



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

DZ/T 0184.1~0184.22—1997

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《测试方法的精密度 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、赫哲、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。

DZ/T 0184.10—1997

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 是标准的附录。

本标准的附录 B 是提示的附录。

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：地质矿产部海洋地质研究所。

本标准主要起草人：业渝光、和杰、刁少波。

铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了铀系不平衡地质年龄和铀、钍同位素比值的测定方法。

本标准适用于处于封闭体系的陆相和海洋碳酸盐(如洞穴堆积物石笋、钟乳石、海洋中未发生重结晶的珊瑚礁)等的同位素地质年龄及铀、钍同位素比值的测定。

2 方法原理

由于自然界中铀、钍和钍三大放射性衰变系列中各个核素不同的化学性质及其在各种地球化学过程作用下的不同行为,造成核素及其子体的分馏从而导至母、子体核素的不平衡,利用这种不平衡进行地质年龄测定的方法称为铀系不平衡地质年龄测定。

3 方法提要

试样用酸分解后,转化成盐酸体系,加入适量已知浓度的 ^{232}U - ^{228}Th 平衡示踪剂,用离子交换分离法分离和纯化铀和钍,以TTA点源或用电沉积法制源,用 α 谱仪进行铀和钍同位素 α 谱测试,然后进行数据处理,计算地质年龄及误差。

4 试剂和材料

- 4.1 去离子水。
- 4.2 盐酸(ρ 1.19g/mL),分析纯。
- 4.3 盐酸,分析纯,按计算比例配制成 $c(\text{HCl})=10\text{mol/L}$, $c(\text{HCl})=8\text{mol/L}$, $c(\text{HCl})=6\text{mol/L}$, $c(\text{HCl})=4\text{mol/L}$, $c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$,等不同浓度。
- 4.4 氢氟酸(ρ 1.15g/mL),分析纯。
- 4.5 高氯酸(ρ 1.67g/mL),分析纯。
- 4.6 硝酸(ρ 1.42g/mL),分析纯。
- 4.7 硝酸,分析纯, $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{mol/L}$ 。
- 4.8 硫酸,分析纯, $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=4.5\text{mol/L}$ 。
- 4.9 过氧化氢, $\phi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$,分析纯。
- 4.10 氨水(ρ 0.90g/mL),分析纯,用去离子水(4.1)配制稀溶液。
- 4.11 异丙醚,化学纯。
- 4.12 硝酸铵+乙二胺四乙酸二钠(EDTA),分析纯, $\rho(\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{EDTA})=(600\text{g}+5\text{g})/\text{L}$ 。
- 4.13 磷酸三丁酯+四氯化碳,分析纯,(TBP+ $\text{CCl}_4=1+4$)。
- 4.14 偶氮胂Ⅲ,分析纯。 $\rho(\text{C}_2\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{As}_2)=0.07\text{g/L}$ 。
- 4.15 二甲苯,分析纯。
- 4.16 噻吩甲酰三氟丙酮(TTA),分析纯, $c(\text{TTA})=0.4\text{mol/L}$ (介质为二甲苯)。

- 4.17 无水乙醇,分析纯。
- 4.18 三氯化铁,分析纯。
- 4.19 ^{232}U 、 ^{228}Th 平衡示踪剂,浓度范围可变,但要准确标定至四位有效数字(单位为每克每分钟衰变数, dpm/g),同时准确标定 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{U}$ 的比值。
- 4.20 阴离子交换树脂 AG1 或 Dowex1 \times 8(100~200)。
- 4.21 阳离子交换树脂 AG50 或 Dowex50 \times 4(200~400)。
- 4.22 不锈钢片, $\phi=26\text{mm}$ 。
- 4.23 精密 pH 试纸。
- 4.24 玻璃纤维。

5 仪器设备

- 5.1 α 谱仪及配套设备。
- 5.2 分析天平。
- 5.3 托盘天平。
- 5.4 离心机(4 000 min^{-1})。
- 5.5 干燥箱。
- 5.6 电热板 60 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 可调。
- 5.7 电炉(可调)。
- 5.8 酒精喷灯。
- 5.9 聚四氟乙烯烧杯,20mL。
- 5.10 塑料洗瓶,500mL。
- 5.11 具塞离心管,10mL。
- 5.12 烧杯,250mL,150mL,100mL。
- 5.13 分液漏斗,100mL,150mL。
- 5.14 酸式滴定管,25mL,分别做阴、阳离子交换柱用。
- 5.15 医用镊子。
- 5.16 玛瑙研钵。

