DOI：10.11766/trxb201812130546

长期秸秆还田对砂姜黑土矿质复合态有机质稳定性的影响*

王擎运[1，2，3] 杨远照[1] 徐明岗[1，2] 陈 景[1] 郜红建[1†] 陈 林[3] 张佳宝[3] 柴如山[1] 叶新新[1] 周云鹏[1]

（1 农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室，安徽农业大学资源与环境学院，合肥 230036）
（2 耕地培育技术国家工程实验室，中国农业科学院农业资源与农业区划研究所，北京 100081）
（3 土壤与农业可持续发展国家重点实验室（中国科学院南京土壤研究所），南京 210008）

摘 要 依托10 a定位试验研究了秸秆还田对典型砂姜黑土有机矿质复合体中有机质稳定性的影响机制。田间试验设置5个处理：氮磷钾配施下的小麦和玉米秸秆双季还田（WMS+F）、小麦秸秆还田（WS+F）、玉米秸秆还田（MS+F）、非秸秆还田（F）处理，以不施肥模式下的非秸秆还田为对照（CK）。结果显示，铁铝键合态和紧密结合态有机质含量累计占土壤总有机质的88.70%，且三者变化趋势一致，均呈现WS+F≈WMS+F≈MS+F>F>CK，并与土壤短程有序、有机结合态铁铝氧化物呈显著正相关，但与非晶型铁铝氧化物呈负相关性。秸秆还田显著促进了土壤有机质累积，并受到土壤铁铝键合态有机质的影响，但由于非晶型铁铝氧化物生成速度较慢，限制了土壤有机质的进一步累积。土壤紧密结合态有机质对其全量的贡献明显高于铁铝键合态有机质，相关机制值得进一步研究。

关键词 秸秆还田；有机质累积；有机矿质复合体；非晶型铁铝氧化物

中图分类号 S153 **文献标识码** A

有机质在农田土壤水、养增容及适耕性改善等方面均起到重要作用，其在土壤中的累积过程与稳定机制受到国内外学者的普遍关注[1]。土壤有机质的稳定受到物理、化学、生物等因素的影响[2-3]。有机物料在微生物等因素共同作用下发生明显的矿化行为，新生成的腐殖质在钙镁、铁铝及其氧化物键桥的作用下与黏土矿物形成有机质-矿质复合体，并通过进一步的缩合反应形成稳定的有机质[3-5]。有机矿质复合体的形成不仅与黏土矿物有关，还受到矿质元素阳离子及其金属氧化物较大的影响。李世鹏等[6]和雷敏等[7]研究发现土壤有机质累积与钙镁键有关，但也有研究认为两者无明显关系；Wei等[8]发现有机质受到土壤铁铝，尤其非晶型铁铝氧化物的影响较大；Yu等[9]研究发现有机矿质复合体中除了含有Al^{3+}、Fe^{3+}和O-H^{-}键，还有大量的Si-O^{2+}键，Si-O^{2+}键在非晶型

* 国家重点研发计划项目（2016YFD0300801，2016YFD0300901）、耕地培育技术国家工程实验室开放基金项目（201705）和土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题（Y20160014）资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China（Nos. 2016YFD0300801 and 2016YFD0300901），the Project of National Engineering Laboratory for Improving Quality of Arable Land（No. 201705）and the Project of State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture（No. Y20160014）

† 通讯作者 Corresponding author，E-mail：hjgao@ahau.edu.cn

作者简介：王擎运(1979—)，男，江苏南京人，博士，副教授，主要从事中低产田障碍因子消减机理研究工作。E-mail：qywang@ahau.edu.cn

收稿日期：2018-12-13；收到修改稿日期：2019-03-07；优先数字出版日期（www.cnki.net）：2019-04-04

铁铝氧化物的生成中起到至关重要的作用。长期单施有机肥或无机化肥均不利于Si-O^{2+}键的生成，在一定程度上抑制了非晶型纳米矿物的生成，间接制约了土壤有机质的稳定与累积[9]。综上所述，有机矿质复合体的形成是制约有机质累积的关键因子之一，但受制于多种因素影响，其形成过程与机制因土壤类型、施肥措施不同而异，存在较多不确定因素[10]。系统地研究土壤有机矿质复合体类型、含量分布特征，及其与典型矿质元素阳离子、金属氧化物间的关联将有助于揭示这一复杂过程。

我国砂姜黑土面积约400万hm^2，广泛分布于黄淮海平原，且以皖北区域分布面积最大[11]。由于该类型土壤黏粒含量较高（>350 $g·kg^{-1}$），且以蒙脱石为主，具有典型的湿胀干缩现象，严重制约区域农田作物产量的稳定与进一步提升。当前，秸秆还田是该类型土壤改良的重要农业措施之一，但在先前的研究中发现即使经过长达10 a的秸秆还田，砂姜黑土有机质提升依然不超过5.00 $g·kg^{-1}$[12]。尽管有研究认为黏土矿物可通过有机矿质复合体的形成稳定土壤有机碳，但在该类型土壤中蒙脱石对土壤有机质累积的促进作用并不明显[3]。本研究依托典型砂姜黑土区秸秆还田长期定位试验，系统研究了土壤有机矿质复合体中的有机质含量分布特征，及其与典型矿质元素阳离子、氧化物间的关联特征，以期找出制约该类型农田有机质累积的关键机制，为该类型土壤改良提供理论依据，并推动土壤有机矿质复合体形成机制的研究。

