



• 研究方法 •

DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2021044

内蒙古鄂托克早白垩世恐龙足迹化石 8 号点风化机理研究*

韩向娜¹ 赵文华¹ 李辰元¹ 华格格根² 张笠夫² 王丽霞³
李 阳^{4, 5, 6} 汪筱林^{4, 5, 6**}

1 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083;

2 内蒙古鄂托克恐龙遗迹化石自然保护区管理局, 内蒙古鄂尔多斯 016100;

3 鄂尔多斯市林业和草原事业发展中心, 内蒙古鄂尔多斯 017010;

4 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所, 脊椎动物演化与人类起源重点实验室, 北京 100044;

5 中国科学院生物演化与环境卓越创新中心, 北京 100044;

6 中国科学院大学, 地球与行星科学学院, 北京 100049

摘要 内蒙古鄂托克旗查布地区是罕见的恐龙足迹等遗迹化石分布区, 分布着大量白垩纪恐龙足迹化石。这些足迹化石在野外遭受着不同程度的风化破坏, 为此在足迹密集的核心区 8 号点建立了野外地质遗迹博物馆保护原址。跟踪观察后发现室内足迹化石的风化程度相较于露天保存更加严重, 尤其在馆内靠近四周围墙的区域, 足痕表面酥粉破碎, 有的足迹甚至完全消失。为研究 8 号点足迹化石的风化原因, 本文对 8 号点馆内外赋存于同一层位的岩石进行取样, 使用偏光显微镜(PM)、X 射线衍射(XRD)、压汞(MIP)、离子色谱(IC)、拉曼光谱(Raman)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及扫描电子显微镜能谱 (SEM-EDS)等方法进行分析, 结果发现室内岩石的孔隙率更高, 孔径更大, 可溶盐含量是室外上层的 2 倍, 室外下层的约 11 倍, 种类以 NaCl 和 Na₂SO₄ 为主。模拟实验显示, 相比冻融作用, Na₂SO₄ 更具有破坏性。由此认为导致鄂托克遗迹博物馆内恐龙足迹化石风化的机理是由地下水和降雨形成的地表水共同作用的结果, 尤以 Na₂SO₄ 为主的可溶盐产生强烈的水盐活动。同时, 之前用作加固的硝基清漆保护效果不明显, 并尝试提出保护性建议。

关键词 恐龙足迹 风化机理 可溶盐 冻融作用 早白垩世 鄂托克

中文引用 韩向娜, 赵文华, 李辰元, 华格格根, 张笠夫, 王丽霞, 李阳, 汪筱林, 2022. 内蒙古鄂托克早白垩世恐龙足迹化石 8 号点风化机理研究, 61(1): 151–164. DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2021044

英文引用 Han Xiang-na, Zhao Wen-hua, Li Chen-yuan, Hua Ge Ge Gen, Zhang Yi-fu, Wang Li-xia, Li Yang, Wang Xiao-lin, 2022. Study on weathering mechanism of dinosaur tracks from Early Cretaceous in tracksite No. 8, Otog, Inner Mongolia. *Acta Palaeontologica Sinica*, 61(1): 151–164. DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2021044

收稿日期: 2021-07-20; 改回日期: 2021-09-23; 录用日期: 2021-11-11

* 国家自然科学基金(41688103, 41572020)和中央高校基本科研鄂托克地方合作项目(FRF-MP-20-53)联合资助。

** 通讯作者: 汪筱林, 研究员, e-mail: wangxiaolin@ivpp.ac.cn

Study on weathering mechanism of dinosaur tracks from Early Cretaceous in tracksite No. 8, Otog, Inner Mongolia

HAN Xiang-na¹, ZHAO Wen-hua¹, LI Chen-yuan¹, HUA GE GE Gen², ZHANG Li-fu², WANG Li-xia³,
Li Yang^{4, 5, 6}, WANG Xiao-lin^{4, 5, 6}

¹ Institute for Cultural Heritage and History of Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing
100083, China;

² Administration of the Otog Dinosaur Trace Fossil Nature Reserve, Ordos 016100, Inner Mongolia, China;

³ Ordos Forestry and Grassland Career Development Center, Ordos 017010, Inner Mongolia, China;

⁴ Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of Chinese Academy of Sciences, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China;

⁵ CAS Center for Excellence in Life and Paleoenvironment, Beijing 100044, China;

⁶ College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Chabu area in Otog Qi, Inner Mongolia, is a rare fossil producing area of dinosaur footprints in the world, which is rich of dinosaur tracks from Early Cretaceous. However, these footprint fossils are experiencing different degrees of weathering in the field. In order to protect these fossils in-situ, the Otog Field Museum of Geological Vestige was built on the Tracksite No. 8. Whereas, it was found that the weathering degree of indoor footprints was more serious than that in the field, especially the area within the museum near the surrounding walls, and the surface of the footprints gradually became efflorescence and broken, and some even completely disappeared. In order to understand this weathering phenomenon, fossil rocks of the same stratum inside and outside the museum were tested by means of polarized light microscope (PM) observation, X-ray diffraction (XRD) analysis, mercury intrusion test (MIP), ion chromatography (IC) analysis, Raman spectroscopy (Raman) analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis and scanning electron microscopy (SEM-EDS) analysis in this article. It is found that the indoor rock has a higher porosity and larger pore size, and soluble salts content is 2 times that of the surface rock as well as 11 times of subsurface rock. The soluble salts are mainly NaCl and Na₂SO₄. Though simulated aging tests, it is found that the damage of soluble salt is greater than freeze-thaw, and Na₂SO₄ is the most damage salt. Therefore, it is indicated that the weathering mechanism of dinosaur tracks in the museum is the combined action of groundwater and surface water formed by rainfall, which leads to strong water-salt activity of Na₂SO₄. It is found that the nitrocellulose varnish, which was used as consolidant and sealing material, did not have a good protective effect. Some suggestions are put forward to deal with this problem.

Key words dinosaur footprints, weathering mechanism, soluble salt, effects of freezing and thawing, Early Cretaceous, Otog

1 前 言

鄂托克旗行政区隶属鄂尔多斯市，位于内蒙古自治区西部的鄂尔多斯高原，在鄂托克旗查布地区数百平方公里的范围内，发现了数量和种类丰富的早白垩世恐龙足迹等遗迹化石，并于2007年设立了鄂托克恐龙遗迹化石国家级自然保护区。该保护区总面积46410 hm²，其中核心区2647 hm²，至少含有14个层位的恐龙足迹化石，如各类蜥脚类、兽脚类恐龙足迹。足迹化石主要赋存于下白垩统湖相地层，化石原始保存良好、数量多、分布广，是世界上少有的恐龙足迹化石产地(李建军等，2011)。近几年在该区域的野外调查过程中，还新

发现了早白垩世的龟类和翼龙类化石(姬书安、陈晓云，2018；姬书安、张笠夫，2020)。其中保存最具代表性并作为国家级自然保护区核心区的8号化石点(图1)，于原址建设的保护性遗址馆内共有恐龙足迹347个，分别为283个蜥脚类足迹和64个兽脚类足迹，包括洛克里查布足迹等，且大部分可组成连续行迹(李建军等，2006；王宝鹏等，2017)。这些化石遗迹具有重要的科学价值。同时，这一地区还于2011年设立了鄂尔多斯国家地质公园鄂托克恐龙足迹园区。

鄂托克地区属于温带大陆性季风气候，干旱少雨，风大沙多。年日照时间在2700 h以上，年平均气温在5.3–8.7 °C，四季和昼夜温差较大，极端

最低气温 -31.6°C , 极端最高气温 36.7°C , 年降水量为 250 mm 左右, 降水主要集中在7–9月份, 年蒸发量 2000 mm 以上, 年平均降水量小于蒸发量(兰恩华, 2018)。在此自然环境下, 足迹化石一旦长期暴露于地表便会遭受各种风化。在原址保护的8号点野外地质遗迹博物馆内, 恐龙足迹化石风化

破碎更为严重, 尤其是靠近围墙四周足迹化石已出现表面酥粉破碎、足痕模糊不清甚至消失等现象。为进一步阻止化石风化, 早年曾使用硝基清漆对馆内部分足迹进行表面加固封护, 但效果不甚理想, 被加固的足迹近年出现了封护材料开裂、卷曲、起翘以及脱离岩石基底等现象。

