

·环境矿物学·

黄龙钙华有机碳测定方法的对比研究

李 刚¹, 董发勤^{1,2}, 代群威^{1,2}, 党 政¹, 赵玉连¹

(1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 中国四川黄龙钙华不仅具有重要的旅游价值, 其有机碳含量对确定区内钙华沉积规律和环境生物的作用与贡献也具有重要意义。钙华有机碳测定的前提是有效去除无机碳, 较好保留有机组分并测定, 才能够准确地为生物参与钙华沉积提供依据。本文采用酸溶法、消解法、容量法对钙华有机碳含量进行了测定, 结果表明: 酸溶法会改变有机碳在钙华中所占质量分数, 测试结果偏高, 并且相对标准偏差(RSD)为 23.73%~30.95%, 精度较差; 消解法对黑色、黄色两种钙华有机碳的测试较为准确, 但对白色钙华的测试精度不够理想; 容量法测试结果的 RSD 为 3.27%~11.11%, 在测定时受钙华组分中干扰物质和外界因素影响。通过横向对比这 3 种方法的优缺点和测试误差来源, 认为消解法适用于钙华有机碳测定。

关键词: 黄龙钙华; 有机碳; 酸溶法; 消解法; 容量法

中图分类号: P578.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)01-0152-09

A comparative study of the method for determining organic carbon of travertine in Huanglong

LI Gang¹, DONG Fa-qin^{1,2}, DAI Qun-wei^{1,2}, DANG Zheng¹ and ZHAO Yu-lian¹

(1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Mianyang 621010, China)

Abstract: The travertine landscape in Huanglong scenic spots has significant tourism value, in addition, organic carbon (OC) of the travertine is key to determining the law of travertine deposition which might be affected by local environmental organisms. In order to precisely provide the basis of the travertine deposition in which microorganisms are involved, it is necessary to remove the inorganic carbonate completely and preserve the part of OC well before measuring the OC of travertine. Determination of OC in travertine was compared between acid dissolution method, digestion method and volumetric method. The results showed that relative standard deviation (RSD) value of the acid dissolution method was from 23.73% to 30.95%, suggesting poor precision. Besides, the acid dissolution method would change the fraction of OC in travertine samples, making the result higher than the fact. The digestion method was more accurate for testing OC in black and yellow travertine, while the precision of the test was low for white travertine. The RSD value of OC tested by volumetric method was from 3.27% to 11.11%, which was influenced by travertine component and extraneous factors. It is found that the digestion method is suitable for OC determination of travertine, based on the data precision and validity in testing organic carbon, the advantage and disadvantages of lateral correlation, and the analysis of error sources

收稿日期: 2017-08-16; 接受日期: 2017-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572035, 41741026); 西南科技大学研究生创新基金(17ycx041); 四川省科技厅科技支撑计划项目(2016FZ0043)

作者简介: 李 刚(1993-), 男, 硕士研究生, 环境科学与工程专业, E-mail: ligang1776@163.com; 通讯作者: 董发勤(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境矿物学、固体废物处理及资源化利用, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

between three test methods.

Key words: travertine in Huanglong; organic carbon; acid dissolution method; digestion method; volumetric method

Fund supported: National Natural Science Foundation of China (41572035, 41741026); Postgraduate Innovation Fund Project by Southwest University of Science and Technology (17ycx041); Project of Science and Technology Supporting Plan by Science and Technology Department of Sichuan Province (2016FZ0043)

碳酸钙沉积可以形成特殊的岩溶地貌(桂林、昆明等地)及钙华沉积地貌(黄龙、牟尼沟等),尤其是钙华沉积能极大地改变河床的轮廓,这些都引起了人们的高度关注。钙华是一种沉积在泉、河、洞穴周围的非海相碳酸盐沉积物(Pentecost, 2005; 郭小娟, 2011),主要化学成分为碳酸钙,并含有少量二氧化硅,主要矿物相为方解石、石英等(姜泽凡等, 2008)。碳酸盐沉积物中的有机碳(OC)来源非常广泛,主要可分为内源和陆源两部分。有机碳含量作为判识湖泊及其流域环境中生物量和来源的有效指标之一,已被广泛地应用在各种沉积物研究中(Meyers and Ishiwatari, 1993; Shao *et al.*, 2016)。有机碳是指示生物丰度的指标之一(毛海芳等, 2010),而钙华的生物成因近年鲜有报道,钙华中的有机碳测定能为寻找微生物参与钙华沉积方面提供理论依据。

钙华中含有大量以碳酸盐形式存在的无机碳,在对其有机碳测定过程中必须排除无机碳的干扰。通常测定沉积物有机碳含量的方法主要有燃烧法、酸溶法和容量法(King *et al.*, 1998)。燃烧法是根据沉积物质量随温度的变化情况来反映有机碳含量,一般将其在 550℃ 下的烧失量表示为有机质含量(Jr, 1974; Hirota and Szyper, 1975),对于钙华来说,该方法的主要缺陷是碳酸钙的分解温度大于 550℃,且部分难降解有机物在 1 050℃ 条件下才会分解(Gibbs, 1977; Froelich, 1980),导致测定结果不准确。酸溶法的关键在于无机碳酸盐的有效去除,同时较好保留有机质组分,在实验中多采用无氧化性的盐酸处理沉积物(卢凤艳等, 2010),再经元素分析仪测定样品。容量法利用重铬酸钾在酸性环境中对有机物的强氧化性进行有机碳的测试。