1　材料与方法

1.1　田间试验设计

田间试验设置于农业部华东地区作物栽培科学观测实验站（116°56′E，33°16′N；安徽蒙城），年平均气温15℃，年均降水量850 mm，分布不均且主要集中于夏季。土壤类型为砂姜黑土，是一种典型的变性土[13]。采用小麦、玉米一年两熟轮作制。供试小麦和玉米品种分别为“烟农19”和“郑单958”。

田间试验始于2007年，设置5种秸秆还田模式：小麦和玉米秸秆双季还田+常规氮磷钾(WMS+F)、小麦秸秆还田+常规氮磷钾（WS+F）、玉米秸秆还田+常规氮磷钾（MS+F）、常规氮磷钾（F）和秸秆不还田下的不施肥处理（对照，CK）。单个小区面积5.4×8.5 m^2，每处理设置3 个重复。小麦播种采用带状旋播机，播种带宽12 cm，带距24 cm，播种量为135 $kg·hm^{-2}$；玉米等行距播种，行距60 cm，密度为每公顷67 500 株。作物收获后，采用秸秆还田机直接粉碎还田。磷、钾肥以基肥为主，播种前一次性施入。氮肥施用分基肥和追肥。小麦和玉米季基追比分别为55%：45%和50%：50%。肥料施用量（表1）等同于当地大田常规水平。

表1　田间试验设计与化肥施用量

Table 1　Treatments and chemical fertilizer application rates in the field experiment/($kg·hm^{-2}$)

试验处理 Treatment	小麦季 Wheat season			玉米季 Maize season		
	N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
WMS+F	240	90	90	300	67.5	67.5
WS+F	240	90	90	300	67.5	67.5
MS+F	240	90	90	300	67.5	67.5
F	240	90	90	300	67.5	67.5
CK	0	0	0	0	0	0

注：WMS+F：小麦和玉米秸秆还田+常规氮磷钾；WS+F：小麦秸秆还田+常规氮磷钾；MS+F：玉米秸秆还田+常规氮磷钾；F：常规氮磷钾；CK：对照。下同 Note: WMS+F: returning of wheat straw and maize stalk plus application of NPK at a conventional rate, WS+F: returning of wheat straw plus application of NPK at a conventional rate, MS+F: returning of maize stalk plus application of NPK at a conventional rate, F: application of NPK at a conventional rate, CK: no fertilization. The same as below

1.2 测定项目与方法

2017年10月玉米收获后，按对角线法采集耕层（0～20 cm）土壤样本。土壤样本带回实验室风干后过2 mm筛，用于土壤基本理化性质测定（表2）。

土壤基本理化性质测定[14]：pH采用电位计法测定，土水比为1∶2.5；阳离子交换量（CEC）采用乙酸铵（1 mol·L^{-1}）交换法测定；有机质采用丘林法测定；全氮采用半微量凯氏法测定；全磷采用酸溶—钼锑抗比色法测定；全钾采用NaOH熔融—火焰光度法测定；有效氮采用碱解扩散法测定；速效钾采用乙酸铵浸提—火焰光度法测定；有效磷采用碳酸氢钠法测定。交换性钙镁的测定采用1mol·L^{-1}乙酸铵（pH=7）浸提，电感耦合等离子发射光谱（iCAP 6300 Series，美国赛默飞世尔）法测定。

土壤有机质的分级参阅文献［14］。轻组分：采用密度为1.8 g·cm^{-3}的碘化钠试剂分离，并利用分离前后质量差值计算轻组分有机质含量；钙镁键合态有机质：采用0.5 mol·L^{-1}硫酸钠溶液浸提（土水比为1∶10），并清洗浸提土壤至无钙离子溶出，与首次浸提液合并，定容待测；铁铝键合态有机质：上述提取残留土壤加入氢氧化钠和焦磷酸钠混合溶液（NaOH，0.1 mol·L^{-1}；$Na_4P_2O_7$，0.1 mol·L^{-1}）间歇性振荡12 h（土水比为1∶10），分离上清液，反复提取至上清液接近无色。残留于土壤中的有机质即为紧密结合态有机质。提取液中有机碳的测定采取总有机碳（TOC）测定仪（Nulti C/N 3000，德国耶拿）。紧密结合态有机质测定采用丘林法[14]。

短程有序及有机结合态金属氧化物测定参阅文献［14-15］。短程有序铁铝氧化物：采用0.1mol·L^{-1}酸式草酸铵浸提（土水比为1∶50）；持续振荡4 h，510 r·min^{-1}离心10 min，分离上清液，遮光保存，待测。有机质结合态铁铝氧化物：采用0.3 mol·L^{-1}的焦磷酸钠溶液浸提（土水比为1∶100），持续震荡16 h，510 r·min^{-1}离心10 min，分离上清液，待测。浸提液中铁、铝及硅含量测定均采用电感耦合等离子体原子发射光谱（iCAP 6300 Series，美国赛默飞世尔）法。

1.3 数据处理

非晶型铁铝氧化物及水铝英石含量的计算参考文献[15]：

$$非晶型铁氧化物=Fe_o-Fe_p \quad (1)$$

$$非晶型铝氧化物=Al_o-Al_p \quad (2)$$

$$水铝英石=\frac{100\times Si_o}{23.4-5.1\times\frac{Al_o-Al_p}{Si_o}} \quad (3)$$

式中，Fe_o、Al_o、Si_o表示短程有序的铁铝硅氧化物含量，g·kg^{-1}；Fe_p、Al_p表示有机络合的铁铝氧化物含量，g·kg^{-1}。

数据及图形处理采用Microsoft Excel 2007。数据统计依托SPSS17.0，采用最小显著差异（LSD）法进行多重比较，检验处理间的差异（P<0.05）。

