

# 石膏岩中粘土矿物提取的一种新方法 及在古气候重建中的应用\*

胡 彬<sup>①</sup> 张春霞<sup>①②</sup> 郭正堂<sup>①②③</sup>

(<sup>①</sup>中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029;  
<sup>②</sup>中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101; <sup>③</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 目前通用的前处理方法难以从石膏岩中有效提取足量粘土矿物进行测试分析, 针对这一技术问题, 本研究改进了原有的粘土矿物分析前处理方法, 采用新的试剂乙二胺四乙酸二钠(以下简称 EDTA)溶解石膏岩, 释放其中所含的粘土矿物, 有效提高石膏岩中粘土矿物的提取能力。本文以位于青藏高原东北缘西宁盆地塔山剖面(36.5°N, 101.8°E)始新世祁家川组、洪沟组和马哈拉沟组的 9 个石膏岩样品为研究对象, 通过详细对比试验确定了 EDTA 的溶解条件, 明确了采用 EDTA 提取石膏岩中粘土矿物的实验流程和方法, 并探讨了溶解过程对粘土矿物的影响。实验结果表明, EDTA 对石膏岩的最佳溶解条件为: 温度 = 100°C、pH = 10~12、浓度 = 0.32mol/L, 改进后的前处理方法提取粘土矿物质量是原来的 1~25 倍, 且不破坏粘土矿物的晶型结构。使用 EDTA 溶解法提取 9 个样品中的粘土矿物经 X 射线衍射分析结果表明, 西宁盆地始新世石膏岩样品中粘土矿物含量以伊利石为主(62%~90%), 含少量绿泥石(3%~17%), 蒙脱石(含伊蒙混层矿物)含量变化较大(0~35%)。粘土矿物组合特征反应该区域始新世以干旱气候为主, 盆地内石膏岩地层形成时期的气候环境可能存在一定程度的干湿波动现象。

**关键词** 石膏岩 粘土矿物 EDTA 西宁盆地 始新世  
**中图分类号** P588.22, P575.5, P532 **文献标识码** A

## 1 引言

新生代以来, 在全球变冷背景下, 亚洲地区最为显著的环境事件是青藏高原隆升、季风环境形成演化和亚洲内陆干旱化, 上述事件奠定了东亚地区现代环境的宏观格局<sup>[1-9]</sup>。石膏岩作为蒸发岩矿物的一种, 广泛发育于中国东部、西北和西南的新生代盆地(图 1)。在新生代环境格局重建研究中, 石膏岩与其他蒸发岩的发育被认为是干旱气候, 尤其是行星风系控制下副热带干旱气候带的标志<sup>[6, 10]</sup>。近年来, 部分学者认为始新世我国东部沉积地层中的蒸发岩(包括石膏岩)代表干旱气候, 与之互层的煤层或油页岩代表湿润气候<sup>[11]</sup>; 而始新世我国西北沉积盆地中石膏岩则被认为反映相对湿润的气候环境, 与之互层的红色泥岩则反映干旱的气候环

境<sup>[12]</sup>。综上所述可知, 石膏岩虽然是一种蒸发岩, 但在不同地区所代表的气候意义依然存在着争议, 要进一步获取石膏岩, 尤其是新生代我国西北地区沉积地层中石膏岩的气候信息, 尚需要开展更加深入的研究。

近年来, 部分学者对我国西宁盆地晚始新世的石膏岩开展了孢粉分析, 植被结果显示区域气候自暖湿变为冷干<sup>[13-16]</sup>; 然而, 由于红色泥岩层提取的孢粉有限, 制约了与石膏岩互层的泥岩沉积时的古环境状况研究。沉积物中的粘土矿物是受气候和地貌因素控制的风化作用的产物, 在泥岩中尤为丰富。粘土矿物的组合、含量和结晶度可作为气候变化的代用指标<sup>[17-23]</sup>。前人研究表明, 青藏高原周边盆地粘土矿物的古气候记录与其他代用指标一致<sup>[24-26]</sup>。Zhang 和 Guo<sup>[27]</sup>对西宁盆地始新世/渐新世过渡期

第一作者简介: 胡 彬 女 28 岁 助理工程师/硕士 X 射线荧光(XRF)及 X 射线衍射(XRD)实验方法研究 E-mail: hb.angel@mail.iggcas.ac.cn

\* 国家自然科学基金面上项目(批准号:41172159)、国家自然科学基金重点项目(批准号:41430531)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)“青藏高原多层圈相互作用及其资源环境效应”项目(批准号:XDB03020500)共同资助

2016-03-09 收稿, 2016-05-16 收修稿稿

通讯作者: 张春霞 E-mail: cxzhang@mail.iggcas.ac.cn

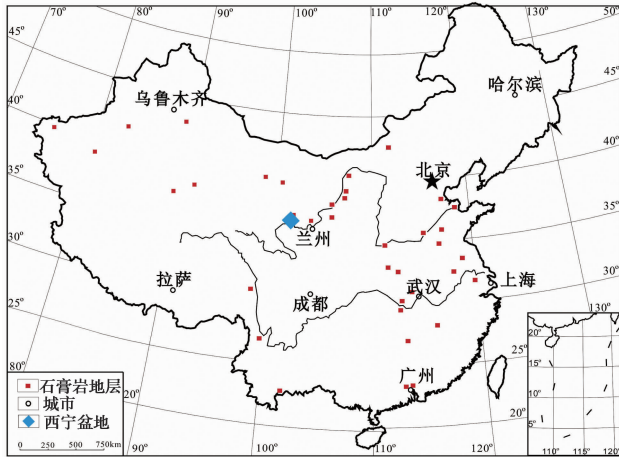


图 1 新生代石膏岩地层在我国的分布及西宁盆地位置

Fig. 1 Schematic map showing the distribution of Cenozoic gypsum layers in China and the location of Xining Basin

