

火星陨石NWA 13106中铁钛氧化物微结构特征 及其氧逸度指示

陈淳怡^{1,2}, 徐于晨^{1*}, 刘洋^{1,2}

(1. 中国科学院国家空间科学中心, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049)

摘要: 辉玻无球粒陨石的氧逸度是示踪其母体岩浆氧化还原环境演化过程的关键指标。铁钛氧化物温度-氧逸度计因铁钛氧化物的广泛分布、高灵敏度和高精度等特点, 成为玄武质辉玻无球粒陨石氧逸度研究中应用最广泛的测定体系。NWA 13106陨石是一块新发现的玄武质辉玻无球粒火星陨石 (Shergottite), 具有次辉绿结构, 并发育有不同产状的铁钛氧化物。其中, 钛磁铁矿固溶体普遍具有典型的出溶结构, 根据出溶片晶的分布, 可以划分为夹层型、网格型和复合型。基于扫描电镜的岩相学观察, 铁钛氧化物的产状包括两种: 1) 出溶片晶宽度 $<1\ \mu\text{m}$ 的钛磁铁矿固溶体, 普遍与原生钛铁矿共生; 2) 出溶钛铁矿片晶宽度 $>2\ \mu\text{m}$ 的钛磁铁矿固溶体, 且未见与原生钛铁矿共生。本文利用电子探针对NWA 13106开展矿物成分分析, 对通过Mg/Mn平衡检验的铁钛氧化物矿物对 (钛磁铁矿固溶体-钛铁矿和钛铁矿-磁铁矿) 采用Sauerzapf模型估算其温度和氧逸度。研究表明, NWA 13106陨石中的铁钛氧化物大致经历了三个演化阶段: 1) 当温度处于 $1016\sim 1167\ ^\circ\text{C}$, 氧逸度 ΔQFM 值为 $-0.44\sim -0.18$ 时, 钛磁铁矿结晶, 并与钛铁矿共生; 2) 当温度降至 $868\sim 909\ ^\circ\text{C}$, 氧逸度 ΔQFM 值为 $+0.43\sim +0.66$, 钛磁铁矿出溶形成宽度 $>2\ \mu\text{m}$ 的钛铁矿, 这一阶段为高温亚固相氧化-出溶再平衡; 3) 当温度持续下降至约 $650\sim 868\ ^\circ\text{C}$ 时, 钛磁铁矿出溶形成亚微米级 ($<1\ \mu\text{m}$) 的钛铁矿片晶, 这属于低温扩散主导下的再平衡。经研究发现, 铁钛氧化物成分的不均一性是影响其温度-氧逸度计使用的关键因素, 会导致温度和氧逸度估算出现偏差。基于上述研究, 本文还进一步明确了铁钛氧化物温度-氧逸度计使用的适用性条件, 并针对玄武质辉玻无球粒陨石中铁钛氧化物温度-氧逸度计的使用, 提出了标准化操作流程的建议。

关键词: 玄武质辉玻无球粒陨石; 铁钛氧化物; 亚固相; 出溶结构; 氧逸度

中图分类号: P148 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-4734(2025)06-1197-15

第一作者: 陈淳怡, 女, 2000年生, 硕士研究生, 从事行星化学研究。E-mail: chentingyi23@mails.ucas.ac.cn。

Microstructures of Fe-Ti oxides in Martian meteorite NWA 13106: implications for oxygen fugacities

CHEN Tingyi^{1,2}, XU Yuchen^{1*}, LIU Yang^{1,2}

(1. National Space Science Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences College of Earth and Planetary Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) of basaltic shergottites serves as a key indicator for tracing the redox evolution of their parental magma. The Fe-Ti oxide thermometer- $f\text{O}_2$ barometer has become the predominant approach for determining the oxygen fugacity of basaltic shergottites, due to its exceptional sensitivity, measurement precision, and the widespread occurrence of Fe-Ti oxides. NWA 13106, a newly discovered basaltic shergottite, displays a sub-augite structure with Fe-Ti oxides in diverse textural features. Titanomagnetite solid solutions in this sample generally display exsolution textures, including sandwich-, trellis-, and composite-type morphologies. Petrographically, two types of Fe-Ti oxide assemblages are

收稿日期: 2025-07-28。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 42430210); 中国科学院青年创新促进会 (编号: 2022147)。

*通信作者, E-mail: xuyuchen@nssc.ac.cn。

identified: (1) titanomagnetite solid solutions with fine exsolution lamellae ($<1\ \mu\text{m}$), commonly coexisting with primary ilmenite; and (2) titanomagnetite solid solutions with coarse exsolved ilmenite lamellae ($>2\ \mu\text{m}$), without associated primary ilmenite. Through application of the Sauerzapf model with Mg/Mn equilibrium criteria, we reconstruct three evolutionary stages of Fe-Ti oxides in NWA 13106: (1) crystallization of titanomagnetite at temperatures of $1016\text{--}1167^\circ\text{C}$ under relatively reduced condition ($\Delta\text{QFM} = -0.44$ to -0.18), coexisting with ilmenite; (2) subsequent cooling to $868\text{--}909^\circ\text{C}$ accompanied by oxygen fugacity increased to $\Delta\text{QFM} = +0.43$ to $+0.53$, leading to exsolution of ilmenite lamellae from titanomagnetite; (3) further cooling to $650\text{--}868^\circ\text{C}$ resulted in exsolution of titanomagnetite forming sub-micron ($<1\ \mu\text{m}$) ilmenite lamellae in a diffusion-dominated process. This study highlights that compositional heterogeneity in Fe-Ti oxides can significantly affect the reliability of temperature- $f\text{O}_2$ determinations, causing deviations in both values. Based on these findings, the study further establishes applicability criteria for the Fe-Ti oxide thermometer- $f\text{O}_2$ barometer and provides specific procedural recommendations for its application to basaltic shergottites.

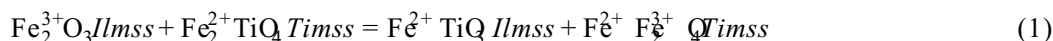
Keywords: basaltic shergottite; Fe-Ti oxides; sub-solidus; exsolution texture; oxygen fugacity

辉玻无球粒陨石 (Shergottites, S型陨石) 是火星陨石中最常见的类型, 是火星幔部分熔融产生的岩浆上涌喷发至表面或侵入火星壳结晶而形成的^[1,2]。不同辉玻无球粒陨石在岩相结构、矿物组成和化学成分等方面都存在显著的差异^[3]。辉玻无球粒陨石氧逸度 ($f\text{O}_2$) 的演化会受到火星幔源初始氧化还原状态^[4]、岩浆分异过程以及脱气过程^[5]等多因素的影响。不同辉玻无球粒陨石的氧逸度变化较大 (ΔQFM 值为 $-4\sim+1$)^[2,6-9]。即使在同一样品中, 采用不同氧逸度计计算所得的氧逸度也存在差异; 以 NWA 1068 为例, 基于铁钛氧化物温度-氧逸度计与橄榄石-辉石-尖晶石氧逸度计所获得的 $f\text{O}_2$ 值可相差约 3 个 ΔQFM 单位^[10]。研究认为, 这一偏差可能源于不同矿物组合记录了岩浆演化不同阶段的氧逸度^[10], 也可能受到矿物之间平衡状态的影响^[8]。因此, 开展辉玻无球粒陨石的氧逸度研究是示踪其母体岩浆氧化还原环境演化过程的关键指标, 可为理解其岩浆结晶作用提供重要的约束。

根据岩相学结构和矿物组合等特征, 辉玻无球粒陨石可细分为 5 个亚类: 玄武质、橄榄石斑晶质、嵌晶质、辉长质和橄榄石辉长岩质^[11-14]。玄武质辉玻无球粒陨石通常具有典型的玄武质结构, 橄榄石含量通常低于 5%, 根据其稀土元素 (REE) 配分模式主要划分为富集型 (如 Shergotty)^[15] 与亏损型 (如 QUE 94201)^[16]。二者在放射性同位素组成上亦呈现出系统性差异: 富集型样品通常具有较高的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{207,206,208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值, 以及相对较低的初始 $^{142,143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 与 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值; 而亏损型样品则反之。目前仅发现极少数过渡型陨石样本 (如 NWA 480)^[17], 其稀土元素配分模式与同位素组成均介于两者之间, 指示火星幔存在化学分异的储库。研究表明, 玄武质辉玻无球粒陨石的氧逸度波动亦较大, $f\text{O}_2$ 数值的变化范围为 $\Delta\text{QFM} = -4\sim+1$ ^[6-10,18], 是火星幔源性质与浅部分异改造共同作用的结果^[7,8,10,18]。目前, 开展玄武质辉玻无球粒陨石氧逸度定量分析的方法大致有三种: 1) 单斜辉石 Eu 氧逸度计^[19,20]; 2) 铁钛氧化物温度-氧逸度计^[21,22]; 3) 橄榄石-辉石-尖晶石氧逸度计^[10,23-26]。在各类氧逸度计中, 铁钛氧化物组合因其在基性岩浆中的广泛分布、对 $f\text{O}_2$ 变化的高灵敏度且精度显著优于单矿物模型, 成为玄武质辉玻无球粒陨石氧逸度研究中应用最广泛的测定体系。铁钛氧化物温度-氧逸度计记录的是岩浆演化晚期至次固相阶段的条件, 可以有效揭示岩浆在晚期结晶过程中的氧化还原状态, 从而为理解岩浆演化过程提供重要约束。前人应用该方法计算获得的玄武质辉玻无球粒陨石的氧逸度变化范围约为 $\Delta\text{QFM} = -3.5\sim+1$ ^[7-10,18]。

