

石灰性土壤有机矿质复合体 及其团聚性研究*

杨彭年**

(中国科学院西北水土保持研究所)

土壤有机矿质复合体是形成土壤微团聚体的基础。由于各类复合体与团聚体在土中相互掺杂,给研究分析造成极大困难,长期以来这方面的研究还处于探索阶段。本文对黄土区石灰性土壤中有机矿质复合体和团聚体的形成提出一些初步的看法,以供商榷。

一、样品和方法

供试样品采自陕西、甘肃两省的瘠土、原始黑垆土、黑垆土、黄棕壤、灰褐色森林土的耕层土样共 18

表 1 供试土壤基本状况

Table 1 Basic properties of the soils used in experiment

土样号 Soil sample No.	土壤类型 Soil type	采样地点 Sampling locality	肥力状况 Fertility	植被及利用 Vegetation and utilization
1	瘠土(红油土耕层)	陕西, 武功		农地
2	瘠土(老粘化层)	陕西, 武功		—
3	瘠土(钙积层)	陕西, 武功		—
4	瘠土(红油土耕层)	陕西, 武功		农地
5	瘠土(黑油土耕层)	陕西, 武功	肥沃	灌溉地
6	瘠土(黑油土耕层)	陕西, 武功	较贫	灌溉地
7	瘠土(黄锈土耕层)	陕西, 武功	肥沃	灌溉地
8	瘠土(黄锈土耕层)	陕西, 武功	较贫	灌溉地
9	黑垆土	甘肃, 天水	肥沃	灌溉地(老梯田)
10	黑垆土	甘肃, 天水	较贫	灌溉地(新梯田)
11	黑垆土	陕西, 延安		农地
12	黑垆土	陕西, 绥德		农地
13	黑壮土	甘肃, 子午岭		梢林地
14	黑壮土(耕地)	甘肃, 子午岭		农地
15	灰褐色森林土	甘肃, 小金沟		灌丛草地
16	正黑垆土	甘肃, 西峰		农地
17	黄棕壤(黄泥巴)	陕西, 汉中		农地
18	黄棕壤(死黄泥)	陕西, 安康		农地
19	红壤	江西, 甘家山		农地
20	草甸黑土	黑龙江, 九三农场		农地

* 虞宏正教授对本工作曾提出宝贵意见, 谨志怀念。费唯温同志曾参加本工作; 陈俊卿同志协助 X 光衍射分析, 特志谢忱。

** 作者现在陕西微生物研究所工作。

表 2 石灰性土壤中有机矿质复合体组成

Table 2 The composition of organo-mineral complex in calcareous soil

土 样 号 Soil sample No.	腐殖质 (%) Humus	CaCO ₃ (%)	<10 μ m 总量 Total content of <10 μ m	% of content of each group in soil				% of content of each group in total content of particles <10 μ m				$\frac{GI_1 + GI_2}{GII}$
				各组分土重(%)		各组分 <10 μ m 总量(%)		G0		G0		
				GI ₁	GI ₂	GII	G0	GI ₁	GI ₂	GII	G0	
1	1.06	8.65	46.35	7.95	14.50	14.90	9.00	17.15	31.28	32.13	19.41	3.26
2	0.77	0.48	57.17	4.81	47.60	0.50	4.26	8.41	83.26	0.87	7.45	11.29
3	0.60	15.60	40.26	4.32	7.94	20.13	7.87	10.73	19.72	50.00	19.55	3.55
4	1.08	8.00	44.80	8.60	12.30	15.60	8.30	19.19	27.45	34.82	18.52	3.36
5	1.56	5.82	49.11	29.47	8.37	6.06	5.21	60.00	17.04	12.33	10.60	2.76
6	1.04	9.18	49.16	29.20	9.07	6.80	4.09	59.39	18.47	13.83	8.31	3.88
7	0.95	9.68	45.97	26.24	7.85	4.73	4.15	57.08	17.07	10.28	9.03	3.03
8	0.58	8.86	35.66	20.83	5.34	5.47	4.02	58.41	14.97	15.33	8.74	2.68
9	1.13	12.63	29.86	6.32	6.35	8.49	8.70	21.10	21.26	28.43	29.13	1.70
10	0.31	15.48	32.93	1.69	3.52	22.59	5.13	5.13	10.68	68.60	15.59	5.09
11	0.60	12.98	24.84	2.48	1.70	12.66	8.06	9.97	6.80	50.75	32.44	1.77
12	0.35	9.49	20.14	2.11	2.62	7.36	7.69	10.77	13.01	36.54	39.65	1.29
13	3.36	7.63	28.10	2.11	1.84	5.86	18.29	7.49	6.35	20.85	65.12	0.42
14	2.08	15.29	41.82	1.74	10.72	23.05	6.31	4.16	25.63	55.11	15.08	5.35
15	3.54	9.94	31.47	1.22	2.35	11.51	16.39	3.88	7.47	36.56	52.08	0.85
16	1.11	6.62	28.04	5.08	6.29	9.12	7.35	18.83	22.43	32.52	26.21	2.09
17	0.91	5.28	45.28	4.95	15.13	18.77	6.43	10.93	33.41	41.45	14.20	5.26
18	1.07	0.28	60.72	1.82	52.34	0.71	5.85	3.00	86.19	1.17	9.63	8.94
19	1.81	0	50.41	4.71	2.15	—	40.83	9.34	4.25	—	81.01	0.05
20	8.33	0	53.76	1.06	16.98	—	35.75	1.97	31.56	—	66.50	0.47

