

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

白垩系和第三系界线富铌层中的 元素相关性研究

柴之芳 马淑兰 毛雪瑛 周 磊 欧阳自远

(中国科学院高能物理研究所) (中国科学院地球化学研究所)

利用超精细地层取样, 结合中子活化分析, 仔细研究了丹麦Stevens Klint处两个不同R/K界面粘土层中的铌的丰度变化及其与其它元素的相关性。结果表明, 尽管被研究的两个铌异常层相距甚近, 但无论是铌的丰度, 还是与其它元素的变化关系, 都呈现不同的图象。这也许是由于地外物质本身的不均匀性、撞击过程和随后沉降过程的极端不平衡、局部地球化学环境的差异诸因素所致。

引 言

在白垩系和第三系的界线粘土层中, 最先发现了铌丰度的异常^[1], 从而提出了各种地外成因说。然而, 迄今为止, 对于界线层中铌的丰度变化及其赋存状态, 几乎还没有什么报道; 对于铌与其它元素的相关性, 还缺乏系统的研究; 而且至今所作的工作, 都是将界线富铌的粘土层作为一个整体进行分析, 然后与其上伏和下伏地层加以比较。仔细地研究富铌层中的各个薄层, 报道还很少^[2]。为此, 我们利用高灵敏度且具多元素分析能力的中子活化分析法, 逐层地对取自丹麦Stevens Klint的Fish Clay处的两个富铌粘土层加以研究, 借此, 探讨富铌层中铌的分布特征及其与其它微量元素的相关性, 从而为研究铌的赋存状态提供一些佐证。

实 验 方 法

1. 取样

本工作所研究的丹麦Fish Clay两处(SK-10和SK-X)地理位置相距不远的含铌泥土层之层理很清楚, 由若干薄层所组成。其一, SK-10总厚12mm, 底界为R/K界面, 自下而上大体可分为三层: 1) 黑灰色致密块状粘土(SK-10-3), 厚2mm; 2) 含少量石英碎屑的红色粘土(SK-10-2), 厚7mm; 3) 铁灰色致密粘土(SK-10-1), 厚3mm。其二, SK-X总厚14mm, 底界为R/K界面, 自下而上层理清晰, 分成四层: 1) 下铁灰色粘土(SK-X-4), 厚3mm; 2) 下灰白色粘土(SK-X-3), 厚4mm; 3) 上灰白色粘土(SK-X-2), 厚5mm, 底部具铁锈色斑点; 4) 上铁灰色粘土(SK-X-1), 厚2mm。SK-X各细层间常有铁锈色膜或铁锈色斑点。

用薄的刀片将各层样品取下, 置于玛瑙研磨钵中研磨成粉末状, 并加以均匀化。称取约50mg粉末样品, 用高纯铝箔包好, 备用。

2. 照射和测量

本文1985年3月收到, 5月改回, 丁祖国编辑。

将制备好的样品连同美国地质标准参考物质AGV 和实验室自制的混合标准，一起置于原子能所重水堆中照射约20h，中子通量为 $6.8 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。

测量及 γ 谱分析方法，我们拟另撰文报道。

结果与讨论

表1列出了我们用中子活化法测得的SK—10和SK—X这两个富铌粘土层中一些痕量元素含量。这两个粘土层虽然相距不远，但从实验结果看，它们的痕量元素丰度却有很大的差别。下面，我们将按照元素地球化学的性质，分别对Ir的丰度、Ir与亲铁元素、亲硫元素以及亲石元素的相关性加以讨论。

