



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 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：地质矿产部宜昌地质矿产研究所。

本标准主要起草人：张自超。

岩石、矿物铷锶同位素地质年龄 及锶同位素比值测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了铷锶同位素地质年龄及锶同位素比值的测定方法。

本标准适用于全岩、单矿物的铷锶同位素年龄及锶同位素比值的测定。

2 方法原理

岩石和矿物中的铷(^{87}Rb)经 β 衰变生成稳定同位素 ^{87}Sr 。根据对试样中母体同位素 ^{87}Rb (或 Rb 元素)和子体同位素 ^{87}Sr (或 Sr 元素)含量及锶同位素比值的测定,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

试样用酸分解后转化成盐酸体系,用阳离子交换分离法分离和纯化铷和锶。用同位素稀释质谱法测定试样中的铷、锶含量及锶同位素比值。用最小二乘法计算由一组样品拟合的等时线年龄,或者直接代入年龄方程计算单矿物试样的模式年龄。

4 试剂和材料

- 4.1 去离子水。
- 4.2 超纯水。
- 4.3 盐酸($\rho 1.19\text{g/mL}$),优级纯。
- 4.4 盐酸(1+1),优级纯。
- 4.5 盐酸,超纯。
- 4.6 氢氟酸($\rho 1.15\text{g/mL}$),优级纯。
- 4.7 氢氟酸,超纯。
- 4.8 高氯酸($\rho 1.67\text{g/mL}$),优级纯。
- 4.9 高氯酸,超纯。
- 4.10 盐酸(1+1),超纯,由 4.5 和 4.2 配制。
- 4.11 盐酸,超纯, $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。
- 4.12 盐酸,超纯, $c(\text{HCl})=2.5\text{mol/L}$ 。
- 4.13 强酸性阳离子交换树脂 AG50 \times 8(200~400)或 Dowex50 \times 8(200~400)。
- 4.14 富集 ^{84}Sr 同位素的硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$),固体。
- 4.15 富集 ^{85}Rb (或 ^{87}Rb)同位素的氯化铷(RbCl),固体。
- 4.16 $^{84}\text{Sr}+^{85}\text{Rb}$ (或 ^{87}Rb)混合稀释剂溶液,由 4.14 和 4.15 配制,其 Rb、Sr 浓度和同位素比值经精确标定(见附录 A)。
- 4.17 无水乙醇,分析纯。

- 4.18 硝酸锶[$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$], 固体, 光谱纯, 基(标)准物质。
- 4.19 氯化铷(RbCl), 固体, 光谱纯, 基(标)准物质。
- 4.20 NBS-987, 碳酸锶(SrCO_3), 国际同位素标准物质。
- 4.21 NBS-607(或 NBS-70a), 钾长石, 国际标准物质。
- 4.22 GBW-04411, 钾长石, 国家一级标准物质。
- 4.23 实验室用薄膜。
- 4.24 铌带, $0.03\text{mm} \times 0.8\text{mm} \times 18\text{mm}$ 。
- 4.25 硝酸(ρ 1.42g/mL), 优级纯。
- 4.26 硝酸, 超纯, $c(\text{HNO}_3) = 3.5\text{mol/L}$ 。
- 4.27 五氧化二钽, 光谱纯, 用超纯硝酸(4.26)和水(4.2)配制成饱和溶液。

