

浙江省三种红、紫色砂页岩发育土壤的 矿物学研究*

章明奎¹ M. J. Wilson² 何振立¹ 黄昌勇¹

(1 浙江农业大学土化系, 杭州 310029)

(2 英国麦考莱土地利用研究所)

摘 要 本文用 X 射线衍射分析 (XRD)、红外光谱分析 (IR)、透射电镜 (TEM) 及 X 射线荧光分析 (XRF) 对浙江省三种红、紫色砂页岩发育的红砂土、紫砂土和红紫砂土的矿物进行了分析。结果表明这三种土壤的全量化学组成有很大的差别, 其中以铁、钛、锰及盐基元素的差别最为明显, 体现了这三种土壤的成土母质形成于不同的沉积环境。红砂土以无序态高岭石和埃洛石为主, 伴有一定数量的水云母和蛭石。紫砂土以水云母为主。伴有一定数量的埃洛石和蒙脱石, 红紫砂土以蒙脱石和赤铁矿为主。三种土壤的晶态氧化铁组成也有很大的差异, 紫砂土与红紫砂土为无铝替代的赤铁矿, 而红砂土是由数量相近的赤铁矿和针铁矿所组成, 并存在一定量的铝同晶替代, 铁氧化物类型和数量的差异导致了三种土壤颜色的差别。

关键词 粘粒矿物, 铁氧化物, 颜色, 红紫色土

中图分类号 S151

红、紫色砂页岩发育土壤因土色鲜艳, 土壤颜色与母质相似, 母岩岩性脆弱, 侵蚀频繁, 并与红壤等地带性土壤交错而广泛分布于亚热带低丘盆地区, 引人注目。浙江省红紫色砂页岩发育的土壤主要分布于金衢、永康、新嵛、天台、仙居、丽水、松古等盆地的丘陵阶地上, 总面积约占全省土壤总面积的 5%。有关这些土壤的分类、基本性状及改良利用保护等已有较广泛的调查研究,^[1]但对这些土壤的矿物组成, 颜色的呈色机理却缺乏深入的了解。本文选择了省内三种代表性红、紫色砂页岩发育土壤, 用 X 射线衍射分析 (XRD), 红外光谱分析 (IR) 及透射电镜 (TME) 等方法, 对这些土壤的矿物学特性进行了较深入的研究。

1 供试土壤和研究方法

1.1 供试土壤

供试土壤三个, 均采自浙江省龙游县, 它们的成土母质分别为红砂岩, 紫色砂页岩和紫红色砂页岩。各土壤的基本情况见表 1。

* 本工作是作者在访问英国麦考莱土地利用研究所期间完成, 为欧共体资助项目 (合同号 CI*CT93-0009) 的一部分。

收稿日期: 1997-11-13; 收到修改稿日期: 1998-10-14

表1 供试土壤的基本情况

Table 1 Some basic information of the soils tested

土壤类型	母质	采样地点	采样深度	pH	游离铁	粘粒	颜色
Soil type	Parent materials	Sampling location	Depth (cm)	(H ₂ O)	Free Fe (g/kg)	Clay (g/kg)	Color
红砂土	红砂岩	龙游	7~90	4.8	12.2	172	2.5YR6/5
紫砂土	紫色砂页岩	龙游	12~35	6.4	6.4	140	2.5YR5/3
红紫砂土	红紫砂岩	龙游	0~20	6.6	143.6	203	7.5R3/4

1.2 研究方法

1.2.1 颗粒分离 土壤样品经去砾石和有机残体后,用 H₂O₂ 分解去除有机质,加少量 0.5mol/L NaOH 调土壤悬液 pH 至 8.2,并经超声波分散后,用沉降法和筛分法分离粘粒 (<0.002mm),粉砂 (0.002~0.02mm),细砂 (0.02~0.25mm)和粗砂 (0.25~2mm)。

1.2.2 粘粒矿物的 X 射线衍射分析 粘粒样品经超声波分散后制成钙饱和定向片,风干后进行 X 射线衍射分析,之后分别进行乙二醇饱和及 300℃ 加热处理后的 X 射线衍射分析;粉砂、细砂及粗砂样品经轻微磨细后制成粉晶片,直接进行 X 射线衍射分析。此外,为了鉴定粘粒中 0.7nm 矿物是高岭石、埃洛石,还是两者共存,另取粘粒样品制成定向片风干后进行 X 射线衍射分析,之后用汽雾状喷雾器对定向片用甲脒胺 (10% 的 Formamide 水溶液) 处理并进行 X 射线衍射分析^[2] 通过比较甲脒胺处理前后 0.7nm 和 1.0nm 峰衍射强度的变化,以判别土壤中 0.7nm 矿物的组成。若粘粒中 0.7nm 矿物全为埃洛石,粘粒与甲脒胺作用后,0.7nm 峰消失而 1.0nm 峰增强,即 0.7nm 埃洛石转变为 1.00nm 埃洛石;若土壤中 0.7nm 矿物全为高岭石,则粘粒与甲脒胺作用后,衍射峰强度不变;若粘粒中高岭石与埃洛石共存,则粘粒与甲脒胺作用后,0.7nm 峰减弱,而 1.0nm 峰增强,并根据 0.7nm 峰减弱和 1.0nm 峰增强程度可估测这两种矿物的相对强度。所用 X 射线衍射仪为 Siemens D500,测定条件 Cok α ; 40kV; 40mA。

