

我国几种土壤铁锰结核中的锰矿物类型*

谭文峰 刘 凡 李永华 贺纪正 李学垣

(华中农业大学农业部亚热带土壤资源与环境重点开放实验室, 武汉 430070)

摘 要 用 X-射线衍射和化学选择溶提技术研究我国几种土壤中铁锰结核的锰矿物类型的结果表明: 供试土壤铁锰结核都含有锂硬锰矿, 除山东钙积潮湿变性土以钙锰矿占优势外, 其它样品中的锰矿物均以锂硬锰矿为主, 结晶程度较高; 湖北武汉和枣阳的粘磐湿润淋溶土的铁锰结核含有钠水锰矿和羟水锰矿; 湖南宜章富铝湿润富铁土、湖北粘磐湿润淋溶土和山东钙积潮湿变性土的铁锰结核中有硬硬锰矿; 湖南桂阳富铝湿润富铁土的铁锰结核中检测出少量的铅锰矿。土壤铁锰结核中锰矿物类型与相应土壤条件下的土壤母质、pH 值、阳离子类型与数量等土壤条件相一致。

关键词 土壤, 铁锰结核, 锰矿物, X 射线衍射

中图分类号 S153.6⁺1

土壤中锰矿物的类型和数量是土壤成土过程和环境条件的产物^[1~3]; 作为土壤中重要的吸附载体、土壤化学反应的催化剂和氧化还原的主体之一, 锰矿物决定着许多营养元素、污染元素在土壤中的有效性和毒害性以及有机物质(包括腐殖质、有机污染物、有机酸等)形成转化的命运^[2,4~6]。因此, 研究土壤锰矿物对了解土壤演化、土壤质量和生态环境之间的关系具有重要理论和实践意义。

锰矿物类型的确定是土壤锰的化学行为和性质研究的基础, 但由于锰在土壤中含量低、价态多变、组合多样、结晶度差、X-射线衍射峰重叠等问题^[2,7,8], 其类型的确定虽有一些报道, 但一直是土壤矿物学研究的薄弱环节: 如澳大利亚大部分土壤中存在锂硬锰矿^[9], 夏威夷的氧化土和亚拉巴马的老成土中有锂硬锰矿^[10,11], 印第安那软土中有钙锰矿, 新成土、淋溶土中有钠水锰矿^[12], 得克萨斯的软土和日本砂页岩发育的土壤含有锂硬锰矿、钠水锰矿^[11,13], 西班牙半干旱地区土壤有钠水锰矿和羟水锰矿^[14]。国外学者针对某一类型土壤中锰矿物的研究取得了较好的结果, 但就不同气候条件下几类土壤锰矿物组合的综合比较却显得不够; 国内学者的研究则主要限于土壤中锰的化学形态区分、土壤铁锰结核的形态和形貌以及合成锰矿物吸附特性等^[1,6,15~18], 而对我国主要土壤中锰矿物类型、锰矿物组合以及它们与土壤环境条件的关系等并不清楚。我们用 XRD、化学选择溶提技术对广西、湖南、湖北、山东等省的几种主要土壤中的铁锰结核的锰矿物类型进行了研究。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49771049)

收稿日期: 1999-01-30; 收到修改稿日期: 1999-09-20

1 材料与方 法

1.1 供试样品

供试土壤铁锰结核分别采自湖南宜章和桂阳的富铝湿润富铁土、广西简育湿润铁铝土、湖北武汉和枣阳的粘磐湿润淋溶土以及山东钙积潮湿变性土和漂白湿润淋溶土。采集的铁锰结核先用去离子水洗净表面,过筛区分不同颗粒大小。基本性状见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 胶体的制备 用去离子水洗净表面后的土壤铁锰结核风干、磨细、过 0.25mm 筛。在去离子水中浸泡 24 小时,10%Na₂CO₃溶液调节 pH 至样品悬浮,超声波分散、过 0.045mm 筛,用沉降法分级,样品制成 K⁺ 质胶体。

