清镇和 Yamato 691 (EH3) 陨石中的富 FeO 硅酸盐和富 Ca, Al 包体: 太阳星云中物质迁移的证据

林杨挺^① 欧阳自远^② A. El Goresy^③

(^①中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; ^②中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; ^③Max-Planck-Institut für Chemie, 50674 Mainz, Germany. E-mail: linyt@gig.ac.cn)

摘要 采用扫描电子显微镜和电子探针, 对形成于极端还原条件下的清镇和 Yamato 691 (EH3) 顽火辉石球粒陨石进行了研究. 这两个陨石均存在富 FeO 硅酸盐和少量富 Ca, Al 包体. 绝大部分富 FeO 硅酸盐为低 Ca 辉石, 并主要以晶屑状产于细粒基质, 仅有少量产于球粒. 在清镇陨石中, 富 FeO 硅酸盐晶屑常包裹大量尘状贫 Ni 富 Cr 的金属, 它们形成于 FeO 组分的还原作用; 作为对比, 在 Yamato 691 陨石中, 仅有少数晶屑包裹尘状金属, 这种差异与清镇陨石较 Yamato 691 更还原的形成条件一致. 富 Ca, Al 包体具有与碳质球粒陨石中类似组分相同的矿物模式组成和矿物化学组成. 研究认为: (1) 富 FeO 硅酸盐晶屑可能形成于太阳星云的氧化区域, 然后迁移到顽火辉石球粒陨石形成区域; (2) 顽火辉石球粒陨石中的富 Ca, Al 包体与碳质球粒陨石中的类似组分可能具有相同的成因和源区.

关键词 太阳星云 陨石 顽火辉石球粒陨石 还原作用 迁移

高铁群顽火辉石球粒陨石(即 EH 群)具有特殊的岩石矿物学特征, 包括硅酸盐相几乎不含 FeO, 铁镍合金含零价硅(Si^0), 以及存在许多亲石元素的硫化物, 如尼宁格矿(niningerite)、陨硫钙石(oldhamite)、陨硫铁铜钾矿(djerfisherite)、闪锌矿和各种铬的硫化物等, 反映了一种极端还原的形成条件, 是揭示太阳星云在这一特殊环境下演化的最重要窗口^[1]. 该类陨石的大部分样品由于在母体中受到热变质作用的改造, 其岩石矿物学特征已发生了显著的变化. 近年从南极回收的陨石中发现许多原始的 EH3 型陨石, 但由于该类陨石的强还原矿物在地表环境下十分不稳定, 风化作用明显. 1976 年降落在我国贵州省的清镇陨石是已知最新鲜的 EH3 型陨石, 是研究该类陨石形成和演化的最理想样品.

根据清镇及其他 EH3 型陨石不透明矿物的研究, EH 群陨石可能存在氧化-还原程度不同的两个次型, 其中强还原原型的代表是清镇陨石, 弱还原原型的代表陨石是 Yamato 691(EH3)^[2]. Rambaldi 等人^[3]在清镇陨石中首次发现了富 FeO 硅酸盐, 提出它们形成于顽火辉石球粒陨石附近的区域, 并受到还原作用的改造. Bischoff 等人^[4]对一些顽火辉石球粒陨石的研究, 发现了碳质球粒陨石中特征的各种富 Ca, Al 包体和难熔矿物. 近年, 不断有在顽火辉石球粒陨石中发现富 FeO 硅酸盐和富 Ca, Al 包体的报道,

并提出原地氧化-还原条件变化或外源混入两种不同的成因模式^[5~8]. 本文通过对清镇与 Yamato 691 两个著名 EH3 陨石中富 FeO 硅酸盐的对比研究, 提出它们来自太阳星云其他区域的新证据.

1 实验结果

研究样品包括清镇陨石的 3 块光薄片(总表面积约 4.9 cm^2)和 Yamato 691 陨石的 1 块光薄片(表面积约 1.2 cm^2). 扫描电子显微镜分析和电子探针定量分析在德国马普核物理所完成, 其中扫描电子显微镜型号为 Cambridge 180S, 带能谱仪; 电子探针型号为 SEMQ, 带四道波谱仪. 矿物化学组成的定量分析由电子探针完成, 加速电压为 15 kV, 电子束流为 28 nA, 分析结果采用 Bence-Albee 方法^[9]校正.

