;  
4. 桂林水文中心, 广西桂林 541002)

**摘要:**选择桂林岩溶区不同演化阶段典型的黑色、棕色和红色石灰土为研究对象,采用改进的BCR方法测定石灰土不同钙形态含量,通过<sup>15</sup>N同位素标记技术结合MCMC氮素转化模型测定石灰土总有机氮矿化( $M_{Norg}$ )、易分解有机氮矿化( $M_{Nlab}$ )和难分解有机氮矿化( $M_{Nrec}$ )速率,探讨了岩溶区石灰土演化过程中钙影响土壤氮矿化的机制。结果表明:(1)岩溶区黑色和棕色石灰土各形态钙含量顺序均为交换态(ECa)>酸溶态(ASCa)>残渣态(RCa)>水溶态(WSCa)>有机结合态(OCCa),红色石灰土各形态钙含量大小顺序为ECa>RCa>ASCa>WSCa>OCCa,石灰土不同形态钙中以ECa含量最多,分别占黑色、棕色和红色石灰土全钙含量的80%、64%和48%,表明钙在石灰土中具有较高的活度;(2) $M_{Norg}$ 和 $M_{Nrec}$ 大小顺序均为黑色石灰土>棕色石灰土>红色石灰土, $M_{Nlab}$ 大小顺序为黑色石灰土<棕色石灰土<红色石灰土,黑色石灰土 $M_{Norg}$ 由 $M_{Nrec}$ 主导,棕色和红色石灰土 $M_{Norg}$ 主要由 $M_{Nlab}$ 控制,说明石灰土演化影响土壤有机氮的矿化过程,降低土壤无机氮供应能力;(3)除 $M_{Norg}$ 、 $M_{Nlab}$ 和 $M_{Nrec}$ 与OCCa和RCa的相关性不显著外, $M_{Norg}$ 和 $M_{Nrec}$ 分别与ECa、ASCa和WSCa含量呈显著正相关, $M_{Nlab}$ 则与之呈显著负相关,表明高含量有效态钙能促进土壤 $M_{Nrec}$ 而抑制 $M_{Nlab}$ 。ECa和ASCa作为石灰土钙的主要赋存形态因在土壤演化过程中受到强烈淋溶作用,促使 $M_{Nrec}$ 显著降低,这是造成石灰土演化过程中土壤无机氮供应能力显著降低的重要原因。研究结果有助于更清晰地了解石灰土演化过程中钙的分布、迁移和氮矿化特征以及钙对氮矿化过程的影响,为深入理解岩溶区石灰土氮矿化过程的影响机制提供理论依据。

**关键词:**矿化速率; 钙形态; <sup>15</sup>N示踪; 石灰土; 岩溶区

**创新点:**(1)从土壤演化角度总结了石灰土总有机氮矿化、易分解有机氮矿化和难分解有机氮矿化速率的变化规律;(2)揭示了石灰土演化过程中钙影响土壤氮矿化的机制,提出相应岩溶生态系统恢复的技术建议。

**中图分类号:**S153      **文献标识码:**A

**文章编号:**1001-4810(2024)05-1057-08

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



基金项目:广西自然科学基金(2021GXNSFBA220065, 2022GXNSFAA035569);中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费(2017025);国家自然科学基金项目(41771340);自然资源科技战略研究项目(2023-ZL-23);中国地质调查局地质调查项目(DD20240095, DD20230547)

第一作者简介:谢银财(1986—),男,副研究员,主要从事岩溶环境与全球变化研究。E-mail: [xieyincai1216@163.com](mailto:xieyincai1216@163.com)。

收稿日期:2023-10-25

## 0 引言

氮素是植物正常生长发育必不可少的营养元素, 是自然生态系统主要的限制性养分。土壤中的氮绝大部分以有机态存在, 但有机态氮通常不能被植物和微生物直接吸收利用, 必须通过土壤微生物的矿化作用才能转化为供应植物和微生物需求的无机氮<sup>[1]</sup>。无外源氮肥投入条件下, 土壤有机氮矿化是主导土壤无机氮供应的关键过程, 对土壤无机氮动态变化有重要影响, 是目前国内外土壤生态学研究的热点之一。结合地区特点研究土壤有机氮矿化过程, 对于制定合理的施肥措施、优化土壤环境和全球氮素循环具有重要的现实意义。

