

DOI: 10.11766/trxb201704270011

土壤微团聚体中矿物-有机复合体特征*

褚冰杰 余光辉[†] 刘飞飞 沈其荣 冉 炜

(南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏省固体有机废弃物资源化高新技术研究重点实验室, 南京 210095)

摘 要 以国家肥力网湖南邵阳红壤长期定位试验站的长期施有机肥和长期施化肥的土壤为研究对象, 采用干筛法获得土壤微团聚体。利用同步辐射红外显微成像法研究土壤微团聚体中黏土矿物和有机官能团的原位分布图谱及其相关性。结果表明: 土壤中黏土矿物 ($3\ 620\ \text{cm}^{-1}$) 和大分子有机物 (脂肪, $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$; 蛋白质, $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$; 多糖, $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$) 呈高度异质性的分布规律。其中, 黏土矿物和多糖有较为相似的分布模式; 而黏土矿物和脂肪、蛋白类物质则呈现差异较大的分布模式。与长期施化肥处理的土壤微团聚体相比, 长期施有机肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物呈现更高的分散性。此外, 施有机肥和化肥处理土壤微团聚体样品中黏土矿物与有机官能团的决定系数 (R^2) 均为: 黏土矿物-脂肪 > 黏土矿物-多糖 > 黏土矿物-蛋白质, 表明土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物的亲和性有差异, 且该差异不受长期施肥处理的影响。同步辐射微区域红外谱进一步表明, 从土壤微团聚体外部到内部, 黏土矿物的特征峰和大分子有机物的特征峰强度均逐渐增加。

关键词 土壤团聚体; 黏土矿物; 有机物; 矿物-有机复合体; 同步辐射红外显微成像

中图分类号 S152.4 **文献标识码** A

土壤有机碳影响土壤团聚体形成, 也是反映土壤肥力质量、土壤健康状况和作物产量的一个重要指标^[1]。最新研究表明, 分子结构本身并不能决定土壤有机碳的稳定性; 土壤有机碳的稳定性主要受土壤本身所处的环境因子的影响^[2]。在众多环境因子中, 土壤团聚体的物理保护和矿物的化学保护是影响土壤有机碳稳定的主要因素^[3]。因此, 深入研究土壤团聚体和矿物-有机复合体对提高土壤有机碳含量、增加土壤肥力以及应对全球变化等方面均具有重要意义。然而, 目前的研究通常将土壤团聚体和矿物-有机复合体隔离开来进行研究。

国内外有关有机矿质复合体和团聚体形成机制的研究报导较多。Mikutta等^[4]研究表明, 差示扫描量热法 (DSC) 可以用于表征土壤微团聚体中有机物的差异性。Rennert等^[5]采用原子力显微镜 (AFM) 发现, 土壤矿物-有机复合体中矿物的表

面为约0.9 nm厚度的有机物覆盖。Vogel等^[6]利用同位素标记结合纳米粒子探针 (NanoSIMS) 分析发现, 土壤的矿物-有机复合体表面仅有19%的矿物表面被有机物覆盖。Xiao等^[7]采用高分辨透射电镜、纳米粒子探针技术、X射线光电子光谱和X射线近边吸收结构等亚微米手段比较不同施肥处理过程中土壤矿物-有机复合体特征, 发现长期施有机肥可以提升矿物与有机碳的结合能力。Kleber等^[8]综述了土壤中矿物-有机复合体的最新研究进展, 表明目前的矿物-有机复合体研究还急需发展新的分析方法和技术, 用于进一步研究矿物-有机复合体的结构、活性及其与土壤有机碳周转的关系。

同步辐射作为一种新型的红外光源, 具有光谱宽 ($10 \sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$)、亮度高 (较传统光源高2~3个数量级)、发散度小以及具有时间结构

* 国家自然科学基金面上项目 (41371248) 和国家重点研发计划重点项目 (2017YFD0800803) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41371248) and the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFD0800803)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: yuguanghui@njau.edu.cn

作者简介: 褚冰杰 (1992—), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 从事土壤固碳研究。E-mail: 2015103135@njau.edu.cn

收稿日期: 2017-04-27; 收到修改稿日期: 2017-06-19; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2017-08-23

等优良特性^[9]。近年来发展起来的同步辐射红外显微成像技术(SR-FTIR)可以原位检测土壤团聚体中矿物和有机官能团^[10],提供了一种同步研究土壤团聚体和矿物-有机复合体的方法。与传统红外光谱相比,同步辐射红外显微成像结合了同步辐射光源、傅里叶变换红外光谱仪和红外显微镜的特点^[11]。经过20多年的发展,已被广泛用于分析微米级的小样品或样品区域^[12]。采用同步辐射红外显微成像不仅有望获得土壤团聚体样品的高质量单谱,而且还可以采用绘图模式(mapping)进行化学成像从而获得特定组分的空间分布^[13]。目前对该技术应用于土壤团聚体的研究还较少^[10]。

