

DOI: 10.11766/trxb202211180627

龚可杨, 杨飞, 隆浩, 谷俊, 张甘霖. 不同成土模式下黑土有机质热稳定性剖面分异特征[J]. 土壤学报, 2024, 61(3): 662–673.

GONG Keyang, YANG Fei, LONG Hao, GU Jun, ZHANG Ganlin. Vertical Variations of Thermal Stability of Soil Organic Matter in Black Soils under Different Pedogenetic Modes[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(3): 662–673.

不同成土模式下黑土有机质热稳定性剖面分异特征*

龚可杨^{1, 2}, 杨飞¹, 隆浩³, 谷俊^{1, 2}, 张甘霖^{1, 2, 4†}

(1. 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; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 湖泊与环境国家重点实验室(中国科学院南京地理与湖泊研究所), 南京 210008; 4. 中国科学院流域地理学重点实验室(中国科学院南京地理与湖泊研究所), 南京 210008)

摘要: 土壤有机质(soil organic matter, SOM)含量及其稳定性是评价土壤质量的重要指标, 热重分析法在反映 SOM 含量与热稳定性方面显示出了较好的潜力而受到重视。探究不同成土模式下黑土 SOM 热稳定性在剖面尺度的分异规律及影响因素, 可以为黑土资源保护与碳固定提供理论参考。本研究在东北典型黑土区采集了相对稳定地形条件下(平坦)自然发育的 3 个典型黑土剖面和非稳定地形条件下(有地表侵蚀和沉积)受侵蚀堆积过程影响的 2 个黑土剖面, 采用热重分析法, 基于不同温度区间的质量损失, 分别以 Exo1(200~350℃区间的质量损失)和 Exo2(350~550℃区间质量损失)代表热易分解 SOM 和热稳定 SOM, 以微分热重曲线及热重参数指标(Exo1/Exo2 和 TG-T50)表征不同土壤剖面的 SOM 热稳定性分异特征, 并结合傅里叶红外光谱讨论了 SOM 化学稳定性剖面分异特征。结果表明: 稳定地形下自然发育的黑土, 热易分解 SOM(Exo1)含量相较于热稳定 SOM(Exo2)含量随深度下降更快, Exo1/Exo2 随深度减小, TG-T50 随深度增加, 脂肪族碳/芳香族碳减少, SOM 稳定性随深度增加。非稳定地形条件下, 黑土 SOM 热稳定性并未随深度表现出规律性下降趋势, 存在深层 SOM 含量和 Exo1/Exo2 高于表层的现象, 这主要是由于复杂的地表历史过程导致母质和 SOM 来源不同。本研究证实了热重分析法在反映 SOM 稳定性方面的适用性。黑土中 SOM 稳定性的剖面变化在很大程度上受成土模式的制约, 而成土模式与地貌稳定性密切相关。侵蚀过程携带的大量热易分解 SOM 在坡面下部及流域沉积地形部位堆积, 由于埋藏作用, 这些热易分解 SOM 可以长期存在于深层土壤中。然而, 非稳定地形区域一旦再遭侵蚀, 这些埋藏的不稳定 SOM 很可能再次启动分解过程, 同样可以导致大量埋藏的“老碳”被释放, 成为黑土区碳排放的“热点”。

关键词: 黑土; 热重分析; 热易分解有机质; 热稳定有机质

中图分类号: S151.25 **文献标志码:** A

Vertical Variations of Thermal Stability of Soil Organic Matter in Black Soils under Different Pedogenetic Modes

GONG Keyang^{1, 2}, YANG Fei¹, LONG Hao³, GU Jun^{1, 2}, ZHANG Ganlin^{1, 2, 4†}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. Key Laboratory of Watershed Geographic

* 国家自然科学基金项目(42130715)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42130715)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: glzhang@issas.ac.cn

作者简介: 龚可杨(1998—), 女, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 研究方向为资源环境与遥感信息。E-mail: gongkeyang@issas.ac.cn

收稿日期: 2022-11-18; 收到修改稿日期: 2023-04-11; 网络首发日期(www.cnki.net): 2023-05-12

Science, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: 【Objective】 Soil organic matter(SOM)content and its stability are important indexes to evaluate soil quality. Thermogravimetric analysis has gained attention due to its good performance in reflecting SOM content and SOM stability. The objective of this paper is to explore the vertical variation patterns of SOM thermal stability in black soils under different pedogenetic modes. The causes for these variations are also explored. This study will provide a theoretical reference for the protection of black soil resources and carbon sequestration. 【Method】Black soils of two major pedogenetic modes, i.e., naturally developed mode and depositional mode were selected for comparison. The former one included three typical black soils under stable topographic conditions (flat terrain) and the latter one included two black soils affected by erosional-depositional processes under unstable topographic conditions (with surface erosion and sedimentation) in the typical black soil area of Northeast China. Thermogravimetric analysis was used as a tool to evaluate SOM thermal stability. Two SOM fractions were recognized based on mass loss in responding to different temperature intervals, with Exo1(mass loss during 200~350℃)representing thermally labile SOM and Exo2 (mass loss during 350~550℃) representing thermally stable SOM. In addition, derivative thermogravimetry curves and two thermogravimetric parameters including Exo1/Exo2 and TG-50 were adopted to characterize the variations of SOM thermal stability in different soil profiles. Fourier transform infrared spectroscopy was used to assess SOM chemical stability. 【Result】 For naturally developed black soils from the stable land surface, the content of thermally labile SOM (Exo1) decreased at a higher rate with depth than that of thermally stable SOM (Exo2). With the increase of depth, Exo1/Exo2 decreased, TG-T50 increased, and aliphatic C/aromatic C decreased, indicating that the SOM of naturally developed black soils tended to be thermally stable with depth. Under unstable geomorphic settings, on the contrary, the thermal stability of SOM did not show a regular decrease trend with depth, and the content of SOM and Exo1/Exo2 in deeper layers could be higher than those in the surface layer. This was mainly due to the different land surface histories that caused variations in sources of soil parent material and SOM. 【Conclusion】 This study confirmed the usefulness of thermogravimetric analysis in reflecting SOM stability. Spatial variations in SOM stability in black soils were largely conditioned by a pedogenetic mode which was largely related to geomorphic stability. We found that depositional landscape positions tended to stack a large amount of labile SOM, which was carried by erosional processes. This occurs both at hillslope and watershed scales. These thermally unstable SOMs could be preserved in the deep soil for a long time, due to the blocking effect of burial. Once eroded, however, these blocked labile SOMs are easily decomposed, which may also lead to the release of a large amount of buried 'old carbon' and become the 'hot spot' of carbon emissions in the black soil area.

