

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2015.05.020

海洋沉积物中黏土矿物的两种提取方法的对比

赵德博^{1,2}, 万世明¹, 沈兴艳^{1,2}, 于兆杰³, 矫东风⁴

(1. 中国科学院海洋研究所, 中国科学院海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 巴黎第十一大学地球科学学院 IDES 实验室, 法国巴黎, 奥赛 91405;

4. 海南省海洋地质调查研究院, 海口 570206)

摘要:黏土矿物作为海洋细粒陆源碎屑沉积物中最重要的组成部分,在海洋沉积物来源、洋流搬运、古环境演化研究中发挥了重大的作用。因此,如何正确而高效地从沉积物中分离出黏土矿物组分成为开展黏土矿物研究工作的先决条件。介绍了两种提取海洋沉积物中黏土矿物的方法——沉降法和离心法,并将两种方法所得黏土矿物分析结果进行了对比。其中,黏土矿物平均含量的配对 *t* 检验结果显示,两种方法所得黏土矿物含量相关系数为 0.96, Sig. 值远大于 0.05, 结果不具有显著差异性; ODP1146 站样品两种方法所得蒙脱石含量及伊利石含量分别在 0.01 水平上显著相关, ZK001 孔样品高岭石含量在 0.01 水平上显著相关; 两者之间黏土矿物含量在时间序列上的总体变化趋势也非常相近; 粉末样 XRD 扫描结果显示两种方法所提取颗粒所含矿物均主要为黏土矿物, 且两者之间矿物含量非常接近; 另外粒度分析表明, 沉降法与离心法所提取的颗粒大小均小于 2 μm。分析结果表明与沉降法相比, 离心法提取黏土矿物同样可以准确地获取黏土矿物中蕴含的重要信息, 而且提取效率较传统沉降法更高, 其在海洋沉积物黏土矿物中的研究亟待得到推广。

关键词:海洋沉积物; 黏土矿物; 离心法; 沉降法

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2015)05-0173-09

黏土矿物是海洋细粒陆源碎屑物质中最常见的组成部分,由于其易悬浮和长距离搬运的特性,使其在由陆地到海洋的搬运过程中携带了重要的物源区以及搬运过程中的信息。近年来黏土矿物被广泛地应用于研究古气候和古海洋的代用指标,并且在海洋沉积物来源、洋流搬运、古环境演化研究中发挥了重要的作用^[1-9]。而黏土矿物分析质量和效率在很大程度上依赖于黏土矿物的提取和样品制备,因此,如何快速有效地提取海洋沉积物中的黏土矿物成为一件极为重要的工作。

海洋沉积物中黏土矿物最常见的提取方法主要有两种:沉降法和离心法。前者是一种广泛采用的传统方法^[10-15],但耗时较长;后者效率很高,但目前在国内采用较少。事实上,这两种方法都是基于 Stokes 原理,且后者还被黏土矿物学经典著作“X-ray diffraction and Analysis of clay minerals”认为是提取黏土矿物的最佳方法^[16]。但是,对于这两种方法所获取数据的结果具体有何差异,很少有研究

提及,这也是离心法没有得到广泛应用的一个重要原因。有鉴于此,本文选取了分别代表两种截然不同的时间尺度的南海北部 ODP1146 站(30 个样品)(中中新世时期 14.5~17 Ma)和位于海南岛东部万泉河口 ZK001 孔(24 个样品)(末次冰盛期 17 ka 以来)的沉积岩心样品,分别采用沉降法和离心法提取黏土矿物,并借助统计分析、X 射线衍射分析以及粒度分析等手段对两种方法所得结果进行了对比。

1 实验原理

沉降法分离黏土是根据 Stokes 沉降定律,当分散颗粒在介质中呈均匀分布时,由于受到重力的作用颗粒发生沉降,当重力与介质黏滞系数达到平衡时,分散颗粒作匀速沉降,这时,沉降速度与介质的黏滞系数成反比,与重力加速度、颗粒和介质的密度差以及颗粒半径的平方成正比,其关系式为:

$$V_T = g(d_p - d_l)D^2 / 18\eta \quad (1)$$

其中 V_T 为沉降速度(cm/s), g 为重力加速度(980 cm/s²), d_p 为颗粒密度(g/cm³), d_l 为介质密度(g/cm³), D 为颗粒直径(cm), η 为黏滞系数(10⁻⁶ N·s/cm²)^[16]。

沉降法提取黏土矿物利用颗粒在介质中作匀速

基金项目:国家自然科学基金项目(40576032);大陆架科学钻探项目(GZH201100202)

作者简介:赵德博(1989—),男,硕士生,主要从事海洋沉积学研究, E-mail: zhao_debo123@163.com

收稿日期:2014-09-28; **改回日期:**2014-11-25. 文凤英编辑

沉降时的关系式:

$$V = h/t \quad (2)$$

其中 V 为颗粒沉降速度 (cm/s), h 为颗粒沉降的距离 (cm), t 为沉降时间 (s), 因此由关系式 (1)、(2) 可得:

$$t = 18\eta h / g(d_p - d_1) D^2 \quad (3)$$

由于黏滞系数 η 为介质温度的函数, 因此根据关系式 (3), 利用不同温度条件下的黏滞系数, 便可计算出一定粒径的黏土矿物颗粒沉降至一定深度所需要的时间^[16]。

