

太阳系中的稀有气体探索

柯曾波^{1,*}, 曹宝月¹, 侯小洁¹, 邸友莹¹, 高胜利^{2,*}

¹ 商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000

² 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127

摘要: 随着包括稀有气体化学键理论、分离技术和应用的发展, 人们已真正认识到这些外层全满的闭壳层稀有气体并不“惰性”。深入了解宇宙里的稀有气体存在和分布, 显然有利于对宇宙、星球的成因和资源分配的了解。本文拟就人类对太阳系包括太阳和八大行星上稀有气体的探索方法、分析方法和探索成果予以汇集和简介, 特别是我们赖以生存的地球和它的卫星月亮上稀有气体的存在和分布, 以扩大民众对太阳系稀有气体的认知。本文特别强调了中国航天探测器在探月工程中的显著成就, 包括嫦娥系列探测器的成功发射与返回, 为月球稀有气体研究提供了宝贵数据, 体现了中国在月球探索领域的技术进步和科学贡献。突出展示了中国航天探测器对探月工程的贡献。

关键词: 稀有气体; 太阳系; 八大行星; 探索

中图分类号: G64; O6

Exploration of Rare Gases in the Solar System

Zengbo Ke^{1,*}, Baoyue Cao¹, Xiaojie Hou¹, Youying Di¹, Shengli Gao^{2,*}

¹ Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi Province, China.

² College of Chemistry and Materials Science, Northwestern University, Xi'an 710127, China.

Abstract: Advances in chemical bonding theories, separation technologies, and applications involving rare gases have fundamentally altered our understanding of these elements, demonstrating that closed-shell rare gases with fully occupied outer electron layers are far from “inert.” A comprehensive investigation into the presence and distribution of rare gases in the universe significantly enhances our knowledge of cosmic evolution, planetary formation, and resource allocation. This review systematically compiles and summarizes the methodologies, analytical techniques, and key findings regarding rare gas exploration within the solar system, encompassing both the Sun and the eight planets. Particular emphasis is placed on the occurrence and distribution of rare gases on Earth and its Moon – celestial bodies essential to human existence. The paper aims to broaden public awareness of rare gases in our solar system while highlighting the groundbreaking contributions of Chinese lunar exploration programs. Notably, the successful missions of China's Chang'e probe series have yielded invaluable data for lunar rare gas studies, showcasing the nation's technological advancements and scientific achievements in space exploration.

Key Words: Rare gases; Solar system; Eight planets; Exploration

收稿: 2024-10-21; 录用: 2024-12-09; 网络发表: 2025-06-13

*通讯作者, Emails: gaoshengli729@126.com (高胜利); kezengbo2021@163.com (柯曾波)

基金项目: 2023年度陕西本科和高等继续教育教学改革研究项目“地方本科院校理工科基础课课程思政教学模式的构建与实践”(23BY156); 2023年课程思政示范研究中心“商洛学院基础化学课程思政教学研究中心”(23JXYJ01); 陕西省教育厅一般专项计划“一类新型相变储能材料的热力学研究”(23JK0425)

1 引言

随着科学技术的发展, 具有与生俱来探索精神的科学家已经使稀有气体化学呈现出了一个迷人的“传奇”^[1]。人类对包括稀有气体化学键^[2-11]、分离技术^[12-16]和应用^[17-20]的研究进展, 已使我们认识到: 这些外层全满的闭壳层稀有气体并不“惰性”。它们从“性质惰性”走到了“应用繁忙”。你绝对想不到到2020年, 由于制造业和医疗需求旺盛, 如图1所示, 在焊接、核磁共振扫描仪、光纤制造、机舱施压、电子产品及实验室等场景, 氦气的使用量超过总使用量的50%。商品氦的全球需求量已经达到每年约3万吨, 相当于全球市场价值10亿美元^[21], 消费量仍然以每年5%–7%的速度增长, 其中超过一半的氦消费在北美和西欧^[22]。

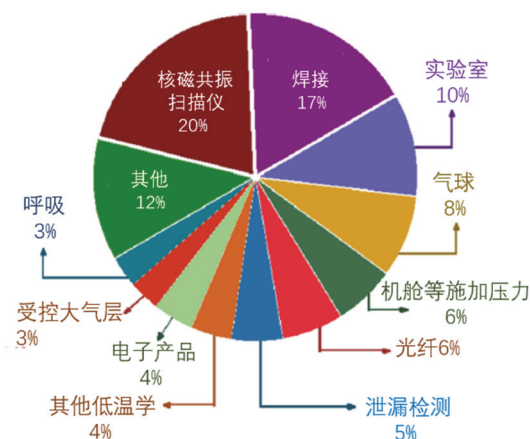


图1 全球氦消费量按用途分布情况

因此, 我们需要了解稀有气体的存在和资源分布。本研究旨在通过文献综述的方式, 整合和介绍人类对于太阳系内包括太阳、八大行星以及地球与月球在内, 稀有气体的探测技术、分析手段及主要发现, 从而提升公众对于这些气体的认识。通过稀有气体的深入研究, 我们能够更好地理解固体行星的气体释放过程、地层分化、天体的演化历程以及它们之间的相互作用等关键科学议题^[23]。

2 太阳体系及其稀有气体简介

2.1 太阳系的构成

众所周知, 现在的太阳系由位于中心的太阳以及围绕其公转的八大行星、矮行星、以及太阳系内的小天体(包括小行星、彗星和柯伊伯带天体)组成, 此外, 还包括众多的星际物质。太阳作为太阳系的中心, 同时也是距离地球最近的恒星, 在过去的五十亿年中, 持续为整个太阳系输送光和热。太阳的质量占据了太阳系总质量的99.9%, 凭借其巨大的引力, 它将其他天体牢牢吸引在自己周围, 使它们围绕自己旋转, 详细内容见表1和图2。按照与太阳由近到远的排列, 依次为水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星以及海王星, 这些行星构成了太阳系的主要成员^[24]。八大行星中, 水星和金星位于地球轨道的内侧, 它们被称作内行星, 并且被认为是最有潜力支持生命存在的行星。而位于地球轨道外侧的火星、木星以及其他三颗较大的行星则被称作外行星。根据2006年8月24日国际天文学联合会(IAU)在布拉格的会议决议, 传统上被认为是九大行星之一的冥王星, 由于其质量仅为月球的六分之一、体积为月球的三分之一, 不再被归类为行星。冥王星降级的原因不仅是因为它太小, 还因为按照新的《行星的决议》^[25], 在太阳系中, 凡满足下列三个判据的定义为“行星”: ① 绕日运行; ② 近球形状; ③ 轨道清空。而冥王星由于质量比预期的小得多, 大小也比预期的小得多, 轨道倾角大(达17°), 轨道偏心率也大, 竟有一段轨道与海王星的轨道交叉, 明显地偏离了八个行星的共性。不符合新的行星定义, 因此被自动降级为“矮行星”。

表1 八大行星的相对性质

行星	与太阳的距离/AU *	公转周期/年	质量(相对地球)	自转周期/天
水星	0.387	0.241	0.055	58.8
金星	0.723	0.615	0.81	243.0
地球	1.0	1.0	1.0	1.0
火星	1.52	1.88	0.11	1.026
木星	5.20	11.86	318	0.410
土星	9.58	29.46	95.2	0.444
天王星	19.1	84.01	14.5	0.718
海王星	30.0	164.8	17.2	0.768

* 天文长度单位, 指与太阳的平均距离。1 AU = 149597870.7公里。

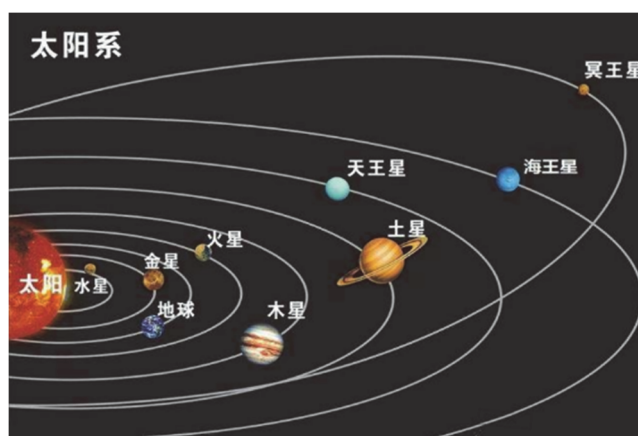


图2 太阳系

2.2 太阳系中充满许多稀有气体成分

太阳系, 这个宏大的宇宙剧场, 每一颗行星、每一颗卫星, 甚至每一粒尘埃, 都在这出永恒的戏剧中扮演着各自的角色。而太阳系中的稀有气体, 就如同静默的智者, 虽然不言不语, 却用它们的存在和特性, 向我们揭示了不少宇宙的奥秘。它们似乎在向浩瀚的宇宙空间倾诉着: 每一个微小的存在, 都有其独特的价值和意义。

太阳系是由一个个分子云碎片(传统上称为太阳星云)形成的, 它的混合程度相当高。因此, 几乎所有太阳系物质的同位素丰度都非常相似, 原始陨石中的元素丰度也与太阳中的元素丰度值相似。有充足的证据说明^[26], 太阳星云的组成大约是71%的氢(H)、27%的氦(He)、1%的氧(O)、0.3%的碳(C), 以及0.1%的氮(N)、氖(Ne)、镁(Mg)、硅(Si)和铁(Fe)。在太阳星云中, 几乎所有的原始尘埃都可能被初期太阳的热量汽化了, 但很快, 星云内的环境就冷了下来, 足够使新的尘埃颗粒凝结, 通过化合作用新的尘埃颗粒变成了化合物, 而不是单元素物质。稀有气体是这一规则的主要例外。由于稀有气体具有化学惰性和挥发性, 它们在固体物质中的消耗量非常大^[27]。因此, 在整个太阳系中可以发现许多稀有气体“成分”, 它们与整个星云的成分没有必然联系。因此要揭开稀有气体的神秘面纱, 还需要借助其他工具。太阳系的核心天体无疑是太阳本身。太阳的主体(核心、辐射层及对流层), 如图3所示, 由氢和氦两种气体组成, 在太阳内要么由氢聚变成氦、再由氦聚变成氦, 亦或由氢直接核聚变成氦^[28], 该过程释放出惊人的能量, 同时发出光子。这也就是太阳系之所以称为太阳系的原因: 一方面它是其他行星公转的核心, 另一方面它可以带来能量和光明, 而光明可以带来希望。太阳的大气层从内到外分为光球、色球层和日冕层。

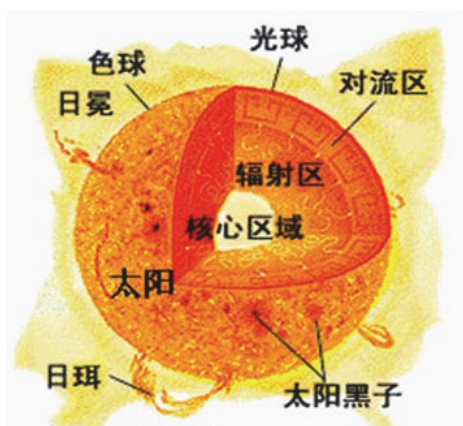


图3 太阳的构造

3 人类靠什么探索太阳体系

探索是要靠科学方法的，无外乎“拿到实体物质”再进行仪器分析或化学分析得到数据，然后再对数据进行分析或建立模型推论。客观讲，至今，人类尚不具有对整个太阳系稀有气体的形成与来源的资料。即使是对地球的紧邻其他星球上稀有气体的含量，过去都只能间接测定。科学研究包含了观察、解释、预测和基于预测结果的评估。科学过程还需要不断重复实验。通过这种重复，可以获得新的知识，为未来的努力奠定基础。这就是认识论的“再实践—再认识—再检验”。然而，科学的边界仍然难以捉摸^[29]。但是，从不认输的科学家仍然不辞辛苦地发挥智慧，逐渐走向深奥的太空深处。

3.1 光谱分析直接观察

气象观测、光谱分析、重力测量等可以分析得到稀有气体的详细信息。通过光谱学这一研究光与物质相互作用，可以精妙地揭示不同波长的阳光在大气中不同深度的吸收情况^[26]。最早，人们利用光谱仪分析外星球的光谱而得到信息。在1859年，基尔霍夫(G. Kirchoff, 1824–1887)意识到可以通过分析太阳及其恒星辐射出的光谱来确定它们的化学构成，基于这一认识，他发展了光谱分析技术，并借此发现了铯(Cesium)和铷(Rubidium)两种新元素。对于天文学家而言，日珥——那些外观如同火焰般灿烂的气体流(当前被理解为密集气体形成的热云)是特别引人入胜的研究对象。但是稀有气体不会在太阳光层光谱中产生吸收线，因为光层温度达不到相关原子跃迁的能量(氦是在太阳中发现的，但却是在日食期间温度较高的色球层光谱中发现的)。在1868年8月18日，法国天文学家波格森(N. R. Pogson, 1829–1891)在日全食发生时，观测了太阳边缘的丝状气体云，也就是我们通常说的色球，并在太阳光谱中发现了一条新的黄色谱线^[30]，如图4所示。然而，波格森由于特殊的经历和妻子的病重，他未能将观测结果及时发表^[31]。之后，为了研究这条未知谱线，法国天文学家詹森(P. J. C. Janssen, 1824–1907)和英国天文学家洛克耶(J. N. Lockyer, 1836–1920)也观测到了这条谱线^[32]。洛克耶将其命名为氦，英文为Helium，来自于希腊神话中的太阳神赫利俄斯(Helios)，代表太阳的意思。詹森制作了第一台“太阳单色光观测镜”，利用这种观测镜可以在任何时候观测太阳光谱。



