

海南岛北部玄武岩上土壤发生研究

II. 铁氧化物特征*

黄成敏[†] 龚子同 杨德涌

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 研究了海南岛北部玄武岩上发育的不同风化成土年代土壤系列的铁氧化物特征。研究表明,随风化成土时间增加,土壤发生过程中形成的游离铁(Fe_d)以及铁游离度(Fe_d/Fe_t)增大,铁活化度(Fe_o/Fe_d)降低。穆斯堡尔谱分析显示风化成土时间从 9×10^4 a、 64×10^4 a 至 181×10^4 a,土壤黏粒中形成的赤铁矿含量占铁氧化物的比例从 16%、25% 增至 48%。风化成土时间越短,土壤中针铁矿结晶程度越差。X-射线衍射结果表明土壤细土和黏粒中赤铁矿含量与风化成土时间呈正比增加。同时,土壤有磁铁矿含量减少、磁赤铁矿增加的趋势。

关键词 土壤发育,成土时间,铁氧化物,玄武岩

中图分类号 S151.1

土壤中游离的铁氧化物是成土作用的产物,被认为是土壤发生和发育的函数^[1]。在相同或相近的 pH、降雨量、气温、排水状况等成土环境下,常用于热带和亚热带地区评价土壤发育程度^[1,2]和推断相对成土年龄^[3]。

地处热带的海南岛北部分布有不同时代喷发的玄武岩,其上发育的土壤因风化成土时间差异,而其他成土因素相同或相近,形成一个风化成土时间由远至近的系列土壤(Soil chronosequence)。这为深入探讨土壤发育进程中铁氧化物的化学和矿物形态的变化特征及其机理提供良好的研究场所,对热带地区土壤发生和发育、第四纪地质的研究具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

选择采集海南岛北部第四纪以来不同时代喷发的玄武岩上发育的土壤(表 1)。采样地点均位于琼北沿海台地半湿润地区,年均温 $23 \sim 24^\circ\text{C}$, $\geq 10^\circ\text{C}$ 年积温 $8\ 500 \sim 8\ 700^\circ\text{C}$, 年降雨量 $1\ 400 \sim 1\ 800\text{mm}$ 。由于控制和影响这些土壤的成土因素,除成土时间外,均相同或相近,因而形成一个风化成土时间由远至近的土壤系列。土壤类型随风化成土年代由弱发育的新成土逐渐向高度发育的铁铝土演化(表 1)。

* 中国科学院特别支持和国家自然科学基金重点资助项目“中国土壤系统分类”研究部分结果

[†] 现在四川大学环境学院,成都 610065

收稿日期:2000-08-31;收到修改稿日期:2001-03-04

1.2 分析方法

1.2.1 土壤铁氧化物化学形态分析 游离铁(Fe_d)、无定形铁(Fe_o)、络合铁(Fe_p)分别采用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—重碳酸钠溶液(DCB)、草酸—草酸铵缓冲溶液和焦磷酸钠溶液提取,比色法测定^[4]。土壤全铁(Fe_t)含量采用等离子光谱仪(ICP—AES),在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室测定。

1.2.2 土壤铁氧化物矿物形态分析 (1)土壤的铁氧化物的穆斯堡尔谱分析(Mössbauer Spectroscopy)。细土和黏粒样品分别在300K(室温)和77K温度下于常规等加速穆斯堡尔谱仪上测定,采用10m $Ci^{57}Co/Pd$ 放射源,同质异能位移相对于 $\alpha-Fe$,在南京大学化学系完成。(2)细土和黏粒的X-射线衍射分析(XRD)。未去铁的粘粒($<2\mu m$)和未去铁细土($<2mm$)样品进行X-射线衍射分析,采用粉末压片法测定。为浓聚铁氧化物,去除高岭石和三水铝石等矿物,对细土样品用 $5mol L^{-1} NaOH$ 溶液处理后的再进行X-射线衍射分析^[5]。