本文采用酸溶法、消解法、容量法(鲁如坤, 2000)对黄龙钙华中的有机碳进行了测定,并对比分析了这 3 种方法的准确度和适用性,区分出了钙华中的有机碳和无机碳,并且比较精确地获得了二者比例,为高含量无机碳为主的沉积物中有机碳含量测定提供了思路。

1 研究区概况

研究区位于四川省阿坝州黄龙风景区(北纬 32°30′53″, 东经 103°25′59″),地处松潘县境内岷山山脉南段,属青藏高原东部边缘向四川盆地的过渡地带,是中国唯一保护完好的高原湿地,海拔 3 000~5 588 m。气候属于高原温带季风气候,年均降水量 759 mm,年均气温 7℃。黄龙钙华属第四纪产物,其钙源主要来自于泉水补给区,岩层以泥盆-石炭系灰岩、白云岩为主,属高寒岩溶区(Li *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2012)。

2 实验方法

2.1 钙华样品采集

本次研究以 2016 年 5 月在黄龙典型钙华沉积区采集的 3 种表生钙华为研究对象,分别为黑色钙华(T-1)、黄色钙华(T-2)及白色钙华(T-3)(图 1)。取样时,块状样品的大小以能放入瓶中为宜,颗粒状样品将表面的钙华层拨去后采集,装入塑料广口瓶中,贴好标签。取样完成后及时制样进行测试(所有待测样品均剔除动物残骸等无关杂质,避免影响最终的实验结果)。

2.2 沉积钙华的化学特征分析

钙华元素分析。样品前处理:采集的钙华进行研磨,过 100 目筛,105℃ 下烘 24 h 后取 0.2 g 送样测试。采用西南科技大学分析测试中心的元素分析仪(德国元素公司, Vario ELCUBE 型元素分析仪)。测试选择 C、H、N、S 模式,用磺胺酸(2 mg)作参照, $\text{abs.} < 0.1\%$; C: 0.004~40 mg; H: 0.001~3 mg; N: 0.001~15 mg; S: 0.005~6 mg。

钙华化学组分分析。样品前处理:处理方法与前段处理方式相同,取 4 g 样品进行测试。采用西南科技大学分析测试中心的 X 射线荧光光谱(XRF, 荷兰帕纳科 Axios 波长色散型),测试条件:陶瓷 X 射



图 1 钙华原位照片

a—黑色钙华; b—黄色钙华; c—白色钙华

Fig. 1 Photos of travertine in situ

a—black travertine; b—yellow travertine; c—white travertine

线光管(Rh 靶),最大功率 2.4 kW,测角仪扫描方式 $\theta/2\theta$ 方式,含量测试范围为 0.01%~100%。

2.3 钙华有机碳测试方法

2.3.1 酸溶法

① 酸溶。采用浓盐酸(质量分数 36%~38%,密度 1.179 g/cm^3)对钙华无机碳进行去除。实验中准确称取 1 g 的钙华样品,放于 150 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 去离子水分散钙华粉。盐酸的加入采用逐次添加的方法缓慢进行,以避免钙华与盐酸的剧烈反应。首次加入盐酸体积为 5 mL,放于振荡培养箱中振荡 30 min(150 r/min)。二次加入盐酸量 5 mL,超声振荡 10 min 后,放于振荡培养箱振荡 2 h。② 水洗。用去离子水对盐酸处理后的钙华样品进行水洗。采用离心机在 4000 r/min 的条件下离心 10 min 以加速沉淀,滤去上层清液,重复数次至上清液 pH 值为 7 左右即可。③ 收集沉淀物。将离心后的沉淀物连同离心管一起放置在 105℃ 烘箱中,待水分去除完全后,收集沉淀物用于测试元素分析。

2.3.2 消解法

① 消解。采用硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸的湿法消解体系对钙华粉末进行消解。盐酸用以去除样品中以碳酸盐形式存在的无机碳;硝酸、高氯酸作为强氧化剂分解钙华中的有机物;氢氟酸消解钙华中的二氧化硅。消解温度为 160~180℃,终点以无固体残留颗粒、剩余溶液为 3~5 mL 为准。② 有机碳测定。将消解后的溶液倒入 50 mL 比色管中,用去离子水对消解管内壁冲洗 3 次,冲洗液同样倒入比色管,保证结果准确性。将溶液定容至 50 mL,漩涡振荡 3 min 使其充分混匀。静置 2 min,取 25 mL

溶液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜后,进行有机碳测定(Liqui TOC II, Elementar, Germany)。

2.3.3 容量法

① 样品前处理。基于《土壤有机质测定方法标准》(GB9834-88)进行测定。准确称取钙华粉质量 0.2~0.5 g 放于 150 mL 三角瓶中,加入粉末状硫酸银 0.1 g,加入重铬酸钾溶液 5 mL(0.8 mol/L)、再加入 5 mL 硫酸溶液(1.84 g/cm^3 ,分析纯),摇匀。在三角瓶口上装简易空气冷凝管,在 220~230℃ 的电沙浴装置上进行加热,使三角瓶中的溶液微沸。当看到冷凝器下端第 1 滴冷凝液开始计时,煮沸 5 min。② 硫酸亚铁滴定。煮沸后,取下三角瓶并冷却。用纯水冲洗冷凝器内壁及下端外壁,洗涤液收集于三角瓶中(液体以 60~80 mL 为宜)。滴加 3~5 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁(0.2 mol/L)滴定,终点以溶液颜色由橙黄→绿→棕红为止。

