

用放射化学中子活化方法研究 陨石中的 Os 和 Ru 同位素丰度

刘永忠 柴之芳

(中国科学院高能物理研究所,北京2732信箱,100080)

选择南丹、甕宁铁陨石经2mol/l H₂SO₄处理后的残渣,和吉林、洮南石陨石的金属相部分,以 Os、Ru 试剂(地球同位素丰度)为标准,用放射化学中子活化方法测定¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os 及⁹⁶Ru/¹⁰²Ru 的比值。实验全面考虑了在照射、分离、测量过程中各种因素对 Os 和 Ru 同位素丰度测定的影响。对¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os 的测量统计误差可控制在1%以内。实验结果表明,这4种陨石的¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os 和⁹⁶Ru/¹⁰²Ru 的比值与地球标准相比,不存在统计上有意义的同位素丰度比异常。

关键词 陨石 Os Ru 同位素丰度 放射化学中子活化

本世纪50—60年代就开始了陨石中同位素组成的研究,并试图发现同位素组成的异常,然而结果令人失望。在太阳系内存在的所有元素的同位素组成都是一样的。直到1973年,芝加哥大学的 Clayton 首先在 Allende 碳质球粒陨石的难熔包体中发现了氧同位素组成异常。其后 Lee, Wasserburg 等相继在 Allende 陨石包体中,发现了 Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Na、Sm、Kr、Xe 及 K 等元素的同位素组成异常。迄今为止,测定铂族元素 Os 和 Ru 同位素组成方面的工作还不多。1983年 Goel 和 Murty^[1,2]报道,他们发现了铁陨石中¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os 组成的异常,并以此提出了陨石中含有前太阳系微粒的概念。

Os 和 Ru 同位素组成的研究通常选用质谱法,如同位素稀释质谱法,以及较新的加速器质谱(AMS)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等。Os 和 Ru 各有7个天然稳定同位素,即¹⁸⁴Os、¹⁸⁶Os、¹⁸⁷Os、¹⁸⁸Os、¹⁸⁹Os、¹⁹⁰Os、¹⁹²Os、⁹⁶Ru、⁹⁸Ru、⁹⁹Ru、¹⁰⁰Ru、¹⁰¹Ru、¹⁰²Ru、¹⁰⁴Ru。由于¹⁸⁴Os 和¹⁹⁰Os、⁹⁶Ru 和¹⁰²Ru 的(n, γ)反应生成核素半衰期较长,活化截面较大,使得可用中子活化方法测定¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os 及⁹⁶Ru/¹⁰²Ru 丰度比,以寻找¹⁹⁰Os 和¹⁸⁴Os、⁹⁶Ru 和¹⁰²Ru 的组成异常。特别是¹⁸⁴Os 由于其天然丰度很小,仅为0.018%,连灵敏度很高的质谱方法都难以使测量的统计误差降得很低,但其中子活化截面很大,高达3000b^[3,4],从而有可能用 NAA 测量。

本工作旨在用中子活化方法研究陨石中的 Os 和 Ru 的某些同位素丰度比,即通过比较陨石中的 Os 和 Ru,与地球标准中 Os 和 Ru 的¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os、⁹⁶Ru/¹⁰²Ru 的丰度比值,来寻找 Os 和 Ru 相应同位素丰度的异常。

* 国家自然科学基金委员会资助项目;中国科学院核分析技术联合开放研究实验室资助项目

收稿日期:1991-08-12 收到修改稿收到日期:1992-04-07

1 实验方法

1.1 样品的挑选

南丹铁陨石属 III CD 群,通过液态熔融分离和冷却固体扩散等过程形成^[5,6]。切割两块重量分别为 11.6g、10.1g 的南丹铁陨石,经 2 mol/l H₂SO₄ 室温缓慢溶解后得到的残渣形态各异。按其颜色、比重、形状、是否磁性挑选出 6 个南丹样品用于第一次实验。

崑宁铁陨石属 IAB 群。同南丹铁陨石不同的是经历过风化过程,单质铁含量极少,在用稀硫酸溶解过程中无气体产生,溶液呈黄褐色。取样时切割一小块粉碎,再用稀硫酸溶解后作为一个样品。吉林、洮南陨石均属石陨石,均先选取一小块在玛瑙研钵中磨成粉末,用条形磁铁挑选出其磁性金属相部分,直接包好作为一个样品。崑宁、吉林、洮南陨石均作为第二次实验的样品。样品说明列入表 1。

