

doi:10.3799/dqkx.2012.00

安徽宣城红土剖面中粘土矿物过渡相及其意义

洪汉烈^{1,2}, 杜登文², 李荣彪², Jock G. Churchman³, 殷科², 王朝文²

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

3. School of Earth and Environmental Sciences, The University of Adelaide, Adelaide 5005, Australia

摘要:为研究长江中下游红土剖面中粘土矿物的特征及其成因意义,对安徽宣城红土剖面中粘土矿物进行深入、系统的X射线衍射分析。结果表明,宣城剖面各土壤层中粘土矿物成份基本一致,主要为蛭石、伊利石、高岭石,以及粘土矿物过渡相。采自剖面上部样品的X射线衍射图中,经乙二醇饱和后7 Å衍射峰可分解为7.15、7.60和7.92 Å三部分,表明除了高岭石(7.15 Å)外,还存在高岭晶层含量分别为~80%和~95%的2种高岭—蒙脱石过渡相,并以前者为主;剖面下部样品在乙二醇饱和后,7 Å衍射峰可分解为7.16、7.79和8.35 Å等3个衍射峰,其中8.35 Å峰衍射强度很小,表明除了高岭石外,样品中存在高岭晶层含量为~90%和~43%的高岭—蒙脱石过渡相,后者含量甚少。甲酰胺饱和结果表明,高岭—蒙脱石混层粘土矿物相中高岭晶层为埃洛石相。加热试验的衍射图中10 Å衍射峰强度明显增强,证实高岭相中含有一定数量的来源于绿泥石风化的蒙脱石间层;而10 Å衍射峰的低角度一侧没有出现拖尾现象,则指示高岭—蒙脱石混层矿物中的蒙脱石不是简单的羟基间层蒙脱石。此外,红土剖面中还普遍出现过渡性粘土矿物伊利石—蒙脱石混层和伊利石—蛭石混层粘土矿物。大量过渡性粘土矿物相的出现,从成土作用的角度上说明红土沉积物经历了沉积—风化、以及多期风化作用叠加。而且在沉积—风化成土过程中,气候环境变化于强烈化学风化的温暖、季节性干旱和强烈风化淋滤的温暖而更加潮湿的条件。蛭石—伊利石混层粘土矿物仅发育于红土剖面上部,表明总体上剖面上部的化学风化程度低于剖面下部。

关键词:高岭—蒙脱石混层;伊利石—蒙脱石混层;伊利石—蛭石混层;红土;宣城。

中图分类号:

文章编号: 1000-2383(2012)03-0000-09

收稿日期: 2011-12-01

Mixed-Layer Clay Minerals in the Xuancheng Red Clay Sediments, Xuancheng, Anhui Province

HONG Han-lie^{1,2}, DU Deng-wen², LI Rong-biao², Jock G. Churchman³, YIN Ke², WANG Chao-wen²

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. School of Earth and Environmental Sciences, The University of Adelaide, Adelaide 5005, Australia

Abstract: Clay species of the Xuancheng red clay sediments were investigated using X-ray diffraction (XRD) method to understand the clay mineralogy and its genesis significance of the sediments in the middle to lower reaches of the Yangtze River, south China. Our results show that soil layers of the laterite profile have similar clay mineral compositions of mainly vermiculite, illite, kaolinite, and mixed-layer clays. In the XRD patterns of clay separates, there was weak peak in lower angle side of 7 Å peak, which moved towards lower angle after glycolated treatment, indicating the presence of kaolin-smectite mixed-layer clays. The 7 Å peak of the representative sample (X-18) of the upper soil profile was decomposed into three components of 7.15, 7.60, and 7.92 Å respectively, suggesting that there exists kaolinite, as well as two kaolin-smectite mixed-layer clays, with ~80% and ~95% kaolin layers respectively, and with the former in abundance and the latter in relatively less abundance. The 7 Å peak of sample (X-160) of the lower soil profile contains three components of 7.16, 7.79, and 8.35 Å respectively, with the notably weak peak of 8.35 Å suggesting there are kaolinite and two kaolin-smectite mixed-layer clays of ~90% and ~43% kaolin layers respectively, with the latter only present in trace amounts. The intensity of the 10 Å peak increased nota-

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos. 41072030, 40872038);高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(No. 20110145110001)。

作者简介:洪汉烈(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事粘土矿物学研究工作. E-mail: honghl8311@yahoo.com.cn

bly with a decrease of the low-angle shoulder on the kaolinite (001) peak after formamide treatment, suggesting that kaolin in the mixed-layer kaolin-smectites is halloysite. On being heated to 400 °C, the 10 Å peak became much more intense, indicating that certain amounts of kaolin phase derived from smectite layers with chlorite origin. No low-angle tail was observed on the 10 Å peak when heated to 600 °C, indicating that the interstratified smectite component was not hydroxy interlayered. Mixed-layer illite-smectite and illite-vermiculite were also observed in the Xuancheng red clay sediments. The occurrence of abundant mixed-layer clays in the red clay profile suggests that the red earth sediments underwent overlap of deposit-weathering and multi-staged weathering processes. In the deposit-weathering pedogenesis process, the climate fluctuated between warm/seasonally dry and warm/humid conditions. The presence of mixed-layer illite-vermiculite in upper section indicates that the weathering degree of upper section is generally lower than that of the lower section.

Key words: mixed-layer kaolin-smectite; mixed-layer illite-smectite; mixed-layer illite-vermiculite; red clay sediments; Xuancheng.

