

白垩系-第三系界线粘土层异常铌的 赋存状态的研究*

柴之芳 孔 屏 毛雪瑛 马建国 马淑兰

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100080)

关键词 铌赋存状态、K-T 界线

目前,白垩系-第三系(K-T)界线事件的争论焦点在于其成因的探讨。现在流行的学说主要有地外物质撞击说和火山喷发说两大类。遗憾的是,迄今所有的实验结果,包括界线层富微球粒、碳和氧同位素丰度异常、铕同位素丰度异常,甚至铌异常和冲击变质石英,均不是唯一性的证据,即这些证据既可以支持地外说,也可以支持火山说^[1]。为此,我们设法通过研究富铌 K-T 界线层中铌的赋存状态,来阐明 K-T 事件的性质。这种想法的依据是,根据现有的关于铌的化学性质,自然界中铌可能存在的化学形态主要有下列五种:

1. 与其它贵金属元素形成二元或多元的金属互化物,有可能以贵金属微粒形式存在; 2. 由于铌的亲铁性,处于铁-镍金属相中; 3. 铌亦具有亲硫性,以硫化物形式存在; 4. 以可溶性络离子形式存在; 5. 以有机物形式,存在于干酪根中。若异常的铌来自于地外物质,那末应当主要以第一种形式存在,由于其高度惰性,抗酸侵蚀能力强,所以铌应当大部分存在于酸性不溶的残余相中。若铌来自火山物质,则应当以硫化物形式为主。因此,如果测定异常的铌在界线层中的赋存状态,就有可能判定 K-T 事件的性质。

一、实验方法

1. 样品 供实验用的 K-T 界线粘土样品有丹麦 Stevns Klint 的 Fish clay 样(由作者之一柴之芳和美国及瑞典学者联合采集),还有美国 Montana 样品,前者是海相沉积,后者是陆相沉积。我们还选用了我国新疆的超基性岩、宁强陨石、亳县陨石、随州陨石以及夏威夷熔岩作为参照样品,以资比较。

2. 分相流程 我们的目的是把地质界线粘土样品分成碳酸盐相、铁-镍金属相、硫化物相、氧化物相、硅酸盐相及不溶性残余相。尽管现有一些物理分相方法,但由于 K-T 界线粘土样品的粒度太细,无法进行各相之间的分离。为此,我们发展了一种新的化学逐步溶解法,以实现相分离。该方法的基本步骤是: (1)用柠檬酸溶解碳酸盐相(包括其它易溶性组分); (2)用盐酸羟胺溶解金属 Fe-Ni 相; (3)用饱和溴水溶解硫化物相; (4)用盐酸溶解氧化物相; (5)用氢氟酸溶解硅酸盐相; (6)最后不溶的组分,称为 HF 不溶残余相。详细的实验条件及操作步骤见文献[2]。

本文 1989 年 11 月 4 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

3. 铀的测定 由于 K-T 界线各相中铀的分布差异很大, 所以必须用放射化学中子活化法加以测定。为此, 我们发展了一种新型的基于长链伯胺 N_{1923} 的萃取法, 可以测定地质样品中低至 $10^{-12}g/g$ 的铀含量, 详细流程见文献[3]。

二、结果和讨论

1. K-T 界线粘土的物相组成 表 1 列出了本工作给出的丹麦 Fish clay 和美国 Montana 两地 K-T 界线粘土的物相组成。由表 1 中数据可见, 海相 K-T (Fish clay) 和陆相 K-T (Montana) 界线粘土的物相组成是不同的, 海相粘土中含碳酸盐及易溶性组分多, 几乎

表 1 K-T 界线粘土的物相组成(%)

样 名	碳酸盐相	金属相	硫化物相	氧化物相	硅酸盐相	残余相
丹麦鱼粘土	24.7	9.4	22.0	14.2	25.1	4.6
美国蒙大拿	0.8	3.2	10.3	12.9	71.1	1.1

达四分之一, 硅酸盐相和硫化物相也分别占四分之一左右, 其次为氧化物相和金属相*, HF 不溶残余相不足 5%。在陆相 K-T 粘土中, 主要由硅酸盐相组成, 其次为氧化物相、硫化物相、HF 金属相, 不溶残余相只有 1.1%。由此可见, 丹麦海相 K-T 和美国陆相 K-T 的沉积环境有很大差异, 尽管如此, 这两地 K-T 界线粘土中的 HF 不溶相均很少。

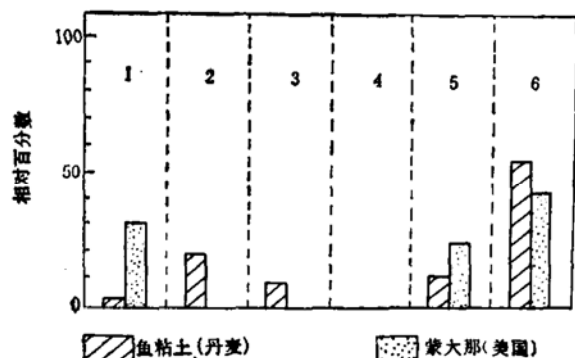


图 1 丹麦鱼粘土和美国蒙大拿的 K-T 界线粘土中铀的物相分布

1. 碳酸盐相; 2. 金属相; 3. 氧化物相; 4. 硫化物相;
5. 硅酸盐相; 6. 残余相

2. 铀在 K-T 界线粘土的各物相中的分布 我们用放射化学中子活化法测得的丹麦鱼粘土和美国蒙大拿的 K-T 界线粘土的各物相中铀的含量列于表 2。根据表 2 数据绘成图 1。由我们实验结果可见, 无论是海相 K-T, 还是陆相 K-T, 铀的主要赋存状态是 HF 不溶残余相, 均在 50% 左右。最近 Schmitz 等^[4]报道了丹麦鱼粘土的 HF 不溶残余相中铀的百分含量为 47%, 与我们的结果十分接近。

