

文章编号: 1000-0550(2007) 05-0745-08

沉积物中元素碳的提取、鉴定及其古气候环境意义

周 斌^{1,2} 沈承德² 郑洪波¹ 陈晋阳³

(1 同济大学海洋与地球科学学院 上海 200092; 2 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640;

3. 上海大学环境与化工学院 上海 201800)

摘 要 通过化学氧化方法提取沉积物中元素碳物质,采用拉曼光谱对其进行分析鉴定,实验结果表明:元素碳是介于单晶石墨碳和无定形碳之间的一系列物质,是一种操作上的定义;化学氧化法提取沉积物中元素碳是可靠的,控制好氧化条件和时间,则能有效去除有机碳,保留元素碳成份。鉴于目前不同工作者由于不同的实验条件和方法下得到了不同结果,我们认为确定标准样及其浓度,统一实验方法是亟待解决的问题,进而统一这种碳微粒的名称,明确其定义,以利于相关研究的横向对比和深入。而在纵向研究方面,我们利用该实验流程提取灵台黄土剖面长时间序列黄土—古土壤样的元素碳,并进行元素碳含量的测定,结果表明元素碳记录能有效揭示古气候环境变化。在不同时间尺度上,元素碳记录有不同的气候指示意义,并且与其他气候环境指标能进行较好的对比,元素碳记录为古气候环境变化提供一新的指标。

关键词 元素碳 化学氧化法 拉曼光谱 石墨 古气候环境指标

第一作者简介 周 斌 女 1978 年出生 博士后 海洋地质 E-mail: zhoubinok@163.com

中图分类号 P599 P512.2 **文献标识码** A

1 引言

火广泛地存在于自然界。天然火是植被动态演化不可缺少的因素之一^[1],是自然生态系统的重要组成部分,对气候、环境具有重大影响。同时,植被状况、气候环境影响火灾的发生。要了解天然火的发生历史及其与气候、植被的相互关系需要长期解读地球系统中发生火的天然记录,沉积物中的元素碳是过去火灾历史的理想记录^[2]。元素碳是燃料不完全燃烧的产物,具高化学、生物惰性,在沉积物中可以保存数千、万年不变^[2]。近年来,地球科学家对海洋^[3~8]、湖泊^[9]、冰芯^[10]、以及黄土中^[11~13]元素碳记录进行了广泛的研究。

只要有火发生,就会留下各种“蛛丝马迹”,如元素碳(elemental carbon)、炭屑(charcoal)、丝炭(fusains)、烟炱(soot)、微晶石墨(micrographite)和黑碳(black carbon)等。这些含碳微粒,在以往的研究中常常由各学者根据他们的分离和测量方法来进行操作上的定义,各术语含义上并不完全一致,但其具体差别没有统一明确的界定。正是由于这些含碳微粒定义不明确,并且无标准物质可供参考等,从而使得

这些含碳微粒的测试工作至今仍无公认的标准方法。最近报导的海洋沉积物中的有机碳中黑碳组分在 2% ~ 90% 范围内变化,目前还不清楚这么大的变化范围是自然原因还是因为方法的差异所引起的^[14]。Schmidt 等^[15]通过六种方法测量八种土壤样品中的元素碳组分,个别样品的黑碳含量测量误差在 2 个数量级上变化(因子达到 571 之大),研究显示用不同技术测定的黑碳浓度没有可比性。Middelburg 等人^[16]选取一种基于热硝酸氧化的化学方法^[4]和一种基于热力学氧化的方法^[17]作详细的评价,两种方法的相互比较得出化学氧化后得到黑碳值更高,他们认为这种差别源于黑碳不同的操作定义。不同的研究者采用不同方法测量得到的含碳微粒值,其数据可比性差,从而使得不同研究结果间的对照极不方便,影响该项研究的广泛开展和深入发展。

本文拟采用化学氧化法对灵台黄土剖面不同层位不同物理性状的三个样品来提取这种碳物质(该方法是在 Bird 等人^[18]的基础上发展而来的,故采用 Bird 等人对这种碳物质的命名“元素碳”)。利用拉曼光谱分析对元素碳物质进行鉴定,为元素碳的定义和提取方法等提供参考,从而确定最合适的实验流程

来提取长时间序列黄土沉积物中的元素碳物质,并对其古气候环境意义进行探讨。

2 研究材料及方法

灵台黄土剖面是研究长时间序列古气候环境的理想剖面,全剖面由168 m厚的第四纪黄土—古土壤序列和约120 m厚的晚第三纪红粘土堆积组成,底界年龄为7.2 Ma^[19]。随机选取灵台黄土剖面不同层位不同物理性状沉积物中的三个样品(Lt4902、Lt10380、Lt25860)进行元素碳的提取。该三个样品跨越了晚第三纪和第四纪的时段,其中样品Lt4902位于S6层与L6层边界处古土壤层S6层中,年龄为0.696 Ma, Lt10380位于黄土层WL1层的一个样品,年龄为1.484 Ma, Lt25860位于红粘土RS7层,年龄为5.895 Ma。样品Lt10380为较为干旱时段黄土层中的样品。

