

文章编号: 1000- 6524 (2002) 01- 0069- 07

## 黄土醋酸淋溶实验及其 碳酸盐组分的地球化学特征

刘连文, 王洪涛, 陈 昶, 陈 骏

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

**摘 要:** 选择性的化学淋溶实验, 广泛用于沉积物的地球化学研究中。通过对比 1 mol/L 的盐酸和醋酸两种溶剂对黄土和古土壤的淋溶效果, 发现 1 mol/L 的醋酸能选择性淋溶黄土和古土壤中碳酸盐组分, 对硅酸盐、铁的氧化物等影响很小。在确定溶剂后, 以 1 mol/L 醋酸溶液选择性淋溶了洛川剖面 43 个黄土和古土壤样品, 通过分析淋溶液的组成, 得出黄土和古土壤中碳酸盐组分的平均成分 ( $w_B$ ) 为: MgO 1.71%, MnO  $670 \times 10^{-6}$ , Sr  $490 \times 10^{-6}$ 。淋溶结果较好地反映了黄土-古土壤剖面的风化成壤程度, 其中醋酸淋溶液中 MnO 含量能更好地反映当时的古气候信息。

**关键词:** 黄土; 古土壤; 古土壤; 淋溶实验; 醋酸; 碳酸盐; 化学风化

**中图分类号:** P642.13<sup>+</sup>1; P512.1<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A

## Chemical leaching of loess deposits in China and its implications for carbonate composition

LIU Lian\_wen, WANG Hong\_tao, CHEN Yang and CHEN Jun

(State Key Laboratory of Mineral Deposit Research, Institute of Surficial Geochemistry, Department  
of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Chemical leaching is widely applied to geochemical research of sediments. In this paper, 1 mol/L hydrochloric solution (HCl) and 1 mol/L acetic acid (HAc) were used to conduct leaching experiments on loess and paleosol samples. HAc leaches mainly the carbonate fraction in the loess and paleosols but has little effect on silicates or iron oxides. In contrast, 1 mol/L HCl solution dissolves not only carbonates but also some of iron oxides and chlorites, as evidenced by higher concentrations of Mg and Fe and higher leaching percentages of elements in the HCl leachate. Experimental results show that 1 mol/L HAc is an ideal dissolvent that can selectively leach the carbonate fraction in the loess and paleosols. On the basis of the leaching results, the average composition of the carbonate fraction, i. e., 1.71% of MgO,  $490 \times 10^{-6}$  of Sr and  $670 \times 10^{-6}$  of MnO, was obtained. The leaching parameters reflect the degree of

收稿日期: 2001- 07- 10; 修订日期: 2001- 12- 11

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助(G1999043400); 国家杰出青年基金资助项目(49725307)

作者简介: 刘连文(1970- ), 男, 地球化学专业博士生。

pedogenesis of the loess and paleosol sequence; moreover, the MnO content of HAc leachate is the best parameter to indicate the degree of pedogenesis.

**Key words:** loess; paleosol; chemical leaching; acetic acid; carbonate; chemical weathering

对沉积物进行选择性的化学淋溶, 是了解元素在沉积后地质作用中地球化学行为的常用方法, 广泛用于湖相及深海沉积物的研究(Deurer *et al.*, 1978; Quade *et al.*, 1995), 近年来也用于黄土研究(陈骏等, 1996; 刘连文等, 2002)。在干旱、半干旱条件下形成的中国黄土, 以富含碳酸盐矿物为特征(刘东生, 1985)。近来研究表明, 黄土沉积以后的化学风化作用相对较弱, 主要表现为碳酸盐的淋溶和再淀积(Chen *et al.*, 1998; Gall *et al.*, 1996; Han *et al.*, 1998)。由于碳酸盐在酸性溶液中易溶解, 因此, 对黄土进行选择性的淋溶, 可以了解有关黄土风化成壤过程中元素的地球化学行为。陈骏等(1996)曾用 1 mol/L 的盐酸溶液对黄土和古土壤样品进行选择性的酸淋溶实验, 结果表明酸溶相代表了风化成壤作用中的易变组分。但盐酸属于强酸, 而且氯离子配位作用很强, 不仅能溶解碳酸盐物质, 对许多硅酸盐矿物也有较大的破坏作用。醋酸属于弱酸, 又常与醋酸盐构成缓冲溶液, 用来模拟土壤溶液对沉积物进行选择性的淋溶。本文对比了 1 mol/L 的盐酸和醋酸两种溶剂对黄土和古土壤的淋溶结果, 并采用醋酸溶液对洛川剖面的黄土和古土壤样品进行了酸溶实验。

