

太阳系 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系

杨晶^{1,2,3}, 林杨挺^{2*}, 王桂琴¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:短周期放射性核素的初始丰度和分布情况,已成为陨石学和天体化学的重要研究领域之一。已有研究证实地外天体中 ^{53}Cr 的放射性母体为 ^{53}Mn 。 ^{53}Mn 的半衰期为 $3.7\pm 0.4\text{ Ma}$,可对太阳系形成之后的 20 Ma 内发生的事件进行精确定年。本文系统总结了已报道的碳质球粒陨石、普通球粒陨石、顽辉石球粒陨石和分异陨石中的 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系数据,依据 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值和 ^{53}Cr 异常探讨了太阳系形成时 ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 的初始分布情况、太阳系初始的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值,讨论了陨石中普遍存在的 $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值异常和碳质球粒陨石全岩的 ^{54}Cr 和 ^{53}Cr 异常值之间的正相关关系对 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系定年影响。

关键词:灭绝核素;同位素定年;Cr同位素;陨石;太阳系

中图分类号:P691 文献标志码:A 文章编号:1007-2802(2014)06-0908-17 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2014.06.021

^{53}Mn - ^{53}Cr Isotope Systematics in the Solar System

YANG Jing^{1,2,3}, LIN Yang-ting^{2*}, WANG Gui-qin¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: High-precision measurements of chromium isotope compositions in meteorite samples revealed anomalies in the $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ratio, which are believed to arise from in situ decay of the extinct short-lived nuclide ^{53}Mn . The half life of ^{53}Mn is $3.7\pm 0.4\text{ Ma}$, the ^{53}Mn - ^{53}Cr system, therefore, can potentially be a high-precision chronometer in constraining the formation time of the meteorite parent bodies in the early solar system if it was homogeneously distributed in the accretion disk. We summarized the latest studies of the Mn-Cr system of carbonaceous chondrites, ordinary chondrites, enstatite chondrites, differentiated meteorites and the acid leached fractions in the primitive carbonaceous chondrite in order to discuss the distribution of ^{53}Mn and ^{53}Cr in the early solar system and to estimate the initial $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ratio. Moreover, we discuss whether or not the spallation reactions produced by the cosmic ray and the co-variations in $\epsilon^{54}\text{Cr}$ and $\epsilon^{53}\text{Cr}$ for carbonaceous chondrites will affect the application of the Mn-Cr chronometry in meteorites.

Key words: extinct radionuclides; isotopic chronometer; Cr isotopic anomalies; meteorites; solar system

原始球粒陨石的同位素组成表明,太阳系早期存在短周期的放射性核素。由于这些短周期放射性核素的半衰期通常为 $10^5\sim 10^8\text{ a}$,远小于地球和行星的年龄,且实际上它们现在已不复存在,因此又被称为“灭绝核素”。但是,尽管已衰变殆尽,其放射性子体元素的同位素组成异常却仍能确定它们确实存

在于早期太阳系。目前主要有2种理论解释这些短周期放射性核素的起源。一种理论认为它们是恒星内部核合成过程的产物,之后随着超新星爆发被抛射进入太阳星云(Cameron, 1993; Wasserburg *et al.*, 1994);另一种则认为,短周期放射性核素是原始太阳释放出的高能粒子与太阳星云中的气体和尘

收稿日期:2014-01-27收到,02-25改回

第一作者简介:杨晶(1986-),女,博士研究生,研究方向:陨石学与天体化学。E-mail:yangjing@mail.iggcas.ac.cn.

* 通讯作者简介:林杨挺(1962-),男,博士,研究员,研究方向:陨石学与天体化学。E-mail:linyit@mail.iggcas.ac.cn.

埃相互作用的产物(Shu *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 1998)。因此,短周期放射性核素在太阳系内的初始丰度不仅能进一步约束核合成模型,还可提供太阳系早期的形成与演化信息(Zinner, 2003; Guan *et al.*, 2007)。另外,由于半衰期短,短周期放射性同位素体系还是研究太阳系形成之后的几个到几千万年内发生事件的最重要手段之一。由此可见,太阳系形成之初,短周期放射性核素的初始丰度和分布情况,已经成为陨石学和天体化学的重要研究领域之一。

地外天体中 ^{53}Cr 的相对丰度相比于地球标准值有所偏差证实了其放射性母体 ^{53}Mn 的存在。 ^{53}Mn 的半衰期为 $3.7 \pm 0.4 \text{ Ma}$ (Honda and Imamura, 1971),可对太阳系形成之后的 20 Ma 内发生的事件进行精确的年代学研究。利用 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系定年具有很多优势:①Mn和Cr在许多太阳系物质中都具有较高的丰度;②大部分太阳系物质都含有铬铁矿-尖晶石相,它们具有非常低的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值,易于获得Mn-Cr体系封闭时精确的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 初始比值(Lugmair and Shukolyukov, 1998);③Mn、Cr在很多星云和地质作用过程中会发生分异,因此 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系已成为天体化学领域非常重要的短半衰期放射性同位素定年体系。但是由于Mn-Cr体系是通过测量陨石中 ^{53}Cr 丰度变化来进行定年的,因此Mn、Cr元素在太阳系的初始同位素组成均一是使得Mn-Cr体系具有实际定年意义的必要前提。

在Allende陨石的富钙铝难熔包体(CAIs)中首次发现 ^{53}Cr 相对于地球存在异常(Birck and Allègre, 1985a)之后,科学家们陆续在其他类型的太阳系天体中也检测到了过剩的 ^{53}Cr ,包括:碳质球粒陨石(Birck and Allègre, 1988; Birck *et al.*, 1990; Rotaru *et al.*, 1990, 1992; Harper and Wiesmann, 1992; Endress *et al.*, 1996)、顽辉石球粒陨石(Birck and Allègre, 1988; Wadhwa *et al.*, 1997b)、普通球粒陨石(Lugmair and MacIsaac, 1995; Nyquist *et al.*, 1997)、橄榄陨铁(Hutcheon and Olsen, 1991; Hsu *et al.*, 1997; Shukolyukov and Lugmair, 1997b)、铁陨石(Hutcheon *et al.*, 1985; Davis and Olsen, 1990; Hutcheon and Olsen, 1991; Hutcheon *et al.*, 1992)、钛辉无球粒陨石(Nyquist *et al.*, 1991; Lugmair and Galer, 1992; Nyquist *et al.*, 1994)、钙长辉长无球粒陨石(Lugmair *et al.*, 1994a, 1994b; Nyquist *et al.*, 1996; Lugmair and Shukolyukov, 1997; Shukolyukov

and Lugmair, 1997a)、中铁陨石(Wadhwa *et al.*, 1997a)、SNC陨石(Lugmair *et al.*, 1996)以及原始无球粒陨石Acapulco(Harper and Wiesmann, 1992; Zipfel *et al.*, 1996)和Divnoe(Bogdanovski *et al.*, 1997)等。表明 ^{53}Cr 异常普遍存在于内太阳系。在绝大多数情况下,这些陨石的全岩成分和单矿物中所测得的 ^{53}Cr 异常值与其各自的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值相关,进一步确定是由于 ^{53}Mn 的原位衰变导致了 ^{53}Cr 相对于地球存在异常(Birck and Allègre, 1985a; Lugmair *et al.*, 2007)。

本文将对已报道的碳质球粒陨石、普通球粒陨石、顽辉石球粒陨石和分异陨石中的 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系数据进行总结。还将依据 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值和 ^{53}Cr 异常值等探讨太阳系形成时 ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 的初始分布情况,以及太阳系初始的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值。另外,陨石中普遍存在的 $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值异常(Birck and Allègre, 1984; Papanastassiou, 1986; Papanastassiou and Brigham, 1989; Trinquier *et al.*, 2007a; Dauphas *et al.*, 2010; Qin *et al.*, 2011),和碳质球粒陨石全岩的 ^{54}Cr 和 ^{53}Cr 异常值之间的正相关关系(Glavin *et al.*, 2004; Shukolyukov and Lugmair, 2006; Qin *et al.*, 2010)是否会影响 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系定年,也将一并讨论。

1 Mn-Cr体系的定年原理与时间基准样品的选择

1.1 Mn-Cr体系定年原理

对于一个 ^{53}Mn 还没有完全衰变殆尽的封闭体系,Cr-Mn守恒定律如公式(1)所示。如果该体系具有均一的初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值和 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值,那么体系中各个样品的测定值都会在 $(^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr})-(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ 图中落在一条直线上。这条直线的斜率表示封闭体系形成时的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值,截距则代表了体系封闭时 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 的初始比值。如果假设太阳系各个行星体都是从一个单一的、同位素均一化的储库演化而来,公式(1)可以改写为公式(2), 0 代表储库的形成时间, T 代表陨石母体的形成时间。从同一储库中产生的物体,如前所述,会在 $(^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr})-(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ 图上形成一条直线(图1a)。 $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_T = (^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 e^{-\lambda \Delta T}$, ΔT 是储库与行星体之间的形成时间间隔, λ 为 ^{53}Mn 的衰变常数, $1.87 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$ 。

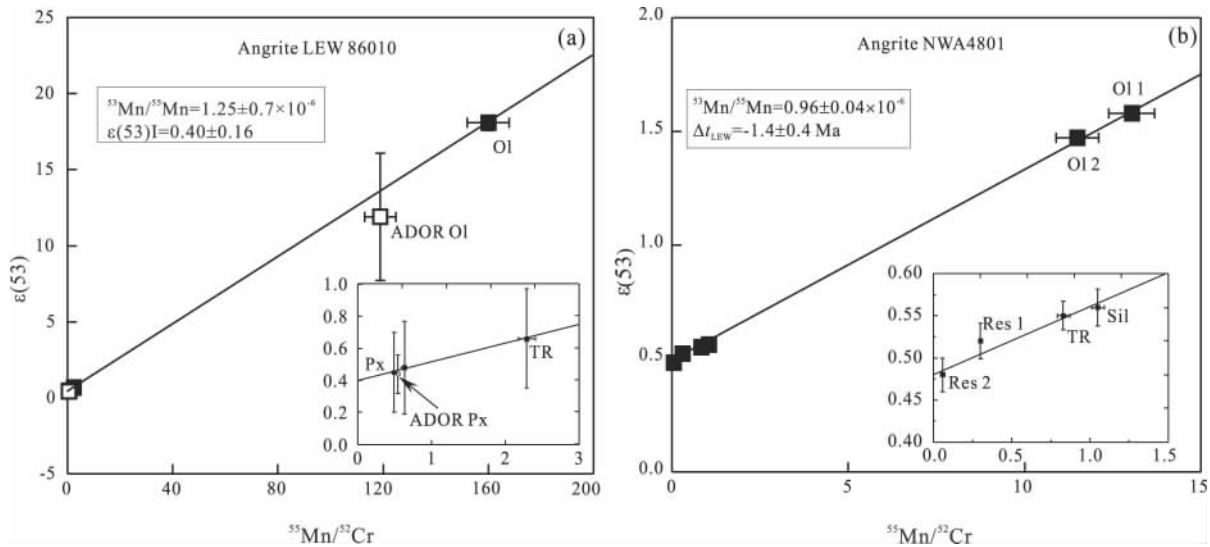
$$\begin{aligned} (^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{today}} &= (^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{initial}} + (^{53}\text{Mn}/^{52}\text{Cr})_{\text{initial}} \\ &= (^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{initial}} + (^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr})_{\text{today}} (^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_{\text{initial}} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_T = \left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_0 + \left(\frac{{}^{55}\text{Mn}}{{}^{52}\text{Cr}}\right) \left[\left(\frac{{}^{53}\text{Mn}}{{}^{55}\text{Mn}}\right)_T - \left(\frac{{}^{53}\text{Mn}}{{}^{55}\text{Mn}}\right)_0 \right] \quad (2)$$

尽管无从知晓 $({}^{53}\text{Mn}/{}^{55}\text{Mn})_0$ 的确切值,但可通过公式(3)计算得到2个行星体或陨石之间的相对年龄:

$$\Delta T_{1-2} = 1/\lambda \ln \left[\left(\frac{{}^{53}\text{Mn}}{{}^{55}\text{Mn}}\right)_1 / \left(\frac{{}^{53}\text{Mn}}{{}^{55}\text{Mn}}\right)_2 \right] \quad (3)$$

因此只要得知其中一块陨石的绝对年龄,就可



全文的图中,陨石相对于地球的 ${}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ 值异常值均以 ϵ (万分之一)表示。TR-全岩,Ol-橄榄石,Px-辉石,Sil-硅酸盐物质,Res-酸不溶物质。(a) LEW 86010的全岩、辉石以及Ol可形成等时线,ADOR在误差范围内落在等时线上(Lugmair and Shukolyukov, 1998);(b)NWA 4801的Mn-Cr体系,与LEW的形成时间间隔为-1.4 Ma(Shukolyukov *et al.*, 2009)

