

核分析技术在地质学中的最新应用

梁兴中

李士

(成都理工学院核原料与核技术工程系, 成都 610059)

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100080)

近年来电子自旋共振(ESR)、质子激发 X 荧光分析技术(PIXE)和氡测量技术(RMT)的研究及其在地质学中的应用取得了很大进展. 该文评述了近两年来该领域的最新进展, 并展望了它们的发展方向.

Abstract

Research and applications of electron spin resonance (ESR), proton induced X-ray emission (PIXE) and radon measurement techniques (RMT) in geology have made great progress in recent years. The past and future developments of ESR, PIXE and RMT in geology over the past two years are reported.

核物理学从诞生的早期就不断地向地质学渗透, 形成了为地质学家所接受的核地质年代学、核地球物理学和核地质学. 随着地质学研究范围的扩大和核探测技术的提高, 地质学的发展与核物理学的关系日益密切, 因而近年来出现了新的研究方向并且已经取得了引人注目的首批成果.

一、核物理学与环境地质学

1. 当代地质科学发展趋势之一是地质学正由以找矿为主拓宽到为解决人类社会所面临的环境问题. 当人们选择拦河坝、原子能电站等一些重大工程的场址和确定岩体的稳定性时, 一个非常重要的问题就是需要评价场址内及其周围分布的断层的活动性, 即测定断层活动年龄. 近年来, 应用电子自旋共振(ESR)方法, 通过测定断层岩中石英颗粒的辐射响应谱来确定断层活动年龄的核技术发展很快^[1].

已经发现, 在核辐射的轰击下, 原子或离子能从晶格格点上位移出来. 负离子位移形成的空位带正电, 并且可以捕获自由电子. 石英中的氧空位捕获了一个自由电子时可形成一个顺磁中心. 当顺磁中心密度很大时, 物质就具有顺磁性, 其磁矩来源于电子自旋. 根据塞曼效应, 当顺磁中心的磁矩仅取决于电子自旋时, 那么在外磁场中, 电子将分成两组, 一组位于较高能级

$(1/2)g\beta H$, 另一组位于较低能级 $-(1/2) \cdot g\beta H$, 式中 β 是玻尔磁子, g 是自由电子谱分裂因子, H 是磁场强度. 处于上下两能级的电子数目之比为 $N_1/N_2 = e^{-h\nu/kT}$,

式中 k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, h 为普朗克常数. 如果在这个系统上加一个频率为 ν 的高频电磁场, 那么电子就会从一个能级向另一个能级跃迁. 从低能级向高能级跃迁时, 需吸收能量, 从高能级向低能级跃迁时, 要释放能量. 这两个跃迁过程的概率相同. 但由上式看出, 位于低能级上的电子数目 N_2 多于高能级上的 N_1 , 所以最终发生吸收能量的过程, 此时发生电子自旋共振, 共振条件为 $h\nu = g\beta H$.

待测样品在共振腔内吸收高频电磁场能量的多少正比于样品中的顺磁中心浓度. 图 1 示出了使用 ER-200D-SRC 型电子自旋共振波谱仪测量 α 石英颗粒得到的 ESR 微分谱. 图中 ΔH 是线宽, 极值点间的距离 J 表示波谱振幅, J 正比于试样中顺磁中心的浓度. 石英的谱分裂因子 g 值与自由电子相近, 约在 2.0005 ± 0.0003 之间. g 值与样品晶格结构有关, 不同的矿物, 其 g 值也不同. 振幅 J 越大, 石英中所含的顺磁中心浓度越高, 表明试样所吸收的核辐射累积剂量(TD)值也越大. 由于在试样埋藏过程中, 周围岩石给予它的年剂量(AD)值, 一般认为是一个取决于岩石中铀、钍、钾含量的定

