

丹麦 Stevns Klint K—T 界线粘土层中铈和其他微量元素的赋存状态和启示*

柴之芳 孔 屏 毛雪瑛 马淑兰 周瑶琪 马建国

(中国科学院高能物理研究所应用部, 北京 100080)

摘 要

本文利用新建立的物相分离化学方法,研究了丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay K—T界线粘土中异常铈的赋存状态. 根据铈的物相分布、铈与金及其他元素的关系、铈与干酪根和黄铁矿等实验结果,我们认为 K—T 界线中的异常铈主要来自地外物质. 此外,伴随有一定程度的地球化学富集作用.

关键词: K—T界线, 铈异常, 铈赋存状态, 事件地层

自从 Alvarez 等^[1]发现丹麦和意大利两处 K—T 界线粘土层中,存在有铈的异常以来,已近 10 年. 尽管已发现 K—T 界线的铈异常不是一种偶然现象,而是一种全球性特征,并认为铈的异常可能是由地外物质(如小行星或彗星)撞击地球而引起的. 然而,迄今为止,虽然已积累了大量的实验结果,包括冲击变质石英的发现、微球粒的鉴别以及近来氨基酸的分析,但对异常铈的起源的解释仍然是众说纷纭,至今没有定论. 一个典型的例子是 Van Valen^[2,3]提出了 10 个证据支持地外物质撞击说,但同时又列举了 15 个证据反对这一学说.

归纳起来,现对铈异常来源大致有下列 3 种主要假说:(1)地外物质成因^[1],即异常的铈来自含铈量比地壳物质高 4 到 5 个量级的地外物质;(2)火山成因^[4,5],这一假说的主要依据是在夏威夷 Kilauea 火山灰中发现了含量很高的铈^[6],以及印度德干高地的大量基性玄武岩的溢出;(3)地球化学沉积成因^[7-9]. 认为在低温沉积环境中,铈等金属元素可在氧化还原的地球化学界面处被富集. 类似的观点还有铈的成岩富集机制,及还原环境中由于 CaCO_3 的全球溶解作用而使铈富集^[10].

为了揭示铈异常的真实机制,弄清异常铈在 K—T 界线粘土中的分布行为是十分重要的.

一、基本思路

根据现有关于铈的化学知识,可认为铈的主要赋存状态有下列 5 种:

1. 铂族金属的互化物. 在地外物质中,铈有时可以铂族小球(Noble nugget)形式存在^[10],

本文 1989 年 11 月 24 日收到, 1990 年 6 月 15 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

这是一种由铱和其他铂族元素以一元、二元或多元形式组成的颗粒物质;

2. 赋存于铁镍金属相中. 已知铱是高度亲铁元素, 铁镍金属相是陨石中铱的主要存在形式之一;

3. 以硫化物形式存在. 铱除了亲铁性外, 还显示有亲硫性. 在还原性环境的地球化学富集过程中, IrS_2 以及其他多硫化物等形态可能是铱的主要寄主相;

4. 以可溶性的络合离子形式存在. 从化学性质看, 铱属第三长周期过渡元素, 具有未填满的 d 轨道, 因此有强烈的络合作用. 在海洋体系中, 铱有可能与氯离子络合, 形成 $\text{IrCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^{3-x}$ 各种组成的络离子^[11];

5. 以有机络合物形式存在. Kucha^[12] 报道了在 Zechstein 含铜页岩中, 铂族元素赋存于有机物质干酪根中. Dissanayake 和 Kristotakis^[13] 在现代藻丛中测得高达 ppm 水平的贵金属元素浓度. 最近, Schmitz 等^[9] 用 HCl 和 HF 处理丹麦 Fish Clay 的 K—T 界线粘土, 发现有 50% 的铱富集于有机络合物中.

如果异常的铱来自火山喷发, 则铱可能主要处于硫化物中, Kilauea 火山灰中的铱和亲硫元素呈极好的正相关就是证明. 如果是地球化学富集机制形成铱异常的话, 则铱应当以硫化物相、可溶性相以及有机络合物相为主^[9]. 若铱来自地外物质, 则最主要的铱的寄主相应是铂族金属互化物、金属相以及高度抗风化的酸性不溶残余物. 因此, 通过研究 K—T 界线粘土样中的铱的赋存状态, 无疑会有助于揭示铱异常的机制. 为此, 我们从 1986 年起, 利用新发展的一种化学分相方法, 研究著名的丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay 中铱的赋存状态.

