

# 武汉黄棕壤铁锰氧化物胶膜的矿物学特征研究

李岩, 李艳, 鲁安怀, 王浩然, 丁聪, 杨晓雪

(北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 铁锰氧化物矿物胶膜是我国黄棕壤中重要的铁锰元素富集载体, 选取我国华中地区典型的铁锰氧化物矿物胶膜样品, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、偏光显微镜(POM)、环境扫描电子显微镜(ESEM)、能谱仪(EDX)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、高能X射线粉末衍射(XRD)等研究方法, 对原位和分离处理后的黄棕壤铁锰胶膜进行了详细的矿物学表征。结果表明, 黄棕壤铁锰氧化物矿物胶膜由表及里, 由外到内依次呈现富锰条带、富铁锰条带、富铁条带、富锰铁条带、富铁条带, 并且锰铁元素含量之比不规则降低, 其所含铁锰氧化物矿物主要为锰钡矿、针铁矿、水钠锰矿、六方水锰矿、水羟锰矿, 粒度为纳米级, 形貌多样。

**关键词:** 黄棕壤; 胶膜; 铁锰氧化物矿物; 元素分布; 环境属性

中图分类号: P578.4; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)02-0355-08

## Mineralogical characteristics of iron-manganese cutans in yellow brown earth of Wuhan

LI Yan, LI Yan, LU An-huai, WANG Hao-ran, DING Cong and YANG Xiao-xue

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Iron-manganese cutans are important carriers for Fe and Mn in yellow brown earth. They have been playing important roles in recording history of the environment and affecting the environment. This paper focuses on the mineral characteristics of typical iron-manganese cutans in yellow brown earth. Various mineralogical methods, such as ICP-AES, POM, ESEM, EDX, HRTEM, XRD, were applied to investigate iron-manganese oxides in cutan samples collected in Wuhan. The results show that iron-manganese cutans in yellow brown earth contain layering patterns, characterized successively by a high Mn layer, a high Mn & Fe layer, a high Fe layer, a high Fe & Mn layer and a high Fe layer, and Mn/Fe mass ratio decreases irregularly from the surface to the bottom. Iron-manganese cutans are mainly composed of nanoscaled Mn-(hydr)oxides and Fe-(oxy)hydroxide minerals composed of hollandite, birnessite, goethite, feitknechtite and vernadite, exhibiting diverse morphological features.

**Key words:** yellow brown earth; cutan; iron and manganese oxides minerals; elements distribution; environmental properties

**Fund support:** National Basic Research Program of China (2014CB846001); Key Project of the National Natural Science Foundation of China (41230103); National Natural Science Foundation of China (41272003 & 41522201)

收稿日期: 2015-09-16; 接受日期: 2015-12-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB846001); 国家自然科学基金重点项目(41230103); 国家自然科学基金项目(41272003&41522201)

作者简介: 李岩(1989-), 男, 博士研究生, 材料及环境矿物学专业, E-mail: pku\_ly@163.com; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), E-mail: ahlu@pku.edu.cn

在地球表层系统中,铁锰氧化物几乎存在于地球所有陆生风化环境中(Krinsley *et al.*, 2009),赋存形式多样,如土壤中的铁锰胶膜、岩石表面的沙漠岩漆、河流鹅卵石表面的锰矿物膜等和锰树枝晶(Allen, 1978; Potter and Rossman, 1979; Sullivan and Kopp, 1992; Xu *et al.*, 2010)。其中,在亚热带地区的深部土壤的裂隙中,由大量铁锰氧化物、粘土矿物、石英、有机质等淀积形成的铁锰胶膜广泛发育(Brewer *et al.*, 1973; Huang *et al.*, 2008)。由于未受到雨水冲刷作用,土壤深部的铁锰胶膜比表层铁锰胶膜保存得更完整,是土壤中铁锰氧化物矿物的重要富集载体。

前人研究表明,铁锰胶膜具有重要的环境属性,主要表现在两个方面。一方面是记录成土环境。土壤铁锰胶膜是在成土因素作用下土壤长期演化的产物,土壤微域环境变化会在铁锰胶膜中留下印迹,铁锰氧化物是铁锰胶膜的主要成分,因此铁锰氧化物矿物学特征是记录成土过程的重要载体(Jongmans *et al.*, 1996; Hopkins and Franzen, 2003; Huang *et al.*, 2008)。另一方面是可以影响环境。铁锰氧化物化学性质非常活跃,在控制土壤中磷元素等养分和重金属迁移方面具有重要的作用(Sullivan and Kopp, 1992; 鲁安怀, 2000, 2001; Cheng *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2008, 2009)。前人研究显示,不同的氧化锰矿物相具有不同的表面电荷性质与吸附性质(冯雄汉, 2003),不同结构类型的锰氧化物(层状的水钠锰矿和隧道状的锰钾矿、钙锰矿等)表面可变负电荷量大小不同,导致其吸附阳离子能力也大不相同(谭文峰, 2000; 冯雄汉, 2003)。胶膜表面化学特性主要取决于胶膜中锰氧化物的含量,并且锰氧化物的含量、物相和结构差异是导致不同土壤胶膜对重金属离子和氧化性能不同的主要原因(黄丽, 2006)。土壤中铁氧化物的物相、单晶和集合体形貌等会影响到铁氧化物吸附铅的能力(方海兰等, 1997)。

