

黑色岩系岩石样品中黑碳含量测定和误差分析

凌荣祥^{1,2}, 罗泰义¹, 周明忠^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 文章对黑碳的基本概念、研究现状和意义、及测定方法进行了综合评述, 并将辉长岩和粉晶石墨标样按不同比例配成实验标样进行黑碳测量实验, 证明实验方法具有较好的可行性; 对不同类型的样品进行的额外氧化实验表明其氧化损失率是各不相同的; 采用化学方法测量黑色岩系岩石样品中的黑碳含量为 6.5821%, 通过一次性定量黑碳实验流程和平行样品分步实验, 测得实验偏差为 3.77%。其中 HF-HCl 单步处理偏差为 1.99%, 而 $K_2Cr_2O_7$ 氧化处理单步实验的偏差为 3.11%。实验表明测量黑色岩系岩石样品中黑碳含量的化学实验方法是行之有效的。

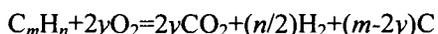
关键词: 黑色岩系; 黑碳; 氧化损失率

中图分类号: P599

文献标识码: A

1 黑碳的概念

迄今为止, 对黑碳 (black carbon) 这个概念还没有一个十分确切的定义^[1], 科学家对其定义常是基于对它的分离或测定。但是总的来说, 黑碳是化石燃料或生物有机体不完全燃烧形成的残体, 是一种化学性质相对稳定并普遍存在的碳化合物, 它由芳香烃的高聚物和单质碳或者具有石墨结构的碳组成, 富碳 (含量高于 60%) 而贫氢、氧、硫、氮, 包括木炭、丝碳、烟炱、微晶石墨和碳黑等含碳颗粒。在英文文献中, 黑碳与木炭 (charcoal)^[2]、焦炭 (charred carbon)^[3]、烟灰 (soot)^[4]、元素态碳 (elemental carbon)^[5]、火成碳 (pyrogenic carbon)^[6] 的意义是基本一致的。下列方程式可描述黑碳的高温形成^[7]:



Kuhlbusch 和 Crutzen^[8] 根据黑碳中 C 与 H、O 的比例也对黑碳进行定义, 即黑碳是不完全燃烧产

生的碳的残余物, 其 H/C 的摩尔比 < 0.2 (纤维素的 H/C 为 1.7), 并且在纯氧中耐 340 °C 的高温。若 H/C 越低, 则 C 组分的芳构化程度越高, 甚至能达到石墨化。

2 黑碳的地球化学性质和标型性

新近的研究证实, 黑碳通过在土壤有机碳库中缓慢的循环, 对全球碳和氧的地球生物化学循环起到极其重要的作用, 引起了人们对土壤和环境黑碳研究的浓厚兴趣^[9, 10]。最初, 大部分黑碳残留在地表或进入沉积物和土壤中, 在有些土壤中黑碳能达到土壤有机碳的 45% 以上^[1, 3, 11-15]。由于黑碳最初来源于碳的燃烧, 具有高度芳香化结构, 使黑碳具有生物化学的表面吸附和低温下 (400 °C) 化学性质稳定的特征, 很难与周围的环境物质发生反应, 即使通过沉降、掩埋、风化等地质循环过程, 仍然能在大气、土壤、沉积物、岩石、水体和冰体中大量存在^[7]。

对近代沉积物 (黄土、水系沉积物等) 及一些界线粘土层的黑碳研究表明, 其中的黑碳含量变化

收稿日期: 2005-04-12; 修回日期: 2005-08-15

第一作者简介: 凌荣祥 (1979—), 男, 硕士研究生, 从事矿务学、岩石学、矿床学的研究。

能够指示地质历史时期的火灾事件(包括由火山活动引起的森林大火时间)。早寒武时期的黑色岩系对于了解当时的古环境变化具有重要的作用,以含有丰富的碳质为特征,根据相关地球化学的研究,我们推测这些丰富的碳质中可能存在一定的由火山活动(当时不可能存在森林大火)带入到水体中的黑碳。本文的目的是改进普通的沉积物黑碳测定方法,用于黑色岩系中黑碳含量的测定,进而指示地质历史时期的火山作用。