1.2.3 氧化铁矿物的 X 射线衍射分析 采用 Norrish 等选择溶解 XRD 的改进法^[3] 首先用 5mol/L NaOH 将粘粒煮沸 1 小时,以选择溶失样品中的部分粘粒矿物,使铁氧化物矿物浓集。把经浓集处理后的样品制成粉晶片,用 Siemens D500 衍射鉴别铁矿物,扫描速度为 0.02° 2 θ /10 秒,范围 10° 至 52° 2 θ ,电压为 40kV,电流为 40mA。辐射为 CoK α 。并根据衍射谱中赤铁矿 012 衍射峰和针铁矿 110 衍射峰的面积比估测赤铁矿与针铁矿的含量比^[4],面积在计算机上去背景后量取。铁氧化物中 Al 的同晶替代量按下式进行:针铁矿中铝同晶替代量 Al (mole%) = 2086 - 850.7d (111)^[5],赤铁矿中 Al 替代量 Al (mole%) = 3109 - 1234.2d (110)^[6]。衍射峰位置用刚玉 (α -Al₂O₃) 作内标校正。针铁矿和赤铁矿的晶粒大小按文献 [7] 计算。

1.2.4 粘粒矿物的红外光谱分析 称取 2mg 粘粒与 170mg KBr 混匀,利用真空泵加压 (8t/cm²) 制成 KBr 样片,经 150℃ 烘干一夜后,测定其红外光谱,并用计算机对光谱进行空气中水气和 CO₂ 光谱的校正,所用仪器为 Perkin-Elmer 580B 红外光谱分析仪。

1.2.5 矿物的电镜分析 粘粒样品经充分分散后制成稀悬液,用碳膜铜网为载体制成样品观察片,用透射电镜进行观察。所用仪器为 Siemens Elmiskop 102,工作电压为 100kV。

1.2.6 其它性质分析 细土全量化学组成用 X 射线荧光分析法 (XRF) 测定。其它基本性质用常规法测定。

2 结果与讨论

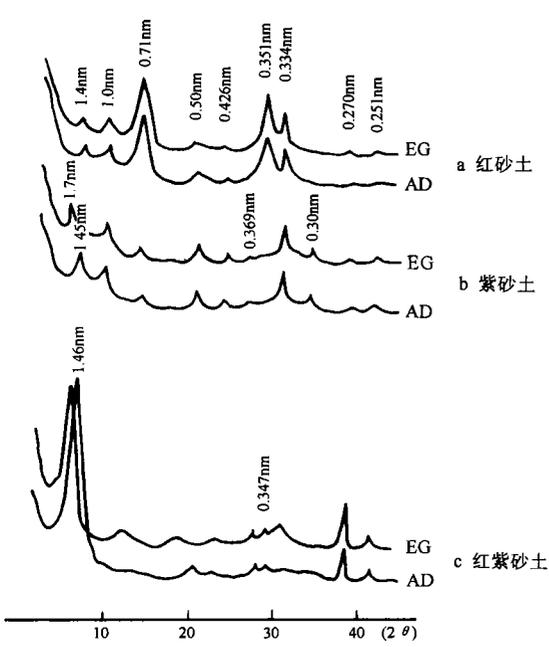
2.1 土壤的基本性质及矿质元素化学组成

表 1 可知,供试的三种土壤的粘粒含量都较低,但它们的 pH 值有较大的差异。其中

表2 土壤的全量组成(g/kg)

Table 2 Total chemical composition of soil particle fraction(<2mm)(g/kg)

