

安徽灵璧叠层石岩石学和热化学特征研究

王仁杰, 庄定祥*, 韩淑新

宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

收稿日期: 2024年7月15日; 录用日期: 2024年8月28日; 发布日期: 2024年9月5日

摘要

微生物碳酸岩是近年来地质学的研究热门, 它是由于微生物的生长和生理活动的产物发生胶结作用和钙化作用形成的。各种微生物的不同作用, 丰富的产出环境以及复杂的沉积环境让微生物碳酸盐成为了地质学家们的重要研究对象, 特别是对微生物灰岩的研究, 以及区分微生物成因的灰岩和普通灰岩的特征。本次实验主要通过XRD实验对叠层石的两个不同的部分, 分别为暗色部分和浅色部分进行物相分析, 判断两个部分的矿物成分和含量差异。通过热重实验绘制出两个不同部分的TG、DTG、DSC曲线, 运用动力学计算出活化能, 研究暗色部分和浅色部分之间的热化学性质差异性。根据图像分析两者的热分解变化情况和热力学特性。采用傅里叶变换红外(FT-IR)技术对有机官能团和矿物成分进行分析, 叠层石浅色部分和暗色部分的矿物成分相同, 均为方解石, 但浅色部分的失重率比暗色部分高, 而其活化能和热稳定性都低于暗色部分。

关键词

微生物碳酸盐岩, XRD实验, 热重实验, 热力学特性

Study on Lithology and Thermochemical Characteristics of Stromatolites in Lingbi, Anhui Province

Renjie Wang, Dingxiang Zhuang*, Shuxin Han

School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

Received: Jul. 15th, 2024; accepted: Aug. 28th, 2024; published: Sep. 5th, 2024

Abstract

Microbial carbonate rocks have been a hot topic in geological research in recent years. They are

*通讯作者。

formed due to the cementation and calcification of products from microbial growth and physiological activities. The different functions of various microorganisms, rich production environments, and complex sedimentary environments have made microbial carbonates an important research object for geologists, especially in the study of microbial limestone, as well as distinguishing the characteristics of microbial derived limestone from ordinary limestone. This experiment mainly conducts phase analysis on two different parts of laminated stone, namely the dark and light parts, through XRD experiments to determine the differences in mineral composition and content between the two parts. Draw the TG, DTG, and DSC curves of two different parts through thermogravimetric experiments, calculate the activation energy using kinetics, and study the differences in thermochemical properties between the dark and light parts. Analyze the thermal decomposition changes and thermodynamic characteristics of both based on the images. Fourier transform infrared (FT-IR) technology is used to analyze organic functional groups and mineral components. The conclusion is that the mineral composition of the light and dark parts of the laminated stone is the same, both of which are calcite. However, the weight loss rate of the light part is higher than that of the dark part, and its activation energy and thermal stability are lower than those of the dark part.

Keywords

Microbial Carbonate, XRD Experiment, Thermogravimetric Experiment, Thermodynamic Property

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

灰岩主要由方解石组成，它的主要化学成分为碳酸钙[1]。它可以用刀划动，用稀盐酸可以剧烈地反应并产生大量气泡，这是野外识别石灰石的两种最常见的方法。水体中的碳酸钙失去水分然后沉积，通过压紧堆结等作用而形成的岩石，被称为石灰岩。生物作用对石灰岩的形成有着重要影响，生物遗体堆积而成的石灰岩统称为生物石灰岩。化学石灰岩是由于水溶液中的碳酸钙发生化学沉积而形成的石灰岩。灰岩分布广泛，便于开发开采，岩性均匀，具有导热性、牢固性、加工性、胶结性等优良性能。因此，它被应用于冶金、建材、化工等众多工业领域，是一种非常重要的工业原料[2]。一般而言，沉积岩是由浅海环境中灰岩形成的，按其成因可分为粒岩(由流水输送，由沉积形成)、生物骨架灰岩和生物灰岩[3]。

灰岩的各种成因是地质学家们的研究重点，鄂尔多斯盆地马家沟组四段的豹皮状碳酸盐岩主要受生物扰动和高频海平面升降下的早期成岩作用耦合控制[4]，张夏组下段鲕粒灰岩形成于炎热干旱、蒸发量大、氧化高能的陆表海边缘沉积环境[5]。经过地质学家们长时间的探索和总结，将灰岩进行了详细分类。依据灰岩的结构和成因，将灰岩总体分为沉积作用类、生物作用类和成岩作用类[6]。

