

我国几种亚热带土壤铁锰胶膜的微形貌和元素分布特征*

黄丽 洪军 谭文峰 胡红青 刘凡**

华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点开放实验室, 武汉 430070

摘要 应用电子探针(EPMA)和偏光显微观察等技术, 研究了我国亚热带黄褐土、黄棕壤和红壤铁锰胶膜的微形貌特征和胶膜线剖面(从胶膜到基质的垂直断面)的元素分布特点. 结果表明: 铁锰胶膜为黑色和红褐色相间、厚度约为1 mm以内的膜状物, 其结构致密, 与基质的界限较清晰. MnO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO 等组分在胶膜线剖面上波动分布; 胶膜中 MnO_2 , Fe_2O_3 和 CaO 等含量比基质的高, SiO_2 的含量相反; 胶膜中元素含量的变化范围比基质的大, 其中 MnO_2 的差别尤为显著. 由外向内, 黄褐土和黄棕壤的铁锰胶膜出现富锰条带区、富铁锰条带区和富铁条带区, 它们在胶膜表面呈现黑色锰氧化物和红色铁氧化物的复合淀积层; 红壤胶膜由外向内为富铁锰条带区和富铁条带区, 富锰条带区不明显, 微形貌特征为明显的黑红相间带状铁锰交互淀积层. 从南到北, 3种土壤铁锰胶膜中的富锰条带区逐渐明显, 这源于气候等成土因素差异, 也表明铁锰胶膜形成时土壤环境的变迁. 由铁锰胶膜的微形貌特征和元素分布特点认为, 胶膜的生长起源于渍水的环境, 它的发育是在土壤长时期整体偏干或偏湿的氧化还原交替变化过程中进行的.

关键词 铁锰胶膜 微形貌 元素分布 氧化锰 氧化铁

土壤胶膜是土壤长期演化过程中逐渐形成的, 其物质多来源于本体土壤的淋溶和淀积. 胶膜的形态、结构和元素组成特点等是相应成土过程和环境条件的产物^[1], 记录着土壤的发生学过程^[2], 包含了成土的气候变化和环境变迁的信息, 可作为识别土壤在不同时期的发生过程和环境变化的重要依据^[3,4]. 如我国富含碳酸盐的红粘土中, 存在只能在微酸性环境下形成的黑色铁锰胶膜, 说明当时的环境较湿润^[5]; 印度含铁土壤中铁质胶膜、粘粒胶膜等发育的复杂性, 指示了这些古土壤在从湿润到半干旱的气候变化中, 经历了侵蚀和沉积的过程^[6]; 澳大利亚灰化土颗粒表面的橘红色铁质粘粒胶膜, 意味着土壤在形成中经历了周期性的积水作用^[7]; 通过分析不同胶膜的形态、定向类型与土壤发育程

度的关系, 推测胶膜的形成具有间歇性^[8,9]; 由土壤中碳酸盐胶膜的形态差异、分布深度、不同形态复合胶膜的空间分布, 可评估草原土壤及其生态系统的发育时间^[10]等. 这些研究都印证了胶膜是土壤特定成分活动、迁移和淀积的微环境记录体, 也是成土过程、环境和古气候变迁等的信息载体.

我国亚热带发育有红壤、黄棕壤等, 并广泛分布着铁锰胶膜, 其中元素的化学行为受频繁的气候变迁和地形、利用方式等因素的影响^[11,12], 所含大量化学性质活跃的铁锰氧化物在不同环境条件下有其特有的迁移和淀积规律^[13,14]. 所以, 亚热带不同土壤铁锰胶膜中元素的剖面分布状况应有其不同的特点, 但有关研究却十分有限^[15]. 为此, 本文通过对铁锰胶膜的形态结构和微域剖面的化学成分分

2005-11-18 收稿, 2006-02-23 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 40071048)

** 通讯作者, E-mail: liufan@mail.hzau.edu.cn

析,从微结构的角度认识亚热带地区铁锰胶膜的土壤发生学特征,以期获取区域土壤演化过程中某些环境条件变化的信息。

1 材料与方法

供试土壤为河南信阳的黄褐土(粘磐湿润淋溶土)、湖北武汉的黄棕壤(铁质湿润淋溶土)和湖南桃源的红壤(筒育湿润铁铝土)。其中黄棕壤和黄褐土为第四纪晚更新世(Q₃)沉积物母质发育,红壤为第四纪中更新世(Q₂)沉积物发育。土壤的利用方式均为荒地,样品均采自淀积层(B层),深度均为20—50 cm。每种土壤采集6—8个代表性样品,每个样品约25—30 kg。

铁锰胶膜和基质的基本性质分析:将上述每个样品保持原状的土块自然风干,大部分用不锈钢刀片将红褐(黑)色的铁锰胶膜从土块上轻轻刮下,使

胶膜样品的重量在30 g以上。将胶膜和刮尽胶膜的基质土样分别过10目、20目、60目和100目筛选制备,备用。供试样品中全量的铁、锰用王水—高氯酸消煮溶提,交换性钾、钠、钙、镁用醋酸铵提取。其中钾、钠用火焰光度计(FP-640型)法测定,钙、镁、铁和锰用原子吸收(Varian AA240FS型)光谱法(Fe和Mn的含量换算成Fe₂O₃和MnO₂的含量),有机质用重铬酸钾容量法,pH值用2.5:1水土比—pH计(Thermo Orien 868型)法,粘粒(<2 μm)含量用吸管法测定^[16]。粘粒用DCB(柠檬酸钠—重碳酸钠—连二亚硫酸钠)处理脱铁后,分别制成镁—甘油饱和定向片和钾饱和定向片后进行X射线衍射(XRD)(JDX-10P3A型)分析^[17]。每种土壤中MnO₂等项目的分析结果为6—8个样的平均值(表1),误差均小于5%。

