

滇东高原红壤酸处理后粒度增粗现象及原因探究^①

贺蕊¹, 苏怀^{1*}, 李岫峰², 董铭¹, 邹司雅¹

(1 云南师范大学旅游与地理科学学院, 昆明 650500; 2 云南农业工程研究设计院, 昆明 650500)

摘要:近年来常有南方红壤样品在加酸处理后粒度不但没有减小反而增粗的现象报道。为了探究这一现象存在的规律及其原因,本研究在滇东高原选取了西南地区分布最广的3类母岩(碳酸盐岩、玄武岩、泥页岩)发育的红壤开展研究,结果发现:3种母岩发育的红壤加HCl处理后,<2 μm的颗粒组分明减小,中值粒径和平均粒径明显增粗,其中以碳酸盐岩红壤粒度增粗幅度最大。元素和矿物分析结果显示,3种红壤氧化铁含量都超过100 g/kg,碳酸盐岩红壤主要黏土矿物为三水铝石和高岭石,玄武岩红壤为高岭石,泥页岩红壤为三水铝石和蒙脱石。用DCB(citrate-bicarbonate-dithionite)法除去土壤氧化铁,样品再进行加酸消解处理后粒度均变细。结合两性胶体的电荷零点理论,本研究认为加酸促使红壤样品中的氧化铁和三水铝石胶体(两性胶体)带更多正电荷,与带负电荷的黏土矿物胶体之间的黏附作用增强,从而导致粒度变粗。这一结果说明加酸消解前处理方法可能不适用于南方风化程度较高的红壤的激光粒度测试。

关键词:红壤; 粒度分析; 前处理

中图分类号: S153.3; O764 **文献标识码:** A

利用激光粒度仪测定土壤的粒度组成是目前国内外土壤分类调查中最常用的技术手段之一^[1-6]。相较于其他方法,这项技术的高效、快捷和方便已被学术界公认^[7-11]。前处理工艺是影响激光粒度仪测试结果的关键因素。在传统的前处理方法中,一般都要加HCl来溶解胶结土壤颗粒的胶结物(通常是碳酸盐)以获取真实的土壤粒度组成^[12-15],其结果是土壤粒度较不加酸前明显变细。然而,近年来人们在测定南方红壤粒度时常发现加酸处理后部分红壤样品的粒度不但没有变细,反而有一定程度的加粗^[16-18]。这种现象发生的普遍性及其产生的原因有待研究。显然,深入研究这些问题对改善南方红壤激光粒度分析的前处理方法以获取更客观的测试数据有重要意义。为此,本研究在滇东高原选取了西南地区最为常见的碳酸盐岩红壤、玄武岩红壤和泥页岩红壤作为研究对象,通过加酸与不加酸处理,以考察红壤加酸处理后粒度增粗是否为滇东高原的普遍现象,并利用元素分析、矿物分析、DCB(citrate-bicarbonate-dithionite)除氧化铁处理以及显微镜镜下辅助观察等手段探究产生这一现象的原因。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤样品采自平均海拔2 000 m左右的滇东高原,该地区气候为亚热带高原季风气候,以昆明为代表年平均降雨量790.9~1 094.2 mm,年均温14~16℃,干湿季分明。碳酸盐岩、玄武岩和泥页岩是这一地区分布最为广泛的3类岩石,其时代为古生代,这些岩石构成了研究区红壤的母岩。

按母岩的类型随机选取碳酸盐岩红壤样点、玄武岩红壤样点和泥页岩红壤样点各5个,在每个样点土壤剖面A层采集样品1个,之后将母岩相同的样品经四分法混合均匀制成粒度分析实验样。

1.2 粒度测量

除了在加酸方面的差异外,所有样品的其他前处理工艺与学术界流行的黄土样品前处理工艺^[19]一致,即加H₂O₂加热消解后加(NaPO₃)₆分散工艺,以确保前处理状况稳定。粒度测试使用英国Malvern公司生产的Mastersizer2000型激光粒度仪,测试的粒径范围为0.02~2 000 μm。为了评估充分混合后的同

基金项目: 国家自然科学基金项目(41362010; 41462007; 41762014)资助。

* 通讯作者(suhuai07@163.com)