## 1 样品采集和分析方法

样品采自陕西省洛川坡头剖面, 从马兰黄土(L1)到午城黄土(WL4), 每层黄土和古土壤各取 1~3 个样, 共计 43 个。样品在玛瑙研钵中压碎, 然后在 105 °C 烘干 4 小时以上。准确称取 8.000 g 样品, 在 100 mL 烧杯中, 加入 1 mol/L 的醋酸溶液 40 mL, 不时搅动, 在室温下反应 2 小时。然后再加入 1 mol/L 醋酸 40 mL, 继续反应 4 小时, 其间不时搅动。反应结束后, 测定溶液中的 pH 值, 然后在 5 000 r/min 下离心将溶液和不溶物分离, 上部清液移入 250 mL 容量瓶中。不溶物用 30 mL 去离子水洗涤, 再离心分离, 清液并入前面的溶液中, 重复两次, 取出酸不溶物, 在 105 °C 下烘干并称重。根据两者质量之差计算出淋溶率。作为对比, 取其中的 L1 黄土和 S1 古土壤样品各一个, 用 1 mol/L 的盐酸溶液, 在与以上完全相同的条件下进行盐酸淋溶实验。淋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, 分析误差经标样控制小于 10%。

## 2 实验结果

### 2.1 醋酸和盐酸对比实验

用 1 mol/L 的醋酸和盐酸对黄土和古土壤样品进行淋溶实验, 结果见表 1, 其中淋溶液中元素含量已换算为其在全岩中的含量。结果表明, 在醋酸淋溶液中, Si、Al、Fe、K 和 Na 等元素的淋出率很低, 除 Na 外, 其余元素的淋出率均远低于 1%, Na 的淋出率略大于 1%, 可能与黄土和古土壤中微量的盐类组分有关。由于 Si、Al、Fe、K 和 Na 等元素代表了黄土和古土壤中硅酸盐组分, 因此可以认为, 1 mol/L 醋酸溶液基本不破坏黄土和古土壤中硅酸盐组分的结构。受醋酸淋溶作用最明显的元素是 Ca, 黄土中 90% 以上和古土壤中 40% 以上

的 Ca 被淋出。这与黄土和古土壤中含碳酸盐矿物有关。在黄土中, 碳酸盐矿物含量高, 淋出的 Ca 相对也就多。除 Ca 外, 黄土中 Mg、Sr 和 Mn 等元素的淋出率也较高, 反映它们与 Ca 有某种成因上的联系, 在碳酸盐矿物中有一定的存在。

表 1 醋酸与盐酸对黄土和古土壤淋溶对比实验

Table 1 Comparison between element content of HAc leachates and that of HCl leachates

层位	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Sr	淋溶率
	<i>w<sub>B</sub>/%</i>							<i>w<sub>B</sub>/10<sup>-6</sup></i>		<i>%</i>
625w <sub>r</sub> <sup>a</sup>	55.64	11.34	3.86	2.19	1.69	10.64	2.14	631	268	
93L625 <sup>b</sup>	0.02	0.06	0.00	0.01	0.02	9.65	0.37	141	78	18.70
元素淋出率	0.04	0.56	0.00	0.59	1.21	90.64	17.06	22.33	29.05	
93L625 <sup>c</sup>	0.14	0.62	0.96	0.07	0.04	9.68	0.67	371	82	21.50
元素淋出率	0.25	5.49	24.72	3.05	2.14	90.92	31.28	58.86	30.51	
920W <sub>r</sub> <sup>a</sup>	67.02	13.96	4.70	2.55	1.60	1.27	1.92	738	143	
93L920 <sup>b</sup>	0.05	0.05	0.00	0.01	0.02	0.57	0.07	48	15	1.93
元素淋出率	0.07	0.38	0.00	0.49	1.17	44.60	3.89	6.50	10.43	
93L920 <sup>c</sup>	0.15	0.84	1.24	0.06	0.04	0.63	0.39	458	19	5.42
元素淋出率	0.22	6.00	26.41	2.26	2.70	50.02	20.48	62.06	13.61	

