

DOI: 10.11766/trxb202103200154

管艳霞, 陆金妹, 马榕均, 邢邓春, 龙晓泳土壤铁氧化物与腐殖质的交叉染色效应研究[J]. 土壤学报, 2023, 60(1): 138–150.

GUAN Yanxia, LU Jinmei, MA Rongjun, XING Dengchun, LONG Xiaoyong. Research on the Cross-Coloration Effect of Iron Oxides and Humus in Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(1): 138–150.

土壤铁氧化物与腐殖质的交叉染色效应研究*

管艳霞, 陆金妹, 马榕均, 邢邓春, 龙晓泳[†]

(西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

摘要: 土壤颜色是土壤分类、气候重建和环境遥感的重要指标。铁氧化物和腐殖质是土壤的两大致色组分, 主导了土壤可见光波段的光谱响应特征。本文基于土壤中铁氧化物和腐殖质交叉致色效应不明确的问题, 以高岭石(Kao)为基底, 选取典型铁氧化物赤铁矿(Hm)和针铁矿(Gt)以及典型腐殖酸胡敏酸(Ha)和富里酸(Fa), 基于高分辨率漫反射光谱方法(DRS), 系统探讨了不同含量单一致色组分的光谱特征、颜色指数及其二元交叉干扰效应。研究发现, 就单一组分的致色效应而言, 红色 Hm 强于黄色 Gt, 黑色 Ha 强于棕色 Fa; 腐殖质加入对铁氧化物致色有明显影响, 通常会使得可见光波段平均反射率、明度(V)和彩度(C)降低, 色调(H)偏黄, 但 Hm 抗干扰能力大于 Gt。Lab 颜色系统的 a*、b* 以及 DRS 的红度(Red%)与黄度(Yellow%)对 Hm 和 Gt 含量变化敏感, 可作为土壤铁氧化物定量反演的指标, 但 Ha 的加入可导致 Hm 和 Gt 估值偏低, Fa 对估值的影响较小, 干扰形式与 Hm 和 Gt 的含量范围有关。基于此, 本文给出不同腐殖酸含量条件下土壤 Hm 和 Gt 的估算公式, 为理解土壤的颜色变化及铁氧化物定量提供重要参考, 也为基于环境遥感的大面积铁氧化物调查奠定基础。

关键词: 土壤颜色; 铁氧化物; 腐殖质; 漫反射光谱

中图分类号: K903 文献标志码: A

Research on the Cross-Coloration Effect of Iron Oxides and Humus in Soil

GUAN Yanxia, LU Jinmei, MA Rongjun, XING Dengchun, LONG Xiaoyong[†]

(School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Soil color is an important index of soil classification, climate reconstruction and environmental remote sensing. Iron oxides and humus are the two major chromogenic components of soil, which dominate the spectral response characteristics of soil. **【Objective】** This paper is based on the unclear cross-coloration effect of iron oxides and humus in soils and sediments. **【Method】** We selected kaolinite as substrate, hematite (Hm) and goethite (Gt) as the representatives of iron oxides, humic acid (Ha) and fulvic acid (Fa) as the representatives of humus. The spectral characteristics, color changes and cross-interference characteristics of iron oxides and humus with different contents were discussed by high-resolution Diffuse Reflectance Spectrum (DRS). **【Result】** It is found that in terms of the chromogenic effect of a single component, Hm is stronger than Gt, and Ha is stronger than

* 国家自然科学基金项目(41877369)和重庆市自然科学基金项目(cstc2018jcyjAX0456)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41877369) and the Natural Science Foundation of Chongqing (No. cstc2018jcyjAX0456)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: longxy@126.com

作者简介: 姓名(出生年-), 性别, 籍贯, 职称, 最后学位或在读学历, 主要研究领域。邮箱和电话 yanxiaguan@126.com

收稿日期: 2021-03-20; 收到修改稿日期: 2021-08-24; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-01-21

Fa. The addition of humus has an obvious effect on the coloration of iron oxides, which usually reduces the Mean Reflectance, Value (V) and Chroma (C), and makes the Hue (H) yellowish. The anti-jamming ability of Hm is greater than that of Gt. The a^* of Lab color system and the redness of DRS are sensitive to the change of Hm content. The b^* of Lab color system and the yellowness of DRS are sensitive to the change of Gt content. They can be used as indices for the quantitative determination of soil iron oxides. However, the addition of Ha can lead to the underestimation of Hm and Gt, and the addition of Fa has less effect on the estimation depending on the contents of Hm and Gt. 【Conclusion】 Based on this, the estimation formulas of Hm and Gt mixed with different contents of humic acids are given. It not only helps understand the color change of natural soils but also lays a foundation for iron oxide determination at a large scale based on remote sensing.

Key words: Soil color; Iron oxides; Humus; Diffuse Reflectance Spectrum

土壤颜色是土壤最直观的特征^[1], 广泛运用于世界各国的土壤描述与分类中, 是世界土壤分类与参比的重要指标^[2]。我国早期土壤分类著作《禹贡》中的“黄壤”、“白壤”、“黑壤”、“白壤”、“赤壤”、“青黎”等通过土壤颜色和质地的组合直观地反映了九州的主要土类。中国现代土壤发生分类中, 森林土壤、草原土壤与荒漠土壤中的绝大多数土类命名与土色有关^[3]。与此同时, 土壤颜色是土壤物理化学性质的综合反映, 具有明显的环境指示意义, 广泛应用于大尺度的土壤调查、环境遥感和古气候重建中^[4-6]。

铁氧化物与腐殖质是土壤中的两大致色组分^[7], 对区域气候和土壤环境变化响应敏感^[8]。土壤铁氧化物总量与母质含铁量及化学风化强度有关, 但铁氧化物相的分配与气候相对湿度有关; 红色赤铁矿 (Hm) 通常形成于干热环境, 黄色针铁矿 (Gt) 通常形成于冷湿环境^[9]。我国热带亚热带平原丘陵地区常形成 Hm 逐渐富集的红壤—赤红壤—砖红壤等土类, 但在山地地区则形成 Gt 相对富集的黄壤—黄色赤红壤—黄色砖红壤等亚类^[10]。与此同时, 土壤腐殖质积累也与气候和植被类型紧密相关, 整体而言, 黑色的胡敏酸 (Ha) 和棕色的富里酸 (Fa) 均富集于冷湿的环境^[11], 草原土壤的 Ha 偏高, 森林土壤的 Fa 偏高^[12], 我国土壤腐殖质 Ha/Fa 呈现出自北向南和向西逐渐递减的趋势^[13], 对北方黑土、棕壤和暗棕壤等土壤的显色有重要影响。

随着 Munsell 系统与 Lab 系统等颜色描述系统的提出, 土壤颜色的精确描述成为可能^[14]。近年来, 室内漫反射光谱技术 (Diffuse Reflectance Spectrum, DRS) 的发展和运用, 进一步提高了颜色指数的计算精度, 颜色指数开始广泛应用于土壤及沉积物铁

氧化物的定量中^[15-17]。然而, 自然界的土壤颜色不仅与铁氧化物及腐殖质的含量和类型相关, 还与土壤基底、机械组成、温湿度及光照条件有关^[18]。本文为明确野外土壤中铁氧化物和腐殖质的交叉致色效应, 以高岭石 (Kao) 为基底, 选取 Hm、Gt、Ha 和 Fa, 通过 DRS 方法系统探讨了不同含量铁氧化物与腐殖质模拟土壤的可见光波段光谱及颜色指数变化, 为基于土壤颜色的野外土壤分类、矿物定量、气候重建和环境遥感奠定基础。

1 材料与方法

1.1 供试材料

Hm 和 Gt 是土壤主要的铁氧化物染色剂, Ha 和 Fa 是土壤主要的致暗腐殖质, 而高岭石 (Kao) 在热带及亚热带富铁土和铁铝土中广泛分布^[19], 呈白色, 反射率高, 可作为自然模拟基底。本实验所用 Hm 和 Gt 样品分别为德国拜耳乐纯红氧化铁 (Red 4110) 和纯黄氧化铁 (Yellow 4910)。Hm 为圆球纳米颗粒, Gt 为针形纳米颗粒, 接近自然土壤铁氧化物形态。Ha 和 Fa 样品为合肥巴斯夫生物科技有限公司的 BOSF 牌胡敏酸 (CAS: 1415-93-6) 和富里酸 (CAS: 479-66-3); Kao 样品所用标准为内蒙古物华天宝矿物资源有限公司的天然纳米级高岭石。

