

红黄壤粘土矿物的定量研究

林杭生 赵其国

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了化学定量法和全量换算法用于红、黄壤的粘土矿物定量的可行性及其存在的问题。

长期以来,研究土壤粘土矿物虽然仍停留在定性阶段,然而它对于土壤分类却有很大的参考价值。但是,在区分相近的土类时,如各种富铝化土壤,仅仅依据粘土矿物的定性资料是难以进行土壤分类的,而必须从粘土矿物数量上寻找差异。早在本世纪初,有人应用X-射线衍射分析进行粘土矿物定量的尝试。随后,又有人相继提出了粘土矿物的各种定量方法,如分离提纯直接称重法;化学和物理化学系统定量法;以及全量分析结果换算法等^[1-3],但是,至今尚无一个令人满意的方法。因而,土壤粘土矿物的定量研究至今在国内外都不普遍。

为了对我国红壤和黄壤的粘土矿物进行定量研究,从而更好地认识红壤与黄壤之间的区别,本文用化学定量法和全量换算法对红、黄壤粘土矿物定量进行了尝试。

一、定量方法

本文所用的土壤粘土矿物定量方法列于表1。方法分两类:一是化学定量法,另一为全量换算法。

(一)化学定量法 将粘粒样品($<2\mu\text{m}$)用DCB法提取,提取液用以测定游离氧化铁含量;提取后的残渣用 $0.5N\text{NaOH}$ 溶液煮沸2.5分钟,提取测定 SiO_2 和 Al_2O_3 ,将测出的 SiO_2 和 Al_2O_3 按比例差减法计算出三水铝石的含量 $[(\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{SiO}_2 \div 1.18))] \times 1.53 \times 1.94$ ^①;经上述 NaOH 处理后的残渣在 525°C 灼烧4小时,再用 $0.5N\text{NaOH}$ 溶液煮沸2.5分钟,提取测定 SiO_2 和 Al_2O_3 ,根据两次用 $0.5N\text{NaOH}$ 溶解的 SiO_2 和 Al_2O_3 的差数计算出高岭类矿物的含量^[3]。晶质氧化铁的含量按游离氧化铁减去活性氧化铁所得差数估计^[4];水云母的含量按粘粒 $\text{K}_2\text{O}\% \times 11$ 计算^[6]; 14\AA 过渡矿物的含量按差减

表1 用于红、黄壤粘土矿物定量的几种方法

方法种类	定量对象	定量依据
化学定量法	晶质氧化铁	游离氧化铁% - 活性氧化铁%
	三水铝石	碱溶 SiO_2 和 Al_2O_3 比例差减法
	高岭类矿物	NaOH 差溶法
	水云母	粘粒 $\text{K}_2\text{O}\% \times 11$
	14\AA 过渡矿物	差减法
全量换算法	各类粘土矿物	根据土壤粘粒的全量分析结果进行换算

① 王振权、朱淑芬,三水铝石的测定及其在富铝化土壤分类诊断中的初步应用(资料),1984。

表2

红、黄壤粘土矿物的定量结果(化学定量法)

土壤类型	地 点	土层	非晶物质 (%)	三水铝石 (%)	高岭类矿物 (%)	水云母 (%)	14 Å 矿物 (%)	品质氧化铁 (%)
红 壤	安徽黄山	A	21.78	0	34.78	17.27	20.87	4.60
		B	27.56	0	33.40	14.52	14.85	8.49
		C	30.76	0	36.56	10.78	12.44	6.65
黄 红 壤	江西武夷山	A	29.51	5.28	25.17	15.95	19.89	5.48
		B	32.02	3.49	24.79	16.06	16.88	6.61
		C	35.51	3.14	26.51	14.30	15.44	5.87
赤 红 壤	广东罗浮山	A	27.68	0	35.55	11.77	14.13	8.29
		B	32.11	0	35.36	8.69	11.25	10.29
		C	42.68	0	31.44	17.71	0.46	4.57
砖 红 壤	海南吊罗山	A	28.20	0	35.65	17.05	14.95	2.34
		B	34.53	0	36.36	11.11	14.38	2.99
		C	41.60	0	37.90	4.51	11.47	3.01
黄 壤	安徽黄山	A	21.17	0	14.40	18.48	34.86	7.05
		B	23.04	15.52	15.55	16.39	35.41	6.92
		C	50.17	60.09	13.40	10.34	22.64	2.25
黄 壤	江西武夷山	A	31.05	0	18.71	27.28	14.48	5.87
		B	34.00	3.79	21.48	20.35	16.34	5.78
		C	31.22	0	23.68	26.95	16.13	1.31
黄 壤	广东罗浮山	A	27.81	8.52	22.35	24.64	18.98	3.13
		B	30.43	14.76	22.20	17.40	*	3.13
		C	18.42	0	25.79	16.06	*	2.26
黄 壤	海南吊罗山	A	44.10	59.39	16.56	5.83	24.84	6.08
		B	39.64	22.22	29.57	6.05	18.13	4.73
		C	49.95	27.47	21.82	6.38	15.71	4.04

