

矿物岩石地球化学研究亮点速读

Analytical Chemistry: 在线氧校正 NdO 法高精度 Nd 同位素分析技术

相比通过测定 Nd^+ 离子进行 Nd 同位素分析的方法,以 NdO^+ 离子测定 Nd 同位素的方法具有更高的灵敏度,特别适合微量样品的 Nd 同位素分析。但是, NdO^+ 法需要将测定的 NdO 同位素比值进行氧校正换算为 Nd 同位素比值。传统方法是预先采用高纯 Pr 或高纯 ^{150}Nd 稀释剂测定氧同位素比值,然后将测定得到的氧同位素比值应用

于 NdO 法的氧同位素校正计算,但由于分馏效应的存在,预先测定的氧同位素比值可能与样品 NdO 测定过程中的氧同位素比值有所差异,这种差异是 NdO^+ 法测定 Nd 同位素的主要误差来源之一。

针对上述情况,中科院地质与地球物理研究所岩石圈国家重点实验室储著银副研究员及其合作者利用实验

室新引进的 TRITON Plus 质谱仪,通过设计法拉第杯结构,在测定 Nd^{16}O^+ 的同时,采用新型 10^{12} 次方高阻测定 $^{150}\text{Nd}^{17}\text{O}^+$ 及 $^{150}\text{Nd}^{18}\text{O}^+$ 弱离子流信号,从而可实时在线得到氧同位素比值用于氧同位素校正。该方法提高了 NdO^+ 法测定 Nd 同位素的准确度,避免了采用 NdO^+ 法测定 Nd 同位素时需经常监测氧同位素比值的需要。

[该项成果发表于 *Analytical Chemistry* (Chu *et al.*, High-Precision $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Ratios from NdO^+ Data Corrected with in-Run Measured Oxygen Isotope Ratios. *Analytical Chemistry*, 2014, 86 (22): 11141–11150)。
原文链接: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac502197u>]

CG+Chemie der Erde: 地幔硅酸盐和碳酸盐交代作用的 Li 同位素鉴别

地幔交代作用是改变地幔化学组成的重要方式。硅酸盐和碳酸盐交代是主要的两种类型,但是二者在改变地幔物理化学状态方面存在明显的差异。在显性交代的情况下,两者具有岩石学和矿物学上的差别,而对于隐性交代的样品则需要地球化学的识别。前人提出的一些地球化学指标在很多情况下并不能有效地进行识别,

因而不断受到质疑。

中国科学院地质与地球物理研究所特提斯研究中心苏本勋副研究员选择分别受到典型硅酸盐(华北汉诺坝)和碳酸盐交代(西秦岭好梯)的地幔捕虏体为研究对象,对其进行详细的 Li 同位素原位分析。结果显示,橄榄石的 Li 同位素组成可以有效地反映硅酸盐和碳酸盐交代作用:硅酸盐交代作

用使橄榄石的 Li 同位素变重即增加 $\delta^7\text{Li}$ 值,而碳酸盐交代则降低橄榄石的 $\delta^7\text{Li}$ 值;硅酸盐交代的样品中 $\delta^7\text{Li}$ 值顺序为橄榄石>斜方辉石>单斜辉石,碳酸盐交代的样品中 $\delta^7\text{Li}$ 值则相反。这为研究地幔过程提供了重要的地球化学指标。同时,他在研究中还详细讨论了造成这种同位素差异的可能机制。

[该项研究成果近期发表在 *Chemical Geology* (Su *et al.*, Distinguishing silicate and carbonatite mantle metasomatism by using lithium and its isotopes. *Chemical Geology*, 2014, 381: 67–77) 和 *Chemie der Erde* 上 (Su *et al.*, Lithium elemental and isotopic variations in rock-melt interaction. *Chemie der Erde*, 2014, 74: 705–713)。

原文链接:CG: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254114002551>

Chemie der Erde: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000928191400035X>]

