

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

喀斯特区域土壤金属矿物赋存状态与活性有机碳关系研究

邸欣月

工作完成日期 2016年1月—2018年12月

报告提交日期 2018年12月

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2018年12月

喀斯特区域土壤金属矿物赋存状态与活性有机碳关系研究

Study on the relationships between soil metallic mineral occurrences and active organic carbons in karst region

博 士 后 姓 名 邸欣月

流动站（一级学科）名称 地质学

专 业（二级学科）名称 地球化学

合 作 导 师 肖保华

研究工作起始时间 2016 年 1 月 1 日

研究工作期满时间 2018 年 12 月 31 日

中国科学院地球化学研究所

2018 年 12 月

致 谢

首先感谢我的合作导师肖保华研究员，从选题、采样、实验设计、数据分析以及报告撰写过程中给与我的悉心指导。不仅教我学术研究思考问题的方法，更教我养成对待学术研究认真仔细、求真务实的态度。

感谢课题组人员汤海明、吴森森、肖佩文，在采样以及实验进行期间给与帮助，并在数据分析以及论文撰写过程中给予意见。

感谢答辩委员会委员在答辩过程中对该论文的辛勤付出与指导。感谢中科院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室各部门的老师们在日常各项事务办理中给予的帮助。

在整个实验过程中，感谢陈敬安老师课题组以及洪冰老师课题组慷慨提供实验设备，使得实验得以完成。

最后一份谢意我要献给我的家人，这么多年的付出不求回报，更在我迷茫彷徨中指引我，鼓励我，关心我。我的丈夫更在我对自己失去信心了给予我鼓励与支持，是我懂得只有奋斗才有成功，只有走出低谷才能攀上高峰。

邸欣月

2018 12

原创性声明

本人声明所提交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名：_____日期：_____年____月____日

关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密（____年）（保密的论文在解密后应遵守此规定）

博士后签名：_____

合作导师签名：_____

日期：_____年____月____日

摘要

土壤有机碳(SOC)对土壤物理结构的保持以及全球气候变化均有重要影响,了解SOC的稳定保存机制具有全球公认的意义。目前为止,关于SOC稳定的研究主要集中在酸性土壤以及SOC和铁或铝矿物之间的相互作用,SOC和钙之间的相互作用受到的关注通常较少。本研究选取典型喀斯特区域石灰土(高钙土壤)作为研究对象,并选取同区域的地带性土壤黄壤和黄棕壤作为对比样品,研究选择性逐级提取去除相应矿物后释放的SOC组分的量,并用荧光激发-发射同步扫描矩阵光谱揭示与相应矿物有关的SOC组分的性质特征。石灰土经以上研究得到以下初步结论:

第一种提取剂为去离子水,可去除土壤中少量的钙矿物以及水溶有机碳;水溶钙对有机碳的保存效率很高;该有机质组分含大量类富里酸物质。

第二种提取剂为氯化镁溶液,可去除土壤中大量交换钙矿物;交换钙矿物相关的提取剂溶有机碳(EOC_F)量非常低,但碱溶有机碳(AOC_F)量高;交换钙对 AOC_F 的保存效率高;溶于提取剂的有机碳含有较高含量的可溶微生物产物,被微生物改变的程度较高。

第三种提取剂为盐酸羟胺,去除土壤中大量的碳酸钙,无定型铁铝矿物;与这种矿物相关的 EOC_F 以及 AOC_F 的量均很高;这些矿物对有机碳的保存效率均较高; EOC_F 含有较高含量的芳香蛋白类物质,而 AOC_F 含有较高含量的类胡敏酸物质。

第四种提取剂为焦磷酸钠,去除土壤中有机结合态铁铝矿物;该矿物相关的 EOC_F 含量高而 AOC_F 含量中等;这种形态的矿物对 EOC_F 的保存效率较高但对 AOC_F 的保存效率较低; EOC_F 含大量类胡敏酸物质,被微生物改变的程度较低而 AOC_F 被微生物改变的程度较高。

第五种提取剂为连二亚硫酸钠,去除土壤中晶态铁矿物,与该矿物相关的 EOC_F 以及 AOC_F 的量中等;晶态铁矿物对两种有机碳的保存效率均较低; EOC_F 是一些荧光性非常低的物质,而 AOC_F 被微生物改变的程度较高。

6. 石灰土与非石灰土比较,石灰土各形态钙矿物含量均高于非石灰土,而有机结合铁铝及晶型铁铝含量低于黄壤;且石灰土有机碳的保存与各种形态的钙矿

物以及铁铝矿物均有关，而黄壤有机碳的保存与无定型铁铝矿物更相关。石灰土金属矿物保存的碱 AOC_F 的量显著高于非石灰土。石灰土大多数富里酸不与矿物结合，而以游离态存在，而非石灰土富里酸更多的与无定型铁铝矿物结合。与石灰土金属矿物结合的提 EOC_F 被微生物改变的程度均低于黄壤和黄棕壤。

关键词： 选择性溶解；石灰土；有机碳；矿物形态；荧光光谱

ABSTRACT

Soil organic carbon (SOC) play an essential role in sustainability of soil physical structure and mitigation of climate changes. It is of globally recognized significance to understand the preservation mechanism of SOC. Until recently, researches on SOC stabilization have predominantly focused on acidic soil environments and the interactions between SOC and aluminium (Al) or iron (Fe), While the interactions between SOC and calcium (Ca) have typically received less attention. The researchers believe that Ca minerals are more related to the preservation of SOC in high-calcium soils, but more detailed studies on how Ca minerals interact with SOC are still lacking. This study selected three calcareous soil profiles and, to comparison, two zonal soils in karst region, quantized of SOC fraction released after sequential selective dissolution of minerals associated with SOC preservation, and characterized extractant soluble organic carbon fraction (EOC_F) and alkali-soluble organic carbon fraction (AOC_F) using Fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy (EEMs), revealed the relationships between the quantity and quality of SOC and corresponding mineral. After sequential extraction of limestone soil, we obtained the following preliminary conclusions:

The first extractant is deionized water, which could remove small amounts of water-soluble calcium (Ca_w) minerals and EOC_F from soils; Ca_w show a high preservation efficiency for EOC_F. These organic components contain a large amount of fulvic acid.

The second extractant is magnesium chloride solution, which could remove large amounts of exchangeable calcium minerals (Ca_{MC}) from soils. The amount of EOC_F is very low, but amount of AOC_F is high. The Ca_{MC} show a high preservation efficiency for AOC_F. The EOC_F contains a high content of soluble microbial products and is highly changed by microorganisms.

The third extractant is hydroxylamine hydrochloride, which could remove a large amount of calcium carbonate and amorphous Fe/Al minerals from soils. The amounts of EOC_F and AOC_F related to these mineral are very high. These minerals have a high preservation efficiency to both EOC_F and AOC_F. The EOC_F contains high content of aromatic protein, while the AOC_F contains high content of humic acid.

The fourth extractant is sodium pyrophosphate, which could remove the organic

complex Fe/Al minerals from soils. The content of EOC_F is high while and AOC_F is medium. These minerals have high preservation efficiency to EOC_F but low to AOC_F. The EOC_F contains a large amount of humic acid-like substances, and is low altered by microorganisms, while AOC_F is highly altered by microorganisms.

The fifth extractant is Sodium dithionite, which could remove the crystalline iron minerals from soils. The amounts of EOC_F and AOC_F related to this mineral are medium. The preservation efficiencies of crystalline iron to both EOC_F and AOC_F are low. The EOC_F shows very low fluorescence, while the AOC_F is highly altered by microorganism.

The contents of various forms of calcium minerals in limestone soils are higher than those in non-limestone soils, while the contents of organic complexed Fe/Al, crystalline Fe/Al minerals in limestone soils are lower than that in yellow soil. The total amounts of AOC_F preserved by metallic minerals in the limestone soils were significantly higher than those in the non-limestone soils, and the preservations of organic carbons in limestone soils are both related to various forms of calcium minerals and Fe/Al minerals, while preservations of organic carbons in yellow soil are more related to Fe/Al minerals. Most of the limestone soil fulvic acids do not bind to minerals, but exist in a free state, whereas most of non-limestone soil fulvic acids bind to amorphous Fe/Al minerals. The EOC_F are lower altered by microorganism than that of non-limestone soils.

Keywords: Selective dissolution; Limestone soil; Organic carbon; Mineral forms; Fluorescence spectrum

目 录

致 谢.....	3
摘 要.....	I
ABSTRACT.....	I
目 录.....	I
符 号 表.....	I
Symbols.....	I
插图清单.....	I
List of illustrations	I
附表清单.....	I
List of tables.....	II
第一章 引 言.....	1
1.1. 土壤有机质的保存机理.....	1
1.2. 土壤矿物-有机质相互作用	3
1.3. 激发-发射同步扫描矩阵荧光光谱	7
1.4. 土壤金属矿物选择性溶解技术.....	8
1.5. 研究意义.....	9
第二章 研究区概况.....	13
第三章 材料与方法.....	17
3.1. 样品采集.....	17
3.2. 样品土壤的基本性质特征.....	18
3.3. 土壤逐级提取.....	18
3.4. 样品分析.....	22
3.4.1. 金属离子 (Ca、Fe 和 Al) 含量	22
3.4.2. 有机碳 (OC) 含量	22
3.4.3. 提取上清液荧光分析.....	23
3.5. 数据处理.....	23
第四章 石灰土不同形态钙、铁和铝矿物分布.....	25
4.1. 逐级提取金属矿物含量分布.....	25

4.2. 小节.....	30
第五章 石灰土不同金属矿物结合的有机碳的含量及分布.....	31
5.1. 不同金属矿物结合的提取剂溶有机质含量及分布.....	31
5.2. 不同金属矿物结合的碱溶有机碳组分 (AOC _F) 含量及分布.....	35
5.3. 不同金属矿物对提取剂溶有机碳及碱溶有机碳的保存效率.....	37
5.3.1. 不同金属矿物对提取剂溶有机碳的保存效率.....	37
5.3.2. 不同金属矿物对碱溶有机碳的保存效率.....	39
5.4. 小节.....	40
第六章 石灰土有机碳在不同金属矿物上的分馏特征.....	41
6.1. 不同金属矿物结合的提取剂溶有机碳的 EEMs 荧光光谱图.....	41
6.2. 不同金属矿物结合的碱溶有机碳的 EEMs 荧光光谱图.....	45
6.3. 提取剂溶和碱溶有机碳的荧光指数.....	45
6.4. 小节.....	50
第七章 石灰土与非石灰土有机质在矿物上的分馏差异.....	53
7.1. 金属矿物赋存形态的差异.....	53
7.2. 不同金属矿物结合有机碳含量差异.....	54
7.3. 有机碳在不同金属矿物间分馏的差异.....	57
7.3.1. 激发-发射荧光扫描矩阵光谱差异.....	57
7.3.2. 荧光指数差异.....	60
7.4. 小节.....	61
第八章 结论.....	63
第九章 研究展望.....	65
参考文献.....	67
发表学术论文.....	87
作者简介.....	89

符号表

SOM:	土壤有机质
SOC	土壤有机碳
W:	去离子水
MC:	氯化镁溶液
HH:	盐酸羟胺溶液
SP:	焦磷酸钠溶液
SH:	连二亚硫酸钠溶液
OC _T :	土壤总有机碳
EOC _F :	提取剂溶有机碳组分
EOC _W :	去离子水提取的有机碳组分
EOC _{MC} :	氯化镁溶液提取的有机碳组分
EOC _{HH} :	盐酸羟胺溶液提取的有机碳组分
EOC _{SP} :	焦磷酸钠溶液提取的有机碳组分
EOC _{SH} :	连二亚硫酸钠溶液提取的有机碳组分
AOC:	氢氧化钠溶液提取的有机碳
AOC _F :	选择性逐级提取后的残渣氢氧化钠溶液再次提取的腐殖质组分
AOC _W :	去离子水提取后的残渣氢氧化钠溶液再次提取的腐殖质组分
AOC _{MC} :	氯化镁提取后的残渣氢氧化钠溶液再次提取的腐殖质组分
AOC _{HH} :	盐酸羟胺提取后的残渣氢氧化钠溶液再次提取的腐殖质组分
AOC _{SP} :	焦磷酸钠提取后的残渣氢氧化钠溶液再次提取的腐殖质组分
AOC _{SH} :	连二亚硫酸钠提取后的残渣氢氧化钠溶液再次提取的腐殖质组分
EEMs:	激发-发射同步扫描荧光矩阵
ESW:	去离子水提取上清液
ESMC:	氯化镁溶液提取上清液
ESHH:	盐酸羟胺溶液提取上清液
ESSP:	焦磷酸钠溶液提取上清液
ESSH:	连二亚硫酸钠溶液提取上清液

符 号 表

ASdW:	土壤水提取后残渣氢氧化钠再次提取上清液
ASdMC:	土壤氯化镁提取后残渣氢氧化钠再次提取上清液
ASdHH:	土壤盐酸羟胺提取后残渣氢氧化钠再次提取上清液
ASdSP:	土壤焦磷酸钠提取后残渣氢氧化钠再次提取上清液
ASdSH:	土壤连二亚硫酸钠提取后残渣氢氧化钠再次提取上清液
FI:	荧光指数

Symbols

SOM:	Soil organic matter
SOC:	Soil organic carbon
W:	Deionized water
MC:	Magnesium chloride solution
HH:	Hydroxylamine hydrochloride solution
SP:	Sodium pyrophosphate solution
SH:	Sodium dithionite solution
OC _T :	Total organic carbon in soil
EOC _F :	Extractant soluble organic carbon fractions
EOC _W :	Organic carbon fraction extracted by deionized water
EOC _{MC} :	Organic carbon fraction extracted by magnesium chloride solution
EOC _{HH} :	Organic carbon fraction extracted by hydroxylamine hydrochloride solution
EOC _{SP} :	Organic carbon fraction extracted by sodium pyrophosphate solution
EOC _{SH} :	Organic carbon fraction extracted by sodium dithionite solution
AOC:	Alkali soluble organic carbon after extraction of sodium hydroxide solution
AOC _F :	Alkali soluble organic carbon fractions after extraction of sequential selective dissolution
HSC _{MC} :	Alkali soluble organic carbon fraction after extraction of magnesium chloride solution
HSC _{HH} :	Alkali soluble organic carbon fraction after extraction of hydroxylamine hydrochloride solution
HSC _{SP} :	Alkali soluble organic carbon fraction after extraction of sodium pyrophosphate solution
HSC _{SH} :	Alkali soluble organic carbon fraction after extraction of sodium dithionite solution
EEMs:	Excitation - emission synchronous scanning fluorescence matrix
ESW:	Supernatant extracted by deionized water
ESMC:	Supernatant extracted by magnesium chloride solution

ESHH:	Supernatant extracted by hydroxylamine hydrochloride solution
ESSP:	Supernatant extracted by sodium pyrophosphate solution
ESSH:	Supernatant extracted by sodium dithionite solution
ASdW:	Supernatant extracted by sodium hydroxide after deionized water extraction
ASdMC:	Supernatant extracted by sodium hydroxide after magnesium chloride solution extraction
ASdHH:	Supernatant extracted by sodium hydroxide after hydroxylamine hydrochloride solution extraction
ASdSP:	Supernatant extracted by sodium hydroxide after sodium pyrophosphate solution extraction
ASdSH:	Supernatant extracted by sodium hydroxide after sodium dithionite solution extraction
FI:	Fluorescence index

插图清单

图 1 贵州省区域图及采样点分布位置图.....	17
图 2 土壤矿物选择性溶解及提取流程图.....	20
图 3 逐级选择性溶解 Ca、Fe 和 Al 浓度（左）及其在土壤中的分布（右）。	26
图 4 石灰土逐级选择性溶解法得出的提取剂溶有机碳浓度（EOC _F ）（左）及 占土壤总有机碳（OC _T ）的比例（右）。	32
图 5 逐级选择性溶解法得到的碱溶有机碳组分（AOC _F ）浓度（g/kg）及占 土壤总有机碳（OC _T ）的比例。	37
图 6 不同矿物对提取剂溶有机碳（EOC _F ）和碱溶有机碳（AOC _F ）的保存效 率。	39
图 7 普定讲义村石灰土剖面逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发- 发射同步扫描荧光光谱.....	42
图 8 普定天龙山石灰土剖面逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发- 发射同步扫描荧光光谱.....	43
图 9 茂兰荔波石灰土剖面逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发-发 射同步扫描荧光光谱.....	44
图 10 普定讲义村石灰土剖面逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的 激发-发射同步扫描荧光光谱	46
图 11 普定天龙山石灰土剖面逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的 激发-发射同步扫描荧光光谱	47
图 12 普定天龙山石灰土剖面逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的 激发-发射同步扫描荧光光谱	48
图 13 逐级选择性溶解法提取剂及氢氧化钠提取的上清液的荧光指数柱状 图。	49
图 14 石灰土和非石灰土逐级选择性溶解 Ca、Fe 和 Al 浓度（左）及其在土 壤中的分布（右）的对比。	54
图 15 石灰土和非石灰土逐级选择性提取释放的提取剂溶有机碳浓度 （EOC _F ）及碱溶有机碳（AOC _F ）（左）及占土壤总有机碳（OC _T ）的比	

例（右）的对比。.....	55
图 16 石灰土与非石灰土不同矿物对提取剂溶有机碳（EOC _F ）和碱溶有机碳（AOC _F ）的保存效率对比。.....	56
图 17 非石灰土和石灰土逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱对比.....	58
图 18 非石灰土和石灰土逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱的对比.....	59
图 19 石灰土和非石灰土逐级选择性溶解法提取剂及氢氧化钠提取的上清液的荧光指数对比。.....	60

List of illustrations

Figure 1 political map of guizhou province and sampling locations	17
Figure 2 Flow chart of sequential selective dissolution and extraction of soil minerals.....	20
Figure 3 Ca, Fe and Al concentrations (left) and their contributions to total metal in soil (right) through sequential selective dissolution.	26
Figure 4 The concentrations of extractant-soluble organic carbon fractions (EOC _F) (left) and their contributions to total organic carbon (OC _T) in soil (right) through sequential selective dissolution of limestone soils.	32
Figure 5 The concentrations of alkali soluble humus carbon fractions (AOC _F , left) and their contributions to total organic carbon in soils (OC _T , right) by sequential selective dissolution.....	37
Figure 6 The preservation efficiencies of minerals to extractant-soluble organic carbons and alkali-soluble humus carbons (AOC _F).....	39
Figure 7 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in jiangyi, puding.....	42
Figure 8 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in tianlong mountain, puding.....	43
Figure 9 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in libo, maolan.	44
Figure 10 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in jiangyi, puding.	46
Figure 11 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in tianlong mountain, puding.	47
Figure 12 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in Libo, Maolan.....	48

Figure 13 The histograms of fluorescence indexes of the supernatants extracted by extractants and subsequently extracted by sodium hydroxide solutions through sequential selective dissolution method.	49
Figure 14 Comparisons of Ca, Fe and Al concentrations (left) and their contributions to total metal in soil (right) through sequential selective dissolution between limestone soils and non-limestone soils.....	54
Figure 15 Comparison of concentrations of extractant-soluble and alkali-soluble organic carbon fractions (EOC _F and AOC _F) (left) and their contributions to total organic carbon (OC _T) in soil (right) through sequential selective dissolution between limestone soils and non-limestone soils.....	55
Figure 16 Comparisons of preservation efficiency of minerals to extractant-soluble organic carbons and alkali-soluble humus carbons (AOC _F) between limestone soils and non-limestone soils.....	56
Figure 17 The comparison of non-limestone soils and limestone soil in excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method.	58
Figure 18 The comparison of non-limestone soils and limestone soil in excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method.....	59
Figure 19 Comparisons of fluorescence indexes (FI) of the supernatants extracted by extractants and subsequently extracted by sodium hydroxide solutions through sequential selective dissolution method between limestone soils and non-limestone soils.	60

附表清单

表 1 土壤的基本性质.....	18
表 2 逐级选择性溶解法提取剂提取的钙浓度 (g/kg) 及占土壤总钙的比例 (%)。	27
表 3 逐级选择性溶解法提取剂提取的铁浓度 (g/kg) 及占土壤总铁的比例 (%)。	28
表 4 逐级选择性溶解法提取剂提取的铝浓度 (g/kg) 及占土壤总铝的比例 (%)。	29
表 5 逐级选择性溶解法提取剂提取的有机碳浓度 (g/kg) 及占土壤总有机碳的比例 (%)。	33
表 6 逐级选择性溶解法得出的碱溶腐殖碳浓度 (g/kg) 及占土壤总有机碳的比例 (%)。	36
表 7 不同矿物对提取剂提取有机碳和碱溶腐殖质碳的保存效率。	38
表 8 逐级选择性溶解法提取剂及氢氧化钠提取的上清液的荧光指数.....	49

List of tables

Table 1 The basic properties of soils.....	18
Table 2 The concentrations of Ca (g/kg) extracted by different extractants and their contributions to total Ca in soil (%) through sequential selective dissolution.	27
Table 3 The concentrations of Fe (g/kg) extracted by different extractants and their contributions to total Fe in soil (%) through sequential selective dissolution.	28
Table 4 The concentrations of Al (g/kg) extracted by different extractants and their contributions to total Al in soil (%) through sequential selective dissolution.	29
Table 5 The concentrations of extractant-soluble organic carbon fractions (EOC _F , g/kg) extracted by extractants and their contributions to total organic carbon in soil (OC _T , %) through sequential selective dissolution.	33
Table 6 The concentrations of alkali soluble organic carbon fractions (AOC _F , g/kg) and their contributions to total organic carbon in soil (OC _T , %) by sequential selective dissolution.	36
Table 7 The preservation efficiencies of minerals to extractant-soluble organic carbon (EOC _F) and alkali soluble organic carbon (AOC _F). (unit: mol/mol)	38
Table 8 The fluorescence indexes of the supernatants extracted by extractants and subsequently extracted by sodium hydroxide solutions through sequential selective dissolution method.	50

第一章 引言

2015 年, COP21 联合国气候变化框架公约在巴黎举行, 会议就减缓气候变化达成全球协议, 协议规定与工业化前的温度相比, 全球变暖限制在 $< 2^{\circ}\text{C}$ 。与这一协议相伴的是一项国际研究议程, 目标是每年土壤碳储量增加 0.4% (Minasny et al., 2017)。为了评估这一目标的可行性, 需要更好地了解土壤有机碳保护的基本过程。

大多数土壤有机质 (SOM) 来源于固有的难降解性植物生物聚合物及其降解副产物 (Kogel-Knabner, 2002), 通过团聚和/或在土壤矿物表面吸附以及堵塞在土壤孔隙内的而稳定 (von Luetzow et al., 2006)。土壤有机碳 (SOC) 是陆地最大的碳库, 土壤 2 m 深度内平均含量为 2400 Pg, 是大气碳库的 3.2 倍, 生物碳库的 4.4 倍 (Sparks, 2003)。由于 SOC 库非常显著, 全球 SOC 储量的微小变化都会显著影响大气 CO_2 的浓度 (Lal, 2004; Smith, 2008)。据推测, 在深度达 2 m 的土壤中, SOC 浓度增加 5-15% 可使大气二氧化碳浓度降低 16-30% (Baldock, 2007)。因此, SOC 的储存与稳定的机理值得并已经引起广泛关注。

土壤碳储量的大小主要受到两个基本因素的控制: 净初级产量 (其数量和质量) 和分解速率 (Lützwow et al., 2006)。土壤中天然有机质的分解主要是微生物介导的, 土壤动物利用有机碳能量的 10-15% 左右 (Wolters, 2000)。非生物化学氧化可能占 SOM 分解的不到 5% (Lavelle et al., 1993)。分解的第一阶段显示, 在温带气候中, 周转时间约为 1-2 年, 损失约为初始碳的四分之一至三分之二, 称为活跃或不稳定的 SOM 库 (Jenkinson and Ladd, 1981)。下一阶段分解速度较慢, 总损失约 90% 的 SOM, 持续约 10-100 年, 被认为是中间 SOM 库。整个衰变过程包括第三阶段, 分解速度非常缓慢, 周转率大约为 100 到 >1000 年。这种缓慢或难降解的土壤 SOM 库负责土壤中碳的长期稳定 (Falloon and Smith, 2000)。这一古老土壤 SOM 库稳定性高的原因、成因、组成及潜在的稳定机制尚不清楚。

1.1. 土壤有机质的保存机理

SOC 的组成有很大差异, 从新沉积的生物聚合物碎片, 到中度老化的腐殖质, 再到成熟的煤, 以及自然和人为改变的黑炭 (Senesi et al., 2009)。大约十年

前,人们提出了一个基本的难题:为什么当有机物在热力学上不稳定时,它会在土壤中存在,有时甚至长达数千年 (Schmidt et al., 2011)? 研究初期认为, SOC 的某些化学成分的特征(如烷基碳或芳烃碳含量)与其分解速率有广泛的关系 (Melillo et al., 1982), 即 SOC 的分解速率可以由其分子结构预先决定。植物凋落物的化学特性(如氮或木质素的浓度)是确定 SOC 初始衰减率的至关重要因素,并形成特定分子结构可以创建“稳定 SOC”(SOC 的分子组成、浓度或二者长时间保持不变)的观点 (Melillo et al., 1982; Tenney and Waksman, 1929)。对于稳定有机化合物的形成,传统的解释假定它们是稳定的,这是由于腐殖酸的高芳香族结构 (Lützow et al., 2006)。土壤中结构越复杂的 SOC 的 ^{14}C 年龄越老支持这一结论 (Sollins et al., 1996)。然而,随着同位素示踪技术和各种光谱方法的进步,许多研究都对分子结构在 SOC 持久性中的重要性表示怀疑 (Basile-Doelsch et al., 2015; Kleber et al., 2011; Mayer and Xing, 2001)。Marín-Spiotta et al. (2014) 的研究发现, ^{14}C 年龄较老的 SOC 可以通过与分子结构相关的多种过程获得。迄今为止,分子结构在 SOC 循环中的主导作用的研究受到越来越多挑战 (Basile-Doelsch et al., 2015; Berhe et al., 2012; Berhe and Kleber, 2013; Fang et al., 2015; Kogel-Knabner et al., 2008; O'Rourke et al., 2015)。特别是,许多作者发现“稳定”的碳库中含有大量结构不稳定、易于生物降解的 SOC,如多糖和蛋白质 (Gleixner et al., 2002; Kiem and Kogel-Knabner, 2003; Knicker, 2004), 记录显示这些碳水化合物和蛋白质在土壤中可持续很长时间 (Berhe et al., 2012), 且这些易于代谢的多糖显示出了古老的放射性碳 (^{14}C) 年龄。固体 ^{13}C NMR 和热解分析表明,土壤 OM 富含 alkyl-C (Kogelknabner et al., 1992a; Kogelknabner et al., 1992b; Mahieu et al., 1999), 而老 OM 含有大量的多糖和蛋白质化合物 (Gleixner et al., 2002; Kiem and Kogel-Knabner, 2003; Knicker, 2004)。现在也有证据表明,回收植物碳(微生物再合成)在 SOM 形成中发挥着重要作用 (Gleixner et al., 2002)(Sørensen, 1981; Amelung et al., 2002)。其他研究结果指出有机矿物复合物作为 SOM 的重要组成部分的重要性 (Baldock and Skjemstad, 2000; Balesdent et al., 1987; Kaiser et al., 2002; Kleber et al., 2004; Ludwig et al., 2003; Torn et al., 1997)。一些研究显示,矿物表面的有机覆层通常比整土 SOC 的周转速度慢,亏损芳香结构并富集高度不稳定的碳组分 (Kleber et al., 2005; Wattel-Koekkoek et al., 2003)。这种现象反映了输入 SOC 的分子结构并不能完全控制土壤中 SOC 的分解与保存 (Kleber, 2010;

Marschner et al., 2008)。因此，有人提出了其他观点来解释老碳的存在 (Baldock and Skjemstad, 2000; Kogel-Knabner et al., 2008; Lützow et al., 2006)。Sollins et al. (1996) 确定了以下三种机制：(1) 土壤有机质的分子特性 ('抗降解'); (2) 对微生物和酶的'低可及性'; (3) 与有机或无机物质的相互作用。相比之下，Krull et al. (2003) 将这些机制分为两类：“生化抗降解”和“物理保护”。 von Lutzow et al. (2006) 综述了所有的假设将导致 SOC 延迟分解的原因分为三类，即“选择性保存”、“空间不可及性”和“与表面和金属离子的相互作用”。很明显，在土壤中，甚至在单个土层中，SOM 稳定的几种机制可能同时起作用，但程度不同 (von Luetzow et al., 2006)。虽然这些研究者对控制 SOC 稳定性的机制作了不同的总结，但与土壤矿物质的关联作用已被大多数研究者所认识 (Chenu and Plante, 2006; Six et al., 2002; Sorensen, 1969; Sorensen, 1972; Sorensen, 1975; Throckmorton et al., 2015; Torn et al., 1997; von Lutzow et al., 2006; Wang et al., 2014)。