0 引言

在表生风化作用条件下,从原生矿物的风化蚀变到最终稳定粘土矿物相的形成过程,早期沉积或风化形成的粘土矿物母质遭受后期环境变化的改造,而再次经历一次或多次的成土作用,由于风化强度的变化或气候环境条件的改变,有可能促使粘土矿物的发育演化或导致粘土矿物相互之间的转化,而且往往在形成稳定矿物之前有可能形成过渡性的粘土矿物相 (Singer, 1980; Środoń, 1999; 洪汉烈, 2010). 一般认为,蒙脱石形成于温暖、季节性干旱的环境,而当早期成土作用形成的蒙脱石,随后经历了温暖而更加潮湿的气候条件的风化改造时,则可能形成高岭—蒙脱石混层矿物 (Foscolos *et al.*, 1977; Pal *et al.*, 1989; Delvaux and Herbillon, 1995). 高岭—蒙脱石混层矿物广泛分布于多次成土作用形成的(古)土壤中,但由于高岭—蒙脱石混层矿物在 XRD 衍射图中,往往仅产生强度微弱、且峰形宽缓的衍射峰,这些衍射峰常常被衍射能力较强的伴生粘土矿物,如高岭石、伊利石、蛭石等衍射峰的重叠而变得难以识别 (Norrish and Pickering 1983; Churchman *et al.*, 1994; Srivastaval *et al.*, 1998). 土壤的性能与土壤中粘土矿物的种类密切相关,高岭—蒙脱石混层矿物中蒙脱石相不仅强烈地影响土壤的阳离子交换容量,同时也影响土壤的物理性质,如土壤的膨胀和分散行为。

古土壤是过去地质时期地表条件下风化成土作用的产物,直接记录了成土时期的气候环境信息 (Singer, 1980; 席承藩, 1990; Catt, 1991; 梁斌等, 2005; Sheldon and Tabor, 2009; 洪汉烈, 2010; Vogt *et al.*, 2010). 以往有关红土的研究多注重土壤类型、各项理化性质及其发生学意义 (李庆奎, 1983). 但随着全球变化研究的兴起与不断地深

入,土壤对气候变化记录研究受到了广泛的关注,已成为土壤科学的研究的前沿课题 (Costantini *et al.*, 2009). 红土作为中国南方典型的陆相堆积物无疑是南方第四纪环境研究的最佳信息载体. 粘土矿物是成土过程中强烈风化作用形成的产物,由于其颗粒细小,对气候环境变化的响应十分敏感,因此,风化成土时期的气候环境信息很好地记录在粘土矿物组分中. 混层粘土矿物属于介稳相,对气候环境因素的响应具有更好的敏感性,因此,对这些粘土矿物相的探究,有可能更加准确地揭示古土壤所蕴含的气候环境信息 (Singer, 1980; Wilson, 1999; Costantini *et al.*, 2009; Sheldon and Tabor, 2009). 由于研究方法和思路上的局限,以往对粘土矿物过渡相的研究显得十分匮乏,从而影响到土壤中粘土矿物演化及其气候环境意义的解析 (朱立军, 1996). 因此,研究土壤中的粘土矿物过渡相,对于土壤矿物的形成演化、土壤发生以及土壤性质,乃至其气候环境信息记录的研究均具有重要的意义. 高岭—蒙脱石混层粘土矿物广泛发育于世界各地热带—亚热带地区的土壤沉积物中 (Schultz *et al.*, 1971; Jaynes, 1989; Churchman *et al.*, 1994; Ryan and Huertas, 2009), 但在中国却极少有相关的报道. 笔者近期在对长江中下游宣城红土剖面的粘土矿物过渡相的研究中,发现土壤中普遍存在粘土矿物过渡相,本文着重对主要过渡相高岭—蒙脱石混层粘土矿物进行表征。

1 样品采集和实验方法

安徽宣城地区位于安徽省东南部,地形以低山丘陵、山间盆地与河间平原相间为特征,属北亚热带湿润气候. 剖面位于安徽省宣城市向阳村砖瓦厂附近(东经 118°51', 北纬 30°54'). 地处长江下游水阳

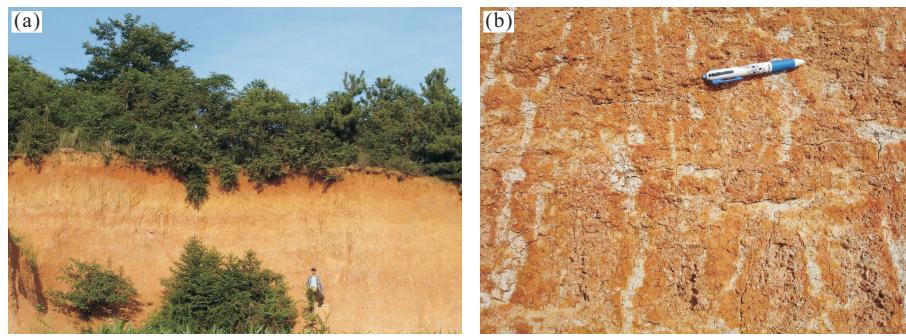


图1 安徽宣城红土剖面

Fig. 1 Photographs of the Xuancheng laterite profile

a. 全景照片; b. 局部照片显示白色网纹的形态(圆珠笔长度15 cm)

江南岸,位于二级阶地之上,剖面顶高约为海拔45 m,垂直高度约为10 m(图1).底部为冲积砾石层与漫滩相粉砂层,呈棕黄—棕红色,厚度大于1 m.砂含量约为40%,砾石含量60%,分选中等一好,磨圆为次圆一次棱角状,砾石表面可见风化网纹条带,砾石成分以石英砂岩、石英岩、硅质岩为主,砾石大小以2~5 cm、8~15 cm两个组分为主,具有弱定向性: $170^{\circ} \pm 45^{\circ}$.该剖面也是一个旧石器出土地点.根据沉积物颜色、白色网纹的形状、大小及其发育程度等的差异,自上而下可以分成18个层位(图2).该剖面自第5层(深度2.1 m)开始出现稀疏网纹,自第6层往下发育较密集的网纹,在棕红色土壤层中网纹多呈垂向分布,而在棕黄色层中网纹多呈近水平方向延伸.样品的采集按5~10 cm间隔沿剖面进行,共采集样品203个.

粘土矿物样品采用沉降法提取(Jackson, 1985),先将样品研磨成颗粒细小的粉末,置于烧杯中加水,并加入少量的分散剂,搅拌分散2 h,静置8 h后,倒出上层溶液并用离心机分离,即可获得提纯的粘土矿物样品.粘土矿物的衍射分析则采用定向试样,将同一个粘土矿物样品分别涂布于6个玻璃片上,在室温中干燥固结即为空气干燥试样,分别进行甲酰胺饱和处理、乙二醇饱和处理、 Mg^{2+} 饱和乙二醇饱和处理.甲酰胺饱和方法采用10%的甲酰胺溶液喷洒到粘土矿物定向试样上,在室温下饱和30 min后即进行X射线衍射,以区分高岭石相与埃洛石相;将干燥的粘土矿物试样,置于干燥皿中,加入适量的乙二醇溶液,在70 °C的条件下饱和约3 h后取出,即制得乙二醇饱和处理粘土试样,以鉴别样品中的蒙脱石相;将空气干燥的粘土放入试管中,加入1 M的 $MgCl_2$ 溶液并搅匀,在水浴锅上75 °C的加热条件反应10 min,然后用蒸馏水洗涤2次.另

外,将2个粘土试样分别在马弗炉中加热到400 °C和600 °C并保温2 h,即制得粘土加热试样.

