

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

刘志飞¹, Christophe Colin², Alain Trentesaux³

1. 同济大学海洋地质教育部重点实验室, 上海 200092

2. Laboratoire Orsayterre, FRE 2566, BAT. 504, Université de Paris XI, 91405 Orsay, France

3. PBDS Laboratoire, UMR 8110 CNRS, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

摘要: 傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法以其测量多种矿物绝对含量的能力在古环境研究中有很大的优势。运用 FTIR 方法分析了南海南部湄公河口 MD01-2393 孔的矿物成分含量, 对比运用 X 射线衍射(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/石英和粘土粒级($<2 \mu\text{m}$)高岭石/蒙脱石比率可用作陆源区风化侵蚀的矿物学标志。晚第四纪 190 ka 以来, 青藏高原东部和湄公河盆地机械侵蚀作用在冰期比间冰期强, 化学风化作用在间冰期比冰期强, 揭示出亚洲季风气候驱动的风化剥蚀演化历史。全新世期间, 虽然全岩高岭石/石英与粘土粒级($<2 \mu\text{m}$)蒙脱石/高岭石比率指示相同趋势的风化剥蚀作用, 但全岩高岭石/石英比率显示更强的机械侵蚀能力, 这可能是受湄公河口海平面快速变化的影响。

关键词: 粘土矿物; 傅里叶变换红外光谱(FTIR); 晚第四纪; 湄公河; 南海。

中图分类号: P575.4

文章编号: 1000-2383(2005)01-0025-05

收稿日期: 2004-12-03

Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Quantitative Mineralogy of the South China Sea: Example of Core MD01-2393

LIU Zhi-fei¹, Christophe Colin², Alain Trentesaux³

1. Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Laboratoire Orsayterre, FRE 2566, BAT. 504, Université de Paris XI, 91405 Orsay, France

3. PBDS Laboratoire, UMR 8110 CNRS, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Abstract: The Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy has a large advantage in paleoenvironmental study, through its measurement of various minerals in absolute proportions. This paper reports the mineral contents of Core MD01-2393, located off the Mekong River estuary in the southern South China Sea, using the FTIR method. Along with a comparison of semiquantitative determination by the X-ray diffraction (XRD) method, we present a reconstruction of the erosion and weathering history of the eastern Tibetan plateau and the Mekong basin since 190 ka in the late Quaternary. The results indicate that the bulk kaolinite/quartz ratio and clay-sized ($<2 \mu\text{m}$) kaolinite/smectites ratio may serve as mineralogical proxies of erosion and weathering occurrence in source areas. Since 190 ka in the eastern Tibetan plateau and the Mekong basin, the mechanical erosion has been stronger in glacials than in interglacials, while the chemical weathering is stronger in interglacials than in glacials, implying an Asian monsoon-controlled erosion and weathering history. During the Holocene, although both the bulk kaolinite/quartz ratio and clay-sized ($<2 \mu\text{m}$) smectites/kaolinite ratio indicate a similar evolution process of erosion and weathering, the bulk kaolinite/quartz ratio presents a stronger mechanical erosion ability. This phenomenon could be affected by rapid sea-level changes in the Mekong River estuary.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 40102010, 40321603, 40331002); 国家重点基础研究发展计划 (No. G2000078500); 教育部优秀青年教师资助计划; 上海市青年科技启明星计划 (No. 03QE14051); 中国科学院创新项目 (KZCX3-SW-220); 中国科学院边缘海地质重点实验室项目 (No. BYH03A08)。

作者简介: 刘志飞(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事海洋地质、青藏高原地质及中国宏观环境的海陆对比研究。E-mail: lzhiwei@online.sh.cn

Key words: clay mineral; Fourier transform infrared (FTIR); late Quaternary; Mekong River; South China Sea.

