

# 粘粒矿物和有机质对土壤胶体 比表面的影响

马毅杰

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

分别从黑土、黄绵土、黄棕壤、红壤和砖红壤提取  $<2 \mu\text{m}$  的胶体,测定去有机质前后土壤胶体比表面;并用猪粪中提取的胡敏酸与上述 5 种土壤胶体相作用,由泥炭中提取的胡敏酸与蒙脱石、伊利石、高岭石相作用,测定其复合胶体的比表面;研究了粘粒矿物类型和胡敏酸对土壤胶体比表面的影响。结果表明,土壤胶体比表面大小与其所含主要粘粒矿物类型密切相关。5 种土壤胶体比表面大小为:黑土  $>$  黄棕壤  $>$  黄绵土  $>$  红壤  $>$  砖红壤。砖红壤胶体去游离氧化铁后,胶体比表面明显降低;但黄棕壤胶体去游离氧化铁后比表面反而增加。有机质对土壤胶体比表面的影响因土壤类型不同而异,去除有机质后,黑土、黄绵土和黄棕壤胶体的比表面增加;而红壤、砖红壤胶体的比表面无明显变化。黑土和黄棕壤胶体与猪粪胡敏酸复合后,比表面降低;而砖红壤胶体与猪粪胡敏酸复合后反而增加。泥炭胡敏酸与蒙脱石、伊利石胶体复合后比表面降低;而高岭石却增加。

土壤中的一系列化学反应,如离子的吸附和交换、离子扩散、酸碱平衡、氧化还原反应以及胶体的絮凝和分散等,主要都在土壤胶体表面进行。因此,土壤胶体表面性质的研究在提高土壤肥力、土壤管理和合理施肥等方面都具有重要的意义。土壤胶体比表面和电荷性质是土壤表面性质的重要特征,而粘粒矿物和有机质又是影响土壤胶体比表面的重要因素。本项研究以测定我国 5 种主要土壤胶体,胡敏酸与土壤胶体和与粘粒矿物复合胶体的比表面;探讨粘粒矿物和有机质对其比表面的影响。现将初步结果报道于后。

## 一、样品和方法

供试土壤样品采自黑龙江省虎林的黑土、陕西省武功的黄绵土、南京市江宁的黄棕壤、江西省进贤的红壤和广东省徐闻的砖红壤,均为耕层土壤。土壤基本性质见表 1。

$<2 \mu\text{m}$  和  $<1 \mu\text{m}$  胶体样品采用超声波 (300mA, 21.5KHz) 分散和沉降法提取。用 1N  $\text{CaCl}_2$  溶液处理为  $\text{Ca}^{2+}$  饱和样品。并继用 95% 酒精洗至无  $\text{Cl}^-$  为止。人工胡敏酸和土壤胶体或粘粒矿物复合样品制备: 将由沤制的猪粪和泥炭分离的胡敏酸与土壤胶体或粘粒矿物胶体混合 (胶体:C = 20:1, 胶体:水 = 1:20)。搅拌并放置 3 天后,电析制备成 H-Al 质复合胶体样品。用乙二醇乙醚吸附法<sup>[1]</sup> 测定其比表面。

表 1 土壤基本性质  
Table 1 Basic properties of soil

土壤 Soil	采集地点 Locality	母质 Parent material	pH	有机质(%) O. M.	粘粒(%) Clay	阳离子交换量 (me/100g) CEC	比表面 (m <sup>2</sup> /g) S. S. A.*
黑土	黑龙江省虎林	黄土	5.7	11.46	15.5	59.4	162
黄绵土	陕西省武功	黄土	8.1	2.43	11.0	54.7	110
黄棕壤	南京市江宁	下蜀黄土	6.5	1.60	30.8	38.7	201
红壤	江西省进贤	第四纪红色粘土	5.0	0.75	44.6	18.5	138
砖红壤	广东省徐闻	玄武岩	6.1	2.38	49.0	13.3	137

\* S. S. A.—Specific surface area.