3 实验方法提要

3.1 概述

测定土壤和沉积物中黑碳的方法有多种^[18-22],归纳起来大致可分为 3 大类^[23]: 光学方法、热学方法和化学方法。

光学方法主要是对黑碳的颗粒和形态学特征进行描述,不过仅能测定出 10 μm 以上的焦炭和木炭颗粒,因此应用不很广泛,在土壤和沉积物中应用更受到限制。

热学方法的理论前提是认为土壤中黑碳组分比非黑碳组分有机碳的化学和热稳定性更强,在经过化学或热氧化处理后,土壤中易氧化的非黑碳组分被氧化掉,残留部分即为黑碳组分。热氧化法使用风干土样,土样中所含的蛋白质、脂类、酸类等物质在氧化过程中不易完全被氧化,可能会部分存在于残留物中,因此会对土壤中黑碳的分析结果造成一定的正偏差。另一方面,因为在氧化条件下的黑碳会转化成碱溶性的腐殖质,所以粗放的提取过程也可能导致土壤中黑碳的损失。

化学方法一般是对土壤样品用浸提剂浸提或加热氧化,其理论前提和热学方法相同。目前,许多国内外学者采取化学方法从沉积物中提取黑碳,概括说来,一般分为三个实验步骤:首先是用 3 mol/L HCl 除去碳酸盐以及一些 Fe、Al 的氧化物,然后用 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 除去硅酸盐和二氧化硅,不溶的剩余物主要为干酪根、黑碳和少量碎屑矿物(为金红石、重晶石和锆石等),接着用氧化法去掉干酪根,不能被氧化的部分为黑碳(元素碳)。有所不同的是,有些研究者用碱性过氧化氢(30% H₂O₂ : 6 mol/L NaOH)作为氧化剂,另一些研究者则选用酸性重铬酸钾(0.1 mol/L K₂Cr₂O₇ : 2 mol/L H₂SO₄)去除有机碳^[18, 21, 22]。最后,就可以对剩余

物中的黑碳进行测量和分析。

3.2 岩石样品中黑碳的测定实验流程

本文所采用的方法基本上遵循 Lim 等和 Wendy 等的测定沉积物中元素碳的基本原理,将其应用于黑色岩系岩石样品的黑碳提取实验中(图 1),设计了四个阶段的工作:

(1) 样品制备: 本实验所采用的样品均为同一黑色岩系岩石样品。将样品在 60 °C 下烘干,然后粉碎到 200 目。粉碎后的样品再次用研钵研磨并均匀(实际上仍然存在一些偏差)。

(2) 通过化学处理除去岩石样品中的碳酸盐和硅酸盐: 对岩石样品的酸处理过程基本上与 Lim^[21]的方法一致。为了有效地去除其中的硅酸盐和二氧化硅,又借鉴了王旭^[24]等人的实验方法,对那些硅酸盐含量较高的样品和硅质岩,经 20 mL 3 mol/L HCl 处理 24 h 后,加入 15 mL 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液在室温下反应 12 h,反应中须多次搅拌(每次间隔约 2 h)。为了更有效地去除硅酸盐和二氧化硅,重复操作上述反应一次,该步骤可以有效地抑制反应过程中次生氟化物的生成^[24]。这是因为样品经 3 mol/L HCl 处理后仍会残余一些 Fe 和 Al 的氧化物,进一步与 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液中的 HCl 反应,降低了酸环境对次生氟化物的抑制。改进后,前 12 h 反应中,10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液中的 HCl 会继续去除残余的 Fe 和 Al 的氧化物,而在接下来的 12 h 反应中,新溶液中的 HCl 会更有效地抑制氟化物的生成。

