第3卷 第3期 空间科学学报 Vol. 3, No. 3
1983 年 7 月 CHINESE JOURNAL OF SPACE SCIENCE July, 1983

铁陨石中若干元素的仪器中子活化分析及其化学分类

丁锡祥 张向东
（中国科学院原子能研究所）
周小霞 欧阳自远
（中国科学院地球化学研究所）

摘 要

本文采用堆中子和超硼中子活化方法对 Mundrabilla、浙江宁波、湖北黄陵、河北商都、广西南丹、贵州董岭、四川乐山、广西邕宁、新疆准噶尔等九个铁陨石和吉林陨石的金属颗粒作了分析，测定了 Ge, Ga, Ir, Ni, Au, As, Cu 和 Co 等八个元素的含量．并对九个铁陨石作了化学群的分类，它们分别属于 IAB, IIIAB, IIICD 和 IVA 群．南丹和董岭铁陨石的化学组成极为相似，它们可能是"成对"的铁陨石．

一、引 言

铁陨石是最常见的一种球外物质，它是太阳星云凝聚的产物，或是星子与行星体由于内部分异、调整形成的核部物质，因而测定铁陨石的微量元素、划分铁陨石的类型、研究铁陨石的成因，将为探讨太阳星云的凝聚和行星体的演化提供重要论证[1,2]．

中子活化分析是目前测定球外物质中微量元素含量的最灵敏方法之一．由于高效率、高分辨 Ge(Li) 探测器的采用及计算机技术的应用，扩大了仪器活化分析的应用范围，而超硼中子活化更提高了强共振核素和靠阈反应测定核素的分析能力，改善了这些核素测定的精密度和探测极限．本工作采用全堆中子和超硼中子活化方法对澳大利亚的 Mundrabilla 铁陨石、浙江宁波、湖北黄陵、四川乐山、新疆准噶尔、河北商都、广西邕宁、南丹，贵州董岭铁陨石、吉林陨石的金属颗粒和磁性颗粒作了分析，测定了 Ge, Ga, Ir, Ni, Au, As, Cu 和 Co 八个元素的含量，并对它们作了化学群的分类．

二、实 验

1. 样品和标准

样品情况如表 1 所示．取样时凡块状样品用碳钢铲切取一小块，碎屑状样品拣取适

本文于 1982 年 12 月 2 日收到．

表 1　供分析用的铁陨石样品

实验编号	名　称	形　状	实验编号	名　称	形　状
1	澳大利亚 Mundrabilla	块	7	广西邕宁	碎块
2	浙江宁波	块	8	广西南丹	车屑片
3	湖北黄陵	块	9	贵州董岭	车屑片
4	四川乐山	碎块	10	吉林陨石金属颗粒	金属相大颗粒
5	新疆准噶尔	碎块	11	吉林陨石磁性颗粒	约直径 1 毫米小颗粒
6	河北商都	车屑丝	12	参照样品 Conyon Diablo	块

量．取样后用棉纱擦拭表面，尽量打磨光，用丙酮反复清洗，再用去离子水冲洗，最后用乙醇洗涤，自然风干．称取约80毫克供分析使用．

标准采用高纯金属或氧化物配制成标准贮备液，根据样品元素的含量情况，再配制成一定浓度的单标准或混合标准溶液．用定量滴管吸取约30毫克滴于 ϕ10 叠厚 10 层的滤纸上，烘干备用．称取高纯金属镍丝约 3 毫克，高纯锗约 2 毫克直接用作标样．已经标定含镍为 1.13%、含镓为 116ppm 的 305 号铝合金和 Conyon Diablo 铁陨石同时用作参照标准．

