

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

徐建民 袁可能

(浙江农业大学, 310029)

摘 要

本文系统剖析了熊毅—傅积平改进法区分的土壤结合态腐殖质的形成特点, 胡、富组成及其结合特征。结果表明: (1) 用 0.1mol/L NaOH 及 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合液连续浸提的松结态 (H_1) 和稳结态 (H_2) 腐殖质所占的比例随土壤 pH 升高分别呈减少和增加趋势。统计分析显示 H_1 与游离态铁、铝呈极显著的正相关, 与交换性钙呈极显著负相关, H_2 则与交换性钙呈极显著正相关, 而与游离态铁、铝呈极显著负相关, 不能被浸提的紧结态腐殖质 (H_3) 与 pH 及各种胶结物质均无显著关系。(2) 松结态腐殖质 (H_1) 的胡富比低于稳结态腐殖质 (H_2) 的胡富比。前者与游离态铝呈显著正相关, 后者则与土壤 pH 和交换性钙呈显著正相关。(3) 根据溶出物的元素组成, 明确松结态主要是铝、铁键结合的腐殖质, 但也包含少部分钙键结合的腐殖质, 稳结态则主要是钙键结合的腐殖质。

关键词 结合态腐殖质, 胶结物质, 胡富比, 金属键

近年来, 我国研究工作中通行以溶剂萃取法区分松结合态、稳结合态和紧结合态腐殖质作为土壤复合体类型和组成的依据^[4], 但是这些形态的科学含义和结合机制则有待进一步的探讨。早在 40 年代, 丘林(1943)提出以 0.05mol/L HCl 脱钙, 然后以 0.004mol/L NaOH 提取钙联结腐殖质, 继用 0.025mol/L H_2SO_4 处理, 再以 0.01mol/L NaOH 反复提取通过二、三氧化物联结的腐殖质^[6]。康诺诺娃和别利奇科娃(1961)采用 0.1mol/L NaOH 及 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合液分别对两份土样进行直接浸提, 根据测定结果的差, 算出与钙结合的腐殖质^[2], Mckeague 等(1971)、Arshad 等(1972)报道 0.1mol/L 焦磷酸盐对有机络合态铁有较高的专性^[7,12]。Bruckert(1979)首先采用 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH9.7)从暗色土中浸提“活性(mobile)”复合体, 然后用 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 浸提“非活性(immobile)”复合体, 最后用 0.1mol/L NaOH(pH12)浸提水铝英石-腐殖质很牢固结合的复合体^[8]。Schnitzer 和 Schuppli(1989)提出用正己烷和氯仿浸提非腐殖物质, 继用 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取与金属和粘粒“复合”的有机质, 再用 0.5mol/L NaOH 移去“游离”有机质^[13]。在我国, 熊毅(1975)将结合态腐殖质分成四组, (1) 0.1mol/L NaOH 提取游离松结态腐殖质; (2) 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合液提取联结态腐殖质; (3) 加上述混合液并附加超声波处理提取稳结态腐殖质; (4) 残留的为紧结态腐殖质^[6]。傅积平(1983)对该法进行了改进, 提出用 0.1mol/L NaOH

及 0.1mol/L NaOH+0.1mol/L Na₄P₂O₇ 混合液分别连续提取松结态和稳结态腐殖质,残留态腐殖质为紧结态腐殖质^[4],这已被许多研究者所采用,并根据其组成及性质阐明土壤肥力特征及土壤培肥机理^[1,5],可见,虽然有些学者已经明确了结合态腐殖质主要是通过不同金属离子键桥与矿物质结合的,但是由于缺乏严格的区分方法,因此宁可采用“活性”、“非活性”、“松结合”、“稳结合”等等作为区分结合形态的等级。然而,关于各部分腐殖质的结合本性及其形成机理尚不清楚,从而在一定程度上限制了研究成果的具体应用。为此本文对熊毅—傅积平改进法区分的三组腐殖质在各类土壤中的组成特点及松结态和稳结态的特征作了系统的剖析研究。

