



中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量与调控机制

吴秋霞¹, 杨颖¹, 蒋妍昱¹, 吴福忠^{1,2,3}, 张秋芳^{1,2,3}, 商荣^{1,2,3}, 倪祥银^{1,2,3*}

1. 福建师范大学地理科学学院, 福州 350117

2. 湿润亚热带生态-地理过程教育部重点实验室, 福州 350117

3. 福建三明森林生态系统国家野外科学观测研究站, 三明 365002

* 通讯作者, E-mail: nixy@fjnu.edu.cn

2024-10-28 收稿, 2025-01-16 修回, 2025-02-19 接受, 2025-03-04 网络版发表

国家重点研发计划(2023YFF1305500)、国家自然科学基金(32471834)资助

摘要 铁铝氧化物吸附和共沉淀是陆地土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)长期固持的关键机制. 热带和亚热带地区是中国铁铝土(ferralsols)集中分布区, 母岩风化程度高, 土壤中铁铝氧化物丰富, 但铁铝氧化物结合了多少有机碳及其调控机制仍不清晰. 本研究在中国热带和亚热带铁铝土分布区常绿阔叶林建立了南北(2000 km)和东西(1000 km)方向两条森林样带, 采集了138个样点表层(0~10 cm)和深层(40~50 cm)土壤样品, 采用CBD (Dithionite-Citrate-Bicarbonate)法分析了3种形态(游离态、无定形态与有机络合态)的铁铝氧化物含量, 计算了铁铝结合态有机碳(Fe/Al-OC)含量及其占总有机碳的比例($f_{\text{Fe/Al-OC}}$). 结果显示, 表层土和深层土铁铝结合态有机碳含量分别为1.57和0.83 mg g^{-1} ; 分别占所在土层SOC含量的7.39%和9.98%. 在表层土和深层土中, 土壤矿物是影响铁铝结合态有机碳含量的主要因素, 其相对重要性占比分别为39.6%和38.8%, 其中, 土壤黏粉粒含量对铁铝结合态有机碳的积累在表层土和深层土均具有显著的正向作用. 铁铝氧化物的解释度分别为21.4%和39.5%, 铁铝结合态有机碳含量对铁铝氧化物的增加存在饱和响应, 其积累受到碳输入的限制. 此外, 超过70%的样点土壤铁铝结合态有机碳与游离态铁摩尔比值低于1, 其余样点均未超过6, 说明中国热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物对有机碳的保护机制以单层吸附为主. 本研究通过评估中国铁铝土三种形态的铁铝氧化物和铁铝结合态有机碳含量及其调控机制, 表明热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物对有机碳封存具有显著潜力.

关键词 土壤有机碳, 矿物保护, 铁铝氧化物, 铁铝土, 热带亚热带森林

陆地土壤中存储的有机碳超过全球植被和大气的总和^[1], 因此土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)库的微小变化都将深刻影响全球碳循环和碳收支. 活性金属氧化物的化学保护是SOC长期稳定性的关键机制之一^[2]. 铁氧化物表面带有大量的正电荷, 能够有效吸附带负电荷的有机质, 通过配位体交换、阳离子桥、氢键等形成稳定的有机-矿物复合物^[3,4]. 同时, 在持续的氧化还原波动过程中, 铁氧化物不断与有机物发生共

沉淀, 形成类似洋葱状的多层结构. 因此, 铁氧化物能有效封存SOC, 降低环境微生物的可及性, 从而减缓SOC分解^[5,6]. 铝氧化物同样通过吸附和共沉淀作用封存有机碳, 是SOC长期稳定性的重要预测指标^[7~9]. 铝氧化物在土壤中的分布不如铁氧化物广泛, 且结合有机碳的能力较弱^[10,11], 但近年来的研究发现, 铝氧化物预测有机碳含量的能力比铁氧化物更强^[12,13].

铁铝氧化物固定SOC的比例在全球范围内呈现高

引用格式: 吴秋霞, 杨颖, 蒋妍昱, 等. 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量与调控机制. 科学通报

Wu Q, Yang Y, Jiang Y, et al. Contents and drivers of iron- and aluminum-bound organic carbon in tropical and subtropical forest soils in China (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/TB-2024-1128](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1128)

度的异质性. 已有报道发现, 全球矿质土壤中铁铝氧化物结合的有机碳占总SOC的范围为3%~72%^[14]. 影响铁铝结合态有机碳的因素复杂. 大部分研究认为, 金属氧化物含量通常与黏粒含量、比表面积等矿物学参数呈正相关, 更有助于土壤有机碳的长期储存^[7,15]. 但Six等人^[16]研究表明, 在1:1型黏土矿物中, 铁铝氧化物的絮凝作用能促使土壤黏粒结合, 当形成大团聚体时, 会减少土壤中SOC的有效吸表S. 较低的土壤pH值通过提升铁铝离子的溶解度和金属氧化物表面正电荷, 促进铁铝氧化物吸附SOC^[17]. 近期的一项研究表明, 全球尺度上土壤pH是预测铁结合态有机碳的最佳变量^[18]. 同时, 不同土层的氧化还原条件存在很大差异, 通常表现为深层土壤中的有机碳受到铁铝氧化物的保护作用强于表层土壤^[19]. 然而, 一项区域尺度的研究发现, 随着土层深度的增加, 铁铝氧化物对SOC的相对重要性基本不变^[13]. 这些研究主要关注不同形态的铁铝氧化物及其结合态有机碳的含量在土层间的差异, 对影响铁铝结合态有机碳积累的关键因子的深入解析仍不足^[18,20,21].

中国热带和亚热带地区受季风和副热带高压影响, 加之青藏高原隆升, 形成了全球同纬度地区面积最大的季风性湿润常绿阔叶林. 该区域是中国铁铝土(ferralsols, 中国土壤发生分类)集中分布区, 强烈的脱硅富铝化使铁铝氧化物明显富集, 从北向南出现明显的红壤、赤红壤、砖红壤等发生学过渡^[22,23]. 热带和亚热带森林土壤风化程度高, 土壤黏粒含量比其他气候区高. 我们假设: 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量及其占总有机碳的比例主要受铁铝氧化物含量和黏粉粒含量的调控. 我们在中国热带和亚热带铁铝土分布区常绿阔叶林建立了南北(2000 km)和东西(1000 km)方向两条样带, 分析了铁铝结合态有机碳含量与调控机制, 以期深入认识铁铝土有机碳的矿物保护机制.

1 材料与方法

1.1 热带和亚热带森林样带

研究区域为中国热带和亚热带铁铝土分布区(21°~34°N, 98°E以东), 拥有北回归线附近全球面积最大的亚热带季风性湿润常绿阔叶林. 于2021年7~9月在热带和亚热带常绿阔叶林沿南北和东西方向各设置一条样带. 南北样带约2000 km, 跨越北亚热带、中亚热带、

南亚热带和热带, 采样点选取在距离海岸线200 km左右的常绿阔叶林, 该地区植被和土壤发育完善. 东西样带约1000 km, 主要分布在东南季风与西南季风交汇处. 两条样带均选择未受人为干扰或人类活动影响较小的地带性常绿阔叶林作为采样点, 土壤类型为黄壤、红壤、赤红壤和砖红壤. 东西样带共43个样点, 南北样带共95个样点, 样点间的直线距离约为20~25 km (图1).

