

吸管法与扫描电镜法测定中国水蚀区 典型土壤粒径分布对比

彭婷婷^{1,2}, 白雪^{1,2}, 杨扬^{1,2}, 高晓飞¹, 刘瑛娜¹

(1.北京师范大学 地理科学学部 地表过程与资源生态国家

重点实验室, 北京 100875; 2.北京师范大学 地理科学学部 地理学院, 北京 100875)

摘要: [目的] 利用扫描电镜法(scanning electron microscopy, SEM)评估吸管法(pipette method, PM)对中国水蚀区不同土壤粒径分布(particle size distribution, PSD)的测定结果,以期对各典型土壤 PSD 的测定及其结果在土壤侵蚀模型中的应用提供参考。[方法] 以 5 个水蚀二级区的典型土壤——黑土、褐土、黄土、紫色土和红壤为研究对象,利用 SEM 测定 PM 所得 $<100\ \mu\text{m}$ 各粒级悬液的粒径分布,分析两种方法测得的粒径分布差异并探讨其原因。[结果] PM 所得绝大多数土壤悬液中都存在粒径大于对应粒级的颗粒。随着悬液粒级减小,SEM 所得相应粒级颗粒的数量百分比和体积百分比均降低。在 $<100\ \mu\text{m}$ 悬液中,SEM 测得黑土、褐土和紫色土颗粒集中于 $20\sim 53\ \mu\text{m}$,平均体积直径(mean volume diameter, MVD)较小;黄土和红壤颗粒集中于 $20\sim 53, 53\sim 100\ \mu\text{m}$,MVD 较大。相比 SEM,PM 对黄土 $<100\ \mu\text{m}$ 悬液 PSD 的测定结果差异不大,但高估了其余土壤 $<2\ \mu\text{m}$ 黏粒含量,低估了黑土、褐土和紫色土 $20\sim 53\ \mu\text{m}$ 粒级含量及红壤 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ 含量,所测各土壤平均重量直径(mean weight diameter, MWD)均小于 SEM 所测 MVD。PM 与 SEM 所测土壤 PSD 的差异使 85.6% 的土壤样品质地类型发生了变化。通过 S 曲线对 PM 所测 PSD 进行转换后可使质地类型不一致的样品占比下降至 61.5%。[结论] 以 SEM 结果为基准,PM 对水蚀区各土壤粒径分布的测定普遍存在误差。两种方法之间的差异因土壤类型而异,主要与土壤矿物组成和黏土矿物类型有关。

关键词: 土壤粒径分布; 吸管法; 扫描电镜法; 中国水蚀区

文献标识码: B

文章编号: 1000-288X(2023)03-0165-11

中图分类号: S152.3

文献参数: 彭婷婷, 白雪, 杨扬, 等. 吸管法与扫描电镜法测定中国水蚀区典型土壤粒径分布对比[J]. 水土保持通报, 2023, 43(3): 165-175. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2023.03.021; Peng Tingting, Bai Xue, Yang Yang, et al. Comparison of particle size distributions determined by pipette method and scanning electron microscopy for typical soils in water erosion region of China [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2023, 43(3): 165-175.

Comparison of Particle Size Distributions Determined by Pipette Method and Scanning Electron Microscopy for Typical Soils in Water Erosion Region of China

Peng Tingting^{1,2}, Bai Xue^{1,2}, Yang Yang^{1,2}, Gao Xiaofei¹, Liu Yingna¹

(1. State Key Laboratory Earth Surface Processes and Resource Ecology,

Faculty of Geographical Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. School of Geography, Faculty of Geographical Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: [Objective] The particle size distributions (PSD) of different soils measured by scanning electron microscopy (SEM) and by the pipette method (PM) in the water erosion region of China was compared in order to provide a reference for the determination of typical soil PSDs and their applications in soil erosion models. [Methods] Five typical soils corresponding to the five water erosion subregions of China (i.e., black

收稿日期: 2022-09-13

修回日期: 2022-11-01

资助项目: 国家自然科学基金项目“黄土高原植被恢复影响切沟侵蚀的动力机制与模拟”(42130701); 地表过程与资源生态国家重点实验室重点项目“典型黑土区冻融循环特征及其对水力侵蚀的影响机制”(2021-ZD-05)

第一作者: 彭婷婷(1998—), 女(苗族), 贵州省遵义市人, 硕士研究生, 研究方向为土壤侵蚀与水土保持。Email: ttpeng@mail.bnu.edu.cn.

通信作者: 杨扬(1987—), 女(汉族), 福建省将乐县人, 博士, 副教授, 主要从事土壤侵蚀与水土保持研究。Email: yang.yang@bnu.edu.cn.

soil, cinnamon soil, loess, purple soil, and red soil) were collected and analyzed by PM and SEM. Specifically, soil suspensions of different size classes obtained by PM (i.e., < 100 , < 53 , < 20 , < 10 , < 5 and $< 2 \mu\text{m}$) were measured using SEM. The PSD results determined by PM and SEM were compared and the causes for their difference were determined. [Results] For most soil suspensions obtained by PM, particles larger than the corresponding size classes of the suspensions were detected by SEM. As the size classes of soil suspensions decreased, both the count and volume fractions of the corresponding sizes, as measured by SEM, decreased. For the suspensions $< 100 \mu\text{m}$, the particles of the black, cinnamon, and purple soils fell mainly in the 20—53 μm class, resulting in relatively lower values of SEM-derived mean volume diameter (MVD). In contrast, the primary size classes of the loess and red soil were 20—53 and 53—100 μm , leading to larger MVD. Little difference was observed in the PSDs of loess between PM and SEM for the suspension $< 100 \mu\text{m}$. Compared with SEM, PM overestimated the clay fractions $< 2 \mu\text{m}$ of the other soil samples, and underestimated the size fractions of 20—53 μm for the black, cinnamon, and purple soils, as well as the fractions of 20—100 μm for the red soil. As a result, the PM-derived mean weight diameters (MWD) were smaller than the SEM-derived MVD for all of the investigated soils. Additionally, the PSD discrepancies between the two analytical methods shifted the textural classes of 84.6% of the total soil samples. Converting the PM-derived PSD with the optimal S-curve models, the proportion of the samples with different textural classes due to PSD analytical method decreased to 61.5%. [Conclusion] Based on the SEM results, PM tended to misestimate the PSDs of all of the five typical soils in the water erosion region. The PSD differences between the two methods varied with soil type and were mainly related to soil mineral composition and clay mineral types.

Keywords: soil particle size distribution; pipette method; scanning electron microscopy; water erosion region of China

土壤粒径分布 (particle size distribution, PSD) 是土壤最重要的物理性质之一, 直接决定土壤质地, 对土壤结构和抗侵蚀能力具有重要影响。在土壤侵蚀模型如通用土壤流失方程 (universal soil loss equation, USLE)^[1] 和水蚀预报模型 (water erosion prediction project, WEPP)^[2] 中, 土壤 PSD 都是计算土壤可蚀性因子 K 的重要参数。因此, 准确测定土壤 PSD 对于土壤侵蚀的模拟和预报具有重要意义。

湿筛—吸管法是测定土壤 PSD 的传统方法。 $> 100 \mu\text{m}$ 的土壤颗粒经湿筛、烘干并称重后计算质量百分比; $< 100 \mu\text{m}$ 的各粒级颗粒则基于 Stokes 公式计算的沉降时间进行土壤悬液的吸取、分离, 同样经烘干、称重后计算对应的颗粒含量^[3]。该方法成本低、易操作, 在世界范围内应用广泛。然而, 针对 $< 100 \mu\text{m}$ 土壤颗粒的吸管法 (pipette method, PM) 步骤繁琐、耗时冗长^[3-4]。更重要的是, 该方法将多呈盘状和片状的黏粒等所有土壤颗粒都假定为完美球形进行沉降时间的计算, 其结果往往会高估黏粒含量^[5]。此外, PM 还假设所有土壤颗粒的密度一致, 均为 2.65 g/cm^3 ; 但土壤颗粒的密度主要取决于其矿物组成, 多介于 $1.8 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ 之间, 不同大小的土壤颗粒密度可能差异巨大^[6-7]。扫描电镜法 (scanning electron microscopy, SEM) 是一种基于电子光学的 PSD 测定方法。该方法可对颗粒表面进行

