

Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 的致色作用: 来自意大利白垩纪 远洋红色灰岩的启示

蔡元峰^{1, 2)}, 李响¹⁾, 潘宇观²⁾, 胡修棉^{1, 2)}

1) 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京, 210093;

2) 南京大学地球科学系, 南京, 210093

内容提要: 本文首先详细研究了含 Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 的致色矿物菱锰矿、鲕状赤铁矿、云母赤铁矿和镜铁矿的可见光吸收光谱及其一阶导数谱, 鲕状赤铁矿、云母赤铁矿和镜铁矿的可见光吸收一阶导数谱的红光区的吸收谷的位置的变化表明随赤铁矿结晶度的降低, 吸收谷由 586.4nm 移至 577.4nm, 而菱锰矿展示出了 Mn²⁺ 的因电子跃迁产生的四个典型吸收及其一阶导数谱上 577nm 的吸收谷的强度比赤铁矿相应谷的强度低一个数量级, 表明其电子跃迁的致色机理与赤铁矿的染色机理完全不同。依据赤铁矿的结晶度和鲕状赤铁矿与大洋红层中赤铁矿的沉积成因相似的原则遴选出鲕状赤铁矿为含 Fe³⁺ 致色矿物, 依据菱锰矿是和方解石具有相似结构且为红色的原则选取菱锰矿为含锰致色矿物, 并佐以化学纯氧化镁为基体配制了一系列的含菱锰矿、鲕状赤铁矿和菱锰矿及鲕状赤铁矿的两相或三相混合物。详细研究了三类混合物的可见光吸收光谱的一阶导数谱, 发现含菱锰矿和含鲕状赤铁矿在 573nm 附近均存在一吸收谷, 鲕状赤铁矿的重量分数低至 0.05% 时仍可见一明显吸收谷且该吸收谷移至 565nm 附近, 菱锰矿在低至 0.50% 时也可见这一吸收且在低至 0.11% 时仍可显示出菱锰矿的信息, 其 575nm 的吸收峰未见偏移, 混合物可见光一阶导数吸收谱上鲕状赤铁矿的 575nm 附近的吸收谷的强度随鲕状赤铁矿的重量分数的升高而增强, 而所有的配制混合物中该吸收谷的位置低于 577.4nm 的事实也表明为使致色矿物和氧化镁混合均匀的研磨降低了赤铁矿的结晶度。本研究表明 Mn²⁺ 的电子跃迁激发和细小、结晶差的赤铁矿的染色共同造就了意大利白垩纪远洋红色灰岩的红色。

关键词: 菱锰矿; 鲕状赤铁矿; 致色作用; CORBs

白垩纪大洋红层(CORBs)的出现揭示了一个富氧的大洋, 其在全球范围中的广泛分布表明该富氧环境具有全球意义, 因而针对白垩纪的大洋红层的研究成为全球的研究热点之一。白垩纪大洋红层的红色成因研究成为白垩纪研究中被频繁关注的问题之一。已有研究均认为赤铁矿致色是导致白垩纪的大洋红层呈红色的根本原因(Channell 等, 1987; Torrent et al., 1987; Deaton et al., 1991; Eren et al., 1999; 胡修棉等, 2006)。

众所周知, 过渡族元素中除铁外, 尚有多种离子可以致红色, 如 Mn²⁺ 和 Ti⁴⁺ 等。白垩纪大洋红层的红色是否和这些元素相关? 本文以意大利 Contessa Quarry 剖面红色灰岩(Hu et al., 2006)为研究对象, 通过电子顺磁共振研究表明, Mn²⁺ 是以类质同象替代 Ca²⁺ 的方式进入方解石的晶格的, 也

就是说该方解石为一含锰的方解石, 而已有资料表明锰方解石呈淡粉红色(PDF2-02-0714), 在紫外光照射下呈鲜明的粉红色荧光。这就表明, Mn²⁺ 也参与致色。本文旨在探寻白垩纪大洋红层的红色的致色离子, 为此遴选了鲕状赤铁矿和菱锰矿为含 Fe³⁺ 和 Mn²⁺ 致色离子的致色矿物, 佐以方解石(化学纯氧化镁)为基体配制了一系列的混合物, 通过对其可见光吸收光谱的研究以期揭示大洋红层呈红色的原因。

