

DOI: 10.11766/trxb201909020464

郭成士, 马东豪, 张丛志, 张佳宝, 蔡太义, 陈林, 周桂香. 典型砂姜黑土黑色物质提取方法及成分研究[J]. 土壤学报, 2021, 58 (2): 421–432.

GUO Chengshi, MA Donghao, ZHANG Congzhi, ZHANG Jiabao, CAI Taiyi, CHEN Lin, ZHOU Guixiang. Extraction Method and Composition of Black Matter in Typical Shajiang Calci-Aquic Vertisols in China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (2): 421–432.

## 典型砂姜黑土黑色物质提取方法及成分研究\*

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>, 陈林<sup>1</sup>,  
周桂香<sup>1</sup>

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 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、分类及肥力特征的一项重要物理指标。黑色土壤一般具有较高的有机质含量, 但砂姜黑土是低有机质含量的黑色土壤典型代表。以黄淮海平原 3 种典型砂姜黑土为研究对象, 分别采用添加六偏磷酸钠分散剂后振荡并结合多层次超声处理 (HP)、添加碳酸钠分散剂后振荡并结合多层次超声处理 (SC) 和仅超声波处理 (US) 等 3 种方法分散土壤, 然后依次提取土壤浅色组分 (颗粒态有机质 (POM)、白 (W)、浅白 (LW)) 和黑色组分 (浅黑 (LB)、黑 (B)、深黑 (DB)), 旨在建立土壤黑色物质的有效提取方法。结果表明, HP 方法提取黑色物质 (LB、B 和 DB) 的量最多, 且提取量与土壤黑度间相关性最显著 ( $P < 0.01$ ), 是提取砂姜黑土黑色物质的最佳方法。不同提取组分中的土壤黑度与有机质含量无明显相关性, 砂姜黑土的显色主要取决于由蒙皂石吸附有机质形成的黑色纳米有机-无机复合体, 受有机质含量的直接影响相对较小。本研究提出了一种砂姜黑土黑色物质提取方法, 并初步明确了黑色物质组成特征, 可为揭示砂姜黑土有机质形成与累积机制提供参考。

**关键词:** 土壤黑色物质; 有机质含量; 有机-无机复合体; 纳米颗粒; 蒙皂石

**中图分类号:** S152.2      **文献标志码:** A

## Extraction Method and Composition of Black Matter in Typical Shajiang Calci-Aquic Vertisols in China

GUO Chengshi<sup>1, 2</sup>, MA Donghao<sup>1</sup>, ZHANG Congzhi<sup>1</sup>, ZHANG Jiabao<sup>1†</sup>, CAI Taiyi<sup>1, 3</sup>, CHEN Lin<sup>1</sup>, ZHOU Guixiang<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, Henan 454000, China)

**Abstract: [Objective]** Color of a soil is an important physical indicator characterizing genesis, classification and fertility of

\* 国家重点研发计划项目(2016YFD0300802)和国家自然科学基金项目(41671228, 41671225)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFD0300802) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41671228 and 41671225)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: jbzhang@issas.ac.cn

作者简介: 郭成士 (1980—), 男, 河南新乡人, 博士研究生, 农艺师, 主要从事土壤生态方面研究。E-mail: csguo@issas.ac.cn

收稿日期: 2019-09-02; 收到修改稿日期: 2020-01-08; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2020-01-15

the soil. Soils black in color are generally high in organic matter content, but the Shajiang black soil (Calci-Aquic (SCA) Vertisols) in China is a typical soil, dark in color but low in organic matter content. This study aims to establish an effective method for extracting the black color matter from the SCA Vertisols, to explore their compositions and characteristics, so as to expose how organic matter forms and accumulates in the soil. 【Method】 In this paper, soil samples were collected from the topsoil layers (0–40 cm) and black soil layers (40–70 cm) of three typical SCA Vertisols of the Huang-Huai-Hai Plain in China and processed with three physical methods, separately, for fractionation by color. The three physical methods includes 1) (HP) to treat prepare the sample with hexametaphosphate (HMP) and have it subjected to oscillation and multi-level sonication; 2) (SC) to treat the sample with sodium carbonate solution and have it subjected to oscillation and multi-level sonication; and 3)(US)to treat the sample with ultrasound only for dispersion. And for fractionation by color, six fractions, that is, POM, White and Light White (white group) and Light Black, Black and Deep black (dark group), were set up. After the soil sample was fractionated, each fraction was analyzed for blackness, organic matter content, particle size distribution and mineral composition with a spectrophotometer, TOC instrument, nano-laser particle size analyzer and X-ray diffractometer separately. 【Result】 Blackness of the soil had nothing to do with organic matter content, regardless of treatment method, but much with amount of anyone of the dark fractions (Light Black, Black and Deep black). Among the three methods, the HP method got the largest dark fractions, which were significantly related to blackness ( $P<0.01$ ) of the soil. Particles of organic-inorganic complexes  $<100$  nm amounted to more than 50% of the total dark fractions (TDF), and composed mostly of Fraction DB and B, accounting for over 90%. The content of  $<100$  nm organic-inorganic complexes was significantly and positively related to blackness ( $P<0.01$ ) of the soil, while the content of  $>100$  nm organic-inorganic complexes was negatively related, in all the soil samples, though from different sampling sites. Particles of organic-inorganic complexes  $<100$  nm amounted to  $18.4\text{--}60.4$   $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  in the black soil layer, significantly higher than that ( $2.4\text{--}15.2$   $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) in the topsoil layer in all the three SCA vertisols, and content of organic-inorganic complexes  $<100$  nm in particle size was also significantly and positively related to blackness ( $R^2=0.971$ ) of the soil.【Conclusion】 The HP method is the best one for extracting fractionation of SCA Vertisols by color. Soil color depends mainly on content of black nano-organic-inorganic complexes formed out of adsorption of organic matter by smectite in the SCA Vertisols rather than organic matter content, which has relatively less direct impact.

