

黄棕壤铁铝氧化物与土壤稳定性有机碳和氮的关系

衡利沙¹, 王代长^{1,2*}, 蒋新², 饶伟¹, 张文豪¹, 郭春燕¹, 李腾¹

(1. 河南农业大学资源与环境学院, 河南省高校农业资源与环境工程技术研究中心, 郑州 450002; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008)

摘要:用6% NaOCl氧化不同粒级的黄棕壤,得到稳定性有机碳和氮的样品.用选择性溶提技术提取铁铝氧化物的含量,与稳定性有机碳和氮的关系表明:在2~250 μm 粒级上,游离铁、无定形铁和络合态铁含量的变化范围分别为6~60.8 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.13~4.8 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.03~0.47 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在<2 μm 粒级上分别为43.1~170 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、5.9~14.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.28~0.78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.在>2 μm 粒级上,无定形铝和络合态铝含量变化范围分别为0.08~1.34 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.11~0.47 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在<2 μm 粒级上分别为2.96~6.20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.38~0.78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.水稻土黄棕壤的选择性溶提铁的含量一般高于旱地黄棕壤,而选择性溶提铝的含量低于旱地黄棕壤.在2~250 μm 粒级上,土壤稳定性有机碳和有机氮含量变幅分别为0.93~6.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.05~0.36 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在<2 μm 粒级上分别为6.05~19.3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.61~2.1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,水稻土的稳定性有机碳和氮的含量高于旱地黄棕壤.在2~250 μm 粒级上,稳定性有机碳与有机氮比值($C_{\text{st}}/N_{\text{st}}$)的变幅为9.50~22.0,在<2 μm 粒级上分别为7.43~11.54.在2~250 μm 粒级上,土壤有机碳(氮)的稳定性指数 SI_C 和 SI_N 的变化分别为14.3~50.0和11.9~55.6,在<2 μm 粒级上分别为53.72~88.80和40.64~70.0;旱地黄棕壤的 SI_C 和 SI_N 一般低于水稻土的,水稻土黄棕壤有利于有机碳和氮的保存.各种形态的铁铝氧化物含量与稳定性有机碳(氮)含量呈极显著正相关,且氧化物铁铝含量和稳定性有机碳(氮)含量在黏粒部分最高,即细粒级能保护土壤有机碳(氮).

关键词:黄棕壤; 铁铝氧化物; 稳定性有机碳; 稳定性有机氮; $C_{\text{st}}/N_{\text{st}}$; 稳定性指数(SI)

中图分类号:X144 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)11-2748-08

Relationship Between Fe, Al Oxides and Stable Organic Carbon, Nitrogen in the Yellow-Brown Soils

HENG Li-sha¹, WANG Dai-zhang^{1,2}, JIANG Xin², RAO Wei¹, ZHANG Wen-hao¹, GUO Chun-yan¹, LI Teng¹

(1. Engineering Research Center of Agricultural Resources and Environment, Colleges and Universities of Henan Province, College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjiang 210008, China)

Abstract: The stable organic carbon and nitrogen of the different particles were gained by oxidation of 6% NaOCl in the yellow-brown soils. The relationships between the contents of selective extractable Fe/Al and the stable organic carbon/nitrogen were investigated. It shown that amounts of dithionite-citrate-(Fe_d) and oxalate-(Fe_o) and pyrophosphate extractable (Fe_p) were 6-60.8 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.13-4.8 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.03-0.47 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in 2-250 μm particles, respectively; 43.1-170 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 5.9-14.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.28-0.78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in < 2 μm particles, respectively. The contents of oxalate-(Al_o) and pyrophosphate extractable (Al_p) were 0.08-1.34 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.11-0.47 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in 2-250 μm particles, respectively; 2.96-6.20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.38-0.78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in < 2 μm particles, respectively. And amounts of selective extractable Fe are generally higher in paddy yellow-brown soils than in arid yellow-brown soils, and that of selective extractable Al are lower in the former than in the latter. Amounts of the stable organic carbon and nitrogen, higher in paddy yellow-brown soils than in arid yellow-brown soils, were 0.93-6.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.05-0.36 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in 2-250 μm particles, respectively; 6.05-19.3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.61-2.1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in < 2 μm particles, respectively. The ratio of the stable organic carbon and nitrogen ($C_{\text{stable}}/N_{\text{stable}}$) were 9.50-22.0 in 2-250 μm particles and 7.43-11.54 in < 2 μm particles, respectively. The stabilization index (SI_C and SI_N) of the organic carbon and nitrogen were 14.3-50.0 and 11.9-55.6 in 2-250 μm particles, respectively; 53.72-88.80 and 40.64-70.0 in < 2 μm particles, respectively. According to SI, it is lower in arid yellow-brown soils than in paddy yellow-brown soils. The organic carbon and nitrogen are advantageously conserved in paddy yellow-brown soil. An extremely significant positive correlation of the stable organic carbon and nitrogen with selective extractable Fe/Al is observed. The most amounts between the stable organic carbon and nitrogen and selective extractable Fe/Al appear in clay particles, namely the clay particles could protect the soil organic carbon and nitrogen.

Key words: yellow-brown soil; Fe, Al oxides; stable organic carbon; stable organic nitrogen; $C_{\text{stable}}/N_{\text{stable}}$; stabilization index (SI)

收稿日期:2009-12-31;修订日期:2010-03-17

基金项目:河南省自然科学基金项目(2009B210014);土壤与农业可持续发展国家重点实验室的开放基金项目(0751010004);国家杰出青年科学基金项目(40325001)

作者简介:衡利沙(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境与污染化学,E-mail: lishaheng@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dzwang@henau.edu.cn