在我国, 岩溶面积约占国土面积的 1/3<sup>[2]</sup>, 石灰土是岩溶地区主要的土壤类型。目前, 对于岩溶区石灰土氮矿化的研究主要集中于净氮矿化速率<sup>[3-4]</sup>, 对岩溶区石灰土无机氮产生的有机氮矿化过程的研究还非常薄弱, 仅对石灰土与红壤有机氮矿化速率的差异<sup>[5-7]</sup>、蔗渣生物质炭对农田石灰土有机氮矿化速率的影响<sup>[8]</sup>、植被演替过程中石灰土有机氮矿化速率的变化规律<sup>[9]</sup>以及农业种植对石灰土有机氮矿化的影响<sup>[10-12]</sup>等方面开展了初步研究工作。这些研究工作对于认识岩溶区石灰土有机氮矿化机制奠定了基础。研究表明, 岩溶区石灰土钙含量是影响有机氮矿化速率的重要因素<sup>[7,11-12]</sup>, 石灰土具有高钙特征, 能够与有机物络合而产生稳定的胡敏酸钙<sup>[13-14]</sup>, 提高土壤有机碳氮含量, 但可能导致其有效性较低而不利于有机氮矿化速率的提高<sup>[11-12]</sup>。石灰土演化过程中钙受到强烈淋溶作用<sup>[13]</sup>, 钙固持的胡敏酸可能被释放出, 可能提高易分解有机氮含量而降低难分解有机氮含量, 在一定程度上能增加易分解有机氮矿化速率而降低难分解有机氮矿化速率。不同演化阶段的黑色、黄色、棕色和红色石灰土的全钙含量及钙的赋存形态之间具有显著差别<sup>[13,15-18]</sup>, 可能导致不同亚类石灰土之间有机氮矿化过程存在差异。然而, 目前未见不同亚类石灰土有机氮矿化过程相比较的文献报道, 尤其未对石灰土钙的赋存形态对氮矿化过程的影响进行研究, 从而限制了对岩溶区石灰土有机氮矿化过程影响机制的深入认识。

本研究从广西桂林典型岩溶区采集不同演化阶段的黑色、棕色和红色石灰土, 利用改进的 BCR 方

法获取石灰土钙元素赋存形态含量, 采用<sup>15</sup>N 同位素标记技术结合 MCMC 氮素转化模型测定石灰土有机氮矿化过程速率(包括易分解和难分解有机氮矿化速率), 明确不同亚类石灰土钙形态赋存和氮矿化过程特征, 探讨石灰土演化过程中钙影响土壤氮矿化的机制, 以期更加全面认识岩溶区石灰土氮矿化的影响机制, 为区域环境可持续发展和生态恢复措施的制订提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点与土壤样品

采样点位于广西壮族自治区桂林市东南部毛村岩溶试验站, 年平均气温 18.6 ℃, 年降水量 1980 mm, 雨季主要集中在 4—8 月, 属于亚热带季风气候。采样区海拔在 210~260 m 之间, 坡度在 5°~15° 之间。采样区土壤由东岗岭组厚层石灰岩和白云岩发育而来的石灰土, 黑色石灰土深度约为 15 cm, 发育于石旮旯和石缝中, 零星分布, 呈深黑色, 质地较疏松; 棕色石灰土平均深度约为 30 cm, 土层连续, 剖面分层不明显, 呈棕色至暗棕色, 质地较为粘重; 红色石灰土平均深度约为 150 cm, 呈棕红色至暗红色, 质地粘重, 分层不明显。采样区植被类型为灌丛, 灌木有黄荆、欓木、五倍子等, 草类有芭茅、芦苇草等。

采集黑色、棕色和红色石灰土土壤样品。每种石灰土选择 3 个代表性样地为重复, 共得到 9 个土壤样品。每个样地间距超过 20 m, 在每个样地间隔 50 cm 随机采用直径 5 cm 的土钻采集 0~15 cm 的表层土壤 5 次, 剔除石块和植物根系, 将新鲜土壤混合均匀组成一个样品, 过 2 mm 筛, 将其保存于 4 ℃ 冰箱, 10 d 内进行培养实验。每个样品取出 200 g 左右, 风干过筛后测定土壤理化性质。

### 1.2 <sup>15</sup>N 标记培养试验

本试验采用<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>15</sup>NO<sub>3</sub>(<sup>15</sup>N 丰度均为 10%) 双标记方法, 实验室条件下称取相当于 30 g 干土重的新鲜土样于 250 mL 三角瓶中, 放置于恒温培养箱中 25 ℃ 预培养 24 h。预培养结束后, 将 1 mL <sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 或 NH<sub>4</sub><sup>15</sup>NO<sub>3</sub> 溶液均匀加入到三角瓶内的土壤中, 加入的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量分别达到 50 mg N·kg<sup>-1</sup>。随后添加蒸馏水调节土壤含水量至 50% 田间持水量, 封口膜封住三角瓶口, 并用注射器针头插

4~5 个小孔, 便于瓶内外气体交换, 放置于恒温培养箱 25 ℃ 培养。分别在添加标记液后 0.5、24、48 和 72 h 各取 3 瓶, 加入 150 mL 2 mol·L<sup>-1</sup> 的 KCl 溶液浸提, 测定浸提液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和<sup>15</sup>N 丰度。

### 1.3 测定方法

土壤钙的不同形态含量采用改进的 BCR 法<sup>[19]</sup>, 提取液用 ICP-AES 仪器测定。土壤中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的<sup>15</sup>N 丰度采用 MgO 和定氮合金蒸馏法<sup>[20]</sup>, 将蒸馏出来的 NH<sub>3</sub> 收集在装有硼酸溶液的锥形瓶中, 然后用 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液进行滴定, 将收集的 NH<sub>3</sub> 转化为 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。将含有 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的溶液放置于 80 ℃ 的烘箱进行烘干, 然后采用同位素质谱仪 (Sercon 20~22) 分析<sup>15</sup>N 丰度。

