

南极普里兹湾及毗邻海域表层沉积物中高岭石的红外光谱分析

杨和福

(国家海洋局第二海洋研究所)

提要 本文利用红外光谱法对南极普里兹湾及毗邻海域10个表层沉积物粘土矿物样品中的高岭石作了分析。结果表明,该区表层沉积物粘土中高岭石含量在2—26%之间,其分布特征随离岸距离的增加而降低。高岭石含量与沉积物粒级的关系是与粗沙、中沙和细沙呈正相关关系;与粗粉沙、细粉沙和粘土呈负相关关系,并说明高岭石含量主要来自南极本地,入海后受沉积环境的牵制。

南极普里兹湾及毗邻海域是指60°S以南直到南极大陆,60—90°E即澳大利亚两个南极观察站(莫森和戴维斯)之间的海湾及海域(见图1)。我国海洋地质学家从1980年开始对该海域的沉积物特征、组分、搬运和物质来源进行了研究,并获得了许多成果^[1]。

液蚀变的影响。长石类矿物由酸性气水作用,使K、Na、Ca、Mg等元素被带走而形成高岭石。因为高岭石被认为是典型的陆源型物质,所以对沉积物中高岭石的分析,对追索物质来源及古气候、古地理环境等是有意义的。

一、高岭石的红外光谱

1. 高岭石红外光谱的特征吸收谱带

高岭石($\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$)是一种二八面体结构矿物,由于高岭石富有羟基和硅氧、硅铝等键合和其空间构型,形成了它的特征红外光谱。

高岭石每个单位晶胞有三个表面羟基,通过一个近似对称轴相关,由于三次对称是近似的缘故,所以在红外光谱中出现三个羟基谱带,一个是羟基基团同相伸展振动,产生强的红外吸收谱带,其频率位于 3697cm^{-1} ;另外二个谱带是由三个羟基基团反相振动简并模式分裂而成的较弱的吸收,频率位置分别位于 3652cm^{-1} 和 3669cm^{-1} 。表面羟基的弯曲振动频率位置位于 935cm^{-1} 。在 755cm^{-1} 和 700cm^{-1} ,还有它的垂直振动频率特征。晶胞内部羟基伸展振动吸收位于 3620cm^{-1} ,其弯曲振动吸收谱带位

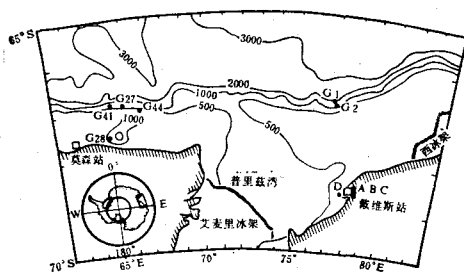


图1 采样位置
Fig. 1 Sampling locations

指示沉积物来源的物质很多,其中粘土矿物中的高岭石越来越受人关注。一般认为高岭石的形成主要有两个途径:其一是地表风化的作用。要产生风化作用则必须有温暖湿润的气候条件,地表面有较茂密的植被覆盖,土壤介质呈酸性,而且淋滤作用要强,这样才能使铝硅酸盐矿物中K、Na、Ca、Mg等元素析出,最终导致长石、云母类矿物风化成高岭石;其二是热

于 915cm^{-1} [2]。

高岭石的 Si-O-Si 伸展振动通常在 1100cm^{-1} — 1000cm^{-1} 出现两个强度较大的吸收谱带,其弯曲振动在 400cm^{-1} — 550cm^{-1} 出现几个较强的吸收谱带(见图 2)