离心法是利用离心机来分离黏土的一种方法, 采用离心力代替重力, 根据 Stokes 沉降法则, 通过改变离心机的转速和离心时间, 以此来分离出不同粒级的矿物颗粒 (图 1)^[17]。如图 1 所示, 离心管底部分散颗粒所受到的离心力 F 和介质阻力 f 分别为:

$$F = \pi D^2 (d_p - d_1) \cdot \omega^2 x / 3 \quad (4)$$

$$f = 3\pi\eta Dv \text{ (Stokes 法则)} \quad (5)$$

当离心力和介质阻力达到平衡时, 其大小相等, 方向相反, 因此:

$$\pi D^2 (d_p - d_1) \cdot \omega^2 x / 3 = 3\pi\eta Dv \quad (6)$$

分散颗粒在沉降过程中, x 与 v 为变量, 将 $v = dx/dt$ 代入 (6) 式, 对 x 和 t 同时积分得到离心法提取黏土的计算公式:

$$t = \frac{4\eta \log \frac{x_2}{x_1}}{3 \cdot 81n^2 D^2 (d_p - d_1)} \quad (7)$$

其中, t 为分离黏土所需的离心时间 (s), η 为介质黏滞系数 ($10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$), D 为分散颗粒的直径 (cm), n 为离心机转速, x_1 为离心机转轴中心到液面的距离 (cm), x_2 为离心机转轴中心到离心瓶底部的距离 (cm), d_1 为分散颗粒的密度 (g/cm^3), d_2 为介质密度 (g/cm^3)。因此, 固定离心机参数 ($x_1, x_2,$

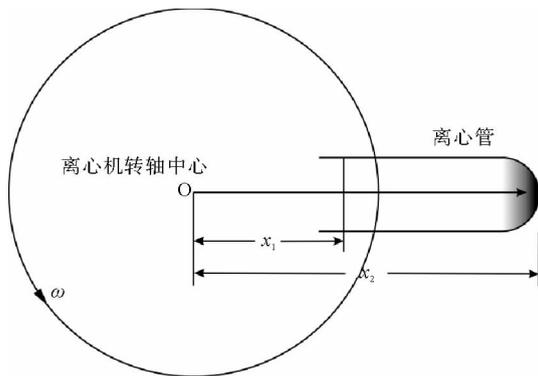


图 1 离心法提取黏土矿物离心时间的计算^[17]

Fig. 1 Calculation of centrifugation time to extract clay minerals with centrifuged sedimentation method^[17]

n) 以及 d_1 与 d_2 , 即可求得不同温度下分离不同粒径的分散颗粒所需的离心时间^[16-17]。

2 实验样品及流程

2.1 黏土分散

要将样品中的黏土粒级颗粒成功提取出来, 使提取到的样品不含或者少含非黏土粒级物质, 制备良好的样品悬浮液是至关重要的, 这种悬浮液应具有良好的分散稳定性, 为了实现这一点, 必须使样品中的黏土物质充分分散。对于离心法和沉降法提取黏土矿物, 所采用的黏土分散方法相同, 具体流程如下:

对于两个站位的样品, 分别选取 3~5 g 放入到离心瓶中, 加入 30 mL 浓度为 15% 的 H_2O_2 , 60 °C 水浴加热 1 h 以去除有机质, 再加入 30 mL 浓度为 25% 的 CH_3COOH , 60 °C 水浴加热 1 h 除去碳酸盐, 然后向样品中加入去离子水, 离心清洗 2 次 (3 500 r/min)^[18-19]。

2.2 沉降法提取黏土

向经过分散得到的样品中加入约 0.05 g (NaPO_3)₆, 使样品具有抗絮凝作用发生, 加入去离子水至瓶口处, 通过公式 (3) 计算或者查询表格得 20 °C 条件下, 2 μm 颗粒沉降 5 cm 所需要的时间为 4 h 5 min^[20], 静置沉降。待静置完成, 将虹吸管小心放入离心瓶中吸取上层 5 cm 悬浮液至另一个离心瓶, 加入约 0.05 g 无水 CaCl_2 。 CaCl_2 的加入不仅可以促进絮凝的发生而容易离心, 而且由于 Ca^{2+} 可以和蒙脱石中的阳离子发生离子交换, 使蒙脱石进入一种溶剂化状态, 从而可使其衍射图谱更加清晰^[16]。在吸取过程中虹吸管切勿搅动, 以避免把已沉降的粗颗粒吸出。将吸取的悬浮液经离心 (3 500 r/min) 以及超声分散, 即可进行涂片。

2.3 离心法提取黏土

离心法提取黏土 ($< 2 \mu\text{m}$) 首先要根据公式 (7) 固定离心机的条件, 实验所采用的离心机为北利 DT5-4 低速离心机, 最大转速 5 000 r/min, 最大离心力 5 180 g。量得离心机转轴到所设定悬浮液液面的距离 x_1 为 10 cm, 离心机转轴到离心瓶底部的距离 x_2 为 17 cm, 离心机的转速 n 设定为 800 r/min, 已知分散颗粒直径 D 为 2 μm, 其密度 d_1 为 2.65 g/cm^3 , 介质为水, 其密度 d_2 为 0.998 22

g/cm^3 ,另外在温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,水的黏滞系数 η 为 $0.100\ 523\times 10^{-6}\ \text{N}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ 。根据公式(7)可求得黏土颗粒沉降至液面以下 $7\ \text{cm}$ 处所需的离心时间为 $3\ \text{min}\ 27\ \text{s}$,由于离心机离心时间设定只有分钟的整数倍,因此对离心机参数设定为离心时间 $4\ \text{min}$,转速 $800\ \text{r}/\text{min}$ 。