* 由于该样品有较多蒙脱石存在, 蒙脱石的量未测, 故14 Å 矿物的量无法计算。

法求得 $[100\% - (\text{非晶物质}\% + \text{高岭类矿物}\% + \text{水云母}\% + \text{蒙皂石}\%)]$ 。上述各提取液中的铁、铝、硅等均用等离子光谱法测定。

(二)全量换算法 根据粘粒样品($>2\mu\text{m}$)的全量测定结果,按L Van Der Plas等人提出的换算法进行计算,得出各种粘土矿物的百分含量^[2]。粘粒的全量分析用 $\text{LiCO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ 熔样, 等离子光谱法测定。

为了检验上述定量方法得出结果的可靠性,我们对土样还进行了粘粒样品的X射线衍射分析和透射电镜分析。

1. X-射线衍射分析: 粘粒去铁, 镁—甘油饱和处理, 制成定向薄膜, 以Cu-K α 辐射在D/max3C型X-射线衍射仪上测定。

2. 透射电镜分析: 粘粒悬浮液超声波分散点样, 在DXA3-8型透射电镜下(加速电压60KV)鉴定。

二、定量结果

用上述方法, 对我国东南山地不同生物气候条件下花岗岩发育的红壤和黄壤的8个剖面

表3 红、黄壤粘土矿物的定性组成(X-射线分析和透射电镜分析)

土 壤	地 点	土 层	主要矿物	次 要 矿 物
红 壤	黄 山	A	Kal 为主	I较多, 14Å、In一定量, Gib很少
		B	Kal 为主	I较多, 14 Å一定量, In少量
		C	Kal 为主	I一定量
黄 红 壤	武 夷 山	A	Kal 为主	14 Å、I较多, Gib一定量
		B	Kal 为主	14 Å、I较多, Gib一定量
		C	Kal 为主	14 Å、I较多, Gib一定量
赤 红 壤	罗 浮 山	A	Kal 为主	I一定量, Gib、14 Å少量
		B	Kal 为主	I一定量, Gib、14 Å少量
		C	Kal 为主	I一定量
砖 红 壤	吊 罗 山	A	Kal 为主	I一定量, Gib很少量
		B	Kal 为主	I一定量, Gib很少量
		C	Kal 为主	In少量, Gib很少量
黄 壤	黄 山	A	14Å 为主	Kal、I较多, MmI一定量, Gib少量
		B	14Å 为主	Kal、Gib、I较多, MmI少量
		C	Gib 为主	14 Å、Kal、I一定量
黄 壤	武 夷 山	A	Kal、I为主	14 Å较多, Gib一定量, In很少量
		B	Kal、I为主	14 Å较多, Gib一定量, In很少量
		C	Kal、I为主	14 Å较多, Gib一定量
黄 壤	罗 浮 山	A	Kal 为主	I较多, Gib、14Å一定量, In少量
		B	Kal 为主	I、Gib较多, MmI一定量, 14Å、In少量
		C	MmI、Kal为主	I较多, Gib少量
黄 壤	吊 罗 山	A	Gib 为主	Kal较多, 14Å一定量
		B	Kal、Gib为主	I少量
		C	Kal、Gib为主	14 Å、In少量