Key words: Black soil; Thermogravimetric analysis; Thermally labile organic matter; Thermally stable organic matter

我国东北黑土有机质含量丰富，土壤肥力高，是重要的农业土壤资源。近年来，随着利用程度加剧，黑土面临一系列退化问题，其中土壤侵蚀和土壤有机质（Soil organic matter, SOM）含量下降尤为突出^[1-3]。东北大于 0.25°的坡耕地占黑土区耕地总面积的 90%，在耕作活动下，坡耕地存在土壤水力侵蚀风险^[4]，严重威胁黑土资源的可持续利用^[5]。水蚀作用导致坡上深层土壤出露和坡底的黑土堆积，还会造成黑土及 SOM 的空间再分布^[6]。然而，以往关于 SOM 动态的研究多关注表层土壤，下层土壤 SOM 含量虽然相对较低，但其总量更多。有研究发现黑土层底部有机碳往往有 7ka 以上的历史^[7]，

表明下层土壤具有相当大的长期碳封存潜力。

不同深度和年龄的 SOM 稳定性存在差异。研究黑土 SOM 的稳定性及其剖面分异规律，不仅有助于理解黑土碳固存机制，还有助于评估黑土 SOM 对气候变化、侵蚀、人为利用管理措施等自然及人为干扰的响应。目前，对黑土 SOM 稳定性的研究多采用物理/化学分组、分子结构分析等手段，大多耗时费力^[8]。近年来有研究揭示，基于不同提取手段的 SOM 分组，尽管可表征 SOM 的化学及生物学稳定性，但很难有效区分土壤中不同存留时间的 SOM，即同一土壤中，化学/生物学稳定性高的 SOM 组分不一定更老^[9]；而 SOM 热稳定性不仅与化学/生物

学稳定性有较好的联系,且能有效区分不同存在时间的 SOM,即同一土壤中,热稳定性高的 SOM 组分总是更老^[10-11]。

土壤 SOM 热稳定性可用热重分析获得,热重分析的基本原理是样品随温度升高氧化分解而失重,其重要优势在于可以给出热重损失随温度连续升高的完整谱线,该谱线已被广泛用于解译 SOM 的热稳定性。除此之外,热谱图与化学分析、生物学分析、光谱分析等联系,被用于揭示 SOM 的质量、稳定性及其在土壤中的固存机制^[12-14]。结合差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)的结果表明,小于 200℃温度区间内,土壤表现出的热重曲线变化主要为土壤水分的损失^[13];SOM 会在 200~600℃范围内分解,放热区域的低温部分约为 260~350℃,可归因于外围官能团的脱羧反应和其他脂肪族化合物的分解,高温部分 350~450℃范围的峰值被认为是由于木质素或其他多酚等芳香化合物的损失所致^[15-18]。

以往研究认为影响 SOM 热稳定性的因素包括有机物质本身的化学成分、腐殖化程度以及腐殖质与矿物缔合程度等^[19-20],也有研究指出影响土壤有机质稳定的原因是受到生物和环境因素的控制^[21]。Leinweber 和 Schulten^[19]从化学结构的角度分析了导致有机质更高热稳定性的原因,即不同化学键的频率和类型决定了物质的活化能,使得分解该物质所需要的能量更多。有机-矿物复合物的形成也能通过矿物吸附和金属离子的保护作用增加 SOM 的热稳定性^[20, 22]。一般而言,土壤深层 SOM 由于腐殖化程度高,且受矿物保护程度高等趋于高热稳定性^[23-24];但对于非原位发育的土壤,由于受外源碳输入的影响,可能造成 SOM 热稳定性的剖面变化不依赖于深度,尤其对于含有埋藏层的土壤,SOM 的热稳定性如何变化目前尚不明确。

土壤的形成发育受地表历史过程及物质来源的影响。东北黑土一般的有机质积累模式是自下而上的渐进式累积,但由于地表搬运和沉积而出现的层次扰动甚至倒置模式也大量存在。因此,为探究不同成土模式下,黑土 SOM 热稳定性剖面分异特征,本研究在东北典型黑土区选取了稳定地形条件下自然发育的黑土和非稳定地形条件下受侵蚀堆积作用形成的黑土,通过对比不同剖面 SOM 热稳定性随深度的变化规律,探讨不同成土模式下黑土 SOM 的稳

定性和形成机制,以期在黑土资源可持续利用与管理以及黑土区潜在碳排放风险评估提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于松嫩平原典型黑土区(图 1),属温带大陆性季风气候,全年平均气温约为 1.5℃,全年平均年降水量 500~600 mm。研究区地形主要为平原与漫岗丘陵,平均海拔 200 m 以上,地形平缓或呈波状起伏,坡度多小于 5°,坡长较长,区内黑土多开垦为农业用地。

1.2 样点分布与样品采集

本研究采集了海伦(HL1、HL2 和 HL3)、克东(KD)和依安(YA)5 个黑土剖面(图 2),5 个剖面均开垦为农田。HL1 和 HL2 剖面所处位置坡度小于 0.5°,HL3 剖面位于岗地坡上部,坡度约 1°。3 个剖面均为原生(风积性)黄土母质发育,无明显侵蚀现象。YA 剖面位于岗地的坡中下部位,坡度约为 5°,黑土层厚度达 290 cm,其中 240~290 cm 颜色最深,为典型的埋藏黑土层,该剖面受坡面侵蚀堆积过程影响,母质为次生(运积性)黄土。KD 剖面位于靠近河流的低阶地,有明显的冲积层理及埋藏黑土层,黑土层达 190 cm,可能是由河流搬运的黑土物质在该地长期积累而形成,属河流冲积母质。所有剖面自下而上按 10 cm 厚度依次取样,文中和图中以深度间距的中值代表该层的平均深度(如 5 cm 代表 0~10 cm)。

1.3 样品分析

土壤热重分析利用 THEMYSH2 分析仪(法国 SETARAM 仪器公司)完成。土壤样品风干磨细后过 100 目筛,测定时的用量约为 60 mg。测定条件如下:使用氧化铝坩埚,温度范围为室温~700℃,升温速率为 5℃·min⁻¹,为排除滞后效应带来的误差,升温到 125℃时恒温加热 15 min。保护气为 20 mL·min⁻¹氩气,吹扫气为 20 mL·min⁻¹纯空气。土壤有机质含量采用重铬酸钾-硫酸消化法测定^[25]。土壤样品的傅里叶红外光谱使用 Nicolet 8700 光谱仪(美国尼高利仪器公司)获得。测量记录范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,每个样品平均扫描 32 次,扫描时扣除大气背景值。在实验过程中,