铁钛氧化物温度-氧逸度计的建立基于两种不同氧化态端元矿物之间的氧化还原平衡反应。其中, 立方晶系的磁铁矿 (Fe_3O_4)-钛铁尖晶石 (Fe_2TiO_4) 系列为相对还原端元, 三方晶系的赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-钛铁矿 (FeTiO_3) 系列为相对氧化端元。铁钛氧化物温度-氧逸度计的定量模型是通过计算端元组分活度建立的^[21,22,27,28]。该模型以立方氧化物相中磁铁矿端元活度 (a_{Mt}) 和三方氧化物相中赤铁矿端元活度 (a_{Hem}) 为关键参数。当氧化还原条件变化时, 两系列氧化物间的平衡关

系可表示为(反应式(1)):



在降温(及氧化)过程中,立方晶系的磁铁矿(Fe_3O_4)-钛铁尖晶石(Fe_2TiO_4)系列(简称为钛磁铁矿固溶体, Timss)趋向富集 Fe^{3+} ,三方晶系的赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-钛铁矿(FeTiO_3)系列(简称为钛铁矿固溶体, Ilmss)趋向富集 Fe^{2+} 与 Ti^{4+} 。随着体系温度持续降低,这两类固溶体逐渐向各自的端元组分(Timss: 磁铁矿/钛铁尖晶石; Ilmss: 赤铁矿/钛铁矿)演化^[29]。

岩相学研究表明,玄武质辉玻无球粒陨石中铁钛氧化物在自形程度、粒度分布、矿物共生关系等均展现出非均一性特征。一方面,不同陨石样品之间存在差异:部分样品(如NWA 11255、Dar al Gani 476)^[7,9]中的铁钛氧化物多呈自形或半自形颗粒,而另一些样品中则多见细小他形颗粒(如JaH 479)^[7]或发育复杂的出溶结构(如NWA 5298)^[30]。另一方面,在同一样品的不同区域,也常见出溶结构与零散细小他形颗粒共存的现象(如NWA 8656、NWA 2975)^[31,32]。研究认为,这些差异主要受三大因素控制:其一,岩浆冷却速率。快速冷却会导致形成细小且不均一出溶结构的形成,而缓慢冷却则有利于自形颗粒及宽片晶的发育^[33]。其二,母岩浆氧逸度条件。氧逸度的高低会直接影响铁钛氧化物固溶体的出溶机制,决定其最终的平衡状态^[34];其三,后期地质作用。冲击变质或热液事件等地质过程可能会引发局部再平衡,造成成分不均一^[35]。因此,对玄武质辉玻无球粒陨石开展详细的岩相学特征观察,并准确测定两类固溶体的端元组分活度,是获得可靠氧逸度的关键。

本研究以玄武质辉玻无球粒陨石NWA 13106为研究对象,通过对样品中的钛铁氧化物进行详细的岩相学和地球化学特征分析,深入理解铁钛氧化物产状特征及其对氧逸度计应用的影响,为玄武质辉玻无球粒陨石中铁钛氧化物的温度和氧逸度测定提供重要的分析测试依据。

1 样品与实验方法

1.1 样品介绍

火星陨石NWA 13106为发现型玄武质辉玻无球粒陨石,于2019年1月19日发现于西北非的摩洛哥地区。该陨石仅发现1块碎块,重量为320 g,具有较高的冲击变质程度和较低的风化程度^[36]。本研究中制备了1个一英寸光薄片,用于开展岩相学观察和矿物成分分析工作。

1.2 岩相学观察与矿物化学分析

岩相学特征分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成。采用的是Thermo-Fisher Apreo(配备Bruker XFlash 60能谱仪探测器)和FEI NovaSEM 450(配备Oxford Instruments X-MAXN80 X射线能谱仪)场发射扫描电镜。基于Maps和Nanomin自动化矿物分析系统,获得了光薄片的背散射全拼图和X射线假彩色合成图,并完成了矿物识别及其模式丰度统计。此外,对局部区域进行了高分辨背散射电子图像分析,分析过程中使用的加速电压为10~20 keV,束流强度为6~10 nA。

铁钛氧化物的矿物定量分析在中国地质大学(武汉)完成,采用配备4道波谱仪的JEOL JXA-8230电子探针。工作电压为15 keV,束流为10 nA,束斑大小根据矿物粒度和产状进行调整。对于粒度>2 μm 的原生钛铁矿单颗粒,以及出溶结构中宽度>2 μm 的钛铁矿片晶和磁铁矿主晶,采用束斑为2~3 μm 的单点分析;对于出溶片晶宽度<1 μm 的钛磁铁矿固溶体,则采用4~6 μm 的大束斑,在出溶条带平均的区域多次打点,并取平均值以代表其整体组分。分析标样及分析检测限(单位: $\times 10^{-6}$)为正长石标定K(83),透辉石标定Ca(115)和Mg(123),金红石标定Ti(285),硬玉标定Na(138)和Al(152),橄榄石标定Si(189),铬铁矿标定Cr(252),蔷薇辉石标定Mn(240),石榴石标定

Fe(282), 硅化镍标定Ni(222), 磷灰石标定P(145)。基体校正采用ZAF法。

1.3 铁钛氧化物温度-氧逸度计模型

经典的铁钛氧化物温度-氧逸度计模型主要包括三种: Ca-QUIF模型^[28]、Ghiorso-Sack模型^[21,37]和Sauerzapf模型^[22]。随着铁钛氧化物温度-氧逸度计在火星陨石氧逸度计算中的广泛应用, 早期的Ca-QUIF模型由于未考虑Cr置换效应, 导致其估算的氧逸度和温度均显著偏低, 目前已被引入Cr热力学校正的新模型取代。Ghiorso和Sack^[37]于1991年提出的 Fe_2O_3 - FeTiO_3 二元体系模型^[37] (简称为Ghiorso-Sack(1991)模型), 由于未能充分考虑阳离子有序化数据所揭示的占位规律, 导致其理论预测存在偏差, 使用率较低^[38]。2008年, Ghiorso和Sack^[21]通过整合 MgTiO_3 - MnTiO_3 - Al_2O_3 多元相平衡, 并进行短程有序校正, 对Ghiorso-Sack(1991)模型进行了改进^[37] (简称为Ghiorso-Sack(2008)模型^[21])。然而, 该模型在处理Mg、Mn和Al等微量元素时仅采用投影近似, 未能考虑它们在不同矿物相中的占位规律及对 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 平衡的影响, 导致其估算的温度对这些元素的含量变化较为敏感, 不确定性可达50~100 °C。此外, 模型亦未考虑岩浆快速冷却过程中亚稳态冻结效应的影响^[39], 进一步限制了其应用的准确性。相比之下, Sauerzapf等^[22]基于近200组高温实验数值建立的模型^[22] (简称为Sauerzapf模型) 具有明显优势。该模型基于广泛的实验数据, 将研究体系扩展至Fe-Ti-Mg-Al-O, 并系统考察了Mg和Al的进入效应, 估算精度显著提高。同时, Sauerzapf模型^[22]的实验校准涵盖了800~1300 °C的温度范围, 能够满足大部分玄武质辉玻无球粒陨石的研究需求。本研究选择Sauerzapf模型^[22]进行温度-氧逸度估算, 并采用Ghiorso-Sack(2008)模型^[23]进行辅助验证。

Bacon等^[40]的研究认为, 只有通过磁铁矿-钛铁矿Mg/Mn分配系数检验的铁钛氧化物, 才能用于估算其形成温度和氧逸度。这种分配系数的检验方式是基于统计学的经验方法得出的。通过平衡拟合回归方程进行验证, 相关系数 $r=0.99$ (公式(2)):

$$\log \text{Mg} / \text{Mn}_{\text{mt}} = 0.9317 \log \text{Mg} / \text{Mn}_{\text{ilm}} - 0.0909 \quad (2)$$

随后, Hou等^[33]的研究提出了不同的观点。他们设计了两阶段实验来研究铁钛氧化物的再平衡行为: 第一阶段, 200 MPa压力下, 使富铁玄武质岩浆 ($\text{SiO}_2 \approx 54\%$) 在不同温度 (900~1000 °C) 和氧逸度 (FMQ+1~FMQ+3.3) 中进行平衡结晶, 制备出含磁铁矿-钛铁矿的初始样品, 作为后续实验的初始样品和对照组; 第二阶段, 选取1000 °C/FMQ+1和1000 °C/FMQ+3条件下形成的样品, 将其置于不同的温度-氧逸度环境 (包括氧化、降温、降温+还原和降温+氧化), 分别进行1、10和100 h的再平衡实验。研究结果显示, 尽管两相矿物在1 h内即对环境变化产生化学响应, 且通过了Mg/Mn平衡检验, 但Fe-Ti元素在两相间的扩散和分配仍可能未达到平衡, 指示Mg/Mn判据或存在伪平衡效应。因此, 在判断矿物平衡状态时, 不宜仅依赖Mg/Mn平衡测定结果, 而应结合样品的岩相学结构、成分分布特征以及不同区域的系统对比, 以有效识别并排除非平衡区域。

