

宁强碳质球粒陨石中不透明矿物集合体的矿物 岩石学分析及其成因

王 英^{①②} 华 欣^{①③} 徐伟彪^{①*}

① 中国科学院紫金山天文台天体化学和行星科学实验室, 南京 210008; ② 中国科学院研究生院, 北京 1000492;
③ Department of Mechanical/Aerospace Engineering, Arizona State University, Tempe AZ 85287, USA)

摘要 宁强碳质球粒陨石的球粒和基质中存在大量圆形的不透明矿物集合体. 其中的主要矿物为富镍金属、磁铁矿和铁镍硫化物, 另有少量磷酸盐、富磷橄榄石、辉石及微量的铂族金属颗粒. 这种矿物组合与难熔包体中的不透明矿物集合体非常相似, 因此, 它们具有相似的成因机制. 富磷橄榄石是自然界十分罕见的矿物相, 它是液态含磷金属与橄榄石晶体之间在快速冷却过程中发生非平衡反应的产物. 富磷橄榄石出现在不透明矿物集合体, 说明不透明矿物集合体的金属前身是从组成球粒的硅酸盐熔体中出溶结晶而成, 而不是直接从星云中凝聚而成. 宁强陨石中不透明矿物集合体的矿物岩石学特征表明, 不透明矿物集合体是由内生的均匀金属在陨石母体上受到低温水蚀变作用形成的.

关键词 不透明矿物集合体 富磷橄榄石 宁强碳质球粒陨石

球粒陨石中的富钙富铝难熔包裹体 (Ca, Al-rich inclusions, 简称CAI) 是太阳系最古老的物质, 它们是由从原始太阳星云中冷凝下来的高温矿物组成的^[1]. CAI富含高温难熔贵金属元素 (如: W, Re, Os, Ru, Ir, Pt等), 其丰度是CI群碳质球粒陨石 (代表太阳系平均组成) 的 20~30 倍^[2]. 这些难熔金属元素部分富集在一种被称作Fremdlinge的不透明矿物集合体内, 它的难熔金属元素的含量是CI群碳质球粒陨石的 $10^3\sim 10^4$ 倍^[3]. Fremdlinge最早发现于Allende碳质球粒陨石的CAI中^[3], 但在其他CV群陨石的球粒和基质中也有报道^[4-9]. Fremdlinge通常呈圆形, 大小为 10~1000 μm , 是由多种矿物组成的复杂集合体. 其中包括: 富镍金属、磁铁矿、铁镍硫化物、磷酸盐、硅酸盐、铂族贵金属及其氧化物等. 它们中既有高温矿

物, 又有低温矿物; 既有形成于高度氧化条件, 又有形成于高度还原条件的矿物. 这种极端不平衡的矿物组合使得Fremdlinge的成因很难解释, 长期以来一直存在争论. “Fremdlinge”一词是德语“外来者”之意, 本身暗含了某种成因观点, 故本文采用较为客观的“不透明矿物集合体” (Opaque Assemblage, 简称OA) 一词.

有些学者认为不透明矿物集合体中的各种矿物是从原始太阳星云中直接凝聚下来, 经过混合后嵌入CAI或球粒等主体^[3,6,10]. 因此, 它们代表了太阳系内最早形成的物体, 并为研究CAI的物质来源和成因提供了重要依据. 然而, 金属矿相实验表明, 不透明矿物集合体内的特殊矿物组合也可以通过CAI和球粒中的原生金属体在低温条件下发生出溶、氧化和硫

收稿日期: 2006-02-20; 接受日期: 2006-10-13

国家自然科学基金杰出青年项目(批准号: 40325009)、中国科学院百人计划、小行星基金会和香港王宽诚教育基金资助

* 联系人, E-mail: wbxu@pmo.ac.cn

化反应而形成^[8,9]。也就是说, OA并不是太阳系内最古老的物质, 而是太阳星云或小行星母体内物理化学条件(温度、氧逸度 f_{O_2} 和硫逸度 f_{S_2})变化的结果。因此, 不透明矿物集合体的研究可以帮助我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, 提供太阳星云或陨石母体中的次生蚀变反应的信息。

最近, Hsu等^[11]利用离子探针对宁强碳质球粒陨石中的OA进行了微区原位氧同位素组成分析。他们研究发现OA中的磁铁矿并不是原始太阳星云的直接凝聚物, 也不是球粒熔体的结晶产物, 而是球粒中的金属体在小行星母体中受低温氧化变质作用而形成。作为研究计划的一部分, 本文将对宁强碳质球粒陨石中的不透明矿物集合体进行详细的岩石学和矿物学研究, 讨论和分析不透明矿物集合体的形成机制。重点要解决的问题是: (1) 如果不透明矿物集合体是经过后期蚀变反应而成的, 那么不透明矿物集合体的金属前身来源如何? 是原始的星云凝聚物^[2], 还是在CAI和球粒形成的熔融过程中与硅酸盐发生不相溶分离产生的金属体^[8,9]? (2) 蚀变反应的环境如何? 是发生在吸积形成小行星母体之前(pre-accretionary)^[2], 还是发生在吸积后的小行星母体上(asteroidal)^[9,11,12]?

1 实验部分

将一块宁强碳质球粒陨石(约10 g)制成直径一英寸的抛光薄片(4片)和光片(4片)。首先利用偏光显微镜(Nikon E400 POL)对不透明矿物集合体进行初步的岩石学观察和矿物鉴定。详细的矿物岩石学分析通过LEO 1530VP场发射扫描电子显微镜(FESEM)(中国科学院南京地质古生物研究所), JEOL JSM-560扫描电子显微镜(SEM)(美国亚利桑那州立大学)和JEOL JSM-5610 LV扫描电子显微镜(SEM)(南京师范大学)完成, 加速电压为15 keV。细小矿物颗粒的成分分析在FESEM配备的OXFORD INCA300能谱仪上进行。较大的颗粒以JEOL JXA-8800M(南京大学)和JEOL JXA-8600(美国亚利桑那州立大学)电子探针进行定量分析, 加速电压15 keV, 电子束电流15 nA。采用合成矿物(NBS)和