图1 钛辉无球粒陨石的 ${}^{53}\text{Mn}$ - ${}^{53}\text{Cr}$ 同位素体系

Fig. 1 ${}^{53}\text{Mn}$ - ${}^{53}\text{Cr}$ systematics in the angrites

1.2 时标样品的选定

由于 ${}^{53}\text{Mn}$ - ${}^{53}\text{Cr}$ 同位素体系只能得到天体样品之间的相对年龄,因此必须选定已被精确测定绝对年龄,并且基本没有受到后期事件扰动的陨石样品作为绝对年龄时间基准样品,才能使 ${}^{53}\text{Mn}$ - ${}^{53}\text{Cr}$ 体系同绝对年龄联系起来。基于上述理由,钛辉无球粒陨石(Angrite)成为绝对年龄时间基准样品的主要选择对象(Lugmair *et al.*, 1992)。首先,钛辉无球粒陨石的母体分异发生在太阳系早期,其冷却速率非常快(Störzer and Pellas, 1977),基本没有受到后期事件的影响;其次,它们的绝对年龄已精确测定,例如LEW 86010(LEW)陨石的Pb-Pb年龄为 4557.8 ± 0.5 Ma,与Sm-Nd年龄相一致(Lugmair and Galer, 1992),没有任何现象表明这个年龄反映的是除陨石母体结晶以外的其他事件;再次,钛辉无球粒陨石的单矿物以及全岩成分的 ${}^{55}\text{Mn}/{}^{52}\text{Cr}$ 值变化范围较大,可提供陨石样品同位素体系封闭时非常精确的 ${}^{53}\text{Mn}/{}^{55}\text{Mn}$ 值。另外,由于钛辉无球粒陨石母体冷却速度快(Störzer and Pellas, 1977),因此

计算出另外1块陨石的绝对年龄。通过以上的Mn-Cr体系定年原理也可发现,利用 ${}^{53}\text{Mn}$ - ${}^{53}\text{Cr}$ 体系定年,对于所获得的不同陨石的 ${}^{53}\text{Mn}/{}^{55}\text{Mn}$ 值,只有在这些陨石形成的吸积区域,在同一时间,它们的 ${}^{53}\text{Mn}/{}^{55}\text{Mn}$ 值基本相同才具有定年的意义(Yin *et al.*, 2007)。因此,确认不同陨石的吸积区域或整个太阳系的 ${}^{53}\text{Mn}$, ${}^{53}\text{Cr}$ 空间分布是否均一非常重要。

理论上U-Pb和Mn-Cr这两个体系封闭时间的差别,在分辨率之内可忽略。

近20年来,LEW 86010(LEW)陨石一直作为Mn-Cr定年体系的时间基准样品。由其辉石(Px)、橄榄石(Ol)以及全岩样品形成的等时线斜率为 $(1.25 \pm 0.07) \times 10^{-6}$, ${}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ 的初始比值为 $(0.40 \pm 0.16) \epsilon$;误差范围内,Angra dos Reis(ADOR)的结果与LEW一致(图1a)(Lugmair and Shukolyukov, 1998)。斜率 $(1.25 \pm 0.07) \times 10^{-6}$ 反映的是4557.8 Ma前LEW陨石的 ${}^{53}\text{Mn}/{}^{55}\text{Mn}$ 值。最新测定的LEW的Pb-Pb年龄为 4558.55 ± 0.15 Ma(Amelin and Irving, 2007),比之前的数据老了大约0.8 Ma。

然而研究发现,如果LEW陨石作为时间基准样品,所测其他陨石样品的“绝对”Mn-Cr年龄和Pb-Pb年龄之间总会存在很小但不可忽略的系统性差异,后者更老一些(Wadhwa *et al.*, 2007)。2007年发现的钛辉无球粒陨石NWA 4801,实验测得其 ${}^{53}\text{Mn}/{}^{55}\text{Mn}$ 值为 $(0.96 \pm 0.04) \times 10^{-6}$ (图1b)

(Shukolyukov *et al.*, 2009), Pb-Pb 年龄为 4557.99 ± 0.12 Ma (Amelin and Irving, 2007)。如果以 NWA 4801 为时间基准样品,对于部分钛辉无球粒陨石,它们的 Pb-Pb 年龄与“绝对”Mn-Cr 年龄的一致性会得到极大的改善。例如, D’Orbigny 的 Pb-Pb 年龄为 4564.42 ± 0.12 Ma (Amelin and Irving, 2007), 以 LEW 为基准,其 Mn-Cr 年龄偏小 1.6 Ma (Glavin *et al.*, 2004); 而以 NWA 4801 为基准得出的 Mn-Cr 年龄为 4564.3 ± 0.5 Ma, 与 Pb-Pb 年龄基本相同 (Shukolyukov *et al.*, 2009)。同样,以 NWA 4801 作为基准,钛辉无球粒陨石 Sahara 99555 的 Pb-Pb 年龄与 Mn-Cr 年龄也一致 (Shukolyukov *et al.*, 2009)。但对于 LEW 陨石, Pb-Pb 体系计算得出的 NWA 4801 与 LEW 的形成时间间隔 $\Delta T_{NWA-LEW}$ 为 -0.8 Ma, 而 Mn-Cr 体系的时间间隔 $\Delta T_{NWA-LEW}$ 则为 -1.4 Ma, 目前对于造成这种差异的原因尚不清楚,但不能排除 LEW 陨石的 U-Pb 和 Mn-Cr 体系的封闭时间的确存在差异的可能性。目前,仍以 LEW 86010 作为 Mn-Cr 体系的绝对年龄时间基准样品。

2 地球样品和各类陨石的 Mn-Cr 同位素组成

对 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系的研究已持续了近 30 年,随着理论研究水平与实验技术的不断提高, $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值的测定精度已达到 5×10^{-6} , $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值的精度达到 10×10^{-6} 。下文中将要列举的数据主要为近 15 年来的研究结果。

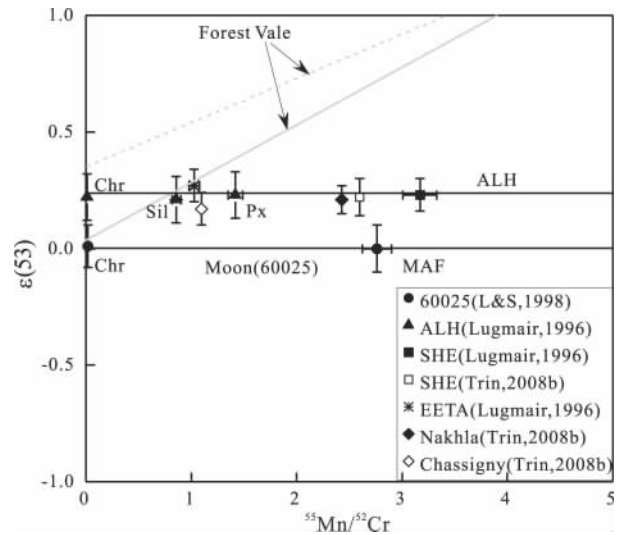
2.1 地球岩石样品 (terrestrial rock samples)

对 USGS、部分地幔橄榄岩和太古宙页岩 (Abitibi)、拉斑玄武岩 (Erta Ale)、玄武岩 (Deccan Traps) 以及铬铁矿样品 (西藏) 的 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系进行了研究,结果表明, $\epsilon^{53}\text{Cr}$ [陨石相对于地球的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值异常值以 ϵ (万分之一) 表示] 从 -0.02 ± 0.08 变化至 0.07 ± 0.06 , 地球平均值为 0.02 ± 0.06 (Trinquier *et al.*, 2006; Trinquier *et al.*, 2008b; Qin *et al.*, 2010)。

2.2 月球样品 (lunar samples)

古老的月球斜长岩 60025 (4359.2 ± 3.4 Ma, Borg *et al.*, 2011) 的测定结果表明,其铁镁质部分 (MAF)、铬铁矿 (Chr) 和橄榄石 (Ol) 具有相同的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值 (0ϵ), 并与地球样品一致 (图 2) (Lugmair and Shukolyukov, 1998)。高 Ti 玄武岩 70017 也具有地球 Cr 同位素组成特征 ($\epsilon^{53}\text{Cr}$: $0.03 \pm$

0.06); 钛铁矿玄武岩 12016 具有微小的 ^{53}Cr 正异常, $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值为 0.10 ± 0.06 , 可能含有散裂成因 Cr (Qin *et al.*, 2010)。月壤样品中长石颗粒的 Cr 同位素测定结果表明,除个别样品亏损 ^{53}Cr ($-1.0 \sim -0.3$) 或正常以外,其余样品均具有 ^{53}Cr 正异常,变化范围为 $0.2 \sim 4.5\epsilon$ (Kitts *et al.*, 2003)。但由于月壤样品长期暴露于宇宙射线的辐射之下,可能会含有太阳风成分以及散裂成因的 Cr, 因此该结果不一定代表月壤斜长石真实的 Cr 同位素组成。整体来看,月球样品也不具备 ^{53}Cr 异常,可能也是支持地-月系统大撞击假说的有力证据。



球粒陨石 Forest Vale(H4) 作为对比。ALH84001 (ALH) 的单矿物和 Shergotty (SHE)、Nakhla 全岩成分具有相等的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比值异常,说明在 ^{53}Mn 衰变之后,火星 Cr 同位素已完全平衡。EETA79001 (EETA) 和 Chassigny 分别呈现稍高和稍低一些的 ^{53}Cr 异常,但在误差范围内一致。月球斜长岩 60025 具有与地球相同的 Cr 同位素组成特征。数据参考 Lugmair 和 Shukolyukov (1998), Lugmair 等 (1996), Trinquier 等 (2008b)

图 2 月球样品和火星陨石的 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系

Fig. 2 ^{53}Mn - ^{53}Cr systematics in the SNC parent body and in the Moon obtained

2.3 火星 (SNC meteorites)

火星陨石 ALH84001 的铬铁矿 (Chr)、辉石 (Px) 以及硅酸盐部分 (Sil) 具有相同的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值 ($\sim 0.22\epsilon$) (Lugmair *et al.*, 1996)。S 群陨石 (辉玻无球粒陨石) Shergotty 全岩的 ^{53}Cr 过剩值同 ALH84001 的基本相同,为 0.23ϵ (Lugmair *et al.*, 1996; Trinquier *et al.*, 2008b)。同为 S 群的 EETA79001 全岩的 ^{53}Cr 过剩值稍高 ($\sim 0.27\epsilon$) (Lugmair *et al.*, 1996), 但在误差范围内与 Shergotty 重叠 (图 2)。N 群 (辉橄无球粒陨石) Nakhla 全岩的 ^{53}Cr 过剩值为 $0.21 \pm 0.06\epsilon$, 也与 Shergotty 全岩结

果相同(Trinquier *et al.*, 2008b)。虽然 C 群(纯橄无球粒陨石)Chassigny 全岩的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值较其他火星陨石偏低,但同样在误差范围内一致(图 2)(Trinquier *et al.*, 2008b)。由此可知,火星陨石全岩(甚至单矿物)的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值较均一,符合类地行星形成于太阳系形成之后的几十个到几百个百万年的定年结果,因为那时⁵³Mn 已经完全衰变殆尽。

2.4 球粒陨石(chondrites)

2.4.1 碳质球粒陨石(carbonaceous chondrites)

对碳质球粒陨石(CC)的 Mn-Cr 同位素体系的研究较为详尽。不同研究者测得的 CC 全岩 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 范围大体相同,除少数 CC 的全岩成分相对于地球亏损⁵³Cr(例如 HH237)以外,大部分都具有⁵³Cr 正异常, $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值可达 0.44 ± 0.06 (表 1)。通常 CC 全岩的⁵⁵Mn/⁵²Cr 值以 CI-CM-CO-CV 的顺序降低(表 1)(Shukolyukov and Lugmair, 2000, 2001a, 2001b, 2003; Shukolyukov *et al.*, 2003; Shukolyukov and Lugmair, 2006; Zanda *et al.*, 2006; Moynier *et al.*, 2007; Trinquier *et al.*, 2008b; Qin *et al.*, 2010)。这可能是由于在太阳星云内部温度较高区域, Mn 相对于 Cr 更易挥发造成的(Cassen and Woolum, 1997; Palme *et al.*, 1988);

