

## Science : 卤水破坏了火星盖尔陨石坑沉积岩中的粘土矿物

### 前言

蒙脱石族矿物是一类表面积大、负静电电荷高的粘土矿物。这些性质使得它们在沉积过程中与有机物质联系密切,有利于有机质在地质记录中保存。埋藏过程中沉积物所经历的因温度和压力升高而导致各种物理、化学和矿物学等变化,统称为埋藏成岩作用,该作用可破坏矿物与有机质之间的联系。地球上可观察到的涉及到蒙脱石的埋藏成岩变化,通常表现为蒙脱石转化为其他矿物(通常为伊利石和绿泥石),这一过程与相关的有机物分子重组和降解一致。在火星上,诺亚纪到黑森纪时期(~41 亿到 32 亿年前(Ga)的沉积岩含有蒙脱石,但缺乏这些转变的证据,因此可能保存着有关地质学或天体生物学过程的信息。

“好奇”号火星车自 2012 年登陆盖尔陨石坑以来,已经穿越了约 25 公里的陨石坑和盖尔中心 5.5 km 高的埃奥利斯-蒙斯山(Aeolis-Mons, 俗称夏普山)的基底。探测器测量显示,~3.5 Ga 前含蒙脱石的沉积岩垂直厚度达几百米(图 1)。前人基于沉积盆地的观察认为,这些岩石中的蒙脱石基本上没有遭受埋藏成岩转变的影响,并保留有机化合物。前期研究认为,岩石的全岩地球化学指标和矿物学变化趋势主要反映了沉积过程和条件,因为它们与曾经占据火山口底部~3.5 Ga 的湖泊系统内环境变化沉积指标一致。

尽管粘土矿物受埋藏成岩作用影响的证据有限,但好奇号调查的露头显示出沉积物沉积后受到了液态水(水蚀变)反应的影响(因此被称为成岩反应)。常见呈毫米到厘米级网状结构的硫酸钙填充的裂缝和矿脉贯穿于主岩之上。在某些情况下,流体的通过改变了主岩沉积物的矿物学和地球化学特征,在裂缝附近产生分米级的“蚀变晕”。“好奇号”沿线的一些岩石经历了微量元素的增强活化和矿物学反应,这显著影响了岩石物理和光谱特性。在用探测器的 CheMin X 射线衍射仪(XRD)分析的所有样品中均检测到了 X 射线非晶质物质,丰度为~15-70 wt%。前人研究显示,这些物质可能是水与沉积物多次相互作用的产物。前期黄钾铁矾(一种含钾硫酸铁矿物)的放射性测年结果,为沉积后持续至少 5 亿年的间歇性水蚀变提供了证据。

前人研究显示,盖尔陨石坑长期的成岩作用历史,使得确定沉积后流体来源和驱动因素成为一项挑战;沉积物中沉积矿物学的自然变化、沉积物来源、沉积环境和湖泊条件的变化使这项任务更加困难。Bristow 等通过研究成岩反应对同一时期沉积在相似环境中的古湖泥岩横向剖面上矿物学的影响,来降低上述不同因素影响的复杂性。

