

DOI: 10.3724/SP.J.1140.2009.06119

黏土矿物在古环境重建中的应用

董红梅^{1,2}, 宋友桂³

(1 陕西师范大学 旅游与环境学院, 西安 710062; 2 西安科技大学 管理学院, 西安 710054;

3 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075)

摘要: 黏土矿物组成、含量以及结晶参数的变化与古环境(气候与沉积环境)变化密切相关, 可以反映气候冷、暖周期性变化和沉积环境特征。近些年来, 黏土矿物分析成为重建古环境的有效手段之一。在阐述黏土矿物的研究方法和古环境意义的基础上, 对近20年来黏土矿物在海洋、黄土、湖泊古环境恢复当中的应用进行了回顾和评述。指出随着新的研究方法的不断引入与创新, 黏土矿物分析已从定性研究转向半定量、定量研究; 黏土矿物记录与孢粉、硅藻、粒度和氧同位素反映的古气候基本吻合, 说明黏土矿物是古气候研究的有效方法。但气候以外的其他因素也能引起黏土矿物含量和组合的变化, 因此, 在进行古气候重建时必须考虑物质来源、水动力条件、地地质地貌特征和地球化学环境以及构造运动等因素的可能影响。结合其他多种古环境代用指标的联合运用, 黏土矿物研究将在古环境重建中发挥越来越重要的作用, 具有广阔的应用前景。

关键词: 黏土矿物; 古气候; 古环境重建; 源区示踪

中图分类号: P575.9

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2009)06-0119-12

黏土矿物在地质学上一般指粒径小于2或 $1\text{ }\mu\text{m}$, 主要含水的铝、铁和镁的层状结构硅酸盐矿物, 它是大多数海相和陆相沉积物的重要组成部分。由于它们的晶体结构和颗粒微小使得它们对环境变化特别敏感, 成为古环境变化的重要信息载体。近些年, 随着国际上黏土矿物基础理论研究的进步和测试技术的不断创新, 黏土矿物的研究成果不仅在解决油气勘探与开发的生产应用中产生了良好的经济效益, 而且在恢复古气候、古盐度、追踪物源区和地层划分与对比, 以及构造演化等古环境重建中取得了重要成果。本文在阐述黏土矿物的研究方法和古环境意义的基础上, 对近20年来我国黏土矿物分析在湖泊、黄土、海洋古环境恢复当中的应用进行了回顾和展望。

1 研究概述

黏土矿物是自然界中分布最广的一种天然产物, 约占岩石圈和风化壳总量的一半。黏土矿物研究已成为目前解决一系列基础地质问题的一种重要手段。黏土矿物的沉积分异、组合特征、含量及结晶度与沉积环境、沉积物源、古气候环境、成岩作用和

构造背景等密切相关, 从不同方面记录了当时环境变化的信息^[1-17]。20世纪七八十年代有学者^[1-13]对沉积物中黏土矿物含量变化所揭示的古气候和环境变化进行了研究。例如, 伊利石和绿泥石多分布在高纬地区以及沙漠地区, 反映干旱寒冷的气候, 高岭石主要在低纬度温暖潮湿的气候下经化学风化形成^[3-4]。我国对黏土矿物的研究几乎与国际同步, 但主要为油气勘探等生产服务, 在地层划分与对比尤其是哑地层的划分与对比、成岩阶段划分、古地温标定、储集层性质研究、油气生成与运移、盖层评价、测井解释等诸多方面得到广泛应用^[15-19], 并陆续制定了详细的行业标准。20世纪80年代黏土矿物开始用于古环境尤其是古气候和沉积相的研究, 探讨了海洋^[6-7]、黄土^[8-10]、河流^[11]和湖泊^[12]沉积物中的黏土矿物变化与古气候环境的关系, 认为黏土矿物组合特征、含量和结晶度以及结构变化蕴含了沉积相变、气候冷暖变化以及水动力条件等古环境信息。黏土矿物随深度的变化反映了源区或沉积区环境随时间变化的特征, 记录了搬运、再沉积和环境演化的重要信息, 为古环境重建提供了有力证据, 同时, 也为洋盆及其边缘海形成、地球演化及重建古海洋演变模式的研究提供了新思路^[20]。1990年蓝先洪^[14]对黏土矿物对古气候指示作用进行了初步的总结。90年代以后, 有关黏土矿物含量和组合变化与古环境变迁的关系, 每年都有大量的文章发表, 国际上也有专门刊物如《Clay and Clay minerals》、《Clay Minerals and Mineralogical Magazine》和《Applied

基金项目: 国家自然科学基金项目(409772230, 40772116, 40599421); 国家重点基础研究发展规划项目(2010CB833406)

作者简介: 董红梅(1973—), 女, 讲师, 博士生, 主要从事自然地理与旅游方面的教学与科研工作 E-mail: donghm_xian@163.com

收稿日期: 2009-03-30; 改回日期: 2009-08-10. 文凤英编辑

Clay Science》刊登这方面的研究成果。随着新的研究方法的不断出现和引入,对黏土矿物的认识不断深化,测试精度不断提高,黏土矿物研究从定性研究走向半定量一定量研究,黏土矿物在古环境重建中的应用越来越广泛。

2 研究方法

黏土矿物的研究方法很多,传统的方法主要有 X 射线衍射(XRD)分析和化学分析等,近 30 年来,随着黏土科学和计算机科学的发展,热分析、红外光谱分析、扫描电子显微镜分析、电子探针分析、透射电子显微镜分析、X 射线能谱分析、同位素分析、核磁共振分析和穆氏堡尔(Mössbauer)谱分析等方法应用到黏土矿物分析上,XRD 的方法也不断发展^[21-23],黏土矿物的研究从定性转向半定量一定量的研究。与传统方法相比,各有特长,同时又具有局限性。至少需要有几种不同分析方法的联合分析^[15-19, 24-26]才能得到准确可靠的黏土矿物结果。

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

XRD 方法是黏土矿物分析中最广泛、最主要的研究方法,也是传统的方法之一^[27],既可定性,又可定量。通过 X 衍射谱既可以分析黏土矿物的组分,又可以半定量一定量计算,还可以研究复杂的间层作用、结晶度、鉴定特殊的多型^[13, 15, 22]。该方法分析迅速、简便、实用并能获得大量的、易于解释的有关黏土矿物各个方面信息。目前,利用 X-射线衍射仪进行矿物定量的方法有内标法、外标法、基体冲洗法(K 值法)、绝热法(RIR)、增量法、无标定量法和化学物相计算法等等^[13-15]。近年发展起来的粉末衍射全谱拟合法^[21-23, 28](Rietveld 法)可做晶体结构精修,还可分解重叠的衍射峰。Rietveld 法的实质是模拟计算物相的衍射谱与实际观测谱之间的最小二乘法拟合过程,即通过已知的晶体结构参数与非结构参数和峰形函数、峰宽和择优取向因子等,模拟计算物相的衍射强度与实测强度的对比拟合过程。X 射线全谱拟合 Rietveld 相定量分析方法较之于传统的定量方法有以下优点:(1)传统方法使用一个或多个衍射峰的数据进行处理,而 Rietveld 法用的是整个谱,对图谱中所有衍射峰进行拟合,减少了仪器因素、择优取向、消光等的影响,而且拟合中所引入的校正模型能对这些影响强度和衍射峰位的因素进行有效的校正。(2)以晶体结构为基础,采用一定的峰形函数进行全谱拟合,在衍射峰严重重叠和宽化等

复杂情况下,也能进行定量相分析。(3)可同时得到晶体结构和微结构等参数,能对样品的组成和结构进行深入的研究。(4)由于对背景也采用多项式进行拟合,可更准确地确定峰强度,提高研究的精度。荷兰帕纳科公司的 Highscore plus2.0 将绝热法和 Rietveld 方法整合到程序中去,使定性和定量研究更为方便、快捷。XRD 方法的缺点是很难分析无序黏土矿物,含量较低(<5%~10%)的矿物鉴定不出来,对部分类质同象替代的反应不够敏感,也不能分析矿物形态和产状。如果不借助其他辅助方法处理,不易区分迪开石和高岭石、蒙脱石和贝得石。目前,XRD 分析结合扫描电镜和能谱仪的分析^[24],大大提高了黏土矿物的研究水平。