本文采用同步辐射红外显微成像方法,研究长期施有机肥和施化肥处理中土壤团聚体中矿物和有机物原位分布特征,进一步分析土壤团聚体中矿物和有机物的关系,对深入理解土壤有机碳的稳定机制、土壤团聚体的稳定性以及土壤肥力的提升途径具有一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为红壤,成土母质为第四纪红土。根据联合国粮食和农业组织的土壤分类方法,该土壤为铁铝始成土。采于国家肥力网中国农业科学研究院湖南祁阳红壤长期定位试验站。该试验站始建于1990年,位于中国湖南省祁阳县(111°52'32"E,北纬26°45'12"N,海拔120 m),属于亚热带季风气候,年均温度18.0℃,年降雨量1250 mm,采取一年两熟的小麦-玉米轮作制^[14-15]。

土壤样品于2015年采集,分别为长期施有机肥处理(M)和长期施化肥处理(NPK)的表层(0~20 cm)土壤样品。土壤的基本理化性质如下:M处理,pH 5.82,有机质25.30 g kg⁻¹,含水率26.4%;NPK处理,pH 4.36,有机质18.53 g kg⁻¹,含水率29.8%。

1.2 样品处理

将采集的M和NPK处理的土壤表层(0~20 cm)样品放在硬质塑料盒中带回室内,将样品用手轻轻地掰成不同大小的土壤团聚体,去除植物碎屑、根系和砂砾等杂质,室温下风干。在前期的预试验中,发现湿筛法得到的微团聚体数量损失较多,因此,本研究通过干筛法获得粒径为0.25 mm

的微团聚体^[16]。筛选好的微团聚体置于10 ml离心管中,用喷雾方式喷洒蒸馏水,使土壤润湿24 h^[10],并尽量保持土壤颗粒的完整性;随后将水包埋的土壤微团聚体样品采用全封闭式快速冷冻切片(徕卡,型号CM1 950,德国)进行低温(-20℃)冷冻切片,切片的厚度约为2 μm。将切好的样品放置在低辐射(Low-E)(美国科弗里有限公司)镜片上,带到国家蛋白质科学研究(上海)设施五线六站BL01B线站红外显微成像仪进行观察(图1)。

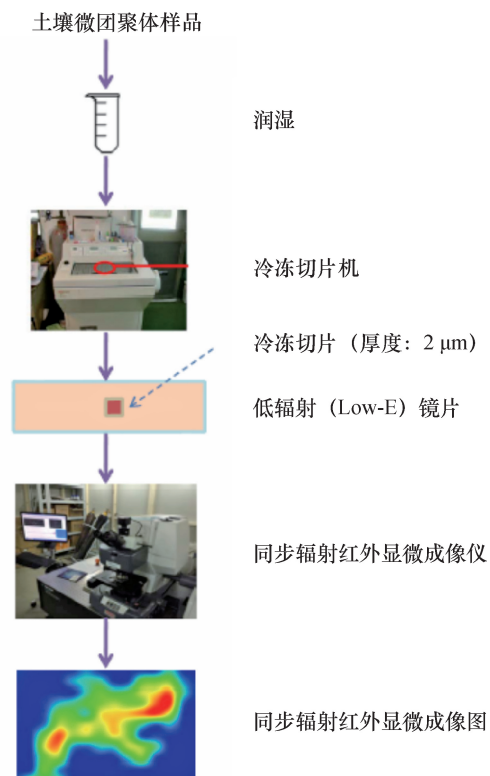


图1 同步辐射红外显微成像研究土壤微团聚体的流程
Fig. 1 Flow chart of the observation of soil microaggregates with the synchrotron radiation infrared micro-imaging technique

1.3 参数设定与分析

同步辐射红外显微成像采集过程中通过仪器自带的OMNIC9.0软件设定参数。仪器参数设置如下:光谱范围,650~4000 cm⁻¹;光阑孔径,20×20 μm;步长,10×10 μm;光谱分辨率,2 cm⁻¹;扫描次数,64次。根据每个样品所选图谱范围大小确定样品扫描时间,一般在30 min~2 h。

土壤中官能团的指定如下:黏土矿物(Clay-OH, 3620 cm⁻¹),脂肪(-C-H, 2920 cm⁻¹),蛋白质(-NH, 1650 cm⁻¹),多糖(-OH, 1080 cm⁻¹)。

官能团的相关性分析和微区域红外光谱的提取通过 OMNIC9.0和Origin 9.0软件实现。

2 结 果

2.1 土壤微团聚体的同步辐射红外显微成像特征

图2是长期施有机肥和化肥处理的2 μm厚的土壤微团聚体切片的同步辐射红外显微成像图（a和b为施有机肥处理的2个重复样品，c和d为施化肥处理的2个重复样品）。由光学图片可知，所研究的土壤微团聚体粒径约为50~100 μm。同步辐射红

