

中国白浆土的研究*

IV.白浆土的矿物学特征

律兆松 徐 琪

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

本文对中国的4个白浆土典型剖面的粘土矿物、氧化铁矿物的几个特征以及伊毛缟石进行了研究。结果表明:(1)白浆土的粘土矿物种类相同,但含量及结晶程度各异,粘土矿物有水化云母、高岭石、蒙脱石、绿泥石及蛭石;(2)结晶氧化铁矿物主要是针铁矿,并普遍发生铝对铁的同晶替代作用;(3)用透射电镜法未发现白浆土中含有伊毛缟石,表明白浆土中不存在硅-铁-铝以无机复合体的形式移动,而是以铁铝的有机络合物形态淋溶的。

关键词 白浆土;矿物学特性

在白浆土的发生演变过程中,除了机械组成发生“上砂下粘”的分异、铁锰氧化物还原淋溶氧化淀积以及硅铝胶体发生剖面移动外,另一重要的特征就是矿物学上的变化。白浆土中原生矿物主要是难风化和较难风化的石英、长石、云母等,有些白浆土含有极少量的绿帘石、角闪石等重砂矿物^{〔1〕}。这些矿物种类及含量因母质和地区不同而异。原始成岩矿物在研究白浆土“母质二重性”及粘粒是否破坏性移动方面可以提供有力的佐证^{〔1〕}。同样,白浆土的粘土矿物也因母质和地区的不同而异。中国东北地区白浆土粘土矿物主要是水云母和绿泥石,还含有少量的高岭石和蒙脱石^{〔2,3〕}。太湖地区白土除含有高岭石和结晶程度较差的蒙脱石外,还含有蛭石,水云母的含量较少^{〔4,5〕}。

近些年来,另一个对阐明白浆土及其发生过程具有重大意义的是对氧化铁及伊毛缟石的研究。土壤中氧化铁矿物种类及其铝对铁的同晶替代量的大小,与土壤的形成环境及形成过程有着密切的关系^{〔6〕}。特别是铝对铁的同晶替代使氧化铁矿物许多性质发生了变化,如氧化铁内部晶体结构的微妙变化、外部表面积、红外光谱特性、热磁性质及吸磷能力等^{〔6,7〕}。研究氧化铁同晶替代近些年来成为揭示土壤形成过程的重要手段这一。

伊毛缟石(Imogolite)是一种 Si:Al 值近于 2 呈网状结构的铝硅酸盐矿物,主要存在于发育在火山灰母质上的土壤。近十几年来,国外在灰化土和似灰化土的 B 层及发育在中性母质上的棕壤中发现了土壤形成的伊毛缟石^{〔8-10〕}。这一发现导致了灰化土形成理论的重新认识,并提出了一些新的假说^{〔11〕}。如加拿大土壤学者^{〔9,10〕}研究发现,在阔叶林及针阔混交林下发育的灰化土无伊毛缟石,而针叶林下的灰化土明显含有伊毛缟石。因加拿大把灰化土和白浆土统称为灰化土,但实际上,其针阔混交林下的灰化土类似于我们的白浆土。由此

* 本研究为国家自然科学基金资助项目。

可见, 白浆土中针铁矿及伊毛缟石的研究对阐明白浆土的发生演化过程具有重要意义。而在国内这方面研究还很少。本文主要根据白浆土粘土矿物特征及对白浆土氧化铁矿物和伊毛缟石的初步研究结果, 进一步阐明白浆土的发生学特征。

1 供试样品及分析方法

1.1 供试样品 白浆土的 4 个典型剖面分别采自黑龙江密山县 (剖面 87-白-1)、吉林省安图县 (剖面 87-白-2)、江苏省无锡县 (剖面 87-白-3) 和四川省新都县 (剖面 87-白-4)。土样基本性质等见参考文献^[11, 12]。

1.2 分析方法 (1)土壤粘土矿物: 粘土样本去铁处理后, 用粉晶 x-射线衍射法分析^[13]。参数为 Cu k_{α} 靶, 35kV, 15mA。 (2)土壤氧化铁矿物分析: 穆斯堡尔谱法^[14, 15]。 (3)伊毛缟石分析: 透射电子显微镜法^[10]。