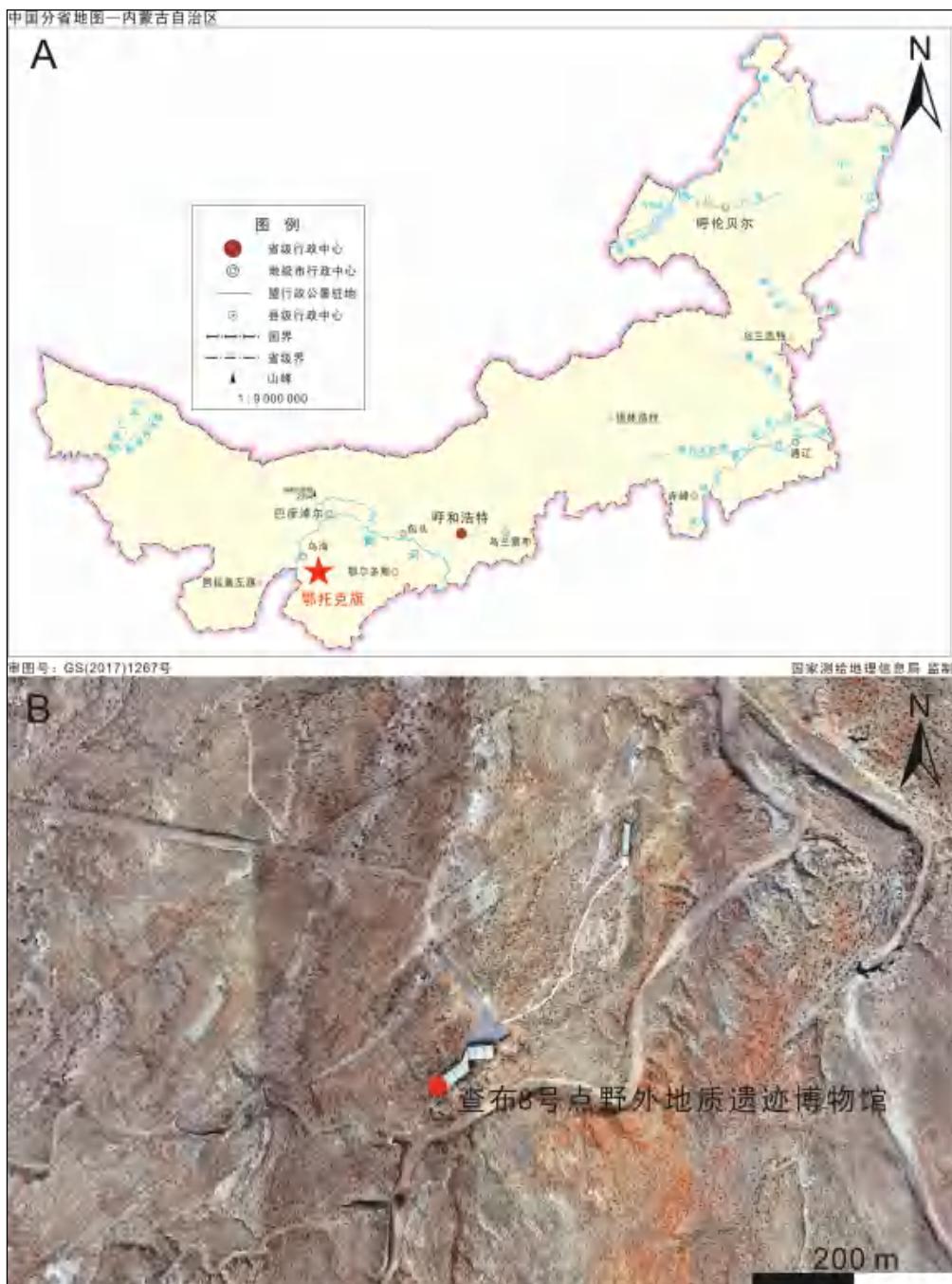


图1 A. 鄂托克自然保护地理位置; B. 8号点野外地质遗迹博物馆
Fig. 1 A. Location of Otog nature reserve; B. Otog Field Museum of Geological Vestige (Tracksite No. 8)

中国在化石风化研究上还很薄弱,近几年才逐渐得到重视,如:对山东诸城恐龙化石及围岩的风化机理研究(张尚坤等,2019),哈密翼龙化石骨骼及其围岩的风化研究(李颖等,2019,2021),含哈密翼龙化石的野外岩层风化研究(赵文华等,2022)等均取得初步的研究成果。为探究8号点遗址博物馆内恐龙足迹化石风化的原因,分别在8号点室内、室外进行化石层的岩石采样,采用偏光显微镜观察(PM)、X射线衍射(XRD)、压汞孔隙率测试(MIP)、离子色谱(IC)、拉曼光谱(Raman)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及扫描电子显微镜能谱仪(SEM-EDS)等分析方法,结合盐风化和冻融作用模拟实验,对足迹化石的风化机理进行较深入的研究,在此基础上尝试提出有效的保护治理措施,为鄂托克恐龙遗迹化石的保护工作提供科学依据。

2 实验部分

2.1 实验化石样品

岩石样品采自8号足迹化石点。样品072取自遗址博物馆内靠近建筑围墙足迹风化较为严重的区域(图2-A、2-B),样品075取自博物馆外自然风化岩石,馆内072和露天075属于同一地层。075-1与075-2为同一层,两者相邻,前者裸露地表,表面有盐析出;后者被上覆岩层覆盖(图2-C)。样品采集后及时密封保存,在密封袋中放置足量干燥剂,回到实验室后将样品放置于干燥器中保存。

2.2 实验试剂材料

NaCl(分析纯),无锡市亚泰联合化工有限公司;Na₂SO₄(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

2.3 实验仪器和方法

岩石岩性分析:对制成的岩石薄片(35 mm×25 mm,厚0.03 mm)进行单偏光及正交偏光下观察,确定岩石的矿物组成、结构构造、蚀变及变质特征等,偏光显微镜使用中辉徕博仪器有限公

司Leica DM2700P。按照《SY/T 5163-2018 沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法》进行XRD测试,X射线衍射仪使用德国布鲁克公司D8 advance。依据《GB/T 21650.1-2008》测试孔隙率和孔径分布情况,测试仪器为MicroActive AutoPore V 9600压汞仪。可溶盐分析:提取盐结晶并计算含盐量。将提取到的盐结晶分别进行红外光谱分析、拉曼光谱分析和扫描电子显微镜能谱分析,结合离子色谱结果鉴别出具体的可溶盐种类。离子色谱分析使用赛默飞世尔科技有限公司 ICS-600,红外光谱仪使用美国赛默飞世尔科技有限公司 IS5,拉曼光谱仪使用法国HORIBA Scientific 的 LabRAM XploRA PLUS型,扫描电子显微镜能谱仪使用型号为TESCAN-VAGA3 XMU, BRUKER XFlash Detector 610M。

盐风化模拟实验:将075-2样品切割成立方体小块,每组3个平行样品,参照《BS EN 12370:1999》进行Na₂SO₄和NaCl溶液的盐循环实验。

冻融模拟实验:将075-2样品切割成立方体小块,取4个作为平行样,参照《GB/T9966.1-2001》进行冻融循环实验。

3 结果与讨论

3.1 岩石岩性分析

利用偏光显微镜分别对072、075-1、075-2岩石样品的薄片进行观察(图3)并鉴定出矿物种类,同时结合XRD分析结果确定岩石的矿物成分及相对含量。三个岩石样品均为灰绿色细粒长石石英砂岩,颗粒支撑,钙质胶结,碎屑含量约70%,分选中等,磨圆度是次圆到次棱角状,主要成分为石英和长石及少量岩屑,矿物组成无较大差别。

由XRD图谱(图4)和定量分析结果(表1)可知:三个岩石样品都以石英、长石、方解石和黏土矿物为主,且各矿物含量无较大差别,与偏光显微镜观察结果一致。室内样品中额外含有1%的石盐,说明室内岩石富集了一定的盐类。盐类细致的研究还需要借助其他分析手段。