然而,这些研究多集中于模拟合成的铁锰氧化物(谭文峰, 2000; 冯雄汉, 2003)。由于天然土壤胶膜铁锰氧化物矿物含量低、组成复杂、晶体粒度小、分离困难,目前对于胶膜中的铁锰氧化物矿物,包括矿物物相、化学成分、形态和粒径等矿物学特征,尚缺乏深入的研究(黄丽, 2004),而样品的复杂性导致国内外研究都少有突破性成果。

本文选取铁锰氧化物胶膜较发育的华中地区黄

棕壤样品,利用 POM、ESEM、EDX、HRTEM、高能量 XRD,采用原位和分离处理两种样品制备方法,对铁锰胶膜的形貌,铁锰元素分布,铁锰氧化物矿物类型、粒径、形态、化学成分和结构等矿物学特征进行了系统研究,为进一步揭示天然铁锰胶膜环境属性提供实验和理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集和处理

供试铁锰胶膜采集自华中地区(东经 114.36°, 北纬 30.47°, 高程海拔 50.9 m)主要地带性土壤黄棕壤,属淋溶土纲,成土母质均为第四纪(Q<sub>3</sub>)的沉积物。土地利用方式为荒地,样品采集自淀积层(B层),深度均为 20~50 cm,采集 6~8 个代表性样品,每个样品约 25~30 kg。

在样品中选取铁锰胶膜发育典型的原状土块,风干,用 Spurr 胶(按照 ERL 4221:D. E. R. 736:NSA:DMAE=4.10 g:1.43 g:5.90 g:0.10 g 的比例配置,70°C 烘干 8 h)浸渍、固化,垂直胶膜面切片、磨片,制成厚约 30 μm 的光薄片若干。

### 1.2 观察和测试方法

首先在双目镜下对铁锰胶膜进行观察,并用钨针小心翼翼地刮取黑褐色铁锰胶膜和基质,利用 ICP-AES(Leeman-profile, 美国)测试铁锰胶膜中铁锰元素富集程度。同时挑选典型的铁锰胶膜样品,磨制光薄片,用偏光显微镜(Nikon LV100POL)观察对铁锰胶膜厚度、形态等特征,并为 ESEM 观察进行初步定位。

对光薄片进行 ESEM 原位观察和测试。采用北京大学物理学院场发射环境扫描电子显微镜 Quanta200FEG 分别在二次电子像和背散射模式下观察铁锰胶膜的形态,并使用配套的 EDX 能谱仪对典型区域进行单点元素分析和元素 Mapping 成像,得到从胶膜到基质的铁锰元素含量变化以及典型区域的锰、铁元素分布图。测试采用低真空模式,工作电压 15 kV,真空压强 110 Pa。

在双目镜下用钨针小心翼翼地将光薄片上富铁锰区和富铁区的样品剥离并收集到离心管供高能量 XRD 和 HRTEM 测试,其中盐酸羟胺(HAHC)溶液(作用是溶提锰氧化物)处理(方法参考 Tokashiki, 1986; 谭文峰, 2000)前后的富铁锰区样品分别进行 X 射线衍射分析,测试在长沙矿冶研究院完成,仪器

为 Dmax/2200- $\lambda$ A10 型 X 射线衍射仪(日本理光公司), 辐射源为  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), 步宽为 0.045, 扫描范围  $0^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 电压 50 kV, 电流 100 mA, 常温下扫描, 所得数据通过 Jade version 6.5 (Materials Data Ltd.) 软件采用 RIR(K 值)-绝热法计算矿物物相占比。HRTEM-EDX 测试在北京大学电子显微镜实验室的场发射高分辨透射电子显微镜(TECNAI F20)上进行, 所得数据用 Digital Micrograph version 3.6.5 (Gatan Ltd.) 软件进行处理和计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁锰氧化物矿物胶膜的原位形貌观察

野外观察铁锰胶膜主要分布在土壤的 B 层, 包裹在土壤基质表面, 似土块的“外衣”(图 1)。新鲜的铁锰胶膜通常呈黑色、黑褐色, 呈油脂光泽。

挑选典型样品在双目镜下放大 8~50 倍观察, 可见黑或黑褐色铁锰胶膜紧密附着于土壤基质表面, 厚度 20~100  $\mu\text{m}$  不等, 常夹杂根状物。

