

月壤主量元素无损分析方案预研究

曾小家^{1,2}, 李世杰^{1*}, 李雄耀¹, 王世杰³, 李阳¹

1. 中国科学院地球化学研究所 月球与行星科学研究中心, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

摘要: 为设计一种合理的月壤主量元素无损分析方案, 本文以 CAS-1 模拟月壤为研究对象, 对美国 Apollo 样品常用的探熔珠法的制样过程进行了改进, 提出了一种月壤样品主量元素无损分析的方案。分析结果显示, 该方案可以在较低取样量 (10~20 mg) 的条件下准确地获得月壤样品中的主量元素含量, 分析精度与美国 Apollo 样品常用的探针熔珠法具有相同的精度。这一方案可为合理利用中国探月工程三期采集的月壤样品提供有益借鉴。

关键词: 月壤; 低损耗分析; 主量元素

中图分类号: P595 **文章编号:** 1007-2802(2015)06-1282-05 **doi:** 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.06.021

Method for Nondestructive Measurement of Major Elements of Lunar Soil Samples

ZENG Xiao-jia^{1,2}, LI Shi-jie^{1*}, LI Xiong-yao¹, WANG Shi-jie³, LI Yang¹

1. Lunar and Planetary Science Research Center, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: In order to design a method for nondestructively measuring major elements of lunar soil, the CAS-1 lunar soil simulant has been applied for demonstration. On the basis of the analytical method which has been used for measuring major elements of Apollo's samples, a new nondestructive method for measuring major elements of lunar soil has been proposed in this paper. Analytical results indicate that this new method can precisely analyze major elements of limited amount of lunar soil samples (10–20 mg), with similar accuracy of the microprobe fused bead method applied for the Apollo's samples. This will be helpful for the rational study of lunar soil taken by the Chang'E 5 in future.

Key words: Lunar soil; Nondestructive analysis; Major element

月壤是指覆盖于月球基岩之上的所有月表风化物质, 主要由岩石碎块、矿物碎屑、玻璃质颗粒及粘合集块岩组成(欧阳自远, 2005)。随着我国探月工程的不断推进, 探月工程三期预计将在未来两三年内采集 2 kg 左右的月壤样品并返回地球, 这些月壤样品非常稀缺且极其珍贵, 是月球科学、天体化学及比较行星学的重要研究对象。月壤样品中的主量元素(含量大于 0.1%, wt)含量是一项非常重要的地球化学参数, 准确获取月壤样品中的主量元素含量, 能为研究月球物质组成、形成环境及演化历史等提供重要线索。针对月球样品稀缺且非常

珍贵的特点, 常规的主量元素分析手段需要的样品量都比较大, 并且用于测试的样品不能重复利用, 不适用于月壤样品的主量元素分析。因此, 如何通过最少的样品量获取月壤样品的全岩化学组成是月壤样品分析测试中需要解决的关键技术问题之一。

针对 Apollo 登月返回的月壤样品, 美国已经开展了大量月壤样品主量元素的分析测试工作。初期由于受到分析技术的限制, Apollo 样品主量元素的测定一般都采用传统的 X 射线荧光光谱法 (XRF) (Bailey *et al.*, 1970; Essene *et al.*, 1970; Kim *et*

收稿日期: 2015-03-09 收到, 2015-04-01 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41273080); 国家自然科学基金重大项目 (41490630); 西部之光博士项目 (模拟月尘研制)

第一作者简介: 曾小家 (1989-), 男, 博士研究生, 研究方向: 月球与行星科学研究。E-mail: zzzwzzz@126.com.