1. 铌的分布

将实验测得的SK—10和SK—X中各层的Ir丰度对地层位置作图，得图1。由图可见，在这两个

表 1 SK—10和SK—X的29种元素的丰度值*
Table 1 Abundances of 29 elements in SK—10 and SK—X

元 素	SK—10—1 3mm	SK—10—2 7mm	SK—10—3 2mm	SK—10 全岩	SK—X—1 2mm	SK—X—2 5mm	SK—X—3 4mm	SK—X—4 3mm	SK—X 全岩
Ir(ppb)	45.2	21.7	59.2	42.4	16.3	31.1	39.0	53.0	32.0
Au(ppb)	8.1	17.0	18.9	7.5	4.2	4.3	6.2	7.6	5.0
Ni	1680	2230	807	1220	134	232	252	261	244
Co	158	260	77.8	147	14.8	24.9	31.9	31.5	27.9
Fe(%)	7.74	12.2	3.71	7.32	0.795	1.52	1.77	1.63	1.55
Cr	200	201	194	193	132	126	134	140	127
Se	6.08	3.66	<1	7.00	2.72	4.65	10.4	29.4	10.2
As	121	161	69.8	97.5	6.15	21.5	22.4	20.1	20.6
Sb	10.4	13.1	3.92	7.92	1.15	2.83	2.39	2.15	2.37
Zn	516	1220	17.2	480	118	225	254	242	181
U	4.64	4.99	4.48	4.37	7.04	7.80	5.14	5.10	6.20
Th	3.01	3.15	3.04	3.01	2.46	2.46	2.61	2.45	2.34
Na	2610	2346	4271	2428	874	973	881	906	849
Rb	5.52	8.17	6.79	8.0	14.1	16.4	16.1	10.8	12.2
Cs	0.50	0.28	0.51	0.58	0.93	0.75	0.92	0.81	0.78
Ca(%)	4.7	1.6	5.9	6.0	26.7	24.7	22.5	21.8	23.9
Ba	108	87.0	51.4	71.0	61.3	94.8	58.1	71.5	71.8
Zr	123		464	209	113	111	138	130	145
Hf	2.38	2.15	2.43	2.14	1.45	1.36	1.45	1.37	1.37
Ta	0.21	0.35	0.30	0.35	0.17	0.19	0.18	0.22	0.19
La	21.8	8.8	38.5	21.8	36.4	43.7	37.7	42.6	40.7
Ce	11.0		18.9	7.2	29.0	32.4	31.2	30.5	28.3
Nd	28.3		16.1		28.1	46.1	38.1	48.0	35.0
Sm	4.10	1.84	6.04	3.80	6.16	7.48	6.33	7.13	6.87
Eu	0.84	0.32	0.82	0.75	1.30	1.54	1.39	1.48	1.45
Tb	0.49	0.25	0.45	0.44	0.87	1.07	0.87	1.01	0.92
Yb	1.06	0.69	1.08	0.84	1.98	1.97	1.82	1.83	1.96
Lu	0.17	0.096	0.096	0.13	0.28	0.26	0.22	0.22	0.26
Sc	10.0	10.3	11.4	10.2	7.40	8.05	8.31	8.06	7.80

* 单位均为ppm,除非另有注明。

铱异常层中铱的丰度分布呈现不同趋势。SK—X 中 铱的含量变化为阶梯式, 而 SK—10 为 凹 字 形。我们知道, 地外物质中铱的丰度约为地壳物质的 10^4 至 10^5 倍所以R/K界线中异常铱 很可能完全来自于地外物质。SK—10和SK—X的不同的铱分布曲线, 也许是由于地外物质与地 球 撞 击 后 局部的沉降条件(例气象因素)不同所致。例如, 在意大利的Gubbio也有类似的现象, 在相距甚 近的若干个铱异常粘土层中, 铱含量随地点而变, 从最低值1.2ppb变化到最大值10.3ppb^[3]。SK— X的铱丰度在基底位置为最高, 达53.0ppb, 在7mm处, 降了一半, 再 过 5mm, 变 为 原 来 的 三 分 之 一, 这 与 F. T. Kyte 等 人^[2] 给 出 的 结 果 相 一 致, 其 原 因 可 能 是 单 位 时 间 的 沉 降 量 随 离 碰 撞 时 刻 的 增 加 而 降 低。SK—10的铱丰度最初为 59.1ppb, 与SK—X的底层铱丰度相 近, 到3mm处, 几乎降为原来的三分之一, 其下降速率明显大于SK—X, 更有意思的是, 随着离底层距离的增加, 铱丰度又呈上升趋势。F. T. Kyte 等人对丹麦 Stevens Klint 粘土层的研究也指出“铱浓度在起 初下降以后, 又渐渐上升到底层铱浓度的 0.6 到 0.8 倍”^[2]。SK—10的第 9 至 12mm 处的铱丰度 45.2ppb为底层59.1ppb的76%, 与F.T.Kyte等人的趋势相符。其原因是否如F. T. Kyte等人、 以及 R. Ganapathy^[4] 指出的生物扰动、浊流沉积或密度差等局部因素所造成, 还存 在 一 定 问 题。