2.2 扫描电子显微镜(SEM)/透射电子显微镜(TEM)/电子探针(EPM)/能谱(EDS)分析

20 世纪七八十年代以来,微束分析技术如 SEM、TEM、EDS、EPM 广泛应用到黏土矿物的研究中来,极大地推动了黏土矿物研究的发展,从各类黏土矿物特征微观形态和元素组分能更准确地鉴定黏土矿物^[15-19, 24]。SEM 和 TEM 均能研究矿物表面结构形态特征,能区别原生矿物与自生矿物。SEM 能够全面观察黏土矿物的非均质性、观察原始生长状态下的各种矿物成分及其显微构造和构造上的相互关系,即可分辨矿物的形态和产状,其分辨率为亚微米级。TEM 是一种高分辨率、高放大倍数(几万到数百万倍)的显微镜,可以清楚而准确地区分像埃洛石、叶蛇纹石、坡缕石和伊毛缟石这样一些其他分析方法难以区分的矿物,还可以进行单一黏土颗粒的晶体测量。TEM 的最大局限在于在高倍放大情况下分散状态的研究成果是否具有足够的代表性,其次是不容易区分定向良好的板、片状黏土矿物。EPM 和 EDS 可测定矿物的化学成分。EPM(又称 X 射线波谱仪)的主要作用是进行黏土矿物的化学成分分析,具有元素分析范围广、定位准确、灵敏度和定量精度高以及制样简单等特点。EDS 元素分析范围较宽,不能测较超轻元素如 $Be^{4-}Ne^{10}$,灵敏度不如 EPM,但检测效率高、图谱直观、易进行定性定量分析,对较粗样品测试比较理想。辅助 EPM 或 EDS 分析,SEM/TEM 既可以边观察样品的表面形态又可以进行不同矿物组分的微观元素成分的分析。近些年背散射电子图像的使用开辟了黏土矿物 SEM/TEM 研究的新前景,它能直接识别不同化学成分的各种矿物。SEM 不能提供多型、间层的信息,只能给出形态与化学成分方面的模棱两可的信

息, 必须要结合其他方法才能进行准确鉴定矿物。此外, SEM 很难区别蒙脱石、蛭石和间层矿物。

2.3 热分析和红外光谱 (IR) 分析

热分析常当作 XRD 的辅助方法, 对于部分矿物尤其是无序矿物热分析的灵敏度比 XRD 要高, 如三水铝石、针铁矿等含量少于 1% 时, 热分析就能检测出来。但由于许多黏土矿物本身的热不稳定, 使得热分析曲线难以解释。差热分析主要用于区分高岭石和迪开石, 因为高岭石的温湿热谷比迪开石低 100 °C 左右^[15]。IR 分析是一种广泛应用的快速黏土矿物鉴定方法^[5, 15-19, 25], 它的最大优点是能提供研究物质的结构和成分特征方面的信息, 尤其是区分高岭石矿物的多型方面。例如 IR 可以检测出蒙脱石的伊利石的八面体片的类质同象替代, 而其他方法却检测不出来。IR 另外一优点就是能鉴定非晶质物质。黏土样品多是混合物, 颗粒细小, 成分复杂, 用 IR 法不需要进行单矿物分离, 根据矿物的特征吸收峰的位置、形状和强度, 可以确定样品的矿物种属及其含量。IR 分析具有用样量少 (0.2~1 mg)、制样简单和不破坏矿物结构的优点, 既可以用于鉴定矿物种属, 也可以用于确定矿物成分范围。其主要弱点是不能鉴定微量组分, 不能鉴定矿物各组分的分布和相互关系, 无法鉴定间层黏土矿物和蛭石等。刘志飞等^[29]运用 IR 方法分析了南海南部湄公河口 M D01-2393 孔的矿物成分含量, 对比运用 XRD 的半定量分析方法, 研究了青藏高原东部和湄公河盆地晚第四纪 190 ka 以来风化剥蚀演化历史, 结果显示, 全岩高岭石/石英和黏土粒级 (< 2 μm) 高岭石/蒙脱石比率可用作陆源区风化侵蚀的矿物学标志。

2.4 其他方法

其他方法主要有化学分析、同位素分析和 Mössbauer 法等。化学分析是黏土矿物研究的一种最为传统和最为成熟的方法, 在 XRD、热分析等早期仪器分析技术之前, 黏土矿物相的识别都是通过化学分析来实现。近些年随着 XRD、热分析、IR、SEM/TEM 等分析技术的日益发展, 用现代尖端的仪器分析技术鉴定黏土矿物要优于化学分析, 甚至可以不用化学分析, 因此, 现在很少有人用化学分析黏土矿物组成、含量。不过, 化学分析是计算矿物结构式的唯一方法, 也可以计算阳离子在一定方向的贡献^[15-19]。黏土矿物同位素分析主要包括 O、H、Sm-Nd、Rb-Sr 同位素分析等, 还可以对黏土矿物进

行 K-Ar、Rb-Sr、⁴⁰Ar/³⁹Ar 同位素年代测试。同位素分析可以解决成岩作用温度、范围、时代等具有特殊意义的石油地质和环境问题。黏土矿物同位素地球化学研究国际上起步较晚, 近些年我国在石油地质研究中开展了自生伊利石 K-Ar^[30-31]、⁴⁰Ar/³⁹Ar^[32] 同位素定年来确定油气藏的成藏时间, 尚未引用到古环境的研究中, 但这是一个在古气候研究中具有广泛发展前景的新方法。Mössbauer 谱分析可以研究绿泥石、蒙脱石、铁皂石、水黑云母、铁海泡石等含铁黏土矿物八面体中的铁、钛占位情况, 根据吸收带的面积还可以求出矿物结构中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值^[15]。

3 黏土矿物的古环境意义

近 20 年来, 根据沉积物中黏土矿物组合特征来指示古环境取得了重要进展, 不断有黏土矿物在古气候环境等各个领域应用的总结文章发表^[20, 33-48]。黏土矿物对古环境的指示意义总结起来包括以下几个方面:

3.1 水介质条件

高岭石一般指示 pH 值较低的热带和亚热带弱酸性沉积环境; 伊利石常是 pH 值较高的中性或弱碱性沉积环境的指示矿物, 而绿泥石则是碱性环境的产物。当沉积环境的水介质条件发生变化时, 它们还会相互转化: 在酸性淡水介质中, 高岭石的稳定程度大于蒙脱石, 蒙脱石会向高岭石转化; 在碱性水环境中, 蒙脱石比较稳定, 高岭石则向蒙脱石转化^[5, 13-16, 36]。在海洋富有机质低 pH 条件下则有利于伊利石转变成蛭石和混层矿物^[40]。

3.2 水动力条件

由于黏土矿物颗粒细微 (< 2 μm), 对水动力作用敏感, 可借助它们的分布特征来判断沉积环境的水动力情况。黏土矿物的沉积主要依靠絮凝作用。一般来说近岸河口区湖水矿化度高, 絮凝作用强, 但是水动力作用也较强, 因此, 对呈假六方厚板状的高岭石类矿物来说容易先在这里沉淀下来, 却不易于呈鳞片状的伊利石、蒙脱石等沉积^[16]。离岸较远的湖心区, 湖水矿化度低, 絯凝作用有所降低, 但水动力作用相对更弱, 绿泥石、呈碎片状或鳞片状的伊利石与蒙脱石便逐渐在这里絮凝沉淀下来。

