

利用 XRD, XRF, FT-IR 和 Rs 分析甘肃酒泉恐龙化石及围岩^①

邓建国¹, 刘东亮¹, 叶 勇², 李大庆³

1. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 自贡恐龙博物馆, 四川 自贡 643013;
3. 甘肃地质博物馆, 甘肃 兰州 730000

摘要: 采用 X 射线荧光光谱、X 射线衍射光谱、傅里叶红外光谱和激光拉曼光谱研究了产自甘肃酒泉的白垩纪恐龙骨骼化石和围岩的元素组成、矿物结构与基团特征。结果表明: 化石中主要元素为钙、磷与硫, 钙磷含量比为 12.3 : 1, 围岩中铁、硅、钙、钾和铝的含量较高; 化石中钙、磷、硫含量分别是围岩的 18.7, 28.8, 71.2 倍。围岩铁、硅、钾、铝的含量分别是化石的 13.6, 10.2, 23.7, 7.3 倍。酒泉恐龙化石中砷、镉含量超高, 食物中毒可能是导致该地区恐龙死亡的原因。恐龙化石的主要成分为: 生石膏 52.6%, 羟基磷灰石 38.6%, 方解石 8.8%, 围岩的主要成分是二氧化硅与钙长石。红外与拉曼光谱表明化石中存在羟基磷灰石、方解石及少量有机物, 有机物存在表明化石未被完全石化, 未见石膏光谱; 而围岩中则为石英、文石类 CaCO_3 和有机物。矿物成分分析表明酒泉恐龙化石初始埋藏条件应为干旱气候环境。

关键词: 恐龙骨骼; 围岩; 光谱分析; 成岩

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)01-0138-06

酒泉地区位于甘肃省西北部, 该处出露地层为早白垩世(距今约 1.1~1.3 亿年)河流—湖泊相沉积地层——新民堡群。其中含有丰富的恐龙化石, 已发现有镰刀龙类、似鸟龙类、蜥脚类、角龙类和鸭嘴龙类等类型, 这些类型的组合面貌独特, 珍稀罕见^[1-2]。这些珍贵的恐龙化石是大自然赐予人类的宝贵财富, 是研究该地区白垩纪早期恐龙的分类与演化, 及古地理、古气候等的珍贵详实实物资料, 具有极高的科学价值和旅游价值^[3]。

随着现代测试技术发展, 光谱分析法在恐龙化石的元素和矿物成分分析、形成原因及埋藏环境研究等方面运用愈来愈广泛。杨群等人利用激光拉曼光谱(RS)法研究了云南禄丰早、中侏罗世的恐龙化石和楚雄州不同时期、不同地点的恐龙化石^[4-5]; 利用 X 射线荧光光谱(XRF)对楚雄盆地恐龙化石和围岩的元素成分进行了对比^[6]; 采用多晶 X 射线衍射光谱(XRD)、RS 等研究了老长箐地区早、中侏罗世恐龙化石^[7]; 首次利用 RS、原子光谱等方法对武定恐龙化石进行了研究^[8]; 利用原子光谱和 XRD 研究了禄丰恐龙化石与围岩特征^[9]。邓建国等人^[10]采用 XRF, XRD 和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析了自贡地区恐龙骨骼化石及围岩初步特征。GIAMPAOLO P 等人^[11]对西班牙恐龙骨骼标本进行了 XRF, FT-IR, RS 和 XRD 等分析, 研究了化石成岩过程。本文通过 XRF, FT-IR, RS 和 XRD 分析法, 研究甘肃酒泉地区恐龙化石及围岩元素组成、矿物结构和埋藏特点, 为建立酒泉恐龙化石及围岩光谱数据库提供基础资料, 并为恐龙化石保护新

① 收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2011CL12); 四川理工学院培养项目(2012PY03)。

作者简介: 邓建国(1966-), 男, 四川成都人, 教授, 主要从事材料研究。

材料研制提供理论基础.

