

文章编号：1006-6616 (2003) 01-0085-06

现代核分析技术在资源环境研究中的应用

韩松, 贾秀琴, 董金泉

(中国科学院高能物理所, 北京 100039)

摘要：现代核分析技术是当今核科学的一个重要领域，是现代科学和高新技术发展中应用非常广泛的研究手段。本文论述了多种核分析技术，诸如同步辐射 X 荧光分析，源激发 X 射线荧光分析，裂变径迹技术，中子活化分析等对单个流体包裹体，矿物学，热液成矿作用，构造活动，蛇绿岩的形成环境以及大气环境等学科的应用研究。

关键词：核分析技术；裂变径迹；中子活化；资源环境

中图分类号：TL99

文献标识码：A

0 引言

随着现代科学技术的进步，新型的用于资源环境研究的分析测试仪器在最近十年里相继推出，使得地球化学定量研究发展的步伐不断加快，对成分分析要求日趋严格，元素的检测限一再降低，并逐步向微区、微量，乃至原位微量分析的方向前进。并且不再满足于单纯给出含量，而要求对岩石或矿物中的元素分布，其相互关联，以及对化学形态有所了解。现代核分析技术是一门以粒子与物质相互作用、核效应与核谱学等为基础，由多种方法组成的现代技术，具有众多常规非核技术无可替代的特点，例如高灵敏度、高分辨率、抗干扰性强、高准确度等，为自然科学的深入发展提供了可靠的基础。已逐步在地学和环境研究中显示出其不可替代的作用。

目前我们所采用的核分析手段主要包括同步辐射 X 荧光分析，中子活化分析，正电子湮没技术，慢正电子束流技术，穆斯堡尔谱学，高能分辨 X 射线能谱分析，裂变径迹技术，质子激发 X 荧光 (PIXE)，X 荧光 (XRF)，隧道扫描电镜等方法。

1 同步辐射 X 荧光分析技术 (SRXRF)

高能物理所于 1989 年建成同步辐射装置并开展了同步辐射 X 射线荧光分析。这是一种重要的分析元素和含量的方法。

SR光源具有高强度、高准直性、偏振性好等特征。用此光源测试时其灵敏度和空间分辨率好,而且对样品无污染无破坏,样品可重复使用,可同时给出几十种元素含量,测试精度高,检测限可达 $10^{-10} \sim 10^{-12}$,是一种无损而具有较低检测限的技术,并可进行微区测试,可对单矿物中的微量元素分布和其规律性进行研究,如配合主元素的温压计的研究,还可探索研究矿物中的微量元素的温压计技术。

目前,一些地质学者应用同步辐射分析对单个流体包裹体进行研究,并已取得了一些成果。

单个流体包裹体因其形成过程中被密封于晶体生长缺陷内,由于它与主矿物晶体几乎不发生物质交换和化学反应,因此相当完整的记录和保存了矿物形成时的物理化学信息。它的成分一般代表其形成时流体的原始组成,因此对单个流体包裹体的研究越来越受到重视,被广泛地应用于地学的各个领域,对于了解成矿机理,矿床成因,指导找矿,尤其在石油勘探方面具有很重要的意义。

我所的同步辐射X射线荧光微探针经过改造可以提供 $10\mu\text{m}$ 空间分辨率的条件。X射线形貌学实验站还可应用于矿物的晶体形态,动态变化,应变,结构相变及超晶格结构的研究。这些目前还处于探索阶段。

2 X射线荧光分析技术(XRF)

源激发X射线荧光分析是将样品放在X射线荧光谱仪上进行测量,再将测量数据用计算机处理,并用基本参数进行计算,最后给出分析结果。该分析技术具有不破坏样品,对样品的形状大小和材料没有特殊要求的特点。整个过程可在大气中进行,局限于半定量分析。其相对分析极限为 $\mu\text{g/g}$ 。绝对探测极限达 $1\text{ng} \sim 0.1\text{ng}$ 。分析误差在 $1\% \sim 10\%$ 范围内。可以多元素同时测量,可分析的元素:S-Bi。

对于一些珍贵的岩石和矿物样品,不破坏样品而又想测得主元素和微量元素,X射线荧光分析无疑是一种非常好的分析方法。

3 裂变径迹法(SSNTD)

3.1 原理

裂变径迹技术是基于矿物中裂变径迹的退火规律获取地质热历史信息的一种核技术。具有其他方法不可替代的特点,其主要作用在于不仅可测定热事件的发生时代,而且能够恢复热演化历史,提供时间与温度间的连续变化关系。

