

# “黄土-古土壤”序列中氧化铁和有机质对磁化率的影响\*

胡雪峰

(上海大学环境科学与工程系, 上海 200072)

**摘要** 对黄土高原的灵台剖面“黄土-古土壤”序列的研究表明, 黄土与古土壤中游离态铁( $Fe_d$ )、活性态铁( $Fe_o$ )和有机质含量均与磁化率( $X$ )呈极显著的正相关性( $p < 0.01$ )。  $Fe_d$ 对磁化率的显著影响, 说明了成土作用强度, 会影响古土壤铁磁性矿物的形成。有机质对磁化率产生的显著影响可能与生物成磁作用有关。另外, 成土过程中有机质的存在, 有利于次生磁赤铁矿的形成; 以及古土壤形成后, 有机质的存在可妨碍磁赤铁矿的老化, 使之不易转化为赤铁矿, 可能也是重要原因。  $Fe_o$ 与磁化率的极显著相关性, 主要应与  $Fe_o$ 和  $Fe_d$ 、有机质的密切联系有关。

**关键词** “黄土-古土壤”序列; 磁化率( $X$ ); 黄土高原; 磁赤铁矿

中图分类号 S159 文献标识码 A

在我国, 黄土分布面积达  $44 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。其中在黄河中游地区, 厚层黄土连续覆盖面积约达  $27.3 \times 10^4 \text{ km}^2$ , 形成蔚然壮观的黄土高原<sup>[1]</sup>。我国的风成黄土沉积, 至少在 250 万年以前就已开始。此后, 几乎连续沉积至今<sup>[1]</sup>。黄土高原约 100 m 厚的黄土地层内, 夹杂有许多红色条带状的古土壤。典型的黄土地层, 其实是一套完整的“黄土-古土壤”序列。它记录了黄土高原, 乃至整个欧亚大陆第四纪多旋回的生物气候环境变迁。

在黄土与古气候的研究中, 发现古土壤的磁性明显增强, “黄土-古土壤”序列的磁化率曲线能准确地指示古气候的多旋回变化, 且可与深海沉积物(公认的记录第四纪气候变化的最好材料)氧同位素曲线相对照<sup>[1]</sup>。磁化率因此被称作古气候的代用指标。但对古土壤磁性增强的机理, 至今仍有很多说法: Heller 和 Liu<sup>[2]</sup>认为古土壤磁性增强, 是由于碳酸盐的大量淋失和土体的压固作用, 使得磁铁矿相对富集的结果; Kukla 和 An<sup>[3]</sup>认为超细磁铁矿来自于几乎稳定的大气沉降, 在干冷时期, 由于尘积通量增加, 磁铁矿被稀释, 使得黄土的磁化率相对降低; 也有人<sup>[4]</sup>认为古土壤磁性增加, 是由于频繁的天然火灾造成的。不过, 多数学者把古土壤磁性增强归因与成土作用, 认为古土壤大部分铁磁性矿物, 是在

成土过程中由次生氧化铁及水合物转化而成的<sup>[5]</sup>。最近, 又有人<sup>[6]</sup>对单纯的成土作用成因说提出质疑, 认为植物体的分解是黄土与古土壤超细磁铁矿增加的一条重要途径。

土壤中的氧化铁包括赤铁矿(Hematite)、针铁矿(Geothite)、磁赤铁矿(Maghemite)、纤铁矿(Lepidocrocite)、水铁矿(Ferrihydrite)、磁铁矿(Magnetite)。赤铁矿和针铁矿为反铁磁性矿物, 磁化率分别为  $40 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 和  $70 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ; 纤铁矿和水铁矿为顺磁性矿物, 磁化率分别为  $70 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 和  $40 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ; 磁赤铁矿和磁铁矿为铁磁性矿物, 磁化率分别达  $26\,000 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 和  $56\,500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。前四者又常称为弱磁性矿物, 后两者称为强磁性矿物。土壤中的铁磁性矿物通常只占痕量的成分, 却是土壤磁性的控制因子。由于磁化率测试迅捷、简便, 且不破坏样品, 土壤磁学已应用到土壤环境、土壤矿物、土壤发生、土壤侵蚀等研究领域; 而土壤中铁磁性矿物的形成或消失与成土环境的关系, 正成为土壤磁学和环境磁学研究的一个热点<sup>[7]</sup>。本文以黄土高原甘肃灵台剖面的第四纪“黄土-古土壤”序列为研究对象, 对黄土与古土壤中的磁化率与有机质和各种形态氧化铁进行比较分析, 探讨黄土中影响磁性强弱的主要因素, 希望能对进一步