个,其中6个土样是不同肥力对照组合。以红壤和草甸黑土作为对照样品。供试土壤的基本状况列于表1。

1. 复合体分组解胶 (1) 水散组(G0组): 按陈家坊及傅积平改良法分离^[1,2,4]。(2) 钠分散组(GI₁组): 按 A. Ф. Тюлин 原法。(3) 酸-钠分散组(GI₂组): 分离 GI₁ 组后,将残余土小心移入小烧杯中,根据碳酸钙与盐酸反应程度,逐步添加 0.5 N HCl, 当出现冒气泡的石灰结核时,立即用小镊夹出(风干称重后用校正样品实际重量),并将烧杯贴近耳边静听至无气泡声时停止加 HCl, 立即改用 1 N NaCl 淋洗,至 pH 回升到 >5.0 时,再用纯水分离 <10 微米部分。(4) 磨散组(GII组): 按 A. Ф. Тюлин 原法。

2. 腐殖质组成分析 用科诺诺娃法分组^[4]。

3. 粘土矿物的 X 光衍射分析 用唐诵六等改良的甘油三相液法^[5]。

二、结果和讨论

(一) 有机矿质复合体的组成

用上述修改后的分组方法的测定,结果列入表2,从中可以看出几点:

(1) 三个培肥对照组合显示培肥过程中 GI₂ 组减少和 GII 组增加。

(2) 除了 2, 18 二个土样的 CaCO₃ 含量特少因而 GI₂ 组亦少之外,石灰性土壤中 GI₂ 组复合体占 <10 微米部分 10—68%, 是重要性状之一。

(3) $\frac{GI_1 + GI_2}{GII}$ 比值综合表现出各组比例受腐殖质含量、钙和 CaCO₃ 含量的影响,腐殖质含量在 3% 以下时,比值均 > 1, 但腐殖质含量在 3% 以上的 13, 15 号土,尽管 CaCO₃ 含量达 7—9%, 比值仍近似于草甸黑土的水平,表现了腐殖质对巩固性 GII 组形成的作用。

(二) 各组复合体形成因素分析

土壤中有关胶粘物质的作用,是 Тюлин 法及我们修改时考虑的依据,将分组分析结果与有关物质含量进行相关统计(表3)予以验证,结果如下。

(1) G0 组: 含量与三类土壤成分无关。究其原因,以埭土为例,5, 6, 7, 8 四个样品采自水浇地, G0 组占土重 20.83—29.47%, 而 1 和 4 号旱地土样仅为 7.95—8.60%, 表明受水旱条件影响极大。为确证此现象,试以 5, 6 号土样进行不同程度的风干和浸润处理,再分析各组变动,结果(表4)可以看出,以风干十天为基础对比其他处理时,风干程度加深, G0 组减少,长时间的浸润则造成主要是 GI₁ 组解体而转入 G0 组,此现象与非石灰性土壤相似^[4]。