向离心瓶中经过分散得到的样品中加入约 $0.05\ \text{g}$ (NaPO_3)₆ 以防止絮凝作用发生,然后加入蒸馏水使悬浮液面到达离心瓶 $7\ \text{cm}$ 处,在以上求得的离心机参数条件下离心完毕后将样品取出,取出过程中尽量避免对样品有较大的震动,然后小心将液面以下 $7\ \text{cm}$ 样品倒入至另一个离心瓶(此处由于离心瓶底部有样品粗颗粒物存在,实际倒出悬浮液高度不足 $7\ \text{cm}$),加入约 $0.05\ \text{g}$ 无水 CaCl_2 (CaCl_2 的作用见沉降法提取黏土)。然后悬浮液经离心($3\ 500\ \text{r}/\text{min}$)及超声分散,进行涂片。

X 射线衍射分析(XRD)在中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室完成,使用仪器为德国产 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,Cu $\text{K}\alpha$ 辐射,管压 $40\ \text{kV}$ 、管流 $40\ \text{mA}$,192 通道 LynxEye 阵列探测器。两种分离方法得到的样品均经乙二醇蒸气 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和处理 $12\ \text{h}$ 。第一次扫描范围 $3^\circ\sim 30^\circ$ (2θ),步长 0.02° ,第二次扫描范围 $24^\circ\sim 26^\circ$,步长 0.01° [21]。将扫描得到的衍射图谱扣除背景、平滑后,使用软件 TOPAS 2.0 对主要衍射峰面积进行拟合,根据 Biscaye(1965)的方法计算出 4 种主要黏土矿物(蒙脱石、伊利石、高岭石和绿泥石)的相对含量[1],以乙二醇饱和片衍射图谱上蒙脱石(001)、伊利石(001)、绿泥石(002)和高岭石(001)4 种矿物的

3 个特征峰的面积作为基础数据进行计算,其权重强度分别为 1、4、2,绿泥石和高岭石的含量比例以 $25^\circ(2\theta)$ 左右 $3.54\text{Å}/3.58\text{Å}$ 的衍射峰面积比值求出(图 2),4 种黏土矿物的总含量校正为 100% 。

另外,选取一个样品分别采用沉降法和离心法提取黏土矿物,将所得样品烘干研磨,进行粉末样 XRD 分析,扫描范围 $5^\circ\sim 65^\circ(2\theta)$,将扫描得到的衍射图谱扣除背景、平滑后,使用软件 TOPAS 2.0 对主要衍射峰面积进行拟合,根据 Cook 等(1975)的强度因子进行计算[22],所拟合的矿物总含量校正为 100% 。

2.4 粒度分析

选取经两种方法所提取的 4 个层位黏土粒级颗粒样品进行粒度分析,具体操作如下:对每个样品进行离心($3\ 500\ \text{r}/\text{min}$)后,倒掉上清液,取约 $0.3\ \text{g}$ 置于离心管中,加入少量去离子水,用超声波清洗仪分散 $2\ \text{min}$ 。在国家海洋局海洋沉积与环境地质重点实验室测量,测试仪器为 Master sizer 2000 激光粒度仪,仪器测量范围 $0.02\sim 2\ 000\ \mu\text{m}$,重复测量相对误差小于 2% 。

3 结果及讨论

3.1 成对样本检验

将同一站位采用沉降法和离心法所提取的 4 种黏土矿物的平均含量进行比较,两种提取方法所得到的黏土矿物的平均含量及其差别(两组数据差的绝对值)见表 1。由结果可以看出,两种方法得出的

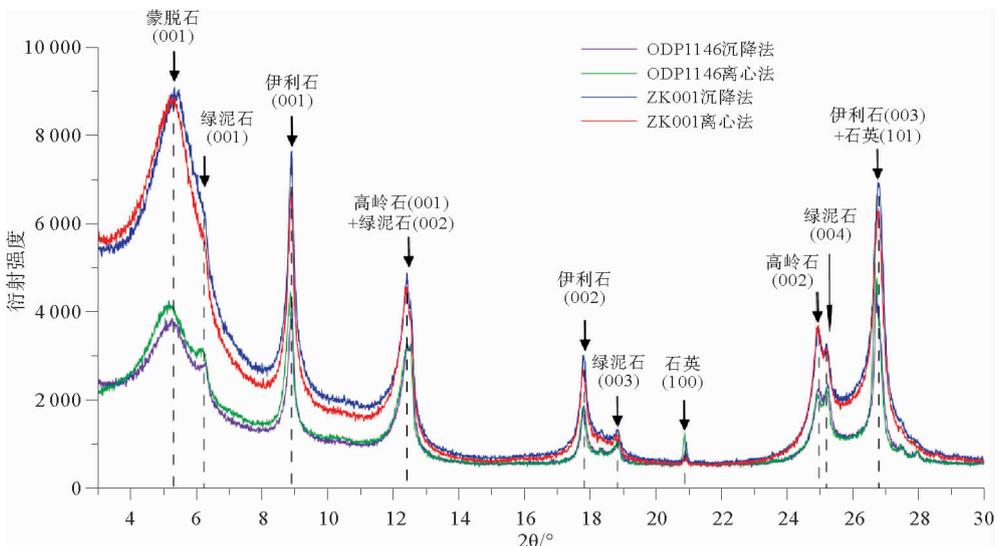


图 2 同一样品的两种方法所提取黏土矿物的衍射结果比较

Fig. 2 Comparison of diffraction patterns obtained by two extractin methods for the same sample

表 1 沉降法与离心法所提取黏土矿物的平均含量(%)的比较

Table 1 Comparison of the clay minerals content (%) extracted by gravity sedimentation and centrifuged sedimentation method

