

水耕人为土某些氧化还原形态特征的 微结构和形成机理*

张甘霖 龚子同

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 结合微形态观察和特征微区化学成分的电子能谱测定, 对水耕人为土几种典型的氧化还原形态特征的结构进行了解析, 并在此基础上提出了它们的形成机理。结果表明, 根孔/裂隙淀积铁质胶膜形成于还原亚铁离子在根孔或裂隙面的氧化富集, 该过程是 Fe^{2+} 吸附于铝硅酸盐粘粒表面被氧化; 根际铁质同心圆的形成涉及反应—转移—反馈的自组织过程, 导致条带状富铁与贫铁区域的形成; 淋失胶膜可分为铁锰淋失胶膜和粘粒淋失膜(淋余膜), 二者在微结构和化学成分上有明显不同, 后者不仅铁锰的淋失更甚, 而且伴随铝硅酸盐粘粒的分解。

关键词 水耕人为土, 氧化还原形态特征, 微形态, 形成机理, 自组织

中图分类号 S152.4

水耕人为土作为一种重要的人工湿地土壤, 其分类位置一直存在不同的意见, 过去称为水稻土, 在美国土壤系统分类中^[1], 它主要属于筒育潮湿锥形土; 在中国土壤系统分类^[2]和 WRB(世界土壤资源参比基础)^[3]中它是人为土的一部分, 因为人为活动导致铁锰的移动而形成了新的土层, 新生的氧化还原形态特征就是一系列独特土壤发生过程的证据。氧化还原形态特征(Redoxi-morphic features)泛指土壤经历氧化还原交替和/或物质重新移动(如淋溶淀积)后产生的独特形态特征。在大形态上过去笼统地称为“斑纹”或“胶膜”, 根据微形态研究的有关结果, 可以划分为孔隙壁铁质胶膜、孔隙壁粘粒胶膜、根际铁质同心圆、铁锰淋失胶膜等主要类型。自1991年起, 国际上拟通用“氧化还原形态特征”取代“斑纹”一词, 以表征潮湿土壤水分状况的存在或历史^[4], 因而是潮湿土壤定量诊断的重要指标, 在湿土的发生、演变和分类上有重要的意义。氧化还原形态特征的内在结构和形成机理一直缺乏详细的描述和探讨, 使不同类型的特征没有明确的区分。本研究首次结合微形态鉴定和电子探针分析, 对几种主要氧化还原形态特征的特性和形成机理进行了微区解析, 明确了它们的结构并探讨了它们形成的机理, 为水耕人为土的诊断和分类提供了重要依据。

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 49831004)和中国科学院特别支持项目部分内容。

收稿日期: 1999-10-25; 收到修改稿日期: 1999-12-20

1 材料与方法

以太湖和洞庭湖地区典型水耕人为土为样本,采集原状土壤,风干。土壤薄片制备采用不饱和聚酯树脂浸渍,固化、磨片^[5]。在微形态观察的基础上,确定有意义的氧化还原形态特征特定部位并标明位置。用酒精溶解树脂,移去盖玻片,并洗涤样品多次,晾干,然后在 EDS 电子能谱仪上进行观察和微区元素含量测定。

2 结果与讨论

2.1 孔隙壁铁质胶膜

水耕人为土中的孔隙壁铁质胶膜极为常见,特别是在以冲积、沉积物为母质的土壤中更为普遍。其微形态特征如图 1 所示。从图中可以看出,该类胶膜中孔隙或裂隙壁处浓聚最明显,颜色最深,向土壤基质一侧逐渐减弱,颜色逐渐变淡。

针对根孔边缘和接近基质部位分别进行电子探针能谱分析和微区元素含量测定。从表 1 可以看出,土壤微结构中在极小范围之内(0.1mm×0.1mm)成分有极大的变化。以 Fe

表1 根孔边缘和外缘相对元素含量组成

Table 1 Relative elemental content (%) in the root pore surface and interior matrix (%)

| 部 位 Positions | Na | Mg | Al | Si | K | S | Ca | Ti | Mn | Fe |
|------------------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| 孔隙边缘 | 0.27 | 0.61 | 11.64 | 63.56 | 2.89 | 0.28 | 0.90 | 0.66 | 0.35 | 18.99 |
| 外缘基质 | 0.22 | 1.08 | 13.43 | 78.41 | 2.38 | 2.14 | 0.75 | 0.51 | 0.08 | 2.97 |
| 孔壁/基质 | 1.23 | 0.56 | 0.87 | 0.81 | 1.22 | 0.13 | 1.20 | 1.29 | 4.38 | 6.39 |

