

土壤有机矿质复合体研究

IX. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征*

徐建民 赛夫 袁可能

(浙江农业大学土壤农化系, 杭州 310029)

摘要 本文通过化学分析和仪器分析,研究了土壤中钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的化学组成、分子结构和理化性状。结果表明,铁铝键复合体中腐殖质(包括胡敏酸和富啡酸)的C、H、N含量高于钙键复合体中腐殖质,C/H、C/N比则低于后者,铁铝键复合体腐殖质的分子结构中胡敏酸的芳化度高于后者,而富啡酸的芳化度则低于钙键复合体。并且,铁铝键复合体中腐殖质的热稳定性和对金属离子的整合亲和力皆高于钙键复合体。

关键词 钙键复合体,铁铝键复合体,腐殖质

中图分类号 S153.622

钙键复合体和铁铝键复合体虽然同属以金属离子为键桥的有机矿质复合体,但是前者属于外圈配合物,后者则为内圈配合物,它们的稳定性明显不同,而且两者的形成环境也有所不同。因此钙键复合体和铁铝键复合体在土壤肥力上的作用和意义也不相同。但是以往由于无法确切地区分这两类复合体,因此不可能进行有关它们组成和性质的研究。六十年代前后,国内外的许多学者曾就 G_1 和 G_2 组(G_1 被认为主要是钙键复合体, G_2 被认为主要是铁铝键复合体)的组成和性质进行一系列研究,但是 G_1 和 G_2 并不是单一的有机矿质复合体类型^[1,2]。同样,常用的结合态腐殖质的分组也不是这两类复合体的严格区分,松结态腐殖质以铁铝键复合体为主,但也包括部分钙键复合体,稳结态腐殖质则以钙键复合体为主,但也有一部分铁铝键复合体^[3],因此 G_1 和 G_2 以及松结态和稳结态腐殖质的性质都不能真正代表钙键复合体和铁铝键复合体的性状特征。近来我们在以络合化学为基础的研究中,明确了以 Na_2SO_4 液浸提钙键复合体,以碱性 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 液提取铁铝键复合体中的腐殖质^[4],可以较确切地区分这两类复合体,从而为研究这两类复合体的化学特性创造了条件。在此基础上,本文系统地研究了这两类复合体中腐殖质的化学组成、结构特征和理化性质。

1 材料和方法

1.1 样品

本研究所用的土壤样品采自我国从南到北各地带性土壤,包括黑土、棕壤、黄棕壤、红壤等,具体性状

* 国家自然科学基金(批准号:39470411,39670421)和浙江省自然科学基金(批准号:496027)资助项目

收稿日期:1997-08-05;收到修改稿日期:1998-07-03

见文献 [5]。所用人工合成复合体的制备见文献 [4], 复合体中的碳氮组成见表 1。

1.2 浸提和纯化方法

钙键复合体中腐殖质以 0.5mol/L Na_2SO_4 液 (pH7) 提取, 铁铝键复合体中的腐殖质以 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 液 (pH13) 提取, 具体方法参阅文献 [4]。浸提液中胡敏酸和富啡酸的分组及其纯化方法按文献 [6] 操作。

表1 人工合成复合体的化学组成

Table 1 Chemical composition of synthetic organo-mineral complexes

复合体类型 Complex type	有机碳 Organic C (g/kg)	全氮 Total N (g/kg)	C/N
高岭-Ca-复合体	16.6	2.6	6.4
高岭-Fe-复合体	17.7	2.7	6.5
高岭-Al-复合体	18.0	2.8	6.4
蒙脱-Ca-复合体	21.3	3.7	5.8
蒙脱-Fe-复合体	27.4	7.6	3.6
蒙脱-Al-复合体	25.9	6.1	4.2

1.3 测定方法

腐殖质的元素组成在 Perkin Elmer Model 240-C 碳氢氮自动分析仪上测定, 氧和硫的含量采用差减法计算, 均以无灰为基础。

总酸度、羧基、酚羟基、羰基等含氧功能基的含量均按文献 [6] 描述的方法测定。

紫外和可见光谱的测定: 称取一定量的固体腐殖质样品, 用 0.1mol/L NaOH 溶解, 然后用 0.1mol/L H_2SO_4 小心调节 pH 至 7, 使得胡敏酸和富啡酸溶液最后的浓度分别为 17.3mg/L 和 76.0mg/L, 按 10nm 间隔在波长为 200~700nm 范围内进行光密度的测定, 光密度用 Shimadzu UV-1201 分光光度计和光程 1cm 的石英比色杯测定, 绘制光密度-波长曲线。腐殖酸溶液在波长 465nm 和 665nm 时的光密度之比为 E_4/E_6 值。