外显微成像图表明，土壤中黏土矿物和大分子有机物（脂肪、蛋白质和多糖）呈高度异质性的分布规律。同时，黏土矿物和大分子有机物的分布模式并不完全相同。其中，黏土矿物和多糖有较为相似的分布模式；而黏土矿物和脂肪、蛋白类物质则呈现差异较大的分布模式。此外，三种大分子有机物也呈现不同的分布模式。

与长期施化肥处理的土壤微团聚体相比，长期施有机肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物呈现更高的分散性。而长期施化肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物主要由整块

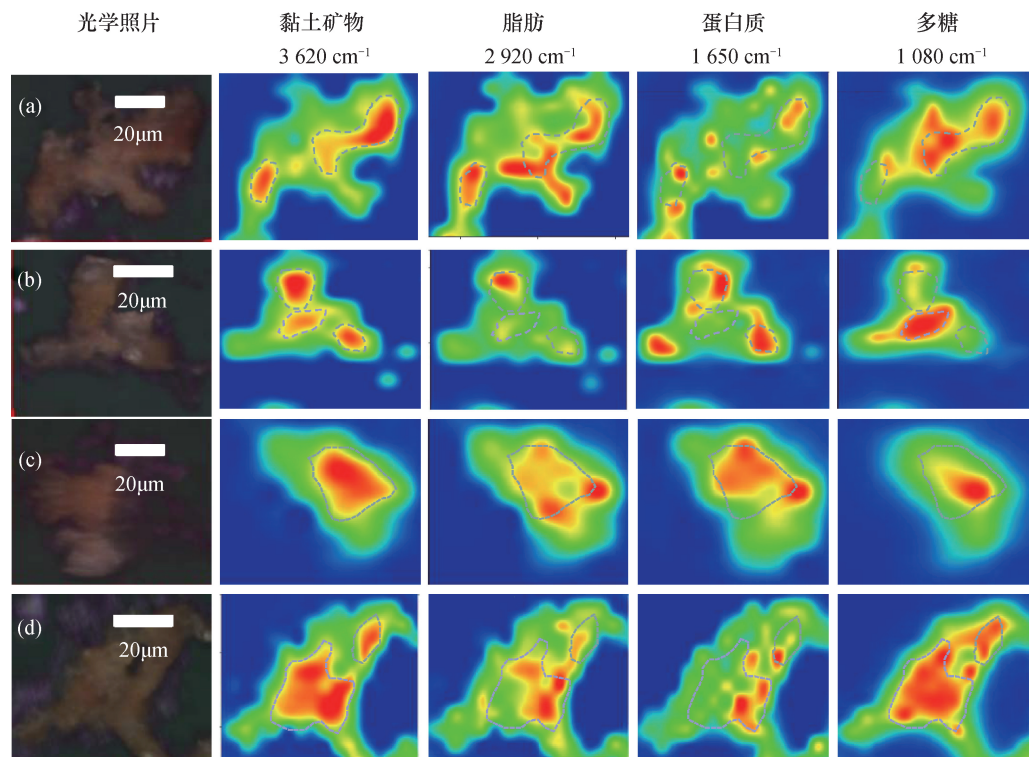


图2 长期施有机肥（a, b）和化肥（c, d）处理的土壤微团聚体的同步辐射红外显微成像图

Fig. 2 Synchrotron radiation infrared micro-imaging of soil microaggregates in soils under long-term fertilization, organic (a, b) and chemical (c, d)

的大颗粒组成。

2.2 土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物的关系

通过对土壤微团聚体中官能团的相关性进一步分析（图3），发现4个土壤微团聚体样品中黏土矿物与有机官能团的决定系数（ R^2 ）均为：黏土矿物-脂肪 > 黏土矿物-多糖 > 黏土矿物-蛋白质。该结果表明，土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物的亲和性有差异；同时，该差异不受长期施肥

处理的影响。具体表现为黏土矿物与脂肪的亲性和最高，其次为黏土矿物与多糖的亲性，最后为黏土矿物和蛋白质的亲性。

2.3 土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物的微区域红外谱图特征

同步辐射红外显微成像的一大优势是可以探测样品空间尺度上的微区域FTIR谱的差异。图4为长期施有机肥（a, b）和化肥（c, d）处理的土壤微团聚体的空间分布红外谱图。由图可知，

