土中伊利石的形状、化学和同位素成分以及结晶度等标型特征的进一步研究具有重要的意义.

致谢 在透射电镜研究过程中得到南京大学现代分析中心测试基金的支持和洪建明工程师的大力帮助. 本工作为国家杰出青年科学基金(批准号: 49725307)、教育部博士点专项基金和中国科学院西安黄土与第四纪地质国家重点研究室开放基金资助项目.

参 考 文 献

1 刘东生等, 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985
2 郑洪汉, Theng B, Whitton J. 黄土高原黄土_古土壤的矿物组成及其环境意义. 地球化学, 1994, 23(增刊): 112~ 122
3 Bronger A, Heinkele T. Mineralogical and clay mienralogical aspects of loess research. Quaternary International, 1990, 7/8: 37~ 52
4 Meunier A, Velde B. Solid solutions in I/S mixed- layer minerals and illite. American Mineralogist , 1989, 74: 1 106~ 1 112
6 Srodon J, Eberl D D. Illite. In: Micas S W Bailey ed, Reviews in Mineralogy. 1984, 13: 495~ 544
5 Rutter N, Ding Z. Paleoclimates and monsoon variations interpreted from micromorphogenic features of the Baoji paleosols, China. Quaternary Science Reviews, 1993, 12: 853~ 862
7 Righi D, Petit S, Bouchet A. Characterization of hydroxy_interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a Cryorthod. Clay and Clay Minerals, 1993, 41(4): 484~ 495
8 季峻峰, 陈 骏, 王洪涛. 陕西洛川黄土古土壤剖面中伊利石结晶度. 地质论评, 1997, 43(2): 181~ 185
9 贾承造等, 塔里木盆地构造特征. 北京: 石油工业出版社, 1997. 90~ 300
10 秦蕴珊, 陈丽蓉, 石学法. 西菲律宾海风成沉积物的研究. 科学通报, 1995, 40(17): 1 595~ 1 597
11 何良彪, 刘秦玉. 黄河与长江沉积物中粘土矿物的化学特征. 科学通报, 1997 , 42(7): 730~ 734
12 Xiao J, Inouchi Y, Kumai H, et al. Eolian quartz flux to lake Biwa, central Japan, over the past 145, 000 years. Quaternary Research, 1997, 48: 48~ 57

(1997-11-29 收稿. 1998-03-17 收修改稿)

张家口大麻坪碱性玄武岩内深源岩包体流体的碳同位素组成

刘 刚④ 王先彬 文启彬
(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 兰州 730000; ④中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 用分步加热法和色谱_质谱联用的方法提取分析了大麻坪碱性玄武岩内黑色辉石岩和尖晶石二辉橄榄岩包体中 CO_2, CO 和 CH_4 的碳同位素组成. 分析结果表明, 在 400~ 1 140 ℃, CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}C$ 值为 22‰~ 27‰, CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值为 - 30‰~ - 50‰. 这些结果可能反映该地区上地幔部分熔融作用产生的岩浆, 经过多阶段去气作用之后残余挥发份中 CO_2, CO 和 CH_4 的碳同位素组成.

关键词 深源岩包体 流体 碳同位素

1 样品处理与实验方法

所用样品非常新鲜. 样品直接碎至 40~ 120 目, 其清洗方法及气体提取步骤与有关实验

的类似[1]. 样品装入石英管后在 260 ℃用空气氧化 15~ 20 min, 然后抽真空约 30 min, 最后关闭样品管阀门并升炉温到预定温度. 样品在每个温度点恒温加热 30 min, 其释放的气体先经过酒精液氮冷阱除去其中的水分, 其余部分被置于液氮中的活性碳玻璃管吸附. 碳同位素测试是在 MAT_252 型气相色谱_质谱联用仪上完成的. 最大系统误差估计为 1.5 ‰.

2 结果与讨论

碳同位素分析结果如表1所示, 橄榄石除了一个样在1000 ℃时 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为 – 22.3 ‰之外, 其他各温度点的比值都在– 24.0 ‰~ – 27.3 ‰这个范围, 而且变化不大. 其 CO 的 $\delta^{13}C$ 值也有类似特点, 除了样 HG-2 在 850 ℃的比值为– 30.8 ‰, 其他各温度点的比值在 – 23.9 ‰~ – 26.8 ‰之间变化. 这两个比值范围几乎是重合的. CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值最小, 而且

表 1 二辉橄榄岩包体中 3 种造岩矿物和辉石岩包体全岩 CO_2, CO, CH_4 的碳同位素组成(PDB ‰)

