

土壤粘粒的红外光谱

陆 长 青

(中国科学院南京土壤研究所)

红外光谱既可表征无定形化合物,又可鉴别晶质物质^[1, 2]。近二十年来在土壤有机质、土壤矿物鉴定及其化学反应的研究中,已得到广泛应用^[3-19]。本文以我国几种主要土壤的粘粒红外光谱为例,在土壤科学中的应用作一概略介绍。

一、土壤矿物的红外光谱

土壤矿物由粘土矿物、含水氧化物和无机盐类等组成。这些矿物中含有多种含氧原子团和偶极性原子团,在矿物结构中呈三维空间排列,有多种形式的分子运动,如振动、转动等。当原子团的振动、转动频率与红外辐射线频率相同,同时原子团的偶极矩发生改变,则产生红外线吸收现象。若入射线矢向与原子团的偶极变化、跃迁矩方向平行一致,对相应频率红外线的吸收最多、吸光度 E 值最大;当入射线与振动的跃迁矩方向垂直,对相应频率光的吸收最少。有序排列的晶质物质具有这种二向色性的特征。各种矿物含有极性原子团类型以及在晶胞中排列取向不同,各有其特征的振动、转动吸收光谱。利用红外吸收光谱和表征二向色性的偏振红外光谱,可表征土壤矿物及其水分形态,研究其结构和功能。

例如,粘土矿物中的水是与层面氧、层间阳离子呈氢键或配位键结合, $\angle\text{HOH}$ 夹角以及之间核间距与一般水不同,羟基的振动频率也不相同。层状硅酸矿物中水有:吸附水、结晶水、沸石水和结构水等多种,其中除结构水是以羟基的形态结合在硅酸盐的晶格上外,其它均是水分子形态存在。

1. **吸附水** 矿物表面或层面氧原子呈弱氢键结合的水($\text{O}\cdots\text{HOH}$),以及交换性阳离子的外层配位水(水 \cdots 水氢键)。水中羟基伸缩振动的中心频率 ν_{OH} 在 3435Cm^{-1} (波数)附近,变形振动 ν_2 为 1630Cm^{-1} 。经 $>100^\circ\text{C}$ 干燥后消失。如伊利石、蒙脱石、埃洛石等均含。

2. **结晶水**(又称配位水) 结合在矿物羟基、层间阳离子上的单层配位水($-\text{OH}_2$)。 ν_{OH} 在 ν_2 1630Cm^{-1} 的倍频 $3270-3200\text{Cm}^{-1}$ 附近。如蒙脱石、蛭石、水化黑云母、凹凸棒石、海泡石、硅酸。

3. **沸石水** 包藏在硅、铝四面体结构四至六元环开口网络结构中的自由水。呈强氢键结合, $150-200^\circ\text{C}$ 后方消失。 ν_{OH} 有 3460 、 3385 、 3230Cm^{-1} 等吸收带;变形振动在 $1635-1660\text{Cm}^{-1}$,且往往有双带。如凹凸棒石等。

4. **结构水** 直接联结在晶格铝、镁等上的羟基。 ν_{OH} $3750-3400\text{Cm}^{-1}$ 、 δ_{OH} $600-950\text{Cm}^{-1}$ 。 $650-700^\circ\text{C}$ 左右晶格破坏,羟基脱水缩合而消失。

水由气态过渡到固态,形成氢键,水分子间缔合牢固程度提高,伸缩振动频率不断降低。矿物中水分子的 ν_3 、 ν_1 和 ν_2 振频,分别与气相水(3756 、 3657 、 1595Cm^{-1})、液相水(3455 、

3419、1645 Cm^{-1})和固相冰(3400、3256、1655 Cm^{-1})的异同,为土壤矿物中水分存在形态的理论估计提供了依据。

若把层状硅酸盐近似地分成各组分单元,在红外线高频端 3400—3750 Cm^{-1} 范围内,主要为羟基(-OH)伸缩振动(ν_{OH})吸收光谱;在 600—950 Cm^{-1} 范围是羟基弯曲变形振动(δ_{OH})区。晶格硅氧键伸缩振动在700—1200 Cm^{-1} 范围的指纹区,弯曲振动在150—600 Cm^{-1} 之间。层间阳离子振动的能量很小,吸收带在 150 Cm^{-1} 以下的远红外区。各种矿物组成和结构的不同,羟基、硅氧键和水各有其特征振动谱。

