

文章编号: 1000-0550(2006) 04-0531-09

Mastersize 2000 型激光粒度仪分析数据 可靠性检验及意义^①

——以洛川剖面 S4 层古土壤为例

雷国良¹ 张虎才^{2,1} 张文翔¹ 牛洁¹ 杨明生¹
陈 震¹ 樊红芳¹ 常凤琴¹ 李斌¹

(1. 中国西部环境教育部重点实验室 兰州大学资源环境学院 兰州 730000; 2. 中国科学院南京地理与湖泊研究所 南京 210008)

摘 要 黄土、古土壤剖面中物质粒度是恢复古环境的重要指标之一。精确地测定粒径的大小,是准确而可靠获取气候变化信息的基本前提。通过对洛川典型黄土剖面古土壤 S4 及相临黄土层高密度、连续样品多次重复粒度测试结果经统计分析表明:粒径测量的误差主要来自于两方面,即仪器测量与前处理过程,其中前处理过程的影响是粒度测量中误差的主要来源。同时证明,单次测量结果具有不确定性,因此可靠的粒度参数需经多次测量平均获得。但是,此过程会导致某些快速变化信息的丢失和因峰态的平滑而造成粒度变化所反映的变化幅度弱化。

关键词 洛川黄土剖面 S4 粒度分析 面积差异 测量误差

第一作者简介 雷国良 男 1981 年出生 硕士研究生 自然地理

通信作者 张虎才 E-mail: zhanghc@niglas.ac.cn

中图分类号 P534.63 **文献标识码** A

粒度是一个比较成熟的古环境指标,它具有易于采样、前处理过程相对简单、测量速度快等特点,因而应用范围很广,尤其是在深海沉积物和黄土研究方面起了很重要的作用^[1~8]。前人对于粒度这一恢复古环境的指标的研究已经相当深入,提出了很多表征粒度的参数来进行古环境恢复;也有不少学者对粒度的处理方法进行过系统的讨论^[9~12],分析了不同前处理方法对测量结果所产生的影响。

中国黄土记录了东亚季风变迁的历史,黄土、古土壤的粒度作为季风变化的替代指标得到了广泛的应用^[1~8]。大量的实验结果表明从黄土、古土壤中分离的石英颗粒粒度可作为冬季风强度指标^[13,14],然而,如何准确地获取黄土—古土壤的粒度分布仍存在较大的异议,一方面由于实验测量仪器不同,另一方面实验中前处理方法的不同使测量结果之间很难对比。目前关于不同前处理方法对粒度测量的影响已有报道,据前人的研究表明^[9],用不同方法所得出的粒径的测量结果相差很大,特别是不同的前处理方法对黄土粒度测量结果有很大的影响。不同的前处理方法对于样品的分散程度不同,就平均粒径而言,其

变化范围 -2.99% ~ 62.58%。实验表明,较为彻底地除去有机质与碳酸盐并加六偏磷酸钠分散的方法是目前黄土—古土壤粒径测量中较好的前处理方法^[9,10]。但对于同种前处理方法粒度测量重复性的研究还未见详细的报道,即关于采用相同的前处理方法对同一样品进行多次重复测量是否会产生误差、误差有多大问题的研究方面未见报道。本文以著名的洛川黄土剖面第四层古土壤为例,通过对剖面上选取的样品全样粒度的测量,比较了同种处理方法对同一样品在重复的测量过程中所产生测量结果的差异性进行了探讨。

1 研究剖面概况

洛川剖面位于陕西省洛川县城南约 5 km 的坡头村(35°45'N, 109°25'E),是我国第四纪标准剖面之一。前人对此剖面已作了大量的研究工作^[1]。本文所选用的样品主体为第四层古土壤(S4),同时包括与 S4 相邻的约 30 cm 左右的黄土样品。

S4 为复合型古土壤^[16~18],上部为以亚粘土为质地的棕褐色古土壤;中部为红棕色、具粒状和棱状结

①中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金(批准号:40371117)资助项目。

收稿日期:2005-10-10;收修修改稿日期:2005-12-13

构、碳酸盐呈假菌丝体的粘化层;下部棕褐色亚粘土。古土壤层中以 2 cm 均等间距连续采样,在黄土层中以 4 cm 为间距采样。

2 粒度分析方法与原理

2.1 粒度分析仪器和误差分析

粒度分析可分为两个主要环节:样品的前处理和粒度测量。样品前处理的目的是将原始样品分散成单颗粒,也就是将颗粒恢复到原始状态以便于下一步的仪器测量。本研究中所使用仪器为英国马尔文公司生产的 Mastersize 2000 型激光粒度仪。

Mastersize 2000 型激光粒度仪工作原理为:颗粒在激光束的照射下,其散射光的强度与颗粒的直径成反比关系,散射光强度随颗粒粒径的增加呈对数规律衰减,通过接受和测量散射光的能量分布就可以得出颗粒的粒度分布特征。该型粒度仪的测量范围为 0.02~2000 μm ,在该测量区间共可获得 100 个粒级的百分含量数据,并给出每一粒级的百分含量,同时可提供粒度分布曲线和累积曲线。与其它粒度分析仪相比, Mastersize 2000 型激光粒度仪测量的范围广、精度高,所需的样品量少,数据的采集速度快,对小颗粒测量精度较高,全样准确率优于 1%,从而减少了环境样品的用量也加快了样品的测量速度,并有灵活多样的附件与配置可以充分的发挥仪器的性能。

从理论上讲,对相同样品平行分析结果而言,由于每次所采用的处理方法一样、测量仪器相同,因此最终所测出的结果也应当相同。但在实验过程中,同一样品重复测量结果并不完全相同,重复测量之间总存在一定的偏差。实验证明,在本文所采用的方法与仪器的情况下,重复测量之间的偏差无法彻底消除。对于具体的研究工作来讲,只有相对准确、可靠的数据才能被用来作为研究环境变化的指标。因此研究粒度测量的可重复性,提高分析的精度,减少测量中的误差,尽可能地获得真实的粒径信息满足高分辨率的古环境研究的需要是非常有意义的。