2. 照射

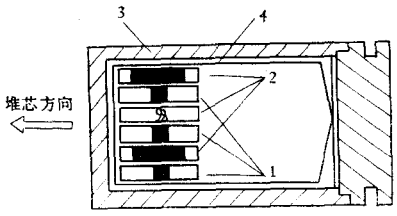
样品和标准混合包在一起，送入重水型实验堆水平孔道和垂直孔道中照射．短照样品和标准一律采用一至二层电容纸包装．考虑到水平孔道中子通量梯度的影响，样品和标准如图 1 所示排列，由气动快速传送装置送入重水型反应堆反射层水平孔道内，中子通量约 8×10^{12} 中子·厘米$^{-2}$·秒$^{-1}$．样品和标准间隔排列，中心对齐，使中心相对于堆心具有相同径向位置，以尽量减小由于通量梯度所带来的分析误差．样品和标准照射 5—10 分钟，停照后衰变 30 分钟至 60 分钟测定 Ge，衰变 5—10 小时测定 Ni，Ga，Cu，Ir，As 和 Au 等元素．

长照：将标准和样品均匀混叠，由铝箔包装，密封于照射铝罐中，送入反应堆中心孔道，中子通量 5×10^{13} 中子·厘米$^{-2}$·秒$^{-1}$，照射 4 小时，衰变 12 小时，分析 Cu，Ga，As 等元素，衰变 3—7 天后，分析 Au，Ir，Co 等元素。

吉林陨石金属颗粒和磁性颗粒部分，其活化后的 γ 能谱有强的 Na^{24}，Mn^{56}，使待测元素的分析变得困难．对这两个样品采用超硼中子辐照，利用氮化硼作为屏蔽体，壁厚两毫米．样品和标准同时混合装在氮化硼盒内，再密封于照射铝罐中，送入反应堆中心孔道照射 6—8 小时，停照后衰变 1—2 天后进行测量．

3. 水平孔道通量梯度

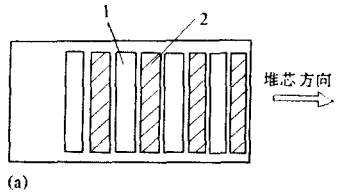
由于样品和标准的形状不同及在照射盒内所处位置的差异，通量梯度会给分析带来误差．利用氯标准对照射位置的径向通量梯度作了测定．氯标排列方式如图 2(a)，所得结果如图 2(b) 中的曲线 I 所示，可见径向位置相差 10 毫米通量变化约 9%．如将氯标按图 1 方式排列，保持径向距离不变，其结果如图 2(b) 中曲线 II 所示，说明保持径向距离而横向位置差异不产生通量梯度问题。



1——样品
2——标准
3——聚酰亚胺"跑兔"盒
4——密封聚乙烯小瓶

图 1 短照"跑兔"截面图

Fig. 1 Profile of short-time irradiated "rabbit system"

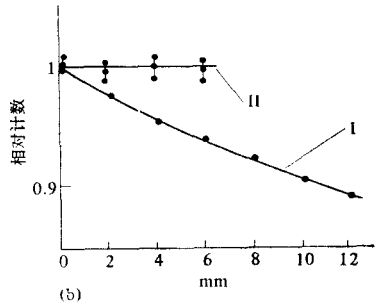


(a)

1——空白填料，2——氯标准

图 2(a) 氯标排列方式

Fig. 2 (a) Arrangement of Cl standards



(b)

图 2(b) 相对通量梯度分布曲线

Fig. 2 (b) Curve of relative flux gradient

4. 方法的精密度

利用广西邕宁铁陨石样品，分别取样六份，分三次照射，按本实验条件冷却、测量和计算，所得方法精密度列于表 2 中.

表 2 中子活化分析法测定邕宁铁陨石的精密度

元 素	Ge	Ga	Ir	Ni*	Au	As	Cu	Co*
含量 (ppm)	558	94	4.6	6.5	1.53	12.2	127	0.44
精密度**(±%)	16	11	11	10	13	12	13	10

* 元素含量为百分含量.