1.2. 土壤矿物-有机质相互作用

细粒矿物的吸附被认为是沉积物和土壤有机质保存的重要因素 (Eusterhues et al., 2003; Hedges and Oades, 1997)。通常，与溶解有机质或不附着于矿物的有机质相比，吸附于矿物相的有机质的分解更慢，程度更轻。与无矿物保存的 OM (主要由植物碎屑组成) 相比，矿物保存有机质的 C:N 比值较低 (von Luetzow et al., 2007; Wagai et al., 2009)。停留时间最长的土壤 C 组分是与矿物表面和金属阳离子形成有机-矿物复合体的化学结合物 (Heckman et al., 2018; Kleber et al., 2015; Kleber et al., 2007; Kogel-Knabner et al., 2008)。

土壤矿物质对土壤有机质 (SOM) 的稳定可能存在两种机制：土壤矿物质上的孔隙结构对 SOM 的物理保护作用以及矿物表面与 SOM 有机配体形成多重强键的化学稳定作用。矿物质孔隙的大小对有机质的保存形式有重要影响：(1) SOM 吸附于直径 < 50 nm 的小孔，防止水解酶接近和分解有机基质；(2) 有机质进入直径 < 20 nm 的孔隙，由于水解外泌酶的直径大于孔隙直径而被排除在外，防止降解-矿化 (Mayer, 1994)。(3) 直径 2 – 10 nm 小中孔由粘土颗粒聚集而成 (Mayer, 1994)，通常认为可寄宿和遮蔽有机质 (Mayer, 1994)；(4) 在 Al 和 Fe 氧化物存在的情况下，< 2 nm 微孔也可能有助于有机质的积累和稳定 (Kaiser and Guggenberger, 2003; Mayer and Xing, 2001)。解释有机质吸附稳定的另一个概念是

在矿物表面与有机配体络合形成强多重强键从而减少有机分子可用性 (Kaiser and Guggenberger, 2000; Kaiser and Guggenberger, 2007b)。有机质的多重附着降低了解吸的可能性 (例如 Kaiser and Zech (1999)), 也可以改变吸附分子的构象, 导致结构复杂和聚集 (Myneni et al., 1999; Namjesnik-Dejanovic and Maurice, 2001), 并通过络合减少官能团的数量, 降低反应性 (Parfitt et al., 1999)。这种效应可能会影响有机质的分解 (Sollins et al., 1996)。

Kleber et al. (2015) 认为, 有机-矿物组合遵循离散的带状序列, 类似于“离子型”结构, 有内层和外层之分, 其结合强度和停留时间随着与矿物距离的增加而减小。有机矿物组分的外层, 也称为动力学区, 高价阳离子 (例如 Al 和 Ca) 作为有机配体之间的桥梁 (Kleber et al., 2007), 外层有机质分子的交换率往往快于内层, 氧化降解变得更加强烈 (Kogel-Knabner et al., 2008)。由此可见, 无论是孔隙对 SOM 的物理保护还是矿物-SOM 之间强键结合, 高价阳离子(Fe、Al 和 Ca) 均对 SOM 的保存具有重要作用。由于成土作用, 这些高价阳离子在土壤中以各种矿物形态存在 (Chadwick et al., 2003; Coward et al., 2018a; Shoji et al., 1993)。如 Fe 和 Al 矿物, 弱晶型铁铝矿物 (有短程有序铁铝矿物)、晶型良好的铁铝矿物, 甚至与有机质结合关系密切的有机结合态的铁铝矿物。

很多土壤显示金属矿物对有机质的稳定性的贡献 (Deconinck, 1980; Masiello et al., 2004; Percival et al., 2000; Wada and Higashi, 1976)。土壤 Fe 和 Al 相与总有机碳 (Johnson and Todd, 1983; Kaiser and Guggenberger, 2000; Skjemstad et al., 1990) 和基于 ^{14}C 平均保留时间 (Masiello et al., 2004; Torn et al., 1997) 呈正相关关系, 这意味着这些金属相 (尤其是非晶相) 对土壤有机质稳定性的贡献很大。Fe 的氧化物和氢氧化物是许多酸性和非酸性土壤中溶解有机质的主要吸附剂 (Kaiser and Guggenberger, 2000), 可容纳大量固相有机质 (Shang and Tiessen, 1998), 并对其降解产生显著影响 (Miltner and Zech, 1998)。Fe 和 Al 作为多价阳离子, 其矿物表面的羟基可以与有机配体 (如羧基) 结合形成有机-金属配合物 (Boudot et al., 1989; Higashi, 1983), 可以稳定有机质抵抗微生物酶的攻击 (Mikutta et al., 2007; Schneider et al., 2010)。短程有序组分 (SRO, 如 Al-或 Fe- (氢) 氧化物、水铝英石) 的比表面积高, 表面含有大量的羧基和酚羟基官能团 (Coward et al., 2018a), 通过与 OM 的相互作用在化学上防止有机质被微生物进一步分解 (Kleber et al., 2015; Kogel-Knabner et al., 2008)。水铁矿、针铁矿和赤铁矿等铁氧

化物对有机质的吸附很大程度上依赖于 pH 值和竞争的无机阴离子，如硫酸盐和磷酸盐 (Gu et al., 1994)，其对芳香族化合物和高分子量有机质馏分有很强的选择性 (Gu et al., 1994; Zhou et al., 2001)，并且几乎是可逆的 (Kaiser and Zech, 1999)。羧基与酚官能团、表面羟基之间配体交换的表面络合作用，静电吸引在较小程度上控制有机质与铁氧化物表面的结合 (Gu et al., 1994; Kaiser et al., 1997)。尽管一般研究认为有机质与短程有序铁氢化物的组合似乎只在酸性底土中起特别重要的作用 (Eusterhues et al., 2003; Kaiser et al., 2002; Kaiser and Guggenberger, 2000; Wiseman and Puttmann, 2005)，但同时有证据表明其在酸性至中性表层土中也起重要作用 (Hiemstra et al., 2010; Kiem and Kögel-Knabner, 2002)。

土壤中 Al 矿物对土壤有机质的保存也具有重要作用，例如水铝英石和伊毛缟石，这两种矿物不仅存在于火山灰土中，也存在于其他环境中 (Parfitt, 2009)。水铝英石由富铝纳米级空心球体组成 (Theng, 1995)，其结构缺陷为富水铝英石的土壤提供 pH 依赖电荷特性和阴离子交换能力 (Hashizume and Theng, 2007; Parfitt, 2009)。有机配体可以通过吸附在这些活性点被化学保护，也可以通过阻塞水铝英石球体聚集体内纳米孔（直径 < 100 nm）防止微生物和酶靠近 (Parfitt, 2009; Takahashi and Dahlgren, 2016)，得到物理保护 (Huang et al., 2016)。酸性土壤，尤其是风化早期的火山土，在高降水和良好的排水条件下 (Takahashi and Dahlgren, 2016)，Al 能够与有机配体形成内球体复合体 (Scheel et al., 2007)，增加有机质的保存。然而，随着 pH 值的增加，优先形成 Al-氢氧化物以及有机配体（如羧酸官能团）之间质子桥接的减弱 (Newcomb et al., 2017) 增加了有机质对分解的敏感性。这就解释了增加土壤碱度（如石灰处理）对有机-铝配合物稳定性的不良影响 (Miyazawa et al., 2013; Verde et al., 2005)。水铝英石土壤有机质的周转速度比非水铝英石土慢 (Parfitt, 2009)，¹⁴C 测定的 C 的停留时间比其他土要长得多 (Nierop et al., 2007)。在目前放牧的新西兰土壤中，C 的含量与 Al（焦磷酸盐萃取）有关，而与粘土的比例无关 (Percival et al., 2000)。在 Costa Rica，土壤 C 浓度与高海拔地区的水铝英石、伊毛缟石及水铁矿有关，低海拔地区与有机金属复合物中的 Al 呈正相关 (Powers and Schlesinger, 2002)。与非水铝英石土壤相比，水铝英石-有机质复合体的形成导致了水铝英石土壤 C 和 N 矿化速率较慢 (Legay and Schaefer, 1984; Zunino et al., 1982)。水铝英石土壤中不仅 C 的周转慢，C 的加入也较慢 (Parfitt, 2009)。与 Al 矿物的结合可能导致有机质的分馏。与许

多非火山灰土壤相比,火山灰土壤有机质以多糖和蛋白质衍生物为主,而脂质和木质素贫乏 (Naafs and van Bergen, 2002; Nierop et al., 2005)。Parfitt et al. (1999) 认为与水铝英石相互作用可以部分稳定多糖 (>13%)。Podzols 和 Andosols 中水铝英石稳定 SOM 以碳水化合物和蛋白质为主 (Gonzalez-Perez et al., 2007; Naafs and van Bergen, 2002; Nierop et al., 2005), 更具体为微生物糖和 N 化合物, 而植物源性物质强降解 (Buurman et al., 2007), 亏损木质素、多酚、脂质 (Nierop et al., 2007; Nierop et al., 2005)。

关于 Ca^{2+} 离子对有机质分解影响的研究大多涉及到用钙盐对土壤进行修复的过程 (Clough and Skjemstad, 2000)。早在 80 年前, Sokoloff (1938) 就第一次发表了 Ca 与 SOC 之间相互作用的研究, 与添加 Na 盐相比, 添加 Ca 盐时有机质的溶解度降低。后 Oades (1988) 认为富含 CaCO_3 的碱性土壤的有机-矿物相互作用主要由 Ca^{2+} 桥接。Ca 相关矿物对 SOC 的稳定机制有三种, 团聚体对 Ca 的包裹以及吸附 (Rowley et al., 2018)。碳酸钙的包裹涉及生物成矿作用, 在这一过程中 SOM 开始包裹并封装在晶体结构中 (Verrecchia et al., 1995), 例如钙化根细胞、真菌丝等。成石性和成土碳酸盐在 SOC 吸附稳定过程中起关键作用 (Rowley et al., 2018)。关于这一方面的研究主要通过可溶有机碳 (DOC) 和方解石之间的吸附实验, Suzuki (2002) 的研究表明, 碳酸钙可以直接从红茶溶液中吸附 DOC 组分, 可能是由于其零点电荷高 (9.5) (Grnewald et al., 2006)。Ca 盐或 CaCO_3 修复的碱性土壤可以通过与 Ca^{2+} 离子的络合来保护有机质 (Muneer and Oades, 1989a; Muneer and Oades, 1989b)。然而, Clough and Skjemstad (2000) 注意到仅仅存在 CaCO_3 并不影响有机质的降解性, 交换态 Ca 的存在对于石灰性土壤的有机质稳定至关重要。富钙的野外环境研究发现, 可交换态 Ca 和 SOC 浓度之间呈现正相关关系 (Bertrand et al., 2007; Clough and Skjemstad, 2000; Gaiffe et al., 1984; Oades, 1988; Paul et al., 2003; Shang and Tiessen, 2003)。Peinemann et al. (2005) 提出有机质在碱性土壤中的化学稳定性是最小的, 并假设在碱性 pH 条件下 Fe 和 Al 氧化物只有少量的正表面电荷 (等电点 7-9; (Sposito, 1989)), 从而结合较少带负电荷的有机化合物。尽管在酸性至中性 pH 条件下, 这些矿物质能有效结合和稳定有机质 (Kaiser and Guggenberger, 2000; Kiem and Kögel-Knabner, 2002)。然而, Suzuki (2002) 观察到有机化合物被方解石的结合, 很可能是因为它在碱性条件下表面带正电荷 (等当点 9.5)。 Ca^{2+} 结合的有机质主要为高度难降解结构 (由

于新鲜有机前体的剧烈改变) (Olk et al., 1995)。Mikutta et al. (2007) 报告认为 Ca^{2+} -桥接优先选择芳香物质。Baldock and Skjemstad (2000) 认为 Ca^{2+} 倾向于与微生物降解副产品的优先连接, 而不是与未改变的前体连接。

1.3. 激发-发射同步扫描矩阵荧光光谱

激发-发射矩阵 (EEM) 荧光光谱被证明是一种敏感、选择性、非破坏性的方法, 可用于表征和量化质子和/或金属离子与 DOM 的结合 (He et al., 2015; Wu et al., 2011), 或用于描述水和土壤中的溶解有机质 (DOM) 的组成和生物地球化学循环 (Chen et al., 2003; He et al., 2011; Wu et al., 2004)。液相溶解有机质激发出的不同类型 (类腐殖酸、类蛋白质等) 的荧光信号可用于解析其来源特征。EEM 光谱提供了所有关于 DOM 组成和构型的荧光信息 (He et al., 2013)。国内外学者对不同水域的液相有机质组成、光学特征、空间分布及其来源进行了很多研究。近年来的研究表明, 一些 DOM 生色团是氧化还原态的函数, 说明 DOM 中一些生色团与氧化还原活性醌之间存在联系 (Fulton et al., 2004; Klapper et al., 2002)。荧光指数 (FI) 是激发 370nm 时的发射强度之比, 它与微生物相对于高等植物源有机物对 DOM 库的相对贡献密切相关 (McKnight et al., 2001)。荧光光谱法简单、廉价, 不受顺磁性金属的影响 (He et al., 2013)。近年来已被应用于有机质组成及腐殖质的研究, 并提出了几种基于荧光光谱的腐殖化指标 (Kalbitz et al., 1999; Milori et al., 2002; Zsolnay et al., 1999)。(Zsolnay et al., 1999)以土壤中溶解的有机物为研究对象, 提出固定激发波长 254 nm, 发射波长范围 435-480 nm 面积 (A_4) 与 300-345 nm 面积 (A_1) 之比作为腐殖化指数。该指标称为 A_4/A_1 。Kalbitz et al. (1999) 用同步扫描荧光光谱对土壤中的溶解富里酸开发了另一种腐殖化指数, 即 400 nm 与 360 nm 处荧光强度比值 (I_{400}/I_{360}) 或 470 nm 与 360 nm 处的荧光强度比值 (I_{470}/I_{360})。Milori et al. (2002)通过测量 465 nm 激发波长下溶解胡敏酸的发射光谱面积, 提出了第三个腐殖化指数。Milori et al. (2006) 在激发波长 351 nm 处得到的发射光谱面积, 提出了第四种腐殖化指数 (A_{351}), 与其他三个腐殖化指标不同, 该指标是基于未处理固体土样品的激光诱导荧光光谱。上述四种腐殖化指标均具有较好的相关性 (Milori et al., 2006; Milori et al., 2002), 大多数情况下, 腐殖化评价结果是一致的。EEM 光谱结合 FRI、PARAFAC 和 SOM 被用来描述堆肥过程中有机质转换 (Marhuenda-Egea et al., 2007), 电子转移过程中有机物质

氧化还原反应 (Cory and McKnight, 2005) 和在水处理过程中有机物去除效率 (Bierozza et al., 2009; Bierozza et al., 2011)。

多项研究通过 EEM 光谱对渗滤液 DOM 进行了表征: Baker and Curry (2004) 利用 EEM 光谱对比三个垃圾填埋场渗滤液的特点。Huo et al. (2008) 使用 EEM 光谱研究不同年龄渗滤液的成分和 DOM 转换。Lu et al. (2009) 通过结合凝胶排阻层析法与平行因子法确定渗滤液 EEM 光谱几个荧光团与多个 EEM 峰。EEM 光谱也常用于土壤有机质的研究。Hu et al. (2018) 利用 EEM 光谱研究各种有机肥料对半干旱土壤胡敏酸性质的影响, 认为添加树叶、牧草和羊粪可增加胡敏酸的芳香缩合程度。Sen Kavurmaci and Bekbolet (2014) 发现腐殖质的荧光光谱的特征是 Ex/Em 波长较长。

1.4. 土壤金属矿物选择性溶解技术

酸性土壤选择性溶解不同形态的铁铝矿物技术的应用已经有很长的历史。游离铁铝矿物的提取一般连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠的混合溶液 (Souza et al., 2017; Yin et al., 2016; Zhao et al., 2017a; Zhao et al., 2017b; Zhu et al., 2016)。该法可以提取大部分游离铁氧化物 (例如土壤中存在的针铁矿、赤铁矿、水铁矿和其它), 但不能提取粘土矿物中的结构铁 (Lalonde et al., 2012; Mehra and Jackson, 1960; Wagai and Mayer, 2007)。连二亚硫酸盐对其他土壤矿物相影响不大 (Borggaard, 1982)。连二亚硫酸盐萃取泥炭土壤几乎完全溶解了其中的沉淀物, 有机复合铁 (Schwertmann, 1988)。土壤无定型矿物铁铝矿物 (也称为短程有序铁铝矿物、弱晶型铁铝矿物) 的溶解一般用草酸铵-草酸的混合溶液 (Souza et al., 2017; Yin et al., 2016; Zhao et al., 2017a; Zhao et al., 2017b; Zhu et al., 2016), 常用于表征火山灰土和灰化土 (Parfitt and Childs, 1988)。通过形成铁和铝的草酸盐复合物来实现溶解。有机结合态 (螯合态、络合态) 铁铝矿物的溶解一般用焦磷酸钠 (Yin et al., 2016; Zhu et al., 2016)。焦磷酸盐与铁和铝离子紧密结合, 0.1 M 的焦磷酸钠被广泛用于估算土壤中与有机质复合的铁和铝 (Loveland and Digby, 1984; Wagai et al., 2013)。通常认为, 通过焦磷酸钠萃取溶解的铝来源于有机-铝络合物 (Higashi, 1983), 溶解的水铝英石/伊毛缟石很少 (Farmer et al., 1983; Parfitt and Henmi, 1982), 而另一方面, 还能促进铁铝氧化物胶体的胶化 (Kaiser

and Zech, 1996; Schuppli et al., 1983)。一般认为, 用游离氧化物和无定形氧化物的差值计算晶态氧化物, 无定型氧化物中的非络合物氧化物为从无定型氧化物中减去络合氧化物(有机结合铁铝) (Wu et al., 2016; Wu et al., 2017)。

前期已有人用选择性溶解矿物释放法定量与之相结合的有机碳的浓度 (Zhao et al., 2016)。有 3 种方式, 其一是利用选择性溶解前后的残渣的有机碳差异 (Zhao et al., 2017b)。第二种方法, 利用有机氮与有机碳的关系, 测定上清液中的有机氮含量来确定与相应矿物结合的有机碳的含量 (Wagai et al., 2013)。第三种方法为直接测量提取剂提取后上清液中的有机碳, 这就需要在选择性溶解矿物并释放有机质过程中, 需避免使用有机试剂。众所周知, 连二亚硫酸盐可还原溶解铁和共沉淀铝, 为了测量这一有机质, Wagai and Mayer (2007) 开发了一种无机版本, 即单独使用连二亚硫酸钠去除土壤中的相关铁矿物。虽然连二亚硫酸盐有效地分散了铁胶结微团聚体 (Pinheiro Dick and Schwertmann, 1996), 但在这些团聚体中不溶性有机物(如植物碎屑)不会出现在连二亚硫酸盐的提取相中。这就说明连二亚硫酸盐方法得到的可提取的有机碳代表了一种潜在的通过吸附和某种程度上的沉淀机制结合到还原铁铝氧化物的可溶性有机碳 (Wagai and Mayer, 2007)。羟胺是一种无碳的萃取剂, 用于替代有碳的草酸盐, 用于短程有序和其它非晶相的提取 (Heckman et al., 2018; Ross et al., 1985)。

选择性逐级溶解矿物以定量与之相结合的有机碳的方法已被用于研究酸性土壤矿物-有机质碳库 (Fox et al., 2017; Gabriel et al., 2018; Heckman et al., 2018)。高钙土壤中钙矿物是有机碳的赋存的重要矿物形态, 前人研究了不同形态钙矿物的萃取 (余海和王世杰, 2007), 但关于高钙的碱性土壤用逐级提取方法研究矿物-有机相互作用还未见报道。

1.5. 研究意义

大多数关于有机质通过这些途径积累的研究都集中在酸性至中性 pH 条件下的土壤 (Hassink et al., 1997; Schulten and Leinweber, 1999; Shang and Tiessen, 1998)。碱性土壤 (pH > 7) 大约占世界土壤资源的 12% (FAO, 1996), 一直不受重视。根据 FAO (1996) 的数据和 Batjes (1996) 的结果计算, 全球碱性土壤中有机碳总量为 81 Pg, 占全球土壤有机碳总量的 5%。因此, 需要了解碱性土壤中有机质稳定的途径。大多数被调查的碱性土壤中 Na 含量较高 (Nelson et al., 1999; Nelson et

al., 1998; Peinemann et al., 2005), 只有少数研究涉及到 Ca 含量较高的土壤 (Clough and Skjemstad, 2000)。关于高钙土壤有机质保存的确切机理尚不清楚。

由于 SOM 分子和各种矿物形态的多样性, 有机质保存在土壤矿物表面可能经历分子分馏过程。DOM 是由许多疏水相互作用和氢键结合而成的小分子组成的, 当矿物表面的外力大于 DOM 分子组成之间的分子间力时, DOM 分子间的分子间力就可能断裂 (Lv et al., 2016)。与矿物表面亲和力较大的分子组分 (通常是疏水、芳香族和羧基含量较高的组分) 可能与矿物结合, 而官能团亲和较低的 DOM 组分在溶液中仍然存在, 导致 DOM 分子分馏 (Kaiser and Guggenberger, 2000; Kaiser and Guggenberger, 2003)。有机矿物复合体的形成似乎存在一个优先的过程, 有机和矿物成分都表现出选择性, 但很少有人关注有机-矿物相互作用在土壤中对有机质分子的选择性 (Rowley et al., 2018)。一些文献证据表明, 某些特定化合物, 如富氮微生物代谢产物, 微生物细胞壁碎片, 甚至高温下形成的碳, 可能被土壤矿物选择性吸附 (Brodowski et al., 2007; Jin and Zimmerman, 2010; Miltner et al., 2012; Scheel et al., 2008; Schurig et al., 2013; Spielvogel et al., 2008)。还有研究表明, 一些活性矿物表面, 如 Al、Fe 相, 可能与某些特定种类的有机物 (如蛋白质、木质素和酚类化学物) 不成比例的吸附有关 (Heckman et al., 2013; Kogel-Knabner et al., 2008; Xiao et al., 2015)。Coward et al. (2018a) 的研究表明, 短程有序铁矿物相, 更倾向于吸附芳香以及类木质素组分; 而结晶度更高的相, 主要与脂肪族 DOM 结合。然而, 很少有研究关注有机化合物在富钙土壤环境中潜在的选择性吸附 (Rowley et al., 2018)。

通过前期对喀斯特区域高钙土壤石灰土有机质的分析表明, 石灰土有机质有其自身特性。石灰土有机质的含量高于同区域的其它土壤, 整土有机质性质表现为, 碳水化合物含量高而芳香含量低, 有机质亲水性高和分解程度低等。为了进一步研究造成石灰土有机质特殊性的原因, 有必要进一步详细的研究土壤有机质在土壤中的赋存状态。

现如今有机质在土壤保存最为流行的观点是与土壤中的矿物以某种机制相结合从而免于微生物降解。因此当将这些保存有机质的矿物用某些试剂溶解去除后, 与之相结合的有机质便得以释放。高钙土壤与有机质保存有关的矿物包括 Ca 矿物、铁矿物以及铝矿物, 关于这几种矿物对高钙土壤有机质保存的贡献尚不清楚, 大部分研究认为, 高钙土壤中对有机质保存更为重要的是钙矿物, 但 Fe、Al

矿物作为保存有机质的重要成分，也需要考虑其对土壤有机质保存作用的贡献。因此，本研究利用逐级提取方法，分离土壤中不同形态的 Ca、Fe 和 Al 矿物，同时测定提取剂溶有机碳以及随后碱溶有机碳的含量，并利用激发-发射同步扫描荧光光谱，来表征共释放的溶解有机碳以及腐殖质的性质，以期探讨与相应矿物相关联的有机质的性质特征。

第二章 研究区概况

喀斯特环境是自然环境中一种独特的地理景观,以二元结构(即地表喀斯特景观单元和地下喀斯特景观单元共同组成一个紧密联系相互制约的双重结构体)为基本特征,形成了脆弱的生态环境(龙健等, 2005b; 杨明德, 1990)。喀斯特与黄土、沙漠、寒漠并列为我国四大生态环境脆弱区(龙健等, 2005b)。

中国西南喀斯特区域是全球最大的碳酸盐连片出露的地区,该区生态人口压力大,环境非常脆弱,极易引发石漠化。石漠化是一种强烈的土壤退化现象,表现为基岩裸露,天然植被破坏,土壤生产力下降(龙健等, 2005b)。中国西南喀斯特区域的石漠化形势非常严峻,以位于该区域中心地带的贵州省为例,贵州省喀斯特面积占全省土地面积的 73.6%,全省 95%的县(市)有喀斯特分布,属于典型的生态脆弱区,并已出现不同程度的石漠化,是全国石漠化面积最大、等级最齐、程度最深且危害最重的省份(余娜和李姝, 2014)。石漠化的发生和加剧对喀斯特区域生态环境及农业发展极为不利。首先由于土地退化,水土流失,土壤资源逐渐减少,严重影响喀斯特区域农业的发展和农业经济的提高;其次由于石漠化过程中上覆植被逐渐缺失,区域生态环境变差,造成物种损失;再次喀斯特区域同时又是全球气候变化研究的热点和关键区(秦罗义等, 2014),石漠化植被资源的损失以及区域水土流失过程中土壤有机碳(SOM)含量降低,对全球碳循环和碳收支估算有重要影响。

贵州省处于中国西南喀斯特生态系统的中心地带,分布有多种土壤,土壤受大阶梯地形西高东低的限制,海拔 1900 m 以上的西部地区属于凉亚热带,形成黄棕壤和棕壤,中部海拔 800~1400 m 属温亚热带,发育有大面积的黄壤,东部地区海拔 700~500 m 属暖亚热带,发育红壤,这些都属于地带性土壤。贵州喀斯特区还发育有非地带性土壤,石灰土、紫色土、以及人为土壤水稻土。主要研究土壤石灰土占贵州省土壤总面积的 17.5%,是贵州省仅次于黄壤的第二大类土壤,凡有碳酸盐出露之处,均有石灰土的发生和发育。碳酸盐岩是石灰土发育的物质基础,碳酸岩类岩石形成土粒的主要成分 SiO_2 和 R_2O_3 等酸不溶解物含量低,一般在 1-3%之间,且易溶蚀成分(CaO 和 MgO)很高,形成 1 cm 土层一般需要 1.3~3.2 万年(杨胜天和朱启疆, 1999)。故石灰土的典型特征为成土慢、土层薄、

土被不连续,且易水土流失。石灰土剖面的土体构型为 A-B-C 层,表层 A 为腐殖质层或淋溶层,中间层 B 层是淀积层,下部 C 为母质层,各层之间还存在一些过渡层段 (龙健等,2005b)。而石灰岩地区土岩界面常不存在过渡层段(土壤常缺乏 C 层过渡层),即母岩与土壤通常存在着明显的软硬界面 (龙健等,2005b)。

喀斯特区域最严重的生态问题为石漠化问题。喀斯特石漠化主要表现在:地表形态变化、土壤质量变劣和植被衰退 (龙健等,2002; 龙健等,2005b)。其中土壤质量变劣是石漠化的本质,重点表现为土壤物质流失,物理、化学和生物性质退化,土壤发生层次变化 (龙健等,2002; 龙健等,2005b)。石漠化的形成过程是喀斯特土地系统在人为干扰作用下生产力退化的连续性时间进程,在这个过程中,由于一些因子特征的变化,表现出不同阶段性的特点,因此石漠化过程可通过石漠化等级或阶段的变化体现出来 (卢红梅,2006)。根据基岩裸露面积、土被面积、坡度、植被加土被面积、平均土厚,将石漠化强度分为无明显石漠化、潜在石漠化、轻度石漠化、中度石漠化、强度石漠化、极强度石漠化 (熊康宁等,2002)。

国内外学者有针对性的从地质、水文、土壤、生态环境和生物群落演变等方面对喀斯特石漠化形成机理和过程进行了研究 (李阳兵等,2003; 龙健等,2006; 梅再美等,2004; 任京辰等,2006; 苏维词和朱文孝,2000; 赵中秋等,2006),认为喀斯特石漠化是区域自然背景和人类活动共同作用造成的土壤退化 (单洋天,2006; 李瑞玲等,2003; 肖丹等,2006; 杨青青等,2009),脆弱的地质环境是最基本的原因,人类不合理开发利用是快速石漠化的重要驱动因子(李阳兵等,2004b; 王世杰,2002)。李瑞玲等 (2003)指出,石漠化与区域岩石类型有显著的关系,纯碳酸盐区域往往分布有最严重的石漠化。单洋天 (2006) 指出天然因子在喀斯特石漠化中起关键作用,而地质因子是天然因素中最主要的因子。杨青青等 (2009)指出地貌因子也影响喀斯特石漠化过程,峰丛洼地是喀斯特石漠化最敏感的地貌。天然条件下发生的石漠化作用是固有的地质地貌条件决定的,人为难以控制天然石漠化进程。但是人类活动可加速石漠化进程,合理而正确的石漠化处理方法可以延缓石漠化进程和改善石漠化现象,因此找出人类活动对石漠化的特定驱动因子,并通过一定的修复技术来延缓石漠化作用,对改善喀斯特区域生存环境极为重要。