6 分析步骤

6.1 试样预处理(以碳酸盐为例,其他样品可根据铀钍含量参考碳酸盐处理方法处理)。

试样在 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱(5.5)烘干,用玛瑙研钵(5.16)研细至 100 μm 。

用分析天平(5.2)称取适量(如 10g)试样,放入 250mL 烧杯(5.12)中,用去离子水(4.1)润湿,加约 20mL 盐酸(4.2)溶解,加 5mL 过氧化氢(4.9)分解样品中的有机物,煮沸,赶尽 CO_2 。称取示踪剂 ^{232}U 、 ^{228}Th (4.23)放入试样溶液中(示踪剂的加入量应与样品中 ^{238}U 的浓度大体相近),搅匀。用离心机(5.4)分离弃去不溶残渣^①。向溶液中加入三氯化铁(4.18)(视样品中含铁量而定,一般约为 25mg),用氨水(4.10)和盐酸(4.2)调节 $\text{pH}=7\sim 8$,放置过夜。用离心机(5.4)离心分离,向溶液中加入三氯化铁(4.18)约 25mg,重复共沉淀操作。放置 4h 以上。离心分离,上部清液弃之,合并沉淀,用 $\text{pH}=7\sim 8$ 的氨水(4.9)洗沉淀 2~3 次。

注:也可以将不溶部份转入聚四氟乙烯烧杯(5.9)中,用适量的氢氟酸(4.4)和高氯酸(4.9)分解,用盐酸(4.2)提取,另行测定以进行对比。

6.2 分离

6.2.1 离子交换柱的准备

首次使用时,将 AG1(4.20)和 AG50(4.21)阴、阳离子交换树脂分别装入两个烧杯(5.12)中,用去

离子水(4.1)漂洗悬浮物,然后浸泡24h。倾出去离子水,用无水乙醇(4.17)浸泡4h,除去醇溶物。倾出乙醇,用8mol/L盐酸(4.3)浸泡4h,并间隔搅拌数次。倾出盐酸,最后用去离子水(4.1)洗至中性。

填装离子交换柱,先在交换柱(5.14)下端垫好少量玻璃纤维(4.24),然后用取样器将树脂慢慢加入交换柱内。阴离子交换柱装阴离子树脂(4.20)高约10cm,阳离子交换柱装阳离子树脂(4.21)高约8cm。用100mL8mol/L盐酸(4.3)淋洗阴离子交换柱,然后用100mL0.1mol/L盐酸(4.3)淋洗杂质,最后用50mL8mol/L盐酸(4.3)平衡备用。用100mL4mol/L盐酸(4.3)淋洗阳离子交换柱,然后用100mL4.5mol/L硫酸(4.8)和100mL6mol/L盐酸(4.3)分别淋洗杂质,最后用50mL4mol/L盐酸(4.3)平衡备用。

连续使用时,阴离子交换柱先用80mL0.1mol/L盐酸(4.3)淋洗杂质,最后用80mL8mol/L盐酸(4.3)平衡备用。阳离子交换柱先用80mL4.5mol/L硫酸(4.8)淋洗杂质,最后用80mL4mol/L盐酸(4.3)平衡备用。

6.2.2 试样分离

用100mL8mol/L盐酸(4.3)溶解氢氧化铁,将溶液倾入阴离子交换柱,流速为1滴/6s,并用100mL8mol/L盐酸(4.3)淋洗。流出液和淋洗液合并(此为含钍溶液),用于钍的纯化。

用100mL0.1mol/L盐酸(4.7)解吸吸附在阴离子交换树脂上的铀和铁。

试样溶液和淋洗液的上柱方法必须严格按色层分离的要求进行,以防止被分离组份的交叉污染。

6.3 纯化

6.3.1 钍的纯化

将含钍溶液(6.2.2)蒸干。用50mL4mol/L盐酸(4.3)溶解,倾入预先准备好的阳离子交换柱,流速为1滴/6s,用100mL4mol/L盐酸(4.3)淋洗杂质,然后用100mL4.5mol/L硫酸(4.8)解吸钍。将解吸液蒸干,用约5mL0.1mol/L硝酸(4.7)溶解,蒸干,如此重复2~3次,最后使溶液体积约为1mL,用硝酸(4.6)和氨水(4.10)调节pH \approx 1.5。