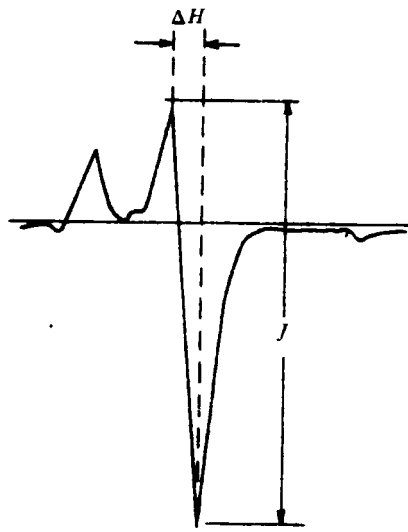


图1 菱形 α 石英的ESR波谱

值,因此采用“附加剂量法”,即给一组等量的试样施加不同的人工 $\gamma(^{60}\text{Co})$ 或 $\beta(^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y})$ 剂量,然后分别测定每一个ESR试样的振幅 J 之值,经过适当的拟合,可以得到振幅与剂量的相互关系,根据此关系很容易得到此石英样品在天然埋藏状态下总共吸收的累积剂量值(TD).利用堆中子活化分析法可以测定原岩样品中铀、钍、钾的绝对含量,结合采样点的地质情况,采用合理的年剂量模式可获得岩石给予石英的年剂量值(AD),于是年龄值可由比值 TD/AD 确定.

石英顺磁中心的寿命与环境温度有关.在表生条件下, $t \leq 50^\circ\text{C}$,实际上顺磁中心浓度并不衰减;当 $t \geq 100^\circ\text{C}$ 时,顺磁中心寿命变短;在 $300-400^\circ\text{C}$ 持续加热条件下,石英中先前形成顺磁中心会迅速消亡,当这种强烈的热事件结束之后,石英又开始重新吸收辐射剂量形成顺磁中心.由此可见,石英作为“计时剂量器”,其ESR年龄对于不同的地质作用具有不同的意义.断层强烈活动产生的热退火和粉碎作用可使断层岩中石英颗粒早先形成的顺磁中心消失,此时ESR年龄表示断层最后一次强烈活动的年龄.对于断层岩中重结晶形成的石英颗粒,显然其ESR年龄表示发生重结晶作用的年龄.

断层的ESR测年技术还处于完善阶段,虽然有些理论问题和技术方法问题有待于系统研

究,但已取得了一些可对比的结果.例如,长江巫峡区湖北巴东县附近长江岸边黄腊石滑坡的研究表明,该滑坡深部变形体是在岸坡形成之后,由于经受长江水的软化作用,岸坡体中砂泥岩层的力学性质变差,在重力作用下导致产生滑坡.上述结论与长江河谷发育史一致,并且为研究滑坡机理和滑坡治理方案提供了依据.据行家预测,在我国核物理和地质学家的共同努力下,在几年之后,将能在ESR年代学研究方面赶上世界先进水平.

2. 在环境地质学中研究活断层的另外一个目的就是预报强烈地震.按照地质学的一种观点,地壳表面可以分解成若干个几何和物理片段,它们彼此之间由相对可塑的构造破碎带联系着.当这些片段进行相对运动而受到挤压时,岩石释放氡射气(^{222}Rn)的能力增强,即松散构造带土壤的氡场中含有岩石应力变形状态的信息,这种信息可利用氡的核探测技术在现场进行动态提取.

B. П. Рудаков等人从1981年1月到1989年6月底连续八年对亚美尼亚的一条近南北向的构造破碎带中的氡场时变特点进行了动态观测.同时,他们还观测了大气压和地球自转速度,记录了以观测台站为中心方圆400km半径范围内地震释放能量的月平均值.图2就是他们的观测结果.图2(a)是当地大气压随时间的变化规律,纵坐标表示以kPa为单位的大气压,横坐标表示时间,即表示1981年至1988年.图2(b)给出的是地球自转角速度的相对变化随时间的变化关系.图2(c)示出了构造破碎带中氡的月平均释放量随时间的变化规律,纵坐标表示 ^{222}Rn 射气的计数率(cpm).而图2(d)给出的是该区地震释放能量的月平均值直方图,纵坐标表示地震释放的能量,单位是J.

由图2可知,观测区内1988年7月7日发生的地震是在非常强烈的岩石变形的基础上产生的,实测的破碎带中氡的日平均释放量超过了1987年和1986年.如果我们用氡的日平均释放量的增长速度表征岩石变形的程度,那么根据计算,1986年是 $0.86 \times 10^{-6}/\text{d}$,1987年是