高岭石 为1:1型硅酸盐,有四个高频吸收带, ν_{OH} 分别在3696、3667、3652和3621 Cm^{-1} 附近。其中3696 Cm^{-1} 是表面羟基为锐峰,3667和3652是层面羟基,强度较弱,3621 Cm^{-1} 为内部空洞中铝八面体上的羟基,吸收一般较 3696 Cm^{-1} 弱。表面和内部羟基的弯曲振动分别在936和913 Cm^{-1} 。Si-O-Si和Si-O-Al键的伸缩振动在 1035和1008 Cm^{-1} ,相应的弯曲振动在540和470 Cm^{-1} 。埃洛石层间有一单分子层的水,层间距比高岭大2.8 \AA 为10 \AA 。红外光谱与高岭石相似,但吸附水带(3414 Cm^{-1})甚强,同时1094 Cm^{-1} 和 692 Cm^{-1} 带比高岭石(1100和695)略小,1012 Cm^{-1} 带比高岭石(1008)略大。用3700—3695 Cm^{-1} 带鉴定高岭族矿物,比X射线衍射法优越,可避免与其它7 \AA 和10 \AA 矿物混淆。

蒙脱石 是2:1型层状硅酸盐,层间有多种阳离子及其配位水。(Mg、Al)-OH和Al-OH的 ν_{OH} 在3640和3620 Cm^{-1} 附近,层间水在3420和1630 Cm^{-1} ,结晶水在3225 Cm^{-1} 附近。羟基的摇摆振动分别在845—830 Cm^{-1} 和915 Cm^{-1} 。1040—1020 Cm^{-1} 强宽带为Si-O-Si的伸缩振动。Si-O-Al和Si-O-Mg键弯曲振动在522和 467 Cm^{-1} 。由于水与层面氧形成氢键,室温下羟基和水带甚强,除去吸附水后大为减弱,配位水、结晶水带经200—350 $^{\circ}\text{C}$ 干燥消失,而羟基在650 $^{\circ}\text{C}$ 左右分解消失,不能吸水再生,这与高岭石不同。

伊利石 高频区与蒙脱石相似,但无结晶水带,仅有 3430 Cm^{-1} 带,与层间带正电荷的配位水(H_3O^+)有关,与层面氧结合较牢固,450 $^{\circ}\text{C}$ 左右干燥方消失。伊利石羟基在 3643、3622 Cm^{-1} 附近,后者吸收较强,羟基的弯曲振动在913和827 Cm^{-1} 。硅氧键伸缩振动区强吸收带有 1022 Cm^{-1} (Si-O-Si)、1080 Cm^{-1} (Si-O)和 988(Al-O-Si)。硅氧键的变形振动频率比高岭石、蒙脱石略高,在474—477 Cm^{-1} 。

白云母 Al-OH羟基在3663、3645、3624 Cm^{-1} 和912、830 Cm^{-1} ; Si-O-Si在1023 Cm^{-1} , Si-O振动有1070和477 Cm^{-1} ; Si-O-Al键在988、876、750、690、531 Cm^{-1} 等。水云母则有 932 Cm^{-1} 带。与伊利石(1080、827)主要区别是1070和 830 Cm^{-1} 带。白云母羟基与层面呈倾斜排列,其 ν_{OH} 在偏振角16度时吸收最强; δ_{OH} 830 Cm^{-1} 偏振角为60度左右。

黑云母 特征频率是 3665 Cm^{-1} [(Mg, Fe^{2+})-OH]、3550 Cm^{-1} [(Fe^{3+} , Fe^{2+})-OH], 1000 Cm^{-1} (Si-O-Si)和462 Cm^{-1} (Si-O-Mg)、449 Cm^{-1} (Si-O-Fe)等。黑云母的羟基吸收带甚弱,耦合效应使羟基成倾斜排列,偏振角45度左右 ν_{OH} 3665 Cm^{-1} 附近显著增强;并在 757—770 Cm^{-1} 附近出现新的吸收,是铁对镁置换的表征,故黑云母在820 Cm^{-1} 附近无吸收。水化黑云母、金云母则810—815 Cm^{-1} 和3710 Cm^{-1} 附近有吸收。这些有别于白云母等10 \AA 矿物[1, 2]。

石英 红外对硅氧键的检测最为灵敏,常以测量单晶硅中痕迹氧。沉积岩中石英的检出灵敏度为1%。石英在高频区无吸收,典型特征带是798和1778 Cm^{-1} 双峰,分别是石英晶体Si-O键垂直于光轴和平行于光轴的伸缩振动,相应的弯曲振动是398和 373 Cm^{-1} 双峰。结晶不同的氧化硅如方英石、蛋白石、鳞英石和无定形氧化硅在 800—790 Cm^{-1} 处仅有一个吸