二、样品和分相方法

丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay K—T 界线粘土层是最早发现铱异常的两个界面之一, 也是研究最深入的一个 K—T 界面. 供本工作所用的样品是 1986 年由本文作者之一(柴之芳)与美国 Laul, J. C. 和挪威的 Brunfelt, A. 共同采集. 具体地点在 Höjerup 教堂以南 200m, 采样处濒临大海, 风景优美. K—T 界线处竖有标志牌, 说明这是 65MaB. P. 的白垩系—第三系界线. 详细的地层描述和该地区的地质资料, 已有大量报道^[14]. Fish Clay 属浅海相沉积. Valetton^[15] 和 Christensen^[14] 均未在该界线粘土中发现任何火山物质. Kastner 等^[16] 报道发现有纯的蒙脱石, 认为可能由撞击产生的玻璃蚀变而成. 我们在 Fish Clay K—T 界线及其上、下伏地层取样. 考虑到铱分布的不均匀性, 我们还在同一界线层的不同水平地点取样. 为了避免沾污和风化效应, 我们挖取表面以下约 10cm 处的样品.

我们的研究目的和 Wolbach 等^[17]、Schmitz 等(1988)^[9] 及 Bohor (1989)^[18] 的不同, 他们利用比较简单的 HCl 和 HF 处理 K—T 界线粘土, 除去粘土中的碳酸盐和硅酸盐相, 获得 HF 不溶残余相. 我们为了研究铱在不同相中的分布特征, 必须建立一种具有选择性的、且不破坏铱赋存态的分相方法. 固然, 文献中介绍过一些地质样品相分离的物理方法, 但是这些方法对颗粒很细的粘土样品均无效. 为此, 我们发展了化学分相方法, 采用一组浸取剂分别从粘土样中提取特定的化学相. 浸取剂的选择标准是, 必须可选择性地溶解某一特定的相, 定量浸取该相中感兴趣的元素, 浸取率和浸取速度与其它相的存在无关, 并且不会使其它相受到有意义的侵蚀. 本工作的分相方法的主要步骤是:

(1) 取 10g 样品, 用柠檬酸和抗坏血酸在 30°C 下除去碳酸盐和其它可溶性组分;

(2) 用盐酸羟胺和柠檬酸在 pH = 5 的条件下, 加热回流, 以溶解金属组分;

(3)用饱和溴水在室温下搅拌 2h, 溶解硫化物相;

(4)用 6NHCl 加热回流, 溶解氧化物相;

(5)用 40%HF 在 120°C 下溶解硅酸盐相, 最后获得的不溶物为残余相。

详细的化学分相流程和操作条件可见文献 [19]。

然后, 用放射化学和仪器中子活化法测定各相中的 Ir 和其他微量元素。具体的放射化学流程已在别处发表^[11]。铱的分析误差为 10—20%, 其他元素的误差在 5—10%。实验中, 采用美国加州大学 Berkeley 实验室研制的 DINO-1 作为分析质量监控。

为了研究残余相的有机组分, 我们在北京市理化分析测试中心用燃烧法测定了 C、H 和 N 的含量。在北京大学分析中心用 X 衍射法研究残余相的矿物组成。X 衍射谱仪条件为工作电压 35kV, 电流 30mA, 采用 CuK α 靶。此外, 还用 EDAX 谱仪测定了残余相中微粒的化学成分。

三、实验结果

我们作了 7 次丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay K—T 界线粘土样品中 Ir 和其他元素的分相实验。其中 3 次为第三系底界样品, 两次为在界线上 2cm 处的粘土样¹⁾, 另外两次分别为离界线 16cm 的下伏白垩纪地层, 以及往上 10cm 的上覆第三纪地层。表 1 和表 2 分别列出了

表 1 丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay K—T 界线粘土样品中铱和其他元素的分布特征 *