2.2 样品的前处理

由于沉积过程中在黄土—古土壤中保存了大量的有机质、碳酸盐等,而且在沉积后的压实成岩过程中不断发生各种物理化学变化,造成沉积物的胶结,从而不利于粒度的测量,因而在粒度测量中,前处理过程是必要的。对黄土古土壤^[9]、风成红粘土^[10]、浅海沉积物^[12]和湖泊沉积物^[11]的粒度测量的试验研究,都揭示了前处理工作及分散条件的选择对粒度测

量的重要性,如果不考虑前处理方法而讨论样品的粒度分布特征是没有意义的。

对黄土—古土壤样品而言主要是除去样品中的有机质和碳酸盐等胶结物质,研究者提出了较好的前处理方法。由于黄土和古土壤中部分粘土矿物的形成可能与黄土沉积后的成壤作用有关^[1,13],为除去这一影响,可以采用较彻底的前处理方法以除去与成壤作用有关的有机质、碳酸盐和粘土矿物等^[9]。这一方法被广泛用于现代海相、陆相水成及风成沉积物粒度分析中^[9~12],也是目前黄土—古土壤粒度测量中推荐的最佳方法^[9,10]。其具体方法为:取样品 0.2~0.5 g 加入 10 ml 浓度为 10% 的 H_2O_2 ,在加热板上加热使其充分反应以有效的除去样品中的有机质,之后加入 10 ml 浓度为 10% 的 HCl 并煮沸使其充分反应除去碳酸盐。将烧杯中注满蒸馏水并静置一夜,抽去上层清液,加入 10 ml 浓度为 0.05 mol/L 的六偏磷酸钠分散剂并用超声波清洗机振荡 10 min 后使用 Mastersize 2000 粒度仪进行测量。本次实验分析中对所有样品均采用相同的处理方法,即每个样品用相同的处理和测量过程,分别做 5 次重复测量。

2.3 粒度测量误差的表述

Mastersize 2000 型激光粒度仪可借助其提供的软件给出各级粒径的分布曲线、累积分布曲线、中值粒径等很多信息。要比较同一样品重复测量结果的差异情况有很多方法,可以用某一组段的粒径相对差异、常用的粒度参数的差异、粒径分布曲线或累积分布曲线差异来比较。但是,粒度参数或某一组段粒径差异比较方法不能反映全样粒度的差异,而且在样品之间比较时因参照对象不同导致对比性较差。相对而言,粒径分布曲线或累积分布曲线表现了粒度测量的全部信息,可以很好的反映重复测量之间的整体差异情况,不会丢失原始信息。因此本研究中采用这种比较方法来表征粒度的差异情况,即采用计算不同测量结果之间的分布曲线不相同部分的面积作为误差的替代指标,在此称为“面积差异法”。

面积差异的计算采用积分法,将两条曲线与 X 轴之间不重合的区域进行求和。这种方法可以很好的显示同一样品重复测量结果之间的差异情况,如果两条曲线很相似,则两条曲线的不重合部分的面积就较小,反之则较大。从理论上讲,同一样品的粒度分布应当完全相同,即每次测量的曲线应完全重合,所计算的面积差异也应为零(或是接近零),但在实际的操作过程中,得到的完全可重复的数据结果很少,

所测结果往往都存有一定的差异。图 1 为测量过程中两个样品重复测量结果的体积分布曲线, A 图为差异较小、重复性好的数据结果, B 图则为差异较大、可重复性较差的数据结果。所有样品的测量中,有些结果重复性的比较好,有些结果重复性比较差,只能是曲线的大部分面积重合,这种差异是源于仪器,还是前期处理的影响,是个很值得考虑的问题。这些偏差对测量结果有什么影响,如何认识这些偏差对粒度参数的应用至关重要。

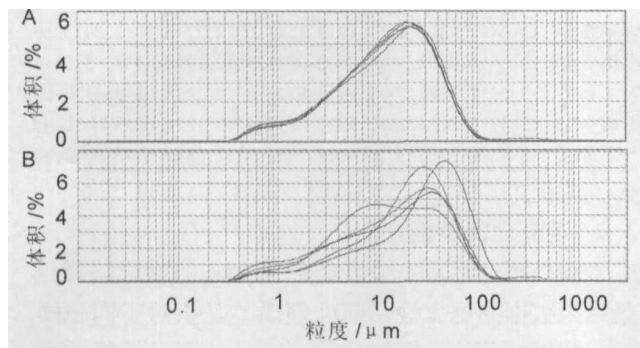


图 1 同一样品重复测量的粒度分布图

Fig 1 Distribution of grain size frequencies obtained from the repeated measurement of the same sample

面积差异具体方法如图 2 所示,曲线 E1 与 E2 为粒度测量仪所给出的粒度分布曲线, X 轴为粒度(坐标按以 10 为底的对数给出), Y 轴为体积百分比,曲线与 X 轴之间的面积和为 100%。两条曲线相交的部分为 A, B, C(实际的测量曲线之间的不重合情况更为复杂,在此仅为说明举例),则 A, B, C 三部分面积的和可用来表现两条曲线的差异(在软件中可以给出各个粒度段的体积百分比,各部分面积可通过积分算出),本文所用的面积差异表示为:

$$s = (A + B + C) / 2$$

具体过程为:在处理软件中将粒径从 0.01 ~ 2000 之间按对数方式分成 100 个粒度段 $k_1, k_2, k_3, \dots, k_n (n=100)$, 对应的体积为 $V_1, V_2, V_3, \dots, V_n (n=100)$, 并且 $\sum_{n=1}^{100} V_n = 100\%$;