红外光谱的测定: 按 1:100 的样品: KBr 比, 采用压片法制样, 在 Nicolet 5 DX FT-IR 分光光度计上测定, 波数范围为 4000~400 cm^{-1} 。

^{13}C NMR 光谱的测定: 称取 100mg 胡敏酸或富啡酸固样溶于 2ml 0.5mol/L NaOD (50% H_2O 和 50% D_2O) 中, 采用 5mm 样品管在 Bruker AM500 核磁共振仪上测定, ^{13}C 的共振频率为 125.03MHz, 脉冲角为 45°, 使用反门控制去偶技术, 总的脉冲延迟为 1.2s, 化学位移是将四甲基硅烷作参照而测定的。

差热分析: 采用 Shimadzu DT-30B 差热分析仪测定。称取胡敏酸或富啡酸样品 10mg, 氮气气氛, 升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 纸速为 2.5mm/min, 差热量程为 $\pm 100\mu\text{V}$ 。

氧化性的测定: 采用重铬酸钾-硫酸溶液 (0.2mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -1:1 H_2SO_4) 在不同温度 (60、80、100、120、140、160 和 180 $^{\circ}\text{C}$) 下加热 6min, 测定不同浓度和不同温度下腐殖质的氧化性, 绘制腐殖质氧化曲线。

电位滴定: 按 Khanna and Stevenson 的方法测定^[7]。

络合稳定常数的测定: 采用离子交换平衡法测定^[8]。

2 结果和讨论

2.1 化学组成

从表 2 中可以看出, 钙键复合体中的腐殖质和铁铝键复合体中的腐殖质在元素组成上有明显的差别, 其中钙键复合体中胡敏酸(HA₁)和富啡酸(FA₁)的 C、H、N 含量均低于相应铁铝键复合体中胡敏酸(HA₂)和富啡酸(FA₂), 而两者的 O 含量则相反。各元素含量

表2 复合体中腐殖质的元素组成(g/kg)

Table 2 Elemental composition of humus in organo-mineral complexes (g/kg)

元素组成 Elemental composition	钙键复合体 Ca-bound complex		铁铝键复合体 Fe/Al-bound complex	
	胡敏酸(HA ₁)	富啡酸(FA ₁)	胡敏酸(HA ₂)	富啡酸(FA ₂)
C	466.6~501.9	269.4~421.8	508.4~562.1	368.9~423.5
H	31.6~47.3	34.3~48.4	39.9~51.4	41.0~55.3
N	24.7~37.4	10.9~16.5	38.9~49.3	19.2~25.7
O+S	425.1~472.8	523.4~671.3	347.2~410.7	495.5~565.4

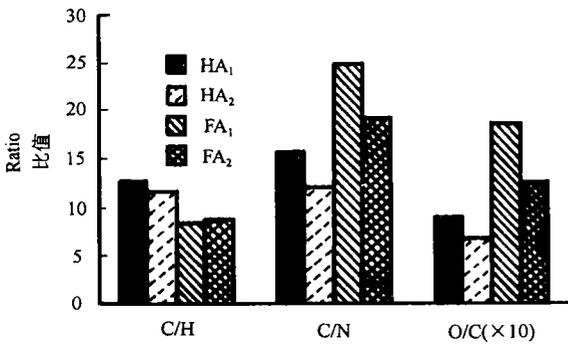


图1 钙键和铁铝键复合体中腐殖质的C/H比, C/N比和O/C比(平均值)

Fig.1 The average ratios of C/H, C/N and O/C of humus in Ca- and Fe/Al-bound complexes

之间的比值是反映其化学结构的一项参数, 从图 1 中看到, 两种腐殖质的平均 C/H 比虽略有差别, 但差别不大。而 C/N 比和 O/C 原子比则有明显差异, 其中钙键复合体中腐殖质的 C/N 比高于铁铝键复合体尤为明显。这说明两种复合体中的腐殖质, 虽然缩合程度差别不大, 但是化学成分是有差别的。

O/C 原子比可反映腐殖物质分子中含氧官能团的差异, 但是从表 3 的资料中看出这两组复合体中含氧官能团的变化稍有不同, 胡敏酸中的羧基和总酸度以铁铝键复合体(HA₂)略高于钙键复合体(HA₁), 酚羧基和羰基则相反, 而富啡酸的羧基、酚羧基、羰基和总酸度均以钙键复合体(FA₁)明显高于铁铝键复合体(FA₂)。

胡敏酸/富啡酸(HA/FA)比值是一项反映腐殖质成分的参数, 也可衡量腐殖化程度。以往的研究中, 虽然没有能确切地区分钙键复合体和铁铝键复合体, 但从过去通行的复合体分组中, 腐殖质的 HA/FA 比值大多是稳结态 > 松结态或 G₁ > G₂, 但也随着土壤类型而有所变化^[2,3], 说明 HA/FA 与复合体类型的关系比较复杂。在钙键复合体和铁铝键复合体大量样品分析中也有这样的情况, 即大多数钙键复合体中腐殖质的 HA/FA 比值高于铁铝键复合体, 但也有少数的样品得到了相反的结果。为了进一步研究不同金属键复合体腐殖质中的 HA/FA 比值, 我们采用了人工合成复合体, 便于更进一步区分为钙键、铁键和

