

# 土壤有机质热性质初步研究

蔡祖聪 马毅杰

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文初步研究了我国 4 种主要土壤类型有机质的差热分析。这 4 种土壤在差热曲线上均出现低温放热峰 (LEP, 约 300°C); 黑土和黄棕壤同时还出现高温放热峰 (HEP, 约 400°C)。通过分析证明这 4 种土壤的有机无机复合主要是通过铁等二、三价金属离子 (不包括 Al) 化学吸附形成的, 并提出 400°C 左右的 HEP 可以作为有机无机复合胶体通过表面物理吸附形成复合体的标志。砖红壤有比黄棕壤更大的化学吸附有机质形成复合体的能力。有机质通过相同机制与不同粒级的土壤矿物复合后, 较粗粒级中的有机质有较高的能量水平。

土壤中有机无机复合体的数量和种类对土壤的肥力水平有重要的影响。由于分离方法和测试手段的限制, 目前对有机无机复合体的研究还很初步。通过不同机制复合的有机质, 其结构和能量状态均会发生变化。因此, 复合有机质的燃烧温度和燃烧热因复合机制不同而异。Kodama 等<sup>[1]</sup>把差热分析结果作为识别金属离子富里酸复合体的一种快速手段。差热分析方法与其它方法结合, 目前已用于鉴别复合体类型<sup>[2]</sup>、复合有机质的结构<sup>[3]</sup>等等。本文是应用差热分析研究我国主要土壤类型中有机无机复合体的初步尝试。

## 一、材料与方 法

本实验所用的土壤有黑土(采自黑龙江北安)、黄棕壤(江苏南京)、红壤(江西进贤)和砖红壤(广东徐闻)。土壤有机质含量见表 1。土壤加少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  研磨分散后按沉降法提取 < 2 微米胶体, 部分加

表 1 土壤有机质及粘土矿物组成  
Table 1 Soil organic matter content and clay mineral composition

土 壤 Soil	处 理 Treatment	有机质(%) OM	粘 土 矿 物 组 成 Clay mineral composition
黑 土	1*	11.46	水云母为主, 蒙脱石次之, 少量其它 2:1 型矿物
	2*	0.75	
黄棕壤	1*	1.47	水云母为主, 少量蒙脱石及高岭石等
	2*	0.33	
红 壤	1*	0.75	高岭石, 水云母, 磁铁矿及少量赤铁矿
	2*	0.28	
砖红壤	1*	2.38	高岭石为主, 较多三水铝石及氧化铁, 少量水云母
	2*	1.24	

1\*, 原土; 2\*, 原土去有机质。

H<sub>2</sub>O, 除去有机质作为对照。

黑土、黄棕壤和砖红壤胶体与胡敏酸复合按如下方法进行: 去有机质的 Ca 饱和土壤胶体与从堆腐的猪粪中提取的 Na 质胡敏酸以土: 碳为 20:1 的比例混和, 制成水悬液后充分搅动, 放置 24 小时后干燥, 磨细过 60 目筛。

黄棕壤加猪粪的培育试验在温室中进行。黄棕壤原土和不同量(1—9%)的新鲜猪粪混匀, 淹水培育 427 天。风干后磨细过 60 目筛, 测定有机质, 另取一部分原状培育土按沉降法提取出水分散的复合胶体, 再用超声波分散(300mA, 21.5kHz)提取出水稳性复合体。各部分有机质含量见表 2。

差热分析采用日本 DT-30B 热分析仪进行。升温速率为 15°C/分。记录纸速度 1.25 毫米/分。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作中性体, 样本重 40 毫克。

表 2 培育土中的有机质含量(%)  
Table 2 The content of organic matter in incubated soil (%)

编号 No.	猪粪加入量(%) Added amount	培育土 Incubated soil	G <sub>s</sub> *	G <sub>w</sub> **
1	0	0.81	1.49	1.58
2	1	1.18	1.76	1.61
3	3	1.75	2.28	2.02
4	5	2.50	2.67	2.28
5	7	3.11	3.28	2.37
6	9	3.92	3.73	2.78