(2) GI₁ 组: 含量与 <10 微米颗粒呈显著回归关系,与腐殖质含量却呈一定的负回归关系,其原因可能与这级颗粒的表面积效应或内聚力有关。粘粒愈多,内聚力受干燥脱水的影响就愈显著^[9],这种团聚在一开始虽非水稳性,但只需极少腐殖酸渗透和在钙离子参与下,就可以获得水稳性^[6],这种水稳性的本质不论是按 Гапон, Edwards^[8], Mortland^[12] 或 Adhikari^[7] 提出的腐殖酸与 Ca⁺⁺ 及粘土的结合图式如 C(粘土)—P(多价阳离子)—OM(腐殖酸); C—P—H₂O—OM; 或 C—OH—OM 等,它们都是既可为 Na⁺ 胶散,也

表 3 各组含量与土壤成分的回归关系

Table 3 The regression correlation between the content of each group and soil composition

组 别 Group type	土壤成分% Soil composition %	回归方程式 Regression equation	t 值
G0	腐殖质 <10 μ m	$y = 10.28 - 1.069x$	0.382
		$y = 5.45 + 0.089x$	0.390
GI ₁	腐殖质 <10 μ m	$y = 15.32 - 2.7x$	-2.702
		$y = 19.13 + 0.788x$	3.115
GI ₂	腐殖质 <10 μ m CaCO ₃	$y = 11.45 - 0.4x$	-0.217
		$y = 5.75 - 0.132x$	-0.900
		$y = 1.03 + 1.097x$	4.235
GII	腐殖质 <10 μ m	$y = 3.37 + 3.446x$	3.509
		$y = 5.99 - 0.043x$	-0.489

注: 自由度 $n - 2 = 18 - 2 = 16$, $t_{0.01} = 2.921$; $t_{0.1} = 1.746$, 腐殖质% = C% \times 1.724。样品数 18 个不包括红壤及草甸黑土。

可以为长时间的浸润所破坏。当腐殖质之量增加到更多时, 反使 GI₁ 组转入 GII 组^[14], 因此 GI₁ 组含量与腐殖质含量呈一定的负相关。

表 4 脱水条件对 G0 组及 GI 组消长的影响

Table 4 The influence of dehydration condition on the variation of content of each group

土 号 Soil sample No.	组 别 Group	对照(风干10天) CK. (Air-dried for ten days)	风干60天 Air-dried for two months	50 $^{\circ}$ C烘48小时 Oven-dried at 50 $^{\circ}$ C for 48 hr.	风干60天 \rightarrow 浸润5天 \rightarrow 再风干10天 Air-dried for two months \rightarrow Soaked with water for five days \rightarrow Air dried for ten days
占风干土重(%) % in air-dried soil					
5	G0	29.5	20.4	21.4	27.9
	GI ₁	8.4	14.6	15.4	9.5
	GI ₂	6.1	5.6	5.9	6.3
	GII	5.2	6.2	5.8	5.5
6	G0	29.2	20.1	21.2	28.1
	GI ₁	4.0	16.5	17.1	5.1
	GI ₂	11.9	11.3	11.9	12.1
	GII	4.1	5.0	4.5	4.5

(3) GI₂ 组: 与 CaCO₃ 含量呈显著相关, 证明了分组方法是正确的。GI₂ 组含量又可因培肥而减少并转入 GII 组, 表现了腐殖质的作用, 是石灰性土壤“土肥相融”过程的特征。

(4) GII 组: 由于石灰性土壤中 铁铝氧化物含量不多, GII 组的增减更表征出腐殖质的作用, 是肥力指标之一。

(三) 各组复合体组成分析

我们试图进一步了解各组的组成特征, 分析了各组解胶后 < 10 微米部分, 兹分述

如下:

(1) 各组腐殖质含量、分布和组成: 取表 1 中五个土样测定各组腐殖质含量(表 5), 可以看出, 各组腐殖质含量有 $G_{II} > G_{I_2} > G_{I_1} > G_0$ 的规律, G_{II} 组比前三组含量高 1—3 倍。