**Key words:** Soil black matter; Organic matter content; Organic-inorganic complex; Nano-particle; Smectite

我国砂姜黑土面积大约 400 万  $\text{hm}^2$ , 其中三分之二位于重要的粮食产主区黄淮海平原, 三分之一分布在胶莱平原、沂沭河平原和南阳盆地等地<sup>[1-2]</sup>。然而, 由于砂姜黑土具有湿胀干缩、僵硬、耕性差等不良物理性状, 导致其成为我国面积最大的低产土壤之一<sup>[3]</sup>。

土壤黑色通常与高有机质含量有关。例如我国东北颜色较深的黑土有机质含量超过  $50$   $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。砂姜黑土土壤虽呈黑色, 但其有机质含量却偏低, 一般不超过  $15$   $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[3-4]</sup>; 深黑色黑土层的有机质含量一般低于浅黑色表土层<sup>[3]</sup>。当用双氧水去除砂姜黑土有机质后, 黑色消退, 土壤呈灰黄色<sup>[5]</sup>。这说明砂姜黑土土壤黑色与有机质有关, 但是除有机质含量外, 有机质在土壤内的存在形态也可能是影响土壤颜色的关键因素<sup>[6-7]</sup>。砂姜黑土土壤有机质形成机制和存在形态可能与其他土壤不同。Singh<sup>[7]</sup>发现

高交换性黏粒矿物能够紧密吸附有机质, 形成黑色的黏粒-有机复合物。由于砂姜黑土黏粒含量较高, 含有大量微小的黏粒矿物<sup>[1, 3, 8]</sup>, 有可能形成较多的黑色纳米级有机-无机复合物。如果能将这些黑色物质从土壤中提取且不破坏其化学结构, 对于研究黑色物质的组成、揭示砂姜黑土有机质形成机制具有重要意义。

土壤是一个非常复杂且具有高度活性的系统, 在不破坏化学结构的前提下从砂姜黑土中提取黑色物质及纳米级有机-无机复合物并不容易。目前提取有机-无机复合体的化学方法很多, 但化学提取方法(利用酸、碱或螯合剂等)均破坏了土壤有机-无机复合体的结构<sup>[2, 9-11]</sup>; 现有的土壤团聚体和有机质物理分组方法<sup>[12-13]</sup>仅分离到矿物结合态有机质(MOM,  $53$   $\mu\text{m}$ )部分, 土壤有机-无机复合体的分组方法<sup>[10]</sup>也仅分离到黏粒( $2$   $\mu\text{m}$ )部分, 两者均未

进一步分离和提取纳米级 (小于 1  $\mu\text{m}$ ) 颗粒组分。Li 等<sup>[14]</sup> 和王明辉等<sup>[15]</sup>做了土壤中无机纳米颗粒提取方法的尝试, 但其采用的高能量探针型超声波分散方式破坏了土壤中有机-无机复合体的结构。因此, 目前尚无从土壤中提取黑色物质及纳米级有机-无机复合体的有效方法。

本研究基于冻融交替、振荡和渐进式多层次槽型超声波分散等技术手段建立了一种针对砂姜黑土黑色物质及纳米级有机-无机复合体有效提取的物理方法, 并分析这些黑色物质的特征及组成, 以期为揭示砂姜黑土有机质形成机制提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

典型砂姜黑土属于钙积潮湿变性土<sup>[1]</sup>, 其发育剖面一般分为黑土层 (0~70 cm) 和砂姜层 (大于 70 cm)。黑土层又可分为浅黑色的耕作层 (0~40 cm) 和深黑色的埋藏黑土层 (40~70 cm)<sup>[1, 4]</sup>。本研究将耕作层命名为表土层, 埋藏黑土层命名为黑土层。供试砂姜黑土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) 和黑土层 (40~70 cm), 三个采样地点自西向东位于中国砂姜黑土面积最大、最典型的黄淮海平原, 当地种植制度均为小麦-玉米轮作, 一年两熟制。在每个地点, 从五个不同位置收集的混合土壤中取三个重复样本, 去除植物残渣、根和石块等, 根据不同指标测定要求分别做相应的筛分处理。

### 1.2 土壤中黑色物质的提取方法

研究<sup>[15]</sup>表明冻融交替处理有助于土壤的分散和纳米颗粒的释放。冻融交替间隔时间越长, 土壤分散性越好, 提取的纳米微粒含量也越高<sup>[15]</sup>。在自然界寒冷的地方, 其冰冻季节周期一般在 1 个月以上, 因此本研究选择冰冻 30 d 作为冷冻时间。考虑到自然界最冷冰冻温度为 -60°C, 预实验设置了 3 种不同的处理温度, 分别为 0°C、-20°C 和 -80°C。随着冻融温度的降低, -80°C 处理的深黑 (DB)、黑 (B) 组分及总黑色组分 (TDF) 的提取量显著高于 -20°C 和 0°C 处理 ( $P < 0.05$ ) (表 1)。因此, 本研究选择 -80°C 作为冻融温度。综合上述预实验, 先将新鲜土壤样品通过 2 mm 筛, 然后将土样置于冰箱 (-80°C) 中, 30 d 后取出风干 12 h, 有待提取土壤黑色物质。

表 1 不同冻融温度处理土壤中六种组分的提取量

Table 1 Sizes of the six fractions of the Vertisols relative to temperature in the freeze-thaw treatment/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

土样 Sample	处理 Treatment	POM	W	LW	LB	B	DB	TDF
XP-B	-80°C	31±1b	28±2b	201±3c	172±1b	168±2a	148±1a	488±1a
	-20°C	40±2a	284±6b	206±2b	219±9a	147±4b	104±5b	469±6b
	0°C	46±7a	303±1a	242±2a	220±3a	138±2c	51±1c	408±4c

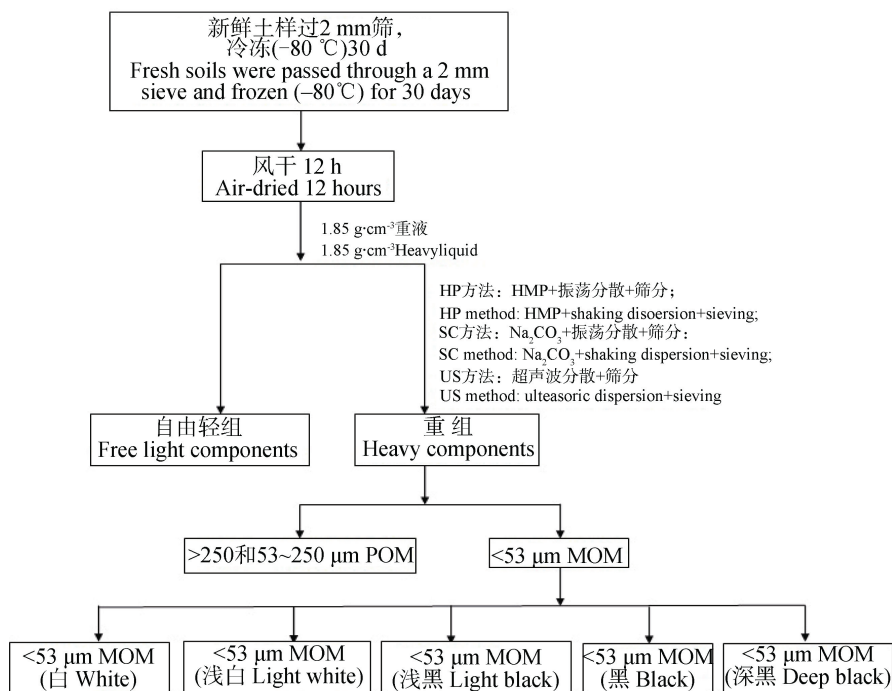
注: XP-B 指河南省西平县的黑土层 (40~70 cm)。POM: 颗粒态有机质; W: 白; LW: 浅白; LB: 浅黑; B: 黑; DB: 深黑; TDF: 总黑色组分 (LB、B、DB 组分之和)。同列中不同小写字母表示不同温度处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。下同。Note: XP-B refers to the black soil layer (40-70 cm) in Xiping County of Henan Province. POM: Particle organic matter, W: White, LW: Light white, LB: Light black, B: Black, DB: Deep black, TDF: Total dark fractions (the sum of LB, B and DB). Different letters indicate significant difference between treatments at 0.05 levels. The same below.