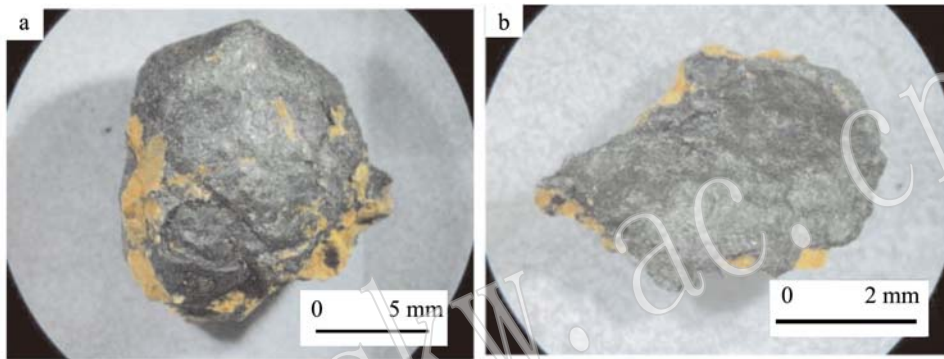


图 1 双目镜下观察典型铁锰胶膜的照片

Fig. 1 Optical micrographs of soil iron-manganese cutans under stereoscope

偏光显微镜下观察铁锰胶膜光薄片, 可见胶膜和基质分界线, 胶膜厚度 180~600  $\mu\text{m}$ , 呈不规则黑褐色、红褐色条带状, 淀积、生长、覆盖于基质矿物(石英等)表面(图 2a), 表明红褐色胶膜比黑褐色胶膜先淀积、覆盖在土壤基质表面。

### 2.2 铁锰元素分布特征

对铁锰胶膜和基质样品分别进行 ICP-AES 铁锰元素分析, 发现胶膜中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 7.40%, 略高于土壤基质中 5.23% 的含量; 而  $\text{MnO}$  含量 3.31% 显著高于土壤基质中 0.31% 的含量, 富集 10 倍以上。这说明土壤中铁锰元素在从基质到胶膜的迁移过程中, 锰的分离程度较高, 比铁更容易富集在铁锰胶膜中。

扫描电镜下原位观察光薄片(图 2b), 结合能谱面扫描的铁锰元素分布(图 2c、2d), 发现富铁锰区域对应光学显微镜下黑褐色区域, 厚度 60~300  $\mu\text{m}$ , 富铁区域对应于光学显微镜下红褐色区域, 厚度 70~150  $\mu\text{m}$ 。这表明铁锰胶膜中铁的活跃度低于锰, 氧化铁比氧化锰更容易淀积下来。

利用扫描电镜能谱对胶膜进行线扫描(沿图 2b

黄线, 单次收集区域 10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , 每隔 10  $\mu\text{m}$  采集 1 个数据)。在图 2c 中, 锰元素在胶膜边缘(约 0~10  $\mu\text{m}$ ) 出现不规则的高度富集, 能谱显示锰的含量高达 21.7%, 铁的含量为 6.5%, 锰铁比值 3.45, 为富锰条带; 在 10~60  $\mu\text{m}$  区域, 锰含量先升高后降低, 铁含量波动不大, 锰含量比铁高 1.5~2.5 倍, 为富铁锰条带; 在 60~80  $\mu\text{m}$  的区域铁元素富集, 锰含量几乎为 0, 为富铁条带; 在 80~120  $\mu\text{m}$  的区域重新出现锰的不规则低程度富集, 但低于铁的含量, 为富锰铁条带; 继续向内(120~200  $\mu\text{m}$ ), 铁含量增高, 锰含量几乎为 0, 为富铁条带。图 3b 显示胶膜从外到内,  $\text{Mn}/\text{Fe}$  值出现两次明显的峰形变化, 从外到内总体呈不规则下降趋势, 但在基质中几乎为 0。

