

浙西石灰岩发育土壤中氧化铁矿物组成及特性的研究^①

S156.52

S153.61

章明奎

胡国成

(浙江大学土化系 杭州市 310029) (浙江省临安市农业局)

摘 要 本文对浙西地区4个具不同颜色的石灰岩发育土壤的氧化铁矿物组成和特性进行了研究。结果表明,在亚热带生物气候作用下,这些土壤已经历了一定的风化,从氧化铁游离度来看:风化强度红壤性土(油红泥)>棕色石灰土(油红黄泥、油黄泥)>黑色石灰土(碳质黑油泥)。氧化铁矿物类型与土色存在一定的关系,油红泥含较高的赤铁矿,土色以红色和棕红色为主;油红黄泥和油黄泥主要以针铁矿为主,赤铁矿含量较低,土色以黄棕色为主;碳质黑油泥无赤铁矿,土色主要受有机质控制,以黑色为主。针铁矿的铝替代量约为赤铁矿的2~4倍,针铁矿的铝替代量:油红泥>油红黄泥,油黄泥>碳质黑油泥。石灰岩发育的以上土壤中氧化铁平均晶粒较小,结晶较差。

关键词 石灰岩发育土壤;氧化铁;颜色;铝同晶替代量;平均晶粒大小,土色

浙西山地丘陵广泛分布着各种石灰岩(包括普通石灰岩、白云岩、硅质灰岩、泥质灰岩和碳质灰岩)。由于受母岩的特殊影响,这些石灰岩母质发育的土壤与该区的红黄壤既有联系,又有区别。一方面,因石灰岩母质中含大量的CaCO₃,其上形成的土壤剖面中下部常具石灰性,另一方面,亚热带湿润气候为母质中主要成份CaCO₃的淋洗提供了条件,从而使母岩中的绝大部分CaCO₃淋溶损失,而残留于土体中的主要成土物质则为母岩中的副成分(铁锰铝及粘土),由此形成的土壤与基岩的界线较为清晰。由于成土条件(包括岩性)的差异,石灰岩可发育为以黑、棕、黄、红等色为主的土壤,相应的土壤有黑色石灰土、棕色石灰土、黄色石灰土和红色石灰土^[1]。浙西地区主要是黑色石灰土、棕色石灰土和红壤性土(因该区由石灰岩形成的红色土壤性质已接近红壤,在浙江省土壤分类中将其归入红壤性土亚类^[2])。据郭魁士(1944)、顾新运等(1963)和韦启番等(1983)的研究^[3-5],亚热带地区的这些石灰岩发育的土壤已有一定的风化,土壤组成和粘粒矿物组成均有地带的烙印,由黑色石灰土、棕色石灰土、黄色石灰土至红色石灰土,风化强度由弱变强。

氧化铁常被作为有用的指示物,可很好地反映成土过程和成土环境^[6],而红色和黄色常与土壤中的氧化铁矿物有关,那么,该区石灰岩发育土壤的差异性是否在氧化铁矿物中得到反映,为此,我们以浙西石灰岩发育土壤为材料,对几种具不同颜色的石灰岩发育土壤的氧化铁矿物性质进行了初步的研究。

1 供试土壤和研究方法

1.1 供试土壤 1995年7~8月采自浙江西部的杭州、临安和余杭等市,共计4个剖面,成

① 本研究得到了英国麦考莱土地利用研究所 Duthie DML 先生的支持和帮助,谨表谢意。

土母质为普通石灰岩、泥质灰岩和碳质灰岩,土壤类型按浙江省第二次土壤普查分类,可归入2个土类(红壤和石灰土)、4个土属(油红泥、油黄泥、油红黄泥和碳质黑油泥),按中国土壤系统分类(修订方案)可归入普通钙质湿润淋溶土和普通黑色岩性均腐土2个亚类^[7]。供试土壤的基本情况见表1、表2和表3。