\* 国家自然科学基金(批准号: 40101013)、中国博士后基金、中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室基金联合资助  
作者简介: 胡雪峰(1968~), 男, 博士, 副教授。主要从事土壤地理和土壤环境方向的研究

收稿日期: 2002-10-21; 收到修改稿日期: 2003-06-16

认识和研究古土壤磁性增强的机理带来新的启示。

## 1 材料与方法

灵台剖面位于甘肃省灵台县任家坡,胡雪峰等<sup>[8]</sup>已对灵台剖面有详细介绍。灵台剖面由第四纪“黄土-古土壤”序列和第三纪红粘土构成。其中的第四纪“黄土-古土壤”序列自上而下依次由全新世黄土(L<sub>0</sub>),全新世古土壤(S<sub>0</sub>,又称黑垆土),马兰黄土(L<sub>1</sub>),离石黄土(S<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>……L<sub>14</sub>、S<sub>14</sub>、L<sub>15</sub>)和午城黄土(S<sub>15</sub>、L<sub>16</sub>……S<sub>41</sub>)构成。为了便于研究,本文只选取了灵台剖面第四纪“黄土-古土壤”序列中S<sub>0</sub>至L<sub>15</sub>各层所选的共94个典型样块。

样品在室内风干后,通过2 mm孔径的筛子。取10 g左右的过筛样,利用英国Bartington MS-2型双频磁化率仪,进行低频(0.47 kHz)和低频(4.7 kHz)磁化率的测定,并计算出高频磁化率( $X_{hf}$ )和低频磁化率( $X_{lf}$ )。频率磁化率( $X_{fd}$ ) = ( $X_{lf}$  -  $X_{hf}$ ) /  $X_{lf}$  × 100%<sup>[5]</sup>。上述过筛样,分别测定Dithionite-Citrate-Bicarbonate (DCB)浸提态铁( $F_{ed}$ ),又称游离态铁,与酸性草酸铵(pH 3.2)浸提态铁( $F_{eo}$ ),又称活性态铁。风干样过0.149 mm孔径的筛子,用“重铬酸钾-硫酸亚铁铵”法测定有机质含量;用HF-HClO<sub>4</sub>消化,原子吸收火焰法(AAS)测定全铁( $F_{et}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 游离态铁( $F_{ed}$ )对磁化率的影响

黄土中含有大量角闪石、辉石等含铁易风化原生矿物,在风化成土过程中,铁随着原生矿物的蚀变而释出;但在地表环境下,铁不能生成任何稳定的硅酸盐矿物,也不能进入 $\geq 1$ 粘土矿物的中间层,只能以氧化物或水合物的形式包裹在粘土矿物的表面。黄土与古土壤中的次生氧化铁绝大部分可用DCB浸提出来;DCB浸提态铁,又称游离态铁( $F_{ed}$ ),可指示黄土与古土壤的风化强度,是有效的古气候指标。由于 $F_{ed}$ 的含量会受到CaCO<sub>3</sub>丰缺的影响,因而铁的游离度( $F_{ed}/F_{et}$ )能更好地反映土体的风化强度,而且已作为一项古气候指标应用于黄土研究中<sup>[9]</sup>。

与前人许多研究所发现的一样,灵台剖面“黄土-古土壤”序列的古土壤层磁化率强于黄土层磁化率;黄土层内风化程度相对较强的层次(常称为弱发育古土壤层)磁化率也明显偏高,如马兰黄土(L<sub>1</sub>)

