

文章编号:1000-0550(2014)04-0663-06

化学元素淋溶性质的定量表示

程 鹏¹ 孟庆泉¹ 乔锦琪² 孙宝银¹

(1.兰州大学地质科学与矿产资源学院 兰州 730107;2.中国石油大学(北京)地球科学学院 北京 102249)

摘 要 化学元素淋溶性质的研究对于土壤学和风成沉积地球化学的研究具有重要的意义,然而目前的研究还局限在定性描述的水平,同时很多表示的方法和代用参数存在误区。文章主要分析了元素发生化学淋溶的微观过程,通过对兰州市周边地区土壤浸泡、离心分液和离子色谱分析的验证实验,认为大气降水淋出液中元素的数量与大气降水的量成对数关系,并且给出了确切的函数关系。另外我们得到利用淋溶系数 η 或 λ 定量表示元素淋溶性质的方法,该方法可以应用于土壤肥力保持能力的评估和风成沉积地球化学的研究。

关键词 地球化学 淋溶 土壤 常量元素 定量表示

第一作者简介 程 鹏 男 1991年出生 沉积地球化学与环境 E-mail:chengp10@lzu.edu.cn

中图分类号 P512.2 P595 **文献标识码** A

国内对于元素地球化学淋溶性质的研究相对较少,主要集中在环境与农业相关的研究机构^[1-12],但他们的研究主要局限于对于元素地球化学淋溶性质的定性研究,一般认为 $\text{Na}^+ \approx \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Si} > \text{Al}^{3+} \approx \text{Fe}^{3+} > \text{Ti}$ ^[1]。对于常量元素淋溶性质的应用,也主要集中在土壤学和沉积地球化学的研究上。一般的,农业研究中用常量元素(尤其是人工施加的常量元素)在土壤中易流失的程度对土壤进行评估^[5-7];而沉积地球化学则利用两种元素的淋溶性质的不同来反映风成沉积地区古环境的温湿程度,并且出现了一些成型的代用指标^[1-4],例如常用 SiO_2 与 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比值,即硅铝铁率来反应某地的降水量。用常量元素反映风成地区沉积环境因其操作方式简单经济较利用稀土元素或微量元素有明显优势^[8-12]。然而一个地区元素的淋溶性质的大小与化学元素的性质和沉积物的矿物组成及颗粒大小等有密切的联系,单独套用定性描述的方法来指示土壤状况或许还可以,但在古沉积环境的研究中因为影响因素太多而不能更好的恢复元素组成与气候变化之间的关系。

本文主要从分子原子的角度分析了元素发生淋溶的微观过程,对元素淋溶性质进行了定量描述,并用兰州市附近黄土与土壤的常量元素地球化学数据验证了定量描述方法的合理性。最后,文章举例说明了定量描述方法的两个应用。

1 地层中常量元素淋溶过程的定量描述

以土壤作为研究对象进行说明,假定在沉积完成后,未发生淋溶的土壤中共含有 N_0 个 M 元素的离子,降水发生后土壤浸泡在水中,每个原子都有相同的被淋溶到淋滤液中的可能,在发生 A mL 降雨时,土壤中还保存着 N 个离子。降雨量发生变化,即增加了 ΔA 时, M 元素溶解的数量应满足 $\Delta N \propto -N\Delta t$ 。

那么,可以将上式表示为:

$$-\Delta N = \eta N \Delta t$$

定义 η 为元素的降雨淋溶系数,其物理意义是:土壤中每个 M 离子在单位降水量内被淋溶的概率。

如果每次降雨的淋出液的化学性质未发生大的变化,且多次淋溶之后淋出液中化学元素未发生饱和现象,研究表明也确实如此^[3]。那么可以将淋出液离心后重复使用,这样与浸泡的情况是相似的,所以可用浸泡土壤样品来模拟大气降水。同时可以认为降水量与土壤被浸泡的时间成正比,即: $A \propto t$ 。

可以得到:

$$\Delta A = \mu \Delta t$$

$$-\Delta N = \eta N \Delta A = \eta \mu N \Delta t = \lambda N \Delta t$$

定义 λ 为元素的浸泡淋溶系数,其物理意义是:用 M 离子的非饱和溶液浸泡土壤样品,土壤中每个 M 离子在单位时间内被淋溶的概率,浸泡淋溶系数 $\lambda = \mu \eta$ 。

当 $\Delta t \rightarrow 0$ 时,写成微分方程:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