2 结果与讨论

2.1 白浆土粘土矿物特征

白浆土的粘土矿物种类基本相同 (图 1, 表 1)。主要的粘土矿物是水云母, 多数情况下结晶程度较差。次要矿物是高岭石、蒙皂石和绿泥石。还有少量的石英、长石等原生矿物。从衍射图谱上看, 不同白浆土虽然粘土矿物类型相似, 但结晶程度及其含量有所不同。温带针阔混交林下的白浆土, 白浆层与淀积层的粘土矿物区别不大。而亚热带稻田下的白浆土, 白浆层比淀积层含粘土矿物种类多且结晶程度好。如, 剖面 87-白-2 (图 1A), 白浆层中 1.439nm 峰明显强于淀积层, 也比较尖锐些。这说明含有较多结晶好的蛭石。而剖面 87-白-3 (图 1C) 中白浆层与淀积层差异要大的多。前者的蛭石含量和结晶度都高于后者 (1.443nm 和 0.476nm)。对于高岭石和绿泥石也是如此。剖面 87-白-4 (图 1, D) 的淀积层粘土矿物更接近于母质层, 与白浆层的差别是蛭石含量少, 水云母与高岭石结晶程度低 (1.011nm, 0.499nm, 0.714nm)。

表 1 白浆土粘土矿物组成

土壤剖面	发生层	主要成分	次要成分	少量成分
87-白-2	W	水云母	高岭石、绿泥石、蛭石	石英、长石
	B ₁	水云母【结晶差】	蒙皂石、绿泥石、高岭石、石英	长石
	AW	水云母【结晶差】	高岭石、绿泥石	石英、长石
87-白-1	B ₁	水云母【结晶差】	蒙皂石、绿泥石、高岭石	石英、长石
	C	水云母【结晶差】	蒙皂石、高岭石、绿泥石、蛭石、蛇纹石	石英、长石
87-白-3	W ₁	水云母	较多蒙皂石、蛭石、绿泥石	石英、长石
	B ₁	水云母【结晶差】	蒙皂石、高岭石、绿泥石	石英、长石
87-白-4	W	水云母、蛭石	高岭石、蒙皂石、绿泥石	三水铝石、石英、长石
	B ₁	水云母	高岭石、蒙皂石、绿泥石	石英、长石
	B ₂	水云母	高岭石、蛭石、绿泥石、蒙皂石	石英、长石

剖面 87-白-4 的白浆层中含有三水铝石 (0.485nm), 表明该剖面在发育程度上强于其它剖面。因为三水铝石在风化序列上处于高岭石之后, 其出现意味着矿物的破坏和游离铝的

释放^[8]。其它剖面尽管有高岭石但未检出三水铝石。

土壤中的水云母和绿泥石可以是母质中残留的也可以是土壤成土过程中形成的。图1还表明,白浆土中的绿泥石和水云母至少有一部分是在土壤形成过程中形成的。将剖面87-白-1(图1A)中白浆层与母质层的衍射线谱相比较就会发现,水云母1.004nm、0.498nm和0.352nm 3个峰是白浆层比母质层既强又锐,说明水云母在白浆层中的含量高,结晶程度好。同样,绿泥石的1.429nm及0.474nm两峰,白浆层的比母质层的既高又锐。其它剖面也有类似的规律。这一结果与 Brinkman^[16, 17]的白浆土形成过程中的绿泥石化作用一致。