3 实验结果

钙华是碳酸盐的沉积物,颜色以白色和黄色为主,由于钙华景观的水质、水量发生变化,其存在一定的黑化、沙化等现象(唐淑等,2016)。钙华沉积速率变慢和表面颜色由白(黄)转黑是其退化的具体表现形式(张金流等,2012)。Li 等(2011)的研究表明藻类在钙华表面顺着雨水流动的方向生长蔓延,以黑色小群落的方式分布和生长在几乎整个钙华表面,使其呈现为黑色。如图 1 所示,黑色钙华呈块状,质地坚硬并伴有板结现象;黄色钙华为大小不一的球状,质地较为松散;白色钙华呈块状,质地坚硬。

3.1 沉积钙华的化学特征分析

C、N、S 作为地表的基本环境物质,是生物地球化学循环的重要元素(万国江等,2000)。钙华中碳的来源主要以碳酸盐的结晶和溶蚀为主,在该过程中存在微生物的生长及代谢活动,使得钙华总碳中存在部分次生有机碳。采用元素分析仪对钙华不同元素的含量进行测定,结果见图 2。钙华总碳(TC)含量在 12% 以上,黑色钙华含量最高为 12.626%,元素 C、H、N 的百分含量随钙华颜色由深到浅逐渐降低,C/H 值逐渐升高。

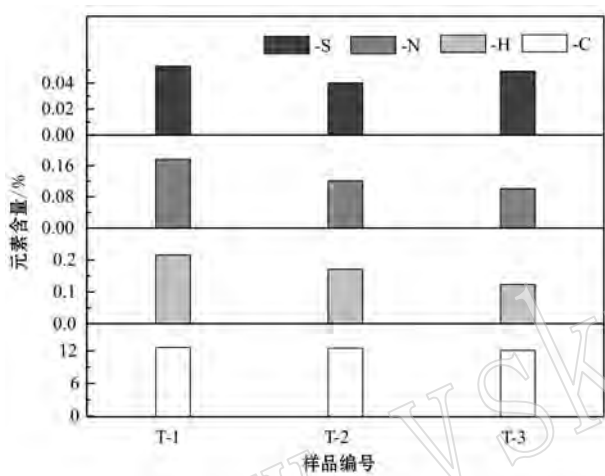


图 2 钙华元素分析仪测试结果
Fig. 2 The element content of travertine (black, yellow, white) tested by element analyzer

钙华 XRF 分析结果如表 1 所示。钙华主要氧化物为 CaO, 含量在 54% 以上, 并含有一定量的 SiO₂。黑色钙华中 Si、Fe、Mg、Al 的氧化物含量最高。由于钙华含有大量碳酸盐形式的无机碳, 其烧失量均高至 40% 以上。

3.2 钙华矿物相分析

对 3 种钙华进行了 XRD 测试, 结果如图 3 所示。3 种钙华衍射峰与方解石标准卡片的拟合程度较好, 说明晶体以方解石为主。衍射峰基线平坦、峰型尖锐, 在 29.4° 出现最强衍射峰。

3.3 酸溶法

酸溶法测定钙华有机碳是基于无机碳酸盐类物质能够与氢离子反应, 产生二氧化碳释放, 以达到去除无机碳的目的。由图 4 的结果可知, 酸溶法处理后的样品有机碳含量普遍较高, 黑色钙华均值为 12.86% 已超过总碳的含量。此外, 该方法测试数据方差大, 离散程度较高, 表明数据缺乏一定的稳定性。

对酸溶法测定有机碳结果偏高的原因进行了分析。由 XRF 结果结合图 5 酸溶示意图可知, 假设钙华原样质量为 M 、OC 质量为 X , 原样中 OC 含量可表示为 $X/M(\%)$; 酸溶法处理后剩余部分质量为 P , OC 质量变为 Y , OC 含量为 $Y/P(\%)$ 。设钙华中酸溶组分为 Q , 可溶性有机碳为 Z , 则: $Y/P = (X - Z)/(M - Q)$, 其中 $Z < Q$; 得出: $Y/P > X/M$ 。

表 1 不同钙华化学组分分析 $w_B/\%$

Table 1 The chemical composition of different travertines

编号	钙华颜色	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃
T-1	黑色	54.98±0.05	1.23±0.03	0.37±0.01	0.15±0.01	0.29±0.01	0.06±0.01	0.25±0.01
T-2	黄色	54.36±0.05	0.91±0.03	0.26±0.01	0.08±0.01	0.21±0.01	0.05±0.01	0.23±0.01
T-3	白色	58.58±0.05	0.71±0.03	0.08±0.01	0.00	0.16±0.01	0.01±0.01	0.17±0.01
编号	钙华颜色	Na ₂ O	SiO	BaO	P ₂ O ₅	烧失量	总计	
T-1	黑色	0.05±0.01	0.05±0.01	0.03±0.01	0.01±0.01	42.50±0.01	1.00	
T-2	黄色	0.04±0.01	0.05±0.01	0.00	0.01±0.01	43.80±0.01	1.00	
T-3	白色	0.01±0.01	0.04±0.01	0.00	0.01±0.01	40.20±0.01	1.00	