1 样品与实验方法

在本文中, 红色灰岩采自意大利 Gubbio 镇 Contessa Quarry 剖面, 为一典型的白垩纪 Turonian 期远洋红色灰岩(Hu et al., 2006)。作者选取了鲕状赤铁矿(oolitic hematite)、菱锰矿

注: 本文为国家“973”项目(编号 2006CB701402)资助的成果。

收稿日期: 2007-08-28; 改回日期: 2007-11-02; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 蔡元峰, 1971年生。矿物学博士, 副教授, 现从事硫化物矿物、碳酸盐矿物和粘土矿物学研究。电话: 025-83597197; Email: caiyf@nju.edu.cn.

(rhodochrosite)和方镁石(periclase)进行了配比(如表 1),获得了一系列两相和三相的红色样品,将其分别定名为 HP-n、RP-m 和 HRP-k(其中 n、m、k 为自然数),并用可见光漫反射光谱技术进行了表征。其中鲕状赤铁矿采自河北宣化庞家堡,云母赤铁矿产地不明,镜铁矿采自意大利 Sicily 州 Elba 岛的 Rio Marina,菱锰矿采自美国 Montana 州的 Butte 地区,以上样品均为南京大学地球科学系矿物教研室标本。方镁石为人工合成的化学纯级的氧化镁试剂。

表 1 含不同重量分数赤铁矿和菱锰矿的混合物(%)

Table 1 The mixtures with different weight fractions of hematite and rhodochrosite (%)

n, m, k	HP	HRP	RP
1	0.05	0.05	0.06
2	0.10	0.10	0.11
3	0.15	0.25	0.29
4	0.20	0.58	0.51
5	0.25	1.00	1.04
6	0.35		10.00
7	0.50		
8	1.00		

所有样品的电子顺磁共振测试均是在南京大学分析测试中心的德国 Bruker 公司生产的 X 波段 ER200 型电子自旋共振波谱仪上完成,测试条件为:微波频率为 9.76GHz,功率为 19.920mW,信号转换时间为 81.920ms,时间常数为 40.960ms,所有样品粉末样、重量均为 0.1000g。全部样品的可见光吸收光谱的测试工作均是在南京师范大学分析中心的美国 Varian 公司生产的 Cary 5000 型紫外/可见/近红外分光光度计上完成的。

2 实验结果

2.1 大洋海相碳酸盐的电子自旋共振波谱(ESR)

图 1 给出了意大利红色碳酸盐的 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的电子顺磁共振波谱,如图 1a 所示, Mn^{2+} 的 ESR 波谱显示了典型的位于八面体配位的 Mn^{2+} 电子共振信号,其波谱显示了两套电子共振信号,其中心磁场分别位于 3483.6657GHz 和 3473.3280 GHz,且出现了禁戒跃迁,表明 Mn^{2+} 处于一种变形的八面体配位中。而 Fe^{3+} 的信号被淹没在 Mn^{2+} 的信号中(图 1b),也表明了 Fe^{3+} 的量要远小于 Mn^{2+} 的量。

