

中南地区淋溶土的层间羟基矿物*

李学垣¹ 徐凤琳¹ Huang P M²

(1 中国农业部亚热带土壤资源与环境重点开放实验室, 华中农业大学, 中国武汉 430070)

(2 加拿大萨斯卡彻温大学土壤系, 加拿大萨斯卡通校园路 51 号 S7N 5A8)

摘要 将北纬 30~32 亚热带花岗岩发育的两个淋溶土 B 层黏粒样分别用连二亚硫酸钠、柠檬酸钠、重碳酸钠(DCB)溶液溶提处理和经 DCB 溶液处理后再用柠檬酸钠溶液溶提处理。从上述处理后样品的 X 射线衍射图谱中可看出: 供试土壤的膨胀性矿物层间有羟基物质, 它们能被 DCB 溶液、柠檬酸钠溶液所溶解提取, 含羟基物质的黏土矿物主要来源于蛭石, 少量来自蒙皂石。

DCB 溶液、柠檬酸钠溶液处理前后黏粒红外差分光谱上显示的 980~970 cm^{-1} , 910~940 cm^{-1} 吸收带, 标志着供试土壤膨胀性矿物层间含有羟基铝硅酸和羟基铝离子。从而首次揭示了我国中南地区淋溶土的膨胀性矿物层间有羟基铝硅酸。

关键词 层间羟基物质, 淋溶土, 羟基铝硅酸, 羟基铝

中图分类号 S153.6⁺1

20 世纪 40 年代末期, 有了将土壤中层间含羟基物质的 1~4 纳米矿物作为一类独特矿物相进行研究的报道^[1, 2], 随后的大量研究普遍认为这类独特的 2:1 型黏土矿物的层间物质是由羟基铝聚合物组成^[3~11]。酸性土壤和沉积物中, 其层间有羟基物质的蒙皂石、蛭石等膨胀性矿物就被称为层间羟基铝矿物^[12]。中国亚热带的淋溶土、老成土中广泛分布着层间含羟基物的矿物^[13], 这些土壤的物理化学性质因黏粒矿物层间羟基物质的不同而有很大不同^[11, 12, 14]。

近年来, 在纯矿物研究中, 在蒙皂石层间通过插入羟基铝硅酸离子或原始伊毛鎬石及伊毛鎬石形成硅铝层间物^[15, 16]; 近年还报道了溶性 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与蒙脱石层间羟基铝聚合物的反应^[17]及蛭石层间可以吸持低 Si/Al 分子率的小颗粒羟基铝硅酸^[18]。然而对自然界土壤膨胀性矿物的层间是否有羟基铝硅酸却一直不清楚。这里我们首次揭示并论证了中国中南地区淋溶土的膨胀性矿物层间存在有羟基铝硅酸。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土壤系中南亚热带地区花岗岩母质发育的淋溶土 B 层, 其所处的自然条件、基本性质和黏土矿物组成列于表 1 和表 2。

* 加拿大自然科学和工程研究委员会和中国国家自然科学基金委员会资助项目(No. 49371040)

收稿日期: 2000-09-12; 收到修改稿日期: 2000-11-27

表 1 供试淋溶土的位置与基本性质

Table 1 Location and general description of the Afisols studied

土壤编号 Soil No	位置 Location		年平均 Annual average		pH (H ₂ O)	交换性酸 Exchange acidity cmol kg ⁻¹	有机质 O M (g kg ⁻¹)
	北纬 North latitude	县 County	降雨量 Rainfall (mm)	温度 Temperature ()			
	A-1	30 35	罗田	1293			
A-2	30 35	罗田	1293	16 4	5 55	2 02	4 30
A-3	31 36	麻城	1120	16 0	6 10	0 38	7 34
A-4	32 20	枣阳	877	15 4	6 20	0 36	10 67