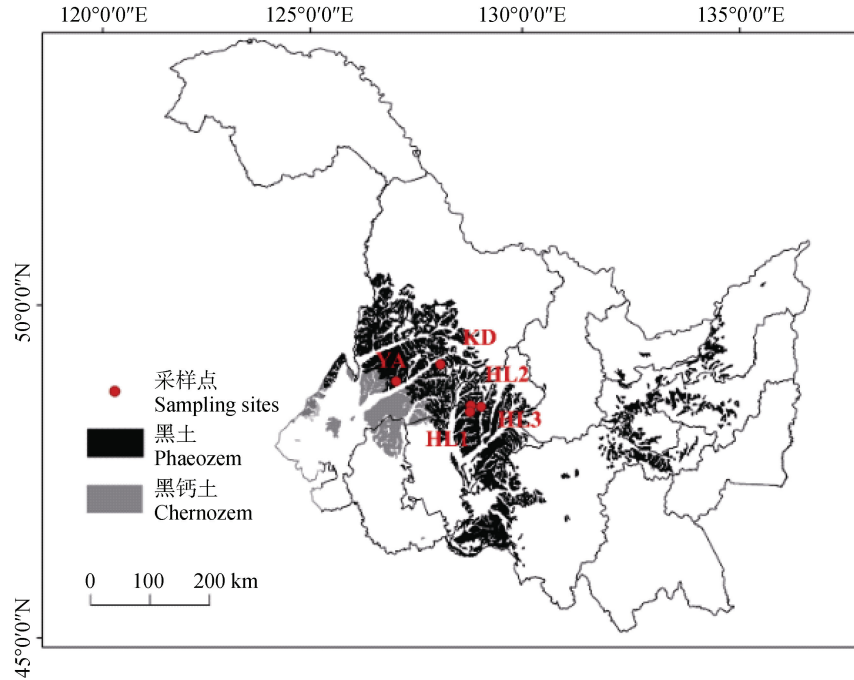
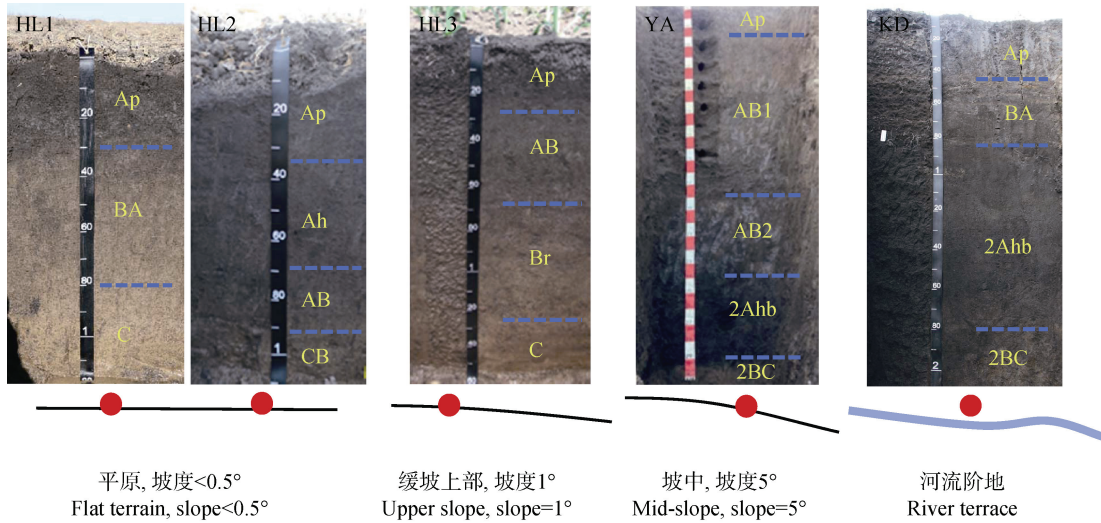


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites



注：图中 Ap 为耕作层，Ah 为腐殖质层，AB、BA 为腐殖质层与淀积层过渡层，Br 为氧化还原层，2Ahb 为异源腐殖质埋藏层，2BC 为异源淀积层和母质层过渡层，HL1~3 表示位于海伦的三个剖面，YA、KD 分别表示位于依安和克东的剖面。Note: Ap is the cultivation layer, Ah is the humus layer, AB and BA are the transitional layer of the humus layer and illuvial layer, Br is the redox layer, 2Ahb is the burial layer of heterogeneous humus, 2BC is the transitional layer of heterogeneous illuvial layer and parent material, HL1~3 is located in Hailun, YA and KD are located in Yi'an and Kedong respectively.

图 2 不同地形条件下黑土剖面照片

Fig. 2 Photos of black soils under different topographic conditions

先进行了 20 cm 间隔（平均深度）的样品实验，通过结果发现规律变化较为明显，因此没有进一步加密。

1.4 数据处理

热重数据每升温 10℃输出一个，相邻两点间的差值对加热温度进行一次微分，得到微分热重曲线

(derivatives of thermogravimetry, DTG), 反映样品在加热过程中质量损失速率的动态变化。利用 R3.6.3 进行分析处理热重损失数据, 得到低温段质量损失、高温段质量损失, 并计算其比值和失重 50% 时的温度。使用 OMNIC 9.2.41 对红外光谱曲线进行平滑和基线校正, 并计算矫正后的相对峰面积。数据绘图和相关性分析使用 Origin 2018 和 Excel 2016 完成。

2 结果

2.1 黑土有机质含量剖面分异特征

3 个海伦剖面 (HL1、HL2 和 HL3) 的 SOM 含量表现出随深度增加而减少的变化规律 (图 3), 表层分别为 $47.90 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $43.23 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $35.82 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 母质层分别为 $8.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $8.70 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7.61 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。YA 剖面 SOM 含量在 $0\sim 240 \text{ cm}$ 深度较均一, 变化范围在 $21.39\sim 33.81 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 埋藏层 SOM 含量最高, 母质层 SOM 含量最低。KD 剖面总体上表层 SOM 含量 ($41.60 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 高于底层 SOM 含量 ($14.48 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 在冲积层和埋藏层 SOM 含量均突然升高, 在 85 cm 深度达到最高值 $104.62 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

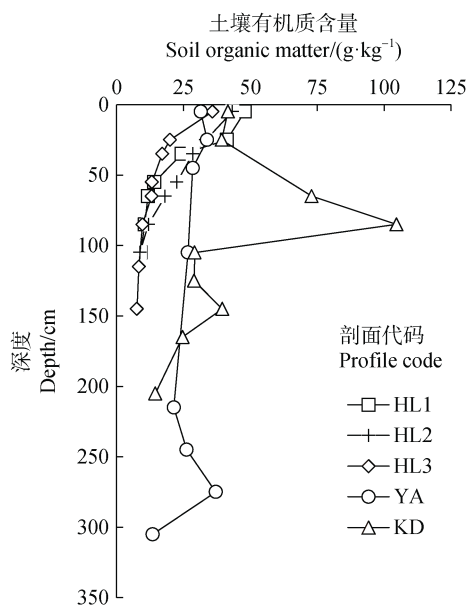


图 3 土壤有机质含量剖面分异

Fig. 3 Vertical variations of soil organic matter in different profiles

2.2 黑土微分热重曲线剖面分异特征

图 4 展示了 5 个黑土剖面的微分热重曲线, 所有土层在 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 存在主要热重损失峰, 反映了