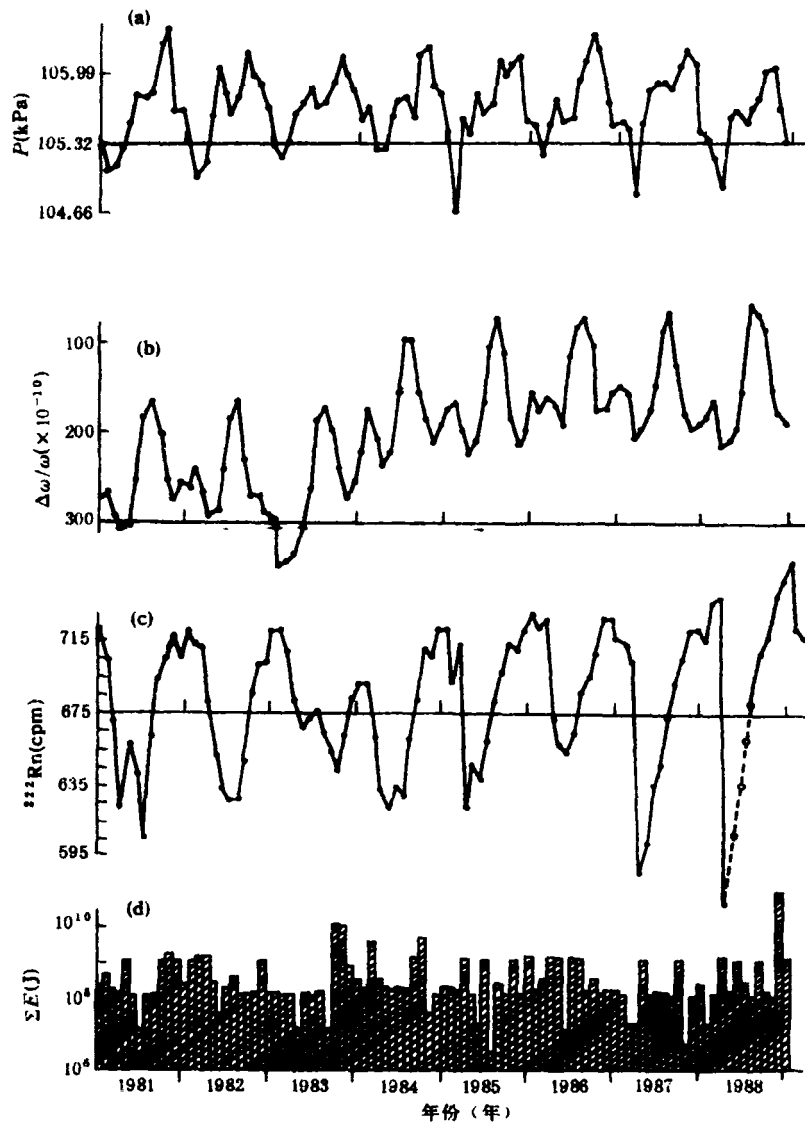


图2 亚美尼亚地震带中地球物理综合剖面观测图

$1.05 \times 10^{-8}/d$, 而 1988 年为 $1.40 \times 10^{-8}/d$. 从图 2 还可看出氡的日平均释放量与地球自转速度的关系. 容易看出, 从 1983 年底到 1984 年初, 氡释放量较低, 同时地球自转角速度的变化也较小. 自 1984 年以后, 地球自转角速度增大, 而氡的日平均释放量也相应增加. 据此, В. П. Рудаков 认为, 太阳辐射引起大气循环并改变着地球的热状态, 使地球自转速度发生变化并发生区域性形变, 岩石的区域性形变引起气场特点的变化, 因此若氡的月平均释放量连续在数月之内保持强烈摆动趋势, 则很可能将会发物理

生强烈地震.

利用 ^{238}U 的气态子体核素氡预报地震的研究工作在国内外已进行了多年. В. П. Рудаков 的研究之所以有说服力, 主要是他不是孤立的进行氡测量, 而是把一切与释放氡射气的因素有联系的物理现象加以综合研究而且坚持不懈地连续观测了八年时间. 这表明, 综合地质学、核物理学以及物理学的多种观测结果, 才能揭示自然现象的规律. 预报灾害性地震在国民经济中具有非常重要的意义, 氡的核探测技术在预测地震活断层方面将不断完善而且将会有较

好的应用前景。

二、地气法与核分析技术

寻找矿产资源是地质学的主要任务之一。随着地质研究的不断深入,在每一个阶段都会出现一些新的找矿思想和新观念。若无先进的核探测技术,这种新思想和新观念很难得到验证。近年来,轰动矿业界的用来寻找隐伏矿体的地气法的提出和发展就是一个生动的实例。