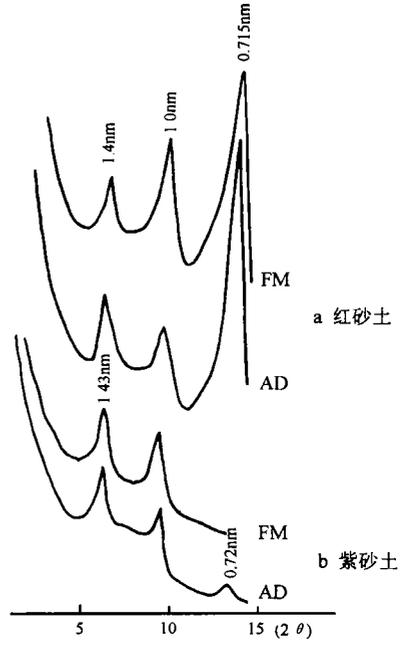
土壤 Soil	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
红砂土	722	192.0	50.5	7.3	0.3	8.7	0.4	2.7	17.8	0.6
紫砂土	752	130.3	46.8	8.2	0.8	13.5	5.5	14.0	25.1	1.3
红紫砂土	501	187.0	168.1	35.2	2.2	38.6	20.6	15.6	24.3	5.6



AD风干定向片;EG乙二醇饱和片

图1 粘粒的X射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of clay fractions



AD风干定向片;FM甲酰胺处理

图2 甲酰胺处理前后衍射峰的变化

Fig.2 Change of X-ray diffraction lines of clays before and after formamide treatment

红砂土呈酸性,而紫砂土和红紫砂土的 pH 却呈中性。全量分析表明(表 2),这三种土壤的元素组成有很大的差别,其中以铁、钛、锰、磷及钾钠钙镁含量的差别最为明显,总的来看,红砂土含硅、铝较高,但钾、钠、钙、镁、锰、磷的含量均较低。紫砂岩含硅量最高,锰、镁、钙、钠、钾及磷的含量也明显比红砂岩高,但含铝量较低。红紫砂土中含硅量较低,但含铁量却很高,同时锰、钛、镁、钙、钾、钠、磷也都很高,铁与盐基元素含量都很高,表明这些物

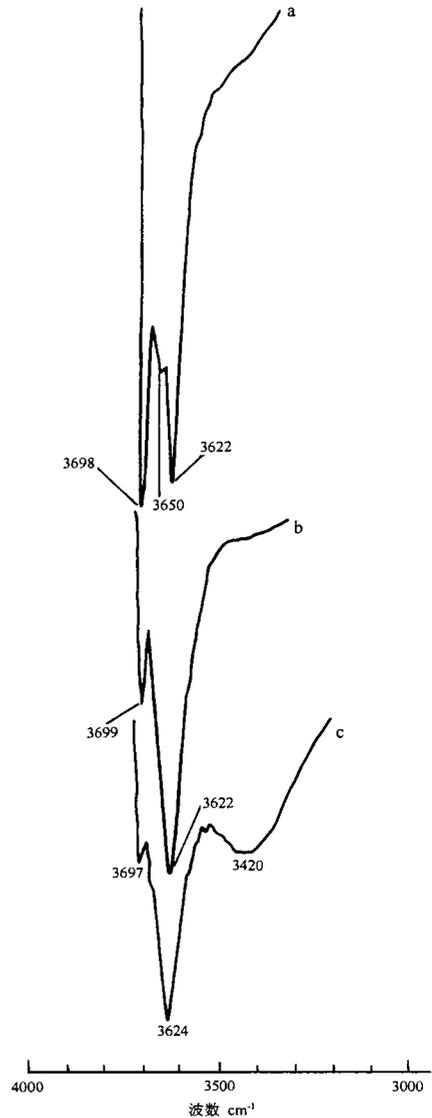
质是成土母质中残余的并非是土壤风化淋溶产物,可以推断红紫砂土中的铁、钛、锰等来自母岩,是红紫色砂岩成岩前由风化度较高土壤物质作为物源,并经流水侵蚀搬运用作用而残留下来的矿物,而磷则可能是成岩前风化残留的,也可能是搬运过程中形成的。表 1 还表明,红紫色土中的氧化铁主要以游离氧化铁形式存在,铁游离度达 85.42%,而红砂土和紫色土中铁游离却较低,分别为 24.16% 和 13.68%。

2.2 矿物组成

2.2.1 红砂土 图 1a 表明,红砂土粘粒矿物以高岭(0.7nm,高岭石/埃洛石)为主,含有一定数量的水云母(1.0nm)和少量 1.4nm 矿物及石英,样品经乙二醇饱和和处理后 1.4nm 衍射峰不变及 300℃ 加热 2 小时处理后 1.4nm 峰消失,由此可知,该矿物为蛭石。从粘粒与甲脒胺作用前后 X 射线衍射谱 0.7nm 和 1.0nm 峰的变化可知(图 2a),红砂土中 0.7nm 矿物是由高岭石和埃洛石两种矿物组成的(即高岭石与埃洛石共存),粘粒的红外光谱表明(图 3a),红砂土粘粒样品吸收峰 3698cm⁻¹与 3622cm⁻¹之间只有 3650cm⁻¹一个峰,无双峰出现,说明无结晶良好的高岭石存在^[8],这进一步表明 X 射线衍射峰 0.7nm 是由无序态高岭石和埃洛石组成。透射电镜也显示了红砂土中存在长管状的埃洛石(图 4a)。