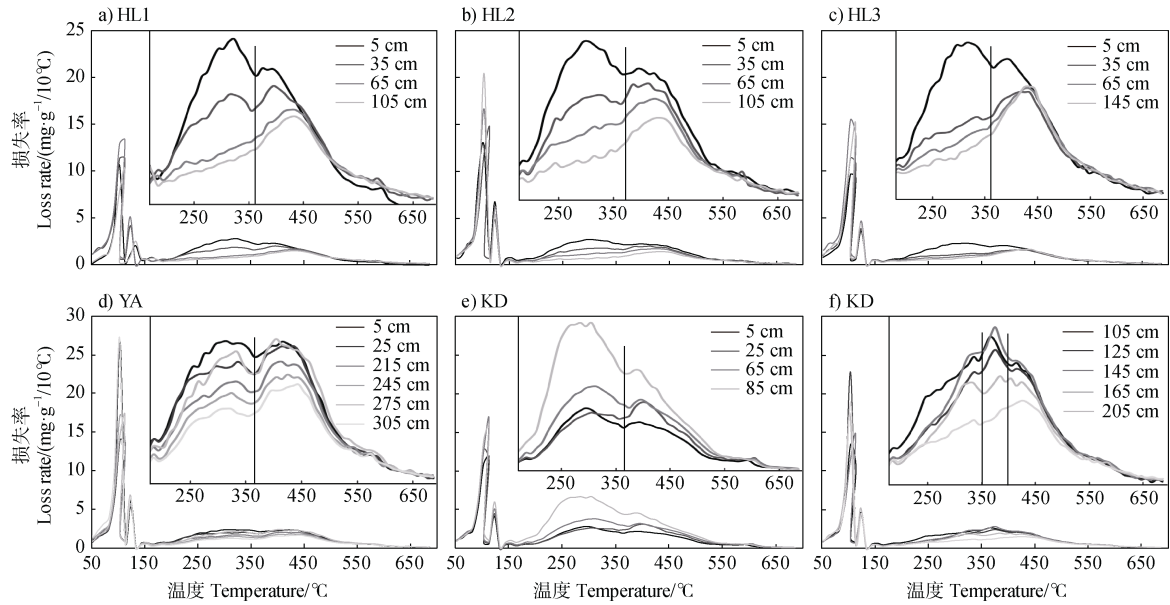
土壤失水过程。在温度高于 200°C 时, 所有剖面均存在峰值位于 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 区间内的两个热重损失峰, 说明 SOM 主要在这两个温度区间内分解。HL1、HL2 和 HL3 剖面表层 ($0\sim 35 \text{ cm}$) 为双峰模式, 随深度增加, 峰值整体下降, 低温峰逐渐消失、高温峰略微右移 (图 4a~图 4c)。YA 剖面在整个剖面 ($0\sim 310 \text{ cm}$) 均为双峰模式, 随深度增加峰值下移, 但在 275 cm 深度处出现陡增, 与 $20\sim 50 \text{ cm}$ 深度的曲线峰值接近 (图 4d)。KD 剖面曲线变化复杂, 在 $0\sim 90 \text{ cm}$ 深度存在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 的双峰, 但峰值大小与深度呈负相关 (图 4e); 在 $90\sim 170 \text{ cm}$ 深度出现 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 之间的新峰 (图 4f)。

2.3 热稳定参数剖面分异特征

结合前人的研究^[13-14, 26]与本研究得到的热重曲线特征, 分别用低温段 ($200\sim 350^\circ\text{C}$) 的质量损失量 (Exo1) 和高温段 ($350\sim 550^\circ\text{C}$) 的质量损失量 (Exo2) 表征热稳定性不同的两类 SOM (热易分解 SOM 和热稳定 SOM) 的含量。利用 Exo1/Exo2 和 TG-T50 (SOM 分解一半时的温度) 两个参数表征 SOM 热稳定性, Exo1/Exo2 值越小、TG-T50 值越大代表 SOM 热稳定性越高^[13]。

HL1、HL2 和 HL3 剖面的 Exo1 和 Exo2 总体上随深度增加而减少, Exo1 减少幅度远高于 Exo2 (图 5)。3 个剖面的 Exo1 分别从表层的最大值 29.79 、 31.44 和 $26.32 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降至底层的 9.06 、 9.32 和 $8.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别减少了 70%、70% 和 66%; Exo2 分别从表层的 27.58 、 30.88 和 $25.71 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低至底层的 20.17 、 19.43 和 $21.16 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别只减少了 27%、37% 和 18% (图 5a~图 5c)。YA 剖面 Exo1 和 Exo2 整体也表现出随深度降低的趋势, 但下降幅度小于 HL1~3 剖面, 从表层至底层 Exo1 和 Exo2 分别下降 49% 和 28%。该剖面一个显著特征是在埋藏层 (275 cm) 出现 Exo1 与 Exo2 陡增现象, 其值较相邻深度的值均高, 分别达到 23.90 和 $33.01 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。KD 剖面 Exo1 和 Exo2 随深度表现出先增大后减小趋势 (图 5e), 二者分别从表层的 30.05 、 $28.67 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 85 cm 的极高值 77.73 、 $50.77 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 后又减少至 205 cm 的 12.46 、 $20.64 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中在 145 cm 深度出现局部高值。

海伦剖面 (HL1, HL2, HL3) 表层 Exo1/Exo2 的值分别为 1.08、1.02 和 1.02, 黑土层 Exo1/Exo2

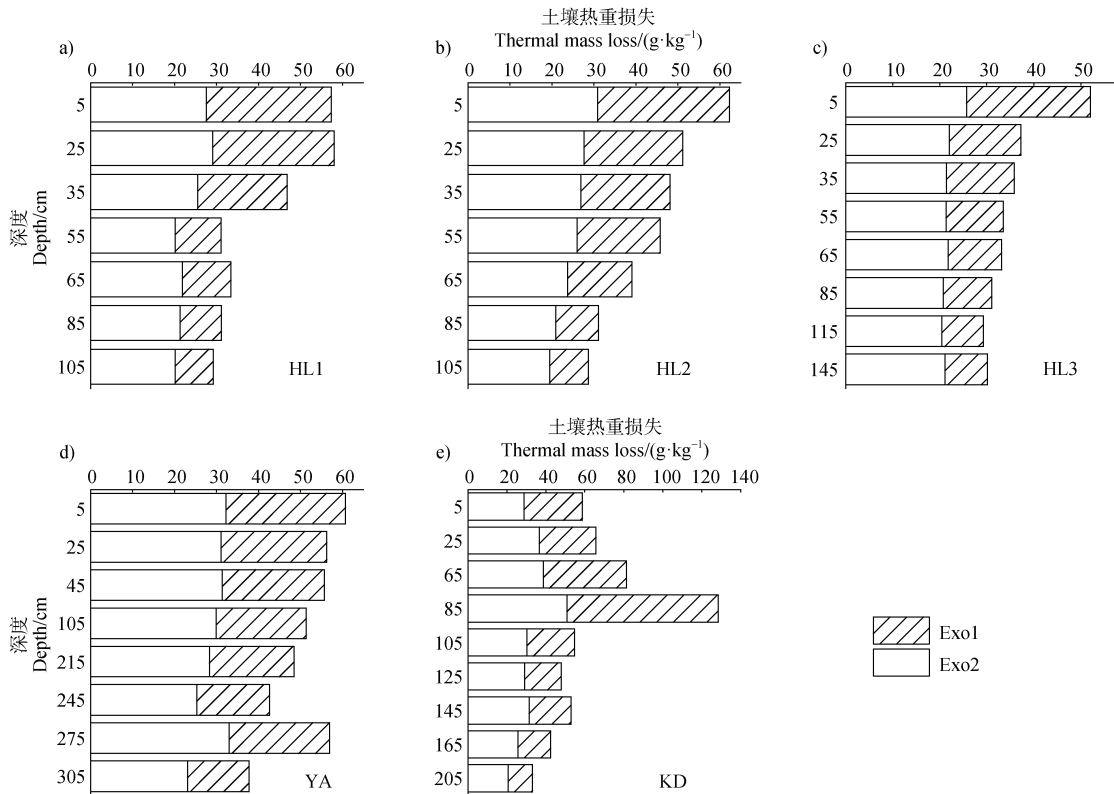


注：图 4e、图 4f 分别表示 KD 剖面 0~100 cm 和 100~210 cm 深度的微分热重曲线。

Note: Figures 4e and 4f show the derivative thermogravimetry curves at 0~100 cm and 100~210 cm of the KD profile.

图 4 微分热重曲线剖面分异

Fig. 4 Variation patterns of derivative thermogravimetry curves in different profiles



注：Exo1、Exo2 分别为 200~350°C、350~550°C 的热重损失。Note: Exo1 and Exo2 represent thermal mass loss at 200~350°C and 350~550°C.