1.2 土壤样品模拟

为明确不同土壤致色组分的独立光谱特征及其交叉影响, 本文采用 Kao 为基底, 将铁氧化物和腐殖质以不同比例混合制成单一组分或二元组分模拟土壤样品。取 0.2 g 混合样品在玛瑙研钵中磨至 200 目 (75 μm) 以下, 置于 2.54 cm \times 7.62 cm \times 0.12 cm

载玻片上,加入适量去离子水,调制泥浆状,均匀涂抹至玻璃片 $5.5\text{ cm} \times 2.54\text{ cm}$ 的区域,置于室温风干待测。

1.2.1 单一组分序列 为明确不同致色组分的致色效率,以 Kao 为基底,分别与致色组分 Hm、Gt、Ha 和 Fa 混合,用逐步稀释法制作不同致色组分的单一序列,致色组分含量以 2 为底指数递增,分别为 0、0.78125、1.5625、3.125、6.25、12.5、25、50、100、200 和 $400\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,构成纯 Hm 序列、纯 Gt 序列、纯 Ha 序列、纯 Fa 序列。

1.2.2 二元混合序列 为探究腐殖质对铁氧化物致色效应的干扰,以 Kao 为基底,将不同含量(0、0.78125、3.125、12.5 和 $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的腐殖酸序列与不同含量(0.78125、1.5625、3.125、6.25、12.5、25、50、100 和 $200\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的铁氧化物序列两两混合,构成腐殖酸(Ha、Fa)与铁氧化物(Hm、Gt)的二元混合序列。

1.3 漫反射光谱测定

本研究实验均基于漫反射光谱(DRS),该方法对土壤和沉积物中的铁氧化物灵敏性极高,理想状态下可检测含量低至 0.01% 的 Hm 和 Gt^[20]。本研究所用光谱均在南京大学表生地球化学教育部重点实验室完成,仪器为 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 近紫外/可见光/近红外漫反射光谱仪,光学系统采用涂覆 SiO_2 的全息刻线光栅,积分球可将光路调整至最佳,稳定性好、杂散光低,波长精度最高。单个样品测试时间为 10 min,波长间隔 2 nm。测量范围从可见光(VIS: 400~700 nm)到近红外(NIR: 700~2 500 nm),可见光分为 6 个不同颜色子波段^[21]:紫色 400~450 nm,蓝色 450~490 nm,绿色 490~560 nm,黄色 560~590 nm,橙色 590~630 nm,红色 630~700 nm。

1.4 颜色指数换算

目前适用于土壤与沉积物的颜色描述系统主要包括 DRS 颜色指数系统、Lab 系统、Munsell 表色系统及 CIE XYZ 系统^[22]。本研究通过可见光波段的 DRS 数据,计算出不同颜色波段的反射率(Reflectance %)与可见光波段的反射率的比值,得出紫度(Violet %)、蓝度(Blue %)、绿度(Green %)、黄度(Yellow %)、橙度(Orange %)、红度(Red %)等颜色指数。通过 Color CIE 软件计算出 CIE XYZ

系统的 XYZ 值以及 Lab 系统的 Lab 值;再利用 Wallkillcolor 公司的 CMCD 软件将 XYZ 值换算成常用的 Munsell 颜色系统的 HVC 值。

Lab 系统包括 L^* 、 a^* 、 b^* 三个颜色参数, L^* 代表亮度,变化于黑(0)和白(100)之间, a^* 代表红度,变化于红(+100)和绿(-100)之间; b^* 代表黄度,变化于黄(+100)和蓝(-100)之间^[1]。Munsell 表色系统的颜色参数包括色调(Hue)、明度(Value)和彩度(Chroma),色调包括红(R)、黄(Y)、绿(G)、蓝(B)和紫(P) 5 种主色和红黄(YR)、黄绿(GY)、绿蓝(BG)、蓝紫(PB)和紫红(RP) 5 种中间色,每种色调划分为 10 个级别。本文模拟样品色调 H 值在 0R~10YR 之间,跨越 R 与 YR 两种色调,为成图方便,将 H 值转化为数字^[23],0R=0,10R=10,5YR=15、10YR=20,……,以此类推。明度 V 则表示色彩的明亮程度,从全黑到全白用 1~10 来表示。彩度 C 代表色彩的饱和程度,变化于 0~20 之间^[18]。Munsell 系统基于人类视觉感知,更接近人眼对颜色的解析^[24],而 Lab 系统可更清楚地揭示不同土壤类型之间的颜色特性和差异。

1.5 回归模型的建立与评价

建立颜色指数与铁氧化物间的回归模型,并从其稳定性和预测能力两个方面对模型进行检验。模型的稳定性采用决定系数 R^2 的大小检验, R^2 越大,模型越稳定;模型的预测能力用均方根误差(RMSE)来检验,RMSE 越小,模型精度越高,预测能力越好^[25]。均方根误差的计算公式如下:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (1)$$

式中, y_i 为模拟样品铁氧化物真实值, \hat{y}_i 为模型预测值,m 为样品个数。

1.6 相对误差的计算

通过相对误差(Relative Error, RE)评价腐殖质致色组分对铁氧化物致色的干扰程度,不仅可以明确腐殖质组分的干扰程度,还可以明确其干扰形式。

$$\text{RE} = \frac{(\text{预测值} - \text{真实值})}{\text{真实值}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,RE 为相对误差,预测值是指通过回归模型计算的土壤铁氧化物预测值,真实值为样品真实值。

2 结果

2.1 纯基底及致色组分的可见光光谱及颜色指数

通过基底 Kao 及致色组分 Hm、Gt、Ha 和 Fa 在可见光波段的原始光谱(图 1)发现,白色 Kao 的 Reflectance% 普遍高于 92%,而黑色 Ha 与棕色 Fa 的普遍低于 6%,Fa 略高于 Ha。铁氧化物的 Reflectance% 介于基底与腐殖质之间,Gt 高于 Hm,随波长增加明显增加,不同在于 Gt 的最强反射波段出现在黄光波段(560~590 nm),Hm 的最强反射波段出现在红光波段(630~700 nm)。

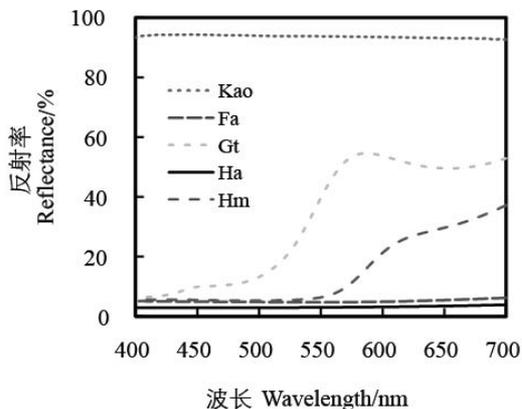


图 1 基底和致色组分可见光光谱

Fig. 1 Visible spectrum of substrates and chromogenic components

通过基底及致色组分原始光谱计算的颜色指数(表 1)来看,各组分的平均反射率(Mref%)呈现 Kao > Gt > Hm > Fa > Ha 趋势,红度(Red%)呈现

Hm > Gt > Ha > Fa > Kao 趋势,黄度(Yellow%)呈现出 Gt > Kao > Ha > Fa > Hm 趋势。基底 Kao 的亮度(L*)高达 97.5,明度(V)最大,高达 9.7,接近绝对白色。Ha 的 L*和 V 最小,后者低至 2.0,接近绝对黑色。Fa 的 L*和 V 仅次于 Ha,分别为 26.4 和 2.6。Hm 的红度(a*)最大,Gt 的黄度(b*)最大,且 Hm 的色调(H)为 9.0,接近正红,Gt 的 H 为 19.9,接近正黄,与实际观测一致,印证了模拟材料的可靠性。

2.2 单一致色组分序列光谱及颜色指数分析

通过单一致色组分序列可见光波段的原始光谱发现,土壤模拟样品的反射率随致色组分含量递增而普遍降低,光谱形态从纯 Kao 基底光谱逐渐过渡至纯致色组分光谱。纯 Hm 和纯 Gt 序列光谱反射率随含量增加呈现明显的波段分异,小于 550 nm 波段的反射率呈现减速下降的趋势,大于 550 nm 波段呈现加速下降的趋势(图 2a,图 2b)。与此同时,纯 Ha 序列的反射率在不同波段相对匀速下降(图 2c),而纯 Fa 序列的反射率随含量增加则出现加速下降,短波段下降速率较长波段快(图 2d)。

