

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.06.005

郑延云, 余正洪, 张佳宝, 等. 腐殖酸-水铁矿复合物提升新整治耕地土壤有机碳的效应. 土壤, 2024, 56(6): 1184–1191.

腐殖酸-水铁矿复合物提升新整治耕地土壤有机碳的效应^①

郑延云^{1,2}, 余正洪³, 张佳宝^{1*}, 张丛志¹, 马东豪¹, 陈 林¹, 周桂香¹

(1 土壤与农业可持续发展重点实验室(中国科学院), 南京 211135; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 河海大学农业科学与工程学院, 南京 210098)

摘 要: 通过室内培养试验, 探究了秸秆(S)、生物质炭(B)、木本泥炭腐殖酸(HA)和木本泥炭腐殖酸-水铁矿复合物(HA-Fe)对新整治耕地红壤、滨海盐土和黄绵土有机碳的提升效应及其差异。结果表明: 在整个培养期间, 4 种物料均显著提升了 3 种土壤的总有机碳含量, 但培养 100 d 时, HA、B 和 HA-Fe 处理的提升效果分别是 S 处理的 3.1 倍 ~ 4.3 倍、3.1 倍 ~ 3.8 倍和 3.0 倍 ~ 4.0 倍; 在培养 360 d 时, HA、B 和 HA-Fe 处理的提升效果分别是 S 处理的 3.0 倍 ~ 7.1 倍、2.9 倍 ~ 6.2 倍和 2.9 倍 ~ 6.3 倍。B 和 HA 处理对土壤矿物结合态有机碳的提升效果则弱于 S 处理。相比于 S、B 和 HA 处理, HA-Fe 处理同时具备大幅提升土壤总有机碳和矿物结合态碳的能力, 然而其对土壤活性易氧化碳的提升效果远小于 S 处理。本研究结果揭示, 木本泥炭腐殖酸-水铁矿复合物具有更良好的快速提升新整治耕地有机质的能力, 但在实际应用中应当与易分解有机质配合施用以更全面地提升土壤活性和矿物结合态有机质。

关键词: 木本泥炭; 土壤有机质; 矿物结合态有机碳; 固碳效率

中图分类号: S156.2 **文献标志码:** A

Effect of Humic Acid-ferrihydrite Complex on Soil Organic Carbon in Newly Reclaimed Soils

ZHENG Yanyun^{1,2}, YU Zhenghong³, ZHANG Jiabao^{1*}, ZHANG Congzhi¹, MA Donghao¹, CHEN Lin¹, ZHOU Guixiang¹

(1 Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 College of Agricultural Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The different enhancement effects of straw (S), biochar (B), woody peat humic acid (HA) and woody peat humic acid-ferrihydrite complex (HA-Fe) on soil organic carbon content in newly reclaimed red soil, coastal saline soil and loessal soil were explored through an incubation experiment. The results showed that during the entire incubation period, all four organic materials significantly increased the total organic carbon (TOC) content of the three soils. However, after 100 days of incubation, the enhancement effects of HA, B and HA-Fe were 3.1–4.3, 3.1–3.8 and 3.0–4.0 times of S, respectively. After 360 days of incubation, the enhancement effects of HA, B and HA-Fe were 3.0–7.1, 2.9–6.2 and 2.9–6.3 times of S, respectively. The enhancement effects of B and HA on soil mineral-associated organic carbon (MAOC) were weaker than that of S. Compared to S, B and HA, HA-Fe significantly increased both TOC and MAOC. However, its enhancement effect on soil readily oxidizable carbon was much smaller than that of S. This study reveals that HA-Fe has a stronger ability to rapidly enhance soil organic matter of newly reclaimed lands, but it is better to apply with liable organic materials to more quickly enhance soil active organic matter and mineral-associated organic matter.

Key words: Woody peat; Soil organic matter; Mineral-associated organic carbon; Carbon sequestration efficiency

通过土地工程整治积极开发后备耕地资源是缓解我国耕地数量快速下降的重要举措。但由于缺乏长期的培肥熟化过程, 新整治耕地的质量通常较差, 尤

其是普遍存在有机质含量低的问题^[1]。所以, 快速提升新整治耕地质量的关键之一便在于如何快速提升其有机质含量。传统上人们是通过施用秸秆、有机肥

①基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0440000)和国家重点研发计划项目(2022YFD1500903, 2022YFD1500502)资助。

* 通讯作者(jbzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 郑延云(1991—), 女, 山东德州人, 博士研究生, 主要从事土壤培肥研究。E-mail: yzyzheng15@issas.ac.cn

等外源有机物料来提升新整治耕地土壤的有机质，但通常需要 10 ~ 20 年的时间才能明显提高其肥力水平^[2-3]。近年来，人们还利用难分解的生物质炭来培肥土壤^[4]。然而，生物质炭在土壤中主要以游离态存在而较难与黏土矿物结合形成有机无机复合体^[5]，因而可能会影响其对土壤功能的提升功效。范亚琳等^[6]的研究表明，施用生物质炭难以有效阻控红壤坡耕地的土壤侵蚀和有机碳流失。众所周知，有机无机复合体是包括土壤肥力在内的众多土壤功能发挥的物质基础^[7]。当前土壤固碳理论认为，矿物结合态有机质在有机碳固存中起着更主导的作用^[8]。因此，提升土壤有机质更关键在于增强土壤本身的固碳能力，特别是需要促进有机质与土壤黏土矿物间的有机无机相互作用^[9]。