化学氧化法提取元素碳的基本流程如下:精确称量约3 g的黄土—古土壤样,30 ml 10% HCl室温反应24小时去除碳酸盐,30 ml 1:1浓HF:HCl恒温85℃反应24 h去除硅酸盐,0.1 MK₂C₂O₇/2MH₂SO₄在60℃反应120 h氧化去除有机碳,剩余物即为我们的研究对象元素碳。

提取的产物进行拉曼光谱分析。拉曼光谱是分子光谱,采用低功率激光作为激发光源,实现了无损和不接触检验,根据试样的拉曼光谱与已知样本的拉曼光谱进行比对,可以获得同一样品的对比和定性。拉曼散射实验所用仪器为英国Renishaw公司的共聚焦显微拉曼光谱系统RM-200Q,光源为氦氖激光器,谱仪的分辨率设置为2 cm⁻¹,选用180°背散射配置。拉曼分析物镜倍数均为50,激光照射面积为2 μm²,功率变化范围为3~20 mW。

在纵向研究方面,周斌等^[13]选取灵台剖面L4以来的黄土—古土壤序列作一详细研究,研究厚度为31 m。该剖面顶部22 cm为现代耕作层,未进行采样,从22 cm开始由上而下按20 cm间隔采集黄土—古土壤样,共分析测试样品155个。

3 研究结果

样品Lt4902-1不同显微区域的拉曼光谱峰见图1左图。在3 mW激光功率下进行扫描,扫描发现1581.5 cm⁻¹有一尖锐的拉曼峰(图1中Lt4902-1)。Lt4902-2样品点在20 mW激光功率下在1579.9 cm⁻¹呈现尖锐的拉曼峰(图1中Lt4902-2)。Lt4902-

3是在3 mW激光功率下进行扫描,1360.6 cm⁻¹与1578 cm⁻¹各有稍宽拉曼峰(图1中Lt4902-3)。Lt4902-4样品点在3 mW激光功率下在1399.8 cm⁻¹与1611.8 cm⁻¹各有较宽拉曼峰(图1中Lt4902-4)。从前人研究^[20]可知,在石墨的一级拉曼光谱中,1578 cm⁻¹有一带肩(1615 cm⁻¹)的强峰(O-峰)和一个位于1351 cm⁻¹的较弱峰(D-峰);石墨单晶仅在波数1575 cm⁻¹处有一强拉曼散射峰,干酪根在1370 cm⁻¹和1582 cm⁻¹左右位置分别有一个不太明显的较宽峰。据此可以判断,剩余物元素碳物质包含有结晶较好的单晶石墨(Lt4902-1, Lt4902-2),以及有剪切应力结构缺陷^[21]的石墨(Lt4902-3),此外Lt4902-4样品点物质可能是介于高成熟干酪根与石墨之间的过渡态物质,后两种可归类于无定形碳的范围。

图1右图给出了各样品点在拉曼显微镜下观察图片,呈现尖锐石墨拉曼峰的样品点,多为反射率较强(呈白、紫色),有一定层理结构的块状物质(如图3中Lt4902-1及Lt4902-2)、Lt4902-1、Lt4902-2样品点物质均为较纯的碳粒。Lt4902-3样品点为较纯的无定形碳,而在Lt4902-4样品点无定形碳以吸附态存在于金红石矿物中,这两种存在形式的无定形碳都呈现颜色较深的球粒状。

图2显示样品Lt10380的拉曼光谱谱图,其矿物杂质除了常见的锐钛矿外(低波数四峰),还可能存在铬铁矿(717.57 cm⁻¹),而1000 cm⁻¹附近峰可能为重晶石或硫酸盐拉曼峰,两样品点分别在1576.7 cm⁻¹与1583.1 cm⁻¹处存在拉曼峰,表征了碳的存在。显微镜下观察(图2右图所示),Lt10380-1样品点物质略呈绿色块状结构,可能主要是铬铁矿;而两样品点深棕色部分可能主要是锐钛矿,元素碳主要以吸附态附着于这些矿物中。

图3为样品Lt25860的不同显微区域的拉曼光谱谱图。Lt25860-2、Lt25860-4包含有结晶较好的石墨,其中Lt25860-2样品点中含有金红石矿物杂质,而Lt25860-4较纯;图3右显微照片也显示,Lt25860-2样品点颜色较深材质不均一,Lt25860-4样品点颜色较浅材质较均一。当激光功率增至20 mW时,Lt25860-2样品点、Lt25860-4样品点石墨拉曼峰都向低波数移动(如图3左图中Lt25860-2及Lt25860-4所示),这是因为激光功率增加产生热作用,从而导致拉曼光谱向低波数偏移,因此拉曼位移在1578 cm⁻¹左右范围呈现尖锐的峰都是石墨拉曼峰。图3中

