

谢氏超晶石: 一种 FeCr_2O_4 高压多形新矿物

陈鸣^①, 束今赋^②, 毛河光^②

① 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

② Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC NW 20015, USA

E-mail: mchen@gig.ac.cn

2008-06-02 收稿, 2008-07-23 接受

国家自然科学基金(批准号: 40672035, 40272028)和中国科学院知识创新工程重点项目(批准号: KJCX2-SW-N20)资助

摘要 新矿物谢氏超晶石(xieite)产自于随州陨石冲击脉体中, 属于斜方晶系, 空间群为 *Bbmm*, 晶胞参数: $a = 9.462(6) \text{ \AA}$, $b = 9.562(9) \text{ \AA}$, $c = 2.916(1) \text{ \AA}$. 矿物实测化学式为 $(\text{Fe}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.01})_{1.01}(\text{Cr}_{1.62}\text{Al}_{0.25}\text{Ti}_{0.08}\text{V}_{0.02})_{1.97}\text{O}_4$, 简化式为 FeCr_2O_4 . X 射线衍射的特征谱线 [d ($\text{\AA}$), I/I_0]: (2.675, 100), (2.389, 20), (2.089, 10), (1.953, 90), (1.566, 60), (1.439, 15), (1.425, 15), (1.337, 40). 在冲击波引起的高温高压作用下, 谢氏超晶石通过固态反应从铬铁矿转变形成, 是 FeCr_2O_4 的高压多形矿物相. 共生高压矿物有林伍德石、镁铁榴石、玲根石和涂氏磷钙石等, 形成的压力和温度条件分别为 18~23 GPa 和 1800~1950°C. 谢氏超晶石已获国际矿物协会新矿物、命名与分类委员会批准(IMA 2007-056), 该矿物以中国矿物学家谢先德教授的姓氏命名.

关键词
谢氏超晶石
铬铁矿
高压
多形
新矿物
冲击
随州陨石

铬铁矿(FeCr_2O_4)属于尖晶石族矿物, 主要产出在陨石和地球超基性岩如橄榄岩等岩石中. 在 20 世纪 60 年代末期, Reid 和 Ringwood^[1]通过实验研究提出, 如果尖晶石类矿物在地球深部发生高压相转变, 很可能从立方晶体结构转变为密度更高的、具有斜方对称的 CaFe_2O_4 、 CaMn_2O_4 或 CaTi_2O_4 -型结构相. 为探索尖晶石族矿物的高压相转变现象, 许多高压合成实验相继进行, 合成出了若干具有尖晶石化学组成的高密度相, 如 Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , CaAl_2O_4 , MgFe_2O_4 , MgAl_2O_4 等氧化物的高压相^[1~5]. 但直到 2003 年, 第一个天然产状、具有斜方 CaTi_2O_4 -型晶体结构的铬铁矿高压多形才在发生冲击变质的随州陨石中发现^[6]. 最近, 国际矿物协会新矿物、命名与分类委员会(CNMNC-IMA)经过审查, 批准了该新矿物及其命名 xieite, 即“谢氏超晶石”. 含有谢氏超晶石的陨石样品现保存于中国科学院广州地球化学研究地质博物馆内. 该文描述新矿物谢氏超晶石的产状、化学成分、物理性质、晶体结构等特征, 并讨论其形成机制和地质学意义.

1 产状

谢氏超晶石产出在随州陨石冲击脉体中. 随州

陨石属于低铁群(L6)球粒陨石, 1986 年陨落在中国河北省随州县(今随州市)境内^[7]. 陨石的主要造岩矿物是橄榄石、辉石、斜长石、铁纹石、镍纹石和陨硫铁, 副矿物包括铬铁矿、钛铁矿、磷灰石和白磷钙矿等.

随州陨石包含少量冲击形成的网状细薄脉体, 厚度在 20~300 μm 之间, 大部分为 20~90 μm . 这些冲击脉体交叉切割球粒陨石. 脉体由粗粒矿物碎屑和细粒基质两部分组成. 粗粒矿物碎屑主要由高压矿物多晶集合体组成, 包括林伍德石、镁铁榴石、玲根石和涂氏磷钙石等, 分别从橄榄石、辉石、斜长石和白磷钙矿等发生固态相转变形成; 细粒基质由冲击产生的熔体其后固化结晶形成的镁铁石榴子石和林伍德石等组成^[6,8]. 脉体中的铁镍金属和陨硫铁均发生了熔融和重结晶, 形成团状铁镍-陨硫铁共结体, 或球形或不规则状铁镍和陨硫铁颗粒.

