

黄土的连续提取实验及 Rb/Sr 值意义*

刘连文 陈 骏 陈 季峻峰

(南京大学地球科学系, 成矿作用国家重点实验室, 表生地球化学研究所, 南京 210093)

摘 要 通过连续提取实验, 将黄土和古土壤中元素的赋存状态分成六种形态: 水可溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残留态。结果表明, K 和 Rb 等元素, 主要赋存于残留态中, 而 Ca、Sr 等元素主要赋存于碳酸盐结合态和残留态中。Sr 在黄土和古土壤中的赋存状态明显与 Ca 的分布有关。在风化成壤作用中, 碳酸盐的淋溶和含 Ca 硅酸盐矿物的分解, 引起 Sr 的淋失, 而 Rb 保持稳定。因此, Rb/Sr 值指示了黄土和古土壤遭受的淋溶程度, 反映了黄土高原的降雨量, 是夏季风强度变化的替代性指标。

关键词 连续提取, 黄土和古土壤, Rb/Sr 值, 赋存状态
中图分类号 P588.23, P595

2.6Ma B. p. 以来连续沉积的中国黄土—古土壤序列, 是研究我国北方第四纪古气候长期变化的最佳剖面之一^[1,2]。黄土中的风尘起源于中国北方和亚洲沙漠^[3], 大范围, 长距离的搬运与混合, 使黄土物质高度均匀, Sm、Nd 和 REE 等元素与同位素地球化学证据表明, 黄土和古土壤的物质来源是相当均一的^[4,5]。风尘物质堆积后, 经受了不同程度的风化成壤作用, 在干冷的冰期形成黄土, 而在温湿的间冰期则发育成古土壤^[1]。在风化成壤过程中, 可以发生化学元素的迁移和相对富集。因此, 元素或元素对, 如 Rb/Sr 值等, 常用来反映黄土和古土壤的风化成壤强度, 成为反映古气候变化的替代性指标^[4-7]。但在以往的研究中, 一般注意的是元素在全岩中的含量, 而对元素在风化成壤作用中的行为缺少机理性的研究。元素的地球化学行为在很大程度上受其赋存状态的影响。用盐酸将黄土和古土壤分成酸溶相和酸不溶相两部分的酸溶实验^[8]表明, 元素在黄土和古土壤中的赋存状态有较大差别。但在酸溶实验中, 对元素赋存状态的划分过于笼统, 因此, 本文拟在以前研究的基础上, 对元素在黄土和古土壤中的赋存状态作进一步的工作。

元素在土壤和沉积物中的赋存状态, 研究的方法很多, 其中应用较为普遍的是 Tessler 等^[9]的方法。他们根据元素的地球化学特点和模拟常见的环境条件, 用连续提取方法, 将土壤中元素的赋存状态按土壤化学分析方法分成五种形态: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残留态(主要为硅酸盐物质)。后来, Beckett^[10]和 Li 等^[11]对实验方法作了进一步的改进, 使之应用起来更为方便。

黄土和古土壤的物理化学性质及矿物组成与土壤很相似。一般认为, 黄土和古土壤也是一种土壤, 只是发育的程度不同。因此, 本文借鉴 Tessler 等和 Li 等的方法, 对黄土和

* 国家杰出青年基金(4925307)、教育部博士点基金(97028411)及南京大学现代分析中心测试基金资助项目

古土壤进行了连续提取淋溶实验,将元素的赋存状态分为水可溶态和上述五种状态。

1 样品及方法

样品采自陕西洛川黄土—古土壤剖面。分别选取马兰黄土(L_1)、第一层古土壤(S_1)、午城黄土(WL_1)、午城古土壤(WS_3)及红粘土各一个样品,磨至 200 目,在 105 °C 下烘干 4h 以上,准确称取 1g 样品,参考 Tessier 等和 Li 等的方法,制定了如下的实验方法(表 1)。

