

DOI: 10.11766/trxb202502170063

CSTR: 32215.14.trxb202502170063

朱孟涛, 马睿凌, 蔡颖, 扈祺, 姜硕, 刘志伟, 卞荣军, 张旭辉, 郑聚锋, 李恋卿. 生物质炭施用对水稻土不同密度组分有机碳组成的影响[J]. 土壤学报, 2026, 63 (4): 1230–1242.

ZHU Mengtao, MA Ruiling, CAI Ying, YI Qi, JIANG Shuo, LIU Zhiwei, BIAN Rongjun, ZHANG Xuhui, ZHENG Jufeng, LI Lianqing. Effects of Biochar Application on Organic Carbon Composition of Different Density Fractions in Paddy Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026, 63 (4): 1230–1242.

生物质炭施用对水稻土不同密度组分有机碳组成的影响*

朱孟涛^{1, 2}, 马睿凌^{1, 2}, 蔡颖^{1, 2}, 扈祺^{1, 2}, 姜硕^{1, 2}, 刘志伟^{1, 2},
卞荣军^{1, 2}, 张旭辉^{1, 2}, 郑聚锋^{1, 2†}, 李恋卿^{1, 2}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 211800; 2. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 211800)

摘要: 土壤有机碳 (Soil Organic Carbon, SOC) 与土壤矿物的结合是维持有机质长期稳定固存与养分持续供应的关键机制。然而, 稻田土壤有机碳与不同类型矿物的结合状态及其对生物质炭施用的响应规律尚不清楚。本研究基于连续密度分组技术, 系统解析了生物质炭施用两年后田间土壤样品各密度组分的颗粒形貌、矿物成分、SOC 含量及其赋存特征。结果表明: (1) 通过扫描电镜 (SEM) 及 X 射线衍射 (XRD) 表征, 土壤密度梯度可依据 SOC 含量及土壤矿物学特征划分为三个典型区域: 颗粒态有机碳 (POC) 区 ($<1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、黏土矿物区 ($1.85\sim 2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和原生矿物区 ($>2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。红外光谱分析 (FTIR) 显示, 脂肪族 O-H 键及芳香族 C=C 键的峰强度在施用生物质炭 (C15) 和未施生物质炭 (C0) 处理中均随密度增加呈递减趋势, 而 SOC 的稳定性则逐渐增加。(2) 生物质炭施用显著降低部分黏土矿物区 ($1.85\sim 2.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 土壤有机碳的相对贡献 (-37.4%), 但分别促使 $<1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.65\sim 1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分的有机碳相对贡献显著增加 150.1% 和 60.9%。 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素示踪分析表明, 各密度组分中均存在来源于玉米秸秆源生物质炭, 但本底有机碳 (native SOC) 含量在 <1.65 、 $1.85\sim 2.05$ 、 $2.05\sim 2.25$ 、 $2.45\sim 2.65$ 、 $>2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分中均出现不同程度的消减, 特别是 POC 区因生物质炭输入诱导产生的正激发效应对本底有机碳的消耗尤为突出, 而且这种效应进一步延伸至相对稳定的矿物保护性碳库。因此, 尽管宏观上看生物炭施用两年后土壤总有机碳含量显著增加, 但本底有机碳因生物质炭施用产生的激发效应的变化不容忽视。本研究对评估生物质炭施用下水稻土的固碳潜力及深化土壤矿物固碳机制提供了新的认识。

关键词: 生物质炭; 连续密度分组; 土壤有机碳; 颗粒态有机碳; 矿物结合态有机碳

中图分类号: S153.6; S156.2 文献标志码: A

Effects of Biochar Application on Organic Carbon Composition of Different Density Fractions in Paddy Soil

ZHU Mengtao^{1, 2}, MA Ruiling^{1, 2}, CAI Ying^{1, 2}, YI Qi^{1, 2}, JIANG Shuo^{1, 2}, LIU Zhiwei^{1, 2}, BIAN Rongjun^{1, 2}, ZHANG Xuhui^{1, 2}, ZHENG Jufeng^{1, 2†}, LI Lianqing^{1, 2}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 211800, China; 2. Jiangsu Collaborative

* 国家自然科学基金项目 (42277330) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42277330)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zhengjufeng@njau.edu.cn

作者简介: 朱孟涛 (1993—), 男, 山东临沂人, 博士研究生, 从事土壤碳氮循环研究。E-mail: 2016103097@njau.edu.cn

收稿日期: 2025-02-17; 收到修改稿日期: 2025-07-24; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2025-10-13

Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 211800, China)

Abstract: 【 Objective 】 Soil organic carbon (SOC) sequestration in agricultural ecosystems is critical for mitigating climate change and maintaining soil fertility, with mineral-associated organic carbon (MAOC) playing a central role in long-term C stabilization. Paddy soils with higher SOC density exhibit distinct biogeochemical cycles due to periodic flooding and anaerobic conditions, making their SOC dynamics particularly complex. While biochar amendment has emerged as a promising strategy to enhance SOC storage, the specific mechanisms by which biochar interacts with soil mineral fractions and modulates native SOC stability remain poorly understood. Previous studies have primarily focused on total SOC changes, overlooking the differential responses of mineral-bound C pools to biochar input. This knowledge gap hinders accurate assessments of biochar's long-term C sequestration potential in paddy systems. The present study aimed to address this gap by investigating how biochar amendment affects SOC distribution across density-based mineral fractions and alters native SOC dynamics through advanced spectroscopic and isotopic tracing techniques. 【 Method 】 In this study, a field experiment was established in a typical paddy soil in southern China, with two treatments: biochar application at $15 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ (C15) and no biochar (C0). After two years of rice cultivation, soil samples were collected from the 0-15 cm depth and subjected to sequential density fractionation using sodium polytungstate solutions with gradient densities (1.65, 1.85, 2.05, 2.25, 2.45, $2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Each fraction was characterized for SOC content, stable isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$), and chemical functional group via Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to visualize particle morphology and elemental composition, while X-ray diffraction (XRD) identified dominant mineral phases in each fraction. Isotopic mixing models were applied to quantify biochar-derived C versus native SOC contributions across density gradients. 【 Result 】 The results showed that (1) Based on SOC content and soil minerals categories, density fractionation successfully separated soil into three functionally distinct pools: particulate organic carbon (POC, $<1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), clay mineral-associated C ($1.85\sim 2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), and primary mineral-bound C ($>2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). XRD analysis confirmed that the $1.85\sim 2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fraction was enriched in 2: 1 phyllosilicate (e.g., montmorillonite, illite) and Fe/Al oxides, whereas the $>2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fraction contained quartz and feldspars. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated that the intensities of O-H stretch (2923 cm^{-1}) for aliphatic structures and C=C stretch (1610 cm^{-1}) for aromatic compounds gradually decrease in both biochar application (C15) and non-application of biochar (C0) treatments with increasing density, while SOC stability progressively increased. (2) SOC content of density-specific changes varied under biochar amendment: Contribution of SOC in the $<1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fraction increased by 150.1%, driven by biochar particles, while the $1.65\sim 1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fraction showed a 60.9% increase, due to biochar-derived C adsorption onto clay minerals. Conversely, the $1.85\sim 2.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ clay fraction exhibited a 37.4% reduction in SOC contribution. $\delta^{13}\text{C}$ analysis confirmed biochar-C presence across all fractions, with the highest incorporation (64.5%) in the $<1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fraction. Native SOC depletion was observed in five density intervals, with the most severe loss (-41.2%) in the $<1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fraction, indicating strong positive priming. Notably, priming extended to the $1.85\sim 2.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ clay fraction (-14.6%), suggesting biochar-induced microbial activity stimulated decomposition of relatively stable mineral-protected C. 【 Conclusion 】 This study demonstrates that biochar amendment effectively enhances total SOC content in paddy soil within two years, but its C sequestration efficiency is offset by priming-induced native SOC losses across labile and mineral-protected pools. The findings highlight the need to account for biochar-microbe-mineral interactions when evaluating long-term C sequestration. By linking density fractionation with spectroscopic and isotopic tools, this research advances understanding of mineral-mediated C stabilization in biochar-amended soils, providing a basis for optimizing biochar application strategies (e.g., feedstock selection, application rate) to maximize C sink capacity in rice-based systems. Future work should focus on long-term monitoring of priming effects and microbial community shifts to refine sustainable soil C management practices.

