

预处理对海洋黏土矿物 XRD 测试结果的影响

王 颖^{1,2}, 乔淑卿^{2,3,4*}, 葛晨东¹, 石学法^{2,3,4},
方习生^{2,3,4}, 董 智^{1,2}

(1. 南京大学 海岸与海岛开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210023;

2. 国家海洋局 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061;

3. 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 山东 青岛 266061;

4. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266061)

摘 要: 海洋沉积物为环境和古气候再造提供良好的地质示踪记录, 其中海洋黏土矿物被作为有效指标广泛应用。黏土矿物的预处理方法对其相对组成计算结果影响较大, 因此寻找适合不同海域环境简便而有效的预处理方法是黏土矿物研究中很有意义的工作。从渤海中部和印度洋海盆选取 2 个表层沉积物样品分别代表浅海和深海沉积物, 采用不同的预处理方法进行处理。通过其 X 射线衍射 (XRD) 测试结果进行对比分析, 探索适合特定区域黏土矿物的预处理方法。结果显示, 预处理中使用的双氧水、盐酸、醋酸和连二亚硫酸钠-重碳酸钠-柠檬酸钠 (DCB) 等都对样品黏土矿物分析结果产生一定的影响。若碳酸盐衍射峰不掩盖黏土矿物的信息表达, 可不用盐酸或者醋酸去除碳酸盐; DCB 方法去除氧化铁时所加试剂会与黏土矿物层间离子发生交换导致数据失真, 因此建议一般不使用; 去除有机质能促使黏土矿物更好的分散, 且质量分数为 10% 的 H_2O_2 为最佳。

关键词: 黏土矿物; 有机质; 碳酸盐; 氧化铁; X 射线衍射

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2018)02-0242-11

doi: 3969/j.issn.1671-6647.2018.02.009

黏土矿物是海洋沉积物的重要组成部分。黏土矿物结构、形态、组合等特征, 对于沉积过程、物质来源、沉积环境演化以及气候变化都有着重要的指示意义^[1-4]。而且, 黏土矿物还能指示海底的热液活动^[5]。在大洋沉积物的研究中, 黏土矿物能用来指示洋流的演化, 如 Wang 发现黏土矿物特征能指示冲绳海槽地区黑潮强度的变化^[6]; 在陆架区沉积物中, 黏土矿物分布主要受物源区的影响^[7], 如台湾岛河流中几乎不含蒙皂石, 伊利石的含量也比较低^[8]; 在大陆河流中, 黏土矿物的组合特征差别很大, 我国南方河流沉积物中高岭石含量比北方的高, 这都反映出物源区气候、风化作用及基岩性质的不同^[9]。然而黏土矿物形成条件复杂, 不同物源区环境的影响下其矿物信息表现出很大的差异性。不同物源区黏土矿物所表现出的特性使得针对不同区域如何确定最佳预处理方法成为一项重要的工作。

X 射线衍射 (XRD) 是分析黏土矿物时采用的最普遍的方法, 但是不同的研究者采用的常用 XRD 测试条件 (表 1) 和提取方法存在差异。李艳丽等对黏土矿物的测试条件做过对比实验, 发现乙二醇饱和 24 h 以上, 加热片以不低于 490° 的温度加热 2 h, 可以获得更为理想的 XRD 衍射图谱, 并且提出刮片法要优于滴片

收稿日期: 2017-12-13

资助项目: 国家海洋局国际合作项目——东南亚海岸带脆弱性合作调查研究和亚洲大陆边缘“源-汇”过程与陆海相互作用 (GASI-GEOGE-03) 和马来半岛海岸带脆弱性及地质灾害评估与防治 (2015-026)

作者简介: 王 颖 (1993-), 女, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要从事海洋沉积学方面研究. E-mail: wangy085@126.com

*** 通讯作者:** 乔淑卿 (1979-), 女, 山东武城人, 副研究员, 博士, 主要从事三角洲沉积和演化及陆架海海洋环境变化的地质记录等方面研究. E-mail: qiaoshuqing@fio.org.cn

(高 峻 编辑)

法^[10]。赵德博等指出离心法和传统沉降法提取出来的黏土矿物之间差距不大,而且离心法能大大缩短提取时间^[11]。除测试条件和提取方法,各研究中对黏土矿物样品的预处理方法也不尽相同(表 1)。如所加的试剂相同,其试剂质量分数存在细微差别;对于有机质、碳酸盐、氧化铁等物质的去除,不同研究人员的侧重点也各异,因此加入的试剂也不同,从而可能使各研究人员间的测试数据缺乏可对比性。预处理的目的是去除干扰因素,更准确地提取沉积物中的黏土矿物信息。目前添加的多种试剂对黏土矿物所造成的影响却鲜少研究,因此如何在不同海域选取最佳预处理方法是一个需要着重考虑的问题。为研究预处理方法对不同研究海域黏土矿物的影响,我们在渤海中部(浅海沉积物)和印度洋海盆(深海沉积物)各选择 1 个表层沉积物样品进行黏土矿物样品的分离和提取,对各种预处理后的样品中黏土矿物 XRD 测试结果进行对比分析(表 2),以建立简便、有效的实验方法。