裂变径迹对热事件特别灵敏,它只在热的作用下发生退火,即加热为受到辐射损伤的晶格提供了能量,促使被移位了的原子返回到原来的位置,导致辐射损伤不同程度地愈合,表现为径迹缩短直至完全消失。裂变径迹的退火发生在矿物晶格内部,故除了足够强的热事件外,其他因素(包括化学环境)几乎不影响裂变径迹的稳定性,这些特点是十分独特的。裂变径迹年龄反映的是热事件时代,不同来源、不同成因的同种矿物经同一热过程全退火后,具有相一致的裂变径迹年龄。在获得热事件发生的时代的同时,还可得到热历史信息,换言之,可相当于时间上连续的地质温度计。裂变径迹法的这些特点,决定了它在地质各个领域研究中解决实际问题的能力和前景。

3.2 裂变径迹法在热液金成矿作用研究中的应用

裂变径迹法研究热液成矿作用的原理与优势

我国具有丰富的金矿产，金矿开发与利用是我国国民经济的重要产业。确定热液矿床成矿时代及成矿热历史，是矿床地质研究必不可少的重要内容，Wagner 等指出^[1]，“现在不是缺乏矿床形成的理论，而是缺乏时间与温度变化对这些理论的制约”。然而，这正是长期以来困惑地质工作者的问题，加强裂变径迹定年的研究和应用，将为解决该问题带来希望。将裂变径迹技术应用于矿床地质领域，可推动热液金矿地质研究和找矿实践，提高找矿效果和经济效益。

矿物中裂变径迹的稳定性主要与温度有关。温度超过某一量值后，裂变径迹发生部分退火甚至全退火。裂变径迹时钟的启动，与最近的热事件有关，即裂变径迹年龄反映的是热事件年龄。矿区成矿时代是确定矿床何时形成以及何种岩石有生成联系的基本因素。热液矿床的最大特点就是由各种热液活动所形成，据热液温度的高低，一般划分为高温热液矿床（ $> 350^{\circ}\text{C}$ ）、中温热液矿床（ $350^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）和低温热液矿床（ $200^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）。热液流体对成矿地质过程起主导作用，流体的含量与运移主要受热演化的控制。因此，裂变径迹定年法在理论上可适用于研究热液矿床的成矿时代。

由于不同的矿物具有不同的裂变径迹封闭温度，所以，不同矿物的裂变径迹年龄所代表的地质意义不同。例如，磷灰石和锆石全退火年龄，反映的是热液活动温度分别在 120°C 和 250°C 时的时代。另一方面，矿物的裂变径迹年龄与其经历的热过程（温度变化方式或热历史）有关，因为裂变径迹年龄是据矿物的裂变径迹面密度求出的，而径迹面密度不仅反映径迹聚集的时间范围，而且反映所经历的温度—时间路径。

3.3 裂变径迹法在构造带研究中的应用

现代造山带研究强调造山过程及其动力学特征，构造热演化历史是其重要研究内容，而年代学起着决定性作用。许多构造问题长期争论不休，很大程度是年代的不确定所致，将构造地质学与年代学的研究紧密结合已成必然，因此，产生了一门新学科——构造年代学。然而，构造带岩石由于受构造热事件影响而发生不同程度的蚀变或变质，其中同位素系统的封闭性会受到不同程度的破坏或扰动，加之不同来源、不同成因的同种矿物具有不同的时代，造成常规同位素方法确定构造发生时代的困难。裂变径迹的退火发生在矿物晶格内部，除了足够强的热事件外，其他因素（包括化学环境）几乎不影响裂变径迹的稳定性。裂变径迹年龄反映的是热事件时代，不同来源、不同成因的同种矿物经同一热过程全退火后，具有相一致的裂变径迹年龄。造山带构造活动必然伴随着热异常过程（热事件），所以，裂变径迹技术理当用于构造年代学研究领域。

诸如主要断裂带构造活动的发生时间和构造活动期次，区域构造年代学时空格局；断裂带及其相关构造单元在不同时间与热状态的关系；主要深大断裂带控制的地块隆升速率、隆升强度、剥蚀程度以及各断裂带的水平断错距离和走向剪滑距离。

4 中子活化法（NAA）

4.1 原理

中子活化是核分析方法的一种，是用一定能量和流强的中子轰击待测样品，然后测量核反应生成的放射性核素衰变时放出的瞬发辐射。

从原理上讲,活化分析是一种绝对分析法,但因放射性强度的绝对测量比较麻烦,核反应截面、中子注量率以及测量效率不易准确测出,所以在分析中很少使用绝对法,而采用相对法。所谓相对法是配置已知量的标准或已知定值的标准参考物,在相同的条件下照射和测量,通过比较试样与标样中待测元素的放射性活度,即可计算出待测样品的含量。