以上结果表明, 胶膜由外到内依次呈现富锰条带、富铁锰条带、富铁条带、富锰铁条带、富铁条带, 氧化铁和氧化锰的多次交替淀积。

### 2.3 铁锰氧化物物相组成及晶体结构特征

采用高能微区 X 射线衍射仪对典型富铁锰和富铁区分别进行测试, 经半定量计算, 黑褐色胶膜中矿物物相质量分数分别为石英 65%、云母 20%、高

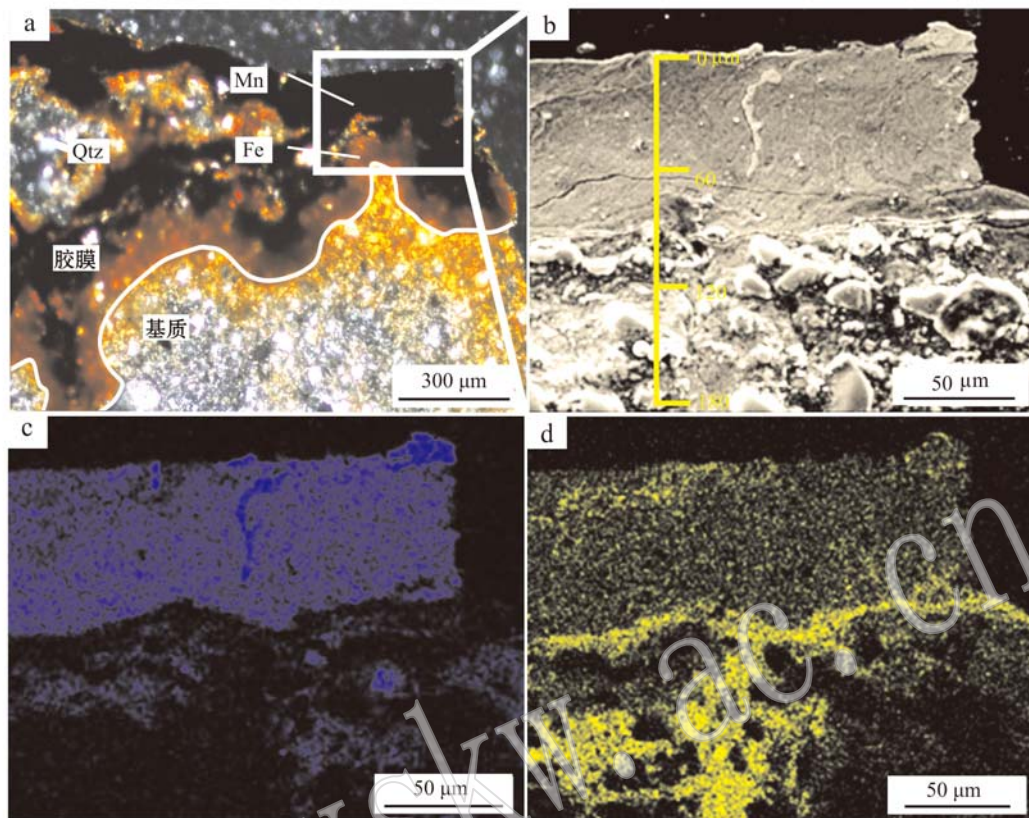


图2 铁锰胶膜光薄片的偏光显微镜照片(a, 正交偏光, Qtz—石英)、图2a区域在扫描电镜下的背散射电子图像(b)、图2b区域的能谱面扫描结果(Mn)(c)和图2c区域的能谱面扫描结果(Fe)(d)  
 Fig. 2 Optical micrographs of soil iron-manganese cutans (a, Qtz—quartz, crossed nicols), BSE image (b) and corresponding EDX for Mn(c), Fe(d) from soil iron-manganese cutans

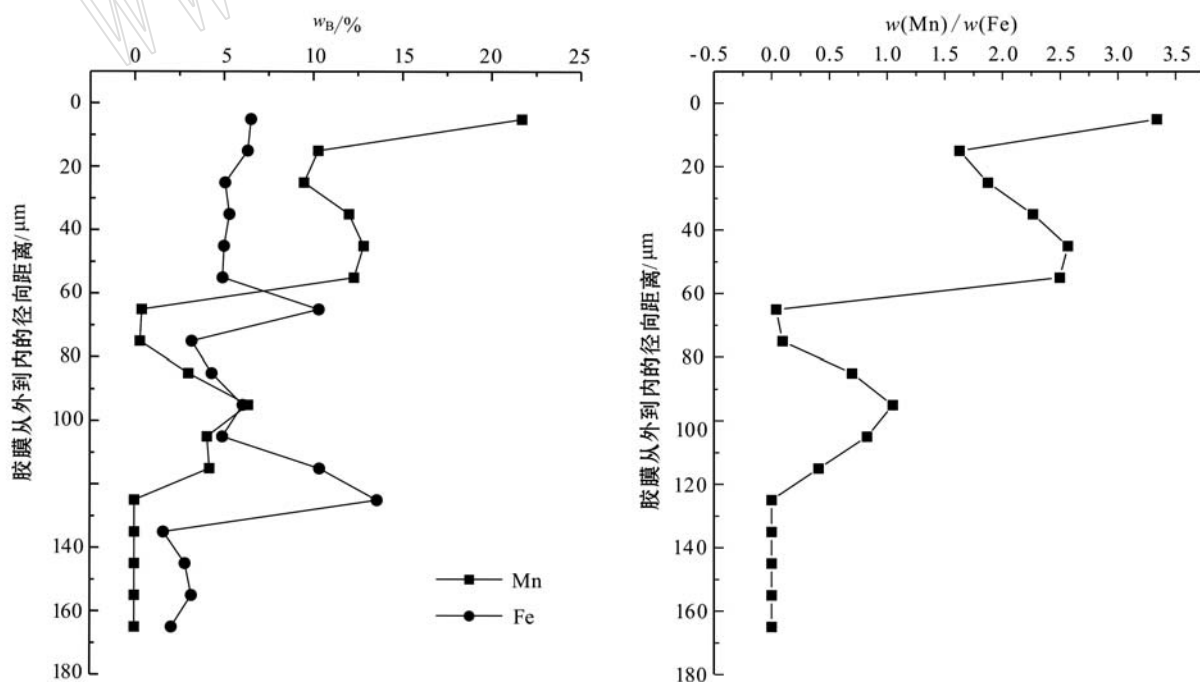


图3 黄棕壤中铁锰元素及比值的线剖面分布图(a)和Mn/Fe值的线剖面分布(b)  
 Fig. 3 The distribution of Mn and Fe mass percentages (a) and Mn/Fe mass ratios in iron-manganese cutan linear profile (b)



岭石 5%、锰钡矿 4%、针铁矿 2%、水钠锰矿 2%、六方水锰矿 1%、水羟锰矿 1%; 红色胶膜中矿物类型和质量分数分别为石英 65%、云母 22%、针铁矿 8%、高岭石 5%。测试结果表明黑褐色胶膜中含有多种铁锰氧化物, 以锰钡矿、针铁矿、水钠锰矿为主, 水羟锰矿和六方水锰矿次之; 红褐色胶膜中没有锰氧化物, 铁氧化物主要是针铁矿。