表 1 常用黏土矿物提取前预处理方法
Table 1 Commonly used pretreatment methods for clay minerals

添加试剂							
$\omega_{\text{H}_2\text{O}_2}$	酸		NaOH	连二亚硫酸钠-重碳酸钠-柠檬酸钠(去除 Fe)	研究区域	参考文献	
	C 盐酸	ω 醋酸					
浅海沉积物	—	0.2 mol · L ⁻¹	—	—	南海	LIU Z F,et al. ^[12]	
	10%	0.5 mol · L ⁻¹	—	—	南海	WAN S M,et al. ^[13]	
	10%	—	15%	—	南海	WAN S M,et al. ^[14]	
	30%	0.14 mol · L ⁻¹	—	—	东海内陆架	LIU S F,et al. ^[15]	
	30%	1 mol · L ⁻¹	—	—	泰国湾	SHI X F,et al. ^[16]	
深海沉积物	✓	—	—	—	菲律宾西部海域	石学法 ^[1]	
	✓	—	—	—	白令海	SUNGHAN K,et al. ^[17]	
	30%	<0.8 mol · L ⁻¹	—	—	东太平洋	ZHANG H R,et al. ^[18]	
	—	✓	—	—	印度洋中部海盆	VALSANGKAR A B 和 AMBER N V ^[19]	
	—	—	✓	0.5 mol · L ⁻¹	✓	东南印度洋	KEVIN C ^[20]
	—	—	pH=4.5	小部分富含硅藻和放射虫的样品	✓	大西洋	BISCAYE P E ^[21]

注:“—”表示未添加,“✓”表示添加

1 材料与方 法

渤海样品 BH-214(120°E,38°N)是 2007-08 国家海洋局第一海洋研究所研究人员乘坐上海海洋地质调查局的“勘 407”号调查船,在渤海中部所取得的沉积物样品(图 1a)。样品采回后存放于位于青岛的中国大洋样品馆 4℃冷库中。

印度洋样品 39V-IB(80°E,20°S)是 2016-06 中国大洋 39 航次科学考察第 5 航段研究人员乘坐“大洋一号”调查船,在中印度洋海盆 90°E 海岭左侧取得的沉积物样品(图 1b)。样品采回后存放于位于青岛的中国大洋样品馆 4℃冷库中。

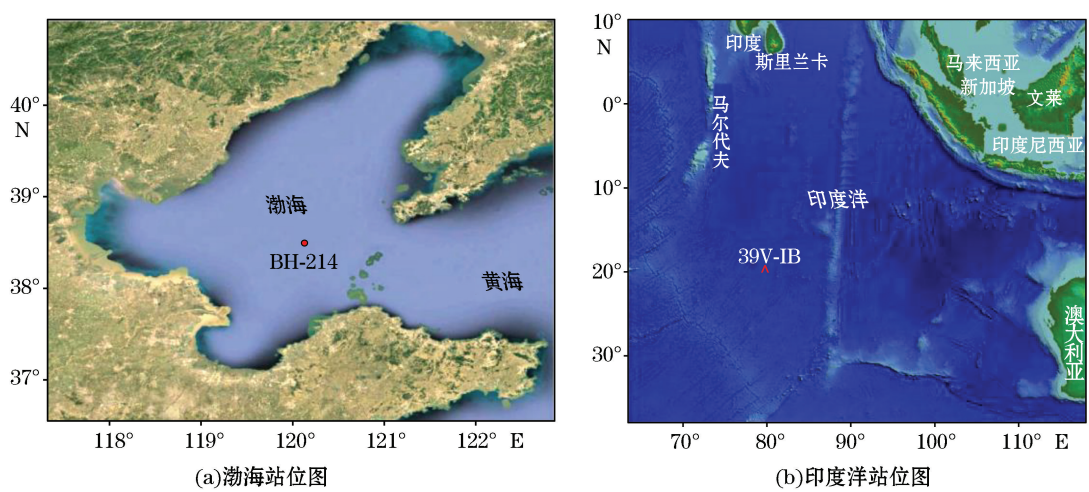


图 1 取样站位图
Fig.1 Sampling locations

1.1 预处理条件设计与步骤

设置的 20 组对照试验,选取 20 个容量为 500 mL 的烧杯,编号依次为 1~20。其中在 1~10 号烧杯中各加入 BH-214 样品 10 g,在 10~20 号烧杯中各加入 39V-IB 样品 10 g(表 2)。

表 2 黏土矿物样品提取前预处理条件设计表
Table 2 Pretreatment process for clay minerals

方 案	编 号		处理方法
	BH-214(渤海)	39V-IB(印度洋)	
A	1	11	蒸馏水
B	2	12	10%(质量分数)H ₂ O ₂
C	3	13	10%(质量分数)H ₂ O ₂ ,0.2 mol·L ⁻¹ 盐酸
D	4	14	10%(质量分数)H ₂ O ₂ ,15%(质量分数)醋酸
E	5	15	10%(质量分数)H ₂ O ₂ ,15%(质量分数)醋酸,DCB 除 Fe
F	6	16	30%(质量分数)H ₂ O ₂
G	7	17	30%(质量分数)H ₂ O ₂ ,0.2 mol·L ⁻¹ 盐酸
H	8	18	30%(质量分数)H ₂ O ₂ ,15%(质量分数)醋酸
I	9	19	30%(质量分数)H ₂ O ₂ ,15%(质量分数)醋酸,DCB 除 Fe
J	10	20	10%(质量分数)H ₂ O ₂ ,1 mol·L ⁻¹ 盐酸

- A 方案(编号 1 和 11):加入 400 mL 蒸馏水浸泡 24 h;
- B 方案(编号 2 和 12):加入 100 mL 蒸馏水浸泡 2 h 后加入 200 mL 质量分数为 10%的双氧水,隔 3 h 搅拌一次并加入少量质量分数为 10%的双氧水,直至反应不再进行,加入蒸馏水反复清洗几次,直到样品的抗絮凝作用产生;
- C 方案(编号 3 和 13):加入质量分数为 10%的双氧水去除有机质,加入 0.2 mol/L 的盐酸并搅拌,直到不再产生气泡,加入蒸馏水反复清洗几次直至抗絮凝作用产生;
- D 方案(编号 4 和 14):加入质量分数为 10%的双氧水去除有机质,加入质量分数为 15%的醋酸并搅拌,

直到不再产生气泡,加入蒸馏水反复清洗几次直至抗絮凝作用产生;