3.3 古气候环境意义

黏土矿物分析被广泛应用于古气候 (古气温和

降水)和古环境的研究中^[1, 13, 33, 46]。研究表明^[1, 13]，在潮湿温暖的气候条件下，淋滤作用较强，母岩风化后，一些碱金属、碱土金属元素容易被淋滤流失，易于形成高岭石；而干冷气候条件下淋滤作用较弱，不利于碱土金属元素发生淋滤作用，相反，有利于形成伊利石、蒙脱石(陆源碎屑成因)、伊利石-蒙脱石混层类黏土矿物和绿泥石，即伊利石和蒙脱石的含量随气候变冷干而增加，高岭石含量随气候变暖湿而增加。绿泥石一般形成于干燥气候条件下，其相对含量在成土过程中有减少的趋势。在黄土高原夏季风强的时候，黄土中的伊利石含量相对增加，而绿泥石相对减少^[49]。绿泥石在表生化学风化过程中，会释放出大量的铁和镁离子^[50]，而铁是磁性矿物形成所必需的。黄土和古土壤中绿泥石的化学风化与磁性矿物、磁化率相关关系的研究表明，其化学风化过程与磁性矿物相的转变和磁化率的增强有着重要的成因联系，云母/绿泥石^[51]或伊利石/(绿泥石+高岭石)^[52]和伊利石/蒙脱石^[53]比值可作为判别黄土高原夏季风强度的代用指标。

混层黏土矿物的比值也反映了气候的变化。如伊利石/绿泥石混层矿物比值大时，代表冷湿、非季节性的气候环境。干旱气候条件下形成的蛭石和蒙脱石在温暖湿润时转化成高/蒙混层矿物，而蒙脱石/绿泥石、伊利石/蒙脱石混层矿物代表气候逐渐转为潮湿的环境。在南海沉积物的研究中，蒙脱石/(伊利石+绿泥石)被当成夏季风强度指标^[54-56]。伊利石结晶度(开形指数)也是气候变化的灵敏反映指标，低的结晶度值指示低温和干燥的气候条件，而高的结晶度值指示潮湿高温的气候条件。其他的黏土矿物，如蛭石在干湿交替气候下形成；纤维状坡缕石、海泡石形成于干旱、半干旱的气候条件下。黄土高原古新近纪红黏土中自生坡缕石大量存在，指示了红黏土沉积期是以强降雨、强蒸发的长干短湿的干—暖沉积环境为主^[57]。西班牙西岸新生代沉积物黏土矿物研究表明，富含有机质的泥岩在低 pH 值下有利于伊利石转换成蛭石和混层矿物^[49]。贝加尔湖岩心的黏土矿物分析表明，在寒冷的冰期绿泥石含量相对增加，而间冰期伊蒙混层矿物增加^[44]。

在矿物组合上，以伊利石为主的伊利石-绿泥石组合和伊利石+伊蒙有序间层+绿泥石组合代表干旱古气候；伊利石+绿-蒙间层+绿泥石组合和伊利石+蒙脱石(或伊-蒙无序间层)+坡缕石+绿泥石组合代表干旱一半干旱古气候。伊利石开形指数低，代表干旱气候条件的组合最大的特征是不含高

岭石，而代表潮湿气候的黏土矿物组合则以高岭石出现为主要特征，其组合包括高岭石+伊-蒙混层+伊利石、高岭石+伊利石+绿泥石和高岭石+伊利石组合等类型，伊利石开形指数高。南海 ODP 1146 站沉积物中黏土矿物含量就表现出明显的冰期旋回变化，伊利石、绿泥石和高岭石含量在冰期时增高，而蒙脱石含量在间冰期时增高^[58]。

在实际利用黏土矿物解释古气候变化上还存在着争论^[33, 39, 43, 45-47, 59]。因为碎屑来源的黏土矿物不但记录了在母源区形成的古气候信息，还叠加了后期剥蚀、搬运和沉积过程中的信息，反映的是综合的古气候信息，沉积剖面碎屑黏土矿物反映的气候信息不是同时期的信息^[33]，这使得古气候解释复杂化。如果利用沉积时化学风化形成的自生黏土矿物，则能获得比较真实的同时期的古气候信息。因此，利用黏土矿物恢复古气候的一个重要步骤是判断黏土矿物是碎屑来源的还是自生的。构造活动对黏土矿物的形成转化也有很大影响，在构造稳定期，沉积中各黏土矿物的含量变化主要受气候变化的影响；而在构造活跃期，黏土矿物含量的变化明显增大，黏土矿物中所包含的气候信息受到破坏，甚至消失，所表现出的特征主要受构造活动的影响^[13]。

3.4 物源示踪

黏土矿物是常用的示踪标记物，代表性的黏土矿物及其相对含量对物源的气候特征反映极为敏感，可清晰指示物源。尤其在寒温带和极地地区，化学风化不活跃，黏土矿物主要被当作源区指标^[13]。如在南极地区渐新统以前地层中的黏土矿物反映的是古气候信息，而新近纪的黏土矿物更多地反映源区的变化与沉积搬运过程^[45]。沉积物的黏土矿物有两种来源，一种是沉积过程中形成的自生黏土矿物，还有一种是随母岩风化剥蚀后来搬运过来的碎屑矿物(原生黏土矿物)。其中自生矿物能指示沉积区的气候与环境特征；碎屑矿物往往通过长期远距离的搬运，可以反映母源区的气候环境特征。如何有效区分自生矿物与碎屑矿物是研究中必须要考虑的。利用海洋沉积物中的黏土矿物及其组合能够有效识别沉积物中碎屑物质的来源和搬运路径，反映源区的母岩和气候特征^[20, 33-36]。现代沉积研究表明，从陆相到海相，高岭石含量逐渐减少，而伊利石、蒙脱石的含量则增加，伊利石的结晶度向远离海岸的方向递减。结晶度越高，碎屑来源成分越多^[40]。在对长江、黄河和淮河的黏土矿物研究中，发现蒙脱石的含量变化最为显著，成为区分不同河流物质来

源的具有指示意义的矿物^[11]。

4 在古环境重建中的应用

黏土矿物组合的变化反映了源区气候冷、暖周期性旋回, 记录了搬运、再沉积和环境演化的重要信息, 为古环境再造、古季风变迁以及海陆对比提供了有力证据。对黏土矿物的大量研究所揭示的古气候环境演变的信息已被用于古环境重建与古气候恢复, 成功地解释了有关沉积地层的古气候和环境意义, 并与古生物遗迹、孢粉、氢氧同位素所反映的古气候环境信息吻合^[38, 40, 43-45, 59], 因而, 该方法成为古气候环境研究的又一有效手段。正如前所述, 需要注意的是, 在进行黏土矿物资料分析讨论之前, 首先要区分是碎屑成因还是自生成因的, 碎屑成分主要反映的是母岩源区的古气候与环境, 自生矿物才能反映沉积时的沉积环境。

4.1 在海洋古环境中的应用

早在 20 世纪 60 年代, 随着 DSDP、ODP 计划的实施, 国际上对海洋黏土矿物的研究得到迅速发展, 如 Biscaye 等^[11] 研究大西洋及其邻近海区黏土矿物的组成、来源和地形、搬运沉积过程对其分布的影响。1989 年 Chamley 出版专著《Clay Sedimentology》系统地论述了黏土矿物从陆地向大洋的搬运和海洋黏土矿物的成因、起源和后期变化等^[13]。2000 年 Thiry^[33] 对海洋沉积物中黏土矿物的古气候解译做了详细阐述, 指出黏土矿物在小沉积盆地中是非常有用的古气候指标, 而在大盆地尤其是海洋盆地中, 由于碎屑来源广泛, 黏土矿物受侵蚀、搬运、后期改造作用的影响, 只能在某种程序上反映不同源区的古环境, 在古气候环境解释时必须考虑风化、剥蚀、搬运过程, 高岭石和蒙脱石的稳定性与转换, 堆积(成壤)速率, 突发事件、构造对黏土矿物记录的古气候信息的干扰。Dinis 等^[40] 对西葡萄牙沿岸上新世以来的沉积物黏土矿物组合与沉积相分析表明, 黏土矿物主要反映的是不同源区的古地理环境信息, 如气候、构造、地形、水文和古水流等。还有研究表明海洋黏土矿物的变化与海平面变化相关^[46-47], 高岭石含量的减少和蒙脱石的增加反映了海平面的上升。

