

中国土壤胶体研究

VIII. 五种主要土壤的粘粒矿物组成

蒋梅茵 杨德涌 熊毅

(中国科学院南京土壤研究所)

粘粒矿物对土壤特性和肥力的意义是众所周知的。土壤胶体的特性主要决定于粘粒矿物的类型及其数量。随着土壤科学研究的进展,粘粒矿物组成的分析工作,已由定性分析逐渐进入到定量分析。

在粘粒矿物的鉴定中,X射线分析是一个很重要的手段,也有用来进行粘粒矿物的定量分析,但由于不同土壤中的矿物结晶程度差异很大,所以测定的准确性较差。因此,在土壤粘粒矿物分析方面,X射线一般只能作为定性和半定量之用,其分析结果往往用“主导”“伴随”“较多”“较少”等术语来表示。目前这种表示粘粒矿物组成的方法已不能满足研究工作的需要,何况不同学者的判读标准又很难一致。

粘粒矿物定量的其它仪器分析方法,有差热、热失重和红外光谱等法;根据矿物的化学组成和物理化学特性来进行定量分析的有化学和物理化学法,和将粘土混合物分离提纯直接称重的方法^[1]。

本文将 Alexiades and Jackson 等人提出的粘土矿物定量分析方法^[6]作了一些改进,并对我国五种主要土壤进行了粘粒矿物组成分析。

一、样品和方法

供试土壤有黑土、黄绵土、黄棕壤、红壤和砖红壤等五种土壤,均采自耕层,土壤基本性质见表1。

<2微米土壤胶体的提取系用超声波法分散沉降法提取^[4],并用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—碳酸氢钠法除去游离氧化铁^[12],烘干、磨细过100孔筛,供粘粒矿物的定量分析用。化学组成全量分析按常规法测定,X射线分析除用镁饱和的甘油水溶液薄膜法外尚用钾饱和的水溶液薄膜法^[2,3]。

非晶物质系用0.5N NaOH煮沸2.5分钟,测定其提取液中所溶解的硅和铝的量^[10];硅用硅钼蓝比色法,铝用铝试剂比色法。高岭石的定量用NH₄Cl层间吸持法^[13]。蒙脱石和蛭石的定量用交换量法^[6],蒙脱石可由钾质样品的交换量减去其它矿物的交换量以求其含量,蛭石含量可通过钾处理前后样品的交换量的降低值来计算。绿泥石的含量可通过钾质样品在300—950°C之间的灼烧失重和扣除其它矿物的失重的热重分析法以测定之^[7]。石英和长石的定量用Na₂S₂O₇熔融的方法^[11]。云母和伊利石的含量分开计算,土壤胶体全钾减去酸提取钾为矿物钾,采用参数10%计算云母的含量,用1N HNO₃提取的

表 1 土壤基本性质

Table 1 Basic properties of soils

土壤 Soils	采集地点 Locality	母质 Parent material	pH	有机质 (%) O. M.	粘粒 (<0.001mm) (%) Clay
黑土 Black soil	黑龙江省虎林 Huning, Heilongjiang	黄土 Loess	5.7	11.46	15.5
黄绵土 Loessial soil	陕西省武功 Wugong, Shanxi	黄土 Loess	8.1	2.43	11.0
黄棕壤 Yellow-brown earth	江苏省江宁 Jiangning, Jiangsu	下蜀黄土 Xiashu loess	6.5	1.60	30.8
红壤 Red earth	江西省进贤 Jinxian, Jiangxi	第四纪红色粘土 Quaternary red clay	5.0	0.75	44.6
砖红壤 Laterite	广东省徐闻 Xuwen, Guangdong	玄武岩 Basalt	6.1	2.38	49.0