(3) 用热处理方法或化学方法去除有机碳: 经过上述酸处理的样品,在 60 °C 下与 15 mL 0.1 mol/L K₂Cr₂O₇ : 2 mol/L H₂SO₄ 溶液反应 60 h(见 Lim^[21]的方法)。该步反应后,为了更精确地称量,将样品转移到恒重较好的 50 mL 瓷坩埚(其质量变化不超过 0.3 mg)中。转移样品前,将瓷坩埚放入马弗炉内 700~950 °C 加热 2 次,每次 2~3 h。在干燥器中冷却后,用精确到克的十万分之一的天平称量,确保两次质量相差不大时,即可使用。转移时向离心后的样品中加入 15 mL 左右的去离子水,超声振荡 15 min 后,然后将含样品的溶液转移到瓷坩埚中。再用 5 mL 左右的水清洗离心管 4~6 次,每次均要超声振荡并将溶液转移至瓷坩埚中。

(4) 测定剩余物中的黑碳: 由于黑色岩系岩石样品相对土壤和沉积物黑碳含量较高,因此采用差

量法来测定其含量。将瓷坩埚中的样品在 60 °C 下烘干，在干燥器中冷却，称量黑碳样品和瓷坩埚的总质量；而后将瓷坩埚连同黑碳样品置入马弗炉中，

在 600 °C 下灼烧 1~2 h，取出放入干燥器中冷却，称量瓷坩埚和灼烧后残渣的总质量，其质量差就是被灼烧掉的黑碳的含量。

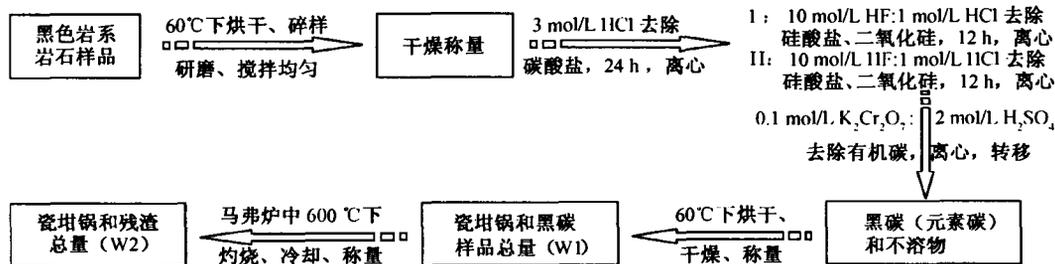


图 1 黑色岩系岩石样品中黑碳测定流程示意图

Fig. 1. Experimental procedure for the determination of black carbon in rock samples.

4 化学氧化方法的加标回收试验

4.1 加标回收试验

为了验证化学氧化方法的可信度，选取粉晶石

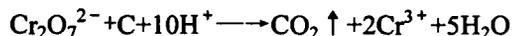
墨(含元素碳 100%)作标准、辉长岩(云南大理黄草坝)作基体，配成含碳量为 0%、5%、10%、15%、20%的试验样品，称取试验样品 2 g，用 3.2 的方法进行试验。结果见表 1。

表 1 加标回收试验

Table 1. Recovery experiment on standard samples

粉晶石墨标样 (g)	辉长岩 (g)	加标样品总量 (g)	加标样品中元素碳含量 (%)	实测元素碳含量 (g)	实测元素碳百分含量 (%)	平均回收率 (%)
0.0000	2.0030	2.0030	0.0000	0.0003	0.0150	
0.0000	2.0016	2.0016	0.0000	0.0005	0.0250	
0.0000	2.0027	2.0027	0.0000	-0.0002	-0.0010	
0.0000	2.0055	2.0055	0.0000	0.0001	0.0049	空白值
0.0000	2.0017	2.0017	0.0000	0.0000	0.0000	
0.0000	2.0034	2.0034	0.0000	-0.0001	-0.0049	
0.1009	1.9039	2.0048	5.0329	0.0934	4.6588	
0.1014	1.8920	1.9934	5.0868	0.0968	4.8560	
0.0991	1.9050	2.0041	4.9449	0.0917	4.5756	
0.1020	1.9000	2.0020	5.0949	0.0942	4.7053	93.2007
0.0999	1.9014	2.0013	4.9918	0.0942	4.7069	
0.1010	1.9005	2.0015	5.0462	0.0929	4.6415	
0.2007	1.7965	1.9972	10.0491	0.1884	9.4332	
0.2039	1.7976	2.0015	10.1874	0.1955	9.7677	
0.2029	1.7991	2.0020	10.1349	0.1947	9.2258	
0.2023	1.7979	2.0002	10.1140	0.1883	9.4141	93.0096
0.2017	1.8002	2.0019	10.0754	0.1911	9.0464	
0.2015	1.8011	2.0026	10.0619	0.1902	9.4977	
0.2999	1.6987	1.9986	15.0055	0.2699	13.5045	
0.3004	1.6999	2.0003	15.0177	0.2979	14.8928	
0.3041	1.7018	2.0059	15.1603	0.2943	14.6717	
0.3002	1.6984	1.9986	15.0205	0.2786	13.9398	
0.3012	1.6992	2.0004	15.0570	0.2803	14.0122	
0.3014	1.7004	2.0018	15.0564	0.2825	14.1123	
0.4031	1.5972	2.0003	20.1520	0.3796	18.9772	
0.4011	1.6004	2.0015	20.0340	0.3642	18.1964	
0.4015	1.5966	1.9981	20.0941	0.3670	18.3674	
0.4038	1.6000	2.0038	20.1517	0.3583	17.8810	91.2803
0.4029	1.5997	2.0026	20.1188	0.3696	18.4560	
0.4025	1.5993	2.0018	20.1069	0.3655	18.2586	