砂姜黑土中的黑色物质非常稳定<sup>[16]</sup>, 参照土壤团聚体和有机质的物理分组方法先将不稳定的轻组分和颗粒态有机质 (POM) 组分从土壤中分离出来<sup>[12, 17]</sup>。然后, 采用渐进式多层次槽型超声波分散和不同离心力沉降从矿物结合态有机质 (小于 53  $\mu\text{m}$ ) 中进一步分离和提取不同黑度的组

分, 依据 Stokes 定律计算提取不同黑度组分的沉降、离心时间和速度<sup>[18]</sup>。实验采用如下三种方法提取黑色物质: (1) 加入六偏磷酸钠 (HMP) 溶液分散剂后振荡, 然后进行多层次槽型超声波处理 (HP); (2) 加入碳酸钠溶液分散剂后振荡, 然后进行多层次槽型超声波处理 (SC); (3) 仅采用

超声波处理(US)。三种方法提取黑色物质的主要流程见图1。三种方法的实验条件和步骤相同,下

面仅以HP方法为例,对提取方法的操作步骤做详细介绍。



注: HMP: 六偏磷酸钠; POM: 颗粒态有机质; MOM: 矿物结合态有机质。下同。 Note: HMP: Hexametaphosphate; POM: Particulate organic matter; MOM: Mineral associated organic matter. The same below.

图1 土壤中黑色物质提取流程

Fig. 1 Extraction process of black matters in the soils

取上述20 g风干土样加入250 mL离心杯中, 倒入180 mL密度为1.85 g·cm<sup>-3</sup>的碘化钠重液, 缓慢摇动悬浮液20次。然后将其放入真空干燥器(-100 kPa)中30 min。取出静置20 min后, 在20℃下离心(1 250 × g)60 min。离心后的悬浮物用0.45 μm的滤膜抽滤, 即得到轻组分有机质。离心杯底部的重组用200 mL去离子水冲洗6~7次后, 加入150 mL HMP(0.5%; w/w)后振荡24 h, 然后依次通过250 μm和53 μm筛, 进而得到粗POM+砂粒(大于250 μm)、细POM+砂粒(53~250 μm), 最后筛出部分为粉粒+黏粒(MOM, 小于53 μm)。筛分后的所有组分在50℃下干燥12 h后称重。

由MOM组分进一步提取纳米级组分的过程如下<sup>[10, 18]</sup>: 将干燥后的MOM(小于53 μm)组分转移至500 mL高型烧杯中, 加入400 mL去离子水。接着用不锈钢金属制的圆形搅拌棒, 先将杯底的土壤搅起, 然后上下搅拌混合液1 min, 搅拌速度为上下各

30次, 立即记录开始沉降的时间。将混合液在20℃下静置1 h后, 将上部悬浮液转移至另一个高型烧杯中。向盛有沉淀的烧杯中加入200 mL去离子水, 再次用搅拌棒搅拌混合液1 min后, 立即将烧杯放入加有冰水的槽型超声波清洗槽内, 保持槽内的冰水面与烧杯中的液面接近, 于21.5 kHz和300 mA条件下超声分散30 min, 使样品充分分散。超声后的混合液静止10 min后, 将上部悬浮液转移合并至高型烧杯中, 此烧杯底部沉淀物为白(W)组分。将合并后的悬浮液于前述相同条件下三次超声分散30 min, 且每次超声后分别离心(150 × g)5 min、(1 250 × g)5 min、(3 900 × g)30 min, 依次得到的底部沉淀物为浅白(LW)、浅黑(LB)和黑(B)组分。最后离心后的悬浮液烘干(50℃), 底部沉淀物为深黑(DB)组分。向DB组分中加入300 mL去离子水静置5 min, 倒出上清液后烘干, 重复该过程3~4次以洗去碘化钠残余物。

### 1.3 测定项目与方法

本研究采用可以定量描述土壤颜色空间的 CIE1976 颜色系统,该系统用 L 代表明度,变化于黑 (0) 和白 (100) 之间。土壤颜色采用 NS-800 分光测色仪 (三恩驰,深圳;光源: D65; 观察者角度: 10°) 测量。待测样品通过 1 mm 筛后烘干 (50℃), 取 1~2 g 置于白色参考色板上, 压实和压平后, 随机取三个区域用测色仪测量。然后平均求得土壤明度的参数值, 仪器明度值的测量范围为 0~100, 黑度值=100-明度。

土壤 pH 采用电位计法测定, 土水比为 1:2.5。土壤有机质含量采用 TOC 仪 (固体模块 HT1300, Jena, 德国; 炉温: 1100℃) 测定; 首先用 10% 盐酸去除土样中无机碳, 烘干后测定有机碳含量, 其乘以 1.724 即为有机质含量。土壤黏粒含量采用吸管法测定。土壤样品蒙皂石矿物含量测定采用 X 射线衍射仪 (Ultima IV, 日本; 操作条件: Cu 靶, 40 kV, 40 mA; 衍射角: 2°~80°; 速度: 1°/min) 测定; 样品 Mg<sup>2+</sup> 饱和后, 用甘油水溶液处理, 制成定向薄膜后进行 X 衍射分析。

浅白 (LW)、浅黑 (LB)、黑 (B) 和 深黑 (DB) 组分的纳米级粒度分布测定参阅文献 [19], 采用纳米激光粒度仪 (NS90, Malvern, 英国) 在波长 633 nm 处测量颗粒的水合半径。将用超声波分散后的样品悬浮液转移至聚苯乙烯样品池中, 在 90° 散射角下进行连续光散射分析, 颗粒的相互扩散系数  $D$  与颗粒的水合半径  $Rh$  有关, 通过斯托克斯-爱因斯坦公式 (Stokes-Einstein equation) 最终可获得粒径大小及其分布。

$$D = (k_B T) / (6\pi\eta Rh) \quad (1)$$

式中,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $\eta$  为溶剂黏度。所有测量均在 25℃ 的恒定温度下进行。