本研究基于详细的岩相学观察, 选取可能达到平衡的矿物共生区域进行Mg/Mn平衡检验。对于通过平衡检验的铁钛氧化物矿物对, 分别采用Sauerzapf模型和Ghiorso-Sack(2008)模型进行温度和氧逸度计算。Sauerzapf模型采用Wang等^[41]文献提供的基于VBA宏的Excel模板完成; Ghiorso&Sack(2008)模型通过本地部署的开源软件环境实现 (来源: <https://gitlab.com/ENKI-portal/app-fe-ti-oxide-geotherm>)。

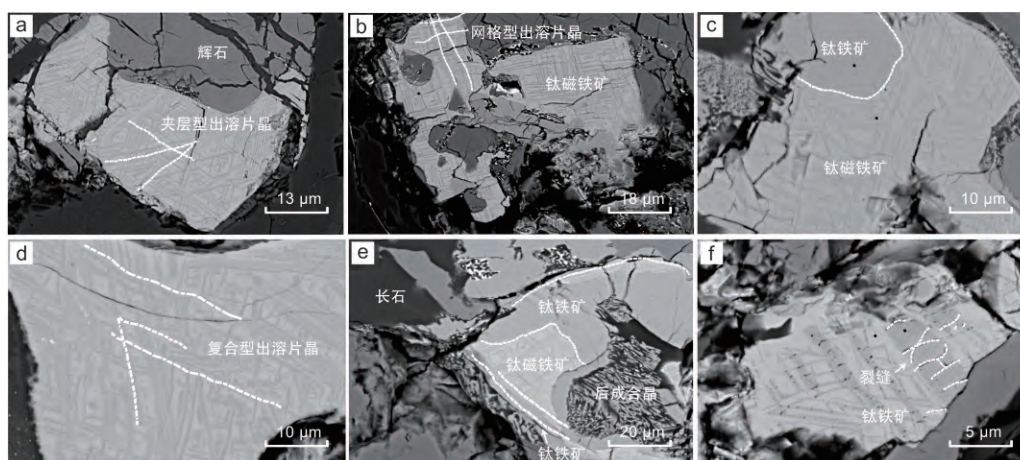
2 实验结果与讨论

2.1 岩相学特征

NWA 13106具有玄武质辉玻无球粒陨石的典型次辉绿结构, 其主要矿物为辉石 (57.03%, 面

积分数)和熔长石(34.18%)。次要矿物包括铁钛氧化物(2.02%, 钛铁矿和钛磁铁矿)、磷酸盐矿物(1.82%)和二氧化硅相(1.62%);此外,含少量副矿物,如磁黄铁矿、斜锆石和铁橄榄石等。

钛磁铁矿固溶体颗粒多呈半自形-他形粒状,最大粒径约1 mm,普遍发育清晰的出溶结构,为磁铁矿主晶与钛铁矿出溶片晶共生。根据钛铁矿出溶片晶的产状特征,可将钛磁铁矿固溶体划分为三类:1)夹层型,出溶片晶宽度普遍<1 μm (图1a),仅少量片晶宽度>2 μm 且多伴随裂隙发育(图1f)。此类结构在玄武质辉玻无球粒陨石中较为常见,如QUE 94201^[8]、NWA 12262^[7];2)网格型,钛铁矿片晶(宽度多<1 μm)相互垂直交织,形成方格状网络结构(图1b),类似结构可见于NWA 480^[17];3)复合型,夹层型与网格型结构复合出现(图1d),形成复杂的出溶形貌。此外,还观察到了与钛磁铁矿固溶体共生的他形粒状钛铁矿,其粒度较大(10~60 μm),为非出溶成因(图1c, e),类似结构在NWA 5298^[42]、Los Angeles陨石^[18]中亦有报道。



a. 夹层型出溶片晶; b. 网格型出溶片晶; c. 原生钛铁矿与钛磁铁矿对; d. 复合型出溶片晶; e. 钛磁铁矿边缘发育钛铁矿片晶; f. 夹层型出溶片晶(含较宽钛铁矿出溶片晶)。

图1 NWA 13106铁钛氧化物背散射图

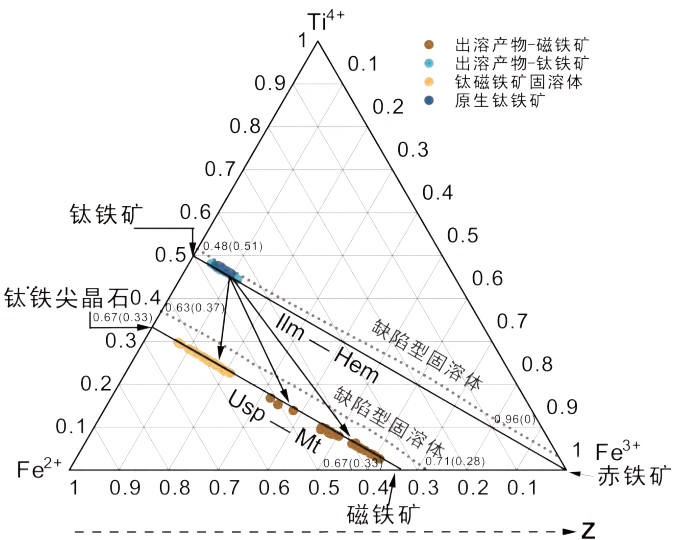
Fig. 1. Backscattered electron (BSE) images of the Fe-Ti Oxides in Sample NWA 13106

2.2 矿物化学特征

本研究对样品中的三种主要铁钛氧化物矿物相(钛磁铁矿固溶体、钛铁矿和磁铁矿)开展了系统的电子探针显微分析(EPMA)。其化学成分分布如图2所示,代表性颗粒的元素分析结果见表1。

非出溶成因钛铁矿呈他形粒状产出(图1c),成分相对均匀: $w(\text{TiO}_2)$ 值为47.7%~49.8%、 $w(\text{TFeO})$ 值为48.4%~51.2%,含微量 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (0.01%~0.27%)、 $w(\text{MgO})$ (0.03%~0.10%)、 $w(\text{MnO})$ (0.49%~0.86%)和 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ (0.01%~0.27%)。其端员组成为 $\text{Ilm}_{81\sim 89}\text{Mt}_{10\sim 17}$, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 约为0.14。

对于出溶片晶宽度<1 μm 的钛磁铁矿固溶体,采用大束斑(4~6 μm)模式对其整体化学成分进行分析。分析均选在条带均匀的区域进行,通过多次测量取平均值以代表其成分。分析结果显示,其化学组成范围: $w(\text{TiO}_2)$ 值为23.6%~28.6%, $w(\text{FeO})$ 值为52.2%~57.1%、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 值为13.6%~20.3%, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 约为0.22。需特别说明,上述分析均属于经Mg/Mn平衡判据确认的平衡结构区域,已排除非平衡区域结果(详见2.3节)。前人研究中,不同玄武质辉玻无球粒陨石中钛磁铁矿固溶体的成分差异显著:NWA 8159中钛磁铁矿的 TiO_2 含量极低(<0.6%,质量分数),接近纯磁铁矿端元^[44];NWA 5298中钛磁铁矿的 $w(\text{TiO}_2)$ 值约21.9%, $w(\text{TFeO})$ 值约73.4%^[30];而NWA 10299



Z方向代表氧逸度升高；图中“缺陷型固溶体”指在高温低氧逸度条件下，钛磁铁矿固溶体因晶格中阳离子空位的代位机制形成的结构类型^[43]；据文献^[43]改。

图2 NWA 13106铁钛氧化物化学组成成分分布图
Fig. 2. The chemical compositions of Fe-Ti oxides in Sample NWA 13106

表 1 代表性铁钛氧化物主量元素成分分析结果
Table 1. Analytical results of major elements of representative Fe-Ti oxides

| | 非出溶成因 | | 出溶成因 | |
|-----------------------------------|---------|--------|---------|-------|
| | 钛磁铁矿固溶体 | 钛铁矿 | 钛铁矿（出溶） | 磁铁矿 |
| SiO ₂ /% | 0.04 | 0.17 | 0.08 | 0.07 |
| TiO ₂ /% | 27.69 | 48.51 | 49.80 | 10.19 |
| Al ₂ O ₃ /% | 1.25 | 0.10 | 0.01 | 2.20 |
| Cr ₂ O ₃ /% | 0 | 0.02 | 0.03 | 0 |
| FeO/% | 68.92 | 50.33 | 49.22 | 83.27 |
| MnO/% | 0.51 | 0.77 | 0.79 | 0.37 |
| MgO/% | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 0.05 |
| CaO/% | 0 | 0.05 | 0 | 0 |
| P ₂ O ₅ /% | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 求和/% | 98.49 | 100.04 | 99.99 | 96.17 |
| Si原子个数 | 0.002 | 0.004 | 0.002 | 0.003 |
| Ti原子个数 | 0.776 | 0.916 | 0.943 | 0.286 |
| Al原子个数 | 0.055 | 0.003 | 0 | 0.09 |
| Cr原子个数 | 0 | 0 | 0.001 | 0 |
| Fe ²⁺ 原子个数 | 1.757 | 0.899 | 0.927 | 1.275 |
| Fe ³⁺ 原子个数 | 0.390 | 0.157 | 0.109 | 1.325 |
| Mn原子个数 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.012 |
| Mg原子个数 | 0.004 | 0.003 | 0.001 | 0.003 |
| Ca原子个数 | 0 | 0.001 | 0 | 0 |
| P原子个数 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 阳离子个数 | 3.000 | 2.000 | 2.000 | 3.000 |