a—全岩化学成分; b—换算后的被醋酸淋出的成分; c—换算后的被盐酸淋出的成分。

从表 1 还可以看出, 对醋酸和盐酸两种不同的溶剂, 淋出液中元素的含量差别很大。盐酸比醋酸溶液能溶出更多的阳离子, 其中影响最明显的是 Fe、Mn, 其次是 Mg、Al, 而对 Si、K、Na 和 Ca 等元素的影响相对较小。该结果反映了盐酸和醋酸淋溶能力的差异, 从两种淋液的 pH 值可以得到解释。实验前, 1 mol/L 的醋酸和盐酸的 pH 值分别为 2.4 和 0.1, 实验结束后, 对于黄土, 醋酸淋出液的 pH 值升为 3.2~4.0, 而盐酸淋出液的 pH 值为 0.6; 对于古土壤, 这两种淋溶液 pH 值分别为 3.0~3.8 和 0.5。在 pH 值 2.5~4.0 时, 铁的氧化物和氢氧化物相当稳定。从实验结果看, 在醋酸淋溶液中基本没有 Fe 的存在。Mn 的活动范围大于 Fe, 在醋酸溶液中, 二价锰离子是可溶的, 但 MnO<sub>2</sub> 仍保持稳定, 因此, 在醋酸溶液中 Mn 有部分溶出。而在 pH 值低于 1 的盐酸溶液中, 铁锰氧化物和氢氧化物被大量溶出, 造成淋溶液中这两种元素的离子含量急剧上升。

与醋酸淋溶液相比, 在盐酸淋溶液中含明显增高的元素还有 Mg, 黄土和古土壤 Mg 的淋溶率分别升高了 14.22% 和 16.59%。在黄土和古土壤中, Mg 主要赋存于碳酸盐和硅酸盐矿物中。与醋酸溶液相比, 盐酸中钙的淋出率并没有明显的提高, 因此可以认为醋酸溶液已将黄土和古土壤中的碳酸盐矿物完全溶解。那么, 在盐酸溶液中明显增高的那部分 Mg 应来自于硅酸盐矿物。X 衍射分析表明, 黄土和古土壤都含有大量的绿泥石等含铁镁的硅酸盐矿物(季峻峰等, 1999), 而绿泥石在盐酸中易分解, 从而引起盐酸淋溶液中 Mg 的急剧上升。Si、Al 和部分 Fe 在盐酸淋溶液中的增高也可能与此有关。

## 2.2 洛川黄土—古土壤剖面淋溶结果

从以上分析中可以看出, 以醋酸溶液来进行淋溶实验, 对区分黄土和古土壤中碳酸盐效果很好, 因此, 我们采用 1 mol/L 的醋酸溶液, 对洛川黄土—古土壤剖面进行了酸溶实验, 实验结果见表 2。实验表明, 黄土具有较高的总淋溶率, 与相邻层位的黄土相比, 古土壤层的

淋溶率要低得多。在淋出液中, Ca、Mg、Mn 和 Sr 的含量与总淋溶率有相似的变化规律, 反映了这些元素间有内在的成因联系。

表 2 洛川黄土和古土壤的醋酸淋溶结果

Table 2 Parameters of leaching by HAc solution for the loess and paleosol samples from the Luochuan section