样号	岩石/矿物	样重/g	温度/ ℃	$\delta^{13}C(CO_2)$	$\delta^{13}C(CO)$	$\delta^{13}C(CH_4)$
HG_1	橄榄石	7.6	400	– 26.2	– 24.1	– 49.3
			550	– 25.6	– 23.9	– 34.4
			700	– 27.3	– 26.8	– 37.4
			850	– 24.1		
			1 000	– 22.3		
			1 140		– 25.1	
HG_2	橄榄石	16.2	400	– 25.9		
			550	– 24.8		
			700	– 26.0		
			850	– 24.7	– 30.8	
			1 140	– 24.0		
HX_1	斜方辉石	2.6	400	– 26.2	– 27.4	– 50.5
			550	– 23.7	– 26.4	– 44.1
			700	– 23.4	– 26.0	– 43.8
			850	– 23.5	– 28.2	
			1 000		– 28.1	
			1 140		– 26.9	
HX_2	斜方辉石	12.2	400	– 24.7		
			550	– 23.1	– 24.1	
			700	– 26.3		
			850	– 23.5		
			1 100	– 23.9		
HD_1	单斜辉石	2.4		400		– 31.1
			550	– 28.2	– 21.9	– 46.8
			850		– 29.5	
			1 000		– 29.9	
			1 140	– 23.2	– 22.1	
HD_2	单斜辉石	8.1	400	– 26.2	– 25.7	– 46.9
			550	– 29.8	– 25.2	– 32.8
			700	– 22.2	– 33.2	– 34.9
			850	– 23.5	– 27.0	
			1 140	– 23.9		
HH_1	辉石岩	1.1	400	– 27.4	– 25.1	
HH_2	辉石岩	10.8	400	– 27.4	– 14.1	– 47.9
			550		– 11.5	– 39.3
			700	– 26.3	– 27.0	– 30.1
			850	– 21.9		
			1 140	– 22.1	– 23.2	

变化较大(– 34.4‰~ – 49.3‰). 斜方辉石 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值变化更小, 其大部分值在 – 23.1‰~ – 24.7‰之间. 该矿物 CO 的 $\delta^{13}C$ 值主要在– 26.0‰~ – 28.2‰之间波动. 其 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值为– 43.8‰~ – 50.5‰. 单斜辉石 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值有两个变化范围, 在 400~ 550 ℃时为– 26.2‰~ 29.8‰, 700~ 1 140 ℃时为– 22.2‰~ – 23.9‰. CO 的 $\delta^{13}C$ 值变化比较大, 但大部分为– 25.2‰~ – 33.2‰. 其 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值为– 32.8‰~ – 46.9‰. 黑色辉石岩在 400~ 700 ℃时 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值十分接近, 为– 26.3‰~ – 27.4‰. 700 ℃以上的比值很一致, 为– 21.9‰~ – 22.1‰. 其 CO 的 $\delta^{13}C$ 值变化很大, 低温时偏重(– 14.1‰~ – 11.5‰), 高温时偏轻(– 23.2‰~ – 27.0‰). 其 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值为– 30.1‰~ – 47.9‰. 因实验条件所限, 无法得到更高温度的同位素分析结果. 樊祺诚等人[2]用两步加热法提取分析了汉诺坝新生代玄武岩内尖晶石二辉橄榄岩包体全岩中流体包裹体 CO_2 的碳同位素组成, 在 800 ℃和1 100 ℃的比值分别是 – 16.0‰和– 25.7‰. 后者与我们的分析结果基本一致, 前者相差较大.

总体来讲, 尖晶石二辉橄榄岩包体内 3 种造岩矿物以及黑色辉石岩包体全岩的 CO_2 和 CO 的碳同位素比值不随加热温度升高而发生变化, 而且彼此非常接近. 虽然四者 CH_4 的 $\delta^{13}C$值变化范围比较一致, 但与 CO_2 和 CO 相比却强烈偏轻. 在样品加热过程中流体包裹体内的 CO_2, H_2O 和 CH_4 会发生以下化学反应. 加热温度升高有利于反应向正方向进行. 反应的结果是, 随着加热温度的升高, 样品释放的 CH_4 越来越少, 因而得不到较高温度下 CH_4 的 $\delta^{13}C$值.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad (2)$$

用分步燃烧法对洋底玄武岩的研究结果已证明, 这类岩石的碳同位素比值随着加热温度升高均发生规律性的变化. 在 600 ℃以下, 总碳的 $\delta^{13}C$ 值大约是– 26‰, 600 ℃以上直至岩石熔化, 为– 4‰~ – 8‰[3~7]. 后者被认为是地幔碳的同位素比值. 由于在 600 ℃以下的 $\delta^{13}C$ 值几乎是一个常数(称“低温碳”), 而且与有机碳的同位素组成接近, 他们推测这种碳是有机污染碳. 用类似的实验方法对大量地幔包体的研究表明, 不论是包体全岩还是造岩矿物, 其总碳的同位素组成也具有与洋底玄武岩大致相似的变化特点. 相当一部分样品在 1 000 ℃或1 200 ℃以下的总碳同位素比值为– 28‰~ – 23‰(也称为”低温碳”), 在更高温度下为– 10‰~ – 4‰[8~10]. 他们认为低温碳也是污染碳, 更高温度下释放的才是 CO_2 流体包裹体中的碳, 其同位素比值才代表了地幔碳的同位素组成.