图4 明亮的氦元素谱线(图中亮黄色线)

这一发现，奠定了人类对太阳系物质鉴定的基石。例如，在太阳系的遥远角落，矗立着四颗巨行星：木星、土星、天王星和海王星。它们因其巨大的体积和主要由气态组成而得名，被称为巨行星或气态行星。这些庞然大物的云层和覆盖层的神秘成分，恰恰是通过光谱学和航天器测量行星后方无线电信号的折射量来准确测定的，详见表2。

表2 巨行星大气中检测到的气体^[26]

气体	木星	土星	天王星	海王星
氢(H ₂)	0.90	0.96	0.83	0.80
氦(He)	0.10	0.03	0.15	0.19
甲烷(CH ₄)	3×10^{-3}	4.5×10^{-3}	0.023	0.015
氨(NH ₃)	3×10^{-4}	1×10^{-4}	—	—
水(H ₂ O)	4×10^{-6}	$< 2 \times 10^{-9}$	—	—
硫化氢(H ₂ S)	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$	—	—
乙烷(C ₂ H ₆)	6×10^{-6}	2×10^{-7}	—	1.5×10^{-7}
可见的云	氨	氨	甲烷	甲烷

3.2 捕获稀有气体载体进行分析

仅通过光谱仪分析外星球的光谱所获得的信息并不完整。因此，科学家提出了捕获稀有气体载体的方法。

3.2.1 太阳风分析

太阳风，即solar wind，是源自太阳的持续等离子体流，其速度范围在200–800 km·s⁻¹之间。这种等离子体不同于地球的中性气体，它由离子和自由电子构成，而地球大气主要由中性气体分子组成。尽管如此，太阳风流动产生的效应与地球上的风类似，因而得名。与地球风相比，太阳风极为稀薄；在地球附近的行星际空间，每立方厘米仅包含数个到数十个粒子，而地球风的密度则为每立方厘米约 2.687×10^{19} 个分子。尽管稀薄，太阳风的速度远超地球风，地球12级台风的最高风速超过32.5 m·s⁻¹，而太阳风在地球附近的速度通常在350–450 km·s⁻¹之间，极端情况下可超过800 km·s⁻¹，是地球风速的数百万倍。太阳风是从太阳大气最外层的日冕，向空间持续抛射出来的物质粒子流，如图5所示。这种粒子流是从冕洞中喷射出来的，其主要成分是氢粒子和氦粒子。太阳风的存在，给我们研究太阳以及太阳与地球的关系提供了方便。除氦和锂外，通过太阳风采样的太阳光球层的平均元素和同位素组成被认为代表了这种初始组成^[33,34]。同样的，对当今太阳风进行采样，可以足够精确地确定稀有气体元素和同位素组成，以增进我们对太阳系形成和演化的理解^[35,36]。2001年，“起源号”(Genesis)任务采集器抓回了“太阳风”。

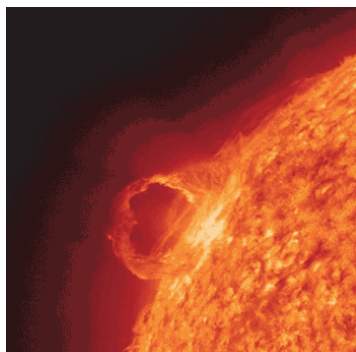


图5 太阳风的形成

如此说来, 太阳风会充满整个太阳系空间, 包括主要天体水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星和海王星甚至包括那颗不再属于太阳系的遥远天体冥王星, 充斥它们的大气层, 进入它们的任何物质层内, 里面的稀有气体会被接纳下来, 最终会成为稀有气体的载体(carrier)。这种载体会不时以“流星雨”外射, 形成的固体便是“陨石”(meteorite)。捕捉到了陨石, 就等于抓住了太阳系内太阳及行星的稀有气体。从这个意义上讲, 陨石就是稀有气体“储存器”(memory)。起码, 通过对陨石的研究, 科学家就会弄清楚太阳系内太阳及行星的稀有气体组成。例如研究表明, 月壤中的稀有气体绝大多数是来自太阳风^[37](表3)。

表3 月壤俘获稀有气体的同位素组成及其与太阳风、地球大气层的比较

基体	$^4\text{He}/^3\text{He}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$
月壤细粒粉末	2300–2800	96 ± 18	12.4–12.8	31 ± 1.2	–
太阳风	2350 ± 120	570 ± 70	13.7 ± 0.03	30 ± 4	28 ± 9
地球大气层	7×10^5	0.3	9.8 ± 0.08	34.5 ± 1.0	0.5

3.2.2 陨石分析

1) 概念及来源。陨石也称“陨星”, 是地球以外脱离原有运行轨道的宇宙流星或尘碎块飞快散落到地球或其它行星表面的未燃尽的石质、铁质或是石铁混合的物质。在含碳量高的陨石中还发现了大量的氨、核酸、脂肪酸、色素和11种氨基酸等有机物, 称为碳质球粒陨石(Carbonaceous Ivuna, 简称CI)。它被认为是陨石中最小被改变的一种, 最能代表太阳元素的组成^[38], 成为了最常规的检测太阳元素丰度的材料。

另外, 还有一类陨石叫“玻璃陨石”(tektite), 这是一类特殊的陨石。这类物质外观或黑或绿, 它们既类似于石头又不是真正的石头, 也类似于玻璃但属于非晶态的玻璃质物质。玻璃陨石形态多样, 且体积通常较小, 质量一般介于几克至几十克之间。对于它们的识别, 主要依据其发现地点和化学同位素标志, 尤其是化学同位素特征, 这被视为确定它们身份的关键标准。迄今为止, 已发现的潜在玻璃陨石数量达到了数十万块, 其分布呈现出明显的地域性特征, 这一点颇为引人注目。

2) 陨石原位稀有气体分析

稀有气体提取及分析。在20世纪70年代, 科学家们通常利用全岩熔融(total fusion)或分阶段升温(stepwise heating)的技术来从不同粒度的岩石样本中提取稀有气体, 样本量介于4毫克至1克之间^[39]。全熔法通过将样品加热至熔化来释放本地和捕获的稀有气体。而分步升温法通过递增温度测量不同温度点释放的气体, 低温释放的气体多来自颗粒边缘, 高温则源自颗粒内部。这有助于推断稀有气体在矿物颗粒内部的分布。例如, 太阳风注入的气体主要在低温下释放, 而由宇宙射线和放射性衰变产生的气体则在高温下释放。分步升温法因其能区分不同来源的稀有气体, 已成为该领域广泛应用的技术。

然而, 对于稀少珍贵的月壤和火星样品, 该方法已经不能满足微量测试的需求^[40–43]。由于陨石主要由多种矿物质组成, 包括硅酸盐、硫化物、氧化物以及铁-镍合金等, 它们在太空中的长期飘浮期间可能会遭受多次的撞击和热效应, 这些过程可能会导致陨石内部不同区域、不同成分以及不同矿物质之间稀有气体含量的差异。因此, 陨石中稀有气体的组成可能会因其经历的碰撞和热事件而异^[40]。

近年来, 得益于质谱技术和激光设备的创新与提升, 微量陨石的激光熔蚀稀有气体分析技术实现了显著进步。这一技术不仅极大减少了样品的需求量, 还能实现对单个微粒尺度样本的稀有气体同位素检测, 预示着稀有气体分析方法的未来趋势^[44–46]。鉴于激光消融分析法在样品体积和用量上的减少精确测定微量陨石样本中的稀有气体同位素变得可行, 这要求实验环境必须配备极低背景的气体提取及分析系统。全球范围内, 只有少数几个实验室, 例如苏黎世联邦理工学院的稀有气体实

实验室^[47,48]、美国雪城大学的稀有气体同位素研究实验室^[42,49]以及法国南锡大学的岩石学与地球化学研究中心^[50,51]，掌握了这种微量陨石样本的激光消融稀有气体分析技术。在中国，此领域的研究还处于早期发展阶段^[52]。中国科学院地质与地球物理研究所(IGGCAS)的稀有气体同位素实验室，利用金刚石制成的激光样品窗口，开发了一套超低背景的陨石稀有气体提取装置，并结合使用Noblesse品牌的高灵敏度稀有气体质谱仪，建立了一套微量陨石激光消融稀有气体的测试流程，且已成功完成了四个Millbillillie标准样品粉末的测试工作^[53]。

该实验设备为微区激光稀有气体分析装置，由以下五个主要部件构成：图6a所示的CO₂远红外激光器(最大功率达30 W)、图6b中的金刚石激光样品窗口、图6c的样品盘、图6d的纯化系统，以及Noblesse品牌的稀有气体质谱仪。具体描述如下：① CO₂激光器在操作时采用连续波(CW)模式，工作波长10.6微米，光斑直径可调范围0.1至3毫米，以适应不同大小的样品，输出功率占总功率的55%，相当于约15瓦的激光能量。② 采用化学气相沉积(CVD)方法制备的金刚石激光样品窗口，具有低背景噪声和高激光透过率。③ 激光样品盘能够同时放置6个样品，样品需求量可降至约2.5毫克，相较于传统加热炉需要50至100毫克样品量有显著减少。样品盘上方覆盖有硫化锌(ZnS)玻璃片，目的是防止气体分子附着于金刚石窗口内表面。④ 纯化系统包括两个冷阱(CT1和CT2)，能在液氮温度下运行。CT1底部未装填活性炭，用于吸附水和二氧化碳，而CT2底部装有约2克颗粒状活性炭，用以吸附氦气。系统还包含两组NP50型锆-铝泵，每组由两个泵构成，工作温度分别为250 °C(用于增强对甲烷、一氧化碳、二氧化碳及氮气等活性气体的吸附)和25 °C(有利于氢气的吸附)。⑤ 稀有气体质谱仪为英国Nu公司制造的Noblesse型，配备四个接收器，包括三个电子倍增器和一个法拉第杯，其分辨率超过700，能够清晰区分氦-3 (³He)和氦。

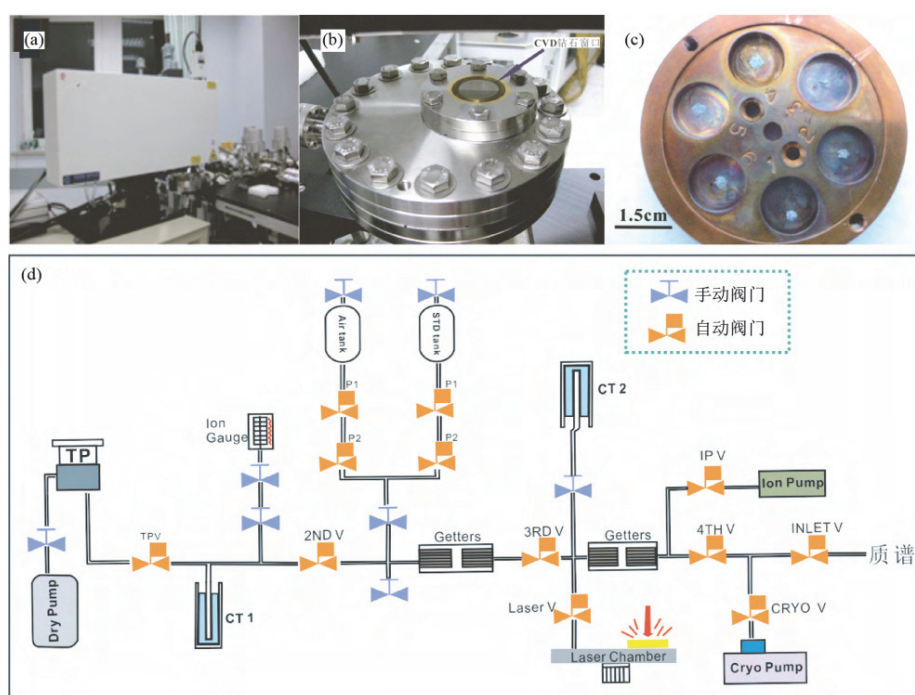


图6 激光微区稀有气体的实验装置

3.2.3 航天器助力

1) 航天器概念和应用意义

虽然人类通过光谱学和稀有气体载体分析得到了太阳系许多宝贵的信息资料，但远距离观察总是有遗憾的。“拿到实体物质”才是真！然而，这却是一个十分困难的课题：一方面是实验室分析

