

陈宗定, 许春雪, 安子怡, 等. 土壤碳赋存形态及分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 233 - 244.

CHEN Zong-ding, XU Chun-xue, AN Zi-yi, et al. Research Progress on Fraction and Analysis Methods of Soil Carbon[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 233 - 244.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201709270148】

## 土壤碳赋存形态及分析方法研究进展

陈宗定, 许春雪, 安子怡, 王亚平, 孙德忠, 王苏明

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 研究土壤碳的赋存形态不仅利于了解碳的迁移转化规律, 而且可以为土壤固碳提供科学依据。目前对各形态碳(尤其是有机碳中的慢性及惰性组分)缺乏系统的分析研究。基于此, 本文综述了土壤中碳的主要赋存形态, 各形态碳的组成、分布及作用, 土壤碳的分析、分离方法。土壤无机碳储量约占全球总碳库的38%, 赋存形态以碳酸盐为主。土壤有机碳主要分为活性碳库(周转期0.1~4.5年)、慢性碳库(周转期5~50年)和惰性碳库(周转期50~3000年)。其中可溶性有机碳、易氧化有机碳和微生物量碳属于活性有机碳库这一范畴, 可以较为灵敏地反映土壤理化性质的微小变化; 轻组有机碳和颗粒有机碳属于慢性有机碳库, 可作为土壤有机质周转变化的重要指标; 重组有机碳和矿物结合态有机碳属于惰性有机碳库, 是土壤有机碳固持的重要机制之一。目前土壤中碳酸盐测定方法主要为气量法和滴定法; 有机碳分析方法包括容量法、比色法和重量法。本文提出, 今后应加强对无机碳及有机碳中的惰性组分研究, 同时对土壤有机碳各组分概念及测定方法进行统一, 并开展不同地域、不同土壤类型、不同浓度的土壤碳形态标准物质研制工作。

**关键词:** 土壤碳; 赋存形态; 分布特征; 分析方法; 分离方法; 标准物质

**要点:**

- (1) 总结了土壤中无机碳和有机碳的主要赋存形态和各形态碳的组成、分布及作用。
- (2) 评述了目前国内外土壤中不同形态碳的分析、分离方法。
- (3) 提出应统一土壤中不同形态碳的概念和分析方法, 加强相关标准物质研制。

**中图分类号:** S151.93; O613.71      **文献标识码:** A

土壤是一个巨大的碳库, 在全球碳循环中发挥着至关重要的作用。表层土壤 1m 深度内碳储量大约有 2500Pg (有机碳和无机碳分别为 1550Pg 和 950Pg, 1Pg = 10<sup>9</sup>t), 仅次于海洋圈碳储量 (38000Pg)<sup>[1-2]</sup>。土壤碳储量的微小变化会影响整个生态系统: 一方面, 土壤碳的排放会使大气中温室气体含量升高, 进而影响到全球气候变化。Baldock<sup>[3]</sup>指出, 土壤 2m 厚度范围内每增加 5% ~ 15% 有机碳将会降低大气中 16% ~ 30% 的 CO<sub>2</sub>。另一方面, 土壤碳是衡量土壤质量的重要指标, 其含量直接影响土壤肥力及生态功能, 从而决定森林及农作物的生长<sup>[4]</sup>, 因此受到了广泛关注。

由于土壤碳库组成的复杂性及其对各种影响因

素(如土地利用变化、自然与人为干扰等)变化响应的多样性, 国内外对土壤碳库的动态过程认识仍有很大不足。土壤中碳的赋存形态与其复杂的动态过程密切相关, 因此, 对土壤碳库中不同碳形态的研究和分析是明确土壤碳库变化和调控机理的关键, 是研究陆地生态系统碳循环及全球碳平衡的基础。目前, 测定无机碳(碳酸钙)的经典方法主要有气量法、滴定法等, 测定有机碳的方法有重铬酸钾氧化-容量法、干烧法、湿烧重量法等, 但关于仪器分析方法的报道较少。此外, 土壤有机碳是非常复杂的混合物, 针对有机碳不同组分分析方法的研究在我国较为少见。本文综述了土壤中碳主要赋存形态, 对土壤中不同形态碳的分离和分析方法进行了评述。

收稿日期: 2017-09-27; 修回日期: 2018-06-19; 接受日期: 2018-06-22

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201622); 国家重点研发计划项目(2016YFF0201103)

作者简介: 陈宗定, 硕士, 主要从事地质矿产标准化研究。E-mail: ding\_5424@126.com。

# 1 土壤碳赋存形态

## 1.1 无机碳

土壤中无机碳包括  $\text{CO}_2$  (吸附的  $\text{CO}_2$  和溶解的  $\text{CO}_2$ )、碳酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )、重碳酸盐 ( $\text{HCO}_3^-$ )、碳酸盐 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 及固态的碳酸钙 (主要为方解石) [4]。依据来源不同,土壤无机碳可划分为成岩性无机碳和成土性无机碳 [5],后者是无机碳库的主要组成部分,由大气中  $\text{CO}_2$  溶解、沉淀而成,在全球碳循环中意义重大。由于无机碳性质相对稳定,早期对其研究较少,从 21 世纪初开始关注其储量及转化。目前对于无机碳库评估差异较大,从全球范围来看,在 0~1m 土壤层中,土壤无机碳库为 695~745Pg [6] 到 1738Pg [7],其中我国无机碳库为 45~234.2Pg [7-8],主要以碳酸盐如  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  等的形式分布于沙漠、半干旱地区及石灰岩沉积区 (以西北和华北地区为主) [5]。在占据我国国土面积 47% 的干旱/半干旱地区,土壤无机碳库储量是有机碳库的 2~10 倍,且随着土壤深度的增加而逐渐增大 [9]。Tan 等 [10] 研究了我国黄土高原碳库,计算出在表层 1m 处土壤无机碳储量为 10.20Pg,占我国土壤无机碳库的 18.4% 左右,总体上是一个有效碳汇。Li 等 [11] 根据我国土壤调查及中国科学院提供的相关数据,估算出我国 1m 深的土壤以碳酸盐形式储存的无机碳为 77.9Pg,是土壤无机碳库的主要存在形式。

土壤无机碳主要受土地利用方式、气候和大气中的养分影响 [5]。Wu 等 [8] 通过对南方水稻土土壤调查数据的研究,指出农业用地活动 (耕种水稻、灌溉等) 造成 0~1m 土层无机碳储量下降了 1.6Pg。Wang 等 [5] 研究表明,在干旱地区,长期施肥增加了农田土壤中的有机碳,从而使无机碳含量升高,即在干旱/半干旱地区,无机碳与有机碳含量呈正相关性 [12],土壤有机碳 (SOC) 通过沉淀作用可转化为无机碳,即:  $\text{SOC} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- (\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s})$ 。

土壤无机碳储量约占全球总碳库的 38% [6],在陆地生态系统中仅次于有机碳库,但由于无机碳较有机碳更为稳定,对碳循环贡献相对较小,往往被人们所忽视。而近年来的研究表明 [6,13],土壤无机碳 (尤其是  $\text{CaCO}_3$  含量) 不仅影响土壤 pH 值、土壤供肥能力及土壤环境质量 [14-15],而且对于缓解土壤重金属污染有一定作用 [16-17]。此外,通过盐/碱土吸附的碳高达 62~622g/(m<sup>2</sup>·y) 并以无机碳的形式存在于土壤中,表明土壤无机碳库是一个有效碳汇,

