

砂姜黑土与风化煤的复合

蒋剑敏 刘忠翰 包梅芬

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤胶体中的无机胶体与有机胶体往往产生复合作用,形成有机无机复合体^[4,5]。这种复合体能在不同的程度上抗微生物分解并有一定的化学稳定性。因此,研究复合胶体形成与变化的条件,阐明其作用机理,对于保持与改良土壤结构,提高土壤肥力,都有一定的实践与理论意义。

研究施用有机肥对土壤复合体的影响,既可在田间进行,也可在室内模拟。室内模拟试验的优点是试验条件易于控制。过去我们曾研究有机质对红壤胶体等电性质的影响^[6]。红色粘土中施入红花草,经过水渍处理,可促使胶体中碱胶体减少。这不仅影响等电性质,使等电点向酸方移动,并且可使有机部分中铁、铝含量增加,它在有机无机复合过程中起着桥梁作用。最近研究了稻草、紫云英、氨化风化煤与聚乙烯醇对黄棕壤、红壤有机无机复合体的影响^[7]。研究表明,追加复合度在黄棕壤中的次序为聚乙烯醇>稻草>紫云英>氨化风化煤,即使是氨化风化煤,追加复合度也有26%。在红壤中的次序为聚乙烯醇>氨化风化煤>稻草>紫云英。其中氨化风化煤的追加复合度为61%。

本文研究砂姜黑土施用风化煤后,土壤复合体的变化情况。

一、供试样品及方法

砂姜黑土是淮北平原中广泛分布着的一种土壤。它有两个基本发生层,即黑土层与砂姜层,黑土层厚约30—40厘米,多为暗色或黑色重壤土到轻粘土,有机质含量不太高,一般为1.0—1.5%^[1,2],据我们最近鉴定,黑土层的胶体中含有大量的蒙脱。

风化煤是煤层(烟煤和无烟煤)暴露在地表,经过空气和水的长期氧化、水解作用而形成的。风化煤中形成的再生腐殖酸含量一般在5—60%¹⁾。风化煤在我国大部分省、自治区都有分布,山西、河南、内蒙、四川、贵州、陕西、宁夏、江西等省(区)储量比较多,尤其是山西、豫西储量更大²⁾。我国劳动人民很早就利用风化煤,采用垫圈、堆沤等方法制成肥料,也有直接施于农田的,均收到一定的改土与增产效果。

因此,我们选用蒙脱含量高的砂姜黑土与分布广的风化煤作为研究对象,以了解它们之间的作用情况。供试土样系砂姜黑土的黑土层(15—30厘米),有机质含量为1.29%,采自安徽宿县紫芦湖,风化煤粉含C量39.61%,系采自山西大同³⁾。

影响土壤胶体复合风化煤的因子很多,我们先初步试验风化煤施用量、 $Al(OH)_3$ 的多少、pH的高低以及干湿交替次数对有机无机复合的影响,并比较这四个因子中,那些是影响胶体复合的主要因子。

1) 吉林师大地理系泥炭沼泽研究室,1975: 腐殖酸类肥料的资源及其土法生产。

2) 上海化工研究院技术情报室编,1976: 我国腐肥发展概况。上海科学技术情报研究所。

3) 土壤标本系张俊民同志所赠,风化煤样品系杨国治同志所赠,特此致谢。

为此采用正交试验法。上述四个因子中的每一个因子都分三个位级。因子A为风化煤施用量,分为加风化煤0.1%,1.0%与10%三个位级。因子B为Al(OH)₃,用量,分为不加及加1%,10%三个位级。因子C为pH,分为10.5,7与3.5三个位级。因子D系干湿交替次数,分为干湿交替一次,二次与三次三个位级。湿处理时,加蒸馏水,并调pH,使最后的土水比为1:2.5,并振荡1小时;干处理时,在红外灯下低于60℃干燥。选用L₉(3⁴)正交表进行试验,共有9个处理,处理本身包含有三次重复。

处理好的样品用重液(KI与HgI₂混合液,比重为2)分离出轻组有机质后,测定重组的重量与有机质含量^[4]。同时区分土壤重组中无机部分与腐殖质复合的松紧程度^[7]。用0.1N NaOH提取其松结态腐殖质,用0.1N NaOH与0.1M Na₄P₂O₇提取联结态腐殖质,并用上述二溶液配合超声处理20分钟提取稳结态腐殖质,最后留下的为紧结态腐殖质。腐殖质都用重铬酸钾法测定。