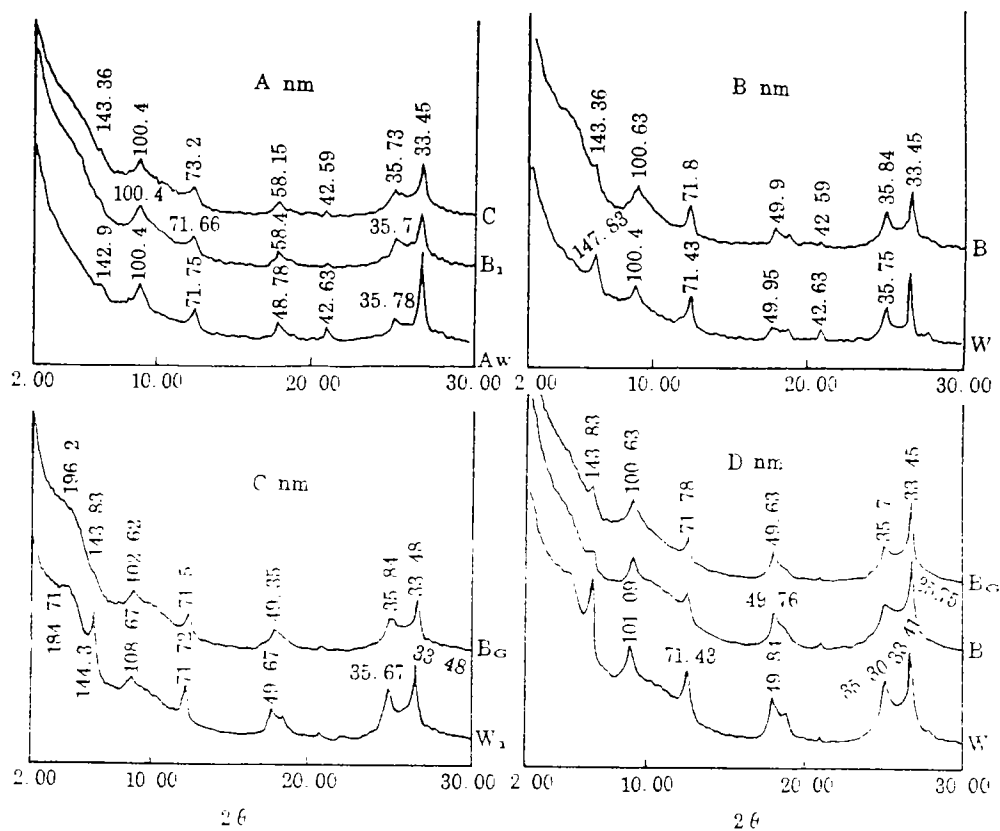


图1 白浆土粘粒(<2μm)的X-射线衍射谱

2.2 白浆土中氧化铁矿物

白浆土胶体样本的常规 x-射线衍射图谱上未发现有氧化铁矿物的峰或者非常地弱。因此本研究采用更精确、灵敏的穆斯堡尔谱法。

选 87-白-1、87-白-3 和 87-白-4 剖面中含游离铁最多的发生层胶体样本,用 NaOH 处理法^[18]浓缩铁矿物后,分别在室温和低温(80K)下进行穆斯堡尔谱分析,结果(表2和图2)显示,室温下3个样品的穆斯堡尔谱只有1个对称的四极分裂,可能是来自无定型氧化铁和硅酸盐矿物中的 Fe^{2+} 。3个样品的低温穆斯堡尔谱有1组磁分裂六指峰和四极分裂。磁分裂的超精细内磁场值分别为456、468和473千奥斯特,从内磁场值判断这是针铁矿,它在室温下呈顺磁特性。根据 Janot 等人的研究结果^[14],赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的颗粒<8nm在室温时就呈超顺磁态。因此针铁矿颗粒可能不会大于8nm。低温下穆斯堡尔谱中未表现出赤铁矿的磁分裂六指峰,表明无赤铁矿的存在。所以白浆土中主要的氧化铁矿物是