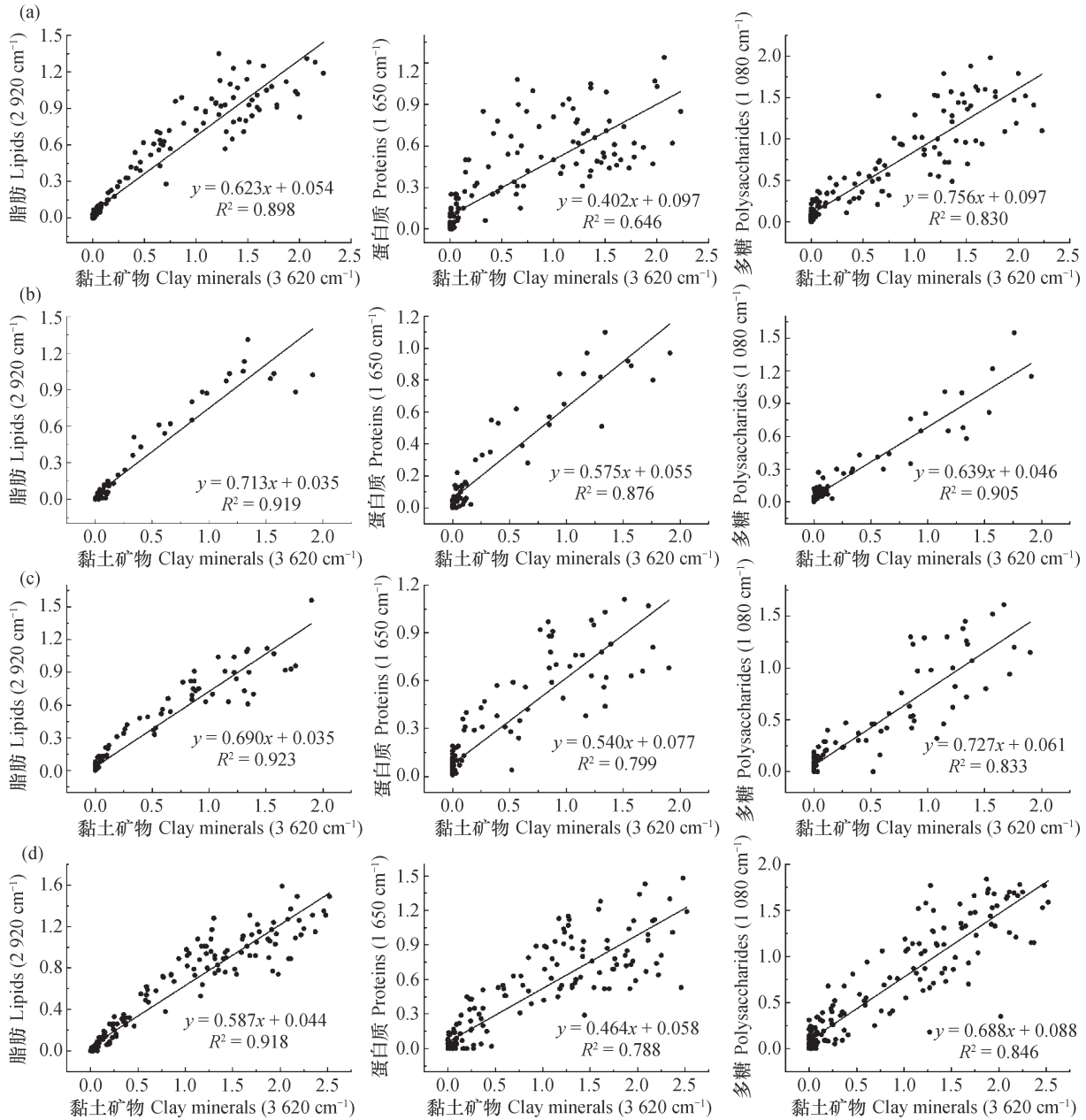


图3 长期施有机肥 (a, b) 和化肥 (c, d) 处理的土壤微团聚体中官能团的相关性

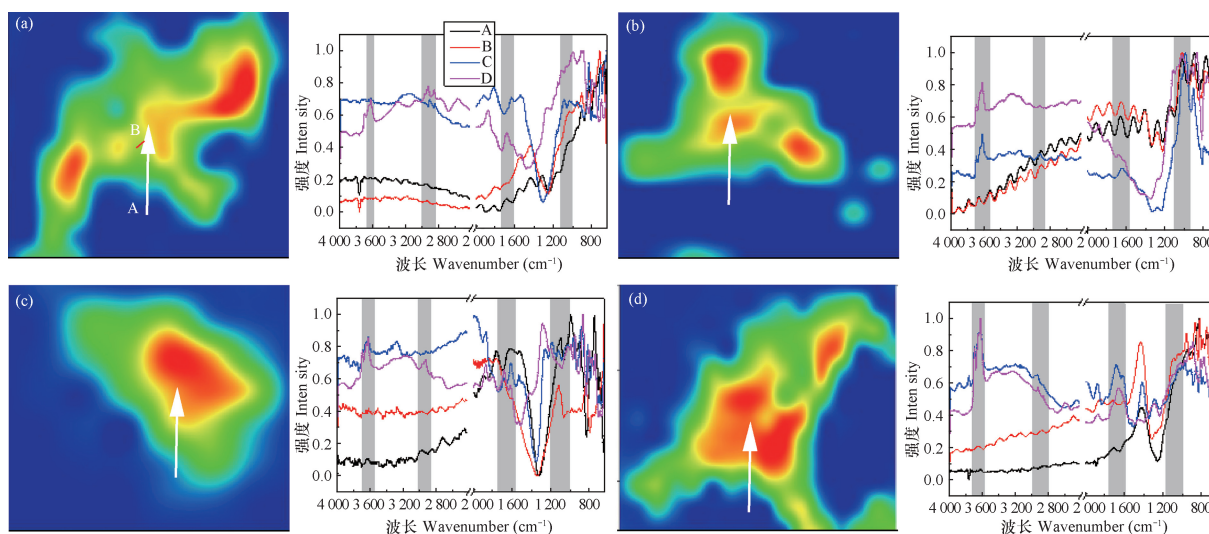
Fig. 3 Correlativities between functional groups in soil microaggregates of soils under long-term fertilization, organic (a, b) and chemical (c, d)

从土壤微团聚体外部到内部, 黏土矿物的特征峰 (3 620 cm⁻¹) 从无到有、而大分子有机物的特征峰或从无到有 (如 2 920 和 1 650 cm⁻¹) 或强度逐渐增加 (1 080 cm⁻¹)。该结果表明: 黏土矿物主要分布在土壤微团聚体的内部, 而大分子有机物则呈现高度异质性的分布规律。该结果很好地支持了土壤微团聚体的同步辐射红外显微成像图结果 (图 2)。除了上述红外特征峰, 红外谱图 (图 4) 还检测到了 C=O 官能团的伸缩振动 (~1 750 cm⁻¹)、酰胺 II

中 N-C 的伸缩振动 (~1 530 cm⁻¹) 以及 C-H 的弯曲振动 (~1 420 cm⁻¹) [13]。此外, 不同施肥处理对土壤微团聚体中矿物-有机复合物并无显著影响。

3 讨论

土壤团聚体是土壤的基本结构单元, 影响了土壤的各种物理化学性质 [18-19]。此外, 土壤有机碳和土壤团聚体结构也是衡量土壤地力的重要指



注：A-D代表土壤微团聚体从外部到内部的红外光谱的位置 Note: A-D stands for position along the infrared spectra from the outer to the inner of soil micro aggregates

图4 长期施有机肥 (a, b) 和化肥 (c, d) 处理的土壤微团聚体的微区域红外谱图