技术的进步，一方面是如何将这些先进的分析仪器(如光谱仪、质谱仪等)送到外星表面进行直接测定，或者直接“拿到实体物质”，从而获得大量的宇宙物质信息。聪明的人类终于开发出了可供人类观测和探测太空的航天器(spacecraft)。

航天器，即太空探测器，依据天体力学在太阳系内执行太空探索和开发任务。苏联在1957年发射了首个航天器“人造地球卫星1号”，并随后实现了首次载人航天。美国的“阿波罗11号”实现了人类首次登月，而“哥伦比亚号”航天飞机则融合了火箭、航天器和飞机的特性。航天器需与地面系统协同工作以完成任务。中国在1970年成功发射了“东方红一号”^[54]，而美国的“先驱者10号”在1986年成为首个离开太阳系的航天器。2020年，中国在酒泉卫星发射中心成功发射并回收了可重复使用的试验航天器，展示了航天技术的进步和探索的持续发展。

航天器的出现使人类的活动范围从地球大气层扩大到广阔无垠的宇宙空间，引起了人类认识自然和改造自然能力的飞跃，对社会经济和社会生活产生了重大影响，如图7所示。

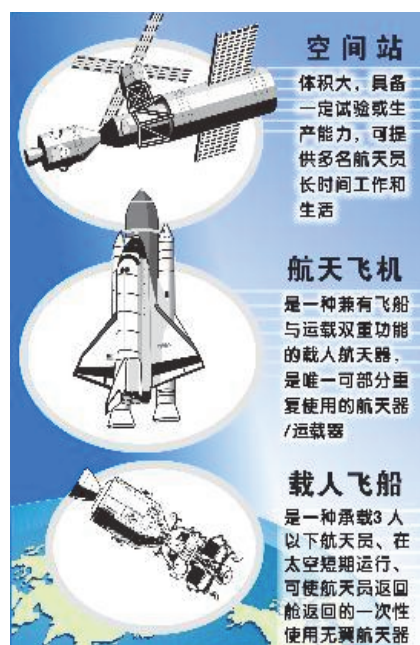


图7 可供人类在太空生存的航天器

航天器的发展极大地扩展了人类的探索能力，使得许多之前的梦想变为现实。六次美国Apollo载人登月任务(1969–1972年)，三次前苏联Luna无人采样返回任务(1970–1976年)都取得了成功。自2007年我国发射了首颗月球探测器——嫦娥一号以来，月球探测工程便取得了连续性的进展，相继成功发射了嫦娥二号、三号、四号及五号探测器，并圆满实现了对月球背面的探测以及月球样本的采集与返回。进一步地，在2020年7月23日，我国成功将天问一号火星探测器送入太空，这不仅开启了对火星的探测之旅，也象征着我国在行星科学研究领域迈入了一个新的里程碑。而在2024年6月25日14时7分，嫦娥六号探测器从月球背面成功采集样本并返回地球，成为了全球关注的焦点。

2) “拿到实体物质”的科学意义

2023年，《中国科学报》一篇报道令全世界科学家惊叹：中国科学家发现月球“迷你水库”，研究者估计，月壤中撞击玻璃珠所承载的水量可达到 2.7×10^{14} 千克^[55]。这一发现归功于中国科学院地质与地球物理研究所与南京大学地球科学与工程学院等科学家合作^[56]，通过扫描电子显微镜、离子探针和拉曼光谱等多种方式，对嫦娥五号取回月壤中的玻璃珠(约30–150 μm)进行测试后得出的一致结论。这和之前的预测是一致的^[57]。该研究结果促使科学家们假设，撞击产生的玻璃球可能证实

了月球表面水循环的假说：在长达数十亿年的时间内，小行星或陨石的撞击在月球表面形成了玻璃球，随后太阳风中的氢离子持续抵达月球表面，并渗透进这些表层的玻璃球内，从而为月球提供了水源，支撑了月球表面水循环的持续进行，参见图8。面对这一发现，研究人员被鼓励大胆推测其可能带来的深远影响。

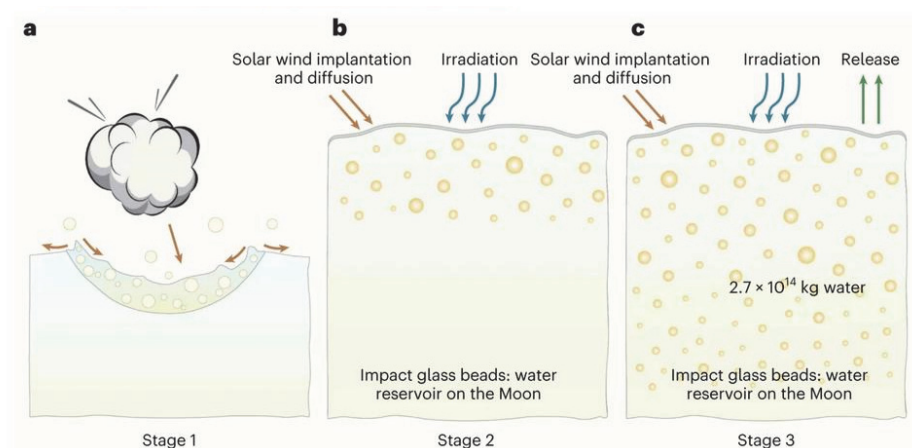


图8 与撞击玻璃珠相关的月球表面水循环示意图^[57]。

图a展示了撞击玻璃珠的形成过程，图b和c则分别体现了撞击玻璃珠表面的辐射和水的释放过程

3.3 稀有气体分析技术

表4总结了用于测量稀有气体的技术。到目前为止，最重要的是质谱法。太空中的质谱仪可用于太阳风和太阳高能粒子测量或金星、月球、火星和木星的大气分析，而实验室中的质谱仪则可用于分析地球上的地外样本，即月球样本、陨石、行星际尘埃或暴露在太空中的箔片所捕获的太阳微粒辐射。当然，实验室分析通常比现场测量获得的数据精度更高。相反，后者具有时间和空间分辨率高的优势，使人们能够研究例如从不同区域或在不同状态下发射的太阳风、稀有气体和其他元素之间的相关性或通量或成分的短期变化。

表4 稀有性气体测量技术

用于指定对象的技术	备注和选定参考文献
太阳	
紫外光谱(耀斑, 日冕, 新兴活性区)	在光球光谱中没有有用的惰性气体线[58–60]
太空质谱法(太阳风, 西南; 太阳高能粒子, Solar Particle Event(SEP))	[61–64]
实验室质谱法(太阳能/风能收集器箔片等)	阿波罗SW合成实验, 中红外空间站; 创世任务[65]
质谱法, 实验室聚焦于困在月球表面和陨石中的太阳风及太阳粒子事件 (Solar Wind/ Solar Particle Event (SW/SEP))	古代太阳风的月球表土档案[66–69]
太阳地震学和太阳模型	[70,71]
水星	
紫外光谱学(水手10号)	He, 大气中的Ar(外逸层)[72]
金星	
质谱法, 气相色谱法(先驱金星, 金星11–14)	大气分析[73–76]
月亮	

(待续)

(续表4)

用于指定对象的技术	备注和选定参考文献
离子和中性质谱法	地面月球外逸层中的He和 ⁶ Ar/ ⁴⁰ Ar [77]
紫外线光谱学	来自轨道的Kr, Xe的上限[78]
质谱法, 实验室(阿波罗和月球样本, 月球陨石)	Ar-Ar年龄、曝光年龄、太阳风等[79-81]
火星	
质谱法(北欧维京海域)	大气[82,83]
极紫外光谱学	大气中的He [84]
质谱法, 实验室(火星陨石)	火星大气层, 地壳, 地幔[85-87]
小行星	
质谱法、实验室(陨石)	外木星大气中He, Ar, Xe元素和同位素丰度[88]
木星和其他巨行星	
质谱法(伽利略探测器)	外木星大气中He, Ar, Xe元素和同位素丰度[88]
原位干涉测量(伽利略探针)	外木星大气层中He [89]
无线电掩星及红外光谱仪(航海家号)	丰富的巨大行星外层大气中丰富的He [90,91]
彗星	
极紫外光谱学	丰富的Ar, He, Ne的上限[92]
原地收集粉尘	星尘任务
CI球粒陨石	[93]
行星际尘埃颗粒, 微陨石	
质谱法, 实验室	来自小行星和彗星的尘埃, 收集在近地空间, 冰和沉积物[94,95]
太阳球离子	[96-98]
质谱法, 空间(太阳、银河、本地星际云)	

稀有气体本质上很难通过光谱探测到。例如, 太阳光层光谱是大多数元素的太阳丰度值的基础, 但它不包含稀有气体谱线(He除外, 但这条谱线不能用于确定丰度)。然而, 紫外光谱是水星和彗星大气中稀有气体丰度的唯一或主要信息来源。在极紫外(EUV)光谱中, 光子能量超过了分子的键能和除F、He和Ne以外的所有元素的第一电离电位, 因此在这部分光谱中只有这些元素是可见的。在He元素是主要成分的情况下, 还可以使用其他技术来确定其丰度。对太阳振荡(日震学)的研究可以精确地确定太阳内部的He丰度, 伽利略探测器上的干涉仪得出了折射率的精确值, 从而确定了木星高层大气中的He丰度。

4 太阳体系稀有气体探索成果

4.1 太阳上的稀有气体

前面曾介绍过太阳星云的组成, 这是基于原始陨石中的元素丰度与太阳中的元素丰度值相似^[26], 碳质球粒陨石是陨石中最小被改变的一种, 最能代表太阳元素的组成^[38]。然而, Anders和Grevesse^[99]将“太阳丰度定义为从光球分析中获得的最佳估计值, 必要时可利用太阳风、太阳高能粒子或天文观测数据加以补充, 但不包括陨石。”这意味着通常所说的“太阳丰度”指的是“太阳元素的丰度”, 并不代表其稀有气体的丰度! 稀有气体的情况有所不同。陨石稀有气体丰度比原始太阳星云中的任何可能值都要低许多数量级。此外, 由于在光层光谱中看不到可用于确定丰度的稀有气体线, 因此在稀有气体中, 只有氦和氩的“光层”丰度是在活动区和日冕中通过光谱测量到的。此外, 初生太阳中的所有氦都转化成³He, 使现在太阳的³He/⁴He比率比原生太阳的比率高出约2.5-3

倍。氦的两种同位素也都是在太阳中产生的。表5列出了推荐的太阳中稀有气体的元素丰度值。

表5 太阳和太阳微粒辐射中稀有气体的元素丰度

	He * (⁴ He)	Ne (²⁰ Ne)	Ar (³⁶ Ar)	Kr (⁸⁴ Kr)	Xe (¹³² Xe)	⁴ He/ ²⁰ Ne	²⁰ Ne/ ³⁶ Ar	³⁶ Ar/ ⁸⁴ Kr	⁸⁴ Kr/ ¹³² Xe
太阳									
[⁹⁹⁻¹⁰³]	$(2.72 \pm 0.13) \times 10^9$	$(2.80 \pm 0.48) \times 10^6$	$(7.51 \pm 1.94) \times 10^4$	56 ± 8	4.1 ± 0.9	1050 ± 190	41 ± 12	1980 ± 600	29 ± 8
(Si = 10 ⁶)	$(2.72 \pm 0.13) \times 10^9$	$(2.61 \pm 45) \times 10^6$	$(6.35 \pm 1.64) \times 10^4$	(35 ± 5)	(1.09 ± 0.09)	65050	47 ± 3	1670–2390	4.7–9.0
[⁹⁹⁻¹⁰⁵]	10.99 ± 0.02	8.001 ± 0.069	6.43 ± 0.10	3.30 ± 0.06	2.1 ± 0.09				
(log-标准) ^a	(10.99)	(7.97 ± 0.07)	(6.36 ± 0.10)	(3.05 ± 0.06)	(1.58 ± 0.09)				
(N _{He} /N _H) ^[99]	0.098								
(Y _a) ^{b [99]}	0.275 ± 0.010								
太阳风 ^[104,105]						650 ± 50	47 ± 3	1670–2390	4.7–9.0
太阳捕获粒子 ^[106-109]									
渐进事件	3.75 × 10 ⁸	1.00 × 10 ⁶	2.17 × 10 ⁴			400 ± 25	51 ± 4		
Si = 10 ⁶	(3.75 × 10 ⁸)	(9.34 × 10 ⁵)	(1.83 × 10 ⁴)						
[O = 10 ³]	[56000]	[²⁰ Ne = 142]	[³⁶ Ar = 2.8]						
冲动事件 ^[109]	[46000]	[²⁰ Ne = 388]							

*: 原太阳He丰度(氢燃烧开始前); a: 天文丰度标度为对数, 氢丰度对数NH = 12; b: 原太阳He (He₀)质量分数Y₀定义为

$Y_0 = m(\text{He}_0)/(m(\text{H}_0) + m(\text{He}_0) + m(\text{重元素}))$; 渐进事件: ⁴He/H ~0.1; 冲动事件: ⁴He/H = 0.005–0.15.