在土壤-大气碳循环中发挥着重要作用 [13]。

今后的研究一方面应加强典型地区 (干旱、半干旱地区) 无机碳库分析、统计,并加深采样深度,另一方面考虑对成岩性无机碳和成土性无机碳分别进行定量分析,探究二者在碳循环中的作用,为缓解气候变化采取及时、有效的措施奠定基础。

## 1.2 有机碳

土壤有机碳主要来源于死亡的生物残体以及牲畜粪肥、绿肥等有机物料。全球表层 1m 土壤有机碳储量为 1200~1600Pg [5],其中我国土壤有机碳储量约为 50~185.7Pg [6],主要分布于热带雨林、热带草原、极地或冻土区 (以东北和东南为主),随着纬度、经度及山地的海拔差异而发生变化,重要贡献土类是东北的暗棕壤和沼泽土以及南方的水稻土 [6]。土壤类型是影响有机碳含量的重要因素,根据前人研究 [18] 计算得到我国几种典型土壤 100cm 深度和 20cm 深度土壤有机碳含量 (%) 如图 1 所示 (土壤容重按照我国土壤平均容重: 1.30g/cm<sup>3</sup> 计算)。

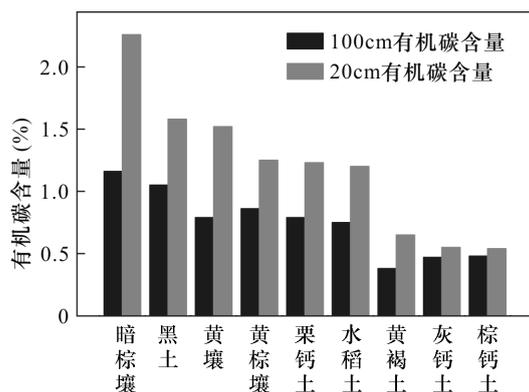


图 1 我国几种典型土壤 100cm 深度和 20cm 深度的有机碳含量

Fig. 1 Organic carbon content of the several kinds of typical soils in China

由图 1 可知,有机碳主要分布于土壤表层,其含量随着土层加深而降低 [8]。此外,土地利用类型对土壤有机碳含量影响很大。Wang 等 [19] 对几种土地利用类型进行了考察,指出有机碳密度高低顺序为:森林 > 草地 > 沙漠灌木 > 沙漠。Syswerda 等 [20] 也认为森林土壤更利于有机碳的积累,从森林变为耕地并经过长期耕作后,其有机碳至少损失 20%,表明森林土壤是一个十分重要的有机碳碳库。土壤是陆地生态系统中最大的有机碳库,不仅影响着土壤中养分的储存与供应,而且在全球碳循环中起着至关

重要的作用<sup>[21-22]</sup>。自1850年以来,森林砍伐及草地耕地化导致有机碳含量大大下降,从而增加了大气中35%的CO<sub>2</sub>排放量<sup>[23]</sup>。

由此可见,土壤有机碳库在陆地生态系统中有重要的地位和作用,而对有机碳组分的探究是研究有机碳库的基础。目前,土壤有机碳库分组方法有很多,其中稳定性分组法对土地利用变化有积极响应,与土壤管理密切相关,得到了广泛应用。该方法将土壤有机碳库分为活性碳库(周转期0.1~4.5年)、慢性碳库(周转期5~50年)和惰性碳库(周转期50~3000年)<sup>[24-26]</sup>。

### 1.2.1 活性有机碳

土壤中不稳定、易分解、易氧化、易矿化、移动较快,对地表植物和土壤微生物有显著影响的有机碳定义为土壤活性有机碳<sup>[27-28]</sup>。由于其特殊的化学组成和周转时间较短,往往可以较为灵敏地指示土壤质量及土地利用变化<sup>[29]</sup>。土壤活性有机碳是植物营养的主要来源,在未完全分解之前,临时对土壤结构有稳定作用。可溶性有机碳(DOC)、易氧化有机碳(LOC)和微生物量碳(SMBC)均属于活性有机碳这一范畴<sup>[30]</sup>。

Jandl等<sup>[31]</sup>提出,土壤可溶性有机碳是指能溶解于水,并且能通过0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜的含碳有机物,包括简单有机分子,如碳水化合物、简单氨基酸和小分子蛋白质等,它们极易被土壤微生物所分解,是土壤微生物直接利用的土壤碳源,其对有毒金属和有机污染物传输、水和养分循环及土壤有机碳的有效性等都具有重要的影响,而且也是土壤微生物的重要能源<sup>[32]</sup>。农田自然湿度土壤中,可溶性有机碳占总有机碳的0.1%~0.4%<sup>[32]</sup>,含量一般在200 mg/kg(土)范围。

土壤易氧化有机碳是指容易受到植物、微生物的影响并具有一定溶解性,在土壤中移动较快、不稳定、易氧化分解的土壤碳素<sup>[28]</sup>,一般广泛存在于农田和草原中。易氧化有机碳的周转时间短,与土壤养分的供应、土壤微生物活动和作物生长密切相关,是植物营养素的主要来源。Biederbeck等<sup>[33]</sup>研究指出,土壤有机碳的短暂波动主要来源于易氧化部分的变化,因此,土壤易氧化有机碳可作为土壤碳库稳定性的指示因子。

土壤微生物量碳是指土壤中体积小于5~10 $\mu\text{m}^3$ 活的细菌、真菌、藻类和土壤微动物体内所含的碳<sup>[34]</sup>,一般占土壤有机碳的0.3%~7%,其变化可直接或间接地反映土壤耕作制度和土壤肥力变化,并可反映土壤污染程度<sup>[35]</sup>。此外,微生物量碳与土

壤有机碳的比值可用于检测有机碳的动态变化,并可指示土壤碳的平衡、积累和消耗。

尽管活性有机碳在土壤有机碳库中所占比例不大(通常不到5%),但它较为灵敏地反映土壤理化性质的微小变化,因此一直是土壤结构及有机碳稳定性的研究热点<sup>[36-37]</sup>。土壤活性有机碳能显著影响土壤化学物质的溶解、吸收、迁移乃至生物毒性等行为,在微生物的生长代谢、土壤有机质分解以及土壤中污染物的迁移等过程有着重要作用<sup>[38]</sup>。此外,土壤活性有机碳与总有机碳量相比,能够更好地指示土壤质量,反映土壤有机碳的有效性。

### 1.2.2 慢性有机碳

慢性有机碳指介于“活性”和“惰性”库间具有中等周转时间的土壤有机碳,包括微生物和微型动物残体以及碎屑物质。其中轻组有机碳和颗粒有机碳均属于这一范畴<sup>[28,39]</sup>。

轻组有机碳是指土粒密度小于1.6~2.0g/cm<sup>3</sup>组分中的有机碳,是介于新鲜有机质和腐植质之间的中间碳库,包括植物残体及其腐解产物、菌丝体和孢子等,占土壤有机碳总量的15%~32%,主要分布于农田及森林土壤中<sup>[40]</sup>。轻组有机碳一方面是土壤有机质周转和作物有效养分的暂时储存库;另一方面是微生物的重要碳和能量来源,极易被土壤微生物利用,参与土壤碳氮循环<sup>[41]</sup>。已有研究表明,土壤微生物量氮、土壤矿化氮和碳均与土壤中轻组有机质含量呈显著正相关,表明轻组有机质具有较高的生物活性。