4.2 准确度、精密度、检出限与稳定性

中子活化分析中的误差可分为两种,一种为系统误差,即分析结果的准确度,另一种为统计误差,它决定分析结果的精密度,表示测量值围绕平均值的离散程度。

由于分析采用相对法,同时测量试样与标样中待测元素的放射性活度,通过计算得出待测样品的含量。因此被测量的标样和试样形状和重量的差异也可引起误差。为了使试样与标样具有大致相同的计数率,我们一般根据岩石性质不同而称取不同量的试样,以此来控制测量系统的死时间,那么对于由于计数率不同引起的计数损失,也可以进行校正。另外我们还采取对弱放射性样品增加收集时间的方法来尽量减少统计误差。

照射样品所用反应堆的中子注量率较高以及测量使用的高纯锗探测器的探测效率高,因此它们对地质样品中的稀土和微量元素均具有较高的分析灵敏度。INAA 在测量岩石和矿物的稀土和微量元素时,其测定检出限完全可以达到测定超基性岩,基性岩,变质岩,沉积岩以及一些单矿物的要求(表 1)。

表 1 INAA 法测量岩石和矿物样品的检出限 (10^{-6})

Table 1 Detection limit of INAA for rocks and minerals

元素	探测极限	元素	探测极限	元素	探测极限
La	0.0294	Cr	1.22	Mo	0.389
Ce	0.126	Mn	9.51	Ag	0.263
Nd	0.264	Fe	100	Sb	0.0194
Sm	0.0117	Co	0.124	Cs	0.0354
Eu	0.0268	Ni	8.52	Ba	5
Tb	0.00124	Zn	14.1	Hf	0.0219
Yb	0.00777	As	0.215	Ta	0.0227
Lu	0.00192	Se	0.0188	W	0.178
Na	48.8	Rb	4.31	Au	0.000704
K	200	Sr	1.88	Th	0.05
Sc	0.07	Zr	30	U	0.02

从表 1 中可以看出,我们实验室分析地质样品中以 La、Sm、Eu、Sc、Cr、Ta、Th、Hf 等元素灵敏度较高和相对误差较小,其次是 Ce、Tb、Yb、Lu、Ba、Cs、Au,再次为 Nd、Rb、Sb、U,而 Zr、Mn、Zn、Ag、Se、Sr 等元素只有在含量较高时才能得到较好的结果^[2]。而超镁铁岩的稀土元素测量可以采用破坏中子活化分析(RNAA)法^[3]。

4.3 在蛇绿岩研究中的应用

在蛇绿岩研究中,判断蛇绿岩形成环境是一个重要的课题,有许多玄武岩的判别图可供选用。据我们研究,有些元素容易受蚀变作用的影响,用这些元素构成的判别图会得出不可靠的结果。因此我们认为,在众多的微量元素中 Th、Ta、Hf 这 3 个元素在蛇绿岩研究中作用很大,尤其是 Th/Ta 比值是判断蛇绿岩形成环境的一个非常有用的指标。Ta、Th、Hf 有类似的中等电离式(5.7~7.7),是不活动元素,在蚀变过程中比较稳定,Ta、Hf 的离子半径

较小，属于高场强元素（HFSE），Th 则由于离子半径较大，属于（高电价）大离子亲石元素（LILE），在陆壳中相对富集。因此，Ta - Th - Hf 图是十分有用的。而上述 3 个元素由于受干扰元素影响较小，测试精度较高，这对于研究蛇绿岩的形成环境是很有利的。笔者曾于 1998 年考察过加拿大岛湾（Bay of Islands）的蛇绿岩。该蛇绿岩长期被当成产于大洋扩张脊 MORB 的代表。因从岩石组合，堆晶岩层序以及部分微量元素指标都得出它产于洋中脊的结论。研究表明，岛湾蛇绿岩上部的熔岩，岩墙和侵入岩都发生了不同程度的变质作用，所以很多元素都不能做为可靠的地球化学指标。在相对不活动元素中熔岩和岩墙亏损 Ta、Th/Ta 比值在 3 ~ 5 之间^[4]，而 MORB 的 Th/Ta = 0.75 ~ 2。在图 1 中，岛湾样品落在消减带之上的（SSZ）区，而不在洋中脊玄武岩或板内玄武岩范围。此外，岛湾熔岩的 La/Ta 比值也较高，在 30 ~ 40 之间，相应的 MORB 为 10 ~ 20。Jenner 等研究发现^[5]，岛湾蛇绿岩相对 Th 和 La 来说 Nb 有明显的亏损。Nb 和 Ta 亏损是在消减带之上的（SSZ）环境喷出的特征，而非产于洋中脊环境。