2. 研究区域地质背景

2.1. 地理位置

采样区域选定在安徽省的灵璧地区，它坐落在该省的东北部，周边与多个县市相邻。具体来说，它的东部毗邻泗县，西部与宿州市埇桥区相接，南部与蚌埠市的固镇县和五河县相连，而北部则与江苏省的徐州市铜山区和睢宁县接壤。地理位置处于北纬 33°18'至 34°02'和东经 117°17'至 117°44'的范围内，南北方向延伸约 82 千米，东西方向则宽约 36 千米，整个区域的面积达到 2125 平方千米。由于该地区的交通网络发达，岩石露头明显且易于采集样本，因此它成为了地质研究领域的理想之选(图 1)。

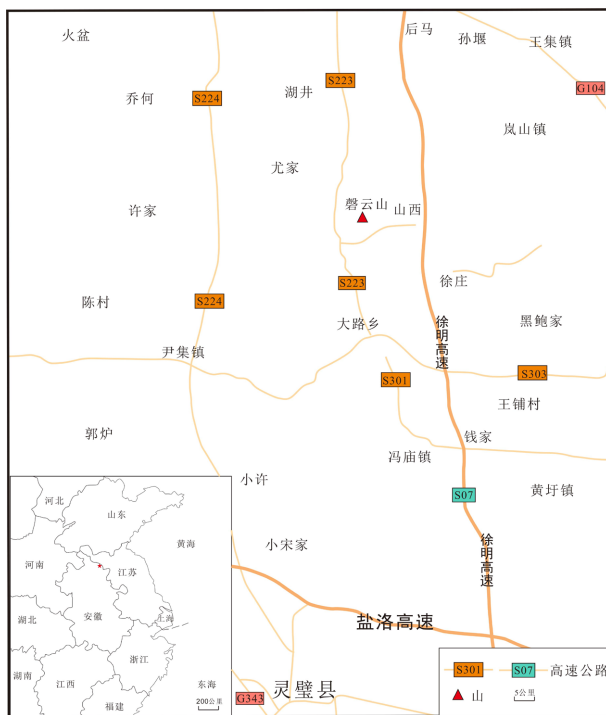


Figure 1. The map of traffic route
图 1. 交通路线图

2.2. 区域地层

研究区域的地层归属清晰明了，它位于华北地层大区下的晋冀鲁豫分区，徐宿地区的地层年代主要介于 840 Ma 至 604 Ma 之间，根据地层学的最新研究成果，这些地层被归入震旦系。从地层的上层到下层，依次由望山组、史家组、魏集组、张渠组、九顶山组以及倪园组这六个岩石地层单位构成。此外，该区域还发育了中新生代的地层，包括侏罗系的泗县组、白垩系的青山组和王氏组、第三系的官庄组，以及第四系的地层(图 2)。

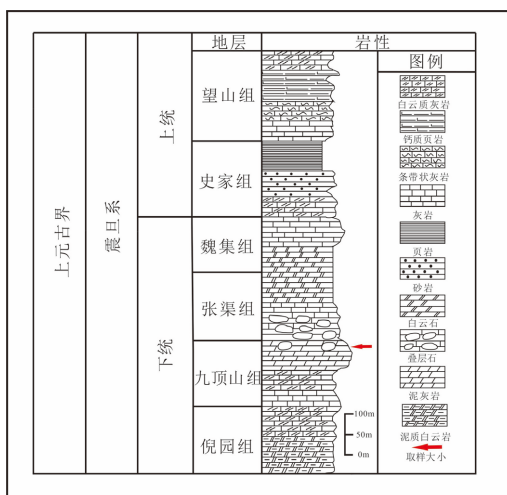


Figure 2. The map of regional stratigraphic
图 2. 区域地层图

2.3. 剖面描述

本研究的叠层石原料取样于中国安徽省宿州市，该区震旦地层出露良好，叠层石发育良好。叠层石作为石材，主要暴露在九顶山组中上部，详细剖面如下：

魏集组：地层主要由薄层灰岩和厚层白云岩构成，其中灰岩层中富含叠层石。整个魏集组地层的厚度大约为 466 米。

张渠组：以薄层灰岩为主，其中还夹杂着泥灰岩，而在地层的顶部则是厚层的白云岩。张渠组的总厚度约为 378 米。

九顶山组：地层主要由灰色的块状灰岩和白云岩组成，其中还夹杂着少量的泥灰岩以及燧石条带灰岩和白云岩。特别值得一提的是，采样区域图 3 就位于九顶山组地层中，其总厚度大约为 370 米。

