

# 砂姜黑土有机无机复合体结构特征及其对土壤颜色的影响机制

郭成士<sup>1,2</sup>, 马东豪<sup>1</sup>, 张丛志<sup>1</sup>, 张佳宝<sup>1\*</sup>, 蔡太义<sup>1,3</sup>, 周桂香<sup>1</sup>, 陈捷<sup>1</sup>

1. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 河南理工大学测绘与国土信息工程学院, 河南 焦作 454000

**摘要** 土壤颜色是反映土壤发生、形成环境及肥力特征的一项重要物理性状。通常高有机质含量土壤的颜色比较黑, 但我国典型低有机质含量的砂姜黑土土壤颜色也很黑。基于传统化学方法的研究认为高度芳构化的腐殖质成分与土粒结合使砂姜黑土呈现黑色。然而采用化学方法只能提取部分腐殖质成分, 且破坏了有机质及有机无机复合体的化学结构, 其结果不具有代表性。通过不破坏土壤有机无机复合体结构的物理方法从砂姜黑土中提取黑色物质的研究发现蒙皂石吸附有机质形成的黑色有机无机复合体是砂姜黑土呈现黑色的决定性成分。但是, 这些黑色有机无机复合体的有机质结构及复合体呈现黑色的机制还不清楚。本研究旨在通过物理方法从砂姜黑土中提取黑色组分, 从有机质结构及其与蒙皂石矿物作用方面研究这些黑色有机无机复合体的特征, 探讨其呈现黑色的机理。首先采用物理方法从黄淮海平原三个地点的典型砂姜黑土表土层(0~40 cm)土壤中提取浅色组分[ $>53 \mu\text{m}$  颗粒、白(W)和浅白(LW)]和黑色组分[浅黑(LB)、黑(B)和纳米黑(NB)]。然后采用分光测色仪、固态<sup>13</sup>C核磁共振谱仪和X射线衍射仪分别测定不同提取组分的黑度、有机质结构和蒙皂石含量。相关分析和通径分析结果表明, 提取组分有机质的羧基碳、氨基碳、烷基碳和烷氧碳对砂姜黑土黑度的直接影响效应和间接效应都较大, 芳香碳含量和芳香度对土壤黑度的影响则较小, 蒙皂石对土壤黑度的直接影响效应及其通过羧基碳、氨基碳和烷基碳对土壤黑度的间接效应都较大。因此, 砂姜黑土中大量存在的蒙皂石通过吸附有机质中含有生/助色团的羧基碳、氨基碳、烷氧碳及烷基碳形成有机-无机复合体是其呈现黑色的主要机制, 并不是传统观点认为的芳香碳及高芳香度。

**关键词** 黑色; 有机无机复合体; 蒙皂石; 羧基/氨基碳; 烷基碳

**中图分类号:** S153 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2434-06

## 引言

我国砂姜黑土面积大约6000余万亩, 主要分布在安徽、河南两省的淮北平原<sup>[1]</sup>。由于该土壤有机质含量低, 质地粘重, 土壤耕性差, 存在湿胀干缩等不良物理性状, 使其成为我国面积最大的低产土壤之一<sup>[1-2]</sup>。土壤颜色是土壤理化性质的外在表现, 可以用其来预测土壤有机质<sup>[3]</sup>。通常土壤黑色与高有机质含量有关, 例如我国高有机质含量(可超过5%)的东北黑土土壤颜色很黑<sup>[1]</sup>。但低有机质含量的砂姜黑土(一般不超过1.5%)土壤颜色也很黑<sup>[1]</sup>。传统观点<sup>[4-5]</sup>认为高度芳构化的腐殖质成分如胡敏酸、胡敏素与土粒结合使砂

姜黑土呈现黑色。然而, 这些研究中的胡敏酸、胡敏素等腐殖质成分是用化学方法从土壤中提取的, 提取不完整, 且破坏了有机质的化学结构<sup>[6-8]</sup>, 其结果不具有代表性, 也不足以证明是腐殖质的高芳构化程度导致砂姜黑土颜色比较黑。由于化学提取方法(酸, 碱, 螯合剂等)会破坏土壤有机-无机复合体的结构<sup>[9]</sup>, 前期研究采用不破坏有机无机复合体结构的物理方法从砂姜黑土土壤中提取出黑色物质, 通过分析其特征后发现蒙皂石与土壤黑度显著正相关。有报道土壤有机质和矿物组成对土壤光谱有重要影响。吸附试验表明蒙皂石矿物能够吸附有机质形成黑色的粘粒-有机复合体, 因此蒙皂石吸附有机质形成的黑色有机无机复合体, 可能是砂姜黑土呈现黑色的主导因素。然而该土壤有机无机复合体中的有

