

中国 6 种地带性土壤红外光谱特征研究*

王 玉, 张一平, 陈思根

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 利用土壤原样研究了我国 6 种典型地带性土壤的红外光谱特征。结果表明, 砖红壤、红壤红外光谱属于高岭石型图谱, 显著的 $3\ 695, 3\ 620, 1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ 峰以及 $3\ 527\ \text{cm}^{-1}$ 峰可作为用红外光谱判断热带、亚热带地带性土壤的特征峰。黄棕壤、褐土、黑垆土、黄绵土红外光谱为蒙脱石型图谱, 较弱的 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 峰, $3\ 435$ 和 $1\ 028\sim 1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 的强宽带, 以及显著的 $1\ 437\ \text{cm}^{-1}$ 峰可作为温带半湿润-半干旱地区石灰性土壤红外光谱的特征标志。黄棕壤是石灰性土壤向热带、亚热带地区过渡的地带性土壤, 其红外光谱标志为较宽的 $3\ 435, 1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带和明显的 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰, 以及较弱的 $3\ 695\ \text{cm}^{-1}$ 峰, 但没有 $1\ 437\ \text{cm}^{-1}$ 峰。中国从南到北, 土壤红外光谱的 $3\ 696, 3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 峰、石英双峰($798, 780\ \text{cm}^{-1}$)的 $797\ \text{cm}^{-1}$ 峰吸收强度逐渐减弱, 而石英双峰的 $780\ \text{cm}^{-1}$ 峰吸收强度逐渐增强。

[关键词] 土壤; 红外光谱特征; 土壤地带性

[中图分类号] S157.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)01-0057-05

红外光谱是一种对物质组分和结构可进行快速分析, 但对样品无破坏性的测定方法。目前, 红外光谱多用于土壤学中土壤有机质、粘土矿物表面吸附特性以及土壤矿物鉴定等方面的研究^[1~9]。甘化民^[10]用土壤原样直接进行了陕西 5 种土壤红外光谱的测试, 结果认为土壤原样红外光谱可反映土壤区域性变化特征^[10]。本研究对我国不同地带 6 种土壤的红外光谱特征进行了研究, 以期进一步探索红外光谱在表征土壤区域地带性差异方面的应用。

壤、江苏南京的黄棕壤、陕西杨陵的褐土、陕西洛川的黑垆土和陕西米脂的黄绵土, 土样为表层 0~20 cm 土壤。砖红壤、红壤、黄棕壤、褐土、黑垆土、黄绵土的 pH (水土比为 1:1) 分别为 4.87, 5.41, 6.79, 8.08, 8.01 和 8.21, 束缚水含量分别为 20.7, 19.5, 19.4, 20.5, 15.1, 9.3 g/kg。DCB 法浸提^[11], 啡啡罗淋法测定砖红壤、红壤、黄棕壤的游离铁分别为 114.0, 41.1, 14.4 g/kg。气量法测定褐土、黑垆土、黄绵土的碳酸钙分别为 56.2, 42.0, 76.4 g/kg。吸管法测定的土壤颗粒组成和 X 射线衍射法确定的土壤矿物组成分别列于表 1 及表 2。

1 材料和方法

1.1 供试材料

供试土壤为广东徐闻的砖红壤、江西进贡的红

表 1 土壤矿物的组成

Table 1 Soil mineral composition

土壤 Soil	蒙脱石 Montmorillonite	石英 Quartz	高岭石 Kaolinite	赤铁矿 Hematite	微斜长石 Microcline	钠长石 Albite	蛭石 Vermiculite	伊/蒙混层 Mixed-layer mineral	伊利石 Illite	绿泥石 Chlorite	闪石 Amphibole	方解石 Calcite	黄铁矿 Pyrites
砖红壤 Laterite	80	60	610	170									
红壤 Red soil	100	200	460	80	40	40	30	90					
黄棕壤 Yellow brown earth	150	260			120	250	30		120	70			
褐土 Cinnamon soil	110	190			70	130	30		210	100	40	80	
黑垆土 Black lu soil	60	180			80	300	30		150	100	40	60	
黄绵土 Loessial soil	40	180			170	230	20		120	80	40	110	10