在苏联科拉半岛的一口深 12km 的钻井中,地质学家们发现了一些奥秘。在井深 5km 以下,每增加 100m,地温上升 2.5℃,而过去传统认为该处每增加 1000m 才增加 1℃。不仅如此,在距地面 11km 深处,发现了弥漫流动的天然气体和含有矿物质的高热水。这类现象使地质学家们想到,地下这种热流体会缓慢地向地球表面迁移,当这种上升地下水流经矿体时,水中所含的微小气泡由于水与矿体之间发生的反应能摄取矿体中极其微量的金属元素,并随气泡一起向地面继续迁移。最后,在地表疏松层中有可能形成含有多种金属元素的地气异常。如果采用一种高灵敏度低检出限的核分析方法来

探测地气中含有哪些金属元素以及含量有多少,那么,就可以根据地气异常来寻找隐伏矿体。这就是瑞典 Boliden Mineal AB 公司和伦德科学技术学院核物理系的研究者们共同提出的地气法的基本思想。

传统的气体地球化学勘查法认为,某些隐伏矿体能够不断散发 CO₂, H₂S, O₂, Rn 等气体,这些气体组分也向地面迁移,因此测量这类气体浓度可以寻找隐伏矿体。然而地气法测量的却是上升到地面土壤中的一批金属元素,而且地气来自较深部位,其找矿深度比较大。

从地气法的构思可以推知,上升地气流带到地表的金属元素的含量甚微。实现地气法的关键在于采用一种特制的且本底极低的超净捕集器来提取地气中的金属元素,同时采用微量或痕量元素分析法来检测这些金属元素。在解决上述技术关键方面,质子荧光分析法(PIXE)和中子活化分析法起到了极其重要的作用。

瑞典采用一直径为 25mm 的圆形玻璃片,一面蒙上一片聚苯乙烯薄膜作为野外地气捕集器。地气中金属元素的测量采用了 PIXE 法。此法是用质子束轰击样品,激发聚苯乙烯薄膜上

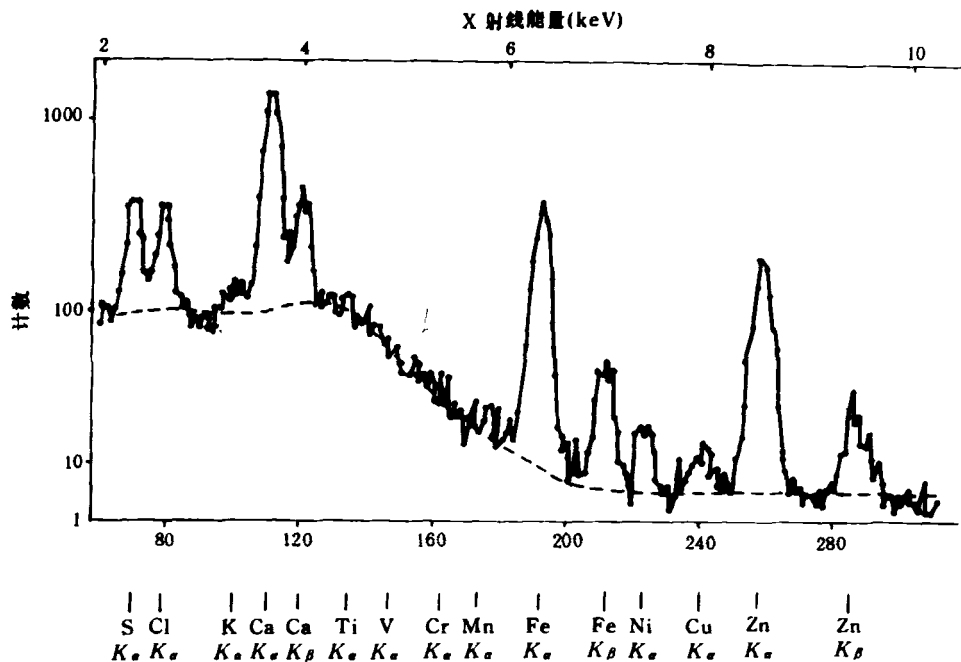


图3 聚苯乙烯薄膜的 PIXE 谱图

捕集到的金属物质的内电子层,使之发射出 X 射线,利用安装在脉冲高度分析系统中的锗探测器,记录各种能量的特征 X 射线.根据特征 X 射线的能量区分元素种类,根据特征 X 射线的强度确定元素的含量.在地气样品分析中,由于聚苯乙烯膜很薄,(面密度为 20—30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$),选用了能量为 2.55MeV 的强质子流.质子束直径 8mm,束流 250nA,可使样品被充分激发,在 2min 辐照后便可进行 X 射线谱的测量.这种方法的效率高,每天可快速分析薄膜 300—400 片.