1 材料及制备

实验样品 2 件(图 1)由甘肃省地质博物馆提供,产自甘肃酒泉俞井子盆地(也称为“白城子”),时代为早白垩世(距今约 1.1 亿年).其中,恐龙化石为角龙类脊椎,围岩为棕红色泥岩.为了测试结果准确,减少误差,将化石和围岩样品分别研碎至 20 目混合均匀.



(a) 恐龙骨骼化石



(b) 围岩

图 1 恐龙骨骼化石和围岩照片

2 分析方法

分析样品送腐蚀与防护四川省重点实验室,分别采用以下 4 种仪器进行测定:

1) 采用德国布鲁克 AXS 公司 X 射线荧光光谱仪(型号为 S4EXPLORER)进行光谱半定量全分析,测试参数选用:真空光谱仪模式,固定速度为 0.5 r/s,与样品直径对应准直器面罩 34 mm,测量以先测量高能量谱线的顺序,扫描范围 $10 \times$ 准直器角度,步长 10% C. A.

2) 采用丹东方圆 DX-2600 衍射仪,石墨单色器,在 $\text{CuK}\alpha$ 40 kV、35 mA、发射狭缝(DS) 1° 、接收狭缝宽(RS)0.2 mm、散射狭缝(SS) 1° 、扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$ 、扫描速度 $2.4^\circ/\text{min}$ 的实验条件下进行 XRD 分析.

3) 采用美国热电红外光谱仪(型号 NICOLET6700 FT-IR)扫描 16 次/min,在波数为 8 cm^{-1} 条件下进行红外光谱分析.

4) 将试样粉末放入美国热电公司生产的 DXR 激光拉曼光谱仪显微镜(激发光波长 780 nm、光圈孔 $25 \mu\text{m}$ 、光栅 400 线/mm、仪器分辨率 $2.4 \sim 4.3 \text{ cm}^{-1}$ 、测量光斑大小 $3.1 \mu\text{m}$ 、允许范围 $76 \text{ cm}^{-1} \sim 3413 \text{ cm}^{-1}$ 、最大激发功率 24 mW)下,于镜下取点十字交叉处,聚焦激光光斑测试.

3 测试结果及讨论

3.1 甘肃酒泉恐龙化石及围岩元素特征分析

甘肃酒泉恐龙骨骼化石及围岩的 X 射线荧光光谱分析结果见表 1.

分析表 1 中各元素,发现有以下特点:

① 化石中存在主要元素为钙、磷与硫,次要元素为锰、铁、硅、氯、钇、钠、铝、锶,微量元素为镧、镁、铈、钕、钾、砷、钛、溴、铬、钴、锌;围岩中主要元素则为铁、硅、钙、钾和铝,次要元素为氯、钛、磷、锶,微量元素为镁、锰、铷、钡、硫、钠、铬、铜. ② 生物体骨骼中钙磷比为 2 : 1,而表 1 中恐龙骨骼化石钙磷比为 12.3 : 1,此结果是由于恐龙尸体在微生物作用下骨骼中有机物中磷被分解,而钙存在于无机质中被微生物分解较少所致. ③ 化石中钙含量是围岩的 18.7 倍,磷含量是围岩的 28.8 倍,硫含量是围岩的 71.2 倍,钙、磷是恐龙骨骼的固有元素,恐龙骨骼化石中硫元素则为恐龙死亡后经不同程度的石化和变质作用,恐龙的原有硬体组成物质被黄铁矿交代所致^[12]. ④ 化石中检出镧、钇、钕、铈、钆、砷元素,而围

岩未见, 这些元素可能来自于恐龙饮水或食用物. ⑤ 化石中锶的异常高含量既可能是恐龙生前所食高锶植物, 也可能是由于恐龙死亡后骨骼中钙与围岩中高含量锶置换所致. 而砷(0.030%)含量异常超高与自贡恐龙化石平均值(0.024 4%)^[13]相近, 因而造成本地区恐龙死亡原因可能为锶和砷引起的食物中毒. ⑥ 围岩中铁、硅、钙、钾和铝含量较高, 其铁含量是化石的 13.6 倍, 硅含量是化石的 10.2 倍, 钾含量是化石的 23.7 倍, 铝含量是化石的 7.3 倍.