收稿日期: 2019-07-14, 修订日期: 2019-11-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200107, 2016YFD0300802), 国家自然科学基金项目(41671225), 国家小麦产业技术体系项目(CARS-03)和山东省重点研发计划项目(2017CXGC0303)资助

作者简介: 郭成士, 1980年生, 中国科学院南京土壤研究所博士研究生 e-mail: csguo@issas.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: jbzhang@issas.ac.cn

机质结构及复合体呈现黑色的机制还不清楚。本研究旨在采用物理方法从砂姜黑土中提取黑色物质,通过研究黑色物质中的有机质结构、蒙皂石矿物及其对黑度的影响,探讨有机无机复合体结构及其对土壤颜色的影响机制。不仅可以解释砂姜黑土黑色的形成原理,也可为研究土壤的发生、形成及肥力提升提供重要的理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 研究区概况和土壤样品采集

供试砂姜黑土土壤样品分别采自河南省西平县(113.99°E, 33.47°N)、安徽省太和县(115.47°E, 33.32°N)和利辛县(116.12°E, 33.28°N)的农田土壤表土层(0~40 cm),三个采样地点都位于我国砂姜黑土分布面积最大、最典型的淮北平原。在每个地点,从大约 200~300 m<sup>2</sup> 地块内的五个不同位置收集的混合土样中取三个重复样本。将新鲜土样去除植物残渣、根系和石块等,然后按照不同指标分析要求做相应的筛分处理,土壤基本性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Soil basic physical and chemical properties for the soil samples used in the study

土样	pH	有机质/ (g · kg <sup>-1</sup> )	粘粒/ %	蒙皂石/ %	黑度
XP	7.83±0.07	17.4±0.2	48.7±0.5	30	57.4±0.3
TH	8.15±0.06	13.5±0.1	39.9±0.5	25	55.9±0.2
LX	8.08±0.02	13.0±0.1	42.2±0.3	31	57.6±0.2

注: XP, TH 和 LX 分别指河南省西平县、安徽省太和县和利辛县的表土层(0~40 cm); n=3, 下同

Note: XP, TH and LX refer to the topsoil layer (0~40 cm) in Xiping county of Henan Province, Tai-he and Li-xin county of Anhui Province, respectively; n=3. The same below

### 1.2 方法

土壤中黑色物质的提取采用先冻融交替(-80 °C)土样,参照土壤团聚体和有机质的物理分组方法向冻融并风干后土样依次加入碘化钠重液(1.85 g · cm<sup>-3</sup>)抽滤、六偏磷酸钠分散剂溶液(0.5%; W/W)振荡后过筛(53 μm),土样被依次分离出不稳定的轻组分、>53 μm 颗粒组分和矿物结合态有机质(MOM; <53 μm)组分<sup>[10]</sup>。依据土壤有机无机复合体颗粒大小分组法原理并做出改进和创新<sup>[11]</sup>,采用渐进式多层次槽型超声波分散和不同离心力沉降方式接着从 MOM(<53 μm)组分中依次提取出两种浅色组分[白(W)、浅白(LW)]和三种黑色组分[浅黑(LB)、黑(B)和纳米黑(NB)]。具体操作步骤如下。按照 1:20 的土水比向 MOM 组分中加入蒸馏水配成悬液:于 21.5 kHz 和 300 mA 多次循环超声 30 min 分散样品,且每次超声后依次静止 10 min、离心(150×g)5 min、离心(1 250×g)5 min、离心(3 900×g)30 min,后依次得到的底部沉淀物分别为白(W)、浅白(LW)、浅黑(LB)和黑(B)组分,最后离心后的悬浮液烘干(50 °C)后的底部沉淀

物为纳米黑(NB)组分。

选择基于 CIE1976 颜色系统的 NS-800 分光测色仪(光源: D65; 观察者角度: 10°)测量土壤颜色。待测样品通过 1 mm 筛后烘干(50 °C),后取 1~2 g 放于白色参考色板上,压实和压平后,随机取三个区域用土色仪进行测量。然后求得土壤颜色的平均参数值,仪器可测定的明度值在 0~100,根据下面等式计算黑度值:黑度=100-明度。