盆地沉积物的矿物成分通常是来自物源区环境(外来成分)和盆地内部环境(原地成分)的混合(Dean, 1993),指示了物源区风化剥蚀与搬运以及盆地内部生物活动与沉积后生作用的综合环境效应。为了重建沉积时期的古环境条件,有必要区分不同来源的各种矿物成分。以往通常采用 X 射线衍射(XRD)方法半定量分析沉积物矿物成分,但这种方法仅能半定量计算矿物的相对含量(Holtzapffel, 1985),很难分析无定形化合物和无序粘土矿物,对于有机物含量的分析则更无能为力。傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法利用红外光中间波长区域($2.5\sim 40\ \mu\text{m}$)的矿物吸收光谱及其与矿物标准光谱的对比,可以计算出大多数矿物成分的绝对百分含量(Bertaux *et al.*, 1998),比 XRD 方法在定量矿物学应用中有更强的优势。本文利用国际海洋全球变化研究计划(IMAGES)于 2001 年的西太平洋 WEPAMA 航次,在南海南部湄公河口附近采集的 MD01-2393 孔柱状样(图 1),运用 FTIR 方法测量不同矿物成分的绝对含量,并与运用 XRD 方法分析的结果相对比,研究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。

1 材料和方法

MD01-2393 孔($10^{\circ}30.15'\text{N}$, $110^{\circ}03.68'\text{E}$, 水深 1 230 m, 柱长 42.55 m)位于南海南部距湄公河口约 400 km 的大陆斜坡上(图 1),主要由灰色富含孔虫和钙质超微化石的软泥和粘土组成。全岩和粘土矿物分析的样品间距为 5~20 cm,全岩分析 110 个样品(平均时间分辨率为 1.7 ka),粘土矿物分析 311 个样品(平均时间分辨率为 0.6 ka)。

高岭石、石英和方解石全岩矿物分析采用 FTIR 方法(Colin *et al.*, 1999; Pichard and Fröhlich, 1986)。将全岩样品粉末浸入到装有丙酮的玛瑙小瓶中,在大约 $4\ ^{\circ}\text{C}$ 的温度下,运用玛瑙小球振动将样品粉碎至 $<2\ \mu\text{m}$ 的粒径。然后将制成的样品粉末按 0.25% 的浓度与 KBr 混合,在 $8\ \text{t}/\text{cm}^2$ 的压力下制成质量为 300 mg、直径为 13 mm 的圆柱形小片。样品测试在法国 Bondy 红外光谱实验室的 Perkin-Elmer FT 16 PC 分光计上进行,分析波数范围为 $4\ 000\sim 250\ \text{cm}^{-1}$,精度为 $2\ \text{cm}^{-1}$ 。分析结果显示主要矿物

的红外吸收波谱(图 2),我们分别采用波数为 $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 、 $800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $878\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收波谱作为高岭石、石英和方解石矿物定量计算的依据,分析精度约 $\pm 2\%$ (Pichard and Fröhlich, 1986; Wilson, 1987)。

粘土矿物分析采用粘土粒级($<2\ \mu\text{m}$)矿物定向薄片的 X 射线衍射(XRD)方法(Holtzapffel, 1985),分别对自然条件、乙二醇条件(12 h)、加热条件($490\ ^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热 2 h)的定向样品薄片,在法国里尔科技大学沉积学实验室的 Philips PW 1710 衍射仪上测试,测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波器,管压 40 kV,管流 25 mA。粘土矿物相对含量的半定量计算在乙二醇曲线上进行,蒙脱石(含伊利石/蒙脱石随机混层矿物)采用 $1.7\ \text{nm}$ (001)晶面,伊利石采用 $1\ \text{nm}$ (001)晶面,高岭石(001)和绿泥石(002)采用 $0.7\ \text{nm}$ 叠加峰,它们的相对比例通过拟合 $0.357\ \text{nm}/0.354\ \text{nm}$ 峰面积比确定(Liu *et al.*, 2004; 刘志飞等, 2004)。

MD01-2393 孔的年龄模式主要采用高分辨率氧同位素地层学结果(Liu *et al.*, 2004),并辅以最新 Toba 火山灰层(YTT)(Bühning *et al.*, 2000)和浮游有孔虫 *G. ruber* (粉红色)末现面的生物年龄(Thompson *et al.*, 1979),对比全球底栖有孔虫氧同位素数据库 SPECMAP(Martinson *et al.*, 1987)来建立,结果显示这个孔底部为氧同位素 7.0 期,年龄约 190 ka(Liu *et al.*, 2004)。