所以,经酸溶、水洗后 OC 在钙华中所占质量分数与原样相比有所上升,再次测定有机碳时结果会偏高。

3.4 消解法

消解法是采用多种强酸将钙华由固相转化为液相的测定方法,在土壤重金属含量测定方面具有广泛应用(Rózański *et al.*, 2017)。消解过程中 OC 在硝酸-高氯酸氧化体系下转化为可溶性有机碳

(DOC)。图 6 为钙华溶液有机碳测定结果,黑色钙华含量最大为 0.635%,几乎是白色钙华(0.225%)的 3 倍,测定数据方差较小,结果较为稳定。

3.5 容量法

容量法是基于土壤有机碳测定的方法。土壤与钙华的有机碳来源类似,主要以腐殖质和微生物及其代谢产物为主。文献搜集阶段发现有采用与容量

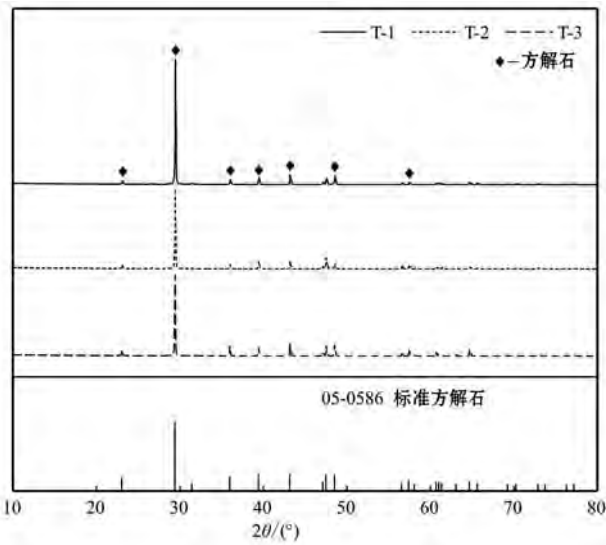


图 3 钙华矿物成分分析

Fig. 3 Analyses of mineral composition in travertine

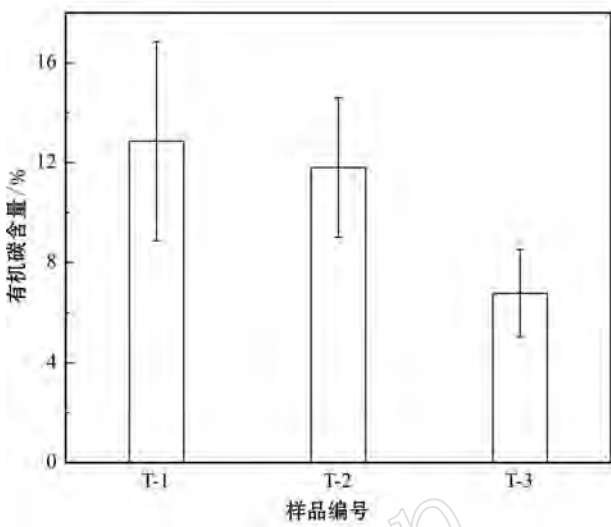


图 6 消解法测试钙华有机碳结果

Fig. 6 The organic carbon content of travertine determined by digestion method

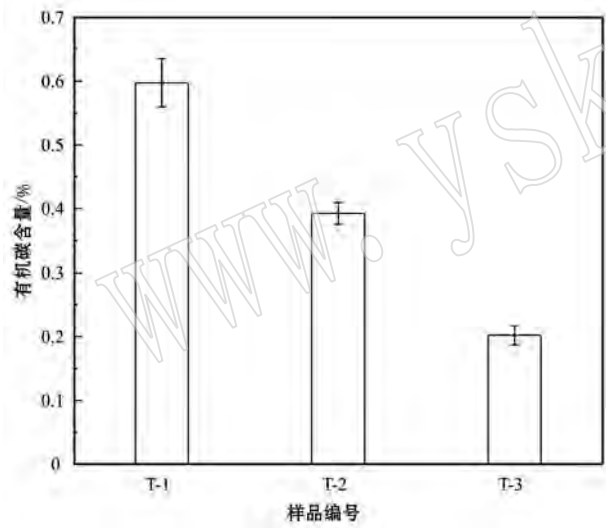


图 4 酸溶法测试钙华有机碳结果

Fig. 4 The organic carbon content of travertine determined by acid dissolution method

