

宁强陨石中不透明矿物集合体的氧同位素和成因研究

王 英^{1 2)} 徐伟彪¹⁾ 华 欣^{1 3)} 管云彬⁴⁾

1) 紫金山天文台天体化学和行星科学实验室, 江苏 南京 210008 2) 中国科学院研究生院, 北京, 100039 ;

3) Department of Mechanical/Aerospace Engineering 4) Department of Geological Sciences ,
Arizona State University , Tempe , AZ 85287 , USA

摘 要 宁强碳质球粒陨石的球粒和基质中出现大量圆形的不透明矿物集合体。其中的主要矿物为磁铁矿、富镍金属和硫化物,另有少量磷酸盐、硅酸盐及微量的铂族金属。离子探针测定显示:①磁铁矿的氧同位素组成服从质量分馏[斜率为 0.51 ± 0.04 , $\Delta^{17}\text{O}$ 为 $(-2.8 \pm 0.4) \text{‰}$], $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $-15.3 \text{‰} \sim -1.6 \text{‰}$ 的较大范围内变化;②球粒中的橄榄石($\Delta^{17}\text{O}$ 为 -5.0‰)与不透明矿物集合体处于氧同位素不平衡状态。不透明矿物集合体是由小行星母体中的蚀变反应产生的,金属铁被氧化为磁铁矿,同时使剩余的金属富集镍。

关键词 不透明矿物集合体 氧同位素 离子探针微区分析 宁强碳质球粒陨石

Oxygen Isotopes and Origin of Opaque Assemblages in Ningqiang Carbonaceous Chondrites

WANG Ying^{1 2)} XU Weibiao¹⁾ HUA Xin^{1 3)} GUAN Yunbin⁴⁾

1) Laboratory for Astrochemistry and Planetary Sciences , Purple Mountain Observatory , Nanjing , Jiangsu , 210008 ; 2) Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100039 ; 3) Dept. of Mechanical/Aerospace Engineering ;
4) Dept. of Geological Sciences , Arizona State University , Tempe , AZ 85287 , USA

Abstract Chondrules and matrix of the Ningqiang carbonaceous chondrite contain abundant opaque assemblages (OAs). They are composed of magnetite, Ni-rich metals and Fe-sulfides, with minor phosphate, silicate, and trace amounts of platinum-group element metals. The ion probe measurements show that: ① The O-isotopic compositions of magnetite fall on a mass-dependent fractionation line (slope: 0.51 ± 0.04 , $\Delta^{17}\text{O}$: $-2.8 \pm 0.4 \text{‰}$), and $\delta^{18}\text{O}$ values range widely from -15.3‰ to -1.6‰ . ② The OAs and chondrules ($\Delta^{17}\text{O}$ of the olivine: -5.0‰) are unequilibrated with regard to their O-isotopic compositions. OAs most likely formed by secondary alteration processes in a parent body, where aqueous fluid oxidized the metal into magnetite and enriched the residual metal in Ni.

Key words opaque assemblage O-isotope in situ ion microprobe analysis Ningqiang carbonaceous chondrite

1 引言

不透明矿物集合体广泛存在于 CV3 群球粒陨石的富钙富难熔包裹体(CAIs)球粒和基质中,它们是由多种矿物组成的复杂岩相。主要矿物相包括富镍铁金属、磁铁矿、硫化物、磷酸盐、硅酸盐和贵金属等。其中有些矿物是高温矿物,有些是低温矿物,它们形成于截然不同的氧化还原条件下,使得不透明矿物集合体的成因很难解释。目前的主要观点有:①集合体是外来的,即各矿物相在原始太阳星云中凝聚而成,混合后嵌入 CAI 或球粒等主体(Goresy

等,1978);②集合体是在原位形成的,即各矿物相与主体结晶自同一熔体(MacMahon 等,1980),或由主体矿物的出溶、氧化、硫化等作用形成(Haggerty 等,1979)。因此,不透明矿物集合体的研究既可以帮助人们了解早期太阳星云的物理、化学环境,限制 CAI、球粒等的形成过程,又可以提供陨石母体中发生的次生蚀变反应的信息。