* 通讯作者简介: 李世杰 (1978-), 男, 副研究员, 研究方向: 月球与行星科学研究。E-mail: lishijielep@ mail. gyig. ac. cn.

al., 1971; Taylor *et al.*, 1972; Willis *et al.*, 1972; Rhodes *et al.*, 1974), 这种测试方法需要的样品量较大(最少需要约 0.5 g 左右), 并且测试过程中化学试剂的加入很可能导致样品的污染, 具有破坏性。上世纪 80 年代之后, 有人开始使用中子活化分析技术(IN-AA)测试月壤样品中的主量元素, 并逐渐得到推广(Ryder *et al.*, 1981; Ryder and Seymour, 1982; Ryder and Steele, 1987; Ryder, 1988; Martinez and Ryder, 1989)。虽然该分析方法具有样品用量少(几十毫克)、多元素同时分析等优点, 但数据的精度不及 X 射线荧光光谱法和电子探针高, 精度一般为 $\pm 5\%$, 有时候精度能相差一个量级。此外, 用于测试的样品并不能重复利用。根据文献报道, 目前针对月壤主量元素的无损分析, 用得比较普遍的方法是 Brown (1977) 设计的一种主量元素分析方法—探针熔珠法 (microprobe fused bead, MFB) (Brown, 1977), 该方法的分析流程主要包括: (1) 在充有惰性气体的铝罐之中, 通过钼丝将毫克级的粉末样品加热到 1500℃ 左右; (2) 样品在高温下充分熔融后, 断开电源并同时向熔融的样品吹氩气, 使样品迅速冷却形成玻璃; (3) 对烧制的玻璃样品进行切割与抛光; (4) 利用电子探针定量分析熔融玻璃的主量元素含量。虽然探针熔珠法 (MFB) 一直被广泛用于月壤样品主量元素分析测试当中 (Ryder *et al.*, 1981; Ryder and Seymour, 1982; Ryder and Spudis, 1987; Ryder and Steele, 1987; Ryder, 1988; Martinez and Ryder, 1989), 但是, 这种方法在烧制玻璃样品的过程中, 很难避免以下 2 个问题: ①低沸点主量元素在高温熔融状态下容易发生丢失, 探针熔珠法是在一个开放的环境中将样品加热到 1500℃, 加热过程一些低沸点的主量元素 (Na 和 K) 很可能在高温熔融过程挥发; ②高温熔融的样品不能迅速淬火, 探针熔珠法只能靠关闭电源和吹氩气的方式进行降温, 这一过程虽然大部分熔体能淬火形成玻璃, 但是橄榄石晶体和微晶还是很容易形成 (Brown, 1977; Schuraytz and Ryder, 1990)。

实现月壤样品主量元素无损分析是合理利用月壤样品需要解决的关键技术之一。目前, 国内尚未有开展月壤主量元素无损分析方案的相关研究报告。为此, 本文针对探针熔珠法 (MFB) 在烧制玻璃样品过程中存在的两个问题, 根据现有条件, 对玻璃样品的烧制方法与淬火过程进行了一些改进, 开展了月壤主量元素无损分析方案的预研究, 并利用 CAS-1 模拟月壤作为研究对象, 对分析方案的可靠性与准确性进行验证。

1 样品与分析方法

实验研究对象采用的是由中国科学院地球化学研究所研制的 CAS-1 模拟月壤样品 (郑永春等, 2007), 用于对分析方案的可靠性和准确性进行验证。

CAS-1 模拟月壤的主量元素分析工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 上完成。样品的高温加热与淬火主要利用中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室的硅钼棒升降式电炉 (型号: JGMT-5/180) 完成, 将样品加热到 1500℃ 之后, 保持该温度 3h 左右, 迅速将样品取出并放入冷水中, 使样品淬火形成玻璃, 然后对烧制的玻璃样品进行切割、制片与抛光。利用中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的场发射扫描电镜 (型号: JSM-7800F) 对烧制的玻璃样品的结晶情况进行观察。玻璃样品的主量元素定量分析工作是在桂林理工大学的 JEOL JXA 8230 型电子探针上完成的, 分析所使用的加速电压为 15 kV, 束流 20 nA, 束斑为 5 μm , 分析结果都进行了 ZAF 方法校正。

