

# 深海沉积物中硅质小球的稀土 元素丰度特征

马淑兰 柴之芳 毛雪瑛

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

**主题词:** 硅质小球; 宇宙尘; 稀土元素; 深海沉积物

**提 要:** 近年来对宇宙尘的研究已成为宇宙化学和天文地质学界中的一个很活跃的领域。作者利用中子活化法测定了从深海沉积物中挑选出的硅质和玻璃质小球中的微量元素的含量。结果表明, 这些硅质和玻璃质小球主要属地外来的物质。

## 一、引 言

随着宇宙化学工作的开展, 宇宙尘的研究受到了越来越多的科学工作者的重视, 宇宙尘中微量元素丰度是宇宙尘研究的重要内容。用中子活化法分析铁质、硅质和玻璃质小球中的微量元素近年已有过一些报道<sup>[1][2]</sup>。显然鉴别其是否是宇宙物质至关重要, 这些报道所论述的理由各有侧重, 但是大多数科学工作者认为难熔亲铁元素(例如: Ir、Os、Rn、Re等)的丰度是判别宇宙物质的重要依据, 特别是 Ir 可作为指纹元素<sup>①</sup>, 有人把 Ni 也作为指纹元素<sup>[3]</sup>。很多作者从 Ni/Fe、Co/Fe、Ir/Fe、Au/Fe 比值研究球粒的来源<sup>②</sup>, 也有人以 Os/Ir、Ir/Co、Ir/Cr、Ir/Sc、Sc/Cr、Sr/Cr 比值分析球粒的来源。

长期以来, 稀土元素地球化学一直为地质学家所重视, 尤其是用于研究矿床成因、物质来源, 进而探索地球的演化、岩浆起源等等。因此, 本文试图从稀土元素丰度及其球粒陨石归一化分配模式来论述硅质小球的来源问题。

① 柴之芳, 1983年, 用取样法研究宇宙尘。气球技术和宇宙线探测学术会议论文集。

② 毛雪瑛, 柴之芳, 马淑兰, 无锡坠冰的研究。核技术。待刊。

## 二、实验方法

### 1. 样品和标准制备

本实验室所用的硅质小球样品是从深海沉积物中精心筛选而得, 样品描述见表1。我们首先把这些样品放在酒精中(分析纯), 用超声波清洗器洗好后在显微镜下挑选似宇宙尘的颗粒, 并量其粒径, 再用超微量天平称重。称重误差为 $\pm 1\mu\text{g}$ 。部分宇宙尘样品的形貌见照片1、2。

选用光谱纯的稀土氧化物, 用合适的酸溶解, 转至容量瓶中配成一定浓度的混合标准溶液, 分别用EPPENDORF微量移液器吸取 $50\mu\text{l}$ 至定量滤纸上, 自然凉干, 用高纯铝箔包好备用。

### 2. 照射、测量和数据处理

将样品和标准贴在一起置于铝罐中, 送原子能所重水反应堆于 $(6 \times 8) \times 10^{13}$ 中子,  $\text{cm}^{-2}$ , 1/秒通量下照射48小时。

将照射过的样品冷却一天后, 在显微镜下转移到测量小袋中, 置于探测器表面测量样品的 $\gamma$ 放射性。Ge(Li)探测器的分辨率为1.85keV(对于 $^{60}\text{Co}$ 的1332.5keV), 为获得足够的计数, 收集时间一般为10000秒或更长。

表1 硅质小球的简单描述

Table 1 Brief description of the siliceous spherules

样号	地理位置 (井深单位 m)	重量 ( $\mu\text{g}$ )	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比重 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	简单描述
MA-2-20	南海北部湾二井, 井深685	102	450	2.1	黄褐色, 球形
MA-2-30	南海莺歌海一井, 井深108	763			黑色, 球形
MA-B-1	夏威夷 $155^{\circ}02'W, 20^{\circ}00'N$ , 4500m海底沉积物中选出	73	420	1.9	黑色, 球形
MA-C-1	南太平洋 $146^{\circ}02.6'W, 11^{\circ}00.7'S$ , 4912m海底沉积物中选出	220	580	2.2	黑色, 球形
M1-3	$178^{\circ}3.58'W, 10^{\circ}57.51'N$ 水深4769.5	101	410	2.8	浅黑色, 球形
M2-1	$175^{\circ}2.55'W, 10^{\circ}58.69'N$ , 水深4552.6	138	{490 420}	2.8	灰色, 椭球形
M2-2	同上	68	350	3.0	灰黑色, 扁圆形
M2-3	同上	139	460	2.8	浅黑色, 球形
M3-7	$171^{\circ}2.21'W, 11^{\circ}00.25'N$	87	390	3.6	无色特大玻璃球
M6-4	$176^{\circ}22.74'W, 9^{\circ}59.56'N$ , 水深5188.5	265	550	3.1	灰色, 球形
M6-6	同上	96	400	2.9	灰色, 球形
M9-6	$170^{\circ}2.78'W, 9^{\circ}59.7'N$ , 水深4342.8	239	610	2.0	灰黑色, 椭球形
M9-7	同上	119	460	2.4	灰黑色, 椭球形
M20-1	大洋中不明来历	69			黄色, 球形
M21-43	$157^{\circ}55.10'E, 22^{\circ}4.72'N$ , 水深5390.0	81	{400 360}	2.8	灰褐色, 球形
M21-44	同上	48	480	0.84(空心)	灰色, 椭球形
M21-46	同上	132	460	2.6	灰褐色, 球形
赤-1	$179^{\circ}59.31'W, 0^{\circ}00.85'N$ , 水深5228.4	257	{640 550}	2.3	灰色, 椭球形
赤-3	同上	82	420	2.1	褐色, 球形
赤-4	同上	125	470	2.3	灰褐色, 球形
赤-5	同上	101	450	2.1	褐色, 球形