注：钛磁铁矿、磁铁矿与钛铁矿中Fe₂O₃(Fe³⁺)与FeO(Fe²⁺)分别按照其理想化学成分以及电价守恒原则由总铁含量（ΣFeO）分配得到^[45]。

中钛磁铁矿的 $w(\text{TiO}_2)$ 值约24.9%、 $w(\text{TFeO})$ 值约69.7%^[7], 与本研究NWA 13106的结果相似。

钛磁铁矿固溶体中宽度 $>2\ \mu\text{m}$ 的钛铁矿片晶的化学组成与非出溶成因的钛铁矿相当。具体化学组成如下: $w(\text{TiO}_2)$ 值为46.5%~50.1%、 $w(\text{TFeO})$ 值为48.5%~50.9%, 并含有微量 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (0.02%~0.10%)、 $w(\text{MgO})$ (0.02%~0.21%)、 $w(\text{MnO})$ (0.50%~0.86%) 和 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ($\leq 0.03\%$)。其端员组成为 $\text{Ilm}_{80\sim 91}\text{Mt}_{8\sim 18}$, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值约为0.05。本研究中钛铁矿的化学成分与其他玄武质辉玻无球粒陨石的典型范围一致。例如, NWA 5298的钛铁矿化学组成: $w(\text{TiO}_2)$ 值为51.3%~51.6%、 $w(\text{TFeO})$ 值为46.0%~46.3%^[32]; NWA 10299的钛铁矿化学组成: $w(\text{TiO}_2)$ 值为48.6%~51.9%、 $w(\text{TFeO})$ 值约为47.1%~48.8%^[31]。

钛磁铁矿固溶体出溶结构中磁铁矿的成分变化较大, 其主量元素含量范围为: $w(\text{FeO})$ 34.3%~45.6%、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 45.8%~64.2%、 $w(\text{TiO}_2)$ 2.75%~16.0%。另含微量 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (0.50%~3.93%)、 $w(\text{MnO})$ (0.14%~0.40%)、 $w(\text{MgO})$ (0.14%~0.37%) 和 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ($\leq 0.20\%$), 且 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值约为0.54。

2.3 氧逸度

在系统的岩相学观察下, 本研究在光薄片上重点选取了10处具有典型出溶结构(夹层型与复合型结构)的钛磁铁矿固溶体区域进行分析。具体包括: 1) 出溶片晶宽度 $<1\ \mu\text{m}$ 的钛磁铁矿固溶体与非出溶型钛铁矿构成的共生组合(7处, 如图1c); 2) 钛磁铁矿固溶体中发育的宽度 $>2\ \mu\text{m}$ 的钛铁矿出溶片晶和磁铁矿主晶的组合(3处, 如图1f)。通过对这些区域开展电子探针成分分析, 并依据Mg/Mn平衡判据进行检验, 最终筛选出7组符合平衡条件的矿物对, 并利用该数据进行温度和氧逸度估算。

针对第一种产状钛磁铁矿固溶体与非出溶型钛铁矿的共生组合, 本研究分别测定了两者的化学成分。对钛磁铁矿固溶体进行多次测量, 筛选出的数据均满足单分析点波动值 $<3\%$ (钛磁铁矿固溶体, 多次测量的 $w(\text{TiO}_2)$ 值, 标准差/平均值 $<3\%$), 通过了Mg/Mn平衡检验, 且单点温度变异系数(即计算的温差/温度平均值) $<0.07\%$ 。基于这些数据, 夹层型与复合型结构钛磁铁矿固溶体估算的温度和氧逸度变化范围一致, 结晶温度范围为1016~1167 °C, 氧逸度 ΔQFM 值为-0.44~-0.18。网格型结构的磁钛铁矿固溶体数量少, 且未见其与非出溶型钛铁矿共生, 无法用于温度和氧逸度估算。然而, 其大束斑成分测量结果与夹层型和复合型结构的一致, 表明不同产状的原生钛磁铁矿可能形成于同一时期, 这一结果与前人研究结果相符^[34]。因此, 研究认为该产状特征及其对应的分析结果有效记录了铁钛氧化物结晶时的温度和氧逸度条件。

通过对第二种产状, 即出溶结构中宽度 $>2\ \mu\text{m}$ 的钛铁矿片晶与共生的磁铁矿, 基于其化学成分计算获得的形成温度为868~909 °C, 氧逸度 ΔQFM 值为+0.43~+0.66。这一结果与前人研究中提到的钛铁矿和磁铁矿在冷却过程中随着氧逸度增加和温度缓慢下降而发生固溶体分离的动力学过程相吻合^[34]。因此, 该产状特征及其计算结果反映的是铁钛氧化物体系在亚固相再平衡条件下的温度和氧逸度。

两种热力学模型的计算结果呈现出较好的一致性。在结晶温度方面, Sauerzapf模型与Ghiorso-Sack(2008)模型的估算结果高度吻合(表2)。在相同模型和相同产状类型中, 观测到的温度波动约30~60 °C, 处于铁钛氧化物温度-氧逸度计的合理误差范围内。具体而言, Sauerzapf模型在 $X'\text{ilm}\leq 0.95$ 条件下的合理误差约为 $\pm 30\ ^\circ\text{C}$; 而Ghiorso-Sack(2008)模型的误差范围为 $\pm 70\ ^\circ\text{C}$ ^[21]。氧逸度方面, 两模型的估算结果在部分区域一致, 但在另一些区域, Ghiorso-Sack(2008)模型计算的氧逸度值系统性偏高。即使对于主量成分稳定的同一类型钛铁氧化物, Ghiorso-Sack(2008)模型对不同区域计算的氧逸度最大差异为 $\Delta\log f\text{O}_2(\text{QFM})\approx 0.42$ 。这一现象与前人对Dar al Gani 476的研究结果一致,

该研究报道了利用 Ghiorso-Sack(2008)模型在同一类型不同区域得到的温度和氧逸度分别为1164 °C、 $\Delta\text{QFM}=-1.24$ 与1103 °C、 $\Delta\text{QFM}=-2.02$ ，氧逸度差异约0.82个单位 $[\Delta\log f\text{O}_2(\text{QFM})]^{[8]}$ 。相比之下，Sauerzapf模型在不同条件下表现出更高的一致性和稳定性，在本研究体系中更为适用。

