科 学 通 报
第 39 卷 第 12 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 6 月

一种新发现的宇宙尖晶石*
——富镍锌铁尖晶石

王尔康 万玉秋 朱 政 曹 会
(南京大学地球科学系，南京 210008)
林承毅 周剑雄 张汉卿
(南京大学现代分析中心，南京 210008) (中国地质科学院，北京 100037)

关键词 宇宙尖晶石、富镍锌铁尖晶石、K-T 界线事件、微球粒、花岗岩

宇宙尘中富含尖晶石族矿物，在深海沉积物与极冰的球粒陨石质微球粒中均早已被发现．它们是地外物质在进入大气后由于加热消融作用所形成．由于尖晶石矿物是常见的地球矿物，长期以来不将它作为地外物质的判别依据，亦未引起足够的重视．只有 Jehanno 对南阿尔卑斯侏罗纪基岩底部和 Margolis 对地外微球粒中的尖晶石做过一些工作[1, 2]．但 K-T 界线中的微球粒内的尖晶石，由于它可能是巨大天文事件的产物，却有许多学者做了详细研究[3—5]．最近 Robin 等[6] 在前人工作的基础上系统地对比研究了各种地外物质中的尖晶石，发现它们以铁的高氧化态和镍的高含量而显著区别于地球岩石中的尖晶石．基于这个重大事实，Robin 提出“宇宙尖晶石”这一矿物学概念[6]，宇宙尖晶石在地质记录中有双重的重要性．

本文报道一种新发现的宇宙尖晶石 —— 富镍锌铁尖晶石．

1 样品与测试结果

苏州西部中生代 A 型花岗岩中赋存有硅质与铁质的微球粒．可能产生于前中生代的某一天文事件．其中的铁质宇宙尘除方铁矿、铁纹石、陨硫铁微球粒外，其它大多为由磁铁矿、镁铁矿组成的微球粒[7]．

最近在上述样品里新挑出的微球粒中，通过 X-射线能谱检测，发现其中有一些微球粒除铁以外富含锌和镍并有一定量的铜．这些微球粒为黑色，半金属光泽，具磁性．经磁选后在双目镜下挑出，在矿相显微镜下观察，其磨光截面呈灰色反射色，为均质性．由于其独特的化学成分引起了笔者的注意而予以单独研究．

作者所研究的球粒粒径为 80—160μm，大部分为 120μm．扫描电镜下观察，球粒形态为完好的球形和椭球形，个别球粒表面上附生一个相同成分的小球，或有丘状隆起，隆起部分的微结构与母体球相同，二者之间没有明显的界线，表明是母体球尚处于塑性状态下的形变所成．球粒表面由大小不同的晶粒镶嵌而成，发育完善的晶粒其边界平直，晶面呈三角形、四方