土是重要的碳和氮“源和汇”,在陆地生态系统这些元素的循环中起主要作用^[1-4]. 在全球范围内,土上层 1 m 深处含有 1 500 Pg (1 Pg = 10¹⁵ g) 有机碳和 300 Pg 总氮,土壤碳和氮相对小的数量变化可能带来全球碳和氮循环大气浓度巨大的影响^[5]. 影响土壤有机碳和氮固定和稳定性的因素,包括在团聚体内闭塞有机碳的物理稳定性、与矿物表面相互作用的化学稳定性、以及难分解有机碳(如木质素和多酚稳定化合物)的生物化学稳定性^[6-8]. 土壤有机碳可采用不同化学或物理方法分离出不同的组分,活性有机碳是指土壤有机碳易被氧化和易水解的部分,可用化学氧化法和酸水解法将这部分不稳定有机碳氧化或水解,常用的试剂有 NaOCl、H₂O₂、Na₂S₂O₈ 和 HCl 等^[9-12];非活性碳指理化性质稳定、极难分解的那部分有机碳,这部分有机碳不能被氧化和水解,也称为稳定性有机碳,或惰

性有机碳^[13,14].
酸性土是由有机质、层状铝硅酸盐矿物和氧化物组成. 在酸性土壤形成过程中,无定形的铁铝硅氧化物是土壤形成的产物^[15],在保存有机碳和有机氮方面有重要的作用^[5,6]. 本研究选择 2 种不同利用方式的黄棕壤为研究对象,探讨其弱晶质铁铝氧化物对土壤有机碳和氮的保护机制,以期为合理评价土壤碳循环提供基础资料.

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试土 采自河南信阳地区 2 种不同利用方式的水稻土黄棕壤(32°6'24 N, 114°9'37 E)和旱地黄棕壤(31°49'21 N, 115°01'45 E),其中每种土又分别采集了 3 个剖面(0~10 cm、10~20 cm 和 20~30 cm),其基本理化性质如表 1.

表 1 土壤的基本理化性质
Table 1 Selected properties in yellow-brown soils

土样	深度 /cm	pH	有机碳 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	粒级组成				
						粗砂粒 2 000~250 μm /g·kg ⁻¹	细砂粒 20~250 μm /g·kg ⁻¹	粉粒 2~20 μm /g·kg ⁻¹	粗黏粒 0.2~2 μm /g·kg ⁻¹	细黏粒 <0.2 μm /g·kg ⁻¹
旱地黄棕壤	0~10	5.95	5.2	6.64	9.1	213	613	45	108	21
	10~20	5.53	4.6	6.41	11.3	168	638	53	111	30
	20~30	5.85	3.0	7.96	8.2	121	663	52	142	22
水稻土黄棕壤	0~10	5.84	11.4	11.93	19.5	123	563	118	152	44
	10~20	6.24	12.0	13.02	19.7	95	563	140	171	31
	20~30	6.87	6.6	12.37	23.2	19	687	101	144	49

1.2 研究方法

1.2.1 土壤微团聚体的分级

土样品的分散按照文献^[16]方法,称一定过 2 mm 的土样,土水比为 1:5,制成土壤悬液,超声波分散,用湿筛法过 250 μm 筛子,再过 20 μm 筛子得 < 20 μm 粒级,未过 20 μm 筛的就属于 20~250 μm 粒级(砂粒部分); < 20 μm 的粒级按照沉降法,根据温度查表获得 10 cm 处 < 2 μm 颗粒沉降时间,在规定吸液前 30 s 将虹吸管轻轻插入烧杯,把胶体悬液虹吸至另一容器,重复虹吸至悬液液在规定沉降时间内不再显混浊为止^[17],沉淀部分属于 2~20 μm 部分(粉粒部分); < 2 μm 的粒级在 4 100 r/min 离心 16 min,收集悬液,反复离心过程,直至悬液呈清,得到 < 0.2 μm 粒级(细黏粒),剩余土样为 0.2~2 μm 粒级(粗黏粒). ÷ 级样品在 40℃ 烘干,过 100 目筛,放在冰箱冷冻贮存,备用.

1.2.2 稳定性有机碳和氮的制备

6% NaOCl 氧化法是按照文献^[18]的方法,4.00

g ÷ 级土样用 HCl 调节到 pH 8 的 200 mL 6% (质量分数) NaOCl 溶液,在 25℃ 下,经过 18 h 氧化后离心,倒出上清液,用蒸馏水洗涤后离心,氧化过程重复 3 次. 处理前后的土样用 Macro Elemental Analyzer (Vario MAX CN, Elementar) 测定 C 和 N.

1.2.3 不同形态铁铝氧化物的测定

称取一定量被 6% NaOCl 氧化后的土样品,游离态铁铝的提取采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法^[19],无定形铁铝的浸提用草酸铵法^[20],络合态铁铝的提取采用焦磷酸钠法^[21],重复 3 次,提取液中 Al 和 Fe 的测定采用 ICP-AES.

1.3 计算与统计分析

数据的统计应用 Excell 软件进行方差分析,用最小显著差数法(LSD)检验处理间的差异显著性. 作图和线性回归分析使用 Graphpad prism 4.0 软件.

÷ 级稳定性有机碳和氮的分布定义为:微团聚体各粒级稳定性有机碳和氮的含量,与各粒级微团聚体稳定性有机碳和氮的总和的比值,即:

$$\frac{C_{\text{稳}}}{C_{\text{稳总}}} = \frac{\div \text{级微团聚体稳定性有机碳的含量}}{\div \text{级微团聚体稳定性有机碳含量的总和}} \times 100\%$$
$$\frac{N_{\text{稳}}}{N_{\text{稳总}}} = \frac{\div \text{级微团聚体稳定性有机氮的含量}}{\div \text{级微团聚体稳定性有机氮含量的总和}} \times 100\%$$

黄棕壤稳定性有机碳(氮)指数(SI)定义为:各粒级稳定性有机碳(氮)含量与各粒级原土有机碳(氮)含量的比值,即:

$$SI_C = \frac{C_{\text{稳}}}{C} \times 100\%$$
$$SI_N = \frac{N_{\text{稳}}}{N} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 黄棕壤铁铝氧化物含量的变化