确定边界条件: $t=0$ 时, $N=N_0$ 。积分可得:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

如果对淋出液进行离心固液分离,然后检测离出溶液中元素的含量,那么可以得到离出液中的 M 元素的离子个数为 N' :

$$N' = N_0(1 - e^{-\lambda t})$$

即得出淋出液中 M 离子的浓度应与淋溶时间成 $N' = N_0(1 - e^{-\lambda t})$ 的函数关系。

2 实验验证——以兰州地区土壤为例

2.1 实验方法

实验中土壤样品来自兰州市榆中县周边地区,将土壤样品分别置于洁净的研钵中,剔除石粒、结核物和植物根系等,自然风干后装瓶备用。根据黄土区实际降水的平均化学成分,用去离子水稀释摩尔比为 $SO_4^{2-} : NO_3^- = 5.8 : 1$ 的酸性母液配制 pH 为 5.6 的浸泡液备用。

称取定量风干均匀的土样,用 1 g : 10 mL 的上述配置的浸泡液在常温常压下浸泡土样。取浸泡时间分别为 0.25 h、0.5 h、1 h、2 h、5 h、8 h、16 h、22 h、30 h、41.5 h 的样品用 DT5 台式离心机进行固液分离,分离得到的液体用离子色谱检测 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- ,分别扣除浸泡液中的离子数目,得到各离子浓度随时间的变化情况。

2.2 实验结果与讨论

实验数据的记录如表 1,表中 N_0 的单位为 mg/L,淋溶系数 λ 与确定性系数 R 无单位。通过 Origin 软件作图发现淋出液中 M 离子的浓度确与淋溶时间成 $N' = N_0(1 - e^{-\lambda t})$ 的函数关系,见图 1。

N_0 的物理意义是土壤中 M 离子的初始值,即土壤样品中离子的总数; λ 则代表 M 元素在单位时间内被淋溶的概率,即元素发生淋溶的活性。而 λ 的值可知元素的淋溶活性大小,阳离子为 $Na^+ \approx K^+ > Mg^{2+} \approx Ca^{2+}$,其中 Na^+ 与 K^+ 的淋溶活性相似, Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的淋溶活性相似;阴离子: $Cl^- \approx NO_3^- > SO_4^{2-}$, SO_4^{2-} 的淋溶活性相对 Cl^- 与 NO_3^- 有较大的差距。与定性描述的值一致。由此可以用 λ 的值来定量研究元素

表 1 榆中地区土壤不同元素淋溶曲线的参数

Table 1 Parameters of different elements leaching curves in Yuzhong area

	K^+ 离子	Na^+ 离子	Ca^{2+} 离子	Mg^{2+} 离子	SO_4^{2-} 离子	NO_3^- 离子	Cl^- 离子
N_0	0.087±0.001	2.751±0.040	4.463±0.243	2.787±0.121	88.385±6.655	4.526±0.138	18.220±0.574
λ	4.339±0.453	5.433±0.619	1.230±0.321	1.407±0.300	0.741±0.254	3.001±0.535	3.853±0.781
R	0.991	0.992	0.936	0.956	0.911	0.972	0.967

