

文章编号: 1000-0550(2007) 05-0684-09

古环境研究中深海沉积物粒度测试的预处理方法

谢 昕 郑洪波 陈国成 梅 西

(同济大学海洋地质国家重点实验室 上海 200092)

摘 要 对深海沉积物样品进行粒度测试前,应根据研究目的,在预处理过程中有效去除碳酸盐和生物硅,同时完好保留陆源碎屑组分,才能使测试结果准确反映古气候和古环境变化。对采于南海的样品分别加入不同剂量浓度为 10% 的盐酸或浓度为 25% 的醋酸,以及不同剂量的 NaOH 或 Na_2CO_3 ,同时利用有机元素分析仪、硅钼蓝比色法、环境扫描电子显微镜分析、观察不同方法的预处理效果,并结合粒度测试的结果认为,对于碳酸盐,盐酸和醋酸均可将其有效去除,但由于少量盐酸仍会对陆源矿物组分造成破坏,因此应使用酸性较弱的醋酸;对于生物硅,大剂量的 Na_2CO_3 仍难将其有效去除,而使用小剂量的 NaOH 即可去除干净,但需控制剂量以避免破坏矿物组分。针对南海沉积物中的各种生物组分含量,确定了醋酸和 NaOH 的使用剂量并建立了预处理流程。

关键词 深海沉积物 粒度 预处理方法 生物碳酸盐 生物硅

第一作者简介 谢 昕 男 1976 年出生 讲师 海洋地质 E-mail xixin@mail.tongji.edu.cn

中图分类号 P512.2 P599 **文献标识码** A

粒度参数是沉积物的基本特征,是进行沉积学和古环境研究的基本方法之一。近年来,随着激光粒度仪的日益广泛应用,研究者可较以往更快地获取各种沉积物样品的粒度参数,并从中解译出大量气候和环境变化信息^[1-7]。但仍有各种因素影响测试结果的准确性,其中最重要的就是预处理方法。这需要根据研究目的和沉积物的组成,确立合适的预处理流程以有效剔除样品中不含相关信息的组分,同时完好保留蕴含有用信息的组分,才能保障测试结果能够准确、灵敏地指示气候及环境变化。目前,在东亚古季风和古环境研究中,已对陆地上的黄土及红粘土等风成沉积物建立起了较可靠的预处理流程^[2,8,9],但对于深海沉积物样品尚未确立令人信服并被广泛接受的预处理方法。这是由于深海沉积物主要包含陆源碎屑组分和生物成因组分,其中,前者的粒度参数受到季风变迁引起的大陆风化、河流或风等搬运介质变化的控制或影响,因此含有丰富的古季风和古环境变化信息;后者主要为以有孔虫为主的生物成因碳酸盐和生物硅,沉积前生长于不同层位的深海水体中,其数量和个体大小主要受海洋生产力变化以及生物自身生长过程的控制。在获取深海沉积物中的陆源物质信息(例如输入通量、大陆风化和河流输入强度变化)时,一般的做法都是去除生物成因组分。尤其在

冰期一间冰期旋回时间尺度上,生物成因的碳酸盐和生物硅含量变化很大(可达 30% 甚至更高),对沉积物粒度分布影响非常显著,沉积物的总体粒度组分无法反映陆源物质的变化规律。而在测试前将生物组分去除同时又不破坏陆源碎屑组分,会使得预处理流程变得非常复杂^[10]。在已有的研究工作中,对深海沉积物中的碳酸盐,一些实验室使用盐酸将其去除^[4,11-13],另一些实验室则使用醋酸^[5,14,15]。强酸性的盐酸虽可有效去除碳酸盐,但也可能会同时破坏样品中的各种陆源矿物组分,弱酸性的醋酸虽不会破坏矿物组分,但可能不会将碳酸盐彻底去除。对于生物硅,有的实验室选择 NaOH 将其去除^[5,16],有的实验室则选择 Na_2CO_3 ^[10]。强碱性的 NaOH 虽能有效去除生物硅,但也可能会破坏石英和硅酸盐矿物;弱碱性的 Na_2CO_3 虽不会破坏上述矿物,却可能不会将生物硅完全去除。鉴此,本文通过对 MARCO POLO 航次采集的南海沉积物样品使用不同种类、不同剂量的试剂进行预处理,并对各种结果进行分析、比较,试图建立起一套合适的预处理方法,以使粒度测试的结果能更加真实、准确地反映古环境及古气候变化。

1 材料和方法

2005 年 5 月,同济大学与法国极地研究所

(IPEV)合作,在南海实施了 MARCO POLO 航次,主要科学目标是追踪东亚季风变迁的深海沉积物高分辨率记录。该航次在 5 号站 (14°23'33"N, 110°41'74"E)采取的 MD05-2900 号箱式岩芯,全长 960 cm,水深 1 455 m,位于南海西部越南岸外上升流区。船上的磁化率测试结果和同一站位的 MD05-2901 号岩芯有孔虫氧同位素、CaCO₃测试结果显示,该岩芯底部为 M S 6 期,因此其中的各段沉积物应分别形成于冰期和间冰期,生物组分含量应有较大变化。

本文以该岩芯为研究材料,从其顶部开始以 50 cm 间隔取样,共采得 20 个样品。在使用足量 H₂O₂ (浓度 30%) 将有机质去除后^[5, 11, 15],将每个样品分成 7 份,每份 0.15 g 分别按不同的方法加入不同剂量浓度为 10% 的盐酸或浓度为 25% 的醋酸 (表 1, 方法 A 除外),并将样品煮沸 1 分钟,移入 1 000 ml 高型烧杯,加满去离子水,放置 24 h 后移去清液,以去除碳酸盐;随后,加入不同剂量的 NaOH 或 Na₂CO₃ (表 1, 方法 A 除外),并将样品煮沸 5 分钟,移入高型烧杯,加满去离子水,放置 24h 后移去清液,以去除生物硅。之后,将每份样品加入 300 mg(NaPO₃)₆ 分散剂,煮沸 1 分钟,冷却后用超声波振荡 3 分钟,以使样品充分分散。处理完后,使用同济大学海洋地质国家重点实验室 Beckman Coulter LS230 型全自动激光粒度仪对样品进行了测试,仪器的测量范围 0.04 ~ 2 000 μm,对同一样品重复测试所得平均粒径的偏差 ≤ 1%。以上预处理流程中所加试剂的剂量和实验流