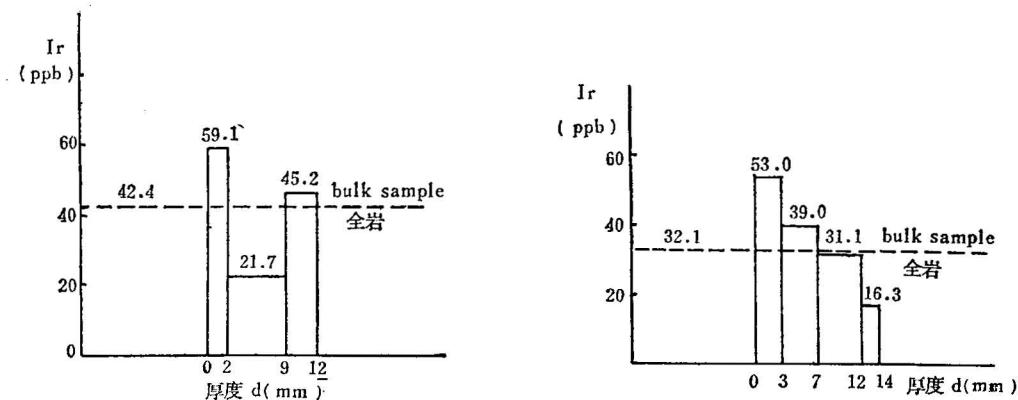


图 1 a—SK—10界线层之Ir分布;

b—SK—X界线层之Ir分布

Fig.1 a—Ir distribution of SK—10 boundary layer;

b—Ir distribution of SK—X boundary layer

2. 铱与金的相关性

金与铱大体上相似, 都属亲铁元素, 且地壳平均丰度值都远低于地外物质的丰度, 所以在 R/K界线粘土层中测得的金, 可认为亦基本上来自地外。因此, R/K界线富铱层中Ir和Au的丰度 比若接近地外物质比, 则将对R/K地外事件的一个有力支持。图2示出了实验测得的 SK—X和 SK—10富铱层中的 Ir—Au相关性, 图中示出了两条直线, 一条为地壳线, 其Ir/Au比值为 0.02, 另一条为地外线, 比值为3.3, 图中还给出了W. Alvarez等人^[1]以及R. Ganapathy^[5]的实验 点。由图可见, 我们的数据与文献值符合良好, 均靠近地外线, 这强烈支持白垩系和第三系之间蕴含 着一个地外事件这一假设。

3. 铱和镍、钴以及铁的相关性

图3和5考察了SK—10和SK—X中铱与Ni、Co和Fe这些亲铁元素的相关性。由图可见, 在 SK—X中, Ir与Ni、Co和Fe呈正相关, 但当Ir丰度高时, 上升趋势变慢, 在Co和Fe这两种情况中, 甚至趋于平坦。SK—X的图象说明了Ir很可能与Ni、Co、Fe等亲铁元素处于同一相(例 Fe—Ni

