

红壤中铝的形态^{*}

邵宗臣 何群 王维君

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

以改进的连续分级提取方法,用 1mol/L KCl, 0.2mol/L HCl, 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH8.5), DCB 溶液, 0.33mol/L 柠檬酸钠 (pH7.3) 和 0.5mol/L NaOH 为提取剂, 把红壤中可提取的非晶态铝区分为交换态铝 (ExAl), 吸附态无机羟基铝 (HyAl), 有机配合态铝 (OrAl), 氧化铁结合态铝 (DCBAI), 层间铝 (InAl) 和非晶态铝硅酸盐 (NcAl)。每一种铝形态在其结构组成和性质上都有自己固有的特征, 并与红壤相应的性质和生态特征密切相关。在同一个土壤中, 其数量上有 $\text{NcAl} > \text{InAl} > \text{DCBAI} > \text{OrAl} > \text{HyAl} > \text{ExAl}$ 的趋势。除 ExAl 外, 其余五种铝形态均为玄武岩发育的红壤多于花岗岩发育的红壤。土壤中铝大部分以层状铝硅酸盐矿物存在。并以选择性溶解方法单独提取作比较。

关键词 铝形态, 连续分级提取, 红壤

铝是地壳和土壤中最丰富的金属元素。土壤中铝主要存在于层状铝硅酸盐矿物的晶格中, 其余的铝以各种化学形态存在, 如水溶性铝, 交换态铝, 羟基铝及其聚合物 (包括表面覆盖及层间铝), 有机配合态铝, 铝的氧化物及氢氧化物以及非晶态铝硅酸盐等^[1]。铝的化学是极其复杂的。土壤中铝的存在形态直接影响土壤的结构和性质, 影响人类和生物生存的生态环境。土壤中铝形态的研究一直是土壤化学和环境化学所关注的重要课题。中国南方的红壤在其成土过程中形成了一系列不同活性的铝形态, 但对红壤中铝形态研究甚少, 因此, 研究红壤中铝的形态更显其特殊的重要性。

1 样本和方法

1.1 土壤样本

23 个样本采自广东、福建、江西、浙江和海南等省, 其中 1-14 号样为 7 对, 一个表土和一个底土, 其余均为底土。土壤类型有砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤。母质包括玄武岩、花岗岩、第四纪红色粘土、凝灰岩、第三纪红砂岩和石灰岩。样本过 60 目筛。土壤 pH、有机质和粘粒 ($<1\mu\text{m}$) 用常规方法测定。有效阳离子交换量 (ECEC), 交换性酸度和可滴定酸度按 Shao 等 (1993) 方法测定^[2]。无定形氧化铁 (Fe_o) 和游离氧

* 国家自然科学基金 (批准号: 49271041) 和中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金资助项目。

收稿日期: 1996-06-18; 收到修改稿日期: 1997-09-20

表1 土壤样本的基本性质

Table 1 Basic properties of the soil samples

样本 Sample	母质 Parent material	土壤类型 Soil type	地点 Locality	深度 Depth (cm)	pH	有机质		粘粒 Clay	ECEC	交换性 酸度 Exchange acidity	可滴定 酸度 Titratable acidity	无定形 氧化铁 Fe _o	游离 氧化铁 Fe _d	粘土矿物 Clay mineral
						H ₂ O	KCl							
1	玄武岩	砖红壤	广东徐闻	0—20	4.59	4.01	38.5	451	2.83	2.33	4.17	3.67	140	Kt, Vm ² , Gi ³
2	玄武岩	砖红壤	广东徐闻	100—120	4.92	4.66	11.0	526	0.73	0.15	3.09	3.78	144	Kt, Vm, Gi
3	玄武岩	赤红壤	福建漳浦	0—21	5.54	4.63	36.0	493	6.29	0.28	2.91	4.12	126	Kt, Sm, Vm
4	玄武岩	赤红壤	福建漳浦	21—55	5.43	4.86	12.6	591	6.68	0.47	0.89	3.52	120	Kt, Sm, Vm
5	玄武岩	红壤	浙江嵊县	0—11	4.83	4.15	42.2	195	8.59	0.77	3.67	7.06	76.1	Kt, Sm, Hm ⁴ , Vm
6	玄武岩	红壤	浙江嵊县	36—82	5.60	4.37	15.1	237	10.02	0.32	2.26	8.09	76.1	Kt, Sm, Hm, Vm
7	花岗岩	赤红壤	广东广州	0—22	3.79	3.78	36.0	295	5.54	5.20	3.04	4.67	53.5	Kt, Hm, Vm
8	花岗岩	赤红壤	广东广州	63—110	4.20	3.78	5.29	204	2.84	2.59	0.13	1.10	54.1	Kt, Hm, Vm
9	花岗岩	红壤	江西铅山	0—10	4.40	3.64	49.7	217	6.48	5.41	2.08	4.37	38.4	Kt, Hm, Vm
10	花岗岩	红壤	江西铅山	10—35	4.76	3.77	13.4	232	4.85	4.32	0.70	4.37	42.5	Kt, Hm, Vm
11	花岗岩	黄壤	江西铅山	0—50	4.95	3.81	9.89	230	3.19	2.59	1.34	10.1	24.6	Kt, Vm, Gi
12	花岗岩	黄壤	江西铅山	100—200	4.86	3.73	7.45	283	3.92	3.33	0.11	5.55	25.7	Kt, Vm, Gi
13	第四纪 红色粘土	红壤	江西进贤	0—15	4.68	3.82	17.7	345	3.08	2.56	1.22	2.86	48.4	Kt, Hm, Vm
14	第四纪 红色粘土	红壤	江西进贤	55—90	5.02	3.86	4.54	394	2.31	1.85	1.44	5.21	56.3	Kt, Hm, Vm
15	玄武岩	红壤	福建明溪	55—70	4.86	4.29	11.3	651	1.86	1.61	3.94	5.55	116	Kt, Hm, Vm
16	花岗岩	红壤	江西南昌	40—60	5.02	4.10	5.96	365	4.49	4.02	1.89	2.69	53.6	Kt, Hm, Vm
17	花岗岩	赤红壤	广东博罗	30—40	4.61	4.04	10.8	358	2.73	2.41	1.81	1.52	34.9	Kt, Hm, Vm, Gi
18	花岗岩	黄壤	福建永安	30—45	4.56	4.04	8.55	371	4.41	4.12	1.74	1.70	20.9	Kt, Vm, Gi
19	花岗岩	砖红壤	海南品罗山	40—60	5.09	4.05	7.64	431	1.42	0.61	0.70	1.18	21.6	Kt, Hm, Gi
20	凝灰岩	砖红壤	广东湛江	40—50	5.12	4.08	8.82	715	5.84	3.97	2.38	4.39	78.4	Kt, Ha ⁵
21	凝灰岩	黄壤	福建将乐	50—70	5.05	4.17	10.4	278	4.12	3.67	1.85	5.91	22.8	Kt, Vm, Gi ⁶
22	第三纪红砂岩	红壤	江西余江	20—40	5.17	4.09	2.16	280	3.80	3.62	0.89	0.45	27.4	Kt, Ha, Vm
23	石灰岩	红壤	福建将乐	55—65	5.11	4.01	8.47	405	3.74	3.42	0.80	0.72	39.3	Kt, Ta ⁷ , Vm