程均参考了各实验室的预处理方法^[5, 10-12, 16]后拟定。

此外,从每个样品中另取出一部分,分别按上述七种方法在加入不同剂量的盐酸或醋酸后 (方法 A 除外),使用海洋地质国家重点实验室 EA 1110 型有机元素分析仪 (分析精度 0.3%) 分析了样品中剩余无机碳的百分含量,以检验碳酸盐的去除效果;同样,为检验生物硅的去除效果,分别按上述方法在加入不同剂量的 NaOH 或 Na₂CO₃ 后 (方法 A 除外),在海洋地质国家重点实验室用硅钼蓝比色法^[17]测定了剩余蛋白石的百分含量,系统误差为 3%。

2 结果

2.1 粒度分析结果

按不同方法预处理后得到的各种粒度参数列于表 2 其中,平均粒径、标准偏差、偏度和峰态值按 Friedmann 和 Sander 给出的公式计算^[18]。可看出,与方法 A 相比,按其它方法预处理得到的各种粒度参数多有明显变化。其中,平均值低于方法 A 相应值的粒度参数有:标准偏差和 > 40 μm (粗颗粒组分) 粒径的百分含量;平均值高于方法 A 相应值的粒度参数有:偏度和峰态;此外,平均粒径和 < 2 μm (细颗粒组分) 粒径百分含量的平均值均随预处理方法的不同或大于或小于方法 A 的相应值,其中,平均粒径的变化不大。可见,加入不同种类、不同剂量的酸、碱,均会改变样品的各种粒度参数。

表 1 不同预处理方法使用的试剂种类及其剂量

Table 1 Sorts of reagents and their dosage of different pretreatment methods

步骤	方法 A	方法 B1	方法 B2	方法 B3	方法 C1	方法 C2	方法 C3
1. 去除碳酸盐	—	5m 1HCl	10m 1HCl	15m 1HCl	5m 1HAc	10m 1HAc	15m 1HAc
2. 去除生物硅	—	6g NaOH	8g NaOH	10g NaOH	6g Na ₂ CO ₃	8g Na ₂ CO ₃	10g Na ₂ CO ₃

注: HCl 的浓度均为 10%, HAc 的浓度均为 25%; 方法 A 不加入酸、碱试剂。

表 2 不同方法预处理后南海沉积物样品的粒度参数

Table 2 Grain size parameters of marine sediments from SCS by different pretreatment methods

样号	平均粒径 / μm							标准偏差 σ						
	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3
E1	7.67	7.96	8.04	7.62	8.10	8.10	8.15	1.53	1.56	1.65	1.51	1.68	1.68	1.69
E2	7.81	7.83	7.92	7.77	8.00	7.99	8.06	1.63	1.57	1.60	1.52	1.65	1.67	1.66
E3	7.78	7.82	7.87	7.52	7.99	7.90	8.03	1.62	1.59	1.61	1.51	1.69	1.69	1.66
E4	7.68	7.78	7.85	7.48	7.92	7.87	7.90	1.62	1.61	1.64	1.54	1.67	1.67	1.69
E5	7.80	7.79	7.79	7.53	7.88	7.84	7.90	1.69	1.61	1.62	1.51	1.70	1.69	1.69
E6	7.70	7.79	7.80	7.49	7.87	7.80	7.93	1.75	1.60	1.58	1.53	1.68	1.70	1.71
E7	7.75	7.66	7.77	7.36	7.91	7.85	7.96	1.70	1.60	1.63	1.50	1.71	1.70	1.69
E8	7.54	7.67	7.71	7.48	7.81	7.78	7.88	1.68	1.61	1.60	1.51	1.68	1.67	1.68
E9	7.74	7.77	7.64	7.50	7.81	7.76	7.88	1.72	1.62	1.60	1.54	1.68	1.67	1.69

