



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、赫桂、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;然后由项目组修编为《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：地质矿产部天津地质矿产研究所。

本标准主要起草人：李惠民。

颗粒锆石铀铅同位素地质年龄测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了单颗粒锆石(及斜锆石)铀-铅同位素地质年龄的测定方法。

本标准适用于单颗粒锆石(及斜锆石)铀-铅同位素地质年龄的测定。

2 方法原理

锆石中的铀(^{238}U 和 ^{235}U)经 α 衰变生成稳定同位素 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 。根据对试样中母体同位素(^{238}U 和 ^{235}U)和子体同位素(^{206}Pb 和 ^{207}Pb)含量及铅同位素比值的测定,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,即锆石形成以来的年龄。

3 方法提要

试样经稀酸处理除去杂质,氢氟酸封闭溶解后转化成盐酸体系,用阴离子交换法色谱分离铀和铅。用质谱法测定铀、铅同位素比值,用同位素稀释方程计算试样中的铀、铅含量。根据一组样品的铀、铅同位素比值计算其拟合的直线与和谐线的上、下交点年龄,该组样品的和谐年龄的统计加权平均值;或直接代入年龄方程计算单矿物试样的表面年龄。

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,超纯。
- 4.5 硝酸($\rho 1.42\text{g/mL}$),优级纯试剂。
- 4.6 硝酸,超纯。
- 4.7 氢氟酸($\rho 1.15\text{g/mL}$),优级纯试剂。
- 4.8 氢氟酸,超纯,由优质纯试剂经双瓶亚沸蒸馏法制备。
- 4.9 盐酸 $c(\text{HCl})=6.2\text{mol/L}$ 超纯,由 4.4 和 4.2 按计算比例配制。
- 4.10 盐酸 $c(\text{HCl})=(3.1\text{mol/L})$,超纯,由 4.4 和 4.2 按计算比例配制。
- 4.11 硝酸 $c(\text{HNO}_3)=(7\text{mol/L})$,超纯,由 4.6 和 4.2 按计算比例配制。
- 4.12 硝酸 $c(\text{HNO}_3)=(4\text{mol/L})$,超纯,由 4.6 和 4.2 按计算比例配制。
- 4.13 磷酸($\rho 1.55\text{g/mL}$),优级纯。
- 4.14 磷酸,超纯。 $c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4)=0.2\text{mol/L}$ 。
- 4.15 硅胶,由超细级光谱纯二氧化硅或高纯四氯化硅试剂配制。
- 4.16 磷酸-硅胶溶液,由 4.14 和 4.15 配制。
- 4.17 强碱型阴离子交换树脂,AG1 \times 8(200~400)或 DOWEX1 \times 8(200~400)。
- 4.18 富集 ^{205}Pb 同位素,硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$),固体,或富集 ^{208}Pb 同位素, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

- 4.19 富集²³³U或²³⁵U同位素,硝酸铀酰[$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],固体。
- 4.20 ²⁰⁵Pb+²³³U(或²⁰⁸Pb+²³⁵U)混合稀释剂溶液,由4.18和4.19配制(见附录A),其中²⁰⁵Pb(或²⁰⁸Pb)和²³³U(或²³⁵U)的浓度和Pb与U的同位素比值经精确标定(附录A)后使用。
- 4.21 丙酮,优级纯(或分析纯丙酮经亚沸蒸馏制备)。
- 4.22 NBS-981,NBS-982和NBS-983,铅同位素标准物质。
- 4.23 铀-500(U-500),铀同位素标准物质。
- 4.24 实验室用薄膜。
- 4.25 金属铈带,0.03mm×0.8mm×18mm。
- 4.26 铅标准物质。
- 4.27 无水乙醇,优级纯(或分析纯)。