### 1.4 土壤氮素转化模型

土壤中的氮矿化速率通过 Müller 等<sup>[21]</sup>发展的土壤 MCMC 氮素转化模型计算。通过连续调整该模型和实测的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量与<sup>15</sup>N 丰度拟合值最小化以避免局域最小值出现, 确保模型运算过程中找到真正的全局拟合最小值, 得到土壤难分解有机氮矿化速率( $M_{\text{Nrec}}$ )和易分解有机氮矿化速率( $M_{\text{Nlab}}$ ), 总有机氮矿化速率( $M_{\text{Norg}}$ )为  $M_{\text{Nrec}}$  和  $M_{\text{Nlab}}$  之和。计算得到的氮转化速率均以 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 为单位表示。

### 1.5 统计分析

采用 SPSS20.0 软件 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 对土壤不同形态钙含量和氮矿化速率的差异进行显著分析 (One-way ANOVA, Tukey 检验,  $P<0.05$ ), 使用 Pearson 相关性检验分析土壤不同形态钙含量与有机氮矿化速率之间的相关关系。

## 2 结果与分析

### 2.1 石灰土不同形态钙含量

研究区黑色、棕色和红色石灰土不同形态钙含量如表 1, 黑色和棕色石灰土各形态钙含量大小顺序均为交换态(ECa)>酸溶态(ASCa)>残渣态(RCa)>水溶态(WSCa)>有机结合态(OCCA), 红色石灰土各形态钙含量大小顺序为 ECa>RCa> ASCa> WSCa> OCCa; 随石灰土演化, 土壤全钙、ECa、ASCa 和 WSCa 含量均呈显著递减趋势, OCCa 含量无显著差异, RCa 含量有增加趋势。图 1 可看出, 石

表 1 岩溶区石灰土不同演化阶段钙不同形态含量

Table 1 Contents of Ca species in soil at different stages of calcareous soil evolvement in karst areas

	黑色石灰土	棕色石灰土	红色石灰土
水溶态钙( $\times 10^{-3}$ )	0.24±0.04a	0.14±0.04b	0.05±0.03c
交换态钙( $\times 10^{-3}$ )	20.4±3.72a	4.87±0.63b	1.34±0.09c
酸溶态钙( $\times 10^{-3}$ )	3.95±0.87a	1.25±0.65b	0.37±0.20b
有机结合态钙( $\times 10^{-3}$ )	0.14±0.07a	0.09±0.03a	0.04±0.01a
残渣态钙( $\times 10^{-3}$ )	0.88±0.12b	1.21±0.24a	0.99±0.01ab
全钙( $\times 10^{-3}$ )	25.7±4.50a	7.56±0.72b	2.79±0.24b

注: 同行中不同字母表示同一指标差异达显著水平( $p<0.05$ ), 数值表示平均值±标准偏差。

Note: Different letters in the same line indicate a significant level of difference in the same index ( $p<0.05$ ), and the value represents the mean ± standard deviation.

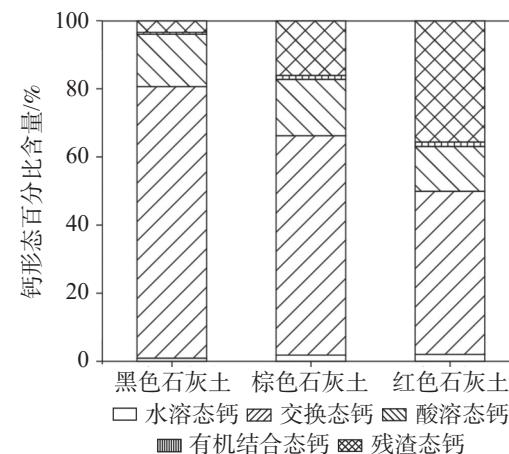


图 1 石灰土不同演化阶段钙形态百分比含量

Fig. 1 Percentage of contents of Ca species in soil at different stages of calcareous soil evolvement

灰土不同形态钙中均以 ECa 含量最多, 分别占黑色、棕色和红色石灰土全钙含量的 80%、64% 和 48%, 除 RCa 外, 三种石灰土不同形态钙含量占全钙百分比的大小顺序均为 ECa>ASCa>WSCa>OCCA。

### 2.2 石灰土氮矿化速率

研究区黑色、棕色和红色石灰土有机氮矿化速率显著不同 (图 2)。 $M_{\text{Norg}}$  和  $M_{\text{Nrec}}$  从黑色石灰土的 8.46 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 和 8.17 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 分别降至棕色石灰土的 2.96 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 和 0.84 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 以及红色石灰土的 2.50 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 和 0.47 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup>;  $M_{\text{Nlab}}$  从黑色石灰土的 0.29 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 升高到棕色石灰土的 2.12 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup> 和红色石灰土的 2.02 mg N·(kg·d)<sup>-1</sup>。

相关分析表明 (表 2), 除  $M_{\text{Norg}}$ 、 $M_{\text{Nlab}}$  和  $M_{\text{Nrec}}$  分

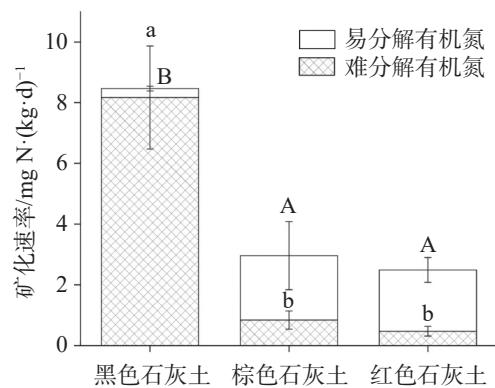


图2 石灰土不同演化阶段有机氮矿化速率

(图中小写字母表示不同石灰土难分解有机氮矿化间的差异达显著水平( $P<0.05$ ), 不同大写字母表示不同石灰土易分解有机氮矿化间的差异达显著水平( $P<0.05$ ))

Fig. 2 Nitrogen mineralization rates in soil at different stages of calcareous soil evolvement

(In the figure, different lowercase letters indicate significant differences in  $M_{Nrec}$  in different calcareous soils ( $P<0.05$ ), and different uppercase letters indicate significant differences in  $M_{Nlab}$  in different calcareous soils ( $P<0.05$ )).