表 2 供试淋溶土的黏土矿物组成

Table 2 Clay mineral composition and character of Afisols studied

土壤编号 Soil No	黏粒中的比例 Ratio in clay		黏粒阳离子交换量 CEC of clay (cmol kg ⁻¹)	黏土矿物组成 ¹⁾ Clay mineral composition
	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ R ₂ O ₃		
	A-1	2 80		
A-2	2 65	1 98	35 98	以 1 4nm 矿物(1 4nm 过渡矿物和蛭石)和高岭石为主,少量水云母
A-3	2 59	2 18		以 1 4nm 矿物(蛭石和 1 4nm 过渡矿物)和高岭石为主,其次是水云母
A-4	3 19	2 51	27 68	以 1 4nm 矿物(1 4nm 过渡矿物和蛭石)水云母和高岭石为主

1) 1 4nm 过渡矿物即层间含羟基聚合物的矿物

1.2 测试方法

1.2.1 土壤和黏粒基本性质的测定: 均用常规法^[19]。

1.2.2 黏粒的提取: 用 0.5 mol L⁻¹ NaOH 和超声波分散土样, 按沉降法分离出小于 2 微米黏粒, 作黏粒化学全量分析的黏粒悬液用 0.5 mol L⁻¹ HCl 絮凝; 作黏土矿物组成特性分析的黏粒用 0.5 mol L⁻¹ CaCl₂ 絮凝, 絮凝胶体离心、洗净, 红外灯下(50) 烘干、研细备用。

1.2.3 黏粒的 DCB 处理: 称取一定量黏粒, 用连二亚硫酸钠 柠檬酸钠 重碳酸钠(DCB)法^[20]进行提取、离心、收集上清液供测 Fe、Al、Si 用; 提取后的黏粒供 X 射线衍射分析(XRD)和傅立叶转换红外光谱分析(FTIR)用。

1.2.4 黏粒的 DCB 处理 柠檬酸钠溶液连续处理: 称取一定量黏粒, 先按上法进行 DCB 溶液提取, 处理后的黏粒再按 1:1000 固液比加 0.3 mol L⁻¹ 柠檬酸钠溶液, 在水浴锅中 100 条件下煮沸 24 小时, 煮沸过程中注意保持固液比不改变。冷却离心、收集上清液供测 Fe、Al、Si 用; 提取后的黏粒供 X 射线衍射分析和红外光谱分析用。

1.2.5 铁、铝、硅的测定: 用原子吸收光谱法。

1.2.6 X 射线衍射分析: 将上述 DCB 柠檬酸钠溶液处理前后的黏粒分别制成镁饱和和甘油扩张定向片(Mg G)和钾饱和定向片及其加温片(K 24、K 300、K 550 片), 在 X 射线衍射仪上用 Fe K α 辐射进行黏土矿物组成测定。

1.2.7 傅立叶转换红外光谱分析: 用上述 DCB 处理 柠檬酸钠溶液处理前后的黏粒各约 1mg 与 KBr 混匀压制成片, 以 KBr 片为对照在红外光谱仪上, 进行傅立叶转换红外差分光谱分析用作矿物层间羟基矿物的鉴定。

