第7卷 第4期
1995年 12月

湖 泊 科 学
JOURNAL OF LAKE SCIENCES

Vol. 7, No. 4
Dec., 1995

察尔汗盐湖 91-Ⅳ$_4$ 孔沉积地层元素地球化学的研究

刘兴起 于昇松 邵明昱

(中国科学院盐湖研究所,西宁 810008)

提要 首次利用6步连续化学提取法,探讨和研究了察尔汗盐湖 91-Ⅳ$_4$ 孔沉积物中16种元素在不同地球化学相中的结合形态和赋存状态。结果表明:碱金属K存在于可交换部分中;碱土金属Mg、Ba存在于碳酸盐相中,Mn在碳酸盐相中的含量也较高;B、P存在于有机质部分中;痕量金属大多存在于易还原相、中等还原相和硅酸盐矿物晶格的残渣部分中。

关键词 察尔汗盐湖 6步连续化学提取法 地球化学相

察尔汗盐湖位于柴达木盆地的中东部,为该盆地中最大的一个干盐湖。湖区以干盐滩为主,自晚更新世晚期以来,察尔汗盐湖形成了一套盐类与碎屑物互层的沉积,其厚度一般为40m左右,最高可达73m。这些沉积物记录着系统的地质信息,因此,对该湖的研究具有重大的理论价值。本文以察尔汗盐湖 91-Ⅳ$_4$ 孔沉积地层中的元素为研究对象,探讨了元素在察尔汗盐湖沉积物6个不同地球化学相中的结合形态。

1 样品的采集、处理及测试方法

1.1 样品的采集

91-Ⅳ$_4$ 孔位于察尔汗盐湖首采区的南部(图1),孔深51.3m,自下而上沉积了一套以碎屑岩和盐类沉积物为主的地层。其中盐类沉积物以石盐为主,含少量石膏和碳酸盐,而碎屑沉积物则以粉砂质粘土为主,次为细砂,极少见到粗砂。

为便于对比,所采样品均为碎屑物,即采自碎屑岩层中的碎屑和盐层中所夹碎屑层中的碎屑。样品的取样深度和岩性简述见表1。取样时用塑料刀削去表皮,将长度为10～15cm的新鲜沉积物置于清洁广口瓶中,并封好瓶盖待处理。

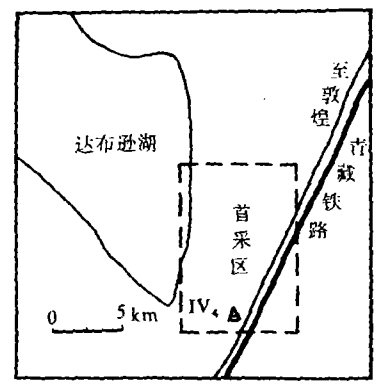


图1 取样位置图

Fig. 1 Location of sampling

* 收稿日期:1994年3月25日;接受日期:1994年5月24日。

作者简介:刘兴起,男,1966年生,助理研究员。1993年于中国科学院盐湖研究所获硕士学位。现主要从事盐湖痕量元素地球化学的研究工作。

表1 沉积物样品的取样深度和岩性简述

Tab. 1 Sampling depth and lithological description of sediment samples

序 号	取样深度(m)	岩 性 简 述	序 号	取样深度(m)	岩 性 简 述
1	1.70～1.80	黑褐色含盐淤泥	13	32.95～33.07	褐色含盐粉砂
2	2.10～2.20	含盐粉砂	14	34.21～34.31	褐色含盐粉砂
3	8.34～8.41	褐色含盐粉砂	15	35.80～35.90	褐色含盐粉砂
4	8.51～8.61	褐色含盐粉砂	16	36.42～36.52	褐色含盐粉砂
5	13.31～13.51	褐色含盐粉砂	17	42.56～42.66	棕色含盐淤泥
6	16.79～16.89	褐色粉砂,极少含盐	18	44.85～44.95	黑色含盐淤泥
7	20.60～20.70	褐色含盐粉砂	19	46.87～46.97	灰黑色含盐粉砂
8	24.13～24.34	灰色粉砂,含石膏	20	48.27～48.37	浅棕色淤泥
9	24.30～24.40	黑色淤泥	21	48.52～58.62	棕色淤泥
10	27.93～28.03	棕色淤泥	22	49.30～49.40	黄褐色细砂
11	28.10～28.20	棕色淤泥	23	50.79～50.89	棕色淤泥
12	31.70～31.80	黑色淤泥			