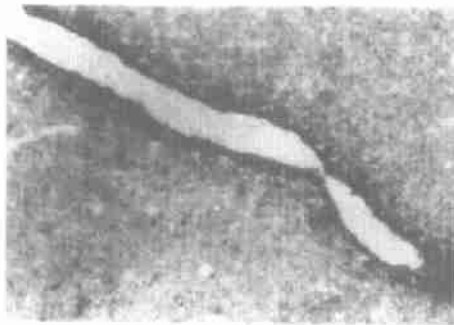


图1 孔隙壁铁质胶膜(×36,单偏光)

Fig.1 Pore-wall Iron Ring
pore (plane polarized light, ×36)

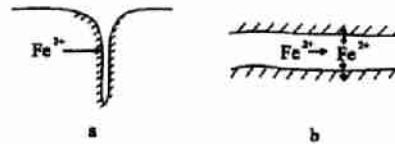


图2 淀积根孔(a)和裂隙胶膜(b)形成图解

Fig.2 Illustration of the formation of root
(a) and fissure (b) iron coatings

为例,根孔周围相对重量浓度是根孔外缘对照基质的 6.39 倍, Mn 同样存在类似差别。反过来, Si 和 Al 的含量则呈相反趋势, 外缘略小于基质。值得注意的是, 即使是在根孔的最边缘部分(0.01mm 宽度处, 电镜下放大倍数为 600 时定位), Fe 的比例也不会超过 30%, 主要成分仍为 Si 和 Al。这说明在根孔/裂隙周围 Fe^{2+} 氧化淀积时总是以含铁铝硅酸盐粘粒

的表面氧化方式进行,或者是 Fe^{2+} 直接被吸附于铝硅酸盐表面被氧化, Fe^{2+} 氧化并非形成单纯的 Fe 淀积胶膜。过去概念上的铁质胶膜实际上是粘粒胶膜,只是 Fe^{2+} 的沉淀改变了其成分。

根据微形态特征和元素含量测定的结果,可以得出根孔和土壤裂隙胶膜的形成模式。如图 2 所示,当处于淹水还原状态的土壤一旦排水,空气随之进入土壤孔隙,还原性铁离子氧化成为三价铁离子,沉积在根孔和裂隙结构面周围。这一过程与铝硅酸盐粘粒淀积同时进行。可以注意到孔隙边缘处 S 的含量也较基质为低,这是因为氧化过程同样会导致低价 S 的活化移动。

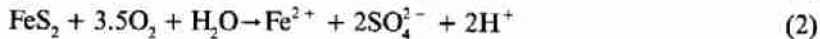
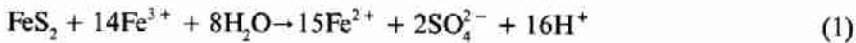
2.2 根际铁质同心圆

根际铁质同心圆是根际铁质环状物的一种,其微形态特征如图 3 所示。对该孔隙壁铁质胶膜薄片的电子探针分析可清楚地了解其中化学组成的变化。从表 2 可以看出,铁质同心圆各环与环间过渡带 Fe 含量差异较大,呈现有规律的交替高低分布模式。

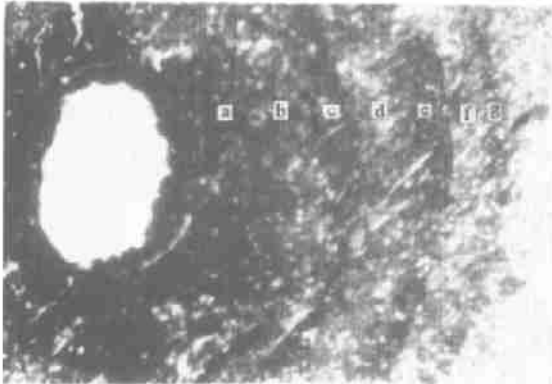
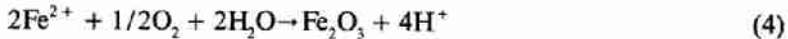
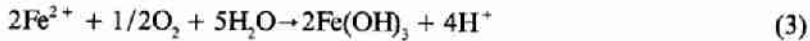
这种典型氧化还原形态特征的形成在水耕人为土中相当普遍,一般认为是周期性氧化还原交替作用的结果^[6]。然而,氧化还原交替到底如何造成环状的富铁带与贫铁带交替出现没有明确的解释。