一、材料与方 法

供试土壤样品同本研究第 5 报^[3]。结合态腐殖质分级采用熊毅—傅积平改进法,首先用 0.1mol/L NaOH(pH12.4) 反复处理土样,直至提取液无色或接近无色,提取部分即松结态腐殖质(H₁),接着按同样方法用 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L Na₄P₂O₇ 混合液(pH 近 13,简称混合液)重复处理,直至提取液接近无色,提取部分即稳结态腐殖质(H₂),残留部分即紧结态腐殖质(H₃)。详细过程见傅积平介绍的方法(1983)^[6]。同时在直流等离子光谱仪上测定上述二种提取液中钙、铁和铝的含量。其它分析方法同第 5 报^[3]。土壤中铁、铝形态分析结果见表 1。

表 1 土壤中游离态无定形态和络合态铁、铝、钙的含量 (g/kg)

Table 1 Content of free, amorphous and complex forms of Fe, Al and Ca in soils (g/kg)

样品号 Sample No.	Fe _d ¹⁾	Fe _o	Fe _p	Al _d	Al _o	Al _p	Ca _p
1	5.37	0.55	0.21	1.92	1.01	0.48	0.87
2	9.27	0.76	0.45	1.95	0.89	0.81	1.16
3	10.92	0.72	0.38	2.40	0.76	2.60	1.11
4	8.48	0.53	0.10	1.47	0.61	0.20	1.07
5	10.95	0.39	0.13	1.39	0.48	0.31	1.05
6	6.43	0.85	0.48	1.32	1.40	0.59	0.95
7	21.29	0.99	0.31	4.00	0.53	0.42	1.10
8	29.92	0.43	0.44	4.73	0.66	0.49	0.97
9	17.79	3.13	2.41	6.00	0.98	1.38	0.51
10	31.19	0.30	1.02	3.57	0.98	1.35	0.05
11	38.89	2.64	7.54	12.25	2.25	4.04	0.01
12	81.34	0.97	1.09	11.28	0.92	0.70	1.08
13	49.52	0.41	4.02	8.53	0.79	1.65	0.12

1) 脚注 d、o、p 分别表示游离态、无定形态和络合态。

二、结果与分析

(一) 结合态腐殖质的形成特点

供试土壤包括我国各地带的典型土壤,土壤性状差异很大,包括酸性、中性和石灰性

的各类土壤, pH 值从 4.01 变化到 8.30^[3]。从表 2 可知, 各土壤腐殖质的结合形态也有较大的差异, 尤其是 0.1mol/L NaOH 提取的松结态腐殖质 (H_1) 及接着混合液提取的稳结态腐殖质 (H_2) 占全碳量的百分数其变化范围分别为 7.69—51.05% 和 1.51—34.18%, 其中酸性土壤的 H_1 组远大于 H_2 组, H_1/H_2 之比为 3.28—33.81, 而中性、石

表 2 土壤结合态腐殖质的组成(占土壤总有机碳的%)

Table 2 Composition of combined humus in soils (% in total organic carbon of soil)

样品号 Sample No.	全碳量 (g/kg) Total C	H_1	H_2	H_3 (%)	H_1+H_2	H_1/H_2	$H_1/(H_1+H_2)$ (%)
1	25.1	7.69	34.18	58.13	41.87	0.22	18.37
2	19.9	12.66	30.75	56.59	43.41	0.41	29.16
3	27.8	17.80	29.89	52.31	47.69	0.59	37.32
4	17.4	9.94	15.86	74.20	25.80	0.63	38.53
5	6.6	10.45	31.52	58.03	41.97	0.33	24.90
6	17.6	17.65	18.30	64.05	35.95	0.96	49.10
7	9.7	15.98	19.07	64.95	35.05	0.83	45.58
8	4.9	27.35	8.33	64.32	35.68	3.28	76.57
9	15.8	26.85	5.69	67.46	32.54	4.71	82.51
10	5.4	29.07	7.41	63.52	36.48	3.92	79.69
11	21.8	51.05	1.51	47.44	52.56	33.81	97.31
12	16.6	38.67	4.22	57.11	42.89	9.16	90.16
13	21.4	42.47	1.64	55.89	44.11	25.90	96.28