表3 腐殖质的含氧官能团 (mmol/g)

Table 3 Content of oxygen-containing functional groups in humus (mmol/g)

含氧功能基 Oxygen-containing functional groups	钙键复合体 Ca-bound complex		铁铝键复合体 Fe/Al-bound complex	
	胡敏酸(HA ₁)	富啡酸(FA ₁)	胡敏酸(HA ₂)	富啡酸(FA ₂)
总酸度	5.2~7.2(6.4) ¹⁾	6.4~12.4(10.3)	5.8~9.0(7.1)	7.8~11.0(9.1)
羧基	2.3~3.6(3.1)	8.4~10.4(7.7)	2.5~5.5(3.8)	5.8~8.2(6.7)
酚羟基	2.3~3.8(3.3)	2.0~3.8(2.7)	2.4~3.3(3.0)	1.7~2.8(2.4)
羰基	2.0~5.2(3.6)	2.2~3.8(3.3)	1.8~3.4(2.5)	1.4~2.6(2.1)

1) 括号中的数据为平均值

表4 人工合成复合体中腐殖质的HA/FA比值

Table 4 HA/FA ratio of humus in synthetic organo-mineral complexes (%)

复合体类型 Complex type	HA (C%)	FA (C%)	HA+FA (C%)	HA/FA
高岭-Ca-复合体	8.79	43.92	52.71	0.20
高岭-Fe-复合体	13.24	29.01	42.25	0.46
高岭-Al-复合体	9.12	33.76	42.88	0.27
蒙脱-Ca-复合体	12.35	28.73	41.08	0.43
蒙脱-Fe-复合体	14.05	29.26	43.31	0.48
蒙脱-Al-复合体	11.27	32.21	43.48	0.35

铝键三种复合体,所得的结果见表4。

从表4的结果可以看出,不论是高岭石或蒙脱石,均以铁键复合体中腐殖质的HA/FA比值为最高,而铝键复合体的HA/FA比值较低,这说明铁键和铝键复合体不能作为一个整体来看,两者的组成不同,就会影响其HA/FA比值,并因而影响它与钙键复合体之间的相对关系,这是一些土壤中出现的不同复合体之间HA/FA比值关系变化的原因所在。

2.2 光学性质

2.2.1 紫外和可见光谱 腐殖物质溶液在紫外(200~400nm)和可见(400~800nm)光谱段的吸收强度是由其发色基团(通常为醌基、酮基等)产生的,在同一土壤中,胡敏酸的色泽较富啡酸暗。同样,不同复合体中腐殖质,其吸收强度或光密度(I_0/I)不等也显示了腐殖物质分子结构状况的差别。图2说明虽然钙键复合体中的胡敏酸与铁铝键复合体中的胡敏酸有相似的紫外和可见光谱,但前者的光密度显然大于后者,而钙键复合体的富啡酸的光密度则低于铁铝键复合体中的富啡酸,这充分说明了这两种复合体中的腐殖质的分子结构和复杂程度是有区别的,而且在胡敏酸和富啡酸两种腐殖酸中有着不同的变化特征。

可见光谱中的 E_4/E_6 比是作为腐殖化程度的另一项指标。研究结果表明:钙键复合体和铁铝键复合体中胡敏酸和富啡酸的 E_4/E_6 比也是有差别的,且 E_4/E_6 比的变化与光密度的变化基本上是一致的,如黑土中,HA₁的 E_4/E_6 比为3.72,高于HA₂的3.63,而FA₁的 E_4/E_6 比为7.43,低于FA₂的7.70;棕壤中也有类似的结果,其HA₁、HA₂、FA₁和FA₂的 E_4/E_6