1.2.2 NH₂OH·HCl (HAHC) 处理^[13] 将土壤铁锰结核的胶体样品按土液比 1:100 加入 0.1mol/L HAHC(pH3.0),振荡 2 小时,离心,保留上清液,测定铁、锰含量。处理后的残余物留下制片。

1.2.3 土壤基本性状的测定^[19] 有机质(O.M.)用重铬酸钾容量法—外加热法;阳离子交换量(CEC)用 BaCl₂-H₂SO₄快速测定法、粘粒含量用沉降法测定。

1.2.4 土壤铁锰结核中元素的全量分析 将过 0.25mm 筛的铁锰结核原样用王水处理,测定铁、锰、钡、铅、钾、钙和锂等元素的含量。锰、铅、钙和锂用原子吸收光谱法;铁用邻菲罗啉比色法;钾用火焰吸收光谱法;钡用等离子体发射光谱法。

1.2.5 X-射线衍射鉴定 将处理前后的样品分别按粉末压片和定向片法进行 X-射线衍射分析。测定条件:FeK_α辐射,管压 40kV,管流 20mA,锰矿物的扫描速度为 0.02(°) / 5 秒,层状硅酸盐等矿物的扫描速度为 0.02(°) / 0.5 秒。

表 1 供试土壤铁锰结核及土壤的基本性状

Table 1 Basic properties of the used iron-manganese nodules and soils

Sample No.	采样地 Locality	土壤类型 ¹⁾ Soil types	母质 materials	土层深度 Depths (cm)	pH ²⁾	土 壤 Soils			铁锰结核 Fe-Mn nodules	
						O. M. (g/kg)	CEC cmol/kg	Clay (g/kg)	结核大小 Size(mm)	pH ²⁾
A	湖南宜章	富铝湿润富铁土	砂页岩	24~86	4.62	10.5	9.8	521	<5	5.11
B	广西贵港	简育湿润铁铝土	Q ₂ ~Q ₃	67~87	5.35	8.5	11.2	450	铁磐	5.53
1-1	湖南桂阳	富铝湿润富铁土	砂页岩	20~100	4.53	12.9	10.1	573	<5	7.43
2-1	湖北武汉	粘磐湿润淋溶土	Q ₂	11~26	5.95	3.8	19.3	405	5~7	7.83
4-1	湖北枣阳	粘磐湿润淋溶土	Q ₃	15~34	7.82	5.2	24.8	491	<5	7.33
5-1	山东临沂	钙积潮湿变性土	河流冲积物	15~42	8.16	3.4	40.0	410	<5	7.96
5-4	山东临沂	钙积潮湿变性土	河流冲积物	15~42	8.16	3.4	40.0	410	9~12	8.25
6-1	山东临沂	漂白湿润淋溶土	花岗岩	22~41	7.14	13.9	8.7	134	<5	6.51

1) 土壤类型按“中国土壤系统分类(修订方案)”进行命名。2) 土水比为 1: 2.5。

2 结果与分析

2.1 供试样品中某些元素含量与 HAHC 处理效果

从表 2 可看出,铁锰结核中的铁、锰、钡、铅、钙和锂的含量比土壤的高,特别是锰、钡、铅的含量比土壤的高 26~146.6~14.6~196 倍;但结核中钾含量仅为土壤的 1/3~4/5。不同土壤铁锰结核的元素含量也有差别:1-1 号样中铅含量是其它样品的 55~218 倍,钡含量明显低于其它样品(除 B 号样外);5-4 号样钙的含量为 42.99g/kg,比其它样品高 11~25 倍;锂含量为 0.04~0.09g/kg,变幅不大。