矿物类型	ODP1146				ZK001			
	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石
离心法	47	36	14	3	39	38	18	5
沉降法	54	28	14	4	35	41	15	9
差别	7	8	0	1	4	3	3	4

黏土矿物平均含量的差别均在 10% 以内, 根据 Biscay(1965) 研究测定的黏土矿物含量的误差大致为 5%~10%^[1], 则可以看出这两种方法得出的结果在其误差波动范围之内是存在交集的, 因此可以认为这种差别对真实结果影响不大。

选取两个站位样品分别经离心法和沉降法所提取的 4 种黏土矿物平均含量进行配对 *t* 检验, 离心法与沉降法数据量均为 8 ($N=8$) (表 1, 2), 给定显著性水平为 0.05, 置信区间 95%, 结果显示, 两组数据均值相差 0.01 (表 2), 相关系数 0.96, 说明两组数据属于强相关, 因此可以用于成对样本检验, 表 3 中 Sig. 远远大于 0.05, 所以接受原假设, 即离心法和沉降法所得数据不具有显著差异性。

表 2 成对样本统计量

Table 2 Paired Sample Statistics

	均值	N	标准差	均值的标准误
离心法	25.00	8	16.97	5.99
沉降法	25.01	8	17.50	6.19

3.2 相关性分析

对 ODP1146 和 ZK001 孔样品经离心法和沉降法提取黏土矿物所得两组数据进行相关性分析, 其中 Sme(S), Ill(S), Kao(S), Chl(S) 分别表示沉降法提取的蒙脱石、伊利石、高岭石和绿泥石的含量, Sme(C), Ill(C), Kao(C), Chl(C) 分别表示离心法提取的蒙脱石、伊利石、高岭石和绿泥石的含量 (表 4, 5, 图 3)。由结果可以看出, ODP1146 站样品 Sme(S) 与 Sme(C), Ill(S) 与 Ill(C) 在 0.01 水平上显著相关, ZK001 孔样品 Kao(S) 与 Kao(C) 在 0.01 水平上显著相关。

实验结果显示, 两种方法所提取的黏土矿物相对含量相关性偏低 (表 4, 5, 图 3), 分析其可能主要是由于黏土矿物分析结果的误差所造成, 黏土矿物分析为一种半定量分析, 根据 Biscay(1965) 研究测定的黏土矿物含量的误差大致在 5%~10% 之间^[1], 黏土矿物提取、黏土矿物定向片乙二醇饱和、上机测试以及数据拟合处理过程中, 均存在较多的人为因素影响到黏土矿物相对含量的分析结果。如沉降法提取黏土矿物过程中, 在吸取上层悬浮液时, 轻微震荡可能会影响所抽取悬浮液的颗粒大小; 离心法在倒出离心瓶上部黏土粒级颗粒悬浮液时, 也有较大可能使底部较粗颗粒发生扰动, 从而使较粗颗粒混入到黏土粒级悬浮液中。定向片乙二醇饱和程度会影响到黏土矿物 XRD 测试时所生成的衍射曲线背景值, 从而对黏土矿物相对含量产生影响。另外, 数据拟合也会对结果产生一定的影响。虽然在以上实验以及数据处理过程中均采用统一的步骤, 尽最大可能减小结果的误差, 但是这种误差是不可避免的。另外, 由于实验所采用的样品数量比较小, 实验误差所造成的两组结果之间偏差大小便存在着一定的偶然性, 因此也会影响到两种方法所得结果之间的相关性。

3.3 粉末样 XRD 扫描

对于所选取样品经沉降法和离心法所得黏土粒级颗粒样品经 XRD 扫描之后, 衍射图谱如图 4, 可以看出除了离心法衍射曲线高岭石峰处背景值较高以外, 两条衍射曲线吻合度非常高, 且所含主要矿物为黏土矿物 (主要为蒙脱石、伊利石、高岭石和绿泥石) 和石英, 含有一定量的文石, 表明两种方法均实

表 3 成对样本检验

Table 3 Paired Samples Test

	成对差分		均值的 标准误差	差分的 95% 置信区间		t	Df	Sig. (双侧)
	均值	标准差		下限	上限			
离心法-沉降法	-0.01	4.77	1.69	-4.01	3.99	-0.01	7	0.99

现了所提取矿物主要为黏土矿物的目的。选取了蒙脱石、伊利石、高岭石、绿泥石以及石英 5 种矿物,扣除一定的背景值,根据 Cook 等(1975)所提供的强

度因子对 5 种矿物进行拟合并计算其相对含量^[22],沉降法所得 5 种矿物含量分别为蒙脱石(46%)、伊利石(18%)、高岭石(24%)、绿泥石(1%)、石英

表 4 ODP1146 样品经两种方法处理所得结果的相关关系

Table 4 Correlation of the results for the ODP1146 samples obtained by two extracting methods

	Sme(C)	Ill(C)	Kao(C)	Chl(C)
Sme(S)	0.76**	-0.65**	-0.39*	-0.19
Ill(S)	-0.75**	0.72**	0.28	0.14
Kao(S)	-0.29	0.15	0.28	0.15
Chl(S)	-0.61**	0.44*	0.46*	0.19

注:**在 0.01 水平(双侧)上显著相关,*在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 5 ZK001 样品经两种方法处理所得结果的相关关系

Table 5 Correlation of the results for the ZK001 samples obtained by two extractin methods

	Sme(C)	Ill(C)	Kao(C)	Chl(C)
Sme(S)	0.25	-0.18	-0.10	-0.08
Ill(S)	-0.10	0.46*	-0.39	0.07
Kao(S)	-0.24	-0.39	0.76**	-0.04
Chl(S)	0.02	0.17	-0.26	0.12