X射线衍射分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室日本理学Dmax-III A型X射线衍射仪上进行,入射光源为Cu K α 辐射,Ni片滤波,X光管工作电压为35 kV,电流为30 mA;光阑系统为 $DS=SS=1^{\circ}$; $RS=0.3$ mm.使用连续扫描方式,扫描速度为4°/min,2θ分辨率0.02°.

2 结果与讨论

2.1 红土剖面中粘土矿物过渡相的特征

X射线衍射分析结果表明,所有的样品中均出现 $14\text{--}15\text{\AA}$ 、 $10\text{--}14\text{\AA}$ 、 10\AA 、和 7\AA 的特征衍射峰,说明主要的粘土矿物成分为伊利石、高岭石、伊—蒙混层、蛭石等,但不同样品之间这些衍射峰的d值、强度等有明显的差别.在剖面上部样品的X射线衍射图中, $14\text{--}15\text{\AA}$ 衍射峰的d值变化不大,基本在 14.1\AA 位置,衍射强度也相对较小,而在剖面中、下部样品的衍射图中,该衍射峰的d值变化较大,一般在 $14.5\text{--}15.2\text{\AA}$ 之间,经过不同方法处理产物的X射线衍射结果证实, $14\text{--}15\text{\AA}$ 粘土矿物相实际上就是层间组分有所差别的蛭石相.蛭石在剖面中普遍产出,其含量一般在10%~35%之间.在 $10\text{--}14\text{\AA}$ 之间较强的衍射峰为伊—蒙混层粘土矿物相.在剖面上部,伊—蒙混层的含量一般小于10%,而在剖面的中、下部,其含量一般在15%~35%之间.在深度2.2 m的位置,伊利石的含量发生急剧的变化,在深度小于2.2 m的剖面上部,伊利石的含量一般大于55%,而在深度大于2.2 m的剖面中、下部,伊利石的含量一般小于40%.相反,在剖面上部,高

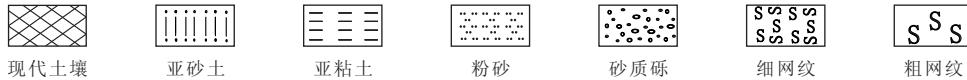
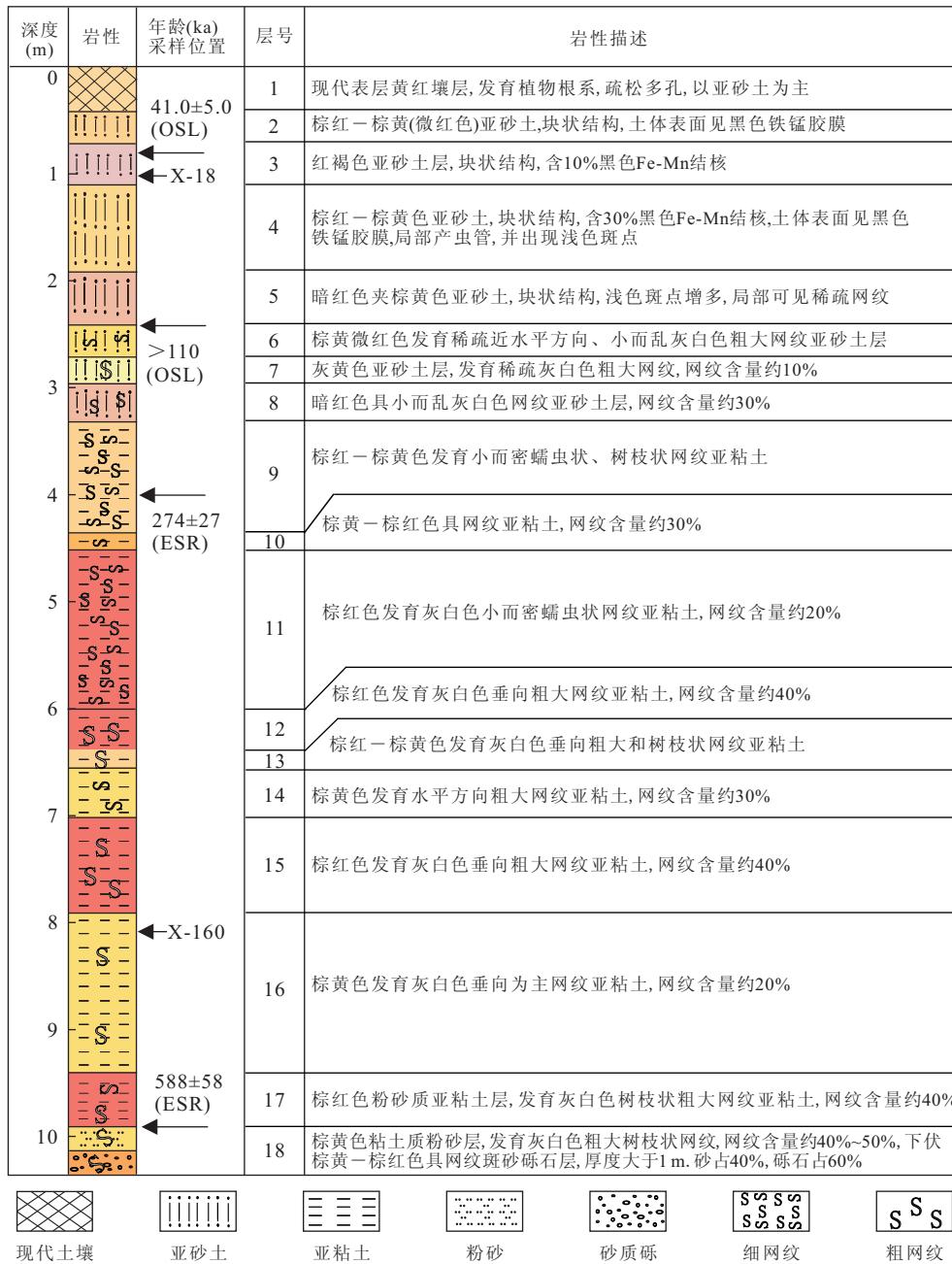


