

DOI: 10.3969/j.issn.1672-0636.2013.03.010

高分辨电感耦合等离子体质谱法测量 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值及校正方法

谢胜凯¹, 郭冬发¹, 谭靖¹, 张彦辉¹, 黄秋红¹, 高爱国²

(1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 2. 厦门大学, 福建 厦门 361005)

[摘要] 快速可靠的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值测定方法在 ^{230}Th 定年法中非常重要。实验室在前期工作基础上, 建立了高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)测定天然样品中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的方法。影响 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值精确测定的主要因素是测量过程中强峰拖尾效应和仪器的质量歧视等。 ^{238}U 在 ^{236}U 处的强峰拖尾系数 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 可用于 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的强峰拖尾校正, 通过测量不同 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的标准溶液可获得仪器测量 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的质量歧视校正因子。采取四酸密闭消解法对砂岩样品进行消解, 用 Bio-rad AG 1×8 Cl⁻ 型阴离子交换树脂对钍进行分离, 进一步纯化后稀释到一定体积在 HR-ICP-MS 上进行测量。采用空白-标准-空白样品的测量模式对 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值进行测量。实验室标样的测量结果为 $(7.29 \pm 0.34) \times 10^{-6}$, 与参考值 $(7.33 \pm 0.17) \times 10^{-6}$ 一致。

[关键词] $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$; HR-ICP-MS; 强峰拖尾校正

[中图分类号] O615.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-0636(2013)03-0180-07

Determination of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and correct methods by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

XIE Sheng-kai¹, GUO Dong-fa¹, TAN Jing¹, ZHANG Yan-hui¹,
HUANG Qiu-hong¹, GAO Ai-guo²(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;
2. Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: It is very important for the rapid and reliable determination of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in the thorium-230 dating. A method of measuring $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in natural samples by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS) was developed on the base of our former work. The precise and accurate of natural ^{230}Th in geology samples is challenging, as the peak tailing to the high intensity of neighboring peak at ^{232}Th and the mass discrimination of the instrument. The peak tailing of ^{238}U to ^{236}U was used to decrease the peak tailing effect of ^{232}Th to ^{230}Th . The mass discrimination factor K between true and measured isotope ratio was calculated after measuring different $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio solutions. Lab used standard samples was digested in mixed acids of HNO_3 -HF-HCl-HClO₄, and separated by the Bio-rad AG 1×8 Cl⁻ resin. The measurement method of blank-standard-blank-

[收稿日期] 2013-05-03

[作者简介] 谢胜凯(1988—), 男, 湖南桃江人, 助理工程师, 研究方向为质谱分析。

E-mail: shuiyang88@163.com

sample procession was used to determinate the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. The measured result of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ was at $(7.29 \pm 0.34) \times 10^{-6}$, which agreed with the reference value of $(7.33 \pm 0.17) \times 10^{-6}$.

Key words: $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$; HR-ICP-MS; peak tailing correction

^{230}Th 定年法在研究第四纪气候变化、标定放射性碳的年龄范围和研究人类的进化过程等方面有着广泛的应用^[1]。目前, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 同位素比值的测量方法有 α 能谱法,热电离质谱(TIMS)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等。

α 能谱法是测定 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 同位素比值的传统方法,它通常需要经过化学分离和电沉积镀片后才能测量, α 能谱法的不足是分析周期长和影响因素多。如Helen E. Carter等^[2]用色谱法提取了地球化学样品中铀钍含量并且用 α 能谱法进行测量,得到了 ^{230}Th 的活度为 155.7 ± 1.9 mBq/g,相对标准偏差为1.2%。TIMS技术相对成熟,其灵敏度高与精密度好的特点使其在同位素比值的测定中得到了广泛的应用^[3]。由于钍的第一电离能较高为6.95 eV,采用TIMS测量Th同位素的电离效率较低,且 ^{230}Th 的丰度达到 10^{-6} ,需要采用两种类型的检测器测定,检测器之间增益系数的稳定性等会影响 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的精确测定。ICP-MS电离效率高,灵敏度高,测量时间短,它已经成为高精度同位素比值测定的有力工具^[4-5]。 ^{230}Th 丰度极低,在ICP-MS测量 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值过程中对仪器灵敏度及丰度灵敏度的要求较高。因而如 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 等低丰度的同位素比值测量一直是相关领域关注的重点。如Laura F. Robinson等^[6]就用ELEMENT2测量了海底沉积物当中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值。Maria Luiza等^[7]将微流注射系统与ICP-MS连用测量了样品中 ^{230}Th 和 ^{234}U 的含量。而目前测量 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的主要难点是基体效应、仪器丰度灵敏度及质量歧视效应等对测量结果的影响。