表2 代表性铁钛氧化物对温度-氧逸度值分析结果

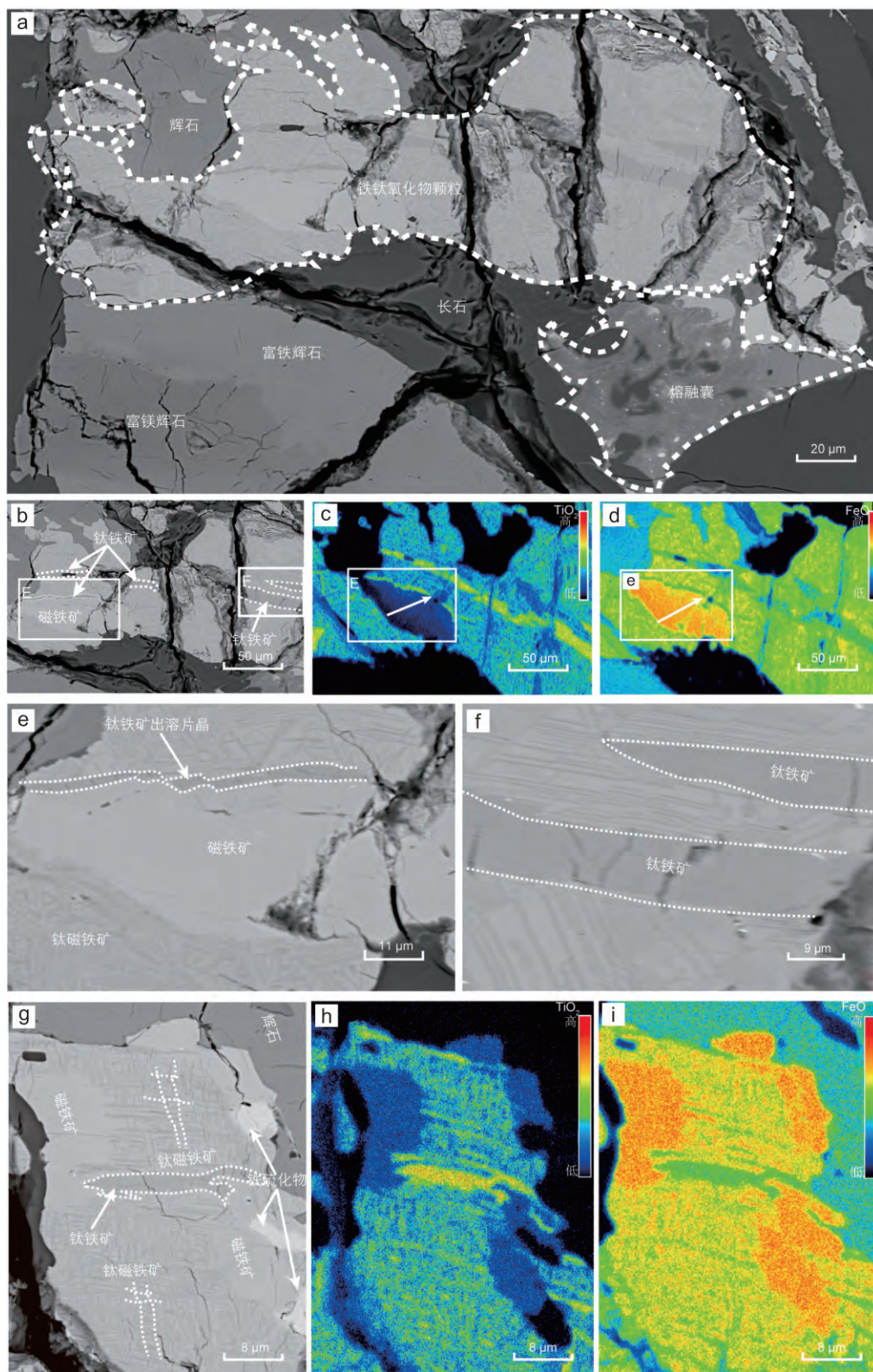
| No. | Tim1 | Ilm1 | Tim2 | Ilm2 | Tim3 | Ilm3 | Tim4 | Ilm4 | Mag1 | Ilm1 | Mag2 | Ilm2 |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | 夹层型 | | 复合型 | | 夹层型 | | 复合型 | | 出溶条带 | | 出溶条带 | |
| TiO ₂ /% | 24.17 | 49.45 | 25.40 | 48.102 | 25.17 | 48.52 | 26.82 | 48.02 | 16.98 | 47.05 | 15.47 | 47.89 |
| Al ₂ O ₃ /% | 1.53 | 0.04 | 1.65 | 0.04 | 1.61 | 0.11 | 1.25 | 0.11 | 1.86 | 1.87 | 2.06 | 0.14 |
| Cr ₂ O ₃ /% | 0.06 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0 | 0.05 | 0.05 | 0.09 | 0 |
| FeO/% | 70.58 | 49.34 | 69.34 | 49.43 | 69.70 | 50.33 | 69.23 | 50.18 | 75.84 | 50.97 | 77.38 | 50.77 |
| MnO/% | 0.52 | 0.77 | 0.53 | 0.76 | 0.58 | 0.77 | 0.54 | 0.70 | 0.39 | 0.67 | 0.32 | 0.69 |
| MgO/% | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.12 | 0.03 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.002 | 0.14 | 0.31 | 0.27 |
| ZnO/% | Nd. | | | | | | | | | | | |
| 求和/% | 96.94 | 99.7 | 97.02 | 98.48 | 97.17 | 99.82 | 97.93 | 99.18 | 95.14 | 99.01 | 95.36 | 99.77 |
| X ^{'usp} | 0.71 | | 0.75 | | 0.74 | | 0.78 | | 0.50 | | 0.46 | |
| X ^{'ilm} | 0.93 | | 0.92 | | 0.92 | | 0.92 | | 0.89 | | 0.90 | |
| <i>t</i> /°C | 1016 | | 1102 | | 1101 | | 1161 | | 909 | | 868 | |
| log <i>f</i> O | -11.12 | | -9.86 | | -9.80 | | -9.20 | | -11.96 | | -12.74 | |
| ΔQFM | -0.39 | | -0.34 | | -0.27 | | -0.44 | | +0.53 | | +0.52 | |
| <i>t</i> /°C | 1018 | | 1065 | | 1105 | | 1113 | | 902 | | 896 | |
| ΔQFM | -0.38 | | -0.01 | | +0.06 | | -0.18 | | +0.53 | | +0.47 | |

注：前四组均为重建钛磁铁矿（大束斑打点取平均值）；第一组和第二组位于后成合晶旁；第三组和第四组不位于后成合晶旁；第五组和第六组为较宽钛铁矿出溶条带与磁铁矿主晶计算而得； $X^{\text{'usp}}=\text{Ti}^{4+}/(\text{Ti}^{4+}+\text{Fe}^{3+}/2)^{[22]}$ ； $X^{\text{'ilm}}=\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}/2)^{[22]}$ 。

此外，本研究还对3组不符合平衡条件的矿物对进行了温度和氧逸度估算，深入认识矿物化学成分不平衡对铁钛氧化物温度-氧逸度计使用的影响。铁钛氧化物矿物对的化学不平衡主要表现为以下两种典型情况：

1) 后期改造非平衡型：在邻近熔融囊的区域，铁钛氧化物颗粒未显示典型交代结构（如反应边或成分环带）（图3a）。钛磁铁矿内部局部发育宽度多 $<0.5\ \mu\text{m}$ 的细密钛铁矿出溶片晶（图3b, f），部分区域则未见出溶结构（图3b, e）。对该颗粒F区域的分析显示，由原生钛铁矿（ $w(\text{TiO}_2)$ 48.8%~50.1%、 $w(\text{TFeO})$ 48.5%~50.1%）与钛磁铁矿固溶体（大束斑平均成分： $w(\text{TiO}_2)=20.0\%$ 、 $w(\text{TFeO})=74.8\%$ ）组成的矿物对，其Mg/Mn分配系数落在平衡判据范围内。据此计算的温度为941 °C，氧逸度为 $\Delta\text{QFM}=+0.04$ 。然后，单点分析计算的温度与氧逸度最高分别达到1120 °C与 $\Delta\text{QFM}=+0.70$ ，其氧逸度显著高于样品其他分析区域（ ΔQFM 值为-0.44~-0.18）。同时，元素面扫描显示，该颗粒E区域的磁铁矿主晶在成分上存在显著的不均一性，沿箭头方向呈系统性变化： $w(\text{TiO}_2)$ 值由2.75%递增至8.54%（图3c），而 $w(\text{TFeO})$ 值由92.0%递减至85.4%（图3d），指示该区域整体未达热力学平衡。由此可见，尽管F区域在形式上满足Mg/Mn平衡检验，但同一颗粒内部存在的明显成分不均一及异常的氧逸度值共同表明，其估算的温度和氧逸度并不能代表其形成环境，更可能是冲击事件导致的“成分伪平衡”现象。

2) 出溶结构非平衡型：当钛磁铁矿固溶体颗粒内部出溶的钛铁矿片晶在空间上分布表现出显



a. 铁钛氧化物颗粒位于熔融囊旁; b. 铁钛氧化物颗粒背散射图像; c. 铁钛氧化物颗粒 (图b) TiO_2 成分分布图; d. 铁钛氧化物颗粒 (图b) FeO 成分分布图; e. 钛磁铁矿颗粒部分区域未见钛铁矿出溶结构; f. 铁钛氧化物颗粒内部局部发育细密出溶钛铁矿片晶及原生钛铁矿; g. 钛磁铁矿颗粒边部与核部出溶片晶分布不均匀; h. 钛磁铁矿颗粒 (图g) TiO_2 成分分布图; i. 钛磁铁矿颗粒 (图g) FeO 成分分布图。

图3 NWA 13106铁钛氧化物背散射及电子探针元素面扫图像

Fig. 3. Backscattered electron images and EPMA elemental mapping images of Fe-Ti oxides in Sample NWA 13106

著不均一性时,如图3g。该颗粒核部区域钛铁矿片晶密集发育,而部分边部区域则几乎不发育出溶结构。尽管磁铁矿主晶成分相对均一($w(\text{TiO}_2)$ 8.38%~10.2%、 $w(\text{TFeO})$ 79.5%~84.4%) (图3h, i),但将其与宽度 $>2\text{ }\mu\text{m}$ 的钛铁矿出溶片晶配对计算时,该矿物对未能通过Mg/Mn平衡检验。而且,据此估算的亚固相温度(709~726 °C)与氧逸度值(ΔQFM 值为+1.11~+1.26)不仅显著偏离其他亚固相分析区域的温度(868~909 °C)和氧逸度(ΔQFM 值为+0.43~+0.53)范围,甚至超出了玄武质辉玻无球粒陨石的氧逸度范围(ΔQFM 值为-3.5~+1^[31])。这一结果进一步证实, Mg/Mn平衡检验是合理使用钛铁氧化物温度-氧逸度计的必要前提。

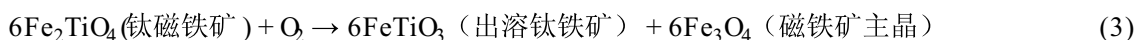
3 讨论

3.1 NWA 13106玄武质辉玻无球粒陨石中铁钛氧化物的结晶与演化

基于NWA 13106中铁钛氧化物的温度和氧逸度估算结果,并结合不同期次钛铁矿的产状特征,将铁钛氧化物的热力学演化历史划分为三个主要阶段:

