

西藏几种土壤有机无机复合状况及其热性质的研究

陈思根 张一平 白锦麟 陈占飞

(西北农业大学, 712100)

谢永生 王恒俊 刘普灵

(中国科学院西北水土保持研究所)

摘 要

在西藏七种土壤结合态腐殖质分组测定的基础上,进行了相应不同有机无机复合体的差热(DTA)和热重(TG)分析,结果表明:供试土壤的有机无机复合度普遍较低,复合碳中松结态和紧结态相对占有优势。土壤原样及其不同结合形态有机无机复合体在310℃和430℃左右均有一放热峰,部分土样在570℃左右出现另一放热峰,相应于各放热峰伴有失重。综合DTA、TG分析以及有机质分组测定结果得出:与土壤矿物呈稳结态与紧结态复合的有机质是310℃左右放热峰的主导因子;松结态有机质主要在430℃左右分解;未形成复合体的轻组有机质则在510℃附近分解。土类之间的比较表明:在高山或亚高山草原植被下形成的莎嘎土或巴嘎土的有机质热解焓值大于在高山或亚高山草甸植被下形成的草毡土或黑毡土的有机质热解焓值。

关键词 高山土壤,有机无机复合体,差热分析,热重分析

土壤有机无机复合体在土壤中处于较活跃的状态,与土壤肥力密切相关。同时研究其复合体的特性,还可以反映土壤在形成过程中内在性质的差异^[2,6]。热分析(DTA、TG)作为研究腐殖物质的一种有效的方法,已用于土壤有机质及胡敏酸的结构与能态的研究^[8,13,15],并在有机无机复合体的研究中已有尝试^[9,16]。但对不同结合形态有机无机复合体的热性质研究还未见报道。

对西藏特殊条件下形成的高山土壤,研究工作多侧重于土壤的基本理化性质、腐殖质的组成、粘粒矿物鉴定及土壤分类等方面^[5],对土壤胶体特性也有初步的研究报道^[4]。本文以西藏的莎嘎土、巴嘎土、草毡土和黑毡土等七种主要土壤为试样,在复合量、复合度以及各种结合态有机碳分配状况研究的基础上,着重对不同结合形态的有机无机复合体进行差热(DTA)和热重(TG)分析,以探讨其热分解的特性。

一、材料与方 法

供试土样均采自西藏的莎嘎土、巴嘎土、草毡土、黑毡土、草甸土、棕壤和沼泽土的有机质层,其基本

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of soils used in the experiment

土壤编号 Soil No.	土壤类型 Soil type	采样地点 Locality	有机质 O. M. (%)	全氮 Total N (%)	全磷 Total P (%)	速效磷 Available P(mg/kg)	CEC [cmol(+)/kg]	粘粒含量 Clay (%)	
								<0.01mm	<0.001mm
1	沙壤土	萨嘎	1.19	0.161	0.003	3.8	10.28	19.87	10.34
2	巴嘎土	康马	1.59	0.118	0.072	4.0	16.94	13.47	5.24
3	草毡土	智古拉	7.20	0.316	0.090	7.2	27.79	26.27	17.47
4	黑毡土	亚东	2.34	0.234	0.064	5.0	16.43	19.62	6.31
5	草甸土	拉孜	0.992	0.059	0.061	2.0	7.79	14.11	10.34
6	棕壤	吉隆	5.96	0.334	0.109	17.9	25.60	31.08	19.20
7	沼泽土	措勤	2.65	0.156	0.061	13.0	12.81	19.59	6.62

表 2 土壤有机无机复合状况(%)
Table 2 The status of organic-mineral complexes in the soils (%)