作者简介: 贺蕊(1992—),女,河南信阳人,硕士研究生,主要从事第四纪地质地貌研究。E-mail: 18287167992@163.com

一母岩样品在每次抽样测试中的随机误差,本研究对泥页岩红壤样品进行 5 次平行抽样测试(前处理方法与黄土样品的相同),结果发现 5 次取样的测试结果稳定,粒度频率分布曲线基本重合(图 1),中值粒径偏差不到 0.18 μm 。在加酸和不加酸处理的对比试验中,每个样品也进行了 5 次平行抽样测试,以求出 $<2\ \mu\text{m}$ 的粒径含量、中值粒径、平均粒径等粒度参数的平均值。

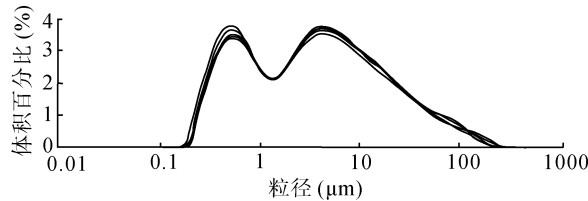


图 1 同一样品重复取样 5 次测量的粒度分布
Fig. 1 Particle size distribution of 5 repeated sampling of same sample

1.3 元素和矿物分析

样品元素分析采用荷兰 PANalytical 公司 Magix (PW2403) 型 X 荧光光谱分析仪。该仪器功率 3 kW,分析浓度范围: $10^{-6}\sim 100\%$,稳定性: RMS 0.5%,重复样本分析标准偏差约 2%。样品测试前先过 200 目筛,筛去大颗粒岩屑,后经硼酸镶边、垫底,试片压制等流程制成测试试片。

样品矿物分析采用荷兰 PANalytical X'Pert³ Powder X 射线衍射仪分析,该衍射仪测角准确度为 0.02°,功率 3 kW。测试前,先经过沉降法提取黏粒

样品。矿物鉴定识别采用 ICDD PDF2/PDF4 数据库的图谱比对。

1.4 除氧化铁试验和显微镜观察

较高的氧化铁含量是南方红壤区别于北方黄土的显著特征,通过对红壤样品氧化铁的去除试验可以评估氧化铁对红壤样品加酸处理粒度增粗的作用和影响。除氧化铁试验采用传统的柠檬酸盐-重碳酸盐-连二亚硫酸盐,即 DCB(citrate-bicarbonate-dithionite)法^[20]。

除激光粒度仪分析外,本研究还采用显微镜观察记录样品在加酸处理前后的粒度增粗现象。所用显微镜为上海光学仪器一厂生产的 59XC-PC 偏光显微镜。

2 结果与讨论

2.1 加酸处理粒度增粗现象

不论碳酸盐岩红壤、玄武岩红壤还是泥页岩红壤,在加 HCl 处理后,其中值粒径、平均粒径都出现了明显的增加(表 1),其中碳酸盐岩红壤中值粒径、平均粒径增加幅度最大,分别达到 150% 和 59% 以上。与之对应, $<2\ \mu\text{m}$ 的颗粒含量也明显较少,减小幅度最大可达 30%。这一结果说明,滇东高原红壤样品前处理加酸会使粒度增粗是一个普遍现象。这也进一步表明,在南方红壤区前人发现的加酸前处理土壤样品粒度增粗现象^[16-18]并非偶然,而是一个值得研究的重要问题。

表 1 前处理加入 HCl 对于样品不同粒径的影响
Table 1 Effects of pretreatment methods with HCl added on sample sizes

红壤类型	处理	$<2\ \mu\text{m}$ 颗粒体积百分比 (%)	中值粒径(μm)	平均粒径(μm)
碳酸盐岩红壤	不加 HCl	58.63	0.97	3.59
	加 HCl	46.75	2.44	5.71
玄武岩红壤	不加 HCl	22.33	7.56	11.60
	加 HCl	15.58	9.93	17.67
泥页岩红壤	不加 HCl	22.96	6.26	13.16
	加 HCl	19.18	7.61	18.89