注:**在 0.01 水平(双侧)上显著相关,*在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

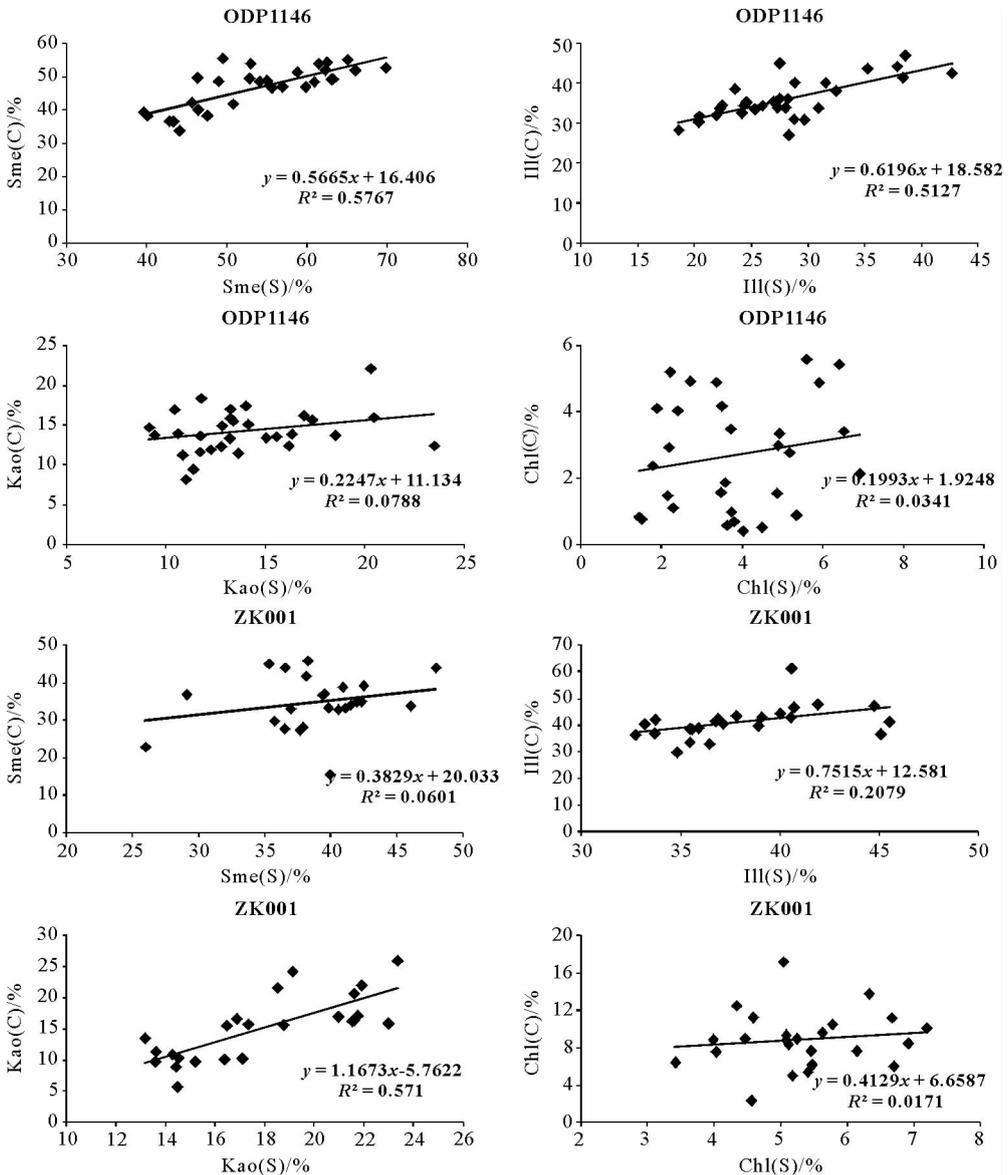


图 3 ODP1146 与 ZK001 孔样品两种提取方法计算结果间关系散点图

Fig. 3 Scatterplot of the results for ODP1146 and ZK001 samples obtained by two extracting methods

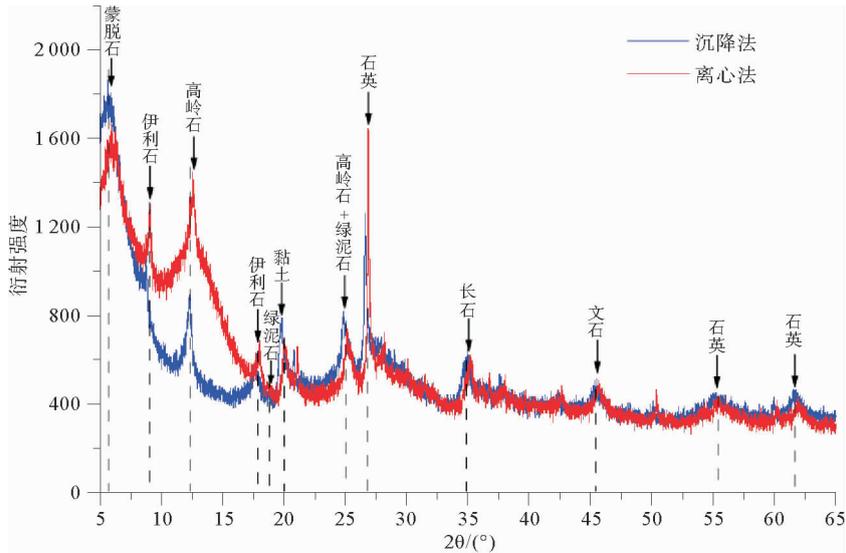


图4 同一样品两种方法所提取黏土粒级颗粒粉末样 XRD 衍射结果比较

Fig. 4 Comparison of diffraction patterns for the same sample treated by two extracting methods for clay-sized powder samples