表2 石灰土不同钙形态含量与总有机氮矿化( $M_{Norg}$ )、难分解有机氮矿化( $M_{Nrec}$ )和易分解有机氮矿化( $M_{Nlab}$ )速率的相关性Table 2 Correlation coefficients between the mineralization rates of  $M_{Norg}$ ,  $M_{Nrec}$  and  $M_{Nlab}$ , and calcium species contents in calcareous soil

	$M_{Nrec}$	$M_{Nlab}$	$M_{Norg}$
水溶态钙	0.85**	-0.68*	0.83**
交换态钙	0.94**	-0.78**	0.92*
酸溶态钙	0.93**	-0.85**	0.88**
有机结合态钙	0.50	-0.45	0.48
残渣态钙	-0.49	0.30	-0.52
全钙	0.94**	-0.80**	0.91*

注: 样本数  $n=9$ , \* 表示相关性达到  $P<0.05$  显著水平, \*\* 表示相关性达到  $P<0.01$  显著水平。

Note: Sample size  $n=9$ ; \* represents a significant correlation ( $P<0.05$ ); \*\* represents a significant correlation ( $P<0.01$ ).

别与 OCCa 和 RCa 的相关性不显著外,  $M_{Norg}$  和  $M_{Nrec}$  分别与石灰土全钙、ECa、ASCa 和 WSCa 含量呈显著正相关,  $M_{Nlab}$  分别与之呈显著负相关。

### 3 讨论

本研究中除红色石灰土全钙含量与同一气候区红壤相近<sup>[5-6,9,22]</sup>外, 黑色和棕色石灰土全钙含量显著高于红壤, 说明石灰土具有高钙特征, 这是石灰土母

岩为富钙的碳酸盐造成的。石灰土演化过程中具有淋溶脱钙特征<sup>[13]</sup>, 因此黑色、棕色和红色石灰土的全钙含量呈显著递减趋势。土壤 ECa 是与土壤表面负电荷以库仑力作用结合的钙, 对土壤溶液而言, ECa 可自由迁移, 是与土壤腐殖质胶体带负电荷的部分相结合的钙形态<sup>[19]</sup>, 而 ASCa(主要包括与碳酸盐、硫酸盐及铁和锰氧化物结合的钙)在酸性条件下易释放成为活性钙成分<sup>[19,23]</sup>, 因此, 同土壤中 WSCa 一样, ECa 和 ASCa 易于迁移转化, 能被植物吸收, 为土壤中的有效态钙。本研究中 ECa 是石灰土钙的主要赋存形态(图 1), 与前人研究结果一致<sup>[24,17-18]</sup>, 说明石灰土中钙活度很高, 处于活跃的迁移和生物利用状态<sup>[25]</sup>。ECa 和 ASCa 作为石灰土钙的主要有效态钙在黑色、棕色和红色石灰土中的含量依次显著降低(表 1), 这是石灰土演化过程中全钙含量显著降低的主要原因。然而, 研究区属于亚热带季风气候, 降雨丰富, 植被茂盛, 石灰土演化到最后阶段的红色石灰土仍保持高的有效态钙和全钙含量, 可能的原因是强烈的表层岩溶作用不断为石灰土提供有效态钙<sup>[26]</sup>, 并且石灰土中高含量的游离碳酸钙可能通过化学平衡维持高的有效态含量<sup>[27]</sup>, 此外, 岩溶区返还土壤的具有高含量钙的枯枝落叶<sup>[13]</sup> 分解后在石灰土中也可形成活性较高的有效态钙<sup>[27]</sup>。

已有研究表明, 岩溶区石灰土全钙含量与  $M_{Nrec}$  呈显著正相关, 而与  $M_{Nlab}$  呈显著负相关<sup>[7]</sup>, 石灰土全钙含量是影响氮矿化过程的重要因素<sup>[7,11-12]</sup>。本研究中, 石灰土全钙含量与  $M_{Nrec}$  呈显著正相关, 而与  $M_{Nlab}$  呈显著负相关, 进一步证实了岩溶区石灰土全钙含量在氮矿化过程中的重要作用。由图 2 可知, 黑色石灰土  $M_{Norg}$  由  $M_{Nrec}$  主导, 其比例高达 97%, 而棕色和红色石灰土  $M_{Norg}$  则由  $M_{Nlab}$  主导, 其比例分别高达 72% 和 81%, 黑色石灰土与棕色和红色石灰土的有机氮矿化特点并不一致, 这种差异可能是受土壤钙含量影响。黑色石灰土全钙含量分别是棕色和红色石灰土的 3.4 和 9.2 倍(表 1), 含量较高的钙能够与有机物形成稳定的胡敏酸钙<sup>[13-14]</sup>, 导致活性组分含量及有效性降低而难利用有机物含量增加<sup>[28,11]</sup>, 从而具有较高的  $M_{Nrec}$  底物。因此, 黑色石灰土  $M_{Nrec}$  比例要显著高于棕色和红色石灰土, 从而导致黑色石灰土  $M_{Norg}$  主要受  $M_{Nrec}$  控制。石灰土演化过程中钙受到强烈淋溶作用, 其含量显著降低, 降低了土壤