收带。此外方英石在 622Cm^{-1} 有吸收, 其它无此吸收带。混合矿物中通常根据去铁后的 800Cm^{-1} 峰强度, 估测 SiO_2 含量。

长石 属架状硅酸盐, 结构中无羟基, 四面体中有 Al^{3+} 替代 Si^{4+} , 在 $1000-1150\text{Cm}^{-1}$ 范围有2—4个 Si-O 键强吸收峰, 其它特征带在 $720-780$ 和 $540-650\text{Cm}^{-1}$ 。如钾、钠长石有 650Cm^{-1} 和 $590, 536\text{Cm}^{-1}$; 钙长石有 $620-635, 580, 540\text{Cm}^{-1}$ 带。由于铝置换硅后晶胞对称性降低, 耦合效应使 Si-O 键振频位移。碱性长石 650 和 540Cm^{-1} 附近吸收带频率以及间隔波数, 与 Si/Al 比率和有序度有关。在 $650-620\text{Cm}^{-1}$ 范围内, 振频随 Si/Al 比值增大而升高; 650Cm^{-1} 与 540Cm^{-1} 附近吸收带的间隔波数, 随 Si/Al 比值增大而增加。

碳酸盐矿物 检出灵敏度为 $0.5-1\%$ 、碳酸根对称伸缩振动 ν_1 在 1085Cm^{-1} 左右, 反对称振动 ν_3 在 1430Cm^{-1} 附近, 面外弯曲振动 ν_2 在 876Cm^{-1} 左右, 面内弯曲振动 ν_4 在 712Cm^{-1} 附近。碱土金属碳酸盐的 ν_1, ν_2, ν_3 和 ν_4 振频与阳离子半径、结晶形状有关, 各有差异^[1,2]。但 ν_2 和 ν_4 均为锐峰, ν_3 为强宽吸收带; 唯 ν_1 振动无偶极变化, 只有拉曼活性, 无红外吸收。但碳酸根置换磷灰石晶格中磷酸根后, 反对称振动分裂为二带, 分别在 1455 和 1425Cm^{-1} 附近, 前者为取代磷酸根后的碳酸根, 后者为方解石^[2]。

表1 土壤和沉积物中矿物的红外主要吸收带频率**

矿 物	波 数 (Cm^{-1})	文 献
高岭石	3700—3695* (60°), 3667, 3652, 3621*, 1100, 1032, 1008, 938, 913, 753, 694, 539, 470, 431, 348	1, 3
蛭石	3670, 3610, 3400, 3230, 1000, 970, 686, 522, 463, 450	1, 6
黑云母	3665 (45°), 3650, 3590, 3550, 1000, 967, 757—770 (45°), 520, 462, 450, 水化后有 3710, 3220	1, 2, 7
白云母	3663 (16°), 3624, 1070, 1023, 988, 912, 876, 830 (60°), 750, 557, 531, 4477	1, 3
伊利石	3643, 3622*, 3430, 1080, 1022, 988, 912, 875, 827, 752, 692, 561, 523, 475, 418, 352	1, 3
蒙脱石	3640, 3630—3620*, 3420—3225, 1038—1026, 915, 876, 845—835, 620, 522, 467, 425, 340	1, 3, 13
绿泥石	3580—3560, 3525, 3440, 1080—1060, 1000, 820, 750, 660, 550, 460, 450	1, 3, 7
三水铝石	3620, 3526, 3455, 3390, 3380, 1020, 970, 560, 450, 368	1, 3, 6
一水软铝石	3280, 3090, 2080, 1980, 1070, 748, 640, 553	1, 2, 3
针铁矿	3150—3100, 1115, 890*, 798, 673, 495, 477, 461, 428	1, 3, 6, 11
一水硬铝石	2990, 2915, 2120, 1985, 1080, 960, 753, 519	1, 2
菱铁矿	1650和1620双带, 1485, 1445, 886, 856, 748, 3235	1, 2
白云石	1437, 879, 847, 727, 370, 260, 2530, 1815	1, 2
方解石	1430, 876*, 847, 712*, 325—315, 230, 2520, 1795	1, 2, 5
无定形氧化硅	1093, 940, 800*, 470, 3460—3400	1, 2, 6
水铝英石	1100, 1040—980, 570, 462, 430, 3450	1, 3, 6, 9, 10, 14
石英	798和780双峰*, 460, 398, 373, 1150, 1080, 693, 512, 478	1, 3, 8
长石	650—646*, 580—590, 540—535, 720—728	1, 2, 8

* 曾用于混合矿物的定量分析。

** 黑体波数为主要特征频率, 括号内为吸光度最强时的偏振角度。

含水氧化物 混合矿物中2—5%即能检出^[1, 11]。三水铝石 $[\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3]$ 特征频率有 $3620, 3526, 3455, 3380, 1024, 670, 560, 540$ 和 368Cm^{-1} ; 其 $3620, 3525$ 和 3380Cm^{-1} 为 ν_{OH} , 3455Cm^{-1} 为羟基氢键。三羟铝石 $[\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3]$ 与三水铝石有区别, 有 $3660, 3620, 3544, 3460, 3390, 3380, 1026, 970, 764$ 和 460Cm^{-1} 等。一水硬铝石 $[\alpha\text{-AlOOH}]$ ν_{OH} 在

