

文章编号: 0254-5357(2013)04-0627-05

海相沉积物碳酸盐相中微量元素的分析方法研究

加丽森·依曼哈孜^{1,2}, 邱海鸥¹, 王 奥¹, 王大波¹, 汤少展¹, 汤志勇^{1*}

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 新疆维吾尔自治区矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 海相沉积物中自生沉积碳酸盐相的微量元素携带极为丰富的原始地质信息, 然而海相沉积物中碳酸盐相的测定还没有建立统一的标准方法。本文以修正的 Tessier 七步提取流程为基础, 以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)为检测手段, 针对海相沉积物碳酸盐相组分中 V、Cr、Co、Ni、Sr 五种微量元素建立了分级提取方法。实验以海相沉积物样品和标准物质作为参考样品, 对比了 NaAc 和 EDTA 提取碳酸盐相的效果。结果表明, NaAc 不能完全提取出沉积物碳酸盐相中的微量元素; EDTA 可以较好地提取自生海相沉积物碳酸盐相中的微量元素, 但是由于其络合能力太强还会提取有机物结合态的金属元素。本研究确定的分级提取方法是: 首先用中性盐 NaCl 去除离子交换态, 然后用提取专一性较强的焦磷酸钠($pH = 10$)去除有机态, 再用 EDTA 提取仅自生海相沉积物的碳酸盐相。方法精密度(RSD)均 $< 5\%$, 各元素的检出限在 $0.5 \sim 4.3 \text{ ng/g}$ 之间, 回收率在 $88.0\% \sim 101.6\%$ 之间, 方法的选择性和稳定性能够满足地球化学样品形态分析的要求。

关键词: 海相沉积物; 碳酸盐相; 微量元素; 焦磷酸钠; EDTA; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: P736.211; O657.63 文献标识码: A

地层沉积学研究表明, 海平面变化会引起沉积环境的改变, 而沉积环境的变化会被记录到同期沉积岩石中, 包括岩石的颜色、成分、化学元素(常量、微量、稀有元素和有机元素)及稳定同位素组成等地质信息^[1]。而海相碳酸盐岩中的化学元素, 特别是微量元素和稳定同位素能够携带更为丰富的原始地质信息, 可利用其(如 P、Sr 等)含量^[2]及元素比值(如 Sr/Cu)反映特定的古气候条件^[3-4]; 通过氧化还原敏感元素(如 Mo、U、V、Ni、Ce 等)的相关信息可较好地恢复沉积水体的氧化还原状态^[5]; 利用 Co、Zr、Pb、Cr、Ni、V、Ba 等元素含量或比值以及⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素可直接或间接地指示古水深信息等^[6-8]。这些地球化学特征可以更为准确地反映原始海洋沉积环境, 用来确定海平面的升降变化^[9-11]。由于在碳酸盐岩成岩过程中微量元素的页岩标准化配分模式表现出相对的稳定性^[12-14]。因此, 碳酸盐岩微量元素成为沉积环境氧化还原条件的理想示踪剂。由于自生沉积碳酸盐矿物的微量

元素含量较低, 同时陆源黏土等含有较高的微量元素含量, 少量陆源矿物的混入, 将影响碳酸盐矿物的元素含量和配分, 从而影响对沉积氧化还原信息示踪的准确性。因此, 建立从碳酸盐岩中去除混有的陆源碎屑, 仅获得自生碳酸盐矿物中微量元素的提取方法非常重要。

沉积物碳酸盐组分一般采用不同浓度和强度的酸进行溶解提取^[15-17]。然而强酸很容易使碳酸盐岩中的非碳酸盐组分(硅酸盐矿物、铁锰氧化物等)发生分解, 所获取的测定数据不能代表碳酸盐组分本身的元素组成。而采用弱酸虽然能够有效避免非碳酸盐矿物的溶解, 但却不能够使碳酸盐岩完全发生反应, 晶格中的元素不能完全释放出来。

Tessier 等^[18]以元素进入沉积物的最初积聚机制不同建立了五步连续提取法。目前国内外常用的化学形态提取法大都是在 Tessier 法的基础上, 针对不同样品采用不同提取剂和提取条件的改进方法。本文以修正的 Tessier 七步法(水溶态、离子交换态、碳

收稿日期: 2013-02-27; 接受日期: 2013-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41172312)

