

大型砂质网纹与其基质的物化属性对比研究

陈溢林, 贾玉连*

闽南师范大学历史地理学院 福建漳州

【摘要】目的 网纹红土是中国南方第四系的特征地层, 得到了学界广泛的关注, 但目前对网纹形成的环境动力过程还比较模糊。**方法** 本文对长江中游黄石西塞山一大型砂质网纹及其基质进行的一系列物化测试, 结果如下。**结果** 网纹部分含水量高、偏酸性、偏还原环境, 基质含水量较低、酸性程度弱、偏氧化环境; 网纹经历了较强烈的风化与以脱铁作用为主的铁族元素的淋失作用, 而基质则经历了以铁族元素为主的元素物质的富集与淀积作用, 铁质甚至硅质胶膜发育。微环境的差异使网纹和基质失去和获得游离铁, 而表现出色度的差异, 网纹的亮度增高, 红绿值和黄蓝值降低, 基质则完全相反。**结论** 可用网纹和基质的色差 (ΔE) 来表征网纹红土的发育过程中以铁为主的元素物质在土体内不同部位发生淋溶-淀积的程度, 也就是网纹红土的发育程度, 可以称之为网纹成熟度 (MRM), 它具有潜在的气候环境指示意义。

【关键词】 网纹红土; 网纹; 基质; 氧化-还原; 网纹成熟度

【基金项目】 国家自然科学基金 (41262007) 和闽南师范大学校长基金项目 (4103/L22013)

【收稿日期】 2023 年 3 月 14 日 **【出刊日期】** 2023 年 3 月 15 日 **【DOI】** 10.12208/j.jesr.20230003

Comparison of physicochemical properties of a superlarge sandy reticulated mottle and its matrix

Yilin Chen, Yulian Jia*

School of Historical Geography, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian

【Abstract】Objective Reticulated laterite is the characteristic stratum of the Quaternary in southern China, which has received extensive attention from the outside world, but the environmental dynamic process of reticulated laterite formation is still unclear. **Methods** The results of a series of physical and chemical tests on a large sandy reticulate and its matrix in Xisai Mountain of Huangshi in the middle reaches of Yangtze River are as follows. **Results** The mottle had high water content with acidic and reductive environment, while the matrix had low water content with weak acidity and oxidizing environment. The mottle experienced strong weathering and leaching of iron group elements mainly by deironing, while the matrix experienced the enrichment and deposition of iron group elements mainly by iron group elements with the development of iron and siliceous film. The difference of microenvironment caused the loss and gain of free iron between the mottle and the matrix with increased the brightness of the mesh and decreased the red, green and yellow and blue values, while the matrix was completely opposite. **Conclusion** The color difference (ΔE) between reticulate and matrix can be used to characterize the degree of leaching and deposition of iron-dominated elements in different parts of reticulate laterite during the development of reticulate laterite, that is, the development degree of reticulate laterite called reticulate maturity (MRM), which has potential climatic and environmental indication significance.

【Keywords】 Red soil with reticulated mottles; Reticulated mottle; Matrix; Oxido-reduction; Maturity of reticulated mottle (MRM)

网纹红土以红、紫红色等深色调部分为基底, 因杂有形状不规则的浅色调条带和斑点而得名^[1-3]。

一般可根据这种颜色差异并参考沉积学命名, 将网纹红土分为红色基质和白色网纹两个部分 (图 1b)。

*通讯作者: 贾玉连

网纹红土是中国南方第四系的典型地层, 广泛分布于中国南方亚热带地区; 尤其是中、北亚热带的长江流域^[4,5], 它地层深厚, 层序丰富, 具有重要的古气候、古环境意义^[6-8]。众多研究认为, 网纹红土是第四纪湿热气候下长期风化的产物^[6,9,10], 是土体氧化-还原条件下, 铁质元素差异性淋溶的结果^[11-14], 是干湿交替的季风气候环境的长期作用^[4,5,15,16], 在长江流域或与特强季风时段关系密切^[10-17]。但目前对网纹形成的具体过程在认识上尚有所欠缺, 对其古环境意义也比较模糊, 这在一定程度上迟滞了基于网纹红土地层的中国南方第四纪全球变化研究的深入开展。本文基于长江中游黄石西塞山剖面中底部的一个大型砂质网纹及其边缘的基质的诸多理化性状的测试, 分析了网纹红土形成的过程与特点, 阐述了网纹形成的环境意义, 为在湿润半湿润气候区基于网纹红土地层的全球变化研究尝试提供思路和方法。

1 材料和方法

1.1 剖面与试样描述

西塞山剖面 (115.11 °E, 30.21 °N) (图 1c) 位于长江中游的黄石市西塞山区 (图 1a)。剖面厚度达 9m 左右, 从上到下, 地层层序依次为现代土壤 (黄灰色, 厚约 20-30cm, 质地为粉砂质粘土)、

黄棕色粉砂质粘土 (左侧, 厚 1.5m 左右, 向右侧逐渐尖灭)、棕红色粉砂质粘土 (右侧, 厚 60-80cm, 向左侧逐渐尖灭) (这两层具有角度不整合接触特点, 并似有人工扰动痕迹, 原因不详)、紫红色或棕红色粉砂质粘土 (厚 1.2m 左右, 具网纹)、棕黄色或黄色粉砂质粘土 (具网纹, 厚 2-3m)、棕红色粉砂质粘土 (厚 0.8m 左右, 无网纹)、紫红色砂质粉砂或粉砂质砂 (网纹极其发育、个体大、白色、以条带状、簇状和棒状为主、连通性较强) (厚 2.0m 左右), 未见底。

剖面右下侧紫红色粉砂质砂层内, 有一长 40cm、宽 15-20cm 左右的大型网纹 (图 1b), 白色, 斑块状镶嵌于基质之中, 内部夹有少量的红色杂质; 边界局部较清晰, 大部分不清晰, 呈棕黄色、灰黄色与基质逐渐过渡; 是目前发现并被报道的最大的单体网纹。剥落表面约 30cm 的土层, 在白色网纹及其边缘的红色基质中, 各采集了两个纯色样品, 采样位置见图 1b, 编号分别为 XSS-01-W (网纹)、XSS-01-R (基质) 和 XSS-02-W (网纹)、XSS-02-R (基质) (前两者视为一组, 后两者视为一组), 样品于 2014 年 1 月 18 日采集, 采集时气温 -5°C, 前后几天均为雨夹雪天气。采集后, 密封并送交实验室冰箱内保存。