表 3 腐殖质结合形态与土壤胶结物质的回归关系

Table 3 The regression correlation between combined humus and soil binding materials

腐殖质结合形态 Combined humus	胶结物质 Binding material	回归方程 Regression equation	r 值 r value
H_1	pH ¹⁾	$y = 77.4401 - 8.5422x$	-0.9024**
	游离态铁 (Fe_d) ¹⁾	$y = 11.4482 + 0.4942x$	0.7883**
	游离态铝 (Al_d) ¹⁾	$y = 7.938 + 3.3618x$	0.9288**
	交换性钙 ²⁾	$y = 36.9431 - 0.8422x$	-0.7664**
	粘粒 (<1 μ m) ¹⁾	$y = 7.5254 + 0.0540x$	0.4530
H_2	pH ¹⁾	$y = -27.9405 + 6.9843x$	0.8272**
	游离态铁 (Fe_d) ¹⁾	$y = 25.8782 - 0.3985x$	-0.7135**
	游离态铝 (Al_d) ¹⁾	$y = 27.6557 - 2.4432x$	-0.7716**
	交换性钙 ²⁾	$y = 2.7850 + 0.9273x$	0.9643**
	粘粒 (<1 μ m) ¹⁾	$y = 24.8686 - 0.0296x$	-0.2782
	pH ¹⁾	$y = 50.5003 + 1.5579x$	0.3216
	游离态铁 (Fe_d) ¹⁾	$y = 62.6854 - 0.0961x$	-0.2995
	游离态铝 (Al_d) ¹⁾	$y = 64.3339 - 0.8607x$	-0.4648
	交换性钙 ²⁾	$y = 60.2719 - 0.0851x$	-0.1516
	粘粒 (<1 μ m) ¹⁾	$y = 67.6060 - 0.0244x$	-0.4004

1) 自由度 $n - 2 = 13 - 2 = 11$, $r_{0.01} = 0.684$, $r_{0.05} = 0.553$ 本文其它地方相关分析的自由度除指明外, 都为 11。

2) 自由度 $n - 2 = 10 - 2 = 8$, $r_{0.01} = 0.765$, $r_{0.05} = 0.632$, 样品 10 个不包括 3 个石灰性土壤。

灰性土壤的 H_1 组则低于或接近 H_2 组, H_1/H_2 之比为 0.22--0.96。不能被提取的残留态腐殖质 (H_3) 则不同于 H_1 和 H_2 组,除 11 号赤红壤外,各土壤结合态腐殖质中残留态腐殖质所占的比例均高于 50%。

表 3 统计结果表明,腐殖质的结合形态与土壤酸碱性有关, H_1 组和 H_2 组腐殖质分别与土壤 pH 呈极显著的直线负相关和正相关,这种关系反映了不同土壤的可提取性腐殖质与无机部分的结合方式和程度存在着明显的差异。具体表现在, H_1 和 H_2 与土壤胶结物质类型之间存在着一定的关系(表 3),其中 H_1 与游离态铁和游离态铝都呈极显著的正相关,与交换性钙呈极显著负相关, H_2 则相反,与交换性钙呈极显著正相关,而与游离态铁、铝都呈极显著负相关,这与 H_1 和 H_2 随 pH 变化的趋势相一致, pH 较高,胶结物质中铁、铝氧化物所占的比例相对较低,这种情况有利于形成 H_2 组腐殖质-矿质复合体;相反,酸性土壤中,盐基饱和度很低,铁、铝氧化物是主要的胶结物质,这有利与 H_1 腐殖质-矿质复合体的形成,这些说明胶结物质类型直接影响到土壤腐殖质的结合形态。尽管粘粒也是土壤中主要的胶结物质,但表 3 结果显示 H_1 和 H_2 与粘粒含量都没有显著的相关性。残留态腐殖质 H_3 与游离态铁、铝,交换性钙及粘粒含量等均无显著的相关性。

