

土壤有机矿质复合体研究

X. 有机矿质复合体转化的初步研究*

侯惠珍 徐建民 袁可能

(浙江农业大学土壤农化系, 杭州 310029)

摘要 本文研究铁键、铝键、钙键复合体与溶液中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 金属离子的相互作用。结果显示, 复合体上键合的 Fe^{3+} , 不能被溶液中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 置换, 复合体上键合的 Al^{3+} 仅少量被 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 置换进入溶液, 复合体上键合的 Ca^{2+} 则可较多地被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 置换进入溶液, 置换的量与 pH 及粘土矿物类型有一定关系, 尽管复合体上键合的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等难以被置换, 但溶液中的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子仍可与胶体络合。

关键词 钙键复合体, 铁、铝键复合体, 腐殖质, 复合体转化

中图分类号 S153.3

土壤中有有机矿质复合体主要是钙键复合体、铁键复合体和铝键复合体^[1], 也还有少量微量金属元素所构成的复合体, 如铜、锌、锰等。各种有机矿质复合体之间都有一定的性质差异和不同的肥力意义^[2,3], 因此, 复合体类型对成土过程和土壤肥力都有一定影响。复合体类型的转变则是一个重要过程, 遗憾的是, 这方面的研究迄今为止还不多见^[4]。本系列论文将继续探讨这方面的问题。首先是土壤中的无机胶体和有机胶体与金属离子形成的配合物及其转化的络合化学。通常认为, 通过配位键形成的络合物, 中心离子或配位体一般很少置换的, 但是可以通过其他方式例如离解平衡改变络合物中金属离子的种类。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 三种金属离子的化学特性不同, 形成复合体的稳定性及其转化条件也必然有差异。本文将提供这三种金属离子键合的复合体与溶液中金属离子置换及其影响因素的实验资料。

1 材料与方 法

1.1 材料

试验以从山地黄壤(浙江天目山顶部)中提取的腐殖物质作为研究的基本材料, 在 0.1mol/L NaOH 提取物中加入 1.1HCl, 使 pH 值在 1.0~1.5 之间, 分离胡敏酸和富啡酸, 经净化后, 在低温下干燥保存, 取胡敏酸作为试验材料。

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

收稿日期: 1998-02-18; 收到修改稿日期: 1998-05-15

粘土矿物包括高岭石(江苏苏州阳山)和蒙脱石(浙江临安),磨碎通过 100 目筛,用 1mol/L NaCl 浸泡成钠饱和样品,pH 接近中性。

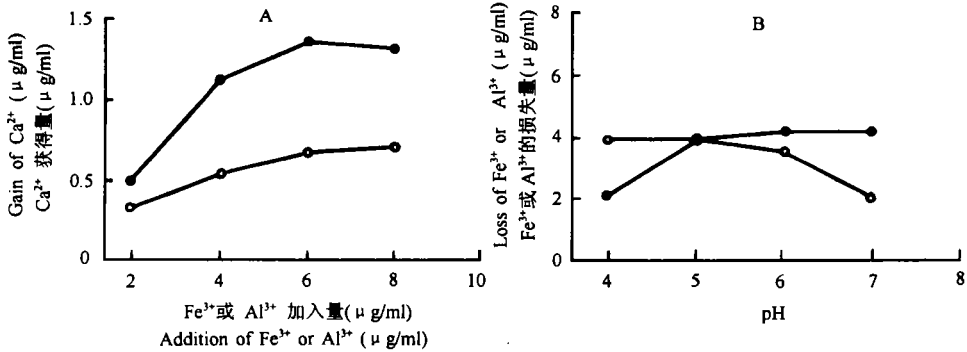
1.2 方法

将胡敏酸溶于 pH8 的 NaOH 溶液中,制成 500mg/L 的悬液。各取胡敏酸液 25ml(含胡敏酸 12.5mg),分别加入 CaCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 溶液,至胡敏酸完全沉淀,离心分离并移去上部清液,洗净,制成胡敏酸钙,胡敏酸铁和胡敏酸铝沉淀。然后分别加入 25ml 水,加入 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 溶液 0.0,0.1,0.2,0.3,0.4ml,调节 pH 为 4,5,6,7,经搅拌振荡 24 小时后离心,取上部清液测定 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的含量。另取胡敏酸液 25ml,加入高岭石或蒙脱石 0.5g,再按上述步骤测试。