颗粒有机碳是指采用颗粒大小分组法分出的土壤有机质组分,是与砂粒(53~2000 $\mu\text{m}$ )结合的有机碳部分,由相对粗大的非腐植质化的不同分解阶段植物残体和微生物分解产物组成,具有比重小、C/N值高、易被微生物分解等特点<sup>[42]</sup>。Gregorich等<sup>[43]</sup>研究表明在农业用地土壤中,颗粒有机碳约占总有机碳的22%,广泛存在于农田、森林及草原土壤中。土壤颗粒有机碳不仅可以胶结和稳定团聚体,而且对土地利用和土壤经营措施的变化响应非常迅速且具有选择性,因此可作为土壤有机质周转变化的重要指标<sup>[44]</sup>。

### 1.2.3 惰性有机碳

惰性有机碳是指周转时间为50~3000a,比较稳定,对土壤利用的短期变化几乎没有响应的有机碳<sup>[45]</sup>。其中重组有机碳和矿物结合态有机碳属于这一范畴。

研究表明,重组有机碳是土粒密度大于1.8~2.0g/cm<sup>3</sup>

的有机碳组分,主要成分是腐植质,其含量占总有机碳的60%以上<sup>[46]</sup>,是土壤有机碳的重要构成部分。重组有机碳以芳香族物质为主体(主要是腐植质),存在于有机-无机复合体中,其结构稳定复杂,很难被微生物所利用,具有固碳作用,在一定程度上反映了土壤保持有机碳的能力,因此提高这部分碳库含量对缓解大气CO<sub>2</sub>浓度上升具有重要意义<sup>[47]</sup>。

矿物结合态有机碳多是腐植化的有机质,同时受土壤黏粒和粉粒保护,因此相对稳定,并且与团聚体结合碳之间关系密切,从而影响土壤有机碳的动态变化。土壤矿物结合态有机碳是土壤有机碳固持的重要机制之一。

相比于土壤中的活性有机碳,目前对惰性有机碳研究较少,而作为土壤有机碳的重要组成部分,对这一形态碳进行深入、细致的分析研究显得很有必要。

## 2 土壤碳分析方法

### 2.1 无机碳分析方法

土壤中的无机碳主要以碳酸盐形式存在,其含量分析受到了较为广泛的关注<sup>[47-50]</sup>。土壤中碳酸盐主要是难溶的方解石(CaCO<sub>3</sub>)和白云石(CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>),目前传统应用的分析方法有原子吸收光谱法、连续流压电检测法、气压法等,但这些方法操作过程繁琐,精确度低<sup>[47-48]</sup>。相比之下,气量法和滴定法(容量分析法)的应用更为普遍,也是目前测定土壤碳酸盐的标准方法(LY/T 1250—1999)。

气量法的主要步骤是在土壤中加入一定量的酸,产生的CO<sub>2</sub>用气体装置收集并测量体积,从而计算出土壤中碳酸盐含量。该方法适用于除碳酸镁土以外的各类土壤碳酸盐含量测定,但操作较为繁琐,且受温度、压力影响较大,通过建立标准曲线并根据标准曲线回归方程计算土壤中碳酸盐的方法可以大大改善。王莲莲等<sup>[49]</sup>采用气量法和CO<sub>2</sub>吸收法(用过量NaOH吸收土壤与盐酸反应产生的CO<sub>2</sub>,再测定剩余NaOH的量)测定土壤中的碳酸盐,结果表明气量法测定比较快速且易于操作,适合大批量样品测定;CO<sub>2</sub>吸收法相对稳定,但用时较长(约30h),且操作比气量法复杂,适于对精度要求高的测定。

滴定法包括中和滴定法和电位滴定法,即向土壤样品中加入过量的标准酸,与碳酸盐充分反应后,过量的酸再用碱标准溶液回滴,通过酸的消耗量计算得到碳酸盐含量。杜森等<sup>[50]</sup>提出碳酸根和碳酸氢根均可采用双指示剂(酚酞和甲基橙)中和法和电位滴定法测得,但对于质地黏重、碱度较高的土壤

浸出液,采用双指示剂中和法的终点很难确定,可采用电位滴定法。彭红翠等<sup>[51]</sup>采用中和滴定法和间接法(土壤总碳与有机碳进行差减)测定稻田和林地土壤中碳酸盐,结果表明中和滴定法测得土壤的CaCO<sub>3</sub>含量,其准确度和重复性相对较差,这主要是由于标准酸中氢离子与土壤胶体上的金属阳离子发生交换作用,并使矿物酸解,从而消耗酸所致,因此所消耗的酸量不能真实代表土壤中碳酸盐的含量,相比之下,采用间接法测定土壤中的碳酸盐准确度更高。

分析仪器方面,韩文娟<sup>[52]</sup>采用碳仪(M1-0853型,荷兰)测定土壤中CaCO<sub>3</sub>的含量,该仪器主要基于气量法原理,具有操作简单、用时少等优点。考虑到与酸反应会存在反应不完全、废液污染等问题,Bisutti等<sup>[53]</sup>提出了一种新型的同时测定土壤有机碳和无机碳方法——单次运行双升温燃烧法(SRDTTC),该方法采用有机碳分析仪与红外气体分析仪联合,分别在515℃和925℃下将样品燃烧,通过测定不同温度范围下产生的CO<sub>2</sub>来得出土壤中有机碳和无机碳含量,具有测定速度快、成本低、高效、环保等优点。在此基础上,Apestequia等<sup>[54]</sup>提出了“梯度燃烧法”(ramped combustion),采用热分析仪和CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O气体分析仪联用,将燃烧温度设定为850℃测定样品中的无机碳,并排除了水蒸汽干扰,测得无机碳与气量法基本一致( $r^2=0.97$ )。

几种主要测定土壤无机碳的方法及简要流程总结如图2所示。

综上,目前测定土壤中碳酸盐的经典方法有气量法和滴定法。其中,前者可采用土样与参比物在同温同压下平行操作测定,从而直接计算结果,使测定过程更为简化,结果精度提高。后者不需要专用装置,且适用范围广,但精度稍差,常被用作速测法。此外,“梯度燃烧法”可同时测定土壤中有机碳和无机碳,操作简便、测试结果准确度高,具有较好的应用前景。

### 2.2 有机碳分析方法

对于土壤中的总有机碳,经典分析方法主要有容量法、比色法和重量法,重量法又可为湿烧法和干烧法。其中,土壤有机碳分析标准方法有:①重铬酸钾-容量法(DZ/T 0279.27—2016),该方法有机碳测定范围为0.2%~20%,是目前应用最为普遍的土壤有机碳测定标准方法;②重铬酸钾氧化-分光光度法(HJ 615—2011),其简单、快速且具有较好准确性,但易受土壤组成(氯、铁、氧化锰等)影响<sup>[50]</sup>,

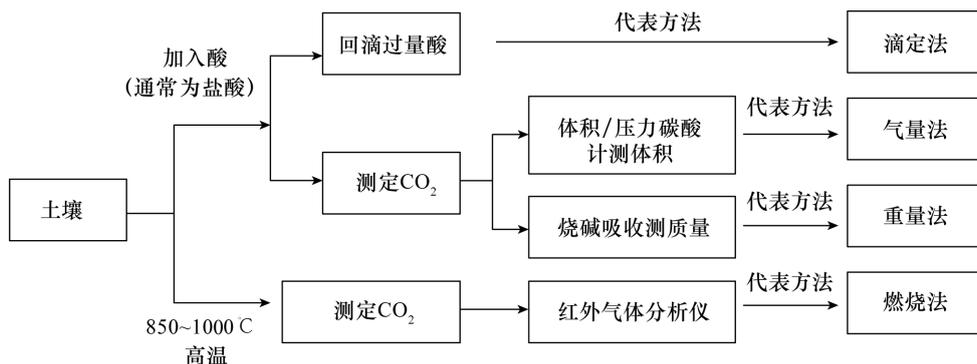


图2 土壤无机碳分析方法及流程

Fig. 2 Analytical methods and flow of inorganic carbon in soil

该标准不适用于氯离子( $\text{Cl}^-$ )含量大于 $2.0 \times 10^4$  mg/kg的盐渍化土壤或盐碱化土壤的测定;③湿烧重量法(DZ 48—87),适用于岩石、现代沉积物、现代生物、土壤等各类样品中有机碳含量的测量,该方法虽然比较准确,但操作程序繁长。此外,还有燃烧氧化—非分散红外法(HJ 695—2014)、燃烧氧化—滴定法(HJ 658—2013)、干烧法(BS EN 15936—2012, NF X31—040—2013)等。