E 方案(编号 5 和 15):加入质量分数为 10% 的双氧水去除有机质,加入质量分数 15% 的醋酸去除碳酸盐,最后通过连二亚硫酸钠-重碳酸钠-柠檬酸钠(DCB)方法^[22]去除氧化铁,直到反应不再进行,加入蒸馏水反复清洗几次直至抗絮凝作用产生。

F~I 方案分别与 B~E 方案步骤相同,不同之处是把质量分数为 10% 的双氧水替换成质量分数为 30% 的双氧水(表 2)。

J 方案(编号 10 和 20):加入质量分数为 10% 的双氧水去除有机质,加入 1 mol/L 的盐酸并搅拌,直到不再产生气泡,加入蒸馏水反复清洗几次直至抗絮凝作用产生。

1.2 测试与分析方法

经过以上预处理后,根据 Stokes 沉降原理提取粒径 $<2\ \mu\text{m}$ 的沉积物组分。采用刮片法制作定向片,待定向片干燥后,将定向片置于乙二醇蒸汽中饱和 24 h 后上机测试。我们实验中的测试仪器采用粉晶 X 射线衍射仪(日本理学有限公司生产 D/max2500PC 型),测试条件设定为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA,扫描宽度为 $3^\circ\sim 30^\circ(2\theta)$,步长为 0.02° 。

黏土矿物的半定量分析采用 Biscaye 方法,即选用乙二醇饱和片图谱上蒙皂石($17\ \text{\AA}$)、伊利石($10\ \text{\AA}$)、绿泥石($7.1\ \text{\AA}$) + 高岭石($7.1\ \text{\AA}$)四种矿物的 3 个特征衍射峰的峰面积作为基础数据进行计算。峰面积计算方法为衍射峰高乘以半峰宽;蒙皂石权重因子为 1,伊利石权重因子为 4,绿泥石 + 高岭石权重因子为 2,其中高岭石和绿泥石是通过拟合 $3.58\ \text{\AA}/3.54\ \text{\AA}$ 衍射峰峰面积比值来确定^[24]。计算公式:

$$A = A_1 + 4A_2 + 2A_3, \quad (1)$$

$$W_1 = \frac{A_1}{A} \times 100\%, \quad (2)$$

$$W_2 = \frac{4A_2}{A} \times 100\%, \quad (3)$$

$$W_3 = \frac{2A_3}{A} \times \frac{1}{K+1} \times 100\%, \quad (4)$$

$$W_4 = \frac{2A_3}{A} \times \frac{K}{K+1} \times 100\%, \quad (5)$$

式中, A 为衍射峰强度和, A_1 为蒙皂石峰($17\ \text{\AA}$)面积, A_2 为伊利石峰($10\ \text{\AA}$)面积, A_3 为高岭石 + 绿泥石峰($7.1\ \text{\AA}$)面积, K 为高岭石峰与绿泥石峰高($3.5\ \text{\AA}$)之比, W_1 为蒙皂石矿物相对组成(%), W_2 为伊利石矿物相对组成(%), W_3 为绿泥石矿物相对组成(%), W_4 为高岭石矿物相对组成(%),黏土矿物半定量分析利用 Jade 软件完成。

相对误差的计算公式:

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta}{M} \times 100\%, \quad (6)$$

式中, M 为所有测量值的平均值, Δ 为测量值与平均值的差值的绝对值。

变异系数的计算公式:

$$\text{变异系数} = \frac{SD}{M} \times 100\%, \quad (7)$$

式中, SD 为标准偏差, M 为所有测量值的平均值。

粒度测试所用仪器为激光粒度仪(英国 Malvern 有限公司生产 Mastersizer 2000 型),测量范围为 $0.02\sim 2\ 000\ \mu\text{m}$,粒度分辨率为 $0.01\ \Phi$ 。采用谢帕德沉积物分类法^[35]划分沉积物类型。有机碳氮数据在元素分析仪(德国 Elementar 有限公司生产 Vario EL-III 型)上测得,实验均于 2016-12 在国家海洋局海洋沉积与环境地质重点实验室完成。

2 结果与讨论

预处理前测试结果:渤海 BH-214 样品岩性为粉砂质砂,平均粒径 4.4 Φ ,粒度组成为 63.4%砂,26.3%粉砂,10.3%黏土。印度洋 39V-IB 样品粒度较细,岩性为粉砂,平均粒径 5.9 Φ ,粒度组成为 0.4%砂,91.2%粉砂,8.4%黏土。渤海 BH-214 和印度洋 39V-IB 样品的 TOC/TCH 比值为 0.4 和 0.8。

在古环境与古气候的研究中,黏土矿物作为一种指示气候变化的指标,研究者更加关注其相对组成及矿物组合的变化。样品(编号 1~20)采用不同预处理方法得到的黏土矿物相对组成变化及其相对误差如表 3 所示。

表 3 渤海 BH-214 和印度洋 39V-IB 沉积物样品经不同预处理后黏土矿物相对组成
Table 3 Relative abundance and relative tolerance of clay minerals in BH-214 and 39V-IB after pretreatment

样品编号		蒙皂石		伊利石		高岭石		绿泥石	
		相对组成	相对误差	相对组成	相对误差	相对组成	相对误差	相对组成	相对误差
		/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%
渤海	1	11	30	61	5	9	12	17	1
	2	8	6	63	2	12	18	14	18
	3	6	30	68	7	9	12	16	6
	4	10	18	61	5	8	22	19	13
	5	9	6	64	1	9	12	17	1
	6	11	30	58	10	12	18	17	1
	7	6	30	67	5	11	8	15	12
	8	9	6	61	5	9	12	18	7
	9	6	30	65	2	10	2	16	6
	10	5	42	68	7	9	12	15	12
变异系数		27%		6%		15%		10%	
印度洋	11	23	2	36	2	22	1	18	10
	12	20	12	35	1	23	6	20	1
	13	20	12	35	1	21	5	21	6
	14	26	16	32	10	21	5	19	5
	15	22	3	34	4	21	5	20	1
	16	25	11	33	7	21	5	20	1
	17	19	16	39	11	22	5	18	10
	18	23	2	36	2	20	9	19	5
	19	24	7	31	13	24	10	19	5
	20	18	21	39	11	21	5	20	1
变异系数		13%		8%		6%		6%	

