

随州陨石熔脉中微粒矿物的同步辐射X射线衍射原位研究*

谢先德 ** 束今赋 陈 鸣

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, DC 20015, USA)

摘要 为同步辐射 X 射线衍射原位研究新添加了两个用于陨石冲击熔脉中微细矿物鉴定的成功事例, 它们是: (1) 随州陨石熔脉中极细粒基质矿物组成的 X 射线衍射测定; (2) 陨石熔脉内被基质矿物包裹的细粒新矿物——涂氏磷钙石的 X 射线鉴定. 研究表明, 熔脉基质是由结晶很好的石榴石、铁纹石和陨硫铁 3 种矿物组成, 而对微米级大小的涂氏磷钙石的研究, 也获得了相当理想的粉晶衍射图, 包括 17 条谱线的 d 值、强度、相对强度和繆勒指数. 石榴石等微细矿物是在上地幔的温压条件下稳定的矿物相, 其中涂氏磷钙石是大离子半径亲石元素(如 Na, K, Sr, Ba 等)和稀土元素的载体相, 它能够载带这些元素在地球深部保持下来.

关键词 同步辐射 X 射线衍射 随州陨石 细粒矿物 涂氏磷钙石

随州陨石属 L6 群球粒陨石, 于 1986 年 4 月 5 日陨落在中国湖北省随州市东南 12.5 km 处的大堰坡^[1]. 该陨石的冲击变质程度为 S3~S4 级^[2]. 在陨石体中见有少量宽度仅为 0.02~0.09 mm 的冲击熔脉^[1,2]. 与许多 L6 群球粒陨石相似^[3-5], 随州陨石熔脉也含有两种高压矿物组合^[2,6-8], 即由林伍德石+镁铁榴石+NaAlSi₃O₈-锰钡矿+涂氏磷钙石+铬铁矿的高压多形组成的粗粒矿物组合, 和由镁铁-镁铝榴石^{固溶体}+FeNi 金属与 FeS 共结连生体组成的细粒基质矿物组合. 推定熔脉曾经受过的冲击压力为 22 GPa, 温度为 1900

^[2]. 在厚度为 30~35 μm 的陨石光薄片^[2]中观察到的脉内矿物都十分细小, 即使是粗粒矿物也是很小的, 其长度仅 10~30 μm , 宽 5~15 μm , 厚 4~10 μm . 基质中的细粒矿物粒径只有 0.5~2 μm 大小. 正是由于熔脉矿物既小又薄, 要从光薄片上挖出这些矿物颗粒是很难做到的. 因此, 用常规 X 光源和衍射方法来研究这些细小矿物是不现实的. 美国加内基研究院地球物理实验室近年来开发的同步辐射能量色散 X 射线衍射技术, 是在高压或常压下研究微米级多晶或单晶矿物颗粒, 以及矿物中包裹体和片晶的一种有

2003-09-04 收稿, 2004-03-10 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 40272028)

** E-mail: xdxie@gzb.ac.cn

效新技术^[9]. 该技术使用同步辐射全部能量波谱, 其能量范围分辨率非常高^[9]. 准直后的多色(白光) X 光束打在矿物样品上, 而多色的衍射光束则被准直在一个固定的 2θ 角上, 并由一个能在能谱上分散被衍射光子的固体探测器收集. 在 2θ 布拉格角为固定的情况下, 就可从峰的能量大小测算出 d 值来^[9]. 用这种技术可以研究很微小(小到 3~10 μm) 的样品, 也可研究衍射强度很低(低原子数)的样品. 本文是我们用同步辐射 X 射线衍射技术对随州陨石熔脉中两种不同类型微米大小矿物进行原位研究结果的报道.