前人认为石灰土石漠化严峻主要由于石灰土的土层薄 (曹建华等,2003),允许侵蚀量低 (李阳兵等,2004a; 李阳兵等,2006b),这是喀斯特特定地质环境决定

的。目前对喀斯特石漠化过程中生态环境变化的研究主要在岩溶生态环境、植物群落演变、土壤质量变化等方面 (李阳兵等, 2004c; 刘方等, 2006; 龙健等, 2002; 杨胜天和朱启疆, 1999; 喻理飞等, 2002)。石漠化发生过程的本质其实是严重的土壤退化过程, 是土地生产力的丧失过程 (李阳兵等, 2006a; 李阳兵等, 2003)。李孝良 (2011) 认为喀斯特土壤物理和化学性质与喀斯特石漠化的联系是喀斯特石漠化研究的基本环节, 对土壤进行研究应是石漠化研究的重要方面, 土壤性质与结构的差异往往也是水土流失潜力的一个重要指标。过去已经开展了一些关于喀斯特环境土壤方面的研究 (龙健等, 2005a; 韦启璠等, 1983; 赵斌军和文启孝, 1988), 但是在土壤发生、发展及其土壤质量演变方面的研究相对较少 (龙健等, 2005a; 龙健等, 2002; 龙健等, 2003)。

土壤有机质 (SOM) 是土壤的重要组成部分, 尽管只占土壤重量的少部分, 但对土壤物理性质起关键作用, 例如将土壤颗粒结合成较大的团聚体 (Tobiasova, 2011), 形成土壤孔隙结构 (Jastrow, 1996), 提高土壤渗透率保护土壤不被侵蚀。以往的研究表明石灰土有机质有以下两个方面特征, 1) 土壤有机碳含量较高, 大多在 10% 以上, 某些位于岩石缝隙中的石灰土 SOM 含量高达 $80\sim 100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 甚至超过 $100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (戴礼洪, 2006), 高于同区域的黄壤和红壤 (Ma et al., 2015); 2) 腐殖酸钙含量高 (卢红梅, 2006)。

第三章 材料与方法

3.1. 样品采集

讲义村剖面 (LJ) 采自安顺市讲义村, 为山顶石缝中发育的石灰土, 共采集三层, Ao 层 (LJAo, 0-10 cm)、A 层 (LJA, 10-50 cm) 和 B 层 (50-60 cm)。天龙山剖面 (LT) 采自安顺市平坝县天龙镇的天龙山山顶, 土壤发育较薄, 共采集两层土壤, 分别为 Ao (LTAo, 0-10 cm) 和 A 层 (LTA, 10-12 cm)。茂兰石灰土 (LM) 剖面采自茂兰喀斯特森林保护区的山脚, 土壤层次发育不明显, 按照颜色由深至浅, 只采集 36 cm 内的 3 层, 分别为第一层 (LM1, 0-12 cm)、第二层 (LM2, 12-24 cm) 和第三层 (LM3, 24-36 cm)。另外以贵阳市都溪森林公园的黄壤 (Y, 0-12 cm) 以及威宁黄棕壤 (B, 0-12 cm) 的上层土壤作为非石灰土对照。采样点分布图见图 1

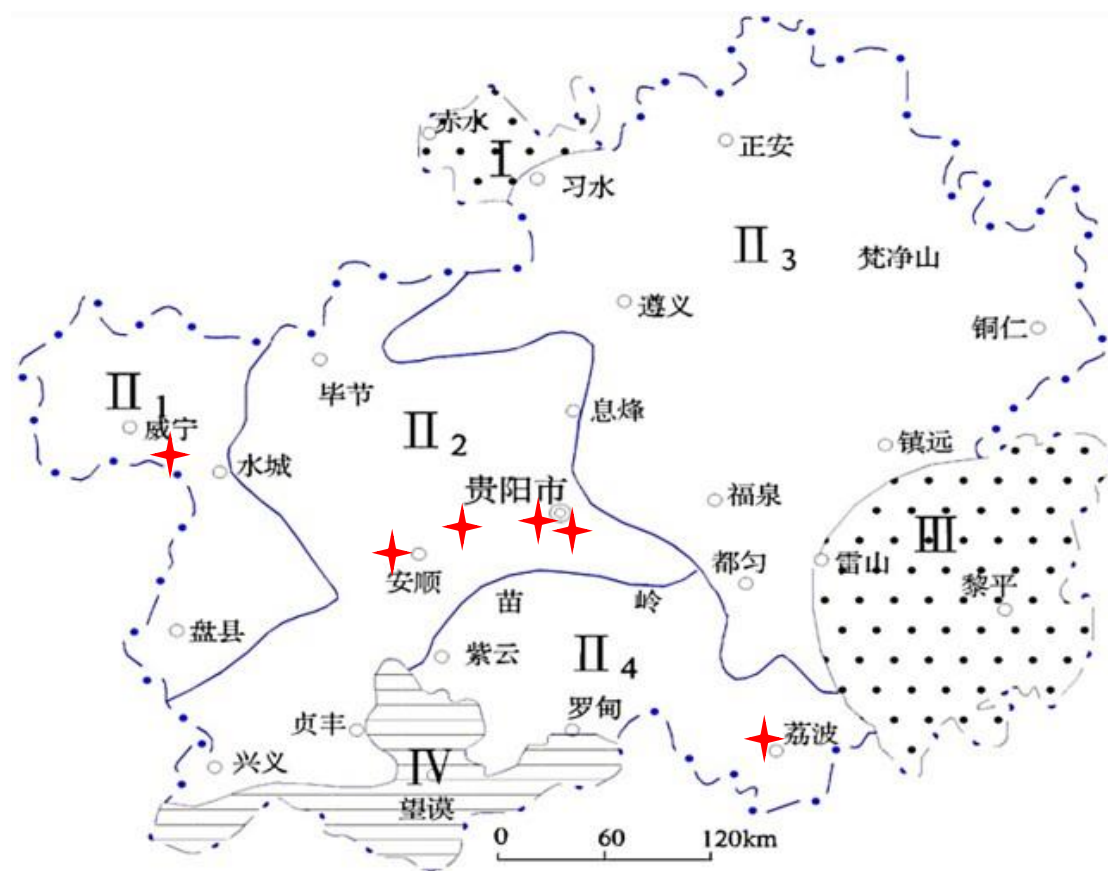


图 1 贵州省区域图及采样点分布位置图

Figure 1 political map of guizhou province and sampling locations

3.2. 样品土壤的基本性质特征

土壤 pH 值的测定采用水土比 1:5 震荡 2 min 后静置 30 min, 随后用 pH 计测量其浊液的 pH。土壤阳离子交换量 (CEC) 的测定采用美国环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA) 的标准方法。土壤 Fe₂O₃、Al₂O₃ 以及 CaO 含量用 x 射线荧光光谱仪 (XRF, ARL Perform'X 4200, Thermo Fisher) 测定, 熔片稀释比 (土壤: 助熔剂重量比) 是 1: 20。土样的总有机碳 (TOC) 和总氮 (N) 含量首先用酸预处理土壤整土样品, 经离心冷干后用元素分析仪 (vario MACRO, elementar) 高温燃烧测定。土壤基本性质数据见表 1。

表 1 土壤的基本性质

Table 1 The basic properties of soils

	pH	Fe ₂ O ₃ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	TOC [%]	N [%]
LJAo	Nd	5.18	12.51	1.43	14.28	0.74
LJA	7.54	6.67	15.36	1.12	3.67	0.21
LJB	7.64	7.19	15.51	0.87	2.66	0.16
LTAo	6.86	3.6	10.73	0.96	9.59	0.52
LTA	6.77	3.82	11.36	0.67	6.42	0.36
LM1	6.67	6	14.16	2.16	3.12	0.34
LM2	6.9	5.8	14.41	2.25	2.26	0.25
LM3	6.88	6.2	14.65	2.37	1.92	0.22
B	5.71	7.16	14.16	0.50	2.31	0.26
Y	4.64	12.14	23.92	0.22	2.01	0.16

注: Nd 样品用尽, 未测量

3.3. 土壤逐级提取

通过以上分析可知, 土壤有机质的保存很大程度上与土壤中的矿物有关, 当这种矿物用某种试剂破坏并去除后, 与之相结合的有机质将得以释放。又由于与矿物保存有关的有机质不止一种, 因此采用逐级提取选择性去除土壤中的特定矿物, 以释放特定的有机质组分。这是本次实验方法的基本假设。我们的研究对象主要为高钙的碱性土壤, 考虑到钙矿物对土壤有机质保存的重要作用, 我们采用

的选择性逐级溶解矿物方法是在前人对于酸性土壤 (Heckman et al., 2018) 的基础上, 加上不同形态钙矿物的选择性溶解 (余海和王世杰, 2007), 从而建立的一套较为完整的适合高钙土壤的逐级选择性溶解方法。

前人关于逐级选择性溶解矿物法定量与之结合的有机质存在一个问题, 就是只考虑了提取剂去除矿物后溶于提取剂的那一部分释放有机碳。然而土壤一部分, 甚至是大部分, 的有机质只溶于碱性溶液, 例如胡敏酸组分。而实验中所用的大部分提取剂 (焦磷酸钠除外) 的 pH 均较低, 这就造成了提取剂去除了土壤中某种矿物的同时也释放了土壤有机碳, 但由于有机碳本身不溶于提取剂而导致过低估算某些矿物结合的有机碳含量。例如研究表明, 在 pH 值 < 4 时完成的酸性盐酸羟胺和连二亚硫酸钠选择性溶解反应, 溶解于提取剂的有机碳量可能比预期的低, 因为这些相关金属相 (分别表示无定型铁铝矿物和晶型铁铝矿物) 释放的一些有机碳在溶解后可能重新沉淀或重新吸附 (Coward et al., 2017; Wagai et al., 2013)。因此, 单一考虑与溶解于提取剂的有机碳可能低估了与相应矿物结合的有机碳含量。

因此, 我们采取了提取剂提取后再用氢氧化钠溶液进行补充提取的方法来解决这一问题。具体来说, 在每一次提取剂去除某种矿物后, 用氢氧化钠溶液提取土壤, 得到去除某种矿物后释放的碱溶有机碳。但由于氢氧化钠溶液萃取的有机碳不仅仅是与该形态矿物有关的有机碳, 还可能包括其它稳定机制的有机碳, 因此对土壤样品采用批次处理方法, 与特定矿物相结合的碱溶有机碳含量采用差减法, 即测量氢氧化钠提取液中的有机碳含量后, 将其换算成土壤有机碳浓度, 与逐级提取提取剂中有机碳浓度加和, 后一次的加和浓度减去前一次加和浓度被认为去除某矿物后释放的碱溶有机碳的浓度。这样就可以减掉由于氢氧化钠碱溶作用造成的有机碳的释放, 从而得到较为真实的与相应矿物相结合的有机碳。提取的流程图见图 1, 具体步骤如下:

- A. 称取上述样品 1.000 g 于离心管中, 共称取 6 组进行批次实验;
- B. 水溶态 (W) 向离心管中加入 20 mL 的 milli Q 水, 加盖后放于循环式震荡机上, 以 120 rpm 的速度于 25°C 室温下震荡 20 h, 离心 (8000 r/min, 8 min), 倒出上清液, 标记为第 1 组样品从批样中去除, 单独进行处理, 其余样品的残渣继续提取。
- C. 交换态 (MC) 向离心管中加入 $MgCl_2$ 溶液 (1 mol/L, 25 mL), 加盖后

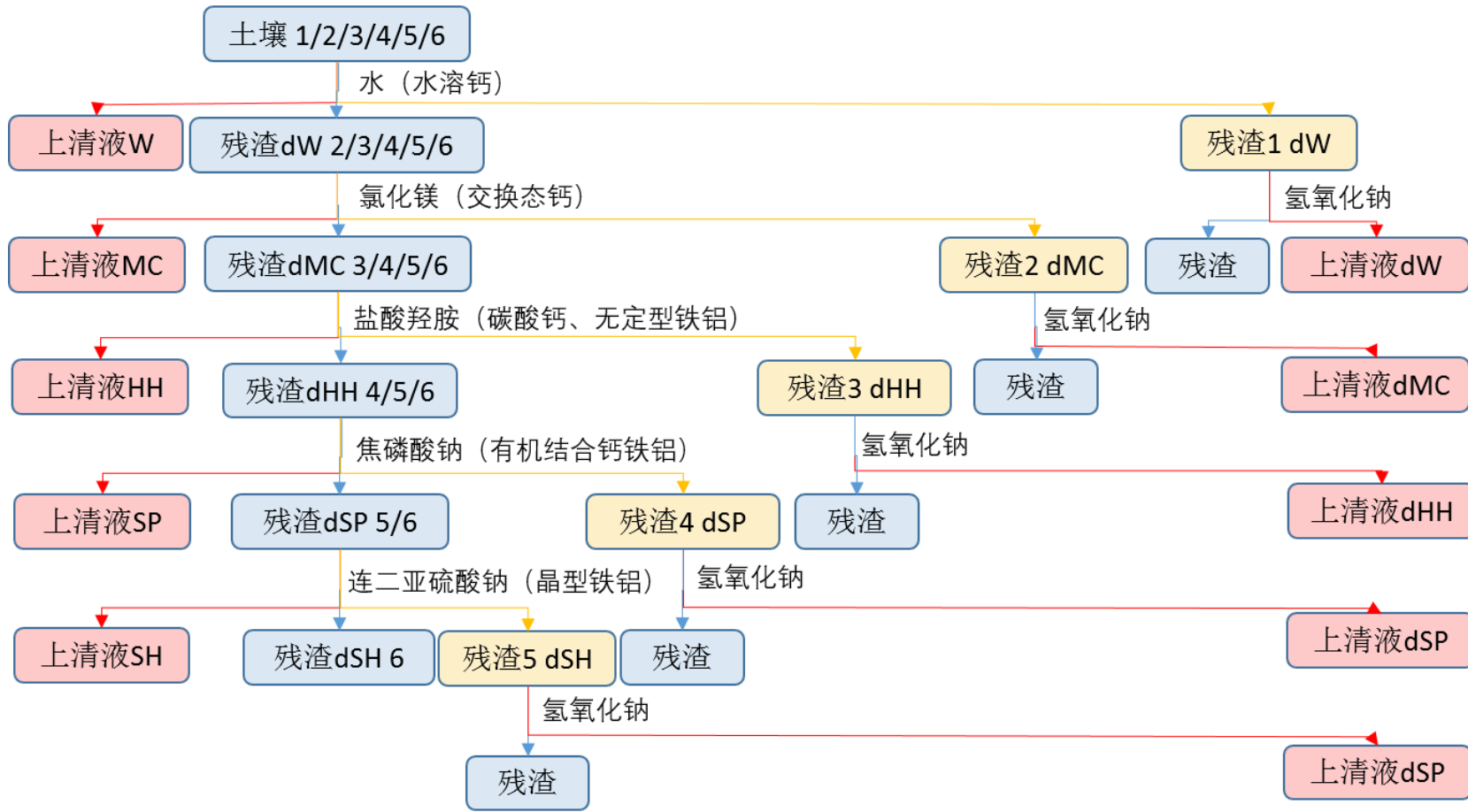


图 2 土壤矿物选择性溶解及提取流程图

Figure 2 Flow chart of sequential selective dissolution and extraction of soil minerals

放于循环式震荡机上，以 200 rpm 的速度于 25°C 室温下震荡 2 h，离心（8000 r/min，8 min），保存上清液，用 25 mL 去离子水清洗沉淀 1 次，离心后上清液与 MgCl_2 提取上清液合并，第 2 组样品从批样中去除，单独进行处理，其余样品的残渣继续提取。

- A. SRO 铁铝氧化物结合态（HH） 向离心管中加入盐酸羟胺溶液（0.25 mol/L，30 mL），以 200 rpm 的速度于 25°C 室温下震荡 2 h，离心（8000 r/min，8 min），保存上清液，用去离子水 15 mL 清洗沉淀 2 次。离心后上清液与盐酸羟胺提取上清液合并，第 3 组样品从批样中去除，单独进行处理，其余样品的残渣继续提取残渣继续提取。
- B. 有机结合态(SP) 向离心管中加入 pH 为 8.5 的焦磷酸钠溶液(0.1 mol/L，30 mL)，加盖后放于循环式震荡机上，以 200 rpm 的速度于 25°C 室温下震荡 2 h，放置 24 h，离心（8000 r/min，5 min），保存上清液，用去离子水 15 mL 清洗沉淀 2 次。离心后上清液与焦磷酸钠提取上清液合并，第 4 组样品从批样中去除，单独进行处理，其余样品的残渣继续。
- C. 成土铁铝氧化物结合态(SH) 向离心管中加入连二亚硫酸钠(0.15 mol/L，30 mL) 溶液，水浴中 85°C 室温下搅拌 15 mi，离心（8000 r/min，5min），保存上清液，用去离子水 15 mL 清洗沉淀 2 次。离心后上清液与连二亚硫酸钠提取上清液合并，第 5 组样品从批样中去除，单独进行处理；
- D. 残渣态（R） 经过以上筛选，只有第六组样品为残渣态；
- E. 每次提取去除进行单独处理的样品，加 NaOH 溶液（0.5 mol/L，15 mL）提取两次，保存上清液，用去离子水 15 mL 清洗沉淀 2 次，离心后上清液与氢氧化钠提取上清液合并；
- F. 所有批次样品离心残渣均冷干，称重记录。

通过分析文献，认为水和氯化镁提取的矿物类型分别为水溶钙和交换态钙，盐酸羟胺提取的矿物形态较为复杂，既有碳酸钙、也有无定型态的铁铝矿物；而焦磷酸钠提取的为有机结合态的钙、铁和铝矿物；连二亚硫酸钠提取的为晶态铁铝矿物 (Heckman et al., 2018; 余海和王世杰, 2007)。

3.4. 样品分析

3.4.1. 金属离子（Ca、Fe 和 Al）含量

逐级提取过程中焦磷酸钠提取上清液由于含有大量有机质，影响 Ca、Fe、Al 含量的测定，因此用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解去除有机质。消解步骤为：吸取 5 mL 的提取液于特氟龙坩埚中，加浓硫酸 1 mL 和浓硝酸 2 mL，在可控电炉上 150°C 消化；待样品体积不发生变化（或者不冒烟）；向其中加入 30% 的双氧水 5 mL，反复加双氧水，直到样品无色或呈现淡黄色；提高电炉的温度，直到样品体积不发生变化（或者不冒烟）；取下坩埚，将其中剩余液体转入 50 mL 的比色管中，定容。其余提取剂提取的上清液不经消解过程，用相应仪器直接测量离子浓度。

测定 Ca 的样品加 2 滴氧化镧试剂后，利用原子吸收分光光度计（AAS，型号 PinAAcle 900F，厂商 PerkinElmer）测定，得到样品 Ca 浓度，换算成土壤中的 Ca 浓度以及占土壤总 Ca 的百分比。

Al 和 Fe 含量采用试铁灵显色法。用移液枪吸取不同体积的上述待测液于 15 mL 的离心管中，加水调体积至 3.0 mL；加 0.3 mL 的硝酸溶液（1 mol/L）；加乙酸钠溶液（100 g/L）1.8 mL；加试铁灵溶液 0.6 mL，此时溶液呈现黄-深绿色，静置一晚后用紫外-可见分光光度计（Cary 300 UVVis，Agilent Technologies）进行测定，得到样品的 Ca 浓度，经稀释校正后换算成土壤中的 Fe、Al 浓度以及占土壤总 Fe、Al 的百分比。

3.4.2. 有机碳（OC）含量

需测定 OC 的样品共有两批，第一批为提取剂提取离心后获得的上清液，第二批为提取剂提取后的残留，再次用 NaOH 溶液提取离心后获得的上清液。这些原样 C 含量高，需要进行适当稀释。稀释后的样品用液相 TOC 分析仪（vario TOC，Elementar）测定，得到的结果换算成土壤中有机碳的浓度即为逐级提取后释放的有机质。

3.4.3. 提取上清液荧光分析

我们预先对各个提取剂进行荧光扫描,发现各提取剂均没有显著的荧光吸收峰。后配置了 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 溶液,发现这些金属离子也没有显著的荧光吸收峰。

根据测定的 TOC 浓度,在荧光分析之前,所有样本用 milli Q 水稀释至 5 mg/L。每一个稀释过的上清液样本在温度 25°C 下用 F-4500 (Hitachi, Japan) 进行荧光 EEM 光谱分析。激发和发射同时扫描,范围均为 200~600 nm,扫描间隔 5 nm。激发和发射的狭缝宽度均设置为 5 nm,扫描速度被设定为 2400 nm/min,得到数据矩阵经数据转置扣除纯水的吸光度值。

激发-发射同步扫描 (EEMs) 荧光光谱表征有机质结构时操作简单、准确、且不用对样品进行分离 (Fernandez-Romero et al., 2016)。EEM 可划分为五个区域 (Chen et al., 2003)。A 区 (EX 为 350~440 nm, EM 为 370~510 nm), 表示由高芳香族缩合物或高共轭水平生色团组成的大分子结构,一般认为是类胡敏酸的荧光; B 区 (EX 为 310~360 nm, EM 为 370~450 nm) 和 D 区 (EX 为 240~270 nm, EM 为 370~440 nm) 均认为是类富里酸荧光, B 区表示结构简单,分子量小,芳香族缩聚程度低,主要提供电子的取代基如甲氧基、羟基等, D 区表示结构更小,主要是吸电子的取代基,如羧基; C 区 (EX 为 240~270 nm, EM 为 300~350 nm), 为类蛋白荧光; 而 E 区 (EX 为 270~310 nm, EM 为 300~350 nm), 代表可溶微生物产物以及芳香蛋白类物质。由于各提取剂及 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 均没有显著的荧光吸收峰,因此上述区域可用于说明上清液的有机性质。

3.5. 数据处理

本次报告中所有图片均用 origin 2018 绘图。

第四章 石灰土不同形态钙、铁和铝矿物分布

4.1. 逐级提取金属矿物含量分布

图 3 为石灰土选择性逐级提取释放的 Ca、Fe 和 Al 离子含量及其占土壤总 Ca、Fe 和 Al 的百分比柱状图。表 2 为选择性逐级溶解法得出的土壤 Ca 浓度 (C_{aF}) 及其占土壤总 Ca (C_{aT}) 的百分比。按照 Ca 逐级提取理论, 去离子水 (W) 提取的 Ca 为水溶态 (C_{aW}), 而氯化镁 (MC) 提取的 Ca 为交换态钙 (C_{aMC}), 交换态钙是指与土壤表面负电荷以库仑力作用结合的 Ca, 处于胶体表面双电层扩散层的扩散离子群中 (余海和王世杰, 2007)。盐酸羟胺溶液 (HH) 是将盐酸羟胺溶于 1 mol/L 的盐酸中, 因此认为该溶液提取后释放的钙主要为酸溶态 (C_{aHH})。主要涉及的 Ca 矿物为碳酸钙, 可能为成岩碳酸盐或者成土碳酸盐。焦磷酸钠 (SP) 提取为有机结合态 (C_{aSP})。

结果表明, 几种提取剂提取的不同形态钙的总浓度及占土壤总钙 (C_{aT}) 的比例较低, 分别为 1.26~3.43 g/kg 及 7.47%~39.11%。这表明, 土壤中大部分的钙矿物可能存在于粘土矿物中, 而这部分钙无法被实验中的提取剂有效提取。土壤中不同形态的钙矿物的浓度及占 C_{aT} 的比例相互比较, 结果表明, 土壤 C_{aMC} 和 C_{aHH} 浓度及占土壤总 Ca (C_{aT}) 的比例最高, 分别为 0.61~1.29 g/kg 及 3.63%~15.19% 和 0.45~1.82 g/kg 及 2.64%~22.54%。 C_{aW} 浓度及 C_{aT} 的比例次之, 分别为 0.11~0.28 g/kg 及 0.65%~5.21%。 C_{aSP} 浓度及占 C_{aT} 的比例最低, 分别为 0.06~0.08 g/kg 及 0.34%~1.62%。这一结果与 (余海 and 王世杰, 2007) 的研究成果有一定差异, (余海 and 王世杰, 2007) 研究结果表明, 有机结合态 Ca (C_{aSP}) 浓度是水溶态 Ca 的 2-4 倍。这可能与不同土壤类型有关。

为选择性逐级溶解法得出的土壤 Fe 浓度 (Fe_F) 及其占土壤总 Fe (Fe_T) 含量的百分比的柱状图。由于 Fe 矿物及 Ca 矿物在土壤中存在形态的差异, 不同提取剂提取的 Fe 矿物类型及存在形式与 Ca 存在差异。与 Ca 矿物存在形态不同, 盐酸羟胺提取为无定型态的 Fe 矿物 (Fe_{HH}), 如水铁矿 (Coward et al., 2017), 硅酸盐以及晶型铁铝矿物 (Kramer and Chadwick, 2016)。焦磷酸钠提取的 Fe 矿物与 Ca 矿物一样, 为有机结合态 Fe (Fe_{SP}), 而连二亚硫酸钠提取为结晶良好的

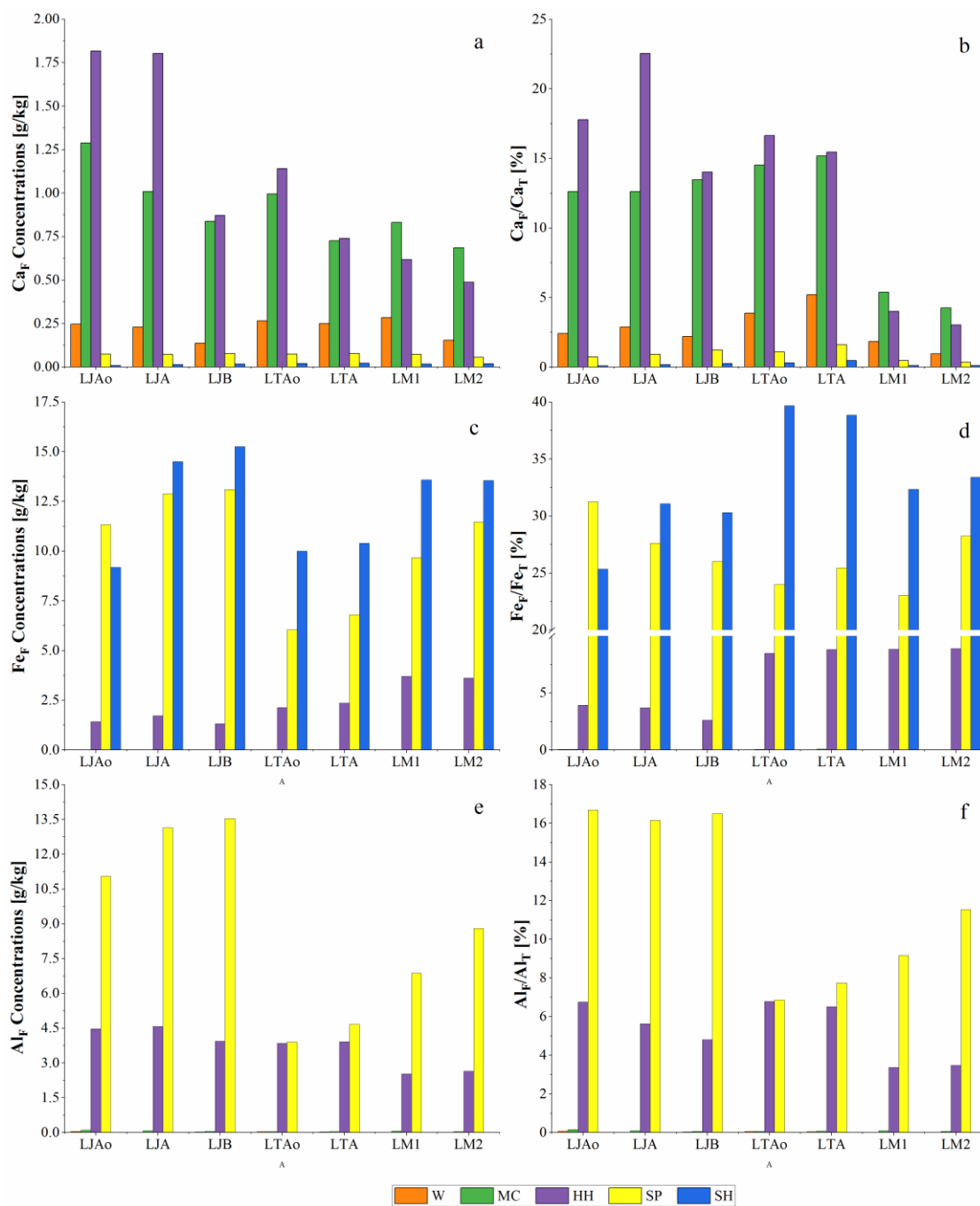


图 3 逐级选择性溶解 Ca、Fe 和 Al 浓度（左）及其在土壤中的分布（右）。

Figure 3 Ca, Fe and Al concentrations (left) and their contributions to total metal in soil (right) through sequential selective dissolution.