红砂岩粉砂部分以石英为主,其次为高岭石/埃洛石,并伴随少量云母、长石和赤铁矿(图 5a);细砂和粗砂均以石英占绝对优势,并含少量高岭石/埃洛石、长石、云母和赤铁矿(图 6a)。

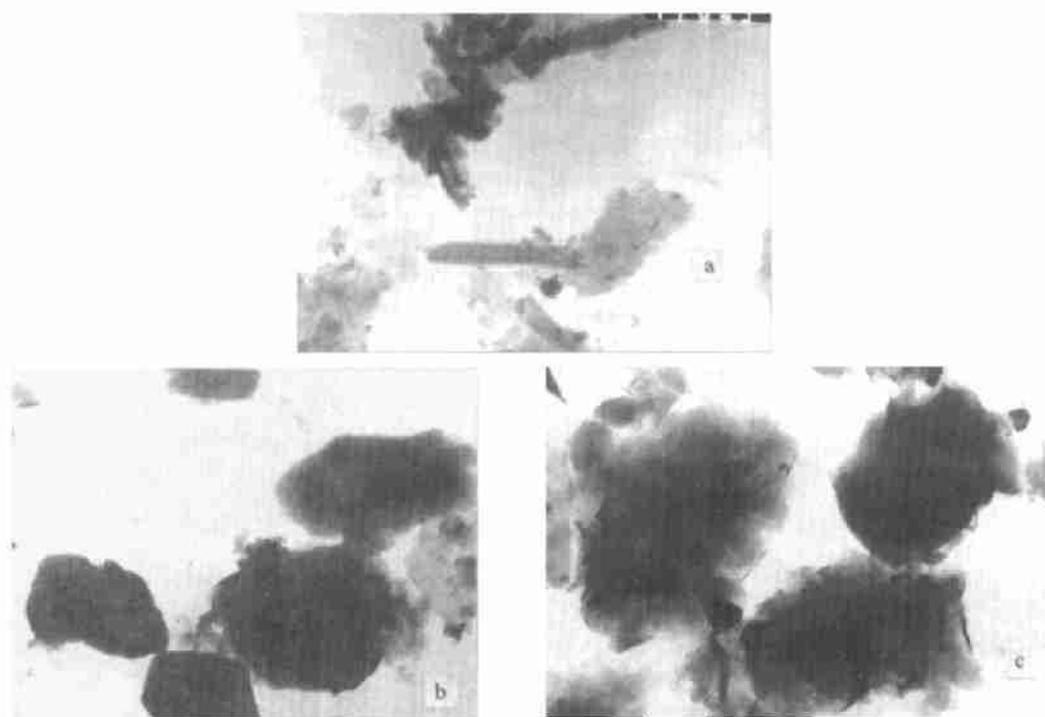
2.2.2 紫砂土 从风干定向片的 X 射线衍射图谱可知(图 1b),紫色土粘粒矿物以水云母为主,并含一定量数量的高岭(高岭石/埃洛石),1.4nm 的矿物、石英和赤铁矿,经乙二醇饱和后 1.4nm 峰较变为 1.7nm 峰,而经 300℃ 加热 2 小时处理后,1.7nm 峰消失,说明该矿物属蒙脱石。粘粒样品与甲脒胺作用后,0.7nm 矿物峰消失,而 1.0nm 峰增强(图 2b)表明 0.7nm 矿物主要为埃洛石。粘粒的红外光谱表明(图 3b),紫砂土粘粒的红外光谱的吸收峰 3699cm⁻¹与 3622cm⁻¹之间无其它吸收峰,也表明 0.7nm 矿物主要为埃洛石。透射电镜显示了粘粒样品中有大量呈碎片状和薄片状蓬松团聚态的云母存在(图 4b)。由 X 射线衍射光谱(图 5b)可知,紫砂土的粉砂以石英为主,伴有一定的云



a 红砂土; b 紫砂土; c 红紫砂土

图3 粘粒的红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of clay fractions



a 红砂土(长管状埃洛石 $\times 30000$) b 紫砂土(水云母 $\times 5000$) c 红紫砂土(蒙脱石 $\times 25000$)