的石膏层和泥岩层进行了详细的粘土矿物提取和分析,发现石膏层和红色泥岩层中主要的粘土组分为伊利石、绿泥石、伊/蒙不规则混合层和蒙脱石,粘土矿物的组合特征显示晚始新世时气候呈现暖湿-干热的交替变化,至早渐新世时气候变冷变干。综上可知,粘土矿物具有重建新生代我国西北地区沉积盆地干旱气候条件下古环境变化的潜力。然而,通过石膏岩地层中的粘土矿物来进行古气候重建的研究较少。其原因在于,目前通用的粘土矿物提取实验方法(如文献[27])难以有效溶解石膏,要获取足够的粘土组分用于X射线衍射分析(XRD)需要大量样品且耗时较长,这就极大地限制了粘土矿物学方法在新生代沉积地层中石膏岩古气候重建研究中的应用。

针对上述问题,本文选择我国西宁盆地(图1)始新世石膏岩和泥质石膏岩为研究对象,将可溶解硫酸盐的乙二胺四乙酸二钠(简称EDTA)溶解法引入到石膏岩样品的前处理中,详细研究石膏岩粘土矿物提取的实验条件、试剂对粘土矿物的影响,并将新的粘土矿物提取方法与传统方法进行对比,为石膏岩地层粘土矿物研究提供技术支撑。在上述实验基础上,对结果进行了古气候重建应用,初步探讨了西宁盆地始新世沉积地层石膏岩中粘土矿物组合特征的环境意义。

## 2 材料与方法

### 2.1 地质样品

西宁盆地(图1)位于青海省东北部,构造上处

于祁连地块和北祁连造山带中段。其南、北、西3个方向分别是拉脊山、祁连山余脉和日月山,东部与民和盆地相连。区内沉积了千米的新生代地层,主要为红色泥岩及泥质石膏岩沉积。新生代地层自下而上为古新世祁家川组(下部),始新世祁家川组(上部)、洪沟组、马哈拉沟组(下部),渐新世马哈拉沟组(上部)、谢家组,中新世车头沟组、咸水河组及第四纪黄土沉积<sup>[28-30]</sup>。本实验所测样品来自于西宁盆地中南部的塔山剖面(36.5°N, 101.8°E),剖面大致厚度为350m,包括始新世祁家川组、洪沟组和马哈拉沟组,其中祁家川组主要岩性为灰白色石膏岩、红色/红褐色泥岩、褐色石膏质粉砂岩,洪沟组为灰白-灰绿色石膏岩、深褐色泥岩/粉砂岩、灰绿色石膏质泥岩/粉砂岩,马哈拉沟组主要为灰白-白色石膏岩、红色泥岩、灰黄-灰绿色砂岩/粉砂岩、灰白色石膏质粘土/粉砂/砂岩。为了研究EDTA溶解法对于石膏岩样品的溶解效果及对粘土矿物本身的影响,本实验在主要的石膏层及含泥石膏层共取样9个,编号为1~9(图2a)。其中样品1、2和3采自祁家川组,样品4采自洪沟组,样品5、6、7、8和9采自马哈拉沟组。

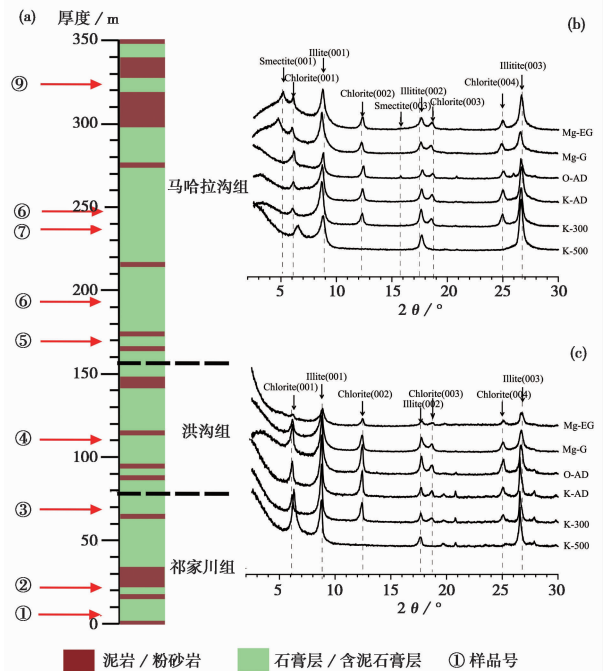


图 2 采样剖面及采样点、部分样品 XRD 衍射图

(a) 采样剖面及采样点示意图; (b) 5号样品的 XRD 衍射图;

(c) 8号样品的 XRD 衍射图

Fig. 2 Sketch of the section, samples from different layers and some XRD patterns of the samples. (a) Sketch of the section and samples 1~9 from different layers; (b) and (c) Clay minerals