当考察 Fe 的氧化还原过程时,应该注意到这样一个事实,即每一次淹水还原和排水氧化过程都将引起土壤 pH 值的改变^[7,8]。在根孔边缘(位置 a)由于游离氧的存在,发生如下反应:

有 S 存在时:



无 S 存在时:



a, c, e, g 为富铁条带 b, d, f 为贫铁条带
图3 根际铁质同心圆($\times 128$, 单偏光)

Fig.3 Rizospheric concentric iron rings
(plane polarized light, $\times 128$)

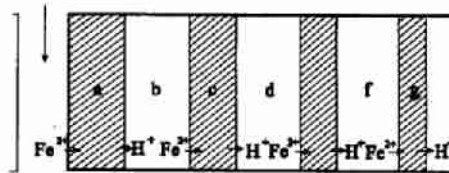


图4 根际铁质同心圆形成机理

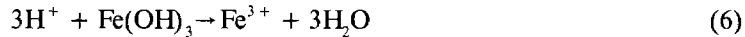
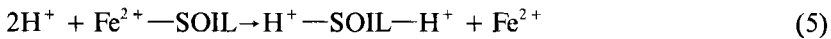
Fig.4 Formation mechanism of
rizospheric concentric iron rings

表2 根际铁质同心圆径向相对元素含量组成(%) (a, b, c, d, e, f, g对应于图3相应位置)

Table 2 Radial change of relative elemental content (%) in rizospheric concentric iron rings (a, b, c, d, e, f, g correspond to the marks of figure 3)

| 元素 Elements | 部位 Positions | | | | | | |
|----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | a | b | c | d | e | f | g |
| Na | 0.16 | 0.15 | 0.44 | 0.42 | 0.56 | 0.29 | 0.41 |
| Mg | 0.41 | 0.67 | 0.40 | 1.49 | 0.52 | 1.34 | 1.09 |
| Al | 13.06 | 17.77 | 14.22 | 16.48 | 13.43 | 17.53 | 12.76 |
| Si | 65.09 | 78.35 | 74.26 | 77.38 | 79.59 | 75.65 | 79.47 |
| S | 0.51 | 0.28 | 0.70 | 0.24 | 0.43 | 0.30 | 0.82 |
| K | 3.18 | 2.03 | 2.72 | 1.63 | 2.18 | 1.77 | 2.03 |
| Ca | 3.18 | 0.06 | 1.90 | 1.23 | 0.95 | 2.03 | 1.38 |
| Ti | 0.42 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.23 | 0.63 | 0.00 |
| Mn | 0.99 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 12.98 | 0.94 | 4.94 | 0.54 | 2.23 | 0.29 | 1.93 |

反应的结果之一,都是产生质子。H⁺的产生会进一步导致如下反应发生:



亦即氧化反应产生的 H⁺ 将会引起基质一侧土壤 Fe (Fe²⁺ 和 Fe³⁺) 的活化和扩散,随着离子扩散和迁移,这一区域 Fe 有所消耗,形成贫 Fe 带(b)。而活化的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 在外侧被氧化或水解而沉淀,形成又一个富铁条带(c)。在氧化的同时伴随新一轮 H⁺ 的产生和随后 Fe 的移动和氧化淀积,相继在 d 位和 f 位, e 位和 g 位,形成贫铁和富铁条带。因此,上述过程可归纳为: Fe²⁺ 氧化 H⁺ 产生 - Fe²⁺ 释放转移 - Fe²⁺ 再氧化,这是典型的反应-转移-反馈机制,正是在该机制的作用下产生了富铁和贫铁带交替出现的根际铁质同心圆。在水耕人为土中由于周期性的氧化还原过程不断强化反应式(1)~(6)所描述的反应步骤,使这一特殊的氧化还原形态特征得以形成。这一过程可用图 4 来加以说明。

这种现象实际上是一种自组织过程的结果。地质体中自组织现象产生的原因和后果(如条带状构造的产生)已有一些论述^[9,10], Ortoleva 在沉积岩中发现条带状结构并用反应-转移-反馈机制描述其形成机理^[9]。土壤中自组织现象则报道很少,水耕人为土中的自组织现象和机制还未见报道。Jenny 提到过北欧砂质沉积剖面中的周期性条带和同心环^[11],但没有作出任何机理上的解释。Tardy 和 Nahon 则明确地用自组织来解释砖红壤化作用中 Fe 结核的形成^[12,13]。