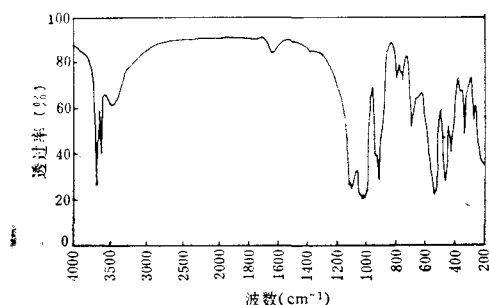


图 2 高岭石纯矿物的红外光谱
Fig. 2 The infrared spectra of pure Kaolinit

2. 海洋沉积物粘土中高岭石的红外光谱特征指纹

在海洋沉积物中,高岭石往往与许多种类的粘土矿物共存,如伊利石、蒙脱石、绿泥石等,所形成的混合体系造成红外吸收带互相干扰,给高岭石的鉴别带来一定的困难。

图 3 是采自不同海域的海洋沉积物粘土矿

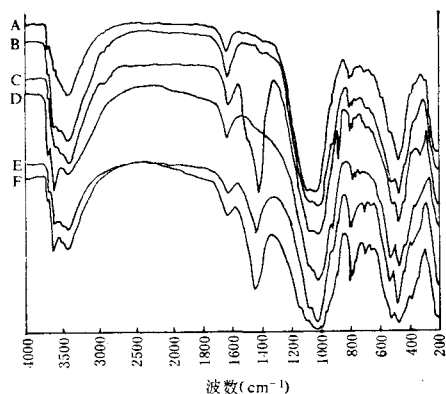


图 3 各海域粘土矿物红外光谱
Fig. 3 The infrared spectra of clay from sea Sediments of different sea areas

A. 南极普里兹湾 ($66^{\circ}42.9'S$, $77^{\circ}20.9'E$); B. 南大洋 ($11^{\circ}30'00''N$, $170^{\circ}00'00''E$); C. 南大洋 ($10^{\circ}30'00''N$, $166^{\circ}00'00''E$); D. 浙江海岸; E. 长江口悬浮颗粒; F. 东海 ($122^{\circ}20'00''N$, $30^{\circ}57'00''E$)。

物的红外光谱图。图 3A 是采自南极普里兹湾海域南极大陆架坡上的样品图。同其它谱图一样,这是一张几种粘土矿物共存的复杂谱图,各吸收带的归属是非单一性的。从图中可见 1100cm^{-1} — 1000cm^{-1} 是一强而宽的谱带,这是由 Si-O-Si 键伸展振动引起的,由于许多粘土矿物(如伊利石、蒙脱石和绿泥石等)均具有这种结构,显然此谱带是有多种粘土矿物的吸收带交错叠加而成(即高岭石的 1107cm^{-1} , 1033cm^{-1} , 1010cm^{-1} ;伊利石的 1020cm^{-1} ;蒙脱石的 1030cm^{-1} ;绿泥石的 1000cm^{-1} 和 980cm^{-1} 等)。在 700cm^{-1} — 300cm^{-1} 处有两侧多肩的强吸收带,主峰在 470cm^{-1} ,此谱带也可以认为是由几种矿物共有的 Si-O 弯曲振动吸收引起的叠加谱带(其中包括高岭石的 470cm^{-1} ;伊利石的 470cm^{-1} 和蒙脱石的 467cm^{-1} 等),所以此吸收带也失去了鉴定价值。但主吸收带两侧肩的位置在一定程度上可以反映某种矿物的特征吸收,如 700cm^{-1} 是高岭石表面羟基的垂直振动,其吸收带虽小但不受干扰。另外 535cm^{-1} 和 348cm^{-1} 等在低频区也具有它的特征性。

在高频区, 3430cm^{-1} 的强而宽的吸收谱带,虽然与矿物羟基振动吸收有关,但由于它最大程度地反映了吸附水及样品和制样过程中的吸湿所产生的吸收,所以此吸收带同样不可作矿物的鉴定谱带。在该区,位于 3697cm^{-1} 和 3620cm^{-1} 有两个小而尖锐的峰,这两个峰可以归属于高岭石的表面羟基的同相伸展振动和内部羟基的伸展振动吸收,这两个峰对于鉴定粘土矿物中高岭石的存在有特别的意义,尤其是 3697cm^{-1} 的吸收峰一般不受干扰。

综上所述,尽管海洋沉积物中的粘土矿物组成很复杂,只要根据红外光谱中 3697cm^{-1} , 3620cm^{-1} , 915cm^{-1} , 700cm^{-1} , 535cm^{-1} , 433cm^{-1} 和 348cm^{-1} , 等特征吸收带就可轻而易举地鉴别出高岭石矿物。红外光谱分析表明,南极普里兹湾及毗邻海域富含高岭石,且 X 光衍射分析数据说明其结晶良好(见表 1)。其它主要粘土矿物也可以根据表 2 所示特征吸收带位置来