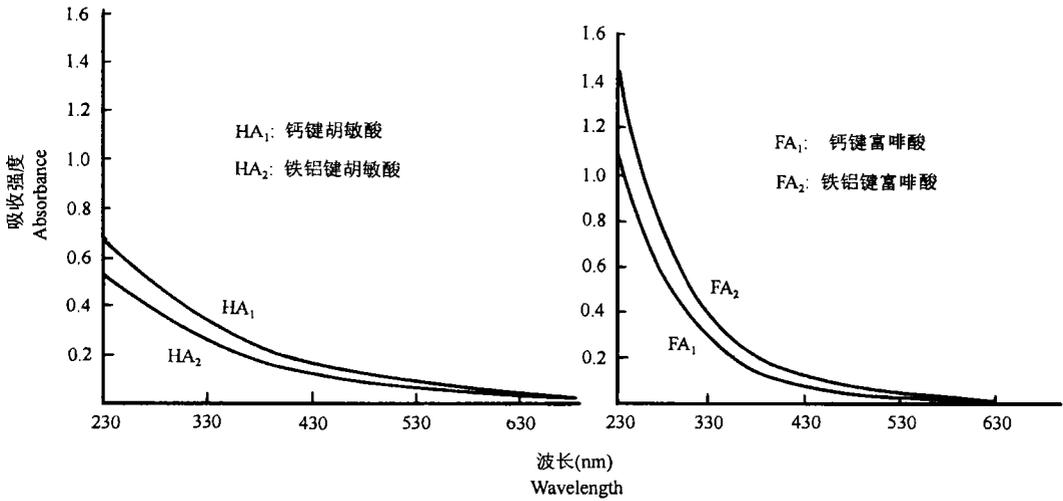


图2 黑土复合体中胡敏酸和富啡酸的紫外-可见光谱

Fig.2 UV-visible spectra of humic acid and fulvic acid in the complexes of black soil

比分别为 4.89、4.28、11.75 和 13.00。E₄/E₆ 比通常反映腐殖化程度和芳香物的缩合程度，因此铁铝键复合体中的胡敏酸有较高的缩合度和腐殖化程度，但富啡酸则以钙键复合体的缩合程度较高。

2.2.2 红外光谱 红外光谱也显示这两类复合体中腐殖质的组成和结构有一定差别。在胡敏酸图谱中，1610~1650cm⁻¹ 波段(芳香族 C=C) 相对较强，而 1700~1730cm⁻¹ 波段(羧基 C=O 伸展) 则相对弱些，富啡酸图谱为 1700~1730cm⁻¹ 波段峰强于 1610~1650cm⁻¹ 波段峰(图 3)，这与羧基的化学分析结果完全一致；在 1400~1430cm⁻¹ 波段(脂族 CH₂ 变形)，富啡酸比胡敏酸强些。在 1610~1650cm⁻¹ 波段(芳香族 C=C)，HA₂ 强于 HA₁，表明铁铝键胡敏酸有更多的芳香族化合物，而同一波段的富啡酸则 FA₂ 略弱于 FA₁，表明芳香族化合物在钙键富啡酸略多。

2.2.3 核磁共振图谱 核磁共振图谱提供了更为详实的资料^[9,10]。通常可以将腐殖质 ¹³C-NMR 图谱分为四个区域，其中 0~50ppm 段为烷基碳区域，50~105ppm 段是各种烷氧碳的信号，一般为碳水化合物，105~170ppm 段一般为芳香族碳区域，170~200ppm 段通常为羧酸、酰胺及脂类等的羰基碳区域。表 5 是黑土腐殖酸 ¹³C-NMR 图谱的计算结

表5 腐殖质¹³C NMR图谱中碳的类型和分布

Table 5 Type and distribution of C in ¹³C NMR pattern of humus

腐殖质	烷基C	烷氧C	芳香C	羰基C	脂族C	芳化度 ¹⁾
Humus	Alkyl C	O-alkyl C	Aromatic C	Carboxyl C	Aliphatic C	Aromaticity
	(0~50PPM)	(50~105PPM)	(105~170PPM)	(170~200PPM)	(0~105PPM)	%
HA ₁	16.22	14.38	53.81	15.58	30.60	63.75
HA ₂	5.50	11.98	65.18	17.35	17.48	78.85
FA ₁	14.76	15.67	51.33	18.25	30.43	62.78
FA ₂	13.95	41.22	27.67	17.17	55.17	33.40

1) 芳化度=芳香C/(芳香C+脂族C)