6.3.2 铀的纯化

将铀解吸液蒸干,用10mL10mol/L盐酸(4.3)溶解,将其移入分液漏斗(5.13)中,加异丙醚(4.11)10mL萃取除铁,弃去有机相,重复一次。水相蒸发至约5mL,加入 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{EDTA}$ 混合萃取液(4.12)20mL,用盐酸(4.2)和氨水(4.10)调节pH \approx 2.5,在分液漏斗(5.13)中用15mL和10mLTBP+ CCl_4 (4.13)萃取二次,弃去水相,有机相用15mL偶氮胂Ⅲ(4.14)反萃取,弃去有机相,水相加热蒸干。用5mL硝酸(4.6)和2mL高氯酸(4.5)破坏水相中残留的有机相,加热蒸干,用5mL0.1mol/L硝酸(4.7)溶解,蒸干,如此重复2~3次,最后使溶液体积约为1mL,用硝酸(4.6)和氨水(4.10)调节pH \approx 3.5。

6.4 制备 α 薄源

将含钍硝酸溶液和含铀硝酸溶液分别放入两支离心管(5.11)内,并分别用0.7mL和0.3mL的0.4mol/LTTA-二甲苯(4.16)萃取二次,离心分离,将有机相点在温火加热的不锈钢片(4.22)上,用酒精喷灯(5.8)灼烧至发红1min,待测。

注:也可以用电流积分制源。

7 空白试验

每批试样分析前后应分别带有一个空白,与样品一样平行测定,如本底过高,应查找原因。

8 α 谱测定

将制备好的 α 薄源不锈钢片(6.4),放入 α 谱仪(5.1)测量室,抽真空至6Pa~7Pa,根据仪器操作规程规定的程序测量,用计算机打印出所测量的图谱。

9 数据处理

9.1 制备好的铀 α 薄源上有 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{232}U 、生长的 ^{228}Th 四种核素,钍 α 薄源上有 ^{232}Th 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 、

^{224}Ra 四种核素,每种核素在 α 谱仪测量中都有一个谱峰。有时在 ^{232}U 峰内出现 ^{228}Th 的峰,其 ^{228}Th 峰的计数如占有1%以上时,要予以校正。测量时在每个谱峰求其峰面积内的总计数。

9.2 对每个谱峰进行本底扣除

$$S_{\text{净}} = S_{\text{总}} - B \quad \text{..... (1)}$$

式中 B 为本底。进行本底扣除时本底值和测量时间有关。

9.3 生长的 ^{228}Th 对 ^{232}U 影响的校正

$$S_{\text{净}232\text{U校}} = S_{\text{净}232\text{U}} - S_{\text{净}228\text{Th}} \quad \text{..... (2)}$$

$S_{\text{净}228\text{Th}}$ 为该峰值三道计数之和。如果铀 α 源制备好后立即测量,可以不必考虑生长速度仅为0.1%的 ^{228}Th 的干扰,不进行此项校正。

9.4 示踪剂对 ^{238}U 和 ^{234}U 影响的校正

$$S_{\text{净}238\text{U校}} = S_{\text{净}238\text{U}} - K_1 \cdot S_{\text{净}232\text{U校}} \quad \text{..... (3)}$$

$$S_{\text{净}234\text{U校}} = S_{\text{净}234\text{U}} - K_2 \cdot S_{\text{净}232\text{U校}} \quad \text{..... (4)}$$

其中 K_1, K_2 为校正系数,由示踪剂制成的 α 薄源测量后计算。如果 ^{234}U 含量高,也应对 ^{234}U 对 ^{238}U 的影响进行校正。

9.5 ^{224}Ra 对 ^{228}Th 影响的校正

$$S_{\text{净}228\text{Th校1}} = S_{\text{净}228\text{Th}} - K_3 \times S_{\text{净}224\text{Ra}} \quad \text{..... (5)}$$

式中 K_3 视具体情况取值0.068或0.052。

9.6 示踪剂对 ^{232}Th 和 ^{230}Th 影响的校正

$$S_{\text{净}232\text{Th校}} = S_{\text{净}232\text{Th}} - K_4 \cdot S_{\text{净}232\text{Th校1}} \quad \text{..... (6)}$$

$$S_{\text{净}230\text{Th}} = S_{\text{净}230\text{Th}} - K_5 \cdot S_{\text{净}228\text{Th校1}} \quad \text{..... (7)}$$