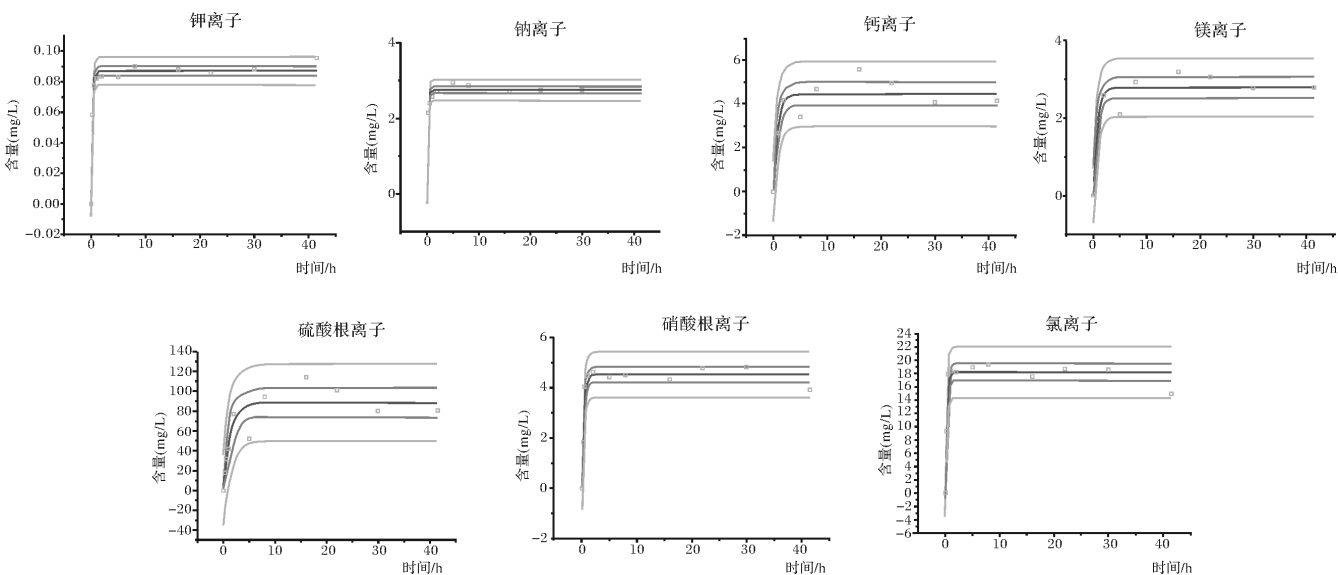


图 1 淋出液中不同离子的含量与时间的关系图

Fig.1 The relationship between content of ions and time in poured out liquid

在淋溶过程中的活性。

另外,值得讨论的是实验模拟过程与自然过程的差别,实验过程采用的雨水浸泡黄土样品与自然过程基本一致,但仍存在一些区别^[13],这对于研究 λ 与 η 的关系具有一些意义。自然过程中降水对土壤的淋溶强度随深度而降低,黄河流域盆地的理论淋洗深度大约为3.2 cm^[14],黄土高原地区20世纪后半期50年内平均年降水量为 426.69 ± 67.85 mm^[15]。每年的降水分十几次降下,在地形固定的状况下,大气降水在地表流走的速率一定,降水量的大小与浸泡土壤的时间成正比关系。实验模拟与自然状况不同的地方在于实验中为使测量更加简便准确,采用的是持续浸泡的方式,而自然过程实际上是一种循环淋溶的过程,淋洗液在某一段时间内流动得浸泡土壤。即实验中离子进入溶液之后溶液不流走,而自然过程中离子进入溶液后溶液流到下一个地区,其他地区的溶液流到本地进行淋溶。

3 应用实例

基于对化学元素淋溶性质的定量研究,可以开展很多有意义的应用,比如在土壤学的研究中,可以对土壤水土保持能力进行评估;在沉积地球化学研究中可以定量准确的描述一个地区古环境的温湿程度。

3.1 不同地区土壤肥力保持能力的研究

不同土壤对肥力的保持能力和土壤改良的方法研究一直是土壤学研究的热点之一,通过对化学元素淋溶性质的定量描述可以定量的表示土壤对各种离子的保持能力,对不同土壤改良方法的评估有参考意义。



图2 实验样品采样点的地理位置

Fig.2 The geographical location of sampling point

四个取样点进行土壤常量元素保持能力的评估,取样位置在如图2中标明。通过相同离子在不同土壤中的淋溶常数 λ 的值来评估土壤的肥力保持能力, λ 的值利用前述方法测得。

淋溶性质相对活泼的化学元素在较短的时间内就全部进入了溶液,由于实验精度的限制,相对活泼的化学元素在不同的土壤中 λ 的变化趋势不是特别明显,而是会保持相对稳定的高值,不适合用于做土壤水土保持能力的评估。如由表2的 λ 的值可以看到: K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 Cl^- 离子保持相对稳定的高 λ 值。而相对不活泼的化学元素在不同土壤保持能力的土壤中 λ 的变化较明显,其 λ 值可以用于比较土壤的水土保持能力。通过对比 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子 λ 值的大小,我们发现萃英山地区三种元素的 λ 值分别是0.285、0.282和0.535,具有较好的水土保持能力;农田中三种元素的 λ 值分别是1.230、1.407和0.741,水土保持能力次之;而榆中盆地黄土的三个 λ 值分别是3.273、1.969和2.026,对应九州台黄土分别为1.914、2.361和2.150,二者的水土保持能力相当,都比较差。其中,榆中盆地黄土中 Ca^{2+} 的 λ 值与 Mg^{2+} 的 λ 值相差较大,可能是不同黄土中矿物组成对不同元素的吸附能力不同造成的,也可能是实验操作产生的误差引起的。