表1 样品说明

编号	样品	质量/mg	样品特征
1	南丹1	74.06	黑色高密度磁性颗粒
2	南丹2	75.43	黑色高密度磁性颗粒
3	南丹3	20.65	浮在溶液表面银灰色粉末
4	南丹4	25.94	银白色低密度磁性薄片
5	南丹5	13.29	银白色低密度磁性薄片
6	南丹6	26.81	黑色高密度磁性颗粒
7	洮南	72.30	磁性部分
8	吉林1	139.79	磁性部分
9	吉林2	176.57	磁性部分
10	崑宁1	69.34	黑色磁性残渣
11	崑宁2	38.92	黑色磁性残渣
101	标准1		含 Os 7.65μg, Ru 10.04μg, MgO 基体
102	标准2		含 Os 15.3μg, Ru 17.56μg, Al ₂ O ₃ 基体
201	标准3		含 Os 0.1275μg, MgO 基体
202	标准4		含 Os 0.515μg, 滤纸基体

1.2 标准的制备

标准是指为测定陨石中¹⁹⁰Os/¹⁸⁴Os、⁹⁶Ru/¹⁰²Ru 比值而选定的地球上物质 Os 和 Ru 试剂。通常认为地球物体的 Os 和 Ru 同位素组成是不变的。Os 和 Ru 试剂为英国 JMC 公司生产的 (NH₄)₂OsCl₆ 和 (NH₄)₂Ru(H₂O)Cl₅。第一次实验用标准是将配制好的 (NH₄)₂OsCl₆、(NH₄)₂Ru(H₂O)Cl₅ 溶液分别滴加在 MgO 和 Al₂O₃ 基体上,与样品在相同条件下照射、放化分离和制源;第二次实验用标准是将 (NH₄)₂OsCl₆ 溶液分别滴加在超净滤纸和 MgO 基体上,与样品一起照射、放化分离和制源。所有标准与样品源的几何形状完全一致。

1.3 照射

样品与标准均用铝箔包好,编号,然后再包在一起同时照射。第一次实验中子注量率 $\varphi = 5.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,照射时间为 54h。第二次实验中子注量率 $\varphi = 9 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,照射时间为 50h。

1.4 放化分离

第一次实验样品冷却4d,第二次实验样品冷却7d。利用 OsO_4 、 RuO_4 极易挥发的特性,采用蒸馏方法分离。

照射后的样品首先各滴入1mg Os 和 Ru 的载体,红外灯下烘干;而后加 Na_2O_2 、 NaOH , 650°C 下碱熔,饱和高锰酸钾溶液作氧化剂;弱碱性条件下用 Na_2S 吸收;将生成的 OsS_2 、 RuS_2 沉淀收集在小的滤纸片上制源,几何形状与标准源保持一致。

分离过程中:(1)蒸馏时,通过调压器控制电炉加热温度,避免加热过快使一些元素随气流带出^[7];(2)使用同一套仪器连续分离数个样品,应特别考虑到记忆效应(交叉沾污)。可先做仪器中子活化分析,确定 Os 和 Ru 含量,定出分离顺序。

1.5 测量及数据处理

探测器为高效率的 $\text{Ge}(\text{Li})$ 探测器,采用铅屏蔽。多道系统配有 IBM PC 微机进行操作和数据处理,整个谱仪性能稳定。正常条件下,无显著漂道现象。测量时,样品及标准放置的几何位置严格一致。

2 结果和讨论

2.1 样品的预处理及挑选

整个实验过程中严格操作,避免引入干扰元素,尤其是 Ba、Sb 和 Ir。它们引入后经照射生成的 ^{124}Sb 和 ^{194}Ir ,将对 ^{185}Os 646.1 keV 能峰产生干扰;生成的 ^{131}Ba 将对 ^{97}Ru 215.7keV 和 ^{103}Ru 497.08 keV 的能峰产生干扰;陨石样品中 U 含量极微,铁陨石中 U 含量为 $(0.003-0.3) \times 10^{-9}$ ^[8],所以照射后经裂变产生的 ^{103}Ru 可忽略;取样重量要适量,过多有可能产生自屏蔽现象,然而如量太少,且 Os 和 Ru 含量低,可能使实验值统计误差增大,所以一般取样量为 10—150mg。

