

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.1~0184.22—1997

同位素地质样品分析方法

1997-07-01 发布

1998-01-15 实施

中华人民共和国地质矿产部 发布

序 言

同位素地质学是近几十年内快速发展起来的地质学领域里的一个新的分支学科,是当代地质学研究中的热门。作为同位素地质学研究的基础的同位素分析测试技术,也随着技术和仪器的不断发展而取得了重大突破。近年来国际上同位素地质学研究已达到很高的水平,很多方法都已进入单颗粒矿物微区分析直接测定同位素组成的阶段,同时经典分析方法的灵敏度和精确度也有了很大的提高。我国于五十年代末开始建立同位素地质实验室,相继建立了 K-Ar、U-Pb、Rb-Sr、Sm-Nd、 ^{14}C 、铀系等年代学方法和 C、H、O、S、Si 等稳定同位素分析方法,并开展了包括 Re-Os、Lu-Hf、La-Ce、裂变径迹、电子自旋共振(ESR)等年代学和 B、N 等稳定同位素在内的新方法的探索研究,建立了一大批实验室,为地质、水文、环境、能源、考古等研究提供了数以万计的同位素数据。然而纵观国内外同位素地质学的发展,迄今还没有形成公认的同位素地质样品分析方法标准,国内各实验室在分析程序 and 数据处理等方面均不同程度的存在差异,有的甚至还没有成文的分析规程,这就使同位素地质样品分析的规范化和同位素数据的对比遇到很大的困难和障碍,因此制定同位素地质样品分析方法标准既是一项重要的基本建设,也是一项紧迫的任务。

“同位素地质样品分析方法标准的制定”是地质矿产部地发(1992)267号文下达的“1993年地质矿产行业制定、修订标准项目计划”的项目之一,编号 TC93/SC8-93-5。

本标准按国家标准 GB 1.1—93《标准化工作导则 标准编写的基本规定》、GB 1.4—88《标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定》和 GB 6379—86《测试方法的精密性 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》的规范编写。

本项目由地质矿产部宜昌地质矿产研究所负责。项目组由宜昌地质矿产研究所张自超,地质研究所刘敦一和矿床地质研究所丁梯平三同志组成。项目组于1992年3月提出书面立项申请,1992年5月上报项目设计书(项目任务书),地质矿产部于1992年12月正式批准下达,1993年元月开始执行。除项目组成员外,应邀参加起草的单位和研究测试人员还有:地矿部海洋地质研究所的业渝光、赫芸、寇亚平、刁少波、和杰、王雪娥,天津地质矿产研究所的李惠民,地质研究所的张宗清、富云莲、罗修泉,矿床地质研究所的白瑞梅、万德芳、李延河,宜昌地质矿产研究所的李华芹、朱家平、庄龙池、张理刚和韩友科等同志。

本标准规定了当前国内广泛应用的地质年代学和稳定同位素地质学的大部分分析方法,计21项。对于同位素地质样品分析中若干共同问题的说明和要求,以《总则及一般规定》单独列出,放在各个分析方法之前,单个方法标准中一般不再重复叙述。本系列标准中的大部分分析方法标准都是在现行的行之有效的和公认的分析规程的基础上按照《标准化工作导则》的要求进行起草的。编制过程经过几次反复,首先由起草人起草了各个分析方法标准的初稿,项目组汇集并按照《标准化工作导则》的要求统一编写了《讨论稿》,再返回起草人进行讨论和修改;然后由项目组修编成《征求意见稿》,《征求意见稿》送请国内近20位同行专家分别审阅修改,项目组再次集中并编辑成《送审稿》,《送审稿》报请全国地质矿产标准化技术委员会岩矿测试标准样品及分析方法分技术委员会金秉慧等21位委员和同位素地质专家评审,项目组根据评审意见并按 GB/T 1.1—1993 的格式进一步作了重要修改,最后定稿成目前的《报批稿》。

应当说明,本标准不是同位素地质样品分析方法的全部,还有许多分析方法没有涉及,例如油气及有机物质的同位素分析由于在起草编写时不得其便未能纳入,一些近期建立的新方法,也因需要一个成熟阶段,或者还没有成为常规方法,因此也没有企图在现阶段全都纳入本标准。对于这些随后可以补充

编写相应的方法标准,以满足同位素地质样品分析技术日新月异发展的需要。最后,纳入本标准的方法既是独立的,又是“同位素地质样品分析方法(系列)标准”的组成部分。鉴于需要一个试行和考验时期,而且本标准在编写方法和格式上都是以 GB 1.1—87 为依据,与新版 GB 1.1—93 的要求有较大的差别,尚需作较大修改。因此,建议先作为地质矿产行业标准先行审批执行,然后在总结实践情况的基础上经过修改,再上报国家技术监督局作为国家标准审批。