2 分析方案与结果

2.1 分析方案

针对探针熔珠法在烧制玻璃样品过程中难以避免的两个关键问题: 高温熔融状态下低沸点元素容易丢失及样品不能迅速淬火, 为了降低这两个因素对分析结果的影响, 本文设计了一种新的样品处理与分析方案, 该方案主要步骤包括: (1) 利用玛瑙研钵, 将一定量的样品研磨至 20 μm 左右, 保证样品充分地均匀混合; (2) 取毫克级的样品装入预先定制的铂金管之中并将铂金管进行封装 (图 1, 加入样品之后, 将铂金销子放入铂金管, 盖上铂金帽, 然后用锤子敲击, 使其密封), 以防止样品在高温加热的过程中低沸点元素的挥发; (3) 利用硅钼棒升降式电炉, 将封装好的铂金管加热到 1500℃ 左右, 持续 3 h 后, 迅速将样品取出放入冷水中, 整个淬火过程在 10 s 之内就能完成, 有效地避免了样品重结晶, 保证了玻璃样品的均匀性; (4) 对淬火后的样品进行切割与光片制作; (5) 利用电子探针定量分析熔融玻璃的主量元素含量。

2.2 结果

为了验证该分析方案的准确性与可靠性, 取 5 g 左右的 CAS-1 模拟月壤作为研究对象, 首先将 CAS-



图1 封装样品的铂金管

Fig.1 Platinum tube for packaging samples

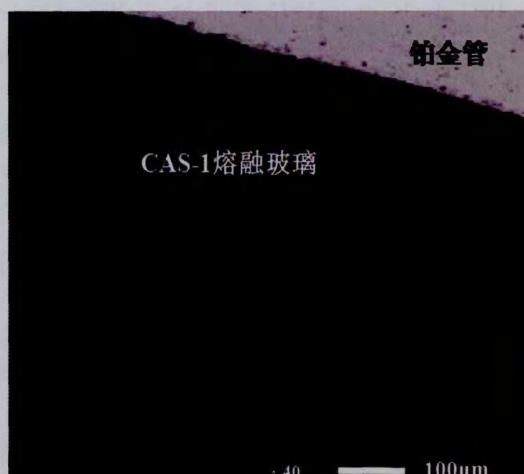


图3 CAS-1 熔融玻璃的背散射电子图像(40倍)

Fig.3 BSE image of fused CAS-1(40x magnification)



图2 CAS-1 熔融玻璃的背散射电子图像(2万倍)

Fig.2 BSE image of fused CAS-1(20000x magnification)

1 模拟月壤研磨至 20 μm 左右之后,取 2 份研磨后的样品进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析,同时,分别取 20 mg, 10 mg 和 5 mg 样品按照上述设计的分析方案,分别将样品装入铂金管并密封,然后高温加热并迅速淬火形成玻璃,最后对烧制的玻璃样品进行电子探针分析。表 1 是 CAS-1 熔融玻璃电子探针主量元素分析结果与 XRF 分析结果。图 2 是 CAS-1 熔融玻璃的背散射电子图像(2 万倍),图中未出现明显的结晶颗粒,说明该方法淬火形成的玻璃样品,在微米级的尺度下,成分较为均一。

