

湖南新宁崑山丹霞红层天然半导体矿物的矿物学特征研究

肖育雄 黎晏彰 丁竑瑞 李艳 鲁安怀[†]

造山带与地壳演化教育部重点实验室, 环境矿物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; [†] 通信作者, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

摘要 在野外勘察的基础上, 采用原位和分离处理两种样品制备方法, 利用偏光显微镜(POM)、环境扫描电子显微镜(ESEM)、X射线能谱(EDX)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、电子探针(EPMA)、微区X射线衍射(XRD)、显微拉曼光谱(μ -Raman)和X射线荧光(XRF)技术, 揭示湖南新宁崑山丹霞红层中金属矿物的矿物学特征。结果表明, 该丹霞红层砂岩中的主要金属矿物铁钛氧化物以天然半导体矿物赤铁矿和锐钛矿为主, 红层中Fe和Ti元素的平均含量分别是非红层的2.8倍和2.4倍; 绝大部分铁钛氧化物以胶结物的形式赋存在大颗粒矿物(如石英、长石和云母)之间, 推测为红层中含钛硅酸盐矿物(钛铁矿或黑云母)风化之后经过淋滤作用原位沉积的产物。由于赤铁矿与首次在红层中发现的锐钛矿均具有半导体性质, 研究结果可为丹霞红层在地球表面的光催化性质和环境效应研究以及认识和理解白垩纪大洋红层与陆相红层的相互关系提供基础资料。

关键词 丹霞红层; 铁氧化物; 钛氧化物; 矿物学特征

Mineralogical Characteristics of Natural Semiconducting Minerals in Danxia Red Layers of Lang Mountain, Xinning, Hunan Province, China

XIAO Yuxiong, LI Yanzhang, DING Hongrui, LI Yan, LU Anhui[†]

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution (MOE), Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; [†] Corresponding author, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

Abstract After fieldwork, metallic minerals in the samples collected from the red layers of Danxia located in Lang mountain, Xinning, Hunan province, were characterized by complementary methods, including Polarizing Optical Microscope (POM), Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), Energy Dispersive X-ray analysis (EDX), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Electron Probe Micro-Analysis (EPMA), micro-area X-Ray Diffraction (XRD), micro-Raman spectra (μ -Raman), and X-ray fluorescence (XRF), either by *in situ* analysis or powder analysis. The dominant natural semiconducting minerals from the red layers of Danxia were hematite and anatase. In addition, the contents of iron and titanium in the red layers were 2.8 times and 2.4 times higher than that of the non-red layers, respectively. Mineralogical investigation revealed that the majority of Fe/Ti oxides were presented like cementating coarse silicate minerals (feldspar, quartz and biotite), suggesting these Fe/Ti oxides were formed exogenically after weathering and eluviation of Fe and Ti-bearing silicate minerals (ilmenite and biotite). Semiconducting properties exhibited by exogenic hematite and anatase in the red layers of Danxia can provide fundamental information to further study the photocatalytic properties and environmental effects of the Danxia red layers, and to understand the interrelationship between the Cretaceous oceanic red bed and continental red bed on the Earth's surface.

Key words Danxia landform; iron oxide; titanium oxide; characteristics of mineral

丹霞红层的沉积时代多为白垩纪。白垩纪是地质历史中极端温室气候的典型代表,期间发生众多重大地质事件,如大规模火山活动^[1-2]、大洋红层与富氧作用^[3-4]、白垩纪末生物集群绝灭事件^[5]等,这些事件可能是导致白垩纪各个圈层发生重大扰动的根本原因^[6]。白垩纪先后出现代表大洋缺氧事件的黑色页岩^[7]和富氧环境下形成的“白垩纪大洋红层”^[3-4],它们各自的形成原因以及两者之间的转变过程及机制,为揭示碳循环和温室气体变换的关系提供了新的途径^[8]。

传统的丹霞地貌研究集中在对形态特征、发育条件和演化过程等的定性描述和推论上。近年来,有关丹霞地貌发育演化时间尺度的定量测算及地貌成因的实验研究受到关注。朱诚等^[9]根据对浙江江郎山垂直贯穿于永康群红层的辉绿岩脉标本的K-Ar法测年结果(77.89 ± 2.6 Ma),认为当地红层盆地抬升的时代为晚白垩世。黄进^[10-11]通过丹霞地貌区河流阶地沉积样品的释光年龄测试,对丹霞地貌侵蚀速率进行定量测算。国外一般将红层归入砂岩地貌,在砂岩地貌发育过程和砂岩风化机理的微观、定量和实验研究方面较深入。Turner等^[12]通过对苏格兰北部泥盆纪红色砂岩的薄片分析和扫描电镜分析,认为冲积平原再沉积过程中的机械崩解作用可以使黑云母变成赤铁矿,并使岩层变成红色。Walker^[13]研究美国科罗拉多高原三叠纪红层Moenkopi组岩层中赤铁矿的特征,认为这些赤铁矿粒径极细,低于顺磁体的阈值,可能对该组红层岩体残余磁性的形成影响不大。目前一般认为,丹霞红层主要由一套含长石的石英砂岩组成,致色矿物为赤铁矿,但是,对丹霞红层中其他金属矿物的精细矿物学研究比较匮乏。

金属矿物不仅是金属资源的载体,还被认为具有环境属性^[14-15]。大多数金属矿物(如金属氧化物和硫化物矿物)属于半导体矿物,其在受到光辐射时会产生光电子-空穴对。在一定条件下分离出的电子或空穴分别具有还原和氧化的性质,可以被环境介质利用。与合成材料相比,天然矿物的杂质成分和晶格缺陷能够显著地增大对光辐射的响应范围,增强光催化活性^[15]。Inoue等^[16]1979年发现CO₂在TiO₂电极上可光致还原成甲醇和甲醛,揭示利用半导体光催化来固定碳,进而人工模拟光合作用的可能性。

本文以湖南新宁崑山丹霞红层为研究对象,采

用原位和分离处理两种样品制备方法,利用偏光显微镜、环境扫描显微镜、X射线能谱、高分辨透射电子显微镜、电子探针、显微X射线衍射、显微拉曼光谱和X射线荧光等技术,从宏观层面到微观层面,对丹霞红层中金属半导体矿物的形貌、赋存状态、元素分布、种类、粒径、化学成分和结构等特征进行系统的研究,以期揭示丹霞红层中天然半导体矿物的环境属性,建立与“白垩纪大洋红层”相对应的陆上响应机制。