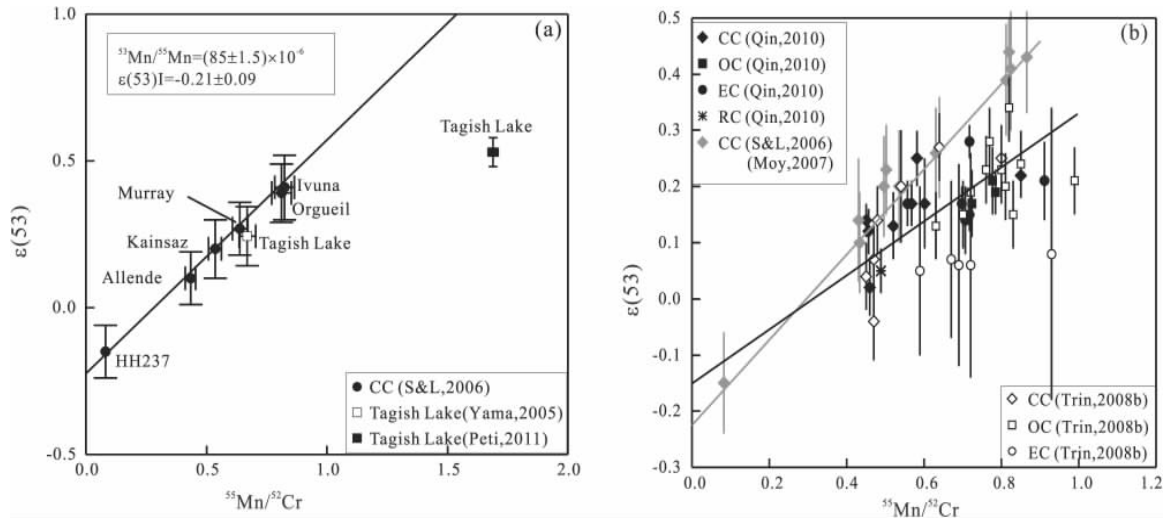
也可能是因为在不同群的 CC 中,富集 Mn 的基质比例存在差异造成的。对于 CC 全岩的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值与各自⁵⁵Mn/⁵²Cr 值的关系,目前存在两种研究结果,一是具有线性相关关系(图 3a)(Shukolyukov and Lugmair, 2000, 2001a, 2001b, 2003; Shukolyukov *et al.*, 2003; Yamashita *et al.*, 2005; Shukolyukov and Lugmair, 2006; Moynier *et al.*, 2007),另一种则是 CC 所有子群不落在同一条相关线上(图 3a, 3b)(Trinquier *et al.*, 2008b; Yin *et al.*, 2009; Qin *et al.*, 2010; Petitat *et al.*, 2011)。如果将 Shukolyukov 和 Lugmair 得到的 CC 相关线视为全岩等时线,斜率⁵³Mn/⁵⁵Mn 值为 $(8.5 \pm 1.5) \times 10^{-6}$,⁵³Cr/⁵²Cr 初始比值为 $-0.21 \pm 0.09\epsilon$,以 LEW 为时间基准样品,CC 初始物质的⁵⁵Mn/⁵²Cr 分异时间为 $4568.1 \pm 0.8 / -1.1$ Ma,与 Moynier 等(2007)的结果($4568.0 \pm 0.91 / -1.17$ Ma)相同。由于这一年龄非常接近 CV 型碳质球粒陨石中 CAI 包体的 Pb-Pb 年龄(Amelin *et al.*, 2002; Bouvier *et al.*, 2007),Moynier 等(2007)认为它反映了在行星形成的第 1 阶段,由于挥发性存在差异,导致的 Mn/Cr 元素发生分异的时间。

表 1 碳质球粒陨石全岩样品参数

Table 1 Sample parameters in the bulk samples of carbonaceous chondrites

样品	类别	Mn($\times 10^{-6}$)	Cr($\times 10^{-6}$)	⁵⁵ Mn/ ⁵² Cr	$\epsilon^{53}\text{Cr}$	$\epsilon^{54}\text{Cr}$	参考文献
Orgueil	CI1	1820	2529	0.812	0.39 ± 0.10	1.51 ± 0.20	Shukolyukov and Lugmair(2006) Moynier <i>et al.</i> (2007) Trinquier <i>et al.</i> (2007;2008)
		2152	2897	0.81	0.25 ± 0.03	1.56 ± 0.06	
		1617	2146	0.851	0.22 ± 0.04	1.65 ± 0.07	
Ivuna	CI1	1989	2720	0.824	0.41 ± 0.11	1.59 ± 0.24	Shukolyukov and Lugmair(2006)
Murchison	CM2			0.64	0.27 ± 0.06		Trinquier <i>et al.</i> (2008b)
		1333	2505	0.601	0.17 ± 0.08	0.97 ± 0.20	Qin <i>et al.</i> (2010)
Murray	CM2	1803	3186	0.639	0.27 ± 0.09	1.13 ± 0.21	Shukolyukov and Lugmair(2006)
DAG 749	CO3.1			0.82	0.44 ± 0.06		Moynier <i>et al.</i> (2007)
Kainsaz	CO3.2	1670	3520	0.536	0.20 ± 0.10	1.02 ± 0.24	Shukolyukov and Lugmair(2006) Qin <i>et al.</i> (2010)
		1178	2556	0.521	0.13 ± 0.06	0.87 ± 0.18	
Felix	CO3			0.47	0.07 ± 0.06		Trinquier <i>et al.</i> (2008)
Lance	CO3.4			0.496	0.20 ± 0.09		Moynier <i>et al.</i> (2007) Trinquier <i>et al.</i> (2008)
				0.47	-0.04 ± 0.07		
Allende	CV3	1364	3545	0.434	0.10 ± 0.09	0.85 ± 0.17	Shukolyukov and Lugmair(2006) Moynier <i>et al.</i> (2007) Trinquier <i>et al.</i> (2008)
				0.43	0.14 ± 0.11		
				0.45	0.04 ± 0.06		
		1494	3753	0.45	0.14 ± 0.03	0.95 ± 0.10	Qin <i>et al.</i> (2010)
Vigarano	CV3			0.502	0.23 ± 0.08		Moynier <i>et al.</i> (2007)
		1509	3000	0.568	0.17 ± 0.04	0.87 ± 0.09	Qin <i>et al.</i> (2010)
Leoville	CV3	1257	3106	0.457	0.12 ± 0.04	0.71 ± 0.15	Qin <i>et al.</i> (2010)
Ningqiang	CK3			0.631	0.26 ± 0.08		Moynier <i>et al.</i> (2007)
Karoonda	CK4			0.48	0.14 ± 0.06		Trinquier <i>et al.</i> (2008b)
EET92002	CK5	1139	2800	0.459	0.02 ± 0.05	0.33 ± 0.12	Qin <i>et al.</i> (2010)
HH237	CB	181	2492	0.082	-0.15 ± 0.09	0.87 ± 0.19	Shukolyukov and Lugmair(2006)
Renazzo	CR2			0.54	0.20 ± 0.10		Trinquier <i>et al.</i> (2008)
GRA 06100	CR	1669	3242	0.581	0.25 ± 0.05	1.32 ± 0.11	Qin <i>et al.</i> (2010)
Tagish Lake	C2 ungroup			0.67	0.24 ± 0.10		Yamashita <i>et al.</i> (2005) Petit <i>et al.</i> (2011)
		3361	2248	1.69	0.53 ± 0.05	1.19 ± 0.15	

所有数据的误差均为 2σ 。对于⁵⁵Mn/⁵²Cr 值,其重现性优于 5%。

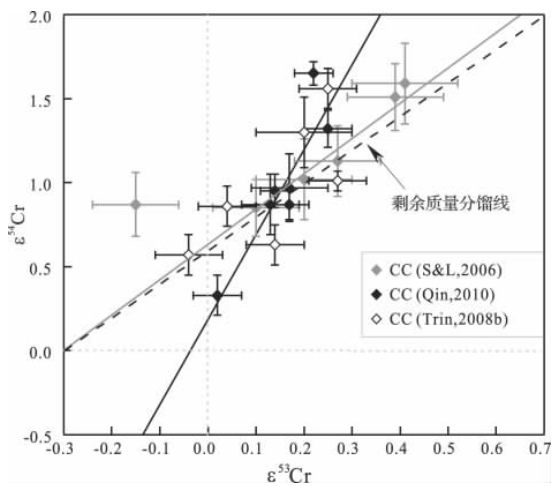


(a) CC 全岩 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比值与 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值相关 (Shukolyukov and Lugmair, 2006), Yamashita 等 (2005) 测得的 Tagish Lake 陨石落在该相关线上, 但 Petitat 等 (2011) 的 Tagish Lake 数据位于相关线下方; (b) 不同研究者获得的球粒陨石全岩数据之间的对比。灰色直线代表 Shukolyukov 和 Lugmair (2006) 和 Moynier 等 (2007) 得到的 CC 全岩等时线; 黑色直线则是 CC、OC、EC 和 RC 等所有球粒陨石子群所形成的等时线 (Qin *et al.*, 2010)

图 3 球粒陨石的 $^{53}\text{Mn}-^{53}\text{Cr}$ 体系

Fig. 3 The $^{53}\text{Mn}-^{53}\text{Cr}$ systematics for chondrites

尽管对 CC 全岩 ^{53}Cr 异常值与 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值是否相关结论不一致, 但 CC 全岩 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 与各自 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值之间具有正相关关系已被多个实验所确认。Qin 等 (2010) 得到相关线的斜率为 6.6 ± 1.8 , 与 Trinquier 等 (2007a, 2008b) 的研究结果大体一致, 但明显大于 Shukolyukov 和 Lugmair (2006) 的结果 (图 4)。这种正相关关系是否会影响 CC 的 $^{53}\text{Mn}-^{53}\text{Cr}$ 同位素定年体系, 将在下文进行讨论。



$\epsilon^{54}\text{Cr}$ 正相关于 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 。黑色虚线代表剩余质量分馏线 (产生于数据测定和处理过程), Shukolyukov 和 Lugmair (2006) 的结果 (灰色实线) 非常接近剩余质量分馏线, 黑色实线是 Qin 等 (2010) 所得数据的回归线, 斜率偏大

图 4 碳质球粒陨石全岩的 Cr 同位素组成

Fig. 4 Chromium isotopic compositions for bulk carbonaceous chondrites

2.4.2 普通球粒陨石 (ordinary chondrites) 不同研究者测定得到的普通球粒陨石 (OC) 全岩 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值的范围存在差异, 主要分别为 0.5 和 0.2 左右。前者主要为 Lugmair 和 Shukolyukov、Polnau 等的测定结果, Dimmitt (H3, 4), Forest Vale (H4), Plainview (H5), Finney (L5) 以及 St-Séverin (LL6) 这 5 块陨石全岩 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值都接近 0.5, 并在误差范围内一致 (Lugmair and Shukolyukov, 1998; Polnau *et al.*, 2000; Glavin and Lugmair, 2003); 后者主要为 Trinquier 等 (2008b) 对 3 块 H 群、3 块 L 群和 5 块 LL 群 OC 的分析结果, 从 H-L-LL 群, 全岩 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值逐渐增大 (均值为 $0.16 \pm 0.06\epsilon \rightarrow 0.19 \pm 0.08\epsilon \rightarrow 0.26 \pm 0.10\epsilon$), 但彼此间差别并不明显, OC 平均 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值是 0.21 ± 0.11 。LAP 03601 (H4)、QUE97008 (L3) 和 GRO 95552 (LL4) $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值从 0.17 变化至 0.21 (Qin *et al.*, 2010), 与 Trinquier 等的结果一致。对比两组结果, 虽然样品不均匀性会对 OC 全岩 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 测定值造成一定的影响, 但最主要的原因是数据处理过程不同。Lugmair 和 Shukolyukov (1998) 假定陨石全岩的 $\epsilon^{54}\text{Cr} = 0$ 并以此对 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 测定值进行了二阶质量偏移校正, 但实际上 OC 全岩 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 值为负值, 因而导致其获得的 ^{53}Cr 异常值偏大。

虽然数据处理方法的不同导致了 ^{53}Cr 异常测定值存在差异, 但不同研究者获得的 OC 的等时线斜率却在误差范围内一致。例如 Forest Vale (H4),

两组独立实验测得其⁵³Mn/⁵⁵Mn 值分别为 $(2.42 \pm 0.31) \times 10^{-6}$ (Polnau *et al.*, 2000)和 $(2.9 \pm 0.8) \times 10^{-6}$ (Moseley *et al.*, 2011)(图 5),几乎相同。以 LEW 作为基准并采用最新测定的 Pb-Pb 年龄 (Amelin and Irving, 2007; Amelin, 2008), Forest Vale(H4)的 Mn-Cr“绝对年龄”为 $4563.1 \pm 2.2 / -1.5$ Ma。这一年龄与同为 H4 群的 Ste Marguerite 陨石的 Mn-Cr 年龄一致 (4562.9 ± 1.0 Ma, Trinquier *et al.*, 2008b)。如果以 Trinquier 等 (2008b)和 Qin 等(2010)测定的 OC 当前⁵³Cr/⁵²Cr 为准,根据其各自的全岩⁵⁵Mn/⁵²Cr 比值可反推计算得到太阳系初期(CAI 形成: 4567.11 ± 0.16 Ma, Amelin *et al.*, 2006),OC 母体或初始物质的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值在误差范围内一致: $-0.12 \pm 0.11 \sim -0.32 \pm 0.11$,均值为 -0.21 ± 0.11 。