黄棕壤不同土层不同粒级铁铝氧化物含量的变化如表 2. 游离氧化铁(Fe_d)含量变化范围在 6 ~ 170

g·kg⁻¹. 经方差分析,旱地土在 4 个粒级上 Fe_d 的含量差异极显著,并集中在 0.2 ~ 2 μm 粒级上,其次为 < 0.2 μm 粒级;水稻土 Fe_d 的含量在 0.2 ~ 2 μm 和 < 0.2 μm 粒级上差异不显著,但与其他 2 个粒级上 Fe_d 的含量差异极显著,Fe_d 主要集中在 < 2 μm 粒级上. 无定形铁(Fe_o)含量变化范围在 0.13 ~ 14.0 g·kg⁻¹,经方差分析,旱地土 Fe_o 的含量在 0.2 ~ 2 μm 和 < 0.2 μm 粒级差异不显著,并集中在 < 2 μm 粒级上;水稻土 Fe_o 的含量在 4 个粒级上差异极显著,并集中在 < 0.2 μm 粒级为主,其次为 0.2 ~ 2 μm 粒级. 络合态铁(Fe_p)的范围为 0.03 ~ 0.78 g·kg⁻¹,经方差分析,旱地土 Fe_p 的含量在 2 ~ 20 μm、0.2 ~ 2 μm 和 < 0.2 μm 粒级上差异不显著,但与 20 ~ 250 μm 粒级上的差异极显著;水稻土 Fe_p 的含量在 2 ~ 20 μm 和 < 0.2 μm 粒级上的差异不显著,与其他 2 个粒级上的差异极显著. 络合态铁(Fe_p)主要集中在 < 2 μm 的粒级上. 随粒级的变细,各种形态氧化铁的含量一般逐渐增加,且随土层深度的增加其含量逐渐降低.

表 2 黄棕壤铁铝氧化物含量的变化

Table 2 Amounts of Fe, Al oxides in yellow-brown soils							
土	深度 /cm	粒级 /μm	Fe _d /g·kg ⁻¹	Fe _o /g·kg ⁻¹	Al _o /g·kg ⁻¹	Fe _p /g·kg ⁻¹	Al _p /g·kg ⁻¹
旱地黄棕壤	0 ~ 10	20 ~ 250	8.29	0.41	0.38	0.03	0.17
		2 ~ 20	31.81	4.81	1.20	0.23	0.31
		0.2 ~ 2	158.68	9.45	5.46	0.40	0.70
		< 0.2	78.18	11.99	7.58	0.36	0.78
	10 ~ 20	20 ~ 250	9.23	0.13	0.08	0.13	0.36
		2 ~ 20	27.93	4.21	1.34	0.22	0.47
		0.2 ~ 2	100.22	8.97	5.28	0.36	0.60
		< 0.2	78.85	10.09	8.98	0.28	0.60
	20 ~ 30	20 ~ 250	11.77	0.25	0.30	0.08	0.21
		2 ~ 20	34.34	1.92	0.87	0.27	0.36
		0.2 ~ 2	78.18	5.88	2.96	0.32	0.47
		< 0.2	95.88	6.83	4.95	0.35	0.49
	0 ~ 10	20 ~ 250	10.16	0.57	0.22	0.07	0.11
		2 ~ 20	12.30	4.56	0.27	0.24	0.35
		0.2 ~ 2	137.63	9.53	4.84	0.74	0.43
		< 0.2	170.70	11.75	4.85	0.78	0.54
水稻土黄棕壤	10 ~ 20	20 ~ 250	6.29	0.65	0.12	0.08	0.16
		2 ~ 20	60.81	6.55	0.26	0.47	0.31
		0.2 ~ 2	135.63	13.66	4.04	0.76	0.37
		< 0.2	168.83	13.98	5.19	0.62	0.38
	20 ~ 30	20 ~ 250	10.96	0.78	0.11	0.09	0.19
		2 ~ 20	16.39	3.21	0.42	0.20	0.28
		0.2 ~ 2	43.11	8.41	4.44	0.28	0.43
		< 0.2	66.16	10.64	6.20	0.34	0.52

无定形铝(Al_o)包括羟基铝和部分络合态铝,Al_o的含量变化范围为 0.08 ~ 6.20 g·kg⁻¹. 经方差

分析,2 种黄棕壤 Al_o 的含量在 20 ~ 250 μm 和 2 ~ 20 μm 粒级上差异不显著,0.2 ~ 2 μm 和 < 0.2

μm 粒级上的差异极显著,且均与 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 和 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 粒级上的差异极显著. Al_o 的含量主要集中在 $< 0.2 \mu\text{m}$ 粒级上,其次为 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 粒级上;在水稻土上 Al_o 的含量随土层深度的增加而增加. 络合态铝 (Al_p) 的范围为 $0.11 \sim 0.78 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 经方差分析, 2 种黄棕壤 Al_p 的含量在所有粒级上的差异均达到极显著水平,且旱地 Al_p 量大于水稻土的. 随粒级的变细,铝的含量一般逐渐增加.

2.2 黄棕壤稳定性有机碳和氮含量的变化

黄棕壤稳定性有机碳和氮含量的变化如表 3. 稳定性有机碳的含量变幅 $0.9 \sim 19.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 经方差分析,旱地土有机碳的含量在 $> 20 \mu\text{m}$ 的 2 个粒级差异不显著, $< 2 \mu\text{m}$ 的 2 个粒级差异不显著,但 $> 20 \mu\text{m}$ 和 $< 2 \mu\text{m}$ 粒级的差异极显著. 水稻土有机碳的含量 4 个粒级上的差异极显著. 稳定性有机氮的含量变幅 $0.05 \sim 2.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 经方差分析,旱地土有机氮的含量在 $> 20 \mu\text{m}$ 的 2 个粒级差异不显

著, $< 2 \mu\text{m}$ 的 2 个粒级差异极显著,且均与 $> 20 \mu\text{m}$ 的 2 个粒级差异极显著. 水稻土有机氮的含量 4 个粒级的差异极显著. 随粒径的递减,土壤稳定性有机碳和氮含量逐渐增加;随土层深度增加,土壤稳定性有机碳和氮含量逐渐递减. 旱地土稳定性有机碳和氮的含量比水稻土的要小,经 t 分布检验,两者有机碳的含量之间的在所对应的粒级差异极显著,有机氮的含量之间的差异显著.