土类编号 Soil No.	原土有机碳 Organic C of original soil	重组 Heavy fraction		松结态碳 Loosely combined C		稳结态碳 Stably combined C		紧结态碳 Tightly combined C		原土复合量 Complexing quantity of original soil	原土复合度 Complexing degree of original soil
		有机碳 Organic C	占原样有机碳 The heavy fraction C in total C	有机碳 Organic C	占重组碳 Loosely combined C in heavy fraction C	有机碳 Organic C	占重组碳 Stably combined C in heavy fraction C	有机碳 Organic C	占重组碳 Tightly combined C in heavy fraction C		
1	0.690	0.514	74.4	0.176	34.2	0.048	9.3	0.290	56.4	0.488	70.78
2	0.922	0.847	91.8	0.367	43.3	0.116	13.8	0.364	42.9	0.791	85.70
3	4.176	3.237	77.5	1.717	53.1	0.389	12.0	1.131	34.9	3.100	74.06
4	1.357	1.230	90.6	0.327	26.6	0.473	38.5	0.430	35.0	1.190	87.60
5	0.575	0.472	82.1	0.096	20.3	0.079	16.7	0.297	63.0	0.461	86.12
6	3.457	2.332	67.4	1.131	48.5	0.362	15.5	0.835	36.0	2.130	61.51
7	1.537	0.858	59.2	0.256	29.8	0.099	8.1	0.502	62.1	0.813	52.93

性质见表 1。轻组有机质用超声波分散,比重 2.0g/cm^3 的 ZnBr_2 溶液分离^[2,3]。不同结合态腐殖质的分离采用傅积平的改进法^[3]。保留固相部分,即保留重组复合体、稳态复合体(重组复合体去除松结态腐殖质后的固体部分,其中包括稳结态和紧结态腐殖质)、紧结态复合体,以去有机质样(紧结态复合体经 30% 的 H_2O_2 反复处理而得)作对照。测试项目包括各土壤的原样、重组、松结态、稳结态和紧结态的有机碳含量及各种有机无机复合体的 DTA 和 TG。

上述试样经研细、过 0.1mm 筛、装瓶,置入装有硝酸钙饱和溶液的干燥器中平衡一周。用 DT-30B 型热分析仪进行 DTA 和 TG 的测定,试样气氛为静态空气,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。DTA 试样重 20.0mg,参比物为 Al_2O_3 ; TG 分析试样重 10.0mg。测定中适时做空白基线和重复前测样品,以校核仪器的分析精度和工作条件。土壤有机 C 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{SO}_4$ 容量法(外加热)测定; CEC 测定用 $\text{HCl}-\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 法;粘粒含量用吸管法测定; N、P 的测定均用常规方法。

二、结果与讨论

(一) 高山土壤有机无机复合状况

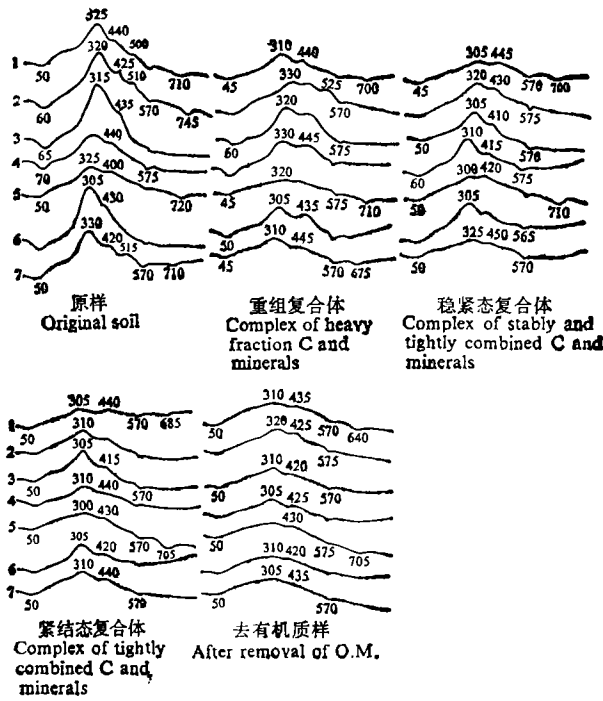
土壤有机无机复合状况包括复合量、复合度以及不同结合形态的有机 C 在原土有机 C 及重组有机 C 中的分配,供试土样的这些项目测定结果(表 2)表明:原土复合度普遍较低,除巴嘎土、黑毡土和草甸土外,其余土类均未超过 80%。原土复合度较低,说明青藏高原地区存在着有机胶体与无机胶体复合的障碍因素,对该地区的气候特点及成土过程的分析表明,这些障碍因素是与西藏特殊的生态环境下,土壤微生物活性较弱,致使高山土壤形成过程中有机质积累往往超过分解过程^[4]有关,加之土壤粘粒含量较少,导致有机无机复合度相应较低。