1 地质背景

崑山位于资新盆地,是一座罕见的大型“丹霞地貌博物馆”。在地质历史上,资新盆地是中国丹霞地貌区升降运动幅度最大的红层盆地之一,伴随燕山运动形成的大规模NE-NNE向走滑断裂,发育一系列白垩纪—古近纪陆相断陷盆地,除具有楔状、块状、墙状、线状、柱状和拱状等典型的丹霞峰林地貌特征外,还完整地保存着丹霞地貌形成与发展各阶段的地貌遗迹^[17]。湖南东部地区因上地幔隆起发育裂谷盆地及溢流型碱性玄武岩,同位素年龄为91~142 Ma;衡阳盆地以西的邵阳—新宁一带,规模不等的串珠状山间断陷盆地沿断裂带发育,其中就有资源—新宁红层盆地^[18]。因此,本次采样的目标地层是形成于白垩纪的一套陆相紫红色碎屑岩,展布于崑山盆地中部,是崑山国家地质公园的主要地层,不整合覆盖于泥盆纪和石炭纪的地层及不同时期的花岗岩体之上。

2 样品的采集和处理

本研究的样品采自湖南新宁崑山国家地质公园以及与之接壤的广西资源八角寨国家地质公园(图1)。为了进行系统的对比分析,综合考虑采样点的代表性和分布的均匀性,选择崑山景区内天一巷、八角寨、天生桥、骆驼峰和紫霞洞等处的典型露头进行样品采集,并动用大型岩石电钻和挖掘机,在广西资源境内的大石冲不整合面和雷劈石两处进行深部未风化样品的采集。

砂岩样品松散易碎,制作光学显微镜薄片时先对样品进行注胶处理。用Spurr胶(按照4.10 g ERL 4221, 1.43 g DER 736, 5.90 g NSA 和 0.10 g DMAE的比例配置,70℃烘干8小时)浸渍,固化,垂直于样品表面切片,并尽量避开其中的砾石,制成若干厚约30 μm的薄片。

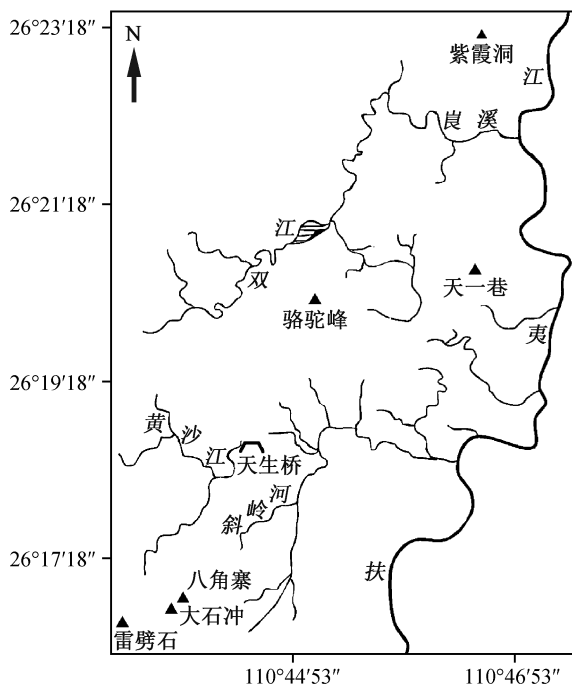


图1 采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

3 分析方法

首先在偏光显微镜(Nikon LV100POL)下对岩石薄片进行金属矿物初步定位。进行喷碳处理后,在高真空模式下进行原位环境扫描显微镜(QUANTA FEG 650)测试,工作电压为20 kV。同时,结合仪器配套的X射线能谱仪,对薄片中的典型区域进行单点元素分析。对代表性样品的薄片进行氩离子抛光和喷金处理后,运用高分辨场发射扫描电镜(FEI NanoSEM 430),在更微观的尺度上观察金属矿物的形貌和赋存状态,采用低真空模式(真空压强110 Pa)进行测试,工作电压为10 kV。

为了精确地测试元素的组成和含量,采用电子探针仪(EPMA-1720H)对薄片上已经定位的区域进行元素面扫成像分析。工作电压为15 kV,工作电流为10 nA,电子束斑直径为1 μm 。

用砂纸打磨去掉岩石薄片上的碳之后,利用Rigaku Rapid II R微区X射线衍射仪,对薄片中典型区域的金属矿物进行物相鉴定。工作电压为40 kV,工作电流为250 mA,扫描步长为1°/s。对于更加微小的矿物,采用显微拉曼光谱进行鉴定,激发波长为785 nm,功率为50 mW,狭缝宽度为65 μm ,采用静态光栅,样品单次扫描时间为30 s,累积扫描10次,测量误差为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$,数据获取范围为50~

1300 cm^{-1} 。

双目显微镜下挑选出的金属矿物集合体,用研钵充分研磨后置入到离心管中,用无水乙醇做分散剂,超声波处理10分钟后,用移液管取充分扩散的悬浮液,滴到碳支持膜上制成样品,在场发射高分辨透射电子显微镜(TECNAI F20)上进行测试,所得数据用Digital Micrograph version 3.6.5 (Gatan Ltd.)软件进行处理和计算。

4 红层样品的岩相学特征

经过野外勘察,绘制研究区局部地层剖面图(图2)。丹霞红层自下而上主要由一套紫红色粗砾岩、红色中砂岩和粉红色细砂岩组成,沿着大石冲-肖家河-崑笏街一线,可以看到红色砂岩与下伏灰岩之间的角度不整合面。

巨厚层的紫红色含砾砂岩-粗砾岩为一套洪积相沉积(图3(a)),砾石分选和磨圆程度均较低,成分多为灰岩角砾,推测来自下覆灰岩地层,为快速堆积的产物。厚层的红色中砂岩-粗砂岩逐渐过渡为河流相沉积(图3(b)),即从砾岩逐步过渡到砂砾岩,再逐步过渡到细砾石英砂岩,分选和磨圆程度都逐步提高。上部地层以薄层粉红色湖相泥质粉砂岩及粉砂岩为主(图3(c))。根据岩性与粒度的韵律性变化,推测其形成环境为内陆湖盆,从盆地边缘至中心,粒度逐渐减小,沉积环境趋于稳定。

图3(d)为天一巷采样点中砂岩的光学显微镜照片,鉴定为含云母的长石石英砂岩:云母呈板片状、发育解理;长石含量较高,发育双晶,矿物颗粒分选和磨圆较差;石英粒径小(0.1~0.5 mm),分选和磨圆较好。在反射光下,可以看到金属矿物分布于硅酸盐矿物周围(图3(e))。