3 讨论

3.1 熔融玻璃的均匀性

熔融玻璃化学成分的均匀性是影响分析结果

表 1 CAS-1 熔融玻璃电子探针分析结果与 XRF 分析结果对比

Table 1 Microprobe analyses of fused CAS-1 compared with XRF values of CAS-1

	20 mg (n=11)			10 mg (n=10)			5 mg (n=13)			XRF (n=2)
	%	δ	%CV	%	δ	%CV	%	δ	%CV	%
SiO ₂	49.35±0.41	1.63	0.84	49.43±0.47	1.79	0.95	49.06±0.38	1.03	0.78	48.56±0.35
TiO ₂	2.29±0.07	2.31	3.25	2.33±0.06	0.66	2.57	2.41±0.08	2.75	3.38	2.35±0.03
Al ₂ O ₃	16.83±0.51	0.43	3.05	16.80±0.15	0.24	0.88	17.69±0.09	5.55	0.49	16.76±0.15
FeO	9.72±0.37	1.88	3.84	9.56±0.13	3.53	1.39	10.03±0.19	1.21	1.94	9.91±0.86
MnO	0.10±0.02	40.22	19.89	0.09±0.05	44.17	52.26	0.11±0.04	31.76	34.88	0.16±0.00
MgO	7.48±0.18	1.85	2.43	6.98±0.11	4.97	1.55	7.64±0.09	4.02	1.12	7.35±0.57
CaO	7.89±0.24	2.80	3.00	7.70±0.15	0.39	2.00	8.13±0.10	6.00	1.17	7.67±0.40
K ₂ O	2.53±0.08	0.24	3.00	2.64±0.07	4.51	2.50	2.02±0.05	20.03	2.62	2.53±0.35
Na ₂ O	3.68±0.22	0.48	5.93	3.82±0.07	4.29	1.87	2.26±0.07	38.30	3.24	3.66±0.12
P ₂ O ₅	0.44±0.03	27.73	6.75	0.46±0.03	25.05	7.25	0.50±0.03	18.53	5.65	0.61±0.01
Total	100.21			99.82			99.85			99.63

注: δ 是 CAS-1 熔融玻璃电子探针分析值与 XRF 分析值之间的相对误差; %CV 是指变异系数 (coefficient of variation) 的百分比,用于描述熔融玻璃的均匀性, %CV = 标准偏差/平均值 $\times 100$ 。

准确性的主要因素之一,样品在淬火形成玻璃的过程中,如果时间很长,熔融的样品很可能会形成一些晶体或微晶物质,导致玻璃样品的化学成分不均匀分布,从而使电子探针分析数据在较大的范围内变化,直接影响分析结果的准确性。与探针熔珠法(MPF)相比,本文提供的玻璃烧制方案能保证高温熔融的样品在很短的时间内迅速淬火,有效地保证玻璃样品的均匀性。

从表1中的%CV值可以看出,利用该方法淬火烧制的3个玻璃样品,除了次要元素(MnO和 P_2O_5)的%CV值较大之外,其余的主要元素%CV值都基本上能控制在3%之内。

3.2 结果准确性

从表1中可以看出:CAS-1熔融玻璃电子探针分析结果与XRF分析结果都比较相近。对于主要元素而言(>1%),当取样量为20 mg时,电子探针分析结果与XRF分析数据之间的相对误差可以控制在3%以内;当取样量为10 mg时,电子探针分析结果与XRF分析数据之间的相对误差基本可以控制在5%之内;当取5 mg时,除了Na和K两种元素之外,电子探针分析结果与XRF分析结果之间的相对误差在6%之内。Na和K两种元素的变化,很可能是由于没有很好地对铂金管进行密封所造成的,导致Na和K两种元素明显有所降低。对于次要元素(0.1%~1%)MnO和 P_2O_5 来说,这3个样品的电子探针分析值与XRF之间的相对误差都比较大,主要原因可能是这两种元素在玻璃样品中分布不均一造成的。分析结果表明:该分析方案的分析结果与探针熔珠法(MFB)具有相同的分析精度(Brown, 1977)。

3.3 熔融过程中Na和K元素的丢失

Na和K两种元素是地质样品研究中非常重要的元素,它的含量对岩石类型划分及形成环境的判断有着重要意义。在开放的环境中将样品加热熔融的过程中,由于Na和K两种元素的沸点都较低(800℃左右),很容易造成Na和K元素的丢失。Brown(1977)、Schuraytz和Ryder(1990)在分析探针熔珠法(MFB)时,电子探针分析的 Na_2O 含量都要比XRF的分析值低2%~3%(K_2O 含量低,变化不是特别明显)(Brown *et al.*, 1977; Schuraytz and Ryder, 1990)。因此,在烧制玻璃样品的过程中,很有必要对样品进行密封,防止Na和K元素在高温熔融过程中发生丢失。