** 精密度$=\frac{st}{x\sqrt{n}}\times 100\%$，其中 s——均方偏差，x——数据平均值，n——测量次数，t——取自由度为 5，置信度为 95% 时斯图登特值.

5. 测量

长照样品测量在 136 厘米^3 同轴 Ge(Li) 探测器上进行，对 Co^{60} 1332keV 能量分辨为 2.0 keV，由 SCOPIO-3000 多道计算机系统完成数据获取和数据处理，谱分析由 CLASS 语言编写的 SPECTRAN 程序进行，宽行打印输出结果. 短照样品测量在 130 厘米^3 同轴 Ge(Li) 探测器上进行，对 Co^{60} 1332keV 能量分辨为 1.9keV，由 S-40 多道计算机系统进行数据获取和数据处理，由 FORTRAN 语言编写的 SPECTRAN-F 程序进行谱分析，终端打印输出.

三、结果和讨论

十一块样品的中子活化分析平均结果列于表 3，其中 10 号，11 号样品是超硼中子活化结果.

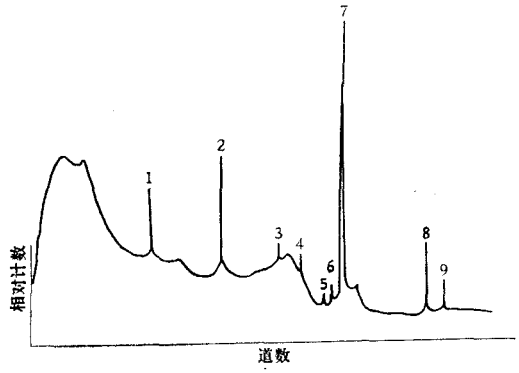
1. 超硼中子活化

采用超硼中子活化辐照，利用超硼范围高共振截面测定核素的放射性相对于近似 $1/v$ 截面的干扰核素的放射性有明显增强，提高了分析的选择性. 本工作中 Na^{24}, Mn^{56} 等这些元素生成反应具有低的共振积分对热中子截面比 (I/σ_{th}). 超硼活化可以压低它们的放射性，从而使 I/σ_{th} 较高的元素如 Ga, As, Au···等的分析精密度和探测极限有不同程度的改进，提高了阈反应测定核素（如 Ni）的分析能力.

表 3　十一块样品的中子活化分析平均结果

元素 \ 编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	305*
名称	Mundrabilla	宁波	黄陵	乐山	准噶尔	商都	邕宁	南丹	董岭	吉林金属颗粒	吉林磁性颗粒	铝合金
Ge(ppm)	211	—	—	57	29	28	558	315	314	59	—	—
Ga(ppm)	62	2.5	2.2	21	19	21	97	81	84	10	8·7	110
Ir(ppm)	1.0	2.3	3.2	4.4	0.29	6.0	4.5	1.7	1.7	—	—	—
Ni(%)	7.2	8.6	8.5	9.0	9.5	7.7	6.5	7.0	7.3	5.9	4.5	1.04
Au(ppm)	1.43	1.00	0.57	1.43	1.69	0.56	1.53	1.39	1.47	0.96	0.77	—
As(ppm)	16.1	4.8	2.3	15.7	14.6	3.8	12.3	12.3	12.3	10.9	9.4	—
Cu(ppm)	82	116	123	276	108	137	128	135	146	98	111	—
Co(%)	0.50	0.40	0.37	0.44	0.55	0.48	0.44	0.45	0.45	0.49	0.36	—

* 文献测定值为 1.13% (Ni), 116ppm(Ga)



1——511.0keV ^{64}Cu,　2——846.7keV ^{56}Mn,　3——1098.6keV ^{59}Fe
4——1173.1keV ^{60}Co,　5——1291.5keV ^{59}Fe,　6——1332.4keV ^{60}Co
7——1368.4keV ^{24}Na,　8——1731.6keV ^{24}NaD,　9——1810.7keV ^{56}Mn