2.2 标准制备

考虑标准应尽可能与样品中 Os 和 Ru 含量相当,同时制备几种 Os 和 Ru 含量不同的标准,以避免标准和样品在测量时因计数率和死时间相差很大,影响测量值;考虑基体效应与样品不同,第一次实验选取了 MgO 和 Al_2O_3 作基体,第二次选滤纸和 MgO 作基体,结果表明,本实验条件下不同基体不同的 Os、Ru 含量不会对 $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ 、 $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 比值产生严重影响。

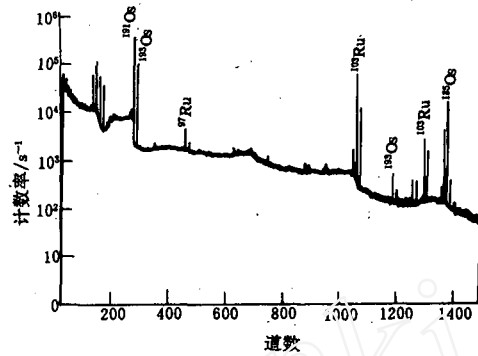
2.3 照射过程

反应堆中子谱随时间和照射位置不同而变化,要求样品和标准包在一起,同时照射。为避免自屏蔽现象,样品采用薄样且数量不宜过多。

2.4 放化分离

提高去污效率,干扰核素存在将影响测量本底,特别是 ^{124}Sb 和 ^{194}Ir 对 ^{185}Os 646.1 keV 能峰干扰很大。为避免记忆效应,分离中考虑了分离顺序,防止交叉沾污导致的 Os 和 Ru 同位素组成偏差。因为不同陨石中 Os 和 Ru 含量范围极大,例如铁陨石中 Os 含量为 $(0.2-52.3) \times 10^{-6}$ ^[9],或 $(0.0045-86) \times 10^{-6}$ ^[10];铂族元素具有分布的不均匀性^[11],即使同一陨石中 Os 和 Ru 含量范围仍很大,同一铁陨石的残余相中 Os 的变化范围可达 1—3 个数量级^[2]。

经过放化分离后,测出的 γ 谱示于图1。由图1看出,只存在 Os 和 Ru 谱线及少量的天然放射性谱线。而在 ^{191}Os 129.4keV, ^{185}Os 646.1keV, ^{97}Ru 215.7 keV, ^{103}Ru 497.08 keV 能峰周围没有干扰峰的存在。

图1 样品经放射分离后的 γ 能谱图

2.5 测量结果

考虑计数效率不同引入的误差,要求标准与样品的几何形状、测量时的几何位置完全一致;考虑计数率不同引入误差,要求标准与样品死时间均小于10%;测量时为减小统计误差,采用铅屏蔽和增加测量时间。

由中子活化方法测出的数值是校正到停止照射时的活度比(即计数率之比),表2、表3分别列出第一次、第二次实验的测量结果。

中子活化分析的基本公式为:

$$a_t = 6.023 \times 10^{23} \varphi \cdot \sigma \cdot \theta \frac{W}{M} (1 - e^{-0.693t_i/T}) \cdot e^{-0.693t_d/T}$$

a_t 为 t 时刻经 t_d 衰变后的放射性活度; t_i 为照射时间; φ 为中子注量率; T 为半衰期; σ 为反应截面; θ 为靶核素丰度; W 为样品质量, M 为原子量。

核素放射性活度 a_t 与某一能量计数率的关系为: $a_t = \frac{I}{\eta \cdot k}$, η 为探测器的效率, k 为该能量的分支比。

由于标准与样品在相同条件下照射和测量,于是有:

$$\frac{(I_1/I_2)_{\text{样品}}}{(I_1/I_2)_{\text{标准}}} = \frac{(\theta_1/\theta_2)_{\text{样品}}}{(\theta_1/\theta_2)_{\text{标准}}}$$