二、试验结果及讨论

(一) 风化煤施用量对砂姜黑土复合有机质的影响

砂姜黑土与风化煤作用后,土壤重组中有机质的含量随着风化煤的施用量的增加而增加,说明砂姜黑土是可以复合风化煤的,并且复合有机质的数量受到风化煤多少的影响,但是增加程度与施用量相比要小得多(图1)。

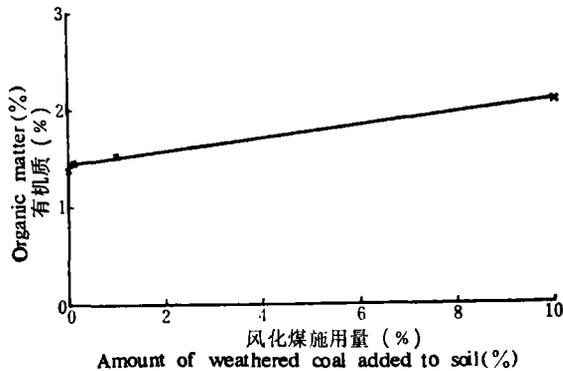
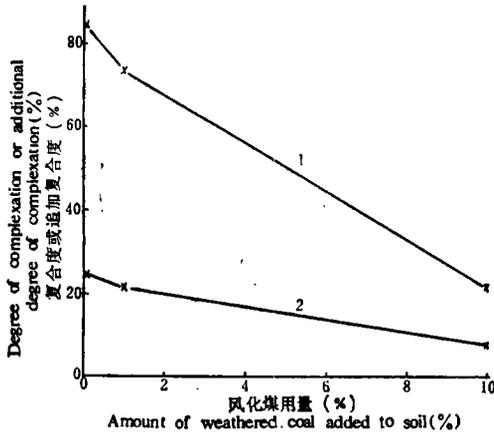


图1 风化煤施用量对砂姜黑土重组有机质量的影响

Fig. 1 The influence of the amount of weathered coal added to soil on the organic matter(%) in Thajiang black soil

由图1可见,该曲线类似于C-型吸附等温曲线。Theng与Scharpenseel(1975)的试验表明,蒙脱吸附¹⁴C标记的胡敏酸的等温曲线在低浓度时(<0.4毫克/毫升)为C型,即吸附作用随胡敏酸浓度的增加而直线上升^[5]。Levy与Francies(1976)报道,胡敏酸浓度在1.5毫克/毫升以下时,也获得直的等温吸附曲线。但是,即使在低浓度胡敏酸用量时,K饱和粘粒体系与其它的体系不同,可呈L型^[4]。Valla等用类似的技术,观察到Ca蒙脱与Fe蒙脱的曲线上升到最高点后下降^[5]。C型曲线暗示在吸附作用进行时,有新的位置产生,在蒙脱型膨胀性粘粒构成的粘团(Domain)中有这种可能,如果没有层间吸取或粘团间吸取时,也可能在结晶表面形成“多层”腐殖质分子。

砂姜黑土施用不同量风化煤后的有机无机复合度表明,随着风化煤用量的增加复合度降低(图2)。



1. 复合度。The degree of complexation.
2. 追加复合度。The additional degree of complexation.

图2 风化煤施用量对砂姜黑土有机无机复合度的影响

Fig.2 The influence of the amount of weathered coal added to soil on the degree of organo-mineral complexation of Shajiang black soil

由图可见,风化煤施用量从 0.1% 增加到 10%,复合度由 84.5% 下降到 22%。虽然加入少量风化煤时,用重铬酸钾法测有机质的误差较大,但已多次发现土壤有机质含量少时,有机无机复合度大的趋势。这是因为施用风化煤虽然可以增加土壤重组中有机质的含量,但同时减少重组的重量百分数,前者的增加没有后者的减少大,因此导致复合度降低。例如,砂姜黑土中施用 0.1% 风化煤时,土壤重组有机质含量为 1.45%,重组占土样重量为 97.5%,计算得的复合度为 84.5%;在施用 10% 风化煤时,土壤重组有机质含量有所增加,达 2.1%,但由于重组重量减少到 90.9%,这时计算得的复合度仅 22%。

上述施用风化煤愈多,土壤复合度愈小的情况,虽然是一个比较极端的例子,但也可说明过去总结的国内外的土壤原土复合度与土壤有机质的关系中所看到的几个现象,即复合度高的土壤的有机质含量往往较低,而有机质含量高的土壤,复合度却不会很高。