2.2 配比混合物的可见光吸收光谱

图 2 给出了鲕状赤铁矿和菱锰矿的可见光吸收

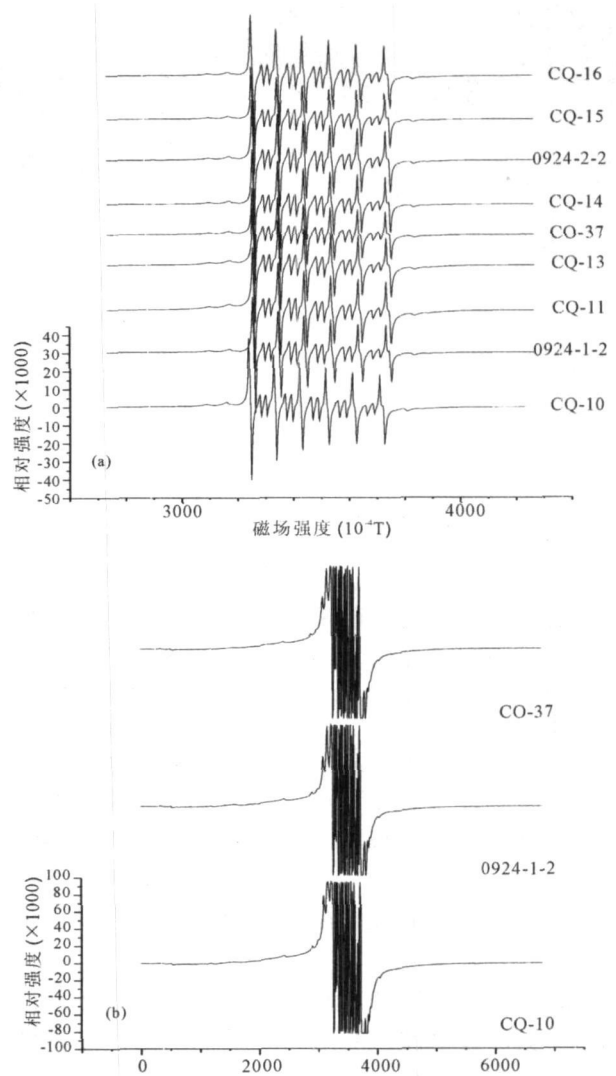


图 1 红色灰岩的 Mn^{2+} (a) 和 Fe^{3+} (b) 电子自旋共振波谱
Fig. 1 The Mn^{2+} and Fe^{3+} ESR spectra of red limestone

光谱图及其一阶导数谱。如图 2a 的一阶导数谱所示,赤铁矿在 570nm 附近出现了一个吸收谷。如图 2b 的一阶导数谱所示,菱锰矿在 577nm 处出现了一个吸收谷,除此之外还出现了 368.4nm、409.6 和 467nm 的 3 个吸收谷。

图 3、4 和 5 分别给出了不同重量分数的 HP、HRP 和 RP 的可见光吸收光谱的一阶导数图,如图 3 所示,不同含量的 HP 混合物的一阶导数图上在 572.8nm 处出现了一个稳定的吸收谷,随赤铁矿含量的降低在短波长一侧的 560nm 出现了一个吸收谷,该吸收谷随赤铁矿含量的降低而变得明显;如图 4 所示,不同 HRP 混合物的一阶导数图上在 575nm 附近出现了一个吸收谷,随赤铁矿和菱锰矿含量的降低在短波长一侧亦 564 nm 附近出现一吸收谷;

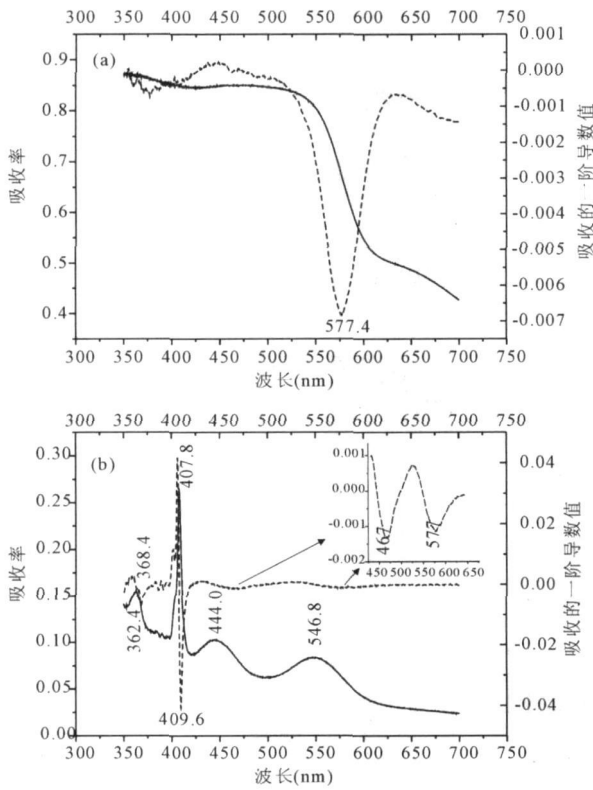


图 2 鲕状赤铁矿(a)和菱锰矿(b)的可见光吸收光谱及其一阶导数谱

Fig. 2 The visible absorption spectra and their 1st derivative spectra of oolitic hematite(a) and rhodochrosite(b)