氧同位素组成是陨石形成和演化过程的良好示踪剂。本文在对宁强碳质球粒陨石(异常-CV3 群(Rubin 等,1988)或异常-CK3 群(Kallemeyn 等,1991))中的不透明矿物集合体进行岩石学和矿物学

研究的基础上,运用微区离子探针质谱技术测定了各矿物相的氧同位素组成,并据此推测出不透明矿物集合体的形成机制。

2 实验部分

将宁强陨石制成抛光的薄片或光片。以 LEO 1530VP 扫描电子显微镜(南京古生物所)、JEOL JXA-8800M(南京大学)和 JEOL JXA-8600(美国亚利桑那州立大学)电子探针对样片进行岩石学和矿物化学研究。定量分析的加速电压为 15 keV,电子束电流为 15 nA。

原位氧同位素分析在 Cameca ims-6f 离子探针(美国亚利桑那州立大学)上进行。以 0.3 nA 的 Cs⁺ 离子束轰击直径约 15 μm 的区域,质量分辨率约为 6 500,可以有效地排除¹⁶OH⁻对¹⁷O⁻的干扰。

3 结果

3.1 岩石学和矿物学

宁强陨石中的不透明矿物集合体通常呈圆形或次圆形(图 1),直径在 10~500 μm 之间,以 100 μm 以上居多。大多出现在球粒和基质中,难熔包体中没有发现。主要矿物组合有:磁铁矿+NiFe 金属;硫化物+NiFe 金属;磁铁矿+硫化物+NiFe 金属。次要矿物包括白磷钙矿、橄榄石和辉石等。不同的矿物组合可能具有不同的形成过程,本文以研究磁铁矿+NiFe 金属的组合(图 1)为主。图 1 中不透明矿物颗粒的平均大小为约 10 μm,且多呈他形晶。微量的铂族金属以纳米颗粒(约 150 nm)的形式赋存于磁铁矿颗粒中(图 1-b)。

表 1 为不透明矿物集合体中主要矿物相的电子探针分析结果。金属相富镍(~Ni₂Fe),含少量钴及微量的铂和铬,磁铁矿含铬(Cr₂O₃ 为约 2.5%),这些都与 Allende 陨石(CV3 群)中不透明矿物的特征相似(Armstrong 等,1985)。不同的是,在宁强的磁铁矿中未检测到钒,而 Allende 的磁铁矿富含钒(V₂O₅ 约 5%),说明二者可能来自不同的前体物质。能谱分析结果表明,磁铁矿中的纳米颗粒为富含 Os、Ir 的铁合金(Os 约 18%,Ir 约 4%)。

3.2 氧同位素组成

图 2 表示不透明矿物集合体中磁铁矿、白磷钙矿和橄榄石的氧同位素组成,同时给出了与集合体共存的球粒中橄榄石的氧同位素组成。所有数据点均落在地球分馏线(TF)与碳质球粒陨石无水矿物线(CCAM)之间,且 δ¹⁸O 的跨度范围较大。磁铁矿的 δ¹⁸O 值从数据 5.3‰ 变化到 -1.6‰,相差