2 结 果

2.1 秸秆还田对土壤有机矿质复合体中有机质累积的影响

典型砂姜黑土有机质含量约19.16 g·kg^{-1}（表2），略高于相同区域潮土有机质含量[16]。经过长期不同秸秆还田处理，土壤有机质含量均出现不同程度的累积（表3）。2017年化肥配施下的小麦秸秆还田（WS+F）处理土壤有机质含量与小麦玉米秸秆双季还田（WMS+F）、玉米秸秆单季还田（MS+F）、化肥氮磷钾配施（F）处理相似，均显著高于对照。长期秸秆不还田和氮磷钾的平衡施用（F处理）同样促进了土壤有机质的累积。

依据有机矿质复合体的形成机制可将土壤有机质划分为轻组分、钙镁键合态、铁铝键合态和紧密结合态有机质[3-5, 17]。该类型土壤有机质以紧密结合态为主（表3），约12.36 g·kg^{-1}，占其总量的64.41%左右；其次为铁铝键合态有机质（24.19%）和轻组分（9.00%）。钙镁键合态有机质含量较低，均值为0.05 g·kg^{-1}，不超过土壤有机质总量的0.50%。

经过长期不同的秸秆还田，不同组分有机质均呈现为秸秆还田处理（WMS+F\WS+F\MS+F）土壤中的含量相似，高于化肥处理（F），显著高于对照（CK）。这与土壤有机质总量的变化基本一致。秸秆还田处理土壤紧密结合态有机质累积量约为2.09 g·kg^{-1}，明显高于铁铝键合态有机质累积量（1.17 g·kg^{-1}）。钙镁键合态有机质含量较低，对土壤有机质的累积无明显贡献。

表2　耕层（0～20 cm）土壤基本理化性质

Table 2　Basic physical and chemical properties of the surface layer (0 ~ 20 cm) soil

试验处理 Treatment	pH	CEC /(cmol·kg^{-1})	SOM	TN	TP	TK	AN	AP	AK
			/(g·kg^{-1})				/(mg·kg^{-1})		
WMS+F	5.21c	22.30a	20.32a	0.83a	0.51a	1.44b	107.4a	26.34b	155.3a
WS+F	5.13c	22.37a	21.02a	0.85a	0.57a	1.48a	111.2a	32.83a	150.7a
MS+F	5.34bc	20.69a	18.56b	0.73b	0.46b	1.41b	95.85b	20.38c	138.3b
F	5.43b	21.60a	19.15ab	0.72b	0.47b	1.42b	91.00b	21.46c	122.7c
CK	6.87a	22.02a	16.76c	0.69c	0.41b	1.44b	78.87c	5.78d	97.00d
均值 Average	5.60	21.80	19.16	0.76	0.48	1.49	96.86	21.39	132.8

注：CEC：阳离子交换量，SOM：土壤有机质，TN：全氮，TP：全磷，TK：全钾，AN：有效氮，AP：有效磷，AK：速效钾。表中同列不同小写字母表示不同处理间差异显著（P<0.05），下同 Note: CEC: Cation exchange capacity, SOM: Soil organic matter, TN: Total nitrogen, TP: Total phosphorus, TK: Total potassium, AN: Available nitrogen, AP: Available phosphorus, and AK: Available potassium. The different lowercase letters in the same column represent significant difference (P<0.05) between treatments. The same below

表3　长期不同秸秆还田模式下土壤有机矿质复合体中有机质含量

Table 3　Content of OM in mineral-bound organic matter complexes relative to treatment

试验处理 Treatment	轻组分 Light fraction		钙、镁键合态 Ca/Mg–bound		铁、铝键合态 Fe/Al–bound		紧密结合态 Tightly combined	
	/(g·kg^{-1})	/%	/(g·kg^{-1})	/%	/(g·kg^{-1})	/%	/(g·kg^{-1})	/%
WMS+F	2.91a	14.34a	0.06a	0.28a	4.91a	24.16a	12.97ab	63.84a
WS+F	1.38ab	6.57ab	0.06a	0.30a	5.25a	24.96a	14.32a	68.10a
MS+F	1.99ab	10.72ab	0.05a	0.26a	4.83ab	26.00a	12.21ab	65.80a
F	1.11b	5.77b	0.04a	0.22a	4.54ab	23.71a	11.60b	60.56a
CK	1.27b	7.60ab	0.05a	0.29a	3.71b	22.12a	10.69b	63.75a
均值 Average	1.73	9.00	0.05	0.27	4.65	24.19	12.36	64.41

2.2　秸秆还田对土壤交换性钙、镁含量的影响

典型砂姜黑土可交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}含量分别为9.25 cmol·kg^{-1}和3.82 cmol·kg^{-1}（图1），处于中等水平[18]。经过长期不同秸秆还田处理，土壤中交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}含量均有不同程度的下降，尤其是钙的含量显著低于对照。MS+F处理土壤的Ca/Mg比值与WMS+F、WS+F及单纯化肥处理（F）土壤相似，显著低于对照处理。经过长期磷肥（磷酸二氢钙）处理，土壤中交换性钙并未出现明显累积，Ca/Mg比值有降低的趋势。