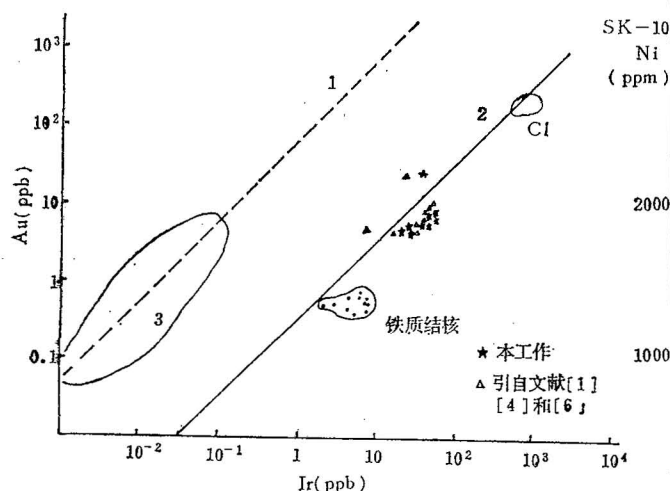


图 2 Fish Clay的Ir和Au之相关性
1—地壳线Ir/Au = 0.02; 2—地壳线Ir/Au = 3.3; 3—加拿大地盾和洋底玄武岩

Fig.2 Correlation between Ir and Au in Fish Clay

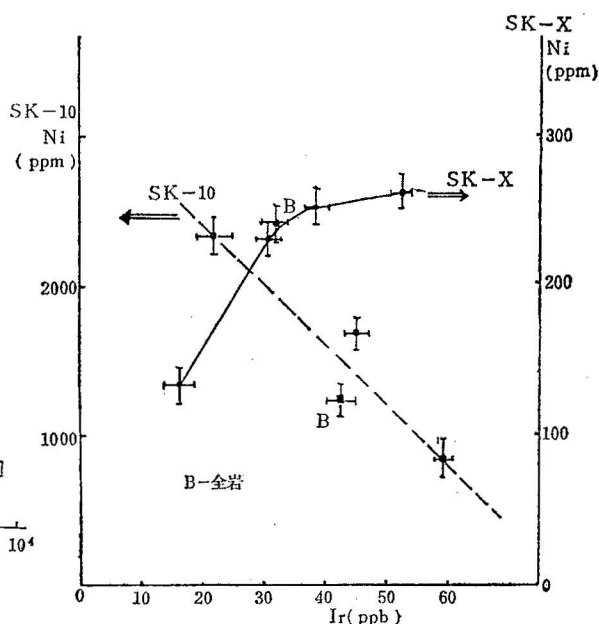


图 3 Fish Clay的Ir和Ni之相关性
Fig3 Correlation between Ir and Ni in Fish Clay

金属相或含黄铁矿的硫化物相中)，这与其它一些作者的结果是一致的(例 F.T.Kyte等人^[2]和 J. Smit和 J. Hertogen^[6])。

然而，SK—10给出了截然相反的变化曲线，Ir和Ni、Co及Fe呈负相关，这意味着Ir与这些较贱的亲铁元素不处于同一相，在化学分馏过程中存在着一种相斥作用。我们以前在研究 Allende 和 Leoville 的微粒时，曾经指出铱等贵金属元素有可能存在于“Fremdlinge”或几乎由纯铂族元素组成的块金中¹⁾。最近，P.L.Hoek发现，R/K界线粘土层中的0.3至0.5mm的铁球中，往往含有5—10 μ m直径的、由铂族元素组成的小珠^[8]，他们认为这是地外物质中的约0.5mm大小的金属微粒在经受高温并氧化的条件下形成的。我们设想SK—10中也许含有许多这种和氧化铁相有可能分离的铂金属微粒，这导致了Ir和较贱的亲铁元素的分离。R.R.Brooks等人在新西兰的Woodside Creek R/K界面中已经找到了许多这种高度氧化的小铁球^[9]。

当然，也许存在其它的物理化学机制，使Ir与Ni、Co和Fe呈现负相关。

4. 铱与硒、砷、锑和锌的相关性

硒、砷、锑和锌均属亲铜元素，考虑到铱也有一定的亲铜性，故可推测它们之间会有一定的正相关性。实验测得的SK—X富铱层确实说明了Ir和这些元素的相似性，然而SK—10却恰好相反，Ir和亲铜元素呈负相关。图5—8示出了这两种图象。硒、砷、锑和锌的高浓度也许是由于粘土层中含硫化物(例黄铁矿)所致，这在F.T.Kyte等人^[2]以及R.R.Brooks^[9]的工作中也已有报道。这种硫化物的大量形成需要还原性的环境以及高的H₂S浓度。已知Stevens klint以前是一个封闭的盆地，盆地中的水是停滞不动的^[2]，再加上由于R/K绝灭事件，导致大量生物死亡，堆积在盆地

