

ZUR GENESE DER Ca-Al-REICHEN EINSCHLÜSSE IM CHONDRITEN VON LANCÉ

Gero KURAT

Naturhistorisches Museum, A-1014, Wien, Österreich

Received 20 March 1970

Revised version received 3 July 1970

Spinel-melilith-diopside (\pm perovskite \pm alumina) aggregates from the Lancé carbonaceous chondrite (type III) are described. Some simple shaped examples have been investigated in detail and the phases have been analysed with an electron-microprobe.

The analyses show that the chemical composition of the phases varies from piece to piece but generally all phases are Fe poor to Fe free. Remarkable are the high ZrO_2 (2.2 wt %) and Y_2O_3 (1.1 wt %) contents of the perovskite as well as the TiO_2 content of the alumina phase (0.7 wt %).

If recalculated to the bulk composition we find very strong enrichments for Y(430X), Zr(123X), Ti(64X), Al(17X), and Ca(6X) as compared with the average chondrite contents. These enrichments as well as the mineral association suggest a very high temperature origin. The extreme chemical composition probably is the result of a "boiling off" of the more volatile components. The relative amounts of enrichments furthermore indicate a formation at pressures below 10^{-1} atmosphere.

1. Einleitung

Seit dem Nachweis von Spinell in Chondriten durch Sztrokay [1] wurden aus mehreren kohligen Chondriten vom Typ III sehr hochtemperierte Mineral-Assoziationen beschrieben [2-7].

Im Chondriten von Lancé finden sich neben den (wie in anderen Chondriten) sehr komplex aufgebauten Fragmenten und Aggregaten auch Körper, welche einen sehr regelmässigen und einfachen Aufbau zeigen. Eine detaillierte Untersuchung dieser einfachen Gebilde versprach einen Beitrag zur Lösung der Genese im allgemeinen zu ergeben.

2. Beschreibung

Der Chondrit von Lancé führt bis zu 2 Vol % auffallende Mineral-Aggregate, welche in der Hauptsache aus Diopsid, Spinell und Melilith aufgebaut werden [3]. In geringen Mengen treten auch Nickeleisen, Troilit, Perowskit und Al_2O_3 auf. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Phasen schwanken etwas. Diese Schwankungen folgen grob ungefähr folgendem Schema:

- (I) Melilith + Diopsid \pm Anorthit \pm Spinell
 - (II) Melilith + Diopsid \pm Spinell
 - (III) Melilith + Spinell + Diopsid \pm Perowskit
 - (IV) Spinell + Melilith + Perowskit \pm Al_2O_3 + Diopsid
- Die meisten dieser Aggregate sind eine komplizierte Verwachsung der genannten Phasen. Es fällt allerdings häufig auf, dass verschiedene Partien von Spinell + Melilith meist durch Diopsid-Bänder getrennt werden. Die wenigen, kaum zerstörten, einfachen Formen führen Diopsid immer nur an der Oberfläche. Es kann angenommen werden, dass diese die ursprüngliche, primitive Phasenverteilung zeigen.
- Ein Beispiel dazu ist das Gebilde *Lancé 1/5* (Abb. 1): Es hat eine maximale Längserstreckung von 0.25 mm. Im Inneren ist eine fast eutektisch anmutende Verwachsung von Spinell und Melilith zu sehen; verstreut - vor allem im Spinell - finden sich einige kleine Perowskite. Der Spinell zeigt eine kräftig (regelmässig) schwankende Zusammensetzung, wobei der FeO Gehalt von 0.8 Gew. % im Inneren gegen die Oberfläche zu auf 8.4 % ansteigt (Tabelle 1). Auch der Melilith zeigt eine, jedoch unregelmässig schwankende Zusammensetzung. Er ist hier meist ein rund 30% Äkermanit führender Gehlenit (Analysen 1 und 2), kann aber auch einen grösseren Gehalt an $CaSiO_3$ auf-

Tabelle 1
Elektronenstrahl-Mikrosonden Analysen von Ca - Al-reichen Phasen aus dem Meteoriten von Lancé.

| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO* | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | ZrO ₂ | Y ₂ O ₃ | Sum. | Fe/Mg |
|------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| Lancé 1/3 | 23.8 | 0.1 | 32.7 | 0.1 | 0.3 | <0.05 | 1.5 | 41.3 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 99.8 | 0.113 |
| Melilith | 0.1 | 0.3 | 71.4 | 0.2 | 0.1 | <0.05 | 28.3 | 0.1 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 100.5 | 0.002 |
| Spinell von bis | <0.05 | 0.3 | 70.0 | 0.3 | 3.7 | <0.05 | 25.7 | 0.1 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 100.1 | 0.081 |
| Pyroxen | 54.9 | 0.1 | 1.1 | 0.2 | 0.3 | <0.05 | 18.8 | 24.9 | <0.05 | <0.05 | - | - | 100.3 | 0.009 |
| Perowskit | 0.5 | 51.8 | 1.5 | <0.05 | 0.2 | <0.05 | 1.5 | 41.7 | - | 2.2 | - | 1.1 | 100.5 | 0.075 |
| Pauschazusammensetzung (errechnet) | 12 | 5 | 48 | - | 0.2 | - | 20 | 14 | - | - | 0.2 | 0.1 | 99 | 0.006 |
| Lancé 1/5 | <0.05 | 0.2 | 70.3 | 0.1 | 0.8 | <0.05 | 27.5 | 0.2 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | - | 99.1 | 0.016 |
| Spinell von bis | <0.05 | 0.3 | 68.3 | 0.1 | 8.3 | <0.05 | 22.2 | 0.1 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | - | 99.3 | 0.211 |
| Pyroxen | 54.2 | 0.1 | 1.0 | 0.1 | 0.4 | <0.05 | 19.0 | 24.3 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | - | 99.1 | 0.012 |
| Melilith 1 | 27.6 | <0.05 | 26.2 | <0.05 | 0.4 | <0.05 | 4.1 | 41.1 | 0.2 | <0.05 | <0.05 | - | 99.6 | 0.055 |
| 2 | 29.0 | 0.4 | 24.5 | <0.05 | 0.5 | <0.05 | 4.3 | 40.8 | 0.2 | <0.05 | <0.05 | - | 99.7 | 0.066 |
| 3 | 36.3 | 1.2 | 15.8 | <0.05 | 0.2 | <0.05 | 3.2 | 41.6 | 0.2 | <0.05 | <0.05 | - | 98.5 | 0.035 |
| Kohlige Matrix | 36.9 | <0.05 | 3.5 | 0.4 | 29.5 | 0.5 | 20.0 | 0.5 | 0.7 | 0.1 | - | - | 92.1 | 0.828 |
| Durchschnitt | | | | | | | | | | | | | | |
| Lancé 1/7 | 0.1 | 0.7 | 98.8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 99.6 | - |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |

*Fe als FeO



Abb. 1. Lancé 1/5; Verwachsung von Melilith (grau) mit Spinell (hellgrau) eingesäumt von nephelinreicher Zone (grau) und diopsidischem Pyroxen (hellgrau). Auflicht, Bildlänge ca. 0.3 mm.

weisen (Analyse 3). Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Smalley [8] und Yoder [9], welche bei der Untersuchung melilithführender Systeme eine Mischbarkeit des Gehlenits mit CaSiO₃ vermuteten. Osborn und Schairer [10] konnten allerdings im reinem System Gehlenit-Pseudowollastonit keine merkbare Mischkristallbildung nachweisen. Möglicherweise wird das Mischungsverhalten von Gehlenit und Pseudowollastonit durch Beimengungen von Na-Melilith und Äkermanit beeinflusst. Auf den inneren Teil folgt zur Oberfläche hin eine dünne (ca. 2-3 μ), Na-reiche Zone. Der gemessene Wert (14.5 Na₂O) stellt wegen der geringen Dimensionen dieser Zone einen Minimalwert dar. Die Zone zeigt keine bis schwache Doppelbrechung und könnte daher aus Nephelin oder einem Nephelin-reichen Glas bestehen. Hier ist wiederum auch etwas Ti in Form von sehr kleinen Perowskiten angereichert (Abb. 3). Die äusserste Zone, zwischen 4 und 8 μ , besteht aus einem fast Fe-freien diopsidischen Pyroxen (Tabelle 1). Anschliessend folgt ohne Übergang die kohlige Matrix des Lancé-Chondriten, von welcher Lancé 1/5