图 3 是一片捕集了地气物质的薄膜的

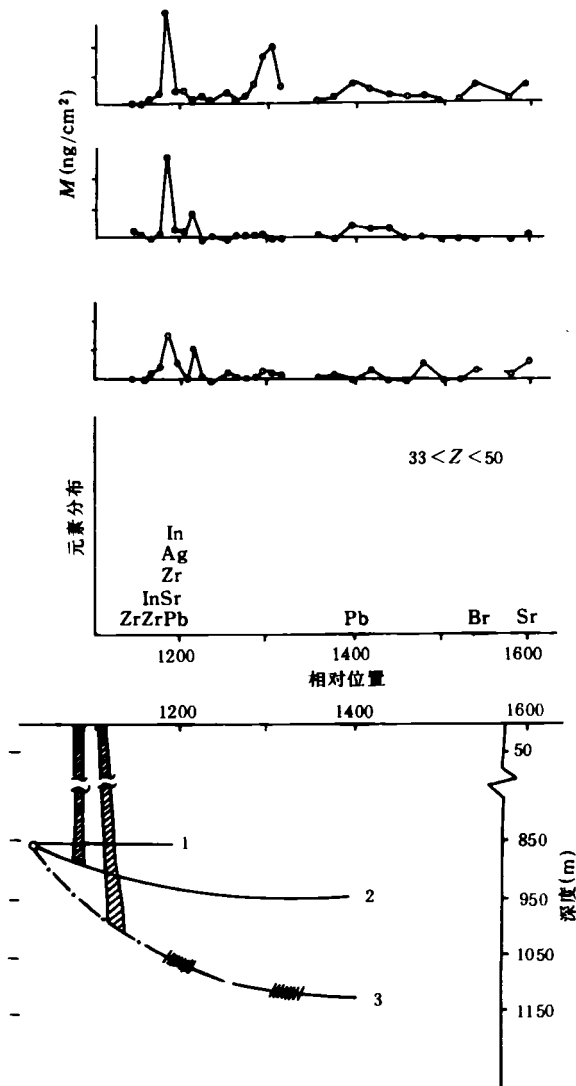


图 4 伦斯卓姆矿区铜砷和铅的地气测量剖面及重元素的分布物理

PIXE 谱.横坐标表示多道谱仪的通道号,横坐标下方示出了一些化学元素的特征 X 射线的位置.纵坐标表示计数率,用对数坐标表示.在这个谱图上,所测得的诸元素的含量介于 100—0.1 ng/cm^2 ,原子序数在 14—33 之间的元素几乎都被检测出来.序数小于 14 的元素基本上不适合用此方法测定,这是因为其特征 X 射线能量小,在到达探测器之前就被吸收了.原子序数在 33—50 的元素也可用 PIXE 测定,但灵敏度稍差一些.

为了检测尚未使用的聚苯乙烯薄膜上人为的污染背景,用 PIXE 方法进行了测定.已经发现,不同生产批次的薄膜,污染水平也不相同,但污染水平要比地气物质在薄膜上的含量低得多.只要用 PIXE 测定各元素的污染本底,就可从分析数据中扣除它们的影响.监测污染水平仍是地气法实施过程中一项必要的工作,显然,先进的核分析方法提供了最可靠的技术保障.

图 4 是在瑞典伦斯卓姆矿区实测的一条地气勘查剖面.此图的上半部给出了使用 PIXE 方法检测到的聚苯乙烯薄膜上捕集到的地气中 Cu,As,Pb 的面密度沿剖面的变化曲线,横坐标表示剖面长度.对于 $33 < Z < 50$ 的重元素,没有给出面密度沿剖面分布特点,只是标明了在剖面的哪些位置上检测到了薄膜上存在何种元素.图 4 的下半部给出了根据钻探资料绘制的地质勘探剖面图.图中打斜线的范围代表矿体.为了尽量突出有用部分,图中省略了海拔 50m 到 850m 这段深度上的地质剖面.图中 1,2,3 分别表示从矿井中向侧面施工的三个钻孔.