层位(黄土)	CaO	MgO	MnO	Sr	淋溶率/%	层位(古土壤)	CaO	MgO	MnO	Sr	淋溶率/%
	w <sub>B</sub> /%		w <sub>B</sub> /10 <sup>-6</sup>				w <sub>B</sub> /%		w <sub>B</sub> /10 <sup>-6</sup>		
L1-1	8.38	0.38	187	96	16.5	S1-1	3.51	0.15	83	44	6.8
L1-2	7.50	0.34	123	64	14.3	S1-2	2.33	0.12	79	25	4.7
L1-3	9.65	0.37	141	78	18.7	S1-3	0.57	0.07	48	15	1.2
L2	6.09	0.27	151	70	15.5	S2	0.96	0.09	52	34	2.4
L3	6.05	0.24	138	87	15.3	S3	3.81	0.20	59	50	7.0
L4	5.79	0.22	126	91	14.3	S4	3.16	0.19	61	39	7.3
L5	6.37	0.33	118	77	17.2	S5-1	0.34	0.08	49	17	1.1
L6	5.29	0.27	134	70	13.0	S5-2	1.90	0.15	40	15	4.1
L7	6.35	0.28	68	46	16.5	S6	0.93	0.13	53	13	2.5
L8	7.39	0.30	94	73	22.2	S7	1.49	0.12	49	21	3.5
L9-1	5.50	0.29	187	93	13.2	S8	1.55	0.12	49	24	3.7
L9-2	4.51	0.26	82	56	10.4	S9	1.21	0.10	46	35	3.4
L9-3	5.85	0.35	126	84	14.9	S10	3.18	0.21	55	60	6.9
L10	6.38	0.23	77	70	16.5	S11	3.51	0.25	72	48	7.7
L11	5.67	0.25	75	60	14.0	S12	3.55	0.24	52	44	7.7
L12	5.53	0.22	53	49	14.2	S13	2.05	0.19	40	36	4.4
L13	4.54	0.28	88	61	10.6	S14	2.62	0.20	53	41	5.6
L14	4.75	0.25	57	54	10.7	WS1	4.80	0.22	68	55	10.9
L15	4.92	0.31	157	80	11.4	WS2	4.71	0.21	61	57	11.1
WL1	6.52	0.27	78	94	17.2	WS3	4.98	0.23	57	59	11.7
WL2	4.64	0.26	76	63	10.8	WS4	4.61	0.25	41	68	10.5
WL3	4.97	0.27	71	58	11.6						
WL4	5.39	0.25	77	80	13.5						
平均	6.00	0.28	108	72	14.5	平均	2.66	0.17	55	38	5.9

### 3 讨论

#### 3.1 黄土和古土壤中碳酸盐的地球化学特征

对于黄土-古土壤序列中的碳酸盐矿物, 前人已做了大量的工作(刘东生, 1966, 1985; 文启忠, 1989; 卢演涛, 1981)。但对黄土碳酸盐矿物的元素组成, 只有一些零星的电子探针分析数据(文启忠, 1989), 对其总体组成缺乏研究。从前面的分析可以看出, 醋酸溶液主要淋溶黄土和古土壤中的碳酸盐组分, 而对硅酸盐等组分的影响很小, 这从 CaO 与淋溶率间具有极好的相关性(图 1a)可得到证实。因此, 淋溶液的化学组成可反映黄土和古土壤中碳酸盐组成的地球化学信息。图 1b 显示醋酸淋溶液中 MgO 与 CaO 间具较好的相关性( $R^2=0.7947$ ), MgO 相对于 CaO 的线性方程为  $MgO=0.0316CaO+0.0898$ , 其中斜率代表了黄土和古土壤碳酸盐组分中 CaO 和 MgO 的关系, 而截距 0.09 相当于不含碳酸盐矿物时, 黄土和古土壤淋溶液中本底的 MgO 含量, 即不含碳酸盐时, 黄土和古土壤仍有 0.09% 的

MgO 被淋出, 这部分镁应以可交换态形式存在于粘土矿物等其他矿物中。用同样的方法, 可以得到黄土和古土壤中 Sr 和 MnO 相对于 CaO 的关系式(图 1c, d):  $Sr = 9.0747 CaO + 15.737$ ;  $MnO = 12.374 CaO + 28.382$ 。其中, 黄土和古土壤中 Sr 的本底值为  $15 \times 10^{-6}$ , 与通过分步连续实验(刘连文等, 2002)所得的黄土和古土壤中可交换态 Sr 含量相当, 证明所得的结果是可信的。