注: 本表引用袁朝良同志的资料。

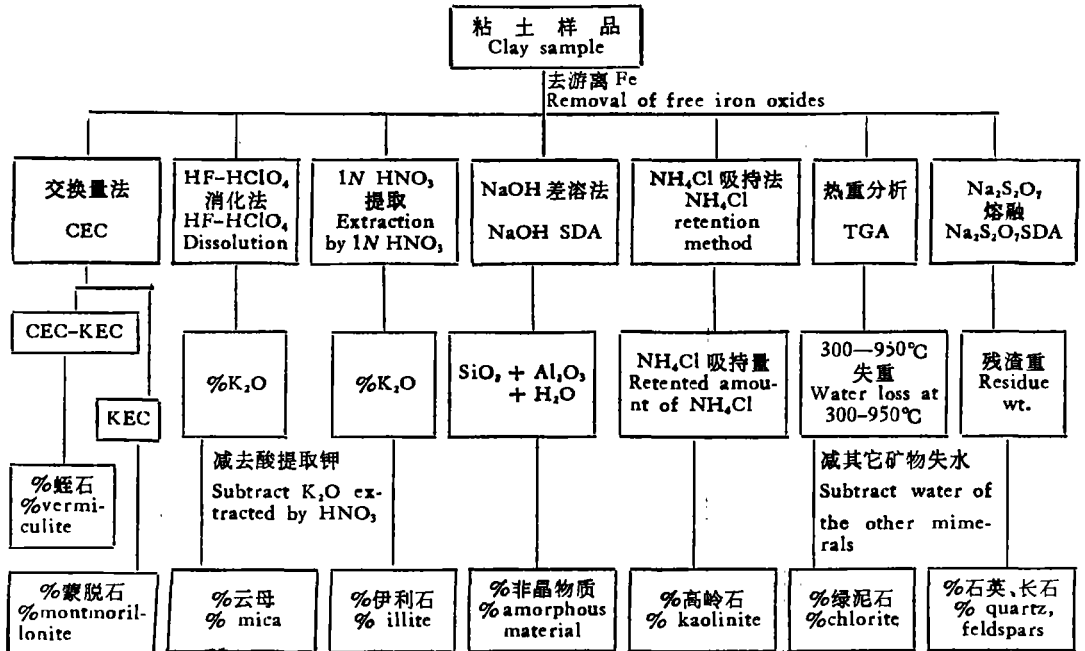


图 1 粘粒矿物定量分析法图示

Fig. 1 Schematic diagram for mineralogical analysis of soil

K_2O 为酸提取钾, 可用参数 5% 计算伊利石的含量。上述各法以图 1 示意。

酸提取钾的测定: 用 1 克胶体样品加 10 毫升 1N HNO_3 煮沸 10 分钟、离心、清液倒入容量瓶中, 这样连续提取 5 次, 并在火焰光度计上测钾, 然后把 5 次提取的钾量相加, 即

为酸提取的全钾量。

二、结果和讨论

(一) 粘粒矿物的定量分析

本文中粘粒矿物的定量主要依据 Alexiades 和 Jackson 的分析方法而略加修改。高岭石的定量改用 NH_4Cl 层间吸持法^[13], 根据钾的缓效性将云母和伊利石分开, 并按不同 K_2O 的参数分别计算之。

1. 高岭石的定量。 Alexiades and Jackson 的定量分析方法系采用差溶法测定高岭石。其原理是高岭石在 550°C 加热脱 OH 后, 易为 0.5N NaOH 所提取。因此, 根据 550°C 加热前后的提取量之差计算高岭石。但此差溶法的选择性较差, 同时, 溶解过程中避免不了结晶好坏的影响。 NH_4Cl 层间吸持法的基本原理, 是利用高岭石的层间能为醋酸钾分子所嵌入的特点。分析方法是将样品与醋酸钾一起研磨, 嵌入的醋酸钾分子再用 NH_4Cl 置换, NH_4Cl 的吸持量与高岭石量呈正相关, 结晶度对吸持量的影响较小。因此, 从方法原理上, 后一方法比前法略好些。两法的测定结果见表 2。差溶法的结果对高岭石含量较高的土壤, 似乎偏低, 可能是没有完全溶解。而对含有结晶较差的蒙脱石和微量高岭石的土壤胶体(如黑土), 差溶法的结果又可能偏高。从土壤地带性来推论, 北方土壤的高岭石含量应较低, 而南方土壤的高岭石含量应较高, 所以我们采用 NH_4Cl 层间吸持法以测定高岭石。