提取组分 (LW、LB、B 和 DB) 的颗粒平均直径 (MD) 计算公式如下:

$$MD = \sum_{i=1}^n \bar{X}_i \times N_i \quad (2)$$

式中,  $X_i$  为每一粒级的平均直径, nm;  $N_i$  为每一粒级的数量比例。

### 1.4 数据分析

使用 SPSS 21.0 软件进行统计学分析。采用

Bonferroni 方法进行单因素方差分析, 检验指标平均值之间的差异。采用双变量相关分析和皮尔森 (Pearson) 相关系数来评估不同变量之间的相关性。使用 Origin 8 软件绘制图形。

## 2 结果

### 2.1 砂姜黑土中不同提取组分的黑度

在三个地点的砂姜黑土中, 黑土层土壤的黑度和有机质含量分别为 58.7~64.6 和 8.4~10.3 g·kg<sup>-1</sup>, 表土层分别为 55.9~57.6 和 13.0~17.4 g·kg<sup>-1</sup>, 同地点黑土层黑度均高于表土层, 而其有机质含量却低于表土层 (表 2)。六组砂姜黑土的黏粒含量基本上在 400 g·kg<sup>-1</sup> 以上, 属于高黏粒含量 (表 2), 但同一地区砂姜黑土黑土层和表土层的黏粒含量无明显差异。采用 HP、SC 和 US 三种方法从六组土壤中分别提取出六种不同黑度的组分, 其中颗粒态有机质 (POM)、白 (W)、浅白 (LW) 为浅色组分, 浅黑 (LB)、黑 (B) 和 深黑 (DB) 为黑色组分, 各个组分的黑度见表 3。三种方法依次提取的 W、LW、LB、B 和 DB 组分黑度均依次增加, 不同方法提取的 POM、W、B 和 DB 相同组分间的黑度差异不显著, SC 和 US 方法提取的 LW、LB 组分黑度高于 HP 方法。就 HP 方法提取组分而言, 表土层中 POM 组分黑度均显著高于同地点的黑土层 ( $P < 0.05$ ), 黑土层中 DB、B 组分的黑度显著高于同地点的表土层 ( $P < 0.05$ )。

### 2.2 砂姜黑土中不同黑度组分的提取量

表 4 显示采用三种方法的砂姜黑土中不同黑度组分的提取量。在六组土壤中, HP、SC 和 US 方法的 TDF (LB、B、DB 组分之和) 的提取量分别为 258~488 g·kg<sup>-1</sup>、175~346 g·kg<sup>-1</sup> 和 190~336 g·kg<sup>-1</sup>, 其中 HP 方法的提取量显著高于 SC 和 US 方法 ( $P < 0.05$ ), SC 方法的提取量也高于 US 方法。HP 方法中 TDF 的提取量分别较 SC 和 US 方法高 34~152 g·kg<sup>-1</sup> 和 68~234 g·kg<sup>-1</sup>, DB 组分的提取量分别较 SC 和 US 方法高 27~9.8 g·kg<sup>-1</sup> 和 29~109 g·kg<sup>-1</sup>, B 组分的提取量分别较 SC 和 US 方法高 50~120 g·kg<sup>-1</sup> 和 51~125 g·kg<sup>-1</sup>。因此, HP 方法的 TDF、DB 和 B 组分的提取量在三种方法中均是最高的。

表 2 供试土壤理化性质

Table 2 Soil physical and chemical properties of the soil samples

土样 Sample	pH	有机质 Organic matter/(g·kg <sup>-1</sup> )	黏粒 Clay/(g·kg <sup>-1</sup> )	蒙皂石 Smectite/%	黑度 Blackness
XP-B	7.48±0.12	10.3±0.1	478±9	34	64.3±0.2
XP-T	7.83±0.07	17.4±0.2	487±5	30	57.4±0.3
TH-B	7.94±0.02	8.4±0.2	404±6	32	58.7±0.1
TH-T	8.15±0.07	13.5±0.1	399±5	25	55.9±0.2
LX-B	7.24±0.08	9.8±0.1	466±7	34	64.6±0.2
LX-T	8.08±0.02	13.0±0.1	422±3	31	57.6±0.2

注: XP-B 和 XP-T 分别指河南省西平县的黑土层(40~70 cm)和表土层(0~40 cm); TH-B、TH-T 和 LX-B、LX-T 分别指安徽省太和县和利辛县的黑土层和表土层。蒙皂石含量为占总矿物(包括黏粒矿物和非黏粒矿物)的比例。下同。Note: XP-B, XP-T, TH-B, TH-T, LX-B and LX-T refers to the black soil layer(40~70 cm) and topsoil layer(0~40 cm) of the Vertisol in Xiping County of Henan Province, Taihe and Lixin County of Anhui Province, respectively. Content of smectite is presented as proportion of the mineral in the total of soil minerals(including clay and non-clay minerals). The same below.

表 3 三种方法从原土中提取的不同组分黑度

Table 3 Blackness of the fractions of the three Vertisols relative to treatment method

土样 Sample	方法 Methods	POM	W	LW	LB	B	DB
XP-B	HP	36.9±0.2b	35.0±0.1a	37.7±0.1a	48.6±0.1b	66.8±0.6a	71.3±0.1a
	SC	36.8±0.1	35.8±0.1	39.6±0.1	54.7±0.1	66.9±0.2	71.2±0.2
	US	36.8±0.1	35.4±0.1	40.1±0.1	51.1±0.1	66.8±0.2	71.2±0.1
XP-T	HP	54.4±0.5a	32.5±0.1b	36.6±0.2b	51.7±0.1a	61.9±0.4b	69.0±0.1b
	SC	54.6±0.2	32.8±0.2	37.8±0.1	53.9±0.2	61.9±0.1	69.0±0.1
	US	54.3±0.2	33.2±0.1	38.0±0.1	53.7±0.2	61.9±0.1	68.9±0.1
TH-B	HP	34.1±0.1b	32.1±0.1b	35.7±0.1b	47.8±0.1b	63.2±0.7a	68.8±0.1a
	SC	33.9±0.1	32.2±0.1	37.5±0.1	50.2±0.1	63.1±0.5	68.7±0.1
	US	33.8±0.1	32.3±0.1	37.9±0.1	49.9±0.1	63.1±0.4	68.7±0.2
TH-T	HP	56.4±0.2a	36.4±0.2a	41.9±0.1a	49.7±0.7a	60.0±0.2b	63.4±0.3b
	SC	56.3±0.1	36.7±0.1	43.9±0.2	51.4±0.5	62.2±0.1	—
	US	56.4±0.1	36.6±0.2	43.2±0.2	52.6±0.4	62.1±0.2	—
LX-B	HP	38.5±0.1b	32.0±0.1a	36.1±0.1a	48.6±0.1b	65.9±0.1a	70.4±0.2a
	SC	38.4±0.1	32.2±0.1	38.2±0.1	51.1±0.1	65.9±0.1	70.4±0.2
	US	38.5±0.1	32.2±0.1	38.4±0.1	51.6±0.2	65.8±0.2	70.3±0.1
LX-T	HP	52.5±0.1a	31.3±0.1a	35.8±0.2a	55.0±0.1a	63.3±0.1b	68.1±0.2b
	SC	52.6±0.2	31.6±0.2	37.0±0.2	56.3±0.1	63.3±0.1	68.1±0.1
	US	52.6±0.1	31.8±0.1	37.7±0.1	55.9±0.2	63.3±0.1	68.0±0.2