(二) 结合态腐殖质的胡富组成

表 4 列出了松结态和稳结态腐殖质中胡敏酸(HA)和富里酸(FA)的组成及其比值(即胡富比 HA/FA),我们可以发现,各种土壤的松结态腐殖质中,富里酸的比例均高于胡敏酸, HA/FA 比较低,在 0.13—0.59 之间,如除了 11—13 号三种土壤外,其余土壤的 HA/FA 比差别不大,也无一定的规律。11—13 号土壤的 HA/FA 比相对较高可能与土壤中铁铝氧化物含量较高有关。稳结态腐殖质中,胡富组成因土而异,但 HA/FA 比均高于 0.5,而且北方干旱区的石灰性土壤明显高于中部和南部湿润地区的中性和酸性土

表 4 土壤结合态腐殖质的胡富组成(占土壤总有机碳的%)

Table 4 Composition of humic acid(HA) and fulvic acid(FA) of soil combined humus
(% in total organic carbon of soil)

样品号 Sample No.	H_1			H_2			$H_1 + H_2$		
	HA	FA	HA/FA	HA	FA	HA/FA	HA	FA	HA/FA
1	2.11	5.58	0.38	16.64	17.69	0.93	18.75	23.27	0.81
2	2.06	10.60	0.19	18.84	11.91	1.58	20.90	22.51	0.93
3	5.21	12.59	0.41	18.67	11.22	1.66	23.88	23.81	1.00
4	2.76	7.18	0.38	10.46	5.40	1.94	13.22	12.58	1.05
5	1.21	9.24	0.13	26.97	4.55	5.93	28.18	13.79	2.04
6	3.28	14.37	0.23	8.10	10.20	0.79	11.38	24.39	0.47
7	2.78	13.20	0.21	7.73	11.34	0.68	10.51	24.54	0.43
8	3.27	24.08	0.14	3.47	4.90	0.71	6.74	24.98	0.27
9	6.65	20.20	0.33	2.78	2.91	0.69	9.43	23.11	0.41
10	4.63	24.44	0.19	1.85	5.56	0.77	6.48	30.00	0.22
11	18.95	32.11	0.59	0.50	1.01	0.50	19.45	33.11	0.59
12	12.83	25.84	0.50	1.75	2.47	0.70	14.58	28.31	0.52
13	14.39	28.08	0.51	0.89	0.75	1.19	15.18	28.83	0.53

壤,值得注意的是除个别土壤外,各种土壤稳结态腐殖质的 HA/FA 比均高于松结态腐殖质的 HA/FA,这表明松结态和稳结态腐殖质的特性是不相同的,松结态腐殖质的活性较高,而稳结态腐殖质的芳化度和分子量较大,活性较低。

表 5 土壤结合态腐殖质的胡富比(HA/FA)与土壤 pH 和胶结物质的回归关系¹⁾

Table 5 The regression correlation between the HA/FA ratio of combined humus on the one hand and the pH and binding materials of soil on the other¹⁾

HA/FA	pH 或胶结物质 pH or binding material	回 归 方 程 Regression equation	r 值 r value
H ₁	pH	$y = 0.5690 - 0.0392x$	-0.3716
	游离态铁 (Fe _d)	$y = 0.2355 + 0.0035x$	0.5033
	游离态铝 (Al _d)	$y = 0.1887 + 0.0286x$	0.7082*
	交换性钙 (Ca)	$y = 0.3747 - 0.0042x$	-0.2991
	粘粒 (<1μm)	$y = 0.2533 - 0.0002x$	0.1738
H ₂	pH	$y = -2.1016 + 0.5546x$	0.5588*
	游离态铁 (Fe _d)	$y = 1.8857 - 0.0201x$	-0.3054
	游离态铝 (Al _d)	$y = 2.1087 - 0.1536x$	-0.4048
	交换性钙 (Ca)	$y = 0.6417 + 0.0267x$	0.7626*
	粘粒 (<1μm)	$y = 2.6488 - 0.0042x$	-0.3370
(H ₁ + H ₂)	pH	$y = -0.6973 + 0.2240x$	0.6746*
	游离态铁 (Fe _d)	$y = 0.9203 - 0.0084x$	-0.3816
	游离态铝 (Al _d)	$y = 0.9510 - 0.0509x$	-0.4005
	交换性钙 (Ca)	$y = 0.3517 + 0.0174x$	0.7923**
	粘粒 (<1μm)	$y = 1.1640 - 0.0015x$	-0.3608