表 1 连续提取实验操作过程

Table 1 Sequential extraction procedure

实验步骤 Step	元素赋存状态 Chemical forms	实验条件与操作过程 Experimental conditions and operation procedure
1	水可溶态	去离子水(8 ml), 室温, 20 min, 振荡
2	可交换态	$1\text{mol L}^{-1}\text{MgCl}_2$ (8ml), pH7.0, 室温, 30min, 振荡
3	碳酸盐结合态	$1\text{mol L}^{-1}\text{NaAc}-\text{HAc}$ (15ml), pH 5.0, 室温, 5h, 振荡
4	铁锰氧化物结合态	$0.04\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ (20ml, 用 HAc ($V_{(\text{HAc})}: V_{(\text{总})} = 25\%$) 配制), pH 2.0, 96°C, 6h, 搅拌
5	有机物结合态	$(0.02\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ (3ml) + 30% H_2O_2 (5ml), pH2.0, 85 °C, 2h, 搅拌; 再加入 30% H_2O_2 (3ml), pH 2.0, 85°C, 3h, 搅拌; 冷却至室温, $3.2\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$ (5ml, 20% (v/v) HNO_3 配制), 稀释至 20ml, 30min, 振荡
6	残留态	4ml HNO_3 ($V_{(\text{HNO}_3)}: V_{(\text{总})} = 70\%$) + 3ml HClO_4 ($V_{(\text{HClO}_4)}: V_{(\text{总})} = 60\%$) + 15ml HF ($W_{(\text{HF})}: W_{(\text{总})} = 40\%$), 分别在 90°C, 120°C, 190°C 加热 6、10 和 6h 至干, $5\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ (5ml)70°C 1h

在 1~ 5 级提取实验中,保持溶液体积不变。前 5 级提取后,在 4000r min^{-1} 的条件下离心 1h 后,分别吸取 5、5、1、15 和 15ml 上层清液,弃去残液,然后加入 5ml 去离子水,振荡、离心,弃去溶液,如此重复两次,残留物进入下步实验。吸取的清液加入 5ml HNO_3 ($V_{(\text{HNO}_3)}: V_{(\text{总})} = 70\%$), 在 90°C 蒸干,再加 2ml $5\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 和 5ml 去离子水,在 70°C 溶成清液,用去离子水定容至 10ml(残留态定容至 100ml 后,吸取 5ml,加 2ml $5\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$, 用去离子水定容至 10ml)。溶液在南京大学成矿作用国家重点实验室用等离子体发射光谱方法(ICP-AES)测定。此外, Rb 还在南京大学现代分析中心用原子吸收法(AAS)测定。

2 实验结果

表 2 列出了 Ca、Sr、Rb 和 K 等元素的分析结果,其中元素在各种形态的含量都已转换为其在全岩样品中的含量。从中可以看出,这些元素在黄土和古土壤中的分布有以下特点:

(1) 在黄土、古土壤和红粘土中, K、Rb 主要赋存在残留态中,其在残留态中的含量占总量的 95% 以上。残留态主要是硅酸盐物质,这一结果表明,在黄土中, K、Rb 主要赋存在硅酸盐矿物中。

(2) Ca、Sr 主要赋存在碳酸盐结合态和残留态中,而且不同样品间含量相差较大。除了 S_1 外的四个样品, Ca 绝大部分存在于碳酸盐结合态中,另外有少部分 Ca 存在于残留态中。这说明,黄土样品的 Ca 含量虽然很高,但主要是存在于碳酸盐中,而以硅酸盐等其他

形态存在的 Ca 含量很少。而在 S_1 样品中, 碳酸盐结合态中的 Ca 含量很低, 说明在 S_1 古土壤形成时, 碳酸盐物质被大量淋失。

(3) Sr 的晶体化学性质与钙相近, 易以类质同象形式进入含钙矿物晶格, 其在黄土中的分布与 Ca 关系密切。在残留态和碳酸盐结合态中, Sr 的含量与主要元素 Ca 的含量均呈良好的相关关系(图 1)。在碳酸盐结合态中, Sr/Ca 值在 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ 之间, 平均 1.4×10^{-3} 。而在残留态中, Sr/Ca 值在 $20 \times 10^{-3} \sim 32 \times 10^{-3}$ 之间, 平均 27×10^{-3} 。这可能说明, 相对于碳酸盐矿物来说, 硅酸盐矿物中的 Ca 更易被 Sr 所置换。

表 2 连续提取实验结果

Table 2 Results of sequential extraction(mg kg⁻¹)