谢氏超晶石由铬铁矿发生固态相转变形成, 它的产状与陨石冲击脉体密切相关, 主要分布在冲击脉体内, 或在紧邻冲击脉体两侧宽度小于 40 μm 的球粒陨石区域内(图 1).

2 形态

谢氏超晶石呈致密状多晶集合体颗粒产出, 由

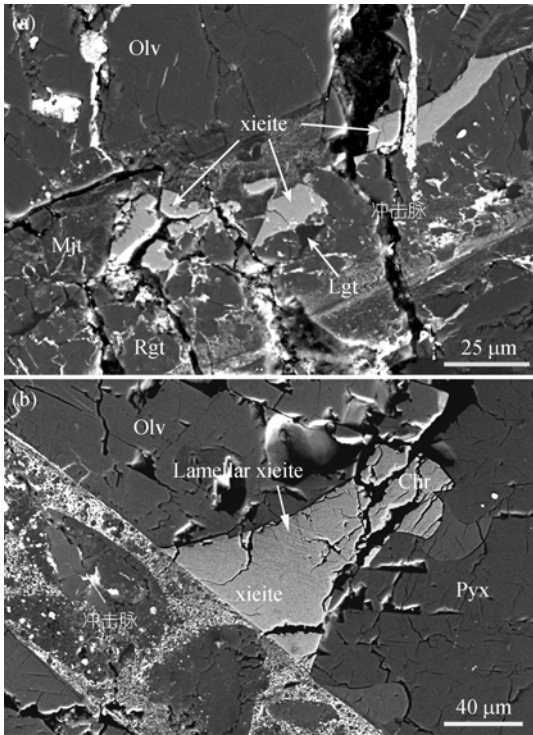


图1 随州陨石冲击脉体背反射电子图像

(a) 脉体中分布的林伍德石(Rgt)、镁铁榴石(Mjt)、矽根石(Lgt)和谢氏超晶石(xieite)等高压矿物多晶集合体颗粒,其周围被细粒基质填充。(b) 分布于球粒陨石区域的一个被脉体切割的铬铁矿颗粒(Chr),它与脉体接触一端已转变为谢氏超晶石,而远离脉体另一端仍为铬铁矿。铬铁矿颗粒中间部分具有片晶状结构,这些片晶层由谢氏超晶石组成(Lamellar xieite)。Olv, 橄榄石; Pyx, 辉石

小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的微晶体组成。多晶集合体粒度在 $5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 之间,常呈铬铁矿晶体或其碎屑假象。通常,脉体中的铬铁矿颗粒完全转变为谢氏超晶石(图 1(a))。在脉体两侧球粒陨石区域内,距离脉体相对较近的部分铬铁矿颗粒可被谢氏超晶石完全替代;而距离脉体相对较远的铬铁矿颗粒可出现片晶状结构,它是薄层谢氏超晶石沿裂隙或特定结晶学方向发生部分替代的结果(图 1(b))。

3 化学成分

电子探针分析获得的谢氏超晶石化学成分是: 2.47 wt% MgO, 29.35wt% FeO, 0.55wt% MnO, 2.71wt% TiO_2 , 57.46 wt% Cr_2O_3 , 6.07 wt% Al_2O_3 , 0.92 wt% V_2O_3 , 总计 99.53wt% (wt%, 重量百分)实测化学分子式是 $(\text{Fe}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.01})_{1.01}(\text{Cr}_{1.62}\text{Al}_{0.25}\text{Ti}_{0.08}\text{V}_{0.02})_{1.97}\text{O}_4$, 简化式为 FeCr_2O_4 。陨石中铬铁矿的化学分子式是 $(\text{Fe}_{0.88}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.01})_{1.02}(\text{Cr}_{1.61}\text{Al}_{0.25}\text{Ti}_{0.08}\text{V}_{0.02})_{1.96}\text{O}_4$, 谢氏超晶石的化学成分与铬铁矿基本一致。

4 物理性质

由于谢氏超晶石由微晶集合体组成,而且颗粒细小,不能直接测得其颜色、条痕、光泽、解理、裂理、双晶和密度等物理性质。基于陨石抛光薄片的矿物突起比较,谢氏超晶石的硬度大于铬铁矿(Mohs 硬度 5.5)。根据实测化学组成计算,谢氏超晶石的密度为 5.342 g/cm^3 。