微团聚体各粒级稳定性有机碳和氮含量的分布看, $\text{C}_\text{稳}/\text{C}_\text{稳总}$ 和 $\text{N}_\text{稳}/\text{N}_\text{稳总}$ 的比值主要集中在 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 的粒径上,其比值分别为 $44.3\% \sim 54.9\%$ 和 $45.8\% \sim 57.8\%$;其次为 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 微团聚体粒级上,尽管它的稳定性有机碳和氮的含量较低(分别小于 0.2% 和 0.01%),但其微团聚体粒级含量在 $55\% \sim 68\%$ 之间, $\text{C}_\text{稳}/\text{C}_\text{稳总}$ 和 $\text{N}_\text{稳}/\text{N}_\text{稳总}$ 比值分别为 $19.4 \sim 35.5$ 和 $15.4 \sim 28.4$. 随粒级的变小,稳定性有机碳和氮所占比例较高.

表 3 黄棕壤稳定性有机碳和氮含量的变化

Table 3 Amounts of stable organic carbon and nitrogen in yellow-brown soils

土壤	深度/cm	粒级/ μm	$\text{C}_\text{稳}/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{N}_\text{稳}/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{C}_\text{稳}/\text{C}_\text{稳总}$	$\text{N}_\text{稳}/\text{N}_\text{稳总}$	$\text{C}_\text{稳}/\text{N}_\text{稳}$	SI_C	SI_N
旱地黄棕壤	0 ~ 10	2 000 ~ 250	0.43	0.03	4.36	3.02	14.33		
		20 ~ 250	0.93	0.09	27.06	25.95	10.33	14.33	19.57
		2 ~ 20	1.88	0.15	3.99	3.16	12.53	36.02	28.30
		0.2 ~ 2	10.15	1.07	52.12	54.46	9.49	63.68	51.20
		<0.2	12.44	1.35	12.47	13.41	9.21	71.87	57.69
	10 ~ 20	2 000 ~ 250	0.46	0.04	3.85	3.11	15.33		
		20 ~ 250	1.11	0.05	35.08	19.55	22.20	15.35	11.90
		2 ~ 20	1.16	0.09	3.06	2.94	12.89	19.21	18.37
		0.2 ~ 2	8.07	0.85	44.32	57.76	9.49	59.34	45.95
		<0.2	9.36	0.92	13.69	16.64	10.17	69.23	48.68
	20 ~ 30	2 000 ~ 250	0.34	0.02	1.78	1.04	17.00		
		20 ~ 250	0.82	0.06	27.10	28.35	13.67	28.08	25.00
		2 ~ 20	3.79	0.34	7.49	6.05	11.15	47.55	41.46
		0.2 ~ 2	6.05	0.61	54.39	54.12	9.92	67.52	45.86
		<0.2	6.46	0.87	9.25	10.44	7.43	69.39	62.59
	0 ~ 10	2 000 ~ 250	0.57	0.05	1.62	1.36	14.25		
		20 ~ 250	1.50	0.10	19.38	15.44	15.00	41.10	40.00
		2 ~ 20	4.34	0.27	11.78	8.76	16.07	33.57	22.31
		0.2 ~ 2	13.85	1.20	48.35	50.05	11.54	64.06	45.63
		<0.2	18.76	2.03	18.87	24.40	9.24	82.83	62.85
水稻土黄棕壤	10 ~ 20	2 000 ~ 250	0.62	0.06	1.25	1.01	15.50		
		20 ~ 250	1.91	0.11	22.54	16.29	17.36	48.85	40.74
		2 ~ 20	6.00	0.36	17.57	13.23	16.67	39.92	23.84
		0.2 ~ 2	12.87	1.16	46.03	52.06	11.09	62.66	43.77
		<0.2	19.26	2.12	12.61	17.41	9.08	88.80	69.97
	20 ~ 30	2 000 ~ 250	0.38	0.03	0.26	0.20	12.67		
		20 ~ 250	0.95	0.10	23.65	24.55	9.50	50.00	55.56
		2 ~ 20	3.32	0.27	12.09	9.70	12.30	42.08	32.93
		0.2 ~ 2	8.89	0.89	46.38	45.81	9.99	53.72	40.64
		<0.2	9.95	1.13	17.62	19.74	8.81	72.95	56.50

稳定性有机碳与稳定性有机氮比值($C_{\text{稳}}/N_{\text{稳}}$)的变幅 7.4 ~ 22.0. 经方差分析,2 种土中 $C_{\text{稳}}/N_{\text{稳}}$ 比值在 $> 2 \mu\text{m}$ 粒级和 $< 2 \mu\text{m}$ 粒级上的差异极显著,随粒级的递减,土壤稳定性 $C_{\text{稳}}/N_{\text{稳}}$ 比值逐渐递减,说明稳定性有机氮在 $< 2 \mu\text{m}$ 粒级上的含量增加.

稳定性有机碳指数(SI_C) 在变幅为 14.0 ~ 88.8,经方差分析,旱地土的 SI_C 在 $< 2 \mu\text{m}$ 的 2 个粒级上差异显著,与其他 2 个粒级上差异极显著;水稻土 4 个粒级上的差异极显著. 稳定性有机氮指数(SI_N) 变幅为 11.9 ~ 69.9,经方差分析,旱地土的 SI_N 在 4 个粒级上的差异极显著;水稻土在 $< 0.2 \mu\text{m}$ 粒级上与其他粒级上的差异极显著,0.2 ~ $2 \mu\text{m}$ 和 20 ~ $250 \mu\text{m}$ 粒级上的差异不显著,但均与 2 ~ $20 \mu\text{m}$ 粒级的差异极显著. 另一方面, SI_N 比 SI_C 少约为 10% ~ 20%,说明有机氮被氧化的程度高于有机碳. 旱地黄棕壤的 SI_C 和 SI_N 一般低于水稻土的,说明水稻土黄棕壤更有利于有机碳和氮的保存.