注: HP 和 SC 方法分别指添加六偏磷酸钠、碳酸钠振荡结合超声波分散, US 方法是仅超声波分散。表中同列 XP-B 和 XP-T、TH-B 和 TH-T、LX-B 和 LX-T 之间不同小写字母表示同地点黑土层和表土层之间差异显著( $P<0.05$ )。“—”表示未提取出该组分。下同。Note: HP and SC stands for the method of treating the soil with hexametaphosphate and sodium carbonate, respectively, before oscillation and ultrasonic dispersion; and US for the method of only ultrasonic dispersion. Different lowercase letters in the same column represent significant difference( $P<0.05$ ) between the Black Soil Layer and the Topsoil Layer at the same site. “—” represents that the fraction was not isolated. The same below.

表 4 三种方法从原土中提取的六种组分的提取量

Table 4 Size of each of the six fractions of the soils relative to treatment method / (g·kg<sup>-1</sup>)

土样 Sample	方法 Methods	POM	W	LW	LB	B	DB	TDF
XP-B	HP	31±01b	280±2c	201±3c	172±1b	168±2a	148±1a	488±1a
	SC	47±1a	338±3b	281±2b	237±1a	48±1b	49±1b	334±1b
	US	46±1a	387±2a	312±3a	173±2b	43±1c	39±2c	255±2c
XP-T	HP	61±01a	271±2c	301±2c	153±3c	133±1a	81±3a	367±2a
	SC	43±2b	291±3b	332±3b	231±2a	53±2b	50±1b	334±1b
	US	42±1b	317±1a	340±4a	206±5b	48±2c	45±1c	299±5c
TH-B	HP	30±1b	475±2c	112±1b	145±1c	133±1a	105±1a	383±1a
	SC	58±2a	493±3b	157±4a	177±3a	77±2b	38±1b	292±2b
	US	58±1a	505±6a	162±5a	162±2b	76±2b	37±1b	275±2c
TH-T	HP	66±2a	411±9c	265±8b	102±2c	106±1a	50±1	258±1a
	SC	27±1b	455±3a	343±2a	129±1b	46±1b	—	175±1c
	US	26±1b	432±4b	352±4a	153±2a	37±1c	—	190±1b
LX-B	HP	40±1a	387±4b	113±2c	182±2b	150±2a	128±3a	460±1a
	SC	13±2b	442±3a	199±7b	203±5a	101±2b	42±2b	346±5b
	US	13±1b	439±1a	212±4a	196±5a	99±3b	41±1b	336±3c
LX-T	HP	67±2a	482±3c	109±1c	165±3c	113±1a	64±2a	342±1a
	SC	41±2b	524±1b	143±2b	202±4a	53±0b	37±1b	292±3b
	US	40±2b	538±3a	156±5a	183±4b	48±1c	35±1b	266±4c

注：每组土样中同列不同小写字母表示不同提取方法间差异显著 ( $P < 0.05$ )。下同。Note: Different lowercase letters in the same column of each soil sample indicate significant differences at  $P < 0.05$  level between methods. The same below.

在三个地点的砂姜黑土中，黑土层黑度均显著高于同地点表土层 ( $P < 0.05$ ) (表 2)，在黑土层土壤中采用 HP 方法的 DB、B、LB 组分及 TDF 提取量也均显著高于同地点表土层 (表 4,  $P < 0.05$ )。因此，HP 方法的黑色组分提取量与土壤黑度成正比。相关分析 (表 5) 显示，六组土壤采用三种方法的

DB、B、LB 组分及 TDF 的提取量与原土黑度之间均呈显著正相关，且 HP 方法的显著性水平 ( $P < 0.01$ ) 明显高于 SC ( $P < 0.05$ ) 和 US ( $P < 0.05$ ) 方法。而 POM、W 和 LW 组分与原土黑度均呈负相关。因此，POM、W 和 LW 组分对土壤黑度的影响不显著，DB、B 和 LB 组分是砂姜黑土呈现黑色的主要组分。

表 5 三种方法不同黑度组分的提取量与原土黑度的相关性 ( $n=18$ )Table 5 Relationship of size of each of the fractions of the dark group with blackness of the Vertisol relative to treatment method and sampling site ( $n=18$ )

方法 Methods	POM	W	LW	LB	B	DB	TDF
HP	-0.737**	-0.348	-0.385	0.724**	0.854**	0.932**	0.937**
SC	-0.267	-0.237	-0.203	0.552*	0.521*	0.551*	0.684**
US	-0.261	-0.133	-0.131	0.263	0.536*	0.505*	0.545*

注：“\*”、“\*\*”分别表示 0.05 和 0.01 水平的显著相关性，下同。Note: “\*” and “\*\*” indicates significant correlation at 0.05 and 0.01 levels, respectively. The same below.

### 2.3 土壤黑度与有机质的相关性

三个地点砂姜黑土通过三种方法提取的表土层 POM 组分有机质含量均显著高于同地点黑土层 ( $P < 0.05$ ), 表土层中 HP、SC、US 方法提取的 POM 组分有机质含量依次为 23.0~28.7、23.0~28.8 和 23.0~28.5  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 黑土层分别为 2.3~3.4、2.2~3.3

和 2.2~3.4  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。三种方法提取的 W、LW、LB、B 和 DB 组分黑度依次增加, 其有机质含量却呈现先增加后降低趋势。而且随着 LB、B 和 DB 组分黑度的增加, 其有机质含量却依次降低。在六组砂姜黑土中, 三种方法提取的不同黑度组分有机质含量与黑度之间的相关性并不显著 (表 6)。

表 6 三种方法提取的不同组分有机质含量与黑度的相关系数

Table 6 Correlation coefficient of organic matter content with blackness of the soil relative to fraction, sample and treatment method

方法 Methods	XP-B	XP-T	TH-B	TH-T	LX-B	LX-T
HP	0.266	0.156	0.338	0.242	0.439	0.212
SC	0.299	0.260	0.172	0.518	0.363	0.371
US	0.274	0.240	0.154	0.519	0.354	0.360