2 结果

2.1 以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 置换钙键复合体

在 25ml Ca^{2+} 饱和沉淀的胡敏酸钙悬液中,加 FeCl_3 或 AlCl_3 溶液 50~200 μg (相当于 2~8 $\mu\text{g}/\text{ml}$),在 pH5 的条件下, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 被吸收 90% 以上,与此同时,从复合体上置换到溶液中的 Ca^{2+} 则分别为 0.3~0.69 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 0.49~1.30 $\mu\text{g}/\text{ml}$,由此可见,确有相当部分胡敏酸钙上的 Ca^{2+} 通过离解平衡为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 所置换,其中 Al^{3+} 的置换能力大于 Fe^{3+} ,同时也可以看出,从溶液中减少的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 量远高于被置换下来的 Ca^{2+} ,这表明另有一部分 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 是通过其他络合途径损失的(图 1)。



- A. 溶液中 Ca^{2+} 获得量 (pH5) 与浓度的关系
 B. Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的损失量与 pH 关系 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 加入量均为 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
 ● 加入 AlCl_3 溶液; ○ 加 FeCl_3 溶液

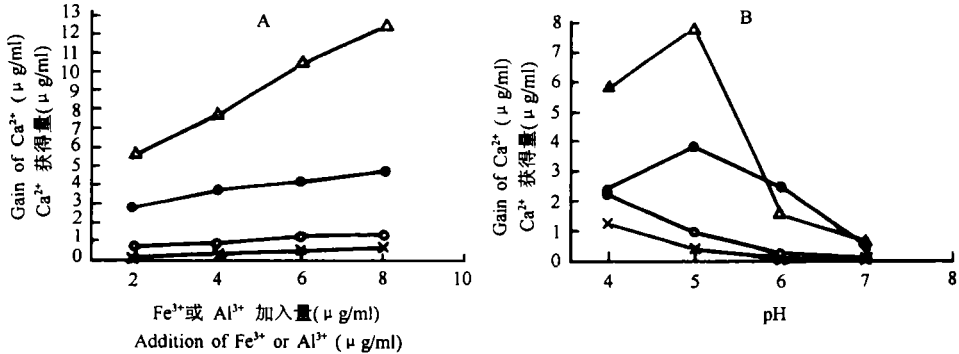
图 1 胡敏酸钙与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作用后,溶液中离子的得失

Fig.1 The gain of Ca^{2+} and the loss of Fe^{3+} or Al^{3+} in solution after Ca-humate reacted with Fe^{3+} or Al^{3+} in solution

以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 置换胡敏酸钙上的 Ca^{2+} 量不仅和加入 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度有关,而且还随 pH 而变化(图 1)。 Fe^{3+} 从溶液中的损失量在 pH4~7 范围内随 pH 上升而降低,而 Al^{3+} 则随 pH 上升而略有增加,这显然和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的络合物的稳定性不同有关^[5]。

在胡敏酸溶液中加入等量的 Ca 饱和的高岭石使其成为 Ca 键有机矿质复合体,然后再加入 FeCl_3 或 AlCl_3 溶液,则溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的损失量增加,几乎都达到了 100%,置换

到溶液中的 Ca^{2+} 也有增加,但增加的幅度与 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的差别较大。从图 2 可以看出,在 pH5 的条件下, FeCl_3 溶液中 Ca^{2+} 获得量增加很少,为 $0.08 \sim 0.69 \mu\text{g} / \text{ml}$,与单独胡敏酸相似,而 AlCl_3 溶液中 Ca^{2+} 获得量为 $2.82 \sim 4.78 \mu\text{g} / \text{ml}$,比单独胡敏酸时增加了 4 倍以上,可见有相当多部分从溶液中损失的 Al^{3+} 置换了复合体上的 Ca^{2+} ,而在同样条件下,溶液中损失的 Fe^{3+} 则和 Ca^{2+} 的置换很少。