上述数据显示, 加标的回收率在 91%~94% 之间, 笔者认为偏低的原因可能是在 60 h 的化学氧化过程中, 有部分元素碳被氧化。反应原理如下^[18]:



4.2 额外氧化损失率实验

取人工黑碳样品和人工石墨样品(山西煤化所)及采自遵义中南村尖峰顶剖面的黑色岩系中的火山粘土岩样品 ZNRP3-8, 在 60 °C 下烘干干燥, 每个样品各称取 6 个平行样, 经 60 h 继续氧化到 120 h, 进行黑碳额外氧化损失率测定, 实验结果见表 2、表 3 和表 4。

对于不同种类和时代的样品而言, 黑碳被额外氧化的比列是不同的。Wolbach 等^[18]在 50 °C 加热的条件下, 用 0.1 mol / L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 2 mol / L H_2SO_4

溶液进行了 A、B 两次平行氧化实验, 结果在实验 A 中, 由 67 h 继续氧化到 133 h 时, 样品中剩余的黑碳由原质量的 23.5% 减小到 19.5%, 而实验 B 中, 则由 20.3% 降到了 17.1%。Lim 等^[21]在 55 °C 加热的条件下对海洋沉积物样品进行了氧化实验, 在由 50 h 氧化到 105 h 的过程中, 其中一个样品的黑碳由原质量的 61% 减少到 59.7%, 而相同时间段内, 另一个样品则由 70.9% 降到 67.7%, 没有 Wolbach 等的实验结果那样明显。Bird 等^[22]在 60 °C 加热的条件下对桉树燃烧产生的木炭进行氧化实验, 由 72 h 氧化到 120 h, 木炭由原质量的 73.9% 变为 69.4%。由此可见, 由 60 h 继续氧化到 120 h, 额外被氧化所损失的黑碳比例(相对于 60 h 时间点的黑碳量)可在 2%~17% 之间变动^[24]。

表 2 人工黑碳样品二次氧化损失率实验结果

Table 2. Loss ratio due to extra oxidation for artificial black carbon samples

样品质量 A/g	黑碳质量 A/g	黑碳质量分数 A (%)	黑碳平均含量 A (%)	样品质量 B/g	黑碳质量 B/g	黑碳质量分数 B (%)	黑碳平均含量 B (%)	二次氧化损失率 (A-B) / A (%)
0.502 9	0.450 5	89.580 4	87.875 7	0.503 9	0.422 5	83.846 0	83.287 3	5.22
0.503 5	0.459 1	91.181 7		0.503 5	0.419 0	83.217 5		
0.503 1	0.438 4	87.139 7		0.503 2	0.420 0	83.465 8		
0.503 2	0.433 9	86.228 1		0.504 0	0.422 0	83.730 2		
0.503 7	0.443 3	88.008 7		0.502 5	0.417 7	83.124 4		
0.503 2	0.428 3	85.115 3		0.503 4	0.414 5	82.340 1		