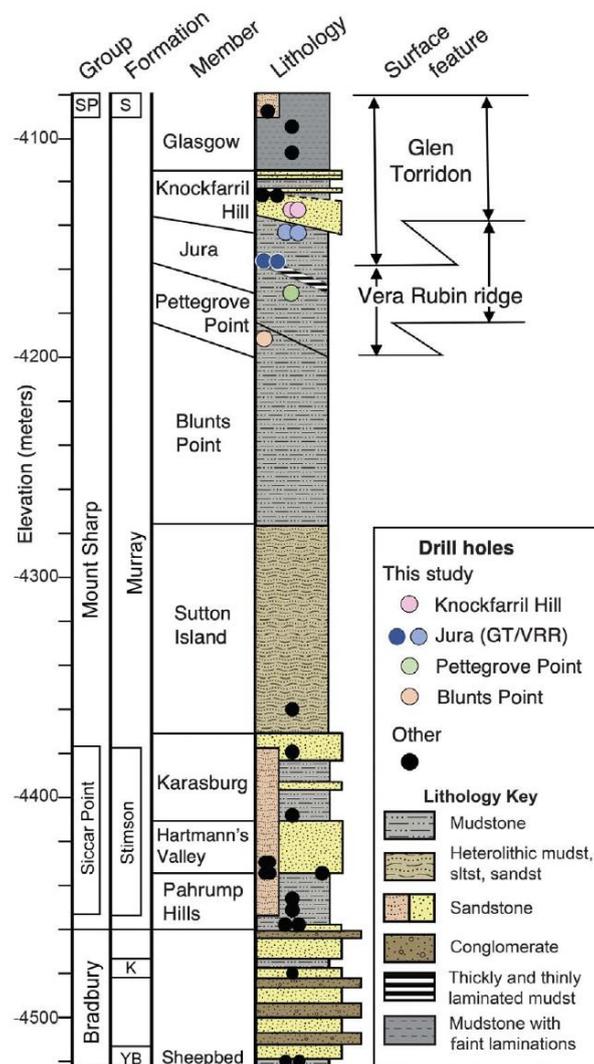


图 1 盖尔陨石坑沉积岩地层柱状图（基于好奇号的观察）  
 （蓝色圆圈为好奇号在 VRR 和 GT 钻取的钻孔样品，同图 2）

### 研究区

格伦-托里登 (GT) 是一个由西向东的狭长浅海槽，宽约 0.3 至 1 km，位于南部的夏普山斜坡和北部的具有更强抗蚀性岩石的维拉-鲁宾岭 (VRR) 之间。前人研究显示，在轨道反射光谱中 GT 内出露的岩石表现出深的近红外吸收特征，显示蒙脱石的存在；GT 中的粘土矿物是远程探测到的夏普山上含水和羟基化矿物序列的一部分。这些粘土被富含硫酸盐和铁氧化物的岩石覆盖，这种序列在火星上随处可见，并被认为是在火星近地表液态水耗尽时形成的。

在 2019 年 1 月好奇号到达格伦-托里登 (GT) 浅海槽之前，根据轨道图像已确定 GT 中的两个主要地貌亚单元：北部为沿着维拉-鲁宾岭 (VRR) 分布的光滑的脊状单元，南部为断裂单元 (图 2)。好奇号穿越过程中，火星车图像显示光滑的脊状单元被卵石和沙子的混合物覆盖。偶尔有露头露出薄层至厚层泥岩，有些泥岩断裂且呈碎块状 (可能是卵石的来源)，有些则表现出无层理和有层理交替出现的特征。上覆裂隙单元主要由砂岩组成。整套沉积物的岩石成分及其物理特征 (岩石单元或岩相)，表明湖泊持续存在且河流和风尘沉积间歇性发育。通过对火星车图像的分析表明，没有迹象显示 GT 和 VRR 交界存在断层或沉积断裂。

岩石的水平层理和 GT 地形槽的地貌说明，GT 中出露的地层是 VRR 北面出露的 Jura 段的横向延伸(图 2)；“浮积岩相”这一独特的岩石可从 GT 追踪到 VRR，进一步确认了该观点(图 2)。因此，GT 泥岩对应于 Murray 组的 Jura 段，上覆砂岩构成了 Knockfarril Hill 段(图 1 和 2)。

