

超高压矿物研究进展

陈 鸣

中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640

摘要: 我国超高压矿物研究近十年来取得了重要进展。参与发现了5个超高压新矿物及若干待命名高压相, 被国际矿物协会新矿物、命名与分类委员会批准和命名的超高压矿物包括涂氏磷钙石、塞石英、玲根石、谢氏超晶石、阿考塞石等。在冲击变质陨石中发现了后尖晶石结构的超高压相, 即谢氏超晶石和CF相, 引起了高压地质学及大地构造学界的关注。揭示了从冲击成因二氧化硅熔体中结晶的柯石英, 合理地限定了冲击变质成因柯石英的形成压力温度条件, 为我国首个地外天体撞击构造——岫岩陨石坑的证实提供了关键的矿物物理证据。

关键词: 超高压矿物; 高压多形; 冲击变质; 撞击; 地幔

中图分类号:P571 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2012)05-0428-05

Research Progress on Ultrahigh-Pressure Minerals

CHEN Ming

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640 China

Abstract: Significant progress of ultrahigh-pressure mineral investigation has been achieved in the last decade in China. In addition to some unnamed high-pressure phases, a total of 5 ultrahigh-pressure minerals, including tuite, seifertite, lingunite, xieite and akaogiite, has been discovered and named by CNMNC of IMA. The natural occurrences of post-spinel structured ultrahigh-pressure minerals, i. e. xieite and CF phase, was firstly found in the shock-metamorphosed chondrite, and the occurrences have already drawn attentions of scientific societies of high-pressure geology and tectonics. The finding of coesite in the shock-produced silica melt not only constraints the pressure and the temperature conditions of forming coesite by the shocking metamorphism but also provides the key mineral physics evidence for the first confirmed meteorite impact structure of China.

Key words: ultrahigh-pressure mineral; high-pressure polymorph; shock metamorphism; impact; Earth's mantle

超高压矿物的产状与经历过超高压历史的岩石密切相关。岩石经历过超高压作用的关键证据是含有柯石英和金刚石等超高压矿物的变质岩或地幔岩。柯石英和金刚石分别属于石英和石墨的高压多形, 其形成压力一般要大于2.5 GPa^[1]和4 GPa^[2]。通常把岩石峰变质压力达到柯石英稳定范围的岩石称为超高压变质岩^[3, 4]。结合特定矿物在一定超高压下发生多形转变的特点, 这里把超高压矿物定义为形成压力达到柯石英稳定场以上的矿物高压多形。矿物形成压力条件并非界定超高压矿物的唯一指标。橄榄石是上地幔重要组成矿物之一, 在正常地热梯度下压力高达14 GPa时仍保持其晶体结构

的稳定, 但不属于超高压矿物。超高压矿物瓦士利石(wadsleyite)和林伍德石(ringwoodite)是与橄榄石化学成分相同的两种高压多形。

矿物形成和稳定于一定的压力和温度条件。当外界压力条件变化时, 超高压矿物会发生变形、相变甚至分解反应。自然界超高压条件主要出现在巨大天体撞击事件以及星球内部地质环境。在地球表面低压环境下, 超高压矿物处于不稳定或亚稳定状态。在具有四千多成员的庞大矿物家族中, 目前被发现的超高压矿物只有十多种。尽管已知的超高压矿物种类不多, 它的存在丰富了矿物学的内容, 对地球和行星科学发展起到了重要的推动作用。超高压矿物

携带了形成温度与压力条件的可靠物理信息,确立了它在地球和行星科学研究中的重要性。超高压矿物为探索天体撞击事件、地球深部物质状态以及大地构造演变历史提供了重要信息,甚至推动了某些科学领域的重大突破。

1960年柯石英在美国巴林杰陨石坑中的首次发现是地球与行星科学的一个里程碑事件。它不但使得该坑成为世界上第一个被证实的地外天体撞击构造^[5],而且促进了冲击变质科学的建立和发展^[6]。以冲击变质为核心内容的科学研究揭示了大量的地球撞击构造,在探索地球与行星的形成和演化、成岩成矿、地质历史的环境与生物突变事件等方面发挥了重要作用^[7~9]。另外,1984年柯石英在阿尔卑斯山西部^[10]和挪威南部^[11]超高压变质带的发现也极大地变革了固体地球科学界对大陆碰撞造山带和俯冲折返历史的认识。柯石英和金刚石在超高压变质岩中的存在表明大陆地壳岩石可能俯冲下沉到80~120 km以下,然后折返到地表附近的地质历史。我国大别-苏鲁超高压变质带中柯石英^[12]和金刚石^[13]的发现,也使得该区成为我国固体地球科学界的研究热点,成为国际上著名的造山带之一。进入21世纪,我国在天然超高压矿物研究相继取得了若干重要进展。