1.1 岩石学物征

在扫描电子显微镜背散射电子图像模式下, 富 FeO 硅酸盐在以细粒顽火辉石为主要成分的样品基体中很易辨别, 它们通常呈大颗粒($40\sim 500 \mu\text{m}$)晶屑状, 少量颗粒发现于硅酸盐球粒中. 绝大部分富 FeO 硅酸盐为低 Ca 辉石, 橄榄石很少, 仅在 Yamato 691 中发现数个颗粒. 在清镇陨石中, 超过半数的富 FeO 辉石颗粒包裹大量尘状($<1 \mu\text{m}$)金属, 并沿前者的晶面分布(图 1(a)). 相反, 在 Yamato 691 中, 大部分富 FeO 辉石很少或不含金属包裹体(图 1(b)). 在清镇陨

图 1 清镇陨石和 Yamato 691 陨石的扫描电子显微镜照片

(a) 清镇陨石的富 FeO 辉石(FeO-Px)含大量尘状金属(Met), 并具有明显的沿前者晶面分布的特征. 背散射电子图像, 视域宽度 113 μm ; (b) Yamato 691 中的 1 个富 FeO 辉石晶屑, 包裹一细粒自形 SiO_2 , 且不含尘状金属(Si). 视域宽度 130 μm ; (c) 清镇陨石中的 1 个富 Ca, Al 包体碎屑, 由它形尖晶石(Sp)和富 Ca 长石(Ca-Pl)薄边组成, 细粒钙钛矿(Per)分布于尖晶石与长石之间. 视域宽度 47 μm ; (d) 清镇陨石中 1 个典型的富 Ca, Al 球粒, 中央为细粒自形镁橄榄石(Fo)与富 Ca 长石的定向连生, 向外是自形或半自形富 Ca 辉石(Di)和长柱状富 Ca 长石, 边缘为顽火辉石(En), 视域宽度 210 μm

石中发现一个富 Ca, Al 包体(以后简称 CAI)碎屑, 它具有一个由它形尖晶石构成的核和富 Ca 长石边, 一些细粒钙钛矿分布于尖晶石与长石之间(图 1(c)). 在 Yamato 691 发现由 3 个细粒(7~28 μm)尖晶石晶屑组成的角砾, 其中尖晶石包裹有钙钛矿, 而晶屑之间充填细粒蚀变产物. 另外, 在清镇陨石中发现一些富 Ca, Al 球粒, 主要由顽火辉石、富 FeO 辉石、橄榄石、富 Ca 辉石、富 Ca 长石和富 Ca, Al 粒间充填物等组成(图 1(d)).

1.2 矿物化学组成

图 2 是富 FeO 辉石的铁辉石(Fs)摩尔百分含量分布直方图, 其中清镇陨石的颗粒落在 Fs 为 6~22 范围, Fs 平均值为 11.7 ± 4.3 ; Yamato 691 中富 FeO 辉石的 Fs 组分含量明显高于前者, 且分布较离散, 落在 Fs 为 10~50 范围, Fs 平均值为 20.6 ± 8.5 . 图 3 是富 FeO

图 2 富 FeO 辉石的 Fs 成分分布直方图

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2001-46-16-1394>

图 3 富 FeO 辉石的 FeO-Cr₂O₃ 图解

辉石的 FeO-Cr₂O₃ 含量图解, 它们在 Yamato 691 中有明显较高的含量. 在清镇陨石中, 大部分富 FeO 辉石的 Al₂O₃ 含量较低(<3.7%), 但有一些颗粒富 Al₂O₃ (8.5%~14.1%), 后者主要产于富 Ca, Al 球粒中. 清镇陨石富 FeO 辉石的尘状金属含量与其 Al₂O₃ 含量有较明显的相关性, 很少或不含尘状金属的富 FeO 辉石往往具有较高的 Al₂O₃ 含量(如>3.0%). 在 Yamato 691 中, 大部分颗粒的 Al₂O₃ 含量<0.8%, 仅有少数(3/41)含 1.6%~3.0% Al₂O₃. 其他次要组分有 CaO (<5.4%), MnO (<1.7%)和 TiO₂ (<0.79%), 它们在这两个陨石中无明显的差异. 富 FeO 橄榄石仅在 Yamato 691 中分析了 4 个颗粒, 其铁橄榄石(Fa)组分的摩尔含量落在 Fa 为 11.6~17.8 范围, 次要组分有 CaO (0.32%~0.56%), Al₂O₃ (0.14%~3.58%)和 Cr₂O₃ (0.20%~1.45%).