1.2 样品处理

在处理之前,将所有样品置于恒温(60℃)下烘干,然后用玛瑙研钵将样品均匀磨细至100目。

元素在沉积物中存在不同的结合形式,采用连续化学提取法可以分离不同地球化学相中的元素,其分类和分离方法很多[1,2],这里采取了 Tessier A. 和 Solomons W. 及 Forstner U. 所用的6步连续化学提取法[3]。该种方法把沉积物分为6个不同的地球化学相:可交换部分、碳酸盐相、易还原相、有机质部分和残渣部分。提取的方法和步骤列入表2中。

表2 6步连续化学提取法

Tab. 2 Six steps of sequential extraction

步骤	地球化学相	连 续 化 学 提 取 方 法
Ⅰ	可交换部分	1mol NH_4Ac(pH=7),固样(重量 g):溶液(容积 mL)=1:20,取样品 0.2g,摇动 2h
Ⅱ	碳酸盐部分	1mol NaAc 缓冲液(pH=5),固样:溶液=1:20,在25℃时摇动 5h
Ⅲ	易还原相	0.1mol$NH_2(OH)\cdot HCl$+0.01mol HNO_3(pH=2) 固样:溶液=1:100,摇动 12h
Ⅳ	中等还原相	0.2mol$(NH_4)_2C_2O_4$+0.2mol $H_2C_2O_4$(pH=3),固样:溶液=1:100,摇动 12h
Ⅴ	有机质部分	6mL 0.02mol HNO_3 和 10mL 30% H_2O_2(H_2O_2 用 HNO_3 调至 pH=2)混合,65℃加热并摇动 2h;加 6mL 30% H_2O_2 在 85℃下摇动 3h,冷却至室温后加 10mL 3.2mol NH_4Ac 溶液,再加 8mL 二次蒸馏水,摇动 30min
Ⅵ	残渣部分	浓 HCl 和 HF(1:5),300℃左右的温度下加热至样品全部溶解

1.3 分析测试

元素 Zn、B、Mn、Ni、Fe、Cr、Al、V、Co、Cu、Ti、Ba、Li、P、K、Mg 均用 ARL-3520 等离子光谱仪进行测定。

2　结果与讨论

通过各种途径进入湖泊沉积物中的元素，与沉积物的结合形态是不同的，其化学稳定性也不同。为研究元素在沉积物中的不同结合形态和赋存形态，目前应用较多的方法是 6 步连续化学提取法[3]。

现将 91-Ⅳ4 孔的 23 个样品中各元素在 6 个地球化学相中的平均分布情况列入表 3。可以看出，用 6 步连续化学提取法所获得该孔沉积物中部分元素总量的平均值，基本上是前人所测的世界 87 个湖泊沉积物中元素含量的范围内[1]。

表 3　元素在 91-Ⅳ4 孔沉积物 6 个地球化学相中的分布（$n=23$）

Tab. 3　Distribution of elements in six sediment phases in the core of 91-Ⅳ4 ($n=23$)