本方法标准在编写过程中得到地质矿产部科技司与中国地质科学院实验管理处的大力支持和各有关单位和科技人员的积极参与,陈毓蔚、王松山、李喜斌、夏明、仇士华等近 20 位专家、教授帮助审阅修改,金秉慧等 21 位全国地质矿产行业标准化技术委员会委员和同位素地质专家们在百忙中认真对本标准《送审稿》进行评审,提出了很多宝贵意见,在此一并表示感谢。由于编者专业知识和水平所限,错误疏漏在所难免,诚挚地欢迎批评指正。

前 言

本标准是在总结我国长期工作实践的基础上制定的。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 都是标准的附录。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由中华人民共和国地质矿产部科技司归口。

本标准起草单位：地质矿产部地质研究所。

本标准主要起草人：罗修泉。

钾氩同位素地质年龄测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了钾氩同位素地质年龄的测定方法。

本标准适用于岩石、矿物钾氩同位素年龄的测定。

2 方法原理

岩石和矿物中的钾(^{40}K)经 κ 俘获衰变生成稳定同位素 ^{40}Ar 。根据对试样中母体同位素 ^{40}K (或钾元素)和子体同位素 ^{40}Ar (或氩元素)含量及氩同位素比值的测定,即可根据放射性衰变定律计算试样形成封闭体系以来的时间,即岩石或矿物形成以来的年龄。

3 方法提要

试样在超高真空系统中全部熔融,将一已知量的稀释剂 ^{38}Ar 与试样混合均匀。混合气体经纯化后送质谱计测定氩同位素比值,求出试样中的放射成因氩。用原子吸收分光光度法测定试样中钾的含量。由年龄方程计算被测试样的年龄。

4 试剂和材料

- 4.1 富集 ^{38}Ar 同位素, $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}>1\times 10^5$, $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}>1\times 10^4$ 。
- 4.2 丙酮,分析纯。
- 4.3 液氮。
- 4.4 去离子水。
- 4.5 铝箔。
- 4.6 玻璃管。
- 4.7 石英管。
- 4.8 玻璃-石英过渡接头。
- 4.9 金丝, $\phi=0.5\text{mm}$ 。
- 4.10 钨丝, $\phi=0.25\text{mm}$ 。
- 4.11 铅片,厚 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 。
- 4.12 活性炭。
- 4.13 海绵钛。
- 4.14 扩散泵油。
- 4.15 聚苯醚。
- 4.16 真空泵油。
- 4.17 全金属可烘烤超高真空阀门, $\phi=19\text{mm}$, $\phi=38\text{mm}$ 。
- 4.18 黑云母标准样,ZBH-25。

5 仪器设备

- 5.1 气体同位素质谱计,分析精度好于 0.005%。
- 5.2 分析天平。
- 5.3 高频电炉,5kW~10kW。
- 5.4 烘箱,大于 600W,内腔大于 250mm×300mm×250mm。
- 5.5 超声波清洗机。

6 分析步骤

6.1 样品加工

采集新鲜岩石,通过薄片鉴定了解岩石中矿物的赋存关系和新鲜程度。经破碎分选出有代表性的单矿物;对无法分选单矿物者则将全岩破碎到 0.2mm~0.5mm 粒度。缩分、收集单矿物 1g 左右或全岩样品 10g 左右备用。

6.2 称样和装样

试样分别用去离子水和丙酮清洗(必要时在超声波清洗机中清洗),在 150℃~200℃烘干。根据估算年龄和钾含量确定试样称量(一般从几毫克至几百毫克),在分析天平(5.2)上准确称重。用铝箔(4.5)包成小样包,把样包装入电子轰击炉或高频电炉的装样管中。

6.3 析氦系统超高真空的获得和烘烤去气

把装样管装入熔样炉内,接通泵系统抽气;当系统的真空度达到 10^{-7} Pa 时,全系统按如下步骤加热去气,直到真空度达到并保持在 10^{-7} Pa 为止。

- 6.3.1 全系统管道在 200℃~250℃时加热数小时到数十小时。
- 6.3.2 升华钛泵每次加热 1min,钛丝加热电流 40A,多次加热,直到在加热时离子泵真空度不变。
- 6.3.3 海绵钛炉在 800℃~900℃加热去气约 1h;必要时,在 600℃左右保持 4h~8h 或者反复加热数次。