5 红层金属氧化物的矿物学特征

部分样品的全岩主量元素分析结果(表1)显示,红层中除含大量Si、Al、Ca、Na和K等硅酸盐矿物中常见的元素外,还含一定量的Fe和Ti。与附近地层(大石冲不整合面)的灰岩相比,红层中Fe和Ti分别平均富集2.8倍和2.4倍。在电子探针的背散射模式(图4(a)~(c))下,丹霞红层中的金属氧化物主要以胶结物的形式赋存在大颗粒石英、长石和云母的周围。通过能谱面扫分析,证实该金属氧化物主要含Fe和Ti,与全岩元素分析的结果相呼应。在另一选定的观测区域,金属矿物赋存在云母夹层之间的缝

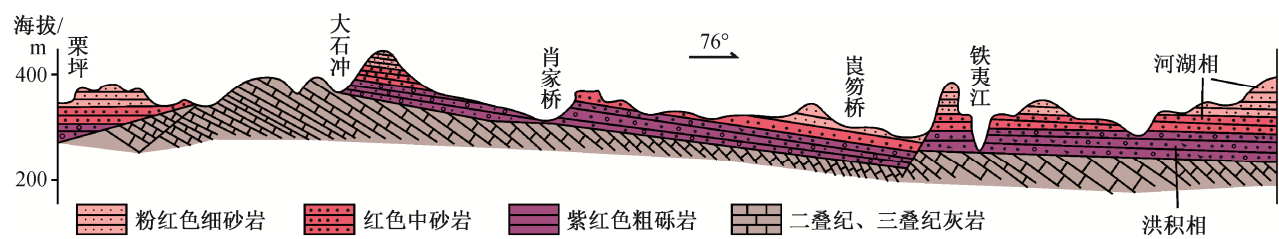
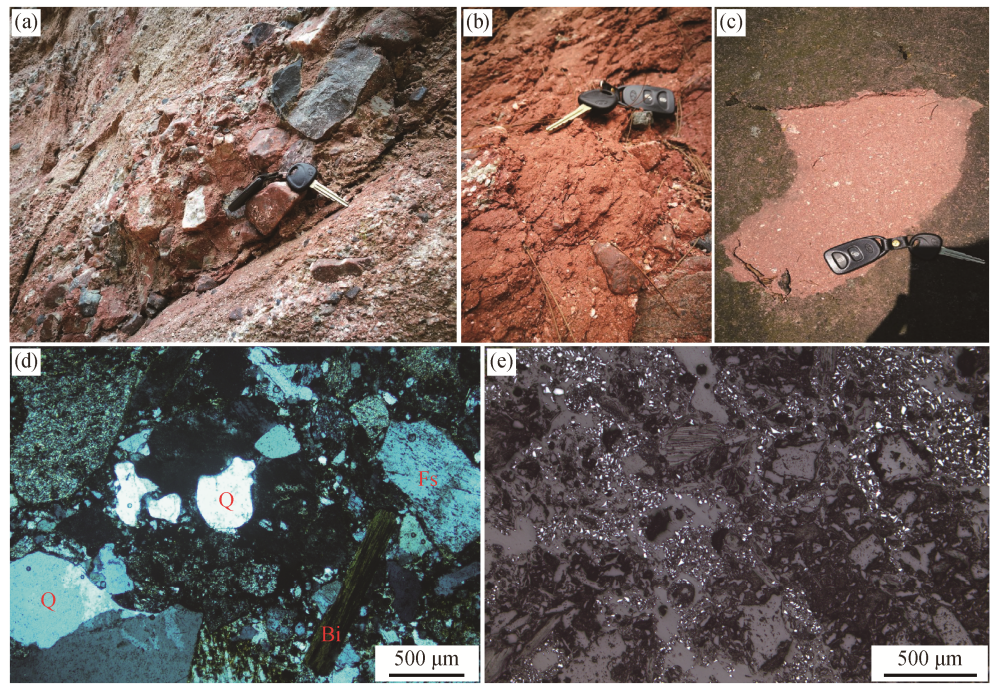


图 2 研究区地层剖面
Fig. 2 Stratigraphic section of the study area

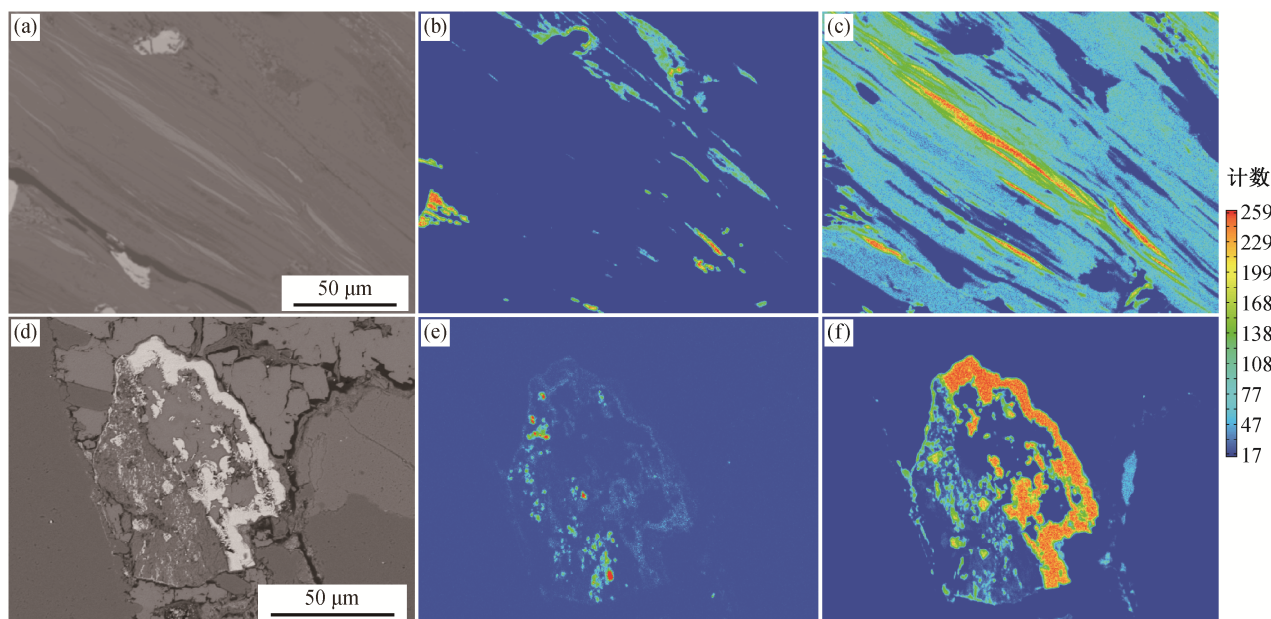


(a) 紫红色粗砾岩露头; (b) 红色中砂岩露头; (c) 粉红色细砂岩露头; (d) 天一巷采样点长石石英砂岩显微镜照片(正交偏光); (e) 骆驼峰采样点长石石英砂岩显微镜照片(反射光), 其中亮色为金属矿物, 粒径为几至几十微米。Q: 石英; Fs: 长石; Bi: 黑云母

