# 预处理过程中酸对黏土矿物的影响
## ——基于标准矿物的 XRD 分析

李秋玲[1,2], 乔淑卿[2,3*], 方习生[2], 石学法[2,3]

（1. 河海大学 海洋学院，江苏 南京 210098；
2. 自然资源部第一海洋研究所 海洋地质与成矿作用重点实验室，山东 青岛 266061；
3. 崂山实验室 海洋地质过程与环境功能实验室，山东 青岛 266061）

**摘　要：**鉴定沉积物中黏土矿物的常用方法是 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）分析。但不同的预处理方法会导致测试结果存在较大差异，例如，在去除样品中有机质和碳酸盐时，不同的试剂浓度、试剂种类以及反应条件等会导致实验结果不同。研究各种预处理方法对黏土矿物 XRD 分析结果的影响程度，对改进黏土矿物测试方法、提高数据分析准确度具有重要意义。本文对钙蒙脱石（STx-1b）、铁绿泥石（CCa-2）、高岭石（KGa-1b）和伊利石（IMt-2）四种标准黏土矿物样品，进行了不同种类、不同浓度的酸和 $H_2O_2$ 处理的对比实验，并采用 XRD 分析评估各种处理方法对不同黏土矿物的影响。结果显示，质量分数为 10% 和 30% 的 $H_2O_2$ 处理对 4 种黏土矿物均不会产生影响；HCl 处理会不同程度地破坏蒙脱石的晶体结构，随着 HCl 摩尔浓度由 0.1、0.5 mol/L 增大至 1.0 mol/L，蒙脱石晶体结构被破坏的程度逐渐加大。因此，使用 HCl 除碳酸盐时，建议浓度不要超过 0.5 mol/L；质量分数为 10% 的 $CH_3COOH$ 处理对 4 种黏土矿物的晶体结构均不会产生破坏，但可能因有机酸分子黏附在矿物晶体（尤其是蒙脱石）表面使衍射峰强度升高，这在实际应用中可能会造成蒙脱石相对含量计算结果偏高。

**关键词：**蒙脱石；HCl；醋酸；X 射线衍射

**中图分类号：**P736.4　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1671-6647（2023）04-0610-12

**doi:** 10.12362/j.issn.1671-6647.20230324001

**引用格式：** 李秋玲, 乔淑卿, 方习生, 等, 2023. 预处理过程中酸对黏土矿物的影响——基于标准矿物的 XRD 分析[J]. 海洋科学进展, 41(4): 610-621. LI Q L, QIAO S Q, FANG X S, et al, 2023. Effects of different pretreatment processes on measurement results of clay minerals by X-ray diffraction[J]. Advances in Marine Science, 41(4): 610-621.

黏土矿物作为沉积物中最常见的矿物之一，其种类、结构等特征被认为是追踪沉积物来源、研究沉积作用、重建古气候古环境的有效指标（Griffin et al, 1968; Singer, 1984; 洪汉烈, 2010）。目前，沉积物中黏土矿物的鉴定和半定量计算主要通过 X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）分析获取。在进行 XRD 分析之前，需要经过一系列预处理过程：样品分散、提取出富集黏土矿物的细粒级组分（＜2 μm）和制备待测片。在此过程中，不同的研究者所采用的预处理方式往往不同，包括用连二亚硫酸钠（$Na_2S_2O_4$）和柠檬酸钠（$C_6H_5Na_3O_7$）去铁、双氧水（$H_2O_2$）或次氯酸钠（NaOCl）去有机质、醋酸钠（$CH_3COONa$）去碳酸盐等，并对具有特殊成分的样品进一步处理，如对富硅藻样品采用 NaOH 试剂加热处理，然后用 $CaCl_2$、KCl 等试剂进行阳离子饱和，最后提取＜2 μm 组分制片测试（Biscaye,

**收稿日期：**2023-03-24
**资助项目：**国家自然科学基金项目（42006199、 42149902 和 42049902）
**作者简介：**李秋玲（1995—），女，博士研究生，主要从事海洋沉积学方面研究. E-mail: liqiuling@fio.org.cn
*** 通信作者：**乔淑卿（1979—），女，副研究员，博士，硕士生导师，主要从事海洋沉积学方面研究. E-mail: qiaoshuqing@fio.org.cn

（陈　靖　编辑）

1965; Gibbs, 1967, 1977; Mehra et al, 2013)。对于海洋沉积物样品，黏土矿物预处理步骤多以 $H_2O_2$ 去有机质、盐酸(HCl)或醋酸($CH_3COOH$)去碳酸盐为主，然后经过数次纯净水清洗，使样品充分分散，提取＜2 μm 组分制片测试(Naidu et al, 1983; Liu et al, 2003; Wan et al, 2006; Wan et al, 2007; Wan et al, 2010; Shi et al, 2015)。

虽然目前常见的黏土矿物预处理大多以除有机质和除碳酸盐为主，但不同研究者所选择的试剂种类、试剂浓度、反应条件等往往不同。例如，在除有机质时，常用质量分数为 10%、15% 和 30% 的 $H_2O_2$，除碳酸盐的试剂有 0.2、0.5 和 1.0 mol/L 的 HCl 和质量分数为 10%、15% 和 25% 的 $CH_3COOH$ 等(Liu et al, 2003; Wan et al, 2006; Shi et al, 2015; 李秋玲等, 2021; 杨娅敏, 2021)。在黏土矿物的预处理过程中，添加试剂的种类与浓度、反应的时间与温度以及制片方式等都可能成为黏土矿物 XRD 分析误差的来源(Harward et al, 1962; Hopper, 1981; 李艳丽等, 2014; 赵德博等, 2015; 王颖等, 2018)。因此，研究各种处理方法对黏土矿物的影响程度，了解造成误差的原因与机理，对改进黏土矿物测试方法、提高数据分析准确性具有重要意义。

前人已对添加的试剂(王颖等, 2018)、＜2 μm 粒级组分的提取方式(赵德博等, 2015)、测试条件(李艳丽等, 2014)等误差源进行了研究。王颖等(2018)认为去除有机质可有效地改善黏土矿物分散性，并发现用质量分数为 10% 的 $H_2O_2$ 效果最佳，而过高质量分数的 $H_2O_2$ 可能使富含有机质的样品因反应剧烈而破坏黏土矿物。此外，若样品中碳酸盐含量并不高，则无需使用酸来去除；当样品的碳酸盐含量过高时，必须使用酸去除碳酸盐，并且最好选用 $CH_3COOH$。沉降法和离心法都可以准确提取＜2 μm 组分，但离心法的提取效率更高(赵德博等, 2015)。此外，样品的制片方式对蒙脱石含量的计算也会产生显著影响：滴片法会因不同粒级的差异沉降和厚度不均而夸大蒙脱石的含量；刮片法则可以获得更可靠的蒙脱石含量(李艳丽等, 2014)。