图 2 宣城红土剖面的岩性特征(测年结果引自 Hong *et al.*, 2010a)

Fig. 2 Description of the basic lithological layers of the Xuancheng section

岭石的含量一般小于 15%, 而在中、下部则一般大于 25%。衍射图中伊—蒙混层粘土矿物一般表现为宽缓的峰形, 表明样品含有不同伊利石、蒙脱石晶层比例的混层相。但在剖面上部的样品中, 在 $10\text{--}14\text{\AA}$ 之间的衍射峰出现峰形较窄、强度较弱的 2 个衍射峰, 指示样品中含有多种不规则的混层粘土矿物。对宣城红土剖面样品中粘土矿物过渡相的系统鉴别和表征, 着重选择过渡相衍射强度较强的、分别采自剖面上部和下部的 2 个代表性样品 X-18 和样品 X-160 进行分析。

比较样品 X-160 乙二醇饱和前后粘土矿物样品的 X 射线衍射图可见(图 3a), 15\AA 衍射峰强度有所下降, 同时在 17\AA 出现弱的衍射峰, 说明样品中含有少量的蒙脱石(或伊利石—蒙脱石不规则混层)。尤为明显的是, 在乙二醇溶液饱和后, 7\AA 衍射峰仍然表现为明显的不对称形态, 饱和前在其低角度一侧出现的宽缓凸起强度增大且向低角度方向移动, 为明显的重叠峰, 经峰形拟合计算程序处理后可知, 7\AA 衍射峰由 3 部分的衍射组成(图 4a), d 值大小分别为 7.16 、 7.79 和 8.35\AA 。乙二醇饱和后 7\AA 衍射

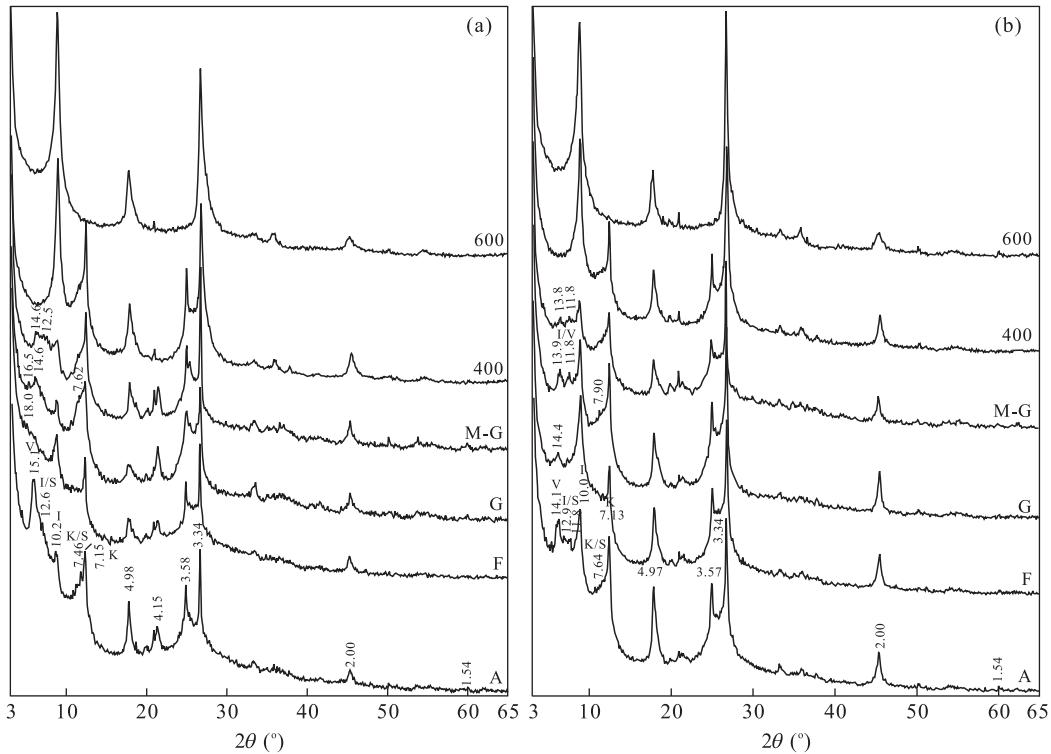


图3 安徽宣城红土剖面代表性样品粘土矿物的X射线衍射图

Fig. 3 The XRD patterns of representative clay mineral samples of the laterite profile

a. X-160; b. X-18; V. 胺石; I. 伊利石; K. 高岭石; I/S. 伊—蒙混层; K/S. 高—蒙混层; I/V. 伊—胺混层; A. 空气干燥粘土矿物; F. 甲酰胺饱和粘土矿物; G. 乙二醇饱和粘土矿物; M-G. Mg^{2+} 饱和乙二醇饱和; 400. 加热到 $400^{\circ}C$; 600. 加热到 $600^{\circ}C$

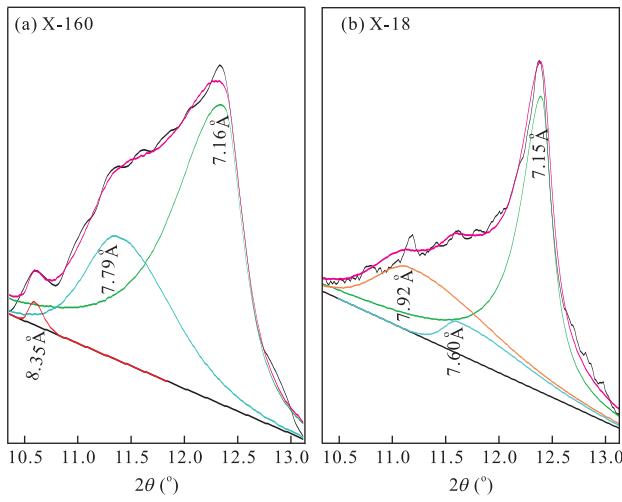
图4 乙二醇饱和粘土矿物X射线衍射 7\AA 衍射峰拟合

Fig. 4 The fitting charts of 7\AA diffraction peak of the XRD patterns of the ethylene-glycol saturated and oriented clay samples