元素	原岩	碳酸盐相	金属相	硫化物相	氧化物相	硅酸盐相	残余相
Ir (ppb)	13.8	2.23	31.6	—	9.1	6.6	162
Ir (%)	100	4.0	21.5	0	9.4	12.0	54.5
Au (ppb)	9.2	17	52.0	—	—	—	8.0
Au (%)	100	49.9	15.5	0	0	0	34.6
Ni (ppm)	875	992	5541	374	92.4	49.8	—
Ni (%)	100	28.0	59.4	9.4	1.5	1.7	0
Co (ppm)	129	147	850	41.6	24.5	0.543	—
Co (%)	100	28.2	61.8	7.1	2.7	0.1	0
Fe (ppm)	89900	—	496000	—	68400	56600	449000
Fe (%)	100	0	51.8	0	10.8	15.8	21.6
As (ppm)	9.57	8.63	—	307	—	—	—
As (%)	100	26.1	—	73.9	0	0	0
Sb (ppm)	6.93	3.60	31.3	6.26	10.9	1.37	—
Sb (%)	100	13.9	39.7	24.1	16.1	6.1	0
Se (ppm)	29.5	49.2	—	54.7	4.41	11.6	—
Se (%)	100	44.6	0	41.5	1.7	12.3	0
Zn (ppm)	225	275	543	383	0.8	2.8	—
Zn (%)	100	32.6	28.2	39.1	0.2	0.4	0
Cr (ppm)	141	—	540	—	1250	165	—
Cr (%)	100	0	28.2	0	35.3	36.5	0
Sc (ppm)	9.9	2.99	34.6	—	37.3	8.68	—
Sc (%)	100	8.2	30.6	0	33.8	27.4	0
相体积 (%)		24.7	9.38	22.0	14.0	25.1	4.64

* 表中每个元素的第一行数据为该元素在样品中的含量, 第二行数据为该元素的相对百分数。表中 — 示元素含量太低, 没有探测到。

1) Fish Clay 粘土层厚约为 5cm, 在不同水平位置处会有所变化。

表 2 丹麦Stevns Klint的 Fish Clay K—T界线上方 2cm 处的粘土样品中铈和其他元素的分布特征 *

元素	原岩	碳酸盐相	金属相	硫化物相	氧化物相	硅酸盐相	残余相
Ir (ppb)	7.52	3.0	72.5	15.8	14.0	1.43	131
Ir (%)	100	29.2	38.6	22.4	4.46	1.8	3.48
Au (ppb)	3.32	4.28	—	24.4	10.9	—	1.36
Au (%)	100	9.5	0	78.6	7.9	0	3.9
Co (ppm)	24.7	17.6	112	36.3	139	0.42	15.1
Co (%)	100	31.1	46.7	9.84	11.9	0.1	0.4
Fe (ppm)	11600	6800	72800	11700	94000	860	44600
Fe (%)	100	43.0	25.1	10.8	19.4	0.7	0.8
Sb (ppm)	1.72	1.21	11.7	—	—	—	499
Sb (%)	100	37.7	20.0	0	0	0	42.4
Se (ppm)	2.93	1.73	15.4	4.11	13.1	1.43	77.6
Se (%)	100	43.3	21.0	15.0	10.7	4.5	5.3
Zn (ppm)	290	219	1340	492	936	—	4930
Zn (%)	100	55.4	18.5	18.2	7.7	0	0.4
Sc (ppm)	3.72	3.0	2.30	5.28	25.3	2.71	12.5
Sc (%)	100	59.2	2.5	15.2	16.3	6.8	0.7
Cr (ppm)	67.8	39.5	—	26.0	1250	57.9	372
Cr (%)	100	42.8	0	4.1	44.2	7.9	1.1
相体积 (%)		73.4	4.0	10.7	2.4	9.3	0.2

* 表注与表 1 同。

两次有代表性的结果(平行样品的重复性良好,在 10% 误差以内),一次代表真正的界线粘土样品,另一次为离界线上方 2cm 的粘土样。

1. 铈的物相分布

由表 1 数据可见,丹麦Fish Clay 的 K—T 样品经化学分相流程处理后,铈含量从原岩的 13.8ppb 提高到残余相中的 162ppb,即残余相对铈的富集系数为 11.7. 在界线上方 2cm 处粘土样中残余相的铈富集系数为 17.4. Schmitz 等^[9]获得的富集系数为 11.8,与我们界线样品的结果完全符合. 他们获得的残余相中铈的相对百分数为 47%,也与我们的结果 54.5% 相符. 与他们的实验相比,我们不仅给出了残余相中的铈和其他微量元素的分布特征,而且研究了铈等元素在各物相中的分布. 由表 1 结果可见,界线粘土中的铈主要赋存于残余相中,随后依次为金属相、硅酸盐相、氧化物相、碳酸盐相和硫化物相. 与界线样品不同,位于界线上方 2cm 处的粘土样品的残余相中铈含量尽管高达 131ppb,但其相对百分数只有 3.48%. 铈相对百分数最高的为金属相,随后依次为碳酸盐相、硫化物相、氧化物相和硅酸盐相. 这说明铈的赋存状态与离界线的距离极有关系. 我们研究的白垩纪下伏地层和第三纪上覆地层样品中的残余相中铈的相对百分数亦小于 5%,与界线粘土样品相差极大.