表 2 供试样品中某些元素含量

Table 2 The contents of some elements in samples tested

样号 Sample No.	铁锰结核 Iron-manganese nodules							土 壤 Soils						
	Fe	Mn	Ba	Pb	K	Ca	Li	Fe	Mn	Ba	Pb	K	Ca	Li
g/kg							g/kg							
A	67.0	142.8	4.68	0.51	2.57	1.96	0.04	65.8	1.51	0.34	0.04	6.90	1.20	0.04
B	149.6	34.2	1.02	0.55	4.23	1.01	0.05	70.2	1.30	0.18	0.03	5.90	1.25	0.04
1-1	73.3	176.3	2.68	37.2	3.26	1.79	0.09	67.5	1.28	0.25	0.19	7.70	1.40	0.05
2-1	84.5	62.9	3.85	0.68	4.25	3.59	0.05	33.2	1.01	0.28	0.02	7.66	1.57	0.03
4-1	75.9	62.6	3.12	0.45	5.94	3.79	0.08	48.0	0.43	0.37	0.02	9.24	4.44	0.03
5-1	189.8	66.6	7.10	0.21	4.08	10.66	0.04	35.5	1.84	0.50	0.03	4.72	8.06	0.03
5-4	163.1	86.2	6.98	0.17	3.23	42.99	0.07	35.5	1.84	0.50	0.03	4.72	8.06	0.03
6-1	148.6	54.0	4.58	0.46	3.45	1.73	0.07	32.6	1.97	0.27	0.03	7.14	2.66	0.01

0.1mol/L HAHC 从土壤铁锰结核粘粒中提取出的铁量小于 3%,锰量高达 79%~85%(表 3),尽管有一些同晶替代或被矿物包被与胶结的锰未被溶提出来,但它却表明

表 3 HAHC 从铁锰结核粘粒部分提取的铁锰含量及其占铁锰总量的百分数

Table 3 Fe and Mn content extracted by HAHC and accounting for the percentage of total Fe and Mn in clay fractions of nodules

样 号	铁 Iron		锰 Manganese	
	(g/kg)	%	(g/kg)	%
1-1	1.6	2	110.6	81
2-1	1.5	1.3	90.0	85
4-1	2.2	3	62.2	81
5-1	1.1	0.7	67.1	79
6-1	2.4	1.5	63.4	83

HAHC 对锰的选择性较强。经 HAHC 处理后样品的衍射峰减弱或消失,说明样品中的锰矿物被 HAHC 溶提。可见,HAHC 选择溶提、X-射线衍射相结合能鉴定土壤铁锰结核的锰

矿物。

2.2 锂硬锰矿

锂硬锰矿是由 MnO_6 八面体和 $(Al, Li)(OH)_6$ 八面体交替连接成的层状矿物,其中 Li 占据了 Al 的 1/3 点位^[3]。土壤铁锰结核中 Li 含量的多少可反映其是否有锂硬锰矿或含量的多少。供试铁锰结核中 Mn 与 Li 含量呈极显著相关 ($r = 0.82, n = 64, P < 0.01$), 表明它们可能含有锂硬锰矿。

锂硬锰矿通常在 0.945、0.47nm 处有较强的特征衍射峰^[2,7]。湖南桂阳富铝湿润富铁土铁锰结核(1-1号原样)XRD 图谱中(图 1), 0.95 和 0.473nm 强度较大的衍射峰, 在 HAHC