比较该地区不同气候带土壤的原土复合度大小可以看出,同一地区内高山带上部的土壤如莎嘎土和草毡土的复合度都分别低于处于其下部地带的土壤如巴嘎土和黑毡土。这是由于同一地区高山带上部的生物气候条件比其下部更为“严酷”^[5]的缘故。草甸土和沼泽土同处于较低洼的地区,但草甸土的地下水位低于沼泽土,通气状况相对较好,有机物质的腐解和形成复合体的速度相对比沼泽土要快,所以草甸土的复合度远大于沼泽土。至于高山森林植被下形成的棕壤,由于处于高寒地带的森林植被所提供的有机物质更不易分解转化,从而致其复合度偏低。

从结合态腐殖质分组测定的结果可看出,除黑毡土外,稳结态有机 C 占重组有机 C 的比例都较小。松结态和紧结态有机 C 互为消长,且占相对优势。土类之间的比较可以发现:有机 C 含量高的土壤,原土复合量较高,但原土复合度有下降的趋势。同时有机 C 含量高时,松结态和紧结态有机 C 占重组有机 C 的比重分别呈增加和降低的趋势。这与内地土壤的研究结果相似,说明西藏土壤在此方面具有普遍性。

(二) 原土及其不同结合形态有机无机复合体的热分析曲线特征

1. DTA 曲线的特征 供试土壤原土及其不同结合形态有机无机复合体的 DTA 曲线(见图 1)表明:所有样品的共同点是在 50°C 和 570°C 左右均有一吸热谷,在 310°C 左右和 430°C 附近均有一放热峰。说明所有样品均具有四种共同的峰、谷反应物。部分样品的 DTA 曲线在 710°C 左右出现另一吸热谷,在 510°C 附近有另一放热峰,表明各样品的峰、谷反应物并非完全一致。与各土原样的 DTA 曲线比较可以发现不同结合态



注: 图中数字表示峰(谷)温度(°C)。1,2,3,4,5,6,7 为土壤编号

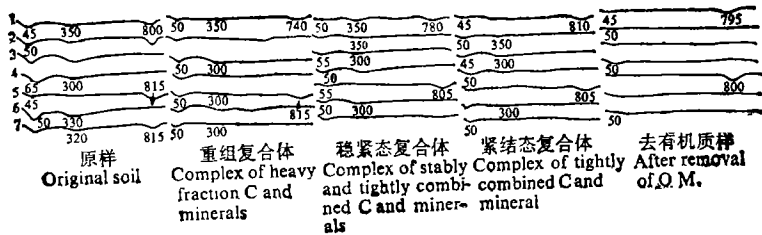
图 1 不同复合体的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of different complexes

有机无机结合体的 DTA 曲线的差异不仅反映在峰、谷面积的大小上,还反映在峰、谷数量的多少上。从原样到重组复合体、稳紧态复合体,峰、谷数量有所减少,到紧结态复合体和去有机质样时趋于稳定,说明分组处理去除了部分峰、谷反应物。

50°C 左右的吸热谷(第 1 吸热谷)显然是由于吸湿水的排出造成的,310°C、430°C、510°C 左右的放热峰(第 1、2、3、放热峰)是由于有机质的分解引起的^[8,9,16]。570°C 和 710°C 附近的吸热谷(第 2、3 吸热谷)与蒙脱石及高岭石等粘土矿物的脱—OH 基等过程有关^[1,11]。

