

用 PIXE 方法测定化石中的微量元素

杨坤山 王醒谦 冯嘉祯 马树勋 李兰亭

(兰州大学现代物理系, 兰州 730000)

关键词 化石、微量元素、PIXE

化石是研究地球历史与演变、生物进化等的重要依据,运用多种分析方法或许可以从中得到更多有价值的信息,提高和加深人们的认识。本文采用的 PIXE (Proton induced X-ray emission) 方法具有快速、准确和多元素等特点,已广泛用于多种学科中^[1,2]。应用这一方法,我们研究了从石炭纪到全新世的古动物化石样品 14 个和 1 个黄土样品。从样品的 X 射线能谱中观察到 15 种元素的特征 X 射线,并计算出它们的含量。

一、实 验

1. 薄靶的制备 每种样品各称取 500mg,用盐酸溶解后定容至 100mL。取 1mL 样品清液与 1mL $Y(NO_3)_3$ 标准溶液 (Y 含量为 0.1mg/mL) 混合。取 20 μ L 混匀的溶液滴在洁净的 Mylar 膜上,膜的厚度为 2.5 μ m。在红外灯下烘干制成分析用靶。

2. 靶的辐照和数据获取 实验装置和布局见文献[3]。质子束流由兰州大学的 2×1.7 MV 串列加速器提供。用 2.0MeV 能量的质子束轰击靶片,产生的 X 射线由 Si(Li) 探测器接收,用微机多道脉冲幅度分析器分别测得空白 Mylar 膜和样品靶的 X 射线能谱。在我们的实验中,质子束斑面积为 $5 \times 5\text{mm}^2$,束流强度保持在 5nA 以下。

用 IBM PC/XT 微机对 X 射线能谱进行离线处理。完成剥谱、扣本底、解重峰、拟合峰面积及计算样品中诸元素含量等多步数据处理过程。

二、结果与讨论

化石和黄土样品中的 Ca 元素及 14 种微量元素含量的数据列在表 1 和表 2 中。

除 S 和 Cl 元素的数据外,其它元素含量的测量误差在 5—15% 以内,这取决于元素的种类和含量。

表中列出的古动物都是已经绝灭的物种。当它们的骨骼被埋藏而得以保存下来时,有关地质年代的信息也会留在化石中。但是,由于古动物自身的特性、生活地域和环境的差别,死后埋藏环境的不同以及年代有别,所以在不同物种的化石中,同种元素的含量会有显著差异,这种差别正如表中所示。从表中可以看到,除马肢骨和(皋兰山)肢骨化石外,其余化石中 Ca 的含量与黄土样品中 Ca 的含量相近。除其本身的特征外,不排除化石与土壤之间的元素交换作用,而这种过程已经历了千百万年。在犀牛牙与(阿克塞)三趾马门牙化石中检测到含量异常高的 As 和 Br 元素,或许与它们吃的食物中含有丰富的 As 和 Br 元素有关。

我们注意到化石样品中 Rb 和 Sr 元素含量的关系,例如在马肢骨(1 万年)、象头骨(3 万年)、羊角(50—60 万年)、犀牛牙(500—600 万年)、(积石)肢骨(1 千万年)和(皋兰山)肢骨

本文 1991 年 2 月 7 日收到。

表 1 古动物化石和黄土样品中微量元素含量 (单位: ppm)

样 品	地质年代	S	Cl	Ca	Ti	U	Cr	Mn
(黄河源)马肢骨	全 新 世		8958	15918	4.58	16.8	13.3	21.5
(甘肃和政)象头骨	晚中新世	225	292	31749	22.6	19.2	6.93	168
(甘肃庆阳)羊角	中更新世	92.7	889	33809	68.0	93.8	28.5	22.0
(甘肃庆阳)羊齿	中更新世	390	7306	26682	201	179	82.2	98.2
(甘肃夏河)犀牛牙	中-晚中新世	220	226	39695	267	271	39.0	606
黄河象门齿	早更新世		256	28957	20.5	29.2	11.0	273
(甘肃积石)肢骨	晚中新世	255	916	37123	16.7	113	14.5	917
(青海贵德)三趾马臼齿	中中新世	280	82.3	29378	156	196	10.2	298
(甘肃阿克塞)三趾马门牙	中中新世		209	40439	180	247	8.77	917
(甘肃肃北)象肋骨	渐 渐 世	29.3	525	23048	115	149	1.90	144
(内蒙古)恐龙肋骨	白 垩 纪	106	2408	30955	28.2	198	96.7	305
(甘肃皋兰山)肢骨	中新世早期	925	158	18660	108	131	13.0	196
(甘肃皋兰山)门齿	中新世早期	1418	1613	29667	106	98.0	11.7	11.4
(甘肃靖远)石燕	石 炭 纪	638	694	35438	10.9	0.81	8.39	7239
(兰州市)黄土	晚更新世	388	253	33805	70.9	77.6	6.56	55.2

表 2 古动物化石和黄土样品中微量元素含量 (单位: ppm)

样 品	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr
(黄河源)马肢骨	162	9.77	9.06	57.1	13.3	25.7	22.9	204
(甘肃和政)象头骨	4001	13.1	12.6	65.4	7.33	23.1	45.2	1518
(甘肃庆阳)羊角	1450	51.9	84.3		7.94	20.0	79.7	3032
(甘肃庆阳)羊齿	3022	14.1	21.0	133	13.4	63.2	55.8	1844
(甘肃夏河)犀牛牙	444	12.7	21.0	132	8873	1899	36.3	2055
黄河象门齿	5766	1.75	10.1		28.2	10.5	53.4	3769
(甘肃积石)肢骨	877	11.9	19.8	39.5	20.3	6.88	16.8	2321
(青海贵德)三趾马臼齿	617	0.42	40.7	54.0	43.2	25.2	24.5	3665
(甘肃阿克塞)三趾马门牙	543	4.48	21.9	148	7874	1953	14.1	1985
(甘肃肃北)象肋骨	1755	22.6	917	6.45	44.2	14.8	9.61	1558
(内蒙古)恐龙肋骨	647	52.8	12.1		60.9	27.5	1.18	1282
(甘肃皋兰山)肢骨	8088	9.70	1.14		26.6	12.9	3.94	16242
(甘肃皋兰山)门齿	1688	3.73	5.89		17.7	27.8	3.41	10283
(甘肃靖远)石燕	4329	7.20	2.66	295	50.8	40.9	0.51	392
(兰州市)黄土	1039	14.2	18.0	177	50.8	5.47	29.6	4594

(24.6 千万年)化石中,比值分别为: 1.1×10^{-1} 、 2.9×10^{-2} 、 2.6×10^{-2} 、 1.7×10^{-2} 、 7.2×10^{-3} 和 2.4×10^{-4} ,比值随化石年代的久远而降低,符合 Rb 元素的衰变规律。

PIXE 分析方法提供的数据将有助于地质年代的测定,并为不同地质时期生态环境的研究提供信息。

致谢:兰州大学地质系谷祖纲教授提供了试样,并进行了有益的讨论,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Folkmann, F. et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, 116(1974), 487—499.
- [2] Blank, H. et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, 1—3(1984), 681—687.
- [3] 刘兆远等,原子与分子物理学报,5(1988), 876—896.