2.3 铁铝氧化物与稳定性有机碳的关系

土中氧化铁与有机碳的关系如图 1(a) ~ 1(c). 旱地土和水稻土黄棕壤游离铁 Fe_d 与稳定性有机碳的线性关系分别为 $Fe_{d\text{旱}} = 0.075C + 0.739$ ($r^2 = 0.705, p < 0.01$) 和 $Fe_{d\text{水}} = 0.097C + 1.68$ ($r^2 = 0.939, p < 0.01$); 无定形铁 Fe_o 与稳定性有机碳的线性关系分别为 $Fe_{o\text{旱}} = 0.931C + 0.147$ ($r^2 = 0.875, p < 0.01$) 和 $Fe_{o\text{水}} = 1.212C - 0.045$ ($r^2 = 0.867, p <$

0.01); 络合态铁 Fe_p 与稳定性有机碳的线性关系分别为 $Fe_{p\text{旱}} = 28.98C - 2.19$ ($r^2 = 0.678, p < 0.01$) 和 $Fe_{p\text{水}} = 21.39C + 0.143$ ($r^2 = 0.809, p < 0.01$). 所有这些线性关系均达到极显著水平. 不同形态铁氧化物与稳定性有机碳的相关系数表明,水稻土比旱地黄棕壤中的游离氧化铁更有利于稳定性有机碳的保存,而旱地黄棕壤中无定形铁更有利于稳定性有机碳的保存.

土中氧化铝与有机碳的关系如图 1(d) 和 1(e). 旱地土和水稻土黄棕壤无定形铝 Al_o 与稳定性有机碳的线性关系分别为 $Al_{o\text{旱}} = 1.25C + 1.09$ ($r^2 = 0.861, p < 0.01$) 和 $Al_{o\text{水}} = 2.33C + 2.71$ ($r^2 = 0.729, p < 0.01$); 络合态铝 Al_p 与稳定性有机碳的线性关系分别为 $Al_{p\text{旱}} = 20.23C - 4.12$ ($r^2 = 0.846, p < 0.01$) 和 $Al_{p\text{水}} = 37.66C - 4.31$ ($r^2 = 0.613, p < 0.01$). 所有这些线性关系均达到极显著水平. 2 种黄棕壤不同形态铝氧化物与稳定性有机碳的相关系数均为无定形铝的 $>$ 络合态的,说明无定形氧化铝更有利于与稳定性土壤有机碳的保存.

2.4 铁铝氧化物与稳定性有机氮的关系

土中氧化铁与稳定性有机氮的关系如图 2(a) ~ 2(c). 旱地和水稻土黄棕壤游离铁 Fe_d 与稳定性有机氮的线性关系分别为 $Fe_{d\text{旱}} = 0.0085N + 0.032$ ($r^2 = 0.727, p < 0.01$) 和 $Fe_{d\text{水}} = 0.010N + 0.080$ ($r^2 = 0.877, p < 0.01$); 无定形铁 Fe_o 与稳定性有机氮的线性关系分别为 $Fe_{o\text{旱}} = 0.103N - 0.022$