渤海 BH-214 样品中,相对组成最高为伊利石,变化范围为 58%~68%,且相对组成变化较稳定,相对误差变化范围为 1%~10%;其次是绿泥石,相对组成变化范围为 14%~19%,相对误差变化范围为 1%~18%;再次是高岭石,相对组成变化范围为 8%~12%,相对误差变化范围为 2%~22%;相对组成最低的是蒙皂石,相对组成变化范围为 5%~11%,其相对组成的波动也最大,相对误差变化范围为 6%~42%。印度

洋 39V-IB 样品中相对组成最高的是伊利石,其相对组成变化范围为 31%~39%,相对误差变化范围为 1%~13%;其次是蒙皂石和高岭石,其相对组成变化范围分别为 18%~26%和 20%~24%,但是其相对组成变化的波动程度却存在较大差异,蒙皂石相对组成波动较大,相对误差范围为 2%~21%,而高岭石相对组成波动较小,为相对误差变化范围为 1%~10%;黏土矿物中相对组成最低的是绿泥石,相对组成变化范围为 18%~21%,相对误差变化范围为 1%~10%。加入各种试剂处理后黏土矿物的相对组成变化的相对误差较大,尤其以蒙皂石的变化最显著,如样品 10 中蒙皂石相对误差高达 42%,这是说明在 4 种黏土矿物中,蒙皂石相对来说是较不稳定的,在一定条件下会向伊利石转化^[34]。不同预处理方法对黏土矿物影响之大显而易见。

2.1 不同质量分数双氧水对黏土矿物的影响

黏土矿物是粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的细粒物质。有机质多赋存于细粒物质中并且对细颗粒有明显的絮凝作用^[23-26],其存在不利于黏土矿物的分离。黏土矿物胶结在一起会影响黏土矿物提取的结果,降低黏土矿物 XRD 的测试结果的准确性。因此,在预处理中去除有机质是非常必要的。

去除有机质对黏土矿物的 XRD 测试结果影响较大,渤海和印度洋样品中黏土矿物衍射峰变化(图 2)一致,4 种黏土矿物的特征峰强度都明显强于原样的强度。

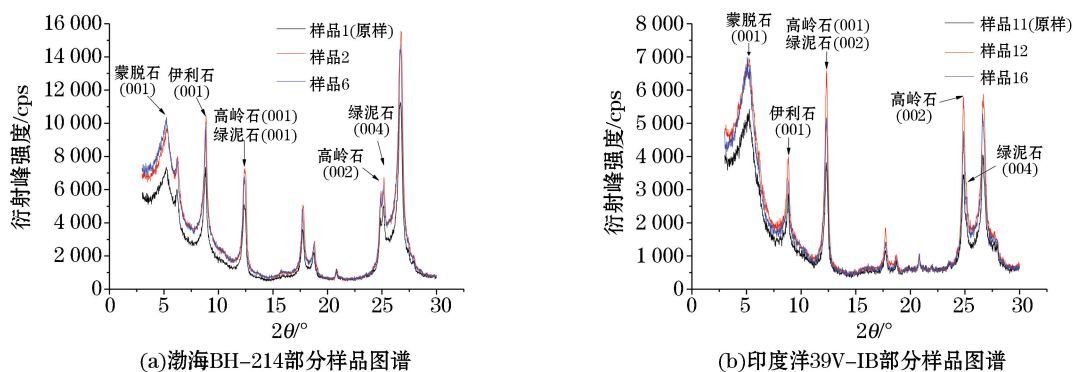


图 2 不同质量分数双氧水预处理对黏土矿物 XRD 曲线的影响

Fig.2 X-ray Diffraction (XRD) patterns by using different concentration of H_2O_2

渤海 BH-214 样品和印度洋 39V-IB 样品的蒙皂石衍射峰的增幅达到 16%和 43%,高岭石、绿泥石、伊利石的衍射峰的增幅分别为 108%和 73%,24%和 83%,和 43%和 61%,且经双氧水处理后,蒙皂石相对组成的平均变化率分别达到 28%和 14%,由此可见,去除有机质对黏土矿物的测试结果准确性影响很大。在渤海样品中,加入质量分数为 10%双氧水处理曲线的衍射峰强度只稍强于质量分数为 30%双氧水处理的强度,从样品 3 和 7,4 和 8 的数据也能看出蒙皂石相对组成变化不大,因此双氧水的质量分数对于渤海样品的影响并不大。印度洋的 39V-IB 样品属于深海黏土,粉砂含量高达 91%,比渤海的 BH-214 样品要细得多,其有机质含量要比渤海样品的含量高,因此对双氧水质量分数变化的反应更明显,与样品 12 和 16,14 和 18 结果一致。结果显示,印度洋样品的 XRD 曲线和渤海样品的变化一致,且印度洋样品被质量分数为 10%的双氧水处理的衍射峰强度增强的强度较渤海样品的变化更明显。

对于渤海 BH-214 样品(编号 1~10)的处理,使用质量分数为 10%和 30%的双氧水都差别不大;而对于有机质含量较高的印度洋 39V-IB 样品(编号 11~20)来说,质量分数为 30%的双氧水反应过于剧烈,温度过高可能对样品产生一定的影响,因此我们认为加入质量分数为 10%的双氧水去除有机质的预处理方法比较合适。