则对于两条对比的曲线 A 与 B 的面积差异程度为

$$s = \sum_{i=1}^{100} [\max(A \cdot k_i, B \cdot k_i) - \min(A \cdot k_i, B \cdot k_i)] / 2 \quad (1)$$

为计算方便,可简化为:

$$s = \sum_{i=1}^{100} \max(A \cdot k_i, B \cdot k_i) - 1 \quad (2)$$

$$\text{或 } s = 1 - \sum_{i=1}^{100} \min(A \cdot k_i, B \cdot k_i) \quad (3)$$

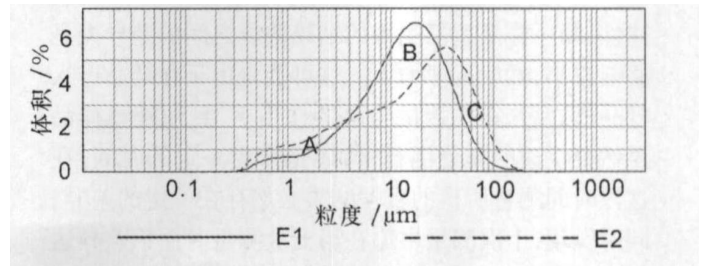


图 2 面积差异方法示意图

Fig 2 The methods of area discrepancy

3 实验结果与误差来源分析

按照前人所推荐的前处理方法,本实验对 S4 及相临黄土层的 135 个样品进行了 5 次重复测量,数据分析表明,在整个剖面上中值粒径的变化范围为 3.8% ~ 49.2% (平均值为 18.8%); 小于 2 μm 的细粒结果变化范围为 7.5% ~ 60.6% (平均值为 31.7%); 大于 64 μm 的粗粒结果变化范围为 3.8% ~ 73.3% (平均值为 37.2%)。在整个剖面中用多次测量平均的方法所得到的粒度参数,中值粒径、小于 2 μm 的细粒部分和大于 64 μm 的粗粒部分的最大变化幅度分别为 45.2%、42.6% 和 79.3%, 与此相比单次测量的变化幅度有些已超过了整个剖面中此参数的变化幅度,这样的数据显然不能用来重建古环境信息。因此在粒度的测量过程中,单次的测量并不可靠,具有不确定性。

重复性测量的差异如此大,找到差异的来源一方面可以深入地认识数据的含义,另一方面也可以改进仪器与实验方法,为古环境研究提供更多、更准确的证据信息。本文就以差异的产生分析对这个问题进行论述。

3.1 仪器误差分析

粒度分析由早期的沉降法与筛析法逐渐发展到先进的激光粒度仪,仪器的测量结果与可重复性都有了很大的提高^[15]。为检验 Mastersize 2000 型激光粒度仪在重复测量的过程中是否会产生结果的差异,在实验中对 10 组样品分别做了同一前处理情况下的重复测量。由于测量样品的前处理是同一过程,因此测量结果的差异应与前处理无关,反映的误差应与仪器有关。按上文论述的方法,其面积差异对比结果如表

1. 从表中可以看出其变化范围为 0.1% ~ 2.8%, 平均为 0.84%, 差异很小, 在软件给出的分布图中几乎看不出什么差异, 说明面积差异法对细微差异表现明显。观察面积差异发现其随重复次数存在一定的规律性, 同一样品重复测得的结果曲线之间的差异先是逐渐减小, 然后逐渐增大。这可能是由于在样品进入样品槽之后, 在搅拌机与泵的作用下, 悬浊液与样品虽然会快速的充分混合, 但还是需要一定的时间, 在这段时间测量所得的数据结果必然存在一定的差异。同时发现, 十次测量中均在第五次测量时面积差异达到最小(约为加入样品后两分钟), 说明此时悬浊液达到最佳的混合状态, 所得到的数据最为可靠, 即样品加入样品槽后立即测量或是过很长时间再测量都不能得到较好的数据结果。对比表 2 可以发现, 十组数据的中值粒径的变化趋势比较明显一致, 都是呈一直下降的趋势, 变化的范围为 4% ~ 8.2%, 这可能是由于大颗粒受到的重力起主导作用, 运动以下沉为主不能完全分布混合到悬浊液中, 从而使测量中的大颗粒部分减少, 使中值粒径减小。这也说明了测量过程中因时间关系, 对于大颗粒的测量相对误差要大。由以上的分析说明, Mastersize 2000 粒度仪测量自身的精度很高, 结果的差异主要不是因仪器自身造成的, 是由于测量过程中对测量时间的控制与操作条件的影响, 测量过程中大颗粒的下沉使粒径趋向细化,

表 1 部分样品同一前处理过程重复测量面积差异比较 (%)

Table 1 The comparison of area discrepancy of some samples under the same pre-treatment and repeated measurement (%)

测量次数	Lc01	Lc02	Lc03	Lc04	Lc05	Lc06	Lc07	Lc08	Lc09	Lc10
第 1 次	1.96	0.98	1.45	1.50	1.50	1.72	1.54	1.53	2.32	1.51
第 2 次	1.10	0.68	1.00	1.72	1.17	1.03	1.33	1.20	1.68	1.27
第 3 次	0.75	0.46	0.31	1.04	1.54	0.84	0.98	0.62	0.99	0.55
第 4 次	0.41	0.19	0.14	0.45	0.49	0.18	0.72	0.56	0.79	0.35
第 5 次	0.13	0.12	0.15	0.17	0.23	0.14	0.18	0.28	0.35	0.09
第 6 次	0.59	0.20	0.16	0.41	0.43	0.25	0.33	0.28	0.66	0.61
第 7 次	0.62	0.36	0.36	0.87	0.66	0.69	0.56	0.56	1.00	0.84
第 8 次	0.65	0.44	0.68	0.66	0.82	0.53	0.85	0.94	1.25	0.91
第 9 次	1.12	0.52	0.76	1.09	1.29	1.07	1.17	1.03	1.52	1.31
第 10 次	1.22	0.71	0.74	1.39	1.53	1.16	1.65	1.42	1.32	1.35