颗粒极细的针铁矿，同时含有硅酸盐铁矿物及无定形氧化铁。

表 2 白浆土穆斯堡尔谱的主要参数

土壤剖面	发生层	拟合谱	同质异能位移* (mm/Sec)	四极矩分裂 (mm/Sec)	内磁场 Hi(Koe)	同晶替代量 (mol%Al)	主要矿物	温度
87-白-1	B		0.36	0.29	0		无定形氧化铁、硅酸盐中的 Fe^{2+}	室温
87-白-3	W		0.36	0.29	0		无定形氧化铁	
87-白-4	W		0.36	0.29	0		无定形氧化铁、硅酸盐中的 Fe^{2+}	(25℃)
87-白-1	B	1	0.48	-0.062	456	24.86	结晶不好的细颗粒针铁矿	
		2	0.40	0.74	0	0	无定形氧化铁	低温
		3	1.35	2.55	0	0	硅酸盐中的 Fe^{2+}	(80K)
87-白-3	W	1	0.54	-0.21	468	18.06	细颗粒的针铁矿	
		2	0.36	0.90	0	0	无定形氧化铁	
		3	1.30	2.79	0	0	硅酸盐中的 Fe^{2+}	
87-白-4	W	1	0.52	-0.16	473	15.25	细颗粒针铁矿	
		2	0.32	0.98	0	0	无定形氧化铁	
		3	1.22	2.79	0	0	硅酸盐中的 Fe^{2+}	

* 同质异能位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$

白浆土中针铁矿不但颗粒细，而且强烈发生铝对铁的同晶替代作用。Golden 等人⁽¹⁹⁾的研究表明，针铁矿中发生铝对铁的同晶替代作用时内磁场值发生变化，两者有如下直线关系：

$\text{Hi} = 500 - 1.77 \times \text{Al}\%$ (Al%：摩尔百分数)。据此计算的白浆土针铁矿铝对铁的同晶替代量(表 2)表明，同晶替代作用在白浆土针铁矿中普遍发生，并且温带针阔混交林下的白浆土中针铁矿的替代量高于亚热带稻田下的白浆土中针铁矿的替代量。

土壤溶液中的铁形成针铁矿时，溶液中的铝进入氧化铁晶体结构内部，形成铝对铁的同晶替代作用。同晶替代量的大小受针铁矿形成时土壤条件的影响。如土壤 pH 值、土壤水分状况、盐基饱和度、铝源和有机质含量等都影响同晶替代量的大小。研究表明⁽⁶⁾，铝同晶替代量低的针铁矿主要形成于微酸性和水成土壤中。在 pH 很高或很低 (< 2) 的土壤中，由于铝主要以 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 高负电荷形式存在，很难进入氧化铁晶体结构内部，因而同晶替代量较低。酸性土壤中，因硅的浓度很低铝具有较高的活性，铝对铁的同晶替代作用较强。脱硅较弱的土壤中，即使土壤较酸，铝对铁的同晶替代量也不大。渍水土壤中的针铁矿形成于大孔隙中，远离铝源，因而同晶替代作用弱。Fitzpatrick⁽²⁰⁾认为，盐基量很低时针铁矿中铝对铁同晶替代量很高；中等高的盐基状况下形成较低同晶替代的针铁矿；碳酸盐土壤中含有几乎是钝的针铁矿。有时在盐基高的土壤中发现高铝同晶替代量的针铁矿，这可能是过去形成的，即在土壤形成的历史上曾有一段时期比较湿润，形成了高铝对铁同晶替代的针铁矿，后来土壤发生复盐基作用。有机质对针铁矿中铝对铁的同晶替代作用的影响比较复杂，依具体的土壤条件而定。土壤针铁矿中最高只能有 1/3 铁被铝替代，也就是说针铁矿同晶替代量最高只能达到 33.3%，赤铁矿最高只有 17% 左右。

白浆土针铁矿的同晶替代量为 15—25mol%Al，即处于中偏高的水平。按上述条件推测，白浆土中的针铁矿形成的环境应为：微酸性，中上等盐基饱和度，土壤湿润，土壤矿物

遭到破坏释放出一定量的铁用来形成针铁矿,同时释放出一定量的铝,但又不能释放出大量的硅而使铝活性降低。这些条件与白浆土目前的环境一致。因此,白浆土中针铁矿是在白浆土形成过程中形成的。针铁矿的特性反过来又证明了白浆土矿物弱分解的形成过程明显不同于矿物遭强烈分解的灰化过程。