图4 粘粒的透射电镜图

Fig.4 Transmission electron microscopic films of clay fractions

母及少量埃洛石、蒙脱石、长石和赤铁矿,细砂和粗砂的矿物以石英为主,并含较多的长石及少量埃洛石及云母和赤铁矿(图 6b)。

2.2.3 红紫砂土 X 射线衍射光谱表明(图 1c),红紫色土粘粒矿物组成很独特,其主要由蒙脱石和赤铁矿所组成,仅含少量高岭,且赤铁矿衍射峰窄而高,表明其结晶良好。从红外光谱(图 3c)可知, 3697cm^{-1} 吸收峰很弱,证实了高岭含量很低。透射电镜证实(图 4c),红紫砂土粘粒中有大量不规则的薄片状边界不明显的蒙脱石存在。对粗颗粒的 X 射线衍射分析表明,紫色土的粉砂、细砂和粗砂也都主要由蒙脱石和赤铁矿所组成(图 5c 和图 6c)。另在细砂和粗砂中还含较多的长石,而高岭与石英含量很低(图 6c)。

2.3 氧化铁矿物类型及其与土色的关系

用 X 射线对粘粒中的氧化铁矿物鉴定表明(图 7),这三种土壤中氧化铁矿物有较大的差异:红砂土中晶态氧化铁有两种,针铁矿(Gt)和赤铁矿(Hm),针铁矿占两类矿物总量的 $(\text{Gt}/\text{Gt}+\text{Hm})$ 的 0.43,表明赤铁矿比针铁矿略高;而紫砂土和紫红砂土几乎全为赤铁矿(针铁矿衍射峰不明显)。从分离得到的粉砂、细砂和粗砂的颜色与粘粒相似来看,粗颗粒的铁氧化物组成与粘粒相似。表 1 表明,红砂土与紫砂土中游离氧化铁含量并不高 ($<12.2\text{g}/\text{kg}$),而这两种土壤的颜色却很红。由此可以推断,氧化铁高度分散在其它矿物表面。而这些土壤颜色与它们的氧化铁矿物类型和数量有关,红砂土几乎由相等的赤铁

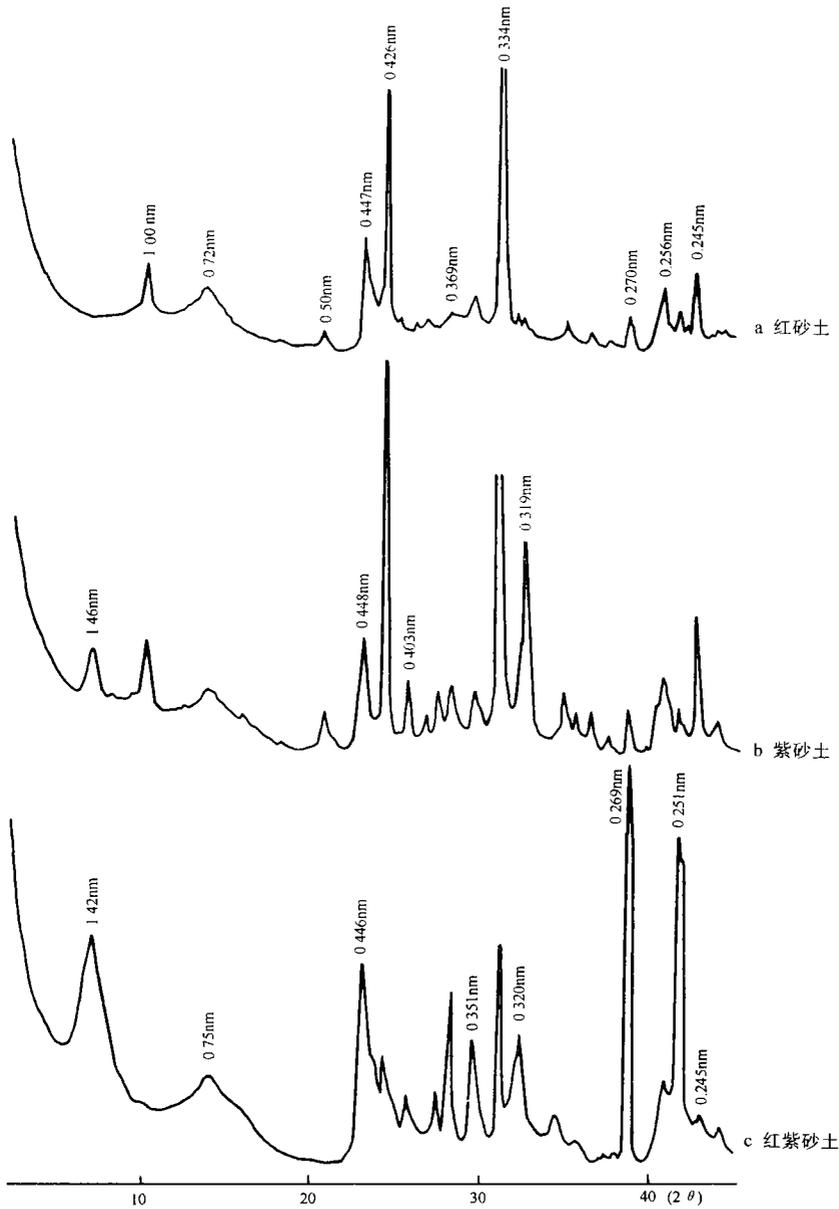
图5 粉砂的X射线衍射谱(CoK α)