表 2 两种测定高岭石方法的比较

Table 2 Comparison between two methods for determining kaolinite

土 壤 Soils	高岭石含量(%) Contents of kaolinite %	
	NH_4Cl 吸持法 NH_4Cl retention method	0.5N NaOH 差溶法 0.5N NaOH SDA
黑 土 Black soil	4	11
黄绵土 Loessial soil	6	9
黄棕壤 Yellow-brown earth	15	12
红 壤 Red earth	23	19
砖红壤 Laterite	37	32

2. 云母类矿物的定量。云母类矿物种类很多, K_2O 含量也不一致, 以 K_2O 的含量来计算云母类矿物的量, 各人采用的参数也不一样。 Kiely 和 Jackson^[11] 对二八面体云母采用 10%, 三八面体云母为 9%。 Горбунов^[14] 用 6% 计算伊利石的含量。根据我们的研究^[5], <2 微米黑云母的 K_2O 量不是 9% 而是 7.34%。同时笼统地用 6% 来计算土壤粘粒中的伊利石含量也不尽合理。如 <2 微米粘粒中含有难于风化的白云母, 其 K_2O 仍接

近 10%，如按 6%K₂O 来计算伊利石，其含量就会偏高。例如江西红壤胶体，如以 6%K₂O 来计算伊利石，含量为 36%，这样红壤中的主要粘土矿物变为伊利石，而高岭石成其次要矿物，这与大量 X 射线分析的资料不相符合的。同时所计算的矿物总量加起来超过 100%。看来，云母和伊利石似分开计算为宜。

伊利石是在云母风化中形成的。云母风化时有些晶层开始脱钾，由于水分子的进出和离子交换的道路已打开，就有优先将钾脱尽的趋势。如这层云母的钾被钙或镁离子交换，则水化阳离子网孔比钾远，可使 OH 上的质子朝网孔移近，并促使同一八面体上另一边的质子与那边的钾疏远，因而使那边的钾结合得更牢，不易被置换。所以，下一步脱钾风化不会发生在相邻晶层，而是在隔一层或更远的一个晶层^[6]。根据这样的原则，云母脱钾而变成伊利石是隔层发展的，云母和伊利石是混在一起的，很难分别开来。但是云母中的钾结合较牢，而伊利石中的钾比较容易移动，所以，我们假设伊利石的钾只有云母的一半(大致估计)，并可为 1N HNO₃ 煮沸提取。伊利石中的钾素，既非交换性，也非难溶性，而属

表 3 土壤胶体 (<2 微米)的矿物组成

Table 3 Mineralogical composition of soil colloids (<2 μ , %)

土 壤 Soils	无定形 Amorphous		游离铁 Free iron oxide Fe ₂ O ₃	非晶物质 Non-crystalline materials	高岭石 Kaolinite	云 母 Mica
	SiO ₂	Al ₂ O ₃				
黑 土 Black soil	8.81	3.15	2.47	13	4	14
黄绵土 Loessial soil	5.17	1.65	4.23	8	6	24
黄棕壤 Yellow-brown earth	7.95	3.59	4.92	13	15	24
红 壤 Red earth	6.83	6.79	12.69	15	23	20
砖红壤 Laterite	8.26	13.87	15.59	24	37	1
土 壤 Soils	伊利石 Illite	蒙脱石 Montmorillonite	蛭 石 Vermiculite	绿 泥 石 14Å 过渡矿物 Chlorite 14Å transitional mineral	石英、长石 Quartz and feldspars	
黑 土 Black soil	26	26	<1	6	6	
黄绵土 Loessial soil	26	10	<1	10	8	
黄棕壤 Yellow-brown earth	9	9	5	9	7	
红 壤 Red earth	2	4	4	13	3	
砖红壤 Laterite	<1	<1	<1	17	<1	

注: 非晶物质=SiO₂% + Al₂O₃% + 10%H₂O。

Note: Non-crystalline material=SiO₂% + Al₂O₃% + 10%H₂O.