1 超高压新矿物

2000年前发现的超高压矿物主要有金刚石、柯石英、斯石英、瓦土利石、林伍德石、阿基墨石(akimotoite)和镁铁榴石等。除金刚石和柯石英在地幔岩、超高压变质岩和冲击变质岩中被发现外,其余超高压矿物均被发现于冲击变质岩石(陨石)之中。

21世纪以来,已有6种超高压新矿物被国际矿物协会新矿物命名与分类委员会(CNMNC-IMA)批准和命名(表1),包括:莱氏石(reidite)^[14]、涂氏磷钙石(tuite)^[15]、塞石英(seifertite)^[16]、玲根石(lingunitite)^[17]、谢氏超晶石(xieite)^[18]和阿考寨石(akaogiite)^[19]等;另发现若干有待命名的超高压相:具有CaFe₂O₄结构的铬铁矿高压多形(CF相)^[20]、TiO₂ II相金红石高压多形^[21]、铁橄榄石高压多形^[22]和(Na,Ca)-hexaluminosilicate^[23]等。上述获得批准和命名的6种超高压新矿物,我国参与了其中的5种。此外,CF相和金红石高压多形TiO₂ II相的发现也与我们的工作有关。涂氏磷钙石、谢氏超晶石和CF相被发现于我国随州球粒陨石冲击脉体,玲根石发现在我国寺巷口球粒陨石冲

击脉体,塞石英存在于火星 Shergotty 无球粒陨石中,阿考寨石被发现在德国里斯陨石撞击坑,TiO₂ II相被发现于陨石撞击坑及超高压变质岩中。

表1 超高压新矿物及超高压相
Table 1 The new ultrahigh-pressure minerals and ultrahigh-pressure phases

矿物名称	分子式	产状	CNMNC 状态 ^①
莱氏石	ZrSiO ₄	陨石撞击坑	2001年批准
涂氏磷钙石	Ca ₃ (PO ₄) ₂	冲击变质陨石	2001年批准
塞石英	SiO ₂	冲击变质陨石	2004年批准
玲根石	(Na,Ca)AlSi ₃ O ₈	冲击变质陨石	2004年批准
谢氏超晶石	FeCr ₂ O ₄	冲击变质陨石	2007年批准
CF相			未批准
阿考寨石	TiO ₂	陨石撞击坑	2008年批准
TiO ₂ II相		陨石撞击坑 超高压变质岩	未批准
铁橄榄石 高压多形	Fe ₂ SiO ₄	冲击变质陨石	未批准
(Na,Ca)-hex- aluminosilicate	(Ca _x Na _{1-x}) Al _{3+x} Si _{3-x} O ₁₁	冲击变质陨石	未批准

①CNMNC-The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association

天然超高压矿物的成因主要划分为三种类型,即地幔成因、超高压变质成因和冲击变质成因等。与过去的研究结果一致,我们发现的超高压新矿物产状仍主要与冲击变质有关,表明天体撞击作用引起的压力和温度条件不但有利于超高压矿物的形成,而且有利于超高压矿物的保存。因此,冲击变质岩石是发现天然超高压矿物的重要宝藏。

TiO₂ II相是金红石高压多形之一,实验表明这个高压相的稳定压力在6~15 GPa^[24],对应于地球190~450 km深度压力范围。天然产状的TiO₂ II相已在冲击变质岩和超高压变质岩中发现其踪迹,但尚未获得国际矿物协会新矿物、命名与分类委员会的批准和命名。值得关注的是,Zhang等^[25]报告在德国 Saxonian Ergebirge 超高压变质岩金红石中发现纳米级厚度的TiO₂ II相片晶,其后,我国学者Wu等^[26]也在大别山榴辉岩金红石中发现了类似特征的TiO₂ II相。尽管有研究对产出在超高压变质岩中的TiO₂ II相提出了疑问^[27],由于这个相的形成压力覆盖上地幔主要深度范围,有关天然TiO₂ II相的特征和形成机制将成为今后超高压矿物研究的重要内容之一。