2.2 粒度增粗原因分析

2.2.1 关于加酸使粒度增粗的一些假说 对于红壤粒度样品前处理加酸会使粒度增粗的现象,前人提出了几种粗略的假说。一种是认为土壤中的黏土矿物与酸发生反应,其生成物促使颗粒凝聚导致粒径增粗^[18]。例如,蒙脱石与 HCl 发生反应引起钙蒙脱石八面体中的金属阳离子溶出形成游离二氧化硅,二氧化硅会产生凝聚和聚合化作用从而使粒度增粗^[16]。也有学者认为黏土矿物与酸反应之后晶体结构被破坏,浸出的铁、铝离子产生沉淀,使得粒度增粗^[21]。究竟是

何种情况,从红壤样品的化学成分和矿物成分分析中可以获取一些线索。

2.2.2 样品的矿物组成和元素分析 本研究中,X 射线衍射分析结果显示,碳酸盐岩红壤主要黏土矿物为三水铝石和高岭石,玄武岩红壤主要黏土矿物为高岭石,而泥页岩红壤主要黏土矿物为三水铝石和蒙脱石(图 2)。如果加 HCl 使红壤粒度增粗仅仅是蒙脱石与 HCl 反应的结果,那么不含蒙脱石的碳酸盐岩红壤和玄武岩红壤就不应该出现加酸后粒度增粗现象。事实上,含蒙脱石的泥页岩红壤加酸后粒度增粗幅度

反而比不含蒙脱石的碳酸盐岩红壤和玄武岩红壤都小,中值粒径仅增粗了 21%,远低于碳酸盐岩红壤的 150%,平均粒径也只增粗了 43%,同样低于碳酸盐岩红壤(59%)和玄武岩红壤(52%)(表 1)。显然,蒙脱石不是导致滇东高原红壤加酸处理后粒度增粗的关键因素,应该有更重要的机制来解释这一现象。

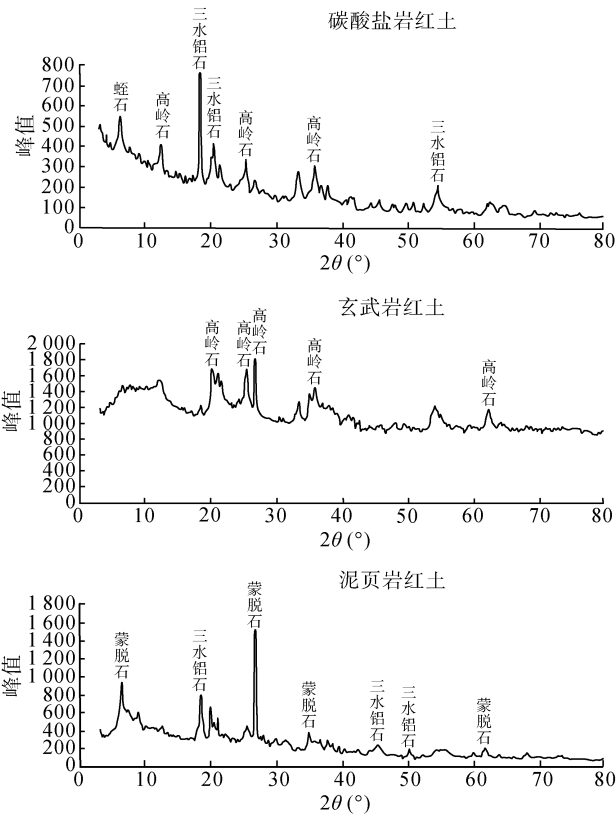


图 2 3 种红壤中所含黏土矿物种类
Fig. 2 Types of clay minerals in three red soils

元素分析结果显示,不论是碳酸盐岩红壤还是玄武岩、泥页岩红壤其硅铝率均较低,基本不超过 1.7,碳酸盐岩红壤仅为 1.0,属脱硅富铝化作用较强的铁铝氧化土^[22]。3 种红壤氧化铁含量均很高,基本在 130 g/kg 以上(表 2)。这种高含量氧化铁的存在是否对加酸处理后红壤粒度增粗有影响,目前还没有学者关注。将样品进行氧化铁去除处理,对比未除氧化铁样品和除去氧化铁样品在加酸处理后的粒度变化将有助于厘清这一问题。

表 2 3 种红壤的元素组成(g/kg)
Table 2 Elemental compositions of three red soils

红壤类型	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
碳酸盐岩红壤	316.3	316.4	187.6
玄武岩红壤	228.8	399.9	179.8
泥页岩红壤	318.5	382.7	134.8