用本实验室在CANBERRA公司发展的GAMMAS程序基础上修改后的SINGPK和SPECTR程序分别解 $\gamma$ 谱的单峰和重峰。详细的实验方法已有专门报导<sup>[4]</sup>。

### 三、结果和讨论

我们的样品量在几微克到几百微克之间,故本底不能太强。我们把照射过的样品从铝箔转移到测量小袋中。所以实际测量中只需考虑天然本底之影响,而无铝箔空白校正问题,从而提高了实验的准确度。

硅质小球的分析结果列于表2。图1给出了硅质小球稀土元素与球粒陨石标准化后的配分模式,并与地壳代表样中的稀土配分模式作了对照。由于本实验室所做样品较多,图中全部清楚地描出较为困难,因此只做了部分样品的图示。从图1可见:

表2 硅质小球的分析结果 (ppm)  
Table 2 Analyses of siliceous spherules(in ppm)

样号	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
MA-2-20	23.3	75.8		8.09	1.27		8.56	1.22	18.3
MA-2-30	34.2			4.85			1.75		11.7
MA-B-1	0.68			0.48	0.62		0.34	0.1	7.5
MA-C-1	0.45			0.43	0.23		0.22	0.06	9.0
M1-3	1.05	1.9		0.53	0.34		0.66	0.11	9.0
M2-1	0.24			0.11	0.16				7.2
M2-2	0.42			0.20	0.05		0.49	0.13	10.0
M2-3	0.42			0.16	0.05				7.6
M3-7	1.93	6.37		1.34	0.99	0.53	1.40		43.0
M6-4	0.17			0.04	0.42		1.07	0.05	7.0
M6-6	0.22			0.07	0.64			0.06	6.0
M9-6	0.57			0.16			0.31	0.20	8.3
M9-7	0.22			0.11	0.24			0.44	12.8
M20-1	70.2	34.0	145	16.8	5.5	3.4	6.98	1.24	16.5
M21-43	0.53	2.6		0.33	0.71		0.40		11.0
M21-44	1.02			0.27	1.23		0.54	0.14	8.2
M21-46	1.86	2.2		0.66	0.45		0.72	0.07	7.4
赤-1	0.31			0.19	0.058				9.9
赤-3	0.39			0.27	0.36			0.19	7.4
赤-4	0.78			0.41	0.05		0.58	0.13	14.6
赤-5	0.38			0.12	0.15				7.0

1.在硅质球粒赤-1、赤-5、MA-B-1、MA-C-1、M2-3、M9-6和赤-4等样品中稀土模式呈不明显的分馏型,而页岩<sup>[5]</sup>、萨瓦兰火山岩<sup>[6]</sup>、我国东南部火成岩<sup>①</sup>、及海洋沉积物中的球粒A、16、56<sup>[6]</sup>,本实验室所做的火山灰中的玻质,火山灰中的磁铁矿,这些均为地壳代表样,它们的稀土配分模式均属明显的分馏型,并显示出轻稀土富集。Eu除在火山玻质中呈不异常外,其它均为负异常。本实验所做大洋中不明来历的球粒M20-1、MA-2-20和