富 Ca 辉石的化学组成落在顽透辉石范围(En₅₅~72 Wo₂₈~44Fs_{<8}), 含较高的 Al₂O₃ (1.9%~14.8%), TiO₂ (0.4%~2.2%)和 Cr₂O₃ (0.2%~1.7%), 其组成在清镇陨石与 Yamato 691 之间无明显差异. 在清镇陨石中, 富 Ca 长石的组成落在拉长石和培长石的范围(An₆₅~86). 尖晶石具有化学式 MgAl₂O₄ 的组成, 但在 Yamato 691 中含少量 FeO (0.66%~1.50%), V₂O₃ (0.39%~0.52%), Cr₂O₃ (0.19%~0.27%), TiO₂ (0.2%~0.4%)和 SiO₂ (0.07%~0.45%). 相反, 清镇陨石中的尖晶石含较低的 FeO(0.64%~0.68%)和 SiO₂(0.25%~0.43%), 且 V₂O₃, TiO₂ 和 Cr₂O₃ 含量低于电子探针检测限. 钙钛

矿因颗粒太小无法定量分析, 主要由 Ca, Ti 组成, 其他杂质含量很低. 富 FeO 辉石中的尘状金属颗粒极小, 半定量分析表明它们基本不含 Ni, 但具有明显的 Cr 含量.

2 讨论

2.1 富 FeO 硅酸盐的成因

富 FeO 硅酸盐晶屑的高 FeO 含量代表了一种相当氧化的形成条件, 而清镇和 Yamato 691 顽火辉石球粒陨石的主要硅酸盐矿物、金属相、以及各种硫化物等要求极端还原的形成条件^[1,10], 显而易见, 它们不可能形成于同一体系. 这一结论得到富 FeO 硅酸盐中存在尘状金属这一现象的进一步佐证. 这些尘状金属很可能是由富 FeO 硅酸盐的 FeO 组分在强还原条件下还原形成, 表明富 FeO 硅酸盐在顽火辉石球粒陨石形成区域的不稳定性. 上述还原反应的证据有: (1) 尘状金属仅见于富 FeO 硅酸盐, 而同一陨石中的主要矿物顽火辉石不存在类似的金属包裹体; (2) 这些金属颗粒极细小, 并沿其主矿物的晶面分布; (3) 尘状金属在化学组成上具有贫 Ni 富 Cr 的特征, 与其主矿物不含 Ni 但具有较高 Cr 含量的矿物化学组成一致. 作为对比, 同一陨石中其他产状的金属颗粒不含 Cr 而具有富 Ni (3%~8%)的矿物化学特征^[1,10].

顽火辉石球粒陨石中富 FeO 硅酸盐的成因, 至少有原地形成和外来加入两种假说. 原地形成假说认为, 富 FeO 硅酸盐颗粒的形成与顽火辉石球粒陨石区域氧化-还原条件在时间或局部空间上的波动有关^[11]. 该假说可解释不同氧化-还原条件下形成的各种组分在同一陨石中的共存, 但同时引出新的问题即星云的局部区域如何产生如此大的氧逸度变化? 清镇陨石中富 FeO 辉石的 Fs 值大致落在高铁普通球粒陨石群(即 H 群)的区间, 而 Yamato 691 中一些颗粒的 Fs 值甚至高于高铁普通球粒陨石(L, LL 群)的范围. 如果顽火辉石球粒陨石形成区域经历了由氧化向还原状态的转变过程, 这些富 FeO 硅酸盐代表了残留颗粒, 则全部颗粒都应受到明显的还原反应并形成尘状金属. 但是, 事实上 Yamato 691 的大部分富 FeO 硅酸盐几乎不含尘状金属, 尽管它们比清镇陨石中的颗粒具有更高的 Fs 值. 普通球粒陨石和碳质球粒陨石的细粒基质常具有高的 FeO 含量, 反映了其形成区域氧逸度随时间的升高. 但是, 顽火辉石球粒陨石中富 FeO 硅酸盐具有大的颗粒度和碎屑状等

形态特征,表明它们不可能是星云晚期的凝聚产物.另一方面,顽火辉石球粒陨石中的主要矿物相形成于一个相当大的温度范围,但它们均表现出强还原形成条件的特征^[1,10].这些现象都不利于顽火辉石球粒陨石中富 FeO 硅酸盐的原地形成假说.