中难利用有机氮含量, 从而导致  $M_{Nrec}$  下降。相反, 棕色和红色石灰土钙含量相对较低(表 1), 导致土壤  $M_{Nrec}$  在  $M_{Norg}$  中的贡献较小。石灰土钙的 5 种形态中, 除有机结合态(OCCA)和残渣态(RCa)与土壤  $M_{Norg}$ 、 $M_{Nlab}$  和  $M_{Nrec}$  的相关性不显著外, ECa、ASCa 和 WSCa 与土壤  $M_{Norg}$ 、 $M_{Nlab}$  和  $M_{Nrec}$  呈显著相关关系, 表明 ECa、ASCa 和 WSCa 与有机氮矿化过程有紧密的关系。ECa 和 ASCa 含量远远高于 WSCa 含量(表 1), 因此 ECa 和 ASCa 是影响石灰土有机氮矿化过程的主导钙形态, 是影响氮矿化过程速率的重要因子。石灰土  $M_{Norg}$  和  $M_{Nrec}$  分别与 ECa 和 ASCa 呈显著正相关关系,  $M_{Nlab}$  则与之呈显著负相关关系(表 2), 说明高含量的 ECa 和 ASCa 能促进土壤  $M_{Nrec}$  而抑制  $M_{Nlab}$ 。ECa 和 ASCa 因在石灰土演化过程中受到强烈淋溶作用, 促使  $M_{Nrec}$  从黑色石灰土的  $8.17 \text{ mg N} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$  降低至红色石灰土的  $0.47 \text{ mg N} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ , 显著降低了  $7.70 \text{ mg N} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ , 而  $M_{Nlab}$  从黑色石灰土的  $0.29 \text{ mg N} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$  升高到红色石灰土的  $2.02 \text{ mg N} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ , 仅升高了  $1.73 \text{ mg N} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ , 这造成石灰土演化过程中土壤  $M_{Norg}$  和无机氮供应能力的显著降低。

我国西南岩溶区的地形地貌和水热状况有利于土壤有机质的分解<sup>[13,24]</sup>, 石灰土高含量的 ECa 和 ASCa 随着石灰土演化受到强烈淋溶作用而降低土壤  $M_{Nrec}$  而提高  $M_{Nlab}$ , 这可能是影响岩溶区石灰土有机氮矿化过程的重要原因。随着自然植被的破坏和开荒使得土壤侵蚀加剧而导致我国西南大部分岩溶区土地退化<sup>[29]</sup>, 对该区生态环境造成了负面影响。我国政府已采取措施保护和恢复了该地区的植被<sup>[30]</sup>, 但岩溶生态系统植被恢复缓慢, 土壤无机氮供应是限制植被生长的一个关键因素<sup>[7-8]</sup>。无外源氮肥投入条件下, 岩溶区石灰土有机氮矿化是主导土壤无机氮供应的关键过程<sup>[5,9]</sup>, 随着石灰土演化, 我国西南岩溶区演化程度较高的石灰土(如棕色和红色石灰土)可能因为无机氮供应能力低而不利于土壤肥力的维持和植被的自然恢复。因此, 应针对岩溶区不同石灰土类型制定相应的生态恢复措施。岩溶区在生态恢复过程中, 对于主要分布棕色或红色石灰土等石灰土演化程度较高的区域, 可通过提升石灰土氮素养分含量来促进石灰土无机氮的有效供给, 构建有利于植被恢复的土壤环境, 这可能是岩溶生态系统

快速恢复的有效策略。

## 4 结 论

岩溶区石灰土不同形态钙中以交换态含量最多, 钙在石灰土中具有较高的活度, 除残渣态外, 黑色、棕色和红色石灰土各形态钙含量大小顺序均为交换态>酸溶态>水溶态>有机结合态。黑色、棕色和红色石灰土有机氮矿化速率存在显著差异, 黑色石灰土有机氮矿化由难分解有机氮矿化速率主导, 而棕色和红色石灰土主要由易分解有机氮矿化速率控制。石灰土演化显著降低土壤有机氮矿化速率, 主要通过土壤交换态钙和酸溶态钙淋溶作用而促使难分解有机氮矿化速率降低造成, 土壤无机氮的供应能力减弱。