虽然所测得的 CO_2 和 CO 的碳同位素比值与上述“低温碳”的非常接近, 但所采用的实验方法避免了绝大部分 CO_2, CO 和 CH_4 为样品表面残留有机污染物氧化和分解产物的可能性. 幔源包体矿物特别辉石中含有大量 CO_2 流体包裹体, 而且主要是假次生包裹体. 在加热过程中次生包裹体在 260 ℃以下已经爆裂. 因此在 400~ 1 140 ℃释放的气体应该主要来自假次生包裹体. 中国东部上地幔经历了复杂的演化历史. 地幔上隆过程中发生的部分熔融作用产生了岩浆. 深源岩包体内的假次生流体包裹体可能就是这种后期岩浆的挥发份保存下来的结果.

高温岩浆中的含碳组分如 CO_2, 碳酸盐、CH_4 等在热力学平衡条件下^{13}C 趋向于在 CO_2 中富集, 前面的分析结果与之相吻合. 岩浆的多阶段 CO_2 去气作用和富 CO_2 流体中石墨质化合物的沉淀作用均可导致岩浆亏损^{13}C, 使其碳同位素组成偏轻[10, 11]. 表 1 的数据之所以偏轻可能与岩浆经历过这种地质作用有关. 因此, 这些分析结果大致代表了大麻坪地区在新生代

发生的一次上地幔部分熔融作用所产生的岩浆,经多阶段去气作用后所残留的 CO_2, CO, CH_4 等挥发份的碳同位素组成. 前两者的 $\delta^{13}C$ 值大致为– 22‰~ – 27‰,后者的大于– 50‰.

致谢 包体样品由中国科学院地球化学研究所谢鸿森研究员提供,深表感谢. 本工作为国家自然科学基金(批准号:49233060)资助项目.

参 考 文 献

1 刘 刚,王先彬,李立武. 张家口大麻坪碱性玄武岩内地幔岩包体气体成分的初步研究. 科学通报, 1996, 41(19): 1 775~ 1 777
2 樊祺诚,刘若新,林卓然. 中国东部地幔 CO_2 流体包裹体的碳同位素初步研究. 地球化学, 1996(3): 264~ 268
3 Pineau F, Javoy M, Bottinga Y. $^{13}C/^{12}C$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid_Atlantic ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep_seated carbon. Earth Planet Sci Lett, 1976, 29: 413~ 421
4 Mattey D P, Carr R H, Wright I P, et al. Carbon isotopes in submarine basalts. Earth Planet Sci Lett, 1984, 70: 196~ 206
5 Mattey D P, Exley R A, Pillinger C T. Isotopic composition of CO_2 and dissolved carbon species in basalt glass. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 2 377~ 2 386
6 Des Marais D J, Moore J G. Carbon and its isotopes in mid_oceanic basaltic glasses. Earth Planet Sci Lett, 1984, 69: 43~ 57
7 Exley R A, Mattey D P, Clague D A, et al. Carbon isotope systematics of a mantle "hotspot" a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. Earth Planet Sci Lett, 1986, 78: 189~ 199
8 Nadeau S, Pineau F, Javoy M, et al. Carbon concentrations and isotopic ratios in fluid_inclusion_bearing upper_mantle xenoliths along the northwestern margin of North America. Chem Geol, 1990, 81: 271~ 297
9 Trull T, Nadeau S, Pineau F, et al. C_He systematics in hotspot xenoliths implications for mantle carbon contents and carbon recycling. Earth Planet Sci Lett, 1993, 1: 43~ 64
10 Pineau F, Mathez E A. Carbon isotopes in xenoliths from the Hualalai Volcano, Hawaii, and the generation of isotopic variability. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 217~ 227
11 郑永飞,傅 斌,张学华. 岩浆去气作用的碳 同位素效应. 地质科学, 1996, 31(1): 43~ 52

(1997-11-21 收稿, 1998-02-27 收修改稿)

激光探针等离子体质谱法锆石微区 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 测定尝试

阎 欣 储著银 孙 敏④ 徐 平 周新华
(中国科学院地质研究所,北京 100029; ④香港大学地球科学系)

摘要 应用激光探针等离子体质谱法(LP_ICP_MS)测定了锆石微区的 $^{207}Pb/^{206}Pb$. 所用仪器为 VG Laser Probe 和 VG PQ ㈦Turbo ICP_MS. 采用 Nd:YAG 激光源,波长为 1 064 nm. 对已知锆石分析结果表明,LP_ICP_MS 的 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 测定值与热电离质谱(TIMS)方法的测定值基本一致. 本方法的空间分辨率为 40~ 50 μm, Pb 同位素的灵敏度为 300~ 400 cps/ppm, $^{207}Pb/^{206}Pb$ 精密度为 0.3%~ 4%,取决于样品中 Pb 含量的高低. LP_ICP_MS 提供了一种简单、快速、经济的锆石微区 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 测定方法.

关键词 激光探针 等离子体质谱 锆石定年 微区

锆石定年在同位素地质年代学研究中具有重要意义. 传统的以热电离质谱技术(TIMS)