E10	7.83	7.76	7.80	7.51	7.89	7.80	7.93	1.73	1.65	1.64	1.44	1.68	1.66	1.69
E11	7.96	7.75	7.80	7.94	7.90	7.92	7.96	1.72	1.61	1.63	1.54	1.69	1.68	1.68
E12	7.97	7.79	7.81	7.74	7.93	7.90	8.02	1.72	1.59	1.61	1.56	1.67	1.71	1.67
E13	8.02	7.87	7.91	7.82	7.99	7.97	7.97	1.73	1.60	1.64	1.56	1.68	1.69	1.67
E14	8.04	7.88	7.91	7.85	8.01	7.98	8.02	1.71	1.56	1.61	1.54	1.66	1.66	1.66
E15	7.99	7.90	7.89	7.84	7.92	7.91	8.06	1.70	1.61	1.63	1.57	1.68	1.69	1.70
E16	8.05	7.91	7.93	7.86	8.00	8.00	8.03	1.73	1.59	1.63	1.55	1.67	1.68	1.70
E17	8.15	8.03	8.07	7.98	8.12	8.05	8.14	1.74	1.62	1.65	1.57	1.69	1.67	1.71
E18	8.13	8.00	8.02	7.97	8.10	8.05	7.96	1.72	1.58	1.60	1.55	1.67	1.64	1.64
E19	8.17	8.02	8.04	8.00	8.09	8.13	8.16	1.73	1.60	1.62	1.60	1.66	1.65	1.70
E20	8.15	8.04	8.03	7.96	8.06	8.02	8.12	1.72	1.61	1.63	1.57	1.66	1.66	1.65
平均值	7.90	7.85	7.88	7.71	7.96	7.93	8.00	1.70	1.60	1.62	1.54	1.68	1.68	1.68
样号	偏度 <i>S</i>							峰态 <i>K</i>						
E1	1.25	1.36	1.39	1.20	1.37	1.39	1.46	3.23	2.89	2.76	3.27	2.68	2.69	2.72
E2	1.14	1.25	1.32	1.24	1.37	1.31	1.44	2.76	2.90	2.85	2.96	2.77	2.70	2.78
E3	1.10	1.21	1.26	1.06	1.25	1.19	1.40	2.73	2.82	2.80	3.13	2.62	2.62	2.74
E4	0.93	1.13	1.16	0.97	1.19	1.17	1.18	2.70	2.76	2.70	3.00	2.64	2.65	2.62
E5	1.01	1.16	1.15	0.94	1.13	1.11	1.18	2.56	2.75	2.74	2.87	2.58	2.60	2.61
E6	0.87	1.18	1.26	1.02	1.16	1.07	1.19	2.41	2.77	2.86	3.09	2.61	2.56	2.57
E7	0.96	1.02	1.11	0.85	1.15	1.12	1.25	2.54	2.72	2.71	3.04	2.56	2.58	2.64
E8	0.72	1.03	1.11	1.04	1.10	1.09	1.20	2.55	2.70	2.77	3.13	2.60	2.63	2.64
E9	0.97	1.12	1.01	1.02	1.08	1.06	1.18	2.51	2.70	2.74	3.03	2.59	2.62	2.62
E10	1.06	1.07	1.15	1.21	1.17	1.13	1.22	2.52	2.65	2.72	3.37	2.63	2.66	2.63
E11	1.21	1.10	1.14	1.42	1.17	1.22	1.26	2.58	2.73	2.72	2.99	2.62	2.66	2.66
E12	1.25	1.18	1.20	1.17	1.23	1.16	1.35	2.59	2.80	2.77	2.86	2.66	2.56	2.71
E13	1.25	1.28	1.28	1.25	1.29	1.25	1.28	2.59	2.82	2.77	2.88	2.68	2.65	2.67
E14	1.30	1.34	1.31	1.34	1.31	1.31	1.36	2.63	2.94	2.84	2.97	2.71	2.73	2.75
E15	1.26	1.30	1.24	1.28	1.21	1.18	1.33	2.64	2.81	2.75	2.88	2.65	2.63	2.65
E16	1.30	1.34	1.30	1.33	1.30	1.26	1.31	2.59	2.86	2.79	2.92	2.67	2.65	2.64
E17	1.36	1.42	1.40	1.42	1.37	1.36	1.37	2.58	2.84	2.77	2.91	2.65	2.74	2.63
E18	1.37	1.45	1.44	1.44	1.40	1.40	1.27	2.64	2.94	2.91	3.00	2.74	2.81	2.75
E19	1.38	1.41	1.42	1.39	1.39	1.49	1.40	2.61	2.86	2.85	2.87	2.74	2.82	2.67
E20	1.40	1.43	1.40	1.40	1.39	1.34	1.49	2.65	2.84	2.83	2.93	2.76	2.75	2.81
平均值	1.15	1.24	1.25	1.20	1.25	1.23	1.31	2.63	2.81	2.78	3.01	2.66	2.67	2.68
样号	< 2 μ m (%)							> 40 μ m (%)						
	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3
E1	16.88	21.18	24.48	15.82	25.69	25.87	26.61	0.04	0.16	0.13	0.05	0.18	0.16	0
E2	21.28	20.58	22.24	18.88	24.35	24.65	25.32	1.32	0.81	0.54	0.20	0.35	0.31	0
E3	20.87	21.02	22.02	15.28	24.70	24.10	25.10	1.40	0.90	0.70	0.06	0.87	0.87	0
E4	19.58	20.92	22.30	15.47	23.66	23.20	24.12	2.46	1.20	1.11	0.14	1.14	0.94	1.17
E5	22.52	21.21	21.47	16.24	23.97	23.18	24.20	1.87	0.82	1.05	0.80	1.34	1.29	1.09
E6	22.95	21.08	20.78	15.65	23.55	23.23	24.81	2.71	0.66	0.13	0.23	0.75	1.14	0.55
E7	22.11	19.77	21.33	13.81	24.37	23.72	24.65	2.23	1.39	1.09	0.31	1.20	0.86	0.49
E8	19.42	20.21	20.44	15.27	23.02	22.42	23.98	3.89	1.14	0.97	0.16	1.11	1.12	1.01
E9	22.78	21.29	19.39	15.92	22.80	22.19	24.02	1.96	0.75	1.16	0.09	1.27	1.28	1.04
E10	23.96	21.65	21.95	14.53	23.75	22.37	24.42	1.64	1.30	0.98	0	1.10	0.83	0.50
E11	25.58	20.85	21.57	21.01	23.96	23.90	24.39	0.88	1.17	1.04	0.09	1.10	0.62	0.62
E12	25.80	20.83	21.67	19.72	23.97	24.68	25.09	0.59	0.83	0.78	0.80	0.80	0.82	0.15
E13	26.17	21.81	23.09	20.50	24.58	24.72	24.52	0.90	0.45	0.69	0.73	0.59	0.64	0.39
E14	26.03	20.93	22.31	20.29	24.15	24.05	24.49	0.58	0.33	0.56	0.25	0.21	0.33	0.18
E15	25.16	22.37	22.52	20.83	23.99	23.94	25.76	0.67	0.19	0.81	0.40	0.87	0.97	0.24
E16	26.59	22.08	22.97	20.75	24.59	24.58	25.62	0.25	0.24	0.63	0.24	0.36	0.44	0.27
E17	27.89	23.74	24.93	22.10	26.21	25.00	26.92	0.17	0.09	0.27	0.07	0.15	0.25	0.23
E18	27.07	22.46	23.18	21.49	25.36	24.40	23.06	0.19	0.05	0.24	0.16	0.09	0.23	0.48
E19	27.68	23.15	23.69	22.60	24.94	25.46	26.63	0.22	0.10	0.29	0.19	0.06	0	0.15
E20	27.29	23.70	23.93	21.87	24.90	24.49	25.57	0.17	0.09	0.49	0.14	0.12	0.49	0
平均值	23.88	21.54	22.31	18.40	24.33	24.01	24.96	1.21	0.63	0.68	0.25	0.68	0.68	0.43

注: 平均粒径、标准偏差、偏度和峰态的计算公式参照 Friedman 和 Sanders^[18] 及 Qiao 等^[19]。

另外, 还可看出, 用强酸、强碱预处理 (B1~ B3) 得到的平均粒径、标准偏差和 $< 2 \mu\text{m}$ 粒径百分含量的平均值均明显低于用弱酸、弱碱预处理 (C1~ C3) 得到的相应值; 相反, 峰态平均值则均明显高于用弱酸、弱碱预处理得到的相应值。可见, 无论剂量如何调整, 不同试剂酸、碱性强弱的差别会对样品的多数粒度参数产生明显影响。

此外, 方法 B3 的各种粒度参数平均值均与方法 B1、B2 的相应值存在显著差异; 而方法 B1 和 B2 之间相互对应的各种粒度参数平均值多较为接近, 仅 $< 2 \mu\text{m}$ 粒径的百分含量有一定程度差别。方法 C1、C2、C3 之间相互对应的各种粒度参数的平均值多很接近, 甚至相同 (σ), 但按方法 C3 得到的 $> 40 \mu\text{m}$ 粒径百分含量的平均值明显低于方法 C1 和 C2 的相应值。因此, 即使使用相同的试剂, 若加入的剂量发生改变也会程度不同地影响到样品的部分粒度参数。