图 5 土壤热重损失剖面分异

Fig. 5 Vertical variations in the thermal mass loss in different profiles

值介于 0.60~1.08 之间,随深度增加,母质层 Exo1/Exo2 的值逐渐减小至 0.45 左右(图 6a)。YA 剖面的 Exo1/Exo2 值波动范围在 0.63~0.88 之间,基本与 HL1~3 剖面黑土层 Exo1/Exo2 值接近。KD 剖面 Exo1/Exo2 最大值 1.53 出现在 85 cm,此深度也是

SOM 及各组分含量最高的土层,205 cm 深度 Exo1/Exo2 值为 0.60,大于海伦剖面母质层的比值。TG-T50 基本呈现出与 Exo1/Exo2 相反的变化趋势,即 SOM 热稳定性越低,Exo1/Exo2 值越高,TG-T50 值越低(图 6b)。

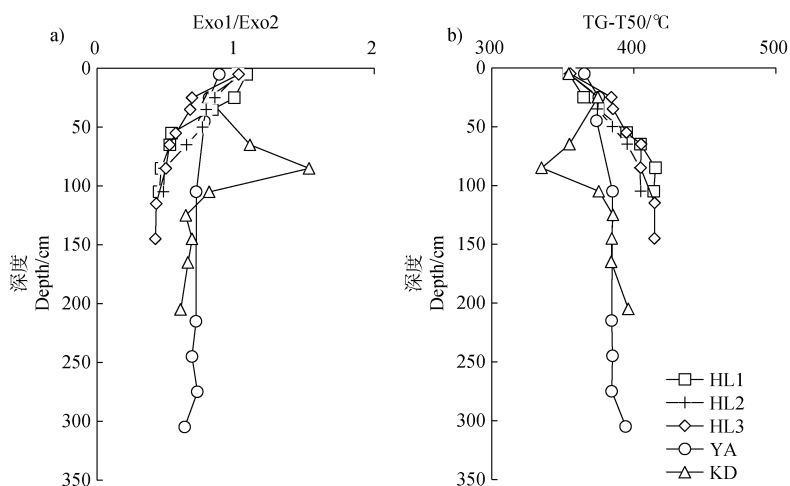


图 6 Exo1/Exo2 和 TG-T50 的剖面分异

Fig. 6 Vertical variations in Exo1/Exo2 and TG-T50 in different profiles

2.4 黑土傅里叶红外光谱剖面分异特征

红外光谱图中,波数在 $4\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 间的特征区反映了有机碳特定官能团差异。峰值 $1\ 600\sim 1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 表示酚芳环的 C=C 吸收峰,其高含量能够一定程度上反映有机物稳定性强,峰值 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 900\sim 2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 分别表示脂肪族甲基、亚甲基和 CH_3 的吸收峰,其高含量能够一定程度上反映有机物稳定弱(图 7a),通过计算两者的比值可以评估有机质化学稳定性^[27-29]。

从表层到母质层,HL1、HL2、HL3、YA 和 KD 剖面的脂肪族碳相对峰面积分别减少了 58%、45%、47%、10%和 34%(图 7b),芳香族碳相对峰面积分别只增加了 11%、8%、9%、1%和 7%(图 7c),两者比值分别减小了 62%、49%、51%、12%和 39%(图 7d)。海伦三个剖面 and YA 剖面脂肪族碳/芳香族碳随深度逐渐减小,KD 剖面在 85 cm 和 145 cm 深度出现局部高值。

3 讨论

3.1 热重分析反映有机质含量

本研究所有黑土样品 $200\sim 550\ ^\circ\text{C}$ 温度区间内的

TG 损失量(Exo1+Exo2)与化学氧化法得到的 SOM 含量具有极显著相关关系($R^2=0.94$)(图 8)。这与前人在不同地区及类型土壤中获得的结果一致,热重分析方法获得的 TG 损失量与化学氧化法、干烧法等方法获得的 SOM 含量具有高度相关性^[30-31]。这主要是由于 $200\sim 550\ ^\circ\text{C}$ 范围内,TG 质量损失主要由 SOM 的受热分解导致^[18, 32]。基于此,并考虑其简单快速的优点,热重分析方法被普遍认为在大规模测定 SOM 含量方面具有较高潜力^[14, 30]。但同时应注意,由于除有机质外,包括紧密结合态水、特殊矿物(如三水铝石、高岭石)以及部分盐分可能在此温度区间内分解^[16, 33-34],造成对 SOM 含量的高估。这也解释了本研究中黑土在 $200\sim 550\ ^\circ\text{C}$ 温度区间内热重损失量高于 SOM 含量的现象(图 3,图 5,图 8),因此利用该方法测定 SOM 含量仍具有一定的局限性。

3.2 微分热重曲线指示有机质热稳定性与来源

本研究中的黑土大部分存在峰值位于 $300\sim 350\ ^\circ\text{C}$ 和 $400\sim 450\ ^\circ\text{C}$ 区间的两个热重损失峰,由样品中 2 类热稳定性不同的 SOM 受热分解所引起。不同温度区间的热重损失主要与化学组成相关。大量研究表明,SOM 中化学键类型是其受热分解温度的关键

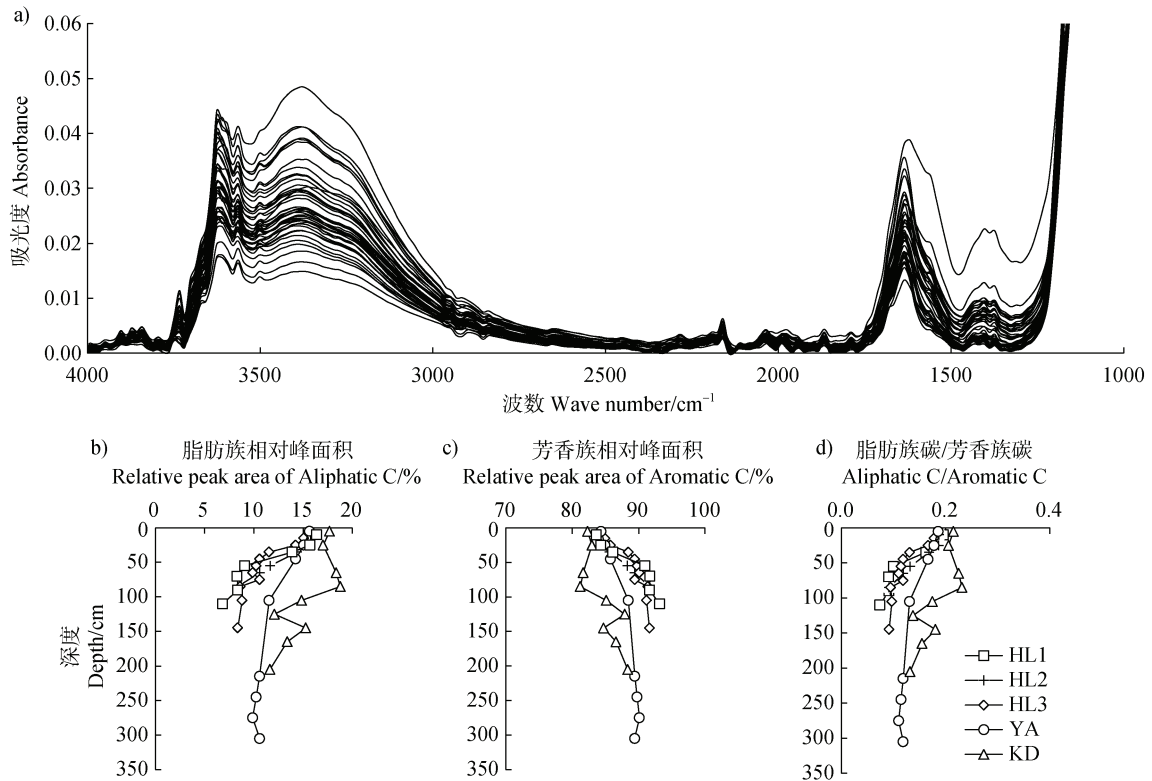


图 7 黑土傅里叶红外光谱及相对峰面积的剖面分异

Fig. 7 Vertical variations of Fourier transform infrared spectroscopy in black soil and relative peak area in different profiles