XRD patterns of samples 5 and 8



间 5 分钟。pH 值测量使用 Mettler Toledo FE20 型 pH 计, 溶液 pH 值调节使用 NaOH 颗粒。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 石膏岩全岩矿物组成

全岩 XRD 分析结果显示 9 个样品的矿物组成基本一致。如 7 号样品, 主要衍射峰为  $7.58\text{\AA}$ 、 $4.255\text{\AA}$ 、 $3.80\text{\AA}$ 、 $3.32\text{\AA}$ 、 $3.05\text{\AA}$ 、 $2.86\text{\AA}$  和  $2.68\text{\AA}$ 。样品中的衍射峰对应了石膏(020)、(021)、(040); 方解石(104); 白云石(104)、(006); 石英(101)。因此样品中主要矿物组成为石膏、方解石、白云石和石英(图 4)。由于 EDTA 能够与  $\text{Ca}^{2+}$  形成络合物从而达到溶解钙盐的目的, 因此采用 EDTA 能够有效溶解样品中石膏、方解石及白云石等矿物。

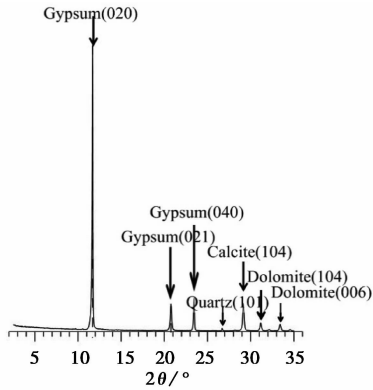


图 4 7 号样品全岩 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of bulk sample 7 with identification and interpretation

#### 3.2 EDTA 前处理的实验条件

实验结果表明(图 5), EDTA 溶液浓度为  $0.32\text{mol/L}$ , 溶液加热到  $100^\circ\text{C}$  和加热到  $60^\circ\text{C}$  这两种实验条件所得石膏岩的溶解率均在 93% 以上。其中, 溶液浓度为  $0.32\text{mol/L}$ , 溶液加热到  $100^\circ\text{C}$  实验条件下, 溶解效果最好, 其最低溶解率为 97%。其他反应条件下石膏岩样品溶解率普遍较低。

如图 5 所示, 溶液 pH 对于溶解反应的影响, 总体上为 pH 值越大, 溶解率越高, 但并不是严格的正相关关系。特别是溶解率较高的实验条件下 ( $0.32\text{mol/L}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ;  $0.32\text{mol/L}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) 最大溶解率出现在  $\text{pH} = 10 \sim 12$  范围内。在同样温度下(如  $100^\circ\text{C}$ ), 溶液浓度  $0.32\text{mol/L}$  的溶解率普遍高于溶液浓度为  $0.2\text{mol/L}$  和  $0.1\text{mol/L}$  的溶解率。可见,

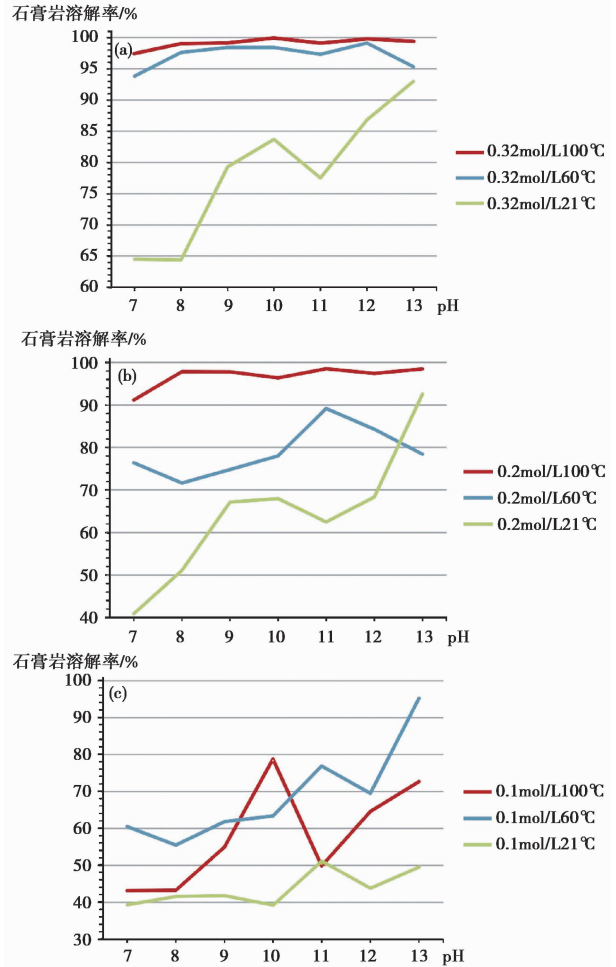


图 5 不同实验条件下 EDTA 对石膏岩样品的溶解率

Fig. 5 Variation of gypsum sample dissolution rate under different experiment conditions