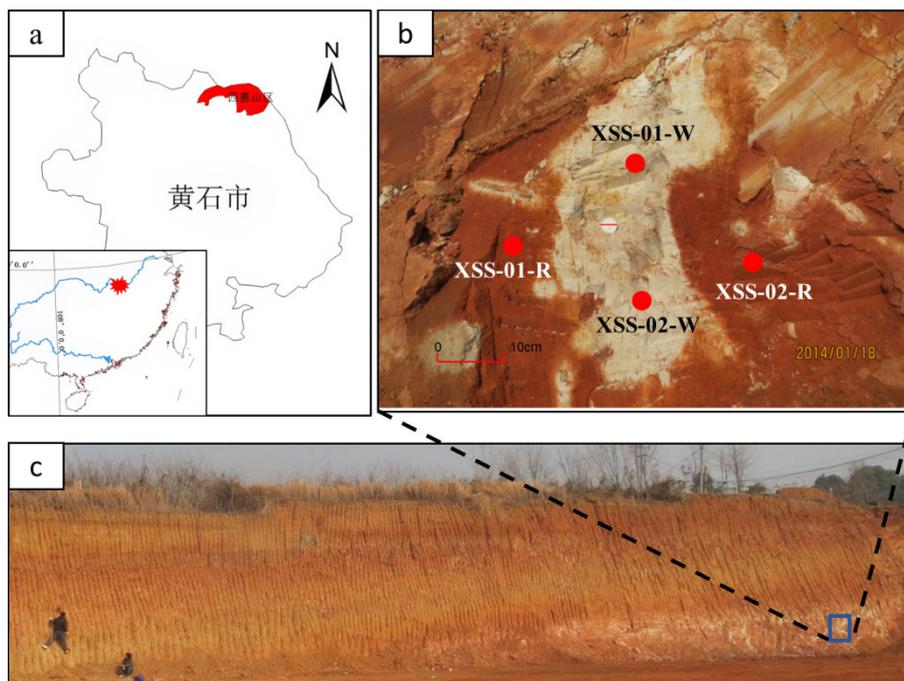


图 1 黄石西塞山剖面及其底部的大型网纹及试样采集位置
a.黄石市及黄石西塞山区; b.试样采样位置; c.西塞山剖面

1.2 测试方法

样品从冰箱取出, 分作三份, 前两份分别展开如下测试, 第三份继续置冰箱冷冻层中备用:

含水量测试: 第一份样品(未解冻), 分作三份, 用万分之一电子天平分别称量样品湿重, 再置烘箱中, 105°C温度烘干 8 小时, 称量样品干重, 计算样品的含水量(%) (=100% * (湿土重-烘干土重)/烘干土重), 基于三份的平均得到样品的最终含水量。烘干后的样品, 逐项展开如下处理、测试与分析。

粒度分析: 称取烘干后的样品 0.2-0.25g, 加入 36%的双氧水适当去除有机质, 蒸馏水浸泡 24h 后, 加入 30mL 1mol/L 的稀盐酸 50°C水浴 6h, 静置 24h 后, 高速离心去除上层清液; 样品用少许蒸馏水浸泡, 加 5mL 3.6%的六偏磷酸钠溶液, 超声震荡 5min, 上机测试, 所用仪器为 HORIBA-LA-950 激光粒度分析仪。

pH 值测试: 电位法测定; 每个试样分别以 1: 1、2: 1 和 3: 1 的水土比例浸泡。样品在石英皿中满水(亚沸水)浸泡 3 天, 同时加盖盖玻片隔绝空气。测定过程中, 石英皿保持密封。表 1 结果为五次测量的平均值。

色度测试: 称取烘干样品 5g, 玛瑙钵中研磨并全过 200 目筛, 机械高压制片, 在暗房中用 NH300 型电脑色差仪测试国际照明学会(1976)推荐颜色空间(CIE 1976 $L^*a^*b^*$)的亮度 L (0[暗]-100[亮])、红绿值 a (-60[绿]-60[红]) 和黄蓝值 b (-60[蓝]-60[黄])^[18,19]等三个参数, 获得样品的色度特点(下文, 表 2)。基于公式

$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ 计算网纹与基质的色度差异。

元素测试: 包括常量元素测试与微量元素测试;

常量元素测定: 基于 S4pioneer X 射线荧光光谱仪测试常量元素, 归一法计算元素含量(%), 样品前处理及测试精度可参见 Jia et al^[20]。

微量元素测定: 利用改进的欧盟 BCR 连续提取法^[21-23], 提取各种相态的微量元素, 过程如下:

弱酸可溶态(Step 1): 称取 0.500g (± 0.001) 样品于 50mL 聚丙烯离心管内, 加入 20mL 0.11 mol/L 的醋酸提取液; 室温下振荡 16h 保证管内处于悬浮状态, 然后离心分离两次(4000 r/min, 10 min/

次), 倾出上层清液于 50mL 容量瓶中定容, 保存于 4°C冰箱中待测。可还原态(Step 2): 向第一步残渣中加入 20mL 0.5 mol/L 的盐酸羟胺提取液, 其余操作同第一步第二阶段。可氧化态(Step 3): 向第二步提取后的残余物中缓慢加 5mL 36%的双氧水, 盖上离心管盖子, 置室温下消解 1h, 然后水浴加热到 85°C消解 1h, 去盖, 升温赶酸至近干, 再加入 5mL 双氧水, 重复一次以上过程。冷却后加入 1mol/L 的醋酸铵提取液 25mL, 其余操作同第一步第二阶段。残渣态(Step 4): 将第三步所得残渣物烘干, 称取 0.025g 于 25mL 聚四氟乙烯消解罐中, 用滴管加少量超纯水润湿, 加 1mL 硝酸、1mL 氢氟酸, 超声 20min, 于 150°C加热板上蒸至近干后, 再加 1mL 硝酸和 2mL 氢氟酸, 超声 20min, 放入不锈钢热反应釜中, 拧紧后置于 195°C烘箱中消解 24 小时以上; 冷却取出后将消解罐置于 150°C加热板上蒸至近干, 加 1mL 硝酸蒸至近干, 重复两次; 再加 2mL 硝酸和 3mL 超纯水, 再次放入不锈钢热反应釜中, 拧紧后置于 150°C烘箱中 30h 以上。冷却取出, 于 50mL 容量瓶中定容, 保存于 4°C冰箱中待测。