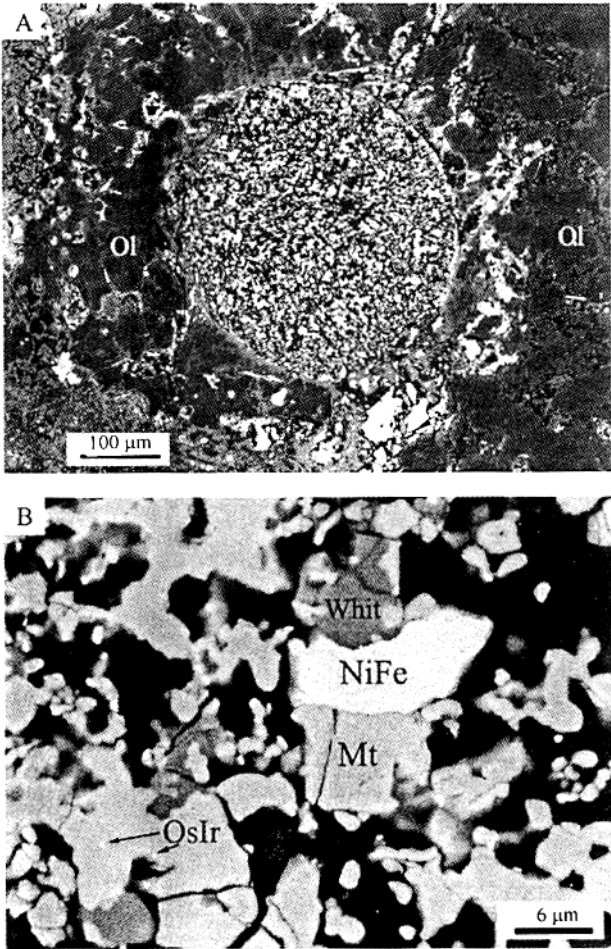


图 1 宁强陨石球粒中的不透明矿物集合体
Fig.1 An opaque assemblage(OA) in a Ningqiang chondrule
a-橄榄石球粒中的圆形不透明矿物集合体(背散射图象);
b-不透明矿物集合体的矿物组成(二次电子图象);
Ol-橄榄石,Mt-磁铁矿,Whit-白磷钙矿。

表 1 宁强陨石中不透明矿物集合体的矿物化学					
Table 1	Mineral chemistry of OAs in Ningqiang			%	
矿物	白磷钙矿	磁铁矿	橄榄石	元素	镍铁矿
SiO ₂	0.02	0.03	34.88	Fe	32.74
TiO ₂	0.00	0.03	0.00	Ni	65.01
Cl	0.03	0.00	0.00	Co	1.95
V ₂ O ₅	0.00	0.02	0.05	Cr	0.14
CaO	54.54	0.91	0.17	Pt	0.41
MgO	0.00	0.17	25.41	—	—
FeO	2.16	86.39	39.47	—	—
NiO	0.05	0.57	0.21	—	—
Cr ₂ O ₃	0.09	2.71	0.05	—	—
P ₂ O ₅	40.43	0.95	0.09	—	—
总计	97.33	91.77	100.4	—	100.3

13.7‰。图中虚线为磁铁矿氧同位素组成线性回归的结果。直线的斜率为 0.51±0.04,几乎与 TF 线平行,平均Δ¹⁷O(=δ¹⁷O-0.52δ¹⁸O)为(-2.8±