为了探讨不同物质中铈的分布行为,我们还研究了宁强陨石(CV 群)、亳县陨石(LL4 型)、随州陨石(L6 型)、新疆超基性岩、夏威夷 Kilauea 火山喷发溢出的熔岩等样品中铈在上述各相中的分布情况. 图 1 比较了 K—T 界线粘土与宁强陨石与超基性岩的铈的赋存状态. 由图 1 可见,作为上地幔代表物质的超基性岩中,铈主要分布于硫化物相中,而在残余相中铈的百分含量不足 5%,显示出与 K—T 界线粘土有重大差别. 这意味着 K—T 界线层中的异常铈可能不是来自基性火山灰,即不利于铈异常的火山成因说. 我们测得的夏威夷 Kilauea 熔岩中的铈的分布图象也与 K—T 界线粘土的不同,熔岩中铈主要分布于氧化物和硅酸盐相中,

在残余相中的铱低于 10%, 这一结果也不利于火山成因。

宁强陨石中的铱主要分布在残余相和金属相中, 其次为硫化物和氧化物相中, 这一分布特征与超基性岩及火山熔岩的不同, 而与 K—T 界线粘土的比较接近。这暗示着地外物质撞击成因导致铱异常的可能性。不过, 仔细比较宁强陨石与 K—T 界线粘土后发现, K—T 粘土残余相中的铱百分含量约比宁强陨石高 20% 左右, 而硫化物相则呈相反趋势, 宁强陨石约比 K—T 粘土低 20%。一种可能的解释是, 在高温高压熔融过程中, 陨石中处于硫化物相的铱有可能通过氧化作用而转入难熔相中^[20]。

毫县陨石和随州陨石的铱分布与碳质球粒陨石的分布, 在这两种普通球粒陨石的残余相中, 铱的相对含量极低, 小于 3%。其原因是贵金属在不同类型的陨石中的化学形态是不同的。这一结果是否能说明, 如果撞击模型成立的话, 那么地外母源物质也许是具有碳质球粒陨石组成的物质, 现还只能是一种有待更多实验结果证明的假说。

2. Ir 与 Au 的相关性

Ir/Au 比值可作为地外物质的指示剂。由表 1 数据可见, K—T 界线粘土原样的 Ir/Au 比为 1.5 (我们以前多次用仪器中子活化法测定的 Ir/Au 比在 1.5 到 3.3 之间变化), 各相的 Ir/Au 比分别为 0.13 (碳酸盐相)、0.16 (金属相) 和 2.03 (残余相), 氧化物和硅酸盐中由于 Au 含量低于探测下限, 所以 Ir/Au 比值至少大于 10 (Au 的探测下限约为小于 1 ppb)。Schmitz 等^[9]报道的 Fish Clay K—T 界线粘土的残余相的 Ir/Au 比为 2.57, 与我们的结果相符。已知地外物质的 Ir/Au 比为 3.3, 而地壳比为 0.02。K—T 粘土的残余相之 Ir/Au 比接近地外比, 而与地壳比相差甚远, 这有利于铱异常的地外成因说。

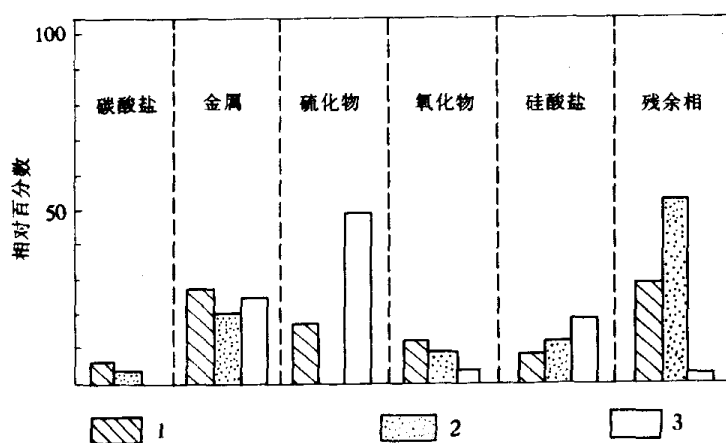


图1 丹麦Fish Clay 界线粘土、宁强陨石和超基性岩中铱的赋存状态之比较

(1——宁强, 2——Stevns Klint K—T 界线粘土, 3——超基性岩)