实验过程中, 各加一空白样、平行样, 用以检验试剂本底和实验的稳定性。所用试剂均为优级纯, 所用容器使用前均分别经过 10%的硝酸、1‰的 EDTA 溶液于 60°C水浴消煮 3h 以上清洗。采用 ICP-MS 法测定微量元素, 所用仪器为 X Series ICP 质谱仪。

颗粒物(包括石英砂)表面结构观察: 样品经两种不同的前处理方式提取岩屑或矿屑颗粒: 一) 用焦硫酸钾熔融-氟硅酸溶解法^[24,25]提取纯石英颗粒; 二) 将样品用稀盐酸浸泡 48h, 后用蒸馏水清洗, 离心后去除上层清液, 烘干。后一方法是为了去除部分游离铁, 观察岩屑或矿屑颗粒表面的胶膜并测定胶膜化学组成。所用仪器为日立 S-3400N 扫描电子显微镜 SEM。

除微量元素测试在中国科学院青藏高原环境变化与地表过程重点实验室完成, 其余实验均在江西师范大学物理与化学测试中心及地理与环境学院自然地理实验室完成。

游离铁(Fe_d)及 Fe^{2+} (FeO)、 Fe^{3+} (Fe_2O_3)测定: 游离铁测定: 第二份样品(未解冻), 称取 1.0g 新鲜土样, 经连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠

法 (CBD 法) [26,27] 处理后提取上层溶液, 上层清液定容至 100mL 后取 5mL 装入 50mL 容量瓶, 另配置若干铁标准溶液, 于铁标准溶液和土样溶液中都加入 10% 盐酸羟胺 2.0mL 和少量缓冲溶液, 定容, 摇匀, 静置 10min 左右后用邻菲罗琳分光光度法 510nm 测分光, 绘出标准曲线 (下文, 图 8a) 并对比计算得出 Fe^{3+} 含量 (单位: mg), 转换成 Fe_2O_3 的形式, 得到游离铁 (Fe_d) 含量。

Fe^{2+} 测定: 第二份样品 (未解冻), 称取 5.0g 新鲜土样于三角瓶中, 加入提取剂硫酸铝溶液 100mL, 摇匀或搅拌, 室温放置 10-20min 后用干滤纸过滤, 立即吸取滤液 (浸出液) 10mL 置于 25mL 容量瓶中, 加盐酸羟胺溶液 0.5mL, 摇匀, 静置 5min 后, 再加显色剂邻菲罗琳溶液 2.5mL, 蒸馏水定容。放置 30min 左右, 510nm 测分光 [28]。得出 Fe^{2+} 含量转换成 FeO 的形式。

所用仪器为上海谱元仪器有限公司 745 型 Spectrum 紫外可见分光光度计。 Fe^{3+} 含量为以上二者之差。

2 结果与讨论

2.1 粒度

激光粒度测试结果表明: (1) 基质中砂粒 ($>63\mu\text{m}$) 含量较高, 为 30.9% (XSS-01, 下同)、32.5% (XSS-02, 下同), 网纹只有 24.9%、22.7%; 基质的粉砂级颗粒 (2-63 μm) 含量为 69.1%、67.5%, 网纹则达 74.6%、76.8%; 粘粒 ($<2\mu\text{m}$) 含量, 基质均为 0, 网纹为 0.4%、0.5% (图 2)。(2) 平均粒径, 基质高达 61.7 μm 、64.1 μm , 网纹为 48.4 μm 、43.8 μm , 基质比网纹粗; 粒度频率曲线, 网纹和基质都属于双峰结构, 波动形态较一致, 说明碎屑质地无明显差别, 均为砂质粉砂。两个峰的众数粒径

也都较为一致, 无粘粒峰, 分选好, 说明母质是在较强的水动力环境中形成的。通过沉积相观察, 网纹及其基质的母质为高能水环境下的河流堆积。

2.2 pH 值、含水量和色度

不同的水土比, pH 值 (酸碱度) 也会表现出一定差异: 低水土比 (1: 1), pH 值较低; 高水土比 (3: 1), pH 值较高, 酸性减弱。相同的水土比, 网纹比基质酸性更强一些。基质的含水量为 9.77%、10.16%, 网纹高达 15.08%、14.48%。网纹比基质含水量偏多 4%-5% 左右, 见表 1。网纹亮度值 L 大于基质, 红绿值 a 、黄蓝值 b 都小于网纹, 两组网纹与基质的色差是 39.04 和 41.49, 色差较大, 见表 2。

2.3 元素

(1) 常量元素

表 3 是基质和网纹的几种常量元素 (以氧化物形式表示) 质量百分含量, 元素在网纹与基质的含量关系, 存在三种变化特征: TiO_2 、 SiO_2 与 Al_2O_3 等元素, 网纹比基质高, 其中, TiO_2 在网纹比在基质中高的最多, 差值达 24%、18%; 而 Fe_2O_3 与 MnO 等, 网纹显著低于基质; 其它元素, 包括 Na_2O 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 等碱金属与碱土金属, 网纹略低于基质 (表 3)。

以摩尔比计算的化学蚀变指数 CIA ($\text{CIA}=100*[\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})]$)、硅铝铁率 Saf ($\text{Saf}=\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$) 与 Ba ($\text{Ba}=(\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO})/\text{Al}_2\text{O}_3$) 等指标 [17,29-31] 指示, 网纹与基质均达到中等富铝化成壤程度 [17], 并且网纹部分比基质部分可能经历了更强烈的化学风化与淋溶。具体来说, 相对于基质, 网纹经历了更强烈的脱铁与脱盐基作用, 造成网纹中硅 (石英)、铝、钛等相对富集, 尤其是钛, 富集程度相对最高。