表 1 高岭石的 X 光衍射分析数据
Tab. 1 X-ray analysis of Kaolinite

晶面指数	晶面间距 d			晶面指数	晶面间距 d		
	1 ¹⁾	A ²⁾	C ²⁾		1 ¹⁾	A ²⁾	C ²⁾
001	7.15	7.08	7.08	1 $\bar{3}$ 1	2.34	2.34	2.34
020	4.45	4.48	4.48	1 $\bar{1}$ 3	2.28	2.28	2.28
1 $\bar{1}$ 0	4.35	4.36	4.36	20 $\bar{3}$ 132	1.98	1.99	1.98
11 $\bar{1}$	4.17	4.15	4.15	132 221	1.93		1.93
02 $\bar{1}$	3.84	3.84	3.85	13 $\bar{3}$ 202	1.83		1.83
021	3.73	3.72	3.73	004	1.77	1.77	1.77
002	3.57	3.60	3.59	20 $\bar{4}$	1.66	1.67	1.67
111	3.36	3.39	3.36	203	1.54	1.54	1.54
130	2.55	2.56	2.56	060	1.48	1.48	1.48
13 $\bar{1}$ 1 $\bar{1}$ 2	2.52	2.52	2.52				

1) 为结晶良好的高岭石; 2) 为南极样品。

表 2 海洋沉积物中几种常见粘土及伴生矿物的
红外光谱特征吸收带
Tab. 2 The infrared spectral absorption bands of
some clay minerals and their accompaniments in
sea sediments

矿物名称	吸收带波数位置 (cm^{-1})					
高岭石	3697 1010 470	3652 940 433	3669 915	3620 754	1105 700	1035 536
伊利石	3620 410	1020 350	910	745	624	470
绿泥石	3410	1020	870	495	450	
蒙脱石	3630 467	3420 420	1030 355	910	560	518
长石	1115 536	1020 423	765	720	640	580
石英	1170 462	1080 395	800 375	780	698	513
方解石	1420	873	708			

表 3 几种纯粘土矿物中高岭石 3697cm^{-1}
处的吸光度与含量

Tab. 3 The quantity and absorbance of Kaolinite
from some pure clays in 3697cm^{-1}

吸光度 (A)	0.107	0.191	0.247	0.317	0.345	0.417
含量 (C)	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
吸收系数 (a)	0.540					

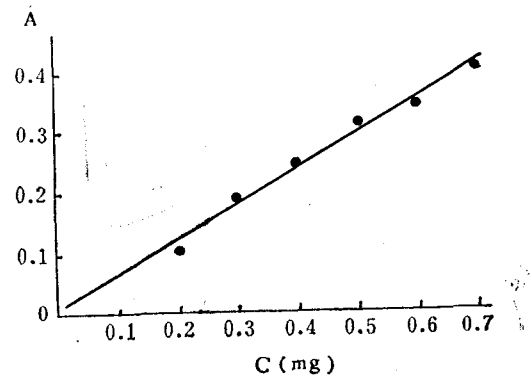


图 4 4 种纯粘土矿物组合中高岭石 3697cm^{-1}
的吸光度与含量相关值

Fig. 4 The relation between quantity and absorbance
of Kaolinite in four pure clay mineral assemblages
 3697cm^{-1}

鉴别。

二、利用红外光谱吸光度值来 估计高岭石含量

高岭石的含量与红外光谱的吸光度是正相关的。实验证明,高岭石在 3697cm^{-1} 处的吸收峰与含量的相关系数是 +0.95, 显然是一种高显著正相关关系。几种纯粘土矿物混合组合中高岭石在 3697cm^{-1} 吸收带的吸光度值与含量的关系见表 3 和图 4。由此可见,利用高岭石 3697cm^{-1} 吸收带的吸光度值的相对大小来估计海洋沉积物粘土矿物中高岭石的相对含量是合适的。

1. 高岭石吸光度的测定

①仪器设备及试剂 P-E599B 型红外分光光度计; 15 吨抽空压片机; KBr (分析纯, 经干燥处理过, 无红外杂质峰)。②操作步骤 取各

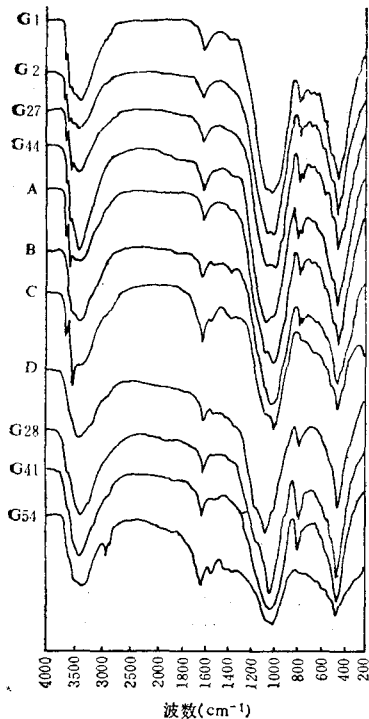


图5 南极普里兹湾及毗邻海域10个粘土样品红外光谱

Fig. 5 The infrared spectra of 10 samples from Prydz bay and Adjacent sea area, Antarctica