其次, 我们注意到海相和陆相的 K-T 界线粘土层中, 铀不存在于硫化物相中。这一

表 2 丹麦鱼粘土和美国蒙大拿的 K-T 界线粘土的各物相中的铀含量及相对百分数

样 名	碳酸盐相	金属相	硫化物相	氧化物相	硅酸盐相	残余相
鱼粘土 (ppm)	0.00223	0.0316	—	0.0091	0.0066	0.162
(%)	4.0	21.5	0	9.4	12.0	54.5
蒙大拿 (ppm)	0.187	—	—	—	0.00157	0.186
(%)	32.1	0	0	0	24.1	43.8

注: —表示铀没有探测到。

* 严格讲, 该相并不是由铁和镍的金属状态所组成, 在盐酸羟胺中溶解的是那些化学活泼性和铁、镍相当的组分。

实验结果不利于铌的地球化学富集, 因为由地球化学富集机制积累的铌应当以硫化物或可溶性络合物的形式存在。

在本工作中, 我们除了研究 K-T 界线外, 还测定了宁强碳质球粒陨石 (CV 群) 及新疆某地的超基性岩中铌的物相分布 (见图 2)。由图 2 可见, 作为上地幔物质代表的超基性岩样品中的铌主要分布在硫化物相中, 其次为金属相和硅酸盐相中, 在 HF 不溶残余相中的铌的百分含量很小, 不到 5%。超基性岩的这种铌分布特征与 K-T 界线样品有明显区别。此外, 夏威夷熔岩的铌主要分布在氧化物相和硅酸盐相中 (>70%), 在 HF 不溶残余相中约为 10%, 也与 K-T 界线有明显区别。这表明 K-T 界线层中的异常铌可能不是来自基性火山灰, 即不利于铌异常的火山成因说^[1]。

宁强碳质球粒陨石中的铌主要分布在 HF 不溶残余相和金属相中, 其次为硫化物和氧化物相中。而随州陨石和亳县陨石 (均为普通球粒陨石) 的铌主要分布在金属相和硫化物相中, 在 HF 不溶残余相中的铌小于 5%。这些实验结果暗示如果撞击理论成立的话, 其地外母源物质可能是碳质球粒陨石。不过, 仔细比较宁强陨石和 K-T 的铌分布表明, K-T 残余相中的铌百分含量约比宁强的高出 20%, 而硫化物相恰相反, 宁强陨石约高 20%。一种可能的解释是, 在高温高压熔融过程中, 处于硫化物相中的铌有可能通过氧化作用而转入难熔相中^[2]。

三、结 论

1. 无论是海相 K-T, 还是陆相 K-T, 界线层中的异常铌都主要分布在 HF 不溶残余相中, 而在硫化物相中没有发现, 这表明铌的地球化学富集作用对铌异常不起重要作用。

2. 超基性岩中的铌主要存在于硫化物相中, 夏威夷火山熔岩的铌主要在氧化物和硅酸盐相中, 均与 K-T 界线不同, 这不利于火山成因说。否则必须回答下述问题: 通过何种蚀变过程, 使处于硫化物等相中的铌转化成极抗酸侵蚀的不溶性铌, 风化过程不能解释这种变化。

3. K-T 界线的铌形态与宁强碳质球粒陨石相似, 而与随州和亳县这两块普通球粒陨石相差甚远, 这暗示着如果地外成因正确的话, 其母源物质有可能是碳质球粒陨石。当然, 为了验证这一假设, 更多的实验是必不可少的。

致谢: 感谢 F. Asaro 和 C. J. Orth 赠送了为本工作所需的美国 Montana K-T 界线等样品。

参 考 文 献

- [1] Officier, C. B. and Drake, C. L., *Science*, 219(1983), 1383—1390.
- [2] Kong Ping and Chai Chifang, *Chemical Geology*, 82(1990).
- [3] Kong Ping and Chai Chifang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 130(1989), 321—331.
- [4] Schmitz, B. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52(1988), 229—236.
- [5] Fang Hong et al., *Meteoritics (Abstract)*, 23(1988), 268.

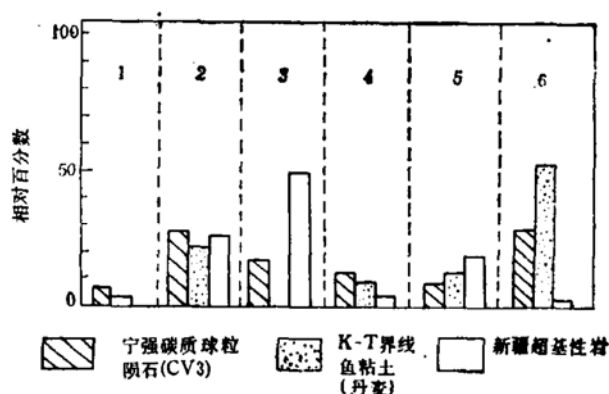


图 2 丹麦鱼粘土的 K-T 界线粘土、宁强碳质球粒陨石 (CV 群) 和产于新疆的超基性岩这三种样品的铌的物相分布
1. 碳酸盐相; 2. 金属相; 3. 硫化物相;
4. 氧化物相; 5. 硅酸盐相; 6. 残余相