2 结果和讨论

2.1 全岩和粘土矿物组合

FTIR 光谱方法确定 MD01-2393 孔样品中主要矿物包括高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、石英、长石、方解石和少量生物硅质矿物,基本不含白云石和文石(图 2a),可以定量计算高岭石、石英和方解石占全岩的含量。方解石含量一般在 $5\%\sim 20\%$ 之间,这个结果同运用酸滴定法测量的碳酸钙含量结果完全一致(图 2b),显示 FTIR 光谱方法测量全岩矿物含量的可靠性。我们采用全岩方解石的实测值来校正全岩高岭石和石英的实测值,用来表示陆源碎屑的全岩矿物含量:

全岩碎屑矿物% = $\frac{\text{FTIR 实测全岩矿物}\%}{(100 - \text{FTIR 实测全岩方解石}\%)} \times 100$ 。结果显示陆源碎屑中全岩高岭石含量为 $6\%\sim 18\%$,并随气

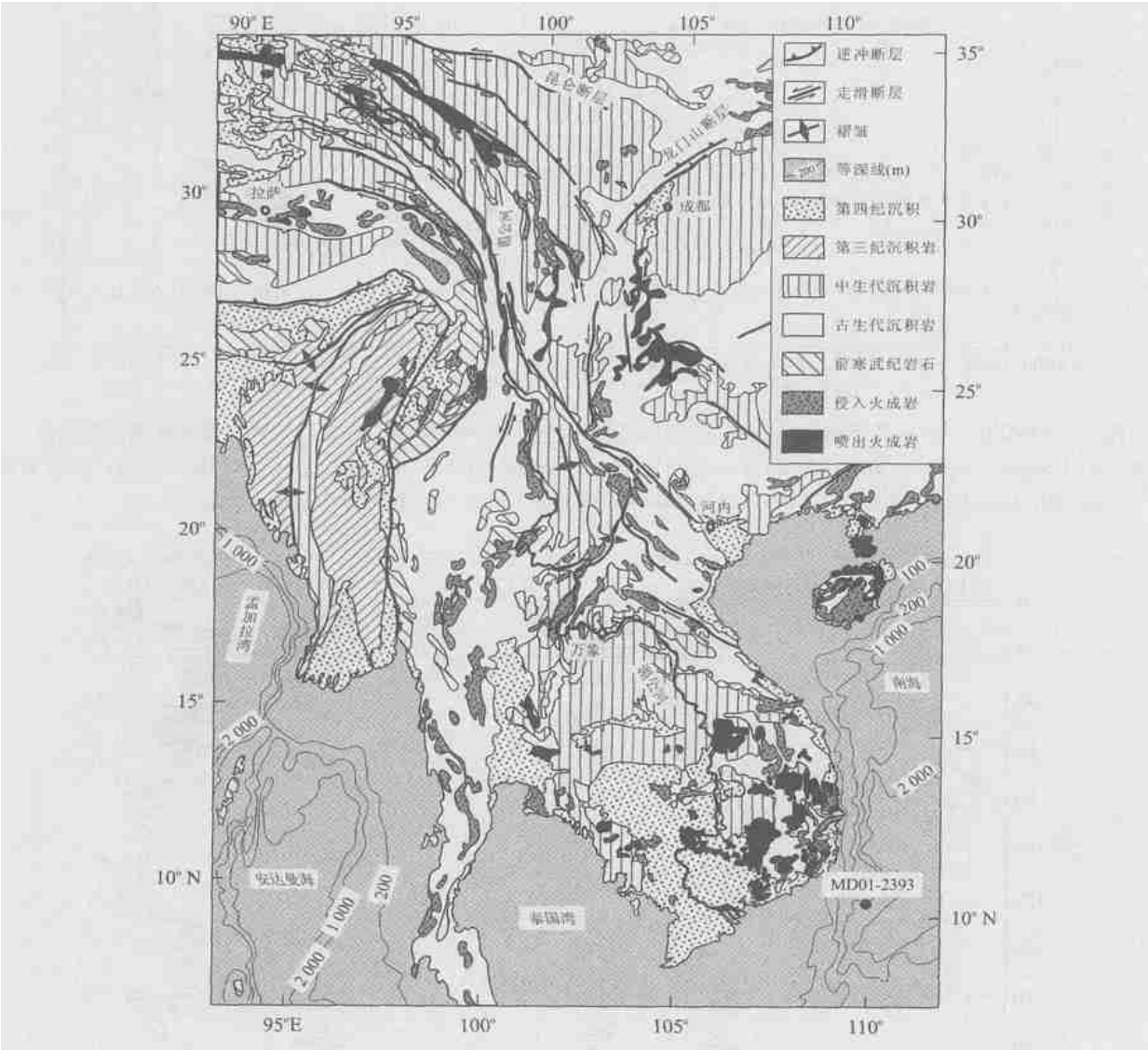


图 1 青藏高原东部和湄公河盆地地质简图(Liu et al., 2004)