2. TG 及 DTG 曲线的特征 所有样品的热重 (TG) 和微商热重 (DTG) 曲线



注: 1,2,3,4,5,6,7 为土壤编号,图中数字表示失重峰温(°C),峰顶表示最大重量损失率($-\frac{dW}{dT}$)

图 2 不同复合体的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of different complexes

都很相似, TG 曲线表明随温度的升高,均有不同程度的失重,从 DTG 曲线(图 2)上可以看出,这些失重在 50°C 和 310°C 附近比较突出,在 710°C 左右出现吸热谷的样品,在 800°C 左右相应地出现一次较大的失重。

3. 能量变化与重量变化的比较 DTA 曲线的峰、谷顶端温度表示吸、放热(即能量)变化速率最大时的温度, DTG 曲线的峰顶温度则显示重量变化速率最大时的温度^[10]。DTG 峰的出现和 DTA 峰、谷的出现呈现有序性,即对应于 DTA 曲线上较大的峰、谷,在 DTG 曲线上能同顺序地找到一个失重峰。分析两者的顶端温度可见, 50°C 左右的吸热谷和 310°C 附近的放热峰,其吸、放热过程在能量和重量变化上是同步的,而 710°C 的吸热谷,其 DTG 峰出现在 800°C 左右,表现为失重滞后于吸热过程。其它 DTA 峰未发现对应的 DTG 峰,可能与其吸放热反应物的量少有关。

(三) 不同结合态复合体热解特性的综合分析

从 DTA 曲线上找出各吸、放热峰、谷的相应温度范围,并量出该峰、谷的面积(用 A 表示,单位为 cm^2),在 TG 曲线上查出此温度范围内的失重量,并换算成相当于 DTA 样品重时的失重量 $m(\text{mg})$,即该峰、谷反应物的重量,用公式 $\Delta H = K \cdot A/m$ 求出各峰、谷相应的热焓值 $\Delta H(\text{J}/\text{mg})$,其中 K 为常数,用分析纯苯甲酸标定求得($0.498\text{J}/\text{cm}^2$),计算结果见表 3。

对各土原样及相应不同结合态复合体在 50°C 左右的吸热谷的热焓值比较结果(图 3)表明:大多数样品的最小热焓值出现在重组复合体,最大热焓值均出现在去有机质样里。去有机质样的谷反应物重量明显少于其它样品,可见有机质能增加土壤吸湿水的含

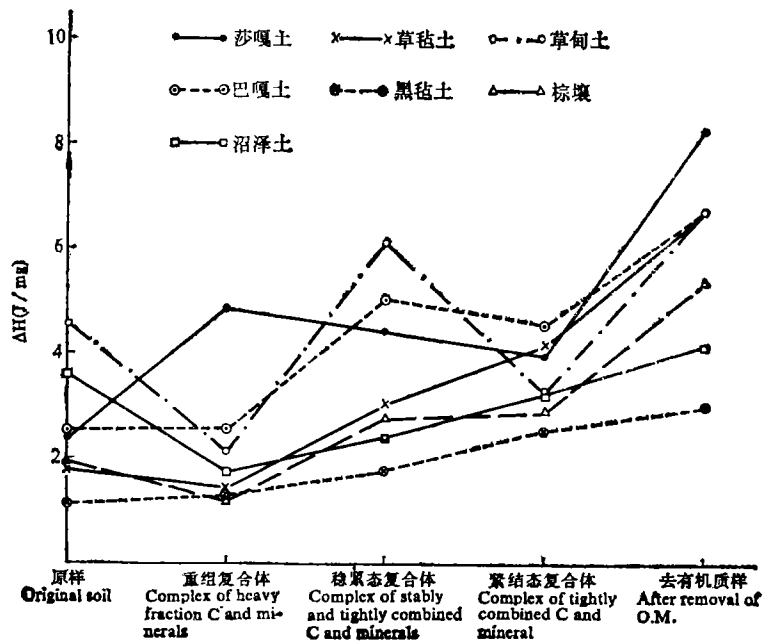


图 3 供试土壤原样及不同复合体在 50°C 左右吸热谷的焓变值(ΔH)