Key words: Biochar; Sequential density fractionation; Soil organic carbon; Particulate organic carbon; Mineral-associated organic carbon

土壤有机碳 (Soil Organic Carbon, SOC) 作为土壤质量与肥力评价体系的核心要素, 在保障粮食安全、减缓气候变化及增强生态系统韧性中发挥着至关重要的作用^[1]。在农田生态系统中, 水稻土因其长期淹水而产生的厌氧环境导致植物残体分解速度缓慢, 成为农业土壤碳固存的重要汇区^[2]。据估算, 我国水稻土有机碳储量约占全球稻田土壤碳库总量的 27.8%, 相较于旱地土壤, 其有机碳储存量高出约 30%^[3], 这一独特固碳特性使其在全球碳循环中占有重要地位。值得注意的是, 土壤有机碳的赋存形式及其稳定性不仅取决于其分子结构的复杂性 (如芳香缩合度、烷基化程度), 还与土壤矿物表面化学吸附、铁氧化物共沉淀及团聚体物理包裹作用等多尺度耦合过程密切相关^[4-5]。因此, 在“双碳”战略目标驱动下, 深入探究稻田土壤有机碳稳定机制并创新高效碳封存技术, 对推动中国农业的绿色可持续发展及全球气候变化协同治理具有重要意义。

基于功能特征及稳定化机制差异, SOC 分为颗粒态有机碳 (Particulate Organic Carbon, POC) 和矿物结合态有机碳 (Mineral-Associated Organic Carbon, MAOC) 两大功能组分^[6]。其中, POC 主要源自于未分解或半分解的植物凋落物和根系残体, 通过土壤生物破碎与分解作用形成, 其快速周转特征对土壤养分短期释放与供应具有重要调控作用^[7]; 而 MAOC 则源于植物源溶解性有机质的矿物吸附或微生物代谢产物的化学螯合转化, 通过与铁铝氧化物及黏土矿物的表面结合形成稳定的矿物-有机复合物, 该组分不仅是土壤碳库长期稳定的核心组分, 更承担着养分持续供应的生态功能^[8]。值得注意的是, 两者抗分解能力的差异本质在于其保护机制的分异, MAOC 组分通过矿物-有机分子界面作用形成多维保护作用, 相较 POC 的物理截留机制, 可实现有机碳更长时间的稳定封存^[8]。近期, “土壤矿物碳泵”概念的提出^[9], 为理解土壤矿物界面非生物过程在 SOC 固存与周转中作用提供了新视角。然而, 不同矿物类型对 SOC 的吸附能力及稳定潜力存在显著异质性^[10]。相较于石英、长石等原生矿物, 2:1 型层状硅酸盐黏土矿物因具有较高的比表面积、可交换性阳离子和多样化的表面官能团, 优先吸附并储存更多的带负电荷的有机物, 展现出其在碳存储中的独特优势。Sollins 等^[11]基于连续密

度分组技术提出土壤有机质与土壤矿物结合的“洋葱模型”, 揭示了土壤有机质稳定性差异的矿物学机制及其演化规律: 随着土壤组分密度的逐渐增加, 优势矿物类型呈现由次生黏土矿物向原生矿物的递变规律, 这种矿物相变导致结合态有机碳呈现含量下降而稳定性提升的协同演变特征^[11]。这一发现为解析矿物-有机质相互作用的空间分异机制提供了重要的方法学支撑。因此, 通过连续密度分组技术揭示不同土壤矿物类型与 SOC 的结合特征及其功能差异, 对于丰富“矿物碳泵”理论机制具有重要科学意义。

外源有机物料输入作为土壤肥力调控与土壤健康管理的重要措施, 其碳赋存路径对于土壤碳库的组分重构与扩容具有重要影响^[12]。然而, 不同类型的有机物料对 POC 和 MAOC 的影响存在差异。研究表明, 高活性有机底物 (如秸秆、粪肥) 在田间施用可显著增加 POC 含量^[13], 并通过降低土壤中芳香碳和羧基碳的相对含量, 以增强土壤有机质的生物可利用性和养分周转速率^[14]。然而, 关于高稳定性有机底物输入 (如生物质炭) 对 POC 和 MAOC 周转与固持路径的调控机制尚不明确。生物质炭是由生物质在限氧条件下热解产生的高度芳香化的有机物质^[15], 其独特的多孔结构与表面官能团多样性赋予其极强的物理吸附能力与生物化学惰性, 使其成为农田碳固存的重要措施。研究表明, 生物质炭施用不仅改变土壤碳库组成及分解速率 (即激发效应), 还会影响 SOC 与矿物界面的结合与空间分布模式^[16]。例如, 袁梦婷等^[17]在酸性和石灰性水稻土中发现, 施用猪粪生物质炭后 POC 含量显著提升, 但 MAOC 含量并未显著变化。值得注意的是, 通过 ¹³C 稳定同位素示踪技术与连续密度分组技术相结合, 可以有效区分生物质炭源碳组分与土壤本底有机碳的赋存路径, 从而揭示外源碳在土壤矿物相中赋存机制及不同土壤碳组分响应过程的重要手段。尽管现有研究已证实了生物质炭对土壤碳库总量的提升效应, 但其对稻田土壤 POC 和 MAOC 的差异化调控规律, 尤其是对不同矿物类型中本底有机碳组分稳定性的维持机制仍不明确。

为此, 本研究以太湖地区典型水稻土为研究对象, 系统采集了田间施用生物质炭两年后的土壤样品。通过连续密度梯度分组技术对土壤颗粒进行逐级分离, 并综合运用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射

(XRD)、 ^{13}C 稳定同位素和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等多维表征手段, 系统解析生物质炭施用对不同密度土壤颗粒的矿物形貌、SOC 含量及分子组成特征的响应规律, 以期揭示稻田土壤有机碳-矿物界面互作机制, 为生物质炭施用下稻田土壤固碳机制及农业碳汇精准调控提供理论支撑。

1 材料与方 法

1.1 试验地概况

田间试验样地位于江苏省宜兴市徐社镇 ($31^{\circ}41'\text{N}$, $120^{\circ}64'\text{E}$), 属亚热带季风气候, 年均气温 15.7°C , 年均降水量 $1\ 246.3\ \text{mm}$ 。供试土壤类型为太湖地区第四纪湖相沉积物发育的脱潜型水稻土。土壤机械组成为 28% 砂粒、33% 粉粒和 39% 黏粒, 质地分类为黏壤土。耕作制度为夏水稻-冬小麦水旱轮作, 地上部的植物残茬在每年收获后全部移除。田间试验开始于 2016 年, 设置两个处理: 未施生物质炭处理 (C0) 和施用生物质炭处理 (C15)。小区面积为 $20.0\ \text{m}^2$ ($4.0\ \text{m}\times 5.0\ \text{m}$), 每个处理设 3 次重复, 随机区组设计。所施入的玉米秸秆生物质炭 (450°C 下限氧烧制, 粉碎过 2 mm 筛) 于水稻种植前按 $15.0\ \text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的用量一次性施入, 并通过旋耕机实现 0~15 cm 土层均匀混施, 后期不在追加施用。土壤基本理化性质: 有机碳 $23.06\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮 $2.06\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH (H_2O) 为 5.7, 土壤容重 $1.32\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。本试验所用的生物质炭的基本性质: 全碳 $413.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮 $8.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH 为 8.8, $\delta^{13}\text{C}$ 为 -16.3‰ 。