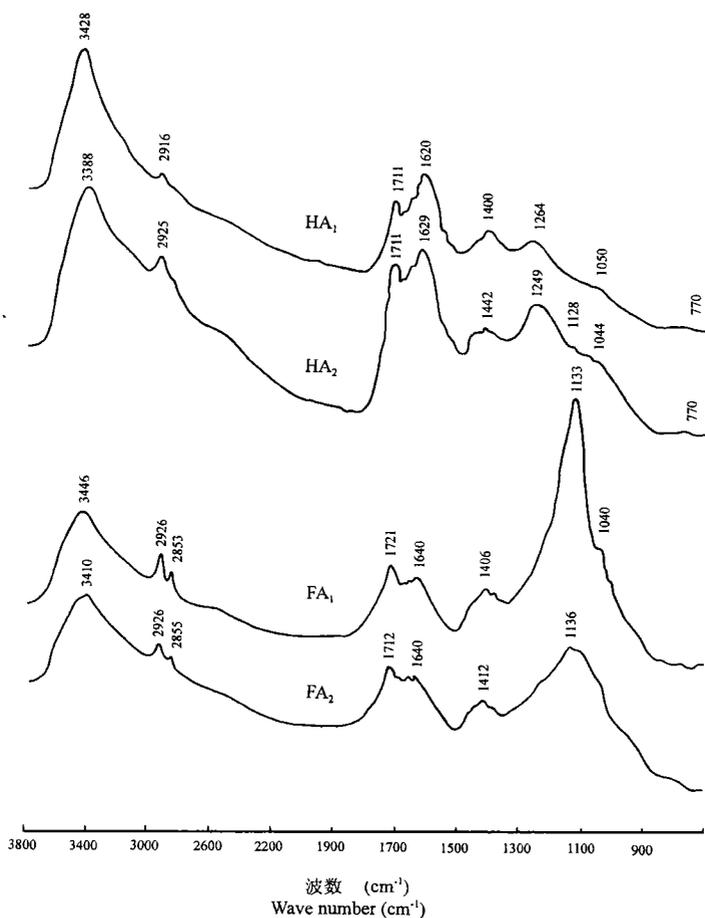


图3 黑土钙键和铁铝键复合体中腐殖质的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of humus in Ca- and Fe/Al- bound complexes of black soil

果,由表可知,HA₁的烷基碳明显高于HA₂,而FA₂的烷氧碳显著高于FA₁,芳香碳和羰基碳均为HA₂高于HA₁和FA₁高于FA₂,因此铁铝键胡敏酸(HA₂)的芳化度高于钙键胡敏酸(HA₁),而钙键富啡酸(FA₁)的芳化度则高于铁铝键富啡酸(FA₂)。

上述光学研究表明,钙键复合体中的腐殖质和铁铝键复合体中的腐殖质在有机成分和结构上是不同的,尤其在脂族和芳香族碳之间的相对比值有显著差异。尽管腐殖质样品有所不同,但三种方法的测定结果是相当一致的。

2.3 理化性质

2.3.1 热分解特性

不同复合体中腐殖质的热分解特性也有所不同^[11~13]。在这一研究中,大多数胡敏酸DTA曲线除了在100℃左右(95~120℃)有一脱水吸热峰外,一般在360℃左右(340~380℃)有一肩状放热峰,通常都是HA₂较HA₁明显,主要放热峰在445~560℃之间,其中HA₂这一放热峰的温度明显高于HA₁,且放热峰的强度也是HA₂大于HA₁。此外,HA₂在730℃左右有一肩状放热峰,而HA₁则不明显。

富啡酸的DTA曲线也显示了同样的差异。一般吸湿水的吸热峰多在80℃左右

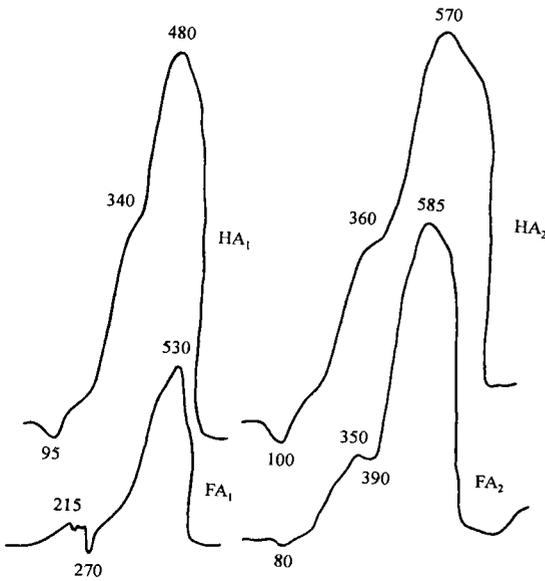


图4 黄棕壤钙键和铁铝键复合体中腐殖质的DTA曲线

Fig.4 DTA curves of humus in Ca- and Fe/Al-bound complexes of yellow brown soil

(60~90℃),其后在165~215℃之间又有一吸热峰,主要的放热峰在520~605℃左右,大多数FA₂的主要放热峰温度和强度也高于FA₁,如黄棕壤的FA₁主要放热峰为530℃,而FA₂则为585℃;此外部分FA₁在640℃左右,FA₂在740℃左右又各有一放热峰。图4是其中黄棕壤腐殖酸的DTA曲线。

由此可见,钙键复合体与铁铝键复合体中腐殖质的热分解特性也是有差异的。在不同土壤中的趋势相当一致,一般都是铁铝键腐殖质的主要放热峰温度高于钙键腐殖质,这表明前者具有较高的热稳定性,热稳定性的差异极可能与腐殖酸和不同金属离子的键合机理有关^[12,13]。此外部分铁铝键腐殖质(包括胡敏酸和富啡酸)在730℃左右有一肩状放热峰,部分钙键富啡酸在640℃左右有一肩状放热峰,这