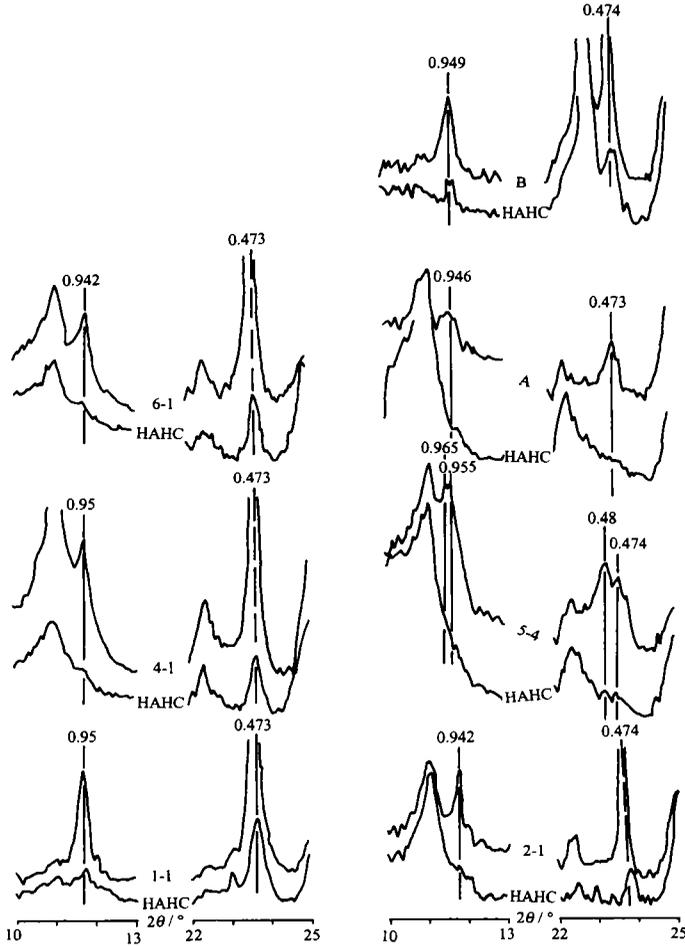


图 1 供试样品中锂硬锰矿的X-射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Lithiophorite in samples tested before and after HAHC treatment

处理后明显减弱或消失。这显然是由锂硬锰矿被 HAHC 溶提引起的,说明此二峰为锂硬锰矿特征衍射峰。其它样品图谱中(图 1)也可见到 0.942~0.955、0.47nm 衍射峰在 HAHC 处理后减弱或消失,表明它们也都含有锂硬锰矿。而且除山东钙积潮湿变性土(5-4号样)

外,其它样品的锂硬锰矿衍射峰强度大、峰形对称,结晶程度较高。

2.3 钠水锰矿

钠水锰矿是由一层锰氧八面体与一层水分子交互堆叠而成的层状锰矿物,通常有 0.721、0.361、0.246nm 等特征衍射峰^[2,7]。图 2 中可见,武汉粘磐湿润淋溶土中的铁锰结核

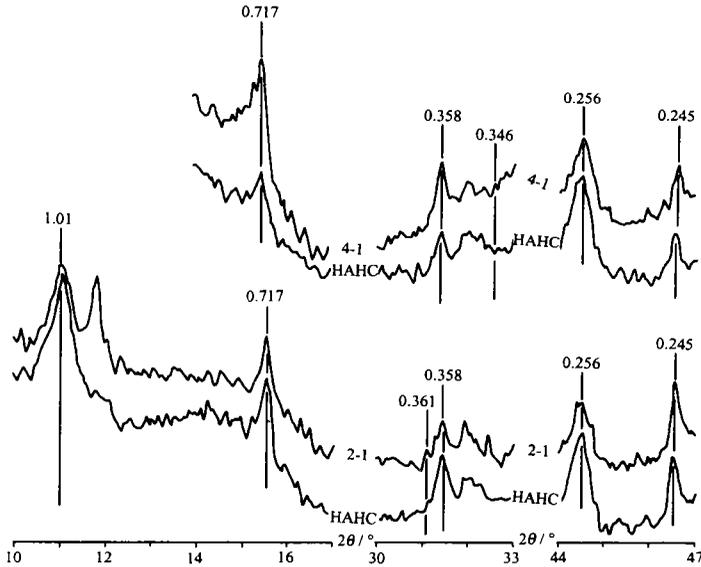


图2 供试样品中钠水锰矿的X-射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Birnessite in samples tested before and after HAHC treatment

(2-1号样)有较强的 0.717nm 衍射峰(锰矿物和高岭均有衍射峰),HAHC 处理后,此峰的强度变化不大,而 1.01nm 峰(云母特征峰)的强度稍有增强。由于 HAHC 对云母不溶提、也没有破坏作用,所以,可把 HAHC 处理后 1.01nm 峰的增强归因于锰矿物的被溶提、层状硅酸盐矿物含量相对增加引起的。如果用 1.01nm 云母衍射峰强度作参照,由 HAHC 处理前后图谱上的 0.717nm 衍射峰强度(扣除背景,下同)与 1.01nm 衍射峰强度的比值($I_{0.717}/I_{1.01}$)便可判断出锰矿物在 HAHC 处理中的变化。武汉粘磐湿润淋溶土铁锰结核的 $I_{0.717}/I_{1.01}$ 比值从 HAHC 处理前的 0.87,降为处理后 0.70,减弱的这部分为锰矿物;对于锰矿物与高岭石在 0.245nm 的重叠峰,可用高岭石特有的 0.256nm 衍射峰作参照,HAHC 处理前 0.245nm 衍射峰强度明显比 0.256nm 衍射峰高($I_{0.245}/I_{0.256} = 1.05$),处理后 0.245nm 衍射峰强度比 0.256nm 峰的低($I_{0.245}/I_{0.256} = 0.54$),说明这是由锰矿物所引起的。HAHC 处理后原有的 0.361nm 峰消失。可见,0.717、0.361 和 0.245nm 衍射峰来自锰矿物,表明此样品中含有钠水锰矿。