Fig.1 Schematic geological map of the eastern Tibetan plateau and the Mekong River basin

候旋回发生相应变化(图 3). 氧同位素(MIS)4 期、5 期的后期和 6 期的早期含量较低, MIS1~3 期、5 期的早期和 6 期的后期含量较高. 全岩石英变化范围在 11%~14%之间, 平均约为 16%, 除了 MIS4 期含量较高以外, 其他时期都不具有冰期-间冰期旋回性特征(图 3).

粘土粒级($<2\ \mu\text{m}$)矿物主要由蒙脱石(22%~58%)、伊利石(21%~40%)、高岭石(11%~25%)和绿泥石(10%~25%)组成, 它们的相对含量变化表现出明显的冰期-间冰期旋回性特征(Liu et al., 2004; 刘志飞等, 2004). 其中, 蒙脱石含量在间冰期时高(30%~40%), 冰期时低(20%~35%); 而伊利石、绿泥石和高岭石含量在冰期时高, 间冰期

时低, 因此, 我们选用蒙脱石和高岭石的组合变化来讨论粘土矿物的风化剥蚀和气候变化意义(图 3). 粘土粒级($<2\ \mu\text{m}$)高岭石相对含量分布与全岩高岭石绝对含量分布基本一致, 总体上表现为冰期和全新世含量高, MID5 期含量低, 表明全部高岭石都来源于相同的物源区.

2.2 风化剥蚀历史的矿物学指标

MD01-2393 孔的物源区分析显示陆源碎屑矿物主要来源于湄公河流域的直接输入, 其中高岭石主要来源于中游地区沉积物的再侵蚀作用, 指示重要的机械侵蚀能力; 蒙脱石主要由中下游的偏硅酸盐土壤提供, 代表暖湿气候条件下的化学风化作用, 指示了亚洲夏季风降雨强度; 而伊利石和绿泥石主

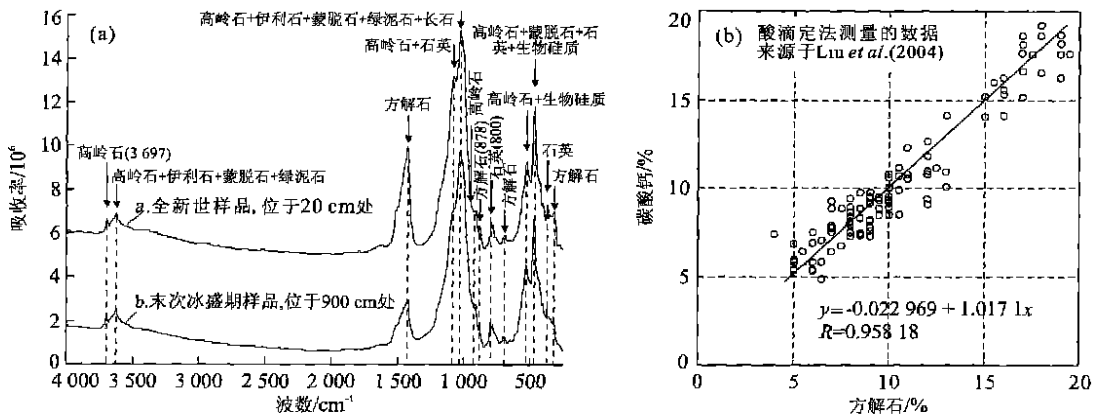


图 2 (a)MD01—2393 孔典型样品的 FTIR 吸收波谱;(b)FTIR 测量方解石与酸滴定法测量碳酸钙含量对比
Fig. 2 (a) Fourier transform infrared (FTIR) absorbance spectra of typical samples from Core MD01-2393; (b) Correlation of calcite (measured by FTIR) and calcium carbonate values (measured by acidimetric method)