1.2 样品采集

在每个样点选取大小为20 m×20 m的样方, 记录样点经度、纬度、海拔、坡向、坡度、采样时间及样点编号. 在每个采样点选择地势平坦、远离沟壑的林地, 除去地表凋落物层, 在距建群种树干2 m处随机挖取3~5个剖面, 分别采集表层土(0~10 cm)和深层土(40~50 cm). 使用环刀(体积为100 cm³)进行取样, 在每个剖面的不同土层(表层和深层)分别采集一个土壤样品, 并将各个剖面对应土层的土壤混合均匀, 过2 mm筛, 于4°C保存.

1.3 分析测试

铁铝结合态有机碳采用连二硫酸盐-柠檬酸盐-碳酸氢盐法(Dithionite-Citrate-Bicarbonate, CBD)提取, 设置还原组 and 对照组进行比较^[24]. 还原组是通过将铁铝氧化物还原为可溶性的金属离子, 使铁铝氧化物与其结合的有机碳从土壤释放到溶液中, 具体步骤如下: 称取0.25 g风干土, 加入15 mL柠檬酸钠(0.27 mol/L)-碳酸氢钠(0.11 mol/L, pH 7.3)溶液, 水浴15 min (80°C). 加入0.25 g连二亚硫酸钠, 充分混匀后水浴15 min (80°C). 离心10 min (5000 r/min), 除去上清液, 再次加入等量提取剂和药品, 重复上述操作后除去上清液. 用10 mL超纯水洗涤离心管中的残渣两次后去除上清液. 向残土中加入5 mL 1 mol/L HCl并放置过夜, 以去除无机碳. 最终用20 mL超纯水进行两次离心洗涤(10 min, 5000 r/min), 烘干残土并研磨. 对照组用于去除提取过程中释放的非铁铝结合有机碳, 从而准确测量铁铝结合态有机碳的含量, 具体步骤如下: 称取0.25 g风干土, 加入15 mL氯化钠(1.6 mol/L)-碳酸氢钠溶液, 水浴15 min (80°C). 加入同等离子强度的氯化钠粉末0.22 g, 水浴15 min (80°C). 离心10 min (5000 r/min), 除去上清液, 需重复提取、酸化、洗涤以确保充分去除残留的盐分 and 无机物.

使用碳氮元素分析仪(Elementar Vario MAX, Ger-

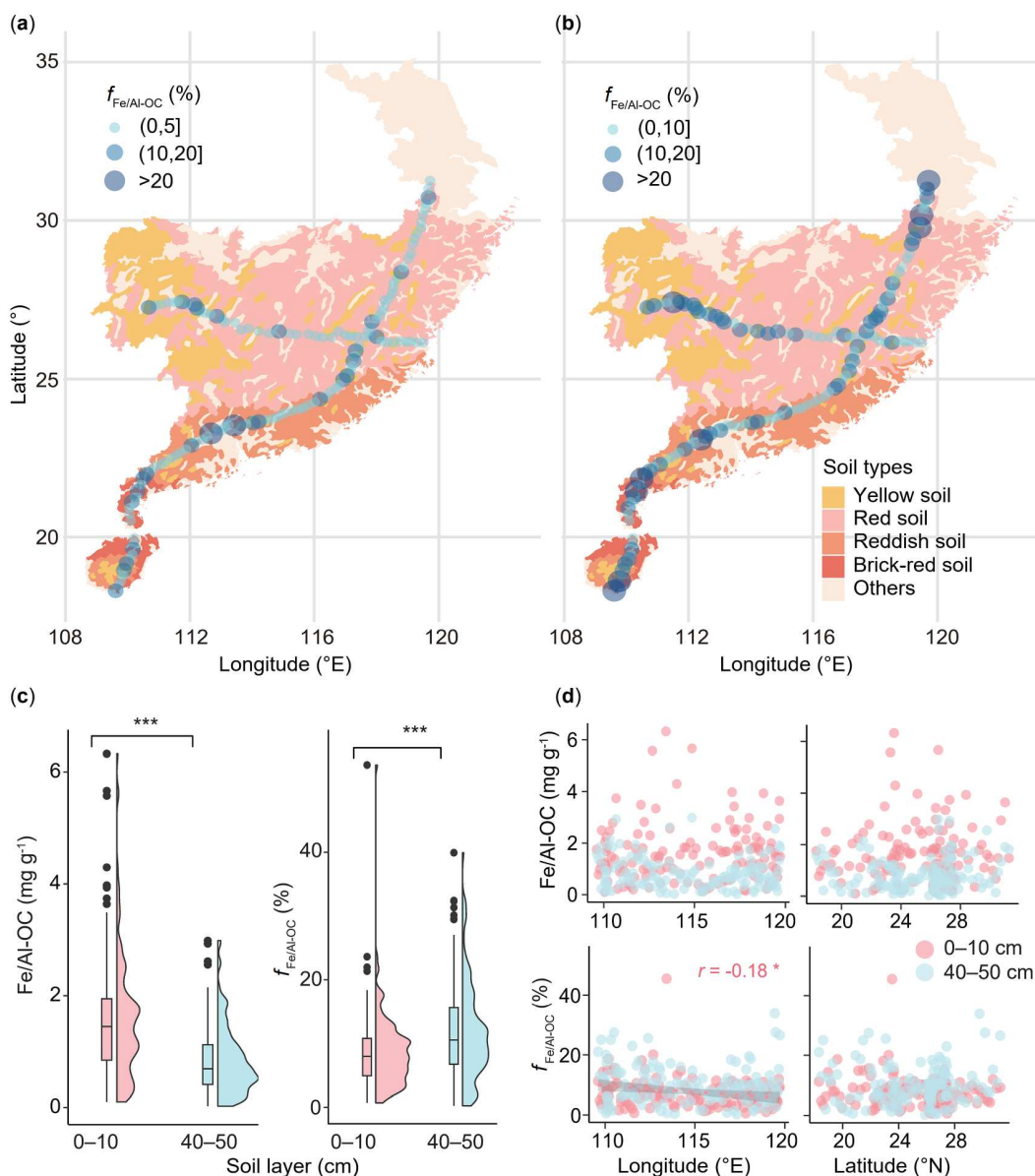


图 1 中国热带和亚热带森林表层土和深层土铁铝结合态有机碳含量(Fe/Al-OC)及其占总有机碳比例($f_{\text{Fe/Al-OC}}$)。 (a) 0~10 cm和(b) 40~50 cm土壤 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 含量的地理分布格局。 (c) Fe/Al-OC和 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 含量在0~10 cm和40~50 cm土层的差异。 (d) Fe/Al-OC和 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 含量与经纬度的相关性分析

Figure 1 Distribution characteristics of iron- and aluminum-bound organic carbon (Fe/Al-OC) and its proportion in total soil organic carbon ($f_{\text{Fe/Al-OC}}$) in surface and deep soils across tropical and subtropical forests in China. Geographic distributions of $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ contents at (a) 0~10 cm and (b) 40~50 cm depths. (c) Variations in Fe/Al-OC and $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ contents at 0~10 and 40~50 cm depths. (d) Correlations of Fe/Al-OC and $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ contents with latitude and longitude

many)测定残土有机碳含量, 两者的差值即为铁铝结合态有机碳含量(Fe/Al-OC, 公式1):

$$\text{Fe/Al-OC} = \text{OC}_{\text{NaCl}} - \text{OC}_{\text{CBD}} \quad (1)$$

其占SOC的比例($f_{\text{Fe/Al-OC}}$, 公式2)为:

$$f_{\text{Fe/Al-OC}}(\%) = \frac{\text{Fe/Al-OC}}{\text{SOC}} \times 100. \quad (2)$$

式中, Fe/Al-OC (mg g⁻¹)为铁铝结合态有机碳含量, OC_{NaCl} 和 OC_{CBD} (mg g⁻¹)分别表示对照组和还原组的残土有机碳含量, SOC (mg g⁻¹)为土壤有机碳含量。

同时测定了铁铝氧化物、土壤矿物和土壤属性变量, 以识别铁铝结合态有机碳的主要调控因子。铁铝氧化物: 游离铁/铝采用连二亚硫酸盐柠檬酸盐法测定; 无

定形铁/铝采用酸性草酸铵法测定; 络合铁/铝采用焦磷酸钠法测定^[25].