1.2 土壤样品采集与连续密度分组

田间土壤样品于 2018 年水稻收获后采集, 每个小区内布设 5 个采样点, 按照 S 形路线采集表层土壤 (0~15 cm)。将所采集的 5 个样品经手工破碎约为 $1\ \text{cm}^3$ 的碎块后混匀, 通过四分法获得一个代表性混合样品。带回实验室后, 剔除可见的植物残体和石块, 风干后过 2 mm 筛。

基于 Sollins 等^[1]的连续密度分级方法, 结合供试土壤矿物组成特征, 采用七级密度梯度 (<1.65 , $1.65\sim 1.85$, $1.85\sim 2.05$, $2.05\sim 2.25$, $2.25\sim 2.45$, $2.45\sim 2.65$, $>2.65\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 对土壤颗粒进行分离。具体步骤如下: (1) 称取风干土壤样品 $50.0\ \text{g}$, 置

于 $250\ \text{mL}$ 聚碳酸酯离心管, 加入 $150\ \text{mL}$ 密度为 $1.65\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的聚钨酸钠溶液。(2) 在摇床上水平振荡 2 h, 将离心管置于离心机中以 $2\ 400\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ($970\ \text{g}$) 离心 30 min。(3) 收集漂浮相并经 $0.45\ \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜真空抽滤, 用去离子水反复淋洗, 至滤液电导率小于 $50\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 从而获得 $<1.65\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的密度组分。逐级调整重液密度, 对试管内剩余土壤样品重复步骤 (1) - (3), 依次得到 $1.65\sim 1.85$, $1.85\sim 2.05$, $2.05\sim 2.25$, $2.25\sim 2.45$, $2.45\sim 2.65$, $>2.65\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 密度组分。

1.3 分析方法

土壤有机碳含量使用 CNS-2000 元素分析仪 (Elementar Analysensysteme GmbH, 德国) 通过高温燃烧法定量测定。稳定同位素质谱仪 (Thermo Fisher Scientific, 美国) 测定 ^{13}C 同位素。采用配备有 X 射线能谱仪的 Hitachi S-3 400N 型扫描电子显微镜 (SEM-EDS) 对土壤颗粒表面形貌与元素组成进行扫描表征。土壤矿物通过 D8 Advance X 射线衍射仪 (Bruker AXS, 德国) 鉴定。通过 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific, 美国) 解析不同密度组分中土壤有机官能团。

1.4 数据处理

不同密度组分土壤有机碳相对贡献的计算公式如下:

$$\text{有机碳相对贡献}(\%) = (C_f \times M_f) / C_b \times 100 \quad (1)$$

式中, C_f 为特定密度组分中有机碳浓度, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; M_f 为相应组分的质量比例, %; C_b 为全土有机碳浓度, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

土壤本底有机碳 (Native SOC) 含量的计算公式如下:

$$\text{本底有机碳}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = C_{15} \times \left(1 - \frac{\delta_{15} - \delta_0}{\delta_0 - \delta_B} \right) \quad (2)$$

式中, C_{15} 指施用生物质炭处理中有机碳浓度, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; δ_{15} 为 C15 处理中 ^{13}C 同位素丰度; δ_0 为 C0 处理中 ^{13}C 同位素丰度; δ_B 为生物质炭的 ^{13}C 同位素丰度。

试验所得数据采用 Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corp., 美国) 进行预处理, 运用 Shapiro-

Wilk 法 ($\alpha=0.05$) 检验数据的正态性, 通过 Levene 检验评估方差齐性。基于 SPSS 20.0 (IBM Corp., 美国) 进行单因素方差分析 (One-way ANOVA), 结合 Tukey's HSD 多重比较评估不同密度组分间的相对质量分布、SOC 含量及 ^{13}C 同位素等指标的组分间差异性 ($P<0.05$)。生物质炭处理 (C15) 与对照 (C0) 在相同密度组分内的指标差异通过独立样本 t 检验 (双尾, 95% 置信区间) 评估。X 射线衍射图谱经 MID Jade 6.0 (Materials Data Inc., 美国) 进行土壤矿物的物相分析, 采用 OMNIC 32 (Thermo Fisher Scientific, 美国) 对红外图谱进行基线校正与峰面积积分。所有用图均通过 OriginPro 2015 (OriginLab Corp., 美国) 进行绘制, 误差线表示标准误 ($n=3$), 显著性差异以不同字母标注 ($P<0.05$)。

2 结果

2.1 生物质炭施用下土壤不同密度组分的颗粒形态及矿物组成分布特征

通过扫描电镜分析表明, 随密度梯度升高, 具有完整蜂窝状孔隙结构的植物残体明显下降, 而大于 $2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 密度组分中的矿物颗粒表面呈现清晰的棱角 (图 1)。在施用生物质炭处理 (C15) 中, 生物质炭主要出现在 POC 区组 ($<1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 而在大于 $1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分中则未观察到明显的生物质炭结构。能谱 (EDS) 元素扫描发现, 铁、铝元素的分布呈现出极高的相似性 (表 1), 主要分布在 $1.85\sim 2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 与大于 $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间。硅元素在 $1.65\sim 2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间呈现升高趋势, 在 $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 达到最大值后迅速下降。钙、镁元素主要集中在大于 $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间。与氧元素相反, 碳元素随密度增加逐渐减少。与未施生物质炭 (C0) 处理相比, 生物质炭施用主要提升小于 $1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区组的碳元素含量。

X 射线衍射分析表明 (图 2), C15 处理和 C0 处理的矿物类型并未呈现显著性差异, 但不同密度组分间的矿物组成差异较大。随着密度升高, 矿物类型由次生黏土矿物逐渐向原生矿物转变。在小于 $1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分中, 除典型植物源纤维素特征峰外, 也观察到石英、长石的衍射峰。在 $1.85\sim 2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

之间, 蒙脱石、绿泥石和高岭石等黏土矿物特征峰相对强度显著增加, 同时以赤铁矿为代表的含铁矿物出现明显的衍射峰。当密度在 $2.45\sim 2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, 矿物类型减少, 以石英、长石等原生矿物为主导相。密度超过 $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 后, 矿物种类再次增多, 云母、石英、闪石等矿物的衍射峰明显增加。

2.2 生物质炭施用下土壤不同密度组分质量分布、SOC 及 ^{13}C 同位素

密度梯度相对质量分析表明, 土壤颗粒主要在 $1.85\sim 2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $2.45\sim 2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间呈双峰分布特征, 在 C0 处理中分别占总质量的 31.5% 和 52.3% (表 2)。与 C0 处理相比, 生物质炭施用重构密度组分质量分配格局, 显著增加 $<1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $1.65\sim 1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $2.05\sim 2.25\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以及 $>2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分的相对质量比例, 分别提升 90.5%、54.0%、38.8% 和 30.6% ($P<0.05$); 而 $1.85\sim 2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分的质量比例显著下降 15.4% ($P<0.05$)。