天然矿物作为标样, 通过仪器配备的程序进行ZAF校正。

2 实验结果

2.1 岩石学

宁强碳质球粒陨石在许多方面具有典型的CV3群的岩石学特征, 如: 存在很多直径1 mm以上的轮廓分明的球粒, 含有大量暗色的细粒基质(约50 vol%)¹⁾, 许多球粒被粗粒的火成边和/或细粒的吸积边所环绕。我们在宁强陨石中发现了大量的多相不透明矿物集合体, 它们多数为球粒所包裹, 少数分散于基质中(图1), 有些基质中的不透明矿物集合体外还包裹着一圈橄榄石的边。在所研究的宁强陨石的样品中有几块较大的富钙富铝难熔包裹体(直径达1 mm), 然而在这些CAI内并未发现不透明矿物集合体。宁强陨石球粒和基质中的不透明矿物集合体多呈圆形或次圆形, 直径在10~600 μm 之间, 以100 μm 以上居多(图1)。组成不透明矿物集合体的主要矿物是富镍金属、磁铁矿和铁、镍硫化物, 次要矿物是白磷钙矿、富P橄榄石和辉石等, 微量存在的是纳米级的铂族贵金属颗粒(图2)。

图1(d)所示为一斑状橄榄石复合球粒中包裹的一个直径约400 μm 的圆形不透明矿物集合体, 其主要矿物为磁铁矿(约55 vol%)、富镍金属(约10%)和白磷钙矿(约15%), 零星分布的是少量磁黄铁矿(约2%)。这些矿物颗粒的大小很不均一, 平均约为5 μm , 多呈他形晶相互交生, 并镶嵌在由磷酸盐-硅酸盐混合物组成的基底(mesostasis, 约16%)物质中。不透明矿物集合体中的贵金属含量很少, 他们呈约100 nm的细小颗粒镶嵌在磁铁矿晶体中(图2(c))。能谱分析表明, 这些颗粒是富含难熔铂族元素Os, Ir, Pt和W, Mo的铁镍合金。不透明矿物集合体周围有许多裂隙呈放射状深入到球粒中, 而球粒中也不乏这些脉状延伸的裂隙(图1)。充填这些裂隙的矿物是铁的硫化物、铁质橄榄石和方钠石等。复合球粒外完整的环绕着一圈粗粒的火成边, 火成边之外又环绕着细粒的具有多层结构的吸积边(图1)。火成边的主要矿物是铁质橄榄石, 还有少量富镍金属、磁黄铁矿和磁铁矿等。组成吸积边的矿物颗粒大多小于1 μm , 能谱分析表明主要是辉石, 也含有少量的镍铁金属、铁镍

1) vol%体积百分数, 下同

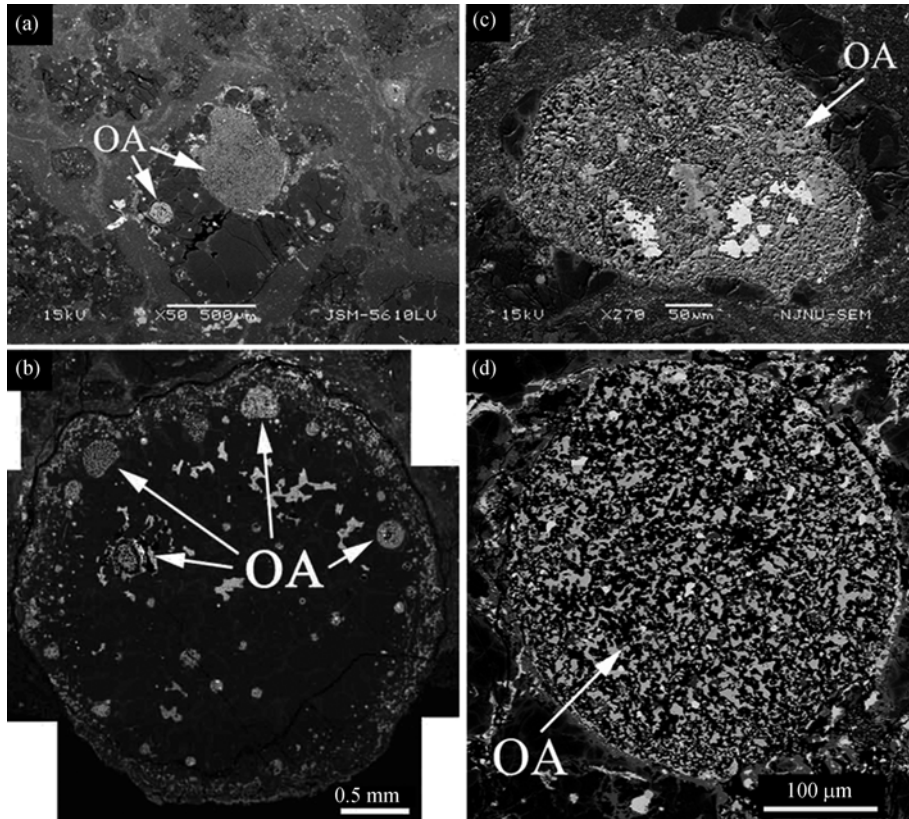


图 1 宁强陨石球粒(a), (b), (d)和基质(c)中不透明矿物集合体 (OA) 的背散射电子图像

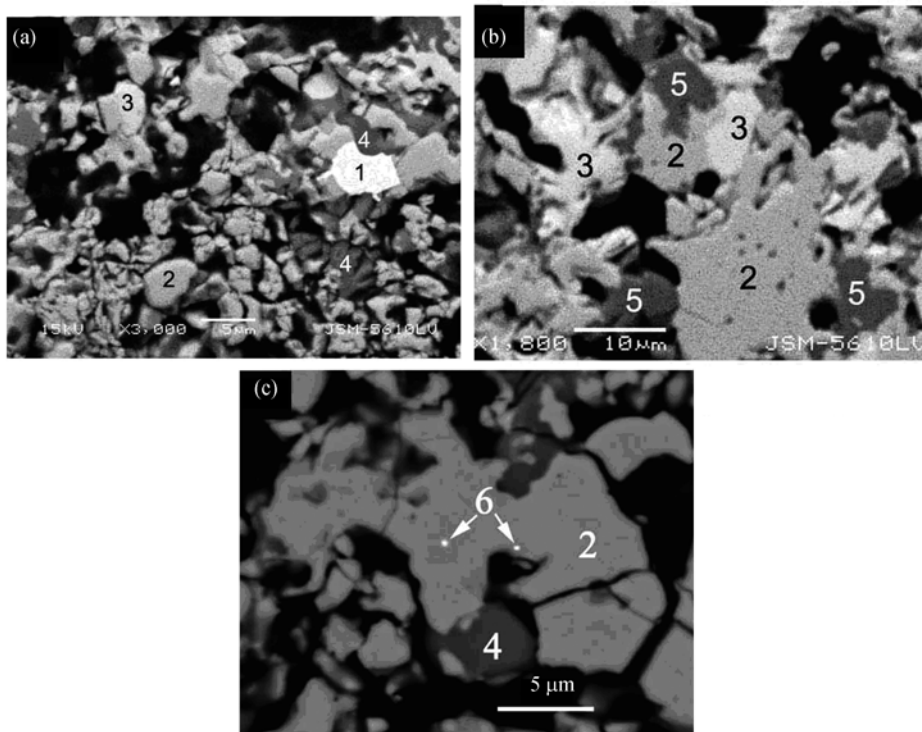


图 2 宁强陨石不透明矿物集合体中的矿物相

1. 富镍金属; 2. 磁铁矿; 3. 磁黄铁矿; 4. 白磷钙矿; 5. 富磷橄榄石; 6. 贵金属颗粒. 黑色部分为空隙

的硫化物和铁的氧化物。在次球粒中有一个不透明矿物集中的区域, 由相互交生的他形的富镍金属、镍黄铁矿、磁铁矿和硅酸盐组成。由此可见, 不透明矿物集合体的主要组成矿物在其周围的球粒和边中都普遍存在。