元素	可交换部分		碳酸盐相		易还原相		中等还原相		有机质部分		残渣部分		总量 (ppm)	偏僻地区湖泊沉积物元素的含量(ppm)*
	含量 (ppm)	(%)	含量 (ppm)	(%)	含量 (ppm)	(%)	含量 (ppm)	(%)	含量 (ppm)	(%)	含量 (ppm)	(%)		
K	3910.2	22.10	610.42	3.45	90.236	0.51	378.64	2.14	70.773	0.40	12631	71.39	17693.3	
Mg	7495.5	29.45	3601.4	14.15	3761.7	14.78	2641.9	10.38	781.36	3.07	7169.7	28.27	25451.5	
Ba	45.667	11.80	28.910	7.47	24.807	6.41	0.2322	0.06	23.375	6.04	263.98	68.21	387.014	
Li	3.2049	8.32	1.6602	4.31	1.5369	3.99	13.162	34.17	1.2211	3.17	17.804	46.22	38.5236	15～200
Mn	54.400	11.31	164.02	34.10	41.654	8.66	32.996	6.86	15.488	3.22	172.43	35.85	480.995	100～1800
Zn	11.344	3.92	21.617	7.47	76.023	6.27	23.672	8.18	19.071	6.59	137.66	47.57	289.392	50～250
Co	0.2926	1.43	1.2235	5.98	0.8757	4.28	8.3129	40.63	0.0164	0.08	9.7369	47.59	20.4551	4～40
Ni	1.8255	2.95	6.3489	10.26	6.6397	10.73	26.868	43.42	0.0371	0.06	20.989	32.95	61.8826	30～250
Fe	3.8311	0.02	116.85	0.61	1059.3	5.53	2879.1	15.03	32.564	0.17	15062	78.63	19155.6	11500～67300
Cr	2.1776	2.30	1.2971	1.37	5.3778	5.68	30.354	32.06	0.0001	0.00	55.473	58.59	94.6887	20～190
Al	183.82	0.45	85.781	0.21	580.04	1.42	2050.6	5.02	110.29	0.27	37841	92.64	40847.9	
V	0.8839	0.93	0.2281	0.24	0.9979	1.05	31.620	33.27	0.0013	0.00	61.320	64.52	95.0379	
Cu	0.4898	1.19	1.5764	3.83	2.3996	5.83	23.190	56.34	0.8644	2.10	12.418	30.17	41.1559	20～90
Ti	2.6727	0.14	3.6272	0.19	4.1999	0.22	102.33	5.36	14.700	0.77	1781.3	93.31	1909.95	
P	22.976	3.77	10.910	1.79	20.965	3.44	263.10	43.17	114.03	18.71	177.53	29.13	609.454	
B	74.168	9.25	26.941	3.36	114.9	14.33	48.831	6.09	374.93	46.76	162.05	20.21	801.819	

* 世界 87 个湖泊沉积物样品的中值，引自参考文献[1]

依据表 3，作出各元素在不同地球化学相中所占百分含量平均值的柱状图（图 2），不同深度沉积物各元素在各地球化学相中的分布情况与之相类似。

据表 3 和图 2 进行各元素形态分析如下：

(1) 可交换部分　指被吸附在粘土等颗粒表面上的元素。一些重金属元素（主要为过渡元素）在该部分所占的比例很低，如 Fe、Ti、V 等在该部分所占比例小于 1%，Co、Cr、Ni、Zn 等所占比例小于 5%。这是由于水体中产生的水合铁、锰氧化物的吸附、沉淀作用和碳酸盐形成的沉淀作用，使得沉积物中不可能存在较多的可交换态金属。而 Mn 在 pH 较高（为8.5～10）时才能产生沉淀，同其它金属相比易于被吸附在细颗粒表面上，因此，Mn 在这一形态