vollständig umschlossen erscheint und welche einen extremen kompositionellen Gegensatz bildet (Tab. 1). Ganz ähnlich ist auch das Aggregat Lancé 1/3 aufgebaut (Abb. 2,3). All Phasen sind hier jedoch sehr Fe-arm (Tabelle 1). Nur einige wenige Spinelle zeigen FeO-Gehalte über 1%. Weiters ist der Melilith gehlenitreich (ca. 90%) und es tritt hier in grossen Mengen (rund 10 Vol.%) Perowskit auf und zwar in mit der Mikrosonde messbar grossen Kristallen. (Tabelle 1). Auffallend sind die für meteoritische Materialien extrem hohen Gehalte an Y₂O₃ und ZrO₂ im Perowskit. Ebenfalls ähnlich aufgebaut, scheinbar jedoch etwas verändert und daher etwas komplizierter erscheinend ist das Aggregat Lancé 1/7. Dieses besteht fast nur aus Spinell mit Na-reicher Zone und diopsidischer Oberfläche. Die extreme Zusammensetzung im Inneren führte jedoch zur Bildung von Al₂O₃-Kristallen (Tabelle 1). Diese Kristalle luminisieren unter Elektronenbeschuss kräftig rot; welche Modifikation sie jedoch darstellen, konnte nicht festgestellt werden. Mutmasslich (hoher TiO₂-Gehalt) handelt es sich jedoch nicht um Korund.

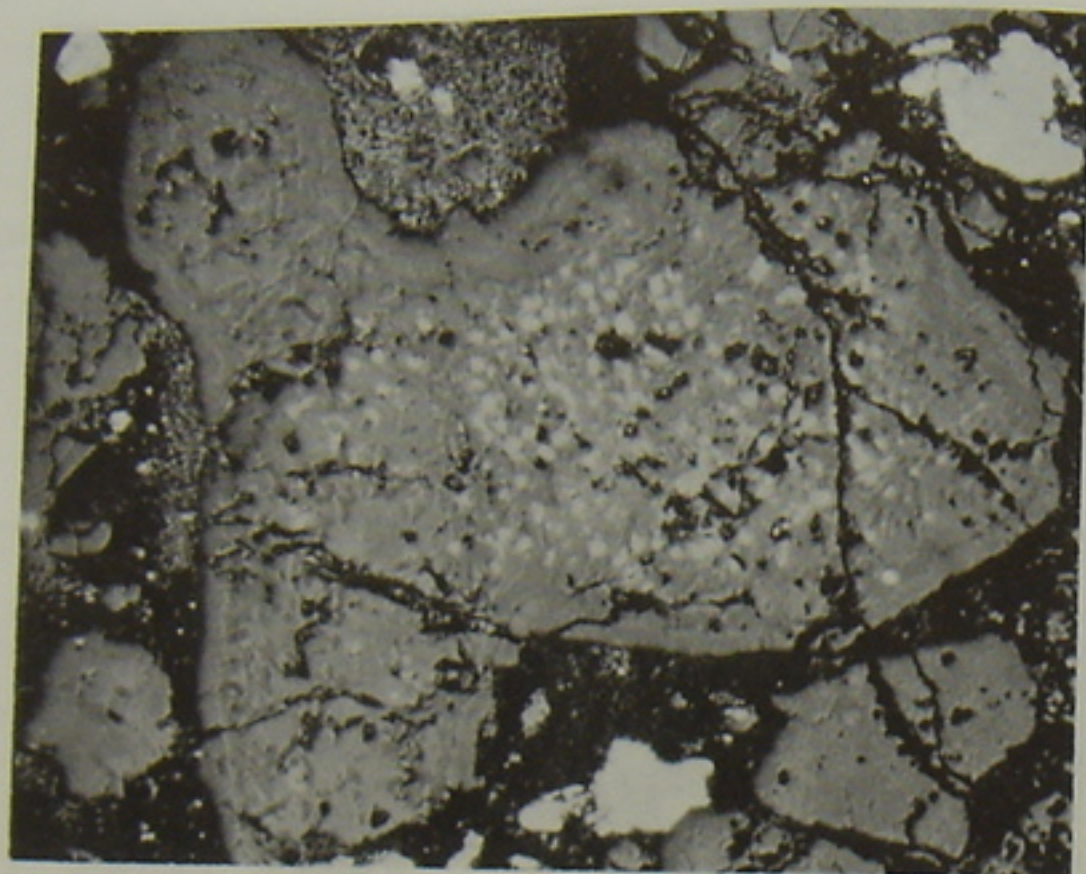


Abb. 2. Lancé 1/3; Verwachsung von Melilith (grau) mit Spinell (grau mit höherem Relief) und Perowskit (hellgrau) eingesäumt von Na-reicher Zone und diopsidischem Pyroxen (siehe Abb. 3). Aufsicht; Bildlänge ca. 0.3 mm.