不透明矿物集合体通常存在于斑状球粒中, 在其他类型的球粒中没有发现。一个球粒往往含有数个不透明矿物集合体 (图 1(a), (b)), 不同球粒及同一球粒的相邻集合体间常常具有不同的形状、大小和矿物组合(图 1)。图 1(a)所示为同一球粒中的 2 个不透明矿物集合体: 大的呈椭球状, 长、短轴分别约为 600 和 300 μm , 主要组成矿物为粒状的(granular)磁铁矿、磁黄铁矿、富镍金属、白磷钙矿和镍黄铁矿(图 2(a)); 小的呈球状, 直径约 120 μm , 主要矿物为块状的(massive)磁铁矿, 还有少量的磁黄铁矿和富磷橄榄石(图 2(b))。与大的不透明矿物集合体相比, 小的集合体在组成方面不含镍铁金属, 且硫化物和磷酸盐的相对含量较小; 在结构方面矿物的平均粒径较大, 且基底(mesostasis)物质的含量较小。不透明矿物集合体中的橄榄石均不同程度的富集元素磷, 这是一种非常特殊的矿物相, 将在下文详细讨论。

表 1 将宁强陨石和Allende陨石中的不透明矿物

集合体进行了比较。首先, Allende陨石CAI中的不透明矿物集合体具有更加复杂的矿物组合, 其难熔铂族元素的含量远高于球粒和基质中的不透明矿物集合体, 这些元素常富集在集合体中的难熔金属块(refractory metal nuggets, RMNs)内。短寿期放射性同位素的相对年代学表明, 球粒通常比CAI晚形成约 2 Ma^[15], 所以CAI含有更多的太阳系早期从星云中凝聚下来的难熔铂族元素。其次, CAI中的不透明矿物集合体含有尖晶石、黄长石、深绿辉石等组成CAI的主要矿物, 宁强球粒中的不透明矿物集合体也含有橄榄石和辉石等组成球粒的主要矿物, 说明不透明矿物集合体与现在包裹它的CAI和球粒之间并非是互相孤立的, 在集合体形成前或形成中, 两者发生了某种相互作用, 导致主体物质混入包裹体内。第三, 组成宁强和Allende陨石的球粒及基质中不透明矿物集合体的矿物基本相同, 不同的是: (1) 首次在宁强球粒中的不透明矿物集合体内发现了贵金属的合金, 虽然含量较低, 但使得CAI和球粒中的不透明矿物集合体在成因上的关联更加紧密; (2) 首次在宁强球粒中的不透明矿物集合体内发现了富磷的橄榄石, 这种特殊矿物相的存在将为不透明矿物集合体的成因提供重要的信息。

表 1 宁强和 Allende 碳质球粒陨石中不透明矿物集合体的矿物组成

	宁强陨石 ^{a)}	Allende 陨石 ^{b)}
CAI 中的不透明矿物集合体	没有发现	NiFe 金属 氧化物 (尖晶石, 铁尖晶石, 富钒磁铁矿, 镁方铁矿, 斜锇石, Mg, Fe-钼酸盐等) 硫化物 (陨硫铁, 镍黄铁矿, 磁黄铁矿, 六方硫镍矿, 辉钼矿等) 硅酸盐 (深绿辉石, 硅灰石, 透辉石, 橄榄石, 斜长石, 富铁斜方辉石, 黄长石, 霞石, 钙钒榴石等) 磷酸盐 (白磷钙矿, 磷灰石等) 铂族金属及合金 (Pt, Ptlr, OsRu, OsReRu 等) 其他金属及合金 (Mo, Nb, WNbFeNi 等) 钨酸盐-钼酸盐 (白钨矿 CaWO ₄ -钼钙矿 CaMoO ₄)
球粒中的不透明矿物集合体	富镍金属 富铬磁铁矿 磁黄铁矿[Fe _{1-x} S] 镍黄铁矿[(Fe, Ni) ₉ S ₈] 白磷钙矿 辉石 富 P 橄榄石 铂族金属合金	NiFe 金属 富铬磁铁矿 陨硫铁/磁黄铁矿 镍黄铁矿 六方硫镍矿[Ni ₃ S ₂]
基质中的不透明矿物集合体	富镍金属 磁铁矿 磁黄铁矿 镍黄铁矿 白磷钙矿 辉石	γ -NiFe 金属 磁铁矿 陨硫铁 磁黄铁矿 白磷钙矿 高钙辉石

a) 本文; b) 参考文献: [3], [5~7], [9], [13, 14]

2.2 矿物化学

我们运用电子探针对宁强碳质球粒陨石中的不透明矿物集合体进行了详细的矿物化学研究(表 2, 3), 并分析了集合体与主体球粒交界处、球粒中和球粒外相关矿物相的化学成分, 希望通过两者的比较认识

集合体与主体间的联系与差别.