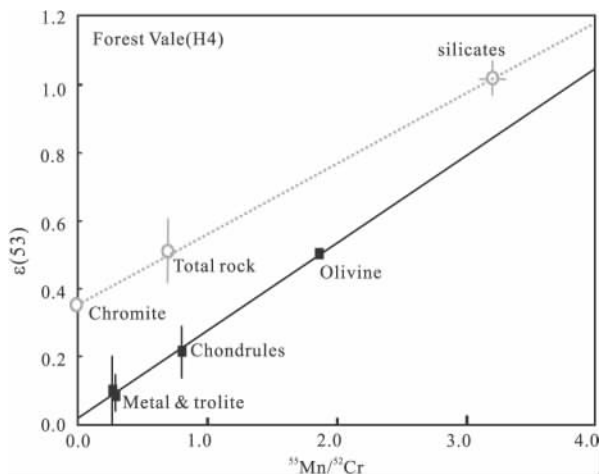


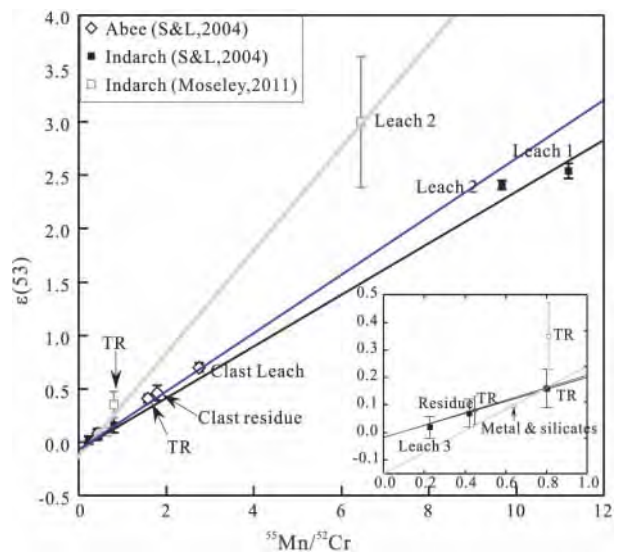
图 5 普通球粒陨石 Forest Vale(H4)的⁵³Mn-⁵³Cr 体系
Fig. 5 ⁵³Mn-⁵³Cr systematics of the ordinary chondrite Forest Vale (H4)

2.4.3 顽辉石球粒陨石(enstatite chondrites) 同其他球粒陨石相比,顽辉石球粒陨石(EC)具有非常独特的全岩和矿物组成。主要矿物为顽火辉石,富集 Fe-Ni 金属,并含有多种硫化物,如陨硫铁、陨硫钙石、硫锰矿、陨硫镁铁锰石、陨硫铬铁矿等 (Keil, 1968; Sears *et al.*, 1982; Kallemeyn and Wasson, 1986),这些硫化物都是非常还原的矿物。极低的氧化程度说明 EC 是在比其他球粒陨石更靠近太阳的位置上形成的 (Baedecker and Wasson, 1975)。因此研究 EC 的 Mn-Cr 同位素体系有助于确定⁵³Mn、⁵³Cr 在太阳系早期的初始分布特征。

除 Abee(EH4)陨石以外,不同研究组得到的大部分 EC 当前全岩的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值变化范围基本相同: $0.14 \pm 0.05 - 0.28 \pm 0.03$ (Shukolyukov and Lugmair, 1998; Trinquier *et al.*, 2008b; Qin *et al.*,

2010; Moseley *et al.*, 2011)。对于 Abee 陨石,Trinquier 等人 与 Shukolyukov 和 Lugmair 之间全岩结果的差异(0.26 ± 0.08 vs. 0.08 ± 0.05)主要可能是由于样品的不均一性造成的。Abee 陨石酸不溶物质、酸淋滤物质以及全岩成分的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值同各自的⁵⁵Mn/⁵²Cr 值相关,等时线斜率⁵³Mn/⁵⁵Mn 值和初始⁵³Cr/⁵²Cr 值分别是 $(3.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ 和 $-0.03 \pm 0.11\epsilon$ (Shukolyukov and Lugmair, 1999, 2004)。同为 EH4 的 Indarch 陨石,虽然不同实验中,其各组分的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值仍同各自的⁵⁵Mn/⁵²Cr 值相关,初始⁵³Cr/⁵²Cr 值是 $-0.03 \pm 0.03\epsilon$,但等时线斜率存在较大差异(图 6),Moseley 等(2011)得到的⁵³Mn/⁵⁵Mn 值($(5.7 \pm 1.2) \times 10^{-6}$)明显较 Shukolyukov 和 Lugmair (2004)的结果偏大 [$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$]。离子探针 (SIMS) 原位分析 Indarch 陨石硫化物颗粒的 Mn-Cr 体系,结果显示硫化物的⁵³Mn/⁵⁵Mn 值从 $(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ 变化至 $(6.3 \pm 1.2) \times 10^{-6}$ (Wadhwa *et al.*, 1997b),而从图 6 中可发现,等时线上控制远端点的是醋酸淋滤物也就是硫化物颗粒,因此等时线斜率的差异应该是硫化物 Mn-Cr 体系不均一性造成的。

对于太阳系形成时 EC 母体或初始物质的⁵³Cr



TR-全岩成分, Leach 1-0.5N 醋酸, Leach 2-9N 醋酸, Leach 3-8N HNO₃; 黑色和灰色直线分别代表 Shukolyukov 和 Lugmair (2004), Moseley 等 (2011) 获得的 Indarch 的等时线,蓝色直线是 Abee 等时线 (Shukolyukov and Lugmair, 2004)。不同实验获得的 Indarch 的⁵³Mn/⁵⁵Mn 比值差别较大,主要是醋酸溶解的硫化物颗粒的成分不均一造成的

图 6 Indarch(EH4), Abee(EH4)的⁵³Mn-⁵³Cr 体系
Fig. 6 ⁵³Mn-⁵³Cr isotope systematics in the Indarch (EH4), Abee (EH4)

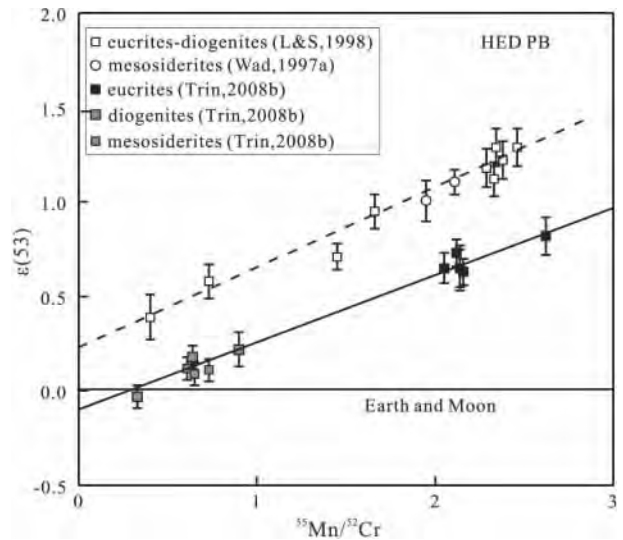
异常值,可利用与 OC 同样的方法计算得到, $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值从 -0.18 ± 0.09 变化至 -0.26 ± 0.13 , 均值为 -0.22 ± 0.10 (Trinquier *et al.*, 2008b), 与 OC 初始物质的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值一致。

2.5 分异陨石(differentiated achondrite)

2.5.1 灶神星(Vesta 4) HED 群无球粒陨石(紫苏钙长无球粒陨石 Howardite、钙长辉长无球粒陨石 Eucrite、古铜无球粒陨石 Diogenite)很可能来自于 Vesta 4 小行星。由于 Vesta 4 小行星在太阳系内的空间位置已经确定,为 2.36 AU,因此研究 HED 陨石有助于约束 ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 在太阳系的初始分布情况。

钙长辉长无球粒陨石全岩的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值从 1.45 变化至 2.62 (Wadhwa and Lugmair, 1996; Shukolyukov and Lugmair, 1997a; Lugmair and Shukolyukov, 1998; Shukolyukov and Lugmair, 2008; Trinquier *et al.*, 2008b), $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值为 $0.71 \sim 1.29$ (Wadhwa and Lugmair, 1996; Shukolyukov and Lugmair, 1997a; Lugmair and Shukolyukov, 1998) 和 $0.63 \sim 0.82$ (Trinquier *et al.*, 2008b; Qin *et al.*, 2010)。Lugmair 和 Shukolyukov(1998)在假定钙长辉长无球粒陨石全岩 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 为 0 的前提下对 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 测定值进行了二阶质量偏移校正,因此导致其结果整体较 Trinquier 等(2008b)和 Qin 等(2010)的结果偏高。古铜无球粒陨石全岩的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值在 $0.33 \sim 0.90$ 之间 (Lugmair and Shukolyukov, 1997; Lugmair and Shukolyukov, 1998; Trinquier *et al.*, 2008b)。同样由于数据处理原因,Trinquier 等(2008b)测定的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值($-0.03 \sim 0.22$)较 Lugmair 和 Shukolyukov(1997, 1998)的结果($0.39 \sim 0.58$)偏小,大约相差 0.4。比较 2 组数据,钙长辉长无球粒陨石全岩分别较古铜无球粒陨石具有更高的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值,同时其 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值也都相对偏大,E 与 D 群陨石具有相同的趋势,在 $(^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr})-(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ 图中各形成 1 条全岩等时线(图 7)。两条 Mn-Cr 全岩等时线的初始 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值分别为 $0.26 \pm 0.09\epsilon$ 和 $-0.12 \pm 0.05\epsilon$, 相差大约 0.4ϵ , 斜率 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值分别为 $(4.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ 和 $(4.21 \pm 0.42) \times 10^{-6}$, 在误差范围内一致。

中铁陨石硅酸盐部分全岩的 Mn-Cr 体系如图 7 所示。尽管由于数据处理方法的不同导致其硅酸盐全岩的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值差异较大($\sim 1.05\epsilon$ vs. $\sim 0.11\epsilon$) (Trinquier *et al.*, 2008b; Wadhwa *et al.*, 1997a),



黑色实线和虚线分别为 Trinquier 等(2008b), Lugmair 和 Shukolyukov(1997; 1998)获得的 Vesta 4 全岩等时线,斜率相近,但初始 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值相差 -0.4ϵ

图 7 eucrite-diogenite-mesosiderite 母体(Vesta 4)的 $\epsilon^{53}\text{Cr}-^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 全岩等时线图

Fig. 7 $\epsilon^{53}\text{Cr}-^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ bulk-rock isochron diagram for the eucrite-diogenite-mesosiderite parent body

但却可在误差范围内分别落在 Lugmair 和 Shukolyukov(1997)以及 Trinquier 等(2008b)拟合的 HED 陨石的全岩等时线上(图 7)。这说明,中铁陨石的硅酸盐碎屑与 HED 陨石可能来自相同的母体,或者它们各自的母体在组成上非常相近。这与岩相学和矿物组成 (Mittlefehldt, 1979)、O 同位素数据 (Clayton and Mayeda, 1996)以及 ^{54}Cr 和 ^{50}Ti 的研究结果 (Trinquier *et al.*, 2007a, 2007b) 一致。

钙长辉长无球粒陨石、古铜无球粒陨石与中铁陨石硅酸盐部分的全岩 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值与各自的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值呈线性相关(图 7)。该全岩等时线虽然不能代表单个 HED 陨石的结晶年龄,但能够确定 HED 母体幔部发生 Mn-Cr 最后分异和 Cr 同位素平衡的时间,也就是 HED 母体壳幔分异的时间。以 LEW 86010 为时间基准样品, HED 母体—Vesta 4 的壳幔分异发生在 4565.1 ± 0.7 Ma 之前 (Lugmair and Shukolyukov, 1998; Trinquier *et al.*, 2008b)。如果 HED 母体当前和初始 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值以及 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比值采用 Trinquier 等(2008b)的测定结果,根据 HED 母体全岩 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值(0.62 ± 0.09 , Dreibus and Wanke, 1980)计算得到在太阳系形成时, HED 母体初始物质的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值为 -0.24 ± 0.10 , 与 OC、EC 一致。

2.5.2 橄榄陨铁 (Pallasite) 橄榄陨铁的宇宙暴露年龄通常较大 (Megrue, 1968; Honda *et al.*,

2002), 橄榄陨铁中的 Fe 和 Ni 元素会发生散裂反应产生 Cr 同位素(Birck and Allègre, 1985b), 从而影响陨石中原有的 Cr 同位素组成特征, 因此必须对数据进行校正。橄榄陨铁中 Cr 同位素的主要研究对象是橄榄石(Ol)、铬铁矿(Chr)、陨硫铁(Tr)以及金属颗粒。