λ 值的物理意义是浸泡土壤时每个M离子在单位时间内被淋溶而进入溶液的概率。如果不同的土壤的矿物成分一致只有水土保持能力不同时,各元素在不同土壤中的 λ 值应为有相同的比例。而我们得到的数据中不同元素的 λ 值在四种土壤中的比例并不相同,这可能是由于土壤中的矿物成分对不同元素的吸附能力不同而引起的。另外土壤中的矿物颗粒大小,有机成分等等也是影响 λ 值的因素,所以我们可以初步认定, λ 值与土壤的矿物组成,矿物颗粒大小,有机成分,化学结构等有关系^[16]。然而 λ 值的与土壤结构的定量关系还有待进一步研究。

另外, N_0 的值代表土壤中未淋溶时元素的含量,该值可以代表土壤中具有活性的相应常量元素的总含量。我们对比分析四个地区的不同元素的含量可以得到一些有用的结论。例如由图3可知九州台地区常量元素的含量最多,是其他地区的几倍,其中主要是 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 离子的浓度明显高于其他,这表明九州台地区黄土人类影响相对较少。榆中盆地各种元素的总含量相对其他地区较少,这可能是各种元素流失的表现。而农田是典型的改造后产物。另外

选取兰州市九州台地区和榆中县周边地区一共

表2 不同地区元素淋溶曲线的参数统计

Table 2 The parameters of element leaching curves in different areas

地点	参数	K ⁺ 离子	Na ⁺ 离子	Ca ²⁺ 离子	Mg ²⁺ 离子	SO ₄ ²⁻ 离子	NO ₃ ⁻ 离子	Cl ⁻ 离子
萃英山	N ₀	0.074	6.049	2.768	4.238	126.911	0.360	7.030
	λ	4.224	2.792	0.285	0.282	0.535	1.760	6.694
	R	0.877	0.972	0.853	0.926	0.871	0.827	0.975
榆中盆地	N ₀	0.044	1.964	1.615	1.343	17.923	0.398	3.504
	λ	3.177	5.491	3.273	1.969	2.026	5.189	4.302
	R	0.848	0.972	0.832	0.836	0.944	0.955	0.935
农田	N ₀	0.087	2.751	4.463	2.787	88.385	4.526	18.220
	λ	4.339	5.433	1.230	1.407	0.741	3.001	3.853
	R	0.991	0.992	0.936	0.956	0.911	0.972	0.967
九州台	N ₀	0.110	35.492	6.996	9.143	618.273	6.386	420.062
	λ	5.622	2.155	1.914	2.361	2.150	2.642	1.624
	R	0.974	0.972	0.957	0.989	0.963	0.852	0.950

我们可以发现,榆中盆地的黄土和九州台地区黄土元素总含量相差几十倍,而水土保持能力相差不大,土壤的水土保持能力和土壤中可溶元素的总量没有必然的联系。

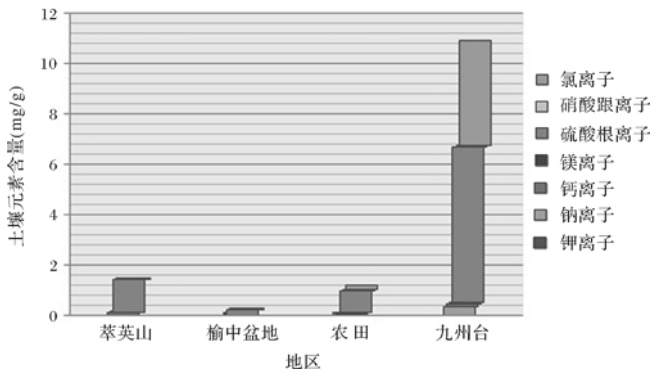


图3 不同地区常量元素含量的统计

Fig.3 The statistics of major elements in different areas

3.2 黄土区古环境干湿程度的研究

由于常量元素在地层中淋溶活性的不同,不同淋溶活性的元素在地层中的比值可以指示当时的降雨量,这点在风成成因的黄土中最为明显^[17],因而在干旱区古环境的研究中广泛应用,并且衍生出了很多成熟的地球化学指标用于定性的描述当时环境的暖湿程度^[1-4]。通过对元素淋溶性质的定量描述,我们可以利用常量元素对风成沉积区古环境的变化过程做进一步研究。