表1 供试土壤基本情况

| 剖面 | 采样地点 | 母岩 | 植被 | 海拔和坡度 | 土壤类型* | 年均温/℃ | 干燥度 |
|----|--------|-------|------|-----------------|---------------------------------|-------|------|
| 1 | 浙江省杭州市 | 普通石灰岩 | 阔叶乔木 | 30m, 10° 坡脚 | 红壤性土亚类, 油红泥土属 (普通钙质湿润淋溶土) | 16.4 | 0.74 |
| 2 | 浙江省临安市 | 普通石灰岩 | 疏林 | 150m, 13° 中坡 | 棕色石灰土亚类, 油黄泥土属 (普通钙质湿润淋溶土) | 16.0 | 0.70 |
| 3 | 浙江省临安市 | 泥质灰岩 | 灌丛 | 220m, 15° 中坡 | 棕色石灰土亚类, 油红黄泥土属 (普通钙质湿润淋溶土) | 15.6 | 0.67 |
| 4 | 浙江省余杭市 | 碳质灰岩 | 灌丛 | 250m, 15° 中坡 | 黑色石灰土亚类, 碳质黑油泥土属 (普通黑色岩性均腐土) | 15.7 | 0.62 |

* 括号内为按照中国土壤系统分类(修订方案)的土壤定名

表2 土壤剖面特征及颗粒组成

| 剖面 | 土层及深度 | 结构 | 根系 | 石灰反应 | 砾石% | 粘粒% | 粉砂% | 砂粒% |
|----|----------|-----|----|------|------|------|------|------|
| 1 | A0~26 | 核状 | 较多 | 无 | 17.6 | 37.2 | 35.8 | 27.0 |
| | B26~55 | 核块状 | 少量 | 无 | 23.2 | 45.2 | 30.1 | 24.7 |
| | BC55~120 | 核块状 | 无 | 无* | 4.0 | 26.0 | 44.7 | 29.3 |
| 2 | A0~19 | 核状 | 多 | 无 | 34.8 | 36.5 | 37.8 | 25.7 |
| | B19~41 | 块状 | 少量 | 弱 | 28.5 | 41.3 | 29.8 | 28.9 |
| | C41~63 | / | 无 | 有 | 25.8 | 38.7 | 38.6 | 22.7 |
| 3 | A0~28 | 核状 | 多 | 无 | 58.7 | 22.8 | 43.6 | 33.6 |
| | B28~63 | 块状 | 少量 | 无 | 56.0 | 29.8 | 40.7 | 29.5 |
| | C63~78 | / | 无 | 无* | 51.3 | 18.7 | 37.9 | 43.4 |
| 4 | A0~27 | 核块状 | 多 | 无 | 55.2 | 22.8 | 43.2 | 34.0 |
| | AC27~68 | 核块状 | 少量 | 无* | 48.6 | 29.7 | 36.8 | 33.5 |

* 与基岩交接处有石灰反应

1.2 粘粒(<2 μm)提取 用 H_2O_2 去除有机质、用稀NaOH调悬液pH至8.2后,用超声波分散,沉降法提取粘粒,在40℃以下烘干,过60目土筛。

1.3 土壤性质测定 全铁(Fet)用NaOH熔融^[8],游离氧化铁(Fed)用连二亚硫酸钠还原提取,活性铁(Feo)用酸性草酸铵在黑暗条件下提取^[9],用邻啡罗啉比色法测定铁,颗粒组成、有机质、pH、阳离子交换量等均用常规法测定^[10]。

1.4 粘粒中氧化铁矿物的浓集和鉴定 粘粒中氧化铁用 5molL^{-1} NaOH溶液处理浓集^[11],浓集处理后,粘粒中氧化铁含量在182~416g/kg之间。经处理后的粘粒粉末直接压入衍射仪的样品板中,用西门子D500X射线衍射仪进行铁矿物的鉴定。Coka辐射,电压40kv,电流40mA,采用步扫描,间隔为 $0.02^\circ 2\theta/10$ 秒,扫描范围为 $10\sim 52^\circ 2\theta$,根据衍射图谱中针铁矿Gt(110)峰和赤铁矿Hm(012)峰面积计算赤铁矿与针铁矿的含量比(Hm/Gt)= $\text{Hm}(012)$ 峰面积 $\times 3.5$ / $\text{Gt}(110)$ 峰面积^[12],土壤中针铁矿和赤铁矿的含量根据以上Hm/Gt比和晶态氧化铁(Fed-Feo)含量进行估算(因供试样品中仅针铁矿和赤铁矿,无其它晶态氧