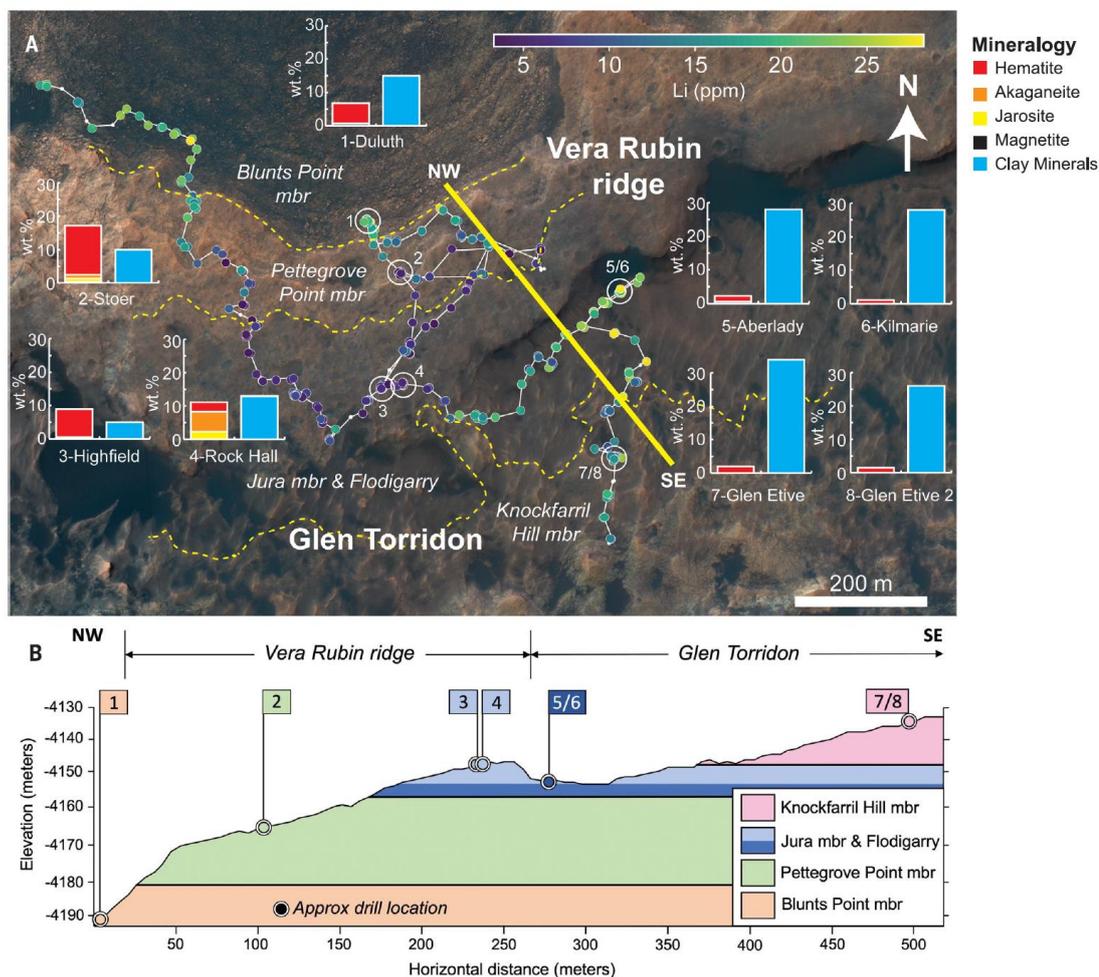


图 2 好奇号勘探的 VRR 和 GT 区域的矿物学、地球化学、地层和地貌概述

好奇号钻取的一对岩石样品 (Aberlady (AL) 和 Kilmarie (KM)), 来自 GT 出露的 Murray 组 Jura 段的层状泥岩。第二对来自 GT 的钻孔样品 (GE 和 GE2) 产自 Knockfarril Hill 段。Bristow 等分析了来自 Jura 段的 GT 样品以及对应的 VRR 的样品，以比较这些具有相同沉积历史的沉积岩的矿物学和地球化学性质。

### X 射线衍射和逸出气体分析

矿物学分析显示，与 Murray 组其他沉积物相似，GT 样品中含有粘土矿物、斜长石、硫酸钙矿物 (钡皂石和硬石膏) 以及丰度 >5 wt% 的无定形组分；次要成分 (<5 wt%) 包括赤铁矿、辉石，以及在 KM 和 GE2 中出现的菱铁矿 (碳酸铁)。碳酸盐矿物的存在，主要是通过前期好奇号火星样品分析仪器 (SAM) 进行的演化气体分析 (EGA) 实验中岩石样品所释放 CO<sub>2</sub> 推断而来的。但是，以前的 Chemin 数据并未观察到碳酸盐岩的存在，表明其分度低于仪器 ~1wt% 的检测限。KM 样品的 CheMin XRD 数据可检测到单个碳酸盐矿物相 (菱铁矿) 的多个衍射峰。