TIMS 测定得到的橄榄陨铁 Omolon、Springwater、Krasnojarsk、Brenham 和 Eagle Station 中 Ol 的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值在 0.53 ± 0.07 和 1.28 ± 0.09 之间(Shukolyukov and Lugmair, 1997b; Lugmair and Shukolyukov, 1998; Trinquier *et al.*, 2008b; Qin *et al.*, 2010; Papanastassiou and Chen, 2011; Papanastassiou *et al.*, 2012); 贫 Mn 富 Cr 的铬铁矿(Chr)不存在或仅具有微小的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常: $-0.43 \pm 0.06 \sim 1.28 \pm 0.09$ (Lugmair and Shukolyukov, 1998; Papanastassiou and Chen, 2011); 而对于金属颗粒, 其 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常程度明显大于同一块陨石的 Ol、Chr, 并且 $\epsilon^{54}\text{Cr}/\epsilon^{53}\text{Cr} \sim 4$, 说明金属中的 ^{53}Cr 与 ^{54}Cr 异常基本来自于宇宙射线散裂反应(Qin *et al.*, 2010; Papanastassiou *et al.*, 2012)。除 TIMS 或 MC-ICP-MS 之外, 离子探针(SIMS)还可对橄榄陨铁的单矿物进行 Cr 同位素组成的原位测定。SIMS 分析表明, Albin, Brenham, Eagle Station, Glorieta Mountain, Imilac, Springwater 这 6 块橄榄陨铁中, 贫 Mn 富 Cr 矿物相, 如 Chr、Tr, $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值与地球标样相同; 而 Ol 的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值从 (7.8 ± 29.8) 变化至 (88.4 ± 51.7) (Hsu, 2005)。通过对比可以发现, 对于同一块陨石, 例如 Springwater, SIMS 得到的部分 Ol 的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值明显高于 TIMS 的结果, 这主要可能是因为 Ol 成分的不均一性造成的, 但也需要注意 SIMS 测定结果的误差较大。另外, Albin, Brenham, Glorieta Mountain, Springwater 等 4 块陨石中的橄榄石颗粒 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值线性相关于各自的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值, 等时线斜率 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值分别为 $(1.3 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ 、 $(1.9 \pm 1.3) \times 10^{-6}$ 、 $(1.5 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ 和 $(0.9 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ (Hsu, 2005), 与 Omolon 陨石的结果 [$(1.29 \pm 0.19) \times 10^{-6}$, Lugmair and Shukolyukov, 1998] 一致。这 5 块橄榄陨铁的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值非常接近钛辉无球粒陨石 LEW 86010 的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值, 如将其作为时间基准样品, OM 陨石 Mn-Cr 体系封闭时间为 4558.0 ± 1.0 Ma (Lugmair and Shukolyukov, 1998)。

2.5.3 铁陨石(iron meteorites) 铁陨石的 Fe/Cr 值以及宇宙暴露年龄较大, 因此需要考虑散裂反应

对铁陨石 Cr 同位素组成的影响。铁陨石中 Mn-Cr 体系的主要研究对象包括全岩成分、金属、铬铁矿、陨硫铁以及各种磷酸盐矿物。一般情况下, 富 Cr 矿物, 如铬铁矿和陨硫铁, 经散裂校正后不存在 ^{53}Cr 异常或仅具有较小的 ^{53}Cr 异常, 例如 IIIAB 群铁陨石铬铁矿的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值为 $-20 \pm 10 \sim 20 \pm 11$, 陨硫铁 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值在 $-23 \pm 54 \sim 28 \pm 13$ (Hutcheon *et al.*, 1985; Davis and Olsen, 1990; Hutcheon and Olsen, 1991; Hutcheon *et al.*, 1992; Sugiura and Hoshino, 2003); Mont Dieu 铁陨石(IIIE)的铬铁矿颗粒不存在 ^{53}Cr 异常, 未分类铁陨石 St-Aubin 的 ^{53}Cr 异常值非常小, 仅为 -0.28 ± 0.06 (Trinquier *et al.*, 2007a; Trinquier *et al.*, 2008b)。相反地, 大部分富 Mn 贫 Cr 的磷酸盐矿物则相对于地球具有过剩的 ^{53}Cr ($3 \pm 5\epsilon \sim 22899 \pm 2969\epsilon$), 并线性相关于各自的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比值(Sugiura and Hoshino, 2003)。通过各自形成的等时线斜率得到的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值从 8×10^{-6} (El Sampal) 变化至 2×10^{-4} (Cape York)(Hutcheon and Olsen, 1991), 说明 El Sampal 和 Cape York 的形成时间间隔大约为 6 Ma, 与 Pd-Ag 的测定结果不符(Chen and Wasserburg, 1996)。理论上, IIIAB 群铁陨石的化学成分说明其形成自一个单一的岩浆单元, 例如小行星体的核部(Scott, 1972)。由于金属铁的热导率高于硅酸盐, 因此 IIIAB 群铁陨石应经历相同的热历史, 形成时间也应该相同。但显然, 铁陨石磷酸盐的 Mn-Cr 体系与之矛盾。通过研究 IIIAB 群铁陨石的磷酸盐 Cr 同位素组成、微量元素含量以及元素扩散速率, Sugiura 和 Hoshino(2003) 认为可能是由于 IIAB 群铁陨石的冷却速度较慢, 以及 Cr、Mn 和某些微量元素在不同磷酸盐矿物中的扩散速度不同造成了不同磷酸盐矿物的 Mn-Cr 体系封闭时间存在差异。如果以 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 最小的 El Sampal 陨石为准, 其 Mn-Cr 体系的封闭时间为 4567.7 ± 0.7 Ma, 早于球粒陨石的 Mn-Cr 封闭时间, 与 CAI 形成时间一致, 说明铁陨石母体是在太阳系形成之后的极短时间内形成的, 与 Hf-W 同位素体系的结果(Markowski *et al.*, 2006) 一致。

2.6 碳质球粒陨石酸淋滤 (stepwise acid-leached carbonaceous chondrite)

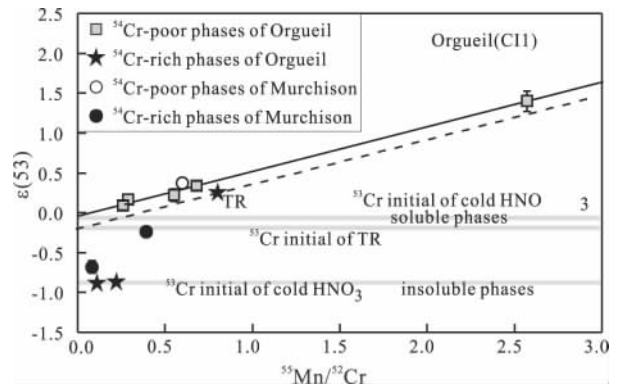
对原始球粒陨石进行阶段酸淋滤实验, 主要目的是为了鉴定陨石中富集 ^{54}Cr 异常载体的存在形式、化学组成以及 ^{54}Cr 异常程度等(Rotaru *et al.*, 1992; Podosek *et al.*, 1997; Trinquier *et al.*, 2007a; Dauphas *et al.*, 2010; Qin *et al.*, 2010,

2011)。另外,由于碳质球粒陨石是通过吸积不同比例的基质,球粒,CAIs 包体这些具有不同起源和年龄的物质形成的,阶段酸淋滤实验还可以研究 CC 中不同来源物质的 Cr 同位素组成 (Trinquier *et al.*, 2008b)。

不同研究者采用的酸淋滤具体方案有所差异,但共同点都是通过逐渐加强酸浓度,和(或)提高溶解温度,和(或)延长溶解时间以释放不同矿物相或成分中的 Cr 同位素。碳酸盐、硫酸盐、硫化物和蚀变矿物首先溶解,随着酸浓度的提高,硫化物、金属、硅酸盐矿物、难熔硅酸盐依次溶解,最后是含 Cr 氧化物。实验结果表明,大部分球粒陨石中易溶于酸的矿物,如碳酸盐、硫酸盐、硫化物、金属以及部分硅酸盐,相对于地球具有⁵⁴Cr 负异常和⁵³Cr 正异常;而耐酸度较强的难熔性硅酸盐和 Cr-氧化物,则具有⁵³Cr 负异常(最多为-2ε)以及非常大的⁵⁴Cr 正异常(最大可达 200ε) (Rotaru *et al.*, 1992; Podosek *et al.*, 1997; Trinquier *et al.*, 2007a; Trinquier *et al.*, 2008a; Dauphas *et al.*, 2010; Qin *et al.*, 2010; Petit *et al.*, 2011),两者呈反相关关系。

阶段酸淋滤实验中,室温(20°C)下 Orgueil (CI1) 溶于 HNO₃ 的物质的 ε⁵³Cr 值同各自的 ⁵⁵Mn/⁵²Cr 值相关,Orgueil 相关线的斜率 ⁵³Mn/⁵⁵Mn 值为 (6.28 ± 0.66) × 10⁻⁶, 对应 Mn-Cr 体系封闭时间为 4567.0 ± 1.2 Ma, Mn-Cr 体系最后平衡时初始 ε⁵³Cr 值是 -0.04 ± 0.04; 而只能溶于 HCl、HNO₃ 和 HF 混合酸中的物质则富集⁵⁴Cr, 并落在该相关线下方(图 8) (Trinquier *et al.*, 2008a, 2008b)。Orgueil 母体或初始物质的全岩初始 ε⁵³Cr 值以平行于贫⁵⁴Cr 组分等时线并穿过 Orgueil 全岩的直线所确定,为 -0.21 ± 0.12。Murchison (CM2) 陨石室温下溶于 HNO₃ 的物质在误差范围内落在 Orgueil 的相关线上; 溶解于 HCl、HNO₃ 和 HF 混合酸、富集⁵⁴Cr 的矿物相位于相关线下方(图 8)。随着陨石热变质程度的提高,例如 Leoville (CV3.0)、Allende (CV3.2 或 3.4)、Felix (CO3.2) 和 Lance (CO3.4), 不同酸淋滤部分的⁵⁴Cr 异常值的变化范围相对于 1-2 型 CC 有所减小,并且对于同一块陨石,其富集⁵⁴Cr 和亏损⁵⁴Cr 的物质能够较好的落在一条相关线上(图 9)。根据每块 CC 全岩的 ⁵⁵Mn/⁵²Cr 值以及相关线的斜率,初始和当前的 ε⁵³Cr 值,反推计算在太阳系形成时,Allende、Felix 和 Lance 的初始物质的 ε⁵³Cr 值分别为 -0.22 ± 0.08, -0.20 ± 0.08 和 -0.31 ± 0.09, 加之

Orgueil, CC 平均值为 -0.23 ± 0.09, 与 OC、EC 和 HED 母体一致。



TR-全岩。两块陨石中贫⁵⁴Cr 组分可形成等时线,而富⁵⁴Cr 成分则落在等时线下方,Orgueil 中亏损和富集⁵⁴Cr 组分的初始 ε⁵³Cr 值相差 -0.9。Orgueil 母体或初始物质的全岩初始 ε⁵³Cr 值以平行于贫⁵⁴Cr 组分等时线并穿过 Orgueil 全岩的直线所确定

图 8 Orgueil (CI1) 和 Murchison (CM2) 的 ⁵³Mn-⁵³Cr 体系 (据 Trinquier *et al.*, 2008b)

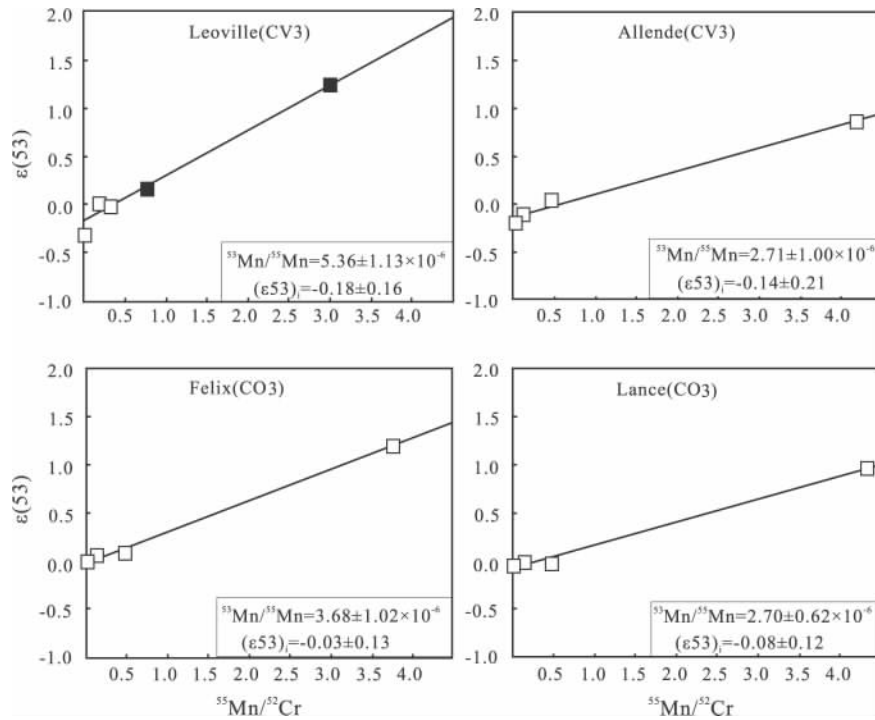
Fig. 8 ε⁵³Cr-⁵⁵Mn/⁵²Cr isochron diagram for Orgueil (CI1) and Murchison (CM2) (after Trinquier *et al.*, 2008b)

这些 CC 的相关线应该不是混合线。因为最有可能成为端元的是富⁵³Cr 贫⁵⁴Cr 和贫⁵³Cr 富⁵⁴Cr 这两个部分,任意比例的混合都会使得在 ε⁵⁴Cr-ε⁵³Cr 图上形成的相关线的斜率为负 (Trinquier *et al.*, 2008b)。而实际上只有 Leoville (CV3.0) 陨石符合这个情况。因此 CC 酸淋滤物质形成的 ⁵⁵Mn/⁵²Cr-ε⁵³Cr 相关线不代表两个储库的混合,而更可能反映了年代学关系。因此,Orgueil 和 Murchison 贫⁵⁴Cr 部分形成的等时线斜率为 (6.47 ± 1.58) × 10⁻⁶, 对应的 Mn-Cr 最后平衡时间为 4567.2 ± 1.7 Ma, 与 CAIs 几乎同时形成 (Amelin *et al.*, 2006)。