与生物质炭相比，腐殖酸是具有更高反应活性的有机物料，能更好地与土壤黏土矿物结合形成有机无机复合体。然而，腐殖酸在通常的土壤 pH 条件下携带负电荷，因此与同样带负电的土壤黏土矿物之间存在较强的排斥作用，仅添加腐殖酸通常会加剧土壤胶体的分散^[10]。但近年来的研究表明，土壤活性矿物特别是铁氧化物在土壤有机碳固存中起着极为重要的作用^[11-12]，有近 58% 的碳被铁氧化物所固存^[13]。铁氧化物通常带正电荷，可通过表面吸附和共沉淀作用固持有机碳^[14]。在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等多价桥键离子存在条件下，有机质将更易与矿物结合，从而促进有机无机复合体的形成和胶体的凝聚^[15]。因此，若将腐殖酸制备成腐殖酸-水铁矿复合物，将更易于促进土壤矿物结合态有机碳的形成，从而快速且长久地提升

新整治耕地土壤的有机质含量和肥力水平。鉴于此，本研究通过比较秸秆、生物质炭、木本泥炭腐殖酸和木本泥炭腐殖酸-水铁矿复合物对新整治耕地土壤有机碳的提升功效，来探究腐殖酸-水铁矿复合物在快速提升新整治耕地土壤有机质和肥力水平中的效应，从而为新整治耕地土壤的快速改良提供新的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

在全国范围内选取了 3 种刚经过土地工程整治的耕地土壤作为供试土样，分别为江西省鹰潭市余江县刘家站(28°20'50"N, 116°52'51"E)山地丘陵地区发育自第四纪红黏土的红壤，土壤质地为砂壤土；陕西省延安市宝塔区康坪村(35°26'30"N, 107°52'51"E)的旱作黄绵土，土壤质地为粉砂壤土，该土地整治田块土壤基本是黄土母质；以及山东省东营利津县渤海农场(37°44'22"N, 118°38'51"E)的滨海盐土，土壤质地主要为粉砂壤土。江西余江刘家站所处地区的气候属亚热带湿润季风气候，年平均气温和年平均降水量分别为 17.6 ℃ 和 1 788 mm，地形以低丘岗地为主。陕西延安康坪村处于温带半干旱区，属高原大陆性季风气候，年平均气温和年平均降水量分别为 9.2 ℃ 和 500 mm，沟壑丘陵地貌。山东东营利津县属于暖温带半湿润季风气候，年均气温 11.7 ~ 12.6 ℃，年均降水量为 537 mm，隶属华北盐碱土区，位于黄河三角洲冲积平原。本研究采集了 0 ~ 20 cm 的耕作表层土壤样品。所采集样品经风干过 2 mm 筛后装袋备用，其基本理化性质列于表 1。

表 1 供试土壤主要理化性质
Table 1 Main physicochemical properties of tested soils

地点	土壤类型	pH	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)
江西鹰潭	红壤	4.84	77	10.77	0.59	1.16	129.72
山东东营	滨海盐土	7.89	1 130	6.98	0.40	2.93	79.98
陕西延安	黄绵土	8.82	185	3.13	0.21	1.25	74.85

1.2 供试有机物料

供试有机物料包括玉米秸秆、生物质炭、木本泥炭腐殖酸和木本泥炭腐殖酸-水铁矿复合物。所采用的玉米秸秆种植于温室，生物质炭为玉米秸秆烧制制品，腐殖酸采用碱液提取法从天然腐殖质材料木本泥炭中提取获得。腐殖酸-水铁矿复合物是将碱液提取法获得的腐殖酸，加入 FeCl_3 溶液，并经老化、纯化和烘干后获得，具体步骤^[16]为：将提

取的木本泥炭腐殖酸溶液与 0.1 mol/L 的 FeCl_3 溶液混合均匀，并在中性条件下于室温老化 24 h，将老化后的腐殖酸-水铁矿复合物悬液水洗纯化、去除多余盐分并于 40 ℃ 烘干后，即为腐殖酸-水铁矿复合物材料。生物质炭、腐殖酸和腐殖酸-水铁矿复合物均为过 70 目粉末样品，玉米秸秆则将其直径剪至 < 5 mm。不同有机物料的有机碳和全氮含量见表 2。

表 2 供试有机物料的有机碳和全氮含量
Table 2 Organic carbon and total nitrogen content of tested organic materials

有机物料	有机碳(g/kg)	全氮(g/kg)
玉米秸秆	453.76	12.78
腐殖酸	473.32	6.71
生物质炭	464.98	7.61
腐殖酸-水铁矿复合物	274.89	4.89

1.3 试验设计

本研究共设置 5 个处理,分别为:对照(CK)、添加秸秆(S)、添加腐殖酸(HA)、添加生物质炭(B)和添加腐殖酸-水铁矿复合物(HA-Fe),每个处理共设置 6 个重复。采用室内培养试验探究添加有机物料对 3 种新整治耕地土壤有机质的提升效应,具体试验步骤为:根据表 2 中不同有机物料的有机碳数据,按 C 含量为 5 g/kg 土的施加量,等碳量称取上述 4 种有机物料;将称取的有机物料分别与 500 g 过 2 mm 筛的土壤样品均匀混合于 1 L 的塑料培养瓶中,并置于 28 °C 的人工气候培养箱中进行恒温培养。整个培养期间采用称重法维持土壤的含水量始终在田间持水量的 70%。分别在培养 100 d 和 360 d 后,进行破坏性取样,每次取样各处理采集 3 个重复。所采集土壤样品于室内风干过筛后测定相关指标。

1.4 测定指标与方法

土壤样品总有机碳、重组有机碳、易氧化碳等指标测定参照《土壤农业化学分析方法》^[17]。土壤总有机碳(TOC)采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法测定;重组有机碳(HFOC)以 1:5 的土液比采用相对密度为 2.0 的溴化锌重液进行密度分组提取,并采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法测定;易氧化碳(ROC)含量采用 333 mmol/L 的高锰酸钾氧化法提取,并用岛津 UV-1780 紫外可见分光光度计在 565 nm 波长下进行比色测定。腐殖酸-水铁矿复合物样品的物相采用 X 射线衍射(XRD)(Rigaku Ultima IV, Japan)进行表征,其微观形态结构采用拉曼场发射联用电子扫描显微镜(FESEM; MAIA 3 GMU, Tescan)进行表征。

