



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 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、刁少波、和杰。

^{210}Pb 地质年龄测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了 ^{210}Pb 地质年龄和现代沉积速率的测定方法。

本标准适用于海洋、湖泊沉积物中 ^{210}Pb 含量及其地质年龄的测定。

2 方法原理

^{238}U 衰变系列的中间子体 ^{222}Rn 由地表释放进入大气,大部分时间停留在对流层并衰变为 ^{210}Pb , ^{210}Pb 再沉降到地面,与土壤中的有机物结合或与海洋或湖泊中的氧化铁、氧化锰一起沉淀为沉积物,通过测定岩芯试样中 ^{210}Pb 的放射性比度,可以求出岩芯样品的沉积速率并计算不同深度样品的年龄。

3 方法提要

试样用酸浸取,加入适量已知浓度的示踪剂 ^{208}Po ,经分离后制成镀液,自镀到银片上,用 α 谱仪测试镀在银片上的 ^{210}Pb 的子体 ^{210}Po 和 ^{208}Po ,然后进行数据处理,计算年龄及误差。

4 试剂和材料

4.1 去离子水。

4.2 ^{208}Po 示踪剂。

4.3 盐酸,分析纯, $c(\text{HCl})=6\text{mol/L}$ 。

4.4 盐酸,分析纯, $c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$ 。

4.5 过氧化氢, $\psi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$,分析纯。

4.6 柠檬酸,分析纯。

4.7 抗坏血酸,分析纯。

4.8 氨水($\rho 0.90\text{g/mL}$),分析纯。

4.9 去污粉。

4.10 银片,厚 $0.1\sim 0.2\text{mm}$, $\phi 26\text{mm}$ 。

4.11 精密pH试纸。

5 仪器设备

5.1 分析天平。

5.2 托盘天平。

5.3 干燥箱。

5.4 可调温电炉。

5.5 离心机。

5.6 离心杯,250mL。

5.7 水浴锅。

- 5.8 烧杯, 250mL, 150mL, 100mL。
 5.9 表面皿, $\phi 80\text{mm}$, $\phi 70\text{mm}$, $\phi 60\text{mm}$ 。
 5.10 医用镊子。
 5.11 玛瑙研钵。
 5.12 α 谱仪。

6 分析步骤

6.1 试样及预处理

试样在 110°C 干燥箱(5.3)内烘干, 用玛瑙研钵(5.11)研细至 100 目。

6.2 称样加试剂

用分析天平(5.1)准确称取 ^{208}Po 示踪剂于 250mL 烧杯(5.8)中(称取示踪剂量的多少视样品中 ^{210}Pb 的含量而定, 一般随采集样品的深度增加而酌量减少), 低温蒸干。用分析天平(5.1)准确称取 5g 试样于上述烧杯(5.8)中, 加入盐酸(4.3)30mL, 过氧化氢(4.5)2mL, 柠檬酸(4.6)0.5g。

6.3 浸取

将加有示踪剂和试样的烧杯放在电炉(5.4)上低温($80\sim 90^\circ\text{C}$)浸取 2h。用离心机(5.5)离心 10min, 清液转入 150mL 烧杯(5.8)中。往沉淀中加入 6mol/L 盐酸(4.3)20mL, 继续浸取 1h。离心 10min, 合并清液于 150mL 烧杯(5.8)中。用去离子水(4.1)清洗沉淀。离心 10min, 合并清液于 150mL 烧杯(5.8)中。重复上述操作。弃去残渣, 将清液低温蒸干。用 0.1mol/L 盐酸(4.4)30mL 溶解试样。加入抗坏血酸(4.7), 以还原 Fe^{+3} 。用氨水(4.8)和盐酸(4.4)调节 $\text{pH}\approx 2$, 并使溶液最终体积为 60mL 左右。将溶液转入 100mL 烧杯(5.8)中。

6.4 自镀

将用去污粉(4.9)和去离子水(4.1)清洗干净的银片(4.10)放入 6.3 烧杯的底部。装有银片的烧杯放入 85°C 水浴锅(5.7)内, 保持 4h, 使 Po 自沉积到银片上。取出银片, 用去离子水(4.1)清洗干净, 室温下晾干, 待测。

7 空白测定

每批样品分析前后, 应各带一个空白样, 与样品一样平行测定, 如本底过高, 超过规定水平, 表明存在污染, 应查明原因。

8 α 谱测定

把镀有 ^{210}Po 和 ^{208}Po 的银片放入 α 谱仪探测室内, 然后抽真空至 6Pa $\sim$ 7Pa, 按仪器规定的程序测定 ^{210}Po 和 ^{208}Po 的 α 谱图。