如果计算风化煤与砂姜黑土作用的追加复合度,即风化煤施入土壤中后所增加的有机质有多少与粘粒相复合,以原土为基础计算出有机物的追加复合度。则风化煤的追加复合度与施用的风化煤的数量似有负相关。在用 0.1% 风化煤时,追加复合度为 24.7%。随着风化煤施用量的增加,追加复合度下降。施用风化煤 10% 时,追加复合度仅 7.9% (图 2)。

因此,当其它条件一致时,实际上可能是土壤有机质愈多,有机无机复合度愈小;施用的有机肥愈多,追加复合度愈小。这是因为施用的有机物质愈多,游离的轻组有机物质也愈多,而它的多少影响着复合度与追加复合度的大小。为了避免游离有机质的多少对认识土壤复合能力的影响,我们认为土壤复合有机物质的加重量,即土壤重组的多少与其中有机质含量的乘积¹⁾,可反映各类土壤复合有机物质的实际能力。

1) 张晓林: 红壤有机无机复合度、腐殖酸组分与玉米亩产的相关性。(讨论稿)云南省农科院土肥所绿肥组。

$$\text{土壤复合有机质量}(\%) = \text{重组有机质}(\%) \times \frac{\text{土壤重组含量}(\%)}{100}$$

土壤复合有机质量、重组有机质与土壤重组含量分别以有机质克数/百克土壤、有机质克数/百克重组与重组克数/百克土壤表示。

在土壤复合有机物质的加权量中, 重组有机质% 往往起主导作用。因此, 重组有机质% 常可反映土壤复合有机质能力的大小(表 1)。

表 1 风化煤施用量对砂姜黑土重组有机质等的影响

Table 1 The influence of the amount of weathered coal added to soil on the organic matter in heavy fraction of Shajiang black soil

风化煤施用量 (%) The amount of weathered coal added to soil	重组有机质 (%) The organic matter in heavy fraction	土壤重组含量 (%) The content of heavy fraction in soil	土壤复合有机质量 (%) The content of complexed organic matter in soil	复合度 (%) The degree of complexation	追加复合度 (%) The additional degree of complexation
0.1	1.45	97.51	1.41	84.49	24.70
1.0	1.52	97.26	1.48	73.12	21.66
10.0	2.09	90.91	1.91	21.99	7.93

从表 1 可见砂姜黑土随着风化煤施用量的增加, 复合有机质的数量相应增加, 但是由于轻组的增加而使土壤重组含量下降, 即使如此, 砂姜黑土复合有机质的加权量还是随风化煤的施用量的增加而增加。

风化煤中的腐殖质与砂姜黑土复合时, 结合的松紧程度是不一样的, 可区分为四种: 松结态腐殖质、联结态腐殖质、稳结态腐殖质与紧结态腐殖质。试验结果表明, 随着风化煤施用量的增加, 松结态腐殖质的变化最大(表 2), 并与风化煤的施用量呈正相关 ($r =$

表 2 风化煤对砂姜黑土重组不同结合态腐殖质的影响

Table 2 The influence of the weathered coal on the humus in different forms of heavy fraction in Shajiang black soil

风化煤施用量 (%) The amount of weathered coal added to soil	松结态 Loosely combined humus		联结态 Adsorbed humus		稳结态 Stable combined humus		紧结态 Fixed humus		Σ	
	(%)	占总量 (%)	(%)	占总量 (%)	(%)	占总量 (%)	(%)	占总量 (%)	(%)	占总量 (%)
0.1	0.36	28.57	0.13	10.32	0.04	3.17	0.73	57.94	1.26	100
1.0	0.45	34.35	0.13	9.92	0.04	3.05	0.69	52.69	1.31	100
10.0	1.02	53.13	0.11	5.73	0.04	2.08	0.75	39.06	1.92	100

0.999, $P < 0.02$)。联结态与稳结态腐殖质的数量较少, 并且没有什么变化, 因此以后可合并为一组, 即联稳结态腐殖质。紧结态腐殖质的数量在 0.69—0.75% 之间, 变化也不大, 似与风化煤的施用量的关系不甚密切。由此可见, 在短期内, 砂姜黑土与风化煤复合的主要是松结态腐殖质。

(二) 土壤重组有机质与土壤胶体有机质等的相关分析

土壤中重组的有机质是与土壤无机部分有一定相互作用的有机质^[14,16]。上面已谈到,土壤复合有机质量除了与重组含量有关外,主要取决于重组的有机质%,现在把在各种条件下获得的砂姜黑土重组有机质量与重组复合有机质量作相关分析(图3),³可见它们之