从基于 DRS 计算的光谱指数来看,平均反射率(Mref%)(图 3a)随单一致色组分含量增加均快速下降,但下降的速率由高至低依次为 Hm > Ha > Gt > Fa,反映了铁氧化物与腐殖质在可见光波段不同的消光效应。值得注意的是,Hm 呈现出较 Ha 强的吸收效应,Gt 也呈现出较 Fa 强的吸收效应。红度 Red%和 Hm 含量显著正相关($r = 0.721, P < 0.01$),黄度 Yellow%和 Gt 含量显著正相关($r = 0.764, P <$

表 1 基底及各致色组分的颜色指数

Table 1 Color index of substrates and chromogenic components

样品 Sample	DRS 颜色指数 DRS Color index/%							Lab 系统 Lab System			Munsell 系统 Munsell System		
	Vi	Bl	Gr	Ye	Or	Re	Mref	L*	a*	b*	H	V	C
Kao	17.3	14.0	22.6	9.9	13.2	23.0	93.6	97.5	3.2	10.1	16.5	9.7	1.7
Hm	6.5	5.1	8.9	8.1	21.4	50.0	14.8	39.9	30.5	35.8	9.0	3.9	7.4
Gt	4.0	4.5	17.8	16.1	21.4	36.1	32.4	68.5	11.6	62.0	19.9	6.7	9.2
Ha	16.0	12.9	21.3	9.8	13.6	26.5	3.1	20.3	2.2	4.8	18.6	2.0	0.9
Fa	17.0	13.4	21.2	9.4	13.1	25.9	5.1	26.4	2.7	4.1	15.6	2.6	0.7

注: Vi、Bl、Gr、Ye、Or、Re 和 Mref 分别代表紫度、蓝度、绿度、黄度、橙度、红度和平均反射率。Note: Vi, Bl, Gr, Ye, Or, Re and Mref represent violet%, blue%, green%, yellow%, orange%, red% and mean reflectance in the visual light band.

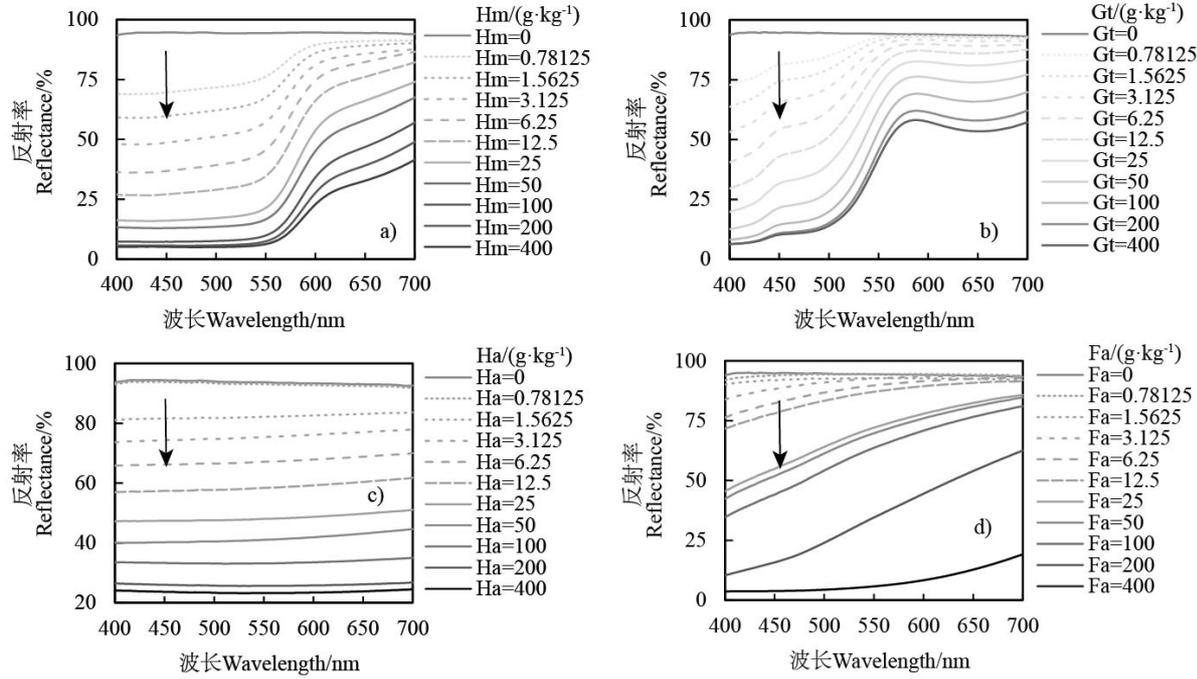


图2 单一致色组分序列可见光光谱

Fig. 2 Visible spectrum of single chromogenic component sequences

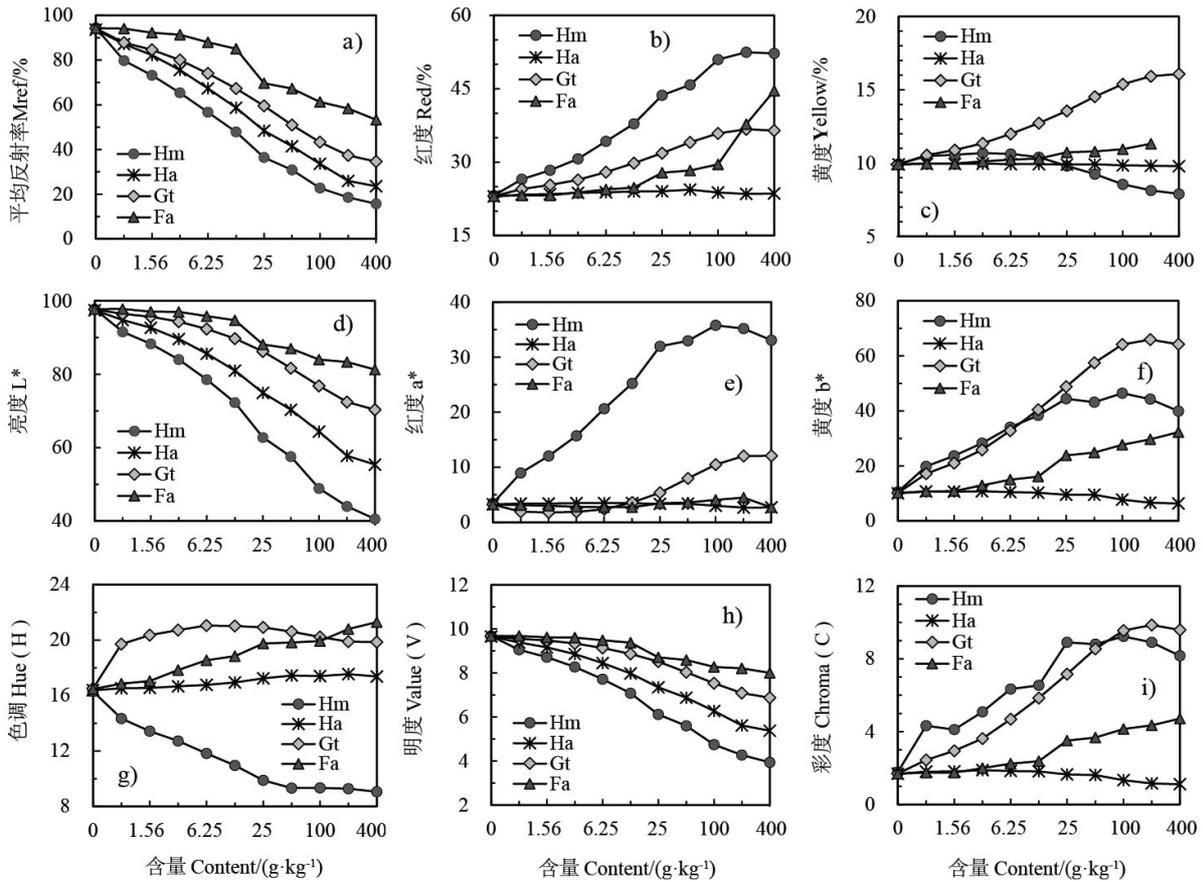


图3 单一致色组分序列颜色指数

Fig. 3 Color index of single chromogenic component sequences

0.01)(图 3b, 图 3c), 暗示两者可作为 Hm 与 Gt 定量的参考指标。

从 Lab 系统来看, L*的变化规律与基于 DRS 的 Mref%相当(图 3d), a*与 Red%相当(图 3e), b*与 Yellow%相当(图 3f), 但 a*相对 Red%而言对 Hm 的响应明显较高, 而 Yellow%相对于 b*对 Gt 的响应也明显较高, 综上所述, 就单一体系而言, Lab 系统的 a*和 DRS 的 Yellow%可更好的跟踪 Hm 和 Gt 的变化。