晶型 Fe 矿物 (Fe_{SH})，这在 Ca 矿物形态中不存在。从表 3 的数据可以看出，几种提取剂提取的不同形态铁的总浓度及占土壤 Fe_T 的比例较低，分别为 18.22~29.67 g/kg 及 7.47%~39.11%。Fe_{SP} 和 Fe_{SH} 在土壤中的浓度及占 Fe_T 的比例最高，浓度分别为 13.09~6.05 g/kg 及 58.96~73.26 g/kg，占土壤 Fe_T 的百分比分

表 2 逐级选择性溶解法提取剂提取的钙浓度 (g/kg) 及占土壤总钙的比例 (%)。

Table 2 The concentrations of Ca (g/kg) extracted by different extractants and their contributions to total Ca in soil (%) through sequential selective dissolution.

	W		MC		HH		SP		SH		Total	
	Ca _w	Ca _w /Ca _T	Ca _{MC}	Ca _{MC} /Ca _T	Ca _{HH}	Ca _{HH} /Ca _T	Ca _{SP}	Ca _{SP} /Ca _T	Ca _{SH}	Ca _{SH} /Ca _T	Ca _{TE}	Ca _{TE} /Ca _T
LJAo	0.25	2.42	1.29	12.61	1.82	17.78	0.07	0.73	0.01	0.08	3.43	33.62
LJA	0.23	2.88	1.01	12.62	1.80	22.54	0.07	0.91	0.01	0.16	3.13	39.11
LJB	0.14	2.21	0.84	13.48	0.87	14.02	0.08	1.24	0.02	0.25	1.94	31.20
LTAo	0.27	3.87	1.00	14.52	1.14	16.64	0.07	1.08	0.02	0.30	2.50	36.41
LTA	0.25	5.21	0.73	15.19	0.74	15.46	0.08	1.62	0.02	0.46	1.82	37.94
LM1	0.28	1.84	0.83	5.39	0.62	4.00	0.07	0.46	0.02	0.10	1.82	11.80
LM2	0.15	0.95	0.69	4.27	0.49	3.03	0.06	0.34	0.02	0.11	1.40	8.71
LM3	0.11	0.65	0.61	3.63	0.45	2.64	0.08	0.46	0.01	0.09	1.26	7.47
B	0.09	2.64	0.26	7.14	0.13	3.73	0.06	1.68	0.01	0.39	0.56	15.58
Y	0.16	10.07	0.23	14.94	0.06	3.65	0.06	3.89	0.01	0.59	0.52	33.13

表 3 逐级选择性溶解法提取剂提取的铁浓度 (g/kg) 及占土壤总铁的比例 (%)。

Table 3 The concentrations of Fe (g/kg) extracted by different extractants and their contributions to total Fe in soil (%) through sequential selective dissolution.

	W		MC		HH		SP		SH		Total	
	Fe _w	Fe _w /Fe _T	Fe _{MC}	Fe _{MC} /Fe _T	Fe _{HH}	Fe _{HH} /Fe _T	Fe _{SP}	Fe _{SP} /Fe _T	Fe _{SH}	Fe _{SH} /Fe _T	Fe _{TE}	Fe _{TE} /Fe _T
LJA _o	0.02	0.05	0.02	0.07	1.42	3.92	11.33	31.25	9.19	25.34	21.98	60.63
LJA	0.01	0.01	0.00	0.01	1.72	3.69	12.89	27.62	14.51	31.07	29.14	62.40
LJB	0.01	0.01	0.00	0.00	1.32	2.62	13.09	26.01	15.26	30.31	29.67	58.96
LTA _o	0.01	0.04	0.01	0.06	2.14	8.50	6.05	24.01	10.00	39.69	18.22	72.29
LTA	0.01	0.03	0.02	0.09	2.36	8.82	6.81	25.46	10.39	38.87	19.59	73.26
LM1	0.00	0.01	0.01	0.02	3.72	8.85	9.68	23.04	13.58	32.34	26.99	64.26
LM2	0.00	0.01	0.01	0.02	3.61	8.90	11.46	28.22	13.56	33.40	28.64	70.55
LM3	0.04	0.09	0.00	0.00	3.36	7.74	12.28	28.30	13.36	30.78	29.04	66.91
B	0.00	0.01	0.00	0.00	5.82	11.61	13.27	26.48	14.10	28.13	33.19	66.23
Y	0.00	0.00	0.01	0.02	1.69	1.99	28.04	33.00	18.52	21.79	48.27	56.80

表 4 逐级选择性溶解法提取剂提取的铝浓度 (g/kg) 及占土壤总铝的比例 (%)。

Table 4 The concentrations of Al (g/kg) extracted by different extractants and their contributions to total Al in soil (%) through sequential selective dissolution.

	W		MC		HH		SP		SH		Total	
	Al _w	Al _w /Al _T	Al _{MC}	Al _{MC} /Al _T	Al _{HH}	Al _{HH} /Al _T	Al _{SP}	Al _{SP} /Al _T	Al _{SH}	Al _{SH} /Al _T	Al _{TE}	Al _{TE} /Al _T
LJA _o	0.05	0.08	0.10	0.15	4.47	6.75	11.06	16.69	0.00	0.00	15.68	23.68
LJA	0.02	0.02	0.08	0.10	4.58	5.63	13.15	16.17	0.00	0.00	17.83	21.92
LJB	0.03	0.03	0.06	0.07	3.95	4.81	13.54	16.49	0.00	0.00	17.57	21.40
LTA _o	0.04	0.06	0.04	0.06	3.85	6.79	3.90	6.86	0.00	0.00	7.83	13.78
LTA	0.03	0.04	0.05	0.08	3.91	6.51	4.66	7.75	0.00	0.00	8.65	14.38
LM1	0.01	0.02	0.07	0.09	2.53	3.37	6.87	9.16	0.00	0.00	9.48	12.65
LM2	0.01	0.01	0.04	0.06	2.65	3.47	8.80	11.54	0.00	0.00	11.50	15.08
LM3	0.01	0.01	0.05	0.07	3.00	3.87	9.53	12.28	0.00	0.00	12.58	16.22
B	0.01	0.01	0.06	0.09	2.08	2.78	7.77	10.37	0.00	0.00	9.93	13.24
Y	0.02	0.01	0.10	0.08	2.29	1.81	10.96	8.65	0.58	0.46	13.94	11.01

别为 23.04%~31.25%和 25.34%~39.69%， Fe_{HH} 含量较低，浓度和占 Fe_T 的百分比分别为 1.32~3.72 g/kg 及 2.62%~8.90%。水提取 $Fe(Few)$ 和氯化镁提取 $Fe(Fe_{MC})$ 在土壤中含量非常低。

为逐级提取的土壤 Al 浓度 (Al_F) 及其占土壤总 Al 含量的百分比柱状图。土壤中 Al 矿物与 Fe 矿物存在形态相似，盐酸羟胺提取为无定型态的 Al 矿物 (Al_{HH})，如水铝英石 (Coward et al., 2017)，伊毛缟石、硅酸盐以及晶型铝矿物无法被盐酸羟胺提取出来 (Kramer and Chadwick, 2016)。焦磷酸钠提取为有机结合态 Al 矿物 (Al_{SP})，连二亚硫酸钠提取为结晶良好的 Al 矿物 (Al_{SH})。几种提取剂提取的不同形态铝的总浓度及占土壤总铝 (Al_T) 的比例较低，分别为 8.65~17.57 g/kg 及 12.65%~23.68%。与土壤 Fe 矿物含量类似，水提取 Al (Al_W) 与氯化镁提取交换态 Al (Al_{MC}) 非常低， Al_{SP} 浓度及占土壤 Al_T 的比例最高，分别为 3.90~13.54 g/kg 和 6.86%~16.69%。其次为 Al_{HH} ，浓度和占 Al_T 的比例分别为 2.53~4.58 g/kg 及 3.37%~6.79%。但石灰土和黄棕壤连二亚硫酸钠提取液未能检测出结晶良好的 Al 矿物 (Al_{SH})，而黄壤含有少量的 Al_{SH} 。

4.2. 小节

1. 高钙石灰土最重要的钙矿物为交换态钙及碳酸钙。
2. 高钙石灰土最重要铁矿物为有机结合铝以及晶型铝，无定型铁的含量较低
3. 高钙石灰土只有两种类型的铝矿物，有机结合态铝及无定型铝。

第五章 石灰土不同金属矿物结合的有机碳的含量及分布

提取剂溶有机碳组分 (EOC_F) 为提取剂进行提取过程共提取的有机碳组分。去离子水提取的有机碳为水溶有机碳 (EOC_w)。水溶有机物是指游离于土壤基质中, 物理上被困在土壤各种孔隙中, 或松散吸附在土壤矿物上, 通过预定程序在实验室可回收的水溶性结构 (Zsolnay, 2003)。尽管水萃取有机质约代表 $< 1\%$ 的 SOM 总量, 它被认为在大多数土壤生物地球化学过程中扮演一个关键的角色 (Haynes, 2005) 和对深层土壤通过 SOM 的转移和稳定全球陆地碳预算做出显著贡献 (Kalbitz and Kaiser, 2008; Kindler et al., 2011)。氯化镁提取的有机碳 (EOC_{MC}) 被认为是与交换态钙结合的有机碳。盐酸羟胺提取的有机碳 (EOC_{HH}) 较为复杂, 盐酸羟胺为酸性, 因此萃取的有机质可能包括碳酸盐包裹或者被碳酸盐吸附的碳。而盐酸羟胺也可以去除无定型的铁铝矿物, 与盐酸羟胺提取剂共释放的有机碳也包括与无定型铁铝矿物相作用的有机碳。焦磷酸钠溶液提取的有机碳 (EOC_{SP}) 为与钙、铁、铝络合的有机质, 原理为腐殖质中的活性官能团取代阳离子水化圈中的一些分子并与金属离子结合形成螯合复合体, 金属离子也可以充当黏土矿物和腐殖质之间的键桥, 形成有机无机复合体 (余海和王世杰, 2007)。焦磷酸钠萃取的有机质可能包括胶溶作用从非金属缔合物中释放的有机碳, 这一部分有机碳的解释比较复杂 (Wagai et al., 2013)。连二亚硫酸钠提取释放的有机碳 (EOC_{SH}) 为与晶型铁、铝矿物结合的有机碳。

5.1. 不同金属矿物结合的提取剂溶有机质含量及分布

表 5 中的数据指出, 各提取剂溶解的 EOC_F 在土壤中浓度以及占土壤总碳 (OC_T) 的百分比有显著差异。总体上说, 几种提取剂提取 EOC_F 的总和 (EOC_{TE}) 浓度及占土壤 OC_T 的比例分别为 $13.89\sim 41.84\text{ g/kg}$ 及 $29.29\%\sim 84.97\%$ 。数据表明, 焦磷酸钠 (SP) 溶解的 EOC_F 浓度 (EOC_{SP}) 及占土壤 OC_T 的比例最高, 分别为 $9.88\sim 29.16\text{ g/kg}$ 及 $20.41\%\sim 67.88\%$, 这与 Coward et al. (2017) 和 Heckman et al. (2018) 的研究一致, 他们用逐级溶解方法研究释放的有机碳, 表明焦磷酸钠溶解后释放的碳最高。其次为盐酸羟胺 (EOC_{HH}) 和连二亚硫酸钠 (EOC_{SH}), 浓度分别为 $1.48\sim 5.25\text{ g/kg}$ 及 $1.88\sim 5.58\text{ g/kg}$, 占土壤总有机碳的百分比分别为

3.67%~8.83%和 2.90%~11.18%，提取后释放 EOC_F 中浓度最低的为水溶态 EOC_F 组分 (EOC_w) 和氯化镁提取后释放的 EOC_F 组分 (EOC_{MC})，浓度分别为 0.20~1.12 g/kg 及 0.18~0.74 g/kg，占土壤总有机碳的百分比分别为 0.57%~1.31% 和 0.47%~0.98%。

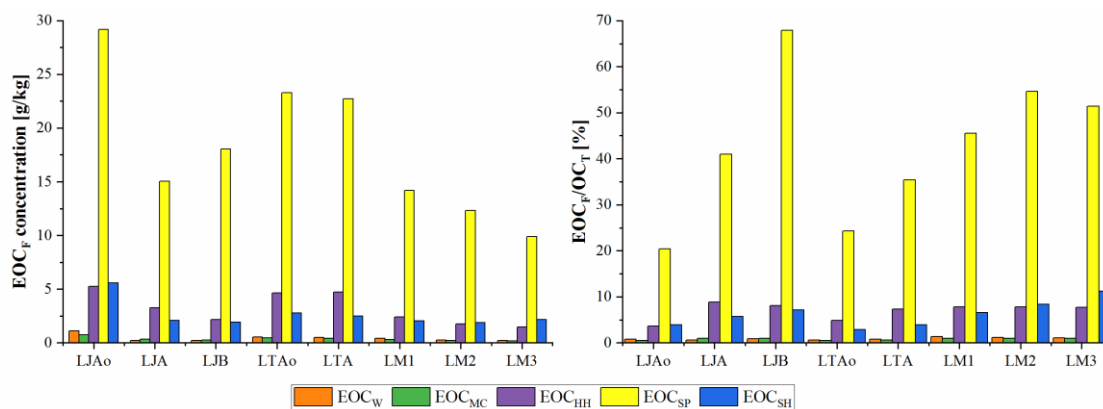


图 4 石灰土逐级选择性溶解法得出的提取剂溶有机碳浓度 (EOC_F) (左) 及占土壤总有机碳 (OC_T) 的比例 (右)。

Figure 4 The concentrations of extractant-soluble organic carbon fractions (EOC_F) (left) and their contributions to total organic carbon (OC_T) in soil (right) through sequential selective dissolution of limestone soils.

对释放的金属离子的量与共释放的 EOC_F 组分量进行分析，结果显示，分别与水溶钙及交换钙有关的 EOC_w 及 EOC_{MC} 的含量及占土壤 OC_T 的比例很小，说明水溶钙及交换钙对土壤有机碳的保存量较小。OC_{HH} 在土壤中的保存与酸溶钙、无定型铁及无定型铝（如水铁矿 (Coward et al., 2018b)）以及无定型铝矿物（如水铝英石 (Gustafsson et al., 1999; Kaiser and Guggenberger, 2007a)）有关。破坏这种类型矿物后释放的 EOC_F 组分含量小于土壤总有机碳的 10%，远远小于焦磷酸钠提取释放的有机碳 EOC_{SP}，这与 Coward et al. (2017) 的研究一致。碳酸盐对土壤有机质的保存作用早就为前人研究所证实。形成次生碳酸盐晶体可降低 2~50 nm 粒径团聚体的孔隙率，同时降低了分解者接近微团聚体内的有机质的机会 (Falsone et al., 2010)。Thomas et al. (1993) 更是通过合成的不同碳酸盐类对常见有机官能团的亲和力进行研究，结果表明，方解石、白云石和菱镁矿均吸附各种形式的有机化合物，其中包括羧酸、醇、硫酸盐、磺酸盐、胺、氨基酸和羧基化聚合物。除了钙矿物，盐酸羟胺还可提取无定型的铁矿物和铝矿物。这两类矿

表 5 逐级选择性溶解法提取剂溶有机碳组分 (EOC_F) 浓度 (g/kg) 及占土壤总有机碳 (OC_T) 的比例 (%)。

Table 5 The concentrations of extractant-soluble organic carbon fractions (EOC_F, g/kg) extracted by extractants and their contributions to total organic carbon in soil (OC_T, %) through sequential selective dissolution.

	W		MC		HH		SP		SH		Total	
	EOC _W	EOC _W /OC _T	EOC _{MC}	EOC _{MC} /OC _T	EOC _{HH}	EOC _{HH} /OC _T	EOC _{SP}	EOC _{SP} /OC _T	EOC _{SH}	EOC _{SH} /OC _T	EOC _{TE}	OC _{TE} /OC _T
LJAo	1.12	0.79	0.74	0.52	5.25	3.67	29.16	20.41	5.58	3.90	41.84	29.29
LJA	0.22	0.60	0.34	0.92	3.24	8.83	15.03	40.93	2.10	5.72	20.93	57.01
LJB	0.23	0.88	0.26	0.97	2.15	8.07	18.07	67.88	1.91	7.17	22.62	84.97
LTAo	0.55	0.57	0.45	0.47	4.64	4.83	23.30	24.29	2.78	2.90	31.72	33.07
LTA	0.51	0.80	0.40	0.63	4.73	7.36	22.70	35.37	2.49	3.88	30.84	48.04
LM1	0.41	1.31	0.31	0.98	2.42	7.76	14.20	45.49	2.04	6.53	19.37	62.06
LM2	0.27	1.18	0.21	0.95	1.77	7.83	12.32	54.57	1.88	8.32	16.44	72.86
LM3	0.20	1.03	0.18	0.93	1.48	7.72	9.88	51.40	2.15	11.18	13.89	72.26
B	0.21	0.91	0.30	1.30	4.23	18.33	13.19	57.13	2.05	8.87	19.98	86.54
Y	0.18	0.88	0.25	1.26	2.33	11.57	7.15	35.47	2.07	10.28	11.98	59.46

物对有机质的保存已经进行了大量的研究,这两类矿物可能优先于优势矿物(如高岭石或石英)与可利用的 C 相互作用 (Khomu et al., 2017; Trumbore, 2000),在化学上防止微生物进一步分解 (Kleber et al., 2015; Kogel-Knabner et al., 2008)。无定型铁和铝矿物可通过吸附和共沉淀稳定 SOM (Kaiser et al., 1997)。

焦磷酸钠提取释放的 EOC_F 组分 (EOC_{SP}) 量最高 (图 4) 这与 Coward et al. (2017) 的研究一致。焦磷酸钠提取去除的矿物主要为有机络合态的铁、铝的矿物,但不含有机结合态的钙矿物,即有机络合铁和铝的矿物与有机质的结合对有机质的保存也具有重要意义。这一研究与其它研究成果一致,即焦磷酸钠提取释放的有机碳 (EOC_{SP}) 量最高 (Heckman et al., 2018)。当用焦磷酸钠萃取整土时,提取的矿物一般同时存在非晶态有机-金属配合物以及其它类型的含铝矿物 (Kaiser and Zech, 1996), 由于我们采用连续萃取方法,部分无定型的铁铝矿物已经用盐酸羟胺从样品中去除,因此,我们认为研究中焦磷酸钠提取去除的矿物只含有少量无定型铁铝矿物,大部分为有机结合形态的铁铝矿物。但关于焦磷酸钠提取有机碳的实际机理仍未明确,目前的方法无法区分通过胶溶作用和碱溶作用提取的有机碳 (Kaiser and Zech, 1996; Pansu and Gautheyrou, 2006)。因此,造成焦磷酸钠提取的 DOC 含量异常高的一部分原因很可能为碱溶作用,而不单一是有有机结合形式。

用连二亚硫酸钠 (SH) 提取的矿物为晶型良好的铁铝矿物,例如针铁矿、赤铁矿、三水铝矿等。针铁矿对 DOM 的吸附的研究有很多, Kaiser and Guggenberger (2007b) 研究认为,针铁矿吸附 DOM 量的变化范围较大,针铁矿表面有机质浓度较低的情况下,有机质对针铁矿晶体和结晶的包覆较紧密,而针铁矿表面 OM 浓度较高的情况下,有机质的堆积较丰富。本次研究表明,尽管连二亚硫酸钠提取的晶型铁铝矿物 (Fe_{SH} 和 Al_{SH}) 含量高于弱晶型的铁铝矿物 (Fe_{HH} 和 Al_{HH}),但伴随连二亚硫酸钠提取释放的有机碳 (EOC_{SH}) 含量却远远低于盐酸羟胺提取释放的有机碳 (EOC_{HH}) 和焦磷酸钠提取释放的有机碳 (EOC_{SP})。连二亚硫酸钠溶液去除土壤中的晶型铁铝矿物后释放的有机碳低可能是由于一系列的反应阻止了有机碳的溶解,主要是由 pH 值调节 (Coward et al., 2017)。静电结合体的分散可稳定胶体聚电解质(例如胡敏酸和富里酸),而且高 pH 可驱动纳米颗粒,增加 PP 选择性溶解反应中的 DOC 产量,就像酸性 pH 驱动 OM 吸附到 Fe 纳米颗粒上一样 (Tombacz et al., 2004; Vindedahl et al., 2016)。

5.2. 不同金属矿物结合的碱溶有机碳组分 (AOC_F) 含量及分布

总体来说,虽然这几种试剂释放出大量的 Ca、Fe 和 Al 的矿物,但通过前人的分析可知,与提取剂共提取出来的有机碳可能不能代表相应矿物结合的有机碳的全部,因为这些金属相溶解后释放的部分有机碳在溶解后可能重新沉淀或重新吸附 (Coward et al., 2017; Wagai et al., 2013)。土壤中 70%以上的有机质为腐殖质,包括胡敏酸 (HA)、富里酸 (FA) 和胡敏素 (HM)。这些腐殖质,除了 FA 在任何 pH 条件下均溶于水外, HM 在任何状态下均不溶于水,而 HA 只溶于碱性溶液。从与提取剂共释放的 OC 的分布来看,只有焦磷酸钠 (pH 为 8.5) 提取的有机碳含量较高,其余提取剂提取后释放的 OC 的量均低于 5 g/kg (图 4, 表 5)。除了焦磷酸钠,其它提取剂的 pH 为中性 (水和氯化镁) 甚至酸性 (盐酸羟胺和连二亚硫酸钠),这就造成了提取剂本身并不溶解土壤中的大部分有机碳。因此,单一考虑与提取剂共释放的 EOC_F 可能严重低估与相应矿物结合的 OC 含量。

为了进一步研究选择性逐级去除土壤中与有机碳保存有关的矿物后有机碳的释放量,在每一级去除特定的矿物后,分别用等量的氢氧化钠溶液去提取残渣,提取出的有机碳组分经过一定计算 (章节 3.3) 后被认为是去除某类矿物后释放的碱溶有机碳组分 (AOC_F),以此研究去除一定形态的矿物后碱溶有机碳的释放情况。

AOC_F 的浓度及其在土壤中的分布状况 (表 6, 图 5) 与 EOC_F 存在显著差异。几种提取剂提取 AOC_F 的总和 (AOC_{TE}) 浓度及占土壤 OC_T 的比例分别为 9.41~28.34 g/kg 及 19.26%~54.81%。盐酸羟胺去除土壤中酸溶钙、无定型铁和铝矿物后释放的碱溶 (AOC_{HH}) 的浓度及占 OC_T 的百分比显著高于其它试剂提取去除相应矿物后释放的碱溶有机碳组分,也远远高于相应提取剂溶有机碳组分 (表 5, 图 4),说明石灰土碳酸盐以及无定型铁和铝矿物对有机质保存的重要作用,且与之相互作用的有机质大部分为碱溶有机质,验证了前人所说的,金属相释放的 OM 在溶解后可能重新沉淀或重新吸附 (Coward et al., 2017; Wagai et al., 2013)。与其它矿物去除后释放的碱溶有机碳组分相比,焦磷酸钠去除有机结合态铁铝矿物后释放的 AOC_{SP} 量并不高,甚至某些土壤有机结合态碱溶腐殖质的释放量低于晶型良好的铁铝矿物去除后释放的碱溶腐殖质量。壤总有机碳的比例最高的为有机结合态金属矿物去除后释放的 AOC_{SP},而黄壤为连二亚硫酸

表 6 逐级选择性溶解法得出的碱溶有机碳组分 (AOC_F) 浓度 (g/kg) 及占土壤总有机碳 (OC_T) 的比例 (%)。

 Table 6 The concentrations of alkali soluble organic carbon fractions (AOC_F, g/kg) and their contributions to total organic carbon in soil (OC_T, %) by sequential selective dissolution.

	MC		HH		SP		SH		Total	
	AOC _{MC}	AOC _{MC} /OC _T	AOC _{HH}	AOC _{HH} /OC _T	AOC _{SP}	AOC _{SP} /OC _T	AOC _{SH}	AOC _{SH} /OC _T	AOC _{ET}	AOC _{ET} /OC _T
LJAo	9.01	6.31	14.74	10.32	0.75	0.52	3.84	2.70	28.34	19.85
LJA	2.35	6.40	6.14	16.72	4.70	12.81	2.74	7.45	15.92	43.38
LJB	0.49	1.85	7.42	27.86	4.07	15.30	1.30	4.87	13.28	49.89
LTAo	0.41	0.43	11.17	11.64	3.28	3.42	3.61	3.77	18.47	19.26
LTA	1.35	2.11	8.20	12.77	5.07	7.89	1.22	1.90	15.84	24.67
LM1	0.03	0.09	6.05	19.38	1.76	5.65	1.57	5.04	9.41	30.16
LM2	1.99	8.83	2.87	12.71	2.01	8.92	2.68	11.87	9.55	42.33
LM3	0.95	4.92	4.78	24.88	1.23	6.40	3.58	18.61	10.54	54.81
B	0.04	0.19	3.15	13.65	4.29	18.60	1.98	8.57	9.47	41.00
Y	0.17	0.85	1.31	6.52	0.02	0.09	2.15	10.66	3.65	18.12

钠去除晶型良好的铁铝金属矿物后释放的 AOC_{SH} 。不同类型的土壤有机碳被矿物保存形式的差异可能表明矿物类型对有机质的保存的重要作用。

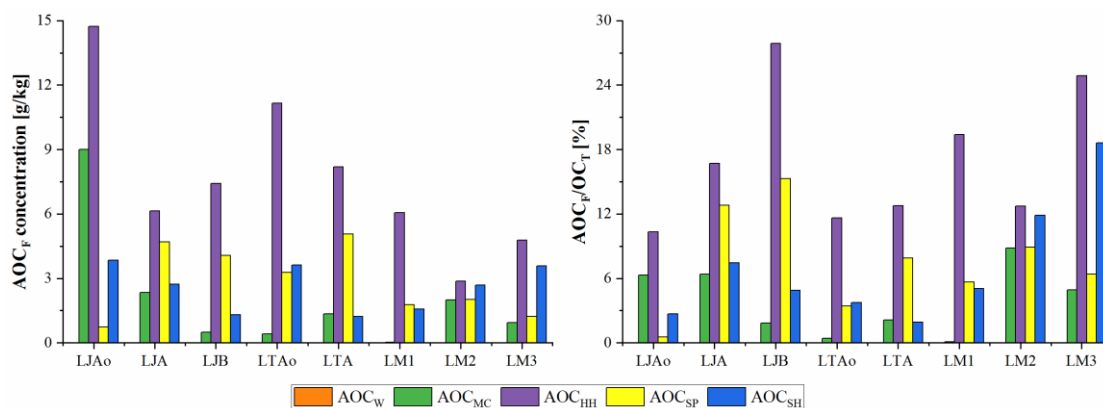


图 5 逐级选择性溶解法得到的碱溶有机碳组分 (AOC_F) 浓度 (g/kg) 及占土壤总有机碳 (OC_T) 的比例。

Figure 5 The concentrations of alkali soluble humus carbon fractions (AOC_F , left) and their contributions to total organic carbon in soils (OC_T , right) by sequential selective dissolution.