3 讨 论

3.1 ⁵³Mn-⁵³Cr 体系是否具有定年意义

在前言和定年原理部分已经提到,由于母体同位素已经衰变殆尽,短周期同位素体系是通过测量陨石中子体同位素的丰度变化来进行定年的,因此其前提是母/子元素在太阳系的起始同位素组成均一,或至少与作为时标样品的陨石母体的放射性核素初始分布一致。从文献调研来看,目前对⁵³Mn、⁵³Cr 在太阳系的初始分布模式主要持 2 种观点:一是⁵³Mn 具有径向分布特征,与日心距离有关,以 Lugmair 和 Shukolyukov 等为代表 (Lugmair *et al.*, 1996; Lugmair and Shukolyukov, 1998); 另一



贫⁵⁴Cr 部分以黑色方框表示,富集⁵⁴Cr 部分以白色方框表示。3 型碳质球粒陨石,不同阶段酸淋滤物质的⁵⁴Cr 异常值的变化范围相对小于 Orgueil,亏损和富集⁵⁴Cr 的物质能够形成 1 条等时线

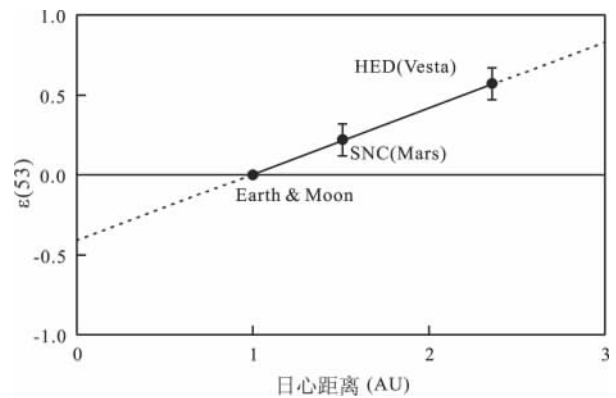
图 9 3 型碳质球粒陨石的 $\epsilon^{53}\text{Cr}-^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 等时线图

Fig. 9 $\epsilon^{53}\text{Cr}-^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ isochron diagram for C3 chondrites

观点是初始⁵³Mn 和⁵³Cr 均匀分布于内太阳系,以 Trinquier 等(2008b)为代表。

3.1.1 径向分布? Lugmair 和 Shukolyukov(1998)认为在内太阳系⁵³Cr 丰度具有径向分布特征:①地-月系统(1 AU)、火星(1.51 AU)和 Vesta 4 小行星(2.36 AU)的⁵³Cr 异常值可形成与日心距离相关的线性函数(图 10);②目前被认为来自于小行星带(2-3 AU)的陨石,例如 CC 和 OC,其 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 与 HED 陨石基本相同;③相比于其他类型球粒陨石,目前基本认同 EC 是在更靠近太阳的位置上形成的,而 EC 的⁵³Cr 异常值也确实低于 CC 和 OC(Shukolyukov and Lugmair, 2004)。

何种机制可能会导致⁵³Cr 在内太阳系径向分布呢? Mn 和 Cr 的冷凝温度分别为 1190K 和 1277K。由于 Mn 相对于 Cr 具有更强的挥发性,以及在内太阳系温度梯度与日心距离有关,因此温度和挥发性的差异可能会导致 Mn-Cr 元素在太阳星云内发生分异,使得距离太阳越近,Mn 相对于 Cr 更为亏损。如果事实如此,火星的⁵⁵Mn/⁵²Cr 比值就要明显低于球粒陨石或 HED 母体。但火星的⁵⁵Mn/⁵²Cr 模式比值为 0.74 ± 0.10 (Wanke and Dreibus, 1988; Lodders and Fegley, 1997; Sanloup *et al.*, 1999),虽然误差较大,但仍与球粒陨石(0.76)相同;而



地-月体系,火星和 Vesta 4 小行星的全岩⁵³Cr 异常值(Lugmair and Shukolyukov, 1998)线性相关于各自的日心距离

图 10 太阳系天体含有的放射性成因⁵³Cr-日心距离

Fig. 10 Excesses of radiogenic ⁵³Cr in solar system bodies-their heliocentric distance

HED 母体全岩⁵⁵Mn/⁵²Cr 值(0.62 ± 0.09 , Dreibus and Wanke, 1980)反而小于火星。因此⁵⁵Mn/⁵²Cr 分异造成⁵³Cr 丰度径向分布,从目前的证据来看,可能性非常小。

如果内太阳系⁵³Cr 初始分布均一,⁵³Mn 为径向分布,可能也会使得⁵³Cr 异常值与日心距离相关。假定太阳星云附近的恒星喷出的物质中含有新合成的⁵³Mn 核素,当它们落入较为静止的星云盘后,没有在整个太阳系的物质中进行充分的混合,这可能

会导致离太阳越近, ^{53}Mn 的丰度越低。然而这一假设不被太阳系物质在径向方向已充分混合的模型所支持(Shu *et al.*, 1996; Wetherill and Chambers, 1997)。另外,太阳系自身的形成和演化过程可能也会导致 ^{53}Mn 径向分布:当星云盘结束吸积之后,大部分吸积物质会进入太阳,这个金牛 T 型恒星释放出的高能质子和 α 粒子会轰击静态星云盘表面,从而引发核反应过程,产生 ^{26}Al , ^{53}Mn 和其他短周期放射性核素。由于日心距离不同,辐射的通量和密度也会存在差异,引起 ^{53}Mn 产量不均一(Lugmair and Shukolyukov, 1998)。但由于短周期核素(^{26}Al 和 ^{53}Mn)的相对产率与已计算得出的核素初始丰度不符(Shu *et al.*, 1996),因此也存在问题。

由于没有较合理的理论模型支持径向分布,加之 Lugmair 和 Shukolyukov(1998)在对 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值的数据处理上存在问题,因此目前不支持初始 ^{53}Mn 在内太阳系呈径向分布的观点。

3.1.2 均一分布? 最近发表的 1-2 型 CC、OC 和 EC 全岩的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 是 0.20 ± 0.10 (Trinquier *et al.*, 2008b),与 Lugmair 和 Shukolyukov(1998)测定的 OC 和钛辉无球粒陨石结果(0.48ϵ)存在较大差异。关于这一点,在前文中已反复提及,是由于 Lugmair 和 Shukolyukov 考虑了陨石全岩的 ^{54}Cr 存在异常,他们假设陨石实际的 $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 与地球相同,并以此对 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值进行了二次校正。当前 HED 母体全岩的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 是 0.11 ± 0.06 ,处于地球和火星之间,这一结果不支持 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比值与日心距离相关的梯度模型(Lugmair and Shukolyukov, 1998)。相反,火星现今的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值在分析不确定性范围内与球粒陨石一致,而且火星的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比值与球粒陨石也几乎没有差别,这 2 点均支持在内太阳系, ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 在行星尺度上分布均匀的观点。而地球和 HED 母体当前的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值小于球粒陨石,与在这些天体中,由于 Mn 相对于 Cr 更易挥发从而导致 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 元素发生分异的结论相一致(Dreibus and Wanke, 1980; Palme *et al.*, 1988; Wanke and Dreibus, 1988; Birck *et al.*, 1999; Palme and O'Neill, 2003)。另外,太阳系形成时(4567.11 ± 0.16 Ma, Amelin *et al.*, 2006),CC、OC、EC 与 HED 母体初始物质的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值分别为 -0.23 ± 0.09 , -0.21 ± 0.11 , -0.22 ± 0.10 和 -0.24 ± 0.10 ,在误差范围内一致,同样说明了在太阳星云中 Cr 同位素呈均一分布的特点。

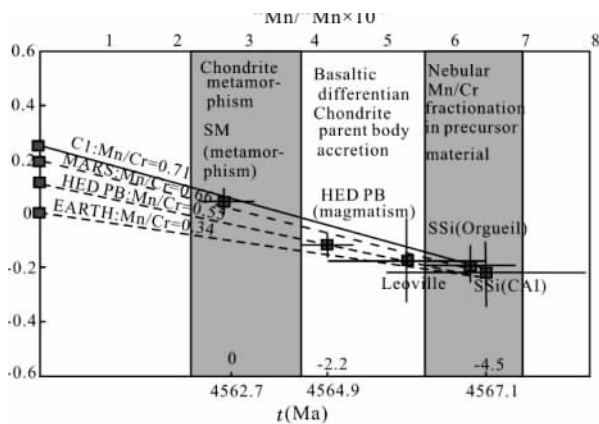
3.2 太阳系初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值

对于如何确定太阳系初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值,研究

者们采用的方法彼此之间各不相同。在 3.2.1 节中曾提到,Shukolyukov, Lugmair 以及 Moynier 等发现,CC 全岩样品的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值与各自的 $^{53}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 相关(图 3a) (Shukolyukov and Lugmair, 2006; Moynier *et al.*, 2007)。如果这条相关线是全岩等时线,其斜率 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比值为 $(8.5 \pm 1.5) \times 10^{-6}$,初始 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值是 $-0.21 \pm 0.09\epsilon$ (Shukolyukov and Lugmair, 2006)。以 LEW 86010 为时间基准,对应的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 分异时间为 $4568.1 \pm 0.8 / -1.1$ Ma,与 CV 型球粒陨石 Efremovka 的 CAIs 包体的形成时间(4567.2 ± 0.6 Ma, 4567.1 ± 0.16 Ma, Amelin *et al.*, 2002; Amelin *et al.*, 2006)非常接近。对此,Shukolyukov, Lugmair 和 Moynier 等推测,CCs(或它们的初始物质)应该是从具有均一 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值的单一储库中形成的;随后挥发性差异驱使 Mn/Cr 发生分异并造成储库携带不同的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值分离(Shukolyukov and Lugmair, 2006; Moynier *et al.*, 2007),因此,CC 初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值可代表太阳系初始的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值。但是,碳质球粒陨石是通过吸积不同来源的物质形成的“沉积岩”,不同类型的 CC 理论上不应落在同一条全岩等时线上,因此,这条相关线也许更可能是 1 条混合线,代表了亏损挥发分(低 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值)和富集挥发分(高 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值)的两个储库之间的混合(Scott and Sanders, 2009; Petit *et al.*, 2011), $(8.5 \pm 1.5) \times 10^{-6}$ 不能作为太阳系初始的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值。

如果 ^{53}Mn 在内太阳系的行星尺度上分布均一,那么太阳系初始的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值还可通过已获得的某些陨石 Mn-Cr 体系封闭时间、封闭时的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值和 CAIs 包体的形成时间(4567.11 ± 0.16 Ma, Amelin *et al.*, 2006)计算得到。如采用 Ste Marguerite (H4) 陨石,其 Mn-Cr 体系封闭时的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值为 $(2.78 \pm 0.46) \times 10^{-6}$ (Trinquier *et al.*, 2008b),Mn-Cr 体系封闭时间与 CAIs 形成时间的间隔为 4.4 Ma,由此产生的太阳系初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值是 $(6.38 \pm 1.21) \times 10^{-6}$;按照此方法,利用 HED 母体的数据也可得到类似的结果(图 11)。

Orgueil 的全岩成分可以代表整个太阳系的化学组成(Anders and Grevesse, 1989)。假定 Orgueil 形成时 ^{53}Mn 在所有成分中的分布均一,其贫 ^{54}Cr 成分形成的等时线斜率 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值为 $(6.28 \pm 0.66) \times 10^{-6}$ (Trinquier *et al.*, 2008b),这一数据与通过 Ste Marguerite(H4)和 HED 陨石反推计算得到的太阳系初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值在误差范围内一致。



每一块陨石样品通过等时线和当前 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 测定值计算得到 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 初始值和 Mn-Cr 体系封闭时间,并根据自身的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比值推断 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 同位素的演化形式。球粒陨石和类地行星当前的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值与原始太阳星云 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 分异相一致。通过 Ste Marguerite 的 $^{53}\text{Mn}-^{53}\text{Cr}$ 体系反推至 CAI 形成时的太阳系 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ [(6.38 ± 1.21) $\times 10^{-6}$]与 Orgueil (CI1) 的初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值[(6.28 ± 0.66) $\times 10^{-6}$]在误差范围内一致

图 11 太阳系 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 同位素与时间相关的演化图(据 Trinquier *et al.*, 2008b)

Fig. 11 Solar system $\epsilon^{53}\text{Cr}$ isotopic evolution diagram vs. time(after Trinquier *et al.*, 2008b)