直接测量^[8], 被大量研究视作 PSD 测定的基准方法^[5,9-10]。然而, 由于 SEM 对样品制备的要求较高、测量的土壤颗粒数量少, 费用昂贵, 多用于较小颗粒的测定^[11]。

目前, 关于 PM 对土壤 PSD 的测定缺陷已有共识^[12], 但关于各粒级误差如何, 不同土壤之间是否存在差异的问题, 仍有待系统、深入地探讨和研究。中国是全球土壤侵蚀最严重的国家之一, 水土流失区域差异明显。为更好地开展水土流失调查和管理, 水利部将中国水蚀区划分为 5 个二级类型区^[13]。本研究以这 5 个水蚀二级区的典型土壤——黑土、褐土、黄土、紫色土和红壤为研究对象, 利用扫描电镜法测定吸管法所得 $< 100 \mu\text{m}$ 范围内不同粒级土壤悬液的粒径分布, 分析吸管法对不同土壤的测定差异并探讨其原因, 以期各典型土壤 PSD 的测定及其结果在土壤侵蚀模型中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究所用土壤采自中国 5 个水力侵蚀二级类型区, 区内的主要土壤类型为黑土、褐土、黄土、紫色土和红壤。其中, 黑土采自黑龙江省嫩江县 ($48^\circ 57' \text{N}$, $125^\circ 12' \text{E}$), 属水蚀二级类型区中的东北黑土区, 气候类型为温带半湿润大陆性季风气候, 降水集中于 6—9 月。土壤有机碳含量高, 但由于长期不合理的连作

及水土保持措施缺乏,该区侵蚀强烈,水土流失严重。褐土采自北京市密云区(40°13'N,116°39'E),属北方土石山区,气候类型为温带大陆性季风气候,降水主要集中在6—9月,多暴雨。土壤养分含量较低,抗侵蚀能力较弱,以水力侵蚀为主。黄土取样于陕西省神木市(38°13'N,109°40'E),母质为沙黄土,属西北黄土高原区,气候类型为温带大陆性季风气候,冬春干旱多风,夏秋多暴雨,生态环境十分脆弱。紫色土采自四川省屏山县(28°37'N,104°01'E),属西南紫色土区,气候类型为亚热带湿润季风气候,降水丰富,常发生于6—9月。土壤有机质含量低、结构较差,在强烈的人为活动下土壤侵蚀严重。红壤采自福建省将乐县(26°15'N,117°38'E),属南方红壤区,气候类型为亚热带季风气候,降水充沛且集中于3—9月。该区地势起伏大,加之对山地的人为过度开发,土壤侵蚀日益严重。各土壤采样点均处于所属水蚀二级区的核心位置^[14]或分布着该区的典型土壤。

1.2 土壤样品采集

土壤样品共26个,除褐土6个样品外,其余4种土壤各5个样品。其中,黑土样品于2018年7月采自黑龙江省嫩江县鹤北小流域的典型土壤剖面,剖面深度100—200 cm不等,土地利用类型为草地和耕地,根据土壤发生层分层采集代表性样品共52个。褐土样品于2016年8月采自当地的典型耕地,布设样带后在每个样点间隔10 cm深度采集土壤样品,直至100 cm深度或母质层,共得到样品277个。黄土、紫色土和红壤样品则分别于2017年7月、2018年7月和2019年1月进行采集,均为0—20 cm的表层土壤,样品个数依次为45,50,41,涉及的土地利用类型为草地、耕地、林地、园地和裸地中的2~4种。根据吸管法所测黏粒($<2\ \mu\text{m}$)含量对5种土壤的样品分别进行排序,然后等间距选取5~6个代表性样品进行SEM测定。各土壤样品所属亚类^[15]、对应样点的土地利用类型、采样深度、粒径分布、土壤质地^[16]见表1。

表1 土壤样品基本情况

Table 1 Basic information of soil samples

土壤类型	亚类	编号	土地利用类型	采样深度/cm	土壤粒径分布/%			土壤质地
					黏粒($<2\ \mu\text{m}$)	粉粒($2\sim 53\ \mu\text{m}$)	砂粒($53\sim 2\ 000\ \mu\text{m}$)	
黑土	典型黑土	B ₁	耕地	58—80	19.91	31.69	48.40	壤土
		B ₂	耕地	46—60	29.21	38.83	31.96	黏壤土
		B ₃	耕地	18—32	31.82	40.85	27.33	黏壤土
		B ₄	耕地	18—30	33.14	44.02	22.83	黏壤土
		B ₅	耕地	18—35	37.67	48.99	13.34	粉黏壤土
褐土	淋溶褐土	C ₁	耕地	50—60	26.36	51.07	22.57	粉壤土
		C ₂	耕地	70—80	27.20	57.17	15.62	粉黏壤土
		C ₃	耕地	90—100	27.89	55.45	16.66	粉黏壤土
		C ₄	耕地	80—90	28.64	57.81	13.55	粉黏壤土
		C ₅	耕地	90—100	28.99	59.42	11.58	粉黏壤土
		C ₆	耕地	60—70	31.92	37.90	30.18	黏壤土
黄土	淡栗钙土	L ₁	草地	0—20	2.52	61.11	36.38	粉壤土
		L ₂	草地	0—20	10.95	36.02	53.03	砂壤土
		L ₃	草地	0—20	11.74	38.87	49.38	壤土
		L ₄	草地	0—20	12.48	40.06	47.45	壤土
		L ₅	草地	0—20	15.55	44.41	40.04	壤土
紫色土	石灰性紫色土	P ₁	草地	0—20	1.11	4.67	94.22	砂土
		P ₂	林地	0—20	12.01	28.16	59.83	砂壤土
		P ₃	园地	0—20	14.71	30.40	54.90	砂壤土
		P ₄	耕地	0—20	20.78	39.44	39.78	壤土
		P ₅	园地	0—20	23.65	42.72	33.64	壤土
红壤	典型红壤	R ₁	林地	0—20	14.03	18.80	67.17	砂壤土
		R ₂	草地	0—20	17.46	27.31	55.23	砂壤土
		R ₃	草地	0—20	19.65	28.90	51.46	壤土
		R ₄	林地	0—20	29.41	22.80	47.79	砂黏壤土
		R ₅	林地	0—20	33.16	23.35	43.49	黏壤土

1.3 土壤预处理

将所有土壤样品风干后过 2 mm 筛,除去砾石、枯落物和草根。用盐酸去除土壤中的碳酸钙,用双氧水去除有机质。然后根据土壤 pH 值选择不同的分散剂,呈酸性的黑土和红壤使用氢氧化钠作为分散剂,呈碱性的褐土、黄土和紫色土则以六偏磷酸钠为分散剂。

1.4 吸管法(PM)

称取 20 g 土壤样品,经充分分散后通过 100 μm 筛,>100 μm 颗粒经烘干称重后得到 100~2 000 μm 粒级含量,<100 μm 土壤悬液则转入 1 L 的量筒中。利用 Stokes 公式计算<53,<20,<10,<5,<2 μm 颗粒的沉降时间,依次吸取对应粒级悬液至烧杯中,烘干称重后得到 20~53,10~20,5~10,2~5 和<2 μm 粒级颗粒的质量并分别计算各粒级占<100 μm 颗粒的百分比含量,53~100 μm 颗粒含量则由 100%减去以上 5 个粒级含量得到。