在前期工作^[8-10]基础上,使用ELEMENT XR上探讨测量天然样品中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的方法,推导出校正钍同位素比值的计算公式,并分析测量过程中产生误差的原因,再对测量数据进行校正,最终得到分析结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高分辨电感耦合等离子体质谱仪: ELEMENT XR型, Thermo Fisher Scientific公司产品,进样系统由一个PFA的微量同心雾化器和一个石英的旋流雾室组成。其他仪器: Eh20b型电热板,莱伯泰科公司产品;二次去离子水装置,万分之一电子天平等。

天然铀国家标准物质 GBW04428,钍活度比国家标准物质 GBW04430、GBW04431,由核工业北京地质研究院研制; MOS级硝酸,盐酸和氢氟酸:北京化学试剂研究所产品;高氯酸:天津风船化学试剂科技有限公司产品。Bio-rad AG 1 \times 8 Cl⁻型阴离子交换吸附树脂,100~200目。

1.2 标准溶液的配制

标准溶液当中钍的同位素比值参数见表1。用去离子水将GBW04430和GBW04431稀释并配制不同浓度及同位素比值的溶液。配制100 ng \cdot mL⁻¹的天然铀标准溶液。

表1 活度比标准溶液及原子数比

Table 1 Active ratio and atom ratio of standard solution

编号	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 活度比 (标定值)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子数比 (计算值)
GBW04430	0.19 ± 0.01	$(1.02 \pm 0.05) \times 10^{-6}$
GBW04431	4.8 ± 0.1	$(2.57 \pm 0.05) \times 10^{-5}$

1.3 样品的处理

样品为砂岩,为实验室标准样品H-15,用天平称取0.1000 g烘干样品,装入25 mL Teflon烧杯中,盖上盖子,加4 mL HCl和4 mL HF,在自动控温电热板上,170 $^{\circ}$ C条件下加热消解3 h左右,可将无机物消解完全。打开盖子,将溶液蒸至近干,加4 mL HNO₃和4 mL HClO₄,在180 $^{\circ}$ C条件下加热消解约4 h至反应完全,溶液澄清,打开盖子后蒸至冒

白烟；将样品溶解于 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液中，以等待上柱分离。

样品的分离步骤见表2。最后收集的浓缩钍溶液在电热板上加热蒸干，用 0.3 mL 浓硝酸溶解，然后在电热板上蒸至一小滴，最后用 2% HNO_3 稀释，待上 ICP-MS 测定。

表2 样品中 Th 的分离流程

步骤	过柱溶液	洗脱
清洗	20 mL 超纯水, $4\times 1.2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	
平衡	$4\times 1.2 \text{ mL } 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3	
上柱	样品溶液	
淋洗	$4\times 1.2 \text{ mL } 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3	杂质
分离	$4\times 1.2 \text{ mL } 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	Th
淋洗	0.5 mL 超纯水	废液

1.4 仪器工作参数

通过使用屏蔽电极，调节功率、矩管位置、各电压参数等方法可提高仪器灵敏度。测量样品之前，优化仪器的各项参数，调整测量峰的位置以提高测量钍的灵敏度。仪器工作参数如表3所示。

表3 电感耦合等离子体质谱的工作参数

参数	值/设置	参数	值/设置
进样方式	自吸	雾化器	同心雾化器
屏蔽电极	开	雾化室	旋流雾化室
冷却气	$15.9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	接口锥	镍
辅助气	$0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	RF 功率	1 150 W
样品气	$1.24 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	分辨率	300
质量窗宽	5%	扫描类型	电场扫描
死时间	20 ns	Runs/passes	3/200
检测器模式	计数、模拟	总测量时间	132s