化铁,赤铁矿与针铁矿之和即为 $Fed - Feo$ [11]。针铁矿中的铝同晶替代量按式 $Al(\text{mole}\%) = 2086 - 850.7d(111)$ 估算 [13], 赤铁矿中的铝同晶替代量按式 $Al(\text{mole}\%) = 3109 - 1234.2d(110)$ 估算 [14], 衍射峰位置用 $\alpha - Al_2O_3$ 作内标校正。针铁矿和赤铁矿的平均晶粒大小 (MCD) 用 Scherrer 公式估算 [15], 因仪器本身引起的半高峰宽度加宽误差用结晶良好的粗石英 (5~20 μm) 衍射峰半高峰宽度值校正。本研究的所有 X 射线衍射数据 (衍射峰位置 d 值、半高峰宽度和峰面积等) 均利用西门子公司提供的计算机软件, 在计算机上量测获得。

1.5 红度计算 土壤颜色用门塞尔比色卡确定, 按红度 $(RR) = (10 - H) \cdot C/V$ 换算为红度 [16]。红度值越大, 颜色越红。

2 结果与讨论

2.1 土壤中氧化铁的化学形态 表 3 所示, 各剖面中氧化铁含量存在一定的差别, 全铁 (Fet) 和游离氧化铁 (Fed) 含量: 剖面 1 (油红泥) > 剖面 2 和剖面 3 (油黄泥和油红黄泥) > 剖面 4 (碳质黑油泥), 各剖面中氧化铁的游离度 (Fed/Fet, 100%) 均在 60% 以上, 由大而小依次为剖面 1 > 剖面 2, 剖面 3 > 剖面 4, 即红壤性土 > 棕色石灰土 > 黑色石灰土。土壤活性铁 (Feo) 和氧化铁活化度 (Feo/Fed, 100%) 一般是表土 > 心土, 并基本上与有机质的剖面分布一致, 即有机质高, 其铁的活化度也高。各剖面中氧化铁的活化度也存在差别, 总的来说, 黑色石灰土 (剖面 4) > 棕色石灰土 (剖面 2, 剖面 3) > 红壤性土 (剖面 1), 这在一定程度上体现了土壤分布区的湿度和风化强度的差别, 即黑色石灰土分布区相对较湿润, 其风化较弱; 而红壤性土分布区湿度相对较小, 其风化较强。

表 3 土壤化学性质及氧化铁形态

| 剖面 | 深度 (cm) | 有机质 (g/kg) | pH | 交换性酸 ($\text{mol}(+)/\text{kg}$) | CEC ($\text{mol}(+)/\text{kg}$) | 盐基饱和度 (%) | 土壤铁形态 (g/kg) | | | Fed/Fet (%) | Feo/Fed (%) | Fed-Feo (g/kg) |
|----|------------|---------------|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------|------|-----|----------------|----------------|-------------------|
| | | | | | | | Fet | Fed | Feo | | | |
| 1 | 0~26 | 51.5 | 4.5 | 8.05 | 13.98 | 42.4 | 68.7 | 51.6 | 2.7 | 75.1 | 5.2 | 48.9 |
| | 26~55 | 6.8 | 4.7 | 2.83 | 8.28 | 65.8 | 69.9 | 56.6 | 2.3 | 81.0 | 4.1 | 54.3 |
| | 55~120 | 3.4 | 4.6 | 2.24 | 8.15 | 72.5 | 63.6 | 43.5 | 1.0 | 68.4 | 2.3 | 42.5 |
| 2 | 0~19 | 31.3 | 7.8 | 0.12 | 22.26 | 99.5 | 54.8 | 34.5 | 3.4 | 62.9 | 9.9 | 31.1 |
| | 19~41 | 16.5 | 8.0 | 0.05 | 24.27 | 99.8 | 56.3 | 37.7 | 3.1 | 67.0 | 8.2 | 34.6 |
| | 41~63 | 5.8 | 8.0 | 0 | 19.97 | 100 | 41.7 | 26.3 | 2.0 | 63.1 | 7.6 | 24.3 |
| 3 | 0~28 | 37.7 | 6.8 | 0.76 | 14.26 | 94.7 | 57.7 | 40.7 | 3.9 | 70.0 | 9.7 | 36.5 |
| | 28~63 | 7.3 | 7.3 | 0.33 | 12.83 | 97.4 | 59.4 | 41.1 | 3.1 | 69.2 | 7.5 | 38.0 |
| | 63~78 | 4.1 | 7.4 | 0.28 | 13.70 | 98.0 | 53.8 | 38.9 | 2.9 | 69.7 | 7.4 | 36.0 |
| 4 | 0~27 | 61.8 | 6.4 | 0.10 | 9.87 | 98.9 | 46.5 | 27.9 | 3.7 | 60.0 | 13.3 | 24.2 |
| | 27~68 | 31.5 | 6.6 | 0 | 8.92 | 100 | 44.7 | 25.8 | 2.7 | 57.7 | 10.5 | 23.1 |