按各种方法预处理后得到的粒度分布频率曲线见图 1。可看出, 各样品经不同方法预处理后, 它们的频率曲线均略有正偏, 在尾部约 $40 \mu\text{m}$ 处均出现一个小峰, $> 63 \mu\text{m}$ 的粒径均已很少。另可看出, 图 1a~ d 中的频率曲线呈双峰分布, 所有样品的曲线形态在这些图解之间仅略有差别; 图 1e~ f 中多数样品的频率曲线呈多峰分布, 其中, 样品的曲线形态在后两个图解之间差别不大, 但图 1e 中的曲线形态

明显不同于所有其它图解。因此, 粒度分布频率曲线也显示出使用不同种类、不同剂量的试剂会对粒度测试结果产生明显影响。

2.2 剩余无机碳和生物硅的含量

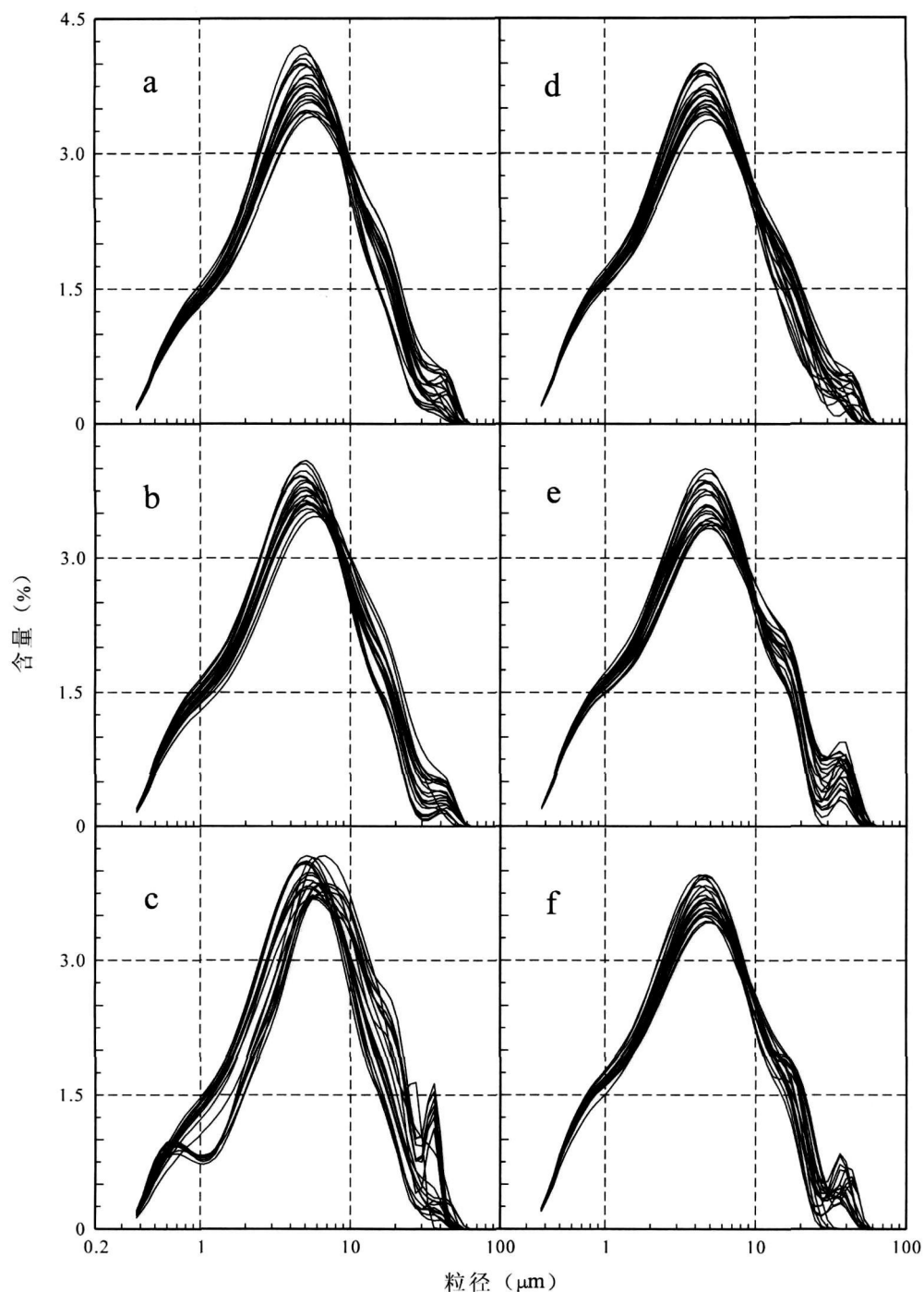
不同方法预处理后样品中的无机碳和生物硅质量百分含量列于表 3。结合图 2a 可看出, 与方法 A 的无机碳含量相比, 用其它各种方法预处理后, 样品中剩余无机碳含量均显著降低; 其中, 方法 B1~ B3 的无机碳含量平均值介于 $0.16\% \sim 0.18\%$, 方法 C1~ C3 的相应值介于 $0.28\% \sim 0.37\%$ (表 3)。考虑到仪器的测量精度, 可认为方法 B1~ B3 能够将样品中的碳酸盐较彻底地去除干净; 方法 C1~ C3 的剩余无机碳含量虽略高, 但与 B1~ B3 的差别很小, 表明它们也能够较有效地将碳酸盐去除。

由表 3 和图 2b 可看出, 与方法 A 相比, 按方法 B1~ B3 得到的生物硅含量有显著降低; 另可看出, 虽 NaOH 的剂量不断增加, 但按这三种方法得到的剩余生物硅含量均很接近, 其平均值分别为 1.04% 、 1.10% 、 0.92% (表 3), 考虑到测试方法的系统误差, 可认为在使用了 6 g NaOH (方法 B1) 后, 样品中的生物硅已被基本去除干净。与方法 A 相比, 按方法 C1~ C3 得到的生物硅含量均无明显降低, 它们的平均值分别为 2.08% 、 1.94% 、 1.93% , 说明即使按方法 C3 加入最多剂量 (10 g) 的 Na_2CO_3 , 样品中的生物硅仍无法被有效去除。

表 3 不同方法预处理后南海沉积物样品中无机碳和生物硅的质量百分含量

Table 3 Mass content of inorganic carbon and biogenic opal of marine sediments by different pretreatment methods