土壤 pH 采用土水比为 1:2.5 的电位计法测定。土壤粘粒含量采用吸管法测定。土壤有机质采用 TOC 仪(固体模块 HT 1300, Jena, 德国; 炉温: 1 100 °C)测定;首先用盐酸(10%)去除土样中无机碳,烘干(50 °C)后测定有机碳含量,将有机碳含量乘以 1.724 即得到有机质含量。

土壤中提取组分(LW, LB, B 和 NB)的有机质结构采用固态<sup>13</sup>C 核磁共振谱仪(Bruker Avance 400 MHz 型)分析。样品过 100 目筛,称取 3 g 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL HF 溶液(2%; V/V),振荡 1 h, 3 000 r · min<sup>-1</sup> 离心 20 min,移去上清液,继续用 HF 处理,这样连续处理 9 次,振荡时间分别为 5 次×1 h, 3 次×16 h, 1 次×64 h。将残余物用去离子水洗涤三次并冷冻干燥,后过 100 目筛待测。固体样品采用<sup>13</sup>C 交叉极化魔角自旋(CP MAS)技术测定,采用 4 mm 转子的固体双共振探针,共振频率、魔角自旋频率分别为 100 MHz、14 kHz,脉冲延迟时间 0.35 s, 90°<sup>13</sup>C 脉宽 4 μs。

土壤及其提取组分的蒙皂石矿物含量采用 X 射线衍射仪(仪器型号: Ultima IV, 日本; 操作条件: Cu 靶, 40 kV, 40 mA; 衍射角: 2°~80°; 速度: 1° · min<sup>-1</sup>)测定。样品 Mg<sup>2+</sup> 饱和后,用甘油水溶液处理,制成定向薄膜,进行 X 衍射分析。

### 1.3 数据计算及统计分析方法

统计学分析采用 SPSS 21.0 软件。不同变量之间的相关性采用双变量相关和 Pearson 相关系数分析。蒙皂石及有机质各个功能团对砂姜黑土黑色形成的影响采用通径系数方法分析。通径分析不仅能测定变量间的相互关系,而且还能给出原因对结果的重要性,并可将相关系数分解为直接通径系数、间接通径系数和总通径系数分别表示自变量对因变量的直接作用、间接作用及综合作用效果,提示各个因素对结果的相对重要性大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中不同黑度组分的提取量

三个砂姜黑土取样点相距较远,但它们的土壤性质却较为接近(表 1),都属有机质含量较低而黑度较高的粘性土壤,所选土壤对砂姜黑土具有较强代表性。砂姜黑土中不同组分的提取量、黑度、有机质及蒙皂石含量见表 2。在三个地点的砂姜黑土中,黑色组分(LB, B, NB)的提取量与原土黑度成正比;<53 μm 颗粒的五个组分(W, LW, LB, B 和 NB)黑度依次增加,而其有机质含量却呈现先增加后降低趋势;>53 μm 颗粒和 W 组分不含蒙皂石,随着组分(LW, LB, B 和 NB)黑度的增加,蒙皂石含量依次增加,其含量与黑度成正比。由于砂姜黑土中的粘粒矿物以蒙皂石为主体(表 1),

有机质含量与提取组分黑度的相关性并不明显, 蒙皂石矿物能够吸附有机质形成黑色的粘粒-有机复合物。因此推断有

机质结构和由蒙皂石吸附有机质形成的黑色有机无机复合物可能是砂姜黑土呈现黑色的主导因素。

表 2 砂姜黑土中不同组分的提取量、黑度、有机质及蒙皂石含量

Table 2 Extraction amount, blackness, the organic matter and smectite contents of different components in the Calci-Aquic Vertisols