土壤矿物: 铁/铝/钙/锰含量采用强酸消解法, 通过电感耦合等离子体光谱仪(PerkinElmer Avio 200, USA)测定(国标LY/T 1256-1999); 硅采用X荧光光谱仪(Axios max-PW4400/40, Netherlands)测定(国标GB/T 14506.28-2010); 黏粉粒采用吸管法测定(国标NY/T 1121.3-2006); 颗粒态、矿质结合态有机质采用密度粒径分级法测定^[26].

土壤属性: 土壤有机碳、总氮采用土壤碳氮元素分析仪(Elementar Vario max, Germany)测定; 可溶性有机碳/氮采用总有机碳分析仪(Elementar Vario TOC, Germany)测定; pH采用水土比2.5:1的复合电极法测定; 钾/钠/镁/磷含量采用强酸消解法, 通过电感耦合等离子体光谱仪测定(国标LY/T 1256-1999); 交换性钾/钠/钙/镁离子采用乙酸铵交换法, 通过电感耦合等离子体光谱仪测定(国标HJ 781-2016); 有效磷采用氟化钠浸提法测定(国标LY/T 1232-2015); 速效钾采用乙酸铵浸提法测定(国标LY/T 1236-1999); 土壤容重采用环刀法测定; 土壤温度从CHELSA 1979-2013 (<https://chelsa-climate.org/>)获取.

本研究还根据各采样点经纬度提取了气候因子数据. 年均温和年均降水量数据来源于WorldClim version 2.0 (<https://www.worldclim.org/>); 干旱指数数据来源于Global aridity index and potential evapotranspiration (ET0) database: version 3. 两个数据集均提供了全球范围内1970~2000年的均值数据, 分辨率为30弧秒, 能够有效反映本研究区域的气候特征. 海拔/坡向/坡度通过手持GPS测定; 土壤类型分布数据来源于中国科学院南京土壤研究所1:400万中国土壤图(2000).

1.4 数据分析

由于数据不符合正态分布, 采用非参数检验(Wilcoxon rank-sum)比较铁铝结合态有机碳及不同形态的铁铝氧化物在表层土和深层土之间的差异显著性. 采用Spearman检验分别分析铁铝结合态有机碳和不同形态的铁铝氧化物、土壤铁铝结合态有机碳与游离态铁氧化物摩尔比和环境变量的相关性. 通过随机森林模型来评估单个变量对铁铝结合态有机碳的影响, 响应变量在处理前进行对数转换. 由于变量众多, 首先通过VSURF包剔除无关或者冗余变量. 该方法基于随机森林的置换重要性评分, 并采用逐步前向策略来引入变

量, 即变量引入所导致的袋外误差(out-of-bag error)的减少必须显著大于添加噪声变量所产生的平均变化. 随后使用randomForest包得到最佳参数: 树的最优数(number of trees, ntree)和每次分裂时随机抽样作为候选变量的数量(number of variables randomly selected at each split, mtry), 变量重要性根据均方根误差(root mean squared error)的增加来排序. 模型的泛化能力通过caret包评估, 采用K-fold交叉验证以测试模型对随机排除训练数据子集的敏感性, 共运行99次迭代, 每次保留10%的模型训练数据. 以上所有数据分析与绘图在R version 4.4.0 (R Core Team 2024)中完成. 本研究中的数据已上传至<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.28211093.v1>.

2 结果

2.1 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量及分布

热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳($f_{\text{Fe/Al-OC}}$)含量平均为 $0.97 \pm 0.06 \text{ mg g}^{-1}$, 范围为 $0.02 \sim 6.33 \text{ mg g}^{-1}$, 且表层土铁铝结合态有机碳含量($1.57 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$)显著高于深层土($0.83 \pm 0.05 \text{ mg g}^{-1}$, $P < 0.001$, 图1(c)). 热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳占总有机碳比例($f_{\text{Fe/Al-OC}}$)平均为 $8.68\% \pm 0.36\%$, 范围为 $0.25\% \sim 45.5\%$, 且深层土 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ ($9.98\% \pm 0.55\%$)显著高于表层土($7.39\% \pm 0.44\%$, $P < 0.001$, 图1(c)). 总体上, 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量、 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 在两个土层中均无明显的地理分布规律, 仅 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 在表层土中随经度升高而显著下降(图1(d)).

2.2 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳与三种铁铝氧化物的关系

热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物含量呈现出游离态铁/铝(Fe_d, Al_d) > 有机络合态铁/铝(Fe_p, Al_p) > 无定形态铁/铝(Fe_o, Al_o)的规律, 但不同形态的铁铝氧化物在表层土和深层土之间无显著差异($P > 0.05$, 图2(a)). 表层土中 Fe_d 、 Fe_p 和 Fe_o 的含量分别为 14.11 ± 0.67 、 3.04 ± 0.19 和 $1.57 \pm 0.09 \text{ mg g}^{-1}$; 深层土中分别为 16.24 ± 0.48 、 2.72 ± 0.13 和 $3.83 \pm 0.24 \text{ mg g}^{-1}$. 表层土中 Al_d 、 Al_p 和 Al_o 的含量分别为 6.54 ± 0.22 、 2.59 ± 0.08 和 $4.19 \pm 0.14 \text{ mg g}^{-1}$; 深层土中分别为 6.89 ± 0.15 、 2.46 ± 0.05 和 $3.85 \pm 0.13 \text{ mg g}^{-1}$.

无定形态和有机络合态铁/铝氧化物在两个土层中

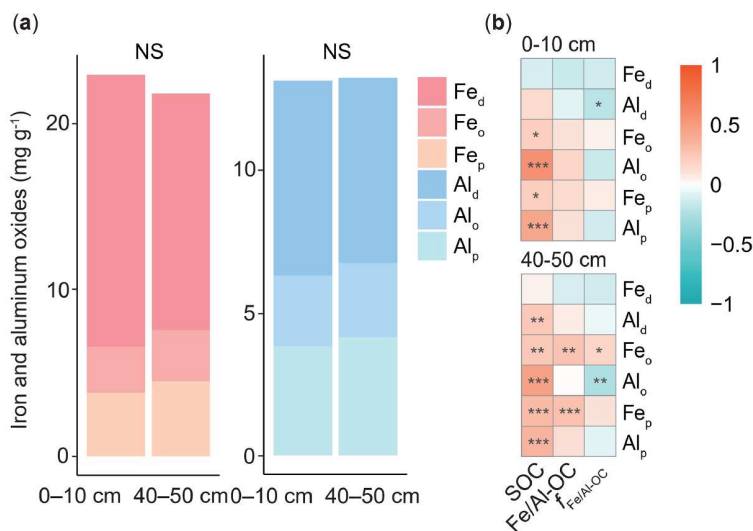


图 2 不同形态的铁铝氧化物含量及其与铁铝结合态有机碳的相关性. (a) 0~10和40~50 cm土壤不同形态的铁铝氧化物含量, NS表示铁铝氧化物含量在土层间无显著差异. (b) 铁铝氧化物与SOC, Fe/Al-OC及 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 的相关性, 星号表示相关性显著(* $P<0.05$, ** $P<0.01$, *** $P<0.001$). SOC, 土壤有机碳; Fe/Al-OC, 铁铝结合态有机碳; $f_{\text{Fe/Al-OC}}$, 铁铝结合态有机碳占总有机碳比例; Fe_d, 游离态铁; Fe_o, 无定形态铁; Fe_p, 有机络合态铁; Al_d, 游离态铝; Al_o, 无定形态铝; Al_p, 有机络合态铝