表1 供试样品的基本性质

| 样品类型 | pH | 有机质/ (mg·g ⁻¹) | Fe ₂ O ₃ / (mg·g ⁻¹) | MnO ₂ / (mg·g ⁻¹) | 盐基 ^{a)} / (cmol·kg ⁻¹) | 粘粒/ (g·kg ⁻¹) | 粘粒矿物组成 ^{b)} /% | | |
|-------|------|-------------------------------|---|---|--|------------------------------|-------------------------|-----|-----|
| | | | | | | | 1.4 nm 矿物 | 水云母 | 高岭石 |
| 黄褐土胶膜 | 6.60 | 10.56 | 57.07 | 9.97 | 12.29 | 535.6 | 20 | 70 | 10 |
| 黄褐土基质 | 6.44 | 8.14 | 45.93 | 0.86 | 9.01 | 395.8 | 25 | 61 | 14 |
| 黄棕壤胶膜 | 5.93 | 3.35 | 62.37 | 10.04 | 9.21 | 514.8 | 19 | 66 | 15 |
| 黄棕壤基质 | 5.81 | 3.01 | 45.56 | 0.52 | 7.94 | 457.7 | 18 | 68 | 14 |
| 红壤胶膜 | 4.41 | 3.61 | 60.76 | 5.83 | 5.42 | 547.8 | 12 | 64 | 24 |
| 红壤基质 | 4.25 | 3.24 | 56.53 | 0.66 | 3.50 | 462.5 | 11 | 59 | 30 |

a) 盐基为交换性盐基总量; b) 粘粒矿物组成根据XRD图谱计算^[17]

胶膜微形貌光薄片的制备与偏光显微分析:在样品中选取部分铁锰胶膜发育典型的原状土块,风干,用不饱和聚酯树脂浸渍、固化^[18],垂直胶膜面切片、磨片^[19],制成厚约0.03 mm的光薄片若干。在偏光显微镜(Opton Universal R Pol型)下观察,放大倍数为10倍或40倍。

土壤胶膜剖面元素含量的电子探针分析:在偏光显微镜观察的基础上,选取代表性的光薄片在真空镀膜机中喷镀碳,进行电子探针(JCXA-733型)的元素波谱定量分析(测定元素的含量,再换算成氧化物的含量),确定胶膜线剖面上元素的分布。电子探针的测试方法以国标GB/T15481-2000为准,样品的测试条件为电压15 kV,电流20 mA,微束直径2 μm,含量大于5%的元素,分析误差小于5%;含量1%—5%的元素,分析误差小于10%。

2 结果与分析

2.1 铁锰胶膜的基本性质和微形貌特征

3种土壤胶膜的粘粒、pH、有机质、Fe₂O₃、MnO₂以及交换性盐基总量等(表1)均高于对应的B层基质。特别是MnO₂的含量在铁锰胶膜和基质样品中差异较大,胶膜中的MnO₂是基质的1.27—19.31倍。3种土壤的胶膜与基质中,粘土矿物均由1.4 nm矿物、水云母和高岭石组成,且胶膜与基质间各粘土矿物的含量差异不大。供试黄褐土和黄棕壤胶膜和基质的1.4 nm矿物组成在文献^[17]已有报道。从黄褐土、黄棕壤到红壤,pH明显下降;Fe₂O₃和粘粒的含量逐渐增加;交换性盐基总量、1.4 nm矿物和水云母的含量逐渐减少;高岭石的含量增加。表明由于地域的差异,从南到北土壤中的

酸性淋溶和粘粒淀积作用增强。

本文从供试的众多薄片中选出行代表性的薄片(其他照片有相似的特征)进行讨论(图1)。在正交偏光下,信阳黄褐土的铁锰胶膜(图1(a)和(b))在土体表面形成一层薄膜,并与基质形成较明显的反差,胶膜的边缘层次过渡较明显,由外向内分别为

黑色致密的氧化锰和红色的氧化铁。放大40倍(图1(b))后发现,胶膜表面氧化锰覆盖较厚(约0.4 mm),且在胶膜内部与红色的氧化铁交错分布。表明氧化锰和氧化铁在黄褐土铁锰胶膜上大量淀积,氧化锰的淀积滞后于氧化铁,但其淀积较厚。