Lt25860-1 样品点拉曼光谱显示该点物质为无定形碳; Lt25860-3 拉曼峰值表明该黑色颗粒 (图 3 中 Lt25860-3) 为铬铁矿和金红石杂质矿物。

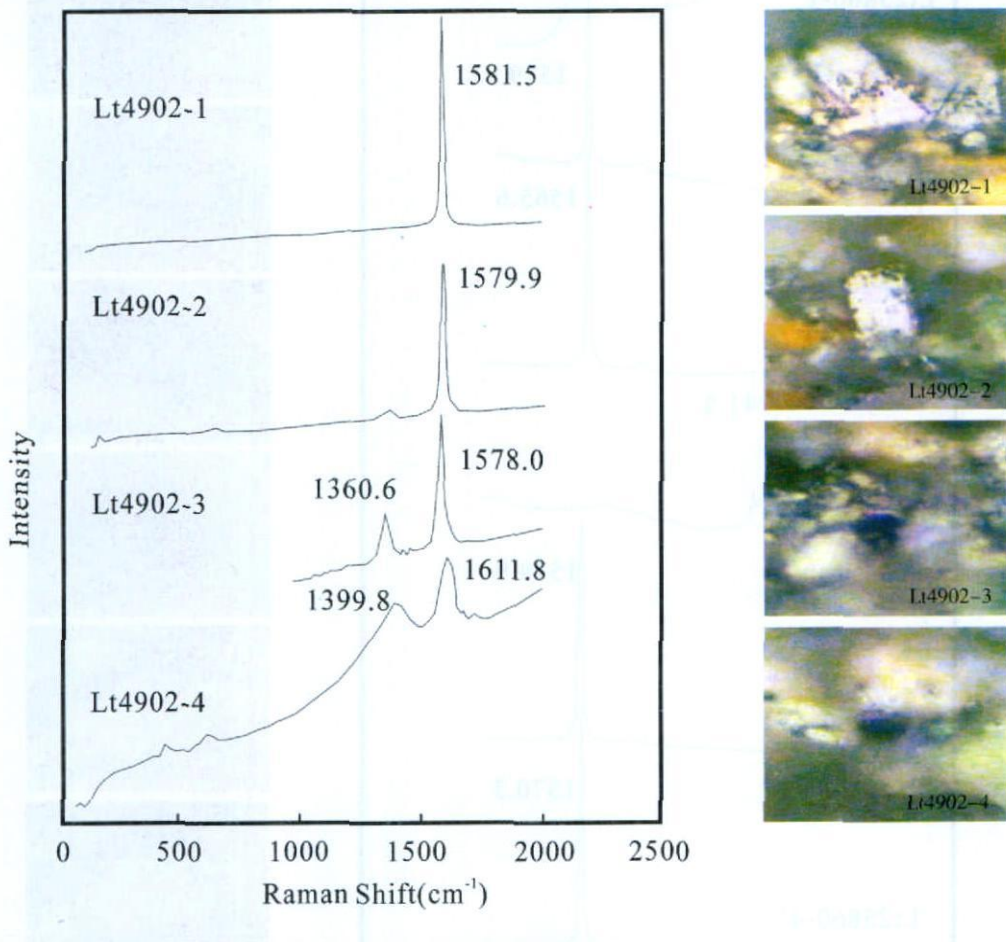


图 1 Lt4902 不同样品点拉曼光谱谱图 (左) 及显微照片 (右)

Fig 1 Raman spectra of different spots of the sample Lt4902 (left) and micro-photos (right)

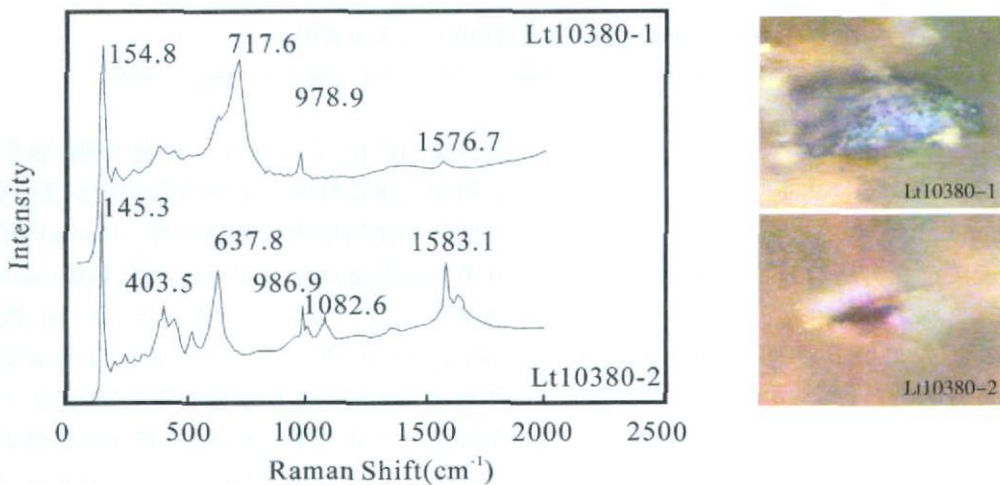


图 2 Lt10380 不同样品点拉曼光谱谱图 (左) 及显微照片 (右)