1993-12-10 收稿， 1994-02-25 收修改稿．
* 国家自然科学基金资助项目和南京大学现代分析中心测试基金资助课题．

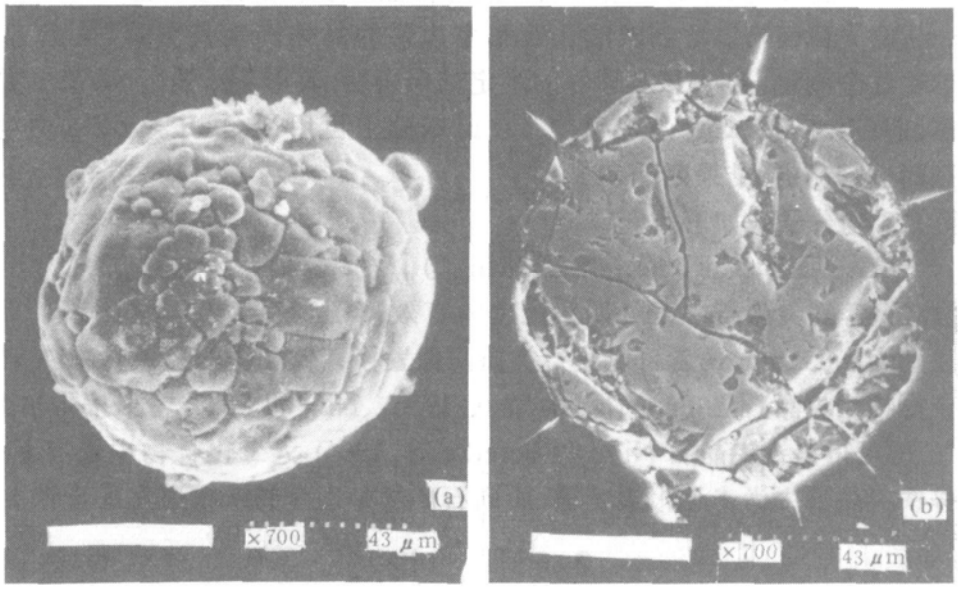

图 1

(a) 富镍锌铁尖晶石微球粒的表面形貌, (b) 富镍锌铁尖晶石微球粒的磨光截面

表 1　富镍锌铁尖晶石球粒截面的电子探针分析结果[a)]

样号	1	2	3	4	5	6	7	8	均值
SiO_2	0.42	0.47	0.66	0.28	0.36	0.27	0.27	0.27	0.38
Al_2O_3	0.14	0.05	0.12	0.11	0.11	0.20	0.21	0.14	0.14
Cr_2O_3	0.29	0.21	0.12	0.60	0.12	0.11	0.11	0.26	0.23
Fe_2O_3	64.75	66.77	64.71	66.14	66.43	67.70	66.39	67.08	66.36
FeO	0.95	0.00	0.00	0.00	0.81	1.84	1.51	1.22	0.79
MnO	0.15	0.14	0.99	0.18	0.12	0.11	0.10	0.19	0.26
MgO	0.04	0.21	0.21	0.26	0.24	0.11	0.11	0.27	0.17
ZnO	20.41	22.15	20.59	26.70	19.15	18.85	18.68	18.10	19.82
NiO	8.20	7.95	7.47	8.80	8.98	9.15	9.06	10.07	8.71
CuO	3.08	3.55	3.29	3.57	3.44	3.37	3.34	3.27	3.36
CaO	0.03	0.21	0.34	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.10
总量	98.56	101.71	98.50	100.69	99.79	101.76	99.83	100.92	100.22

以氧离子为 4 计算所得的金属阳离子数

样号	1		2		3		4		5		6		7		8		均值	
Al	0.007		0.002		0.006		0.005		0.005		0.009		0.010		0.006		0.006	
Cr	0.009	1.999	0.007	1.988	0.004	1.993	0.019	1.992	0.004	2.000	0.003	2.000	0.003	2.000	0.008	1.999	0.007	1.996
Fe^{+3}	1.983		1.979		0.983		1.968		1.991		1.988		1.987		1.985		1.983	
Mg	0.002		0.012		0.013		0.015		0.014		0.006		0.006		0.011		0.010	
Ni	0.260		0.252		0.245		0.280		0.288		0.287		0.290		0.318		0.278	
Fe^{+2}	0.032	1.002	0.000	1.014	0.000	1.011	0.000	1.012	0.027	1.000	0.060	1.000	0.050	1.000	0.040	1.000	0.026	1.005
Zn	0.609		0.644		0.619		0.604		0.563		0.543		0.549		0.525		0.582	
Mn	0.005		0.005		0.034		0.006		0.004		0.004		0.004		0.009		0.008	
Cu	0.092		0.106		0.101		0.107		0.104		0.099		0.100		0.097		0.101	

a) 表内 Fe_2O_3 以 Droop 方法计算[8], 分析结果中 Si, Ca 含量低微, 可能为杂质污染, 未参与电价的计算.

形、六边形等．晶粒之间有明显的沟槽分隔．这种特征的形态表明它们是八面体晶体组成的粒状集合体．从磨光截面可以看到圆形孔穴和多边形的晶体间生长空隙(见图1)．运用X-射线能谱对球粒逐个测定，45个该类球粒的测定结果表明，其中Fe, Zn, Ni, Cu, 原子数之比有稳定的比值，即(Zn+Ni+Cu) : Fe=1:2. 在此基础上再用JEOLJCXA-733型电子探针对其中的磨光截面进行测定，结果列于表1.