1) Kt, 高岭石; 2) Vm, 铝蛭石; 3) Sm, 蒙皂石; 4) Hm, 水云母; 5) Ha, 埃洛石; 6) Gi, 三水铝石; 7) Ta, 滑石。

表2 土壤中铝形态的连续分级提取

Table 2 Sequential extraction techniques employed to fractionate aluminum forms in soils

铝形态 Aluminum form	提取剂 Extractant	土液比 Ratio of soil to extractant	提取条件 Condition
(1) ExAl, 交换态铝	1mol/L KCl	1:10	振荡30分钟, 离心分离, 提取2次。水洗1次。
(2) HyAl, 吸附态羟基铝	0.2mol/L HCl	1:10	振荡30分钟, 离心分离, 提取2次。水洗1次。
(3) OrAl, 有机配合态铝	0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH8.5)	1:20	振荡2小时, 离心分离, 提取2次。1mol/L Na_2SO_4 洗1次。
(4) DCBA1, 氧化铁结合态铝	0.3mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ /1mol/L NaHCO_3 ; 固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	1:40/5	80℃水浴, 搅拌15分钟, 离心分离, 提取2次。1mol/L NaCl 洗1次。
(5) InAl 层间铝	0.33mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (pH7.3)	1:100	100℃保温箱中, 密闭保温24小时, 冷却、过滤, 1mol/L NaCl洗1次。
(6) NcAl, 非晶态铝硅酸盐及三水铝石	0.5mol/L NaOH	1:500	镍锅中, 煮沸2.5分钟, 冷却, 离心分离。水洗1次。

表3 连续提取的土壤中铝的形态

Table 3 Sequential extraction of the aluminum forms in soils

样本 Sample	交换态铝 ExAl	吸附态 羟基铝 HyAl	有机配 合态铝 OrAl	氧化铁结 合态铝 DCBA1	层间铝 InAl	非晶态铝 硅酸盐 NcAl	ΣAl		
	Al_2O_3 mg/kg				Al_2O_3 g/kg				
	Ex+Hy +Or)Al	(Ex+Hy+Or +DCB)Al							
1	265	1814	2071	4150	22.06	26.21	27.93	129.8	183.94
2	15.3	1058	1300	2373	20.71	23.08	27.76	145.9	196.74
3	3.02	1058	2843	3904	15.42	19.32	14.67	76.02	110.01
4	0	983	2979	3962	16.48	20.44	14.61	80.87	115.92
5	90.7	1966	2616	4673	8.60	13.27	10.74	46.68	70.69
6	16.6	1777	3016	4810	8.33	13.14	11.42	51.16	75.72
7	818	1172	1572	3562	7.03	10.59	10.57	44.38	65.54
8	612	491	726	1829	5.10	6.93	9.49	42.62	59.04
9	798	1134	1633	3565	4.73	8.30	8.90	32.87	50.07
10	679	718	1472	2869	5.92	8.79	11.72	28.58	49.09
11	452	1285	1799	3536	6.44	9.98	15.78	24.78	50.54
12	635	1172	1588	3395	7.03	10.43	16.12	25.48	52.03
13	514	1399	1898	3811	9.02	12.83	13.74	26.23	52.80
14	527	1361	1913	3801	9.03	12.83	15.69	28.67	57.19
15	280	1247	2253	3780	27.54	31.32	16.33	66.00	113.65
16	524	945	1777	3246	8.20	11.45	13.31	28.92	53.68
17	348	605	1066	2019	10.81	12.83	12.98	68.23	94.04
18	662	1096	1913	3671	8.47	12.14	21.91	41.03	75.08
19	144	529	1081	1754	5.25	7.00	11.06	59.38	77.44
20	588	983	2298	3869	14.82	18.69	11.93	67.32	97.94
21	614	1588	2442	4644	8.52	13.16	17.54	26.86	57.56
22	609	454	1164	2227	6.37	8.60	10.21	9.73	28.54
23	433	378	1043	1854	7.03	8.88	10.77	32.15	51.80