## 参考文献

- [1] Booth M S, Stark J M, Rastetter E. Controls on nitrogen cycling in terrestrial ecosystems: A synthetic analysis of literature data[J]. *Ecological Monographs*, 2005, 75(2): 139-157.
- [2] Yuan Daoxian. Karst of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991.
- [3] 胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净. 石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3411-3421.
- HU Ning, MA Zhimin, LAN Jiacheng, WU Yuchun, CHEN Gaoqi, FU Wali, WEN Zhilin, WANG Wenjing. Nitrogen fraction distributions and impacts on soil nitrogen mineralization in different vegetation restorations of karst rocky desertification[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(9): 3411-3421.
- [4] 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军. 西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2845-2852.
- YANG Yi, OUYANG Yundong, CHEN Hao, XIAO Kongcao, LI Dejun. Effects of vegetation restoration on soil nitrogen pathways in a karst region of Southwest China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2845-2852.
- [5] Zhu Tongbin, Zeng Siman, Qin Hanlian, Zhou Kexin, Yang Hui, Lan Funing, Huang Fen, Cao Jianhua, Christoph Müller. Low nitrate retention capacity in calcareous soil under woodland in the karst region of Southwestern China[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 97: 99-101.
- Li Dejun, Yang Yi, Chen Hao, Xiao Kongcao, Song Tongqing, Wang Kelin. Soil gross nitrogen transformations in typical karst and nonkarst forests, Southwest China[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122(11): 2831-2840.
- [7] 曾四满, 刘满强, 陈小云, 朱同彬, 曹建华, Christoph Müller. 岩

- 溶区和碎屑岩区林地和农田土壤氮矿化过程对比研究[J]. 中国岩溶, 2016, 35(3): 269-273.
- ZENG Siman, LIU Manqiang, CHEN Xiaoyun, ZHU Tongbin, CAO Jianhua, Christoph Müller. Comparative study on nitrogen mineralization of soil in woodland and cropland in karst and clastic regions[J]. *Carsologica Sinica*, 2016, 35(3): 269-273.
- [8] 赖倩倩, 杨霖, 秦兴华, 田伟, 伍延正, 汤水荣, 解钰, Christoph Müller, 孟磊. 蔗渣生物质炭对喀斯特农田石灰性土壤氮转化过程的短期影响[J]. 中国岩溶, 2019, 38(3): 450-457.
- LAI Qianqian, YANG Lin, QIN Xinghua, TIAN Wei, WU Yanzheng, TANG Shuirong, XIE Yu, Christoph Müller, MENG Lei. Study on short-term effects of sugarcane biochar on nitrogen transformation in calcareous soils in karst farmland[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(3): 450-457.
- [9] Song Min, He Tieguan, Chen Hao, Wang Kelin, Li Dejun. Dynamics of soil gross nitrogen transformations during post-agricultural succession in a subtropical karst region[J]. *Geoderma*, 2019, 341: 1-9.
- [10] Li Dejun, Liu Jing, Chen Hao, Zheng Liang, Wang Kelin. Soil gross nitrogen transformations in responses to land use conversion in a subtropical karst region[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 1-7.
- [11] 杨会, 朱同彬, 吴夏, 郝玉培, 吴华英. 岩溶区种植砂糖桔对石灰土有机氮矿化过程的影响[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(11): 2665-2673.
- YANG Hui, ZHU Tongbin, WU Xia, HAO Yupei, WU Huaying. Effects of sugar orange plantation on organic nitrogen mineralization in different calcareous soils in karst region[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2020, 51(11): 2665-2673.
- [12] 文冬妮, 杨程, 杨霖, 秦兴华, 孟磊, 何秋香, 朱同彬, Christoph Müller. 岩溶区农业种植对土壤有机氮矿化的影响[J]. 中国岩溶, 2020, 39(2): 189-195.
- WEN Dongni, YANG Cheng, YANG Lin, QIN Xinghua, MENG Lei, HE Qiuixiang, ZHU Tongbin, Christoph Müller. Effects of agricultural cultivation on soil organic nitrogen mineralization in karst regions[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(2): 189-195.
- [13] 曹建华, 袁道先, 潘根兴. 岩溶生态系统中的土壤[J]. *地球科学进展*, 2003, 18(1): 37-44.
- CAO Jianhua, YUAN Daoxian, PAN Genxing. Some soil features in karst ecosystem[J]. *Advances in Earth Science*, 2003, 18(1): 37-44.
- [14] 曹建华, 袁道先, 章程, 蒋忠诚. 受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 1-8.
- CAO Jianhua, YUAN Daoxian, ZHANG Cheng, JIANG Zhongcheng. Karst ecosystem constrained by geological conditions in Southwest China[J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(1): 1-8.
- [15] 张美良, 邓自强. 我国南方喀斯特地区的土壤及其形成[J]. 贵州工学院学报, 1994, 23(1): 67-75.
- ZHANG Meiliang, DENG Ziqiang. The soil and soil-forming processes in karst area of South China[J]. *Journal of Guizhou Institute of Technology*, 1994, 23(1): 67-75.
- [16] 胡乐宁, 苏以荣, 何寻阳, 李扬, 黎蕾, 王媛华, 吴金水. 西南喀斯特石灰土中钙的形态与含量及其对土壤有机碳的影响[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(10): 1946-1953.
- HU Lening, SU Yirong, HE Xunyang, LI Yang, LI Lei, WANG Yuanghua, WU Jinshui. The speciation and content of calcium in karst soils, and its effects on soil organic carbon in karst region of Southwest China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(10): 1946-1953.
- [17] 陈家瑞, 曹建华, 梁毅, 杨慧. 石灰土发育过程中土壤腐殖质组成及其与土壤钙赋存形态关系[J]. 中国岩溶, 2012, 31(1): 7-11.
- CHEN Jiarui, CAO Jianhua, LIANG Yi, YANG Hui. Relationship of the humus components and the calcium form with the development of limestone soil[J]. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(1): 7-11.
- [18] 梁建宏, 曹建华, 杨慧, 黄芬. 钙、铁、铝形态对岩溶石灰土磷有效性的影响[J]. 中国岩溶, 2016, 35(2): 211-217.
- LIANG Jianhong, CAO Jianhua, YANG Hui, HUANG Fen. Effects of calcium, iron and aluminum fractions on the phosphorus bioavailability in limestone soil of karst region[J]. *Carsologica Sinica*, 2016, 35(2): 211-217.
- [19] 余海, 王世杰. 土壤中钙形态的连续浸提方法[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 436-440.
- YU Hai, WANG Shijie. A new sequential extraction of calcium species in soil samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(6): 436-440.
- [20] Bremner J M, Keeney D R. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 3. Exchangeable ammonium, nitrate, and nitrite by extraction-distillation methods[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1966, 30(5): 577-582.
- [21] Müller C, Rütting T, Kattge J, Laughlin R J, Stevens R J. Estimation of parameters in complex <sup>15</sup>N tracing models by Monte Carlo sampling[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(3): 715-726.
- [22] Xie Yu, Yang Lin, Zhu Tongbin, Yang Hui, Zhang Jianbing, Yang Jinling, Cao Jianhua, Bai Bing, Jiang Zhongcheng, Liang Yueming, Lan Funing, Meng Lei, Christoph Müller. Rapid recovery of nitrogen retention capacity in a subtropical acidic soil following afforestation[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2018, 120: 171-180.
- [23] 宋照亮, 刘从强, 彭渤, 杨成. 逐级提取(SEE)技术及其在沉积物和土壤元素形态研究中的应用[J]. 地球与环境, 2004, 32(2): 70-77.
- SONG Zhaoliang, LIU Congqiang, PENG Bo, YANG Cheng. Sequential extraction (SEE) technology and its applications to sediment and soil element speciation studies[J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(2): 70-77.
- [24] 杨慧, 陈家瑞, 梁建宏, 曹建华. 桂林丫吉岩溶区土壤有机碳和pH值与钙形态分布的关系初探[J]. 地质论评, 2017, 63(4):