5 仪器设备

- 5.1 热离子发射质谱计, 测量精度优于 0.005%。
- 5.2 分析天平。
- 5.3 水纯化系统。
- 5.4 石英亚沸蒸馏器(用于水和盐酸的纯化)。
- 5.5 减压石英亚沸蒸馏器(用于高氯酸的纯化)。
- 5.6 石英离子交换柱, 下部树脂床 $\phi_{\text{H}} = 5.5\text{mm} \sim 6\text{mm}$, 高 300mm, 上部盛液管 $\phi_{\text{H}} = 25\text{mm}$, 高 150mm, 总容积 30mL(13 只或 16 只为一组)。
- 5.7 石英试剂瓶, 1 000mL~2 000mL。
- 5.8 氟塑料(F_{46})试剂瓶, 1 000mL~2 000mL。
- 5.9 石英(或塑料)离心管, 10mL。
- 5.10 聚四氟乙烯封闭溶样器, 15mL。
- 5.11 铂皿, 30mL, 平底。
- 5.12 聚四氟乙烯烧杯, 10mL。
- 5.13 石英烧杯, 10mL。
- 5.14 石英烧杯, 50mL。
- 5.15 石英容量瓶, 500mL。
- 5.16 石英容量瓶, 1 000mL。
- 5.17 氟塑料(F_{46})试剂滴瓶, 30mL。
- 5.18 塑料洗瓶, 500mL~1 000mL。
- 5.19 微量取样器, $10\mu\text{L} \sim 50\mu\text{L}$, 配塑料吸管使用。
- 5.20 石英吸液管, 10mL。
- 5.21 高速离心机。
- 5.22 电热板(60°C , 120°C , 180°C 可调)。
- 5.23 净化工作柜(净化后空气中大于 $0.5\mu\text{m}$ 的尘埃含量少于 3.5 粒/L, 即 100 级)。
- 5.24 点焊机, 质谱计配套设备。
- 5.25 质谱计灯丝预热装置, 质谱计配套设备。
- 5.26 氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器。

6 分析步骤

6.1 试样及预处理

采集新鲜的未蚀变的岩石样品, 必要时用机械方法去除样品表层, 用压缩空气和去离子水清除样品

表面的污物,干燥,然后破碎到毫米级(必要时分选可供测定的单矿物),研磨至通过200目筛。按规程分至10g左右,装瓶备用。

通过Rb、Sr含量的化学分析,从一组岩石样品中挑选6~7个Rb/Sr比值有一定展布(差异)的样品作为试样进行测定。

6.2 器皿清洗

所有使用的氟塑料、铂皿、石英器皿均用优级纯盐酸(4.4)在电炉上煮沸,用超纯水(4.2)洗涤后,在超纯水(4.2)中煮沸一次,用超纯水(4.2)淋洗,在超净柜内的电热板(5.22)上烘干备用。

6.3 试样的分解

用分析天平(5.2)称取0.03g~0.05g试样(准确到0.1mg),放入清洗干净的聚四氟乙烯溶样器(5.10)或铂皿(5.11)中,用超纯水(4.2)润湿,准确称取0.1g左右(准确至0.1mg) $^{84}\text{Sr}+^{85}\text{Rb}$ (或 ^{87}Rb)混合稀释剂(4.16),加入氢氟酸3mL(4.7),3~4滴高氯酸(4.9),在超净工作柜(5.23)内的电热板(5.22)上加热(60℃左右)半小时,升温至120℃左右加热至样品完全分解,将溶样器打开,继续蒸干,然后升温至180℃左右,赶尽过量的氟和高氯酸,用盐酸(4.10)淋洗器壁,再次蒸干。用1mL盐酸(4.11)溶解试样,冷却至室温。如样品溶解后尚有少量残渣,则移入离心管(5.9)中进行分离,取上部清液上柱分离。如果试样中铁含量高,则在赶高氯酸后,将铂皿放在500℃左右的电炉上灼烧数分钟,冷却,用水(4.2)提取,通过离心分离,取上部清液上柱分离。

6.4 分离和纯化

6.4.1 离子交换柱的准备

6.4.1.1 首次使用时,将2gAG50×8(200~400)或Dowex50×8(200~400)(4.13)盛入烧杯(5.14)中,用无水乙醇(4.17)浸泡,倾倒入无水乙醇后,用去离子水(4.1)清洗,然后用盐酸(4.4)浸泡,倾倒入盐酸后,再用去离子水(4.1)清洗,最后转移入已依次用盐酸(4.4)和水(4.1)洗净的石英离子交换柱(5.6),用盐酸(4.10)充满交换柱,并让其流干,用超纯水(4.2)15mL淋洗,最后用10mL盐酸(4.11)平衡交换柱。