表 1 酒泉恐龙化石及围岩 X 射线荧光光谱分析结果

元 素	元素质量分数/%		元 素	元素质量分数/%	
	酒泉化石	酒泉围岩		酒泉化石	酒泉围岩
P	3.975	0.138	As	0.030	—
Rb	—	0.050 9	Cr	0.008	0.007
Nd	0.067	—	La	0.093	—
Mn	0.530	0.067 6	Mg	0.091	0.081 6
Fe	0.502	6.804	La	0.093	—
Al	0.141	1.030	Cl	0.282	0.552
Ce	0.085	—	Zn	0.006	0.019 9
Ca	49.050	2.627	Ba	—	0.036
Ti	0.029	0.500	Y	0.192	—
Sr	0.139	0.105	K	0.057 4	1.360
Si	0.438	4.460	S	2.279	0.032
Br	0.009	—	Na	0.157	0.014

3.2 甘肃酒泉恐龙骨骼化石及围岩的 XRD 分析

酒泉化石及围岩的 X 射线荧光光谱分析结果见图 2. 在 $2\theta=29.5^{\circ}$ 的强峰是方解石的特征谱带, 图谱表明恐龙骨骼化石中存在的主要矿物为羟基磷灰石、方解石和生石膏, 而围岩中的主要矿物为二氧化硅与碳酸钙. 化石中羟基磷灰石占比 38.6%, 方解石占比 8.8%, 生石膏占比 52.6%. 由此可初步推断甘肃酒泉地区恐龙尸体是在干燥环境下, 形成化石的过程中细菌吸附从骨胶原蛋白中释放的硫原子和溶解于地表水中铁原子或从血液中的血红蛋白释放铁原子, 形成微小黄铁矿晶体, 后经地质风化作用分解产生硫与钙和氧形成硫酸钙, 同时也可初步判断甘肃酒泉恐龙骨骼化石被埋藏后在成岩过程中可能还经过了小型火山喷发和印度板块强烈挤压作用^[2, 14].