* [收稿日期] 2002-03-23

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(49901009)

[作者简介] 王 玉(1967-), 男, 山东梁山人, 副教授, 博士, 主要从事土壤物理研究。

表 2 土壤颗粒组成

Table 2 Soil particle composition

g/kg

土壤 Soil	土壤颗粒组成/mm Soil particle composition			
	> 2.5	2.5~0.2	0.2~0.02	< 0.02
砖红壤 Soil	27	113.8	234.2	625.0
红壤 Red soil	37.2	126.1	361.3	475.5
黄棕壤 Yellow brown earth	6.1	457.5	354.7	181.7
褐土 Cinnamon soil	12.6	312.6	382.4	292.4
黑垆土 Black lou soil	2.3	240.0	512.1	245.5
黄绵土 Lessial soil	20.6	381.0	441.4	151.7

1.2 红外测试样品制备

土样风干,并于 105~110℃ 下烘干,用 KBrO₃ 氧化法去除有机质^[12]。对砖红壤、红壤、黄棕壤用 DCB 法去除游离铁,对褐土、黑垆土、黄绵土用稀盐酸淋洗法去除碳酸钙。各处理土样过 0.25 mm 筛,并于干燥器中与 P₂O₅ 平衡 7 d,称取 1 mg 土样,加 100 mg KBr,混合后在玛瑙研钵中研磨,压片^[13],用傅里叶变换红外分光光度计(美国 MATTSON 公司生产的 ALPHA CENTAURIFT-IR)测定。

2 结果和讨论

2.1 砖红壤、红壤红外的光谱特征

在 400~4000 cm⁻¹ 波数时,砖红壤、红壤、黄棕壤、褐土、黑垆土、黄绵土风干土壤的红外光谱示于图 1(为节省篇幅,其他处理的红外光谱图省略)。红外光谱的横坐标为透射红外光的波数,纵坐标表示吸收峰的透光率。红外吸收峰的吸光强度符合贝尔定律^[14],可用基线法推求各红外吸收峰的吸光率,以反映土壤矿物的含量。因此,可通过红外吸收峰形状、吸光强度分析土壤矿物组成特征。一般认为,3700~3100 cm⁻¹ 为粘土矿物羟基伸缩振动谱带,可用于鉴定土壤粘土矿物类型。<1300 cm⁻¹ 的指纹区是晶格硅氧键伸缩振动及其他能量较小的羟基弯曲振动频率范围,光谱曲线变化复杂,可反映矿物组成方面的细微变化^[1]。

砖红壤、红壤是热带、南亚热带地带性土壤。由图 1 可以看出,砖红壤、红壤红外光谱都有 3696, 3621, 1100, 1035, 1008, 914, 694, 539, 470 cm⁻¹ 等高岭石红外光谱特征吸收峰,属于高岭石型图谱^[1, 15]。3696 cm⁻¹ 锐峰是高岭石表面羟基伸缩振动的吸收峰,砖红壤的 3696 cm⁻¹ 锐峰明显突出,吸光率高达 46%,红壤的 3696 cm⁻¹ 锐峰则较弱,吸光率为 19%。3621 cm⁻¹ 峰是高岭石晶格内部铝氧八