1.5 测量方法

蠕动泵进样会引起溶液的流速变化，从而导致测量的标准偏差增大，样品溶液采用虹吸的进样方式，来减小进样系统引入的误差。优化 ICP-MS 仪器的工作参数后，采用空白加入法测定钍的同位素比值^[9]。先测量 2% HNO_3 空白溶液中 ^{230}Th 和 ^{232}Th 的计数强度，然后将标准溶液加入空白中测量 ^{230}Th 和 ^{232}Th 的计数强度。用同样的方法测定样品溶液中 ^{230}Th 和 ^{232}Th 的计数强度，并且使标准溶液和样品溶液中 ^{232}Th 的计数强度一致，以减少

检测器引入的误差。

样品的前处理和测试过程中，环境、试剂、容器、仪器本底和仪器传输过程等都会影响真实值的测定，所以需要选择测量与样品具有相同处理过程的溶液进行空白的校正。对低含量和低丰度核素的测量，空白的准确测定对取得正确的结果至关重要。

1.6 钍同位素比值的计算

影响同位素比值准确测量的因素有很多，包括采样、称量、溶样、仪器测量和数据处理方法等。在测量过程中仪器条件如灵敏度、测量方法、死时间等会影响测量的结果。试剂和环境的本底、质谱干扰、强峰拖尾等都会影响 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的准确性，在测量过程中这些影响都必须仔细扣除，如公式(1)所示。

$$R_m = \frac{I_{230} - I_{230bl} - I_{230a} - I_{230b}}{I_{232} - I_{232bl} - I_{232a}} \quad (1)$$

式中： I_{232} 和 I_{230} 为测量计数强度； I_{230bl} 和 I_{232bl} 为空白计数强度； I_{230a} 和 I_{232a} 为质谱干扰的影响； I_{230b} 为强峰拖尾影响； R_m 为测量比值。

由于离子源、采样锥和透镜等对不同强度和质荷比的离子具有质量歧视效应，得到的测量数据会与真实值之间存在差异，所以对测量的数据最后须经过校正后才能得到准确的结果。计算公式见式(2)。

$$R_t = K \times R_m \quad (2)$$

式中： R_m 为测量比值； R_t 为真实值； K 为校正因子。

2 实验结果与讨论

本文对钍同位素比值的测量采用四酸消解后经阴离子树脂分离纯化后用 HR-ICP-MS 进行测量，影响 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的因素主要包括溶样过程中钍的分离、仪器的测量和对数据结果的校正。

2.1 样品消解与分离

钍的回收率对信号强度的影响较大，具体的分离方法、实验步骤和各种条件对回收率的影响的研究已见于大量的相关研究文献^[11-12]。实验中样品溶液蒸干时必须将氟完全蒸发除尽，否则会与样品中钙等元素形成 CaF_2 ，它与 Th 络合后形成不溶物沉淀会影响钍元素的分离。虽然样品溶液澄清，但 Th 不以离子的形式存

在, 而样品溶液上柱后只有离子形态的 Th 才能够与树脂结合, 最后转换体系后洗脱下来。

2.2 仪器条件的选择

影响同位素比值测量的条件主要有仪器的灵敏度、测量方法的选择和死时间的校正等。检测器存在脉冲计数和模拟两种不同的信号采集方式。在脉冲计数检测模式时, 存在一个能够完全分辨并记录两个连续脉冲信号的最小时间, 即死时间^[13]。实验中配置了一系列不同浓度的天然铀标准溶液来校正死时间值, 最终计算得到测量结果, 设定检测器的死时间值为 20 ns。

在实验测量样品前优化仪器的灵敏度, 通常 1 ng/mL 的 ^{232}Th 灵敏度大于 2×10^6 cps。在测量时保证测量过程中空白和样品酸度一致, 测量信号得到的 ^{232}Th 强度一致。测量过程中 ^{230}Th 选用计数模式接收离子信号, ^{232}Th 使用模拟方式进行检测。

在实验过程中准备样品溶液的同时按相同的方法配置空白样品溶液, ^{230}Th 的流程空白计数 I_{230bl} 为 0.5~2 cps, ^{232}Th 的计数 I_{232bl} 在 10^5 cps 以下, 在结果处理中流程空白的的影响必须扣除。仪器的本底影响较小, 小于 0.5 cps, 在测量流程空白过程中包括仪器本底。