Fig.5 XRD patterns of silt fractions

矿和针铁矿所组成,但总量较低,分散度高,其颜色呈红色;紫色土仅赤铁矿,且其含量低,但分散度高,因此颜色呈紫色;而红紫色土的铁矿物也全为赤铁矿,但其含量极高,在其它矿物表面可形成厚度较高的氧化铁层(并有氧化铁相互胶结形成的大颗粒存在),因此红色很深,呈红紫色。

此外,这些土壤铁矿物中的铝同晶替代量也有较大的差异,紫砂土和红紫砂土的赤铁矿中无铝同晶替代,说明这些铁矿物形成于缺铝的富钙环境(pH较高)^[9]。而红砂土中赤

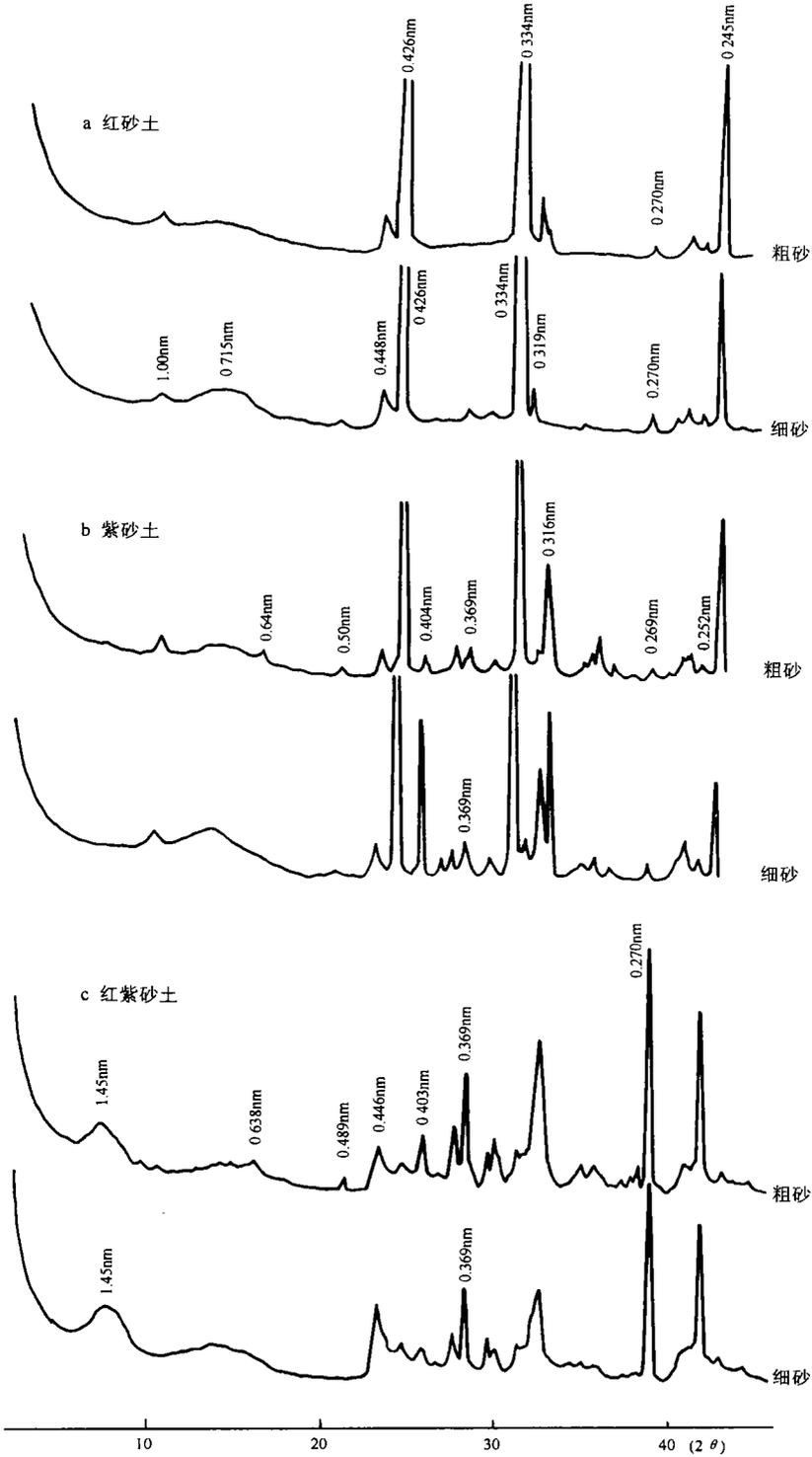
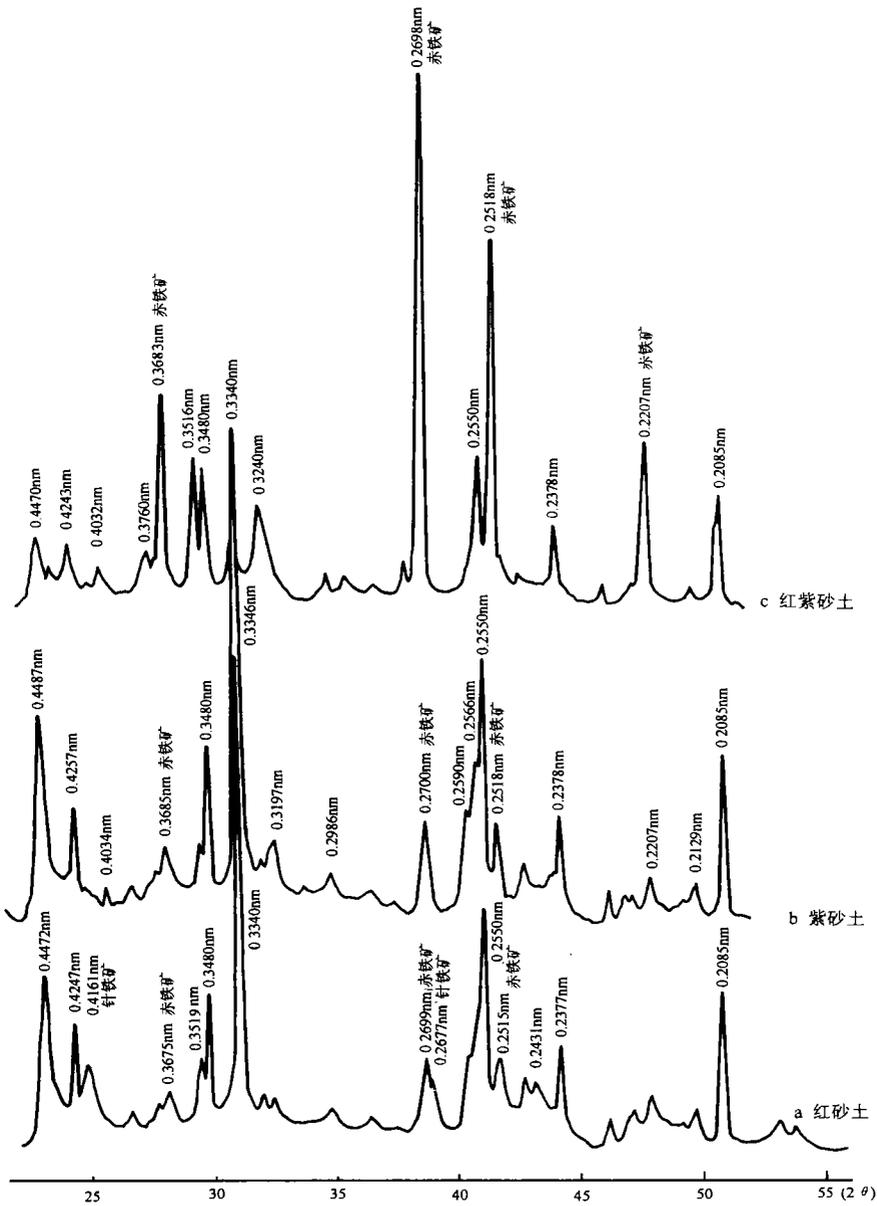


图6 细砂和粗砂的X射线衍射谱(CoKα)

Fig.6 XRD patterns of fine and coarse sand fractions



图中衍射峰0.3480、0.2550和0.2085nm为内标物刚玉的衍射峰

图7 粘粒中氧化铁矿物的XRD鉴定(Cok α)