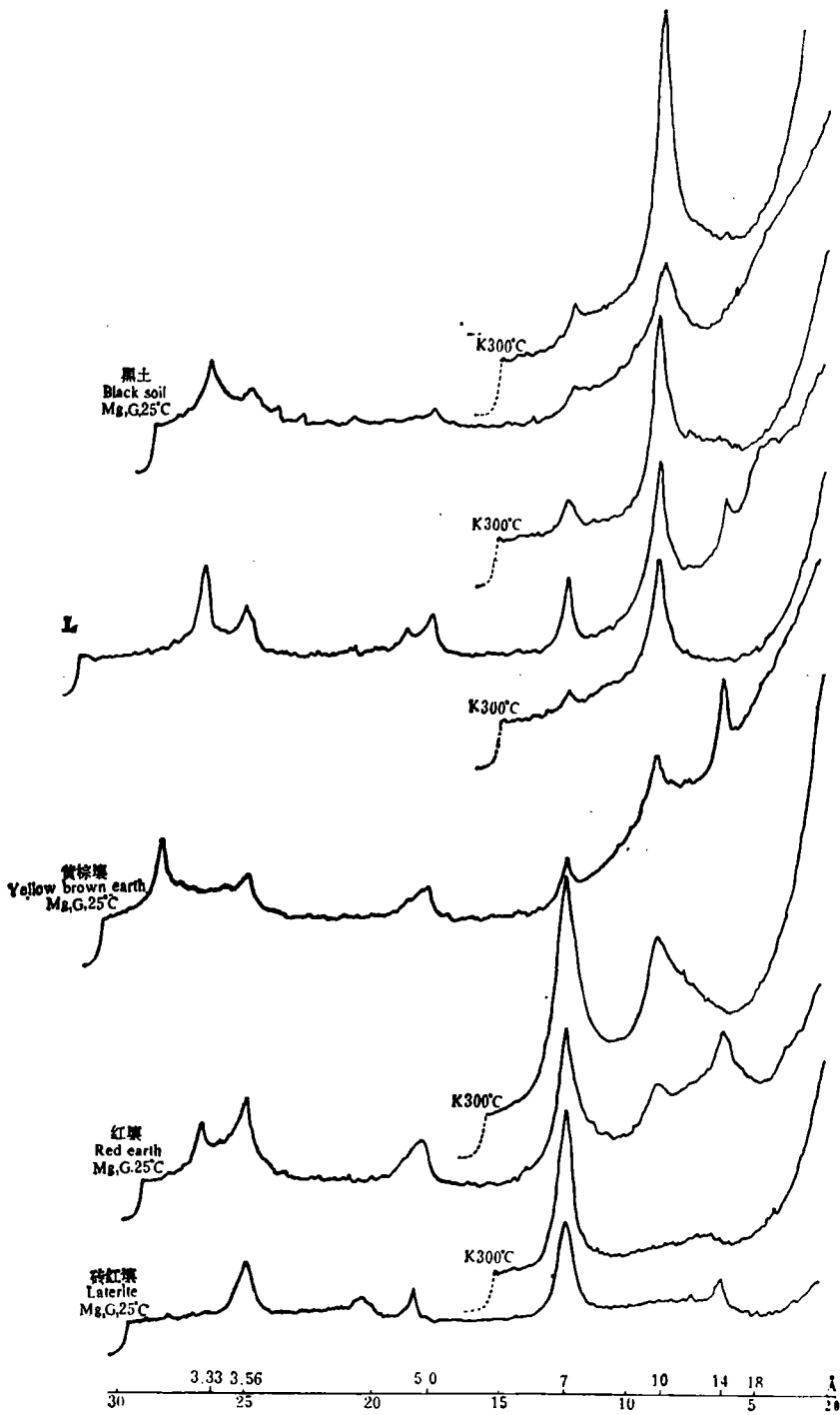


图2 五种土壤粘粒 (<2微米) 的X-射线衍射图谱 (CuK_α)
 Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the clay (<2μ) of five soils (CuK_α)
 L 为黄绵土 (Loessial soil).