枣阳粘磐湿润淋溶土铁锰结核(4-1号样)的 0.717、0.358nm 衍射峰经 HAHC 处理后,明显减弱,0.245nm 衍射峰的强度相对减弱($I_{0.245}/I_{0.256}$ 由原样的 0.52 降为 HAHC 处理后的 0.41)。说明在 4-1号样中也有钠水锰矿。

2.4 钙锰矿

钙锰矿为 T(3, n)隧道构造,其 XRD 特征衍射峰为 0.968、0.48nm^[2,12,20]。山东钙积潮

湿变性土铁锰结核(5-4号样)图谱中(图 1)较强的 0.965、0.955、0.48nm 衍射峰,经 HAHC 处理后减弱或接近消失。其中 0.955nm 峰为锂硬锰矿的特征衍射峰,0.965nm 峰为钙锰矿的特征衍射峰,而 0.48nm 峰可能是钙锰矿衍射峰,也可能是三水铝石衍射峰。样品经 DCB 处理后,X-射线衍射图谱上 0.48nm 衍射峰消失(此图略),表明 0.48nm 衍射峰不是三水铝石,而是钙锰矿。钙积潮湿变性土铁锰结核有强度大、对称的 0.965、0.48nm 衍射峰,说明它含有结晶程度较高的钙锰矿。

2.5 羟水锰矿

羟水锰矿是一种弱晶质的层状锰氧化物,有 0.495、0.24nm 特征衍射峰^[2,8]。枣阳粘磐湿润淋溶土的铁锰结核(4-1号样)有较强的 0.5 和 0.24nm 衍射峰(图 3),HAHC 处理后,

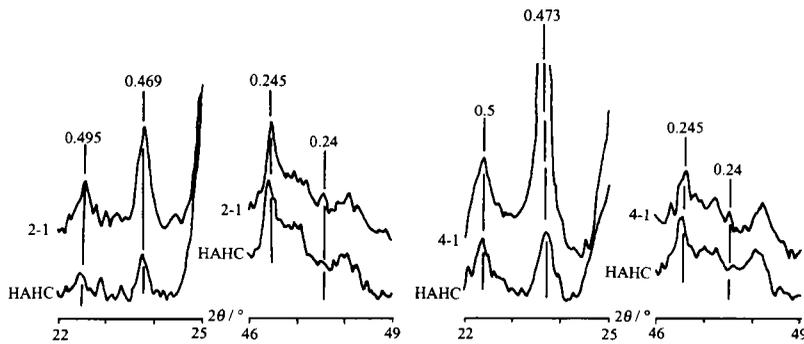


图 3 供试样品中羟水锰矿的 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Vernadite in samples tested before and after HAHC treatment

0.5nm 衍射峰减弱、0.24nm 峰消失;武汉粘磐湿润淋溶土中铁锰结核(2-1号样)衍射图谱的 0.495 和 0.24nm 衍射峰也有同样的变化特点。说明此二峰有一部分由锰矿物引起。尽管不少锰矿物(钡硬锰矿、软锰矿、钾锰矿、铅锰矿、羟水锰矿等)有 0.24nm 衍射峰,但 0.5nm 衍射峰为羟水锰矿和钾锰矿所特有。钾锰矿是一种富钾的锰矿物,其钾含量的多少能反映此矿物存在与否;从表 2 可看出,铁锰结核样品中的钾含量都明显比相应土壤的低,可见此样的 0.5nm 峰是羟水锰矿而不是钾锰矿。这些结果表明 2-1、4-1 号样中含有羟水锰矿。