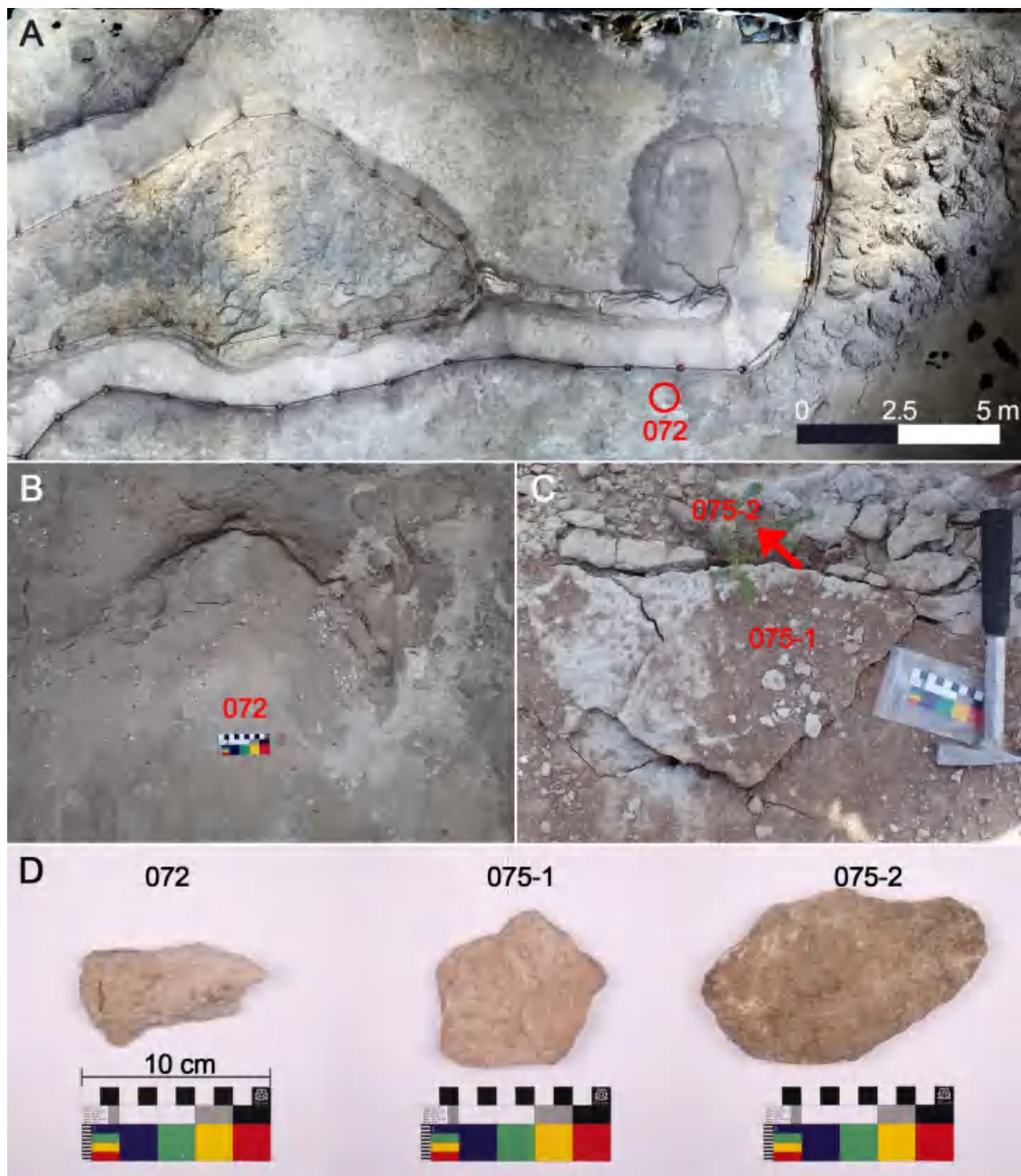


图 2 岩石样品的采集位置

Fig. 2 Sampling position of rock samples

A. 072 取样位置(室内); B. 072 取样的恐龙足迹坑; C. 075 取样位置(室外), 其中 075-1 暴露地表, 075-2 是紧挨着 075-1 的下面岩石; D. 样品照片。
A. sampling position of 072 (indoor); B. dinosaur footprint (072); C. sampling position of 075 (outdoor), 075-1 taken from surface rock layer and 075-2 taken from subsurface rock layer; D. rock samples.

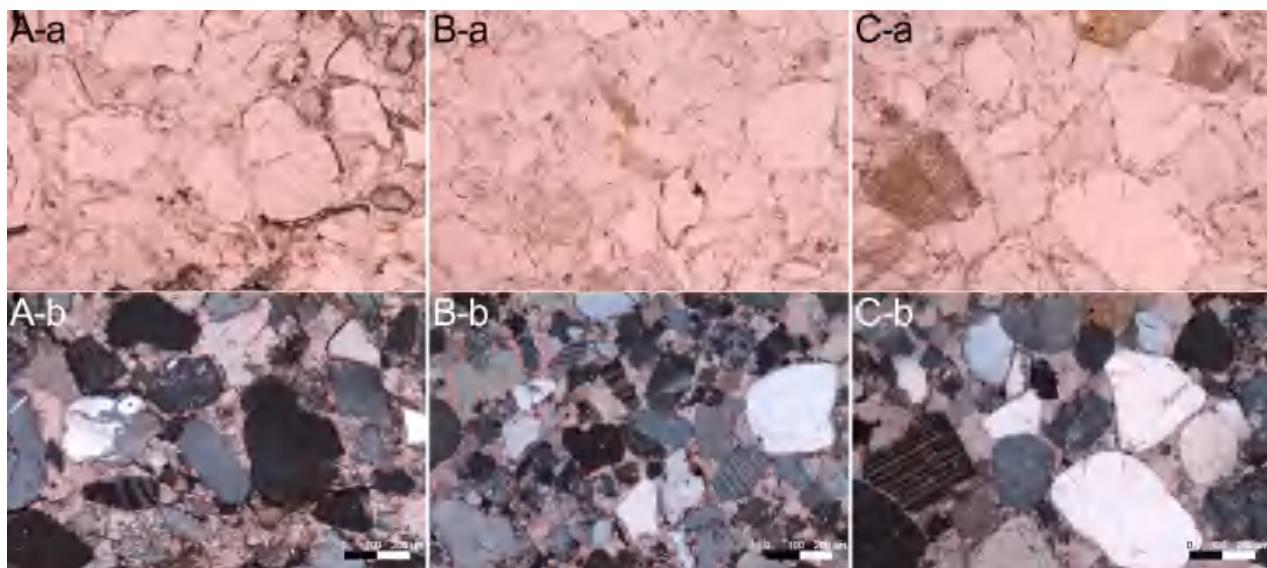


图 3 岩石样品在单偏光(A-a, B-a, C-a)和正交偏光(A-b, B-b, C-b)下的照片(100×), A. 072; B. 075-1; C. 075-2

Fig. 3 Microscopic characteristics of lithology of rock samples with single polarization (A-a, B-a, C-a) and orthogonal polarization (A-b, B-b, C-b) (100×), A. 072; B. 075-1; C. 075-2

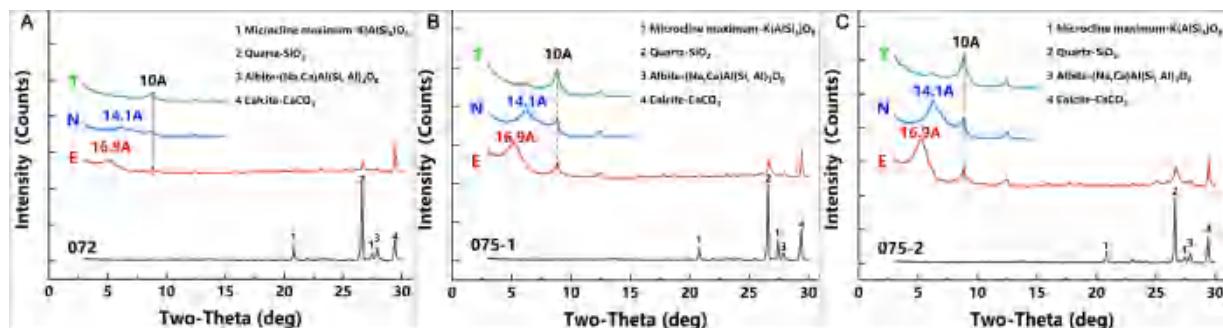


图 4 岩石样品的 X 射线衍射图谱(A. 072; B. 075-1; C. 075-2)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of rock samples (A. 072; B. 075-1; C. 075-2)