表4 单独提取的土壤中铝的形态

Table 4 Individual extraction of the aluminum forms in soils

样本	全铝	活性态铝	游离态铝	有机态铝	非晶态铝	柠檬酸钠 提取的铝	层间铝
Sample	Al _t	Al _o	Al _d	Al _p	Al _a	Al _c	ΔAl ¹⁾
Al ₂ O ₃ g/kg							
1	284	5.62	28.6	1.98	167	36.82	31.20
2	298	4.15	25.9	0.76	188	32.26	28.11
3	236	5.74	19.3	0.92	81.7	18.09	12.35
4	261	5.31	17.3	0.79	89.0	14.76	9.45
5	144	5.91	10.3	1.27	42.4	14.55	8.64
6	171	6.32	10.1	0.70	53.1	15.72	9.40
7	263	3.26	8.87	2.16	62.0	14.69	11.43
8	297	2.00	5.78	0.84	56.6	11.06	9.06
9	208	5.06	8.12	2.18	44.3	11.83	6.77
10	232	5.20	7.26	1.50	52.4	13.80	8.60
11	180	7.94	9.26	1.75	55.6	21.05	13.11
12	181	5.44	8.54	1.59	55.8	21.95	16.51
13	138	4.27	10.1	1.84	52.8	19.79	15.52
14	159	4.89	11.6	1.66	58.7	19.69	14.80
15	214	5.90	31.7	1.67	105	25.65	19.75
16	188	4.13	6.99	1.36	60.2	16.22	12.09
17	229	2.95	8.51	0.93	93.4	14.08	11.13
18	224	4.37	10.4	1.67	91.6	29.43	25.06
19	268	1.87	5.59	0.63	83.7	13.08	11.21
20	192	6.37	5.59	1.77	113	19.15	12.78
21	171	6.14	17.0	2.55	63.4	25.50	19.36
22	95.4	1.77	10.4	1.07	34.5	15.35	13.58
23	140	2.24	7.50	0.88	68.9	12.83	10.59

1) $\Delta Al = Al_c - A_c$ 层间铝。

化铁(Fe_d)分别用酸性草酸铵和 DCB 方法提取,邻菲啉比色测定^[3]。土壤样本的基本性质见表 1。

1.2 红壤中铝形态的区分

1.2.1 铝形态的连续分级提取 以改进的连续分级提取方法,区分红壤中铝的存在形态(表 2)。以 1mol / L KCl, 0.2mol / L HCl 和 0.1 mol / L Na₄P₂O₇(pH8.5)分别连续提取交换态铝(ExAl), 吸附态羟基铝(HyAl)和有机配合态铝(OrAl)^[4], 接着以 DCB 方法提取与氧化铁结合态铝(DCBAl)^[3], 以柠檬酸钠(0.33mol / L, pH7.3)提取层间铝(InAl)^[5], 最后以 0.5mol / L NaOH 提取非晶态铝硅酸盐及三水铝石(NcAl)^[3]。以铝试剂比色法或等离子光谱法测定提取的铝。同时提取的铁和硅用比色法测定(表 3)。

1.2.2 铝形态的单独提取 以常用的选择性溶解方法单独提取红壤中各种形态铝, 与连续提取作比较。以酸性草酸铵法, DCB 法, 0.1mol / L Na₄P₂O₇和 0.5mol / L NaOH 分别提取土壤中活性态铝(Al_o), 游离态铝(Al_d), 有机态铝(Al_p)和非晶态铝硅酸盐(Al_a)^[3]。以 0.33mol / L 柠檬酸钠提取的铝(Al_c)减去

酸性草酸铵提取的活性态铝 (Al_o) 计算层间铝 (ΔAl)^[5]。土壤中全铝 (Al_t) 用浓 $HF-HClO_4$ 消化法提取。提取的铝用等离子光谱法或铝试剂比色法测定, 用比色法测定提取的铁和硅 (表 4)。

2 结果与讨论

2.1 交换态铝 ExAl

中性 1mol/L KCl 提取的交换态铝, 主要是静电引力吸附于土壤固相表面的交换性铝离子。铝是红壤中主要的交换性离子, 交换态铝决定着土壤的交换性酸度, 在很大程度上制约着土壤的 pH 值。结果表明, 土壤 ExAl 与土壤交换性酸度呈极显著正相关 ($r = 0.942^{***}$), 而与 pH 呈极显著负相关, 与在 KCl 和水中的 pH 的 r 值分别为 -0.820^{***} 和 -0.621^{**} (表 5)。土壤 pH 在 5.5 左右时, ExAl 已很少, 几乎没有, 如土样 3, 4 和 6。在 pH5 左右时交换态铝开始有意义^[6]。