羟水锰矿是钠水锰矿晶层混乱堆集的结果,并与钠水锰矿常相伴而生^[3,9],这同供试 2-1、4-1 号样含钠水锰矿相符。

2.6 钡锰矿和铅锰矿

钡硬锰矿、铅锰矿、钾锰矿均为 T(2,2)隧道构造和单斜晶系(α - MnO_2),三者的主要差别在于隧道中的阳离子不同,分别以钡、铅、钾为主;它们都有 0.696、0.24nm 衍射峰,钡硬锰矿、铅锰矿还有 0.347nm 峰,钾锰矿却没有 0.347nm 峰^[2,7,8]。武汉粘磐湿润淋溶土铁锰结核(2-1号样)的 XRD 图谱中(图 4),有微弱的 0.696、0.347、0.24nm 衍射峰,HAHC 处理后消失;5-1、A 号样品也有类似的变化。这些结果表明供试样品中的钡硬锰矿、铅锰矿在 HAHC 处理中被溶提。由表 2 数据可知,样品 2-1、5-1、A 中钡的含量高达 3.85~7.10g/kg,铅的含量仅为 0.21~0.68g/kg。以上结果从另一侧面证实了 A、2-1、5-1 号样中

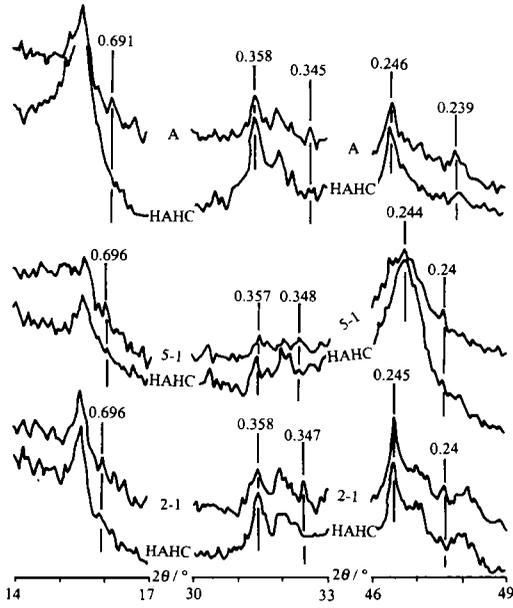


图4 供试样品中钡硬锰矿的X-射线衍射图谱
 Fig.4 X-ray diffraction patterns of Hollandite in samples tested before and after HAHC treatment

含有以钡硬锰矿为主的钡硬锰矿和铅锰矿。

在图5中,湖南桂阳富铝湿润富铁土的铁锰结核(1-1号样)有较强的0.714、0.356nm高岭石衍射峰,与锰矿物的0.692、0.347nm衍射峰部分重叠,但0.443、0.333nm衍射峰分别为高岭石、云母(或石英),不与锰矿物的峰重叠,HAHC处理前后 $I_{0.333} / I_{0.443}$ 比值分别为0.69、0.68,即HAHC处理对它们无影响。HAHC处理前 $I_{0.714} / I_{0.443}$ 、 $I_{0.356} / I_{0.443}$ 比值分别为3.26、2.05,HAHC处理后降为1.28、0.92,表明0.714和0.356nm的部分衍射峰由锰矿物产生;HAHC处理后铅锰矿、钡硬锰矿的0.312、0.24nm衍射峰完全消失^[7,8]。结合1-1号样铅、钡含量分别为37.02和2.68g/kg,可以确定湖南桂阳富铝湿润富铁土中的铁锰结核含铅锰矿、钡锰矿,并以铅锰矿为主。

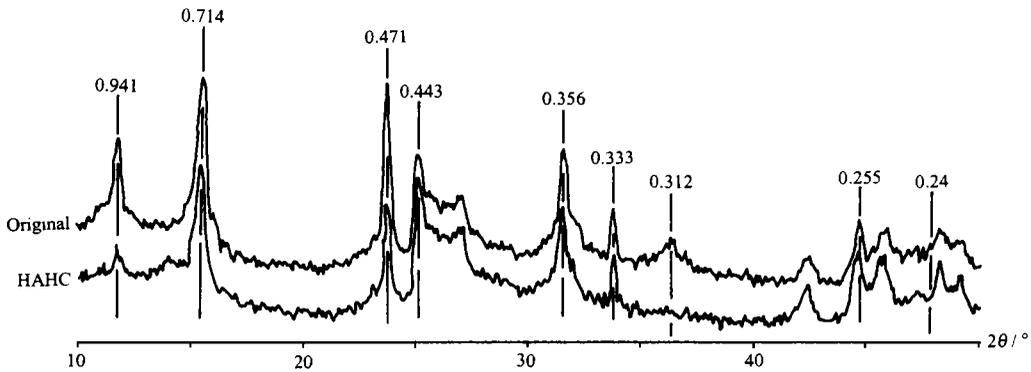


图5 供试1-1号样中铅锰矿的X-射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of Coronadite in samples tested before and after HAHC treatment