土壤有机碳含量随密度升高逐渐降低 (表 2), 生物质炭施用显著提升 $<1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.65\sim 1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分 SOC 含量 ($P<0.05$)。SOC 的相对贡献分析显示, SOC 主要集中在 $1.65\sim 2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间。相较于 C0 处理, 生物质炭施用显著增加 $<1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (+150.3%) 和 $2.05\sim 2.25\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (+3.5%) 组分中 SOC 的相对贡献, 同时降低 $1.85\sim 2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (-37.4%) 组分 SOC 相对贡献 ($P<0.05$)。 ^{13}C 同位素分析表明, 除 $1.85\sim 2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分外, 生物质炭施用显著增加各组分 $\delta^{13}\text{C}$ 丰度。排除生物质炭对 SOC 贡献后发现, 生物质炭施用导致本底 SOC 含量降低, 特别是在 $<1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间, 降低幅度为 37.89% ($P<0.05$); 在 $>1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间, 本底 SOC 下降幅度约为 5%~15%。

2.3 生物质炭施用下土壤不同密度组分红外图谱分析

傅里叶变换红外光谱分析显示, 不同密度组分间土壤有机质化学官能团呈现梯度分异 (图 3)。羟基与氨基特征谱带 ($3\ 500\sim 2\ 900\text{ cm}^{-1}$) 在密度小于 $2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分中占据主导地位, 其中 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应水、醇类、酚类 O-H 的伸缩振动, 而 $3\ 250\text{ cm}^{-1}$ 表征羧基、羟基、酰胺当中 N-H 的伸缩振动。而 $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 吸收谱带所代表的脂肪族 C-H 震动特征区, 仅在密度小于 $1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间

出现明显吸收。1 610 cm^{-1} 附近的芳香族 C=C 骨架震动特征峰随着密度的升高逐渐减小，这表明芳香类物质优先赋存于低密度有机-矿物复合体。两个处理间的差异在密度小于 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间尤为显著，C15 处理在 $3\ 500\sim 2\ 900 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 650\sim 1\ 600 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带明显高于 C0 处理，这显示出生物质炭施用增加密度小于 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分中的水、醇类、酚类和酰胺和芳香类等物质的含量。

3 讨 论

本研究基于土壤有机质赋存形态与矿物学特征的结合规律，依据“化学组成-矿物类型-稳定机制”三位一体的分类标准，将不同密度组分土壤碳库系统划分为三个功能区：（1）颗粒态有机碳（POC）区（ $<1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ），通过显微形貌特征结合傅里叶变换红外光谱分析，证实其以未分解或半分解的植

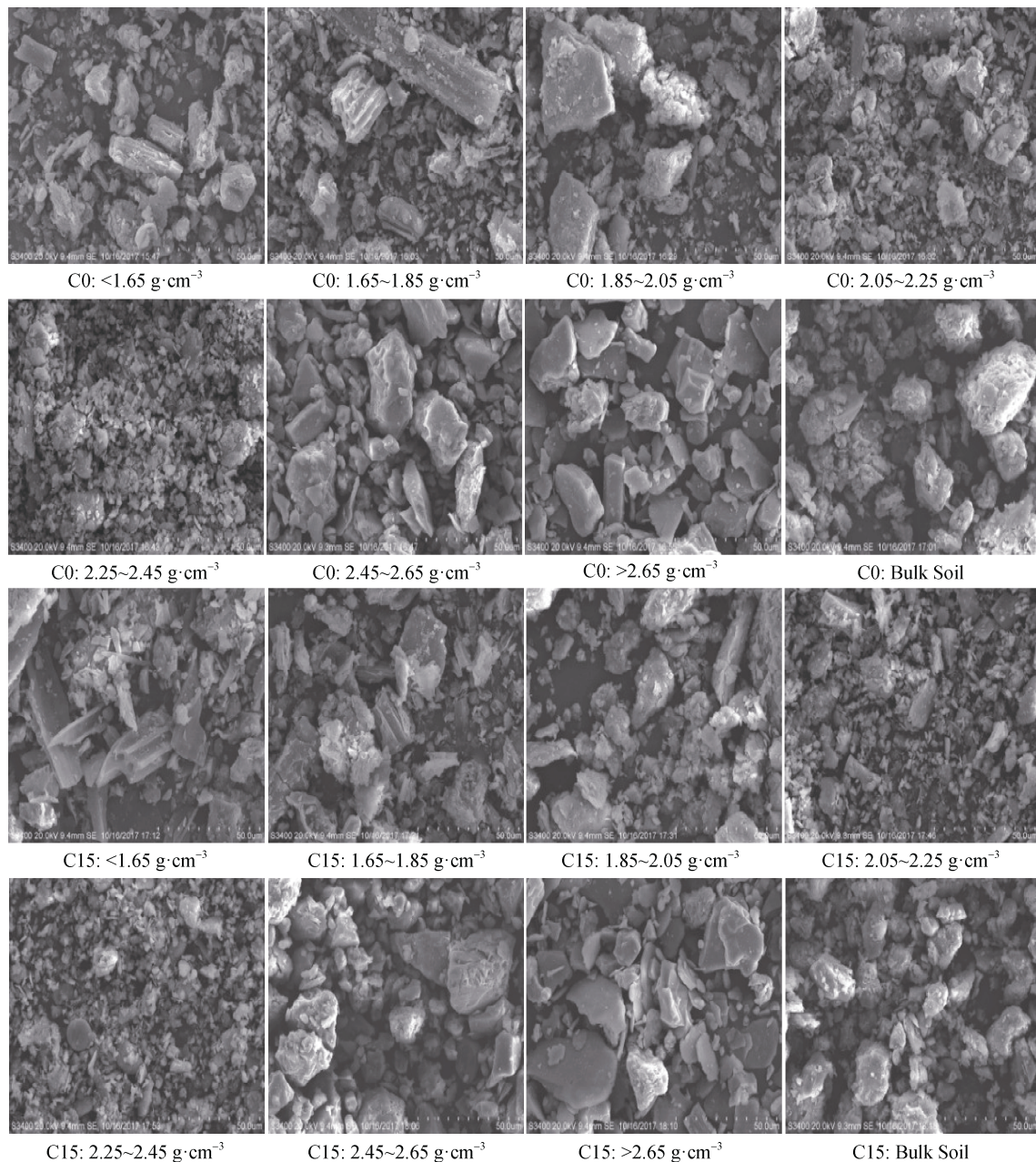
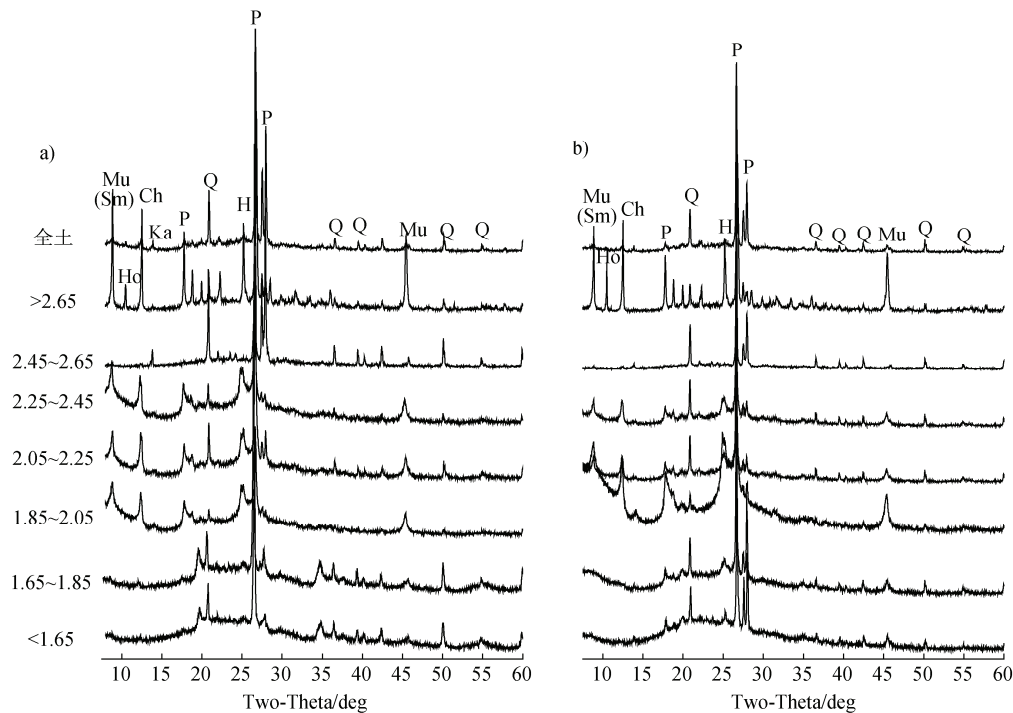