我国海洋黏土矿物的研究起步较晚。80 年代开展了河口海岸和太平洋的表层黏土矿物研究。何良彪^[60] 在研究太平洋的两个岩心时发现, 蒙脱石含量变化与有孔虫及其氧同位素含量变化有密切的关

系。在有孔虫指冷层位, 蒙脱石含量高, 在指暖层位, 含量较低, 突变层位蒙脱石含量也发生突变。朱凤冠^[9] 应用黏土矿物组合探讨了东海陆架区全新世古气候, 指出黏土矿物组合变化反映了东海陆架区沉积物来源地的气候具有较干冷和冷湿气候交替的变化。杨作升^[11] 探讨了黄河、长江、珠江沉积物中黏土的矿物组合、化学特征及其与物源区气候环境的关系。蓝先洪^[61] 在研究珠江口表层沉积物黏土矿物分布时发现, 远离出海口方向伊利石含量增高, 而高岭石含量则减少。80、90 年代的工作主要集中于表层和浅层沉积物黏土矿物组成与物源判断以及短时间尺度(几万年以来)的气候环境变化研究上。90 年代末, 我国参加了大洋钻探计划(ODP), 获得了长达数百米的岩心沉积, 通过黏土矿物的分析, 重建了过去 20 Ma 以来的气候与环境变化, 探讨了南海黏土矿物沉积与东亚季风演化、青藏高原隆升以及全球环境变化之间的关系^[62-69]。南海北部 ODP1146 站第四纪黏土矿物学分析表明, 伊利石、绿泥石和高岭石含量在冰期时增高, 而蒙脱石含量在间冰期时增高。蒙脱石/(伊利石+绿泥石)比率和蒙脱石丰度变化可以作为东亚季风演化的矿物学标志^[55, 64]。Liu 等^[62] 通过研究南海的黏土矿物和地球化学特征发现, 控制该海域的风化侵蚀搬运过程的主导因素是构造, 而不是高温多雨的气候因素, 在青藏高原东缘和红河断裂带的构造活动引起的强烈物理风化和河流下切为红河和澜沧江流域提供了大量的原生碎屑矿物。对南海西部 MD05-2901 孔的黏土矿物和氧同位素的分析表明, 伊利石、绿泥石和高岭石含量表现出明显的周期变化, 高岭石/(伊利石+绿泥石)的比值变化显示强烈的 100 ka 偏心率周期, 而蒙脱石则具有 41 ka 斜率周期和 23、19 ka 的岁差周期以及 13 ka 的半岁差周期^[69]。

4.2 在黄土古气候重建中的应用

黏土矿物是黄土的重要组分, 同时, 也是黄土物质组成中最活跃的部分, 黄土的黏土矿物学研究一直是黄土研究的重要领域之一。过去 20 年来黄土高原的风尘堆积的黏土矿物学研究也取得了重要成果^[8, 49, 51-53, 57, 70-84]。刘东生等^[8] 对我国黄土高原洛川塬黄土与古土壤层中黏土矿物的研究表明, 黄土中的黏土矿物以伊利石为主, 占黏土矿物的 50% 以上, 伴有高岭石、蒙脱石、绿泥石、蛭石和少量无序或有序混层结构矿物。黄土层中高岭石含量低, 古土壤中高岭石含量高, 且在古土壤中随蛭石含量增高绿泥石含量降低。这些都证实了黄土形成于干燥、

化学风化和淋滤作用都较弱的环境中, 为干燥寒冷的气候条件; 古土壤则形成于潮湿、化学风化和淋滤作用都较强的环境, 为较温暖、湿润的气候条件。刘东生^[8] 和郑洪汉等^[72] 发现黄土中伊利石的结晶度在剖面上表现出明显的周期性变化, 并与黄土-古土壤形成过程中气候变化的周期有一定的关系。伊利石结晶度高, 反映了干燥寒冷的气候; 结晶度差则反映了温暖潮湿的气候。Kalm 等^[71] 通过对宝鸡黄土的黏土矿物学研究发现 1.2 Ma 以来伊利石含量呈增加趋势, 指示了西部干旱化越来越强。季峻峰等^[61] 发现洛川黄土中云母/绿泥石比值曲线与磁化率分布曲线十分相似, 而黄土中磁化率被当成夏季风强度的指标, 由此可见, 云母/绿泥石比值也可以作为黄土高原夏季风强度变化的又一个代用指标。季峻峰等人利用传统 XRD 方法, 并结合 TEM 对洛川黄土-古土壤中的伊利石的结晶度、形态、成分进行了分析, 认为伊利石的结晶度和峰强比值可以作为古气候的定量指标^[51, 76-77, 84-85], 而陈莉等^[80] 利用 XRD, 结合 TEM 和 EDX 对洛川黄土-古土壤剖面中黏土矿物进行分析, 发现存在两种不同类型的伊利石, 一种是结晶度差、衍射峰宽且钝的伊利石, 其在 $< 2 \mu\text{m}$ 的黏土矿物中的最高含量为 55%; 另一种为结晶度好、衍射峰窄且锐的伊利石。提出这两种类型的伊利石都是从黄土的源区搬运来的, 不能反映成壤过程的气候特征。谢巧勤等^[57] 对灵台黄土-红黏土序列中坡缕石的分布及其古气候意义进行探讨, 发现坡缕石消失的层位与红黏土磁化率升高和粉尘通量及沉积速率增加的层位相一致, 坡缕石在剖面中的分布指示 3.6~3.2 Ma 前后是东亚季风的重要转型期, 东亚古气候格局发生改变, 由连续干-暖的夏季风占主导向干-冷冬季风和暖-湿夏季风高频强波动交替环境演化。Gylesjö 等^[49] 对灵台红黏土-黄土的黏土矿物分析表明, 其黄土高原源区在 2.6 和 0.5 Ma 发生了明显的变化。彭淑贞等^[83] 通过对西峰古新近纪三趾马红土中黏土矿物分析表明, 其组成成分均以伊利石为主, 与上覆第四纪黄土类似, 黏土组合指示了大约 6 Ma 以来, 我国北方黄土高原地区一直处于半湿润-半干润的环境条件, 伊利石结晶度的变化指示了晚中新世-上新世总体比第四纪高的风化成壤强度。

师育新等^[70] 对我国不同纬度和气候带的黄土剖面中的黏土矿物组合和空间分布进行了对比分析, 发现黄土中黏土矿物组合具有明显的地带性特征。从西北到东南, 随着纬度的逐渐降低, 绿泥石含量的逐渐减少和蛭石含量的逐渐增多。黄土中含有

较多量的绿泥石可作为黄土母质堆积后干冷气候和微弱风化的标志, 而蛭石和蛭石/绿泥石混层矿物含量的增加指示了风化强度的增强, 并指出黄土黏土矿物组合特征不仅反映物源区古环境信息, 而且指示了黄土堆积期后的生物气候环境。赵良等^[53] 对黄土高原不同纬度地区的 4 个黄土-古土壤剖面和 10 个现代土壤样品中绿泥石的化学风化进行研究, 发现黄土高原现代地表样品中(绿泥石+高岭石)/伊利石比值与现代年平均温度和年平均降水量有着良好的相关关系, 认为(绿泥石+高岭石)/伊利石的比值可作为新的指示夏季风变化的替代性指标。