样号	无机碳含量 %								生物硅含量 %					
	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3
E1	3.10	0.18	0.22	0.24	0.29	0.25	0.29	2.25	0.89	1.26	0.79	1.80	2.27	2.02
E2	2.56	0.28	0.24	0.17	0.30	0.15	0.26	2.63	1.10	1.30	0.84	2.35	1.98	2.29
E3	2.64	0.39	0.19	0.24	0.30	0.17	0.25	2.60	1.02	0.97	0.84	2.26	1.84	2.08
E4	2.80	0.18	0.19	0.19	0.26	0.20	0.29	2.32	1.12	1.09	0.90	1.94	1.88	1.83
E5	2.85	0.21	0.25	0.17	0.35	0.24	0.31	2.33	1.03	1.19	0.86	2.08	1.75	1.69
E6	3.47	0.24	0.25	0.22	0.41	0.40	0.57	2.64	1.00	1.00	0.88	2.23	1.82	1.81
E7	3.35	0.24	0.25	0.14	0.38	0.27	0.41	2.21	0.89	0.88	0.75	2.34	1.86	1.75
E8	3.04	0.15	0.26	0.17	0.26	0.36	0.33	2.70	0.64	1.11	0.55	2.27	2.10	1.72
E9	3.05	0.17	0.12	0.16	0.28	0.30	0.51	2.40	0.84	1.09	0.53	2.15	1.88	2.05
E10	2.27	0.16	0.10	0.12	0.28	0.30	0.32	1.94	1.12	1.33	0.70	2.11	2.08	1.94
E11	1.27	0.09	0.07	0.15	0.21	0.42	0.33	2.00	1.35	0.93	1.15	2.01	2.01	1.98
E12	1.31	0.11	0.10	0.13	0.22	0.29	0.27	1.87	1.28	0.96	1.03	1.79	2.09	1.81
E13	1.81	0.19	0.11	0.13	0.23	0.32	0.24	2.11	1.03	0.90	0.94	1.90	1.50	1.98
E14	2.00	0.11	0.10	0.10	0.28	0.41	0.32	2.27	1.17	1.07	1.17	2.07	1.89	2.02
E15	1.55	0.20	0.09	0.18	0.31	0.42	0.50	2.22	0.94	1.06	1.04	2.08	1.87	1.80
E16	2.11	0.24	0.21	0.19	0.23	0.22	0.55	2.01	1.00	1.29	1.02	2.04	2.00	1.97
E17	2.19	0.14	0.07	0.17	0.23	0.30	0.50	2.15	0.85	1.12	0.96	2.13	2.08	2.29
E18	2.55	0.15	0.11	0.12	0.24	0.21	0.54	2.07	1.04	1.10	1.36	2.11	1.87	1.28
E19	2.44	0.13	0.11	0.12	0.35	0.20	0.33	1.80	1.22	1.03	1.12	1.82	1.92	2.13
E20	1.91	0.08	0.13	0.16	0.20	0.24	0.40	2.02	1.33	1.24	1.04	2.16	2.10	2.21
均值	2.41	0.18	0.16	0.16	0.28	0.28	0.37	2.23	1.04	1.10	0.92	2.08	1.94	1.93



a 使用预处理方法 B1 b 使用预处理方法 B2 c 使用预处理方法 B3 d 使用预处理方法 C1 e 使用预处理方法 C2 f 使用预处理方法 C3

图 1 不同方法预处理后南海沉积物样品的粒度分布频率曲线

Fig 1 Grain size frequency distributions of marine sediments from SCS by different pretreatment methods

3 讨论

预处理过程中使用不同种类、不同剂量的试剂会对样品的粒度参数、粒度分布频率曲线产生不同的影响(表 2 图 1), 原因在于有的方法所采用的试剂及

其剂量不能够将样品中的生物碳酸盐或生物硅有效去除, 而有的方法虽能将生物组分完全去除, 但同时也破坏了样品中的矿物组分。因此, 应分别选取能够有效去除碳酸盐和生物硅且不会破坏矿物组分的试剂及其合适的剂量。

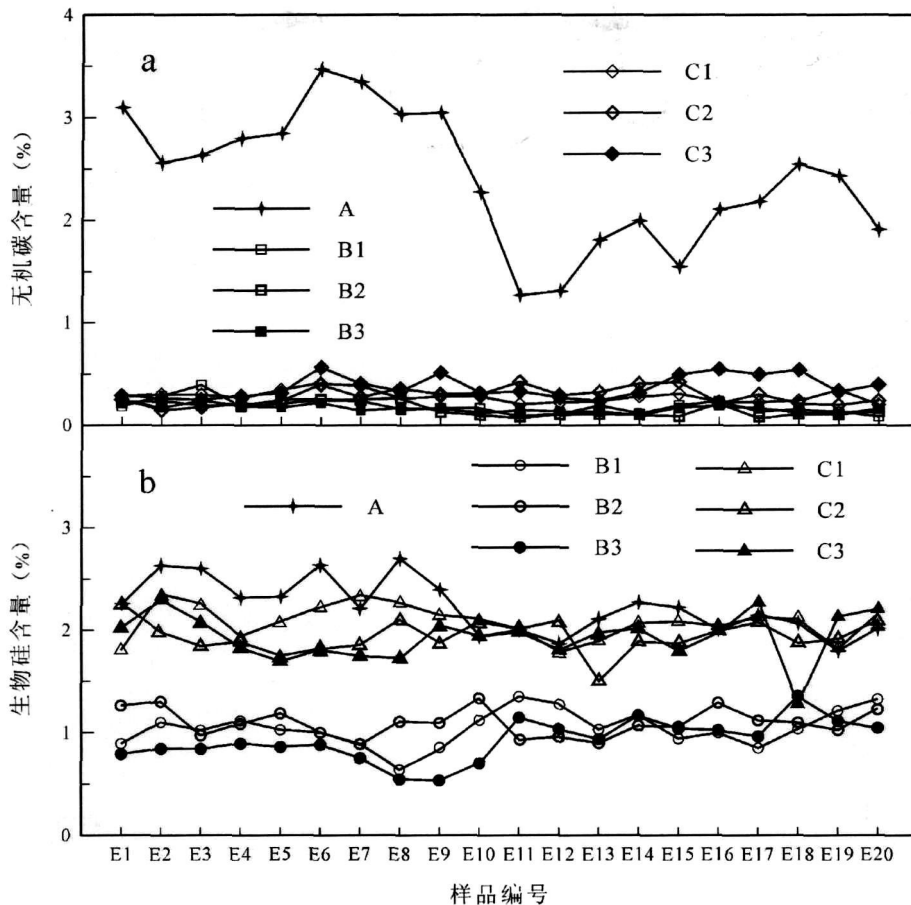


图 2 不同方法预处理后南海沉积物样品中无机碳和生物硅的百分含量

Fig 2 Percentage of inorganic carbon and opal in marine sediments from SCS by different pretreatment methods