1.5 扫描电镜法(SEM)测定不同粒级土壤悬液的粒径分布

称取 20 g 土壤样品,重复 1.4 中 PM 的操作步骤,得到<100,<53,<20,<10,<5,<2 μm 粒级的土壤悬液,采用 SEM 进行 PSD 测定。测量设备为日本日立公司生产的 S-4 800 型高分辨场发射扫描电镜。将稀释到一定浓度的土壤悬液滴在 40 mm \times

40 mm 的锡箔纸上,待其风干后,裁剪 5 mm \times 5 mm 颗粒均匀分布、表面平整的部分置于扫描电镜的圆形样品台上,用导电胶进行固定并对样品进行喷金处理。使用扫描电镜进行观测时,将工作电压设置为 10.0 kV,物镜焦距为 8 mm 左右,不断调节放大倍数直至视野中的颗粒呈现出清晰的边界。

Dur 等^[11]发现将<2 μm 土壤悬液稀释至 100~200 mg/L 时,土壤颗粒数量合适、分布均匀。因此,本研究在每种土壤中随机选取 2 个样品,吸取<2 μm 土壤悬液,将悬液分别稀释至 250,200,150 mg/L 后进行 SEM 测量,比较土壤颗粒的分布状况并确定最佳稀释浓度。以紫色土样品 P₂ 为例,将土壤悬液稀释至 250 mg/L 时,土壤颗粒分布密集,重叠较多,各颗粒难以有效区分;稀释至 150 mg/L 时,图像中的颗粒分布稀疏且数目较少,代表性略有不足;而当稀释至 200 mg/L 时,土壤颗粒分布均匀且数量充足(图 1)。据此,将紫色土<2 μm 土壤悬液的稀释浓度确定为 200 mg/L。利用该方法,将<100,<53,<20,<10 和<5 μm 土壤悬液的最佳稀释浓度依次确定为 1 200,1 000,700,600,400 mg/L。为清楚呈现各粒级悬液颗粒的边界,在对应的稀释浓度条件下,<100,<53,<20 和<10 μm 粒级悬液的放大倍数设置为 1 000~2 000 倍,<5 μm 悬液为 2 000 倍,<2 μm 悬液为 3 000 倍。

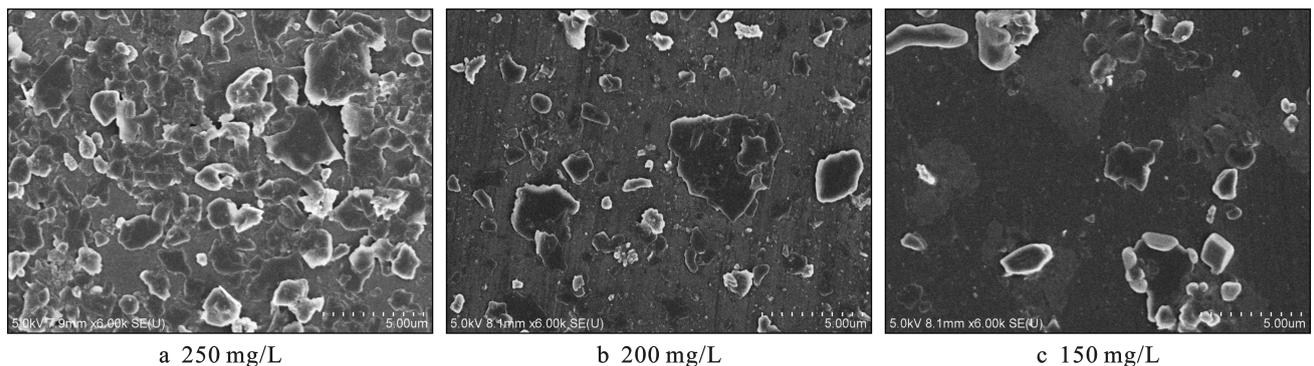


图 1 紫色土样品 P₂ 的<2 μm 悬液在不同稀释浓度条件下的电镜扫描图像

Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) images of particles in suspensions <2 μm of purple soil sample P₂ at three different dilution concentrations

在扫描过程中,将每个样品划分为 6 个部分(3 行 \times 2 列),每个部分随机拍摄 1 张图像,共得到 6 张图像。所有样品合计共获得 936(26 \times 6 \times 6)张图像。利用软件 Image-Pro Plus 6.0 对这些图像进行处理,统计不同粒级颗粒的数量并获取各颗粒的面积。根据土壤颗粒的面积 A(μm^2)计算其等效圆直径 d_A (μm):

$$d_A = \left(\frac{4A}{\pi} \right)^{0.5} \quad (1)$$

由于 SEM 得到的是土壤颗粒的二维图像,无法直接获得颗粒的体积 V(μm^3)。本研究根据颗粒的形状选用不同的体积计算公式^[12]。砂粒和粉粒接近球形,采用球体体积计算公式:

$$V = \frac{1}{6} \pi d_A^3 \quad (2)$$

悬液中<2 μm 的黏粒通常呈板状或扁盘状,SEM 扫描得到的往往是最大横截面积。根据 Šrodoň

和 Elsass^[17], 假设单个土壤颗粒的厚度为其等效圆直径的 1/10, 则黏粒的体积为:

$$V = \frac{1}{10} A d_A \quad (3)$$

1.6 平均粒径

PM 测得的是不同粒级颗粒的质量百分比, 因此, 利用平均重量直径 (mean weight diameter, MWD) 刻画各粒级悬液颗粒的平均粒径 (μm):

$$\text{MWD} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{d}_i W_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (4)$$

式中: \overline{d}_i 为粒级 i 的平均直径 (μm); W_i 为 PM 所测粒级 i 的质量百分比 (%); n 为划分的粒级个数。

SEM 得到各粒级悬液代表性颗粒的二维图像, 并根据颗粒面积和等效圆直径计算各颗粒的体积。因此, 采用平均体积直径 (mean volume diameter, MVD) 描述平均粒径 (μm):

$$\text{MVD} = \frac{\sum_{i=1}^N d_{Ai} V_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (5)$$

式中: d_{Ai} 和 V_i 分别为粒级 i 的等效直径 (μm) 和体积 (μm^3); N 为扫描的土壤颗粒个数。MVD 和 MWD 越大, 土壤平均粒径越大, 颗粒越粗。

为量化 PM 所测土壤平均粒径的误差, 以 SEM 所测 MVD 为基准, 计算 PM 的相对测量误差 RE (%):

$$\text{RE} = \frac{\text{MWD} - \text{MVD}}{\text{MVD}} \times 100\% \quad (6)$$

1.7 土壤质地划分

SEM 仅测定 PM 所得 $<100 \mu\text{m}$ 悬液的土壤粒径分布。为判定 SEM 方法所测各土壤样品的质地类型, 基于湿筛法所得 $>100 \mu\text{m}$ 颗粒含量 WS (%) 进行换算:

$$V_{bi} = V_i (1 - \text{WS}) \times 100\% \quad (7)$$

式中: V_{bi} 为粒级 i 在整个土壤样品中 ($<2 \mu\text{m}$) 的比例 (%). 若 SEM 在 $<100 \mu\text{m}$ 悬液中检出等效直径 $>100 \mu\text{m}$ 的颗粒, 则将其经式 (7) 换算后的结果与 WS 进行加和, 得到该样品中 $>100 \mu\text{m}$ 颗粒占比。在此基础上, 统计各土壤样品黏粒 ($<2 \mu\text{m}$)、粉粒 ($2 \sim 53 \mu\text{m}$) 和砂粒 ($53 \sim 2000 \mu\text{m}$) 颗粒占比, 参照美国农业部土壤质地分类系统^[16] 进行质地类型划分。