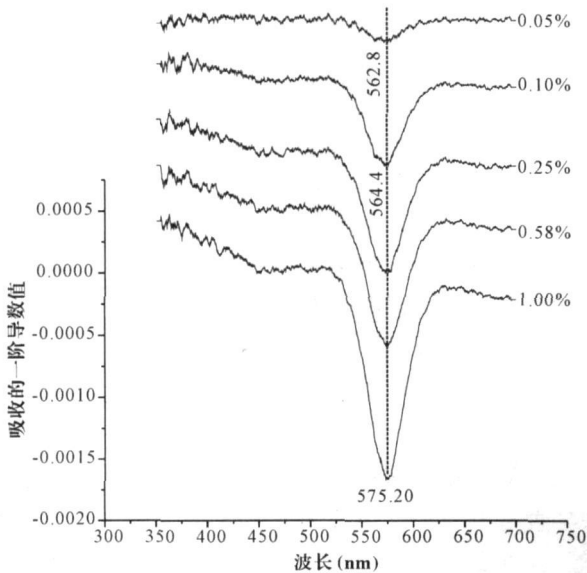


图 4 鲕状赤铁矿、菱锰矿和方镁石混合物的可见光吸收光谱之一阶导数谱

Fig. 4 The visible absorption spectra and their 1st derivative spectra of the ternary mixtures comprised by oolitic hematite, rhodochrosite and periclase

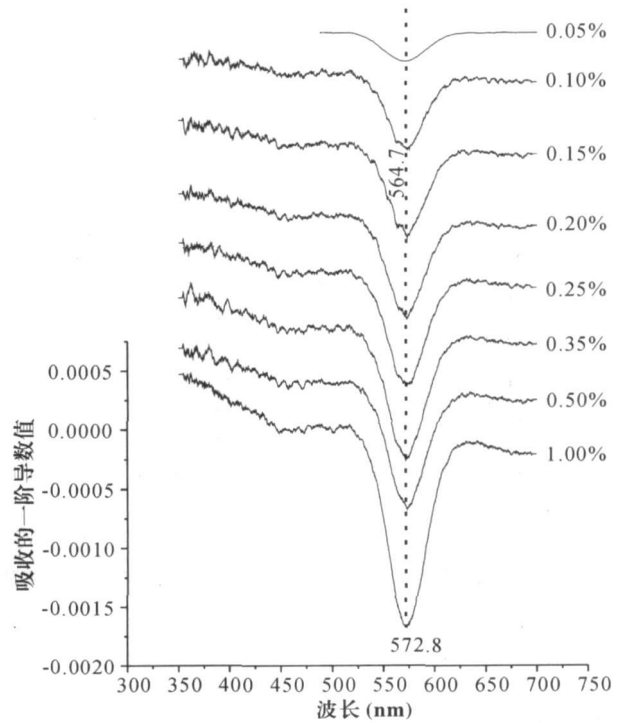


图 3 鲕状赤铁矿和方镁石混合物的可见光吸收光谱之一阶导数谱

Fig. 3 The visible absorption spectra and their 1st derivative spectra of the mixtures comprised by oolitic hematite and periclase

如图 5 所示,不同含量的菱锰矿和方镁石的混合物的一阶导数图中不同程度地出现了菱锰矿的信号,在菱锰矿含量低至 0.29% 时仍可辨认出菱锰矿的信号,但其在 577nm 处的吸收谷却不能被检出。

3 讨论

笔者在配置 HP 混合物样品之前,选择了包括鲕状赤铁矿、云母赤铁矿和镜铁矿在内 3 个赤铁矿的纯样进行了对比测试,发现了随赤铁矿结晶度的降低,570nm 附近的吸收谷由 586.4nm (镜铁矿) 偏移至 577.4nm (鲕状赤铁矿) (图 6)。由图 6 还可看出,鲕状赤铁矿的吸收谷的深度要比云母赤铁矿和镜铁矿的深度高一个数量级,表明鲕状赤铁矿比云母赤铁矿和镜铁矿的染色能力要高一个数量级。据此,笔者推测,结晶越差的赤铁矿,其染色能力就越强,在光谱上吸收谷或反射峰出现的位置就越靠近绿光区。