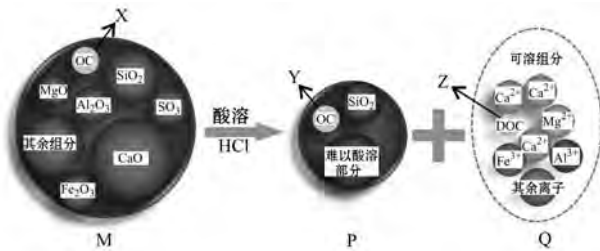


图 5 酸溶法示意图

Fig.5 Schematic diagram of acid dissolution method

法相仿的方法对沉积物有机碳进行测定(Wang *et al.*, 2012; Faurescu *et al.*, 2016; Chuan *et al.*, 2016)。图 7 为容量法测试钙华有机碳结果,黑色钙华有机碳含量最大为 1.66%,各实验组方差小于 0.08%,数据稳定性较好。

在重铬酸钾-浓硫酸氧化体系下,有机碳、Fe²⁺和“干扰离子(S²⁻、Cl⁻等)”均被 Cr⁶⁺氧化,部分高度缩合态的碳无法被氧化。滴定过程采用硫酸亚铁

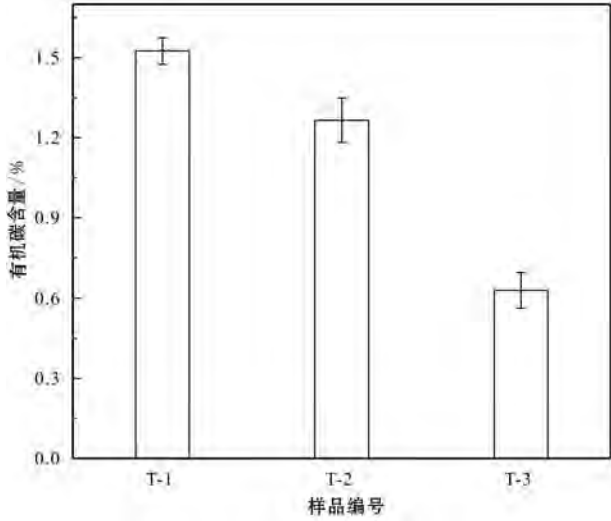


图 7 容量法测试钙华有机碳结果

Fig. 7 The organic carbon content of travertine determined by volumetric method

滴定剩余的 Cr^{6+} 。因此,影响实验结果准确性的主要因素在于剩余的 Cr^{6+} 含量,当有其它非 OC 组分(Fe^{2+} 、 Cl^- 等)消耗 Cr^{6+} 时,所用滴定剂的量就会相应减少,所测有机碳的结果就会偏大。

4 讨论

4.1 沉积物有机碳常用测定方法

由于沉积物的沉积环境、成分、物相等特征存在差异,对其有机碳测定暂时没有统一的方法。常用 Walkley 和 Black(1934)提出的水合热法(W-B 法),该方法属容量法的一种,操作简单易控制,但不能使有机质完全氧化,因此测定结果需乘以不完全氧化系数 1.34。目前沉积物有机碳测定的方法有酸溶法、容量法和热分解等,酸溶法主要适用于无机碳所占比重不高,且易被去除的沉积物;容量法对于干扰组分少(亚铁物质及氯化物等)、易氧化有机质(LOM)所占组分大的沉积物效果较好。表 2 列出国内外学者对不同沉积物中有机碳测定的方法。

表 2 不同沉积物有机碳测定方法比较

Table 2 Comparison of OC test methods for sediments

测试对象	地点	方法	参考文献
碎屑沉积物	喜马拉雅山脉等地	酸溶法、同位素分析	Galy <i>et al.</i> , 2010
湖泊沉积物	青藏高原	酸溶法、容量法	Wang <i>et al.</i> , 2012
湖泊沉积物	亚利桑那	容量法($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4)	Faurescu <i>et al.</i> , 2016
表层沉积物	槟榔屿	容量法($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Chuan <i>et al.</i> , 2016
土壤	华盛顿等地	热分解-原子吸收分光光度法	Chen <i>et al.</i> , 2015
煤炭	博茨瓦纳	电阻率和孔隙度测井曲线	Mabitje, 2016
湖泊沉积物	贵阳红枫	酸溶法	梁重山等, 2002
表层沉积物	莱州湾-龙口湾	酸溶法、有机稳定碳同位素	吕双燕等, 2017

4.2 钙华有机碳测定结果分析

3 种方法测定钙华有机碳结果进行讨论。首先是数据离散程度分析。如表 3 所示,3 种方法所测有机碳结果差异较为明显,由标准偏差(σ)可以看出,酸溶法所测结果的离散程度远大于其余两种方法,结果稳定性差,这是由于盐酸在去除无机碳过程中提高了有机碳在钙华中所占组分导致的;测定结果的 RSD 值酸溶法为 23.73%~30.95%,远大于其余两种方法,说明酸溶法测定钙华有机碳的精密度较

差,并且消解法和容量法在测定白色钙华有机碳时,其 RSD 值明显高于黑、黄两种钙华,也反映出当钙华中有机碳含量较低时,这两种方法的精密度存在一定缺陷。此外,还对数据进行了有效性分析。据姜泽凡等(2008)的研究表明,黄龙钙华主要化学成份为 CaCO_3 (90% 左右)、 MgCO_3 (5%),结合钙华 XRF 可知,其中还含有少量其余碳酸盐(碳酸钠等),钙、镁碳酸盐中无机碳之和应为钙华无机碳含量的最小值(TIC'),因此钙华 TC-TIC' 为其有机碳的最大值($\text{OC}_{\max}$)。从数据上看,采用酸溶法与容量法对钙华有机碳进行测定,其结果均大于 $\text{OC}_{\max}$,其中酸溶法远高于 $\text{OC}_{\max}$,表明这两种方法测定的有机碳结果偏高。综上所述,采用这 3 种方法测定钙华有机碳,消解法是较为理想的测试手段。对黑、黄两种钙华有机碳测试,有效性较好,但该法在测定有机碳浓度较低白色钙华时精密度较差。