土样	指标	>53 $\mu\text{m}$ 颗粒	白(W)	浅白(LW)	浅黑(LB)	黑(B)	纳米黑(NB)
XP	提取量/%	6.1 $\pm$ 0.1	27.1 $\pm$ 0.2	30.0 $\pm$ 0.2	15.3 $\pm$ 0.3	13.4 $\pm$ 0.1	8.1 $\pm$ 0.3
	黑度	54.4 $\pm$ 0.5	32.5 $\pm$ 0.1	36.6 $\pm$ 0.2	51.7 $\pm$ 0.1	61.9 $\pm$ 0.5	69.0 $\pm$ 0.1
	有机质/(g $\cdot$ kg $^{-1}$ )	28.7 $\pm$ 0.1	4.3 $\pm$ 0.1	21.5 $\pm$ 1.3	26.5 $\pm$ 0.2	22.3 $\pm$ 0.1	11.4 $\pm$ 0.1
	蒙皂石/%	0	0	4	37	48	100
TH	提取量/%	6.6 $\pm$ 0.1	41.1 $\pm$ 0.9	26.5 $\pm$ 0.8	10.2 $\pm$ 0.2	10.6 $\pm$ 0.1	5.0 $\pm$ 0.1
	黑度	56.4 $\pm$ 0.2	36.4 $\pm$ 0.2	41.9 $\pm$ 0.1	49.7 $\pm$ 0.7	60.0 $\pm$ 0.2	63.4 $\pm$ 0.3
	有机质/(g $\cdot$ kg $^{-1}$ )	23.0 $\pm$ 0.4	5.6 $\pm$ 0.2	19.7 $\pm$ 1.1	19.1 $\pm$ 0.2	16.7 $\pm$ 0.3	12.8 $\pm$ 0.4
	蒙皂石/%	0	0	5	62	66	72
LX	提取量/%	6.7 $\pm$ 0.2	48.2 $\pm$ 0.3	10.9 $\pm$ 0.1	16.5 $\pm$ 0.3	11.3 $\pm$ 0.1	6.4 $\pm$ 0.2
	黑度	52.5 $\pm$ 0.1	31.3 $\pm$ 0.1	35.8 $\pm$ 0.2	55.0 $\pm$ 0.1	63.3 $\pm$ 0.1	68.1 $\pm$ 0.2
	有机质/(g $\cdot$ kg $^{-1}$ )	23.4 $\pm$ 0.2	3.3 $\pm$ 0.2	19.2 $\pm$ 0.6	27.1 $\pm$ 0.3	18.5 $\pm$ 0.3	13.5 $\pm$ 0.2
	蒙皂石/%	0	0	6	50	65	100

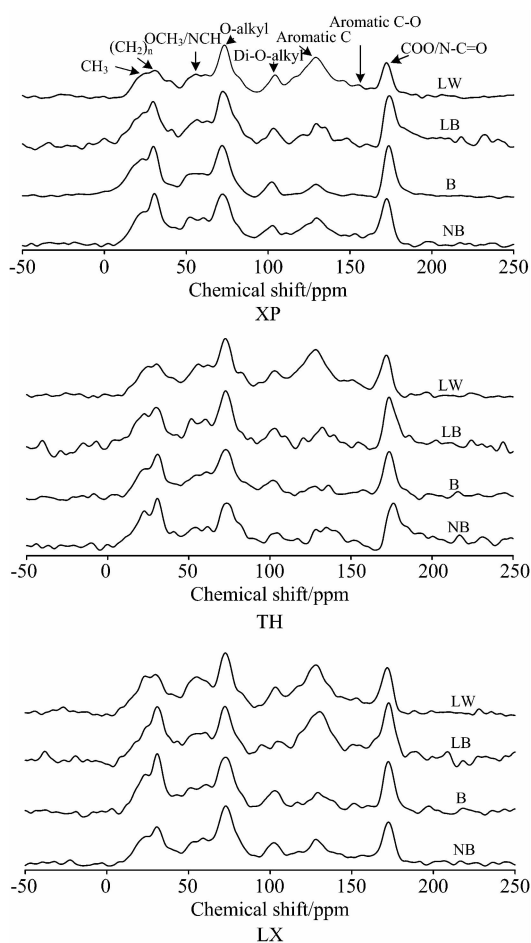


图 1 砂姜黑土(XP, TH, LX)提取组分有机质的 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图

Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrogram of organic matter of the extraction components (XP, TH, LX) in the CA Vertisols

## 2.2 土壤中不同黑度组分的有机质结构及其与黑度关系

图 1 为三个地点(XP, TH, LX)砂姜黑土中的四个不同黑度组分(LW, LB, B 和 NB)的固态 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 波谱, 划分为烷基碳区(44~0 ppm)、烷氧碳区(113~44 ppm)、芳香碳区(162~113 ppm)和羰基碳区(220~162 ppm)4 个主要的共振区, 其中羰基碳区又可细分为羧基/氨基(188~162 ppm)和羰基(220~188 ppm)。三个地点的砂姜黑土中黑色组分有机质的化学组成极其相似。四个不同黑度组分有机质中的甲基碳( $\text{CH}_3$ )、亚甲基碳 $[(\text{CH}_2)_n]$ 、碳水化合物碳(O-alkyl)、主要被羧基或羧甲基取代的芳香碳(Aromatic C)及羧酸、酯和酰胺碳( $\text{COO}/\text{N}-\text{C}=\text{O}$ )的含量较高, 也包含少量的甲氧基和含氮烷基碳( $\text{OCH}_3/\text{NCH}$ )、双烷氧碳(Di-O-alkyl)及酚基碳(Aromatic C—O)<sup>[8, 12]</sup>。