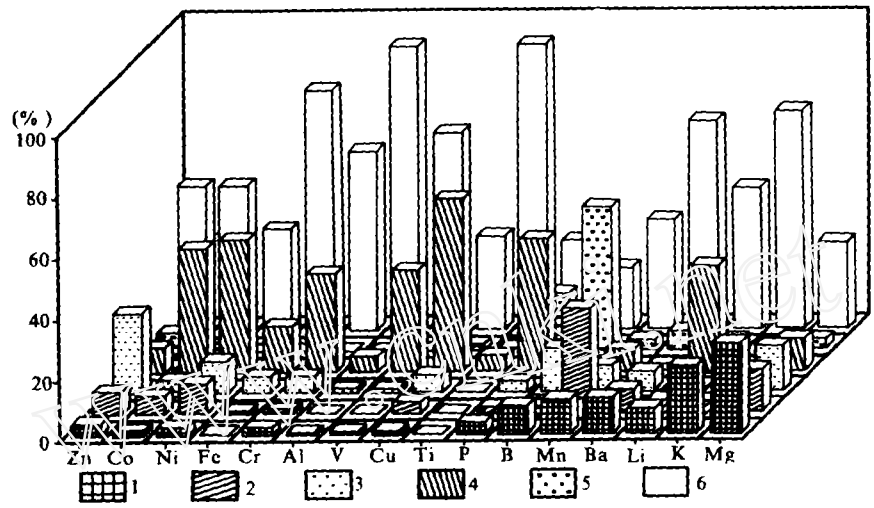


图 2 元素在 91-Ⅳ孔地层不同地球化学相中所占比例柱状图

1. 可交换部分；2. 碳酸盐部分；3. 易还原相；4. 中等还原相；5. 有机质部分；6. 残渣部分

Fig. 2 The column of proportion of elements in different sediment phases in the core of 91-Ⅳ,

1. exchangeable fraction; 2. carbonate fraction; 3. easily reducible phase;

4. moderately reducible phase; 5. organic fraction; 6. residual fraction

中所占的比例较高，为 11.31%。与其它部分所占的比例相比，碱土金属 Mg 在该部分中所占的比例很高，为 29.45%，而碱金属 K 和碱土金属 Ba 所占的比例仅比其在残渣部分的比例低，分别为 22.1%和 11.8%，这些元素水迁移性强，强烈地受 pH 和颗粒表面性质的影响。

(2) 碳酸盐相 指的是被束缚在碳酸盐中的元素。Mn 在该部分中所占比例甚高，为 34.10%，同该元素在残渣部分所占的比例(35.85%)相当，这是由于 Mn^{2+} 的离子半径(0.91)同 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的离子半径(分别为 1.08、0.8)很相近，因此，在碳酸盐矿物形成过程中，Mn^{2+} 易于同 Ca^{2+}、Mg^{2+} 发生类质同像替代。前人的研究也表明[4]：菱锰矿方解石系列的类质同像是以方解石晶格中产生以 Mn^{2+} 为主，其次是 Mg^{2+}、Fe^{2+} 对 Ca^{2+} 的转换；而在镁锰白云石系列中，以白云石晶格结构为基础，产生以 Mn^{2+} 为主，对镁氧八面体的 Mg^{2+} 进行替代。显然，一些易于与水体中的 CO_3^{2-} 离子作用产生碳酸盐沉淀的碱土金属，如 Mg、Ba 等，在该部分所占的比例很高。

(3) 易还原相 指被束缚在锰的氧化物和非结晶的铁的氢氧化物上的元素，水合铁锰氧化物是重金属的良好载体。该部分中，Zn、B、Ni 等所占比例较高。这部分元素受中、短期地球化学作用的影响。

(4) 中等还原相 指被束缚在非结晶态的和结晶较差的铁的氢氧化物上的元素。这种形态上的元素具有相对的稳定性，为沉积物痕量元素非残渣部分的主要存在形式，如 Co、Ni、Fe、Cr、V、Cu、Li 等在这部分所占的比例很高，达 40%左右。

(5) 有机质部分 指被束缚在有机质的元素，它们随有机物的降解重新被释放。这部分

元素主要是一些对有机质生长起促进作用的营养元素，如B在这部分所占比例为46.76%，比该元素在其它部分的比例都高，P所占比例也很高。而一些对有机质生长起抑制作用的元素在该部分所占比例很低，不到0.1%，这些元素有Co、Ni、Cr、V等，它们对有机质或生物体而言，是一些毒性很高的元素。