图 1 各密度组分电镜扫描图谱
Fig. 1 SEM from each density fraction

表 1 能谱 (EDS) 元素扫描得到的主要元素原子百分比

Table 1 Relative atomic ratio of major elements by EDS/ (%)

处理 Treatment	密度组分 Density fraction/ (g·cm ⁻³)	碳 C	氧 O	钠 Na	镁 Mg	铝 Al	硅 Si	硫 S	钾 K	钙 Ca	铁 Fe
C0	<1.65	55.07	37.94	0.20	0.16	1.40	4.15	0.12	0.25	0.14	0.45
	1.65~1.85	51.29	40.19	0.30	0.16	1.76	5.17	0.07	0.25	0.11	0.61
	1.85~2.05	39.87	47.67	0.42	0.36	3.42	6.33	0.00	0.45	0.00	1.13
	2.05~2.25	34.82	50.68	0.34	0.33	3.10	9.08	0.00	0.47	0.00	0.98
	2.25~2.45	13.29	63.21	0.61	0.63	4.83	14.83	0.00	0.81	0.10	1.51
	2.45~2.65	19.52	57.37	0.96	0.00	1.85	19.37	0.00	0.49	0.09	0.34
	>2.65	24.11	56.04	0.36	0.92	5.03	8.78	0.00	1.12	0.86	1.74
C15	<1.65	69.42	26.80	0.15	0.10	0.71	2.14	0.06	0.12	0.14	0.29
	1.65~1.85	58.28	35.35	0.26	0.15	1.36	3.64	0.05	0.17	0.10	0.49
	1.85~2.05	43.01	45.16	0.58	0.29	3.28	5.51	0.40	0.00	0.00	1.14
	2.05~2.25	33.29	51.47	0.42	0.35	3.62	8.91	0.00	0.54	0.00	1.11
	2.25~2.45	33.99	51.05	0.49	0.37	3.19	9.16	0.00	0.57	0.00	0.98
	2.45~2.65	17.42	58.18	1.04	0.12	1.84	20.51	0.00	0.47	0.08	0.34
	>2.65	12.24	62.85	0.48	1.11	6.06	11.59	0.00	1.39	0.94	2.13



注: Q, 石英; Mu, 云母; Mg, 磁铁矿; Ch, 绿泥石; Ka, 高岭石; P, 长石; H, 赤铁矿; Ho, 闪石; Sm, 由于重液聚钨酸钠导致的钠饱和蒙脱石。Note: Q, quartz; Mu, muscovite; Mg, magnetite; Ch, chlorite; Ka, kaolinite; P, feldspar; H, hematite; Ho, hornblende (amphibole); Sm, Na-saturated smectite after treatment with Na-polytungstate.

图 2 C0 (a) 和 C15 (b) 处理不同密度组分的 XRD 图谱
Fig. 2 X-ray diffraction of density fractions in C0 (a) and C15 (b) treatment

表 2 各密度组分的质量分布、有机碳和本底有机碳

Table 2 Distribution of mass, SOC and native SOC in density fractions

处理 Treatment	密度组分 Density fraction/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	质量分布 Distribution of mass/ (%)	密度组分有机碳 含量 Content of SOC/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	密度组分有机碳		本底有机碳 Native SOC/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
				相对贡献 Contribution of SOC/ (%)	^{13}C 丰度 $\delta^{13}\text{C}$	
C0	<1.65	0.63±0.28Bd	230.90±10.47Ba	6.30±0.44Bc	-30.31±0.03Bb	230.90±10.47Aa
	1.65~1.85	2.56±0.41Bcd	150.24±20.71Bb	17.15±5.71Ab	-30.01±0.02Bb	150.24±20.71Ab
	1.85~2.05	31.48±3.18Ab	33.76±2.17Ac	45.96±4.00Aa	-30.07±0.67Ab	33.76±2.17Ac
	2.05~2.25	3.71±0.42Bcd	33.24±1.04Ac	5.38±0.97Bc	-30.29±0.02Bb	33.24±1.04Ac
	2.25~2.45	3.49±0.64Acd	24.17±1.07Acd	3.69±0.84Ac	-30.00±0.12Bb	24.17±1.07Acd
	2.45~2.65	52.31±1.40Aa	1.08±0.35Ad	2.45±0.19Ac	-28.46±0.11Ba	1.08±0.35Ad
	>2.65	5.75±0.43Bc	4.13±0.29Ad	1.03±0.11Ac	-29.67±0.65Bb	4.13±0.29Ad
C15	<1.65	1.20±0.17Ad	382.23±8.25Aa	15.77±1.33Ab	-21.56±0.04Aa	135.65±1.53Ba
	1.65~1.85	3.94±0.39Acd	204.05±18.58Ab	27.61±2.20Ab	-24.71±0.05Ab	124.22±11.72Aa
	1.85~2.05	26.61±2.06Bb	31.32±0.19Ac	28.78±3.41Ba	-29.05±0.02Ae	28.96±1.38Bb
	2.05~2.25	5.15±0.25Acd	31.28±0.53Bc	5.57±0.66Ac	-28.91±0.01Ae	28.11±0.45Bb
	2.25~2.45	3.53±0.26Acd	26.01±0.88Ac	3.16±0.16Ac	-28.38±0.10Ad	22.89±0.41Ab
	2.45~2.65	53.64±1.39Aa	1.04±0.50Ad	1.92±0.14Ac	-26.59±0.21Ac	0.89±0.06Bc
	>2.65	7.51±0.46Ac	3.51±0.36Ad	0.91±0.14Ac	-28.44±0.21Ad	3.19±0.32Bc

注：不同小写字母代表相同处理不同密度之间的差异性，不同大写字母代表不同处理间的差异性显著水平 ($P<0.05$)。Note: Different small letters indicate significant difference between different density fractions in the same treatments; Different capital letters indicate significant difference between different treatments ($P<0.05$).