由于不同实验得到的 Orgueil 全岩的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值存在差异,加之 CC 的 ^{53}Cr 异常程度也只是稍微高于目前的分析精度,因此目前 CC 的全岩数据还不能很好的限定太阳系初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值(Qin *et al.*, 2010)。Qin 等(2010)发现,EC 和 OC 平均 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值稍高于 CC,而 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 平均值也相对较高;R 群球粒陨石的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值和 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 平均值又都稍低于 CC,这些球粒陨石的子群具有相同的趋势,通过拟合球粒陨石得到的太阳系 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 初始值是(5.4 ± 2.4) $\times 10^{-6}$ (图 3b)。

当前阶段,限定太阳系 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 初始比值还存在很多的问题,仍需要更多的分析与研究以制定出更合理方案予以确定。

3.3 散裂校正

以往的研究已表明,宇宙射线辐射会影响 Cr 同位素组成(Birck and Allègre, 1985b; Lugmair and Shukolyukov, 1998; Shukolyukov and Lugmair, 2006; Qin *et al.*, 2010)。Fe 或 Ni 元素可以通过散裂反应产生 Cr 的全部 4 个同位素,比例为 $^{50}\text{Cr}:^{52}\text{Cr}:^{53}\text{Cr}:^{54}\text{Cr} = 0.2:1:1:1$ (Shima and Honda, 1966)。TIMS 测定 Cr 同位素组成时,通过假定样品的 $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比值与标样一致对数据进行校正,再加上自然界 $^{50}\text{Cr}:^{52}\text{Cr}:^{53}\text{Cr}:^{54}\text{Cr}$ 丰度比为 4.345:83.789:9.501:2.365(Shields *et al.*,

1966),可推断当散裂成因 Cr 少于陨石中总 Cr 含量的百分之几时(对应 $\epsilon^{53}\text{Cr} \leq 1000$),Fe 散裂产生的 ^{54}Cr 和 ^{53}Cr 异常的比值为 4;当散裂成因 Cr 占主导地位时, $\epsilon^{54}\text{Cr}/\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值大约为 8(Qin *et al.*, 2010)。

因此,对于 Fe/Cr 值较大以及宇宙暴露年龄较长的陨石及矿物,由于其自身放射性成因 ^{53}Cr 异常值较小,这时必须考虑散裂成因 Cr 对测定结果的影响,例如上文中提到的铁陨石、橄榄陨铁和位于行星表面的月球样品等。除 Fe/Cr 值、宇宙暴露年龄这两个因素以外,样品与陨石前大气表面(pre-atmospheric surface)的距离不同也会影响散裂成因 Cr 的贡献:散裂成因 $\epsilon^{54}\text{Cr}(\epsilon^{53}\text{Cr}) \propto A * \text{Fe}/\text{Cr} * f(d)$ (Qin *et al.*, 2010)。[A 是宇宙暴露年龄, $f(d)$ 代表屏蔽函数,是与陨石前大气表面距离有关的函数]。一般情况下,因为同一块陨石的金属颗粒与全岩成分、其他单矿物取自同一样品,A 和 $f(d)$ 的影响是相同的,所以全岩样品(或者橄榄石、辉石等)和金属之间散裂成因 Cr 同位素的差异,只与 Fe/Cr 值有关。对于金属颗粒,其 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 和 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值都主要由散裂成因 Cr 控制,因此可通过金属的 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 、 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 值以及 Fe/Cr 比值对全岩或其他矿物的 Cr 同位素组成进行校正,具体方法可参考(Lugmair and Shukolyukov, 1998; Qin *et al.*, 2010)。

3.4 ^{54}Cr 异常对 Mn-Cr 体系的影响

在 3.6 节我们曾提到,酸淋滤实验中富集 ^{54}Cr 的物质具有轻微的 ^{53}Cr 负异常, $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值反相关于 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 异常,但较 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 异常值小 2 个数量级。CC 全岩的 ^{54}Cr 异常值大约为 1ϵ (表 1),也就是说富集 ^{54}Cr 的物质对陨石全岩的 ^{53}Cr 异常的贡献要小于 0.02ϵ ,目前的分析精度尚无法分辨。因此这种富 ^{54}Cr 载体的增加或减少不会影响 Mn-Cr 体系定年。

另外在 3.4.1 节中也提到,CC 全岩的 ^{54}Cr 异常值与 ^{53}Cr 异常值之间具有正相关关系(图 4)。Shukolyukov 和 Lugmair 测定得到的 ^{53}Cr 和 ^{54}Cr 异常值分别与 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值相关(表 1),认为 ^{54}Cr 正异常的载体主要集中在陨石的基质当中。由于陨石的基质含量反映了陨石的挥发性和 Mn/Cr 分异可能主要受挥发性控制,因此他们提出挥发性导致的原因(Shukolyukov and Lugmair, 2006)。但 Qin 等(2010)没有再次确认 CC 全岩的 ^{54}Cr 异常值正相关于各自的 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 值。因此他们猜测一定存在其他机制以使得 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 和 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 异常值相关。Qin 等(2010)认为,如果是由于早期的太阳辐射效应或者 2 种核合成过程的耦合效应(分别合成 ^{53}Cr 和 ^{54}Cr)

造成了这种正相关关系,那么 CC 全岩的 Mn-Cr 等时线就会遭到破坏,这是因为 CC 的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 值相对于地球标样的变化不再只是源于 ^{53}Mn 的原位衰变;同样地,基于贫 ^{54}Cr 物质所形成的单个球粒陨石的矿物等时线也由于其斜率可能反映了部分核合成过程或高能粒子的辐射效应而不再具备实际的定年意义。因此,对于造成 CC 的 ^{54}Cr 异常值与 ^{53}Cr 异常值之间的这种正相关关系的原因,今后还需要进行更为深入的研究才能解决。

4 结论和展望

相较于 ^{53}Mn 在内太阳系呈现径向梯度分布的观点,近年来的实验结果更为支持在行星尺度上, ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 的初始丰度均一,因此 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系不仅只是能对来自于小行星带的天体进行定年,而是能够适用于整个内太阳系。 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系广泛的应用范围以及 3.7 Ma 的半衰期使其特别适合太阳系最初 20 Ma 的高精度定年。结合其他长周期和短周期同位素体系,可为陨石、行星体以及太阳系的形成和演化历史提供更多的制约和证据。

当然, ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系还存在一些尚未解决的问题:①太阳系初始 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值究竟如何确定?②碳质球粒陨石全岩样品的 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 和 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 值之间的正相关关系是否会影响 CC 的 ^{53}Mn - ^{53}Cr 全岩等时线以及矿物等时线?③ ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系的封闭温度较低,容易受到扰动,因此在陨石或球粒的形成过程中 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系是否是一个封闭的体系目前还有争议,等。尽早的解决这些问题或争议,有利于更为准确的应用 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系。因此,今后还需要对更多类型的陨石,甚至球粒和 CAIs 包体进行 ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位素体系的研究,同时也可以进一步检验 ^{53}Mn 、 ^{53}Cr 在太阳系的初始分布情况。

参考文献 (References):

Amelin Y. 2008. U-Pb ages of angrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 221-232.
Amelin Y, Irving A J. 2007. Seven million years of evolution of the angrite parent body from Pb-isotopic data[C]. Workshop on Chronology of Meteorites 2007, abstract # 4061.
Amelin Y, Krot A N, Hutcheon I D, Ulyanov A A. 2002. Lead isotopic ages of chondrules and Calcium-Aluminum-rich inclusions[J]. *Science*, 297: 1678-1683.
Amelin Y, Wadhwa M, Lugmair G W. 2006. Pb-isotopic dating of meteorites using ^{202}Pb - ^{205}Pb double-spike: Comparison with other high-resolution chronometers[C]. *Lunar and Planetary*

Science Conference XXXVII, abstract # 1970.
Anders E, Grevesse N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 197-214.
Baedecker P A, Wasson J T. 1975. Elemental fractionations among enstatite chondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 735-765.
Birck J L, Allègre C J. 1984. Chromium isotopic anomalies in Allende refractory inclusions[J]. *Geophysical Research Letters*, 11: 943-946.
Birck J L, Allègre C J. 1985a. Evidence for the presence of ^{53}Mn in the early solar system[J]. *Geophysical Research Letters*, 12: 745-748.
Birck J L, Allègre C J. 1985b. Isotopes produced by galactic cosmic rays in iron meteorites[A]. *Isotopic ratios in the solar system* [M]. Paris: Cepadues Editions, 21-25.
Birck J L, Allègre C J. 1988. Manganese-chromium isotope systematics and development of the early solar system[J]. *Nature*, 331: 579-584.
Birck J L, Rotaru M, Allègre C J. 1990. ^{53}Mn in carbonaceous chondrites[C]. *Meteoritics*, 25: A349-A350.
Birck J L, Rotaru M, Allègre C J. 1999. ^{53}Mn - ^{53}Cr evolution of the early solar system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 4111-4117.
Bogdanovski O, Shukolyukov A, Lugmair G W. 1997. ^{53}Mn - ^{53}Cr isotope system in the Divnoe meteorite[C]. *Meteoritics & Planetary Science*, 32: A16-A17.
Borg L E, Connelly J N, Boyet M, Carlson R W. 2011. The age of lunar ferroan Anorthosite 60025 with implications for the interpretation of lunar chronology and the magma ocean model[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, abstract # 1171.
Bouvier A, Blichert-Toft J, Moynier F, Vervoort J D, Albarède F. 2007. Pb-Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 1583-1604.
Cameron A G W. 1993. Nucleosynthesis and star formation[A]. Levy E H, Lunine J I. *Protostars and Planets III*[M]. Tucson: Univ. Arizona Press, 47-73.
Cassen P, Woolum D S. 1997. Nebular fractionation and Mn-Cr systematics[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXVIII*, 211-212.
Chen J H, Wasserburg G J. 1996. Live ^{107}Pd in the early solar system and implications for planetary evolution[A]. Basu A, Hart S H. *Earth processes: Reading the isotope code*[M]. Washington D C: American Geophysical Union, 1-20.
Clayton R N, Mayeda T K. 1996. Oxygen isotope studies of achondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1999-2017.
Dauphas N, Remusat L, Chen J H, Roskosz M, Papanastassiou D A, Stodolna J, Guan Y, Ma C, Eiler J M. 2010. Neutron-rich chromium isotope anomalies in supernova nanoparticles[J]. *The Astrophysical Journal*, 720: 1577-1591.