2 结果与讨论

图1、图2分别为淋溶土 3 和淋溶土 4 的黏粒 X-射线衍射图谱, (A) 和(B) 分别

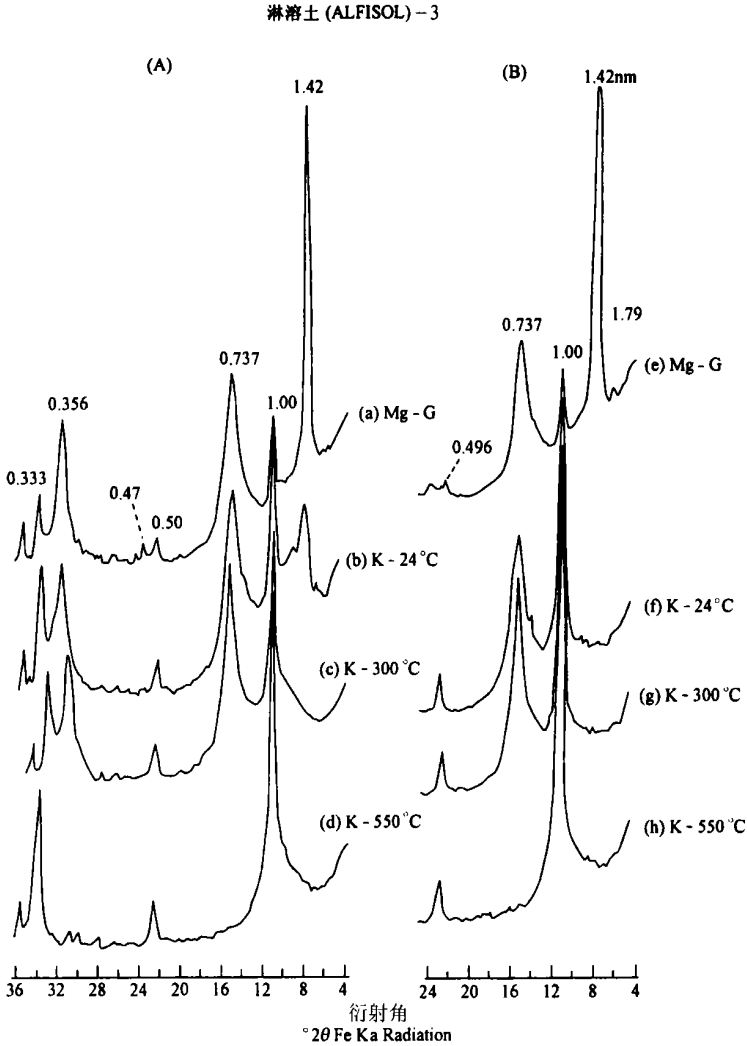


图1 淋溶土 3 的 X-射线衍射图谱

Fig 1 X-ray diffraction patterns of Alfisol 3

(A) DCB 溶液处理的黏粒样

(A) Clay sample treated with DCB solution

(a) 镁饱和和甘油扩张片

(a) Mg-saturated & glycerol-solvated expansible film

(b), (c), (d) 分别为 24、300、550 不同温度处理的钾饱和片

(b), (c), (d) K-saturated film heated at 24, 300, 550 respectively

(B) DCB 溶液处理后的黏粒再用柠檬酸钠溶液处理

(B) Clay samples treated with Na citrate solution after they were treated by DCB solution