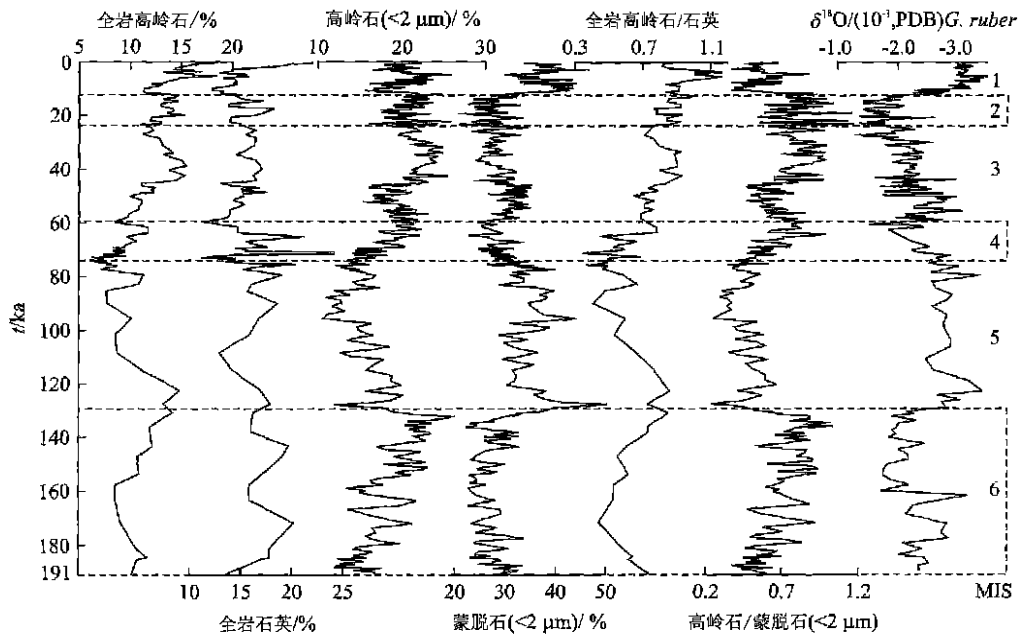


图 3 MD01—2393 孔 190 ka 以来全岩高岭石和石英含量、粘土粒级 (<2 μm) 蒙脱石和高岭石组合、全岩高岭石/石英和高岭石/蒙脱石 (<2 μm) 比率以及浮游有孔虫氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线

Fig. 3 Comparison of bulk kaolinite and quartz contents, clay-sized (<2 μm) smectites and kaolinite proportions, bulk kaolinite/quartz ratio, clay-sized (<2 μm) kaolinite/smectites ratio, and planktonic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ record
MIS 为氧同位素期;粘土粒级 (<2 μm) 蒙脱石和高岭石数据、浮游有孔虫氧同位素数据来源于 Liu et al. (2004)

要来自于湄公河上游变质沉积岩的机械侵蚀作用 (Liu et al., 2004). 考虑到不同物源区和矿物间的稀释效应, 通常采用几种矿物含量的比值指示风化剥蚀作用的变化 (Liu et al., 2004). 本文采用全岩高岭石/石英和粘土粒级 (<2 μm) 高岭石/蒙脱石比率作为青藏高原东部和湄公河盆地风化侵蚀历史的矿物学标志, 这 2 种指标基本上具有相同的演化

过程 (图 3). 晚第四纪大约 190~130 ka (MIS6) 期间, 由粘土粒级 (<2 μm) 高岭石/蒙脱石比率指示的机械侵蚀能力逐渐加强, 而由全岩高岭石/石英比率指示的机械侵蚀作用也逐渐加强, 到大约 135~120 ka 时达到了相对最大值. MIS5 期间 (130~74 ka), 机械侵蚀作用一般较强, 基本上与氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 呈反相