Fig 2 Raman spectra of different spots of sample Lt10380 (left) and macro-photos (right)

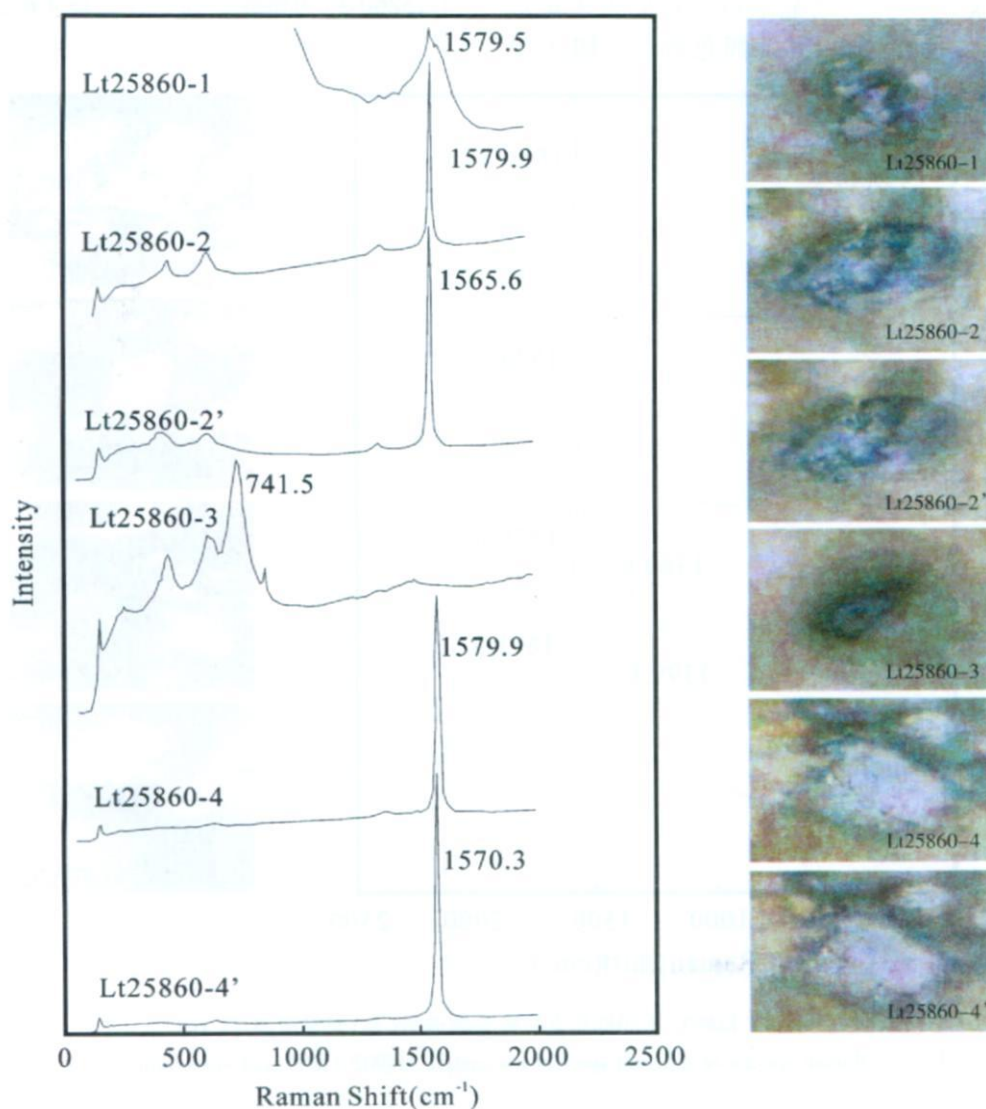


图 3 Lt25860 不同样品点拉曼光谱谱图 (左) 及显微照片 (右)

Fig 3 Raman spectra of different spots of sample Lt25860 (left) and macro-photos (right)

4 讨论

4.1 元素碳的定义

Bird^[18] 将元素碳定义为所有富 C 贫 O-H-S-N 的化合物。

Penner^[22] 等人认为元素碳是低于 400°C 温度下耐氧化的一种高聚合的黑色物质, 它并不是一种纯的单质碳或者石墨, 只是在热力学上可与纯碳相比较。

Winkler^[23] 则认为炭屑 Charcoal 是对植物燃烧残余物的一个统称, 经过酸处理后得到的物质与 Charcoal 不是同一种物质, 而类似于微晶石墨, 以元素碳 (elemental carbon) 命名为好。