表1 土壤剖面的基本形态特征

Table 1 Basic morphological features of soil profiles

采样地点 Location (剖面号) (Prof. No)	土壤深度 Soil depth (cm)	发生层次 Horizon	土壤颜色 Soil color (干态) (Dry)	质地 Texture	pH (H_2O)	土壤类型 ^[6] Soil type	风化成土时间 Soil-forming age(10^4a)
琼山市 十字路	0~15	Ap	暗棕 10YR4/4	粉壤土	6.38	石质筒育湿润新成土	1 ^[7]
HE09	15~30	(A)C	黑棕 10YR3/2	粉质黏壤土	6.57		
	30~50	C ₁	灰白 10YR8/1 与 10YR3/1 杂	粉质黏壤土	7.13		
	50~80	C ₂	灰白 10YR8/1 为主	粉壤土	6.89		
儋州市 洋浦	0~12	A	棕 7.5YR4/6	黏壤土	6.17	普通铁质湿润锥形土	9.0 ± 2.0 ^[7]
HW03	12~44	AC	棕 7.5YR4/6	粉质黏壤土	6.13		
	44~100	C			6.45		
定安县 石坡乡	0~15	A	棕 10YR4/4	壤土	5.57	普通铁质湿润锥形土	14.6 ± 0.9 ^[8]
HE05	15~35	A(B)	棕 10YR4/4	壤土	5.49		
	35~50	B	棕 10YR4/4	黏壤土	6.06		
	50~75	C	暗棕 10YR3/3	黏土	6.30		
儋州市 德义岭	0~6	A	暗红棕 5YR3/4	黏土	4.75	盐基筒育湿润富铁土	64 ^[9]
HW04	6~22	AB	暗红棕 5YR3/6	黏土	4.72		
	22~37	B	暗红棕 5YR3/6	黏土	5.25		
	37~65	BC	暗红棕 5YR3/5	黏土	5.10		
琼山市 云龙镇	0~25	A	亮红棕 5YR5/8	黏土	4.49	水化暗红湿润铁铝土	133 ± 18 ^[7]
HE10	25~50	AB	亮红棕 5YR5/6	黏土	5.27		
	50~70	B ₁	亮红棕 5YR5/6	黏土	5.23		
	70~90	B ₂	亮红棕 5YR5/6	黏土	5.11		
	90~120	B ₃	亮红棕 5YR5/6	粉质黏土	4.79		
	120~140	BC	亮红棕 5YR5/7	粉质黏土	4.77		
儋州市 新盈农场	0~25	A	暗红棕 25YR3/6	黏土	4.17	腐殖暗红湿润铁铝土	181 ± 8 ^[7]
HW02	25~52	AB	暗红棕 25YR3/6	粉质黏土	4.85		
	52~88	B ₁	暗红棕 25YR4/6	粉质黏土	4.82		
	88~128	B ₂	暗红棕 25YR4/6	黏土	4.64		
	128~150	B ₃	暗红棕 25YR4/6	粉质黏土	4.73		
	150~180	BC	暗红棕 25YR4/8	粉质黏土	4.86		

2 铁氧化物的化学形态

玄武岩发育的土壤中游离铁含量在 $104.5 \sim 172.5 \text{ g kg}^{-1}$ 之间,一般高于半风化体中的 $58.4 \sim 143.9 \text{ g kg}^{-1}$ (表 1)。由火成岩形成的土壤,其游离铁量被认为是成土过程中形成的铁的总量^[1,3],因而风化成土年代老的土壤游离铁含量一般较高,各剖面土层加权平均的游离铁含量 ($Y, \text{g kg}^{-1}$) 与风化成土时间 ($X, 10^4 \text{ a}$) 有显著的相关关系, $Y = 0.26X + 118.3$ ($r = 0.9620, n = 6$)。同时游离铁含量 ($Y, \text{g kg}^{-1}$) 高低与土壤全铁含量 ($X, \text{g kg}^{-1}$) 呈极显著的线性正相关, $Y = 1.025X - 95.7$ ($r = 0.9015, n = 24$), 在一定程度上说明土壤全铁含量对游离铁数量的制约作用。由于受母岩含铁量的影响,所以土壤或黏粒的铁游离度 (Fe_d/Fe_t), 即游离铁与全铁含量比值,更能反映土壤发育程度^[3]。土壤铁游离度从 HE09 剖面 ($1 \times 10^4 \text{ a}$) A₁C 层的 46.6% 增至 HW02 剖面 ($181 \times 10^4 \text{ a}$) B₂ 层的 68.6%, 各剖面土层加权平均后铁游离度 ($Y, \%$) 随风化成土时间 ($X, 10^4 \text{ a}$) 增加以对数形式提高 ($R^2 = 0.9854, n = 6$), 土壤发育为富铁土和铁铝土后,铁游离度的增加明显减缓。