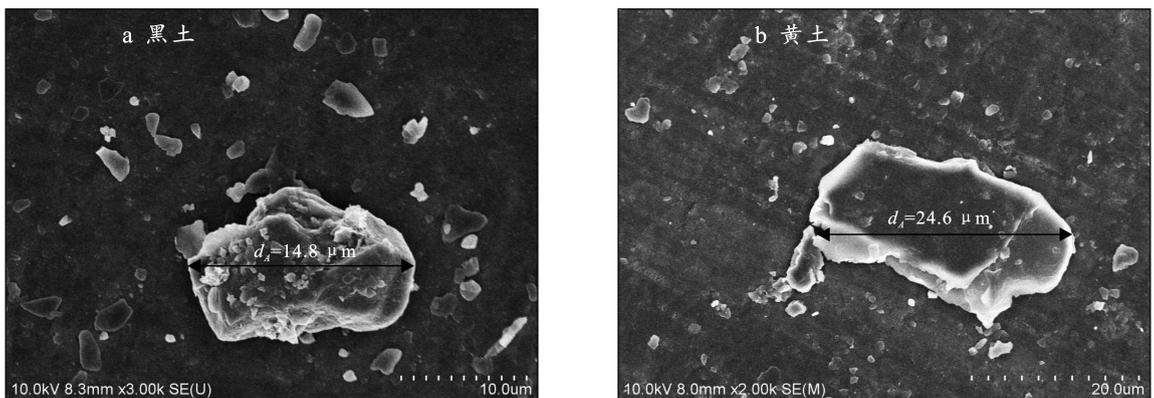
1.8 PM 和 SEM 所测 PSD 转换

将前文土壤质地划分中得到的黏粒、粉粒和砂粒含量与 PM 所测结果进行对比, 通过 IBM SPSS Statistics 20 中的曲线估计工具, 利用常见的模型如线性、对数、幂函数、二次函数、S 曲线等进行拟合, 建立 2 种方法所测各粒级含量的转换方程。

2 结果与分析

2.1 SEM 所测不同粒级悬液 PSD

经 SEM 直接测量发现, 绝大多数悬液中均存在粒径大于对应悬液粒级的颗粒。图 2 为黑土样品 B_1 $<2 \mu\text{m}$ 悬液和黄土样品 L_1 $<10 \mu\text{m}$ 悬液的 SEM 图像, 分别检出了等效直径 (d_A) 高达 $14.8, 24.6 \mu\text{m}$ 的颗粒。因此, 这些土壤悬液中对对应粒级颗粒的数量百分比均小于 100%。该现象随土壤悬液粒级的减小逐渐加剧 (图 3)。在 $<100 \mu\text{m}$ 土壤悬液中, 除紫色土外, 各土壤样品经 SEM 测得的 $<100 \mu\text{m}$ 颗粒的数量百分比均为 100%; 但当悬液粒级减小至 $<53 \mu\text{m}$ 时, 除黄土外, 各土壤样品 $<53 \mu\text{m}$ 颗粒的平均比例均有所下降; 随着悬液粒级的进一步降低, 至 $<2 \mu\text{m}$ 时, 各土壤悬液中 $<2 \mu\text{m}$ 颗粒的平均数量百分比减少至 $66.2\% \sim 81.3\%$ 。此外, 从图 3 所示数量百分比的标准误也可看出, 悬液粒级越小, 对应粒级颗粒的数量比例变异越大。



注: d_A 为 SEM 图像中颗粒横截面积对应的等效圆直径。

图 2 黑土样品 B_1 $<2 \mu\text{m}$ 悬液和黄土样品 L_2 $<10 \mu\text{m}$ 悬液的电镜扫描图像

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images of particles in the suspension $<2 \mu\text{m}$ of black soil sample B_1 and in the suspension $<10 \mu\text{m}$ of loess sample L_2

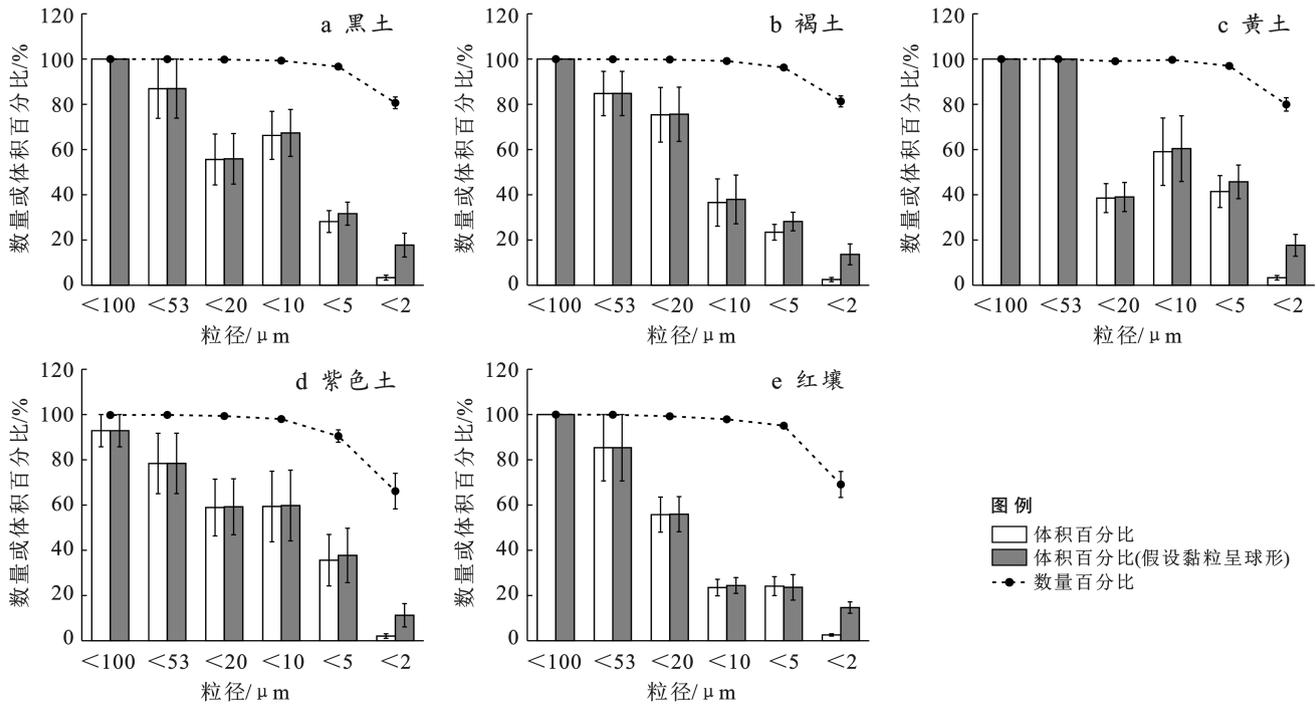


图 3 扫描电镜法(SEM)所测各土壤不同粒级悬液中相应粒级颗粒的数量和体积比例

Fig.3 Count and volume fractions of corresponding size classes measured by scanning electron microscopy (SEM) for different suspensions of each soil

与数量百分比一致,对应粒级颗粒的体积百分比也随悬液粒级减小而降低(图 3)。由于体积是直径的 3 次方函数,且各土壤颗粒的体积计算方法因形状而异^[17],体积百分比数量百分比下降更为迅速,各样品间的变异也更大。与数量百分比对应,在 <100 μm 悬液中,SEM 所测各土壤样品 <100 μm 颗粒的体积含量均为 100%,紫色土除外。而在 <2 μm 悬液中,SEM 测得的 <2 μm 颗粒体积百分比平均仅为 2.1%~3.4%。若忽略不同粒级颗粒的体积计算方法差异,将黏粒也视作球形进行计算,那么相应粒级颗粒的体积百分比均有所增加,且增幅随悬液粒级的减小而增大(图 3)。对 <2 μm 悬液而言,对应粒级颗粒的体积占比增至 11.3%~17.8%。

统计 SEM 所测各粒级悬液的结果,绘制各土壤样品的平均 PSD(图 4)。在 <100 μm 悬液中,黑土、褐土和紫色土的颗粒主要集中于 20~53 μm 粒级,对应的体积百分比均超过 60%(图 4a)。值得一提的是,褐土 <100 μm 悬液中无 53~100 μm 颗粒;而紫色土 <100 μm 悬液中检出了 >100 μm 的颗粒(图 3d)。相比之下,黄土和红壤 <100 μm 悬液中的颗粒主要分布在 20~53,53~100 μm ,两个粒级的体积百分比之和分别为 95.6%和 87.7%;其余颗粒散布于 <20 μm 的各个粒级。