在区分各组 <10 微米胶散物为 2—10 微米及 <2 微米二个粒级后, 在前三组中, 显示出除个别数据外, 过半数量的腐殖质集中于 <2 微米部分, 相反在 G_{II} 组中则较多地集中于 2—10 微米部分。

为简明上述规律性现象, 对 2—10 微米粒级进行显微观察, 可以看出 2—10 微米粒级仍包含许多微团聚体, 而一般研磨不能使之解体。从 G_0 组到 G_{II} 组, 2—10 微米部分都混杂着由深色胶膜粘结矿物微粒所构成的微团聚体, 但以 G_{II} 组为最多, 在未研磨的 G_{II} 组残土中, 可以看到这种微团聚体粘结于大粒矿物表面。

以上现象表明, 即使在 G_0 组或 G_{I_1} 及 G_{I_2} 组胶散物中, 都在不同程度上混杂着 <10 微米的微团聚体, 在极其复杂的土壤中, 这是不可避免的现象。

进一步分析 1 和 13 号土样中各组 <10 微米部分的腐殖质组成(表 6), 结果是 1 号旱农地, 13 号梢林地, 其腐殖质含量相差较大, 但各组之间有如下共同趋势: ① HA/HF 比值有 $G_{II} < G_{I_2} < G_{I_1} < G_0$ 顺序, 此顺序恰与表 5 中各组之腐殖质总量顺序相反, 因此, 从 G_0 组到 G_{II} 组, 腐殖质的增加实际上主要是富里酸含量的变化。

② 第 1 组腐殖质总量即 HA + FA 由 G_0 组到 G_{II} 组依次增多, 趋势与各组腐殖质总量相符, 而第 2 组腐殖质总量 (HA + FA) 无明显变化, 因此它们占各复合体组中腐殖质总量的比例由 G_0 组到 G_{II} 组是依次相对地下降。

上述情况表明, 腐殖质含量从 G_0 组到 G_{II} 组依次增加, 第 1 组腐殖质中富里酸较多。这就提出了一个富里酸在富含 $CaCO_3$ 的石灰性土壤中的行为和作用的问题。

试以 5.6 毫克/毫升的富里酸溶液各 10 毫升于 1 小时内通过粉状 $CaCO_3$ 小柱, 再测定其损失量, 结果 pH 8.5 时富里酸被石灰层吸收损失甚少, 而 pH 5.0 时损失一半。我们据此推测, 在微碱性的石灰性土壤中, 富里酸有可能透过土壤中 $CaCO_3$ 薄膜或土壤团聚体, 到达矿物表面或进入 $CaCO_3$ 胶结物内部, 并在水分减少时停留下来^[10,15], 这些活动对矿物的分解, 水化 R_2O_3 的移动和在矿物表面的富集, 以 C—P—OM; C—OH—OM; C—P—C 等方式复合, 甚至进入晶格层间等创造了条件^[11,13]。但胡敏酸较难有这样的

表 7 各组复合体中 <2 微米粒级占 <10 微米总量的比例

Table 7 The proportion of the fraction $<2\mu m$ in the total content of the complexes $<10\mu m$ in each group

土 号 Soil No.	G_0	G_{I_1}	G_{I_2}	G_{II}
1	56.0	56.3	26.5	77.2
2	57.0	49.5	56.7	75.0
4	66.2	48.7	57.8	71.5
5	46.3	43.6	52.1	67.1
9	44.2	53.8	81.2	63.0
13	24.1	19.4	30.4	55.9

活动性能。因此,在比较巩固的 GI₂ 组中,也仍然可以保留着较多的富里酸,以及 GII 组富里酸更多,富里酸在复合固定之后,再进一步缩合,形成相当巩固的 GII 组微团聚体。

(2) 各组中矿物粒级分布和矿物组成: 用双氧水去除各组腐殖质后, 分析其 <2 微米及 2—10 微米二个粒级的比例 (表 7)。再将 1 号土样各组中二个粒级分别测绘 X 光衍射图(图 1, 2)。