交换态铝是被羟基化了的, 其程度与粘土矿物、氧化铁等性质有关^[7]。结果表明, ExAl

表5 土壤铝形态与性质之间的相关系数 (r) ($n=23$)¹⁾

Table 5 The correlation coefficients (r) between aluminum form and soil properties ($n=23$)

铝形态 Al form	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	有机质 O. M.	粘粒 Clay	无定形 氧化铁 Fe _o	游离 氧化铁 Fe _d	交换性酸度 Exchange acidity	可滴定酸度 Titratable acidity	有效阳离 子交换量 ECEC
连续提取									
ExAl	-0.621^{**}	-0.820^{***}				-0.655^{***}	0.942^{***}		
HyAl					0.725^{***}			0.609^{**}	
OrAl			$0.534^{*2)}$		0.580^{**}				
(Ex+Hy+Or)Al					0.700^{***}			0.504^*	
DCBAI				0.771^{***}		0.849^{***}		0.671^{***}	
(Ex+Hy+Or+DCB)Al				0.739^{***}		0.851^{***}		0.715^{***}	
InAl									-0.419^*
NcAl				0.572^{**}		0.830^{***}		0.575^{**}	
ΣAl				0.610^{**}		0.850^{***}		0.617^{**}	
单独提取									
Al_o					0.869^{***}			0.393	
Al_p			0.316		0.345				
$Al_p - ExAl$			0.456^*		0.536^{**}				
Al_d				0.498^*		0.770^{***}		0.659^{***}	
Al_e				0.663^{***}		0.690^{***}		0.506^*	
ΔAl									-0.501^*

1) * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$.

2) $n=16$

与土壤游离铁含量呈显著负相关 ($r = -0.655^{***}$), 因为游离铁与 pH(KCl) 呈正相关 ($r = 0.630^{**}$)^[4]。发育于玄武岩的红壤其 Fe_d 量明显高于花岗岩红壤, 因此, 玄武岩红壤的 ExAl 明显低于花岗岩红壤。

我国南方红壤其粘土矿物均以高岭石为主, 所以交换态含量均很低, 仅在 $0-818\text{mg/kg}$ Al_2O_3 之间, 平均 419mg/kg (表 6)。约占可提取的六种形态铝总量 (ΣAl) 的 0.73% , 占全铝量的 0.23% (表 7)。但交换态铝与土壤溶液, 天然水体中铝密切相关, 对生物的危

害关系极大^[1,7,8],也是土壤中各种铝形态转化的重要环节,所以特别引起人们的关注。

2.2 吸附态无机羟基铝 HyAl

用 0.2mol / L HCl 提取的 HyAl,主要是以无机胶膜吸附于矿物表面和边缘的羟基铝和氢氧化铝,以及某些非晶形铝硅酸盐。它通常由交换性铝聚合或矿物中铝在 H⁺ 作用下转化而来,是铝形态转化的产物^[4]。实验结果证明,HCl 提取的铝量大大超过硅量,说明被提取的产物主要是羟基铝和氢氧化铝。0.2mol / L HCl 对有机态铝提取很少,仅提取无机态羟基铝,这样把两种非晶态的铝加以区分开来。X 射线衍射结果表明,0.2mol / L HCl 对层状铝硅酸盐矿物溶蚀作用不明显(图 1)。

HyAl 与单独提取的铝形态相比较,它是酸性草酸铵提取的活性铝 Al₀中的一部分,与 Al₀呈极显著正相关($r = 0.722^{***}$),也与 Fe₀呈极显著正相关($r = 0.725^{***}$)。HyAl 与反映红壤中水合氧化物表面特性的可滴定酸度呈显著正相关($r=0.609^{**}$)。

HyAl 与土壤全铝量无相关性^[4]。主要与成土母质有关,玄武岩发育的红壤大于花岗岩红壤(表 6)。红壤中 HyAl 的量多于交换态铝,尤其是玄武岩红壤,但仍只占可提取铝总量的 1.58%,全铝量的 0.57% 左右(表 7)。