1.5 土壤固碳效率和轻组分质量残留率计算

基于所测定的土壤总有机碳、重组有机碳数据,计算不同处理有机物料在 3 种新整治耕地土壤中的总固碳效率(Total organic carbon sequestration efficiency, TOC_{SE})、重组固碳效率(Heavy fraction organic carbon sequestration efficiency, $HFOC_{SE}$)和轻组分质量残留率(Mass residual rate of light fraction, MR_{LF})^[18]:

$$TOC_{SE}(\%) = \frac{TOC_T - TOC_C}{C} \times 100 \quad (1)$$

式中: TOC_T 和 TOC_C 分别表示培养 100 d 或 360 d 后各有机物料处理和对照处理(CK)的有机碳含量(g/kg), C 表示外源有机物料中的有机碳输入量(g/kg)。

$$HFOC_{SE}(\%) = \frac{HFOC_T - HFOC_C}{C} \times 100 \quad (2)$$

式中: $HFOC_T$ 和 $HFOC_C$ 分别表示培养 100 d 或 360 d 后各有机物料处理及 CK 处理的重组有机碳含量(g/kg), C 代表外源有机物料中的有机碳输入量(g/kg)。

$$MR_{LF}(\%) = \frac{MLF_T - MLF_C}{M} \times 100 \quad (3)$$

式中: MLF_T 和 MLF_C 分别表示培养 100 d 或 360 d 后各有机物料处理及 CK 处理的轻组质量(g), M 代表外源有机物料的初始添加量(g)。

1.6 数据处理

采用 SPSS 20 软件进行数据统计分析,采用 Excel 2021 和 Origin 2018 软件进行图像绘制,XRD 数据采用 MDI Jade 6 分析。

2 结果与分析

2.1 腐殖酸-水铁矿复合物的物相与形貌特征

典型二线水铁矿会在 35° 和 62° 衍射角显示出明显的特征峰,而木本泥炭腐殖酸则会在 10° ~ 30° 间呈现出明显的无定型物质的衍射峰(图 1)。本研究合成的腐殖酸-水铁矿复合物的 X 衍射图谱在 35° 和 62° 附近呈现出了明显的衍射峰,在 10° ~ 30° 也有明显的大包峰,体现了腐殖酸与水铁矿复合物的特性。同时,由扫描电镜图谱可以看出,腐殖酸-水铁矿复合物颗粒细小,单个颗粒粒径仅约为 20 nm。

2.2 不同有机物料对土壤有机碳的效应

2.2.1 土壤总有机碳(TOC) 由培养 100 d 和 360 d 后测定的 TOC 结果可看出,与 CK 处理相比,添加秸秆、生物质炭、腐殖酸和腐殖酸-水铁矿复合物均显著($P < 0.05$)提升了红壤、盐土和黄绵土 3 种新整治耕地土壤的 TOC 含量(图 2)。然而,添加秸秆(S 处理)对 3 种土壤 TOC 含量的提升幅度远低于腐殖酸(HA)、生物质炭(B)和腐殖酸-水铁矿复合物(HA-Fe)处理,在 100 d 和 360 d 时仅分别提升了 1.25 ~ 1.60 g/kg 和 0.76 ~ 1.11 g/kg。相比之下,在培养 100 d 时,HA、B 和 HA-Fe 处理对 3 种土壤 TOC 的提升量分别可达 4.91 ~ 5.30、4.68 ~ 4.99 和 4.47 ~ 4.95 g/kg,