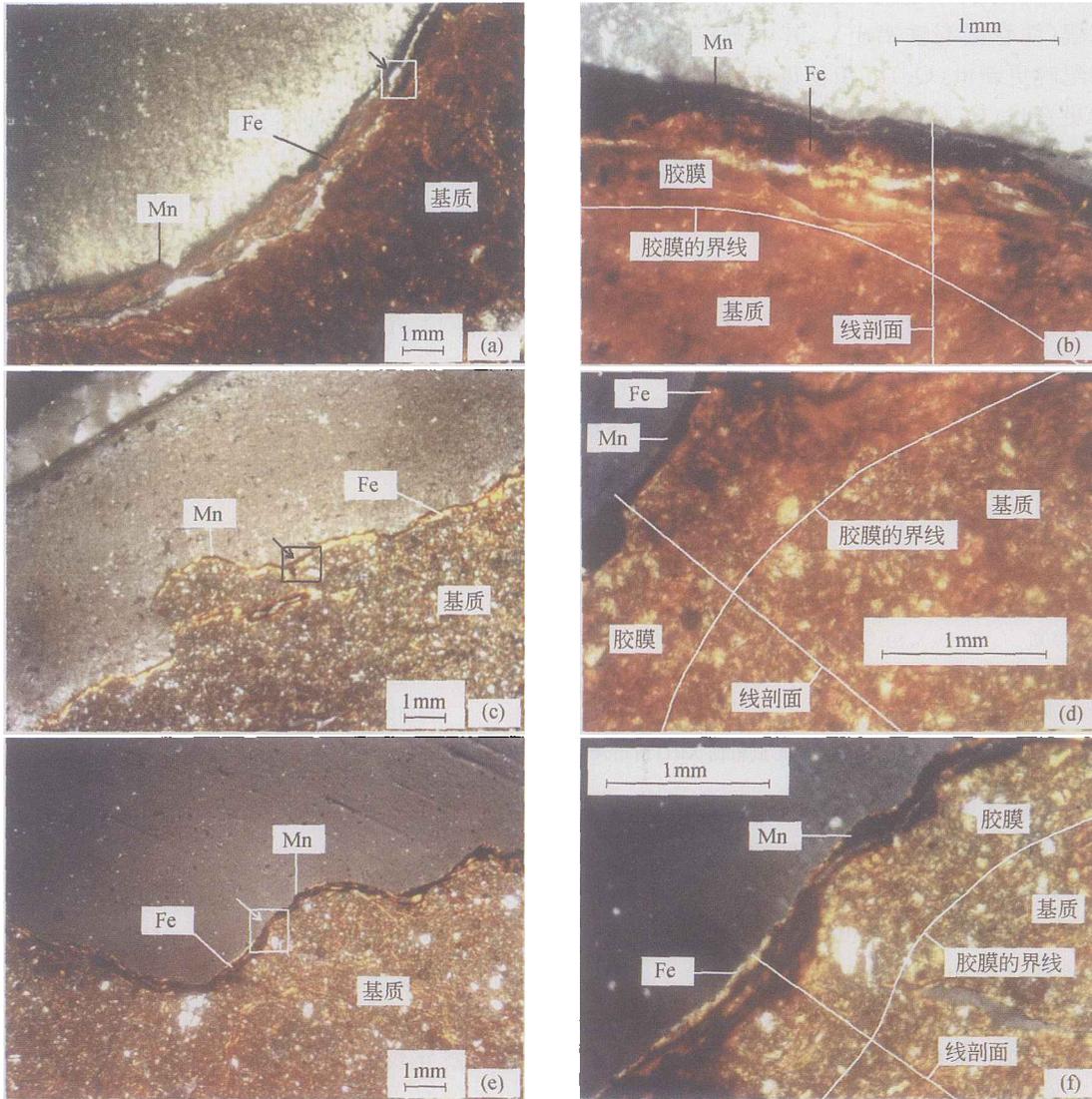


图1 土壤铁锰胶膜的正交偏光显微照片

(a)和(b)为黄褐土(信阳);(c)和(d)为黄棕壤(武汉);(e)和(f)为红壤(桃源);铁锰胶膜为照片中上部的黑红色条带区域

武汉黄棕壤的铁锰胶膜(图1(c)和(d))内层为较厚的红褐色氧化铁,外层为较密实的黑色氧化锰。外层和内层的过渡明显,内层与基质之间有较明显红色氧化铁淀积的梯度,氧化铁向内逐渐减

少。说明黄棕壤的铁锰胶膜在形成过程中,先形成了氧化铁胶膜,再形成氧化锰胶膜,氧化锰覆盖在氧化铁之上。可能是受气候等因素的影响,黄棕壤铁锰胶膜表面的氧化锰层(约0.2 mm)较信阳黄褐土

的薄,但氧化铁的淀积梯度较黄褐土的明显.

桃源红壤的铁锰胶膜(图1(e)和(f))为黑色夹杂有红褐色的膜状物,有清楚的黑色和红色条带,表层为红褐色的氧化铁,亚表层为黑色的氧化锰,此后它们相间排列,内层是氧化铁层,胶膜和基质之间的过渡较明显.与黄褐土和黄棕壤铁锰的胶膜相比,红壤胶膜的显著特点是呈明显的黑红相间状条带,且淀积较厚(约0.4 mm),这表明氧化铁和氧化锰在红壤胶膜的形成过程中多次交替淀积.