① 余松华、杨受业,1984年,我国东南部火成岩的仪器中子活化分析。第三次中子活化分析会议报告。

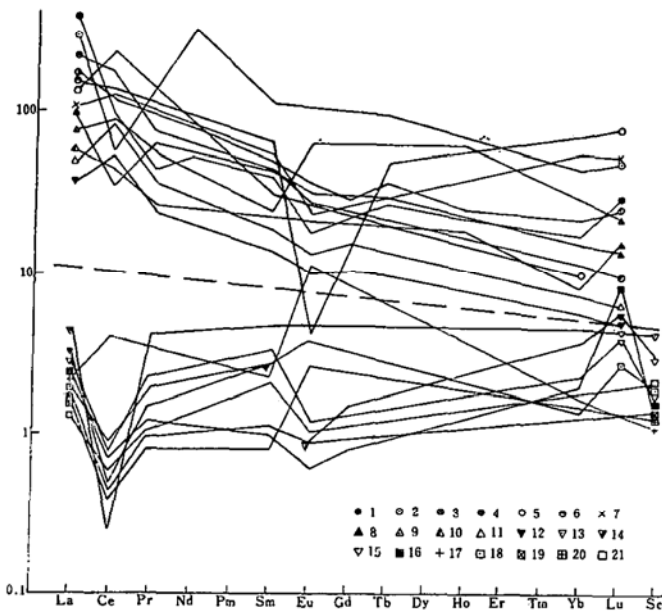


图1 硅质、玻璃质小球和地壳样品的球粒陨石标准化稀土模式

Fig.1 Chondrite-normalized REE patterns of siliceous and vitreous spherules as well as terrestrial samples

1—页岩, 2—M20-1, 3—萨瓦兰火山岩, 4—我国东南火成岩, 5—花岗岩, 6—MA-2-30, 7—MA-2-20, 8—海洋沉积物球粒A, 9—火山灰中的玻质, 10—火山灰中的磁铁矿, 11—海洋沉积物球粒16, 12—海洋沉积物球粒56, 13—G<sup>(7)</sup>, 14—赤-4, 15—MA-B-1, 16—M9-6, 17—M21-43, 18—MA-C-1, 19—M2-3, 20—赤-5, 21—赤-1

有规律地变化着: 基本为一平行线, 这表明它们可能来源于同一母源且在海洋中存在的条件相似, 但又不完全相同。除在火山灰玻质中及大洋中不明来历的球粒外, Eu 都有轻微的负异常, 特别是在花岗岩中Eu负异常更为突出, 这可能是由于Eu在还原条件下的异常行为造成的。另外, 地外来物除赤-5, MA-C-1, G<sup>(7)</sup>外其它Eu也为负异常, 它除了上述原因外, 很可能是地外物质在降落过程中产生过高温分馏, 蒸发是在一个特殊的情况下进行的, 这就导致了Ce、Eu和Yb的无规律变化, 其异常程度取决于氧逸度。因此地外球粒的稀土模式可提供母源的化学组成和包围着它的大气的温度等信息资料。

此外, 海洋沉积物中球粒赤-1、赤-4、赤-5、MA-C-1、MA-B-1、M9-6和M2-3等, 稀土中Ce异常的一个可能的解释就是由于球粒长期埋藏于海底, 可能改变它的化学性质, 特别是Ce能经海水选择性溶解, 在洋底沉积物中常与球粒一起共生的微锰结核、铁锰结核的存在也是球粒中Ce亏损的一个原因。在M21-43中Ce呈正异常, Eu的正异常更加突出, 在赤-5、MA-C-1中Eu也均呈正异常, 这可能与母源的属性、进入大气圈的条件、在海底存在的特殊情况及存在时间的长短等原因有关。

总起来说, 由于稀土元素的稳定性, 使得它们能在低温宇宙化学过程中, 进入大气圈摩擦高温生热的条件下, 较易挥发元素或多或少地蒸发掉, 因此稀土元素相对含量上升使之产生了较均匀的富集, 为稀土元素作为硅质球粒的地外来源的证据起到了指示剂的作用。这些

MA-2-30与其稀土模式基本相同。可以推论它们均属于地壳样品。这为区别球粒的地外来源提供了一个证据。

2. 硅质小球赤-1、赤-4、赤-5, MA-B-1、MA-C-1、M2-3和M9-6等归一化的比值La的范围为1—5, Lu除个别外其范围与La基本相同, 稀土总量与球粒陨石相比平均富集3倍左右, 而地壳代表样页岩、萨瓦兰火山岩、我国东南火成岩及大洋中不明来历的球粒M20-1和MA-2-30的稀土球粒陨石标准化比值, 轻稀土La的范围为100—400, 重稀土Lu为9—50, 轻稀土的富集是重稀土的一个数量级左右。火山灰中玻质、火山灰中磁铁矿及海洋沉积物球粒A、16、56及我们的样品MA-2-20中, 轻稀土La的比值范围为30—100, 重稀土Lu为4—8, 轻稀土约为重稀土的7倍。这又为推论这些球粒的来源提供了一个可靠的依据。

