

鄂、湘两省山地土壤粘粒矿物的研究

IV. 幕阜山土壤的粘粒矿物与表面性质*

胡红青 徐凤琳 李学垣

(华中农业大学土化系, 武汉 430070)

摘 要

本文对幕阜山五个海拔高度计21个土层的土样, 测定了粘粒矿物组成、阳离子交换量、电荷量和对磷酸根的吸附。结果表明, 随着海拔升高, 粘粒的层状矿物、氧化物组成和有机质含量出现规律性变化, 从而导致了粘粒的表面电荷性质和离子吸附特性出现相应差异, 表现为阳离子交换量和阴离子交换量升高, 土壤可变电荷量增高, 对磷酸根离子的吸附量增大, 解吸率降低。

关键词 幕阜山, 粘粒矿物, 表面性质

幕阜山位于湖北省东南部, 约东经 $113^{\circ}50'$, 北纬 29° , 属北亚热带南缘, 成土母质为燕山期花岗岩, 最高峰海拔1528米, 生物资源丰富, 气候条件分异明显。主要土壤类型有红壤和山地红壤(分布在海拔500米以下)、黄红壤(海拔500—800米)、暗黄棕壤(海拔800米以上)、山地灌丛草甸土(海拔1000米以上的山地顶部)。研究这些土壤的粘粒矿物组成及表面性质, 将有助于了解该地区山地土壤资源的特点, 为亚热带山地土壤的系统分类和土壤资源的保护、开发、利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤取自幕阜山五个海拔高度土壤的21个土层, 其基本性状和物质组成已有报道^[1,2]。

1.2 测试方法

1.2.1 粘粒的提取 土样经NaOH和超声波分散后, 用沉降法分离出小于2微米的粘粒, 钙饱和后制成过60目筛的样品备用。

1.2.2 粘粒阳离子交换量 EDTA-铵盐快速法^[3]。

1.2.3 土壤电荷区分 Mehlich法^[4], 将土壤在pH8.2时吸附的 Ba^{2+} 量视为土壤电荷量($CEC_{pH8.2}$), 土壤在 H^+ 饱和后吸附的 Ba^{2+} 量视为永久负电荷量(CEC_p), 两者之差视为可变电荷量(CEC_v), 土壤经

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1995-06-23; 修改日期: 1996-12-04

钙饱和后吸附磷酸根的量视为阴离子交换量(AEC)。其中 $CEC_{pH8.2}$ 、 CEC_p 用淋洗交换及比色法测定, AEC 则用平衡吸附法测定^[3]。

1.2.4 磷吸附量和磷的解吸 等温平衡法^[6]。

1.2.5 比表面积 乙二醇-乙醚吸附法^[4]。

2 结果与讨论

2.1 土壤粘粒的物质组成与阳离子交换量

由表 1 可见, 供试土壤粘粒的阳离子交换量(CEC)以红壤和山地红壤的最低, 分别为 18.87 和 18.09 $\text{cmol}(+) / \text{kg}$, 黄红壤的达到 26.70 $\text{cmol}(+) / \text{kg}$, 暗黄棕壤和山地灌丛草甸土的分别为 32.96 和 56.10 $\text{cmol}(+) / \text{kg}$ 。显然, 随着海拔升高, 供试土壤粘粒的阳离子交换量增大, 以亚表层土壤粘粒的 CEC 相比, 山地灌丛草甸土约高出红壤 2 倍。

粘粒经 H_2O_2 除去有机质后, 红壤的 CEC 降到 16.59 $\text{cmol}(+) / \text{kg}$, 其它四个土壤依次降低到 17.56、23.47、27.61、37.12 $\text{cmol}(+) / \text{kg}$ 。与未处理的土壤粘粒相比, CEC 下降幅度在 0.6—33.8%, 全部 21 个土层样品的 CEC 降幅与粘粒中有机质的含量有关(线性相关系数 $r = 0.901$)。去除有机质后的粘粒 CEC 仍随海拔升高而增大。

表 1 幕阜山供试土壤亚表层粘粒的表面性质

Table 1 The surface characteristics of subsurface soil clays from 5 profiles in the Mufu Mountain