Goldberg^[24] 提出黑碳是化石燃料或生物体不完

全燃烧的产物, 它不是单一的化合物, 而是具有不同生物和化学特性的一系列含碳物质的集合体, 包括了从部分炭化的植物残余物炭屑 (charcoal) 到挥发性组分重新聚合成高度石墨化的烟炱颗粒 (soot), 包括超过 60% 的碳与主要的副成分氢、氧、氮、硫。他认为 Soot 是燃烧时热解的小分子通过自由基反应重新聚合而成, 包括多环芳烃和石墨化的组分; Charcoal 多在焖烧时形成石墨化程度低; 燃烧时燃烧各部分存在温度和氧浓度差异, 因而产生一系列各异且相互关联的组分, 表现出各异的物化性质, 元素碳代表一系列物理和化学性质的连续统 (continuum)。

Lavanchy^[25] 认为元素碳和黑碳在热力学、光学、化学性质上有细微的差别, 元素碳与黑碳最重要的区

别是后者具有较强的吸光能力,但通常可被看作是指同一物质^[25]。

贾国东^[8]认为炭屑 Charcoal 主要由孢粉学工作者所应用,是一种宏观形态学上命名,研究手段以显微镜观察和计数为主,而黑碳、元素碳等则主要由地球化学工作者所应用,是一种经化学处理得到的化学物质,定量数据通过化学实验获得。

根据文献和实验结果,我们认为炭屑、丝炭、烟炱是燃料燃烧后的直接产物,元素碳、黑碳及微晶石墨是经过化学氧化处理后的产物。前几种物质通常在半定量分析中如显微计数方法中运用较多,其前处理通常不包括氧化过程;而后几种物质通常在定量分析中运用较多,但由于每个人方法和操作步骤,甚至试剂使用量,反应温度的不尽相同,最后所得到的物质也不尽相同。基于它们都是火的产物,对火灾的指示意义是一致的,我们通常把它们看成是同一类物质,并统称为“元素碳”。在我们控制的实验条件下得到的产物元素碳,经过拉曼光谱分析可以得出它是一种集合体,是介于稳定性较好的石墨晶体与稳定性稍差的无定形碳之间的一系列物质。

4.2 元素碳的提取方法

从研究结果中可以得出,元素碳在较长的地质历史时期都是稳定存在的,如 L25860 样品,其年龄为 5.859 Ma,这表明元素碳至少在几个百万年来都是稳定存在的。黄土层中 Lt10380 样品拉曼光谱分析结果示出,相同的实验流程下其所残留的矿物杂质更多,这表明较冷干的气候条件下沉积的黄土中矿物杂质更多,所以在氧化前的处理需要更多的试剂以便能较好地去除矿物杂质。L25860-3 拉曼峰值表明该黑色颗粒(图 3 中 L25860-3)为铬铁矿和金红石杂质矿物,该结果表明半定量方法如计数法其准确程度相对而言更差,它统计了所有黑色物质,但黑色物质并非一定是火灾燃烧的产物碳一类的物质。从整体上来看,化学氧化方法可以有效地去除有机碳,保留稳定性较好的碳。这种碳就是我们通常所称的元素碳,其中包含块状有层理结构的石墨碳和球粒状的无定形碳。但在化学方法前处理去除有机物一步,不同的工作者在不同的温度下使用不同的化学氧化剂如 H_2SO_4 / $K_2C_2O_7$ 、 HNO_3 、 H_2O_2 去除有机质,所以氧化程度可能也不一样;此外,氧化剂很难把土壤和沉积物中的有机碳完全去除,因为尽管黑碳比干酪根还要抗氧化,但二者在结构和性质上是逐步过渡的,并不能截然分开,如在 L4902 样品中可能存在这种过渡

态物质(图 2 左图中 L4902-4 所示);同理,化学氧化法也无法确保元素碳部分不被氧化。Lin^[26]等人对实验进行了严格的程序设计并将结果与其它一些方法作了比较。他们认为 H_2O_2 氧化性太强,反应速率变化大,不易控制,难以将干酪根与元素碳精确分离;热力学氧化有可能使部分干酪根向元素碳转化;以酸性 $K_2C_2O_7$ 为氧化剂,速率比较均一,反应条件易于控制,可使干酪根完全氧化的同时元素碳的损失最小,从而使二者有效分离。此外,氧化时间的选择也很关键,氧化时间过短,样品中所含有机碳杂质不能被完全去除;氧化时间过长则可能损耗部分元素碳,影响实验结果。研究表明 120 h 是比较理想的氧化时间长度,经过 120 h 的氧化,既可除去绝大部分有机碳,又能保证元素碳基本上不受损耗^[11]。澳大利亚国立大学 Bind 等人和我们实验室采用化学氧化法对黄土沉积样品进行分析测试,得到的结果在同一数量级范围,可对比^[11,27]。该流程平行实验相对平均误差约为 6%,这种差异引起的元素碳含量误差为 0.02‰~0.04‰,不影响其总体变化规律,可以满足古气候变化过程中定量分析的要求^[13,27,28]。