从而使中值粒径变小。有学者认为粒径的细化是由于颗粒被超声击碎从而使峰态偏移, 本文认为这不是主要原因。总体来说, Mastersize 2000 型激光粒度仪精度很高, 自身产生的误差很小, 测量时平均情况下误差小于 0.84%, 对于不同的样品有不同的要求, 此

过程的误差对结果影响不大, 可以忽略。

表 2 部分样品同一前处理过程重复测量中值粒径比较 (μm)

Table 2 The comparison of Md (μm) of some samples under the same pre-treatment and repeated measurement

测量次数	Lc01	Lc02	Lc03	Lc04	Lc05	Lc06	Lc07	Lc08	Lc09	Lc10
第 1 次	14.4913	2612.9111	7613.6912	1912.7913	8114.8413	87				
第 2 次	14.2013	2112.7811	7913.5211	9912.7213	7014.6413	81				
第 3 次	14.0913	1512.5611	5713.6511	9512.6313	5014.2913	56				
第 4 次	13.9613	0212.5011	3813.3511	7712.4913	4814.3313	50				
第 5 次	13.8513	0012.4611	2713.2011	7412.3213	4014.0113	35				
第 6 次	13.6812	9312.4611	1913.1511	6512.2713	3013.8413	20				
第 7 次	13.6612	8412.3711	0513.0211	5612.1913	1713.7513	16				
第 8 次	13.6312	8312.2911	0912.9711	5912.1113	0513.7113	06				
第 9 次	13.4912	8112.2610	9912.8811	4412.1213	0413.6412	94				
第 10 次	13.4612	7312.2610	9012.7811	4211.8812	9113.6212	84				

3.2 前处理的误差分析

前处理过程是一个很重要的过程, 直接影响着测量结果数据的可靠性。前处理误差是指对于同一样品在相同的前处理操作过程所产生的测量结果的差异。一般来讲, 在样品未测量之前很难对处理过程做出评价, 差异只能通过仪器测量的结果显现出来, 而最后的数据结果所揭示的面积差异, 是所有差异的总的表现, 因此如何区分前处理阶段与测量阶段的误差是个难点。本文前面论述表明, 仪器测量过程的误差平均要小于 0.84%, 从总差异中减去这部分差异就是前处理这一过程中所存在的差异。因此前期的处理上误差可以与仪器误差区分。

应用面积差异法, 本文计算了 135 个样品五次测量结果的面积差异(取各次测量之间差异的平均值, 图 3), 同时为了对比面积差异方法, 我们用统计的方法计算了五次结果中值粒径的标准差, 粗粒径(大于 64 μm)的标准差与细粒径(小于 2 μm)的标准差随面积差异的变化情况。由图中可以看出, 面积差异与各参数指标的标准差呈正比关系, 面积差异的大小不仅反映了重复测量之间曲线的差异, 也反映了粒度参数的变化情况。各样品的重复测量之间面积差异平均差值为 2.1% ~ 12.8% 的, 总体平均误差为 6.1%, 与仪器所造成的误差相比大很多, 不过其下限与仪器的上限误差很接近, 都为 2% 左右。这也就说明用 Mastersize 2000 激光粒度仪在本文所采用的前处理方法的情况下, 至少都会存在 2% 左右的误差。数据统计结果表明: 面积误差低于 4% 的有 14 个样品(占 17%), 面积误差低于 6.1% 的有 69 个样品(占 51.1%), 面积误差低于 10% 的样品有 128 个(占

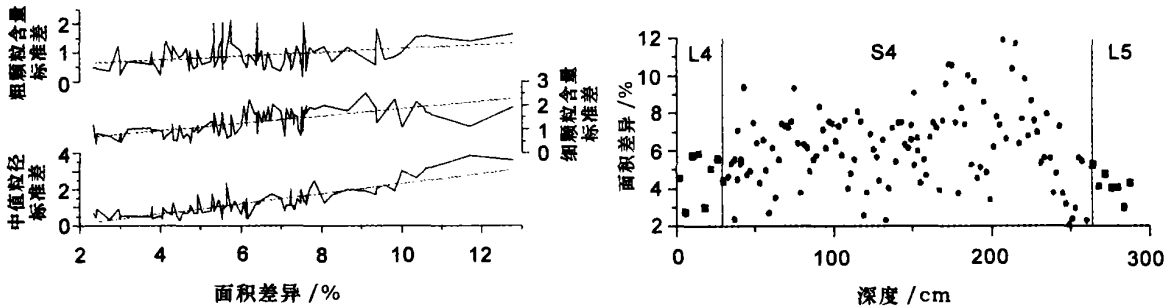


图 3 全部样品同一前处理方法下重复测量面积差异的比较

Fig 3 Comparison of all samples of area discrepancy using the same pre-treatment procedures

94.8%)。其它的 7 个样品的测量中,每次的测量差异都比较大,很可能是由于处理过程中受污染所致。图中还显示出一个十分明显的特征,即面积差异图中两端的黄土样品面积差都较小(面积差异平均为 4.3%),中间的古土壤样品部分面积差异相比较大(面积差异为 6.3%),说明黄土样品比占主体部分的古土壤样品在测量时产生的面积差异大。前人的研究表明:黄土与古土壤是有区别的^[18],安芷生等在研究洛川剖面后指出,古土壤的形成是成壤速率相对大于黄土堆积速率的结果;黄土与古土壤在物源与地球化学性状方面等都有差异^[18],古土壤的石英颗粒的粒径明显小于黄土^[6,13]。此处所表现出的面积差异也支持了黄土与古土壤在结构上有本质的差异的观点,同时也表明此种方法可能更适合于古土壤样品的粒度测量。