第一阶段,原生钛磁铁矿与非出溶型钛铁矿共生,其结晶温度相对较高(1016~1167 °C),氧逸度较低(ΔQFM -0.44~-0.18,图4a)。

第二阶段,随着岩浆分异程度增加,体系温度逐渐降低。当温度降至868~909 °C时,氧逸度(ΔQFM)上升至+0.43~+0.66,钛磁铁矿发生出溶,形成了宽度多大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ (最宽可达 $2.5\text{ }\mu\text{m}$)的夹层型钛铁矿片晶(图1f)。这一过程反映了岩浆在冷却过程中,氧逸度升高和温度降低的共同控制下,钛铁矿以片晶形式从钛磁铁矿固溶体中析出。持续的氧化作用有效地促进了钛铁矿-磁铁矿的出溶。Taylor等^[43]指出,当温度高于900 °C时,氧化释放的反应热会促进钛铁矿和磁铁矿两相之间 Fe^{2+} - Fe^{3+} 与 Ti^{4+} 的交换(公式(2)),从而维持近等温环境。因此,该阶段以高温氧化出溶为主导,属于亚固相再平衡阶段(图4b)。这一机制与Haggerty等^[46]最早提出的钛铁氧化物氧化-出溶过程(反应(3))相吻合。



第三阶段,当温度降至650~868 °C时,持续的氧化作用会导致钛铁矿出溶片晶与磁铁矿主晶成分分别向 FeTiO_3 和 Fe_3O_4 两端元演化。同时,该阶段形成的钛铁矿出溶片晶普遍较细,宽度通常 $<1\text{ }\mu\text{m}$ (平均约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$),反映其形成于低温、扩散受限且冷却速率较快的亚固相再平衡环境。本阶段设定的下限温度约650 °C主要是依据Buddington和Lindsley基于 FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 体系的相平衡实验获得的。该研究指出,当温度降至约600 °C时,钛磁铁矿固溶体与钛铁矿固溶体之间将出现不混溶

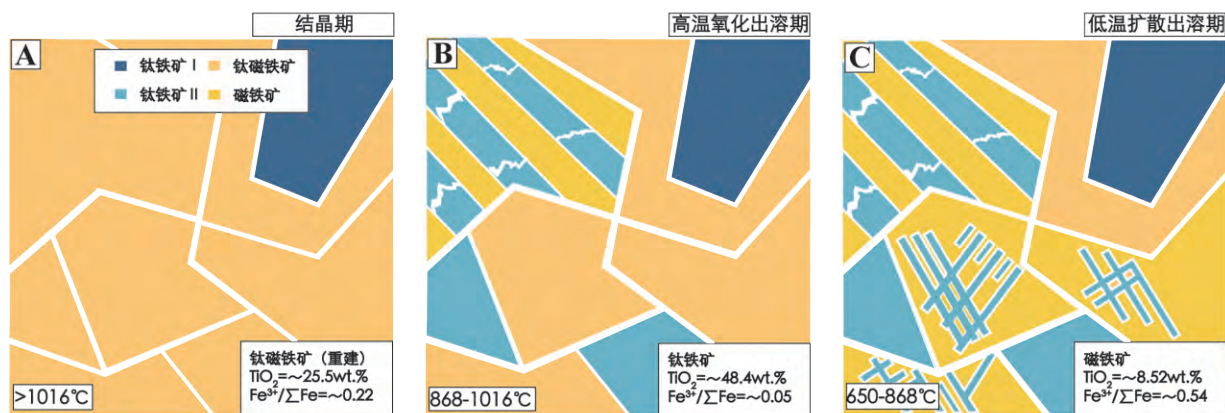


图4 NWA 13106铁钛氧化物演化过程

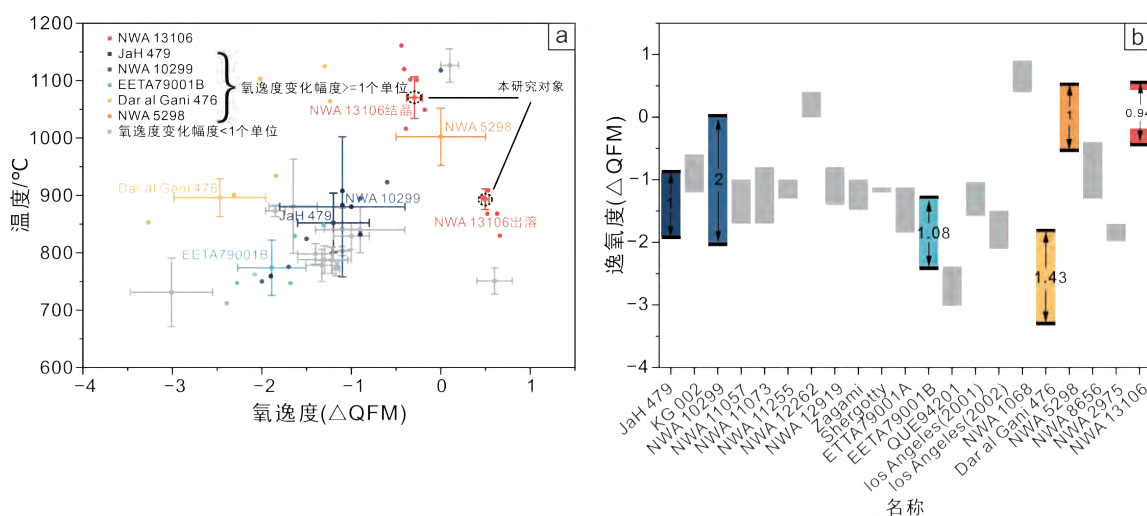
Fig. 4. Evolutionary process of the Fe-Ti Oxides in Sample NWA 13106

区, 持续的氧化会触发“析出-氧化”过程, 形成布纹型出溶片晶^[27,47]。考虑到其实验数据在反演天然岩石中氧化物形成温度时存在约 $\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的不确定性^[27], 本文将不混溶区出现的下限温度选取为约 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于本研究样品中未观察到布纹型出溶片晶, 表明NWA 13106中钛磁铁矿的出溶作用发生在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。在动力学机制方面, 由于 Fe^{2+} 的扩散速率比 Ti^{4+} 高1~2个数量级^[48], 导致 Fe^{2+} 优先向钛铁矿晶格迁移, 促使钛铁矿/磁铁矿界面处的钛铁矿发生增生, 并促进钛磁铁矿内部新钛铁矿片晶的生成。因此, 本阶段形成的出溶结构以夹层型、网格型与复合型等多种结构共存的组合特征, 片晶宽度为亚微米至微米级(图4c)。这一阶段的演化主要受控于较低温度下 Fe^{2+} - Fe^{3+} 与 Ti^{4+} 的扩散过程, 同样属于亚固相再平衡的阶段。与第二阶段形成的宽度较大($>1\text{ }\mu\text{m}$)、氧化反应为主导的出溶片晶相比, 本阶段在温度条件和动力学机制上都表现出显著差异。

NWA 13106中铁钛氧化物的演化过程表现为降温伴随氧化-出溶, 指示体系在冷却阶段经历了氧逸度的局部升高。潜在的氧源可能包括钛磁铁矿固溶体与硅酸盐矿物(如辉石、富铁橄榄石等)之间的氧化还原反应^[18]、挥发分(如 H_2O 、 CO_2 、 S^{2-} 等)在结晶晚期析出引起的氧逸度升高^[49], 以及氧化态较高的壳源物质混入^[50]等。

3.2 辉玻无球粒陨石中钛铁氧化物温度-氧逸度计使用存在的问题

铁钛氧化物温度-氧逸度计是研究火星玄武质辉玻无球粒陨石氧化还原状态的重要手段。前人研究显示, 该方法在不同样品中获得的氧逸度($f\text{O}_2$)范围较宽(ΔQFM 值约为 $-3.5\sim+1$)^[7-10,18]。不仅如此, 同一样品中不同区域内, 基于铁钛氧化物温度-氧逸度计计算的结果也常存在显著变化(图5)。例如, NWA 10299中计算的氧逸度变化范围可达2个对数单位, 对应的温度相差 $368\text{ }^{\circ}\text{C}$ [ΔQFM 值为 -2.0 ($749\text{ }^{\circ}\text{C}$) ~ 0 ($1117\text{ }^{\circ}\text{C}$)]^[7]; Dar al Gani 476中估算的温度相差约 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氧逸度变化幅度为1.43个单位 [ΔQFM 值为 -3.27 ($853\text{ }^{\circ}\text{C}$) ~ -1.84 ($934\text{ }^{\circ}\text{C}$)]^[9]; EETA79001B中估算的温度差为 $136\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氧逸度相差约1.08个单位 [ΔQFM 值为 -2.39 ($712\text{ }^{\circ}\text{C}$) ~ -1.319 ($848\text{ }^{\circ}\text{C}$)]^[8]; NWA 5298和JaH 479中估算的氧逸度变化也达到或超过1个单位^[7,30]。然而, 除Dar al Gani 476的异常被认为与其化学成分偏离“理想”铁钛氧化物组成有关^[8], 上述研究中均未对如此大的氧逸度波动成因



a. 不同玄武质辉玻无球粒火星陨石温度-氧逸度数据分布, 数据由不同样品温度-氧逸度数据(平均值 \pm 标准差)组成; b. 不同玄武质辉玻无球粒火星陨石氧逸度波动值, 数据由不同样品氧逸度极值组成; 数据来自文献^[7-10,18,31-33]。