4.3 在湖泊古环境重建中的应用

对于湖泊黏土矿物的研究, 贝加尔湖则是一个研究典范^[41-44, 59, 86-88]。研究发现贝加尔湖 BD P93 孔沉积物的黏土矿物以伊利石、伊蒙混层、绿泥石和高岭石为主, 在 40 m (约 350 kaBP) 以上, 在温暖的间冰期伊利石和蒙脱石增加, 在寒冷的冰期绿泥石的含量增加, 其结果与孢粉、硅藻、深海同位素一致, 说明黏土矿物具有明确指示区域甚至全球的古气候环境的意义, 但 40 m 以下则更多地指示源区的变化^[44]。我国对含油气盆地的黏土矿物研究做了大量的工作^[18-19], 主要是围绕找储油层而开展, 对湖泊沉积物黏土矿物反映的环境关注较少。目前, 我国对湖泊黏土矿物的研究主要是集中于现代湖泊表层沉积物或浅层岩心^[89-90], 对长时间尺度连续的高分辨的湖泊沉积物研究远比海洋沉积物薄弱。徐昶等^[91, 97] 研究了青海湖表层沉积物的黏土矿物, 发现青海的黏土矿物以伊利石-绿泥石为主, 含少量蒙脱石和高岭石等。盐湖的黏土矿物主要受干旱气候和卤水化学成分所控制。盐湖未成岩阶段黏土矿物以伊利石-绿泥石-高岭石为特征, 盐湖成岩阶段黏土矿物以伊利石-绿泥石为特征。因此, 可以从盐湖沉积不同阶段中某些黏土资料差异来反映某些气候环境变化, 并提出盐湖黏土中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 值及其变化可以作为盐湖沉积过程的相对淡化(比值 > 7)或咸化(比值 < 7)过程, 即反映气候相对干旱或湿润^[91]。朱大岗等^[92] 和 Li 等^[90] 研究了青藏纳木错湖的黏土矿物变化特征, 纳木错湖沉积物以伊利石占绝对优势, 其他矿物主要有高岭石、绿泥石、方解石和伊利石-蒙脱石混层, 反映了寒温带干旱、半干旱区的气候环境特征, 进一步研究发现黏土矿物中高岭石含量相对增多和结晶度指数低与湖面升高或扩展期对应; 反之, 高岭石含量减少和结晶度高对应湖面降低、收缩。赵永胜^[93] 和张世涛等^[89] 研究了云

南星云湖断陷湖盆中黏土矿物组合特征与沉积环境意义。史兴民等^[94]对新疆玛纳斯河蘑菇湖沉积物中黏土矿物变化划分了全新世气候演化的阶段。程捷等^[95]利用沉积物中黏土矿物的组成探讨了黄河源区全新世的古气候变迁。王朝文等^[96]对东昆仑阿拉克湖早更新世沉积物黏土矿物特征进行了研究, 利用高岭石/(伊利石+绿泥石)比值、伊利石结晶度重建了该区的古气候从冷干到温湿的气候变化过程。前述湖泊黏土矿物研究主要是通过XRD方法半定量地研究矿物组成和在剖面上的变化特征, 通过其与粒度、碳酸盐、孢粉、同位素等指标对比后, 将其视为古气候的一个代用指标, 很少讨论其黏土矿物的成因和反映环境变化的机理。今后如果能将黏土矿物的成矿元素、同位素研究, 尤其是同位素年代学引入长序列湖泊沉积(几百万年上千万年)的古环境重建研究中, 不但提供环境代用指标, 而且提供年代学标尺, 能极大地推动我国古环境变化的研究水平。

5 结语

(1) 随着XRD、热分析、IR、SEM/TEM等分析技术的日益发展, 黏土矿物的研究方法不断更新和完善, 黏土矿物分析已从定性研究转向半定量、定量研究, 黏土矿物同位素尤其同位素年代学在古环境重建中具有广阔应用前景。

(2) 黏土矿物古气候分析结果与孢粉、粒度、硅藻、氧同位素反映的古气候基本吻合, 说明了黏土矿物是古气候研究的有效方法。但气候以外的其他因素也能引起黏土矿物含量和组合的变化, 因此, 在进行古气候重建时必须考虑物质来源、水动力条件、地质地貌特征和地球化学环境以及构造运动等因素的可能影响。

(3) 结合沉积物的物理指标(如粒度、磁化率、颜色)、化学指标(如元素、同位素)以及古生物学(如孢粉、硅藻、介形虫)等其他指标的联合运用, 黏土矿物研究在古环境重建方面具有广阔的应用前景。

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): 803-832.
- [2] Jacobs M B, Hay S J D. Paleo-climatic events indicated by mineralogical changes in deep-sea sediments[J]. Journal of Sedimentary Research, 1972, 42(4): 889-898.
- [3] Singer A. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles[J]. Earth Science Reviews, 1980, 15(4): 303-326.
- [4] Singer A. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments—a review[J]. Earth Science Reviews, 1984, 21(4): 251-293.
- [5] 须藤俊男(严寿鹤, 贾克实译). 黏土矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1981. [SUDO Toshi (Translated by YAN Shouhe, LIU Wan, JIA Keshi). Clay Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1981.]
- [6] 何良彪. 海洋沉积岩心中黏土矿物变化与古气候变迁的关系[J]. 科学通报, 1982, 27(13): 809-812. [HE Liangbiao. The relationship between the variance of paleoclimate and the changes of clays in the cores of oceanic sedimentary rock[J]. Chinese Science Bulletin, 1982, 27(13): 809-812.]
- [7] 朱凤冠. 东海大陆架区全新世地层中黏土矿物[J]. 东海海洋, 1985, 3(4): 32-51. [ZHU Fengguan. Clays in Holocene stratum of continental shelf, East China Sea[J]. Donghai Marine Science, 1985, 3(4): 32-51.]
- [8] Liu T S. Loess and the Environment[M]. Beijing: China Ocean Press, 1985.
- [9] 刘光华. 黏土矿物特征与沉积环境关系的初步探讨[J]. 沉积学报, 1987, 5(1): 48-55. [LIU Guanghua. A preliminary study on the relationship between clay mineral and sedimentary environment[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1987, 5(1): 48-55.]
- [10] Zheng H, Theng B, Whitton J. Mineral composition of Loess-Paleosol samples from the Loess Plateau of China and its environmental significance[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 1994, 13(1): 61-72.
- [11] 杨作升. 黄河、长江、珠江沉积物中黏土的矿物组合、化学特征及其与物源区气候环境的关系[J]. 海洋与湖沼, 1988, 19(4): 336-346. [YANG Zuosheng. Mineralogical assemblages and chemical characteristics of clays in sediments from the Huanghe, Changjiang, Zhujiang Rivers and their relations to the climate environment in their source areas[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1988, 19(4): 336-346.]
- [12] 徐超. 中国一些盐湖黏土矿物的初步研究[J]. 海洋与湖沼, 1988, 19(3): 278-285. [XU Chang. Study of clay minerals in some salt lakes of China[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1988, 19(3): 278-285.]
- [13] Chamley H. Clay Sedimentology[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- [14] 蓝先洪. 黏土矿物作为古气候指标矿物的探讨[J]. 地质科技情报, 1990, 9(4): 31-35. [LAN Xianhong. Clay minerals as an index of paleoclimate[J]. Geological Science and Technology Information, 1990, 9(4): 31-35.]
- [15] 张乃娴, 李幼琴, 赵惠敏, 等. 黏土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990. [ZHANG Naixian, LI Youqin, ZHAO Huimin, et al. Methodology of Clay Minerals[M]. Beijing: Science Press, 1990.]
- [16] 任磊夫. 黏土矿物与黏土岩[M]. 北京: 地质出版社, 1992. [REN Leifu. Clay Mineral and Claystone[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992.]