### 2.3.1 锰钡矿

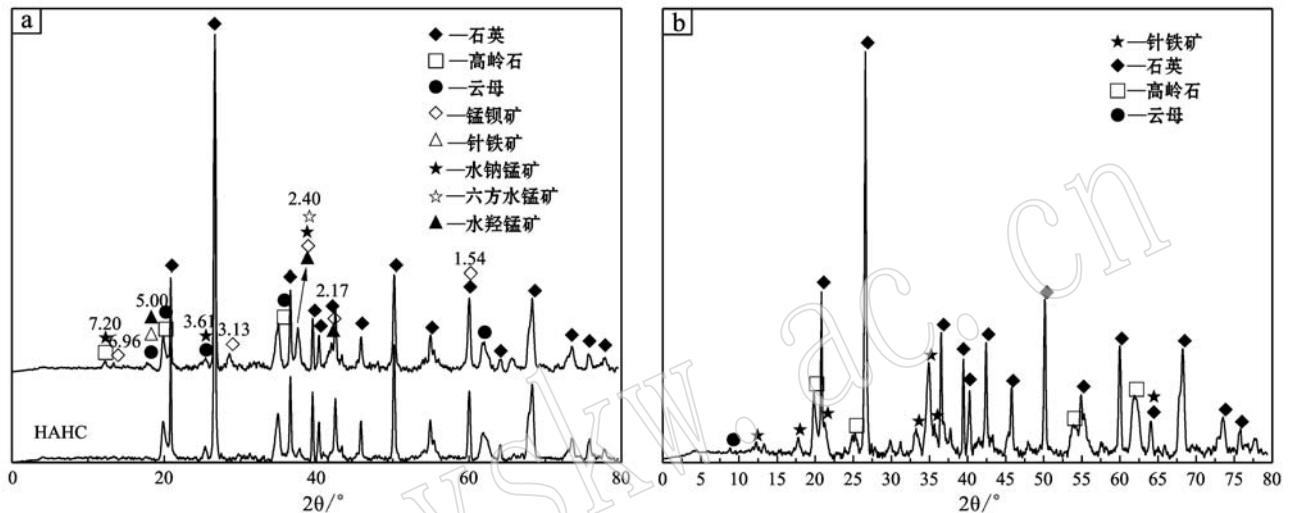


图 4 HAHC 处理前后富铁锰区样品(a)与富铁区样品(b)的 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray patterns of area with enriched Fe and Mn tested before and after HAHC treatment (a) and area with enriched Fe (b)

相同的试样在 HRTEM 下进一步分析, 发现锰钡矿结晶程度不一, 有些晶体呈针状(图 5a), 宽度 10~15 nm 左右, 有些晶畴结晶度较差(图 5b), 外形不规则, 与石英共生。对图 5 锰钡矿区域进行 EDX 分析, 发现集合体组成元素主要为 Mn、O、Ba 和少量 Pb。Ba、Pb 主要存在于锰钡矿隧道结构中。锰钡矿的隧道结构也为胶膜吸附环境中的养分和重金属离子提供了天然场所。

### 2.3.2 水钠锰矿

水钠锰矿为土壤中最常见的层状结构锰氧化物,  $d$  值为 0.727、0.361、0.244 nm 的特征衍射峰分别对应于(001)、(002)、(110)面(PDF # 13-0105), 但常与高岭石衍射峰重叠(Tan *et al.*, 2000)。图 4a 中, 铁锰胶膜 XRD 图谱中出现的 0.720、0.361 nm 衍射峰, 经 HAHC 处理后变弱, 指示水钠锰矿存在的可能性。

相同的试样在 HRTEM 下进一步观察, 发现水钠锰矿晶粒尺寸 15~80 nm, 晶度较差(图 6b 衍射环弥散), 常呈针球状聚合物(图 6a)或呈叶片状(图

6d)等附着于石英表面。图中 SA 为选区电子衍射范围。对图 6c 区域进行 EDX 分析, 发现集合体组成元素主要为 Mn、O、K 和少量 Si、Al, 说明其为 K 型水钠锰矿。从图 6a 和图 6c 可以看出, 水钠锰矿均为纳米级, 具有较大比表面积, 并可见水钠锰矿的(001)晶格条纹和石英的(100)晶格条纹。层状结构的水钠锰矿具有较高的层间负电荷, 因而可能具有较高的阳离子交换容量。

### 2.3.3 六方水锰矿和水羟锰矿

六方水锰矿为六方晶系锰氧化物,  $d$  值为 0.462、0.263、0.236 nm 的特征衍射峰对应于(002)、(311)、(312)面(PDF # 18-0804)。水羟锰矿为层状氧化锰矿物,  $d$  值为 0.492、0.239 nm 等衍射峰对应于(200)、(211)面(PDF # 15-0604), 但与针铁矿、云母等的峰混杂在一起, 不易区分(Tan *et al.*, 2000)。图 4a 铁锰胶膜 XRD 图谱中的 0.5、0.46(被较强的 0.5 nm 衍射峰遮盖)、0.24、0.217 nm 衍射峰经 HAHC 处理后变弱或消失, 推测可能存在六方水锰矿、水羟锰矿。