样品 Samples	元素 Elements	赋存状态 ¹⁾ Chemical forms						总量 Total
		1	2	3	4	5	6	
L_1 黄土	Ca	343	1361	47359	2149	993	7554	59760
	K	12	121	262	157	54	20635	21241
	Sr	1	5	56	5	3	158	228
	Rb	nd	nd	1	1	1	82	85
S_1 古土壤	Ca	197	1548	1515	498	654	6026	10438
	K	7	105	318	191	47	24350	25018
	Sr	1	8	2	2	1	134	149
	Rb	nd	nd	1	1	1	78	81
WL_1 黄土	Ca	166	1404	43159	1856	1245	3729	51559
	K	15	144	270	197	55	24085	24767
	Sr	1	16	57	6	3	121	205
	Rb	nd	nd	1	1	1	87	90
WS_3 古土壤	Ca	166	1538	32157	1633	1091	3909	40494
	K	14	179	319	397	114	28627	29651
	Sr	1	20	33	6	2	112	175
	Rb	nd	nd	1	1	1	91	94
红粘土	Ca	63	1176	69489	2165	1448	3354	77696
	K	19	244	316	253	37	21432	22302
	Sr	1	31	134	26	7	99	297
	Rb	nd	nd	1	1	1	88	91

1) 表中 1 水溶态, 2 可交换态, 3 碳酸盐结合态, 4 铁锰氧化物结合态, 5 有机物结合态和 6 残留态。表中 nd 表示低于检出限。

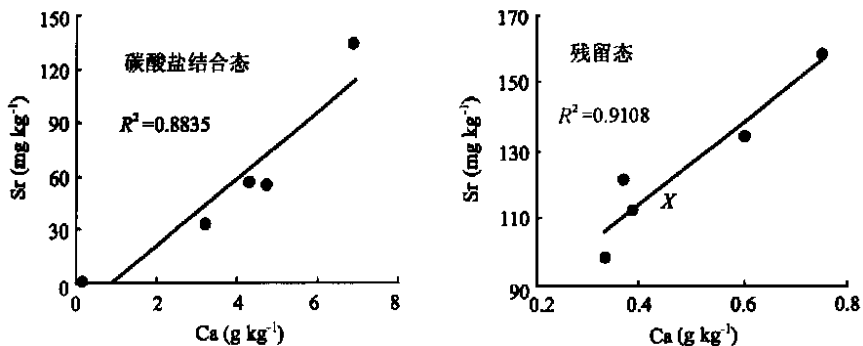


图 1 在碳酸盐结合态和残留态中 Sr 与 Ca 含量比较

Fig. 1 Contents of Sr and Ca in carbonate bound and residual forms

3 讨论

3.1 风化成壤作用对古土壤硅酸盐的影响

黄土是一种富含碳酸盐物质的碎屑沉积物。在冰期干冷的气候条件下形成的黄土经历了较弱的化学风化,主要表现为碳酸盐的部分淋失,而对硅酸盐矿物的影响很小。古土壤则是在间冰期温湿的气候条件下形成的并经历了稍强的化学风化。其中的碳酸盐已大部分淋失或已淋失殆尽,但这种化学风化作用能否引起硅酸盐部分的变化呢?连续提取实验较好地反映了黄土中的元素在风化成壤作用中的行为。在实验中,1~6级所用溶剂

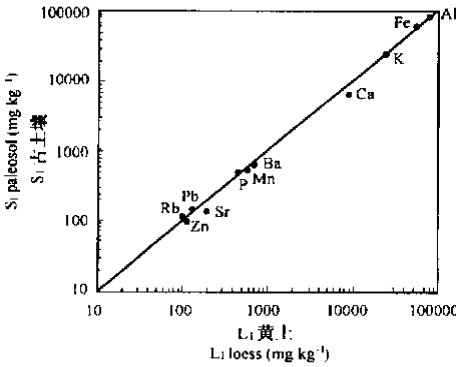


图2 黄土(L_i)和古土壤(S_i)的残留态中元素含量的比较

Fig. 2 Comparison in contents of elements between the residuals of the loess (L_i) and the paleosol (S_i)

的 pH 值逐渐降低,对元素的淋溶作用越来越强,开始各步所提取的元素在风化成壤作用中易被淋溶迁移。经过1~5级提取后,残留态中基本上只剩下硅酸盐物质。比较元素在黄土和古土壤残留态中的含量,可以较为清楚地得到古土壤形成时硅酸盐中元素遭受风化淋失情况。

