

土壤次生矿物固碳机制研究进展

杨卫春, 万雨函, 李青竹*, 黄晓凤, 周 康, 邢宇康,

廖 骐, 司梦莹, 杨志辉

(中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 土壤作为陆地生态系统最大的有机碳库, 其固碳潜力及功能对调控全球碳循环至关重要。近年来, 土壤矿物固碳机制因其在长期碳封存中的关键作用受到广泛关注。首先简要概述了气候变暖或土地利用变化背景下土壤固碳的不稳定性, 指出矿物结合有机碳通过物理化学作用形成的稳定碳库, 已成为土壤固碳的核心途径。重点解析了不同类型土壤矿物(如层状硅酸盐粘土矿物、铁/铝氧化物、碳酸盐矿物等)因其独特表面物理化学特性(比表面积、电荷性质、表面官能团、化学反应活性)而形成的固碳机制差异, 系统梳理了由矿物-有机碳界面反应驱动的多种碳固定机制(配体交换、静电作用、氢键、包埋闭蓄及层间嵌入等)。进而, 基于粘土矿物与金属氧化物性质, 阐述了矿物界面之间相互作用实现协同固碳的作用途径。矿物-有机碳体系下多种界面反应机制共同驱动了土壤有机碳的固定, 总结了当前对土壤矿物长期碳封存作用机制研究面临的主要挑战及关键问题。最后, 针对目前土壤矿物固碳机制研究的不足与局限, 提出未来应加强多尺度、多过程耦合的观测与模拟, 并关注实际生态系统管理中的应用潜力。

关键词: 土壤; 次生矿物; 矿物结合有机碳; 固碳机制

中图分类号: X51

文献标识码: A

Secondary Mineral-Specific Mechanisms of Soil Carbon Sequestration: A Review

YANG Weichun, WAN Yuhun, LI Qingzhu*, HUANG Xiaofeng, ZHOU Kang,
XING Yukang, LIAO Qi, SI Mengying, YANG Zhihui

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: As the largest organic carbon reservoir in terrestrial ecosystems, soils store approximately 1 500–2 400 Pg C of organic carbon, which is 2–3 times larger than the atmospheric carbon pool. Their carbon sequestration potential and functionality are crucial for regulating the global carbon cycle. Against the backdrop of global warming, soil carbon sequestration represents one of the key pathways for achieving long-term carbon neutrality. Therefore, understanding the fate and stability of soil organic carbon (SOC) has become critically important. In recent years, the mineral-associated carbon sequestration mechanisms in soils have garnered widespread attention due to its pivotal role in long-term carbon storage. Soil minerals constitute a vital component of the soil solid phase and can interact closely with SOC. Consequently, they engage in complex, multi-pathway reactions with SOC during its cycling processes, either protecting or activating it, thereby influencing the stability of SOC. However, the diversity of soil mineral types and the inherent complexity of SOC composition result in highly intricate and incompletely understood interaction processes between the two. This paper summarizes

收稿日期: 2025-05-30

修回日期: 2025-09-20

接受日期: 2025-09-23

DOI: 10.20078/j.eep.20251004

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFD1700101)

第一作者: 杨卫春(1982—), 女, 湖南湘潭人, 教授, 主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail: yang220@csu.edu.cn

*通讯作者: 李青竹(1981—), 女, 河北滦平人, 教授, 主要研究方向为重金属污染控制化学。E-mail: qingzhuli@csu.edu.cn

previous research on soil carbon sequestration mechanisms. First, it briefly outlines the instability of soil carbon sequestration under climate warming or land-use change scenarios, highlighting that mineral-associated organic carbon (MAOC) forms a stable carbon pool through physicochemical interactions and constitutes a core pathway for soil carbon retention. Subsequently, the paper focuses on analyzing the differences in carbon sequestration mechanisms arising from the unique surface physicochemical properties (e.g., specific surface area, charge characteristics, surface functional groups, chemical reactivity) of various soil minerals, such as layered phyllosilicate clay minerals, iron/aluminum oxides, and carbonate minerals. It systematically reviews multiple carbon stabilization mechanisms driven by mineral-organic carbon interfacial reactions, including ligand exchange, electrostatic interactions, hydrogen bonding, occlusion/entrapment, and interlayer intercalation. The influence of organic carbon structural characteristics on mineral-mediated carbon stability is also briefly introduced. Furthermore, based on the properties of clay minerals and metal oxides, the paper elaborates on the synergistic pathways by which interactions at mineral interfaces enhance carbon sequestration. The collective action of these diverse interfacial reaction mechanisms within the mineral-organic carbon system drives SOC stabilization. The paper also summarizes the main challenges and key unresolved questions in current research on the long-term carbon sequestration mechanisms mediated by soil minerals. Finally, to address the limitations and gaps in current studies on mineral-mediated carbon sequestration, this paper proposes that future research should strengthen multi-scale, multi-process coupled observational and modeling approaches. Emphasis should also be placed on exploring the application potential within practical ecosystem management frameworks to support the achievement of China's "carbon neutrality" goals.

Keywords: Soil; Secondary minerals; Mineral-associated organic carbon; Carbon sequestration mechanisms

0 引言

气候通过升温、降水格局等因素影响土壤有机碳(Soil Organic Carbon, SOC)储量。其中,构成土壤碳库主体的矿物结合有机碳(Mineral Associated Organic Carbon, MAOC)对气候变化尤为敏感。全球尺度研究表明,不同气候区的土壤中MAOC占比呈现显著差异,表土中MAOC占比按热带/亚热带、温带、地中海区和寒带依次递减^[1]。

短期升温可暂时提升废弃耕地中稳定土壤碳的固碳能力^[2]。持续升温对矿物固碳过程存在直接物理化学效应,导致碳库流失:根据经典Langmuir吸附模型,升温会削弱有机质在矿物表面的吸附亲和力(即吉布斯自由能变化量 $\Delta G < 0$ 的绝对值减小),促进解吸;同时加速矿物老化(如非晶态铁氧化物→结晶态针铁矿),显著降低了矿物比表面积和吸附容量^[3]。极端干旱事件则可能引发土壤收缩裂隙,直接暴露矿物结合碳。因此,尽管矿物吸附能在短期内缓冲升温引起的碳释放,但长期

来看,矿物保护能力的减弱将不可避免地导致土壤MAOC储量下降^[4]。鉴于矿物与SOC相互作用的高度复杂性,深入厘清二者间的作用机制,对于提升土壤有机碳持久性至关重要。

有机碳在土壤中的固定形式分为以下3种:(1)有机碳被封闭在团聚体内部,因空间阻隔微生物接触而免于被分解;(2)有机碳通过分解或转化形成难降解的有机化合物,实现生物性稳定;(3)有机碳与土壤矿物之间发生配体交换、阳离子桥接、氢键等相互作用,实现紧密结合。

土壤中的矿物-有机碳复合体常被包裹于团聚体内,该结构可限制微生物的进入和氧气的扩散,提供一定的物理保护。然而,这种保护对短期固碳有效,面对外界扰动(冻融循环、干湿交替),团聚体易遭破坏,导致其内受保护的有机碳暴露;其中化学活性高的组分更易被微生物快速利用,因此其稳定性显著低于矿物结合态有机碳。此外,土地的利用方式深刻影响土壤碳库。例如,耕地土壤的有机碳含量仅为森林土壤的54.9%~62.2%^[5]。造成这种差异的原因:一方面耕作收获

过程移除了植物残体,显著减少有机碳输入;另一方面耕作会破坏土壤团聚体结构,不仅暴露被矿物保护的有机碳,使其易于分解,同时还提高了土壤温度和通气量,从而加速有机质的矿化过程^[6]。与此形成鲜明对比的是,免耕措施能显著提升土壤中大团聚体比例(平均提高 32.7%),进而使大团聚体内 SOC 矿化率显著低于传统耕作^[6]。