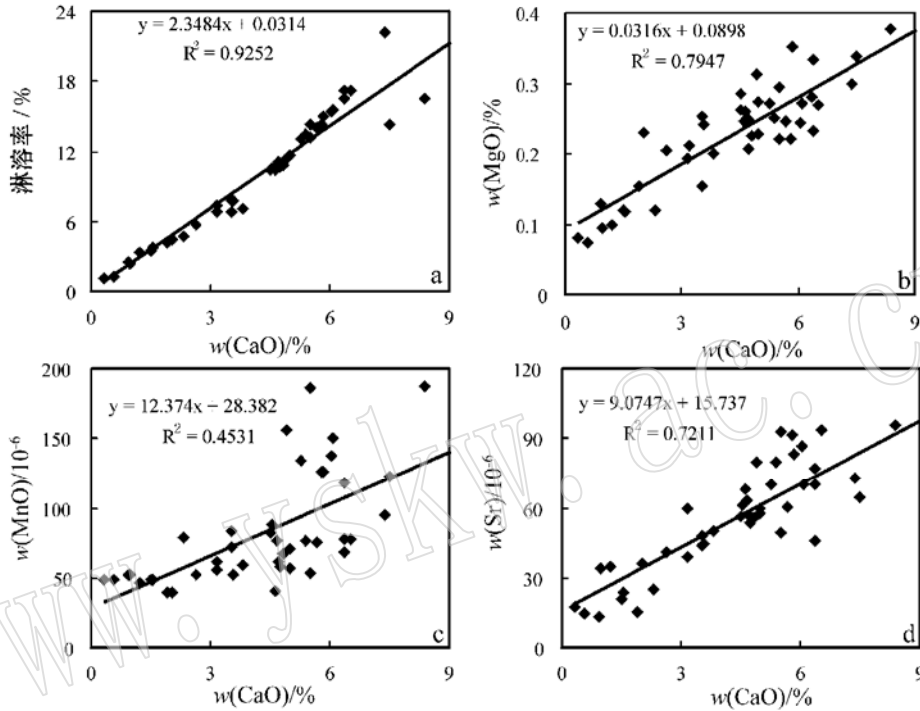


图 1 黄土和古土壤的醋酸淋溶液中各参数间关系

Fig. 1 Correlation between leaching parameters of loess and paleosol samples

假定淋溶液中的 Ca 全部来自碳酸盐矿物, 那么黄土和古土壤中的 MgO、MnO 和 Sr 分别相当于 CaO 的 3.16%、 $1.237 \times 10^{-6}$  和  $907 \times 10^{-6}$ 。换算为碳酸盐成分, 得到黄土和古土壤中的碳酸盐化学组分的平均成分 ( $w_B$ ) 为 MgO 1.71%, MnO  $670 \times 10^{-6}$ , Sr  $490 \times 10^{-6}$ 。

### 3.2 酸溶结果的指示意义

黄土中的碳酸盐含量常用来恢复古气候的演化信息, 其周期性变化反映了更新世以来多次干湿、冷暖变化(文启忠, 1989; 刘东生, 1966; 卢演铸, 1981)。醋酸酸溶结果反映了黄土和古土壤中的碳酸盐含量。图 2 显示了洛川黄土-古土壤剖面淋溶率和淋溶出的 CaO、MgO、MnO 和 Sr 等含量, 同时给出了磁化率数据。在 L15 以上的离石和马兰黄土中, 淋溶率、CaO、MgO、Sr 和 MnO 的含量都随黄土-古土壤序列呈规律的变化, 一般在黄土中这些值较高, 而在古土壤中较低, 变化规律与磁化率相似。酸溶结果可以较好地反映黄土和古土壤形成时的古气候条件。

有意义的是, 在 L15 以上地层, 所有淋溶参数和磁化率表现一致, 但在 L15 以下的午城黄土中, MnO 含量很低, 表现出与其他参数不一样的特征, 与 L15 以上的古土壤值相当。午