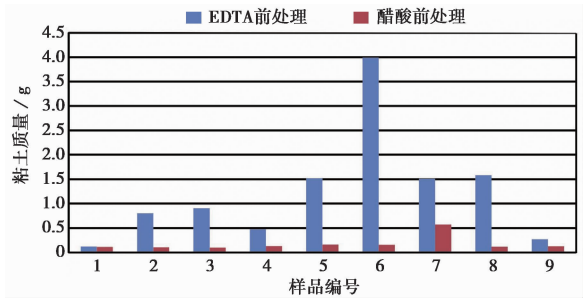


图 6 EDTA 前处理与醋酸前处理粘土矿物提取质量对比柱状图

Fig. 6 The comparison of the quality of extracting clay minerals before and after the improvement

相同温度下溶液浓度越大, 石膏岩的溶解率越大。

综上所述, 对于石膏岩或含泥石膏岩样品, 在浓度为  $0.32\text{mol/L}$  的 EDTA 溶液, 加热至  $100^\circ\text{C}$ , pH 值为  $10 \sim 12$  的实验条件下, 能够最大限度溶解

石膏矿物,从而获得最好的粘土组分提取效果。

### 3.3 EDTA 前处理与醋酸前处理方法对比

相比通用的醋酸前处理方法,EDTA 前处理方法可有效溶解石膏岩从而释放了其中的粘土矿物。实验结果表明,相同质量的石膏岩样品,在同样提取粘土组分6次的情况下,EDTA 前处理所获得的粘土矿物质量约是醋酸前处理方法的1~25倍,平均为8倍(图6)。因此使用EDTA 前处理方法能够明显提高石膏岩粘土矿物提取的实验效率。

我们选取了不同层位的4个代表性样品在两种不同前处理方法下所得粘土矿物原片(O-AD)和Mg离子饱和后的乙二醇饱和片(Mg-EG)的XRD衍射图(图7)进行对比。首先,两种方法所得原片中粘土矿物的衍射峰位基本一致,4个样品中绿泥石、伊利石、石英特征峰位清晰;但含有膨胀性矿物的样品(3、5和7)中EDTA 前处理所得原片伊利石的10.0Å峰会向低角度拖尾,而醋酸前处理原片则没有此情况。这可能是由于EDTA 溶液中Na离子进入了膨胀性矿物晶格中,导致两种前处理方法下伊利石10.0Å峰的半峰宽不一致。由于计算粘土矿物时是使用Mg离子饱和后的乙二醇饱和片(Mg-EG),从图7可知,Mg-EG片和原片(O-AD)的伊利石10.0Å峰的半峰宽并不存在差异,Mg离子饱和片可消除Na离子的影响,因此EDTA 前处理方法不影响粘土矿物分析计算。

通过两种方法粘土矿物质量(图6)及衍射图(图7)对比,可以看出,EDTA 前处理法在提高实验效率的同时,除对部分混层矿物有影响外,没有破坏粘土矿物的晶型结构,能够达到分析测试目的。

### 3.4 石膏岩粘土矿物组成

粘土矿物的鉴定主要根据矿物(001)晶面在不同样片(O-AD、Mg-EG、Mg-G、K-AD、K-300和K-550)中衍射峰的峰位进行综合判定<sup>[33,34]</sup>。图2b以样品5为例显示蒙脱石(含伊蒙混层矿物)含量较大的样品粘土矿物类型鉴定。原片(O-AD)中所显示衍射峰为14.2Å、10.0Å、7.1Å、5.58Å、5.0Å、4.73Å、4.25Å、3.53Å、3.33Å和3.18Å。其中,10.0Å、5.0Å和3.33Å分别对应了伊利石的(001)、(002)和(003);14.2Å、7.1Å、4.73Å和3.53Å分别对应了绿泥石的(001)、(002)、(003)和(004)特征峰位。Mg离子饱和后的乙二醇饱和片(Mg-EG)和甘油饱和片(Mg-G)中出现约18.0Å左右膨胀性矿物蒙脱石(含伊蒙混层矿物)特征峰。图2c以8号样品为例显示不含蒙脱石(含伊蒙混层矿物),或含量极低的粘土矿物类型鉴定。原片(O-AD)中伊利石和绿泥石各晶面特征峰与样品5相同,但Mg离子饱和后的乙二醇饱和片(Mg-EG)和甘油饱和片(Mg-G)在约18.0Å处蒙脱石(含伊蒙混层矿物)特征峰不出现或极低。