\*: <2μm 水稳性复合体; \*\*: <2μm 水分散复合体。

## 二、结果与讨论

### (一) 吸热和放热反应重叠对差热曲线的影响

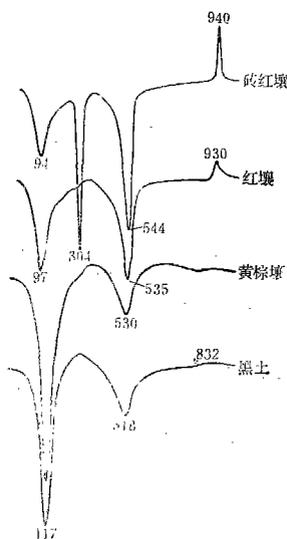
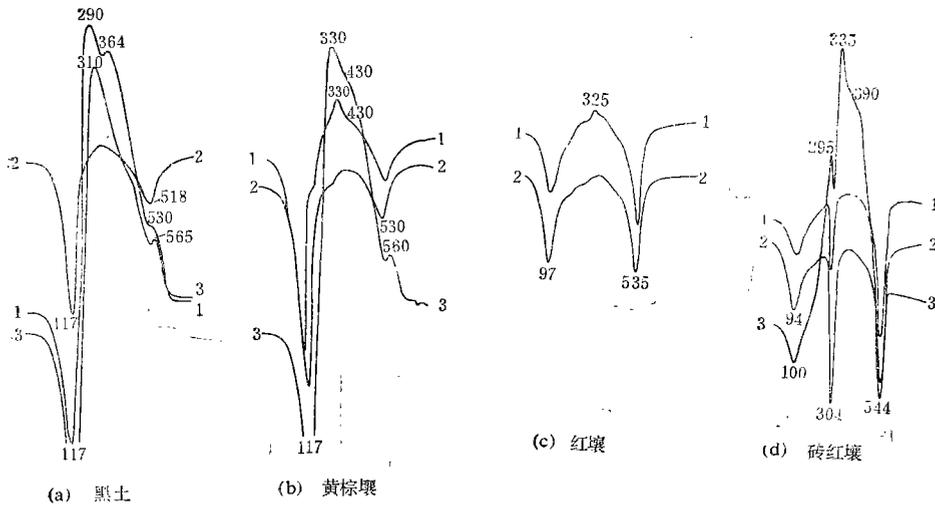


图 1 4 种土壤胶体的差热曲线  
Fig. 1 DTA curves of clays  
in four soils

土壤有机质的放热峰主要出现在 220—550°C 之间<sup>[1]</sup>。从图 1 可以看出, 我国 4 种主要土壤的无机矿物均在 518—544°C 之间有一深而宽的吸热谷, 谷宽约为 310—700°C。砖红壤还在 304°C 有一深而窄的吸热谷。所以在测定土壤有机无机复合体时, 有吸热反应和放热反应的重叠, 结果使吸热谷和放热峰的形状发生变化。因此, 比较除去有机质前后差热曲线的变化, 有助于揭示土壤有机质的热性质。在图 2d 中, 曲线 1 并不表现土壤有机质的放热峰, 但除去有机质后的差热曲线中(曲线 2), 304°C 吸热谷显著加深, 由此可以认为, 砖红壤中有机质在 304°C 附近有一放热峰。比较图 2d 曲线 1, 2 和 3 还可以直观地看出, 曲线 3 中 295°C 和 335°C 放热峰是同一放热峰被 304°C 吸热谷切割而成。这一结果说明, 吸热反应和放热反应重叠不仅可以改变吸热谷和放热峰的形状, 还可以使差热曲线中出现实际上反应并不存在的放热峰或吸热谷。

### (二) 有机无机复合胶体的差热曲线



注：1.原土 (Original soil); 2.原土去有机质 (Removal of organic matter);  
3. Ca 饱和土壤胶体加 Na 质胡敏酸 (Soil added humic acid at the rate 20:1)