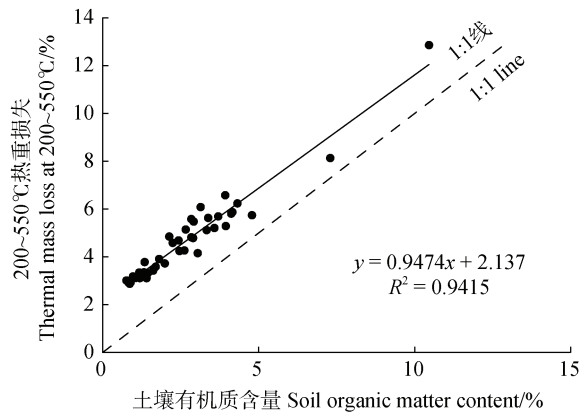


图 8 土壤有机质含量与 200~550℃热重损失的相关性 (n=42)

Fig. 8 Correlation between soil organic matter content and thermal mass loss between 200 and 550 °C, (n=42)

影响因素：具有芳香结构的物质（如木质素和多元酚）分解温度较高，约为 400~450℃；而具有糖类和酯类结构的有机物分解温度较低，约为 300~350℃^[35-40]。红外光谱数据也表明，海伦三个剖面随着深度的增加，SOM 的脂肪族碳含量逐渐降低，

芳香族碳含量则逐渐增加，其稳定程度逐渐增强。这与郝翔翔等^[41]在海伦地区黑土的研究结果相吻合。因此，本研究利用热重曲线得到不同的温度区间热重损失及对应的峰值可有效表征 SOM 的热稳定性，并在很大程度上反映 SOM 的化学稳定性。

除 KD 剖面 90 cm 以下土层，本研究各黑土剖面中两个热重损失峰出现温度维持相对稳定，这反映了区域成土环境、SOM 来源及 SOM 稳定机制具有相似性。研究区主要成土母质为黄土，其黏土含量及矿物类型具有相对一致性，因此矿物与 SOM 结合表现出的热性质也具有相似性^[12]。但值得注意的是，本研究中 3 个海伦剖面的高温峰随深度增加，略微右移，这可能反映了土体深部 SOM 由于与黏土矿物、铁铝氧化物等结合，热稳定性进一步增加^[42-44]。受侵蚀-堆积过程影响，YA 剖面虽非原位发育，但堆积的黑土是由坡上部剥蚀而来，仍继承了区域黄土母质及 SOM 的热力学特征，因此两个峰值区间与海伦剖面黑土层基本一致。KD 剖面则表现出与其他剖面不同的规律，存在与其他剖面

所不具有的 350~400℃ 区间内的峰值, 鉴于此剖面靠近河流且呈现出冲积层理, 该峰值可能是河流带来的外源侵蚀黑土所致, 反映了其异于区域母质、SOM 的特点。

综上, 热重分析不仅可以用于反映不同热稳定性的 SOM 含量, 对揭示成土模式、SOM 来源及固存机制也具有潜在指示意义。进一步将热分析技术与化学分析、SOM 分子结构分析及 ^{14}C 测年等技术相结合, 已在示踪 SOM 在土壤中的赋存状态、动态特征及其固存机制等方面展现出较大潜力^[45]。

3.3 不同发育模式下黑土有机质热稳定性的剖面分异规律

本研究选取的黑土剖面基本代表了黑土分布的典型地貌单元——平原、坡岗地与河流阶地。其中 3 个 HL 剖面位于平原或坡度小于 1° 的缓坡, 地形平稳, 无明显可见坡积过程, 是自然状态下黄土母质发育的典型黑土。YA 和 KD 剖面均处于不稳定地貌单元, 埋藏黑土层的出现揭示二者均为扰动状态下发育的黑土。

在平稳地形下自然发育的黑土, SOM 热稳定性表现出随深度增加而增加的一致规律 (图 9a)。这

也符合 SOM 在剖面中的一般分异规律: 土层越深有机碳越老, 新的有机物质输入少, 且不稳定的 SOM 被优先分解, 残留的 SOM 稳定性越高^[46]。黑土层 $\text{Exo1}/\text{Exo2} > 0.6$, 母质层则 < 0.5 。而在不稳定地貌单元, 黑土形成发育及剖面分异受侵蚀-堆积过程影响, SOM 热稳定性随深度表现出完全不同的变化规律。YA 剖面热稳定性整体变化不大, 与 HL1~HL3 剖面黑土层的 $\text{Exo1}/\text{Exo2}$ 值相当, 其中 250~290 cm 段土壤颜色明显更黑, 表现出埋藏特征, 该段 SOM 含量最高, $\text{Exo1}/\text{Exo2}$ 值则低于临近土层。结合 YA 剖面所处地形部位, 可推断该剖面是坡面侵蚀-堆积过程的产物。由于坡度较大, 坡上部黑土层不断被剥蚀并沉积于坡下部, 该过程可能发生速率较快, SOM 未能及时分解便被埋藏于深部, 侵蚀-堆积过程导致该剖面积累了大量不稳定 SOM (图 9b)。对于 KD 剖面, 其距离河流较近, 表现出沉积层理, 说明此剖面的形成受外源冲积物沉积的影响。SOM 含量较高, 尤其是 50~100 cm 层段, 此段 $\text{Exo1}/\text{Exo2}$ 值均在 1 以上, 为所有剖面中最高。该剖面整体 $\text{Exo1}/\text{Exo2}$ 值均在 0.6 以上, 表明与 YA 剖面一样, KD 剖面也储存了大量不稳定 SOM (图 9c)。