富镍金属 宁强陨石不透明矿物集合体内富镍金属的平均组成为: 64%的 Ni, 34%的 Fe, 2%的 Co; Ca 和 Cr 的含量都很低, 分别不超过 0.2%和 0.4%; Pt 的含量从 0 到高达 1%不等. 单个不透明矿物集合体

表 2 宁强陨石 OA 中主要矿物相的化学成分及其与球粒及粗粒边中相关矿物的比较

	富镍金属					磁黄铁矿				镍黄铁矿 ^{c)} (wt%) ^{c)}			
	OA		CGR	Chon		OA		CGR		OA		Chon	
Fe	31.3	31.8	32.7	32.7	32.5	61.3	61.8	62.5	62.3	46.3	43.8	47.9	
S	0.02	0.01	nd	0.02	0.02	37.5	38.0	36.3	36.5	33.6	35.8	35.1	
Ni	65.9	64.6	65.0	63.6	65.4	nd	nd	0.08	0.03	18.2	19.7	16.8	
Ca	0.09	0.03	nd	nd	nd	0.03	nd	nd	nd	0.02	nd	0.01	
Co	2.11	1.92	1.95	1.77	2.00	0.15	0.18	0.08	nd	0.66	0.38	0.62	
Cr	0.21	nd ^{a)}	0.14	0.04	0.04	0.19	0.24	0.16	nd	0.02	0.08	0.03	
Pt	0.05	0.95	0.41	nd	nd	nd	nd	nd	0.33	nd	nd	nd	
总和	99.7	99.3	100.2	98.1	100.0	99.2	100.2	99.1	99.2	98.8	99.8	100.5	
	磁铁矿 ^{c)}					白磷钙矿 ^{c)}							
	OA		CGR	Chon		OA							
Na ₂ O	nd	nd	nd	0.72	nd	2.58	2.73	2.57					
MgO	0.19	0.21	0.19	0.15	0.22	3.19	3.47	3.63					
Al ₂ O ₃	1.46	1.49	1.45	1.33	0.90	0.03	nd	0.05					
SiO ₂	0.05	0.10	0.07	0.11	0.04	0.28	0.02	0.03					
P ₂ O ₅	nd	0.03	0.03	2.14	0.12	43.0	46.3	43.8					
CaO	nd	0.02	0.02	1.81	0.08	42.1	42.5	43.5					
TiO ₂	0.04	0.09	0.06	0.07	0.06	nd	nd	nd					
V ₂ O ₃	0.06	0.06	0.09	nd	nd	0.02	0.03	0.02					
Cr ₂ O ₃	0.83	0.73	0.82		0.05	0.16	0.07	0.35					
FeO ^{b)}	31.0	30.9	30.7	30.5	30.9	9.19	4.75	5.12					
Fe ₂ O ₃ ^{b)}	66.2	65.2	65.6	63.1	67.0								
总和	99.8	98.8	99.0	99.9	99.4	100.6	99.9	99.1					

OA, 不透明矿物集合体; CGR, 粗粒边; Chon, 球粒. a) nd: 低于检测限; b) FeO 和 Fe₂O₃ 的含量是根据电子探针的分析结果和磁铁矿的化学式计算所得; c) 质量百分数, 下同

表 3 宁强陨石不透明矿物集合体和球粒中富 P 橄榄石和硅酸盐的化学成分^{a)}

	不透明矿物集合体					球粒-不透明矿物集合体边界				球粒 (wt%)	
	P-Ol			Opx		Ol	Opx	Al-Di	Ol	Opx	
Na ₂ O	0.33	0.70	0.70	1.09	nd	0.14	0.42	nd	0.04	nd	0.02
SiO ₂	34.2	31.8	31.2	30.8	57.7	35.0	34.6	58.0	47.0	40.6	58.1
FeO	37.2	45.8	37.6	37.3	4.06	41.5	38.3	1.22	0.78	1.83	1.39
MgO	26.1	17.6	24.8	25.2	35.1	22.0	26.1	38.4	15.9	56.3	35.4
Al ₂ O ₃	0.06	0.01	0.10	0.05	0.69	0.27	0.06	0.71	13.8	0.13	1.27
CaO	0.12	0.98	0.43	0.45	0.76	0.09	0.10	0.26	20.9	0.43	2.32
V ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	nd	0.04	0.02	0.09		
Cr ₂ O ₃	0.88	0.04	0.82	0.52	0.46	0.20	0.08	0.20	0.44		
MnO	0.21	0.36	0.19	0.23	0.49	0.37	0.24	0.07	0.28	0.16	0.27
TiO ₂					0.11	0.06	nd	0.10	0.70	0.07	0.62
P ₂ O ₅	0.91	2.68	3.04	3.94	nd	0.19	1.41	nd	0.03	nd	0.03
总和	100.0	100.0	98.9	99.6	99.4	99.8	101.4	99.0	100.0	99.5	99.4
Fa	44	59	46	45		51	45			2	
En					93			98	51		94
Wo					1			0	48		4
Fs					6			2	1		2

a) P-Ol, 富 P 橄榄石; Opx, 斜方辉石; Ol, 橄榄石; Al-Di, Al-透辉石

内富镍金属的组成相当均一, 铁、镍的质量百分含量变化不超过 1.5%; 而不同球粒中集合体内金属的组成则变化较大 (Fe: 31.3%~36.9%, Ni: 61.5%~66.0%)。宁强中富镍金属的组成与Armstrong等^[6]的结果基本一致, 不同之处是宁强富镍金属中的P含量低于检测限, 而Willy中的金属平均含P为 0.33%。但Allende陨石球粒中不透明矿物集合体内富镍金属的含P量低于 0.03%^[5], 这与我们的结果是一致的。CAI中不透明矿物集合体内的金属含可测量的P, 而球粒中却基本无P。

硫化物 宁强陨石不透明矿物集合体中的硫化物主要是磁黄铁矿(Fe_{1-x}S), 另有少量镍黄铁矿($[\text{Fe}, \text{Ni}]_9\text{S}_8$), 没有发现六方硫镍矿(Ni_3S_2)。磁黄铁矿的组成为 $\text{Fe}_{0.94-0.99}\text{S}$, 另含有少量Cr (0.1%~0.2%) 和Co (0.1%~0.2%)。与磁黄铁矿相比, 镍黄铁矿中Cr含量(0%~0.1%) 较低, 而Co含量(0.4%~0.7%) 较高。镍黄铁矿的金属元素与硫的原子比为~8.5/8, 低于理论值9/8, 这与Allende陨石中的结果类似, 可能是由少量磁黄铁矿的混入引起的^[7]。

磁铁矿 磁铁矿是多数宁强陨石不透明矿物集合体中最主要的矿物相, 含一定量的Cr (0.7%~2.7%) 和Al (0.2%~1.7%), 但几乎不含 V_2O_3 (< 0.1%)。这与Allende陨石CAI中的富V磁铁矿 (V高达 28%)^[7]显著不同, 但却与其球粒中含Cr磁铁矿的成分基本一致^[5], 这暗示了CAI与球粒中的磁铁矿在形成环境或物质来源上的差别。

白磷钙矿 白磷钙矿是宁强陨石不透明矿物集合体中唯一的磷酸盐, 没有发现Cl-磷灰石。白磷钙矿分别约含 44% Ca, 44% P, 6% Fe, 3% Na和 3% Mg, 平均Ca/P原子比为 1.3, 与地球上白磷钙矿的理论值(1.5) 和Armstrong等^[7]的结果(1.3)接近, 只是Fe含量偏高。