图 3　有硼屏蔽的吉林陨石磁性小颗粒 γ 能谱

Fig. 3　B-shielded γ-spectrum of magnetic grain in Jilin meteorite

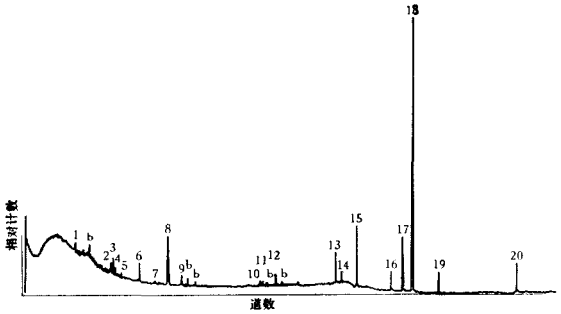
选用游泳池式轻水堆的硬中子谱孔道进行超硼活化 (BN 屏蔽)，而在重水堆重水反射层软谱孔道进行全堆谱中子活化. 待测核素相对于 $Na^{23}(n, \gamma)Na^{24}$ 的有利因子列于表 4. 有与没有硼屏蔽所得吉林陨石磁性小颗粒 γ 射线能谱分别表示在图 3，4 中，可见干扰核素 Na^{24} 在超硼活化其干扰程度有所抑制，改善了期望核素的测定.

表 4 超硼中子活化有利因子

核 素	Na^{24}	Cr^{51}	Fe^{59}	Mn^{54}	Co^{60}	Co^{58}	Cu^{64}	Ga^{72}	As^{76}	Mo^{99}	Ag^{109}	Sb^{122}	W^{197}	Au^{198}
有利因子 (Fa)	1	0.73	1.52	9.71×10^3	3.4	7.69×10^3	1.74	11.1	17.7	90.1	20.2	39.8	18.1	15.7

注 1 Mn^{54}, Co^{58} 为阈反应产物，其余为 (n, γ) 反应.

注 2 $Fa = \frac{R_B(Na)}{R_B}$, R_B 为硼比.



1——192.5keV ^{59}Fe, 2——293.6keV, 295.6keV, ^{194}Ir, ^{192}Ir, 3——308.4keV ^{192}Ir, 4——316.5 keV ^{192}Ir, 5——328.0keV ^{194}Ir, 6——411.8 keV ^{198}Au, 7——467.9keV ^{192}Ir, 8——511.0 ^{64}Cu, 9——559.2keV ^{76}As, 10——834.1 keV ^{72}Ga, 834.8keV ^{54}Mn, 11——846.7keV ^{56}Mn, 12——889.4keV ^{46}Sc, 13——1098.6 keV ^{59}Fe, 14——1120.3 keV ^{46}Sc, 15——1173.1 keV ^{60}Co, 16——1291.5 keV ^{59}Fe, 17——1332.4 keV ^{60}Co, 18——1368.4 keV ^{24}Na, 19——1460.7keV ^{40}K, 20——1731.6keV ^{24}NaD, b——本底

图 4 无硼屏蔽的吉林陨石磁性小颗粒 γ 能谱

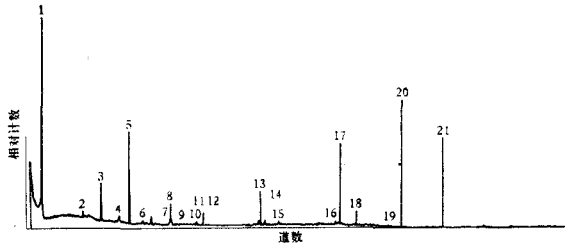
Fig. 4 B-unshielded γ-spectrum of magnetic grain in Jilin meteorite

2. 核素分析

图 5，6 分别表示广西邕宁铁陨石短照、长照 γ 能谱，除吉林陨石金属颗粒和磁性颗粒样品能谱外，其他铁陨石有大致类似的能谱.

锗 利用 $Ge^{74}(n, \gamma)Ge^{75}$ 及 $Ge^{76}(n, \gamma)Ge^{77}$ 反应同时测定生成核 Ge^{75}, Ge^{77} 的 264keV 能量，确定元素 Ge 的含量. 由于样品中 Co 含量较高，生成核 Co^{60m} 的 58.7keV 能量强度较大，为了提高 Ge 测定的灵敏度，须在停照后等待 Co^{60m} 适当冷却后开始样品测量较为适宜.