## 二、结果和讨论

### (一) 粘粒矿物对土壤胶体比表面的影响

土壤胶体比表面大小与其所含主要粘粒矿物类型相吻合。由表 2 的结果可明显看出,黑土胶体因含有多量的蒙脱石和伊利石,比表面值相对最高(506 米<sup>2</sup>/克);砖红壤胶体中富含高岭石和铁铝氧化物,比表面值最低(156 米<sup>2</sup>/克);黄绵土和黄棕壤胶体含有多量云母类矿物,比表面值介于上述两种土壤之间(400 和 423 米<sup>2</sup>/克);黄棕壤胶体的比表面值较黄绵土的稍高,可能由于前者的蛭石含量高于后者的缘故;红壤胶体除含有多量的高岭石和铁铝氧化物外,还含有伊利石、蛭石和绿泥石,其比表面值又高于砖红壤胶体(200 米<sup>2</sup>/克)。

表 2 土壤胶体 (<2μm) 的矿物组成和比表面

Table 2 Mineral composition and specific surface area of soil colloids (<2μm)

土壤 Soil	矿物组成* Mineral composition (%)											比表面 (m <sup>2</sup> /g) Specific surface area
	无定形 Amorphism		游离 Free Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	高岭石 Kaolin	云母 Mica	伊利石 Illite	蒙脱石 Mont- moril- lonite	蛭石 Vermi- culite	绿泥石 Chlorite	14Å 过渡矿物 14Å-interg- radiant mineral	长石和石 英 Feld- spar and quartz	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
黑土	9.04	3.23	2.47	4	18	21	26	<1	6	—	6	506
黄绵土	5.40	1.72	4.23	6	29	21	10	<1	10	—	8	400
黄棕壤	8.36	3.78	4.92	15	27	7	9	5	—	9	7	423
红壤	7.82	7.78	12.69	23	18	2	4	4	—	13	3	200
砖红壤	9.79	16.46	15.59	37	1	<1	<1	<1	—	17	1	156

\* 由蒋梅茵,杨德湧,袁朝良同志分析。

由表 3 可以看出,氧化物的比表面,如针铁矿和无定形氧化铁明显地高于高岭石,而红壤和砖红壤胶体含有多量的氧化铁,因此,氧化铁对红壤和砖红壤胶体比表面的贡献远比高岭石大。从砖红壤胶体去游离氧化铁前后的比表面变化(表 3)来看,去游离氧化铁后,土壤胶体的比表面值明显降低,分别降低 20.3% 和 33.6%。但黄棕壤胶体在去游离氧化铁后,比表面值反而增加,这与张效年等的<sup>[2]</sup>结果一致。由此可见,氧化铁对土壤胶体

表 3 砖红壤和黄棕壤胶体去游离氧化铁对其比表面的影响\*

Table 3 The influence of removal of free iron oxides on specific surface area of latosol and yellow-brown earth colloids

样 品 Sample	处 理 Treatments	比表面 (m <sup>2</sup> /g) Specific surface area
砖红壤 (<1μm)	未去铁	266
砖红壤 (<1μm)	去铁后	212
砖红壤 (1~5μm)	未去铁	244
砖红壤 (1~5μm)	去铁后	162
黄棕壤 (<1μm)	未去铁	556
黄棕壤 (<1μm)	去铁后	580
针铁矿	人工合成	166
无定形氧化铁	人工合成	769
高岭石		56
伊利石		125
蒙脱石		687

\* 部分结果由陈其容同志分析。高岭石、伊利石和蒙脱石分别采自苏州市阳西、南京市麒麟门和辽宁省黑山。

比表面值的大小可能起着两个方面的贡献：一是氧化铁本身增加其比表面值，如砖红壤和红壤胶体等；二是氧化铁包被粘粒矿物而减少其本身和粘粒矿物的表面积，如 2:1 型粘土矿物含量较高的黄棕壤胶体等。