表 1 三个岩石样品的 XRD 定量分析结果(%)

Table 1 XRD quantitative analysis results of three rock samples (%)

| 样品名称 | 样品位置 | 石英 | 斜长石 | 微斜长石 | 方解石 | 石盐 | 黏土矿物 | | |
|-------|------|----|-----|------|-----|----|------|------|------|
| | | | | | | | 伊蒙混层 | 伊利石 | 绿泥石 |
| 072 | 室内 | 42 | 19 | 11 | 18 | 1 | 5.4 | 2.97 | 0.63 |
| 075-1 | 室外上层 | 42 | 11 | 12 | 26 | - | 6.03 | 2.25 | 0.72 |
| 075-2 | 室外下层 | 41 | 15 | 8 | 27 | - | 6.12 | 2.16 | 0.72 |

注: “-”代表未检出。

Note: “-” represent no result.

3.2 孔隙性质分析

压汞测试结果显示 072、075-1、075-2 的孔隙率分别为 8.47%、7.78%、7.18%，室内岩石的孔隙率较高，风化程度较高。主要孔径分布范围分别为室内岩石 0.35–11.3 μm、室外上层岩石 0.43–3.8 μm、室外下层岩石 0.43–3.8 μm (图 5)。072 孔径分布较宽，说明室内岩石风化程度较为严重，而室外的 075 暴露地表的上层和未暴露的下层孔隙结构非常一致，说明上下层的从物理结构上看风化程度接近。

μm、室外下层岩石 0.43–3.8 μm (图 5)。072 孔径分布较宽，说明室内岩石风化程度较为严重，而室外的 075 暴露地表的上层和未暴露的下层孔隙结构非常一致，说明上下层的从物理结构上看风化程度接近。

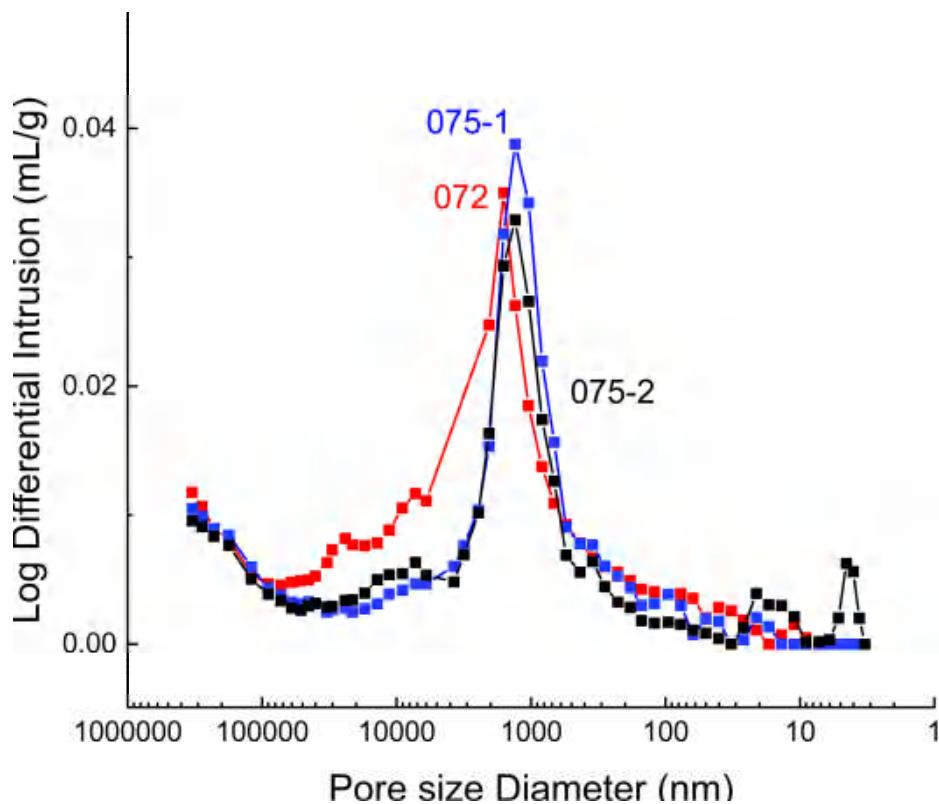


图 5 三个样品的孔径分布图
Fig. 5 Pore size distribution of three rock samples

表 2 三个岩石样品浸出液的离子色谱分析结果(mg/L)
Table 2 Ion chromatography analysis results of leaching solution from three rock samples (mg/L)

| 样品编号 | 样品位置 | 离子相对含量 mg/L | | | | | | |
|-------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| | | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ³⁻ |
| 072 | 室内 | 18.34 | 0.0750 | 1.43 | 1.44 | 11.23 | 6.04 | 0.760 |
| 075-1 | 室外上层 | 0.940 | 0.0133 | 0.0572 | 0.0033 | 0.303 | 0.194 | 0.0521 |
| 075-2 | 室外下层 | 0.455 | 0.0084 | 0.0431 | 0.0019 | 0.0740 | 0.148 | 0.0177 |

3.3 可溶盐分析

对 072 和 075 样品进行可溶盐提取和离子色谱检测, 结果如下(表 2): 072 中可溶盐离子主要是 Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 和少量 Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻; 075-1 中可溶盐离子主要是 Na⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻; 075-2 中可溶盐离子主要是 Na⁺、SO₄²⁻ 和少量 Cl⁻、Ca²⁺、NO₃⁻。含盐量分别为 0.86%、0.46%、0.08%, 室内样品含盐量是室外上层的 2 倍, 是室外下层的约 11 倍。由结晶盐的 SEM (图 6) 和 EDS (表 3) 可知, 072 样品中有明显的 NaCl 立方体颗粒、棒状 CaSO₄ 晶体和 Na₂SO₄; 075-1 中有 NaCl 立方体颗粒和簇状 Na₂SO₄; 075-2

中含有簇状 Na₂SO₄。

图 7 是 3 个岩石样品中提取的结晶盐的红外光谱分析结果, 与标准特征峰值对应情况见表 4 (翁诗甫, 2016)。可知, 072 样品中含有 NaNO₃ 和 无水芒硝 Na₂SO₄; 075-1 样品中含有 NaNO₃ 和 无水芒硝 Na₂SO₄; 075-2 样品中含有 Ca(NO₃)₂·4H₂O 和 无水芒硝 Na₂SO₄。无水芒硝 Na₂SO₄ 是室内室外所有样品中都有的盐。图 8 是 3 个岩石样品提取结晶盐的拉曼光谱分析结果, 与标准特征峰值对应情况见表 5 (韩景仪等, 2016)。可知, 072 样品中含有 NaNO₃、无水芒硝 Na₂SO₄ 和硬石膏 CaSO₄; 075-1、075-2 样品中含有无水芒硝 Na₂SO₄。