I 为核素某一能量 γ 射线计数率。假如样品与标准同位素丰度相同,则比值为1。

取每次实验中两个标准的平均值为标准值,样品的比值与标准比值之比列入表4。它显示了样品对标准的偏离程度。表2和表3列出了90%可信度时的统计误差。第一次实验的第二次测量 $^{181}\text{Os}/^{185}\text{Os}$ 的统计误差可控制在1%以下, $^{97}\text{Ru}/^{103}\text{Ru}$ 可达3%—4%。由于 ^{97}Ru 的 T 较小,仅为2.3d,第一次实验的第二次测量冷却9d,时间较长,故统计误差较大,对 $^{97}\text{Ru}/^{103}\text{Ru}$ 比值不做记录。同样原因放弃第二次实验中对 $^{97}\text{Ru}/^{103}\text{Ru}$ 的测量。

南丹陨石的6个样品及邕宁、洮南、吉林等5个样品的 $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ 、 $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 比值与标准相比的最大相对偏差分别为5%与10%(见表4样品3、5和样品1)。考虑测量统计误差,尤其是 $^{97}\text{Ru}/^{103}\text{Ru}$ 活度比的误差达3%—4%,认为均无统计上有意义的 ^{190}Os 、 ^{184}Os 及 ^{96}Ru 、 ^{102}Ru 同位素丰度异常。

表2 第一次实验测量结果

编 号	$^{191}\text{Os}/^{185}\text{Os}$ 活度比		$^{97}\text{Ru}/^{103}\text{Ru}$ 活度比
	第一次测量	第二次测量	
1	$37.0 \pm 1.1\%$	$38.5 \pm 0.7\%$	$1.15 \pm 3.7\%$
2	$36.7 \pm 0.9\%$	$38.1 \pm 0.8\%$	$1.16 \pm 2.6\%$
3	$37.4 \pm 1.1\%$	$39.0 \pm 0.7\%$	$1.21 \pm 2.6\%$
4	$35.2 \pm 2.4\%$	$37.2 \pm 0.8\%$	$1.27 \pm 2.2\%$
5		$35.4 \pm 0.9\%$	
6		$37.5 \pm 0.8\%$	
101	$36.2 \pm 0.8\%$	$37.5 \pm 0.4\%$	$1.27 \pm 0.3\%$
102	$36.8 \pm 0.8\%$	$37.0 \pm 0.6\%$	$1.29 \pm 0.8\%$
南丹平均值	$36.6 \pm 2.3\%$	$37.6 \pm 1.9\%$	$1.20 \pm 5.6\%$
标准平均值	$36.0 \pm 1.1\%$	$37.3 \pm 0.7\%$	$1.28 \pm 0.9\%$

表3 第二次实验测量结果

编 号	$^{191}\text{Os}/^{185}\text{Os}$ 活度比	平均值
7	$37.1 \pm 1.9\%$	$37.1 \pm 1.9\%$
8	$36.9 \pm 1.7\%$	$37.2 \pm 2.3\%$
9	$37.5 \pm 1.6\%$	
10	$35.7 \pm 2.3\%$	$35.9 \pm 4.7\%$
11	$36.1 \pm 4.1\%$	
201	$37.4 \pm 1.5\%$	$37.3 \pm 1.9\%$
202	$37.1 \pm 1.2\%$	

表4 样品 $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ 、 $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 相对于标准的比值

编 号	$^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$		$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$
	第一次测量	第二次测量	
1	1.03 ± 0.016	1.03 ± 0.01	0.90 ± 0.03
2	1.02 ± 0.014	1.02 ± 0.01	0.91 ± 0.03
3	1.04 ± 0.016	1.05 ± 0.009	0.95 ± 0.03
4	0.98 ± 0.026	1.00 ± 0.01	0.99 ± 0.02
5		0.95 ± 0.01	
6		1.01 ± 0.01	
7	1.00 ± 0.02		
8	0.99 ± 0.02		
9	1.01 ± 0.02		
10	0.96 ± 0.03		
11	0.97 ± 0.04		

3 结 论

实验全面考虑了在样品挑选、标准制备、照射、分离和测量过程中,各种因素对 Os 和 Ru 同位素丰度的影响,这些因素是产生实验误差的来源。对于一些明显的容易避免的因素造成的误差,我们进行了周密的考虑,采取了相应措施加以消除或降低至最小值。对于那些可能存在,但并不明显的因素造成的误差,进行了条件实验:标准中不同 Os、Ru 含量和不同基体对测量值的影响可以忽略。因此,我们认为本实验条件下,总的实验误差主要来自测量时的计数统计误差。