间的相关性极显著 ($r = 0.995, P < 0.001$)。因此,可用重组有机质%反映土壤复合有机质的能力。在本试验中,重组松结态腐殖质还与重组有机质有较好的相关性 ($r = 0.974, P < 0.001$),而重组紧结态腐殖质与重组有机质的相关却不显著 ($r = 0.273$),表明在施用风化煤的初期,土壤复合的有机质以松结态为主。土壤胶体(用超声波处理20分钟后提取的 $< 2\mu\text{m}$ 部分)的有机质含量与重组有机质有极显著的相关性($r = 0.946, P < 0.001$)。并且在重组有机质多时,土壤胶体中有机质含量比重组高得多。说明砂姜黑土胶体在有机无机复合作用中起重要作用。而复合度与重组有机质却呈负相关($r = -0.922, P < 0.001$)。

(三) pH对砂姜黑土复合风化煤的影响

安徽淮北砂姜黑土一般呈中性至微碱性反应,具颍砂姜者土体有石灰性,具硬砂姜者土体多无石灰性,碱化后土壤表层pH可达10左右^[2]。由于我们把砂姜黑土与风化煤的作用是作为一种有机无机复合的类型来考虑,即用它来代表蒙脱型土壤胶体与再生腐殖质的相互作用,因此在研究不同用量风化煤

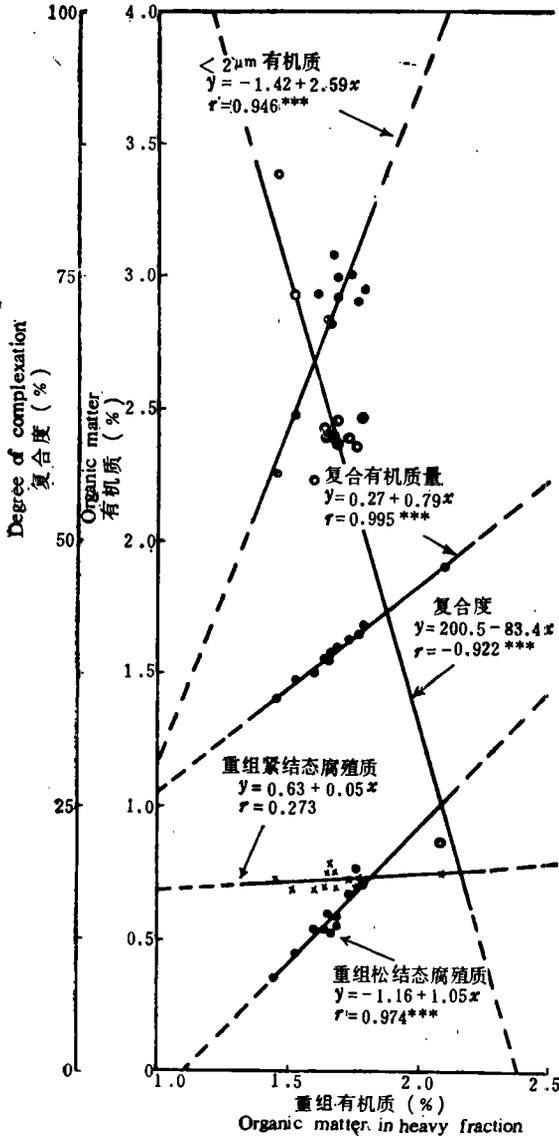


图3 土壤 $< 2\mu\text{m}$ 部分有机质、复合度与重组有机质的关系

Fig. 3 The degree of complexation of organic matter in fraction $< 2\mu\text{m}$ in relation to the organic matter in heavy fraction

的影响的同时,我们还从比较宽的pH范围(pH3.5—pH10.5)来考察它们的相互作用(表3)。由表3可见,pH对砂姜黑土复合风化煤的影响不甚显著,只是酸性与碱性的条件都

表 3 pH 对砂姜黑土复合风化煤的影响

Table 3 The influence of pH on the complexation of weathered coal in Shajiang black soil

pH	重组有机质(%) Organic matter in heavy fraction	重组松结态腐殖质(%) Loosely combined humus in heavy fraction	重组紧结态腐殖质(%) Fixed humus in heavy fraction	<2 μ m 有机质(%) Organic matter in <2 μ m fraction
3.5	1.76	0.77	0.70	2.91
7.0	1.64	0.54	0.70	2.84
10.5	1.66	0.52	0.78	3.08