2.3 淋余粉砂膜

还原条件下铁锰活化而随土壤溶液迁出土体之外是一个极为常见的过程,其结果往往形成灰色的还原基质甚至潜育特征。在土壤孔隙的边缘,由于还原 Fe、Mn 的还原和淋失,形成淋失特征。孔隙淋失特征包括两种情形,一种仅有 Fe、Mn 的还原淋失,但粘粒并未分解,仍留于孔隙壁;另一种不仅 Fe、Mn 淋失,而且经过周期性氧化还原过程,粘粒的铁解作用发生^[14],粘粒也遭分解,易于分散而产物易被渗漏水带走,留下砂质和壤质颗粒,此时形成淋余粉砂膜,实际上是粘粒淋失膜。淋余膜的形成机理可用图 6 说明。

表3 淋余膜与普通粘粒胶膜的相对元素含量组成

Table 3 Relative elemental contents (%) of clay-depleted coating and normal clay coating

| 元素 Elements | 普通粘粒胶膜 Normal clay coating | | | | | | | 淋余粉砂膜 Clay-depleted coating | | | |
|----------------|----------------------------|-------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | 边缘-基质 Surface-Interior | | 边缘-基质 Surface-Interior | | | | | 边缘-基质 Surface-Interior | | 边缘-基质 Surface-Interior | |
| Na | 0.16 | 0.54 | 0.06 | 0.06 | 0.08 | 0.38 | 0.67 | 0.23 | 0.36 | 0.61 | 0.83 |
| Mg | 0.77 | 0.61 | 0.76 | 0.72 | 0.18 | 0.53 | 0.56 | 0.85 | 0.99 | 0.96 | 0.73 |
| Al | 27.76 | 25.76 | 32.23 | 24.52 | 22.60 | 21.02 | 28.36 | 20.29 | 17.62 | 19.81 | 25.18 |
| Si | 68.35 | 69.91 | 59.90 | 66.06 | 64.21 | 70.04 | 68.68 | 74.78 | 73.12 | 71.57 | 69.16 |
| S | 0.00 | 0.56 | 0.05 | 0.73 | 0.04 | 0.08 | 0.00 | 0.26 | 0.11 | 0.22 | 0.71 |
| K | 2.64 | 1.75 | 4.72 | 1.44 | 3.73 | 2.62 | 0.88 | 2.01 | 4.07 | 3.11 | 1.63 |
| Ca | 0.08 | 0.00 | 0.08 | 0.58 | 0.55 | 0.34 | 0.00 | 0.91 | 1.00 | 1.63 | 0.91 |
| Ti | 0.06 | 0.00 | 0.27 | 0.29 | 0.44 | 0.16 | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 0.49 | 0.00 |
| Mn | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.63 | 0.03 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.57 | 0.00 |
| Fe | 0.18 | 0.83 | 1.86 | 4.74 | 7.38 | 4.87 | 0.41 | 0.42 | 2.78 | 1.19 | 0.48 |

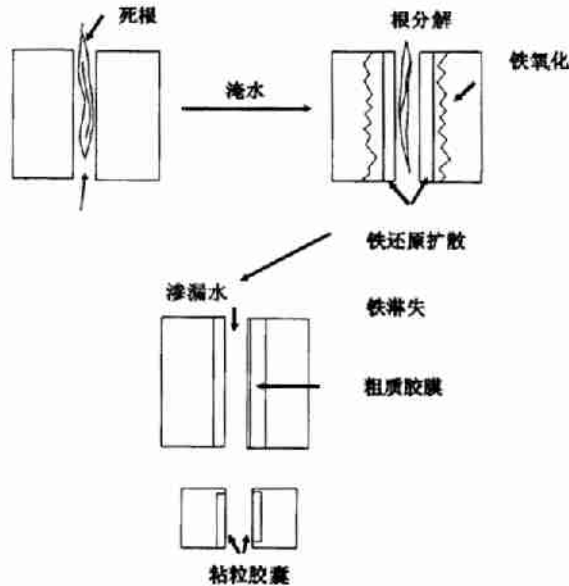
图5 淋余膜($\times 100$,单偏光,箭头所指为粉砂质膜位置)Fig.5 Clay-depleted coating (plane polarized light, $\times 100$, arrow points to the location of clay-depleted coating)