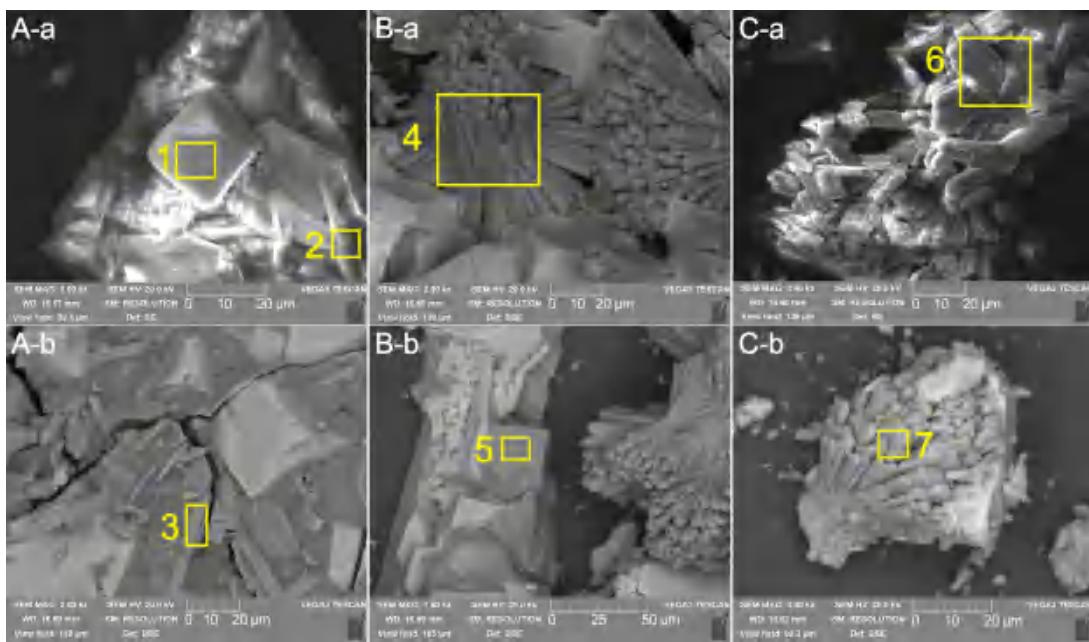


图 6 三个岩石样品结晶盐的微观形貌图(A. 072; B. 075-1; C. 075-2, 每个样品选两处不同的区域进行测试)
Fig. 6 SEM photographs of salts from three rock samples (A. 072; B. 075-1; C. 075-2, Each sample is tested in two different areas)

表 3 三个岩石样品结晶盐的 EDS 分析结果(Wt%)
Table 3 EDS analysis results of salts from three rock samples (Wt%)

| 编号 | O | Na | Mg | S | Cl | Ca |
|----|------|------|-----|------|------|------|
| 1 | 3.9 | 29.9 | - | - | 66.2 | - |
| 2 | 34.9 | 18.8 | 4.1 | 27.9 | 14.3 | - |
| 3 | 51.6 | 3.9 | - | 20.6 | - | 23.9 |
| 4 | 46.2 | 25.1 | 2.0 | 25.7 | 0.2 | 0.9 |
| 5 | 3.0 | 31.0 | - | - | 66.0 | - |
| 6 | 41.2 | 30.0 | - | 26.0 | 2.8 | - |
| 7 | 46.0 | 28.4 | - | 25.1 | 0.5 | - |

注: “-”代表未检出。

Note: “-” represent no result.

结合离子色谱、SEM-EDS、红外光谱和拉曼光谱的分析可知, 8 号点博物馆室内 072 岩石样品的含盐量最高(0.86%), 室外同一地层的下层含盐量最低(0.08%), 室外表层含盐量是 0.46%。072 室内岩石中的可溶盐主要是 NaCl、Na₂SO₄ 和少量 CaSO₄、NaNO₃。075-1 室外表层的可溶盐主要是 NaCl、CaCl₂ 和少量 Na₂SO₄、NaNO₃; 075-2 室外下层的可溶盐主要是 Na₂SO₄ 和少量 Ca(NO₃)₂·4H₂O。说明, 8 号点室内和室外在可溶盐绝对含量上差别较大, 主要盐种类也有不同。

4 风化模拟实验

鄂托克 8 号足迹化石点博物馆内外岩石样品

最大的差异为可溶盐的种类及含量, 其中室内 072 样品的可溶盐以 NaCl、Na₂SO₄ 为主, 且含盐量远大于室外同地层样品, 是后者的约 11 倍, NaCl 多富集在表层, Na₂SO₄ 在亚表层。8 号点毗邻河道, 时有间歇性地表流水, 地下水活动活跃, 由于降雨会将建筑屋顶和周边的雨水汇聚到馆内靠近围墙的区域, 正常情况下这些水带动可溶盐运移至岩石表层后水分蒸发留下盐分。为了保护化石曾经使用硝基清漆进行加固封护, 但该涂层渗透性差、结构致密、疏水性强, 透气性差, 涂层在涂刷初期起到隔绝岩石内部水向空气中逸散的作用, 水和盐分不断聚集在加固材料渗透到足迹遗迹的界面处, 但是硝基清漆自身不耐老化, 容易开裂、

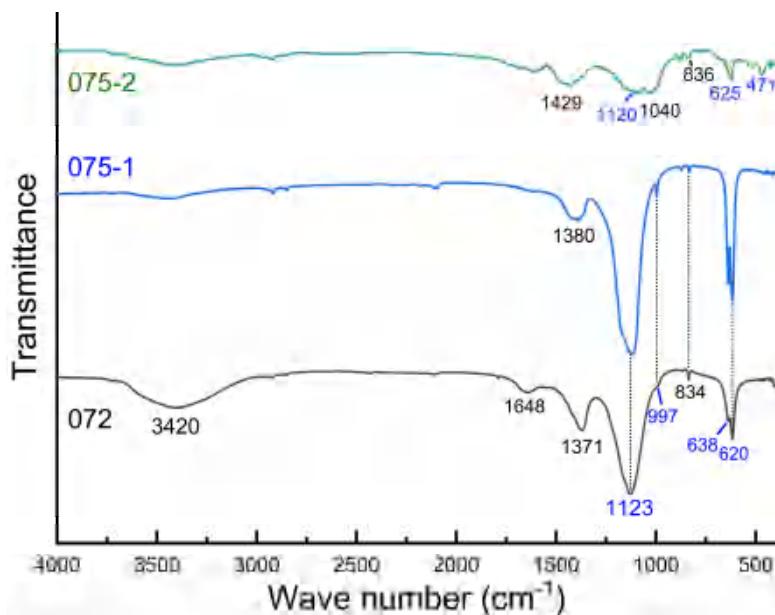


图 7 三个岩石样品中结晶盐的红外光谱图
Fig. 7 FTIR spectra of salts from three rock samples

脱落。另外,富集在浅表层的盐分越来越多,随毛细水的变化盐活动加剧,可溶盐不断溶解-结晶循环,产生的结晶压(Benavente *et al.*, 1999; Gualbert and Oude, 2001; Matsukura *et al.*, 2005; Siegfried and Michael, 2007; Espinosa *et al.*, 2008)、水合压(Michael, 2005)等应力等加速了涂层老化,涂料出现局部断裂、起翘剥落,进而造成化石浅表层逐渐酥粉成沙,足迹痕迹不断溃散,乃至消失。室外上层样品的含盐量0.46%远大于下层样品0.08%,表明在野外自然环境下,地下水中的大量盐离子不断随水分蒸发迁移至上表层。分析室内和室外化石风化程度和盐种类/含量数据,可知,室内化石盐风化最严重,硝基清漆涂层加速了室内遗迹中盐的富集和风化程度;室外表层化石受到外界风、雨水等的直接影响和地下水盐运移的破坏,风化程度较下层化石严重。根据鄂托克的年降雨、温度等气候条件,8号点会出现冻融,冻融也有可能导致遗迹化石的风化,因此设计通过NaCl和Na₂SO₄盐风化和冻融作用模拟实验,以确定影响鄂托克遗迹化石风化的主要因素。

4.1 盐风化模拟实验

盐风化模拟实验过程中岩石的外观形貌变化如图9所示,质量损失归一化见图10-A。2个循环

后,Na₂SO₄溶液浸泡过的3个样块均开始破裂,从第3个循环开始样块4-6均完全崩解,说明Na₂SO₄具有超强的破坏性;随着循环次数的增加,NaCl溶液浸泡过的3个样块逐渐掉渣,19个循环后样块1和2开始破裂。模拟盐风化实验表明,8号地点遗址博物馆内恐龙足迹化石表面检测到的NaCl、Na₂SO₄等盐中,Na₂SO₄对遗迹化石的破坏作用更迅速、更显著,破坏情况接近化石足迹真实风化状况,是盐风化的主因。