5.3. 不同金属矿物对提取剂溶有机碳及碱溶有机碳的保存效率

为了进一步检验不同矿物对有机碳的结合能力,我们利用提取剂选择性去除相应金属矿物后释放的两种形式的有机碳组分 (EOC_F , AOC_F) 与金属离子的摩尔质量比 ($EOC_F/(Ca+Fe+Al)_F$ 及 $AOC_F/(Ca+Fe+Al)_F$, mol/mol) 来表示相应矿物保存有机碳的效率 (表 7, 图 6)。

5.3.1. 不同金属矿物对提取剂溶有机碳的保存效率

石灰土中对 EOC_F 保存效率最高的矿物形态为水溶钙 (Caw) 及有机结合态的 Fe 和 Al 矿物 (Fe_{SP} 和 Al_{SP})。前面已经提到,焦磷酸钠去除的矿物类型主要为有机结合态铁铝矿物,但研究中 EOC_{SP} 可能不单单包括有机结合态有机质,可能还包括碱溶态,因此,用这种方法提取的有机质可能高估了有机结合态 Fe、Al 矿物对有机质的保存能力 (Kaiser and Zech, 1996; Pansu and Gautheyrou, 2006)。盐酸羟胺提取 $EOC_F/(Ca+Fe+Al)_F$ 值较高,表明碳酸钙和无定型 Fe 和 Al 矿物对有机质保存效率也较高,但遗憾的是,现有的手段还不能区分那些 EOC_{HH} 为碳

酸钙保存，那些 EOC_{HH} 为无定型铁和铝矿物保存。

表 7 不同矿物对提取剂溶有机碳 (EOC_F) 和碱溶有机碳 (AOC_F) 的保存效率。

Table 7 The preservation efficiencies of minerals to extractant-soluble organic carbon (EOC_F) and alkali soluble organic carbon (AOC_F). (unit: mol/mol)

	EOC_F					AOC_F				
	W	MC	HH	SP	SH	W	MC	HH	SP	SH
LJAo	11.11	1.69	1.85	3.96	2.83	--	20.64	5.19	0.10	1.95
LJA	2.79	1.00	1.10	1.74	0.67	--	6.92	2.08	0.54	0.88
LJB	4.29	0.94	0.94	2.04	0.58	--	1.79	3.23	0.46	0.40
LTAo	5.60	1.43	1.84	7.64	1.29	--	1.29	4.44	1.08	1.68
LTA	5.84	1.65	1.92	6.39	1.12	--	5.55	3.32	1.43	0.55
LM1	4.43	1.08	1.15	2.76	0.70	--	0.10	2.87	0.34	0.54
LM2	5.30	0.94	0.84	1.93	0.65	--	8.77	1.37	0.32	0.92
LM3	4.37	0.86	0.68	1.43	0.75	--	4.57	2.19	0.18	1.25
B1	6.22	2.86	1.91	2.09	0.68	--	0.41	1.42	0.68	0.65
Y1	3.14	2.19	1.67	0.66	0.49	--	1.47	0.94	0.00	0.51

注：计算方法分别为 $EOC_F/(Ca+Fe+Al)_F$ 和 $AOC_F/(Ca+Fe+Al)_F$ 。

--: 没有数据

氯化镁提取去除的为交换态钙，表 7 和图 6 显示对 DOC 的保存效率与盐酸羟胺提取去除碳酸盐以及无定型铁铝矿物显示的对有机质保存效率相当，说明交换钙对有机质的保存也具有非常重要的意义。关于交换钙和土壤有机碳 (SOC) 浓度之间的关系的研究非常多，一般认为呈现正相关关系 (Bertrand et al., 2007; Clough and Skjemstad, 2000; Gaiffe et al., 1984; Oades, 1988; Paul et al., 2003; Shang and Tiessen, 2003)。实验室培养也表明，培养过程中交换钙浓度与 SOC 浸出损失 (Minick et al., 2017)、光氧化 (Clough and Skjemstad, 2000) 以及 CO_2 呼吸作用 (Minick et al., 2017; Whittinghill and Hobbie, 2012) 的降低有关。Yuan et al. (1967) 认为，交换钙与 SOC 之间正相关关系可用简单共存现象来解释，因为 SOC 浓度的增加通常会增加土壤的阳离子交换能力 (CEC)。von Lutzow et al. (2006) 研究认为，交换钙与 SOC 之间的关系隐含假设：即交换钙主要通过弱外圈相互作用影响 SOC。

石灰土连二亚硫酸钠提取的矿物对 DOC 的保存的效率较低，这可能与土壤晶型良好的 Fe 矿物含量高有关。

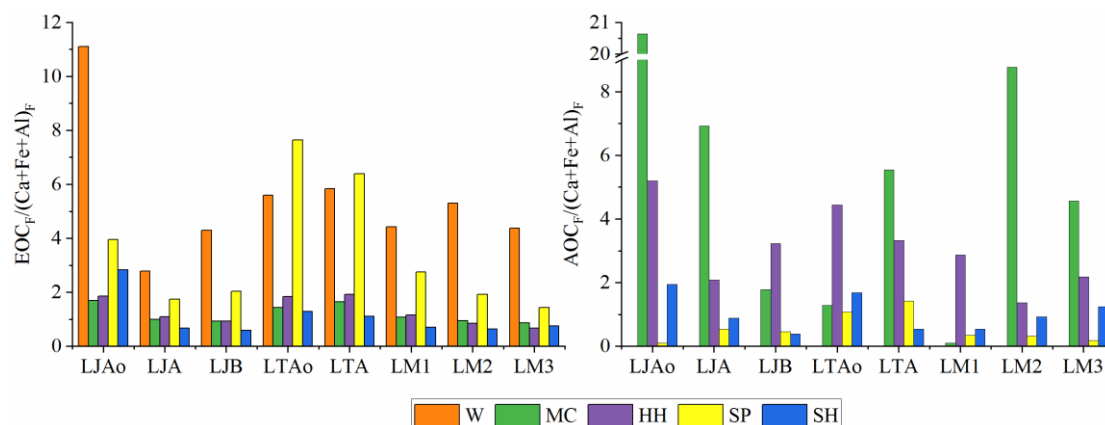


图 6 不同矿物对提取剂溶有机碳 (EOC_F) 和碱溶有机碳 (AOC_F) 的保存效率。

Figure 6 The preservation efficiencies of minerals to extractant-soluble organic carbons and alkali-soluble humus carbons (AOC_F).

5.3.2. 不同金属矿物对碱溶有机碳的保存效率

氯化镁溶液去除的是土壤交换钙 (Ca_{MC}), 研究表明, 交换钙对石灰土 AOC_F 的保存效率非常高。对有机质保存效率比较高的还有盐酸羟胺提取释放的碳酸钙和无定型铁、铝矿物。有机结合态 Fe 和 Al 矿物对 AOC_F 的保存效率并不高。

基于活性氧化铁低天然有机质的最大吸附能力, 与提取剂共萃取的 C:Fe 的最大摩尔比率是 1.0 (Lalonde et al., 2012; Wagai and Mayer, 2007; Wagai et al., 2013)。有机配体共沉淀或螯合可产生低密度、富含有机物的结构, 具有较高的 C:Fe 比值 (>1) (Higashi, 1983; Wagai et al., 2013)。我们的研究不光有 Fe 矿物, 还有 Al 和 Ca 矿物, 因此 C:(Fe+Al+Ca) 的比值应远远小于 1。研究中除有机结合态矿物以及水溶矿物外, 研究中其它相关矿物类型对有机碳 (AOC_F) 的保存效率在 0.58~2.83 之间, 且一般上层矿物对有机碳的保存效率大于下层, 说明 Ao 层和 A 层提取剂提取相中的 AOC_F 很可能为混合机制, 而对于更深层, 由于有机碳含量的显著降低也可能为单一的吸附机制起作用。对于逐级去除矿物后释放的碱溶有机碳, 交换态钙以及碳酸钙、无定型铁铝矿物对 HS_F 的释放效率均显著高于 AOC_F, 再一次证明, 单一的提取剂提取相无法解释全部的矿物结合的有机质。

5.4. 小节

1. 交换态钙结合的有机碳主要为碱溶有机碳，水溶性有机碳含量较少。
2. 碳酸盐和/或无定型铁铝矿物、有机结合态铁铝矿物以及晶型铁矿物均保存有大量的有机碳，包括提取剂溶有机碳以及碱溶有机碳。
3. 交换态钙对碱溶有机碳的保存效率最高，而碳酸盐和/或无定型铁铝矿物对提取剂溶有机碳的保存效率均较高。

第六章 石灰土有机碳在不同金属矿物上的分馏特征

6.1. 不同金属矿物结合的提取剂溶有机碳的 EEMs 荧光光谱图

石灰土逐级选择性溶解法提取剂提取上清液的 EEMs 荧光光谱见图 7-8。由于钙铁铝等离子均不具有荧光性,而提取剂也不显示显著的 EEMs 荧光峰。因此,上清液样品的 EEMs 荧光特征被认为是溶液中有机碳荧光性导致。

从荧光强度上,去离子水提取的上清液的 B 峰和 D 峰非常强,尤其是表层,这两峰代表的是一类类富里酸结构物质,含有大量的羧基(D 峰)或者酚羟基(B 峰)(Xiaoli et al., 2012)。这说明土壤中易被水提取的 EOC_w可能含有更多的小分子类富里酸物质,由于含有大量的羧基和酚羟基等酸性官能团而易溶于水。

氯化镁溶液提取的上清液的 E 峰较其它提取剂明显, E 峰代表可溶微生物产物以及芳香蛋白类物质。氯化镁提取去除的是土壤中的交换钙。这可能表明,被交换态 Ca 矿物保存的有机碳可能含有较多的可溶微生物产物。这与前人的研究成果较为一致, Baldock and Skjemstad (2000) 认为 Ca²⁺倾向于与微生物降解副产品的优先连接。被微生物分解的土壤有机质可能优先被交换态 Ca 离子结合,或者与交换态钙结合的有机质容易被微生物降解。

盐酸羟胺提取的上清液的荧光强度总体较弱,可能受到测试溶液低 pH 的影响。因为低 pH 值会降低 DOC 的荧光性(Xiaoli et al., 2012)。但随着提取的进行,荧光强度逐渐减弱的趋势表明, EOC_F 分子组成以及结构的变化可能是更重要的原因。EEMs 光谱显示的一重要的特征为,与其它提取剂提取的上清液相比,盐酸羟胺提取的上清液的 C 峰较为显著,这代表了一种较容易分解类蛋白质物质。以上分析可知, HH 提取的矿物形态可能包含碳酸钙以及无定型铁和铝矿物。这表明,这三类矿物可能与蛋白类物质的保存有关,可能为碳酸盐类物质在形成团聚体的过程中被包裹,也可能与无定型铁和铝矿物相互作用而得以保存。前人研究表明水铝英石稳定的有机质以碳水化合物和蛋白质为主(Gonzalez-Perez et al., 2007; Naafs and van Bergen, 2002; Nierop et al., 2005),为这一现象提供了支持。

焦磷酸钠提取的上清液有一个较为完整的 A 峰,这与其它提取剂提取的上清液显著不同。其它提取剂提取的上清液的 A 峰不完整,只能算是肩峰。A 峰位

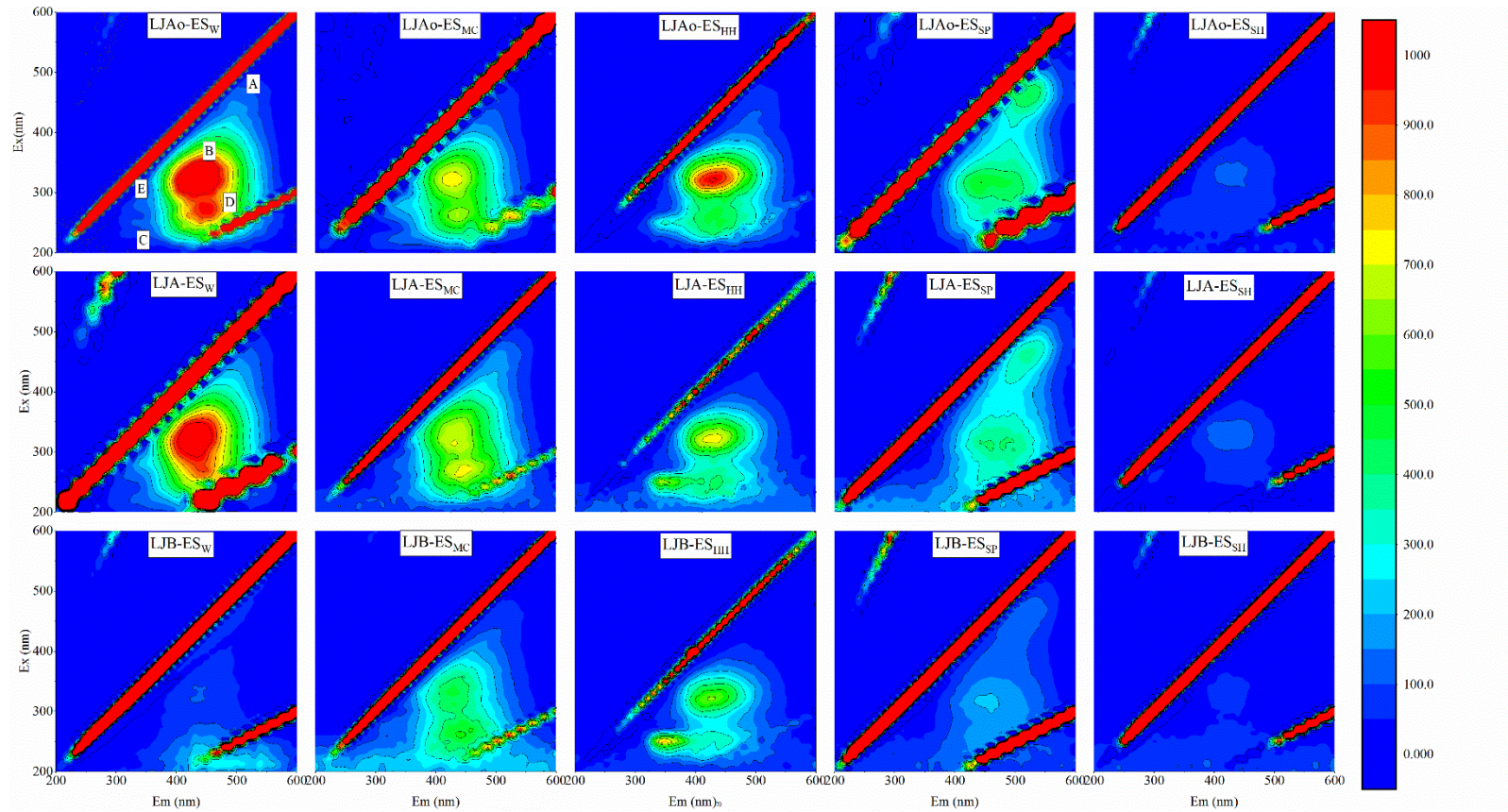


图 7 普定讲义村石灰土剖面逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱

Figure 7 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in jiangyi, puding.

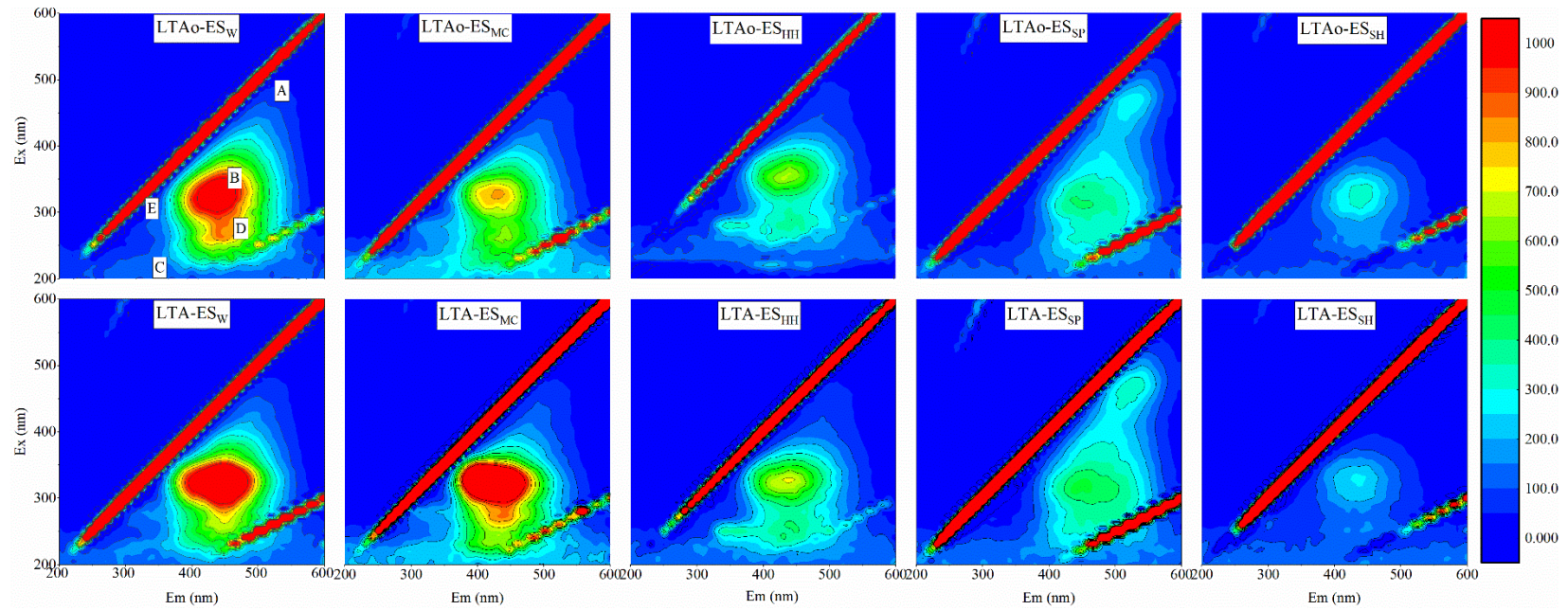


图 8 普定天龙山石灰土剖面逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱

Figure 8 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in tianlong mountain, puding.

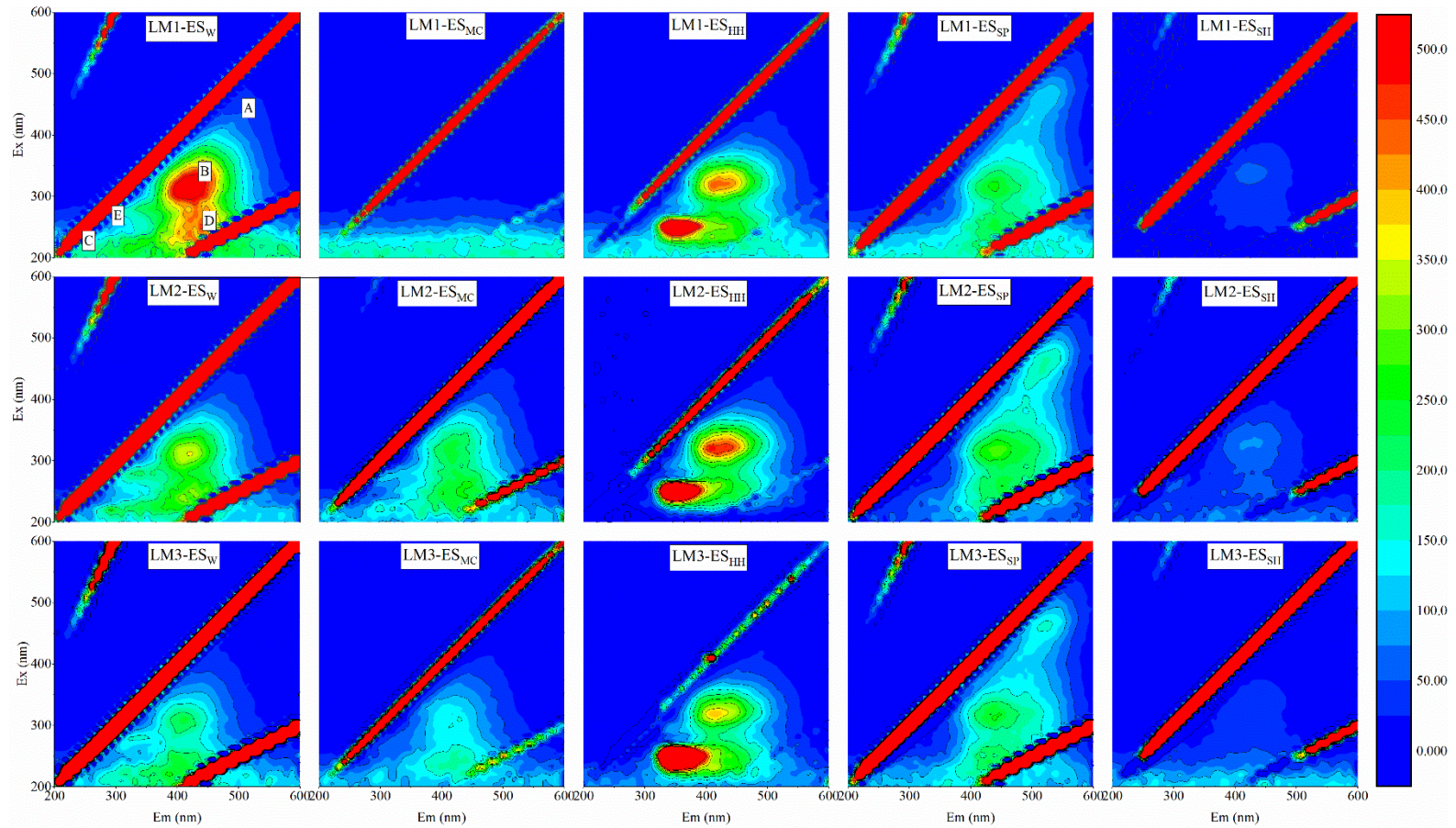


图 9 茂兰荔波石灰土剖面逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱

Figure 9 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in libo, maolan.

于长波长处,与延伸的、线性-凝聚态芳香环网络和其他不饱和键的存在有关,这些不饱和键能够与高分子量强共轭,被认为是类胡敏酸结构的代表峰 (Xiaoli et al., 2012)。焦磷酸钠提取去除的矿物类型为有机结合态的铁铝矿物,焦磷酸钠提取上清液的 A 峰较强说明,与有机结合态 Fe 和 Al 矿物相结合的有机碳很可能是一种含有较多的高芳香族缩合物或高共轭水平生色团组成的大分子结构。与之相对应的,焦磷酸钠提取上清液的 D 峰变得很弱甚至消失,这说明 EOC_{SP} 中羧基含量较高的小分子类物质的含量减少,但一些羟基含量高的小分子物质依旧存在。这说明,EOC_{SP} 中稳定结构的类胡敏酸有机碳含量较多,这一点与 Heckman et al. (2018) 的研究类似, Heckman et al. (2018) 利用放射性 ¹⁴C 对焦磷酸钠提取的有机碳进行定年,发现焦磷酸钠提取的有机碳在三种选择性提取中最稳定。

连二亚硫酸钠提取的上清液的荧光强度普遍较低,只可见 B 峰,可能表明上清液中含氮类物质比较少。连二亚硫酸钠去除的矿物主要为结晶良好的 Fe 和 Al 矿物。说明与晶型较好的 Fe 和铝矿物结合的有机质可能是一些低氮的有机质。

6.2. 不同金属矿物结合的碱溶有机碳的 EEMs 荧光光谱图

逐级去除矿物后释放的碱溶上清液的荧光光谱性质的规律性与采样点有关,不同采样位置显示的规律不一致。这可能与实验设计有关,由于每一提取态碱溶有机碳都受到了其它稳定机制有机碳特征的影响,可能掩盖了逐级提取碱溶有机碳的明显特征,但这种碱溶有机碳占的比重以及在多大程度上影响样品的荧光性不清楚,因此可能影响了荧光图的分析。但逐级提取的碱溶有机质的一个一致的特征为盐酸羟胺提取的上清液的 A 峰较为明显,这一点与提取剂提取的上清液的 EEMs 谱图特征不同。盐酸羟胺去除的是土壤中的碳酸钙、无定型铁和铝矿物。这些说明与酸溶钙、无定型铁和铝矿物结合的有机质含有较高含量的高缩合高共轭的大分子类 HA 物质。

6.3. 提取剂溶和碱溶有机碳的荧光指数

荧光指数 (Fluorescence Index, FI) 为激发光 (Ex) 在 370 nm 时,发射 (Em) 在 450 nm 和 520 nm 处荧光发射光谱强度的比值 (McKnight et al., 2001),它可用

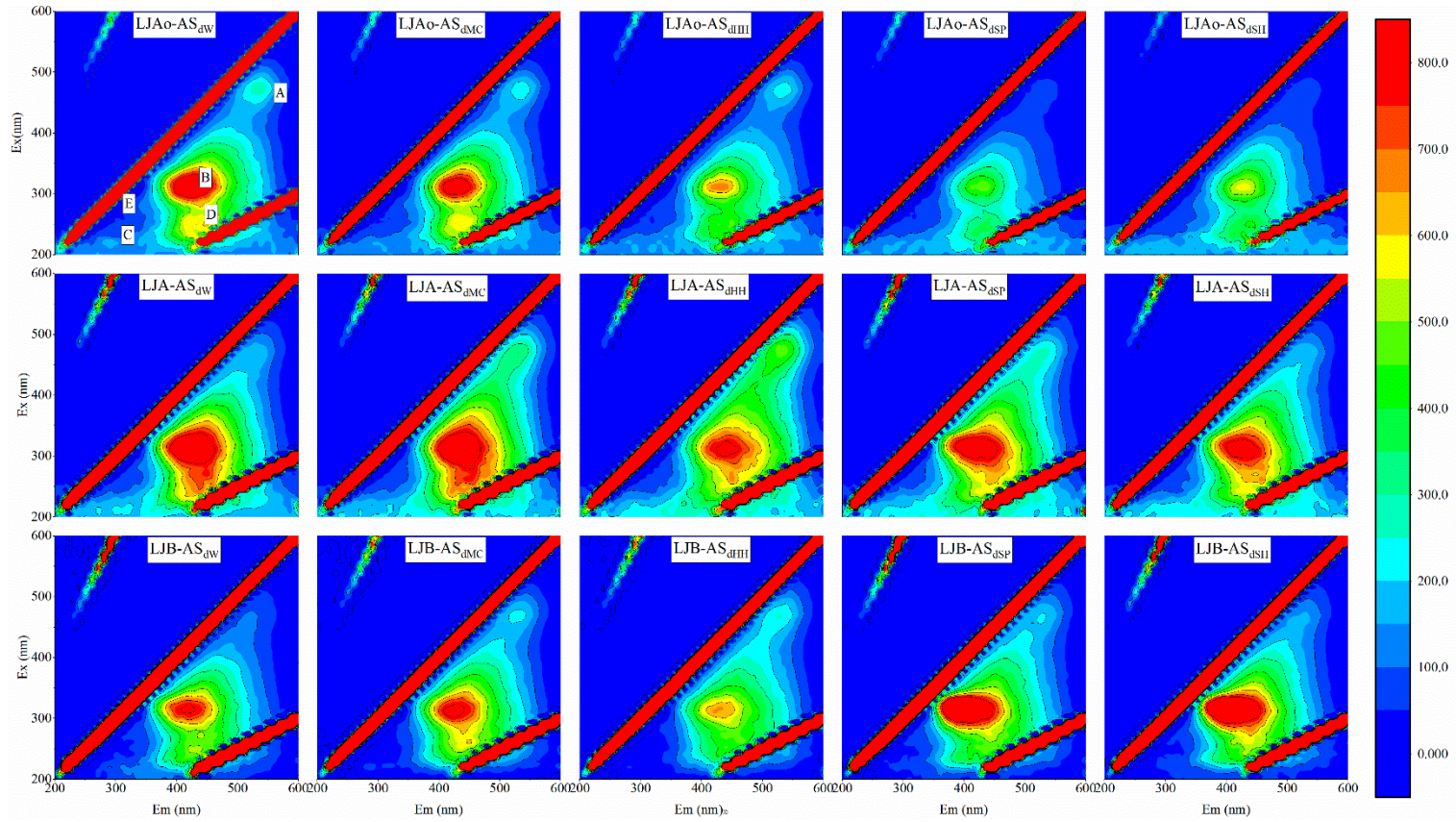


图 10 普定讲义村石灰土剖面逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱

Figure 10 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in jiangyi, puding.