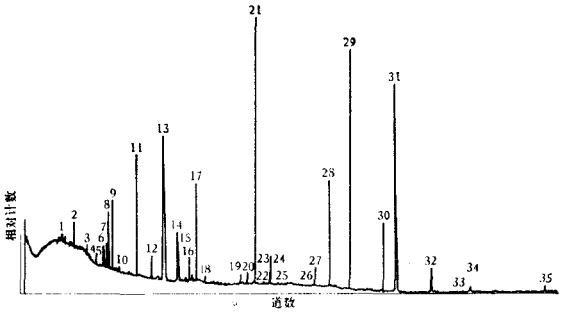
镓：生成核 Ga^{72} 的 834keV 和 630keV 两条能量均可用作对镓的定量，但 834keV 受 $Fe^{54}(n,p)Mn^{54}$ 反应生成核 Mn^{54} 的干扰，须用铁标准作干扰修正. 阈反应 $Ge^{72}(n, p)Ga^{72}$ 可能干扰 Ga^{72} 的测定. 在我们条件下，利用金-镉比和快热中子通量比，及 (n, p) 反应截面值，估算得 1 克 Ge 阈反应产生放射性等于 0.27 微克 $Ga^{71}(n, \gamma)$ 反应产生的放射性. 可见，Ge 阈反应产生对 Ga 的测定干扰可略而不计. 305 号铝合金测定值为 110ppm，与



1——58.7keV ^{60m}Co, 2——198.6keV ^{75}Ge, 3——264.6keV ^{75}Ge, 4——328.0 keV ^{194}Ir, 5——368.5keV ^{65}Ni, 6——411.8keV ^{198}Au, 7——508.0keV ^{65}Ni, 8——511.0keV ^{64}Cu, 9——559.2keV ^{76}As, 10——601.1keV ^{72}Ga, 11——609.3 keV ^{214}Bi, 12——630.1keV ^{72}Ga, 13——834.1keV ^{72}Ga, 14——846.9keV ^{56}Mn, 15——894.2 keV ^{72}Ga, 16——1098.6keV ^{59}Fe, 17——1115.4 keV ^{65}Ni, 18——1173.1keV ^{60}Co, 19——1291.5 keV ^{59}Fe, 20——1332.4 keV ^{60}Co, ^{60m}Co, 21——1481.7keV ^{65}Ni

图 5　广西邕宁铁陨石短照 γ 能谱

Fig. 5　γ-spectrum of short-time irradiated Yongning iron meteorite



1——143keV ^{59}Fe, 2——192.5keV ^{59}Fe, 3——238.6keV ^{212}Pb, 4——264.5 keV ^{77}Ge, 5——293.6keV ^{149}Ir, 6——295.8keV ^{192}Ir, 7——308.4keV ^{192}Ir, 8——316.5keV ^{192}Ir, 9——328.0keV ^{194}Ir, 10——352.8keV ^{214}Pb, 11——411.8keV ^{198}Au, 12——467.9keV ^{192}Ir, 13——511.0keV ^{64}Cu, ^{58}Co, 14——559.2keV ^{76}As, 15——583.1keV ^{208}Tl, 16——601.1keV ^{72}Ga, 17——630.1 keV ^{72}Ga, 18——657.0keV ^{76}As, 19——786.5keV ^{72}Ga, 20——810.5keV ^{72}Ga, ^{58}Co, 21——834.1keV ^{72}Ga, ^{54}Mn, 22——860.5keV ^{72}Ga, ^{208}Tl, 23——889.4keV ^{46}Sc, 24——894keV ^{72}Ga, 25——940keV ^{72}Ga, 26——971keV ^{72}Ga, 27——1050.6keV ^{72}Ga, 28——1098.6keV ^{59}Fe, 29——1173.1keV ^{60}Co, 30——1291.5keV ^{59}Fe, 31——1332.4keV ^{60}Co, 32——1460.7keV ^{40}K, 33——1571 keV ^{72}Ga, 34——1596.2keV ^{72}Ga, 35——1860.4keV ^{72}Ga

图 6　广西邕宁铁陨石长照 γ 能谱

Fig. 6　γ-spectrum of long-time irradiated Yongning iron meteorite

文献值基本相符.