3 讨论

供试土壤的成土母质(第四纪沉积物、河流冲积物、花岗岩和砂页岩等)和成土条件的显著差异,影响其锰矿物的类型与含量。广西贵港筒育湿润铁铝土和山东漂白湿润淋溶土的铁锰结核中的锰矿物只有钡硬锰矿。湖南宜章和桂阳的富铝湿润富铁土铁锰结核中的锰矿物都以钡硬锰矿为主,还分别含有少量钡硬锰矿和铅锰矿。湖北武汉和枣阳的粘

磐湿润淋溶土铁锰结核的锰矿物以锆硬锰矿为主,含少量钠水锰矿、羟水锰矿,前者还有少量的钡硬锰矿。山东钙积潮湿变性土以钙锰矿占优势,还有一定的锆硬锰矿和微量的钡硬锰矿。

3.1 锆硬锰矿形成的土壤条件

酸性的富铝湿润富铁土、筒育湿润铁铝土、粘磐湿润淋溶土、漂白湿润淋溶土和钙积潮湿变性土都有锆硬锰矿,但结晶程度和含量不同。以往的研究认为锆硬锰矿主要存于酸性至中性的亚表层、心土层和结核中^[2,3],它的形成需要含较高活性 Al^{3+} 的酸性条件^[10]。但本研究中,供试土壤铁锰结核赋存于 pH 4.5~8.2 的土壤,铁锰结核的 pH 值也在 5~8.3 之间,说明锆硬锰矿广泛存在于酸性至微碱性的土壤铁锰结核之中。

酸性筒育湿润铁铝土和中性漂白湿润淋溶土铁锰结核中的锰矿物只有单一的锆硬锰矿,而其它土壤铁锰结核中含有多种锰矿物,这与不同土壤成土的物质条件和环境条件不同有关。筒育湿润铁铝土地处南亚热带,风化淋溶作用很强,盐基离子淋失殆尽,钙、镁、钾、钠等离子含量极少,土壤溶液中的离子强度低,没有形成其它锰矿物的物质条件,只能形成单一的锆硬锰矿。漂白湿润淋溶土发育于湿润暖温带的花岗岩,淋溶作用相当强,大量盐基离子被漂洗形成了 19cm 厚的漂白层,土体中钙、镁、钾、钠等盐基离子含量较少,因而也只能形成单一的锆硬锰矿。供试其它土壤的风化淋溶作用比上述土壤弱,盐基离子含量较高、种类较多,具备了形成钠水锰矿、钙锰矿、钡硬锰矿等多种锰矿物的条件。

3.2 钙锰矿形成的土壤条件

山东临沂钙积潮湿变性土的母质为石灰性河流冲积物,地下水位较高且升降频繁,有较强的钙化过程,形成了较厚的砂姜层;其土体的钙含量高达 8g/kg, pH 值 8.15,结核 pH 值为 8.25,形成的锰矿物以钙锰矿为主。与此相距仅 40 余公里的漂白湿润淋溶土,其淋溶作用较强、钙含量较低(仅为钙积潮湿变性土 1/4~1/3),酸度值接近中性(土壤与结核的 pH 分别为 7.14、6.51),没有形成钙锰矿。说明钙锰矿的形成需要含钙量高、微碱性或碱性的环境条件。