### 2.4 土壤黑度与颗粒尺寸的相关性

六组砂姜黑土四个提取组分 (LW、LB、B 和 DB) 的颗粒平均直径见表 7。LW、LB、B 和 DB

组分的平均直径随着黑度的增大而逐渐减小, 而且组分间平均直径差异基本达到显著水平 ( $P < 0.05$ )。

表 7 HP 方法从土壤中提取的不同黑度组分平均直径和小于 100 nm 颗粒数量

Table 7 Mean particle size and content of <100 nm particles in each fraction of the Vertisols treated with HP method

土样 Sample	LW		LB		B		DB	
	平均直径 <sup>①</sup> /nm	<100 nm 颗粒 <sup>②</sup> /%	平均直径 <sup>①</sup> /nm	<100 nm 颗粒 <sup>②</sup> /%	平均直径 <sup>①</sup> /nm	<100 nm 颗粒 <sup>②</sup> /%	平均直径 <sup>①</sup> /nm	<100 nm 颗粒 <sup>②</sup> /%
XP-B	222.5±0.5a	23.3±0.5d	202.8±4.0b	45.6±0.1c	55.0±1.3c	96.5±0.8 b	53.8±2.3c	98.3±1.0a
XP-T	214.6±1.4a	26.8±0.1d	202.1±0.1b	44.7±0.2c	77.4±2.0c	81.2±1.1b	64.1±0.5d	93.0±0.2a
TH-B	243.0±0.4a	25.2±0.1c	217.4±3.1b	39.9±0.3b	65.5±2.4c	90.9±1.4a	62.1±2.0c	92.2±1.2a
TH-T	244.8±1.0a	25.1±0.1d	220.6±0.4b	38.2±0.3c	120.2±1.2c	72.0±1.0 b	89.7±0.8d	75.3±0.4a
LX-B	220.9±1.2a	27.6±0.1d	202.7±1.2b	41.9±0.4c	59.7±0.1c	92.6±0.1b	53.9±1.9d	96.8±0.7a
LX-T	202.5±0.5a	28.3±0.1d	197.3±1.9b	40.3±0.5c	62.0±2.0c	91.0±1.2b	58.6±2.5c	95.1±0.2a

注: 同一行①和②中不同小写字母表示不同组分间差异显著 ( $P < 0.05$ )。Note: Different lowercase letters in row ① and ② indicate significant differences at  $P < 0.05$  level between fractions. ①Average diameter; ②<100 nm particle.

六组砂姜黑土, 提取组分的小于 100 nm 颗粒数量均随着组分黑度的增加而增加, 其含量差异在不同黑度组分间基本达到显著水平, 而大于 100 nm 颗粒数量则随着组分黑度的增加而降低 (表 7)。相关分析 (表 8) 表明, 提取组分的小于 100 nm 颗粒数量与黑度显著正相关, 而 100~200 nm、200~500 nm 和 500~2 000 nm 颗粒数量则呈负相关。小于 100 nm 颗粒数量在 DB、B 组分中占比高达 90% 以上, 其在 LB 组分的比例大于 40% (表 7)。由此

可以推断, 六组砂姜黑土中的黑色物质主要是由小于 100 nm 颗粒组成。计算了各组土样中小于 100 nm 颗粒含量, 其与黑度的关系显示于图 2。三个地点深黑色黑土层中小于 100 nm 颗粒含量为 18.4~60.4  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而浅黑色表土层中含量为 2.4~15.2  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 黑土层中小于 100 nm 颗粒含量明显高于表土层。六组土样提取组分的小于 100 nm 颗粒含量与土壤黑度显著正相关 (图 2)。小于 100 nm 颗粒的粒径和密度均非常小, 因而在黑色物质提取过



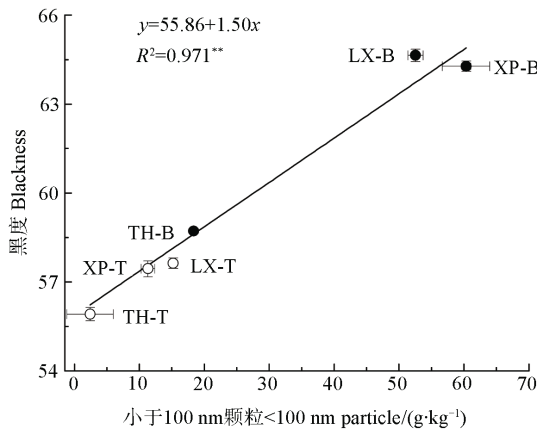
程中，黑度越高的组分其颗粒密度和粒径越小，也造成小于 100 nm 颗粒在砂姜黑土中数量很多而质

量比例并不高。但是数量众多的黑色小于 100 nm 颗粒在土壤中均匀分布使砂姜黑土呈现很黑的颜色。

表 8 HP 方法从土壤中提取的不同组分颗粒数量与黑度之间的相关性

**Table 8** Correlation between numbers of particle in each fraction of the soil treated with HP and blackness of the Vertisols

土样 Sample	颗粒 Particle			
	< 100 nm	100~200 nm	200~500 nm	500~2000 nm
XP-B	0.994**	-0.992**	-0.987**	-0.687*
XP-T	0.974**	-0.985**	-0.926**	-0.564
TH-B	0.975**	-0.992**	-0.959**	-0.927**
TH-T	0.988**	-0.943**	-0.974**	-0.954**
LX-B	0.985**	-0.999**	-0.956**	-0.931**
LX-T	0.899**	-0.973**	-0.807**	-0.700*



注：由于 POM、W 组分中的颗粒粒径较大，几乎不含小于 100 nm 颗粒，故采用四个提取组分（LW、LB、B 和 DB）中小于 100 nm 颗粒含量占所有六个组分的质量百分比来计算土壤中小于 100 nm 颗粒含量。Note: As soil particles in fraction POM and W are fairly large in size and the two fractions contain almost no 0-100 nm particles, the content of particles <100 nm in size in each fraction was calculated as proportion of the content in each fraction (LW, LB, B and DB) against the total of <100 nm particles in the soil.

图 2 土壤中小于 100 nm 颗粒含量与土壤黑度的关系

Fig. 2 Relationship between content of <100 nm particles and blackness of the soil