图 2 土壤有机无机复合体的差热曲线  
Fig. 2 DTA curves of organo-mineral complexes in soils

我国 4 种主要类型土壤的胶体差热曲线见图 1。对照标准差热曲线图谱可以看出，这几种土壤的主要粘土矿物组成(表 1)有很大的差异。

比较除去土壤有机质前后的差热曲线变化可以看出，这几种土壤的有机质均在 290—335℃ 之间出现低温放热峰 (LEP)。如上所述，砖红壤有机质的 LEP 在 304℃ 左右。黑土和黄棕壤还出现高温放热峰 (HEP)，黑土的 HEP 为 364℃ 放热峰和 530℃ 肩状放热峰，黄棕壤 HEP 为 430℃ 肩状放热峰。这些土壤有机质的放热峰分布与 Satoh 等<sup>[6]</sup>对日本土壤所作的结果一致。

国外研究表明，腐殖物质如果不与金属离子复合，燃烧时的放热峰在 450—500℃ 之间。除 Al 外，胡敏酸和富里酸与二价或三价金属离子形成复合体后，主要放热峰向低温方向移动，Fe 腐殖质复合体的放热峰在 300℃ 左右，Al 腐殖质复合体的放热峰仍为 450—500℃，有机质与 Si 复合后主放热峰温度略有上升<sup>[2,4,8,9]</sup>。Kodama 等<sup>[3]</sup>还发现当富里酸与蒙脱石物理混合后，富里酸主放热峰由 450℃ 移动到 400℃，作者认为这是粘粒表面催化作用所致；当富里酸进入到蒙脱石层间时，主放热峰向高温移动，达 670℃。由此可以看出，我国这 4 种主要土壤的有机无机复合体，主要通过 Fe 等二、三价金属离子形成。这与火山灰土壤中有机无机复合主要通过 Al 离子形成<sup>[5]</sup>不同。

从图 2 和图 3 可以看出，黑土和黄棕壤与约 5% 的胡敏酸碳混合后，差热曲线中出现 540—560℃ 放热峰，在黄棕壤与猪粪混合的培育土及水分散复合体中也有此峰出现，可能是游离有机质存在的结果。

### (三) 有机无机复合机制与差热曲线的关系

Satoh 等<sup>[6]</sup>认为 400—450℃ 的 HEP 是植物残屑或腐殖化程度较低的有机质与土壤无机组分复合所引起的。为此，我们把黄棕壤与不同量的新鲜猪粪混合，淹水培育 427

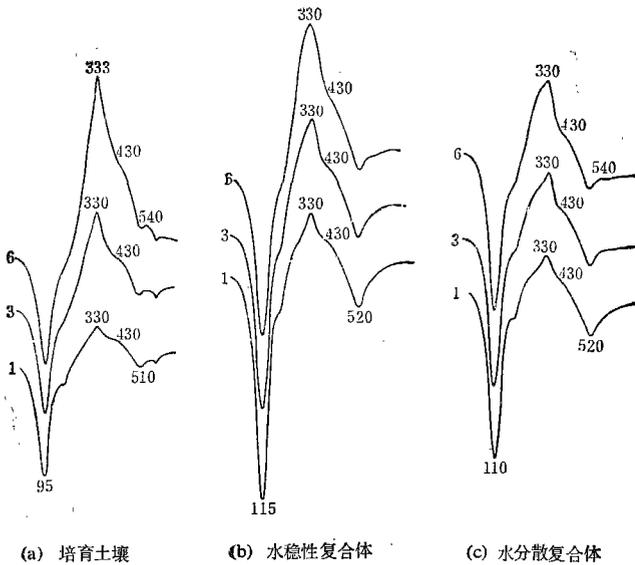


图3 黄棕壤加猪粪后的差热曲线(图中曲线编号同表2)  
 Fig. 3 DTA curves of yellow brown earth added pig manure (The curve numbers are identical with those in table 2)