图 3 研究区红层岩石野外照片和显微镜照片
Fig. 3 Field photos and micrographs of red rocks in the study area

表 1 典型样品的全岩主量元素分析结果(%)
Table 1 Concentration of major elements of selected samples in the form of oxide through XRF method (%)

分析项	天一巷(砂岩)	骆驼峰(粉砂岩)	八角寨(粗砂岩)	紫霞洞(硅质角砾岩)	大石冲不整合面	
					含砾砂岩	灰岩
SiO ₂	72.43	60.54	69.74	69.33	67.79	74.02
Al ₂ O ₃	14.59	19.36	15.60	14.67	16.98	12.69
Fe ₂ O ₃	1.30	4.09	1.67	1.69	3.26	0.86
CaO	0.84	1.15	2.14	3.49	0.53	3.09
MgO	1.19	3.71	1.52	1.76	2.33	1.13
K ₂ O	4.83	4.92	5.52	4.42	4.71	4.39
Na ₂ O	1.48	0.36	0.21	0.44	0.08	0.54
MnO	0.040	0.067	0.040	0.038	0.045	0.032
TiO ₂	0.165	0.573	0.190	0.199	0.379	0.125
P ₂ O ₅	0.139	0.166	0.025	0.081	0.016	0.072
烧失量	2.64	4.66	3.15	3.75	3.70	2.81
总和	99.64	99.59	99.8	99.86	99.82	99.74



(a) 选区 1 的背散射图; (b) 选区 1 的钛元素面扫图; (c) 选区 1 的铁元素面扫图;
(d) 选区 2 的背散射图; (e) 选区 2 的钛元素面扫图; (f) 选区 2 的铁元素面扫图

图 4 雷劈石和天生桥样品的金属矿物电子探针波谱面扫图像

Fig. 4 Element mapping under electron probe microanalysis of metal minerals from Leipishi and Tianshengqiao

隙中(图 4(d)~(f)), 推测是由于黑云母这类含 Fe 和 Ti 的硅酸盐矿物在低温蚀变过程中逐步释放出各类元素, 其中易溶于水的 K 和 Na 等元素随着流水的冲刷和淋滤被带走, 而难溶于水的铁钛氧化物则在这些发生蚀变的矿物周边原位沉积下来。表 1 中 Fe_2O_3 和 TiO_2 的平均含量分别为 2.4% 和 0.3%, 考虑到 Fe 和 Ti 并非全部来自金属矿物, 有少量可能存在于硅酸盐矿物(如黑云母)的晶格中, 故可将上述两个百分比值视为红层中铁钛金属氧化物矿物含量的最高值。

5.1 铁氧化物的矿物学特征

用氟离子抛光技术处理岩石薄片后, 在环境扫描电子显微镜下进行观测, 发现富含金属元素的矿物(亮色)赋存于大颗粒的硅酸盐矿物(暗色)空隙之间, 如图 5(a)所示。放大后观测到, 富金属矿物颗粒的粒径小于 $2\ \mu\text{m}$, 结晶程度较高, 晶形完整, 部分颗粒具有菱面体的晶体形貌(图 5(b))。对一个聚焦放大的矿物颗粒进行能谱检测, 发现其主要元素为 Fe, 结合其形貌特点, 推测为三方晶系的赤铁矿。

图 5(c)为红层样品局部富 Fe 区域的微区 X 射线衍射图谱, 通过物相比对, 鉴定其矿物为石英和赤铁矿。其中石英为三方晶系, 3 个强峰位于 25.6° , 25.5° 和 49.5° , 分别对应(100)、(011)和(112)3 组面网(参考标准卡片 PDF#89-8941)。其余衍射峰的物

相可以归属赤铁矿, 3 个强峰位于 33.2° , 35.6° 和 54.1° 处, 分别对应三方晶系 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(104)、(110)和(116)3 组面网(参考标准卡片 PDF#89-0599)。

在拉曼光谱测试中, 同样检测到三方晶系的赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的空间群为 D_{3d}^6 , 其布里渊区中心点 Γ 晶格振动模对称性的不可约表示为 $\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$ [19]。其拉曼活性包括两个 A_{1g} 声子振动模式(225 和 $498\ \text{cm}^{-1}$)以及 5 个 E_g 振动模式(247 , 293 , 299 , 412 和 $613\ \text{cm}^{-1}$)。所有样品中均检测到赤铁矿的拉曼谱带, 与标准数据(<http://rruff.info/>)几乎一致, 如图 5(d)所示。值得注意的是, 除 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征谱带外, 部分样品中还检测到杂峰, 可能来源于赤铁矿周围的物质或是其晶格内部类质同象原子的信号, 如天一巷、雷劈石和紫霞洞样品的 $464\sim 466\ \text{cm}^{-1}$ 谱带(图 5(c)中标记为*号)被归属 Si—O 振动模式 [20]。此外, 几乎所有样品都在 $670\ \text{cm}^{-1}$ 左右处出现一个较宽的谱带(图 5(c)中虚线位置), 被认为是因赤铁矿中引入少量 Al 和 Fe, 发生类质同象反应后导致的 $[\text{FeO}_6]$ 八面体轻微变形所致 [21]。由于 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 价态相同, 且刚玉(Al_2O_3)与赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)具有相同的晶体结构, 加上样品中存在长石和云母等含 Al 物相, 因此以各种方式从矿物晶格中淋滤出来的 Al 很容易以类质同象的方式进入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶格中。