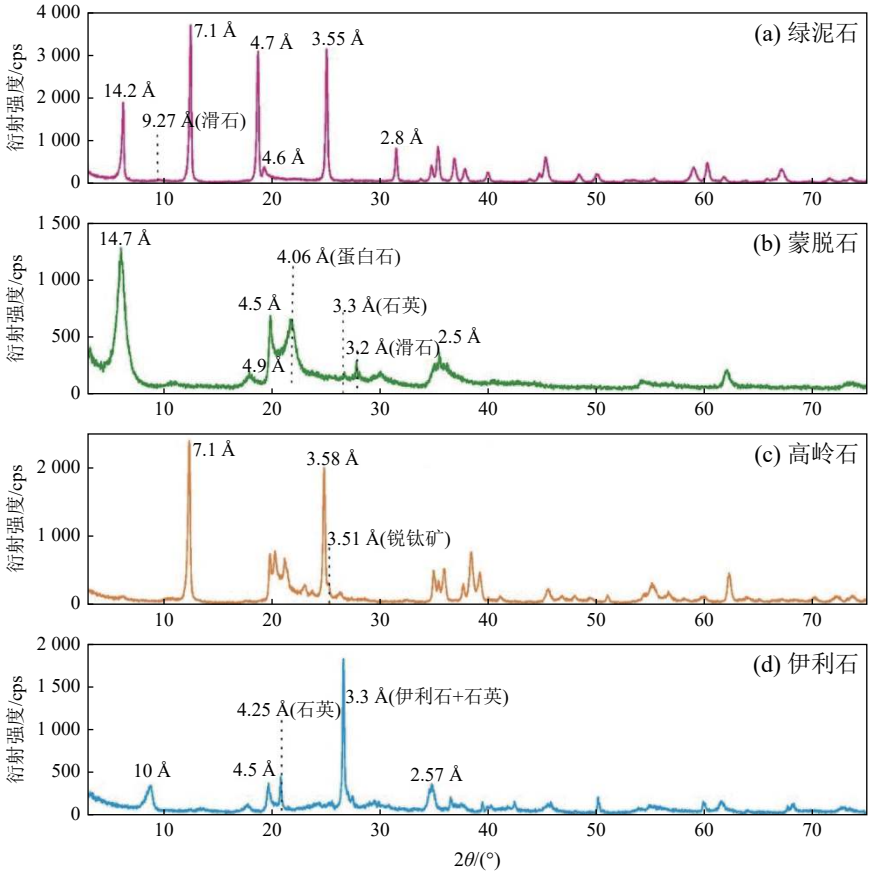
通过前人对各种黏土矿物预处理方法的对比研究，我们对影响黏土矿物测试的潜在误差因素有了初步了解。但在除碳酸盐过程中，酸处理是否会对黏土矿物产生破坏，以及多少浓度的 HCl 会破坏黏土矿物并影响 XRD 分析结果仍缺乏清晰的认识。另外，虽然常见的预处理过程通常在室温条件下进行并需要 24 h 及以上的时间来确保反应完全，但已有研究显示使用水浴加热可显著加快反应速度(通常在 2 h 以内)，同时缩短反应时间(明洁, 2013; 宋泽华等, 2017)，但长时间反应与加热反应对黏土矿物的影响程度至今尚未进行过评估。因此，本文采用 4 种标准黏土矿物(蒙脱石、绿泥石、高岭石和伊利石)，设置了不同种类和浓度的酸在不同反应条件下对不同黏土矿物处理的对照试验，并通过 XRD 分析了处理前后的样品变化，以此来评估黏土矿物预处理过程中酸的种类、浓度和反应条件等因素对不同种类黏土矿物的影响。

## 1　材料与方法

### 1.1　材　料

本次实验采用了 4 种黏土矿物的标准样品，包括钙蒙脱石(STx-1b)、铁绿泥石(CCa-2)、高岭石(KGa-1b)和伊利石(IMt-2)。这些样品均购自美国黏土矿物协会，各种黏土矿物的详细物理化学性质见 https://www.clays.org/sourceclays_data。我们对全样进行了粉末 XRD 分析，衍射图谱见图 1。蒙脱石为白色粉末状，产自美国得克萨斯州冈萨雷斯，纯度约为 68%，含约 30% 的蛋白石和 2% 的石英等杂质；高岭石(KGa-1b)为白色粉末状，产自美国佐治亚州华盛顿，纯度约为 96%，约含 3% 的锐钛矿等杂质；绿泥石(CCa-2)为岩石样品，产自美国加利福尼亚州埃尔多拉多，衍射图谱显示含少量滑石等杂质；伊利石(IMt-2)为岩石样品，产自美国蒙大拿州，衍射图谱显示含有少量石英

等杂质。蒙皂石和高岭石中杂质矿物的识别和衍射峰位置参考自 Chipera 等(2001)。对于粉末状的蒙脱石和高岭石直接取样进行实验，而伊利石和绿泥石需研磨至 200 目以下才能进行实验。




注：蒙脱石和高岭石中其他矿物衍射峰识别参考 Chipera 等(2001)。

**图 1 标准黏土矿物粉末 X 射线衍射图谱**

**Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of clay minerals**

## 1.2 实验方法

本次实验分别对蒙脱石、绿泥石、高岭石和伊利石的标准样品进行了处理，以不做任何处理的原始黏土矿物(编号 1)为对照基础。根据王颖等(2018)的研究，对于海洋沉积物样品，采用质量分数为 10% 的 $H_2O_2$ 去除有机质是合适的，此次实验采用此结果，排除 $H_2O_2$ 的影响因素，仅设置 2 组 10% 和 30% 的 $H_2O_2$ 对比实验(编号 2 和编号 3)进行验证。在去除碳酸盐的过程中，添加的主要试剂为 HCl 和 $CH_3COOH$。其中，不同研究者采用的 HCl 浓度不一，最低为 0.1 mol/L，最高为 1.0 mol/L。此次试验设置了 1 组单独用 1 mol/L HCl 处理的对照组(编号 4)，以评估 HCl 对黏土矿物的直接影响，其余酸浓度和种类的实验用 10% 的 $H_2O_2$ 处理后进行。此外，还设置了 3 组不同浓度 HCl 处理的对比实验，分别为 0.1、0.5 和 1.0 mol/L(编号 5、6 和 7)，以评估不同浓度的 HCl 对黏土矿物的影响。$CH_3COOH$ 的质量分数大多为 10%，因此，设置了 1 组 10% 的 $CH_3COOH$ 与 HCl 作为对照组(编号 8)，以评估酸的种类对黏土矿物的影响。以上实验设置分别在室温 24 h 与 60 ℃ 水浴 2 h(编号 H2～H8)条件下进行。通过这些实验，评估了不同的反应条件对黏土矿物测试的影响，具体的实验设置见表 1。

**表 1　黏土矿物不同预处理过程**

**Table 1　Different pretreatment processes for clay minerals**

| 编 号 | 添加试剂 | 反应时间 | 编 号 | 添加试剂 | 反应时间 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 10% $H_2O_2$ | | H2 | 10% $H_2O_2$ | |
| 3 | 30% $H_2O_2$ | | H3 | 30% $H_2O_2$ | |
| 4 | 1 mol/L HCl | | H4 | 1 mol/L HCl | |
| 5 | 10% $H_2O_2$ 和 0.1 mol/L HCl | 室温 24 h | H5 | 10% $H_2O_2$ 和 0.1 mol/L HCl | 60 ℃ 水浴加热 2 h |
| 6 | 10% $H_2O_2$ 和 0.5 mol/L HCl | | H6 | 10% $H_2O_2$ 和 0.5 mol/L HCl | |
| 7 | 10% $H_2O_2$ 和 1.0 mol/L HCl | | H7 | 10% $H_2O_2$ 和 1.0 mol/L HCl | |
| 8 | 10% $H_2O_2$ 和 10% $CH_3COOH$ | | H8 | 10% $H_2O_2$ 和 10% $CH_3COOH$ | |