- [17] 赵杏媛, 张乃娴. 中国黏土矿物 [M]. 北京: 海洋出版社, 1994. [ZHAO Xinyuan, ZHANG Naixian. Chinese Clay Minerals [M]. Beijing: China Ocean Press, 1994.]
- [18] 王行信, 辛国强, 冯永才. 松辽盆地黏土矿物研究 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1990; 144-156. [WANG Xingxin, XIN Guoqiang, FENG Yongcai. Research on Clay Minerals in Songliao Basin [M]. Harbin Heilongjiang Science and Technology Press, 1990; 144-156.]
- [19] 赵杏媛, 王行信, 张有瑜, 等. 中国含油气盆地黏土矿物 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. [ZHAO Xinyuan, WANG Xingxin, ZHANG Youyu, et al. Clay Mineralogy in Chinese Oil-Gas Basin [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1995.]
- [20] 陈忠, 彦文. 海洋沉积黏土矿物与古气候、古环境演化响应的研究进展 [J]. 海洋科学, 2000, 24(2): 25-27. [CHEN Zhong, YAN Wen. Advances of the studies on clay minerals in marine sediments and its response to evolution of paleoclimate and paleoenvironment [J]. Marine Science, 2000, 24(2): 25-27.]
- [21] Wang H, Lu A, Chen T. A new method for clay mineral analysis and its application in geology [J]. Acta Geologica Sinica, 2002, 76(4): 429-436.
- [22] Kahle M, Kleber M, Jahn R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors [J]. Geodrama, 2002, 109(3-4): 191-205.
- [23] Ufer K, Stanjek H, Roth G, et al. Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method [J]. Clays and Clay Minerals, 2008, 56(2): 272-282.
- [24] Xu J, Astin T R, Pan M. Quantification of clay minerals by combined EWA/XRD method—Application in Triassic reservoirs of the Morecambe Gas Field, East Irish Sea, UK [J]. Science in China (Series D), 2001, 31(4): 307-317.
- [25] M adejova J, Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods [J]. Clays and Clay Minerals, 2001, 49(5): 410-432.
- [26] Joussein E, Petit S, Decarreau A. A new method to determine the ratio of clay minerals in mixtures by IR spectroscopy [J]. Comptes Rendus de l' Academie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science, 2001, 332: 83-89.
- [27] Johns W D, Grim R E, Bradley W F. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods [J]. Journal of Sedimentary Research, 1954, 24(4): 242-251.
- [28] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体质衍射——实验技术与数据分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. [MA Lidun. X-ray Polycrystalline Diffraction: Experiment Technology and Data Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.]
- [29] 刘志飞, Christophe C, Alain T. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法在南海定量矿物学研究中的应用: 以 MD01-2393 孔为例 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2005, 30(1): 25-29. [LIU Zhifei, Christophe C, Alain T. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in quantitative mineralogy of the South China Sea: Example of core MD01-2393 [J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2005, 30(1): 25-29.]
- [30] 王飞宇, 何萍, 张水昌, 等. 利用自生伊利石 K-Ar 定年分析烃类进入储集层的时间 [J]. 地质论评, 1997, 43(5): 540-545. [WANG Feiyu, HE Ping, ZHANG Shuichang, et al. The K-Ar isotopic dating of authigenic illite and timing of hydrocarbon fluid emplacement in sandstone reservoir [J]. Geological Review, 1997, 43(5): 540-545.]
- [31] 张有瑜, 罗修泉. 油气储层自生伊利石 K-Ar 同位素年代学研究现状与展望 [J]. 石油与天然气地质, 2004, 25(2): 231-236. [ZHANG Youyu, LUO Xiuquan. K-Ar isotopic chronological study of authigenic illite in reservoirs [J]. Oil and Gas Geology, 2004, 25(2): 231-236.]
- [32] 王龙樟, 戴檀谋, 彭平安. 气藏储层自生伊利石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的实验研究 [J]. 科学通报, 2004, 49(A01): 81-85. [WANG Longzhang, DAI Tanmo, PENG Pingan. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of diagenetic illites in gas reservoir [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(A01): 81-85.]
- [33] Thiry M. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin [J]. Earth-Science Reviews, 2000, 49(1-4): 201-221.
- [34] 蓝先洪. 海洋沉积物中黏土矿物组合特征的古环境意义 [J]. 海洋地质动态, 2001, 17(1): 5-7. [LAN Xianhong. Clay mineral assemblage in marine sediments and its paleoclimatic significance [J]. Marine Geology Letters, 2001, 17(1): 5-7.]
- [35] 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 黏土矿物的环境意义 [J]. 地学前缘, 2002, 9(2): 337-344. [TANG Yanjie, JIA Jianye, XIE Xiande. Environment significance of clay minerals [J]. Earth Science Frontiers, 2002, 9(2): 337-344.]
- [36] 陈涛, 王欢, 张祖青, 等. 黏土矿物对古气候指示作用浅析 [J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 416-420. [CHEN Tao, WANG Huan, ZHANG Zuqing, et al. Clay minerals as indicators of paleoclimate [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2003, 22(4): 416-420.]
- [37] 孔祥乐, 项海光. 海洋沉积黏土矿物与全球变化研究的探讨 [J]. 海洋湖沼通报, 2003(1): 22-26. [KONG Xiangle, XIANG Haiguang. A discussion on the study of clay minerals from ocean sediments and global change [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2003(1): 22-26.]
- [38] Carretero M I, Ruiz F, Rodriguez Ramirez A, et al. The use of clay minerals and microfossils in palaeoenvironmental reconstructions: The Holocene littoral strand of Las Nuevas (Donana National Park) SW Spain [J]. Clay Minerals, 2002, 37(1): 93-103.
- [39] Deepthy R, Balakrishnan S. Climate control on clay mineral formation: Evidence from weathering profiles developed on either side of the Western Ghats [J]. Journal of Earth System Science, 2005, 114(5): 545-556.
- [40] Dinis P, Soares A F. Controlling factors on clay mineral assemblages: insights from facies analysis of Pliocene to Pleistocene coastal margin deposits, Western Portugal [J]. Geologica Acta, 2007, 5(2): 177-192.
- [41] Fagel N, Boes X. Clay-mineral record in Lake Baikal sediments: the Holocene and late glacial transition [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2008, 259(2): 259-269.