低角度侧肩峰向低角度方向移动的特征,即为高岭—蒙脱石混层矿物(001)/(002)衍射峰的重要鉴定标志(Schultz *et al.*, 1971). 说明样品中存在高岭—蒙脱石混层粘土矿物过渡相. 在加热到 $400^{\circ}C$ 和

$600^{\circ}C$ 的衍射图中(图 3a), 10\AA 衍射峰的强度明显增强, 尤其在加热到 $600^{\circ}C$ 时, 10\AA 衍射峰强度的增加更为明显, 表明这些高岭相中含有一定数量的来源于绿泥石风化的蒙脱石间层(Pal *et al.*, 1989). 此外, 加热到 $600^{\circ}C$ 时, 7\AA 衍射峰消失, 而 10\AA 衍射峰的低角度一侧没有发现明显的拖尾现象, 表明高岭—蒙脱石混层矿物中的蒙脱石, 其层间组分并不是简单的羟基间层(Pavlidis *et al.*, 1995; Deepthy and Balakrishnan, 2005; Dudek *et al.*, 2007). 在 Mg^{2+} —甘油饱和样品的衍射图中(图 3a), 15\AA 衍射峰位置不变, 强度有所下降, 表明 15\AA 衍射峰系由胺石所引起. 当样品加热到 $400^{\circ}C$ 时, 15\AA 衍射峰消失, 而 7\AA 衍射峰基本不变; 继续加热到 $600^{\circ}C$ 时, 7\AA 衍射峰也随之消失, 这些现象也显示 15\AA 衍射峰为胺石的(001)衍射, 而且样品中胺石具有三八面体结构, 因为衍射图中(060)衍射峰值大小为 1.54\AA , 而未出现 1.50\AA 的衍射峰.

剖面上部样品 X-18 的衍射结果与剖面下部样品 X-160 的衍射结果类似, 但也存在一些差别. 在衍射图中(图 3b), 10 到 14\AA 之间区域出现 2 个弱的衍射峰 11.8 和 12.9\AA , 经甲酰胺饱和与乙二醇饱和

之后, 12.9\AA 的衍射峰消失而 11.8\AA 衍射峰依然存在, 衍射峰的位置及其强度基本不变, 说明 12.9\AA 衍射峰系由伊利石—蒙脱石不规则混层粘土矿物引起。虽然 11.8\AA 衍射峰在甲酰胺处理、乙二醇饱和、以及 Mg^{2+} 一甘油饱和后不变, 但在经过 400°C 以上的加热处理时消失, 表明 11.8\AA 为伊利石—蛭石混层粘土矿物的衍射峰。此外, 经过乙二醇饱和后的 7\AA 衍射峰, 可分解为 7.15 、 7.60 和 7.92\AA 三部分(图 4b)。

高岭—蒙脱石过渡相中高岭晶层的含量, 可以直接利用混层粘土矿物相(001)/(002)衍射峰的位置进行计算(Vingiani *et al.*, 2004), 剖面上部样品 X-18 的乙二醇饱和衍射图中, 7\AA 衍射峰为 3 部分衍射的重叠峰, 其中 7.15\AA 衍射峰为高岭石所引起, 而 7.60 和 7.92\AA 则为高岭—蒙脱石混层粘土矿物相(001)/(002) 的衍射, 分别对应于含有 $\sim 80\%$ 和 $\sim 95\%$ 高岭晶层的 2 种高岭—蒙脱石过渡相, 根据衍射强度判断, 以含 $\sim 80\%$ 高岭晶层的高岭—蒙脱石混层粘土为主。剖面下部样品 X-160 的 7\AA 衍射峰包含 7.16 、 7.79 和 8.35\AA 三部分, 高岭—蒙脱石混层粘土矿物相(001)/(002) 衍射峰位置分别为 7.79 和 8.35\AA , 表明样品中存在含有 $\sim 90\%$ 和 $\sim 43\%$ 高岭晶层的 2 种高岭—蒙脱石过渡相, 而且以含 $\sim 90\%$ 高岭晶层的高岭—蒙脱石混层粘土为主。

对于采自剖面下部的样品(X-160), 在其甲酰胺溶液饱和前后的衍射图中可以看出(图 3), 经过甲酰胺饱和后, 10 至 14\AA 之间的弱衍射峰消失, 7\AA 衍射峰及其低角度一侧弱衍射峰的强度明显降低, 而 10\AA 峰的强度明显增强, 7\AA 与 10\AA 衍射峰两者之间的强度比显著降低, 说明部分 7\AA 间距的组分在甲酰胺溶液饱和后增大到 10\AA , 可见样品中存在埃洛石的矿物组分, 高岭—蒙脱石混层粘土矿物相中高岭晶层应为埃洛石相(Churchman and Theng, 1984; Churchman *et al.*, 1994)。此外, 在甲酰胺饱和后 15\AA 衍射峰的强度大大降低, 而且在低角度区的 18\AA 附近形成宽缓的弱衍射峰, 说明样品中含有伊利石—蒙脱石不规则混层粘土矿物。甲酰胺离子的大小约为 3\AA , 由于甲酰胺离子进入蒙脱石矿物层间, 其层间距从 15\AA 增大到 18\AA 。

衍射分析结果表明, 安徽宣城红土剖面中, 普遍发育粘土矿物过渡相, 土壤中粘土矿物的成份为蛭石、伊利石、高岭石, 以及伊利石—蒙脱石、高岭—蒙脱石、伊利石—蛭石。在剖面上部质地均匀的灰黄色—褐黄色亚砂土中, 含有较多的蛭石、伊利石、高岭