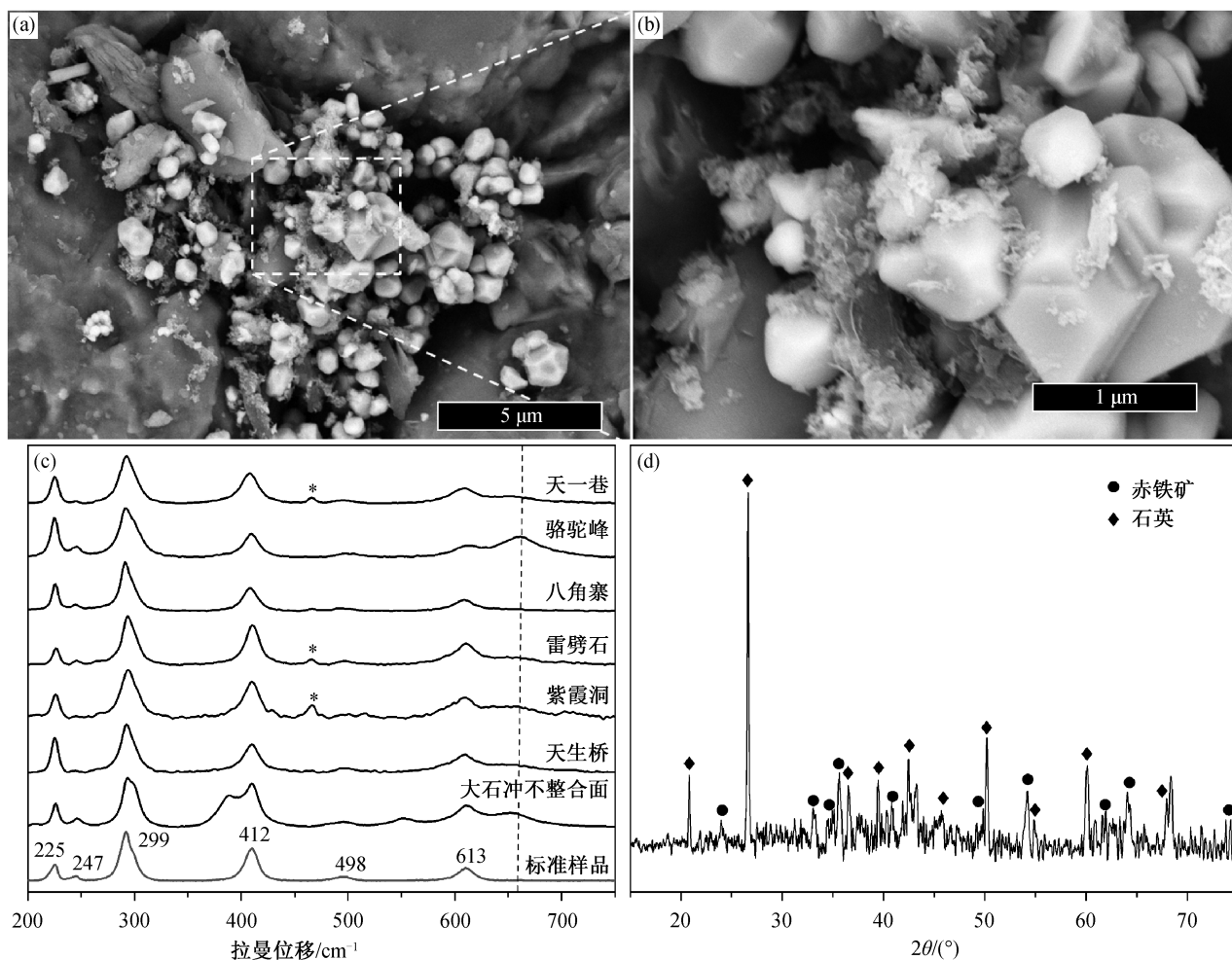


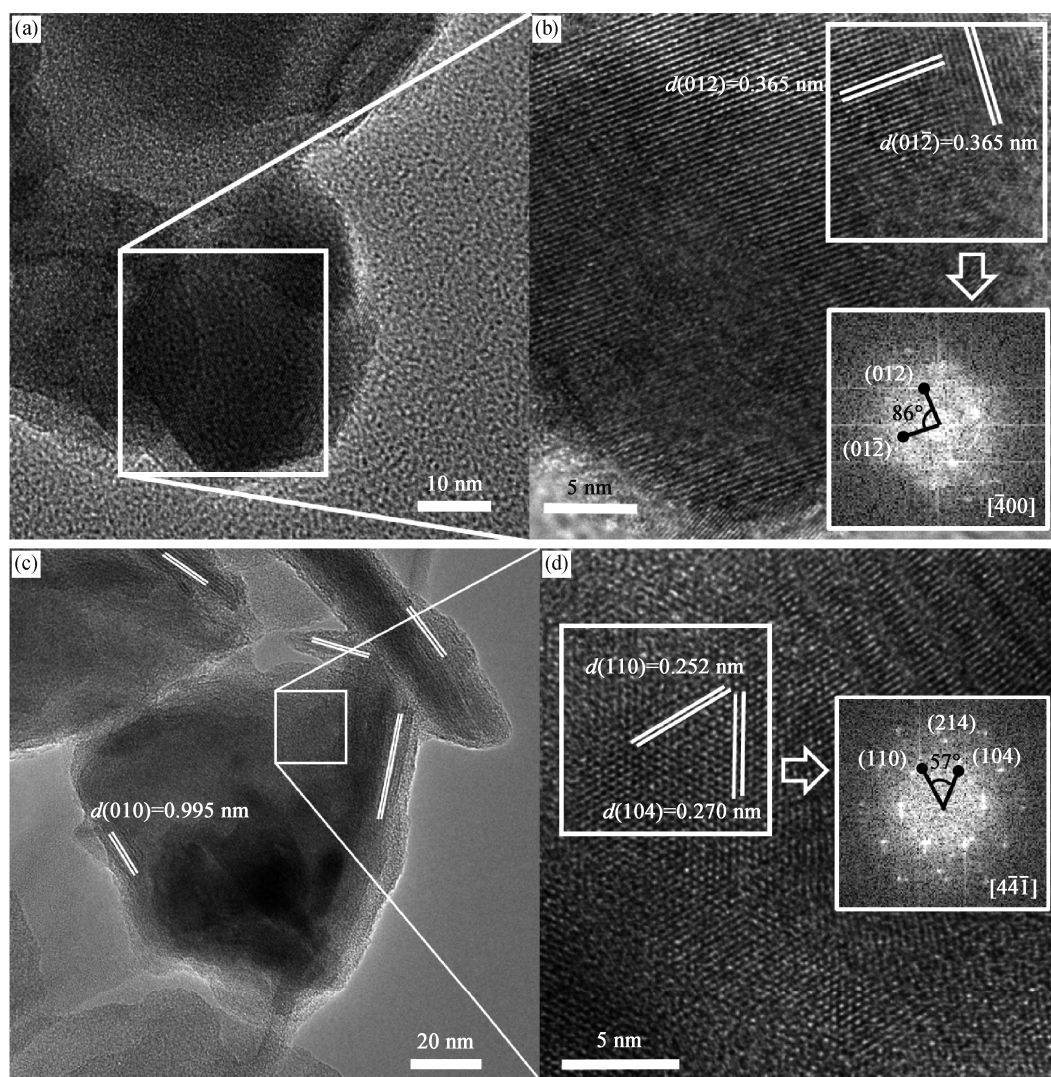
图 5 含铁矿物的高分辨环境扫描电子显微镜图片和显微拉曼及微区 X 射线衍射谱
 Fig. 5 High resolution environmental scanning electron micrograph & micro X-ray diffraction spectra and micro-Raman spectra of iron-bearing minerals