1 方法

用一块含有黑色熔脉的随州陨石碎片制备了一个光薄片. 片中熔脉的宽度仅为 0.03~0.09 mm. 本研究选择了光薄片如下两种类型的微小矿物: (1) 熔脉基质的多种细小矿物集合体; (2) 熔脉中被基质包裹的单矿物多晶颗粒, 以新矿物涂氏磷钙石为例. 对上述微米级大小的矿物样品进行过光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)以及激光拉曼显微镜(LRM)研究之后, 用同步辐射 X 射线衍射技术对这些矿物进行了不破坏样品的原位研究. 光薄片靶矿物的分析实验是在美国布鲁克赫文(Brookhaven)国家实验室的国家同步辐射光源中心进行的, 使用了 X17C 同步光束线. 工作电压为 2.584 GeV, 电流为 100 mA. 光薄片放置于能在两个方向(ω 和 χ)上旋转的样品台上, X 光束准直到 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ 大小, 并聚焦到光薄片中被检测的矿物样品上. 样品在 $\omega = -30^\circ \sim 30^\circ$, $\chi = 0^\circ \sim 360^\circ$ 的范围内作系统旋转, 用内置的锗探测器来收集能量色散 X 射线的衍射线. 矿物的 X 射线衍射数据是在 2θ 角分别设定为 8° 或 10° 时获得的.

2 结果

2.1 熔脉基质矿物组合的原位 X 射线衍射分析

随州陨石熔脉主要由占熔脉体积 80%~90% 的细粒基质组成. 我们的 SEM, EPMA 和 LRM 初步研究表明, 熔脉的基质主要由具镁铁-镁铝榴石成分的自形粒状石榴子石、不规则形 FeNi 金属和 FeS 的共结连生体颗粒组成^[6], 后者多以填充于石榴石粒间间隙的

形式产出(图 1). 这些矿物的粒径变化于 0.5~2 μm 之间. 为了对熔脉基质中的矿物作出较准确的鉴定和对矿物的结晶度进行检测, 我们在陨石的光薄片上选定了 5 个测点, 对基质做了同步辐射 X 射线衍射原位分析. 2θ 角设定为 8° 和 10° , X 光束大小为 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$, 即打到样品上的面积约为 $225 \mu\text{m}^2$. 也就是说, 被 X 光照射的样品体积可达 $6750 \mu\text{m}^3$ ($225 \mu\text{m}^2 \times 30 \mu\text{m}$, 后者为薄片样品的厚度). 如果取基质矿物的平均粒径为 1 μm , 该体积包容的矿物颗粒最多就可达 6750 个, 从而可以给出一张好的基质矿物集合体衍射图形来.

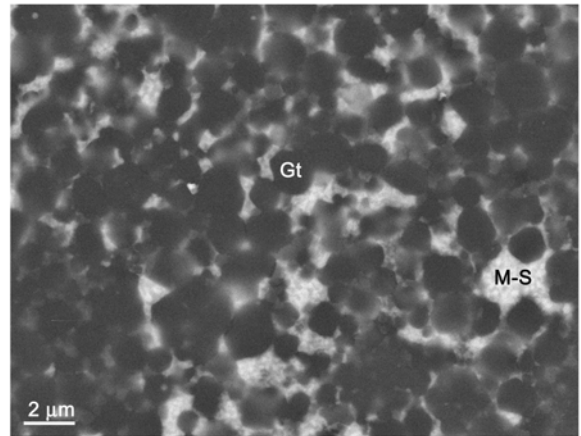


图 1 细粒熔脉基质的背散射电子图像
示基质的 3 种组成矿物: 自形等粒状镁铁-镁铝榴石(Gt, 深灰色); 共结连生体(M-S)中的 FeNi 金属(白色)和 FeS(浅灰色)

事实上, 我们在 5 个测点上均得到了质量很好的谱图. 在这些谱图上, 熔脉基质的所有组成矿物的衍射峰都相当尖锐, 而且分辨率很高, 几乎没有谱峰相互重叠的现象(图 2). 从上述 X 射线体衍分析结果, 可得出如下结论:

(1) 熔脉基质确实是由 3 种矿物组成, 即镁铁榴石(辉石的高压多形)、铁纹石(FeNi 金属)和陨硫铁(FeS). 测得的特征衍射峰分别为: 镁铁榴石 $d = 0.2571, 0.288, 0.2451, 0.1538, 0.2349, 0.2255$ 和 0.1596 nm ; 铁纹石 $d = 0.2026, 0.1170$ 和 0.1453 nm ; 陨硫铁 $d = 0.2091, 0.2667, 0.299, 0.1934$ 和 0.1728 nm (图 2(a), (b)).