矿物层间的非交换性钾(固定态钾)即缓效性钾。我们采用 5% K_2O 来计算伊利石的含量。另外,土壤胶体的全钾减去酸提取钾即矿物钾,可用参数 10% K_2O 计算云母含量。

(二) 土壤胶体的矿物组成

我们就上面讨论过的化学方法,对我国五种主要的土壤类型的粘粒矿物组成进行了定量分析,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看到,黑土的粘粒中蒙脱石含量达四分之一。但从图 2X 射线衍射峰来看,这一结果似乎偏高,可是根据电子显微镜照片(图版 I)和有关的胶体特性研究¹⁾,以及胶体的硅铝率(3.61,表 4)等结果,黑土含 26% 蒙脱石并不偏高。X 射线图谱中蒙脱石衍射峰不明显的原因,可能是黑土中的蒙脱石结晶差,或者是蒙脱石与伊利石形成不规则的夹层。因此,在某些情况下,单凭 X 射线衍射峰的高低来判断蒙脱石的含量是不确切的。看来,粘粒矿物类型的鉴定应同粘粒的化学表现研究结合起来。

我们还根据土壤粘粒化学组成的全量分析(表 4),来核对表 3 所示的矿物含量。表 3 中的非晶物质、高岭石、云母、伊利石、蒙脱石等矿物的总量应当与化学组成分析中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O 等总量相接近(表 5);各矿物的理论结晶水含量之和与烧失重(减去 $FeO \rightarrow Fe_2O_3$ 的增重)也应当相接近。从这两方面的检查可以看出,各有关数值是较为接近的。

表 4 土壤胶体 (<2 微米)的化学组成(%)

Table 4 Chemical composition of soil colloids (<2 μ ,%)

土 壤 Soils	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO ₂	烧失量 Loss on ignition	分子率			%游离铁 占全铁 % of free iron oxide in total iron
										$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$	
黑 土 Black soil	52.24	24.53	9.18	1.06	1.86	2.73	0.50	0.07	7.67	3.61	14.98	2.91	27.2
黄绵土 Loessial soil	49.83	25.36	10.82	0.76	2.85	3.76	0.44	0.11	7.20	3.33	12.19	2.62	38.8
黄棕壤 Yellow-brown earth	46.44	28.83	11.36	0.53	2.02	2.88	0.36	0.13	8.60	2.73	10.89	2.18	43.1
红 壤 Red earth	39.91	32.32	14.89	0.38	1.21	2.19	0.34	0.05	9.60	2.10	7.14	1.62	85.3
砖红壤 Laterite	28.93	37.91	18.27	0.20	0.57	0.18	0.10	0.10	14.50	1.29	4.22	0.99	85.4

(三) 五种主要土壤粘粒矿物组成的差异

土壤粘粒矿物的组成随土壤类型的不同而有规律的变化,它客观地反映母质和环境因素的综合影响。在不同的生物气候条件形成的黑土、黄绵土、黄棕壤、红壤和砖红壤等五种土壤,它们的粘粒在矿物组成上也有明显的差异。土壤分布的地带性在土壤粘粒矿

1) 马毅杰等,1981: 五种土壤胶体的某些物理化学性质。(未刊稿)

表 5 矿物总量和烧失量的实测值与计算值(%)

Table 5 Measured value and calculated value of total amount of minerals and loss on ignition (%)

土壤 Soils		黑土 Black soil	黄绵土 Loessial soil	黄棕壤 Yellow-brown earth	红壤 Red reath	砖红壤 Laterite
矿物总量 Total amount minerals	实测值 ¹ Measured value	94.0	90.8	89.5	82.6	77.1
	计算值 ² Calculated value	88.1	87.9	87.6	83.7	80.3
烧失量 Loss on ignition	实测值 Measured value	6.75	6.12	7.46	8.11	12.67
	计算值 ³ Calculated value	5.45	5.46	6.48	7.58	11.32

注: 1. 由表 3 中的无定形 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) + 高岭石 + 云母 + 伊利石 + 蒙脱石 + 蛭石 + 绿泥石 + 长石、石英。

2. 由表 4 中的 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$ + 烧失量(其中减去 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的增重)。

3. 根据各矿物的含水量计算的失重。如非晶物质(8%), 高岭石、绿泥石(14%), 蒙脱石、蛭石(5%), 云母、伊利石(4—4.5%)。

Note: 1. Amorphous ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) (from Table 3) + kaolinite + mica + illite + montmorillonite + vermiculite + chlorite + quartz and feldspar.

2. SiO_2 (from Table 4) + $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$ + loss on ignition (subtract the increased weight of $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$)

3. Calculated by weight loss according to water content of the minerals, such as non-crystalline materials (8% H_2O), kaolinite, chlorite (14% H_2O), montmorillonite, vermiculite (5% H_2O), mica, illite (4—4.5% H_2O).