在本实验中所取的20 mg和10 mg样品烧制的玻璃,Na和K两种元素的电子探针分析值与XRF

分析值基本保持一致,均在分析误差的范围内变化,说明该方案在烧制玻璃样品过程中能很好地防止Na和K元素的丢失。然而,对于所取的5 mg样品烧制的玻璃,Na和K两种元素电子探针分析结果都比XRF分析值偏低,出现这种现象的原因可能是没有很好地对铂金管进行封装,在高温熔融过程中造成了Na和K两种元素的丢失,当然,也很可能是所取的5 mg样品不具有代表性造成的结果。

3.4 可行性与适用性

通过该方案烧制的玻璃样品,具有很好的均匀性,并且对于主要元素而言,电子探针的分析数据与XRF分析数据相对误差可以控制在小于3%~5%的范围内,与探针熔珠法(MFB)具有相同的精度,因此,用该方案进行月壤主量元素的无损分析具有一定的可行性。

探针熔珠法(MFB)除了用于对月壤进行无损分析之外,也广泛用于其他一些珍贵样品(月球陨石、火星陨石等)的主量元素分析(Warren and Kallemeyn, 1991, 1993, 1996, 1997; Warren *et al.*, 2005)。本文设计的分析方案同样也可以用于对陨石、宇宙尘等珍贵样品进行无损分析。

4 结论

本文在分析美国Apollo样品主量元素分析方法的基础之上,针对探针熔珠法在烧制玻璃样品过程中低沸点元素易丢失与淬火容易重结晶两个问题,根据现有条件对玻璃样品的烧制过程与淬火过程进行了一些改进,设计了一个月壤样品主量元素无损分析方案。通过该方案烧玻璃样品不仅能有效地防止Na和K元素的丢失,同时也能保证样品能迅速淬火形成玻璃,从而有效的保证了分析结果的准确性。实验结果表明该方案可以在较低取样量(10~20 mg)的条件下准确地获得月壤样品中的主量元素含量,主要元素的分析误差可以控制在3%~5%以内,与探针熔珠法具有相同的分析精度,具有一定的可行性。该方案可为合理利用中国探月工程三期采集的月壤样品提供有益借鉴。

参考文献 (References):

- Bailey J C, Champness P E, Dunham A C, Esson J, Fyfe W S, Mackenzie W S, Stumpfl E F, Zussman J. 1970. Mineralogy and petrology of Apollo 11 lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1: 169
- Brown R W. 1977. A sample fusion technique for whole rock analysis with the electron microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 (3): 435-438