从 Munsell 系统来看, H 值随 Hm 增加迅速递减, 愈偏向红色(R); 随 Gt 增加先增后减少, 先偏黄红(YR)后偏红(R); 随 Ha 增加缓慢增长; 随 Fa 增加相对快速增长(图 3g)。V 值的变化与 Mref%相当(图 3h)。C 值随 Hm 和 Gt 含量增加同步增加; 随 Ha 增加缓慢下降, 随 Fa 增加则缓慢上升(图 3i)。

2.3 腐殖质对赤铁矿序列致色效应的干扰

从 DRS 参数来看, Hm 序列的 Mref%(图 4a, 图 4j)随混入腐殖质的增加快速下降, 下降幅度 Ha > Fa, Hm 含量愈低, 腐殖质干扰愈明显。Red%随混入 Ha 增加普遍降低(图 4b), 但降低幅度较小; 混入 Fa 变化不大(图 4k), 说明 Red%不受 Fa 干扰。Yellow%(图 4c)随混入 Ha 含量的变化与 Hm 含量相关, 低 Hm 含量(< 6.25 g·kg⁻¹)时, Ha 的加入会降低 Yellow%, 而高 Hm 含量(> 6.25 g·kg⁻¹)时, Ha 的加入则会增加 Yellow%; 但混入 Fa(图 4l), Yellow%的变化不明显。

从 Lab 系统来看, Hm 序列 L*(图 4d, 图 4m)的变化与 Mref%相当, a*(图 4e, 图 4n)与 Red%相当, 但 a*对 Ha 与 Fa 含量的变化更敏感。与此同时, b*值随混入 Ha 含量的增加, 普遍下降, 且受 Hm 含量影响不明显(图 4f); 但 b*值随混入 Fa 的增加无明显变化(图 4o)。

从 Munsell 系统来看, Hm 序列的 H 值(图 4g, 图 4p)随腐殖质含量增加会缓慢增长, 向黄色(Y)方向移动, Hm 含量愈低, 该效应也愈明显, 且 Fa 与 Ha 的干扰能力相当。V 值的变化与 L*相当, 即随 Ha 含量增加持续降低, 但低 Hm 含量受干扰程度较高(图 4h), Fa 的干扰不明显(图 4q)。C 值随 Ha 含量增加同步降低, 与 Hm 含量无关(图 4i), Fa 对 C 值干扰小于 Ha, 在低 Hm 含量时变化不明

显, 而在高 Hm 含量时表现为降低趋势(图 4r)。

整体而言, 腐殖质对 Hm 致色具有削弱作用, 且 Ha 的影响远大于 Fa, 一般使土壤的 Mref%、L*和 V 降低, Red%和 a*下降, 色调 H 会从红(R)偏向黄红(YR)。

2.4 腐殖质对针铁矿序列致色效应的干扰

从 DRS 光谱指数来看, Ha 的加入使 Gt 序列的 Mref%, Red%, Yellow%均降低(图 5a~图 5c)。Mref%受干扰程度随 Gt 含量变小愈加明显, Red%与 Yellow%受干扰程度与 Gt 含量无关。Fa 的加入对 DRS 相关参数的干扰不明显(图 5j~图 5l)。

从 Lab 系统来看, Ha 的加入使 Gt 序列的 L*、a*和 b*也呈现下降趋势(图 5d~图 5f)。但 a*在 Gt 低含量时(< 6.25 g·kg⁻¹)受 Ha 干扰不明显, 在 Gt 高含量时(> 6.25 g·kg⁻¹)时随 Ha 增加明显下降。同样, Fa 的加入对 Lab 相关参数的干扰不明显(图 5m~图 5o), 仅在低 Gt 含量时使 L*有小幅降低(图 5m), a*值有小幅度增加(图 5n)。

从 Munsell 系统来看, Ha 的加入使 Gt 序列的 V 值和 C 值下降(图 5h, 图 5i), 但对 H 值的影响则呈现出阶段性(图 5g), Gt 低含量(< 6.25 g·kg⁻¹)时 H 下降, Gt 高含量时(> 6.25 g·kg⁻¹)H 升高。同样, Fa 的加入对 Munsell 相关参数的干扰不明显(图 5p~图 5r), 仅在 Gt 低含量时使 H 和 V 值有较明显下降。

整体而言, 腐殖质对 Gt 致色同样具有削弱作用, Ha 的影响也远大于 Fa, 颜色指数变化趋势与 Hm 序列基本相同, 一般使土壤的 Mref%、L*和 V 降低, Yellow%和 b*下降。

3 讨论

表生铁氧化物是环境敏感矿物, 广泛应用于土壤分类和气候重建中。热带亚热带土壤中, Hm 和 Gt 是游离铁的主要组分, Ha 与 Fa 是有机质的重要组分。Hm 常在红壤、赤红壤和砖红壤的显色中占据主导, 母质含铁高、温度高但相对湿度适中的海南玄武岩风化的砖红壤可使 Hm 含量最高达 120 g·kg⁻¹[26]。同时, Gt 则常在黄色土壤的显色中占据主导, 但致色效应明显弱于 Hm, 按含量高低可形成黄壤以及黄色赤红壤及黄色砖红壤等亚类[2],