1) 最先由A. El Goresy等人提出^[7]。

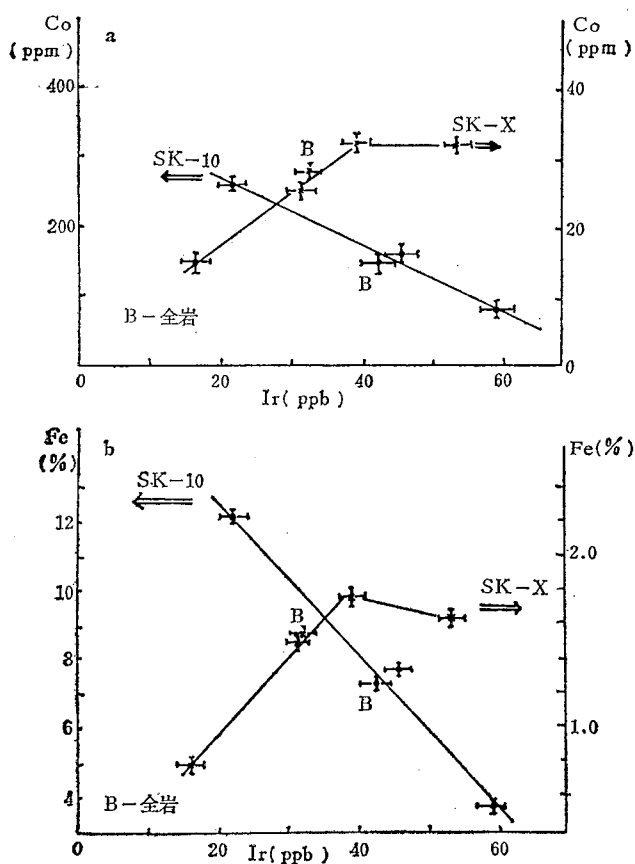


图 4 a—Fish Clay的Ir和Co之相关性;

b—Fish Clay的Ir和Fe之相关性

Fig.4 a—Correlation between Ir and Co in Fish Clay;

b—Correlation between Ir and Fe in Fish Clay

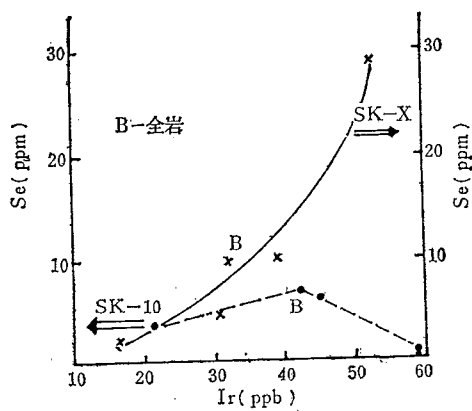


图 5 Fish Clay的Ir和Se之相关性

Fig.5 Correlation between Ir and Se in Fish Clay

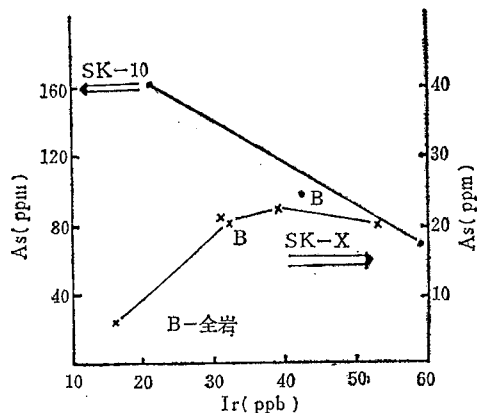


图 6 Fish Clay的Ir和As之相关性

Fig.6 Correlation between Ir and As in Fish Clay

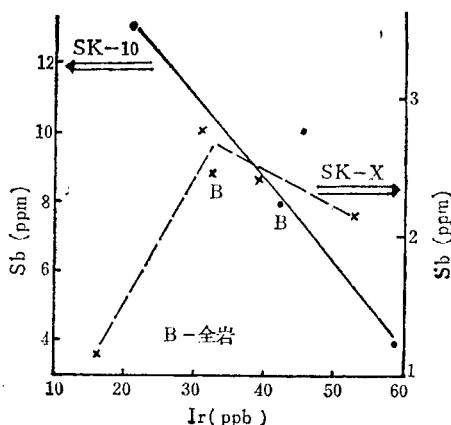


图 7 Fish Clay的Ir和Sb之相关性
Fig.7 Correlation between Ir and Sb in Fish Clay

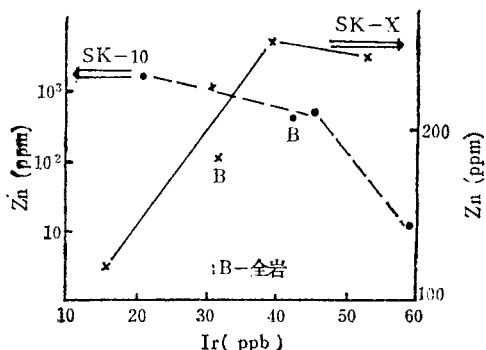


图 8 Fish Clay的Ir和Zn之相关性
Fig.8 Correlation between Ir and Zn in Fish Clay

中,造成了一个强还原性条件。上述假设可以解释SK—X中Ir和亲铜元素的正相关性以及SK—10中含有高丰度的As、Sb、Se和Zn,但是对于SK—10中这些元素与Ir的负相关性,可能还得借助上一小节中提到的铂金属微粒说。