2.3 有机配合态铝 OrAl

表6 红壤中各种形态铝的数值范围

Table 6 Amount and range of various aluminum forms in red soils

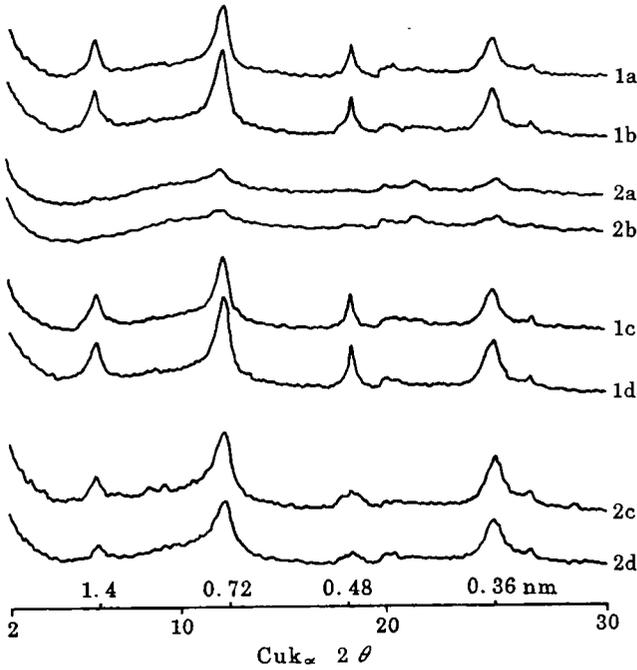
铝形态 Aluminum form	全部样本 Total samples		玄武岩母质 Basalt parent material		花岗岩母质 Granite parent material	
	范围 Range	平均 Average	范围 Range	平均 Average	范围 Range	平均 Average
	Al ₂ O ₃ g/kg					
ExAl	0—0.818	0.419±0.266	0—0.280	0.096±0.125	0.144—0.818	0.567±0.20
HyAl	0.378—1.966	1.096±0.440	0.983—1.966	1.415±0.421	0.491—1.285	0.915±0.30
OrAl	0.726—3.016	1.846±0.647	1.300—3.016	2.440±0.617	0.726—1.913	1.463±0.38
DCBAI	4.73—27.54	10.56±6.08	8.33—27.54	17.02±7.06	4.73—10.81	6.90±1.87
InAl	8.90—27.93	14.57±5.17	10.74—27.93	17.64±7.24	8.90—21.91	13.18±3.90
NcAl	9.73—145.9	51.46±33.19	46.68—145.9	85.20±38.27	24.78—68.23	39.63±14.70
ΣAl	28.54—196.7	79.96±41.81	70.69—196.7	123.8±49.0	49.09—94.04	62.66±15.14
MinAl	66.86—238.0	127.6±43.22	73.31—145.1	150.9±23.1	129.0—238.0	164.4±36.6

表7 红壤中各种形态铝的分布

Table 7 The distribution of various aluminum forms in red soils

铝形态 Aluminum form Al _i	Al _i / ΣAl		Al _i / Al _t	
	范围 Range	平均 Average	范围 Range	平均 Average
	%			
ExAl	0—2.13	0.73±0.58	0—0.64	0.23±0.16
HyAl	0.54—2.78	1.58±0.77	0.17—1.37	0.57±0.30
OrAl	0.66—4.24	2.66±1.04	0.24—1.82	0.96±0.41
DCBAI	6.78—24.23	13.43±3.95	1.72—12.87	5.19±2.48
InAl	12.18—35.77	20.46±7.44	3.20—10.70	7.32±2.29
NcAl	34.09—76.68	61.14±11.03	10.20—48.96	23.69±10.66
MinAl			33.98—80.12	62.04±12.84

用0.1mol/L焦磷酸钠(pH8.5)提取土壤中有有机配合态铝。由于焦磷酸钠也能溶出部分无机羟基铝和氢氧化铝,因此连续提取中置于0.2mol/L HCl之后。OrAl也是一种非晶态铝,对KCl是非交换性的。有机配合态铝的生成增加了铝在土壤中的移动性,也降低了铝对生物的毒性。经0.2mol/L HCl和焦磷酸钠处理后,土壤胶体的X射线衍射图高岭石峰更明显,尤其是花岗岩母质,说明焦磷酸钠对矿物无明显破坏作用(图1)。



1. 花岗岩黄壤胶体(样本18)。2. 玄武岩红壤胶体(样本15)。
a. 原土胶体,未处理; b. 胶体经1 mol/L KCl和0.2mol/L HCl提取;
c. 原土胶体经DCB法处理; d. 胶体经1mol/L KCl, 0.2mol/L HCl
和0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 连续提取后,再经DCB法处理。

图1 土壤胶体(<1 μm) X射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of soil colloids (<1 μm)

质之间相关系数为0.454*($n=23$),明显好于OrAl和 Al_p 。

OrAl也是非晶态铝,属于 Al_0 中一部分。OrAl与 Al_0 之间有极显著正相关($r=0.743^{***}$)。 Al_0 应包括ExAl,HyAl和OrAl,它们之间的相关性更好($r=0.803^{***}$)。结果表明,ExAl,HyAl和OrAl之和略小于 Al_0 ,可能与酸性草酸铵对铝硅酸盐的溶解有关。

有机质不仅对铝,同时对铁有较强的配合作用。OrAl与 Fe_0 之间有良好的相关性($r=0.580^{**}$),而ExAl,HyAl和OrAl之和与 Fe_0 之间相关性更好($r=0.700^{***}$)。 Al_p -ExAl也有良好正相关($r=0.536^{**}$)。(Ex+Hy+Or)Al与可滴定酸度之间也呈正相关趋势($r=0.504^*$)。

红壤中OrAl量高于ExAl和HyAl,约在726—3016mg Al_2O_3 / kg范围,平均

OrAl主要与有机质相关,尤其与焦磷酸钠提取液中有有机质有良好正相关^[4]。结果表明,不论OrAl还是单独提取的有机态铝 Al_p ,以及OrAl/ Al_t 和OrAl/ ΣAl 比,均有表土大于底土的趋势。从16个底土的统计,OrAl与有机质量呈良好正相关($r=0.534^*$)。