目前关于土壤中有机碳的分析方法研究较多。《土壤分析技术规范》指出,采用油浴加热( $180 \sim 190^\circ\text{C}$ )重铬酸钾氧化—容量法测定土壤有机碳时,与干烧法对比只能氧化90%的有机碳,因此需将测得的有机碳乘以校正系数 $1.1^{[50]}$ , Kimble等<sup>[55]</sup>则认为该校正系数取决于土壤类型、采样深度等。此外,该方法中 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的存在会对测定结果造成干扰,可分别通过加入 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 和空气氧化的方法缓解<sup>[56]</sup>。杨剑虹等<sup>[57]</sup>指出,采用干烧法和湿烧法(经典方法)测定有机碳,区别在于干烧法为土壤样品酸化脱除无机碳后与 $\text{O}_2$ 高温下( $950^\circ\text{C}$ )灼烧,湿烧法是将土壤样品置于溶液中加热( $180 \sim 190^\circ\text{C}$ )氧化分解,二者产生的 $\text{CO}_2$ 通过 $\text{KOH}$ (重量法)和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液(容量法)吸收得到,其优点在于氧化完全,回收率可达100%;缺点在于测定速度慢、操作较繁琐等。该方法适用于样品量少、对测定结果准确度要求较高的样品,不适用于大批量样品分析。Bisutti等<sup>[56]</sup>指出,在没有无机碳存在的情况下,干烧法是测定土壤有机碳最准确的方法,可作为标准来校正其他方法。Apestequia等<sup>[54]</sup>认为,虽然干烧法测定有机碳较为准确,但并不适于测定无机碳含量较高的石灰土,这是由于用于样品预处理的酸(通常为盐酸、磷酸、亚硫酸)可能与碳酸盐反

应不完全,或者溶解脱除部分土壤中的有机碳,影响测定结果。Ramnarine等<sup>[58]</sup>提出可以通过盐酸熏蒸法来降低或消除酸液处理过程中有机碳的损失。此外,烧失量法也可用于测定土壤或沉积物中的有机碳,该方法通过称量灰化前后样品质量计算得出有机质含量,燃烧温度( $375 \sim 800^\circ\text{C}$ )视样品而定<sup>[56]</sup>,土壤中由碳酸盐释放的 $\text{CO}_2$ 和水分蒸发带来的质量损失忽略不计。

几种经典测定土壤有机碳的方法及流程总结如图3所示。

分析仪器方面,常规仪器包括元素分析仪(C、H、O、N、S联合测定仪),高频红外碳硫分析仪,总有机碳分析仪等,但测定前均需进行预处理脱除无机碳,这几种方法本身具有较高的精密度,且方便快捷,但用样量小,取样误差大,土壤中无机碳对测定有干扰。在该类分析方法中,样品预处理过程是关键,前期需针对不同土壤性质(有机、无机碳比例等)开展酸化条件(酸的选择、加热温度、处理时间等)研究。Apestequia等<sup>[54]</sup>在Bisutti等<sup>[53]</sup>研究基础上提出了“梯度燃烧法”,可实现有机碳的直接测定,且用于测定高含量无机碳土壤中的有机碳较“湿法氧化法”更为准确可靠。此外,激光诱导击穿光谱(LIBS)分析速度快,测定结果与干烧法基本一致( $r^2 = 0.96$ ),具有较高的精密度(4%~5%)和准确度(3%~14%),适用于大批量土壤样品分析<sup>[59]</sup>。

综上,目前测定土壤有机碳的经典方法可归纳为两大类:一类是将土壤有机碳高温氧化后,测定释放出的 $\text{CO}_2$ 量,如干烧法、湿烧法等;另一类是利用氧化剂在一定温度下氧化后测定消耗氧化剂的量,再根据反应式换算有机碳量,如重铬酸钾氧化—容量法等。就目前而言,第二类方法快速、简便且不需

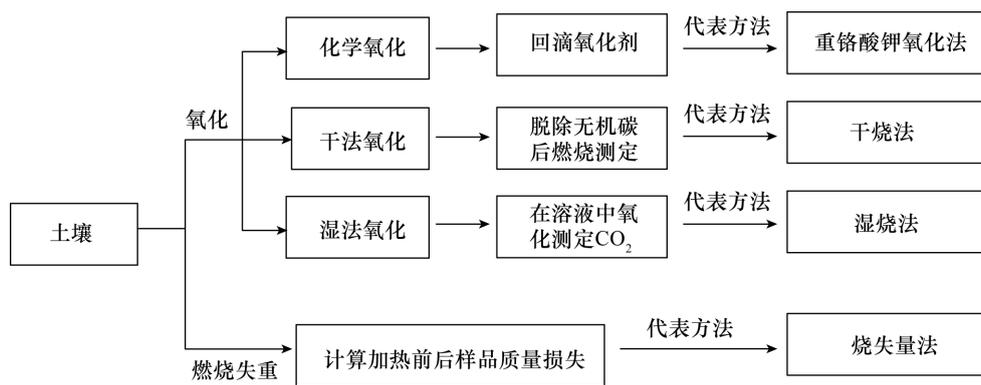


图3 土壤有机碳分析及流程

Fig. 3 Analytical methods and flow of organic carbon in soil

特殊设备和操作,是应用较为普遍的分析方法。此外,“梯度燃烧法”具有较高的精密度和重现性,使用方便快捷,更适用于无机碳含量较高的土壤样品中有机碳分析。

### 2.2.1 活性有机碳分析方法

土壤活性有机碳测量方法较多,包括生物活性测定法、物理组分和化学氧化法等<sup>[60]</sup>,其中  $\text{KMnO}_4$  氧化法被认为是简单易行且被广泛应用的土壤活性有机碳测定方法<sup>[61-62]</sup>。该方法最早由 Loginow 等<sup>[63]</sup>提出,后由 Blair 等<sup>[64]</sup>进行修改完善,并提出了标准测试程序:以  $333\text{mmol/L}$   $\text{KMnO}_4$  为氧化剂,在中性条件下通过直接氧化来确定土壤中活性和非活性有机碳部分。Weil 等<sup>[65]</sup>认为  $333\text{mmol/L}$   $\text{KMnO}_4$  浓度太高,会与土壤中部分其他形态有机碳反应,造成测定结果偏高,此外该浓度接近  $\text{KMnO}_4$  的溶解度 ( $400\text{mmol/L}$ ),较难配制且不稳定,故提出在弱碱性 ( $\text{CaCl}_2$ ) 环境下采用  $0.02\text{mol/L}$   $\text{KMnO}_4$  溶液来氧化活性有机碳,在室内和野外均获得了较好的结果 ( $R^2 = 0.98$ )。可溶性有机碳可通过  $1\text{mol/L}$  的  $\text{KCl}$  或  $\text{K}_2\text{SO}_4$  提取,然后振荡、离心、过滤得到。微生物量碳测定方法包括:氯仿熏蒸培养法、氯仿熏蒸浸提法、三磷酸腺苷法和精氨酸诱导氨化法等。由于微生物的多样性,各方法的适应范围不同。相比之下,溴仿熏蒸浸提法耗时短,方法成熟,适于大批量样品的测定。该方法首先采用氯仿蒸汽熏蒸  $24\text{h}$ ,然后用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液浸提  $0.5\text{h}$ ,测定浸提液中有有机碳,土壤微生物量碳则为经过熏蒸土壤样品与对照样品浸提液中有有机碳含量的差值。党亚爱等<sup>[66]</sup>采用该方法对黄土高原典型土壤中微生物量碳分布特征进行研究,结果表明土壤微生物量碳在  $0 \sim 60\text{cm}$  随土层深度加深明显下降,  $60\text{cm}$  以下基本稳定,与总有机碳分布相似。此外,Shahid 等<sup>[67]</sup>在研