些均随土壤类型而有所变化。

2.3.2 抗氧化特性 利用氧化能力不等的氧化剂,检验腐殖质的抗氧化特性,是检验腐殖质化学稳定性的一种方法,但是在复合体组成不同的情况下,尤其是铁和铝复合体相对组成变化较大的土壤中所得到的Kos值,与钙键复合体的Kos值很难比较。因此我们采用

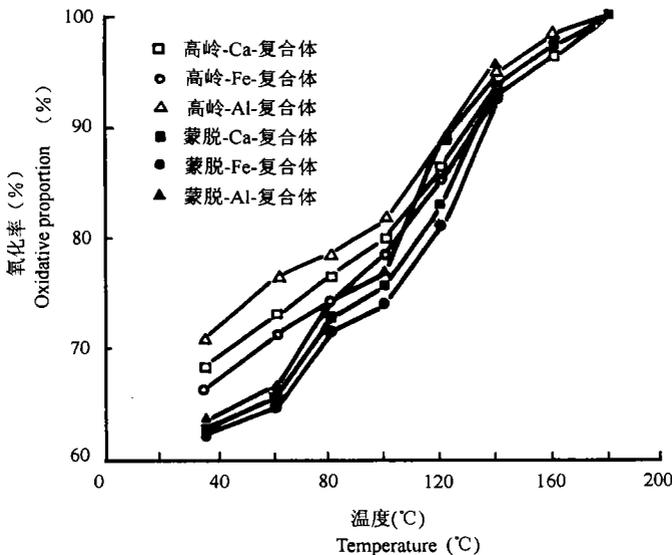


图5 有机矿质复合体中腐殖质的氧化曲线

Fig.5 Oxidative curves of humus in organo-mineral complexes

人工合成的钙键复合体、铁键复合体和铝键复合体,分别测定复合体中腐殖质的抗氧化特性。

以 0.2mol/L $K_2Cr_2O_7-1:1H_2SO_4$ 液在不同温度条件下,所测得的高岭石和蒙脱石的钙键、铁键和铝键复合体中腐殖质的氧化率曲线见于图 5。从图中可以看出,不论是高岭石还是蒙脱石,它们的铁键复合体中腐殖质都是最稳定,最不易氧化的,而铝键复合体中腐殖质在同样温度下,氧化率最高,钙键复合体中腐殖质的氧化率则居于两者之间,直至