(e) 镁饱和和甘油扩张片

(e) Mg-saturated & glycerol-solvated expansible film

(f), (g), (h) 分别为 24、300、550 不同温度处理的钾饱和片

(f), (g), (h) K-saturated film heated at 24, 300, 550 respectively

淋溶土 (ALFISOL)-4

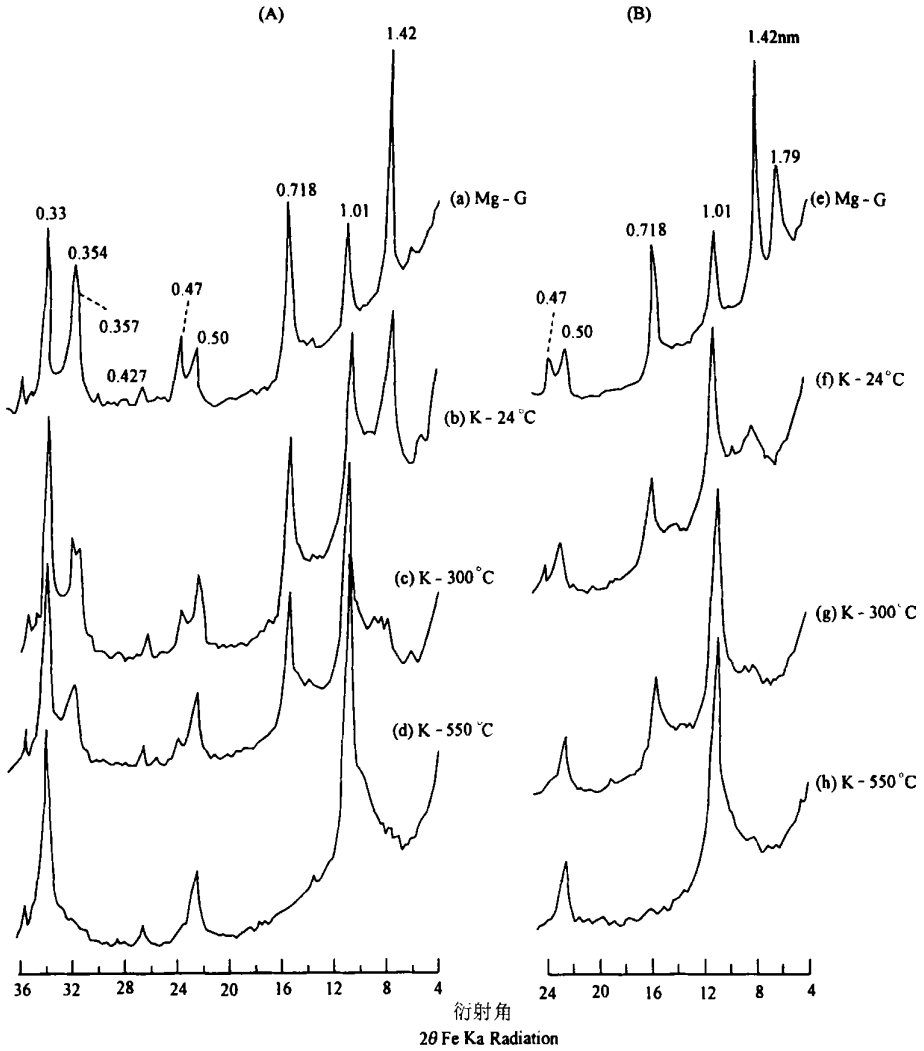


图 2 淋溶土 4 的 X-射线衍射图谱

Fig 2 X-ray diffraction patterns of Alfisol 4

(A) DCB 溶液处理的黏粒样

(A) Clay sample treated with DCB solution

(a) 镁饱和和甘油扩张片

(a) Mg-saturated & glycerol-solvated expansible film

(b), (c), (d) 分别为 24、300、550 不同温度处理的钾饱和片

(b), (c), (d) K-saturated film heated at 24, 300, 550 respectively

(B) DCB 溶液处理后的黏粒再用柠檬酸钠溶液处理

(B) Clay samples treated with Na citrate solution after they were treated by DCB solution