分析整个前处理过程,从取样到对样品处理直至测量,所用的前处理方法虽是前人推荐的方法,但也是粒度前处理过程中除石英颗粒提取外最为复杂的方法,前处理过程中的每一操作都可能对样品产生影响,破坏样品的原始信息,从而产生偏差。首先:在取样品时, Mastersize 2000 激光粒度仪所需的样品很少,这对环境样品较少时很有利。但一般情况下环境样品并不是均一的,即使是同一层位的样品,可能性质也会有较大区别,通常所测数据也只是样品所在层位的平均状态,因此取得混合均匀的样品是关键,由于本仪器所需样品量少,且样品不能过度研磨,因此同一样品多次测量时所用的样品并非完全均一,测量结果有所偏差也是必然的。其次,在用 H_2O_2 与 HCl 去除有机质与碳酸盐的过程中,虽可达到去除有机质与碳酸盐的目的,但也会破坏样品中的其它矿物,改变样品的原始信息,且除去碳酸盐后过量的 HCl 会增加颗粒凝聚的机会,如果洗酸不彻底那么测量结果

会偏粗。再次,分散剂与超声波的使用,可以防止细小颗粒絮凝,使样品达到较好的分散状态,但前人研究也表明^[10,11],加入分散剂后再利用超声,会因分散剂降低了颗粒凝聚的机会,增加颗粒之间的相互撞击,而使许多颗粒相互撞击而击碎,其次也使颗粒更直接受到超声波的撞击作用,在较强超声波时颗粒被击碎,这无疑对测量结果产生影响。因此前处理过程的误差很复杂,在此很难一一加以区分。考虑到操作过程中人为的偶然因素,有些样品重复测量结果不理想也是正常的,尽管如此,还不能对全部误差的产生原因,给出十分令人满意的解释。在本文采用的前处理过程下产生误差,这可能与方法本身有关。

3.3 不同粒级的面积差异

全面反映误差信息是面积差异参数的优点,尽管如此这一指标在从局部来分析误差的产生与原因尚存在不足。分析曲线上不同粒级的差异可以反映误差的分布情况,通过对面积差异参数的改进,就可以反映这些信息。在面积差异参数中,用面积 S 来反映差异,以 $\delta f = (1 - A / (A+B+C)) \times 100\%$ 来表示细粒部分的误差程度;用 $\delta c = (1 - C / (A+B+C)) \times 100\%$ 来表示粗粒部分的误差程度,那么整个曲线的差异分布就可以很明显的表现出来。本文在实际计算过程中,发现两条测量曲线相交的情况比较多,由三部分到七部分不等,在细粒部分、粗粒部分相交不存在明显的分界。本文研究发现,通过划分粒度计算不同粒度段上差异就可以很简单有效的得出不同粒级上差异的情况。在本文中将粒级分为三段:细粒($0 \sim 1.5 \mu m$)、中粒($1.5 \sim 11 \mu m$)和粗粒($11 \sim 100 \mu m$),在这三段范围内分别求出各段内的面积差异(图 4)。图中所示点的分布比较集中,基本在同一区域,说明了各粒级上的误差比较稳定,随样品的不同变化很小。对于所获数据按福特沃克公式计算的平

均粒径为 $5.87 \sim 6.55 \mu\text{m}$, 平均值为 $6.26 \mu\text{m}$; 样品的中值粒径为 $11.7 \sim 21.3 \mu\text{m}$, 平均值为 $15.4 \mu\text{m}$, 平均粒径小于中值粒径, 说明样品的峰态细偏。所选的 $11 \mu\text{m}$ 界线接近于样品粒度曲线最高峰的峰值, 在此部分面积差异变化所占权重为 $42.4\% \sim 68.7\%$, 平均值为 53.7% 。大于 $11 \mu\text{m}$ 颗粒体积在所有样品中全部大于 50% (平均值为 59.4%), 差异的权重重要大于所占体积比。对于小于 $2 \mu\text{m}$ 部分差异所占权重为 $7\% \sim 25.3\%$, 平均值 14.3% , 而体积只占 8.7% , 差异权重明显大于所占体积比; 而对于 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 部分两者分别为 32.01% 和 31.96% , 两者基本相当。对于 $>100 \mu\text{m}$ 组分体积仅占 1% 左右, 但面积差异比重占 6.9% , 说明对于 $100 \mu\text{m}$ 以上的粗颗粒仪器测量不准确, 容易产生偏差。以上分析说明粒度测试结果的差异在粒径的两端都较大, 总体来说细粒部分的差异要比粗颗粒部分大。这可能由于处理的过程中, 部分大颗粒碎成小的颗粒, 但这种变化又有不确定性, 所以也会造成重复测量中的差异。对于测量结果而言, 细粒部分指标可能不如粗粒部分准确。

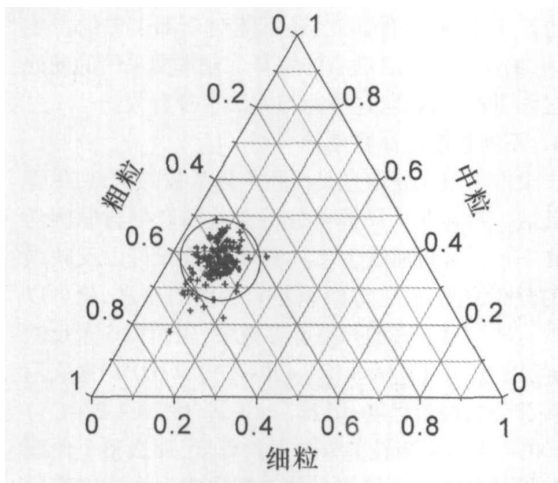


图 4 各样品不同分级段面积差异三角图

Fig. 4 Ternary diagram for area discrepancy of small size, middle size and large size