4.3 误差来源分析

由上文所述,3 种方法在测定钙华有机碳含量时均存在一定缺陷,如表 4 所示,将该 3 种方法进行横向比较。酸溶法是测定沉积物中有机碳的常规方法之一,是较为方便的传统测试方法,但对于钙华来说该方法不能够避免高含量无机碳对测试带来的影响,使得测定结果偏高。消解法测试方便,测试结果稳定可靠,主要误差来源于钙华由固相转化为液相的过程中有机碳存在损失。容量法操作方便,对滴定终点要求高,消煮时需考虑沙浴带来的受热不均等问题,这将直接影响重铬酸钾对有机物的氧化能力(郎松岩等,2009),并且该方法测试误差主要来源于钙华中易氧化的离子,这部分物质会消耗体系中的 Cr^{6+} ,使得测定结果升高(Mitamura *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2010)。

为了更加准确地测定沉积物中有机碳的含量,学者对现有方法不断进行优化,主要集中在容量法方面。首先是氧化体系的改进。Faurescu 等(2016)在采用高锰酸钾-硫酸作为氧化剂,氧化效率更高。其次是加热方式的转变,目前多采用微波消解、甘油浴等手段代替传统沙浴,提升有机碳的氧化率,使测试结果更加准确(邵敏,2009; 李莉等 2010)。此外,滴定方式也由手动转为自动电位滴定(郝会军等, 2011; Pokrovsky *et al.*, 2013),使得滴定终点的检测更加敏锐、准确,大大降低了人工滴定的时间。消解法方面,微波消解代替原始的电热板消解,有机组分转化更彻底(Nunes *et al.*, 2009),测试仪器也更

表 3 3 种方法测试钙华有机碳结果对比

Table 3 Comparison of travertine OC between acid dissolution method, digestion method, and volumetric method

测试方法	样品编号	平均值($\bar{x}$)	标准偏差(σ)	有机碳含量($w_B/\%$) ¹⁾	RSD/ $\%$ ²⁾	OC _{max}
酸溶法	T-1	12.86	3.98	12.86 ± 3.90	30.95	1.126
	T-2	11.80	2.80	11.80 ± 2.74	23.73	0.977
	T-3	6.79	1.73	6.79 ± 1.70	25.48	0.573
消解法	T-1	0.60	0.04	0.60 ± 0.04	6.67	1.126
	T-2	0.39	0.02	0.39 ± 0.02	5.13	0.977
	T-3	0.20	0.02	0.20 ± 0.02	10.00	0.573
容量法	T-1	1.53	0.05	1.53 ± 0.05	3.27	1.126
	T-2	1.27	0.08	1.27 ± 0.08	6.30	0.977
	T-3	0.63	0.07	0.63 ± 0.07	11.11	0.573

注: 1)置信水平 95%; 2)相对标准偏差, $n = 4$ 。

表 4 3 种方法测定钙华有机碳的优缺点及误差来源分析

Table 4 Lateral correlations of acid dissolution method, digestion method, and volumetric method

测试方法	优缺点	钙华有机碳测试误差来源
酸溶法	优点: 操作简单, 测试方便 缺点: 测试结果不稳定, 精确度和可信度较差	改变有机碳在钙华中所占比重, 导致测定结果偏高
消解法	优点: 测试方便, 数据稳定, 测试结果可靠 缺点: 操作步骤繁杂, 产生酸性刺激性气体	钙华由固相转化为液相的过程中, 有机物碳存在一定损失
容量法	优点: 操作简便, 测试方便 缺点: 滴定终点较难把握, 结果易受干扰离子影响, 氧化不完全, 分析时间长	① 滴定以溶液由绿转棕为终点, 该过程存在偶然误差 ② 钙华中原有组分(Fe^{2+} 、 S^{2-} 等)在滴定过程中会消耗一部分 Cr^{6+} 使得滴定结果偏大

加多样(如紫外吸收、TOC 仪等)。

5 结论

通过酸溶法、消解法和容量法测试钙华有机碳的对比研究, 主要获得以下结论:

(1) 酸溶法会改变有机碳在钙华中的质量分数, 导致钙华有机碳测试结果波动较大, 数据重复性差(标准偏差 1.73 ~ 3.98, 误差百分比 23.73% ~ 30.95%)。容量法会因钙华自身存在的 Fe^{2+} 、 S^{2-} 等物质, 在滴定中消耗氧化剂, 有机碳测试结果的标准偏差为 0.05 ~ 0.08, 误差百分比 3.27% ~ 11.11%。消解法在黑色、黄色两种钙华有机碳测定中具有较好的适用性, 波动较小(标准偏差 < 0.04, 误差百分比分别为 5.13% 和 6.67%), 对白色钙华有机碳测试标准偏差为 0.02, 误差百分比 10.00%。对比这 3 种方法的优缺点后, 认为消解法适用于钙华有机碳测定。