红壤铁锰胶膜的条带结构较复杂,呈铁锰相间的多层复合胶膜,反映它在形成过程中,经历了多次的环境变化,较强的氧化还原作用使铁和锰大量地移出基质,并在土壤裂隙或孔隙壁聚集.黄褐土和黄棕壤的铁锰胶膜均为厚层氧化锰和氧化铁组成的复合胶膜,它们在形成过程中,可能经历的环境变迁没有红壤区频繁.胶膜的显微结构显示,从黄褐土、黄棕壤到红壤,铁锰胶膜中物质的淀积从氧

化锰居多,逐渐向氧化铁增多转变.

2.2 部分元素含量的线剖面分布

由表2土壤线剖面的电子探针分析可见,试样的样点中 TiO₂, K₂O, Na₂O, CaO 在铁锰胶膜中的质量分数普遍比基质的高,表明铁锰胶膜富集 Ti⁴⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺; 胶膜中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量均比相应基质的低,但 Si/Al 比值与其基质的比较接近.胶膜样点 Fe₂O₃, MnO₂ 的含量均高于基质,特别是胶膜 MnO₂ 的含量分别是基质的 73, 83 和 1004 倍. Mn/Fe 比值的变化是铁、锰元素随土壤环境条件的改变而分离与聚集的反映,是土壤沉积物中重要的地球化学参数^[20]. 3 个土壤铁锰胶膜的 Mn/Fe 比值分别是其基质的 70, 84 倍和近千倍,说明土壤的铁和锰在从基质到胶膜的运移中,其分离程度较高,而锰比铁更易聚集在铁锰胶膜中.

表2 供试土样线剖面中元素质量分数的平均值

(单位: %)

| 样品 | 项目 | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | MgO | 总和 | Mn/Fe | Si/Al |
|--------------------------------|---------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 黄褐土胶膜 (n ^a)=16) | 平均值 | 45.60 | 1.02 | 21.08 | 9.79 | 7.27 | 2.91 | 0.17 | 1.32 | 1.97 | 91.14 | 0.70 | 18.08 |
| | C. V. ^{b)} | 16.43 | 186.16 | 16.23 | 22.67 | 100.24 | 63.32 | 137.63 | 33.69 | 69.25 | 2.41 | 99.46 | 29.89 |
| 黄褐土基质 (n=10) | 平均值 | 49.16 | 0.46 | 24.16 | 8.71 | 0.10 | 2.84 | 0.09 | 0.75 | 1.99 | 88.26 | 0.01 | 16.78 |
| | C. V. | 6.70 | 52.33 | 12.84 | 26.87 | 89.08 | 48.12 | 83.92 | 57.29 | 32.49 | 3.32 | 100.92 | 18.35 |
| 黄棕壤胶膜 (n=12) | 平均值 | 37.64 | 0.55 | 20.84 | 12.14 | 11.64 | 2.47 | 0.05 | 0.75 | 1.05 | 87.13 | 0.84 | 15.18 |
| | C. V. | 20.15 | 45.51 | 19.80 | 21.00 | 91.86 | 31.30 | 128.02 | 27.06 | 23.00 | 6.23 | 88.24 | 33.42 |
| 黄棕壤基质 (n=8) | 平均值 | 48.07 | 0.63 | 27.35 | 9.78 | 0.14 | 2.07 | 0.14 | 0.52 | 1.10 | 89.81 | 0.01 | 14.43 |
| | C. V. | 8.19 | 28.34 | 9.48 | 11.44 | 39.12 | 22.15 | 21.14 | 27.63 | 17.85 | 0.74 | 34.46 | 19.82 |
| 红壤胶膜 (n=11) | 平均值 | 36.61 | 0.88 | 24.08 | 13.99 | 10.04 | 2.91 | 0.16 | 0.64 | 1.00 | 90.31 | 0.59 | 12.37 |
| | C. V. | 27.63 | 71.52 | 15.28 | 25.94 | 97.36 | 27.61 | 65.37 | 68.49 | 22.79 | 1.17 | 92.48 | 29.68 |
| 红壤基质 (n=7) | 平均值 | 46.45 | 0.50 | 27.78 | 11.08 | 0.01 | 1.94 | 0.09 | 0.29 | 1.02 | 89.15 | 0.00 | 13.82 |
| | C. V. | 8.89 | 17.44 | 12.82 | 18.34 | 223.61 | 47.04 | 64.01 | 68.79 | 25.17 | 1.94 | 223.61 | 22.07 |

a): n 为电子探针的单点分析个数; b): C. V. (变异系数) = 标准偏差/平均值 × 100

铁锰胶膜的大部分供试元素含量的变异系数大于其基质的,说明元素在胶膜中的变异程度比基质的.样品中 MnO₂ 含量的变异系数比 Fe₂O₃ 的大;黄褐土、黄棕壤和红壤胶膜 MnO₂ 的变异系数是其基质的 1.13, 2.35 和 0.44 倍,而 Fe₂O₃ 的变异系数是它们基质的 0.84, 1.84 和 1.41 倍.可见,胶膜中氧化锰的变异程度总体上比氧化铁的大,由黄褐土到黄棕壤这种差异逐渐增大,而在红壤中此差异减小.