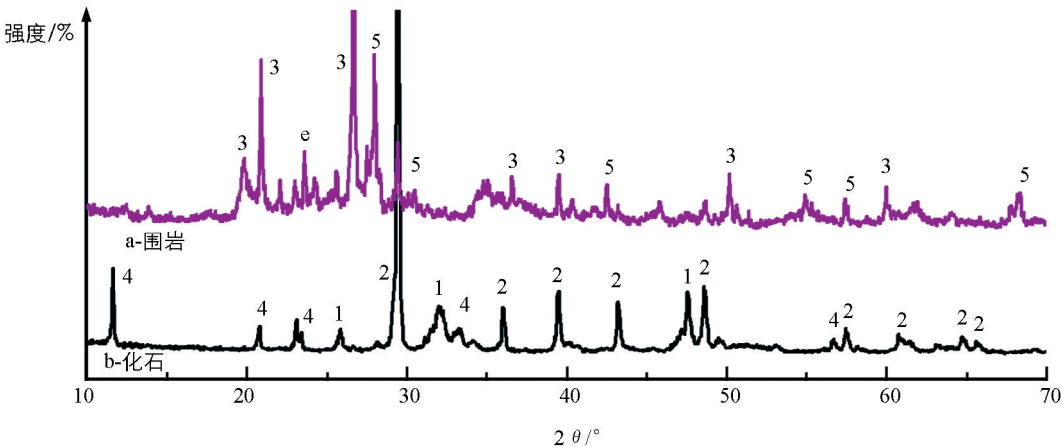
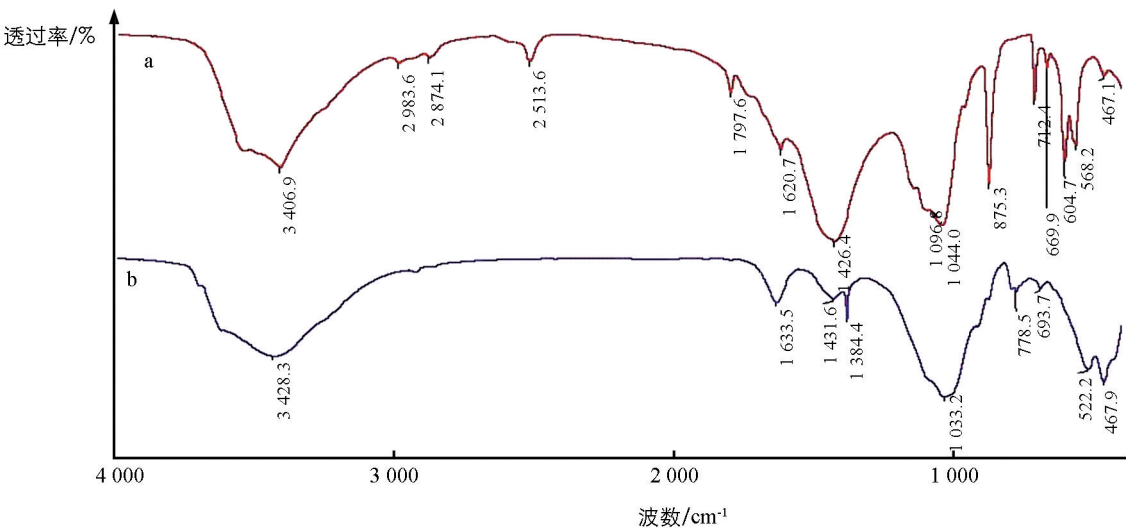


图 2 恐龙骨骼化石及围岩 XRD 光谱

3.3 甘肃酒泉恐龙化石及围岩红外光谱分析

图 3 及表 2 的红外光谱表明, 化石在 $3\,406.9\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰为 O—H 伸缩振动, $1\,620.7\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 弯曲振动, 说明化石中存在羟基或吸附水; 在 $1\,096.8\text{ cm}^{-1}$ 有一弱的 PO_4^{2-} 基团的振动吸收带, 在 $1\,044.0\text{ cm}^{-1}$ 有一极强振动吸收带, 该吸收带为 PO_4^{2-} 基团的基频振动吸收带; 在 604.7 cm^{-1} 有一较

强的拉伸振动吸收峰,该峰也为 PO_4^{3-} 基团所致^[15],因而化石中磷酸钙应为羟基磷灰石,这与 XRD 结果相符;化石在 $1\,426.4\text{ cm}^{-1}$ 有一较强振动吸收带,该吸收带为 CO_3^{2-} 基团的吸收带,在 875.3 cm^{-1} 处面外弯曲振动尖峰也为 CO_3^{2-} 基团, 713 cm^{-1} 为碳酸钙的特征谱带^[16];围岩 $3\,428.3\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰为 O—H 伸缩振动, $1\,633.5\text{ cm}^{-1}$ 中等吸收峰为 O—H 弯曲振动,表明围岩中存在吸附水;围岩红外光谱图在 $1\,033.2\text{ cm}^{-1}$ 为 C—O 键伸缩振动的吸收峰,表明围岩中存在含氧的有机混合物; 693.7 cm^{-1} 存在强度较弱的吸收窄带,由 Si—O—Si 对称伸缩振动引起^[17],在 467.9 cm^{-1} 有吸收窄带,强度较弱,由 Si—O 的弯曲振动所致,两峰表明围岩中存在二氧化硅属石英质类^[17].



a. 恐龙骨骼化石; b. 围岩.