2 后尖晶石高压多形

尖晶石结构是矿物家族重要的结构类型之一,典型的尖晶石结构矿物包括铬铁矿、磁铁矿和尖晶

石等。尖晶石结构矿物不但广泛分布于地球上地幔岩石中,具有尖晶石结构的硅酸盐矿物如瓦士利石和林伍德石等被认为是410~660 km地幔过渡带最主要的矿物结构类型之一。

随着压力加大,尖晶石结构矿物是否会转变为密度更大的后尖晶石高压多形?这个问题曾受到了地球物理学家和地幔矿物学家的重视。A. E. Ringwood 曾提出斜方晶系 CaFe_2O_4 结构相和 CaTi_2O_4 结构相可能是地球深部发生的后尖晶石相转变的首选结构类型。Irifune 等^[28, 29] 1991 年和 2002 年通过高压实验合成了具有 CaFe_2O_4 和 CaTi_2O_4 结构的两种 MgAl_2O_4 高压多形。但是,自然界是否存在天然产状后尖晶石高压多形的研究多年来没有取得进展。

我们通过对不同冲击变质程度球粒陨石历史温度压力的分析,在我国随州球粒陨石冲击脉体中发现了铬铁矿的两种高压多形 CF 相(CaFe_2O_4 结构相)^[20]和谢氏超晶石(CaTi_2O_4 结构相)^[18]。研究表明,铬铁矿在强烈冲击波作用下分别转变成为 CF 相和谢氏超晶石,转变压力分别为 12 GPa 和 20 GPa。最近,Zhang 等^[30]在经受了强烈冲击变质的月球陨石中也找到了谢氏超晶石,证明后尖晶石结构矿物在自然界合适的温度和压力条件下可以出现。

谢氏超晶石和 CF 相的形成压力相当于离地表 400~680 km 深度压力。天然铬铁矿高压多形的发现为推断冲击变质陨石和从地球深部折返岩石压力历史提供了新的矿物物理标志。形成于地球深部的后尖晶石相有可能被包裹在某些矿物形成的“保压容器”中而被带往地球表面。天然后尖晶石高压多形将为岩石物质来源深度提供一个新的指示标准。国际专家评论指出,天然后尖晶石高压多形的发现不但为探索火山作用带来的地球深部岩石,而且为当前受到普遍关注的大陆碰撞带构造地质学提供了一个有效途径^[31]。后尖晶石晶体结构存在由八个和六个氧构成的“笼”,可以容纳铬,铁,铝,镁,钠,硅和其它过渡元素和稀土元素(图 1)。天然后尖晶石矿物的发现,为分析地球深部元素的载体和迁移富集特征,以及地球深部尖晶石结构类型的转变规律提供了重要依据。