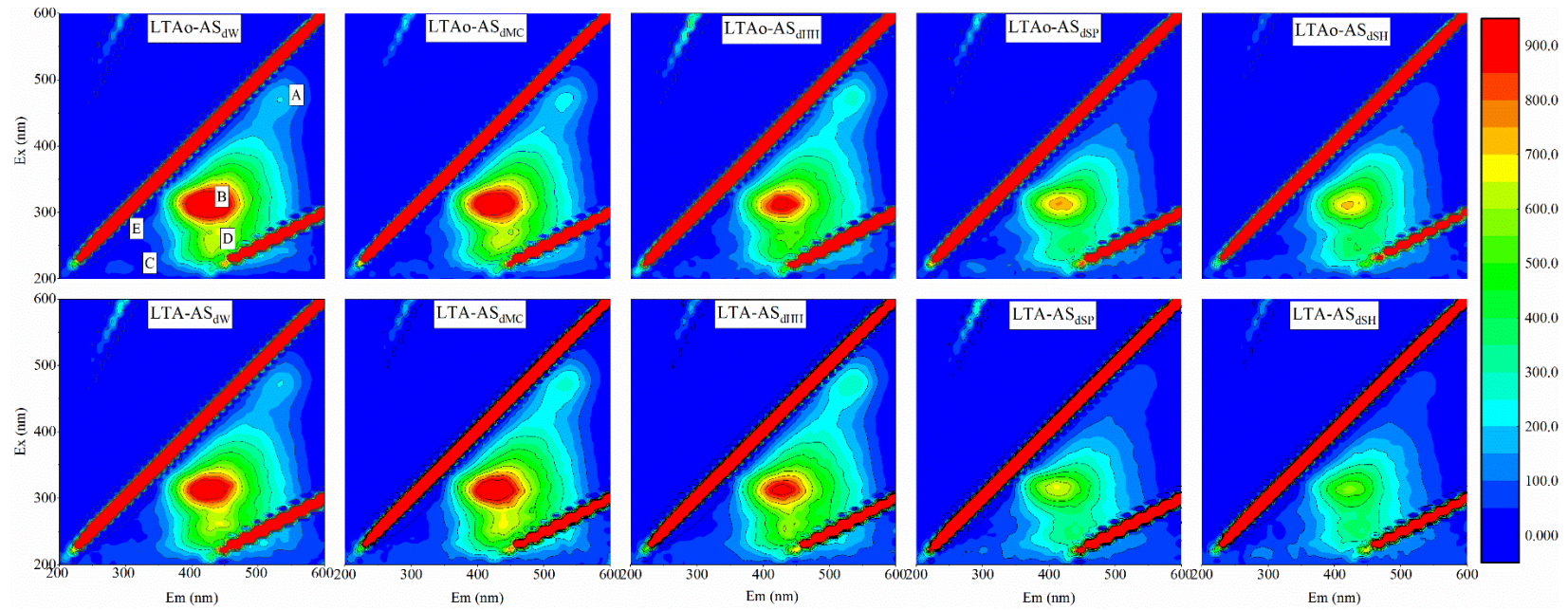


图 11 普定天龙山石灰土剖面逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱

Figure 11 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in tianlong mountain, puding.

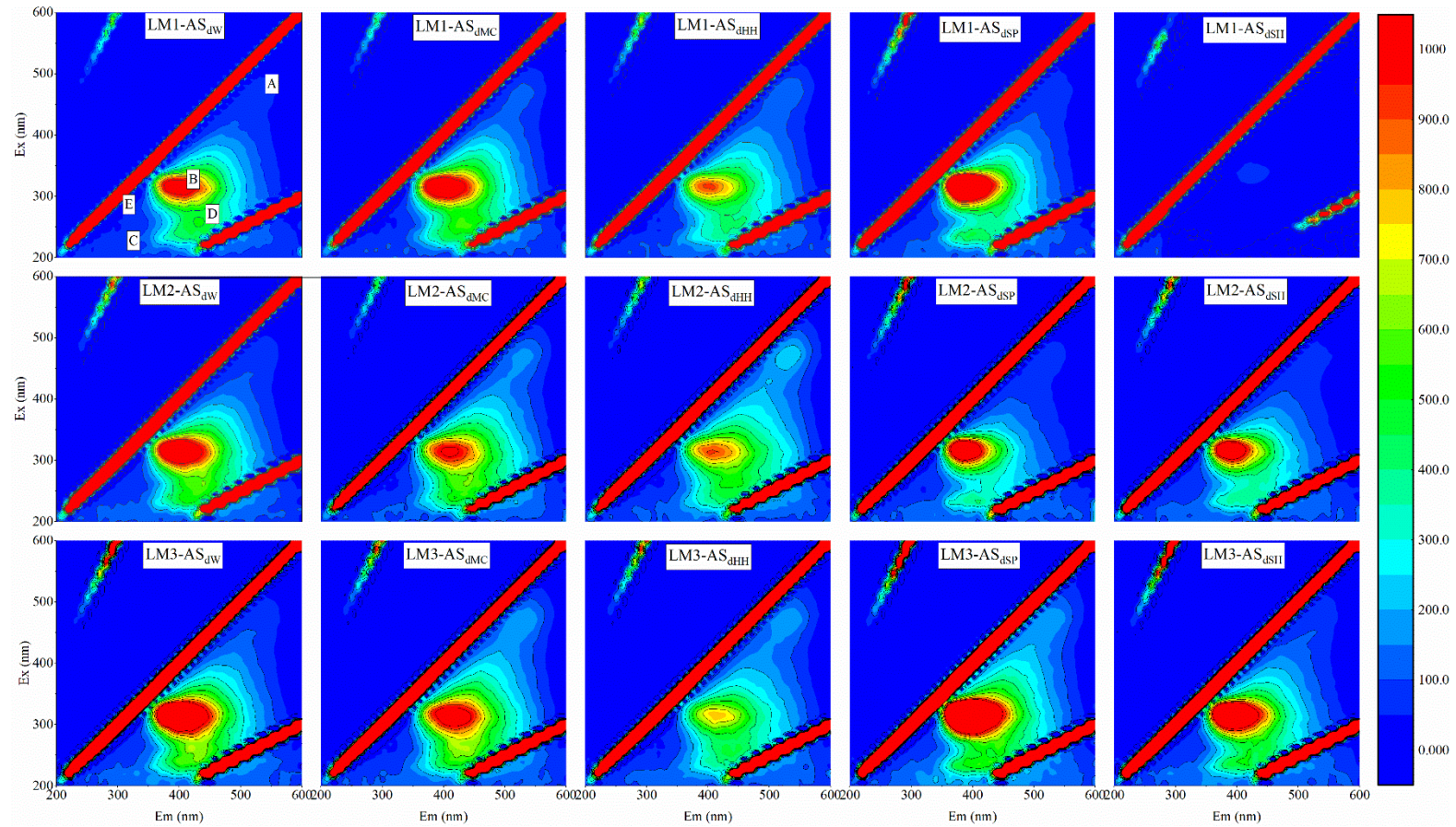


图 12 普定天龙山石灰土剖面逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱

Figure 12 Excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method of limestone soil profile in Libo, Maolan.

于表征 DOM 中腐殖质的微生物来源和植物来源 (McKnight et al., 2001; 陈锡超等, 2010), FI 在 1.4 附近认为是陆相植物源, 而 $FI > 1.9$ 认为是微生物源。尽管这一指数常用来区分水生生态系统中 DOM 的陆源与微生物源, 但也有尝试将其运用于土壤有机质, 用于说明有机质被微生物改变的程度, FI 值越高, 微生物对其改变越大。图 13 为与提取剂提取上清液和及其去除矿物后氢氧化钠提取上清液的 FI 分布, 具体数据见表 8。由于提取剂以及钙、铁和铝离子溶液均没有显著的荧光性, 因此, 上清液的荧光指数的变化反映的是上清液中有机质的特征。

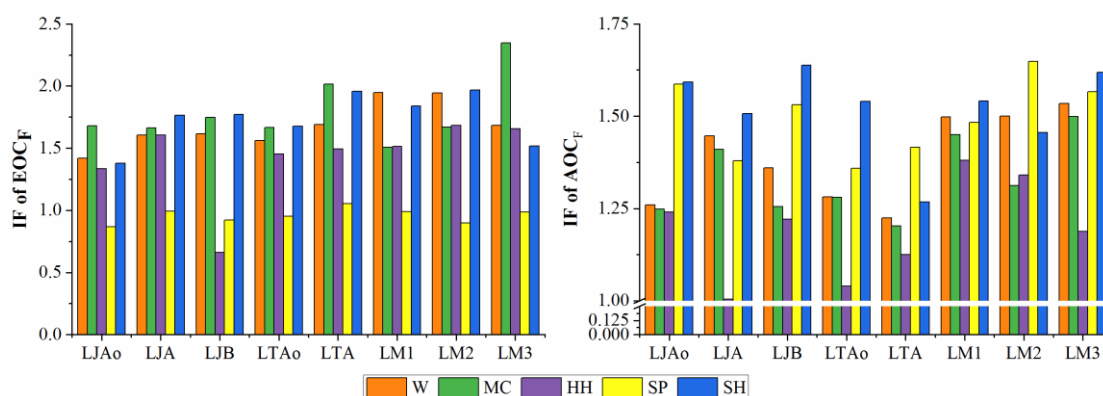


图 13 逐级选择性溶解法提取剂及氢氧化钠提取的上清液的荧光指数柱状图。

Figure 13 The histograms of fluorescence indexes of the supernatants extracted by extractants and subsequently extracted by sodium hydroxide solutions through sequential selective dissolution method.

溶解于不同提取剂的有机碳组分 (EOC_F) 之间相比, 氯化镁去除交换态钙矿物释放的有机碳 (EOC_{MC}) 以及连二亚硫酸钠去除晶型良好的铁铝矿物后释放的有机碳 (EOC_{SH}) 的 FI 值较高, 这说明这两类有机质可能被微生物改变的程度较大。同时说明, 微生物改变较大的有机碳组分因为某种化学性质易于被交换钙和结晶良好的铁铝矿物优先保存, 也可能由于被这两种矿物保存的有机碳易于接触微生物, 从而容易分解。交换钙通过弱外圈相互作用影响土壤有机质为第二种机制提供了证据。焦磷酸钠提取去除土壤中有机结合态 Fe 和 Al 矿物后释放的有机碳 (EOC_{SP}) 的 FI 值最低, 说明与有机结合态铁和铝矿物结合的有机质被微生物改变的程度较低。这可能表明, 有机结合态铁铝矿物对有机质的保存较好或者这一类有机质优先被有机结合态铁铝矿物保存。

表 8 逐级选择性溶解法提取剂及氢氧化钠提取的上清液的荧光指数

Table 8 The fluorescence indexes of the supernatants extracted by extractants and subsequently extracted by sodium hydroxide solutions through sequential selective dissolution method.

	EOC _F					AOC _F				
	W	MC	HH	SP	SH	dW	dMC	dHH	dSP	dSH
LJAo	1.42	1.68	1.33	0.87	1.38	1.26	1.25	1.24	1.59	1.59
LJA	1.60	1.66	1.61	0.99	1.76	1.45	1.41	1.01	1.38	1.51
LJB	1.62	1.75	0.66	0.92	1.77	1.36	1.25	1.22	1.53	1.64
LTAo	1.56	1.67	1.45	0.95	1.68	1.28	1.28	1.04	1.36	1.54
LTA	1.69	2.02	1.49	1.05	1.96	1.22	1.20	1.13	1.42	1.27
LM1	1.95	1.51	1.51	0.99	1.84	1.50	1.45	1.38	1.48	1.54
LM2	1.94	1.67	1.68	0.90	1.97	1.50	1.31	1.34	1.65	1.46
LM3	1.68	2.35	1.66	0.98	1.52	1.53	1.50	1.19	1.57	1.62
B1	2.32	2.18	1.35	0.83	1.69	1.25	1.35	1.14	1.56	1.52
Y1	2.62	2.10	1.54	1.10	2.19	1.61	1.54	1.47	1.56	1.40

注：符号标记见图 15。

逐级提取后释放的 HS 的 FI 荧光指数（图 13，表 8）表明石灰土以及黄棕壤与不同矿物结合的有机碳被微生物改变的程度与黄壤存在显著差异。石灰土去除有机结合态铁和铝矿物岩石释放的 HS_{SP} 和去除晶型良好的铁和铝矿物后释放的 HS_{SH} 的 FI 指数要高于其它 HS 组分。这可能说明这两种矿物对 HS 的保护较弱，可能经历更多的微生物降解或者带有微生物分解成分的 HS 组分更易于与这两种矿物结合。而黄壤去除晶型良好的铁和铝矿物后释放的 HS_{SH} 的 FI 指数则低于其它组分。这说明黄壤和石灰土矿物与有机质的结合机理可能存在显著差异，可能与矿物形态不同有关。

6.4. 小节

1. 水溶 OC 类富里酸物质含量较高。
2. 交换态 Ca 结合的 OC 含有较高含量的可溶微生物产物以及芳香蛋白类物质，这 FI 指数表明的微生物改变的程度较高相印证。
3. 与碳酸盐、无定型 Fe/Al 矿物结合的 OC 含有较高含量的芳香蛋白类物质，HS

含有较高含量的高缩合、高共轭的大分子类胡敏酸物质。

4. 有机结合态 Fe/Al 矿物结合的 OC 含大量类胡敏酸物质；FI 指数表明，OC 被微生物改变的程度最低而 HS 被微生物改变的程度较高；

5. 晶型 Fe 矿物结合的 OC 为一类低荧光有机质；FI 表明 HS 被微生物改变的程度较高。

第七章 石灰土与非石灰土有机质在矿物上的分馏差异

黄壤和黄棕壤的 pH 较低，而石灰土的 pH 值较高（表 1）。当土壤 pH 值从酸性转变为碱性时，不同多价阳离子和他们的矿物形态导致的有机碳稳定的重要性，分别从 Fe^{3+} 和/或 Al^{3+} 转变为 Ca^{2+} (Tipping, 2005)。由于每个阳离子都与不同 SOC 的稳定机制相联系，因此，土壤 pH 值的变化可能影响土壤矿物质与有机碳作用的机制。针对土壤矿物对有机碳的保存，Rowley et al. (2018) 提出一下概念模型：酸性土壤环境下，有机配体被游离的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 以及其矿物形态络合 (Kalbitz and Kaiser, 2008; Scheel et al., 2008)，或者铁铝氧化物胶结为团聚体也可能控制有机碳的稳定 (Oades and Waters, 1991)。随着土壤 pH 的增加， Ca^{2+} 变得越来越普遍，越来越多的证据表明通过内圈和外圈 Ca^{2+} 桥接，或者钙介导的团聚作用稳定土壤有机碳 (Kayler et al., 2011)。随着土壤 pH 值进一步增加到 $\text{pH} > 8.3$ ，过量的钙将以碳酸钙的形式沉淀从而减少游离 Ca^{2+} ，通过碳酸钙介导的机制稳定土壤有机碳 (Lindsay, 1979)。

在此，我们通过对比三个石灰土和两个非石灰土上层样品，来分析石灰土有机碳金属矿物保存以及分馏的状况。

7.1. 金属矿物赋存形态的差异

总体上说，由于石灰土 pH 值高于非石灰土，石灰土所有形态的钙矿物浓度均高于非石灰土（黄棕壤和黄壤）（表 2，图 17）。不同形态钙矿物分布上看，石灰土碳酸钙 (Ca_{HH}) 和交换钙 (Ca_{MC}) 含量远高于水溶钙 (Ca_{W})，而黄壤和黄棕壤碳酸钙 (Ca_{HH}) 浓度较低，这与黄壤的 pH 值低有关，pH 低钙矿物无法以碳酸钙形式存在。石灰土晶型铁 (Fe_{SH}) 含量略高于有机结合态铁 (Fe_{SP})，而黄壤有机结合态铁矿物含量显著高于晶型铁，黄壤无定型铁 (Fe_{HH}) 矿物量及占土壤总铁的比例低于石灰土。石灰土和黄棕壤仅有两种铝矿物形态，分别为有机结合铝 (Al_{SP}) 以及无定型铝 (Al_{HH})，而黄壤除有机结合铝以及无定型铝外，还含有少量的晶型铝 (Al_{SH}) 矿物。

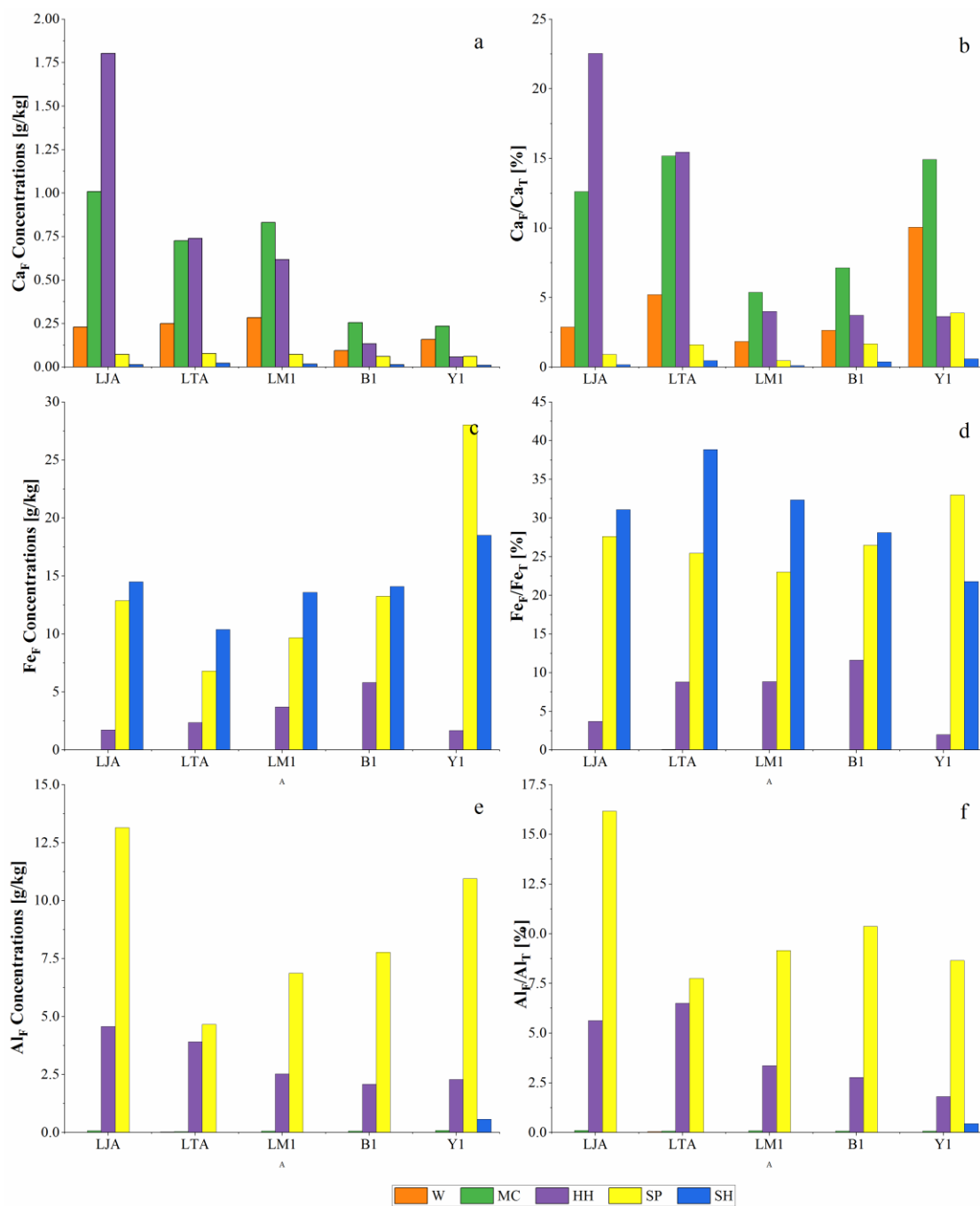


图 14 石灰土和非石灰土逐级选择性溶解 Ca、Fe 和 Al 浓度（左）及其在土壤中的分布（右）的对比。

Figure 14 Comparisons of Ca, Fe and Al concentrations (left) and their contributions to total metal in soil (right) through sequential selective dissolution between limestone soils and non-limestone soils.

7.2. 不同金属矿物结合有机碳含量差异

去除不同类型与形态的金属矿物后，溶于提取剂的不同土壤有机碳组分

(EOC_F) 的释放量占土壤总有机碳 (OC_T) 进行对比 (图 16), 发现石灰土与非石灰土之间似乎差异不大。两类土壤均表现为溶于焦磷酸钠的 EOC_{SP} 占土壤 OC_T 的比例最高 (35.37% ~ 57.13%), 这一比例非常显著。其次为溶于盐酸羟胺的 EOC_{HH} (7.36% ~ 18.33%), 再次为溶于连二亚硫酸钠 EOC_{SH} (3.88% ~ 10.28%)。结合不同提取剂去除的矿物类型及形态, 这似乎说明, 不论土壤酸性还是碱性, 有机结合态铁铝矿物与土壤有机碳的相互作用均最为重要。碳酸钙和/或无定型铁铝矿物以及晶型铁矿物 (黄壤还可能包括晶型铝矿物) 与有机碳的相互作用也比较显著。

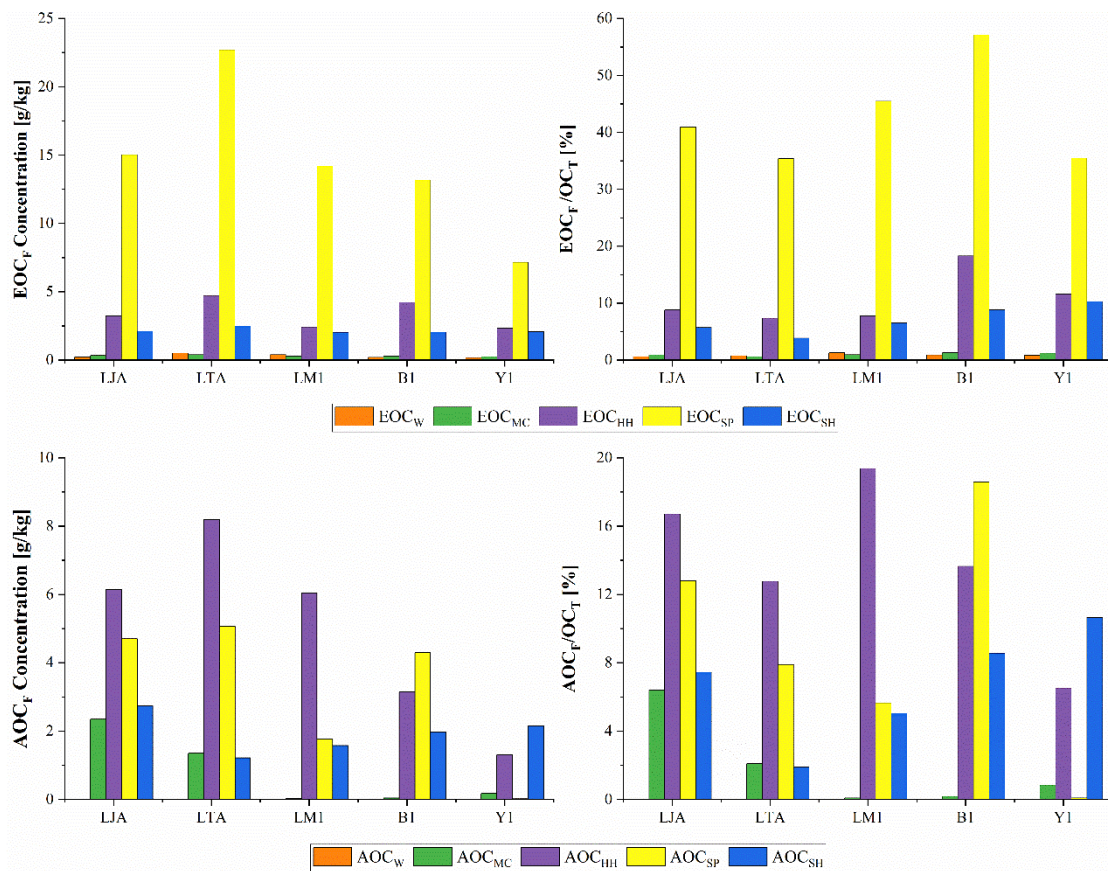


图 15 石灰土和非石灰土逐级选择性提取释放的提取剂溶有机碳浓度 (EOC_F) 及碱溶有机碳 (AOC_F) (左) 及占土壤总有机碳 (OC_T) 的比例 (右) 的对比。
Figure 15 Comparison of concentrations of extractant-soluble and alkali-soluble organic carbon fractions (EOC_F and AOC_F) (left) and their contributions to total organic carbon (OC_T) in soil (right) through sequential selective dissolution between limestone soils and non-limestone soils.

去除不同类型与形态的金属矿物后, 不同碱溶有机碳组分 (AOC_F) 的释放

量占土壤总有机碳 (OC_T) 进行对比 (图 16), 发现石灰土与非石灰土之间差异显著。整体上说, 碳酸钙和/或无定型铁铝矿物、有机结合铁铝以及晶型铁铝矿物均对石灰土及非石灰土碱溶有机碳的保存具有重要作用, 但不同土壤类型中最重要矿物形态有差异。石灰土中碳酸钙和无定型铁铝矿物结合的碱溶有机碳 (AOC_{SP}) 量占 OC_T 的比值最高, 证实了石灰土中碳酸钙和/或无定型铁铝矿物与碱溶有机碳的相互作用。其次焦磷酸钠提取去除土壤有机结合态铁铝矿物后释放的碱溶有机碳的量, 说明, 石灰土中有机结合态铁铝矿物对土壤有机碳也具有非常重要的作用。逐级选择性提取黄棕壤, 释放碱溶有机碳含量最高的为焦磷酸钠去除土壤中有机结合态铁铝矿物, 说明黄棕壤有机结合铁铝矿物与碱溶有机碳的相互作用的重要性。而黄壤几乎不存在有机结合态铁铝与碱溶有机碳的相互作用。黄壤中与碱溶有机碳相互作用最为重要的矿物形态为晶型铁铝矿物。石灰土与碱溶有机碳相互作用另一重要的矿物形态为交换钙矿物, 突出了交换钙对土壤有机碳保存的重要作用。

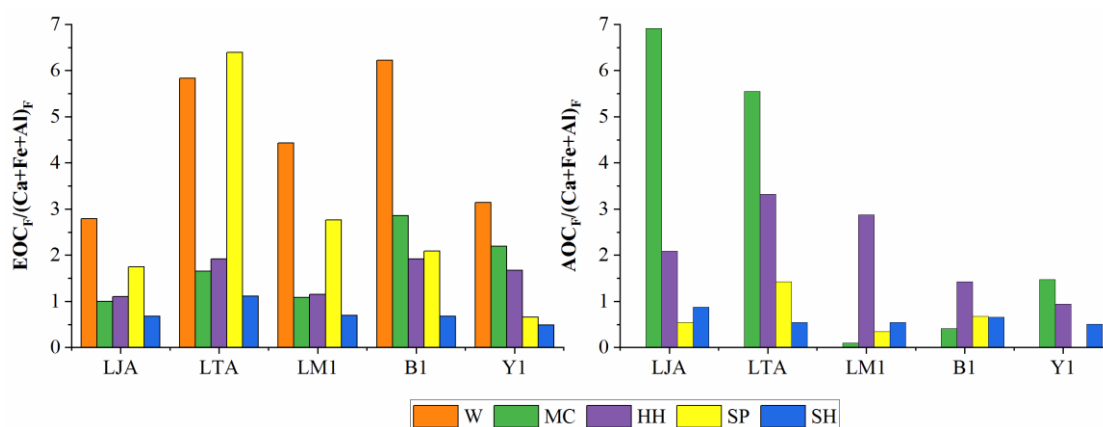


图 16 石灰土与非石灰土不同矿物对提取剂溶有机碳 (EOC_F) 和碱溶有机碳 (AOC_F) 的保存效率对比。

Figure 16 Comparations of preservation efficiency of minerals to extractant-soluble organic carbons and alkali-soluble humus carbons (AOC_F) between limestone soils and non-limestone soils.