对于碳酸盐,不同剂量的盐酸或醋酸均能有效将其去除(表 3 图 2),但按方法 B1~B3 得到的 $< 2 \mu\text{m}$ 粒径的百分含量均明显低于方法 C1~C3 的相应值(表 2)。深海沉积物中 $< 2 \mu\text{m}$ 粒径的组分基本不含碳酸盐,主要为粘土矿物^[15],因此这表明按方法 B1~B3 加入的盐酸或 NaOH 均会对粘土矿物造成不同程度的破坏,对此可进一步验证(见下文)。方法 C1~C3 的粒度测试结果显示,即使不断增加醋酸和 Na_2CO_3 的使用剂量,样品中 $< 2 \mu\text{m}$ 粒径的百分含量均没有呈现减少的趋势,说明醋酸(或 Na_2CO_3)没有对粘土矿物产生明显破坏。因此,在去除碳酸盐时,应选用合适剂量的醋酸。由于深海沉积物岩芯的年代通常会贯穿生产力发生明显变化的冰期和间冰期旋回,从中采取出的大量样品之间,碳酸盐的含量会有较大差别,因此建议当样品中的碳酸盐含量范围与本文所用样品(无机碳平均含量 2.41%,因而碳酸盐平均含量约 20%;表 2)接近时,使用 15 ml 25% 的醋酸可将所有样品中的碳酸盐尽量去除干净,且可避免

破坏矿物组分。

对于生物硅,可明显看出 Na_2CO_3 对其去除效果不佳(表 3 图 2b),并且即使继续增加使用剂量($> 10 \text{ g}$),可能仍难奏效;而若使用 NaOH,较少的剂量(6 g)即已能有效将其去除。但 6 g NaOH 是否会对样品中的石英、或粘土矿物等组分造成破坏呢?鉴此,使用同济大学海洋地质国家重点实验室的 XL-30 型环境扫描电子显微镜(ESEM)对按方法 B1 和 C3 预处理过的样品进行了观察,同时进一步检验各种生物组分的去除情况。结果均没有在两种方法处理过的样品中发现有孔虫,表明碳酸盐的去除效果均较理想。在方法 B1 处理过的样品中基本没有发现放射虫、硅藻等生物残骸,证实生物硅也得到了有效去除;此外,样品中大多数的矿物颗粒没有被明显破坏的迹象(图 3a, b),虽有少数颗粒的表面呈现被轻微腐蚀的痕迹(图 3b 圈中部分),但可看出其形态基本没有发生改变,应不会对粒度测试的结果产生明显影响,同时,这也说明若继续增加 NaOH 的使用剂量,部分

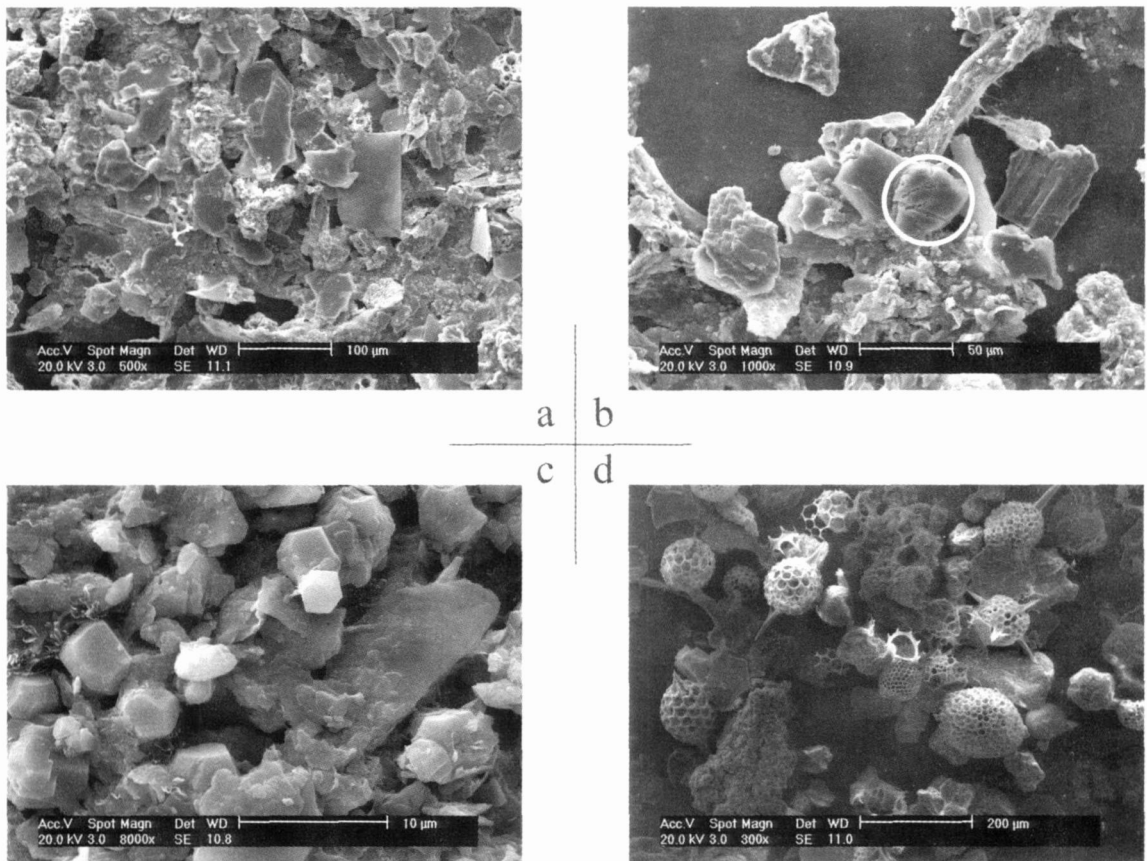


图 3 按方法 B1 和 C3 预处理后样品的 ESEM 图像

(均为样品 E2 经预处理后的图像, 该样品预处理前的碳酸盐和生物硅含量见表 2) a b 使用预处理方法 B1 c d 使用预处理方法 C3

Fig 3 ESEM images of marine sediments from SCS after pretreatment methods of B1 and C3

矿物颗粒很可能将受到进一步腐蚀, 造成粒径发生改变, 从而会影响粒度测试的结果。在方法 C3 处理过的样品中, 各种矿物颗粒明显没有受到腐蚀 (图 3c), 但样品中仍含较多放射虫和硅藻的生物遗体, 且多较为完整 (图 3d), 证实大剂量的 Na_2CO_3 仍难将生物硅组分有效去除。