3. Diskussion

Die beschriebenen Mineralaggregate stellen einen Gesteinstyp dar, welcher sich extrem von den chemischer einförmigen Chondriten abhebt. Aus den Phasenhäufigkeiten und deren Chemismen errechnet sich für das Beispiel Lancé 1/3 eine sehr ausgefallene Pauschalzusammensetzung (Tabelle 1). Diese ist noch um ein Vielfaches extremer als jene der grossen Knollen aus dem Meteoriten von Allende [6]. Im Vergleich mit der Durchschnittszusammensetzung der Chondrite ergeben sich die in Tabelle 2 gezeigten Anreicherungs-faktoren.

Magmatische Prozesse – auf chemischen Vorgängen beruhend – können für derart kräftige Differentiationen nicht verantwortlich sein. Die Korrelation der Anreicherungs-faktoren mit den Oxid-Dampfdrücken deutet auf eine Entstehung durch physikalische Prozesse, durch Verdampfung und/oder Kondensation hin. Dabei wären zwei verschiedene Entstehungsmöglichkeiten denkbar:

1) Durch Kondensation: Die beobachteten Spinell-

Melilith-Gesteine sind sehr frühe, primitive Kondensationsprodukte des Urnebels [7];

2) Durch Verdampfung: Diese Gesteine sind die Reste eines Gesteines chondritischer Zusammensetzung, welches durch ein Hochtemperatur-Ereignis zum Grossteil verdampfte.

Die Annahme einer Entstehung durch Kondensation stösst auf Schwierigkeiten und zwar:

1) Die in den Spinell-Melilith-Gesteinen besonders stark angereicherten Elemente Y, Zr und Ti haben eine geringe kosmische, chondritische und solare Häufigkeit. Für die Kondensation zu einem, wenn auch kleinen, Körper wie Lancé 1/3 ist ein enormes Gas-Volumen vonnöten. Weiters dürften dabei auch Keimbildungsschwierigkeiten auftreten.

2) Sollten die vorhin genannten Schwierigkeiten doch überwunden worden sein, so fällt auf, dass diese "Frühkondensate" nur Frühkondensate enthalten und nur wenig (Diopsid) zur Hauptkondensation hinüberleitet, von der sie offensichtlich verschont wurden. Dabei bilden ja gerade die Frühkondensate normalerweise die idealen Kondensationskeime für die Haupt-