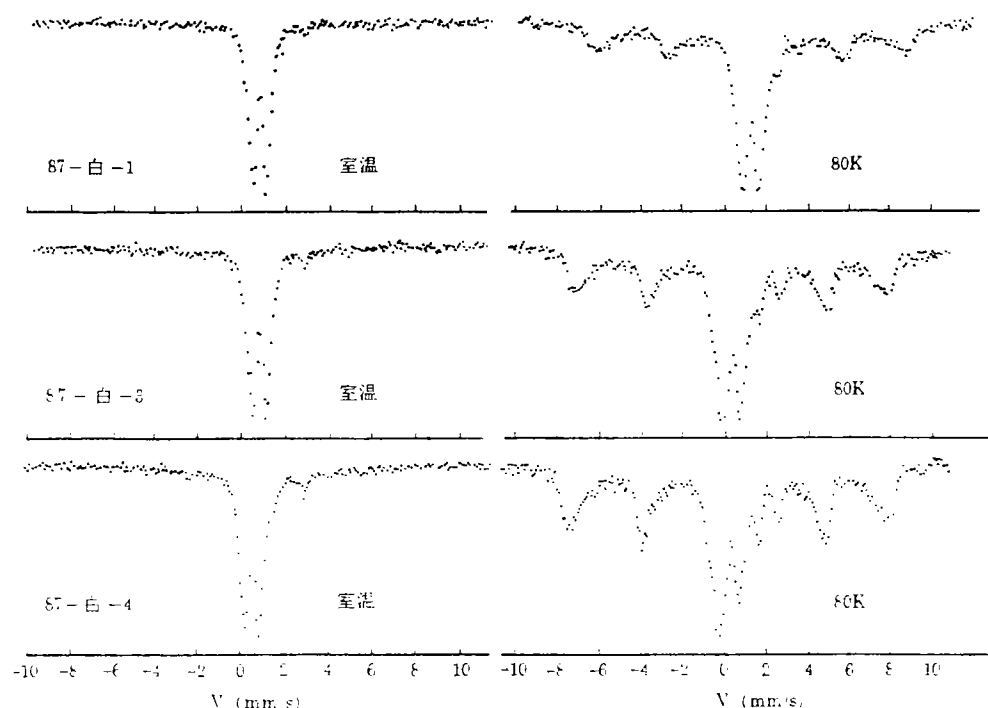


图2 白浆土粘粒(<2 μm)的穆斯堡尔谱

根据以上的讨论而推断白浆土中针铁矿的形成过程:在白浆土干湿交替循环的渍水期,土壤中的铁质云母、绿泥石和其它矿物中的铁还原释放出来,矿物遭到一定程度的破坏同时释放出部分铝和硅,在弱酸性条件下硅酸凝固脱水析出形成硅粉。这时铝主要以 $\text{Al}(\text{OH})_2^-$ 形式存在,活性高,且与铁同时处于土壤溶液中。当干燥期或土壤溶液向下移动到干燥土层部分,铁被氧化沉淀下来,包裹在其中的铝替代晶点上的铁,从而形成了铝对铁同晶替代了的针铁矿。

2.3 白浆土中伊毛缟石的测定及其意义

如前所述,灰化土中伊毛缟石的发现对传统的灰化土铁铝有机络合移动形成的理论提出质疑,并引出两种新的假说,即硅-铁-铝无机络合体移动假说和有机络合与 CO_2 风化假说^[1]。同时加拿大土壤学者按伊毛缟石有无将灰化土分成两大类^[9,10]。本文按照 Wang^[10] 的方法用透射电镜对4个白浆土的淀积层进行了检测,但没有发现伊毛缟石。这表明:(1)白浆土中矿物未遭受强烈的分解,没有形成大量的自由硅铝以形成硅、铁、铝以无机胶体形式的整体运动。这一结论与前面由粘土矿物特性和氧化铁矿物得出的结论一致;(2)矿物弱分解释放的少量铝被足够量的有机质络合,并以有机-无机复合体的形式移动。也就是白浆土中存在有机-无机复合体的运动形式。这一点已被游离态铁、铝与有机质含量之间的显著相关所证明^[11]。