至于供试土壤铁锰结核中其它锰矿物类型和含量的差异,与它们的成土母质、土壤 pH 值、地下水位、相关元素的地球化学特性等环境条件有关,尚有待于进一步研究。

参 考 文 献

1. 刘铮. 土壤与植物中锰的研究进展. 土壤学进展, 1991, 19(6): 1~10
2. McKenzie R M. Manganese oxides and hydroxides. In Dixon J B, Weed S B eds. Minerals in Soil Environments. SSSA Book Ser. 1, SSSA Madson WI. 1989. 439~465
3. Gilkes R J. Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In Graham R D, Hannam K J eds. Manganese in Soils and Plants. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1988. 23~35
4. Huang P M. Kinetics of redox reactions on manganese oxides and its impact on environmental quality. In Sparks D L, Suarez D L eds. Rate of Soil Chemical Processes. SSSA Apec. Publ. 27. SSSA Madson. WI. 1991. 191~230
5. Naidja A, Huang P M, Bollag J M. Comparison of reaction products from the transformation of catechol catalyzed by birnessite or tyrosinase. Soil Sci. Soc. Am. J. 1998, 62:188~195
6. 谢正苗, 朱祖祥, 袁可能. 土壤中二氧化锰对 As(III) 的氧化及其意义. 环境化学, 1989, 8(2): 1~5

7. Brown G. Associated minerals. In Brindley G W, Brown G eds. "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification". London: London Press, 1984. 361~410
8. 中国科学院贵阳地球化学研究所. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1978
9. Taylor R M, McKenzie R M, Norrish K. The mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.* 1964, 2:235~248
10. Golden D C, Dixon J B, Kanehiro Y. The manganese oxide mineral, lithiophorite, in an Oxisol from Hawaii. *Aust. J. Soil Res.* 1993, 31:51~66
11. Uzochukwu G A, Dixon J B. Manganese oxide minerals in Nodules of two soils of Texas and Alabama. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986, 50:1358~1363
12. Ross S J. Mineralogy and chemistry of manganese oxides on some Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1976, 40:137~142
13. Tokashiki Y, Dixon J B, Golden D C. Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986, 50:1079~1084
14. Sanz A, Garcia-Gonzalez M T, Vizcayno C, Rodriguez R. Iron-manganese nodules in a semi-arid environment. *Aust. J. Soil Res.* 1996, 34:623~634
15. 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 环境中氧化锰对 Cr(III) 氧化机理的研究. *环境科学学报*, 1993, 13(1):45~50
16. 潘根兴, 黄瑞采, 丁瑞兴. 淮北白浆土铁锰质物相形态类型. *南京农业大学学报*, 1991, 14(2):94~95
17. 张民, 马丽, 骆洪义. 铁锰结核的元素组成及微形态特征. *山东农业大学学报*, 1997, 28(3):305~312
18. 殷细宽, 曾维琪. 广西第四纪红色粘土风化壳几个问题的探讨. 陆景冈主编土壤地质. 北京: 中国农业出版社, 1997. 55~61
19. 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社. 1978
20. Turner S. Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, 1981, 212:1024~1026

MINERALOGY OF MANGANESE IN IRON-MANGANESE NODULES OF SEVERAL SOILS IN CHINA

Tan Wen-feng Liu Fan Li Yong-hua He Ji-zheng Li Xue-yuan

(Key Laboratory of Subtropical Soil Resources & Environment, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Summary

X-ray diffraction and selective chemical extraction methods were used to investigate the types of manganese minerals in iron-manganese nodules of several soils in China. The changes of relative intensity of X-ray diffraction patterns were studied before and after chemically selective extraction. It was found that lithiophorite was a common manganese mineral in all tested iron-manganese nodules with high degree of crystallinity. Todorokite, however, was predominant manganese mineral of iron-manganese nodules in cal-aquic Vertisols of Shandong province (No. 5-4). The iron-manganese nodules of arp-udic Luvisols (No. 2-1, No. 4-1) in Hubei province contained birnessite and vernadite. Moreover, hollandite was found in iron-manganese nodules of alt-udic Ferrisols in Yizhang, Hunan province (No. A), arp-udic Luvisols (No. 4-1) in Zaoyang, Hubei province and cal-aquic Vertisols (No. 5-1) in Shangdong province. There were a few of coronadite in iron-manganese nodules of alt-udic Ferrisol in Guiyang, Hunan province (No. 1-1). The types and amounts of manganese minerals in soil iron-manganese nodules were related to conditions of soil materials and environments.

Key words Soil, Iron-manganese nodule, Manganese minerals, X-ray diffraction