3.4 测试样品浓度对测量的影响

Mastersize 2000 粒度仪采用的是测量散射光强及空间分布计算粒度的分布, 其悬浮的颗粒由于布朗运动发生碰撞而产生聚沉, 颗粒的碰撞频率是影响颗粒聚沉的直接因素, 因此经处理的测试样品溶液的颗粒浓度会影响测量的结果。本实验采用的浓度为 $10\% \sim 20\%$, 如果样品浓度小于 10% , 视为废样需重

做; 浓度如果大于 20% , 可以采用稀释的方法调节到需要范围内。在测量过程中, 并不是所有处理的样品都能满足测量的要求, 对于浓度大于 20% 的样品, 虽可以采用稀释的方法调到所需的范围内, 但此操作会增加测量时样品槽的分散剂的量, 也就改变了测量的环境, 那么这是否会对测量结果产生影响呢? 部分样品的不同浓度测量结果对比表明(图 5), 面积差异变化范围为 $0.5\% \sim 6.0\%$, 平均为 2.3% , 相比同一遮光度下的多次测量所造成的误差要大一些, 但比同一样品重复测量中的误差小。面积差异与中值粒径差异随遮光度增大而增大, 说明测量环境对于结果有影响。分析表明, 在遮光度低于 30% 时, 粒度测量的重复性较好, 面积差异与中值粒径差异都很小; 在遮光度高于 30% 后, 面积差异与中值粒径差异都显著增大且变化不稳定。实验还表明当遮光度增大时, 所测的中值粒径有减小趋势。这可能是由于胶体中当排斥力占优势并达到足以阻碍胶粒由于布朗运动而发生碰撞聚沉的, 胶体处于稳定状态从测量中反映出来就是粒度细化。这说明本实验要求的遮光度上限比较严格。一般在测量的过程中, 在取样合理的情况下很少出现遮光度过高的情况, 因此这不是误差形成的主要原因。

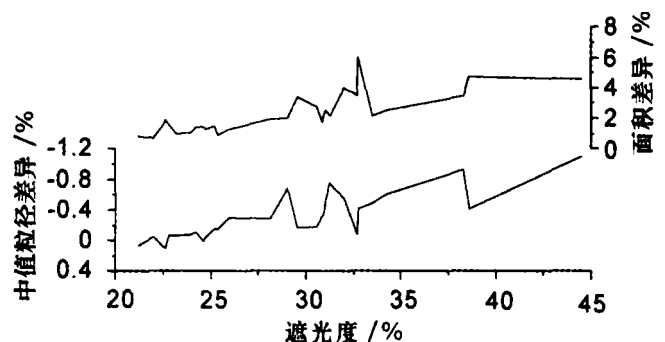


图 5 面积差异和中值粒径差异随遮光度变化关系

Fig. 5 Variation of area discrepancy and $M(d)$ with the obscuration

3.5 洛川黄土剖面 S4 标准粒度变化及其可能存在的问题

洛川黄土记录了古气候变迁的历史, 黄土—古土壤的粒度作为季风的变化的替代指标已得到广泛的应用。据鹿化煜等^[2,3]对洛川标准黄土剖面 S2 以上黄土地层样品的粒度分析, 发现不同的粒级具有不同的古气候意义, 提出 $7.8 \mu\text{m}$ 和 $31 \mu\text{m}$ 是两条重要的粒级分界线。 $>30 \mu\text{m}$ 各粒级的高含量值对应于相

对干冷的古气候阶段,反之对应于干冷程度较弱的阶段;2~8 μm 各粒级的低含量值对应于相对干冷的古气候阶段,反之对应于干冷程度较弱的阶段。但据郭正堂等^[17]研究,发育 S4 层位古土壤时为暖湿的环境,在深海记录中没有明显的反映,其特殊的形态代表了东亚季风的极端气候事件。参照前人的研究,在 S4 层位,采用各次测量结果平均的方法得到了 2~8 μm 与 >30 μm 的粒径(图 6),两者相关性非常好,呈负相关(相关系数为 -0.911)。曲线表明,在 S4 层位的早期,颗粒相对较粗可能为较干冷的环境,之后

细粒径逐渐增加,说明气候逐渐地变好。

表 3 洛川剖面 S4 各粒度参数相关性

Table 3 Comparison of the correlation between the grain size indexes of the typical S4 soil

粒度指标	平均	平均	平均	第 3 次	第 3 次	和
	2~8μm	>30μm	2~8 / >30μm	测量	测量	
平均 2~8μm	1.000	-0.911	-0.957	0.708	-0.872	4.448
平均 >30μm	-0.911	1.000	0.980	-0.660	0.961	4.512
平均 2~8 / >30μm	-0.957	0.980	1.000	-0.685	0.934	4.555