6.4.1.2 连续使用时,先用盐酸(4.10)充满交换柱,流干后用10mL~15mL超纯水(4.2)淋洗,最后用10mL的盐酸(4.11)平衡。

6.4.2 分离

6.4.2.1 将试样溶液倾倒入阳离子交换柱(5.6),用1mL盐酸(4.11)清洗溶样器皿(或铂皿)并转入离子交换柱,待溶液刚流干后,加入14mL盐酸(4.11)淋洗以解吸和分离Li、Na、K、Al、Fe等离子,流干后继续用6mL盐酸(4.11)解吸Rb,用聚四氟乙烯烧杯(5.12)收集解吸液。用6mL盐酸(4.12)淋洗以解吸和分离Mg、Ca及残留的Al、Fe等离子,流干后,继续用6mL盐酸(4.12)解吸Sr,用聚四氟乙烯烧杯(5.12)收集解吸液。

6.4.2.2 将上述铷和铯的解吸液在120℃的电热板(5.22)上蒸干,用1mL盐酸(4.11)溶解,冷却至室温,准备第二次交换。

6.4.2.3 依次按6.4.1.2步骤将离子交换柱再生和平衡。

6.4.2.4 按6.4.2.1步骤对分离的铷和铯组分进行纯化。收集解吸液的聚四氟乙烯烧杯(5.12)用盐酸(4.10)充满并在电热板(5.22)上加热(120℃)30min,倒掉盐酸,用超纯水(4.2)淋洗三次,在电热板(5.22)上烘干后用于收集第二次纯化的解吸液。

6.4.2.5 第二次解吸液在电热板(5.22)上蒸干,用薄膜(4.23)封盖,待作质谱分析。

6.5 铷、铯同位素质谱分析

6.5.1 离子源灯丝铱带的预处理

铱带(4.24)在使用前先用无水乙醇(4.17)拭洗,用点焊机(5.24)点焊在质谱计离子源的灯丝插件上,在烧带装置(5.25)内于真空中通电流预烧(1800℃)10min~30min。

6.5.2 装样

用 1 滴超纯水(4.2)将分离和纯化好的试样溶解,用微量取样器(5.19)吸取试液,点滴到已预烧好的铯带(4.24)中央,给铯带通 1A~1.3A 电流缓慢加热,试样蒸干后逐步加大电流,待冒完白烟,继续升温使铯带显暗红色为止。将涂有试样的铯带和预烧好的空带配分别装在离子源的‘蒸发’和‘电离’带位置上,装上屏蔽罩,并将离子源装入质谱计(5.1)中。

当试样中 Rb、Sr 含量低微(如 $<1 \times 10^{-6}$ g/g),装样时先往铯带中央滴加一小滴 Ta_2O_5 (4.27)饱和溶液,通电流烤干后,再按上方法滴加样液,以提高离子流强度。

6.5.3 同位素分析

待质谱计(5.1)的真空达到要求($n \times 10^{-6}$ Pa)后,打开通往分析管道的隔离阀,分别给电离带和蒸发带灯丝加上电流,缓慢升温,注意在灯丝加热过程中样品的排气和真空下降的情况,以免破坏真空。当电离带电流达到 2A 以上,蒸发带电流达到 1.5A 左右,灯丝温度达到 1 000~1 200℃时,在测量系统处于手动状态的情况下注意在质量数 88~84 的范围内寻找 Sr 的离子流,并小心调节加到蒸发带上的电流,使 Sr 的离子流达到足够的强度(10^{-13} A~ 10^{-11} A)并保持稳定,即可启动自动测量程序,进行 Sr 同位素分析。

根据使用的质谱计型号不同,分析采用多接收极同时接收或单接收极峰跳扫描,采集 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{85}Rb 和 ^{84}Sr 离子流。注意监测 $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值,当其降低至 10^{-4} 量级时,开始记录数据($^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值大于 10^{-4} 时表明试样中的 ^{87}Rb 对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值存在明显干扰,应在较低温度下使 Rb 先行蒸发,然后升温测量 Sr 同位素比值)。每个样品分析采集 4~6 组数据,每组数据由 8~10 次扫描数据的平均值求得,由 4~6 组数据计算样品 Sr 同位素比值的平均值及其标准偏差。