土壤无定形铁 (Fe_o) 可以衡量结晶差,如水铁矿等和部分有机络合态铁的数量^[1,3]。风化成土时间短的土壤无定形铁含量高,HE09 剖面的表层土壤中最高至 19.1 g kg^{-1} , 而风化成土时间较长的土壤大多低于 5.0 g kg^{-1} , 最低于 2.0 g kg^{-1} 。土壤中的无定形铁含量高于 C 层或半风化体,可能与游离铁、有机质含量以及氧化还原作用等有关 (表 2)。土壤或黏粒中氧化铁的活化度 (Fe_o/Fe_d), 即无定形铁与游离铁含量的比值,可说明游离铁氧化物结晶相对优劣的指标^[1]; 同时也在一定程度上反映土壤风化的程度^[1,3]。在玄武岩发育系列土壤中风化成土时间 $133 \times 10^4 \text{ a}$ 以上铁活化度 $< 4.0\%$, 而发育浅的土壤中均 $> 7.0\%$, 相关分析亦表明所研究的各剖面土层加权平均后铁活化度与土壤年龄的呈对数形式显著负相关 ($R^2 = 0.9049, n = 6$)。说明了随风化成土过程发展,土壤铁氧化物结晶程度的提高,这与 X-射线衍射分析、穆斯堡尔谱的研究结果可以相互印证 (见下文)。

表 2 土壤中各种化学形态铁的含量及其比例关系

Table 2 Contents and ratios of iron of various forms in soils

采样地点 (Location (剖面号) (Prof. No)	土壤深度 (Soil depth (cm))	全铁含量 (Total iron Fe_t (g kg^{-1}))	游离铁含量 (Free iron Fe_d (g kg^{-1}))	无定形铁含量 (Amorphous iron Fe_o (g kg^{-1}))	络合铁含量 (Free iron Fe_p (mg kg^{-1}))	铁游离度 (Fe_d/Fe_t (%))	铁活化度 (Fe_o/Fe_d (%))	铁络合度 (Fe_p/Fe_o (%))
琼山市	0~15	247.9	116.7	19.1	269	47.1	16.4	1.4
十字路	15~30	224.2	104.5	16.3	578	46.6	15.6	3.5
HE09	30~50	—	78.7	13.0	553	—	16.5	4.3
	50~80	191.2	58.4	9.7	421	30.6	16.6	4.3
儋州市	0~12	236.8	127.8	7.8	190	54.0	6.1	2.4
洋浦	12~44	212.9	123.3	7.5	652	57.9	6.1	8.6
HW03	44~100	224.3	125.6	6.4	118	56.0	5.1	1.8
定安县	0~15	—	120.8	13.9	593	—	11.5	4.3