A. 溶液中 Ca^{2+} 获得量 (pH5)

B. 溶液中 Ca^{2+} 获得量与 pH 关系 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 加入量分别为 $4 \mu\text{g} / \text{ml}$)

Δ 蒙脱复合体加 AlCl_3 , 溶液中 Ca^{2+} 获得量; \bullet 高岭复合体加 AlCl_3 , 溶液中 Ca^{2+} 获得量

\circ 蒙脱复合体加 FeCl_3 , 溶液中 Ca^{2+} 获得量; \times 高岭复合体加 FeCl_3 , 溶液中 Ca^{2+} 获得量

图 2 粘土-Ca-胡敏酸复体与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作用后, 溶液中离子的得失

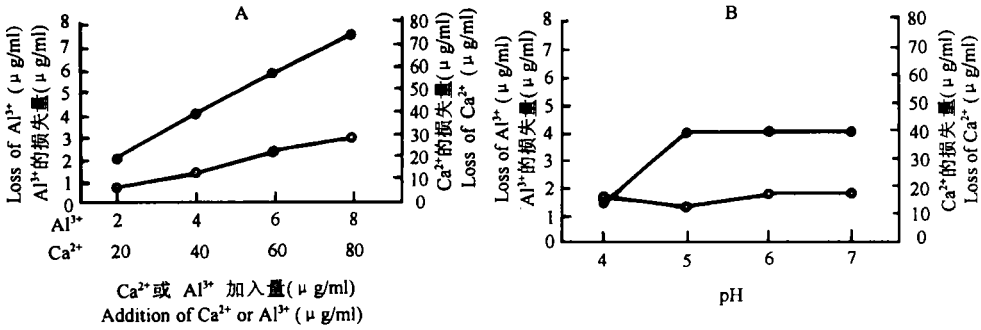
Fig.2 The gain of Ca^{2+} in solution after clay-Ca-humus complex reacted with Fe^{3+} or Al^{3+} in solution

对于胡敏酸-Ca-蒙脱石复合体, 溶液中 Ca^{2+} 的增加情况也相似, 但增加量较多, 在 FeCl_3 溶液中, Ca^{2+} 获得量为 $0.61 \sim 1.41 \mu\text{g} / \text{ml}$, 而在 AlCl_3 溶液中, Ca^{2+} 获得量为 $5.63 \sim 12.48 \mu\text{g} / \text{ml}$, 比高岭石复合体高 1 倍以上。

在粘土矿物存在的条件下, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 的置换同样和 pH 有关, 由于 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在溶液中几乎全部损失, pH 的影响难以区分, 但是 Ca^{2+} 在溶液中增加仍然和 pH 明显有关, 从图 2 可以看出, 不论在高岭石或蒙脱石复合体条件下, FeCl_3 溶液中 Ca^{2+} 获得量均随 pH 值上升而降低, 如在加入 $4 \mu\text{g} \text{Fe}^{3+} / \text{ml}$ 的情况下, Ca^{2+} 获得量从 pH4 的 $1.23 \mu\text{g} / \text{ml}$ 降至几乎是 0。但在 AlCl_3 溶液中, Ca^{2+} 获得量则以 pH5 最高, pH5 以上又逐渐降低, 而 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 的置换则以 pH5 最高, pH 升高或降低均不利于置换。