4.3 元素碳的气候环境指示意义

按照实验流程(结合拉曼光谱的结果,对黄土中样品一般多加试剂以去除更多的矿物),周斌等^[13]对灵台黄土剖面 L4 以来黄土—古土壤序列的样品中元素碳进行提取,并于真空系统中测定其含量(详见文献[27])。图 4 示出近 370 ka 以来元素碳含量曲线及其他气候环境指标变化曲线,元素碳变化规律及其与其他气候环境指标的对比结果揭示了元素碳在气候环境变化中的指示意义。

元素碳最大值出现在 S0 层 1.42 m 处,约 5.900 aB.P.,研究表明,5.500 aB.P. 前后气候干旱化转变是世界上许多地区全新世最为显著的气候变化之一;元素碳峰值通常出现在气候由湿润向干旱转变的时期,如 S1 向 L1 转变时期;元素碳峰值出现的气候状况及变化特征表明在气候不稳定的过渡时期,特别是湿润转向干旱的时期容易发生大火。元素碳峰值指示气候由湿润向干旱的转变。在冰期—间冰期旋回尺度上,元素碳含量曲线与其他气候替代性指标有良好的—致性关系,表现为冰期元素碳平均含量低,间冰期高。间冰期发育古土壤,一般代表温暖、湿润的气候环境,植被生长茂盛,当气候转干旱时,火灾频繁,元素碳量增大。冰期堆积的黄土代表寒冷、干旱的气候环境,植被减少,干旱的条件易于发生火灾,

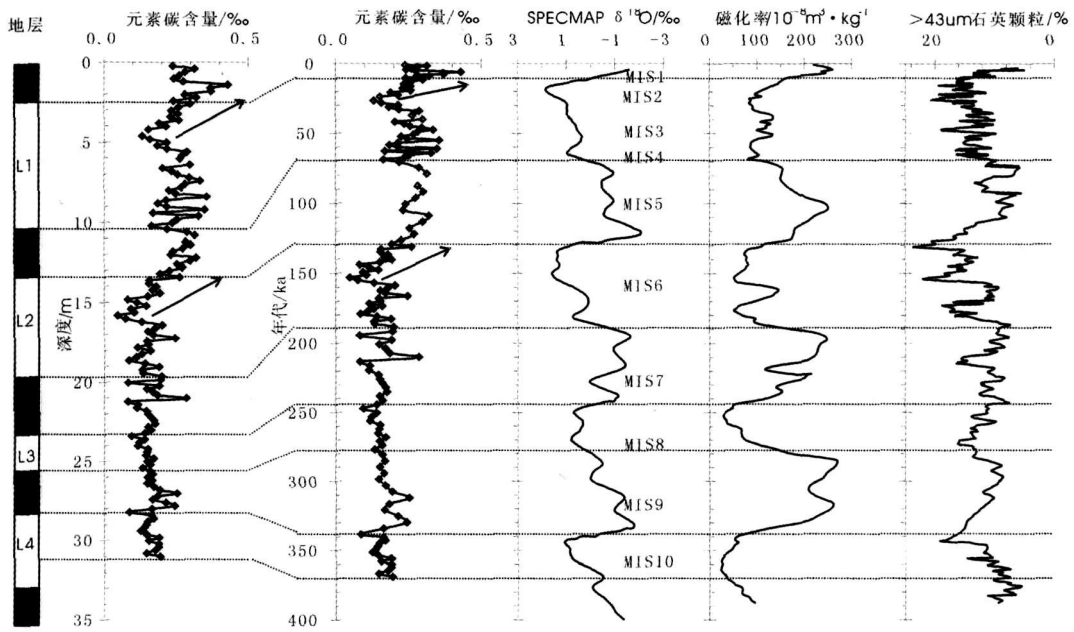


图4 灵台黄土剖面元素碳含量、磁化率^[19]、粒度曲线^[19]与 SPECMAP $\delta^{18}\text{O}$ 曲线^[29]

Fig. 4 Comparison among elemental carbon, magnetic susceptibility^[19], grain size of coarse quartz^[19] curves in Lingtai Loess Section and SPECMAP $\delta^{18}\text{O}$ curve^[29]