Figure 2 The contents of different forms of iron and aluminum oxides and their correlations with iron- and aluminum-bound organic carbon. (a) Contents of different forms of iron and aluminum oxides at 0–10 and 4–50 cm depths. NS indicates no significant differences in iron and aluminum oxide contents between surface and deep soils. (b) Correlations between iron and aluminum oxides and SOC, Fe/Al-OC and $f_{\text{Fe/Al-OC}}$. Asterisks indicate significant correlations (* $P<0.05$, ** $P<0.01$, *** $P<0.001$). SOC, soil organic carbon; Fe/Al-OC, iron-aluminum bound organic carbon; $f_{\text{Fe/Al-OC}}$, the proportion of Fe/Al-OC to total organic carbon; Fe_d, free iron; Fe_o, amorphous iron; Fe_p, organically complexed iron; Al_d, free aluminum; Al_o, amorphous aluminum; Al_p, organically complexed aluminum

均与SOC呈现显著的正相关关系, 且铝氧化物的相关系数高于铁氧化物. 在表层土中, 铁铝结合态有机碳含量与三种形态的铁铝氧化物均无显著的相关性, 而在深层土中则与无定形态, 有机络合态铁氧化物含量呈显著正相关. $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 与游离态铝氧化物在表层土呈现显著的负相关关系, 与无定形态铝和有机络合态铁氧化物在深层土中呈现显著的相关关系, 而与其他形态的铁铝氧化物均无显著的相关关系.

2.3 影响热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳的环境因子

铁铝结合态有机碳含量在表层土和深层土中受不同因素调控. 在表层土中, 土壤矿物是解释铁铝结合态有机碳含量的主要因子, 其相对重要性占比为39.6%. 铁铝氧化物在表层土的解釋度为21.4%, 而在深层土中的作用更加显著(39.5%). 在表层土中, 土壤容重是热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳最主要的预测因子(图3(a)); 而在深层土中, 络合态铁是解释铁铝结合态有机碳含量的关键因素(图3(c)). 黏粉粒含量在两个土层中均是预测铁铝结合态有机碳的重要因子.

图3(b, d)说明了铁铝结合态有机碳含量与部分重要变量(基于随机森林模型的评估结果)之间的偏依赖性关系. 在表层土中, 土壤容重和黏粉粒含量对铁铝结合态有机碳含量影响显著, 随土壤容重和铁含量的升高呈现下降的趋势, 但当土壤黏粉粒比例达到25%后, 铁铝结合态有机碳含量趋于稳定(图3(b)). 在深层土中, 铁铝结合态有机碳含量随络合态铁、黏粉粒和无定形态铁含量的增加而上升, 当土壤中无定形态铁、黏粉粒和络合态铁达到一定含量后, 相关性显著减弱(图3(d)).

土壤矿物是解释 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 的主要因素, 在表层土和深层土的相对重要性占比分别为54.1%和47.3%(图4). 土壤铝和锰含量是预测两个土层 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 的关键变量, 随铝和锰含量的升高, $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 呈现下降的趋势, 这种影响在表层土中显著, 而在深层土中不显著. 在表层土中, 土壤铁含量的相对重要性较低, 但对 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 影响显著.

2.4 土壤铁铝结合态有机碳与游离态铁氧化物的摩尔比

热带和亚热带森林表层土和深层土铁铝结合态有

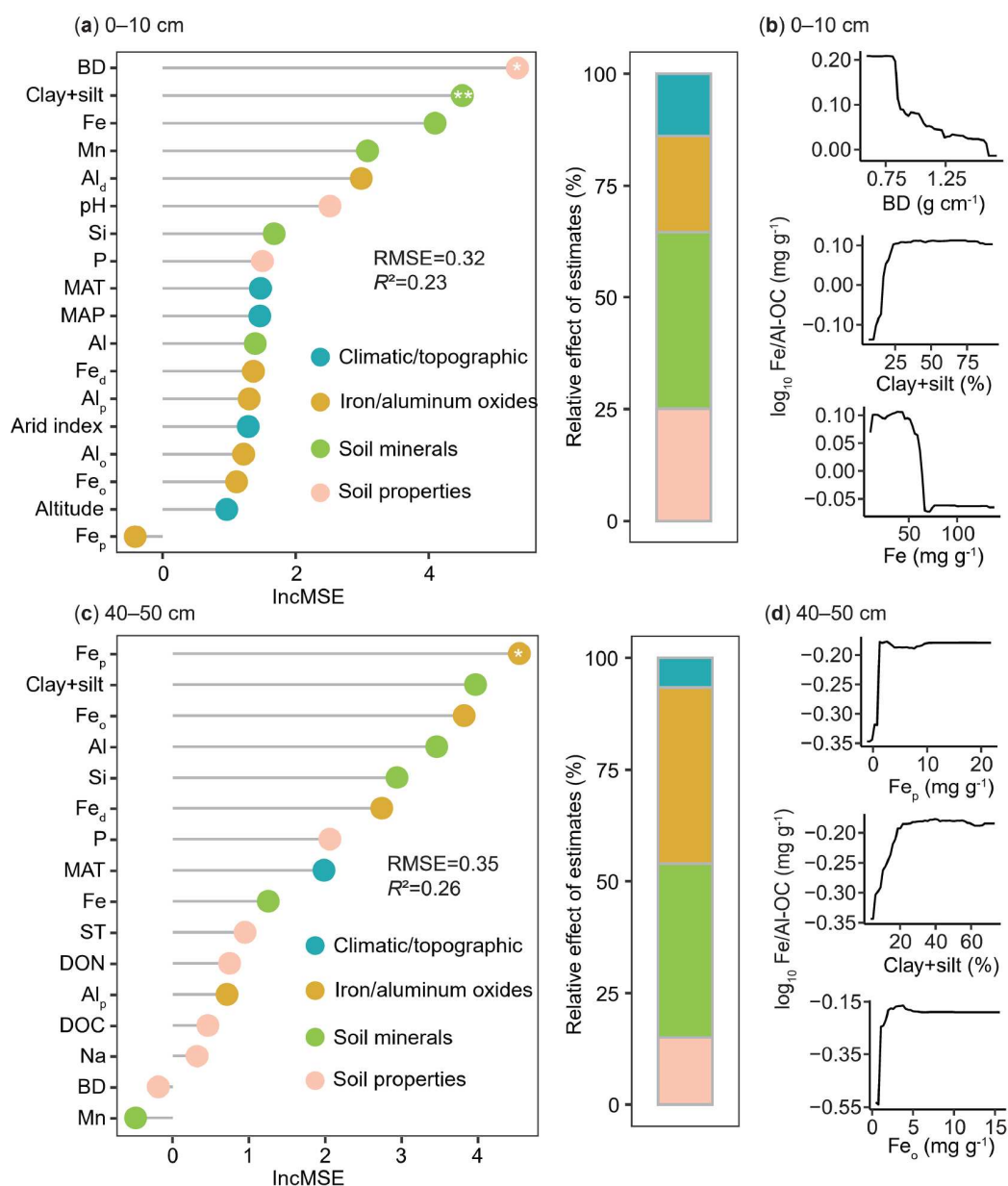


图 3 影响铁铝结合态有机碳(Fe/Al-OC)含量的变量重要性. (a, c) 随机森林模型. 横坐标表示随机森林中单个变量均方根误差(IncMSE)的增加, 不同颜色表示不同类型的变量, RMSE表示模型预测值与真实值之间的平均误差. (b, d) Fe/Al-OC对重要环境因子的偏依赖性图. BD, 土壤容重; Fe, 铁; Mn, 锰; Al_d , 游离态铝; Si, 硅; P, 磷; MAT, 年平均气温; MAP, 年均降水; Al, 铝; Fe_d , 游离态铁; Al_p , 有机络合态铝; Al_o , 无定形态铝; Fe_o , 无定形态铁; Fe_p , 有机络合态铁; ST, 土壤温度; DON, 可溶性有机氮; DOC, 可溶性有机碳; Na, 钠