计算所得的矿物分子式如下：

$$(Zn_{0.582}Ni_{0.278}Cu_{0.101}Fe^{2+}_{0.026}Mg_{0.010}Mn_{0.008})_{1.005}(Fe^{3+}_{1.983}Al_{0.006}Cr_{0.007})_{1.996}O_4.$$

其结果为富镍锌铁尖晶石．Zn^{2+} 四次配位的有效离子半径为0.06nm, Ni^{2+} 四次配位的有效离子半径则为0.055nm, 两者可以进行类质同像置换．铁和锌的氢氧化物在1100°C条件下焙烧便可获得锌铁尖晶石 $ZnFe_2O_4$(Борисенко, 1950), NiO 和 Fe_2O_3 粉末按化学配比混合后加热至1400°C即可得镍铁尖晶石 $NiFe_2O_4$(Beretka 等，1964), 人工化合物中还有 $FeNi_2O_4$. 但地球成因的锌铁尖晶石中尚未见报道含镍，而陨石矿物中迄今尚未报道发现锌铁尖晶石．

2 讨 论

(1) 镍在普通球粒陨石中赋存于金属相中，在碳质球粒陨石中则赋存在镍黄铁矿中．Allende 陨石熔壳的已熔和未熔的界面上直接观察到富镍硫化物的分解和富镍尖晶石的形成．这表明宇宙尖晶石是陨石在大气中被加热分解后在氧化条件下结晶而形成的，它的高镍组分继承了陨石中原始的高镍含量，从而明显地与地球尖晶石相区别．已知的宇宙尖晶石簇矿物有8个种属，它们是磁铁矿、镁铁矿、镍磁铁矿、钛铁晶石、铁尖晶石、尖晶石、铬铁矿和镁铬铁矿．苏州A型花岗岩体内消融型宇宙尘中富镍锌铁尖晶石的发现，为宇宙尖晶石簇矿物又增加了一个新成员．

(2) 早在1975年 Brownlee 等通过对 Allende, Murchison 和 Orgueil 陨石熔壳的研究便已指出：陨石消融物的分析可能对宇宙元素的丰度提供宝贵的信息[9]．本文报道的消融型宇宙尘中的锌铁尖晶石正具有这种意义．因为其中氧化锌组分的含量达到迄今已知地外物质中的最大值(18.10—22.15wt%, 平均值为19.82wt%)．从陨石矿物的角度看，更令人感到兴趣的则是锌的赋存状态．已知陨石矿物中锌仅有的赋存形式为硫化物，即闪锌矿．按照晶体场理论与实验矿物学的结果，尖晶石簇矿物晶体结构中，Zn^{2+} 为 $3d^{2+10}$ 电子结构，在任何配位下，晶体场稳定性能均为零．这说明有其它离子存在时，Zn^{2+} 较难进入尖晶石晶格．这样就决定了在地球矿物中锌铁尖晶石亦属少见矿物．从本文报道的晶形完好的锌铁尖晶石以粒状镶嵌结构所形成的完好球粒来看，它们显然是由熔融液滴结晶而成，亦即消融过程中硫化物分解后，其中的锌并未随之烧蚀，反而进入了尖晶石晶格．

(3) Alvarez 等提出的小行星撞击地球的假说，是以K-T界线粘土层中Ir异常为基础的[10]．Bohor 在界线粘土中所发现的冲击石英，和 Sharpton 发现的冲击长石为该假说提供了间接的(靶岩遭受冲击变质)矿物学证据[11, 12]．但最重要的证据应当来自冲击体本身，因此自1986年K-T界线球粒中尖晶石簇矿物发现以来便成为研究者关注的焦点．地球历史上最重大的K-T事件之谜有可能通过尖晶石的成因研究而揭示．Robin[13] 按照氧逸度将宇宙尖晶石的形成条件分为三类，每类都对应着一定的尖晶石组成：1) 稳定通量宇宙尘在低氧逸度下形成的尖晶石．2) 陨石消融物在中氧逸度下形成的尖晶石．3) 冲击爆炸物在高氧逸度下形成的尖晶石．