4.2 冻融模拟实验

冻融循环过程中岩石样块的外观形貌变化如图11所示,质量损失归一化后见图10-B。16个冻融循环后,4个岩石样块均有掉渣酥粉的情况,均有超过15%的质量损失,4号样品在第16次循环后已完全崩解。表明冻融循环对鄂托克遗迹化石有较大的破坏作用。但是冻融破坏的现场和8号馆内观察的岩石破碎情况有一定的差距。

对比盐循环和冻融循环实验,Na₂SO₄带来的破坏现象更接近8号馆内观察到的足迹化石的实际情况,Na₂SO₄破坏的速度非常快,符合8号馆涂刷硝基清漆后(约1年)迅速出现严重风化的事实。因此,8号馆内足迹化石遗迹出现严重风化的主要原因可归结为Na₂SO₄的破坏作用。

表 4 072、075 提取出结晶盐中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的红外特征峰与标准盐的对应情况Table 4 The infrared spectra of characteristic peaks of NO_3^- and SO_4^{2-} of salts extracted from 072, 075 compared with standard salts

| 物质名称 | 反对称伸缩 | 对称伸缩 | 面外弯曲 | 面内弯曲 | 不对称变角振动 | 对称变角振动 |
|---|------------|------|------|------|----------|--------|
| 标准 NaNO_3 | 1379, 1353 | - | 837 | - | - | - |
| 标准 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1437, 1367 | 1047 | 815 | 748 | - | - |
| 标准无水芒硝 Na_2SO_4 | - | 1118 | - | - | 635, 610 | 474 |
| 072 (NO_3^-) | 1371 | - | 834 | - | - | - |
| 075-1 (NO_3^-) | 1380 | - | 834 | - | - | - |
| 075-2 (NO_3^-) | 1429 | 1040 | 836 | - | - | - |
| 072 (SO_4^{2-}) | - | 1123 | - | - | 638, 620 | - |
| 075-1 (SO_4^{2-}) | - | 1117 | - | - | 638, 620 | - |
| 075-2 (SO_4^{2-}) | - | 1120 | - | - | 625 | 471 |

注: “-”代表未检出。

Note: “-” represent no result.

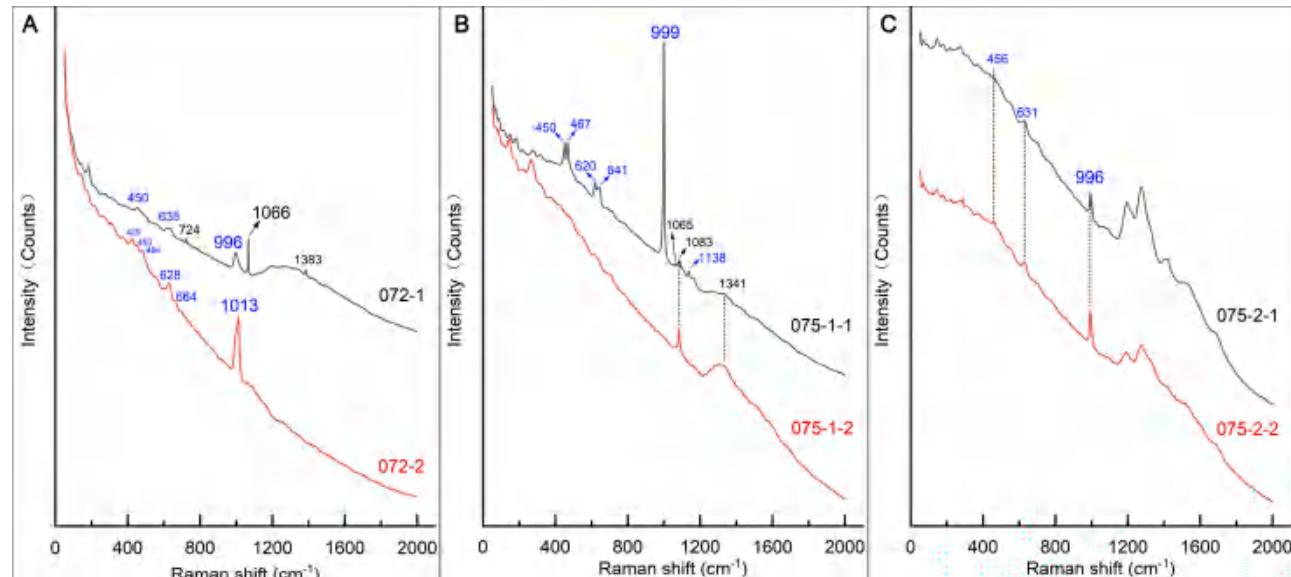


图 8 072(A)、075-1(B)、075-2(C)的拉曼光谱图

Fig. 8 Raman spectra of salts from three rock samples (A. 072; B. 075-1; C. 075-2)

表 5 072、075 提取出结晶盐中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的拉曼特征峰与标准盐特征峰对应情况Table 5 The Raman spectra of characteristic peaks of NO_3^- and SO_4^{2-} of salts extracted from 072, 075 compared with standard salts

| 物质名称 | 反对称伸缩 | 对称伸缩 | 面内弯曲 | 不对称变角振动 | 对称变角振动 |
|---------------------------------|------------------|------|------|---------------|----------|
| 标准 NaNO_3 | 1388 | 1071 | 729 | - | - |
| 标准无水芒硝 Na_2SO_4 | 1101, 1132, 1153 | 994 | - | 620, 632, 647 | 449 |
| 标准硬石膏 CaSO_4 | 1112, 1128, 1160 | 1016 | - | 608, 627, 675 | 417, 499 |
| 072 (NO_3^-) | 1383 | 1066 | 724 | - | - |
| 072 (SO_4^{2-}) | - | 996 | - | 635 | 450 |
| 072 (SO_4^{2-}) | - | 1013 | - | 628, 664 | 425, 484 |
| 075-1 (SO_4^{2-}) | 1138 | 999 | - | 620, 641 | 450 |
| 075-2 (SO_4^{2-}) | - | 996 | - | 631 | 456 |

注: “-”代表未检出。

Note: “-” represent no result.



图 9 NaCl (1–3) 和 Na_2SO_4 (4–6) 循环过程中岩石样品的外观变化
Fig. 9 Appearance of rock samples during NaCl (1–3) and Na_2SO_4 (4–6) salt aging test

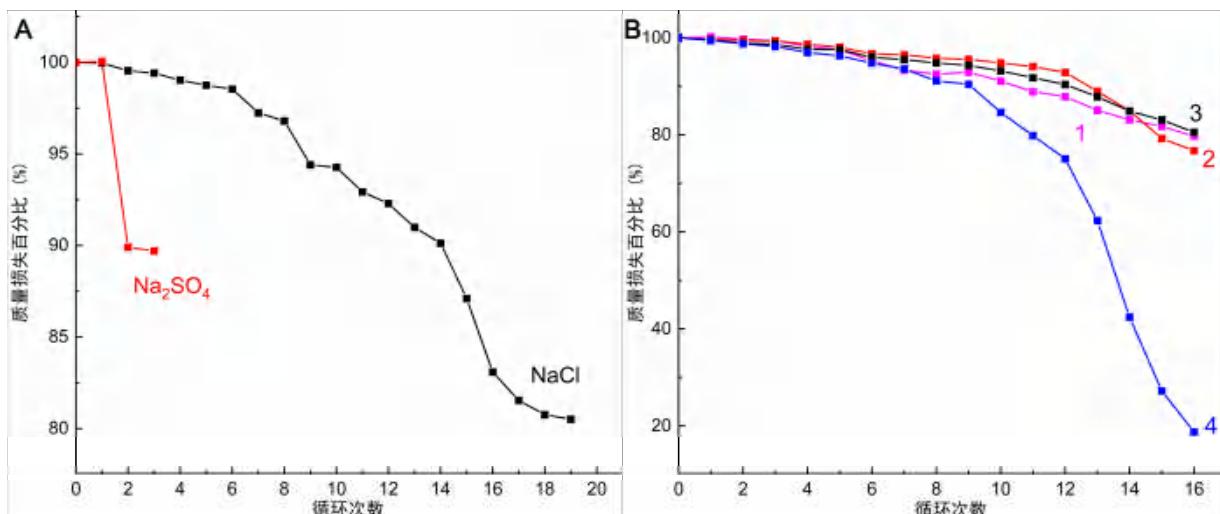


图 2 盐循环(A)和冻融老化(B)模拟实验过程中质量损失归一化百分比
Fig. 10 Normalized percentage of mass loss during salt aging test (A) and freeze-thaw cycles (B)