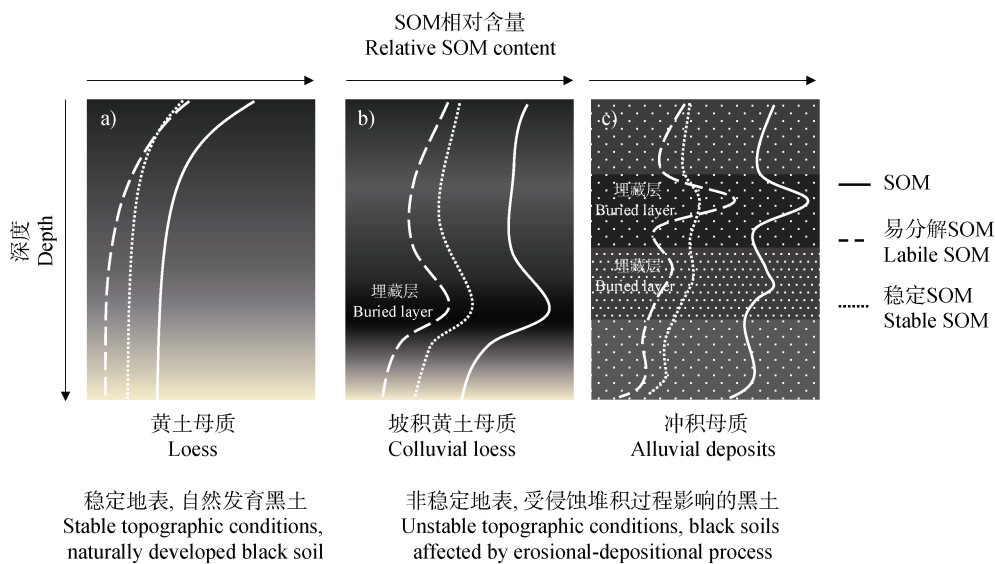


图 9 不同发育模式下黑土有机质热稳定性剖面分异概图

Fig. 9 Schematic diagrams of vertical variations of thermal stability of soil organic matter in black soils under different pedogenetic modes

由此可见, 黑土热稳定性的剖面分异特征与土壤发育模式、SOM 来源及固存机制和深度等均存在关联。稳定地形条件下的黑土热稳定符合随深度增加的一般规律, 而非稳定地形条件下, SOM

热稳定性的剖面分异受地表历史过程及相关物质来源影响。

3.4 对黑土有机碳固存的启示

根据最近在东北黑土区 ^{14}C 测年的结果, 黑土

中的碳是全新世早中期以来逐渐积累的结果，且土层越深 SOC 越老^[7, 47]。在无干扰的情况下，深部土层受能量、氧气限制生物活性低，SOM 分解非常缓慢，形成近似封闭状态，SOM 可长期固存^[48]。考虑黑土层深厚，碳储量巨大，黑土是重要的碳库。

近代以来，由于人类活动带来黑土区土地利用方式由草地转变为农用地，高强度利用方式导致 SOM 输出大于输入，加之气候变暖导致的 SOM 分解加速等，黑土 SOM 衰减已成为不争的事实^[3, 49]。而另一方面，不同于全球其他黑土区主要位于平原地区，我国东北黑土区以岗地为主，易发生水力侵蚀，尤其是在自然植被被开垦为农田后，田间侵蚀沟发育，且有加剧发展态势^[49-50]。侵蚀造成黑土在地表再分配，其可能带来碳的一系列变化。一方面，侵蚀的黑土层被扰动后，SOM 加速分解并释放 CO₂，参与大气循环；另一方面，黑土层被侵蚀后，原位下部老碳被暴露，在激发效应的影响下可能进一步被分解^[46, 48]。此外，在一些沉积地形部位，外源侵蚀而来的黑土物质不断堆积并被埋藏至深处，埋藏作用使 SOM 分解被阻断，土壤长期处于近封闭状态^[45]。这些深厚的黑土一旦再次遭受侵蚀，其中蕴含的 SOM 可能迅速被分解，成为黑土区碳排放的“热点”。因此，识别这些潜在碳源区，加强水土保持措施刻不容缓。

4 结 论

本研究对东北黑土进行了热分析研究，结果表明：黑土热重数据可有效表征 SOM 含量与碳稳定性。平稳地形下自然发育黑土的 SOM 含量随深度增加而逐渐减少；非稳定地形条件下，侵蚀堆积过程使表层 SOM 被迅速埋藏，在土壤中的分解转化过程中断，碳含量的深度变化模式被打乱。对于自然发育的黑土，随深度增加 SOM 稳定性逐渐增加，深层碳主要以稳定形式存在；对于侵蚀-堆积型黑土（埋藏黑土层），不同深度 SOM 稳定性受沉积过程、SOM 来源以及深度等因素影响，埋藏黑土层可能含有大量不稳定 SOM。

参考文献 (References)

- [1] Zhang X Y, Liu X B. Key issues of mollisols research and soil erosion control strategies in China[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2020, 40 (4): 340—344. [张兴义, 刘晓冰. 中国黑土研究的热点问题及水土流失防治对策[J]. 水土保持通报, 2020, 40 (4): 340—344.]
- [2] Liu B Y, Yan B X, Shen B, et al. Current status and comprehensive control strategies of soil erosion for cultivated land in the Northeastern black soil area of China[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2008, 6 (1): 1—8. [刘宝元, 阎百兴, 沈波, 等. 东北黑土区农地水土流失现状与综合治理对策[J]. 中国水土保持科学, 2008, 6 (1): 1—8.]
- [3] Zhao Y C, Wang M Y, Hu S J, et al. Economics- and policy-driven organic carbon input enhancement dominates soil organic carbon accumulation in Chinese croplands[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115 (16): 4045—4050.
- [4] Liu B Y, Zhang G L, Xie Y, et al. Delineating the black soil region and typical black soil region of northeastern China[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66 (1): 96—106. [刘宝元, 张甘霖, 谢云, 等. 东北黑土区和东北典型黑土区的范围与划界[J]. 科学通报, 2021, 66 (1): 96—106.]
- [5] Chinese Academy of Sciences. Report on protection and utilization of black land in northeast China[R]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2022. [中国科学院. 东北黑土地保护与利用报告 (2021 年) [R]. 北京: 中国科学院, 2022.]
- [6] Liu K, Wei M H, Dai H M, et al. Spatiotemporal variation of black soil layer thickness in black soil region of northeast China[J]. Geology and Resources, 2022, 31 (3): 434—442, 394. [刘凯, 魏明辉, 戴慧敏, 等. 东北黑土区黑土层厚度的时空变化[J]. 地质与资源, 2022, 31 (3): 434—442, 394.]
- [7] Cui J Y, Guo L C, Chen Y L, et al. Spatial distribution of ¹⁴C age and depth of mollisol sections in the Songnen Plain during the Holocene[J]. Quaternary Sciences, 2021, 41 (5): 1332—1341. [崔静怡, 郭利成, 陈雨露, 等. 松嫩平原全新世黑土 ¹⁴C 年龄-深度关系空间格局[J]. 第四纪研究, 2021, 41 (5): 1332—1341.]
- [8] Wu C W, Xia J X, Duan Z R. Review on detection methods of soil organic matter (SOM) [J]. Soils, 2015, 47 (3): 453—460. [吴才武, 夏建新, 段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47 (3): 453—460.]
- [9] Dungait J A J, Hopkins D W, Gregory A S, et al. Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance[J]. Global Change Biology, 2012, 18 (6): 1781—1796.
- [10] Cheng P, Burr G S, Zhou W J, et al. The deficiency of organic matter ¹⁴C dating in Chinese Loess-paleosol sample[J]. Quaternary Geochronology, 2020, 56: 101051.