- Davis A M, Olsen E. 1990. Phosphates in the El Smpal IIIA iron meteorite have excess ⁵³Cr and primordial lead[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXI, 258–259.
- Dreibus G, Wanke H. 1980. The bulk composition of the eucrite parent asteroid and its bearing on planetary evolution[J]. Z Naturforsch, 35a: 204–216.
- Endress M, Zinner E K, Bischoff A. 1996. Early aqueous activity on primitive meteorites parent bodies[J]. Nature, 379: 701–703.
- Glavin D P, Kubny A, Jagoutz E, Lugmair G W. 2004. Mn-Cr isotope systematics of the D'Orbigny angrite[J]. Meteoritics & Planetary Science, 39: 693–700.
- Glavin D P, Lugmair G W. 2003. Mn-Cr isotope systematics in the II type ordinary chondrite St. Séverin[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXXIV, abstract #1276.
- Guan Y, Huss G R, Leshin L A. 2007. ⁶⁰Fe-⁶⁰Ni and ⁵³Mn-⁵³Cr isotopic systems in sulfides from unequilibrated enstatite chondrites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 4082–4091.
- Harper C L Jr, Wiesmann H. 1992. High precision investigations of the ⁵³Mn-⁵³Cr systematics. I. Bulk carbonaceous chondrites, planetary reservoirs and the moon[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXIII, 489–490.
- Honda M, Caffee M W, Miura Y N, Nagai H, Nagao K, Nishiizumi K. 2002. Cosmogenic nuclides in the Brenham pallasite[J]. Meteoritics & Planetary Science, 37: 1711–1728.
- Honda M, Imamura M. 1971. Half-life of ⁵³Mn[J]. Physical Review C, 4: 1182–1188.
- Hsu W B, Huss G R, Wasserburg G J. 1997. Mn-Cr systematics of differentiated meteorites[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXVIII, 609–610.
- Hutcheon I D, Olsen E. 1991. Chromium isotopic composition of differentiated meteorites: A search for ⁵³Mn[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXII, 605–606.
- Hutcheon I D, Olsen E, Zipfel J, Wasserburg G J. 1992. Chromium isotopes in differentiated meteorites: Evidence for ⁵³Mn[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXIII, 565–566.
- Hutcheon I D, Teshima J, Armstrong J T, Wasserburg G J. 1985. The chromium isotopic composition of phosphates in IIIA iron meteorites: A search for ⁵³Mn[C]. Meteoritics, 20: A668–A669.
- Kallemeyn G W, Wasson J T. 1986. Compositions of enstatite (EH3, EH4, 5 and EL6) chondrites: Implications regarding their formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50: 2153–2164.
- Keil K. 1968. Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites[J]. Journal of Geophysical Research, 73: 6945–6976.
- Kitts B K, Podosek F A, Nichols R H Jr, Brannon J C, Ramezani J, Korotev R L, Jolliff B L. 2003. Isotopic composition of surface-correlated chromium in Apollo 16 lunar soils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 4881–4893.
- Lee T, Shu F H, Shang H, Glassgold A E, Rehm K E. 1998. Pro-tostellar cosmic rays and extinct radioactivities in meteorites [J]. The Astrophysical Journal, 506: 898–912.
- Lodders K, Fegley Jr B. 1997. An Oxygen isotope model for the composition of Mars[J]. Icarus, 126: 373–394.
- Lugmair G W, Birck J L, Nyquist L E, Shukolyukov A, Trinquier A, Wadhwa M, Yin Q Z. 2007. The ⁵³Mn-⁵³Cr system[C]. Workshop on Chronology of Meteorites 2007, abstract #4038.
- Lugmair G W, Galer S J G. 1992. Age and isotopic relationships among the Angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56: 1673–1694.
- Lugmair G W, MacIsaac C. 1995. Radial heterogeneity of ⁵³Mn in the early solar system ? [C]. Lunar and Planetary Science Conference XXVI, 879–880.
- Lugmair G W, MacIsaac C, Shukolyukov A. 1992. The ⁵³Mn-⁵³Cr isotope system and early planetary evolution[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXIII, 823–824.
- Lugmair G W, MacIsaac C, Shukolyukov A. 1994a. Small time differences in differentiated meteorites recorded by the ⁵³Mn-⁵³Cr chronometer[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXV, 813–814.
- Lugmair G W, MacIsaac C, Shukolyukov A. 1994b. Small time differences recorded in differentiated meteorites[C]. Meteoritics, 29: A493–A494.
- Lugmair G W, Shukolyukov A. 1997. ⁵³Mn-⁵³Cr isotope systematics of the HED parent body[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXVIII, 851–852.
- Lugmair G W, Shukolyukov A. 1998. Early solar system timescales according to ⁵³Mn-⁵³Cr systematics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62: 2863–2886.
- Lugmair G W, Shukolyukov A, MacIsaac C. 1996. Radial heterogeneity of ⁵³Mn in the early solar system and the place of origin of ordinary chondrites[C]. Lunar and Planetary Science Conference XXVII, 785–786.
- Markowski A, Quitté G, Halliday A N, Kleine T. 2006. Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: Chronological constraints vs. cosmogenic effects[J]. Earth and Planetary Science Letters, 242: 1–15.
- Megrue G H. 1968. Rare gas chronology of hypersthene achondrites and pallasites[J]. Journal of Geophysical Research, 73: 2027–2033.
- Mittlefehldt D W. 1979. Petrographic and chemical characterization of igneous lithic clasts from mesosiderites and howardites and comparison with eucrites and diogenites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43: 1917–1935.
- Moseley G E, Schönbächler M, Davies C, Horan M F, Busefield A, Carlson R W. 2011. Manganese-chromium isotope systematics of ordinary chondrite Forest Vale(H4) and enstatite chondrite Indarch(EH4) [C]. Lunar and Planetary Science Conference XXXII, abstract #1289.
- Moynier F, Yin Q-Z, Jacobsen B. 2007. Dating the first stage of planet formation[J]. The Astrophysical Journal, 671: L181–L183.
- Nyquist L E, Bansal B, Wiesmann H, Shih C Y. 1994. Neodymi-

- um, strontium and chromium isotopic studies of the LEW 86010 and Angra dos Reis meteorites and the chronology of the angrite parent body[J]. *Meteoritics*, 29: 872–885.
- Nyquist L E, Lindstrom D, Shih C Y, Wiesmann H, Mifflelehldt D, Martinez R. 1997. Mn-Cr isotopic systematics of chondrules from the Bishunpur and Chainpur meteorites[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXVIII*: 1033–1034.
- Nyquist L E, Takeda H, Bogard D D, Shih C Y, Wiesmann H. 1996. Crystallization, recrystallization, and impact metamorphic ages of monomict eucrite Y792510[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXVII*: 969–970.
- Nyquist L E, Wiesmann H, Bansal B, Shih C Y, Harper C L. 1991. ^{53}Mn and ^{146}Sm : Alive and well in an Angrite magma [C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXII*: 989–990.
- Palme H, Larimer J W, Lipschutz M E. 1988. Moderately volatile elements[A]. Kerridge J F, Matthews M S. *Meteorites and the Early Solar System* [M]. Tucson: Univ. Arizona Press, 436–461.
- Palme H, O'Neill H S C. 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition[A]. Carlson R W, Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1–38.
- Papanastassiou D A. 1986. Chromium isotopic anomalies in the Allende meteorite[J]. *The Astrophysical Journal*, 308: 27–30.
- Papanastassiou D A, Brigham C A. 1989. The identification of meteorite inclusions with isotope anomalies[J]. *The Astrophysical Journal*, 338: 37–40.
- Papanastassiou D A, Chen J H. 2011. Revisiting Cr in the Eagle Station pallasite and its suggested affinities to carbonaceous chondrites [C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, abstract # 2195.
- Papanastassiou D A, Chen J H, Weiss B P. 2012. Mn-Cr isotopic systematics in the Eagle Station pallasite metal[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIII*, abstract # 2504.
- Petit M, Birck J L, Luu T H, Gounelle M. 2011. The chromium isotopic composition of the ungrouped carbonaceous chondrite Tagish Lake[J]. *The Astrophysical Journal*, 736: 23–30.
- Podosek F A, Ott U, Brannon J C, Neal C R, Bernatowicz T J, Swan P, Mahan S E. 1997. Thoroughly anomalous chromium in Orgueil[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 32: 617–627.
- Polnau E, Lugmair G W, Shukolyukov A, Maclsaac C. 2000. Manganese-chromium-isotopic systematics in the ordinary chondrite Forest Vale (H4)[C]. *Meteoritics*, 35: A128.
- Qin L P, Nittler L R, Alexander C M O D, Wang J, Stadermann F J. 2011. Extreme Cr-54-rich nano-oxides in the CI chondrite Orgueil-implication for a late supernova injection into the solar system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 629–644.
- Qin L P, Alexander C M O D, Carlson R W, Horan M F, Yokoyama T. 2010. Contributors to chromium isotope variation of meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1122–1145.
- Rotaru M, Birck J L, Allègre C J. 1990. Chromium isotopes in C chondrites: Isotopic heterogeneity and further evidence for extinct ^{53}Mn [C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXI*: 1037–1038.
- Rotaru M, Birck J L, Allègre C J. 1992. Clues to early solar system history from chromium isotopes in carbonaceous chondrites[J]. *Nature*, 358: 465–470.
- Sanloup C, Jambon A, Gillet P. 1999. A simple chondritic model of Mars[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 112: 43–54.
- Scott E R D. 1972. Chemical fractionation in iron meteorites and its interpretation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 1205–1236.
- Scott E R D, Sanders I S. 2009. Implications of the carbonaceous chondrite Mn-Cr isochron for the formation of early refractory planetesimals and chondrules[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 5137–5149.
- Sears D W, Kallemeyn G W, Wasson J T. 1982. The compositional classification of chondrites: II the enstatite chondrite groups [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 597–608.
- Shields W R, Murphy J T, Cantazaro E J, Garner E L. 1966. Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of chromium[J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 70A: 193–197.
- Shima M, Honda M. 1966. Distribution of spallation produced chromium between alloys in iron meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1: 65–74.
- Shu F H, Shang H, Lee T. 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites[J]. *Science*, 271: 1545–1552.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 1997a. ^{53}Mn - ^{53}Cr chronology of noncumulate and cumulate eucrites[C]. *Meteoritics & Planetary Science*, 32: A120–A121.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 1997b. The ^{53}Mn - ^{53}Cr isotope system in the omolon pallasite and the half-life of ^{187}Re [C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXVIII*: 1315–1316.
- Shukolyukov A, and Lugmair G. W. 1998. The ^{53}Mn - ^{53}Cr isotope system in the Indarch EH4 chondrite: A further argument for ^{53}Mn heterogeneity in the early solar system[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXIX*, abstract # 1208.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 1999. The ^{53}Mn - ^{53}Cr isotope systematics of the enstatite chondrites[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXX*, abstract # 1093.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 2000. Chromium isotope anomalies in the carbonaceous chondrites Allende and Orgueil and a potential connection between Chromium-54 and Oxygen isotopes [C]. *Meteoritics & Planetary Science*, 35: A146.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 2001a. Cr isotope systematics in the pallasite Eagle Station: Chronology, and evidence for a genetic link to carbonaceous chondrites[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, abstract # 1365.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 2001b. Mn-Cr isotope systematics in bulk samples of the carbonaceous chondrites[C]. *Meteoritics & Planetary Science*, 36: A188–A189.

- Shukolyukov A, Lugmair G W. Chromium isotopic composition of the acid-resistant residues from carbonaceous chondrites[C]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2003, 38: A46.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 2004. Manganese-chromium isotope systematics of enstatite meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 2875–2888.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 2006. Manganese-chromium isotope systematics of carbonaceous chondrites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 250: 200–213.
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 2008. Mn-Cr chronology of eucrite CMS 04049 and angrite NWA 2999[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIX*, abstract # 2094.
- Shukolyukov A, Lugmair G W, Bogdanovski O. 2003. Manganese-chromium isotope systematics of Ivuna Kainsaz, and other carbonaceous chondrites[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*, abstract # 1279.
- Shukolyukov A, Lugmair G W, Irving A J. 2009. Mn-Cr isotope systematics of angrite Northwest Africa 4801[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XL*, abstract # 1381.
- Störzer D, Pellas P. 1977. Angra dos Reis; Plutonium distribution and cooling history[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 35: 285–293.
- Sugiura N, Hoshino H. 2003. Mn-Cr chronology of five IIIAB iron meteorites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 38: 117–143.
- Trinquier A, Birck J L, Allègre C J. 2006. The nature of the KT impactor. A ⁵⁴Cr reappraisal[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 780–788.
- Trinquier A, Birck J L, Allègre C J. 2007a. Widespread ⁵⁴Cr heterogeneity in the inner solar system[J]. *The Astrophysical Journal*, 655: 1179.
- Trinquier A, Birck J L, Allègre C J. 2008a. High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 1565–1574.
- Trinquier A, Birck J L, Allègre C J, Gopel C, Ulfbeck D. 2008b. ⁵³Mn-⁵³Cr systematics of the early solar system revisited[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5146–5163.
- Trinquier A, Bizzarro M, Ulfbeck D. 2007b. ⁵⁰Ti anomalies in primitive and differentiated meteorites[C]. *Goldschmidt Conference*, abstract # 1038.
- Wadhwa M, Amelin Y, Bizzarro M, Kita N, Kleine T, Lugmair G W, Yin Q Z. 2007. Comparison of short-lived and long-lived chronometers: Towards a consistent chronology of the early solar system[C]. *Workshop on the Chronology of Meteorites 2007*, abstract # 4053.
- Wadhwa M, Lugmair G W. 1996. Age of the eucrite “Caldera” from convergence of long-lived and short-lived chronometers[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4889–4893.
- Wadhwa M, Shukolyukov A, Lugmair G W. 1997a. The relationship between basaltic clasts in mesosiderites and the HED meteorites: Clues from Mn-Cr systematics of two Vaca muerta clasts[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXVIII*: 1487–1488.
- Wadhwa M, Zinner E K, Crozaz G. 1997b. Manganese-chromium systematics in sulfides of unequilibrated enstatite chondrites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 32: 281–292.
- Wanke H, Dreibus G. 1988. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*[J], 325: 545–557.
- Wasserburg G J, Busso M, Gallino R, Raiteri C M. 1994. Asymptotic giant branch stars as a source of short-lived radioactive nuclei in the solar nebula[J]. *The Astrophysical Journal*, 424: 412–428.
- Wetherill G W, Chambers J E. 1997. Numerical integration study of primordial clearing of the asteroid belt[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXVIII*: 1547–1548.
- Yamashita K, Ueda T, Nakamura N, Kita N, Heaman L M. 2005. Chromium isotopic study of mesosiderite and ureilite: Evidence for $\epsilon^{54}\text{Cr}$ deficit in differentiated meteorites[C]. *NIPR Symposium on Antarctic Meteorites XXIX*: 100–101.
- Yin Q Z, Jacobsen B, Moynier F, Hutcheon I D. 2007. Towards consistent chronology in the early solar system: High resolution ⁵³Mn-⁵³Cr chronometry for chondrules. *The Astrophysical Journal*, 662: 43–46.
- Yin Q Z, Yamashita K, Yamakawa A, Tanaka B, Jacobsen B, Ebel D, Hutcheon I D, Nakamura E. 2009. ⁵³Mn-⁵³Cr systematics of Allende chondrules and $\epsilon^{54}\text{Cr}-\Delta^{17}\text{O}$ correlation in bulk carbonaceous chondrites[C]. *Lunar and Planetary Science Conference XXXX*, abstract # 2006.
- Zanda B, Hewins R H, Bourot D M, Bland P A, Albarède F. 2006. Formation of solar nebula reservoirs by mixing chondritic components[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 650–660.
- Zinner E. 2003. An isotopic view of the early solar system[J]. *Science*, 300: 265–267.
- Zipfel J, Shukolyukov A, Lugmair G W. 1996. Manganese-chromium systematics in the Acapulco meteorite[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 31: A160.