5 拉曼光谱

谢氏超晶石的拉曼探针光谱在 605 cm^{-1} 波数显示一个较强的特征峰,在 665 cm^{-1} 波数展示一个弱峰(图 2)。铬铁矿的拉曼光谱与谢氏超晶石差异明显,前者通常在 $217, 280, 396, 595$ 和 680 cm^{-1} 等波数展示特征谱峰。拉曼光谱分析证明,产出在陨石冲击脉体内的谢氏超晶石多晶集合体由单一矿物相组成,表明铬铁矿全部转变为谢氏超晶石;而位于脉体两侧球粒陨石区域具有片晶结构的铬铁矿,仅片晶层发生了谢氏超晶石转变;球粒陨石区远离冲击脉体的铬铁矿仍保存尖晶石结构不变(图 2)。

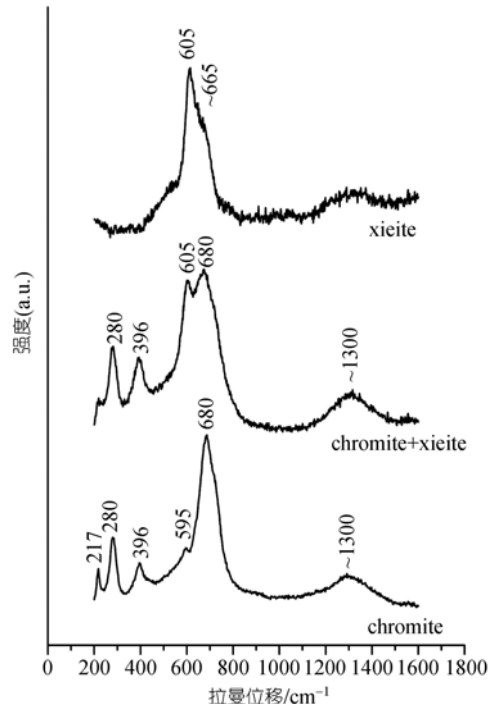


图2 谢氏超晶石、铬铁矿,以及和两相混合物拉曼光谱图

上部为谢氏超晶石谱图(xieite),从位于冲击脉体内的谢氏超晶石多晶集合体测得;下部为铬铁矿谱图(chromite),从远离冲击脉体的球粒陨石区中铬铁矿测得;中部是谢氏超晶石+铬铁矿两相混合谱图(chromite+xieite),从冲击脉体两侧球粒陨石区中具有片晶结构的铬铁矿测得。a.u.表示任意单位

6 光学性质

反射光下谢氏超晶石呈现为灰色. 由于谢氏超晶石以微晶状集合体产出, 其矿物的双反射、多色性、各向异性和内反射等性质不能直接测得. 实测的矿物微晶集合体平均反射率(空气下标准 COM 波长)为: 19.9% (470 nm), 19.7% (546 nm), 18.6% (589 nm), 17.6% (650 nm)和 18.5% (白光).

7 晶体结构

谢氏超晶石的晶体结构通过同步辐射X-射线衍射技术在陨石薄片上进行微区原位分析获得^[6]. 图 3 是在不同样品方位时记录的两套X-射线衍射模式, 表明该谢氏超晶石颗粒的多晶集合体性质. 表 1 列出了谢氏超晶石的X-射线衍射数据和指标化结果. 较强的粉晶衍射谱线 $[d(\text{\AA}), I/I_0]$: (2.675, 100), (2.389, 20), (2.089, 10), (1.953, 90), (1.566, 60), (1.439, 15), (1.425, 15), (1.337, 40). 谢氏超晶石属于斜方晶系, 空间群为 $Bbmm$, 与人工合成的 CaTi_2O_4 氧化物等结构^[9,10]. 谢氏超晶石的晶胞参数为: $a = 9.462(6) \text{\AA}$, $b = 9.562(9) \text{\AA}$, $c = 2.916(1) \text{\AA}$ (括弧中的数字是最后一位数字的标准偏差), $Z = 4$, $V = 263.8(4) \text{\AA}^3$. 图 4 是谢氏超晶石晶体结构示意图, 结构中包含共棱和角顶相连的八面体以及十二面体两种位置, Cr^{3+} 和 Al^{3+} 占据八面体位, Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 占据十二面体位.