站号 (见图1) 表层沉积物粘土矿物干燥样品

2.0mg, 于200mg KBr 混磨10分钟, 磨成粉状用13mm压模, 在12吨压力下抽空压片4分钟, 将压成的透明小圆片用样品架固定后在仪器上扫描(仪器操作条件: 波数范围4000cm⁻¹—200cm⁻¹; 扫描时间6分钟; 狭缝宽度“wide”; 其余条件均按正常操作条件操作)。所测样品的红外光谱图见图5。③利用3697cm⁻¹的吸收峰的透过率(T)计算高岭石的吸光度(A)

$$A = \log \frac{1}{T}, \text{ 其含量可按式求得: } A = abc^{[3]},$$

式中c为含量, b为片厚, a为吸收系数。

2. 分析结果

所测定样品红外光谱吸收峰的吸光度值及含量结果与X光衍射分析结果基本一致。取样站位与分析结果列于表4。

三、高岭石的分布特征

分析结果表明, 高岭石含量随离岸距离的增加而降低。另外根据高岭石与沉积物各粒级概率统计说明, 高岭石与粘土和粉沙粒级呈负相关关系而与沙粒级呈正相关关系(见表4), 显然高岭石的分布特征与沉积环境有关。

A, B, C站样品采自戴维斯站现代海滩, 样

表4 取样站位与分析结果
Tab. 4 Sampling stations and results of analysis

站号	水深 (m)	位 置		粒 度 组 成 (%)							粘土中 ¹⁾	粘土中高	
		南纬 (°S)	东经 (°E)	砾石 >2.00 (mm)	粗沙 —0.50 (mm)	中沙 —0.25 (mm)	细 沙		粗粉沙 —0.016 (mm)	细粉沙 —0.004 (mm)	粘土 <0.004 (mm)	高岭石 含量 (%)	岭石红外 吸光度值
							—0.125 (mm)	—0.063 (mm)					
A	海滩	戴维斯站前			4.75	49.78	42.47	1.77	0.08	1.13	痕量	14	0.1461
B	海滩	戴维斯站前			8.97	37.35	45.76	6.83	0.41	0.92	痕量	5	0.0663
C	海滩	戴维斯站前			28.56	39.77	27.23	3.55	0.29	0.60	痕量	26	0.2213
D	20土	普里兹湾锚泊地		1.60		8.04	6.29	9.94	36.22	20.64	17.24	2	<0.050
G28	1275	67°29.9'	64°59.7'	0.87		13.49	23.44	17.77	14.18	11.94	18.31	<2	<0.050
G27	726	66°49.8'	65°48.3'	25.57	34.89	20.03	12.94	2.76	1.02	2.77	痕量	11	0.1249
G41	898	66°48.9'	65°01.6'		5.42	7.70	28.31	37.44	15.16	2.75	3.20	<2	<0.050
G44	414	66°55.0'	66°39.1'	5.31	18.50	22.58	29.03	14.03	5.08	1.98	3.49	12	0.1410
G1	1241	66°42.9'	77°20.9'			2.09	1.61	4.26	33.08	20.06	38.91	8	0.1109
G2	1050	66°50.8'	77°05.6'			1.39	1.23	2.18	37.58	24.19	33.42	7	0.0779
高岭石与粒级的相关系数 (r)					+0.498	+0.415	+0.228		—0.520	—0.186	—0.355		

1) X光衍射数据由李秀珠同志测定。

品基本由沙组成,粉沙极少,缺乏砾石和泥,属冰海海滩沙。沙粒与中低纬度相比磨圆度、分选性较差,可推测砂体距母岩不远或由冰搬运。由于冰海海滩一般受波浪作用时间短,回流弱,淘选也不充分,再加上浮冰和冰冻的影响,使痕量粘土中的高岭石不易流失,保持了原有的相对丰度。