1) 相关分析的自由度同表 3。

同样,结合态腐殖质的胡富组成与土壤酸碱性及胶结物质类型也有一定的关系(表 5),从表 5 可知,松结态腐殖质的 HA/FA 比与游离态铝呈显著正相关,与土壤 pH、游离态铁、交换性钙都无显著相关性,稳结态腐殖质的 HA/FA 比则与土壤 pH 和交换性钙呈显著正相关,而与游离态铁、铝都不显著相关。这表明土壤胶结物质类型不仅直接影响腐殖质的结合形态,而且也改变结合态腐殖质的结构组成,其中松结态腐殖质随游离态铝的增加而有复杂化的趋势,稳结态腐殖质则随交换性钙含量的增加而变得更加复杂。H₁ + H₂ 的 HA/FA 比也与土壤 pH 和交换性钙含量呈显著和极显著的正相关,而与游离态铁、铝均无显著的相关性(表 5),这可能说明土壤 pH 和交换性钙含量是导致土壤腐殖质胡富组成变化的主要因素。表 5 结果还表明土壤及各组结合态腐殖质的 HA/FA 比与粘粒含量都不呈显著的相关性。

(三) 结合态腐殖质的结合特征

1. 松结态腐殖质 一般氢氧化钠能释放较多腐殖质,其原因是碱容易从腐殖质中置换铁、铝^[6],从而使腐殖质胶溶。根据表 6 结果,铝是 0.1mol/L NaOH 浸提液中主要的金属元素,铁的含量除少数外都很低。Carballas 等(1979)也报道氢氧化钠提取液中铁的含量较少^[9],其原因是浸提液的碱性较大(pH12.4)及 Fe(OH)₃ 的溶度积很小(K_{sp}=

3×10^{-39}), 因此在这样的介质中, 络合态铁都转化为次生的氢氧化铁沉淀。但表 6 中, 一些土壤尤其是 11、12、13 号土壤的 NaOH 提取液中还有一定量的铁, 我们通过增加提取液的离心速度或加入一定量的电解质, 铁的含量显著降低, 甚至没有。这说明碱液中存在的铁主要是一些细小的氢氧化铁胶体颗粒。铝的特性则与铁不同, 土壤中的一些含铝物质可通过形成可溶性铝酸盐而存在于碱性介质中, 与可溶铝结合的腐殖质也同时被释放^[9], 统计分析结果表明, 浸提液中有机碳的含量占总碳量的百分比与可提取铝呈极显著正相关 ($r = 0.9673^{**}$), 这说明铝对 0.1mol/L NaOH 可提取部分腐殖质与土壤无机部分的复合有直接重要的作用, 可能主要以 Al^{3+} 或其水化物的形式充当联结腐殖质和粘土矿物的“桥梁”作用。通过对一些资料^[9,11,14]的分析, 铁也同样有类似的作用。此外, 通过比较表 1 和表 6 的结果可以明确, 0.1mol/L NaOH 可提性铝在大多数土壤中均高于或接近于无定形铝和络合态铝, 而均低于游离态铝, 这说明在常温条件下, 0.1mol/L NaOH 不能全部提取结晶态铝, 但有人报道 0.1mol/L NaOH 溶液甚至能够破坏暗色土中最牢固结合的水铝英石-腐殖质复合体^[8]。

表 6 浸提液中铝、铁、钙及有机碳的含量 (g/kg \pm)

Table 6 Contents of Al, Fe, Ca and organic C in the extracting solutions (g/kg soil)