在 <53, <20 μm 粒级悬液中,除褐土 <20 μm 悬液颗粒主要分布在 10~20 μm 粒级外,SEM 所测各

土壤颗粒均主要集中于 20~53 μm ,平均体积百分比分别介于 55.6%~73.4%和 41.4%~61.5%(图 4b, 4c)。相比之下,在 <10, <5 μm 粒级悬液中,除极少量 <2 μm 颗粒外,土壤粒径分布较均匀,但各土壤样品的粒径分布范围略有不同(图 4d, 4e)。例如,在这 2 个粒级悬液中,SEM 所测黑土颗粒主要分布在 2~20 μm 范围内,紫色土和红壤颗粒分布于 2~53 μm 范围内,但所涉各粒级的平均体积百分比差异不大,均不超过 35%。对其余 2 种土壤而言, <10 和 <5 μm 悬液中检出的土壤粒径有所差异。在褐土 <10 μm 悬液中,土壤颗粒均匀分布在 2~100 μm 范围内的各粒级中,对应平均百分比均不超过 15%;而在 <5 μm 悬液中,土壤颗粒集中分布在 2~20 μm 范围内的 3 个粒级中,各粒级平均占比小于 20%。与此类似,黄土 <10 μm 悬液中的土壤颗粒均匀分布在 2~53 μm 范围内的各粒级中, <5 μm 悬液中的颗粒则散落在 2~20 μm 之间的 3 个粒级中。

当悬液粒级减小至 < 2 μm 时,SEM 测出的 < 2 μm 颗粒极少,普遍不超过 4.0%(图 4f)。土壤颗粒主要集中于 2~5 μm 粒级,黑土、褐土、黄土、紫色土和红壤的对应平均比例依次为 49.7%,42.3%,59.6%,39.3%和 73.6%。在该粒级悬液中,SEM 测得的红壤颗粒粒径最小,最大不超过 10 μm ;褐土颗粒粒径最大,甚至检出了粒径介于 53~100 μm 的砂粒。

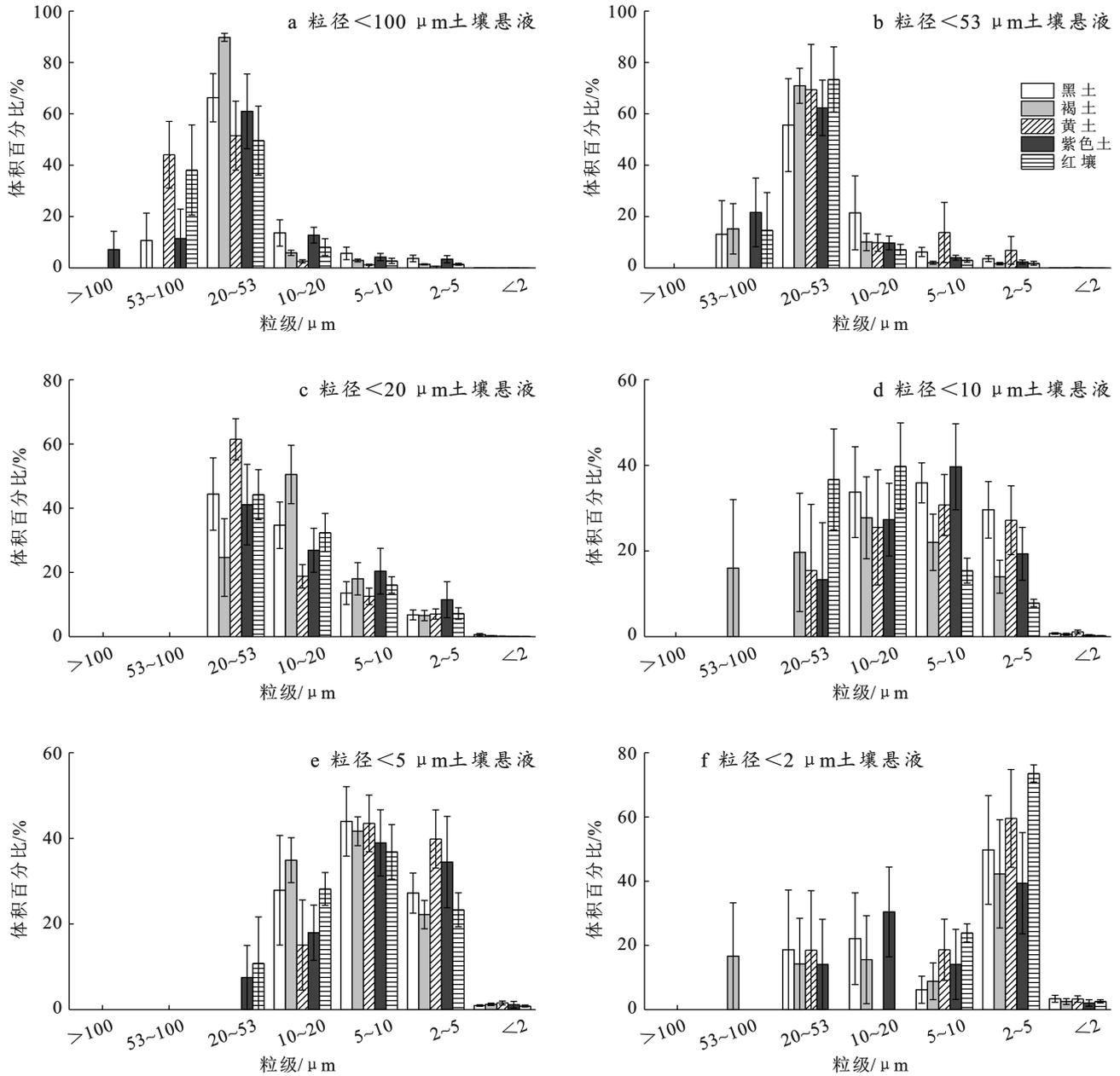


图4 扫描电镜法(SEM)所测各土壤不同粒径悬液平均粒径分布(PSD)

Fig.4 Mean particle size distributions (PSD) measured by scanning electron microscopy (SEM) for different suspensions of each soil

根据不同粒径悬液的SEM结果,计算各土壤样品的MVD(图5)。对于 $<100 \mu\text{m}$ 粒径悬液,所有土壤的MVD均大于 $30.0 \mu\text{m}$;其中黄土和红壤的MVD最高,接近 $50.0 \mu\text{m}$ (图5a)。随着悬液粒径减小,MVD总体呈减小趋势。然而,当悬液粒径由 $<5 \mu\text{m}$ 减至 $<2 \mu\text{m}$ 时,除红壤MVD减小外,各土壤MVD均无显著变化。此外,在 $<100, <53, <20 \mu\text{m}$ 悬液中,各土壤MVD均小于对应悬液粒径;而在 $<10, <5$ 和 $<2 \mu\text{m}$ 粒径悬液中,各土壤MVD整体超过PM所得悬液粒径。该结果表明PM可能相比SEM普遍高估了较小土壤颗粒的含量。

2.2 PM与SEM所测土壤样品 $<100 \mu\text{m}$ 悬液PSD对比

为系统对比PM和SEM所测土壤PSD,将2种方法测得各土壤样品 $<100 \mu\text{m}$ 悬液PSD绘制如图6。

对于黑土、褐土和紫色土,2种方法所测结果差异最大的粒径均为 $20\sim 53, <2 \mu\text{m}$ (图6a,6b,6d),黑土 B_2 和紫色土 P_1 除外。总体而言,PM较SEM低估了黑土、褐土和紫色土 $20\sim 53 \mu\text{m}$ 粒径含量,低估值分别介于 $35.6\%\sim 62.2\%, 49.2\%\sim 67.0\%$ 和 $50.9\%\sim 66.9\%$;高估了 $<2 \mu\text{m}$ 颗粒含量,高估范围