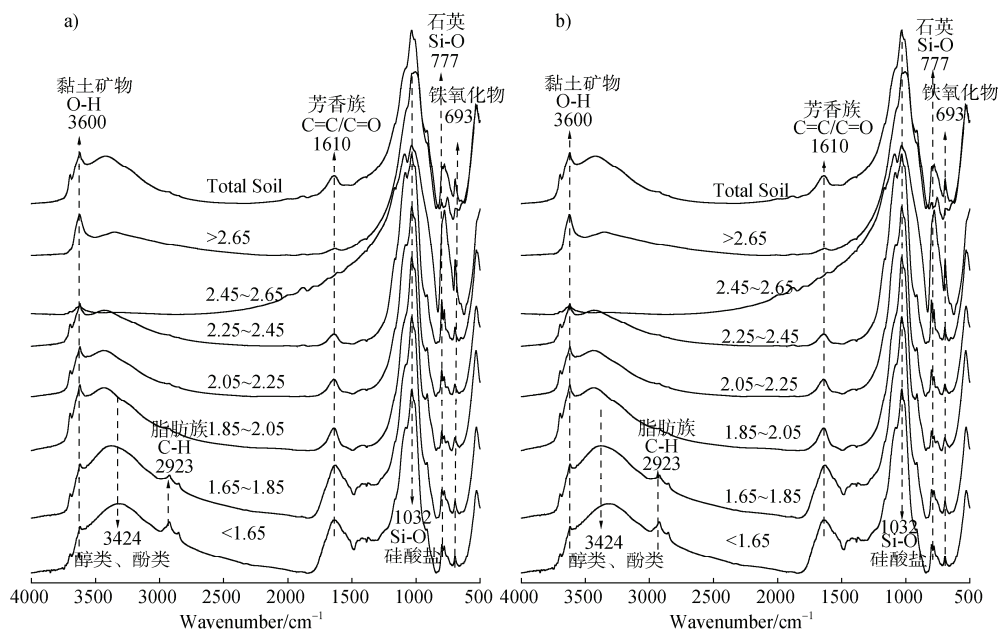


图 3 不同密度组分土壤颗粒的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of bulk soil and each density fraction

物残体为主导的碳库,其纤维状结构、高孔隙度及活性官能团富集特性,揭示了植物源有机质破碎化与稳定化积累路径;(2)黏土矿物区($1.85 \sim 2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),以 2:1 型层状硅酸盐黏土矿物为主导,其膨胀性晶格结构与高比表面积特性,通过层间吸附、配位键合等多尺度界面作用,形成“土壤矿物碳泵”的核心固碳单元;(3)原生矿物区($>2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),则以石英、长石和云母等原生矿物为主,因受限于表面电荷与有效吸附位点,表现出显著弱化的碳固持能力。该功能分区体系通过解析物理保护与矿物吸附的异质化机制,有助于揭示土壤碳库对生物质炭输入的多尺度响应规律。

3.1 颗粒态有机碳区 ($<1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 特征及其对生物质炭施用的响应

基于密度分组得到的“轻组”通常被认为是土壤中的 POC 组分,以未分解或半分解的植物残体为主,因其较高的生物可利用性,故而成为表征活性碳库的重要指标,并受到气候变化和农业活动的影响较大^[7];而“重组”(MAOC)是土壤通过物理或化学吸附的方式稳定在矿物表面的有机组分,是土壤碳库长期稳定的关键载体^[10]。由于不同密度 SOC 在化学及生物学特征的差异,POC 和 MAOC 组分的科学界定对于准确表征不同土壤碳库稳定性及环境影响至关重要。早期的研究将 $2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 作为区分 MAOC 与 POC 的界限^[18]。近年来,更低的密度 ($1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 或 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 分级开始被大多数研究者认可^[19]。本研究通过扫描电镜与红外光谱分析发现, $<1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分相较于其他密度组分具有典型的植物纤维结构(图 1),且该组分中大量醇、酚、酰胺和脂肪类物质吸收峰(图 3)进一步印证了 POC 的化学特征。这表明本研究以 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 作为区分 MAOC 和 POC 组分的界限,能够有效区分物理破碎主导的植物源有机质累积路径与矿物吸附驱动的稳定化过程。

土壤中的 POC 是土壤碳库中较为活跃的组成部分,其化学结构与动态特征是评价土壤养分供给与碳库活性的重要指标^[20]。在 C0 处理的 POC 区,虽然土壤相对质量有限 ($<1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.65 \sim 1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区组的相对质量比例仅为 0.6% 和 2.6%),但其极高的 SOC 含量 ($230.9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $150.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和富集的有机官能团(醇类、酚类、酰胺和脂肪类物质)对于维持土壤微生物活性,保障植物的养分

吸收提供了重要的物质基础^[21]。与高密度组分相比,POC 组分的化学组成更接近于新鲜植物残体,这与其高度可接触性特性共同支撑了其作为土壤活性碳固持与释放枢纽的生态功能。此外,本研究 POC 组分中 SOC 含量远高于同类型研究^[22]。这主要是因为水稻种植过程中长期淹水-厌氧过程对植物残体降解速率的抑制过程^[2]:一方面,低氧条件限制水解酶活性,延缓木质素和纤维素分解;另一方面,氧化还原波动诱导的有机质缩合反应促进大分子聚合物的截留,致使大量植物凋落物及残留根系以低密度的 POC 形式包裹在土壤结构中并得以累积^[20]。这一发现为稻田土壤有机碳管理提供了新视角:通过优化 POC 累积,既维持土壤碳库活性,又能通过微生物介导的碳氮协同转化提升养分利用效率。

生物质炭输入对 POC 区的调控呈现外源碳补充与本底碳消耗的双重效应。生物质炭施用显著增加 POC 区相对质量分布并提升 SOC 含量(表 2),这一结果与大多数研究一致^[23]。例如,廖添怀等^[24]在江西红壤性水稻土中施用生物质炭 120 天后发现 POC 含量随着培养时间增加明显提升。研究表明,生物质炭与土壤有机质的胶结作用增强土壤团聚体的形成以及对 POC 的包裹^[15];其多孔结构为真菌菌丝网扩展提供支撑,通过降低生物可接触性的方式提升本底 SOC 在水稻土中的稳定。但是,在本研究中,生物质炭输入虽然增加了 POC 区总碳量,但本底 SOC 含量在密度小于 $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 组分显著降低(表 2),说明 C15 处理中 POC 区中 SOC 含量的提升主要源自生物质炭的补充。相似的,Fang 等^[25]在研究不同类型草地土壤有机碳组分分布时发现,450℃热解生产的桉树源生物质炭施用 12 个月后显著增加轻组 SOC 含量,同时本底 SOC 所占的比例呈现逐渐降低的趋势。产生这一变化的原因可能是来源于生物质炭的活性底物输入提升土壤微生物活性^[26],而 POC 中易分解的植物源碳组分(如半纤维素,多糖)被微生物优先矿化分解,导致“新碳输入-旧碳损失”的激发效应。此外,生物质炭自身因具有高度芳香化的化学惰性结构,使其难以被微生物直接利用,故无法为生物活动持续提供必要的物质和能量^[27],这导致被激活的微生物为了保持代谢活性转向分解原有活性碳库,从而产生 POC 组分中 SOC 升高但本底 SOC 含量下降的现象。

3.2 黏土矿物区 ($1.85\sim 2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 特征及其对生物质炭施用的响应

“土壤矿物碳泵”这一概念揭示了矿物界面非生物过程在土壤有机碳稳定化过程中的重要作用，其机制涵盖配体交换、范德华力、化学键及表面络合等方式吸附并稳定 SOC^[9]。然而，土壤矿物类型的差异导致其对有机碳组分在吸附潜力及稳定性上的异质性，这为矿物结合态有机碳库更细致的功能分区提供理论依据^[11]。根据各密度组分的相对质量分布，矿物特征以及 SOC 分布规律，本研究将 MAOC 组分进一步细分为黏土矿物区 ($1.85\sim 2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和原生矿物区 ($>2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。黏土矿物区主要由层状硅酸盐黏土矿物构成，其膨胀性晶格与高反应活性表面通过层间效应与配位键协同，有效的固持有机碳^[28-29]；相比之下，原生矿物区由于其较低的表面积与较少的官能团，导致其对有机碳固持能力较弱^[11]。这一现象不仅加深了“土壤矿物碳泵”理论对多种矿物协同固碳机制的解释，而且拓展了矿物-有机质界面反应的时空异质性理论框架。