3 撞击成因的柯石英

美国巴林杰陨石坑是发现柯石英的首个天然产状^[5]。迄今,已在世界上超过 20 个陨石坑中找到了

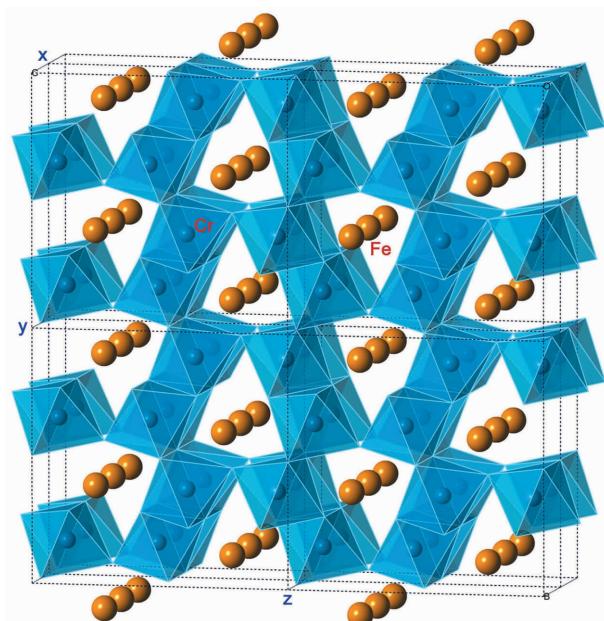


图 1 谢氏超晶石晶体结构示意图

Fig. 1 Scematic diagram of the crystal structure of xieite

冲击变质成因的柯石英。冲击变质成因柯石英等超高压矿物已被国际陨石坑科学界确定为地外天体撞击构造最可靠的诊断性标志之一。

长期以来,陨石坑中柯石英被认为是石英的固态相转变产物^[5, 32]。过去的研究认为,石英在冲击波作用下首先被转变为击变玻璃,即一种未发生熔融的固态玻璃;柯石英随后从这种二氧化硅玻璃中发生固态结晶。根据相关的岩石矿物冲击变质模型,形成柯石英所需的冲击波峰压为 30~60 GPa,柯石英结晶于被冲击压缩物质的压力释放期间^[32]。由于迄今尚没有任何冲击实验能合成柯石英,有关冲击成因柯石英的形成压力解释长期停留在模糊阶段(图 2)。柯石英的静态高压实验结果被认为不适合用于解释冲击变质成因的柯石英形成条件和机制。

岫岩陨石坑是我国境内被证实的地外天体撞击构造,柯石英的发现为该坑的撞击成因提供了关键证据^[33]。研究揭示该坑柯石英的产出特征与过去研究结果有明显差异。岫岩陨石坑中柯石英产出在冲击形成的二氧化硅玻璃中,以针状、树枝状和球状等形式产出,这是矿物从熔体中结晶的典型特征。它表明石英在冲击波作用下首先发生了熔融,柯石英随后从二氧化硅熔体中结晶析出。根据矿物结晶原理,柯石英从熔体中结晶适合静态高压相图的解释。据 SiO_2 相图,岫岩陨石坑中柯石英形成压力被限定在 2.5~13 GPa 之间^[33]。从熔体中结晶柯石英的发现不但表明撞击作用可以在撞击靶岩中引起类似于静态的高温高压条件,而且可以根据相图对

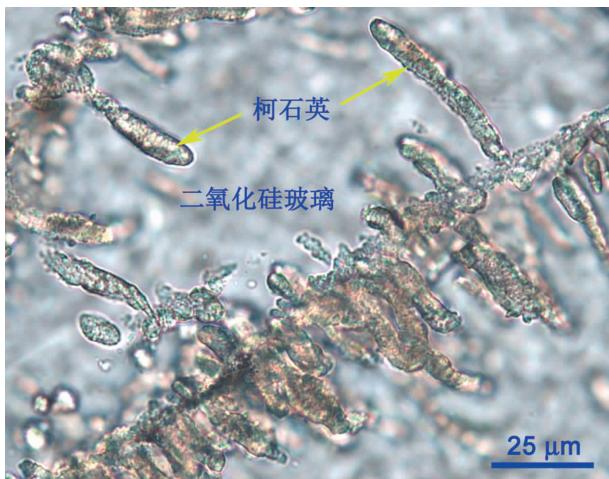


图 2 产出在二氧化硅玻璃中的柯石英(单偏光)

Fig. 2 Coesite occurring in the silica glass
(plane polarized light)

柯石英的形成压力条件作出合理的估计。

4 展望

天然超高压矿物的特殊地质意义在于其携带了可靠的形成条件的信息,相关研究进展对地球与行星科学发展产生了重要影响。我国具备了发展天然超高压矿物研究的若干客观条件。

陨石母体在太阳系的形成和演化过程中经受了一定程度的撞击,发生冲击变质。冲击变质陨石是研究矿物超高压相变的理想对象。现有资料表明,冲击变质陨石是发现超高压矿物的主要产状之一。我国目前拥有的南极陨石数量达一万多块,仅次于日本、美国,位居世界第三。这是我国开展陨石冲击变质和超高压矿物研究可利用的珍贵资源。

星球形成经历了星子或小行星的撞击和吸积过程,地球形成以后仍不断经受地外天体的撞击。陨石撞击坑是目前发现天然超高压矿物的另一主要产状。迄今世界上已被证实的陨石撞击构造为 182 个。我国国土面积占全球陆地总面积十四分之一,但目前被证实的陨石撞击坑数量十分稀少。辽阔的国土面积为我们寻找和发现更多的地外天体撞击构造和研究冲击成因超高压矿物提供了广阔的天地。通过对不同地区和地质体中冲击变质成因超高压矿物探索不但将丰富超高压矿物的内容,而且将推动我国陨石撞击坑的寻找和发现。