Fig. 4 Microzonal infrared spectra of soil microaggregates in soils under long-term fertilization, organic (a, b) and chemical (c, d)

标^[20-21]。本论文采用同步辐射红外显微成像方法深入研究了土壤微团聚体中矿物-有机复合体的特征。水包埋结合低温冷冻切片的方法，该方法一方面确保了用于同步辐射红外显微成像观察的土壤微团聚体样品的完整性^[10]；另一方面也避免了其他常用有机包埋试剂（如石蜡、树脂^[22]、OCT包埋液^[23]）的干扰。Lehmann等^[10]采用同步辐射红外显微成像方法，研究了巴西森林中土壤微团聚体的有机质稳定性，发现土壤微团聚体中的碳官能团呈异质性分布。本研究结论与该发现相似，不同之处在于，本论文研究了长期施肥处理对农田土壤微团聚体的影响，结果发现，长期施有机肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物呈现更高的分散性；而长期施化肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物主要由整块的大颗粒组成。土壤有机物不仅能增强团聚体之间的黏结力和抗张强度，提高团聚体稳定性，而且土壤有机物吸水容量远大于土壤矿物，减缓水分湿润速率^[24]。因此，长期施有机肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物更高的分散性可能有助于促进土壤微团聚体的稳定。Huang等^[25]采用选择性提取方法表明，与长期施化肥的土壤相比，湖南祁阳试验站的长期施有机肥的土壤具有更高的风化程度。而本论文采用同步辐射红外显微成像观察的方法提供了施有机肥处理的土壤具有更高的风化程度的直接证

据。此外，付鑫等^[26]分别用干筛法和湿筛法对团聚体进行了筛分，比较不同覆盖方式对不同类型团聚体的影响，结果发现湿筛情况下土壤微团聚体所占比例更大。本文为了考虑土壤样品完整性，对土壤团聚体的筛分只采用了干筛法，后续的研究将考虑比较干筛与湿筛方法的结果。