图2反映了黄土(L_i)和古土壤(S_i)残留态中元素含量的关系(以黄土和古土壤残留态分别占全岩样品的82%和96%进行计算)。结果显示,Ca、Sr在黄土残留态中的含量较为明显地高于其在古土壤残留态中的含量,而其他元素在黄土和古土壤残留态中的含量非常接近。这表明,在古土壤形成过程中,大部分硅酸盐矿物保持稳定,而斜长石等一些含Ca硅酸盐矿物可能受到化学风

化。

3.2 Rb、Sr在黄土和古土壤中的分布及Rb/Sr值的地球化学意义

Rb和Sr是一对在地球化学行为方面具有明显差别的微量元素。Rb的离子半径^[12](0.147nm)和K(0.133nm)十分相近,Sr的离子半径^[12](0.113nm)和Ca(0.099nm)相近。因此,在地表岩石和沉积物中Rb主要分散在含K的矿物中,如钾长石等,而Sr主要分散在含Ca的矿物中,如斜长石等。由于在风化成壤作用中,含K的矿物比含Ca的矿物的稳定性要高^[12]。因此,在化学风化过程中,Sr的活动性比Rb的强,从而造成风化剖面中Rb和Sr的分离。洛川剖面的Rb/Sr值分布曲线与磁化率分布曲线十分相似,极好地记录了夏季风强度的变化^[6,7]。通过连续提取实验,可以较好地揭示黄土和古土壤中Rb/Sr值变化的本质。

连续提取实验表明,黄土和古土壤中Rb基本上只赋存于残留态中(图3),并且在风化成壤作用中保持稳定。因此,Rb/Sr值的变化主要是Sr含量的变化。在黄土中,Sr主要赋存于残留态和碳酸盐结合态中,如在L_i黄土中,Sr在残留态和碳酸盐结合态中分别占总样的69%和24%。在风化成壤作用中,赋存在碳酸盐中的那部分Sr随碳酸盐的淋溶而产生迁移淋失,使古土壤中碳酸盐结合态的Sr所占比例大大减少。在S_i古土壤中,Sr在

残留态和碳酸盐结合态中分别占 90% 和 2%, 与 L_1 黄土相比, 大约有 20% 的 Sr 因碳酸盐的淋溶而淋失。除了碳酸盐的淋溶引起 Sr 的淋失外, 从表 2 和图 2 中可以看出, 在残留态中, Sr 在 S_1 古土壤中的含量明显地低于其在 L_1 黄土中的含量。这说明, 在 S_1 古土壤形成时, 赋存在黄土硅酸盐中的 Sr 被部分淋失, 淋失的量约占总量的 10% 左右。总之, 在风化成壤作用中, Sr 的淋失由两种作用引起: 碳酸盐的淋溶和硅酸盐矿物的风化。因此, Rb/Sr 值指示了黄土和古土壤遭受的淋溶程度。在影响黄土遭受淋失程度的气候指标中, 降雨量应占主导地位。降雨量较低时, 淋溶作用较弱, 主要表现为碳酸盐的部分淋失, Rb/Sr 值较低。而在温湿的气候条件下, 碳酸盐大部分淋失或淋失殆尽, 硅酸盐中的 Sr 被部分淋失, Rb/Sr 值较高。因此, Rb/Sr 值反映了黄土高原的降雨量, 可以成为夏季风强度变化的替代性指标。

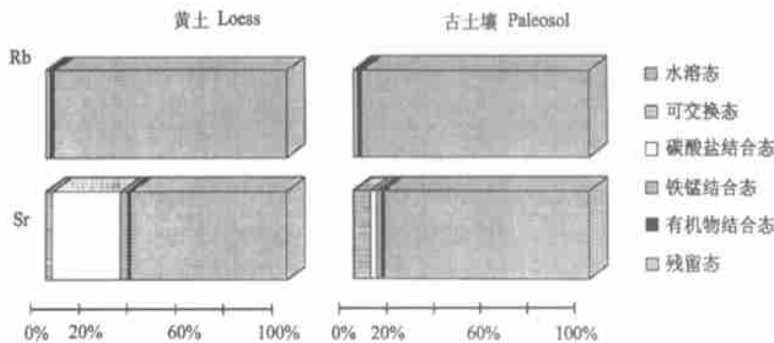


图 3 Rb、Sr 在黄土(L_1)和古土壤(S_1)中的分配

Fig. 3 Distribution of Rb and Sr in the loess (L_1) and the paleosol (S_1)