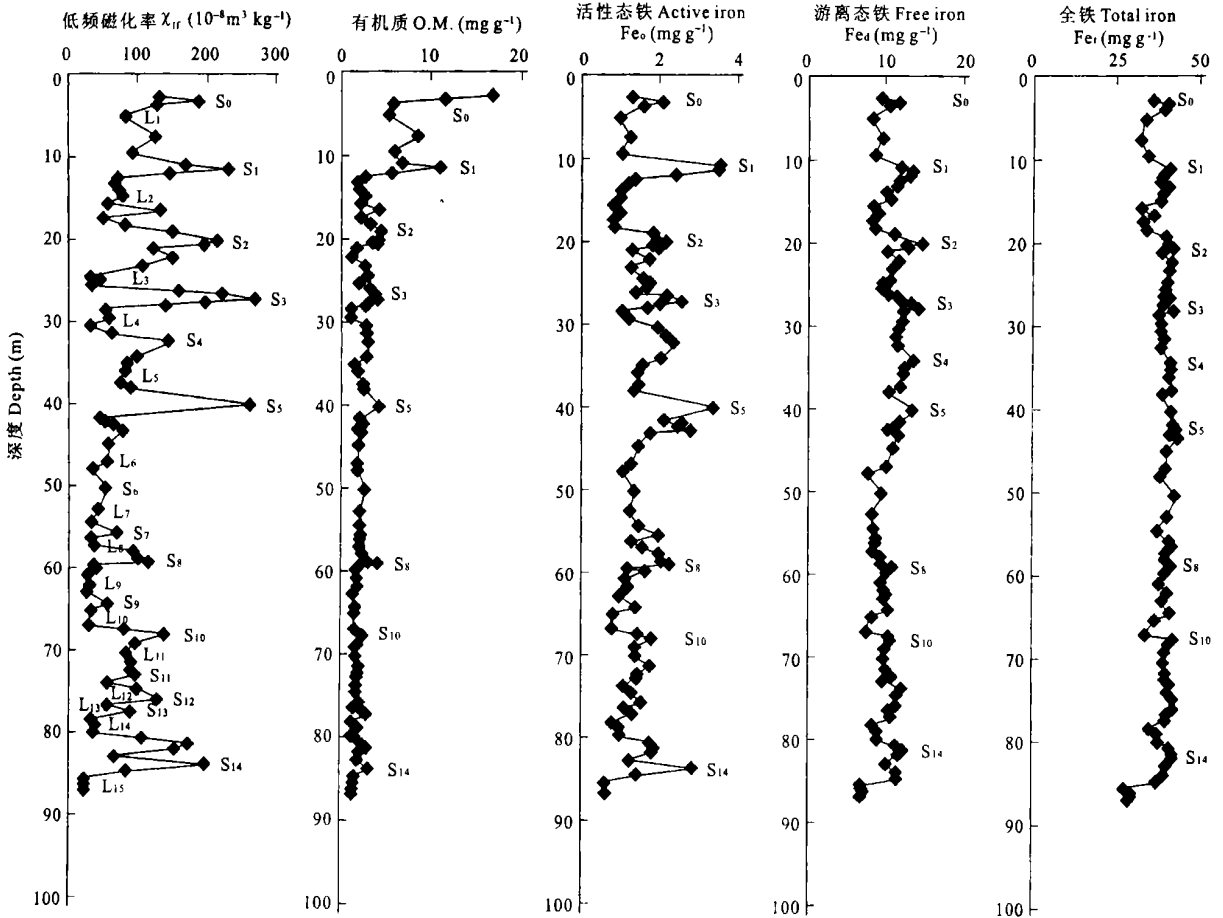
内的弱发育古土壤层,磁化率明显高于L<sub>1</sub>内的其它层次(图1)。进一步的研究发现,黄土与古土壤的磁化率与 $F_{ed}$ 和 $F_{ed}/F_{et}$ 的相关性均达极显著水平( $p < 0.01$ )(图2)。由于黄土磁化率的大小,主要由铁磁性矿物的含量决定<sup>[7]</sup>。磁化率与 $F_{ed}$ 和 $F_{ed}/F_{et}$ 的密切关系说明,黄土与古土壤中铁磁性矿物的含量会受到次生氧化铁总量的影响。由于次生氧化铁主要是风化成土作用的产物,因而古土壤的磁性物质大部分形成于成土过程的说法<sup>[5]</sup>是有根据的;用“黄土-古土壤”序列中的磁化率来指示古气候是有一定依据的。