2.2 不同质量分数的盐酸和醋酸对黏土矿物的影响

C(编号 3 和 13),D(编号 4 和 14)和 F(编号 10 和 20)方案中分别加入不同质量分数的盐酸和醋酸(表 2)作对比。结果显示,对于渤海 BH-214 样品,加入醋酸和不加酸处理的 $14.5\sim 17.0\text{\AA}$ 区间的衍射峰强度强于盐酸处理过的衍射峰强度; $3\sim 10\text{\AA}$ 区间的衍射峰,加过酸和双氧水处理后的曲线几乎重合(图 3)。

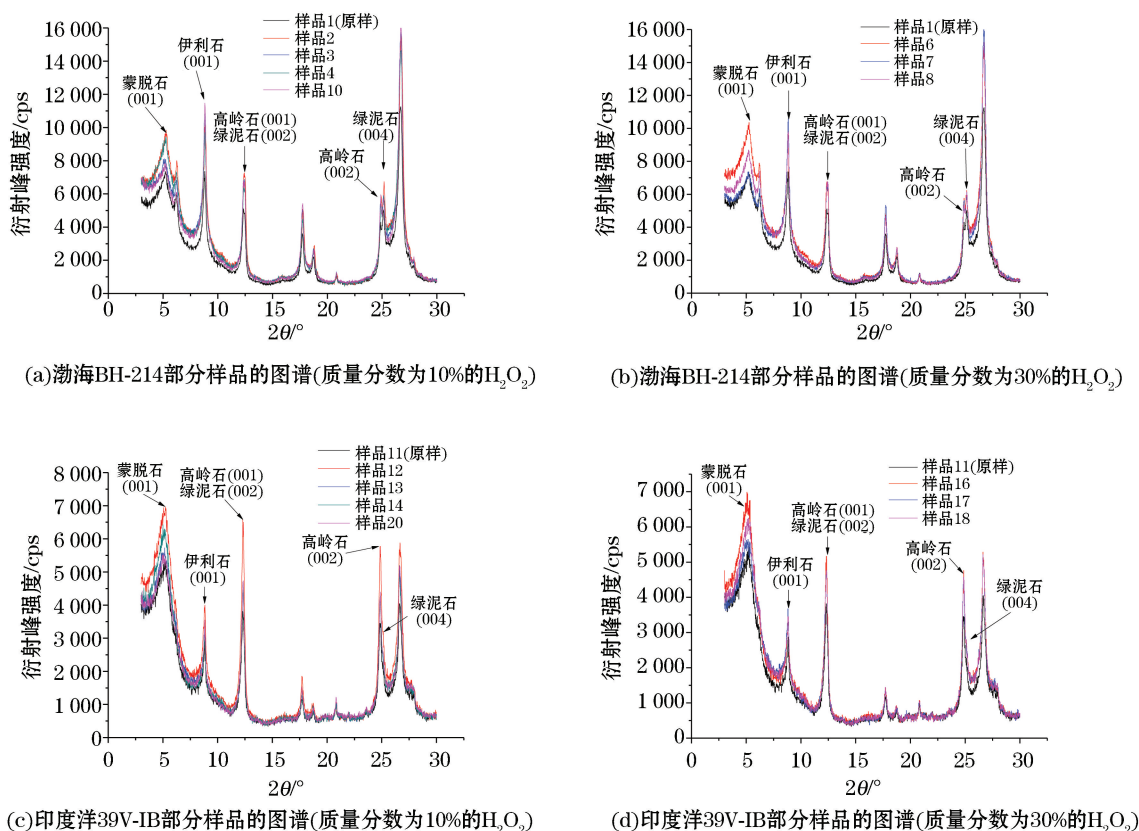


图 3 不同质量分数盐酸和醋酸预处理对沉积物黏土矿物 XRD 曲线的影响

Fig.3 XRD patterns by using acetic acid and different concentration of hydrochloric acid

$14.5\sim 17.0\text{\AA}$ 区间是蒙皂石和绿泥石衍射峰存在区间,并且 XRD 曲线上除黏土矿物和石英特征峰较明显之外,其他部分都比较光滑,可以排除混层矿物的存在所产生的影响,因此推测盐酸可能对绿泥石和蒙皂石产生一定的影响,这与前人研究中发现绿泥石在常温的盐酸溶液中会产生结构上的变化的观点^[21,26-29]一致。Biscaye 早在 1965 年认为,绿泥石更易于溶解在稀盐酸(dilute hydrochloric acid)中^[21]。盛雪芬通过实验发现加过稀盐酸的样品残渣中绿泥石($5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的含量确实是减少的^[29],这些都和本实验中 $14.5\sim 17.0\text{\AA}$ 区间衍射峰强度降低的结果一致,因此推测稀盐酸会对绿泥石的晶体结构产生破坏作用,然而具体的影响机制还需进一步的验证。渤海 BH-214 样品(编号 3 和 7)中加入盐酸后,蒙皂石相对组成均降低了 30%,而样品(编号 4 和 8)加入醋酸去除碳酸盐蒙皂石相对组成的平均变化率分别为 18% 和 6%,所产生的影响要比盐酸小得多,且印度洋 39V-IB 样品的变化趋势与渤海 BH-214 样品的变化一致(表 3),因此一般沉积物黏土矿物的预处理中不建议用盐酸去除碳酸盐。图 3b 显示的趋势和图 3a 相似,但加入双氧水处理后衍射峰增强的幅度要明显得多。

黏土矿物预处理中,鲜少研究是否有去除碳酸盐的必要。黏土矿物的半定量分析是基于 XRD 曲线上的特征衍射峰强度来计算的,但是常见的碳酸盐矿物的 XRD 特征峰和黏土矿物的特征峰并不重合,甚至其特征峰的位置几乎不在典型黏土矿物特征峰的 $3^\circ\sim 30^\circ$ 衍射角,因此一般去除碳酸盐与否对于黏土矿物的半