D及G28样品采自近岸浅海和尼尔森海盆,其沉积在成因上类似于正冰碛物,即冰川在陆架上搁浅融化后形成的沉积物。沉积物以粉沙和沙为主,泥含量较少,砾石极少,硅藻丰富也含有较多的生物化石,可见已受过生物改造。D站样品高比例的生物化石含量与中低纬度区陆坡上段(水深200—700m)相近(如东海),但生物碎屑成份的成因根本不同,东海陆坡上部以灰白色有孔虫为主,主要是受黑潮暖流影响,而该区生物碎屑成份复杂,但有孔虫含量少,推测与低温和极地化学风化作用弱、陆源物质特别是泥质来源少有关。因此,在这种沉积环境中高岭石的含量很低,实验结果表明其含量小于5%。

G44, G41, G27三个样品代表陆架中外带和坡折带,沉积物为残留副冰碛物,即由浮动冰架冰筏融化产生,经海流的簸选作用使粉沙和泥剧减的沉积物。沉积物以沙为主,粉沙少,泥极少,砾石丰富,有大量的底栖生物壳体存在,尤其是浅海底栖生物幼体壳(如双壳纲、腹足纲)的存在,说明了水域由浅变深的过程。这三个样品位置位于高盐南极绕极深层水内部,南极绕极深层水与冬季表层水大规模结冰时形成的高盐度海水混合,形成比重大的盐水逐渐下沉并沿陆架向陆坡滑动,从而形成向北滑动的底流。由于这种底流作用,逐渐将陆架沉积物中的细粒组分(其中包括高岭石)带走,使得沉积物粒度变粗,而沉积物中高岭石含量低于海滩高于外海。

G1, G2样品采自戴维斯站北部的陆架中部,沉积物称为混合副冰碛物,即由冰筏融化产生,经海流作用,使粉沙和泥增多的沉积物。沉

积物基本由粉沙组成,沙含量少、无砾石。这两站正好处于南极深层水与南极底层水之间,由于底流的簸选作用,从毗邻陆架残留副冰碛物中淘选出来的细粒物质,便可以运到陆坡或深海平原处再沉积下来,使混合副冰碛物中粉沙和泥成份增多。由于这二站距岸较远,沉积物经过多次沉积和簸选,而高岭石在这种低温和化学风化弱的特殊环境易富集在较粗粒级的沙中,使得该区域沉积物中高岭石含量低于近岸海域和海滩。

根据以上分析,可以推测南极普里兹湾及其海域沉积物中高岭石直接来源于南极大陆本土。其主要途径:一是由单向水动力作用,离本土进入海相,然后由海水沉积动力作用逐渐沉积,形成高岭石含量随离岸距离的增加而减少的沉积趋势;二是通过冰川作用(冰冻、飘浮、融化)进入海相沉积物。戈尔布诺娃曾对邻近普里兹湾海域的一些浮冰样品进行过分析,认为浮冰融化后的固体物质主要是由水云母和高岭石组成,还有一些亲水化合物^[5]。

至于南极高岭石的形成时期,Blakemore和Swindale(1958年)在南极地区土壤中发现高岭石后,认为南极高岭石可能在目前土壤成土作用阶段以前已形成^[4],而这种成土作用可能与南极大陆前身冈瓦纳古陆时期的成土作用有联系。

参 考 文 献

- [1] 国家南极考察委员会,1984年。南极科学考察论文集。第二集。海洋出版社。
- [2] 应育浦等译,1982年。矿物的红外光谱。科学出版社,269—276页。
- [3] 董庆年,1977年。红外光谱法。石油化学工业出版社,第232页。
- [4] Aoki Saburo and Kaoru Oinuma, 1980. *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 36(1): 23—29.
- [5] Горбунова, З. Н., 1962. Глинистые и сопутствующие им минералы в донных осадках индийского океана, АН СССР, Труды Института океанологии, Т. 693—103.

**THE INFRARED SPECTRAL ANALYSIS OF KAOLINITE IN THE CLAY
MINERALS OF SURFACE SEDIMENT FROM PRYDZ BAY AND
ADJACENT SEA AREA, ANTARCTICA**

Yang Hefu

(Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou)

Abstract

The clay minerals sampled from 10 surface sediments of Prydz Bay and adjacent sea area, Antarctica were analysed by infrared spectrum.

The result shows that clay minerals contain Kaolinite (2—26%), the content of which decreases with the distance away from the coast and is positively related with the coarse, medium and fine sands, inversely with crude dust sands, fine dust sands and clay.

The source, migration and feature distribution of Kaolinite in the area are also discussed.