来源于地球深部的超高压矿物是现代固体地球科学的研究热点。据报道在西南太平洋玄武岩的地幔岩捕虏体存在可能来源于地幔过渡带的矿物^[34],也有研究指出某些克拉通金伯利岩中金刚石可能来

自于核幔边界^[35]。近年来我国学者也报告了大量的“地幔矿物”^[36]。中国境内许多超高压变质岩以及地幔岩的发现是天然超高压矿物研究的重要场所。如同地幔岩和超高压变质岩中柯石英的压力标准一样,地质体中其它超高压矿物发现将成为了解其压力历史和来源深度的可靠物理指标。与冲击变质作用相对短暂停压和高温历史相比较,内生地质作用是相对较为缓慢的过程。在地球深部形成的超高压矿物在往地表迁移过程中容易发生退变质作用。因此,在地表岩石中寻找超高压矿物应注意其形成和保存的温度压力历史。寄主矿物对包裹体的局部保压作用是客观存在的事实。研究表明,某些幔源榴辉岩石榴石中的金刚石包裹体的残留压力高达 1~3 GPa^[37]。卸压后许多超高压矿物结构变得不稳定,矿物包裹体这个“保压容器”对寻找来源于地球深部的超高压矿物具有特殊的重要性。

参考文献 (References) :

- [1] Scherl H P, Schreyer W, Chopin C. The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Arigi, Dara Maira massif, Western Alps: Detailed petrography, mineral chemistry and p - T path [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 1991, 108: 1–21.
- [2] Chopin C. Ultrahigh-pressure metamorphism: Tracing continental crust into the mantle [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2003, 212: 1–14.
- [3] 杨建军. 超高压变质岩造山带深部过程的见证 [J]. 地学前缘, 1998, 5(4): 267–274.
Yang Jianjun. Ultrahigh-pressure metamorphic rocks witness of the deep process in orogenic belt [J]. Earth Science Frontiers, 1998, 5(4): 267–274. (in Chinese with English abstract)
- [4] 王清晨. 中国超高压变质岩十五年研究进展 [J]. 地球学报, 2001, 22(1): 11–16.
Wang Qingchen. Development of studying ultrahigh-pressure metamorphic rocks from China during the past 15 years [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2001, 22(1): 11–16. (in Chinese with English abstract)
- [5] Chao E C T, Shoemaker E M, Madsen B M. First natural occurrence of coesite [J]. Science, 1960, 132: 220–222.
- [6] French B M, Short N M. Shock metamorphism of natural materials [M]. Baltimore: Mono Book Corporation, 1968: 1–644.
- [7] Greive R A F, Masaitis V L. The economic potential of terrestrial impact craters [J]. Int. Geol. Rev., 1994, 36: 105–151.
- [8] Westbroek H, Stewart R. The formation, morphology, and economic potential of meteorite impact craters [J]. Crewes Research Report, 1996, 8: 1–26.
- [9] Koeberl C, Milkereit B. Continental drilling and the study of impact craters and processes—An ICDP Perspective [A].