2.3　秸秆还田对土壤短程有序铁铝氧化物的影响

土壤短程有序铁铝氧化物主要由有机结合态和非晶型铁铝氧化物组成[14-15]。土壤中短程有序铁铝氧化物的含量（表4）均值分别为1.75 g·kg^{-1}和1.42 g·kg^{-1}，最多可产生键合19.49 cmol·kg^{-1}（Al^{3+}）、5.09 ~ 7.63 cmol·kg^{-1}（Fe^{2+} ~ Fe^{3+}），明显高于土壤交换性钙镁键合总量（图1）（13.07 cmol·kg^{-1}）。

经过长期秸秆还田处理，土壤短程有序铝的含量有所提升，显著高于对照（表4）。有机结合态铁铝则呈现在WMS+F和WS+F处理土壤中的含量相似，明显高于其余处理，尤其是对照。这与不同秸秆还田处理下土壤有机质累积特征（表3）较为相似，但明显有别于土壤非晶形铁铝氧化物含量的变化特征。经过长期秸秆还田，在土壤有机质累积的同时，短程有序和有机结合态铁铝氧化物的含量均有所提升，但明显降低了土壤非晶型铁铝氧化物的含量。

土壤中水铝英石和非晶型铁铝氧化物含量的变化较为一致，均呈现在WMS+F和WS+F处理土壤

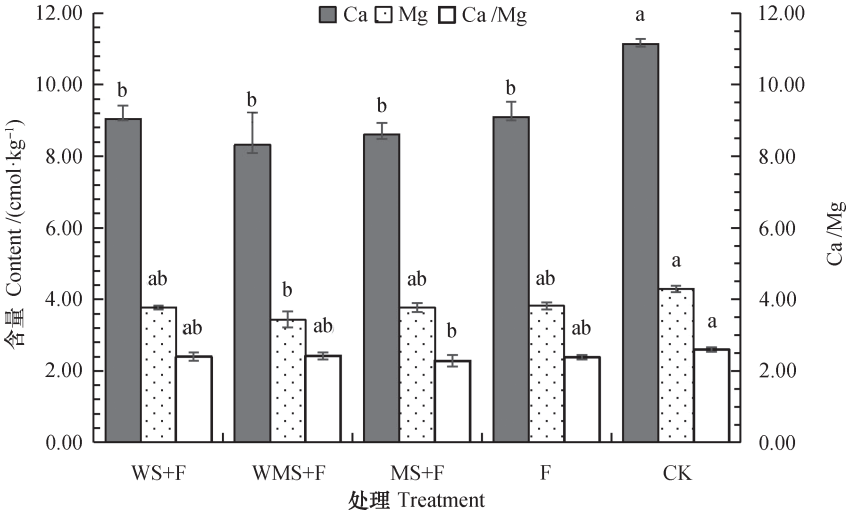


图1 长期不同秸秆还田模式下土壤交换性钙镁含量

Fig. 1 Content of soil exchange Ca^{2+} and Mg^{2+} in the soil relative to treatment in the long-term field experiment

表4 长期不同秸秆还田模式下土壤铁铝氧化物含量

Table 4 Content of soil Fe/Al oxides relative to treatment /($g \cdot kg^{-1}$)

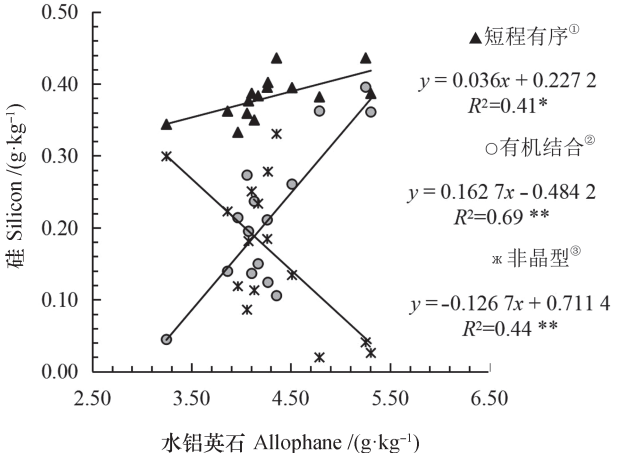
处理 Treatment	短程有序 Short-range ordered		有机结合 Organo-bound		非晶型 Amorphous		水铝英石 Allophane
	Al_o	Fe_o	Al_p	Fe_p	Al_o–Al_p	Fe_o–Fe_p	
WMS+F	1.77a	1.42a	0.76ab	0.78a	1.02b	0.63b	4.06b
WS+F	1.85a	1.48a	0.84a	0.80a	1.01b	0.67b	3.87b
MS+F	1.79a	1.42a	0.57bc	0.55b	1.22a	0.87a	5.12a
F	1.75ab	1.39a	0.70abc	0.67ab	1.05ab	0.72ab	4.14ab
CK	1.60b	1.43a	0.50c	0.57b	1.11ab	0.86a	4.27ab

含量相似，低于其余处理（表3）。相关拟合结果（图2）显示，土壤中的水铝英石与短程有序、有机结合态硅的含量显著正相关，但与非晶形硅呈现显著负相关。这与土壤不同形态铁铝氧化物含量变化特征相同。