电子探针分析中,测定的几种元素氧化物的总含量接近 90%,其中 Fe₂O₃ 和 MnO₂ 的含量普遍比化学分析的(表1)高,这是由于元素含量的电子探针分析为点分析,所测样点为微观区域的样品成分,在铁、锰富集区,所测得的结果自然相应较高;而化学分析的为铁、锰等元素较均匀分布的样品,并且制样中还难免混入一些基质土样,这使化学分析中 Fe₂O₃ 和 MnO₂ 的含量明显低于电子探针分析的结果.另值得注意的是,即使在铁和锰含量

很高的胶膜点位上(两者含量约为40%),硅和铝仍占较大比例(两者含量超过40%)。虽然铁、锰氧化物在胶膜表面大量淀积,但铝硅酸盐矿物还是铁锰胶膜的主要成分。一般认为,铁、锰最可能的迁移形式是胶体溶液^[2],铁和锰元素被氧化淀积在土壤的表面、裂隙或孔隙周围时,往往同时伴随层状铝硅酸盐粘粒的移动和淀积,如文献[11]报道。

2.3 部分元素在铁锰胶膜线剖面上的分布曲线

由外向内对铁锰胶膜和基质中的一些特征元素进行电子探针分析,可看出它们含量的线剖面变化趋势。黄褐土的元素分布图(图2)中铁锰胶膜的厚度约1mm以内。SiO₂, MnO₂, Fe₂O₃, CaO的含量在其胶膜的线剖面上波动变化,其中CaO的变幅较Fe₂O₃的大,而MnO₂含量的变幅比Fe₂O₃和CaO的都大, SiO₂的含量从外向内逐渐升高,且变

幅较均匀。铁锰胶膜向基质内部延伸, MnO₂有逐渐降低的趋势,在基质中的含量近乎为零; Fe₂O₃含量稍有降低, CaO也逐渐降低,而SiO₂略有升高。在胶膜外层(约为0—0.4mm), MnO₂的平均含量约为20%,而Fe₂O₃的含量不到10%, CaO的接近2%,所以此区域为富锰条带区,厚度约为0.4mm。在胶膜的中层(约为0.4—0.7mm), MnO₂含量略有下降, Fe₂O₃含量逐渐升高,它与MnO₂的差距缩小, CaO约降为1.2%,为富锰和富铁的条带区,厚度约为0.3mm。在胶膜的内侧(约为0.7—1.0mm), MnO₂含量极低,而Fe₂O₃较高, CaO平缓下降,为富铁条带区。在胶膜由外至内的1mm范围内,富锰条带区、富铁锰条带区和富铁条带区依次过渡, Mn/Fe比值呈现3个明显的峰形变化。

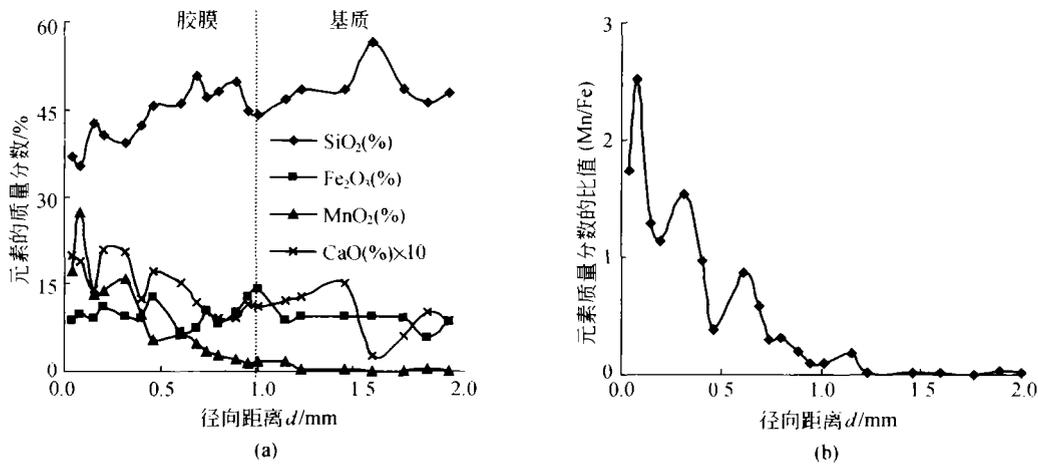


图2 黄褐土(信阳)中某些元素及比值的线剖面分布

(a) 某些元素质量分数的线剖面分布; (b) Mn/Fe比值的线剖面分布

黄棕壤(图3)铁锰胶膜的厚度约为1mm以内。元素含量在线剖面上的变化与黄褐土相似,但MnO₂和SiO₂在胶膜中的变幅比黄褐土的略大。胶膜中Fe₂O₃和CaO的含量变幅较小,但CaO比Fe₂O₃低十几倍。由外向内,在胶膜0—0.2mm的区域, MnO₂与Fe₂O₃的含量波动较小,但MnO₂(平均约为20%)比Fe₂O₃(平均约为10%)高一倍, CaO约为1.3%,为富锰条带区,厚度约为0.2mm;随后在0.2—0.5mm区域, MnO₂与Fe₂O₃的含量发生波动, MnO₂含量略有降低,且与Fe₂O₃的相

近, CaO降为约0.7%,为富铁锰条带区,厚度约为0.3mm;在0.5—0.9mm区域, MnO₂含量急剧降低, Fe₂O₃变化不大, CaO的变幅减小(降为约0.5%),为富铁条带区,厚度约为0.4mm。在富铁锰条带区中, Fe₂O₃含量比黄褐土的高,它和MnO₂含量的差异比黄褐土富铁锰条带区的小。由此,胶膜由外至内也依次呈现富锰条带区、富铁锰条带区和富铁条带区, Mn/Fe比值有两个明显的峰,但它在基质中近乎为零。