(12%);离心法所得5种矿物含量分别为蒙脱石(43%)、伊利石(17%)、高岭石(29%)、绿泥石(1%)、石英(10%)。可以看出两种方法所得矿物含量也是非常接近的。

3.4 粒度分析结果的比较

对于所选取样品经粒度分析后得到的粒度频率分布曲线如图5,其中a、b、c、d为所选4个样品,(s)代表沉降法,(c)代表离心法。可以看出两种方法所提取的黏土粒级颗粒含量是非常相近的,粒度大小基本上全部位于小于 $2\mu\text{m}$ 的范围内,表明其提取效果是非常一致的。所提取的黏土粒级颗粒中含有一定量的大于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒,这可能与转移小于 $2\mu\text{m}$ 悬浮液时,样品受到一定的震荡有关。另外,斯

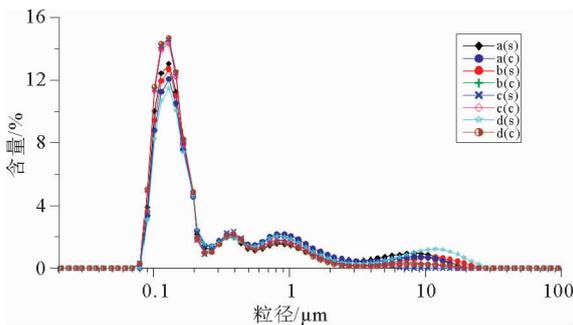


图5 两种方法提取黏土粒级颗粒粒度频率分布曲线的对比

Fig. 5 Comparison of clay-sized particles grain-size distribution obtained by two extracting methods

托克斯沉降定律是将分散颗粒作为球形来计算沉降时间的,而小于 $2\mu\text{m}$ 颗粒主要为黏土矿物,多为不规则片状矿物,因此粒度仪对于这些矿物进行分析时,可能会出现结果偏大的现象。

3.5 变化趋势的比较

黏土矿物分析作为一种半定量分析方法,在进行物源识别、研究沉积物搬运机制以及源区古环境变化时,分析其相对含量的变化便成为解决问题的一种极其重要的手段^[23-25]。根据两种提取方法所得结果作黏土矿物含量的变化趋势图(图6),可以看出,虽然一些数据绝对值存在一定的差别(相对偏差 $<10\%$),但两组结果的总的变化趋势是非常相似的。从很大程度上讲,沉积学和古气候学研究更关心的是黏土矿物含量在空间或时间上的变化趋势。这也是一种无奈之举,因为自然界黏土矿物种类、晶体和化学组成的多变性导致在理论上就注定实验室不可能总有一一对应的标准矿物来准确估计待测样品中的黏土矿物组成^[26]。目前古环境研究领域基本都是尽可能采用统一的实验前处理、测试、数据处理程序以便减小系统误差和更好地对比数据相对大小^[6-7]。因此,我们的研究表明离心法提取黏土矿物同样可以准确地获取黏土矿物中蕴含的重要信息,完全可以用于解释沉积物来源、搬运机制及古环境演变等一系列科学问题。