式中 K_4, K_5 为校正系数,由示踪剂制成的 α 薄源测量后计算

9.7 ^{232}Th 对 ^{228}Th 影响的校正

$$S_{\text{净}228\text{Th校2}} = S_{\text{净}228\text{Th校1}} - S_{\text{净}232\text{Th校}} \quad \text{..... (8)}$$

在 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 活度比为1的情况下采用此式。不过实际上样品里往往 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 活度比大于1,因此有时要进行不加示踪剂的样品实测,以求出该项比值进行校正。

9.8 ^{228}Th 离开母体后自身衰变的校正

$$S_{\text{净}228\text{Th校3}} = S_{\text{净}228\text{Th校2}} \cdot e^{\lambda_{228}t} \quad \text{..... (9)}$$

式中 $\lambda_{228} = 9.927 \times 10^{-4}/\text{天}$, t 为离开母体后至进行测量的时间,单位为天。

9.9 各种比值的计算

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = S_{\text{净}234\text{U校}}/S_{\text{净}238\text{U校}} \quad \text{..... (10)}$$

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = \frac{S_{\text{净}230\text{Th校}} \cdot S_{\text{净}232\text{U校}}}{S_{\text{净}234\text{U校}} \cdot S_{\text{净}228\text{Th校3}}} \cdot (^{228}\text{Th}/^{232}\text{U})_{\text{示}} \quad \text{..... (11)}$$

9.10 铀、钍含量的计算

$$\text{U} = D_{\text{示}} \cdot S_{\text{净}238\text{U校}} \cdot W_{\text{示}} / (0.75 \cdot S_{\text{净}232\text{U校}} \cdot W_{\text{样}}) \quad \text{..... (12)}$$

$$\text{Th} = D_{\text{示}} \cdot S_{\text{净}232\text{Th校}} \cdot W_{\text{示}} / (0.24 \cdot S_{\text{净}228\text{Th校3}} \cdot W_{\text{样}}) \quad \text{..... (13)}$$

式中 $D_{\text{示}}$ 为示踪剂的放射性比度; $W_{\text{示}}$ 为示踪剂重量; $W_{\text{样}}$ 为样品重量。在钍含量计算中亦应考虑 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{U}$ 的平衡系数(1.027)。

9.11 年龄的计算

根据

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} (1 - e^{-\lambda_{230}t}) + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (1 - \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}}) \cdot [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}]$$

计算年龄。其中 $\lambda_{230} = 9.217 \times 10^{-6}/\text{年}$; $\lambda_{234} = 2.795 \times 10^{-6}/\text{年}$ 。

9.12 各个核素的计数误差

$$\sigma = \sqrt{S_g}$$

9.13 根据误差传递公式求出各种比值及含量的误差。

9.14 年龄误差的计算

$$\text{设 } {}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U} = A \pm \Delta A; \quad {}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U} = B \pm \Delta B$$

用 $A + \Delta A, B - \Delta B$ 和 $A - \Delta A, B + \Delta B$ 两组值代入年龄计算公式求出年龄误差。

10 精密度

本方法使用之 α 谱仪的测量误差为 $\pm 2\% \sim \pm 3\%$, 示踪剂的不确定度为 $\pm 3\%$, 在样品满足测年要求的前提下, 年龄测定结果的不确定度为试样年龄的 $\pm 5\%$ 左右。

附 录 A

(标准的附录)

分析质量监测

A1 本方法采用国家标准物质 GBW-04412 和 GBW-04413 监测分析质量,以相同的试剂和分析程序对标准样品和待测样品进行测定试样的制备和测量,保持一定的标准样品的比例,标准样品测定结果超过允许误差范围,应检查原因并对样品重新进行测定。其标准物质的证书值列于表 1。

表 1 铀系年龄测定标准物质的特征数据

标准物质	U(10^{-6})	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	年龄(Ma)
GBW-04412	9.31	1.86	0.57	85
	± 0.28	± 0.04	± 0.02	± 4
GBW-04413	2.20	1.42	0.69	118
	± 0.17	± 0.04	± 0.02	± 6

附 录 B

(提示的附录)

补 充 说 明

本方法中使用或涉及有毒试剂,必须注意安全防护,实验室应具有良好的通风条件,有毒试剂须存放在干燥、安全的地方,使用时应穿戴工作服、手套、口罩、眼镜等。如遇含放射性较高的样品还应相应采取必要的放射性防护措施。