续表

采样地点 Location (剖面号) (Prof. No)	土壤深度 Soil depth (cm)	全铁含量 Total iron Fe _t (g kg ⁻¹)	游离铁含量 Free iron Fe _d (g kg ⁻¹)	无定形铁含量 Amorphous iron Fe _o (g kg ⁻¹)	络合铁含量 Free iron Fe _p (mg kg ⁻¹)	铁游离度 Fe _d /Fe _t (%)	铁活化度 Fe _o /Fe _d (%)	铁络合度 Fe _p /Fe _o (%)
石坡乡	15~35	230.6	127.1	11.5	302	55.1	9.0	2.6
HE05	35~50	233.2	141.8	6.1	112	60.8	4.3	1.8
	50~75	194.5	133.7	3.9	65	68.8	2.9	1.7
	75+	—	121.5	5.0	196	—	4.1	3.9
儋州市	0~6	201.3	123.4	4.3	652	61.3	3.5	15.3
德义岭	6~22	208.6	128.5	4.9	549	61.6	3.8	11.3
HW04	22~37	213.7	131.7	5.7	356	61.6	4.3	6.3
	37~65	212.0	133.7	5.7	488	63.1	4.3	8.5
	65~100	229.2	143.9	7.8	333	62.8	5.4	4.3
琼山市	0~25	246.2	156.4	2.0	112	63.5	1.3	5.7
云龙镇	25~50	237.6	154.3	3.5	21	64.9	2.3	0.6
HE10	50~70	223.2	147.4	3.4	24	66.0	2.3	0.7
	70~90	—	146.9	3.4	28	—	—	0.8
	90~120	220.3	148.2	3.2	36	67.3	2.1	1.1
	120~140	—	150.4	3.3	25	—	2.2	0.7
儋州市	0~25	247.5	162.9	3.5	181	65.8	2.1	5.2
新盈农场	25~52	250.8	165.5	4.6	20	66.0	2.8	0.4
HW02	52~88	251.3	172.5	5.0	18	68.6	2.9	0.4
	88~128	254.6	167.3	5.2	11	65.7	3.1	0.2
	128~150	252.3	163.0	5.1	1	64.6	3.1	0.0

注：“—”表该项未测。表中各形态 Fe 含量均以 Fe₂O₃ 表示。

土壤中络合态铁(Fe_p)主要是与有机物质结合的铁,不同土壤剖面中络合铁的含量变化在 1mg kg⁻¹至 593mg kg⁻¹之间,剖面上部土壤络合铁的含量明显高于下部土壤,土壤中的含量又高于岩石、母质、半风化体部分,主要受制于有机质的含量。另外,土壤中的铁络合度(Fe_p与 Fe_o之比值)多在 10%以下,说明土壤中无定形铁以无机态形式为主。

3 铁氧化物矿物形态

土壤发生中形成的次生铁氧化物的矿物类型、数量和结晶度以及铝同晶替代铁氧化物矿物中的数量在指示土壤发育时十分重要^[10]。

3.1 穆斯堡尔谱研究

利用⁵⁷Fe 的 14.4keVγ 射线产生的穆斯堡尔效应,得到穆斯堡尔谱参数,如同质异能位移(IS)、四极分裂(QS)、超精细内磁场(H)等目前是区分铁氧化物的最有效的手段之

—[10,11]。

在室温(300K)下由于铁化合物颗粒细小产生的超顺磁效应和 Al、Ti 等对铁化合物结构中 Fe 的同晶替代,导致测定的细土和黏粒的穆斯堡尔谱均为超顺磁性双峰^[11];未能获得各铁氧化物的典型谱线(图 1)和有效的穆斯堡尔参数(表 3)。说明各土壤细土或黏粒中铁氧化物都以 Fe³⁺ 为主,铁氧化物颗粒处于超顺磁状态(即颗粒粒径 < 0.025 μm)。

因此降低测定温度至液氮温度(77K)以减少超顺磁效应的影响。选择风化成土时间 9、64、181 万年的 HW03、HW04 和 HW02 土壤黏粒样品进行穆斯堡尔谱测试,得到分辨效果较好的,由两个六线谱和一个两线谱组成的 77K 的穆斯堡尔谱(图 2)。

表 3 土壤样品室温下的穆斯堡尔谱参数

Table 3 Parameters of soil samples under Mössbauer spectroscopy at room temperature

剖面号 Prof. No	样品号 Sample No	土壤深度 Soil depth (cm)	样品类型 Sample type	IS (mm s^{-1})	QS (mm s^{-1})
HW03	112	12 ~ 44	粘粒	0.35	0.58
HE05	20	15 ~ 35	粘粒	0.36	0.59
HW04	117	22 ~ 37	粘粒	0.35	0.56
				0.34	2.05
HE10	45	50 ~ 70	粘粒	0.32	0.56
HW02	108	52 ~ 88	粘粒	0.34	0.54
				0.73	0.30
				0.47	2.18
HW02	108A	52 ~ 88	细土	0.35	0.60
				0.99	0.84
				0.47	2.59