Figure 3 Variable importance for predicting iron- and aluminum-bound organic carbon (Fe/Al-OC) contents. (a, c) Random forest model. The x-axis shows increase in the root mean squared errors (IncMSE) from random forest for individual variables. Different colors show various aspects of variables in explaining Fe/Al-OC. Root mean squared error (RMSE) represents the average errors of predicted and observed values. (b, d) Partial dependence plots show the dependence of Fe/Al-OC contents over environmental variables. BD, bulk density; Fe, iron; Mn, manganese; Al_d , free aluminum; Si, silicon; P, phosphorus; MAT, mean annual temperature; MAP, mean annual precipitation; Al, aluminum; Fe_d , free iron; Al_p , organically complexed aluminum; Al_o , amorphous aluminum; Fe_o , amorphous iron; Fe_p , organically complexed iron; ST, soil temperature; DON, dissolved organic nitrogen; DOC, dissolved organic carbon; Na, sodium

机碳与游离态铁氧化物的摩尔比(Fe/Al-OC: Fe_d)分别为0.692和0.329, 表层土和深层土Fe/Al-OC: Fe_d 的范围分

别为0.022~3.211和0.006~2.441(图5(a)). 其中, 表层土Fe/Al-OC: Fe_d 小于1的样点为106个, 深层土为128个.

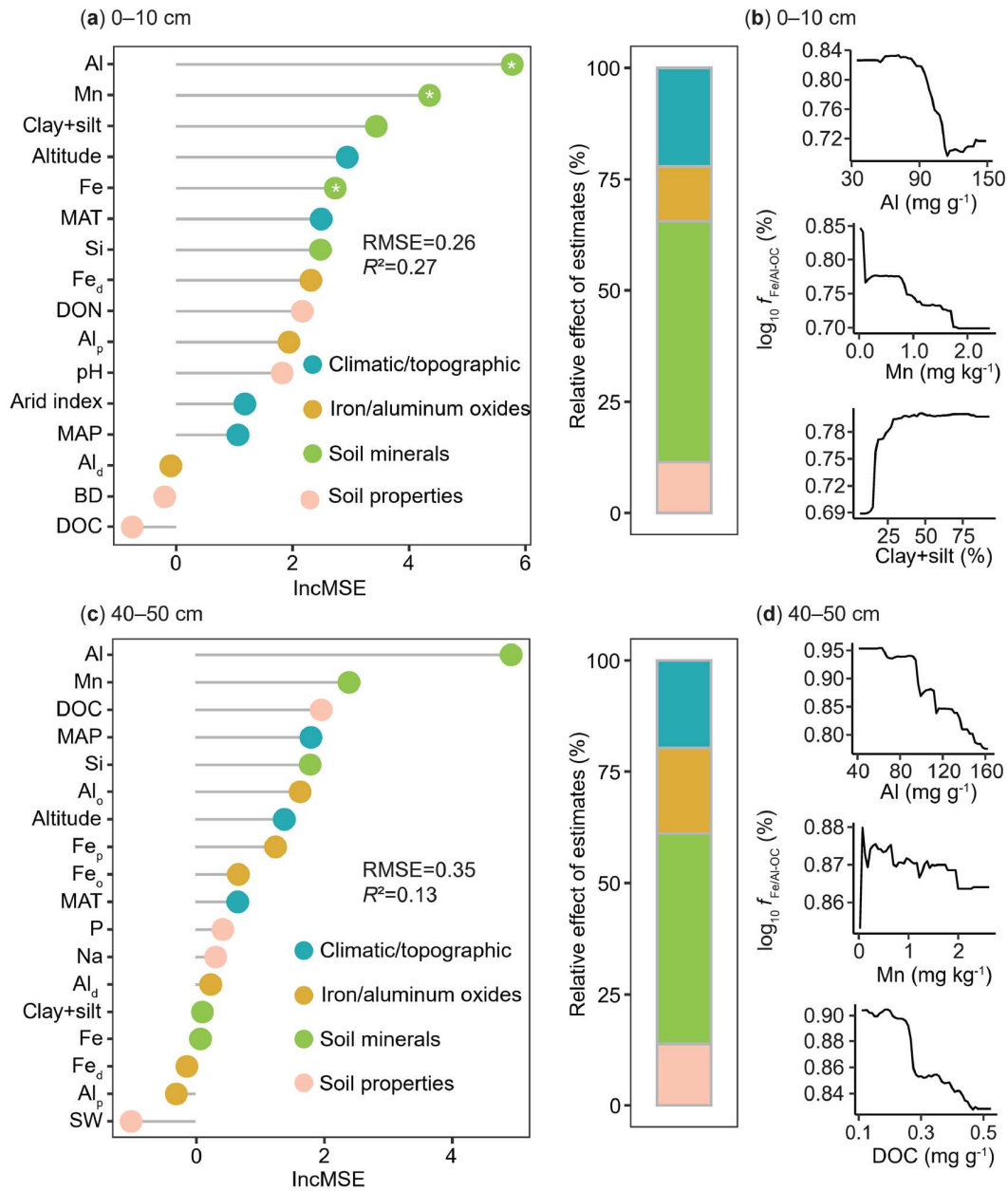


图 4 影响铁铝结合态有机碳占总有机碳比例($f_{Fe/Al-OC}$)的变量重要性. (a, c) 随机森林模型. 横坐标表示随机森林中单个变量均方根误差 (IncMSE) 的增加, 不同颜色表示不同类型的变量, RMSE 表示模型预测值与真实值之间的平均误差. (b, d) $f_{Fe/Al-OC}$ 对重要环境因子的偏依赖性图. Al, 铝; Mn, 锰; Fe, 铁; MAT, 年平均气温; Si, 硅; Fe_d , 游离态铁; DON, 可溶性有机氮; Al_p , 有机络合态铝; MAP, 年平均降水量; Al_d , 游离态铝; BD, 土壤容重; DOC, 可溶性有机碳; Al_o , 无定形态铝; Fe_p , 有机络合态铁; Fe_o , 无定形态铁; P, 磷; Na, 钠; SW, 土壤含水率

Figure 4 Variable importance for predicting $f_{Fe/Al-OC}$. (a, c) Random forest model. The x-axis shows increase in the root mean squared errors (IncMSE) from random forest for individual variables. Different colors show various aspects of variables in explaining $f_{Fe/Al-OC}$. Root mean squared error (RMSE) represents the average errors of predicted and observed values. (b, d) Partial dependence plots show the dependence of $f_{Fe/Al-OC}$ over environmental variables. Al, aluminum; Mn, manganese; Fe, iron; MAT, mean annual temperature; Si, silicon; Fe_d , free iron; DON, dissolved organic nitrogen; Al_p , organically complexed aluminum; MAP, mean annual precipitation; Al_d , free aluminum; BD, bulk density; DOC, dissolved organic carbon; Al_o , amorphous aluminum; Fe_p , organically complexed iron; Fe_o , amorphous iron; P, phosphorus; Na, sodium; SW, soil water content