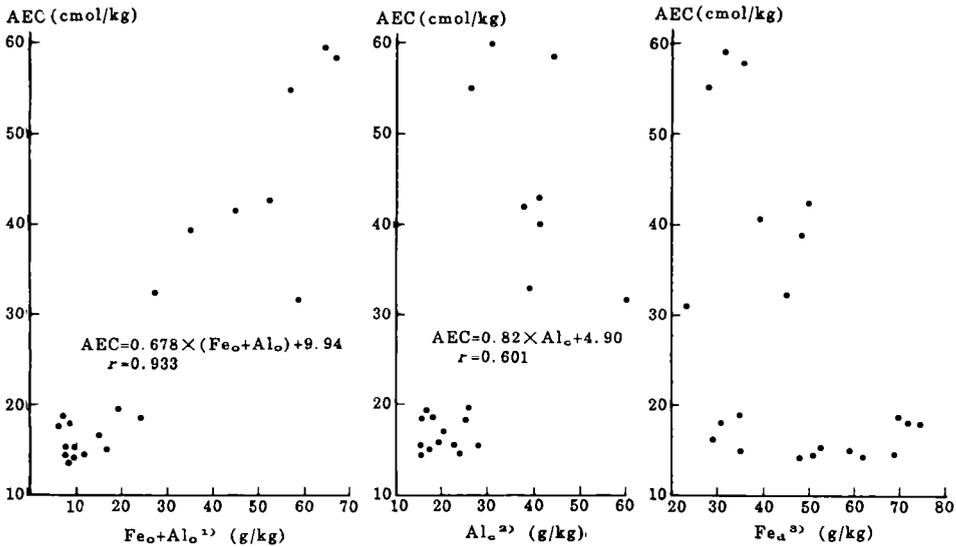
海拔 Altitude (m)	土壤 Soil	深度 Depth (cm)	AEC cmol/kg		CEC $\text{cmol}(\frac{1^-}{3})/\text{kg}$	$CEC_{pH8.2}$	CEC_p	CEC_v	比表面 Specific surface area m^2/g	电荷 密度 Charge density $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
			原胶 Original	脱有机质 O.M. removal						
180	红壤	15—25	18.87	16.59	18.95	37.15	26.84	10.32	188.9	1.00
370	山地红壤	10—34	18.09	17.58	15.54	28.75	19.44	9.31	177.4	1.02
660	黄红壤	11—23	26.70	23.47	19.51	33.42	13.16	20.26	201.5	1.32
920	暗黄棕壤	10—25	32.96	27.61	43.00	38.33	13.98	24.35	215.9	1.53
1280	山地灌丛草甸土	25—45	56.10	37.12	59.82	70.11	24.57	45.54	231.9	2.42

供试土壤随着海拔升高, 土壤有机质含量相应增多, 粘粒矿物中 2:1 型矿物的含量增高, 尤其是水云母和 1.4nm 过渡矿物含量增高, 氧化物组成中非晶态的含量增加^[1,2]。可见, 阳离子交换量的变化与粘粒固相组成是一致的。在同一土壤剖面上, 随深度增加, CEC 值均有降低(数据未列出), 主要受有机质含量变化的影响。

2.2 土壤粘粒的固相组成与阴离子交换量

从红壤到山地灌丛草甸土, 粘粒(亚表层)的阴离子交换量(AEC)依次为 18.95、15.54、19.51、43.00、59.82 $\text{cmol}(\frac{1^-}{3})/\text{kg}$ 。除山地红壤的 AEC 低于红壤外, 其它土壤随海拔升高, AEC 明显增高。结合粘粒的固相组成, 我们认为, 这种趋势主要受到粘粒中游离氧化物的形态及含量的影响, 同时与 1.4nm 过渡矿物层间填充状况有关。

图 1 表明了粘粒 AEC 与几种形态铁铝氧化物含量的相互关系。可以看出, AEC 值与非晶形 R_2O_3 的含量呈显著正相关, 而与游离态氧化铁(Fe_0)含量无线性相关。这表明,



