

文章编号: 0254- 5357(2001)02- 0088- 03

电感耦合等离子体质谱分析通古斯大爆炸地区 沉积物中超痕量铂族元素

谢烈文¹, 侯泉林¹, 阎欣¹, 王秀丽¹, Kolesnikov E M²

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈构造演化开放实验室, 北京 100029;

2. 莫斯科大学地质系, 莫斯科 119899)

摘要: 建立了一个用酸(HF、HCl、HNO₃、HClO₄)溶解通古斯地区沉积物样品, 以Re为内标元素, 用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定其中铂族元素的分析方法。方法检出限为0.001~0.06 μg/L, 回收率大于85%。用该方法分析了9个取自通古斯地区的沉积物样品, 发现了Ru、Rh、Pd、Ir、Pt等元素的异常。

关键词: 铂族元素; 等离子体质谱法; 通古斯大爆炸

中图分类号: O657.63; O614.82

文献标识码: A

1908年6月30日上午在西伯利亚中部的通古斯地区(60°55' N, 101°57' E)发生了一次人类历史上极为罕见的天然大爆炸, 周围数百公里内的树木被摧毁^[1], 引起了世界各国科学家的极大关注。由于所有的实地考察中没有发现任何撞击坑和可以反映爆炸物体的残骸, 因此, 关于通古斯大爆炸的原因至今仍在争论之中。许多科学家认为是地外星体对地球的袭击^[2,3], 近来的研究结果表明该地外物体可能是一颗彗星^[4]。

如果通古斯大爆炸是由于地外星体袭击地球引起的, 那么, 爆炸物质残余必然降至地面。事实上, Fesenkova根据美国加利福尼亚的Muont Wilson气象观测站的观测数据, 计算出在通古斯大爆炸中大约有一百万吨的爆炸物质沉降于地球表面^[5]。因此, 研究爆炸地区沉积物中的地外物质是判断通古斯爆炸物体性质的有效途径。铂族元素(PGEs)等亲铁元素是指示地外物质存在的有效手段之一。然而, 通古斯地区沉积物中的铂族元素含量极低。因此, 准确分析这些元素的含量对揭开通古斯大爆炸之谜具有非常重要的意义。

到目前为止, 国内外主要通过中子活化分析

法(NAA)来测定有关通古斯大爆炸样品中的铂族元素异常^[6]。由于中子活化分析方法本身的局限性(如: Rh的半衰期短, 难于测定; 存在着能峰干扰, 核反应干扰等; 除元素Ir外, 其他PGEs的检出限均比ICP-MS的高), 以及样品中的铂族元素含量极低, 所以只得到了元素Ir的异常。

本文建立了用酸分解通古斯地区沉积物样品后, 以ICP-MS测定其中超痕量铂族元素的方法, 方法的检出限为0.001~0.06 μg/L。对取自通古斯地区的9个沉积物样品进行了分析, 在事件层中发现了Ru、Rh、Pd、Ir、Pt等元素的异常。

1 仪器及参数

采用VG PlasmaQuad II型等离子体质谱仪, 操作条件如表1。

2 试剂、标准和内标元素的选择

实验使用去离子水, HNO₃和HCl在优级纯的基础上进一步纯化后使用, 其他试剂均为优级纯。使用的标准溶液中各待测元素的浓度及Re内标的浓度均为10 μg/L。

收稿日期: 2000-09-26; 修订日期: 2001-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(49602038); 中国科学院岩石圈演化开放实验室课题(9805, 9913)

作者简介: 谢烈文(1966-), 男, 江西省奉新县人, 工程师, 从事铂族元素地球化学研究及应用工作。

表1 ICP-MS 仪器操作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

仪器参数 instrumental parameters	设定值 value
正向功率	1 348 W
反射功率	< 5 W
载气流速	0.88 L/min
辅助气流速	0.7 L/min
冷却气流速	12.5 L/min
信号最佳化	用 Re 进行信号最优优化
采集方式	扫描
扫描时间	20 s
质量范围	95~ 115, 180~ 200

由于沉积物样品中大部分为植物沉积, 溶解后的样品溶液中微量元素含量很低, 因此基体效应较小。为了克服仪器漂移的影响, 本文选择元素 Re 作为内标元素进行校正。

3 回收率试验及方法检出限

由于无法找到相应的标准物质对分析方法进行检验, 因此进行了回收率实验。在一份平行样品中滴加含 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 各 10 ng 的溶液, 并用红外灯烤干, 按实验步骤进行分析。回收率试验结果、测定所选元素的质量数及其检出限(3s) 列于表 2。

表2 回收率及检出限

Table 2 Recovery and limits of detection

元素 El.	m/ng		R/% recovery	L _D μg/L
	added	found		
¹⁰¹ Ru	10	8.5	85	0.06
¹⁰² Rh	10	9.5	95	0.01
¹⁰⁵ Pd	10	9.9	99	0.001
¹⁹³ Ir	10	9.6	96	0.001
¹⁹⁵ Pt	10	9.7	97	0.002

从表 2 的数据可看到, Ru 的回收率偏低, 作者认为可能是样品处理过程中挥发损失, 因为 Ru 的性质和 Os 的类似, 在氧化环境下会被氧化成氧化钌, 而它的挥发温度又较低。