图 3 恐龙骨骼化石和围岩红外光谱

表 2 恐龙化石及围岩红外光谱波长及分布

试 样	波 数(cm^{-1})									
化石	3 406.9	1 620.7	1 426.4	1 096.8	1 044	—	875.3	—	604.7	—
围岩	3 428.3	1 633.5	1 431.6	—	—	1 033.2	—	693.7	—	467.9
振动基团	$\nu(\text{O—H})$	$\delta(\text{O—H})$	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{P—O})$	$\nu(\text{P—O})$	$\nu(\text{C—O})$	$\delta(\text{C—O})$	$\nu\text{s}(\text{Si—O—Si})$	$\nu(\text{P—O})$	$\delta(\text{Si—O})$
物质	吸附水	吸附水	碳酸盐	磷酸盐	磷酸盐	有机物	碳酸盐	石英	磷酸盐	石英

3.4 甘肃酒泉恐龙化石及围岩显微拉曼分析

由于红外光谱与拉曼光谱间互补,为进一步分析化石与围岩中基团的存在形式,利用激光拉曼光谱法对甘肃酒泉恐龙骨骼化石粉末测试 4 个不同区域,得曲线 a-1,a-2,a-3,a-4(图 4). 4 条曲线共检出 9 个有效峰,其峰值波数见表 3. 其中 5 个弱峰 $283(\text{w})$, $281(\text{w})$, $280(\text{w})$, $1\,083(\text{w})$ 和 $1\,086(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 与 1 个强峰 $710(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ 构成了方解石的拉曼振动峰^[6],检出结果与 XRD,FT-IR 一致. $961(\text{w})$, $963(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 弱峰为磷酸盐(PO_4^{3-})的拉曼振动峰^[7]. $1\,359(\text{s})$, $1\,357(\text{s})$, $1\,364(\text{m})$, $1\,356(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ 4 个强峰为 O—H 弯曲振动,因而化石中磷酸盐应为羟基磷灰石,其结果与 XRD、红外相互印证. 根据文献^[7, 10]成岩于侏罗纪恐龙骨骼化石中磷灰石既有含氟的也有未含氟的,而白垩纪甘肃酒泉恐龙骨骼化石中为羟基磷灰石、非羟基氟磷灰石,XRF 检测未见氟元素,因而骨骼化石中是否含氟与成岩环境相关,与成岩时间无关. $1\,273\text{ cm}^{-1}$ 为 C—O 伸缩振动峰, $1\,486(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 弯曲振动^[18],表明酒泉地区恐龙骨骼化石中存在有机物,恐龙骨骼未被完全石化. $1\,604(\text{w})$, $1\,618(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 弯曲振动^[18],为化石中游离水衍射所致.

对甘肃酒泉化石围岩测试两个不同点,得曲线 b-1,b-2(图 5),两曲线共检出 10 个峰,其峰值波数见表 3. 围岩中 $466(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 弱峰为石英晶体中 Si—O 的弯曲振动所致^[17],该结果与红外测试一致. $151(\text{m})$, $281(\text{m})$, $1\,089(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ 为 CaCO_3 拉曼峰,由这 3 个振动峰可判断围岩中碳酸钙属文石类^[16]. $1\,383(\text{s})$, $1\,367(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 弯曲振动^[18],因而围岩中存在结构水. $1\,489(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 弯曲振动^[18],表明

围岩中含有机物. $1\,610(\text{s}), 1\,610(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 弯曲振动^[18], 为围岩中游离水衍射所致. $316(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 峰初步判断为 C—Cl 振动^[18], 围岩中可能含有机卤化物.