早期研究广泛认为植物残体的化学成分和分子结构的抗降解特性主导了土壤有机碳的储存周期。但近年来有研究提出,这种选择性保留机制可能仅在有机质分解的初始阶段具有显著调控作用,其最终仍会被微生物逐步分解,区别仅在于降解速率。因此,分子结构的稳定性是相对的。

SOKOL 等^[7]研究表明,虽然在全球矿质土壤中 MAOC 平均占有有机碳总量的 65%,并且在非冻土层矿质土壤表层它甚至构成了 SOC 的主体(69%,总计 899 Pg C, Pg C: 十亿吨碳,用于衡量全球规模的碳通量和碳储量),但其实际碳储量仍远低于理论储存能力的一半^[8]。不同生态系统间的 MAOC 占比差异显著:我国 4 个湿地的 MAOC 占比范围为 7%~91%^[9];在热带和亚热带森林(最大的陆地有机碳资源库)MAOC 占比高达 78%~86%,且与 SOC 含量呈显著共变关系^[10]。这些数据表明矿物的碳储量高。此外,MAOC 的形成被认为是土壤碳维持的关键机制之一^[11],可以储存数百年至数千年^[12]。因而,相对于前 2 种固定形式,矿物结合被认为是土壤有机碳固定的主要方式。

矿物结合态有机碳在土壤中的稳定性主要取

决于 3 方面。一是有机碳自身的抗性,耐分解有机物的积累提升了土壤的“碳汇”功能,土壤有机碳的优势结构决定碳的稳定性,一般芳香结构类碳稳定性优于烷基碳,烷基碳优于比烷氧基碳。此外,有机结构中的部分基团还可抑制微生物分解。然而,化学结构的碳稳定性主要体现在有机碳与矿质土壤结合的牢固程度,尤其粘粒结合的碳类型是最稳定的碳。二是可接触性,有机碳和矿物结合后被包埋,有效减少了微生物及酶的接触,降低有机碳被降解的概率^[13]。三是矿质吸附作用,非结晶矿物质在土壤早期发育过程中积累,与 SOC 含量呈正相关,SOC 含量在约 150 000 年后达到峰值,随后下降。这表明有机碳的积累与流失主要受矿物介导的碳稳定作用调控^[14]。

在表层土壤中,矿物通过化学作用固定溶解性有机碳。矿物-有机复合体的稳定性依赖于矿物类型^[15],而稳定机制则有所不同:弱结合包括通过氢键、范德华力、疏水作用、静电相互作用和阳离子桥接结合的组分;强结合则包括通过共沉淀形成的金属络合物、物理包裹于微团聚体中的有机物,以及通过配体交换结合到矿物表面的有机物^[16-17]。

土壤矿物按成因可分为原生矿物和次生矿物。次生矿物因化学性质活泼而对土壤性质影响较大。次生矿物按化学组成又可以分为层状硅酸盐粘土矿物、金属氧化物矿物、碳酸盐矿物等。其中,粘土矿物和(成土)金属氧化物是控制土壤有机碳长期持久性的主要活性矿物成分^[18-19]。不同土壤矿物具有不同的性质,因此具有不同的固碳能力(表 1)。

表 1 不同类型土壤矿物的固碳能力

Table 1 Carbon sequestration capacities among different types of soil minerals

矿物类型	固碳能力	参考文献
粘土矿物	高岭石>伊利石>蒙脱石	[20]
粘土矿物	针铁矿>高岭石>蒙脱石	[21]
粘土矿物	土壤粘粒含量高23倍,土壤呼吸或碳矿化率降低约50%	[22]
粘土矿物	土壤粘粒含量增加12倍,土壤呼吸降低高达40%	[23]
金属氧化物(主要指活性铁、铝)	金属结合有机碳约占全球土壤总有机碳的25%	[24]
各种沉积物	铁结合态有机碳占比高达21%	[25]
	土壤中有机碳的含量与土壤中的氧化物/氢氧化物的含量呈正相关	[26-27]
铁铝氧化物	水铁矿处理的土壤溶解性有机碳(66.2%)比高岭石(14.8%)处理的土壤溶解性有机碳减少了450%	[28]

鉴于当前土壤矿物固碳研究日益深入,且矿

物-有机碳相互作用机制复杂多样,本文重点梳理

并阐释了不同类型矿物(如层状硅酸盐、铁铝氧化物、碳酸盐等)在介导土壤有机碳固定、稳定化过 程中的相互作用机制(表 2), 以期 为相关研究提供理论参考。

表 2 不同类型矿物的固碳机制差异

Table 2 Differences in carbon sequestration mechanisms among different types of minerals

机制	粘土矿物	铁铝氧化物	碳酸盐矿物
化学吸附	主要：阳离子桥键($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$): 层间或表面阳离子连接矿物与有机负 电荷基团 次要：氢键、范德华力、静电吸引	主要：配位体交换/络合：有机分子含 氧基团与矿物表面羟基化金属离子 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$)形成强内圈络合物 次要：氢键、静电吸引	主要：阳离子桥键($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$): 与有机 分子羧基等形成强配位络合/离子键。静 电吸引在特定 pH 下有效 次要：氢键、静电吸引
物理保护	团聚体形成、层间域可吸附有机分子(尤其 蒙脱石)	团聚体形成、高比表面积提供大量吸附 位点	共沉淀/包裹、团聚体形成
最强结合 位点	层间域(尤其含高价阳离子时)、边缘断键 $\text{Al}-\text{OH}/\text{Si}-\text{OH}$ 位点	表面羟基化金属离子位点($\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$)	晶体表面暴露的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 位点、新沉淀 表面的活性位点
结合强度	阳离子桥键、配位键，受阳离子类型和有 机分子性质影响大；层间吸附稳定性较高	内圈络合涉及共价键成分，形成的复合 物非常稳定	离子键/配位键为主，尤其与含羧基分子 结合，但受 pH 和矿物溶解度影响大
环境敏感 性-pH	低 pH：抑制有机分子去质子化，降低阳离 子桥键效率 高 pH：矿物表面负电荷增加，可能排斥带 负电有机质，但边缘位点仍可吸附	低 pH(<PZC)：表面正电，利于吸附带负 电有机质 高 pH(>PZC)：表面负电，排斥带负电有 机质，吸附能力骤降	低 pH：矿物溶解，破坏吸附位点，释放 固定碳 高 pH：表面正电荷减少，静电吸引减 弱，但配位络合仍可发生
环境敏感 性-水分	水是层间膨胀和离子迁移的介质，干燥收 缩会限制层间吸附	表面羟基化和反应需水，干燥限制反应	吸附反应需水介质，干燥时反应停滞， 但包裹的有机碳相对稳定
稳定性	层间吸附态：稳定性高(尤其蒙脱石层 间)，受阳离子和干湿循环影响 团聚体内：稳定性高	内圈络合物：抵抗解吸和微生物分解能 力极强，团聚体内保护也有效	易受酸溶解破坏 化学吸附态：结合强，但矿物溶解即释放 包裹态/团聚体内：稳定性高，除团聚体 破坏或矿物溶解
优势	①巨大的比表面积和阳离子交换容量提供 丰富吸附位点 ②层间域提供良好物理保护 ③在广泛 pH 范围有效	①最强的化学键合，形成最稳定的有 机-矿物复合物 ②在酸性至中性土壤中是主导固碳矿物	①对含羧基有机质(如微生物产物、有 机酸)吸附力强 ②共沉淀包裹提供独特物理保护 ③在碱性/石灰性土壤中是主要固碳矿物
局限	①吸附态有机碳稳定性弱于氧化物键合态 ②高岭石等低 CEC 矿物固碳能力弱 ③受竞争离子影响大	①在碱性条件下吸附能力大幅下降 ②固碳容量受限于表面专性吸附位点 数量	①最大的弱点：对酸极度敏感，pH 下降 导致矿物溶解和碳释放 ②比表面积通常低于粘土和氧化物 ③吸附位点密度可能较低