物组成上也有所反映。从表 4 化学分析结果可看出, SiO_2 含量从东北的黑土(52.24%)到西北的黄绵土(49.83%), 南京的黄棕壤(46.44%), 再到江西的红壤(39.91%)和广东的砖红壤(28.93%)逐渐减少, 而 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量逐渐增加。硅铝率和硅铁率以黑土最高, 分别为 3.61 和 14.98。砖红壤最低, 为 1.29 和 4.22。游离氧化铁的含量也可反映土壤的风化程度, 砖红壤粘粒中游离氧化铁占全铁的 85.4%, 黑土只有 27.2%。

黑土位于温带半湿润地区, 粘土矿物以伊利石和蒙脱石为主。西北黄绵土区冷而干燥, 土中 SiO_2 不易淋失, 矿物风化作用不强, 仅处于脱钾阶段, 云母和伊利石占矿物总量的一半, 另外还含有蒙脱石和绿泥石, 这可从钾质样品在 300℃ 加热后的 X 射线衍射图谱(图 2)看出, 14 Å 衍射峰不消失。

黄棕壤分布于北亚热带。黄棕壤不仅在分布和发生上表现出明显的过渡性, 而且在胶体的理化性质和矿物组成方面也反映出过渡性的特点。矿物风化过程较黑土和黄土要强, 云母进一步脱钾转变为蛭石, 蒙脱石脱硅形成高岭石^[2]。黄棕壤的粘粒矿物, 除含有高岭石和伊利石以外, 还有蒙脱石、14 Å 过渡矿物和蛭石。

红壤形成于亚热带生物气候条件下, 气候温暖, 雨量充沛, 粘粒含量较高, 红壤的富铝化作用也很明显, 粘粒部分的硅铝率为 2.10。粘粒矿物有高岭石、氧化物和 14 Å 过渡矿物。

砖红壤所在地区具有高温多雨, 干湿季节明显的季风特点, 在长期风化过程中, 基性矿物强烈分解, 铁铝高度富集, 钾的含量较低(K_2O 0.18%), 从粘粒的硅铝率来看, 砖红

壤中富铝化作用最强。这也有利于过渡矿物的形成。样品用钾饱和后, 14Å 的衍射峰没有完全收缩到 10Å , 说明蛭石的层间有 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 类离子存在, 使原来的蛭石发生了某种程度上的变化, 变成了 14Å 过渡矿物的结构^[2]。砖红壤的粘粒矿物有高岭石、氧化物和 14Å 过渡矿物。

综上所述, 从图 3 可以更清楚的看出, 蒙脱石的含量以东北黑土最多, 由北向南逐渐减少, 而高岭石的含量则相反。蛭石和 14Å 过渡矿物只在亚热带的土壤中出现。