我们注意到, 在界线上方 2cm 处粘土样品的残余相之 Ir/Au 比高达 96 (表 2), 比界线残余相高了 65 倍。一种可能的解释是由撞击引起的高温高压的化学分异作用。由于 Au 比 Ir 易挥发, 导致沉积物中 Ir/Au 比上升。在深海沉积物的硅质宇宙尘中, 发现 Au 在烧蚀过程中的亏损系数比 Ir 大^[21]。另一种解释是碳质球粒陨石中 Ir 和 Au 分布的不均匀性。Fisenko 等^[22]用 HCl 和 HF 处理 Efremovka 碳质球粒陨石, 测得的酸性不溶残余相的 Ir/Au 比在 0.75 到 330 之间, 表现出极宽分布范围。

3. Ir 与其他元素的关系

以前,我们在研究 Fish Clay 的 K—T 界线粘土时,发现 Ir 与亲铁元素(Fe, Co, Ni)和亲硫元素(As, Se, Sb, Zn 等)有良好的正相关性^[23],但通过物相分离实验,发现 Ir 与这些元素的赋存状态有明显差别(表 1 和图 2)。亲铁元素(Co 和 Ni)主要存在于金属相中(Fe 的情况在后面讨论);亲硫元素(As, Se, Zn 和 Sb)主要在硫化物等相中,在残余相中的百分含量均为 0;亲石元素(Sc 和 Cr)主要赋存于氧化物等相中,在残余相中也为 0。这一结果,表明 K—T 界线粘土中的铱实际上与这些元素无相关性,这与超基性岩和夏威夷火山熔岩的元素分布图象有明显区别,这再次不支持铱异常的火山成因说。

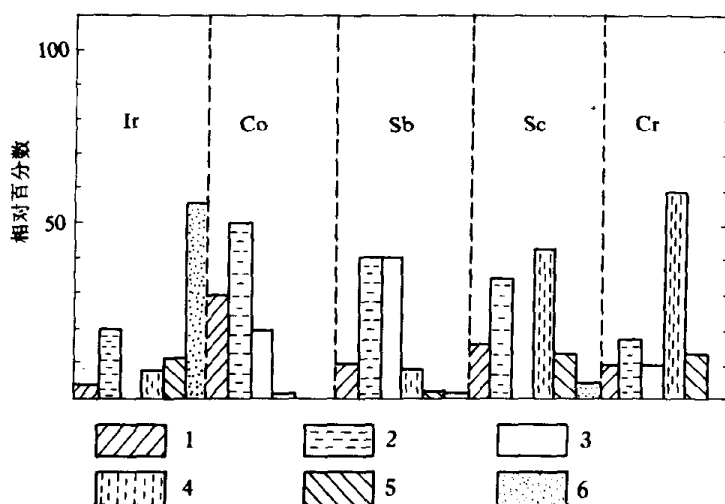


图 2 丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay K—T 界线粘土中的元素物相分布

(1——碳酸盐, 2——金属, 3——硫化物, 4——氧化物, 5——硅酸盐, 6——残余相)

4. Ir 与干酪根

Schmitz 等^[9]在研究 Fish Clay 的 K—T 界线粘土的异常铱时推断,经过腐蚀性极强的酸处理后残存的铱,必定是一种金属有机络合物。然而,他们未对残余相作分析。我们利用燃烧法测定了残余相中的 C, H 和 N 的含量,结果表明 Fish Clay 界线粘土中的 C, H 和 N 的含量分别为 33—35%, 2.2—2.6% 和 0.9—3.8%,支持了 Schmitz 等认为是干酪根的说法。这可能是由如绿藻类、甲藻包囊等浮游生物的残骸所组成,也有可能细菌参与了干酪根的形成。铱与有机物的结合是一种常见的自然现象^[12, 13]。

我们还分析了美国 Montana 等地的陆相 K—T 界线样品,测得陆相 K—T 界线的残余相中的 C, H 和 N 的含量分别为 3.3—5.0%, 1.9—2.0% 和小于 0.30%,如此低的碳含量表明残余相中的干酪根不起重要作用、甚至无关^[24]。因此 K—T 界线的 Ir 异常不一定与生物因素有关。