注: CEC 为阳离子交换容量; PZC 为零电荷点。

1 土壤矿物与有机碳的作用方式

土壤矿物与有机碳之间的反应过程主要是活性基团之间的相互作用, 主要包括配体交换、静电作用、范德华力、氢键、包埋或闭蓄等, 层状结构的粘土矿物还存在层间嵌入等方式(图 1)。

1.1 配体交换

配体交换通常是指土壤矿物表面的配位羟基与 SOC 的羧基或酚羟基基团之间发生的阴离子交换反应。由于土壤中羧酸基团的 pK_a 特性, SOC 通过配体交换与矿物表面的络合反应强度会

随土壤环境 pH 的降低而增强, 因此在酸性土壤中, 当矿物表面富含质子化羟基时(Fe 、 Al 、 Mn 氧化物以及层状硅酸盐边缘位点), 其表面的活性(无机)羟基基团与 SOC 羧基、酚羟基基团之间的配体交换才得以发生^[29-30]。

负电性土壤矿物通常会排斥环境中的有机阴离子。然而, 多价阳离子可以在带负电荷的矿物表面和带负电荷的 SOC 酸性官能团之间形成带正电荷的“桥梁”。多价阳离子主要为中性、碱性土壤中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以及酸性土壤中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。一般来说, 有机碳的氧化降解会导致残余分

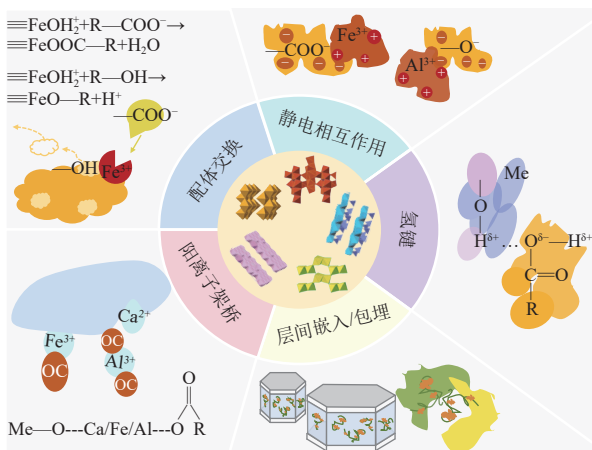


图1 土壤矿物与有机官能团之间的常见作用方式
Fig. 1 Common interactions between soil minerals and organic functional groups

子中的官能团含量增加,尤其是羧基。带负电荷的羧基是土壤有机碳通过阳离子桥与层状粘土矿物以及铁和铝氧化物结合的先决条件。与铁铝氧化物上的配体交换相比,SOC通过阳离子桥在层状硅酸盐上的键合效率更低^[31]。

1.2 静电作用

静电作用包含静电引力和静电斥力,其本质是土壤溶解性有机碳(Dissolved Organic Matter, DOC)与矿物表面的电荷关系,当二者带相反电荷时表现为静电引力,使土壤DOC吸附在矿物表

面;反之则为静电斥力,减少土壤DOC在矿物上的吸附。由于暗棕壤DOC偏酸性,其pH小于水铁矿的零点电荷(8.0~8.7)^[32],因此该土壤环境下的矿物表面带正电荷,与DOC表面丰富的带负电羧基基团间易发生静电吸引并结合。

1.3 范德华力

范德华力在原子或非极性分子之间起作用,指轨道电子发生短暂偏移而引起偶极矩的临时波动,从而使一个原子或分子的一侧产生相似的偏移,并导致相邻原子或分子发生类似变化的过程。这是一种非特异性相互作用,不管物质化学结构如何,该作用力可以在任何种类的分子之间形成。

1.4 氢键

氢键是指部分带正电荷的氢原子与部分带负电荷的O、N原子间的相互作用。研究表明,土壤DOC中的腐殖酸和富里酸含有的大量羧基和酚基可作为氢键供体,而土壤Fe、Al矿物表面丰富的羟基基团可作为氢键受体,从而有利于土壤矿物吸附DOC^[33]。该反应过程可逆,因此通常认为氢键作用非土壤或沉积物中有机物长期固定的重要键合机制。

这些机制的强度和稳定性各不相同,有机碳分子上的特定活性官能团与矿物表面的特性共同决定土壤矿物固定SOC的作用机制(表3)^[34-35]。

表3 土壤矿物与有机碳的作用基团^[34-35]
Table 3 Interaction mechanisms between soil minerals and organic carbon^[34-35]

机制	反应活性表面/基团	作用类型
配体交换	脂肪族或酚羟基、有机酸和胺基	酸性、富含铁铝氧化物的土壤
阳离子桥接	带负电荷的功能基团,如羧基、羰基、醇和有机酸	中性、碱性土壤(含Ca ²⁺ 和Mg ²⁺),酸性土壤(含Fe ³⁺ 、Al ³⁺)
范德华力	不带电的非极性有机部分,如烷基和芳香碳	高分子量有机物质如蛋白质 ^[36] 、腐殖质
氢键	含氧矿物表面,如羧基、羰基、酚基、胺基	膨胀性粘土矿物(如蒙脱石)

2 层状硅酸盐粘土矿物固碳

有机碳含量是表征土壤肥力的关键指标,而在土壤矿物中,与土壤肥力关系最为密切的是层状硅酸盐粘土矿物^[37]。研究表明层状硅酸盐粘土矿对固碳存在积极作用。CHURCHMAN等^[38]发现,向表层沙质土壤(0~30 cm)添加粘土矿物可显著提升SOC储量;SCHWEIZER等^[39]指出,与粘土含量为32%~34%的土壤相比,粘土含量为19%~22%的土壤从小麦收割残留物中获得的碳

输入量减少了约11%。然而,粘土矿物含量与土壤有机碳含量之间并非简单的正相关关系。SCHWEIZER等^[40]针对此提出农业土壤有机碳储存的“双路径机制”:在低粘土含量土壤(5%~18%)中,有机碳的高效积累主要依赖矿物界面优化,其MAOC含量可达高粘土土壤的2倍,单位矿物表面积有机碳负荷更高,通过形成更厚的吸附层实现储存有机碳;在高粘土含量土壤(18%~37%)中,这种优化机制并未显著提升MAOC储量。

在各类粘土矿石中,蒙脱石(2:1型)SOC 吸附能力最高,其次是伊利石(2:1型),高岭石(1:1型)的吸附能力最低。高岭石的 SOC 吸附机理主要为配体交换、疏水作用和氢键作用,蒙脱石和伊利石均为金属桥键作用。高岭石可以与 SOC 形成稳定的化学吸附,蒙脱石和伊利石的 SOC 吸附机理为物理吸附,该结合不稳定。

粘土矿物吸附能力差异与其 CEC 和比表面积(SSA)直接相关。蒙脱石(2:1型)的高 CEC 和 SSA 提供了更多吸附位点,尤其是通过阳离子桥接(Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 介导)吸附带负电的有机官能团^[41],形成矿物-有机复合体^[38, 42]。这种机制在碱性或中性土壤中占主导地位。因此,普遍认为 2:1 型粘土矿物固碳能力优于 1:1 型粘土矿物^[38]。

相比之下,高岭石(1:1型)比表面积较低($10\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$),虽可通过边缘羟基与 SOC 中的极性基团(如羟基、胺基)发生化学结合^[42-43],但其固碳能力主要归因于对有机碳的物理保护作用^[44]。