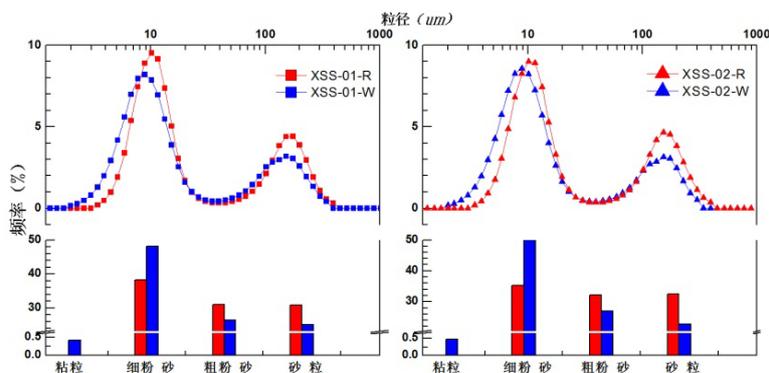


图 2 基质和网纹粒度分布特征

表 1 基质和网纹的含水量、pH 值

样品编号	含水量 (%)	pH 值/水土比 1: 1	pH 值/水土比 2: 1	pH 值/水土比 3: 1
XSS-01-R	9.77	4.84±0.08	4.95±0.08	5.21±0.08
XSS-02-R	10.16	4.75±0.09	5.03±0.08	5.30±0.07
XSS-01-W	15.08	4.72±0.07	4.83±0.09	5.16±0.08
XSS-02-W	14.48	4.71±0.08	4.92±0.08	5.13±0.08

表 2 基质和网纹的色度

样品编号	L (亮度)	a (红绿值)	b (黄蓝值)	色差
XSS-01-R	49.72	18.95	15.93	39.04
XSS-01-W	74.67	3.66	8.17	
XSS-02-R	48.18	19.11	16.38	41.49
XSS-02-W	76.38	3.51	8.16	

表 3 基质和网纹的常量元素氧化物的平均含量 (Wt%)

样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MnO	K ₂ O	MgO
XSS-01-R	61.09	19.43	0.498	2.895	0.0808	0.775	0.0305	2.726	1.849
XSS-01-W	62.58	19.71	0.605	1.471	0.0738	0.663	0.0169	2.556	1.489
XSS-02-R	61.11	19.23	0.514	2.875	0.071	0.751	0.0267	2.623	1.905
XSS-02-W	63.45	19.70	0.609	1.356	0.064	0.684	0.0183	2.372	1.672

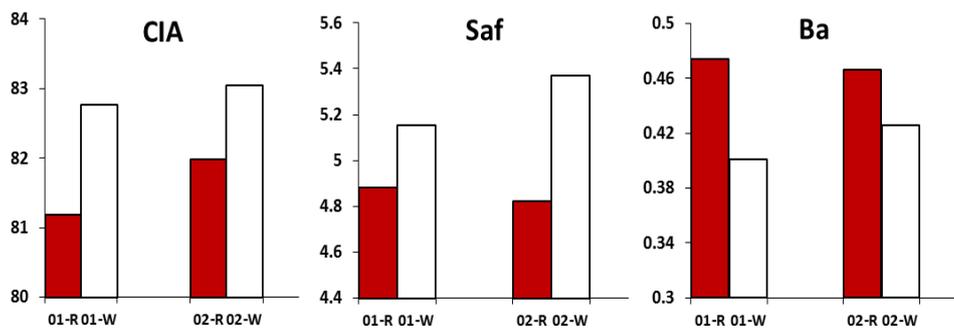


图 3 基质与网纹中的若干化学风化指数

(2) 微量元素

本研究所测试的微量元素，多为过渡金属 (Sc-Hf)、稀土金属 (La-Lu, 无 Pm) 及碱金属和碱土金属元素 Rb、Sr 等。图 4 是两组样品四步连续提取出的元素含量，单位为 ppm (ug/g, (Sc、Ti、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr)) 或 ppb (ng/g, (Hf、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu))，空白样的元素含量均在实验样含量的 2-5% 以下，平行样与实验样的误差均在 5-10% 以内，表明试验结果是可靠的。具体特点如下：

弱酸可溶态 (图 4a)，不论是网纹还是基质，元素含量均极低，过渡金属元素和 Rb 等含量均低于

10ppm，其中 Ni、Zn 与 Sr 较高；稀土元素含量更低，均小于 10ppb。网纹与基质相比，过渡金属元素稍低，稀土元素稍高。元素总量，在网纹中分别是 5.9ppm、5.3ppm，在基质中分别是 7.5ppm、8.2ppm；网纹低于基质。

可还原态 (图 4b)，Cu、Zn 等过渡金属元素、Sr、La-Nd 的轻稀土元素含量均较高，中-重稀土元素和 Sc、Ti、Cr、Ni、Rb、Zr、Hf 等元素含量均较低。网纹与基质相比，除了 Ni、Cu、Zn 等少数元素，均是网纹高于基质，但不论是高还是低，相差并不悬殊。元素总量，在网纹中为 42.1ppm、40.2ppm，在基质中为 39.0ppm、38.7ppm；网纹略高于基质，

但相差极微。

可氧化态(图 4c), 除 Zr、Hf 之外的过渡金属元素及 La-Nd 的轻稀土元素含量均较高, Rb、Sr 等及中-重稀土元素含量均较低。网纹与基质相比, 除 Cu 之外, 各元素在网纹中的含量均比基质中高。元素总量, 在网纹中为 17.1ppm、16.5ppm, 在基质中为 11.7ppm、13.0ppm; 网纹明显高于基质。

残渣态(图 4d), 过渡金属元素和 La-Nd 的轻稀土元素含量均较高, 其中, 以 Ti、Zr 含量最高, 中-重稀土元素含量较低。除了 Ni、Cu、Zn 等少数元素, 均是网纹高于基质。元素总量, 在网纹中分别是 2869.1ppm、2915.7ppm, 在基质中为 2491.3ppm、2429.6ppm; 网纹高于基质。

