

湖泊沉积物碳酸盐含量的 XRD 半定量分析*

杨波¹, 刘兴起^{2**}, 王永波^{3,4}

(1: 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源与化学重点实验室, 西宁 810008)

(2: 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048)

(3: Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Research Unit Potsdam, Potsdam 14473)

(4: Department of Geoscience, University of Potsdam, Golm 14476)

摘要: 湖泊沉积中的碳酸盐对于气候环境具有很好的指示意义. 利用化学分析方法(气量法)和 X 衍射(XRD)方法, 对青藏高原可可西里库赛湖 KS-2006 孔沉积物中的碳酸盐含量进行了半定量分析. 结果表明: 虽然 KS-2006 孔沉积物中的矿物种类达 9 种之多, 且 XRD 的测量误差($\pm 5\%$)高于气量法的测量误差($\pm 0.8\%$); 但 XRD 法获得的 KS-2006 孔沉积物碳酸盐总含量的平均值(18.9%)以及波动范围(7%~39%), 同气量法所获得的碳酸盐含量的平均值(19.4%)和波动范围(5.0%~30.7%)基本一致, 而且二者具有很好的正相关关系(相关系数 R^2 为 0.3940), 随深度的波动趋势一致, 说明 XRD 方法在半定量分析湖泊沉积物碳酸盐矿物种类及其含量方面, 具有很高的可靠性.

关键词: 湖泊沉积碳酸盐; 气量法; XRD; 半定量分析

Carbonate contents of lake sediments determined by XRD method

YANG Bo¹, LIU Xingqi² & WANG Yongbo^{3,4}

(1: Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, P. R. China)

(2: College of Environmental Resources and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, P. R. China)

(3: Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Research Unit Potsdam, Potsdam 14473, Germany)

(4: Department of Geoscience, University of Potsdam, Golm 14476, Germany)

Abstract: Carbonate in lake sediments has an indicative significance for climate and environment. In this paper, the carbonate contents were semi-quantitatively analyzed by meaning of chemical analysis (gasometric method) and X-ray diffraction (XRD method), which were from the sediments of the core KS-2006 of Lake Kusai in Hoh Xil region, Qinghai-Tibetan Plateau. The results showed that there were at least nine kinds of minerals in the core KS-2006, and the measurement error of XRD method ($\pm 5\%$) was higher than that of gasometric method ($\pm 0.8\%$). However, the XRD method obtained the average value (18.9%) and variation range (7%~39%) of the total carbonate contents from the sediments of the core KS-2006, which was basically identical with the average value (19.4%) and variation range (5.0%~30.7%) comparing with both of the result. Meanwhile, it showed a positive correlation between the XRD method and gasometric method, and fluctuation tendency with the depth was uniform. This indicated that the XRD method was a reliable method which can be well used to semi-quantitatively analyze the kinds of carbonate minerals and determine their content in lake sediments.

Keywords: Carbonate in lake sediments; gasometric method; XRD; semi-quantitative analysis

碳酸盐沉积是湖泊沉积物中的重要组成部分^[1], 它的形成受气候条件、地质条件、湖水的物理化学性质以及生物活动等多种因素的控制^[2-6]. 通常湖泊碳酸盐主要由方解石(低镁方解石、高镁方解石)、文石、白云

* 中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA05080403)、国家自然科学基金项目(41372176)和中国科学院盐湖资源与化学重点实验室开放基金项目(KLSLRC-KF-13-DX-1)联合资助. 2013-08-15 收稿; 2013-11-05 收修稿稿.
杨波(1957~), 男, 高级工程师; E-mail: yangbo@isl.ac.cn.