2.2.3 氧化铁在加酸处理中对粒度增粗的作用 对比 DCB 法除氧化铁样品在加酸处理前后的粒度差异(表 3)可以发现,对于除去氧化铁的碳酸盐岩、玄武岩和泥页岩红壤,加 HCl 处理后粒度均变细,而不是先前未除氧化铁样品的变粗状态。其中, < 2 μm 黏粒含量明显增加,以碳酸盐岩红壤增幅最大,为 18.23%;中值粒径和平均粒径均不同程度地表现为下降趋势。

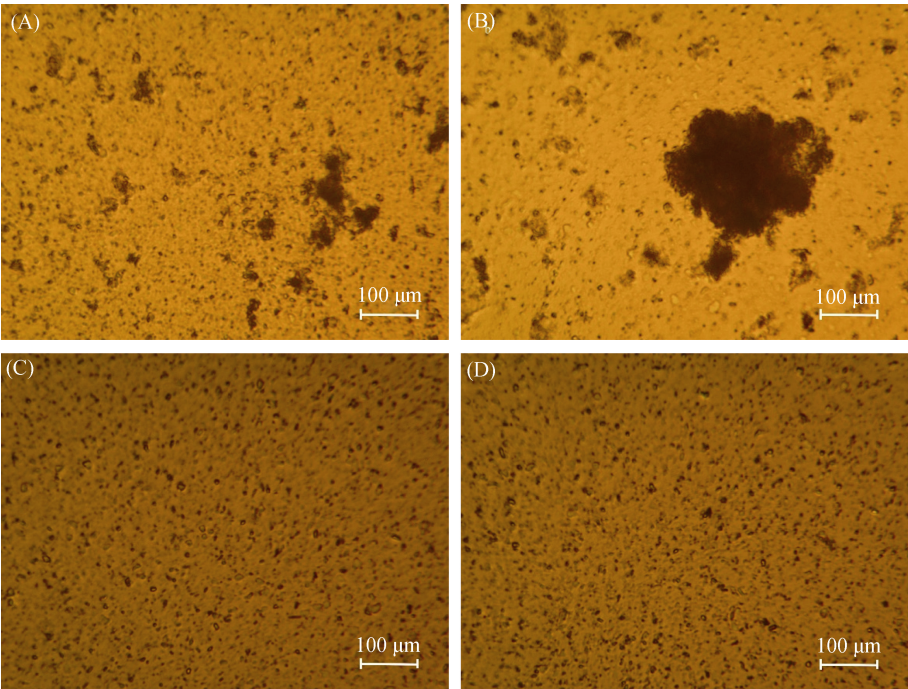
显微观察结果也显示,对于未除氧化铁的碳酸盐岩红壤样品,加酸处理后明显地出现了胶体絮凝团现象(图 3A、B),而对于除去氧化铁红壤样品,加酸处理后无结团现象发生(图 3C、D)。显然,高含量氧化铁与滇东高原红壤加酸前处理后粒度增粗现象有密切联系。

表 3 前处理除铁加 HCl 之后对于 3 种红壤粒度的影响
Table 3 Effects of pretreatment methods with Fe-removed and HCl added on sample sizes

红壤类型	处理	<2 μm 颗粒体积百分比(%)	中值粒径(μm)	平均粒径(μm)
碳酸盐岩红壤	除铁不加 HCl	26.55	4.99	8.46
	除铁加 HCl	31.39	4.37	8.39
玄武岩红壤	除铁不加 HCl	14.56	11.33	16.68
	除铁加 HCl	15.30	8.44	14.84
泥页岩红壤	除铁不加 HCl	17.25	7.07	13.00
	除铁加 HCl	19.63	6.35	11.15

土壤胶体化学研究结果表明,氧化铁胶体属两性胶体,当其所处环境 pH 小于其零点电荷(ZPC)后,胶体粒子带正电,反之,环境 pH 大于 ZPC 时,胶体粒子带负电^[23]。氧化铁的 ZPC 通常为 8.1 左右(表 4),而加酸后红壤样品的处理液 pH 通常仅 3.0~4.0,因此加酸处理促进了氧化铁带正电荷。而红壤中的蒙脱石和高岭石由于 ZPC 值较低在加酸环境下通常带负