(e) 镁饱和和甘油扩张片

(e) Mg-saturated & glycerol-solvated expansible film

(f), (g), (h) 分别为 24、300、550 不同温度处理的钾饱和片

(f), (g), (h) K-saturated film heated at 24, 300, 550 respectively

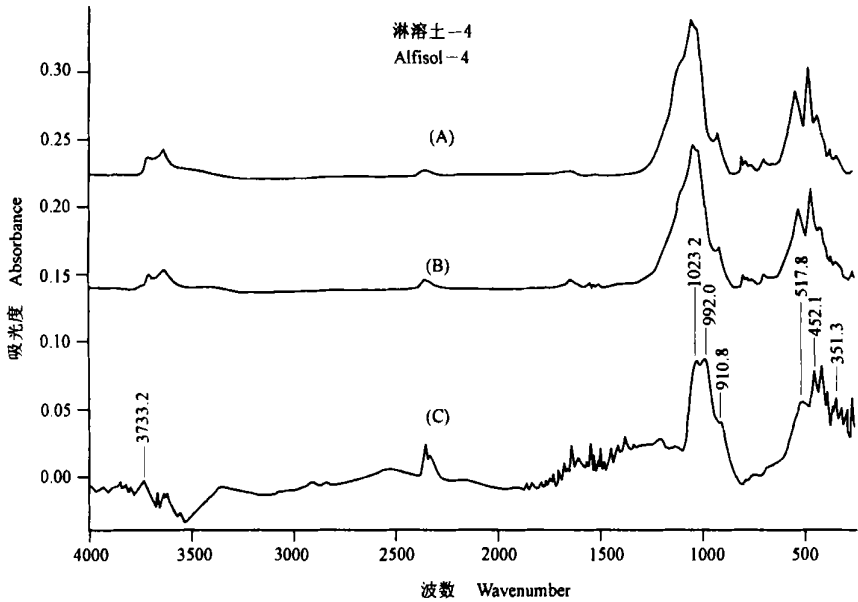
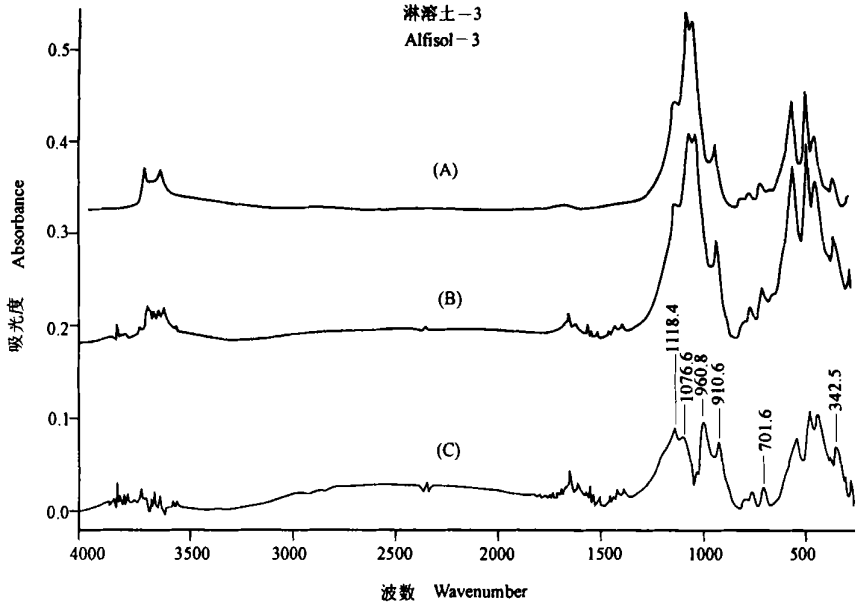


图3 傅立叶转换红外光谱

Fig 3 Fourier- transform infrared spectra

(A) DCB 溶液处理的黏粒样; (B) DCB 溶液处理后再用柠檬酸钠溶液处理的黏粒样; (C) 为 (A) 与 (B) 的差分图谱
 (A) clay samples treated with DCB solution; (B) clay samples treated with DCB and Na citrate solution; (C) differential spectrum of (A)&(B)

是经 DCB 溶液处理和 DCB 柠檬酸钠溶液处理。从(A)图谱上可见其镁饱和甘油扩张片(Mg G)上的 1.4 纳米峰在钾饱和风干片(K 24)上仍然存在,但钾饱和片经 300 (K 300)或 550 (K 550)处理后,1.4 纳米峰收缩成不对称的 1.0 纳米峰。这证明供试的淋溶土 3、4 中都有层间含羟基物的矿物(HIM)。值得提及的是:(1)从(B)图谱上可见经 DCB 处理后同一黏粒再经柠檬酸钠处理,其钾饱和风干片 X 射线衍射谱上的 1.4 纳米峰部分地或全部收缩为 1.0 纳米峰。这说明黏粒经柠檬酸钠溶液长时间的煮沸处理,可以溶解提取出黏土矿物层间的羟基物质。(2)(B)图的镁饱和甘油扩张片的谱线上出现的 1.4 纳米大峰和 1.79 纳米小峰,这标志着供试淋溶土中,层间含羟基物的矿物(HIM)主要来源于蛭石(1.4 纳米大峰),也有少量来源于蒙皂石(1.79 纳米小峰)。

图 3 为供试黏粒的傅立叶转换红外光谱(FTIR), (A)、(B)和(C)分别为黏粒经 DCB 溶液处理(A)和 DCB 处理后再用柠檬酸钠溶液处理(B),以及两者的差分光谱(C)。从红外差分光谱上可以观察到 DCB 溶液 柠檬酸钠溶液处理,从黏粒中溶解出的层间物质的组成成分。从红外差分光谱(C)上呈现的 $980\sim 970\text{cm}^{-1}$, $910\sim 940\text{cm}^{-1}$ 等吸收峰,可证实供试自然界淋溶土中,有层间含羟基物的矿物(HIM),它们的层间物质中既有羟基铝也有羟基铝硅酸。