注:IS—同质异能位移;QS—四极分裂。

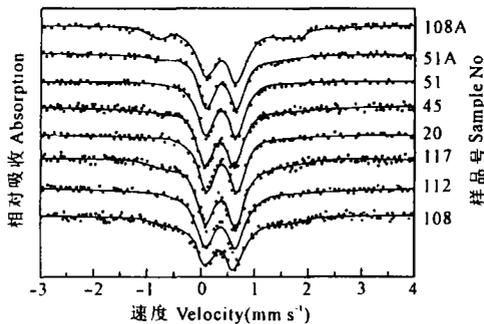


图 1 室温下土壤样品的穆斯堡尔谱

Fig.1 Mössbauer spectroscopy of soil samples at room temperature

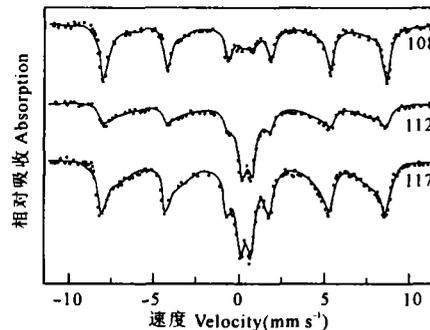


图 2 77K 下土壤粘粒样品的穆斯堡尔谱

Fig.2 Mössbauer spectroscopy of clay fraction at 77K

在琼北干湿季分明的条件下,适合赤铁矿形成^[1,10]。由表 4 可以看出,随风化成土时间的增加,土壤黏粒组分中赤铁矿含量占铁氧化物的比例从 16% 增至 48%。而样品中针

铁矿的内磁场 H 均较小,表明针铁矿的结晶度较差。风化成土时间越短, H 值越低,112 号样品已接近水铁矿的 H 值,显示其结晶程度很差^[1]。也就是说,随风化成土时间增加,针铁矿的结晶度也略有提高。同时,表 4 中显示即使在 77K 温度下仍有超顺磁态的铁氧化物不能分辨。但随土壤年龄的增加,这部分的相对含量逐渐减少,说明铁氧化物具有结晶度提高和矿物颗粒增大的趋势。

表 4 土壤粘粒的穆斯堡尔谱参数 (77K)

Table 4 Mössbauer spectroscopic parameters of clay fraction at 77K

样品号 Sample No	剖面号 Prof. No	IS (mm s^{-1})	QS (mm s^{-1})	H (T)	RA (%)	铁氧化物类型 Iron oxides
112	HW03	0.43	-0.11	50.9	16	赤铁矿
	儋州市	0.48	-0.12	45.0	51	针铁矿
	洋浦	0.48	0.56	—	33	超顺磁态 Fe^{3+}
117	HW04	0.42	-0.11	51.3	25	赤铁矿
	儋州市	0.46	-0.14	45.5	51	针铁矿
	德义岭	0.49	0.58	—	24	超顺磁态 Fe^{3+}
108	HW02	0.42	-0.12	51.3	48	赤铁矿
	儋州市	0.41	-0.19	45.8	41	针铁矿
	新盈农场	0.45	0.59	—	11	超顺磁态 Fe^{3+}

注:IS—同质异能位移;QS—四极分裂;H—超细内磁场;RA—相对面积。

上述穆斯堡尔谱中未能检出磁铁矿或/和磁赤铁矿可能是由于:(1)土壤发生过程中形成的磁赤铁矿和磁铁矿颗粒小,在 77K 时仍处于超顺磁态^[12],需要更低温度如液氦温区(4K 左右)才能区分出来;(2)含量低;(3)晶粒被赤铁矿或针铁矿包裹^[13]。