$Fe/Al-OC:Fe_d$ 与无定形态和络合态铁铝氧化物在表层土和深层土均无相关关系(图5(b)), 在表层土中与游离

态铝氧化物呈负相关. 在两个土层中, $Fe/Al-OC:Fe_d$ 还受到土壤黏粉粒、土壤碳、氮、硅和钠的正向影响,

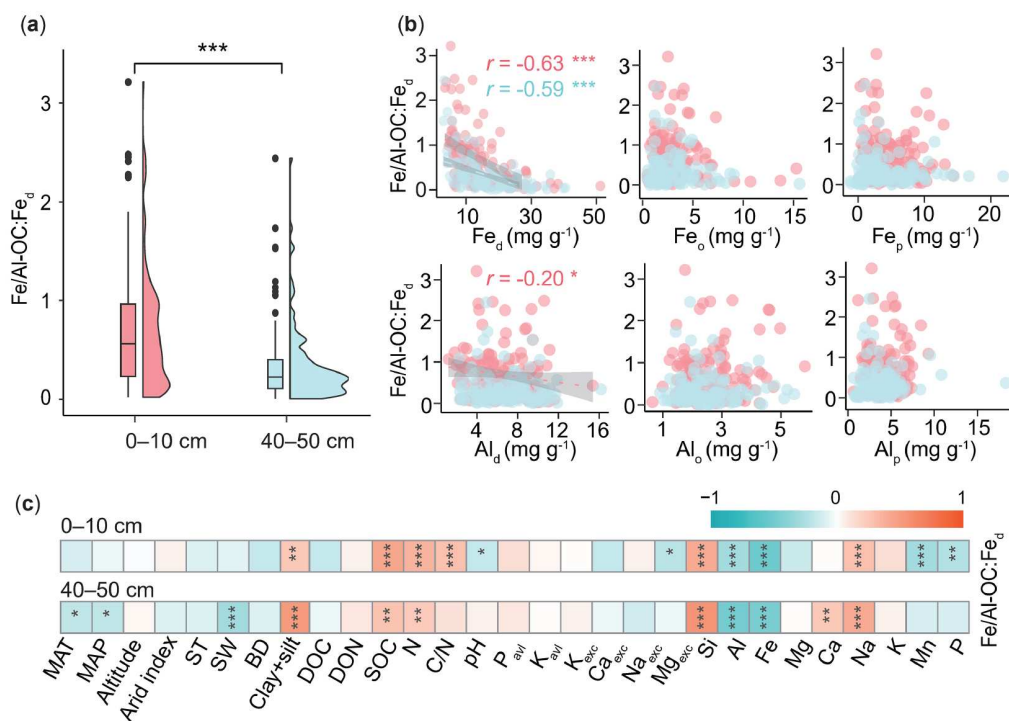


图5 土壤铁铝结合态有机碳与游离态铁氧化物的摩尔比(Fe/Al-OC:Fe_d)。 (a) Fe/Al-OC:Fe_d 在表层土和深层土的分布。 (b)和(c)表示 Fe/Al-OC:Fe_d 与铁铝氧化物和环境变量的相关关系。 Fe_d , 游离态铁; Fe_o , 无定形态铁; Fe_p , 有机络合态铁; Al_d , 游离态铝; Al_o , 无定形态铝; Al_p , 有机络合态铝; MAT, 年平均气温; MAP, 年平均降水量; ST, 土壤温度; SW, 土壤含水量; BD, 土壤容重; DOC, 可溶性有机碳; DON, 可溶性有机氮; SOC, 土壤有机碳; N, 土壤总氮; P_{avl} , 有效磷; K_{avl} , 速效钾; K_{exc} , 交换性钾; Ca_{exc} , 交换性钙; Na_{exc} , 交换性钠; Mg_{exc} , 交换性镁; Si, 硅; Al, 铝; Fe, 铁; Mg, 镁; Ca, 钙; Na, 钠; K, 钾; Mn, 锰; P, 磷。星号表示相关性显著(* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$)

Figure 5 The molar ratios of iron- and aluminum-bound organic carbon to free iron oxides (Fe/Al-OC:Fe_d). (a) Distribution of Fe/Al-OC:Fe_d ratios in surface and deep soils. Panels (b) and (c) show correlations of Fe/Al-OC:Fe_d with iron and aluminum oxides and environmental variables. Fe_d , free iron; Fe_o , amorphous iron; Fe_p , organically complexed iron; Al_d , free aluminum; Al_o , amorphous aluminum; Al_p , organically complexed aluminum; MAT, mean annual temperature; MAP, mean annual precipitation; ST, soil temperature; SW, soil water content; BD, soil bulk density; DOC, dissolved organic carbon; DON, dissolved organic nitrogen; SOC, soil organic carbon; N, soil nitrogen; P_{avl} , available phosphorus; K_{avl} , available potassium; K_{exc} , exchangeable potassium; Ca_{exc} , exchangeable calcium; Na_{exc} , exchangeable sodium; Mg_{exc} , exchangeable magnesium; Si, silicon; Al, aluminum; Fe, iron; Mg, magnesium; Ca, calcium; Na, sodium; K, potassium; Mn, manganese; P, phosphorus. Asterisks indicate significant correlations (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, and *** $P < 0.001$)

而与铁、铝呈现显著负相关关系(图5(c))。

3 讨论

3.1 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量低

尽管热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物含量高,其结合的土壤有机碳含量及其占SOC的比例却处于较低水平。中国热带和亚热带森林表层土和深层土铁铝结合态有机碳分别为 1.57 和 0.83 mg g^{-1} , $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 仅为 7.39% 和 9.98% 。在美国开展的一项研究发现,湿润亚热带森林土壤铁结合态有机碳含量低于检测限,而在一些活性铁浓度高的土壤中,铁结合态有机碳也仅占

SOC的 $5.57\% \sim 13.04\%$ ^[27],说明较高的土壤活性铁含量并不代表其能结合更多的有机碳。近期的全球尺度整合分析表明,亚热带地区土壤活性金属氧化物丰富,但铁结合态有机碳存在明显赤字^[18,28]。我们前期的研究也发现,全球森林土壤铁结合态有机碳占SOC的比例平均约为 14.9% ,且不同类型的森林间差异很大,总体表现为热带(20.0%)>寒温带(18.6%)>暖温带(11.4%)>亚热带(7.7%)^[19]。如果将本研究中热带和亚热带分别计算的话,热带森林土壤铁铝结合态有机碳占SOC的比例($0 \sim 10$ 和 $40 \sim 50 \text{ cm}$ 分别为 8.42% 和 11.44%)也高于亚热带森林($0 \sim 10$ 和 $40 \sim 50 \text{ cm}$ 分别为 7.08% 和 9.98%)。

本研究中超过 70% 的样点土壤 Fe/Al-OC:Fe_d 比值均小于 1 (图5),其余样点 Fe/Al-OC:Fe_d 比值也未超过 6 ,

这表明热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物共沉淀作用不显著, 而主要是通过单层吸附方式与有机碳结合^[21,29,30]。通常来讲, 共沉淀结合的有机碳含量远高于吸附结合, 其差值可达 130 mg g^{-1} , 并且在解吸附过程中, 共沉淀的有机碳解吸附量比吸附结合的更少^[6]。因此, 吸附作用结合的有机碳相对不稳定, 易受氧化还原波动的影响, 特别是在降水淋洗作用集中的热带和亚热带地区。Wagai和Mayer^[30]也发现, 铁氧化物直接吸附的SOC含量很少, 只占总SOC的一小部分, 这意味着铁氧化物对有机碳的保护作用并非主要通过吸附来实现。在高度风化的土壤中, 由于铁原子从铁氧化物表面脱离的过程受到高能量Fe-O键的限制, 质子化反应降低了Fe(III)的还原能力^[31]。风化过程减少了有机碳中的螯合环数量, 进而降低可用于铁的脱离位点, 导致土壤中Fe(III)的还原速率下降^[31], 最终影响铁结合态有机碳的形成。此外, 在通气性良好的森林土壤中, 微生物代谢活动十分活跃, 具有较强的有机碳分解能力, 这同样对铁铝结合态有机碳的形成和稳定产生重要影响。