比较合理的成因是,富 FeO 硅酸盐形成于太阳星云较氧化的区域,然后通过某种机制迁移到顽火辉石球粒陨石形成区域^[3,12].这一机制不仅可以解释富 FeO 硅酸盐在顽火辉石球粒陨石中的产出,而且与它们呈粗粒晶屑状的产出特征相一致.更为重要的是,清镇陨石和 Yamato 691 之间在富 FeO 硅酸盐的还原程度上所表现出的显著差异与外源加入假说一致.根据清镇陨石与 Yamato 691 之间不透明相矿物化学组成的系统差异(如前者金属相的 Si⁰ 含量和硫化物的 Mn 含量均高于后者)^[1,10],这两个陨石很可能形成于星云中的不同区域,并且清镇陨石的形成条件较 Yamato 691 更加还原.很显然,清镇陨石更加还原的形成条件有利于富 FeO 硅酸盐颗粒的还原反应.此外,如果富 FeO 硅酸盐在较晚阶段才迁移加入 Yamato 691 陨石的形成区域,则由于其反应时间短和星云温度较低等原因也可造成其还原反应特征不明显的现象.

Yamato 691 中富 FeO 辉石的平均 Fs 高于 H 群普通球粒陨石,并落在 L 群范围.因此, L 群球粒陨石有可能是顽火辉石球粒陨石中富 FeO 硅酸盐的源区.清镇陨石中富 FeO 辉石的平均 Fs 值较低,这与它们受到明显的还原反应,使相当一部分 FeO 被还原形成金属 Fe 有关.但是,上述假说还不能说明富 FeO 硅酸盐中橄榄石相对辉石明显缺失的现象,不能排除富 FeO 硅酸盐来自其他未知氧化区域的可能.富 FeO 硅酸盐的迁移可能与太阳星云中的某些过程有关,如原始太阳强烈的 X 射线引发的喷射^[13]可将尘埃从靠近太阳区域迅速驱赶至小行星带^[14].

2.2 富 Ca, Al 包体的成因

清镇陨石和 Yamato 691 中富 Ca, Al 包体均呈角砾状,表明它们可能不是原地成因.特别重要的是这些 CAI 均具有明显的蚀变特征,进一步反映它们在顽火辉石球粒陨石形成区域的不稳定性.其他顽火辉石球粒陨石的 CAI 同样受到明显的蚀变改造^[6],尤其是最近在 Sahara 97159 (EH 3) 陨石中发现的大量 CAI 及其碎屑无一例外受到强烈的后期蚀变^[8].包括清镇和 Yamato 691 在内的顽火辉石球粒陨石中的

CAI,而在矿物模式组成和矿物化学组成上与碳质球粒陨石中同类组分也极为相似.不仅如此,最新的研究还发现这些产于不同类型陨石中的 CAI 具有相同的氧同位素组成,在 $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解中均落在一条斜率约为 1 的直线上^[15,16].最合理的解释是全部 CAI 具有相同的成因并来自同一源区.

与 CAI 类似,富 Ca, Al 球粒常见于碳质球粒陨石.因此,它们同样可能是顽火辉石球粒陨石中同类组分的源区.这一推论与清镇陨石的一些富 Ca, Al 球粒含富 FeO 辉石是一致的.相反,如果富 Ca, Al 球粒形成于顽火辉石球粒陨石的强还原区域,其硅酸盐相应不含或很少含 FeO.如图 1(d)所示,清镇陨石中富 Ca, Al 球粒含较高的橄榄石,与该陨石特征的 Mg 质硅酸盐球粒有显著差异.相反,富橄榄石球粒常见于普通球粒和碳质球粒陨石.此外,CAI 和富 Ca, Al 球粒的外源成因还与富 FeO 硅酸盐由星云其他氧化区域迁移加入的模式相一致.