- 3): 230-243.
- [42] Fagel N, Thamó-Bózsó E, Heim B. Mineralogical signatures of Lake Baikal sediments: Sources of sediment supplies through Late Quaternary[J]. *Sedimentary Geology*, 2007, 194 (1-2): 37-59.
- [43] Takayuki S, Koji M, Mitsuaki S, et al. Influence of climate fluctuation on clay formation in the Baikal drainage basin[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2005, 33: 105-121.
- [44] Yuretich R, Melles M, Sanata B, et al. Clay minerals in the sediments of Lake Baikal: a useful climate proxy[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1999, 69(3): 588-596.
- [45] Gallala W, Gaied M E, Montacer M. Detrital mode, mineralogy and geochemistry of the Sidi Aïch Formation (Early Cretaceous) in central and southwestern Tunisia: Implications for provenance, tectonic setting and paleoenvironment[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2009, 53(4-5): 159-170.
- [46] Goto M, Tazaki K. Clay mineralogical analysis of the paleoenvironment sedimentary environment of the Kuruma Group [J]. *Journal of the Clay Science Society of Japan*, 1998, 38 (2): 91-102.
- [47] Steinké S, Hanebuth T J J, Vogt C, et al. Sea level induced variations in clay mineral composition in the southwestern South China Sea over the past 17 000 years[J]. *Marine Geology*, 2008, 250(3-4): 199-210.
- [48] 鲁春霞. 黏土矿物在古环境研究中的指示作用[J]. 中国沙漠, 1997, 17(4): 456-460. [LU Chunxia. Clay minerals as indicators of paleoenvironment[J]. *Journal of Desert Research*, 1997, 17(4): 456-460.]
- [49] Gyles S, Arnold E. Clay mineralogy of a red clay-loess sequence from Lingtai, the Chinese Loess Plateau[J]. *Global and Planetary Change*, 2006, 51(3-4): 181-194.
- [50] Bain D C. The weathering of chloritic minerals in some Scottish soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1977, 28(1): 144-164.
- [51] 季峻峰, 陈骏, 刘连文, 等. 洛川黄土中绿泥石的化学风化与磁化率增强[J]. 自然科学进展, 1999, 9(7): 619-623. [JI Junfeng, CHEN Jun, LIU Lianwen, et al. Enhancement of magnetic susceptibility and chemical weathering of chlorite in loess Luochuan[J]. *Advance in Natural Science*, 1999, 9(7): 619-623.]
- [52] 赵良, 季峻峰, 陈骏, 等. 最近 13 万年来黄土高原黄土剖面中绿泥石的化学风化与古气候变迁[J]. 矿物学报, 2003, 23(2): 163-168. [ZHAO Liang, JI Junfeng, CHEN Jun, et al. Chemical weathering of chlorite in chinese loess-paleosol sequences in the last 130 ka and climate change[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2003, 23(2): 163-168.]
- [53] Zhao L, Ji J, Chen J, et al. Variations of illite/ chlorite ratio in Chinese loess sections during the last glacial and interglacial cycle: Implications for monsoon reconstruction[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2005, 32: L20718 doi: 10.1029/2005GL024145.
- [54] Boulay S, Colin C, Trentesaux A, et al. Sediment sources and East Asian monsoon intensity over the last 450 ky: Mineralogical and geochemical investigations on South China Sea sediments[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 228(3-4): 260-277.
- [55] Liu Z, Alain T, Steven C C, et al. Quaternary clay mineralogy in the northern South China Sea(ODP Site 1146)[J]. *Science in China (Series D)*, 2003, 46(12): 1223-1235.
- [56] Liu Z, Colin C, Trentesaux A, et al. Late Quaternary climatic control on erosion and weathering in the eastern Tibetan Plateau and the Mekong Basin[J]. *Quaternary Research*, 2005, 63(3): 316-328.
- [57] 谢巧勤, 陈天虎, 季峻峰, 等. 甘肃灵台黄土—红黏土序列中坡缕石的分布及其古气候意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24 (6): 653-658. [XIE Qiaojin, CHEN Tianhu, JI Junfeng. The distribution of palygorskite in Lingtai section of Chinese Loess Plateau and its paleoclimate significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2005, 24(6): 653-658.]
- [58] Liu Z, 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(1-3): 133-146.
- [59] Fagel N, Boski T, Likhoshway L, et al. Late Quaternary clay mineral record in Central Lake Baikal (Academician Ridge, Siberia)[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, 193(1): 159-179.
- [60] 何良彪. 南海沉积岩心中黏土矿物的研究[J]. 青岛海洋大学学报: 自然科学版, 1992, 22(3): 73-81. [HE Liangbiao. Clay mineral of sediment cores from South China Sea[J]. *Journal of Qingdao Ocean University (Nature Science)*, 1992, 22(3): 73-81.]
- [61] 蓝先洪, 马道修, 徐明广, 等. 珠江口晚第四纪沉积物的黏土矿物及指相意义[J]. 台湾海峡, 1987, 7(2): 127-134. [LAN Xianhong, MA Daoxiu, XU Mingguang, et al. Late Quaternary clay mineral in Pearl delta and its significance[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 1987, 7(2): 127-134.]
- [62] Liu Z, Colin C, Huang W, et al. Climatic and tectonic controls on weathering in south China and Indochina Peninsula: Clay mineralogical and geochemical investigations from the Pearl, Red, and Mekong drainage basins[J]. *Geochim. Geophys. Geosyst.*, 2007, 8: Q05005, doi: 05010.01029/02006GC001490.
- [63] Liu Z, 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: Earth Sciences)*, 2005, 48(1): 84-92.
- [64] Liu Z, 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.
- [65] Wan S, Li A, Cliff 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(3-4): 561-582.
- [66] Wan S, Li A, Xu K, 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*

- na University of Geosciences 2008, 19(1): 23-37.
- [67] 杨群慧, 张富元, 林振宏, 等. 南海东北部晚更新世以来沉积环境演变的矿物—地球化学记录 [J]. 海洋学报, 2004, 26(2): 72-80. [YANG Qunhui, ZHAN Fuyuan, LIN Zhenhong, et al. On mineralogical and geochemical records of paleosedimentary environmental variation in the northeastern South China Sea since the late Pleistocene [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2004, 26(2): 72-80.]
- [68] 周怀阳, 叶瑛, 沈忠悦. 南海南部沉积物中黏土矿物组成变化及其古沉积信息记录初探 [J]. 海洋学报, 2004, 26(2): 52-60. [ZHOU Huaiyang, YE Ying, SHEN Zhongyue. On the variation of clay minerals and their paleosedimentary records in the sediment cores in the southern area of the South China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2004, 26(2): 52-60.]
- [69] Liu Z, Zhao Y, Li J, 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)*, 2008, 50(11): 1674-1684.
- [70] 师育新, 戴雪荣, 宋之光, 等. 我国不同气候带黄土中黏土矿物组合特征分析 [J]. 沉积学报, 2005, 23(4): 690-695. [SHI Yuxin, DAI Xuerong, SONG Zhiguang, et al. Characteristics of clay mineral assemblages and their spatial distribution of Chinese Loess in different climatic zones [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(4): 690-695.]
- [71] Kalm V E, Rutter N W, Rokosh C D. Clay minerals and their paleoenvironmental interpretation in the Baoji loess section, Southern Loess Plateau, China [J]. *Catena*, 1996, 27(1): 49-61.
- [72] Zheng H, Theng B K G S. Mineral composition of loess-paleosol samples from the loess plateau of China and its environmental significance [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1994, 13(1): 61-72.
- [73] 郭正堂, Fedoroff N. 西峰和西安黄土中盐碱化古土壤气候意义的初步探讨 [J]. 第四纪研究, 1992, 12(2): 107-117. [GUO Zhengtang, Fedoroff N. A study on the paleoclimatic implication of the saline-alkali Paleosols in Xifeng and Xi'an loess sections [J]. *Quaternary Sciences*, 1992, 12(2): 107-117.]
- [74] 郭正堂, 刘东生, 安芷生. 渭南黄土沉积中十五万年来的古土壤及形成的古环境 [J]. 第四纪研究, 1994, 14(3): 256-269. [GUO Zhengtang, LIU Tungsheng, AN Zhisheng. Paleosols of the last 0.15 Ma in the Weinan loess section and their paleoclimatic significance [J]. *Quaternary Sciences*, 1994, 14(3): 256-269.]
- [75] 师育新, 戴雪荣. 末次间冰期兰州黄土记录中的黏土矿物及其环境意义探讨 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1997, 17(1): 87-94. [SHI Yuxin, DAI Xuerong. Origin and significance of clay minerals in the last interglacial loess in Lanzhou area, North Central China [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 1997, 17(1): 87-94.]
- [76] 季峻峰. 陕西洛川黄土古土壤剖面中伊利石结晶度 [J]. 地质论评, 1997, 43(2): 181-185. [JI Junfeng, CHEN Jun. Crystallinity of illite from the Luochuan loess paleosol sequence Shaanxi Province [J]. *Geological Review*, 1997, 43(2): 181-185.]
- [77] 季峻峰, 陈骏, 鹿化煜. 陕西洛川黄土中伊利石成因的透射电镜证据 [J]. 科学通报, 1998, 43(19): 2095-2098. [JI Junfeng, CHEN Jun, LU Huayu. Origin of illite in the loess from the Luochuan area, Shaanxi Province: evidences from transmission electron microscope [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(19): 2095-2098.]
- [78] Ji J, Chen J, Lu H. Origin of illite in the loess from the Luochuan area, Loess Plateau, Central China [J]. *Clay Minerals*, 1999, 34: 525-525.
- [79] 张永双, 曲永新. 黄土高原马兰黄土黏土矿物的定量研究 [J]. 地质论评, 2004, 50(5): 530-537. [ZHANG Yongshuang, QU Yongxin. Quantitative research on clay mineral composition of the Malan Loess from the Loess Plateau in China [J]. *Geological Review*, 2004, 50(5): 530-537.]
- [80] 陈莉, 张立飞, 王河锦, 等. 陕北洛川黄土中两种不同类型的伊利石 [J]. 科学通报, 2004, 49(23): 2449-2454. [CHEN Li, ZHANG Lifei, WANG Hejin, et al. Two different types of illite in Luochuan Loess, Northern Shaanxi Province [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(23): 2449-2454.]
- [81] 洪汉烈, 薛惠娟, 张克信, 等. 临夏盆地晚渐新世沉积物中坡缕石的发现及其环境气候意义 [J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2007, 32(5): 598-604. [HONG Hanlie, XUE Huijuan, ZHANG Kexin, et al. Occurrence of palygorskite in late Oligocene in Linxia basin and its geological and climatic indicator [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2007, 30(5): 598-604.]
- [82] 洪汉烈, 于娜, 薛惠娟, 等. 临夏盆地晚更新世沉积物黏土矿物的特征及其古气候指示 [J]. 现代地质, 2007, 21(2): 406-414. [HONG Hanlie, YU Na, XUE Huijuan, et al. Clay mineralogy and its paleoclimatic indicator of the late Pleistocene in Linxia Basin [J]. *Geoscience*, 2007, 21(2): 405-414.]
- [83] 彭淑贞, 郭正堂. 风成三趾马红土与第四纪黄土的黏土矿物组成异同及其环境意义 [J]. 第四纪研究, 2007, 27(2): 277-285. [PENG Shuzhen, GUO Zhengtang. Clay mineral composition of the Tertiary red clay and the quaternary loess-paleosols as well as its environmental implication [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(2): 277-285.]
- [84] Ji J, Balsam W, Chen J. Mineralogic and climatic interpretations of the Luochuan loess section (China) based on diffuse reflectance spectrophotometry [J]. *Quaternary Research*, 2001, 56(1): 23-30.
- [85] Ji J, Chen J, Zhou W, et al. Mineralogical evidences of a warm and dry summer monsoon for the late Tertiary red clay formation, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18, Supplement 1): A292-A292.
- [86] Solotchina E P, Prokopenko A, Vasilevskaya N, et al. Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal [J]. *Clay Minerals*, 2002, 37(1): 105-119.
- [87] Solotchina E P, Prokopenko A A, Kuzmin M I, et al. Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hov-