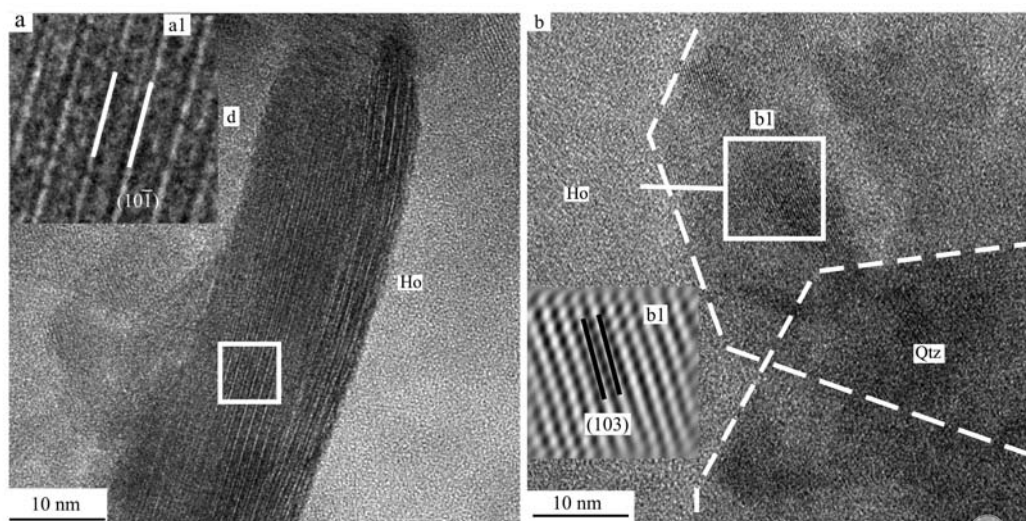


图 5 结晶度较好的锰钡矿高分辨晶格条纹像(a, a1 为 a 中白色方框放大)和结晶度较差的锰钡矿高分辨晶格条纹像(b, b1 为白色方框区域的反傅里叶变换)

Fig. 5 HRTEM image of a well crystallized hollandite crystal(a), enlarged view of white square (a1), HRTEM image of a poor crystallized hollandite crystal(b), enlarged view of inverse fast Fourier transform of white square (b1)

Ho—锰钡矿; Qtz—石英  
Ho—hollandite; Qtz—quartz

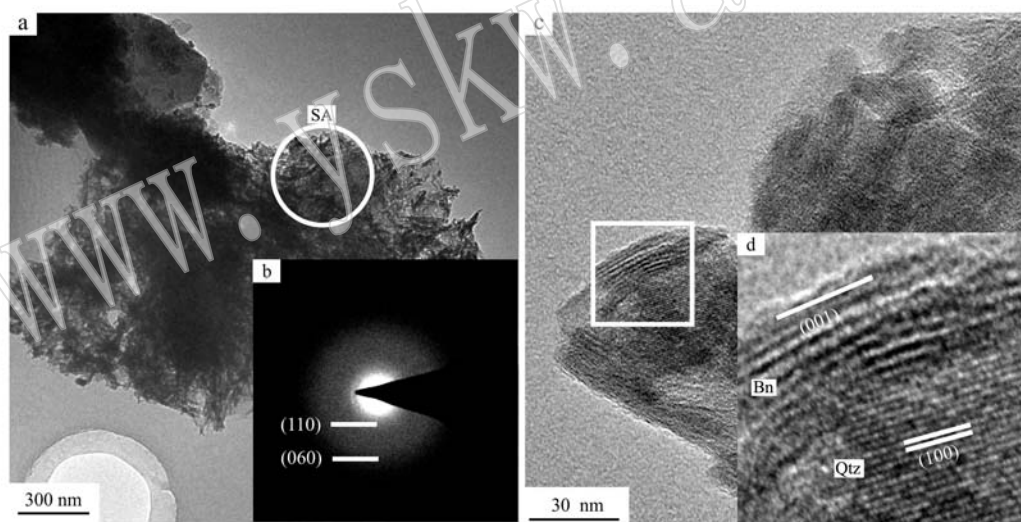


图 6 水钠锰矿集合体 TEM 图像(a)、电子衍射图谱(b)、水钠锰矿(Bn)和石英(Qtz)的高分辨晶格条纹像(c)及白色方框放大图(d)

Fig. 6 TEM image of birnessite aggregates (a) with a selected-area electron diffraction pattern (b) in SA(selected area), HRTEM image of birnessite and quartz (c) and enlarged view of white square(d)

HRTEM 观察发现层状结构的六方水锰矿多成片状、叶片状(图 7a), 粒度小于 100 nm, 结晶度较差(图 7b 衍射环弥散)。EDX 分析, 集合体组成元素主要为 Mn、O 和少量 Si、Al。透射电镜下发现水羟锰矿结晶度很差, 晶粒尺寸小于 10 nm(图 7c、7e), 并观察到六方水锰矿纳米晶畴和水羟锰矿纳米晶畴共存形成复合矿物的现象(图 7c)。

#### 2.3.4 针铁矿

针铁矿是土壤中的常见组分, 在地表环境中广

泛存在, 其  $d$  值为 0.498、0.418、0.269 nm 的特征衍射峰分别对应于(020)、(211)、(413)面(PDF # 29-0713)。XRD 图谱(图 4b)显示, 在胶膜的富铁区, 针铁矿与石英、云母、高岭石共生。