注: 1)表中各代号所代表的矿物: Kal—高岭石及多水高岭石, Gib—三水铝石, I—水云母(伊利石), 14Å—14Å过渡矿物, MmI—蒙脱石, In—水化黑云母(为混层矿物)。

2)定性描述中对各矿物的相对含量分出五级: 为主、较多、一定量、少量或很少量、无。

的24个土样进行了定量测定, 结果如下:

(一)化学定量法 用化学定量法得到的红、黄壤粘土矿物的定量结果列于表2;用X-射线分析和透射电镜鉴定得出的定性结果列于表3。比较两表的结果, 不难看出, 化学定量结果与定性结果是基本一致的。表明化学定量法具有一定的可靠性。

从表2的定量结果可见, 我国东南山地花岗岩发育的红壤与黄壤的粘土矿物组成具有如下特征:

(1)黄壤的三水铝石含量变化于0—60%, 平均17%;红壤的三水铝石含量除过渡类型的黄红壤为3—5%外, 其它均为零。由于武夷山的黄壤有向红壤过渡的性质, 因此其三水铝石含量较低, 但其它黄壤的三水铝石含量基本在10%以上;

(2)黄壤的高岭类矿物含量变化于13—291%, 平均20%;红壤的高岭类矿物含量则为24—37%, 平均32%, 其中除过渡类型的黄红壤为25%左右外, 其余均>30%;

(3)黄壤中的14Å过渡矿物含量高于红壤, 黄壤为14—35%, 平均21%, 红壤为0.5—20%, 平均仅14%;

表4

红、黄壤粘土矿物的定量结果(全量换算法)

土壤类型	地 点	土 层	高岭石类 (%)	三水铝石 (%)	针铁矿 (%)	水云母 (%)	蒙皂石类 (%)	石 英 (%)	钠长石 (%)	金红石 (%)	红磷铁矿 (%)
红 壤	黄 山	A	73.4	0	7.0	13.2	3.0	1.3	0.8	0.7	0.4
		B	74.0	0	10.3	11.2	2.0	0.1	1.2	0.6	0.4
		C	78.9	0	8.2	8.6	1.5	0.1	1.2	0.9	0.6
黄 壤	同 上	A	58.2	0	11.9	15.0	5.2	7.9	0.4	0.9	0.4
		B	63.7	3.2	11.1	12.9	4.9	0.7	2.4	0.9	0
		C	42.0	41.2	4.1	8.1	1.7	0.3	2.3	0.9	0
黄红壤	武夷山	A	69.1	5.3	7.8	12.7	2.7	0.4	1.2	0.6	0.3
		B	68.3	5.2	8.6	12.4	2.3	0.4	2.0	0.6	0
		C	67.9	8.2	7.7	11.4	2.0	0.3	2.0	0.4	0
黄 壤	同 上	A	60.7	1.5	9.3	21.4	2.7	0.8	2.5	0.3	0.6
		B	66.5	5.3	8.7	15.8	2.3	0.2	0.4	0.4	0.1
		C	66.3	0	4.2	20.9	2.8	3.2	1.7	0.5	0.2
赤红壤	罗浮山	A	73.9	3.2	10.5	9.1	1.1	0	0.4	1.2	0.6
		B	72.6	5.5	12.3	6.8	0.9	0	0.4	1.1	0.4
		C	73.7	0	6.1	13.6	2.4	2.8	0	0.2	0.1
黄 壤	同 上	A	61.1	7.4	7.2	19.4	1.6	0.3	2.4	0.4	0.1
		B	68.0	9.1	6.8	13.8	1.4	0	0.4	0.4	0.1
		C	67.0	0	5.9	12.5	12.9	0.9	0.4	0.3	0.1
砖红壤	吊罗山	A	69.6	0	4.5	13.6	10.6	0.6	0.4	0.4	0.4
		B	83.1	0	4.9	8.5	1.2	1.4	0.4	0.4	0.1
		C	88.4	1.3	4.5	3.7	0.7	0.1	0.8	0.4	0.1
黄 壤	同 上	A	44.3	39.6	8.0	4.5	0.8	0.1	1.5	0.9	0.4
		B	66.7	20.6	6.2	4.7	0.5	0.1	0.8	0.4	0.1
		C	62.8	25.6	5.2	4.8	0.7	0.1	0	0.4	0.4