然而,其他研究表明,比表面积并不能绝对解释粘土矿物固持的有机碳含量。因为粘土矿物表面通常存在多价态的阳离子,这些阳离子作为离子桥连接有机碳中带负电基团,从而完成对有机碳的吸附,带负电荷的 2:1 型矿物底面直接与带正电荷有机物,或通过阳离子(Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+})间接与带负电荷的有机物结合;不带电荷但具有疏水性的 1:1 型矿物底面,通过疏水作用与不带极性的有机物(如 $(\text{CH}_2)_n$)结合。粘粒矿物既可以通过氢键和范德华力等弱作用,又可以通过表面水化($\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$)与有机物形成共价键的强配位交换作用与有机碳结合^[35]。蒙脱石边缘的正电荷位点通过快速配体交换直接与有机碳的官能团(如羧基或氨基)结合,形成强内层复合物,这种作用在 2:1 型粘土中更为突出,导致有机碳在高温($450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$)下释放,表明二者结合强度较高^[42, 45]。边缘羟基或质子化位点与有机碳形成氢键或配体交换,但受限于较少的活性位点,伊利石边缘 $\text{Al}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团可与羧酸类有机物(如草酸)形成氢键,但活性位点仅占表面积的 $1\%\sim 5\%$ ^[46]。

除了固持的有机碳含量外,不同矿物所吸附有机碳的化学组成也存在差异。这可能是粘土矿物与有机物相互作用的机制不同。研究发现,与高岭石结合的有机碳主要通过氢氧化铝表面结合,以多糖类有机碳为主;与蒙脱石结合的有机碳

则主要通过阳离子桥键作用,以脂肪族有机碳为主。综上,相较 1:1 型矿物,2:1 型矿物的固碳能力更强,吸附有机碳的周转速率也更低^[47]。此外,芳香族 SOC 在蒙脱石表面可形成疏水微区,抑制微生物分解,并促进有机碳-有机碳相互作用^[42]。KLEBER 等^[27]提出的“层状吸附模型”进一步阐明了蒙脱石的特性:其高比表面积和膨胀性使有机碳能在矿物层间形成梯度吸附结构——外层吸附易分解的微生物源多糖类物质,内层通过阳离子— π 键固定芳香碳和含氮化合物。

相较于矿物外表面结合有机碳,部分粘土矿物的层间空间也可赋存有机碳。粘土矿物的晶体结构是决定其层间固碳能力的内在因素。粘土矿物通过阳离子交换等进入层间,并可与 1.4 nm 过渡矿物层间的铝羟基等稳定结合,形成稳定的粘土矿物层间有机碳^[21]。高岭石相邻晶层以垂直于 C 轴方向的氢键连接,使高岭石无内表面,而 2:1 型粘土矿物晶层以范德华力连接,故存在内表面;蒙脱石晶层间充满 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ ,这些离子均为超水化物,因此蒙脱石易吸水膨胀,溶解性有机碳只能吸附在外表面和边缘,无法吸附于内表面;此外 2:1 型矿物由于层间距有限,难以吸附大分子有机碳。绿泥石为 2:1 型粘土,但层间被固定的氢氧化物层($\text{Mg}/\text{Fe}/\text{Al}$ 羟基化合物)占据,呈非膨胀性。这极大地限制了有机大分子的层间吸附,导致其吸附能力通常低于蒙脱石等膨胀性粘土矿物。然而,在酸性土壤条件下,绿泥石层间的羟基可与 SOC 形成氢键,且 $\text{Fe}/\text{Mg}-\text{O}-\text{C}$ 配位作用增强土壤与有机碳的结合强度^[48-49],从而抑制有机碳分解。伊利石的晶体结构与蒙脱石相似,但伊利石的晶层间充满水合度较低的 K^+ ,使其不易膨胀,因此对有机碳的固定能力低于蒙脱石^[48],且伊利石通过层间 K^+ 桥接选择性固定 SOC 中的芳香族化合物,同时较低的膨胀性限制了微生物接触层间 SOC^[8, 38]。

3 金属氧化物固碳

金属氧化物的保护作用在土壤有机碳长期固存作用中占主导地位。土壤中常见的金属氧化物包括铁氧化物、铝氧化物和锰氧化物^[50]。

3.1 铁铝氧化物

在全球矿质土壤中,与铁铝氧化物结合的有机碳占 SOC 的 $3\%\sim 72\%$ ^[24]。通常,铁氧化物对有机碳的保护作用更显著;铝氧化物在预测有机碳

含量方面可能更有效^[51],且该物质在土壤中的分布不如铁氧化物广泛,结合有机碳的能力较弱^[52]。

铁矿物(包括粉质铁矿物、低结晶铁矿物和有机络合铁矿物等)通过阴离子交换、配体交换/表面络合、疏水作用、熵效应、氢键和阳离子桥等机制结合有机碳形成有机-矿物复合体^[53-54],减少细胞外酶和异养微生物对有机碳的利用,从而增加土壤中的碳储量^[55]。研究表明,全球表层土壤中的铁结合态有机碳储量为 233 Pg C, 占土壤总有机碳储量的 $33\% \pm 15\%$ ^[8, 49]。SOC 与活性铁氧化物存在较强的亲和力^[56],由此产生铁与 SOC 的吸附或共沉淀作用被认为促进了 SOC 在土壤有机碳的持久性^[57]。

除热带土壤常见的三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)外,其他常见的铝矿物包括高岭石、蒙脱石、伊利石等,这些矿物通常属于层状硅酸盐粘土矿物,主要由其表面特性和层间结构决定的有机碳固定作用。

不同铁矿物的矿物学性质不同,铁矿物的形态转化会影响土壤有机碳固定的机制^[58]:短程有序(SRO)铁铝氢氧化物(如水铁矿、非晶态铝氧化物)具有高比表面积和丰富的反应性羟基,通过氢键、范德华力等弱作用吸附有机碳;结晶矿物(如针铁矿、三水铝石)通过更强的化学键(如配体交换、阳离子桥接)固定有机碳,吸附容量较低但结合更稳定^[15]。铁氧化物可作为胶结剂,将矿物和土壤有机碳结合形成土壤微团聚体,形成对有机碳的物理保护^[55]。其中,以弱晶型铁氧化物对有机碳的富集能力最强^[59],相对于晶型铁氧化物,由于该氧化物具有更大的比表面积和更密的羟基位点而被视为酸性土壤中有机碳稳定性的有效指标^[47]。然而,弱晶型铁氧化物(如水铁矿)的热力学不稳定,在微生物或非生物因素(如温度、 Fe^{2+} 等)影响下容易向其他更稳定的晶质铁氧化物转化,其转化时间从几天到几年不等^[60]。铁氧化物转化涉及水相 $\text{Fe}(\text{III})$ 和固相 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间的原子交换过程,有机碳和铁的键合强度会因铁氧化物的转化过程而减弱^[61],导致有机碳在矿物上的化学稳定性降低,从而释放到溶液中(图 2)。比如,微生物分解有机碳时通常利用氧气作为最终的电子受体,当土壤处于厌氧条件时,微生物可能会选择铁作为电子受体,那么铁氧化物就将被还原溶解,从而释放吸附的有机碳;HU 等^[62-63]研究水铁矿-胡敏酸共沉淀体的好氧转化以及水铁矿-富里酸共沉淀体的厌氧转化时发现,铁氧化物上的有