- Essene E J, Ringwood A E, Ware N C. 1970. Petrology of the lunar rocks from Apollo 11 landing site. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Supplement), 1: 385-397
- Kim Y K, Lee S M, Yang J H, Kim J H, Kim C K. 1971. Mineralogical and chemical studies of lunar fines 10084, 148 and 12070, 98. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 2: 747-753
- Martinez R, Ryder G. 1989. A granite fragment from the Apennine front-brother of QMD?. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 20: 620-621
- Rhodes J M, Rodgers K V, Bansal B M, Wiesmann H, Shih C, Nyquist L E, Hubbard N J. 1974. The relationships between geology and soil chemistry at the Apollo 17 landing site. *Proceedings of the Fifth Lunar Conference(S5)*, 2: 1097-1117
- Ryder G. 1981. Apollo 16 basaltic impact melts; Chemistry and relationships. *Workshop on Apollo 16*, 1: 108-111
- Ryder G, Seymour R. 1982. Chemistry of Apollo 16 impact melts; Numerous melt sheets, lunar cratering history, and the Cayley-Descartes distinction. *Lunar and Planetary Science Conference*, 13: 673-674
- Ryder G, Steele A. 1987. Apollo 15 olivine-normative mare basalts; new chemical analyses, chemical dispersion, and chemical relationships. *Lunar and Planetary Science Conference*, 18: 862-863
- Ryder G, Spudis P. 1987. Chemical composition and origin of Apollo 15 impact melts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92 (B4): E432-E446
- Ryder G. 1988. A new variant of high-Ti mare basalt from Van Serg drive tube 79001. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 19: 1013
- Schuraytz B C, Ryder G. 1990. An evaluation of the reliability and Usefulness of microprobe fused bead analyses for petrogenetic interpretations. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 21: 1113
- Taylor S R, Kaye M, Muir P, Nance W, Rudowski R, Ware N. 1972. Composition of the lunar uplands: Chemistry of Apollo 14 samples from Fra Mauro. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 3: 1231
- Warren P H, Kallemeyn G W. 1991. Geochemical investigation of five lunar meteorites; Implications for the composition, origin and evolution of the lunar crust. *Proceedings of the NIPR Symposium Fifteenth Symposium on Antarctic Meteorites*, 4: 91
- Warren P H, Kallemeyn G W. 1993. Geochemical investigation of two lunar mare meteorites; Yamato-793169 and Asuka-881757. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit*, 6: 35-57
- Warren P H, Kallemeyn G W. 1996. Siderophile trace elements in ALH84001, other SNC meteorites and eucrites; Evidence of heterogeneity, possibly time-linked, in the mantle of Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 31(1): 97-105
- Warren P H, Kallemeyn G W. 1997. Yamato-793605, EET79001, and other presumed martian meteorites; Compositional clues to their origins. *Antarctic Meteorite Research*, 10: 61-81
- Warren P H, Ulf-Møller F, Kallemeyn G W. 2005. "New" lunar meteorites; Impact melt and regolith breccias and large-scale heterogeneities of the upper lunar crust. *Meteoritics & Planetary Science*, 40 (7): 989-1014
- Willis J P, Erlank A J, Gurney J J, Theil R H, Ahrens L H. 1972. Major, minor, and trace element data for some Apollo 11, 12, 14 and 15 samples. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 3: 1269-1273
- 欧阳自远. 2005. 月球科学概论. 北京: 中国宇航出版社
- 郑永春, 王世杰, 冯俊明, 欧阳自远, 刘建忠, 刘春茹. 2007. CAS-1 模拟月壤. *矿物学报*, 27(3-4): 571-578

(本文责任编辑:刘莹)

· 亮点速读 ·

收缩泡对熔体包裹体原始 CO₂ 含量的影响

岩浆中的 H₂O 和 CO₂ 含量不仅影响了火山喷发的强度和形式,也是推断斑晶结晶条件以至于岩浆演化途径的重要指标。矿物中的熔体包裹体是常用的限定岩浆中 H₂O 和 CO₂ 含量的样品。熔体包裹体被捕获后,在冷却的过程中由于压力的降低,经常会产生收缩泡 (shrinkage bubble),从而可能导致低溶解度的 CO₂ 的出溶,造成熔体包裹体中 CO₂ 的浓度并不能反映原始值。

为了评价收缩泡对熔体包裹体原始 CO₂ 含量的影响,Paul Wallace 等人对来自 Mauna Loa 苦橄岩中橄榄石斑晶里

的带收缩泡的熔体包裹体 (H₂O 含量为 0.32±0.02%) 进行了实验观察。他们通过高温热台把熔体包裹体快速加热至 1420℃,使得收缩泡重新溶解进熔体中。将加热实验后熔体包裹体中 CO₂ 含量和之前的含量进行对比后发现,熔体包裹体中原始 CO₂ 的 40%~90% 储存在收缩泡里。这个工作清晰地显示,推断熔体包裹体原始 CO₂ 含量时一定得考虑收缩泡的影响。文章也指出,对于富 H₂O 的熔体包裹体来说,影响应该要小得多,因为富 H₂O 熔体包裹体中 CO₂ 的摩尔分数要低得多。

[以上成果发表在国际著名矿物学期刊《美国矿物学家》上:Wallace P J, Kamenetsky V S, Cervantes P. 2015. Melt inclusion CO₂ contents, pressure of olivine crystallization, and the problem of shrinkage bubbles. *American Mineralogist*, 100: 787-794.]

(夏群科 摘编)