在基质和网纹中可还原态、可氧化态和残渣态元素的平均比值(图 5a)中: 除 Sc、Rb、Zr 等元素之外, 可还原态元素含量在网纹和基质中相差不大; 可氧化态元素, 在网纹中含量均高于基质; 残渣态元素, 除 Ni、Cu、Zn 等元素之外, 在网纹中含量均高于基质。

图 5b 是可还原态/可氧化态元素之比(Step 2/Step 3), 无论是基质还是网纹, 均表现出一种线形: 从 Sc→Ti→Cr→Ni→Cu→Zn→Rb→Sr→Zr→Hf→La→Ce 为波动右倾斜, Pr→Nd→Sm→Eu→Tb→Dy→Ho→Er→Tm→Yb→Lu 则较平缓。表现为 Sc、Ti、Cr 等小于 1; Ni、Cu、Zn、Rb 等接近于 1; Sr、Zr、Hf、La、Ce 等远大于 1, 但变化剧烈; Pr-Lu 的稀土元素远大于 1, 但变化平稳。

元素在网纹与基质中的这种分布特点指示:(1)网纹与基质存在风化强度的差异。具体来说, 就是网纹部分风化与淋溶强度比基质部分高, 这种差异可能与网纹中含水量较高有关。同时, 基质中各种被膜的出现, 一定程度上降低了基质的风化淋溶。

(2)基质积累了更多的可还原态元素, 网纹积累了更高比例的可氧化态元素, 包括下文 FeO/Fe_2O_3 值在网纹与基质中的分布特点, 均指示网纹部分偏还原环境, 基质部分则相对偏氧化环境。(3)可还原态/可氧化态元素之比表现出相同的线型, 表明网纹和基质尽管微环境存在一些差异, 但二者大致经历了相似的环境过程。稀土元素相比变化平稳, 说明这些元素包括 Eu 在内, 不受网纹和基质氧化还原环境的影响。

2.4 颗粒物(包括石英砂)及其表面观察

焦硫酸钾熔融-氟硅酸溶解法(方法一)提纯的石英砂, 在网纹中表面多发生强烈地溶蚀, 多呈蜂窝状, 毛玻璃状(图 6, b、d); 基质中的石英颗粒, 部分也具有上述特征, 不同的是, 多数颗粒还包留了原生结构(贝壳状断口, 水下磨光面等), 表明局部溶蚀较弱(图 6, a、c)。

稀盐酸浸泡的基质中的岩石碎屑颗粒(方法二), 往往都存在参差的粘土矿物+氧化铁的被膜覆盖(图 7)。图 7a 为石英颗粒的铁质+粘土被膜, 图 7b 为石英颗粒的硅质被膜。网纹中的石英颗粒, 这些被膜均缺失, 在基质中则多有发现。这种被膜的覆盖, 可能阻滞了颗粒与水的充分接触, 造成了基质与网纹中石英表面结构的差异性溶蚀(图 6, a、c)。同时, 也有可能降低了上文提到的基质部分的化学风化程度。

2.5 游离铁(Fe_d)及 Fe^{2+} (FeO)、 Fe^{3+} (Fe_2O_3)

利用硫酸铁铵 $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 溶液(1mL=0.01mg Fe)作出标准曲线: $y=0.0418x$ (检验系数 $R^2=0.9966$, 其中 y 为分光度, x 为标准溶液体积)。分别测出基质和网纹游离铁离子以及二价铁 Fe^{2+} 的分光度, 带入图 8a 标准曲线, 求出对应的标准溶液体积, 并转化成游离铁氧化物(Fe_d 、 FeO 、 Fe_2O_3)的质量(图 8b)。网纹和基质, 基质的游离铁 Fe_d 含量明显高于网纹, 是网纹的 9-12 倍; 而 Fe^{2+} , 虽然在基质中的绝对含量高于网纹, 但是 FeO/Fe_2O_3 值, 在网纹中分别为 0.16、0.20, 在基质中仅为 0.023、0.036, 网纹远大于基质; 指示网纹中二价铁相对占更多比例, 而基质中相反。

3 讨论

一系列的理化测试与观察, 指示了在网纹红土的形成过程中, 网纹部分和基质部分微观环境存在如下差异: 网纹是含水量较高、偏还原环境的微区; 而基质则是含水量较低、偏氧化环境的微区。

这种环境差异, 造成网纹中铁族元素及与铁具有广泛类质同像的 Ni、Cu、Zn 等元素被淋溶^[32], 由于网纹呈斑块状镶嵌于基质中, 淋溶出来的元素物质必然将进入含水量低、偏氧化环境的基质中并淀积下来。这主要在于如下三个因素: 1) 粘土矿物的吸附作用; 2) 基质中含水量低; 3) 基质中偏氧化环境, 使离子被氧化, 例如 Fe^{2+} 转换成 Fe^{3+} ^[16],

以胶体形式存在, 迁移能力显著降低^[15]。

这种元素物质的迁移淀积, 使网纹中不活泼的元素, 如 TiO₂、SiO₂ 与 Al₂O₃ 等元素被“浓缩”, 含量相对增加。这种“浓缩”效应, 使网纹部分即使是活泼的碱金属与碱土金属 K、Rb、Ba 及 Na、Ca 等的含量的降低也不显著, 甚至比基质含量还略高。而基质中发生了相反的情况, 由于元素物质的淀积, TiO₂、SiO₂ 与 Al₂O₃ 及稀土元素等不活泼元素, 均被“稀释”, 元素含量均降低。