6.4 熔样

当析氦系统真空度达到要求后,将熔样系统与真空系统隔断,把样包投入炉中,徐徐升温,30min~60min 内温度加至样品熔点,在最高温度下保持 10min~30min,然后降至常温。

6.5 稀释与纯化

在升温同时,将一已知量的富集 ^{38}Ar 同位素(稀释剂)与试样析出的气体混合;然后将混合气体通入海绵钛炉,在 800℃纯化半小时到一小时,海绵钛炉降温至 400℃;混合气体通入升华钛泵,令钛丝在 40A 时加热一分钟,降至常温再保持 10min 左右,即得到纯化后的混合氦气。用液氮把混合氦吸入装有活性炭的收样管中待分析。

6.6 氦同位素质谱分析

在质谱计真空度达到并稳定在 10^{-7} Pa,仪器处于正常状态的条件下,将氦由收样管中放出并通入质谱计离子源,设通入时间为零。依次记录质量数 40.5、40、39.5、38.5、38、37.5、36.5、36 和 35.5 等质谱峰的强度和每个峰所对应的时间 T ;循环测定 5~8 组数据。以质量数 40 处峰强度的读数减去 40.5 和 39.5 两个峰(谷)处读数的平均值,求出 ^{40}Ar 的峰强度;用同样方法求出 ^{38}Ar 和 ^{36}Ar 的峰强度。以 ^{40}Ar 峰强度为纵坐标,对应时间 T 为横坐标作最小二乘法最佳直线拟合,纵坐标截距即为 ^{40}Ar 在进样时的峰强度;用同样方法求出 ^{38}Ar 和 ^{36}Ar 进样时的峰强度。进而可计算出试样与稀释剂混合后同位素比值 $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m$ 和 $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_m$ 。

6.7 钾含量的测定

从用于氦同位素分析的同一试样中缩分出 0.5g,研磨至 200 目,用原子吸收分光光度法测定钾的百分含量。

7 分析结果的计算与表述

7.1 钾含量的计算

$$K = K_2O\% \times 0.8301 \quad (\text{g/g}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中 $K_2O\%$ 为测得之百分含量, $0.8301 = 2K/K_2O$ (重量比)。

$$^{40}K = \frac{K \times 1.167 \times 10^{-4}}{39.102} \quad (\text{mol/g}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中 $1.167 \times 10^{-4} = ^{40}K$ (原子数) / K (原子数); 39.102 为钾的相对原子质量。

7.2 放射成因氩 ($^{40}Ar_{rad}$) 的计算

$$^{40}Ar_{rad} = \frac{^{36}Ar_S \left\{ \left(\frac{^{40}Ar}{^{38}Ar} \right)_M - \left(\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar} \right)_S - \left[\frac{1 - \left(\frac{^{38}Ar}{^{36}Ar} \right)_M \left(\frac{^{36}Ar}{^{38}Ar} \right)_S}{\left(\frac{^{38}Ar}{^{36}Ar} \right)_M \left(\frac{^{36}Ar}{^{38}Ar} \right)_A - 1} \right] \left[\left(\frac{^{40}Ar}{^{38}Ar} \right)_A - \left(\frac{^{40}Ar}{^{38}Ar} \right)_M \right] \right\}}{W} \quad (\text{mol/g}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: 下角标 S, M 和 A 分别表示稀释剂、试样与稀释剂的混合物和大气氩的值; $^{36}Ar_S$ 表示加入之稀释剂的量 (mol); W 为试样重量 (g); 大气氩同位素比值为常数, 即: $(^{36}Ar/^{38}Ar)_A = 5.349$, $(^{40}Ar/^{38}Ar)_A = 1581$ 。

7.3 ^{40}Ar 总量 ($^{40}Ar_T$) 和放射成因氩占 ^{40}Ar 的百分比 ($^{40}Ar_{rad}\%$) 的估算

$$^{40}Ar_T = \left(\frac{^{40}Ar}{^{38}Ar} \right)_m \cdot ^{38}Ar_S \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$^{40}Ar_{rad}\% = \frac{^{40}Ar_{rad} \times 100}{^{40}Ar_T} (\%) \quad \dots\dots\dots (5)$$

7.4 年龄及误差的计算

$$t = \frac{1}{\lambda_e + \lambda_p} \cdot \ln \left[\frac{^{40}Ar_{rad}}{^{40}K} \left(\frac{\lambda_e + \lambda_p}{\lambda_e} \right) + 1 \right] \times 10^{-6} \quad (\text{Ma}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中衰变常数 $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10}$ / 年, $\lambda_p = 4.962 \times 10^{-10}$ / 年。 t 表示年龄值, 以百万年 (Ma) 表示。