作者简介: 加丽森·依曼哈孜, 硕士研究生, 化学工程专业。E-mail: 597824786@qq.com。

通讯作者: 汤志勇, 教授, 主要研究方向为原子光谱分析。E-mail: zytang@cug.edu.cn。

酸盐结合态、弱有机态、铁锰氧化态、强有机态及残渣态)为基础,以海相沉积物样品和标准物质作为研究对象,应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)为检测手段,建立了分级提取碳酸盐相中5种微量元素(V、Cr、Co、Ni、Sr)的方法。比较了在去除离子交换态的影响之后采用NaAc和EDTA两种提取剂提取碳酸盐相中微量元素的效果。根据实验结果建立了EDTA提取,ICP-MS测定海相沉积物自生碳酸相中微量元素的形态分析方法。该方法的选择性和稳定性能够满足地球化学样品形态分析的要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Elan DRC-e电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司),通过实验优化的仪器工作参数见表1。

恒温水浴振荡仪器(SHA-B型,常州国华电器有限公司);离心机(TD4A型,长沙英泰仪器有限公司);pH酸度计(上海梅斯特-托利多仪器有限公司)。

表1 ICP-MS工作参数

Table 1 Instrument parameters of ICP-MS

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
高频发射功率	1100 W	雾化气流量	0.98 L/min
等离子体气(Ar)流量	15.0 L/min	透镜电压	6.0 V
辅助气(Ar)流量	1.2 L/min		

1.2 标准溶液和主要试剂

混合标准储备液(1 μg/mL):分别移取0.1 mL 1000 μg/mL Ti、Ni、Cu、Co、Cr标准溶液,用2%硝酸定容至100 mL。

NaCl溶液(1 mol/L):称取29.3 g的NaCl直接溶于500 mL超纯水中。

NaAc提取剂(0.1 mol/L):称取13.6 g NaAc溶于100 mL超纯水中,用醋酸调节pH=5。

EDTA提取剂(0.1 mol/L):称取18.6 g乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)溶于500 mL超纯水中,用NaOH调节至pH=6.5。

Na₄P₂O₇提取剂(0.1 mol/L):称取22.3 g焦磷酸钠(Na₄P₂O₇·10H₂O)溶于500 mL超纯水中,用醋酸调节至pH=10。

所用试剂均为优级纯,实验用水为超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 形态分级提取方法

本实验以Tessier七步萃取流程为基础,对沉积物样品碳酸盐相建立了分级提取方法:先用中性盐NaCl去除沉积物离子交换态,再用焦磷酸钠除去有机态,最后用pH=6.5的EDTA提取剂提取碳酸盐相。实验流程见图1。

(1) 中性盐(NaCl)除去离子交换态:分别称取约0.8 g沉积物样品放入50 mL离心管中,加入8 mL NaCl溶液(1 mol/L),放入恒温振荡仪中于25℃下振荡2 h。离心20 min,去除上清液。水洗残渣3次(每次水洗加20 mL超纯水,振荡30 min,离心20 min),备用。

(2) 焦磷酸钠除去有机态:向步骤(1)中残渣中加入20 mL Na₄P₂O₇溶液(0.1 mol/L, pH=10),放入恒温振荡仪中于25℃下振荡。离心20 min,去除上清液(除去有机态),水洗残渣3次,备用。

(3) EDTA提取碳酸盐相:向步骤(2)中残渣加入EDTA溶液(0.1 mol/L),放入恒温振荡仪中于25℃下振荡5 h。离心20 min,抽滤,上清液待测。