铱：利用 $Ir^{193}(n, \gamma)Ir^{194}$ 和 $Ir^{191}(n, \gamma)Ir^{192}$ 二个反应生成核的 328keV 能量及 316keV 和 467keV 二条能量来测定元素 Ir 的含量. 选定 316keV 能量时，须考虑生成核 Cr^{51} 的 320keV 能量的干扰，除吉林陨石外的其他样品中，320keV 能量峰干扰不明显.

镍：测定反应 $Ni^{64}(n, \gamma)Ni^{65}$ 生成核的 1115keV 和 1481keV 二条能量，定元素 Ni 的含量. 利用阈反应生成核 Co^{58} 的 810keV能量定元素 Ni 时，受生成核 Ga^{72}810keV 能

量的干扰，须等待 Ga^{72} 衰变以后进行 Co^{58} 810keV 能量的测定．采用 305 号铝合金作 Ni 的参照标准所得结果在相对偏差 10% 范围内符合，见表 3 所示．

铜：生成核 Cu^{64} 正电子湮灭辐射 511.0keV 能量，受到阈反应生成核 Co^{58} 正电子湮灭辐射和本底 511.0keV 能量的干扰，须用 Ni 标准对 Cu^{64} 511.0keV 能量峰面积进行修正和本底贡献的修正．短照中生成核 Cu^{64} 511.0keV 能量受到生成核 Ni^{65} 508keV 能量的干扰，如图 5 所示．因此，须等待 Ni^{65} 适当衰变后才能对Cu进行定量测定．

3. Conyon Diablo 铁陨石的参照分析

对国际准标准 Conyon Diablo 铁陨石作了参照样品分析，结果列于表 5，除了 Au 的结果相差较大，其他结果基本是与文献值相一致的．

表 5 Conyon Diablo 分析结果

元 素	Ge(ppm)	Ga(ppm)	Ir(ppm)	Ni(%)	Au(ppm)	As(ppm)	Cu(ppm)	Co(%)
文献值 I[1]	316	74			0.97	12.1	123	
文献值 II[2]	328	81.8	1.9	7.19				
本工作	325	82	2.2	6.8	1.46	11.9	155	0.48

4. 探测限和误差

样品中有的元素含量极低，能谱中峰不明显．根据居里公式判断，

$$L_c = 2.33\sqrt{B},\ L_d = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B}}{t},$$

这里 t 为测量时间，B 为本底计数．当峰面积 A 在 $L_c \leqslant A \leqslant L_d$ 或 $A > L_d$ 时，给出了含量数值；当 $A < L_c$ 时，本工作未给出探测极限．

样品和标准的制备、称重、照射中的位置差异、几何形状不一引起的通量梯度、测量中的几何因素和计数统计等是结果误差的主要来源．称重误差一般小于 1%．样品形状为金属块、丝和片状与 ϕ10 滤纸片标准有差异，尽管排列时中心对齐，但仍然会引起位挫，以最大位挫 10 毫米计，引进误差不超过 9%，如图 2(b) 所示．样品和标准在测量架位水平方向位差一般不引起计数的变化，但形状差异造成立体角的不等，将引进较大的误差．本工作测得距探测器 10 厘米处位置变化 5 毫米引进计数相对偏差约 12%，而实际高度变化一般不超过 3 毫米．元素在样品中含量极微的情况下，其峰面积计数统计误差将是误差的主要来源．

四、铁陨石的分类

根据 J. T. Wasson 等的铁陨石分类原则[1,2]，每一种化学群都具有相应的母体和不同的演化历史[3,4]．铁陨石的化学分类主要依据铁陨石中 Ga，Ge，Ni，Ir，As 和 Au 等元素的含量范围和相对比值．根据我们所测定的微量元素的含量，在 Ga-Ni，Ge-Ni 的分类图中 (见图 7，8)，将所测定的铁陨石划分为以下类型：