### 3 讨论

#### 3.1 从砂姜黑土中提取黑色物质的最佳条件和

#### 方法

振荡<sup>[11]</sup>和超声<sup>[10, 14, 20]</sup>是通常用于分散土壤的方法。HP和SC方法的DB、B组分和TDF的提取量显著

高于US方法，说明振荡结合超声处理较单独超声更有利于土壤的分散和纳米颗粒的释放，这与相关研究结果一致<sup>[15]</sup>。添加分散剂也有助于土壤分散和纳米颗粒的释放<sup>[12, 14-15]</sup>，而且碳酸钠<sup>[14-15]</sup>和六偏磷酸钠<sup>[12]</sup>被认为是良好的土壤分散剂。HP方法的DB、B组分及TDF的提取量显著高于SC方法，说明在砂姜黑土中六偏磷酸钠较碳酸钠更有利于黑色物质及纳米级有机无机复合体的提取。砂姜黑土是以石灰性母质为主发育的富含碳酸钙的中性偏碱土壤，交换性盐基以钙、镁离子为主<sup>[1]</sup>。研究<sup>[21]</sup>发现碳酸钙有聚结土壤颗粒且使分散中的土壤悬浊液絮凝的作用。六偏磷酸钠和碳酸钠均属于反絮凝剂。六偏磷酸钠可与分散的土壤悬浊液中的钙离子反应形成非解离的钠钙偏磷酸盐阴性复离子，将溶液中的钙离子移去。而且，其偏磷酸根通过在碳酸钙胶体表面形成不可溶解的胶状物质，使碳酸钙保持稳定且不易溶解；同时，该反应还产生了碳酸钠，其碳酸根通过与钠离子置换出的钙离子反应生成碳酸钙，从而去除土壤中的碳酸钙并阻止土壤悬浊液的絮凝。因此，六偏磷酸钠较碳酸钠对石灰性母质的砂姜黑土具有更好的分散效率，这也是添加六偏磷酸钠的HP提取方法优于添加碳酸钠的SC方法的原因。超声波分散是利用超声过程中的强烈振动波形成的短暂高能微环境，达到较大幅度降低土壤颗粒间的絮凝，其并不能消除交换性钙离子等对土壤颗粒间的絮凝作用。因此，在砂姜黑土中添加分散剂振荡结合超声分散的HP和SC方法提取黑色物质的效率优于仅

超声波分散的US方法。

就土壤纳米颗粒提取而言, 现有方法<sup>[14-15]</sup>仅提取了无机纳米颗粒。但是单纯的无机胶体或有机胶体与土壤实际肥力状况有很大的差异, 只有将有机-无机复合体作为一个整体来研究才能真正地理解和阐明土壤肥力特征<sup>[10]</sup>。槽型<sup>[10]</sup>和探针式<sup>[14]</sup>是两种典型的超声波分散方式, 槽型超声波输出能量低, 不会破坏土壤有机-无机复合体的结构, 而探针式超声波输出能量高, 会破坏有机-无机复合体的结构。本研究采用 21.5 kHz 和 300 mA 的槽型超声波分散 30 min 是已经广泛认可的分散和提取土壤胶体的方式和条件<sup>[10]</sup>。而且本研究采用低能量多层次循环超声的方式, 防止破坏土壤有机-无机复合体的结构。综上所述, 本研究选择添加分散剂振荡结合多层次槽型超声处理作为提取土壤中黑色物质及纳米级有机-无机复合体的方法。

三种方法 POM 和 W 组分的提取量、黑度及有机质含量差异不显著, SC 和 US 方法提取的 LB、LW 组分黑度稍高于 HP 方法相应组分的黑度, 三种方法提取的 B 和 DB 组分的黑度及有机质含量差异不显著, 仅提取量有差异。因此, 本研究将黑色组分提取量高低及其与土壤黑度相关性大小作为评判三种方法优劣的标准。由于 HP 方法的 B、DB 组分及 TDF 较 SC 和 US 方法的提取量更高, 且 HP 方法提取的三种黑色组分与土壤黑度相关性更高。因此, HP 方法是更优的提取方法。在六组土样中, HP 方法的 DB、B、LB 组分及 TDF 的提取量均与土壤黑度显著正相关 ( $P < 0.01$ , 表 5), 这也证明 HP 方法是一个从砂姜黑土中提取黑色物质可靠和有效的方法。

### 3.2 砂姜黑土中黑色物质的组成及特征

由于表土层较黑土层受农业种植活动的影响大。因此, 砂姜黑土表土层中受农业活动影响较大的颗粒态有机质 (POM) 含量显著高于黑土层<sup>[22-23]</sup>。砂姜黑土呈现黑色虽然与有机质有关<sup>[5]</sup>, 但是较高黑度的黑土层有机质含量却低于同地点较低黑度的表土层。而且采用三种方法从砂姜黑土中提取组分的有机质含量与土壤黑度的相关性均不显著(表 6)。土壤的颜色与土壤的光谱反射特性密切相关。如果土壤完全吸收或吸收了大部分可见光波, 则该土壤呈现黑色。而且其吸收率与土壤黑度显著正相关。土壤有机质是影响土壤光谱反射率的主要因素之

一, 其在土壤显色的贡献中占据很大比例<sup>[24]</sup>。但土壤有机质含量不同, 其对土壤颜色及反射光谱的作用大小也不同。研究<sup>[25]</sup>发现在有机质含量大于  $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的土壤中, 有机质能够掩盖其他因素而对土壤显色及可见光波的吸收发挥主要作用, 这也是有机质含量土壤呈现黑色的重要原因。但是, 在有机质含量小于  $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的土壤中, 有机质掩盖其他因素(如黏土矿物等)的作用减弱, 其他因素对土壤显色及可见光波吸收的影响增大。并且有机质含量越低, 其他因素对土壤显色的影响越大。因此, 对于有机质含量一般低于  $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的砂姜黑土, 黏土矿物等其他因素对土壤显色有更显著影响, 这也是砂姜黑土有机质含量与土壤黑度相关性不显著的重要原因。

提取组分的小于 100 nm 颗粒数量与土壤黑度显著正相关, 且其数量占黑色组分总颗粒的 50% 以上, 其在 DB 和 B 组分的比例超过 90% (表 7)。因此, 小于 100 nm 颗粒应该是砂姜黑土中黑色物质的主要成分。土壤中矿物质占土壤固态总质量的 90% 以上, 在砂姜黑土中黏粒矿物又占主体, 土壤中单独存在的黏粒矿物颗粒很少, 实际上主要是以有机-无机复合体形态存在<sup>[3]</sup>。研究<sup>[7]</sup>显示, 蒙皂石能够紧密吸附有机质形成很黑的有机-无机复合体, 伊利石次之, 而高岭石并不呈现黑色。例如, 红壤中虽然黏粒矿物含量较高, 但其以高岭石为主体, 高岭石吸附有机质形成的复合体并不呈现黑色, 该土壤中红色针铁矿含量较高, 这也是高有机质含量的红壤呈现红色的一个重要原因。由此可见, 与其他黏土矿物形成的复合体相比, 蒙皂石吸附有机质形成的有机-无机复合体具有更强的黑色效应。

本研究中砂姜黑土黏粒含量很高 ( $> 400 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 土壤黏粒矿物以蒙皂石为主<sup>[1, 4]</sup>, 其占黏粒矿物总量的 60% 以上 (表 2)。砂姜黑土中蒙皂石含量与土壤黑度成正比, 蒙皂石矿物是极其微小的纳米级颗粒<sup>[8]</sup>, 土壤黑色又与有机质有关。因此, 本研究推断小于 100 nm 颗粒主要是由蒙皂石吸附有机质形成的黑色有机-无机复合体组成, 这些黑色的纳米有机-无机复合体应该是砂姜黑土呈现黑色的主导成分。由于蒙皂石吸附有机质形成的复合体具有很强的黑色效应, 导致高蒙皂石含量的砂姜黑土虽然有机质含量不高, 但其颜色却比较黑。