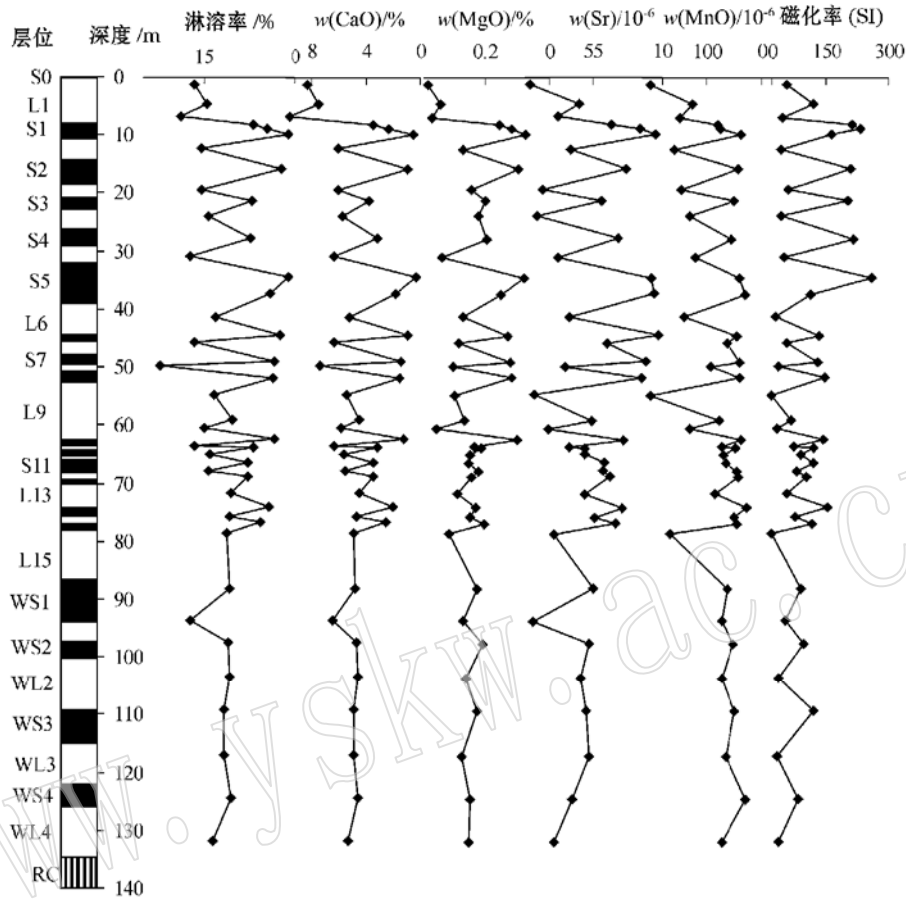


图 2 洛川黄土-古土壤剖面主要酸溶参数随深度的变化

Fig. 2 Variations of leaching parameters of loess and paleosol from the Luochuan section

城黄土碳酸盐含量较高,但众多证据表明,午城黄土受风化成壤作用更强,其醋酸淋溶液中 MnO 含量较低正好反映了这一点,说明在黄土和古土壤碳酸盐的淋溶淀积中,变价元素 Mn 与 Ca Sr 和 Mg 有着不尽相同的地球化学行为。研究表明(Ji *et al.*, 2000),能溶于醋酸的  $Mn^{2+}$  主要来自于碳酸盐矿物,而当碳酸盐矿物发生淋溶与重新淀积时,  $Mn^{2+}$  因氧化为高价的 Mn 而不再进入碳酸盐。午城黄土醋酸淋溶液中 Mn 含量较低表明其遭受过较强的风化成壤作用,虽然碳酸盐含量较高,但其碳酸盐经历过多次淋溶与淀积作用,与离石和马兰黄土中的碳酸盐矿物不完全一样,后者含有更多的原生碳酸盐矿物。因此,醋酸淋溶液中 MnO 含量能更好地反映当时的古气候信息。