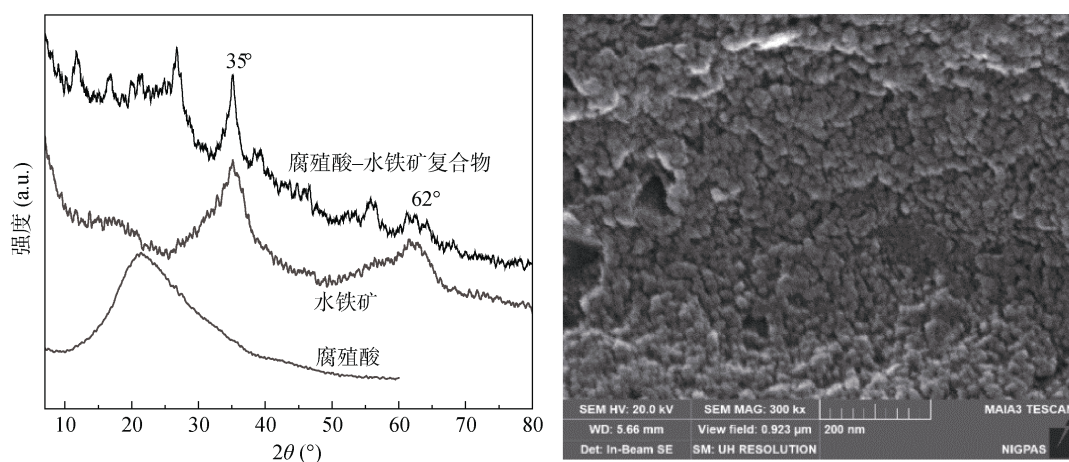


图1 腐殖酸-水铁矿复合物 X 衍射和扫描电镜图谱

Fig. 1 XRD and SEM micrographs of HA-Fe

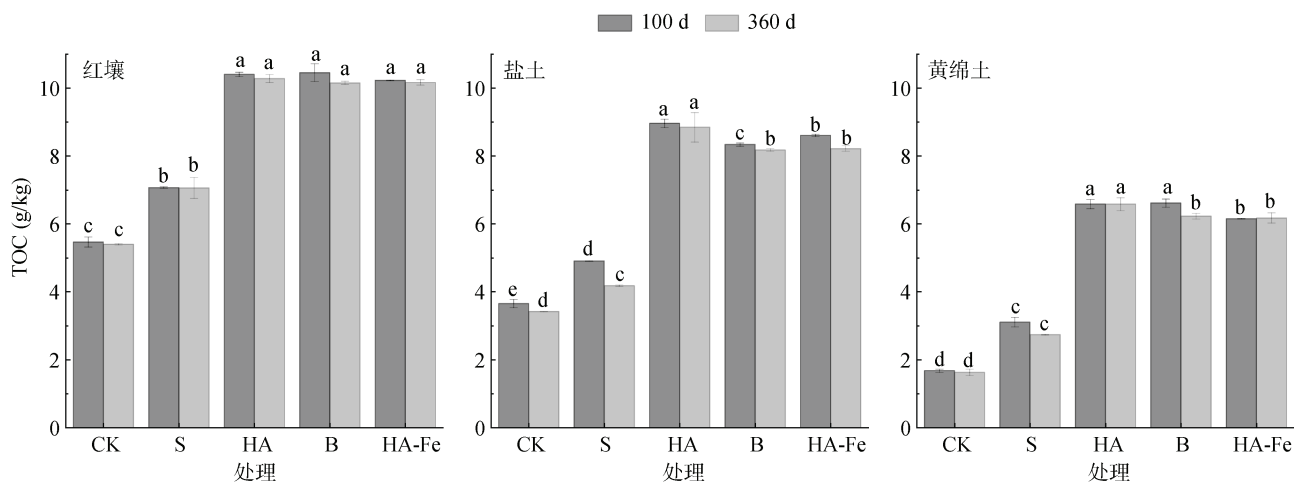
(图中小写字母不同表示培养 100 d 或 360 d 后不同处理间差异显著($P < 0.05$), 下图同)

图2 培养 100 d 和 360 d 后不同处理土壤总有机碳(TOC)含量

Fig. 2 Soil TOC contents under different treatments after 100 and 360 days of incubation

分别是 S 处理的 3.1 倍 ~ 4.3 倍、3.1 倍 ~ 3.8 倍和 3.0 倍 ~ 4.0 倍; 在培养 360 d 时, HA、B 和 HA-Fe 处理对 3 种土壤 TOC 的提升量分别可达 4.88 ~ 5.42、4.75 ~ 4.95 和 4.55 ~ 4.80 g/kg, 分别是 S 处理的 3.0 倍 ~ 7.1 倍、2.9 倍 ~ 6.2 倍和 2.9 倍 ~ 6.3 倍。此外, 在相同培养期内(100 d 和 360 d), HA、B 和 HA-Fe 3 个处理对红壤、盐土和黄绵土 TOC 含量的提升作用差异较小。其中, 盐土 HA 处理的 TOC 含量在 100 d 和 360 d 时均显著($P < 0.05$)大于 B 和 HA-Fe 处理。黄绵土中除 100 d 时的 B 处理外, HA 处理的 TOC 含量均显著($P < 0.05$)高于 B 和 HA-Fe 处理。在红壤中, HA、B 和 HA-Fe 处理三者间无显著性差异, 但 360 d 时其 HA 处理的 TOC 含量略高于 B 和 HA-Fe 处理。

2.2.2 土壤重组有机碳(HFOC) 由密度分组后测定的 HFOC 结果可以看出, 仅短期培养 100 d 时, 添加不同有机物料处理均能提高红壤、盐土和黄绵土 3

种土壤的 HFOC 含量, 其中 HA-Fe 处理在 3 种土壤中都显著高于其他处理(图 3)。与 CK 处理相比, HA-Fe 处理对 HFOC 含量的提升量为 1.18 ~ 1.55 g/kg, 而 S、HA 和 B 处理的提升量仅分别为 0.49 ~ 0.87、0.31 ~ 0.79 和 0.56 ~ 0.80 g/kg, 仅为 HA-Fe 处理的 35.5% ~ 56.3%、21.5% ~ 57.2% 和 36.4% ~ 67.7%。S 处理与 HA 和 B 处理间的差异较小。然而, 经过 360 d 的长期培养后, S 处理的 HFOC 含量进一步提升, 除黄绵土外, S 处理的 HFOC 含量在红壤和盐土中均显著($P < 0.05$)高于 HA 和 B 处理。除红壤外, 盐土和黄绵土 HA-Fe 处理的 HFOC 含量均高于其他处理。此外, 比较 4 种有机物料, 在整个培养期内, HA 处理的 HFOC 含量几乎都为最小, 其次是 B 处理, 与 HA 处理差异不大。

2.2.3 土壤易氧化碳(ROC) 由培养 100 d 和 360 d 后测定的 ROC 的结果可以看出(图 4), 在红壤和黄绵

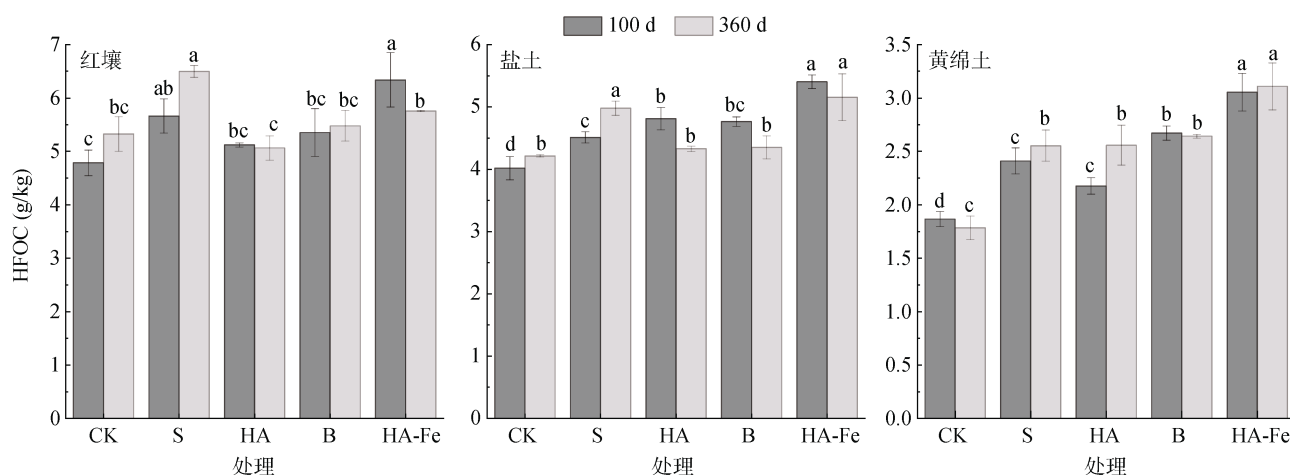


图 3 培养 100 d 和 360 d 后不同处理土壤重组有机碳(HFOC)含量

Fig. 3 Soil HFOC contents under different treatments after 100 and 360 days of incubation