石, 伊利石—蒙脱石混层、高岭—蒙脱石混层矿物的含量相对较少, 而且伊利石—蛭石混层粘土矿物仅发育于红土剖面的上部; 剖面中部红色—褐红色红土层中粘土矿物的含量组成与剖面下部褐红色—暗红色红土层中粘土矿物的含量组成十分相近, 以高岭石、伊利石—蒙脱石混层、高岭—蒙脱石混层矿物为主, 伊利石的含量相对较少, 而蛭石的含量甚微, 未见伊利石—蛭石混层粘土矿物产出。

2.2 粘土矿物组成及其成因意义

根据红土沉积物成因上的差异, 一般将红土划分为风化残积型、沉积型和沉积—风化型(加积型)等 3 种类型。加积型红土的形成过程中, 沉积与风化作用同时进行, 因此沉积、风化时期记录的气候环境信息由于埋藏而保存在沉积物中。关于长江中下游红土沉积物的研究结果表明, 形成于河流阶地上的红土具有风力搬运沉积和风化改造的特征, 属于典型的加积型红土(Xiong *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003)。由于沉积物母质的主要组分为粘土矿物, 在沉积风化的过程中, 继承性的沉积粘土矿物由于气候环境条件或者风化作用强度的变化, 蚀变转化形成风化气候环境条件下稳定的产物。在强烈化学风化的成土作用过程中, 土壤中绿泥石由于风化蚀变而形成蛭石, 并最终形成蒙脱石、高岭石, 而经过长期强烈化学风化作用的红土中绿泥石将由于蚀变而消失(Vicente *et al.*, 1997)。蒙脱石如果经历温暖而更加潮湿气候条件下的风化改造, 则可能形成高岭—蒙脱石混层矿物, 并最终形成高岭石(Foscolos *et al.*, 1977; Churchman *et al.*, 1994)。因此, 高岭—蒙脱石混层矿物的出现说明气候环境由早期形成蒙脱石的温暖、季节性干旱转变为温暖而更加潮湿的条件。对于宣城红土而言, 这种加积型的特殊成因环境, 导致粘土矿物因不同时期气候环境变化而进一步发育、演化, 而粘土矿物之间的不完全转化则形成粘土矿物过渡相。

从 XRD 衍射分析结果可知, 宣城红土剖面中粘土矿物主要以高岭石、伊利石、蛭石、伊—蒙混层为主, 伴有高岭—蒙脱石和伊利石—蛭石混层粘土矿物。在剖面上部灰黄色—褐黄色的均质或仅发育浅色斑点与稀疏网纹的红土中, 伊利石含量明显升高, 一般在 55% 以上, 而高岭石($<15\%$)、伊—蒙混层($<10\%$)的含量明显降低。蛭石—伊利石混层粘土矿物也仅在剖面上部的均质或仅发育浅色斑点与稀疏网纹的红土中出现。蛭石是一种典型的成土作用的产物, 在较为干燥、化学风化程度中等的气候环境条件

下,伊利石、绿泥石均可以风化转变而形成蛭石,并且随着风化程度的加深而进一步形成蒙脱石(Singer, 1993; Bronger *et al.*, 1998).根据剖面中出现相当数量的蛭石、以及高岭—蒙脱石混层矿物中含有来源于绿泥石风化的蒙脱石间层这些现象,说明在沉积风化过程中绿泥石因风化转变而消失。虽然在高岭—蒙脱石混层矿物相中,存在含不同高岭石晶层含量的粘土矿物组分,但总体上看,相对于剖面上部而言,下部的高岭—蒙脱石混层相中含有较多的高岭石晶层。剖面下部呈红色—暗红色、网纹结构发育,伊利石含量(<40%)明显降低,而高岭石(>25%)、伊—蒙混层(>15%)含量明显升高。红土剖面的粘土矿物学特征说明,下部的网纹红土沉积物形成于湿热的气候条件,而上部成土时期的温度、湿度均有所下降,风化程度低于下部,与中国南方其它地区红土剖面的特征相一致(尹秋珍和郭正堂, 2006; 朱丽东等, 2007; Hong *et al.*, 2010a),也与剖面上部中蛭石—伊利石混层粘土矿物的出现相吻合。

蒙脱石一般形成于季节性干旱交替、地形平缓、高差起伏不大、排水不畅的热带—亚热带地区(Robert and Kennett, 1994)。一般认为,网纹红土形成于季节性干—湿交替的湿热气候条件,干旱时期有利于裂隙的发育和表生风化作用,而湿润期间的地下水饱和还原环境,则有利于 Fe^{3+} 氧化物还原形成可溶性的 Fe^{2+} 氧化物而迁移,并最终形成红土中的白色网纹结构(Brinkman and Ferrolysis, 1970; 朱景郊, 1988; Hong *et al.*, 2010b)。可见,红土剖面中网纹结构的发育与蒙脱石的形成有相似的气候环境条件,但在宣城红土剖面中,仅出现含蒙脱石晶层的混层粘土矿物。在季节性干—湿交替的湿热气候条件下,土壤地下水位将随着干—湿交替变化而导致以形成蒙脱石为主的成土阶段和随后的蒙脱石进一步风化淋滤的成土阶段的交替,造成土壤中高岭—蒙脱石混层矿物的形成,而强烈的风化淋滤作用将导致高岭—蒙脱石混层矿物中高岭晶层含量的增加,并最终形成高岭石。有关长江中下游更新世以来的气候演化表明,红土剖面下部的网纹红土形成于中更新世时期的极端湿热气候条件,而更新世晚期温度、湿度下降(尹秋珍和郭正堂, 2006),相应地形成剖面上部质地均匀、灰黄色—褐黄色的粘土沉积,土壤中高岭—蒙脱石混层矿物的形成也相对减少。土壤层中过渡性粘土矿物伊利石—蒙脱石混层、高岭—蒙脱石混层、以及与蛭石—伊利石混层粘土矿物的普遍发育,从风化成土

作用过程中粘土矿物蚀变转化的角度,表明红土剖面的形成经历了沉积—风化、以及多期风化作用叠加的过程,而土壤剖面各层中粘土矿物的组成、以及粘土矿物中各晶层的含量则取决于沉积、风化成土时期的气候环境条件。因此,红土剖面中,粘土矿物的组成、及其矿物学特征记录了成土时期的气候环境信息。