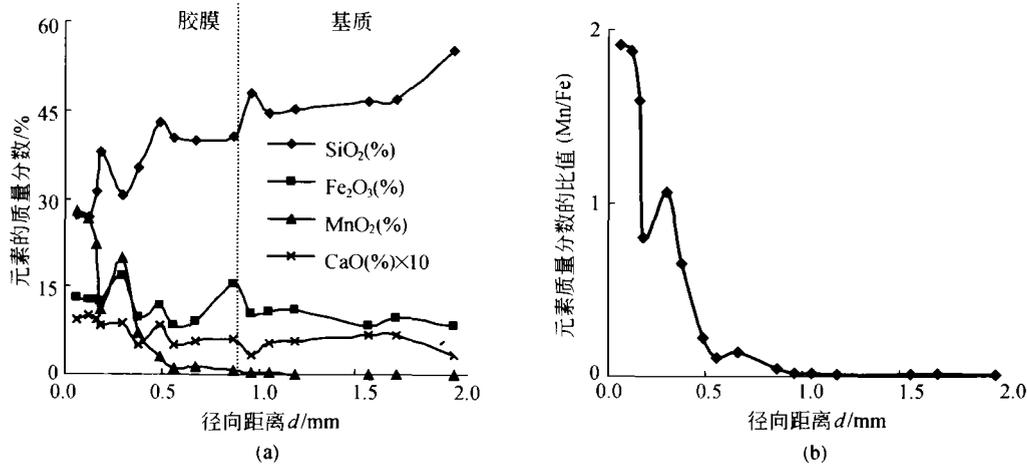


图3 黄棕壤(武汉)中某些元素及比值的线剖面分布

(a) 某些元素质量分数的线剖面分布; (b) Mn/Fe比值的线剖面分布

红壤线剖面上元素的含量变化(图4)与另两种土壤有一定的差异. 在胶膜外层(约为0—0.4 mm), MnO₂ 含量较高, 但它与 Fe₂O₃ 的差异没有黄褐土和黄棕壤的明显, Fe₂O₃ 与 MnO₂ 的分布曲线较靠近, 表明此区域为富铁锰条带区, 厚度约为0.4 mm; 在胶膜内层(约为0.4—1.0 mm), MnO₂ 含量显著降低, 接近于零, Fe₂O₃ 含量虽有波动, 但与富铁锰条带区的相差不大, 此区域为富铁条带区, 厚度约为0.6 mm. MnO₂ 和 Fe₂O₃ 的含量曲线变化显示, 红壤胶膜中只存在富铁锰条带区(约为

0—0.4 mm)和富铁条带区(约为0.4—1.0 mm). 在红壤胶膜的富铁锰条带区, 从外向内 CaO 含量的波动较大, 且逐渐降低; 在富铁条带区, CaO(约为0.5%)较前两种土壤的低. 在基质区域, MnO₂ 含量接近零; CaO 约为0.3%(比黄褐土和黄棕壤的低); Fe₂O₃ 约为11%(比黄褐土和黄棕壤的均高); 相比之下, SiO₂ 含量较高, 且与黄褐土和黄棕壤的相近, 从胶膜到基质, SiO₂ 含量波动上升. 红壤胶膜中 Mn/Fe 比值的变幅与黄棕壤的较相近, 曲线有两个峰.

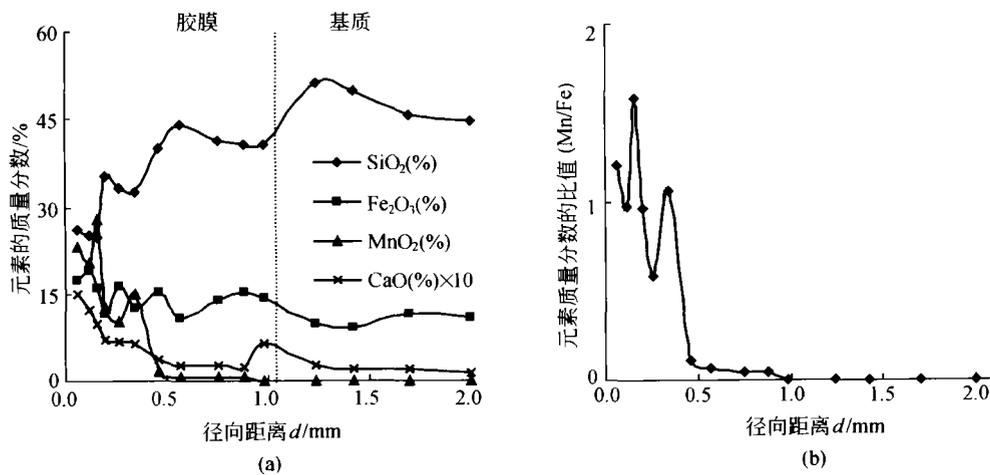


图4 红壤(桃源)中某些元素及比值的线剖面分布

(a) 某些元素质量分数的线剖面分布; (b) Mn/Fe比值的线剖面分布

值得注意的是, 3个土壤的铁锰胶膜与其基质的交界处(约在薄片从外向内径向距离1.0 mm处), 都存在一个 Fe_2O_3 含量的小增幅, 表明在富铁条带区中, Fe_2O_3 在胶膜内层有稍多的淀积. 胶膜和基质之间氧化铁含量的明显差异, 说明供试铁锰胶膜在形成初期, 土壤中的氧化铁比氧化锰先淀积在土壤颗粒表面.