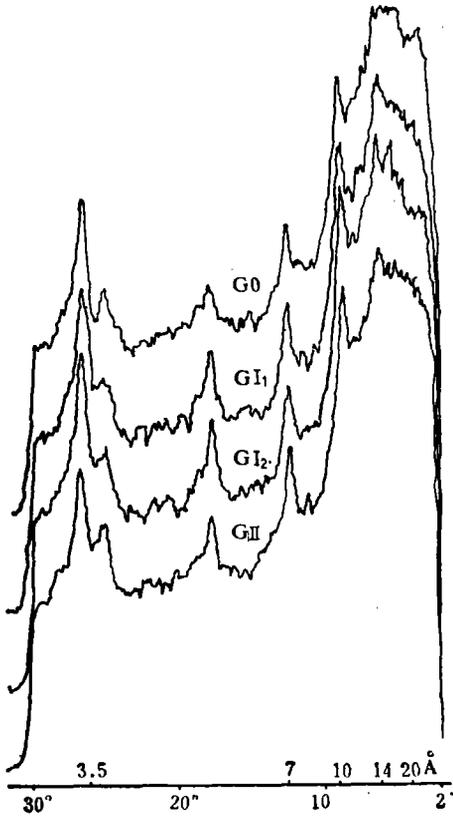


图1 各组中 <2μm 粘土矿物的 X 光图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of clay minerals <2μm in each group

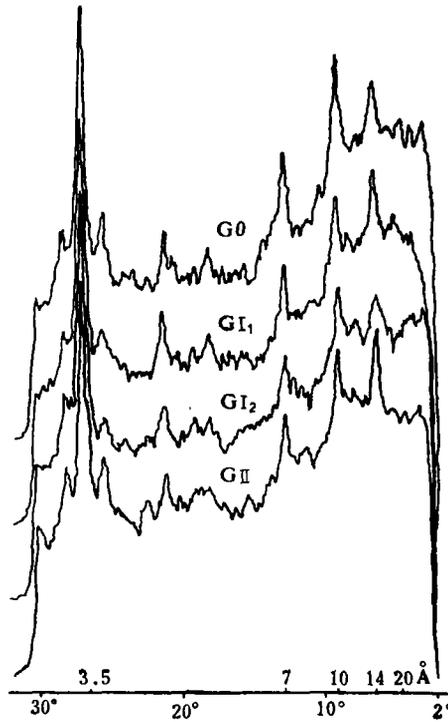


图2 各组中 2—10μm 粘土矿物颗粒的 X 光图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of clay minerals 2-10μm in each group

从表 7 及 X 光图谱中看出: <2 微米胶体矿物较多地集中于 GI₂ 及 GII 组, 以 GII 组为最多。 <2 微米与 2—10 微米二种粒级的矿物组成明显不同, 前者以水云母和蒙脱石相对较多, 后者有较多的石英和高岭石。由于各组中含 <2 微米粒级的差别, 因此 GI₂ 组及 GII 组也就有较多的水云母和蒙脱石。

三、小 结

试验研究初步说明经过修改的 A. Ф. Тюлин 法适用于石灰性土壤。在石灰性土壤中, <10 微米粒级、CaCO₃、腐殖质以及 Ca⁺⁺ 等, 是团聚体形成的重要因素。可以据此

分离出三组复合体。

水散组是矿质颗粒与各种 <10 微米的微团聚体的混合物。钠散组的形成和数量首先是 <10 微米粒级矿质部分的多寡和脱水程度决定的,但钙质腐殖酸赋予其水稳性。酸一钠散组主要籍 CaCO_3 胶结,但绝非 $\text{C}-\text{CaCO}_3-\text{C}$ 形式,而是具有较高巩固性和较多有机矿质复合体的团聚体。磨散组是最巩固和质量最高的团聚体,在培肥过程中,酸一钠散组可以转入磨散组,是石灰性土壤中特有的“土肥相融”现象。

在各组复合体的形成因素中,未发现胡敏酸对石灰性土壤的某一组有特殊影响,可能是由于胡敏酸在石灰性土壤中的移动能力小而受到限制,而富里酸以其渗透移动能力,对酸一钠散组和磨散组的形成和质量,表现出更大的作用。