铷的质谱分析程序与铯类似,采集离子流的温度低于 1 000℃(电离带电流达到 1.5A 以上,蒸发带电流愈低愈好),接收 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 的离子,并由计算机给出 $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 比值。

6.5.3.1 铯同位素比值与铯含量的一次测定

从加有稀释剂的试样,一次测定试样中 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,由同位素稀释法公式计算样品中铯的含量与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。

6.5.3.2 铯同位素比值的直接测定

粗略称取相同量级的试样,不加稀释剂,经相同程序分解、分离和纯化后,以同样方法进行同位素分析,经分馏效应校正后,直接得出试样中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。

6.5.3.3 铷的含量的测定

样品中铷的含量由加有稀释剂的混合试样经质谱计测定 $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 比值后按稀释法公式计算。

7 分析结果的计算与表述

7.1 铷含量的计算

$$\text{Rb}_{\text{sa}} = \frac{c_{87\text{s}} \cdot W_{t_2}}{W_{t_{\text{sa}}}} \cdot \frac{R_{\text{m}} - R_{\text{c}}}{R_{\text{c}} - R_{\text{m}}} \cdot \frac{{}^{85}\text{Rb} + {}^{87}\text{Rb}}{{}^{87}\text{Rb}} \cdot A_{\text{r}} \quad (1)$$

式中: Rb_{sa} ——试样中铷的质量分数(含量), $\mu\text{g/g}$;

$c_{87\text{s}}$ ——稀释剂中 ^{87}Rb 的质量摩尔浓度, $\mu\text{mol/g}$;

W_{t_2} ——称取的稀释剂的重量, g;

$W_{t_{\text{sa}}}$ ——称取的试样的重量, g;

R —— $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 比值;

^{85}Rb ——普通铷中 ^{85}Rb 的原子百分数;

^{87}Rb ——普通铷中 ^{87}Rb 的原子百分数;

A_{r} ——普通铷的相对原子质量。

当平行空白试验的铷本底超过试样中铷含量的 1% 时,应对试样中的铷含量进行空白校正、校正公式为:

$$Rb_{sa}(\%) = Rb_c \cdot \left(100 - \frac{Rb_b}{Rb_c \times W_{tsa} \times 1000} \right) \dots\dots\dots (2)$$

式中: Rb_c ——试样中铷的质量分数测定值, $\mu\text{g/g}$;

Rb_b ——流程空白的总铷量, ng ;

Rb_{sa} ——经过空白校正后样品中铷的质量分数, $\mu\text{g/g}$;

W_{tsa} ——称取的试样的重量, g 。

7.2 铯含量的计算

$$Sr_{sa} = \frac{c_{84s} \cdot W_{ts}}{W_{tsa}} \cdot \frac{R_N - R_s}{R_s - R_N} \cdot \frac{1}{R_s} \cdot \frac{{}^{84}\text{Sr} + {}^{86}\text{Sr} + {}^{87}\text{Sr} + {}^{88}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot A_r \dots\dots\dots (3)$$

式中: Sr_{sa} ——试样中的铯含量, $\mu\text{g/g}$;

c_{84s} ——稀释剂中 ${}^{84}\text{Sr}$ 的质量摩尔浓度, $\mu\text{mol/g}$;

W_{ts} ——称取的稀释剂的重量, g ;

W_{tsa} ——称取的试样的重量, g ;

R —— ${}^{84}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值;

下角标 s, c, N ——分别代表稀释剂、普通铯和试样中经过分馏效应校正后的比值;

${}^{84}\text{Sr}, {}^{86}\text{Sr}, {}^{87}\text{Sr}, {}^{88}\text{Sr}$ ——试样中 ${}^{84}\text{Sr}, {}^{86}\text{Sr}, {}^{87}\text{Sr}$ 和 ${}^{88}\text{Sr}$ 的原子百分数;