倪园组：它主要包含燧石结核的灰质白云岩、白云质灰岩、泥质白云岩以及岩。厚度大约为 372 米。

3. 材料与方法

3.1. 材料及处理

叠层石是微生物碳酸盐岩的典型代表，也是碳酸盐岩中独特的微生物沉积结构。它是一种成层状的生物沉积构造，主要在微生物群体作用下，通过微生物对外来沉积物进行捕捉、黏附以及碳酸盐的沉淀而形成[7][8]。选自安徽省宿州市灵璧地区震旦系九顶山组地层中的叠层石进行研究。收集到的样品用岩石切割机切割成小立方体，用超声波清洗器清洗 3~4 次。然后，用超安静的空气压缩机干燥样品的新鲜表面。最后，用电动雕刻机采集粉末粉进行后续实验试验和分析。本研究从 JDS-1 到 JDS-2 的九顶山组中收集了新鲜和未风化的叠层石。从九顶山组中收集了 4 层新鲜未风化的暗层和浅层，分别以 JDS1-1、JDS 1-2、JDS 2-1 和 JDS 2-2 为例(JDS1-1 和 JDS2-1 为浅色部分，JDS1-2 和 JDS2-2 为暗色部分)，其他样品的分析步骤相似。

3.2. X 射线衍射实验

首先，需要将实验仪器的参数调整到指定状态，确保 2θ 的范围是从 10° 到 90° ，并且步长设定为 0.02° ，扫描速度则设为 $8^\circ/\text{min}$ 。之后，将经过处理的样品粉末均匀地铺放在样品槽的中央，保证粉末的平整性。完成这些准备工作后，便可将样品槽放入仪器中，开始进行实验。

3.3. 热重实验

热重实验是使样品处于升温、降温或者恒温的温度程序下，观察样品的物理性质(重量和能量)随温度或时间的变化，进而判断样品的稳定性。常用的热分析方法有以下三种：

1) 热重法(TG)：根据实验测定的不同温度下的样品质量数据，我们可以绘制出一条曲线，其中横坐标代表温度 T ，纵坐标代表对应的质量 m 。这条曲线被称为 TG 曲线。通过这条曲线，我们可以直观地观察到样品在不同温度下的质量变化情况，进而分析得到其失重率。

2) 差热分析(DTG)：以温度 T 作为横轴，而质量变化速率(dm/dt)作为纵轴所绘制的曲线，我们习惯上称之为 DTG 曲线。这条曲线实际上是由 TG 曲线对温度(或时间)进行一阶微分得到的，因此，差热分析有时也被称为分析微商热重量分析，或者导数热重量分析[9]。

3) 差示扫描量热分析法(DSC)：描绘的是以温度或时间为横轴，样品吸热或放热速率(即热量变化率)为纵轴的曲线，我们称之为 DSC 曲线。这条曲线直观地展示了样品在加热或冷却过程中热量的变化情况，无论是吸热还是放热，都能通过这条曲线得到清晰的体现[10]。

在正式进行实验之前,先通入氮气大约 2~3 分钟,目的是清除样品中的氧气,以免在后续升温过程中发生氧化反应,从而影响实验结果的准确性。每次实验时,都要确保样品的质量大约在 10 毫克左右。接着,在非等温的条件下,从 50℃ 开始逐渐升温至 1000℃,并在升温的过程中,分别以 5℃, 10℃, 20℃, 30℃/min 的速率进行试验,以便全面而精确地考察样品在不同升温条件下的性质与表现[11]。