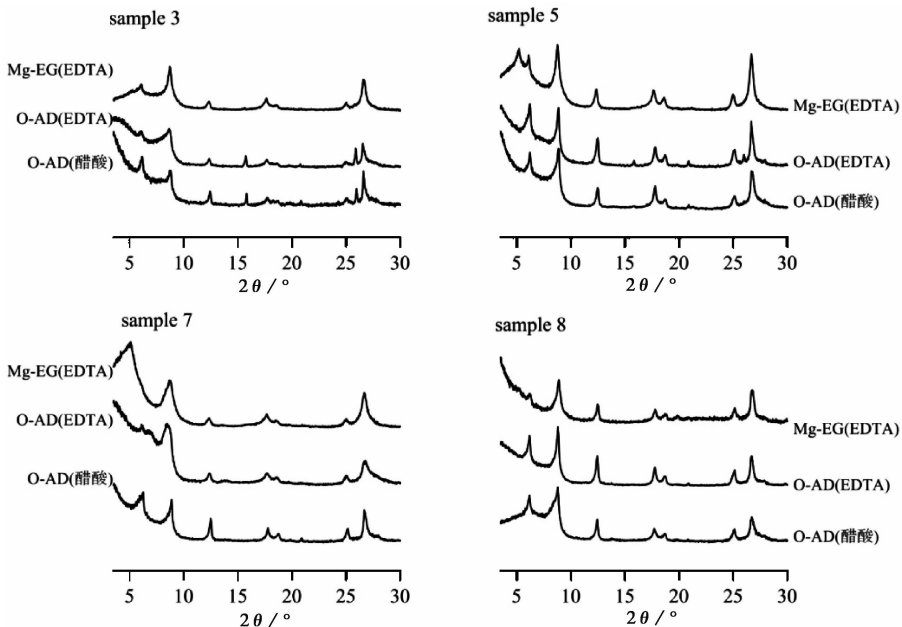


图7 EDTA 前处理与醋酸前处理所得粘土矿物X射线衍射图谱比较

Fig. 7 The comparison of clay minerals XRD patterns before and after the improvement

图 8 详细列出了所有样品用于计算粘土矿物含量的 Mg 离子饱和后乙二醇饱和片 (Mg-EG) 的 XRD 衍射图。从图 8 可知, 本次实验测试的 9 个样品的粘土矿物类型是相同的, 分别为伊利石、绿泥石和蒙脱石 (含伊蒙混层矿物), 但上述样品中蒙脱石 (含伊蒙混层矿物) 的衍射峰存在较大差异。使用 MacDiff 软件<sup>[35]</sup> 进行粘土矿物相对含量计算, 表 2 为计算所得粘土矿物组分的相对百分含量, 其中蒙脱石 (含伊蒙混层矿物) 含量变化范围较大, 最低为 0% (样品 4 和 8), 最高可达 35% (样品 7)。

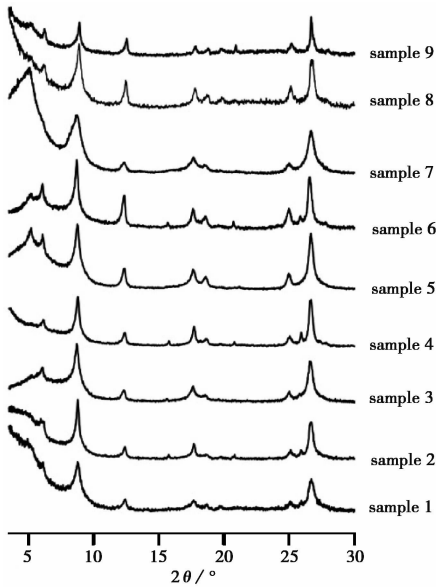


图 8 EDTA 前处理的 9 个样品的 Mg 离子饱和后乙二醇饱和片 (Mg-EG) XRD 衍射图

Fig. 8 The XRD patterns of Mg saturated pieces with ethylene glycol (Mg-EG) of the 9 samples pretreated by EDTA

表 2 9 个实验样品中所含粘土矿物类型及相对含量

Table 2 The types and composition of clay minerals in 9 samples

样品编号	蒙脱石 (含伊蒙混层矿物) / %	伊利石 / %	绿泥石 / %
1	9	84	7
2	13	80	7
3	7	89	4
4	0	90	10
5	18	75	7
6	9	79	12
7	35	62	3
8	0	87	13
9	6	77	17

### 3.5 石膏层中粘土矿物的环境意义及在古气候重建中的应用

从上述西宁盆地始新世石膏层粘土矿物的分析结果 (表 2) 可以看出: 采自不同层位的 9 个样品

中, 粘土矿物的组合均为伊利石、绿泥石和蒙脱石 (含伊蒙混层矿物)。样品中粘土矿物含量以伊利石 (62% ~ 90%) 为主, 含少量绿泥石 (3% ~ 17%), 蒙脱石 (含伊蒙混层矿物) 的含量变化较大, 为 0 ~ 35%。气候变化或构造运动所致的物源变化等均可导致不同样品中粘土矿物含量的差异<sup>[36]</sup>。前人研究表明, 西宁盆地及其源区在始新世时期的构造相对稳定, 没有大的区域构造事件发生<sup>[28]</sup>, 因此, 不同样品中粘土矿物含量的差异, 可能主要受控于气候变化。