同步辐射红外显微成像图（图1）表明，黏土矿物（ $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ ）和多糖（ $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ ）有较为相似的分布模式；而黏土矿物和脂肪（ $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ ）、蛋白类物质（ $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ ）则呈现差异较大的分布模式。与该结果相对应，Riedel等^[27]也发现，泥炭地中的活性铁可以优先保护芳香类化合物。以上结果表明，土壤或沉积物中的矿物具有优先保护某些有机物的功能。矿物的优先保护有机物的功能可能与矿物所处的环境（厌氧、好氧、氧化还原电位、pH、有机质种类等）有关，但机制还不清楚，有待进一步深入研究。此外，由于土壤组分过于复杂，测定红外光谱的峰位归属不具有唯一性。例如，虽然大部分文献将 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 归属为土壤中黏土矿物，但该峰位也可能为土壤有机物中的OH官能团（ $3\ 600\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ）的伸缩振动；同时， $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 主要为多糖中OH官能团（ $1\ 170\sim 950\ \text{cm}^{-1}$ ）的伸缩振动，但也可能为土壤无机组分的Si-O-Si的伸缩振动（ $1\ 200\sim 970\ \text{cm}^{-1}$ ）^[8, 10, 13, 17]。因此，土壤微团聚体中

官能团的相关性分析(图3)的另一种可能性解释为:OH官能团与脂肪的亲性和最高,其次为OH官能团与多糖/Si-O-Si官能团的亲性和,最后为OH官能团和蛋白质的亲性和。

土壤施肥措施可改变微团聚体的比例而影响土壤肥力水平^[27]。但是,施肥对大团聚体的影响程度要高于微团聚体^[20]。然而,土壤培肥措施影响土壤微团聚体中矿物-有机复合体特征的研究还较少。本研究发现,长期施有机肥和长期施化肥处理的土壤微团聚体样品中黏土矿物与有机官能团的亲性和有差异,且该差异不受长期施肥处理的影响。在大分子有机物中,黏土矿物与脂肪的亲性和最高,该结果说明黏土矿物可以很好的保护亲水性的有机物(如脂肪),从而为亲水性有机物在土壤中免受微生物及胞外酶的分解的机制提供了证据。

同步辐射红外显微成像结果(图4)也表明了土壤微团聚体空间尺度上的微区域差异,然而,同一处理的土壤微团聚体从外部到内部的官能团之间也显示出较大的差异。这与土壤本身存在空间异质性差异的特点相对应^[13]。该差异不能通过化学或者物理等宏观测定方法表现出来,但在同步辐射显微成像观测下却可以很好地观测到这一点。与传统的宏观表征方法相比,这也是同步辐射显微成像方法的一个优势。

尽管同步辐射红外显微成像具有光谱宽、亮度高、发散度小等优点^[9],可以用于原位研究土壤团聚体中矿物-有机复合体特征,但是该方法也有一定的局限性。该局限性主要体现在红外光谱的非元素特异性方面。该局限性可以通过与其他研究手段相结合消除。例如,红外光谱可以和扫描电子显微镜(SEM)及点谱(EDS)结合,通过SEM-EDS技术确定样品的主要元素组成,从而排除干扰元素^[29];红外光谱可以和元素特异性的技术如核磁共振、基于同步辐射的X射线精细结构谱(XAFS)技术结合,提供有力的数据支撑^[30]。

4 结论

同步辐射显微红外成像技术表明土壤中黏土矿物和大分子有机物(脂肪、蛋白质和多糖)呈高度异质性。其中,黏土矿物和多糖有较为相似分布模式;而黏土矿物和脂肪、蛋白类物质则呈现差异

较大的分布模式。与长期施化肥处理的土壤微团聚体相比,长期施有机肥处理的土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物呈现更高的分散性。施有机肥和化肥处理的土壤微团聚体样品中黏土矿物与有机官能团的决定系数(R^2)均为:黏土矿物-脂肪 > 黏土矿物-多糖 > 黏土矿物-蛋白质,表明土壤微团聚体中黏土矿物和大分子有机物的亲性和有差异,且该差异不受长期施肥处理的影响。