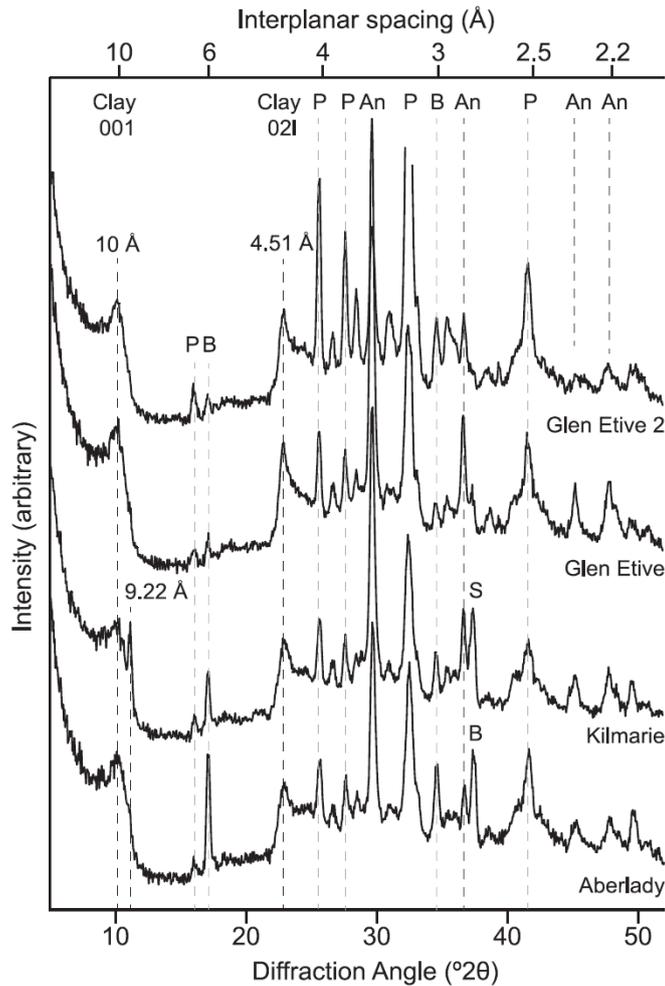


图 3 . GT 钻孔样品 AL、KM、GE 和 GE2 的 XRD 数据

利用 XRD 峰的位置及宽度，结合 SAM EGA 实验中结构水释放温度（脱羟基过程），对 GT 岩石样品中粘土矿物的种类进行了鉴别。如 Murray 组的大部分样品，整体钾含量低，XRD 曲线在低角度上呈现出很宽的衍射峰（001 峰），对应于粘土矿物的  $\sim 10\text{\AA}$  的间距，表明具垮塌层蒙脱石矿物的存在，尤其在 CheMin 内部湿度很低的情况下。SAM EGA 在 KM 和 GE2 的实验显示水的析出温度约为  $400 \sim 600$  摄氏度，这与富含  $\text{Fe}^{3+}$  的二八面体蒙脱石的脱羟基反应一致。与蒙脱石晶体沿 b 轴尺寸相关的 X 射线衍射峰位置（021 峰）与蒙脱石八面体片中阳离子类型和占位相关。GT 样品的 021 峰位置与富含  $\text{Fe}^{3+}$  的二八面体蒙脱石一致。根据 XRD 数据计算出沿 b 轴的 GT 蒙脱石单位晶胞长度范围为  $9.081\text{-}9.112\text{\AA}$ 。基于先前公布的经验公式估计每单位含约 0.9-1.2 个铁原子，这约为二八面体阳离子位置的一半。

KM 的 XRD 曲线包含另一个低角度峰值，对应于  $\sim 9.22\text{\AA}$  的晶面间距（图 3），之前并未在好奇号钻探或铲取的样品中观察到。该峰值位于粘土矿物基底反射通常占据的区域，然而，峰的宽度相当于 CheMin 仪器的角分辨率，并且比同一样品（图 3）以及盖尔其他含蒙脱石样品中的基底反射更清晰。在排除了包括水合硫酸铁、磷酸盐和沸石等其他候选相后，Bristow 等将该峰解释为混层蛇纹石-滑石（S-T）。S-T 是一种粘土矿物，为滑石层和蛇纹石层的互层；对 KM 数据中的峰位和相对强度拟合发现，最佳拟合为  $\text{Fe}^{2+}$  滑石层含  $\sim 6\text{ wt\%}$  的蛇纹石层混层。在 KM，S-T 约占粘土矿物总成分的  $10\text{ wt\%}$ ，其他 GT 样品的 XRD 数据缺乏  $9.22\text{\AA}$  的峰，说明 S-T 含量很少。