注: A 为一次氧化实验结果, B 为二次氧化实验结果。

表 3 人工石墨样品二次氧化损失率实验结果

Table 3. Loss ratio due to extra oxidation for artificial graphite samples

样品质量 A/g	黑碳质量 A/g	黑碳质量分数 A (%)	黑碳平均含量 A (%)	样品质量 B/g	黑碳质量 B/g	黑碳质量分数 B (%)	黑碳平均含量 B (%)	二次氧化损失率 (A-B) / A (%)
0.502 1	0.456 3	90.878 3	89.277 0	0.5023	0.404 9	80.609 2	82.903 4	7.14
0.503 0	0.450 0	89.463 2		0.503 0	0.417 3	82.962 2		
0.502 5	0.452 0	89.950 2		0.502 0	0.410 4	81.753 0		
0.503 5	0.443 4	88.063 6		0.506 3	0.427 4	84.416 4		
0.503 5	0.449 9	89.354 5		0.502 3	0.418 0	83.217 2		
0.503 0	0.442 4	87.952 3		0.502 0	0.424 0	84.462 2		

注: A 为一次氧化实验结果, B 为二次氧化实验结果。

表 4 黑色岩系岩石样品二次氧化损失率实验结果

Table 4. Loss ratio due to extra oxidation for samples from the black rock series

样品质量 A /g	黑碳质量 A /g	黑碳质量分数 A (%)	黑碳平均含 量 A (%)	样品质量 B /g	黑碳质量 B /g	黑碳质量分数 B (%)	黑碳平均含 量 B (%)	二次氧化损 失率 (A-B) /A (%)
2.003 4	0.137 6	6.868 3	6.582 1	2.005 2	0.112 4	5.605 4	5.559 9	15.5
2.002 5	0.129 7	6.476 9		2.001 5	0.108 4	5.415 9		
2.002 8	0.126 2	6.301 2		2.004 3	0.113 2	5.647 9		
2.003 1	0.123 7	6.355 1		2.003 2	0.113 0	5.641 0		
2.002 4	0.137 6	6.871 8		2.003 2	0.108 5	5.416 3		
2.003 4	0.132 6	6.618 7		2.002 6	0.112 8	5.632 7		

注: A 为一次氧化实验结果, B 为二次氧化实验结果。

相比之下,黑色岩系地质岩石样品具有更高的额外氧化损失率,这是因为其经历了地球演变过程中的各种地质作用,表面元素碳结构疏松,粒度较细,因此更容易被氧化;而人工黑碳、人工石墨经过高温高压结构更加致密,导致其氧化损失率相对较低。

5 黑碳测定方法的误差分析

本次实验样品系采自于贵州遵义松林中南村尖峰顶剖面的黑色岩系火山粘土岩 ZNRP3-8,采用本文提出的实验方法来测定黑碳的含量并进行误差分析。

根据王旭^[24]等人的误差来源条件实验,不均匀混和的样品不均匀程度个别可达 10%~20%,其实验相对标准偏差达 8.89%。为了将分布不均匀而导致的实验误差减小到最低程度,在实验前将样品充分混和均匀后在 60℃下烘干干燥,称取 6 个平行样品进行黑碳含量的测定,由表 4 计算得到的实验

相对标准偏差为 3.77%。这些误差主要由以下几种因素造成:HF-HCl 处理及氧化处理过程、样品离心、转移过程及称量误差。

为了测定误差来源,对 HF-HCl 处理和氧化处理两个单步实验误差进行了验证。HF-HCl 处理误差实验数据见表 5,这一单步实验的偏差为 1.99%,实际上还要比该值小一些,因为该偏差除由 HF-HCl 处理后的称量引起外,还会由样品离心、转移过程中的损失及处理前称量过程引起。

同样方法,用 HCl 和 HF-HCl 处理得到均匀样品后,再用 0.1 mol/L $K_2Cr_2O_7$:2 mol/L H_2SO_4 氧化处理,平行实验测量数据见表 6,这一单步实验的偏差实际上也要比 3.11% 小。因为该偏差除由氧化后称量过程引起外,还会由样品离心、转移过程中的损失及处理前称量过程引起。