4 结 论

1. 除 Ca、Sr 外, 残留态是元素的主要存在形式。Ca、Sr 等元素则赋存在碳酸盐结合态和残留态中。Sr 在黄土和古土壤中的赋存状态明显与 Ca 的分布有关。

2. 在古土壤形成过程中, 硅酸盐矿物(残留态)中大部分元素保持稳定, 而 Ca 和 Sr 则显示受到风化淋失作用。

3. 在黄土和古土壤的风化成壤作用中, 碳酸盐的淋溶和含 Ca 硅酸盐矿物的分解, 引起 Sr 的淋失, 而 Rb 保持稳定。Rb/Sr 值指示了黄土和古土壤遭受的淋溶程度, 反映了黄土高原的降雨量, 可以成为夏季风强度变化的替代性指标。

参 考 文 献

1. 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985
2. An Z S, Liu T S, Lu Y. The long term paleomonsoon variation recorded by the loess paleosol sequence in Central China. *Quaternary Research*, 1990, 78: 91~ 95
3. Zhang X, Zhang G, Zhu G, *et al.* Elemental tracers for Chinese source dust. *Science in China(Series D)*, 1996, 39(5): 512~ 521
4. Gallet S, Jahn B M, Torri M. Geochemical characterization of the Luochuan loess paleosol sequence, China, and paleoclimatic inn

- plications. *Chemical Geology*, 1996, 133: 67~ 88
5. 陈 骏, 季峻峰, 仇 纲等. 陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究. *中国科学(D 辑)*, 1996, 27(6): 531~ 536
 6. 陈 骏, 安芷生, 汪永进等. 最近 800ka 洛川黄土剖面中 Rb/Sr 分布和古季风变迁. *中国科学(D 辑)*, 1998, 28(6): 498~ 504
 7. Chen J, An Z S, Head J. Variation of Rb/Sr ratios in the loess paleosol sequences of central China during the last 130,000 years and their implications for Monsoon paleoclimatology. *Quaternary Research*, 1999, 51: 215~ 219
 8. 陈 骏, 王洪涛, 鹿化煜. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其他微量元素的化学淋滤研究. *地质学报*, 1996, 70(1): 61~ 72
 9. Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, 51: 844~ 851
 10. Beckett P H T. The use of extracts in studies on the trace metals in soils. *Adv. Soil Sci.*, 1988, 9: 144~ 175
 11. Li X, Coles B J, Ramsey M H. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*, 1995, 124: 109~ 123
 12. 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984

SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE OF LOESS AND PALEOSOL AND THE IMPLICATIONS OF Rb/Sr RATIOS

Liu Liarwen Chen Jun Chen Yang Ji Jur feng

(*Department of Earth Sciences, State Key Laboratory of Mineral Deposit Research,
Institute of Surface Geochemical, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Summary

A six-step sequential chemical extraction experiment has been conducted on samples of loess and paleosols from Luochuo section, each for one of following: (1) soluble; (2) exchangeable; (3) carbonate bounded; (4) Fe-Mn oxide bounded; (5) the organic matter bounded; and (6) residual forms of elements. Results show that elements, such as K and Rb, are predominantly associated with the residual, whereas Ca and Sr are mainly in carbonate bounded and residual forms. As Sr is preferentially partitioned into Ca-rich minerals such as carbonates and plagioclase, its distribution is associated with Ca in loess and paleosols. Sr is likely to be leached when carbonates are eluviated and Ca-containing silicates are decomposed during weathering and pedogenesis, while Rb tends to stay *in situ*. Therefore, Rb/Sr ratios can be used to indicate leaching degree that loess and paleosols have undergone, reflect precipitation variations in the Loess Plateau and serve as a proxy index of the summer monsoon intensity.

Key words Sequential extraction, Loess and paleosol, Rb/Sr ratios, Elemental distribution pattern