三个地点的砂姜黑土中提取组分有机质各官能团的相对含量见图 2。随着四个组分(LW, LB, B 和 NB)黑度的依次增加, 其烷基碳、羧基-氨基碳含量呈增加趋势。而芳香碳含量、芳香度则随着黑度增加呈下降趋势。其中, 高黑度的 NB

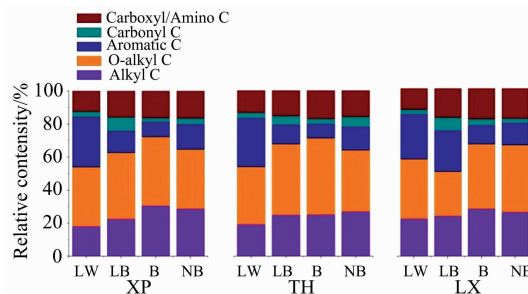


图 2 砂姜黑土提取组分(包括 LW, LB, B 和 NB)有机质各官能团的相对含量

Fig. 2 The relative content of various organic functional group of the extraction components (including LW, LB, B and NB) in the CA Vertisols

组分的烷基碳、羧基-氨基碳含量分别比 LW 组分高 4.0%~10.6%, 4.0%~5.3%, B 组分比 LW 组分分别高 6.0%~12.5%, 3.7%~5.5%。而 NB 组分的芳香碳含量和芳香度却比 LW 组分分别低 13.6%~15.1%, 15.0%~17.1%, B 组分比 LW 组分分别低 15.5%~21.4%, 17.1%~25.0%。因此, 砂姜黑土中黑色组分的烷基碳、羧基-氨基碳含量高于浅色组分, 而其芳香碳含量及芳香度则低于浅色组分。相关

分析表明(表 3), 三个地点的砂姜黑土提取组分有机质的烷基碳、羧基-氨基碳含量与土壤黑度显著正相关, 烷氧碳、羧基碳与黑度正相关但不显著, 而芳香碳含量、芳香度则与黑度显著负相关。因此, 烷基碳、羧基-氨基碳对提高砂姜黑土土壤黑度有显著影响, 而芳香碳和芳香度对提高土壤黑度的影响并不显著。

表 3 砂姜黑土提取组分(LW, LB, B 和 NB)有机质各官能团的含量与黑度之间的相关性

Table 3 Correlation between the content of various organic functional groups and the blackness of the extraction components(LW, LB, B and NB) in the CA Vertisols

土样	烷基碳	烷氧碳	芳香碳	羧基碳		芳香度
				羧基/氨基	羧基	
XP	0.933**	0.229	-0.799**	0.924**	-0.130	-0.797**
TH	0.897**	0.401	-0.753**	0.854**	0.412	-0.749**
LX	0.853**	0.317	-0.867**	0.963**	0.036	-0.795**

注: 芳香度=芳香碳/(烷基碳+烷氧碳+芳香碳)×100; 星号分别表示 0.05(\*)和 0.01(\*\*)水平的显著相关性, 下同

Note: Aromaticity=Aromatic C/(Alkyl C+O-alkyl C+Aromatic C)×100; The asterisk was used to indicate significant correlations at 0.05(\*) and 0.01(\*\*) levels, respectively, the same below

### 2.3 土壤中不同黑度组分的蒙皂石矿物与有机质各官能团的关系

三个地点的砂姜黑土提取组分的蒙皂石与有机质各官能团含量的相关性见表 4。结果显示, 提取组分的蒙皂石与烷基碳、羧基-氨基碳含量显著正相关, 与烷氧碳、羧基碳含量正相关但不显著, 与芳香碳含量则呈负相关。因此, 蒙皂石对烷基碳、羧基-氨基碳有显著影响, 对其他有机基团的影响不显著。

表 4 砂姜黑土提取组分(LW, LB, B 和 NB)的蒙皂石含量与有机质各官能团含量的相关性

Table 4 Correlation between the smectite and the various organic functional group content of the extraction components (LW, LB, B and NB) in the CA Vertisols

土样	烷基碳	烷氧碳	芳香碳	羧基/氨基碳	羧基碳
XP	0.765**	-0.107	-0.574	0.796**	-0.090
TH	0.989**	0.623*	-0.941**	0.893**	0.564
LX	0.745**	0.383	-0.819**	0.881**	-0.075