OrAl与 Al_p 之间也有良好的相关性,除7个玄武岩母质样本外,OrAl接近于 Al_p ,两者之间平均偏差为2.96%,相关系数为0.832^{***}。玄武岩发育的红壤,因其高岭石结晶稍差,含铁高,加上土壤中各种胶体互相包裹或覆盖,连续提取去掉较多无机胶膜,因此OrAl高于 Al_p 。

Lazerte和Findeis(1994)认为, Al_p 减去交换性铝才真正代表有机态铝^[9]。根据本研究结果, Al_p -ExAl与有机

1846mg / kg 左右。玄武岩母质的红壤 OrAl 量明显高于花岗岩母质(表 6)。红壤中 ExAl, HyAl 和 OrAl 三部分铝的量约在 1754—4810mg Al₂O₃ / kg 之间, 平均 3361mg / kg, 约占可提取铝总量的 1.21—8.07%, 平均 4.97%; 占全铝量的 0.62—3.25%, 平均 1.76%。这三部分铝虽在量上不大, 却是各级铝形态中较活性的部分, 尤其在生态环境和铝形态转化上具有重要意义。

2.4 氧化铁结合态铝 DCBAI

DCB 起初主要用于去除土壤矿物表面的非晶形氧化物胶膜和结晶氧化铁, 以利于土壤和矿物的理化分析。后来被广泛用来提取土壤中游离铁、铝、锰和硅。经过上述 KCl, HCl 和焦磷酸钠连续提取后, DCBAI 主要是与氧化铁结合的游离铝。

DCBAI 主要与土壤中游离铁 (Fe_d), 尤其与同时提取的 DCBFe 呈显著正相关, 相关系数分别为 0.849^{***}和 0.864^{***}。由于游离氧化铁集中于粘粒部分, DCBAI 也与土壤的粘粒含量显著正相关 ($r=0.771^{***}$)。DCBAI 与可滴定酸度也呈显著正相关 ($r=0.671^{***}$)。

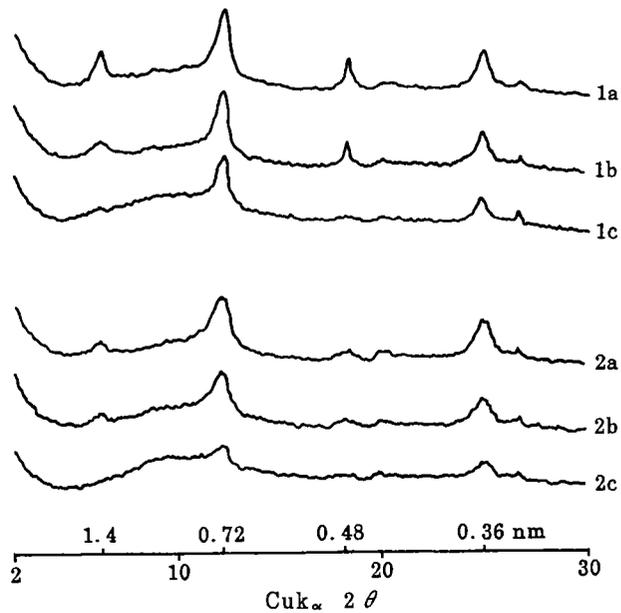
DCBAI 与用 DCB 法单独提取的游离铝 Al_d 密切相关 ($r=0.897^{***}$), 尤其是 ExAl, HyAl, OrAl 和 DCBAI 之和与 Al_d 关系更密切。结果表明, 由于在连续分级提取中, 无机和有机胶膜层层剥落, 四者之和稍大于 Al_d。ExAl, HyAl, OrAl 和 DCBAI 之和与游离铁和可滴定酸度等的相关性也明显好于 DCBAI。

由于 DCBAI 与氧化铁密切相关, 含游离铁高的玄武岩母质红壤的 DCBAI 明显高于花岗岩母质红壤。同是玄武岩母质, DCBAI 有砖红壤 > 赤红壤 > 红壤的趋势。23 个红壤样本中, DCBAI 量在 4.73—27.54g Al₂O₃ / kg 之间, 平均 10.56g/kg, 明显高于前三级之和(表 6)。

2.5 层间铝 InAl

层间铝是一种非交换性聚合羟基铝, 位于 2:1 型层状矿物的层间。本研究参照 Soon(1993) 方法, 使用 pH7.3 的 0.33mol / L 柠檬酸钠溶液提取层间铝 InAl^[5]。X 射线衍射结果显示, 柠檬酸钠溶液能去除层间铝(图 2)。

在单独提取中, 常用 0.33mol / L 柠檬酸钠溶液从



1. 花岗岩黄壤胶体(样本 18)。2. 玄武岩红壤胶体(样本 15)。
a. 原土胶体经 1mol/L KCl, 0.2mol/L HCl, 0.1mol/L Na₄P₂O₇ 和 DCB 法连续提取; b. 上述胶体(a)再经 0.33mol/L 柠檬酸钠提取层间铝; c. 上述胶体(b)再经 0.5mol/L NaOH 提取。

图 2 土壤胶体 (<1μm) X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of soil colloids (<1μm)