面体上的羟基伸缩振动的吸收峰,其弯曲振动的频率为 913 cm⁻¹。砖红壤、红壤的红外光谱 3621 cm⁻¹ 锐峰都很明显,吸光率分别为 48% 和 30%;而 913 cm⁻¹ 峰吸光均较弱,砖红壤的 913 cm⁻¹ 峰相对较明显,吸光率为 22%,红壤的 913 cm⁻¹ 峰相对较弱,吸光率为 11%。砖红壤的 3696 和 3621 cm⁻¹ 峰间有有微弱的 3648 cm⁻¹ 峰,表明砖红壤含有无序高岭石。红壤的 3696 和 3621 cm⁻¹ 峰较宽,中间没有其他吸收峰,表明红壤含有埃洛石^[15]。1035, 1008 cm⁻¹ 峰分别为高岭石 Si-O-Si 键、Si-O-Al 键伸缩振动吸收峰,相应的弯曲振动频率分别是 540 和 470 cm⁻¹。3440 cm⁻¹ 附近的红外吸收带是粘土矿物层间吸附水的伸缩振动频率,砖红壤红外光谱有明显的 3440 cm⁻¹ 锐峰,吸光率为 56%,而红壤红外光谱的 3440 cm⁻¹ 峰较弱,吸光率为 32%,但明显加宽。从红外光谱分析可得,砖红壤比红壤含有较多的高岭石,这与 X 射线衍射分析结果一致(表 1)。

砖红壤光谱中有明显的 352, 3392, 3377 cm⁻¹ 吸收峰,这是三水铝石(3526, 3390, 3380 cm⁻¹) 的特征峰。3527 cm⁻¹ 吸收峰尤其明显,其吸光率为 50%,表明砖红壤含较多的三水铝石。用 KBrO₃ 碱性溶液处理后,3 个吸收峰全部消失,这是由于三水铝石的主要成分 Al(OH)₃ 可被 KBrO₃ 碱性溶液溶解的缘故。778, 797 cm⁻¹ 双峰是石英风化结晶不同氧化硅的特征峰,797 cm⁻¹ 峰的有无表示无定型氧化硅是否存在。砖红壤、红壤、石英双峰中 797 cm⁻¹ 峰较强,说明无定型氧化硅较多。砖红壤、红壤光谱中有 428 cm⁻¹ 吸收峰,去游离铁后,这些峰消失,可视为针铁矿(428 cm⁻¹) 的吸收峰。分析表明,显著的 3695, 3620, 1035 cm⁻¹ 峰以及 3527 cm⁻¹ 峰,可作为红外光谱判断热带、南亚热带地带性土壤的特征峰。