HRTEM 观察研究发现胶膜中针铁矿为斜方晶系(图 8a1), 长 80~150 nm, 宽 5~15 nm 不等, 呈针状(图 8a、8b), 晶体沿(020)方向生长(图 8a1), 结晶度较好。

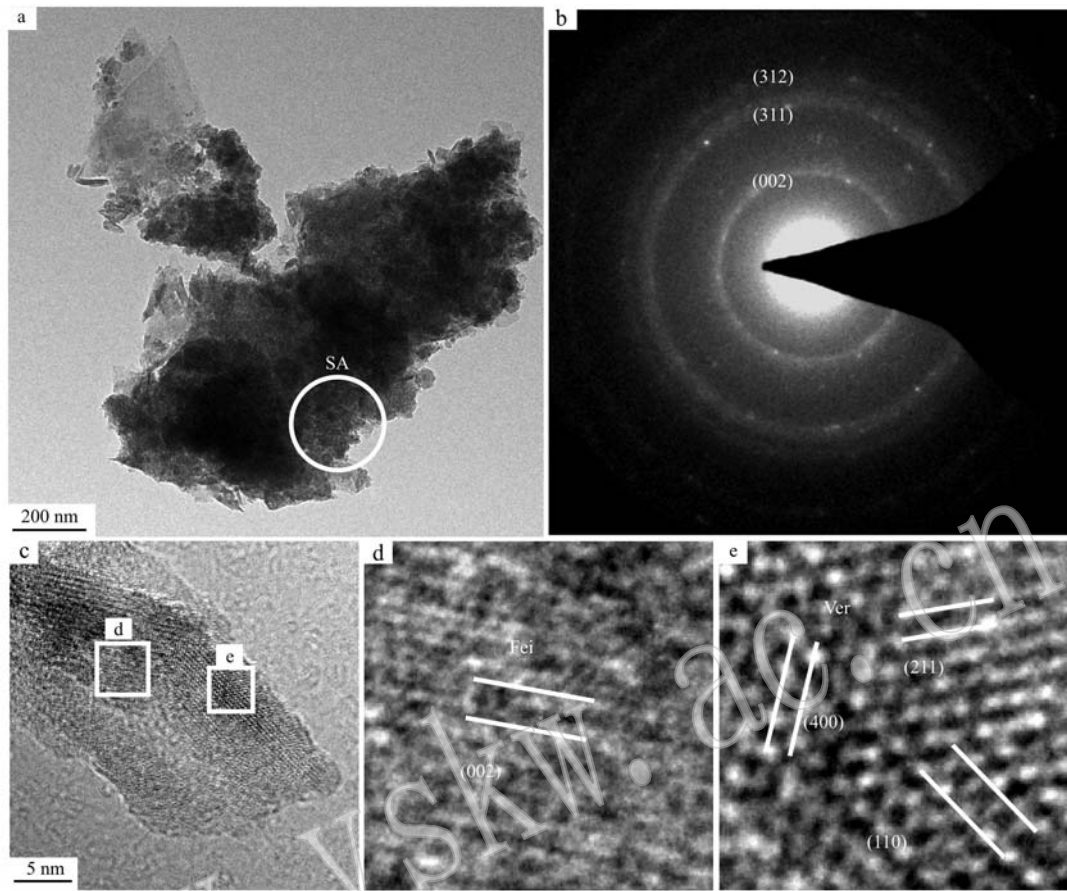


图 7 六方水锰矿集合体 TEM 图像(a)和选取电子衍射图谱(b)、六方水锰矿和水羟锰矿共生 TEM 图像(c)、六方水锰矿 0.462 nm(002)的高分辨晶格条纹像(d)和水羟锰矿的 0.68 nm(110)、0.244 nm(400)、0.239 nm(211)高分辨晶格条纹像(e)

Fig. 7 HRTEM image of feitknechtite aggregates (a) with a selected-area electron diffraction pattern (b) in SA(selected area), HRTEM image of feitknechtite (d) and vernadite(e)

Fei = 六方水锰矿; Ver = 水羟锰矿  
 Fei = feitknechtite; Ver = vernadite

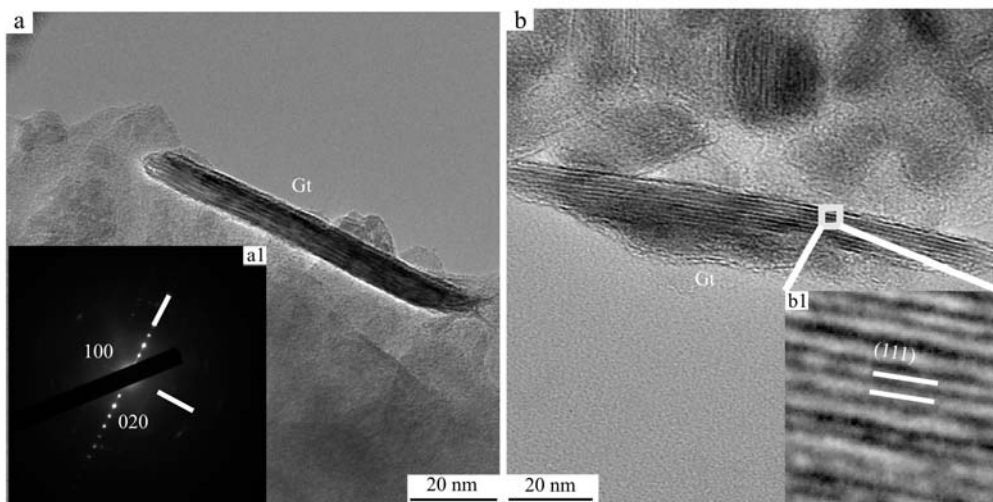


图 8 针铁矿(Gt)TEM 图像(a)和对应的衍射图谱(a1)、针铁矿 TEM 图像(b)和针铁矿的(111)高分辨晶格条纹像(b1)