硅酸盐 宁强陨石不透明矿物集合体中的硅酸盐主要是橄榄石, 少量为辉石。集合体中的橄榄石为铁质橄榄石 (Fa: 42~59), 且不同程度的富集 P (0.2%~3.9%)。辉石是低钙辉石, 不含 P。与不透明矿物集合体中的富P铁质橄榄石形成鲜明对比的是, 球粒主体中的橄榄石为镁质橄榄石 (Fa < 6), 且不含P。在不透明矿物集合体与球粒交界处的橄榄石则具有中间组成 (Fa: 37~51; P: 约 0.1%, 一个颗粒高达 1.4%), 它比球粒主体中的橄榄石更富 Fe 和 P, 却相

对于OA中的橄榄石贫Fe和P。橄榄石中P的含量从集合体中向集合体外递减, 暗示橄榄石中P的富集机制可能与不透明矿物集合体的形成过程有关。与岛状结构的橄榄石不同, 链状结构的辉石无论在集合体内、外都不含P。

球粒和粗粒边中的不透明矿物 宁强陨石不透明矿物集合体中的主要矿物, 如: 磁铁矿、富镍金属、磁黄铁矿、镍黄铁矿等, 在包裹它的球粒和球粒外的粗粒火成边中均有出现。这些矿物的化学成分与不透明矿物集合体中的相应矿物没有显著差别。磁铁矿含约 1% Al, 不含 V, 但 Cr 的含量偏低, 且粗粒边中的磁铁矿含约 2% P。富镍金属的Fe, Ni含量均落在集合体金属的组成范围内, 且同样含约 2% Co, 但未检测到 Pt。硫化物的成分基本一致, 只是磁黄铁矿的Co, Cr含量稍低, 且含少量Pt (0.3%)。这些不同岩相中化学成分相似的矿物很可能具有相似的成因。

3 讨论

宁强碳质球粒陨石球粒和基质中的不透明矿物集合体由富镍金属、磁铁矿、硫化物、磷酸盐、硅酸盐和少量铂族金属合金组成, 与其他CV3群陨石CAI中的不透明矿物集合体具有许多相似的岩石和矿物学特征, 因此, 它们应该是通过相似的物理和化学过程形成的^[9]。富P橄榄石是首次在宁强陨石不透明矿物集合体中被发现。所以, 我们将首先讨论富P橄榄石对宁强OA成因的指导意义, 然后结合前人的工作和本文的实验结果, 分析和讨论宁强陨石中不透明矿物集合体的成因模式。

3.1 富P橄榄石

富P橄榄石是自然界非常罕见的一种特殊矿物相。到目前为止, 仅在四种岩相中有文献报道: ① 橄榄陨铁 (橄榄石含 3.0%~4.9% P_2O_5)^[16,17]; ② 丹麦格陵兰的迪斯科(Disko)岛天然铁碳合金中的硅酸盐包体 (0.2%~2.7% P_2O_5)^[18]; ③ 美国犹他州(Utah)的黑花岗岩侵入岩筒 (最高~6% P_2O_5)^[19]; ④ 奥地利奥兹(Ötz)山谷部分熔融的变泥质片麻岩 (最高 8.8% P_2O_5)^[20]。我们首次在宁强球粒陨石的不透明矿物集合体内发现了富P橄榄石, P_2O_5 含量高达 4%; 而且P富集的同时没有Ca含量的协同增加, 故可以排除细小磷酸钙颗粒的影响。

P和Si的离子大小、电荷具有相似性, 可以取代

Si而进入橄榄石的晶格 [16-20], 最近的实验研究进一步证实了这一点 [21]. 宁强陨石中富P橄榄石的单位晶胞Si原子数 (a.p.f.u.) 和单位晶胞P原子数 (a.p.f.u.) 呈斜率为-1的直线 (图 3), 表明其服从P:Si = 1:1 的离子替代关系.

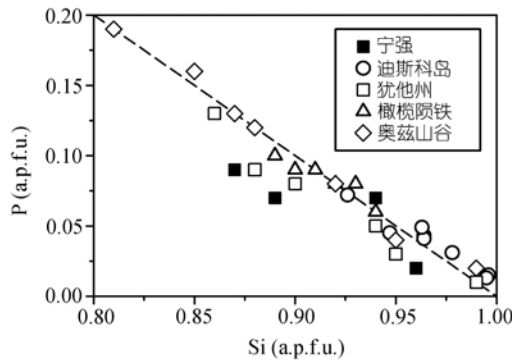


图 3 宁强陨石不透明矿物集合体中富 P 橄榄石的 Si (a.p.f.u.) vs. P (a.p.f.u.) 关系图

图中虚线表示P:Si = 1:1的离子替代关系. 参考数据来自文献 [17-20]. a.p.f.u.: 单位晶胞原子数 (以 4 个氧原子为基础)

通常认为地质体系中的富P橄榄石是在非常特殊的非平衡条件下由富P的熔体快速结晶生成的 [18-20]. 对于橄榄陨铁中的富P橄榄石, 最初认为是橄榄石在结晶之后与含P物质发生交换反应形成的 [16]. 后来Kracher [22]提出, 橄榄石与含P的金属熔体发生氧化还原反应形成富P橄榄石; 最近Boesenberg等 [21]通过实验制得了 P_2O_5 高达27%的富P橄榄石, 并指出橄榄陨铁中的富P橄榄石并非橄榄石与含P金属发生亚固相反应的产物, 而是从富P的熔体中结晶而成的. 然而P在橄榄石晶体与玄武质熔体间的平衡分配系数仅为 0.02~0.04 [23], 如果富P橄榄石由富P硅酸盐熔体结晶而成, 这就意味着一个非常特殊的非平衡过程. 富P橄榄石的成因非常复杂, 目前尚无定论. 唯一可以确定的是, 它不可能通过任何平衡的凝聚、结晶或化学反应过程得到. 橄榄陨铁代表小行星核-幔交界处的物质组成, 形成于陨石母体的熔融分异过程, 因此, 富P橄榄石的形成很可能与这一高温熔融机制有关.