伦斯卓姆矿区内有一套酸性火山岩和沉积岩,并被基性岩脉贯穿.从图 4 可见,地气法的测量剖面是东西向的,长约 400m,地气捕集器用一特殊装置按一定的间距埋在深约 60cm 的浅坑之中.从图 4 可以看出,用 PIXE 发现的最明显的铜、砷和铅的峰值几乎都出现在剖面的 1200m 测点附近.已施工的钻孔的钻探结果指出,最深的 3 号钻孔大约在海

拔 1100m 左右深处两次见到盲矿体,而这两个盲矿体的正上方均在薄膜上用 PIXE 方法检测到铜异常以及砷、铅异常,同时也发现了一些重元素的含量增高点,例如,在剖面的 1200m 埋置的薄膜上发现铀的含量较高,后来检测钻孔 3 取上来的岩芯分析结果表明,在海拔 1100m 深处,岩芯中铀的含量高达 $20\mu\text{g}/\text{g}$,比火成岩和沉积岩中铀的平均含量高约两个数量级。地气法在瑞典等 30 多个国家以及在中国均有一些成功的实例^[2]。该方法具有的揭示地层深部奥秘的非凡能力以及它所涉及的机理不能不令人关注和深思。

从本文列举的近年来出现的两个新的研究方向的评述可看出,地质科学的前沿与尖端核技术融为一体,它们所开辟的科研领域和所达到的知识深度已超过了以往任何时代,现代地质学将沿纵向和横向交叉的方向发展,核物理与地质学的衔接日益紧密,界线日益模糊,它们的交叉点往往就是学科或新方向的生长点。

[1] 梁兴中等,核技术,14-2(1991),79.

[2] 董纯藻等,科学通报, No. 16(1990)-1280.

古画颜料鉴定的新技术——显微拉曼探针

蒋毅坚

(北京工业大学应用物理系,北京 100022)

张鹏翔

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

一幅西洋古画,特别是文艺复兴时代的名作,往往价值连城。随着时光的流逝,这些艺术珍品或多或少会出现破损,有的褪色,有的产生裂缝,还有的颜料脱落。这种现象令艺术家和文物收藏家们心忧。因而,找出一种有效的修补古画的方法已成为当务之急。

要想完好地修复古画,关键在于鉴定古画颜料的成分。只有用相同的颜料去填补裂纹或残空,才能做到牢固和逼真。古画的颜料鉴定有两个特殊要求:一是实地无损检测,不能采用取样鉴定技术;二是空间分辨率要高,因为图案色彩的细微变化与颜料颗粒成分的改变密切相关。采用色谱分析、X 射线衍射、电子显微镜、核磁共振和红外光谱等检测手段,都不能同时满足上述要求,而显微拉曼探针则能取得令人满意的效果。

当一束光照射到物体上时,光子会与物体中的声子等元激发发生非弹性散射,造成散射光的频率与入射光的频率有所不同,这种现象称为拉曼散射。各种物质的拉曼光谱都不相同,就象人的指纹一样,由于拉曼散射是以光子为

探针,具有无破坏性,同时它对样品的结构和成分极为敏感,因而成为一种特别有力的无损检测手段。1974 年,Delhaye 等人在拉曼谱仪上装备了显微镜,使入射激光通过显微镜聚焦到样品上,从而可以在不受周围物质干扰的情况下测量微米尺寸颗粒的拉曼光谱,这便是最早的显微拉曼装置^[1]。现代的显微拉曼探针是由激光光源、显微镜、双光栅分光系统、检测系统和计算机控制系统组成。显微镜有明视场和暗视场两种照明方式,一个常规显微镜所能进行的各种观察,在这种仪器的显微镜上均能进行,因而可以对样品的微区进行观察和选择。检测系统由分开的两部分组成,一部分是以光电倍增管检测,将光谱图记录和打印出来;而另一部分则有一个三级像增强器、一个电视型检测器和一个能显示显微像的目视系统。利用这种装置可以准确地获得微区样品的化学成分、晶体结构、分子间相互作用以及分子间取向等信息,因而在矿物夹杂物、环境污染、催化剂、生物细胞、工业材料疵斑和半导体器材微结构的分析中有广泛应用^[2]。