因此, 在粒度测试的预处理过程中应选用 15 mL 25% 的醋酸去除碳酸盐和 6 g NaOH 去除生物硅。用此方法对本文的 20 个样品进行了预处理和粒度测试, 结果见表 4 图 4。其中, $< 2 \mu\text{m}$ 粒径的含量为 24.25%, 与方法 C1~C3 的相应值均较接近, 明显高于方法 B1 的相应值, 证实少量盐酸仍会对粘土矿物造成较大破坏, 从而进一步说明去除碳酸盐时应使用适量醋酸。由图 4b 可看出, 样品的平均粒径、 $< 2 \mu\text{m}$ 和 $> 40 \mu\text{m}$ 的粒度组分含量均随深度的增加而发生明显变化, 应较好地指示了冰期和间冰期的旋回。

表 4 按确定方法预处理后南海沉积物样品的粒度参数

Table 4 Grain size parameters of marine sediments from SCS by detem inate pretreatment methods

样号	平均粒径 / μm	σ	S	K	$< 2 \mu\text{m} \%$	$> 40 \mu\text{m} \%$
E1	6.44	1.66	1.28	2.65	24.74	0.68
E2	6.09	1.72	1.36	2.60	27.41	0.09
E3	6.73	1.67	1.25	2.60	24.88	0.47
E4	7.14	1.61	1.20	2.73	22.16	0.76
E5	6.90	1.69	1.26	2.64	25.29	0.71
E6	7.83	1.68	1.07	2.52	23.54	1.23
E7	7.68	1.60	1.12	2.74	20.89	1.05
E8	7.59	1.60	1.15	2.75	21.06	0.88
E9	7.86	1.64	1.09	2.61	22.26	1.03
E10	7.52	1.64	1.13	2.61	22.7	0.91
E11	6.86	1.70	1.27	2.63	25.49	0.57
E12	7.15	1.57	1.22	2.85	20.67	0.90
E13	6.49	1.69	1.28	2.60	25.77	0.55
E14	6.21	1.66	1.32	2.65	25.14	0.57
E15	6.34	1.67	1.29	2.60	25.35	0.58
E16	6.04	1.73	1.35	2.61	27.58	0.48
E17	5.69	1.67	1.39	2.67	26.02	0.33
E18	5.54	1.69	1.40	2.64	27.01	0.26
E19	6.03	1.60	1.41	2.88	23.12	0.37
E20	5.80	1.62	1.40	2.78	23.94	0.35
平均值	6.70	1.66	1.26	2.67	24.25	0.64

4 结论

(1) 古季风和古环境研究中,对深海沉积物样品进行粒度测试前,应在预处理过程中有效去除其中的碳酸盐和生物硅组分且尽量避免破坏陆源碎屑组分,才能保障最终的数据结果能够真实、准确地反映气候和环境变化信息。

(2) 盐酸和醋酸均可有效去除碳酸盐,但使用醋酸可避免对矿物组分的破坏; Na_2CO_3 难以有效去除生物硅, NaOH 可有效将其去除,但需选取合适的剂量。

(3) 在样品的碳酸盐平均含量约为 20%, 生物硅平均含量接近 2% 时,可使用 15 ml 25% 的醋酸和 6 g NaOH 将它们分别去除。鉴于南海北部、西部和南部的生物组分含量均较接近^[19~22],可对采于这些海区的样品统一使用本文的预处理方法,以便于对粒度测试结果进行相互比较。

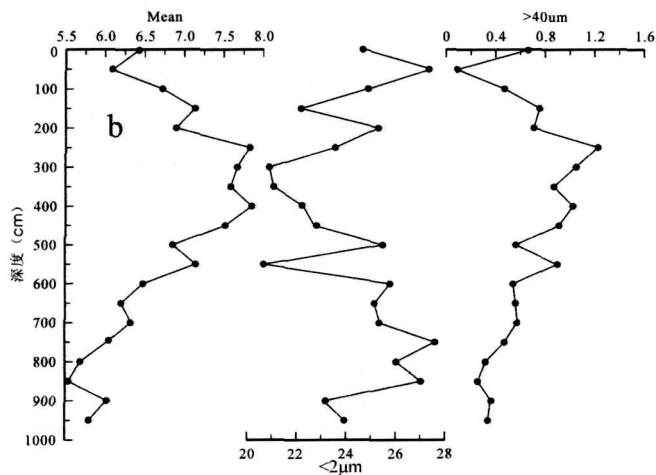
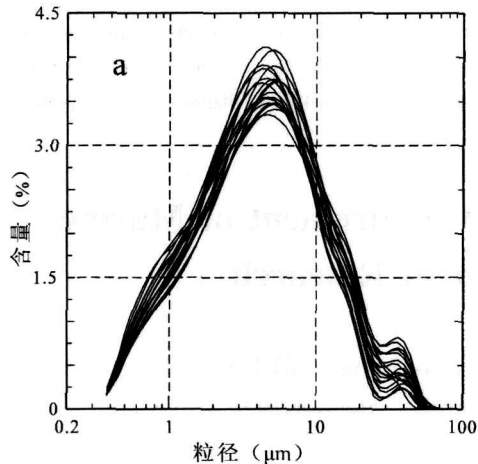


图 4 按确定方法预处理后南海沉积物样品的粒度特征

a 样品的粒度分布频率曲线

b 样品的平均粒径及部分粒度组分随深度变化的曲线

Fig 4 Grain size characteristics of marine sediments from SCS by different pretreatment methods

(4) 本文提供的前处理方法是在南海沉积物研究中的实例,而且经过试验证明非常有效。但由于不同区域和不同时代的深海沉积物中生物成因组分有所差异,因此在使用上应该进行适当调整。

致谢 生物硅含量、无机碳含量和粒度分析分别得到了王汝建教授、杨守业教授和许士范先生的帮助,夏佩芬高级工程师协助拍摄了 ESEM 照片,拓守廷同学与作者进行了有益的讨论。在此一并致谢!