5 仪器设备

- 5.1 热表面电离质谱计,测量精度优于0.005%。
- 5.2 分析天平。
- 5.3 微量天平。
- 5.4 水纯化系统(纯化水的电阻接近18MΩ)。
- 5.5 石英亚沸蒸馏器(用于超纯水、盐酸和硝酸的纯化)。
- 5.6 氟塑料(F₄₆)双瓶亚沸蒸馏器(用于盐酸、硝酸和氢氟酸的纯化)。
- 5.7 离子交换柱,用氟塑料热缩管加聚丙烯筛板制成,也可用石英管及石英筛板制作,树脂床部分的内径为2mm~2.5mm,高10mm~15mm。
- 5.8 氟塑料(F₄₆)试剂瓶,500mL~2 000mL。
- 5.9 氟塑料(F₄₆)试剂滴瓶,30mL。
- 5.10 氟塑料(F₄₆)洗瓶,500mL。
- 5.11 氟塑料(PFA)溶样器,0.3mL。
- 5.12 聚四氟乙烯封闭溶样器,30mL。
- 5.13 微量取样器,10μL~50μL,配塑料吸管使用。
- 5.14 电热板(60℃~220℃可调)。
- 5.15 不锈钢电热恒温箱(60℃~220℃可调)。
- 5.16 净化工作柜。
- 5.17 点焊机,质谱计配套设施。
- 5.18 金属铈带去气装置,质谱计配套设施。
- 5.19 锆石空气磨损器。
- 5.20 超声波清洗机。
- 5.21 石英烧杯,10mL。
- 5.22 聚四氟乙烯烧杯,3mL。

6 分析步骤

6.1 矿物挑选及预处理

采集新鲜的未蚀变的岩石样品,用压缩空气、去离子水清洁样品表面,干燥,然后破碎至通过60~150目筛。分选出适量锆石或斜锆石备用。在双目镜下,从同一类型的锆石中挑选出不含或仅含最少量包体,无裂隙、无蚀变的颗粒,放置于空气磨损器(5.19)中磨损1h~4h(具体时间视锆石的颗粒大小及蚀变程度而定)。磨损后的锆石置于硝酸溶液(4.12)中于110℃左右加热10min~30min,清洗掉磨损过程中粘在锆石表面的粉尘。斜锆石可以不经过磨损处理。在溶样前,将经过磨损的锆石或斜锆石置于经

过清洗并干燥的石英烧杯(5.21)中,加入适量硝酸溶液(4.12),在电热板上加热(110°C)30min~60min。然后依次用超纯水(4.2)和丙酮(4.21)在超声波(5.20)作用下,将矿物清洗干净,并烘干备用。

6.2 器皿的清洗

所有使用的氟塑料器皿均用硝酸溶液(4.12)在电炉上煮沸。用超纯水(4.2)洗涤后,在盐酸溶液(4.9)中加热(110°C)反复清洗,然后用超纯水(4.2)洗涤干净。溶样器(5.11)在经过上述清洗程序后,还需要再经过下述三次清洗,以降低实验空白。第一次加0.2mL盐酸溶液(4.9),将整个溶样装置于恒温烘箱(5.15)中加热($200^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$)至少12h。取出用超纯水(4.2)洗涤干净后,第二次加0.15mL氢氟酸(4.8)和0.05mL硝酸(4.11),在恒温烘箱(5.15)中加热($200^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$)至少12h。再取出用超纯水(4.2)洗涤干净后,第三次加0.18mL氢氟酸(4.8)和0.02mL硝酸(4.11),在恒温烘箱(5.15)中再加热($200^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$)至少12h。取出用超纯水(4.2)洗干净烘干备用。全新的氟塑料器皿在初次使用时,需先用洗涤剂浸泡清洗,然后再按上述步骤清洗。

6.3 试样的分解

用分析天平(5.3)称取挑选好的矿物颗粒(通常1个锆石颗粒重约 $10^{-7}\text{g}\sim 10^{-6}\text{g}$),放入清洗好的氟塑料溶样器(5.11)中。加入0.01g~0.1g $^{205}\text{Pb}+^{233}\text{U}$ (或 ^{235}U 混合稀释剂(4.20),在电热板上蒸干。加入0.18mL氢氟酸(4.8)和0.02mL硝酸(4.11)。将此溶样器放入加有少量(约2mL)氢氟酸(4.8)的聚四氟乙烯封闭溶样器(5.12)中,加上钢套。将整个溶样装置放入恒温烘箱(5.15)中加热($200^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$)至少48h,将样品完全溶解。取出溶样装置,冷却后将溶样器打开。将溶液蒸干(使用 $^{208}\text{Pb}+^{235}\text{U}$ 混合稀释剂(4.20)时,应先用分析天平将样液准确称量分成两份,其中一份加入0.01g~0.1g $^{208}\text{Pb}+^{235}\text{U}$ 混合稀释剂(4.20),再将两份溶液分别蒸干),赶尽氢氟酸。加入0.1mL盐酸溶液(4.10),置于恒温烘箱(5.15)中加热($200^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$)至少12h,使样品转化为氯化物,然后准备通过离子交换柱分离铀和铅。