机碳均会随着转化过程缓慢释放到溶液中。转化过程也可能造成矿物表面活性位点数量的减少以及比表面积的降低,因而铁氧化物富集环境中有机碳的能力下降。HECKMAN 等^[15]通过顺序提取法量化不同矿物相碳库的稳定性,发现矿物结晶度是控制碳周转的关键。低结晶度矿物(如有机金属复合物)虽存储大量碳(占矿物结合碳的 16%~75%),但碳周转较快;高结晶度矿物(如针铁矿)吸附的碳含量较少但更稳定。COWARD 等^[64]则从分子层面揭示铁矿物结晶度对 DOC 吸附的选择性,提出矿物表面化学性质驱动有机碳分馏。短程有序矿物(如水铁矿)优先吸附芳香族、木质素类化合物(高氧化度);结晶度较高矿物吸附脂肪族化合物(低氧化度)。

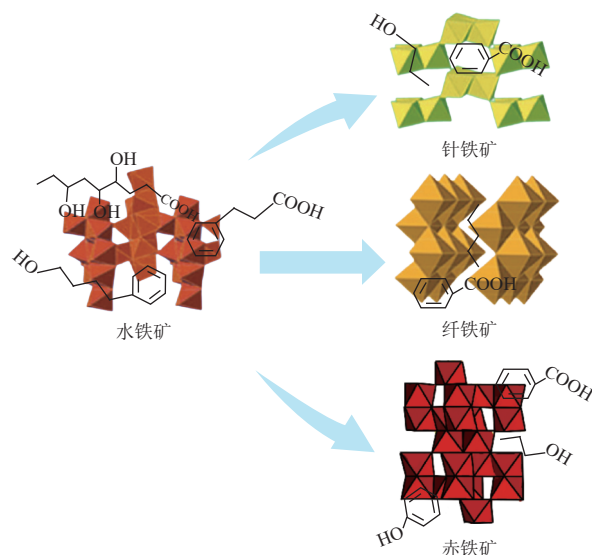


图 2 铁氧化物的转化过程影响有机碳的固定

Fig. 2 Regulation of organic carbon sequestration by iron oxide transformation processes

有机物对金属阳离子及其氧化物具有较强的亲和力,其会与金属阳离子形成水溶性或不溶性的表面络合物^[65]。铁铝氧化物属于结构相对简单的土壤矿物,其表面具有丰富的羟基位点,可与有机物的酸性基团(如羧基和酚基)进行配位交换,从而形成有机-铁复合物^[66]。比如富里酸通过配体交换与水铁矿和针铁矿形成内球络合物,而与赤铁矿形成外球络合物。甚至有研究认为有机碳的羧基含量越丰富,铁结合有机碳的持久性就越强^[67]。三水铝石的表面羟基与有机碳中的羧基或酚羟基也能通过配位体交换结合,抑制微生物分解,对土壤有机碳的稳定性有显著影响。

有机碳普遍含有多种疏水性结构(如苯环

等),可以在铁氧化物或有机碳-铁氧化物复合体表面通过疏水性相互作用吸附到矿物上,或通过表面配体交换、氢键、静电引力和范德华力等结合在铁氧化物表面^[68]。有机碳官能团和分子结构的差异性会引起铁氧化物对有机碳的选择性吸附从而造成有机碳分馏。研究表明,铁氧化物对芳香族有机碳的亲合力较强^[69],能优先吸附高芳香性(如多环芳香化合物、木质素衍生物)、高氧化态(如含羧酸基团、酚羟基的化合物)及高分子量的 DOC,导致残留 DOC 富集低分子量脂肪族组分^[64]。CHASSÉ等^[70]认为 DOC 的吸附强度与其化学组成和分子质量密切相关,含有羧基的芳香族和含氮脂肪族分子的 DOC 表现出较高的吸附强度,含有 2 个羧基的 DOC 与矿物表面形成最稳定的键合,但分子质量的增加会降低 DOC 与矿物表面之间的吸附强度。

3.2 锰氧化物

在海洋和陆地系统中,可溶性的铁、锰及其氧化物可通过美拉德反应将简单的有机分子催化聚合,形成稳定的复杂大分子。该过程会削弱微生物的矿化作用,从而促进有机碳长期固存^[53]。模型预测表明,每年在海洋沉积物中由铁、锰催化产生的碳沉积量可达约 4.1 Tg^[71]。

水钠锰矿是土壤中常见的锰氧化物矿物,具有较大的比表面积和较低的零点点位(pH_{PZC} ,约 1.8~4.5),表面通常带大量负电荷。作为一种氧化还原活性矿物,水钠锰矿能够参与有机碳的氧化还原反应,虽可保留少量的有机碳,但整体更偏向于氧化转化有机碳。研究表明,合成水钠锰矿在吸附天然有机碳(Natural Organic Carbon, NOC)的同时可引发氧化反应,生成低分子量紫外吸收物质,表明该过程显著改变了 NOC 的化学组成^[72]。尽管此类氧化作用可促进含铁锰等次生矿物的形成,但在厌氧条件下,微生物还原作用会导致次生矿物如铁锰氧化物发生溶解。此外,锰氧化物还能通过吸附作用将 DOC 包裹于矿物内部,形成类似“洋葱壳”的多层结构,限制其迁移和生物降解;或借助羧基基团,以桥接或双齿络合的方式将 DOC 固定于矿物表面。在吸附过程中,DOC 中的酚类基团与锰氧化物发生氧化还原反应,生成酚氧自由基,这些自由基可进一步发生聚合,形成高分子量的有机产物^[73]。

锰氧化物在固碳过程中更偏向于通过氧化还原以改变有机碳的反应性(如增强分解或促进化

学转化),从而间接调控有机碳的周转,而非直接固定有机碳^[27]。相比之下,铁铝氧化物在吸附和共沉淀有机碳的作用更突出。在自然条件中,土壤中铁铝氧化物天然含量比锰氧化物高,因此铁铝氧化物的固碳作用被认为是长期固碳的主要机制。

3.3 金属氧化物对有机碳的协同稳定

土壤矿物类型复杂,粘土矿物和金属氧化物矿物通常共存于土壤中,可通过氧化物涂层作用、微团聚体包裹、粘土矿物和金属氧化物的相对含量 3 个方面,协同固定土壤有机碳,增强固碳效能。

金属氧化物(Me_2O_3)在层状硅酸盐粘土矿物上的包覆不仅改变了矿物比表面积,还可改变矿物电荷。针铁矿包覆伊利石和蒙脱石显著改变了粘土矿物在可变 pH 环境中的电荷^[74]。当层状结构粘土矿物混合或涂覆金属氧化物时,通常会吸附更多的 SOC(图 3),其中的氧化物组分可通过多价阳离子桥接和配体交换反应,提供额外的有机相互作用^[27]。通过提升矿物的比表面积和化学吸附能力显著增强粘土矿物对有机碳的吸附,从而抑制有机分子的生物降解,进一步强化固定碳。然而,无铁铝氧化物涂层的粘土矿物的吸附能力会降低^[38],并且更快地降解有机碳。伊利石常与铁铝氧化物共存,其表面常被氧化物包裹,这种涂层可显著增强矿物的表面反应活性。研究表明,当伊利石与针铁矿复合后,针铁矿表面的 Fe—O 基团可通过配位作用于多酚类物质有效结合,使其吸附量提高 3~5 倍^[27]。氧化铁的高比表面积增加了与有机碳(Organic Carbon, OC)的接触机会,氧化铁表面—OH 与 OC 的羧基或酚羟基发生化学键合,与粘土矿物表面形成复合结构,暴露更多吸附位点,协同提升了粘土矿物对 OC 的吸附能力,尤其对原本 OC 吸附能力较弱的矿物(如高岭石)提升效果更明显^[41]。此外,也有研究认为“有机涂层”机制(即有机-有机相互作用)是固定有机碳的一种方式。例如,天然锰砂因其表面含芳香族结构的有机涂层可通过疏水相互作用增强对 NOC 吸附能力^[72]。