4.2 水星大气的稀有气体

1) 美国宇航局的“信使”号水星探测飞船

信使号(Mercury Surface, Space Environment, Geochemistry and Ranging, MESSENGER)意指水星表面、太空环境、地球化学及广泛探测。这颗探测卫星由美国国家航空航天局(NASA)于2004年8月3日发射,旨在研究水星的环境及其特性,并于2011年成功进入水星轨道。信使号是继水手10号任务后,人类首次对水星进行的探测计划。

“信使”号航天器装备了一系列科学仪器,用于对水星进行深入研究。这些仪器包括:水星双重成像系统:该系统配备了广角和窄角摄像机,能够进行单色、彩色及立体成像;伽马射线和中子谱仪:此设备用于绘制水星表面元素分布图;X射线光谱仪:该仪器同样用于分析水星外壳物质的元素组成;磁力计:此仪器旨在绘制水星磁场的详细结构和动态,同时寻找具有磁化特性的地壳岩石区域;水星激光高度计:用于测量水星地形的高精仪器;水星大气和表面光谱分析仪:该设备用于分析水星大气状况,并探测水星表面矿物成分;高能粒子和等离子体光谱仪:此仪器用于测量水星磁气圈内外带电粒子的组成和特性。这些仪器的联合使用将为科学家们提供关于水星的全面数据,从而增进我们对这颗行星的了解。

2) 水星的大气层

水星通常被认为是无大气的天体。然而,它们实际上被微弱的大气所包围,其近表面密度与彗星的密度并无二致^[77]。大气中的原子或分子主要与行星表面相互作用,而不是相互影响。因此,水星的大气层通常被称为“外大气层”。作为太阳系中离太阳最近的一颗行星,水星由于其表面温度差异极大,使得其大气中的稀有气体也具有独特的特点:大气组成较为简单,主要由He和少量Na、K、Mg其他元素组成^[110-112]。通过“信使号”飞行器及紫外光谱分析,可以得到水星极稀薄的大气层中稀有气体丰度。其中,氦是水星上最丰富的稀有气体,约占水星大气中所有稀有气体42%,钠(气态)的占比约为42%,氧的占比约为15%,其他稀有气体的总占比不到1%。值得注意的是,水星的大气非常稀薄,只有地球大气的百万分之一左右,因此,这些稀有气体的含量也非常低。然而他们

却可以对这种大气的组成、起源和特征进行详细研究^[113]。

3) 水星大气层稀有气体丰度或其上限

由于月亮的大气层与水星大气层非常相似，表6也列出了月亮大气层稀有气体丰度或其上限。

表6 测量到的水星大气层稀有气体丰度或其上限

物种	水星	月亮	单位及意见
He ^[110]	6000	2000 (白天) 40000 (黑夜)	行星表面的数密度(cm ⁻³) 月亮每晚的最大值: 20000-40000
He ^[113]	3 × 10 ¹¹	1 × 10 ¹¹	柱密度(cm ⁻²)
He ^[114]		9 × 10 ²³	空间损失率(原子s ⁻¹)。此外, 约5 × 10 ²³ He原子s ⁻¹ 可能从非大气成分损失
He ^[114]		2 × 10 ⁵	(热)损耗的寿命(s)
Ar ^[110,115]	< 3 × 10 ⁷	< 100 (每晚最少) > 35000 (日出上限)	数密度(cm ⁻³)。月亮的最小值和最大值对应于探测极限和探测器饱和度 ^[114] 。在阴历日期间不明确地检测到Ar
Ar ^[113]	< 2 × 10 ¹³	2 × 10 ¹⁰	柱密度(cm ⁻²)
Ar ^[114]		2 × 10 ²¹	空间损失率(原子s ⁻¹)
Ar ^[114]		~9 × 10 ⁶	(光电离)损耗的寿命(s), 包括在表面吸附的时间
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar ^[114]		~10	在当地日出之前测量的
Kr ^[116]		< 20000	表面密度(cm ⁻³)
Xe ^[115]		< 2000	表面密度(cm ⁻³)

4.3 月球的稀有气体

1) 月球的稀有气体包括大气层、陨石和本土来源。月球大气层的稀有气体分析见表6。

2) NWA 15528是一块新发现的月球长石质表土角砾岩陨石^[117], 对NWA的研究表明其基质及角砾岩含有稀有气体(He、Ne、Ar)同位素(表7)。

表7 NWA 15528中稀有气体分析结果

	基质	麻粒岩膏	NWA 15528(均值)	大气	太阳风
重量(mg)	5.73	5.59	-	-	-
稀有气体含量 (10 ⁻⁸ ·cm ³ ·STP g ⁻¹)	⁴ He	15.7 ± 0.7	11.6 ± 0.1	13.65 ± 0.4	-
	²² Ne	7.47 ± 0.09	7.34 ± 0.09	7.405 ± 0.09	-
	³⁶ Ar	459 ± 11	501 ± 3	463.5 ± 7	-
	²¹ Ne	3.13 ± 0.07	3.59 ± 0.03	3.51 ± 0.05	-
稀有气体	³⁸ Ar	4.68 ± 0.05	4.74 ± 0.06	4.71 ± 0.055	-
同位素比值	⁴ He/ ³ He	12.8 ± 0.6	8.03 ± 0.16	10415	714796 ± 664
	²⁰ Ne/ ²² Ne	5.32 ± 0.33	4.56 ± 0.02	4.94	9.80.1
	²¹ Ne/ ²² Ne	0.44 ± 0.02	0.54 ± 0.03	0.49	0.0290 ± 0.0003
	³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	5.17 ± 0.01	5.15 ± 0.01	5.16	5.304 ± 0.011
	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	1.94 ± 0.01	1.98 ± 0.01	2.085	298.56 ± 0.31
					2155 ± 194
					13.91 ± 0.01
					0.0329 ± 0.01
					5.47 ± 0.001
					-

3) 月壤中的稀有气体

(1) 月球表面的稀有气体极度缺乏, 但是月壤中存有大量的稀有气体, 主要来源于太阳风注入

(月球没有磁场, 对太阳风送来的稀有气体照单全收, 表8)^[118,119]、宇宙射线作用^[120,121]和放射性同位素衰变等过程^[122,123]。贺怀宇等对此做过综述^[124], 这里就不赘述了。

表8 CE-5月球土壤稀有气体样品分析

样品	分析方法	样品质量/mg	分析结果
B1	完全融合	0.204	He, Ne, Ar和84Kr/132Xe
B2	完全融合	0.217	He, Ne, Ar和84Kr/132Xe
B3	完全融合	0.228	He, Ne, Ar和84Kr/132Xe
SH1	逐步加热	0.889	He, Ne和Ar
B4	完全融合	0.258	Kr和Xe
B5	完全融合	0.239	Kr和Xe
B6	完全融合	0.246	Kr和Xe
SH2	逐步加热	1.008	Kr和Xe
SH3	逐步加热	1.025	Kr和Xe

(2) 中国科学家对嫦娥五号(用CE-5表示)月球土壤的分析鉴定, 解决了月壤中的稀有气体长期存在质疑^[125]: ① 综合分析了CE-5样品中的稀有气体(He, Ne, Ar, Kr, 和Xe)。发现表明CE-5样品不包含太阳风和宇宙射线诱导成分的简单二元混合物。② 在CE-5月壤中, 彗星和陨石组分混合比为3:1。根据氦同位素估计, 彗星组分在嫦娥五号月壤中的总占比大约为3%–7.5%。这些外源性组分的添加有效调和了月壤中观察到的氦和氩同位素相对太阳风存在未知分馏的矛盾, 同时为太阳风氦/氩/氙元素比的长期恒定性提供了新的见解。③ 确定了阿波罗月壤中地球大气氩的来源, 并非是样品返回地球后大气的污染, 而是来自于早期逃逸的地球大气对月球的输送, 古老的地球风或为可能的机制。这说明早期地球大气氩的逃逸在CE-5五号岩浆结晶冷却(~20亿年)前就已经停止了。

(3) 月壤中的³He

作为潜在的核聚变燃料, ³He被认为是一种未来的能源。³He可为地球能源问题提供一种解决方案。它是优良的核反应原料, 1公斤³He和0.67公斤氘发生核反应, 将产生相当于一个一百万瓦发电厂19年发电量的能量, 核发电效率非常高。科学家们进行的估算表明, 若拥有100万吨³He, 则足以地球提供长达10000年的清洁能源。这一预测基于对月球探测数据和月壤样本的实验分析, 结果显示月海区域的月壤平均深度为4至5米, 而月陆区域则为10至15米, 月壤³He的含量平均为~4 ng·g⁻¹^[126]。我国科学家在嫦娥五号月球土壤中找到了一种带有大量³He气泡的钛铁矿微粒。采用机械粉碎技术, 可以从月球土壤中直接萃取出³He, 这极大地减少了³He的提取困难。科学家们预计, 在月球上有260000吨³He气泡。

4.4 金星上的稀有气体

金星的大气中, 主要的成分是CO₂, 占据了整个大气的96.5%, N₂占比不到3.5%, 稀有气体中Ar占据0.007%, 其他稀有气体占比总共不超过0.001%^[127,128]。关于金星大气的同位素组成, 现有的探测数据很有限, 当然也没有关于金星内部稀有气体的数据。金星先驱者号和几艘金星飞船^[73–75,129,130]上的质谱和气相色谱法分析了金星大气中的惰性气体(表9)。欧洲航天局于2005年11月9日成功发射了“金星快车”探测器, 该探测器的主要科学目标包括对金星地表进行详细扫描、分析其大气成分以及研究金星上的火山活动。通过这些研究, 探测器旨在深入了解金星的地质和大气特性。但是未见有关金星的稀有气体报道^[131]。

4.5 地球上的稀有气体

1) 稀有气体在地壳中的自然储量

表10列出稀有气体在地壳中的含量和丰度序号。其中以氩的含量为最高, 但也只占地壳重量的

百万分之几，在94种元素中居第51位；氦则居第88位，也是地壳中含量最微少的几种元素之一。表中显示，前三种较轻的稀有气体，以其某一种同位素的丰度占绝对优势(>90%)；氦、氩的同位素种类较多，不像氦、氩、氙那样，以其某一种同位素为主。氦有十多种同位素，以²²²Rn的半衰期最长，也仅为3825天，其他同位素的半衰期都很短，以至于难以估定它们的丰度。图9为稀有气体在地壳中的丰度示意图。

表9 金星大气中的稀有气体

放射性同位素(混合比)		
⁴ He(ppm)	6–36	上层[73]
⁴ He(ppm)	0.6–12	混合大气层，高空数据的模型外推法[75]
⁴⁰ Ar(ppm)	21–51	[74]
¹²⁰ Xe(ppb)	< 9.5	[129]
金星/地球(丰度比)		
⁴ He	175–3700	从地球大气中流失的He[75]
⁴⁰ Ar	0.25	[75]
非辐射同位素(混合比)		
²⁰ Ne(ppm)	7	采用参考文献[75]中的数值。报告范围(不含不确定性): 4.3–13 ppm [129]
³⁶ Ar(ppm)	20–50	参考文献[75]中的采用值，不确定性来自参考文献[74]。报告范围: 21–48 ppm [129].
⁸⁴ Kr(ppb)	7–38	参考文献[75]和[129]中的采用值
¹³² Xe(ppb)	< 10	参考文献[75]和[129]中的采用值
金星/地球(丰度比)		
²⁰ Ne	21	[75]
³⁶ Ar	70	[75]
Kr	3	[75]
Xe	< 35	[75]
同位素比		
³ He/ ⁴ He	< 3 × 10 ⁻⁴	[73,74]
²⁰ Ne/ ²² Ne	12.15 ± 0.4	[130]
²¹ Ne/ ²² Ne	< 0.67	[130]
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	5.45 ± 0.1	[30]
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	1.11 ± 0.02	[130]

表10 稀有气体在地壳中的自然丰度的同位素储量

稀有气体	核电荷	地壳中的重量/%	丰度序号	天然同位素	
				质量数	相对丰度/%
He	2	3.0 × 10 ⁻⁷	75	3	1.3 × 10 ⁻⁴
				4	99.9999
Ne	10	5.0 × 10 ⁻⁷	73	20	90.51
				21	0.28
				22	9.21

(待续)

(续表10)