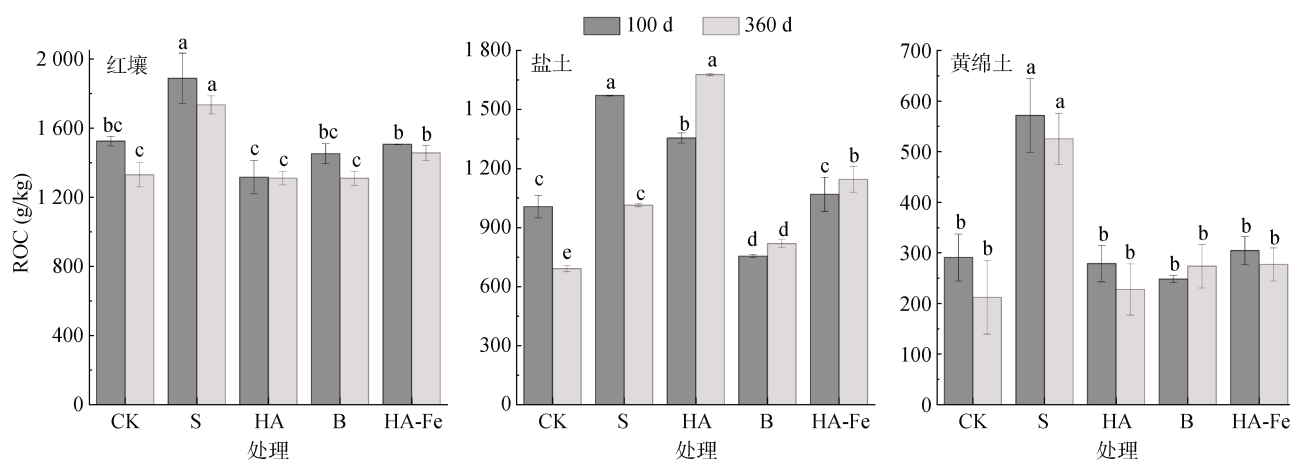


图 4 培养 100 d 和 360 d 后不同处理土壤易氧化有机碳(ROC)含量

Fig. 4 Soil ROC contents under different treatments after 100 and 360 days of incubation

土的整个培养时期内, HA、B 和 HA-Fe 处理的 ROC 含量始终仅略高于或相当于 CK 处理, 而 S 处理均显著 ($P<0.05$) 高于其他处理。与 CK 处理相比, S 处理对 3 种土壤的 ROC 含量可提高 280.64 ~ 404.34 mg/kg。尽管如此, 在红壤 HA、B 和 HA-Fe 3 个处理中, HA-Fe 处理 100 d 和 360 d 的 ROC 含量均要显著 ($P<0.05$) 高于 HA 和 B 处理。虽然没有显著性差异, 黄绵土 HA-Fe 处理在 100 d 和 360 d 时的 ROC 含量也要高于相同时期的 HA 和 B 处理。而在盐土中, HA 处理也具有较高的 ROC 含量, 在培养 100 d 时, 其 ROC 含量仅次于 S 处理, 在培养 360 d 时, 其 ROC 含量显著 ($P<0.05$) 高于其他处理。盐土中 S 处理在 100 d 时 ROC 含量显著高于其他处理, 但随着培养时间的延长, 其 ROC 含量显著减小, 甚至小于 HA-Fe 处理。盐土 HA-Fe 处理的 ROC 含量虽然小于 HA 处理, 但显著 ($P<0.05$) 高于 B 处理。

2.3 土壤固碳效率与残留率

2.3.1 总固碳效率(TOC_{SE}) 根据土壤 TOC 的测定结果可计算得到培养 100 d 和 360 d 时不同处理土壤的 TOC_{SE} 结果。由表 3 可看出, 在 3 种土壤中, S 处理的 TOC_{SE} 均远低于 HA、B 和 HA-Fe 处理, 培养 100 d 时仅能固定 16.52% ~ 31.07% 的秸秆碳。相比之下, 培养 100 d 时, HA、B 和 HA-Fe 处理的 TOC_{SE} 均能达到 85% 以上, 分别是 S 处理的 3.2 倍 ~ 5.9 倍、3.2 倍 ~ 5.2 倍和 3.0 倍 ~ 5.5 倍。在培养 360 d 时, S 处理在 3 种土壤中的 TOC_{SE} 值也仅为 10.88% ~ 36.80%, HA、B 和 HA-Fe 处理的 TOC_{SE} 则变化较小。在整个培养期间, HA、B 和 HA-Fe 处理间的 TOC_{SE} 差异也较小。

2.3.2 重组固碳效率($HFOC_{SE}$) 根据土壤 HFOC 的测定结果可计算得到培养 100 d 和 360 d 时不同处理土壤的 $HFOC_{SE}$ 结果。由表 4 可看出, 除红壤中 360 d

表 3 培养 100 d 和 360 d 后不同处理土壤的总固碳效率
(TOC_{SE} , %)

Table 3 Soil TOC_{SE} under different treatments after 100 and 360 days of incubation

土壤类型	处理	100 d	360 d
红壤	S	31.07 ± 1.64 c	36.80 ± 0.70 b
	HA	98.68 ± 1.25 ab	97.61 ± 2.30 a
	B	99.71 ± 5.18 a	98.43 ± 5.87 a
	HA-Fe	93.34 ± 3.09 b	97.58 ± 4.07 a
盐土	S	16.52 ± 0.01 d	10.88 ± 0.36 c
	HA	97.62 ± 2.44 a	101.04 ± 4.32 a
	B	85.15 ± 0.96 c	90.85 ± 0.77 b
	HA-Fe	90.59 ± 0.69 b	91.59 ± 1.64 b
黄绵土	S	28.59 ± 2.87 c	22.91 ± 1.20 c
	HA	98.14 ± 2.71 a	99.09 ± 3.76 a
	B	98.94 ± 3.34 a	92.02 ± 1.64 b
	HA-Fe	89.48 ± 0.19 b	92.58 ± 3.53 b

注：表中同列数据后小写字母不同表示同一土壤不同处理间差异显著($P < 0.05$)，下表同。

表 4 培养 100 d 和 360 d 后不同处理土壤重组固碳效率
(HFOC_{SE} , %)

Table 4 Soil HFOC_{SE} under different treatments after 100 and 360 days of incubation

土壤类型	处理	100 d	360 d
红壤	S	18.12 ± 0.12 a	18.30 ± 3.86 a
	HA	2.91 ± 0.32 b	3.53 ± 2.31 c
	B	18.49 ± 6.88 a	11.10 ± 2.02 b
	HA-Fe	28.06 ± 3.92 a	13.55 ± 1.62 ab
盐土	S	11.45 ± 1.48 b	27.62 ± 4.14 b
	HA	16.48 ± 3.43 b	17.03 ± 0.30 c
	B	23.46 ± 1.69 a	26.78 ± 2.43 b
	HA-Fe	28.14 ± 2.44 a	37.04 ± 1.93 a
黄绵土	S	7.60 ± 2.48 b	13.86 ± 1.47 b
	HA	5.85 ± 1.08 b	7.30 ± 3.20 c
	B	8.68 ± 0.21 b	14.81 ± 0.12 b
	HA-Fe	21.99 ± 4.03 a	23.25 ± 4.25 a

的 S 处理外，HA-Fe 处理的 HFOC_{SE} 在 3 种土壤的 2 个培养时期的不同处理中都具有最高值，分别是 S、HA 和 B 处理的 1.3 倍 ~ 2.9 倍、1.7 倍 ~ 9.7 倍和 1.2 倍 ~ 2.5 倍。而 HA 处理在 100 d 培养时的 HFOC_{SE} 仅为 2.91% ~ 16.48%，即使经过 360 d 的培养后，其 HFOC_{SE} 也仅为 3.53% ~ 17.03%，均低于 S、HA 和 HA-Fe 处理。

2.3.3 轻组分质量残留率(MR_{LF}) 为进一步明确不同处理有机物料对重组有机碳的提升效应，基于密度分组试验计算了不同处理培养 100 d 和 360 d 时的 MR_{LF} ，该数据可反映所添加有机物料的质量剩余量。

由表 5 可看出，除培养 100 d 后的盐土外，S 处理的 MR_{LF} 在 3 种土壤 2 个培养时段后都显著($P < 0.05$)低于其他处理。其中，培养 100 d 后 S 处理的 MR_{LF} 为 29.85% ~ 69.82%，而经过 360 d 培养后仅剩 7.20% ~ 27.49%。HA 和 B 处理经过 100 d 培养后的 MR_{LF} 高达 77.88% ~ 98.08%，经过 360 d 培养后，其 MR_{LF} 略有增加，达到 81.21% ~ 103.91%，其中 HA 处理在 3 种土壤中的整个培养期间始终在 98% 以上。相比之下，HA-Fe 处理的 MR_{LF} 虽然高于 S 处理，但也仅为 55.86% ~ 68.69%，显著($P < 0.05$)低于 HA 和 B 处理。

表 5 培养 100 d 和 360 d 后不同处理土壤轻组质量残留率
(MR_{LF} , %)

Table 5 MR_{LF} under different treatments after 100 and 360 days of incubation

土壤	处理	100 d	360 d
红壤	S	40.65 ± 9.73 c	7.20 ± 2.27 d
	HA	97.31 ± 6.32 a	98.28 ± 9.41 a
	B	83.54 ± 16.35 a	81.21 ± 0.86 b
	HA-Fe	60.15 ± 3.29 b	64.68 ± 3.80 c
盐土	S	69.82 ± 11.74 bc	22.30 ± 9.41 d
	HA	96.95 ± 2.37 a	103.91 ± 1.79 a
	B	82.53 ± 1.79 ab	90.43 ± 0.99 b
	HA-Fe	58.86 ± 4.20 c	68.69 ± 3.17 c
黄绵土	S	29.84 ± 3.54 d	27.49 ± 1.06 c
	HA	98.08 ± 6.93 a	99.32 ± 9.23 a
	B	77.88 ± 2.46 b	93.35 ± 9.63 a
	HA-Fe	56.05 ± 1.05 c	55.86 ± 11.01 b

3 讨论

快速培肥新整治耕地土壤的关键之一在于快速增加其耕层土壤的有机质含量，而外源有机碳的输入是增加土壤有机质含量的必然前提。本研究的结果表明，添加秸秆、腐殖酸、生物质炭和腐殖酸-水铁矿复合物等不同外源有机物料均能显著提高新整治耕地红壤、滨海盐土和黄绵土有机质含量。然而，不同类型有机物料对土壤有机质含量与组分的提升效应存在明显差异。虽然添加秸秆也显著增加了 3 种土壤的总有机碳含量(图 2)和土壤重组有机碳(图 3 和表 4)，然而在不同有机物料处理中，秸秆对 3 种土壤总有机碳的提升效应最弱(图 2)，同时 3 种土壤对秸秆碳的总固定量也都最少，经过 360 d 的培养后仅能固定 10.88% ~ 36.80% 的秸秆碳(表 3)。秸秆具有相对更低的总固碳效率的原因在于，秸秆为易被微生物分解的有机物料^[19]，从而难以快速累积土壤有机碳。图 4 的结果表明，秸秆处理的 3 种土壤都具有最高的

易氧化碳含量。而由表 5 可见, 秸秆的轻组质量残留率在不同有机物料处理中最小, 经过 360 d 的培养后, 其质量残留率仅为 7.20%~27.49%。上述结果表明, 秸秆碳在 3 种土壤中均易于损失, 秸秆对土壤有机质的提升效应主要在于提升土壤活性有机质组分。大量研究也表明, 尽管秸秆还田能够增加土壤有机碳含量, 但主要提升的是土壤易分解颗粒态有机碳和可溶性有机碳组分的含量^[20]。虽然当前研究认为, 易分解有机质和微生物残体碳可能在土壤碳固存中起着重要作用^[21], 然而, 极易被分解的特性意味着仅靠秸秆还田措施难以快速培肥新整治耕地土壤的肥力。Courtier-Murias 等^[22]的研究表明, 连续施用 44 a 的秸秆后, 钙积土中的有机碳的含量仅增加了 10%。Luo 等^[23]的研究表明, 连续施用 30 a 的秸秆, 土壤有机碳仅增加了 7.1%~12.9%。

与秸秆相比, 腐殖酸、生物质炭和腐殖酸-水铁矿复合物对总有机碳含量在 3 种土壤中具有更好的提升效果(图 2), 经过 360 d 培养后 3 种土壤对腐殖酸、生物质炭和腐殖酸-水铁矿复合物中有机碳的总固定效率均在 85% 以上(表 3)。然而, 生物质炭和腐殖酸对土壤重组有机碳的提升效应显著小于秸秆和腐殖酸-水铁矿复合物(图 3 和表 4), 即使经过 360 d 的培养后, 也仅有 3.53%~26.78% 的碳以矿物结合态形式被固定于土壤重组中(表 4)。生物质炭难以较好地提升土壤重组矿物结合态有机碳的原因在于, 生物质炭为惰性有机物料, 在土壤中通常以游离态存在, 从而难以与土壤矿物结合形成有机无机复合体^[5]。而木本泥炭腐殖酸也较难提升矿物结合态有机碳的原因可能是由于本研究采用的是固态粉末样品, 相比于胶体态样品具有较低的反应活性, 从而也容易以游离态存在于土壤中。由表 5 的结果可见, 生物质炭和木本泥炭腐殖酸的轻组质量残留率高达 78% 以上, 其中腐殖酸更是在 97% 以上。

而与生物质炭和腐殖酸相比, 在 3 种土壤中, 腐殖酸-水铁矿复合物不仅都具有与生物质炭和腐殖酸相当的提升土壤总有机碳的功效(图 2 和表 3), 而且还具有更高的提升土壤重组有机碳的作用(图 3 和表 4)。其在 3 种土壤中对重组碳的提升量达 1.18~1.55 g/kg(图 3), 土壤对腐殖酸-水铁矿复合物的重组态有机碳的固定效率最高可达 37%(表 4), 分别是秸秆、腐殖酸和生物质炭的 1.3 倍~2.9 倍、1.7 倍~9.7 倍和 1.2 倍~2.5 倍。同时, 腐殖酸-水铁矿复合物的轻组质量残留率仅为 55.86%~68.69%(表 5), 远小于生物质炭和腐殖酸。此外, 腐殖酸-水铁矿复合物相比

于生物质炭和腐殖酸还具有更高的提升土壤易氧化碳的能力(图 4)。腐殖酸在滨海盐土中具有较高易氧化碳含量的原因可能在于盐碱土 pH 和 NaOH 含量较高, 从而易于将部分颗粒态腐殖酸溶解转变为较高活性的有机碳形态。

重组有机碳是主要以有机无机复合体形式存在的矿物结合态有机碳, 其对农田生态系统土壤碳库的贡献可超过 50%^[24]。有研究认为矿物结合态有机碳决定了土壤有机碳大小^[25], 是衡量土壤固碳容量和肥力水平的重要指标^[26]。相比于腐殖酸和生物质炭, 腐殖酸-水铁矿复合物可显著增加矿物结合态有机碳的原因在于: 首先, 腐殖酸-水铁矿复合物制备过程中引入的 Fe^{3+} 可在腐殖酸与黏土矿物之间形成金属桥键^[15], 从而促进其与土壤黏土矿物的结合, 形成矿物有机无机复合物, 施入土壤可快速增加重组有机碳含量; 其次, 在本研究样品的制备过程中形成了一定量的水铁矿。大量研究表明^[27], 铁氧化物可以通过表面吸附和共沉淀的作用来固定有机质, 从而形成矿物结合态有机质。由图 1 的表征结果可以看出, 本研究合成的样品实际为腐殖酸和水铁矿的复合物, 颗粒细小, 拥有巨大的比表面积, 从而应当具有较高的反应活性和固碳容量。此外, 由于腐殖酸本身带负电荷, 与同样带负电荷的土壤黏土矿物之间存在静电排斥作用, 从而难以通过被土壤吸附和包裹而固定。而存在于腐殖酸-水铁矿复合物中的水铁矿能携带正电荷, 从而可与腐殖酸产生正、负反号双电层重叠作用, 降低土壤颗粒间的排斥力, 促进稳定大团聚体的形成, 进而实现对土壤有机碳的闭蓄保护^[28-29]。

虽然腐殖酸-水铁矿复合物具有较好的提升新整治耕地土壤总有机碳和矿物结合态有机碳的能力(图 2 和图 3), 然而其对土壤活性有机质的提升效应远小于秸秆(图 4)。研究表明, 活性有机质是土壤生产力的关键, 是作物生长和微生物活动最主要和最直接的养分来源^[30]。因此, 将腐殖酸-水铁矿复合物与秸秆等易分解有机物料配合施用, 将能更好地提升新整治耕地土壤的有机质含量和肥力水平。