参考文献

- [1] Pan G X, Smith P, Pan W N. The role of soil organic matter in maintaining the productivity and yield stability of cereals in China. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2009, 129: 344—348
- [2] Schmidt M W, Torn M S, Abiven S, et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature*, 2011, 478 (7367): 49—56
- [3] Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 2015, 528: 60—68
- [4] Mikutta R, Schaumann G E, Gildemeister D, et al. Biogeochemistry of mineral-organic associations across a long-term mineralogical soil gradient (0.3 - 4100kyr), Hawaiian Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (7): 2034—2060
- [5] Rennert T, Totsche K U, Heister K, et al. Advanced spectroscopic, microscopic, and tomographic characterization techniques to study biogeochemical interfaces in soil. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12 (1): 3—23
- [6] Vogel C, Mueller C W, Höschel C, et al. Submicron structures provide preferential spots for carbon and nitrogen sequestration in soils. *Nature Communications*, 2014, DOI: 10.1038/ncomms3947
- [7] Xiao J, He X H, Hao J L, et al. New strategies for submicron characterization the carbon binding of reactive minerals in long-term contrasting fertilized soils: Implications for soil carbon storage. *Biogeosciences*, 2016, 13 (12): 3607—3618
- [8] Kleber M, Eusterhues K, Keilweit M, et al. Chapter one-Mineral-organic associations: Formation, properties, and relevance in soil environments. *Advances in Agronomy*, 2015, 130: 1—140
- [9] 凌盛杰, 邵正中, 陈新. 同步辐射红外光谱成像技术对细胞的研究. *化学进展*, 2014, 26 (1): 178—192
Ling S J, Shao Z Z, Chen X. Application of synchrotron FTIR imaging for cells (In Chinese). *Progress In Chemistry*, 2014, 26 (1): 178—192

- [10] Lehmann J, Kinyangi J, Solomon D. Organic matter stabilization in soil microaggregates: Implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. *Biogeochemistry*, 2007, 85 (1) : 45—57
- [11] Lehmann J, Solomon D. Organic carbon chemistry in soils observed by synchrotron-based spectroscopy// *Developments in soil science*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2010
- [12] 凌盛杰, 黄郁芳, 黄蕾, 等. 同步辐射红外显微光谱学和成像技术在分析化学中的应用. *化学进展*, 2013, 25 (5) : 821—831
Ling S J, Huang Y F, Huang L, et al. Application of synchrotron FTIR microspectroscopy and mapping in analytical chemistry (In Chinese). *Progress in Chemistry*, 2013, 25 (5) : 821—831
- [13] Sun F S, Polizzotto M L, Guan D X, et al. Exploring the interactions and binding sites between Cd and functional groups in soil using two-dimensional correlation spectroscopy and synchrotron radiation based spectromicroscopies. *Journal of Hazardous and Materials*, 2017, 326: 18—25
- [14] Wen Y L, Xiao J, Li H, et al. Long-term fertilization practices alter aluminum fractions and coordinate state in soil colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78 (6) : 2083—2089
- [15] Yu G H, Xiao J, Hu S J, et al. Mineral availability as a key regulator of soil carbon storage. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51 (9) : 4960—4969
- [16] 周虎, 吕贻忠, 杨志臣, 等. 保护性耕作对华北平原土壤团聚体特征的影响. *中国农业科学*, 2007, 40 (9) : 1973—1979
Zhou H, Lü Y Z, Yang Z C, et al. Effects of conservation tillage on soil aggregates in Huabei Plain, China (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40 (9) : 1973—1979
- [17] Heller C, Ellerbrock R H, Roßkopf N, et al. Soil organic matter characterization of temperate peatland soil with FTIR-spectroscopy: Effects of mire type and drainage intensity. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66: 847—858
- [18] 耿瑞霖, 郁红艳, 丁维新, 等. 有机无机肥长期施用对潮土团聚体及其有机碳含量的影响. *土壤*, 2010, 42 (6) : 908—914
Geng R L, Yu H Y, Ding W X, et al. Effects of long-time application of organic manure and chemical fertilizers on organic carbon in aggregates of a sandy loam (In Chinese). *Soils*, 2010, 42 (6) : 908—914
- [19] 卢金伟, 李占斌. 土壤团聚体研究进展. *水土保持研究*, 2002, 9 (1) : 81—85
Lu J W, Li Z B. A review on soil aggregates (In Chinese). *Research of Soil and Water Conservation*, 2002, 9 (1) : 81—85
- [20] 窦森, 李凯, 关松. 土壤团聚体中有机质研究进展. *土壤学报*, 2011, 48 (2) : 412—418
Dou S, Li K, Guan S. A review on organic matter in soil aggregates (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48 (2) : 412—418
- [21] 赵金花, 张丛志, 张佳宝. 农田生态系统中土壤有机碳与团聚体相互作用机制的研究进展. *中国农学通报*, 2015, 31 (35) : 152—157
Zhao J H, Zhang C Z, Zhang J B. Research process of the interaction mechanism between soil organic carbon and soil aggregate (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31 (35) : 152—157
- [22] Perfumo A, Elsaesser A, Littmann S, et al. Epifluorescence, SEM, TEM and nanoSIMS image analysis of the cold phenotype of *Clostridium psychrophilum* at subzero temperatures. *FEMS Microbiology Ecology*, 2014, 90 (3) : 869—882
- [23] Yu G H, Tang Z, Xu Y C, et al. Multiple fluorescence labeling and two dimensional FTIR-¹³C NMR heterospectral correlation spectroscopy to characterize extracellular polymeric substances in biofilms produced during composting. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (21) : 9224—9231
- [24] 彭新华, 张斌, 赵其国. 土壤有机碳库与土壤结构稳定性关系的研究进展. *土壤学报*, 2004, 41 (4) : 618—623
Peng X H, Zhang B, Zhao Q G. A review on relationship between soil organic carbon pools and soil structure stability (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41 (4) : 618—623
- [25] Huang C C, Liu S, Li R Z, et al. Spectroscopic evidence of the improvement of reactive iron mineral content in red soil by long-term application of swine manure. *PLoS One*, 2016, 11, DOI: 10.1371/journal.Pone.0146364
- [26] 付鑫, 王俊, 刘全全, 等. 不同覆盖材料及旱作方式土壤团聚体和有机碳含量的变化. *植物营养与肥料学报*, 2015, 21 (6) : 1423—1430
Fu X, Wang J, Liu Q Q, et al. Soil aggregate and organic carbon contents with different surface mulching under dryland farming system (In Chinese). *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2015, 21 (6) : 1423—1430
- [27] Riedel T, Zak D, Biester H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces. *Proceedings of the National Academy of*