(2) 熔脉基质在矿物组成上比较均一, 在每个分

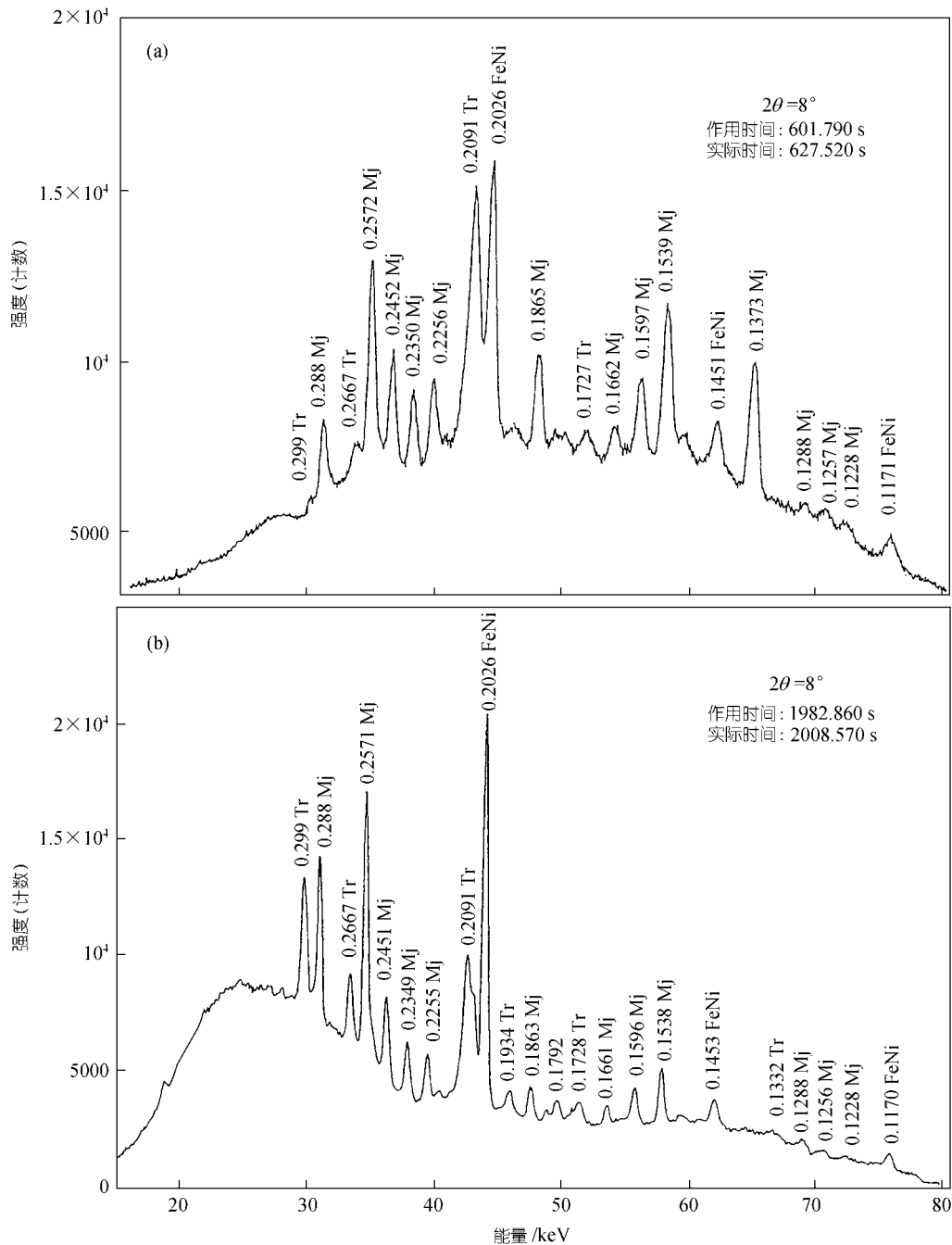


图 2 熔脉基质中镁铁榴石(Mj), 铁纹石(FeNi)和陨硫铁(Tr)的同步辐射 X 射线粉晶衍射图

(a) 一个测点的衍射图, 显示主要组成矿物为铁纹石和陨硫铁, 镁铁榴石的含量次之; (b) 另一测点的衍射图, 显示 3 种主要组成矿物含量相近. 图中谱峰的 d 值单位为 nm

析点上都可测定出所有 3 种组成矿物. 然而, 每种矿物的分布有时欠均匀. 图 2(a)显示以共结连生体产生的铁纹石和陨硫铁含量较高, 而镁铁榴石的含量要

低一些. 图 2(b)则显示测点上镁铁榴石、铁纹石和陨硫铁的含量大体相当.

(3) 在熔脉基质各测点的衍射图上可见到所有 3

种组成矿物的衍射峰都相当尖锐,说明这些矿物的结晶度都很好.由此可知,脉中的高压保持时间可长达数秒钟^[3],足以使高压相矿物从熔体中晶出.其次,熔脉基质的冷却速率应足够快,从而在卸压后能使各晶出相完好地保存下来.

2.2 随州陨石熔脉中涂氏磷钙石的原位 X 射线衍射分析

涂氏磷钙石, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 是本文作者等在随州陨石熔脉中发现的一种新矿物^[10,11].