稀有气体	核电荷	地壳中的重量/%	丰度序号	天然同位素	
				质量数	相对丰度/%
Ar	18	3.6×10^{-8}	51	36	0.307
				38	0.060
				40	90.633
Kr	36	2.0×10^{-8}	82	78	0.342
				80	2.223
				82	11.50
				83	11.48
				84	57.02
				86	17.43
Xe	54	2.4×10^{-9}	83	124	0.094
				126	0.088
				128	1.90
				129	26.23
				130	4.07
				131	21.17
				132	23.96
				134	10.54
Rn	86	6.0×10^{-14}	88	222	—

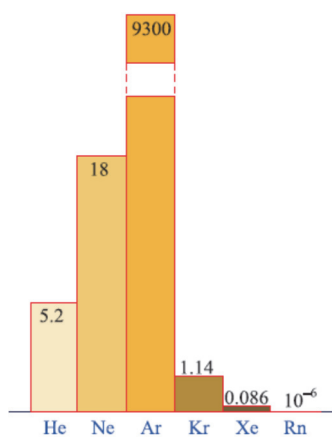


图9 稀有气体在地壳中的丰度(大气中ppm以体积计)

总体来讲,地球上He的主要来源是 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}Th 衰变产生的 ^4He ,其现代贡献分别为50%、2%和48%^[132]。因此,大气中的氦浓度代表了氦从地壳中扩散到太空的动态平衡。地球上氦的总存量估计为 4.91014 m^3 ,其体积是在101.3 kPa (1 atm)绝对压力和15 °C下测量的。

2) 稀有气体在地球大气层的总储量。在地球上,稳定的惰性气体的唯一实际来源是大气和某些含氦的天然气。一些矿物中含有微量的氦和氡。氦、氦、氡和大多数氡同位素可能是凝结形成地球的原始物质的一部分。然而,地球的引力场不足以阻止氦从大气中逸出。表11列出了干燥空气中各稀有气体的百分组成。据估计地球大气层的总质量为 5×10^{21} 克。那么按稀有气体在空气中所占的重量百分率,可以计算出大气层内它们的总储量。

表11 干燥空气中稀有气体的储量

气体	体积/%	重量/%	1000 m ³ 干空气中的稀有气体含量/L	大气层稀有气体总储量/10 ²³ kg
O ₂	20.946	23.139	—	—
N ₂	78.084	75.521	—	—
H ₂	0.934	1.288	9340	6.44 × 10 ⁹
CO ₂	0.033	0.050	—	—
Ne	1.818 × 10 ⁻³	1.264 × 10 ⁻³	18.18	633.5
He	5.239 × 10 ⁻⁴	0.724 × 10 ⁻⁴	5.24	36.2
Kr	1.14 × 10 ⁻⁴	3.29 × 10 ⁻⁴	1.14	164.5
Xe	0.86 × 10 ⁻⁵	0.39 × 10 ⁻⁴	0.086	19.5

3) 稀有气体在天然气中的分布。① 天然气是地球内部流体的关键组成部分，其中地幔源稀有气体源自地球深处的地幔释放的挥发性物质。这些稀有气体由于其独特的成因、化学上的不活泼性以及相对较低的丰度，使得它们在地质历史中的微小组成和同位素变化得以保存。这些细微的变化可以在现代研究中被检测出来，从而帮助我们追踪和理解它们所代表的地质及地球化学过程^[133]。中国拥有丰富的油气资源，其中包括大量的天然气储备，相当于一个巨大的天然气储存库。如之前讨论的，氦资源主要从天然气储层中提取。当天然气储层中的氦浓度介于0.05%至0.1%之间时，便具备了工业开采价值，从而成为具有商业意义的氦气储藏。上世纪90年代，我国对全国16个含油气区采集了252个工业气井的天然气样进行分析，³He/⁴He的分布范围在0.9 × 10⁻⁸–7.2 × 10⁻⁶，在地理的分布上大致是东高、西低，并可根据³He/⁴He比值将中国各油气区氦同位素的分布分为东部、中部和西部3个大区(表12)。

 表12 中国大陆含油气盆地天然气³He/⁴He与大地热流值分布

盆地或油气田	³ He/ ⁴ He分布范围	³ He/ ⁴ He平均值	大地热流平均值/(mW·m ²) ^a
松江	(0.12–7.21) × 10 ⁻⁶	2.10 × 10 ⁻⁶ (21) ^a	70 (9)
辽河	(0.19–5.71) × 10 ⁻⁶	1.92 × 10 ⁻⁶ (43)	66 (45)
大港	(0.23–4.78) × 10 ⁻⁶	1.39 × 10 ⁻⁶ (18)	
胜利	(0.10–5.06) × 10 ⁻⁶	1.58 × 10 ⁻⁶ (29)	> 62 (122)
苏北	(0.60–6.24) × 10 ⁻⁶	2.67 × 10 ⁻⁶ (33)	72 (14)
三水	(1.60–6.39) × 10 ⁻⁶	4.14 × 10 ⁻⁶ (8)	
华北	(0.05–2.68) × 10 ⁻⁶	7.07 × 10 ⁻⁷ (11)	
中原	(0.22–1.12) × 10 ⁻⁶	6.47 × 10 ⁻⁷ (10)	
鄂尔多斯	(1.91–7.70) × 10 ⁻⁸	3.74 × 10 ⁻⁸ (25)	55 (4)
四川	(0.90–3.03) × 10 ⁻⁸	2.06 × 10 ⁻⁸ (9)	55 (21)
百色	(2.21–4.84) × 10 ⁻⁸	3.18 × 10 ⁻⁸ (4)	
柴达木	(4.19–4.76) × 10 ⁻⁸	4.48 × 10 ⁻⁸ (2)	46 (3)
吐鲁番-哈密	(3.17–8.50) × 10 ⁻⁸	4.85 × 10 ⁻⁸ (10)	
准格尔	(0.38–5.40) × 10 ⁻⁷	2.00 × 10 ⁻⁷ (10)	
塔里木沙滩	(2.13–2.19) × 10 ⁻⁷	2.16 × 10 ⁻⁷ (2)	
塔里木轮东和柯克亚	(4.70–8.60) × 10 ⁻⁸	6.58 × 10 ⁻⁸ (17)	50 ± 16 (1)
莺歌海	(0.95–4.20) × 10 ⁻⁷	2.11 × 10 ⁻⁷ (4)	67 (3)

^a: 括号里面的数字表示误差

② 与氦相反, 氖、氩、氪、氙的浓度变化范围大且低于大气中的浓度, 如 ^{22}Ne 为 $(0.055\text{--}130) \times 10^{-9}$, ^{36}Ar 为 $(0.002\text{--}3.2) \times 10^{-6}$, ^{84}Kr 为 $(0.1\text{--}95) \times 10^{-9}$, ^{132}Xe 为 $(0.01\text{--}4.6) \times 10^{-9}$ [134]。在自然界中, 氩气作为稀有气体之一, 以其在大气中的高丰度而被称为常量气体, 占比约为0.93%。尽管在大气中含量丰富, 氩在天然气中的存在却相对较少。地幔源挥发分中的氩特征, 通常以 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值来表示, 这一比值在大气中约为295.5至10000, 而在下地幔中则约为400。通过分析这些比值, 科学家能够追溯和理解地球内部物质的循环和演化历程, 以及地球表层环境的变化。当天然气氩同位素 ^{20}Ne 相对大气过剩时, 意味天然气的氩有幔源挥发分的贡献 [135]。

类似的研究还有, 仵宗涛等 [136]对“四川盆地元坝气藏气源的研究”, 何大祥等 [137]对“塔里木盆地天然气中稀有气体地球化学特征的研究”等研究。图10为2023年依据大量文献汇总呈现的中国含氩盆地氩含量区域分布变化 [138]。

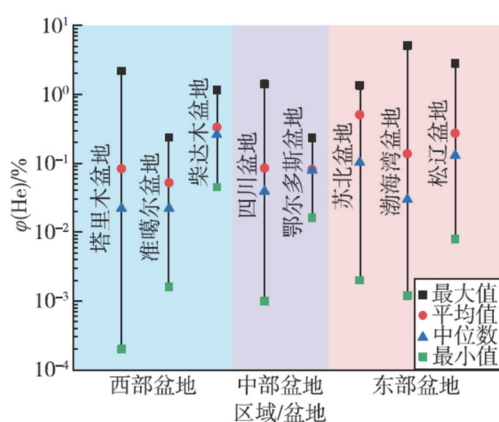


图10 中国含氩盆地氩含量区域分布变化

③ 据美国地质调查局(USGS)2020年调查报告的数据, 全球氩气总资源量约 $5.82 \times 10^{10} \text{ m}^3$, 主要分布在美国、卡塔尔、阿尔及利亚和俄罗斯, 上述四国氩气资源约占全球总资源量的88%, 中国氩气资源较少, 仅有 $1.1 \times 10^9 \text{ m}^3$, 占比约2% [139]。

4) 地下水中稀有气体同位素的来源

地下稀有气体终极源区为地幔柱 [140–142]。地下水中稀有气体的观测量通常高于与大气空气的绝对平衡。平衡组分之外的过量稀有气体具有大气同位素组成, 因此被命名为过量空气(excess air) [143]。它的起源已被确定为地下水位波动期间气泡的进入 [144–147]。

地下水中的稀有气体成分复杂, 主要来源于三个部分: 与大气达到溶解平衡的气体、由放射性衰变生成的气体, 以及来源尚未明确的过量气体。通过分析这三种地下水中的稀有气体成分, 可以揭示多种信息 [148]。稀有气体在地下水研究领域已被广泛应用于多个地下水系统相关方面。鉴于稀有气体的化学惰性, 其在补给区的浓度变化主要受温度、海拔高度和水体盐度的影响, 因此, 它们被视为潜在且有效的古气候追踪指标 [149]。

5) 海水中的稀有气体

海水中也存在少量稀有气体, 有科学家用质谱法测定了太平洋3437米深处海水样品中稀有气体的浓度。与其他稀有气体的浓度相比, 过量的氩是由于这种气体的原子从沉积物中涌入海水, 而在沉积物中的氩则来自于铀和钍系列成员的自然放射性衰变。基于稳态模型计算, 每年从地球逸出的氩为每平方厘米 6.4×10^{13} 个原子 [150]。

海中地幔和海边地幔在成矿流体的壳-幔相互作用(海洋板块运移)、海山生物生产力及底流活动作用下, 会使热流体包裹体中稀有气体释放到海水中。稀有气体可能受后期扩散丢失、后生叠加和同位素分馏的影响, 在不同来源地质体中的稀有气体同位素组成会差异很大 [151,152]。从世界范围幔源

流体海水中的 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ - $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 分布可知^[153]:一是幔源流体的 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} > 7\text{Ra}$ 、 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 主要介于 $(0.3-30) \times 10^9$,二是幔源流体 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ - $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 反映了单一源区特征。地幔源区类型的差异是引起两类结壳稀有气体组成差异的根本原因。例如,富钴结壳包裹体中稀有气体核素丰度,在太平洋^[154]和麦哲伦海山^[155]的稀有气体组成就不同。表13即为按标准温度和压力校正,用欧米茄光谱仪测量的相对同位素值,与稀有气体总含量的转换是基于大气浓度(Atm, cm^3)^[151]。

表13 稀有气体的含量(cm^3) (在北纬31度24分,西经120度04分收集的太平洋海水)

海水深度(米)	He $\times 10^5$	He $\times 10^6$	Ne $\times 10^4$	Ar $\times 10$	Kr $\times 10^5$	Xe $\times 10^6$
46	4.4	2.9	1.74	3.10	7.0	7.7
93	3.6	6.6	1.23	2.15	4.8	10.0
189	3.7	8.2	1.24	2.25	5.1	7.8
1039	3.1	5.8	1.06	1.78	3.7	4.4
1039	3.2	6.3	1.04	1.50	2.6	3.7
1930	4.6	11.0	1.54	3.28	7.9	12.5
3065	4.5	9.5	1.54	2.91	6.0	7.4
3473	5.0	13.4	1.62	3.28	7.4	11.0

4.6 彗星上的稀有气体

彗星(Comets)的化学性质被认为比最原始的陨石CIs还要原始,因为相对于CIs而言,彗星富含高挥发性元素H、N和O^[156]。因此,确定彗星中的稀有气体丰度是一个长期目标。稀有气体是制约彗星冰热历史的有力工具^[157]。另外,彗星类冰质天体可能在行星大气的起源过程中发挥了重要作用^[158]并通过彗星稀有气体数据得到验证^[159]。迄今为止,只发表过一次彗星中稀有气体的鉴定结果。Stern等人^[160]报告说,Hale-Bopp彗星彗尾中的氩/氧生成率比为 0.0058 ± 0.0017 (表14)。