2.2 氧化铁矿物类型及其与土色的关系 X 射线衍射分析表明 (图 1), 供试土壤中存在的晶态氧化铁矿物主要为针铁矿和赤铁矿, 除个别土层外, 剖面 1、剖面 2 和剖面 3 的土壤中均同时存在针铁矿和赤铁矿 (表 4), 而剖面 4 则仅针铁矿出现, 赤铁矿含量剖面 1 > 剖面 2、剖面 3, 心土 > 表土, $Hm/(Hm + Gt)$ 的变化趋势也与赤铁矿相似。土壤颜色与土壤中的氧化铁矿物的种类存在一定的关系, 剖面 1 (油红泥) 赤铁矿含量较高, 土壤颜色多呈红色或红棕色, 而剖面 2 和剖面 3 的土壤中主要为针铁矿, 而赤铁矿含量较低, 土色呈黄棕色, 而剖面 4 无赤铁矿存在, 土色主要受有机质控制, 土色呈黑色。统计分析表明, 表征红色程度的红

度(RR)与土壤中的赤铁矿、 $Hm/(Hm + Gt)$ 呈显著的正相关,相关系数分别为0.9284**和0.9342** ($n=11$),表明土壤红化程度主要与赤铁矿含量有关。以上土壤中晶态氧化铁矿物组成的差异,很可能与这些土壤所处的环境有关,即红壤性土一般所处海拔相对较低,气温较高,湿度相对较低,有利于赤铁矿的形成,而黑色石灰土分布区海拔相对较高,气温较低湿度较大,有利于针铁矿的形成^[6]。但母质的差别也可能影响赤铁矿和针铁矿的形成,因为母质差别可能会导致风化速度的差别,从而影响氧化铁矿物的形成^[6]。