对于分散在样品中细小的纳米态矿物,微区 X 射线衍射与显微拉曼光谱的鉴定仍受限。我们利用透射电子显微镜(TEM),通过 EDX 成分分析,结合晶格条纹测量和选区电子衍射标定,获得纳米态矿物较准确的物相信息。图 6(a)为样品在 TEM 下的局部照片,蓝色框中为一近似六边形的矿物单颗粒,截面粒径约为 30 nm,推测为三方或者六方晶系,经过图像放大,获取高分辨率的 TEM 照片(图 6(b))。经过晶格条纹测量,发现两组等间距的面网,间距为 0.365 nm。

选取具有两组面网的正方形区域进行傅里叶变换处理,发现与衍射中心相邻的两个衍射斑点之间的夹角为 86°(图 6(b)右下角)。借助 XRD 卡片库数

据(PDF#89-0599),并结合晶面间距与晶面夹角的计算公式,确认该矿物颗粒为赤铁矿(α -Fe₂O₃)物相,出现的是(012)和(01 $\bar{2}$)晶面,晶带轴是[$\bar{4}00$]。另一矿物颗粒也被认定为赤铁矿物相(图 6(c)和(d))。经过测量,得到两组相交面网的间距为 0.270 和 0.252 nm,比对 XRD 标准卡片 PDF#89-0599,鉴定其分别属于(104)和(110)面网,在 FT 处理后的电子衍射图像中两者之间夹角为 57°,晶带轴为[$\bar{4}41$]。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱及透射电子显微镜等手段,从微米尺度到纳米尺度,系统地鉴定样品中的赤铁矿物相,发现其粒径分布范围广,且含量较高。

借助 TEM,还观测到针铁矿、磁赤铁矿和钛铁



(a)和(c)赤铁矿与针铁矿的 TEM 形貌图像(样品来自天一巷和骆驼峰); (b)和(d)赤铁矿的 TEM 二维晶格条纹图像与傅里叶变换选区电子衍射图谱

图 6 赤铁矿和针铁矿的透射电镜图像

Fig. 6 Transmission electron micrographs of hematite and goethite

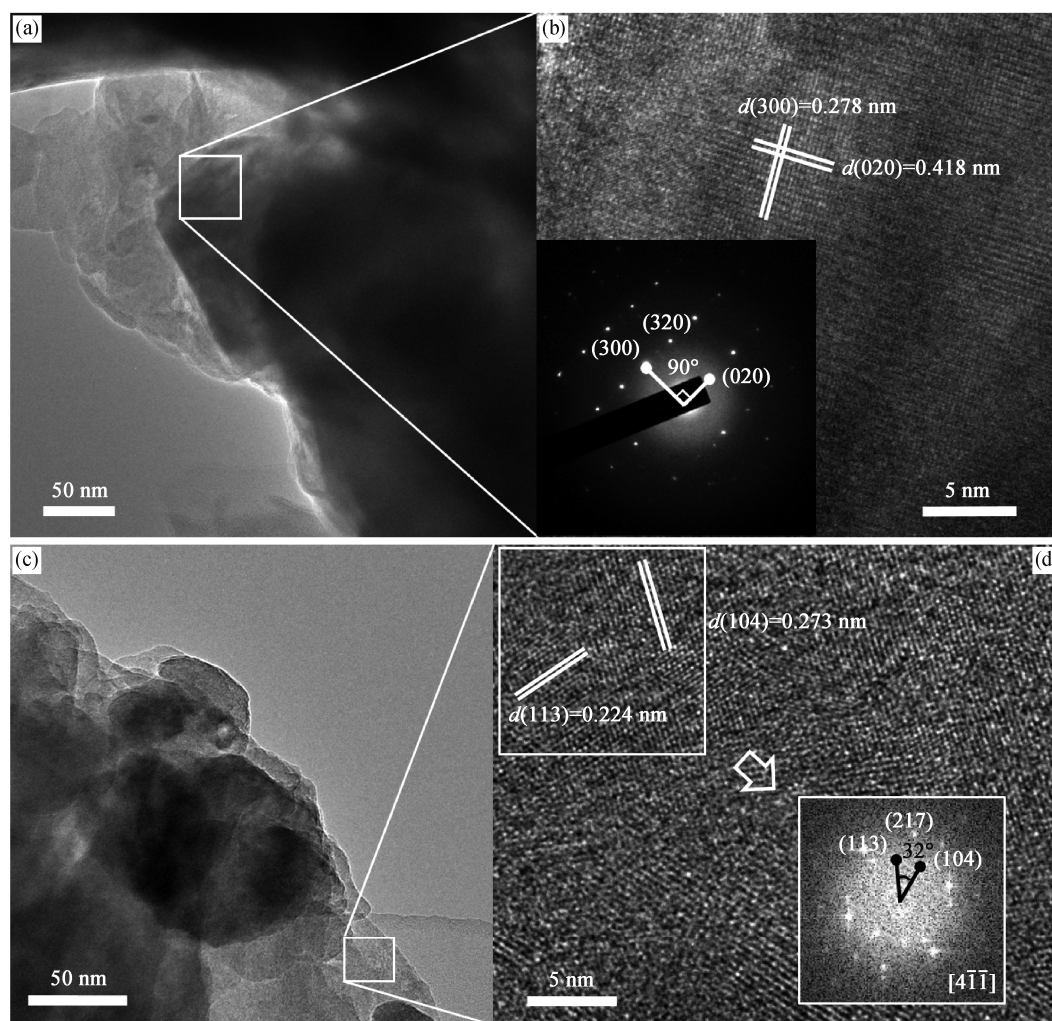
矿物相。其中,针铁矿在赤铁矿周围呈一维延伸的针状,长度在几十至几百纳米之间(图 6(c)和(d)),晶面间距为 0.995 nm,我们认为其为针铁矿的(010)晶面(参考标准卡片 PDF#81-0462)。

针铁矿与赤铁矿在空间上直接接触,说明两者在成因上可能有继承关系。在高分辨透射电子显微镜(HRTEM)下观察到磁赤铁矿具有规则的晶型,遵循立方晶系的结晶习性(图 7(a)),同时显示间距为 0.418 和 0.278 nm 的两组清晰的晶格面网,通过选区电子衍射图像(图 7(b)),确认其分别对应磁赤铁矿的(020)和(300)晶面(参考卡片 PDF#24-0081),两

者之间的夹角为 90° 。钛铁矿在高清晶格条纹相中(图 7(c)和(d))出现(113)和(104)晶面(参考卡片 PDF#89-2811),面网间距分别为 0.224 和 0.273 nm。在含有这两组面网的正方形区域进行傅里叶变换后得到电子衍射图像,测量得到(113)与(104)晶面之间的夹角为 32° ,证实其为钛铁矿,晶带轴为 $[4\bar{1}1]$ 。

