

# 黄土与古土壤中重金属的存在形态 及风化成土作用对其影响\*

孙继敏

(中国科学院地质研究所, 100029)

文启忠

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

## 摘要

本文采用了七步连续萃取方法,研究了洛川黄土剖面黄土与古土壤中 Fe、Cu、Zn、Co 和 Ni 五种重金属的存在形态。结果表明:黄土与古土壤中上述元素主要存在于残余态和晶形、无定形氧化铁的结合态中,而且线性回归分析表明 Cu、Zn、Ni 与晶形氧化铁之间存在正相关; Cu、Co、Ni 与无定形氧化铁之间存在正相关;黄土风化为古土壤后,碳酸盐结合态的重金属几乎全部释放,而晶形、无定形氧化铁结合态的重金属则相对积聚,其它形态变化不大。因而黄土风化为古土壤后,与晶形、无定形氧化铁结合的重金属含量增加是古土壤相对于黄土重金属增加的主要原因。

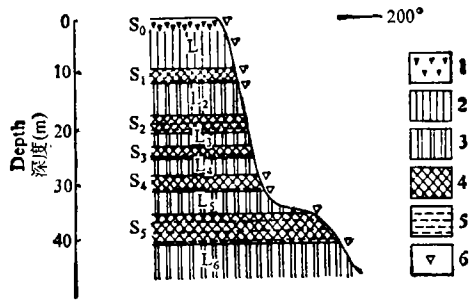
**关键词** 黄土,古土壤,重金属形态

前人对陕西洛川黄土-古土壤剖面的微量元素重金属的研究表明:黄土风化为古土壤后, Cu、Zn、Co、Ni 等重金属含量呈增加的趋势<sup>[1-2]</sup>。但究竟存在于何种形态的重金属起决定作用,仅仅从总量方面是无法解决的,本文旨在研究不同时代黄土及古土壤中重金属形态,并以此说明风化成土作用对重金属形态的影响及重金属在古土壤中相对富集的原因。

## 一、材料和方法

本文的样品采自陕西洛川黑木沟黄土剖面,该剖面位于陕西省洛川县城南 4km 的坡头村附近黑木沟的支沟内。图 1 为黑木沟黄土剖面的一部分,各古土壤和黄土层自上而下分别命名为 S<sub>0</sub>、L<sub>1</sub>、S<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、S<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、S<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、S<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>.....<sup>[3]</sup>。笔者选择了古土壤的风化淋溶层及各自的下伏母质黄土为研究对象共采集了八块样品,样品在剖面上的分布位置见图 1,分别是 S<sub>0</sub> 为黑垆土风化淋溶层, L<sub>1</sub> 为马兰黄土, S<sub>1</sub> 为第一层古土壤风化淋溶层, L<sub>2</sub> 为第二层黄土, S<sub>2</sub> 为第四层古土壤风化淋溶层, L<sub>3</sub> 为第五层黄土, S<sub>3</sub> 为第五层古土壤风化淋溶层, L<sub>4</sub> 为第六层黄土。

\* 该工作部分得到国家自然科学基金资助。中科院地化所的朴河春副研究员、洪业汤研究员及胡光黔老师在实验过程中给予的启发和帮助,文中有些观点曾与吴明清老师作过讨论,在此一并致谢。



1.黑垆土 ( $S_0$ ) 2.马兰黄土 ( $L_1$ ) 3.离石黄土 ( $L_2-L_6$ )  
4.古土壤 ( $S_1-S_5$ ) 5.碳酸盐结核层 6.取样位置

图1 洛川黄土剖面示意图

Fig. 1 Loess profile in Luochuan (partial)

重金属各形态的分离采用了七步连续萃取方法(表1),各形态重金属含量由原子吸收光谱法测定。

表1 重金属连续萃取方法

Table 1 Sequential extraction procedure for heavy metals

形态 Fraction	萃取溶液 Solution	固液比 Soil:solution	实验条件 Condition	参考文献 Reference
交换态 EX	1mol/L $Mg(NO_3)_2$	10:40	振荡 2hr	Tessier 等 1979 <sup>[2]</sup>
碳酸盐 结合态 CARB	1mol/L NaOAc (pH = 5.0, $CH_3COOH$ )	10:40	振荡 5hr	Shuman 1983 <sup>[3]</sup>
氧化锰 结合态 MnOX	0.1mol/L $NH_4OH \cdot HCl$ (pH = 2.0, $HNO_3$ )	10:100	振荡 30min.	Chao 1972 <sup>[4]</sup>
无定形 氧化铁 结合态 AFcOX	0.25mol/L $NH_4OH \cdot HCl$ + 0.25mol/L $HCl$	10:100	50℃水浴 30min. 不时搅动	Chao 等 1983 <sup>[5]</sup>
晶形 氧化铁 结合态 CFcOX	0.2mol/L $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0.2mol/L $H_2C_2O_4$ + 抗坏血酸	10:100	100℃ 水浴 30min.	Shuman 1982 <sup>[7]</sup>
有机质 结合态 OM	30% $H_2O_2$ (pH = 2.0, $NH_3$ )	10:50	85℃水浴 2hr 冷却 $NH_4OAc$ 萃取	Hong 等 1984 <sup>[6]</sup>
残余态 RES	$HClO_4$ -HF-HCl			Tessier 等 1979 <sup>[2]</sup>

## 二、黄土与古土壤中重金属存在形态

实验数据经整理列于表2,以下由表2分析重金属的分配情况:

1.可交换态(EX)的重金属除Ni之外均在仪器检出限之下,说明黄土与古土壤中

表 2 黄土-古土壤中不同形态重金属含量<sup>1)</sup> (mg/kg)

Table 2 Distribution of heavy metals in different fractions of loess and paleosol

元素 Element	形态 Fraction	S <sub>0</sub>	L <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	S <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>
Fe	EX	ND <sup>2)</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CARB	ND	26.00	ND	19.00	2.00	25.50	ND	26.00
	MnOX	34.71	48.86	33.43	41.14	33.43	27.00	33.43	19.29
	AFeOX	0.26	0.14	0.22	0.16	0.21	0.12	0.17	0.13
	CFeOX	1.62	1.35	1.88	1.55	1.69	1.33	1.81	1.58
	OM	0.35	—	0.35	0.30	0.32	0.31	0.39	0.23
	RES	2.29	—	1.95	1.98	1.85	2.17	2.44	2.12
	总和	4.52	—	4.40	3.99	4.07	3.93	4.81	4.06
Cu	EX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CARB	0.42	1.23	0.05	1.35	0.19	1.49	0.09	1.26
	MnOX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	AFeOX	5.64	3.62	5.38	2.30	5.38	1.85	5.47	1.85
	CFeOX	9.70	9.18	11.30	9.97	10.67	9.62	11.83	9.75
	OM	2.21	—	1.58	4.98	2.05	3.34	1.58	2.77
	RES	11.28	—	11.93	17.58	19.34	19.19	14.49	13.30
	总和	29.42	—	30.36	36.18	37.75	35.49	33.58	28.93
Zn	EX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CARB	ND	2.67	ND	1.82	0.16	0.82	ND	0.84
	MnOX	ND	0.29	0.21	0.21	0.29	0.21	0.21	ND
	AFeOX	4.88	4.81	4.27	4.42	4.12	2.97	3.36	3.43
	CFeOX	12.59	9.44	13.90	9.15	10.46	8.42	14.05	8.93
	OM	ND	—	0.71	ND	0.49	ND	3.10	ND
	RES	51.40	—	49.26	58.27	51.80	60.83	60.83	60.45
	总和	68.87	—	70.20	64.86	73.79	64.22	78.45	73.65
Co	EX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CARB	0.21	1.92	0.10	2.89	0.51	2.64	0.51	2.49
	MnOX	2.05	2.39	2.74	2.74	3.08	3.08	4.10	3.08
	AFeOX	3.15	2.08	3.15	2.11	2.63	2.11	3.15	2.17
	CFeOX	4.10	3.08	3.69	2.36	3.42	2.05	3.76	2.39
	OM	ND	—	ND	ND	ND	ND	1.52	ND
	RES	8.48	—	7.25	9.66	6.40	10.09	5.82	8.32
	总和	17.99	—	16.93	19.76	16.04	19.97	18.86	18.45
Ni	EX	0.46	0.45	0.46	0.44	0.46	0.31	0.77	0.46
	CARB	ND	1.23	ND	3.46	0.31	3.69	ND	3.39
	MnOX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	AFeOX	3.60	2.50	2.40	1.50	3.60	1.50	3.30	2.10
	CFeOX	11.45	6.14	10.64	8.50	7.77	5.32	12.27	9.00
	OM	ND	—	ND	ND	ND	ND	1.33	ND
	RES	24.97	—	25.10	24.34	28.81	26.48	24.36	25.63
	总和	40.48	—	38.60	38.24	40.95	37.30	42.03	40.58

1) 其中 Fe 的 AFeOX, CFeOX, OM, RES 及总和为百分数;

2) ND = not detected (未检出)。

可直接为作物所吸收利用的重金属微量元素严重短缺。

2. 氧化锰结合态 (MnOX) 的重金属只有 Co 含量较高, 占总量的 10.27—22.7% 左右 (由表 2 经换算得到), 其他元素的氧化锰结合态含量在仪器的检出限以下, 说明在表生弱氧化和弱碱性的黄土堆积介质环境中 Co 与氧化锰之间存有一定亲合性。

3. 碳酸盐结合态 (CARB) 的重金属在黄土中高于古土壤, 但均占总量的 15% 以下, 说明尽管中国黄土富含碳酸盐, 但黄土中的 Fe、Cu、Zn、Co 和 Ni 并未显著结合于碳酸盐中。

4. 有机质结合态 (OM) 的重金属只有 Fe、Cu 占较大比例, 说明在表生地球化学过程中, Fe 和 Cu 与有机质结合比较紧密。

5. 与晶形 (CFeOX) 和无定形氧化铁结合的重金属在黄土和古土壤中均占较大比例, 且后者大于前者。说明无论是粉尘堆积速率较快的黄土形成时期还是气候温湿成土作用加强的古土壤时期, 其氧化铁与 Cu、Zn、Co、Ni 之间有较显著地球化学亲合性。

6. 在所有形态中, 残余态 (RES) 的重金属含量最高, 均占总量的 40% 以上, 尤以 Zn 最为显著可占 70% 强, 说明母质对重金属含量有决定性的影响, 因为残余态是指存在于石英、硅酸盐和粘土矿物等结晶矿物晶格中的重金属, 该态极为稳定, 这反映了母质的矿物组分特点。

### 三、风化成土作用对重金属形态的影响

为了对比黄土风化为古土壤后, 各种形态重金属的相对变化, 作者以各层古土壤的下伏母质黄土为基础计算了各形态中诸元素的相对淋溶或聚积值, 结果列于表 3, 由表 3 可知, 黄土风化为古土壤后, 碳酸盐结合态的重金属几乎全部释放, 其相对淋失程度为 -65.85%—100%; 残余态的重金属除 Co 之外, 其相对淋溶或聚积值在 -15%—+15% 的范围内, 说明古土壤与黄土存在于残余态中的重金属含量相差不大, 从另一侧面也可说

表 3 黄土与古土壤中重金属各形态的相对淋溶或聚积值 (p)<sup>1)</sup>

Table 3 The relative values of weathering leaching or accumulation of heavy metals in different fractions of loess and paleosol

元素 Element	层位 Horizon	交换态 EX (%)	碳酸盐 结合态 CARB (%)	氧化锰 结合态 MnOX (%)	无定形 氧化铁 结合态 AFeOX (%)	晶形氧 化铁结 合态 CFeOX (%)	有机质 结合态 OM (%)	残余态 RES (%)
Fe	S0	ND <sup>2)</sup>	-100.00	-28.96	-85.71	+20.00	ND	-
	S1	ND	-100.00	-18.74	+37.50	+21.29	+16.67	-1.52
	S4	ND	-92.16	+23.81	+75.00	+27.07	+3.23	-14.75
	S5	ND	-100.00	+73.30	+30.77	+14.56	+69.57	+15.09
Cu	S0	ND	-65.85	ND	+55.80	+5.66	ND	-
	S1	ND	-96.30	ND	+133.90	+13.34	-68.27	-32.14
	S4	ND	-87.25	ND	+190.81	+10.91	-38.62	+0.01
	S5	ND	-92.86	ND	+195.68	+21.33	-42.96	+8.95

续表 3

元素 Element	层位 Horizon	交换态 EX(%)	碳酸盐 结合态 CARB (%)	氧化锰 结合态 MnOX (%)	无定形 氧化铁 结合态 AFeOX (%)	晶形氧 化铁结 合态 CFeOX (%)	有机质 结合态 OM (%)	残余态 RES (%)
Zn	S0	ND	-100.00	ND	+1.46	+33.37	ND	—
	S1	ND	-100.00	0	-3.39	+51.91	ND	-15.46
	S4	ND	-80.49	+38.10	+38.72	+24.23	ND	-14.84
	S5	ND	-100.00	ND	-2.04	+57.33	ND	+0.63
Co	S0	ND	-89.06	-14.23	+51.14	+33.12	ND	—
	S1	ND	-96.54	0	+49.29	+56.36	ND	-24.95
	S4	ND	-80.68	0	+24.64	+66.38	ND	-36.57
	S5	ND	-79.52	+33.12	+45.16	+57.32	ND	-30.05
Ni	S0	+2.22	-100.00	ND	+44.00	+86.48	ND	—
	S1	+4.55	-100.00	ND	+60.00	+25.18	ND	+3.12
	S4	+48.39	-91.60	ND	+140.00	+46.05	ND	+8.80
	S5	+67.39	-100.00	ND	+57.14	+36.33	ND	-5.00

1)  $p = \frac{\text{占土壤中元素在某一形态中的含量} - \text{母质黄土中该元素在此形态中的含量}}{\text{母质黄土中该元素在此形态中的含量}}$

2) ND = not detected (未检出)。

明黄土与古土壤的来源物质大致相同。可交换态、氧化锰结合态、有机质结合态的重金属除个别元素外其含量多在检出限之下, 所以其相对淋溶或聚积值的意义不大。而无定形、晶形氧化铁结合态的重金属呈相对聚积的趋势。

由此, 可以认为: 黄土风化为古土壤后, 与晶形和无定形氧化铁结合的重金属微量元素含量相对增加, 这是古土壤相对于黄土重金属总量增加的主要原因。

#### 四、氧化铁与 Cu、Zn、Co、Ni 之间的相关性

从前面的分析得知, 黄土与古土壤中 Cu、Zn、Co、Ni 的氧化铁结合态占相当大的比例, 而且黄土风化为古土壤后该比例有增大的趋势。为了进一步探讨重金属微量元素与

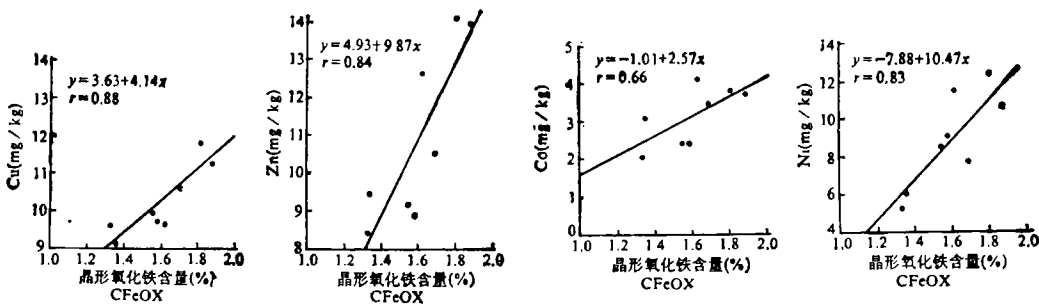


图 2 黄土与古土壤中晶形氧化铁含量与晶形氧化铁结合态的 Cu、Zn、Co、Ni 之间的相关曲线

Fig. 2 The curves of correlations between the contents of CFeOX and the contents of CFeOX-Cu, Zn, Co and Ni in loess and paleosol

氧化铁之间的相关关系,作者就黄土与古土壤中晶形、无定形氧化铁含量与和此两种形态所结合的 Cu、Zn、Co、Ni 的含量之间进行线性回归分析,各线性回归方程和相关系数见图 2、3。

由样本数  $n - 2 = 6$ , 查得相关系数临界值  $r_{0.05} = 0.7067$ 。由此可知, Cu、Zn、Ni 与晶形氧化铁之间存在正相关, 相关系数分别为 0.88、0.84、0.83, 而 Co 与晶形氧化铁之间相关关系较差, 其相关系数为 0.66; 同理 Cu、Co、Ni 与无定形氧化铁之间存在正相关, 相关系数分别为 0.83、0.77、0.71, 而 Zn 与无定形氧化铁之间相关性不显著。

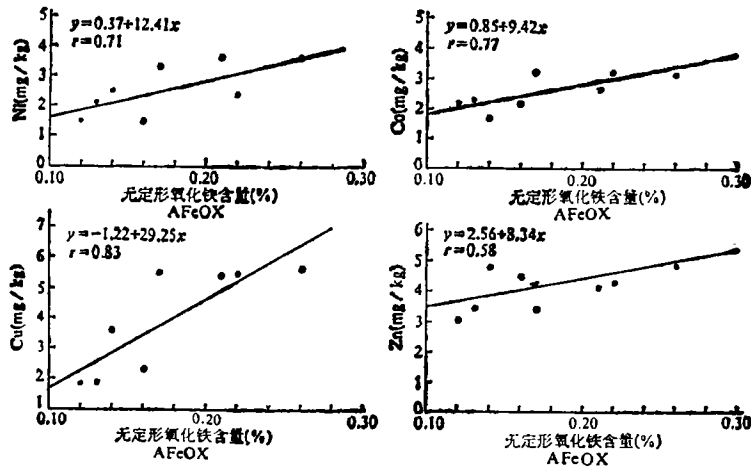


图 3 黄土与古土壤中无定形氧化铁含量与无定形氧化铁结合态的 Cu、Zn、Co、Ni 之间的相关曲线

Fig. 3 The curves of correlations between the contents of AFeOX and the contents of AFeOX-Cu, Zn, Co and Ni in loess and paleosol

## 五、结 论

1. 洛川剖面黄土与古土壤中 Cu、Zn、Co、Ni 主要存在于残余态和晶形、无定形氧化铁结合态中; Co 与氧化锰, Cu、Fe 与有机质结合态之间存在一定的地球化学亲合性, 可交换态的 Fe、Cu、Zn、Co、Ni 含量甚低。

2. 黄土风化为古土壤后, 碳酸盐结合态重金属几乎全部释放, 晶形、无定形氧化铁结合态重金属含量增加, 其他形态变化不大。因此与晶形、无定形氧化铁结合的重金属微量元素, 含量增加, 是古土壤相对于黄土重金属总量增加的主要原因。

3. 黄土与古土壤中晶形、无定形氧化铁含量与和这两个形态所结合的 Cu、Zn、Co、Ni 之间相关性分析表明: Cu、Zn、Ni 与晶形氧化铁之间, Cu、Co、Ni 与无定形氧化铁之间分别存在正相关。

## 参 考 文 献

1. 刁桂仪、文启忠, 1986: 黄河中游马兰黄土中锌、铜、锰、钴、镍的含量和分布。地球化学, 第 3 期, 284—291 页。

2. 文启忠等, 1989: 中国黄土地球化学. 64—94 页, 科学出版社。
3. 刘东生等, 1985: 黄土与环境. 44—106 页, 科学出版社。
4. Chao, T. T., 1972: Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:764—768.
5. Chao, T.T. and Zhou, L., 1983: Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:225—232.
6. Hong, Y. T. and Forstner, U., 1984: Chemical forms of some heavy metals in Huanghe River sediments (China) and comparison with data from Rhine Riversediments (West Germany). *Geochemistry*, 3:37—44.
7. Shuman, L. M., 1982: Separating Soil-iron and manganese-oxide fractions for microelement analyses. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1099—1102.
8. Shuman, L. M., 1983: Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:656—660.
9. Tessier, A. et al, 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844—8511.

## DISTRIBUTION AND FRACTIONS OF HEAVY METALS IN LOESS AND PALEOSOL AND THE INFLUENCE OF WEATHERING

Sun Jimin

*(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing, 100029)*

Wen Qizhong

*(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Academia Sinica)*

### Summary

A seven-step sequential extraction procedure was used to investigate the distribution and fractions of Fe, Cu, Zn, Co and Ni in Luochuan loess-paleosol sequence. Seven fractions i.e., exchangeable(EX), carbonates-bound(CARB), Mn-oxidebound (MnOX), amorphous Fe-oxide-bound(AFeOX), crystalline Fe-oxide-bound (CFeOX), organically bound (OM), and residual (RES) fractions were found through fractionation. The results indicated that:

(1)The above elements mainly existed in RES, CFeOX, and AFeOX fractions.

(2)Linear regression analysis indicated that there existed good positive correlations between the contents of CFeOX and AFeOX and the Cu, Zn, Co and Ni contents in these phases.

(3)After loess was weathered into soil, the heavy metals in CARB fraction would be released completely, but those in AFeOX and CFeOX fractions would increase. The other fractions only showed little variation. So, this study provided an explanation that the increase of AFeOX and CFeOX fraction might be the main cause for much higher total content of heavy metals in paleosol than in loess.

**Key words** Loess paleosol, Fractions of heavy metals