2.2 以 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 置换 Fe 键复合体

与胡敏酸钙不同, 因为 Fe 饱和沉淀的胡敏酸铁, 在含 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的溶液中, 表现出相当稳定。尽管有相当多数量的 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 从溶液中损失, 但是溶液中 Fe^{3+} 的含量几乎没有增加, 可见, 胡敏酸铁的转化有着不同的机制。在试验中发现, 在 pH5 条件下, 溶液中的 Al^{3+} ($2 \sim 8 \mu\text{g} / \text{ml}$) 几乎全部损失, Ca^{2+} ($20 \sim 80 \mu\text{g} / \text{ml}$) 损失了 $30\% \sim 40\%$ 。同时, 从图 3 中还可以看出, Ca^{2+} 的损失量和 pH 的关系很小, 而 Al^{3+} 的损失量随 pH 的上升而增加, 在加入 $4 \mu\text{g} / \text{ml}$ 的情况下, pH4 只损失 $1.46 \mu\text{g} / \text{ml}$, pH5 时损失 $3.98 \mu\text{g} / \text{ml}$, 到 pH6 以上, 基本上是全部分解了, pH 的影响十分明显。而与此同时, Fe^{3+} 在溶液中获得很少, 如在同样条件下, pH4 时仅增加 $0.1 \mu\text{g} / \text{ml}$, pH6 时也仅增加 $0.21 \mu\text{g} / \text{ml}$, 可见基本上没有离解。



A. Ca²⁺、Al³⁺ 损失量与浓度的关系 (pH5)

B. Ca²⁺、Al³⁺ 损失量与 pH 的关系 (Ca²⁺ 加入量为 40µg/ml, Al³⁺ 加入量为 4µg/ml)

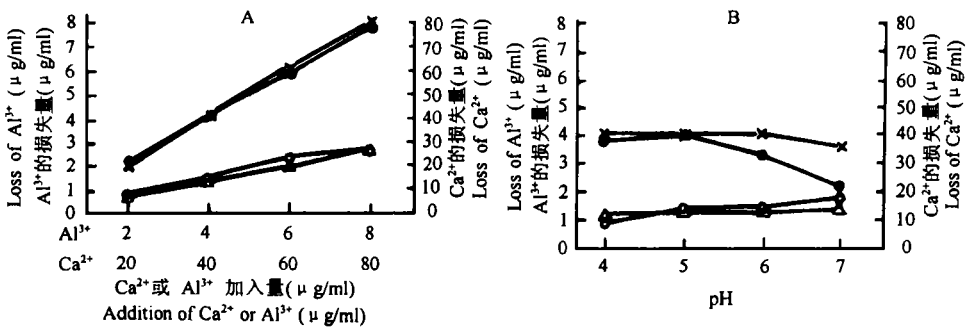
- 加入 AlCl₃ 溶液中 Al³⁺ 的损失量
- 加入 CaCl₂ 溶液中 Ca²⁺ 的损失量

图 3 胡敏酸铁与 Ca²⁺、Al³⁺ 作用后, 溶液中离子的得失

Fig.3 The loss of Ca²⁺ or Al³⁺ in solution after Fe-humate reacted with Ca²⁺ or Al³⁺ in solution

值得注意的是在胡敏酸铁悬液中加入粘土矿物后, 再和 Ca²⁺、Al³⁺ 作用, 表现溶液中的 Ca²⁺ 和 Al³⁺ 的损失量并没有明显的变化 (图 4), 溶液中的 Fe³⁺ 增加量, 除高岭石在 pH4 时略有上升 (0.24µg/ml) 外, 也没有明显的变化, 这表明铁键有机矿质复合体同样也不能和 Ca²⁺ 或 Al³⁺ 引起置换作用, 当然这并不能忽略新的钙键和铝键复合体的形成。

但是加入粘土矿物后, 溶液中 Ca²⁺、Al³⁺ 的变化和 pH 的关系明显有些不同, Ca²⁺ 的损失量在 pH4~7 的条件下, 随 pH 上升略有增加, 这和 Ca 键复合体溶液中 Fe³⁺ 的损失量相反, 而 Al³⁺ 在 pH5 时损失量最大, 随 pH 上升而迅速减少 (图 4)。这和 Ca 键复合体溶液中 Al³⁺ 损失量的变化一致。



A. 溶液中 Ca²⁺、Al³⁺ 损失量 (pH5)

B. 溶液中 Ca²⁺、Al³⁺ 损失量与 pH 关系 (Ca²⁺ 加入量为 40µg/ml, Al³⁺ 加入量为 4µg/ml)

- × 蒙脱复合体加 AlCl₃ 溶液中 Al³⁺ 损失量; ● 高岭复合体加 AlCl₃ 溶液中 Al³⁺ 损失量
- 蒙脱复合体加 CaCl₂ 溶液中 Ca²⁺ 损失量; △ 高岭复合体加 CaCl₂ 溶液中 Ca²⁺ 损失量