(4) 黄壤的水云母含量为6—27%，晶质氧化铁含量为2.3—7.1%，红壤分别为4.5—18%和2.3—10%，这两类粘土矿物在黄壤与红壤之间的差异不明显。

(二)全量换算法 用该法得到的红、黄壤粘土矿物的定量结果列于表4。将该结果与前述的化学定量法的结果相比较，即可得知全量换算法所得的结果有如下特征：

(1) 三水铝石的含量与化学定量法的结果部分较接近，部分则相差较大。但在反映土壤中三水铝石的有无以及含量多少上，二者的效果大体相似；

(2) 高岭类矿物的含量高达60—70%。这与化学定量法的结果相差很大。究其原因，很可能是该法将化学定量法中的非晶物质包括到高岭类矿物中了；

(3) 水云母和晶质氧化铁的含量与化学定量法的结果基本接近。不过，水云母含量一般偏低2—4%左右，而晶质氧化铁含量一般偏高2—4%左右。

为了进一步检验全量换算法所得结果的有效性，本文将该法得到的结果与化学定量法得到的结果进行了相关分析。结果表明，两种方法所得的各种粘土矿物的含量之间均具有极显著的相关。相关系数的大小分别为：三水铝石是0.970** (n=24, 下同)，高岭类矿物是0.760*，水云母是0.999**，晶质氧化铁是0.913**。可见，用全量换算法得到的土壤粘土矿物含量有一定的参考性。

三、方法评价

根据上述分析结果,拟就红、黄壤的三水铝石和高岭类矿物的化学定量法以及全量换算法的有关问题讨论如下:

(一)关于三水铝石的碱溶硅铝比例差减法 通过本文的尝试应用,结果表明,该法得到的结果与X-射线分析的结果较吻合(表2与表3),此法具有一定的可行性。

但此法得到的三水铝石含量有偏低倾向。因此,对于三水铝石含量少的样品来说,用此法测定的结果往往接近于零。例如,表2中的武夷山黄壤的A、C层土壤,它们的三水铝石含量按此法测定的结果为零,但实际上,该两层土壤的X-射线分析和电镜鉴定的结果都表明,它们是含有一定量的三水铝石(表3)。因此,对于此法所得的三水铝石含量的结果,尚需借助于X-射线分析等才能作出正确判断。

此法结果偏低的原因,主要有以下两点:

1. 0.5N NaOH提取出来的 SiO_2 和 Al_2O_3 统称为“非晶物质”。它大致包括:大部分的水铝英石和三水铝石、无定形氧化硅和部分层状铝硅酸盐。其中碱溶出来的 SiO_2 ,部分来自于高岭石,部分则来自于无定形氧化硅等(尽管该法事先用DCB处理过样品),但来自于这两部分的 SiO_2 各占多少无法知道。按该法处理,碱溶出来的 SiO_2 首先归源于高岭石,过剩的 SiO_2 才归于蚀变石英,这样就使得算出的碱溶高岭量偏高,而三水铝石和蚀变石英量偏低;

2. 该法以碱溶 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的重量比等于1.18(高岭石中 SiO_2 与 Al_2O_3 重量比的理论值)作为判断标准,认为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比 <1.18 时才有三水铝石。而实际上,高岭石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比可变化于1.09-1.73(分子比1.85-2.94^[4])。所以,将1.18作为截然判断界线是不完善的。例如,武夷山黄壤的A、C层土壤,它们的碱溶 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比分别为1.24和1.50,但X-射线分析和电镜鉴定结果都表明它们有三水铝石的存在。