GGR: 超低含量超镁铁岩 Sm-Nd 同位素分析方法

超低含量超镁铁岩 Sm-Nd 同位素分析技术在地幔包体、蛇绿岩、深海橄榄岩及陨石等研究中具有重要的应用价值。但是,由于超镁铁岩 Sm-Nd 含量极低,一般仅为 ppb (10^{-9}g/g) 量级,同时,超镁铁岩具有较高的 MgO 含量 (~40%),采用 HF 溶解样品时,HF 与 Mg 会形成氟化物沉淀,Sm、Nd 会与氟化物共沉淀而发生损失,导致溶样过程中 Sm、Nd 回收率较低。上述两方面

原因都使得超低含量超镁铁岩的 Sm-Nd 同位素分析极具挑战性。

针对上述情况,中科院地质与地球物理研究所岩石圈国家重点实验室储著银副研究员及其合作者通过改进溶样方法,主要采用 HClO_4 (沸点高) 200℃ 溶解超镁铁岩中铬铁矿等难熔副矿物,并利用硼酸充分溶解 HF 溶样过程中形成的 MgF_2 沉淀,大大提高了超镁铁岩溶样过程中 Sm、Nd 的回收率。

此外,他们结合所在实验室已开发的微量 Sm-Nd 同位素质谱测试技术实现了超低含量超镁铁岩 Sm-Nd 同位素的高精度分析,同时利用所建立的方法对国际超低含量橄榄岩标样 (Sm 含量仅为 $0.003 \times 10^{-6} \sim 0.007 \times 10^{-6}$, Nd 含量仅为 $0.012 \times 10^{-6} \sim 0.032 \times 10^{-6}$) 进行了测定,首次正式报道了高精度 Sm-Nd 同位素果。

[该研究成果近期发表在 *Geostandards and Geoanalytical Research* (Chu *et al.* Precise Determination of Sm and Nd Concentrations and Nd Isotopic Compositions in Highly Depleted Ultramafic Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 38(3): 61-72)。

原文链接: [http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA & search_mode = GeneralSearch & qid = 1 & SID = P15aT3j7oXCU8PP5F35 & page = 1 & doc = 1](http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=P15aT3j7oXCU8PP5F35&page=1&doc=1)]

MAPS:火星有过生命吗?—火星陨石中有机碳的纳米离子探针分析

火星是除地球之外,最有可能存在或曾经存在生命的星球。火星表面的地形地貌特征、水蚀变矿物的存在、硫酸盐等蒸发盐类的发现等大量证据表明,其表面曾经有过水体,甚至有过海洋,具备孕育生命的基本要素。2004年火星快车轨道探测器在火星大气探测到 30 ppb 甲烷,激发了新一轮的火星探测高潮。耗资 20 亿美元的“好奇号”火星车,其科学目标就是为了揭示火星的古环境和气候,最终寻找火星是否存在生命的痕迹。探索火星的另一重要途径是火星陨石研究。到目前为止,收集并确认的火星陨石已达 120 多块。2011 年 7 月降落在摩洛哥沙漠里的 Tissint 陨石,是第 5 块降落型火星陨石,更是迄今为止最新鲜的火星陨石样品,为研究火星古环境乃至探索可能存在的火星生命痕迹等提供了极好的机会。

中国科学院地质与地球物理研究所比较行星学学科组林杨挺研究员及

其研究团队,与中科院地球化学研究所、广州地球化学研究所、国家天文台、以及德国拜罗伊特大学、瑞士洛桑联邦理工学院、日本东北大学等研究机构合作,在 Tissint 火星陨石中发现了碳颗粒,并利用地质与地球物理研究所的纳米离子探针等微区分析技术,获得这些碳颗粒的激光拉曼光谱、高分辨元素分布图像,以及 H、C、N 等同位素组成。激光拉曼光谱和纳米离子探针元素分析表明,这些碳颗粒是干酪根型的有机碳,与煤相似。他们排除了可能的地球污染,确证这些有机碳来自火星,其主要证据有:(1) 这些有机碳的 H 同位素富氘 ($\delta D = +1183\text{‰}$),完全不同于地球有机物;(2) 一部分碳颗粒包裹在小行星撞击产生的熔脉中,证明其形成远早于降落地球之前;(3) 包裹在熔脉中的碳颗粒部分相转变为金刚石,表明经历了高压高温事件,不可能是摩洛哥沙漠的污染;(4) Tissint 陨石非常新鲜,难