分别为 38.0%~43.4%, 29.7%~43.2% 和 24.7%~31.1%。PM 与 SEM 所测黄土样品 PSD 相差不大, 仅 L_1 和 L_4 的个别粒级含量出现了较大差异(图 6c)。对于红壤, PM 与 SEM 所测结果的差异主要表现在

20~100, <2 μm 粒级(图 6e)。PM 较 SEM 总体低估了红壤 20~100 μm 粒级的颗粒含量, 低估范围为 42.8%~72.8%; 高估了 <2 μm 的颗粒含量, 高估范围为 33.8%~54.4%。

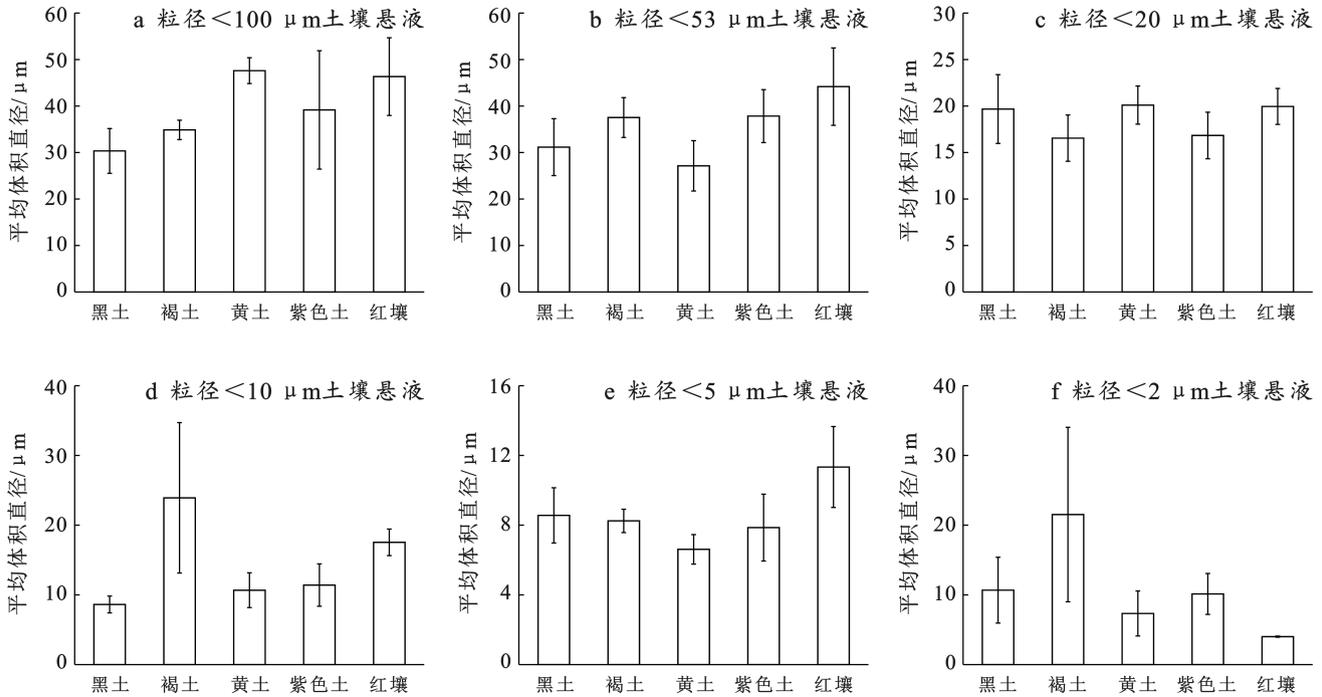


图 5 扫描电镜法(SEM)所测各土壤不同粒级悬液颗粒平均体积直径

Fig.5 Mean volume diameters (MVD) measured by scanning electron microscopy (SEM) for suspensions of each soil

根据 PM 与 SEM 所测各土壤 <100 μm 悬液 PSD, 分别计算 MWD 和 MVD, 并在此基础上得到 PM 测定各土壤平均粒径的相对误差(图 7)。不难看出, PM 较 SEM 低估了 5 种土壤的平均粒径。其中, PM 对红壤和黑土平均粒径的低估程度最大, 相对误差分别为 58.0% 和 56.4%; 对黄土平均粒径的低估程度最小, 相对误差为 15.0%; 褐土和紫色土居中, 相对误差分别为 43.7% 和 28.1%。

2.3 PM 与 SEM 所测土壤质地变化

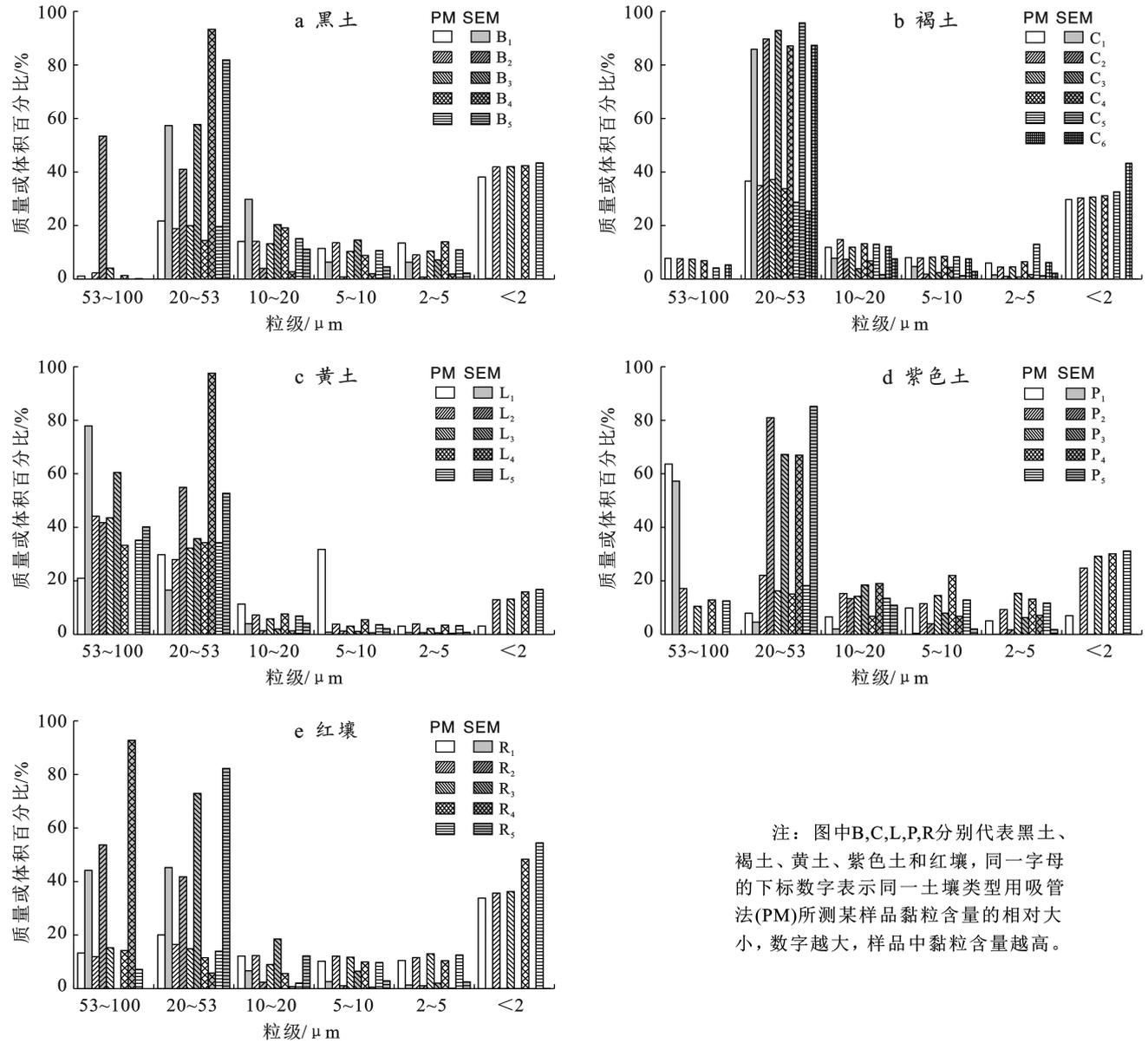
相比 SEM, PM 普遍高估了黏粒含量, 低估了粉粒或砂粒含量(图 6)。因此基于二者所测 PSD 判定得到的土壤质地类型也发生了大幅变化(表 2)。当测定方法由 PM 转变为 SEM 时, 仅 4 个样品的土壤质地未发生变化, 占共计 26 个土壤样品的 15.4%。这 4 个样品分别为黄土 L_2 (砂壤土)、紫色土 P_1 (砂土) 和 P_2 (砂壤土), 以及红壤 R_1 (砂壤土), 均为所涉土壤类型中砂粒含量较高的样品(表 1)。在余下的