表 4 风化煤等因子对砂姜黑土复合有机质的影响

Table 4 The influence of weathered coal on the complexation of organic matter in Shajiang black soil

	风化煤用量(%) The amount of weathered coal added in			Al(OH) ₃ 用量(%) Al(OH) ₃ added in			pH			干湿次数 Times of alternation of drying and wetting		
	0.1	1	10	0	1	10	3.5	7	10.5	1	2	3
重组含量(%)	97.51	97.26	90.91	94.90	95.42	95.36	95.00	95.14	95.54	95.49	95.13	95.06
极差	6.60			0.52			0.54			0.43		
重组有机质(%)	1.45	1.52	2.09	1.65	1.73	1.68	1.76	1.64	1.66	1.68	1.78	1.60
极差	0.64			0.08			0.12			0.18		
土壤复合有机质质量	1.41	1.48	1.91	1.55	1.64	1.61	1.66	1.56	1.59	1.60	1.69	1.51
极差	0.50			0.09			0.10			0.18		
重组松结态腐殖质(%)	0.36	0.45	1.02	0.60	0.68	0.53	0.77	0.54	0.52	0.59	0.71	0.54
极差	0.66			0.13			0.25			0.17		
重组联结态腐殖质(%)	0.13	0.13	0.11	0.11	0.11	0.13	0.09	0.13	0.15	0.13	0.11	0.11
极差	0.02			0.02			0.06			0.02		
重组稳结态腐殖质(%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04
极差	0.00			0.00			0.02			0.00		
重组紧结态腐殖质(%)	0.73	0.69	0.75	0.76	0.72	0.69	0.70	0.70	0.78	0.75	0.73	0.69
极差	0.06			0.07			0.08			0.06		
Σ	1.26	1.31	1.92	1.51	1.56	1.41	1.59	1.40	1.49	1.52	1.59	1.38
极差	0.66			0.15			0.19			0.21		
复合度(%)	84.49	73.12	21.99	60.15	59.87	59.58	59.15	60.67	59.78	61.60	62.13	55.87
极差	62.50			0.57			1.52			6.26		

有利于复合的趋势,这在<2 μ m的胶体部分反映得略为明显一些。一般说,高碱度溶液是不利于吸附的,但可能部分地被表面的多价交换性阳离子的存在所抵销。实际上,Evans与Russell(1959)也观察到在pH 9时蒙脱吸附胡敏酸与富啡酸的量超过pH 7的情况^[10]。

当pH低于5—3时,有机聚合物上COOH的解离部分减少,因而负电荷减少,并且

可能由于聚合物上氨基酸与肽基上氨基根解离而产生少量正电荷。同时,酸性条件也可导致粘粒矿物结晶边上正电荷的增加。所有这些都促进吸附腐殖质的作用。并且在低 pH 时可能有插入蒙脱层间的作用发生^[13]。这时,聚合物形态随 pH 而改变,可能也有关系^[9]。

当 pH 由 3 上升到 6 时,吸附作用下降^[12],这可用聚合物上 COOH 离子化的增加来解释,这时它倾向于被负电荷的粘粒表面所排斥。

(四) 综合比较各因子作用的大小

风化煤施用量、Al(OH)₃ 用量、pH 与干湿交替次数等四因子对砂姜黑土复合有机质的数量的影响如表 4,由表 4 可见:

1. 对砂姜黑土重组含量影响最大的是风化煤施用量,极差为 6.6;Al(OH)₃ 用量、pH 与干湿交替次数的极差都只有 0.5 左右。

2. 对重组有机质量影响最大的也是风化煤用量,极差为 0.64,其次为干湿交替次数,极差为 0.18,Al(OH)₃ 与 pH 影响最小,极差为 0.1 左右。

3. 对复合有机质量的影响次序同上。

4. 松结态腐殖质的数量受风化煤用量的影响较大,其次为 pH,干湿次数与 Al(OH)₃ 影响都很小。

5. 对联结态、稳结态与紧结态腐殖质而言,除 pH 对它们的数量有些影响外,其他因子的影响都极小。

6. 对土壤复合度的影响次序是: 风化煤 > 干湿次数 > pH ≥ Al(OH)₃。

总之,对砂姜黑土复合风化煤的数量言,风化煤的施用量是主要因子,干湿交替次数是次要因子。pH 与 Al(OH)₃ 在本试验条件下一般影响很小,但对复合的各种结合形态腐殖质的分配上,则 pH 有一定的作用。