A_r ——试样中铯的相对原子质量。

当平行空白试验的铯本底超过试样中铯含量的 1% 时, 应对试样中的铯含量进行空白校正。校正公式为:

$$Sr_{sa}(\%) = Sr_c \cdot \left(100 - \frac{Sr_b}{Sr_c \times W_{tsa} \times 1000} \right) \dots\dots\dots (4)$$

式中: Sr_c ——试样中铯的质量分数测定值, $\mu\text{g/g}$;

Sr_b ——流程空白的总铯量, ng ;

Sr_{sa} ——经过空白校正后样品中铯的质量分数, $\mu\text{g/g}$;

W_{tsa} ——称取的试样的重量, g 。

7.3 试样中 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值的计算

7.3.1 由同位素稀释法测定结果计算

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{sa} = R_{7N} + \frac{R_{7N} - R_{7s}}{\left(\frac{R_{4N} - R_{4s}}{R_{4c} - R_{4N}} \right)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{其中: } R_{7N} = \frac{R_{7m} \cdot (R_{8m} + R_{8N})}{2 \times R_{8m}} \dots\dots\dots (6)$$

式中: R_4, R_7, R_8 ——分别为 ${}^{84}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}, {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 和 ${}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值;

下角标 s, c, m, N ——分别代表稀释剂, 普通铯, 试样中的测定值和经过分馏效应校正的正常化值;

$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{sa}$ ——试样中的 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值。

由于空白中的铯是现代普通铯, 它对试样中的 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值会产生干扰, 因此亦应予以校正。计算公式为:

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{sa} = \frac{87_m \cdot W_{tsa} - Sr_b \cdot {}^{87}\text{Sr}_c \times 10^{-3}}{86_m \cdot W_{tsa} - Sr_b \cdot {}^{86}\text{Sr}_c \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (7)$$

式中: $86_m, 87_m$ ——分别为试样中 ${}^{86}\text{Sr}$ 和 ${}^{87}\text{Sr}$ 的测定值, $\mu\text{mol/g}$;

${}^{86}\text{Sr}_c, {}^{87}\text{Sr}_c$ ——分别为现代普通铯中 ${}^{86}\text{Sr}$ 和 ${}^{87}\text{Sr}$ 的原子百分数;

Sr_b ——空白中的铯总量, ng ;

W_{tsa} ——称取的试样的重量, g ;

$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{sa}$ ——经过校正后试样中的 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比值。

在计算 Rb-Sr 等时线年龄时,对 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值应按空白校正后的 ^{87}Rb 和 ^{86}Sr 进行计算。

7.3.2 不加稀释剂直接测定结果的计算

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{sa}} = R_{7m} \cdot \frac{2 \times R_{8m}^{-1}}{R_{8m}^{-1} + 0.1194} \dots\dots\dots (8)$$

式中: R_{7m} , R_{8m} ——分别为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的测定值;

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{sa}}$ ——经分馏校正后试样中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。

7.4 年龄计算公式

7.4.1 模式年龄

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{^{87}\text{Sr}^*}{^{87}\text{Rb}} + 1 \right) \times 10^{-6} \dots\dots\dots (9)$$

式中: t ——所测试样的年龄,单位为 Ma(百万年);

$^{87}\text{Sr}^*$ ——试样中放射成因 ^{87}Sr 的微摩尔数, μmol ;

^{87}Rb ——试样中 ^{87}Rb 的微摩尔数, μmol ;

λ —— ^{87}Rb 衰变成 ^{87}Sr 的衰变常数,采用 $1.42 \times 10^{-11}/\text{年}$ 。

模式年龄适用于富铷贫铈的单矿物样品,如云母等。对于富含普通铈的矿物及岩石样品则不适用。

7.4.2 等时线年龄的计算

对一组同时同源的样品所测得的 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,根据

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_p = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) \cdot (\lambda t - 1) \dots\dots\dots (10)$$

用最小二乘法拟合最佳直线(即等时线),并计算其斜率和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的初始比值。

式中: $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ——试样在形成时所含的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的初始比值;

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_p$ ——试样中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的现代比值;

$(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ ——试样中 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 的现代比值;

e ——自然对数的底;