2294、2915 Cm^{-1} ，剪式变形振动(δ_{OH}) 在1077 Cm^{-1} ，卷曲振动(γ_{OH})在 963 Cm^{-1} 。一水软铝石 $[\gamma\text{-AlOOH}]_{\text{vOH}}$ 为3280、3090、2100和2080 Cm^{-1} ， δ_{OH} 在1060、1080 Cm^{-1} ， γ_{OH} 在755 Cm^{-1} 。针铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$) $_{\text{vOH}}$ 在1095 Cm^{-1} 附近， δ_{OH} 在 890 Cm^{-1} ， γ_{OH} 在 797 Cm^{-1} 。纤铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$) $_{\text{vOH}}$ 在3125 Cm^{-1} ， δ_{OH} 在1610、1026 Cm^{-1} ， γ_{OH} 为 753 Cm^{-1} 。这些含水氧化物羟基的伸缩振动频率比硅酸盐低，并在350 $^{\circ}\text{C}$ 左右分解形成三氧化物而消失，易与区别。

但是来源不同的矿物，由于组成上的差异，红外吸收光谱也略有差异。Marel^[1]等曾归纳各种粘土矿物共有吸收带频率、带型和强度。文献报导主要吸收带频率见表 1。

二、土壤粘粒的红外鉴定

土壤粘粒是晶质和非晶质粘土矿物、铁铝氧化物和无机盐类等的混合物，红外光谱既受各矿物类型的影响，也受其含量的制约，主要矿物的吸收光谱往往掩盖了次要矿物某些特征带。当两种矿物含同一类型原子团，或原子团种类虽不相同，但由于结构上的关系，振频相似，将使吸收带重叠而增强，有时成宽带或肩状突起。同时，土壤粘土矿物的水化程度较沉积矿物高。土壤粘粒的红外光谱远比沉积矿物复杂，增加了诠释的困难。最近，由于光栅代替棱镜和傅里叶变换红外光谱的出现，以及测试技术的进步，使红外光谱仪的性能大为改善。可鉴定土壤的主要粘土矿物类型；根据主要粘土矿物吸收峰的峰谷处出现次要矿物的特征吸收，可检测次要矿物类别^[1, 3-10]。

根据羟基和硅氧键振动带出现的频率、强度和带型，土壤粘粒红外光谱的图型大致可分为晶质和非晶质两大类，晶质又可分为高岭石型、蒙脱石型和绿泥石型等多种。

初步研究结果表明，我国砖红壤、黄壤和红壤无机胶体为高岭石型图谱；东北黑土、砂姜黑土、酸性紫色土为蒙脱石型；下蜀黄土发育的黄棕壤和山东棕壤属高岭石和蒙脱石混合型图谱，粘土矿物种类较多。发育早期的火山灰土为无定型硅酸盐型图谱。这和土壤粘土矿物已有的研究结果一致。

发育于海南岛花岗岩母质的砖红壤胶体的红外光谱，与高岭石图谱基本相同，仅在3150 Cm^{-1} 附近有针铁矿的吸收，图谱上3525和3460 Cm^{-1} 带吸收极弱，表明三水铝石含量极少。同一地区、同一母质发育的黄壤图谱也与高岭石相似，但3620、3525、3460、3380和369 Cm^{-1} 峰甚强，三水铝石含量甚多；也有针铁矿特征吸收；而 830 Cm^{-1} 是难分解的白云母。3580 Cm^{-1} 处吸收肩可能与铝绿泥石有关。不同母质上发育的砖红壤也略有差异，在 Q_1 基性玄武岩上的砖红壤，土粒即可检出强的三水铝石峰；而发育在 Q_3 玄武岩上砖红壤胶体，与花岗岩上发育的砖红壤一样，几乎不能检出三水铝石，但赤铁矿的特征振动463和425 Cm^{-1} 带，被高岭石强的470和430 Cm^{-1} 带掩盖，均未检出。