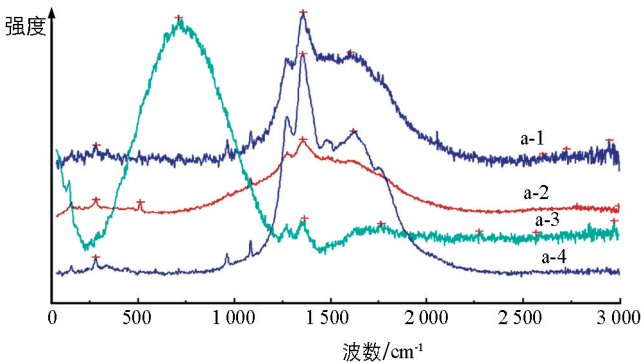


图 4 甘肃酒泉恐龙骨骼化石拉曼光谱

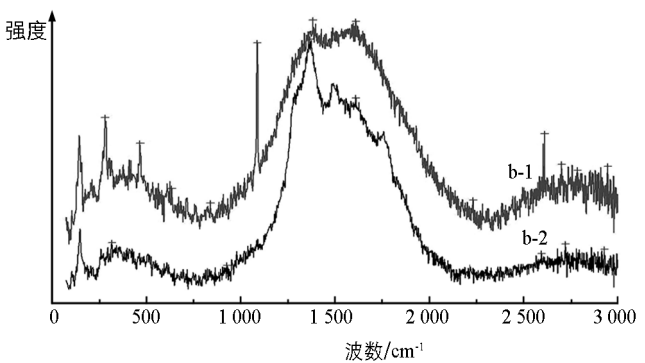


图 5 甘肃酒泉恐龙化石围岩拉曼光谱

表 3 恐龙化石及围岩拉曼光谱波长及分布(cm^{-1})

a-1/ cm^{-1}	a-2/ cm^{-1}	a-3/ cm^{-1}	a-4/ cm^{-1}	b-1/ cm^{-1}	b-2/ cm^{-1}	基 团
					151 ^m	ν_5 (C—O)
283 ^w	281 ^w		280 ^w	281 ^m		ν_4 (C—O)
					316 ^w	ν (C—Cl)
				466 ^w		δ (Si—O)
		710 ^s				ν_2 (C—O)
961 ^w			963 ^w			ν_s (P—O)
1 083 ^w			1 086 ^w	1 089 ^m		ν_1 (C—O)
1 273 ^w	1 273 ^w	1 272 ^w	1 273 ^m			ν (C—O)
1 359 ^s	1 357 ^s	1 364 ^m	1 356 ^s	1 383 ^s	1 367 ^s	δ (O—H)
			1 486 ^w		1 489 ^m	δ (C—H)
1 604 ^w			1 618 ^m	1 610 ^s	1 610 ^w	δ (O—H)

注: s 为强, m 为中, w 为弱.

4 结 论

- 1) 酒泉恐龙骨骼化石中主要元素为钙、磷与硫, 而围岩中为铁、硅、钙、钾和铝; 化石中检出镧、钇、铈、钕、钆、铀元素, 而围岩未见. 这表明恐龙化石和围岩间的物质交代具有选择性. 与自贡和禄丰地区侏罗纪恐龙化石相比^[7, 10], 酒泉化石中未见氟元素.
- 2) 恐龙化石 XRD 检出的主要成分为生石膏、羟基磷灰石和方解石; 围岩的主要成分为二氧化硅与碳酸钙. 利用红外光谱和拉曼光谱得以佐证. 恐龙化石所含矿物与埋藏成岩环境密切相关.
- 3) 酒泉恐龙骨骼化石中砷含量超高, 与自贡大山铺恐龙化石很相似, 因此推测该地区的恐龙可能是由于砷中毒而死亡.
- 4) 恐龙化石主要元素与成岩矿物成分分析表明酒泉恐龙骨骼化石的埋藏环境应为干旱气候, 在后期成岩过程中经过小型火山喷发和印度板块强烈的挤压作用.

参考文献:

[1] 尤海鲁, 罗哲西. 中国甘肃省酒泉地区公婆泉盆地早白垩世恐龙化石 [J]. 地质学报, 2008, 82(1): 139—147.
[2] 李奋其, 王成善, 王崇孝. 酒泉早白垩世盆地群构造特征和成因 [J]. 地质学报, 2006, 80(2): 181—195.
[3] 郭 婧. 中国恐龙化石类地质公园的分布特征与价值 [J]. 资源与产业, 2013, 15(1): 108—113.
[4] 杨 群, 王怡林. 不同地区恐龙化石的显微激光拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(12): 2468—2471.
[5] 杨 群, 王怡林, 李朝真, 等. 激光显微拉曼光谱对恐龙化石的研究 [J]. 光电子·激光, 2002, 13(5): 523—526.