(2) 黄龙钙华有机碳消解法的测试结果可知, 黑色钙华有机碳含量最高, 为 0.6% ($\pm 0.04\%$), 白

色钙华仅为 0.2% ($\pm 0.02\%$), 表明黄龙钙华属低有机碳含量的钙华。

(3) 黑色钙华与其余两种钙华存在明显差异。Si、Al、Fe、S 及有机碳的含量均较高, 而硅藻和丝状藻是黄龙沟的优势微生物, 骨架中主要元素为 Si、Fe、S 等元素, 因此钙华的黑色是由生物因素引起的颜色变化。

References

Chuan O M, Mei F F and Chuen Y J. 2016. Determination of total organic carbon concentration in surficial sediments of sungal pinang, Penang, Malaysia[J]. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 20 (6): 1 318~1 328.

Chen J, Chakravarty P, Davidson G R, et al. 2015. Simultaneous determination of mercury and organic carbon in sediment and soils using a direct mercury analyzer based on thermal decomposition-atomic absorption spectrophotometry[J]. Analytica Chimica Acta, 871: 9 ~17.

Faurescu I, Varlam C, Stefanescu I, et al. 2016. Direct absorption

- method and liquid scintillation counting for radiocarbon measurements in organic carbon from sediments[J]. *Radiocarbon*, 52(2): 794~799.
- Froelich P N. 1980. Analysis of organic carbon in Marine Sediments[J]. *Limnology & Oceanography*, 25(3): 564~572.
- Galy V, Bouchez J and France-Lanord C. 2010. Determination of total organic carbon content and $\delta^{13}\text{C}$ in carbonate-rich detrital sediments [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 31(3): 199~207.
- Gibbs R J. 1977. Effect of combustion temperature and time, and of the oxidation agent used in organic carbon and nitrogen analyses of sediments and dissolved organic material[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 47(2): 547~550.
- Guo Xiaojuan. 2011. Hydrochemical Control Factors of Travertine Precipitation and Simulation of Travertine Formation of the Wang 4 Well in Tianjin[D]. China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Hao Huijun, Yang Liping and Jin Jiyun. 2011. Determination of soil organic matter by automatically potentiometric titration method[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, (1): 83~87(in Chinese with English abstract).
- Hirota J and Szyper J P. 1975. Separation of total particulate carbon into inorganic and organic components[J]. *Limnology & Oceanography*, 20(5): 896~900.
- Jiang Zefan, Liu Yanmei and Xu Liang. 2008. A study of the formation and evolution trend of the Huanglong travertine landscape[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 35(1): 107~111(in Chinese with English abstract).
- Jr W E D. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 44(1): 242~248.
- King P, Kennedy H, Newton P P, *et al.* 1998. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison[J]. *Marine Chemistry*, 60(3~4): 203~216.
- Lang Songyan, Zhang Fujin, Li Xiuping, *et al.* 2009. Comparison of different digestion methods for determination of soil organic matter by volumetric method[J]. *Inner Mongolia Agricultural Science and Technology*, (1): 57~58(in Chinese with English abstract).
- Li Yongxin. 2011. Effects of algae in tufa landscapes of Huanglong Scenic Area[J]. *Journal of Landscape Research*, 3(1): 52~55, 6.
- Li Li, Zheng Xiaodong and Xia Donghua. 2010. Result comparison of determination of organic content in soil by using the two heating method[J]. *Gansu Agricultural Science and Technology*, (3): 21~23(in Chinese with English abstract).
- Li W, Zhang Z and Dang L. 2011. Depositional systems and evolution of the Upper Carboniferous Huanglong Formation in the eastern Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration & Development*, 38(4): 400~409.
- Liang Zhongshan and Dang Zhi. 2002. Rapid determination of total organic carbon in soil/sediment samples[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 39(1): 135~139(in Chinese with English abstract).
- Lu Fengyan and An Zhisheng. 2010. Pretreatment methods for analyzing the total organic carbon and nitrogen contents of Heqing core sediments and their environmental significances[J]. *Journal of Geomechanics*, 16(4): 393~401(in Chinese).
- Lu Rukun. 2000. Analysis Method for Agricultural Chemistry of Soil [M]. Beijing: Agricultural Science and Technology Press of China (in Chinese with English abstract).
- Lü Shuangyan, Jin Bingfu, He Shijie, *et al.* 2017. Characteristics and sources of organic matter in surface sediments of Laizhou Bay and Longkou Bay[J]. *Environment Chemistry*, 36(3): 650~658(in Chinese with English abstract).
- Mabitje M S. 2016. Determination of Total Organic Carbon Content using Passey's ΔLogR Method in Coals of the Central Kalahari Karoo Basin, Botswana[D]. University of the Western Cape.
- Mao Haifang, He Jiang, Lü Changwei, *et al.* 2010. Correlation between microbial biomass and organic carbon forms in the sediments [J]. *Journal of Agro-environment Science*, 29(12): 2406~2412 (in Chinese with English abstract).
- Meyers P A and Ishiwatari R. 1993. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 20(7): 867~900.
- Mitamura O, Seike Y, Kondo K, *et al.* 2003. First investigation of ultraoligotrophic alpine Lake Puma Yumco in the pre-Himalayas, China[J]. *Limnology*, 4(3): 167~175.
- Nunes L A P L, Dias L E, Jucksch I, *et al.* 2009. Impact of monocultivation coffee on biological indicators of quality soil in the Zona da Mata (MG), Brazil[J]. *Ciência Rural*, 39(9): 2467~2474.
- Pokrovsky O S, Shirokova L S, Viers J, *et al.* 2013. Transformation of organic carbon, trace element, and organo-mineral colloids in the mixing zone of the largest European Arctic river[J]. *Ocean Science Discussions*, 10(5): 1707~1764.
- Pentecost A. 2005. Travertine[M]. Netherlands: Springer.