4 结论

秸秆具有良好的提升新整治耕地土壤活性有机质的作用, 而生物质炭和木本泥炭腐殖酸则拥有快速提升土壤总有机碳的功效。然而, 秸秆对土壤总有机碳的提升效应远小于生物质炭和腐殖酸, 而生物质炭和腐殖酸对土壤矿物结合态碳的提升作用较弱。与秸秆、生物质炭和木本泥炭腐殖酸相比, 木本泥炭腐殖

酸-水铁矿复合物同时拥有快速提升土壤总有机碳和矿物结合态碳的功效,然而其对土壤活性有机质的提升作用较弱,因此在实际应用中,可与秸秆等易分解有机物料配施,从而能更快速地提升土壤活性和矿物结合态有机质。

参考文献:

- [1] 孙波,朱安宁,姚荣江,等. 潮土、红壤和盐碱地障碍消减技术与产能提升模式研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60(5): 1231-1247.
- [2] 中国科学院南京土壤研究所近期重要科研成果[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 118.
- [3] Xin X L, Zhang J B, Zhu A N, et al. Effects of long-term (23 years) mineral fertilizer and compost application on physical properties of fluvo-aquic soil in the North China Plain[J]. Soil and Tillage Research, 2016, 156: 166-172.
- [4] 程明琨,萧洪东,李学文,等. 减氮条件下生物质炭施用对珠三角地区生菜产量、品质及土壤性质的影响[J]. 土壤, 2023, 55(1): 37-44.
- [5] Plaza C, Giannetta B, Fernández J M, et al. Response of different soil organic matter pools to biochar and organic fertilizers[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2016, 225: 150-159.
- [6] 范亚琳,刘贤赵,高磊,等. 不同培肥措施对红壤坡耕地土壤有机碳流失的影响[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 638-649.
- [7] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [8] Angst G, Mueller K E, Castellano M J, et al. Unlocking complex soil systems as carbon sinks: Multi-pool management as the key[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 2967.
- [9] Kang J, Qu C C, Chen W L, et al. Organo-organic interactions dominantly drive soil organic carbon accrual[J]. Global Change Biology, 2024, 30(1): e17147.
- [10] Sun Y L, Pan D Q, Wei X Y, et al. Insight into the stability and correlated transport of kaolinite colloid: Effect of pH, electrolytes and humic substances[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115189.
- [11] Vogel C, Mueller C W, Höschen C, et al. Submicron structures provide preferential spots for carbon and nitrogen sequestration in soils[J]. Nature Communications, 2014, 5: 2947.
- [12] Hu W F, Li Q, Wang W Q, et al. Straw mulching decreased the contribution of Fe-bound organic carbon to soil organic carbon in a banana orchard[J]. Applied Soil Ecology, 2024, 194: 105177.
- [13] Mikutta R, Kleber M, Jahn R. Poorly crystalline minerals protect organic carbon in clay subfractions from acid subsoil horizons[J]. Geoderma, 2005, 128(1/2): 106-115.
- [14] Chen C M, Dynes J J, Wang J, et al. Soft X-ray spectromicroscopy study of mineral-organic matter associations in pasture soil clay fractions[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(12): 6678-6686.
- [15] Philippe A, Schaumann G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 8946-8962.
- [16] 张佳宝,郑延云,张丛志,等. 一种木本泥炭腐殖酸铁络合肥及其制备方法和在改良耕地土壤中的应用: CN116041119A[P]. 2023-05-02.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.
- [18] 蔡岸冬,张文菊,申小冉,等. 长期施肥土壤不同粒径颗粒的固碳效率[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(6): 1431-1438.
- [19] 邱丽丽,李增强,徐基胜,等. 生物质炭和秸秆施用对黄褐土生化性质及小麦产量的影响[J]. 土壤, 2021, 53(3): 475-482.
- [20] 矫丽娜,李志洪,殷程程,等. 高量秸秆不同深度还田对黑土有机质组成和酶活性的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(3): 665-672.
- [21] Zhu E X, Cao Z J, Jia J, et al. Inactive and inefficient: Warming and drought effect on microbial carbon processing in alpine grassland at depth[J]. Global Change Biology, 2021, 27(10): 2241-2253.
- [22] Courtier-Murias D, Simpson A J, Marzadori C, et al. Unraveling the long-term stabilization mechanisms of organic materials in soils by physical fractionation and NMR spectroscopy[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2013, 171: 9-18.
- [23] Luo S S, Gao Q, Wang S J, et al. Long-term fertilization and residue return affect soil stoichiometry characteristics and labile soil organic matter fractions[J]. Pedosphere, 2020, 30(5): 703-713.
- [24] 薛志婧,李霄云,焦磊,等. 土壤矿质结合态有机碳形成及稳定机制的研究进展[J]. 水土保持学报, 2023, 37(5): 12-23.
- [25] Tan Z, Lal R, Owens L, et al. Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage practice[J]. Soil and Tillage Research, 2007, 92(1/2): 53-59.
- [26] 高雪莹,孙元宏,赵兴敏,等. 添加玉米秸秆对黑钙土重组有机碳含量及有机无机复合的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1829-1835.
- [27] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. Nature, 2012, 483(7388): 198-200.
- [28] Yu Z H, Zheng Y Y, Zhang J B, et al. Importance of soil interparticle forces and organic matter for aggregate stability in a temperate soil and a subtropical soil[J]. Geoderma, 2020, 362: 114088.
- [29] 王玉竹,周萍,王娟,等. 亚热带几种典型稻田与旱作土壤中外源输入秸秆的分解与转化差异[J]. 生态学报, 2017, 37(19): 6457-6465.
- [30] Wander M M, Traina S J, Stinner B R, et al. Organic and conventional management effects on biologically active soil organic matter pools[J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, 58(4): 1130-1139.