样品号 Sample No.	0.1mol/L NaOH				0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $Na_4P_2O_7$			
	Al	Fe	Ca	C	Al	Fe	Ca	C
1	0.29	0.00	0.19	1.93	0.29	0.07	0.85	8.58
2	0.51	0.01	0.09	2.52	0.13	0.00	0.89	6.12
3	0.81	0.06	0.11	4.59	0.25	0.06	0.53	8.31
4	0.27	0.00	0.08	1.73	0.20	0.08	0.88	2.76
5	0.26	0.00	0.11	0.69	0.16	0.01	0.80	2.08
6	0.34	0.04	0.19	3.11	0.48	0.10	0.38	3.22
7	0.47	0.00	0.04	1.55	0.14	0.06	0.53	1.85
8	2.12	0.00	0.00	1.34	0.23	0.01	0.18	0.41
9	2.40	0.09	0.02	4.24	0.39	0.02	0.05	0.90
10	3.05	0.01	0.00	1.57	0.32	0.01	0.03	0.23
11	4.92	0.68	0.00	11.13	0.23	0.01	0.00	0.33
12	2.91	0.11	0.01	6.42	0.25	0.01	0.46	0.70
13	3.26	0.63	0.00	9.09	0.30	0.00	0.01	0.35

值得注意的是 0.1mol/L NaOH 浸提液中还含有一定量钙(表 6), 从表 6 数据看, 浸提液中钙的浓度都没有达到饱和, 但仍然有一定的代表性, 即浸提液中的钙随土壤钙饱和度的增加而有增加的趋势, 二者呈极显著正相关 ($r = 0.8819^{**}$), 这说明土壤中部分钙结合的腐殖质也能溶解于 0.1mol/L NaOH 溶液, 但是大部分钙结合的腐殖质, 只有在去钙后才能溶于碱液^[10]。

2. 稳结态腐殖质 土壤经 0.1mol/L NaOH 浸提后, 在接着的 0.1mol/L NaOH+0.1mol/L $Na_4P_2O_7$ 混合浸提液中, 铁、铝、钙和有机碳的含量也列于表 6, 结果表明, 由于提取液 pH 较高同样的原因, 铁的含量也非常低, 还有一些铝继续溶于 pH 近 13 的混合液中, 但混合液中, 各土壤铝的含量差异不大, 也看不出有任何的规律性, 与提取液中碳及占总碳量百分数之间也都没有显著的相关性, 这部分铝是前一步 0.1mol/L NaOH 浸提液

中的残留的铝,也可能是混合液能溶解的游离态铝氧化物,但在胶结物质以铁铝氧化物为主,而交换性钙含量很低的南方酸性土壤中能进一步溶于混合液的有机碳含量及其占总碳量的比例都很小,这说明继 0.1mol/L NaOH 浸提后,0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合液不能或很少能进一步提取与铁、铝键结合的腐殖质。

混合液能提取钙,表 6 结果清楚表明了这一点,且其提取量有随土壤交换性钙含量的增加而有增加的趋势,两者呈极显著正相关 ($r = 0.9172^{**}$, $n = 8$)。浸提液中的钙与有机碳及有机碳占总碳量的比例也分别呈显著和极显著正相关,相关系数 r 分别为 0.6457* 和 0.8349*,即随着混合液对钙提取量的增加,同时提取的有机碳也随着增加。南部酸性土壤,交换性钙含量本身就很低,因而这部分腐殖质在土壤中所占的比例也很低,但北部和中部的中性和石灰性土壤钙是混合浸提液中主要的金属离子,浸提的腐殖质也相对较高,这些结果表明钙对土壤稳结态腐殖质与无机矿物的复合有重要作用,同时也说明继 0.1mol/L NaOH 提取后 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合液浸提主要通过钙键结合的腐殖质。

三、结 论

通过上述研究可以明确,用 0.1mol/L NaOH 和 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合液连续浸提的松结态和稳结态腐殖质实际上是不同金属离子联结的有机矿质复合体,其中松结态主要是由铁、铝或其水氧化物联结的有机矿质复合体,而稳结态主要是由钙离子联结的有机矿质复合体。因此认为分别赋予 0.1mol/L NaOH 和混合液提取的腐殖质为松结态和稳结态也是不确切的,当然,混合液中胡、富比远大于 NaOH 浸提液中的胡富比,这意味着混合液浸提的腐殖质芳化度和分子量均较大,而 0.1mol/L NaOH 浸提的腐殖质活性较大,这些腐殖质性质上的差异也与胶结物质类型有关,但这与结合态的松、稳概念似不能等同。