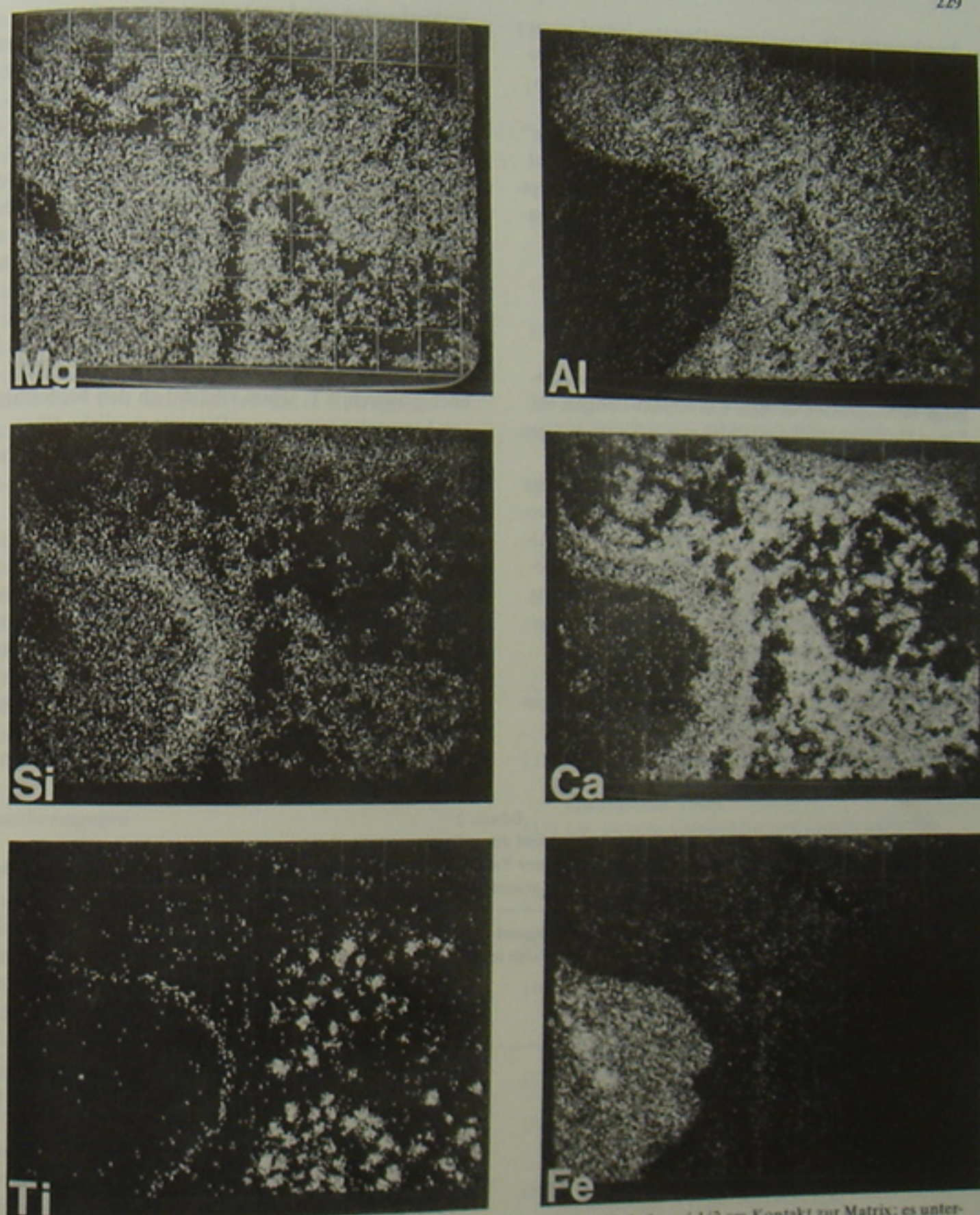


Abb. 3. Ausschnitt aus Abb. 2; Verteilung der Elemente Mg, Al, Si, Ca, Ti und Fe in Lancé 1/3 am Kontakt zur Matrix; es unterscheiden sich deutlich: 1) Die Matrix des Chondriten (hohes Fe, sehr wenig Al und Ca), b) der Diopsidsaum (hohes Si, mittleres Ca, kein Fe und Al), c) der Na - Ti reiche Saum (Ti im äusseren Saum), d) der Melilith (hohes Ca, mittleres Si), e) der Spinell (hohes Al, kein Si) und f) der Perowskit (hohes Ti, hohes Ca). Bildlänge ca. 100 μ .

kondensation. Da diese unsere Gesteine jedoch nicht erreichte, ist es im Falle einer Erklärung mittels Kondensation notwendig, einen recht komplizierten Ablauf der Ereignisse anzunehmen: So müssen die frischgeschaffenen Spinell-Melilith-"Frühkondensate" vor der Hauptkondensation aus dem System entfernt werden, um später wieder gleichmässig mit den Hauptkondensations-Produkten (Chondren, Metall, kohlige Matrix) vermischt zu werden.

Viel einfacher ist dagegen eine Erklärung durch Abkochen der leichtflüchtigen und weniger schwerflüchtigen Elemente durch einen Hochtemperatur-Prozess. Hochtemperatur-Prozesse derartigen Ausmasses können nicht durch normale geologische Vorgänge hervorgerufen werden. Ein Impakt-Ereignis am Lancé-Mutterkörper könnte hingegen die notwendigen Temperaturen ohne Schwierigkeiten liefern.