- 1117-1126.
- YANG Hui, CHEN Jiarui, LIANG Jianhong, CAO Jianhua. Preliminary study on the relationship between soil organic carbon and pH value and calcium species in Yaji karst region, Guilin[J]. Geological Review, 2017, 63(4): 1117-1126.
- [25] Dahlqvist R, Benedetti M F, Andersson K, Turner D, Larsson T, Stolpe B, Ingri J. Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(20): 4059-4075.
- [26] 蒋忠诚. 中国南方表层岩溶系统的碳循环及其生态效应[J]. *第四纪研究*, 2000, 20(4): 316-324.
- JIANG Zhongcheng. Carbon cycle and ecological effects in epikarst systems in Southern China[J]. *Quaternary Sciences*, 2000, 20(4): 316-324.
- [27] 李小方. 岩溶环境中土壤—植物系统钙元素形态分析及其生  
态意义[D]. 桂林: 广西师范大学, 2006.
- LI Xiaofang. Speciation of calcium in soil and plants leaves in karst ecosystem and its ecological significance[D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2006.
- [28] Yannikos N, Leinweber P, Helgason B L, Walley C, Van Rees F L, Ken C J. Impact of populus trees on the composition of organic matter and the soil microbial community in Orthic Gray Luvisols in Saskatchewan (Canada)[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2014, 70(2): 5-11.
- [29] Jiang Zhongcheng, Lian Yanqing, Qin Xiaoqun. Rocky desertification in Southwest China: Impacts, causes, and restoration[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 132(1): 1-12.
- [30] Tong Xiaowei, Martin Brandt, Yue Yuemin, et al. Forest management in Southern China generates short term extensive carbon sequestration[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 129.

## Influence mechanism of calcium on soil organic nitrogen mineralization during calcareous soil evolvement in karst areas

XIE Yincai<sup>1,2</sup>, YANG Hui<sup>1,2</sup>, LI Jun<sup>3</sup>, MIAO Xiongyi<sup>1,2</sup>, YANG Lin<sup>1,2</sup>, WU Shucheng<sup>4</sup>

(1. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR/International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. Pingguo Guangxi, Karst Ecosystem, National Observation and Research Station, Pingguo, Guangxi 531406, China; 3. Hebei Key Laboratory of Water Quality Engineering and Comprehensive Utilization of Water Resources, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou, Hebei 075132, China; 4. Guilin Hydrology Center, Guilin, Guangxi 541002, China)

**Abstract** Nitrogen (N) is an essential nutrient element for the normal growth and development of plants, and the major factor affecting the primary productivity of most terrestrial ecosystems. Studying the process of soil organic N mineralization on the basis of regional characteristics is of great significance for formulating reasonable fertilization measures, and optimizing soil environment and global N cycling. Karst is a unique ecological system restricted by N. In order to discuss the influence mechanism of calcium (Ca) in soil organic N mineralization during calcareous soil evolvement in karst areas, the typical black calcareous soil (BLCS), brown calcareous soil (BRCS) and red calcareous soil (RCS) at different soil evolvement stages in the karst areas in Guilin were selected as research objects. The BCR three-step sequential extraction procedure was used to determine Ca contents of different species, and the <sup>15</sup>N tracing technology combined with the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) algorithm-based numerical optimization model were adopted to investigate the mineralization of labile organic N ( $M_{Nlab}$ ), recalcitrant organic N ( $M_{Nrec}$ ) and organic N ( $M_{Norg}$ ) to  $\text{NH}_4^+$  in calcareous soil.