3.4. 傅里叶变换红外实验

接着要按照 1:20 的比例混合样品粉末和溴化钾。将混合好的材料放在玛瑙研钵中,细心地研磨和混合,确保它们充分融合。然后,使用平板液压机将混合物压制成药片。随后,将这个药片放置在仪器的样品架上。接下来,需要点击测定按钮下方的背景按钮,以确认并采集参比背景。当背景采集完成后,我们将样品放入光谱仪内,并关上仪器。这样,仪器就能根据样品的特性生成相应的图谱了。

4. 结果与分析

4.1. 物相分析

过 XRD 实验,将得到的数据在 origin2018 中作图,绘制出样品 JDS1-1、JDS 1-2、JDS 2-1 和 JDS 2-2XRD 衍射图谱(图 3),通过对比得出暗色样品与浅色样品的矿物组成相同,可以看出矿物均为方解石; Full Width at Half Maximum (FWHM)值为半峰宽,从图中可以看出暗色部分的半峰宽高于浅色部分,即暗色部分结晶度高于浅色部分。

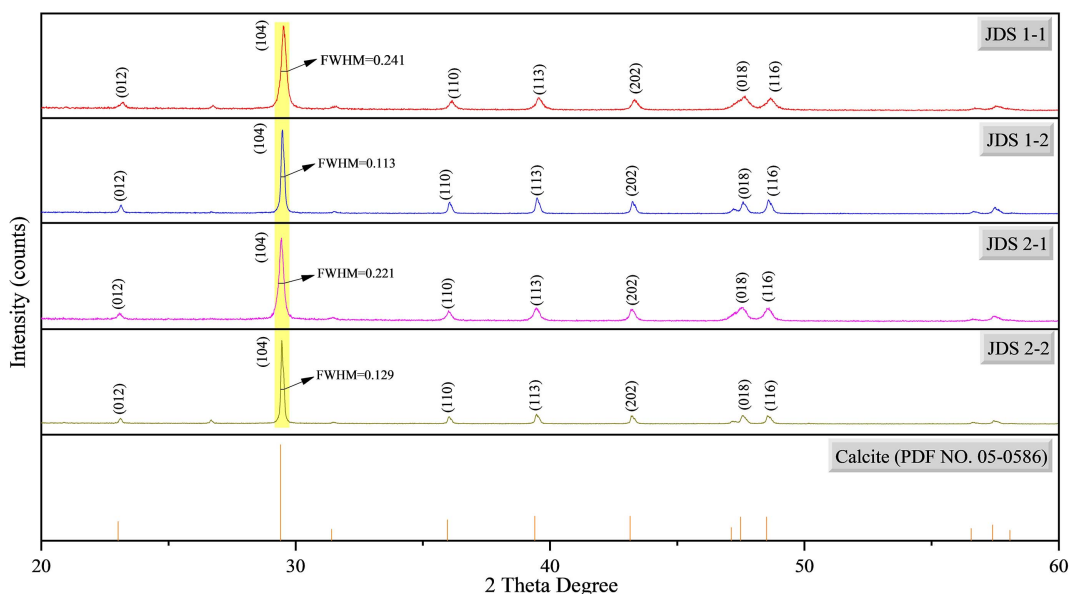


Figure 3. Diffraction spectrum of sample XRD experiment

图 3. 样品 XRD 实验的衍射光谱

4.2. 热重实验结果

图 4(a)为 JDS1-1 和 JDS1-2 在 10℃/min 升温速率下的 TG 曲线,从曲线中看出 JDS1-2 热分解发生变化比 JDS1-1 早, JDS1-1 失重率为 42.1%, JDS1-2 为 42.1%, 且 JDS1-1 的稳定温度为 820℃ 小于 JDS1-2 的 836℃。

图 4(b)为 JDS2-1 和 JDS2-2 在相同升温速率下的 TG 曲线,在同相同条件下, JDS2-1 的失重率为和

42.5%，JDS2-2 的失重率为 39.9%，JDS2-1 要比 JDS2-2 热分解发生变化早。随着温度匀速升高，到达一定温度不在发生变化此时 JDS2-2 的温度高于 JDS2-1，样品质量保持一定时，JDS2-1 热分解变化远大于 JDS2-2 热分解。