究施用有机肥的水稻土中土壤碳形态的变化及  $\text{Qi}$  等<sup>[68]</sup>研究温度对不同活性有机碳影响中,均采用该方法分析了土壤微生物量有机碳。

### 2.2.2 慢性有机碳分析方法

土壤慢性碳库中的轻组有机碳可通过  $1.7 \sim 1.8\text{g/cm}^3$  的重液振荡、离心、 $\text{CaCl}_2$  淋洗等一系列操作进行分离<sup>[37]</sup>,再用化学法或仪器测定。其中重液可采用钨酸钠或者碘化钠来制备<sup>[69-70]</sup>,相比之下,碘化钠廉价易得,且能够避免样品残留水带来的负效应,因此应用更为普遍。分散后的悬浊液在离心机 ( $3000\text{r/min}$ ) 离心  $10\text{min}$ ,若悬浊液比较浑浊则加大离心机转速或延长离心时间。颗粒有机碳通常采用 Cambardella 等<sup>[39]</sup>提出的方法:加入分散剂(六偏磷酸钠)振荡、过  $53\mu\text{m}$  筛分离并经烘干 ( $60^\circ\text{C}$ ) 后称重,测定其所含有机碳。对于这一部分有机碳的分离方法,目前存在一些争议,如分散剂的选择、振荡方法及土液比例等,今后在这方面仍需进一步研究和统一。

### 2.2.3 惰性有机碳分析方法

惰性有机碳可通过酸水解法测定<sup>[71-72]</sup>:用  $6\text{mol/L}$  盐酸消煮  $16\text{h}$ ,过  $180\mu\text{m}$  筛,然后采用重铬酸钾容量法(外加热法)测定所得有机碳含量。对于惰性碳库中的重组有机碳,通常由重液振荡离心、洗涤测得,但文献中关于重液选择、重液密度确定、振荡/离心条件以及土液比例等不尽相同,重液选择经历了有机溶剂(溴仿 + 乙醇混合溶液)到无机溶剂 ( $\text{NaI}$  或  $\text{ZnBr}_2$ ),溶剂密度从  $1.8 \sim 3.0\text{g/cm}^3$  较大变动范围,土液比例则从  $25\text{g 土}/50\text{mL 重液}$  到  $5\text{g 土}/25\text{mL 重液}$  不等<sup>[52,63]</sup>。目前我国常用的测定方法中,主要选择密度为  $1.7 \sim 1.8\text{g/cm}^3$  的  $\text{NaI}$  或  $\text{ZnBr}_2$  为重液进行密度分组。土液比例为  $5\text{g 土}/25\text{mL 重}$

液时可达到较好的分离效果,但若经过振荡离心后上层液仍较为浑浊,则考虑加大重液的比例。由于重组有机碳占土壤有机碳的60%以上,是土壤有机碳的重要组成部分,因此对重组有机碳准确、有效的分离和分析显得尤为重要,其分离方法有待于进一步研究。

将上述土壤中各形态有机碳分析方法总结列于表1中。

表1 土壤中不同形态有机碳分离/分析方法

Table 1 Methods of separation and/or analysis of organic carbon fractions in soil

土壤有机碳组分	所属碳库	分离/分析方法	文献
可溶性有机碳	活性库	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 提取,离心	[73]
易氧化有机碳	活性库	KMnO <sub>4</sub> 氧化法	[74]
微生物量碳	活性库	氯仿熏蒸提纯/三磷酸腺苷法/ 精氨酸诱导氨化法	[75]
轻组有机碳	慢性库	NaI离心,CaCl <sub>2</sub> 淋洗	[37,76]
颗粒有机碳	慢性库	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 离散,沉积	[39,67]
重组有机碳	惰性库	ZnBr <sub>2</sub> /NaI/溴仿+乙醇 混合液等振荡离心,乙醇洗涤	[45]
矿物结合态 有机碳	惰性库	氢氟酸+盐酸 (2:1,V:V)处理	[77]

### 3 研究展望

土壤碳库总量的变化与其构成特征密切相关,目前关于土壤中不同碳形态研究已取得一定成果。本文一方面对土壤碳库进行了比较细致的划分,另一方面对碳酸盐、有机碳分析方法进行了总结,并提出各个方法的优缺点及适用范围,但有机碳库中不同形态碳的分离分析方法往往较为复杂,且各方法之间缺乏比较,从而缺乏准确性、可靠性。综合已有研究成果,本文提出今后研究可从以下方面展开。

(1)对于土壤碳库,目前研究较多的是土壤总碳、总有机碳及有机碳中活性较高的碳(如可溶性有机碳、易氧化有机碳等),而对无机碳及有机碳中惰性组分研究相对较少。研究表明,土壤无机碳与有机碳是可以相互作用、相互转化的:无机碳库通过影响土壤微生物活性、土壤pH、有机质分解速率进而影响有机碳库;土壤有机碳库分解释放CO<sub>2</sub>进入土壤溶液转化为无机碳。有机碳中的活性碳、慢性碳、惰性碳库同样也相互影响、相互转化。因此,今后应从整体出发,掌握土壤中各形态碳的组成、分布以及迁移转化规律。

(2)土壤稳定性分组是近三十年发展起来的研究范畴,目前对于土壤有机碳各组分概念、组成及测定方法等不尽统一,使得各研究结果之间缺乏可比性,而各研究内容间也很难相互解释和印证。因此,土壤有机碳各组分概念及测定方法的标准化应成为今后土壤有机碳研究工作的重点之一。

(3)相比于传统分析方法,“梯度燃烧法”采用热分析仪与红外气体分析仪联合,可准确地同时测定土壤中有机碳和无机碳,具有较广阔的应用前景。采用该方法进行分析时,应针对不同土壤性质采用不同升温程序,严格区分有机碳和无机碳,同时保证氧化完全,将测得结果与经典分析方法进行比对,以保证其准确可靠性。此外,目前原位、大规模测定土壤总碳的方法有中子散射能谱(INS)、γ能谱、中近红外光谱(MIRS、NIRS)和激光诱导击穿光谱(LIBS)等,而对于大规模、高精度的土壤样品中有机碳、无机碳的原位测定方法少有报道,今后可加强这一方向的研究,为土壤碳库调查提供及时、有效的数据支撑。

(4)为保证土壤碳形态分析数据的准确可靠,需要加强相关标准物质研制工作。现有的土壤成分分析标准物质中,虽然包含了总碳和有机碳,但有机碳含量往往较低(1%以下),而且土壤类型较为单一,代表性不强。因此,土壤碳形态标准物质,尤其是不同地域、不同土壤类型、不同浓度梯度的标准物质研制十分必要。

