

# 基于酸碱处理-重液浮选提取孢粉的化学机理探讨

赵龙<sup>1)</sup>, 安先银<sup>2)</sup>, 侯明兰<sup>1)</sup>, 李凤春<sup>1)</sup>, 林培军<sup>1)</sup>

1) 中国冶金地质总局山东局测试中心, 济南, 250014;

2) 中国地质调查局成都地质调查中心, 成都, 610081

孢粉的提取就是尽可能的将保存于沉积物中的孢粉提取出来, 又不破坏孢粉本身的形态和结构(李育等, 2007)。孢粉提取一直是孢粉学研究的重点和难点, 现在关于孢粉提取的方法很多, 如筛滤分析法、HF 酸筛选法、重液浮选法和酸碱处理-重液浮选联用方法, 但最常用的仍然是酸碱处理-重液浮选联用方法(Heusser *et al.*, 1984; Vidal, 1988; 柯曼红, 1996; 李小强等, 1999; 李春海, 何翠玲, 2004; 李育, 王乃昂, 许清海等, 2007; 赵增友, 罗伦德, 石胜强等, 2011)。本文拟在前人工作的基础上, 根据实验研究和理论分析, 着重探讨酸碱法处理孢粉样品的化学反应过程, 以及 Ca、Si 离子的迁移和水解; 锌粒和碘配制碘化锌 (ZnI<sub>2</sub>) 重液的反应机理、重液浮选孢粉的原理、加入稀冰醋酸溶液清洗的作用讨论和重液回收、保存的方式。

## 1 材料和方法

选择山东省鲁西地区大汶口组层型剖面不同层位 (117°03'09"E, 35°59'03"N) 13 件含孢粉泥岩样品 (BF1-BF13) 进行研究。首先对采集的泥岩按照孢粉样品处理的流程进行处理, 包括称重、浓盐酸及氢氟酸酸解、水洗和重液浮选等过程(图 1), 具体为: (1) 每件样品称取 50g 放入 1000ml 塑料烧杯中, 加入石松孢子片以定量测定浓度, 加入过量 36% HCl 溶液充分反应, 静置 10h 后每隔 4h 水洗一次, 重复 4~5 次直至 pH 值为 7 左右; (2) 加入过量 10% NaOH 溶液, 水浴 10min, 静置 10h 后每隔 4h 水洗一次, 重复 4~5 次直至 pH 值为 7 左右; (3) 加入过量 40% HF 溶液充分反应, 静置 10h 后每隔 4h 水洗一次, 重复 4~5 次直至 pH 值为 7 左右; (4) 待充分静置后缓慢倒掉上部清液, 将下部残留液体

倒入 50ml 离心管中低速离心, 离心速度 2500 转/min, 离心时间为 5min, 离心后将上清液倒掉并将离心管倒置于干净的试验台上 12h; (5) 将离心管中样品用玻璃棒搅匀后, 加入密度为 2.15 的碘化锌 (ZnI<sub>2</sub>) 重液充分搅拌均匀后放入离心机中低速离心, 离心速度 2500 转/min, 离心时间为 20min, 然后将上层液体倒入装有 5% 的冰醋酸溶液的玻璃小烧杯中静置 12h; (6) 将小烧杯中上清液倒入容器中以便回收重液, 底部浑浊液体倒入 10ml 离心管中低速离心, 离心速度 2500 转/min, 离心时间 10min, 重复此步骤, 样品不够加入少量清水补足, 直至离心管中液体呈无色即可。

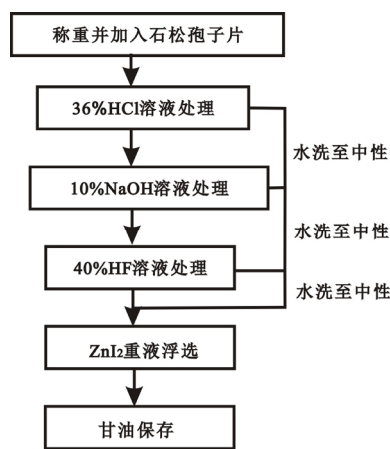


图 1 孢粉处理流程示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸碱处理化学反应机理

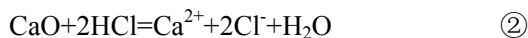
大汶口组泥岩化学成分以 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 次之, 将碎样后的样品过筛后称取 50g, 放入 1000ml 塑料烧杯中, 加入 36% 的浓盐酸, 并用玻璃棒不断搅拌, 此时盐酸与样品中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

注: 本文为中国冶金地质总局山东局青年科技基金和测试中心实验室青年基金的成果。

收稿日期: 2014-12-20; 改回日期: 2014-12-28; 责任编辑: 郝梓国。

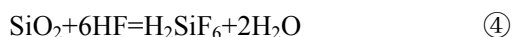
作者简介: 赵龙, 男, 1989 年生。硕士, 助理工程师, 地质学专业。Email: zhunmeng2006@163.com。

CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生反应,生成 AlCl<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub>, 其化学反应方程式为:



待充分反应完全后,加入清水静置 4h, 将上层清液倒掉,再加入清水静置 4h, 反复 4~5 次,直到用 PH 试纸测试 PH 值约等于 7 为止,这一步的目的是去除泥岩中赋存的 Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等离子,以防止加入氢氟酸后与 F<sup>-</sup>发生沉淀反应生成不溶物质。最后将上层清液尽量倒净,然后加入 10%NaOH 溶液并水浴 10min, 目的是去除泥岩中的有机质以防止其在镜下孢粉鉴定时产生干扰。

待反应完全后水洗至中性,加入 40%的氢氟酸,并用塑料棒反复搅拌,此时样品中的 SiO<sub>2</sub> 和 HF 发生反应,先生成 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 而 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 不稳定,极易分解形成 SiF<sub>4</sub> 和 HF, 其化学反应方程式为:

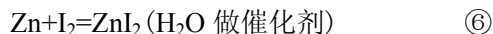


其中 SiF<sub>4</sub> 沸点 -86° C, 在室温下为气态,极易挥发。待反应完全后,加入清水静置 4h, 将上层清液倒掉,反复 4-5 次,直至 PH 恢复到 7 左右,这一步目的就是去除样品中的 SiO<sub>2</sub>。

以上酸碱处理的目的是将包裹在孢粉周围的矿物或岩屑颗粒溶解掉,使孢粉分散开来,便于后面步骤的富集和提取。

## 2.2 ZnI<sub>2</sub> 重液配制原理及密度控制

重液浮选在孢粉富集过程中至关重要,常用的重液包括碘化镉 (CdI<sub>2</sub>) 溶液、三溴甲烷 (CHBr<sub>3</sub>, 密度为 2.89g/ml) 和丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 密度为 0.79g/ml) 的混合溶液、碘化锌 (ZnI<sub>2</sub>) 溶液等。但由于前两者都有毒性,在实际应用中较少,而碘化锌溶液毒性小且配制简单而使用广泛。有学者对不同方法配制碘化锌溶液的产率、成本和所需时间进行了比较,认为锌与碘直接反应,配制时间短、成本低且易于操作而极为推荐 (李杰, 李珍, 赵宝成等, 2008)。其反应机理为: 在弱酸性和锌过量的条件下, 锌与碘反应, 水做催化剂。



在反应过程中用比重计时刻监控溶液密度,待 ZnI<sub>2</sub> 溶液的体积质量至 2.15g/ml 时,倒入量筒备用。

对于重液的密度选择,是依据化石孢粉壁的比重主要介于 1.3~1.9 之间,而一般矿物的比重为 2.3 以上。因此,根据重液的粘度、室温、岩性、处理方法等不同,重液密度可以在 1.9~2.3 之间进行选择。

## 3 结论

通过对大汶口组泥岩中孢粉提取方法研究,系统探讨了酸碱处理和重液浮选联用方法提取孢粉过程中化学反应作用机制,对于完善泥岩样品中孢粉提取方法有重要意义,并有助于了解孢粉提取过程中每一步的作用和孢粉量少等的原因分析,同时可以避免一些不明操作导致的孢粉提取不完全等现象。

**致谢:** 感谢中国地质大学 (武汉) 生物与环境国家重点实验室喻建新教授和她的团队在孢粉处理过程中给予的无私的帮助。

## 参 考 文 献 / References

- 柯曼红. 1996. 黄土孢粉分析方法的研究. 植物学报. 36(2):144~147.
- 李小强, 周杰, Ashraf A R 等. 1999. 黄土孢粉分析的新途径-筛滤分析法. 中国沙漠. 19(4):399~402.
- 李春海, 何翠玲. 2004. 黄土孢粉 HF 处理方法. 微体古生物学报, 21(3): 346~348.
- 李育, 王乃昂, 许清海. 2007. 中国北方第四纪孢粉提取方法研究. 沉积学报. 25(1): 124~130.
- 李杰, 李珍, 赵宝成等. 2008. 海洋泥质沉积物的孢粉实验室处理方法研究. 海洋科学进展. 26(2):184~189.
- 赵增友, 罗伦德, 石胜强等. 2011. 岩溶区表土与第四纪孢粉样处理方法研究. 微体古生物学报, 28(4):449~452.
- Heusser L E, Stock C E P. 1984. Preparation techniques for concentrating pollen from marine sediments and other sediments with low pollen density. *Palynology*, 8(1):225~227.
- Vidal G A. *Palynological*. 1988. preparation methods. *Palynology*. 12(1): 215~220.