- 1) 非晶形铁铝氧化物含量 (Fe_o+Al_o)
- 2) 羟基铝 (柠檬酸钠提取) 含量 (Al_o)
- 3) 游离氧化铁含量 (Fe_d)

图 1 粘粒 AEC 与几种形态铁、铝氧化物含量的相互关系

Fig.1 The relations between clay AEC and the contents of Fe and Al oxides (See Hu Hongqing et al., 1994)

在供试幕阜山土壤粘粒中，游离氧化铁中的晶态部分对粘粒的 AEC 并无显著贡献，而主要起作用的部分为非晶态成分。层间羟基铝一般也带有正电荷，且为非晶态，但因它位于层状矿物的层间，并以聚合态存在，所以它对 AEC 虽然有一定作用，但其贡献大小显著低于能为酸性草酸铵提取的部分。

AEC 与粘粒负电荷量 (CEC_{pH8.2}) 的比值也随海拔升高而增大，这与非晶形铁铝氧化物含量增高和铝的相对富集^[2]有关。同时也表明，山地土壤随着海拔升高，粘粒所带正电荷量增多，对阴离子的吸附能力增强。

2.3 幕阜山土壤粘粒的可变电荷

由表 1 可见，红壤粘粒(亚表层)的可变电荷量 (CEC_v) 为 $10.32\text{cmol}\left(\frac{1^+}{2}\right)/\text{kg}$ ，与 CEC_{pH8.2} 的比值为 0.278，山地红壤、黄红壤、暗黄棕壤和山地灌丛草甸土粘粒(亚表层)的 CEC_v 依次为 9.31、20.26、24.35、45.54 $\text{cmol}\left(\frac{1^+}{2}\right)/\text{kg}$ ，与 CEC_{pH8.2} 的比值依次为 0.324、0.606、0.635、0.650。除红壤粘粒的 CEC_v 略高于山地红壤外，其它各样品的 CEC_v 及 CEC_v / CEC_{pH8.2} 都随海拔升高而增大。

粘粒的可变电荷量随海拔的变化也是由物质组成决定的。随着海拔高度增加，土壤

及其粘粒部分的有机质含量增高^[1,2],这是土壤粘粒 CEC_v增高的主要原因,直线回归分析表明,粘粒 CEC_v与有机质含量呈显著正相关($r = 0.874^*$)。

非晶形铁铝氧化物的含量对粘粒 CEC_v也有影响,尽管这可能是与有机质含量变化相联系。如果将 CEC_v看成是非晶态氧化物和有机质共同作用的结果,则可得到如下回归方程:

$$CEC_v = 2.49 + 0.481 \times O.M. + 0.318 \times (R_2O_3), R^2 = 0.775$$

此方程表明,有机质和非晶态铁铝氧化物对 CEC_v有正贡献,而且在相同含量时,有机质的影响程度高于非晶态氧化物。

非晶态铁铝氧化物对可变电荷的影响是与其表面质子、水合基、羟基的缔合和解离相关的。在幕阜山供试土壤中,随着海拔升高,粘粒的非晶态铁铝氧化物含量显著增高^[2],从而使土壤的 AEC 和 CEC_v 都有不同程度增加。

2.4 土壤粘粒的比表面和电荷密度

供试土壤粘粒的比表面也随海拔升高而增大(表 1),这与土壤粘粒中 2:1 型矿物、有机质和非晶态氧化物等固相成分的含量变化是一致的。

铁铝氧化物对土壤比表面的影响主要有 3 个方面:1. 独立相的非晶形氧化物有较大的比表面^[4]; 2. 铁铝氧化物通过包被在粘土矿物的外表面上起增大或减少比表面的作用(视被包被的粘土矿物类型而定)^[7]; 3. 膨胀性矿物层间填充羟基铝聚合物后,内表面积相应降低^[8]。幕阜山土壤粘粒比表面与氧化物的关系可能包含有这些因素的综合作用。线性回归分析表明,非晶形铝(酸性草酸铵提取)与粘粒比表面间有显著的正相关,相关系数为 0.813^{**} ($n = 21$)。