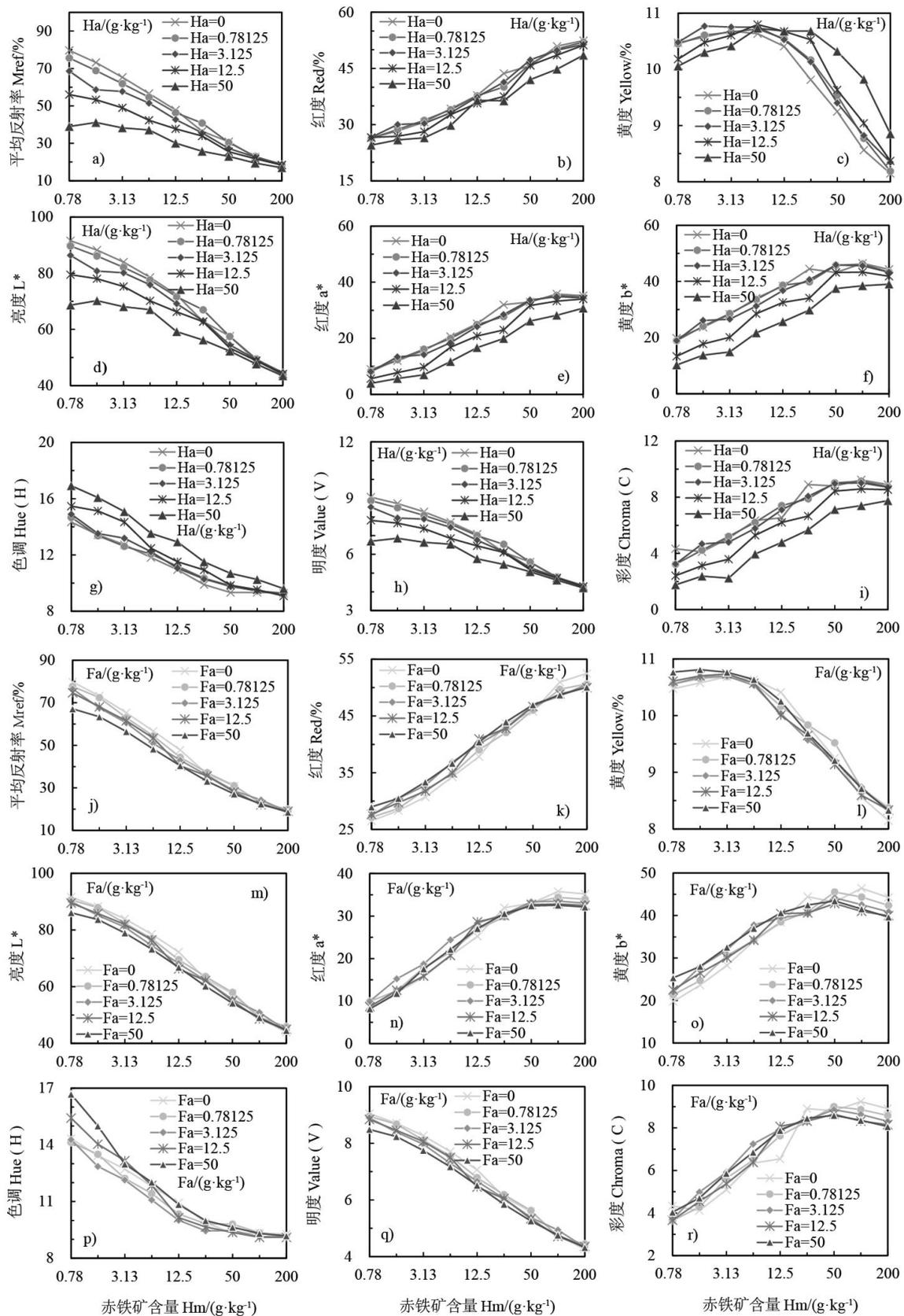


图 4 不同胡敏酸 (a~i) 和富里酸 (j~r) 含量干扰下赤铁矿序列的颜色指数变化

Fig. 4 The change of color index of hematite sequence under the interference of different humic acid (a~i) and fulvic acid (j~r) contents

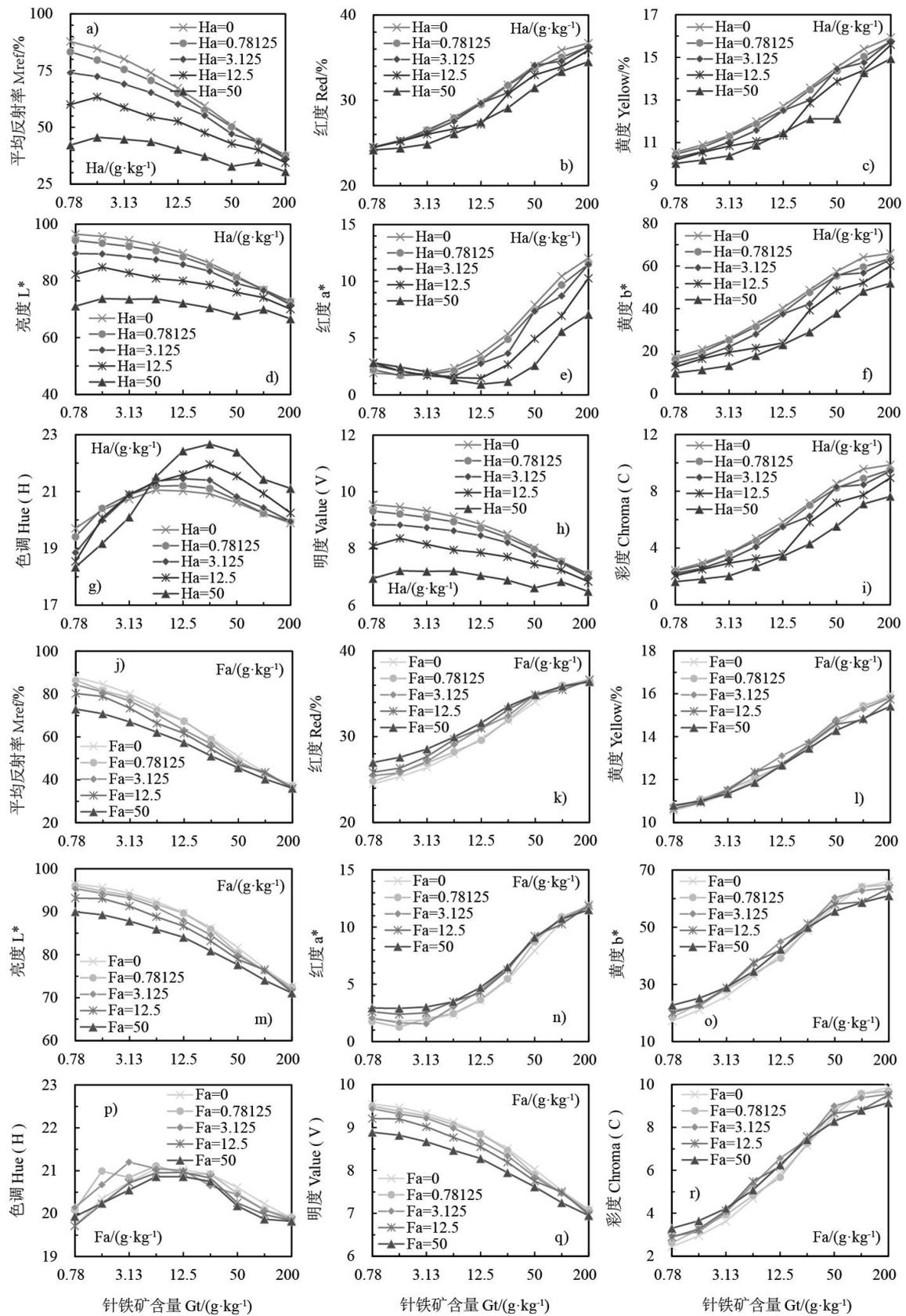


图 5 不同胡敏酸 (a~i) 和富里酸 (j~r) 含量干扰下针铁矿序列的颜色指数变化

Fig. 5 The change of color index of goethite sequence under the interference of different humic acid (a~i) and fulvic acid (j~r) contents

母质含铁高、温度高但相对湿度较高的海南玄武岩风化的黄色砖红壤可使 Gt 含量最高达 $189 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [16]。与此同时, 热带土壤表层腐殖质最高可达 $30.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [27], 从而对铁氧化物致色效应及定量产生干扰。

3.1 基于腐殖质和铁氧化物二相混合的铁氧化物估算方程

铁氧化物种类与含量测定通常采用 X 射线衍射法 (XRD), 但自然铁氧化物含量相对较低, 结晶度差, 难于直接定量。基于 Munsell、Lab 等不同颜色系统及漫反射光谱 (DRS) 的颜色指数广泛应用于土壤与沉积物的铁氧化物定量中。Torrent 最早通过 Munsell 的 H、V 和 C 计算出 RR (Redness Rating) 指数来估算土壤中 Hm 的含量, 并提出 Hm 与 RR 正相关 ($r = 0.972$) [28]; 朱丽东等 [18] 测定了庐山 JL 红土剖面的 RR 得出同样的结论, 并提出该指数可以指示风化强度, 也可作为反映成壤环境变化的指标。

与此同时, 基于分光测色仪、非接触式分光光度仪等仪器, Lab 系统颜色指数因其对颜色差异的高敏感度在气候重建中得到广泛应用。杨胜利等 [22] 提出 a^* 和 b^* 分别与土壤 Hm 和 Gt 含量相关, 且二者与气候的关系在热带暖温带湿润区表现最好; 李越等 [29] 发现在伊犁盆地黄土剖面中 a^* 和 Hm 之间存在较好的正相关关系 ($R^2 = 0.455$), 并且可以揭示气候变干的过程, 而 b^* 和 Gt 之间相关性较差 ($R^2 = 0.196$), 易受其他因子的干扰, 反演气候存在局限性; 高鹏坤等 [30] 在陕西黄土-古土壤剖面研究中也得到类似的结论, 并且提出 a^*/b^* 受控于铁氧化物的种类和含量。Vodyanitskii 等 [31] 的研究表明, a^* 与土壤铁氧化物含量之间的关系在典型棕壤、灰化棕壤、灰色腐殖质潜育土等不同类型土壤中依然成立, 但相关系数因腐殖质含量不同而不同。