从岩石结构和矿物化学组成的角度, 宁强陨石OA中的富P橄榄石与橄榄陨铁更相似, 成因上的联系也应该更加紧密. 如果宁强OA中的富P橄榄石和富Ni金属不是各自独立形成的 (将在下文说明), 那么含P物质的交代作用将使金属更加富P, 因为元素P

在金属和硅酸盐间的分配系数远大于 1 [24], P将优先进入金属相. 如果金属和橄榄石结晶自同一个富P熔体, 情况亦然. 而实际上, 宁强陨石OA中与富P橄榄石共存的富Ni金属几乎不含P. 宁强OA中的富P橄榄石可能是原橄榄石与含P金属熔体发生氧化还原反应形成的, 即: 橄榄石 + P (金属相) = 富P橄榄石 + 辉石 + Fe (金属). 我们认为, 与橄榄陨铁中的富P橄榄石类似的是, 共存金属中的P是橄榄石中P最可能的来源, 富P橄榄石是由原橄榄石与熔融态含P金属通过非平衡相互作用过程而形成. 这个过程是一个极端非平衡过程, 发生在球粒形成的快速冷凝阶段. 因此, 富P橄榄石的成因与OA有着密切的关系, 并为解释OA的成因提供了重要线索.

3.2 不透明矿物集合体成因模式

关于不透明矿物集合体的成因, 目前的主要观点有: ① 认为不透明矿物集合体是外来的 (extraneous), 即组成集合体的矿物分别从原始太阳星云中凝聚下来, 经过混合后嵌入CAI或球粒主体 [3,6,10], ② 认为不透明矿物集合体是在原位形成的 (domestic), 它是在球粒形成的过程中, 从悬浮于硅酸盐熔体中不相溶的金属-氧化物-硫化物液滴中结晶而成 [5,13], ③ 同样是原位观点, 认为不透明矿物集合体的前身是在CAI和球粒熔融过程中形成的不相溶均匀金属体, 它们在小行星母体中受后期低温变质作用而发生出溶、氧化、硫化等反应而形成 [8,9,11,12], ④ 认为不透明矿物集合体的前身是从原始太阳星云中冷凝下来的金属颗粒, 后被机械混入CAI和球粒中, 并在星云中受低温变质作用而发生出溶、氧化、硫化等作用而形成 [2].

不透明矿物集合体的星云凝聚模式认为, 组成不透明矿物集合体的矿物, 即难熔铂族金属、富镍金属、硫化物、磁铁矿等, 是从原始太阳星云直接凝聚出来的, 随后在低温下 (<1000 K) 在星云中发生机械混合, 并被形成中的CAI、球粒或其前体物质 (氧化物、硅酸盐等) 捕获, 在经历短暂的高温 (约 1700 K) 加热事件后快速冷却, 最终形成包裹其中的不透明矿物集合体 [6,14].

星云凝聚模式面临很多困难. 首先, 要产生不透明矿物集合体中的一系列高度氧化和高度还原矿物, 太阳星云的氧逸度 f_{O_2} 要发生多次大幅度增减, 超过 5 个数量级以上; 其次, 要保持 OA 的岩石结构和矿

物之间的相互关系, 星云凝聚模式要求CAI和球粒的冷却速率 $\geq 10^4$ K/h^[9], 这远远超过了实验测得的CAI (2~50 K/h) 和球粒 (100~1000 K/h) 的冷却速率^[25,26]. 我们在宁强陨石的OA中发现了富P橄榄石, 这种矿物是不可能通过平衡凝聚过程形成的. 最强有力反对星云凝聚模式的证据是OA的氧同位素组成. Hsu等^[11]发现宁强陨石OA中的磁铁矿的氧同位素组成落在斜率为0.51的质量分馏线上, 且变化范围很大($\delta^{18}\text{O}$ 变化范围达16‰), 并且其 $\Delta^{17}\text{O}$ ($=\delta^{17}\text{O}-0.52\delta^{18}\text{O}$) 明显高于相邻的橄榄石. 这些结果表明, OA中的磁铁矿不是原始太阳星云的直接凝聚物, 也不是球粒熔体的结晶产物, 而是球粒中的金属体在小行星母体中受低温氧化变质作用而形成. 目前, 大多数学者都认为, 不透明矿物集合体中复杂的矿物组合是金属在低温下发生出溶, 氧化反应和硫化反应而产生^[2,8,9,11,12]. 但是, 不透明矿物集合体金属前身的来源问题还没有明确的定论.

3.3 不透明矿物集合体金属前身的来源

关于OA金属体前身的来源, 目前有两种观点: 外生的, 即: 金属是直接由星云中凝聚而成并被包裹在CAI和球粒中^[2,14]; 内生的, 即: 金属是在CAI和球粒形成过程中从熔融的硅酸盐体中由于不相溶而分离结晶而成^[8,9].

持外生成因观点的学者的主要依据是单个CAI包体中不同OA的矿物组合和铂族金属元素丰度相差很大^[2,14]. 如果OA是从同一硅酸盐熔体中出溶分离结晶而成, 它们应该是均匀的并含有相同的亲铁元素丰度. 因此, OA的金属前身是在不同条件下从太阳星云凝聚下来的金属颗粒, 然后被直接包裹在CAI和球粒中.

根据Fe-Ni-Ru, Fe-Ni-S和Fe-Ni-O体系的相平衡及元素配分关系, Blum等^[8,9]指出在CAI和球粒形成的高温还原条件下, Fe-Ni金属形成悬浮于硅酸盐熔体中的合金液滴; 随着温度的下降(约1500 K), 硅酸盐熔体逐步结晶为CAI和球粒主体, 合金液滴则结晶为主体中均匀的金属球体; 当温度进一步下降至约770 K时, 金属在缓慢冷却($\leq 10^{-6}$ K/h)的过程中发生氧化和硫化反应, 生成磁铁矿和硫化物, 剩余的金属则成为富镍金属, 同时其中的铂族金属发生出溶. 至于单个CAI包体中不同OA的矿物组合和铂族金属元素丰度的相异则可能是熔融过程中发生不平衡出

溶分离所造成, 而并非是在不同条件下星云凝聚的产物^[9]. 另外, OA在低温蚀变过程中也会发生不同程度的元素迁移^[27].

根据岩石学观察的结果, 宁强和其他CV3群陨石中的不透明矿物集合体多呈圆形和次圆形, 表明OA的金属体前身经历了高温熔融分离结晶过程, 很可能是在CAI和球粒的熔融过程中形成. 此外, 宁强陨石OA中含有的特殊矿物相——富P橄榄石也为OA金属前身的来源提供了重要信息. 富P橄榄石是不能由平衡过程从星云中凝聚而成. 因此, OA金属前身的星云假说不能成立. OA中的富P橄榄石却与内生成因说相符. 在球粒形成过程中, 橄榄石首先从熔体中结晶出来, 而金属则由于不相溶性与硅酸盐熔体分离形成悬浮状金属液滴. 由于球粒形成时冷却速度很高(100~1000 K/h), 金属液滴与硅酸盐熔体分离不彻底, 有些早先结晶的橄榄石晶体被包裹在金属液滴内. 其后, 橄榄石晶体与熔融态含P金属发生不平衡反应而产生富P橄榄石. 因此, 我们认为, OA的金属体前身是CAI和球粒在高温熔融过程中由于硅酸盐与金属的不相溶性而发生分离结晶而成球形金属体.