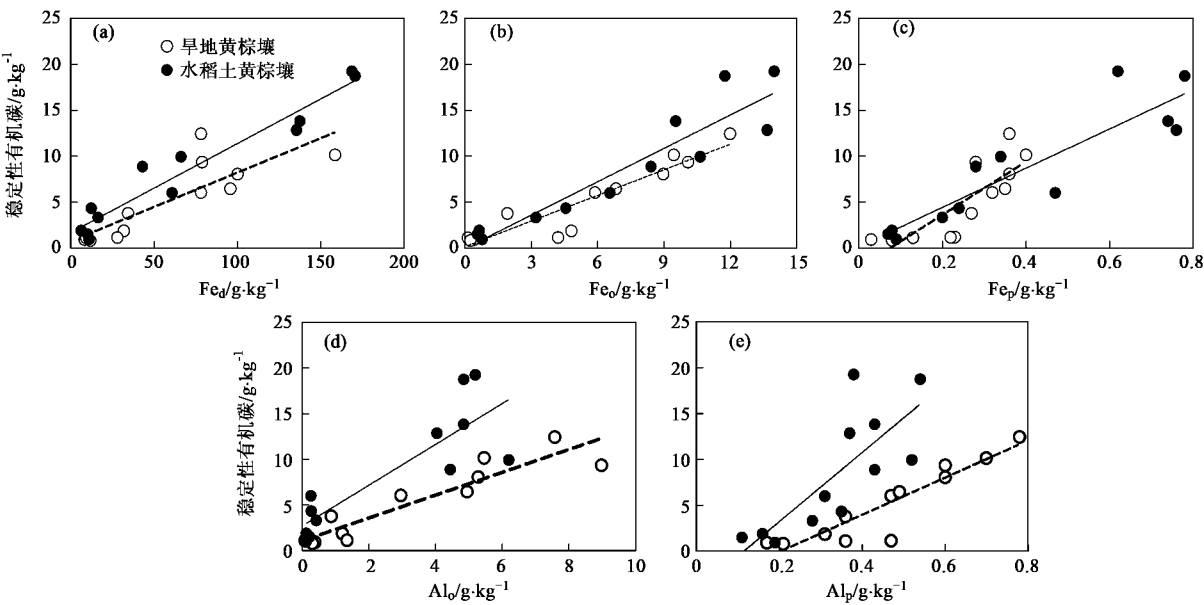


图 1 黄棕壤铁铝氧化物含量与土壤稳定性有机碳关系

Fig. 1 Relationship between amounts of Fe/Al oxides and stable organic carbon

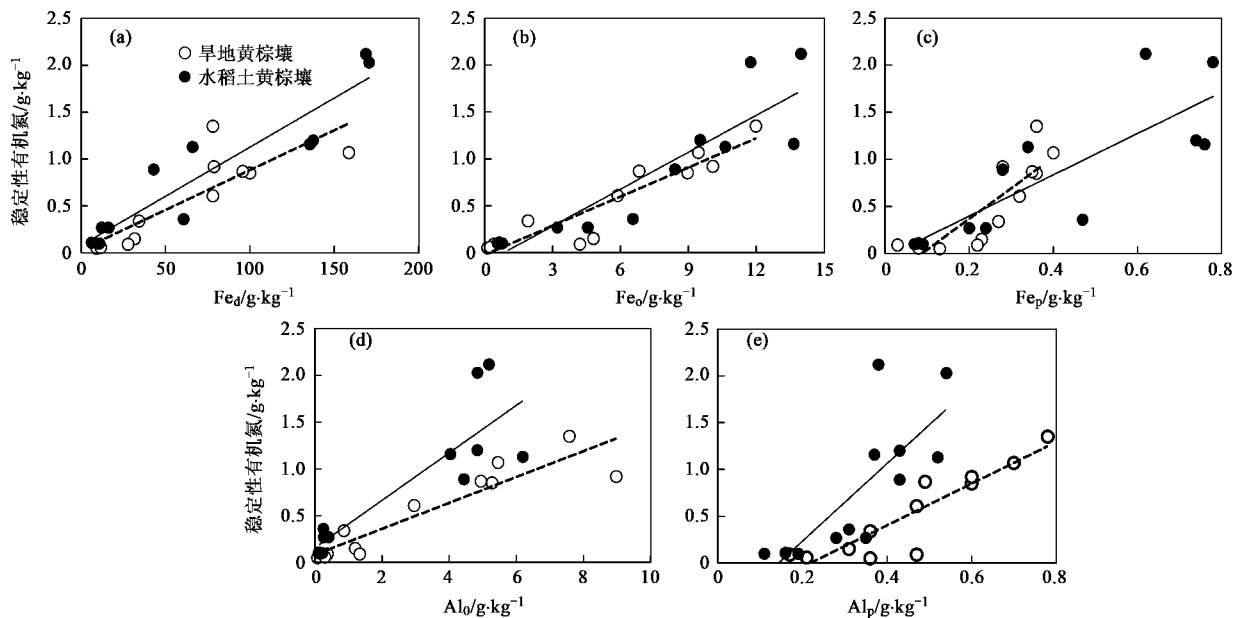


图2 黄棕壤铁铝氧化物含量与土壤稳定性有机氮关系

Fig.2 Relationship between amounts of Fe/Al oxides and stable organic nitrogen

($r^2 = 0.861, p < 0.01$) 和 $Fe_{o水} = 0.131N - 0.111$ ($r^2 = 0.817, p < 0.01$); 络合态铁 Fe_p 与稳定性有机氮的线性关系分别为 $Fe_{p旱} = 3.265N - 0.287$ ($r^2 = 0.704, p < 0.01$) 和 $Fe_{p水} = 2.19N - 0.041$ ($r^2 = 0.680, p < 0.01$), 均达到极显著水平. 不同形态铁氧化物与土壤稳定性有机氮的关系表明, 水稻土比旱地土中游离氧化铁更有利于稳定性土壤有机氮的保存, 而旱地土壤无定形铁与络合态铁更有利于稳定性土壤有机氮的保存.

土中氧化铝与稳定性有机氮的关系如图 2 (d) 和 2 (e). 旱地土和水稻土黄棕壤无定形铝 Al_o 与有机氮的线性关系分别为 $Al_{o旱} = 0.137N + 0.083$ ($r^2 = 0.848, p < 0.01$) 和 $Al_{o水} = 0.254N + 0.156$ ($r^2 = 0.757, p < 0.01$); 络合态铝 Al_p 与有机氮的线性关系分别为 $Al_{p旱} = 2.23N - 0.487$ ($r^2 = 0.817, p < 0.01$) 和 $Al_{p水} = 4.14N - 0.594$ ($r^2 = 0.595, p < 0.01$). 所有这些线性关系均达到极显著水平. 旱地和水稻土黄棕壤铝氧化物与稳定性有机氮的相关系数为无定形铝的 > 络合态的, 同样说明无定形氧化铝也更有利于稳定性土壤有机氮的保存.

3 讨论

Anderson^[22] 提出 NaOCl 去除黏土矿物表面的有机碳, 氯化物劈开苯环结构^[23], NaOCl 处理对矿物几乎没有影响^[24]. NaOCl 处理能有效地去除相对

短残留时间的土壤有机碳, 留下更稳定的有机碳, 用 NaOCl 处理去除有机碳大约 16% ~ 86%^[18, 25]. 本研究用 NaOCl 处理土样品, 去除有机碳大约 11% ~ 67%, 有机氮大约 13% ~ 78%. 去除有机氮的数量高于有机碳的数量, 说明有机氮更容易被 NaOCl 处理氧化去除, 因为有机氮的基团更具有活性.

土壤微结构体在保护土壤有机碳的稳定性方面起着重要作用. 谭文峰等^[14] 研究不同土地利用方式下团聚体中有机碳的分布, 土壤团聚体中的非稳定有机碳以 2 ~ 20 μm 粒径的最高, 细微团聚体固碳能力较强. 从本实验结果看, 稳定性有机碳和氮主要分布在 < 2 μm 粒级微团聚体中, 黄棕壤稳定性有机碳和氮指数也表明, 在细粒部分 SI_c 和 SI_{lc} 高于砂粒和粉粒部分约 30%. Plante 等^[26] 研究结果显示, Ohio 州和 Saskatchewan 省的土壤有机碳, 是通过与砂粒和黏粒紧密粘合保存土壤有机碳. 因此, 黏粒的含量, 在有机碳化学稳定性保护方面起着直接和间接的作用.