3. 海洋沉积物中硅质球粒A、16和56的稀土模式随原子序数(Ce除外)有

球粒的难熔亲铁元素(Os、Ir)、亲铁元素(Ni、Co)及Cr丰度的研究、比值的研究等,同样支持这一观点<sup>①②</sup>。显然通过对其深入研究可以为球粒的形成过程以及地球或太阳系外的演化提供有利的地球化学、宇宙化学资料。

### 参 考 文 献

- [1] Ganapathy, R., Brownlee, D.E. and Hodge, P.W., 1978. *Science* vol.201, pp.1119-1121.  
 [2] 马淑兰、柴之芳、毛雪瑛等, 1985, 硅质和铁质小球的中子活化研究. 科学通报, 第30卷, 第772页。  
 [3] 柴之芳、毛雪瑛、马淑兰, 1986, 深海沉积物中硅质小球的痕量元素丰度特征. 中国科学, B集, 第10期, 第1089—1099页。  
 [4] 马淑兰、柴之芳、毛雪瑛, 1985, 中子活化分析研究宇宙尘. 分析实验室, 第4卷, pp.1-6。  
 [5] 中国科学院贵阳地球化学所《简明地球化学手册》编译组, 1981, 简明地球化学手册, 第79页, 科学出版社。  
 [6] 多斯塔尔和M.泽尔比, 1978. *Chemical Geology* vol.22 pp.31-42。  
 白鸽译, 1983, 国外矿床地质, 第25期, p.78。  
 [7] Kazuo Yamakoshi, 1979. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol.43, pp.267-272。

## Characteristics of REE Abundances of Siliceous Spherules from Deep-Sea Sediments

Ma Shulan, Chai Chifang and Mao Xueying

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

**Key words:** siliceous spherule; cosmic dust; REE; deep-sea sediments

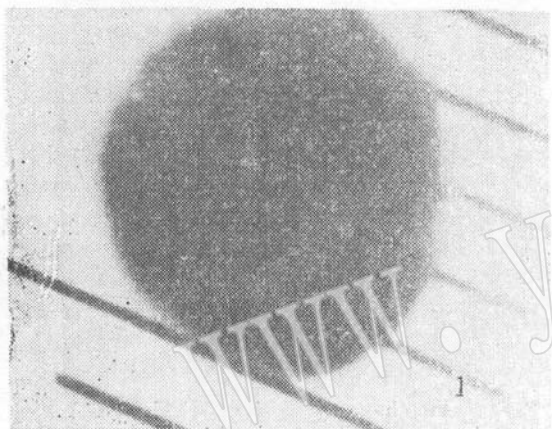
### Abstract:

In recent years, the study of cosmic dust has been a very active field in cosmochemistry and astronomical geology in that it can provide valuable information about the origin and evolution of the solar system and Galaxy. Those spherules, however, are too small to be analyzed by the normal chemical analytical techniques. The aim of our work is to use INAA for determining the trace elements in the siliceous and vitreous spherules picked up from deep-sea sediments. The experimental results demonstrate that the spherules of different origins have different chemical compositions. In our work REE in siliceous and vitreous spherules were analyzed, and their REE patterns normalized to  $C_1$  chondrite were made. It can be seen through the work that the crustal samples have undergone chemical fractionation while some siliceous and vitreous spherules have obviously not, which favors their extraterrestrial origin.

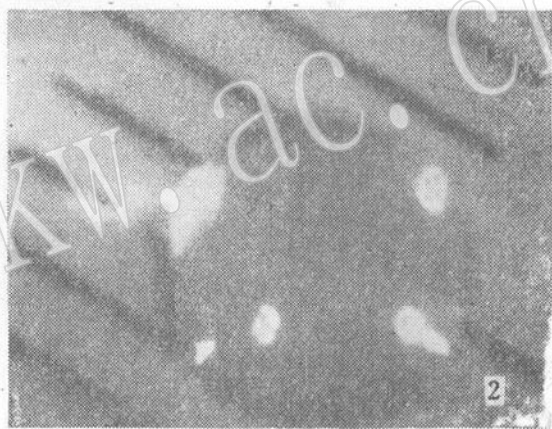
① 马淑兰、柴之芳、毛雪瑛, 从微量元素丰度探讨铁质及硅质小球的起源. 世界地质. 待刊。

② 马淑兰、柴之芳、毛雪瑛, 国际活化分析会议(丹麦), 1986年7月, 从微量元素丰度研究铁质、硅质及玻璃质小球。

马淑兰、柴之芳、毛雪瑛：深海沉积物中硅质小球的稀土元素丰度特征 图版 I



照片1. 赤—5硅质球粒 ×100



照片2. M3—7玻璃质球粒 ×100