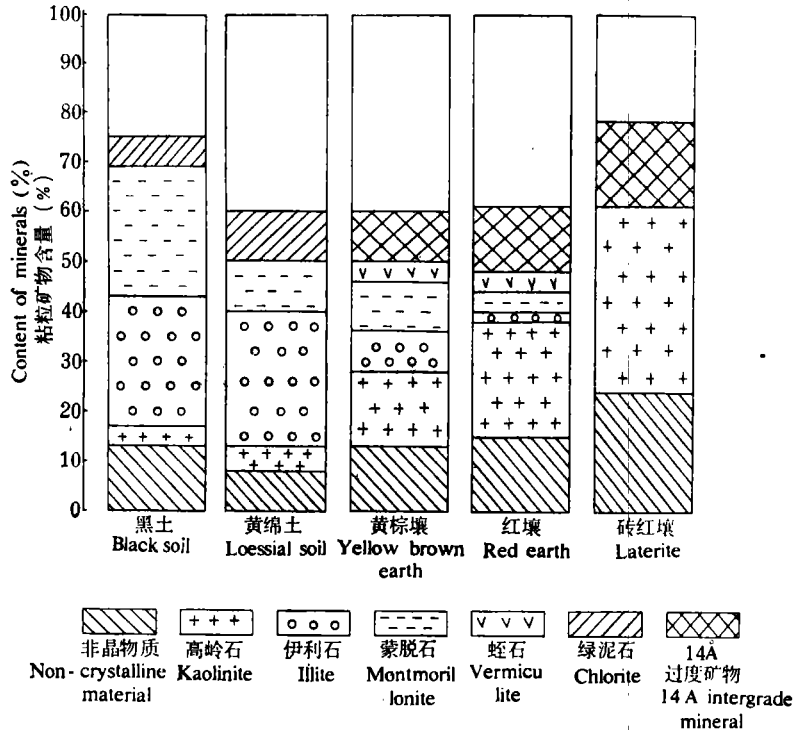


图 3 五种土壤的粘粒矿物组成

Fig. 3 Mineralogical composition of five soil colloids.

三、结 语

对 Alexiades and Jackson 的矿物定量分析方法作了一些改进。用 NH_4Cl 层间吸持法代替差溶法测定高岭石的含量。 1N HNO_3 提取的 K_2O 选用参数 5% 计算伊利石的含量。土壤胶体全钾减去酸提取钾为矿物钾, 用参数 10% 计算云母的含量。

五种土壤的粘粒矿物组成有很大差异。蒙脱石的含量以东北黑土最多, 由北向南逐渐减少的趋势, 而高岭石的含量则由北向南逐渐增加的趋势。在亚热带土壤中有蛭石和 14Å 过渡矿物。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 中国土壤。521—537 页, 科学出版社。
- [2] 杨德涌, 1980: 土壤中 2:1—2:2 过渡矿物的鉴定。土壤, 第 2 期, 71—74 页。
- [3] 唐涌六、熊毅, 1964: X 射线衍射仪鉴定开展式粘土矿物的甘油处理法。土壤学报, 第 12 卷 4 期, 461—464 页。

- [4] 蒋梅茵, 1978: 用超声波分散土壤的方法。土壤, 第3期, 113—114页。
- [5] 蒋梅茵、罗家贤, 1979: 土壤中含钾矿物的研究 I. 含钾矿物中钾的形态及其释放。土壤学报, 第16卷4期, 414—422页。
- [6] Alexiades, C. A and Jackson, M. L., 1966: Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. *Clays and Clay Minerals*. 14:35—52.
- [7] Alexiades, C. A and Jackson, M. L., 1967: Chlorite determination in clay of soils and mineral deposits. *Amer. Mineralogist*. 52:1855—1873.
- [8] Basset, W. A., 1959: The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana. *Amer. Mineralogist*. 44: 282—299.
- [9] Halma, G., 1969: The separation of clay mineral fractions with linear heavy liquid density gradient columns. *Clay Minerals*. 8: 59—69.
- [10] Hashimoto, L. and Jackson, M. L., 1960: Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays and Clay Minerals*. 7: 102—113.
- [11] Kiely, P. V. and Jackson, M. L., 1965: Quartz, feldspar and mica determination for soils by sodium pyrosulphate fusion *Proc. Soil. Sci. Soc.*, 29: 159—163.
- [12] Mehra, O. P. and Jackson, M. L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*. 7: 317—329.
- [13] Wada, K., 1963: Quantitative determination of kaolinite and halloysite by NH_4Cl retention measurement. *Amer. Mineralogist*. 48: 1286—1299.
- [14] Горбунов Н. И.. 1978: Минералогия и Физическая химия почва. Изд. Наука. Москва.

SOIL COLLOID RESEARCHES

VIII. THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF THE COLLOIDS OF FIVE IMPORTANT SOILS IN CHINA

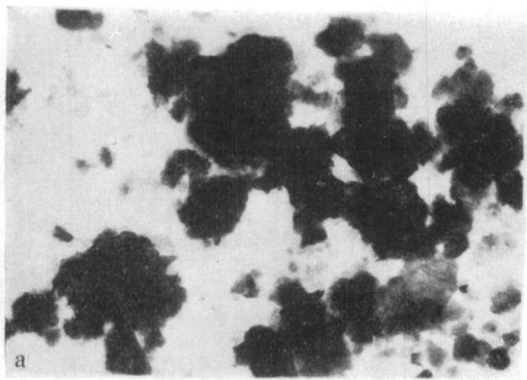
Jiang Mei-ying, Yang De-yong and Y. Hseung