第一次实验中标准1、2的 $^{191}\text{Os}/^{185}\text{Os}$ 和 $^{97}\text{Ru}/^{103}\text{Ru}$,第二次实验中标准3、4的 $^{184}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 平行性相当好。从实验的整个过程看,这表明实验方法是可靠的(见表2、3)。第一次实验的两次测量值有很好的重复性,证明实验使用的 γ 谱仪系统是稳定可靠的。

用该方法进行的两次实验,未发现所测陨石中 Os 和 Ru 同位素组成异常,可能与所选择的样品有关:一方面可能的确不存在异常;另一方面,可能存在局部的异常,而由于取样量相对大,使这种异常被均一化了。Begemann^[12]认为:陨石中有这样一种微粒,它带有个别核合成过程的特征,表现为元素同位素组成的异常。但如果微粒太大,这一异常就会被均一化,往往是大的微粒具有正常的组成,小的微粒却具有大的异常。

总之,用中子活化方法考查陨石中 Os 和 Ru 同位素丰度是可行的,但需要在样品选择、取样量和测量方面做进一步改进。挑选陨石中具有母源物体原始特征的部分,减小样品取样量和测量时的计数统计误差为该方法进一步努力的方向。

中科院地化所王道德研究员和北京天文台赵士英同志提供了珍贵的陨石样品,并作了有益的讨论,谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Goel P S, Murty S V S. Presolar Grains in Microinclusions of Iron Meteorites. *Adv Space Res*, 1983, 2(12): 13.
- 2 Goel P S. Variable $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ Ratio in Acid Residues of Iron Meteorites. *Proc Indian Acad Sci (Earth Planet Sci)*, 1987, 96(2): 81.
- 3 Anders E, Grevesse N. Abundances of Elements; Meteoritic and Solar. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 197.
- 4 Weast R C, Astle M J, Beyer W H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 67th Edition. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc. 1986. B377.
- 5 欧阳自远, 佟武, 周景良. 三块铁陨石的矿物成分及形成条件的研究. *地质科学*, 1964, (3): 241.
- 6 王道德, 麦尔文 D J, 沃森 J T. 中国某些铁陨石的化学分类. *地球化学*, 1983, (2): 109.
- 7 柴之芳, 海尔. 用无同位素载体放射化学分离活化分析法测定 $^{184}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 比值. *分析化学*, 1986, 14(2): 124.
- 8 欧阳自远. *天体化学*. 第1版. 北京: 科学出版社, 1988. 226.
- 9 Ryan D E, Holzbecher J, Brooks R R. Rhodium and Osmium in Iron Meteorites. *Chemical Geology*, 1990, 85: 295.
- 10 Pernicka E, Wasson J T. Ru, Re, Os, Pt and Au in Iron Meteorites. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1717.
- 11 Chai Zhifang. Neutron Activation Analysis of Platinum Group Elements as Indicators of Extraterrestrial Materials. *Isotopenpraxis*, 1988, 24(7): 257.
- 12 Begemann F. Isotope Abundance Anomalies and Early Solar System (Some) Facts and (Some) Implications. *Prog Part Nucl Phys*, 1986, 17: 349.

STUDY ON ISOTOPIC ABUNDANCE OF OSMIUM AND RUTHENIUM IN METEORITES BY RNAA

LIU YONGZHONG · CHAI ZHIFANG

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, P. O. Box 2732, Beijing, 100080*)

ABSTRACT

The ratios of $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ and $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ for the residues of the Nandan and the Yongning iron meteorites, as well as for the metal phases of the Jilin and the Taonan stone meteorites, are determined by RNAA. Before that, Nandan and Yongning iron meteorites are pretreated by dissolution in 2 mol/l H_2SO_4 . All factors affecting Os and Ru isotopic abundances during the processes of irradiation, separation and measurement have been taken into consideration. The statistical errors of measurement for the ratio of $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ can be controlled to be less than 1%. The experimental results indicate that the statistically significant anomalies affecting isotopic $^{190}\text{Os}/^{184}\text{Os}$ and $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ abundance have not been found relative to commercial Os and Ru chemicals.

Key words Meteorites Os Ru Isotopic abundance RNAA