表 3 为供试淋溶土黏粒样品经 DCB 溶液处理和 DCB 柠檬酸钠溶液处理后,溶提液中硅和铝含量的测定数据。

表 3 土壤黏粒样溶提液中溶解的硅、铝量及其 Si/Al 分子率

Table 3 Dissolution of Si and Al from soil clay samples and molar ratio of Si/Al

土壤编号 Soil No	DCB 溶液溶提 DCB extraction			DCB 溶液溶提-柠檬酸钠溶提 Na-cit extr following DCB extr.		
	Si	Al	Si/Al	Si	Al	Si/Al
	g kg ⁻¹			g kg ⁻¹		
A-1	3.66	4.75	0.74	14.70	19.02	0.74
A-2	2.00	5.50	0.35	15.02	20.62	0.70
A-3	3.40	4.70	0.70	15.50	19.60	0.76
A-4	5.12	5.72	0.86	17.06	18.42	0.89
Mean	3.55	5.17	0.66	15.57	19.42	0.77
st der	1.28	0.52	0.22	1.05	0.94	0.082
C.V. (%)	36.10	10.00	33.20	6.70	4.80	10.60

从表 3 的数据可见:供试黏粒经 DCB 溶液处理所溶提出的 Si、Al 量少, Si/Al 的分子率较低。从图 1 和图 2 的(A)X 射线衍射谱上显示出黏粒的 1.4 纳米矿物中有层间含羟基物的矿物。然而经 DCB 溶液处理后再经柠檬酸钠溶液 24 小时煮沸处理,溶解提取出其层间物质(从图 1、图 2(B)黏粒钾风干片 X 射线衍射谱上 1.4 纳米峰收缩成 1.0 纳米峰可以证实)后溶提液中的 Si、Al 含量比 DCB 溶提的多几倍,且其 Si/Al 分子率也增大。这一结果与图 3(C)红外差分光谱上的结果(出现 $970\sim 980\text{cm}^{-1}$, $910\sim 940\text{cm}^{-1}$ 吸收带)相符合,均证明用柠檬酸钠溶液处理溶提出的硅、铝是导致该黏土矿物层间距收缩的原因,换

句话说供试淋溶土中的层间含羟基物的黏土矿物,阻止其层间收缩的物质除了羟基铝外还有羟基铝硅酸。

供试黏粒样品的 X 射线衍射分析、红外差分光谱分析和选择溶提液中硅、铝的原子吸收分光光度计测定结果可相互印证,各自从不同的侧面,揭示了中国北亚热带淋溶土中有层间含羟基物的黏土矿物,它们的层间物质除羟基铝外,还有羟基铝硅酸。层间含羟基物的黏土矿物广泛地分布于中国亚热带的土壤中,它们影响着土壤中羟基铝硅酸离子的迁移和转化,从而会影响到溶液中铝离子的状态及与其有关的酸性脆弱陆生和水环境的生态与毒物学问题。因此对与土水环境中营养物和污染物动态与转化有关的层间含羟基物矿物的表面化学,值得进一步深入地研究。