### (二) 有机质对土壤胶体比表面的影响

Burford 等人<sup>[3]</sup>根据有机质对土壤比表面的影响，将有机质区分为：(1)“游离态”有机质 (Free Organic Matter)，即相当于未腐殖化的有机质，它具有一定的表面积。将这部分有机质去除后，土壤比表面降低；(2)“结合态”有机质 (Combined Organic Matter)，它存在于土壤有机无机复合胶体中。由于这部分腐殖质多以胶膜形态包被于粘粒矿物表面，能引起其本身和被包被的粘粒矿物的表面积减低，一旦用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 去除腐殖质后，通常其比表面增加。表 4 中的结果表明，有机质对土壤胶体比表面的影响不仅与上述有机质形态有关，并因土壤粘粒矿物的类型不同而异，黑土、黄棕壤和黄绵土胶体中含多量 2:1 型

表 4 去有机质对土壤胶体 (&lt;2μm) 比表面的影响

Table 4 The influence of removal of organic matter on specific surface area of soil colloids

土 壤 Soil	处 理 Treatments	比表面 (m <sup>2</sup> /g) Specific surface area	B/A
黑 土	未去有机质	420 (B)	1.20
	去有机质	506 (A)	
黄绵土	未去有机质	326 (B)	1.23
	去有机质	400 (A)	
黄棕壤	未去有机质	343 (B)	1.23
	去有机质	423 (A)	
红 壤	未去有机质	202 (B)	0.99
	去有机质	200 (A)	
砖红壤	未去有机质	158 (B)	0.99
	去有机质	156 (A)	

粘土矿物,去有机质后,其比表面增加;红壤和砖红壤胶体则相反,去有机质后,其比表面变化不明显。由猪粪中提取的胡敏酸与黑土、黄棕壤、砖红壤胶体相作用复合后,黑土和黄棕壤胶体的比表面比与胡敏酸复合前有所降低,但砖红壤胶体在与胡敏酸复合后,其比表面反而稍有增加(表 5)。从泥炭中提取的胡敏酸与蒙脱石、伊利石、高岭石胶体相作

表 5 土壤胶体 ( $<2\mu\text{m}$ ) 与猪粪胡敏酸复合前后的比表面

Table 5 Specific surface area of complex of pig manure humic acid and soil colloid

样 品 Sample	比表面 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) Specific surface area	B/A
H-A1 质黑土胶体 H-A1 质黑土胶体+胡敏酸	542 (B) 515 (A)	1.05
H-A1 质黄棕壤胶体 H-A1 质黄棕壤胶体+胡敏酸	433 (B) 417 (A)	1.04
H-A1 质砖红壤胶体 H-A1 质砖红壤胶体+胡敏酸	133 (B) 147 (A)	0.90

用,其复合胶体比表面的变化与上述结果相似,蒙脱石和伊利石与胡敏酸复合后其比表面降低,而高岭石却增加(表 6)。

表 6 泥炭胡敏酸与三种粘粒矿物胶体 ( $<2\mu\text{m}$ ) 复合胶体的比表面

Table 6 Specific surface area of complex of peat humic acid and soil colloid

样 品 Sample	比表面 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) Specific surface area	B/A
蒙脱石 蒙脱石+胡敏酸	687 (B) 653 (A)	1.05
伊利石 伊利石+胡敏酸	125 (B) 115 (A)	1.09
高岭石 高岭石+胡敏酸	56 (B) 85 (A)	0.66

综上所述,5种土壤胶体去有机质前后的比表面变化结果(表 4)表明,有机质在以 2:1 型粘粒矿物为主的土壤胶体中表现出有降低其比表面的影响,而以 1:1 型粘粒矿物和铁、铝氧化物为主的土壤胶体则相反。土壤或三种矿物胶体与胡敏酸复合处理前后的比表面变化一般也是如此(表 5、6),这进一步证实了上述的结果。我们如将有机质、粘粒矿物与土壤胶体比表面的关系以比表面增减率 (B/A) 表示,则可进一步揭示它们的关系。