### 2.4 蒙皂石矿物和有机质结构对土壤黑度的影响

表 5 为有机质各个官能团和蒙皂石矿物对砂姜黑土黑度影响的通径系数。结果显示, 在三个地点的砂姜黑土中, 提取组分有机质的芳香碳、羧基碳、芳香度对土壤黑度的直接通径系数都较小, 而其通过其他因素对土壤黑度的间接通径系数之和也较小, 说明它们对土壤黑度的直接效应和间接效应都较小, 不是影响土壤黑度的主要因素。烷基碳、羧基-氨基碳和烷氧碳对土壤黑度的直接通径系数及其通过其他因素对土壤黑度的间接通径系数之和都较大, 说明烷基碳、羧基-氨基碳和烷氧碳对土壤黑度的直接效应和间接效应都较大, 是影响土壤黑度的主要因素。其中, 烷基碳、羧基-氨基

碳对土壤黑度的影响效应明显大于烷氧碳。

蒙皂石对土壤黑度的直接通径系数及其通过其他因素对土壤黑度的间接通径系数之和都较大, 说明蒙皂石对土壤黑度的直接效应和间接效应都较大, 也是影响土壤黑度的主要因素。其中蒙皂石通过烷基碳和羧基-氨基碳对土壤黑度的间接通径系数明显大于其他有机碳基团, 说明蒙皂石通过烷基碳和羧基-氨基碳对土壤黑度的间接效应较大。

一般情况下, 物体对照射白光中各波长的吸收率越高其颜色就越黑, 紫外区和可见光区(UV-Vis)内的吸收主要是由原子外层价电子或成键电子吸收能量而跃迁到较高能级产生的电子吸收光谱。有机质分子中决定电子吸收波长和强度的原子团及其相关的化学键称为生色团, 常见的生色团有烯烃、苯环、羧基、酰胺和羰基等<sup>[8]</sup>。而胺基、羟基、烷氧基等称为助色团, 它们本身在 200 nm 以上不产生吸收, 但这些含有未共用电子对的助色团连接到生色团上能使生色团的光吸收移向长波方向, 从而使颜色加深<sup>[13]</sup>。一般腐殖质的颜色与其分子芳香化程度呈正相关<sup>[14]</sup>, 传统观点也通常认为以苯环为代表的生色团对腐殖质呈现黑色影响较大, 因而出现了腐殖质的高芳香化程度导致砂姜黑土土壤颜色较黑的观点<sup>[4-5]</sup>。但腐殖质是从土壤中仅能部分提取的有机质成分, 且提取过程中破坏了有机-无机复合体及有机质的化学结构<sup>[6-8]</sup>, 因而上述观点代表的仅是腐殖质颜色, 不能代表土壤及有机-无机复合体的颜色。本研究中砂姜黑土呈现黑色的主导成分是由蒙皂石颗粒吸附有机质形成的黑色有机-无机复合体, 而不是单纯的有机质成分。有机质被蒙皂石吸附后形成比原有机质更黑的有机-无机复合体, 其颜色发生特异性变化, 说明单纯的有机质颜色与有机质被蒙皂石吸附后形成的有机-无机复合体颜色是有差异的, 且差异较大。本研究采用物理方法提取土壤中的黑色物质, 然后利用固态<sup>13</sup>C-NMR技术测定有机质的化学结构, 克服了化学方法提

表 5 砂姜黑土提取组分有机质各官能团和蒙皂石对黑度影响的途径系数  
Table 5 Path coefficients of various organic functional groups and smectite affecting the blackness of the extraction components in the CA Vertisols