所有粘土矿物均可与铁铝氧化物、粉粒形成稳定微团聚体(<250 μm)。铁铝氧化物和粘土矿物(如高岭石)是微团聚体形成的关键胶结剂^[75],高岭石常被无定形铁铝氧化物包裹,形成复合矿物相,通过 Fe/Al 桥接增强 SOC 稳定性^[42],蒙脱

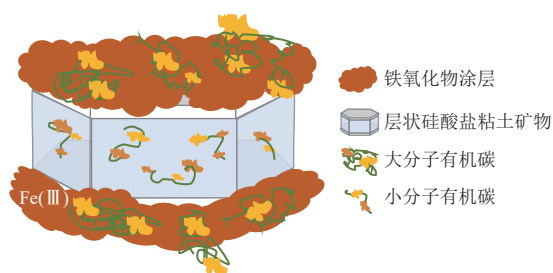


图3 粘土矿物-铁氧化物复合体协同固碳

Fig. 3 Synergistic carbon sequestration by clay mineral-iron oxide complexes

石-氧化物-有机碳三元复合体的半衰期可达数百年^[8]。

粘土矿物与游离氧化铁的配比能调控对土壤有机碳储量:当矿物组合在“低粘土-低铁”“高粘土-高铁”和“低粘土-高铁”3个体系时,土壤有机碳储量呈现阶梯式增长。特别是在控制铝质粘土低含量的前提下,游离氧化铁含量增加1倍,可显著促进耕作层(0~5 cm)土壤有机碳库扩容,其单位体积碳储量增幅可达250%^[18]。此外,土壤矿物的不同组合对SOC固存存在潜在影响,以高岭石-伊利石简单组合为主的淋溶土和始成土体系,碳矿化活性显著降低($p < 0.05$),显示出更稳定的碳封存能力^[76]。

NIU等^[77]发现在稻田土干湿交替循环中,铁氧化物的还原-氧化过程通过吸附、催化氧化和共价聚合作用,不断将强极性、高溶解度的小分子有机物转化为强疏水性、低溶解度的大分子有机物,并与粘土矿物凝结形成MAOC,从而使碳库积累。这揭示了粘土矿物与金属氧化物的协同稳定作用,本质上是多尺度机制的耦合:微观上通过化学键合与催化转化改变有机物性质,介观上通过矿物复合体形成物理保护,宏观上依赖氧化还原动态过程实现碳库的持续积累。

4 碳酸盐次生矿物固碳

碳酸盐矿物(方解石、白云石等)的分布受气候、成土母质和土壤发育程度的显著影响,主要存在于干旱与半干旱区域的钙质土壤、石灰岩母质发育的岩溶区土壤(如中国西南喀斯特地区、巴尔干半岛)以及人为改良土壤(施用石灰)的土壤中。该类矿物通过吸附、共沉淀和物理包裹等方式固定植物源与微生物源的有机碳,显著影响土壤中无机和有机碳库之间的平衡。

在干旱区土壤中,SOC的持久性主要依赖于钙离子的络合作用。尽管岩溶土壤表现出较高的固碳潜力,研究证实其固碳率普遍高于非岩溶地区^[78],且喀斯特地区的SOC储量通常更大,最高可达非喀斯特地区的3.5倍^[79],但在该类土壤中,无机碳的固定仍占据主导地位。与此同时,有机碳的固定也因钙的参与而增强,二者共同构成了岩溶土壤重要的碳汇机制。

在碱性土壤中,方解石与溶解性有机碳可通过共沉淀形成矿物-有机复合体。钙离子与有机分子中的负电荷基团结合后,随碳酸钙结晶被包裹在矿物晶格或孔隙中,从而阻隔与微生物的接触。碳酸钙可以直接吸附和包裹SOC^[80]。例如,腐殖质吸附到方解石表面位点后,逐渐被在过饱和溶液中生长的方解石(1014)面所封闭,通过嵌入、压缩和封闭腐殖质颗粒进入空腔^[81]。碳酸盐会影响半干旱石灰性土壤的聚集,提高大聚集体的稳定性,将有机碳隔离在矿物表面或孔隙中,并减缓其中有机物的分解^[82]。

土壤中的钙以结构钙、吸附钙及溶解态钙形式存在,有机碳可通过静电相互作用或配体交换吸附于钙表面位点。具体而言在中性和碱性土壤中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 通过静电键合与SOC形成阳离子桥,这一作用不仅能减弱有机碳与矿物表面间的排斥力,更能作为桥梁,直接连接带负电的矿物表面与有机碳(如腐殖酸)的羧基、羟基等官能团^[80],进而促进稳定的有机-矿物复合体的形成。研究表明,此类复合结构中钙与有机-矿物间的键合极为牢固,需要更强的外力才能破坏^[83]。

5 结论与展望

土壤作为陆地生态系统中最大的有机碳库,其巨大的碳储量和碳汇潜力对全球碳中和目标的实现具有至关重要的作用。土壤固碳过程的核心机制在于有机碳与矿物间的相互作用,通过吸附、络合、共沉淀等多种物理化学方式实现,并最终形成稳定的有机-矿物复合体。该类复合体具有较强的抗分解性和物理保护作用,可显著减缓有机碳的微生物降解速率,这是长期碳封存的关键。本文围绕不同类型土壤矿物(如高岭石等层状硅酸盐粘土矿物、铁铝氧化物、碳酸盐矿物等)在固碳过程中的作用机制,系统阐述了其配体交换、层间嵌入等主要机制,并对不同矿物类型的固碳效率与稳定性进行了对比分析。基于现有研究的不

足,未来可以考虑从以下方面深入研究。

(1)固定机制解析不全面。有机碳与层状硅酸盐粘土矿物表面官能团(如羟基、硅氧烷基)的分子结合机制(如氢键、配位作用)缺乏动态研究。对金属氧化物与有机碳的相互作用的氧化还原敏感性研究不足。碳酸盐矿物物理包埋作用的长期稳定性(如碳酸盐溶解-再沉淀对有机碳释放的影响)缺乏定量评估,且与微生物活动的交互作用被低估。

(2)多矿物协同效应研究薄弱。土壤中多种矿物共存时(如粘土-金属氧化物复合体、粘土-碳酸盐混合体系),其协同或竞争固定有机碳的机制尚未系统揭示。

(3)长期固定效率与稳定性存疑。现有研究多关注短期吸附实验,而矿物-有机复合体的长期稳定性(如矿物老化、有机碳的化学转化)缺乏原位观测数据,尤其是百年尺度下的动态。

(4)微生物-矿物-有机碳互作机制复杂。微生物活动(如分泌代谢物、胞外酶)如何调控矿物对有机碳的吸附与解吸,以及矿物保护下有机碳的生物可利用性仍不明确。

参考文献 (References) :