然而,灵台剖面各层次磁化率与 $F_{ed}$ 并非呈严格的线性关系。有不少相近的层次, $F_{ed}$ 值较接近,但磁化率却相差很大。如:S<sub>1</sub>的11.55 m、12.10 m深度处, $F_{ed}$ 分别为13.4和13.2 mg g<sup>-1</sup>,磁化率却为 $231 \times 10^{-8}$ 和 $145 \times 10^{-8}$  m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>;L<sub>2</sub>的14.05 m、14.9 m、15.75 m、16.6 m处, $F_{ed}$ 分别为10.2、10.6、8.5、9.0 mg g<sup>-1</sup>,磁化率却为 $74 \times 10^{-8}$ 、 $79 \times 10^{-8}$ 、 $56 \times 10^{-8}$ 、 $132 \times 10^{-8}$  m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>;S<sub>14</sub>的84 m、84.8 m处, $F_{ed}$ 分别为11.3和11.4 mg g<sup>-1</sup>,磁化率却为 $198 \times 10^{-8}$ 和 $84 \times 10^{-8}$  m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>。这说明 $F_{ed}$ 并非磁化率的决定因素,影响古土壤铁磁性矿物的形成和持留还有更复杂的因素。正如Maher<sup>[7]</sup>指出的土壤磁化率的大小还会受到有机碳、CEC、粘粒含量、干湿和酸碱等因素的影响。笔者认为,在“黄土-古土壤”序列中,磁化率曲线的确能分辨黄土与古土壤,指示古气候;但由于磁化率和黄土与古土壤的风化强度远未达到一一对应的关系,要把它当作古气候的替代指标,是应该有所保留的。

频率磁化率( $X_{fd}$ )可指示黄土中粒径界于单畴(SD,粒径30~70 nm)和超顺磁(SP,粒径<30 nm)边界上的磁性颗粒(15~30 nm)的含量<sup>[5]</sup>。灵台剖面“黄土-古土壤”序列 $F_{ed}$ 与 $X_{fd}$ 的相关性也达极显著水平( $p < 0.01$ )(图2),说明超细磁性颗粒的形成与成土作用有关,与前人的研究相一致<sup>[5]</sup>。因而, $X_{fd}$ 也可作为古土壤风化成土作用强度的一项指标。

### 2.2 有机质对磁化率的影响

灵台剖面的研究还表明,有机质含量与磁化率呈极显著的正相关性(图2)。有关有机质与磁化率的密切关系,前人也有论述。曹继秀等<sup>[10]</sup>在研究塬堡黄土剖面时,已指出有机质含量曲线与磁化率曲线有正相关性,认为这是土壤化作用的结果,但未进一步解释其中原因。孙继敏等<sup>[11]</sup>的研究也指出,蔡



低频磁化率: Magnetic susceptibility for low frequency ( $\chi_{lf}$ )

图 1 灵台剖面磁化率、有机质和铁的分布曲线

Fig. 1 Curves of magnetic susceptibility, organic matter and iron of the Lingtai section

家沟、Shimao、蒲城 3 个剖面的 S<sub>1</sub> 以上层段有机质曲线与磁化率曲线有很好的可比性, 有机质的最高值对应于磁化率曲线的“峰”; 最低值对应磁化率曲线的“谷”。Maher<sup>[7]</sup>也提到, 土壤中的有机碳是影响磁化率的一个因素。对上节所讨论到的“灵台剖面 Fe<sub>d</sub> 相近的层次, 磁化率有时会有很大差异”进行进一步分析, 发现磁化率增高处, 有机质含量无一例外地偏高。如, S<sub>1</sub> 的两个点有机质分别为: 3.6、2.5 mg g<sup>-1</sup>; L<sub>2</sub> 四个点, 有机质分别为: 1.8、2.5、2.0、4.0 mg g<sup>-1</sup>; S<sub>14</sub> 的两个点分别为: 2.5、1.5 mg g<sup>-1</sup>。这说明有机质能显著地影响磁化率的高低。有机质为何能影响黄土与古土壤中的磁化率? 由于有机质的累积与生物活动关系密切, 因而有机质对磁化率的影响可能与生物成磁作用有关。据报道<sup>[12]</sup>在生物诱导(胞外)和生物控制(胞内)下, 通过 Fe<sup>3+</sup> 的还原, 可生物合成磁铁矿。这种磁铁矿绝大多数为超顺磁(SP)或单畴(SD)。尧德中等<sup>[13]</sup>指出, 土体中的