Diese Auffassung deckt sich auch mit der für einige Fälle wahrscheinlich gemachten Entstehung der Chondren und Chondrite [15,17]. Die Bildung der Ca-Al-reichen Aggregate könnte somit im Rahmen der Vorgänge bei der Chondren- und Chondritenentstehung erfolgt sein. Dass dabei auch Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge wirksam werden, konnte schon an Chondren aus dem Meteoriten von Mezö-Madaras, einem sogenannten "unequilibrierten" Chondriten, gezeigt werden [18]. Die Spinell-Melilith-Gesteine können daher kleine Reste von massenmässig

wahrscheinlich mindestens tausendmal grösseren Schmelzklumpen vom Lancé-Mutterkörper oder vom eingedrungenen Fremdkörper sein. Diese Schmelzen erhielten beim Impaktvorgang genügend Energie zu ihrer vollständigen Verdampfung. Viele davon verdampften möglicherweise vollständig. Einige bis auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Masse und diese agglomerierten zusammen mit dem NiFe, den Chondren und der kohligen Matrix zum Chondriten von Lancé. Dadurch wird auch der häufig wollknäuelähnliche Aufbau dieser Aggregate verständlicher.

Bei der Verdampfung tendierte das Restmaterial zu einem Körper mit möglichst grosser Oberfläche, zu wurmförmigen Fäden. Diese ballten sich, z.T. noch plastisch, z.T. schon erhärtet zu den beobachteten Aggregaten zusammen. Die ursprüngliche Oberfläche ist dabei durch das Auftreten von diopsidischem Pyroxen fast immer gut erkennbar. Diese Pyroxenschicht konnte sich nur mittels einer Reaktion mit einem prä-Agglomerations-Medium gebildet haben, da zwischen dem eisenfreien Diopsid und der rund 30% FeO führenden, kohligen Matrix des Meteoriten keinerlei Reaktionen beobachtbar sind. Der Pyroxen repräsentiert daher wahrscheinlich die Reaktionszone zwischen den eben gebildeten Spinell-Melilith-Körpern und dem sich abkühlenden Gas. Da der weitaus grösste Teil des verdampften Materials abdiffundierte, konnte nur mehr eine volumsmässig geringe Reaktion

Tabelle 2

Anreicherungsfaktoren verschiedener Elemente in Lancé 1/3 und deren Siedepunkte als Oxide nach Brewer [11] und Muan und Osborn [12], sowie Kondensationstemperaturen verschiedener Verbindungen aus einem Gas kosmischer Zusammensetzung nach Larimer [13].

| Element | Anreicherung in Lancé 1/3 geg. Chondrite [14] | Siedepunkte der Oxide in (°K) | | Kondensationstemperatur von Verbindungen [13]; (°K) | |
|---------|---|-------------------------------|-----------------------|---|---|
| | | 1 atm. | 10 ⁻³ atm. | 1 atm. | 6.6 × 10 ⁻³ atm. |
| Ca | 6 X | 3800 | 2650 | 1900 | 1620 |
| Al | 17 X | 3800 | 2740 | (CaSiO ₃) 2050 | (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) 1680 |
| Ti | 64 X | 3200 | 2275 | (MgAl ₂ O ₄) 2010 | (MgAl ₂ O ₄) 1740 |
| Zr | 123 X | 4570 | 3070 | (CaTiO ₃) ? | (CaTiO ₃) ? |
| Y | 430 X | 4570 | ? | (CaZrO ₃) ? | (CaZrO ₃) ? |
| | | | | (Y ₂ O ₃) | (Y ₂ O ₃) |

stattfinden und zwar nur mit der unter diesen Umständen nächsten kondensierbaren Komponente, CaSiO₃, oder ähnlichen Verbindungen. Die Anreicherungsfaktoren (Tab. 2) sind grob mit den (leider nicht sehr genau bekannten) Siedepunkten der Oxide korrelierbar. Eine Ausnahme bildet nur das Ti (Tab. 2, Spalte 2). Schon bei den Oxid-Siedepunkten zeigt es sich jedoch, dass die Werte bei niedrigem Druck besser den Anreicherungsfaktoren entsprechen (z.B. für Ca und Al; Spalte 3). Noch deutlicher wird dies beim Vergleich der jedem Element zuordbaren Verbindungen mit der höchsten Kondensationstemperatur. Bei einer Atmosphäre müsste die Reihenfolge der grösser werdenden Anreicherungsfaktoren Ca-Ti-Al sein; bei 6.6 × 10⁻³ atm. lautet sie jedoch, in Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, Ca-Al-Ti, obwohl für Ca nur CaAl₂Si₂O₈, jedoch nicht Ca₂Al₂SiO₇ berücksichtigt wurde.