黑土、砂姜黑土和耕种荒漠土在高频区3620 Cm^{-1} 带最强，有3640 Cm^{-1} 弱吸收肩；羟基弯曲振动913与938 Cm^{-1} 处吸光度比值较小；并有蒙脱石525、467 Cm^{-1} 特征吸收，以及室温下3225 Cm^{-1} 处有结晶水吸收肩，这些都与蒙脱石图谱相似。并都有 3700 Cm^{-1} 和 798、778 Cm^{-1} 双峰，表明含有少量高岭石和石英。荒漠土中则有伊利石827 Cm^{-1} 的特征吸收；650和724 Cm^{-1} 带为长石，表明主要为伊利石、蒙脱石和长石，次要矿物为高岭石和石英。由于鉴定长石、伊利石带原为弱带，观察到较明显存在，已显示有较高含量。此外，西安吴家坟的壤土也属蒙脱石型图谱，但有强的蛭石 3610 Cm^{-1} 吸收肩，土壤主要为蒙脱石、蛭石和方解石，次要矿物为长石、石英、高岭石、针铁矿。

山东的普通棕壤、酸性棕壤和白浆化棕壤的图谱,既有较强的高岭石 3696Cm^{-1} 峰;又有 3620 和 3640 、 468Cm^{-1} 蒙脱石强吸收;和 830Cm^{-1} 白云母弱带。根据图谱特征,粘粒组成主要为高岭石和蒙脱石,少量白云母和石英。此外,普通棕壤还含较多纤铁矿和针铁矿 (3155Cm^{-1});花岗岩上的酸性棕壤有长石 (650Cm^{-1}),白浆化棕壤中有蛭石 (3610 和 1000Cm^{-1} 、绿泥石 (3576 和 1080Cm^{-1}) 和长石。

蒙脱石、白云母和伊利石在土壤中往往同时存在,这三种粘土矿物除蒙脱石含结晶水外,羟基在高频区吸收带往往重叠难以区分,常根据低频区特征吸收鉴定。白云母在 1070 、 988 、 876Cm^{-1} 处有吸收肩, 830Cm^{-1} 处有弱带, 477Cm^{-1} 处有强吸收;蒙脱石则在 1040 — 1028Cm^{-1} 为强宽带, Si-O-Mg 的变形振动 467Cm^{-1} 为强吸收带, $(\text{Al},\text{Mg-OH})$ 变形振动 850 — 835Cm^{-1} 处为弱吸收带,但富铁蒙脱石 840Cm^{-1} 附近无吸收。伊利石则在 1080 、 825 — 827 和 420Cm^{-1} 处有吸收。因此,根据 $830 \pm 3\text{Cm}^{-1}$ 带可判别白云母和伊利石的存在,但一般鉴定为云母^[1]。

绿泥石和蛭石 X 射线衍射峰均在 14.2\AA 。蛭石特征振频为 3670 、 3610 、 1000 和 686Cm^{-1} , 吸附水在 3400Cm^{-1} , 结晶水在 3230Cm^{-1} 附近。但土壤均含高岭石, 3670 — 3665Cm^{-1} 有强吸收,仅 3610Cm^{-1} 处吸收与蛭石有关。同时一般土壤中只有蒙脱石和蛭石有结晶水, 3230Cm^{-1} 附近吸收肩也可为鉴定参考。唯土壤绿泥石往往是绿泥石矿物的混合物,锰绿泥石在 3573 和 3530Cm^{-1} 有二个吸收带,镁绿泥石在 3575Cm^{-1} , 水化绿泥石在 3580Cm^{-1} 、 820 — 825Cm^{-1} , 7\AA 铁(蠕)绿泥石则 3550 和 618Cm^{-1} 附近有特征吸收^[1, 2]。故土壤粘粒红外光谱中, 3580 — 3560Cm^{-1} 范围是绿泥石类矿物的特征吸收区,在冲积土曾观察到高频区最强吸收带在 3580 — 3560Cm^{-1} 附近的土壤绿泥石型图谱^[1]。但土壤的吸附水带均甚强,往往影响绿泥石和蛭石羟基特征带的呈现,消除水分影响方可鉴别。例如白浆化棕壤在室温下仅观察到 3576 和 1080Cm^{-1} 绿泥石的吸收,经 105°C 干燥 12 小时,方呈现蛭石 3610Cm^{-1} 吸收。此外, 820 — 825Cm^{-1} 附近吸收带与 Si-O-Al 的振动有关,随着 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的置换而增强,是铝绿泥石的特征,铁绿泥石缺此带。这些也与 10\AA 矿物不同。

从表 1 可见,羟基振动谱在鉴定土壤粘土矿物中占重要地位,结晶水和硅氧键的吸收也有辅助鉴定作用。

粘土矿物特征吸收带的吸光度与其含量一般遵守贝尔定律,可对混合矿物和土壤的某些矿物进行定量分析^[1, 8, 11]。但迄今不清楚“标样”矿物与土壤中的矿物在结构上究有多少差异,同时样品细度对 E 值也有一定影响,准确性不高^[1]。