9 数据处理

9.1 ^{210}Po 是与 ^{210}Pb 平衡的子体, 因此用 α 谱仪测定的样品中 ^{210}Po 放射性比度可视为样品中 ^{210}Pb 的放射性比度。

9.2 求取样品中 ^{210}Pb 和示踪剂 ^{208}Po 的每分钟计数:

$$C_1 = \frac{n_1}{t} \quad C_2 = \frac{n_2}{t} \dots\dots\dots (1)$$

式中 C_1 为样品中 ^{210}Pb 的计数, C_2 为示踪剂 ^{208}Po 的计数, n_1 、 n_2 为各自的总计数, t 为测定时间(min)。

9.3 求取样品中 ^{210}Pb 和示踪剂 ^{208}Po 的每克每分钟计数(dpm/g):

$$C_{g1} = \frac{C_1}{W_1} \quad C_{g2} = \frac{C_2}{W_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中 C_{g1} 和 C_{g2} 分别为样品中 ^{210}Pb 和示踪剂 ^{208}Po 的每克每分钟计数, W_1 和 W_2 分别为样品和示踪剂的重量(g)。

9.4 求取样品中 ^{210}Pb 的每克每分钟衰变数:

$$d_{\#} = \frac{C_{g1}}{C_{g2}} \cdot d_{\#} = d_{\#} \cdot \frac{C_1}{W_1} \cdot \frac{W_2}{C_2} = d_{\#} \cdot \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{W_2}{W_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中 $d_{\#}$ 和 $d_{\#}$ 分别为 ^{210}Pb 和 ^{208}Po 的每克每分钟的衰变数。其他符号定义同前。

9.5 求取所测 ^{210}Pb 和 ^{208}Po 每分钟计数的统计误差:

$$\delta_1 = \frac{\sqrt{(n_1)}}{t} \quad \delta_2 = \frac{\sqrt{(n_2)}}{t} \dots\dots\dots (4)$$

式中 δ_1 和 δ_2 分别为所测 ^{210}Pb 和 ^{208}Po 每分钟计数的统计误差。

9.6 求取样品中 ^{210}Pb 每克每分钟衰变数的统计误差:

$$\begin{aligned} \delta_{\#} &= \frac{W_2}{C_2 \cdot W_1} \cdot d_{\#} \cdot \sqrt{[(\delta_1^2 + (\frac{C_1}{C_2})^2 \cdot \delta_2^2)]} \\ &= d_{\#} \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \sqrt{\frac{n_1^2 + n_2}{n_2^3}} \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

9.7 求样品中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 的每克每分钟衰变数:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(h)(\text{dpm/g}) = ^{210}\text{Pb}(h)(\text{dpm/g}) - ^{226}\text{Ra}(\text{dpm/g}) \dots\dots\dots (6)$$

$^{226}\text{Ra}(\text{dpm/g})$ 可直接测试获取,也可用 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 已衰变的底部岩芯取得。

9.8 年龄计算

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(\frac{^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(0)}{^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(h)}) \quad (\text{单位:年}) \dots\dots\dots (7)$$

式中 $\lambda = 0.0311/\text{年}$, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(0)$ 为表层 ($h=0$) 过剩 ^{210}Pb 浓度, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(h)$ 为沉积柱内 h 层的过剩 ^{210}Pb 浓度。

9.9 沉积速率的计算

$$\ln[^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(h)] = -\frac{\lambda}{\nu} \cdot h + \ln[^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}(0)] \dots\dots\dots (8)$$

式中 ν 为沉积速率。

9.10 示踪剂放射性比度校正

因示踪剂 ^{208}Po 的半衰期为 2.93 年,在测量计算时要进行校正。根据

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

$$\lambda = 6.48 \times 10^{-4}/\text{天}$$

将示踪剂放射性比度校正,以免使后期测量计算值偏高。

10 精密度

本方法使用的 α 谱仪的测量误差为 $\pm 2\% \sim 3\%$, 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

(提示的附录)

补 充 说 明

A1 本方法使用和涉及有毒物质(试剂或产物),需采取相应的防护措施,实验室必须具有良好的通风条件,试剂应隔离保存,实验中应穿戴工作服和手套、口罩、眼镜等。