大量研究发现, 伊利石的主要阳离子为  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{K}^{+}$  等, 在气温稍低的弱碱性环境下由长石、云母等铝硅酸盐矿物风化脱  $\text{K}^{+}$  形成, 随着淋滤作用的加强  $\text{K}^{+}$  进一步淋失则可形成蒙脱石。如果气候变得更加湿热, 随着  $\text{K}^{+}$  全部被淋滤带走, 伊利石将转变为高岭石。因此, 伊利石通常代表了气候干燥、淋滤作用弱的环境<sup>[36]</sup>。相对而言, 蒙脱石则代表了相对湿润的气候环境。绿泥石的主要阳离子为  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等, 形成于碱性且淋滤作用不强的环境。由于绿泥石层内的  $\text{Fe}^{2+}$  离子易被氧化, 因此只能在化学风化受抑制的寒冷、干旱环境下被保存<sup>[36-38]</sup>。西宁盆地始新世石膏层中的粘土矿物以伊利石为主, 含少量绿泥石, 且蒙脱石 (含伊蒙混层矿物) 含量变化较大 (表 2), 这种粘土矿物的组合特征与文献<sup>[27]</sup> 中西宁盆地晚始新世-渐新世的粘土组合特征一致, 指示始新世时期该盆地以干旱气候为主。但不同的样品中, 蒙脱石 (含伊蒙混层矿物) 含量变化较大, 最高含量可达 35% (7 号样品), 最低则接近于 0 (4 号、8 号样品), 说明在干旱背景下的沉积盆地地层中石膏岩的形成环境虽然以干旱气候为主, 但仍存在一定程度的干湿环境波动。西宁盆地该时期石膏层中孢粉的研究也显示, 该区域指示干旱气候的植被占主导地位, 但也有相当含量的指示温湿气候的植被分布<sup>[13-16, 39]</sup>。上述研究表明, 始新世时期西宁盆地以干旱气候为主, 可能存在一定程度的干湿波动。未来将结合该时期石膏岩和泥岩中粘土矿物的组合特征进行更加深入的分析以获取始新世以来西宁盆地气候演化的详细特征。

## 4 结论

本文通过详细的对比实验, 分析确定了 EDTA 溶液对石膏岩样品的最佳溶解条件, 同时将改进后的前处理方法与通用方法进行了对比。使用 XRD 分析并鉴定了所提取粘土矿物的类型及相对含量,

初步探讨了西宁盆地始新世石膏岩中粘土矿物的古气候意义, 获得了以下结论:

(1) EDTA 溶液能够有效溶解石膏岩样品, 其最佳溶解条件为温度 = 100℃、pH = 10~12、浓度 = 0.32mol/L。改进后的前处理方法能够有效提取足量的粘土矿物, 提取质量为原来的 1~25 倍, 并且不破坏粘土矿物自身的晶型结构, 不影响 XRD 测试分析。

(2) 西宁盆地始新世石膏岩样品中所含矿物为石膏、方解石、白云石、石英和粘土矿物。不同样品中粘土矿物含量以伊利石为主(62%~90%), 含少量绿泥石(3%~17%), 蒙脱石(含伊蒙混层矿物)含量变化较大(0~35%)。粘土矿物组合特征反应始新世时期西宁盆地以干旱气候为主, 盆地内石膏岩地层的形成环境具有一定程度的干湿波动。

**致谢** 感谢吴海斌、林雅婷、祝淑雅、任祥斌和杨帆等参与了野外采样工作; 感谢 Greig A. Paterson 对英文摘要部分的修改完善; 感谢审稿专家和编辑部老师提出的建设性修改意见。

## 参考文献 (References)

- 李吉均, 文世宣, 张青松等. 青藏高原隆起的时代、幅度和形式的探讨. 中国科学, 1979, (6): 608~616  
Li Jijun, Wen Shixuan, Zhang Qingsong *et al.* The discussion of the time, range and form of Tibet Plateau uplift. *Science in China*, 1979, (6): 608~616
- 李吉均, 方小敏. 青藏高原隆起与环境变化研究. 科学通报, 1998, **43**(15): 1569~1574  
Li Jijun, Fang Xiaomin. The research of the Tibet Plateau uplift and environmental change. *Chinese Science Bulletin*, 1998, **43**(15): 1569~1574
- Harrison T Mark, Copeland Peter, Kidd W S F *et al.* Raising Tibet. *Science*, 1992, **255**: 1663~1670
- 刘东生, 郑绵平, 郭正堂. 亚洲季风系统的起源和发展及其与两极冰盖和区域构造运动的时代耦合性. 第四纪研究, 1998, (3): 194~204  
Liu Tungsheng, Zheng Mianping, Guo Zhengtang. Initiation and evolution of the Asian monsoon system timely coupled with the ice-sheet growth and the tectonic movements in Asia. *Quaternary Sciences*, 1998, (3): 194~204
- 张仲石, 郭正堂. 根据地质记录恢复渐新世和中新世不同时期环境空间特征及其意义. 第四纪研究, 2005, **25**(4): 523~530  
Zhang Zhongshi, Guo Zhengtang. Spatial character reconstruction of different periods in Oligocene and Miocene. *Quaternary Sciences*, 2005, **25**(4): 523~530
- Sun Xiangjun, Wang Pinxian. How old is the Asian monsoon system? — Palaeobotanical records from China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, **222**(3): 181~222
- 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 1~481  
Liu Tungsheng. *Loess and Environment*. Beijing: Science Press, 1985. 1~481
- An Zhisheng, Kutzbach John E, Prell Warren L *et al.* Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya-Tibetan Plateau since Late Miocene times. *Nature*, 2001, **411**(6833): 62~66
- Guo Zhengtang, Ruddiman William F, Hao Qingzhen *et al.* Onset of Asian desertification by 22myr ago inferred from loess deposits in China. *Nature*, 2002, **416**(6877): 159~163
- Guo Zhengtang, Sun Bainian, Zhang Zhongshi *et al.* A major reorganization of Asian climate by the Early Miocene. *Climate of the Past*, 2009, **4**(3): 153~174
- Wang Dehai, Lu Shicong, Han Shuang *et al.* Eocene prevalence of monsoon-like climate over Eastern China reflected by hydrological dynamics. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, **62**(1): 776~787
- Licht Alexis, Marijn van Cappelle, Abels Hemmo A *et al.* Asian monsoons in a Late Eocene greenhouse world. *Nature*, 2014, **513**(7519): 501~506
- 肖国桥, 周新郢, 葛俊逸等. 西宁盆地晚始新世石膏-红色泥岩旋回的古环境指示. 第四纪研究, 2010, **30**(5): 919~924  
Xiao Guoqiao, Zhou Xinying, Ge Junyi *et al.* Sedimentary characteristics and paleoenvironmental significance of Late Eocene gypsum-mudstone cycles in the Xining Basin, north eastern Tibetan Plateau. *Quaternary Sciences*, 2010, **30**(5): 919~924
- Abels Hemmo A, Dupont-Nivet G, Xiao Guoqiao *et al.* Step-wise change of Asian interior climate preceding the Eocene-Oligocene transition (EOT). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, **299**(3~4): 399~412
- Hoorn Carina, Straathof Julia, Abels Hemmo A *et al.* A Late Eocene palynological record of climate change and Tibetan Plateau uplift (Xining Basin, China). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, **344**(8): 16~38
- 赵秀丽, 张春霞, 吴海斌等. 西宁盆地始新世/渐新世过渡期孢粉植物群特征及其意义. 第四纪研究, 2015, **35**(6): 1489~1499  
Zhao Xiuli, Zhang Chunxia, Wu Haibin *et al.* Significance of Eocene-Oligocene transition pollen record from Xining Basin, China. *Quaternary Sciences*, 2015, **35**(6): 1489~1499
- Colin C, Turpin L, Bertaux J *et al.* Erosional history of the Himalayan and Burman ranges during the last two glacial-interglacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, **171**(4): 647~660
- Liu Zhifei, Colin Christophe, Trentesaux Alain *et al.* Erosional history of the eastern Tibetan Plateau since 190 kyr ago: Clay mineralogical and geochemical investigations from the southwestern South China Sea. *Marine Geology*, 2004, **209**(1~4): 1~18
- Alizai Anwar, Hillier Stephen, Clift Peter D *et al.* Clay mineral variations in Holocene terrestrial sediments from the Indus Basin. *Quaternary Research*, 2012, **77**(3): 368~381
- Ehrmann Werner, Setti Massimo, Marinoni Luigi. Clay minerals in