Fig. 3 The enthalpy value (ΔH) of endothermic valleys of original soil samples and various organo-mineral complexest satius at about 50°C in the phrolytic process

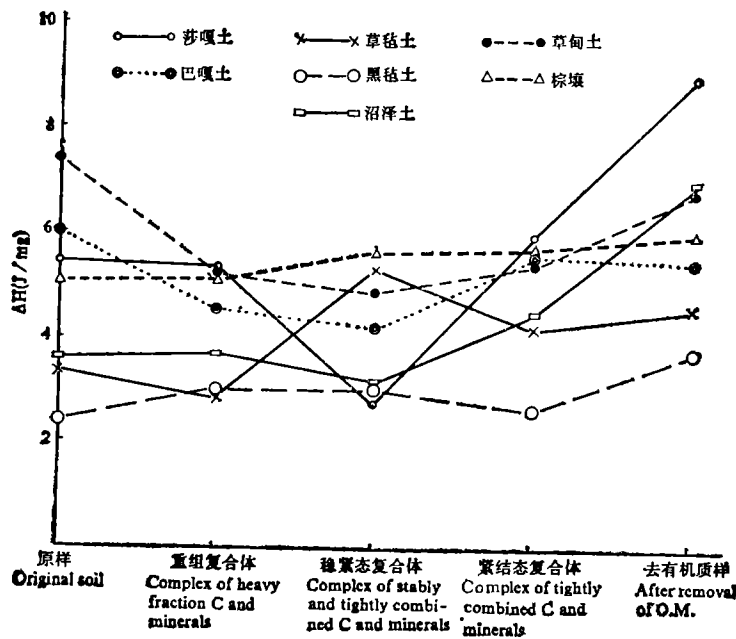


图 4 供试土壤原样及不同复合体在 310°C 左右放热峰的焓变值(ΔH)

Fig. 4 The enthalpy values (ΔH) of exothermic peaks of original soil samples and various organo-mineral complexes at about 310°C in the pyrolytic process

量,但同时导致单位重量的吸湿水被土样吸附能量的降低,从而减少了焓变值。

310°C 左右的放热峰(第 1 放热峰)是所有样品都表现出来的峰,其峰高、峰面积以及峰反应物重量相对都较大,对各土原样和不同结合形态有机无机结合体热焓值的分析(图 4)表明:重组复合体、稳紧态及紧结态复合体之间热焓值变化较为平缓,且重组、稳紧态和紧结态有机 C 含量与其对应的 TG 曲线 310°C 峰范围内的失重量的相关系数 r 值分别为 0.914**、0.898**和 0.851*,达到极显著或显著的相关性,表明结合态有机质是该峰放热的主要峰反应物。

去有机质样在该温下仍出现放热峰,是由于有机质未被 H_2O_2 完全氧化所致,由图 4 可看出:紧结态非 H_2O_2 氧化部分的有机质的热解比焓(单位重量为 mg 物质分解引起的焓变)较紧结态有机质的热解比焓高,而与矿物紧密结合的是腐殖物质中分子量较小的一类物质^[12],这与张一平等的研究得到胡敏酸能态较高与其分子缩合程度较低、分子较小有关的结论相一致^[7,14]。

不同土类之间比较,第一放热峰对应的热焓值为莎嘎土与巴嘎土大于草毡土与黑毡土(方差分析表明差异显著, $F = 5.122^*$ 、 $F_{0.05(3,12)} = 3.49$),即高山或亚高山草原植被下形成的土壤其结合态腐殖质的热解焓值大于高山或亚高山草甸植被下形成的土壤的结合态腐殖质的热解焓值。