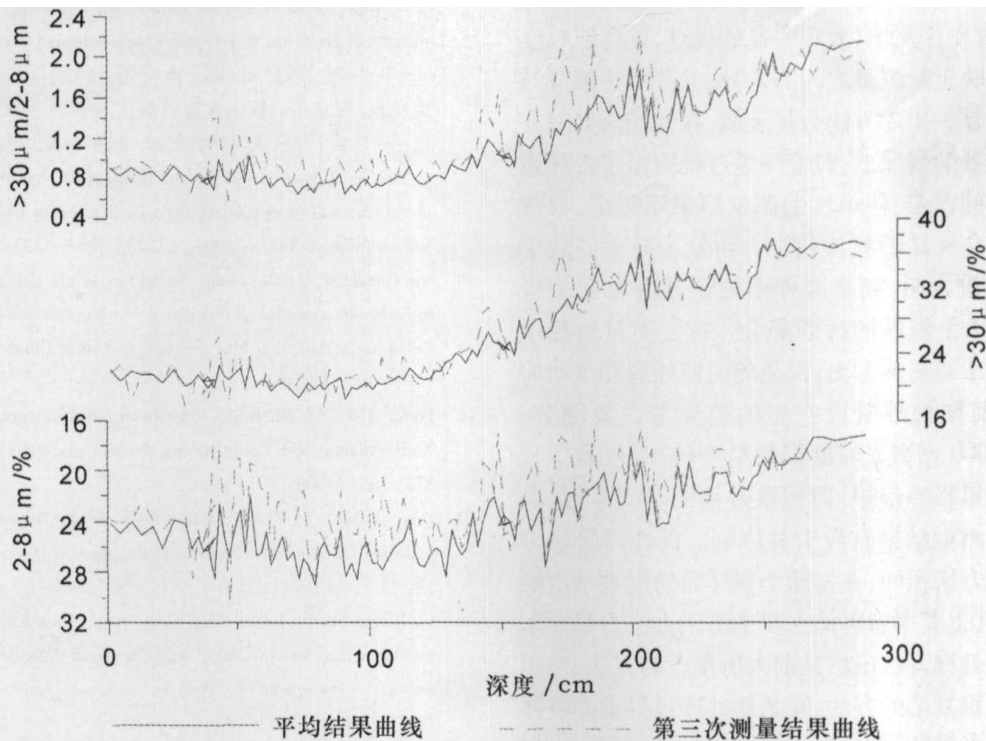


图 6 各参数平均情况下所得参数数据与第三次测量的比较

Fig 6 Comparison of the indexes between the average and the third measurement process

用平均的方法得出的曲线减少了实验过程中偶然因素造成的误差,但也因平滑的原因会导致了某些快速变化信息的丢失和因峰态的平滑而造成粒度变化所反映的变化幅度弱化(图 6),单次测量结果与平均所得参数的对比可见,平均之后粒径的变化较平滑,粒径变化的幅变明显较单次测量结果弱,但两者的相似性很好,在总的变化趋势上一致。对比发现 >30 μm 组分单次测量结果与平均的差异相对最小,说明 >30 μm 组分比较稳定,在测量过程中受偶然因素影响较小,很适合作为古环境参数,这与前人的研究一致^[3]。>30 μm 组分较稳定说明此粒级内的颗粒

达到了最佳的分散状态,同时也表明粗粒级指标比细粒级指标相对准确,更能反映样品的粒径信息。

平均方法得到的粒径参数丢失了快速变化的信息,单次测量的结果又带有不确定性。如何能利用粒度信息准确的反映出古环境的信息非常重要。2~8 μm 与 >30 μm 都是古环境的很好的代替指标,两者的比值也包含了古环境的信息,对比表明其比值与两,与其它几个指标的相关系数最高,两指标中不明显的变化部分也得到增强。本文认为 2~8 μm 与 >30 μm 的比值可以弥补两者的不足,是一个较好的替代指标,代表了东亚季风变化的相对强弱。

4 结论与讨论

黄土—古土壤的粒度分布虽有一个真实值,但由于颗粒数目非常大,因此较难得到总体的真实分布,所得到的结果只是基于统计基础的较接近真实的结果,因此重复测量过程中存在不同程度的误差是正常的。但重复性测量之间的误差对于结果的影响是值得关注的问题。

对洛川 S4 层位样品的 5 次重复测量的数据分析表明,面积差异方法是一个较好的衡量粒度测量结果的指标,具有操作简单,表现明显的优点,比传统粒度参数更能反映重复测量之间的差异,尤其对于细微的差异表现明显。用此方法分析表明,在相同前处理方法与分析仪器的情况下,粒度测量过程中由于各种原因都会产生的误差,使单次的测量结果不稳定,很可能不能代表全样品的粒度信息。由粒度频率曲线中分段误差分析表明,测量过程中的误差分布比较稳定,主要产生于粒度的两端部分。粒度测量过程中的误差来源主要有两方面:样品的前期处理和仪器的测量,其中前期处理阶段产生的差异是主要部分。Mastersize 2000 型激光粒度仪的精度较高,仪器本身对于测量结果影响很小,但测量过程的时间掌握、操作条件等对测定结果有较大的影响。前处理阶段因采用的处理方法相同,在排除个别样品的误差是由操作引起外,其主要误差可能主要来源于方法本身。本文采用的前处理方法虽然是前人所推荐的方法,但也是处理过程较复杂的方法,复杂的处理过程也必将降低测定的可重复性,这与本文的研究结果一致。面积差异的分析中还表明误差与样品的特性有关系,黄土与古土壤样品的重复测量中的面积差异就比较明显,这与黄土与古土壤本身结构的不同相一致。

通过误差分析基础上平均各次测量结果建立的 S4 阶段的曲线表明, $2\sim 8\ \mu\text{m}$ 与 $>30\ \mu\text{m}$ 组分有很好的相关性,代表了东亚季风的信息,与前人的研究一致。但平均之后曲线的变化很平缓,很可能丢失某些快速变化的信息或因峰态的平滑造成粒度变化所反映的变化幅度弱化。分析表明 $2\sim 8\ \mu\text{m}$ 与 $>30\ \mu\text{m}$ 比值可能是东亚季风更为敏感的指标。这些结果表明,粒度的测定和粒径在古环境中的应用中数据的处理非常重要,在古环境的重建中应予以重视。

致谢 徐齐治、孙东怀老师在实验设计过程中给予大力帮助并审阅了本文,特此致谢!