假定未去有机质的土壤胶体比表面,或加入胡敏酸的复合胶体的比表面为 A,去有机质胶体或未加入胡敏酸的胶体比表面为 B, B/A 为比表面增减率。如  $B/A > 1$  是去有机质后比表面增加,  $B/A < 1$  是去有机质后比表面降低。黑土、黄棕壤和黄绵土胶体含有多量 2:1 型粘粒矿物,腐殖质与粘粒矿物复合后既有外表面覆盖,又可能有层间的堵塞,这可能是与胡敏酸复合引起粘粒部分比表面降低的原因,一旦去除有机质后,腐殖质表面覆盖与层间堵塞都消失,便引起比表面的增加,所以比表面增减率(B/A)为 1.20—1.23 之间;相反,红壤和砖红壤胶体主要含有高岭石和铁铝氧化物,它的比表面增减率 (B/A) 为 0.99。腐殖质可能仅以胶膜覆盖于粘粒表面,几乎没有内表面的堵塞,这可能是这些土壤在去有机质前后胶体的比表面看不出明显变化的主要原因。2:1 型层状硅酸盐矿物与

胡敏酸复合后,比表面降低率为 1.05—1.09,而 1:1 型层状硅酸盐矿物与胡敏酸复合后,比表面略有增加,比表面增减率为 0.66。同样,黑土与黄棕壤胶体和胡敏酸复合后,比表面增减率为 1.04—1.05,而砖红壤胶体为 0.90。上述结果进一步表明有机质对土壤胶体比表面的影响,与土壤胶体粘粒矿物的类型密切相关,这与 Martel 等人<sup>[4]</sup>的结果一致。

### 参 考 文 献

- [1] 马毅杰, 1981: 测定土壤比表面的乙二醇醚吸附法。土壤, 第 2 期, 105—107 页。  
 [2] 张效年, 蒋能慧, 1964: 土壤电化学性质的研究: III. 土壤学报, 第 12 卷 2 期, 120—131 页。  
 [3] Burford, J. R., Deshpande, T. L., Greeland, D. J. and Quirk, J. P., 1964: Influence of organic materials on the determination of the specific surface area of soils. *J. Soil Sci.*, 15: 192—201.  
 [4] Martel, Y. A., De Kimpe, C. R. and Laverdiere, M. R., 1978: Cation-exchange capacity of clay-rich soils in relation to organic matter, mineral composition, and surface area. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 42: 764—767.

## THE INFLUENCE OF CLAY MINERALS AND ORGANIC MATTER ON SPECIFIC SURFACE AREA OF SOIL COLLOIDS

Ma Yijie

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

### Summary

The present paper deals with preliminary study on the influence of clay minerals and organic matter on specific surface area of colloids of some soils collected from northeast, northwest, south and central China. The results obtained are summarized as follows:

1. A significant correlation between specific surface area of soil colloids and its clay mineralogical composition, the magnitude for specific surface area of the colloids of the soils was in the order: Black soil > Yellow brown earth > Loessal soil > Red earth > Latosol. The removal of free iron oxides from the latosol caused a considerable reduction in specific surface area of its colloid while the removal of free iron oxide from the yellow brown earth resulted in the increase in specific surface of the soil.

2. The influence of organic matter on specific surface area of soil colloid was closely related to soil types. In black soil, loessal soil, yellow brown earth, the specific surface area increased after the removal of organic matter (treated with  $H_2O_2$ ) but decreased after the removal of organic matter in red earth and latosol.

3. The specific surface area decreased after pig manure humic acid being complexed with the colloids of black soil or yellow brown earth, and increased after the humic acid being complexed with colloid of latosol. The specific surface area decreased after peat humic acid being complexed with montmorillonite or illite but increased after it being complexed with kaolinite.