- [1] ZHAO Jiangjia, MINASNY B, SETIA R, et al. Global distribution and predictors of the mineral-associated to total soil organic carbon ratio: An indicator of soil carbon stability[J]. *Earth Critical Zone*, 2025, 2: 100035.
- [2] ZHANG Zhenrui, GAO Hui, GAO Xiaoxia, et al. Short-term warming supports mineral-associated carbon accrual in abandoned croplands[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 344.
- [3] ZHAO Yao, OTERO FARIÑA A, XIAO Keqing, et al. The mobility and fate of Cr during aging of ferrihydrite and ferrihydrite organominerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 347: 58–71.
- [4] TANG Jinyun, RILEY W J. Weaker soil carbon-climate feedbacks resulting from microbial and abiotic interactions[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5: 56–60.
- [5] WEI Xiaorong, SHAO Mingan, GALE W, et al. Global pattern of soil carbon losses due to the conversion of forests to agricultural land[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4062.
- [6] KAN Zhengrong, LIU Wenxuan, LIU Wensheng, et al. Mechanisms of soil organic carbon stability and its response to no-till: A global synthesis and perspective[J]. *Global Change Biology*, 2022, 28(3): 693–710.
- [7] SOKOL N W, WHALEN E D, JILLING A, et al. Global distribution, formation and fate of mineral-associated soil organic matter under a changing climate: A trait-based perspective[J]. *Functional Ecology*, 2022, 36(6): 1411–1429.
- [8] GEORGIU K, JACKSON R B, VINDUŠKOVÁ O, et al. Global stocks and capacity of mineral-associated soil organic carbon[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3797.
- [9] LIU Chengzhu, WANG Simin, ZHAO Yunpeng, et al. Enhanced microbial contribution to mineral-associated organic carbon accrual in drained wetlands: Beyond direct lignin-iron interactions[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2023, 185: 109152.
- [10] CHEN Rong, YIN Liming, WANG Xiaohong, et al. Mineral-associated organic carbon predicts the variations in microbial biomass and specific enzyme activities in a subtropical forest[J]. *Geoderma*, 2023, 439: 116671.
- [11] UNDERWOOD T R, BOURG I C, ROSSO K M. Mineral-associated organic matter is heterogeneous and structured by hydrophobic, charged, and polar interactions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(46): e2413216121.
- [12] KANG Jie, QU Chenchen, CHEN Wenli, et al. Organo-organic interactions dominantly drive soil organic carbon accrual[J]. *Global Change Biology*, 2024, 30(1): e17147.
- [13] ISLAM M R, SINGH B, DIJKSTRA F A. Stabilisation of soil organic matter: Interactions between clay and microbes[J]. *Biogeochemistry*, 2022, 160(2): 145–158.
- [14] TORN M S, TRUMBORE S E, CHADWICK O A, et al. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover[J]. *Nature*, 1997, 389: 170–173.
- [15] HECKMAN K, LAWRENCE C R, HARDEN J W. A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases[J]. *Geoderma*, 2018, 312: 24–35.
- [16] SINGH M, SARKAR B, SARKAR S, et al. Stabilization of soil organic carbon as influenced by clay mineralogy[M]//Advances in Agronomy. Amsterdam: Elsevier, 2018: 33–84.
- [17] TAMRAT W Z, ROSE J, GRAUBY O, et al. Soil organo-mineral associations formed by co-precipitation of Fe, Si and Al in presence of organic ligands[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 260: 15–28.
- [18] KIRSTEN M, MIKUTTA R, VOGEL C, et al. Iron oxides and aluminous clays selectively control soil carbon storage and stability in the humid tropics[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 5076.
- [19] EZE S, PALMER S M, CHAPMAN P J. Soil organic carbon stock and fractional distribution in upland grasslands[J]. *Geoderma*, 2018, 314: 175–183.
- [20] GAO J, JANSEN B, CERLI C, et al. Organic matter coatings of soil minerals affect adsorptive interactions with phenolic and amino acids[J]. *European Journal of Soil*

- Science, 2018, 69(4): 613–624.
- [21] 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.
LIU Dong, HUANG Chuanqin, XIAO Keqing, et al. 'Super-stable' interlayer organic carbon in soil clay minerals and its impact on soil carbon sequestration[J]. Scientia Sinica (Terrae), 2024, 54(11): 3664–3667.
- [22] WANG W J, DALAL R C, MOODY P W, et al. Relationships of soil respiration to microbial biomass, substrate availability and clay content[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2003, 35(2): 273–284.
- [23] FRANZLUEBBERS A J. Microbial activity in response to water-filled pore space of variably eroded southern Piedmont soils[J]. Applied Soil Ecology, 1999, 11(1): 91–101.
- [24] KRAMER M G, CHADWICK O A. Climate-driven thresholds in reactive mineral retention of soil carbon at the global scale[J]. Nature Climate Change, 2018, 8: 1104–1108.
- [25] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. Nature, 2012, 483(7388): 198–200.
- [26] LENHARDT K R, BREITZKE H, BUNTKOWSKY G, et al. Interactions of dissolved organic matter with short-range ordered aluminosilicates by adsorption and coprecipitation[J]. Geoderma, 2022, 423: 115960.
- [27] KLEBER M, EUSTERHUES K, KEILUWEIT M, et al. Mineral–organic associations: Formation, properties, and relevance in soil environments[M]//BERTHELIN J, HUANG P M, BOLLAG J M, et al, eds. Advances in Agronomy. Amsterdam: Elsevier, 2015: 1–140.
- [28] LI Xiaowen, YANG Jian, CHEN Chunzhao, et al. Effects of mineral adsorption on the molecular composition of soil dissolved organic matter: Evidence from spectral analyses[J]. Chemical Geology, 2024, 669: 122352.
- [29] CHEN Hongfeng, LI Qi, WANG Mingxia, et al. XPS and two-dimensional FTIR correlation analysis on the binding characteristics of humic acid onto kaolinite surface[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138154.
- [30] CHEN Yueting, WANG Yue, WANG Xuqin, et al. Effects of short-term acidification on the adsorption of dissolved organic matter by soil minerals and its mechanism of action[J]. Minerals, 2023, 13(11): 1448.
- [31] MEENA R K, VERMA A K, KUMAWAT C, et al. Impact of clay mineralogy on stabilization of soil organic carbon for long-term carbon sequestration[J]. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2017, 6(5): 2157–2167.
- [32] BOMPOTI N, CHRYSOCHOOU M, MACHESKY M. Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge[J]. Chemical Geology, 2017, 464: 34–45.
- [33] LIU Hongfei, YANG Xiaomei, LIANG Chutao, et al. Interactive effects of microplastics and glyphosate on the dynamics of soil dissolved organic matter in a Chinese loess soil[J]. Catena, 2019, 182: 104177.
- [34] KEIL R G, MAYER L M. Mineral matrices and organic matter[M]//Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014: 337–359.
- [35] LÜTZOW M V, KÖGEL KNABNER A I, EKSCHMITT A K, et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions—A review[J]. European Journal of Soil Science, 2006, 57(4): 426–445.
- [36] RABE M, VERDES D, SEEGER S. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 162(1–2): 87–106.
- [37] 周健民, 沈仁芳. 土壤学大辞典[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
ZHOU Jianmin, SHEN Renfang. Dictionary of soil science[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [38] CHURCHMAN G J, SINGH M, SCHAPPEL A, et al. Clay minerals as the key to the sequestration of carbon in soils[J]. Clays and Clay Minerals, 2020, 68(2): 135–143.
- [39] SCHWEIZER S A, BUCKA F B, GRAF ROSENFELLNER M, et al. Soil microaggregate size composition and organic matter distribution as affected by clay content[J]. Geoderma, 2019, 355: 113901.
- [40] SCHWEIZER S A, MUELLER C W, HÖSCHEN C, et al. The role of clay content and mineral surface area for soil organic carbon storage in an arable toposequence[J]. Biogeochemistry, 2021, 156(3): 401–420.
- [41] SAIDY A R, SMERNIK R J, BALDOCK J A, et al. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide[J]. Geoderma, 2013, 209: 15–21.
- [42] STONER S, TRUMBORE S E, GONZÁLEZ PÉREZ J A, et al. Relating mineral–organic matter stabilization mechanisms to carbon quality and age distributions using ramped thermal analysis[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2023, 381(2261): 20230139.
- [43] KOME G K, ENANG R K, TABI F O, et al. Influence of clay minerals on some soil fertility attributes: A review[J]. Open Journal of Soil Science, 2019, 9(9): 155–188.
- [44] 衡利沙, 王代长, 蒋新. 黄棕壤铁铝氧化物与土壤稳定性有机碳和氮的关系[J]. 环境科学, 2010, 31(11): 2748–2755.
HENG Lisha, WANG Daizhang, JIANG Xin, et al. Relationship between Fe, Al oxides and stable organic carbon, nitrogen in the yellow-brown soils[J]. Environmental Science, 2010, 31(11): 2748–2755.
- [45] HE Yujie, TRUMBORE S E, TORN M S, et al. Radiocarbon constraints imply reduced carbon uptake by soils during the 21st century[J]. Science, 2016, 353(6306): 1419–1424.