表 5 黑色岩系岩石样品 HF-HCl 单步处理平行实验结果

Table 5. Results of parallel experiment for HF-HCl single treated samples from the black rock series

原始样品质量 (g)	经 HCl 均匀处理后 样品质量 A (g)	处理后样品中黑 碳质量 B (g)	处理后样品中黑碳 含量 B/A (%)	标准偏差(s)	相对标准偏差 (%)
2.0032	1.8939	0.1367	7.2179	0.1430	1.99
2.0016	1.8924	0.1362	7.1972		
2.0024	1.8937	0.1399	7.3877		
2.0021	1.8923	0.1368	7.2293		
2.0029	1.8964	0.1327	6.9975		
2.0018	1.8912	0.1330	7.0326		

表 6 黑色岩系岩石样品 $K_2Cr_2O_7$ 氧化处理平行实验结果

Table 6. Results of parallel experiment for $K_2Cr_2O_7$ oxidation treated samples from the black rock series

原始样品质量 (g)	经 HCl 和 HF-HCl 均匀 处理后样品质量 A (g)	处理后样品中黑 碳质量 B (g)	处理后样品中黑碳含量 B/A (%)	标准偏差(s)	相对标准偏差 (%)
2.0045	0.7423	0.1404	18.9142	0.580799	3.11
2.0038	0.7391	0.1331	18.0084		
2.0027	0.7399	0.1380	18.6512		
2.0023	0.7249	0.1427	19.6855		
2.0048	0.7169	0.1339	18.6776		
2.0036	0.7232	0.1321	18.2660		

6 结论

(1) 本方法对普通的沉积物黑碳测定方法进行改进,使之适用于黑色岩系中黑碳的测定。本方法的加标回收率为 91%~94%,其中近 6%~9%的

损失主要来自称量过程、样品离心后转移过程及额外氧化。

(2) 被额外氧化的黑碳比例因样品类型不同而存在明显差异,一般都在 2%~17% 之间。对人工黑碳和人工石墨的额外氧化损失率分别为 5.22% 和

7.14%, 而对黑色岩系岩石样品的额外氧化损失率达 15.5%, 这可能是因为其经历了地球演变过程中的各种地质作用, 表面元素碳结构疏松, 粒度较细, 因此更容易被氧化; 而人工黑碳、人工石墨经过高温高压结构更加致密, 导致其氧化损失率相对较低。

(3) 平行实验的结果表明, 该方法的相对总体偏差仅为 3.77%, 而且单步实验误差都小于总体偏差, 说明方法的实验误差是稳定和可信的。独立来源的误差累积为: $E^2_{\text{total}} = E^2_A + E^2_B + \dots + E^2_N$, E 为相对误差。如上所述, HF-HCl 和氧化单步处理以及

样品转移的损失和称量误差为方法累积误差的主要来源。根据实验结果, HF-HCl 处理带来的误差为 1.99%, $K_2Cr_2O_7$ 氧化处理为 3.11%, 转移和称量带来的误差估计在 0.5%~1%, 因此总体误差累积为 3.73%~3.83%, 与平行实验总体偏差结果较为接近。