而这个淋溶-淀积的过程, 本身可能随着干湿交替的气候环境的变化, 形成一个正反馈机制: 由于网纹部分含水量高、偏还原环境, 其化学风化能力

较强, 使铁游离的能力也就较强。游离的铁元素, 多以 Fe²⁺形式随水分转移到基质中。又由于基质含水量低, 还原能力弱于网纹, Fe²⁺会转化成 Fe³⁺与粘土颗粒结合或以胶体形式淀积, 形成复杂的铁质胶膜^[29]。同时, 网纹中由于存在元素物质的净迁出, 空隙孔性会得到改善, 含水量可能会进一步增加, 从而更加有利于铁的游离和铁元素的迁出; 而基质中, 由于粘粒和铁质的淀积, 土壤的孔性可能与网纹中出现相反的情况。具体来说, 在基质中, 胶膜阻塞了基质中颗粒与颗粒之间的空隙, 降低了基质的含水量, 从而阻滞了基质中岩矿物碎屑的进一步风化。

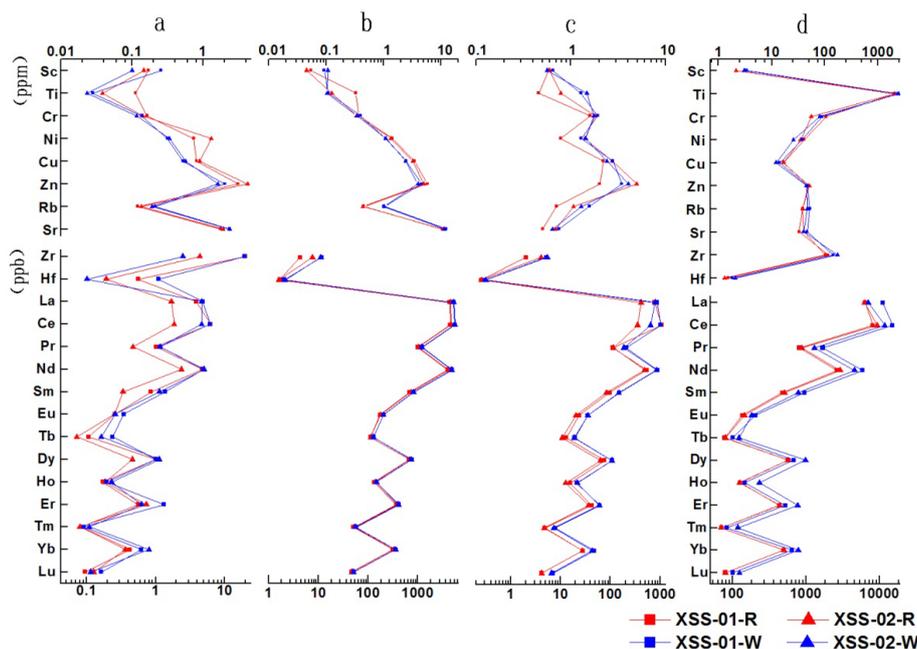


图 4 基质和网纹 BCR 连续提取的四步微量元素含量 (单位: ppm、ppb)
a. Step 1: 弱酸可溶态; b. Step 2: 可还原态; c. Step 3: 可氧化态; d. Step 4: 残渣态

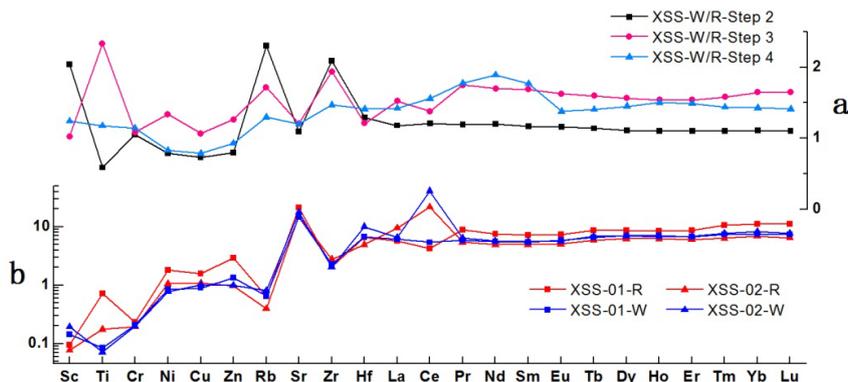


图 5 可还原态 (Step 2)、可氧化态 (Step 3) 和残渣态 (Step 4) 元素在网纹和基质中的对比关系 (a) 及可还原态 (Step 2) /可氧化态 (Step 3) 元素之比在网纹和基质中的特点 (b)