原土中提取的铝(Al_c), 减去酸性草酸铵提取的铝(Al_o), 来计算层间铝(ΔAl)^[5]。研究结果表明, 连续提取的层间铝 InAl 值, 颇为接近单独提取用差减法计算的层间铝 ΔAl 。23 个样本中, 两者平均偏差仅 2.18%, 两者相关系数为 0.939***。

InAl 数值相对大小也与粘土矿物组成的 X 射线衍射结果相一致。其中玄武岩母质的砖红壤(样本 1, 2), 黄壤(样本 11, 12, 18, 21)和第四纪红土红壤(样本 13, 14)层间铝含量较高。由于层间羟基铝的生成, 降低了层间负电荷量, 使土壤阳离子交换量降低。本研究中, 层间铝量与 ECEC 呈良好负相关, InAl 和 ΔAl 与 ECEC 的相关系数分别为 -0.419* 和 -0.503*。

红壤中层间铝组成有两类。一类以羟基铝及其聚合物为主, 柠檬酸钠提取的铝量(mol/kg)大大超过硅量, 层间羟基铝吸附一定量硅。如本研究中一些层间铝量较高的样本如玄武岩砖红壤(样本 1 和 2)、黄壤(样本 11、12、18 和 21)和第四纪红壤(样本 13 和 14)。另一类样本, 柠檬酸钠提取的铝量等于或约小于硅量。这部分层间物以铝硅酸盐或羟基铝-硅酸复合体为主。原因是一部分与硅酸盐阴离子结合的聚合羟基铝阳离子进入层间, 也可能一部分以无定形铝硅酸盐形态, 即硅酸盐取代了聚合体中某些羟基配体^[5,10,11,12]。

2.6 非晶态铝硅酸盐和三水铝石 NcAl

用 0.5mol/L NaOH 溶液煮沸 2.5 分钟, 提取样本的非晶态铝硅酸盐和三水铝石。在 23 个样本中有五个样本, NaOH 溶液所提取的铝量(mol/kg)超过硅量。一般认为铝硅酸盐铝硅比应为 1, 说明有三水铝石的存在。铝与硅摩尔数之差可作为三水铝石的估计(表 8)。结果与 X 射线矿物分析的结果一致。砖红壤(样本 1、2 和 19)有明显的三水铝石, 黄壤(如样本 18)也含一定的三水铝石。图 2 中经 0.5mol/L NaOH 溶液提取后, X 射线衍射图显示三水铝石的去除。

表8 0.5mol/L NaOH提取的铝和硅

Table 8 Aluminum and silicon extracted with 0.5 mol/L NaOH

样本 Sample	Al mol/kg	Si mol/kg	Al/Si	Al-Si (mol/kg)	Al(OH) ₃ (g/kg)
1	2.55	1.91	1.34	0.64	49.9
2	2.86	2.15	1.33	0.71	55.4
17	1.34	1.19	1.13	0.15	11.7
18	0.80	0.77	1.04	0.03	2.34
19	1.16	1.01	1.15	0.15	11.7

NcAl 量与样本的粘粒、游离铁含量和可滴定酸度呈显著正相关, 相关系数分别为 0.572**, 0.830*** 和 0.575**。不同母质发育的红壤, NcAl 量差距极大。玄武岩红壤 NcAl 较大, 可达 46.68—145.9g/kg Al_2O_3 , 平均 85.20 g/kg, 占全铝量的 30% 以上, 而花岗岩红壤 NcAl 仅在 24.78—68.23g/kg; 平均 39.63g/kg, 占全铝量不到 20%(表 6)。

2.7 可提取铝总量 ΣAl

ΣAl 为连续提取中可提取的 6 种形态铝量的总和。红壤样本的 ΣAl 与单独提取中 0.5mol/L NaOH 溶液提取的非晶态铝硅酸盐量 Al_a 颇为接近。23 个样本两者平均偏差仅为 0.68%, 相关系数为 0.945***。这说明用 0.5mol/L NaOH 溶液单独提取也可提取连续提

取中所能提取的铝的几乎全部,NaOH 溶液对各种形态的非晶态铝均有较强的溶解能力,尤其对高岭石结晶好的花岗岩红壤。对含铁量高、高岭石结晶较差的玄武岩发育的红壤,可提取铝的总量稍大于单独用 NaOH 提取的 Al_a 。说明由于土壤中各种胶体互相包裹或结合,游离氧化铁对非晶态铝有掩盖作用^[3],而连续提取中由于各类胶膜层层剥离和游离铁的去,使可提取的非晶态铝硅酸盐量增加。 ΣAl 量也与游离铁、粘粒含量和可滴定酸度呈显著正相关(表 5)。

可提取铝中,一般有 $NcAl > InAl > DCBAI > OrAl > HyAl > ExAl$ 的趋势。各种形态铝的量与母质有关,除 $ExAl$ 外,其余 5 种形态铝均有玄武岩母质的样本大于花岗岩母质的趋势,总量 ΣAl 也如此。结晶较差的玄武岩和凝灰岩母质红壤的 $\Sigma Al / Al_t$ 一般在 40% 以上,而花岗岩母质均小于 30%。

2.8 矿物态铝 MinAl

结果表明,红壤中铝除了上述可提取的外,大部分铝是以层状铝硅酸盐矿物存在,它不能为上述提取剂和选择性溶解所提取。这部分铝称矿物态铝 MinAl, $MinAl = Al_t - \Sigma Al$ 。