参考文献 (References)

- 1 刘东生,等. 黄土与环境. 北京,科学出版社, 1985. 1~481 [Liu T S et al Loess and the Environment Beijing Science Press 1985. 1~481]
- 2 鹿化煜,安芷生. 黄土高原黄土粒度组成的古气候意义. 中国科学 D 辑, 1998, 28(3): 278~283 [Lu Huayu An Zhisheng Paleoclimatic significance of grain size of loess-palaeosol deposit in Chinese Loess Plateau Science in China (Series D), 1998, 28(3): 278~283]
- 3 鹿化煜,安芷生. 洛川黄土粒度组成的古气候意义. 科学通报, 1997, 42(1): 66~69 [Lu Huayu An Zhisheng Paleoclimate significance of grain size in Luocheuan loess-palaeosol series Chinese Science Bulletin, 1997, 42(1): 66~69]
- 4 鹿化煜,安芷生. 黄土高原红粘土与黄土古土壤粒度特征对比——红粘土风成成因的新证据. 沉积学报, 1999, 17(2): 226~232 [Lu Huayu An Zhisheng Comparison of grain-size distribution of red clay and loess-palaeosol deposits in Chinese Loess Plateau Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(2): 226~232]
- 5 Sun Donghui An Zhisheng Su Ruixia et al Eolian sedimentary records for the evolution of monsoon and westerly circulations of northern China in the last 2.6 Ma Science in China (Series D), 2003, 46(10): 1049~1059
- 6 Porter S C An Zhisheng Correlation between climate events in the North Atlantic and China during the last glaciation Nature, 1995, 375: 305~308
- 7 Ding Zhongli Yu Zhiwei Rutter N W, et al Towards an orbital time scale for Chinese loess deposits Quaternary Sciences Review, 1994, 13: 39~70
- 8 Lu Huayu Li Li Huang Xiangping et al East Asia winter monsoon oscillation and its correlation with the North Atlantic Heinrich events during the last glaciation Progress in Natural Science, 1996, 6(6): 711~717
- 9 鹿化煜,安芷生. 前处理方法对黄土沉积物粒度测量影响的实验研究. 科学通报, 1997, 42(23): 2535~2538 [Lu Huayu An Zhisheng Pretreatment methods and influences of different pre-treatments on grain-size measurement of Loess Chinese Science Bulletin, 1997, 42(23): 2535~2538]
- 10 鹿化煜,苗晓东,孙有斌. 前处理步骤与方法对风成红粘土粒度测量的影响. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 22(3): 129~135 [Lu Huayu Miao Xiaodong Sun Youbin Pretreatment methods and their influences on grain-size measurement of aeolian "Red Clay" in North China Marine Geology & Quaternary Geology, 2002, 22(3): 129~135]
- 11 王君波,朱立平. 不同前处理对湖泊沉积物粒度测量结果的影响. 湖泊科学, 2005, 17(1): 17~23 [Wang Junbo Zhu Liping Influence of different pre-treatments on grain-size measurement of lake sediments Journal of Lake Sciences, 2005, 17(1): 17~23]
- 12 孙有斌,高抒,鹿化煜. 前处理方法对北黄海沉积物粒度的影响. 海洋与湖沼, 2001, 32(6): 665~671 [Sun Youbin Gao Shu Lu Huayu Influence of different pre-treatment procedures on the parti-

- cle-size distribution of surficial sediments in the Northern Yellow Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica* 2001, 32(6): 665~671]
- 13 孙有斌, 鹿化煜, 安芷生. 黄土-古土壤中石英颗粒的粒度分布. *科学通报*, 2000, 45(19): 2094~2097[Sun Youbin, Lu Huayu. An Zhisheng. Grain size distribution of quartz isolated from Chinese loess/paleosol. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(19): 2094~2097]
- 14 Xiao Jule, Porter S C, An Zhisheng et al. Grain size of quartz as an indicator of winter monsoon strength on the loess plateau of central China during last 130 000 yr. *Quaternary Research* 1995, 43: 22~29
- 15 Konert M, Vandenberghe J. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology* 1997, 44: 523~535
- 16 赵景波. 关中平原 420~350ka B. P. 的古土壤与环境. *地理学报*, 2005, 60(1): 32~40[Zhao Jingbo. Palaeosol developed and paleoenvironment in the Guanzhong Plain during 420~350 ka B. P. *Acta Geographica Sinica* 2005, 60(1): 32~40]
- 17 郭正堂, 姜文英, 吕厚远, 等. 东亚季风区极端气候事件及其原因. *地学前缘*, 2002, 9(1): 113~120[Guo Zhengtang, Jiang Wenying, Lu Houyuan, et al. Pleistocene climate extremes in East Asia and their causes. *Earth Science Frontiers* 2002, 9(1): 113~120]
- 18 胡雪峰, 鹿化煜. 黄土高原古土壤成土过程的特异性及发生学意义. *土壤学报*, 2004, 41(5): 669~675[Hu Xuefeng, Lu Huayu. Peculiarities in soil forming processes of paleosols in the Loess Plateau and their pedogenic implication. *Acta Pedologica Sinica* 2004, 41(5): 669~675]

The Reliability and Significance of the Grain-size Obtained by Mastersize 2000 Laser Analyzer: a case study on the typical S⁴ from Luochuan section

LEI Guo-liang¹ ZHANG Hu-cai^{2,1} ZHANG Wen-xiang¹ NIU Jie¹
YANG Ming-sheng¹ CHEN Yue¹ FAN Hong-fang¹ CHANG Feng-qin¹ LI Bin¹

1. Key Laboratory of Western China's Environment System, College of Earth and Environment Sciences, University of Lanzhou, Lanzhou 730000;

2. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

(Corresponding author: Hucai Zhang. Email: zhanghc@niglas.ac.cn)

Abstract The grain size of loess and paleosol sequence is regarded as one of the most important proxies to reconstruct paleoenvironment. To obtain the reliable information of climate changes, it is necessary to measure the grain size accurately. Using Mastersize2000 Laser Grain-size Analyzer, grain size of loess-paleosol samples taken from the typical S⁴ soil section of Luochuan is studied through multi-preparing processes. The results show that the error of grain size measurement originates from two kinds of aspects: measurement accuracy of the machine itself and samples pretreatment processes. On the experiment, pretreatment of samples is the primary influence factor. At the same time, it was found that credible data are not obtained only through one time measurement, but more time measurements are necessary, and the average result can be used as climate proxy. But this method may make the information of rapid climate changes lost and make changing range of the grain size inconspicuous which is affected by smoothness of the wave crest shape.

Key words the typical Luochuan loess section; S⁴; grain size analysis; area discrepancy; error