3 讨 论

3.1 长期秸秆还田对土壤有机质累积的影响

在不同秸秆还田模式下，该类型农田土壤有机物料来源主要有秸秆和作物根系[12,19]。尽管有机物料来源总量因还田模式不同而有很大差异，但这并未显著影响到土壤有机质的累积。比如，小麦秸秆当年还田量约15.0 $t \cdot hm^{-2}$，而玉米秸秆年度还田量则高达22.5 $t \cdot hm^{-2}$。经过长期不同秸秆还田处理，土壤有机质累积量不超过4.0 $g \cdot kg^{-1}$，且处理间的差异不显著（表3）。小麦、玉米秸秆双季还



注：*、**分别代表5%、1%的显著水平（n=15）。下同

Note: *, **represents a significance at 5% and 1%, respectively (n=15) ①Short-range ordered, ②Organo-bound, ③Amorphous. The same below

图2 土壤不同形态硅与水铝英石间的协同关系（n=15）

Fig. 2 Synergistic relationship between different forms of silicon and allophane in soil (n=15)

田与作物秸秆的单季还田相比并不能显著促进土壤有机质的累积，与长期氮磷钾平衡施肥处理土壤有机质累积量较为接近。这表明在该类型土壤中有机质累积受到明显抑制，并不完全取决于外源性有机物料的输入量[12]。

依据秸秆矿化、有机-无机矿质复合体形成机制可知轻组分以未腐化的作物秸秆和根系为主；钙镁、铁铝键合态有机质则与新生成的腐殖质有关，在土壤有机质的稳定和累积中起到重要的过渡作用；而紧密结合态腐殖质则是在钙镁、铁铝键合态有机质的基础上通过进一步缩合反应而成，性质较为稳定[3-5]。土壤有机质累积是多组分共同作用、叠加的结果，这在相关分析结果（表5）中得到很好的验证。轻组分、钙镁、铁铝键和紧密结合态有机质均与土壤有机质总量呈正相关，尤其铁铝键和紧密结合态有机质与有机质全量的关系达到显著正相关。土壤有机质累积主要受到铁铝键和紧密结合态有机质尤其后者的影响较大。尽管不少研究认为，钙镁键合态有机质是土壤腐殖质的重要形态，但在典型砂姜黑土中的含量及其对土壤有机质的贡献要远远小于铁铝键和紧密结合态有机质[6-8]。

表 5　金属氧化物与土壤有机矿质复合胶体的相关性

Table 5　Correlation analysis of metal oxides with soil organo-mineral composite colloids

有机质形态 Organic matter morphology	有机质全量 Total organic matter	交换态钙、镁 Exchangeable Ca^{2+}, Mg^{2+}		铁铝形态及其氧化物 Fe/Al morphology and oxide						
				短程有序 Short-range ordered		有机结合 Organo-bound		非晶型 Amorphous		水铝英石 Allophane
		Ca	Mg	Fe_o	Al_o	Fe_p	Al_p	Al_o-Al_p	Fe_o-Fe_p	
轻组分①	0.49	−0.25	−0.05	0.02	0.24	0.36	0.29	−0.18	−0.36	−0.04
钙镁键合态②	0.47	−0.19	−0.32	0.38	0.34	0.50	0.27	−0.08	−0.28	−0.10
铁铝键合态③	0.79**	−0.70**	−0.64*	0.40	0.72**	0.58*	0.60*	−0.21	−0.34	−0.11
紧密结合态④	0.61*	−0.45	−0.57*	0.17	0.49	0.47	0.39	−0.13	−0.36	−0.14
全量⑤	1	−0.63*	−0.59*	0.18	0.67**	0.78**	0.78**	−0.51	−0.69**	−0.41

①Light fraction, ②Ca/Mg-bound, ③Fe/Al-bound, ④Tightly combined, ⑤Total content

3.2　长期秸秆还田对钙镁键合态有机质的影响

Ca^{2+}和Mg^{2+}是土壤中最主要的盐基离子。在盐基饱和的土壤中可交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}含量一般可占土壤交换性离子总量的90%～95%，且以钙离子为主。砂姜黑土分布区是典型重碳酸盐的富集区，在气候及土壤水分季节性干湿交替作用下形成大量砂姜岩（石灰结核）[16]。富含钙离子曾经是该类型土壤最典型的特征，但在本研究中发现土壤中交换性钙镁含量并不高，这可能与土壤人为耕作熟化过程中离子的淋溶有很大关系[18,20]。Ca^{2+}和Mg^{2+}为互补离子，钙/镁比值的不同在一定程度上反映了两种离子的动态变化[21-22]。土壤中的交换性钙/镁比值呈现下降趋势，这同样表明外源性钙离子发生了明显的淋溶迁移行为[23]。在该类型土壤中交换性钙镁键合量要低于铁铝潜在可供键合量，这是土壤钙镁键合态有机质含量较低的重要原因之一。

由于钙镁以离子交换键为主，而铁铝键更多生成共价键，钙镁键所形成有机-无机矿质复合体稳定性较后者差很多[24]。钙镁键复合体在不能向更稳定的有机矿质复合体转化的情况下，土壤有机质有可能因离子键的断裂而向游离态方向转化[25]。虽然有研究认为钙镁离子在土壤有机质累积中起到重要作用，但其并不是关键因素[23]。

3.3　长期秸秆还田对铁铝键合态有机质的影响

铁铝是土壤中的大量元素，但其对环境的影响主要取决于活性较高的短程有序铁铝氧化物[26]。经过长期不同秸秆还田处理，在有机质累积过程中土壤pH下降明显，氧化还原电位也会发生不同程度的变化，这会促进碱基阳离子的淋溶迁移行为，对土壤金属氧化物亦有很强的活化作用[27-29]。经过