### 4 参考文献

- [1] Mohamed A, Mohamed E, Abd - ElAziz B. Effect of land - use changes and site variables on surface soil organic carbon pool at Mediterranean region [J]. Journal of African Earth Sciences, 2016, 114: 78 - 84.
- [2] Marty C, Houle D, Gagnon C. Variation in stocks and distribution of organic C in soils across 21 Eastern Canadian temperate and boreal forests [J]. Forest Ecology & Management, 2015, 345: 29 - 38.
- [3] Baldock J A. Composition and Cycling of Organic Carbon in Soil [M] // Nutrient Cycling in Terrestrial Ecosystems. Springer Berlin Heidelberg, 2007: 826 - 844.
- [4] Adenuga O S, Ajiboye G A, Shade J, et al. Soil Carbon [M]. Springer International Publishing Switzerland, 2014: 27 - 28.
- [5] Wang X J, Xu M G, Wang J P, et al. Fertilization enhancing carbon sequestration as carbonate in arid cropland: Assessments of long - term experiments in

- Northern China[J]. *Plant and Soil*, 2014, 380(1-2): 89-100.
- [6] Batjies N H. Total carbon and nitrogen in the soil of the world[J]. *European Journal of Soil Science*, 1996, 47(2): 151-163.
- [7] Zhang F, Wang X J, Guo T W, et al. Soil organic and inorganic carbon in the loess profiles of Lanzhou area; Implications of deep soils[J]. *Catena*, 2015, 126: 68-74.
- [8] Wu H B, Guo Z T, Gao Q, et al. Distribution of soil inorganic carbon storage and its changes due to agricultural land use activity in China[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2009, 129(4): 413-421.
- [9] 马逸麟, 鄯海满, 彭晓玫, 等. 江西省鄱阳湖及周边经济区土壤有机碳储量分布特征[J]. *岩矿测试*, 2014, 34(2): 246-255.
- Ma Y L, Qie H M, Peng X M, et al. The reserve distribution characteristics of organic carbon in soil from Poyang Lake and the surrounding economic region[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 34(2): 246-255.
- [10] Tan W F, Zhang R, Cao H, et al. Soil inorganic carbon stock under different soil types and land uses on the Loess Plateau region of China[J]. *Catena*, 2014, 121: 22-30.
- [11] Li Z P, Han F X, Su Y, et al. Assessment of soil organic and carbonate carbon storage in China[J]. *Geoderma*, 2007, 138(1-2): 119-126.
- [12] Shi H J, Wang X J, Zhao Y J, et al. Relationship between soil inorganic carbon and organic carbon in the wheat-maize cropland of the North China Plain[J]. *Plant & Soil*, 2017, 18(1-2): 1-14.
- [13] Xie J X, Li Y, Zhai C X, et al. CO<sub>2</sub> absorption by alkaline soils and its implication to the global carbon cycle[J]. *Environmental Geology*, 2009, 56(5): 953-961.
- [14] Xu N Z, Zhang T L, Wang X X, et al. Statistical calculation of soil inorganic carbon stock in the Yangtze Delta region[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(11): 1038-1044.
- [15] Alireza R, Ahmad H, Shahla M. Organic and inorganic carbon storage in soils along an arid to dry sub-humid climosequence in northwest of Iran[J]. *Catena*, 2017, 153: 66-74.
- [16] Zhao W, Zhang R, Huang C, et al. Effect of different vegetation cover on the vertical distribution of soil organic and inorganic carbon in the Zhifanggou watershed on the loess plateau[J]. *Catena*, 2016, 139(3): 191-198.
- [17] Mi N W, Shao Q, Liu J Y, et al. Soil inorganic carbon storage pattern in China[J]. *Global Change Biology*, 2008, 14(10): 2380-2387.
- [18] 解宪丽, 孙波, 周慧珍, 等. 中国土壤有机碳密度和储量的估算与空间分布分析[J]. *土壤学报*, 2004, 41(1): 35-43.
- Xie X L, Sun B, Zhou H Z, et al. Organic carbon density and storage in soils of China and spatial analysis[J]. *Acta Preologica Sinica*, 2004, 41(1): 35-43.
- [19] Wang Y G, Li Y, Ye X H, et al. Profile storage of organic/inorganic carbon in soil: From forest to desert[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(8): 1925-1931.
- [20] Syswerda S P, Corbin A T, Mokma D L, et al. Agricultural management and soil carbon storage in surface vs. deep layers[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(1): 92-101.
- [21] Tong X G, Xu M G, Zhang W J, et al. Influence of long-term fertilization on content and distribution of organic carbon in particle-size fractions of red soil and fluvo-aquic soil in China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(11): 3664-3671.
- [22] Chen L C, Hua W, Xin Y, et al. Recovery time of soil carbon pools of conversional Chinese fir plantations from broadleaved forests in subtropical regions, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587-588: 296-304.
- [23] Yu P, Han K, Li Q, et al. Soil organic carbon fractions are affected by different land uses in an agro-pastoral transitional zone in Northeastern China[J]. *Ecological Indicators*, 2016, 73: 331-337.
- [24] Sharma V, Hussain S, Sharma K R, et al. Labile carbon pools and soil organic carbon stocks in the foothill Himalayas under different land use systems[J]. *Geoderma*, 2014, 232-234: 81-87.
- [25] Han L, Sun K, Jin J, et al. Some concepts of soil organic carbon characteristics and mineral interaction from a review of literature[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2016, 94: 107-121.
- [26] Kucharik C J, Foley J A, Delire C, et al. Testing the performance of a dynamic global ecosystem model: Water balance carbon balance and vegetation structure[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 795-825.
- [27] Zhu L, Hu N, Yang M, et al. Effects of different tillage and straw return on soil organic carbon in a rice-wheat rotation system[J]. *PLoS One*, 2014, 9(2): e88900.
- [28] 沈艳. 岩溶区不同土地利用方式土壤碳形态特征的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- Shen Y. Features of the Soil Organic Matter Fractions of Different Land Use Patterns in the Karst Areas[D].