定量计算结果影响并不大。但是否需要去除碳酸盐则需要分情况讨论。若样品中碳酸盐的含量并不高,在相同效果下尽量减少试剂种类来减轻对样品产生影响的原则下,不建议加入酸去除碳酸盐^[30]。但是当样品中碳酸盐含量极高时,XRD 曲线上碳酸盐的反射峰过高会导致黏土矿物的反射峰被压缩成为背景,这种情况下去除碳酸盐就是必须的,此时应该加入醋酸对样品进行处理,因为醋酸不会对样品的晶格产生影响^[30]。

2.3 DCB 方法对黏土矿物的影响

氧化铁对于黏土矿物的影响和有机质相似,担负着一种粘合剂的角色,因此氧化铁的存在不利于黏土矿物的分散与提取^[22,31-32]。通常去除氧化铁的方法选用的是 Mehra 和 Jacson 方法,即连二亚硫酸钠-重碳酸钠-柠檬酸钠(DCB)方法^[22,31,33]。

用 DCB 方法去除氧化铁之后,渤海和印度洋样品中黏土矿物相对组成变化趋势不一致,渤海样品(编号 5 和 9)中蒙皂石相对组成分别降低 6% 和 30%,而印度洋样品(编号 15 和 19)中蒙皂石相对组成则分别降低了 3% 和 7%。但无论是渤海样品还是印度洋样品,XRD 曲线的衍射峰强度均明显增强,然而渤海样品和印度洋样品的 XRD 曲线的变化却存在较大差异(图 4)。印度洋样品中,4 种黏土矿物的特征衍射峰都明显增高,表明经 DCB 方法处理去除氧化铁后,黏土矿物分散得更好,在预处理时通过该方法能更好地提取黏土矿物。在渤海样品中,经 DCB 方法处理后,3°~8°的低角度区域的衍射峰稍微降低,而 8°~30°区域的衍射峰则明显增高。林荣彪等人曾对 DCB 方法处理后的黏土矿物进行过研究,发现 DCB 方法虽然能促进黏土矿物的分散,但是会导致黏土矿物层间阳离子与试剂中的 Na⁺ 发生交换,进而导致数据的失真^[31]。因此,除非样品中氧化铁含量极大并影响到黏土矿物信息的提取,不建议在黏土矿物的预处理中使用 DCB 方法,如使用 DCB 方法去除氧化铁,需要用 Mg²⁺ 进行饱和^[31]。

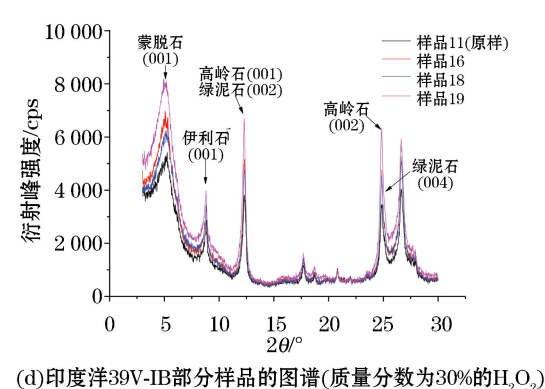
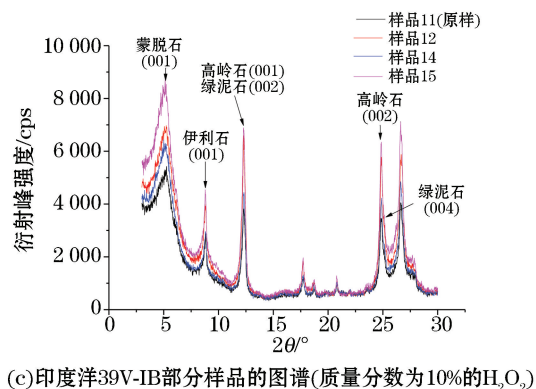
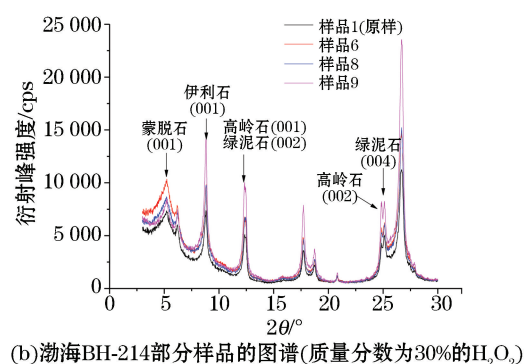
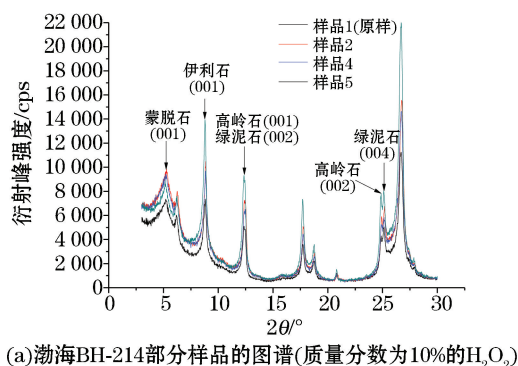


图 4 DCB 方法对黏土矿物 XRD 曲线的影响

Fig.4 XRD patterns by using DCB methods

3 结 论

我们在实验中通过改变双氧水质量分数、酸的种类、盐酸的质量分数以及 DCB 的条件进行结果互相对照,以探究黏土矿物预处理是否对其后续计算产生影响,及其影响的定量化分析,这为选择合适的黏土矿物预处理方法提供帮助。我们认为:

1)在海洋黏土矿物预处理中去除有机质时,采用的双氧水的质量分数主要应视样品中有机质的含量而定,渤海(近海)样品中的有机质含量较少,采用质量分数为 10%和 30%的双氧水去除都可以。而对于有机质含量较多的印度洋(深海)样品,质量分数为 30%的双氧水反应过于剧烈导致反应温度过高,可能对黏土矿物产生影响,因此,预处理采用质量分数为 10%的双氧水去除有机质比较合适。