λ —— ^{87}Rb 衰变成 ^{87}Sr 的衰变常数,采用 $1.42 \times 10^{-11}/\text{a}(\text{年})$;

t ——所测试样的年龄, Ma(百万年)。

7.5 测定结果的表述

测定结果包括提供试样中铷、铈的含量($\mu\text{g/g}$), $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和最后的年龄结果。其中,

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的精度按 $\sigma = \pm \sqrt{[\sum(y_i - Y)^2 / n(n-1)]}$ 以绝对偏差给出。等时线年龄结果按 $U = \pm t_{0.05(n-1)} S / \sqrt{n}$ 给出不确定度。

8 精密度和不确定度

8.1 重复性和再现性

本方法的重复性和再现性是根据 GB 6379—86 的规定通过 1987 年 Rb-Sr 年龄标准物质研制中经 9 个实验室分别对两个试样重复测定的结果计算的,结果如表 1。

表 1 本标准对 Rb, Sr 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值测定的重复性和再现性

| 项 目 | 水 平 值 | 重 复 性 | | 再 现 性 | |
|---------------------------------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | S_r | r | S_R | R |
| Rb(10^{-6}) | 249.47 | 1.7 | 4.6 | 1.9 | 5.3 |
| Sr(10^{-6}) | 158.92 | 0.74 | 2.1 | 1.2 | 3.2 |
| $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | 0.75999 | 1.6×10^{-4} | 4.5×10^{-4} | 1.7×10^{-4} | 4.8×10^{-4} |

8.2 年龄结果的不确定度

本方法对年龄为 $10^2\text{Ma} \sim 10^3\text{Ma}$ 的样品,在满足等时线的前提条件,且样品数不少于 6~7 个时,其年龄结果在 95%置信水平下的不确定度小于试样年龄的 $\pm 10\%$ 。

附录 A

(标准的附录)

稀释剂的配制和标定

A1 稀释剂的配制

A1.1 铯稀释剂的配制

称取富集 ^{84}Sr 同位素的硝酸铯($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 4.14)约 0.013g(准确到 0.01mg), 放入已清洗干净并干燥的石英烧杯(5.14)中, 用盐酸(4.11)少许溶解, 用水(4.2)稀释并转移到 500ml 石英容量瓶(5.15)中, 加水(4.2)稀释至刻度。

A1.2 铷稀释剂的配制

称取富集 ^{85}Rb (或 ^{87}Rb)同位素的氯化铷(RbCl , 4.15)约 0.036g(准确到 0.01mg), 放入已清洗干净并干燥的石英烧杯(5.14)中, 用盐酸(4.11)少许溶解, 用水(4.2)稀释并转移到 500mL 石英容量瓶(5.15)中, 加水(4.2)稀释至刻度。

A1.3 混合稀释剂的配制

将上述铯稀释剂(A1.1)和铷稀释剂(A1.2)混合, 储存于 1 000mL 石英容量瓶(5.16)或 F_{46} 试剂瓶(5.8)中。为了适用于含铷、铯量低的样品的分析和空白测定, 需用混合稀释剂抽取一定溶液进一步用水(4.2)稀释, 并另用 F_{46} 试剂瓶(5.8)储存。以同样的程序标定稀释剂中 Rb 和 Sr 的浓度。将标定好的稀释剂溶液分装入 F_{46} 试剂滴瓶(5.17)中使用。

A2 稀释剂的标定

A2.1 铯同位素比值的标定

用石英吸液管(5.20)抽取配制好的铯稀释剂溶液(A1.1)(总铯量 $1\mu\text{g}\sim 2\mu\text{g}$), 按 6.5 的程序测定 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。此项标定不应少于 6 份。由 6 次测定的数据计算 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的平均值和标准偏差。

A2.2 铷同位素比值的标定

用石英吸液管(5.20)抽取配制好的铷稀释剂溶液(A1.2)(总铷量 $1\mu\text{g}\sim 2\mu\text{g}$), 按 6.5 的程序测定 $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 比值。此项标定不应少于 6 份。由 6 次测定的数据计算其比值的平均值和标准偏差。