### 蛇纹石-滑石混层矿物的来源

在地球上，滑石作为富镁、贫硅铁镁质和超铁镁质火山岩及富镁沉积岩(碳酸盐)的水蚀变产物，可形成于各种地质环境中。滑石中的  $\text{Fe}^{2+}$  置换现象通常为火山岩蚀变的特征。镁铁质和超镁铁质火山岩中的橄榄石和辉石经地下热液蚀变后，在地表风化环境中可直接形成滑石。根据化学成分、矿物学以及 GT 保存的沉积结构等，Bristow 等推断 GT 岩石中不太可能原位生成 S-T。相反，他们认为 S-T (GT 岩石中含量较少的矿物相) 是从较老的母岩剥蚀后作为沉积碎屑被搬运到盖尔陨石坑的。如下文所阐述，他们认为 S-T 成因与发现于相同样品和较老沉积岩石中的蒙脱石不同，后者可能是在沉积地层沉积时所形成的。

Bristow 等尽管无法排除来自盖尔流域内玄武岩岩石中热液成因滑石的输入，但任何此类物源均可作为盖尔岩石贡献绿泥石化的含铝层状硅酸盐、沸石和角闪石——好奇号的数据尚未发现的矿物。尽管地球上鲜有报道 S-T 矿物，但它是超铁镁质变质岩的蛻化产物，是在热液条件下合成蛇纹石矿物时形成的。这些结果使他们做出如下假设，即 S-T 的输入是超铁镁质岩石经河流从盖尔流域输送至陨石坑底的。

前人研究显示，含滑石和蛇纹石的超铁镁质岩石是蛇纹石化反应的产物，该过程产生游离  $\text{H}_2$  和甲烷 (火星上的两种温室气体)，并将无机碳螯合为碳酸盐矿物；矿物反应的途径不同， $\text{H}_2$  和碳氢化合物的生成速率差异很大；局地的物理化学条件影响潜在的天体生物与这些环境的关联性。由于既不能确定也不能检验盖尔流域 S-T 的来源，因而无法评估其适宜性。然而，Bristow 等的结果显示，盖尔附近的超镁铁质岩石蛇纹石化，应该发生在 ~3.5 亿年的盖尔沉积物沉积之前。

### 蒙脱石的来源

轨道数据显示，月球车经过的 GT 路径沿线和附近存在大量富含  $\text{Fe}^{3+}$  蒙脱石，月球车关于粘土矿物成分、结构状态和丰度等数据也证实了该结果。轨道探测基于反射光谱吸收特征，即由中心位于 ~2.28 至 2.29  $\mu\text{m}$  的  $\text{Fe}^{3+}$ -OH 振动模式产生的吸收特征。~2.28  $\mu\text{m}$  特征在 ~2.22  $\mu\text{m}$  处也表现为弱吸收特征，被认为是 Al-OH 震动。后者最初被解释为(1)存在第二种矿物相，如蒙脱石或结晶差的高岭石，或者(2)八面体为主存在  $\text{Al}^{3+}$  的铁蒙脱石。第二种解释与从 XRD 数据中得出的蒙脱石的 b 轴晶胞尺寸一致。

在好奇号到达 GT 之前，轨道数据显示，Murray 组地层中可显示粘土矿物的光谱吸收信号较弱，空间一致性较差。无论如何，CheMin 之前分析的样品均含有蒙脱石，其含量高达 28 wt%。早期任务中，在 Yellowknife Bay 组较老的泥岩中也发现了蒙脱石。盖尔陨石坑中蒙脱石的化学成分变化很大：在 Murray 组的 Karasburg 段为富镁三八面体蒙脱石，在较高层位的沉积地层中越接近 VRR，富含二八面体阳离子 ( $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ) 的蒙脱石越多。前人认为，二八面体蒙脱石通常被认为是在沉积物源区、搬运过程中或湖底氧化化学风化的产物。含二八面体蒙脱石的沉积物比下伏岩层的铁镁质矿物含量低，存在湖泊间歇性干涸的沉积学证据，以及与风化相关元素活动性的大量化学特征等，均证实了上述假说。