Fig. 8 TEM image of goethite (a) with a selected-area electron diffraction pattern (a1), HRTEM image of goethite (b) and enlarged view of white square(b1)

## 4 结论

(1) 黄棕壤铁锰氧化物矿物胶膜主要分为富铁锰区和富铁区,由外到内依次呈现富锰条带、富铁锰条带、富铁条带、富锰铁条带、富铁条带,且锰的分离程度比铁高,更易富集在铁锰胶膜中。

(2) 富铁锰区域铁锰氧化物物相主要为针铁矿、锰钡矿、水钠锰矿,六方水锰矿、水羟锰矿次之,富铁区域铁氧化物物相主要为针铁矿。

(3) 锰氧化物粒度 5~100 nm,多呈片-叶片或柱状,结晶度较差,无固定化学组成;针铁矿粒度呈针状,结晶度较好。

**致谢** 野外工作得到了华中农业大学刘凡、冯雄汉、黄丽教授的大力支持和指导,透射电镜测试在北京大学电子显微镜实验室张敬民老师指导下完成,在此表示衷心感谢。

## References

Allen C C. 1978. Desert varnish of the Sonoran Desert: optical and electron probe microanalysis[J]. *The Journal of Geology*, 743~752.

Brewer R, Protz R and McKeague J A. 1973. Microscopy and electron microprobe analysis of some iron-manganese pans from Newfoundland [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 53: 349~361.

Chang Y Y, Song K H and Yang J K. 2008. Removal of As (III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 565~572.

Cheng T, Barnett M O, Roden E E, *et al.* 2007. Reactive transport of uranium (VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: An experimental study[J]. *Chemosphere*, 68: 1 218~1 223.

Hopkins D G and Franzen D W. 2003. Argillic horizons in stratified drift luverne end moraine, Eastern North Dakota[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67: 1 790~1 796.

Huang L, Hong J, Tan W F, *et al.* 2008. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutans in typical soils of subtropical China[J]. *Geoderma*, 146: 40~47.

Huang L, Liu F, Tan W F, *et al.* 2009. Geochemical characteristics of selected elements in iron-manganese cutans and matrices of Alfisols in

central China[J]. *J. Geochem. Explor.*, 103: 30~36.

Jongmans A G, Groenesteijn K, Buurman P, *et al.* 1996. Soil surface coatings at Costa Rican recently active volcanoes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 60(6): 1 871~1 880.

Krinsley D, Dorn R I and DiGregorio B. 2009. Astrobiological implications of rock varnish in Tibet[J]. *Astrobiology*, 9: 551~562.

Mc Kenzie R M. 1989. Manganese oxides and hydroxides[J]. *Minerals in Soil Environments*, (mineralsinsoil): 439~465.

Potter R M and Rossman G R. 1979. Mineralogy of manganese dendrites and coatings[J]. *American Mineralogist*, 64(11~12): 1 219~1 226.

Sullivan L A and Koppi A J. 1992. Manganese oxide accumulations associated with some soil structural pores. I. Morphology, composition and genesis[J]. *Soil Research*, 30(4): 409~427.

Tokashiki Y, Dixon J B and Golden D C. 1986. Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 50(4): 1 079~1 084.

Tan W F, Liu Y, Li J H, *et al.* 2000. Mineralogy of manganese oxide minerals in iron-manganese nodules of several main soils in China[J]. *Pedosphere*, 10(3): 265~274.

Xu H, Chen T and Konishi H. 2010. HRTEM investigation of trilling todorokite and nano-phase Mn-oxides in manganese dendrites[J]. *American Mineralogist*, 95: 556~562.

## 附中文参考文献

方海兰,徐凤琳,刘凡,等.1997.中南地区几种地带性土壤中的氧化铁类型与钼吸附特性[J].*热带亚热带土壤科学*,6(3):182~186.

冯雄汉.2003.几种常见氧化锰矿物的合成,转化及表面化学性质[D].武汉:华中农业大学.

黄丽.2004.亚热带典型土壤铁锰胶膜的微形态与化学特性[D].武汉:华中农业大学.

黄丽,洪军,谭文峰,等.2006.我国几种亚热带土壤铁锰胶膜的微形态和元素分布特征[J].*自然科学进展*,12(9):1 122~1 129.

黄丽,刘凡,谭文峰,等.2003.土壤胶膜的研究进展[J].*土壤通报*,34(2):143~147.

鲁安怀.2001.环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J].*岩石矿物学杂志*,20(4):371~381.

鲁安怀,卢晓英,任子平,等.2000.天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J].*地学前缘*,7:473~481.

谭文峰.2000.我国几种土壤中铁锰结核的物质组成与表面化学性[D].武汉:华中农业大学,71~77.