该矿物是白磷钙石的高压多形.迄今仅在一块陨石光薄片的一条冲击熔脉中发现了两个涂氏磷钙石的微细颗粒.大的一粒为 $20\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, 小的一粒仅 $5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ 大小, 厚度均小于 $5\ \mu\text{m}$. 两颗粒的四周和下部均为无数更为细小的熔脉基质矿物(镁铁榴石、铁纹石和陨硫铁)所包围(图 3). 电子探针和拉曼光谱分析揭示了该新矿物与白磷钙石具有相同的化学组成, 但晶体结构则与白磷钙石有明显差别^[10]. 因此, 为表征这一新矿物, 取得它的 X 射线衍射数据十分重要. 基于以上考虑, 我们选择了薄片中大的一粒涂氏磷钙石作同步辐射 X 射线衍射原位分析. 所采用的分析步骤如下:

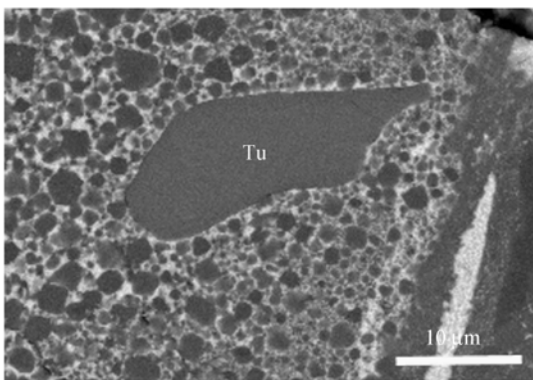


图 3 随州陨石冲击熔脉中涂氏磷钙石(Tu)多晶颗粒的背散射电子图像

(1) 天然涂氏磷钙石 X 射线衍射原位分析 将准直的 X 光束聚焦到选定的涂氏磷钙石颗粒上. 样品在给定的定向上所取得的衍射图形表明该涂氏磷钙石是一个多晶颗粒. 从该颗粒上收集到的衍射线比较复杂, 它们不仅来自涂氏磷钙石自身, 而且还来自