GT 岩石的全岩矿物学、地球化学和沉积环境与 Murray 组下伏岩段相似，因此，Bristow 等认为 GT 中富含  $\text{Fe}^{3+}$  蒙脱石具有相似的来源。前人研究显示，在地球湖泊系统中通常可观察到蒙脱石中铁、铝和镁含量的变化，这是由流域内岩石岩性、风化程度不同，以及粘土矿物在湖泊沉积后可能改变其化学性质等所造成的。对 S-T 的探测表明，导致 GT 蒙脱石中铁含量高于 Murray 组其他段的原因，可能是沉积物源的变化，即来自排水良好的镁铁质或超镁铁质岩石的蒙脱石贡献量增加。另一种可能的解释是，GT 沉积物中的粘土矿物没有遭受蒙脱石中 Fe 被 Mg 和 Al 所取代的过程，如 Murray 其他层段所记录的那样。三八面体蒙脱石缺失，以及 Murray 组地层下端缺少干燥沉积学的证据，均支持后一种假设。

### 成岩作用驱动

好奇号关于结构、矿物学和地球化学方面的观察表明，VRR 经历了增强的蚀变和胶结作

用, 使得这些岩石比 Murray 组其他暴露地层更坚硬。由于赤铁矿结晶度增强, 原生层理横切面显示 VRR 岩石颜色 (红色、紫色、灰色) 和光谱特征呈现不均匀性。总体来说, VRR 的整体化学性质与 Murray 地层的其他部分相似, 但整个山脊成岩特征和地球化学的变异性表明, 包括铁在内的元素存在局部活化现象。前期研究提出了很多模型来解释 VRR 增强变化, 大多数模型认为, VRR 岩石最早被后期成岩流体渗透, 流体集中在 Murray 组与较年轻的被称为 Stimson 组岩层的接触面上。假设的流体来源包括 (1) 从陨石坑较深部位迁移来的热水, 或 (2) 由重力驱动的区域地下水系统, 即从火星南部高地流向北部低地的流体。

采自同一地层的 GT 和 VRR 岩石样品中的矿物类型和丰度证实, GT 和 VRR 之间的悬崖标志着该出为成岩前缘。粘土矿物含量在 GT 钻孔样品中为 26-34 wt%, VRR 中为 5-13wt%。铁氧化物和铁氢氧化物的含量呈现相反趋势, VRR 样品为 9-16wt%, GT 中则小于 2 wt%。与 VRR 样品不同, GT 样品中可探测到赤铁矿、黄钾铁矾或蛋白石质二氧化硅。ChemCam 仪器使用激光诱导击穿光谱法测量的锂元素分度, 可作为岩石中粘土矿物含量的指标。ChemCam 收集的数千个 VRR 和 GT 数据点证实, 钻孔样品可代表 GT 和 VRR 岩石中粘土矿物含量的差异。由于地层在相邻区域单元相当, 如水动力分选或沉积物源变化等沉积过程无法解释 GT 和 VRR 之间这些化学和矿物学的差异。

GT 和 VRR 之间的矿物学对比, 为 VRR 成岩历史提供了额外的约束。他们对 GT 粘土矿物的分析和解释表明, 最初沉积在湖泊沉积物中的富  $Fe^{3+}$  蒙脱石和含  $Fe^{2+}$  的 S-T 在 VRR 中转化成了铁的氧化物、氢氧化物和蛋白石质二氧化硅。通常在地球风化环境中可观察到类似的反应途径, 雨水渗入土壤, 硅首先从蒙脱石中淋滤出来, 形成铁的氧化物和富铝物质, 比如埃洛石或高岭土等粘土矿物。然而, 前人研究显示 VRR 缺乏元素和矿物学的垂直梯度特征, 表明 VRR 没有经历过自上而下的风化作用。由于二氧化硅活性对热稳定性的强烈影响, 在地球环境中很少观察到蒙脱石在埋藏和成岩过程中被破坏的情况。汇集到沉积盆地的含硅物质通常为富含二氧化硅的流体, 这使得额外的粘土矿物在孔隙沉积岩的埋藏和成岩过程中以水泥的形式沉淀下来。后期成岩流体的地下来源, 也可能通过玄武岩和玄武岩碎屑的缓冲作用而富含二氧化硅, 也可用于解释 VRR 的蚀变, 但却无法解释蒙脱石的变化。因此上述变化需要其他的机制和流体来源。