- Cenozoic sediments off Cape Roberts (McMurdo Sound, Antarctica) reveal palaeoclimatic history. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, **299**(3): 187~211
- 21 程 峰, 洪汉烈, 顾延生等. 广西百色盆地更新世沉积物中粘土矿物特征及其古气候指示意义. *第四纪研究*, 2014, **34**(3): 560~569
- Cheng Feng, Hong Hanlie, Gu Yansheng *et al.* Clay mineralogy and its paleoclimate interpretation of the Pleistocene sediments in Baise Basin, Southern China. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(3): 560~569
- 22 贾伟丽, 彭淑贞, 张 伟等. 末次间冰期以来黄土中伊利石结晶度的变化与古环境. *第四纪研究*, 2014, **34**(3): 553~559
- Jia Weili, Peng Shuzhen, Zhang Wei *et al.* Variations of illite crystallinity in the Chinese loess deposits since the Last Interglacial periods and paleoclimatic significance. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(3): 553~559
- 23 周世文, 刘志飞, 赵玉龙等. 北部湾东北部 2000 年以来高分辨率粘土矿物记录及古环境意义. *第四纪研究*, 2014, **34**(3): 600~610
- Zhou Shiwen, Liu Zhifei, Zhao Yulong *et al.* A high-resolution clay mineralogical record and its paleoenvironmental significance in the northeastern Gulf of Tonkin over the past 2000 years. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(3): 600~610
- 24 Hong Hanlie, Zhang Kexin, Li Zhaohui *et al.* Climatic and tectonic uplift evolution since ~7Ma in Gyirong Basin, southwestern Tibet Plateau: Clay mineral evidence. *International Journal of Earth Sciences*, 2010, **99**(6): 1305~1315
- 25 Wang Chaowen, Hong Hanlie, Song Bowen *et al.* The Early-Eocene climate optimum (EECO) event in the Qaidam Basin, Northwest China clay evidence. *Clay Minerals*, 2011, **46**(4): 649~661
- 26 Wang Chaowen, Hong Hanlie, Li Zhaohui *et al.* The Eocene-Oligocene climate transition in the Tarim Basin, Northwest China: Evidence from clay mineralogy. *Applied Clay Science*, 2013, **74**(1): 10~19
- 27 Zhang Chunxia, Guo Zhengtang. Clay mineral changes across the Eocene-Oligocene transition in the sedimentary sequence at Xining occurred prior to global cooling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, **411**(1): 18~29
- 28 Dai Shuang, Fang Xiaomin, Dupont-Nivet Guillaume *et al.* Magnetostratigraphy of Cenozoic sediments from the Xining Basin: Tectonic implications for the northeastern Tibetan Plateau. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111** (B11102): 1~19
- 29 青海省地质矿产局. 青海省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1991. 207~210
- Qinghai Bureau of Geology and Mineral Resource. Regional Geology of Qinghai Province. Beijing: Geological Publishing House, 1991. 207~210
- 30 刘梦儒. 西宁-民和盆地上第三系层序及所含化石. *青海地质*, 1992, (2): 1~17
- Liu Mengru. Stratigraphic sequence and fossil assemblage of Neogene system in Xining-Minhe Basin. *Qinghai Geology*, 1992, (2): 1~17
- 31 Bodine Jr M W, Fernald T H. EDTA dissolution of gypsum, anhydrite and Ca-Mg carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1973, **43**(4): 1152~1156
- 32 陈庆榆. 分析化学. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2010. 75
- Chen Qingyu. Analytical Chemistry. Hefei: Hefei University of Technology Publishing House, 2010. 75
- 33 Moore Duane, Reynolds Robert. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York: Oxford University Press, 1989. 227~259
- 34 李艳丽, 刘志飞, 赵玉龙等. 预处理过程对沉积物中粘土矿物半定量分析的影响. *第四纪研究*, 2014, **34**(3): 635~644
- Li Yanli, Liu Zhifei, Zhao Yulong *et al.* On the influences of pretreatment on semi-quantitative determination of clay minerals in sediment. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(3): 635~644
- 35 Petschick Rainer. 2000. MacDiff 4.2.2 [Online]. <http://servermac.geologie.un-frankfurt.de/Rainer.html>
- 36 孙庆峰, 陈发虎, Christophe Colin 等. 粘土矿物在气候环境变化研究中的应用进展. *矿物学报*, 2011, **31**(1): 146~152
- Sun Qingfeng, Chen Fahu, Christophe Colin *et al.* Application progress of clay mineral in the researches of climate and environment. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, **31**(1): 146~152
- 37 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 粘土矿物的环境意义. *地学前缘*, 2002, **9**(2): 337~343
- Tang Yanjie, Jia Jianye, Xie Xiande. Environment significance of clay minerals. *Earth Science Frontiers*, 2002, **9**(2): 337~343
- 38 陈 涛, 王 欢, 张祖青等. 粘土矿物对古气候指示作用浅析. *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. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, **22**(4): 416~420
- 39 Miao Yunfa, Fang Xiaomin, Song Zhichen *et al.* Late Eocene pollen records and palaeoenvironmental changes in northern Tibetan Plateau. *Science in China (Series D)*, 2008, **51**(8): 1089~1098