细菌、软体动物、节肢动物和脊索动物可在体内合成磁铁矿。Meng 等<sup>[6]</sup>研究认为, 植株的分解能产生磁性物质。笔者认为, 有机质对磁化率的影响除了生物因素, 应该还有化学原因: 根据前人的研究<sup>[14]</sup>, 风化成土过程中形成的无定形铁老化为氧化铁时, 在有机质存在条件下, 利于形成磁赤铁矿; 另外, 有机质可阻碍磁性矿物的老化。因为无定形水合氧化铁能强烈地吸附有机质而阻碍氧化铁晶核的生长, 使得无定形铁不易老化为针铁矿, 针铁矿和磁赤铁矿不易老化为赤铁矿。

有关有机质对次生氧化铁矿物(包括次生铁磁性矿物)老化的影响, 在本研究中还有新的证据: 灵台剖面中有机质与活性态铁(Fe<sub>a</sub>)呈极显著的正相关( $p > 0.01$ )(图 2), 说明有机质的存在的确能影响氧化铁的老化。次生铁磁性矿物在黄土高原干燥和高氧化势的地表环境下, 可向赤铁矿老化; 而有机质的存在能阻碍或延缓这种老化。

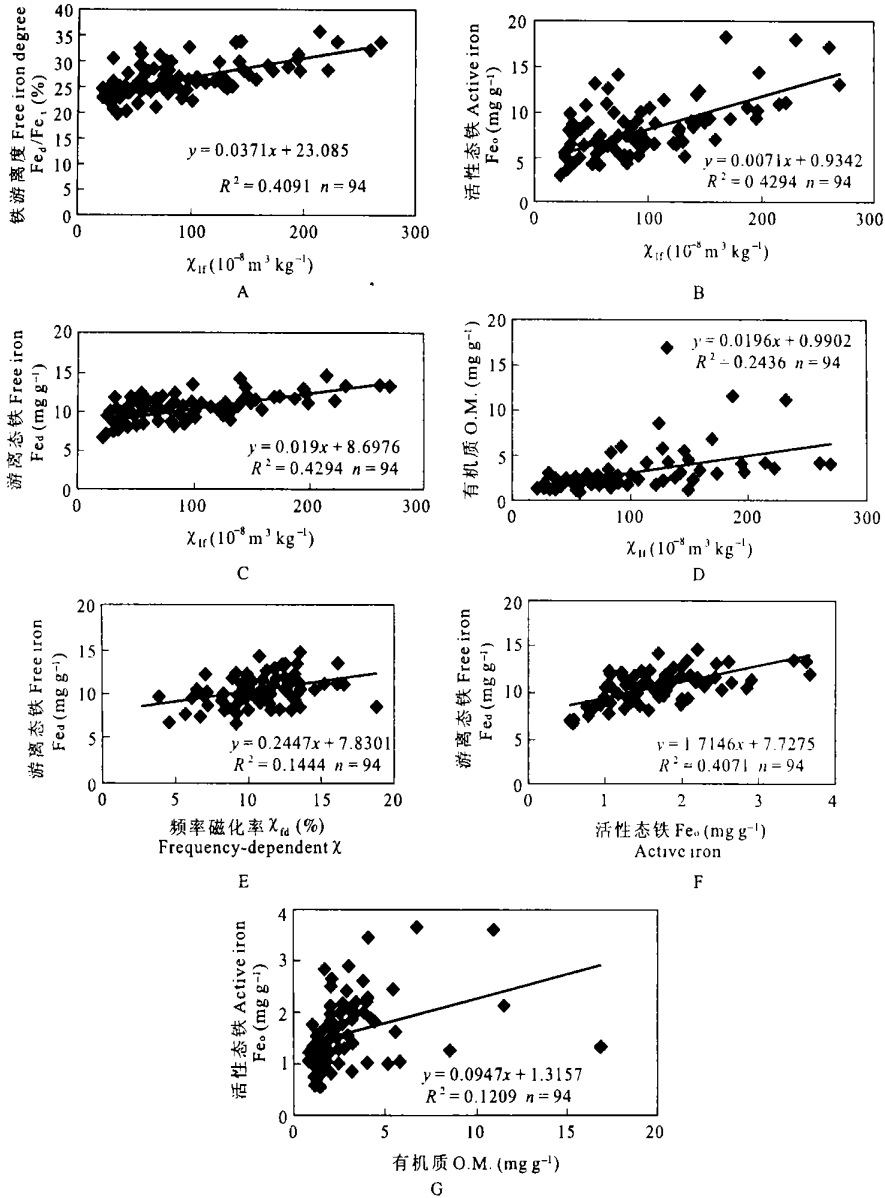


图2 灵台剖面磁化率、有机质和铁的相互关系

Fig.2 Relationship between magnetic susceptibility, organic matter and iron

A: 磁化率与铁游离度的相关性 Correlation between magnetic susceptibility and  $Fe_d/Fe_t$ ; B: 磁化率与活性态铁的相关性 Correlation between magnetic susceptibility and  $Fe_o$ ; C: 磁化率与游离态铁的相关性 Correlation between magnetic susceptibility and  $Fe_d$ ; D: 磁化率与有机质的相关性 Correlation between magnetic susceptibility and organic matter