4 实验步骤

在样柱中不同的位置进行取样, 并对取得的样品进行精选(参见样品分析部分)。然后按如下实验步骤进行处理: ①将精选出的样品置于石英坩埚中, 在 105℃烘箱中干燥 4 h, 称重; ②在 200℃下炭化 2 h; ③在 500℃下灰化 5 h, 称重, 灰化率列于表 3, 并以此灰分的重量作为计算元素含量的重量标准; ④将灰化完全的样品转移至聚四氟乙烯坩埚中, 加入 1 mL HF, 在电热板上低温溶解, 蒸至近干; ⑤加入 6 mL 新鲜王水, 加盖后低温溶解 4 h, 蒸至近干, 再加入 1 mL HClO₄, 蒸干; ⑥加入 1 mL 浓 HNO₃ 及少量去离子水加热提取; ⑦转移至 25 mL 容量瓶中, 加 Re 内标, 稀至刻度。样品溶液按照选定的仪器条件进行测定。

表3 样品处理过程的相关数据

Table 3 Parameters for sample pretreatments

样品编号 sample No.	样品重量 m/mg		灰化率/% recovery
	干燥后 weight of dry sample	灰化后 weight of ash sample	
NH- 1	382.08	4.15	1.09
NH- 2	265.51	1.93	0.73
NH- 3	274.98	0.95	0.35
NH- 4	202.42	1.02	0.50
NH- 5	436.22	3.66	0.84
NH- 6	354.62	4.18	1.18
NH- 7	592.88	9.30	1.57
NH- 8	307.96	3.09	1.00
NH- 9	253.47	2.72	1.07

5 样品分析

在样品中有一种 Sphagnum Fuscum 的植物沉积物含有丰富的蛋白质胶体, 可以吸附大爆炸残余物质。因此从沉积物样品中将 Sphagnum Fuscum 沉积物精心挑选出来, 去除样品中的树根和泥土等杂物, 将精选出来的样品按实验步骤进行分析测定, 结果列于表 4。

表4 通古斯沉积物样品分析结果^①

Table 4 Analytical results of PGEs in the sediments near Tunguska explosion site

样品编号 sample No.	$w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$				
	Ru	Rh	Ir	Pd	Pt
NH-1	-	1.80	0.73	28.56	-
NH-2	-	-	0.62	13.08	139.45
NH-3	-	-	0.31	6.10	21.54
NH-4	-	-	0.11	17.20	-
NH-5	-	1.09	-	68.70	-
NH-6	-	1.32	-	68.24	-
NH-7	4.67	12.31	1.58	376.73	1131
NH-8	-	-	-	36.84	32.21
NH-9	-	-	-	7.80	-

①“-”表示未测出; 样品 NH-7 对应于 1908 年事件层。

6 结语

文中建立了一个快速、准确分析测定通古斯地区沉积物样品中铂族元素的方法,并测定了9个取自通古斯地区的样品,得到了可靠的结果,发现了事件层中 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 等元素的异常。据此以及其他特征说明通古斯爆炸物体可能是一个成分与炭质球粒陨石类似的地外物体。

7 参考文献

- [1] Fast V G, Bojakina A P, Baklanov M V. Destructions Caused by Blast Wave of the Tunguska Meteorite (in Russian)[A]. In: Problema Tunguskogo Meteorita[C]. Tomsk: Izdatelstvo Tomskogo Universeta, 1967. part 2, 62—104.
- [2] 侯泉林, 马配学. 1908 年俄罗斯通古斯大爆炸的地球化学特征和爆炸物体的估计[J]. 地质论评. 1997, 43(2): 131—137.
- [3] Hou Q L, Ma P X, Kolesnikov E M. Discovery of Iridium and other Elements Anomalies Near the 1908 Tunguska Explosion Site[J]. *Planetary and Space Science*. 1998, 46(2-3): 179—188.
- [4] Hou Q L, Kolesnikov E M, Xie L W, et al. Discovery of Probable Tunguska Cosmic Body Material: Anomalies of Platinum Group Elements and REE in Peat Near the Explosion Site(1908)[J]. *Planetary and Space Science*. 2000, 48(15): 1447—1455.
- [5] Fesekov V G. Meteorites and Meteor Matter (in Russian)[C]. Moscow: Nauka, 1978.
- [6] Korina M I, Nazarov M A, Barsukova L D, et al. Iridium Distribution in the Peat Layers from Area of Tunguska Event[A]. In: Lunar Planet Sci Conf[C]. TX: Houston, 1987. 501—502.

Determination of Ultra-trace PGEs in the Sediments Near the Tunguska Explosion Site by ICP-MS

XIE Lie-wen¹, HOU Quan-lin¹, YAN Xin¹, WANG Xiu-li¹, Kolesnikov E M²

(1. Laboratory of Lithosphere Tectonic Evolution, Institute of Geology and Geophysics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Geological Faculty of Moscow State University, Moscow 119899, Russia)

Abstract: A method for determination of ultra-trace platinum group elements (PGEs) in the sediments near the Tunguska explosion site by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed. Samples were decomposed with mixed acids (hydrofluoric acid, aqua regia, nitric acid and perchloric acid). The detection limits for PGEs are 0.001~0.06 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of standard additions are better than 85%. Nine sediment samples taken from Tunguska explosion site were determined by this method. And the anomalies of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt were found.

Key words: platinum group elements (PGEs); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Tunguska explosion