从不同种类以及不同形态的矿物两种有机碳的保存效率来看, 石灰土与非石灰土土壤具有显著差别。首先石灰土所有种类以及形态矿物对碱溶有机碳的保存效率均高于黄壤和黄棕壤, 而对提取剂溶有机碳的保存效率有低于非石灰土土壤的趋势 (水溶钙矿物是个例外), 这可能说明, 石灰土矿物与碱溶有机质的作用

强度高于非石灰土土壤，而与提取剂溶有机质的作用强度低于非石灰土土壤。从不同种类与形态矿物与碱溶有机碳的保存效率在石灰土与非石灰土之间差异不大。但除了水溶钙（ C_{aw} ）对提取剂溶有机碳保存效率最高外，其它类型及形态矿物对提取剂溶有机碳保存效率在石灰土与非石灰土（黄壤和黄棕壤）之间具有显著差别。具体的，对石灰土来说，有机结合态铁和铝矿物对提取剂溶有机碳的提取效率显著高于其它矿物形态，而非石灰土土壤，有机结合态铁和铝矿物对提取剂溶有机碳的作用要小于石灰土，而无定型铁铝矿物对提取剂溶有机碳的作用略大于石灰土。

7.3. 有机碳在不同金属矿物间分馏的差异

不同提取剂提取上清液的荧光性质在剖面上有一定的变化。黄壤和黄棕壤均为上层矿质层，因此我们也用石灰土的上层矿质层与黄壤和黄棕壤进行对比。

7.3.1. 激发-发射荧光扫描矩阵光谱差异

用不同提取剂对非石灰土土壤进行提取后上清液的 EEMs 光谱分布形式与石灰土存在显著差异，这表明，土壤成土过程的差异首先造成了矿物类型不同，从而导致有机质保存的性质和机理也存在较大的不同。石灰土总体上说，随着逐级提取的进行，除 E 峰呈现减小趋势外，A 峰、B 峰、C 峰和 D 峰荧光强度均呈现先增加后减小的趋势。

石灰土水提取有机质的 B 峰和 D 峰在所有提取态中最强，而黄棕壤和黄壤盐酸羟胺提取上清液的 B 峰和 D 峰较其它提取态强。B 峰和 D 峰均为类富里酸荧光峰。这说明，石灰土类富里酸物质主要以水溶态存在，而黄壤和黄棕壤的类富里酸物质可能更多与无定型铁铝矿物结合。

石灰土只有盐酸羟胺提取的上清液的 C 峰较为明显，但非石灰土不仅如此，氯化镁提取的上清液的 C 峰更为显著，尤其是黄壤。在我们的研究假设中氯化镁去除的矿物只有交换态钙，这似乎说明对黄壤和黄棕壤来说，芳香蛋白类物质不仅与碳酸盐、无定型铁铝矿物结合，还与交换态钙结合，且与交换钙结合的程度远高于碳酸盐、无定型铁铝。但通过章节 4.1 可知，黄壤和黄棕壤交换态钙含量要远低于石灰土（表 2），而黄壤和黄棕壤交换态钙结合的芳香蛋白类物质高于

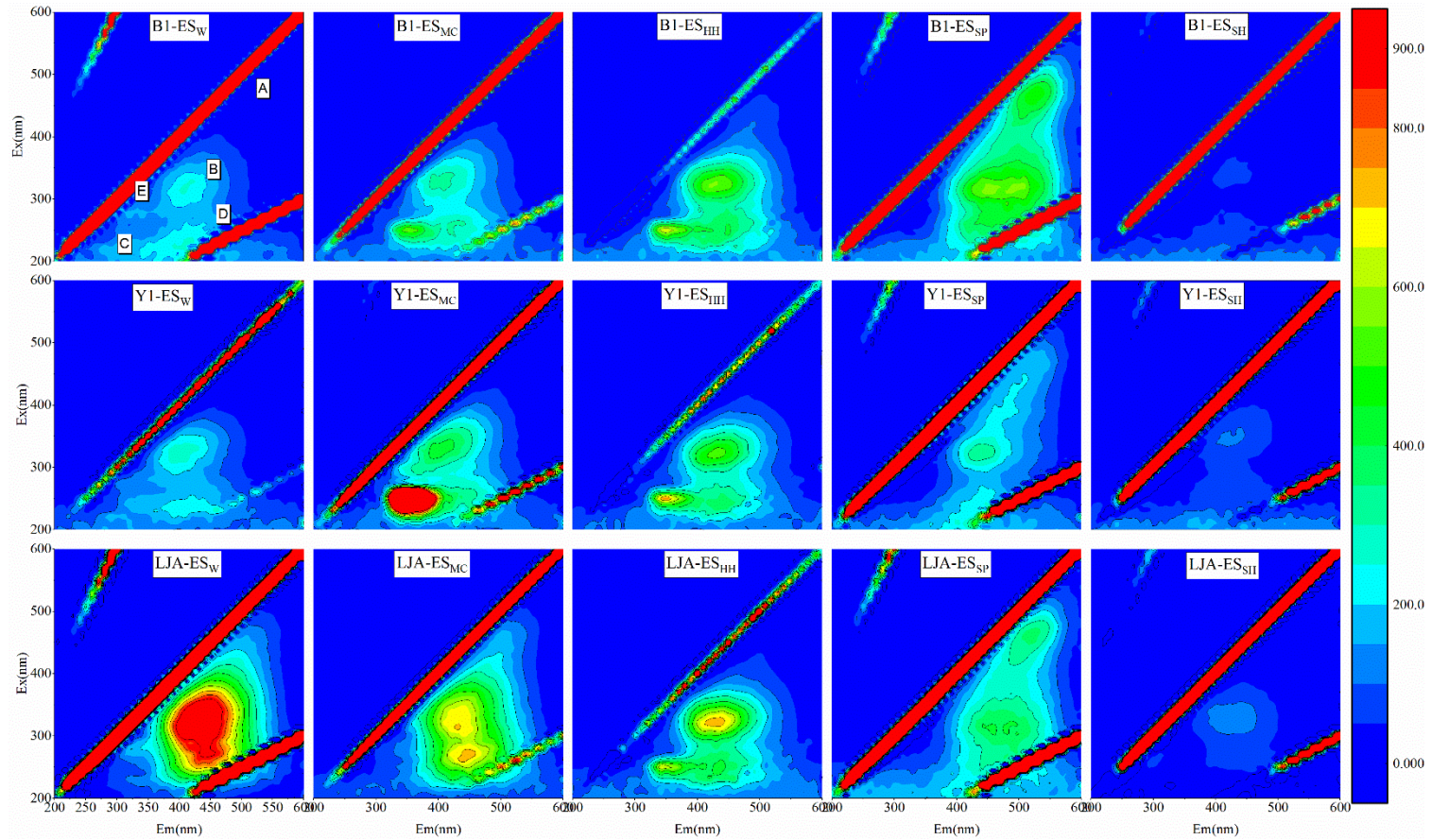


图 17 非石灰土和石灰土逐级选择性溶解法提取剂提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱对比

Figure 17 The comparison of non-limestone soils and limestone soil in excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by extractants by sequential selective dissolution method.

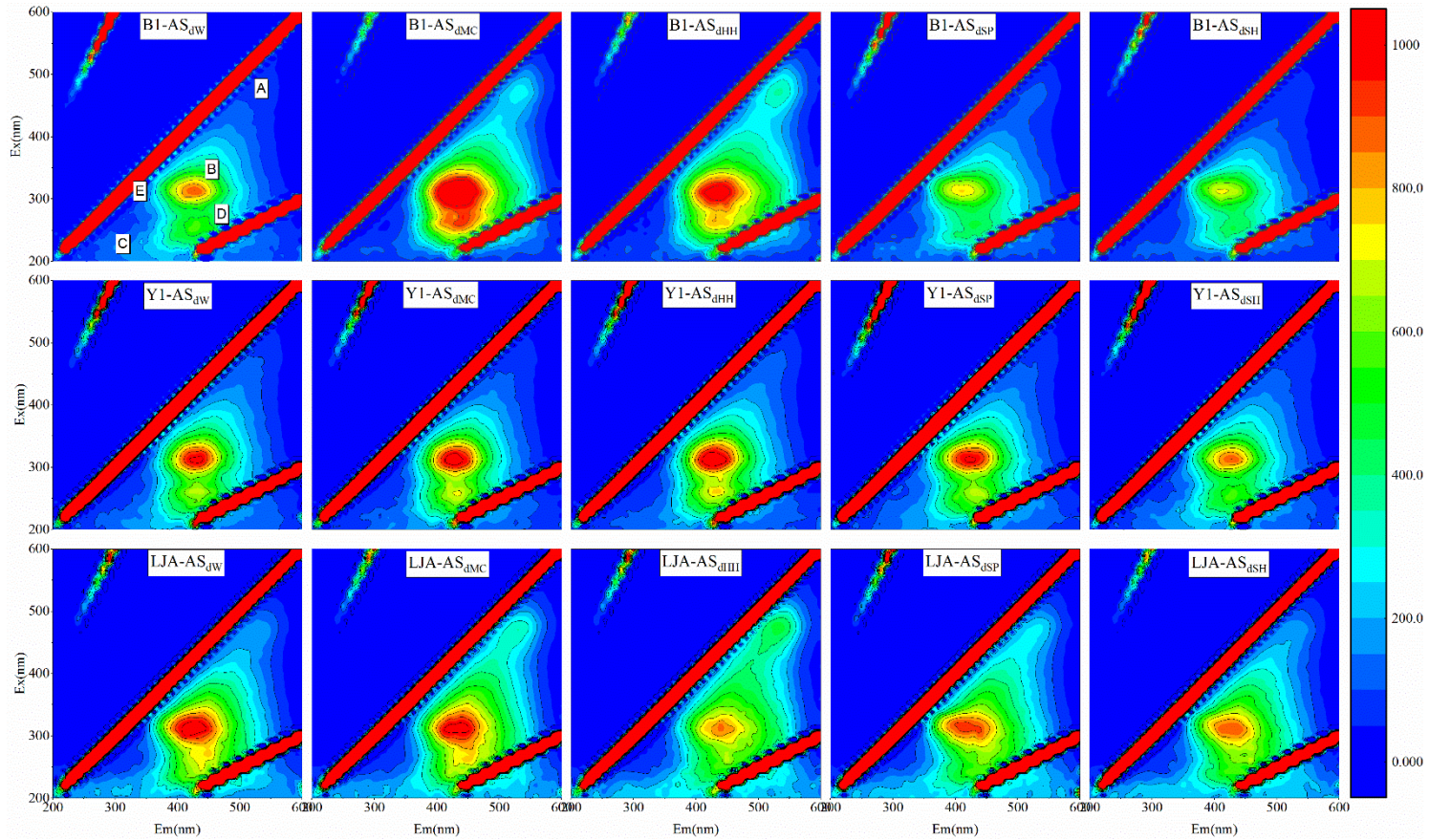


图 18 非石灰土和石灰土逐级选择性溶解法氢氧化钠提取的上清液的激发-发射同步扫描荧光光谱的对比

Figure 18 The comparison of non-limestone soils and limestone soil in excitation - emission synchronous scanning fluorescence spectra of extracted supernatants by sodium hydroxide by sequential selective dissolution method.

石灰土，这似乎不太可能，所以关于黄壤和黄棕壤 C 峰可能还需要进一步研究。因此，可能黄壤和黄棕壤有机质中含有其它的有机质组分，在 C 区有强烈的吸收。

与石灰土相比，黄壤和黄棕壤整个提取过程中黄壤的 A 峰相对较弱。通过以前的分析认为石灰土胡敏酸占土壤总碳的含量低于黄壤和黄棕壤，因此黄壤和黄棕壤 A 峰较弱可能是由有机质分子结构造成的，说明与黄壤和黄棕壤有机质结构共轭类结构要少于石灰土。

7.3.2. 荧光指数差异

总体上说，非石灰土土壤各提取剂提取的上清液的荧光指数 (FI) 高于石灰土相应提取剂提取的上清液，说明非石灰土土壤与不同类型与形态矿物结合的提取剂溶有机碳被微生物改变的程度均较高。

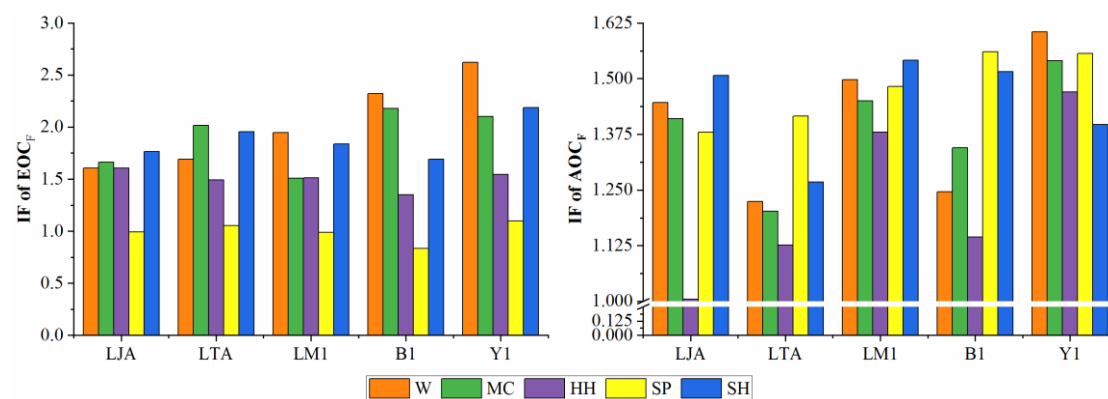


图 19 石灰土和非石灰土逐级选择性溶解法提取剂及氢氧化钠提取的上清液的荧光指数对比。

Figure 19 Comparisons of fluorescence indexes (FI) of the supernatants extracted by extractants and subsequently extracted by sodium hydroxide solutions through sequential selective dissolution method between limestone soils and non-limestone soils.

石灰土氯化镁提取的上清液以及连二亚硫酸钠提取的上清液的荧光指数最高，说明石灰土与交换态钙及晶型铁结合的提取剂溶有机碳被微生物改变的程度最高。而非石灰土水提取上清液的荧光指数值最高，说明非石灰土与水溶钙结合的水溶有机碳被微生物改变的程度最高。

石灰土以及黄棕壤被焦磷酸钠提取后有用碱提取得到的上清液以及被连二亚硫酸钠提取后又用碱提取得到的上清液的荧光指数最高，说明与有机结合态铁

铝矿物以及与晶型铁结合的碱溶有机碳被微生物改变的程度最高。而黄壤水提取后又用碱提取得到的上清液的荧光指数最高,说明黄壤与水溶钙结合的有机碳被微生物改变的程度最高。

7.4. 小节

石灰土各形态钙矿物含量均高于非石灰土,而有机结合铁及晶型铁及晶型铝含量低于黄壤。

石灰土各种形态的钙矿物对土壤有机碳的保存具有重要作用,尤其是与金属矿物相互作用的碱溶有机碳的总量显著高于非石灰土;黄壤有机质的保存更能与铁铝矿物更相关。

石灰土大多数富里酸不与矿物结合,而以游离态存在,而非石灰土富里酸更多的与无定型铁铝矿物结合。与石灰土金属矿物结合的提取剂溶有机碳被微生物改变的程度均低于黄壤和黄棕壤。石灰土各矿物结合的两种有机质被微生物改变的程度也与非石灰土有差异。

第八章 结论

对石灰土进行连续提取，得出如下几种结论：

1. 去离子水提取可释放少量的水溶 Ca 矿物以及 OC；EEMs 荧光光谱表明去除水溶 Ca 后释放的 OC 含大量分子量小、酸性官能团多的类富里酸（FA）物质；荧光指数（FI）表明他们被微生物改变的程度中等。

2. 氯化镁溶液提取可去除土壤中大量 Ca 矿物（交换态），释放少量 OC 而大量 HS；交换态 Ca 对 OC 的保存效率中等，对 HS 的保存效率在几种提取剂中最高；EEMs 荧光光谱表明与交换态 Ca 有关的 OC 含有较高含量的可溶微生物产物以及芳香蛋白类物质；FI 指数表明其被微生物改变的程度较高为可溶微生物产物的存在提供了进一步的证据。

3. 盐酸羟胺提取可去除土壤中酸溶碳酸钙，无定型铁矿物和 Al 矿物，同时释放大量 OC 以及最高量的 HS；这种几种矿物对 OC 和 HS 的保存效率均较高；EEMs 荧光光谱显示与之相关的 OC 含有较高含量的芳香蛋白类物质，HS 含有较高含量的高缩合、高共轭的大分子类胡敏酸（HA）物质。

4. 焦磷酸钠提取去除土壤中的有机结合态 Fe 矿物和 Al 矿物，有机结合态 Ca 矿物含量非常低；释放的 OC 含量最高而 HS 含量中等；有机结合态 Fe/Al/Ca 矿物对 OC 的保存效率较高但对 HS 的保存效率较低；与之相关的 OC 含大量高缩合、高共轭的类 HA 类物质；FI 指数表明，OC 被微生物改变的程度较低而 HS 被微生物改变的程度较高。

5. 连二亚硫酸钠提取可去除土壤中晶型良好的 Fe 矿物和 Al 矿物；释放的 OC 及 HS 量中等；晶型良好的 Fe/Al 矿物对 OC 及 HS 的保存效率均较低；EEMs 光谱显示，与之相关的 OC 可能含有较多低荧光物质，以及一些高羧基、小分子类 FA 物质；FI 表明，与其它矿物保存的 HS 相比，荧光指数较高，说明 HS 被微生物改变的程度较高。

石灰土与非石灰土有机质保存的差异：

石灰土各形态钙矿物含量均高于非石灰土，而有机结合铁及晶型铁及晶型铝含量低于黄壤。

石灰土金属矿物保存的碱溶有机碳的总量显著高于非石灰土，且石灰土有机

碳的保存离不开各种形态的钙矿物；黄壤有机碳的保存更多与无定型铁铝矿物相关。

石灰土大多数富里酸不与矿物结合，而以游离态存在，而非石灰土富里酸更多的与无定型铁铝矿物结合。石灰土金属矿物结合的提取剂溶有机碳被微生物改变的程度均低于黄壤和黄棕壤。

第九章 研究展望

本研究采用的逐级提取方法是在酸性土壤逐级提取 Fe 和 Al 矿物 (Coward et al., 2017; Heckman et al., 2018; PinheiroDick and Schwertmann, 1996) 上的一次改进。高钙土壤由于含有各种形态的 Ca 矿物从而使逐级提取的情况更为复杂, 本研究中所采用的方法仅是一次初步的尝试, 还有很多的欠缺需要改进, 例如盐酸羟胺提取样品, 没有将碳酸钙矿物从无定型铁铝矿物中分离, 导致该步提取释放的有机质的归属不明, 以后的研究中需要重点考虑如何单独分离碳酸盐。考虑到碳酸盐与有机质的作用机理(包裹)与无定型铁铝矿物与有机质作用机理(吸附或共沉淀)的显著差异, 这可能是高钙土壤有机质选择性保存研究非常重要的一个方面。

研究中上清液样品有机质性质的表征手段较为匮乏。由于提取的上清液中含有大量 Ca、Fe、Al 离子, 这些离子会干扰有机信号的响应。例如研究中曾经尝试用紫外分光光度计测试 254 nm 的吸光度, 以表征有机样品的芳香度, 但 Fe 离子(20 mg/L 的氯化铁溶液)在 254 nm 处有吸收, 致使样品有机芳香度测试不准确。以后的研究仔细考虑表征性质的手段。

土壤中存在各种形态的矿物, 用方案中提到的几种试剂去除的矿物只是大类, 比如无定型、以及晶型矿物, 缺乏具体的矿物类别, 不同的土壤矿物形态可能不同, 例如火山灰土的无定型铝矿物可能为水铝英石, 但石灰土的无定型铝可能不是水铝英石, 从文献中暂时还未能找到石灰土无定型铝矿物的类别。因此, 可采用分析技术手段对提取剂去除的矿物的具体类别进行分析, 以明确与具体矿物类型相结合的有机质组分。

土壤有机质与土壤矿物均为土壤中非常复杂的物质, 二者的相互作用还有很多不明之处。本次的研究只是一次尝试, 未来还有很多的工作要做。

参考文献

- Baker, A., Curry, M., 2004. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills. *Water Research*, 38, 2605-2613.
- Baldock, J.A., 2007. Composition and Cycling of Organic Carbon in Soil. in: Marschner, P., Rengel, Z. (Eds.), *Nutrient Cycling in Terrestrial Ecosystems*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1-35.
- Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry*, 31, 697-710.
- Balesdent, J., Mariotti, A., Guillet, B., 1987. Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic-matter dynamics. *Soil Biology & Biochemistry*, 19, 25-30.
- Basile-Doelsch, I., Balesdent, J., Rose, J., 2015. Are Interactions between Organic Compounds and Nanoscale Weathering Minerals the Key Drivers of Carbon Storage in Soils? *Environmental Science & Technology*, 49, 3997-3998.
- Batjes, N.H., 1996. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science*, 47, 151-163.
- Berhe, A.A. et al., 2012. Persistence of soil organic matter in eroding versus depositional landform positions. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 117, 16.
- Berhe, A.A., Kleber, M., 2013. Erosion, deposition, and the persistence of soil organic matter: mechanistic considerations and problems with terminology. *Earth Surface Processes and Landforms*, 38, 908-912.
- Bertrand, I., Delfosse, O., Mary, B., 2007. Carbon and nitrogen mineralization in acidic, limed and calcareous agricultural soils: Apparent and actual effects. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 276-288.
- Bieroza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2009. Exploratory analysis of excitation-emission matrix fluorescence spectra with self-organizing maps as a basis for determination of organic matter removal efficiency at water treatment works. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 114, 8.
- Bieroza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2011. Classification and calibration of organic matter fluorescence data with multiway analysis methods and artificial neural

- networks: an operational tool for improved drinking water treatment. *Environmetrics*, 22, 256-270.
- Borggaard, O.K., 1982. The influence of iron-oxides on the surface-area of soil. *Journal of Soil Science*, 33, 443-449.
- Boudot, J.P., Brahim, A.B.H., Steiman, R., Seiglemurandi, F., 1989. Biodegradation of synthetic organo-metallic complexes of iron and aluminum with selected metal to carbon ratios. *Soil Biology & Biochemistry*, 21, 961-966.
- Brodowski, S., Amelung, W., Haumaier, L., Zech, W., 2007. Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. *Geoderma*, 139, 220-228.
- Buurman, P., Peterse, F., Martin, G.A., 2007. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. *European Journal of Soil Science*, 58, 1330-1347.
- Chadwick, O.A. et al., 2003. The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. *Chemical Geology*, 202, 195-223.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence excitation - Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 37, 5701-5710.
- Chenu, C., Plante, A.F., 2006. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organo-mineral complex'. *European Journal of Soil Science*, 57, 596-607.
- Clough, A., Skjemstad, J.O., 2000. Physical and chemical protection of soil organic carbon in three agricultural soils with different contents of calcium carbonate. *Australian Journal of Soil Research*, 38, 1005-1016.
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 39, 8142-8149.
- Coward, E.K., Ohno, T., Plante, A.F., 2018a. Adsorption and Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter on Iron-Bearing Mineral Matrices of Varying Crystallinity. *Environmental Science & Technology*, 52, 1036-1044.
- Coward, E.K., Thompson, A., Plante, A.F., 2018b. Contrasting Fe speciation in two humid forest soils: Insight into organomineral associations in redox-active environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 68-84.
- Coward, E.K., Thompson, A.T., Plante, A.F., 2017. Iron-mediated mineralogical control

- of organic matter accumulation in tropical soils. *Geoderma*, 306, 206-216.
- Deconinck, F., 1980. Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24, 101-128.
- Eusterhues, K., Rumpel, C., Kleber, M., Kogel-Knabner, I., 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry*, 34, 1591-1600.
- Falloon, P.D., Smith, P., 2000. Modelling refractory soil organic matter. *Biology and Fertility of Soils*, 30, 388-398.
- Falsone, G., Catoni, M., Bonifacio, E., 2010. Effects of calcite on the soil porous structure: natural and experimental conditions. *Agrochimica*, 54, 1-12.
- Fang, Y.Y., Singh, B., Singh, B.P., 2015. Effect of temperature on biochar priming effects and its stability in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 80, 136-145.
- FAO, 1996. Digital soil map of the world and derived soil properties / Land and Water Development Division, FAO., FAO land and water digital media series ; 1. FAO, Rome, Italy, pp. Contains the digital soil maps in three formats: one vector format (ARC/INFO Export) and two raster formats (ERDAS and IDRISI). CD-ROM consists of ten map sheets of Africa, North America, Central America, Europe, Central and Northeast Asia, Far East, Southeast Asia, and Oceania. Programs and data files give information on soil characteristics such as pH, organic carbon content, and soil storage capacity.
- Farmer, V.C., Russell, J.D., Smith, B.F.L., 1983. Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe and Si from a podzol bs horizon. *Journal of Soil Science*, 34, 571-576.
- Fernandez-Romero, M.L., Clark, J.M., Collins, C.D., Parras-Alcantara, L., Lozano-Garcia, B., 2016. Evaluation of optical techniques for characterising soil organic matter quality in agricultural soils. *Soil & Tillage Research*, 155, 450-460.
- Fox, P.M., Nico, P.S., Tfaily, M.M., Heckman, K., Davis, J.A., 2017. Characterization of natural organic matter in low-carbon sediments: Extraction and analytical approaches. *Organic Geochemistry*, 114, 12-22.
- Fulton, J.R. et al., 2004. Changes in fulvic acid redox state through the oxycline of a permanently ice-covered Antarctic lake. *Aquatic Sciences*, 66, 27-46.
- Gabriel, C.E., Kellman, L., Prest, D., 2018. Examining mineral-associated soil organic matter pools through depth in harvested forest soil profiles. *Plos One*, 13, 26.
- Gaiffe, M., Duquet, B., Tavant, H., Tavant, Y., Bruckert, S., 1984. Biological stability

- and physical stability of a clay-humus complex placed under different conditions of calcium or potassium saturation. *Plant and Soil*, 77, 271-284.
- Gleixner, G., Poirier, N., Bol, R., Balesdent, J., 2002. Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry*, 33, 357-366.
- Gonzalez-Perez, J.A. et al., 2007. Molecular features of organic matter in diagnostic horizons from andosols as seen by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 369-382.
- Grunewald, G., Kaiser, K., Jahn, R., Guggenberger, G., 2006. Organic matter stabilization in young calcareous soils as revealed by density fractionation and analysis of lignin-derived constituents. *Organic Geochemistry*, 37, 1573-1589.
- Gu, B., Liang, L., McCarthy, J.F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic-matter on Fe-oxide coated quartz surfaces. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 207, 222-ENVR.
- Gustafsson, J.P., Bhattacharya, P., Karlton, E., 1999. Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden. *Applied Geochemistry*, 14, 707-718.
- Hashizume, H., Theng, B.K.G., 2007. Adenine, adenosine, ribose and 5'-AMP adsorption to allophane. *Clays and Clay Minerals*, 55, 599-605.
- Hassink, J., Whitmore, A.P., Kubát, J., 1997. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soils to protect organic matter. *European Journal of Agronomy*, 7, 189-199.
- Haynes, R.J., 2005. Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: An overview. in: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, Vol 85, pp. 221-268.
- He, X.-S. et al., 2013. Fluorescence excitation–emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification. *Chemosphere*, 93, 2208-2215.
- He, X.-S. et al., 2011. Fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 293-299.
- He, X.S. et al., 2015. Using fluorescence spectroscopy coupled with chemometric analysis to investigate the origin, composition, and dynamics of dissolved

- organic matter in leachate-polluted groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 8499-8506.
- Heckman, K. et al., 2013. Sorptive fractionation of organic matter and formation of organo-hydroxy-aluminum complexes during litter biodegradation in the presence of gibbsite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 121, 667-683.
- Heckman, K., Lawrence, C.R., Harden, J.W., 2018. A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases. *Geoderma*, 312, 24-35.
- Hedges, J.I., Oades, J.M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry*, 27, 319-361.
- Hiemstra, T., Antelo, J., Rahnemaie, R., van Riemsdijk, W.H., 2010. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74, 41-58.
- Higashi, T., 1983. Characterization of Al/Fe - humus complexes in dystrandepts through comparison with synthetic forms. *Geoderma*, 31, 277-288.
- Hu, J., Wu, J., Qu, X., Li, J., 2018. Effects of organic wastes on structural characterizations of humic acid in semiarid soil under plastic mulched drip irrigation. *Chemosphere*, 200, 313-321.
- Huang, Y.T. et al., 2016. DNA adsorption by nanocrystalline allophane spherules and nanoaggregates, and implications for carbon sequestration in Andisols. *Applied Clay Science*, 120, 40-50.
- Huo, S.L. et al., 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 492-498.
- Jenkinson, D.S., Ladd, J.N., 1981. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. in: Paul, E.A., Ladd, J.N. (Eds.), *Soil Biochemistry*. Marcel Dekker, New York, pp. 415-471.
- Jin, J., Zimmerman, A.R., 2010. Abiotic interactions of natural dissolved organic matter and carbonate aquifer rock. *Applied Geochemistry*, 25, 472-484.
- Johnson, D.W., Todd, D.E., 1983. Relationships among iron, aluminum, carbon, and sulfate in a variety of forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 792-800.
- Kaiser, K., Eusterhues, K., Rumpel, C., Guggenberger, G., Kogel-Knabner, I., 2002. Stabilization of organic matter by soil minerals - investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils. *Journal of Plant Nutrition and*

- Soil Science, 165, 451-459.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31, 711-725.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 54, 219-236.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2007a. Distribution of hydrous aluminium and iron over density fractions depends on organic matter load and ultrasonic dispersion. *Geoderma*, 140, 140-146.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2007b. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation. *European Journal of soil science*, 58, 45-59.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., Zech, W., 1997. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by C-13-NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 48, 301-310.
- Kaiser, K., Zech, W., 1996. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Science*, 161, 452-458.
- Kaiser, K., Zech, W., 1999. Release of natural organic matter sorbed to oxides and a subsoil. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1157-1166.
- Kalbitz, K., Geyer, W., Geyer, S., 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47, 219-238.
- Kalbitz, K., Kaiser, K., 2008. Contribution of dissolved organic matter to carbon storage in forest mineral soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 52-60.
- Kayler, Z.E., Kaiser, M., Gessler, A., Ellerbrock, R.H., Sommer, M., 2011. Application of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopic signatures of organic matter fractions sequentially separated from adjacent arable and forest soils to identify carbon stabilization mechanisms. *Biogeosciences*, 8, 2895-2906.
- Khomo, L., Trumbore, S., Bern, C.R., Chadwick, O.A., 2017. Timescales of carbon turnover in soils with mixed crystalline mineralogies. *SOIL*, 3, 17-30.
- Kiem, R., Kogel-Knabner, I., 2003. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 35, 101-118.
- Kiem, R., Kogel-Knabner, I., 2002. 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 . *Organic Geochemistry*, 33, 1699-1713.
- Kindler, R. et al., 2011. Dissolved carbon leaching from soil is a crucial component of the net ecosystem carbon balance. *Global Change Biology*, 17, 1167-1185.
- Klapper, L. et al., 2002. Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 36, 3170-3175.
- Kleber, M., 2010. What is recalcitrant soil organic matter? *Environmental Chemistry*, 7, 320-332.
- Kleber, M. et al., 2015. Mineral-Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. in: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, Vol 130. Elsevier Academic Press Inc, San Diego, pp. 1-140.
- Kleber, M., Mertz, C., Zikeli, S., Knicker, H., Jahn, R., 2004. Changes in surface reactivity and organic matter composition of clay subfractions with duration of fertilizer deprivation. *European Journal of Soil Science*, 55, 381-391.
- Kleber, M., Mikutta, R., Torn, M.S., Jahn, R., 2005. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science*, 56, 717-725.
- Kleber, M. et al., 2011. Old and stable soil organic matter is not necessarily chemically recalcitrant: implications for modeling concepts and temperature sensitivity. *Global Change Biology*, 17, 1097-1107.
- Kleber, M., Sollins, P., Sutton, R., 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85, 9-24.
- Knicker, H., 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments - what is the difference? *Marine Chemistry*, 92, 167-195.
- Kogel-Knabner, I., 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry*, 34, 139-162.
- Kogel-Knabner, I. et al., 2008. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 61-82.
- Kogelknabner, I., Deleeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1992a. Nature and distribution of alkyl carbon in forest soil profiles - Implications for the origin and humification of aliphatic biomacromolecules. *Science of the Total Environment*, 118, 175-185.