图5 玄武质辉玻无球粒火星陨石基于铁钛氧化物温度-氧逸度数据分布图

Fig. 5. Distribution diagrams of temperatures and oxygen fugacities estimated based on data of the Fe-Ti oxides in the basaltic shergottite

进行深入探讨。本研究通过对NWA 13106中不同产状的铁钛氧化物开展系统的成分分析,发现其所记录的温度-氧逸度结果受到矿物产状、化学成分及后期改造等多重因素的共同制约。

1) 铁钛氧化物产状对温度-氧逸度结果的制约

铁钛氧化物的产状会直接影响其所记录的温度-氧逸度条件。在NWA 13106陨石中,铁钛氧化物主要呈现两类产状,分别对应不同的演化阶段:①原生的钛磁铁矿固溶体-非出溶成因钛铁矿组合,反映的是岩浆结晶晚期阶段的温度和氧逸度条件,其氧逸度 ΔQFM 值为 $-0.44 \sim -0.18$,对应温度为 $1016 \sim 1167\text{ }^{\circ}\text{C}$;②出溶成因的钛铁矿-磁铁矿组合,其中钛铁矿片晶宽度多 $>2\text{ }\mu\text{m}$,记录的是亚固相再平衡条件,其氧逸度 ΔQFM 范围为 $+0.43 \sim +0.66$,对应温度为 $868 \sim 909\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

前人研究同样指出,同一陨石样品中也常出现多种产状的铁钛氧化物共存的情况。NWA 5298中既存在原生均质铁钛氧化物对,也发育有含夹层型出溶结构的钛磁铁矿固溶体^[30];NWA 480中则同时存在原生均质铁钛氧化物对与含网格型出溶结构的钛磁铁矿固溶体^[17];NWA 8656中除原生均质铁钛氧化物对和出溶结构的钛磁铁矿固溶体外,部分钛磁铁矿固溶体颗粒周围还观察到了厚的富铁橄榄石反应边^[31]。这些不同的产状特征对于解释温度-氧逸度记录至关重要。若未先厘清矿物产状,则极易将后期亚固相再平衡中形成的特征误判为岩浆结晶晚期的氧化还原条件。

2) 化学成分对温度-氧逸度估算的制约

后期热事件(如冲击变质、热液活动等)的发生,可能会导致局部Fe-Ti的扩散不完全,使其难以达到再平衡,导致铁钛氧化物颗粒内部出现成分不均一,进而影响温度和氧逸度估算结果的准确性。在NWA 13106中,我们观测到邻近熔融囊的铁钛氧化物中部分区域(图3g)的 fO_2 显著偏高(ΔQFM 值为 $+1.11 \sim +1.26$),而晚期结晶阶段的其他区域 ΔQFM 值仅为 $-0.44 \sim -0.18$,两者差异达1.70(log单位),表明局部的成分不均一对温度和氧逸度估算具有显著干扰作用。类似地,在冲击程度较高的NWA 10299和JaH 479中,广泛发育的熔融脉和熔融囊也可能通过热扰动影响其铁钛氧化物的平衡状态。因此,铁钛氧化物与熔融区域的空间分布关系,可能是导致其温度-氧逸度结果变化较大的一个重要因素。

当样品中铁钛氧化物成分明显偏离典型范围时,同样会导致估算结果失真。以NWA 8159为例,其钛磁铁矿的 $w(\text{TiO}_2)$ 值极低($<0.6\%$),接近纯磁铁矿端元,而钛铁矿则富含赤铁矿组分($\leq 12\%$)^[44]。该成分显著区别于辉玻无球粒陨石中常见的矿物成分特征(钛磁铁矿中磁铁矿端元组分通常 $<40\%$,钛铁矿中赤铁矿端元组分通常 $<5\%$)^[8,44,51]。而且,基于此异常成分计算的 fO_2 异常偏高(ΔQFM 值为 $+4 \sim +8$),温度异常偏低($250 \sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

综上,无论是局部成分不均一,还是整体成分异常,均会显著影响铁钛氧化物温度-氧逸度计结果的可靠性,在数据解译时需予以审慎甄别。

3) 硅酸盐-氧化物反应对估算结果的影响

硅酸盐与铁钛氧化物之间的反应对温度-氧逸度的影响有限。在NWA 13106样品中,后成合晶区与非后成合晶区之间估算的氧逸度差异 <0.3 个单位(对应 $\Delta t < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$),未观察到明显的温度-氧逸度变化。例如,图1c中位于后成合晶边缘的复合型出溶片晶区域计算所得温度-氧逸度结果为 $1102\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta QFM = -0.34$;而图1d中所示的位于非后成合晶区域复合型出溶片晶的温度-氧逸度计算结果为 $1161\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta QFM = -0.44$,两者差异较小,进一步印证了硅酸盐反应对铁钛氧化物温压记录的改造作用不明显。

前人研究尚未对“硅酸盐-氧化物”反应的影响进行系统评估,但已有的实测结果表明其扰动程度可能存在差异。Xirouchakis等^[3]在研究 Los Angeles 陨石时指出,当压力保持0.1 GPa不变的条件下,该反应会造成估算的温度被低估约 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$),对应氧逸度会降低约1个对

数单位。然而, Herd 等^[2]利用同一种热力学模型对同一陨石的研究显示, Los Angeles 陨石中后成合晶区的温度为847 °C, 氧逸度 ΔQFM 值为-0.75, 非后成合晶区温度为785 °C, 氧逸度 ΔQFM 值为-1.16, 二者氧逸度相差 0.41个单位 (<0.5个单位), 温度差异也相对有限。

综上所述, 铁钛氧化物的矿物产状和化学成分是导致其温度与氧逸度估算偏差的关键因素, 而硅酸盐-氧化物反应的影响相对有限。需要强调的是, 氧逸度-温度的演化受矿物产状与冷却历史的强烈控制, 即便在同一样品内部也可能呈现不同的演化轨迹。鉴于此, 在利用铁钛氧化物温度-氧逸度计反演火星岩浆氧化还原状态时, 应结合系统的岩相学观察和微区成分分析, 审慎区分并甄别由不同成因阶段记录的信号, 避免将多阶段、多过程叠加形成的混合信号简单归结为单一结晶事件。

4 结论

准确的化学成分分析和数据筛选是决定温度和氧逸度估算可靠性的关键因素。本研究对NWA 13106玄武质辉玻无球粒陨石中不同产状(夹层型、网格型和复合型)的铁钛氧化物开展了详细的岩石学观察和矿物化学成分测定。结果显示, 尽管不同产状的钛磁铁矿固溶体在岩相学上未见明显差异, 但其矿物成分却表现出显著的局部不均一性。具体表现为: 1) 对于出溶片晶宽度<1 μm 的夹层型和复合型钛磁铁矿固溶体, 即使选取了条带均匀分布的区域, 其化学组成分析结果仍存在同一区域单点多次测量的成分波动>3%的情况, 且改变束斑大小并不能减小这种波动。此外, 部分区域与共生的非出溶型钛铁矿之间也无法满足Mg/Mn平衡检验。2) 钛磁铁矿固溶体未显示典型的反应边或成分环带等交代结构, 其Ti和Fe元素面成像分析却显示, 颗粒内部存在明显的成分不均一(图3c, d)。3) 钛磁铁矿固溶体出溶的钛铁矿出溶片晶表现出明显的空间分布不均性, 核部区域密集发育, 而部分边部区域则几乎不发育(图3g)。因此, 使用铁钛氧化物温度-氧逸度计时, 应在岩相学约束下, 选取邻近共生非出溶型钛铁矿、化学成分均一且满足Mg/Mn平衡的区域进行温度和氧逸度的估算。

本研究通过对铁钛氧化物的岩相学特征及温度-氧逸度计计算结果的综合分析, 揭示了NWA 13106陨石中铁钛氧化物的多阶段演化历史。结果表明, 该陨石经历了三个主要阶段: 高温结晶与共生阶段(1016~1167 °C, ΔQFM 值为-0.44~-0.18); 高温亚固相氧化-出溶阶段(868~909 °C, ΔQFM 值为+0.43~+0.66); 以及低温扩散再平衡阶段(约650~868 °C), 记录了从结晶到再平衡的完整演化过程。

此外, 本次研究还评估了“以钛磁铁矿固溶体中钛铁矿与磁铁矿的相对比例反推其原生钛磁氧化物成分”的方法。结果显示, 由于出溶条带较细, 统计时容易受周围矿物的影响, 导致统计结果显著偏差。因此, 建议使用电子探针大束斑多点重复测量并取平均值的测定方式, 以便获得更可靠的矿物化学组成。

综上, 本文提出玄武质辉玻无球粒陨石中铁钛氧化物温度-氧逸度计的使用准则如下:

1) 以岩相学特征为首要筛选依据, 并根据岩相学特征为不同热力学阶段的温度和氧逸度环境提供限定(结晶阶段或后期亚固相出溶阶段);

2) 具有亚微米级(<1 μm)出溶片晶的夹层型、复杂型出溶结构, 需采用大束斑(约5 μm)进行多点平均测量的方法以获取含出溶结构的钛磁铁矿固溶体成分。仅选取毗邻非出溶钛铁矿、元素面成像均一并满足Mg/Mn平衡的区域进行温度和氧逸度估算;