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

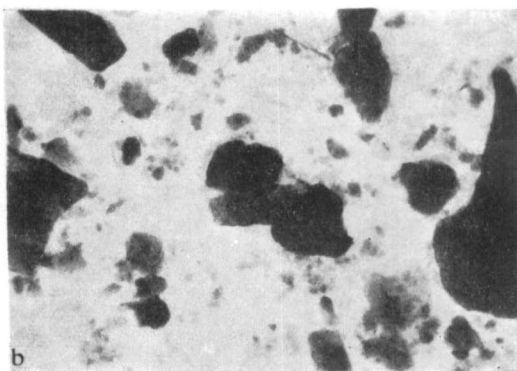
Summary

The mineralogical composition of the soil colloids separated from black soil, loessial soil, yellow brown earth, red earth and laterite have been quantitatively analysed by the systematic method of Alexiades and Jackson. In order to have the determination of the mineralogical composition of soil colloid more suitable for the actual conditions of these soils, the analytical methods of kaolinite and illite have been modified. The content of kaolinite was determined by NH_4Cl retention measurement instead of selective dissolution analysis. For estimating the content of illite, 5% of K_2O extracted by 1 N HNO_3 was regarded as a parameter. The content of mica was calculated by means of 10% of the amount of total K_2O subtracted K_2O extracted by 1 N HNO_3 .

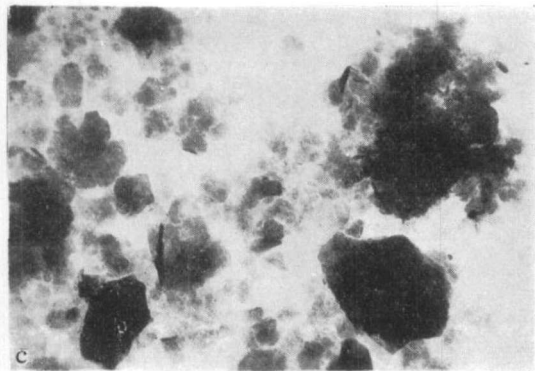
The composition of the clay minerals of the five soils varies greatly. The highest content of montmorillonite is found in black soil, and it is getting decreased gradually from the north to the south. While the content of kaolinite tends to increase gradually from the north to the south. Vermiculite and transitional minerals of 14 Å are found in the soils of subtropical China.



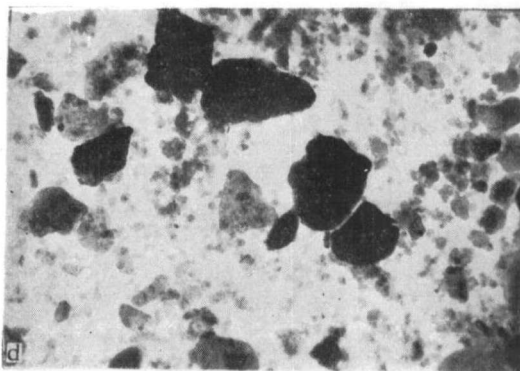
照片 a 黑土 ($\times 10,000$)
Fig. a Black soil



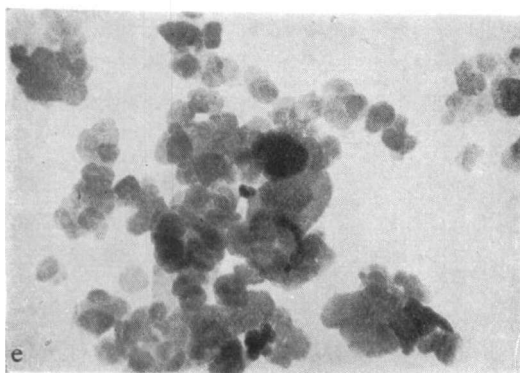
照片 b 黄绵土 ($\times 10,000$)
Fig. b Loessial soil



照片 c 黄棕壤 ($\times 10,000$)
Fig. c Yellow brown earth



照片 d 红壤 ($\times 10,000$)
Fig. d Red earth



照片 e 砖红壤 (40,000)
Fig. e Laterite

五种土壤胶体的电镜照片

Electron micrographs of five soil colloids

图版 I 由电镜组徐梦熊、吴雪华同志鉴定。