2.3 质谱干扰的校正

ICP-MS 测量过程中存在两类干扰^[14], 第一类是非质谱干扰, 第二类是质谱干扰。非质谱干扰主要是基体效应, 可以通过样品前处理来消除, 实验过程中通过对样品中钍元素的分离而降低基体效应的影响; 而质谱干扰的消除需要采用合适的样品前处理方法或者对仪器选择合适的测量方法, 如提高分辨率或者通入反应性气体等。

在 ICP-MS 测量过程中, 分辨率的选择是一个极其重要的参数, 因为很多离子都存在不同程度的质谱干扰。能够分辨两个相邻质量数 m 和 $m + \Delta m$ 的两束离子的能力用分辨率 R 来表示, 它的定义为 $R = m/\Delta m$ 。表 4 是 ^{230}Th

表 4 ^{230}Th 和 ^{232}Th 主要质谱干扰情况

Table 4 Possible interferences for ^{230}Th and ^{232}Th

同位素	干扰离子
^{230}Th	$^{190}\text{Os}^{40}\text{Ar}$, $^{190}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$, $^{192}\text{Os}^{38}\text{Ar}$, $^{194}\text{Pt}^{36}\text{Ar}$, $^{196}\text{Pt}^{34}\text{S}$
^{232}Th	$^{192}\text{Os}^{40}\text{Ar}$, $^{192}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$, $^{194}\text{Pt}^{38}\text{Ar}$, $^{196}\text{Pt}^{36}\text{Ar}$, $^{198}\text{Pt}^{34}\text{S}$

和 ^{232}Th 可能存在的质谱干扰情况。而在实际测量过程中, 选用 ELEMENT XR 低分辨率为 300 的模式进行测量, 钍的两个同位素 ^{230}Th 和 ^{232}Th 存在的干扰影响较小, 所以在 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的测量中 I_{230a} 和 I_{232a} 可以忽略不计。

2.4 强峰拖尾校正

丰度灵敏度在同位素比值测量过程中是一个极其重要的参数。丰度灵敏度是质量数为 M 的离子对相邻质量数处离子产生的影响, 定义公式为:

$$A_m = I_{m+1}/I_m \quad (3)$$

丰度灵敏度的降低由多种因素造成, 包括在高真空的条件下依然有离子与残留气体发生碰撞导致离子的色散, 离子与分析器内壁发生碰撞, 离子本身的电荷效应等^[15]。实验中考察的丰度灵敏度是 ^{232}Th 在 ^{230}Th 处产生的拖尾计数强度, 而溶液在 ^{230}Th 的实际测量强度结果包含 ^{230}Th 本身的计数强度以及 ^{232}Th 在 ^{230}Th 处的拖尾影响, 见图 1, M 为 ^{232}Th 离子信号峰, A 是拖尾峰的影响, B 是 ^{230}Th 处的计数强度。

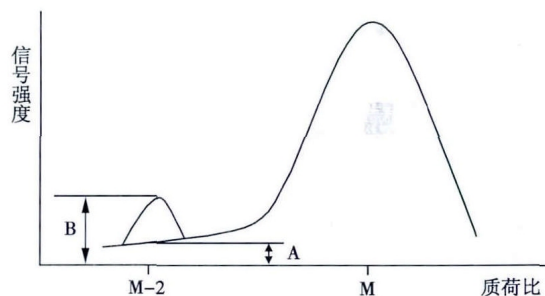


图 1 丰度灵敏度示意图

Fig. 1 Abundance sensitivity

Th 的两个同位素的丰度相差很大, 同位素比值在 10^{-6} 量级左右, 要求仪器具有极高的丰度灵敏度, 即使 ^{232}Th 对 ^{230}Th 的影响较小。而离子在到达检测器的过程中会产生不同程度的色散, 导致高峰度的离子信号影响相邻质量数的离子信号强度, 如图 2 所示, 为受强峰拖尾影响后 ^{230}Th 处的实际测量峰。在计算 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的的过程中必须扣除丰度灵敏度的影响, 即必须准确计算出 I_{230b} 的值。