(二)关于高岭类矿物的NaOH差溶法 国内外有关学者的研究已表明,此法所得结果是可信的^[13],本文的研究也证实了这一点。同时,我们认为,此法得到的高岭类矿物含量也有偏低的趋势。其原因在于,样品在105℃加热后用0.5N NaOH提取时,有部分高岭类被溶解,后再在525℃加热,其测得的高岭含量自然就偏少。蒋梅茵等(1982)的研究结果也表明,NaOH差溶法对高岭含量高的土壤(如富铝化土壤),其测得值与 NH_4Cl 层间吸持法测得结果相比是偏低的^[5]。

(三)关于全量换算法 初步结果表明,此法用于对红、黄壤粘土矿物进行定量的结果是具有一定的参考性的。但是,此法还有不少地方有待改进。因为这个方法是由岩石化学中的“标准矿物分子法”加以适当改进而引用于土壤的(“标准矿物分子法”是一种将岩石的化学成份分析结果换算成稍带理想化但又接近实际的矿物成份的方法)。但由于土壤与岩石有很大的差别,因此测得结果必然有所偏差。我们在此提出如下几点改进意见:

1. 将Fs(铁硅酸盐)换算成Gt(针铁矿)时,如果最后所得过剩水为负值,则应将一部分Fs换算成赤铁矿(Hm)。因为将Fs换算成Hm并不需要耗水($3\text{Fs} \rightarrow 2\text{Hm} + 1\text{Q}$)。转换成Hm量的多少取决于过剩水负值的大小;

2. 由于土壤中并不存在刚玉(无水氧化铝),因此,应将过剩的刚玉换算成三水铝石,即 $2\text{C} + 3\text{W} \rightarrow 2\text{Gib}$;

3. 用此法换算出的次生粘土矿物不包括14Å过渡矿物,但在红、黄壤中,14Å过渡矿物是值得注意的矿物。因此,应设法将其单独计算出来。 (下转封3)

新 刊 信 息

中国科学技术期刊编辑学会主办的《编辑学报》已经正式出版。

《编辑学报》是有关编辑学的综合性学术期刊，报道国内外有关编辑学，主要科技期刊编辑理论研究成果，交流编辑实践经验，为培养编辑人才，提高期刊质量，促进科技交流服务。本刊设有理论研究、专题报告、编辑工程、期刊管理、出版知识、科技文章写作、海外信息、书刊评介等栏目。

读者对象，主要是科技编辑人员，撰写各类科技文章的科技人员，大专院校编辑专业的师生等。

《编辑学报》为季刊，国内定价每本2.00元，全年4期，共计8.00元，本会团体和个人会员9折优惠。订阅者请邮局汇款至“100081，北京海淀区学院南路86号716室中国科学技术期刊编辑学会发行组”。

(上接第258页)

四、结 论

我国东南山地由花岗岩发育的红、黄壤的粘土矿物组成特征是：红壤的三水铝石含量几乎为零，高岭类矿物含量在31—38%，14 Å 过渡矿物含量在0.5—21%，而黄壤的三水铝石含量大多>10%，高岭类矿物含量为13—30%，14 Å 过渡矿物含量为15—35%；过渡类型的黄红壤则介于上述两者之间。至于水云母和晶质氧化铁的含量，红壤与黄壤之间无明显差异。

用化学法定量红、黄壤粘土矿物是具有一定的可靠性的。不过，对三水铝石来说，碱溶硅铝比例差减法有偏低的倾向；对高岭类矿物来说，NaOH差溶法也有偏低之势。全量换算法用于红、黄壤粘土矿物的定量虽具有一定的参考性，但该法仍有需改进之处。

参 考 文 献

- [1] Alexiadcs, C. A. and Jackson, M. L., Clays and Clay Minerals, 14: 35-52, 1966.
- [2] L Van Der Plas, et al, Geoderma, 4: 375-385, 1970.
- [3] 熊毅等编著，土壤胶体(第二册)，194-203页，科学出版社，1985。
- [4] 熊毅主编，土壤胶体(第一册)，科学出版社，1984。
- [5] 蒋梅茵等，土壤学报，19(1): 62-70, 1982.
- [6] 杨德勇，土壤学报，22(1): 36-46, 1985.