- Chongqing;Southwest University,2013.
- [29] Leifeld J,Kögel – Knabner I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land – use? [J]. *Geoderma*,2005,124(1 – 2):143 – 155.
- [30] Song Y,Song C,Yang G,et al. Changes in labile organic carbon fractions and soil enzyme activities after marshland reclamation and restoration in the Sanjiang Plain in Northeast China [J]. *Environmental Management*,2012,50(3):418.
- [31] Jandl R,Sollins P. Water – extractable soil carbon in relation to the below ground carbon cycle [J]. *Biology and Fertility*,1997,25(2):196 – 201.
- [32] Zhang J, Song C, Wang S. Dynamics of soil organic carbon and its fractions after abandonment of cultivated wetlands in Northeast China [J]. *Soil & Tillage Research*,2007,96(1 – 2):350 – 360.
- [33] Biederbeck V O,Janzen H H,Campbell C A, et al. Labile soil organic matter as influenced by cropping practices in an arid environment [J]. *Soil Biology & Biochemistry*,1994,26(12):1647 – 1656.
- [34] Treseder K K. Nitrogen Additions and Microbial Biomass; A Global Meta – analysis [C]//AGU Fall Meeting Abstracts,2008.
- [35] Wallenstein M D, Schlesinger W H, Rhee S K, et al. Effects of nitrogen fertilization on soil microbial communities [C]//Geophysical Research Abstracts. European Geophysical Society,2003:13087.
- [36] Plaza – Bonilla D,Álvaro – Fuentes J,Cantero – Martínez C. Identifying soil organic carbon fractions sensitive to agricultural management practices [J]. *Soil & Tillage Research*,2014,139:19 – 22.
- [37] Li S, Zhang S, Pu Y, et al. Dynamics of soil labile organic carbon fractions and C – cycle enzyme activities under straw mulch in Chengdu Plain [J]. *Soil & Tillage Research*,2016,155:289 – 297.
- [38] Wang Z C,Liu S S,Huang C, et al. Impact of land use change on profile distributions of organic carbon fractions in peat and mineral soils in Northeast China [J]. *Catena*,2017,152:1 – 8.
- [39] Cambardella C A,Elliott E T. Particulate soil organic – matter changes across a grassland cultivation sequence [J]. *Soil Science Society of America Journal*,1992,56(3):777 – 783.
- [40] Solomon D,Fritzsche F,Tekalign M, et al. Soil organic matter composition in the sub – humid Ethiopian highlands as influenced by deforestation and agricultural management [J]. *Soil Science Society of America Journal*,2002,66(1):68 – 82.
- [41] Smith P. Carbon sequestration in croplands: The potential in Europe and the global context [J]. *European Journal of Agronomy*,2004,20(3):229 – 236.
- [42] Franzluebbers A J,Stuedemann J A. Particulate and non – particulate fractions of soil organic carbon under pastures in the Southern Piedmont USA [J]. *Environmental Pollution*,2002,116(3):S53 – S62.
- [43] Gregorich B G,Beare M I J,Mckim U F, et al. Chemical and biological characteristics of physically uncomplexed organic matter [J]. *Soil Science Society of America Journal*,2006,70(3):975 – 985.
- [44] Zeller B,Dambrine E. Coarse particulate organic matter is the primary source of mineral N in the topsoil of three beech forests [J]. *Soil Biology and Biochemistry*,2011,43(3):542 – 550.
- [45] Falloon P D,Smith P. Modelling refractory soil organic matter [J]. *Biology and Fertility of Soils*,2000,30(5):388 – 398.
- [46] Conant R T,Six J,Paustian K. Land use effects on soil carbon fractions in the Southeastern United States. I. Management – intensive versus extensive grazing [J]. *Biology and Fertility of Soils*,2003,38(6):386 – 392.
- [47] Zougagh M,Ríos A,Valcarcel M. Direct determination of total carbonate salts in soil samples by continuous – flow piezoelectric detection [J]. *Talanta*,2005,65(1):29 – 35.
- [48] Sherrod L A,Dunn G,Peterson G A, et al. Inorganic carbon analysis by modified pressure – calcimeter method [J]. *Soil Science*,2002,66(1):299 – 305.
- [49] 王莲莲,杨学云,杨文静. 土壤碳酸盐几种测定方法的比较 [J]. *西北农业学报*,2013,22(5):144 – 150.  
Wang L L, Yang X Y, Yang W J. Comparison of three methods for determination of soil carbonate [J]. *Acta Agriculturae Boreali – Occidentalis Sinica*,2013,22(5):144 – 150.
- [50] 杜森,高祥照. 土壤分析技术规范 [M]. 北京:中国农业出版社,2006.  
Du S, Gao X Z. *Soil Analysis Technical Specifications* [M]. Beijing:China Agriculture Press,2006.
- [51] 彭红翠,肖和艾,吴金水,等. 土壤碳酸盐间接测定方法研究及其应用 [J]. *土壤*,2006,38(4):477 – 482.  
Peng H C, Xiao H A, Wu J S, et al. An indirect method for determination of soil total carbonate [J]. *Soils*,2006,38(4):477 – 482.
- [52] 韩文娟. 新疆天山北坡典型草地土壤无机碳特征 [D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学,2015.  
Han W J. *Soil Inorganic Carbon Distribution Character –*

- istics in Typical Grassland in North Slope of Tianshan Mountains of Xinjiang [ D ]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2015.
- [ 53 ] Bisutti I, Hilke I, Schumacher J, et al. A novel single – run dual temperature combustion (SRDTC) method for the determination of organic, inorganic and total carbon in soil samples [ J ]. *Talanta*, 2007, 71(2) : 521.
- [ 54 ] Apesteguia M, Plante A F, Virto I. Methods assessment for organic and inorganic carbon quantification in calcareous soils of the Mediterranean region [ J ]. *Geoderma Regional*, 2018, 12: 39 – 48.
- [ 55 ] Kimble J M, Lal R, Follett R F. *Assessment Methods for Soil Carbon* [ M ]. Boca Raton: Lewis Publishers, 2001.
- [ 56 ] Bisutti I, Hilke I, Raessler M. Determination of total organic carbon—An overview of current methods [ J ]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(10 – 11) : 716 – 726.
- [ 57 ] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤农化分析与环境监测 [ M ]. 北京: 中国大地出版社, 2008: 27 – 34.  
Yang J H, Wang C L, Dai H L. *Chemical Analysis and Environmental Monitoring of Soil* [ M ]. Beijing: China Earth Press, 2008: 27 – 34.
- [ 58 ] Ramnarine R, Voroney R P, Wagner R C, et al. Carbon – ate removal by acid fumigation for measuring the C of soil organic carbon [ J ]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2011, 91(2) : 247 – 250.
- [ 59 ] Senesi G S, Senesi N. Laser – induced breakdown spectro – scopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon: A review [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 938: 7 – 17.
- [ 60 ] Benbi D K, Brar K, Toor A S, et al. Total and labile pools of soil organic carbon in cultivated and undisturbed soils in Northern India [ J ]. *Geoderma*, 2015, 237 – 238: 149 – 158.
- [ 61 ] Gong W, Hu T X, Wang J Y, et al. Soil carbon pool and fertility under natural evergreen broadleaved forest and its artificial regeneration forests in Southern Sichuan Province, China [ J ]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(6) : 2536 – 2545.
- [ 62 ] Luo S, Zhu L, Liu J, et al. Sensitivity of soil organic carbon stocks and fractions to soil surface mulching in semiarid farmland [ J ]. *European Journal of Soil Biology*, 2015, 67: 35 – 42.
- [ 63 ] Loginow W, Wisniewski W, Gonet S S, et al. Fraction – ation of organic carbon based on susceptibility to oxidation [ J ]. *Polish Journal of Soil Science*, 1987, 20(1) : 47 – 52.
- [ 64 ] Blair G J, Lefroy R D B, Lisle L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems [ J ]. *Australian Journal of Agricultural Research*, 1995, 46(7) : 1459 – 1466.
- [ 65 ] Weil R R, Islam K R, Stine M A, et al. Estimating active carbon for soil quality assessment: A simplified method for laboratory and field use [ J ]. *American Journal of Alternative Agriculture*, 2003, 18(1) : 3 – 17.
- [ 66 ] 党亚爱, 李世清, 王国栋, 等. 黄土高原典型土壤有机碳和微生物碳分布特征的研究 [ J ]. *自然资源学报*, 2007, 22(6) : 936 – 945.  
Dang Y A, Li S Q, Wang G D, et al. Distribution characteristics of soil organic carbon and microbial biomass carbon on the Loess Plateau [ J ]. *Journal of Natural Resources*, 2007, 22(6) : 936 – 945.
- [ 67 ] Shahid M, Nayak A K, Puree C, et al. Carbon and nitro – gen fractions and stocks under 41 years of chemical and organic fertilization in a sub – humid tropical rice soil [ J ]. *Soil & Tillage Research*, 2017, 170: 136 – 146.
- [ 68 ] Qi R, Li J, Lin Z, et al. Temperature effects on soil organic carbon, soil labile organic carbon fractions, and soil enzyme activities under long – term fertilization regimes [ J ]. *Applied Soil Ecology*, 2016, 102: 36 – 45.
- [ 69 ] Six J, Eilliot E T, Paustian K, et al. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils [ J ]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(5) : 1367 – 1377.
- [ 70 ] Wang X N, Geng Y Q, Yu X X. Soil total organic carbon and soil labile organic carbon fraction under quercus *variabilis* & *pinus tabulaeformis* forest [ J ]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3) : 604 – 609.
- [ 71 ] Paul E A, Morris S J, Conant R T, et al. Does the acid hydrolysis – incubation method measure meaningful soil organic carbon pools [ J ]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(3) : 1023 – 1035.
- [ 72 ] Ramnarine R, Voroney R P, Dunfield K E, et al. Characterization of the heavy, hydrolysable and non – hydrolysable fractions of soil organic carbon in conventional and no – tillage soils [ J ]. *Soil & Tillage Research*, 2018, 181: 144 – 151.
- [ 73 ] Li S Q, Zheng X H, Liu C Y, et al. Influences of observation method, season, soil depth, land use and management practice on soil dissolvable organic carbon concentrations: A meta – analysis [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631 – 632: 105 – 114.
- [ 74 ] Andres G D, Maria J M, Blanca S, et al. Labile and stable soil organic carbon and physical improvements using ground covers in vineyards from Central Spain [ J ].