电荷(表 4)。这样氧化铁胶体就演变成了一种“絮凝粘合剂”,粘合了蒙脱石和高岭石等黏土矿物胶体促使样品粒度变粗^[24]。在供试 3 种红壤中,碳酸盐岩红壤氧化铁含量最高(表 2),所以它在加酸处理后粒度增粗现象最为明显(表 1)。除氧化铁外,三水铝石胶体由于有比蒙脱石和高岭石高得多的 ZPC,在加酸处理后胶体粒子与氧化铁胶体一样也带正电荷,同样



(A：碳酸盐岩红壤未加 HCl；B：碳酸盐岩红壤加 HCl；C：碳酸盐岩红壤除铁未加 HCl；D：碳酸盐岩红壤除铁加 HCl)

图 3 显微镜下碳酸盐岩红壤变化

Fig. 3 Morphorlogical changes of red soil in carbonate red soil under microscope

能促进红壤粒度增粗。对比碳酸盐岩红壤样品和玄武岩红壤样品的 X 射线衍射图谱，不难发现碳酸盐岩红壤含有大量三水铝石，而玄武岩红壤三水铝石信号未检出，这可以很好地解释为什么碳酸盐岩红壤氧化铁含量比玄武岩红壤高出不到 0.8%，而加酸处理后中值粒径增粗幅度却高出了 1 倍以上。

表 4 红黏土中主要矿物成分的电荷零点(ZPC)^[23,25]
Table 4 ZPC of main mineral compositions in red clayey soil

矿物名称	ZPC
蒙脱石	2.5
高岭石	3
三水铝石	5
氧化铁	8.1

在以往的南方红壤激光粒度仪前处理研究中，对于加酸消解后红壤粒度增粗现象往往重视不足，报道过于简略^[16-18]，机理探讨也局限于黏土矿物晶格的酸溶破坏和溶出物胶结等少数几个方面^[16,18,21]。而本研究结果说明，南方红壤，至少是滇东高原红壤，加酸处理后粒度增粗是一个普遍现象。这种粒度增粗现象与样品本身的高氧化铁、高三水铝石含量，即高脱硅富铝化特性密切相关。传统的北方黄土激光粒度仪加酸前处理工艺可能在很大程度上对南方的高脱硅富铝化红壤并不适用。

4 结论

- 1) 红壤样品加盐酸处理后粒度变粗在滇东高原是一种普遍现象。
- 2) 元素分析、矿物分析和 DCB 除铁对比试验表明，红壤样品的氧化铁、三水铝石在加酸环境下产生胶体电化作用是引起样品加酸前处理后粒度增粗的重要原因。

参考文献：

[1] Virto I, Gartzia-Bengoetxea N, Fernández-Ugalde. Role of organic matter and carbonates in soil aggregation estimated using laser diffractometry[J]. *Pedosphere*, 2011, 21(5): 566–572

[2] Özer M, Orhan M. Determination of an appropriate method for dispersion of soil samples in laser diffraction particle size analyses[J]. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, 2015,1(1): 19–25

[3] 杨金玲, 张甘霖, 李德成, 等. 激光法与湿筛-吸管法测定土壤颗粒组成的转换及质地确定[J]. *土壤学报*, 2009, 46(5): 772–780