中国自秦岭—淮河以南、青藏高原以东的地区,广泛分布着第四纪的红色堆积物(红土)。红土是我国南方热带—亚热带地区在地质时期活跃的生物—气候作用下形成的产物,记录了形成时期环境变迁的信息,是南方第四纪环境研究的最佳信息载体(赵其国和杨浩, 1995; 朱照宇等, 1995)。然而,由于强烈的化学风化、不同磁性矿物之间的转化、以及红土层内元素的强烈淋滤、迁移等原因,极大地限制了地球化学方法、古生物方法、分子化石方法,尤其是在北方黄土沉积物研究中发挥重要作用的磁性地层学方法等在南方红土沉积物研究中的应用。然而,风化成土时期的气候环境信息很好地记录在粘土矿物组分中,成土作用中粘土矿物对气候环境信息的记录,无疑可以弥补传统研究方法在红土沉积物研究中难以发挥作用的不足。可见,宣城红土中粘土矿物过渡相的发现,对于揭示蕴含在中国南方红土沉积物中的气候环境信息,具有十分重要的意义。

3 结论

宣城红土剖面中粘土矿物成份为蛭石、伊利石、高岭石,以及过渡性粘土矿物伊利石—蒙脱石、高岭—蒙脱石、蛭石—伊利石混层粘土矿物等。剖面上部样品在乙二醇饱和后, 7\AA 衍射峰可分解为 7.15 、 7.60 和 7.92\AA 三部分衍射组成,表明除了高岭石外,同时含有高岭晶层含量分别为~80%和~95%的两种高岭—蒙脱石过渡相,并以前者为主;剖面下部样品在乙二醇饱和后, 7\AA 衍射峰可分解为 7.16 、 7.79 和 8.35\AA 三部分,指示含有高岭石、以及高岭晶层含量分别为~90%和~43%的2种高岭—蒙脱石过渡相,后者含量甚少。高岭—蒙脱石混层粘土矿物相中高岭晶层为埃洛石相。加热试验的衍射图中 10\AA 衍射峰强度明显增强,说明高岭相中含有一定数量的来源于绿泥石风化的蒙脱石间层;而 10\AA 衍射峰的低角度一侧没有出现拖尾现象,显示高岭—蒙脱石混层矿物中的蒙脱石不是简单的羟基间层蒙脱石。

红土剖面中普遍出现过渡性粘土矿物伊利石—

蒙脱石混层、高岭—蒙脱石混层与蛭石—伊利石混层粘土矿物等,这些现象从成土作用的角度说明红土剖面经历了沉积—风化、以及多期风化作用叠加。而且在沉积—风化成土过程中,气候环境变化于强烈化学风化的温暖、季节性干旱和强烈风化淋滤的温暖而更加潮湿的条件。蛭石—伊利石混层粘土矿物仅发育于红土剖面上部,表明总体上剖面上部的化学风化程度低于下部。

References

- Brinkman, R., Ferrolysis, 1970. A hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, 3(3): 199—206. doi: 10.1016/0016-7061(70)90019-4
- Bronger, A., Winter, R., Sedov, S., 1998. Weathering and clay mineral formation in two Holocene soils and in buried paleosols in Tadzhikistan: towards a Quaternary paleoclimatic record in Central Asia. *Catena*, 34(1—2): 19—34. doi: 10.1016/S0341-8162(98)00079-4
- Catt, J. A., 1991. Soils as indicators of quaternary climatic change in mid-latitude regions. *Geoderma*, 51(1—4): 167—187. doi: 10.1016/0016-7061(91)90070-A
- Churchman, G. J., Slade, P. G., Self, P. G., et al., 1994. Nature of Interstratified Kaolin-smectites in some Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*, 32(4): 805—822. doi: 10.1071/SR9940805
- Churchman, G. J., Theng, B. K. G., 1984. Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Minerals*, 19(2): 161—175.
- Costantini, E. A. C., Makeev, A., Sauer, D., 2009. Recent developments and new frontiers in paleopedology. *Quaternary International*, 209(1—2): 1—5. doi: 10.1016/j.quaint.2009.08.005
- Deepthy, R., Balakrishnan, S., 2005. Climatic control on clay mineral formation: evidence from weathering profiles developed on either side of the western Ghats. *Journal of Earth System Science*, 114(5): 545—556. doi: 10.1007/BF02702030
- Delvaux, B., Herbillon, A., 1995. Pathways of mixed layer kaolin-smectite formation in soils. In: ‘Clays Controlling the Environment’, Proceedings 10th International Clay Conference, Adelaide, Australia, 457—461.
- Dudek, T., Cuadros, J., Huertas, J., 2007. Structure of mixed-layer kaolinite-smectite and smectite-to-kaolinite transformation mechanism from synthesis experiments. *American Mineralogist*, 92(1): 179—192. doi: 10.2138/am.2007.2218
- Foscolos, A. E., Rutter, N. W., Hughes, O. L., 1977. The use of pedological studies in interpreting the Quaternary history of central Yukon Territory. *Energy, Mines, and Resources Canada*, Ottawa, Canada, QE185. A43(271): 48.
- Hong, H. L., Gu, Y. S., Li, R. B., et al., 2010a. Clay mineralogy and geochemistry and their palaeoclimatic interpretation of the Pleistocene deposits in the Xuancheng section, southern China. *Journal of Quaternary Science*, 25(5): 662—674. doi: 10.1002/jqs.1340
- Hong, H. L., Gu, Y. S., Yin, K., et al., 2010b. Red soils with white net-like veins and climate significance in South China. *Geoderma*, 160(2): 197—207. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.09.019
- Hong, H. L., 2010. A review on paleoclimate interpretation of clay minerals. *Geological Science and Technology Information*, 29(1): 1—8 (in Chinese with English abstract).
- Hu, X. F., Cheng, T. F., Wu, H. X., 2003. Do multiple cycles of Aeolian deposit-pedogenesis exist in the reticulate red clay sections in southern China? *Chinese Science Bulletin*, 48(12): 1251—1258. doi: 10.1007/BF03183947
- Jackson, M. L., 1985. Soil chemical analysis: advanced course, 2nd edition. University of Wisconsin-Madison Libraries, Madison, Wisconsin.
- Jaynes, W. F., Bigham, J. M., Smeck, N. E., et al., 1989. Interstratified 1:1—2:1 mineral formation in a polygenetic soil from southern Ohio. *Soil Science Society of America Journal*, 53(6): 1888—1894.
- Li, Q. K., 1983. Red earth in China. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Liang, B., Xie, S. C., Gu, Y. S., et al., 2005. Distribution of n-alkanes as indicative of paleovegetation change in pleistocene red earth in Xuancheng, Anhui. *Earth Science*, 30(2): 129—132 (in Chinese with English abstract).
- Norrish, K., Pickering, J. G., 1983. Clay minerals, soil: an Australian Viewpoint. CSIRO, Melbourne and Academic Press, London, 281—308.
- Pal, D. K., Deshpande, S. B., Venugopal, K. R., et al., 1989. Formation of di- and trioctahedral smectite as evidence for paleoclimatic changes in southern and central Peninsular India. *Geoderma*, 45(2): 175—184. doi: 10.1016/0016-7061(89)90049-9
- Pavlidis, Y. A., Shcherbakov, F. A., Shevchenko, A. Y., 1995. Clay-minerals in bottom sediments of White Sea and Cuba shelves-Comparison of geology and climate. *Oceanology*, 35(1): 121—127.
- Robert, C., Kennett, J. P., 1994. Antarctic subtropical humid episode at the Paleocene-Eocene boundary: clay mineral evidence. *Geology*, 22(3): 211—214. doi: 10.1130/0091-7613(1994)022<0211:ASHEAT>2.3.CO;2