### 卤水驱动的成岩作用

Bristow 等认为, 在 VRR 中,  $Fe^{3+}$  蒙脱石和含  $Fe^{2+}$  的 S-T 转化为铁氧化物和铁氢氧化物, 可能涉及到密度驱动的氧化贫硅卤水循环, 这些卤水源自之前在轨观测确定的上覆硫酸盐单元 (SBU)。至今尚无法从轨道数据确定 SBU 的沉积模式, 好奇号目前正处于对 SBU 研究的早期阶段。然而, 如夏普山周围 SBU 出露的横向展布范围和在轨矿物变化与地层的对应关系所示, 尽管气候和/或当地水文条件发生变化导致硫酸镁矿物沉淀, SBU (或部分) 可能是盖尔内部湖泊条件的延续。轨道探测到的硫酸盐也可能来源于水成沉积或风成沉积中的硫酸盐胶结的碎屑沉积岩。

无论沉积模式如何, 轨道观测显示存在 ~400m 厚的 SBU, 这与单水硫酸镁和多水硫酸镁的吸收光谱一致。这些硫酸镁可溶性强, 其沉淀需要强烈的蒸发浓缩和高密度卤水的形成。结合轨道数据显示, SUB 与下伏常年湖泊沉积物可能为整合关系; SBU 的厚度和面积范围显示, 密度驱动的盐水渗透可能发生在 Murry 组成岩之前。在地球上也可以观察到这一过程。例如, 澳大利亚东南部的 Tyrrell 盆地, 为应对气候变化, 盐湖中产生的蒸发卤水在过去 3 万年中渗入了数十米的淡水湖泊沉积地层中。地球盐湖系统中形成的以硫酸盐为主的盐水, 其 pH 值往往保持中性至弱酸性。随着无定形二氧化硅、粘土矿物和长石的沉淀, 卤水中二氧化硅逐渐减少, 这使得卤水逐渐浓缩。在澳大利亚中部的 Lewis 盆地, 气候引起的水文系统从开放条件到封闭盐湖系统的变化, 导致卤水渗透到下部较老的富含粘土矿物的湖泊沉积地层中。干涸湖泊下方的卤水中贫硅 (<百万分之十), 导致较老沉积物中碎屑铝硅酸盐组分

(包括长石和蒙脱石)失稳, 转化为大量(高达约 30 wt%)无定形铝硅酸盐物质。因此, Bristow 等认为 SUB 沉积期间产生的浓缩卤水也可能贫二氧化硅, 从而破坏了蒙脱石和 S-T 的稳定性。随着近表面下降, 氧化卤水暴露面提供了促进  $\text{Fe}^{2+}$  S-T 蚀变的额外驱动力。

盐水驱动的成岩作用可能为非均质的。在地球上, 浓盐水是由从沉积盆地的边缘区域向中心迁移的淡水逐渐蒸发形成的。这一迁移过程遵循着初始水化学和矿物沉淀的路径, 产生了强烈的水化学横向梯度变化。这种地球化学梯度可能以空间上不同的矿物相形式保存在岩石记录中。随着沉积中心的迁移和水文条件的不断变化, 矿物相边界的位置在地层上可能有所不同。