以通过污染的方式,在陨石内部充填这些不可溶的干酪根物质。纳米离子探针的分析还表明,这些有机质的 N 同位素组成无明显异常,但 C 贫重同位素 ^{13}C ,其 $\delta^{13}\text{C} = -12.8\text{‰} \sim -33.1\text{‰}$,与火星大气 ($\delta^{13}\text{C} = -2.5\text{‰} \sim +46\text{‰}$) 相比,具有显著富轻同位素的特征。这一结果暗示,该有机质可能与生命过程相关。

综合已有的实验数据,可以描绘出以下的历史:(1) Tissint 陨石的源区岩石在约 6 亿年前由火星幔部分熔融的岩浆上侵至火星近地表形成;(2) 在第一次小行星撞击事件中,产生冲击变质并形成大量裂隙;(3) 富有机质地下水的渗滤,在这些裂隙中沉淀形成了有机碳细脉;(4) 第二次的小行星撞击,使岩石产生部分熔融,并将一部分有机碳包裹在这些熔脉中;(5) 最后的一次撞击事件,将该陨石抛射出来,最终降落在地球。

[该研究成果作为封面文章发表于 2014 年 12 月出版的 *Meteoritics & Planetary Science* (Lin *et al.* NanoSIMS analysis of organic carbon from the Tissint Martian meteorite: Evidence for the past existence of subsurface organic-bearing fluids on Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 2014, 49(12): 2201-2218)。

原文链接: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/maps.12389/abstract>]

MPG:地表地球化学油气信号新概念及其提取新方法与应用

含油气盆地都会在地表或近地表呈现油气的渗漏信号。这些油气信号在地表地球化学中称为油气异常。在油气勘探技术系列中,地表油气地球化学是一种廉价、快速和直接的勘探手段。虽然经过 80 多年的发展,但仍然存在很多问题:(1) 地表干扰可造成“假异常”;(2) 地质条件的影响使得“真异常消失”;(3) 油气异常的多样性造成预测的多解性。这些问题的存在使得地表油气地球化学并未得到广泛的应用。地表油气地球化学的核心问题在于如何能够正确的获取油气异常信号,若能成功获取并应用这些异常,则将会在油气勘探领域发挥重大作用。

中国科学院地质与地球物理研究所含油气盆地流体动力学学科组张刘平研究员等人针对上述问题提出了新的概念和方法,并取得了良好的应用效果。他们首先对油气异常开展研究,发现了多种形成机制和相应的多种类型的油气异常,对于不同类型的油气异常,采用不同的预测方式。他们发现,不分异常类型直接进行预测的做法会造成异常解释具有多解性,同时也是导致预测失败的重要原因之一。为减少多解性,他们建立微渗透(低强度、垂直)和渗透(高强度、旁侧)两类油气异常的新概念和相应的预测方法。此外,提取油气异常信号的重

要环节是异常下限的确定。传统的异常下限确定公式实际上仅仅是线性变换,需要人为确定异常下限值,不能区分不同类型的异常。他们从油气异常新概念出发,重新定义异常下限和不同类型异常间的界限,并通过严格的数学推导建立了异常下限和不同类型异常间界限的理论公式。进而,运用统计学、运筹学、分形几何和人工神经网络等多种方法,并且创建和应用逻辑乘聚类分析这一新的数学方法,最终建立起分类识别油气异常的新方法。针对地表干扰和地质条件对油气异常的影响造成预测成功率低甚至不能预测这一难题,他们通过研究机理,

建立理论模型,进行小波分析等处理手段建立起消除干扰和影响的新方法。

这套新概念、新方法已在我国渤海湾、二连盆地、鄂尔多斯、吐哈和俄罗斯西西伯利亚盆地等十多个地区进行了应用实践,取得了良好的应用效果。其中,渤海湾盆地东营凹陷南斜坡的应用最为典型。该区数据受地表

干扰、盖层的影响强烈,且异常的多样性强,用过去的概念和方法无法预测油气分布。应用新概念和新方法研究之后,定量消除了各种干扰和影响,并按照异常的形成机理分类识别了异常。研究结果与地球物理和钻探资料相吻合,使地表油气地球化学实现了从不能预测到能够预测油气分布的转