** 通信作者; E-mail: xingqiliu@yahoo.com.

石等矿物构成^[7], 它们的结晶程度、不同矿物种类及含量的变化, 能够反映湖水的物理化学性质, 进而能够为我们反演其形成时的古气候环境条件提供科学依据^[7-13]. 然而过去的研究大都利用滴定或气量法测定碳酸盐的含量, 这种方法只能获得碳酸盐的总含量, 而无法获得不同种类碳酸盐矿物的含量. X 射线衍射 (XRD) 恰好可以分析地质样品中同质异构体碳酸盐的含量, 但由于湖泊沉积物中通常含有近 10 种矿物, 这为利用 XRD 方法半定量测试碳酸盐的种类和含量增加了难度. 为此, 本研究将利用青藏高原北部可可西里库赛湖沉积的岩芯, 对不同深度沉积物碳酸盐含量进行气量法和 XRD 分析, 以检验 XRD 分析方法半定量测定湖泊碳酸盐的准确性和可靠性.

1 碳酸盐含量的气量分析法

用气量法在室内常温常压条件下测定碳酸盐含量^[14-15]. 将样品研磨至 100 目左右, 烘干后称取样品 0.6 ~ 0.7 g, 并加入 1:4 的稀盐酸 10 ml, 收集反应所产生的气体并测量体积. 期间, 每 5 个样品加 1 个平行样, 每 10 个样品加 1 个标样, 以检验实验过程的准确性和实验数据的可靠性, 标准样品为分析纯的碳酸钙试剂. 根据公式(1) 计算得出样品的 CaCO_3 含量, 并以此近似代表湖泊沉积物中的碳酸盐含量. 多次测量表明样品重复测量的误差为 $\pm 0.8\%$.

$$W = a \cdot (P \cdot V \cdot M) / (R \cdot T \cdot m) \quad (1)$$

式中, W 为 CaCO_3 的百分含量; a 为连续测量 10 ~ 15 个标样得出的校正系数, 是通过对比实验室条件下收集的气体体积与理想状态下标样充分反应获得的气体体积所得到的一个参数, 其目的是为了校正测量过程中潜在的系统误差; P 、 T 为实验室内的压强和温度; V 为所收集到的 CO_2 气体体积; M 、 R 分别是 CaCO_3 摩尔质量分数、摩尔气体常数; m 是样品质量.

2 碳酸盐含量的 XRD 分析

选取部分经烘干研磨至 100 目左右的样品, 在中国科学院青海盐湖研究所盐湖化学分析测试部, 利用荷兰帕纳科公司的 X-pert Pro 型粉末 X 射线衍射仪, 进行矿物种类及相对百分含量的测定. 实验条件为: 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). 扫描角度 (2θ) 为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$. 各矿物种类的检出及相对百分含量的确定由该仪器自带的软件 X'Pert HighScore Plus 完成.

样品中不同矿物重量百分数的计算公式为:

$$X_i = \left(\frac{K_{i,n}}{I_{i,n}} \sum_{j=1}^m \frac{I_{j,n}}{K_{j,n}} \right)^{-1} \quad (2)$$

式中, X_i 为样品中 i 矿物重量百分数, $K_{i,n}$ 和 $K_{j,n}$ 分别是矿物 i 和 j 在衍射线 n 上的参照强度比值, $I_{i,n}$ 和 $I_{j,n}$ 分别是矿物 i 和 j 在衍射线 n 上的积分强度, m 是样品中所有矿物的个数. 样品中矿物百分含量的测定误差为 $\pm 5\%$.

碳酸盐矿物的总含量为不同碳酸盐种类的含量之和.

3 结果与讨论

3.1 库赛湖 KS-2006 孔碳酸盐的含量及种类

由气量法测定的 KS-2006 孔碳酸盐含量的平均值为 19.4%, 波动于 5.0% ~ 30.7% 之间 (图 1A). XRD 方法对 KS-2006 孔碳酸盐矿物的组成分析表明: KS-2006 孔碳酸盐矿物主要由文石组成 (平均含量为 12.3%) (图 1C), 方解石次之 (平均含量为 5.5%) (图 1D), 而仅含少量的白云石 (平均含量为 1.1%) (图 1E). 由 XRD 方法测定的 KS-2006 孔总碳酸盐含量的平均值为 18.9%, 波动于 7% ~ 39% 之间 (图 1B).