三、在土壤研究中的应用

(一) 土壤发育的研究

羟基和配位水的形成,既是岩石风化、次生矿物生成的标志,也是土壤发育的重要表征。红外光谱研究土壤形成过程的文献日益增多^[3, 5, 9, 10]。

云南腾冲火山灰土红外光谱表明,表土无机胶体在 3400 、 3270 、 3150 、 1093 、 940 — 950 、 800 、 635 、 535 和 470Cm^{-1} 处有吸收,以及有 3700Cm^{-1} 小峰。其中 1093 、 800 、 470Cm^{-1} 是四次配位硅的硅氧键, 3400 和 940 — 950Cm^{-1} 分别是硅烷醇基 Si-OH 和 Si-O^- 根的振动, 3270Cm^{-1} 附近是配位水。有四次配位硅、硅烷醇基和配位水的存在,是硅胶的典型图谱^[1, 2]。在有机质高达 30% 的表土有大量硅胶存在,显然与生物富集有关。但 X 射线测定结果,无 7.2\AA 衍射峰,只有微弱 10\AA 衍射。而红外有 3700Cm^{-1} 小峰,无 830Cm^{-1} 带。因此,可以认

为红外的 3700Cm^{-1} 峰和 10Å 衍射是埃洛石。C层胶体则主要是水铝英石($3400-3450$ 、 1090 、 1035 、 580 、 470 、 430Cm^{-1})^[12, 13], 伴有少量长石(635 、 545)和针铁矿(3150), 也有少量埃洛石。水铝英石是火山玻璃的风化产物, Si-O-Al 伸缩振动频率在 $975-1040\text{Cm}^{-1}$ 内变动, 随Al/Si比升高向低频端位移^[9, 10], Al取代Si后, Si-O-Al键负电性增强, 振频降低。水铝英石脱水后几乎是不可逆反应, 易与硅酸、含水氧化物和水等相互作用, 形成埃洛石和三水铝石等次生矿物^[1, 10, 12]。

红外配合X射线衍射分析, 研究黑云母一角闪石上发育的土壤表明, 土壤粘土矿物的演替方式是由黑云母(母岩)→水化黑云母(C层)→绿泥石—蛭石(B层)→蛭石(A层)^[7]。

江西红壤中各色网纹层的红外光谱基本相似, 但黄色网纹中 $3150-3100\text{Cm}^{-1}$ 最强, 含针铁矿最多; 红色网纹的针铁矿特征带较弱; 白色网纹的 3150Cm^{-1} 肩在室温下几乎不能分辨, 而高岭石和石英特征带较强, 但 E_{798}/E_{778} 比值与土体中相同。可见网纹层的形成主要是铁的迁移和存在形态不同所致^[14]。但白色网纹中的石英并非次生石英, 是随着铁的淋失、迁移, 相对富集的结果。

(二) 土壤中新生体的鉴定

红外光谱法是一种非破坏性微量(2mg)分析法, 目前已有测量直径为 $20\mu\text{m}$ 的红外显微镜附件。只要取样具有代表性, 可对土壤中真、假菌丝, 结构上胶膜, 盐渍土中盐晶, 以及砂姜、铁锰结核等新生体进行快速鉴定和表征。

例如, 新疆盐渍土中一种单斜棱形盐晶, 红外鉴定表明为钙芒硝。这种硫酸盐在常温下溶解度很低, 这对干旱地区盐渍土中盐分对植物危害的认识提供了新的依据。

又如, 西安壤土粘化层土壤结构内部没有碳酸钙或方解石, 结构面上的白色粉霜为碳酸钙(2520 、 1795 、 1420 、 874 、 847 、 712 、 310Cm^{-1})。但碳酸根的反对称振动 1420Cm^{-1} 和晶格振动 310Cm^{-1} 频率低于表土或底土中的方解石 1430 和 314Cm^{-1} 。表明假菌丝碳酸钙的结晶程度与方解石、霏石不同, 是一种结晶差的碳酸盐。

(三) 土壤矿物中羟基和水分的研究

根据虎克定律, 原子质量愈大, 振频愈低。土壤矿物中羟基和水可用重水(D_2O)氘来标记, 以验证和提高红外的分辨灵敏度。常温下 D_2O 可与吸附水、配位水和表面羟基直接置换; 水蒸气不能进入晶格, D_2O 蒸气只能与表面羟基反应; 而高温下, 重水能进入晶格与内部羟基发生置换, 标记全部羟基和水。在特定条件下标记、干燥处理, 可探索羟基质子的置换反应动力学; 全标记可研究其热力学性质。