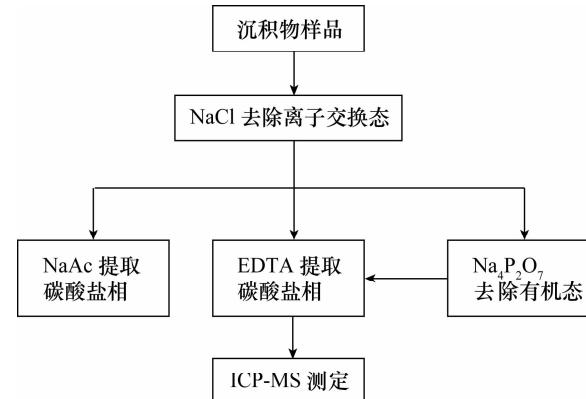


图1 形态分级提取流程

Fig. 1 Extraction procedure of phase

1.3.2 工作曲线的制作

分别加入0.0、0.5、2.5、5.0、10.0 mL混合标准储备液于100 mL比色管中,2%硝酸定容。在选定的最佳仪器工作条件下进行测定,绘制工作曲线。

1.3.3 样品测定

将抽滤得到上清液(碳酸盐相提取液)取1 mL用2%硝酸稀释,用ICP-MS测定。

2 结果与讨论

2.1 碳酸盐相中微量元素提取方法比较

分别应用 Tessier 法中的 NaAc 提取剂和本文采用的 EDTA 提取剂对实际沉积物样品和湖泊沉积物标准物质(GBW 07436)中碳酸盐相进行提取实验。实验结果列于表 2(表中方法 1 为 NaCl 去除离子交换态之后用 8 mL 1 mol/L NaAc 溶液提取碳酸盐相, 方法 2 为用 NaCl 去除离子交换态之后用 40 mL 0.1 mol/L EDTA 提取出碳酸盐相)。由表 2 可以看出, NaAc 和 EDTA 两种提取方法测得相同样品和标准物质中碳酸盐相微量元素含量存在明显的差异, EDTA 对碳酸盐矿物的提取率很大。这是因为 NaAc 提取剂不能完全提取沉积物碳酸盐相, 仅适用于低碳酸盐的土壤^[19], 而由于 EDTA 络合能力很强能与许多种金属离子形成稳定的螯合物, 是一种强烈的螯合剂, 可以较完全地释放出碳酸盐相中的微量元素。但值得注意的是, EDTA 除了能与碳酸盐相的元素络合外, 还有会提取有机态中的金属元素。

表 2 NaAc 和 EDTA 提取方法分析结果对比

Table 2 Comparison of analytical results with NaAc and EDTA extraction methods

提取方法	样品编号	w/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				
		V	Cr	Co	Ni	Sr
NaAc 提取 (方法 1)	样品 1	0	0.06	0.17	0.28	0.42
	样品 2	0	0.06	0.17	0.23	0.39
	GBW 07436	0	0.014	0.013	0.062	0.09
EDTA 提取 (方法 2)	样品 1	1.39	2.95	3.27	2.97	5.11
	样品 2	1.23	3.15	3.2	2.62	5.35
	GBW 07436	0.85	0.05	1.7	1.1	1.85

因此为了防止 EDTA 提前提取有机态, 本文建立了先用焦磷酸钠去除有机态后再用 EDTA 提取碳酸盐相的方法。实验结果(见表 3)表明, 用 NaCl 除去离子交换态之后, 若先用具有高度专一性的氧化剂焦磷酸钠除去有机态(焦磷酸钠在 pH = 10 时, 既不溶解硫化物也不溶解铁锰氧化物结合态), 再用 EDTA 提取则可以获得仅自生碳酸盐矿物中的微量元素。虽然在除去有机态过程中, 有可能导致少量碳酸盐相微量元素的损失, 但对页岩标准化配分模式的特征影响不大, 仍可用于沉积环境的示踪。因此在除去离子交换态之后用焦磷酸钠(pH = 10)将有机态去除, 再选用 EDTA 作为提取自生海相沉积物碳酸盐相微量元素的提取剂。

表 3 有机态去除后 EDTA 提取方法测定结果

Table 3 Analytical results of elements with EDTA extraction method after eliminating the organic state

提取方法	样品编号	w/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				
		V	Cr	Co	Ni	Sr
Na ₄ P ₂ O ₇ 去除	样品 1	0.57	1.58	2.80	2.58	3.19
有机态,	样品 2	0.52	2.03	2.40	2.28	3.2
EDTA 提取	GBW 07436	0.042	0.03	1.29	0.95	0.74

2.2 提取条件的选择

2.2.1 提取时间

用一定量的 0.1 mol/L EDTA 为提取剂, 试样在振荡器中分解时间不同进行提取。振荡时间越长, 提取剂和样品接触得越充分, 提取越完全。实验结果显示(图 1), 随着提取时间的延长, 提取量会先上升后趋于平衡。所以实验选定 4 h 作为最优提取时间。