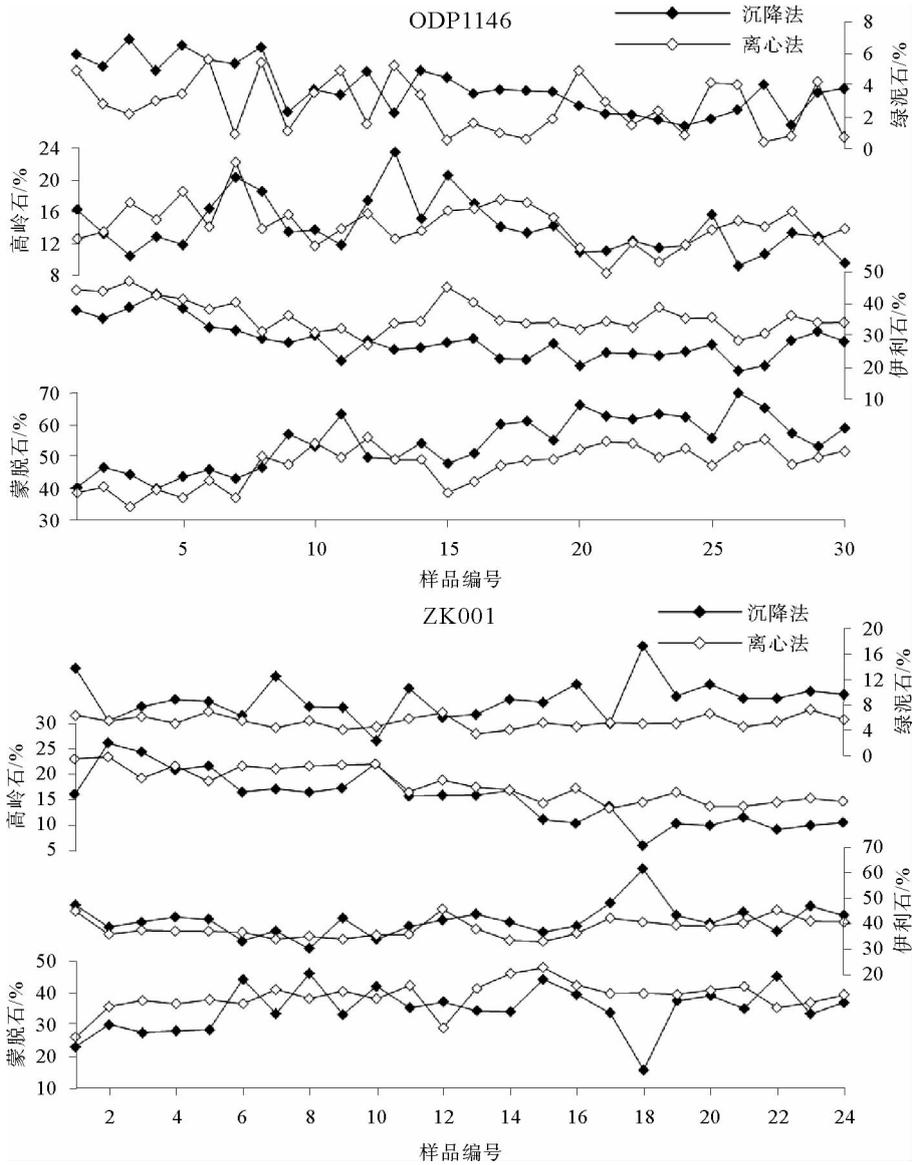


图 6 ODP1146 与 ZK001 孔两种方法所得黏土矿物含量的变化趋势对比

Fig. 6 Trends comparison of the results from ODP1146 and ZK001 samples obtained by two extracting methods

4 两种方法特点的对比及实验意义

当前提取黏土矿物广泛采用的方法主要是沉降法,其所需要的条件易于满足,但由于沉降时间较长而导致实验效率降低。离心法与沉降法相比具有快速高效的特点,其提取效率大约是离心法的 2~3 倍,但由于固定的离心机条件不易满足和欲提取粒级的离心转速和离心时间不易掌握,使得这种方法在实际应用中远不及沉降法广泛。本文通过对沉降法和离心法提取黏土矿物分析结果的对比,发现两种方法所得黏土矿物平均含量不具有显著差异性;两种方法所提取黏土矿物相对含量之间存在一定的相关性,但相关性偏低,可能主要是由于黏土矿物分

析的误差所造成;两者之间黏土矿物含量在时间序列上的总体变化趋势非常相近;粉末样 XRD 扫描结果显示两种方法所提取颗粒所含矿物均主要为黏土矿物,且两者之间矿物含量非常接近;另外粒度分析表明,沉降法与离心法所提取的颗粒大小均小于 2 μm。因此,与沉降法相比,离心法提取黏土矿物所得结果对于解释沉积物来源、搬运机制及古环境演变是同样有效的,结合其快速高效的特点,其在海洋沉积物黏土矿物中的研究亟待得到推广。

致谢: 本研究所用的 ODP1146 站和 ZK001 孔样品分别由国际大洋钻探计划和海南省海洋地质调查研究院提供,感谢航次科学家和船员的辛勤工作,感谢中国科学院海洋研究所李安春研究员对文稿的阅读及宝贵建议。

参考文献(References)