鉴于该实验方法较小的偏差和较好的平行性, 本方法应用于黑色岩系岩石样品中黑碳含量测定是切实可行的。

参 考 文 献

- [1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution[M]. New York : John Wiley, 1985
- [2] Skjemstad J O, Donald A, Reicoskyb C, et al. Charcoal Carbon in U.S. Agricultural Soils[J]. Soil Sci. Am. J., 2002, 66: 1 249—1 255
- [3] Schmidt M W I, Skjemstad J O, Gehrte E, et al. Charred organic carbon in German chernozemic soil[J]. Euro. J. Soil Sci., 1999, 50: 351—365
- [4] Rockne K J, Taghon G L; Kosson D S. Pore structure of soot deposits from several combustion sources[J]. Chemosphere, 2000, 41: 1 125—1 135
- [5] Griffin J J, Goldberg E D. The fluxes of element carbon in coastal marine sediments[J]. Limnol Oceanogr., 1975, 20: 456—463
- [6] Bird M I. Fire in the earth sciences[J]. Episodes, 1997, 20: 223—336
- [7] 张旭东, 梁超, 诸葛玉平, 等. 黑碳在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用[J]. 土壤通报, 2003, 34 (4): 349—353
- [8] Kuhlbusch T A J, Crutzen P J. Black carbon, the global carbon cycle, and atmospheric carbon dioxide[A]. In: Levine J S. Biomass Burning and Global Change[C]. MIT Press, Cambridge MA, 1, 1996, 160—169
- [9] Suman D O, Kuhlbusch T A L, Lim B. In: Clark J S. Sediment records of biomass burning and global change[M]. New York : Springer-Verlag, 1996, 271—293
- [10] Lichtfouse E, Budzinski H, Garrigues P, et al. Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: ^{13}C , ^{14}C and biomarker evidence [J]. Org. Geochem., 1997, 26: 353—359
- [11] Glaser B, Balashov E, Haumaier L, et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region [J]. Org. Geochem., 2000, 31: 669—378
- [12] Golchin A, Clarke P, Baldock J A, et al. The effect of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by ^{13}C NMR spectroscopy. II. Density fraction[J]. Geoderma., 1997, 76: 175—192
- [13] Haumaier L, Zech W. Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids[J]. Org. Geochem., 1995, 23: 191—196
- [14] Skjemstad J O, Taylor J A, Janik L J, et al. Soil organic carbon dynamics under long-term sugarcane monoculture[J]. Aust J. Soil Res., 1999, 37: 151—164
- [15] Skjemstad J O, Taylor J A, Smernik R J. Estimation of charcoal (char) in Soil[J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1999, 30: 2 283—2 298
- [16] Fearnside P M. Global warming and tropical land-use change: Greenhouse gas emissions from biomass burning, decomposition and soils in forest conversion, shifting cultivation and secondary vegetation[J]. Clima. Changes, 2000, 46: 115—158
- [17] Seland O, Iversen T A. Scheme for black carbon and sulphate aerosols tested in a hemispheric scale, Eulerian dispersion

- model[J]. *Atmos. Environ.*, 1999, 33: 2 853—2 879
- [18] Wolbach W S, Anders E. Element carbon in sediments: Determination and isotopic analysis in the presence of kerogen[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53(7): 1 637—1 647
- [19] Rose N L. A method for the extraction of carbonaceous particles from lake sediment[J]. *J Paleolimnol*, 1990, 3: 45—53
- [20] Emiliani C, Price D A, Seipp J. Is the post-glacial artificial?[J]. *Geochem Soc Spec Publ*, 1991, 3: 229—231
- [21] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays[J]. *Chem Geol*, 1996, 131: 143—154
- [22] Bird M I, Grocke D R. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 3 413—3 423
- [23] Masiello C A, Druffel ERM. Black Carbon in Deep - Sea Sediments[J]. *Science*, 1998, 280: 1 911—1 913
- [24] 王旭, 于赤灵, 等. 沉积物中黑碳的提取和测定方法误差分析和回收率实验[J]. *地球化学*, 2001, 30 (5): 339—444

DETERMINATION OF BLACK CARBON IN BLACK ROCK SERIES AND ERROR ANALYSIS OF THE METHOD

LING Rong-xiang^{1,2}; LUO Tai-yi¹, ZHOU Ming-zhong^{1,2}

(1. Institution of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduation School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

The basic concept, investigation status, research significance, the way of extraction of black carbon in sediments are summarized in this paper. Dusty gabbro and microlite graphite were prepared as specimens in different proportions and measured for black carbon in order to prove the reliability of the experiment method. The result shows the losses due to oxidation differ from one to another after extra oxidation of different kinds of examples. The contents (general 6.5821%) of black carbon in rock samples from the black rock series were chemically analyzed. After one-off ration procedure and experiment step by step, the gross relative deviation was reduced to 3.77% for the whole experiment procedure, of which 1.99% accounts for HF-HCl single treatment and 3.11% for K₂Cr₂O₇ oxidation. The experiment indicates the analysis method is feasible.

Key words: black rock series; black carbon; loss ratio due to oxidation