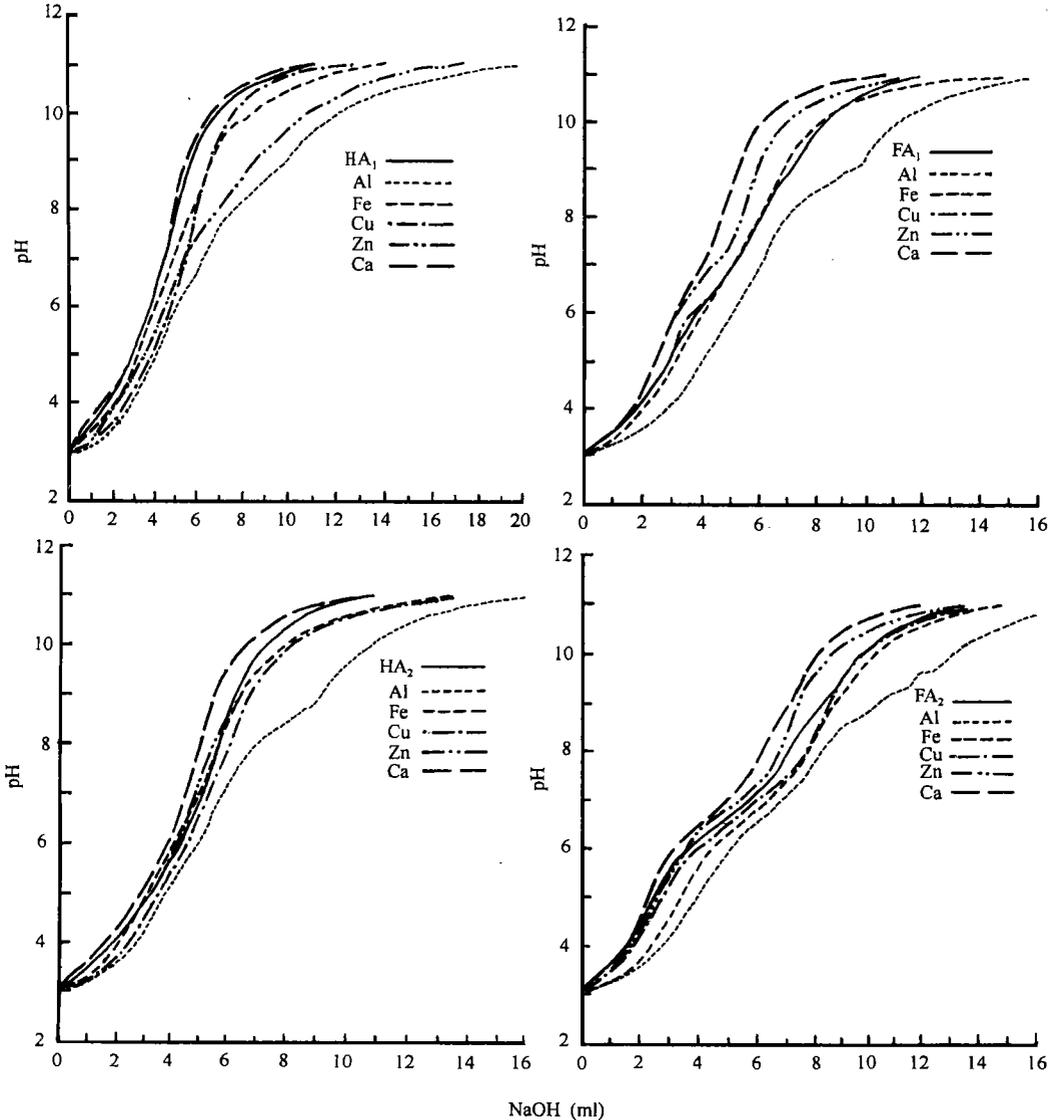


图 6 黑土钙键和铁铝键复合体中腐殖质的滴定曲线

HA₁: 钙键胡敏酸, FA₁: 钙键富啡酸, HA₂: 铁铝键胡敏酸, FA₂: 铁铝键富啡酸

Fig.6 Titration curves of humus in Ca- and Fe / Al-bound complexes of black soil in the presence of metal ions. HA₁: Ca-bound humic acid, FA₁: Ca-bound fulvic acid, HA₂: Fe / Al-bound humic acid, FA₂: Fe / Al-bound fulvic acid.

160℃以上才趋于相同,由此可见,钙键、铁键和铝键三种复合体中腐殖质的抗氧化特性是不等的,对于铁铝键复合体腐殖质,其抗氧化能力决定于铁键和铝键复合体的相对组成。

2.3.3 络合特性 腐殖物质具有络合性能,腐殖质与金属离子作用可形成络合物或螯合物,同时 pH 下降,因此,通常把反应过程中 pH 的下降作为络合物形成的标志。而金属离子的种类和有机物的特性则影响 pH 变化的程度。所以,可把腐殖质和金属离子同时存在的条件下,测定电位滴定曲线和络合物的稳定常数,作为鉴定腐殖质络合特性的方法。

从图 6 中可以看到,胡敏酸和富啡酸的滴定曲线相似,其中富啡酸更类似多元弱酸,而胡敏酸则属单元弱酸。两者以加入三价金属离子的 pH 下降较多。不论是胡敏酸或富啡酸,从钙键复合体和铁铝键复合体中分离出来的,其滴定曲线表现出明显不同,其中铁铝键复合体中胡敏酸(HA₂)较钙键复合体中胡敏酸(HA₁)有较强的缓冲性,铁铝键复合体中的富啡酸(FA₂)较钙键复合体中的富啡酸(FA₁)有较强的缓冲性。加入金属离子后也有同样表现,各种金属离子和腐殖酸的亲和力次序也基本相似,但是比较 HA₁和 HA₂,FA₁和 FA₂,似乎 HA₂和 FA₂对 Cu²⁺有更强的亲和力。

络合物稳定(形成)常数可以定量地鉴定有机物与金属离子的络合亲和力。稳定常数的大小和金属离子的种类及有机物的特性有关(表 6)。以离子交换平衡法测定的两种复合体中胡敏酸和富啡酸与 Zn²⁺的络合常数显示,铁铝键复合体中胡敏酸 - Zn 络合物的稳定常数明显高于钙键复合体中胡敏酸 - Zn 络合物,同样,铁铝键复合体中富啡酸 - Zn 络合物的稳定常数也高于钙键复合体中富啡酸 - Zn 络合物。这个结果与上述滴定曲线显示的规律是一致的。

表6 不同复合体中HA-Zn和FA-Zn络合物的稳定常数

Table 6 Stability constants of HA-Zn and FA-Zn complexes in different organo-mineral complexes

土壤类型 Soil type	复合体类型 Complex type	HA-Zn	FA-Zn
黑土	钙键复合体	3.18	3.17
	铁铝键复合体	3.34	3.85
棕壤	钙键复合体	3.24	3.14
	铁铝键复合体	3.65	3.42