6.4 分离和纯化

6.4.1 离子交换柱的准备

首次使用时,将阴离子交换树脂(4.17)放在烧杯(200mL容积)中,用无水乙醇(4.27)浸泡。倾倒入无水乙醇后,用超纯水(4.2)清洗。然后用盐酸溶液(4.9)浸泡。倾倒入盐酸溶液后,再用超纯水(4.2)清洗,并用超纯水配制成树脂浆。最后将适量树脂浆注入事先准备好的干净离子交换柱(5.7)中。用盐酸溶液(4.9)和超纯水(4.2)交替动态清洗离子交换柱及其中的树脂。最后用0.2mL盐酸溶液(4.10)平衡交换柱。

6.4.2 分离

将试样溶解液用微量取样器(5.13)移入离子交换柱内。用0.1mL3mol/L盐酸溶液(4.10)清洗溶样器并转入离子交换柱。再用0.2mL3mol/L盐酸溶液(4.10)分两次淋洗离子交换柱,进一步洗去Zr和其他杂质元素。最后用0.2mL6mol/L盐酸溶液(4.9)解吸铅,用3mL氟塑料烧杯(5.22)收集解吸液;然后再用0.2mL超纯水(4.2)解吸铀,并收集于收集铅的同一个氟塑料烧杯中,加入一滴(约0.02mL)磷酸溶液(4.14),然后将烧杯放在净化柜中的电热板(5.14)上加热蒸干,用薄膜(4.24)封盖,待作质谱分析。

6.5 铀、铅同位素质谱分析

6.5.1 离子源灯丝铱带的预处理

金属铱带(4.25)在使用前用无水乙醇(4.21)清洗,然后用点焊机(5.17)点焊在质谱计离子源的灯丝插件上。在烧带装置内于真空中通电流预烧($\approx 1800^{\circ}\text{C}$)10min~30min。

6.5.2 装样

在装样用的净化工作柜(5.16)内用1滴磷酸-硅胶溶液(4.16)将分离和纯化好的试样溶解。用微量取样器(5.13)吸取样品溶液,点滴到已预烧过的金属铱带(4.25)的中央。通电流缓慢加热铱带,将试样溶液蒸干,直至铱带上的样品发白,然后加大电流将铱带烧至暗红色。将涂有试样的铱带装在离子源的“蒸发”(或“中心”)带位置上,在“电离”位置上装上“假”带支架,套上屏蔽罩,并将离子源装入质谱计

(5.1)中。

6.5.3 同位素分析

待质谱计(5.17)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,给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。当灯丝温度达到 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在测量系统处于手动状态的情况下注意在质量数 204~208 范围内寻找 Pb 的离子流,并小心调节加到蒸发带上的电流,使 Pb 的离子流达到足够的强度($10^{-13}\text{ A} \sim 10^{-11}\text{ A}$)并保持稳定,即可启动自动测量程序,进行 Pb 同位素分析。然后升高灯丝温度至大于 $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时测定铀同位素比值。

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,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,由联机计算机给出由 4~6 组数据计算的样品 Pb 同位素比值的平均值及其标准偏差。

铀的质谱分析程序与铅类似,采集离子流的温度为 $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$,接收的离子类型为 UO_2^+ ,质量数范围为 267~270。