- Sciences, 2013, 110 (25) : 10101—10105
- [28] 陈恩凤, 关连珠, 汪景宽, 等. 土壤特征微团聚体的组成比例与肥力评价. 土壤学报, 2001, 38 (1) : 49—53
Chen E F, Guan L Z, Wang J K, et al. Compositional proportion of soil characteristic microaggregates and soil fertility evaluation (In Chinese). Acta pedologica Sinica, 2001, 38 (1) : 49—53
- [29] Xiao J, Wen Y L, Li H, et al. In situ visualisation and characterisation of the capacity of highly reactive minerals to preserve soil organic matter (SOM) in colloids at submicron scale. Chemosphere, 2015, 138: 225—232
- [30] Li H, Hu S J, Polizzotto M L, et al. Fungal biomineralization of montmorillonite and goethite to short-range-ordered minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 191: 17—31

Characterization of Mineral-organic Complex in Soil Microaggregates with Synchrotron Radiation Infrared Micro-imaging Method

CHU Bingjie YU Guanghui[†] LIU Feifei SHEN Qirong RAN Wei

(Jiangsu Key Lab for Organic Solid Waste Utilization, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract 【Objective】 In this study, the synchrotron radiation infrared micro-imaging method was used to characterize mineral-organic complex in soil microaggregates of the red soils under long-term application of organic manure or chemical fertilizer in the long-term stationary experiment station of the national soil fertility network in Qiyang, Hunan, China. 【Method】 Soil samples were collected from the long-term experiment station for fractionation of soil microaggregates using the dry sieving method. The obtained soil microaggregates were spread over on a Whatman GF/A Filter, mounted onto a sieve and fixed to a chimney funnel that transferred warm mist from a humidifier filled with ultrapure water. Excess droplets on the filter were drained. Then the soil microaggregates were frozen at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and directly cut into thin sections ($300\sim 600\text{ nm}$) on an ultramicrotome using a diamond knife. Sections were transferred to infrared-reflecting MirrIR Low-E microscope Slides. 【Result】 Results show that clay minerals ($3\ 620\text{ cm}^{-1}$) and larger molecular organics (i.e., lipids, $2\ 920\text{ cm}^{-1}$; proteins, $1\ 650\text{ cm}^{-1}$; and polysaccharides, $1\ 080\text{ cm}^{-1}$) were distributed in a pattern highly heterogeneous. However, among them clay minerals and polysaccharides were quite similar in distribution pattern, but differed sharply from lipids and proteins. Compared to the soil under long-term chemical fertilization, the soil under long-term application of organic manure had clay minerals and larger molecular organics distributed in soil microaggregates with higher dispersivity. Furthermore, in terms of determination coefficient (R^2) with clay minerals, the organic functional groups followed an order of lipid > polysaccharide > protein in both soils, suggesting that affinity of clay minerals with larger molecular organics varied in soil microaggregates, and was not affected by fertilization of either chemical or organic. Meanwhile, the synchrotron radiation microzone infrared spectra further demonstrated that characteristic peaks of both clay minerals and larger molecular organics increased in intensity from the outer to the inner of the soil microaggregates. 【Conclusion】 In summary, the synchrotron radiation infrared micro-imaging method provides a novel research means and useful information to the study on characterization of mineral-organic complexes in soil microaggregates.

Key words Soil aggregate; Clay minerals; Organics; Mineral-organic complex; Synchrotron radiation infrared micro-imaging technique

(责任编辑: 卢 萍)