5.2 钛氧化物的矿物学特征

利用环境扫描电镜(SEM)及其配备的能谱探头,观测到某些矿物颗粒呈规则的方块状晶型,能谱分析结果显示,这些矿物颗粒主要富集 Ti 和 O 两种元素(图 8(a)),显微拉曼光谱测试得到该钛氧化物的



(a) 磁赤铁矿 TEM 形貌图像(样品来自骆驼峰); (b) 磁赤铁矿 TEM 二维晶格条纹像与选区电子衍射图谱; (c) 钛铁矿 TEM 形貌图像(样品来自天生桥); (d) 钛铁矿 TEM 二维晶格条纹像与傅里叶变换选区电子衍射图谱

图 7 磁赤铁矿和钛铁矿透射电镜图

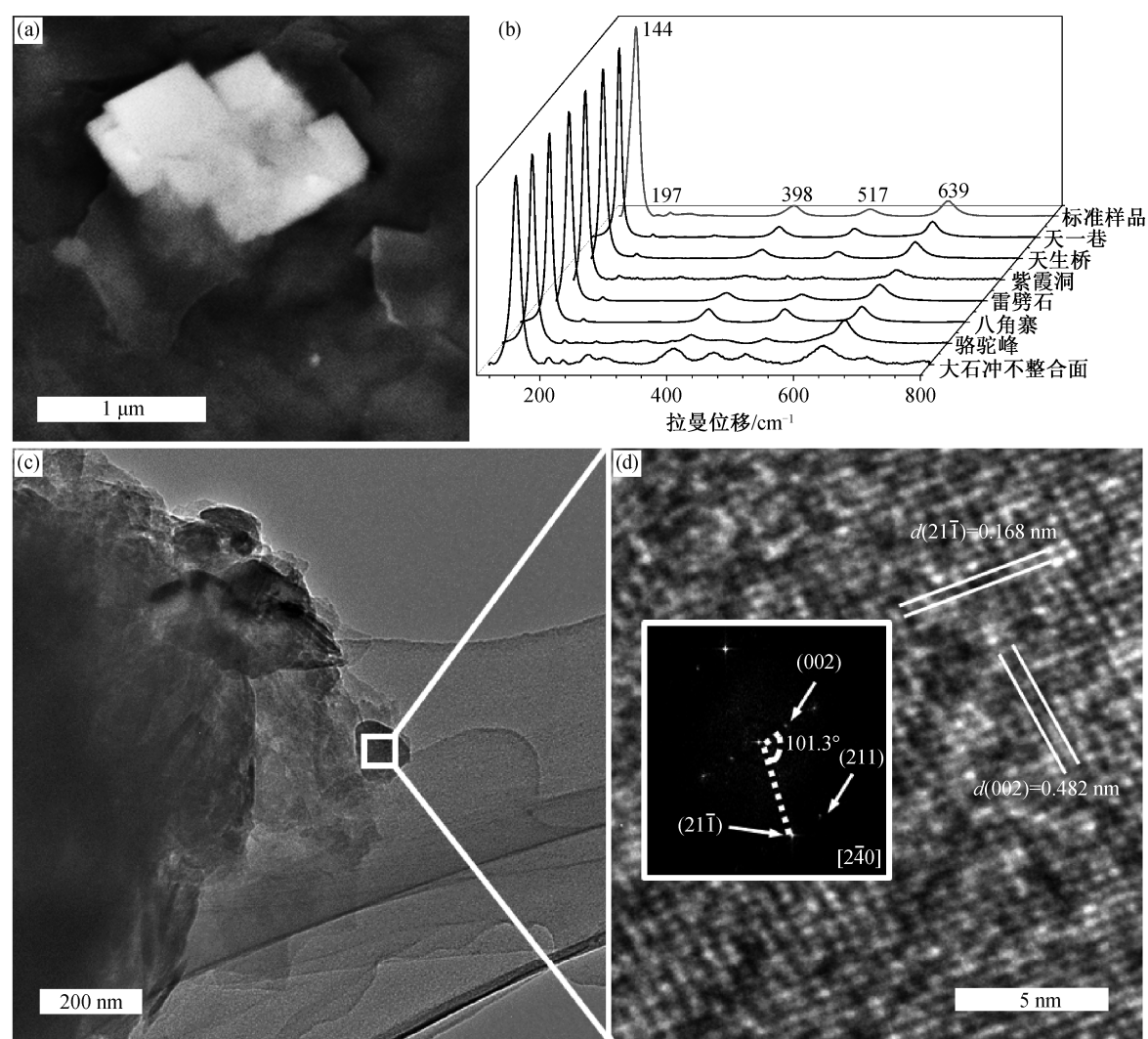
Fig. 7 Transmission electron micrograph of maghemite and ilmenite

物相是锐钛矿。根据群论预测,四方晶系的锐钛矿相 TiO_2 (空间群为 D_{4h}^{19}) 布里渊区中心点 Γ 晶格振动模对称性的不可约表示为 $\Gamma = A_{1g} + A_{1u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ 。 A_{1g} (513 cm^{-1})、 B_{1g} (399 和 519 cm^{-1}) 以及 E_g (144 , 197 和 639 cm^{-1}) 具有拉曼活性, 尖锐且强的 144 cm^{-1} 谱带属于 E_g 模式, 是锐钛矿区别于金红石相 TiO_2 的特征峰, 后者位于 143 cm^{-1} (B_{1g} 模式) 的拉曼谱信号强度较低^[22]。图 8(b) 显示石英砂岩样品的锐钛矿拉曼位移谱带, 与标准样品(<http://rruff.info/>) 的峰位和峰型几乎一致。