计算 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 中丰度灵敏度影响的方法有多种^[6,16-17]。其中有一种方法是通过测量 $m/z = 229.5$ 和 $m/z = 230.5$ 的平均计数强度大

小作为 ^{232}Th 对 ^{230}Th 的影响。计算公式如下所示：

$$A_1 = (I_{229.5} + I_{230.5}) / 2 \times I_{232} \quad (4)$$

天然铀当中 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的值也可用来近似钍的丰度灵敏度值，但是 ^{235}U 在 ^{236}U 处的干扰必须仔细扣除，这个可以通过测量 ^{238}U 对 $^{238}\text{U}^{\text{H}}$ 处的影响从而得到相应的校正系数。

$$A_2 = (I_{236} - I_{235} \times I_{238\text{U}^{\text{H}}} / I_{238}) / I_{238} \quad (5)$$

实验中分别测量了上述两种方法的丰度灵敏度结果，其结果如表5所示。其中第一种方法丰度灵敏度值 A_1 较大，根据图1所示的钍的丰度灵敏度示意图， ^{232}Th 在 ^{230}Th 处的强峰拖尾曲线呈凹行，实际的丰度灵敏度小于经算术平均的 A_1 值。用 A_2 丰度灵敏度值近似 ^{232}Th 对 ^{230}Th 的影响的方法更为可行，所以实验中用 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的比值来校正 ^{232}Th 的拖尾峰

表5 丰度灵敏度测量结果

Table 5 The test result of abundance sensitivity

测量方法	丰度灵敏度/ 10^{-6}	相对标准偏差/%
A_1	1.38	4.38
A_2	1.08	4.43

影响。强峰拖尾 I_{230b} 的计算公式为：

$$I_{230b} = A_2 \times I_{232} \quad (6)$$

2.5 质量歧视及其校正

理想状态下的离子传输模式是离子强度与质荷比无关，但在实际测量过程当中存在的同量异位素干扰、采样锥、样品锥以及透

镜当中的质量漂移效应、等离子源本身、离子强度的不稳定性与漂移、基体效应等都会引起质量歧视，导致测量的结果偏离真实值^[18]。离子计数和模拟双模式的检测器也存在歧视效应，对于具有相同能量的离子，小质量数的离子比大质量数的离子在电子倍增器上会产生更多的二次电子，这就导致小质量数离子信号增大。

质量歧视可通过校正后得到准确的结果。质量歧视校正因子最常见的计算公式包括线性法、指数法和幂指数法。校正方法可以分为两种，分别是^[19]：外标法和内标法，实验过程采用外标校正法，用线性计算公式得出校正因子，如公式(2)所示，它通过测量已知同位素标准溶液的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值来校正未知样品当中的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的同位素比值。

实验中测量不同仪器状态下不同同位素比值溶液和校正因子的关系，图2为两次测量过程中不同标准 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值溶液与校正因子的关系。从图中可以看出不同 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的溶液对校正因子无明显影响，校正因子与仪器的状态有较大关系，不同仪器状态测量得到的校正因子不同， K_1 和 K_2 的平均值分别为0.87和0.95。实验中也考察了不同浓度的标准溶液对校正因子的影响，结果表明当 ^{230}Th 的信号强度足够大时，校正因子与浓度没有影响。因此在实际样品测量过程中，为避免仪器状态的变化，对校正因子的影响，通过采用空