在盖尔中, 最浓缩的卤水在任何时间段都会被局限于陨石坑底部的低洼点, 并随着沉积物供应和淡水补给的变化而迁移。卤水与下伏多年生湖泊沉积物的相互作用可能发生在大量掩埋之前, 当时温度低于  $50^{\circ}\text{C}$ 。在这些条件下, 矿物反应的性质和程度会受控于动力学, 可能不会达到平衡。例如, 蒙脱石溶解后, 次生粘土矿物的重结晶, 可能由于流体停留时间短以及铁的氧化物和无定形铝硅酸盐的快速沉淀而被阻止。反应动力可能受控于间隙流体地球化学的局部变化, 以及沉积物的成分和物理性质(如渗透率和表面积)。因此, 卤水驱动成岩作用的内在非均质性就可解释 GT 和 VRR 中粘土矿物向铁氧化物和铁氢氧化物转化的横向差异。这种非均质性还可以解释在 VRR 观察到的铁的局部活化和再结晶, 这主要是通过铁与高浓度  $\text{SO}_4^{2-}$ , 以及可能(基于赤铁矿存在的情况下)富含 Cl 的卤水的络合作用产生的。

#### 卤水影响的其他证据

下降卤水对 Murray 组其他层段的影响似乎比以前记录的更普遍。下降盐水的非均质、低温相互作用为 Murray 组大部分地层中观察到的多种水和状态硫酸钙(石膏、烧石膏、硬石膏)共存的现象提供了合理的解释。通过 XRD 可直接在 VRR 下方 Murray 地层中名为 Quela 的钻孔样品中检测到石盐, 如果使用 ChemCam 的氯检测石盐可能更为广泛。SAM EGA 实验中的  $\text{SO}_2$  释放温度表明, 许多 Murray 地层钻井样品中存在无定形镁和硫酸铁。在可观察到固结或树枝状成岩特征的区域, 基岩镁和硫含量之间的正线性相关关系可证实这一点。根据轨道光谱反射数据, 在 GT 的部分区域(靠近 GE 和 GE2 的区域)和 VRR 下方的 Murray 组的部分区域, 已检测到呈斑片状分布的多水硫酸镁。

基于 ChemCam 分析确定, Sutton 岛和 Murray 组的 Blunts Point 段的某些层段富含硫酸镁。尽管有人提出这些硫酸镁在会湖泊干涸时沉淀, 但它们缺乏与剧烈干涸相关的结构特征。因此, 不能排除后期由上覆沉积物中卤水富集的可能性。在地层其他部分检测到的镁和铁的硫酸盐也不可能代表是地层沉积时沉淀的, 因为沉积学分析表明, Murray 组的大部分地层是在常年湖泊条件下沉积形成的。根据对硫酸铁矿物黄钾铁矾的放射性定年以及在较年轻的 Stimson 组的富含硫酸镁的成岩结核观揭示出, 在 Murray 组沉积成岩后, 卤水似乎还持续、间歇性地活跃于盖尔沉积物中。

卤水驱动的成岩作用也有助于揭示盖尔陨石坑样品中普遍存在的 X 射线非晶质物质。质量平衡计算显示, 非晶质组分包括硫酸盐、铁和铝硅酸盐组分, 其总比例因样品而异。与澳大利亚 Lewis 湖沉积物的比较表明, 卤水可能通过粘土矿物和长石的失稳而促进了盖尔的 x 射线无定形物质的形成。

#### 火星沉积记录的应用

构造驱动的沉降和埋藏是地球上沉积盆地成岩作用的主要驱动力。火星的沉积记录由于缺乏构造活动、地热梯度低、星球变干等限制了水矿物反应而得以保存。火星上全球分布但在时间上离散的硫酸盐沉积物, 被认为记录了这种变干的过程。盖尔陨石坑中自上而下由卤水渗入成岩的证据, 以及火星上由于水文供给不断缩小而产生的全球分布的硫酸盐, 增加了通过一种地球上很少见的机制而广泛改变古老粘土矿物沉积物的可能性。卤水会破坏粘土矿

物的稳定性，破坏与有机分子的紧密联系，这可能会降低岩石记录的保存能力。然而，随后在硫酸盐上的再吸附作用，可能是对有机衰变的有效检验。尽管卤水驱动的粘土矿物破坏使地质解释复杂化，但在这一过程中释放的水将起到负反馈作用，减缓行星干燥的速度，并可能延长火星表面液态水的存在时间。

(翻译：[张春霞](#)/新生代室)