- [6] 杨 群, 王怡林. 楚雄盆地恐龙化石和围岩的 XRF 全元素分析 [J]. 光散射学报, 2007, 20(4): 369—372.
- [7] 杨 群, 王怡林, 袁 波, 等. 禄丰老长筇恐龙化石的 XRD 和 RS 分析 [J]. 光电子·激光, 2004, 15(11): 1365—1368.
- [8] 杨 群, 王怡林, 张鹏翔, 等. 武定恐龙化石的显微拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 793—795.
- [9] 杨 群, 王怡林, 李朝真, 等. 原子光谱和 X 射线衍射研究禄丰恐龙化石与围岩特征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(2): 299—301.
- [10] 邓建国, 彭光照, 叶 勇, 等. 自贡地区恐龙骨骼化石及围岩特征的初步研究 [J]. 光谱实验室, 2010, 37(1): 192—196.
- [11] GIAMPAOLO P, ANDRÉS S C, ANTONIO B, et al. A Multi-Technique Approach by XRD, XRF, FT-IR to Characterize the Diagenesis of Dinosaur Bones from Spain [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2011, 310(1—2): 92—107.
- [12] 何锡麟. 普通古生物学 [M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 1989.
- [13] 李 奎, 张玉光, 蔡开基. 四川盆地侏罗纪恐龙骨骼及红层的微量元素组合特征 [M]. 北京: 地质出版社, 1998.
- [14] KENNETH C. How to Make a Fossil [J]. The Journal of Paleontological Sciences, 2001, 07(0001): 1—10.
- [15] 徐 侃, 杨 倩, 聂晶晶. 二氧化钛与羟基磷灰石纳米复合材料制备与表征 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2009, 43(9): 1719—1722.
- [16] 夏文杰, 李秀华. 恐龙埋藏环境及岩相古地理特征 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1988.
- [17] 陈全莉, 周冠敏, 尹作为. 珊瑚化石的红外光谱及 XRD 研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 32(8): 2246—2248.
- [18] 迪安 J A. 分析化学手册 [M]. 常文保, 译. 北京: 科学出版社, 2003.

Analysis of Dinosaur Fossils and Their Surrounding Rocks from Jiuquan Region by XRD, XRF, FT-IR and Rs

DENG Jian-guo¹, LIU Dong-liang¹, YE Yong², LI Da-qing³

1. School of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Sciences and Engineering, Zigong Sichuan 643000, China;

2. Zigong Dinosaur Museum, Zigong Sichuan 643013, China;

3. Gansu Geological Museum, Lanzhou 730000, China

Abstract: X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and laser Raman spectroscopy (Rs) were adopted to characterize the elements, mineral structures and groups of dinosaur fossils and their surrounding rocks from Jiuquan, Gansu in China. The main elements of the fossils were calcium, phosphorus and sulphur, and the calcium/phosphorus ratio was 12.3 : 1. The main elements in the surrounding rocks were iron, silicon, calcium, potassium and aluminum. The contents of calcium, phosphorus and sulphur in the fossils were 18.7, 28.8 and 71.2 times those in the surrounding rocks, respectively. On the other hand, the contents of iron, silicon, potassium and aluminum in the surrounding rocks were 13.6, 10.2, 23.7 and 71.2 times those in the fossils, respectively. The contents of arsenic and strontium in the dinosaur fossils were very high, which may have been the reason resulting in the death of dinosaurs. The main constituents of the fossils were gypsum (52.6%), hydroxyapatite (38.6%) and calcium carbonate (8.8%), while those in the surrounding rocks were silica and calcium plagioclase.

Key words: dinosaur bone; surrounding rocks; spectral analysis; rock forming