8 压力和温度条件

陨石冲击脉体经历了冲击波引起的高温高压作用, 脉体物质发生了熔融、部分熔融和重结晶. 近来

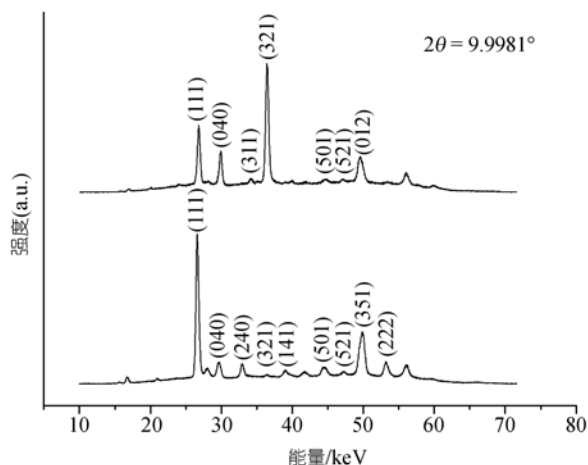


图3 谢氏超晶石多晶集合体颗粒的X射线衍射模式
两套模式分别在不同样品方位测得, 衍射峰上的数字代表晶面指数

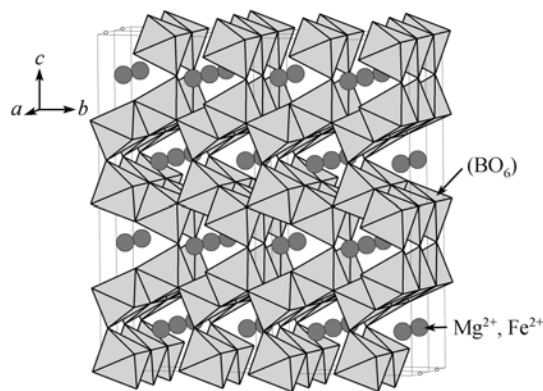


图4 谢氏超晶石晶体结构示意图

(BO_6)代表八面体位置, B由 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 占据. Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 占据十二面体位置

表1 谢氏超晶石多晶集合体X-射线衍射数据^{a)}

hkl	$d_{\text{meas}}/\text{\AA}$	$d_{\text{cal}}/\text{\AA}$	I/I_0
1 1 1	2.6747	2.6754	100
0 4 0	2.3890	2.3905	20
2 4 0	2.1306	2.1336	5
4 2 0	2.1220	2.1203	5
3 1 1	2.0887	2.0895	10
3 2 1	1.9526	1.9542	90
1 4 1	1.8138	1.8144	8
5 0 1	1.5881	1.5875	10
5 1 1	1.5661	1.5661	60
5 2 1	1.5060	1.5066	5
0 1 2	1.4394	1.4414	15
3 5 1	1.4247	1.4263	15
2 2 2	1.3373	1.3377	40
4 1 2	1.2292	1.2309	2
6 0 2	1.0717	1.0706	6
2 6 2	1.0502	1.0490	5
6 3 2	1.0140	1.0149	8
6 4 2	0.9775	0.9771	7
1 2 3	0.9479	0.9477	2
3 2 3	0.9138	0.9119	3
3 3 3	0.8900	0.8918	4

a) hkl , d_{meas} 和 d_{cal} 资料引自Chen等人^[6]

的研究表明, 陨石冲击脉体中高压矿物组合特征与静态高压熔融实验结果十分相似, 因此可以利用陨石高压熔融实验相图来估计陨石冲击脉体的温度压力历史^[6,8,11,12]. 随州陨石冲击脉体中的液态相组合是镁铁石榴子石和林伍德石. 根据陨石熔融实验相图资料^[13], 估计随州陨石冲击脉体的压力和温度为 18~23 GPa和 1800~1950°C, 这也是导致陨石中铬铁矿发生固态相转变为谢氏超晶石的压力和温度条件. 实验证明, 谢氏超晶石可以在上述温度压力条件下合成出来^[14]. 在冲击脉体外侧区域, 随着与脉体距离

的增加, 冲击引起的温度和压力呈降低趋势, 铬铁矿颗粒可发生从完全到部分的谢氏超晶石转变; 离开脉体一定距离(>40 μm), 相对较低的压力和温度不足以导致铬铁矿发生高压相转变。