- Harms U, Koeberl C, Zoback M D. Continental Scientific Drilling. Heidelberg: Springer, 2007: 95–161.
- [10] Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blue schists of the western Alps: A first record and some consequences [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 1984, 86: 107–118.
- [11] Smith D C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics[J]. Nature, 1984, 310: 641–644.
- [12] Xu Z Q. Etude tectonique et microtectonique de la Chaîne paléozoïque de Qinlings, in Présente à L'Université des Sciences et Techniques du Languedoc Pour Obtenir le Diplôme de Doctorat[Z]. 1987. in France.
- [13] Xu S, Okay A I, Ji S, Senior A M C, Su W, Liu Y, Jiang L. Diamonds from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting[J]. Science, 1992, 256: 80–82.
- [14] Glass B P, Liu S, Leavens P B. Reidite: An impact-produced high-pressure polymorph of zircon found in marine sediments [J]. American Mineralogist, 2002, 87: 562–565.
- [15] Xie X, Minitti M E, Chen M, Mao H K, Wang D, Shu J, Fei Y. Tuite, γ -Ca₃(PO₄)₂: A new mineral from the Suizhou L6 chondrite[J]. European Journal of Mineralogy, 2003, 15: 1001–1005.
- [16] El Goresy A, Dera P, Sharp T G, Prewitt C T, Chen M, Dubrovinsky L, Wopenka B, Boctor N Z, Hemley R. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami[J]. European Journal of Mineralogy, 2008, 20: 523–528.
- [17] Gillet P, Chen M, Dubrovinsky L, El Goresy A. Natural NaAlSi₃O₈-hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite [J]. Science, 2000, 287: 1633–1636.
- [18] Chen M, Shu J, Mao H K. Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr₂O₄ polymorph[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53: 3341–3345.
- [19] El Goresy A, Dubrovinsky L, Gillet P, Graup G, Chen M. Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO₂ with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany[J]. American Mineralogist, 2010, 95: 892–895.
- [20] Chen M, Shu J, Mao H K, Xie X, Hemley R J. Natural occurrence and synthesis of two new post-spinel polymorphs of chromite[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, 100: 14651–14654.
- [21] El Goresy A, Chen M, Gillet P, Dubrovinsky L, Graup G, Ahuja R. A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α -PbO₂ structure in the suevite from the Ries crater in Germany [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2001, 192: 485–495.
- [22] Xie Z, Tomioka N, Sharp T G. Natural occurrence of Fe₂SiO₄-spinel in the shocked Umbarger L6 chondrite [J]. American Mineralogist, 2002, 87: 1257–1260.
- [23] Beck P, Gillet P, Gautron L, Daniel I, El Goresy A. A new natural high-pressure (Na,Ca)-hexaluminosilicate $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}]$ in shocked Martian meteorites[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2004, 219: 1–12.
- [24] Olsen J S, Gerward L, Jiang J Z. On the rutile/ α -PbO₂-type phase boundary of TiO₂[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999, 60: 229–233.
- [25] Hwang S L, Shen P, Chu H T, Yui T F. Nanometer-size α -PbO₂-type TiO₂ in garnet: A thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism [J]. Science, 2000, 288: 321–324.
- [26] Wu X, Meng D, Han Y. α -PbO₂-type nanophase of TiO₂ from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains China [J]. American Mineralogist, 2005, 90: 1458–1461.
- [27] Chen J, Fu Z. α -PbO₂-type nanophase of TiO₂ from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China[J]. American Mineralogist, 2006, 91: 1699–1700.
- [28] Irifune T, Fujino K, Ohtani E. A new high pressure form of MgAl₂O₄[J]. Nature, 1991, 349: 409–411.
- [29] Irifune T, Naka H, Sanehira T, Inoue T, Funakoshi K. In situ X-ray observations of phase transitions in MgAl₂O₄ spinel to 40 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2002, 29: 645–654.
- [30] Zhang A C, Hui W B, Floss C, Li X H, Li Q L, Liu Y, Taylor L A. Petrogenesis of lunar meteorite Northwest Africa 2977: Constraints from in situ microprobe results[J]. Meteoritics and Planetary Science, 2011, 46: 1929–1947.
- [31] Green H W. Shock-induced minerals in meteorite provide prospecting tools for mineral physics [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101: 6–7.
- [32] Stöffler D, Langenhorst F. Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observation and theory[J]. Meteoritics, 1994, 29: 155–181.
- [33] Chen M, Xiao W, Xie X. Coesite and quartz characteristic of crystallization from shock-produced silica melt in the Xiuyan crater[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2010, 297: 306–314.
- [34] Collerson K D, Hapugoda S, Kamber B S, Williams Q. Rocks from the Mantle Transition Zone: Majorite-Bearing Xenoliths from Malaita, Southwest Pacific[J]. Science, 2000, 288: 1215–1223.
- [35] Torsvik T H, Burke K, Steinberger B, Webb S J, Ashwal L D. Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary[J]. Nature, 2010, 466: 352–355.
- [36] 白文吉, 杨经绥, 方青松, 颜秉刚, 史仁灯. 西藏蛇绿岩中不寻常的地幔矿物群[J]. 中国地质, 2003, 30(2): 144–150. Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, Yan Binggang, Shi Rendeng. An unusual mantle mineral group in ophiolites of Tibet[J]. Geology in China, 2003, 30(2): 144–150. (in Chinese with English abstract)
- [37] Kunz M, Gillet P, Fiquet G, Sautter V, Graafsma H, Conrad P, Harris J. Combined in situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy on majoritic garnet inclusions in diamonds [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2002, 198: 485–493.