又因笔者在配制含鲕状赤铁矿 (HP)、含鲕状赤铁矿和菱锰矿 (HRP) 及含菱锰矿混合物 (RP) 时采用的是方镁石基体 (其摩氏硬度为 6.0), 配制三类

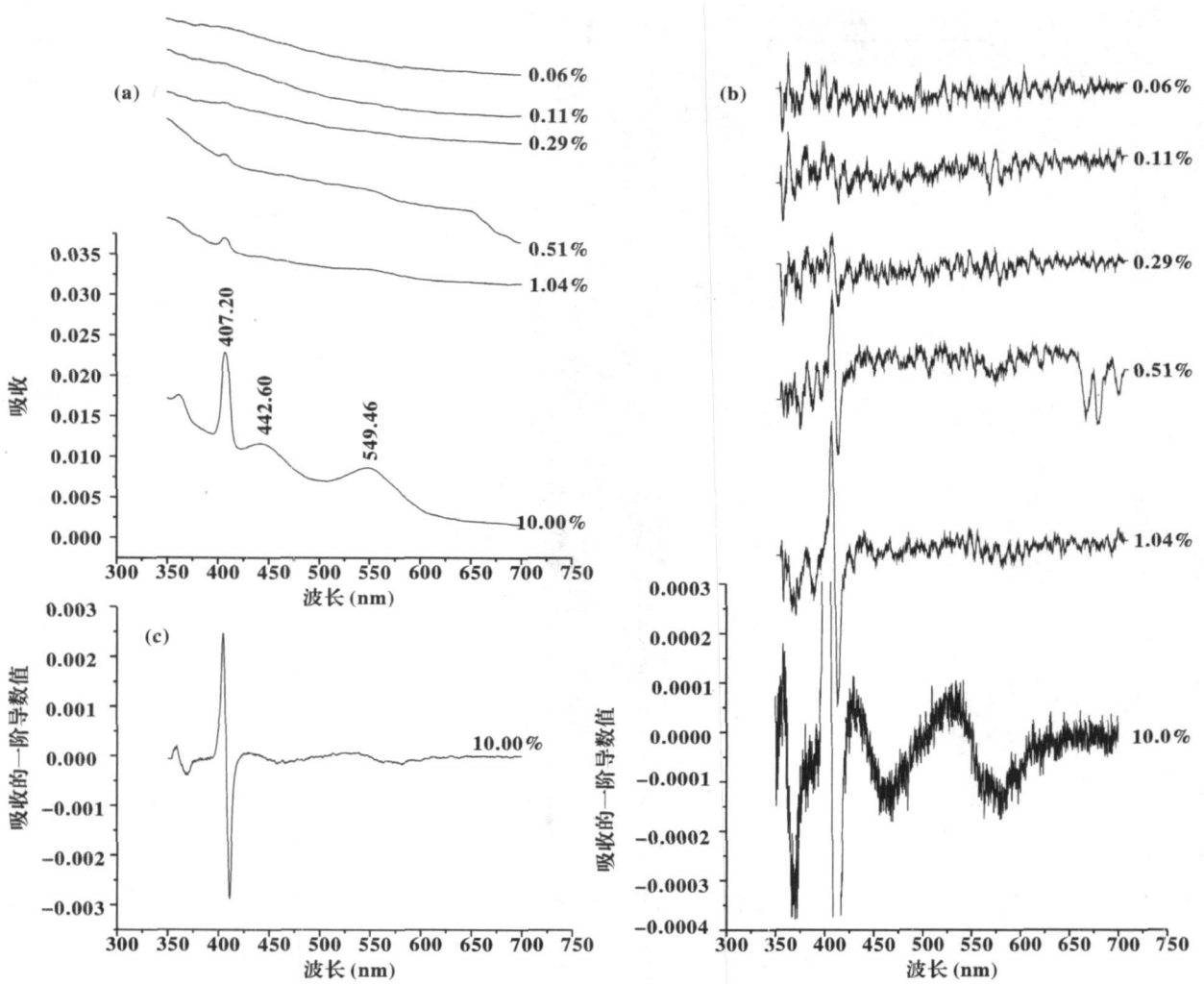


图 5 菱锰矿和方镁石混合物的可见光吸收光谱之一阶导数谱

Fig. 5 The visible absorption spectra and their 1st derivative spectra of the mixtures comprised by rhodochrosite and periclase (a)—菱锰矿和方镁石混合物的可见光吸收光谱图; (b)—a 图中各种含量混合物的一阶导数图; (c)—10%含量的混合物的一阶导数图