变,从而揭示了三个油气富集带。

理论与实践证明,这套新概念与新方法可有效地消除地表干扰、地质影响和减少异常的多解性,适用于风险大、成效差的盆地边缘的油气勘探和盆地其他部位隐蔽油气藏的勘探,对快速预测油气分布,降低钻探风险,提高勘探成效具有促进作用。

[该研究近期发表在 *Marine and Petroleum Geology* (Zhang *et al.*, Data-processing and recognition of seepage and microseepage anomalies of acid-extractable hydrocarbons in the south slope of the Dongying depression, eastern China. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57: 385-402)。

原文链接:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264817214002165>]

MPS:Sutter's Mill 陨石前太阳物质的纳米离子探针研究

陨石中的前太阳物质是在太阳系形成之前,由恒星晚期喷出物凝聚形成的尘埃颗粒,是人类唯一能获得的其他恒星样品。对其进行研究,不仅可以为恒星核合成过程提供信息,还能对恒星大气物理化学条件以及颗粒在太阳星云和陨石母体中经历的后期蚀变历史进行约束。Sutter's Mill 陨石为 CM2 型碳质球粒陨石角砾岩,其不同角砾经历了不同程度的水蚀变和热蚀变。岩相学研究表明,一些角砾经历了强烈的水蚀变,导致其富钙铝包体中的尖晶石碳酸盐化;另一些角砾则含有大量硫化钙,表明未受到水蚀变的影响。因此,对 Sutter's Mill 陨石的不同角砾进行前太阳颗粒的原位研究,可以揭示陨石母体的二次蚀变与前太阳颗粒矿物类型以及丰度等的

关系。

中国科学院地质与地球物理研究所比较行星学学科组博士后赵旭晔与合作导师林杨挺研究员等人利用纳米离子探针针对 Sutter's Mill 陨石的 4 块样品进行了元素与同位素的高分辨扫描。其 C、N、Si 同位素成像研究表明, Sutter's Mill 陨石含有大量前太阳碳质颗粒(63×10^{-6})。其中,多数为 SiC,其余为碳质颗粒(可能为前太阳石墨颗粒)。氧同位素扫描仅发现一颗氧同位素异常颗粒,随后的 O-Si-Mg-Al 元素同位素扫描表明为前太阳刚玉(Al_2O_3)。该研究涉及的 4 块样品中前太阳 SiC 的平均丰度为 $55 \pm 10 \times 10^{-6}$,该结果与前人对其它 CM 型碳质球粒陨石研究得到的前太阳 SiC 颗粒丰度

值一致。同时它们各自的丰度值在误差范围内也保持一致,表明这 4 块样品间不存在明显差异。前太阳 SiC 在样品 SM2-4 的两个基质区域间存在明显的不均匀分布,丰度分别为 54×10^{-6} 和 12×10^{-6} 。根据该陨石的岩相学特征,研究者们认为:SiC 丰度低的基质可能来源于陨石母体中与其他基质完全不同的位置,曾经受到更程度的热蚀变使得 SiC 受到破坏;陨石母体表面曾受到其它小行星的猛烈撞击,冲击成因热事件使一些基质受到影响而降低了 SiC 丰度。此外,在 Sutter's Mill 陨石中仅发现了一颗氧同位素异常颗粒,表明该陨石曾经历广泛的水蚀变,从而破坏了大部分前太阳富氧颗粒,尤其是硅酸盐。

[该研究成果近期发表在 *Meteoritics & Planetary Science* (Zhao *et al.*, Presolar grains in the CM2 Chondrite Sutter's Mill. *Meteoritics & Planetary Science*, 2014, 49(11): 2038-2046)。此外,包括本成果在内的系列研究成果同时被美国 NASA 网站报道。

原文链接:<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/maps.12289/full>

美国 NASA 网站报道链接:<http://www.nasa.gov/amesnasa-scientists-find-diamonds-and-other-treasures-in-gold-rush-meteorite/>]

(刘强 摘编)