从上述对比试验可以看出，在相同升温条件下浅色部分比暗色部分更早开始热分解，且浅色部分失重率大于暗色部分的失重率，暗色部分达到稳定的温度高于浅色部分。

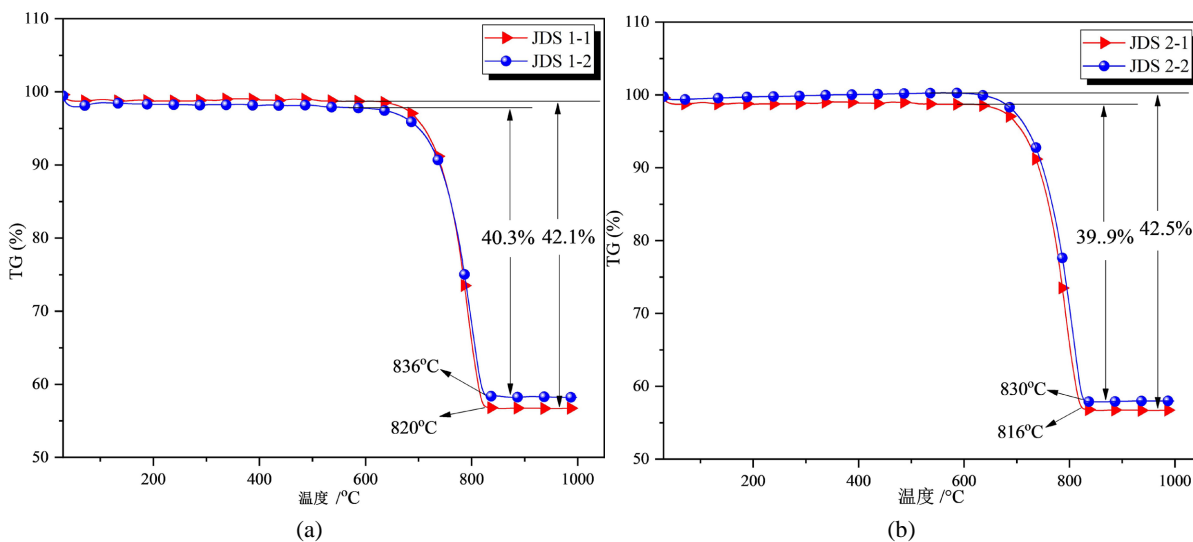
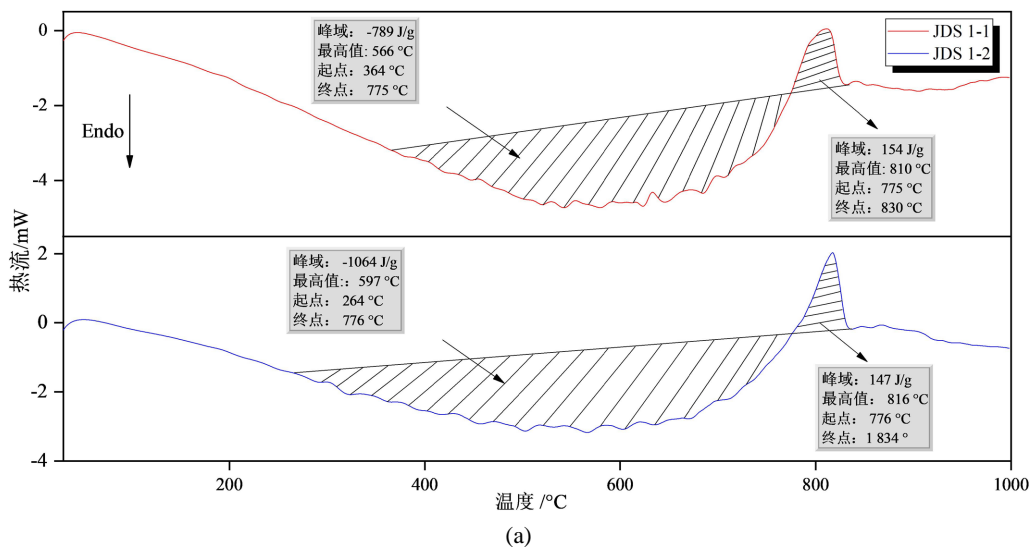


Figure 4. TG analysis results of the sample at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