7 分析结果的计算与表述

7.1 铀含量的计算

$$^{238}\text{U}_{\text{sp}} = \frac{c_{238} \cdot W_{238} \cdot [1 - R(3/8)_m \cdot R(8/3)_s]}{R(3/8)_m} \quad (\text{mol}) \quad (1)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{sp}} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{sp}}}{137.88} \quad (\text{mol}) \quad (2)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{sa}} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{sp}} \cdot ^{238}\text{A} \cdot 10^6}{W_{\text{sa}}} \quad (\mu\text{g/g}) \quad (3)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{sa}} = \frac{^{235}\text{U}_{\text{sp}} \cdot ^{235}\text{A} \cdot 10^6}{W_{\text{sa}}} \quad (\mu\text{g/g}) \quad (4)$$

$$\text{U}_{\text{sa}} = ^{238}\text{U}_{\text{sa}} + ^{235}\text{U}_{\text{sa}} \quad (\mu\text{g/g}) \quad (5)$$

式中 $^{238}\text{U}_{\text{sp}}$ 、 $^{235}\text{U}_{\text{sp}}$ 为分析试样中 ^{238}U 和 ^{235}U 的质量摩尔浓度; $^{238}\text{U}_{\text{sa}}$ 、 $^{235}\text{U}_{\text{sa}}$ 为样品中 ^{238}U 和 ^{235}U 的质量分数; R_s 、 R_m 分别表示稀释剂和试样测定的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值; c_{238} 为稀释剂溶液中 ^{238}U 的浓度(mol/g); W_{238} 表示稀释剂溶液的重量; W_{sa} 为试样的重量; U_{sa} 为样品中铀含量; ^{238}A 和 ^{235}A 分别代表 ^{238}U 和 ^{235}U 的相对原子质量。

7.2 铅含量的计算

$$206_m = c_{205a} \cdot W_{205a} \cdot R(6/5)_m \quad (\text{mol}) \quad (6)$$

式中 206_m 为加稀释剂的混合试样中 ^{206}Pb 的摩尔数; c_{205a} 为稀释剂中 ^{205}Pb 的质量摩尔浓度(mol/g); W_{205a} 为稀释剂溶液的重量; $R(6/5)_m$ 为加稀释剂的混合试样中 $^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 的比值。

由下列各式分别计算扣除空白(本底)和稀释剂中的相应铅同位素后各同位素的含量:

$$206_{-b} = 206_m - ^{204}\text{Pb}_b \cdot R(6/4)_b - C_{206a} \cdot W_{205a} \quad (\text{mol}) \quad (7)$$

$$207_{-b} = 206_m \cdot R(7/6)_m - ^{204}\text{Pb}_b \cdot R(7/4)_b - C_{207a} \cdot W_{205a} \quad (\text{mol}) \quad (8)$$

$$208_{-b} = 206_m \cdot R(8/6)_m - ^{204}\text{Pb}_b \cdot R(8/4)_b - C_{208a} \cdot W_{205a} \quad (\text{mol}) \quad (9)$$

$$204_{-b} = 206_m \cdot R(4/6)_m - ^{204}\text{Pb}_b - C_{204a} \cdot W_{205a} \quad (\text{mol}) \quad (10)$$

式中 206_{-b} 、 207_{-b} 、 208_{-b} 、 204_{-b} 分别为扣除空白和稀释剂中相应铅同位素后 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{204}Pb 同位素的摩尔数; $^{204}\text{Pb}_b$ 为空白铅中 ^{204}Pb 同位素的摩尔数,按公式:

$$^{204}\text{Pb} = \frac{\text{Pb}_b}{R(6/4)_b + R(7/4)_b + R(8/4)_b + 1} \quad (11)$$

计算, Pb_b 为空白中铅的总摩尔数; $R(6/4)_b$ 、 $R(7/4)_b$ 、 $R(8/4)_b$ 分别为空白铅中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的比值; $R(7/6)_m$ 、 $R(8/6)_m$ 、 $R(4/6)_m$ 分别为加稀释剂的混合试样中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的比值; $C_{206\text{a}}$ 、 $C_{207\text{a}}$ 、 $C_{208\text{a}}$ 、 $C_{204\text{a}}$ 分别为稀释剂中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{204}Pb 同位素的质量摩尔浓度 (mol/g); 扣空白和稀释剂中的相应同位素后, 样品中铅同位素的质量分数为:

$$206_{\text{sa}} = \frac{206_{-b}}{W_{\text{sa}}} \cdot {}^{206}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (12)$$

$$207_{\text{sa}} = \frac{207_{-b}}{W_{\text{sa}}} \cdot {}^{207}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (13)$$

$$208_{\text{sa}} = \frac{208_{-b}}{W_{\text{sa}}} \cdot {}^{208}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (14)$$

$$204_{\text{sa}} = \frac{204_{-b}}{W_{\text{sa}}} \cdot {}^{204}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (15)$$