鉴于其独特的层状晶体拓扑结构和高反应活性表面，黏土矿物在 SOC 固持及其长期稳定方面扮演关键角色。通过 XRD 分析，在 $1.85\sim 2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间，黏土矿物占据主导地位，特别是蒙脱石和绿泥石等次生矿物（图 2）。这些矿物的膨胀性晶格产生的层间效应与丰富的表面羟基协同作用，通过配位键形成了稳定的有机-矿物复合体。在本区组，SOC 含量明显高于原生矿物区 ($>2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)，且近 50% 的 SOC 集中在此区域（表 2）。因此，“土壤矿物碳泵”的发展应更多关注与黏土矿物结合的 SOC 的稳定机制及固碳潜力。相较于石英和云母等原生矿物，此类层状硅酸盐黏土矿物具有更多的表面官能团^[28]，这为 SOC 的稳定吸附提供了大量的接触位点。其次，蒙脱石和伊利石等 2:1 型层状结构的矿物可以将部分 SOC 封存在矿物层间，避免微生物、高温、强氧化等生物及非生物因素对 SOC 的降解，从而实现了 SOC 的捕获与长期稳定^[29]。在对黏土矿物层间碳赋存特征的研究中，刘冬等^[30]采用纳米/亚纳米尺度的透射电镜技术，发现蒙脱石和蛭石等矿物层间 SOC 封存的直接证据。这一发现对于理解黏土矿物在纳米尺度上的固碳作用，对于深化“土壤矿物碳泵”理论具有重要意义。此外，EDS 分析结果显示，该密度区间内富含铁铝氧化物（表 1）。

这主要归因于在酸性条件下，频繁的淹水-排水过程导致水稻土中水、氧的剧烈波动，进而引发强烈的氧化还原反应。这些反应促进铁、铝等元素的释放并与有机质发生复杂的聚合、催化、配体交换等反应，最终显著影响了碳库周转与稳定^[31]。与 C0 处理相比，生物质炭施用并未明显改变此区间的矿物类型和 SOC 含量，但显著降低 $1.85\sim 2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间 SOC 的相对贡献（表 2）。这可能是因为生物质炭通过与层状硅酸盐矿物表面高亲和位点结合，形成了以炭核为基质的有机-矿物复合体，并通过竞争吸附作用重新分配了黏土矿物界面有机碳，从而减少黏土矿物区碳库分布。此外，生物质炭施用显著降低 $1.85\sim 2.25\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间本底 SOC 含量，这与前人认识并不一致。前期研究认为有机-矿物复合体的稳定性和抗分解能力较高^[19]，因此通常被认为是土壤中的惰性碳库。然而，近期研究发现，与矿物结合的 SOC 同样会对有机底物输入做出响应^[24]。生物质炭进入土壤后会迅速与高附着力的黏土矿物颗粒结合并形成以生物质炭为核心的土壤微观结构^[32]。此外，生物质炭不仅通过活性底物输入影响 SOC 的周转，其孔隙网络结构还为土壤微生物提供了理想的微域栖息场所^[33]，促进微生物生态位构建及其增殖。同时，生物质炭诱导形成的代谢热点促使微生物通过胞外酶分泌与电子传递链等策略，强化微生物对矿物结合态有机质的分解利用。此过程揭示“土壤矿物碳泵”并非绝对封闭系统，其稳定效率受外源碳输入引发的微生物代谢网络动态调控^[34]。因此，在评估矿物固碳潜力时，需综合考量矿物类型、有机质化学属性及微生物功能群的耦合作用，这对优化生物质炭的土壤固碳策略具有重要意义。

3.3 原生矿物区 ($>2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 特征及其对生物质炭施用的响应

通过 XRD 分析，原生矿物区主要由石英、长石等原生矿物组成，扫描电镜的结果也直观证实了这一点（图 2）。在此区间内，SOC 含量明显低于 POC 区和黏土矿物区（表 2），在近 50% 相对质量中仅贡献约 3% 的 SOC，这证实了土壤原生矿物对 SOC 的吸附能力较弱的观点^[11]。这主要是因为原生矿物低表面电荷密度与吸附位点匮乏的特性弱化了有机碳固持能力，致使该区成为土壤碳库的“低效吸附域”^[8]。当大于 $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时，SOC 含量呈现升高趋势（表 2），这不同于 Cerli 等^[35]在低肥力沙土中发现的土壤有

机碳含量随密度提升而降低的规律。XRD 分析表明含铁矿物在此区间富集 (图 2), 这意味着铁氧化物的选择性富集驱动了碳储量的异常累积。这主要归因于水稻土酸性淹水环境诱导的矿物界面电荷重构: 在氧化还原波动与低 pH^[36]协同作用下, 铁铝氧化物表面正电荷密度显著增强, 通过静电引力优先吸附带负电的溶解性有机质, 形成以铁矿物为核心的有机-矿物共沉淀体系。

生物质碳施用并未改变原生矿物区中 SOC 的含量, 但本底 SOC 含量却显著下降 (表 2), 这表明生物质碳通过竞争吸附机制取代了部分原生矿物表面结合态有机质, 而且由于矿物表面接触位点有限, 导致该区域内结合在矿物表面的生物质碳颗粒的尺寸相对较小。前期研究表明, 纳米级的生物质碳能够与土壤矿物表面的有机质层紧密结合, 形成微观上的“矿物-生物质碳-有机质”三元复合体^[37]。此类复合体能够通过增加矿物界面粗糙度与接触面积改善有机底物的微生物可接触性并更新矿物表层有机质。因此, 原生矿物表面吸附的纳米级生物质碳增强了矿物周围微生物的活性, 形成物质代谢活跃的热点地区, 进而加速 SOC 的矿化。此外, 其多孔结构不仅为微生物提供栖息微环境, 更强化胞外酶的扩散与底物氧化, 加速原生矿物结合态碳的周转。这意味着, 即使在吸附效率较低的原生矿物区, 外源碳输入仍可重塑有机碳稳定化的时空格局。

4 结 论

(1) 基于连续密度分组法, 本试验的太湖地区典型水稻土有机碳库可依据其赋存机制与矿物特征划分为三个功能区域: 以植物残体为主的颗粒态有机碳 (POC) 区 ($<1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 以蒙脱石、绿泥石、蛭石等次生矿物为主的黏土矿物区 ($1.85\sim 2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和以石英、长石为主的原生矿物区 ($>2.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。土壤碳库的赋存形态呈现梯度分布特征: POC 区碳库具有高有机碳含量和易分解特性, 是土壤活性碳库的主要组成部分; 黏土矿物区中矿物结合态有机碳构成土壤稳定碳库的核心组分; 原生矿物区代表了矿物保护的“边缘碳库”, 三者通过物理化学机制协同实现土壤碳库的梯度保护。

(2) 生物质施用显著影响不同密度有机碳的组成与稳定化路径。¹³C 同位素示踪分析表明, 生物质

炭颗粒可跨密度梯度分配, 并优先富集于 POC 区。值得注意的是, 生物质炭输入可改变碳库的生物可利用性, 其诱导产生的激发效应不仅局限于活性碳库, 更延伸至相对稳定的矿物保护性碳库, 从而形成“生物质炭输入-本底碳耗损”的代谢耦合特征。这对进一步评估生物质炭施用下的固碳潜力与深化土壤固碳机制提供了新的认识。

参考文献 (References)