不同的秸秆还田处理，土壤有机质与短程有序铁铝氧化物含量均有了明显的提升，这与相关的研究较为一致：多个研究均发现土壤有机质与短程有序铁铝氧化物含量显著正相关（$P<0.05$）[9,26,29]。

非晶型黏土矿物具有较大的比表面积，可通过配位键形成有机-无机矿质复合体，稳定土壤有机质[30]。总有机质、铁铝结合态和紧密结合态有机质含量与土壤短程有序、有机结合态铁铝含量皆呈显著正相关，但与非晶型铁铝氧化物含量呈明显的负向相关性。由于短程有序金属氧化物主要由有机结合态和非晶型金属氧化物组成，短程有序铁铝氧化物与有机质间的复合降低了非晶型铁铝氧化物在土壤中的含量[9,26]。这表明非晶型铁铝氧化物的生成需要一定时间，有可能是限制土壤有机质进一步累积的重要原因之一。

水铝英石是土壤中典型富含铝氧化物的非晶型黏土矿物[15]。水铝英石的形成离不开硅氧键的参与[9,29,31]。Xiao等[29]和Xie等[31]认为经过有机无机化肥处理，在土壤微生物及相关酶的共同作用下形成大量硅氧键促进土壤非晶型黏土矿物（水铝英石、伊毛缟石、水铁矿等）的生成。本文研究结果显示，土壤水铝英石与短程有序和有机结合硅呈显著正相关，但与土壤非晶型硅显著负相关（$P<0.05$）（图2）。水铝英石与不同形态硅间的相关分析结果表明，秸秆还田及肥料的长期施用提高了该类型土壤中硅的活性，促进了水铝英石的生成，并参与了有机矿质复合体的形成。由于非晶型硅的含量有限，生成速度较慢，在一定程度上制约了非晶型水铝英石的生成[20]。这与相关的研究结果[9,29,31]较为一致。短程有序铁铝氧化物对土壤有机质的影响，在非晶形水铝英石的形成中得到了很好的验证。

3.4 长期秸秆还田对紧密结合态有机质的影响

有不少研究认为紧密结合态有机质以胡敏素为主，与黏土矿物紧密结合在一起，性质稳定，形成需要较长时间[32-34]。本研究结果显示，在过去的十年中形成了数量可观的紧密结合态有机质（2.09 $g\cdot kg^{-1}$），对土壤有机质累积的贡献接近65%，要明显高于铁铝键合态有机质（1.17$g\cdot kg^{-1}$）及其他组分。

综合上述研究结果可发现，在该类型土壤中有机质累积受到多组分的影响，但最终以铁铝键合和紧密结合态的形式稳定下来。紧密结合态有机质最能影响该类型土壤有机质的累积。出现这种现象的可能原因主要有如下几点：一、铁铝键合态有机质稳定性要明显高于钙镁键合态，但依然具有一定的活性，在不能向更稳定的有机质形态转化的情况下有可能发生明显的矿化行为[25]；二、土壤中铁铝键合态有机质与短程有序尤其非晶型铁铝氧化物有关，但相关氧化物在土壤中的含量有限，且生成时间较慢，限制了该类型有机质的持续累积[27]；三、紧密结合态有机质与黏土矿物间的键合和结构稳定性均要明显强于其余组分。团聚体中生物有效性较低，是造成其持续累积的关键原因[32-34]。

黏土矿物类型、矿质元素阳离子及其金属氧化物含量等因素均因土壤不同而有较大差异。紧密结合态有机质的生成机制，及其对不同土壤有机质累积的贡献依然有待于进一步探索。

4 结 论

经过长期秸秆还田土壤有机质呈现较为明显的累积，明显高于单纯的氮磷钾处理，显著高于对照。小麦秸秆与玉米秸秆还田相比更能促进土壤有机质的累积。有机矿质复合体中的有机质主要以铁铝键合态和紧密结合态有机质的形式存在，累计占其总量的88.70%，并与土壤有机质全量呈现一致的变化规律。钙镁累积曾经是砂姜黑土最典型特征，但以淋溶迁移为主，对土壤有机矿质复合体中的有机质影响较小（$P>0.05$）。铁铝、紧密结合态有机质与土壤短程有序、有机结合态铁铝氧化物呈显著正相关，但与非晶型铁铝氧化物呈现负相关性。非晶型铁铝氧化物生成速度较慢、含量不足是限制土壤有机质累积的关键因素。由于紧密结合态有机质与铁铝键合态有机质更能影响土壤有机质累积，相关生成转化机制值得进一步研究。

参 考 文 献

[1] 窦森. 土壤有机质. 北京：科学出版社，2010
Dou S. Soil organic matter（In Chinese）. Beijing：Science Press，2010

[2] Solomon D，Lehmann J，Harden J，et al. Micro- and nano-environments of carbon sequestration：Multi-element STXM–NEXAFS spectromicroscopy assessment of microbial carbon and mineral

associations. Chemical Geology，2012，329：53—73

[3] Schmidt M W，Torn M S，Abiven S，et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. Nature，2011，478（7367）：49—56

[4] 路丹，何明菊，区惠平，等. 耕作方式对稻田土壤活性有机碳组分、有机碳矿化以及腐殖质特征的影响. 土壤通报，2014，45（5）：1144—1150
Lu D，He M J，Ou H P，et al. Effects of tillage patterns on the labile organic carbon components，organic carbon mineralization and humus characteristics in paddy soil（In Chinese）. Chinese Journal of Soil Science，2014，45（5）：1144—1150