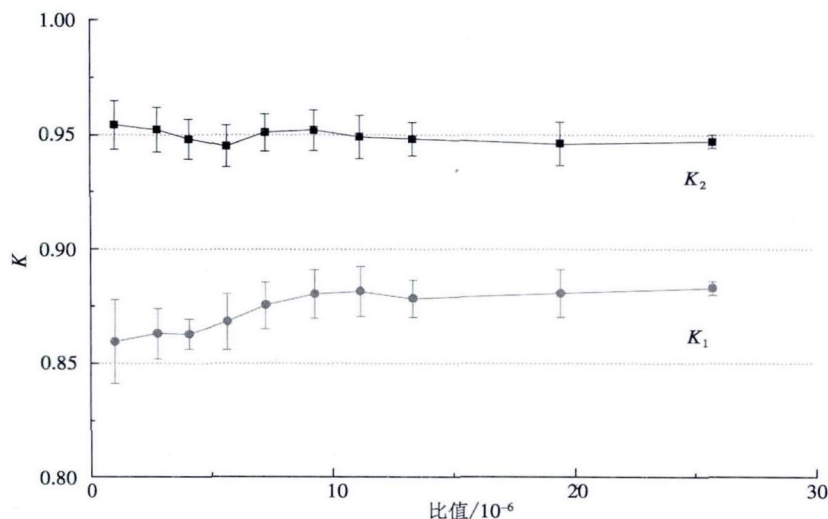


图2 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值与校正因子的关系

Fig. 2 The relation between the ratio of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and K-factor

表6 样品测量结果
Table 6 The result of samples

序号	²³⁰ Th 计数/cps	²³² Th 计数/cps	$R_m/10^{-6}$	K	$R_r/10^{-6}$	RSD/%
1	963	121 211 523	7.94	0.87	6.91	
2	909	106 532 981	8.53	0.87	7.42	0.98
3	833	94 444 596	8.81	0.87	7.67	1.75
4	1 205	167 068 823	7.21	0.95	6.85	3.41
5	1 235	161 086 921	7.67	0.95	7.28	1.88
6	1 189	148 258 609	8.02	0.95	7.62	3.43
平均值					7.29± 0.34	3.88
参考值					7.33± 0.17	

白-标准-空白-样品的模式进行测量。

2.6 样品的测量结果

样品为砂岩,为实验室标准样品 H-15,其钍的 ²³⁰Th/²³²Th 比值数据通过 α 谱、ICP-MS 和 TIMS 准确测定得到,其参考值为 $(7.33 \pm 0.17) \times 10^{-6}$ 。实验中分两次测量了 6 组平行样品,根据公式(1)、(5)、(6)计算和校正得到了如表 6 所示的数据,表中 ²³⁰Th 计数和 ²³²Th 计数为扣除了空白、质谱干扰和强峰拖尾干扰后的计数值,²³⁰Th/²³²Th 比值结果与参考值一致。

3 结论

实验考查了两种计算丰度灵敏度的方法,通过对比认为 ²³⁸U 在 ²³⁶U 处的拖尾大小可近似于 ²³²Th 在 ²³⁰Th 处的拖尾大小,测量结果表明仪器关于 ²³⁶U/²³⁸U 的丰度灵敏度为 1.08×10^{-6} 。实验过程中强峰拖尾对天然样品中 ²³⁰Th/²³²Th 比值的测量结果影响较大,在数据处理过程中需要仔细扣除强峰拖尾和空白等因素的影响。质量歧视效应也是影响同位素比值准确测定的参数,所以对未知样品必须通过测量标准样品来确定校正因子。通过对实验室砂岩标准样品的测量,实验室探索了测量天然样品中 ²³⁰Th/²³²Th 比值的方法,获得了与参考值相一致的结果。

[参考文献]

[1] H. Cheng, R. L. Edwards, J. Hoff C, *et al.* The half-lives of uranium-234 and thorium-230 [J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 17-33.

[2] Dirk L. Hoffmann, Julie Prytulak, David A. Richards, *et al.* Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICP-MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 264: 97-109.

[3] M. Sakama, H. Imura, K. Kuze, A. Sasaya. Investigation of uranium and thorium activities and their isotopic ratios in environmental water samples in Tokushima, Japan, using extraction chromatography and samarium coprecipitation [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 273(1): 187-193.

[4] Tetsuya Yokoyama, Akio Makishima, Eizo Nakamura. Separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatographic resins [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71: 135-141.

[5] Martina Ro zmari c, Astrid Gojmerac Ivsic, Zeljko Grahek. Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection [J]. *Talanta*, 2009, 80: 352-362.

[6] Laura F. Robinson, Taryn L. Noble, Jerry F Mc Manus. Measurement of adsorbed and total ²³²Th/²³⁰Th ratios from marine sediments [J]. *Chemical Geology*, 2008, 252: 169-179.