天,测得其有机质中约有 10% 是碎屑残渣,其差热曲线与自然黄棕壤的差热曲线无明显差异(图 3a), 在 330°C 出现 LEP, 430°C 出现 HEP, 但 430°C 的 HEP 在含有大量有机残屑的培育土中并不特别明显。尤其是当把土壤胶体与从腐熟后的猪粪中提取的胡敏酸复合后,测得的差热曲线(图 2 曲线 3) 除因有机质含量有差异,使得峰高与原土不一致外,同样也出现了 LEP 和 HEP 二个峰,而且峰的位置也与原土一致。即使是原土不出现 HEP 的砖红壤,与大量胡敏酸复合后,也出现了约为 390°C 的肩状 HEP (图 2d 曲线 3)。这就表明 400°C 左右的 HEP 并不是植物残屑或腐殖化程度较低的有机质与无机组分形成的复合体的标志。400—450°C HEP 的出现与有机质的腐殖化程度关系不大。

Kodama 等<sup>[4]</sup>认为富里酸与二、三价金属离子复合后,主放热峰向低温方向移动是由于富里酸的结构受到金属离子结合力的作用而变得易于热分解的结果;并认为所受到的力越大,富里酸结构变形越大,燃烧温度越低。因此认为,形成复合体的有机质燃烧温度不同(即放热峰出现位置不同)是因为形成有机无机复合体的机制不同所造成的。通过二、三价金属离子(不包括 Al)“桥接”形成复合体的复合机制,本质上是一种化学吸附,因而结合力大,有机质结构的变形也大,所以其燃烧温度降低较多,在 300°C 左右出现放热峰。物理吸附是一种结合力较弱的复合机制,有机质结构的变形较小,其燃烧温度降低也较小。Kodama 等<sup>[5]</sup>的实验表明蒙脱石与富里酸物理结合的主放热峰为 400°C,由此可以认为 400°C 左右的 HEP 可能是有机无机通过物理吸附机制形成的复合体的标志。这一推论可进一步由实验间接证明。

通过不同机制形成的复合体,由于结合力大小不同,其结合的牢固程度必然有差异。通过物理吸附而形成的复合体,由于结合力比通过化学吸附形成的复合体小,所以前者容

易被分开,后者则较不易分开。因此,用不同大小的力区分复合体,被区分的复合体中通过上述两种吸附机制形成的复合体的比例不同。在水分散复合体中,由于分散力小,通过物理吸附形成的复合体数量较多,在水稳性复合体中结果则相反。图 3b、c 是猪粪与黄棕壤混合培育后提取的水稳性和水分散复合体的差热曲线。差热分析用于定量分析所依据的公式如下:

$$\Delta H_m = KA$$

$\Delta H$  是被测物质的反应热,  $m$  是被测物质的质量,  $A$  是放热峰面积,  $K$  是校正系数。测定同一物质时控制相同的条件,则  $\Delta H$  和  $K$  为常数,被测物质的质量是峰面积的函数。从图 3b、c 可以看出,差热曲线中有机质的放热峰宽与有机质含量无关。因此,从上式可知,有机质放热峰的峰高应与有机质含量呈线性正相关。表 3 是有机质含量与放热峰峰高的回归统计结果,均达到极显著水平。从表 3 可见,水稳性复合体单位有机质增加的 HEP 与 LEP 之比  $b_H/b_L$  (0.37) 显著小于水分散复合体的  $b_H/b_L$  (0.49),表明水稳性复合体中通过物理吸附形成的复合体数量显著少于水分散复合体,与预期的结果一致。证明出现 400°C 左右 HEP 的复合体其结合力较小。

表 3 土壤有机质含量与放热峰高的关系 ( $n = 18$ )  
Table 3 The relation between content of soil organic matter and height of exothermic peak

样 品 Samples	峰 Peak	$Y = a + bX$	$r$	$b_H/b_L$
培 育 土 Incubated soil	LEP*	$Y = 0.71 + 1.65X$	0.96***	0.50
	HEP*	$Y = 0.91 + 0.83X$	0.96***	
$G_w$	LEP	$Y = 2.16 + 0.95X$	0.97***	0.37
	HEP	$Y = 1.98 + 0.36X$	0.90***	
$G_w$	LEP	$Y = 0.88 + 0.95X$	0.93***	0.49
	HEP	$Y = 0.65 + 0.47X$	0.85***	