但黄土层因生物量的制约产生的元素碳总量减少。元素碳含量在轨道尺度上反映了区域(或全球)生物量变化。130 kaB.P.以来元素碳含量阶段性上升表明植被、气候格局更有利于火灾的发生, CO_2 浓度阶段性增加全球变暖可能是其中原因之一。总体上,元素碳含量随时间推移呈上升的趋势,可能反映了干旱化趋势的加剧。全新世元素碳含量平均值最高,并出现该序列的最大峰值,反映了距今约六千年的气候突变事件,以及人类活动诱导火灾更为频繁的发生。

5 结论

综上所述,在本研究中元素碳是一种操作上的定义,是介于无定形碳与石墨晶体之间一系列物质的集合体,在沉积物中是稳定存在的。碳粒以吸附态存在于矿物中,或者以较纯的大颗粒碳块存在。样品经过化学处理后,产物中仍含有较多的杂质矿物,主要有锐钛矿、金红石、铬铁矿、重晶石、锆石、板钛矿等,由此可见,化学氧化方法处理后的剩余物是一种混合物,含有碳颗粒和一些杂质矿物,杂质矿物不影响碳含量结果,这表明该实验流程是可靠的,化学氧化法是沉积物中提取元素碳的可行方法。我们的拉曼分析研究结果为元素碳的鉴定和提取方法提供了参考,而鉴于不同工作者由于不同的实验条件和方法下得

到的不同结果,我们认为确定标准样及其浓度,统一实验方法是亟待解决的问题,从而可能统一这种碳微粒的名称,确定其定义,以利于相关研究的横向对比和深入。而在纵向研究中,灵台黄土剖面长时间序列元素碳含量结果显示,不同时间尺度元素碳记录有不同的气候指示意义,并且与其他气候环境指标能进行较好的对比,元素碳记录为古气候环境变化提供一新的指标。

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所拉曼光谱实验室王英工程师的帮助。

参考文献 (References)

- Gilbert L M. Fire as a factor in the development of vegetation types Australian Forest 1962 26: 67-70
- Patterson W A, Edwards K J, Maguire K J *et al*. Microscopic charcoal as a fossil indicator of fire. Quaternary Science Reviews 1987, 6: 3-23
- Smith D M, Griffin J J, Goldberg E D. Elemental carbon in marine sediment: A baseline for burning. Nature, 1973, 241: 268-270
- Davies J V, Williams F R. Late Pleistocene charcoal in tropical Atlantic deep-sea sediments: Climatic and geochemical significance. Geology, 1996, 24(9): 855-857
- Bird M J, Cali J A. A million-year record of fire in sub-Saharan Africa. Nature, 1998, 394(6695): 767-769
- 孙湘君, 李逊, 陈怀成. 南海北部最近 37 ka 以来天然火与气候. 中国科学(D辑), 2000, 30(2): 163-168 [Sun Xiangjun, Li Xun,