3 讨论

铁锰胶膜中条带的形成与土壤的水分、氧化还原状况和物质来源等环境条件密切相关. 锰体系的标准氧化还原电位(E)普遍比铁体系的 E 高, 如 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 体系中, $E=0.77\text{ V}$, $\text{MnO}_2-\text{Mn}^{2+}$ 体系中, $E=1.23\text{ V}$, 因此, 锰一般较易还原而较难氧化, Mn^{2+} 在土壤中存在时的 pH 、 E 范围比 Fe^{2+} 的大, 迁移能力比 Fe^{2+} 的高^[21], Mn^{2+} 可从离胶膜较远的基质土体迁移到胶膜的微域范围, 而 Fe^{2+} 的迁移距离要小得多, 所以铁锰胶膜形成时, 锰空间分布的变异程度比铁的高, 更有利于反映外界环境条件的变化. 土壤中钙的含量也易随气候、雨量而变化, 胶膜剖面由内到外 CaO 含量波动, 钙的增加表明土壤有阶段性的复钙作用^[22], 当其含量为波峰时的土壤处于相对干旱的环境; 而钙含量为波谷时, 表明土壤有阶段性的脱钙作用, 淋溶作用加强, 土壤处于相对湿润的环境. 铁锰胶膜线剖面上元素含量及 Mn/Fe 比值的波形变化, 同样表明胶膜的形成过程中经历着干湿交替过程. 土壤由湿润变为干旱有利于锰的氧化, 形成富锰条带; 带负电荷、表面积大的锰氧化物淀积, 可吸引 Fe^{2+} 等向干旱区域的富锰条带迁移, 这样促进了低价铁的吸附与氧化和在土壤裂隙表面的淀积, 形成富铁条带; 如果土壤湿润与干旱强度较弱、交替的速度较快, 铁与锰不易发生分离, 此时则形成铁锰共生带^[23].

黄褐土与黄棕壤的胶膜中, 接近基质的胶膜区域为富铁条带区, Fe_2O_3 含量较高, MnO_2 、 CaO 的含量较低, 表明胶膜的形成始于湿润的渍水环境和胶膜周围铁的移动与淀积. 紧接其外的为富铁锰条带区, MnO_2 含量逐渐升高, Fe_2O_3 与 MnO_2 的含量差异减小, CaO 也有增加, 表明此阶段土壤可能处于轻微湿润的弱干旱环境, 氧化锰逐渐在胶膜上淀积. 胶膜最外面的富锰条带区, CaO 含量升高,

Fe_2O_3 与 MnO_2 的含量差异增大, 表明土壤处于强度较大的干燥阶段, 并且胶膜的生长可能结束于这种强的干燥环境. 红壤胶膜中有富铁锰条带区和富铁条带区, 而没有明显的富锰条带区. 在富铁锰条带区中, Fe_2O_3 与 MnO_2 的含量差异较小, CaO 含量波动大, 说明与黄褐土和黄棕壤相比, 红壤胶膜的形成一直处于相对频繁的湿润与干旱交替的阶段. 红壤处于高温多雨的典型亚热带气候, 土壤的脱硅富铝化作用强烈, 其 pH 较低、粘粒含量增加、高岭石增多. 红壤渍水条件下, 可移动的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 比较多, 铁和锰的迁移增强, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等成膜物质主要来自离胶膜更远区域的土壤基质. 频繁的干湿交替和温暖潮湿的气候, 使铁和锰的淀积频繁, 并较为集中, 因而在红壤胶膜中易形成富铁锰条带区, 且呈现氧化锰和氧化铁相间的多层复合构造. 从红壤、黄棕壤到黄褐土, 气候逐渐干燥, 土壤的酸性淋溶作用减弱, 盐基含量增多, pH 值升高, 可移动的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 减少; 与 Fe_2O_3 相比, MnO_2 的含量明显升高, 其在胶膜形成过程中的作用逐渐突出. 由气候所导致的物质来源差异, 使铁锰胶膜由外向内, 出现富锰区、富铁锰区和富铁区的条带构造, 且富锰条带区由南到北逐渐明显.