[1] Zhang X Y, Liu X B. Key issues of mollisols research and soil erosion control strategies in China[J]. Bulletin of

- [11] Stoner S W, Schrumpf M, Hoyt A M, et al. How well does ramped thermal oxidation quantify the age distribution of soil carbon? Assessing thermal stability of physically and chemically fractionated soil organic matter. *EGUsphere discussion*, 2022. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2022-624>.
- [12] Siewert C. Rapid screening of soil properties using thermogravimetry[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68 (5): 1656—1661.
- [13] Plante A F, Fernández J M, Leifeld J. Application of thermal analysis techniques in soil science[J]. *Geoderma*, 2009, 153 (1/2): 1—10.
- [14] Fernández J M, Plante A F, Leifeld J, et al. Methodological considerations for using thermal analysis in the characterization of soil organic matter[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104 (1): 389—398.
- [15] Zhu Y, Li A M, Li C, et al. Characteristics of soil humic substances by infrared spectra and thermal gravity[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24 (3): 288—292. [朱燕, 李爱民, 李超, 等. 土壤有机质级份的红外和热重特性[J]. *环境化学*, 2005, 24 (3): 288—292.]
- [16] Schulten H R, Leinweber P. Thermal stability and composition of mineral-bound organic matter in density fractions of soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50 (2): 237—248.
- [17] Wang X D, Hu T T, Zhang Y P. Property and structure of differently combined humic acids[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica*, 1998, 7 (1): 75—78. [王旭东, 胡田田, 张一平. 不同结合态胡敏酸的性质、结构研究[J]. *西北农业学报*, 1998, 7 (1): 75—78.]
- [18] Gaál F, Szöllősy I, Arnold M, et al. Determination of the organic matter, metal carbonate and mobile water in soils simultaneous TG, DTG, DTA and EGA techniques[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1994, 42 (5): 1007—1016.
- [19] Leinweber P, Schulten H R. Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter[J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 200: 151—167.
- [20] 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.
- [21] Schmidt M W I, Torn M S, Abiven S, et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property[J]. *Nature*, 2011, 478 (7367): 49—56.
- [22] Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter[J]. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54 (2): 219—236.
- [23] Wiseman C L S, Püttmann W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter[J]. *Geoderma*, 2006, 134 (1/2): 109—118.
- [24] Schrumpf M, Kaiser K, Guggenberger G, et al. Storage and stability of organic carbon in soils as related to depth, occlusion within aggregates, and attachment to minerals[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10 (3): 1675—1691.
- [25] Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012. [张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.]
- [26] Zhao L H, Liu X F, Wang Y J, et al. Thermal analysis determining soil organic matter content and thermal stability[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32 (10): 105—114. [赵龙华, 刘小粉, 王雅婧, 等. 基于热分析技术的土壤有机质含量和稳定性分析[J]. *农业工程学报*, 2016, 32 (10): 105—114.]
- [27] Tivet F, de Moraes Sá J C, Lal R, et al. Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols[J]. *Geoderma*, 2013, 207/208: 71—81.
- [28] Sheng M, Long J H, Lei W Y, et al. Effect of straw returning on the characteristics of Fourier Infrared Spectroscopy organic carbon within aggregates in a Mollisols[J]. *Soils and Crops*, 2020, 9 (4): 355—366. [盛明, 龙静泓, 雷琬莹, 等. 秸秆还田对黑土团聚体内有机碳红外光谱特征的影响[J]. *土壤与作物*, 2020, 9 (4): 355—366.]
- [29] Li N, Sheng M, You M Y, et al. Advancement in research on application of ^{13}C NMR techniques to exploration of chemical structure of soil organic matter[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (4): 796—812. [李娜, 盛明, 尤孟阳, 等. 应用 ^{13}C 核磁共振技术研究土壤有机质化学结构进展[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (4): 796—812.]
- [30] Tokarski D, Wiesmeier M, Doležalová Weissmannová H, et al. Linking thermogravimetric data with soil organic carbon fractions[J]. *Geoderma*, 2020, 362: 114124.
- [31] Leifeld J, Franko U, Schulz E. Thermal stability responses of soil organic matter to long-term fertilization practices[J]. *Biogeosciences*, 2006, 3 (3): 371—374.
- [32] Dou S. Soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 2010. [窦森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社, 2010.]
- [33] Santisteban J I, Mediavilla R, López-Pamo E, et al. Loss on ignition: A qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2004, 32 (3): 287—299.
- [34] Dean W E Jr. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods[J].

- Journal of Sedimentary Research, 1974, 44 (1): 242—248.
- [35] Schnitzer M, Hoffman I. A thermogravimetric approach to the classification of organic soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1966, 30 (1): 63—66.
- [36] Schnitzer M, Hoffman I. Thermogravimetry of soil humic compounds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1965, 29 (8): 859—870.
- [37] Barros N, Salgado J, Villanueva M, et al. Application of DSC-TG and NMR to study the soil organic matter[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 104 (1): 53—60.
- [38] Ranalli G, Bottura G, Taddei P, et al. Composting of solid and sludge residues from agricultural and food industries. Bioindicators of monitoring and compost maturity[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2001, 36 (4): 415—436.
- [39] Dell'Abate M T, Benedetti A, Trinchera A, et al. Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert[J]. Geoderma, 2002, 107 (3/4): 281—296.
- [40] Strezov V, Moghtaderi B, Lucas J A. Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27 (5): 459—465.
- [41] Hao X X, Zou W X, Han X Z. Impact of long-term land-use patterns on chemical composition of soil organic matter in mollisol profile[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (5): 1228—1237. [郝翔翔, 邹文秀, 韩晓增. 长期不同利用方式对黑土剖面中有机质化学组成的影响[J]. 土壤学报, 2022, 59 (5): 1228—1237.]
- [42] Hemingway J D, Rothman D H, Grant K E, et al. Mineral protection regulates long-term global preservation of natural organic carbon[J]. Nature, 2019, 570 (7760): 228—231.
- [43] Zhang W J, Wang X J, Xu M G, et al. Soil organic carbon dynamics under long-term fertilizations in arable land of Northern China[J]. Biogeosciences, 2010, 7 (2): 409—425.
- [44] Eusterhues K, Rumpel C, Kleber M, et al. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34 (12): 1591—1600.
- [45] Marin-Spiotta E, Chapin F S, Parton W J, et al. Long-term stabilization of deep soil carbon by fire and burial during early Holocene climate change[J]. Nature Geoscience, 2014, 7 (6): 428—432.
- [46] Rumpel C, Kögel-Knabner I. Deep soil organic matter—A key but poorly understood component of terrestrial C cycle[J]. Plant and Soil, 2011, 338 (1): 143—158.
- [47] Song Y H, Liu K, Dai H M, et al. The first report of the AMS¹⁴C age of Mollisol—Paleosol profile of Songliao Plain[J]. Geology in China, 2020, 47 (6): 1926—1927. [宋运红, 刘凯, 戴慧敏, 等. 松辽平原典型黑土-古土壤剖面 AMS¹⁴C 年龄首次报道[J]. 中国地质, 2020, 47 (6): 1926—1927.]
- [48] Button E S, Pett-Ridge J, Murphy D V, et al. Deep-C storage: Biological, chemical and physical strategies to enhance carbon stocks in agricultural subsoils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2022, 170: 108697.
- [49] Song X D, Yang F, Ju B, et al. The influence of the conversion of grassland to cropland on changes in soil organic carbon and total nitrogen stocks in the Songnen Plain of Northeast China[J]. Catena, 2018, 171: 588—601.
- [50] Yan B X, Yang Y H, Liu X T, et al. Present situation and evolution trend of soil erosion in black soil region of Northeast China[J]. Soil and Water Conservation in China, 2008 (12): 26—30. [阎百兴, 杨育红, 刘兴土, 等. 东北黑土区土壤侵蚀现状与演变趋势[J]. 中国水土保持, 2008 (12): 26—30.]

(责任编辑：檀满枝)