(a)—The visible absorption spectra of the mixtures by rhodochrosite and periclase; (b)—1st derivative spectra of different ratios of the mixture; (c)—1st derivative spectra of different ratios of 10% mixtures

混合物时均充分研磨了样品以使致色矿物和基体充分混合均匀, 这样的研磨可能导致部分赤铁矿晶体的结晶度降低。笔者在研磨鲕状赤铁矿、云母赤铁矿和镜铁矿时还发现只有鲕状赤铁矿在玛瑙研磨上沾染的比较明显, 而后两者均未发生沾染现象。上述事实表明, 鲕状赤铁矿具有极强的染色能力, 其含量低至 0.05% (本文) 或 0.01% (Deaton 和 Balsam, 1991) 时在可见光吸收或反射光谱的 565nm 附近均可见一吸收或反射信号。

本文以方镁石为基体合成的含鲕状赤铁矿 (HP)、含鲕状赤铁矿和菱锰矿 (HRP) 及含菱锰矿混合物 (RP) 的可见光吸收光谱的结果显示, 随鲕状赤铁矿的含量的降低, HP 和 HRP 的图谱上在

560nm 出现一个新吸收谷, 而 RP 的图谱上则未出现这种现象, 这表明出现 560nm 吸收谷信号是由于鲕状赤铁矿的结果。Deaton 和 Balsam (1991) 在测试以方解石为基体合成含赤铁矿的混合物的可见光反射光谱时, 在混合物的可见光吸收光谱上的 565nm 或 575nm 处出现一个反射峰, 他们发现随赤铁矿含量的增加反射峰的波长变长。

远洋红色灰岩的电子顺磁共振波谱上出现了 Mn^{2+} 的电子跃迁的、典型的 6 个电子共振信号, 并且出现了超精细分裂。在该波谱上可见中心磁场分别位于 3483.6657GHz 和 3473.3280GHz 处的两套电子共振信号, 该信号表明 Mn^{2+} 处于一种变形的八面体中, 它作为 Ca^{2+} 的类质同相替代存在于方

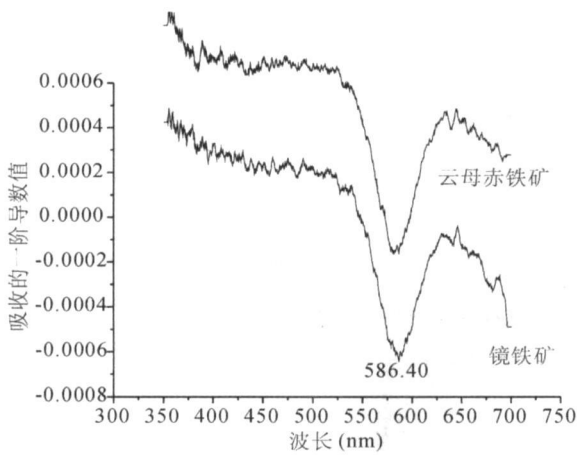


图 6 云母赤铁矿和镜铁矿的可见光吸收光谱之一阶导数谱

Fig. 6 The visible absorption spectra and their 1st derivative spectra of mica hematite and specularite

解石的晶格中。这与其化学成分分析中发现的 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 是协同变化的规律是一致的 (Hu and Cheng, in press)。而由于 Mn^{2+} 的类质同相替代使得方解石的晶体结构发生了一定的变形, 同时其衍射线将向高角度发生一定的偏移, 当替代达到一定量时将使得方解石显粉红色, 如锰方解石即为红色 (PDF2-02-0714)。