## 4 结 论

采用的三种提取方法中,HP 方法是从砂姜黑土中提取黑色物质的最佳方法。HP 方法的主要步骤包括冷冻(-80℃) 30 d、添加 HMP(六偏磷酸钠)溶液分散剂振荡结合多层次槽型超声分散及离心。分离出的六种组分包括浅色组分(POM、W 和 LW)和黑色组分(LB、B 和 DB)。三个黑色组分与土壤黑度显著正相关,是砂姜黑土呈现黑色的主要组分。砂姜黑土中黑色物质主要是由蒙皂石吸附有机质形成的纳米有机-无机复合体组成,数量众多的黑色纳米有机-无机复合体在土壤中均匀分布使砂姜黑土呈现较黑的颜色。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] Li D C, Zhang G L, Gong Z T. On taxonomy of Vertosol soils in China[J]. *Soils*, 2011, 43 (4): 623—629. [李德成, 张甘霖, 龚子同. 我国砂姜黑土土种的系统分类归属研究[J]. *土壤*, 2011, 43 (4): 623—629.]
- [ 2 ] Wang Q Y, Yang Y Z, Xu M G, et al. Effects of long-term straw returning on stability of mineral-complexed organic matter in Shajiang black soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (5): 1108—1117. [王擎运, 杨远照, 徐明岗, 等. 长期秸秆还田对砂姜黑土矿质复合态有机质稳定性的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (5): 1108—1117.]
- [ 3 ] Hesung Y, Li Q K. Chinese soil[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1987: 112—129, 164—177. [熊毅, 李庆逵. 中国土壤[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1987: 112—129, 164—177.]
- [ 4 ] Shi F G, Zhang C Z, Zhang J B, et al. The changing pore size distribution of swelling and shrinking soil revealed by nuclear magnetic resonance relaxometry[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17 (1): 61—69.
- [ 5 ] Wang J. Formation characteristics and improvement measures of Shajiang black soil[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2013 (5): 252—253. [王静. 砂姜黑土的形成特点与改良措施[J]. *现代农业科技*, 2013 (5): 252—253.]
- [ 6 ] Viscarra Rossel R A, Minasny B, Roudier P, et al. Colour space models for soil science[J]. *Geoderma*, 2006, 133 (3/4): 320—337.
- [ 7 ] Singh S. The formation of dark-coloured clay-organic complexes in black soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1956, 7 (1): 43—58.
- [ 8 ] Meunier A. Why are clay minerals small?[J]. *Clay Minerals*, 2006, 41 (2): 551—566.
- [ 9 ] Xu J M, Yuan K N. Dissolution and fractionation of calcium-bound and iron- and aluminum-bound humus in soils[J]. *Pedosphere*, 1993, 3 (1): 75—80.
- [ 10 ] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.]
- [ 11 ] Lopez-Sangil L, Rovira P. Sequential chemical extractions of the mineral-associated soil organic matter: An integrated approach for the fractionation of organo-mineral complexes[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 62: 57—67.
- [ 12 ] Six J, Elliott 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.
- [ 13 ] Liu Z L, Yu W T, Zhou H, et al. Effect of application rate of barnyard manure on organic carbon fraction of soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48 (6): 1149—1157. [刘中良, 宇万太, 周桦, 等. 不同有机厩肥输入量对土壤团聚体有机碳组分的影响[J]. *土壤学报*, 2011, 48 (6): 1149—1157.]
- [ 14 ] Li W, He Y, Wu J, et al. Extraction and characterization of natural soil nanoparticles from Chinese soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63 (5): 754—761.
- [ 15 ] Wang M H, Zhang X Z, Wen S J, et al. Study on factors affecting extraction of soil inorganic nanoparticles[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2005, 27 (2): 202—204, 208. [王明辉, 张秀芝, 温善菊, 等. 土壤无机纳米微粒提取的影响因素研究[J]. *吉林农业大学学报*, 2005, 27 (2): 202—204, 208.]
- [ 16 ] Liu L W, Mao A J. Age of Vertosol soil in Huai-bei Plain of Anhui Province [J]. *Soils*, 1985, 17 (2): 99. [刘良梧, 茅昂江. 安徽淮北平原砂姜黑土的年龄研究[J]. *土壤*, 1985, 17 (2): 99.]
- [ 17 ] Cao Z C, Cheng S L, Fang H J, et al. Responses of soil organic carbon dynamics and microbial community structure to organic nitrogen fertilization in the temperate needle-broadleaved mixed forest[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (4): 963—974. [曹子斌, 程淑兰, 方华军, 等. 温带针阔叶林土壤有机碳动态和微生物群落结构对有机氮添加的响应特征[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (4): 963—974.]
- [ 18 ] McFadyen P, Fairhurst D. High-resolution particle size analysis from nanometres to microns[J]. *Clay Minerals*, 1993, 28 (4): 531—537.
- [ 19 ] Wilson M A, Tran N H, Milev A S, et al. Nanomaterials in soils[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1/2): 291—302.
- [ 20 ] Bronick C J, Lal R. Soil structure and management: A review[J]. *Geoderma*, 2005, 124 (1/2): 3—22.
- [ 21 ] Xia J Q, Hesung Y, Gu Y L. Sodium metaphosphate-a good dispersant for mechanical analysis of calcareous

- soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1953, 1(3): 178—186. [夏家淇, 熊毅, 顾月兰. 石灰性土壤机械分析的良好分散剂——偏磷酸钠[J]. *土壤学报*, 1953, 1(3): 178—186.]
- [ 22 ] Xu M G, Lou Y L, Sun X L, et al. Soil organic carbon active fractions as early indicators for total carbon change under straw incorporation[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2011, 47(7): 745—752.
- [ 23 ] Wang X F, Hu F, Peng X H, et al. Effects of long-term fertilization on soil organic carbon pools and their turnovers in a red soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5): 954—961. [王雪芬, 胡锋, 彭新华, 等. 长期施肥对红壤不同有机碳库及其周转速率的影响[J]. *土壤学报*, 2012, 49(5): 954—961.]
- [ 24 ] Chomchan S, Leger R G, Millette G J F. The effects of organic matter, iron oxides and moisture on the color of two agricultural soils of Quebec[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1979, 59(2): 191—202.
- [ 25 ] Galvão L S, Pizarro M A, Epiphany J C N. Variations in reflectance of tropical soils[J]. *Remote Sensing of Environment*, 2001, 75(2): 245—255.

(责任编辑: 陈荣府)