土样	指标	烷基碳 (X1)	烷氧碳 (X2)	芳香碳 (X3)	羧基/氨基碳 (X4)	羰基碳 (X5)	芳香度 (X6)	蒙皂石 (X7)
XP-T	X1	0.933 *	0.099	0.669	0.796	0.043	0.677	0.716
	X2	0.405	0.229 *	0.599	0.462	-0.028	0.607	-0.100
	X3	-0.780	-0.171	-0.799 *	-0.875	0.024	-0.796	-0.538
	X4	0.803	0.114	0.757	0.924 *	-0.024	0.748	0.745
	X5	-0.311	0.049	0.146	0.171	-0.130 *	0.116	-0.084
	X6	-0.792	-0.174	-0.798	-0.867	0.019	-1.797 *	-0.527
	X7	0.713	-0.024	0.459	0.735	0.012	0.448	0.936 *
TH-T	X1	0.897 *	0.201	0.663	0.718	0.268	0.653	0.859
	X2	0.448	0.401 *	0.641	0.699	-0.080	0.644	0.542
	X3	-0.789	-0.341	-0.753 *	-0.812	-0.123	-0.749	-0.818
	X4	0.753	0.328	0.716	0.854 *	0.056	0.715	0.776
	X5	0.583	-0.078	0.225	0.117	0.412 *	0.209	0.490
	X6	-0.782	-0.345	-0.753	-0.815	-0.115	-0.749 *	-0.813
	X7	0.886	0.250	0.709	0.763	0.232	0.701	0.869 *
LX-T	X1	0.853 *	0.166	0.837	0.797	-0.006	0.728	0.722
	X2	0.448	0.317 *	0.596	0.088	-0.033	0.636	0.372
	X3	-0.823	-0.218	-0.867 *	-0.744	0.013	-0.783	-0.794
	X4	0.706	0.029	0.671	0.963 *	0.010	0.526	0.854
	X5	-0.150	-0.294	-0.318	0.268	0.036 *	-0.413	-0.072
	X6	-0.781	-0.254	-0.855	-0.638	0.019	-0.795 *	-0.751
	X7	0.635	0.122	0.711	0.848	-0.003	0.615	0.970 *

注: \* 直接途径系数

Note: \* Direct path coefficients

取腐殖质成分不完整且破坏土壤有机-无机复合体及有机质结构的缺陷<sup>[8]</sup>, 可以更好地研究有机-无机复合体中的有机质结构特征。

土壤中 90% 以上都是固态物质, 而固态物质中矿物又占主体<sup>[14]</sup>。土壤中单独存在的腐殖质胶粒或矿物胶粒很少, 主要是以有机-无机复合体形式存在。蒙皂石能选择性地吸附腐殖质溶液中的烷基和羧基化合物<sup>[15]</sup>, 羧酸、酯、酰胺等羧基/氨基碳类物质既含生色团, 也含助色团, 而烷氧碳是助色团。结合有机质中羧基-氨基碳、烷基碳和烷氧碳是影响砂姜黑土呈现黑色的主要因素, 而且蒙皂石对土壤黑度的直接影响效应及通过有机质中的羧基-氨基碳、烷基碳的间接效应都较大。因此, 含有生、助色团的羧基碳、氨基碳和烷氧碳对蒙皂石吸附有机质形成的复合体呈现黑色发挥主导作用, 而芳香碳并不是主要因素。而且微小的蒙皂石颗粒吸附这些生、助色团形成的复合体具有很大的比表面积, 进一步增强了其对光波的吸收, 从而使复合体黑度增强, 这些复合体在土壤中大量的均匀分布使砂姜黑土呈现黑色。

烷基碳既不含生色团也不含助色团, 但其通过羧基碳、氨基碳对土壤黑度的影响效应较大。根据腐殖质颜色与其相对分子质量大小呈正相关<sup>[14]</sup>, 我们推测烷基碳可能是通过连接羧基碳、氨基碳形成较长脂肪链的羧酸、酯、酰胺等使得有机分子的分子量增加, 从而提高了有机质黑度, 也可能与烷基碳在蒙皂石颗粒表面的平卧排列使得这些长脂肪链的羧酸、酯、酰胺能够均匀分布在矿物表面, 进一步增加了对光波的吸收有关, 不过这些有待进一步研究。

## 4 结 论

研究表明, 芳香碳含量和芳香度对砂姜黑土呈现黑色并没有显著影响, 土壤有机质中的羧基碳、氨基碳、烷基碳和烷氧碳是影响砂姜黑土呈现黑色的主要因素。砂姜黑土中大量存在的蒙皂石通过吸附含有生、助色团的羧基碳、氨基碳、烷氧碳及烷基碳形成有机-无机复合体是其呈现黑色的主要机制, 其在土壤中的均匀分布使砂姜黑土呈现黑色。

## References

- [1] HESUNG Yi, LI Qing-kui(熊毅, 李庆逵). Chinese Soil(中国土壤). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1987. 112.
- [2] Lu Shenggao, Sun Fangfang, Zong Yutong. Catena, 2014, 114: 37.
- [3] WU Cai-wu, YANG Hao, XIA Jian-xin, et al(吴才武, 杨浩, 夏建新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(4): 1222.