Science of the Total Environment,2018,621:387-397.

[75] Lagomarsino A,Benedetti A,Marinari S,et al. Soil organic C variability and microbial functions in a Mediterranean agro-forest ecosystem[J]. Biology and Fertility of Soils, 2011,47(3):283-291.

[76] Roscoe R, Buurman P. Tillage effects on soil organic matter in density fractions of a Cerrado Oxisol[J]. Soil & Tillage Research,2003,70(2):107-119.

[77] 徐嘉晖,高雷,孙颖,等. 大兴安岭森林土壤矿物结合态有机碳与黑碳的分布及土壤固碳潜力[J]. 土壤学报,2018,55(1):236-246.

Xu J H, Gao L, Sun Y, et al. Distribution of mineral-bonded organic carbon and black carbon in forest soils of Great Xing'an Mountains, China and carbon sequestration potential of the soils[J]. Acta Pedologica Sinica,2018,55(1):236-246.

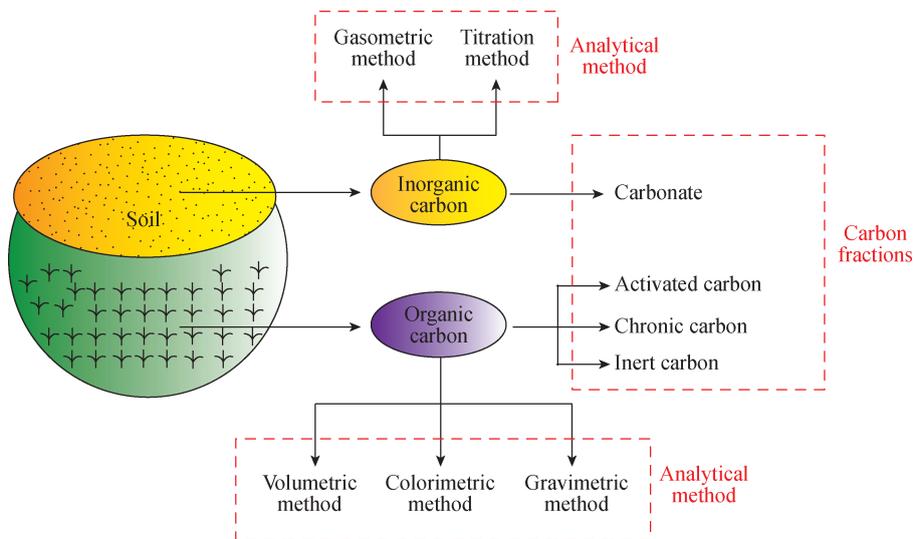
## Research Progress on Fraction and Analysis Methods of Soil Carbon

CHEN Zong-ding, XU Chun-xue, AN Zi-yi, WANG Ya-ping, SUN De-zhong, WANG Su-ming

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The main fractions of organic carbon and inorganic carbon in soil and their components, distributions and roles were summarized.
- (2) Analysis and separation methods of different soil carbon fractions both at home and abroad were reviewed.
- (3) It was proposed that the concepts and analysis methods of different soil carbon fractions should be unified, and it should be strengthened to develop the relevant reference materials.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Research on fractions of soil carbon can not only be helpful to realize the migration and transformation of carbon, but also provide the scientific basis for reducing global carbon emissions. There is lack of systematic research on organic carbon fractions, especially the chronic and inert fractions.

**OBJECTIVES:** To lay the foundation for future research through the summary of previous research on composition, distribution and roles of different carbon fractions.

**METHODS:** It proposes development directions for future works through a summary of previous research.

**RESULTS:** The main occurrence form of inorganic carbon was carbonate. The soil organic carbon pool covered the activated carbon pool (turnover time: 0.1 – 4.5 year), chronic carbon pool (turnover time: 5 – 50 year) and inert carbon pool (turnover time: 50 – 3000 year). Previous studies showed that the activated carbon pool, which contained dissolved organic carbon, labile organic carbon and microbial biomass carbon, could reflect the small change of physical and chemical properties of soil sensitivity. Chronic carbon, as the important indicator of the conversion of organic matters in soil, contained light fraction organic carbon and particulate organic carbon. Heavy fraction organic carbon and mineral – associated organic carbon belonged to the inert carbon pool, which was one of the important mechanisms of organic carbon sequestration in soil. Carbonate in soil was always analyzed by gasometric method or titrimetry, while the organic carbon tended to be measured by the volumetric method, colorimetric method or gravimetric method.

**CONCLUSIONS:** Study on soil inorganic carbon and inert organic carbon should be strengthened. As far as the analysis methods, ‘ramped combustion method’ should be researched further. The *in-situ* measurement method of soil carbon (including organic carbon and inorganic carbon) also needs to be developed. Reference materials of soil carbon fractions with different soil type and different concentration are also necessary.

**KEY WORDS:** soil carbon; fractions; distribution characteristics; analysis method; separation method; reference material

\*\*\*\*\*

## 第十一届全国地质与地球化学分析暨 第十二届全国 X 射线光谱学术报告会征文通知

为推动全国地质与地球化学分析、X 射线光谱分析技术进步与发展,促进不同学科、不同领域、不同技术学术交流,发现、培养、扶持青年科技人才成长,聚焦科学前沿,探讨学科热点,促进国内与国际学术交流,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会拟于 2019 年 9 月在海南省海口市举办“第十一届全国地质与地球化学分析暨第十二届全国 X 射线光谱学术报告会”。会议期间,拟同时举办“第五届全国地质与地球化学分析青年论坛”。

本届大会主题“科学未来”。涵盖以下主要领域:岩石与矿物分析;生态与环境地球化学分析;油气与有机地球化学分析;微区、形态、物相分析技术与方法;X 射线光谱分析新理论、新技术、新方法;X 射线定性与定量分析方法;标准物质研制及相关技术与方法;数据处理、分析仪器研制与软件研发;材料、建材、核工业、煤等相关应用分析技术。

大会将邀请国内外著名学者作大会特邀报告。热忱欢迎广大地质与地球化学分析及相关领域的人员踊跃投稿并积极参会。欢迎国内外厂商到会报告并参展。会议将出版会议文集(电子版),《岩矿测试》将择优发表相关论文。投稿者请将论文摘要(1500 字以内)于 2019 年 5 月 30 日前用电子邮件发送至联系人。

联系人:吴晓军,朱帅

办公电话:010-68999770

电子邮件:xrs\_chn2007@sina.com