\* LEP: 低温放热峰; HEP: 高温放热峰。

由此可以认为,在黄棕壤中,有机质含量相当低时(1.47%)即可出现通过物理吸附形成的有机无机复合体,而在砖红壤中有机质含量为 2.38% 时尚无通过物理吸附形成的复合体存在,只有当有机质含量相当高时(加入约 5% 的胡敏酸碳)才出现物理吸附形成的复合体。这一结果表明,砖红壤中化学吸附态有机质比黄棕壤多得多。

#### (四) 有机质与不同粒级的颗粒结合后能量状态的变化

从表 3 还可以看出,虽然全土的  $b_H/b_L$  值(0.50)与水分散复合体的  $b_H/b_L$  无明显差异,表明通过物理吸附和化学吸附形成复合体的有机质比例接近。因为回归系数  $b_L$  和  $b_H$  是单位有机质燃烧释放热量的量度,水分散复合体中通过两种复合机制形成有机无机复合体的有机质比例与全土接近的情况下, $b_L$  和  $b_H$  均只有全土中有机质的约 57%,  $t$  检验表明差异达极显著水平。全土与水稳性复合体比较,水稳性复合体中通过化学吸附形成复合体的有机质比例较大,但低温放热峰的回归系数  $b_L$  仍只有全土  $b_L$  的 59%,  $t$  检验表

明差异极显著。这一现象反映了有机质与不同粒径的矿物结合后能量状态的变化。与较细颗粒结合后有机质的能量水平较与粗颗粒矿物结合后的能量水平低。

### 三、结 束 语

通过上述讨论可以得出,有机质与无机组分形成有机无机复合体时一方面发生了结构的变形,从而降低了燃烧温度。而结构的变形程度则又因复合机制的不同而异,化学吸附形成复合体时由于结合力大,结构的变形也较大,燃烧温度降低较多,物理吸附形成复合体时,这种变化较小。有机无机复合时还有有机质能量状态的变化,这种变化则与有机质结合的矿物颗粒大小有关。差热分析方法是简便、快速研究有机质结构和能量变化的有效方法。

### 参 考 文 献

- [1] Giovannini, G. and Lucchesi, S., 1984: Differential thermal analysis and infrared investigations on soil hydrophobic substance. *Soil Sci.*, 137: 457—463.
- [2] Griffith, S. M. and Schnitzer, M., 1975: The isolation and characterization of stable metal-organic complexes from tropical volcanic soils. *Soil Sci.*, 120: 126—131.
- [3] Kodama, H. and Schnitzer, M., 1969: Thermal analysis of a fulvic acid-montmorillonite complex. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, 1: 765—774.
- [4] Kodama, H. and Schnitzer, M., 1972: Differential thermal analysis of metal-fulvic salts and complexes. *Geoderma*, 7: 93—103.
- [5] Satoh, T., 1976: Isolation and characterization of naturally occurring organo-mineral complexes in some volcanic ash soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 22: 125—136.
- [6] Satoh, T., 1984: Organo-mineral complex satus in soils. I. *Soil Sci., Plant Nutr.*, 30: 1—12.
- [7] Satoh, T., 1984: Organo-mineral complex satus in soils. II. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 30: 95—104.
- [8] Schnitzer, M. and Skinner, S. I. M., 1964: Organo-mineral interaction in Soils, III *Soil Sci.* 98: 197—203.
- [9] Tan, K. H., 1977: Formation of metal-humic acid complexes by titration and their characterization by differential thermal analysis and infrared spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.*, 10: 123—129.

## THE PRELIMINARY INVESTIGATION ON THERMAL NATURE OF SOIL ORGANIC MATTER

Cai Zucong and Ma Yijie

*(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)*

### Summary

The thermal status and nature of the main types of soils in China were studied by differential thermal analysis (DTA) method. The results obtained showed that all the samples had lower exothermic peak at about 300°C; only black soil and yellow brown earth had both of lower and higher exothermic peaks. It is considered that in main soils of China, organic matter is mainly complexed with mineral by bi- and trivalent metal ions (except Al). Soil organic matter complexed with the minerals of different particle-sizes had different level of energy; that complexed with finer mineral particle had lower energy level and vice versa. It is suggested that the higher exothermic reaction at about 400°C might be regarded as indication of the formation of organo-mineral complexes in soil through physical adsorption of colloidal surface.