5 结论与建议

鄂托克恐龙遗迹化石国家级自然保护区及鄂尔多斯国家地质公园鄂托克恐龙足迹园区内以恐龙足迹化石为代表的遗迹化石, 具有重要的科学价值, 是了解白垩纪恐龙动物群组成及生态习性的一把钥匙。但足迹化石的风化破碎问题日益突出, 为其寻求科学的保护手段迫在眉睫。在核心保护区 8 号点, 虽然在遗址上修建了野外地质遗迹博物馆进行保护, 可以避免风沙雨雪的侵袭, 但保护效果不够理想, 反而造成了更加严重的风化——孔隙率升高, 孔径尺寸变大。经过本文的初步研究, 得出馆内足迹化石的可溶盐是以 NaCl 、 Na_2SO_4 为主, 由于地下水和地表水的共同作用, 馆内遗迹化石内部发生着强烈的水盐运移活动, 水分不断将盐分运移至化石表层, 加之曾用于加固涂层硝基清漆的阻

碍, 在界面处富集大量的水和盐, 盐不断的溶解-结晶循环, 因此产生酥粉状的盐风化现象。模拟实验结果显示, Na_2SO_4 是室内足迹化石风化的主因, 冻融作用的影响相对较小。8 号馆室外同一地层暴露地表岩石的保存状况好于室内, 未暴露的下层的岩石的盐含量仅为上层岩石的 $1/8$, 室内岩石的 $1/11$, 保存状态最好, 几乎无风化现象, 说明自然状态下就地掩埋保存或许是较简单的保存化石的有效手段, 这将对未来遗迹化石的原址安全保存提供一些具有科学依据的思路。

基于以上研究结果, 针对 8 号点遗址馆内已经发生严重风化的化石遗迹的保护提出以下治理建议: 1) 对老化的硝基清漆的清除, 可以采用物理移除, 凝胶贴敷、清洗剂可控缓释等化学方法去除 (Emiliano et al., 2005; Baglioni et al., 2012); 2) 对酥粉岩石的加固, 采用相容性好、耐老化、透水透气

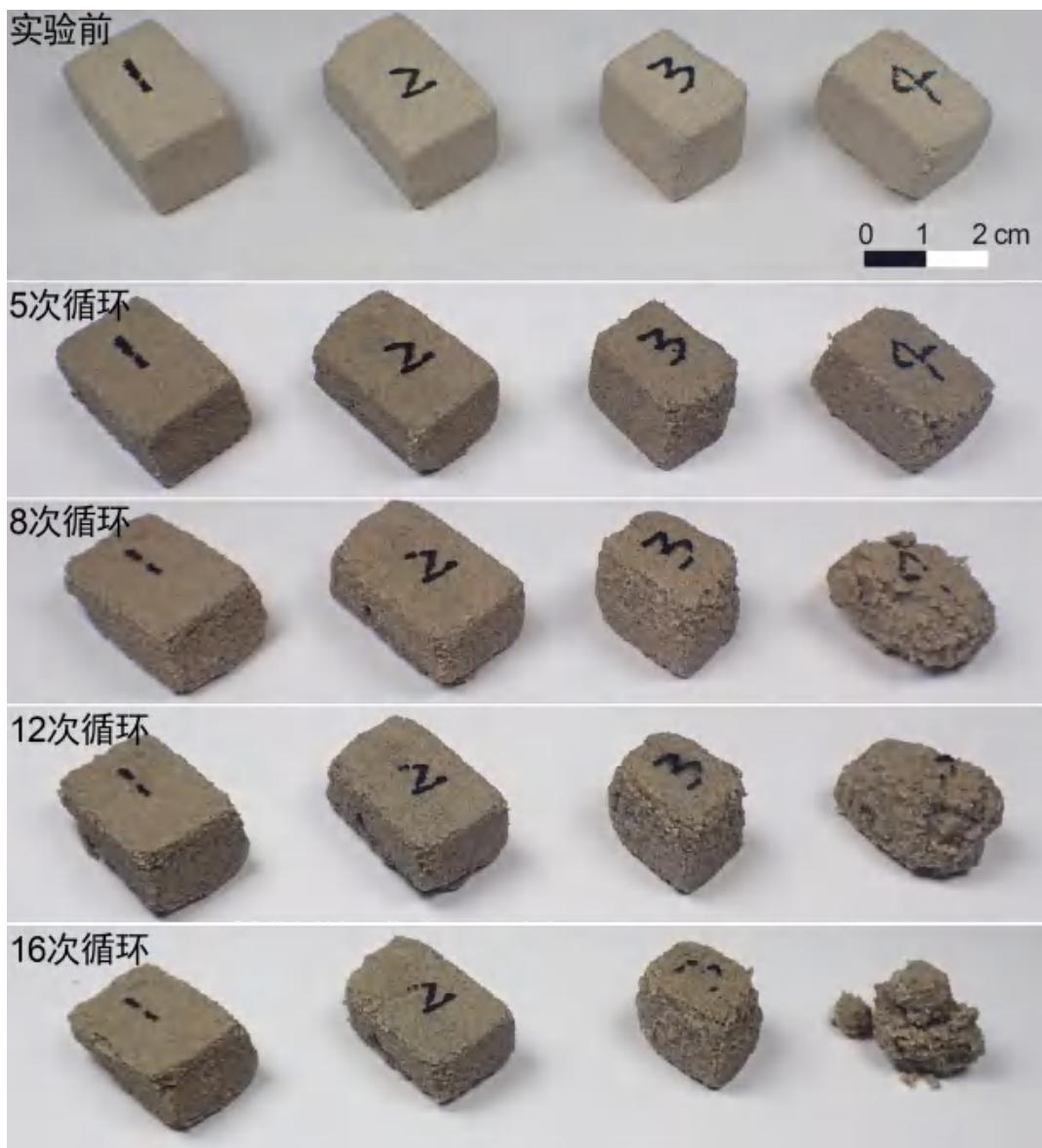


图 3 冻融循环过程中岩石样品的外观变化
Fig. 11 Appearance of rock samples during freeze-thaw cycles

的有机硅类材料进行渗透加固，在化石保护上已开展初步研究(Peng *et al.*, 2020); 3)在水文环境治理方面，一定要进行防水、隔水处理，减缓地下水和下雨地表水的活动，进而抑制可溶盐的影响。野外原址保护成功的案例是距离 8 号点不远的 6 号点，由于不断受到旁边都斯图河的侵蚀和返硝风化，将整个 6 号点足迹岩层切割后整体抬高 2.8 m，在足迹化石的原始位置做防水层，再将足迹化石按照原位置摆放拼接，在其上修建保护建筑，如此避免地下水的侵蚀，达到了较好的保护效果(李建军、魏青云, 2014); 4)通风也很重要(罗

昔联等, 2019)。实践证明，温湿度不可控制的简易棚式建筑进行原址保护并不理想，需要建设温湿度可控的真正意义上的遗址博物馆进行化石保护。未来相关单位将对 8 号馆开展长期环境监测和足迹化石风化状况跟踪评估，并对酥粉严重的足迹化石开展抢救性的加固保护工作。

致谢 鄂托克恐龙遗迹化石国家级自然保护区管理局达布希拉图、吴琪、陶格、马潇潇及中国科学院古脊椎动物与古人类研究所李岩、向龙、周红娇等在野外工作期间给予大力帮助；上海大

学文化遗产保护基础科学研究院罗宏杰、黄晓等在数据讨论中进行有益建议; 审稿专家提出宝贵修改建议, 在此一并感谢!