3.2 两种方法测定的碳酸盐含量的对比

化学分析方法 (如滴定法和气量法) 通常利用湖泊沉积物中的碳酸盐同盐酸进行反应, 通过记录消耗盐酸的量或产生 CO_2 的气量来计算沉积物中的碳酸盐含量. 由于湖泊沉积物中碳酸盐矿物组成的多样性, 化学分析方法只能估算沉积物中碳酸盐的总量, 而无法知道沉积物中碳酸盐具体是由哪种或哪几种碳酸盐矿物

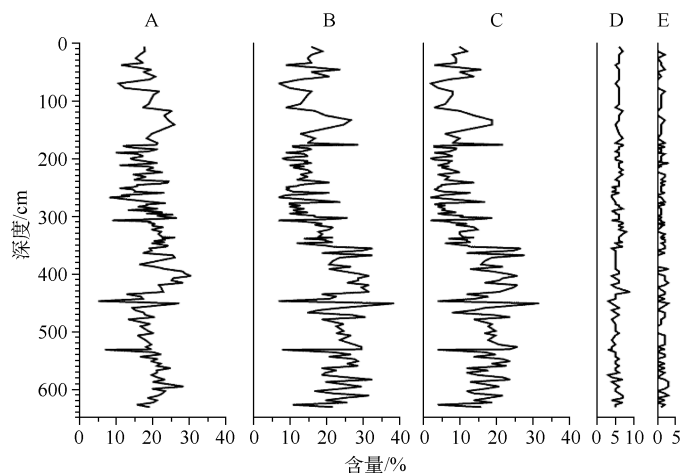


图1 青藏高原北部可可西里库赛湖 KS-2006 孔碳酸盐含量随深度的变化
(A: 气量法测得的总碳酸盐含量; B、C、D、E 分别为 XRD 法测得的总碳酸盐、文石、方解石和白云石含量)

Fig.1 Carbonate content changed with depth of KS-2006 core of Lake Kusai in Hoh Xil region, northern Tibetan Plateau (A: Carbonate content determined by gasometric method; B, C, D, and E are contents of total carbonate, calcite, aragonite and dolomite, respectively, determined by XRD method)

组成的. 而 XRD 方法能够检测出沉积物碳酸盐矿物的种类, 但由于湖泊沉积物矿物种类的复杂性, 也为定量检测湖泊沉积物碳酸盐矿物的种类及含量增加了难度. 对库赛湖 KS-2006 孔沉积物进行的 XRD 分析^[16]表明: 库赛湖 KS-2006 孔沉积物的矿物由碎屑岩矿物(石英、长石、白云母、绿泥石)、碳酸盐矿物(文石、方解石、白云石)和少量的蒸发盐类矿物(石盐、硬石膏)组成, 其矿物达 9 种之多. 尽管如此, 由图 1A、B 可知, 用 XRD 方法与用气量法获得的碳酸盐含量基本一致, 二者随深度的波动具有很好的一致性和可比性. 二者之间呈很好的正相关关系($R^2 = 0.3940$) (图 2), 并在 0.01 显著性水平下显著相关. 因此, XRD 方法能够很好地进行湖泊沉积物碳酸盐矿物种类及其含量的测定.

4 结论

本文利用化学分析方法(气量法)和 X 衍射(XRD)方法, 对青藏高原可可西里库赛湖 KS-2006 孔沉积物中的碳酸盐含量进行了半定量分析. 得出如下结论:

- 1) XRD 的测量误差($\pm 5\%$)高于气量法的测量误差($\pm 0.8\%$).
- 2) XRD 方法和气量法获得的 KS-2006 孔碳酸盐总量的平均值分别为 18.9% 和 19.4%, 波动范围分别为 7% ~ 39% 和 5.0% ~ 30.7%, 二者具有很好的一致性.
- 3) XRD 方法和气量法获得的 KS-2006 孔碳酸盐的含量具有很好的正相关关系($R^2 = 0.3940$), 随深度