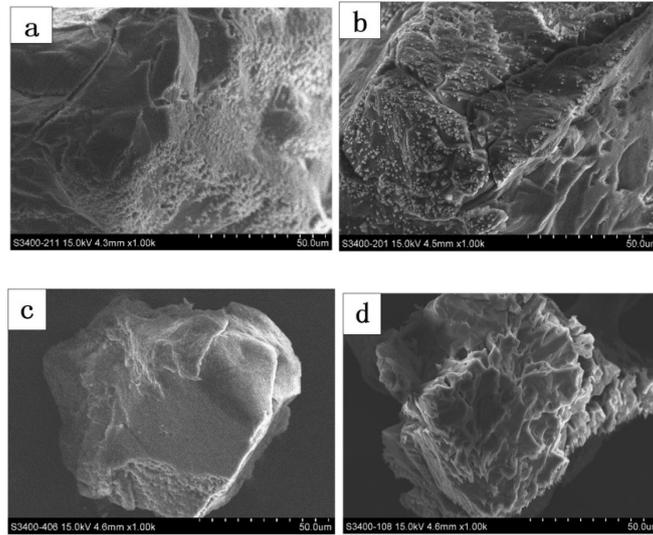


图 6 方法一提取的基质 (a、c) 和网纹 (b、d) 中的石英砂表面典型微结构

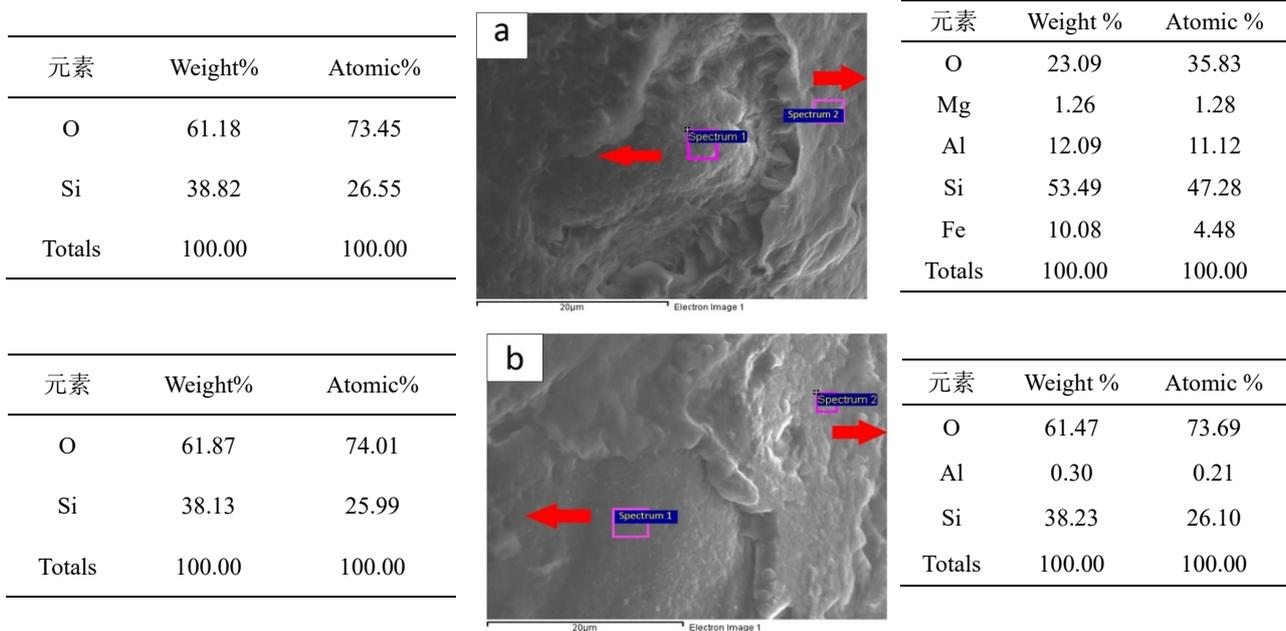


图 7 基质中矿物碎屑 (石英) 被膜的扫描电子显微镜图及元素打靶测试

a 石英颗粒的铁质被膜; b 石英颗粒的硅质被膜

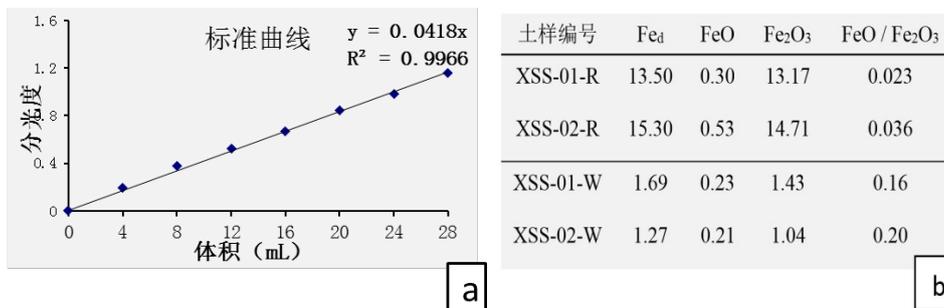


图 8 铁的标准曲线 (a) 及游离氧化铁含量 (b) (mg/g)

因此, 只要环境干湿特点持续影响土壤的干湿状况, 那么以铁元素为主的物质从网纹中淋溶、在基质中淀积的过程, 就是一个正反馈过程。不难推测, 这个机制促使网纹持续发育, 这种机制的极致, 就是铁质网纹^[2,16,30]的形成。铁质网纹遭受侵蚀, 表面形成蜂窝状结构, 就是因为所谓的铁质胶膜不容易被侵蚀, 而网纹部分易受侵蚀所致。

当然, 从网纹中淋溶出的元素物质, 理论上并不是完全在基质中淀积下来, 部分可能随水流失。另外, 由于网纹红土最初形成时所在的土壤层序是淀积粘化层 (Bt) ^[3,15], 因此, 基质中的游离铁可能部分来自于其上部土壤层, 尤其是淋溶层 (E)。

大量研究表明, 淀积在基质中的游离铁, 包括赤铁矿和针铁矿^[3,34,35], 它们均具有不同程度的染色作用, 是土壤呈红色调和黄色调的主要因素^[13,15]。在一定程度上, 二者含量的高低与其色度存在一定的内在关系^[36,37]。

网纹中随着铁的淋失导致亮度 (L) 增加, 而与赤铁矿和针铁矿有关的红绿值 (a) 和黄蓝值 (b) 则降低。相反, 铁的聚集, 使基质的亮度降低, 红绿值和黄蓝值均增加, 与网纹的色度差异也就越大。

上述分析揭示, 不考虑其它因素, 只要气候的环境干湿特点影响了土壤的干湿状况, 使土体在一个干湿周期 (通常为一年) 内的环境排水量^[10]大于零, 网纹的发育就是一个缓慢但不可逆转的过程。而网纹的持续发育, 可以通过色度指标, 尤其是网纹与基质的色度差异 (ΔE) 来定性-定量地描述。由此, 我们不妨将色差 (ΔE) 与网纹的发育联系在一起, 将其称为网纹成熟度 (Maturity, 缩写为 MR)。它能大致指示以铁为主的元素物质从网纹中淋失、在基质中淀积的程度 (包括其他原因所造成的铁质淀积的含量)。网纹与基质色差越大, 元素物质淋失-淀积的量也就越大。这样, 色差就可以刻画网纹红土发育过程中与以铁为主物质有关的淋溶-淀积, 从而与区域气候环境产生密切的联系。

4 结论

网纹红土的白色网纹与红色基质, 具有不同的理化属性。网纹含水量高、偏酸性、偏还原环境; 基质含水量较低、酸性程度低、偏氧化环境。网纹经历了强烈的风化与脱铁作用, 而基质则经历了强烈的游离铁积累作用, 铁质甚至硅质胶膜发育。网

纹红土的发育, 其实涉及的是以铁元素为主的元素物质在土体内不同部位的淋溶-淀积过程。可用网纹和基质的色差 (ΔE) 来表示这个元素物质的淋溶-淀积过程进行的程度, 并将其称为网纹成熟度 (MR)。网纹成熟度具有潜在的气候指示意义。