年龄的相对标准偏差为:

$$E_T = \left[(E_K)^2 + (E_S)^2 + (E_{^{38}Ar})^2 \left(\frac{1}{^{40}Ar_{rad}\%} \right)^2 + (E_{^{36}Ar})^2 \left(\frac{1 - ^{40}Ar_{rad}\%}{^{40}Ar_{rad}\%} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: E_T ——年龄的相对偏差;
 E_K ——钾分析的相对偏差;
 E_S ——稀释剂标定的相对偏差;
 $E_{^{38}Ar}$ —— $(^{40}Ar/^{38}Ar)_M$ 的相对偏差;
 $E_{^{36}Ar}$ —— $(^{36}Ar/^{38}Ar)_M$ 的相对偏差。

年龄的绝对标准偏差 (σ_T) 为:

$$(\sigma_T) = E_T \cdot t \quad \dots\dots\dots (8)$$

7.5 测定结果的表述

测定结果包括提供如下数据: 钾的百分含量 (%), 放射成因氩 (mol/g), 放射成因氩占 ^{40}Ar 总量的百分数 (%) 以及试样的年龄值和不确定度 ($\text{Ma} \pm 1\sigma$)。

8 精密度和不确定度

8.1 精密度

在同位素质谱分析获取 5~8 组数据的情况下, 同位素 ^{40}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{36}Ar 峰强度测定的精密度分别为 0.05%~0.5%、0.05%~0.5% 和 1%~10%。

8.2 钾测定的误差范围

在 $K \geq 1\%$ 时, K 的测定误差小于 $\pm 1\%$, 在 $0.1\% < K < 1\%$ 时, 测定误差为 $\pm 2\% \sim \pm 4\%$, 在 $K < 0.1\%$ 时为 $\pm 4\% \sim \pm 10\%$ 。

8.3 年龄结果的误差范围

当样品的年龄老于 5Ma 时, 若 K 含量高于 1%, 年龄结果的相对误差范围小于 $\pm 5\%$; K 含量在 $1\% \sim 0.1\%$ 时, 相对误差范围为 $\pm 5\% \sim \pm 10\%$, K 含量低于 0.1% 时, 相对误差范围为 $\pm 10\% \sim \pm 20\%$ 。如果样品更年轻, 则误差将变大。

附录 A
(标准的附录)
稀释剂的标定

A1 稀释剂同位素比值的测定

在质谱计进入最佳工作状态后,通入 10^{-11} mol 数量级的 ^{38}Ar 稀释剂,按 6.6 的程序进行同位素测定,求出稀释剂同位素比值 $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_s$ 和 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_s$ 。重复进样 5~6 次,分别求出 $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_s$ 和 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_s$ 的平均值及其标准偏差。

A2 稀释剂的分样与定量

将稀释剂放入已抽达 10^{-7} Pa 真空的大储气瓶(容积为几千毫升)中,储气瓶连接一个几毫升的定量管。令稀释剂通入定量管,使两者达到平衡。每次吸取定量管内的稀释剂用于试样的分析。小定量管中稀释剂的量 $^{38}\text{Ar}_s$ 可用下式计算:

$$^{38}\text{Ar}_s = ^{38}\text{Ar}_0 \cdot e^{-\delta n} \dots\dots\dots (\text{A1})$$

式中 $^{38}\text{Ar}_0$ 表示分样前小定量管中的初始稀释剂量,可将此稀释剂量与一已知年龄的标准样品(放射成因氩量已知)的 Ar 混合并测定其混合的同位素比值,即可求出 $^{38}\text{Ar}_0$ 。 $n=1,2,3,\dots\dots$,为分样次数。 δ 为消耗系数,由大储气瓶和小定量管的体积比决定。

即
$$\delta = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \dots\dots\dots (\text{A2})$$

式中 V_1 为大储气瓶的容积, V_2 为小定量管的容积。

附录 B
(标准的附录)
分析质量监测

B1 分析质量监测按中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ 0130.2—94 执行。

有关标准物质的 K、Ar 含量和年龄数据列于表 B1。这些标准物质用于检查整个分析流程,氩同位素比值的监测采用光谱纯氩(大气氩)作标准。

表 B1 K-Ar 同位素地质年龄测定常用标准物质

标准物质	类型	K(10^{-2})	Ar	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	年龄(Ma)
ZBH-25	黑云母	7.599	1.8157×10^{-9} (mol/g)		133.2
GBW 04418	角闪石	0.729	109.06×10^{-6} (CCSTP/g)		2060
		± 0.005	$\pm 0.44 \times 10^{-6}$ (CCSTP/g)		± 8
光谱纯氩				295.5	