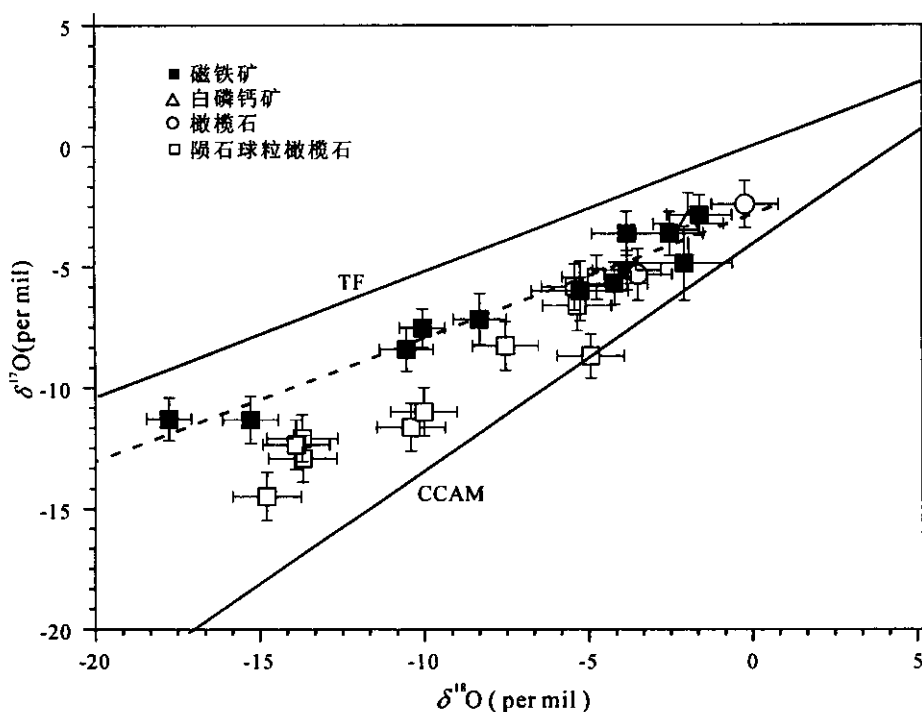


图2 宁强陨石不透明矿物集合体和球粒的氧同位素组成

Fig.2 O-isotopic compositions of minerals in OAs and chondrules in Ningqiang

TF-地球分馏线, CCAM-碳质球粒陨石无水矿物线

0.4 ‰, 与文献值 (-3.3 ± 0.3 ‰) 非常一致 (Choi 等, 2003)。白磷钙矿和橄榄石的氧同位素组成位于磁铁矿贫 ^{16}O 一端的区域内, $\Delta^{17}\text{O}$ 与磁铁矿非常接近, 表明三者可能是氧同位素同源的。

共存球粒中橄榄石的氧同位素组成均落在CCAM线附近, 与不透明矿物集合体基本没有重叠。多数点偏离CCAM线, 说明其经历了水蚀变作用。 $\delta^{18}\text{O}$ 值从 -14.8‰ 变化到 -4.7‰ , 平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 为 -5.0‰ , 小于集合体中矿物的 $\Delta^{17}\text{O}$, 说明球粒与不透明矿物集合体处于氧同位素不平衡状态。

4 讨论

4.1 磁铁矿的形成

关于不透明矿物集合体中磁铁矿的起源主要有3种观点: ①从冷却和氧化中的球粒熔体结晶而成 (MacMahon 等, 1980); ②球粒中的金属在星云中氧化而成 (Haggerty 等, 1979); ③球粒中的金属在小行星母体上氧化而成 (Choi 等, 1997, 2003)。

磁铁矿与共存的球粒处于氧同位素不平衡状态, 说明它们的氧同位素是不同源的, 不可能由同一熔体结晶而成。如果磁铁矿是在星云中氧化而成, 由于磁铁矿与气体水的氧同位素分馏的温度效应很小 ($1000\text{--}400\text{ K}$ 间约为 4‰ ; Choi 等, 1997), 星云

中相对充足的氧同位素来源将使氧化生成的磁铁矿具有非常均一的氧同位素组成。相反, 如果氧化发生在水含量较低的小行星母体上, 有限的氧化剂供给将使生成的磁铁矿表现出氧同位素的不均一, 它们应具有相同的 $\Delta^{17}\text{O}$, 并服从氧同位素质量分馏 (Choi 等, 1997)。

本文中磁铁矿氧同位素的较大分布范围 ($\delta^{18}\text{O}$ 为 13.7‰) 及其与 TF 线平行的分布规律均表明它是球粒中的金属在陨石母体上被流体水氧化产生的。该流体应具有大于球粒的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值, 接近磁铁矿的 (-2.8 ± 0.4) ‰。

4.2 不透明矿物集合体的形成

从磁铁矿的成因出发, 可以推知不透明矿物集合体的形成是发生在陨石母体的次生变化过程。

在球粒形成的瞬时加热事件中, 固体物质熔融, 不相溶性使金属与硅酸盐发生相分离, 成为悬浮于熔体中的液滴, 随后快速冷却为圆形的金属瘤, 因此, 由金属瘤演变而成的不透明矿物集合体多呈圆形。

球粒、CAI 等互相吸积进入陨石母体后, 少量流体水 ($\Delta^{17}\text{O}$ 约为 -2.8‰) 通过渗透与内部球粒中的金属 Fe 发生作用, 将 Fe 氧化为磁铁矿。基质的疏松多孔性和球粒中的缝隙 (图 1) 为水的渗入提供了渠道。氧化作用消耗了大量的 Fe, 使剩余的金属极