[4] 杨艳芳, 李德成, 杨金玲, 等. 激光衍射法和吸管法分析黏性富铁土颗粒粒径分布的比较[J]. *土壤学报*, 2008, 45(3): 405–412

[5] 鹿化煜, 安芷生. 黄土高原红粘土与黄土古土壤粒度特征对比: 红粘土风成成因的新证据[J]. *沉积学报*, 1999, 17(2): 226–232

- [6] 李学林, 李福春, 陈国岩, 等. 用沉降法和激光法测定土壤粒度的对比研究[J]. 土壤, 2011, 43(1): 130-134
- [7] Fisher P, Aumann C, Chia K, et al. Adequacy of laser diffraction for soil particle size analysis[J]. PLoS One, 2017, 12(5): e0176510
- [8] Goossens D. Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: A comparative study of ten instruments for wet analysis[J]. Sedimentology, 2008, 55(1): 65-96
- [9] 雷国良, 张虎才, 张文翔, 等. Mastersize 2000 型激光粒度仪分析数据可靠性检验及意义——以洛川剖面 S4 层古土壤为例[J]. 沉积学报, 2006, 24(4): 531-539
- [10] 谭晓慧, 沈梦芬, 张强, 等. 用激光粒度仪进行粘土的颗粒分析[J]. 土木建筑与环境工程, 2011, 33(6): 96-100
- [11] 王成燕, 张丽君. 激光法与传统方法比较测定土壤粒度分布的研究[J]. 环境与发展, 2010, 22(6): 57-62
- [12] 鹿化煜, 苗晓东, 孙有斌. 前处理步骤与方法对风成红粘土粒度测量的影响[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 22(3): 129-135
- [13] 易亮, 于洪军, 徐兴永, 等. 碳酸盐含量对莱州湾南岸钻孔沉积物粒度测试结果的影响[J]. 海洋科学进展, 2010, 28(3): 325-331
- [14] 魏东岚, 田娜娜, 李永化. 不同前处理方法对北方红色风化壳粒度测试影响的初步探讨[J]. 中国岩溶, 2016, 35(6): 706-711
- [15] Vaasma T. Grain-size analysis of lacustrine sediments: a comparison of pre-treatment methods[J]. Estonian Journal of Ecology, 2008, 57(4): 231-243
- [16] 冯志刚, 王世杰, 罗维均, 等. 不同前处理方法对红色风化壳粒度测试结果的影响[J]. 矿物学报, 2006, 26(1): 1-7
- [17] 何艳花, 苏怀, 董铭, 等. 前处理方法对激光粒度仪测试碳酸盐岩红壤粒度结果的影响[J]. 土壤通报, 2015, 46(1): 148-152
- [18] 刘海丽, 韩志勇, 李徐生, 等. 不同前处理方法对南方红壤粒度测量的影响——以安徽宣城第四纪红壤剖面为例[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32(2): 161-167
- [19] 鹿比煜, 安芷生. 前处理方法对黄土沉积物粒度测量影响的实验研究[J]. 科学通报, 1997, 42(23): 2535-2538
- [20] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate [J]. Clays and Clay Minerals, 1960, 7(1): 317-327
- [21] Simon D E, Anderson M S. Stability of clay minerals in acid[J]. Society of Petroleum Engineers, 1991: 201-212
- [22] 云南省土壤肥料工作站, 云南省土壤普查办公室. 云南土壤[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996: 31-85
- [23] 李学垣. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 229-231
- [24] 谭文峰, 周素珍, 刘凡, 等. 土壤中铁铝氧化物与黏土矿物交互作用的研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(5): 726-730
- [25] Kinniburgh D G, Syers J K, Jackson M L. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminum[J]. Soil Science Society of America Journal, 1974, 39(3): 1-6

Phenomenon and Reason of Grain Size Increasing After Adding HCl in Red Soil in Eastern Yunnan Plateau

HE Rui¹, SU Huai^{1*}, LI Xiufeng², DONG Ming¹, ZOU Siya¹

(1School of Tourism and Geographical Sciences, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2 Yunnan Agricultural Engineering Research and Design Institute, Kunming 650500, China)

Abstract: In recent years, the size increase of red soil in South China has been often reported after adding acid treatment. In this study 3 red soils derived from three main parent rocks, carbonate rock, basalt and shale in southwest China were selected and collected in eastern Yunnan Plateau in order to explore the regularity and reasons of this phenomenon. The results showed that particle group of $<2\ \mu\text{m}$ decreased obviously after soil samples were treated with HCl, mid and mean particle sizes of the 3 red soils increased obviously, particularly of red soil derived from carbonate rock. The results of elemental analysis and mineral analysis showed that the contents of iron oxide in 3 red soils were higher than 100 g/kg. The main clay minerals in red soil derived from carbonate rock were gibbsite and kaolinite, was kaolinite in red soil derived from basalt, and were gibbsite and montmorillonite in red soil derived from shale. After iron oxide were removed from soils by DCB (citrate-bicarbonate-dithionite), particle sizes of the samples were reduced after acid digestion treatment. According to the zero point of charge ampholytoid theory, it is believed that adding acid increased positive charge on iron and gibbsite colloids (ampholytoid), intensified the aggregation with negatively charged colloids of clay minerals, thus resulted in grain size increase. This result indicates that the pretreatment of acid digestion may not be suitable for laser diffraction method in analyzing particle sizes of red soils highly weathered in south China.

Key words: Red soil; Grain size analysis; Pretreatment method