- Chen Huancheng. Evidence for natural fire and climate history since 37 ka BP in the northern part of the South China Sea. *Science in China (Series D)*, 2000, 30(2): 163-168]
- 7 罗运利, 陈怀成, 吴国璋, 等. 南海最近 3 个冰期旋回中的天然火与气候——ODP1144 孔深海沉积中的炭屑记录. *中国科学 (D 辑)*, 2001, 31(10): 854-860 [Luo Yunli, Chen Huancheng, Wu Guoxuan, *et al.* Records of natural fire and climate history during the last three glacial-interglacial cycles around the South China Sea—Charcoal record from the ODP 1144. *Science in China (Series D)*, 2001, 30(10): 854-860]
 - 8 贾国东. 南海南部 3 万余年来古海洋、古气候变迁的生物地球化学沉积记录. 中国科学院广州地球化学研究所博士后研究报告, 2000 [Jia Guodong. Biogeochemical record in sediments from South China Sea since the last 30 ky. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences [Postdoctoral Thesis]. 2000]
 - 9 Singh G, Geissler E A. Late Cainozoic history of fire, lake levels and climate at Lake George New South Wales. *Australia Philosophy Transactions of the Royal Society of London*, 1985, 31E: 379-447
 - 10 Chylek P, Johnson B, Wu H. Black carbon concentration in a Greenland and Dye-3 ice core. *Geophysical Research Letters*, 1992, 19(19): 1951-1953
 - 11 杨英. 渭南黄土剖面近十五万年来的元素碳记录. 中国科学院广州地球化学研究所 [博士学位论文]. 2000 [Yang Ying. The elemental carbon record in Weinan loess section since the last 150 ka. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences [PhD Thesis]., 2000]
 - 12 沈承德, 易惟熙, 杨英, 等. 周口店猿人遗址样品元素碳浓度及其应用于人类用火证据探究的可能性. *科学通报*, 2004, 49(3): 275-278 [Shen Chengde, Yi Weixi, Yang Ying, *et al.* The concentration of "elemental carbon" in samples from the Peking Man site at Zhoukoudian and the possibility of their application in the development of evidence for the use of fire by human. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(3): 275-278]
 - 13 周斌, 沈承德, 孙彦敏, 等. 370 ka 以来灵台剖面元素碳记录及其对气候环境变化的响应. *科学通报*, 2006, 51(10): 1211-1217 [Zhou Bin, Shen Chengde, Shen Yamin, *et al.* A biomass burning record from the Chinese loess since L4 layer: indicator, environmental and climatic implications. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(10): 1211-1217]
 - 14 Gustafsson O, Bucheli T D, Kukulska Z, *et al.* Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15: 881-890
 - 15 Schmidt Michael W, I Skjarnstad Jan O, Czinnik Claudia I, *et al.* Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 163-167
 - 16 Middelburg J J, Nieuwenhuize J, van Breugel P. Black carbon in marine sediments. *Marine Chemistry*, 1999, 65: 245-252
 - 17 Gustafsson O, Haghseta F, Chan C, *et al.* Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 1997, 24: 1687-1693
 - 18 Bird M, J Grocke D. Determination of the abundance and carbon-isotope composition of elemental carbon in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3413-3423
 - 19 孙有斌. 晚新生代黄土高原风尘序列的石英粒度和沉积通量变化. 中国科学院黄土与第四纪地质国家重点实验室 [博士学位论文]. 2000 [Sun Yongbin. The grain size of quartz and variability of eolian flux in the Chinese Loess Plateau since the late Cenozoic. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Chinese Academy of Sciences [PhD Thesis]. 2000]
 - 20 曾贻善, 吴朝东. 100 MPa 压力下温度和水对干根结构状态影响的实验研究. *岩石学报*, 2005, 21(1): 245-250 [Zeng Yishan, Wu Chaodong. Experimental study of the influence of temperature and water on the structure state of kerogen at 100 MPa pressure. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(1): 245-250]
 - 21 郑轶, 陈宣华. 煤基石墨的 Raman 光谱研究. *中国科学 (B 辑)*, 1994, 24(6): 640-647 [Zheng Yi, Chen Xuanhua. Raman Spectra of coal-based graphite. *Science in China (Series B)*, 1994, 24(6): 640-647]
 - 22 Penner J E, Novakov T. Carbonaceous particles in the atmosphere: a historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 19373-19378
 - 23 Winkler M G. Charcoal analysis for paleoenvironmental interpretation: A chemical assay. *Quaternary Research*, 1985, 23: 313-326
 - 24 Goldberg E D. *Black Carbon in the Environment*. New York: John Wiley, 1985: 1-198
 - 25 Lavanchy V M H, Gaggeler H W, Nyeki S, *et al.* Elemental carbon (EC) and black carbon measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2759-2769
 - 26 Lin B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays. *Chemical Geology*, 1996, 131: 143-154
 - 27 周斌, 沈承德, 易惟熙, 等. 土壤中元素碳的测定与研究. *土壤与环境*, 2002, 11(2): 133-135 [Zhou Bin, Shen Chengde, Yi Weixi, *et al.* The determination and study of elemental carbon in soil. *Soil and Environment*, 2002, 11(2): 133-135]
 - 28 周斌. 晚新生代以来灵台黄土剖面元素碳记录与气候环境变化. 中国科学院广州地球化学研究所 [博士学位论文]. 2005 [Zhou Bin. The record of elemental carbon in the Loess of Lingtai Section since the late Cenozoic and the environment and climate change. Guangzhou Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences [PhD Thesis]. 2005]
 - 29 Imbrie J, Hays J D, Martinson D G, *et al.* The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine ^{18}O record. In: Berger A, Imbrie J, Hays J, *et al.* Eds. *Milankovitch and Climate*. Reidel, Dordrecht, 1984: 269-306

Extraction and Identification of Elemental Carbon from Sediment and Its Implications in Environment and Climate

ZHOU Bin^{1, 2} SHEN Cheng-de² ZHENG Hong-bo¹ CHEN Jin-yang³

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092;

2. Guangzhou Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

Abstract Elemental carbon was extracted from sediment by chemical oxidation and identified by Raman spectroscopy. The experimental results indicate that elemental carbon is defined by processing, which is a continuum from single crystal graphite to amorphous carbon. Chemical oxidation is a feasible method to extract elemental carbon from sediment and it can remove organic carbon and remain elemental carbon through controlling experimental condition and time. We think that the determination of standard sample and its concentration and unification of experimental method are very important because there are different results through different experimental conditions and methods. The unification and definition of all these carbon particulates are good for transect comparison and further research in relative field. In vertical section, elemental carbon was extracted by the same method and determination indicates that elemental carbon record can uncover paleoclimatic and environmental changes. In different time scale, elemental carbon has different implications for climate. At the same time, elemental carbon curve show a good change trend with other climatic indicators, which indicate elemental carbon can provide another new indicator for climatic and environmental changes.

Key words elemental carbon, chemical oxidation, Raman spectroscopy, graphite, paleoclimatic and environmental indicator