漫反射光谱 (DRS) 对于土壤和沉积物中的铁氧化物极为敏感, 检测限低于 0.01% , 获取光谱稳定, 对样品无损耗, 是目前用来识别土壤铁氧化物的重要手段 [32], 基于 DRS 的颜色指数也开始广泛应用于铁氧化物的定量中, 尤其在土壤和沉积物研究中广泛应用。周玮 [33] 基于黄土-古土壤序列研究发现 Red% 和 Yellow% 可以很好地对应土壤 Hm 和 Gt 信息, 对于红黏土, Red% 和 Hm 之间的对应关系依然成立, 但 Yellow% 和 Gt 之间的对应关系下降。

Long 等 [16] 在对海南热带砖红壤土壤研究中, 通过 DRS 和 XRD 的联合测定, 确定 Red% 与 Hm 之间的这种相关关系, 建立了基于 Red% 估算 Hm 的指数回归方程, 并发现不同比例 Gt 的混入并未明显影响 Hm 的估算, 暗示自然混合体系中 Hm 更强的致色效应。

腐殖质作为土壤的重要致色组分, 在高腐殖质含量的温带土壤及其表层土壤会干扰铁氧化物相的致色。Baumgardner 等 [34] 发现当有机质含量超过 2.0% 时, 有机质在赋予土壤光谱特性中起主导作用, 当有机质下降 2% 以下时, 就不能有效地掩盖其他土壤成分如铁对土壤光谱响应的影响; Galvao 和 Vitorello [35] 测得超过 1.7% 的有机质会抹去铁的光谱特征, 并导致总铁 (Fe_2O_3) 与反射率之间的负相关降低 40% 以上; 彭杰等 [36] 也发现去除土壤有机质之后, 光谱反射率与游离铁、全铁、无定形铁的相关系数均有显著的提高; 熊俊峰等 [25] 提出随着有机质含量增加, 全铁和无定形铁的估算精度变化显著。

然而, 有机质的致色效应主要通过腐殖质分子体现, 铁氧化物的致色效应主要通过 Hm 和 Gt 矿物体现, 有机质含量、游离铁含量等常用土壤化学指标与土壤光谱和颜色并无机理上的联系。而且, 天然土壤的显色还容易受到土壤基底等其他因素干扰。基于此, 本文通过模拟土壤, 建立了在不同腐殖质含量条件下铁氧化物含量与常用颜色指数之间的关系模型, 并计算了均方根误差 (RSME) 来评估其模型精度 (表 2)。研究发现, 单一铁氧化物与单一腐殖质的二元混合体系中, 模拟土壤中 Hm 含量 ($0\sim 200 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与基于 Lab 系统的 a^* 以及 DRS 的 Red% 显著正相关 ($P < 0.01$); Gt 含量 ($0\sim 200 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 Lab 系统中的 b^* 以及基于 DRS 计算的 Yellow% 之间也显著正相关 ($P < 0.01$); 腐殖质的加入通常会降低颜色指数响应的敏感度, 但二者的关系仍可保持; 就模型精度而言, 同等水平下, 基于 DRS 颜色指数估算方程的 RMSE 值普遍小于 Lab 估算方程的 RMSE 值, 预测能力更强。

3.2 腐殖质加入对铁氧化物含量估算的影响

为了进一步明确自然体系中基于颜色指数对铁氧化物估值的偏差, 本文通过无腐殖质干扰下 ($\text{Ha}=0$, $\text{Fa}=0$) 时颜色指数 (Red% 和 Yellow%) 与铁氧化物之间建立回归方程, 反演有腐殖质干扰时

表 2 不同腐殖质含量下颜色指数与铁氧化物含量之间的回归关系

Table 2 Regression relationship between color index and iron oxide content under different humus content

腐殖质含量 Humus content/(g·kg ⁻¹)	Lab 估算方程 Lab estimation equation			DRS 估算方程 DRS estimation equation		
	方程	R ²	RMSE	方程	R ²	RMSE
0	Hm = 0.162e ^{0.1791a*}	0.96	3.82	Hm = 0.007e ^{0.1939} □ Red%	0.99	1.37
0.78125	Hm = 0.151e ^{0.1871a*}	0.97	3.31	Hm = 0.005e ^{0.2016} □ Red%	0.98	1.07
Ha 3.125	Hm = 0.175e ^{0.1831a*}	0.96	3.47	Hm = 0.005e ^{0.2015} □ Red%	0.97	1.57
12.5	Hm = 0.411e ^{0.1682a*}	0.97	2.64	Hm = 0.009e ^{0.1955} □ Red%	0.97	0.95
50	Hm = 0.578e ^{0.1844a*}	0.98	1.25	Hm = 0.008e ^{0.2113} □ Red%	0.97	0.99
0	Hm = 0.162e ^{0.1791a*}	0.95	3.82	Hm = 0.007e ^{0.1939} □ Red%	0.99	1.37
0.78125	Hm = 0.102e ^{0.1972a*}	0.95	3.81	Hm = 0.003e ^{0.214} □ Red%	0.99	1.71
Fa 3.125	Hm = 0.066e ^{0.2079a*}	0.91	4.49	Hm = 0.001e ^{0.2283} □ Red%	0.99	3.28
12.5	Hm = 0.136e ^{0.1898a*}	0.91	4.48	Hm = 0.002e ^{0.221} □ Red%	0.98	2.37
50	Hm = 0.128e ^{0.1925a*}	0.91	4.58	Hm = 0.001e ^{0.2363} □ Red%	0.99	2.07
0	Gt = 0.183e ^{0.1017b*}	0.99	1.92	Gt = 5E-05e ^{0.9529} □ Yellow%	0.98	0.62
0.78125	Gt = 0.181e ^{0.1067b*}	0.99	1.38	Gt = 4E-05e ^{0.9848} □ Yellow%	0.99	0.59
Ha 3.125	Gt = 0.259e ^{0.1033b*}	0.98	1.35	Gt = 7E-05e ^{0.9505} □ Yellow%	0.97	1.03
12.5	Gt = 0.406e ^{0.1048b*}	0.94	2.70	Gt = 1E-04e ^{0.9436Y} □ Yellow%	0.93	1.55
50	Gt = 0.539e ^{0.1166b*}	0.95	1.83	Gt = 7E-05e ^{1.0196} □ Yellow%	0.90	3.33
0	Gt = 0.183e ^{0.1017b*}	0.99	1.92	Gt = 5E-05e ^{0.9529} □ Yellow%	0.98	0.62
0.78125	Gt = 0.145e ^{0.1056b*}	0.98	2.29	Gt = 4E-05e ^{0.9727} □ Yellow%	0.97	1.19
Fa 3.125	Gt = 0.106e ^{0.1097b*}	0.97	2.82	Gt = 2E-05e ^{1.0069} □ Yellow%	0.99	1.12
12.5	Gt = 0.092e ^{0.1155b*}	0.98	2.12	Gt = 2E-05e ^{1.0414} □ Yellow%	0.99	2.17
50	Gt = 0.061e ^{0.1265b*}	0.98	2.12	Gt = 1E-05e ^{1.086} □ Yellow%	0.98	0.48

注：Ha 和 Fa 分别代表胡敏酸和富里酸含量，Hm 和 Gt 分别代表赤铁矿和针铁矿含量。Note: Ha and Fa represent humic acid and fulvic acid content respectively, while Hm and Gt represent hematite and goethite content respectively.