例如, 高岭石羟基的 $\nu_{\text{OH}}3697$ 、 3671 、 3620Cm^{-1} , ν_{OD} 为 2727 、 2708 、 2669Cm^{-1} ; 相应的 $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ 频率比为常数 1.356 , $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ 吸光度比值分别为 13.41 、 12.20 和 12.37 。土壤蒙脱石 $\nu_{\text{OH}}3620\text{Cm}^{-1}$, ν_{OD} 为 2671 ; $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ 为 1.356 , $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ 为 1.16 。纤铁矿 $\nu_{\text{OH}}3150\text{Cm}^{-1}$, ν_{OD} 为 2354Cm^{-1} ; $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}1.338$, $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ 是 0.09 。针铁矿 $\nu_{\text{OH}}3120\text{Cm}^{-1}$, 重水合成物 ν_{OD} 分离为三带, 分别为 2697 、 2617 和 2581Cm^{-1} 。三水铝石 $\nu_{\text{OH}}3617$ 、 3520 、 3428 、 3380Cm^{-1} , 相应 ν_{OD} 为 2672 、 2602 、 2558 和 2505Cm^{-1} 。 $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ 比值一般为常数, 是羟基类型的表征; 而 $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ 为羟基质子活性和排列有序度的一种指示。由前可见土壤蒙脱石羟基呈无序排列, 质子活性远比高岭石大; 高岭石羟基质子活性较差, 与呈有序排列有关。而高岭石三种羟基质子活性: 表面 $<$ 层面 \geq 内部; 但室温下羟基活性是表面 $>$ 层面, 内部空洞中羟基没有活性, 故表面羟基易与极性分子作用。来源不同的同种矿物, $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ 比值也各有差异。

某些含有层间水的粘土矿物(如蒙脱石、蛭石)随着含水量减少, 不仅吸附水带和羟基伸

缩振动带吸光度降低,而且向高频端位移^[1]。这与水膜厚度减小、键长缩短和键能增大有关。蒙脱石羟基 ν_{OD} 频率与重水的 ν_{OD} 频率的差值,与蒙脱石的比表面积、层间距、膨胀压等热力学性质有线性关系。藉此,以水代替有机分子测定土壤比表面,可能更好地反映土壤中的状况。

水分一般不影响Si-O键的振动。但某些矿物的Si-O键伸缩振动(如六合凹凸棒石 1195Cm^{-1}),随水分减少不仅强度降低而且频率下移。这是Si-O键与水配位的表征,晶体通道中存在沸石水的直接证据。

土壤阳离子交换容量,主要是层状硅酸盐同晶置换作用产生的负电荷、羟基质子解离的贡献,以及与配位水的置换。虽然阳离子在中红外区无振动,但是阳离子与这些基团相互作用,氢键、配位键的形成,影响基团的偶极性、核间距和比电荷,这些可为研究阳离子与羟基、表面氧和配位水的反应提供信息。例如蒙脱石的负电荷主要分布在层面氧上,层间水与层面氧呈氢键结合, 3630Cm^{-1} 附近有偏振。层间水与极化阳离子置换,其配位水与外层水分子形成强氢键后,结晶水带向低频端位移,在 3200Cm^{-1} 附近出现新吸收带^[2, 6, 18]。向低频端位移的波数,可能与阳离子的水合形态有关^[6]。

同时,阴、阳离子对羟基伸缩振动频率也产生影响。如 Ca^{++} 、 Mg^{++} 饱和的蒙脱石和贝得石,干燥后在 $3500-3550\text{Cm}^{-1}$ 范围出现新吸收带,拟为层间阳离子通过硅氧阴离子的六方空洞,直接与羟基配位的结果^[2, 6, 18]。针铁矿吸附磷酸、砷酸后,针铁矿表面羟基 ν_{OH} 2584Cm^{-1} 升至 2683Cm^{-1} 附近,是以 HPO_4^{2-} 、 HASO_4^{2-} 形式与二个表面羟基置换配位的结果^[19]。离子间的引力,是随着比电荷的减少、配位数的增加而减少,振动频率下移;随着配位数的减少、化合价数的增加而增大,振频升高。

(四)粘土矿物与有机化合物反应的研究

粘土矿物有巨大的表面,有羟基、带负电荷的氧和层间配位水,可与有机物通过氢键、配位键和金属离子或水的桥联等,形成粘土矿物-有机复合物。红外光谱和电子顺磁共振是研究粘土矿物与有机化合物相互作用机制最有效的工具。粘土对尿素、农药、除草剂等吸附作用^[15, 16, 17],与高聚物、腐殖酸的结合机理,以及研究粘土矿物的质子转移、催化反应等方面的研究,正方兴未艾^[1, 18]。

结 束 语

层状硅酸吸收红外辐射线几乎与相邻层次无关,研究它的红外吸收光谱可识别其结构和功能。对土壤发育,以及无机、有机化合物反应的研究,有其独特的优点。这为粘土矿物在土壤中功能的深入认识,提供了一种近代物理研究方法。