图 4. 样品在 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率下的 TG 分析结果

图 5(a)中可以看出，在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下，JDS 1-1 的主导热流为 -789 J/g ，这可能是由于碳酸钙的热分解是吸热反应。此外，起始点和终止点分别为 364°C 和 775°C ，对应于峰值 566°C 。而 JDS 1-2 的主热流为峰值温度 597°C 对应的 -1064 J/g ，表明吸热和峰值高于 JDS 1-1。

图 5(b)的结果显示，JDS 2-1 的峰值温度 572°C 对应的峰面积为 -310 J/g ，低于 JDS 2-2，峰值温度 598°C 对应的峰面积为 -897 J/g 。综上所述，叠层石的暗色部分的热分解所吸收的热量高于浅色部分。



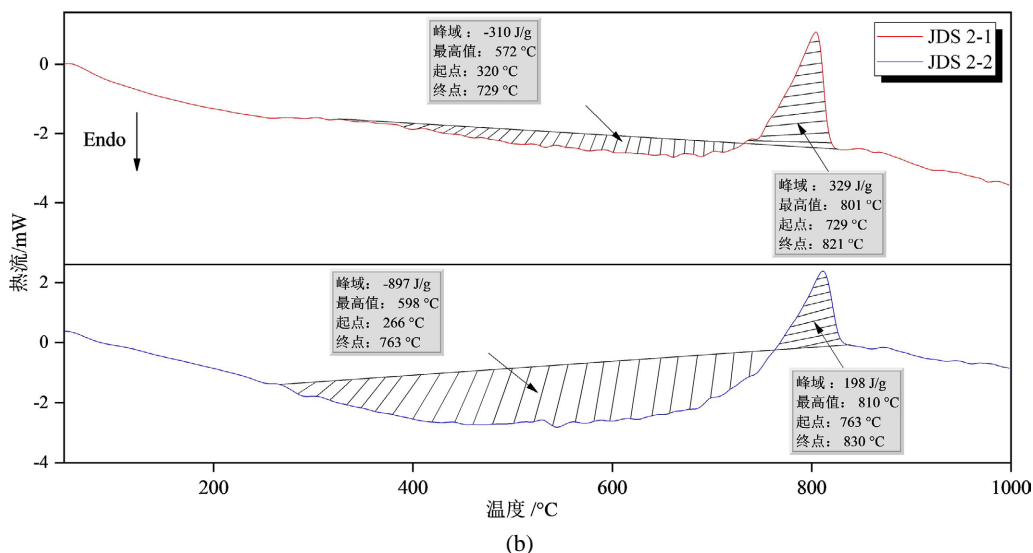


Figure 5. DSC analysis results of the sample at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

图 5. 样品在 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热速率下的 DSC 分析结果

4.3. 傅里叶红外光谱分析结果

图 6(a)和图 6(b)分别为 JDS 1-1 和 JDS 1-2, JDS 2-1 和 JDS 2-2 的 FTIR 分析结果, 从光谱中可以看出在同样波数的条件下, 四个样品的主要矿物成分都为方解石(对应图中波数 1421 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 712 cm^{-1})。JDS1-2 和 JDS2-2 中存在碳氢键和碳氧双键(分别对应图中波数 2887 cm^{-1} 和 1818 cm^{-1}) , 说明其中含有有机物, 即 JDS1-2 和 JDS2-2 的有机官能团的数量分别大于 JDS1-1 和 JDS2-1, 即暗色部分的有机官能团的数量是多于浅色部分。