3.4 不透明矿物集合体低温蚀变反应的环境

CAI和球粒中的金属前身是在低温环境下发生出溶、氧化和硫化反应而产生OA中的特殊矿物组合^[2,9,11]. Palme等^[2]认为这个过程发生在CAI和球粒凝聚到母体之前, 即: 太阳星云环境. Blum等^[9]发现CV3群陨石CAI、球粒和基质中的OA具有非常相似的形成条件(温度, f_{O_2} 和 f_{S_2} 等), 因此认为它们是在小行星母体上经历了共同的后期低温蚀变反应. 最新的氧同位素研究表明, 宁强陨石OA中磁铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围高达22‰^[11,12]. 如果磁铁矿是金属铁在星云环境下发生氧化反应而成, 则其氧同位素组成应该很均匀, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围不会超过5‰^[28]. 如果这个过程发生在小行星母体上, 流体与金属铁之间的氧化反应产生的磁铁矿就会显示较大幅度的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化^[11,12].

碳质球粒陨石都不同程度地经历了水化蚀变反应, CAI、球粒和基质中经常出现水化蚀变矿物, 如: 霞石(nepheline), 方钠石(sodalite), 叶蜡石(phyll-silicates), 铁橄榄石(fayalite)和磁铁矿(magne-

ite)^[29,30]. 早期小行星母体中的短寿期放射性核素(如: ^{26}Al) 衰变会产生足够的热量融化水冰. 这些低温热液与CAI、球粒和基质中的金属铁发生反应产生磁铁矿和硫化物, 同时, 也将溶于金属中的磷氧化成磷酸盐.

宁强陨石OA中的硫化物以磁黄铁矿为主, 镍黄铁矿很少, 且共存的金属富Ni (约 64%), 这与实验室模拟太阳星云中金属硫化反应的结果完全不同^[31]. 实验模拟的结果显示, 铁镍金属硫化反应得到的集合体是一个铁纹石的核和一圈富镍硫化物的幔及最外层的低镍硫化物 ($[\text{Fe}, \text{Ni}]_{1-x}\text{S}$). Lauretta等^[31]认为, 硫化反应一旦开始, 后续硫化的速率就受金属离子扩散通过硫化物层的速率控制; 由于Ni在硫化物中的扩散比Fe快, 金属外形成了一圈富Ni硫化物, 阻止了Ni在金属中的富集, 所以最终剩余的金属仍然是铁纹石. 在星云环境下, 物质S的供给是无量级的, 因此硫化反应受离子扩散速率控制; 然而, 如果S的量非常有限, 控制反应进行的很可能不再是扩散速率, 而是Fe-S和Ni-S离子结合的难易程度. 如果Fe-S键比Ni-S键更易生成, 那么随着硫化反应的进行, 金属中的Ni就会不断的富集. 氧化反应的作用亦是如此. 元素S供给有限的环境同样意味着小行星母体的环境. 对碳质球粒陨石母体热演化的数值模拟表明: 陨石母体在最初长达几百万年的时间内存在流体的对流运动, 而且孔隙水在陨石母体内的流动存在空间上的不均一性, 从而导致母体中随着位置的不同, 由热液蚀变生成的矿物差别很大^[32]. 因此, OA在矿物组成上的差异与其金属前身在小行星母体环境下发生变质反应是相符的.

3.5 宁强陨石不透明矿物集合体的成因

宁强陨石不透明矿物集合体的矿物岩石学分析表明, OA 是球粒形成过程中分离产生的均匀金属球体在小行星母体上发生后期水蚀变作用的产物. 首先是硅酸盐、Fe-Ni 金属和微量铂族金属从太阳星云中凝聚出来, 在太阳系早期的瞬时加热事件(1800~2100 K) 中发生熔融产生球粒熔体. 橄榄石首先从熔体中结晶出来. 在相对还原的条件下, 金属相由于不相溶性形成为悬浮于硅酸盐熔体中的球状液滴, 而其他贵金属亲铁元素也以还原态分配到 Fe-Ni 金属相. 这种相分离有时是不完全的, 所以在 CAI 和球粒的 OA 中经常出现少量难熔氧化物和硅酸盐. 随

着温度的下降(约 1500 K), 硅酸盐和金属熔体以较快的速度冷却(100~1000 K/h), 形成包裹着均匀金属球的球粒. 在这个过程中, 金属中的 P 在极端的非平衡条件下进入了被其包裹的部分橄榄石的晶格, 形成富 P 橄榄石; 而这个由熔融分离形成的金属球就是 OA 的前身. 基质中不透明矿物集合体的金属前身可能是由于球粒在星云中碰撞失去了硅酸盐外壳后剩余的部分, 但碰撞后只留下圆形金属核的几率不会很高, 所以基质中圆形的 OA 比球粒中要少. 当 CAI、球粒和基质被吸积形成小行星母体后, 在低温热液的蚀变作用下(<800 K), 金属发生氧化和硫化反应, 生成磁铁矿和铁镍的硫化物, 同时使剩余金属的 Ni 含量升高成为富镍金属. 水蚀变也使富 P 橄榄石的 Fa 增大. 由于溶解度的降低, 铂族贵金属发生出溶, 成为包裹在磁铁矿中的纳米大小的贵金属颗粒. 金属中的 P 被氧化后与热液中的 Ca^{2+} 结合形成白磷钙矿. 由于蚀变流体和作为流体通道的裂隙在小行星母体中的分布具有不均一性, 所以不同 OA 的矿物组合不尽相同.

我们也注意到宁强陨石OA中的磁铁矿的化学组成(如: V的含量)和铂族贵金属的丰度与其他CV3陨石CAI中的OA有所不同. 这可能是CAI和球粒中的OA金属前身的化学成分差异造成的. 一般来说, CAI的贵金属丰度要远远高于球粒^[1,33].