需要指出的是,根据 Farmer 和 Mchardy 等人^[21]的研究,土壤中伊毛缟石含量很少时,

用薄片法和用风干土块在扫描电镜下都无法检出。如果用“临界点”干燥法干燥的土块,在扫描电镜下可见伊毛缟石的纤维结构。本研究因时间限制未用“临界点”干燥法检测,因此对白浆土伊毛缟石有待进一步研究。如能结合灰化土进行比较研究,将对从矿物学上提示这两个形态相似的土类提供非常重要的证据。但无论如何,本结果已显示,即使白浆土中含有伊毛缟石,其量也是非常低的,这与国外一些灰化土中含有大量的伊毛缟石形成了显明的对比。

3 结 论

综上所述,可以得出以下 3 点结论:(1) 白浆土粘土矿物组成以结晶程度不同的水化云母为主,次要成份包括高岭石、蒙皂石、绿泥石及蛭石等。少量成份主要是难分化的长石、石英之类。不同生态条件下的白浆土在粘土矿物种类上基本相似,但在结晶程度与含量上仍有较明显的不同。绿泥石化作用很有可能发生在白浆土的形成进程中;(2) 白浆土中氧化铁矿物主要是针铁矿,并普遍发生铝对铁的同晶替代作用,替代量在 15-25mol%Al 之间。这一结果表明,白浆土形成于弱酸性、中上等盐饱和度、干湿交替的条件下,矿物遭弱度分解;(3) 透射电镜检查结果表明,白浆土中无伊毛缟石的存在。虽然这一结果并未否定白浆土的形成以铁、锰还原淋溶氧化淀积为主,但至少为硅铝极有可能以无机-有机复合体的形式移动提供了又一证据。

参 考 文 献

- [1] 律兆松,徐琪,关于白浆化过程研究的若干问题,土壤学进展,1991,19(6): 11-16.
- [2] 曾昭顺,庄季屏等,论白浆土的形成和分类问题,土壤学报,1963,11(2): 111-129.
- [3] 熊毅,李庆远主编,中国土壤(第二版),科学出版社,1987,112-131.
- [4] 徐琪等,中国太湖地区水稻土,上海科学技术出版社,1980,242-245.
- [5] 张效年,中国水稻土的粘土矿物,土壤学报,1961,9(3-4): 82-102.
- [6] Schwertmann, U., Advance in Soil Science, 1985, 1:191-195.
- [7] 邢世和,林景亮,一些土壤中针铁矿的铝同晶替代作用及其意义,土壤学进展,1988, (1): 9-13.
- [8] 许冀泉,熊毅,粘粒层状硅酸盐,土壤胶体第一册(熊毅主编),科学出版社,1983.
- [9] Ross, G.J., Kodama, H., Clays Clay Miner., 1979 23: 297-300.
- [10] Wang, C., Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50(3): 711-718.
- [11] 律兆松,徐琪,中国白浆土研究 II. 无定形铁、锰、铝氧化物特性及其元素地球化学分异,土壤学报,1995, 32(1): 32-39.
- [12] 律兆松,徐琪,中国白浆土研究 I. 白浆土机械组成特点及元素地球化学分异特征,土壤学报,1993, 30(3): 274-288.
- [13] 陈家坊,何群,土壤胶体中氧化物矿物的化学区分,土壤胶体,第二册,土壤胶体研究法(熊毅编著),科学出版社,1985.
- [14] 张汉辉等,应用穆斯堡尔(Mossbauer)谱学法研究燥红土中的氧化铁,土壤学报,1989, 26(4): 316-323.
- [15] Goodman, B.A. and Lewis, D.G., J. Soil Sci., 1981, 32(3): 351-363.
- [16] Brinkman, R., et al., Ferrololysis, a soil-forming process in hydromorphic conditions. Centre for Agriculture publishing documentation, Wageningen, 1979.
- [17] Brinkman, R., Geoderma. 1977, 111-144.
- [18] Norriah, K., Taylor, R. M., J. of Soil Sci., 1961, 12(2): 294-306.
- [19] Golden, D. G. et al., Sol Sci. Soc. Am. J., 1979, 43: 802-808.
- [20] Fitzpatrick, F. A., Geoderma. 1982, 27(4): 335-347.
- [21] Farmer, V. C. et al., J. Soil Sci., 1985, 36(1): 87-95.