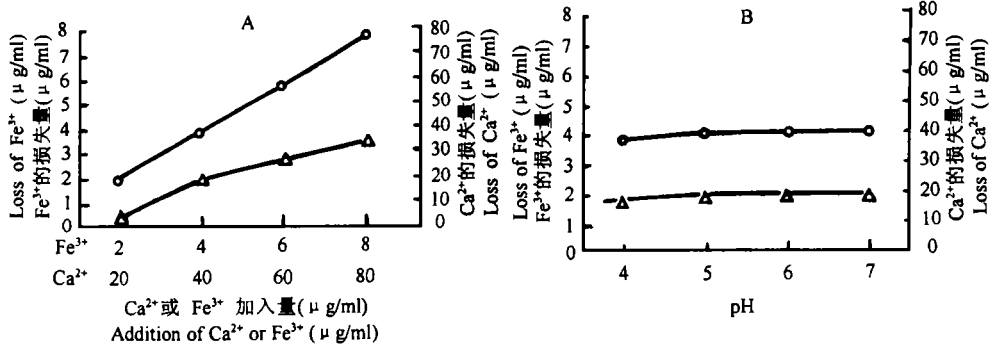
图 4 粘土-Fe-胡敏酸复合体与 Ca²⁺、Al³⁺ 作用后, 溶液中离子的得失

Fig.4 The loss of Ca²⁺ or Al³⁺ in solution after clay-Fe-humus complex reacted with Ca²⁺ or Al³⁺ in solution

2.3 以 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 置换 Al 键复合体

在胡敏酸铝溶液中,加入 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 后,在 pH5 的溶液中 Fe^{3+} 几乎全部从溶液中损失, Ca^{2+} 则有加入量的一半左右从溶液中损失。但是溶液中所获得的 Al^{3+} 的却很少,在 Fe^{3+} 的溶液中,几乎未检出 Al^{3+} ,在 Ca^{2+} 的溶液中,也仅检出少量的 Al^{3+} (pH5 时,随 Ca^{2+} 加入量的多少分别为 0.24~0.72 $\mu\text{g}/\text{ml}$),数量上下不能和损失的 Ca^{2+} 相比(图 5)。但是至少说明 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 之间产生了置换作用,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 之间,在同样 pH 溶液中几乎没有置换产生。

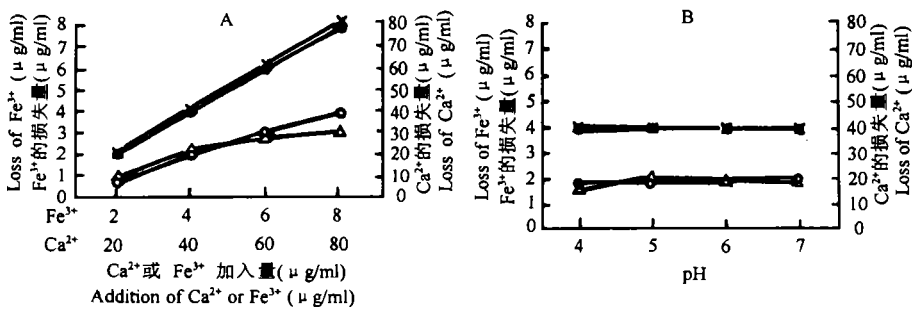
在胡敏酸铝和 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的置换反应中,溶液的 pH 值对 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 的失和得影响很少(图 5)。 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 只有在 pH4~5 时,损失量略有提高,而 Al^{3+} 的获得量则在 pH4~7 范围内,随 pH 上升而降低,这是和其他两种胡敏酸盐的不同之处,也进一步说明,在胡敏酸铝上的置换主要在强酸性条件下进行。



A. Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 的损失量与浓度的关系 (pH5)
 B. Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 的损失量与 pH 关系 (Fe^{3+} 加入量为 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Ca^{2+} 加入量为 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
 ○ 加 FeCl_3 溶液中 Fe^{3+} 损失量; Δ 加入 CaCl_2 溶液中 Ca^{2+} 损失量

图 5 胡敏酸铝与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 作用后,溶液中离子的得失

Fig.5 The loss of Ca^{2+} or Fe^{3+} in solution after Al-humate reacted with Ca^{2+} or Fe^{3+} in solution



A. Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 损失量与浓度的关系 (pH5)
 B. Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 损失量与 pH 的关系
 × 蒙脱复合体 FeCl_3 溶液, Fe^{3+} 损失量; ● 高岭复合体加 FeCl_3 溶液, Fe^{3+} 损失量
 ○ 蒙脱复合体加 CaCl_2 溶液, Ca^{2+} 损失量; Δ 高岭复合体加 CaCl_2 溶液, Ca^{2+} 损失量

图 6 粘土-Al-胡敏酸复合体悬液中 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 损失量

Fig.6 The loss of Ca^{2+} or Fe^{3+} in solution after clay-Al-humate reacted with Ca^{2+} or Fe^{3+} in solution

在胡敏酸铝溶液中加入粘土矿物后,对溶液中 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 的损失几乎没有影响。加入溶液中的 Fe^{3+} 在与复合体作用后,仍然全部损失,加入溶液中的 Ca^{2+} 损失量也仅略有增加。溶液中 Al^{3+} 的获得量仍然很低,在高岭石复合体悬液中加入 Fe^{3+} 的溶液,完全没有检出 Al^{3+} ,仅在加入 Ca^{2+} 的溶液中有少量 Al^{3+} 检出。而蒙脱石复合体的悬液中,即使加入 Ca^{2+} ,也未见有 Al^{3+} 检出,这表明高岭石复合体能释放出少量的 Al^{3+} ,而蒙脱石复合体则不能。加入粘土矿物后,溶液中不论是获得的 Al^{3+} 或损失的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 量与 pH 的关系都和胡敏酸铝相同,没有明显的变化(图 6B)。

3 讨论

从以上实验结果,可以看出这三种类型的复合体,其相互转化的化学特性是明显不同的,根据溶液中金属离子的得失,可归纳为如下几点:

1. 金属离子影响: 钙键复合体上的 Ca^{2+} 较易为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 置换而进入溶液,其中 Al^{3+} 的置换能力高于 Fe^{3+} 。铁键复合体上的 Fe^{3+} 几乎不能被置换,仅在 pH4 的酸性条件下,可少量为 Al^{3+} 置换进入溶液。而铝键复合体上的 Al^{3+} ,则可少量为 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 置换进入溶液,尤以 Ca^{2+} 的置换能力较强,但也随 pH 的上升而减少。可见,在钙键、铁键、铝键三种类型的复合体中,以铁键复合体最为稳定,铝键复合体次之,而钙键复合体最不稳定^[6],最易被置换。但另一方面,溶液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 则大量损失,损失量远远超过置换量,相信这些金属离子已进入复合体,形成新的金属键。

2. pH 影响: 与等量的胡敏酸络合的金属离子(溶液中减少量)以 Ca^{2+} 最多,且与 pH 无关, Fe^{3+} 次之,约为 Ca^{2+} 的一半,而且随 pH 上升而减少, Al^{3+} 最少,在酸性条件下,随 pH 上升而增加,但在 pH7 时又有所下降。显然和这三种离子所形成的络合物的稳定性有关^[5]。 Fe^{3+} 置换钙键复合体上 Ca^{2+} 的能力有随 pH 上升而下降的趋势, Al^{3+} 置换 Ca^{2+} 的能力则在一定 pH 范围内随 pH 上升而增加的趋势。铁键复合体悬液中, Ca^{2+} 的损失有随 pH 上升而增加的趋势, Al^{3+} 的损失在 pH5 以下随 pH 上升而增加,但 pH5 以上又有所下降。 Ca^{2+} 置换铝键复合体上的 Al^{3+} 有随 pH 上升而降低的趋势, Fe^{3+} 置换 Al^{3+} 只有在 pH4 的条件下有可能。由此可见,由于钙键、铁键、铝键复合体的络合稳定性不同,它们的转化条件与 pH 有一定关系。