- Ryan, P. C. , Huertas, F. J. , 2009. The temporal evolution of pedogenic Fe-smectite to Fe-kaolin via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical soil chronosequence. *Geoderma*, 151(1–2): 1–15. doi: 10.1016/j.geoderma.2009.03.010
- Schultz, L. G. , Shepard, A. O. , Blackmon, P. D. , et al. , 1971. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 19: 137–150.
- Sheldon, N. D. , Tabor, N. J. , 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews*, 95(1–2): 1–52. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.03.004
- Singer, A. , 1980. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. *Earth-Science Reviews*, 15(4): 303–326. doi: 10.1016/0012-8252(80)90113-0
- Singer, A. , 1993. Weathering patterns in representative soils of Guanxi Province, South-East China, as indicated by detailed clay mineralogy. *Journal of Soil Science*, 44(1): 173–188. doi: 10.1111/j.1365-2389.1993.tb00443.x
- Srivastava, P. , Parkash, B. , Pal, D. K. , 1998. Clay minerals in soils as evidence of Holocene climatic change, Central Indo-Gangetic Plains, North-Central India. *Quaternary Research*, 50: 230–239. doi: 10.1006/qres.1998.1994
- Srodon, J. , 1999. Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27: 19–53. doi: 10.1146/annurev.earth.27.1.19
- Vicente, M. A. , Elsass, F. , Molina, E. , et al. , 1997. Palaeoweathering in slates from the Iberian Hercynian Massif (Spain): investigation by TEM of clay mineral signatures. *Clay Minerals*, 32(3): 435–451.
- Vingiani, S. , Righi, D. , Petit, S. , et al. , 2004. Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a red-black soil sequence from basalt in sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, 52(4): 473–483. doi: 10.1346/CCMN.2004.0520408
- Vogt, T. , Clauer, N. , Larqué, P. , 2010. Impact of climate and related weathering processes on the authigenesis of clay minerals: examples from circum-Baikal region, Siberia. *Catena*, 80(1): 53–64. doi: 10.1016/j.catena.2009.08.008
- Wilson, M. J. , 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34(1): 7–25.
- Xi, C. F. , 1990. Soil condition recording the long term climate change. *Quaternary Sciences*, 1: 82–89 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, S. F. , Sun, D. H. , Ding, Z. L. , 2002. Aeolian origin of the red earth in Southeast China. *Journal of Quaternary Science*, 17(2): 181–191. doi: 10.1002/jqs.663
- Yin, Q. Z. , Guo, Z. T. , 2006. The vermiculated red soil in southern China and its implications for the strength extreme of East Asian. *Chinese Science Bulletin*, 51(2): 186–193 (in Chinese).
- Zhao, Q. G. , Yang, H. , 1995. A preliminary study on red earth and changes of Quaternary environment in South China. *Quaternary Sciences*, 2: 107–116 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, J. J. , 1988. Genesis and research significance of the plinthitic horizon. *Geographical Research*, 7(4): 12–20 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, L. D. , Zhou, S. Z. , Li, F. Q. , et al. , 2007. Geochemistry behavior of major elements of Pleistocene red earth in South China. *Geochemical*, 36(3): 295–302 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, L. J. , 1996. Environmental significance of 1.4 nm interstratified mineral from the laterite developed on the carbonate rock in Guizhou Province. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 15(3): 167–170 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Z. Y. , Wang, J. D. , Huang, B. L. , et al. , 1995. Red soil, loess and global change. *Quaternary Sciences*, 3: 267–277 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 洪汉烈, 2010. 黏土矿物古气候意义研究的现状与展望. 地质科技情报, 29(1): 1–8.
- 李庆奎, 1983. 中国红壤. 北京: 科学出版社.
- 梁斌, 谢树成, 顾延生, 等, 2005. 安徽宣城更新世红土正构烷烃分布特征及其古植被意义. 地球科学, 30(2): 129–132.
- 席承藩, 1990. 土壤是气候变化的长期记录者. 第四纪研究, 1: 82–89.
- 尹秋珍, 郭正堂, 2006. 中国南方的网纹红土与东亚季风的异常强盛期. 科学通报, 51(2): 186–193.
- 赵其国, 杨浩, 1995. 中国南方红土与第四纪环境变迁的初步研究. 第四纪研究, 2: 107–116.
- 朱景郊, 1988. 网纹红土的成因及其研究意义. 地理研究, 7(4): 12–20.
- 朱丽东, 周尚哲, 李凤全, 等, 2007. 南方更新世红土氧化物地球化学特征. 地球化学, 36(3): 295–302.
- 朱立军, 1996. 碳酸盐岩红土中 1.4 nm 间层矿物及其环境意义. 矿物岩石地球化学通报, 15(3): 167–170.
- 朱照宇, 王俊达, 黄宝林, 等, 1995. 红土·黄土·全球变化. 第四纪研究, 3: 267–277.