3) 对于出溶片晶>2 μm 的宽条带出溶结构, 避开边缘与核部出溶片晶的空间分布差异较大的区域, 同时进行Mg/Mn平衡检验, 所得的结果代表条带出溶时的温度和氧逸度条件。

致谢：感谢中国科学院地质与地球物理研究所电子显微镜实验室谷立新工程师在SEM实验中的仪器操作支持，感谢中国地质大学（武汉）电子探针实验室潘发斌教授对实验方法的指导，感谢谭伟副研究员、陈俊峰博士、吴蕴华博士对分析过程提出的宝贵意见！

参考文献：

- [1] Borg L E, Draper D S. A petrogenetic model for the origin and compositional variation of the Martian basaltic meteorites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2003, 38(12): 1713–1731.
- [2] Herd C D K. The oxygen fugacity of olivine-phyric Martian basalts and the components within the mantle and crust of Mars[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2003, 38(12): 1793–1805.
- [3] Udry A, Howarth G H, Herd C D K, et al. What Martian meteorites reveal about the interior and surface of Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2020, 125(12): e2020JE006523.
- [4] Birner S K, Cottrell E, Warren J M, et al. Peridotites and basalts reveal broad congruence between two independent records of mantle fO_2 despite local redox heterogeneity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 494: 172–189.
- [5] Kelley K A, Cottrell E. The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 329/330: 109–121.
- [6] Nicklas R W, Day J M D, Vací Z, et al. Uniform oxygen fugacity of shergottite mantle sources and an oxidized Martian lithosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 564: 116876.
- [7] Sheen A I, Herd C D K, Hamilton J, et al. Petrographic controls on baddeleyite occurrence in a suite of eight basaltic shergottites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2021, 56(8): 1502–1530.
- [8] Herd C D K, Papike J J, Brearley A J. Oxygen fugacity of Martian basalts from electron microprobe oxygen and TEM-EELS analyses of Fe-Ti oxides[J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(9): 1015–1024.
- [9] Herd C D K, Borg L E, Jones J H, et al. Oxygen fugacity and geochemical variations in the Martian basalts: Implications for Martian basalt petrogenesis and the oxidation state of the upper mantle of Mars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(11): 2025–2036.
- [10] Herd C D K. Insights into the redox history of the NWA 1068/1110 Martian basalt from mineral equilibria and vanadium oxybarometry[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(10): 1616–1627.
- [11] McSween H Y Jr, Treiman A H. Chapter 6. MARTIAN METEORITES[M]//*Planetary Materials*. De Gruyter, 1998: 953–1006.
- [12] Goodrich C A. Olivine-phyric Martian basalts: A new type of shergottite[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2002, 37(S12): 31–4.
- [13] Papike J J, Karner J M, Shearer C K, et al. Silicate mineralogy of Martian meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(24): 7443–7485.
- [14] Benaroya S, Gross J, Burger P, et al. Petrogenesis of a new type of intrusive shergottite: Olivine-gabbro Northwest Africa 13227[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 370: 41–65.
- [15] Chowdhury P, Brounce M, Boyce J W, et al. The oxidation state of sulfur in apatite of Martian meteorite—Shergotty[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2023, 128(6): e2022JE007634.
- [16] McSween H Y Jr, Eisenhour D D, Taylor L A, et al. QUE94201 shergottite: Crystallization of a Martian basaltic magma[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(22): 4563–4569.
- [17] Barrat J A, Gillet P, Sautter V, et al. Petrology and chemistry of the basaltic shergottite North West Africa 480[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2002, 37(4): 487–499.
- [18] Xirouchakis D, Draper D S, Schwandt C S, et al. Crystallization conditions of Los Angeles, a basaltic Martian meteorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(10): 1867–1880.
- [19] McCanta M C, Rutherford M J, Jones J H. An experimental study of rare earth element partitioning between a shergottite melt and pigeonite: Implications for the oxygen fugacity of the martian interior[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(8): 1943–1952.
- [20] Mccanta M C, Elkins-Tanton L, Rutherford M J. Expanding the application of the Eu-oxybarometer to the lherzolitic shergottites and nakhlites: Implications for the oxidation state heterogeneity of the Martian interior[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2009, 44(5): 725–745.
- [21] Ghiorsio M S, Evans B W. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer[J]. *American Journal of Science*, 2008, 308(9): 957–1039.
- [22] Sauerzapf U, Lattard D, Burchard M, et al. The titanomagnetite-ilmenite equilibrium: New experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks[J]. *Journal of Petrology*, 2008, 49(6): 1161–1185.
- [23] Sack R O, Ghiorsio M S. Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: Thermochemistry of minerals in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - SiO_2 [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 102(1): 41–68.
- [24] Ballhaus C. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 114(3): 331–348.
- [25] Sack R O, Ghiorsio M S. Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: I. Formulation of a general model[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1994, 116(3): 277–286.
- [26] Sack R O, Ghiorsio M S. Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: II. Phase relations in the quadrilateral[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1994, 116(3): 287–300.

- [27] Buddington A F, Lindsley D H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents[J]. *Journal of Petrology*, 1964, 5(2): 310–357.
- [28] Andersen D J, Lindsley D H, Davidson P M. QUILF: A pascal program to assess equilibria among Fe–Mg–Mn–Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz[J]. *Computers & Geosciences*, 1993, 19(9): 1333–1350.
- [29] Dauphas N, John S G, Rouxel O. Iron isotope systematics[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 415–510.
- [30] Hui H J, Peslier A H, Lapen T J, et al. Petrogenesis of basaltic shergottite Northwest Africa 5298: Closed-system crystallization of an oxidized mafic melt[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2011, 46(9): 1313–1328.
- [31] Cao T, He Q, Xue Z Q. Petrogenesis of basaltic shergottite NWA 8656[J]. *Earth and Planetary Physics*, 2018, 2(5): 384–397.
- [32] He Q, Xiao L, Balta J B, et al. Petrography and geochemistry of the enriched basaltic shergottite Northwest Africa 2975[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2015, 50(12): 2024–2044.
- [33] Hou T, Botcharnikov R, Moulas E, et al. Kinetics of Fe–Ti oxide re-equilibration in magmatic systems: Implications for thermo-oxybarometry[J]. *Journal of Petrology*, 2021, 61(11/12): egaal16.
- [34] 谭伟. 火成岩体中铁钛氧化物的显微出溶结构成因及其对岩浆氧逸度变化的指示[D]. 中国科学院大学, 2016.
- [35] Lorand J P, Pont S, Hewins R H, et al. Shock-induced pervasive remelting of Fe sulfides in the basaltic shergottite Northwest Africa 14672: A benchmark for shock stages S6/S7 on Mars[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2024, 59(9): 2523–2544.
- [36] Gattacceca J, McCubbin F M, Grossman J, et al. The meteoritical bulletin, No. 109[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2021, 56(8): 1626–1630.
- [37] Ghiorsio M S, Sack O. Fe–Ti oxide geothermometry: Thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 108(4): 485–510.
- [38] Harrison R J, Becker U, Redfern S A T. Thermodynamics of the $R3$ to $R3c$ phase transition in the ilmenite-hematite solid solution[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(11/12): 1694–1705.
- [39] Ghiorsio M S, Sack R O. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119(2/3): 197–212.
- [40] Bacon C R, Hirschmann M M. Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe–Ti oxides[J]. *American Mineralogist*, 1988, 73(1–2): 57–61.
- [41] Wang Z L, Tian W, Di Y K. New temperature and oxygen fugacity data of Martian nakhlite from Northwest Africa (NWA) 5790 and implications for shallow sulphur degassing[J]. *Earth, Planets and Space*, 2021, 73(1): 164.
- [42] Darling J R, Moser D E, Barker I R, et al. Variable microstructural response of baddeleyite to shock metamorphism in young basaltic shergottite NWA 5298 and improved U–Pb dating of Solar System events[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 444: 1–12.
- [43] Taylor R W. Phase equilibria in the system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ AT 1300°C [J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1964, 49(7–8): 1016–30.
- [44] Herd C D K, Walton E L, Agee C B, et al. The Northwest Africa 8159 Martian meteorite: Expanding the Martian sample suite to the early Amazonian[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 218: 1–26.
- [45] 郑巧荣. 由电子探针分析值计算 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} [J]. *矿物学报*, 1983, (1): 55–62.
- [46] Haggerty S E. Chapter 4. oxidation of opaque mineral oxides in basalts[M]//Oxide Minerals. De Gruyter, 1976: 113–212.
- [47] Price G D. Subsolidus phase relations in the titanomagnetite solid solution series [J]. *American Mineralogist*, 1981, 66(7–8): 751–8.
- [48] Aragon R, Mccallister R H, Harrison H R. Cation diffusion in titanomagnetites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1984, 85(2): 174–185.
- [49] Frost B R. Chapter 14. magnetic petrology: Factors that control the occurrence of magnetite in crustal rocks[M]//Oxide Minerals. De Gruyter, 1991: 489–510.
- [50] Wadhwa M. Redox state of Mars' upper mantle and crust from Eu anomalies in shergottite pyroxenes[J]. *Science*, 2001, 291(5508): 1527–1530.
- [51] Walton E L, Irving A J, Bunch T E, et al. Northwest Africa 4797: A strongly shocked ultramafic poikilitic shergottite related to compositionally intermediate Martian meteorites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2012, 47(9): 1449–1474.