#### 4 结论

(1) 醋酸主要淋溶黄土和古土壤中的碳酸盐组分,对硅酸盐、铁的氧化物等影响很小;盐酸不仅能淋溶黄土和古土壤中的碳酸盐组分,对铁的氧化物以及绿泥石等非碳酸盐矿物

也有较强的淋溶作用。1 mol/L 醋酸是一种选择性淋溶黄土和古土壤中碳酸盐组分的理想溶剂。

(2) 用 1 mol/L 醋酸溶液选择性淋溶洛川剖面黄土和古土壤样品, 通过分析淋溶液的组成, 得出黄土和古土壤中碳酸盐组分的平均成分 ( $w_B$ ) 为: MgO (1.71%), MnO ( $670 \times 10^{-6}$ ) 和 Sr ( $490 \times 10^{-6}$ )。

(3) 淋溶结果较好地反映了黄土-古土壤剖面的风化成壤程度, 其中醋酸淋溶液中 MnO 含量能更好地反映当时的古气候信息。

## Reference

- Chen Jun, Wang Hongtao and Lu Huayu. 1996. Behaviors of REE and other trace elements during pedological weathering—Evidence from chemical leaching of loess and paleosol from the Luochuan section in central China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 70(1): 61~72 (in Chinese with English abstract).
- Chen J, Ji J F, Qiu G, *et al.* 1998. Geochemical studies on the intensity of chemical weathering in Luochuan loess sequence, China [J]. *Science in China (Series D)*, 41(3): 235~241.
- Deurer R, Forstner U and Schmoll G. 1978. Selective chemical extraction of carbonate-associated metals from recent lacustrine sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 425~427.
- Gallet S, Jahn B M, Torri M. 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications [J]. *Chemical Geology*, 133: 67~88.
- Han J, Fyfe W S, Longstaffe F T. 1998. Climatic implications of the S5 paleosol complex on the southernmost Chinese Loess Plateau [J]. *Quaternary Research*, 50: 21~33.
- Ji Junfeng, Chen Jun, Liu Lianwen, *et al.* 1999. Chemical weathering of chlorite and enhancement of magnetic susceptibility in Luochuan loess section [J]. *Progress of Natural Science*, 9: 619~623 (in Chinese with English abstract).
- Ji J F, Chen J. 2000. An EPR study on the chemical form of  $Mn^{2+}$  in the Chinese loess samples [J]. *Spectroscopy Letters*, 33(2): 201~209.
- Liu Lianwen, Chen Jun, Ji Junfeng, *et al.* 2002. Sequential extraction procedure of loess and paleosol and the implications of Rb/Sr ratios [J]. *Acta Soil Sinica* (in Chinese with English abstract, in Press).
- Liu Tungsheng. 1966. *Composition and Texture of Loess* [M]. Beijing: Science Press, 59~68 (in Chinese).
- Liu Tungsheng. 1985. *Loess and Environment* [M]. Beijing: Science Press, 238~302 (in Chinese).
- Lu Yanchou. 1981. Pleistocene climatic cycles and variation of  $CaCO_3$  contents in a loess profile [J]. *Scientific Geological Sinica*, 2: 122~131 (in Chinese with English abstract).
- Quade J, Chivas A R, McCulloch M T. 1995. Strontium and carbon isotope tracer and origins of soil carbonate in South Australia and Victoria [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 113: 103~117.
- Wen Qizhong. 1989. *Geochemistry of Chinese Loess* [M]. Beijing: Science Press, 115~145 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 陈骏, 王洪涛, 鹿化煜. 1996. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其它微量元素的化学淋滤研究[J]. *地质学报*, 70(1): 61~72.
- 季峻峰, 陈骏, 刘连文, 等. 1999. 洛川黄土中绿泥石的化学风化与磁化率增强[J]. *自然科学进展*, 9: 619~623.
- 刘东生. 1966. *黄土的物质成分和结构* [M]. 北京: 科学出版社, 59~68.
- 刘东生. 1985. *黄土与环境* [M]. 北京: 科学出版社, 238~302.
- 刘连文, 陈骏, 季峻峰, 等. 2002. 黄土的连续提取实验及 Rb/Sr 值意义[J]. *土壤学报* (待刊)
- 卢寅传. 1981. 黄土地层中  $CaCO_3$  含量变化与更新世气候旋回[J]. *地质科学*, 2: 122~131.
- 文启忠. 1989. *中国黄土地球化学* [M]. 北京: 科学出版社, 115~145.