广西邕宁铁陨石属 IAB 群．四川乐山、新疆准噶尔和河北商都铁陨石属 IIIAB 群．

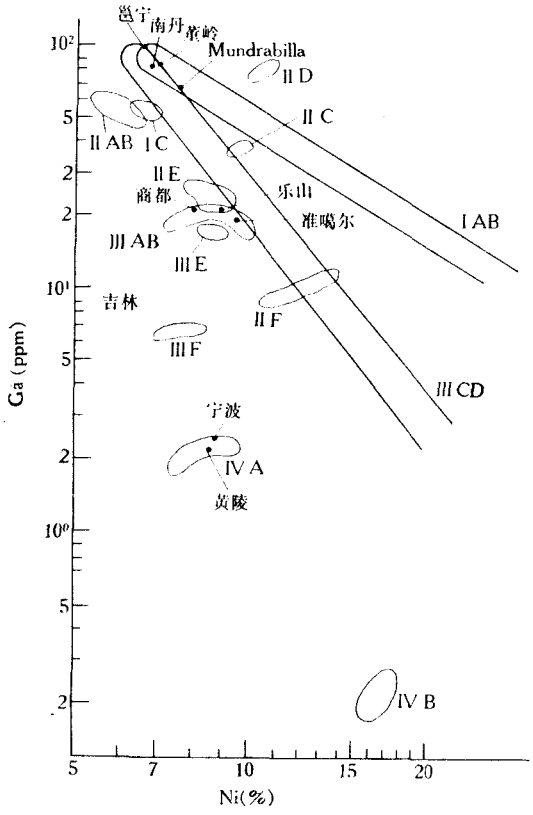


图 7　铁陨石的 Ga-Ni 分类，所测定铁陨石的化学群

Fig. 7　Ga-Ni Classification of iron meteorites and the chemical group of the iron meteorites studied

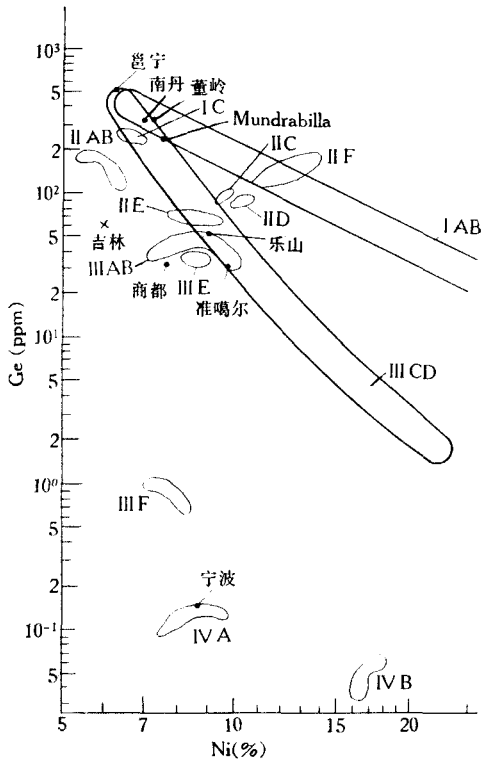


图 8　铁陨石的 Ge-Ni 分类，所测定铁陨石的化学群

Fig. 8　Ge-Ni Classification of iron meteorites and the chemical group of the iron meteorites studied

浙江宁波和湖北黄陵铁陨石属 IVA 群.

小沼直樹等[5]将南丹铁陨石划分为 IA 群，最近 Wasson 等[6]根据南丹铁陨石中的微量元素将其划归为 IIICD 群. 我们的结果与前者较一致，但由于在铁陨石的化学分群的方案中，IAB 和 IIICD 群在低 Ni 区互相重叠（见图 7,8），难以明确划分，所以我们认为南丹和董岭铁陨石划归为 IIICD 群较为合适.

根据我们的数据和进一步检验了 As-Ni，Au-Ni 和 Ir-Ni 的关系图(见图 9 所示)，认为乐山铁陨石可划归为 IIIAB 群.