4 结论

宁强碳质球粒陨石的球粒和基质中存在大量的不透明矿物集合体, 由富镍金属、磁铁矿、磁黄铁矿和少量白磷钙矿、镍黄铁矿、硅酸盐(富P橄榄石)及微量的铂族金属合金组成. 宁强陨石不透明矿物集合体的岩石矿物学特征表明, 它们既不是太阳星云冷凝物的机械混合, 也不是与CAI和球粒共结晶的产物, 而是熔融形成的均匀金属在小行星母体上受到水热蚀变, 发生氧化、硫化和出溶作用形成的. 宁强球粒和基质中OA的球状外形和OA中富P橄榄石的存在说明OA的金属前身是在熔融过程中与硅酸盐熔体发生分离形成的, 而不是从星云中凝聚而来. OA中的硫化物以低镍的磁黄铁矿为主, 并与Ni-Fe金属共存; 同时OA中的主要矿物在其外围的球粒、粗粒和细粒边等各种岩相中都有存在, 证明蚀变作用发生在吸积后的陨石母体上. 宁强陨石不透明矿物集合体可以提供小行星母体中低温蚀变过程的温度、 f_{O_2} 和 f_{S_2} 等重要信息.

参 考 文 献

- Grossman L. Refractory inclusions in the Allende meteorite. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1980, 8: 559—608[DOI]
- Palme H, Hutcheon I D, Spettel B. Composition and origin of refractory-metal-rich assemblage in a Ca-Al-rich Allende inclusion. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 495—513[DOI]
- El Goresy A, Nagel K, Ramdohr P. Fremdlinge and their noble relatives. *Proc Lunar Planet Sci*, 1978, 9: 1279—1303
- Wark D A, Lovering J F. Refractory/platinum metal grains in Allende calcium-aluminum-rich clasts (CARC's): possible exotic presolar material? *Lunar Planet Sci*, 1976, VII: 912—914
- Haggerty S E, McMahon B M. Magnetite-sulfide-metal complexes in the Allende meteorite. *Proc Lunar Planet Sci*, 1979, 10: 851—870
- Armstrong J T, El Goresy A, Wasserburg G J. Willy: a prize noble Ur-Fremdling—its history and implications for the formation of Fremdlinge and CAI. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 1001—1022[DOI]
- Armstrong J T, Hutcheon I D, Wasserburg G J. Zeldi and Company: petrogenesis of sulfide-rich Fremdlinge and constraints on solar nebula processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 3155—3173[DOI]
- Blum J D, Wasserburg G J, Hutcheon I D, et al. 'Domestic' origin of opaque assemblages in refractory inclusions in meteorites. *Nature*, 1988, 331: 405—409[DOI]
- Blum J D, Wasserburg G J, Hutcheon I D, et al. Origin of opaque assemblages in C3V meteorites: implications for nebular and planetary processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 543—556[DOI]
- Zinner E K, Caillet C, El Goresy A. Evidence for extraneous origin of a magnesiowüstite-metal Fremdlinge from the Vigarano CV3 chondrite. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 102: 252—264[DOI]
- Hsu W, Guan Y, Hua X, et al. Aqueous alteration of opaque assemblages in the Ningqiang carbonaceous chondrite: evidence from oxygen isotopes. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 243: 107—114[DOI]
- Choi B G, Wasson J T. Microscale oxygen isotopic exchange and magnetite formation in the Ningqiang anomalous carbonaceous chondrites. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 4655—4660[DOI]
- McMahon B M, Haggerty S E. Experimental studies bearing on the magnetite-alloy-sulfide association in the Allende meteorite: constraints on the conditions of chondrule formation. *Proc Lunar Planet Sci*, 1980, 11: 1003—1025
- Bischoff A, Palme H. Composition and mineralogy of refractory-metal-rich assemblages from a Ca, Al-rich inclusion in the Allende meteorite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2733—2748[DOI]
- Hsu W, Huss G R, Wasserburg G J. Al-Mg systematics of CAIs, POI, and ferromagnesian chondrules from Ningqiang. *Meteorit Planet Sci*, 2003, 38: 35—48
- Buseck P R. Pallasite meteorites—mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41: 711—740
- Buseck P R, Clark J. Zaisho—a pallasite containing pyroxene and phosphoran olivine. *Mineral Mag*, 1984, 48: 229—235[DOI]
- Goodrich C A. Phosphoran pyroxene and olivine in silicate inclusions in natural iron-carbon alloy, Disko Island, Greenland. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 1115—1126[DOI]
- Agrell S O, Charnley N R, Chinner G A. Phosphoran olivine from Pine Canyon, Piute Co, Utah. *Mineral Mag*, 1998, 62: 265—269[DOI]
- Tropper P, Recheis A, Konzett J. Pyrometamorphic formation of phosphorus-rich olivines in partially molten metapelitic gneisses from a prehistoric sacrificial burning site (Ötz Valley, Tyrol, Austria). *Eur J Mineral*, 2004, 16: 631—640[DOI]
- Boesenberg J S, Ebel D S, Hewins R H. An experimental study of phosphoran olivine and its significance in main group pallasites. *Lunar Planet Sci*, 2004, XXXV: 1366—1367
- Kracher A. Notes on the evolution of the IIIAB/pallasite parent body. *Lunar Planet Sci*, 1983, XIV: 405—406
- Anderson A T, Greenland L P. Phosphorus fractionation diagram as a quantitative indicator of crystallization differentiation of basaltic liquids. *Geochim Cosmochim Acta*, 1969, 33: 493—505
- Newsom H E, Drake M J. Experimental investigation of the partitioning of phosphorus between metal and silicate phases: implications for the Earth, Moon and Eucrite parent body. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 93—100[DOI]
- Stolper E, Paque J M. Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende: the effects of cooling rate and maximum temperature. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1785—1806[DOI]
- Lofgren G E. A Dynamic Crystallization Model for Chondrule Melts. In: Hewins R E, Jones R H, Scott E R D, eds. *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 187—196
- Campbell A J, Simon S B, Humayun M, et al. Chemical evolution of metal in refractory inclusions in CV3 chondrites. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 67: 3119—3134[DOI]
- Clayton R N, Kieffer S W. Oxygen Isotopic Thermometer Calibrations. In: Taylor H P J, O'Neil J R, Kaplan I R, eds. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. San Antonio: Lancaster Press, 1991. 3—10
- Zolensky M, McSween H Y. Aqueous Alteration. In: Kerridge J F, Matthews M S, eds. *Meteorites and the Early Solar System*. Tucson, AZ: University of Arizona Press, 1988. 114—143
- Krot A N, Scott E D, Zolensky M E. Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites: nebular or asteroidal processing? *Meteoritics*, 1995, 30: 748—775
- Lauretta D S, Lodders K, Fegley Jr B. Experimental simulations of sulfide formation in the solar nebula. *Science*, 1997, 277: 358—360[DOI]
- Travis B J, Schubert G. Hydrothermal convection in carbonaceous chondrite parent bodies. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 240: 234—250[DOI]
- Rubin A E, Wasson J T. Chondrules, matrix and coarse-grained chondrule rims in the Allende meteorite: origin, interrelationships and possible precursor components. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1923—1937[DOI]