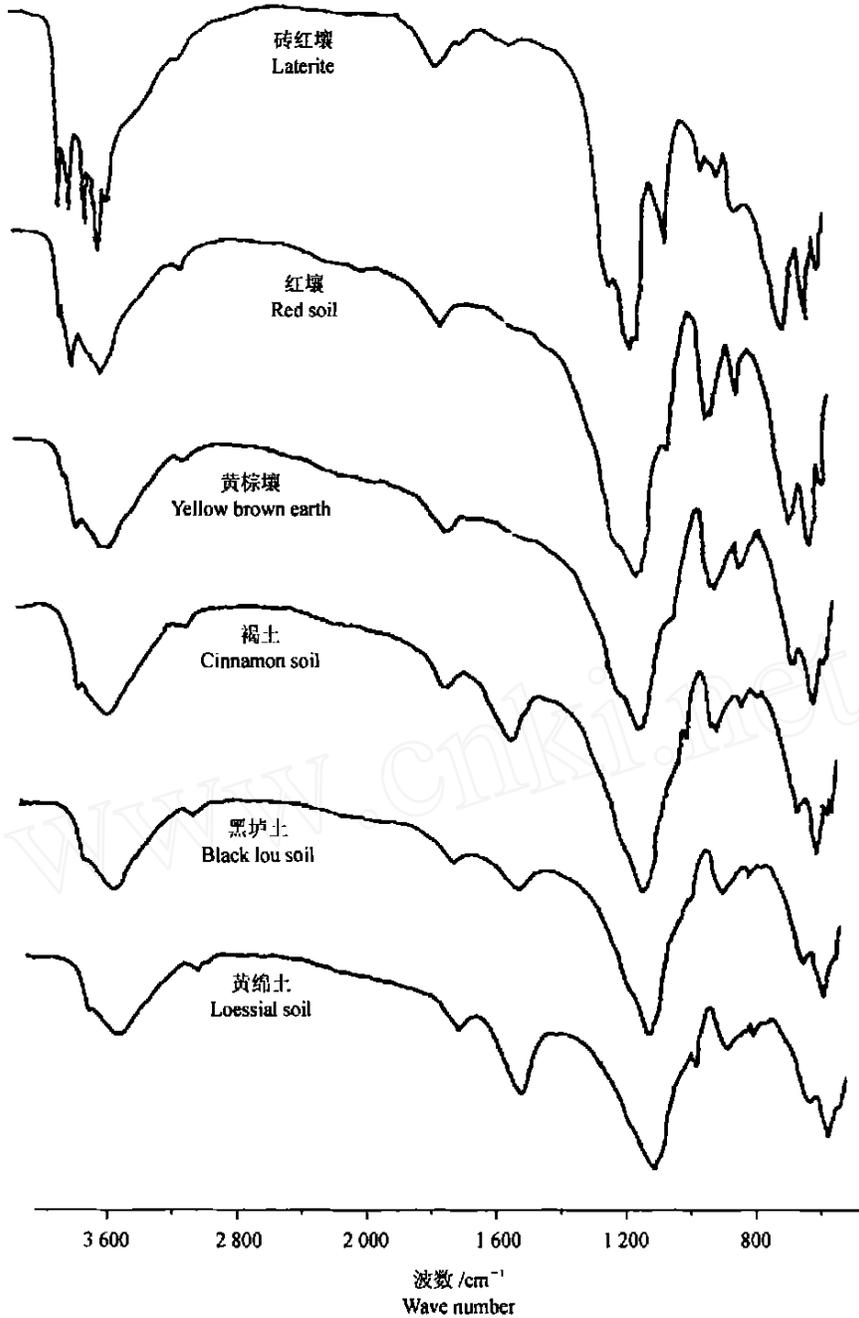


图 1 6 种供试土壤的红外光谱

Fig 1 The infrared sepectrum of the 6 soils

2.2 褐土、黑垆土、黄绵土的红外光谱特征

褐土、黑垆土、黄绵土属温带半湿润-半干旱地区石灰性土壤。褐土、黑垆土、黄绵土的红外光谱属于蒙脱石型图谱^[5, 10], 3 621 cm^{-1} 峰的强度较弱, 吸光率分别为 19%, 13% 和 11%。在 3 430 cm^{-1} 附近有较宽的吸收带, 吸光率分别为 25%, 22%, 17%。褐土、黑垆土、黄绵土红外光谱中都只在 3 696 cm^{-1} 处有很微弱吸收肩, 吸光率分别为 6%, 5%, 4%, 说明这 3 种土壤含有很少高岭石, 但 X 射线衍射法未

能检测到高岭石的存在。

从图 1 可以看出, 褐土、黑垆土、黄绵土的红外光谱有显著的 1 437, 875 cm^{-1} 峰, 1 437, 875 cm^{-1} 峰是以方解石为主的碳酸钙的特征峰。经稀盐酸处理后, 1 437, 875 cm^{-1} 峰全部消失, 证明了以方解石为主的碳酸钙的存在, 与甘化民等^[10]的研究结论相符。褐土、黑垆土、黄绵土 1 437 cm^{-1} 峰的吸光率分别为 14%, 8%, 17%, 这与娄土、黑垆土、黄绵土中碳酸钙的含量具有一致性。在石英特征峰——778,

797 cm^{-1} 双峰中, 主要以单峰 778 cm^{-1} 为主, 表明石英晶体结构良好, 遭受风化较弱。分析表明, 较弱的 3 620 cm^{-1} 峰, 3 435 和 1 028~1 032 cm^{-1} 强宽带及显著的 1 437 cm^{-1} 峰可作为温带半湿润-半干旱地区石灰性土壤红外光谱的特征标志。