南丹铁陨石是距今 450 年前降落的一次铁陨石雨，分布面积近 30 平方公里，而贵州董岭铁陨石的发现地距南丹铁陨石分布区约 50 公里，更为特殊的是南丹与董岭铁陨石同属粗粒八面体铁陨石，各类微量元素的含量惊人地一致，故可认为南丹和董岭铁陨石属于同一次铁陨石雨降落的不同碎块，即“成对”的陨石.

吉林球粒陨石金属相中的微量元素含量，不能划归为任何一群铁陨石，表明球粒陨石中的金属相主要是由太阳星云凝聚形成的，没有经过明显的行星内部的分异调整过程，而

铁陨石的形成过程曾经历过母体内部的分异调整.

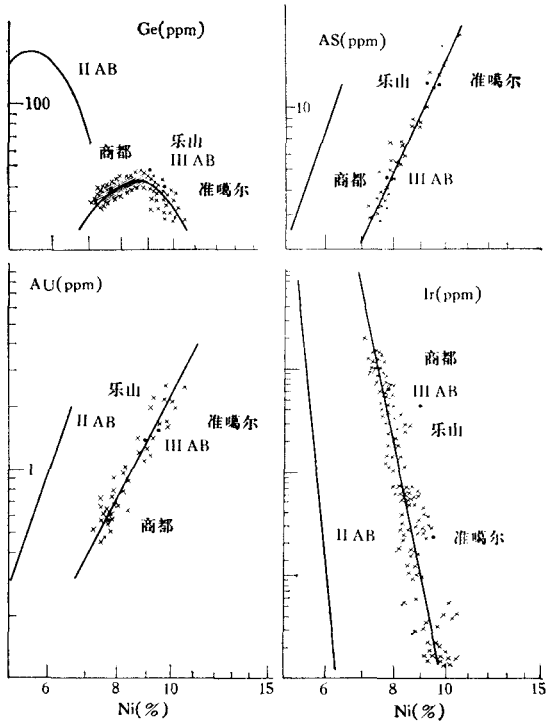


图 9 IIAB 和 IIIAB 群的 Ge-Ni, Au-Ni, As-Ni 和 Ir-Ni 分类图

Fig. 9 Ge-Ni, Au-Ni, As-Ni and Ir-Ni classification diagram of II AB and IIIAB

参 考 文 献

[1] Smales, A. A. et al., Origin and Distribution of the Elements, (ed. by Ahrens, L. H.), Pergaman Press, p. 329, 1968.

[2] Wasson, J. T. and Kimberlin, J., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **31**, p. 2065, 1967.

[3] Wasson, J. T., Meteorites, Springer-Verlag Berlin Heidelgerg, New York, 1974.

[4] Scott, E. D. et al., *Rev. Geophys. Space Phys.*, Vol. **13**, p. 527, 1975

[5] 小沼直樹等,地球化学,第1期,第52页,1979.

[6] Wasson et al., *Z. Naturfersch*, Vol. **35a**, p. 781, 1980.

DETERMINATION OF SOME ELEMENTS BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYTICAL METHOD IN IRON METEORITES AND THEIR COMPOSITIONAL CLASSIFICATION

Ding Xi-xiang　Zhang Xiang-dong
(Institute of Atomio Energy, Academia Sinica)
Zhou Xiao-xia　Ouyang Zi-yuan
(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract

Contents of Ge, Ga, Ir, Ni, Au, As, Cu, Co, in nine pieces of iron meteorites, Mundrabilla, Ningbo, Huangling, Shangdou, Nandan, Dongling, Leshan, Yongning, Zhungeer and two metallic samples of Jilin meteorite have been determined with Instrumental Neutron Activation method. Pile and epiboron neutron activation were used in analyses. We have classified 9 iron meteorites. Nine are normal members of the groups IAB, IIIAB, IIICD, and IVA. The composition of Dongling is very similar to Nandan, it seems probable that they are paired.