透射电子显微镜从更微观的尺度上揭示出锐钛矿的矿物信息。在一粒径约为 55 nm 的富 Ti 纳米态颗粒(图 8(c)) 放大获得的高分辨 TEM 晶格条纹图像

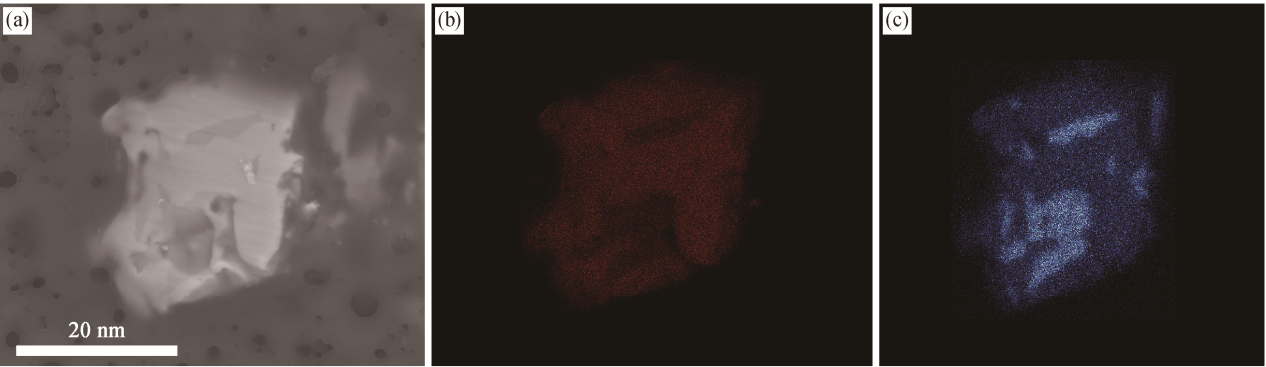
(图 8(d)) 中可以看到清晰的晶格条纹, 两组面网间距为 4.819 和 1.676 \AA 。经过傅里叶变换(图 8(d) 中小图) 后, 测量晶面夹角 (101.3°) 及对应的面网间距, 证实该矿物颗粒为四方晶系的锐钛矿单晶, 两组面网分别对应 (002) 和 $(21\bar{1})$ 晶面, 晶带轴方向为 $[\bar{2}40]$, 表明颗粒结晶程度较好。这是首次在丹霞红层中发现锐钛矿。

Papoulis 等^[23] 研究火山岩中黑云母的风化过程, 证实黑云母先风化成钛铁矿, 然后形成锐钛矿。我们观察到 Ti 在云母族矿物中富集(图 4(b) 和 (e)), 在另一矿物颗粒中观察到 Fe 和 Ti 同时存在(图 9), 两种元素的浓度在空间上形成互补的关系, 推测该矿物颗粒已完全风化为富 Fe 矿物和富 Ti 矿物。



(a) SEM 下锐钛矿的矿物形貌(样品来自雷劈石); (b) 不同地层中锐钛矿与标准样品的拉曼光谱; (c) TEM 下纳米锐钛矿的形貌(样品来自紫霞洞); (d) TEM 下锐钛矿的高分辨率晶格条纹相与傅里叶变换图像

图 8 锐钛矿透射电镜图
Fig. 8 Transmission electron micrograph of anatase



(a) 背散射图; (b) 铁元素面扫图; (c) 钛元素面扫图

图 9 骆驼峰钛铁矿颗粒中元素 Fe 和 Ti 的分布
Fig. 9 Elemental distribution of Fe and Ti in an ilmenite particle collected from Luotoufeng

6 结语

本研究应用多种测试方法,系统地研究丹霞红层中铁、钛氧化物的矿物学特征,得到如下结论。

1) 铁、钛氧化物为丹霞红层砂岩中主要的天然半导体矿物,其中赤铁矿为红层的致色矿物。首次在丹霞红层中发现锐钛矿。此外,丹霞红层中有少量针铁矿、磁赤铁矿和钛铁矿。

2) 钛氧化物与铁氧化物在空间上呈接触关系,推测成因为红层中钛铁矿或黑云母之类含钛硅酸盐矿物风化后,经过淋滤作用而在原位沉积。

参考文献

- [1] Larson R L. Latest pulse of Earth: evidence for a mid Cretaceous superplume. *Geology*, 1991, 19: 547–550
- [2] Jones C E, Jenkyns H C. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, 2001, 301: 112–149
- [3] Hu X M, Jansa L, Wang C S, et al. Upper Cretaceous oceanic red beds (CORBs) in the tethys: occurrences, lithofacies, age and environments. *Cretaceous Research*, 2005, 26: 3–20
- [4] Wang C S, Hu X M, Sarti M, et al. Upper Cretaceous oceanic red beds in southern Tibet: a major change from anoxic to oxic, deep-sea environments. *Cretaceous Research*, 2005, 26: 21–32
- [5] Walliser O H. Global events in the Devonian and Carboniferous // Walliser O H. Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic. Berlin: Springer, 1996: 225–250
- [6] 马宗晋, 杜品仁, 卢苗安. 地球多圈层的相互作用. *地学前缘*, 2001, 8(1): 3–8
- [7] Schlanger S O, Arthur M A, Jenkyns H C, et al. The Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event, I. stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine $\delta^{13}\text{C}$ excursion // Brooks J, Fleet A J. Marine petroleum source rocks. Geological Society Special Publication, 1987, 26: 371–399
- [8] 王成善, 胡修棉. 白垩纪世界与大洋红层. *地学前缘*, 2005, 12(2): 11–21
- [9] 朱诚, 彭华, 李中轩, 等. 浙江江郎山丹霞地貌发育的年代与成因. *地理学报*, 2009, 64(1): 21–32
- [10] 黄进. 丹霞地貌发育几个重要问题的定量测算. *热带地理*, 2004, 24(2): 127–130
- [11] 黄进. 丹霞地貌区地壳上升速率公式改进及其意义. *经济地理*, 2006, 26(增刊): 8–13
- [12] Turner P, Archer R. The role of biotite in the diagenesis of red beds from the Devonian of northern Scotland. *Sedimentary Geology*, 1977, 19: 241–251
- [13] Walker T R. Nature and origin of hematite in the Moenkopi Formation (Triassic), Colorado Plateau: a contribution to the origin of magnetism in red beds. *Journal of Geophysical Research*, 1981, 86(B1): 317–333
- [14] 鲁安怀. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(4): 323–331
- [15] 鲁安怀. 矿物学环境属性研究新进展(代序). *岩石矿物学杂志*, 2015, 34(6): 795–802
- [16] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 1979, 277: 637–638
- [17] 黄进. 崑山丹霞地貌. 北京: 科学出版社, 2011
- [18] 任纪舜, 王作勋, 陈炳蔚, 等. 从全球看中国大地构造——中国及邻区大地构造图简要说明. 北京: 地质出版社, 2000
- [19] Romcevic N, Kostic R, Romcevic M, et al. Raman scattering from ZnO (Fe) nanoparticles. *Acta Physica Polonica*, 2008, 114(5): 1323–1328
- [20] Pine A S, Tannenwald P E. Temperature dependence of Raman linewidth and shift in α -quartz. *Physical Review*, 1969, 178(3): 1424–1430
- [21] Zoppi A, Lofrumento C, Castellucci E M, et al. Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe_2O_3 . *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39(1): 40–46
- [22] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO_2 . *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, 7(6): 321–324
- [23] Papoulis D, Tsoliskatagas P, Kalampounias A G, et al. Progressive formation of halloysite from the hydrothermal alteration of biotite and the formation mechanisms of anatase in altered volcanic rocks from Limnos Island, northeast Aegean Sea, Greece. *Clays & Clay Minerals*, 2009, 57(5): 566–577