土中超过 95% 的 N 存在于土壤有机质中, 土壤有机碳的周转是紧密与土中 N 的动力学相联系^[27]. C/N 比在某种程度上反映活性化合物(碳水化合物、蛋白质)和惰性化合物(主要是木质素、木栓质、树脂、脂肪和蜡质)的比例^[28]. Kaiser 等^[29] 将土壤有机碳分为疏水部分和亲水部分, 其中疏水部分富含羟基和芳香碳, 可能来源于木质素. 疏水部

分的强烈吸附可能是芳香碳上的羧基引起的,这部分含有相当多的酸性功能团的数量;亲水部分(非腐殖质部分)在氧化物表面吸附较弱,这部分缺少芳香碳^[30].不同形态铁铝氧化物与土壤稳定性有机氮的关系表明,2种土壤铁铝氧化物与稳定性有机氮的相关系数均达到极显著水平,这部分有机氮可能是木质素中的氮,亲水部分的氮可能被 NaOCl 溶液去除掉.在 $< 2 \mu\text{m}$ 粒径内,NaOCl 处理的 $\text{C}_{\text{稳}}/\text{N}_{\text{稳}}$ 比保持在 9 ~ 11,与原土相比较,在 $\text{C}_{\text{稳}}/\text{N}_{\text{稳}}$ 增加了 9% ~ 42%,大多粒径增加 30% 左右.比较 SI_{C} 和 SI_{N} , SI_{C} 值比 SI_{N} 高约 13% ~ 21%,说明部分有机氮被氧化去除的速率超过有机碳,剩下的有机氮可能是参与木质素的组成而被固定^[31].

在酸性土上,弱晶质矿物来源于原生矿物的风化^[32,33].Mikutta 等^[34]通过电镜观察,亚表层土壤有机碳能够残存于 NaOCl 处理,与多聚铁铝化合物和弱晶质铁相呈显著的相关.黄棕壤不同形态铁氧化物与 NaOCl 处理土壤稳定性有机碳的关系表明,旱地黄棕壤中无定形态的铁比游离态和络合态铁更有利于与稳定性土壤有机碳的保护,水稻土黄棕壤中3种形态的均有利于与稳定性土壤有机碳的保护.Kleber 等^[25]用经过 NaOCl 溶液去除土壤有机碳后,它不依赖于连二亚硫酸盐-柠檬酸盐提取的 Fe 和 Al,而草酸盐提取的 Fe 和 Al 能解释稳定有机碳含量的差异,弱晶质矿物优先保护有机碳.Wiseman 等^[35]认为无定形或非晶质氧化物对有机碳有强烈的键合作用, Fe_d 在部分土上与有机碳相关, Fe_e 在所有的土上显著相关.Mikutta 等^[34]通过分析 12 个亚表层土壤样品,在稳定的有机碳中,弱晶质 Fe 和 Al 相与晶质 Fe 相比,有相当一部分稳定有机物质是与聚合的 Fe 和 Al 交结在一起,与稳定的有机碳呈极显著正相关;但在某些颗粒组分,随连二亚硫酸盐提取铁的含量增加,土壤有机碳的含量也增加^[13].

不同形态铝氧化物与土壤稳定性有机碳的关系表明,无定形铝的和络合态铝在 2 种土上与稳定性有机碳的关系均达到极显著.Percival 等^[36]用新西兰的 12 个土纲 167 个土样品,发现土壤有机碳的含量,与弱晶质矿物,如草酸盐提取的 Si、Al 和焦磷酸盐提取的 Al 有显著的线性关系;随着铁铝硅氧化物含量的增加,在森林土中,有机碳更多地被吸附.Eusterhues 等^[23]认为亚表层柠檬酸盐提取的 Al 也可能有重要作用.

无定形和弱晶质矿物的形成产生具有巨大表面

积的强烈吸附剂^[37].有机质的吸附是与无定形矿物相关,通过与铁铝氧化物或氢氧化物形成强烈化学吸附键,它是保存土壤有机碳的重要机制^[38].从本实验结果来看,铁铝氧化物的分布规律基本上与稳定性有机碳和氮的分布基本一致,土壤有机碳和氮的稳定性是由于铁铝氧化物表面吸附作用引起的.吸附机制和有机碳与铁铝多聚体的形成复合物机制同时起作用.矿物的表面羟基与带负电荷的有机功能团,通过配位体交换而被化学吸附.

4 结论

(1)随土壤微团聚体粒级的变细,各种形态铁铝氧化物的含量一般逐渐增加,且随土层深度的增加,铁铝氧化物含量一般逐渐降低,主要集中在 $< 2 \mu\text{m}$ 粒级上.旱地黄棕壤在 0 ~ 20 cm 土层深度内,3 种形态铁的含量小于水稻土黄棕壤的,但无定形铝和络合态铝的含量高于水稻土黄棕壤的.

(2)不同粒级土中稳定性有机碳和氮变幅分别为 $0.9 \sim 19.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.05 \sim 2.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,一般集中在 $< 2 \mu\text{m}$ 粒级上.微团聚体稳定性有机碳占总有机碳的比值随粒级的变细而升高.在 0 ~ 20 cm 土层深度,旱地黄棕壤稳定性有机碳和氮的含量显著小于水稻土黄棕壤的;稳定性有机碳和氮比值($\text{C}_{\text{稳}}/\text{N}_{\text{稳}}$)的变幅为 7.4 ~ 22.0;土壤有机碳(氮)的稳定性指数 SI_{C} 和 SI_{N} 随粒级的变小而增大,旱地黄棕壤的 SI_{C} 和 SI_{N} 一般低于水稻土的,水稻土黄棕壤有利于有机碳和氮的保存.

(3)黄棕壤铁铝氧化物的分布规律基本上与稳定性有机碳和氮的分布基本一致,各种形态的铁铝氧化物含量与有机碳和氮含量呈显著正相关,且氧化物铁铝含量和稳定性有机碳和氮含量在黏粒部分最高,这说明细粒部分铁铝氧化物在保存有机碳和氮方面有重要作用.