- [1] 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): 803-812.
- [2] Carroll D. Clay minerals in Arctic Ocean sea-floor sediments [J]. Journal of Sedimentary Research, 1970, 40(3): 814-821.
- [3] Kolla V, Kosteki J, Robinson F, et al. Distributions and origins of clay minerals and quartz in surface sediments of the Arabian Sea [J]. Journal of Sedimentary Research, 1981, 51(2): 563-569.
- [4] 李国刚. 中国近海表层沉积物中黏土矿物的组成、分布及其地质意义[J]. 海洋学报, 1990, 12(4): 470-479. [LI Guogang. The composition of clay minerals in surface sediments of China offshore[J]. Acta Oceanologica Sinica, 1990, 12(4): 470-479.]
- [5] Petschick R, Kuhn G, Gingele F. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography [J]. Marine Geology, 1996, 130(3): 203-229.
- [6] 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(1): 133-146.
- [7] Wan S M, Li A C, Clift P D, et al. Development of the East Asian monsoon: mineralogical and sedimentologic records in the northern South China Sea since 20 Ma [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(3): 561-582.
- [8] 靳宁, 李安春, 刘海志, 等. 帕里西维拉海盆西北部表层沉积物中黏土矿物的分布特征及物源分析[J]. 海洋与湖沼, 2007, 38(6): 504-511. [JIN Ning, LI Anchun, LIU Haizhi, et al. Clay minerals in surface sediment of the northwest Parece Vela Basin: Distribution and provenance[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2007, 38(6): 504-511.]
- [9] 王佳泽, 李安春, 黄杰. 17000年以来冲绳海槽中部沉积物物源演化及其古环境记录[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(6): 105-114. [WANG Jiaze, LI Anchun, HUANG Jie, et al. Sediment provenance and paleoenvironment records of the central Okinawa trough for the last 17000 years[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2013, 33(6): 105-114.]
- [10] 刘志飞, Trentesaux A, Clemens S C, 等. 南海北坡 ODP1146 站第四纪黏土矿物记录: 洋流搬运与东亚季风演化 [J]. 中国科学 D 辑, 2003, 33(3): 271-280. [LIU Zhifei, Trentesaux A, Clemens S C, et al. Quaternary clay mineralogy in the northern South China Sea (ODP Site 1146): Implications for oceanic current transport and East Asian monsoon evolution[J]. Science in China(Series D), 2003, 33(3): 271-280.]
- [11] 刘志飞, Colin C, Trentesaux A, 等. 南海南部晚第四纪东亚季风演化的黏土矿物记录[J]. 中国科学 D 辑, 2004, 34(3). DOI:10.3321/j.issn:1006-9267.2004.03.009. [LIU Zhifei, Colin C, Trentesaux A, et al. Clay mineral records of East Asian monsoon evolution during late Quaternary in the southern South China Sea[J]. Science in China(Series D), 2004, 34(3), DOI:10.3321/j.issn:1006-9267.2004.03.009.]
- [12] Gingele F X, De Deckker P, Hillenbrand C-D. Late Quaternary terrigenous sediments from the Murray Canyons area, offshore South Australia and their implications for sea level change, palaeoclimate and palaeodrainage of the Murray-Darling Basin [J]. Marine Geology, 2004, 212(1): 183-197.
- [13] 刘志飞, 赵玉龙, 李建如, 等. 南海西部越南岸外晚第四纪黏土矿物记录: 物源分析与东亚季风演化 [J]. 中国科学 D 辑, 2007, 37(9): 1176-1184. [LIU Zhifei, ZHAO Yulong, LI Jianru, et al. Late Quaternary clay minerals off Middle Vietnam in the western South China Sea: Implications for source analysis and East Asian monsoon evolution[J]. Science in China(Series D), 2007, 37(9): 1176-1184.]
- [14] Lamy F, Hebbeln D, Wefer G. High-resolution marine record of climatic change in mid-latitude Chile during the last 28 000 years based on terrigenous sediment parameters [J]. Quaternary Research, 1999, 51(1): 83-93.
- [15] Wan S M, Li A C, Clift P D, et al. Increased contribution of terrigenous supply from Taiwan to the northern South China Sea since 3 Ma [J]. Marine Geology, 2010, 278(1): 115-121.
- [16] Moore D M, Reynolds R C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals [M]. Oxford: Oxford University Press, 1989: 179-200.
- [17] 赵杏媛 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990: 75-79. [ZHAO Xingyuan, ZHANG Youyu. Clay Minerals and Clay Mineral Analysis [M]. Beijing: China Ocean Press, 1990: 75-79.]
- [18] Wan S M, Tian J, Steinke 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(1): 237-247.
- [19] Wan S M, Yu Z J, Clift P D, et al. History of Asian eolian input to the West Philippine Sea over the last one million years [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2012, 326: 152-159.
- [20] GB/T 12763.8-2007, 海洋调查规范第 8 部分: 海洋地质地球物理调查 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 70. [GB/T 12763.8-2007, Marine survey standard part 8: Marine geological and geophysical survey [S]. Beijing: China Standards Press, 2007: 70]
- [21] 万世明. 近 2 千万年以来东亚季风演化的南海沉积矿物学记录 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2006: 32-35. [WAN Shiming. Evolution of the East Asian monsoon: mineralogical and sedimentologic records in the South China Sea since 20 Ma [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2006: 32-35.]
- [22] Cook H, Johnson P, Matti J, et al. IV. Methods of sample

- preparation, and X-ray diffraction data analysis, X-ray mineralogy laboratory, deep sea drilling project, University of California, Riverside [J]. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1975, 25: 999-1007.
- [23] Liu Z F, Colin C, Trentesaux A, et al. Erosional history of the eastern Tibetan Plateau since 190 kyr ago: clay mineralogical and geochemical investigations from the southwestern South China Sea [J]. Marine Geology, 2004, 209(1): 1-18.
- [24] Huang J, Li A C, Wan S M, et al. Sensitive grain-size records of Holocene East Asian summer monsoon in sediments of northern South China Sea slope [J]. Quaternary Research, 2011, 75(3): 734-44.
- [25] Wan S M, Clift P D, Li A C, et al. Tectonic and climatic controls on long-term silicate weathering in Asia since 5 Ma [J]. Geophysical Research Letters, 2012, 39, L15611, doi: 10.1029/2012GL052377.
- [26] Kahle M, Kleber M, Jahn R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils; the suitability of mineral intensity factors [J]. Geoderma, 2002, 109(3): 191-205.

A DISCUSSION ON METHODOLOGY TO EXTRACT CLAY MINERALS FROM MARINE SEDIMENTS

ZHAO Debo^{1,2}, WAN Shiming¹, SHEN Xingyan^{1,2}, YU Zhaojie³, JIAO Dongfeng⁴

- (1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;
 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;
 3. Laboratoire IDES, UMR 8148 CNRS, Université de Paris XI, Orsay 91405, France;
 4. Hainan Marine Geological Survey and Research Institute, Haikou 570206)

Abstract: Clay minerals, as the most important components of terrigenous fine-grained clastic sediments, play a significant role in the research of sediment sources, oceanic currents, and paleoenvironmental evolution. Therefore, how to extract clay minerals correctly and efficiently from the sediments becomes a prerequisite for further research. In this study we presented two methods i. e. the gravity settling and centrifuged settling respectively to extract clay minerals from marine sediment samples. The two sets of results, compared each other by statistical analysis, show a positive correlation rather than significant difference. Downcore variation of clay mineral assemblages estimated by the two different methods for both ODP Site 1146 and core ZK001 has a very similar overall trend. The diffraction patterns of a clay-sized powder sample obtained by the two extract methods show a similar trend, dominated by clay minerals. Moreover, grain size measurements show that samples obtained by the two extract methods are all in the range of $<2 \mu\text{m}$. Thus we conclude that the centrifuged settling method can also accurately obtain important information about clay minerals, and is more efficient than traditional gravity settling method to extract clay minerals. Therefore, it is appropriate to promote centrifuged settling method in research of clay minerals in marine sediments.

Key words: marine sediments; clay minerals; centrifuged settling method; gravity settling method