所有样品都出现第 2 放热峰(即 430°C 左右的峰),从图 1 可以看出,重组复合体的第二放热峰较原样突出,而到稳紧态复合体时又趋于平缓,据此推断,松结态有机质对该峰

表 3 热分析中各峰、谷对应温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 、面积 $A(\text{cm}^2)$ 、
 Table 3 The temperature ($T,^{\circ}\text{C}$), area (A, cm^2), reactant Lossing weight m
 endothermic valleys of different

土类编号 Soil No.	峰、谷序号 Ordinal number of exothermic peak and endo- thermic valley	原 样 Original soil				重组复合体 Complex of heavy fracion C and minerals			
		T	A	m	ΔH	T	A	m	ΔH
1	第一吸热谷	50	1.68	0.36	2.346	45	1.44	0.15	4.871
	第一放热峰	325	3.72	0.34	5.475	310	2.28	0.19	5.388
	第二放热峰	440	0.24	0.12	1.015	440	0.48	0.11	1.412
	第三放热峰	500	0.24	0.06	2.008	—	—	—	—
2	第一吸热谷	60	2.57	0.51	2.514	45	1.68	0.33	2.538
	第一放热峰	320	7.68	0.63	6.039	330	1.80	0.21	4.588
	第二放热峰	425	0.52	0.19	1.366	440	0.36	0.23	0.792
	第三放热峰	510	0.68	0.21	1.604	525	0.60	0.25	1.218
3	第一吸热谷	65	2.16	0.61	1.781	60	1.68	0.58	1.441
	第一放热峰	315	4.20	0.63	3.362	320	3.00	0.52	2.903
	第二放热峰	435	0.12	0.42	0.140	445	2.52	0.50	2.538
4	第一吸热谷	70	1.80	0.78	1.143	60	1.20	0.46	1.303
	第一放热峰	330	2.28	0.46	2.483	330	2.28	0.38	3.005
	第二放热峰	440	0.74	0.25	1.494	445	1.32	0.26	2.543
5	第一吸热谷	50	1.44	0.16	4.569	45	1.20	0.28	2.135
	第一放热峰	325	2.04	0.14	7.408	320	1.68	0.18	5.232
	第二放热峰	440	0.84	0.06	7.109	445	1.08	0.22	2.449
6	第一吸热谷	50	2.16	0.59	1.818	50	1.32	0.53	1.223
	第一放热峰	305	13.04	1.29	5.052	305	3.60	0.41	5.137
	第二放热峰	430	0.06	0.10	0.299	435	1.44	0.41	1.753
7	第一吸热谷	50	1.44	0.20	3.600	45	0.72	0.20	1.753
	第一放热峰	330	4.32	0.60	3.579	310	2.28	0.31	3.690
	第二放热峰	420	0.24	0.02	5.986	445	0.72	0.08	4.362
	第三放热峰	515	0.36	0.10	1.800	—	—	—	—

的放热效应贡献较大。相关分析表明:松结态有机C含量与430℃峰相应的重组复合体TG曲线上的失重量的相关系数($r = 0.8977^{**}$)达极显著水平,而其它形态有机C含量与其该峰相对应的TG曲线上的失重则没有相关性,证明上述推断是正确的。这与400℃左右的放热峰可能是有机无机通过物理吸附机制形成的复合体的标志^[9]的论点是吻合的。土类之间的比较仍可发现高山或亚高山草原植被下形成的莎嘎土或巴嘎土的有机质在该温下的热解焓值大于高山或亚高山草甸植被下形成的草毡土或黑毡土的有机质热解焓值的趋势。

莎嘎土、巴嘎土和沼泽土原样的DTA曲线在510℃左右出现了第三放热峰,而在重组复合体之后又失去该峰,很显然,该峰与轻组有机质的热解有关。

从以上的分析结果看:重组及其中的稳结态—紧结态有机质是310℃放热峰的主导因子,松结态有机质主要在430℃左右分解,而未形成复合体的轻组有机质在510℃附近时热解,这与有机质和矿质胶体形成复合体过程中结合力的大小、有机质自身的变形情况及其分子的大小与结构有关。因而有可能从不同有机无机复合体的热分解特性中获得不同结合态有机质的信息。