3.2 X-射线衍射研究

在运用 X-射线衍射(XRD)鉴别土壤晶形铁氧化物时,土壤中含有大量的高岭石以及三水铝石等产生干扰,影响判别效果,常用 $5 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 消煮土壤样品以去除高岭石和三水铝石等矿物,达到浓聚氧化铁的目的。这种处理方法虽可使一定量的非晶质或结晶差的铁氧化物,如水铁矿等转化为针铁矿,但对其它晶质的铁氧化物影响不大^[9]。

图 3 和图 4 显示风化成土时间短的 HE09 剖面中,黏粒的矿物组成中除高岭石占绝对优势外,另有少量的赤铁矿,但未见其它铁氧化物;对细土热碱处理后 XRD 结果则表明土体中铁氧化物除有少量的赤铁矿外还有磁铁矿。HW03 剖面中土壤黏粒以高岭石为主,有少量的赤铁矿和钛铁矿;土体中则未见赤铁矿,铁氧化物以钛铁矿为主。HE05 剖面土壤中黏粒的铁氧化物少,可能存在少量的赤铁矿和针铁矿;土体中铁氧化物明显为钛铁矿,可能有针铁矿。发育至属富铁土的 HW04 剖面时,黏粒中黏土矿物主要是高岭石和赤铁矿,铁氧化物除赤铁矿外,含有一定量的针铁矿和磁赤铁矿;土体中铁氧化物未见针铁矿,仍以赤铁矿为主,含有一定量磁赤铁矿。至铁铝土阶段时,HE10 剖面中土壤黏粒中黏土矿物以高岭石、赤铁矿、三水铝石为主,铁氧化物中除赤铁矿外,有少量针铁矿和磁赤铁矿;而土体中铁氧化物见赤铁矿和针铁矿,未发现磁赤铁矿,针铁矿的数量明显较黏粒中

增加与前面提及 NaOH 溶液处理可使部分非晶质铁氧化物(XRD 不能探测)转化为针铁矿有关^[9]。HW02 剖面黏粒中黏土矿物仍以高岭石、赤铁矿、三水铝石为主,还存在一定量的磁赤铁矿;土体中铁氧化物以赤铁矿为主,含有一定量的磁赤铁矿和针铁矿。

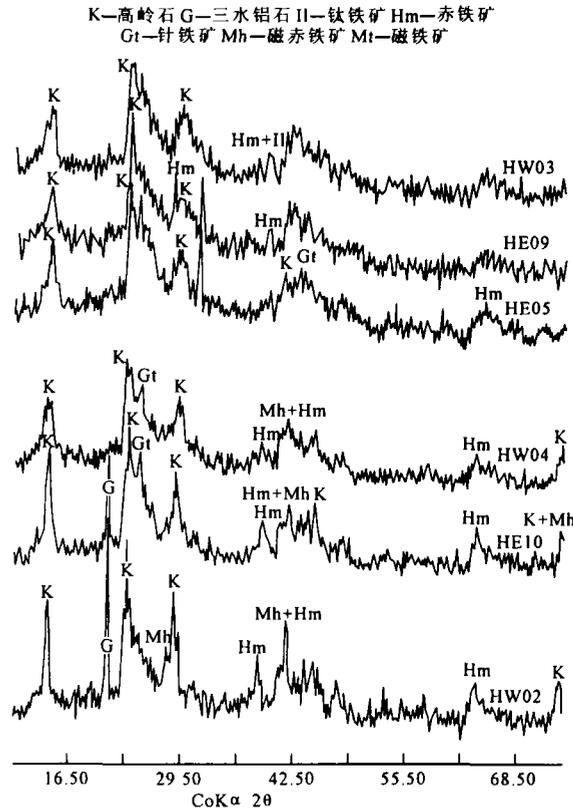


图3 土壤粘粒的 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction diagrams of clay fraction in soils