三、结 论

1. 含蒙脱型粘粒矿物的砂姜黑土有复合风化煤的能力。

2. 砂姜黑土复合风化煤能力的大小,宜用重组有机质(%),或包括重组有机质(%)与重组含量(%)的复合有机质量来表示。

3. 风化煤施用量对土壤重组有机质含量的影响最大,其次为干湿交替次数。

4. 在短时期内,砂姜黑土复合的风化煤主要属松结态腐殖质。它的含量除受风化煤用量的影响外,尚受 pH 的影响。

5. 土壤重组复合有机质量、重组松结态腐殖质、<2μm 中的有机质等都与土壤重组有机质呈正相关。而复合度与重组有机质却呈负相关。

参 考 文 献

- [1] 刘忠翰、蒋剑敏、熊毅, 1984: 稻草、紫云英对土壤复合体性质的影响。土壤学报,第 21 卷 1 期,10—19 页。
- [2] 安徽省水利局勘测设计院、中国科学院南京土壤研究所编著, 1976: 安徽淮北平原土壤。上海人民出版社。
- [3] 张俊民、周斌, 1964: 安徽淮北平原青黑土的形成和特性。土壤通报,第 5 期,9—15 页。

- [4] 傅积平、张绍德、褚金海, 1978: 土壤有机-无机复合度测定法。土壤肥料, 第4期, 40—42页。
- [5] 蒋剑敏、沈壬水, 1962: 有机质与铁对红壤胶体等电性质的影响。土壤学报, 第10卷4期, 355—360页。
- [6] 蒋剑敏、熊毅, 1983: 土壤有机无机复合体。《土壤胶体》第一册(熊毅等编著), 326—420页, 科学出版社。
- [7] 熊毅, 1975: 土壤有机无机复合 VII、有机无机复合的剖析研究。土壤农化参考资料, 第6期, 1—12页。
- [8] Allison, F. E., 1973: Soil organic matter and its role in crop production. Elsevier. Amsterdam.
- [9] Chen, Y. and Schnitzer, M., 1976. Scanning electron microscopy of a humic acid and of a fulvic acid and its metal and clay complexes. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 40(5): 682—686.
- [10] Evans, L. T. and Russell, E. W., 1959: The adsorption of humic and fulvic acids by clays. J. Soil Sci., 10: 119—132.
- [11] Levy, R. and Francis, C. W., 1976: Adsorption and desorption of cadmium by synthetic and natural organo-clay complexes. Geoderma, 15: 361—370.
- [12] Schnitzer, M. and Kodama, H., 1966: Montmorillonite: Effect of pH on its adsorption of a soil humic compound. Science, 153: 70—71.
- [13] Schnitzer, M. and Khan, S. U., 1972: Humic substances in the environment. New York, Marcel Dekker.
- [14] Spycher, G. and Young, J. L., 1977: Density fractionation of water-dispersible soil organic-mineral particles. Com. Soil Sci. and Plant Analysis, 8(1): 37—48.
- [15] Theng, B. K. G., 1979: Formation and Properties of Clay Polymer Complexes. Elsevier, Amsterdam.
- [16] Turchenek, L. W. and Oades, J. M., 1979: Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. Geoderma, 21: 311—343.

ADSORPTION OF WEATHERED COAL BY LIME CONCRETION FLUVIO-AQUIC SOIL

Jiang Jianmin, Liu Zhonghan and Bao Meifeng

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Besides metal ions, the clays in lime concretion fluvioaquic soil (Shajiang black soil) can be also reacted with humic substance of weathered coal.

The degree of organo-mineral complexation between lime concretion fluvio-aquic soil and weathered coal was about 84%. The more the weathered coal added, the lower the degree of complexation was. The adsorption ability by soil for weathered coal may be expressed by the organic matter content in heavy fraction of soil, or by the organic matter content times the heavy fraction content.

The experiment also showed that four factors, i.e. pH, the amount of Al(OH)₃ added, the times of alternate drying and wetting and the amount of weathered coal added, could influence the adsorption of weathered coal by soil clay, but the last one was the dominant. The loosely combined humus was the main part of organic matter of weathered coal adsorbed by lime concretion fluvio-aquic soil. Its amount adsorbed was also influenced by the pH of the system. The loosely combined humus in heavy fraction and organic matter in the fraction <2 μm of soil were directly proportional to the amount of organic matter in heavy fraction of soil.