参 考 文 献

- 1 Pearson R W, Ensinger L E Types of clay minerals in alabama soils Soil Sci Soc Am Proc , 1949, 13: 153~ 156
- 2 MacEwan D M C Some notes on the recording and interpretation of x-ray diagrams for soil clays J Soil Sci , 1950, 1: 90~ 103
- 3 Brown G The dioctahedral analogue of vermiculite Clay Miner Bull , 1953, 2: 64~ 70
- 4 Slaughter M, Milne I H The formation of chlorite-like structures from montmorillonite Clays Clay Miner , 1960, 8: 114~ 124
- 5 Sawhney B L Aluminum interlayers in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite; laboratory synthesis Nature, 1960 187: 261~ 262
- 6 Sawhney B L Aluminum interlayers in clay minerals Trans 7th, Int Congr Soil, Sci , 1960, : 476~ 481
- 7 Rich C I Aluminum in interlayers of vermiculite Soil Sci Soc Am Proc , 1960, 24: 26~ 32
- 8 Shen Mu Ju, Rich C I Aluminum fixation in montmorillonite Soil Sci Soc Am Proc , 1962, 26: 33~ 36
- 9 Dixon J B, Jackson M L Properties of intergradient chlorite-expandible layer silicates of soils Soil Sci Soc Am Proc , 1962, 26: 358~ 362
- 10 Frink C R Characterization of aluminum interlayers in soil clays Soil Sci Soc Am Proc , 1965 29: 379~ 382
- 11 Barnhisel R I, Bertsch P M Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite In: Dixon J B, Weed S B eds Minerals in Soil Environments Soil Sci Soc Am Madison, 1989 729~ 788
- 12 Rich C I Hydroxy interlayers in expandible layer silicates Clays Clay Minerals, 1968, 16: 15~ 30
- 13 Li X Y, Xu F L, Liu F Study on 14 intergrade mineral of red earth and yellow brown earth in Hubei Province In: Current Progress in Soil Research in People's Republic of China Jiangsu Sci and Techn Publishing House, Nanjing, 1986, 675~ 685
- 14 Xu F L, Li X Y, Liu F, He J Z The 14 intergrade mineral of soils in the southern of China Trans 14th Int Congr Soil Sci , 1990, : 34~ 38
- 15 Lou G, Huang P M Hydroxy-aluminosilicate interlayers in montmorillonite: implications for an acidic environments Nature, 1988, 335: 625~ 627
- 16 Johnson I D, Werty T A, Pinnavaia T J Tubular silicate-layered silicate intercalation compounds: a new family of pillared clays J Am Chem Soc , 1988, 110: 8545~ 8547
- 17 Lou G, Huang P M Silication of Hydroxy-Al interlayers in smectite Clays Clay Minerals, 1993, 41: 38~ 44
- 18 Lou G, Huang P M Interlayer adsorption of small size hydroxy-aluminosilicate species by vermiculite Proc 10th Int Clay Cong, Adelaide Australia, 1995 187~ 191
- 19 中国科学院南京土壤研究所主编 土壤理化分析 上海: 上海科学技术出版社, 1978 4~ 7, 132~ 136, 146~ 152, 169~ 176
- 20 熊毅等 土壤胶体(第二册), 土壤胶体研究法 北京: 科学出版社, 1985 151~ 162, 249~ 250

HYDROXY INTERLAYERED MINERAL OF ALFISOL IN CENTRAL CHINA

Li Xue-yuan¹ Xu Feng-lin¹ Huang P M²

(1 The Key Laboratory of Subtropical Soil Resources and Environment of

the Chinese Ministry of Agriculture, Huazhong Agri University, Wuhan 430070)

(2 Department of Soil Science, University of Saskatchewan, 51 Campus Drive, Saskatoon, SK S7N 5A8, Canada)

Summary

Two clay samples from B horizon in Alfisols developed from granite and distributed in subtropical zones, covering 30 ~ 32° north latitude were treated with DCB solution and 1/3 mol L⁻¹ Na-citrate solution after DCB solution treatment respectively. The X-ray diffractometry patterns of the clay samples before and after the treatments show that: there were hydroxy materials in interlayer spaces between expansible silicate layers of the soil clay tested. They could be extracted by DCB Na-citrate solution and mainly derived from vermiculite or some of them also could be derived from smectite.

The differential FTIR spectra of the DCB Na-citrate solution treated samples show the presence of hydroxy-aluminosilicate (HAS), hydroxy-Al interlayers.

These results provide evidence that HAS occurs in the interlayer spaces of expansible minerals in Alfisol in central China.

Key words Hydroxy interlayered material, Alfisol, Hydroxy-alumino silicate, Hydroxy-aluminum