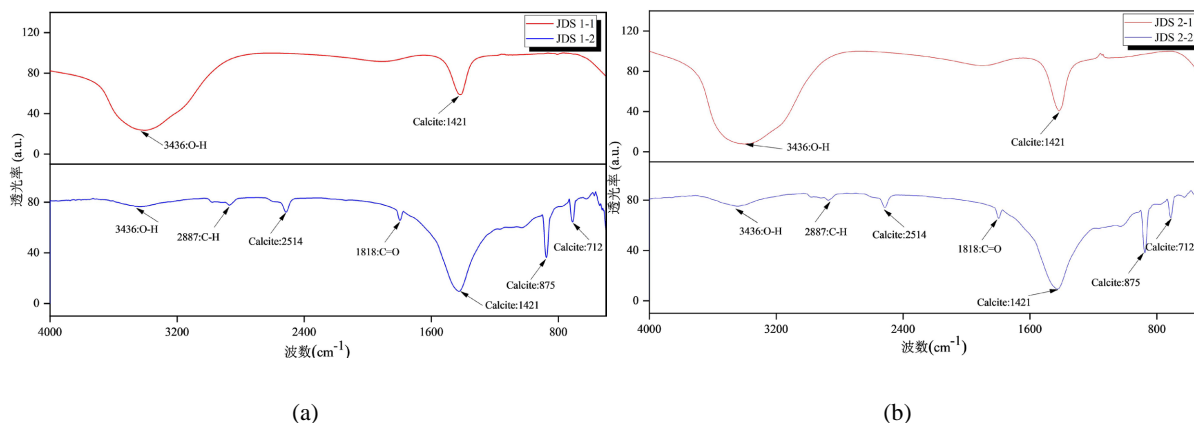


Figure 6. FTIR analysis results of the sample

图 6. 样品的 FTIR 分析结果

5. 结论

1) 通过 X 射线衍射实验, 物相分析得到叠层石的暗色部分和浅色部分组分均为方解石和石英, 且主要组分都是方解石。但是暗色部分的结晶度高于浅色部分。

2) 热重实验的结果表明, 样品在 50°C 到 1000°C 分别进行 5, 10, 20, $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 四个不同的速率升温

的情况下,通过图中数据计算得到暗色部分和浅色部分的最终质量损失分别为 $40.3\% \pm 0.4\%$ 、 $42.1\% \pm 0.4\%$ 。浅色部分失重率大于暗色部分的失重率,因此暗色部分的活化能热稳定性都明显高于浅色部分。

3) 通过傅里叶红外,从所得光谱中可以看出叠层石两个部分的主要矿物都为方解石,暗色部分的官能团数量比浅色部分多,且暗色部分中存在有机物。

基金项目

宿州学院资助 2024 年省级大学生创新创业训练计划项目,项目名称:典型微生物诱导碳酸盐矿物热化学特征与成因机制研究。安徽省教育厅自然科学基金重点项目(2023AH052223);宿州学院博士(后)科研启动基金(2023BSH002);2023 年度宿州学院校级重点科研项目(2023yzd09)。

参考文献

- [1] 魏柳斌,王宗延,李漪,等.豹皮(斑)状碳酸盐岩分类与成因初探:以鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组四段为例[J].古地理学报,2024,2(4):1-15.
- [2] 王国强,张凤鸣,王博,等.苏北燕子埠地区张夏组鲕粒灰岩地球化学特征及成因[J].中国地质调查,2023,10(2):54-63.
- [3] 段凯波,段东生,王洁,张聚全.灰岩分类研究进展及其进一步完善[J].新疆石油地质,2008(5):657-661.
- [4] 韩作振,陈吉涛,迟乃杰,等.微生物碳酸盐岩研究:回顾与展望[J].海洋地质与第四纪地质,2009,29(4):29-38.
- [5] 李安鹏,高达,胡明毅,等.川中地区灯影组四段微生物岩沉积模式及主控因素[J].沉积学报,2023,41(4):1080-1096.
- [6] 梅冥相.微生物碳酸盐岩分类体系的修订:对灰岩成因结构分类体系的补充[J].地学前缘,2007,14(5):222-234.
- [7] 李方兵,陈进,王阳,等.不同风化时间碳酸岩表面古菌群落结构与功能特征[J].微生物学通报,2023,50(5):1887-1901.
- [8] 赵向维,陈进,李方兵,等.不同风化年限碳酸岩风化壳真菌群落结构特征[J].微生物学报,2023,63(3):1152-1167.
- [9] 范正秀,旷红伟,柳永清,等.扬子克拉通北缘中元古界神农架群乱石沟组叠层石类型及其沉积学意义[J].古地理学报,2018,20(4):545-561.
- [10] 吕奇奇,张蕾,王林,等.鄂尔多斯盆地河津西磴口剖面徐庄组叠层石礁特征及沉积环境[J].大庆石油地质与开发,2023,11(21):1-11.
- [11] 但浩文,保广普,董琳,等.青海省湟中区东岔沟克素尔组叠层石分类及地层对比[J].地质学报,2023,97(10):3198-3212.