2.3 黄棕壤的红外光谱特征

黄棕壤是石灰性土壤向热带、亚热带地区过渡的地带性土壤。由图 1 可见, 其红外光谱中 3 621 cm^{-1} 峰的强度较弱, 吸光率为 23%; 在 3 430 cm^{-1} 附近有较宽的吸收带, 吸光率为 27%; 在 1 028~1 032 cm^{-1} 有一红外吸收强宽带, 这些都是 2:1 性粘土矿物典型的红外光谱吸收特征峰, 黄棕壤红外光谱为蒙脱石型图谱^[5, 10]。黄棕壤红外光谱在 3 696 cm^{-1} 处有较小的峰尖, 吸光率为 9%, 表明黄棕壤含少量高岭石类矿物, 因而其红外光谱有 798 cm^{-1} 和 778 cm^{-1} 石英双峰。

3 不同地带性土壤的红外光谱特征

砖红壤、红壤、黄棕壤、褐土、黑垆土、黄绵土是从南到北纵跨热带、亚热带、暖温带的几种主要土壤类型, 其红外光谱有明显的变化规律。3 696, 3 621, 914 和 694 cm^{-1} 峰是高岭石的红外吸收特征峰, 砖红壤的 3 696 cm^{-1} 峰明显突出, 红壤的 3 696 cm^{-1} 峰也较明显, 黄棕壤在 3 696 cm^{-1} 处只有较小的峰尖, 而褐土、黑垆土、黄绵土的红外光谱在 3 696 cm^{-1} 处仅有很微弱的吸收肩。从南到北土壤红外光谱的 3 696 cm^{-1} 吸收峰的吸光率依次减弱, 914,

694 cm^{-1} 峰也有相同的趋势, 说明供试土壤中高岭石类矿物逐渐减少。

3 621 cm^{-1} 峰吸光强度可反映粘土矿物的水化程度。从南向北, 土壤红外光谱的 3 621 cm^{-1} 峰吸光率呈依次减弱的趋势, 表明粘土矿物水化程度逐渐降低。3 435 cm^{-1} 是自由水中羟基伸缩振动的中心频率, 其变形振动频率是 1 630 cm^{-1} , 这两个峰都是土壤吸湿水的吸收峰。供试各土壤的红外光谱都在 3 430, 1 636 cm^{-1} 附近出现吸收峰带, 其吸光强度和相应土壤样品实测的吸湿水含量具有一致性。样品经过 105~110 °C 烘干处理, 这两峰的强度都显著减弱, 使 3 621 cm^{-1} 锐峰更加突出。而 105~110 °C 干燥处理对其他吸收峰却无明显影响。

石英是土壤中最难风化的原生矿物, 供试土壤红外光谱中显示出石英双峰(798, 780 cm^{-1}) 的存在。但由黄绵土到砖红壤, 780 cm^{-1} 峰依次由明显逐渐减弱到不明显, 以致砖红壤只有 797 cm^{-1} 单峰; 相反, 798 cm^{-1} 峰由黄绵土的不明显逐渐增强到砖红壤的很明显。这说明, 由黄绵土到砖红壤, 土壤风化程度增大, 石英受到严重的风化, 形成一定数量的无定型氧化硅(800 cm^{-1})^[16]。

2 925 cm^{-1} 吸收峰被认为是土壤有机质的特征峰。所有供试土壤红外光谱的 2 925 cm^{-1} 吸收峰均比较小, KB rO 碱性溶液处理后亦无明显变化, 这与土壤原样中有机质含量较低, 被红外线检测到的有机质太少有关, 说明红外光谱不适于研究鉴定土壤原样中有机质的特征。

[参考文献]