由菱锰矿的可见光吸收光谱(图 2b)可知, 菱锰矿在紫光区有强而显著的吸收峰, 表明菱锰矿的红色主要源于紫光区的发射。又如图 5 所示的 RP 混合物的可见光吸收光谱可见, 407.2nm 的紫光吸收随菱锰矿含量由 10% 降低至 0.29% 时尤清晰可见, 在含量为 0.11% 的谱上也可见一分辨率较差的较宽小峰, 同时在其一阶导数谱上也可见该信号随菱锰矿含量降低逐渐减弱, 虽然当菱锰矿的含量低于 0.11% 时, 位于 577nm 的吸收谷不能被检测出, 但可见菱锰矿在 408nm 的吸收依然较为清晰。这表明菱锰矿的致色和赤铁矿的染色不同, 赤铁矿有极强的染色能力, 而菱锰矿则是由 Mn^{2+} 外层发生电子跃迁后, 离子处于受激态, 发射出波长为 408nm 的紫光光子带走多余的能量, 该光子的能量即等于发生跃迁的两个能级的能量差。而红色的暗或淡则是取决于发射出的紫光的强度, 这一强度取决于单位时间内发射的紫光的光子数, 能发射多少光子数则受 Mn^{2+} 的含量决定。这就表明 Mn^{2+} 的出现是导致含锰方解石呈红色的根本原因, 而其它含锰矿物如蔷薇辉石、锰铝榴石、锰橄榄石等均呈红色, 它们具有同菱锰矿相似的光谱特征(甘甫平等, 2003;

燕守勋等, 2003), 具有相同的呈色机制, 即电子跃迁诱导紫光发射致色。

4 结论

鲕状赤铁矿、云母赤铁矿、镜铁矿、含鲕状赤铁矿混合物, 含鲕状赤铁矿和菱锰矿混合物, 菱锰矿混合物的可见光吸收光谱的特征表明: ① 深度研磨导致赤铁矿结晶度降低; 而随赤铁矿结晶度的降低, 吸收谷或反射峰向短波长方向移动, 表明赤铁矿的致色机制是染色; ② 菱锰矿致混合物呈红色的菱锰矿含量下限是 0.11%, 菱锰矿的致色是由于电子跃迁诱导的紫光发射引起的; ③ Mn^{2+} 类质同象替代 Ca^{2+} 可以使方解石呈红色, 它是红色灰岩呈色的原因之一; ④ 极细粒、非晶态赤铁矿的染色和 Mn^{2+} 的电子跃迁诱发的光致发光共同导致了大洋红层中岩的红色。

致谢: 本文中的可见光吸收光谱的测试是在南京师范大学分析测试中心的冯玉英教授的指导下完成的, 电子自旋共振的测试是由睢云霞高工完成的, 她们提出的建议使本文增色良多。在此, 深表谢意。本文的工作受 973 项目(2006CB701402)资助完成。

参 考 文 献

- 甘甫平, 王润生, 马蔼乃. 2003. 基于特征谱带的高光谱遥感矿物谱系识别. 地学前缘, 10(2): 445~454.
- 胡修棉, 王成善, 李祥辉, 等. 2006. 藏南上白垩统大洋红层: 岩石类型、沉积环境与颜色成因. 中国科学(D 辑), 36(9): 811~821.
- 燕守勋, 张兵, 赵永超, 等. 2003. 矿物与岩石的可见-近红外光谱特性综述. 遥感技术与应用, 18(4): 191~201.
- Deaton R C, Balsam W L. 1991. Visible spectroscopy- a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. Journal of Sedimentary Petrology, 61: 628~632.
- Eren M, Kadir S. 1999. Colour origin of upper cretaceous pelagic red sediments within the Eastern Pontides, north Turkey. Int Journ Earth Sciences, 88: 593~595.
- Gan Fuping, Wang Runsheng, Ma Ainai. 2003. Spectral identification TREE (SIT) for mineral extraction based on spectral characteristics of minerals. Earth Science Frontiers, 10(2): 445~454.
- Hu Xiumian, Cheng Wenbin. 2007. Origin of the Cretaceous Oceanic Red Beds (CORBs) as interpreted by Visible Reflectance and Inorganic Geochemistry from the Vispi Quarry Section, Central Italy. In: Scott R, Hu X, Wang C, Wagneich M, Jansa L, eds. Proceedings of the IGCP463/494: "Cretaceous Oceanic Red Beds: Composition, Chronostratigraphy, Origins and Palaeoceanographic/Paleoclimatic Significance", SEPM Special Publication. Accepted.
- Hu Xiumian, Jansa Luba, Sarti Massimo. 2006. Mid-Cretaceous oceanic red beds in the Umbria Marche Basin, central Italy.