式中 sa 代表样品; 206_{-b} 、 207_{-b} 、 208_{-b} 、 204_{-b} 意义 (见 7.2 条); W_{sa} 为样品的重量; ^{206}A 、 ^{207}A 、 ^{208}A 、 ^{204}A 分别为四个铅同位素的相对原子质量。

扣除空白和稀释剂中的相应铅同位素后, 样品中铅的总量为:

$$\text{Pb}_{w-b} = 206_{\text{sa}} + 207_{\text{sa}} + 208_{\text{sa}} + 204_{\text{sa}} \quad (16)$$

样品中的放射成因铅含量的计算:

$$206_{-c} = \frac{R_{(6/4)-b} - R_{(6/4)c}}{R_{(6/4)-b}} \cdot 206_{-b} (\text{mol}) \quad (17)$$

$$207_{-c} = \frac{R_{(7/4)-b} - R_{(7/4)c}}{R_{(7/4)-b}} \cdot 208_{-b} (\text{mol}) \quad (18)$$

$$208_{-c} = \frac{R_{(8/4)-b} - R_{(8/4)c}}{R_{(8/4)-b}} \cdot 208_{-b} (\text{mol}) \quad (19)$$

式中 206_{-c} 、 207_{-c} 、 208_{-c} 分别为扣除普通铅后样品中放射成因铅同位素的摩尔数; $R_{(6/4)c}$ 、 $R_{(7/4)c}$ 、 $R_{(8/4)c}$ 分别为与样品同时代的普通铅的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 对 ^{204}Pb 的比值; $R_{(6/4)-b}$ 、 $R_{(7/4)-b}$ 、 $R_{(8/4)-b}$ 分别为扣除空白后样品中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 对 ^{204}Pb 的比值; 206_{-b} 、 207_{-b} 、 208_{-b} 意义 (见 7.2 条)。样品中各放射成因铅同位素的质量分数为:

$$206_{\text{r}} = \frac{206_{-c} \cdot W_{\text{ic+id}}}{W_{\text{sa}} \cdot W_{\text{id}}} \cdot {}^{206}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (20)$$

$$207_{\text{r}} = \frac{207_{-c} \cdot W_{\text{ic+id}}}{W_{\text{sa}} \cdot W_{\text{id}}} \cdot {}^{207}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (21)$$

$$208_{\text{r}} = \frac{208_{-c} \cdot W_{\text{ic+id}}}{W_{\text{sa}} \cdot W_{\text{id}}} \cdot {}^{208}\text{A} \times 10^6 (\mu\text{g/g}) \quad (22)$$

式中 206_{r} 、 207_{r} 、 208_{r} 分别为扣除普通铅后样品中放射成因铅同位素的质量分数;

206_{-c} 、 207_{-c} 、 208_{-c} 、 W_{sa} 、 W_{ic} 、 W_{id} 和 $W_{\text{ic+id}}$ 意义同上; ^{206}A 、 ^{207}A 、 ^{208}A 分别为相应铅同位素的相对原子质量。样品中放射成因铅的总量为:

$$\text{Pb}_{w\text{r}} = 206_{\text{r}} + 207_{\text{r}} + 208_{\text{r}} (\mu\text{g/g}) \quad (23)$$

7.3 同位素比值的计算

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} = \frac{207_{-c}}{206_{-c}} \quad (24)$$

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} = \frac{206_{-c}}{238_{\text{sa}}} \cdot \frac{W_{\text{ic+id}}}{W_{\text{id}}} \quad (25)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} = \frac{207_{-c}}{235_{\text{sa}}} \cdot \frac{W_{\text{ic+id}}}{W_{\text{id}}} \quad (26)$$