其周围和下部的所有 3 种细粒基质矿物. 这 3 种矿物的衍射数据是已知的, 我们就能够把不属于这 3 种矿物而应该属于涂氏磷钙石的衍射线分检出来. 然而, 我们还没有充足的依据将这些多余的谱线全都归属于涂氏磷钙石, 除非我们能找到人工合成的 γ -相 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及其粉晶衍射数据来与之进行对比. 幸运的是, 这一物相曾由 Roux 等人^[12]在 4 GPa 和 950 的条件下人工制备过, 并用所得粉晶衍射数据作过晶体结构分析. 为了能更精确地对比天然产和人工合成涂氏磷钙石的 X 射线粉晶衍射数据, 我们也在 14 GPa 和 1400 的高温高压条件下合成了无色透明的涂氏磷钙石晶粒^[10], 并对其进行了同步辐射 X 射线衍射分析.

(2) 人工合成涂氏磷钙石 X 射线衍射分析 在对人工合成涂氏磷钙石作 X 射线衍射分析时, 我们采用了一种能量色散显微晶体 X 射线衍射技术^[13]. 图 4 列出的是所获得的同步辐射 X 射线衍射图谱的一部分. 该图上标出了随机选出的 10 个 khl 反射和与其有关的倍数反射. 每个反射是由该晶体定向矩阵给出的一个特定的 ω 和 χ 衍射方向测到的. 从图 4 可知, 所有收集到的人工合成涂氏磷钙石的衍射峰都是很尖锐的.

(3) 天然产和人工合成涂氏磷钙石的 X 射线衍射数据的对比 我们将从天然产涂氏磷钙石颗粒上收集到的衍射谱线与人工合成涂氏磷钙石的谱线(图 4)作了对比. 结果发现几乎所有天然产涂氏磷钙石的谱线与人工合成涂氏磷钙石衍射图上的反射线条(khl 为 105, 110, 113, 202, 204, 116, 205, 10 10, 125, 300 等)以及部分倍数反射, 如 101, 220, 2010 等, 完全一致. 由此, 我们成功地确定出了天然产涂氏磷钙石的 17 条衍射线. 表 1 列出了这 17 条谱线的 d 值、强度(I)、相对强度(I/I_0)以及缪勒指数 hkl . 该表还给出了天然产涂氏磷钙石的晶胞参数. 正是由于取得和补充了以上数据, 国际矿物协会的新矿物和矿物命名委员会于 2002 年 12 月正式批准了这一新矿物和涂氏磷钙石(Tuite)的命名.