热带和亚热带森林表层土铁铝结合态有机碳含量显著高于深层土, $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 则表现为深层土显著高于表层土。低结晶的铁铝氧化物(如无定形态、游离态)比高结晶相具有更高的比表面积, 相应地表面位点密度高, 对有机碳的吸附能力更强^[17]。在本研究中, 深层土SOC含量显著低于表层土, 而三种形态的铁铝氧化物在土层间差异并不显著。因此, 我们认为并非是铁铝氧化物导致深层土结合效率高, 而是由于深层土的有机碳以矿物结合态有机碳为主(0~10 cm: 32% < 40~50 cm: 40%, $P<0.001$), 具有更高的表面积, 能够提供更多的结合位点^[32,33], 铁铝氧化物与有机碳的相互作用更容易在这种微小的矿质态颗粒中发生^[34]。

3.2 中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳的调控机制

与我们的假设略有不同, 土壤黏粉粒含量是影响表层土和深层土铁铝结合态有机碳含量的重要因素。黏土矿物的吸附能力显著低于铁铝氧化物, 但由于其平面结构和高表面积, 黏土能够有效限制酶和氧气与有机碳的接触, 从而减少氧化降解过程, 这为有机碳提供了有效的物理闭蓄保护。黏土矿物表面带负电荷, 还可以通过化学吸附作用进一步增强有机碳的稳定性^[32,35]。然而, 铁铝氧化物对有机碳的保护作用具有土

层差异。在表层土中, 铁铝氧化物与铁铝结合态有机碳的关系并不显著; 在深层土中, 有机络合态和无定形态铁氧化物主要解释了铁铝结合态有机碳的变异性。铁铝结合态有机碳对有机络合态和无定形态铁氧化物的增加具有饱和(阈值)响应, 这说明铁铝结合态有机碳的积累不仅受铁铝氧化物本身的影响, 还受到外源碳输入的限制(图3(d))。此外, 在本研究中, 铁铝氧化物与SOC之间存在显著的正相关关系, 这与大部分研究发现SOC与铁铝氧化物之间的共同积累一致^[17,36], 但在表层土中与铁铝结合态有机碳的含量却不存在显著的相关性。铁铝结合态有机碳通常表现出较高的稳定性, 其形成过程不仅依赖于铁铝氧化物的含量, 还受到环境因子和土壤属性等多重因素的调控。因此, 在高度风化的热带和亚热带森林土壤中, 铁铝氧化物含量能够有效预测SOC的积累, 但其对铁铝结合态有机碳含量的预测能力存在一定的局限性。

$f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 的变化主要受土壤铝、锰和铁含量的影响, 并呈显著的负相关。尽管土壤铁铝氧化物提供了大量的反应位点, 但土壤有机碳含量较低时, 铁铝氧化物的表面反应位点无法被充分占据, 导致有机碳的吸附量减少^[29,37]。中国热带和亚热带森林0~10和40~50 cm土壤有机碳含量分别为 21.49 和 8.82 mg g^{-1} , 与温带和北方针叶林相比处于较低水平^[14], 也远低于在海洋沉积物中观测到的结果^[24]。这说明, 在高度风化、降水强烈的中低纬度地区, 低有机碳含量不利于其与铁铝氧化物共沉淀作用的发生, 削弱了铁铝结合态有机碳的稳定性, 进而 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 难以显著提升。本研究区域表层土SOC含量随经度增加而升高($r=0.35$, $P<0.001$), 但由于SOC与 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 之间没有显著的相关关系, 表层土 $f_{\text{Fe/Al-OC}}$ 反而与经度呈负相关。

4 结论

中国热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物含量较高, 但铁铝结合态有机碳含量及其占SOC的比例却低于全球平均水平。这与在海洋沉积物和温带森林中活性金属氧化物是有机碳积累的主要驱动力的传统认识不尽相同。高度风化的热带和亚热带森林土壤活性金属氧化物主要通过吸附机制保存有机碳, 铁铝氧化物结合的有机碳稳定性低, 但该地区的金属氧化物仍具有显著的碳封存潜力。这些结果有助于深入认识热带和亚热带森林土壤铁铝氧化物对有机碳的矿物保护机制, 可以作为重要参数加入未来的陆地生态系统模型。

参考文献

- 1 Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones M W, et al. Global Carbon Budget 2024. *Earth Syst Sci Data*, 2024, doi: 10.5194/essd-2024-519
- 2 Hemingway J D, Rothman D H, Grant K E, et al. Mineral protection regulates long-term global preservation of natural organic carbon. *Nature*, 2019, 570: 228–231
- 3 Chen C, Hall S J, Coward E, et al. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection. *Nat Commun*, 2020, 11: 2255
- 4 Georgiou K, Jackson R B, Vindušková O, et al. Global stocks and capacity of mineral-associated soil organic carbon. *Nat Commun*, 2022, 13: 3797
- 5 Riedel T, Zak D, Biester H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 10101–10105
- 6 Chen C, Dynes J J, Wang J, et al. Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 13751–13759
- 7 Wagai R, Kajiura M, Asano M. Iron and aluminum association with microbially processed organic matter via meso-density aggregate formation across soils: organo-metallic glue hypothesis. *SOIL*, 2020, 6: 597–627
- 8 Matus F, Garrido E, Sepúlveda N, et al. Relationship between extractable Al and organic C in volcanic soils of Chile. *Geoderma*, 2008, 148: 180–188
- 9 Turunen J, Moore T R. Controls on carbon accumulation and storage in the mineral subsoil beneath peat in Lakkasuo mire, central Finland. *Eur J Soil Sci*, 2003, 54: 279–286
- 10 Wagai R, Mayer L M, Kitayama K, et al. Association of organic matter with iron and aluminum across a range of soils determined via selective dissolution techniques coupled with dissolved nitrogen analysis. *Biogeochemistry*, 2013, 112: 95–109
- 11 Wang L Y, Qin L, Lv X G, et al. Progress in researches on effect of iron promoting accumulation of soil organic carbon (in Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2018, 55: 1041–1050 [王璐莹, 秦雷, 吕宪国 等. 铁促进土壤有机碳累积作用研究进展. *土壤学报*, 2018, 55: 1041–1050]
- 12 Hall S J, Thompson A. What do relationships between extractable metals and soil organic carbon concentrations mean? *Soil Sci Soc Amer J*, 2022, 86: 195–208
- 13 Yu W, Weintraub S R, Hall S J. Climatic and geochemical controls on soil carbon at the continental scale: interactions and thresholds. *Glob Biogeochem Cycle*, 2021, 35: e2020GB006781
- 14 Kramer M G, Chadwick O A. Climate-driven thresholds in reactive mineral retention of soil carbon at the global scale. *Nat Clim Change*, 2018, 8: 1104–1108
- 15 Wiseman C L S, Püttmann W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter. *Geoderma*, 2006, 134: 109–118
- 16 Six J, Conant R T, Paul E A, et al. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils. *Plant Soil*, 2002, 241: 155–176
- 17 Porras R C, Hicks Pries C E, McFarlane K J, et al. Association with pedogenic iron and aluminum: effects on soil organic carbon storage and stability in four temperate forest soils. *Biogeochemistry*, 2017, 133: 333–345
- 18 Jia N, Li L, Guo H, et al. Important role of Fe oxides in global soil carbon stabilization and stocks. *Nat Commun*, 2024, 15: 10318
- 19 Yang Y, Wu F, Wu Q, et al. Soil organic carbon associated with iron oxides in terrestrial ecosystems: content, distribution and control (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 695–704 [杨颖, 吴福忠, 吴秋霞 等. 陆地生态系统土壤铁结合态有机碳: 含量、分布与调控. *科学通报*, 2023, 68: 695–704]
- 20 Coward E K, Thompson A T, Plante A F. Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils. *Geoderma*, 2017, 306: 206–216
- 21 Zhao B, Dou A, Zhang Z, et al. Ecosystem-specific patterns and drivers of global reactive iron mineral-associated organic carbon. *Biogeosciences*, 2023, 20: 4761–4774
- 22 Gong Z T. *Soil Geography of China* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [龚子同. *中国土壤地理*. 北京: 科学出版社, 2014]
- 23 Xu J M. *Soil Science* (in Chinese). Beijing: China Agricultural Press, 2019 [徐建明. *土壤学*. 北京: 中国农业出版社, 2019]
- 24 Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. *Nature*, 2012, 483: 198–200
- 25 Carter M R, Gregorich E G. *Soil sampling and methods of analysis*. New York: CRC Press, 2007
- 26 Lavallee 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. *Glob Change Biol*, 2020, 26: 261–273
- 27 Zhao Q, Poulson S R, Obrist D, et al. Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization. *Biogeosciences*, 2016, 13: 4777–4788
- 28 Ren S, Wang C, Zhou Z. Global distributions of reactive iron and aluminum influence the spatial variation of soil organic carbon. *Glob Change Biol*, 2024, 30: e17576