- [46] CHEN Yanhua, GLAUS M A, VAN LOON L R, et al. Transport of low molecular weight organic compounds in compacted illite and kaolinite[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 226–237.
- [47] HAN Lanfang, SUN Ke, JIN Jie, et al. Some concepts of soil organic carbon characteristics and mineral interaction from a review of literature[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 94: 107–121.
- [48] WANG Chao, LI Fuchun, SHI Huanzhi, et al. The significant role of inorganic matters in preservation and stability of soil organic carbon in the Baoji and Luochuan loess/paleosol profiles, Central China[J]. *Catena*, 2013, 109: 186–194.
- [49] JIA Nan, LI Lei, GUO Hui, et al. Important role of Fe oxides in global soil carbon stabilization and stocks[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 10318.
- [50] SPARKS D L, SINGH B, SIEBECKER M G. An introduction to environmental soil chemistry[M]//Environmental Soil Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2024: 1–38.
- [51] HALL S J, THOMPSON A. What do relationships between extractable metals and soil organic carbon concentrations mean?[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2022, 86(2): 195–208.
- [52] 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 [J]. 土壤学报, 2018, 55(5): 1041–1050.
- WANG Luying, QIN Lei, LYU Xianguo, et al. Progress in researches on effect of iron promoting accumulation of soil organic carbon[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(5): 1041–1050.
- [53] KLEBER M, BOURG I C, COWARD E K, et al. Dynamic interactions at the mineral–organic matter interface[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2021, 2: 402–421.
- [54] SOKOL N W, SLESSAREV E, MARSCHMANN G L, et al. Life and death in the soil microbiome: How ecological processes influence biogeochemistry[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2022, 20(7): 415–430.
- [55] CHEN Chunmei, HALL S J, COWARD E, et al. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2255.
- [56] LONGMAN J, FAUST J C, BRYCE C, et al. Organic carbon burial with reactive iron across global environments[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2022, 36(11): e2022GB007447.
- [57] 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.
- [58] 宋旭昕, 刘同旭. 土壤铁矿物形态转化影响有机碳固定研究进展 [J]. 生态学报, 2021, 41(20): 7928–7938.
- SONG Xuxin, LIU Tongxu. Effects of soil iron mineral transformation on organic carbon sequestration: A review[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(20): 7928–7938.
- [59] LYU Jitao, ZHANG Shuzhen, WANG Songshan, et al. Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2328–2336.
- [60] HAN Xiaohua, TOMASZEWSKI E J, SORWAT J, et al. Effect of microbial biomass and humic acids on abiotic and biotic magnetite formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4121–4130.
- [61] CHEN Chunmei, KUKKADAPU R, SPARKS D L. Influence of coprecipitated organic matter on $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ -catalyzed transformation of ferrihydrite: Implications for carbon dynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10927–10936.
- [62] HU Shiwen, LU Yang, PENG Lanfang, et al. Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As(V) sequestration under the effect of humic acids: A mechanistic and quantitative study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11632–11641.
- [63] HU Shiwen, LIANG Yuzhen, LIU Tongxu, et al. Kinetics of As(V) and carbon sequestration during Fe(II) -induced transformation of ferrihydrite- As(V) -fulvic acid coprecipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 272: 160–176.
- [64] COWARD E K, OHNO T, PLANTE A F. Adsorption and molecular fractionation of dissolved organic matter on iron-bearing mineral matrices of varying crystallinity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1036–1044.
- [65] GIANNETTA B, SIEBECKER M G, ZACCONE C, et al. Iron(III) fate after complexation with soil organic matter in fine silt and clay fractions: An EXAFS spectroscopic approach[J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 200: 104617.
- [66] BOGUTA P, D'ORAZIO V, SENESI N, et al. Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 245: 367–374.
- [67] CURTI L, MOORE O W, BABAKHANI P, et al. Carboxyl-richness controls organic carbon preservation during coprecipitation with iron (oxyhydr)oxides in the natural environment[J]. *Communications Earth & Environment*, 2021, 2: 229.
- [68] PETRIDIS L, AMBAYE H, JAGADAMMA S, et al. Spatial arrangement of organic compounds on a model mineral surface: Implications for soil organic matter stabilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 79–84.
- [69] DI IORIO E, CIRCELLI L, ANGELICO R, et al. Environmental implications of interaction between humic substances and iron oxide nanoparticles: A review[J].

- [Chemosphere](#), 2022, 303: 135172.
- [70] CHASSÉ A W, OHNO T, HIGGINS S R, et al. Chemical force spectroscopy evidence supporting the layer-by-layer model of organic matter binding to iron (oxy) hydroxide mineral surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16): 9733–9741.
- [71] MOORE O W, CURTI L, WOULD S C, et al. Long-term organic carbon preservation enhanced by iron and manganese[J]. *Nature*, 2023, 621(7978): 312–317.
- [72] ALLARD S, GUTIERREZ L, FONTAINE C, et al. Organic matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 583: 487–495.
- [73] JOHNSON K, PURVIS G, LOPEZ CAPEL E, et al. Towards a mechanistic understanding of carbon stabilization in manganese oxides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7628.
- [74] CHURCHMAN G J. Is the geological concept of clay minerals appropriate for soil science? A literature-based and philosophical analysis[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2010, 35(15–18): 927–940.
- [75] SIX J, BOSSUYT H, DEGRYZE S, et al. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics[J]. *Soil and Tillage Research*, 2004, 79(1): 7–31.
- [76] DAS A, PURAKAYASTHA T J, AHMED N, et al. Influence of clay mineralogy on soil organic carbon stabilization under tropical climate, India[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2023, 23(1): 1003–1018.
- [77] NIU Cuiyun, WENG Liping, LIAN Wanli, et al. Carbon sequestration in paddy soils: Contribution and mechanisms of mineral-associated SOC formation[J]. *Chemosphere*, 2023, 333: 138927.
- [78] ZHU Xiaocong, MA Mingguo, TATENO R, et al. Effects of vegetation restoration on soil carbon dynamics in Karst and non-karst regions in Southwest China: A synthesis of multi-source data[J]. *Plant and Soil*, 2022, 475(1): 45–59.
- [79] BREG VALJAVEC M, ANDRAŽ Č, DANIEL Ž, et al. Soil organic carbon stock capacity in Karst dolines under different land uses[J]. *Catena*, 2022, 218: 106548.
- [80] ROWLEY M C, GRAND S, VERRECCHIA É P. Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon[J]. *Biogeochemistry*, 2018, 137(1): 27–49.
- [81] CHI Jialin, ZHANG Wenjun, WANG Lijun, et al. Direct observations of the occlusion of soil organic matter within calcite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8097–8104.
- [82] FERNÁNDEZ UGALDE O, VIRTO I, BARRÉ P, et al. Mechanisms of macroaggregate stabilisation by carbonates: Implications for organic matter protection in semi-arid calcareous soils[J]. *Soil Research*, 2014, 52(2): 180.
- [83] QAFOKU O, ANDERSEN A, KEW W R, et al. Selective interactions of soil organic matter compounds with calcite and the role of aqueous Ca[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022, 6(7): 1674–1687.