## A NEW METHOD OF CLAY MINERAL EXTRACTION FROM GYPSUM LAYER AND ITS APPLICATION IN PALEOCLIMATE RECONSTRUCTION

Hu Bin<sup>①</sup> Zhang Chunxia<sup>①②</sup> Guo Zhengtang<sup>①②③</sup>

(<sup>①</sup>Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029;

<sup>②</sup>CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Beijing 100101; <sup>③</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

### Abstract

Gypsum rocks are widely distributed in the Cenozoic basins of China and are important for Cenozoic paleoclimate reconstructions. Analysis of the clay minerals found within gypsum can provide an excellent paleoclimate proxy, but, typically, not enough of the clay fraction can be easily extracted with the commonly used pretreatment. To solve this technical problem, we have improved the standard method by using EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) instead of acetic acid, which can dissolve gypsum and release the clay minerals. In this study, 9 samples were collected for a comparison of methods. The samples are from the Eocene gypsum/gypsiferous layers of Qijiachuan, Honggou and Mahalagou Formations in Tashan section (36.5°N, 101.8°E), which thickness was about 350m, located in Xining Basin, Qinghai Province, Northwest China. The lithology of Qijiachuan Formation is white gypsum, red/red brown mudstone, brown gypsiferous siltstone; the lithology of Honggou Formation is gray white/gray green gypsum, dark brown mudstone/siltstone, gray green gypsiferous mudstone/siltstone; the lithology of Mahalagou Formation is gray/gray white gypsum, red mudstone, gray yellow/gray green sandstone/siltstone, gray white gypsiferous clay stone/siltstone/sandstone. In this study, EDTA was used to dissolve gypsum and release the clay minerals under several different conditions. The dissolution variables include the pH (7 ~ 13), acid concentration (0.32mol/L, 0.2mol/L, 0.1mol/L) and temperature (21°C, 60°C, 100°C) were divided into 9 tests with pH gradient (7~13) (in table 1). The experimental results indicate that the most suitable conditions for EDTA dissolution are at 100°C, at a pH of 10~12 with 0.32mol/L of EDTA. Under these conditions quantity of clay minerals was 1~25 times high as with the standard method. The impacts of EDTA dissolution on the clay mineral structure were assessed through comparison X-ray diffraction (XRD) patterns of EDTA as well as acetic acid pretreatment. XRD analyses indicate that there is no destruction of clay structure when using the EDTA dissolution method. The results of the XRD analyses show that the studied samples are composed of 62%~90% Illite, 3%~17% chlorite and 0~35% smectite (I/S). The characteristics of the clay mineral assemblages indicate that the paleoclimate was dominantly arid in Xining Basin during Eocene, whereas the large variation of smectite content suggests fluctuations between relatively humid and arid conditions. Therefore, when studying the paleoclimatic significance of gypsum layers in Cenozoic sedimentary basins in Northwest China, the lithology and a comprehensive analysis of the environmental indicators, such as clay mineral, should be combined for more accurate interpretations.

**Key words** gypsum layer, clay mineral, EDTA, Xining Basin, Eocene