[5] Schnitzer M，Monreal C M. Quo vadis soil organic matter research? A biological link to the chemistry of humification. Advances in Agronomy，2011，113：143—217

[6] 李世朋，汪景宽，王开勇，等. 土壤中钙键和铁/铝键结合的有机碳差异的比较. 土壤通报，2003，34（6）：501—504
Li S P，Wang J K，Wang K Y，et al. Comparisons of Ca-bound and Fe/Al-bound organic carbon in soils（In Chinese）. Chinese Journal of Soil Science，2003，34（6）：501—504

[7] 雷敏，周萍，黄道友，等. 长期施肥对水稻土有机碳分布及化学结合形态的影响. 生态学杂志，2012，31（4）：967—974
Lei M，Zhou P，Huang D Y，et al. Effects of long-term fertilization on the distribution patterns and chemically bound forms of organic carbon in paddy soils（In Chinese）. Chinese Journal of Ecology，2012，31（4）：967—974

[8] Wei Z，Ji J，Li Z，et al. Changes in organic carbon content and its physical and chemical distribution in paddy soils cultivated under different fertilisation practices. Journal of Soils & Sediments，2017，17（8）：2011—2018

[9] Yu G H，Wu M J，Wei G R，et al. Binding of organic ligands with Al（III）in dissolved organic matter from soil：implications for soil organic carbon storage. Environmental Science & Technology，2012，46（11）：6102—6109

[10] 刘满强，胡锋，陈小云. 土壤有机碳稳定机制研究进展. 生态学报，2007，27（6）：2642—2650
Liu M Q，Hu F，Chen X Y. A review on mechanisms of soil organic carbon stabilization（In Chinese）. Acta Ecologica Sinica，2007，27（6）：2642—2650

[11] Wu L L. Formation and evolution of vertisols in Huaibei Plain. Pedosphere，1991，1（1）：3—15

[12] Chen X，Mao A，Zhang Y，et al. Carbon and nitrogen forms in soil organic matter influenced by incorporated wheat and corn residues. Soil Science & Plant Nutrition，2017，63（4）：377—387

[13] 李德成，张甘霖，龚子同. 我国砂姜黑土土种的系统分类归属研究. 土壤，2011，43（4）：623—629
Li D C，Zhang G L，Gong Z T. On taxonomy of Shajiang black soilsin China（In Chinese）. Soils，2011，43（4）：623—629

[14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京：中国农业科学技术出版社，1999
Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry（In Chinese）. Beijing：China Agricultural Science and Technology Press，1999

[15] Garrido E，Matus F. Are organo-mineral complexes and allophane content determinant factors for the carbon level in Chilean volcanic soils? Catena，2012，92（7）：106—112

[16] 夏海勇，王凯荣. 有机质含量对石灰性黄潮土和砂姜黑土磷吸附-解吸特性的影响. 植物营养与肥料学报，2009，15（6）：1303—1310
Xia H Y，Wang K R. Effects of soil organic matter on characteristics of phosphorus adsorption and desorption in calcareous yellow fluvo-aquic soil and lime concretion black soil（In Chinese）. Plant Nutrition and Fertilizer Science，2009，15（6）：1303—1310

[17] Markus K，Markg J. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter：Implications for interactions in the environment. Advances in Agronomy，2010，106：77—142

[18] 宗玉统. 砂姜黑土的物理障碍因子及其改良. 杭州：浙江大学，2013
Zong Y T. The physical obstacle factors of Shaiiang black soils and its improvement（In Chinese）. Hangzhou：Zhejiang University，2013

[19] 李玮，乔玉强，陈欢，等. 秸秆还田和施肥对砂姜黑土理化性质及小麦-玉米产量的影响. 生态学报，2014，34（17）：5052—5061
Li W，Qiao Y Q，Chen H，et al. Effects of combined straw and N application on the physicochemical properties of lime concretion black soil and crop yields（In Chinese）. Acta Ecologica Sinica，2014，34（17）：5052—5061

[20] Cui J，Li Z X，Liu Z T，et al. Physical and chemical stabilization of soil organic carbon along a 500-year cultived soil chronosequence originating from estuarine wetlands：Temporal patterns and land use effects. Agriculture Ecosystems & Environment，2014，196（11）：10—20

[21] Huang P，Zhang J B，Zhu A N，et al. Acid and alkali buffer capacity of typical fluvor-aquic soil in Huang-Huai-Hai Plain. Agricultural Sciences in China，2009，8（11）：1378—1383

[22] Yang Y，Ji C，Ma W，et al. Significant soil acidification across northern China’s grasslands during 1980s–2000s. Global Change Biology，2012，18（7）：2292—2300

[23] Wagai R，Mayer L M. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta，2007，71（1）：25—35

[24] 徐建民，赛夫，袁可能. 土壤有机矿质复合体研究Ⅸ. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征. 土壤学报，1999，36（2）：168—178
Xu J M，cheema S U，Yuan K N. Studies on organo-mineral complexes in soil Ⅸ. Characteristics of humus in calcium-bound and iron/aluminum organo-mineral complexes in soil（In Chinese）. Acta Pedologic Sinica，1999，36（2）：168—178

[25] 周萍，宋国菡，潘根兴，等. 三种南方典型水稻土长期试验下有机碳积累机制研究 Ⅱ. 团聚体内有机碳的化学结合机制. 土壤学报，2009，46（2）：263—273
Zhou P，Song G H，Pan G X，et al. SOC enhancement in three major types of paddy soils in a long-term agro-ecosystem experiment in south china Ⅱ. Chemical binding and protection in micro-aggregate size fractions（In Chinese）. Acta Pedologic Sinica，2009，46（2）：263—273