计算得出的表面电荷密度(即 CEC / SSA)也随海拔升高而增大,红壤粘粒的只有 $1.00 \mu\text{mol} / \text{m}^2$,山地灌丛草甸土粘粒的则达 $2.42 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ (均为亚表层样品,表 1)。电荷密度的变化显然会影响到粘粒的离子吸附特性,即随着海拔升高,粘粒吸附离子数量增多,吸附强度增大。

2.5 土壤粘粒对磷酸离子的吸附特性

从供试土壤粘粒对磷酸离子的等温平衡吸附和解吸数据,用 Langmuir 方程拟合,可以得到表 2 中列出的一些特征参数^[6]。

由表 2 可见,供试土壤粘粒的最大吸磷量随着海拔升高而增大,基带红壤粘粒(亚表层)的最大吸磷量为 $2480 \mu\text{g} / \text{g}$,而山地灌丛草甸土粘粒(亚表层)的则达到 $9384 \mu\text{g} / \text{g}$,几乎为红壤粘粒的 4 倍。

我们将吸附后难于为 $0.02 \text{mol} / \text{L}$ KCl 解吸的磷称为滞留磷¹⁾,吸附量与解吸量之差即为滞留量。由红壤到山地灌丛草甸土,粘粒(亚表层)的最大滞留量由 $1380 \mu\text{gP} / \text{g}$ 增加到 $8642 \mu\text{gP} / \text{g}$,表明供试粘粒对磷的吸附能力随海拔升高而增强。随海拔升高,粘粒对磷的最大解吸率由 44.4% 降低到 7.9%,滞留率由 55.6% 升高到 92.1%,也证实了吸附能力增强的趋势。

供试土壤粘粒复合体对磷的吸附和解吸特征参数也与其固相组成相一致^[6]。特别是

1) 徐凤琳等, 1991: 中国土壤学会第七次全国代表大会论文集 49—50 页

表2 供试土壤粘粒对磷的吸附和解吸特征参数

Table 2 The main parameters of phosphorus sorption and desorption on clays

土壤	最大吸附量	最大滞留量	最大解吸量	最大解吸率	滞留率
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	%	%	%
Soil	Maximum sorption quantity	Maximum remaining quantity	Maximum desorption quantity	Maximum desorption ratio	Remaining ratio
红壤	2480	1380	1100	44.4	55.6
山地红壤	3193	2300	893	28.0	72.0
黄红壤	4470	3559	911	20.4	79.6
暗黄棕壤	5924	5410	514	8.7	91.3
山地灌丛草甸土	9384	8642	741	7.9	92.1

非晶形的铁铝氧化物具有很强的吸磷能力，其吸磷量高，解吸量少，解吸率低，对磷亲和力和力高，它的含量随海拔升高而增加是土壤粘粒复合体吸磷量和磷滞留量增大的主要原因，而且随着海拔升高，非晶形铁铝氧化物成为粘粒吸附磷的主要载体。

2.6 土壤粘粒的固相组成与电荷性质的主成分分析

通过对电荷数量与物质组成进行主成分分析(表3)可以看出，土壤粘粒中非晶形铝(Al_0)、DCB液可提取铝(Al_d)、非晶形氧化铁(Fe_0)、有机质(O.M.)、DCB处理后柠檬

表3 幕阜山土壤粘粒固相组成与电荷性质的主成分分析

Table 3 The principal component analysis of solid composition and charge properties of clay from the soils of the Mufu Mountain

综合变量	Factor I	Factor II	Factor III
Variable			
AEC	0.9382	0.2070	0.2098
CEC _v	0.9225	0.3085	-0.1166
Al_0	0.9554	-0.099	-0.078
Al_d	0.9163	-0.1231	-0.067
Fe_0	0.9055	0.1012	0.3080
O.M.	0.8084	0.5697	-0.080
Al_c	0.7436	-0.6185	0.2160
Fe_d	-0.7194	0.2440	0.6067
高岭石	-0.9315	0.2017	-0.1159
主要固相因子:	$\text{Al}_0, \text{Al}_d, \text{Fe}_0$, 高岭	O. M. Al_c	Fe_d
贡献率(%)	76.6	10.9	6.6