式中各符号意义 (见 7.2 条)。

7.4 年龄计算

7.4.1 模式年龄

$$t_6 = \frac{1}{\lambda_6} \ln \left(1 + \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \right) \times 10^{-6} (\text{Ma}) \quad (27)$$

$$t_7 = \frac{1}{\lambda_5} \ln \left(1 + \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} \right) \times 10^{-6} (\text{Ma}) \quad (28)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \frac{1}{137.88} \cdot \frac{e^{\lambda_5 t} - 1}{e^{\lambda_6 t} - 1} \quad (29)$$

式中 t_6 、 t_7 分别表示由 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ 计算的模式年龄,单位为 Ma; λ_6 、 λ_5 分别为 ${}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{235}\text{U}$ 的衰变常数; \ln 为自然对数, e 为自然对数的底, ${}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{235}\text{U}$ 分别代表相应同位素的原子个数。公式(28)中的年龄 t 通过迭代计算。

7.4.2 和谐曲线年龄

和谐曲线年龄由 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ 同位素比值根据 Ludwig(1980)(见附录 C)的计算程序通过最小二乘法拟合直线与理论曲线的交点求得年龄及其标准偏差。

8 精密度

本方法测定铀、铅含量的允许限为 $\pm 1.5\%$; 铅同位素比值单次测定的精密度对 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 和 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 比值为 $\pm 0.05\%$ 。当被测样品的年龄为 $10^2\text{Ma} \sim 10^3\text{Ma}$ 时,其年龄测定结果在 95% 置信水平下的不确定度小于试样年龄的 $\pm 5\%$ 。

附录 A

(标准的附录)

稀释剂的配制和标定

A1 稀释剂的配制

用微量天平(5.3)称取富集 ^{205}Pb 同位素的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (4.18)约 $0.5\mu\text{g}$,放入已清洗干净并干燥的烧杯中,再称取富集 ^{235}U (或 ^{238}U)同位素硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(4.19)约 $10\mu\text{g}$,放入同一烧杯中,用硝酸溶液(4.12)少许溶解,用盐酸溶液(4.10)稀释并转移到100mL 氟塑料试剂瓶(5.8)中,加盐酸溶液(4.10)稀释至约100mL。使用 ^{235}U 作稀释剂时必须在经过离子交换树脂分离去除铅后才能用于混合稀释剂的配制。

A2 稀释剂的标定

A2.1 同位素比值的标定

用微量取样器(5.13)吸取配制好的混合稀释剂溶液(A1),按6.5的程序测定 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{205}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (或 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)以及 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值。此项标定不应少于6份。

A2.2 稀释剂中铀、铅浓度的标定

A2.2.1 铅标准溶液的配制

在分析天平(5.3)上称取 NBS-982(或 NBS-981)同位素标准物质(4.22)或铅标准物质(4.23) $200\mu\text{g}$ 于小烧杯中,加入少量硝酸溶液(4.12)于电热板上加热溶解。取下冷却后,移入已清洗干净并称重过的氟塑料试剂滴瓶(5.9)。用超纯水(4.2)淋洗烧杯并移入氟塑料试剂滴瓶中,稀释至近满。在分析天平(5.2)上称重(准确至 0.1mg),由所称 NBS-982(或 NBS-981)或铅标准和配制溶液的重量计算溶液中 ^{206}Pb 的浓度。

A2.2.2 铀标准溶液的配制

用微量天平(5.3)称取基准物质硝酸铀酰 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $250\mu\text{g}$ 于小烧杯中,加入超纯水(4.2)及几滴硝酸溶液(4.12)溶解。移入已清洗干净并称重过的氟塑料试剂滴瓶(5.9)中,用超纯水(4.2)洗涤烧杯并移入氟塑料滴瓶中,稀释至近满。在分析天平(5.2)上称重(准确至 0.1mg),由所称硝酸铀酰和溶液的重量计算溶液中 ^{235}U 和 ^{238}U 的浓度。

A2.2.3 稀释剂中铀、铅浓度的标定

用分析天平(5.2)按不同混合比例,分别称取适量的铅(A2.2.1)和铀(A2.2.2)标准溶液以及混合稀释剂溶液(A1)(准确至 0.01mg)于烧杯中,混合均匀,在电热板(5.14)上加热蒸干,按6.5的程序进行铀、铅同位素比值的测定。至少制备6份不同比例的混合溶液并进行测定。同时各取6份铅(A2.2.1)和铀(A2.2.2)标准溶液,分别以同样的程序测定铅和铀的同位素比值。