[26] Kleber M，Mikutta R，Torn M S，et al. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. European Journal of Soil Science，2010，56（6）：717—725

[27] Kramer M G，Sanderman J，Chadwick O A，et al. Long - term carbon storage through retention of dissolved aromatic acids by reactive particles in soil. Global Change Biology，2012，18（8）：2594—2605

[28] Huang X，Feng C，Zhao G，et al. Carbon sequestration potential promoted by oxalate extractable iron oxides through organic fertilization. Soil Science Society of America Journal，2017，81（6）：1359—1370

[29] Xiao J，He X，Hao J，et al. New strategies for submicron characterization the carbon binding of reactive minerals in long-term contrasting fertilized soils：Implications for soil carbon storage. Biogeosciences，2016，13（12）：3607—3618

[30] Hernández Z，Almendros G，Carral P，et al. Influence of non - crystalline minerals in the total amount，resilience and molecular composition of the organic matter in volcanic ash soils（Tenerife Island，Spain）. European Journal of Soil Science，2012，63（5）：603—615

[31] Xie H，Li J，Zhu P，et al. Long-term manure amendments enhance neutral sugar accumulation in bulk soil and particulate organic matter in a Mollisol. Soil Biology & Biochemistry，2014，78：45—53

[32] Lou Y，Xu M，Wang W，et al. Return rate of straw residue affects soil organic C sequestration by chemical fertilization. Soil & Tillage Research，2011，113（1）：70—73

[33] 李凯，窦森，韩晓增，等. 长期施肥对黑土团聚体中腐殖物质组成的影响. 土壤学报，2010，47（3）：579—583
Li K，Dou S，Han X Z，et al. Effects of long-term fertilization on composition of humic substances in black soil aggregates（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2010，47（3）：579—583

[34] Song X Y，Liu S T，Liu Q H，et al. Carbon sequestration in soil humic substances under long-Term fertilization in a wheat-maize system from North China. Journal of Integrative Agriculture，2014，13（3）：562—569

Effects of Long-term Straw Returning on Stability of Mineral-complexed Organic Matter in Shajiang Black Soil

WANG Qingyun[1, 2, 3]　YANG Yuanzhao[1]　XU Minggang[1, 2]　CHEN Jing[1]　GAO Hongjian[1†]　CHEN Lin[3]
ZHANG Jiabao[3]　CHAI Rushan[1]　YE Xinxin[1]　ZHOU Yunpeng[1]

（1 *Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention*，*School of Resources and Environment*，*Anhui Agricultural University*，*Hefei* 230036，*China*）

（2 *National Engineering Laboratory for Improving Quality of Arable Land*，*Institute of Agricultural Resources and Agricultural Regional Planning*，*Chinese Academy of Agricultural Sciences*，*Beijing* 100081，*China*）

（3 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture*，*Institute of Soil Science*，*Chinese Academy of Sciences*，*Nanjing* 210008，*China*）

Abstract　【Objective】Organo-mineral complex is a kind of substance with soil organic colloids complexed with mineral colloids through surface molecular condensation, cation bridging and hydrogen bonding, which plays crucial role in stabilization and accumulation of soil organic matter (SOM). Organo-mineral complexes are formed through interactions between organic matter (OM), mineral cations, metal oxides and soil clay minerals. Based on a long-term (10 a) stationary experiment of straw returning to the field, this paper explores mechanism of straw returning affecting stability and accumulation of OM within organo-mineral complexes in typical Shajiang black soil, and systematically analyze distribution characteristics of OM content and mechanisms of OM complexing with metal cations and oxides typical in the soil, in an attempt to find out the key mechanism that constrains OM accumulation in Shajiang black soil.【Method】The long-term field experiment, which has been carried on since 2007, is designed to have five treatments, i.e. WMS+F (application of mineral NPK plus returning of both wheat and maize straws), WS+F (application of mineral NPK plus returning of wheat straw only), MS+F (application of mineral NPK plus returning of maize stalks only), F (application of mineral NPK only) and CK (no-fertilization).【Result】Results show that OM within the organo-mineral complexes existed mainly in the form of Fe/Al-bound organic matter (Fe/Al-OM) and tightly combined organic matter (TCOM), and both of them added up to 88.70% of the total organic matter (TOM). In terms of contents of the three forms of organic matters (Fe/Al-OM, TCOM and TOM), the five treatments followed an order of WS+F≈ WMS+F≈ MS+F>F>CK. Fe/Al-OM, TCOM and TOM was significantly and positively related to soil short-range ordered and organo-bound Fe/Al oxides, and negatively to amorphous Fe/Al oxides in content.【Conclusion】Straw returning remarkably promotes the accumulation of SOM, which is affected by Fe/Al-OM. The slow formation of amorphous Fe/Al oxides brings about deficiency in content, thus restricting further accumulation of SOM. Although accumulation of Ca and Mg is one of the typical properties in Shajiang black soil, it has little impact on formation of OM in soil organo-mineral complexes because they are easily leached out. What's more, the contribution of TCOM to TOM is significantly higher than that of Fe/Al-OM, of which relevant mechanism deserves further study.

Key words　Straw returning; Accumulation of organic matter; Organo-mineral complex; Amorphous Fe/Al oxides

（责任编辑：陈荣府）