端富 Ni。由于金属本身含有 Cr 和 Co ,Cr₂O₃ 倾向于进入磁铁矿 ,而 Co 倾向于富 Ni 的金属 Fe(Haggerty 等 ,1979) ,所以生成的磁铁矿富 Cr ,剩余的金属富 Co(表 1)。

难熔亲铁元素 Os、Ir 是太阳系早期冷凝的产物 ,它们可能充当了金属铁的凝结核。球粒形成时的还原性条件使这些难熔亲铁元素以还原态赋存于金属相内。氧化反应发生时 ,由于 Os、Ir 很难被氧化 ,扩散速度较慢 ,因此没有像 Co 和 Ni 富集至剩余的金属相 ,而是浓缩于磁铁矿内未反应完的金属 Fe 中 ,以合金的形式出溶。

白磷钙矿和橄榄石的 $\Delta^{17}\text{O}$ 与磁铁矿非常接近 ,说明它们可能具有共同的氧同位素源。白磷钙矿可能是金属中的磷与流体反应的产物 ,因此同样继承了流体的氧同位素组成。橄榄石则可能是由于不完全的分相而残留在金属瘤中 ,后又与流体发生氧同位素交换 ,因此 ,它们的氧同位素变化亦与粒中的橄榄石具有相同的趋势。

球粒中橄榄石的氧同位素组成偏离 CCAM 线 ,说明它与流体发生了部分的氧同位素交换。由于矿物的颗粒大小和化学性质等的差异 ,球粒发生水蚀变的程度远不及金属瘤。球粒中与集合体中橄榄石的氧同位素差异可能是由于水蚀变程度的不同 ,或两者形成时就未达到氧同位素的均一化。

5 结论

CV3 群陨石的 CAI、球粒和基质中存在大量的不透明矿物集合体。本文运用离子探针技术研究了宁强陨石中磁铁矿 + 镍铁金属 + 白磷钙矿组合的氧同位素组成 ,发现不透明矿物集合体与共存的硅酸盐处于氧同位素不平衡状态 ,且磁铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 沿一

条斜率为 0.51 ± 0.04 的直线 ,在 $-15.3\text{‰} \sim -1.6\text{‰}$ 的宽大范围内变化 ,说明磁铁矿是金属在母体中被流体氧化形成的 ,不透明矿物集合体的成因也可归结为母体上的水蚀变作用。氧化型 CV 群陨石具有较高的磁铁矿/金属比 ,说明它们的母体均发生了广泛的低温水蚀变。

参考文献

Armstrong J T , El Goresy A ,Wasserburg G J. 1985. Willy : A prize noble Ur-Fremdling-its history and implications for the formation of Fremdlinge and CAI. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 49 : 1001 ~ 1022.

Choi B G , McKeegan K D , Leshin L A et al. 1997. Origin of magnetite in oxidized CV chondrites : In situ measurement of oxygen isotope compositions of Allende magnetite and olivine. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 146 : 337 ~ 349.

Choi B G , Wasson J T. 2003. Microscale oxygen isotopic exchange and magnetite formation in the Ningqiang anomalous carbonaceous chondrite , *Geochim. Cosmochim. Acta* , 67 : 4655 ~ 4660.

El Goresy A , Nagel K ,Ramdohr P. 1978. Fremdlinge and their noble relatives , *Proc. 9th Lunar Planet. Sci. Conf.* , 1279 ~ 1303.

Haggerty S E ,McMahon B M. 1979. Magnetite-sulfide-metal complexes in the Allende meteorite. *Proc. Lunar Planet. Sci.* , 10th : 851 ~ 870.

Kallemeyn G W , Rubin A E ,Wasson J T. 1991. The compositional classification of chondrites : V. The Karoonda (CK) group of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 55 : 881 ~ 892.

McMahon B M ,Haggerty S E. 1980. Experimental studies bearing on the magnetite-alloy-sulfide association in the Allende meteorite : constraints on the conditions of chondrule formation. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* , 11th : 1003 ~ 1025.

Rubin A E , Wang D , Kallemeyn G W et al. 1988. The Ningqiang meteorite : classification and petrology of an anomalous CV chondrite. *Meteoritics* , 23 : 13 ~ 23.