(0.78125 g·kg⁻¹、3.125 g·kg⁻¹、12.5 g·kg⁻¹、50 g·kg⁻¹) 的 Hm 和 Gt 含量，并计算其相对误差 (RE) 来衡量腐殖质对铁氧化物反演的干扰程度 (图 6)。研究发现，腐殖质对铁氧化物定量的干扰能力与铁氧化物类型、腐殖质类型以及二者比例有关。整体而言，腐殖质对铁氧化物反演的干扰程度随着腐殖质含量增加而增大；Ha 的干扰能力强于 Fa。Ha 的加入会导致 Hm 和 Gt 的估值偏低；Fa 的干扰能力相对较弱，但干扰形式与铁氧化物种类及含量范围有关。

通过基于 DRS 计算的 Red% 估算 Hm，Ha 的加入普遍会使 Hm 估值偏低，干扰范围为 -67.59%~55.57%，仅在 Hm < 1.5625 g·kg⁻¹ 时，会使 Hm 估值

偏高 (图 6a, 图 6e)。Fa 的干扰范围为 -43.10%~145.04%，普遍会使 Hm 估值偏高，仅在 Hm > 100 g·kg⁻¹ 范围使 Hm 估值偏低 (图 6b, 图 6f)。

通过基于 DRS 计算的 Yellow% 估算 Gt，Ha 的加入一般会导致 Gt 估值偏低，相对误差为 -89.69%~48.12%；仅在 Gt < 0.78125 g·kg⁻¹ 时使 Gt 估值偏高 (图 6c, 图 6g)。Fa 的加入对 Gt 的估值干扰较小，干扰范围为 -40.11%~92.34%，在 Gt < 3.125 g·kg⁻¹ 范围，Fa 的加入使 Gt 估值偏高；在 Gt > 3.125 g·kg⁻¹ 范围，Fa 普遍使 Gt 估值偏低。

3.3 基于光谱的铁氧化物含量适用范围及局限性

本研究对热带亚热带地区基于颜色的土壤及沉

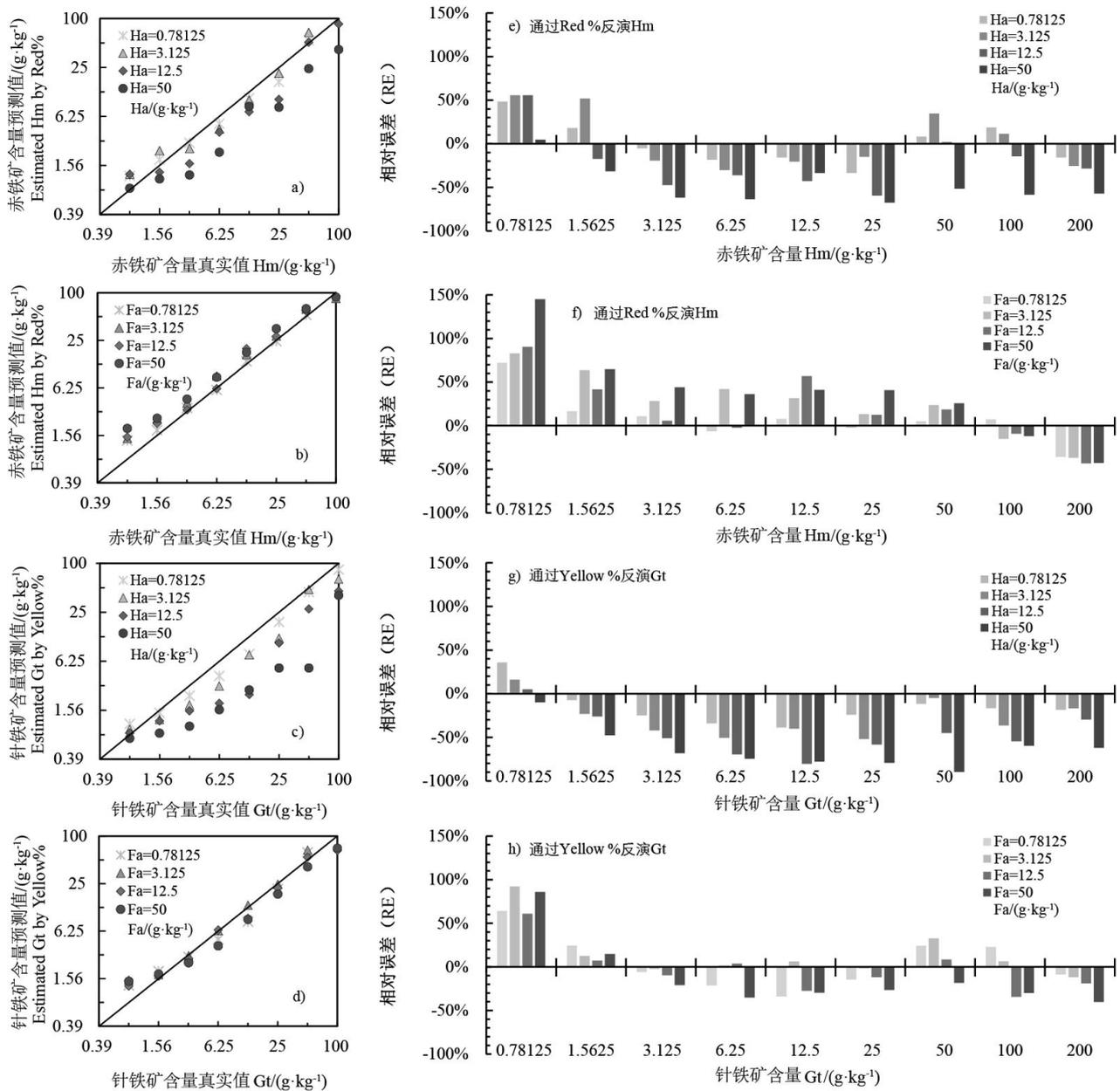


图6 腐殖质对铁氧化物致色的干扰程度及相对误差

Fig. 6 The interference degree and relative error of humus to the coloration of iron oxides

矿物的铁氧化物定量提供了重要参考,适用于氧化环境下的铁氧化物致色主导的富铁土及铁铝土等强风化土壤,对认识草原土壤和荒漠土壤的颜色变化也有重要启示,但草原土壤和荒漠土壤可能有暗色原生矿物、绿泥石等其他致色矿物干扰^[37]。其次,对于受氧化还原影响的水稻土、沼泽土以及潜育土等,因有机质富集和铁氧化物的还原导致颜色还存在不确定性^[38]。目前的模拟实验考虑问题偏向于腐殖质与铁氧化物二相混合系统,未考虑不同铁氧化

物 and 不同腐殖质的内部干扰,还需进一步研究。

4 结论

为明确土壤铁氧化物与腐殖质的交叉染色效应,通过以 Kao 为基底, Hm、Gt 和 Ha、Fa 为致色端元的二元混合模拟光谱实验发现, Ha 对 Hm 和 Gt 的致色效应具有削弱作用,一般使土壤的 Mref %、L*和 V 降低, Red%和 a*下降, Yellow%和 b*

下降,不同之处在于 Ha 使 Hm 序列的色调 H 从红(R) 偏向黄红(YR),而 Ha 对 Gt 序列的 H 影响因 Gt 含量出现分异。与此同时,模拟土壤中 Lab 系统的 a* 和基于 DRS 计算的 Red%与 Hm 含量之间、Lab 系统的 b*和基于 DRS 计算的 Yellow%与 Gt 含量之间显著正相关,但这种关系会不同程度受到腐殖质干扰,Ha 的干扰能力大于 Fa,Ha 的加入会导致基于颜色指数的 Hm 和 Gt 的估值普遍偏低。Fa 的加入会使低含量 Hm 的估值偏高,高含量($> 100 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Hm 的估值偏低;Fa 的加入会使低含量($< 3.125 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Gt 的估值偏高,高含量 Gt 的估值偏低。

参考文献 (References)