22 个样品中, 14 个转变为土壤质地三角图上的毗邻质地类型, 占有土壤样品的 53.8%, 如黑土 B_1 由壤土转变为粉壤土; 8 个样品的变化较大, PM 所得质地类型与 SEM 所得类型并不相邻, 占比 30.8%, 如黑土 B_1 由黏壤土转变为砂壤土。

表 2 PM 与 SEM 所测土壤质地转移矩阵

Table 2 Transition matrix for soil texture change between pipette method (PM) and scanning electron microscopy (SEM)

土壤质地	粉壤土	粉土	砂壤土	壤砂土	砂土	SEM 合计
黏壤土	4	0	1	0	0	5
粉黏壤土	0	5	0	0	0	5
砂黏壤土	0	0	0	0	1	1
壤土	6	0	0	1	0	7
粉壤土	0	1	1	0	0	2
砂壤土	1	0	3	1	0	5
砂土	0	0	0	0	1	1
PM 合计	11	6	5	2	2	26



注: 图中B,C,L,P,R分别代表黑土、褐土、黄土、紫色土和红壤,同一字母的下标数字表示同一土壤类型用吸管法(PM)所测某样品黏粒含量的相对大小,数字越大,样品中黏粒含量越高。

图 6 吸管法(PM)和扫描电镜法(SEM)所测各土壤样品<100 μm 悬液粒径分布(PSD)对比

Fig.6 Comparison of particle size distributions (PSD) measured by pipette method (PM) and scanning electron microscopy (SEM) for suspensions <100 μm of each soil

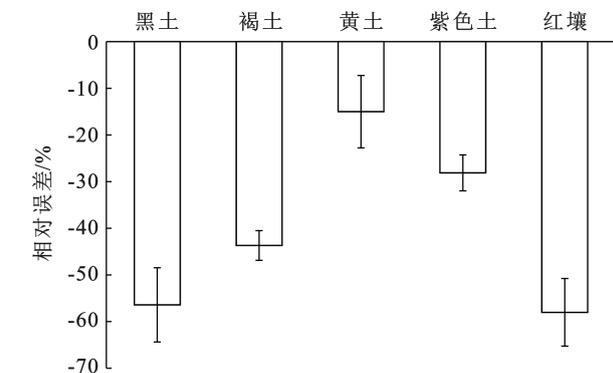


图 7 PM 所测各土壤<100 μm 悬液平均粒径的相对误差

Fig.7 Relative error of mean particle diameter estimated by pipette method (PM) for suspensions <100 μm of each soil

2.4 PM 与 SEM 所测土壤 PSD 转换模型

比较各拟合模型的显著性和决定系数(R^2),发现 S 曲线的拟合效果最好,模型及其参数的显著性水平 p 均小于 0.01,黏粒、粉粒和砂粒转换方程的 R^2 均最高,分别为 0.644,0.653,0.777(表 3)。利用上述模型对 PM 所测 PSD 进行转换,在此基础上确定的土壤质地类型也相应发生了变化。与基于 SEM 所测 PSD 得到的土壤质地相比,10 个土壤样品的质地类型一致,判定结果的准确率提高至 38.5%。在余下 16 个样品中,多数随 PSD 测定方法的变化转换为三角图上的毗邻质地,仅 2 个样品的质地类型不相邻。

表 3 SEM 与 PM 所测土壤黏粒、粉粒和砂粒含量转换模型及其决定系数 (R^2)

Table 3 Regression equations between scanning electron microscopy (SEM) and pipette method (PM) for clay, silt and sand contents and corresponding coefficients of determination (R^2)

土壤粒径	转换方程	R^2
黏粒 (<2 μm)	$\ln(\text{SEM}) = -3.282 - 8.302/\text{PM}$	0.644
粉粒 (2~53 μm)	$\ln(\text{SEM}) = 4.527 - 21.393/\text{PM}$	0.653
砂粒 (53~2 000 μm)	$\ln(\text{SEM}) = 4.686 - 35.590/\text{PM}$	0.777

3 讨论

无论何种土壤,随着 PM 所得悬液粒径减小,SEM 测得的相应粒径颗粒的数量百分比和体积百分比均减小,且减幅总体呈增大趋势(图 3)。这主要与土壤颗粒的形状有关。PM 假设所有土壤颗粒为完美球形,但自然界中的土壤颗粒常呈板状、盘状和片状等不规则形状^[18]。并且,颗粒越小,形状一般越偏离球形^[5],那么其实际沉降时间与 Stokes 公式基于球形假设计算得到的沉降时间差异越大,由此得到的土壤颗粒含量差异也越大。正因如此,当利用 SEM 的测量结果计算各粒径悬液的平均粒径时,<100, <53, <20 μm 悬液 MVD 均小于对应粒径,而 <10, <5, <2 μm 悬液 MVD 普遍超过对应悬液粒径(图 5)。该结果也表明 PM 不仅会高估 <2 μm 的黏粒含量,还可能会高估部分粉粒含量。深入分析、对比 PM 与 SEM 所测 <100 μm 悬液 PSD 发现,除黄土各样品差异不大外,PM 高估各土壤样品 <2 μm 黏粒含量之余,主要低估了黑土、褐土和紫色土 20~53 μm 颗粒含量以及红壤 20~100 μm 颗粒含量(图 6)。因此,基于 PM 得到的各土壤 MWD 均小于 SEM 所得 MVD(图 7)。体积是直径的 3 次方函数。颗粒直径越大,体积越大,两种方法的差异也越大。此外,PM 假设各土壤颗粒密度一致,计算各粒径颗粒的质量百分比。但颗粒密度往往随粒径减小而减小^[7]。这可能也是造成 PM 高估黏粒含量、低估较大粒径颗粒含量的原因之一。

显然,PM 与 SEM 的测量差异因土壤类型而异(图 4—7)。在 PM 所得 <100 μm 粒径悬液中,SEM 测得黑土、褐土和紫色土颗粒集中于 20~53 μm , MVD 较小;而黄土和红壤主要分布于 20~53, 53~100 μm 粒径, MVD 较大(图 4—5)。尽管在选择土壤样品进行对比分析时已充分考虑质地差异,即每种土壤根据黏粒含量进行等间距抽样,但受气候条件、成土母质和风化程度的影响,各土壤类型的矿物组成不同,粒径分布相应也存在差异。相对而言,黑土、褐土和紫色土所在地区水热条件较好,风化程度较高,