最近 Robin 又研究了太平洋底 K-T 界线中的尖晶石来进一步论证 K-T 界线事件的存在[13]. 但是其论断最好能有 K-T 界线以外的其它天文事件所形成的宇宙尖晶石来支持方才具有更强的说服力. 苏州中生代 A 型花岗岩(Rb-Sr 等时线年龄 140Ma)内消融型宇宙尘中的富镍锌铁尖晶石正好可以用来验证 Robin 的论断. 表 2 列出了部分地外物质中尖晶石的组成及标志其氧化状态的 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ 比例.

表 2　部分地外物质中尖晶石与富镍锌铁尖晶石的组成及氧化状态 $(Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+}))$[a)]

组　成	宇宙尘		侏罗纪微球粒		阿伦德陨石		上新世微球粒		富 Ni 锌铁尖晶石	
(wt%)	均值(145)	范围	均值(60)	范围	均值(17)	范围	均值(12)	范围	均值(8)	范围
MgO	5.1	0—15	8.7	3—12	8.6	5—13	16.6	15—19	0.17	0.04—0.26
Al_2O_3	5.1	0—10	2.3	1—5	3.8	3—5	5.1	4—6	0.14	0.05—0.21
TiO_2	0.2	0—1	0.1	0—1	0.1	0—0.3	0.3	0.2—0.5	0.00	—
Cr_2O_3	3.1	0—20	5.4	0—20	4.7	2—6	3.5	0.4—6	0.23	0.11—0.60
MnO	0.1	0—1	0.2	0—0.5	0.1	0—0.5	0.7	0.5—0.8	0.26	0.11—0.99
FeO	22.8	15—30	14.5	7—30	14.8	8—20	1.5	0—3	0.79	0.00—1.84
Fe_2O_3	62.2	50—70	65.1	50—70	64.1	50—70	67.7	64—70	66.46	63.2—67.7
ZnO	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	19.82	18.1—22.2
NiO	1.4	0—3	3.7	1—6	3.8	2—5	4.6	2—6	8.71	7.47—10.1
CuO	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	3.36	2.99—3.55
合　计	100.0	—	100.0	—	100.0	—	100.0	—	99.84	—
$Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ (mol%)	71.0		80.0		80.0		97.0		98.71	
资料来源	文献[6]								本文	

a) Robin 的数据由 EDS 测得. 作者的数据由 EPMA 测得,括号内的数字表示尖晶石的分析数.

结果表明富镍锌铁尖晶石中 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})\approx 100$ mol%, 和上新世冲击形成的微粒的相近.

致谢　欧阳自远教授在本项研究最困难的时候给予了有力的支持,罗谷风教授和陈武教授在矿物学方面给予了热情指导和帮助,谨致以衷心的感谢.

参　考　文　献

[1] Jehanno, C. *et al.*, *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1988, **18**: 623—630.
[2] Margolis, S. *et al.*, *Science*, 1991, **251**: 1584—1587.
[3] Smit, J., Kyte, F. T., *Science*, 1984, **310**: 403—405.
[4] Kyte, F. T. *et al.*, *Geology*, 1986, **14**: 485—487.
[5] Bohor, B. F. *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1986, **81**: 57—66.
[6] Robin, E. *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, **108**: 181—190.
[7] 王尔康、万玉秋等, 中国科学, B 辑, 1993, **23**(12): 1300—1308.
[8] Droop, G. T. R., *Mineralogical Magazine*, 1987, **51**: 431—435.
[9] Brownlee, D. E. *et al.*, *J. G. R.*, 1975, **80**: 4917—4924.
[10] Alvarez, L. W. *et al.*, *Science*, 1980, **208**: 1095—1108.
[11] Bohor, B. F. *et al.*, *Science*, 1984, **224**: 867—869.
[12] Sharpton, V. L., *Nature*, 1992, **359**: 819—821.
[13] Robin, E. *et al.*, *Nature*, 1993, **363**: 615—617.