- [1] Liu F, Rossiter D G, Zhang G L, et al. A soil colour map of China[J]. *Geoderma*, 2020, 379: 114556.
- [2] Santos H G, Jacomine P K T, Anjos L H C, et al. Brazilian soil classification system[M]. 5th ed. Brasilia. 2018.
- [3] Gong Z T, Zhang G L, Chen Z C, et al. Soil reference on the bases of Chinese Soil Taxonomy[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33 (1): 1—5. [龚子同, 张甘霖, 陈志诚, 等. 以中国土壤系统分类为基础的土壤参比[J]. *土壤通报*, 2002, 33 (1): 1—5.]
- [4] Han P C, Dong D M, Xia D Z, et al. A smartphone-based soil color sensor: For soil type classification[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2016, 123: 232—241.
- [5] Silva L S, Marques J Jr, Barrón V, et al. Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt[J]. *Catena*, 2020, 185: 104258.
- [6] Viscarra Rossel R A, Bui E N, de Caritat P, et al. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible-near-infrared reflectance spectra[J]. *Journal of Geophysical Research (Earth Surface)*, 2010, 115 (F4): F04031.
- [7] Vodyanitskii Y N, Kirillova N P. Application of the CIE-L*a*b* system to characterize soil color[J]. *Eurasian Soil Science*, 2016, 49 (11): 1259—1268.
- [8] Fernandez R N, Schulze D G. Munsell colors of soils simulated by mixtures of goethite and hematite with kaolinite[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 1992, 155 (5): 473—478.
- [9] Schwertmann U. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation[M]//*Soil Color*. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2015: 51—69.
- [10] Hseung Y, Li Q K. Chinese soil [M]. Beijing: Science Press, 1987. [熊毅, 李庆逵. 中国土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1987.]
- [11] Pei H K, Zhu Z H, Qiao Y M, et al. Humus in soil and type of organic phosphorus of soil on different alpine meadow vegetation[J]. *Acta Pratacultural Science*, 2001, 10 (4): 18—23. [裴海昆, 朱志红, 乔有明, 等. 不同草甸植被类型下土壤腐殖质及有机磷类型探讨[J]. *草业学报*, 2001, 10 (4): 18—23.]
- [12] Wang X H. Spatial variation of organic matter in horizontal zonal soils in China[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2001, 21 (1): 19—23. [王秀红. 我国水平地带性土壤中有机质的空间变化特征[J]. *地理科学*, 2001, 21 (1): 19—23.]
- [13] Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Chinese soil [M]. Beijing: Science Press, 1978. [中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1978.]
- [14] Chen J K, Yuan D G, Yan Z M, et al. Comparison between colorimeter and new standard soil colour chart of China in determining Munsell color of soils—A case study of central Sichuan hilly region[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (1): 78—89. [陈剑科, 袁大刚, 晏昭敏, 等. 测色仪与中国标准土壤色卡测定土壤颜色比较——以川中丘陵区为例[J]. *土壤学报*, 2019, 56(1): 78—89.]
- [15] Torrent J, Schwertmann U, Fechter H, et al. Quantitative relationships between soil color and hematite content[J]. *Soil Science*, 1983, 136 (6): 354—358.
- [16] Long X Y, Ji J F, Balsam W. Rainfall-dependent transformations of iron oxides in a tropical saprolite transect of Hainan Island, South China: Spectral and magnetic measurements[J]. *Journal of Geophysical Research (Earth Surface)*, 2011, 116 (F3): F03015.
- [17] Li Y C, Pan K, Wang C K, et al. PLSR-based prediction of soil color and its comparison with color space conversion method[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55 (6): 1411—1421. [李怡春, 潘恺, 王昌昆, 等. 基于 PLSR 的土壤颜色预测方法及其与色系转换法的对比研究[J]. *土壤学报*, 2018, 55 (6): 1411—1421.]
- [18] Zhu L D, Zhou S Z, Li F Q, et al. Climatic implication of the chroma of JL red earth section in the Lushan mountain[J]. *Tropical Geography*, 2007, 27 (3): 193—197, 202. [朱丽东, 周尚哲, 李凤全, 等. 庐山 JL 红土剖面的色度气候意义[J]. *热带地理*, 2007, 27 (3): 193—197, 202.]
- [19] Zhang Z Y. Composition and evolution characteristics of clay minerals in several horizontal zonality soil particles[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016. [张志毅. 几种水平地带性土壤颗粒中粘粒矿物的组成与演化特征[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.]
- [20] Balsam W, Ji J, Renock D, et al. Determining hematite content from NUV/VIS/NIR spectra: Limits of detection[J]. *American Mineralogist*, 2014, 99 (11/12): 2280—2291.
- [21] Sandeep K, Shankar R, Warriar A K, et al. Diffuse

- reflectance spectroscopy of a tropical southern Indian lake sediment core: A window to environmental change[J]. *Episodes*, 2017, 40 (1): 47—56.
- [22] Yang S L, Fang X M, Li J J, et al. Qualitative and semi-quantitative study on topsoil color and climate [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2001, 31 (S1): 175—181. [杨胜利, 方小敏, 李吉均, 等. 表土颜色和气候定性至半定量关系研究[J]. *中国科学 (D辑: 地球科学)*, 2001, 31 (S1): 175—181.]
- [23] Viscarra Rossel R A, Minasny B, Roudier P, et al. Colour space models for soil science[J]. *Geoderma*, 2006, 133 (3/4): 320—337.
- [24] Ramos P V, Inda A V, Barrón V, et al. Color in subtropical Brazilian soils as determined with a Munsell chart and by diffuse reflectance spectroscopy[J]. *CATENA*, 2020, 193: 104609.
- [25] Xiong J F, Zheng G H, Lin C. Estimating soil iron content based on reflectance spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36 (11): 3615—3619. [熊俊峰, 郑光辉, 林晨. 基于反射光谱的土壤铁元素含量估算[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(11): 3615—3619.]
- [26] Long X Y, Ji J F, Balsam W, et al. Grain growth and transformation of pedogenic magnetic particles in red Ferralsols[J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42 (14): 5762—5770.
- [27] Huang C M, Gong Z T. A study on the chemical properties of the soils derived from basalt in northern Hainan Island[J]. *Tropical Geography*, 2001, 21 (3): 207—212. [黄成敏, 龚子同. 海南岛北部玄武岩上土壤发生的化学特性研究[J]. *热带地理*, 2001, 21 (3): 207—212.]
- [28] Torrent J, Schwertmann U, Schulze D G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain[J]. *Geoderma*, 1980, 23 (3): 191—208.
- [29] Li Y, Song Y G, Wang Q S. Chroma characteristics in the Zhaosu loess section and its paleoclimatic significance[J]. *Journal of Earth Environment*, 2014, 5 (2): 67—75. [李越, 宋友桂, 王千锁. 新疆昭苏黄土剖面色度变化特征及古气候意义[J]. *地球环境学报*, 2014, 5(2): 67—75.]
- [30] Gao P K, Pang J L, Huang C C, et al. Chroma characteristics and its significances of the Chafangcun loess-paleosol profile in southeast Shaanxi, China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2015, 33 (3): 537—542. [高鹏坤, 庞奖励, 黄春长, 等. 陕南丹凤茶房村黄土—古土壤剖面色度参数特征[J]. *沉积学报*, 2015, 33 (3): 537—542.]
- [31] Vodyanitskii Y N, Kirillova N P, Manakhov D V, et al. Iron compounds and the color of soils in the Sakhalin Island[J]. *Eurasian Soil Science*, 2018, 51 (2): 163—175.
- [32] Ji J F, Chen J, Balsam W, et al. Quantitative analysis of hematite and goethite in the Chinese loess-paleosol sequences and its implication for dry and humid variability[J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27 (2): 221—229. [季峻峰, 陈骏, Balsam W, 等. 黄土剖面中赤铁矿和针铁矿的定量分析与气候干湿变化研究[J]. *第四纪研究*, 2007, 27 (2): 221—229.]
- [33] Zhou W. Thermal differentiation and determination of goethite and hematite in Red Clay, Chinese Loess Plateau[D]. Nanjing: Nanjing University, 2008. [周玮. 黄土高原第三纪红粘土中针铁矿和赤铁矿的漫反射光谱学研究[D]. 南京: 南京大学, 2008.]
- [34] Baumgardner M F, Kristof S, Johannsen C J, et al. Effects of organic matter on the multispectral properties of soils[J]. *Indiana Academy of Science*, 1970, 3939: 413—422.
- [35] Galvao L S, Vitorello I. Role of organic matter in obliterating the effects of iron on spectral reflectance and colour of Brazilian tropical soils[J]. *International Journal of Remote Sensing*, 1998, 19 (10): 1969—1979.
- [36] Peng J, Zhang Y Z, Zhou Q, et al. Spectral characteristics of soils in Hunan Province as affected by removal of soil organic matter[J]. *Soils*, 2006, 38 (4): 453—458. [彭杰, 张杨珠, 周清, 等. 去除有机质对土壤光谱特性的影响[J]. *土壤*, 2006, 38 (4): 453—458.]
- [37] Zhang M J, Zhang Y, Li X H, et al. Mineral compositions of soil in the arid and semiarid region and their environmental significance[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2007, 43 (3): 1—7. [张铭杰, 张昱, 李小虎, 等. 干旱半干旱地区土壤矿物组成特征及其环境意义[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2007, 43 (3): 1—7.]
- [38] Zhu X Y, Yuan Y X, Song C C, et al. Advance in dissimilatory iron reduction in wetland soils and sediments[J]. *Wetland Science*, 2020, 18 (1): 122—128. [朱晓艳, 袁宇翔, 宋长春, 等. 湿地土壤和沉积物异化铁还原过程研究进展[J]. *湿地科学*, 2020, 18 (1): 122—128.]

(责任编辑: 檀满枝)