综上所述, 铁锰胶膜的形成需要土壤风化与干湿交替的淋溶条件, 风化成土作用使层状硅酸盐矿物破坏、释放其中的铁、锰等; 渍水的条件, 使土壤中的铁锰氧化物等溶解, 释放出大量的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等; 水分的运移, 使 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等被移出土壤内部而到达土体表面、或从表层移动到淀积层; 沉积环境条件向干燥转化, 使溶解的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在土壤裂隙或结构体表面被氧化淀积. 铁锰胶膜的形成受气候等因素的影响而显现明显的地带性. 温带地区的降雨量和热量等偏低, 使土壤中的铁锰不易游离, 热带地区气候相反, 土壤的淋溶作用很强, 这些都不利于铁锰在土体表面淀积, 所以温带和热带地区土壤的铁锰胶膜较少. 亚热带地区特有的温和气候, 造就了干湿交替的环境, 土壤的性质具有明显南北过渡的特点, 盐基离子虽大量淋失, 但铁锰氧化物仍处于频繁的迁移和淀积阶段, 这也是铁锰胶膜在亚热带土壤中广泛分布的主要原因. 该区铁锰胶膜的条带类型及分布进一步指示了不同土壤的成土发育过程及其气候条件特点. 另外, 铁

锰胶膜为经历了周期性氧化还原过程的锰、铁交互层状淀积物,其条带层是有限和可数的,说明它在不断地发育和溶解平衡中缓慢生长,是土壤长时期整体偏干或偏湿的氧化还原交替变化所致,而不是与某个年代或季节变化的简单对应。因此,铁锰的运移、淀积虽然与短时间内土壤微域条件变化有联系,但铁锰胶膜条带层的形成应主要受整个地区宏观气候变化的影响,它是在时间、气候、水文等综合因素作用下逐渐发育而成的,不是土壤氧化还原交替的短期产物。故此,将铁锰胶膜的物质组成特点视为土壤在漫长的演化中受较大气候环境变化的结果可能更合理,深入研究从中应可解读出某些历史环境变迁的信息。

致谢 在样品的分析过程中,中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室的刘惠芳副教授给予了大力的支持,深表感谢。

参 考 文 献

- 曹升庚. 土壤微形貌学的历史、进展和将来. 土壤专报, 1989, 43: 1—14
- Fan Liu, Gilkes R J, Hart R D, et al. Differences in potassium forms between cutans and adjacent soil matrix in a Grey Clay soil. *Geoderma*, 2002, 106(3): 289—303
- Hopkins D G, Franzen D W. Argillic horizons in stratified drift louverne end moraine, Eastern North Dakota. *Soil Sci Soc Am J*, 2003, 67: 1790—1796
- Jongmans A G, Mulder J, Groenesteijn K, et al. Soil surface coatings at Costa Rican recently active volcanoes. *Soil Sci Soc Am J*, 1996, 60: 1871—1880
- 孙有斌, 周杰, 安芷生. 灵风台堆积中钙质结核的地球化学研究. *地球化学*, 2000, 29(3): 277—281
- Venugopal K R. Types of cutans in some ferruginous soils of Bangalore plateau and their relation with soil development. *Indian J Soil Sci Soc*, 1998, 46: 641—646
- Harris W G, Carlisle V W, Van Rees K C J. Pedon zonation of hydroxy-interlayered minerals in Ultic Haplaquods. *Soil Sci Soc Am J*, 1987, 51: 1367—1372
- Rebertus R A, Buol S W. Intermittency of illuviation in dystrochrepts and hapludults from the piedmont and blue ridge provinces of north Carolina. *Geoderma*, 1985, 36: 277—291
- Robinson G D. Major-element chemistry and micromorphology of Mn-oxide coatings on stream alluvium. *J Geochem Explor*, 1993, 8: 633—642
- Pustovoytov K E. Pedogenic carbonate cutans on clasts in soils as a record of history of grassland ecosystems. *Palaeoecology*, 2002, 177: 199—214
- 张甘霖, 龚子同. 水耕人为土某些氧化还原形态特征的微结构和形成机理. *土壤学报*, 2001, 38(1): 10—15
- 洪松, 郑泽厚, 陈俊生. 湖北省黄棕壤若干微量元素环境地球化学特征. *土壤学报*, 2001, 38(1): 89—95
- Jongmans A G, Veldkamp E, van Breemen N, et al. Micromorphological characterization and microchemical quantification of weathering in an alkali basalt pebble. *Soil Sci Soc Am J*, 1993, 57: 128—134
- Payton R W. Fragipan formation in argillic brown earths (Fragiudalfs) of the Milfield Plain, North-east England III. Micromorphological, SEM and EDXRA studies of fragipan degradation and the development of glossic features. *Soil Sci*, 1993, 44: 725—739
- 黄丽, 刘凡, 谭文峰, 等. 土壤胶膜的研究进展. *土壤通报*, 2003, 34(2): 143—147
- 中国土壤学会主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999, 12—139
- 黄丽, 刘凡, 谭文峰, 等. 几种亚热带淋溶土基质和胶膜中1.4nm过渡矿物组成的差异及其意义. *矿物学报*, 2002, 22(4): 315—320
- 中国科学院南京土壤研究所土壤微形貌实验室. 制备粘质致密土壤薄片的方法. *土壤*, 1977, 4: 213—215
- 曹升庚, 金光. 土壤和非固结物质薄片的系统制备方法. *土壤专报*, 1989, 43: 83—90
- 杨守业, 李从先, 李徐生, 等. 长江下游下蜀黄土化学风化的地球化学研究. *地球化学*, 2001, 30(4): 402—406
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984, 77—101
- 龚子同主编. 土壤环境变化. 北京: 中国科学技术出版社, 1992, 102—128
- 谭文峰, 刘凡, 李学垣. 武汉黄棕壤中铁锰结核的环带构造、元素富集特点与环境变化意义. *第四纪研究*, 2004, 24(2): 198—202