参 考 文 献

1. 熊毅等编著,1983:土壤胶体,第一册 土壤胶体的物质基础。326—426页,科学出版社。
2. 熊毅等编著,1985:土壤胶体,第二册 土壤胶体研究法。40—67页,科学出版社。
3. 傅积平、张绍德等,1978:土壤有机无机复合度测定法。土壤肥料,第4期,40—42页。
4. 傅积平、褚金海等,1981:西藏高山土壤复合胶体特性的初步研究。土壤,第13卷第1期,7—11页。
5. 中国科学院青藏高原综合科学考察队,1985:西藏土壤。19—25,31—43,65—88页,科学出版社。
6. 杨东方、李学垣,1989:水旱轮作条件下土壤有机无机复合状况的研究。土壤学报,第26卷1期1—7页。
7. 张一平、白锦麟等,1985:不同施肥条件下土壤胡敏酸能态的初步研究。土壤学报,第22卷1期,104—107页。
8. 白锦麟、张一平等,1990:陕西几种主要土壤胡敏酸能态及热分解特性的研究。土壤学报,第27卷2期,152—157页。
9. 蔡祖聪、马毅杰,1988:土壤有机质热性质的初步研究。土壤学报,第25卷2期,139—144页。
10. 陈镜泓、李传儒,1985:热分析及其应用。223—265页,科学出版社。
11. 辽宁省地质局中心实验室编,1975:矿物差热分析。201—208,217—222页,地质出版社。
12. 朱祖祥主编,1982:土壤学。上册,44页,农业出版社。
13. Griffith S. M. & Schnitzer M., 1975: The isolation and characterization of metal-organic complexes from tropical volcanic soils. *Soil Sci.*, 120(2): 126—131.
14. Ovington J. D., 1960: The accumulation of energy in forest plantations in Britain. *The Journal of Ecology*, 48(3):639—646.
15. Satoh T., 1984: Organo-mineral complex status in soils. I. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 30: 1—12.
16. Satoh T., 1984: Organo-mineral complex status in soils. II. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 30: 94—104.

ORGANO-MINERAL COMPLEX STATUS AND ITS PYROLYTIC CHARACTERISTICS OF SEVERAL SOILS IN TIBET

Chen Sigen, Zhang Yiping, Bai Jinlin and Chen Zhanfei

(*Northwestern Agricultural University, 712100*)

Xie Yongsheng, Wang Hengjun and Liu Puling

(*Northwest Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica*)

Summary

The thermal analyses (DTA and TG) of various organo-mineral complexes in seven soil types of Tibet were carried out based on the fractionation and assessment of soil organic matter. The results show that the degree of organo-mineral complexation in the test soils was lower. The loosely combined carbon and tightly combined carbon occupied a relatively dominant position in total complexed carbon. Exothermic peaks were found at about 310°C and 430°C for original soil samples and its various organo-mineral complexes. Another exothermic peak at 510°C existed in a few soil samples in the study. An obvious weight loss followed each exothermic peak. From the results of the thermal analyses (DTA and TG) and the fractionation and assessment of organic matter in the soils discussed, it can be concluded that the heavy fraction of organic matter stably and tightly combined with soil mineral particles was the dominant factor of the exothermic peak at 310°C, the loosely combined organic matter was pyrolyzed at about 430°C, and the light fraction of organic matter which did not complex with soil minerals was pyrolyzed at about 510°C. The results also indicated that the pyrolytic enthalpy changes (ΔH) of organic matter in the alpine steppe soil and subalpine steppe soil were greater than those in the alpine meadow soil and subalpine meadow soil respectively.

Key words Alpine soil, Organo-mineral, complex status, DTA, TG