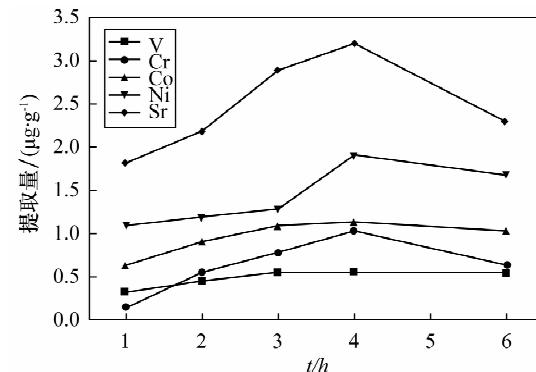


图 1 提取时间的选择

Fig. 1 The selection of extracting time

2.2.2 提取剂用量

提取剂体积越大, 提取剂和样品接触得越充分, 提取越完全。分别称取 0.8 g 试样, 加入不同用量的 0.1 mol/L EDTA 振荡提取, 测定结果见图 2。

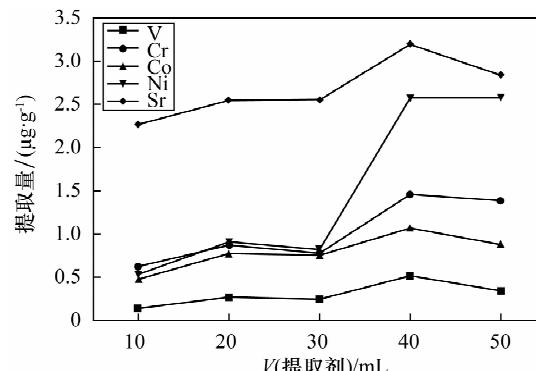


图 2 提取剂用量的选择

Fig. 2 The selection of extractant dosage

从图2可知,随着提取剂体积的增大,提取量先增加后慢慢减少。所以本实验选取EDTA提取剂用量为40 mL。

2.3 方法精密度、检出限及加标回收率

用样品1(海相沉积物),按本实验中选定的条件进行精密度试验($n=6$),并计算各元素的相对标准偏差(RSD)。取11次平行测定样品空白溶液的结果,按其标准偏差的3倍计算各元素的方法检出限。待测试样中加入一定量的标准溶液,与未加标准试验进行平行测定,计算其回收率。表4测定结果表明,各元素精密度均<5%,方法检出限在0.5~4.3 ng/g之间,回收率在88.0%~101.6%以内。技术指标满足形态分析方法要求。

表4 精密度、检出限及加标回收率测定结果

Table 4 The precisions, detection limits and spiked recoveries of the method

技术指标	V	Cr	Co	Ni	Sr
RSD/%	0.5	0.7	0.4	4.2	2.3
检出限/(ng·g ⁻¹)	0.5	3.5	4.3	1.0	2.13
加标回收率/%	95.4	98.0	101.6	89.6	88.0

3 结语

随着全球变化研究工作的深入,各类古环境替代性指标相继建立,沉积物碳酸盐矿物中赋存的微量元素、同位素等分布特征与气候环境演变的关系,以及应用技术等各方面都取得了很大的进展。然而碳酸盐具有多源性,既有源岩风化带入的母岩盐,又有内生作用产生的自生碳酸盐,前者代表陆上环境,后者才是反映当时的沉积环境,特别是目前多用稀酸提取的碳酸盐溶液中无可避免地带入了一些外源性的相应组分,因此对古气候环境的指示可能会存在一定偏差。准确指示古环境演变过程应尽可能提取自生碳酸盐成分。

针对沉积物碳酸盐相,本文以不同顺序提取方法,对比研究了用NaAc和EDTA提取沉积物与标准物质参考样品中的微量元素。理论上,这两种提取方法都可用于提取碳酸盐相中的微量元素。对于沉积物而言,NaAc虽然在一定程度上避免了非碳酸盐矿物溶解的干扰,但碳酸盐矿物可能没有完全溶解,不能代表碳酸盐矿物的真实元素含量;而EDTA是一种强烈的螯合剂,能与许多种金属离子形成稳定的螯合物,可以释放那些非硅酸盐结合态的金属。本文研究表明,EDTA可以较好地提取自生海相沉积物碳酸盐相中的微量元素,但是由于其络合能力

太强而有可能提取有机物结合态的金属元素,而在应用焦磷酸钠提取去除沉积物中有机态的前提下,再用EDTA可以提取仅自生碳酸盐矿物中的微量元素。需要提出的是,该方法缺乏进行质量控制的标准物质,无法进行数据的验证和比对;采用EDTA提取与其他方法获得的微量元素含量可能存在差异,但它们的页岩标准化配分模式和主要参数的特征基本一致,仍可用于沉积环境的示踪。