contents; E: 频率磁化率与游离态铁的相关性 Correlation between  $\chi_{fd}$  and  $Fe_d$ ; F: 游离态铁与活性态铁的相关性 Correlation between  $Fe_d$  and  $Fe_o$ ; G: 有机质与活性态铁的相关性 Correlation between organic matter contents and  $Fe_o$ .

### 2.3 活性态铁 ( $Fe_o$ ) 对磁化率的影响

灵台剖面中, 酸性草酸铵浸提态铁 ( $Fe_o$ ) 与磁化率的相关性也达极显著水平 ( $p < 0.01$ ) (图2)。  $Fe_o$  一般指无定形铁。无定形铁是弱磁性矿物, 本身对黄土磁性的贡献不大。  $Fe_o$  与磁化率的密切关系, 可能是受  $Fe_o$  与有机质、  $Fe_d$  的密切关系的影响: 上节已提到黄土与古土壤中有有机质含量与  $Fe_o$  呈极显

著的相关性, 而有机质对磁化率有显著影响; 同样,  $Fe_o$  和  $Fe_d$  呈极显著的相关性 ( $p > 0.01$ ) (图2), 而  $Fe_d$  对磁化率又有显著影响。此外, 另有研究<sup>[15]</sup> 认为酸性草酸铵溶液, 除了能浸提结晶较差的无定形铁, 还能溶提出磁铁矿。酸性草酸铵溶液能否浸提出黄土与古土壤中的磁铁矿。这一因素是否也影响了  $Fe_o$  与磁化率的关系, 还有待作深入研究。

### 3 结 论

黄土高原灵台剖面的“黄土-古土壤”序列中,游离态铁( $Fe_d$ )与磁化率呈极显著的正相关性。说明次生氧化铁的总量,即成土作用的强度,能显著地影响黄土与古土壤中铁磁性矿物的形成。

黄土与古土壤中,有机质的含量与磁化率也呈极显著的正相关性。这可能与生物成磁作用有关。另外,成土过程中有机质的存在,有利于次生磁赤铁矿的形成;而在古土壤形成后,有机质的存在则可妨碍磁赤铁矿的老化,使之不易转化为赤铁矿,可能也是重要原因。