5. Ir 与黄铁矿

由表 1 和表 2 中的数据可见,残余相中除 Ir 和 Au 外,还含有一定量的 Fe。为此,我们用 X 衍射法研究了残余相,发现铁以黄铁矿和铜铅铁矾(Beaverite)形式存在。丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay K—T 界线层中早已报道有大量的黄铁矿存在^[16]。其形态大致有三类:(1)黄铁矿小球;(2)更细小的、到处分散的黄铁矿;(3)不规则的黄铁矿结核^[8]。前两类的成因和第三类的不同,这已由硫同位素的分析结果加以肯定^[9]。但是,值得注意的是,普通黄铁矿应当易溶于无机酸。在本实验中利用强腐蚀性的 HCl 和 HF,都不能完全溶解掉黄铁矿,而与占原岩约

50% 的残余铱相共存, 这意味着这部分黄铁矿经受过了高温和高压的处理, 使它的抗酸腐蚀能力大大增强。

6. 铱异常——地外成因、火山成因或地球化学成因

我们已从铱的物相分布、铱与金的正相关性、铱与亲铁、亲硫和亲石元素之间的关系、铱与干酪根、及铱与黄铁矿等方面研究了异常铱的特征。我们一系列新的实验结果支持了白垩纪末的地外物质撞击理论^[1], 而不利火山成因说和地球化学成因说。丹麦 Stevns Klint 的 Fish Clay 界线粘土的异常 Ir 主要来自地外物质, 并且有可能是具有碳质球粒陨石组成的地外地质(如 C 型小行星, 在小行星带约有 74% 的小行星属于这一类, 其直径一般大于 50km)。铱的火山来源似可排除。至于藻类和细菌等微生物, 肯定在 K—T 界线铱的富集过程中起作用(这一点对于海相沉积是正确的, 但对陆相沉积, 这种有机物的作用可能意义不大)。然而, 这种次生的地球化学作用所富集的铱主要还是来自与地球相撞而被分解的地外物质的碎片和粉尘。

F. Asaro, C. J. Orth, B. Gordon 和王思潮分别提供了本实验用的 DINO-1、美国 Montana 陆相 K—T 样品、夏威夷 Kilauea 火山喷发熔岩和宁强陨石样品, 作者谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Alvarez, et al., *Science*, **208**(1980), 1095—1108.
- [2] Van Valen, L. M., *Paleobiology*, **10**(1984), 121—137.
- [3] ———, *Nature*, **311**(1984), 17—18.
- [4] Officier, C. B. & Drake, C. L., *Science*, **219**(1983), 1383—1390.
- [5] Officier, C. B. et al., *Nature*, **326**(1987), 143—149.
- [6] Zoller, W. H. et al., *Science*, **222**(1983), 1118—1121.
- [7] Keith, M. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**(1982), 2621—2637.
- [8] Schmitz, B., *ibid.*, **49**(1985), 2361—2370.
- [9] Schmitz, B. et al., *ibid.*, **52**(1988), 229—236.
- [10] 柴之芳, 中国科学B辑, 1985, 10: 947—955.
- [11] Kong Ping & Chai Chifang, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **130**(1989), 221—231.
- [12] Kucha, H., *Econ. Geol.*, **77**(1982), 1578—1591.
- [13] Dissanagake, C. B. & Kristotakis, K., *Chem. Geol.*, **42**(1984), 61—76.
- [14] Christensen, L. et al., *Bull. Geol. Soc. Den.*, **22**(1973), 193—212.
- [15] Valetton, I., *Neues Jahrb. Geol. Palaentol. Monatsch.*, **1959**, 193—204.
- [16] Kastner, M. et al., *Science*, **226**(1984), 137—143.
- [17] Wolbach, W. S. et al., *ibid.*, **230**(1985), 167—170.
- [18] Bohor, B. F. et al., *ibid.*, **236**(1987), 705—709.
- [19] Kong Ping & Chai Chifang, *Chem. Geol.*, **42**(1989), 51—56.
- [20] Fang Hong et al., *Meteoritics*, **23**(1988), 268.
- [21] 柴之芳等, 中国科学B辑, 1986, 10: 1089—1099.
- [22] Fisenko, A. V. et al., *Abstracts of the 52nd Annual Meeting of Meteoritical Society*, 1989, 61.
- [23] 柴之芳等, 地质论评, **32**(1986), 16—23.
- [24] Durano, B. & Monin, J. C., *Kerogen*, 1980, 113—143.