- Kogelknabner, I., Hatcher, P.G., Tegelaar, E.W., Deleeuw, J.W., 1992b. Aliphatic components of forest soil organic-matter as determined by solid-state C-13 NMR and analytical pyrolysis. *Science of the Total Environment*, 113, 89-106.
- Kramer, M.G., Chadwick, O.A., 2016. Controls on carbon storage and weathering in volcanic soils across a high-elevation climate gradient on Mauna Kea, Hawaii. *Ecology*, 97, 2384-2395.
- Krull, E.S., Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., 2003. Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover. *Functional Plant Biology*, 30, 207-222.
- Lal, R., 2004. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*, 123, 1-22.
- Lalonde, K., Mucci, A., Ouellet, A., Gelinas, Y., 2012. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. *Nature*, 483, 198-200.
- Lavelle, P. et al., 1993. A hierarchical model for decomposition in terrestrial ecosystems - Application to soils of the humid tropics. *Biotropica*, 25, 130-150.
- Legay, B., Schaefer, R., 1984. Modalities of the energy-flow in different tropical soils, as related to their mineralization capacity of organic-carbon and to the type of clay. 2. The degradation of various substrates. *Zentralblatt Fur Mikrobiologie*, 139, 389-400.
- Lindsay, W., 1979. *Chemical equilibria in soils*. Wiley, New York.
- Loveland, P.J., Digby, P., 1984. The extraction of Fe and Al by 0.1 M-pyrophosphate solutions - a comparison of some techniques. *Journal of Soil Science*, 35, 243-250.
- Lu, F. et al., 2009. Dissolved organic matter with multi-peak fluorophores in landfill leachate. *Chemosphere*, 74, 575-582.
- Ludwig, B., John, B., Ellerbrock, R., Kaiser, M., Flessa, H., 2003. Stabilization of carbon from maize in a sandy soil in a long-term experiment. *European Journal of Soil Science*, 54, 117-126.
- Lützw, M.v. et al., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57, 426-445.
- Lv, J.T. et al., 2016. Molecular-Scale Investigation with ESI-FT-ICR-MS on Fractionation of Dissolved Organic Matter Induced by Adsorption on Iron

- Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 50, 2328-2336.
- Mahieu, N., Powlson, D.S., Randall, E.W., 1999. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 307-319.
- Marhuenda-Egea, F.C. et al., 2007. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: Evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere*, 68, 301-309.
- Marín-Spiotta, E. et al., 2014. Paradigm shifts in soil organic matter research affect interpretations of aquatic carbon cycling: transcending disciplinary and ecosystem boundaries. *Biogeochemistry*, 117, 279-297.
- Marschner, B. et al., 2008. How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 91-110.
- Masiello, C.A., Chadwick, O.A., Southon, J., Torn, M.S., Harden, J.W., 2004. Weathering controls on mechanisms of carbon storage in grassland soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 9.
- Mayer, L.M., 1994. Surface-area control of organic-carbon accumulation in continental-shelf sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58, 1271-1284.
- Mayer, L.M., Xing, B.S., 2001. Organic matter-surface area relationships in acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 250-258.
- McKnight, D.M. et al., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46, 38-48.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate,, *National Conference on Clay, Clay Miner*, pp. 317-327.
- Melillo, J.M., Aber, J.D., Muratore, J.F., 1982. Nitrogen and lignin control of hardwood leaf litter decomposition dynamics. *Ecology*, 63, 621-626.
- Mikutta, R. et al., 2007. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, 2569-2590.
- Milori, D. et al., 2006. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 57-63.
- Milori, D., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., Bagnato, V.S., 2002.

- Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 167, 739-749.
- Miltner, A., Bombach, P., Schmidt-Brucken, B., Kastner, M., 2012. SOM genesis: microbial biomass as a significant source. *Biogeochemistry*, 111, 41-55.
- Miltner, A., Zech, W., 1998. Oxides change the degradation kinetics of C pools in litter material. *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 161, 93-94.
- Minasny, B. et al., 2017. Soil carbon 4 per mille. *Geoderma*, 292, 59-86.
- Minick, K.J., Fisk, M.C., Groffman, P.M., 2017. Soil Ca alters processes contributing to C and N retention in the Oa/A horizon of a northern hardwood forest. *Biogeochemistry*, 132, 343-357.
- Miyazawa, M., Takahashi, T., Sato, T., Kanno, H., Nanzyo, M., 2013. Factors controlling accumulation and decomposition of organic carbon in humus horizons of Andosols. *Biology and Fertility of Soils*, 49, 929-938.
- Muneer, M., Oades, J.M., 1989a. The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability .1. Laboratory studies with glucose-14C, CaCO₃ and CaSO₄·2H₂O. *Australian Journal of Soil Research*, 27, 389-399.
- Muneer, M., Oades, J.M., 1989b. The role of ca-organic interactions in soil aggregate stability .2. Field studies with 14C-labeled straw, CaCO₃ and CaSO₄·2H₂O. *Australian Journal of Soil Research*, 27, 401-409.
- Myneni, S.C.B., Brown, J.T., Martinez, G.A., Meyer-Ilse, W., 1999. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science*, 286, 1335-1337.
- Naafs, D.F.W., van Bergen, P.F., 2002. A qualitative study on the chemical composition of ester-bound moieties in an acidic andosolic forest soil. *Organic Geochemistry*, 33, 189-199.
- Namjesnik-Dejanovic, K., Maurice, P.A., 2001. Conformations and aggregate structures of sorbed natural organic matter on muscovite and hematite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65, 1047-1057.
- Nelson, P.N., Baldock, J.A., Clarke, P., Oades, J.M., Churchman, G.J., 1999. Dispersed clay and organic matter in soil: their nature and associations. *Australian Journal of Soil Research*, 37, 289-315.
- Nelson, P.N., Baldock, J.A., Oades, J.M., 1998. Changes in dispersible clay content, organic carbon content, and electrolyte composition following incubation of

- sodic soil. *Australian Journal of Soil Research*, 36, 883-897.
- Newcomb, C.J., Qafoku, N.P., Grate, J.W., Bailey, V.L., De Yoreo, J.J., 2017. Developing a molecular picture of soil organic matter-mineral interactions by quantifying organo-mineral binding. *Nature Communications*, 8, 8.
- Nierop, K.G.J., Tonneijck, F.H., Jansen, B., Verstraten, J.M., 2007. Organic matter in volcanic ash soils under forest and paramo along an Ecuadorian altitudinal transect. *Soil Science Society of America Journal*, 71, 1119-1127.
- Nierop, K.G.J., van Bergen, P.F., Buurman, P., van Lagen, B., 2005. NaOH and Na₄P₂O₇ extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soils of the Azores Islands - a pyrolysis GC/MS study. *Geoderma*, 127, 36-51.
- O'Rourke, S.M., Angers, D.A., Holden, N.M., McBratney, A.B., 2015. Soil organic carbon across scales. *Global Change Biology*, 21, 3561-3574.
- Oades, J.M., 1988. The retention of organic-matter in soils. *Biogeochemistry*, 5, 35-70.
- Oades, J.M., Waters, A.G., 1991. Aggregate hierarchy in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 29, 815-828.
- Olk, D.C., Cassman, K.G., Fan, T.W.M., 1995. Characterization of two humic acid fractions from a calcareous vermiculitic soil: implications for the humification process *Geoderma*, 65, 195-208.
- Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. Mineralogical Separation by Selective Dissolution, *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 167-219.
- Parfitt, R.L., 2009. Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals*, 44, 135-155.
- Parfitt, R.L., Childs, C.W., 1988. Estimation of forms of Fe and Al - a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and mossbauer methods. *Australian Journal of Soil Research*, 26, 121-144.
- Parfitt, R.L., Henmi, T., 1982. Comparison of an oxalate-extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Science and Plant Nutrition*, 28, 183-190.
- Parfitt, R.L., Yuan, G., Theng, B.K.G., 1999. A ¹³C-NMR study of the interactions of soil organic matter with aluminium and allophane in podzols. *European Journal of Soil Science*, 50, 695-700.
- Paul, E.A., Morris, S.J., Six, J., Paustian, K., Gregorich, E.G., 2003. Interpretation of soil carbon and nitrogen dynamics in agricultural and afforested soils. *Soil*

- Science Society of America Journal, 67, 1620-1628.
- Peinemann, N., Guggenberger, G., Zech, W., 2005. Soil organic matter and its lignin component in surface horizons of salt-affected soils of the Argentinian Pampa. *Catena*, 60, 113-128.
- Percival, H.J., Parfitt, R.L., Scott, N.A., 2000. Factors controlling soil carbon levels in New Zealand grasslands: Is clay content important? *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1623-1630.
- PinheiroDick, D., Schwertmann, U., 1996. Microaggregates from Oxisols and Inceptisols: Dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. *Geoderma*, 74, 49-63.
- Powers, J.S., Schlesinger, W.H., 2002. Relationships among soil carbon distributions and biophysical factors at nested spatial scales in rain forests of northeastern Costa Rica. *Geoderma*, 109, 165-190.
- Ross, G.J., Wang, C., Schuppli, P.A., 1985. Hydroxylamine and ammonium oxalate solutions as extractants for iron and aluminum from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 783-785.
- Rowley, M.C., Grand, S., Verrecchia, E.P., 2018. Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon. *Biogeochemistry*, 137, 27-49.
- Scheel, T., Dorfler, C., Kalbitz, K., 2007. Precipitation of dissolved organic matter by aluminum stabilizes carbon in acidic forest soils. *Soil Science Society Of America Journal*, 71, 64-74.
- Scheel, T., Jansen, B., van Wijk, A.J., Verstraten, J.M., Kalbitz, K., 2008. Stabilization of dissolved organic matter by aluminium: a toxic effect or stabilization through precipitation? *European Journal of Soil Science*, 59, 1122-1132.
- Schmidt, M.W.I. et al., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature*, 478, 49.
- Schneider, M.P.W. et al., 2010. Sorptive stabilization of organic matter by amorphous Al hydroxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74, 1606-1619.
- Schulten, H.R., Leinweber, P., 1999. Thermal stability and composition of mineral-bound organic matter in density fractions of soil. *European Journal of Soil Science*, 50, 237-248.
- Schuppli, P.A., Ross, G.J., McKeague, J.A., 1983. The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from tropical and temperate

- regions. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 1026-1032.
- Schurig, C. et al., 2013. Microbial cell-envelope fragments and the formation of soil organic matter: a case study from a glacier forefield. *Biogeochemistry*, 113, 595-612.
- Schwertmann, U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. . in: Stucki, J.W., al., e. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. Reidel, Dordrech, pp. 267–308.
- Sen Kavurmaci, S., Bekbolet, M., 2014. Tracing TiO₂ photocatalytic degradation of humic acid in the presence of clay particles by excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectra. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 282, 53-61.
- Senesi, N., Xing, B., Huang, P.M., 2009. *Biophysico-chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems*. John Wiley & Sons Inc, United States.
- Shang, C., Tiessen, H., 1998. Organic matter stabilization in two semiarid tropical soils: Size, density, and magnetic separations. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 1247-1257.
- Shang, C., Tiessen, H., 2003. Soil organic C sequestration and stabilization in karstic soils of Yucatan. *Biogeochemistry*, 62, 177-196.
- Shoji, S., Dahlgren, R., Nanzyo, M., 1993. Terminology, Concepts and Geographic Distribution of Volcanic Ash Soils. *Volcanic Ash Soils, Developments in soil science: genesis, properties and utilization*, pp. 1-5.
- Six, J., Conant, R.T., Paul, E.A., Paustian, K., 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil*, 241, 155-176.
- Skjemstad, J.O., Bushby, H.V.A., Hansen, R.W., 1990. Extractable Fe in the surface horizons of a range of soils from queensland. *Australian Journal of Soil Research*, 28, 259-266.
- Smith, P., 2008. Land use change and soil organic carbon dynamics. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 81, 169-178.
- Sokoloff, V.P., 1938. Effect of neutral salts of sodium and calcium on carbon and nitrogen of soils. *Journal of Agricultural Research*, 57, 0201-0216.
- Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B.A., 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: Mechanisms and controls. *Geoderma*, 74, 65-105.

- Sorensen, L.H., 1969. Fixation of enzyme protein in soil by clay mineral montmorillonite. *Experientia*, 25, 20-&.
- Sorensen, L.H., 1972. Stabilization of newly formed amino-acid metabolites in soil by clay-minerals. *Soil Science*, 114, 5-&.
- Sorensen, L.H., 1975. The influence of clay on the rate of decay of amino acid metabolites synthesized in soils during decomposition of cellulose. *Soil Biology and Biochemistry*, 7, 171-177.
- Souza, I.F. et al., 2017. Al-/Fe-(hydr)oxides-organic carbon associations in Oxisols - From ecosystems to submicron scales. *Catena*, 154, 63-72.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press.
- Spielvogel, S., Prietzel, J., Kogel-Knabner, I., 2008. Soil organic matter stabilization in acidic forest soils is preferential and soil type-specific. *European Journal of Soil Science*, 59, 674-692.
- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press Inc., New York.
- Suzuki, S., 2002. Black tea adsorption on calcium carbonate: A new application to chalk powder for brown powder materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 202, 81-91.
- Takahashi, T., Dahlgren, R.A., 2016. Nature, properties and function of aluminum-humus complexes in volcanic soils. *Geoderma*, 263, 110-121.
- Tenney, F.G., Waksman, S.A., 1929. Composition of natural organic materials and their decomposition in the soil: IV. The nature and rapidity of decomposition of the various organic complexes in different plant materials, under aerobic conditions. *Soil Science*, 28, 55-84.
- Theng, B.K.G., 1995. On Measuring the Specific Surface Area of Clays and Soils by Adsorption of Para-Nitrophenol: Use and Limitations. in: Churchman, G.J., Fitzpatrick, R.W., Eggleton, R.A. (Eds.), *Clays: Controlling the Environment*. . CSIRO Publishing, Melbourne, Australia, pp. 304-310.
- Thomas, M.M., Clouse, J.A., Longo, J.M., 1993. Adsorption of organic-compounds on carbonate minerals. 1. Model compounds and their influence on mineral wettability. *Chemical Geology*, 109, 201-213.
- Throckmorton, H.M. et al., 2015. The soil matrix increases microbial C stabilization in temperate and tropical forest soils. *Biogeochemistry*, 122, 35-45.

- Tipping, E., 2005. Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma*, 127, 293-304.
- Tombacz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., Klumpp, E., 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35, 257-267.
- Torn, M.S., Trumbore, S.E., Chadwick, O.A., Vitousek, P.M., Hendricks, D.M., 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature*, 389, 170-173.
- Trumbore, S., 2000. Age of soil organic matter and soil respiration: Radiocarbon constraints on belowground C dynamics. *Ecological Applications*, 10, 399-411.
- Verde, J.R., Arbestain, M.C., Macias, F., 2005. Expression of andic properties in soils from Galicia (NW Spain) under forest and agricultural use. *European Journal of Soil Science*, 56, 53-63.
- Verrecchia, E.P., Freytet, P., Verrecchia, K.E., Dumont, J.L., 1995. Spherulites in calcrete laminar crusts - biogenic CaCO₃ precipitation as a major contributor to crust formation. *Journal of Sedimentary Research Section a-Sedimentary Petrology and Processes*, 65, 690-700.
- Vindedahl, A.M., Stemig, M.S., Arnold, W.A., Penn, R.L., 2016. Character of Humic Substances as a Predictor for Goethite Nanoparticle Reactivity and Aggregation. *Environmental Science & Technology*, 50, 1200-1208.
- von Luetzow, M. et al., 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 2183-2207.
- von Luetzow, M. et al., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57, 426-445.
- von Lutzow, M. et al., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57, 426-445.
- Wada, K., Higashi, T., 1976. Categories of aluminum-humus and iron-humus complexes in ando soils determined by selective dissolution. *Journal of Soil Science*, 27, 357-368.
- Wagai, R., Mayer, L.M., 2007. Sorptive stabilization of organic matter in soils by

- hydrous iron oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, 25-35.
- Wagai, R., Mayer, L.M., Kitayama, K., 2009. Nature of the "occluded" low-density fraction in soil organic matter studies: A critical review. *Soil Science And Plant Nutrition*, 55, 13-25.
- Wagai, R., Mayer, L.M., Kitayama, K., Shirato, Y., 2013. Association of organic matter with iron and aluminum across a range of soils determined via selective dissolution techniques coupled with dissolved nitrogen analysis. *Biogeochemistry*, 112, 95-109.
- Wang, X., Cammeraat, E.L.H., Cerli, C., Kalbitz, K., 2014. Soil aggregation and the stabilization of organic carbon as affected by erosion and deposition. *Soil Biology and Biochemistry*, 72, 55-65.
- Wattel-Koekkoek, E.J.W., Buurman, P., van der Plicht, J., Wattel, E., van Breemen, N., 2003. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. *European Journal of Soil Science*, 54, 269-278.
- Whittinghill, K.A., Hobbie, S.E., 2012. Effects of pH and calcium on soil organic matter dynamics in Alaskan tundra. *Biogeochemistry*, 111, 569-581.
- Wiseman, C.L.S., Puttmann, W., 2005. Soil organic carbon and its sorptive preservation in central Germany. *European Journal of Soil Science*, 56, 65-76.
- Wolters, V., 2000. Invertebrate control of soil organic matter stability. *Biology and Fertility of Soils*, 31, 1-19.
- Wu, F.C., Cai, Y.R., Evans, D., Dillon, P., 2004. Complexation between Hg(II) and dissolved organic matter in stream waters: an application of fluorescence spectroscopy. *Biogeochemistry*, 71, 339-351.
- Wu, J., Zhang, H., He, P.J., Shao, L.M., 2011. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis. *Water Research*, 45, 1711-1719.
- Wu, X., Cai, C., Wang, J., Wei, Y., Wang, S., 2016. Spatial variations of aggregate stability in relation to sesquioxides for zonal soils, South-central China. *Soil & Tillage Research*, 157, 11-22.
- Wu, X. et al., 2017. Effects of soil physicochemical properties on aggregate stability along a weathering gradient. *CATENA*, 156, 205-215.
- Xiao, J. et al., 2015. In situ visualisation and characterisation of the capacity of highly reactive minerals to preserve soil organic matter (SOM) in colloids at submicron

- scale. *Chemosphere*, 138, 225-232.
- Xiaoli, C., Guixiang, L., Xin, Z., Yongxia, H., Youcai, Z., 2012. Fluorescence excitation–emission matrix combined with regional integration analysis to characterize the composition and transformation of humic and fulvic acids from landfill at different stabilization stages. *Waste Management*, 32, 438-447.
- Yin, Y. et al., 2016. Soil Aggregate Stability and Iron and Aluminium Oxide Contents Under Different Fertiliser Treatments in a Long-Term Solar Greenhouse Experiment. *Pedosphere*, 26, 760-767.
- Yuan, T.L., Gammon, N., Leighty, R.G., 1967. Relative contribution of organic and clay fractions to cation-exchange capacity of sandy soils from several soil groups. *Soil Science*, 104, 123-+.
- Zhao, J., Chen, S., Hu, R., Li, Y., 2017a. Aggregate stability and size distribution of red soils under different land uses integrally regulated by soil organic matter, and iron and aluminum oxides. *Soil and Tillage Research*, 167, 73-79.
- Zhao, Q. et al., 2017b. Coupled dynamics of iron and iron-bound organic carbon in forest soils during anaerobic reduction. *Chemical Geology*, 464, 118-126.
- Zhao, Q. et al., 2016. Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization. *Biogeosciences*, 13, 4777-4788.
- Zhou, Q.H., Maurice, P.A., Cabaniss, S.E., 2001. Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: Equilibrium and kinetic studies. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65, 803-812.
- Zhu, F. et al., 2016. Effects of binding materials on microaggregate size distribution in bauxite residues. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 23867-23875.
- Zsolnay, A., 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113, 187-209.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 38, 45-50.
- Zunino, H., Borie, F., Aguilera, S., Martin, J.P., Haider, K., 1982. DECOMPOSITION OF C-14-LABELED GLUCOSE, PLANT AND MICROBIAL PRODUCTS AND PHENOLS IN VOLCANIC ASH-DERIVED SOILS OF CHILE. *Soil Biology & Biochemistry*, 14, 37-43.

- 曹建华, 袁道先, 潘根兴, 2003. 岩溶生态系统中的土壤. 地球科学进展, 37-44.
- 陈锡超, 纪颖琳, 胡青, 黄清辉, 2010. “引江济太”水系有色溶解有机质的特征与来源. 湖泊科学, 22, 63-69.
- 单洋天, 2006. 我国西南岩溶石漠化及其地质影响因素分析. 中国岩溶, 25, 163-167.
- 李瑞玲 et al., 2003. 贵州岩溶地区岩性与土地石漠化的相关分析. 地理学报, 314-320.
- 李孝良, 2011. 贵州喀斯特石漠化演替阶段土壤质量属性变化特征. 博士 Thesis, 南京农业大学.
- 李阳兵, 姜丽, 白晓永, 2006a. 亚热带喀斯特石漠化土地退化特征研究. 长江流域资源与环境, 15, 395-399.
- 李阳兵, 王世杰, 李瑞玲, 2004a. 岩溶生态系统的土壤. 生态环境, 434-438.
- 李阳兵, 王世杰, 李瑞玲, 容丽, 2004b. 关于西南岩溶山区生态建设的一些讨论——以贵州省为例. 中国岩溶, 23, 21-25.
- 李阳兵, 王世杰, 容丽, 2003. 关于中国西南石漠化的若干问题. 长江流域资源与环境, 12, 593-598.
- 李阳兵, 王世杰, 魏朝富, 龙健, 2006b. 岩溶生态系统脆弱性剖析. 热带地理, 26, 303-307.
- 李阳兵, 谢德体, 魏朝富, 2004c. 岩溶生态系统土壤及表生植被某些特性变异与石漠化的相关性. 土壤学报, 41, 196-202.
- 刘方 et al., 2006. 喀斯特石漠化过程中植被演替及其对径流水化学的影响. 土壤学报, 43, 26-32.
- 龙建, 江新荣, 邓启琼, 刘方, 2005. 贵州喀斯特地区土壤石漠化的本质特征研究. 土壤学报, 42, 419-427.
- 龙健, 邓启琼, 江新荣, 刘方, 2005a. 西南喀斯特地区退耕还林(草)模式对土壤肥力质量演变的影响. 应用生态学报, 16, 1279-1284.
- 龙健, 黄昌勇, 李娟, 2002. 喀斯特山区土地利用方式对土壤质量演变的影响. 水土保持学报, 16, 76-79.
- 龙健, 江新荣, 邓启琼, 刘方, 2005b. 贵州喀斯特地区土壤石漠化的本质特征研究. 土壤学报, 419-427.

- 龙健, 李娟, 滕应, 黄昌勇, 2003. 贵州高原喀斯特环境退化过程土壤质量的生物学特性研究. 水土保持学报, 17, 47-50.
- 龙健, 李娟, 汪境仁, 李阳兵, 2006. 典型喀斯特地区石漠化演变过程对土壤质量性状的影响. 水土保持学报, 20, 77-81.
- 卢红梅, 2006. 喀斯特石漠化过程中的土壤生物地球化学特征. 博士 Thesis, 中国科学院研究生院 (地球化学研究所).
- 梅再美 et al., 2004. 不同强度等级石漠化土地植被恢复技术初步研究——以贵州花江试验示范区查尔岩试验小区为例. 中国岩溶, 23, 87-92.
- 任京辰, 张平究, 潘根兴, 宋林华, 2006. 岩溶土壤的生态地球化学特征及其指示意义——以贵州贞丰—关岭岩溶石山地区为例. 地球科学进展, 21, 504-512.
- 苏维词, 朱文孝, 2000. 贵州喀斯特山区生态环境脆弱性分析. 山地学报, 18, 429-434.
- 王世杰, 2002. 喀斯特石漠化概念演绎及其科学内涵的探讨. 中国岩溶, 31-35.
- 韦启璠, 陈鸿昭, 吴志东, 黄钺, 教剑英, 1983. 广西(山弄)岗自然保护区石灰土的地球化学特征. 土壤学报, 30-42.
- 肖丹, 熊康宁, 兰安军, 安裕伦, 2006. 贵州省绥阳县喀斯特石漠化分布与岩性相关性分析. 地球与环境, 77-81.
- 熊康宁, 黎平, 周忠发, 等, 2002. 喀斯特石漠化的遥感—GIS 典型研究—以贵州省为例. 地质出版社, 北京.
- 杨明德, 1990. 论喀斯特环境的脆弱性. 云南地理环境研究, 21-29.
- 杨青青, 王克林, 陈洪松, 张伟, 田日昌, 2009. 地质地貌因素对喀斯特石漠化的影响——以广西大化县为例. 山地学报, 311-318.
- 杨胜天, 朱启疆, 1999. 论喀斯特环境中土壤退化的研究. 中国岩溶, 69-75.
- 余海, 王世杰, 2007. 土壤中钙形态的连续浸提方法. 岩矿测试, 26, 436-440.
- 喻理飞, 朱守谦, 叶镜中, 魏鲁明, 陈正仁, 2002. 退化喀斯特森林自然恢复过程中群落动态研究. 林业科学, 1-7.
- 赵斌军, 文启孝, 1988. 石灰性母质对土壤腐殖质组成和性质的影响. 土壤学报, 25, 243-251.
- 赵中秋, 后立胜, 蔡运龙, 2006. 西南喀斯特地区土壤退化过程与机理探讨. 地学

前缘, 13, 185-189.

发表学术论文

- (1) **Di, X.**, Xiao, B*., Dong, H., Wang, S., 2019. Implication of different humic acid fractions in soils under karst rocky desertification. *Catena*, 174, 308-315.
- (2) **Di, X.**, Dong, H., An, X., Tang, H., Xiao, B*., 2016. The effects of soil sand contents on characteristics of humic acids along soil profiles. *Acta Geochimica*, 35, 251-261.
- (3) An, X., Xiao, B*., **Di, X.**, Dong, H., Tang, H., 2017. Research progress on aging of organic pollutants in geosorbents: a review. *Acta Geochimica*, 36, 27-43.
- (4) Ma, L., Xiao, B*., **Di, X.**, Huang, W., Wang, S., 2016. Characteristics and distributions of humic acids in two soil profiles of the southwest China Karst area. *Acta Geochimica*, 35, 85-94.
- (5) 邸欣月, 安显金, 董慧, 汤海明, 肖保华*, 2015. 贵州喀斯特区域土壤有机质的分布与演化特征. *地球与环境*, 43, 697-708.
- (6) 安显金, 邸欣月, 唐婷, 马连刚, 肖保华*, 2016. 无机沉淀对土壤有机质吸附疏水有机污染物的影响. *地球与环境*, 44, 572-580.
- (7) 安显金, 邸欣月, 唐婷, 马连刚, 肖保华*, 2013. 有机污染物在土壤中的老化研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32, 625-632.

作者简介

邸欣月

中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室，博士后

教育经历：

2005/9 - 2009/6，中国地质大学（武汉），地球化学，学士

2009/9 - 2015/11，中国科学院地球化学研究所，环境科学与工程，博士，导

师：肖保华

科研与学术工作经历

2016/1 - 至今，中国科学院地球化学研究所，环境地球化学国家重点实验室，

博士后 合作导师：肖保华