上述研究证实热带地区高度发育的铁铝土中一般不存在磁铁矿,与他在不同母质和基岩上发育土壤研究结果相同^[14,15]。

由表5可见,随着风化成土时间增加,赤铁矿含量增加的趋势比较明显,在相近的水分条件下,针铁矿的含量也增加;发育至湿润锥形土(风化成土时间 10×10^4 a 左右)时,土壤中氧化物以钛铁矿为主,之后再转向形成以赤铁矿为主。钛铁矿在热带和亚热带土壤中均有分布^[15],发育初期 XRD 谱研究铁氧化物以钛铁矿为主,说明铁氧化物结晶度差,虽有少量赤铁矿,但以水铁矿为主,穆斯堡尔谱结果也反映 HW03 剖面铁氧化物结晶不好。磁铁矿因成土风化作用在土壤中含量减少,发育 10×10^4 a 左右时基本风化完毕。磁赤铁矿至富铁土时 XRD 已可检测出来,但磁赤铁矿含量并不随土壤形成年龄成正比增加,HE10 细土就未能检出。黏粒和细土中铁氧化物组成有一些小差异可能与样品是否经 NaOH 溶液处理有关。

表 5 不同风化成土时间土壤中铁氧化物组成

Table 5 Iron oxides in soils at different developing and weathering ages

采样地点 Location (剖面号) Prof.No	粘粒铁氧化物 Iron oxides in clay fraction(<2 μ m)	细土铁氧化物 Iron oxides in fine-earth fraction(<2mm)
琼山市十字路 (HE09)	少量赤铁矿	少量赤铁矿和磁铁矿
儋州市洋浦 (HW03)	少量赤铁矿和钛铁矿	少量钛铁矿
定安县石坡乡 (HE05)	可能有少量赤铁矿和针铁矿	少量钛铁矿,可能有针铁矿
儋州市德义岭 (HW04)	多量赤铁矿,少量针铁矿和磁赤铁矿	多量赤铁矿和少量磁赤铁矿
琼山市云龙镇 (HE10)	大量赤铁矿和针铁矿,少量磁赤铁矿	大量赤铁矿和针铁矿
儋州市新盈农场 (HW02)	大量赤铁矿和一定量磁赤铁矿	大量赤铁矿,一定量磁赤铁矿与针铁矿

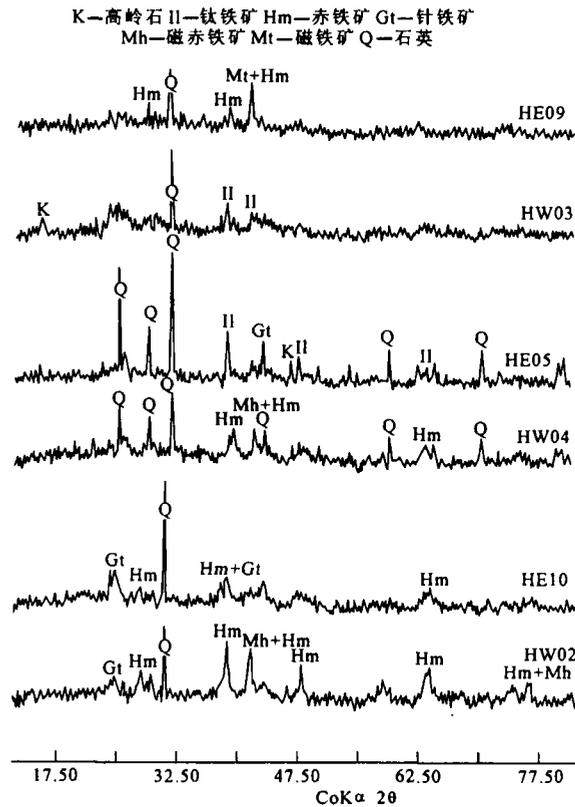


图 4 细土部分(<2mm)的 X-射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction diagrams of fine-earth fraction(<2mm)in soils

4 结 论

在本文所研究的土壤中游离铁(Fe_d)以及铁游离度(Fe_d/Fe_t)、铁活化度(Fe_o/Fe_d)比值随风化成土时间增加,前两者增大,后者降低。

穆斯堡尔谱结果显示风化成土时间从 9×10^4 a、 64×10^4 a、 181×10^4 a, 土壤黏粒中形成的赤铁矿含量占铁氧化物的比例从 16%、25% 增至 48%。土壤中针铁矿的内磁场 H 值越低,表明针铁矿结晶程度差,而且风化成土时间越短,针铁矿结晶程度越差。