- 29 Longman J, Faust J C, Bryce C, et al. Organic carbon burial with reactive iron across global environments. [Glob Biogeochem Cycle](#), 2022, 36: e2022GB007447
- 30 Wagai R, Mayer L M. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. [Geochim Cosmochim Acta](#), 2007, 71: 25–35
- 31 Chen M, Liu C, Li F, et al. Correlations between soil geochemical properties and Fe(III) reduction suggest microbial reducibility of iron in different soils from Southern China. [Catena](#), 2014, 123: 176–187
- 32 Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter. [Eur J Soil Sci](#), 2003, 54: 219–236
- 33 Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. [Org GeoChem](#), 2000, 31: 711–725
- 34 Asano M, Wagai R, Yamaguchi N, et al. In search of a binding agent: nano-scale evidence of preferential carbon associations with poorly-crystalline mineral phases in physically-stable, clay-sized aggregates. [Soil Syst](#), 2018, 2: 32
- 35 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. [Biogeochemistry](#), 2007, 85: 9–24
- 36 Huang X, Liu X, Chen L, et al. Iron-bound organic carbon dynamics in peatland profiles: the preservation equivalence of deep and surface soil. [Fundamental Res](#), 2023, 3: 852–860
- 37 Dwivedi D, Riley W J, Torn M S, et al. Mineral properties, microbes, transport, and plant-input profiles control vertical distribution and age of soil carbon stocks. [Soil Biol Biochem](#), 2017, 107: 244–259

Summary for “中国热带和亚热带森林土壤铁铝结合态有机碳含量与调控机制”

Contents and drivers of iron- and aluminum-bound organic carbon in tropical and subtropical forest soils in China

Qiuxia Wu¹, Ying Yang¹, Yanyu Jiang¹, Fuzhong Wu^{1,2,3}, Qiufang Zhang^{1,2,3}, Rong Shang^{1,2,3} & Xiangyin Ni^{1,2,3*}

¹ School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China

² Key Laboratory for Humid Subtropical Eco-Geographical Processes of the Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China

³ Sanming Forest Ecosystem National Observation and Research Station, Sanming 365002, China

* Corresponding author, E-mail: nixy@fjnu.edu.cn

Adsorption and coprecipitation of iron and aluminum oxides with organic carbon are fundamental mechanisms for the long-term persistence of terrestrial soil organic carbon (SOC). Ferralsols are widely distributed in tropical and subtropical areas in southern China, with high degrees of weathering and high contents of iron and aluminum oxides. However, the extent to which these iron and aluminum oxides are associated with SOC and the mechanisms underlying SOC long-term stabilization remain largely unknown.

Here, we collected surface (0–10 cm) and deep (40–50 cm) soil samples at 138 sites along north–south (2000 km) and east–west (1000 km) transects in Ferralsol areas in tropical and subtropical evergreen broadleaved forests in southern China. The contents of free, amorphous and organically complexed iron and aluminum oxides were determined by the dithionite-citrate-bicarbonate (CBD) method, and the contents of iron- and aluminum-bound organic carbon (Fe/Al-OC) and their contributions to total soil organic carbon ($f_{\text{Fe/Al-OC}}$) were subsequently calculated. The results revealed that the contents of iron- and aluminum-bound organic carbon in the surface and deep soils were 1.57 and 0.83 mg g⁻¹, respectively, accounting for 7.39% and 9.98% of the SOC content. The contents of iron and aluminum oxides in tropical and subtropical forest soils followed the order of free iron/aluminum (Fe_d, Al_d) > organically complexed iron/aluminum (Fe_p, Al_p) > amorphous iron/aluminum (Fe_o, Al_o). However, there were no significant differences in the various forms of iron and aluminum oxides between surface and deep soils. In the surface soil, the contents of Fe_d, Fe_p, and Fe_o were 14.11, 3.04, and 1.57 mg g⁻¹, respectively, whereas in the deep soil, they were 16.24, 2.72, and 3.83 mg g⁻¹, respectively. For Al_d, Al_p and Al_o in the surface soil, the contents were 6.54, 2.59, and 4.19 mg g⁻¹, respectively, whereas in the deep soil, they were 6.89, 2.46, and 3.85 mg g⁻¹, respectively.

In both surface and deep soils, soil minerals were the primary factors explaining the Fe/Al-OC content, with relative contributions of 39.6% and 38.8%, respectively. The soil silt and clay content had a significant positive effect on the accumulation of Fe/Al-OC at both soil depths. Iron and aluminum oxides explained 21.4% and 39.5%, respectively, of the variations in the Fe/Al-OC contents in the surface and deep soils. The Fe/Al-OC content reached saturation with increasing contents of iron and aluminum oxide, suggesting that the accumulation of Fe/Al-OC is not only controlled by iron and aluminum oxides but also limited by carbon input. Additionally, more than 70% of the sampling sites had a molar ratio of iron and aluminum-bound organic carbon to free iron less than 1, and at all the other sites, the ratios did not exceed 6, suggesting that the binding of iron-aluminum oxides with organic carbon in tropical and subtropical forest soils primarily follows a monolayer adsorption mechanism. In this study, the contents of three forms of iron and aluminum oxides and iron- and aluminum-bound organic carbon and the underlying mechanisms in Ferralsols in southeastern China were assessed, and the results highlight the considerable potential of iron and aluminum oxides for long-term SOC sequestration in highly weathered tropical and subtropical forests.

soil organic carbon, mineral protection, iron and aluminum oxides, ferralsols, tropical and subtropical forests

doi: [10.1360/TB-2024-1128](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1128)