参考文献 (References)

- 1 Rea DK, Hovan SA. Grain size distribution and depositional processes of the mineral component of abyssal sediments: Lessons from the North Pacific. *Paleoceanography*, 1995, 10(2): 251-258
- 2 Lu Huayu, An Zhisheng. Pretreated methods on loess-paleosol samples granulometry. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 3: 61-64
- 3 鹿化煜, 安芷生. 黄土高原红粘土与黄土古土壤粒度特征对比——红粘土风成成因的新证据. *沉积学报*, 1999, 17(2): 226-232 [Lu Huayu, An Zhisheng. Comparison of grain-size distribution of red clay and loess-paleosol deposits in Chinese Loess Plateau. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(2): 226-232]
- 4 Prins M A, Postma G, Weltje G J. Controls on terrigenous sediments supply to the Arabian Sea during the late Quaternary: the Makran continental slope. *Marine Geology*, 2000, 169: 351-371
- 5 Stuut J B W, Prins M A, Schneider R R, *et al*. A 300-kyr record of aridity and wind strength in southwestern Africa: inferences from grain-size distributions of sediments on Walvis Ridge, SE Atlantic. *Marine Geology*, 2002, 180: 221-233
- 6 Ding Z L, Yu Z W, Yang S L, *et al*. Coeval changes in grain size and sedimentation rate of eolian loess: the Chinese Loess Plateau. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(10): 2097-2100
- 7 金章东, 王苏民, 沈吉, 等. 岱海地区近 400 年来的“尘暴”事件——来自岱海沉积物粒度的证据. *湖泊科学*, 2000, 12(3): 193-198 [Jing Zhangdong, Wang Sumin, Shen Ji, *et al*. Dust-storm events in Dahai Lake area, inner Mongolia during the past 400 years: Evidence from grain-size analysis of lake sediments. *Journal of Lake Sciences*, 2000, 12(3): 193-198]
- 8 鹿化煜, 苗晓东, 孙有斌. 前处理步骤与方法对风成红粘土粒度测量的影响. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(3): 129-135 [Lu Huayu, Miao Xiaodong, Sun Youbin. Pretreatment methods and their influences on grain-size measurement of aeolian “red clay” in North China. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2002, 22(3): 129-135]
- 9 Qiao Yansong, Guo Zhengtang, Hao Qingzhen, *et al*. Grain-size features of a Miocene loess-soil sequence at Qinlan: Implications for its origin. *Science in China (series D)*, 2006, 49(7): 731-738
- 10 Rea D K, Janecek T R. Mass accumulation rates of the non-authigenic inorganic crystalline (eolian) components from the western Mid-Pacific Mountains. Deep Sea Drilling Project Site 463. *Initial Report of Deep Sea Drilling Project*, 1981, 62: 653-659
- 11 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.

- 海洋与湖沼, 2001, 32(6): 665-671 [Sun Youbin, Gao Shu, Lu Huayu. Influence of different pretreatment procedures on the particle size distribution of surficial sediments in the Northern Yellow Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2001, 32(6): 665-671]
- 12 Sun Youbin, Gao Shu, Li Jun. Preliminary analysis of grain-size populations with environmentally sensitive terrigenous component in marginal sea setting. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(2): 184-187
- 13 肖尚斌, 李安春, 陈木宏, 等. 近 8 ka 东亚冬季风变化的东海内陆架泥质沉积记录. *地球科学*, 2005, 30(5): 573-581 [Xiao Shangbin, Li Anchun, Chen Muhong *et al.* Recent 8 ka mud records of the East Asia winter monsoon from the inner shelf of the East China Sea. *Earth Science Journal of China University of Geosciences*, 2005, 30(5): 573-581]
- 14 Clemens S C, Prell W L. Late Pleistocene variability of Arabian Sea summer monsoon winds and continental aridity: eolian records from lithogenic component of deep sea sediments. *Paleoceanography*, 1990, 5(2): 109-145
- 15 Wang L, Samthein M, Erlenkeuser H, *et al.* East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: high resolution sediment records from South China Sea. *Marine Geology*, 1999, 156: 245-284
- 16 Hovan S A. Late Cenozoic atmospheric circulation intensity and climate history recorded by eolian deposition in the eastern equatorial Pacific Ocean. Leg 183. In: Pisias N G, Mayer L A, Janecek T R, *et al.* eds. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Paleoceanography*, 1995, 138: 615-626
- 17 Mortlock R A, Froelich P N. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in the pelagic marine sediments. *Deep Sea Research*, 1989, 36(9): 1415-1426
- 18 Friedman G M, Sanders J E. *Principles of Sedimentology*. New York: John Wiley & Sons, 1978: 792
- 19 Wehausen R, Brum sack H J. Astronomical forcing of the East Asian monsoon mirrored by the composition of Pliocene South China Sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201: 621-636
- 20 Wang Rujian, Li Jian. Quaternary high-resolution opal record and its paleoproductivity implication at ODP Site 1143, southern South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(4): 363-367
- 21 Liu Zhifei, Xu Jian, Tian Jun, *et al.* Calcium carbonate pump during Quaternary glacial cycles in the South China. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(17): 1862-1869
- 22 向霏, 王汝建, 李建如, 等. 越南岸外上升流区 48 万年来高分辨率的生源组份记录及其古海洋学意义. *海洋地质与第四纪地质* (待刊), 2007 [Xiang Fei, Wang Rujian, Li Jianguo, *et al.* High-resolution records of biogenic components and their paleoceanographic implications in the upwelling area off Eastern Vietnam of the South China Sea over the past 480 ka. *Marine Geology & Quaternary Geology* (in press), 2007]

Pretreatment Method of Grain Size Measurement of Marine Sediments in Paleoenvironment Research

XIE Xin ZHENG Hong-bo CHEN Guo-cheng MEI Xi
(State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract To yield grain size results of marine sediments reflecting variation of paleoenvironment and paleoclimate without distortion, biogenic carbonate and opal in samples should be effectively removed while terrigenous component should be undamaged during pretreatment procedure before measurement. To find the appropriate pretreatment method, marine sediments from South China Sea were treated with different dosages of hydrochloric acid (10%) or acetic acid (25%) and different dosages of NaOH and N_2CO_3 , then organic element analyzer, silica-molybdenum blue colorimetry and ESEM were used to evaluate the effects combined with the results of grain size measurement. The synthetic outcomes reveal that both of hydrochloric acid and acetic acid can eliminate biogenic carbonate well, however, because even a few dosage of the former can destroy terrigenous mineral component, the latter should be adopted during pretreatment procedure owing to its lower acidity. A large dosage of N_2CO_3 still can't eliminate biogenic opal effectively but only a few dosage of NaOH can work well, so the latter should be used with restricted dosage to avoid destroying mineral component. According to biogenic content in marine sediments from SCS, the quantities of acetic acid (25%) and NaOH were determined and pretreatment procedure was established.

Key words marine sediments; grain size; pretreatment procedures; biogenic carbonate; biogenic opal