3 结论

清镇和 Yamato 691 陨石的富 FeO 硅酸盐不大可能代表它们残留的初始物质,也与其形成区域星云氧化条件的不均一性或波动的假说不一致.比较合理的解释是,这些富 FeO 硅酸盐形成于太阳星云的氧化区域,然后在星云冷凝吸积阶段或之前通过某些过程迁移加入到顽火辉石球粒陨石的形成区域.在强还原条件下,富 FeO 硅酸盐的 FeO 组分被还原形成尘状贫 Ni 金属.清镇陨石和 Yamato 691 陨石之间富 FeO 硅酸盐还原程度的明显差异与清镇陨石更还原的形成条件一致.富 Ca, Al 球粒也含富 FeO 硅酸盐,因此同样可能是来自太阳星云的氧化区域.富 Ca, Al 包体与碳质球粒陨石中的同类组分具有完全相同的矿物模式组成和矿物化学组成特征,表明两者具有相同的成因和源区.

致谢 德国马普核物理所的 J. Janicke 先生对本文的实验分析提供了技术帮助,作者表示感谢.本工作受国家杰出青年科学基金(批准号:40025311)资助.

参 考 文 献

- 林杨挺, El Goresy A, 欧阳自远. 清镇顽火辉石球粒陨石(EH3)不透明相的岩石、矿物学研究. 地球化学, 1995, 24: 76~88
- Ehlers E, El Goresy A. Normal and reverse zoning in niningerite: A novel key parameter to the thermal histories of EH-chondrites. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 877~887
- Rambaldi E R, Housley R M, Rajan R S. Occurrence of oxidized

- components in Qingzhen enstatite chondrite. *Nature*, 1984, 311: 138~140
- 4 Bischoff A, Keil K, Stöffler D. Perovskite-hibonite-spinel-bearing inclusions and Al-rich chondrules and fragments in enstatite chondrites. *Chem Erde*, 1985, 44: 97~106
- 5 Fagan T J, Krot A N, Keil K. FeO-rich silicates in EH3 and EL3 chondrites: Evidence for variations in redox conditions in enstatite chondrite-forming region? *Lunar & Planet Sci*, 1999, XXX: 1523
- 6 Fagan T J, Krot A N, Keil K. Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (I): Mineralogy and textures. *Meteorit Planet Sci*, 2000, 35: 771~781
- 7 Guan Y, Huss G R, MacPherson G J, et al. Calcium-aluminum-rich inclusions from enstatite chondrites: Indigenous or foreign? *Science*, 2000, 289: 1330~1333
- 8 Kimura M, Lin Y, Hayegon H. Unusually abundant refractory inclusions and FeO-rich silicates in an EH3 chondrite, Sahara 97159 (abstract). *Meteorit Planet Sci*, 2000, 35: A87
- 9 Bence A E, Albee A L. Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J Geol*, 1968, 76: 382~403
- 10 El Goresy A, Yabuki H, Ehlers K, et al. Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Proc NIPR Symp Antarct Meteorit*, 1988, 1: 65~101
- 11 Rambaldi E R, Rajan R S, Wang D, et al. Evidence for relict grains in chondrules of Qingzhen, an E3 type enstatite chondrite. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 66: 11~24
- 12 Weisberg M K, Prinz M, Fogel R A. The evolution of enstatite and chondrules in unequilibrated enstatite chondrites: Evidence from iron-rich pyroxene. *Meteoritics*, 1994, 29: 362~373
- 13 Shu F H, Shang H, Glassgold A E, et al. X-rays and fluctuating X-winds from protostars. *Science*, 1997, 277: 1475~1479
- 14 Krot A N, Meibom A, Russell S S, et al. A new astrophysical Setting for chondrule formation. *Science*, 2001, 291: 1776~1779
- 15 Guan Y, McKeegan K D, MacPherson G J. Oxygen isotopes in calcium-aluminum-rich inclusions from enstatite chondrites: New evidence for a single CAI source in the solar nebula. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 181: 271~277
- 16 Fagan T J, McKeegan K D, Krot A N, et al. Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (II): Oxygen isotopes. *Meteorit Planet Sci*, 2001, 36: 223~230

(2001-03-12 收稿, 2001-06-05 收修改稿)