A2.2.4 稀释剂中 ^{233}U 浓度的计算

$$c_{233\text{u}} = \frac{c_{238\text{sa}} \cdot W_{238\text{sa}} \cdot R(3/8)_m}{W_{233\text{u}} \cdot (1 - R(8/3)_s \cdot R(3/8)_m)} \dots\dots\dots (\text{A1})$$

式中 R_m 、 R_s 、 R_{sa} 分别为混合试样、稀释剂和普通铀(标准溶液)的 $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比值, $W_{238\text{sa}}$ 和 $W_{233\text{u}}$ 分别为铀标准溶液和加入之稀释剂的重量, $c_{238\text{sa}}$ 为铀标准溶液中 ^{238}U 的质量摩尔浓度,由称取的铀标准的重量和配制的溶液的总重量计算, $c_{233\text{u}}$ 为所求之铀稀释剂中的 ^{233}U 的质量摩尔浓度(mol/g)。

A2.2.5 稀释剂中 ^{205}Pb 浓度的计算

$$c_{205\text{p}} = \frac{c_{206\text{sa}} \cdot W_{206\text{sa}} \cdot R(5/6)_m}{W_{205\text{p}} \cdot (1 - R(6/5)_s \cdot R(5/6)_m)} \dots\dots\dots (\text{A2})$$

式中 c_{205s} 为所求的 ^{205}Pb 稀释剂中 ^{205}Pb 的质量摩尔浓度 (mol/g) ; c_{206ss} 为铅标准溶液中 ^{206}Pb 的质量摩尔浓度, 由称取的铅标准和配制的溶液的总重量计算; W_{206ss} 和 W_{205s} 分别为铅标准溶液和加入的稀释剂溶液的重量; $R(5/6)_m$ 是混合试样的 $^{205}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值; $R(6/5)_s$ 是稀释剂的 $^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 比值。

由下列公式分别计算稀释剂中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{204}Pb 同位素的浓度:

$$C_{206s} = c_{205s} \cdot R(6/5)_s \quad (\text{A3})$$

$$C_{207s} = c_{205s} \cdot R(7/5)_s \quad (\text{A4})$$

$$C_{208s} = c_{205s} \cdot R(8/5)_s \quad (\text{A5})$$

$$C_{204s}$$

Earth and Planet,

$$\text{Earth and Planet4s} = c_{205s} \cdot R(4/5)_s \quad (\text{A6})$$

式中 C_{206s} 、 C_{207s} 、 C_{208s} 、 C_{204s} 分别为稀释剂中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{204}Pb 同位素的质量摩尔浓度 (mol/g) ; $R(6/5)_s$ 、 $R(7/5)_s$ 、 $R(8/5)_s$ 、 $R(4/5)_s$ 分别为稀释剂中 $^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 、 $^{204}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 的比值; C_{205s} 为稀释剂中 ^{205}Pb 的质量摩尔浓度。

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。

有关标准物质的证书值列于表 B1。其中 NBS-981、NBS-982、NBS-983 用于监控铅同位素比值测定, 铀-500 和天然铀用于监控铀同位素比值测定。

表 B1 常用 U、Pb 同位素标准物质

标准物质	同位素丰度(%)				$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}$
	^{208}Pb	^{207}Pb	^{206}Pb	^{204}Pb				
NBS981	52.3470 ± 0.0086	22.0833 ± 0.0023	24.1442 ± 0.0057	1.4255 ± 0.0012	2.1684 ± 0.0008	0.91464 ± 0.00033	0.059042 ± 0.000037	
NBS982	40.0954 ± 0.0077	18.7444 ± 0.0023	40.0890 ± 0.0072	1.0912 ± 0.0012	1.00016 ± 0.00036	0.46707 ± 0.00020	0.027219 ± 0.000027	
NBS983	1.2550 ± 0.0022	6.5611 ± 0.0025	92.1497 ± 0.0041	0.0342 ± 0.0020	0.013619 ± 0.000024	0.071201 ± 0.000040	0.000371 ± 0.000020	
U-500								1.0003
天然铀								137.88