3. 粘土矿物影响: 粘土矿物本身具有强大的交换吸附能力,和胡敏酸结合后,在粘土矿物和胡敏酸之间通过金属键形成络合物,对金属离子的置换有一定影响。从实验结果看来,在 Ca 键复合体悬液中加入 Fe^{3+} 或 Al^{3+} ,置换到溶液中 Ca^{2+} 较之单纯胡敏酸钙有所增加,尤其是蒙脱石增加更多。但在 Fe 键复合体悬液中,加入 Ca^{2+} 或 Al^{3+} ,效果就不明显,仅在 pH4 的酸性条件下蒙脱石有增加 Al^{3+} 置换 Fe^{3+} 的效果。同样,对于 Al 键复合体,粘土矿物不能增加 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的置换,但高岭石能少量增加 Ca^{2+} 对 Al^{3+} 的置换。可见,胡敏酸钙、铁、铝与粘土矿物结合后,络合物的稳定性基本上没有改变,但金属离子的置换数量稍有影响。

从本实验结果可以看出,在钙、铁、铝键三种复合体中,以 Ca 键复合体最易被置换,Al 键次之,而 Fe 键复合体,基本上不能被置换。但另一方面,溶液中的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ,都

比较多地从溶液中损失,相信是进入复合体,形成新的金属键。因此,对于这三种类型复合体的转化,应该有一个新的观念,也就是说,它们之间不仅是置换关系,而且还能通过增加金属键改变复合体的组成和性质,因此,不同的复合体可以依据环境中金属离子的主要种类而转化,这一现象不论在理论上或实践中都有重要意义。

参 考 文 献

1. Xu Jianmin, Yuan Keneng, Dissolution and fractionation of calcium bound and iron- and aluminum bound humus in soils. *Pedosphere*, 1993, 3: 75~80
2. 徐建民, 赛 夫, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究 IX. 钙键和铁、铝键复合体的组成和性质特征. *土壤学报*, 1999, 36(2): 168~178
3. Cheema S U, Xu Jianmin, Yuan Keneng. Composition and structural features of calcium-bound and iron- and aluminum-bound humus in soils. *Pedosphere*, 1994, 4: 277-284
4. 熊 毅. 土壤胶体的物质基础. 见: *土壤胶体(第一册)*, 北京: 科学出版社, 1983. 328
5. Cline G R et al. Comparison of the abilities of hydroxamic and other natural organic acids to chelate iron and other ions in soil. *Soil Sci.*, 1983, 136: 145~157
6. Vaiadachari C et al. Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.*, 1997, 162: 28~34

STUDIES ON ORGANO-MINERAL COMPLEXES IN SOIL X. PRELIMINARY STUDIES ON THE TRANSFORMATION BETWEEN DIFFERENT ORGANO-MINERAL COMPLEXES

Hou Hui-zhen Xu Jian-min Yuan Ke-neng

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

Summary

The reaction of synthesized Ca-bound, Fe-bound, and Al-bound organo-mineral complexes with Ca^{2+} , Fe^{3+} , and Al^{3+} ions in solution, respectively, was studied. The results showed that the Ca^{2+} or Al^{3+} in solution could not exchange the bound-Fe in complex, the Ca^{2+} or Fe^{3+} in solution could exchange little bound-Al in complex, and Fe^{3+} or Al^{3+} in solution could exchange more bound-Ca in complex. However, the exchangeable capacity was related to pH in solution and type of clay minerals. Although the bound ions in complexes were hardly exchanged, the Ca^{2+} , Fe^{3+} , or Al^{3+} in solution could complex with organo-mineral complexes.

Key words Ca-bound organo-mineral complexes, Fe, Al-bound organo-mineral complexes, Humus, Transformation