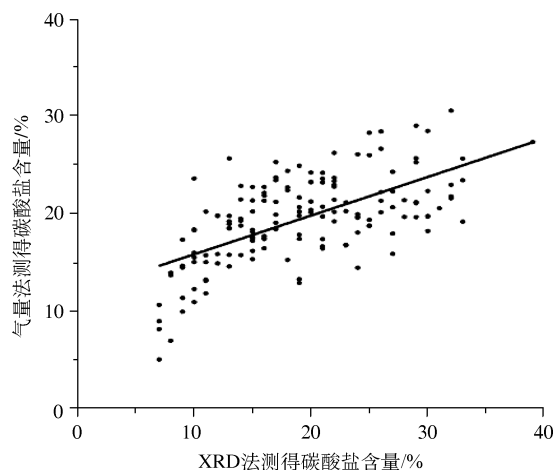


图2 气量法和 XRD 法获得的 KS-2006 孔总碳酸盐含量的关系对比

Fig.2 Relationship of carbonate contents determined by gasometric method and XRD method in KS-2006 core

的波动趋势基本一致。

4) XRD 的定量分析方法在进行湖泊沉积碳酸盐的研究方面具有很高的可靠性,不仅可以获得碳酸盐的总含量,同时还能获得不同种类碳酸盐的含量。

5 参考文献

- [1] 莱尔曼. 湖泊的化学地质学和物理学. 北京:地质出版社,1978:32-50.
- [2] Dean M. Governmentality: Power and rule in modern society. Gateshead: Athenaeum Press Ltd. , 1999: 15-20.
- [3] Kelts K, Hsu KJ. Freshwater carbonate sedimentation. In: Lerman A ed. Lakes: Chemistry, geology, physics. New York: Springer-Verlag, 1978: 295-323.
- [4] Millero FJ, Roy R. A chemical model for the carbonate system in natural waters. *Croatia Chemica Acta*, 1997, **70**: 1-38.
- [5] Müller G, Irion G, Fostner U. Formation and diagnosis of inorganic Ca-Mg-carbonates in lacustrine environment. *Naturwissenschaften*, 1972, **59**: 158-164.
- [6] Robbins LL, Blackwelder PL. Biochemical and ultrastructural evidence for the origin of whittings: A biologically induced calcium carbonate precipitation mechanism. *Geology*, 1992, **20**: 464-468.
- [7] Müller G, Wagner F. The Holocene evolution of carbonate in Lake Balaton(Hungary) sediments: reflection of climate and human activity. In: Ancient and modern lacustrine sediment. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 44-63.
- [8] Tucker ME, Wright VP. Carbonate sedimentology. Oxford: Blackwell Science, 1990: 164-190.
- [9] 陈敬安,万国江,汪福顺等. 湖泊现代沉积物碳循环记录研究. 中国科学: D 辑: 地球科学, 2002, **32**(1): 73-80.
- [10] 介冬梅,吕金福,李志民等. 大布苏湖全新世沉积岩心的碳酸盐含量与湖面波动. 海洋地质与第四纪地质, 2001, **21**(2): 77-82.
- [11] 刘兴起,沈吉,王苏民等. 16 ka 以来青海湖湖相自生碳酸盐沉积记录的古气候. 高校地质学报, 2003, **9**(1): 38-46.
- [12] 沈吉,吴瑞金,羊向东等. 大布苏湖沉积剖面碳酸盐含量、氧同位素特征的古气候意义. 湖泊科学, 1997, **9**(3): 217-222.
- [13] 王云飞. 青海湖、岱海的湖泊碳酸盐化学沉积与气候环境关系. 海洋与湖沼, 1993, **24**(1): 31-36.
- [14] 劳家桢. 土壤农化分析手册. 北京:农业出版社,1988:386-389.
- [15] 郁慧福. 碳酸盐测定方法现状及方法比较. 海洋地质动态, 2007, **23**(1): 35-39.
- [16] 姚波,刘兴起,王永波等. 可可西里库赛湖 KS-2006 孔矿物组成揭示的青藏高原北部晚全新世气候变迁. 湖泊科学, 2011, **23**(6): 903-909.