- [ 4 ] HUANG Rui-cai, WU Shan-mei, GAO Xi-rong, et al(黄瑞采, 吴姗眉, 高锡荣, 等). Journal of Nanjing Agricultural University(南京农业大学学报), 1989, 4: 72.
- [ 5 ] GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin, CHEN Zhi-cheng(龚子同, 张甘霖, 陈志诚). Pedogenesis and Soil Taxonomy(土壤发生与系统分类). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2007. 346.
- [ 6 ] Sutton R, Sposito G. Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 9009.
- [ 7 ] Lehmann J, Solomon D, Kinyangi J, et al. Nat. Geosci., 2008, 1: 238.
- [ 8 ] DOU Sen(窦森). Soil Organic Matter(土壤有机质). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2010. 141.
- [ 9 ] Lopez-Sangil L, Rovira P. Soil Biol Biochem, 2013, 62: 57.
- [10] Six J, Elliott E T, Paustian K, et al. Soil. Sci. Soc. Am. J, 1998, 62: 1367.
- [11] LU Ru-kun(鲁如坤). Methods for Chemical Analysis of Soil Agriculture(土壤农业化学分析方法). Beijing: Agricultural Science and Technology Press of China(北京: 中国农业科技出版社), 1999. 111.
- [12] Dou S, Zhang J J, Li K. European Journal of Soil Science, 2008, 59: 532.
- [13] WANG Ji-tao(王积涛). Organic Chemistry(有机化学). Tianjin: Nankai University Press(天津: 南开大学出版社), 2003. 46.
- [14] LI Xue-yuan(李学垣). Soil Chemistry(土壤化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2001. 22.
- [15] Wang K J, Xing B S. J. Environ. Qual., 2005, 34: 342.

## The Structural Characteristics of Organic-Inorganic Complexes and the Mechanism of Its Influences on Soil Color in the Calci-Aquic Vertisols

GUO Cheng-shi<sup>1, 2</sup>, MA Dong-hao<sup>1</sup>, ZHANG Cong-zhi<sup>1</sup>, ZHANG Jia-bao<sup>1\*</sup>, CAI Tai-yi<sup>1, 3</sup>, ZHOU Gui-xiang<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. School of Surveying and Land Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

**Abstract** Soil color is an important physical property for studying the genesis, formation environment and fertility of the soil. Generally, the soil with a higher organic matter content appears darker, but the soil color of the Calci-Aquic (CA) Vertisols with low organic matter contents also appear very black. The results based on the traditional chemical extraction method of black matters indicated that the combination of highly aromatized humus with soil particles makes the CA Vertisols appearing black. However, the chemical extraction method only partially extracted the humus ingredients, and what is more important, it destroyed the structure of organic matter and organic-inorganic complexes. The study on the black matter extracted from the CA Vertisols by the physical extraction method without destroying structures of organic-inorganic complexes showed that the black organic-inorganic complexes formed from smectites adsorbing organic matters were the decisive factor of the CA Vertisols appearing black. However, the effects of the structures of the organic matters absorbed by the smectites on the color of the black organic-inorganic complexes remains unclear. Therefore, this study aims to explore the mechanism of these organic-inorganic complexes appearing black from the structural characteristics of the organic matters in the black organic-inorganic complexes and their relationships to smectites. Firstly, the physical method was adopted to extract the light-colored components ( $>53 \mu\text{m}$  particles, white (W) and light white (LW)) and black components (light black (LB), black (B) and nano black (NB)) from the topsoil layer (0~40 cm) of the typical CA Vertisols in three sites of the Huang-Huai-Hai Plain in China. The blackness, organic matter structures and smectite contents of the extracted components were then measured by Spectrophotometer, solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectrometer and X-ray diffractometer. Finally, correlation analysis and path analysis of smectites, organic matter structures and soil blackness showed that the direct and indirect effects through alkyl C, carboxyl C, amino C and O-alkyl C on soil blackness are strong in all three soils, while both of the direct and indirect effects of aromatic C content and aromaticity on soil blackness are weak. Besides, the direct and the indirect effects through carboxyl C, amino C and alkyl C of smectites on soil blackness are also strong. Therefore, it is the carboxyl C, amino C, alkyl C and O-alkyl C, rather than the aromatic carbon and high aromaticity in the traditional view, that determine the black color of the CA Vertisols were by being selectively absorbed by the widely existing smectites in the CA Vertisols to form organic-inorganic complexes.

**Keywords** Black color; Organic-inorganic complexes; Smectite; Carboxyl/amino C; Alkyl C

\* Corresponding author

(Received Jul. 14, 2019; accepted Nov. 2, 2019)