Die Anreicherungsfaktoren deuten somit auf eine Entstehung der Ca-Al-reichen Mineralaggregate bei niedrigen Drücken, wahrscheinlich unter 10⁻¹ atm. hin. Ein besseres theoretisches und experimentelles Beherrschen dieser Vorgänge könnte zur Erstellung eines planetologischen Barometers führen, wofür mehrere Element- oder Verbindungspaare, deren Dampfdruckkurven sich in verschiedenen *p-T*-Bereichen schneiden, verwendet werden könnten.

Anerkennungen

Die für diese Arbeit benötigten Mikrosonden-Analysen konnte ich in der Hauptsache am Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, durchführen. Für diese Möglichkeit danke ich den Herren Dr. A. ElGoresy und Prof. Dr. J. Zähringer. Einige zusätzliche Analysen konnte ich an der Division of Meteorites, Smithsonian Institution, Washington, D.C. machen. Für diese Möglichkeit bin ich den Herren Dr. K. Frederiksson und J. Nelen zu Dank verpflichtet.

Zur Korrektur der Mikrosondenanalysen wurde das von Dr. R. Fischer und W. Cadaj umgeschriebene Programm EMPADR [19] verwendet. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Wien durchgeführt. Die Oesterreichische Nationalbank unterstützte diese Arbeit durch die Bereitstellung eines Mikroskopes.

Literatur

- [1] K.I. Sztróky, Über einige Meteoritenminerale des kohlenwasserstoffhaltigen Chondriten von Kaba, Ungarn, Neues Jahrb. Min. Abh. 94 (1960) 1284.
- [2] L.M. Christophe-Michel, Un chondre exceptionnel dans la météorite de Vigarano, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 91 (1968) 212.
- [3] L.M. Christophe-Michel, Etude mineralogique de la chondrite C III de Lancé. In: P. Millman, ed., Meteorite Research (Reidel, Dordrecht, 1969) p. 492.
- [4] K. Frederiksson, The Sharps chondrite - new evidence on the origin of chondrules and chondrites, *ibid.* p. 155.
- [5] K. Keil, G.I. Huss und H.B. Wiik, The Leonville, Kansas, meteorite: A polymict breccia of carbonaceous chondrites and achondrite, *ibid.* p. 217.
- [6] R.S. Clarke, E. Jarosewich, B. Mason und J. Nelen, The Allende meteorite, preliminary report (1969).
- [7] U.B. Marvin, J.A. Wood und J.S. Dickey, Ca-Al-rich phases in the Allende meteorite, Earth Planet. Sci. Letters 7 (1970) 346.
- [8] R.G. Smalley, The system NaAlSiO₄-Ca₂Al₂SiO₇, J. Geol. 55 (1947) 27.
- [9] H.S. Yoder, The 10 percent CaAl₂Si₂O₈ plane in the system CaSiO₃-Ca₂Al₂SiO₇-NaAlSiO₄-CaAl₂Si₂O₈, J. Geol. 60 (1952) 586.
- [10] E.F. Osborn und J.F. Schairer, The ternary system pseudowollastonite-åkermanite-gehlenite, Am. J. Sci. 239 (1941) 715.
- [11] L. Brewer, The thermodynamic properties of the oxides and their vaporization processes, Chem. Rev. 52 (1953) 1.
- [12] A. Muan und E.F. Osborn, Phase equilibria among oxides in steelmaking (Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass. 1965).
- [13] J.W. Larimer, Chemical fractionations in meteorites. I. Condensation of the elements, Geochim. Cosmochim. Acta 31 (1967) 1215.
- [14] M.H. Hey, Catalogue of Meteorites (British Museum, London, 1966) 3rd. ed.
- [15] K. Frederiksson, Chondrules and the meteorite parent bodies, Trans. N.Y. Acad. Sci., Ser. II, 25 (1963) 756.
- [16] G. Kurat, The formation of chondrules and chondrites and some observations on chondrules from the Tieschitz meteorite. In: P. Millman, ed., Meteorite Research (Reidel, Dordrecht, 1969).
- [17] G. Kurat, K. Frederiksson und J. Nelen, Der Meteorit von Siena, Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 765.
- [18] G. Kurat, Einige Chondren aus dem Meteoriten von Mezö-Madaras, Geochim. Cosmochim. Acta 31 (1967) 1843.
- [19] J. Rucklidge, A computer program for processing microprobe data, J. Geol. 75 (1967) 126.