5. 铱与亲石元素的相关性

表1中位于U以下的元素以及Cr¹⁾均属亲石元素。为了简化讨论,我们选择Na、Ba、Sc、Hf、Ta、Cr和Th分别作为第一、二主族、第三至第六副族、以及铜系元素的代表,将它们的丰度变化对Ir作图,得图9。由图可见,无论是SK—X,还是SK—10,这些亲石元素基本上和Ir都无相关,再考虑到这些元素在地外物质中的丰度均很低(Cr例外,它在CI型碳质球粒陨石中的丰度约为2300ppm),因此可认为SK—X和SK—10中这些元素几乎都来自地壳物质,这也就可说明为什么亲石元素和铱无相关性,反过来证明了铱异常的地外性。

6. 以元素相关性探讨R/K的地外事件

图10示出了本实验测得的SK—X中一些元素相对于Cl的丰度值,Os的数据来自放射化学中子活化分析的结果²⁾。为了比较起见,图中还绘出了R.Ganapathy对这一R/K界面测定的结果¹⁵⁾,以及Clearwater East陨击坑¹⁰⁾和典型的地壳物质哥伦比亚河玄武岩的相对丰度。由图可见,我们的结果与R.Ganapathy的符合良好,而且与Clearwater East陨击坑的元素相对丰度也符合;另一方面,与哥伦比亚河玄武岩却相差极大。这对R/K事件的地外假设给予了有力的支持。

小 结

1. 利用超精细取样,并结合中子活化分析,研究了取自丹麦Stev Klint fish Clay的两个富铱R/K界面中的29种元素的丰度变化。

2. 从Ir的丰度、Ir—Au关系、Ir与Ni、Co和Fe等亲铁元素、Ir与As、Se、Sb和Zn等亲铜元素、以及Ir与一些亲石元素的相关性,讨论了R/K地外事件的物理化学环境以及铱的赋存状态。Ir有可能处于Fe—Ni金属相和硫化物相,甚至有可能在高温和氧化条件下,形成独特的铂金属块。

3. 实验测得的Ir、Os、Ni、Co、Cr、Au和W相对于Cl的丰度与Clearwater East陨击坑的

1) 有人认为Cr在一定程度上亦可属亲铜元素¹⁹⁾。

2) RNAA的实验数据将另行报道。

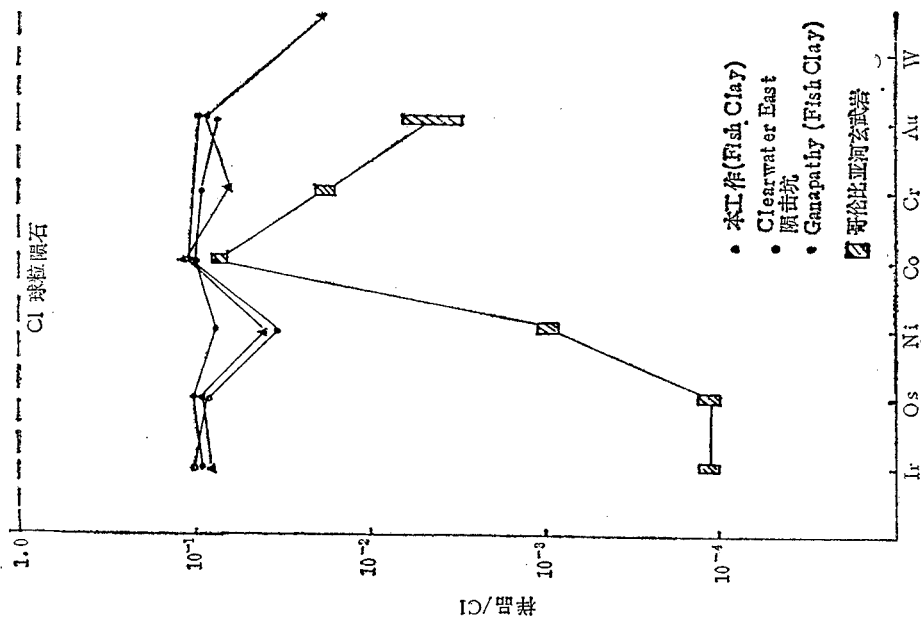


图 10 Fish Clay和其它样品相对于Cl的元素丰度
Fig.10 Elemental abundances relation to Cl in Fish Clay and other samples