2)沉积物样品中碳酸盐含量较高,影响到黏土矿物的信息,建议选择用醋酸去除。如果使用盐酸去除碳酸盐,可能会对黏土矿物的结构会产生破坏。

3)样品在去除氧化铁之后,黏土矿物分散的效果会更好。但是连二亚硫酸钠-重碳酸钠-柠檬酸钠(DCB)处理方法中的试剂会与黏土矿物层间离子发生交换导致产生数据失真,因此不建议通过 DCB 方法去除氧化铁。如使用,建议用 Mg^{2+} 进行饱和。

经各种试剂预处理后的黏土矿物 X 射线衍射曲线的黏土矿物衍射峰强度较未处理的均明显增高,且通过半定量方法计算的相对组成变化较明显,表明黏土矿物预处理中所加试剂对 XRD 测试结果影响较大。另外,应根据各研究区沉积环境与物质来源的不同选择适合的预处理方法。

参考文献(References):

- [1] SHI X F, CHEN L R, LI K Y, et al. Study on minerageny of the clay sediment in the west of Philippine Sea[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 1995, 15(2): 61-72. 石学法, 陈丽蓉, 李坤业. 西菲律宾海西部海域粘土沉积物的成因矿物学研究[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1995, 15(2): 61-72.
- [2] XIE Y, WANG J, LI L X, et al. Distribution of the cretaceous clay minerals in Ordos basin, China and its implication to sedimentary and diagenetic environment[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(1): 93-104. 谢渊, 王剑, 李令喜, 等. 鄂尔多斯盆地白垩系粘土矿物的分布特征及其沉积-成岩环境意义[J]. 地质通报, 2010, 29(1): 93-104.
- [3] HONG H L. A review on paleoclimate interpretation of clay minerals geological science and technology information, 2010, 29(1): 1-8. 洪汉烈. 黏土矿物古气候意义研究的现状与展望[J]. 地质科技情报, 2010, 29(1): 1-8.
- [4] LIU J G, RONG X, KAO S J, et al. Sedimentary responses to sea-level rise and Kuroshio Current intrusion since the Last Glacial Maximum: Grain size and clay mineral evidence from the northern South China Sea slope[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2016, 450: 111-121.
- [5] LÜ H H, SHI X F, YANG G. The indication role of clay mineral in submarine hydrothermal activity[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 31(supp): 695-696. 吕华华, 石学法, 杨刚. 粘土矿物对海底热液活动的指示作用[J]. 矿物学报, 2011, 31(增刊): 695-696.
- [6] WANG J Z, LI A C, XU K H, et al. Clay mineral and grain size studies of sediment provenances and paleoenvironment evolution in the middle Okinawa Trough since 17 ka[J]. Marine Geology, 2015, 366: 49-61.
- [7] DOU Y G, YANG S Y, LIU Z X, et al. Clay mineral evolution in the central Okinawa Trough since 28 ka: implications for sediment provenance and paleoenvironmental change[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2010, 288: 108-117.
- [8] LI C S, SHI X F, GAO S J, et al. Clay mineral composition and their sources for the fluvial sediments of Taiwanese rivers[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(2): 169-177. 李传顺, 石学法, 高树基, 等. 台湾河流沉积物的黏土矿物组成特征与物质来源[J]. 科学通报, 2012, 57(2): 169-177.
- [9] LI G G. The composition of clay minerals in surface sediments of China offshore[J]. Haiyang Xuebao, 1990, 12(4): 470-479. 李国刚. 中国近海表层沉积物中粘土矿物的组成、分布及其地质意义[J]. 海洋学报, 1990, 12(4): 470-479.
- [10] LI Y L, LIU Z F, ZHAO Y L, et al. On the influences of pretreatment on the semi-quantitative determination of clay minerals in sediment[J]. Quaternary Sciences, 2014, 34(3): 635-644. 李艳丽, 刘志飞, 赵玉龙, 等. 预处理过程对沉积物中粘土矿物半定量分析的影响[J]. 第四纪研究, 2014, 34(3): 635-644.