- Rózański S, Jaworska H, Matuszczak K, *et al.* 2017. Impact of highway traffic and the acoustic screen on the content and spatial distribution of heavy metals in soils[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 24(14): 12 778~12 786.
- Shao H, Yang S, Cai F, *et al.* 2016. Sources and burial of organic carbon in the middle Okinawa Trough during late Quaternary paleoenvironmental change[J]. *Deep Sea Research Part I Oceanographic Research Papers*, 118: 46~56.
- Shao Min. 2009. Determination of soil organic matter under different digestion methods[J]. *Journal of Liaoning Agricultural Vocation-Technical College*, 11(1): 36~38(in Chinese with English abstract).
- Tang Shu, Zhang Qingming, Tai Yongdong, *et al.* 2016. Investigation and analysis on the dynamic change of water quantity for through years in Huanglong scenic valley[J]. *Environment and Sustainable Development*, 41(4): 209~210(in Chinese with English abstract).
- Walkley A J and Black I A. 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method[J]. *Soil Science*, 37(1): 29~38.
- Wan Guojiang, Bai Zhanguo, Wang Haoran, *et al.* 2000. The geochemical records of C-N-S-P in recent sediments of Lake Erhai, China[J]. *Geochimica*, 29(2): 189~197(in Chinese with English abstract).
- Wang J, Zhu L, Wang Y, *et al.* 2012. A comparison of different methods for determining the organic and inorganic carbon content of lake sediment from two lakes on the Tibetan Plateau[J]. *Quaternary International*, 250(2): 49~54.
- Zhang Jingliu, Wang Haijing, Dong Li, *et al.* 2012. An analysis of travertine landscape degradation in Huanglong Ravine of Sichuan, a world's heritage site, and its causes and protection countermeasures[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 33(1): 111~120(in Chinese with English abstract).
- Zhang Jinliu, Wang Haijing, Dong Li, *et al.* 2012. Spatial-temporal variations of travertine deposition rates and their controlling factors in Huanglong Ravine, China—A world's heritage site[J]. *Applied Geochemistry*, 27(1): 211~222.
- Zhu L, Ju J, Yong W, *et al.* 2010. Composition, spatial distribution, and environmental significance of water ions in Pumayum Co catchment, southern Tibet[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 20(1): 109~120.

附中文参考文献

- 郭小娟. 2011. 钙华沉积的水化学控制因素分析及天津王四井钙华形成的模拟研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 郝会军, 杨俐革, 金继运. 2011. 自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. *中国土壤与肥料*, (1): 83~87.
- 姜泽凡, 刘艳梅, 胥良. 2008. 黄龙钙华景观形成及演化趋势研究[J]. *水文地质工程地质*, 35(1): 107~111.
- 郎松岩, 张福金, 李秀萍, 等. 2009. 容量法测定土壤有机质不同消解方式的比较[J]. *北方农业学报*, (1): 57~58.
- 李莉, 郑晓东, 夏玉华. 2010. 2种加热法测定土壤有机质的结果比较[J]. *甘肃农业科技*, (3): 21~23.
- 梁重山, 党志. 2002. 土壤沉积物样品中有机碳含量的快速测定[J]. *土壤学报*, 39(1): 135~139.
- 卢凤艳, 安芷生. 2010. 鹤庆钻孔沉积物总有机碳、氮含量测定的前处理方法及其环境意义[J]. *地质力学学报*, 16(4): 393~401.
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社.
- 吕双燕, 金秉福, 贺世杰, 等. 2017. 莱州湾—龙口湾表层沉积物有机质特征及来源分析[J]. *环境化学*, 36(3): 650~658.
- 毛海芳, 何江, 吕昌伟, 等. 2010. 沉积物中微生物量与有机碳形态的相关性研究[J]. *农业环境科学学报*, 29(12): 2 406~2 412.
- 邵敏. 2009. 不同消解方法测定土壤有机质含量[J]. *辽宁农业职业技术学院学报*, 11(1): 36~38.
- 唐淑, 张清明, 王永东, 等. 2016. 黄龙景区多年水量动态变化情况调查分析[J]. *环境与可持续发展*, 41(4): 209~210.
- 万国江, 白占国, 王浩然, 等. 2000. 洱海近代沉积物中碳-氮-硫-磷的地球化学记录[J]. *地球化学*, 29(2): 189~197.
- 张金流, 王海静, 董立, 等. 2012. 世界遗产——四川黄龙钙华景观退化现象、原因及保护对策分析[J]. *地球学报*, 33(1): 111~120.