(6) 残渣部分　是存在于石英、粘土、长石等硅酸盐矿物晶格中的元素。这部分中的元素十分稳定，在正常环境条件下不易被得到。K、Al是组成稳定矿物晶格的基本元素，它们在该部分占有很高的比例。而Fe、Ti、V、Cr等元素也可以广泛地存在于内生硅酸盐矿物晶格中，具有很高的抗风化能力而不易被释放出，因此，在该部分中所占比例也相当大。

3 结　论

(1) 首次引用6步连续化学提取法对察尔汗盐湖91-Ⅳ4孔23个沉积物样品进行了处理，并测定了各地球化学相中16种元素的含量，所获得的沉积物中部分元素的含量与前人所测的世界87个偏僻地区湖泊沉积物中的含量相吻合。

(2) 91-Ⅳ4孔沉积物中元素的结合形态和赋存状态(除残渣部分)表明：碱金属K存在于可交换部分中；碱土金属Mg(在可交换部分也有较高比例)、Ba存在于碳酸盐相中，Mn^{2+}的离子半径因与Ca^{2+}、Mg^{2+}的离子半径很接近，易于同Ca^{2+}、Mg^{2+}发生类质同像替代，使Mn在碳酸盐相中的含量较高；B、P存在于有机质部分中。痕量金属大多存在于易还原相、中等还原相和硅酸盐矿物晶格的残渣部分中。

(3) 6步连续化学提取法用于研究盐湖沉积物中元素的赋存状态得到了较好的效果。该方法对于了解元素的地球化学性质和行为，分析沉积物的成岩物质来源及沉积物形成时的环境条件具有一定的意义。

致谢　论文得到陈克造、黄麒、高章洪等老师的指导，并提出一些宝贵的意见；元素的测定由王华安、原力、张晓凤老师完成；刘建华同志帮助清绘文中图件，在此一并致谢！

参 考 文 献

1　U 弗斯特纳，G T W 维特曼主编(王忠玉，姚重华译). 水环境的金属污染. 北京：海洋出版社，1987

2　Guopta S K，Chen K Y. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions on nearshore sediments. *Environ Lett*，1975，10：129～158

3　Tessier A *et al*. Sequential extraction procedure for the specication of particulate trace metals. *Anal Chem*，1979，51：844～851

4　刘英俊，曹励明等. 元素地球化学导论. 北京：地质出版社，1987

ELEMENT GEOCHEMISTRY OF SEDIMENT IN THE CORE OF 91-Ⅳ$_4$ IN QARHAN SALT LAKE

Liu Xingqi Yu Shengsong Shao Mingyu

(Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

Abstract

Element has different existing state in sediment, which can be studied by the method of sequential extraction.

In this paper, six steps of sequential extraction developed by Tessier A., Solomons W. and Forstner U. is used to treat 23 sediment samples of 91-Ⅳ$_4$ core in Qarhan Salt Lake for the first time in China. Sediment is divided into six sediment phases, i. e. exchangeable fraction, carbonate fraction, easily reducible phase, moderately reducible phase, organic fraction and residual fraction. The contents of 16 kinds of elements in six sediment phases are determined with ARL-3520 ICP. Through analysing the proportion of each element in different sediment phases, the authors indicate:

(1) alkaline metal K exists in exchangeable fraction;

(2) alkaline-earth metals Mg, Ba (they also have higher proportion in exchangable fraction) exist in carbonate fraction, and Mn has higher content in this fraction because the ion radius of Mn^{2+} is close to those of Ca^{2+}, Mg^{2+};

(3) B, P exist in organic fraction;

(4) trace metals such as Co, No, Fe, Cr, V, Cu, Ti etc. mostly exist in easily and moderately reducible phases and residual fraction of crystal structure of the silicate mineral.

Key Words Qarhan Salt Lake, six steps of sequential extraction, sediment phase