Constraints on paleoceanography and paleoclimate. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 233: 163 ~ 186

Hu Xiumian, Wang Chengshan, Li Xianghui and Jansa Luba. 2006. Upper Cretaceous oceanic red beds in southern Tibet: Lithofacies, environments and colour origin. Science in China,

Series D: Earth Sciences, 49: 785 ~ 795

PDF-2, Powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data. 2003.

Yan Shouxun, Zhang Bing, Zhao Yongchao, et al. 2003. Summarizing the VIS-NIR spectra of minerals and rocks. Remote Sensing Technology and application, 18(4): 191 ~ 201.

The Color-Causing Mechanism of Mn^{2+} and Fe^{3+} : Evidence from the Italian Cretaceous Pelagic Red Limestones

CAI Yuanfeng^{1,2)}, LI Xiang¹⁾, PAN Yuguan²⁾, HU Xiumian^{1,2)}

1) State Key Laboratory of Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing, 210093;

2) Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093

Abstract

It has been widely accepted that the color of red sediments results from iron oxides. Thus, the dyeing of hematite is also thought to be reason of reddish limestone in the Cretaceous Ocean Red Beds (CORB). However, as we know that manganese minerals such as rhodochrosite, spessartite, rhodonite and manganocalcite etc., are all red, pink or in varieties of the red. The ESR study showed that the valence of manganese is +2, the content is higher than that of iron cations, and the cations are placed in octahedral sites of the structure. To reveal the origin of the color, three ferric oxides, oolitic hematite, mica hematite and specularite, and a rhodochrosite were selected and measured by a Visible Absorption Spectrometer. The comparative Visual Spectra study of four minerals showed that one broad absorption shoulder was present on the spectra of three ferrous oxides and four absorption peaks at 362nm, 408nm, 445nm and 547nm appeared on the spectra of rhodochrosite. The peak at 577nm in the 1st derivative visible spectra was ascertained as the characteristic peak of the hematite, and used to identify the existence of hematite in sediments or rocks, and believed to be the color origin. The peak could be easily identified at all ferric oxides but the position shifted from 586 nm to 577nm from specularite, mica hematite to oolitic hematite. This might imply that the peak may shift to lower wavelength as the crystallized index decreased. Furthermore, this peak was also present in the derivative spectra of rhodochrosite. This might indicate that the ferric oxide was not the only mineral which could result in the red in color. The intensity of peak at or near 577nm was about 0.0065, 0.0006, 0.002 in oolitic hematite, mica hematite or specularite, rhodochrosite, respectively. This may indicated that the capability of dyeing of these four minerals followed with the order of oolitic hematite, rhodochrosite, mica hematite or specularite. According to the origin of oolitic hematite which was similar to the origin of hematite in red limestone at their sedimentary origin and the rhodochrosite was similar to manganese calcite at its structure and color, a series of biphasic or triphasic mixtures with different fractions in the range of 1.0% to 0.05% of oolitic hematite and rhodochrosite were measured on the visible spectrometer. The study showed that the peak at 577 nm was stable, well-resolved and the intensity decreased with the decrease of the fractions in spectra of oolitic hematite biphasic. However, the peak at 577 nm and at 411 nm in the 1st derivative spectra of rhodochrosite bi-phase could be identified as lower as to 0.5% and 0.11%, respectively. The 1st derivative spectra of the oolitic hematite and periclase mixtures showed that the site of the absorption was departure from 577nm in oolitic hematite to 560nm in mixtures. This showed that the deep ground whose aim was to uniformly mix the sample resulted in the forming of amorphous hematite. It was the worse crystalline and ultrafine particles of hematite and Mn^{2+} that resulted in the origin of red of limestone.

Key words: oolitic hematite; rhodochrosite; colourizing role; CORBs