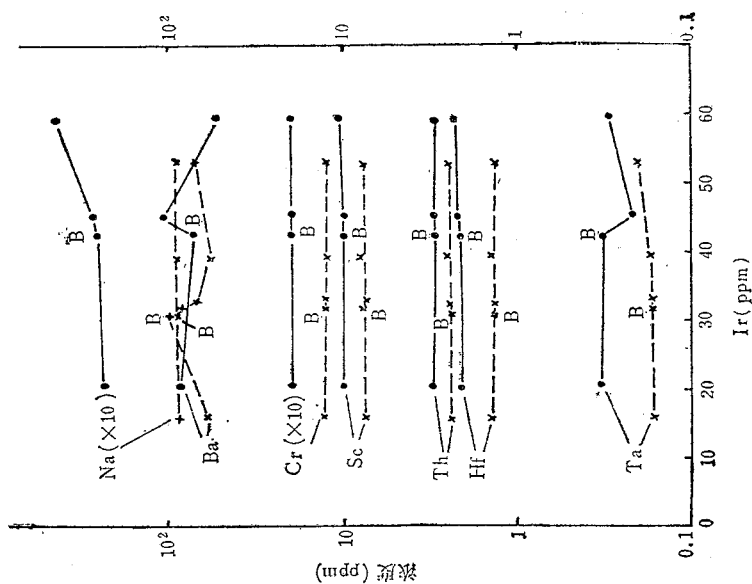


图 9 Ir和一些亲石元素的相关性
---SK-10, x-SK-X, B-全岩
Fig.9 Correlation between Ir and Some lithophile elements

元素丰度十分相似, 为R/K地外事件提供了进一步的证据。

F.T.Kyte提供了实验样品, 作者谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Alvarez, L. W., et al., 1980, Extraterrestrial Cause for Cretaceous-Tertiary Extinction, *Science*, Vol. 208, No. 4448, pp. 1095—1108.
- [2] Kyte, F. T., et al., 1980, Siderophile-enriched Sediments from the Cretaceous-Tertiary Boundary. *Nature*, Vol. 288, pp. 651—656.
- [3] Alvarez, W., et al., 1982, Current Status of the Impact Theory for the Terminal Cretaceous Extinction in: *Geological Society of America Special Paper 190*, pp. 305—315.
- [4] Ganapathy, R., 1982, Evidence for a Major Meteorite Impact on the Earth 34 Million Years Ago; Implication for Eocene Extinctions. *Science*, Vol. 216, pp. 885—886.
- [5] Ganapathy, R., 1980, A Major Meteorite Impact on the Earth 65 Million Years Ago; Evidence from the Cretaceous-Tertiary Boundary Clay. *Science*, Vol. 209, pp. 921—923.
- [6] Smit, J. and Hertogen, J., 1980, An Extraterrestrial Event at the Cretaceous-Tertiary Boundary. *Nature*, Vol. 285, pp. 198—200.
- [7] El Goresy, A., et al., 1978, The Allende Meteorite, Fremdlinge and Their Noble Relatives. *Lunar and Planetary Science*, Vol. XI, part 1, pp. 282—284.
- [8] Hoek, P. L., 1984, Geochemical Signatures of New Zealand Geological Materials of Both Known and Possible Extraterrestrial Origin, Thesis. Massey University.
- [9] Brooks, R. R., et al., 1984, Elemental Anomalies at the C-T Boundary, Woodside Creak, New Zealand. *Science*, Vol. 226, No. 4674, pp. 539—541.
- [10] Palme, H., 1982, Identification of Projectiles of to Large Terrestrial Impact Craters and Some Implications for the Interpretation of Ir-Rich Cretaceous/Tertiary Boundary Layers. in: *Geological Society of America Special Paper 190*, pp. 223—233.

ELEMENTAL CORRELATION IN Ir-RICH CRETACEOUS AND TERTIARY BOUNDARY LAYERS

Chai Zhifang, Ma Sulan, Mao Xueying,

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

Zhou Lei and Ouyang Zhiyuan

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica*)

Abstract

The Ir abundance and its correlation with other trace elements in two Ir-rich Cretaceous and Tertiary boundary layers in Fish Clay, Stevens Klint, Denmark, were studied by use of superfine stratigraphic sampling and neutron activation analysis. The experimental results indicate that these two Cretaceous and Tertiary boundary layers have different patterns in the above aspects, which may be attributed to primordial inhomogeneity of extraterrestrial substances, disequilibrium of impact effects and ensuing sedimentation, or local geochemical conditions.