[7] Maria Luiza D. P. Godoy Jose Marcus Godoy, Renato Kowmann. ²³⁴U and ²³⁰Th determination by FIA-ICP-MS and application to uranium-series disequilibrium in marine samples [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2006, 88: 109-117.

[8] 郭冬发, 张彦辉, 武朝晖, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石样品中 ²³⁴U/²³⁸U、²³⁰Th/²³²Th 和 ²²⁸Ra/²²⁶Ra 同位素比值 [J]. *岩矿测试*, 2009, 28(2): 101-107.

- [9] 朱明燕, 郭冬发, 崔建勇, 等. TMS 测定铀矿石样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的方法研究[J]. 铀矿地质, 2009, 5(3): 184-192.
- [10] 姚海云, 谭靖, 郭冬发, 崔建勇, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定高纯石英中痕量硼[J]. 质谱学报, 2004, 25(2): 77-83.
- [11] Emma-Kate Potter, Claudine H. Stirling, Morten B. Andersen, *et al.* Halliday High precision Faraday collector MC-ICPMS thorium isotope ratio determination[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 247: 10-17.
- [12] Ian Croudace, Phillip Warwick, Rex Taylor, *et al.* Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 371: 217-225.
- [13] Tetsuya Yokoyama, Akio Makishima, Eizo Nakamura. separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatographic resins[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71: 135-141.
- [14] Nelms, S. M., Quetel, C. R., Prohaska, T., Vogl, J. and Taylor, P. D. P. Evaluation of detector dead time calculation models for ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16: 333-338.
- [15] Diane Beauchemin. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82: 4 786-4 810.
- [16] Lu Yang. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: a review[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2009, 28: 990-1 011.
- [17] Xiaozhong Luo, Mark Rehkamper, Der-Chuen Lee, *et al.* High precision $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements using energy filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1997, 171: 105-117.
- [18] Joachim Hinrichs, Bernhard Schnetger. A fast method for the simultaneous determination of ^{230}Th , ^{234}U and ^{235}U with isotope dilution sector field ICP-MS[J]. Analyst, 1999, 124: 927-932.
- [19] Simon M. Nelms. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]. Oxford, Blackwell Publishing Let, 2005: 163-165.
- [20] Quetel C. R., Vogl J., Prohaska T. Comparative performance study of ICP mass spectrometers by means of U 'isotopic measurements' [J]. Fresenius Journal of analytical chemistry, 2000, 368: 148-155.

(上接第 129 页, Continued from page 129)

4 结 论

(1) 赣南安远地区具有大陆热点作用区特征, 为地幔上隆引发的变质作用、岩浆作用、构造作用及流体成矿作用形成的综合地质体。

(2) 安远热点作用区具有环形构造特征。基底变质岩、花岗岩、火山盆地、断陷红盆及环形断裂构造、韧性剪切带、片理岩化带构成安远热点作用区环形构造。

(3) 安远热点作用区具有重力负异常和放射性高场。

(4) 安远热点作用区为铀多金属矿集区。热点作用区与岩浆作用有关的矿产受不同时代、不同成因岩浆岩控制, 热点作用区铀矿受富铀多期岩浆活动中心、深源断裂构造联合控制, 铀多金属成矿作用与壳幔作用、深

源流体作用密切相关。

[参考文献]

- [1] 江西省地质矿产局. 江西省区域地质志[M]. 北京: 石油工业出版社, 1982.
- [2] 李子颖, 黄志章, 李秀珍, 等. 华南铀矿成矿区域特征标志[J]. 世界核地质科学, 2004, 21(1): 1-4.
- [3] 李子颖. 华南热点铀成矿作用[J]. 铀矿地质, 2006, 22(2): 65-69.
- [4] 陈培荣. 赣南寨背 A 型花岗岩体的地球化学特征及其构造地质意义[J]. 岩石学报, 1998, 14(3): 289-298.
- [5] 范春方, 陈培荣. 赣南陂头 A 型花岗岩的地质地球化学特征及其形成的构造环境[J]. 地球化学, 2000, 29(4): 358-366.
- [6] 李献华, 胡瑞忠. 粤北白垩纪基性岩脉的年代学和地球化学[J]. 地球化学, 1997, 26(2): 14-31.