- [1] Cotrufo M F, Soong J L, Horton A J, et al. Formation of soil organic matter via biochemical and physical pathways of litter mass loss[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8 (10): 776—779.
- [2] Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z H, et al. Biogeochemistry of paddy soils[J]. *Geoderma*, 2010, 157 (1/2): 1—14.
- [3] Qin Z C, Huang Y, Zhuang Q L. Soil organic carbon sequestration potential of cropland in China[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27 (3): 711—722.
- [4] Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter[J]. *Nature*, 2015, 528 (7580): 60—68.
- [5] Zhou Z H, Ren C J, Wang C K, et al. Global turnover of soil mineral-associated and particulate organic carbon[J]. *Nature Communications*, 2024, 15 (1): 5329.
- [6] Christensen B T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover[J]. *European Journal of Soil Science*, 2001, 52 (3): 345—353.
- [7] Lavalley J M, Soong J L, Cotrufo M F. Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century[J]. *Global Change Biology*, 2020, 26 (1): 261—273.
- [8] Kleber M, Sollins P, Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85 (1): 9—24.
- [9] Xiao K Q, Zhao Y, Liang C, et al. Introducing the soil mineral carbon pump[J]. *Nature Reviews Earth and Environment*, 2023, 4 (3): 135—136.
- [10] Crow S E, Reeves M, Schubert O S, et al. Optimization of method to quantify soil organic matter dynamics and carbon sequestration potential in volcanic ash soils[J]. *Biogeochemistry*, 2014, 123 (1/2): 27—47.
- [11] Sollins P, Swanston C, Kleber M, et al. Organic C and N stabilization in a forest soil: Evidence from sequential density fractionation[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38 (11): 3313—3324.
- [12] Xiao G M, Liu L, Zhao Y, et al. Effects of organic

- materials input on soil organic carbon in China based on Meta-analysis[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2023 (8): 23—32. [肖广敏, 刘蕾, 赵诣, 等. 有机物料投入对中国农田土壤有机碳含量影响的整合分析[J]. *中国土壤与肥料*, 2023 (8): 23—32.]
- [13] Wang X J, Qi P, Cai L Q, et al. Effects of alternative fertilization practices on components of the soil organic carbon pool and yield stability in rain-fed maize production on the Loess Plateau[J]. *Acta Prataculturae Sinica*, 2020, 29 (10): 58—69. [王晓娇, 齐鹏, 蔡立群, 等. 培肥措施对旱地农田产量可持续性及其土壤有机碳库稳定性的影响[J]. *草业学报*, 2020, 29 (10): 58—69.]
- [14] Chen X D, Wu J G. Infrared spectrum characteristics of particulate organic carbon in soil fertilizing with different organic materials[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49 (3): 468—473. [陈晓东, 吴景贵. 不同有机物料施用下土壤颗粒有机碳红外光谱特征[J]. *分析化学*, 2021, 49 (3): 468—473.]
- [15] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota - A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43 (9): 1812—1836.
- [16] Kalu S, Seppanen A, Mganga K Z, et al. Biochar reduced the mineralization of native and added soil organic carbon: evidence of negative priming and enhanced microbial carbon use efficiency[J]. *Biochar*, 2024, 6: 7.
- [17] Yuan M T, Li Z C, Meng J, et al. Effects of swine manure biochar application on the content and chemical structure of particulate and mineral-associated organic carbon in acidic and calcareous paddy soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2024, 30 (3): 441—456. [袁梦婷, 李子川, 孟俊, 等. 施用猪粪生物炭对酸性和石灰性水稻土颗粒态和矿物结合态有机碳含量及化学结构的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2024, 30 (3): 441—456.]
- [18] Trumbore S E, Zheng S H. Comparison of fractionation methods for soil organic matter C-14 analysis[J]. *Radiocarbon*, 1996, 38 (2): 219—229.
- [19] Zhu M T, Yuan L, Zhou F, et al. Time-dependent regulation of soil aggregates on fertilizer N retention and the influence of straw mulching[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2024, 198: 109551.
- [20] Cotrufo M F, Ranalli M G, Haddix M L, et al. Soil carbon storage informed by particulate and mineral-associated organic matter[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12 (12): 989—994.
- [21] Witzgall K, Vidal A, Schubert D I, et al. Particulate organic matter as a functional soil component for persistent soil organic carbon[J]. *Nature Communications*, 2021, 12 (1): 4115.
- [22] Throop H L, Lajtha K, Kramer M. Density fractionation and ^{13}C reveal changes in soil carbon following woody encroachment in a desert ecosystem[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 112 (1/3): 409—422.
- [23] Giannetta B, Plaza C, Galluzzi G, et al. Distribution of soil organic carbon between particulate and mineral-associated fractions as affected by biochar and its co-application with other amendments[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2024, 360: 108777.
- [24] Liao T H, Li H, Wang Y L. Effects of addition of rice straw and rice straw biochar on soil organic carbon fractions and cumulative emissions of CH_4 and CO_2 in reddish paddy soil[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2022, 41 (7): 1598—1609. [廖添怀, 李欢, 王艳玲. 稻秆及稻秆生物炭添加对稻田红壤有机碳组分及 CH_4 和 CO_2 累积排放量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41 (7): 1598—1609.]
- [25] Fang Y Y, Singh B P, Luo Y, et al. Biochar carbon dynamics in physically separated fractions and microbial use efficiency in contrasting soils under temperate pastures[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2018, 116: 399—409.
- [26] Zhang Y Y, Wang T, Yan C, et al. Microbial life-history strategies and particulate organic carbon mediate formation of microbial necromass carbon and stabilization in response to biochar addition[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 950: 175041.
- [27] Spokas K A. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, 5 (2): 165—176.
- [28] Wattel-Koekkoek E J W, Buurman P, van der Plicht J, et al. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite[J]. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54 (2): 269—278.
- [29] Cho K R, Kim Y Y, Yang P C, et al. Direct observation of mineral-organic composite formation reveals occlusion mechanism[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10187.
- [30] Liu D, Huang C Q, Xiao K Q, et al. ‘Super-stable’ interlayer organic carbon in soil clay minerals and its impact on soil carbon sequestration[J]. *Science China Earth Sciences*, 2024, 54 (11): 3664—3667. [刘冬, 黄传琴, 肖可青, 等. 土壤黏土矿物层间对有机碳的“超稳”固定机制及其增汇效应[J]. *中国科学: 地球科学*, 2024, 54 (11): 3664—3667.]
- [31] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (7/8): 711—725.
- [32] Sun Z C, Zhang Z C, Zhu K, et al. Biochar altered native soil organic carbon by changing soil aggregate size distribution and native SOC in aggregates based on an 8-year field experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134829.

- [33] Quilliam R S, Glanville H C, Wade S C, et al. Life in the 'charosphere' - Does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms?[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 65: 287—293.
- [34] Xiao K Q, Li X N, Xing W, et al. Mechanisms of organic carbon sequestration and stabilization mediated by the soil "Mineral Carbon Pump(MnCP)" [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2025, 62 (3): 595—609. [肖可青, 李心男, 邢稳, 等. 土壤"矿物碳泵(MnCP)"介导有机碳的固存与稳定机制[J]. *土壤学报*, 2025, 62(3): 595—609.]
- [35] Cerli C, Celi L, Kalbitz K, et al. Separation of light and heavy organic matter fractions in soil testing for proper density cut-off and dispersion level[J]. *Geoderma*, 2012, 107: 403—416.
- [36] Zhu M T, Liu X X, Wang J M, et al. Effects of biochar application on soil microbial diversity in soil aggregates from paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, 40(5): 1505—1516. [朱孟涛, 刘秀霞, 王佳盟, 等. 生物质炭对水稻土团聚体微生物多样性的影响[J]. *生态学报*, 2020, 40 (5): 1505—1516.]
- [37] Schiedung M, Belle S, Hoeschen C, et al. Enhanced loss but limited mobility of pyrogenic and organic matter in continuous permafrost-affected forest soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2023, 178: 108959.

(责任编辑: 陈德明)