3 讨论

高压矿物学一直是地球科学的一个重要组成部

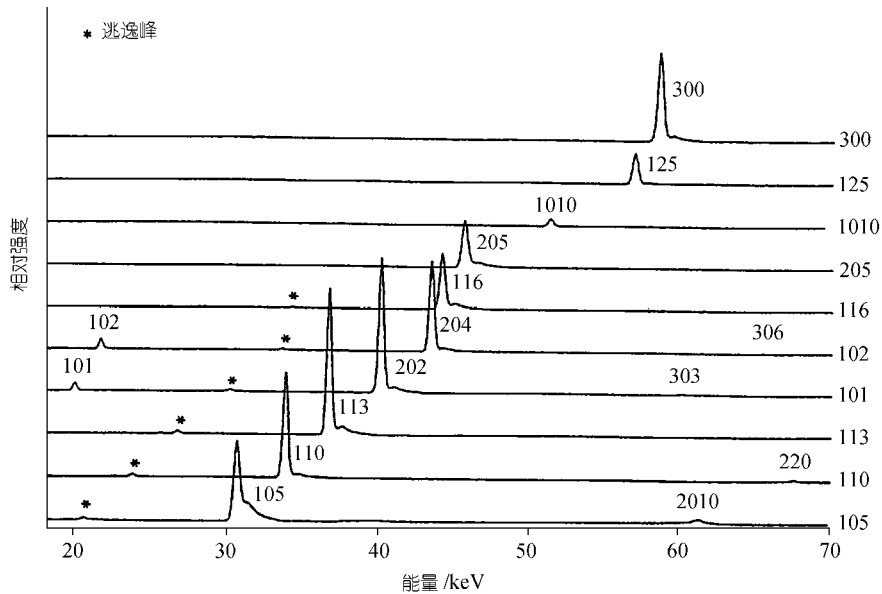


图 4 人工合成涂氏磷钙石的同步辐射 X 射线衍射图谱
示随机选出的 10 个 hkl 反射和与其有关的倍数反射

表 1 涂氏磷钙石的 X 射线粉晶衍射数据^{a)}

$d_{\text{实测}}/\text{nm}$	I (计数)	I/I_0	hkl
0.4428	123	6.6	101
0.3118	106	5.7	006
0.2891	1544	83.3	105
0.2628	1853	100.0	110
0.2423	86	4.6	113
0.2214	376	20.3	202
0.2080	93	5.0	108
0.2078	226	12.2	009
0.2047	293	15.7	204
0.2009	149	8.0	116
0.1945	876	47.3	205
0.1734	81	4.3	207
0.1730	454	24.5	1010
0.1627	111	5.9	119
0.1562	411	22.2	125
0.1518	346	18.6	300
0.1445	199	10.8	2010

a) $a = 0.5258(1) \text{ nm}$, $c = 1.8727(3) \text{ nm}$; 空间群: R-3m; 密度_{计算} = 3.447 g/cm^3

分, 最近几年, 它成了一门令人瞩目的学科^[14]. 动态高压矿物学又是高压矿物学的一个分支学科, 它研究矿物在冲击产生的高温高压下的表现^[15,16]. 静态和动态高压矿物学技术, 为我们提供了解决与地球深部有关重大问题的好机遇, 其中最关键的是能够在相当于行星体内部的高温高压条件下, 对多种物理和化学性质作广泛的原位测定^[9,16]. 同步辐射技术的应用则加速了高压矿物学的发展. 与此同时, 为高温高压下的实验产物进行原位测定而发展起来的这

些技术, 现在也用来研究天然矿物中的显微包裹体或片晶, 如超高压变质带岩石中的柯石英晶粒和橄榄石内的磁铁矿片晶, 以及深部地幔样品中金刚石内的包裹矿物^[13,14,17]. 本文的研究则把不破坏样品的同步辐射原位测定技术扩大到陨石中细小矿物的研究领域, 成功地解决了多种矿物集合体的分别鉴定和埋于细粒基质中微细新矿物的粉晶衍射信息的提取等难题.

本文的研究结果在以下三个方面丰富了动态高压矿物学的内容. 一是根据研究鉴定出的多种高压矿物的形成条件及其共生组合关系, 为推定陨石母体在太空中曾经受过的冲击压力和温度历史提供了可靠的依据. 二是为冲击熔脉内高压的保持时间为秒级^[3,18], 而不是微秒级的推论提供了新的依据. 这是因为从脉内陨石物质的熔融, 到粗粒矿物的相变, 再到细粒的石榴子石等从熔体中结晶, 都是在高压下完成的. 三是以确切的结构资料肯定了属于地幔新组成矿物的天然高压相新矿物——涂氏磷钙石. 该新矿物的发现对地幔地球化学的进一步了解具有重要意义. Sugiyama等^[19]曾指出, γ -相 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的结构中有两个大的阳离子占位, 即配位数为 12 的Ca(1)位和配位数为 10 的Ca(2)位, 其平均键长分别为 0.2739

和 0.2588 nm. 该键长比上地幔的主要矿物相(石榴子石和透辉石)中 8 配位 Ca 位键长要长许多. 所以说涂氏磷钙石是深部地幔中 Na, Sr 和 Ba 等大阳离子亲石元素和 REE(稀土元素)的潜在载体相^[10, 19]. 另外, γ -相 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 即涂氏磷钙石, 有可能成为某些地幔作用的地球化学指示物^[19].