状态,表明此时期化学风化作用较强,反映当时陆源区气候条件以暖湿为主。末次冰期时期(MIS4~2, 74~12 ka),2种矿物学指标都显示机械侵蚀作用呈大幅度阶梯性加强,表现出约19 ka的周期性。到全新世(MIS1)时期,虽然全岩高岭石/石英与粘土粒级(<2 μm)高岭石/蒙脱石比率指示相同趋势的风化剥蚀历史,即12~7 ka期间相对较弱,7~5 ka期间突然加强,5~0 ka又恢复相对较弱的机械侵蚀能力,但全岩高岭石/石英比率在这段时期背景值总体较高。全新世的这种变化可能是受湄公河口海平面突然升降引起的。湄公河口海平面在全新世约7~5 ka时达到最高值,比现今海平面高约5 m(Ta et al., 2002),海平面在约7 ka时突然降低,可能将沉积在湄公河口地区的高岭石快速搬运到研究的孔位,造成全岩高岭石/石英和粘土粒级(<2 μm)高岭石/蒙脱石比率快速升高。MD01-2393孔晚第四纪190 ka以来指示的青藏高原东部和湄公河盆地的风化侵蚀历史明显地受亚洲夏季风降雨的控制。

3 结论

本文分别运用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和粘土粒级(<2 μm)矿物定向薄片的X射线衍射(XRD)方法,高分辨率地开展了南海南部湄公河口MD01-2393孔的全岩和粘土矿物学分析。结果显示,全岩高岭石/石英和粘土粒级(<2 μm)蒙脱石/高岭石比率作为陆源区风化侵蚀历史的矿物学标志,表明青藏高原东部和湄公河盆地晚第四纪190 ka以来,机械侵蚀作用在冰期比间冰期强,化学风化作用在间冰期比冰期强,揭示出亚洲季风气候驱动的风化剥蚀演化历史。全新世期间,虽然全岩高岭石/石英与粘土粒级(<2 μm)蒙脱石/高岭石比率指示相同趋势的风化剥蚀历史,但全岩高岭石/石英比率显示更强的机械侵蚀能力,这可能是受湄公河口海平面快速变化的影响。

References

Bertaux, J., Frélich, F., Ildefonse, P., 1998. Multicomponent analysis of FTIR spectra: Quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 68, 440—447.
 Bühring, C., Sarnthein, M., Leg 184 Shipboard Scientific Party, 2000. Toba ash layers in the South China Sea: Evidence

of contrasting wind directions during eruption ca. 74 ka. *Geology*, 28, 275—278.

Colin, C., Turpin, L., Bertaux, J., et al., 1999. Erosional history of the Himalayan and Burman ranges during the last two glacial-interglacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, 171, 647—660.
 Dean, W. E., 1993. Physical properties, mineralogy, and geochemistry of Holocene varved sediments from Elk Lake, Minnesota. In: Bradbury, J. P., Dean, W. E., eds., Elk Lake, Minnesota: Evidence for rapid climate change in the North-Central United States. *Geological Society of America Special Paper*, 276, 135—157.
 Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux: Préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord Publication*, 12, 1—136.
 Liu, Z. F., Colin, C., Trentesaux, A., et al., 2004. Clay mineral records of East Asian monsoon evolution during late Quaternary in the southern South China Sea. *Science in China (Series D)*, 34(3), 272—279 (in Chinese).
 Liu, Z., Colin, C., Trentesaux, A., et al., 2004. Erosional history of the eastern Tibetan plateau since 190 kyr ago: Clay mineralogical and geochemical investigations from the southwestern South China Sea. *Marine Geology*, 209, 1—18.
 Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., et al., 1987. Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0 to 3 000 000 year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27, 1—29.
 Pichard, C., Frélich, F., 1986. Analyses IR quantitatives des sédiments: Exemple du cosage du quartz et de la calcite. *Revue Institut Français du Pétrole*, 41, 809—819.
 Ta, T. K. O., Nguyen, V. L., Tatchishi, M., et al., 2002. Holocene delta evolution and sediment discharge of the Mekong River, southern Vietnam. *Quaternary Science Reviews*, 21, 1807—1819.
 Thompson, P. R., Bé, A. W. H., Duplessy, J. C., et al., 1979. Disappearance of pink-pigmented *Globigerinoides ruber* at 120 000 yr B. P. in the Indian and Pacific Oceans. *Nature*, 280, 554—558.
 Wilson, M. J., 1987. A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie, Glasgow and London, 1—308.

附中文参考文献

刘志飞, Colin, C., Trentesaux, A., 等, 2004. 南海南部晚第四纪东亚季风演化的粘土矿物记录. 中国科学(D辑), 34(3): 272—279.