由此我们认为,土壤有机矿质复合体中的腐殖质,不只限于结合形态的“松”或“稳”,更主要的是金属离子的种类及其联结的腐殖质的特征,这从内涵上增添了新意,从而将使我们土壤中存在的天然有机矿质复合体类型及其与土壤肥力的关系有较好的认识。

参 考 文 献

1. 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—8 页。
2. 波诺马廖娃, B.B., 帕洛特尼柯娃, T.A., (魏开滢译),1980: 腐殖质和土壤形成。农业出版社。
3. 徐建民,袁可能,1993: 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,第 30 卷 1 期,43—51 页。
4. 傅积平,1983: 土壤结合态腐殖质分组的测定。土壤通报,第 2 期,36—37 页。
5. 傅积平,张敬森,1978: 绿肥对粘质淤土及其复合胶体性质的影响。土壤学报,第 15 卷 1 期,83—91 页。
6. 熊毅,1975: 土壤有机无机复合 VI. 有机无机复合体的剖析研究。土壤农化参考资料,第 6 期,1—12 页。
7. Arshad, M.A., Amaud, R.J. and Huang, P.M., 1972: Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium-dithionite-citrate-bicarbonate and potassium pyrophosphate. *Canad. J. Soil Sci.*, 52:19—26.
8. Bruckert, S.1979: Analysis of the organo-mineral complexes of soils. "In constituents and properties of soils" (Bonneau, M. and Souchier. B., Academic Press Inc. (London) Ltd. ed), pp214—237.

9. Carballas, M., Cabaneiro, A., Guitian-Ribera, F. and Carballas, T., 1979: Organo-metallic complexes in Atlantic humiferous soils. *An. Edaf. Agrob.*, 38:1033—1042.
10. Choudhri, M.B., Stervenson, F.J., 1957: Chemical and physicochemical properties of soil humic colloids: III. Extraction of organic matter from soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:508—513.
11. Higashi, T., De Coninck, F., and Gelaude, F., 1981: Characterization of some spodic horizons of the Campine (Belgium) with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxide-tetraborate. *Geoderma*, 25:131—142.
12. Mckeague, J.A., Brydon, J.E. and Miles, M.M., 1971: Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:33—38.
13. Schnitzer, M. and Schuppli, p., 1989: Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1418—1424.
14. Wada, K., Kakuto, Y. and Muchena, F.N., 1987: Clay minerals and humus complexes in five kenyan soils derived from volcanic ash. *Geoderma*, 39:307—321.

STUDIES ON ORGANO-MINERAL COMPLEXES IN SOIL

VII. FORMATION AND BINDING CHARACTERISTICS OF SOIL COMBINED HUMUS

Xu Jianming and Yuan Keneng

(*Zhejiang Agricultural University, 310029*)

Summary

HA and FA composition and binding characteristics of soil combined humus differentiated by the modified Hseung's method were studied. The results obtained are summarized as follows:

1. It was observed that with the rise of soil pH, there was a tendency to increase the loosely combined humus(H_1) extracted with 0.1mol/L NaOH from soil and to decrease the stably combined humus(H_2) extracted sequentially by a 0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L $Na_4P_2O_7$ mixture from the residues. Statistical analysis showed that H_1 was very significantly positively correlated to free Fe and Al but negatively to exchangeable Ca, and that H_2 was significantly positively correlated to exchangeable Ca but negatively to free Fe and Al. No significant correlation was found between tightly combined humus(H_3) and pH or various binding materials of soil.

2. The ratio of humic acid to fulvic acid (HA/FA) was lower in H_1 than in H_2 . The former was positively correlated with free Al and the latter positively with pH and exchangeable Ca of soil.

3. Elemental analysis results of the extracting solution indicated that H_1 was actually Al/Fe-combined humus with less Ca-combined humus, and H_2 was mainly Ca-combined humus.

Key words Combined humus, Binding material, HA/FA, Metallic bond