黏土矿物较多,土壤颗粒总体较细。黄土分布在西北黄土高原区,干燥少雨,风化程度弱,原生矿物多,颗粒较粗^[19];红壤分布在亚热带季风气候区,降水丰富,但在强烈风化作用下形成的大量黏土矿物易发生淋溶,总体质地也较粗^[20]。该结果在之前的 X 射线衍射分析中也得到了印证,相比黄土和红壤,黑土、褐土和紫色土的黏土矿物含量较高^[14]。随着 PM 悬液粒径减小,SEM 测得 5 种土壤的主要分布粒径和 MVD 均总体呈减小趋势(图 4—5)。然而,当悬液粒径由 <5 μm 减小至 <2 μm 时,除红壤 MVD 继续减小外(图 5e—5f),黑土、褐土、黄土和紫色土 PSD 都变得更为均匀(图 4e—4f),MVD 无显著变化(图 5e—5f)。根据各土壤代表性样品的 X 射线衍射分析结果^[14],红壤的主要黏土矿物为绿泥石,该矿物厚度较大;而其余 4 种土壤的主要黏土矿物均为伊利石和蒙脱石混合层,遇水容易膨胀并分散成薄片^[21],在吸管法测定过程中由于沉降速度极慢,往往容易被吸取至 <2 μm 悬液中。因此,当进行 SEM 测定时,PM 得到的 <2 μm 悬液粒径可能也较大。

PM 与 SEM 所测土壤 PSD 的差异使 85.6% 的土壤样品质地发生了变化,但大多仍为质地三角图上的相邻类型(表 2)。利用不同模型对二者所测黏粒、粉粒和砂粒含量进行拟合,发现 S 曲线的效果最佳(表 3)。可见,二者所测 PSD 之间并非简单的线性相关关系。PM 和 SEM 的测量原理存在本质差异,得到的土壤颗粒相对大小极有可能并不一致^[14]。PM 所测各粒径含量经相应模型转换后,质地类型与 SEM 结果不一致的样品占比降低至 61.5%。PM 与 SEM 所测结果的差异主要源于前者对黏粒的球形假设。因此,对于黏粒含量总体较低的黑土而言,二者所测 PSD 差异最小(图 6—7)。据此对土壤质地类型进行判定时,虽仅有 1 个样品的类型一致,但余下 4 个样品也只是转变为了质地三角图上的毗邻类型(表 1—2)。出于同一原因,Bai 等^[14]利用 PM 和激光衍射法对上述 5 种土壤 PSD 进行对比时,也发现 2 种方法所测黄土 PSD 差异最小。可见,PM 可作为测定黄土 PSD 的可靠方法。对于其他土壤类型,PM 与 SEM 所测结果差异较大。相比 PM,SEM 对样品制备的要求高,数据处理耗时长,因而在大规模的土壤 PSD 测定(如土壤普查)中并不适用。为有效应用 PM 所测 PSD,未来有必要扩大土壤样本量,针对不同土壤类型分别建立其与 SEM 所测结果之间的转换方程。

4 结论

(1) 绝大多数悬液中都存在粒径大于对应悬液粒径的颗粒。随着悬液粒径减小,SEM 测得的相应

粒级颗粒数量百分比和体积百分比均减小,且体积百分比数量百分比下降更迅速。

(2) 在 PM 所得 $<100 \mu\text{m}$ 悬液中, SEM 测得黑土、褐土和紫色土颗粒集中于 $20\sim 53 \mu\text{m}$, MVD 较小;黄土和红壤主要分布于 $20\sim 53, 53\sim 100 \mu\text{m}$ 粒级, MVD 较大。随着土壤悬液粒级的减小, SEM 所测 5 种土壤的主要分布粒级与 MVD 均总体呈减小趋势;但当悬液粒级由 $<5 \mu\text{m}$ 减小至 $<2 \mu\text{m}$ 时,除红壤 MVD 继续减小外,其余 4 种土壤的 MVD 无显著变化。该结果主要与不同土壤的矿物组成及黏土矿物类型有关。

(3) 相比 SEM, PM 对黄土 $<100 \mu\text{m}$ 悬液 PSD 的测定结果差异不大,但高估了其余土壤 $<2 \mu\text{m}$ 黏粒含量,低估了黑土、褐土和紫色土 $20\sim 53 \mu\text{m}$ 颗粒含量及红壤 $20\sim 100 \mu\text{m}$ 颗粒含量。与此对应, PM 所测各土壤 MWD 均小于 SEM 所测 MVD。

(4) PM 与 SEM 所测土壤 PSD 的差异使 85.6% 的土壤样品质地类型发生变化,但大多都转变为了质地三角图上的毗邻类型。通过 S 曲线对 PM 所测 PSD 进行转换后,质地类型不一致的样品占比下降至 61.5%。

致谢:笔者在此诚挚感谢地表过程与资源生态国家重点实验室室内分析测试中心提供的土壤粒径测定设备及技术支持。

[参 考 文 献]

[1] Wischmeier W H, Smith D D. Agriculture Handbook 537 [R]. Washington, D. C.:Usda, 1978.

[2] Borrelli P, Alewell C, Alvarez P, et al. Soil erosion modelling: A global review and statistical analysis [J]. Science of the Total Environment, 2021,780:146494.

[3] Gee G W, Bauder J W. Particle size analysis [M]// Klute A. Methods of Soil Analysis (Part 1): Physical and Mineralogical Methods. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 1986:383-411.

[4] Beuselinck L, Govers G, Poesen J, et al. Grain-size analysis by laser diffractometry: Comparison with the sieve-pipette method [J]. Catena, 1998,32(3/4):193-208.

[5] Konert M, Vandenberghe J. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: A solution for the underestimation of the clay fraction [J]. Sedimentology, 1997,44(3):523-535.

[6] Flint A L, Flint L E. Particle Density [M]//Dane J H, Topp G C. Methods of Soil Analysis(Part 4): Physical Methods. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002:229-240.

[7] Clifton J, McDonald P, Plater A, et al. An investigation

into the efficiency of particle size separation using Stokes' Law [J]. Earth Surface Processes and Landforms, 1999,24(8):725-730.

- [8] Allen T. Powder Sampling and Particle Size Determination [M]. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [9] Pieri L, Bittelli M, Pisa P R. Laser diffraction, transmission electron microscopy and image analysis to evaluate a bimodal Gaussian model for particle size distribution in soils [J]. Geoderma, 2006,135:118-132.
- [10] Tang Zhiyun, Wu Longhua, Luo Yongming, et al. Size fractionation and characterization of nanocolloidal particles in soils [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009,31(1):1-10.
- [11] Dur J C, Elsass F, Chaplain V, et al. The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction [J]. European Journal of Soil Science, 2004,55(2):265-270.
- [12] Yang Yang, Wang Lijuan, Wendroth O, et al. Is the laser diffraction method reliable for soil particle size distribution analysis? [J]. Soil Science Society of America Journal, 2019,83(2):276-287.
- [13] 中华人民共和国水利部.SL 190—2007 土壤侵蚀分类分级标准[S].北京:中国水利水电出版社,2008.
- [14] Bai Xue, Yang Yang, Huang Tingting, et al. Applicability of laser diffraction method for soil particle size distribution analysis of five soil orders in the water erosion region of China [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2021,76(4):303-316.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 17296—2009 中国土壤分类与代码[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [16] 吴克宁,赵瑞.土壤质地分类及其在我国应用探讨[J].土壤学报,2019,56(1): 227-241.
- [17] Šrodoň J, Elsass F. Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals [J]. European Journal of Mineralogy, 1994,6(1):113-122.
- [18] Hillel D, Warrick A W, Baker R S, et al. Environmental Soil Physics [M]. San Diego, CA: Academic Press, 1998.
- [19] Jeong G Y, Hillier S, Kemp R A. Quantitative bulk and single-particle mineralogy of a thick Chinese loess-paleosol section: Implications for loess provenance and weathering [J]. Quaternary Science Reviews, 2008,27(11/12):1271-1287.
- [20] Hong Hanlie, Gu Yansheng, Yin Ke, et al. Red soils with white net-like veins and their climate significance in South China [J]. Geoderma, 2010,160(2):197-207.
- [21] Egashira K, Matsumoto J. Evaluation of the axial ratio of soil clays from gray lowland soils based on viscosity measurements [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1981,27(3):273-279.