表14 彗星中的稀有气体

彗星名称	丰度与氧的比率	与太阳的比率 ^a	损耗因子 ^a
Austin (彗尾, 升华冰层)	He/O $< 7.2 \times 10^{-3}$	$< 7.2 \times 10^{-5}$	> 15000
Hale-Bopp (气态)	Ne/O $< 6 \times 10^{-3}$	< 0.04	> 25
Hale-Bopp (块状核料)	Ne/O $< 7 \times 10^{-4}$	< 0.0047	> 200
Halley (彗尾)	Ne/H ₂ O $< 1.5 \times 10^{-3}$	< 0.008	> 125
Hale-Bopp (彗尾)	Ar/O = 0.0058 ± 0.0017	1.8 ± 0.96	
Hyakutake冰	Ne/O $< 2.2 \times 10^{-4}$	$< 1.5 \times 10^{-3}$	> 700
冰+星尘	Ne/O $< 5.8 \times 10^{-5}$	$< 3.9 \times 10^{-4}$	> 2600

^a: 原参考文献中所述与太阳丰度的比率

此后,是欧洲空间局在北京时间2004年3月2日15时17分发射了罗塞塔号彗星探测器,研究楚留莫夫-格拉希门克彗星(代号为67P)。罗塞塔号由两个主元件组成:罗塞塔探测器及菲莱登陆器。2014年11月,“菲莱”脱离“罗塞塔”并成功登陆目标彗星。主要任务是探索46亿年前太阳系的起源之谜,以及彗星是否为地球“提供”生命诞生时所必需的水分和有机物质。“罗塞塔”号彗星探测器的任务之一,就是探索地球和火星上挥发性元素(氢、碳、氮、稀有气体)的起源^[161]。研究发现,彗星“67p/丘留莫夫-格拉西缅科”上没有磁场,这或许会让科学家重新认识太阳系的构成;彗星气体样品中还包含另一种特定类型气体—— ${}^{129}\text{Xe}$ 气,在地球上它是碘衰变的产物,主要用于衡量行星形

成时间。如果地球大气中22%的氦气由彗星运输过来，那么被认为是外太阳系使者的彗星，很可能在地球形成较早阶段就来到地球。若果真如此，“彗星为地球送来构建生命的砖块”的假设将增添新的证据^[162]。

4.7 龙宫小行星样本中的稀有气体

隼鸟2号小行星探测器是日本宇宙航空研究开发机构发射的“隼鸟”的后继探测器。“隼鸟2号”于北京时间2014年12月3日12时22分由H-2A运载火箭搭载从种子岛宇宙中心发射升空。于2018年中旬与小行星1999 JU3相遇对其进行探测，并携带样本物质于2020年末返回地球。矿物学和稀有气体测量结果表明，龙宫样本与CI软玉相似。在测量的16个龙宫晶粒中，只有两个表面样本有明显的太阳风产生的稀有气体迹象。它们的丰度与当前轨道上 ≥ 3500 年和 ≥ 250 年的太阳风暴露时间相对应，而大多数晶粒的暴露时间为 ≥ 1 到 ≥ 50 年。宇宙射线产生的 ^{21}Ne 浓度各不相同，不同样品采集地点之间没有系统性差异。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的气体萃取步骤中释放了大约30%的宇宙成因 ^{21}Ne ，相当于约1百万年的宇宙射线暴露CRE年龄，这表明龙宫样本在过去一百万年内没有经历过超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热^[163]。2022年6月7日，据日媒报道，日本文部科学省称，科学家在小行星探测器“隼鸟2号”采集的样本中检测到20多种氨基酸^[164]。这是首个在地球外存在氨基酸的证据，对理解这些至关重要的有机分子如何到达地球具有重要意义。

4.8 火星上的稀有气体

在过去的五十年里，四次火星太空任务测量了火星大气的组成，特别是稀有气体丰度和同位素组成：维京号(1976–1982)、好奇号(2012)、海盗号(2014)和火星轨道探测器(MOM, 2014)。火星陨石是唯一可以在地球实验室进行广泛研究的火星样本。深入的研究首先确定所获得的火星陨石是由于撞击火星产生的，“最佳”火星陨石样本是低暴露年龄的陨石(因此宇宙源稀有气体的影响也较低)。首先确定了火星大气的成分(表15)。随后不断的深入研究，确定了火星大气中稀有气体元素丰度和同位素比率(表16)。关于火星大气中稀有气体的详细研究资料和文献请参考Smith等人综述文章“回顾火星大气稀有气体测量：从火星陨石到火星任务”及其参考文献^[165]。

表15 火星低层大气的组成^[166]

气体	丰富程度	气体	丰富程度	气体	丰富程度	气体	丰富程度
CO_2	95.32%	H_2O	0.03%	O_2	0.13%	Xe	0.08 ppm
N_2	2.7%	Ne	2.5 ppm	CO	0.07%	O_3	0.03 ppm
Ar	1.6%	Kr	0.3 ppm				

表16 由海盗号和好奇号任务测量的稀有气体同位素比率^[166–177]

同位素比率	海盗号	好奇号	同位素比率	海盗号	好奇号
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	10 ± 3	–	$^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$	–	3.269 ± 0.074
$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	5.5 ± 1.5	4.2 ± 0.1	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	2.5 ± 0.1	2.524 ± 0.002
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	3000 ± 500	1900 ± 300			

4.9 巨行星上稀有气体的存在

巨行星大气中以氢和氦为主，会使我们强烈地联想到太阳的组成。因此，在执行旅行者任务之前，占主导地位的观点是巨行星大气中的氦丰度与原太阳值相同。先驱者10号和11号飞行任务搭载的红外光谱仪首次测定了木星二大气中的He丰度^[178]。然而，几年后旅行者号的数据显示，四颗巨行星的He丰度有相当大的变化，罗列在表17中，这表明木星，特别是土星的外层大气中He含量很低。表18列出木星稀有气体的元素和同位素丰度。

表17 氮在巨行星中丰富存在

	混合比率 $4\text{He}/\text{H}_2$	摩尔分数 ^a	质量分数 Y^b	相对于原太阳系丰度
木星				
伽利略探测干涉仪 ^[179]	0.157 ± 0.003	0.1359 ± 0.003	0.234 ± 0.005	0.850 ± 0.018
伽利略探针质谱仪 ^[180]	0.157 ± 0.030	0.136 ± 0.026	0.234 ± 0.044	0.85 ± 0.16
旅行者号, 修订版 ^[181,182]	0.114 ± 0.025	0.104 ± 0.023	0.18 ± 0.04	0.65 ± 0.14
土星 ^[182]				
	$0.11-0.16$	$0.10-0.14$	$0.18-0.25$	$0.11-0.16$
	(0.034 ± 0.024)		(0.06 ± 0.05)	(0.034 ± 0.024)
天王星 ^[183]	0.183 ± 0.046	0.152 ± 0.033	0.262 ± 0.048	0.95 ± 0.17
海王星 ^[184]	0.244 ± 0.055	0.190 ± 0.032	0.32 ± 0.05	1.16 ± 0.18

^a: 摩尔分数 = $n_{\text{He}}/(n_{\text{H}_2} + n_{\text{He}} + \Sigma n_i)$; Σn_i = 比He重的所有元素的总和;

^b: 质量分数 $Y = m_{\text{He}}/(m_{\text{H}_2} + m_{\text{He}} + \Sigma m_i)$, 假设重于He的元素的总质量为 $\Sigma m_i = Z_0 = 0.0192$ (太阳系原极值)

表18 木星稀有气体的元素和同位素丰度^[180,184]

	Ne/H ₂	Ar/H ₂	Kr/H ₂	Xe/H ₂	³ He/ ⁴ He	³ Ne/ ⁴ Ne	³⁶ Ar/ ³⁸ Ar/
绝对值(相对于太阳)	2.3×10^{-5}	1.82×10^{-5}	9.3×10^{-9}	8.9×10^{-10}	1.66 ± 0.05	13.0 ± 2.0	5.6 ± 0.25
	$(\sim 0.1)^a$	$(2.5 \pm 0.5)^a$	$(2.7 \pm 0.5)^a$	$(2.6 \pm 0.5)^a$	$[1 \times 10^{-4}]$		
	¹²⁸ Xe	¹²⁹ Xe	¹³⁰ Xe	¹³¹ Xe	¹³² Xe	¹³³ Xe	¹³⁴ Xe
ⁱ Xe/总 - Xe ^b	0.018 ± 0.02	0.285 ± 0.019	0.038 ± 0.06	0.203 ± 0.19	0.290 ± 0.019	0.091 ± 0.008	0.076 ± 0.011
相对于非辐射地面Xe ^[180]	0.898 ± 0.094	1.118 ± 0.075	0.914 ± 0.138	0.929 ± 0.088	1.056 ± 0.068	0.878 ± 0.074	0.866 ± 0.126
相对于 ¹³⁰ Xe ^[185]	46.4 ± 8.7	741 ± 122	=100	527 ± 93	754 ± 123	237 ± 41	197 ± 41
相对于 ¹³² Xe ^[185]	6.15 ± 0.79	98.3 ± 9.1	13.3 ± 2.3	70.0 ± 8.0	= 100	31.5 ± 3.4	26.1 ± 4.1
其他同位素比值	¹³ C/ ¹² C ^[180]		¹³ N/ ¹⁴ N ^[186]		D/H ^[186]		
	0.0108 ± 0.0005		0.0023 ± 0.0003		$(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-5}$		

^a: Ne和Xe的混合比也给出了相对于原始参考文献(括号内)所述的太阳能值; ^b: ¹²⁸Xe - ¹³⁶Xe = 1.0之和^[180,185]

5 结语

5.1 总结

本文综述了从太阳到行星、卫星以及小天体的稀有气体分布, 深入探讨了它们的来源、演化过程以及对太阳系形成和演化的启示。通过对太阳风的直接采样、陨石的精细分析以及月球和火星表面的探测, 科学家们能够揭示稀有气体在太阳系中的迁移和分布规律。特别是, 中国航天探测器如嫦娥系列的成功发射和返回, 为月球稀有气体的研究提供了宝贵的第一手资料, 极大地丰富我们对地球唯一自然卫星的认识。

在对太阳系稀有气体的研究中, 质谱法、光谱分析、太阳风分析等技术的应用, 使得我们能够精确测量稀有气体的同位素组成和丰度, 进而推断太阳系早期的环境条件。此外, 通过分析月球和火星上的稀有气体, 我们能够更好地理解这些天体的大气逃逸过程、表面暴露历史以及潜在的资源价值。

5.2 展望

未来的太阳系稀有气体研究将朝着更加深入和广泛的方向发展。随着新的探测任务的实施, 例如对木星和土星等巨行星的大气成分进行更精细的探测, 以及对彗星和小行星的采样返回任务, 我们有望获得更多关于稀有气体的直接信息。这些任务将提供关于太阳系形成和演化的更多线索, 尤其是在理解太阳系内部结构和动力学方面。

此外, 稀有气体的同位素分析将继续作为研究太阳系早期历史的重要工具。通过对不同天体上稀有气体同位素组成的比较研究, 我们可以更好地理解太阳系物质的混合和分馏过程。在应用研究方面, 稀有气体, 尤其是被视为未来能源的 ^3He , 其在月球上的储量和提取技术将成为研究的热点。随着对月球资源的进一步探索, 我们有望开发出新的资源利用策略, 为人类社会的可持续发展提供支持。

最后, 随着分析技术的不断进步, 对稀有气体的测量将变得更加精确和灵敏, 这将使得我们能够探测到更低丰度的稀有气体成分, 从而为太阳系的研究提供更加丰富的数据。综合这些研究, 我们期待在未来能够揭开更多关于太阳系稀有气体的神秘面纱, 为天文学和行星科学的进步做出更大的贡献。