- sgol during the LGM-Holocene transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core[J]. Quaternary International, 2009, In Press, Corrected Proof; doi: 10.1016/j.quaint.2009.1002.1027
- [88] Solotchina E P, Kuzmin M I, Prokopenko A A, et al. Clay minerals and Paleoclimatic signals in the Holocene-Pleistocene sediments of Lake Baikal[J]. Doklady Earth Science, 2004, 398(7): 1006-1011.
- [89] 张世涛, 宋学良, 张子雄, 等. 星云湖表层沉积物矿物组成及其环境意义[J]. 地球科学进展, 2003, 18(6): 928-932. [ZHANG Shitao, SONG Xueliang, ZHANG Zixiong, et al. The changing of mineral composition and environmental significance in surface sediments of Xingyun Lake[J]. Advances in Earth Sciences, 2003, 18(6): 928-932.]
- [90] Li M, Kang S, Zhu L, et al. Mineralogy and geochemistry of the Holocene lacustrine sediments in Nam Co, Tibet[J]. Quaternary International, 2008, 187(1): 105-116.
- [91] 徐昶. 中国盐湖黏土矿物研究[M]. 北京: 科学出版社, 1993. [XU Chang. Clay Mineralogy in Chinese Salty Lake[M]. Beijing: Science Press, 1993.]
- [92] 朱大岗, 孟宪刚, 赵希涛, 等. 西藏纳木错晚更新世以来湖面变化和湖相沉积中黏土矿物显示的环境信息[J]. 地质力学学报, 2004, 10(4): 300-309. [ZHU Dagang, MENG Xiangang, ZHAO Xitao. Lake level change of Nam Co, Tibet, since the late Pleistocene and environment information of clay minerals in lacustrine deposits[J]. Journal of Geomechanics, 2004, 10(4): 300-309.]
- [93] 赵永胜. 云南星云湖断陷湖盆中黏土矿物组合特征与沉积环境关系的初步探讨[J]. 海洋与湖沼, 1993, 24(5): 447-455. [ZHAO Yongsheng. A preliminary study on the relationship between the characteristics of clay mineral assemblage and sedimentary environments in downfaulted lake basins of Xingyun Lake, Yunan Province[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1993, 24(5): 447-455.]
- [94] 史兴民, 李有利, 杨景春. 新疆玛纳斯河蘑菇湖沉积物中黏土矿物及其环境意义[J]. 干旱区地理, 2007, 30(1): 84-88. [SHI Xingmin, LI Youli, YANG Jingchun. Environmental significance and clay mineral characteristics of Mogu lake sediment of manas river[J]. Arid Land Geography, 2007, 30(1): 84-88.]
- [95] 程捷, 唐德翔, 张绪教, 等. 黏土矿物在黄河源区古气候研究中的应用[J]. 现代地质, 2003, 17(1): 47-50. [CHENG Jie, TANG Dexiang, ZHANG Xujiao, et al. Research on the Holocene climate in the source area of the Yellow River by clay minerals[J]. Geoscience, 2003, 17(1): 47-50.]
- [96] 王朝文, 洪汉烈, 向树元, 等. 东昆仑阿拉克湖早更新世沉积物黏土矿物特征及其古气候环境意义[J]. 地质科技情报, 2008, 27(5): 37-42. [WANG Chaowen, HONG Hanlie, XIANG Shuyuan, et al. Characteristics of clay minerals and their paleoclimatic indicator of Early Pleistocene sediments from Alag lake, east Kunlun[J]. Geological Science and Technology Information, 2008, 27(5): 37-42.]
- [97] 徐昶, 林乐枝. 青海湖沉积物中的黏土矿物[J]. 地质科学, 1989, 4: 348-354. [XU Chang, LIN Lezhi. Clay mineralogy in Qinghai Lake[J]. Chinese Journal of Geology, 1989, 4: 348-354.]

CLAY MINERALOGY AND ITS APPLICATION TO PALEOENVIRONMENTAL RECONSTRUCTION

DONG Hongmei^{1,2}, SONG Yougui³

(1 School of Tourism and Resource Shaanxi Normal University, Xi'an 710062 China;

2 School of Management, Xi'an University of Sciences and Technology, Xi'an 710054, China;

3 SKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China)

Abstract: Component, assemblage, content and crystallization of clay minerals in sediments can reflect cold-warm cyclical changes of climate and their sedimentary environments. In recent years, clay mineralogy is regarded as a valuable tool for reconstructing ancient environmental conditions and becomes an efficient method of source tracing. Firstly, the authors introduce various methods for studying clay minerals, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), electronic probe microanalyzer (EPM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermoanalysis, infrared (IR) spectroscopy, chemical analysis, isotope analysis, and Mössbauer spectroscopy, and make comments on their advantages and shortcomings. Secondly, clay minerals are considered as indicators of acid alkali water medium, hydrodynamic environment, paleoclimate and trace source. Finally, clay minerals used in marine, loess and lacustrine paleoenvironmental reconstructions are reviewed.

Variations of clay mineralogy are in agreement with results from paleontology (e.g. pollen), oxygen isotope, and diatom, indicating it is useful proxies for paleoclimate. However, original clay mineralogy also depends on climate, topography, lithology, tectonic activity, and some other factors of the source area. Therefore, care should be taken on the interpretation of clay mineralogy. We have to consider the impacts of erosion, transportation, tectonics, relief, hydrology, paleoflow and post-depositional transformation on the mineralogy. With new techniques and methods, integrated studies on a variety of other paleoenvironment proxies such as physical indicators (e.g. particle size, magnetic susceptibility, color), chemical indicators (e.g. elements, isotopes) as well as paleontology (e.g. pollen, diatoms, ostracods), will help clay minerals play an increasingly important role in paleoenvironment reconstruction.

Key words: clay mineralogy; paleoclimate; paleoenvironment reconstruction; trace source