经过以上预处理后，采用滴片法制片。自然风干后，经乙二醇蒸汽 60 ℃ 饱和 24 h 后进行上机测试。测试仪器采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪，测试条件设定为 Cu Kα 辐射，工作电压为 40 kV，工作电流为 100 mA，扫描宽度为 3°～30°(2$\theta$)，步长为 0.02°。以上实验预处理与测试分析均在自然资源部第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室完成。

数据分析采用 MDI Jade 6 软件进行：分别在 4 种黏土矿物的 XRD 图谱上各选取 2 个特征峰，计算其面积比值，以避免仪器测试误差，并计算基于原样的相对误差，以此来评估各种预处理后各种黏土矿物 XRD 图谱的变化。另外，还计算了蒙脱石、绿泥石、高岭石和伊利石四种黏土矿物在 17 Å、14 Å、7 Å和 10 Å衍射峰的半高宽(Full Width at Half Maximum，FWHM)，这些数据可代表各种黏土矿物的结晶度，并作为评价各种预处理后黏土矿物晶体结构变化的指标之一。

## 2　结果与讨论

### 2.1　不同质量分数的 $H_2O_2$ 处理对黏土矿物 XRD 测试结果的影响

黏土矿物对有机质的吸附作用使得黏土矿物黏合在一起，去除有机质能有效促进黏土矿物的分散，利于提取＜2 μm 的细粒组分。海洋沉积物样品去除有机质通常使用质量分数为 10% 和 30% 的 $H_2O_2$。本研究对比了 10% 和 30% 的 $H_2O_2$ 处理对黏土矿物的影响。结果显示，除了伊利石经 $H_2O_2$ 处理后衍射峰强度有明显增加外，其余 3 种黏土矿物峰形与原样相比并没有发生明显变化。同时，这 4 种黏土矿物的两峰之比与原样也几乎一致(图 2 和表 2)。其中，蒙脱石经 10% 和 30% $H_2O_2$ 处理后，17 Å/8.5 Å比值(衍射峰面积之比)与原样的相对误差分别为 12% 和 11%；绿泥石 14 Å/3.55 Å、高岭石 3.58 Å/7.2 Å和伊利石 5 Å/10 Å的比值与原样的相对误差均＜10%。此外，4 种黏土矿物特征峰的 FWHM 均无明显变化(表 2)，这说明样品结晶度高，经不同质量分数的 $H_2O_2$ 处理后并没有产生化学成分或结构上的破坏。

理想条件下，衍射峰强度(衍射峰积分面积)与仪器参数、晶体结构以及样品体积等因素有关(Krumm et al, 1991; 江超华, 2014)。从衍射图谱来看，伊利石经 $H_2O_2$ 处理后衍射峰强度明显增加，半高宽有轻微的增加，通过分析 5 Å/10 Å衍射峰的比值和衍射峰形态(图 2d)，我们并未发现伊利石晶体结构发生改变。此外，从伊利石的衍射图谱中发现了少量石英的存在(3.34 Å、4.27 Å)，我们认为这是 $H_2O_2$ 处理破坏了颗粒团聚体和有机化合物，促进了伊利石与石英颗粒的分散，增强了伊利石的定向，使得伊利石的衍射峰强度更高(Krumm et al, 1991)。简而言之，$H_2O_2$ 的处理对黏土矿物的识别与计算具有正向作用。

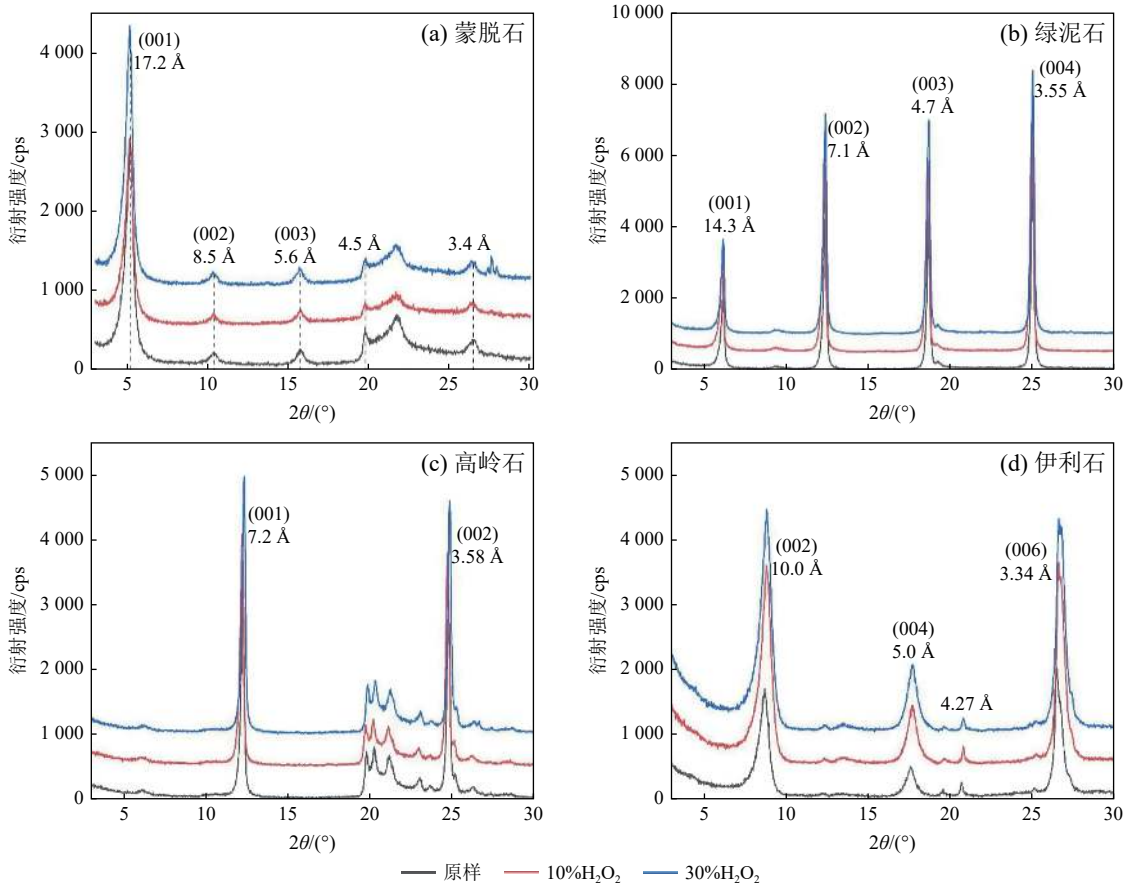



**图 2 室温 24 h 条件下不同质量分数 $H_2O_2$ 处理黏土矿物 XRD 图谱**

**Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of clay minerals treated with different concentrations of $H_2O_2$ at room temperature for 24 h**

**表 2 不同处理后黏土矿物 XRD 数据对比**

**Table 2 Comparison of XRD data of clay minerals after different pretreatments**

| 实验编号 | 蒙脱石 | | | 绿泥石 | | | 高岭石 | | | 伊利石 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 17 Å/8.5 Å | 相对误差/% | FWHM（17 Å） | 14 Å/3.55 Å | 相对误差/% | FWHM（14 Å） | 3.58 Å/7.2 Å | 相对误差/% | FWHM（7 Å） | 5 Å/10 Å | 相对误差/% | FWHM（10 Å） |
| 1 | 22.63 | 0 | 0.50 | 0.42 | 0 | 0.28 | 0.92 | 0 | 0.24 | 0.24 | 0 | 0.61 |
| 2 | 19.86 | 12 | 0.50 | 0.41 | 3 | 0.26 | 0.89 | 4 | 0.25 | 0.25 | 3 | 0.64 |
| 3 | 20.05 | 11 | 0.49 | 0.39 | 6 | 0.26 | 0.87 | 6 | 0.23 | 0.25 | 4 | 0.67 |
| 4 | 29.08 | 28 | 0.77 | 0.37 | 12 | 0.25 | 0.95 | 4 | 0.27 | 0.25 | 4 | 0.69 |
| 5 | 25.03 | 11 | 0.64 | 0.45 | 8 | 0.30 | 0.86 | 7 | 0.24 | 0.30 | 23 | 0.72 |
| 6 | 26.53 | 17 | 0.71 | 0.41 | 2 | 0.27 | 0.95 | 4 | 0.24 | 0.26 | 8 | 0.70 |
| 7 | 69.90 | 209 | 1.08 | 0.39 | 8 | 0.25 | 0.95 | 4 | 0.24 | 0.31 | 29 | 0.71 |
| 8 | 18.60 | 18 | 0.48 | 0.40 | 5 | 0.26 | 0.90 | 2 | 0.24 | 0.31 | 28 | 0.71 |
| H2 | 22.09 | 2 | 0.47 | 0.42 | 0 | 0.26 | 0.96 | 5 | 0.24 | 0.20 | 19 | 0.67 |
| H3 | 20.69 | 9 | 0.47 | 0.39 | 7 | 0.26 | 0.96 | 5 | 0.24 | 0.28 | 15 | 0.70 |
| H4 | 25.59 | 13 | 0.57 | 0.52 | 25 | 0.27 | 0.88 | 4 | 0.24 | 0.24 | 2 | 0.73 |
| H5 | 24.26 | 7 | 0.50 | 0.43 | 2 | 0.32 | 0.89 | 3 | 0.24 | 0.27 | 11 | 0.70 |
| H6 | 26.50 | 17 | 0.54 | 0.36 | 14 | 0.27 | 0.89 | 3 | 0.25 | 0.28 | 17 | 0.72 |
| H7 | 31.11 | 37 | 0.64 | 0.48 | 14 | 0.30 | 0.89 | 3 | 0.23 | 0.24 | 0 | 0.74 |
| H8 | 28.13 | 24 | 0.62 | 0.39 | 7 | 0.27 | 0.88 | 4 | 0.23 | 0.29 | 19 | 0.72 |

注：两峰比值为衍射峰面积之比；相对误差为衍射峰面积比值基于原样的相对误差；FWHM 为衍射峰半高宽。

### 2.2　不同浓度的 HCl 处理对黏土矿物 XRD 测试结果的影响

海洋沉积物大多含有不同程度的生物碳酸盐，例如深海钙质软泥沉积物，去除碳酸盐一方面能促进样品分散，另一方面能防止过高的碳酸盐矿物衍射峰对黏土矿物衍射峰的掩盖(王颖等, 2018)。由于此次研究所使用的样品为标准黏土矿物，几乎不含碳酸盐，无法评估酸与碳酸盐的反应过程是否会对黏土矿物产生影响，因此我们仅关注酸本身对黏土矿物的影响。此次不同浓度 HCl 处理的对比实验在 10% 的 $H_2O_2$ 处理后进行。结果显示，在室温 24 h 的条件下，分别用 0.1、0.5 和 1.0 mol/L 的 HCl 处理后，绿泥石和高岭石衍射峰均没有发生明显改变，两峰之比与原样之间的误差均＜10%，绿泥石 14 Å衍射峰半高宽分别为 0.30、0.27 和 0.25，高岭石 7 Å衍射峰半高宽均为 0.24(表 2、图 3b、图 3c)。也就是说，浓度小于 1.0 mol/L 的 HCl 处理不会对绿泥石和高岭石产生影响。相反，经 $H_2O_2$ 和 HCl 处理后，绿泥石和高岭石衍射峰强度与原样相比均有所增加，可能促进了样品的分散，利于 XRD 测试分析。

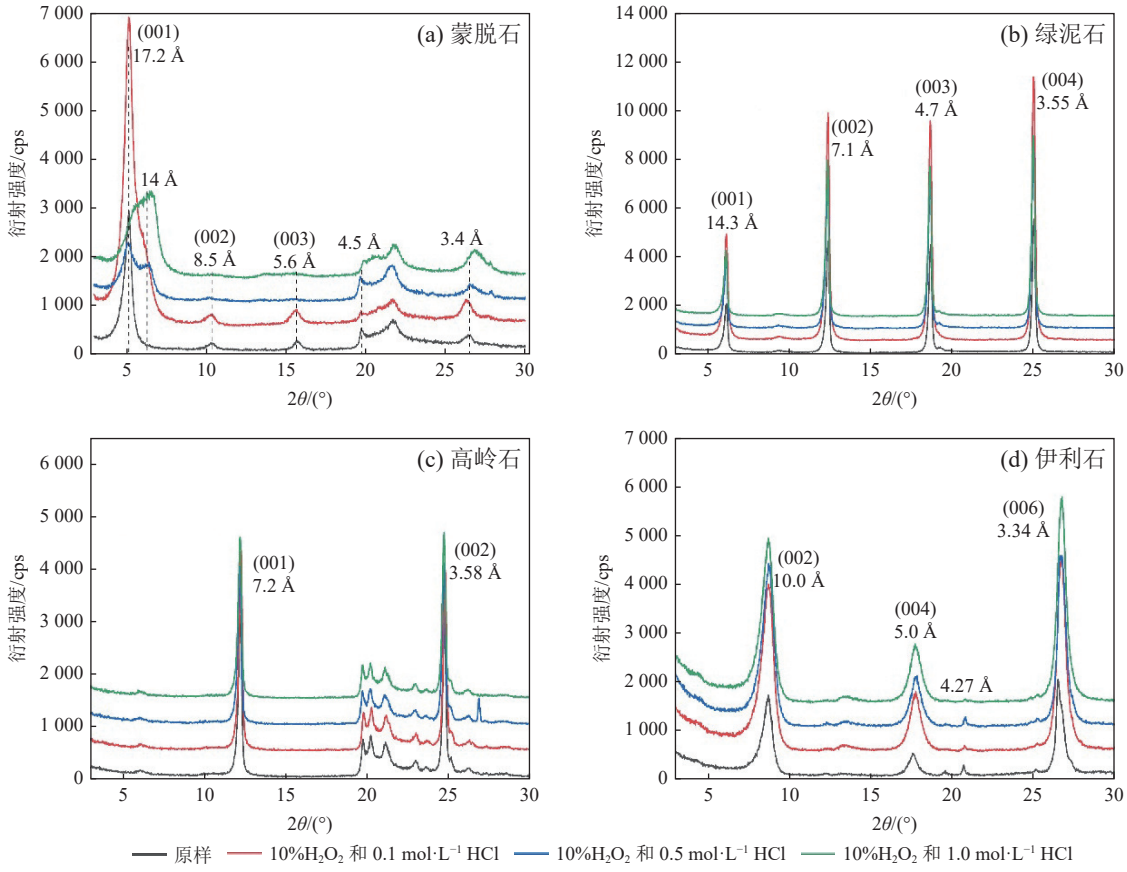



**图 3　室温 24 h 条件下不同浓度 HCl 处理后黏土矿物 XRD 图谱**

**Fig. 3　XRD patterns of clay minerals after pretreatment with different concentrations of HCl at room temperature for 24 h**

伊利石在分别用 0.1、0.5 和 1.0 mol/L 的 HCl 处理后，虽然衍射峰的形态均没有发生明显改变，但是衍射峰的强度大幅增加，且在用 0.1 和 1.0 mol/L 的 HCl 处理后，伊利石 5 Å/10 Å比值与原样之间的相对误差增加至 23% 和 29%，10 Å衍射峰的半高宽也由原样的 0.61 增加至 0.72 和 0.71(表 2)，这说明经过 HCl 处理后，伊利石可以发生轻微的改变，结晶度有所下降，但没有到破坏其整体结构的程度。另外，我们发现伊利石标准样品存在少量石英杂质，在分别用 0.1 和 1.0 mol/L 的 HCl 处理

后，石英 100 晶面（$d$=4.25 Å）衍射峰强度降低（图 3d），这说明，HCl 处理可能促进了石英与伊利石的分离，使伊利石样品被“清洁”，进而增强了伊利石的衍射强度。整体来看，使用浓度＜1.0 mol/L 的 HCl 处理也不会对伊利石产生明显破坏，相反，加入 HCl 后样品更易沉降，重复的洗酸过程逐渐破坏颗粒的团聚，更有利于促进颗粒分散。

然而，蒙脱石在 HCl 处理后均发生了不同程度的变化，与原样相比，0.1 mol/L 的 HCl 处理后，蒙脱石 17 Å衍射峰强度增加了 1 个数量级，17 Å/8.5 Å比值也由原样的 22.63 增加至 25.03，与原样的相对误差约为 11%（表 2、图 3a）。另外，17 Å衍射峰底部明显加宽，代表蒙脱石结晶度的 17 Å半高宽由原样的 0.5 稍有增加，达到 0.6，说明蒙脱石的晶体完整程度有所下降，结构可能出现了轻微的破坏，但这种破坏可能刚发生，对样品的整体影响较小。当 HCl 浓度增加到 0.5 mol/L 时，观察到 17 Å峰强度显著降低，半高宽增加至 0.7，并在 14 Å出现次峰，002、003 晶面衍射峰消失。这些变化说明部分蒙脱石的结构可能发生了破坏。当 HCl 浓度增加至 1.0 mol/L 时，001 晶面峰形坍塌，002、003 晶面衍射峰完全消失，蒙脱石的破坏进一步加强（图 3a）。

蒙脱石的晶体结构是由 2 层硅氧四面体和 1 层夹于其间的铝（镁）氧八面体构成，晶体层带负电荷，为了保持电中性，层间吸附了大半径的阳离子（Chamley, 1989）。前人的研究显示，酸处理致使蒙脱石的改变从最具有缺陷的层状硅酸盐相（如纳米蒙皂石）的破坏开始，然后是层间阳离子的去除、层间阳离子被水合氢离子取代到八面体阳离子的浸出，最后出现结构的完全崩解（Ostrom, 1961; Carroll et al, 1971; Krupskaya et al, 2017）。在这个过程中，XRD 图谱的表现为峰高逐渐降低、基底反射逐渐增加，直至衍射峰完全消失。此次实验中，随着 HCl 浓度的逐渐增加，可以明显地观察到蒙脱石的破坏程度逐渐增大。在室温 24 h 条件下，0.1 mol/L 的 HCl 处理可能对极细粒组分产生了轻微破坏，当浓度增加到 0.5 mol/L 时，部分蒙脱石的结构发生了破坏，无法完成乙二醇饱和，在 14 Å出现次峰，随着 HCl 浓度增加至 1 mol/L，破坏程度进一步增强。

在 Timofeeva 等（2015; 2017）的研究中（实验条件为室温处理 7 d），同样观察到随着 HCl 浓度的增加，蒙脱石的组成会发生变化。作者认为，当 HCl 浓度小于 0.5 mol/L 时，硅铝摩尔比保持不变，仅发生层间交换性阳离子的去除，蒙脱石晶体的结构变化不大；当 HCl 浓度高于 0.5 mol/L 时，八面体中的 Al 离子开始溶解。这与我们的实验结果类似。但在 Krupskaya 等（2017）的研究中，在室温下用 3.0 mol/LHCl 处理 7 d 后，八面体结构的变化才明显；在 Carroll 等（1971）的研究中，在室温下用 6.45 mol/L 的 HCl 处理 10 d 后观察到 $A1_2O_3$ 的去除，但蒙脱石的结构没有发生破坏。在此次实验中，蒙脱石与 1 mol/L 的 HCl 在室温下反应 24 h，XRD 衍射图谱便发生了明显改变，相较 Krupskaya 等（2017），Carroll 等（1971）报道的浓度要低得多，其原因一方面可能与样品性质有关，另一方面可能与样品的制备过程有关。本次实验酸处理均在 10% $H_2O_2$ 处理之后进行，这样才能有效促进样品分散，增加 HCl 与样品的接触面积，一些细粒组分可能更容易遭到 HCl 的侵蚀。此外，由于此次采用滴片法制片，可能存在不同颗粒的差异沉降，这些细粒组分更容易被 XRD 测试所记录，因为样品表面的颗粒对衍射的贡献比更深层的颗粒大得多（Brindley et al, 1982; Krupskaya et al, 2017）。

总的来说，在室温 24 h 条件下，蒙脱石在 0.1 mol/L 的 HCl 处理后，衍射峰强度显著增加，晶体结构没有发生显著改变，对蒙脱石的识别与计算影响不大；但当 HCl 浓度达到 0.5 mol/L 时，蒙脱石的层间阳离子可能被去除，并有明显的结构破坏，17 Å衍射峰面积明显降低，这很可能使实际沉积物样品中蒙脱石相对含量的计算结果偏低；当 HCl 浓度达到 1 mol/L 时，蒙脱石八面体结构可能发生了破坏，晶体结构遭到强烈破坏但不至于完全坍塌。因此，我们建议在采用 HCl 去除碳酸盐时，浓度最好不要超过 0.5 mol/L。

### 2.3 酸的种类对黏土矿物 XRD 测试结果的影响

$CH_3COOH$ 也是一种常用的除碳酸盐试剂，它是一种有机弱酸，10% 的 $CH_3COOH$ 溶液 pH 为 2.26，高于 0.1 mol/L 的 HCl（pH=1），酸性较弱。我们在相同条件下对比了分别用 0.1 mol/L 的 HCl 和

10% 的 $CH_3COOH$ 处理后的 4 种黏土矿物 XRD 测试结果，结果显示，在室温 24 h 条件下，用 10% 的 $CH_3COOH$ 处理后，蒙脱石衍射峰的强度大幅增强，超过了用 0.1 mol/L 的 HCl 处理后增强的幅度，17 Å/8.5 Å与原样的相对误差为 18%，17 Å半高宽略变小，由原样的 0.5 降至 0.48，而用 0.1 mol/L 的 HCl 处理后 17 Å的半高宽为 0.64(表 2、图 4a)。绿泥石经 10% 的 $CH_3COOH$ 处理后与原样相比峰的强度整体增加，但没有超过 0.1 mol/L 的 HCl 处理后增加的幅度(图 4b)，且 14 Å/3.55 Å比值以及 14 Å的半高宽与原样相比变化很小。高岭石经 10% 的 $CH_3COOH$ 处理后与原样相比无明显变化(图 4c)。伊利石经 10% 的 $CH_3COOH$ 处理后，与原样相比，峰的强度整体增加，且略超过 0.1 mol/L 的 HCl 处理后增加的幅度(图 4d)，5 Å/10 Å比值与原样之间的相对误差为 23%。

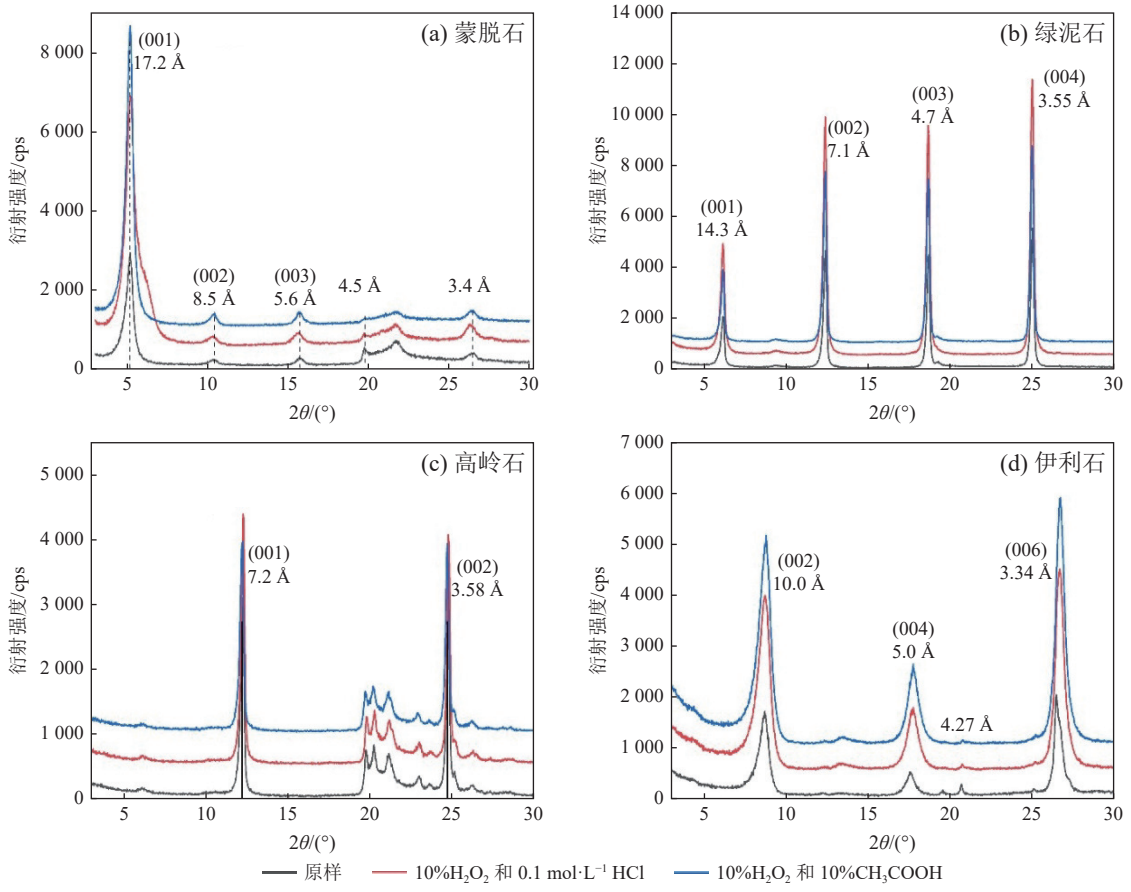



**图 4　室温 24 h 条件下 HCl 和 $CH_3COOH$ 处理后黏土矿物 XRD 图谱**

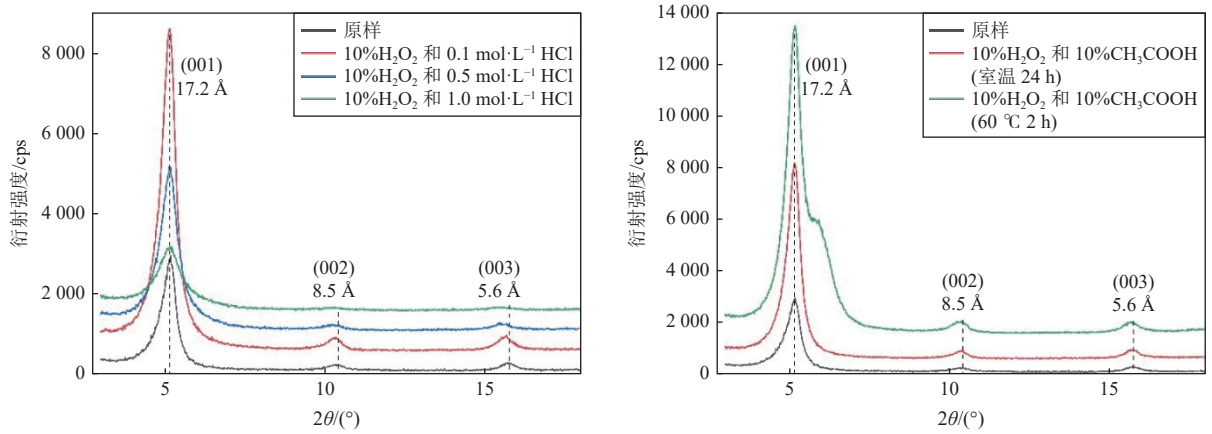
**Fig. 4　X-ray diffraction (XRD) patterns of clay minerals after pretreatment with HCl and $CH_3COOH$ at room temperature for 24 h**

总的来说，在此次实验中，在室温 24 h 条件下没有观察到 10% 的 $CH_3COOH$ 处理对任何一种黏土矿物结构产生破坏的现象，只出现了衍射峰强度不同程度的增强，其中，以蒙脱石和伊利石衍射峰增强的幅度最为显著。类似的实验结果在董华绘等(2019)和罗伟格(2022)的研究中也有报道。董华绘等(2019)提出 $CH_3COOH$ 处理后层间阳离子析出，孔道被疏通，层间作用力削弱而使层间距增大的结果，这造成经 $CH_3COOH$ 处理后的膨润土不仅出现衍射峰强度的增加，001 晶面衍射峰还向左发生了偏移。罗伟格(2022)发现由 $CH_3COOH$ 分子黏附在蒙脱石晶体表面导致在短时间内(＜21 d)经 0.1 mol/L 的 $CH_3COOH$ 处理后，蒙脱石仅出现衍射峰强度的增强；达到一定时间后(＞21 d)，酸处理使蒙脱石发生了溶解，出现衍射峰的降低。在此次实验中，蒙脱石经 $CH_3COOH$ 处理后没有发

生衍射峰的明显偏移，也就是说蒙脱石的层间距没有改变，仅出现衍射峰强度的增高。因此，我们认为显著增强的衍射峰强度是由分子黏附到矿物晶体表面引起的，由于没有发生层间阳离子的置换以及下一步的结构破坏，经 $CH_3COOH$ 处理后的矿物衍射峰没有发生明显的偏移或坍塌。

### 2.4 反应时间对黏土矿物 XRD 测试结果的影响

为了减少样品长时间与试剂接触对样品破坏的影响，采用水浴加热的方式来缩短反应时间是最常见的方法，即在 60 ℃ 水浴条件下反应 2 h。在此次实验中，我们可以观察到在 60 ℃ 水浴 2 h 的反应条件下，用不同浓度的 HCl 处理后，蒙脱石的破坏程度均小于室温 24 h 条件处理后的情况（图 5a）。在用 1 mol/L 的 HCl 处理后，蒙脱石衍射峰强度与原样相比显著降低，但与室温 24 h 条件下处理的样品相比，蒙脱石的破坏程度要小得多（图 5b）。另外，在 60 ℃ 水浴条件下，当 HCl 浓度由 0.1、0.5 增加到 1 mol/L，同样可以观察到蒙脱石衍射峰强度逐渐降低，尤其是蒙脱石 002、003 晶面的衍射峰，当 HCl 浓度达到 0.5 mol/L 时显著降低，到 1 mol/L 时几乎消失（图 5a）；同时，随着 HCl 浓度的增加，17 Å/8.5 Å比值逐渐增大，与原样之间的相对误差由 7% 增加至 17%、37%，17 Å 衍射峰的半高宽也逐渐增加，由 0.50 增加至 0.54、0.64（表 2）。




(a) 蒙脱石 (60 ℃水浴 2 h) (b) 蒙脱石 (不同反应条件)

**图 5 60 ℃ 水浴 2 h 条件下不同浓度、种类的酸处理后蒙脱石 XRD 衍射图谱**

**Fig. 5 X-ray diffraction（XRD）diffraction patterns of montmorillonite after pretreatment with different concentrations and types of acid at 60 ℃ for 2 h in water bath**

总的来说，在 60 ℃ 水浴 2 h 的反应条件下，蒙脱石的破坏随着 HCl 浓度增加而增强的现象与室温 24 h 反应条件下观察到的现象一致，但 60 ℃ 水浴 2 h 反应条件下不同浓度的 HCl 对蒙脱石的破坏均比室温 24 h 反应条件下要小。也就是说，在同一浓度的 HCl 处理下，减少 HCl 与样品的接触时间可以降低 HCl 对蒙脱石的破坏。但是，实际的海洋沉积物样品中或多或少都有碳酸盐的存在，而本次所用样品为标准黏土矿物，几乎不含碳酸盐，故我们无法评估 60 ℃ 水浴反应 2 h 是否能够完全去除样品中的碳酸盐。因此，对于实际沉积物样品，在保证能完全去除碳酸盐的前提下，可以缩短反应时间以减少 HCl 对蒙脱石的破坏。

对于使用 $CH_3COOH$ 处理的情况，在 60 ℃ 水浴 2 h 的反应条件下，观察到蒙脱石 17 Å衍射峰强度增强达到所有样品的最大值，同时在 15 Å左右出现次峰，17 Å半高宽与原样相比由 0.50 增加至 0.62，17 Å/8.5 Å比值与原样之间的相对误差为 24%，与室温 24 h 条件下相比可能出现了轻微的结构破坏。在罗伟格（2022）的研究中，当 0.1 mol/L 的 $CH_3COOH$ 与蒙脱石反应时间超过 21 d 后，同样观察到了蒙脱石 001 晶面衍射峰强度降低的趋势。也就是说，当反应时间足够长，或者说反应进程加

快，$CH_3COOH$ 也会使蒙脱石的晶体结构发生破坏。总的来说，无论是在室温 24 h，还是在 60 ℃ 水浴 2 h 的条件下，我们都可以发现 $CH_3COOH$ 处理会显著增强蒙脱石衍射峰的强度，尤其是在 60 ℃ 水浴条件下，衍射峰增强的幅度尤为显著，如果这一现象在沉积物样品中同样存在，那么蒙脱石衍射峰的显著增加很可能会造成在计算黏土矿物的相对含量时出现蒙脱石含量偏高的现象。

## 3　结　论

本文对黏土矿物预处理过程中去除有机质、碳酸盐使用的试剂浓度、试剂种类和反应条件等潜在误差源进行了对比实验分析，重点探讨了 HCl 处理对黏土矿物 XRD 测试结果的影响程度与机制，得出以下结论。

1）使用 HCl 去除碳酸盐不会对绿泥石、高岭石和伊利石产生破坏，但 HCl 会破坏蒙脱石的结构，且随着 HCl 浓度的升高、反应时间增长，蒙脱石的破坏程度将逐渐加大。在室温条件下，当 HCl 浓度为 0.5 mol/L 时，蒙脱石结构部分破坏，当 HCl 浓度为 1 mol/L 时，蒙脱石结构发生强烈破坏。建议在用 HCl 去除碳酸盐时，浓度不超过 0.5 mol/L。

2）使用 $CH_3COOH$ 去除碳酸盐不会对黏土矿物的晶体结构产生破坏，但可能因有机酸分子黏附在黏土矿物晶体表面使 XRD 衍射峰强度增强，而这很可能会影响实际样品中黏土矿物相对含量计算结果的准确性。

3）60 ℃ 水浴 2 h 反应条件下不同浓度的 HCl 对蒙脱石的破坏均比室温 24 h 反应条件下弱。在保证能有效去除碳酸盐时，可以采用水浴加热的方式缩短反应的时间，以减小 HCl 对蒙脱石的破坏。

**致谢**：感谢自然资源部第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室吴凯凯博士、胡秋宝和路雅静在黏土矿物实验过程中提供的建议与帮助。

## 参考文献 (References):

董华绘, 齐瑞石, 王晓焕, 等, 2019. 酸改性对膨润土结构及重金属吸附性能的影响[J]. 非金属矿, 42(2): 97-99. DONG H H, QI R S, WANG X H, et al, 2019. Effect of acid modification on structure and heavy metal adsorption properties of bentonite[J]. Non-Metallic Mines, 42(2): 97-99.

洪汉烈, 2010. 黏土矿物古气候意义研究的现状与展望[J]. 地质科技情报, 29(1): 1-8. HONG H L, 2010. A review on paleo-climate interpretation of clay minerals geological[J]. Science and Technology Information, 29(1): 1-8.

江超华, 2014. 多晶X射线衍射技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社: 115-130. JIANG C H, 2014. The technique and application of polycrystalline X-ray diffraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press: 115-130.

李秋玲, 乔淑卿, 石学法, 等, 2021. 北极东西伯利亚陆架沉积物物源: 来自黏土矿物和化学元素的证据[J]. 海洋学报, 43(3): 76-89. LI Q L, QIAO S Q, SHI X F, et al, 2021. Sediment provenance of the East Siberian Arctic Shelf: evidence from clay minerals and chemical elements[J]. Haiyang Xuebao, 43(3): 76-89.

李艳丽, 刘志飞, 赵玉龙, 等, 2014. 预处理过程对沉积物中黏土矿物半定量分析的影响[J]. 第四纪研究, 34(3): 635-644. LI Y L, LIU Z F, ZHAO Y L, et al, 2014. On the influences of pretreatment on semi-quantitative determination of clay minerals in sediment[J]. Quaternary Sciences, 34(3): 635-644.

罗伟格, 2022. 低分子量有机酸对蒙皂石族黏土矿物溶解、重结晶的影响研究[D]. 绵阳: 西南科技大学: 12-36. LUO W G, 2022. Effect of low molecular mass orgnic acids on dissolution and recrystallization of clay minerals[D]. Mianyang: Southwest University of Science And Technology: 12-36.

明洁, 2013. 东菲律宾海帕里西维拉海盆第四纪沉积特征和物质来源及其古环境意义[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所. MING J, 2013. The characteristics and provenance of the sediment in the Parece Vela Basin since the quaternary and their environmental implications[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.

宋泽华, 万世明, 黄杰, 等, 2017. 南海西北部表层沉积物黏土矿物分布特征及其来源[J]. 海洋学报, 39(9): 71-82. SONG Z H, WAN S M, HUANG J, et al, 2017. Distribution and source of clay minerals in surface sediments of northwestern South China Sea[J]. Haiyang Xuebao, 39(9): 71-82.

王颖, 乔淑卿, 葛晨东, 等, 2018. 预处理对海洋黏土矿物XRD测试结果的影响[J]. 海洋科学进展, 36(2): 242-252. WANG Y, QIAO S Q, GE C D, et al, 2018. The influence of pretreatment on the XRD analysis results of clay minerals in marine sediment[J]. Advances in Marine Science, 36(2): 242-252.

杨娅敏, 2021. 冲绳海槽南部浊流沉积层中的硫化物特征研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所. YANG Y M, 2021. Study on the characteristics of turbidite sediments hosted-sulfides deposit from the southern Okinawa Trough[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.

赵德博, 万世明, 沈兴艳, 等, 2015. 海洋沉积物中黏土矿物的两种提取方法的对比[J]. 海洋地质与第四纪地质, 35(5): 173-181. ZHAO D B, WAN S M, SHEN X Y, et al, 2015. A discussion on methodology to extract clay minerals from marine sediments[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 35(5): 173-181.

BISCAYE P E, 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans[J]. Geological Society of America Bulletin, 76(7): 803-832.

BRINDLEY G W, BROWN G, 1982. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification[M]. London: The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland: 305-361.

CARROLL D, STARKEY H C, 1971. Reactivity of clay minerals with acids and alkalies[J]. Clays and Clay Minerals, 19(5): 321-333.

CHAMLEY H, 1989. Clay sedimentology[M]. Berlin: Springer: 3-20.

CHIPERA S J, BISH D L, 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses[J]. Clays & Clay Minerals, 49(5): 398-409.

GIBBS R J, 1967. Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed[J]. Clay Minerals, 7(1): 79-90.

GIBBS R J, 1977. Clay mineral segregation in the marine environment[J]. Journal of Sedimentary Research, 47(1): 237-243.

GRIFFIN J J, WINDOM H, GOLDBERG E D, 1968. The distribution of clay minerals in the world ocean[J]. Deep Sea Research, 15(4): 433-459.

HARWARD M, THEISEN A, 1962. Problems in clay mineral identification by X-ray diffraction[J]. Soil Science Society of America Journal, 26(4): 335-341.

HOPPER R W, 1981. A semi-quantitative X-ray diffraction technique for estimation of smectite, illite, and kaolinite[D]. Bozeman: Montana State University: 3-26.

KRUMM S, BUGGISCH W, 1991. Sample preparation effects on illite crystallinity measurement: grain-size gradation and particle orientation[J]. Journal of Metamorphic Geology, 9(6): 671-677.

KRUPSKAYA V V, ZAKUSIN S V, TYUPINA E A, et al, 2017. Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions[J]. Minerals, 7(4): 49.

LIU Z F, TRENTESAUX A, CLEMENS S C, et al, 2003. Clay mineral assemblages in the northern South China Sea: implications for East Asian monsoon evolution over the past 2 million years[J]. Marine Geology, 201(1/3): 133-146.

MEHRA O P, JACKSON M L, 2013. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite−citrate system buffered with sodium bicarbonate[M]//INGERSON E. Clays and Clay Minerals. London: Pergamon Press: 317-327.

NAIDU A, MOWATT T, 1983. Sources and dispersal patterns of clay minerals in surface sediments from the continental-shelf areas off Alaska[J]. Geological Society of America Bulletin, 94(7): 841-854.

OSTROM M E, 1961. Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid[J]. Journal of Sedimentary Research, 31(1): 123-129.

SHI X F, LIU S F, FANG X S, et al, 2015. Distribution of clay minerals in surface sediments of the western Gulf of Thailand: sources and transport patterns[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 105(1): 390-398.

SINGER A, 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments: a review[J]. Earth-Science Reviews,

21(4): 251-293.

TIMOFEEVA M N, VOLCHO K P, MIKHALCHENKO O S, et al, 2015. Synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol over acid modified montmorillonite clays: effect of acidity on the Prins cyclization[J]. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 398: 26-34.

TIMOFEEVA M N, PANCHENKO V N, KRUPSKAYA V V, et al, 2017. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone[J]. Catalysis Communications, 90: 65-69.

WAN S M, LI A C, CLIFT P D, et al, 2006. Development of the East Asian summer monsoon: evidence from the sediment record in the South China Sea since 8.5 Ma[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 241(1): 139-159.

WAN S M, LI A C, CLIFT P D, et al, 2007. Development of the East Asian monsoon: mineralogical and sedimentologic records in the northern South China Sea since 20 Ma[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 254(3/4): 561-582.

WAN S M, TIAN J, STEINKE S, et al, 2010. Evolution and variability of the East Asian summer monsoon during the Pliocene: evidence from clay mineral records of the South China Sea[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 293(1/2): 237-247.

# Effects of Different Pretreatment Processes on Measurement Results of Clay Minerals by X-ray Diffraction

LI Qiuling[1,2], QIAO Shuqing[2,3], FANG Xisheng[2], SHI Xuefa[2,3]

(1. *College of Oceanography*, *Hohai University*, Nanjing 210098, China;
2. *Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny*, *First Institute of Oceanography*, *Ministry of Natural Resources*, Qingdao 266061, China;
3. *Laboratory for Marine Geology*, *Laoshan Laboratory*, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** Removal of organic matter and carbonate is one of the important steps in the pretreatment of X-ray diffraction (XRD) measurement of clay minerals, and the different reagent concentrations, reagent types and reaction conditions may lead to different experimental results. To improve the accuracy of clay mineral analysis data, it is important to clarify the influence of various processing methods on clay minerals. In this study, we conducted comparative a series of experiments on four standard clay mineral samples (montmorillonite, chlorite, kaolinite, and illite) treated with different types and concentrations of acids and hydrogen peroxide under different reaction conditions, and evaluated the effects of various treatments on different clay minerals by XRD analysis. The results showed that hydrogen peroxide treatment at concentrations of 10% and 30% did not affect any of the four clay minerals; hydrochloric acid treatment would destroy the crystal structure of montmorillonite to different degrees, and the destruction of the crystal structure of montmorillonite gradually increased with the concentration of hydrochloric acid from 0.1, 0.5 to 1 mol/L. Therefore, we suggested that when using hydrochloric acid to remove carbonate, the concentration should not exceed 0.5 mol/L. The treatment with acetic acid at a concentration of 10% does not damage the crystal structure of any of the four clay minerals, and yet the intensity of the diffraction peaks may be significantly increased by the adhesion of organic acid molecules to the mineral crystal surfaces, especially for montmorillonite, which may lead to a high calculation of the relative content of montmorillonite in practical applications.tive content of montmorillonite in practical applications.

**Key words:** montmorillonite; HCl; acetic acid; X-ray diffraction

**Received:** March 24, 2023