参考文献 (References)

- 韩景仪, 郭立鹤, 陈伟十, 2016. 矿物拉曼光谱图集. 北京: 地质出版社. 72–82.
- 姬书安, 陈晓云, 2018. 内蒙古鄂托克旗早白垩世龟类化石一新种. 地质学报, 92: 629–637. DOI: 10.3969/j.issn. 0001-5717.2018. 04.001.
- 姬书安, 张笠夫, 2020. 内蒙古鄂尔多斯地区早白垩世新的翼龙类化石. 地学前缘, 27: 365–370. DOI: 10.13745/j.esf.sf.2020. 6.14.
- 兰恩华, 2018. 中华人民共和国政区大典 内蒙古自治区卷. 北京: 中国社会出版社. 983–995.
- 李建军, 巴特尔, 张维虹, 胡柏林, 高立红, 2006. 内蒙古查布地区下白垩统巨齿龙足印化石. 古生物学报, 42: 221–234. DOI: 10.3969/j.issn.0001-6616.2006.02.006.
- 李建军, 白志强, 魏青云, 2011. 内蒙古鄂托克旗下白垩统恐龙足迹. 北京: 地质出版社. 25–27.
- 李建军, 魏青云, Martin G L, 2014. 奇特的恐龙足迹化石遗址保护. 化石, 73–80.
- 李颖, 罗武干, 杨益民, 汪筱林, 2019. 天山哈密翼龙化石围岩风化机理初步分析. 古生物学报, 58: 515–525. DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2019.04.007.
- 李颖, 罗武干, 杨益民, 蒋顺兴, 汪筱林, 2021. 新疆哈密翼龙化石风化机理初步研究. 中国科学: 地球科学, 51: 398–410.
- 罗昔联, 李娟, 喻跃辉, 张群力, 2019. 遗址博物馆游客与文物环境调控模式研究. 制冷学报, 40: 63–72. DOI: 10.3969/j.issn. 0253-4339.2019.05.063.
- 王宝鹏, 李建军, 白志强, 常洁琼, 张永强, 2017. 内蒙古鄂托克旗查布地区恐爪龙类足迹的发现及其意义. 北京大学学报: 自然科学版, 53: 81–90. DOI: 10.13209/j.0479-8023.2016.099.
- 翁诗甫, 徐怡庄, 2016. 傅里叶变换红外光谱分析(第3版). 北京: 化学工业出版社. 445–448.
- 张尚坤, 于学峰, 贾超, 杜圣贤, 宋香锁, 刘凤臣, 陈军, 陈文芳, 2019. 影响恐龙化石及围岩风化破坏的主要因素及风化机理研究. 山东国土资源, 35: 25–31. DOI: 10.12128/j.issn.1672-6979.2019.03.004.
- 赵文华, 韩向娜, 陈熜, 汪筱林, 2022. 埋藏哈密翼龙化石的雅丹风化的光谱分析——以大海道2号水源地雅丹为例. 光谱学与光谱分析, 42: 561–567.
- Baglioni M, Giorgi R, Berti D, Baglioni P, 2012. Smart cleaning of cultural heritage: A new challenge for soft nanoscience. Nanoscale, 4: 42–53. DOI: 10.1039/c1nr10 911a.
- Benavente D, García del Cura M A, Fort R, Ordóñez S, 1999. Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallization in porous media of stone. Journal of Crystal Growth, 204: 168–178. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00163-3.
- Emiliano C, Luigi D, Richard G W, 2005. Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond. Soft Matter, 1: 17–22.
- Espinosa R M, Franke L, Deckelmann G, 2008. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. Construction and Building Materials, 22: 1350–1367. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.04.013.
- Gualbert H P, Oude E, 2001. Salt Water Intrusion in a Three-dimensional Groundwater System in the Netherlands: A Numerical Study. Transport in Porous Media, 43: 137–158.
- Han Jing-yi, Guo Li-he, Chen Wei-shi, 2016. Atlas of Raman Spectra of Minerals. Beijing: Geological Publishing House. 72–82 (in Chinese).
- Ji Shu-an, Chen Xiao-yun, 2018. A New Early Cretaceous Turtle from Otog Qi, Inner Mongolia, China. Acta Geologica Sinica, 92: 629–637 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.3969/j.issn.0001-5717.2018.04.001.
- Ji Shu-an, Zhang Li-fu, 2020. A New Early Cretaceous Pterosaur from the Ordos Region, Inner Mongolia. Earth Science Frontiers, 27: 365–370 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.13745/j.esf.sf.2020.6.14.
- Lan En-hua, 2018. Grand ceremony of the administrative regions of the people's Republic of China, Inner Mongolia Autonomous Region volume. Beijing: China Social Sciences Press. 983–995 (in Chinese).
- Li Jian-jun, Bai Zhi-qiang, Wei Qing-yun, 2011. Cretaceous Dinosaur Footprints in Otog, Inner Mongolia. Beijing: Geological Publishing House. 25–27 (in Chinese).
- Li Jian-jun, Bater, Zhang Wei-hong, Hu Bai-lin, Gao Li-hong, 2006. A new type of dinosaur tracks from Lower Cretaceous of Chabu, Otog Qi, Inner Mongolia. Acta Palaeontologica Sinica, 42: 221–234 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.3969/j.issn.0001-6616.2006.02.006.
- Li Jian-jun, Wei Qing-yun, Martin G. Lockley, 2014. Exotic Dinosaur Track Fossil Site Protection. Fossils, 73–80.
- Li Ying, Luo Wu-gan Yang Yi-min, Wang Xiao-lin, 2019. The Weathering mechanism of surrounding rocks in *Hamipterus* fossil. Acta Palaeontologica Sinica, 58: 515–525 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2019.04.007.
- Li Ying, Luo Wu-gan, Yang Yi-min, Jiang Shun-xing, Wang Xiao-lin, 2021. A preliminary study of the weathering mechanism of fossilized Cretaceous *Hamipterus* bones. Science China Earth Sciences, 64: 458–469. DOI: 10.1007/s11430-020-9702-8.
- Luo Xi-lian, Li Juan, Yu Yue-hui, Zhang Qun-li, 2019. Environmental control model for visitors' and relics' area in archaeology museum. Journal of Refrigeration, 40: 63–72 (in Chinese with English abstract).
- Matsukura Y, Oguchi C T, Kuchitsu N, 2004. Salt damage to brick kiln walls in Japan: spatial and seasonal variation of efflorescence and moisture content. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 63: 167–176. DOI: 10.1007/s10064-003-0211-8.
- Michael S, 2005. Crystal growth in porous materials—II: Influence

- of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 282: 470–481.
- Peng Xiao-hong, Wang Yue, Ma Xi-fei, Bao Hai-feng, Huang Xiao, Zhou Hong-jiao, Luo Hong-jie, Wang Xiao-lin, 2020. Sol-Gel derived hybrid materials for conservation of fossils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94: 347–355. DOI: 10.1007/s10971-020-05242-x.
- Steiger M, Siegesmund S, 2007. Special issue on salt decay. *Environmental Geology: International Journal of Geosciences*, 52: 185–186. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2005.05.008.
- Wang Bao-peng, Li Jian-jun, Bai Zhi-qiang, Chang Jie-qiong, Zhang Yong-qiang, 2017. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinen-sis*, 53: 81–90 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.13209/j.0479-8023.2016.099.
- Weng Shi-fu, Xu Yi-zhuang, 2016. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (3rd Edition). Beijing: Chemical Industry Press. 445–448 (in Chinese).
- Zhang Shang-kun, Yu Xue-feng, Jia Chao, Du Sheng-xian, Song Xiang-suo, Liu Feng-chen, Chen Jun, Chen Wen-fang, 2019. Study on main factors affecting weathering damage to Dinosaur Fossils and Surrounding Rocks and Weathering Mechanism. *Shandong Land and Resources*, 35: 25–31 (in Chinese with English abstract). DOI: 10.12128/j.issn.1672-6979.2019.03.004.
- Zhao Wen-hua, Han Xiang-na, Chen Cong, Wang Xiao-lin, 2022. Spectra analysis of the weathering of Yardang buried pterosaur fossils—A case study of Yardang near the No.2 water source of Dahaidao. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 42: 561–567 (in Chinese with English abstract).

(责任编辑: 王永栋)