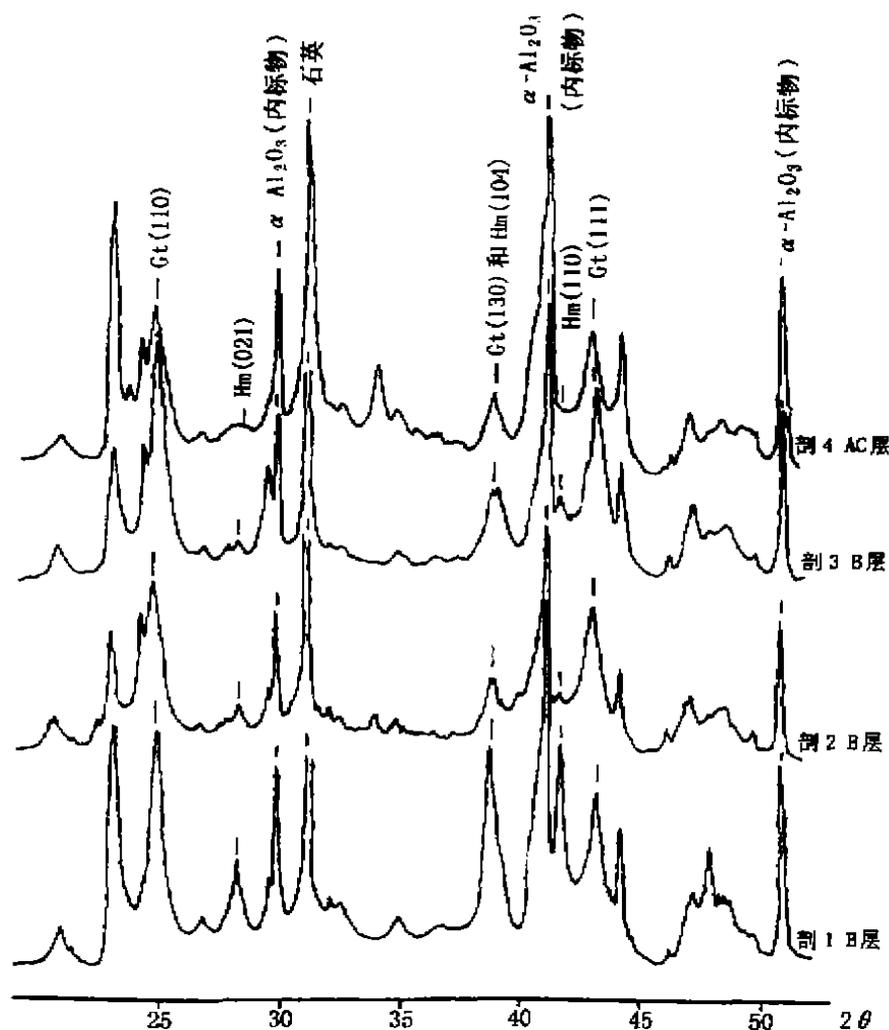


图1 氢氧化钠处理浓集后部分粘粒样品的X射线衍射图

2.3 氧化铁中铝的同晶替代量 表4表明,供试土壤中针铁矿铝替代量(7~20mole%)明显高于赤铁矿(4~9mole%),同一土壤中针铁矿与赤铁矿的铝同晶替代量之比为2~4,平均为2.79。不同土壤剖面的针铁矿铝同晶替代量也存在较大的差别,剖面1>剖面2,剖面3>剖面4,即油红泥>油红黄泥,油黄泥>碳质黑油泥。

2.4 氧化铁的平均晶粒大小 石灰岩发育土壤中针铁矿和赤铁矿的平均晶粒大小(MCD)

也有一定的变化(表4), 针铁矿 MCD_{110} 为 6.9~14.4nm, MCD_{111} 为 8.3~18.7nm, 赤铁矿 MCD_{110} 为 8.7~20.5nm, 与 Schwertmann(1985)总结的世界土壤中针铁矿平均晶粒大小的范围相比^[6], 本研究土壤中针铁矿的平均晶粒大小属于较低的范围, 也即它们的颗粒比一般土壤的要小, 说明供试土壤氧化铁矿物的结晶较差。另外, 不同土壤之间的针铁矿平均晶粒大小也有差别, 油红泥>油红黄泥, 油黄泥>碳质黑油泥。