The results showed as follows: (1) The orders of the contents of Ca species of BLCS and BRCS were both listed as exchangeable Ca (ECa) > acid soluble Ca (ASCa) > residual Ca (RCa) > water soluble Ca (WSCa) > organic compound Ca (OCCa); the order of the contents of Ca species of RCS was: ECa > RCa > ASCa > WSCa > OCCa. The contents of ECa were the highest among the different species of Ca in BLCS, BRCS and RCS in karst areas, respectively accounting for 80%, 64% and 48% of the total Ca contents of these three calcareous soils, showing that Ca in calcareous soil presents high activity. (2)  $M_{Norg}$  and  $M_{Nrec}$  of these three calcareous soils were listed as the following order: BLCS > BRCS > RCS; the order of  $M_{Nlab}$ : BLCS < BRCS < RCS.  $M_{Norg}$  was dominated by  $M_{Nrec}$  in BLCS, while  $M_{Norg}$  was mainly controlled by  $M_{Nlab}$  in both BRCS and RCS, showing that calcareous soil evolvement affected the mineralization process of soil organic N, and the soil inorganic N supply capacity decreased significantly during calcareous soil evolvement in karst areas. (3) Except the insignificant correlation between soil  $M_{Norg}$ ,  $M_{Nlab}$  and  $M_{Nrec}$ , and OCCa and RCa,  $M_{Norg}$  and  $M_{Nrec}$  presented significantly positive correlation with the contents of ECa, ASCa and

WSCa, respectively, while  $M_{Nlab}$  presented significantly negative correlation with these variables, which indicates that high contents of available Ca can promote  $M_{Nrec}$  but inhibit  $M_{Nlab}$ . As the main species of Ca in calcareous soil, ECa and ASCa were strongly leached during calcareous soil evolvement in karst areas, resulting in the significant decrease of soil  $M_{Nrec}$ , which was an important reason for the significant decrease of soil inorganic N supply capacity during calcareous soil evolvement. The study results will help us to clearly understand the characteristics of the distribution and migration of Ca, N mineralization and effect of Ca on N mineralization during calcareous soil evolvement in karst areas, and may provide the basic data for deep understanding of the influence mechanism of N mineralization process in calcareous soil. With the evolvement of calcareous soil, calcareous soil with high degree of evolvement in karst areas, such as BRCS and RCS, may be unfavorable for maintaining soil fertility and natural vegetation restoration due to low inorganic N supply capacity. Therefore, in the process of ecological restoration, for the karst areas with high degree of calcareous soil evolvement such as BRCS and RCS, improving the N content of calcareous soil can promote the effective supply of inorganic N in calcareous soil to create a soil environment conducive to vegetation restoration. This may be an effective strategy for rapid restoration of karst ecosystems.

**Key words** mineralization rate, soil calcium species,  $^{15}\text{N}$  tracing technology, calcareous soil, karst area

(编辑 张玲)

(上接第 1056 页)

calcareous soil. In the SDR transform case, the model had the highest accuracy and better model robustness without overfitting, with a coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.84 and root mean square error (RMSE) of 0.55 in the modeling set and  $R^2$  of 0.82 and RMSE of only 0.64 in the validation set. Compared with the PLSR algorithm, the GRNN model had greater prediction ability. However, the robustness of GRNN model was worse and the overfitting phenomenon was obvious. In the same SDR transformation case, the modeling set  $R^2$  of the GRNN model could reach 0.92, but the validation set  $R^2$  was only 0.59, so the overall performance was inferior to that of the PLSR model. (4) The PLSR\_GRNN model can integrate the advantages of PLSR and GRNN model, maintaining the high predictability of GRNN model and avoiding the overfitting phenomenon. Among them, the best inversion model was established by SDR, with  $R^2$  of 0.92 and 0.90 for the modeling set and validation set, and RMSE of 0.43 and 0.51, respectively, which were suitable for hyperspectral inversion of TN content in calcareous soil in karst areas. In addition, the FDR,  $(\lg(1/R))'$  and CR transformations also had excellent performance, with  $R^2$  above 0.80 for the modeling set and  $R^2$  above 0.75 for the validation set.

Although the prediction accuracy of the GRNN model cannot be improved by combining the PLSR model with the GRNN model, the overfitting phenomenon can be effectively controlled. This modeling approach, which combines linear and nonlinear models, is more widely applicable than the PLSR model or GRNN model alone, and is more adaptable to more heterogeneous soil types, and will be more widely used. Rapid and high-precision prediction of TN content in calcareous soil in karst areas can be performed based on hyperspectral models. The results can provide a basis for regional soil remediation and utilization.

**Key words** soil total nitrogen, calcareous soil, hyper-spectrum, partial least squares regression, generalized regression neural network

(编辑 张玲)