基于第一目的分析,大气降水量与模拟实验中浸泡的时间成正比,即 $\Delta A = \mu \Delta t$,又由于 $N = N_0 e^{-\lambda t}$,所以土壤中化学元素的剩余量 N 与实际降水量 A 应遵循 $N = N_0 e^{-\eta A}$,而两种元素剩余量的比值 N_1/N_2 并不像传统的研究中认为的那样与降水量 A 成正比,而正

比于 $(e^{-\Delta \eta})^A$,其中 $\Delta \eta$ 为两种元素降雨淋溶系数的差。由此,风成黄土古环境中的降雨量 A 可表示为:

$$A = -\frac{1}{\Delta \eta} \ln \left(k \frac{N_1}{N_2} \right)$$

其中, k 为风成黄土最初形成时 $(N_2/N_1)_0$ 的值。

所以用两个不同元素的比值来描述古环境的干湿程度时,应该对比值取对数才能真正反应古环境降雨变化的趋势。如果我们取当地的黄土进行模拟实验,确定出不同元素的 η 值,同时测量物源区或未经过淋滤的黄土的 $(N_2/N_1)_0$ 值就可以定量的描述古环境中降雨量的大小。

4 结论

(1) 利用浸泡的方法模拟大气降水对土壤的淋溶过程,淋出液中 M 离子的浓度 N' 应与淋溶时间 t 成 $N' = N_0(1 - e^{-\lambda t})$ 的函数关系,实验的结果也证明离子的淋溶过程确实遵循此关系。

(2) 可以用降雨淋溶系数 η 或者浸泡淋溶系数 λ 来定量地表示不同离子在不同土壤中淋溶活性的大小,由此可对相同地区不同离子淋溶的活性进行定量描述,也可对不同地区土壤肥力的保持能力做出定量的评估。

(3) 风成沉积区降水量应与两种元素在地层中剩余含量的比值呈对数关系。基于上述研究,在适当条件下甚至可以定量的表示风成沉积区古环境的降雨量。

致谢 感谢马锦龙副教授、王金荣教授在论文写作修改过程中给予的指导意见,对其他给予我帮助的朋友一并表示感谢。

参考文献(References)

- 1 刘冰,靳鹤龄,孙忠,等. 青藏高原东北部共和盆地风成沉积地球化学特征及其揭示的气候变化[J]. 地球科学进展,2012,27(7):788-799 [Liu Bing, Jin Heling, Sun Zhong, *et al.* Geochemical characteristics of aeolian deposits in Gonghe Basin, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau and the indicating climatic changes [J]. *Advances in Earth Science*, 2012, 27(7): 788-799]
- 2 靳鹤龄,苏志珠,孙忠. 浑善达克沙地全新世中晚期地层化学元素特征及其气候变化[J]. 中国沙漠,2003,23(2):366-371 [Jin Heling, Su Zhizhu, Sun Zhong. Characters of chemical elements in strata of Middle and Late Holocene in Hun-shan-dake desert and the climatic changes [J]. *Journal of Desert Research*, 2003, 23(2): 366-371]
- 3 舒强,钟巍,熊黑钢,等. 南疆尼雅地区4000a来的地化元素分布特征与古气候环境演化的初步研究[J]. 中国沙漠,2001,21(1):38-41 [Shu Qiang, Zhong Wei, Xiong Heigang, *et al.* Study on the characters of the geochemical elements and changes of paleoclimate since about 4 000 a B. P. in Niya Section [J]. *Journal of Desert Research*, 2001, 21(1): 38-41]
- 4 李月芬,王冬艳,刘爽,等. 珙春中部土壤常量元素地球化学特征[J]. 世界地质,2008,27(2):178-197 [Li Yuefen, Wang Dongyan, Liu Shuang, *et al.* Geochemistry of major elements in soil in central Hunchun of Jilin [J]. *Global Geology*, 2008, 27(2): 178-197]
- 5 员学锋,汪有科,吴普特,等. 聚丙烯酰胺减少土壤养分的淋溶损失研究[J]. 农业环境科学学报,2005,24(5):929-934 [Yuan Xuefeng, Wang Youke, Wu Pute, *et al.* Effects of polyacrylamide application on the decrease of soil fertilizer and its mechanism [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5): 929-934]
- 6 王立仙,马文丽,杨广怀,等. 铜在土壤中的淋溶迁移特征研究[J]. 水土保持学报,2007,21(4):21-24 [Wang Lixian, Ma Wenli, Yang Guanghui, *et al.* Study about movement of copper in soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(4): 21-24]
- 7 龙明杰,张宏伟,谢芳,等. 高聚物土壤结构改良剂的研究[J]. 土壤肥料,2000(5):13-18 [Long Mingjie, Zhang Hongwei, Xie Fang, *et al.* Studies on polymer in soil structure amendments [J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2000(5): 13-18]
- 8 李徐生,韩志勇,杨守业,等. 镇江下蜀土剖面的化学风化强度与元素迁移特征[J]. 地理学报,2007,62(11):1174-1184 [Li Xusheng, Han Zhiyong, Yang Shouye, *et al.* Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu Loess Profile in Zhenjiang [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(11): 1174-1184]
- 9 张虎才,张林源, W. C. Mahaney. 兰州九州台黄土剖面元素地球化学研究[J]. 地球化学,1991(1):79-86 [Zhang Hucai, Zhang Linyuan, W.C.Mahaney. Element geochemistry of the Jiuzhoutai Loess Section in Lanzhou [J]. *Geochimica*, 1991(1): 79-86]
- 10 谭红兵,马海州,鹿化煜,等. 高原黄土 Sr、CaO 的古气候意义以及记录的环境变化[J]. 地球化学,2002,31(5):409-414 [Tan Hongbing, Ma Haizhou, Lu Huayu, *et al.* Paleoclimate significance of Sr and CaO in acid-soluble fraction of high plateau loess deposit in Xi'ning Basin [J]. *Geochimica*, 2002, 31(5): 409-414]
- 11 陈骏,王洪涛,鹿化煜. 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,1996,70(1):61-72 [Chen Jun, Wang Hongtao, Lu Huayu. Behaviours 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*, 1996, 70(1): 61-72]
- 12 熊小辉,肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境,2011,39(3):405-414 [Xiong Xiaohui, Xiao Jiafei. Geochemical indicators of sedimentary environments—A summary [J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(3): 405-414]
- 13 张亚丽,李怀恩,张兴昌,等. 间歇降雨条件下黄土坡面土壤溶质的迁移特征[J]. 中国农业科学,2009,42(4):1299-1305 [Zhang Yali, Li Huaen, Zhang Xingchang, *et al.* Release and transport characters of soil solutes on loess slope in interval rain events [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42(4): 1299-1305]
- 14 许卉,杨昕. 黄土中矿物元素的淋溶释放研究[J]. 土壤与环境,2002,11(1):38-41 [Xu Hui, Yang Xin. Releasing of major elements from loess leached by rain [J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(1): 38-41]
- 15 段建军,王小利,高照良,等. 黄土高原地区50年降水时空动态与趋势分析[J]. 水土保持学报,2009,23(5):144-146 [Duan Jianjun, Wang Xiaoli, Gao Zhaoliang, *et al.* Dynamics and trends analysis of annual precipitation in the loess plateau region for 50 years [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(5): 144-146]
- 16 刘东生,等. 黄土的物质成分和结构[M]. 北京:科学出版社,1996:11-45 [Liu Dongsheng, *et al.* The Structure and Composition of Loess [M]. Beijing: Science Press, 1996: 11-45]
- 17 刘东生,等. 黄土与环境[M]. 北京:科学出版社,1985 [Liu Dongsheng, *et al.* Loess and Environment [M]. Beijing: Science Press, 1985: 481]
- 18 陈骏,王鹤年. 地球化学[M]. 北京:科学出版社,2004:418 [Chen Jun, Wang Henian. Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2004: 418]

Quantitative Representation of the Leaching Properties of Chemical Elements

CHNEG Peng¹ MENG Qing-quan¹ QIAO Jin-qi² SUN Bao-yin¹

(1. School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730107;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract: We put great importance to research of leaching behavior of elements in soil science and aeolian sedimentary geochemistry. However, the present study is limited to the level of qualitative description, at the same time, there are many mistakes in the methods and parameters. This paper mainly analyzes the microcosmic process of chemical leaching. we hold the view that it is Logarithmic between the atmospheric precipitation and the poured out elements in liquid. Futhermore, the exact function relation is given. The experimental result of the soil soaking, centrifuging and ion chromatography using the soil surrounding Lanzhou city, also proved the function relation is established. Additionally, we obtained the methods how do a quantitative representation of elements leaching properties by using leaching coefficient η or λ . It may have a important significance on the research of the assessment of soil fertility maintenance capability and aeolian deposition-geochemistry

Key words: geochemistry; leaching; soil; major element; quantitative representation