A2.3 稀释剂中铷、铯浓度的标定

A2.3.1 铯标准溶液的配制

于 F_{46} 塑料试剂滴瓶(5.17)中准确称取光谱纯硝酸铯基(标)准物质(4.18)0.010g \sim 0.012g(准确至 0.01mg), 用超纯水(4.2)溶解, 稀释至近满, 称重(准确至 0.1mg), 由所称硝酸铯和溶液的重量计算标准溶液中 ^{88}Sr 的浓度。

A2.3.2 铷标准溶液的配制

于 F_{46} 塑料试剂滴瓶(5.17)中称取光谱纯氯化铷基(标)准物质(4.19)0.012g 左右(准确至 0.01mg), 用超纯水(4.2)溶解, 稀释至近满, 称重(准确至 0.1mg), 由所称氯化铷和溶液的重量计算标准溶液中 ^{87}Rb 的浓度。

A2.3.3 ^{87}Rb 、 ^{84}Sr 浓度的标定

用分析天平(5.2)按不同混合比例, 分别称取适量的铷(A2.3.1)和铯(A2.3.2)标准溶液和混合稀释剂(A1.3)(准确至 0.1mg)于聚四氟乙烯烧杯(5.12)中, 配制 6 份混合溶液, 混合均匀后, 在电热板(5.22)上蒸干, 按 6.5 的程序进行 Rb, Sr 同位素分析, 分别测定 $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 和 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。同时对铷和铯的标准溶液各取 6 份, 分别以同样的程序测定同位素比值。

A2.3.4 稀释剂中铷浓度的计算

$$c_{87s} = \frac{c_{87sa} \cdot W_{tsa}}{W_{ts}} \cdot \frac{R_s - R_m}{R_m - R_s} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: c_{87sa} ——铷标准溶液中 ^{87}Rb 的质量摩尔浓度, $\mu\text{mol/g}$;

W_{tsa} ——称取的标准溶液的重量, g ;

W_{ts} ——称取的稀释剂溶液的重量, g ;

R —— $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 比值;

下角标 s, c, m ——分别代表稀释剂、普通铷和混合试样测定值;

c_{87s} ——稀释剂中 ^{87}Rb 的质量摩尔浓度, $\mu\text{mol/g}$ 。

由 6 份测定结果计算 ^{87}Rb 浓度的平均值和标准偏差。

A2.3.5 稀释剂中锶浓度的计算

$$c_{84s} = \frac{c_{86sa} \cdot W_{tsa}}{W_{ts}} \cdot \frac{R_s - R_m}{R_m - R_s} \cdot R_s \dots\dots\dots (A2)$$

式中: c_{86sa} ——锶标准溶液中 ^{86}Sr 的质量摩尔浓度, $\mu\text{mol/g}$;

W_{tsa} ——称取的标准溶液的重量, g ;

W_{ts} ——称取的稀释剂溶液的重量, g ;

R —— $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值;

下角标 s, c, m ——分别代表稀释剂、普通锶和混合试样测定值;

c_{84s} ——稀释剂中 ^{84}Sr 的质量摩尔浓度, $\mu\text{mol/g}$; 由 6 份测定结果计算 ^{84}Sr 浓度的平均值和标准偏差。

附 录 B

(标准的附录)

分析质量监测

B1 分析质量监测按 DZ 0130.2—94 执行。

有关标准物质的证书值列于表 B1。其中 NBS-607、GBW-04411 用于检查整个分析流程, NBS-987 用于监控锶同位素比值测定。

表 B1 常用 Rb, Sr 同位素标准物质

| 标准物质 | 类 型 | Rb(10^{-6}) | Sr(10^{-6}) | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ |
|-----------|-----|-----------------|-----------------|---------------------------------|
| NBS-607 | 钾长石 | 523.90 ± 1.01 | 65.485 ± 0.30 | 1.20039 ± 0.00020 |
| GBW-04411 | 钾长石 | 249.47 ± 1.04 | 158.92 ± 0.70 | 0.75999 ± 0.00020 |
| NBS-987 | 碳酸锶 | | | 0.71034 ± 0.00026 |