近代有关有机矿质复合体与团聚体形成机制的研究报导很多, A. Ф. Тюлин 的分组方法仍有其一定的应用价值,但他对各组所给予的定义是有待修正的^[2,3]。我们认为,由于土壤组成情况错综复杂,把某一种胶散方法与某一种凝胶等同起来,或设想某一组复合体纯由某一种凝胶所组成,这种看法是不符合实际情况的。如果把复合体的形成因素和质量组成看作是二个相互关系密切但又绝非相同的二个问题,分别和结合起来进行研究,也许会增加一些探索的途径。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 中国土壤。311页。科学出版社。
- [2] 傅积平、张敬森, 1963: 石灰性土壤微团聚体的分组分离及其特性的初步研究。土壤学报, 第11卷4期, 382页。
- [3] 胡荣梅、刘世全, 1964: 黄棕壤各组微团聚体的腐殖质组成及其特性。土壤学报, 第12卷3期, 358页。
- [4] 陈家坊、杨国治, 1962: 江苏南部几种水稻土的有机矿质复合体性质的初步研究。土壤学报, 第10卷2期, 183页。
- [5] 唐涌六、熊毅, 1964: X射线衍射仪鉴定开展式粘土矿物的甘油处理法。土壤学报, 第12卷4期, 461页。
- [6] 科诺诺娃, M. M., (陈恩健等译, 1959年) 1958: 土壤腐殖质。科学出版社。
- [7] Adhikari, M. et al., 1980: Infrared adsorption spectra of clay-humus and metal-clay-humus complexes. J. of Indian. Soc. of Soil Sci., 28:312—318.
- [8] Edwards, A. P. and Bremner, J. M., 1967: Dispersion of soil particles by sonic vibration. J. Soil Sci., 18:47—63.
- [9] Emerson, W. W., 1954: The determination of stability of soil crumbs. J. Soil Sci., 5:233—250.
- [10] Kodama, H. and Schnitzer, M., 1974: Adsorption of fulvic acid by nonexpanding clay minerals. Trans. 10th Int. Congr. Soil Sci., 2:51—56.
- [11] Kodama, H. and Schnitzer, M., 1971: Evidence for interlamellar adsorption of organic matter by clay in a podzol soil. Canad. J. Soil Sci., 51:509—512.
- [12] Mortland, M. M., 1970: Clay-organic complexes and interactions. Advanced Agronomy., 22: 75—117.
- [13] Schnitzer, M., 1969: Reaction between fulvic acid, soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 75—81.
- [14] Touati, B., Guckert, A and Valla, M., 1978: Study using Ca^{45} of the bonds in humic acid-montmorillonite complexes. Soil and Fert., 41:329.
- [15] Гукерт, А. Валла, М. Жакен, Ф., 1975: Адсорбция гуминовых кислот и полисахаридов в почве на монтмориллоните. Почвоведение, № 2,41—47.

STUDIES ON PROPERTIES OF ORGANO-MINERAL COMPLEX AND AGGREGATE IN CALCAREOUS SOILS

Yang Pengnian

(Northwestern Institute of Soil Conservation, Academia Sinica)

Summary

Four groups of water-stable microaggregate were separated from calcareous soils by means of three colloidal-dispersing methods. They are the group dispersed by sodium (GI_1), the group dispersed by decalcification (GI_2), the group dispersed by grinding (GII) and the group dispersed by water. The contents of humus, fulvic acid and clay mineral in these four groups showed a tendency as follows: $GII > GI_2 > GI_1 > Go$.

The content of microaggregate $< 10\mu$ in four groups is positively correlated with the contents of particles $< 10\mu$, $CaCO_3$ and humus in soil.

It is considered that the Go may be derived mainly from GI_1 disintegrated under long term submerged conditions. Although GI_1 is coagulated with humus and Ca^{++} in some way, the content of GI_1 is dependent on the content of particles $< 10\mu$, dehydration degree and cohesive force of soil. The GI_2 is coagulated by $CaCO_3$ which shows strong effect on soil humus. The influence of humus content on GI_2 is second to $CaCO_3$.

Fulvic acid is main component in humus of GII . It is considered that the fulvic acid significantly influences the formation of GII through its activity and effect on the translocation and enrichment of $R_2O_3 \cdot nH_2O$ on the surface of minerals. The decrease of GI_2 and increase of GII are the characteristic reasons for higher fertility of calcareous soils.