3 结论

土壤中的钙键和铁铝键有机矿质复合体是两类主要的有机矿质复合体,其含量约占复合体总量的 50% 左右,而且其活性程度较高,是有效养分的主要库存,也是结构的主要形成因素。但是这两类复合体除了其键合条件有区别外,在组成和性质方面,尤其是其中有机物是否相同,还没有具体资料。我们通过中性 Na₂SO₄液和 NaOH + Na₄P₂O₇液分别提取了这两类复合体中的腐殖物质,经过一系列的分析测定,明确了它们在成分、结构及相关的性质方面,都有明显的差别,例如钙键复合体中腐殖物质(HA₁, FA₁)的 C、H、N 含量高于铁铝键复合体中的腐殖物质(HA₂, FA₂),而 O 的含量则相反,因而 C/N 比和 O/C 比前者明显高于后者。在分子结构方面,铁铝键复合体中胡敏酸的芳化度高于钙键复合体中

的胡敏酸,而铁铝键复合体中的富啡酸的芳化度则低于钙键复合体中的富啡酸。在腐殖质的性质方面也有差别,铁铝键复合体中腐殖质的热稳定性高于钙键复合体中腐殖物质,同样,铁铝键复合体中腐殖物质较钙键复合体中腐殖物质有更强的络合亲和力和。

从化学组成、分子结构和理化性质等方面的研究结果足以说明两类复合体中的腐殖物质由于其键合条件、反应和成分的差别,因而具有不同的特征。但是根据部分人工合成复合体的研究资料看来,铁键复合体和铝键复合体中腐殖物质仍有较大区别,如 HA/FA 比值,腐殖物质的氧化稳定性等方面,铁键腐殖质明显高于铝键腐殖质,因此铁键复合体和铝键复合体的区分及其特性还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

1. 徐建民,袁可能. 土壤有机矿质复合体研究, V 胶散复合体组成和生成条件的剖析. 土壤学报, 1993, 30(1): 43~51
2. 徐建民,袁可能. 土壤有机矿质复合体研究, VI 胶散复合体的化学组成及其结合特征. 土壤学报, 1994, 31(1): 29~33
3. 徐建民,袁可能. 土壤有机矿质复合体研究, VII 土壤结合态腐殖质的形成特点及其结合特征. 土壤学报, 1995, 32(2): 151~158
4. Xu Jianming, Yuan Keneng. Dissolution and fractionation of calcium-bound and iron- and aluminum bound humus in soils. *Pedosphere*, 1993, 3:75~80
5. Cheema S U, Xu Jianming, Yuan Keneng. Composition and structural feature of calcium bound and iron and aluminum-bound humus in soils. *Pedosphere*, 1994, 4:277~284
6. 熊 毅. 土壤胶体-土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985. 304~361
7. Khan S U, Stevenson F J. Metallo-organic complexes in soil I. Potentiometric titration of some soil organic matter isolates in the presence of transition metals. *Soil Sci.*, 1962, 93:298~305
8. Randhawa N S, Broadbent F E. Soil organic matter-metal complexes. 6. Stability constants of zinc humic acid complexes at different pH values. *Soil Sci.*, 1965, 99:362~366
9. Gerasimowicz W V, Byler D M. Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids. *Soil Sci.*, 1985, 139:270~278
10. Schnitzer M, Preston C M. Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50:326~331
11. 白锦麟. 陕西省几种主要土壤胡敏酸能态及热分解特性的研究. 土壤学报, 1990, 27(2): 151~158
12. Satoh T. Organo-mineral complexes status in soils. I. Thermal analytical characteristics of humus in the soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1984, 30:1~12
13. Tan K H. Formation of metal-humic acid complexes by titration and their characterization by differential thermal analysis and infrared spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.*, 1977, 10:123~129

STUDIES ON ORGANO-MINERAL COMPLEXES IN SOIL
IX. CHARACTERISTICS OF HUMUS IN CALCIUM-BOUND AND
IRON/ALUMINUM-BOUND ORGANO-MINERAL COMPLEXES IN SOIL

Xu Jian-min Cheema S U. Yuan Ke-neng

(Department of Soil Science and Agrochemistry, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029)

Summary

Elemental composition, molecular structure, and physical and chemical properties of Ca bound and Fe / Al-bound humus in soil were determined by chemical and instrumental analyses. Results showed that the contents of C, H and N were higher in Fe / Al-bound humus than in Ca-bound humus, while the ratios of C/H and C/N were higher in Ca-bound humus. The aromaticity of humic acid in Fe / Al-bound complex was higher than in Ca-bound complex, but that of fulvic acid was higher in Ca-bound complex. Fe / Al-bound humus had the higher thermal stability and the stronger affinity for coordinating metal ions than Ca-bound humus.

Key words Ca-bound complex, Fe/Al-bound complex, Humus