4.4 在大气环境中的应用

大气环境污染已成为危害人类健康的一个很严重的问题。气溶胶浓度正在全球环境中普遍升高，特别是城市工业地区更为突出。人为的造成大气污染，因常叠加在自然来源中，往往很难鉴别。所以，研究大气污染问题，就必须测定气溶胶的化学元素组分。气溶胶具有以下特征：①在大气中浓度很小（ $\text{mg}/\text{m}^3 \sim \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），以及它所含的元素浓度很低（ $10^3 \sim 10^{-3} \text{ng}/\text{m}^3$ ），测定时要求选择灵敏度高、准确度好的方法；②气溶胶中含有大量的元素，其相互间有一定的相关关系，为了鉴别各个污染物的来源以及计算各个污染源的贡献率，需要进行多元素分析。③气溶胶中含有经高温灼烧过的碳质颗粒，较难完全溶解，而且还含有部分易挥发的元素，如 Hg、As、Se 等，因此要求用不破坏样品的分析方法才能准确测定其含量，仪器中子活化分析方法由于其灵敏度高、准确度好、适应性强，可不破坏样品同时测定四、五十种微量元素的含量，已成为研究大气污染问题的重要手段^[6]。

大体积高纯锗探测器的使用提高了仪器中子活化法在测量地质和大气样品时的精度，而采用 γ 谱分析程序和重峰解谱程序处理数据排除了干扰元素的影响；通过控制测量系统的死时间和改变收集时间减少了分析中的统计误差。仪器中子活化法的测定检出限完全可以达到测定岩石矿物和大气样品的要求。

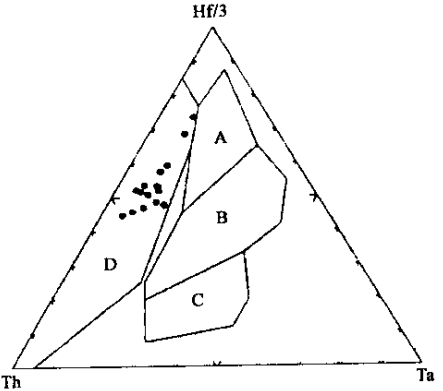


图 1 不同构造环境玄武岩的 Ta-Th-Hf 图

Fig.1 Ta-Th-Hf Diagram to determine the tectonic environment of basalts

A. 亏损的洋中脊玄武岩区；B. 富集的洋中脊玄武岩和板内玄武岩区；C. 板内玄武岩区；D. 消减带之上的（SSZ）区域

参 考 文 献

[1] Wagner G, Van Den Haute P. Solid Earth Sciences Library [M]. Dordrecht/Boston/London : Kluwer Academic Publishers. 1992.
 [2] 韩 松, 贾秀琴, 黄忠祥, 董金泉. 中子活化法在蛇绿岩研究中的应用 [A]. 见: 张旗主编, 蛇绿岩与地球动力

学研究 [C] . 北京 : 地质出版社 , 1996 . 89 .

- [3] 贾秀琴 , 韩 松 , 杨瑞瑛 , 黄忠祥 , 董金泉 . 地幔橄榄岩的 REE 破坏中子活化分析研究 [A] . 见 : 张旗主编 , 蛇绿岩与地球动力学研究 [C] . 北京 : 地质出版社 , 1996 . 93 ~ 96 .
- [4] Flthou D . Geochemical evidence for formation of the Bay of Islands Ophiolite above a subduction zone [J] . Nature , 1991 , 354 : 140 ~ 143 .
- [5] Jenner G A , Dunning G R , Malpas J et al . Bay of Islands and Little Port complexes , revisited ; age , geochemical and isotopic evidence confirm suprasubduction-zone origin [J] . Canad . J . Earth Sci . , 1991 , 28 : 1635 ~ 1652 .
- [6] 中国科学院高能物理研究所核分析实验室 . 中子活化分析在环境生物学和地学中的应用 [M] . 北京 : 原子能出版社 , 1992 .

APPLICATION OF ADVANCED NUCLEAR ANALYSIS TECHNOLOGY TO RESOURCE AND ENVIRONMENT

HAN Song , JIA Xiu-qin , DONG Jin-quan

(*Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100039 , China*)

Abstract : The modern nuclear analysis technique belongs to an important field of nuclear science and is a very useful research method for present-day sciences and high-new techniques . This paper discusses the application of different nuclear analysis techniques , such as Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analysis , X-ray Fluorescence Analysis , Fission Track Analysis and Neutron Activity Analysis , to study on the mineral , fluid inclusion , hydrothermal mineralization , tectonic activity , ophiolite , environment and so on .

Key words : nuclear analysis technique ; fission track ; neutron activity analysis ; resource and environment