致谢 作者衷心感谢美国加内基地球物理实验室毛河光院士对本项研究的鼎力支持. 中国科学院广州地球化学所李肇辉为本研究提供了随州陨石样品, 美国加内基地球物理实验室费英伟和 Minitti M.E. 为本研究提供了人工合成涂氏磷钙石的晶体, 作者一并致谢.

参 考 文 献

- 1 王人镜, 李肇辉. 随州陨石综合研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990. 1~62
- 2 Xie Xiande, Chen Ming, Wang Deqiang. Shock-related mineralogical features and P-T history of the Suizhou L6 chondrite. *European Journal of Mineralogy*, 2001, 13(6): 1177~1190
- 3 Chen Ming, Sharp T G, El Goresy A, et al. The majorite-pyrope + magnesio-wüstite assemblage: constraints on the history of shock veins in chondrites. *Science*, 1996, 271: 1570~1573
- 4 Chen Ming, Wopenka B, El Goresy A, et al. High-pressure assemblage in shock melt vein in Peace River (L6) chondrite: compositions and pressure-temperature history. *Meteoritics*, 1996, 31(Suppl): A27
- 5 Sharp, T G, Chen Ming, El Goresy A. Mineralogy and microstructures of shock-induced melt veins in the Tenham (L6) chondrite. *Lunar Planet Sci*, 1997, 28: 1283~1284
- 6 Xie Xiande, Chen Ming, Wang Deqiang, et al. NaAl-Si₃O₈-hollandite and other high-pressure minerals in the shock melt veins of the Suizhou L6 chondrite. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(13): 1121~1126
- 7 Chen Ming, Shu Jinfu, Xie Xiande, et al. Natural CaTi₂O₄-structured FeCr₂O₄ polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002: 67(20): 3937~3942
- 8 Chen Ming, Shu Jinfu, Mao Ho-Kwang, et al. Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite. *Proc Natl Acad Sci USA*, 100(25): 14651~14654
- 9 Mao Ho-Kwang, Hamley R J. New windows on the Earth's deep interior in Ultrahigh-pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior. *Reviews in Mineralogy*, 1998, 37:1~28
- 10 Xie Xiande, Minitti M E, Chen Ming, et al. Natural high-pressure polymorph of merrillite in the shock vein of the Suizhou meteorite. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002: 66 (13): 2439~2444
- 11 Xie Xiande, Minitti M E, Chen Ming, et al. Tuite, γ -Ca₃(PO₄)₂, a new high-pressure phosphate mineral. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15 (6): 1001~1005
- 12 Roux P, Louër D, Bonel G. Sur nouvelle forme cristalline du phosphate tricalcique. *C. R. Acad Sci Paris, Ser C*, 1978, 286: 549~551
- 13 Zhang R Y, Shu J, Mao H K, et al. Magnetite lamellae in olivine and clinohumite from Dabie UHP ultramafic rocks, central China. *Am Mineral*, 1999, 84: 564~569
- 14 Hemley R J. Preface of the Ultrahigh-pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior. *Reviews in Mineralogy*, 1998, 37: ~
- 15 谢先德, 陈 鸣. 动态高压矿物学——矿物学研究的一个新发展方向. 中国科学院地球化学研究所编. 地球化学进展. 贵阳: 贵州科技出版社, 1996. 17~21
- 16 谢先德, 陈 鸣. 动态高压矿物学研究进展. 第四届世界华人地质科学讨论会论文集. 南京: 南京大学出版社, 2002. 245~248
- 17 Sobolev N V, Fursenko B A, Goryainov S V, et al. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer. *Proc Natl Acad Sci, USA*, 2000, 97:11875~11879[DOI]
- 18 Xie Xiande, Chen Ming, Dai Chengda, et al. A comparative study of naturally and experimentally shocked chondrites. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 187: 235~356
- 19 Sugiyama S, Tokonami M. Structure and crystal chemistry of a dence polymorph of tricalcium phosphate Ca₃(PO₄)₂: a host to accommodate large lithophile elements in the earth's mantle. *Phys Chem Mineral*, 1987, 15: 125~130