参 考 文 献

- [1] Grandinetti, F. *Fundamental Aspects of Solid-State NMR*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2018.
- [2] Yang, S.; Ellis, A. M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 472.
- [3] Zhang, Q.; Li, W. L.; Zhao, L.; Chen, M. H.; Zhou, M. F. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2035.
- [4] Yu, W.; Liu, X.; Xu, B.; Xing, X.; Wang, X. *Chem. A* **2016**, 120, 8590.
- [5] Khriachtchev, L.; Tapio, S.; Domanskaya, A. V.; Räsänen, M.; Isokoski, K.; Lundell, J. J. *Chem. Phys.* **2011**, 134, 124307.
- [6] DeBackere, J. R.; Bortolus, M. R.; Schrobilgen, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11917.
- [7] Brock, D. S.; Casalis de Pury, J. J.; Mercier, H. P. A.; Schrobilgen, G. J.; Silvi, B. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6673.
- [8] Lozinšek, M.; Mercier, H. P. A.; Brock, D. S.; Žemva, B.; Schrobilgen, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6251.
- [9] Makarewicz, E.; Gordon, A. J.; Berski, S. *Struc. Chem.* **2016**, 27, 57.
- [10] Ivanova, M. V.; Mercier, H. P.; Schrobilgen, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13398.
- [11] Winkler, D. A.; Thornton, A.; Farjot, G.; Katz, I. *Pharmacol. Ther.* **2016**, 160, 44.
- [12] Speight, J. G. *Heavy Oil Recovery and Upgrading*. Gulf Professional Publishing: Amsterdam, The Netherlands, 2019.
- [13] Saedi, H.; Mehrpooya, K.; Shabani, A.; Zaitsev, b. A.; Nikitin, A. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2022**, 50, 101875.
- [14] He, X. *Appl. Energy* **2021**, 281, 115976.
- [15] Brigagão, G. V.; de Medeiros, J. L.; Araújo, O. *Energy Convers. Manag.* **2019**, 189, 202.
- [16] Gordon, E. I. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2000**, 6, 1116.
- [17] Kaminski, W.; Kesik, J.; Warda, P. *Proc. SPIE* **2012**, 84331, 1.
- [18] Miletić, M.; Fukač, R.; Pioro, I.; Dragunov, A. *Nucl. Eng. Des.* **2014**, 276, 87.
- [19] McDonald, C. F. *Appl. Therm. Eng.* **2012**, 44, 108.
- [20] Feng, B. B.; Sun, Y. F.; Yang, X. T.; Li, S.; Tu, J.; Jiang, S. *ISRN Power Eng.* **2014**, 14, 764283.
- [21] Dai, Z.; Deng, J.; He, X.; Scholes, C. A.; Jiang, X.; Wang, B. W.; H. G.; Ma, Y. W.; Deng, L. D. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 274, 119044.
- [22] Nuttall, W. J.; Clarke, R. H.; Glowacki, B. A. *Nature* **2012**, 485, 573.
- [23] Marty, B. *Sci. Lett.* **2012**, 313, 56.
- [24] Kopal, Z. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1972**, 187, 108.
- [25] 李竞. 百科知识, **2006**, No. 9, 7.
- [26] 戴维·罗瑟里. 牛津通识课(宇宙学). 海口: 海南出版社, 2020.
- [27] Wieler, R. *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**, 47, 21.
- [28] Agostini, M.; Altenmüller, K.; Appel, S.; troshchenko, V.; Bagdasarian, Z.; Basilico, D.; Bellini, J.; Benziger, R.; Biondi, D.; Bravo, B. *Nature* **2020**, 587, 577.
- [29] 迈克尔·莱维特. 科学前沿, **2023**, 1, 1.
- [30] Brian, S. B. *Opt. Photon. News* **2002**, 13, 46.

- [31] Nath, B. B. *The Story of Helium and the Birth of Astrophysics*, 1st ed.; Springer: New York, NY, USA, 2013.
- [32] 黄元. 物理学漫谈, **2020**, *49*, 551.
- [33] Turcotte, S.; Wimmer-Schweingruber, R. F. *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 1442.
- [34] Wiens, R. C.; Bochsler, P.; Burnett, D. S.; Wimmer, S. R. F. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2004**, *222*, 697.
- [35] Burnett, D. S.; Barraclough, B. L.; Bennett, R.; Neugebauer, M.; Oldham, L. P.; Sasaki, C. N.; Sevilla, D.; Smith, N.; Stansbery, E.; Sweetnam, D.; *et al.* *Space Sci. Rev.* **2003**, *105*, 509.
- [36] Crowther, S. A.; Gilmour, J. D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *123*, 17.
- [37] 欧阳自远. 天体化学. 北京: 科学出版社, 1988.
- [38] Lodders, K. *Space Sci. Rev.* **2021**, *217*, 44.
- [39] Bematowicz, T.; Hohenberg, C. M.; Morgan, C. J. *Multi-Ring Basins*; Pergaman Press: New York, NY, USA, 1977; p. 2763.
- [40] Polnau, E.; Eugster, O.; Krahenbühl, U.; Marti, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 925.
- [41] Eugster, O.; Lorenzetti, S.; Krhenbühl, U.; Marti, K. *Meteorit. Planet. Sci.* **2007**, *42*, 1351.
- [42] Das, J. P.; Goswami, J. N.; Pravdivtseva, O. V.; Meshik, A. P.; Hohenberg, C. M. *Meteorit. Planet. Sci.* **2012**, *47* (11), 1869.
- [43] Okazaki, R.; Nagao, K. *Meteorit. Planet. Sci.* **2017**, *52*, 669.
- [44] Nakamura, T.; Nagao, K.; Takaoka, N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 241.
- [45] Mahajan, R. R.; Murty, S. V. S. *J. Earth Syst. Sci.* **2003**, *112*, 113.
- [46] Roth, A. S. G.; Trappitsch, R.; Metzler, K.; Hofmann, B. A.; Leya, I. *Meteorit. Planet. Sci.* **2017**, *52*, 1155.
- [47] Roth, A. S. G.; Baur, H.; Heber, V. S.; Reusser, E.; Wieler, R. *Meteorit. Planet. Sci.* **2011**, *46*, 989.
- [48] Riebe, M. E. I.; Huber, L.; Metzler, K.; Busemann, H.; Luginbuehl, S. M.; Matthias, M. M. M.; Maden, C.; Wieler, R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2017**, *213*, 618.
- [49] Das, J. P.; Baldwin, S. L.; Delano, J. W. *Earth Planets Space* **2016**, *68*, 11.
- [50] Marty, B.; Kelley, S.; Turner, G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 6636.
- [51] Aoudjehane, H. C.; Avice, G.; Barrat, J. A.; Boudouma, O.; Chen, G.; Duke, M. J. M.; Franchi, I. A.; Gattacceca, J.; Grady, M. M.; Greenwood, R. C.; *et al.* *Science* **2012**, *338*, 785.
- [52] Ranjith, P. M.; He, H. Y.; Miao, B. K.; Su, F.; Zhang, C.; Xia, Z.; Xie, L.; Zhu, R. *Planet. Space Sci.* **2017**, *146*, 20.
- [53] 王英, 贺怀宇, 张川统, 苏菲, 马严, 郑德文. 岩石学报, **2018**, *34*, 3455.
- [54] 吴宏鑫. 中国空间科学技术, **2024**, *44*, 1.
- [55] 冯丽妃. 中国科学报, **2023**, *4*, 1.
- [56] He, H. C.; Ji, J. L.; Zhang, Y.; Hu, S.; Lin, Y. T.; Hui, H. J.; Hao, J. L.; Li, R. Y.; Yang, W.; Tian, H. C.; *et al.* *Nat. Geosci.* **2023**, *16*, 294.
- [57] Zhou, C.; Tang, H.; Li, X.; Zeng, X. J.; Mo, B.; Yu, W.; Wu, Y. X.; Zeng, X. D.; Liu J. Z.; Wen, Y. Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5336.
- [58] Feldman, U.; Widing, K. G. *Astrophys. J.* **1990**, *363*, 292.
- [59] Feldman, U. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 227.
- [60] Widing, K. G. *Astrophys. J.* **1997**, *480*, 400.
- [61] Kallenbach, R.; Ipavich, F. M.; Bochsler, P.; Zeng, X. J.; Mo, B.; Yu, W.; Wu, Y. X.; Zeng, X. D.; Liu J. Z.; Wen, Y. Y. *J. Geophys. Res. A* **1997**, *102*, 26895.
- [62] Leske, R. A.; Mewaldt, R. A.; Cohen, C. M. S.; Cummings, A. C.; Stone, E. C.; Wiedenbeck, M. E.; Christian, E. R.; von Rosenvinge, T. T. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 2693.
- [63] Gloeckler, G.; Geiss, J. *Space Sci. Rev.* **1998**, *84*, 275.
- [64] Wimmer-Schweingruber, R. F.; Bochsler, P.; Wurz, P. *Solar Wind* **1999**, *9*, 147.
- [65] Geiss, J.; Reeves, H. *Astron. Astrophys.* **1972**, *18*, 126.
- [66] Pepin, R. O.; Nyquist, L. E.; Phinney, D.; Black, D. C. *Science* **1970**, *167*, 550.
- [67] Pepin, R. O.; Nyquist, L. E.; Phinney, D.; Black, D. C. Lunar Xenon. In *Apollo 11 Lunar Science Conference; Proceedings of the Conference*, Houston, TX, USA, March, 1970; Vol. 1, pp. 455–477.

- [68] Wieler, R.; Baur, H.; Signer, P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 1997.
- [69] Marti, K. *Science* **1969**, *166*, 1263.
- [70] Christensen-Dalsgaard, J. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 19.
- [71] Gough, D. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 141.
- [72] Stern, S. A. *Rev. Geophys.* **1999**, *37*, 453.
- [73] Hoffman, J. H.; Oyama, V. I.; von Zahn, U. *J. Geophys. Res.* **1980**, *85*, 7871.
- [74] Hoffman, J. H.; Hodges, R. R.; Donahue, T. M.; McElroy, M. B. *J. Geophys. Res.* **1980**, *85*, 7882.
- [75] Donahue, T. M.; Pollak, J. B.; Hunten, D. M.; Colin, L.; Moroz, V. I. *Lunar and Planetary Science Conference*, 14th ed.; Univ Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 1983.
- [76] Moroz, V. I.; Hunten, D. M.; Colin, L.; Donahue, T. M. *Venus*; Univ Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 1983.
- [77] Stern, S. A. *Rev. Geophys.* **1999**, *37*, 453.
- [78] Feldman, P. D.; Morrison, D. *Geophys. Res. Lett.* **1991**, *18*, 2105.
- [79] Turner, G. *Science* **1970**, *167*, 466.
- [80] Culler, T. S.; Becker, T. A.; Muller, R. A.; Renne, P. R. *Science* **2000**, *287*, 1785.
- [81] Wieler, R. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 303.
- [82] Nier, A. O.; McElroy, M. B. *J. Geophys. Res.* **1977**, *82*, 4341.
- [83] Owen, T.; Biemann, K.; Rushneck, D. R.; Biller, J. E.; Howarth, D. W.; Lafleur, A. L. *J. Geophys. Res.* **1977**, *82*, 4635.
- [84] Krasnopolsky, V. A.; Bowyer, S. *Icarus* **1994**, *109*, 337.
- [85] Bogard, D. D.; Nyquist, L. E.; Johnson, P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 1723.
- [86] Becker, R. H.; Pepin, R. O. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1984**, *69*, 225.
- [87] Swindle, T. D. *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**, *47*, 171.
- [88] Mahaffy, P. R.; Niemann, H. B.; Alpert, A.; Atreya, S. K.; Demick, J.; Donahue, T. M.; Harpold, D. N.; Owen, T. C. *J. Geophys. Res. E* **2000**, *105*, 15061.
- [89] von Zahn, U.; Hunten, D. M.; Lehmacher, G. *J. Geophys. Res. E* **1998**, *103*, 22815.
- [90] Conrath, B. J.; Gautier, D.; Lindal, G. F.; Samuelson, R. E.; Shaffer, W. A. *J. Geophys. Res.* **1991**, *96*, 18907.
- [91] Conrath, B. J.; Gautier, D. *Icarus* **2000**, *144*, 124.
- [92] Lodders, K.; Osborne, R. *Space Sci. Rev.* **1999**, *90*, 289.
- [93] Ehrenfreund, P.; Glavin, D. P.; Botta, O.; Cooper, G.; Bada, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *98*, 2138.
- [94] Nier, A. O.; Schlutter, D. *J. Meteoritics* **1992**, *27*, 166.
- [95] Olinger, C. T.; Murette, M.; Walker, R. M.; Hohenberg, C. M. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1990**, *100*, 77.
- [96] Mewaldt, R. A.; Mason, G. M.; Gloeckler, G.; Christian, E. R.; Cohen, C. M. S.; Cummings, A. C. The Source Material for Large Solar Energetic Particle Events. In *AIP Conf. Proc.*; Wimmer-Schreiner, R. F., Ed.; Am. Inst. Phys.: Melville, NY, USA, 2001; pp. 260–262.
- [97] Binns, W. R.; Wiedenbeck, M. E.; Christian, E. R.; Cummings, A. C.; George, J. S.; Israel, M. H.; Leske, R. A.; Mewaldt, R. A.; Stone, E. G.; Von Roseninge, T. T.; *et al.* Elemental Composition at the Cosmic Ray Source Derived from Ace/Cris Observations. In *AIP Conf. Proc.*; Wimmer-Schweingruber, R. F., Ed.; Am. Inst. Phys.: Melville, NY, USA, 2001; pp. 263–266.
- [98] Gloeckler, G.; Geiss, J. *Space Sci. Rev.* **1998**, *84*, 275.
- [99] Anders, E.; Grevesse, N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 197.
- [100] Grevesse, N.; Sauval, A. J. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 161.
- [101] Christensen-Dalsgaard, J. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 19.
- [102] Bahcall, J. N.; Pinsonneault, M. H.; Basu, S. *Astrophys. J.* **2001**, *555*, 990.
- [103] Holweger, H. Photospheric Abundances: Problems, Updates, Implications. In *AIP Conf. Proc.*; Wimmer-Schweingruber, R. F., Ed.; Am. Inst. Phys.: Melville, NY, USA, 2001; pp. 260–262.
- [104] Palme, H.; Beer, H. Solar System Abundances of the Elements. In *Chemical Analysis of Extraterrestrial Materials*, 3rd ed.; Voigt, H. H., Ed.;

Springer: Berlin, German, 1993; pp. 196–199.