4 参考文献

- [1] 汪凯明,罗顺社.海相碳酸盐岩锶同位素及微量元素特征与海平面变化[J].海洋地质与第四纪地质,2009,29(6): 51~58.
- [2] 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.
- [3] 刘刚,周东升.微量元素分析在判别沉积环境中的应用——以江汉盆地潜江组为例[J].石油实验地质,2007,29(3): 307~310.
- [4] 王随继,黄杏珍.泌阳凹陷核桃园组微量元素演化特征及其古气候意义[J].沉积学报,1997,15(1): 65~70.
- [5] 常华进,储雪蕾,冯连君,黄晶,张启锐.氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J].地质论评,2009,55(1): 91~99.
- [6] Strakhov N M. The types of iron in sediments of the Black Sea [J]. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 1958, 118(4): 803~806.
- [7] Nicholls G D. Trace elements in sediments: An assessment of their possible utility as depth indicators [J]. *Marine Geology*, 1967, 5(5): 539~555.
- [8] 严兆彬,郭福生,潘家永,郭国林,张日静.碳酸盐岩C,O,Sr同位素组成在古气候、古海洋环境研究中的应用[J].地质找矿论丛,2005,20(1): 53~65.
- [9] Magaritz M, Holser W T, Kirschvink J L. Carbon-isotope events across the Precambrian/Cambrian boundary on the Siberian Platform [J]. *Nature*, 1986, 320: 258~259.
- [10] 王大锐,白玉雷,赵治信.塔里木盆地海相古生界化学地层学研究[J].石油勘探与开发,1999,26(1):18~20.
- [11] 高志前,樊太亮,李岩,刘武宏,陈玉林.塔里木盆地寒武—奥陶纪海平面升降变化规律研究[J].吉林大学学报:地球科学版,2006,36(4): 549~556.
- [12] Scherer M, Seitz H. Rare-earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their redistribution during diagenesis [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 279~289.
- [13] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene and Pleistocene corals and their redistribution during diagenesis [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 279~289.

- cene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1557–1565.
- [14] Shields G, Webb G. Has the REE composition of seawater changed over geological time [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 103–107.
- [15] Rongemaille E, Bayon G, Pierre C, Chu N C, Fouquet Y, Riboulot V, Voisset M. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta [J]. *Chemical Geology*, 2011, 286: 196–206.
- [16] Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F K. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China [J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3): 345–362.
- [17] 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 冯连君. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究 [J]. 科学通报, 2009, 54(22): 3498–3506.
- [18] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [19] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21–27.

Method for the Determination of Trace Elements in the Carbonate Fraction of Marine Sediments

YIMANHAZI Jia-li-sen^{1,2}, QIU Hai-ou¹, WANG Ao¹, WANG Da-bo¹, TANG Shao-zhan¹, TANG Zhi-yong^{1*}

(1. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
2. Xinjiang Institute of Geology and Mineral Resources, Urumqi 830000, China)

Abstract: Trace elements in the carbonate of marine sediments carry abundant original geological information. However, there is no uniform standard method for the determination of carbonate in marine sediments. In this paper, an extraction method is described for five kinds of trace elements (V, Cr, Co, Ni and Sr) of carbonate phase in the marine sediments by using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), which is based on the modified seven steps extraction processes by Tessier. Two extraction agents (EDTA and NaAc) were used to extract carbonate fraction for marine sediment samples and standard materials. The results indicate that the NaAc cannot be used to fully extract the trace elements from the carbonate phase in sediments. The EDTA can better extract the carbonate phase of marine sediments, but organic complex metals were also extracted based on the strong complexation ability for metallic elements. In this experiment, we initially removed the ion exchange state by using NaCl and excluding the organic material by pyrophosphate (pH = 10) which was an extractant with strong selectivity. Next, the terrigenous carbonate of marine sediments was extracted by EDTA. The precision of the method was less than 5%, the detection limit of each element was in the range of 0.5–4.3 ng/g, and the recoveries were between 88.0%–101.6%. Selectivity and stability of the method meet the requirements of geochemical sample morphological analysis.

Key words: marine sediments; carbonate phase; trace elements; sodium pyrophosphate; EDTA; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry