

3 种典型富锰沉积物的形貌学与矿物学特征

许晓明, 李 艳, 丁竑瑞, 李 岩, 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 本文采集了3种典型的富锰沉积物样品, 即岩石漆、树枝晶与土壤铁锰胶膜, 并制作了相应的纵切片。运用光学显微镜、原位微区拉曼光谱仪、扫描电镜、EDX能谱仪分别对其形貌学与矿物学特征进行了研究。结果表明岩石漆呈黑色致密层状、葡萄状, 主要由水钠锰矿、赤铁矿、针铁矿、粘土矿物等组成, 是一种高度混杂的沉积物。宏观上岩石漆与基岩有截然的接触面, 发育有微层理结构, 在微观上的表现即锰含量的周期性波动。树枝晶呈黑色分枝状, 主要由锰钒矿组成, 极端富锰而贫硅铝, 与基质呈交织结构。土壤铁锰胶膜呈黑色粘稠层状, 由水钠锰矿、赤铁矿、针铁矿、钛铁矿、粘土矿物等组成, 可细分为外层黑褐色的富锰条带和内层黄棕色的富铁条带。这3种富锰沉积物的形貌学和元素分布特征与各自的成因机制密切相关。

关键词: 岩石漆; 树枝晶; 土壤胶膜; 拉曼光谱; 矿物学

中图分类号: P588.24⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0765-14

The morphology and mineralogy of three typical manganese coatings

XU Xiao-ming, LI Yan, DING Hong-rui, LI Yan and LU An-huai

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crusta Evolution, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Three typical manganese coatings, i. e. , rock varnish, dendrite and soil iron-manganese cutan, were collected and corresponding thin sections were made for laboratory research. The authors utilized optical microscope, micro-Raman spectrometer, scanning electron microscope and energy dispersive X-ray detector to systematically study the micro morphological features, mineral assemblage and elements distribution of these three manganese coatings. The results suggest that rock varnish is dark layered or botryoid deposit which consists of birnessite, hematite, goethite, clay minerals, etc. , indicating a highly-mixed coating. The boundary between rock varnish and substrate, and also the microlaminations which arise from the manganese content fluctuation within the sample profile, are obvious on closer inspection. Dendrite is black branch-like coating and mainly composed of hollandite-group minerals. Unlike rock varnish, dendrite, enriched in manganese and devoid of silicon and aluminum, shows pilotaxitic texture with its substrate. Soil iron-manganese cutan, a kind of black soft deposit, comprises birnessite, hematite, goethite, ilmenite, clay minerals, etc. , and can be further divided into an outer black manganese-rich belt and inner yellowish-brown iron-rich belt. The micro morphological features of these manganese coatings, together with elements distribution, reveal intimate relationship with their formation mechanism.

Key words: rock varnish; dendrite; soil cutan; Raman spectra; mineralogy

收稿日期: 2017-01-17; 接受日期: 2017-04-13

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230103); 国家重点基础研究“973”发展计划(2014CB846001)

作者简介: 许晓明(1992-), 男, 汉族, 博士研究生, E-mail: xmxu@pku.edu.cn; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 汉族, 教授, 研究方向为环境矿物学, E-mail: ahlh@pku.edu.cn.

Fund support: State Key Program of National Natural Science Foundation of China (41230103); National Basic Research Program of China (973 Program) (2014CB846001)

锰是地壳中含量第 3 高的过渡族金属元素 (Greenwood and Earnshaw, 1984), 广泛存在于地表各种风化环境中。岩石漆、树枝晶和土壤铁锰胶膜作为 3 种最常见的富锰沉积物, 在学界已得到广泛研究。

岩石漆, 在干旱与半干旱地带常被称作沙漠漆, 是岩石表面常见的一种生物地球化学沉积, 常呈黑色、褐色粘结在基岩表面 (Dorn, 1991, 2007)。岩石漆厚几十到上百微米, 多呈层状或葡萄状 (Perry and Adams, 1978), 增生速率可达 $1\sim 40\ \mu\text{m}$ 每千年 (Liu and Broecker, 2000)。岩石漆的纵剖面上可见清晰的明暗相间的条纹变化, 这种变化与条纹内锰元素含量波动有关 (Perry and Adams, 1978), 已被证实可用来反演第四纪以来的气候变化或充当良好的定年工具 (Krinsley *et al.*, 1995; Liu and Broecker, 2007; Liu, 2003)。Potter 等 (1977, 1979a) 利用红外光谱首次系统研究了岩石漆的矿物组成, 揭示了其主要由粘土矿物 (如伊利石和蒙脱石) 与铁锰氧化物 (如水钠锰矿和赤铁矿) 组成, 其中粘土矿物约占 70%, 铁锰氧化物约占 20%~30%。此外, 岩石漆在增生过程中常常包裹住其他外来的物质如长石、石英、有机质等 (Dorn and Oberlander, 1982; Dorn, 1998; Mancinelli *et al.*, 2002)。McKeown 等 (2001) 的 X 射线吸收谱结果显示, 岩石漆中锰氧化物除层状水钠锰矿外, 还可能含有大型孔道状结构锰矿物。岩石漆的富锰特征被认为与生物作用息息相关 (Dorn and Oberlander, 1981a, 1981b), 生物成因的岩石漆在寻找地外生命方面具有良好应用前景 (Digregorio, 2002; Allen *et al.*, 2004)。

树枝晶, 常常发育于岩体层面和破裂面, 是一种黑色、致密、呈树枝状的锰沉积物。传统上树枝晶被认为主要由软锰矿组成, 但 Potter 等 (1979b) 的结果表明树枝晶由一系列锰氧化物矿物混合而成, 包括钡硬锰矿和锰钡矿族矿物, 并不含有软锰矿。McKeown 等 (2001) 的吸收谱结果与 Xu 等 (2010) 的高分辨率透射电镜结果一致, 表明树枝晶中锰氧化物由孔道状结构锰矿物和层状结构锰矿物共同组成, 比岩石漆中的锰矿物组成复杂得多, 表明树枝晶可以在更宽松的环境条件下沉积形成 (McKeown and Post, 2001)。树枝晶确切的成因机制尚不明, 但

可能是由于过饱和的富锰溶液在岩石层面的反应扩散导致的 (Chopard *et al.*, 1991)。

土壤胶膜分类广泛, 是在土壤形成过程中, 由土壤中细粒物质透过土壤裂隙、孔道等进一步浓缩, 富集在基质表面的一种膜状物 (Brewer, 1976)。土壤胶膜包含了大量的环境信息, 可充当成土过程、环境变迁等方面的信息载体 (Jongmans *et al.*, 1996; Padmanabhan and Mermut, 1996)。中国亚热带地区发育有大面积的土壤铁锰胶膜, Huang 等 (2008, 2009) 对此类土壤铁锰胶膜的形貌学、元素分布特征进行过详细研究, 在基质表面识别出了富锰层、富铁锰层和富铁层。这种外锰内铁的分布形式与元素固有的化学性质以及环境变化密切相关 (Huang *et al.*, 2008)。然而, 土壤铁锰胶膜的矿物组成方面却少有研究 (例如 Tan *et al.*, 2000)。

天然锰氧化物矿物的表征难点在于其粒径小、结晶差、化学成分复杂、晶型多变 (Post, 1999), 因此传统的 XRD 分析或者电子衍射分析都笼统地将它们归结为非晶质的锰氧化物 (例如 Raymond *et al.*, 1992; Krinsley 1998)。目前经典的天然富锰沉积物的矿物学测试分析方法均是利用化学手段对样品粉末进行前期处理, 以期将锰氧化物分离提纯, 排除掉附属矿物的干扰 (如 Taylor *et al.*, 1964; Ross *et al.*, 1976; Potter & Rossman, 1979a, 1979b; Tokashiki *et al.*, 1986)。但此类化学手段显得繁琐且可能给实验带来人为误差如改变矿物本身的结晶度 (例如 Ross *et al.*, 1976), 而树枝晶, 作为一种致密且坚硬的锰沉积物, 更是难以从基岩上剥离下来。本文采集了岩石漆、树枝晶和土壤铁锰胶膜这 3 类典型富锰沉积物样品, 并制作了相应的切片, 尝试利用微区拉曼光谱对其矿物组成进行鉴定。这一技术具有以下几个优势: ① 光谱学手段在分析低结晶态物质方面比传统手段如 XRD 灵敏得多 (Potter and Rossman, 1979a, 1979b), 更易捕捉到微晶物质的结构信息; ② 微区拉曼分析能够获得样品的原位信息, 排除基质的干扰, 比粉末测样可信度更高; ③ 不需要复杂的制样过程并且是无损测试, 有利于后续的分析。因此, 在岩石漆、树枝晶和土壤铁锰胶膜切片的基础上, 本文还利用光学显微镜、扫描电镜研究了其微形貌特征, 利用能谱仪研究了其化学组

成和元素分布规律,深入探讨了它们的形貌特征、元素分布与各自成因机制之间的联系。

1 样品与方法

岩石漆样品采集自中国新疆东部哈密市戈壁滩。树枝晶样品采集自河北省易县郊区。土壤铁锰胶膜采集自华中地区武汉市郊地下深度20~50 cm的淋滤土。样品均用聚醛树脂浸渍、固化,垂直锰膜面切片、磨片,制成厚度约30 μm 的光学薄片。利用光学显微镜的透射光在单偏光镜下观察其形貌特征。

样品矿物组成的鉴定采用北京大学地球与空间科学学院一楼大型仪器测试中心的微区拉曼光谱仪(inVia Reflex, Renishaw, UK)。为了避免有机质荧光信号,采用的激发波长为785 nm,激光发射功率为300 mW,二极管激光器,狭缝宽度为65 μm ,50倍Leica物镜下实验,光斑直径1 μm 。实验采用静态光栅,单次曝光时间10 s,累计次数3~20次不等,取决于谱峰质量以获取最好的信噪比,测量误差 ± 1

cm^{-1} ,数据获取范围为100~1 300 cm^{-1} 。

挑选代表性的富锰沉积物切片进行扫描电镜原位观察与测试。采用北京大学地球与空间科学学院场发射扫描电子显微镜(Quanta 650 FEG),切片样品喷Cr之后置于电镜真空室中分别在二次电子像以及背散射模式下观察其形貌,并利用搭载的能谱仪对基质部分、锰膜部分进行单点元素分析、元素线性扫描和Mapping成图,得到样品的化学组成及元素分布特征。

2 结果

2.1 岩石漆

野外观察表明,岩石漆发育于天山南麓的冲积扇上,呈黑色致密状包裹住砾石的上表面(图1a)。切片观察表明,岩石漆呈层状,层厚20~150 μm ,厚度均匀,侧向延伸可达毫米级别,与下伏基岩具有截然的分界面(图1b~1d)。部分岩石漆呈孤立状充填于岩石表面微盆地中(图1d)。岩石漆发育有清晰的微层理结构,即暗色层与亮色层的相间排列,其中暗

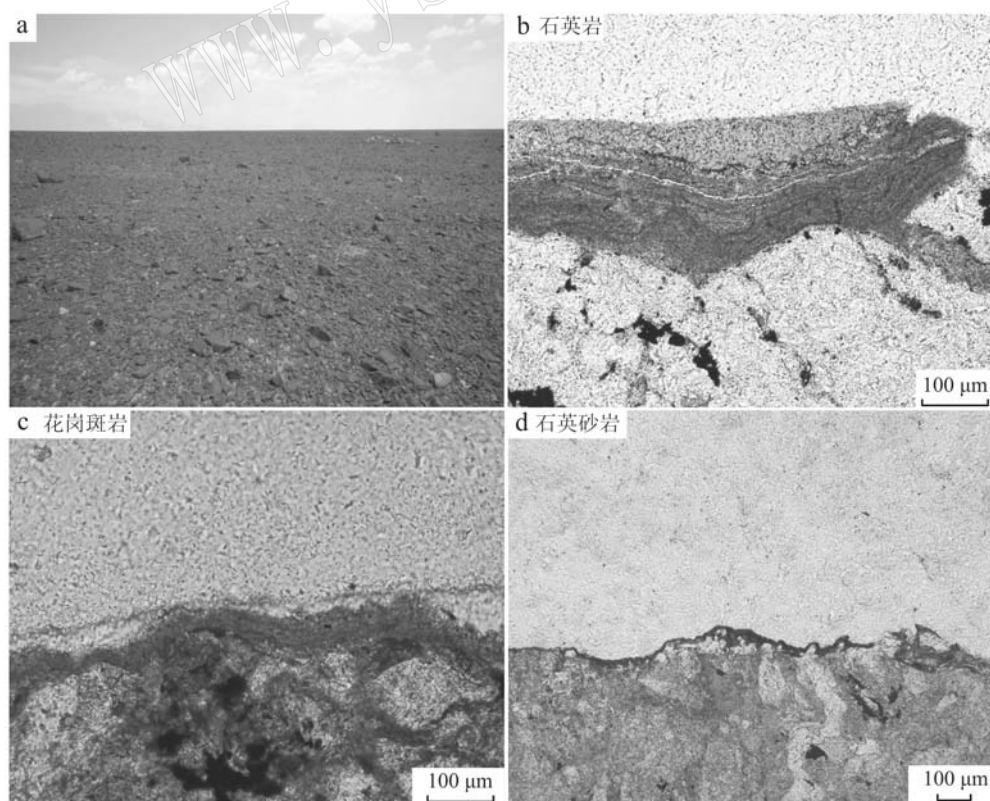


图1 岩石漆野外宏观观察(a)与室内光学显微镜下形貌学特征(b~d)

Fig. 1 Graphs of rock varnish in the field (a) and thin sections under optical microscope (b~d)

色层厚 $2\sim 4\ \mu\text{m}$, 亮色层厚 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ (如图 1b)。部分岩石漆内部可见包裹的长石石英碎屑颗粒。

原位微区拉曼光谱分析结果显示所有的岩石漆切片矿物组合具有良好的一致性。切片中均能检测到水钠锰矿位于 $573\sim 591\ \text{cm}^{-1}$ 、 $646\sim 656\ \text{cm}^{-1}$ 的特征性峰位, 以及部分较平缓的鼓包如 $296\ \text{cm}^{-1}$ (图 2)。前人研究显示锰氧化物拉曼光谱中 $500\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 区间的 2 个特征性峰位与其结构密切相关 (Julien *et al.*, 2004), 以水钠锰矿为例, $573\sim 591\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰位归属于沿着锰氧八面体链的 Mn—O 键对称伸缩振动, $646\sim 656\ \text{cm}^{-1}$ 归属于垂直锰氧八面体链的 Mn—O 键对称伸缩振动 (Julien *et al.*, 2003)。岩石漆中铁氧化物可鉴定出赤铁矿与针铁矿两种物相, 赤铁矿位于 $297\ \text{cm}^{-1}$ 、 $410\ \text{cm}^{-1}$ 、 $609\ \text{cm}^{-1}$ 的峰位, 以及针铁矿位于 $296\sim 298\ \text{cm}^{-1}$ 、 $396\sim 397\ \text{cm}^{-1}$ 的峰位在图 2 中都非常明显。此外, 石

英、长石、金红石、锐钛矿等物质的谱峰信号也偶有检测到 (图 2), 表明岩石漆是一种富集铁锰氧化物矿物, 同时掺杂了其他矿物碎屑的高度混合物。

由于锰氧化物的主要拉曼光谱峰位位于 $500\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 间, 结合本文的微区拉曼分析测试结果, 笔者对石英砂岩表面岩石漆, 即图 3a 中的白色线段, 进行了拉曼光谱线性扫描, 并对 $530\sim 770\ \text{cm}^{-1}$ 区间进行了积分。单次曝光 5 s, 累计次数 20 次, 扫描步长 $1\ \mu\text{m}$ 。积分结果显示岩石漆切片中水钠锰矿的谱峰强度存在明显周期性变化, 可识别出 6 条富锰条带 (图 3b), 这一结果与后续的该岩石漆切片 EDX 线性扫描与面扫结果显示了良好的一致性。

扫描电镜下岩石漆表面二次电子像显示岩石漆具有层状 (图 4a) 和葡萄状 (图 4b) 两种形貌学特征, 其中葡萄状颗粒的大小约 $1\ \mu\text{m}$ 。进一步观察发现在岩石漆表面的凹陷侧面, 发育有大量的葡萄状岩

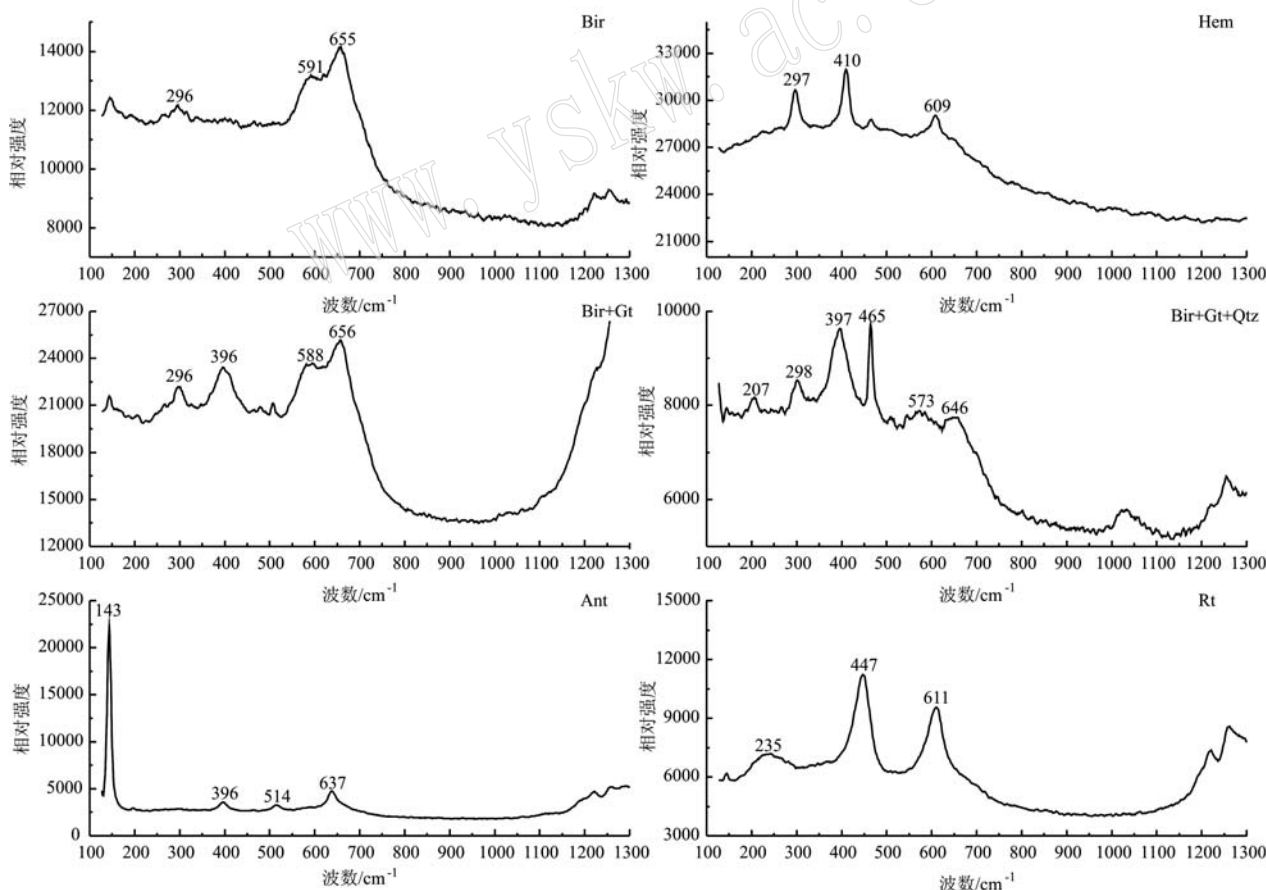


图 2 岩石漆切片的微区拉曼光谱特征

Fig. 2 Micro Raman spectra of rock varnish thin section

Bir—水钠锰矿; Hem—赤铁矿; Gt—针铁矿; Qtz—石英; Ant—锐钛矿; Rt—金红石
Bir—birnessite; Hem—hematite; Gt—goethite; Qtz—quartz; Ant—anatase; Rt—rutile

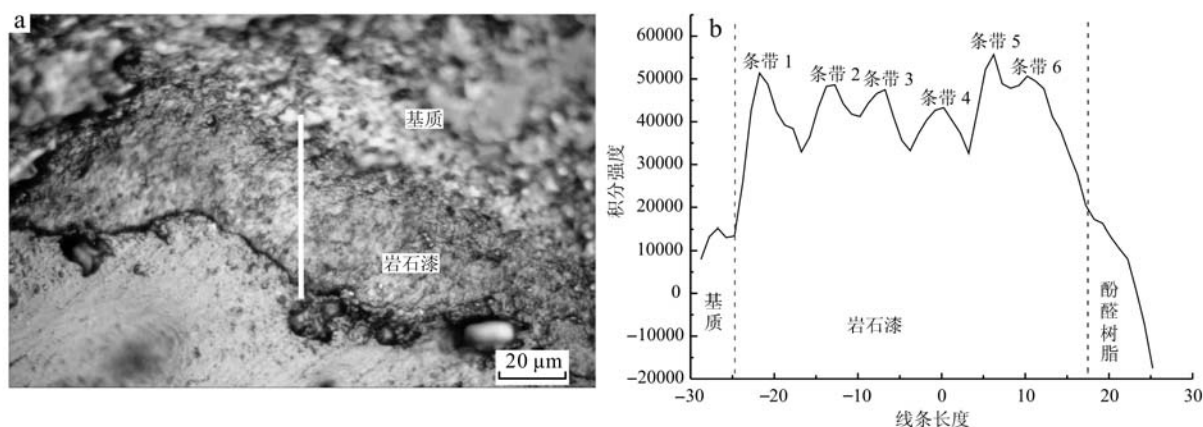


图 3 石英砂岩表面岩石漆拉曼光谱线性扫描

Fig. 3 Raman spectra linear scanning of rock varnish covered on quartz sandstone

a—拉曼光谱仪 50 倍物镜下的岩石漆切片影像; b—图 a 中白线的线扫积分结果

a—graph of rock varnish under 50X objective lens of micro-Raman spectrometer; b—intensity fluctuation of Raman spectra of birnessite within the white line in Fig. 3a

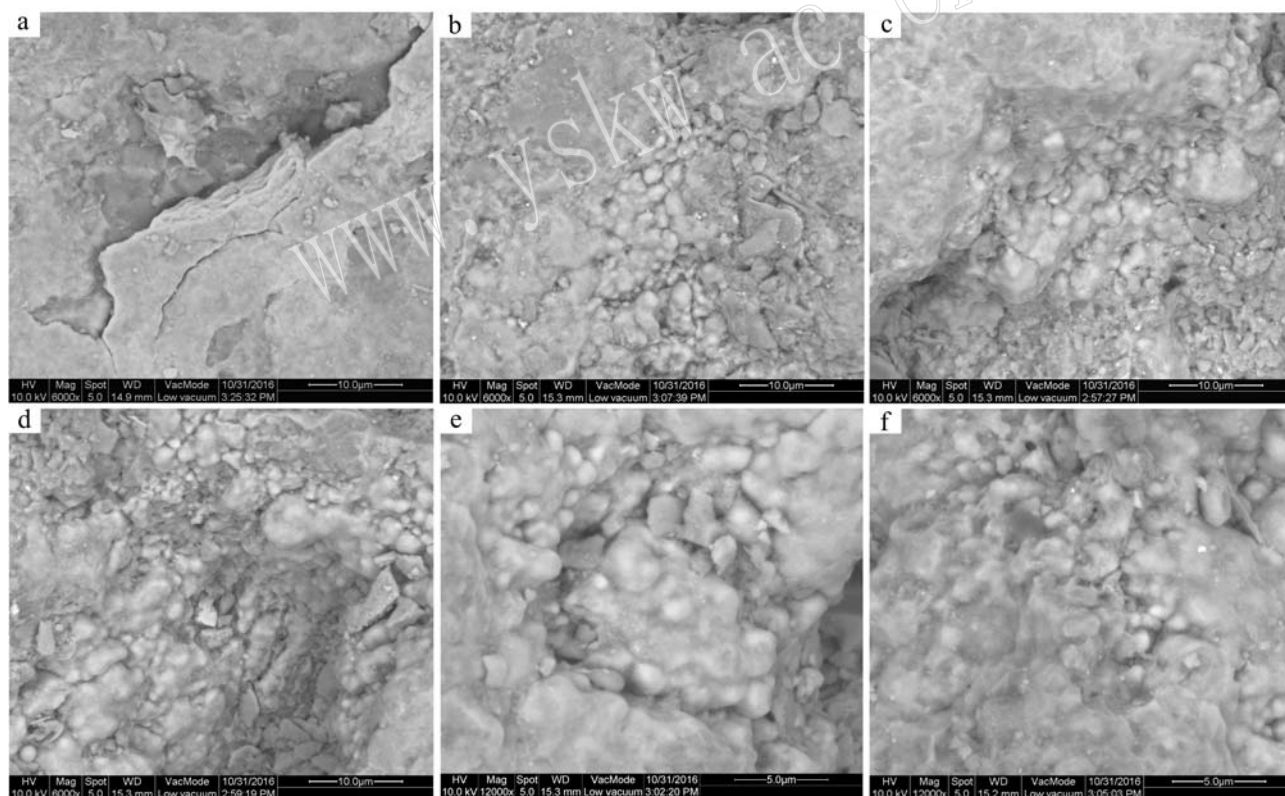


图 4 扫描电镜下岩石漆表面微形貌特征

Fig. 4 Surface micromorphology of rock varnish under scanning electron microscope

石漆,表明层状岩石漆是由葡萄状颗粒聚集粘结在一起的(图 4c, 4d)。此外,岩石漆表面还可观测到

的岩石漆(图 4f),其中葡萄状形貌隐约可见。Dorn (1991, 2007)指出,控制岩石漆表面微形貌的主要因素有两个,即粘土矿物的沉积速率与成核位点上铁

锰氧化物的堆积速率。前者速度较快时,多发育层状岩石漆;后者速度较快时,多发育葡萄状岩石漆。粘土矿物与铁锰氧化物的关系是相互依存的,一方面粘土矿物需要铁锰氧化物的粘结来抵御风化剥蚀;另一方面,粘土矿物为铁锰氧化物的沉积增生提供了物质来源。铁锰氧化物堆积较快时形成葡萄颗粒(图 4b),生长过程中吸纳大气尘土使得小葡萄体之间的间隙消弭(图 4e),葡萄体增大增厚,颗粒之间逐渐连接成片(图 4f),最终形成层状岩石漆(图 4a, 4c, 4d)。

扫描电镜背散射影像下的岩石漆比其基岩部分(石英砂岩)更亮,表明其重金属元素含量远高于基岩组分(图 5a, 6a),且岩石漆与基岩具有明显的分界线。EDX 数据显示,岩石漆中含量较多的元素分别为 Si、Mn、Fe、C、Al(表 1)。锰元素含量波动较大(6.42%~17.07%),换算成锰氧化物可达 10.16%~27.00%,而基岩中的锰含量低于 EDX 元素最低检测线(~0.1%)。岩石漆微区拉曼分析中并未检测到方解石族矿物的谱峰信号,EDX 数据中 C 元素

的富集(6%~10%)可能指示了岩石漆内丰富的微生物遗骸。对岩石漆切片的能谱 mapping 结果显示,岩石漆中的锰铁富集程度远高于基质(图 5b, 5c),具体而言锰元素的分布具有明显的条带状结构

表 1 石英砂岩表面岩石漆切片的 EDX 数据 $w_B/\%$

Table 1 EDX data of rock varnish covered on quartz sandstone

| 元素 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C K | 10.36 | 6.01 | 7.82 | 6.11 | 6.92 | 10.69 | 11.08 | 14.48 |
| O K | 48.98 | 49.62 | 50.75 | 48.63 | 47.52 | 38.47 | 50.85 | 47.47 |
| Na K | — | — | 0.46 | 0.35 | — | — | — | — |
| Mg K | 1.32 | 1.49 | 2.02 | 2.43 | 1.20 | 1.49 | 1.38 | 1.17 |
| Al K | 7.41 | 7.42 | 7.86 | 8.73 | 6.31 | 7.96 | 7.47 | 6.78 |
| Si K | 11.23 | 11.17 | 12.57 | 15.35 | 9.33 | 14.83 | 12.74 | 10.39 |
| Cl K | 0.23 | 0.27 | 0.22 | 0.26 | — | — | — | 0.44 |
| K K | 1.09 | 1.48 | 1.96 | 2.16 | 1.29 | 2.80 | 2.49 | 1.83 |
| Ca K | 1.03 | 1.17 | 1.10 | 0.92 | 1.50 | 1.10 | 0.83 | 1.21 |
| Ti K | — | 0.36 | — | 0.39 | — | — | — | — |
| Mn K | 8.98 | 12.17 | 6.59 | 6.42 | 17.07 | 11.38 | 6.42 | 8.95 |
| Fe K | 9.37 | 8.85 | 8.63 | 8.25 | 8.22 | 11.28 | 6.74 | 7.28 |
| Zn L | — | — | — | — | 0.65 | — | — | — |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

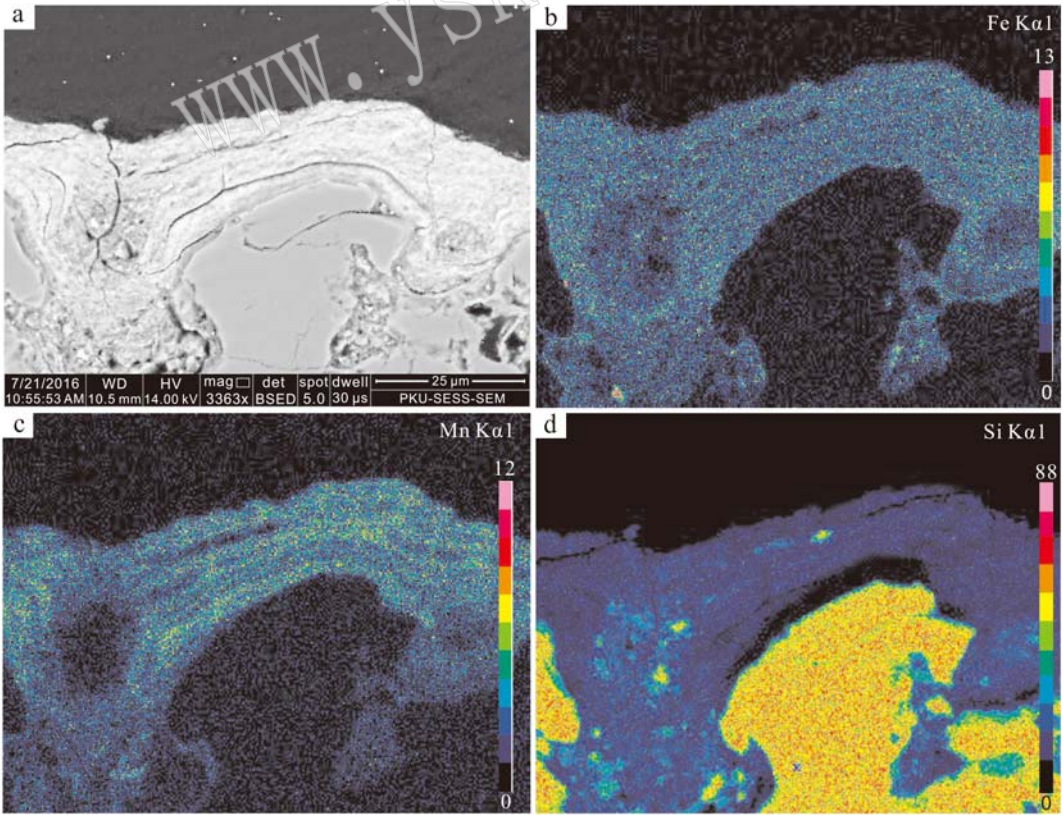


图 5 石英砂岩表面岩石漆切片的扫描区域背散射影像(a)和元素的 EDX 成图(b,c,d)

Fig. 5 Scanning region (a) and EDX mapping of elements (b, c, d) within rock varnish covered on quartz sandstone

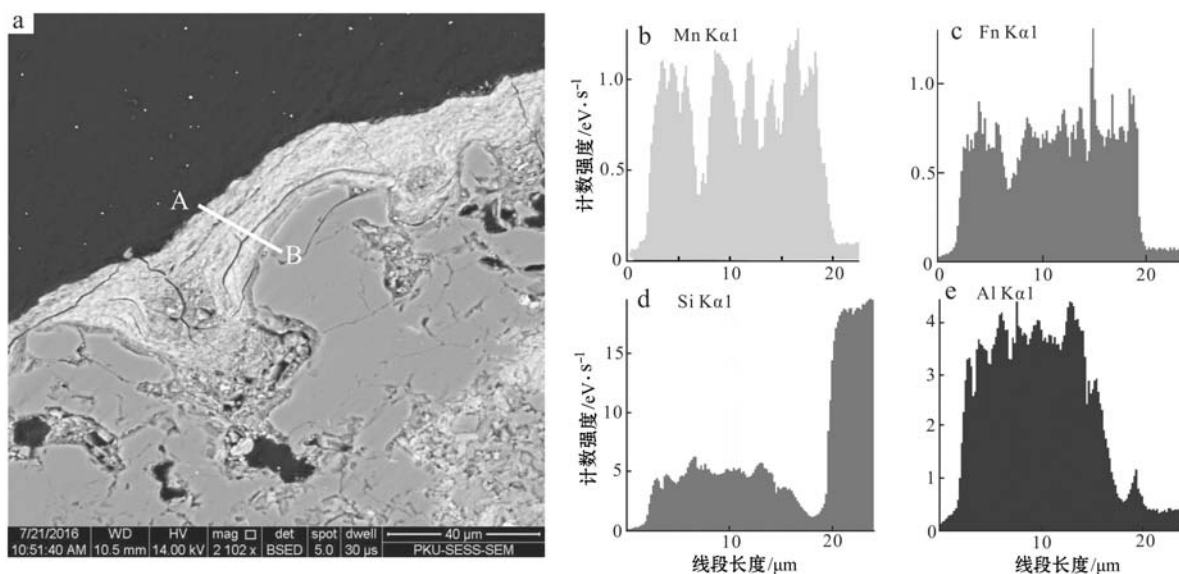


图6 石英砂岩表面岩石漆切片内元素的EDX线性扫描

Fig. 6 EDX linear scanning of elements within rock varnish covered on quartz sandstone

(图5c)。而硅元素,作为一种常见的造岩元素,在岩石漆中含量相对有限(图5d)。对图6a中AB线进行了能谱扫描,探究岩石漆中富集元素在剖面上的变化规律。线扫结果显示,在宽度为20 μm 的岩石漆剖面上,能够识别出6条清晰的富锰条带(图6b),其厚度为1~4 μm ,其中Fe元素的分布与Mn呈现正相关性(图6c),Si、Al等元素呈轻微波动,与Mn呈弱负相关性(图6d,6e)。这与宏观上岩石漆微层理中亮色层富硅铝贫锰铁、暗色层富锰铁而贫硅铝一致(Perry and Adams, 1978)。

2.2 树枝晶

手标本上树枝晶展现出清晰的分支状形态(图

7a)。树枝晶纵切片镜下观察表明,黑色的树枝晶与基岩中的白色石英颗粒密切交织在一起:石英颗粒粒径约0.05 mm,树枝晶充填在石英颗粒间隙中(图7b)。

原位微区拉曼分析结果表明树枝晶切片中均能检测到锰钡矿的特征峰位,即位于 514 cm^{-1} 、 583 cm^{-1} 、 635 cm^{-1} 的Mn—O键伸缩振动峰位、位于 278 cm^{-1} 、 391 cm^{-1} 的Mn—O键弯曲振动峰位和位于 185 cm^{-1} 的 MnO_6 八面体平移运动引起的外部振动(Gao *et al.*, 2008)(图8)。锰钡矿的峰位尖锐且全面,表明了其较好的结晶形态。此外,赤铁矿、石英、斜长石等的谱峰信号也偶有检测到。石英、长石的掺杂应与树枝晶和基质密切交织的结构有关。

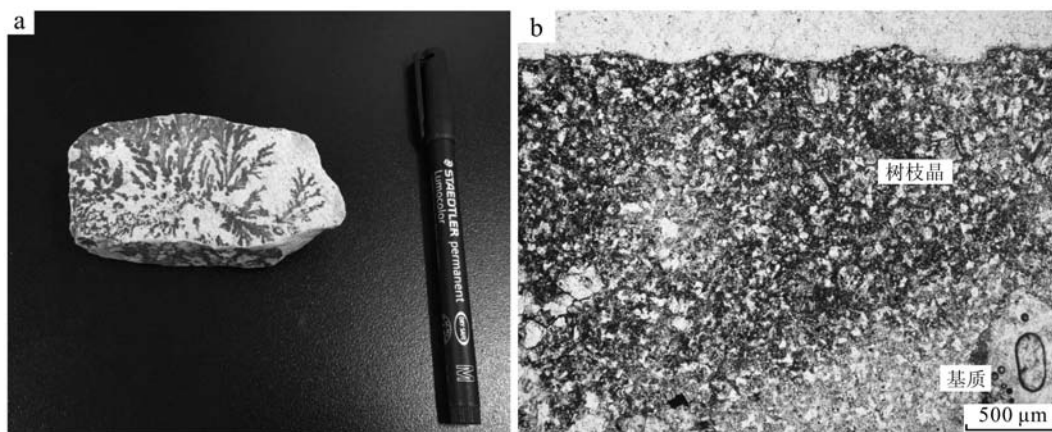


图7 树枝晶手标本(a)及切片光学显微镜下影像(b)

Fig. 7 Graphs of dendrite in hand specimen (a) and thin section under optical microscope (b)

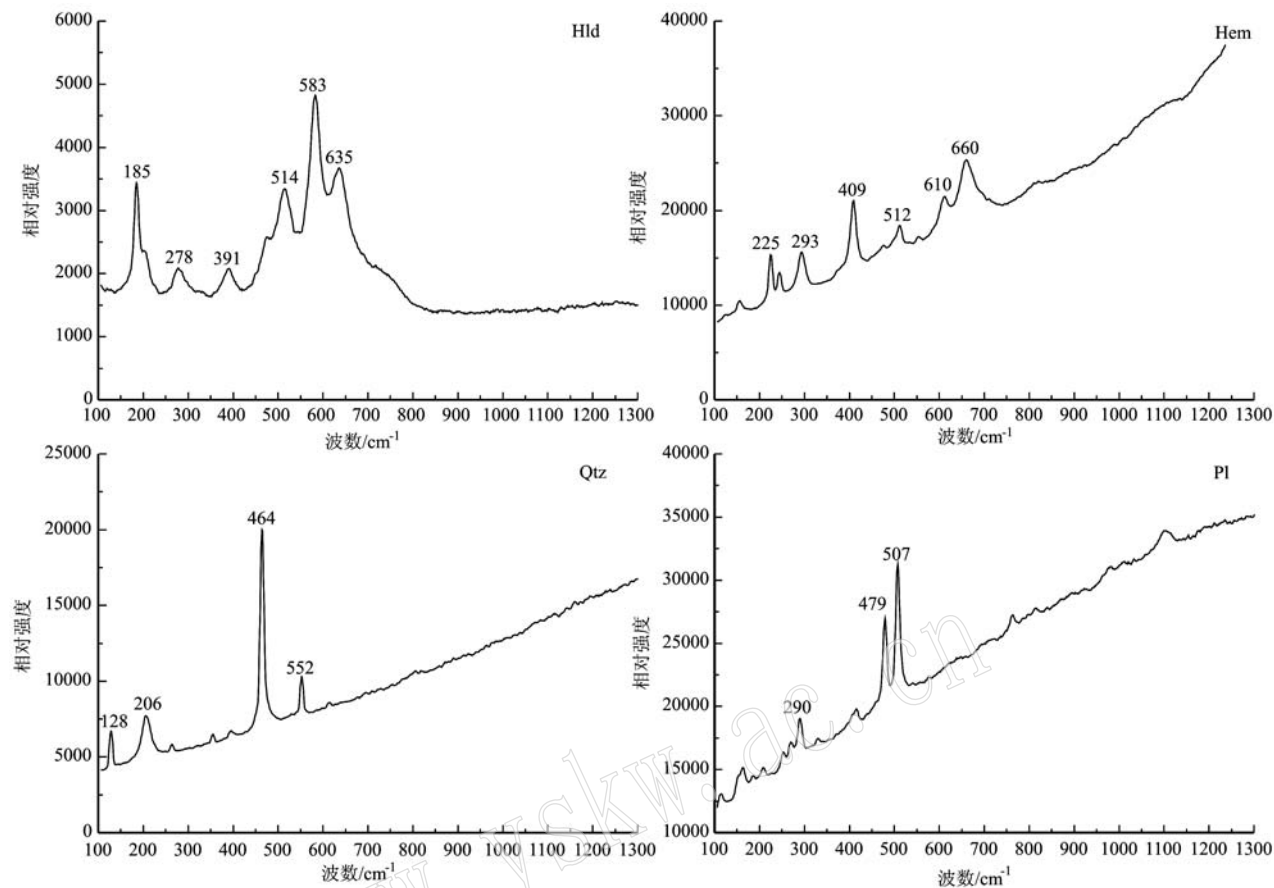


图 8 树枝晶切片的微区拉曼光谱特征

Fig. 8 Micro Raman spectra of dendrite thin section

Hld—锰钨矿; Hem—赤铁矿; Qtz—石英; Pl—斜长石

Hld—hollandite; Hem—hematite; Qtz—quartz; Pl—plagioclase

扫描电镜下的背散射影像表明,树枝晶呈二维纺锤状,宽 0.5~2 μm,长 5~10 μm。亮色的树枝晶被暗色的基质部分环绕(图 9a)。分别对背散射下的树枝晶部分与基质部分进行了 EDX 分析,数据表明树枝晶主要由锰氧化物组成,含有极少量的 C、Fe、Si、Al 等元素(表 2)。基质主要由硅铝氧化物以及少量铁锰氧化物等组成。树枝晶中锰元素的含量远超基质,富集程度可达 5~20 倍(表 2)。本文对树枝晶切片中某一平坦区域进行了 EDX 面扫,结果显示锰元素的分布图(图 9b)完美地与背散射影像中白色的树枝晶重叠(图 9a),而硅、铝元素的分布图(图 9d, 9e)与锰元素的分布图呈明显互补,表明树枝晶是一种强烈富锰而贫硅铝的沉积物。其他元素如 Fe、K 等与树枝晶锰元素的分布没有明显的相关性(图 9c, 9f)。

2.3 土壤铁锰胶膜

淋滤土基质呈黄棕色,将其破碎开可在破裂面

表 2 树枝晶及其基质的 EDX 数据

w_B/%

Table 2 EDX data of dendrite and its substrate

| 元素 | L 1 | D 1 | L 2 | D 2 | L 3 | D 3 | L 4 | D 4 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C K | 6.77 | 5.77 | 3.62 | 2.85 | 5.87 | 2.90 | 7.78 | 4.66 |
| O K | 44.82 | 48.67 | 50.36 | 55.25 | 46.49 | 55.56 | 41.97 | 49.84 |
| Na K | 0.40 | — | 0.41 | — | 0.49 | — | — | — |
| Mg K | — | 0.45 | — | 0.30 | — | 0.25 | — | 0.45 |
| Al K | 1.42 | 12.35 | 4.20 | 14.02 | 2.42 | 12.77 | 1.08 | 12.35 |
| Si K | 1.21 | 20.50 | 5.07 | 18.89 | 4.14 | 16.74 | 1.15 | 19.75 |
| K K | 3.10 | 1.88 | 3.82 | 2.95 | 2.67 | 5.50 | 3.17 | 2.03 |
| Ca K | 0.51 | 0.37 | — | — | 0.27 | — | 0.56 | 0.36 |
| Mn K | 40.58 | 7.31 | 32.53 | 1.43 | 36.44 | 5.22 | 42.96 | 7.83 |
| Fe K | 1.19 | 2.70 | — | 1.38 | 1.20 | 1.07 | 1.33 | 2.74 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

注: L 和 D 分别指代背散射影像中的亮色区域和暗色区域。

上观测到大量呈黑色的土壤铁锰胶膜(图 10a),胶膜质感柔软粘稠,不似岩石漆和树枝晶那般致密坚硬。切片单偏光镜下观察表明,土壤铁锰胶膜具有明显

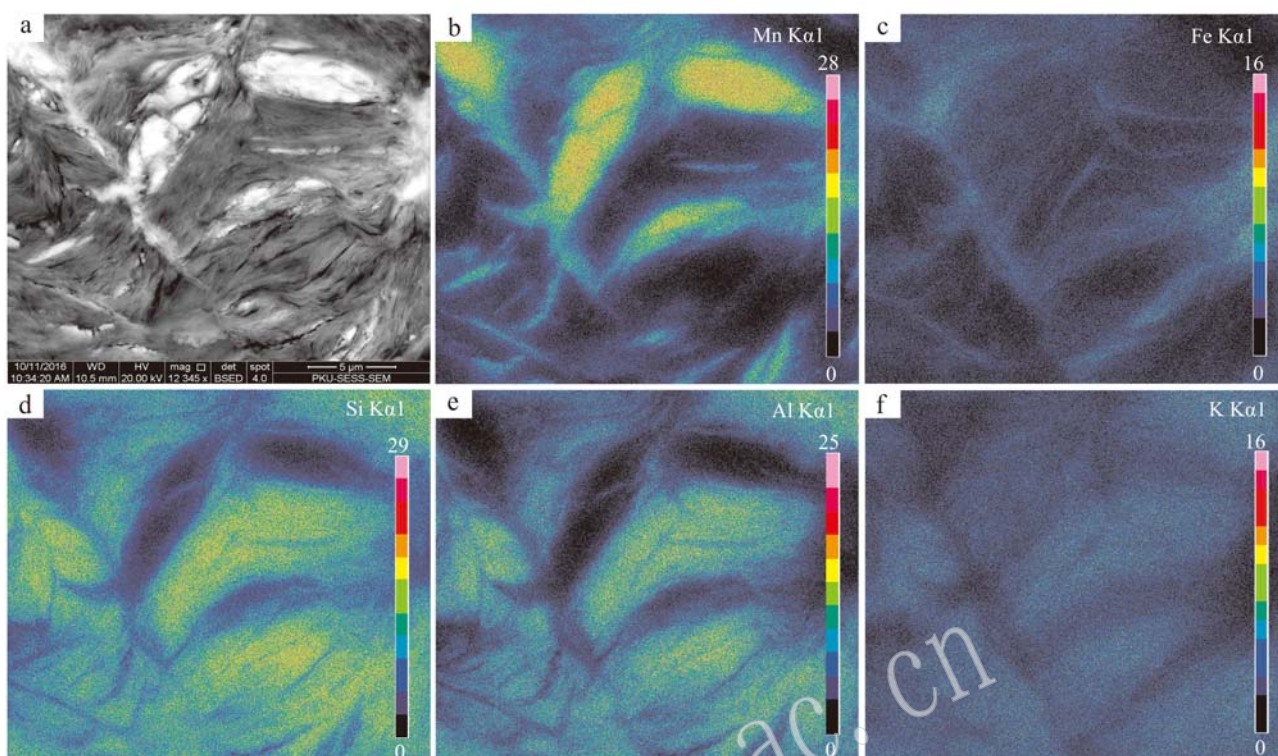


图 9 树枝晶切片内元素 EDX 成图

Fig. 9 EDX mapping of elements within dendrite thin section

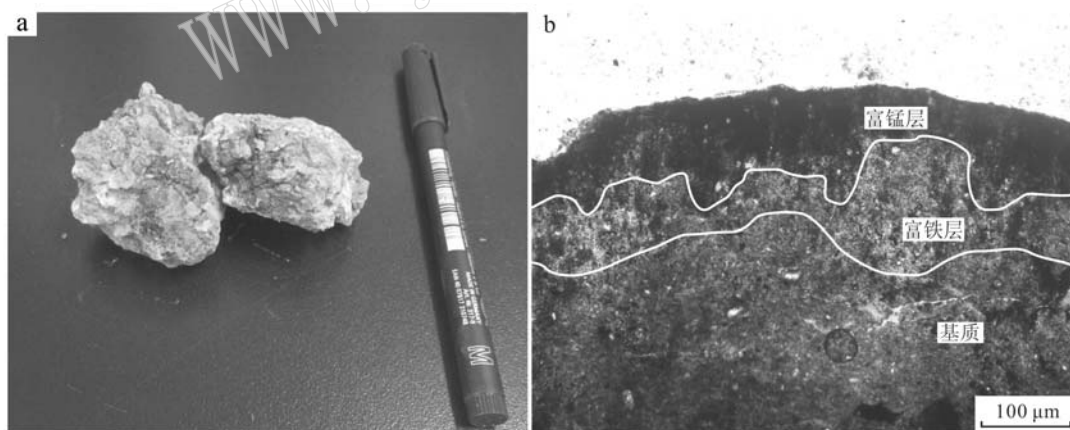


图 10 土壤铁锰胶膜手标本(a)与切片光学显微镜下影像(b)

Fig. 10 Graphs of iron-manganese cutan in hand specimen (a) and thin section under optical microscope (b)

的分层结构, 外层富锰层呈黑褐色, 层厚 $40 \sim 100 \mu\text{m}$; 内层富铁层呈黄褐色, 层厚 $50 \sim 200 \mu\text{m}$; 淋滤土基质则呈红棕色。富锰层与富铁层具有明显的分界线, 而富铁层与基质部分则呈渐变过程(图 10b)。土壤铁锰胶膜中偶有掺杂着长石、石英等矿物碎屑。

原位微区拉曼分析结果显示铁锰胶膜切片中外层富锰层中锰氧化物为水钠锰矿, 其 2 个特征性

Mn—O 键伸缩振动峰位(589 cm^{-1} 、 647 cm^{-1})要比岩石漆中水钠锰矿拉曼峰位清晰、尖锐, 更易于辨识, 这可能与土壤铁锰胶膜分布于土壤次表层, 免于风化剥蚀, 保存较好有关。拉曼光谱显示胶膜中铁氧化物主要由赤铁矿、针铁矿、钛铁矿组成。赤铁矿位于 225 cm^{-1} (Fe—O 键伸缩振动)、 296 cm^{-1} (Fe—O 键弯曲振动)、 409 cm^{-1} (Fe—O 键弯曲振动)和

609 cm^{-1} (Fe—O 键弯曲振动) 的拉曼峰位; 针铁矿位于 301 cm^{-1} (Fe—OH 键弯曲振动)、388 cm^{-1} (Fe—O—Fe/OH 键伸缩振动)、685 cm^{-1} (Fe—O 键伸缩振动) 的拉曼峰位; 以及钛铁矿位于 231 cm^{-1} (O—Ti—O 键弯曲振动)、372 cm^{-1} (O—Ti—O 键弯

曲振动)、682 cm^{-1} (Ti—O 键伸缩振动) 的拉曼峰位在图 11 中都非常清晰, 易于鉴定。此外, 鉴定结果还表明土壤铁锰胶膜中包含有掺杂的石英、长石、锐钛矿、金红石等矿物碎屑, 属于高度混合的锰沉积物。

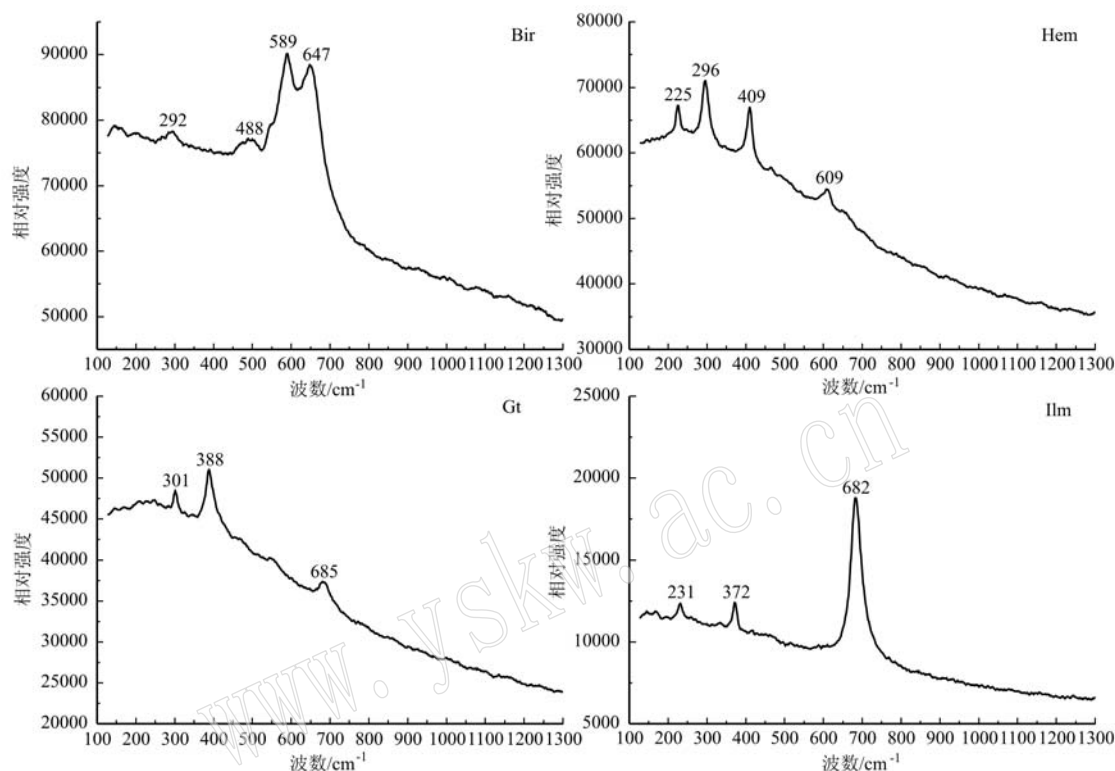


图 11 土壤铁锰胶膜切片的微区拉曼光谱特征

Fig. 11 Micro Raman spectra of soil iron-manganese cutan thin section

Bir—水钠锰矿; Hem—赤铁矿; Gt—针铁矿; Ilm—钛铁矿

Bir—birnessite; Hem—hematite; Gt—goethite; Ilm—ilmenite

笔者挑选了较好的胶膜切片并利用扫描电镜对其进行了观察。背散射影像显示胶膜富锰层厚度约 30 μm , 富铁层厚度约 70 μm (图 12a)。能谱数据 displays 富锰层的化学组分比富铁层复杂得多, 含有较多的重金属成分 (例如钛、钡)。其中, 富锰层的锰元素含量 8.26% ~ 13.58%, 而富铁层和基质中的锰含量低于能谱仪的最低检测线; 富锰层中的铁元素含量 4.35% ~ 7.13%, 略高于富铁层中铁含量 (2.06% ~ 4.85%) 和基质中的铁含量 (1.38% ~ 3.52%) (表 3)。对胶膜背散射影像中的某一区域进行了 EDX 成图与线性扫描 (图 12, 13), 结果显示外层富锰层中富集锰、铁、钛、钡等元素, 重金属在外层的富集可能与天然锰氧化物的净化吸附能力有关 (例如 Loganathan & Burau, 1973); 富铁层中富集铁、铝元素,

其中铁元素由外到内含量逐渐减少, 而铝元素的含量在富铁层中达到峰值 (图 12, 13)。胶膜中硅元素含量相对有限, 而基质中的硅含量远高于胶膜, 其他元素诸如钾、碳等并未显现出明显的分布特征 (图 12)。

3 讨论

天然锰氧化物矿物粒径小、结晶差、化学成分复杂、晶型多变 (Post, 1999), 其准确鉴定一直是科学界的一个难点。传统鉴定方法 (如 XRD, 电子衍射) 常常得出模棱两可的结果或者笼统将其归纳为非晶质矿物。但锰氧化物矿物, 无论层状结构还是孔道状结构, 其基本组成单元锰氧八面体的结构信息对于

表 3 土壤铁锰胶膜的 EDX 数据
Table 3 EDX data of soil iron-manganese cutan

$w_B/\%$

| 元素 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C K | 7.34 | 14.93 | 17.93 | 14.92 | 18.41 | 15.63 | 14.27 | 12.31 | 14.47 | 11.24 |
| O K | 42.98 | 48.37 | 43.90 | 45.89 | 46.58 | 49.23 | 50.69 | 50.29 | 50.50 | 47.53 |
| Mg K | 0.45 | 0.37 | 0.32 | 0.34 | 0.28 | 0.54 | 0.50 | — | 0.52 | 0.55 |
| Al K | 10.48 | 8.41 | 7.97 | 8.38 | 6.64 | 11.33 | 9.28 | 5.51 | 11.44 | 12.80 |
| Si K | 14.93 | 11.94 | 12.56 | 12.50 | 11.46 | 16.48 | 19.44 | 28.06 | 16.41 | 20.79 |
| Cl K | 0.38 | 0.33 | 0.60 | 0.45 | 0.41 | 0.60 | 0.41 | 0.42 | 0.58 | 0.40 |
| K K | 1.54 | 1.04 | 1.22 | 1.34 | 1.03 | 1.35 | 1.35 | 1.03 | 1.30 | 1.53 |
| Ca K | 0.53 | 0.42 | 0.31 | — | 0.32 | — | — | 0.32 | — | 0.40 |
| Ti K | 0.67 | — | — | 0.56 | — | — | — | — | — | — |
| Mn K | 13.58 | 8.26 | 8.47 | 9.99 | 8.77 | — | — | — | — | — |
| Fe K | 7.13 | 4.90 | 5.27 | 5.63 | 4.63 | 4.85 | 4.06 | 2.06 | 4.78 | 4.75 |
| Ba L | — | 1.03 | 1.45 | — | 1.47 | — | — | — | — | — |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

注：1~5 为富锰层数据，6~10 为富铁层数据。

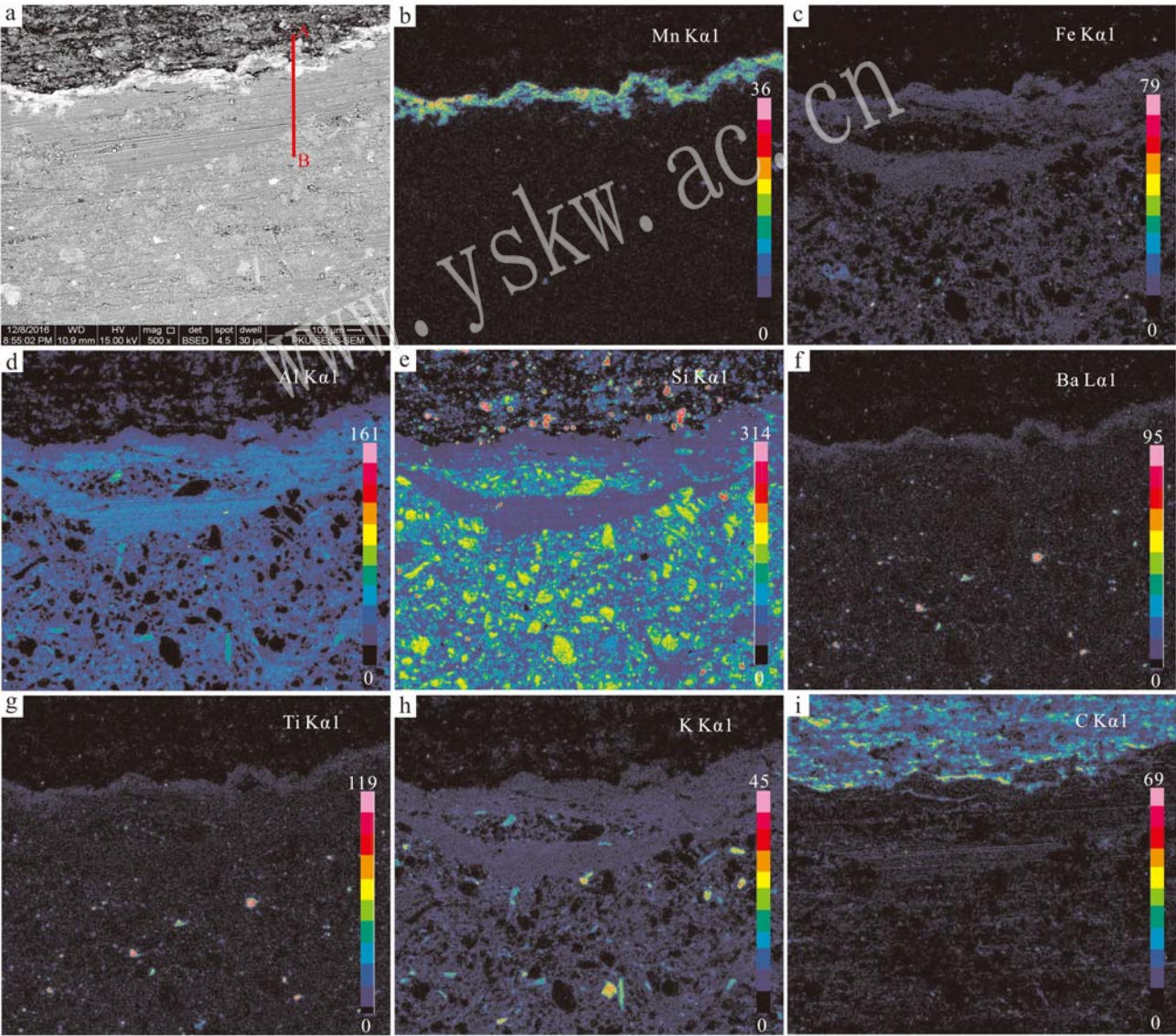


图 12 土壤铁锰胶膜切片内元素 EDX 成图
Fig. 12 EDX mapping of elements within soil iron-manganese cutan thin section

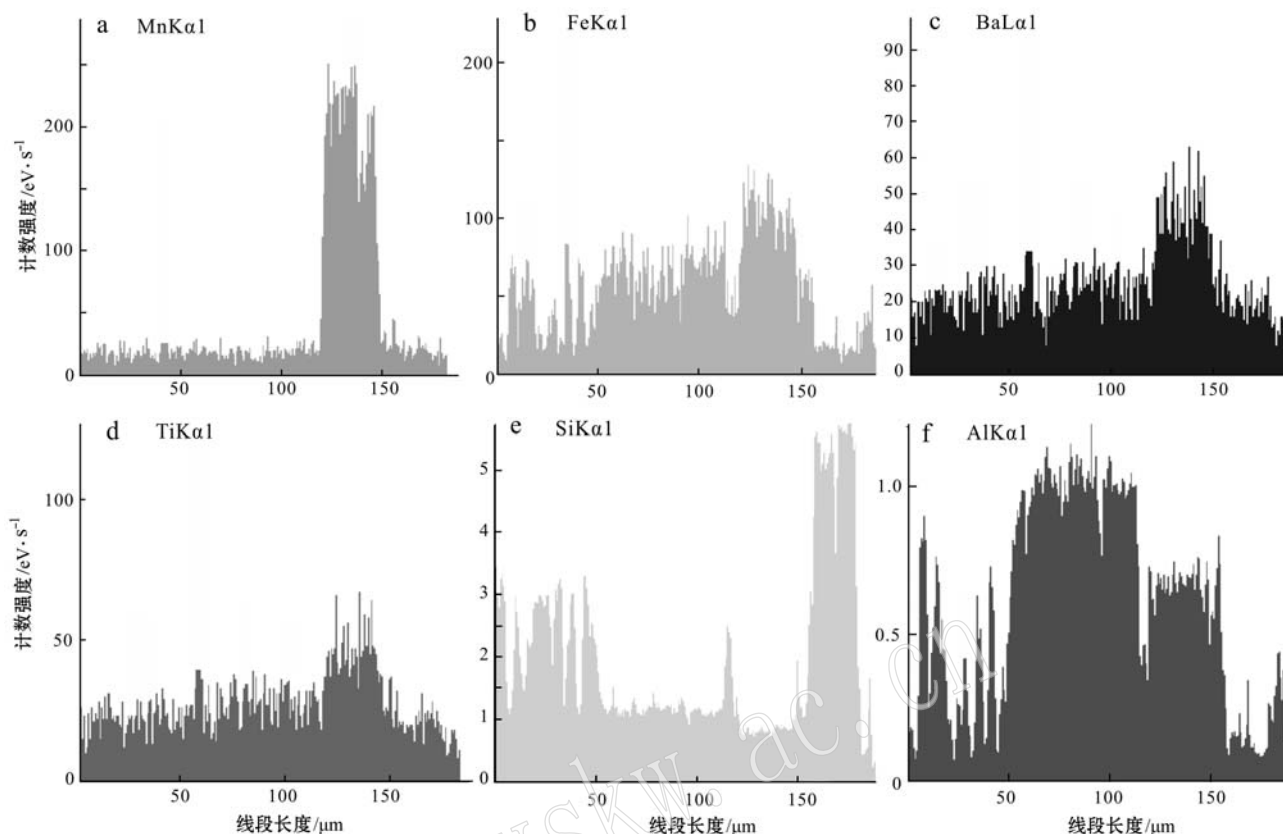


图 13 土壤铁锰胶膜切片内元素 EDX 线性扫描(图 12a 中线段 AB 为扫描区域)

Fig. 13 EDX linear scanning of elements within iron-manganese cutan thin section (Scanning region is line AB in Fig. 12a)

微区拉曼光谱测试非常敏感。原位的微区拉曼分析测试不需要复杂的制样过程,并且可以排除基质的干扰,获得更可靠的谱学信息。例如,关于岩石漆的形成是外源成因还是内生成因经历了长期的争论(例如 Peel, 1960; Krumbein, 1968; Hayden, 1976; Glasby *et al.*, 1981),直到后来借助离子探针、二次离子像等手段才基本确定岩石漆是外部增生物(Potter & Rossman, 1977; Allen, 1978; Dorn & Oberlander, 1981b)。

本文结果显示不同风化环境中的富锰沉积物宏观形貌具有很大差异,其矿物组合也有很大不同。岩石漆主要由粘土矿物和铁锰氧化物组成,由于粘土矿物对拉曼光谱的弱敏感性,并未在此次测试中检测到粘土矿物的谱峰信号,但 EDX 数据证实了岩石漆中含有较多的铝硅酸盐矿物。岩石漆中的锰氧化物为水钠锰矿,其 2 个特征性 Mn—O 键伸缩振动峰位清晰可见,铁氧化物为赤铁矿与针铁矿。此外,还含有种类繁杂的掺杂物质如石英、长石、锐钛矿、金红石等,表明岩石漆是一种高度混杂的复合物。

树枝晶以锰钡矿族矿物为主,掺杂有极少量的硅酸盐矿物、铁氧化物。土壤铁锰胶膜中的锰氧化物以水钠锰矿的形式产出,其 Mn—O 键振动峰位的个数及峰形的尖锐程度要明显优于岩石漆中的水钠锰矿,这与土壤铁锰胶膜中的水钠锰矿产于土壤次表层,远离地表风化剥蚀、阳光照射,得以保存得更完好有关。土壤铁锰胶膜中铁氧化物为赤铁矿、针铁矿和钛铁矿,EDX 数据显示应以赤铁矿、针铁矿为主。此外,EDX 数据结合拉曼光谱结果显示土壤铁锰胶膜中还含有较多粘土矿物和少量杂质矿物(如石英、锐钛矿等)。

富锰沉积物的微形貌及元素分布特征与其各自的成因机制密切相关。单偏光镜下形貌及背散射影像显示岩石漆与下伏基岩有截然的分界面,EDX 数据显示基质部分的锰含量低于检测线,这些都表明岩石漆为外源增生物。拉曼线扫、EDX 线扫和成图结果显示剖面上 Mn 含量具有明显的周期性波动。具体而言,Fe 的分布与 Mn 呈正相关,Al、Si 的分布与 Mn 呈负相关,这与宏观上岩石漆的微层理结构

一致,即暗色层更富集铁锰氧化物,亮色层更富集粘土矿物(Perry and Adams, 1978)。前人已报道岩石漆微层理揭示了微生物聚锰作用过程中的气候变化(例如 Krinsley *et al.*, 1995)。无论单偏光镜下还是背散射影像中,树枝晶切片均揭示了其与基质组分的密切交织结构,EDX 数据显示基质中 Mn 含量虽远低于树枝晶,但仍可达 5% 左右,远高于地壳平均值(0.16%),可充当树枝晶的物质来源。树枝晶的成因机制虽无定论,但种种特征表明其更可能是内生成因,即基质中的过饱和富锰溶液在岩石层面沉积而成(例如 Chopard *et al.*, 1991)。土壤铁锰胶膜中的内层富铁层与基质界限模糊,而外层富锰层与富铁层则界限清晰。在胶膜形成过程中,离子通过土壤裂隙与孔道在破裂面富集,而二价锰的标准氧化还原电势高于二价铁,表明二价锰比二价铁更难以被氧化,迁移性更好(Lindsay, 1979),因此能够在远离基质的地方富集形成富锰条带。

4 结论

(1) 岩石漆主要由水钠锰矿、赤铁矿、针铁矿和粘土矿物组成;树枝晶由锰钒矿组成;土壤铁锰胶膜由水钠锰矿、赤铁矿、针铁矿、钛铁矿和粘土矿物组成。

(2) 岩石漆呈层状或葡萄状,与下伏基岩有明显的分界线,宏观上具有典型的微层理结构,在微观上的表现即锰元素的周期性波动,其中 Fe 的分布与 Mn 呈正相关,Al、Si 的分布与 Mn 呈负相关。

(3) 黑色致密的树枝晶宏观上呈分枝状,极端富锰贫硅铝,与基质呈明显的交织结构。

(4) 黑色质软的土壤铁锰胶膜由黑色外层富锰层和黄棕色内层富铁层组成,外层富集重金属,且胶膜中的锰铁含量由外到内均逐渐减少。

References

- Allen C C. 1978. Desert varnish of the Sonoran Desert: optical and electron probe microanalysis [J]. *Journal of Geology*, 86(6): 743~752.
- Allen C, Probst L W and Flood B E. 2004. Meridiani Planum hematite deposit and the search for evidence of life on Mars-iron mineralization of microorganisms in rock varnish[J]. *Icarus*, 171: 20~30.
- Brewer R. 1976. *Fabric and Mineral Analysis of Soils*[M]. New York: Krieger Publishing Company.
- Chopard B, Herrmann H J and Vicsek T. 1991. Structure and growth mechanism of mineral dendrites[J]. *Nature*, 353: 409~412.
- Digregorio B E. 2002. Rock varnish as a habitat for extant life on Mars [A]. Hoover R B, Levin G V, Paepe R R, *et al.* *Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology IV*[C]. Bellingham, WA: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 120~130.
- Dorn R I. 1991. Rock varnish[J]. *American Scientist*, 79: 542~553.
- Dorn R I. 1998. *Rock Coatings*[M]. Amsterdam: Elsevier.
- Dorn R I. 2007. Rock varnish[A]. David J N and Sue J M. *Geochemical Sediments and Landscapes*[C]. Wiley-Blackwell, 246~297.
- Dorn R I and Oberlander T M. 1981a. Microbial origin of desert varnish [J]. *Science*, 213: 1245~1247.
- Dorn R I and Oberlander T M. 1981b. Rock varnish origin, characteristics and usage[J]. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 25: 420~436.
- Dorn R I and Oberlander T M. 1982. Rock varnish[J]. *Progress in Physical Geography*, 6: 317~367.
- Gao T, Glerup M, Krumeich F, *et al.* 2008. Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(34): 13134~13140.
- Glasby G P, McPherson J G, Kohn B P, *et al.* 1981. Desert varnish in southern Victoria Land, Antarctica[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 24(3): 389~397.
- Greenwood N N and Earnshaw A. 1984. *Chemistry of the Elements* [M]. Oxford: Pergamon Press.
- Hayden J D. 1976. Pre-altithermal archaeology in the Sierra Pinacate, Sonora, Mexico[J]. *American Antiquity*, 41(3): 274~289.
- Huang L, Hong J, Tan W F, *et al.* 2008. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutans in typical soils of subtropical China[J]. *Geoderma*, 146: 40~47.
- Huang L, Liu F, Tan W F, *et al.* 2009. Geochemical characteristics of selected elements in iron-manganese cutans and matrices of Alfisols in central China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 103: 30~36.
- Jongmans A G, Mulder J, Groenesteijn K, *et al.* 1996. Soil surface coatings at Costa Rican recently active volcanoes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 1871~1880.
- Julien C M, Massot M, Baddour-Hadjean R, *et al.* 2003. Raman spectra of birnessite manganese dioxides[J]. *Solid State Ionics*, 159: 345~356.
- Julien C M, Massot M and Poinssignon C. 2004. Lattice vibrations of manganese oxides-Part 1. Periodic structures[J]. *Spectrochimica Acta*

- ta Part A, 60: 689~700.
- Krinsley D. 1998. Models of rock varnish formation constrained by high resolution transmission electron microscopy[J]. *Sedimentology*, 45: 711~725.
- Krinsley D, Dorn R and Tovey N K. 1995. Nanometer-scale layering in rock varnish: implications for genesis and paleoenvironmental interpretation[J]. *Journal of Geology*, 103: 106~113.
- Krumbein W E. 1968. Über den Einfluß der Mikroflora auf die exogene Dynamik (Verwitterung und Krustenbildung) [J]. *Geologische Rundschau*, 58(2): 333~363.
- Lindsay W L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*[M]. New York: John Wiley and Sons.
- Liu T. 2003. Blind testing of rock varnish microstratigraphy as a chronometric indicator: results on late Quaternary lava flows in the Mojave Desert, California[J]. *Geomorphology*, 53: 209~234.
- Liu T and Broecker W S. 2000. How fast does rock varnish grow? [J]. *Geology*, 28(2): 183~186.
- Liu T and Broecker W S. 2007. Holocene rock varnish microstratigraphy and its chronometric application in the drylands of western USA[J]. *Geomorphology*, 84: 1~21.
- Loganathan P and Burau R G. 1973. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37 (5): 1277~1293.
- Mancinelli R L, Bishop J L and De S. 2002. Magnetite in desert varnish and applications to rock varnish on Mars[J]. *Lunar and Planetary Science*, 33: 1046.
- McKeown D A and Post J E. 2001. Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 86: 701~713.
- Padmanabhan E and Mermut A R. 1996. Submicroscopic structure of Fe-coatings on quartz grains in tropical environments[J]. *Clays & Clay Minerals*, 44: 801~810.
- Peel F P. 1960. Some aspects of desert geomorphology[J]. *Geomorphology*, 45: 241~262.
- Perry R S and Adams J B. 1978. Desert varnish: evidence for cyclic deposition of manganese[J]. *Nature*, 276: 489~491.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96: 3447~3454.
- Potter R M and Rossman G R. 1977. Desert varnish: the importance of clay minerals[J]. *Science* 196: 1446~1448.
- Potter R M and Rossman G R. 1979a. The manganese- and iron-oxide mineralogy of desert varnish[J]. *Chemical Geology*, 25: 79~94.
- Potter R M and Rossman G R. 1979b. Mineralogy of manganese dendrites and coatings[J]. *American Mineralogist*, 64: 1219~1226.
- Raymond R J, Guthrie G D, Bish D L, *et al.* 1992. Biomineralization of manganese within rock varnish[A]. Skinner H C and Fitzpatrick R. *Biomineralization: Processes of Iron and Manganese-Modern and Ancient Environments*[C]. Germany: Catena Verlag, 321~335.
- Ross S J, Franzmeier D P and Roth C B. 1976. Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 40(1): 137~143.
- Tan W F, Liu F, Li Y H, *et al.* 2000. Mineralogy of manganese oxide minerals in manganese nodules of several main soils in China[J]. *Pedosphere*, 10: 265~274.
- Taylor R M, McKenzie R M and Norrish K. 1964. The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2(2): 235~248.
- Tokashiki Y, Dixon J B and Golden D C. 1986. Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 1079~1084.
- Xu H F, Chen T H and Konishi H. 2010. HRTEM investigation of trilling todorokite and nano-phase Mn-oxides in manganese dendrites [J]. *American Mineralogist*, 95: 556~562.