酸钠溶提的铝 (Al_c) 均对第 I 因子 (与 CEC_v 和 AEC 有关的因子) 有正贡献, 贡献率达到 76.6%, 而晶质氧化铁和高岭石对第 I 因子有负贡献。在正贡献的各因子中, 作用最大的是非晶形铁铝氧化物及 DCB 液可溶提的铝。

有机质对第 II 因子有正贡献, 而 Al_c 对第 II 因子有负贡献, 它们的贡献率为 10.9%。第 II 因子是与有机质和层间羟基铝 (Al_c) 有关的因子, 粘土固相组成成分中的其它成分对第 II 因子影响较小。晶形氧化铁是第 III 因子的决定成分, 其贡献率为 6.6%。

由此看来, 层状矿物 (如高岭石) 对 CEC_v 和 AEC 有负影响, 铁铝氧化物和有机质对 CEC_v 有正影响。在影响供试土壤电荷性质的因子中, 非晶形氧化物的作用比晶形氧化物的作用大, 氧化铝的作用比氧化铁大。

多元统计的结果还表明, 非晶形铝和非晶形铁对 CEC_v 的贡献分别约为 0.74 和 $0.50\text{cmol}\left(+\frac{1}{2}\right)/\text{g}$, 对 AEC 的贡献分别约为 1.03 和 $0.63\text{cmol}\left(+\frac{1}{3}\right)/\text{g}$, 层间羟基铝的存在使土壤 CEC_v 降低, 其贡献约为 $0.48\text{cmol}\left(+\frac{1}{2}\right)/\text{g}$ 。这都表明在供试土壤粘粒中, 电荷特性很大程度上取决于非晶形铁铝氧化物的含量, 其中尤以非晶形铝作用更大。

参 考 文 献

1. 胡红青, 徐凤琳, 李学垣, 1993: 幕阜山土壤的粘粒矿物与土壤形成。华中农业大学学报, 第 12 卷 4 期, 347—352 页。
2. 胡红青, 徐凤琳, 李学垣, 1994: 幕阜山垂直带土壤的粘粒氧化物组成。华中农业大学学报, 第 13 卷 2 期, 129—136 页。
3. 中国科学院南京土壤所编, 1982: 土壤农业化学常规分析方法。科学出版社。
4. 熊毅等编著, 1985: 土壤胶体 (第二册), 科学出版社。
5. 贺纪正, 李学垣, 徐凤琳, 1991: 天宝山土壤的电荷特性 I. 土壤的电荷量。华中农业大学学报, 第 10 卷 3 期, 268—273 页。
6. 胡红青, 徐凤琳, 李学垣, 1993: 幕阜山土壤粘粒复合体的固相组成与磷的吸附及解吸。华中农业大学学报, 第 12 卷 1 期, 31—39 页。
7. Katsutoshi, S., et al., 1990: Changes in ZPC, SSA and CEC of kaolinite and Montorillonite, and strongly weathered soils caused by Fe and Al coatings. Soil Sci. Plant Nutr. 36(1): 73—81
8. 徐凤琳, 黄巧云, 李学垣, 1991: 中南地区几种地带性土壤的胶体表面性质与 1.4 纳米矿物。土壤学报, 第 28 卷 2 期, 146—154 页。

STUDY ON CLAY MINERALS OF MOUNTAIN SOILS IN HUBEI AND HUNAN PROVINCES

IV. THE CLAY MINERALS AND SURFACE PROPERTIES OF THE MUFU MOUNTAIN SOILS

Hu Hongqing Xu Fenglin and Li Xueyuan

(Dept. of Soil and Agrochemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Summary

The clay mineral composition, cation exchange capacity, the quantity of charge and phosphorus adsorption of 21 soil layers from five soil profiles at different altitudes of the Mufu Mountain were measured. The results indicated that with the increase of the altitude, the type of layer silicates varied, and the contents of the active iron and aluminum oxides and organic matter were raised. As a result, the surface properties and anion adsorption changed correspondingly. These changes involved the increase of CEC and AEC, the strengthening of variable charge characteristic, the increase of phosphorus sorption capacity and the decreasing of phosphorus desorption ratio.

Key words The Mufu Mountain soil, Clay mineral, Surface properties.