参 考 文 献

- [1] Van der Marck, H.M. and Beutelspacher, H., Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier, New York, 1976.
- [2] 法默, V.C., (应育浦等译), 矿物的红外光谱, 科学出版社, 1982.
- [3] White, J.J., Soil Sci., 112:22-31, 1972.
- [4] Farmer, V.C., Soil Sci., 112: 62-68, 1972.
- [5] Farmer, V.C., J. Soil Sci., 31: 673-684, 1980.
- [6] Farmer, V.C., Proc 15th. Natl. Conf. Clay and Clays Minerals. 27: 121-142. 1967.
- [7] Wilson M.J., Clay Miner., 8: 291-303, 435-444, 1970.
- [8] 刘高魁等, 黄土中方解石、长石、石英的红外定量分析. 矿物学报, 1: 63-66, 1983.

(下转封3)

录,只适宜有电源的田间或固定试验场地使用。仪器不能让太阳直晒或风吹雨淋。在田间或地头可修一简易观察台或观察箱。仪器电源为220V 50Hz±5%。

2. 探头的埋设 每台仪器带一根直径19.1毫米的专用土钻。梯温探头外径(直径)20毫米。先用土钻打孔后再插入梯温探头,并回填一些土压紧。土壤每一层次在仪器上排列的号数(1—12号)由使用者自定。

单探头也由使用者根据用途埋设,针头全部埋入被测体中,以减少测量误差。

四、CK-1型仪的试用结果

本仪器样机三台,分别在南京土壤研究所生态室、四川盐亭林山农田生态协作组,及四川宜宾长宁县相岭综合科研基地使用。现将长宁相岭科研基地初试结果作一概略介绍。

选择四川沙溪庙组灰紫泥的水厢小麦地(垄上种小麦,沟里灌水。下同)和旱地,分别测定其地面上15厘米处气温,5、30厘米处的土温。1984年2月22日9时—25日8时连续72小时,在雨、阴、晴三种天气状况下测得的结果(图5)表明:1.72小时内无论雨天、阴天、晴天,气温和土温的变化都具有明显的日周期,早晨5~7时是气温和表土最低温出现时期;2.旱地表层5厘米处的温度与气温同步效应较好,而水厢小麦地表层5厘米处的土温变化曲线大部分时间都在旱地之上,并且平滑得多,其变幅一般在1℃左右,最大值为2℃。旱地变幅一般在2.5℃左右,最大值为3.4℃(晴天)。这说明水厢小麦地的土体被毛管水所饱和,冬天气温低,蒸发量小,积蓄太阳辐射热的能力强,所以水厢小麦地土温较高,且稳定;3.水厢小麦地和旱地30厘米处土温,两条曲线变化规律基本一致,受气温影响较小。当白天气温上升时,该层土温下降,热是向上传递,而18~19时气温下降后该层土温开始回升,而此时热是向下传递。

在盐亭林山用一支梯温探头测定了土壤温度的变化。一年多的测定结果表明,旱地土壤随季节不同,所处纬度不同,土壤高低温出现的时间不同,不是提前就是后移,而总的变化规律基本相同,即表土(5厘米,下同)与气温同步较好;底土(50厘米)与表土升温降温过程刚好相反;耕作层15厘米和25厘米与表土高低温出现时间逐步滞后。

以上情况是CK-1型仪初试结果,该仪器比较客观地反映了土壤各层次温度的日变化、季变化、年变化规律。该仪器还可以在水和植株中应用。

(上接第100页)

- [9] Parfitt, R.L. and Fukent, R.J., *Clay and Clays Miner.*, 28: 328-334, 1980.
- [10] Chartres, C.J. and Pain, C.F., *Geoderma*, 32: 131-155, 1984.
- [11] Landa, E.R., *Clay and Clays Miner.*, 21: 121-130, 1973.
- [12] Russell, J.D., et al., *Aust. J. Soil Res.*, 19: 185-195, 1981.
- [13] Russell, J.D., *Clay Miner.*, 8: 87-89, 1970.
- [14] Zhang Xin-nian, *Proceedings of Symposium on Paddy* (in ed by Institute of Soil Sci. Academia), 475-479, Sci. Press, Beijing, 1980.
- [15] Mortland, M.N., *Clay Miner.*, 6: 143-156, 1966.
- [16] Raupach, M.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 69: 398-408, 1979.
- [17] Schez Camazano, M., et al., *Soil Sci.*, 129: 115-118, 1980.
- [18] Theng, B.K.G., *The Chemistry of Clay-Oganic Reactions*, ADAM. HILGER. Landon, 1974.
- [19] Lumsdon, D.G., et al., *Soil Sci.*, 35: 381-386, 1984