9 矿物命名

2008 年 2 月, 国际矿物协会新矿物、命名与分类委员会批准该新矿物及其命名: xieite (IMA 2007-056)。该新矿物中文译名为谢氏超晶石。谢氏超晶石以谢先德教授的姓氏命名。谢先德教授是中国知名的矿物学家并在矿物冲击效应等领域做出了重要贡献, 1990~1994 年任国际矿物协会主席。

10 地质学意义

宇宙中小行星相互碰撞可以在陨石中产生高温和超高压环境, 从而导致矿物发生高压相转变和其

他物理和化学效应。矿物的高压相转变同样被认为存在于地球深部的高温高压环境。由于尖晶石族矿物在地球上部岩石的广泛分布, 它在高温超高压条件下的结构变化特点和规律是地幔矿物学的重要研究内容。随州陨石中谢氏超晶石的产状、化学成分和晶体结构等特征表明, 它是 FeCr_2O_4 的一种高压多形。谢氏超晶石的密度比铬铁矿高约百分之十, 形成在相当于离地表 500 km 以上深度的压力条件。如果铬铁矿高压多形能形成在地球深部, 它很可能保存在一些天然地幔岩石中, 如以金刚石包裹体形式存在于金伯利岩以及其他相关岩石中^[15]。既然铬铁矿是陨石和地幔岩石中的一种常见副矿物, 谢氏超晶石将是一种具有潜在重要性、可用于判断冲击变质陨石和从地球深部折返的地幔岩石的压力标尺。

致谢 胡静竹在晶体结构同步辐射 X 射线分析提供了协助, 审稿人对论文提出了建设性的修改意见, 在此一并致谢。

参考文献

- Reid A F, Ringwood A E. Newly observed high pressure transformations in Mn_3O_4 , CaAl_2O_4 , and ZrSiO_4 . *Earth Planet Sci Lett*, 1969, 6: 205—208
- Irifune T, Fujino K, Ohtani E. A new high-pressure form of MgAl_2O_4 . *Nature*, 1991, 349: 409—411 [\[DOI\]](#)
- Funamori N, Jeanloz R, Nguyen J H, et al. High-pressure transformations in MgAl_2O_4 . *J Geophys Res*, 1998, 103: 20813—20818 [\[DOI\]](#)
- Fei Y, Frost D J, Mao H K, et al. *In situ* structure determination of the high-pressure phase of Fe_3O_4 . *Am Mineral*, 1999, 84: 203—206
- Andrault D, Bolfan-Casanova N. High-pressure phase transformations in the MgFe_2O_4 and Fe_2O_3 - MgSiO_3 system. *Phys Chem Mineral*, 2001, 28: 211—217 [\[DOI\]](#)
- Chen M, Shu J, Xie X, et al. Natural CaTi_2O_4 -structured FeCr_2O_4 polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 3937—3942 [\[DOI\]](#)
- Xie X, Chen M, Wang D. Shock-related mineralogical features and P - T history of the Suizhou L6 chondrite. *Eur J Mineral*, 2001, 13: 1177—1190 [\[DOI\]](#)
- Xie X, Minitti M E, Chen M, et al. Tuite. $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: A new mineral from the Suizhou L6 chondrite. *Eur J Mineral*, 2003, 15: 1001—1005 [\[DOI\]](#)
- Bertaut E F, Blum P. Determination de la Structure de Ti_2CaO_4 par la Méthode Self-Consistante d'Approche Directe. *Acta Cryst*, 1956, 9: 121—126
- Bright N F H, Rowland J F, Wurm J G. The compound $\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$. *Can J Chem*, 1958, 36: 492—495
- Chen M, Sharp T G, El Goresy A, et al. The majorite-pyrope + magnesiowüstite assemblage: Constraints on the history of shock veins in chondrites. *Science*, 1996, 271: 1570—1573 [\[DOI\]](#)
- Gillet P, Chen M, Dubrovinsky L, et al. Natural $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite. *Science*, 2000, 287: 1633—1636 [\[DOI\]](#)
- Agee C B, Li J, Shannon M C, et al. Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *J Geophys Res*, 1995, 100: 17725—17740 [\[DOI\]](#)
- Chen M, Shu J, Mao H K, et al. Natural occurrence and synthesis of two new post-spinel polymorphs of chromite. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 14651—14654 [\[DOI\]](#)
- Green H W II. Shock-induced minerals in meteorite provide prospecting tools for mineral physics. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 6—7 [\[DOI\]](#)