参考文献:

- [1] 李忠佩,吴晓晨,陈碧云.不同利用方式下土壤有机碳转化及微生物群落功能多样性变化[J].中国农业科学,2007,40(8):1712-1721.
- [2] 彭佩钦,刘强,黄道友,等.湖南典型农田土壤有机碳含量及其演变趋势[J].环境科学,2006,27(7):1319-1322.
- [3] 涂成龙,刘丛强,武永锋.退耕弃荒洼地土壤有机碳在生态系统转化过程中的动态变化[J].环境科学,2007,28(9):1912-1917.
- [4] 魏孝荣,邵明安,高建伦.黄土高原沟壑区小流域土壤有机碳与环境因素的关系[J].环境科学,2008,29(10):2879-2884.

- [5] Rovira P, Vallejo V R. Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach [J]. *Geoderma*, 2002, **107**: 109-141.
- [6] Six J, Conant R T, Paul E A, *et al.* Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils [J]. *Plant Soil*, 2002, **241**: 155-176.
- [7] 张甘霖, 何 跃, 龚子同. 人为土壤有机碳的分布特征及其固定意义[J]. *第四纪研究*, 2004, **24**(2): 149-159.
- [8] 潘根兴, 李恋卿, 郑聚锋, 等. 土壤碳循环研究及中国稻田土壤固碳研究的进展与问题[J]. *土壤学报*, 2008, **45**(5): 901-914.
- [9] 沈宏, 曹志洪, 胡正义. 土壤活性有机碳的表征及其生态效应[J]. *生态学杂志*, 1999, **18**(3): 32-38.
- [10] 张文菊, 彭佩钦, 童成立, 等. 洞庭湖湿地有机碳垂直分布与组成特征[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 56-60.
- [11] 徐明岗, 于荣, 王伯仁. 长期不同施肥下红壤活性有机质与碳库管理指数变化[J]. *土壤学报*, 2006, **43**(5): 723-729.
- [12] Paul S, Veldkamp E, Flessa H. Differential response of mineral-associated organic matter in tropical soils formed in volcanic ashes and marine tertiary sediment to treatment with HCl, NaOCl, and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. *Soil Bio Biochem*, 2008, **40**: 1846-1855.
- [13] Kiem R, Kögel-Knabner I. Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soils II: organic carbon in relation to mineral surface area and iron oxides in fractions < 6 μm [J]. *Org Geochem*, 2002, **33**: 1699-1713.
- [14] 谭文峰, 朱志锋, 刘凡, 等. 江汉平原不同土地利用方式下土壤团聚体中有机碳的分布与积累特点[J]. *自然资源学报*, 2006, **21**(6): 973-980.
- [15] 徐建明, 蒋新, 刘凡, 等. 中国土壤化学的研究与展望[J]. *土壤学报*, 2008, **45**(5): 817-829.
- [16] Amelung W, Zech W, Zhang X, *et al.* Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, **62**: 172-181.
- [17] 熊毅. 土壤胶体: 土壤胶体的研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985.1.
- [18] Kaiser K, Eusterhues K, Rumpel C, *et al.* Stabilization of organic matter by soil minerals-investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils [J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2002, **165**: 451-459.
- [19] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate [J]. *Clays Clay Min*, 1960, **7**: 313-317.
- [20] McKeague J A, Day J H. Dithionite and oxalate extractable iron and aluminum as aides in differentiating various classes of soils [J]. *Can J Soil Sci*, 1966, **46**: 13-32.
- [21] Van Reeuwijk L P. Procedures for Soil Analysis [M]. ISRIC, Wageningen, The Netherlands, 1995. 121-128.
- [22] Anderson J U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter [J]. *Clays Clay Min*, 1963, **10**: 380-388.
- [23] Eusterhues K, Rumpel C, Kögel-Knabner I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation [J]. *Org Geochem*, 2005, **36**: 1567-1575.
- [24] Zimmermann M, Leifeld J, Abiven S, *et al.* Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis [J]. *Geoderma*, 2007, **139**: 171-179.
- [25] Kleber M, Mikutta R, Torn S, *et al.* Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons [J]. *Eur J Soil Sci*, 2005, **56**: 717-725.
- [26] Plante A F, Conant R T, Stewart C E, *et al.* Impact of soil texture on the distribution of soil organic matter in physical and chemical fractions [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2006, **70**: 287-296.
- [27] Guggenburger G, Haider K M. Effect of mineral colloids on biogeochemical cycling of C, N, P, and S in soil [A]. In: Huang P M, Bollag J M, Senesi N. (Eds). *Interactions between soil particles and microorganisms. Impact on the terrestrial ecosystem [C]*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Wiley, Chichester, 2002. 267-322.
- [28] Vallejo V R. Evaluation of C: N ratio as a parameter of N mineralization [J]. *Mitt Oesterr Bodenkd Ges*, 1993, **47**: 71-78.
- [29] Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. *Eur J Soil Sci*, 2003, **54**: 219-236.
- [30] Evanko C R, Dzombak D A. Influence of structural features on the sorption of NOM-analogue organic acids to goethite [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 2846-2855.
- [31] Berg B, Eckbohm G. Litter and mass-loss rates and decomposition patterns in some needle and leaf litter types. Long-term decomposition in a scots pine forest VII [J]. *Can J Bot*, 1991, **69**: 1449-1456.
- [32] Lundström U S, Van Breemen N, Bain D C, *et al.* Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries [J]. *Geoderma*, 2000, **94**: 335-353.
- [33] Masiello C A, Chadwick O A, Southon J, *et al.* Weathering controls on mechanisms of carbon storage in grassland soils [J]. *Glob Biogeochem Cycles*, 2004, **18**: GB4023.1-GB4023.9.
- [34] Mikutta R, Kleber M, Torn M S, *et al.* Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? [J]. *Biogeochem*, 2006, **77**: 25-56.
- [35] Wiseman C L S, Püttmann W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter [J]. *Geoderma*, 2006, **134**: 109-118.
- [36] Percival H J, Parfitt R L, Scott N A. Factors controlling soil carbon levels in New Zealand Grasslands: Is Clay Content Important? [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2000, **64**: 1623-1630.
- [37] Karlton E, Bain D C, Gustafsson J P, *et al.* Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons [J]. *Geoderma*, 2000, **94**: 265-288.
- [38] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils [J]. *Org Geochem*, 2000, **31**: 711-725.