Fig.7 XRD patterns of clay fractions after treatment with 5 molL⁻¹ NaOH

铁矿中铝替代量为 2.1%，针铁矿中铝替代量为 16.6%，表明它们形成于中酸性富铝环境（可能为弱酸性环境）。

三种土壤中铁矿物晶粒大小也有较大的差异：红砂土中垂直于针铁矿晶面 110、111 和 140 的针铁矿晶粒平均厚度分别为 18.3nm(MCD₁₁₀)，43.0nm(MCD₁₁₁) 和 17.4nm(MCD₁₄₀)，而赤铁矿的晶粒平均厚度 MCD₁₀₄ 和 MCD₁₁₀ 分别为 35.0 和 35.3nm；紫

砂土中赤铁矿晶粒平均厚度 MCD_{104} , MCD_{110} 和 MCD_{021} 则分别为 60.8、61.3 和 28.1nm。红紫砂土中赤铁矿晶粒平均厚度 MCD_{104} , MCD_{110} 和 MCD_{021} 分别达 163.2, 158.6 和 164.6nm。据文献报道: 土壤成土过程中形成的针铁矿和赤铁矿晶粒厚度在 50nm 以下, 大多数在 10~30nm 之间^[7,10,11]。由此可见, 红砂土中针铁矿和赤铁矿(来源于母质)的形成环境与一般土壤相似, 而紫砂土和红紫砂土中赤铁矿的晶粒大小明显高于一般土壤, 其结晶程度明显高于土壤中的赤铁矿, 推测其形成环境不同于一般的成土环境。

致谢 在矿物鉴定中得到了 Duthie, D. M. L, Fraser, A. R, Martin, J. Roe 先生和 Bain, D. C. 博士的帮助。

参 考 文 献

1. 浙江省土壤普查办公室编, 浙江土壤, 杭州: 浙江科技出版社, 1994
2. Churchmann G J, Whitton J S, Claridge G G C, Theng B K G. Intercalation methods using formamide for differentiating halloysite from kaolinite Clays and Clay Minerals, 1984, 32(4): 241~248
3. Kampf N, Schwertmann U. Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitive soils by X-ray diffraction. Clay Minerals, 1982, 17: 357~363
4. Schwertmann U, Latham M. Properties of iron oxides in some New Coledonian oxides. Geoderma, 1986, 39: 105~123
5. Schulze D G, Schwertmann U. The influence of aluminum on iron oxides. X. the properties of Al-substituted goethites. Clay and Clay Minerals, 1984, 19: 521~539
6. Schwertmann U, Fitzpatrick R W, Taylor R M, Lewis D G. The influence of aluminum on iron oxides. II. preparation and properties of Al-substituted hematite. Clay and Clay Minerals, 1979, 27: 105~112
7. Boero V, Schwertmann U. Iron oxides mineralogy of Terra Rossa and its genetic implications. Geoderma, 1989, 44: 319~327
8. Wilson M J. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman & Hall, 1994
9. Fitzpatrick R W, Schwertmann U. Al-substituted goethite——an indicator of pedogenic and other weathering environments in south Africa. Geoderma, 1982, 27: 335~347
10. Schwertmann U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. Advance in Soil Sci., 1985, 1: 194~195
11. De Mesquita Filho M V, Torrent J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). Geoderma, 1993, 58: 107~123

MINERALOGY OF THREE SOILS DERIVED FROM RED AND PURPLE SANDSTONES IN ZHEJIANG PROVINCE, CHINA

Zhang Ming-kui¹ M. J. Wilson² He Zhen-li¹ Huang Chang-yong¹

(1 *Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029*)

(2 *Macaulay Land Use Research Institute, Aberdeen, AB9 2Q J, UK*)

Summary

The mineralogy of three soils, derived from red sandstone, purple sandstone and red-purple sandstone was studied by XRD, IR, TEM and XRF. Results showed that total chemical composition of these three soils varied greatly, especially for Fe, Ti, Mn and basic elements, which demonstrated that these three parent rocks were formed in different sedimentary environments. It was found that soil derived from red sandstone was mainly composed of disorder kaolinite and halloysite, and some illite and vermiculite, derived from purple sandstone mainly illite, and some halloysite and montmorillonite. Meanwhile montmorillonite and hematite were the major minerals in soil from red-purple sandstone. The iron oxide minerals of these soils were also varied greatly, no-Al substituted hematite was the only crystalline Fe oxide in soil from purple sandstone and red-purple sandstone; whereas the coexistent goethite and hematite is nearly amount in soil from red sandstone, and Al-substituted amounts of these iron oxides were 16.6 and 2.1 mole % respectively. Difference in types and amount of iron oxides resulted in different colors of these soils.

Key words Clay mineralogy, Iron oxide, Color, Red and purple soils