- [105] Murer, C. A.; Baur, H.; Signer, P.; Wieler, R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 1303.
- [106] Wieler, R.; Baur, H. *Astrophys. J.* **1995**, *453*, 987.
- [107] Miller, J. A. *Space Sci. Rev.* **1998**, *86*, 79.
- [108] Reames, D. V. *Space Sci. Rev.* **1998**, *85*, 327.
- [109] Reames, D. V.; Meyer, J. P.; von Roseninge, T. T. *Astrophys. J.* **1994**, *90*, 649.
- [110] Hunten, D. M.; Sprague, A. L. *Adv. Space Res.* **1997**, *19*, 1551.
- [111] Hunten, D. M.; Morgan, T. H.; Shemansky, D. E. *The Mercury Atmosphere*; Univ Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 1988.
- [112] Signer, P.; Baur, H.; Derksen, U.; Etique, P.; Funk, H.; Horn, P.; Wieler, R. *Proc. Lunar Sci. Conf.* **1977**, *8*, 3657.
- [113] Killen, R. M.; Ip, W. H. *Rev. Geophys.* **1999**, *37*, 361.
- [114] Hodges, R. R. *Moon* **1975**, *14*, 139.
- [115] Feldman, P. D.; Morrison, D. *Geophys. Res. Lett.* **1991**, *18*, 2105.
- [116] Hoffman, J. H.; Hodges, R. R.; Johnson, F. S.; Evans, D. E. *Proc. Lunar Sci. Conf.* **1973**, *41*, 2865.
- [117] 刘润川, 贺怀宇, Smith, T., 叶汉青, 王华沛, 张徐航, 苏菲, 刘子恒, 郭伟, 杨鹏, 等. *中国科学: 地球科学*, **2023**, *53*, 1408.
- [118] Pepin, R. O.; Becker, R. H.; Schlutter, D. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 2145.
- [119] 徐琳, 邹永廖, 刘建忠. *矿物学报*, **2003**, *23*, 375.
- [120] Hohenberg, C. M.; Marti, K.; Podosek, F. A. *Solar System Abundances of the Elements*; Pergamon Press: New York, NY, USA, 1978.
- [121] Regnier, S.; Hohenberg, C. M.; Marti, K. A. *Chemical Analysis of Extraterrestrial Materials*; Pergamon Press: New York, NY, USA, 1979.
- [122] Hunten, D. M.; Morgan, T. H.; Shemansky, D. E. *Planetary Atmospheres*. Univ. Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 1988.
- [123] Turner, G. *Phys. Chem. Earth* **1977**, *10*, 145.
- [124] 贺怀宇, 王英, 邓成龙, 朱日祥. *地球化学*, **2010**, *39*, 123.
- [125] Zhang, X. H.; Su, F.; Aviced, G.; Stuart, F. M.; Zheng, Y. Y.; Liu, Z. H.; Guo, W.; Smith, T.; Liu, R. C.; Lu, C.; *et al.* *Earth Planet. Sci. Lett.* **2024**, *637*, 118725.
- [126] Heiken, G. H.; Vaniman, D. T.; French, B. M. *Lunar Sourcebook: A User's Guide to the Moon*, 1st ed.; Cambridge University Press: London, UK, 1991.
- [127] Hanson, B. *Science* **2008**, *321*, 58.
- [128] Head, J. W. *Geology* **2014**, *42*, 95.
- [129] Donahue, T. M.; Russell, C. T. *Planetary Science*, 1st ed.; Univ Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 1997.
- [130] Istomin, V. G.; Gechnev, K. V.; Kochnev, V. A. *Cosmic Res.* **1983**, *21*, 329.
- [131] Evdokimova, D.; Belyaev, D.; Montmessin, F.; Bertaux, J. L.; Korablev, O. *Planet. Space Sci.* **2020**, *184*, 104868.
- [132] Jambon, A. *Rev. Mineral. Geo.* **1994**, *30*, 479.
- [133] 徐永昌, 沈平, 陶明信, 孙明良. *科学通报*, **1994**, *39*, 1505.
- [134] 徐胜. *矿物岩石地球化学通报*, **1997**, *16*, 71.
- [135] 徐胜, 徐永昌, 沈平, 孙明良. *科学通报*, **1996**, *41*, 1970.
- [136] 作宗涛, 刘兴旺, 李孝甫, 王晓峰, 郑建京. *天然气地球科学*, **2017**, *28*, 1072.
- [137] 何大祥, 唐友军, 胡锦杰, 刘超, 孙蓓蓓, 曾凡桂. *石油与天然气地质*, **2020**, *41*, 755.
- [138] 陈悦, 陶士振, 杨怡青. *中国矿业大学学报*, **2023**, *52*, 145.
- [139] 陈福利, 李欣, 闫林. *中国氦气资源特征与氦资源勘查储备战略//第十届全国地质大会论文集. 第十届全国地质大会, 合肥, 2021年10月19日. 合肥, 2021: 638–652.*
- [140] Kaneoka, I.; Takaoka, N. *Chem. Geol.* **1985**, *52*, 75.
- [141] 陈后华. *四川黄龙转花池温泉稀有气体分析[硕士学位论文]*. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [142] 王帅. *地下水中稀有气体同位素及其火山型地热成因研究[博士学位论文]*. 北京: 中国地质大学, 2020.
- [143] Andrews, J. N.; Lee, D. J. *J. Hydrol* **1979**, *41*, 233.

- [144] Holocher, J. *Geochim. Cosmoch. Acta* **2002**, *66*, 4103.
- [145] Klump, S.; Tomonaga, Y.; Kienzler, P.; Kinzelbach, W.; Baumann, T.; Imboden, D. M.; Kipfer, R. *Geochim. Cosmoch. Acta* **2007**, *71*, 1385.
- [146] Klump, S.; Cirpka, O. A. *Water Resour. Res.* **2008**, *44*, 1211.
- [147] 李兆丽, 胡瑞忠, 彭建堂, 毕献武, 李晓敏. 地球科学进展, **2005**, *20*, 57.
- [148] 马锦龙, 陶明信. 地质通报, **2009**, *23*, 308.
- [149] Kipfer, R.; Aeschbach-Hertig, W.; Peeters, F.; Stute, M. *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**, *47*, 615.
- [150] 薛东旭, 刘诚, 郭发, 王俊, 徐多勋, 杨生飞, 张沛. 物探与化探, **2023**, *47*, 1169.
- [151] Bieri, R.; Koide, M.; Goldberg, E. D. *Science* **1964**, *146*, 1035.
- [152] 武丽艳. 岩石学报, **2019**, *35*, 215.
- [153] 单涛, 刘树才. 科技信息, **2010**, *3*, 28.
- [154] 卜文瑞. 太平洋富钴壳稀有气体地球化学特征及其成矿指示意义[博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2008.
- [155] 叶先仁, 方念乔, 陶明信, 王先彬, 郑朋. 矿物岩石地球化学通报, **2003**, *23* (Suppl.), 92.
- [156] Altwegg, K.; Balsiger, H.; Geiss, J. *Space Sci. Rev.* **1999**, *90*, 3.
- [157] Stern, S. A. *Space Sci. Rev.* **1999**, *90*, 355.
- [158] Owen, T.; Bar-Nun, A. *Icarus* **1995**, *116*, 215.
- [159] Owen, T.; Mahaffy, P.; Niemann, H. B.; Atreya, S.; Thomas Donahue, T.; Bar, N. A.; De P. I. *Nature* **1999**, *402*, 269.
- [160] Stern, S. A.; Slater, D. C.; Festou, M. C.; Arker, J. W.; Gladstone, G. R.; A'Hearn, M. F.; Wilkinson, E. *Astrophys. J.* **2000**, *544*, 169.
- [161] Hintenberger, H.; Weber, H. W.; Voshage, H.; Wanke, F. H. *Science* **1970**, *167*, 543.
- [162] Mallios, S. A.; Daskalopoulou, V.; Amiridis, V. *J. Aerosol Sci.* **2022**, *165*, 106044.
- [163] Okazaki, R.; Marty, B.; Busemann, H.; Hashizume, K.; Gilmour, J. D.; Meshik, A.; Yada, T.; Kitajima, F.; Broadley, M. W.; Byrne, D.; *et al.* *Science* **2022**, *379*, 6634.
- [164] Sansom, E. K.; Devillepoix, H. A. R.; Yamamoto, M.; Abe, S.; Satoshi Nozawa, S.; Towner, M. C.; Cupák, M.; Hiramatsu, Y.; Kawamura, T.; Fujita, K.; *et al.* *PASJ* **2022**, *74*, 50.
- [165] Smith, T.; Ranjith, P. M.; He, H. Y.; Zhu, X. R. *Geosciences* **2020**, *10*, 439.
- [166] Owen, T.; Biemann, K. *Science* **1976**, *193*, 801.
- [167] Atreya, S. K.; Trainer, M. G.; Franz, H. B.; Michael, H. W.; Heidi, L. K.; Manning, C. A.; Malespin, P. R.; Mahaffy, P. G.; Conrad, A. E.; Brunner, L. A.; *et al.* *Geophys. Res. Lett.* **2013**, *40*, 5605.
- [168] Jakosky, B. M.; Slipski, M.; Benna, M.; Elrod, P. M. M.; Yelle, R.; Stone, S.; Alsaced, N. *Science* **2017**, *355*, 1408.
- [169] Cassata, W. S. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2017**, *479*, 322.
- [170] Luhmann, J.; Johnson, R.; Zhang, M. *Geophys. Res. Lett.* **1992**, *19*, 2151.
- [171] Pepin, R. O. *Icarus* **1991**, *92*, 2.
- [172] Koike, M.; Sumino, H.; Sano, Y. *Environmental Analysis*; Lunar and Planetary Institute: Woodlands, TX, USA, 2017.
- [173] Park, J.; Nagao, K. *New Insights on Martian Atmospheric Neon from Martian Meteorite*; Lunar and Planetary Institute: Woodlands, TX, USA, 2006.
- [174] Park, J.; Nyquist, L.; Herzog, G. *Lunar and Planetary Science*, 1st ed.; Lunar and Planetary Institute: Woodlands, TX, USA, 2017.
- [175] Wiens, R.; Becker, R.; Pepin, R. *Sci. Lett.* **1986**, *77*, 149.
- [176] Mahaffy, P. R.; Webster, C. R.; Atreya, S. K.; Franz, H.; Wong, M.; Conrad, P. G.; Harpold, D.; Jones, J. J.; Leshin, L. A.; Manning, H.; *et al.* *Science* **2013**, *341*, 263.
- [177] Conrad, P. G.; Malespin, C. A.; Franz, H. B.; Pepin, R. O.; Trainer, M. G.; Schwenzer, S. P.; Atreya, S.; Freissinet, C.; Jones, J.; Manning, H. *Sci. Lett.* **2016**, *454*, 1.
- [178] Orton, G. S.; Ingersoll, A. P. Pioneer 10 and 11 and Ground-based Infrared Data on Jupiter: The Thermal Structure and He-H₂ ratio. In *Jupiter: Studies of the Interior, Atmosphere, Magnetosphere and Satellites*; Gehrels, T., Ed.; Univ Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 1976; pp. 206–215.
- [179] Von Zahn, U.; Hunten, D. M.; Lehmann, G. *J. Geophys. Res. E* **1998**, *103*, 22815.

- [180] Niemann, H. B.; Atreya, S. K.; Carignan, G. R.; Donahue, T. M.; Haberman, J. A.; Harpold, D. N.; Hartle, R. E.; Hunten, D. M.; Kasprzak, W. T.; Mahaffy, P. R.; *et al.* *J. Geophys. Res. E* **1998**, *103*, 22831.
- [181] Conrath, B. J.; Gautier, D. *Icarus* **2000**, *144*, 124.
- [182] Conrath, B. J.; Gautier, D.; Hanel, R. A.; Hornstein, J. S. *Astrophys. J.* **1984**, *282*, 807.
- [183] Conrath, B.; Gautier, D.; Hanel, R.; Marten, A. *J. Geophys. Res. A* **1987**, *92*, 15003.
- [184] Conrath, B. J.; Gautier, D.; Lindal, G. F.; Samuelson, R. E.; Shaffer, W. A. *J. Geophys. Res.* **1991**, *96*, 18907.
- [185] Mahaffy, P. R.; Niemann, H. B.; Alpert, A.; Atreya, S. K.; Demick, J.; Donahue, T. M.; Harpold, D. N.; Owen, T. C. *J. Geophys. Res. E* **2000**, *105*, 15061.
- [186] Owen, T.; Mahaffy, P. R.; Niemann, H. B.; Atreya, S.; Wong, M. *Astrophys. J.* **2001**, *553*, 77.