XRD 结果也表明所研究的土壤细土和黏粒中赤铁矿含量与风化成土时间呈正比增加。另外,土壤有磁铁矿含量减少、磁赤铁矿增加的趋势,但其数量增减与成土年龄不以直线方式变化。

参 考 文 献

1. Schwertmann U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Adv. Soil Sci.*, 1985, 1: 171 ~ 200
2. Bockheim J G, Marshall J G, Kelsey H M. Soil-forming processes and rates on uplifted marine terraces in southwestern Oregon, USA. *Geoderma*, 1996, 73: 39 ~ 62
3. Aniku J R F, Singer M J. Pedogenic iron oxides trends in a marine terrace chronosequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 147 ~ 152
4. 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 62 ~ 411
5. Goodman B A, Berrow M L, Russell J D. Transformation of poorly-crystalline oxides during boiling with NaOH to concentrate iron oxides from soils. *J. Soil Sci.*, 1988, 39: 87 ~ 98
6. 龚子同, 陈志诚, 雷文进等著. 中国土壤系统分类—理论·方法·实践. 北京: 科学出版社, 1999. 241 ~ 778
7. 葛同明, 陈文寄, 徐行. 雷琼地区第四纪地磁极性年代表—火山岩钾—氩年龄及古地磁学证据. *地球物理学报*, 1989, 32(5): 500 ~ 558
8. 冯锦江, 胡碧茹. 琼北第四纪玄武岩化学风化速率的初步研究. *地质科学*, 1992(增刊): 295 ~ 301
9. 冯国荣. 华南沿海新生代玄武岩基本特征及其构造环境的关系. *华南沿海新生代地质, 中山大学学报论丛(自然科学版)*, 1992, 27: 93 ~ 103
10. Schwertmann U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki J W, Goodman B A, Schwertmann U. ed. *Iron in Soil and Clay Minerals*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987. 267 ~ 308
11. Fontes M P F, Bowen L H, Weed S B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: II. Mössbauer studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 1 150 ~ 1 155
12. Maher B A, Taylor R M. Formation of ultrafine-grained Magnetite in soils. *Nature*, 1988, 336: 368 ~ 379
13. Singer M J, Bowen L H, Verosub K L. Mössbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. *Clays Clay Miner.*, 1995, 43: 1 ~ 7
14. Goulart A T, Fabris J D, De Fesus M F. Iron oxides in a soil developed from basalt. *Clays Clay Miner.*, 1998, 46: 369 ~ 378
15. 张效年, 李庆远. 华南土壤的黏土矿物组成. *土壤学报*, 1958, 6(3): 178 ~ 192

**GENESIS OF SOILS DERIVED FROM BASALT
IN NORTHERN HAINAN ISLAND
II. IRON OXIDES**

Huang Cheng-min[†] Gong Zi-tong Yang De-yong

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

Summary

Characteristics of iron oxides in soils with a chronosequence developed from basalt have been studied in Northern Hainan Island. The results show that pedogenic free iron oxides (DCB-Fe) and Fe_d/Fe_t (ratio of DCB-Fe to total Fe) increase and Fe_o/Fe_d (ratio of active Fe to DCB-Fe) decrease with increase in soil-forming age. The ratio of pedogenic hematite to iron oxides reaches from 16%, 25% to 48% in soil clays at soil-forming age of 9×10^4 a, 64×10^4 a to 181×10^4 a determined by Mössbauer Spectroscopy. Furthermore the younger the soil-forming age, the poorer the crystallinity of goethite in soils. Also, X-ray diffraction studies indicate that the hematite contents in fine-earth fraction and clay fraction rise with increase in soil-forming age and that magnetite descends while maghemite ascends in content.

Key words Soil genesis, Soil ages, Iron oxides, Basalt

[†] College of Environmental Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065