图6 淋余粉砂质膜形成机理

Fig.6 Formation mechanism of clay-depleted coating

这一形成机理可用实验测定的结果来证实。表3列出了两种新生特征不同部位的相对化学组成。从中可以看出,两种氧化还原形态特征中 Fe、Mn 都有流失,因为与普通土壤基质相比其近边缘一侧 Fe 的含量明显偏低,但向基质一侧有不同程度的富集现象,说明 Fe 还原活化的同时向基质一侧扩散,这是形成铁质假胶膜(Ferrigenous quasi-coating)^[8]的重要过程。从表中数据还可以看出, Mn 的最高含量出现在更靠近基质一侧,这说明 Mn 的还原扩散居先,比 Fe 扩散的更远。

粘粒淋失膜与普通铁锰胶膜的区别还可以从微区中 Si、Al 含量的差别得到说明。

与粘粒淋失膜相比,普通胶膜中含有较多的 Al 和较少的 Si,说明淋余粉砂膜中由于铁解过程的作用^[4],铝硅酸盐粘粒有一定程度的分解,留下质地较粗的含硅颗粒。

致 谢 感谢曹升赓先生在写作和审稿过程提出宝贵的修改意见。

参 考 文 献

1. Soil Survey Staff. Keys to Soil Taxonomy (8th Edition). Washington DC: United States Government Printing Office. 1998. 489~554.
2. 龚子同等. 中国土壤系统分类-理论·方法·实践. 北京:科学出版社,1999. 109~200.
3. ISSS/ISRIC/FAO. World Reference Base for Soil Resources. Rome: FAO Publication, 1998. 20~25
4. ICOMAQ (International Committee of Aquic Moisture Regime). Aquic Moisture Regime. 11th Circular Letter. United States Department of Agriculture, 1991.
5. 曹升赓,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
6. 曹升赓. 水稻土的微形态特征. 见:李庆远,主编. 中国水稻土. 北京:科学出版社,1992. 56~76
7. 于天仁. 水稻土的物理化学. 北京:科学出版社. 1983. 89~144
8. Vepraskas M, Guertal W R. Morphological indicators of soil wetness. Proceedings of VIII ISCOM, Louisiana & Teaxs, 1990. 307~312
9. Ortoleva P. A kinetic theory of metamorphic layering in anisotropically stressed rocks. Am. Jour. Sci. 1982. 282:617~643
10. Ortoleva P. Geochemical self-organization I: Reaction-transport feedbacks and modelling approach. Am. Jour. Sci, 1987. 287:979~1007
11. Jenny H. The Soil Resources, Origin and Behavior. New York: Springer-Verlag 1980. 65~68
12. Tardy Y, Nahon D. Stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe³⁺ kaolinite in bauxite, ferricretes and laterites. An approach of the mechanism of the concretion formation. Am Jour. Sci. 1985. 285:865~903
13. Nahon D B. Self-organization in chemical laterite weathering. Geoderma. 51. Special Issue. 1991. 5~14
14. Brinkman R. Ferrollysis: a hydromorphic soil forming process. Geoderma, 1970, 3(2):199~206

MICRO-STRUCTURE AND FORMATION MECHANISM OF TYPICAL REDOXI-MORPHIC FEATURES OF HYDRAGRIC ANTHROSOLS

Zhang Gan-lin Gong Zi-tong

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

Summary

The micro-structure of several typical redoxi-morphic features of Hydragic Anthrosols were analyzed by combining micro-morphological observation and Electronic Energy Disperse Spectrometer (EDS) determination of micro-zone chemical composition. Their formation mechanisms were suggested. The results showed that, root pore / fissure coating was formed through the enrichment of oxidized ferrous iron (Fe^{2+}) on the surface of root pore or fissure, and the oxidation took place on the surface of Al-silicate clay mineral. The formation of rizospheric concentric iron-ring involved a self-organized process of reaction-transfer-reaction feedback, which led to the formation of banded iron-rich and iron-poor zones. Bleached coating can be separated as iron (and / or manganese)-depleted and clay-depleted ones, which were obviously different from each other in micro-structure and chemical composition. The later not only had more loss of iron and manganese but also was accompanied by destruction of Al-silicate clay.

Key words Hydragic Anthrosols, Redoxi-morphic features, Micro-morphology, Formation mechanism, Self-organization