活性态铁( $Fe_o$ )与磁化率的相关性也达极显著水平。这主要应与 $Fe_o$ 和 $Fe_d$ 、有机质的密切联系有关。另外,酸性草酸铵溶液能否浸提出磁铁矿,以及这一因素是否也影响了 $Fe_o$ 与磁化率的关系,还可作深入研究。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 刘东生,等. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 423~433. Liu D S, *et al.* Loess and Environment (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985. 423~ 433
- [ 2 ] Heller F, Liu T S. Magnetism of Chinese loess deposits. *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, 1984, 77: 125~ 141
- [ 3 ] Kukla G, An Z S. Loess stratigraphy in central China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1989, 72: 203~ 225
- [ 4 ] Kletetschka G, Banerjee S K. Magnetic stratigraphy of Chinese loess as a record of nature fire. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, 22: 1341~ 1343
- [ 5 ] Zhou L P, Oldfield F, Wintle A G, *et al.* Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess. *Nature*, 1990, 346 ( 23 ): 737~ 739
- [ 6 ] Meng X M, Derbyshire E, Kemp R A. Origin of the magnetic susceptibility signal in Chinese loess. *Quaternary Science Review*, 1997, 16: 833~ 839
- [ 7 ] Maher B A. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosol: Paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1998, 137: 25~ 54
- [ 8 ] 胡雪峰, 周杰, 孙有斌, 等. 黄土高原古土壤形态特征的差异及成因探讨. *地理科学*, 2000, 20( 1 ): 39~ 44. Hu X F, Zhou J, Sun Y B, *et al.* Different morphological features of the paleosols in the Loess Plateau, Northwest China and their formations (In Chinese). *Scientia Geographica Sinica*, 2000, 20( 1 ): 39~ 44
- [ 9 ] 杨石岭, 丁仲礼. 7.0 Ma 以来中国北方风尘沉积的游离铁/全铁值变化及其古季风指示意义. *科学通报*, 2000, 45( 22 ): 2453~ 2456. Yang S L, Ding Z L. Free iron/total iron variations of the dust sediments in North China over the past 7.0 Ma and their paleo-monsoon significance (In Chinese). *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45( 22 ): 2453~ 2456
- [ 10 ] 曹继秀, 张宇田, 王建民, 等. 塬堡黄土剖面 15 万年以来磁化率气候记录及黄土磁化率时空特征. *兰州大学学报(自然科学版)*, 1997, 33( 1 ): 124~ 132. Cao J X, Zhang Y T, Wang J M, *et al.* Temporal and spatial characteristics of loess magnetic susceptibility in the Yuanbao loess section and the climatic change over the past 150 000 years (In Chinese). *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 1997, 33( 1 ): 124~ 132
- [ 11 ] Sun J M, Liu T S. Multiple origins and interpretations of the magnetic susceptibility signal in Chinese wind-blown sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 180: 287~ 296
- [ 12 ] Maher B A, Taylor R M. Formation of ultrafine grained magnetite in soils. *Nature*, 1988, 336: 368~ 370
- [ 13 ] 尧德中, 俞劲炎, 刘榜华. 表土磁性增强现象的穆斯堡尔谱研究. *土壤通报*, 1990, 23( 3 ): 135~ 136. Yao D Z, Yu J Y, Liu B H. Study of the magnetic intensification in the soil surface with Mossbauer spectra method (In Chinese). *Journal of Soil Science*, 1990, 23( 3 ): 135~ 136
- [ 14 ] 熊毅, 等. 土壤胶体(一). 土壤胶体的物质基础. 北京: 科学出版社, 1983. 32~ 246. Xiong Y, *et al.* Soil Colloids ( 1 ). The Substance Base of Soil Colloids (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 32~ 246
- [ 15 ] Rhoton F E, Bigham J M, Norton L D, *et al.* Contribution of Magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee River Basin of Ohio. *Soil Science Society of American Journal*, 1981, 45: 645~ 649

## INFLUENCE OF IRON OXIDES AND ORGANIC MATTER ON MAGNETIC SUSCEPTIBILITY IN THE LOESS-PALEOSOL SEQUENCE

Hu Xuefeng

*(Department of Environmental Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)*

**Abstract** The study of the loess-paleosol sequence of the Lingtai Section in the Loess Plateau, Northwest China, indicates that free iron ( $Fe_d$ ), active iron ( $Fe_o$ ) and organic matter contents in the sequence are highly significantly correlated with magnetic susceptibility ( $\chi$ ) ( $p < 0.01$ ). The influence of  $Fe_d$  on magnetic susceptibility indicates that the degree of pedogenesis will affect the formation of ferromagnetic minerals in the paleosols. The significant correlation between organic matter and magnetic susceptibility may be attributed to the processes of biogenetic magnet. In addition, the contribution of organic matter to the formation of maghemite in the pedogenetic processes and it interfering with the ageing of maghemite to hematite afterwards are also important reasons. The highly significant correlation between  $Fe_o$  and magnetic susceptibility is mainly related to the close relationships between  $Fe_o$  and  $Fe_d$ , and  $Fe_o$  and organic matter.

**Key words** Magnetic susceptibility ( $\chi$ ); The Loess Plateau; The loess-paleosol sequence; Maghemite