- [11] ZHAO D B, WAN S M, SHEN X Y, et al. A discussion on methodology to extract clay minerals from marine sediments[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2015, 35(5): 173-181. 赵德博, 万世明, 沈兴艳, 等. 海洋沉积物中黏土矿物的两种提取方法的对比[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(5): 173-181.
- [12] LIU Z F, TRENTESAUX A, CLEMENS S C, et al. Clay mineral assemblages in the northern South China Sea: implications for East Asian monsoon evolution over the past 2 million years[J]. *Marine Geology*, 2003, 201: 133-146.
- [13] WAN S M, LI A C, XU K H, et al. Characteristics of clay minerals in the northern South China Sea and its implications for evolution of East Asian Monsoon since Miocene[J]. *Journal of China University of Geosciences*, 2008, 19(1): 23-37.
- [14] WAN S M, TIAN J, STEPHAN S, et al. Evolution and variability of the East Asian summer monsoon during the Pliocene: Evidence from clay mineral records of the South China Sea[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, 293: 237-247.
- [15] LIU S F, SHI X F, LIU Y G, et al. Records of the East Asian winter monsoon from the mud area on the inner shelf of the East China Sea since the mid-Holocene[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(14): 1387-1396.
- [16] SHI X F, LIU S F, FANG X S, et al. Distribution of clay minerals in surface sediments of the western Gulf of Thailand: Sources and transport patterns[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 105(4-5): 390-398.
- [17] SUNGHAN K, BOO K K, HYEN G C. Clay mineral stratigraphy during the last 2.4 Ma at IODP Exp. 323 SiteU1343 in the Bering Sea[J]. *Marine Geology*, 2015, 359: 163-168.
- [18] ZHANG H P, SHI X F, CHEN J, et al. Mineralogy of smectites in the surface sediments from the East Pacific and its significance[J]. *Chinese Science Bulletin* 2003, 48(Supp): 110-116.
- [19] VALSANGKAR A B, AMBRE N V. Distribution of grain size and clay minerals in sediments from the INDEX Area, Central Indian Basin[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2000, 18(3): 189-199.
- [20] KEVIN C. Clay minerals in southeast Indian Ocean sediments, transport mechanisms and depositional environments[J]. *Marine Geology*, 1977, 25: 149-174.
- [21] BISCAYE P E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1965, 76(7): 803-832.
- [22] MEHRA O P, JACKSON M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate[J]. *Clays & Clay Minerals*, 2013, 7(1): 317-327.
- [23] CHRISTENSEN B T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates[J]. *Advances in Soil Science*, 1992, 20: 1-221.
- [24] LEI K, YANG Z S, GUO Z G. Sedimentation with aggregation of suspended sediment in a mud area of the northern East China Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2001, 32(3): 288-295. 雷坤, 杨作升, 郭志刚. 东海陆架北部泥质区悬浮体的絮凝沉积作用[J]. *海洋与湖沼*, 2001, 32(3): 288-295.
- [25] SUN Y B, GAO S, LU H Y. Influence of different pretreatment procedures of the particle-size distribution of surficial sediments in the Northern Yellow Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2001, 32(6): 665-671. 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[J]. *海洋与湖沼*, 2001, 32(6): 665-671.
- [26] ZHANG Z Y, GUO Z G, ZHANG G. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the mud areas in the East China Sea[J]. *Geochimica*, 2005, 34(4): 379-386. 张宗雁, 郭志刚, 张干, 等. 东海泥质区表层沉积物中多环芳烃的分布特征及物源[J]. *地球化学*, 2005, 34(4): 379-386.
- [27] SUN S Y, ZHANG T T, ZHOU T, et al. The methods of removing clays from carbonate rocks and determination of rare earth elements in carbonate minerals[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2016, 47(10): 49-54. 孙思瑶, 张婷婷, 周婷, 等. 碳酸盐岩中粘土的去除及碳酸盐矿物稀土元素的测定方法[J]. *浙江化工*, 2016, 47(10): 49-54.
- [28] QIAO S Q, YANG Z S, PAN Y J, et al. Methods for the determination of carbonate (Calcite and Dolomite) in sediments[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2006, 36(3): 484-488. 乔淑卿, 杨作升, 潘燕俊, 等. 沉积物中碳酸盐方解石和白云石测定方法的研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2006, 36(3): 484-488.
- [29] SHENG X F, YANG J D, LI C L, et al. A method for separation of calcite and dolomite in loess and sedimentary rocks[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(4): 264-267. 盛雪芬, 杨杰东, 陈俊, 等. 黄土和沉积岩中分离方解石和白云石的方法实验[J]. *岩矿测试*, 2000, 19(4): 264-267.
- [30] WANG D Y. Study on the method for separation and determination of clay in carbonate rocks[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016. 王丹莹. 碳酸盐岩中粘土的分离及测定方法研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- [31] LI R B, HONG H L, YIN K, et al. Effect of treatments of hydrogen peroxide and sodium dithionite-citrate-bicarbonate on clay minerals of red earth sediments[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(4): 1122-1125. 李荣彪, 洪汉烈, 殷科, 等. 过氧化氢和连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠处理对红土中黏土矿物的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(4): 1122-1125.

- [32] BERGAYA F, THENG B K G, LAGALY G. Hand book of clay science[M]. Amsterdam: Elsevier Publication, 2006.
- [33] GORDON R B. Effect of chemical pretreatment on X-ray powder diffraction characteristics of clay minerals derived from volcanic ash[J]. Clays and Clay Minerals, 1980, 28(4): 303-310.
- [34] ZHOU Z J. Summary of the studying for illitization of the smectite on its controlling factors, transformation mechanism and models[J]. Geological Science and Technology Information, 1994, 13(4): 41-46. 周张健. 蒙脱石伊利石化的控制因素、转化机制及其转化模型的研究综述[J]. 地质科技情报, 1994, 13(4): 41-46.
- [35] SHEPARD F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios[J]. Journal of Sedimentary Geology, 1954, 24(3): 151-158.

The Influence of Pretreatment on the XRD Analysis Results of Clay Minerals in Marine Sediment

WANG Ying^{1,2}, QIAO Shu-qing^{2,3,4}, GE Chen-dong¹, SHI Xue-fa^{2,3,4},
FANG Xi-sheng^{2,3,4}, DONG Zhi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coast and Island Development, Ministry of Education,
Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China;

3. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environment Geology, SOA, Qingdao 266061, China;

4. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and
Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: Marine sediments record abundant information of paleoenvironment and paleoclimate, and marine clay minerals are widely used as indicators to study sediment source and dynamic conditions. Different region has various factors controlling the clay minerals, which contribute to multiple pretreatment methods. However, the pretreatment methods of clay minerals have a great influence on the analytical results. It's important to search for the proper pretreatment method for particular areas. In this study, two surface sediment samples were collected from the Bohai Sea and the Indian Ocean, respectively. A variety of pretreatment methods were adopted, and the samples after pretreatment were analyzed by X ray diffraction (XRD). The results show that pretreatment using hydrogen peroxide, acetic acid, hydrochloric acid, and sodium dithionite-citrate-sodium bicarbonate (DCB), have a significant influence on clay mineral compositions of the samples. It is not necessary to remove the carbonate components unless its information overwhelm that of clay minerals. DCB method (removing iron oxide) can promote the dispersion of samples, which can favor extraction of clay minerals. Reagents in this method can exchange with ions in the interlayer of clay minerals, and results in data distortion. Therefore, it is not recommended to use DCB pretreatment methods. The removal of organic matter by hydrogen peroxide can lead to better dispersion of clay minerals, and the 10% H_2O_2 shows the best result.

Key words: clay minerals; organic matters; carbonate; iron oxide; X ray diffraction (XRD)

Received: December 13, 2017