- [1] 陆常青. 土壤粘粒的红外光谱[J]. 土壤, 1986, 18(2): 94-100
- [2] Sun X, Doner H E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structure on goethite by FT IR[J]. Soil Science, 1996, 161(12): 865-872
- [3] Chali A, Larque P H, Frere Y, et al. The use of surfactant for clay dispersion in organic matter-rich soil: preliminary examination[J]. Soil Science, 1996, 161(11): 761-769
- [4] Nanzo M, Nakamaru Y, Yamasaki S I, et al. Effect of reducing conditions on the weathering of Fe-rich biotite in the new lahar deposit from Mt. Pinatubo, Philippines[J]. Soil Science, 1999, 164(3): 206-214
- [5] Celi L, Lamacchia S, Maaron F A, et al. Interaction of inositol hexaphosphate on clays: adsorption and charging phenomena[J]. Soil Science, 1999, 164(8): 574-585
- [6] Olk D C, Brunetti G, Senesi N. Organic matter in double-cropped lowland rice soils: chemical and spectroscopic properties[J]. Soil Science, 1999, 164(9): 633-649
- [7] Negre M, Gennari M, Crecchio C, et al. Effect of ethylene oxide sterilization on soil organic matter, spectroscopic analysis, and adsorption of acifluorfen[J]. Soil Science, 1995, 159(3): 199-206
- [8] Senesi N, Brunetti G, Cava P L, et al. Adsorption ofalachlor by humic acids from sewage sludge and amended and non-amended soils[J]. Soil Science, 1994, 157(3): 176-184
- [9] 保学明. 铁锰络合物的稳定常数与有机溶剂分子量的关系[J]. 土壤学报, 1987, 24(4): 313-316

- [10] 甘化民, 张一平. 陕西五种土壤红外光谱特征的初步研究[J]. 土壤学报, 1992, 29(2): 232- 236
- [11] 熊 毅. 土壤胶体(第 2 册)[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 241- 260
- [12] Bremner J.M. Nonexchangeable ammonium [A]. Black ed Method of soil analysis[C]. Madison, Wisconsin USA: Ameri Soc Agron Lnc Publisher, 1965. 1228- 1232
- [13] 陆常青. 用红外光谱法研究土壤粘土矿物时的样品制备方法[J]. 土壤, 1988, 20(6): 329- 332
- [14] 清华大学分析化学教研室. 现代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1983. 164- 222
- [15] 章明奎, 何振立, Wilson M. J. 红壤中高岭石矿物鉴定[J]. 土壤, 1998, 30(2): 106- 110
- [16] 刘 凡, 徐凤琳, 李学垣. 鄂湘两省山地土壤粘土矿物的研究 III. 神农架自然保护区北坡土壤的粘粒矿物与表面化学特性[J]. 土壤学报, 1996, 33(1): 59- 68

The characteristics of infrared spectrum of 6 typical zonal soils in China

WANG Yu, ZHANG Yi-ping, CHEN Si-gen

(College of Resources and Environment, North West Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The infrared spectra of 6 typical zonal soils were obtained with different treatments. The infrared spectra of latosol and red soil fall into the kaolinite spectrum. On the other hand, the infrared spectra of yellow brown soil, loess soil, heilu soil, loessal soil fall into the montmorillonite spectrum. The strong $3\ 695$, $3\ 620$, $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ peaks and $3\ 527\ \text{cm}^{-1}$ peak can be considered as the characteristic absorption bands to judge the zonal soils of tropical and south subtropical zones. The weak $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ peak, the strong $3\ 435$, $1\ 028\sim 1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ broad bands, and strong $1\ 437\ \text{cm}^{-1}$ peak can be used to judge the temperate zonal calcareous soils. Yellow brown soil is the transitional zonal soil from temperate zonal calcareous soils to tropical and south subtropical zonal soils, whose infrared spectrum includes the broad $3\ 435$, $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ bands, strong $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ peak, weak $3\ 695\ \text{cm}^{-1}$ peak, and without $1\ 437\ \text{cm}^{-1}$ peak. From south to north, the absorption intensity of $3\ 696$, $3\ 621$, $797\ \text{cm}^{-1}$ bands decrease, otherwise, that of $780\ \text{cm}^{-1}$ band increase.

Key words: soil; infrared spectra; soil zonality