表4 土壤氧化铁矿物性质

| 剖面 | 深度 (cm) | 土色 | 红度 (RR) | 土壤中 Gc含量 (g/kg) | 土壤中 Hm含量 (g/kg) | Hm (Hm+Gc) | Gc d(111) | Hm d(110) | Gc中Al 替代量 (%) | Hm中Al 替代量 (%) | WHH Gd10 (2θ) | WHH Gd11 (2θ) | WHH Hm110 (2θ) | MCD Gd10 (nm) | MCD Gd11 (nm) | MCD (nm) |
|----|------------|----------|------------|-----------------------|-----------------------|---------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| 1 | 0-26 | 7.5YR3/4 | 3.33 | 34.7 | 14.2 | 0.29 | 2.428 | 2.516 | 20 | 4 | 0.653 | 0.785 | 0.475 | 14.4 | 12.4 | 20.5 |
| | 26-55 | 2.5YR5/7 | 10.50 | 26.6 | 27.7 | 0.51 | 2.437 | 2.516 | 13 | 4 | 0.773 | 0.523 | 0.652 | 12.8 | 18.7 | 15.0 |
| | 55-120 | 2.5YR4/8 | 15.00 | 17.9 | 24.6 | 0.58 | 2.431 | 2.512 | 18 | 9 | 0.724 | 0.653 | 0.712 | 13.0 | 15.0 | 13.7 |
| 2 | 0-19 | 10YR5/4 | 0 | 26.4 | 4.7 | 0.15 | 2.435 | 2.514 | 14 | 6 | 0.942 | 1.015 | 0.593 | 10.0 | 9.6 | 16.4 |
| | 19-41 | 7.5YR4/4 | 2.50 | 26.6 | 8.0 | 0.23 | 2.439 | 2.515 | 11 | 5 | 0.957 | 1.168 | 0.867 | 9.8 | 8.4 | 11.2 |
| | 41-63 | 10YR5/6 | 0 | 24.3 | 0 | 0 | 2.437 | / | 13 | / | 0.772 | 0.950 | / | 12.2 | 10.3 | / |
| 3 | 0-28 | 10YR5/4 | 0 | 36.5 | 0 | 0 | 2.440 | / | 10 | / | 0.890 | 0.733 | / | 10.6 | 13.3 | / |
| | 28-63 | 7.5YR5/6 | 3.00 | 27.4 | 10.6 | 0.28 | 2.438 | 2.516 | 12 | 4 | 0.928 | 0.995 | 0.912 | 10.2 | 10.3 | 10.7 |
| | 63-78 | 7.5YR7/8 | 2.86 | 29.2 | 6.8 | 0.19 | 2.439 | 2.516 | 11 | 4 | 0.875 | 1.008 | 1.123 | 10.8 | 9.7 | 8.7 |
| 4 | 0-27 | 10YR4/2 | 0 | 24.2 | 0 | 0 | 2.444 | / | 7 | / | 1.359 | 1.177 | / | 6.9 | 8.3 | / |
| | 27-68 | 2.5YR3/1 | 0 | 23.1 | 0 | 0 | 2.441 | / | 9 | / | 1.187 | 0.954 | / | 7.9 | 10.3 | / |

WHH 为经仪器校正后的衍射峰半高峰宽度; MCD 为平均晶粒大小。

参 考 文 献

- 熊毅、李庆远. 中国土壤(第二版). 北京: 科学出版社, 1987
- 浙江省土壤普查办公室. 浙江土壤. 杭州: 浙江科技出版社, 1994
- 郭魁士. 广西石灰岩区土壤之初步研究. 土壤季刊, 1944, 1(4): 32~47
- 顾新运、许冀泉. 滇桂地区石灰性母质发育的三种土壤的粘土矿物组成和演变. 土壤学报, 1963, 11(4): 411~416
- 韦启番、陈鸿昭、吴志东等. 广西崑岗石灰岩土地球化学特征. 土壤学报, 1983, 20(1): 30~42
- Schwertmann U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: *Advanc in Soil Science*, 1985, 1: 171~200, Springer, New York.
- 中国土壤系统分类课题组等. 中国土壤系统分类(修订方案). 北京: 中国农业科技出版社, 1995.
- 劳家桂. 土壤农化分析手册. 北京: 农业出版社, 1988: 284~287
- 熊毅. 土壤胶体(第二册). 北京: 科技出版社, 1985
- 南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科技出版社, 1978
- Kampf N, Schwertmann U. *Clays and Clay Minerals*, 1982, 30: 401~408
- Schwertmann U Latham M. *Geoderma*, 1986, 39: 105~123
- Schulze D G, Schwertmann U. *Clay Minerals*, 1984, 19: 521~539
- Schwertmann U, Fitzpatrick R W, Taylor R M et al. *Clays and Clay minerals*, 1979, 27: 105~112
- Klug H P, Alexander L E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York, 1974, 618~708
- Torrent J, Schwertmann U, Schulze D G. *Geoderma*, 1980, 23: 191~208