矿物态铝与全铝之比($MinAl / Al_t$)表示了红壤中矿物态铝的相对比例。23 个样本的矿物态铝平均约占全铝的 62.04%(表 7),说明红壤中铝主要以层状铝硅酸盐矿物存在。其中玄武岩发育的红壤在 33.98—55.72% 之间,平均 47.39%,而花岗岩母质在 58.93—80.12% 之间,平均 72.11%,其它几种母质也均在 60% 以上。

3 结 语

1. 以改进的连续分级提取,把红壤中可提取的非晶态铝区分为交换态铝($ExAl$),吸附态无机羟基铝($HyAl$),有机配合态铝($OrAl$),与氧化铁结合态铝($DCBAI$),层间铝($InAl$)和非晶态铝硅酸盐($NcAl$)。每一种铝形态在其结构组成和性质上都有自己固有的特征,并与红壤的相应性质和生态特征密切相关。而单独提取的铝形态,在其特征、性质和意义上没有连续提取的铝形态那么明确,往往是一些非晶态铝的组合。

2. 连续提取的铝形态,在同一土壤中在其数量和 $Al_t / \Sigma Al$ 与 Al_t / Al_t 比例的分布上,均有 $NcAl > InAl > DCBAI > OrAl > HyAl > ExAl$ 的趋势。 $ExAl$, $HyAl$ 和 $OrAl$ 三种铝形态,虽然量很少,约占可提取铝总量的 5% 以下,不到全铝量的 2%。但是在所有铝形态中是较活性的,在生态环境和形态转化上有重要意义。红壤中铝大部分仍以层状铝硅酸盐矿物存在。

3. 除了交换态铝外,其它五种铝形态的量和可提取铝总量均为玄武岩母质的红壤大于花岗岩母质。矿物态铝是花岗岩红壤超过玄武岩红壤。

参 考 文 献

1. 王维君,陈家坊. 土壤铝形态及其溶液化学的研究. 土壤学进展,1992,20(3):10—18
2. Shao, Z. C., He, Q., Wang, W. J. Titratable acidity and alkalinity of red soil surfaces. *Pedosphere*, 1993, 3(2):107—117
3. 陈家坊,何群. 土壤胶体中氧化物矿物的化学区分. 见熊毅等编著,《土壤胶体》第二册. 北京:科学出版社,1985,241—303

4. 王维君. 我国南方一些酸性土壤铝存在形态的初步研究. 热带亚热带土壤科学, 1995, 4(1): 1—8
5. Soon, Y. K. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: A review and a proposed procedure. Commun. in Soil Sci. Plant Anal., 1993, 24(13 & 14): 1683—1708
6. Thomas, G. W. Beyond exchangeable aluminum: Another ride on the merry-go-round. Commun. in Soil Sci. Plant Anal., 1988, 19(7—12): 833—856
7. 王维君, 陈家坊, 何群. 酸性土壤交换性铝形态的研究. 科学通报, 1991, 36(6): 460—463
8. McLean, E. O. Chemistry of soil aluminum. Commun. in Soil Sci. Plant Anal., 1976, 7(7): 619—636
9. Lazerte, B. D., Findeis, J. Acidic leaching of a podzol Bf horizon from the Percambrian Shield Ontario Canada. Can. J. Soil Sci., 1994, 74(3): 321—333
10. Lou, G., Huang, P. M. Hydro-aluminosilicate interlayers in montmorillonite: implications for acidic environments. Nature, 1988, 335: 625—627
11. Matsue, N., Wada, K. Interlayer materials of partially interlayered vermiculites in Dystrochrepts derived from Tertiary sediments. J. Soil Sci., 1988, 39: 155—162
12. Wada, K., Kakuto, Y. Intergradient vermiculite-kaolin mineral in Korea Ultisols. Clays Clay Miner., 1983, 31: 183—190

FORMS OF ALUMINUM IN RED SOILS

Shao Zong-chen He Qun Wang Wei-jun

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008*)

Summary

Extractable noncrystalline aluminum in red soils could be fractionated into exchangeable Al (ExAl), adsorbed inorganic hydroxy-Al (HyAl), organic complexed Al (OrAl), Fe oxide bound Al (DCBAI), interlayered Al (InAl) and noncrystalline aluminosilicate (NcAl), by the 1 mol / L KCl, 0.2 mol / L HCl, 0.1 mol / L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH8.5), DCB solution, sodium citrate (0.33 mol / L, pH7.3) and 0.5 mol / L NaOH sequential extraction. All Al forms were characterized by the intrinsic feature in their composition and properties and closely related to the corresponding properties and ecological characteristics of red soils. In the same soil sample the amounts of various Al forms were of the order $\text{NcAl} > \text{InAl} > \text{DCBAI} > \text{OrAl} > \text{HyAl} > \text{ExAl}$. With the exception of ExAl content the contents of other five forms of aluminum in the red soils derived from basalt were higher than those from granite. In soils most of the aluminum existed in layer aluminosilicate minerals. Individual extraction of the Al forms in soils was compared with the sequential extraction method.

Key words Aluminum form, Sequential extraction, Red soil