参考文献

- [1] Young C C, Bien M N, Lee Y Y. "Red beds" of Hunan[J]. Bulletin of the Geological Society China. 1938, 18(3-4): 259-300.
- [2] 蒋复初, 吴锡浩, 肖华国, 等. 九江地区网纹红土的时代[J]. 地质力学学报, 1997, 3(4): 27-32.
- [3] Rellini I, Trombino L, Firpo M, et al. Geomorphological context of "plinthitic paleosols" in the mediterranean region: examples from the coast of western Liguria (northern Italy)[J]. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 2007, 21(1-2): 27-40.
- [4] 李驭亚. 华南第四纪网状红土虫状白斑的成因探讨[J]. 地质论评, 1965, 23(2): 144-145.
- [5] 朱景郊. 网纹红土的成因及其研究意义[J]. 地理研究, 1990, 4: 12-20.
- [6] 李长安, 顾延生. 江西修水第四系网纹红土的地层学研究[J]. 地层学杂志, 1997, 8(03): 227-232.
- [7] 熊尚发, 丁仲礼, 刘东生. 南方红土网纹: 古森林植物根系的土壤学证据[J]. 科学通报, 2000, 45(12): 1317-1321.
- [8] 谢树成, 易轶, 刘育燕, 等. 中国南方更新世网纹红土对全球气候变化的响应: 分子化石记录[J]. 中国科学 (D 辑), 2003, 33(5): 412-417.
- [9] Arand R R, Paine M D, Smith R E. Genesis, classification and atlas of ferruginous materials, Yilgarn Craton[M]. Cooperative Research Centre for Landscape Evolution and Mineral Exploration, 2002.
- [10] 尹秋珍, 郭正堂. 中国南方的网纹红土与东亚季风的异常强盛期[J]. 科学通报, 2006, 51(2): 186-193.
- [11] Aide A, Pach Z, Lilly M E, et al. Plinthite formation in the coastal plain region of Mississippi[J]. Soil Science, 2004, 169(9): 613-623.
- [12] Lucia H C. dos Anjos, Franzmeier D P, Schulze D G. Formation of soil with plinthite on a topsequence in Maranhao State, Brazil[J]. Geoderma, 1995, 64: 257-279.
- [13] Smith R C. Hydromorphology and plinthite characteriza

- tion of some Alabama costal plain soils[D]. Master Thesis, Alabama: Auburn University, 2007: 1-124.
- [14] 来红州, 莫多闻, 李新坡. 洞庭盆地红土地层中网纹的成因探讨[J]. 北京大学学报, 2005, 41(2): 240-249.
- [15] Martins S A L, Oliveira A P, Moura E G, et al. Surface Infiltration on Tropical Plinthosols in Maranhão, Brazil[M]. In: Water Quality, Soil and Managing Irrigation of Crops (Lee T S ed)[M], 2012.
- [16] Eze P N, Udeigwe T K, Meadows M E. Plinthite and Its Associated Evolutionary Forms in Soils and Landscapes: A Review[J]. *Pedosphere*, 2014, 24(2): 153-166.
- [17] 黄镇国, 张伟强, 刘瑞华, 等. 中国南方红色风化壳[M]. 北京: 海洋出版社, 1996: 138-144.
- [18] 曹升庚. 土壤颜色的测定和描述-门赛尔土壤比色卡的应用[A]. 土壤分类及土壤地理论文集. 北京: 科学出版社. 1985: 83-132.
- [19] 杨胜利, 方小敏, 李吉均, 等. 表土颜色和气候定性至半定量关系研究[J]. 中国科学(增刊), 2001, 31: 176-181.
- [20] Jia Y L, Zhang J R, Lai Z P, et al. OSL dating of Aeolian sedimentary stratigraphy in the middle reaches of the Yangtze River and its environmental implications[J]. *Quaternary Geochronology*, 2012: 44-49.
- [21] Rauert G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1: 57-61.
- [22] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*. 2008, 152: 330-341.
- [23] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11): 1881-1884.
- [24] 孙有斌. 黄土样中石英单矿物的分离[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 23-26.
- [25] 鹿化煜, 苗晓东, 孙有斌. 前处理步骤对风成红粘土粒度测量的影响[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 22(3): 130-135.
- [26] 符连社, 任惠娟, 李晓智, 等. 4,7-二苯基-1,10-菲罗琳作显色剂水相吸光光度法测定铁价态[J]. 理化检验(化学分册), 1997, 33(12): 548-549.
- [27] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1960, 7: 317-327.
- [28] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 82-83.
- [29] 朱丽东, 周尚哲, 李凤全, 等. 金衢盆地 TX 红土剖面元素迁移特征. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(1): 118-123.
- [30] 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): 403-406.
- [31] Sheldon N D, Tabor N J. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols[J]. *Earth-science reviews*, 2009, 95(1-2): 1-52.
- [32] 徐传奇, 廖富强, 贾玉连, 等. 中国南方网纹红土元素地球化学特征及其对网纹化过程的指示意义[J]. 古地理学报, 2016, 18(5): 865-878.
- [33] Coelho M R, Vidal-Torrado P, Ladeira F S B. Macro and micromorphology of nodular ferricrettes developed over sandstone in the north of São Paulo, Brazil[J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2001, 25: 371-385.
- [34] ISRIC F A O. World reference base for soil resources[J]. *World soil resources reports*, 1998, 1-84.
- [35] 赵其国, 王振权, 刘兆礼. 我国富铝化土壤发生特性的初步研究[J]. 土壤学报, 1983, 20(4): 333-347.
- [36] Scheinost A C, Chavernas A, Barron V, et al. Use and limitations of second-derivatives diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils[J]. *Clay and Clay minerals*, 1998, 46: 528-538.
- [37] Rosolen V, Lamotte M, Boulet R, et al. Genesis of a mottled horizon by Fe-depletion within a laterite cover in the Amazon Basin[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2002, 334(3): 187-195.

版权声明: ©2023 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS