ICS 17.060
备案号:505—1997

DZ

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和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悌平三同志组成。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、赫荪、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、附录 C 和附录 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：张宗清。

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.6—1997

钐钕同位素地质年龄和钕同位素比值测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了钐(Sm)-钕(Nd)同位素地质年龄和钕(Nd)同位素比值的测定方法。

本标准适用于全岩、单矿物 Sm-Nd 同位素地质年龄及 Nd 同位素比值的测定。

2 方法原理

岩石和矿物中的钐(^{147}Sm)经 α 衰变生成稳定同位素^{143}Nd。根据对试样中母体同位素^{147}Sm(或 Sm 元素)和子体同位素^{143}Nd(或 Nd 元素)含量及钕同位素比值的测定,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

试样用混合酸分解,离子交换柱分离和纯化。用同位素稀释质谱法测定试样中 Sm、Nd 含量及 Nd 同位素比值。计算由一组样品拟合的等时线年龄,或者直接将单个岩石样品分析数据代入年龄方程计算模式年龄。

4 试剂和材料

4.1 去离子水。

4.2 超纯水,去离子水经水纯化系统(Milli-Q 或类似型号)纯化或经石英亚沸蒸馏器或氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器亚沸蒸馏纯化。

4.3 盐酸(ρ1.19g/mL),优级纯或分析纯试剂。

4.4 高纯盐酸分析纯或优级纯盐酸经石英亚沸蒸馏器蒸馏纯化。

4.4.1 高纯盐酸(1+1)。

4.4.2 高纯盐酸 $c(HCl)=2.0mol/L$。

4.5 超纯盐酸,高纯盐酸(4.4)再经氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器纯化。

4.5.1 超纯盐酸(1+1)。

4.5.2 超纯盐酸 $c(HCl)=0.2mol/L$。

4.5.3 超纯盐酸 $c(HCl)=2.0mol/L$。

4.5.4 超纯盐酸 $c(HCl)=2.5mol/L$。

4.6 硝酸(ρ1.42g/mL),优级纯或分析纯试剂。

4.7 高纯硝酸 分析纯或优级纯硝酸经石英亚沸蒸馏器纯化。

4.7.1 高纯硝酸(1+1)。

4.7.2 高纯硝酸 $c(HNO_3)=4.0mol/L$。

4.7.3 高纯硝酸 $c(HNO_3)=2.5mol/L$。

4.8 超纯硝酸(1+1),由高纯硝酸(4.7)再经氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器纯化。

4.9 氢氟酸(ρ1.15g/mL),优级纯或特纯试剂。

中华人民共和国地质矿产部1997-07-01批准 1998-01-15实施

4.10 高纯氢氟酸 优级纯或特纯氢氟酸经氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器纯化。

4.11 高氯酸(ρ1.67g/mL),优级纯试剂。

4.12 高纯高氯酸,优级纯高氯酸经减压石英亚沸蒸馏器减压蒸馏纯化。

4.13 氨水(ρ0.90g/mL),优级纯试剂。

4.14 高纯氨水,优级纯试剂经亚沸蒸馏纯化,或用等温吸收法制备。

4.15 Sm、Nd 混合稀释剂溶液,配制方法见附录 A。

4.16 氧化钕(Nd_2O_3),光谱纯(Johnson Matthey Co.),基(标)准物质。

4.17 氧化钐(Sm_2O_3),光谱纯(Johnson Matthey Co.),基(标)准物质。

4.18 强酸型阳离子交换树脂 AG50W×8(200～400),或 Dowex50×8(200～400)。

4.19 α-羟基异丁酸水溶液 c(HIBA)=0.2mol/L,PH=4.43。用超纯水(4.2)配制。配制方法见附录 B。

4.20 二(2-乙基已基)正磷酸+聚四氟乙烯粉末涂结型阳离子交换树脂(HDEHP),配制方法见附录 C。

4.21 BCR-1,全岩粉末,国际同位素标准物质。

4.22 GBW-04419,全岩,钐-钕同位素地质年龄测定国家一级标准物质。

4.23 PARAFILM,实验室用薄膜。

4.24 铼带,0.03mm×0.8mm×1.8mm。

4.25 强碱型阴离子交换树脂 AG1×8(200～400)或 Dowex1×8(200～400)。

5 仪器设备

5.1 热离子发射质谱计,分析精度好于 0.005%。

5.2 电子分析天平。

5.3 微量天平。

5.4 酸度计,测量精度 0.01pH。

5.5 溶液计滴器。

5.6 高速离心机。

5.7 磁力搅拌器。

5.8 石英二次蒸馏器,用于水纯化。

5.9 石英亚沸蒸馏器,用于水、盐酸、硝酸纯化。

5.10 减压石英亚沸蒸馏器,用于高氯酸纯化。

5.11 氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器,用于水、盐酸、硝酸、氢氟酸纯化。

5.12 石英离子交换柱(高 20cm,$\phi_{内}$ 1.0cm),用于稀土元素与其它元素分离并把稀土元素分组。

5.13 石英离子交换柱(高 11cm,$\phi_{内}$ 0.6cm),HDEHP 柱。

5.14 石英离子交换柱(高 30cm,$\phi_{内}$ 0.2cm),HIBA 柱。

5.15 石英离子交换柱(高 4cm,$\phi_{内}$ 0.5cm),清除样品中 HIBA 杂质用。

5.16 石英量筒(10mL,50mL)。

5.17 氟塑料(F_{46})试剂瓶。

5.18 氟塑料(F_{46})洗瓶(30mL,500mL)。

5.19 氟塑料(F_{46})滴瓶(30mL)。

5.20 氟塑料密封溶样器(30mL,低压)。

5.21 高压密封溶样罐。

5.22 塑料(有机玻璃)离心管。

5.23 氟塑料(F_{46})烧杯(30mL,50mL)。

5.24 取样器(1 mL)。

5.25 微量取样器及实验室用毛细管。

5.26 可调温电热板(0℃～180℃)。

5.27 净化工作柜。

5.28 不锈钢烘箱。

5.29 超声波清洗器(500W)。

5.30 点焊机。

5.31 质谱计灯丝预热装置,质谱计配套设备。

6 分析步骤

Sm、Nd 含量测定与 Nd 同位素比值测定除元素分离方法有所差异外,其分析步骤大致相同。

6.1 样品及其加工

6.1.1 全岩样品

新鲜、无蚀变、无后期脉体影响、符合年龄测定条件的样品经洗净、粗碎、中碎,缩分后,取少量样品(10g～30g)用刚玉振动磨粉碎至 200 目。粉末样品置于干净塑料瓶内密封保存。

6.1.2 矿物样品

新鲜、无蚀变、无后期脉体影响的全岩样品,经清洗、破碎,选取单矿物。在干净实验室内于双目镜下挑选纯净单矿物,再用 1%～2%氢氟酸(由 4.12 配制)、超纯水(4.2)清洗矿物表面,低温烘干,备用。在样品加工过程中,严格避免样品交叉污染和加工器具污染样品。

6.2 器皿清洗

器皿先用分析纯浓硝酸(4.6)浸泡,超纯水(4.2)洗净后,加满高纯硝酸(4.7)(或浸于高纯硝酸中),在电热板(5.26)上,加热两小时以上。倒出硝酸,用超纯水(4.2)洗四次。再将器皿加满高纯硝酸(4.7),重复上述过程 1～3 次,烘干,备用。少数难洗塑料器皿,如离心管(5.22),只用一次,用完弃去。

6.3 试样分解

测定 Sm、Nd 含量与 Nd 同位素比值分开单独取样。样品及稀释剂用分析天平(5.2 或 5.3)称取,准确至 0.1mg。

6.3.1 均匀样品分解

准确称取 0.1g 左右试样,置于氟塑料密封溶样器(5.20),准确加入 Sm、Nd 混合稀释剂溶液(4.15)1g 左右(准确到 0.1mg。加入稀释剂量与样品类型有关。基性岩、中酸性岩、碎屑岩样品加 1g 左右;超基性岩、灰岩样品加入稀释剂量应远远少于 1g;碱性岩 Sm、Nd 含量高,或者减少称样量,或者增加稀释剂量),3mL～10mL 高纯氢氟酸(4.10)和几滴高纯高氯酸(4.12)(或 2mL 高纯硝酸(4.8))。密封,置于电热板上(5.26),在 150℃左右分解。在溶样过程中,每半天将溶样密封器置于超声波清洗器(5.29)中,振荡 20min～30min。待样品完全溶解后,蒸干(用氢氟酸和硝酸混合酸溶样者,在试样蒸干前,先加几滴高纯高氯酸(4.12)),赶尽过量氢氟酸和游离高氯酸。用 2mL～3mL 高纯盐酸(4.4.2)溶解试样,转入离心管(5.22),用离心机(5.6)离心分离,取上部清液上柱。

用于 Nd 同位素比值测定时,一般称样 0.3g～0.5g(视样品类型而定),不加稀释剂,样品分解方法同上。

6.3.2 不完全均匀样品试样分解

准确称量密封溶样器(5.20)重量和试样 0.4g～0.5g,加入 3mL～10mL 高纯氢氟酸(4.10)和几滴高纯高氯酸(4.12)(或 2mL 超纯硝酸(4.8)),密封,置于电热板上,在 150℃左右分解样品。过程同 6.3.1。待样品完全溶解后,蒸干,加入 5mL～20mL 高纯盐酸(4.4.1),密封,在电热板(5.26)上加热,或再经超声清洗器(5.29)处理,沉淀完全溶解后,烘干密封溶样器外部,待其温度降至室温,准确称量密封溶样器＋试样溶液的重量。计算出试样溶液的重量。用天平(5.2 或 5.3)称重将样品溶液准确分为两部分。一部分用于 Sm、Nd 含量测定(称取溶液量相当于 0.1g 左右样品量),另一部分用于 Nd 同位素比值

测定。Sm、Nd 含量测定部分溶液，准确加入稀释剂溶液(4.15)1g 左右(加入稀释剂量与样品类型有关，见 6.3.1)。蒸干(用氢氟酸和硝酸混合酸溶样者，在试样溶液蒸干前先加几滴高纯高氯酸(4.12))，赶尽过量氢氟酸和游离高氯酸。试样沉淀用 2mL～3mL 高纯盐酸(4.4.2)溶解，转入塑料离心管(5.22)，用离心机(5.6)离心分离，取清液上柱。

测定 Nd 同位素比值的分样试液或直接称样溶解后的试液，加几滴高氯酸(4.12)(氢氟酸和高氯酸混合酸溶样者，不加)，蒸干，赶尽过量氢氟酸和游离高氯酸。样品沉淀用 2mL～3mL 高纯盐酸(4.4.2)溶解，转入离心管(5.22)，用离心机(5.6)离心分离。取清液上柱。

6.3.3 难溶岩石(矿物)样品分解

难溶全岩和难溶矿物(如锆英石、石榴子石等)样品，用高压密封溶样罐(5.21)分解试样。

准确称取 0.1g 左右试样于溶样罐聚四氟乙烯溶样坩埚中，准确加入稀释剂溶液(4.15)1g 左右(准确到 0.1mg)(加入稀释剂量，随样品类型而变，见 6.3.1)，3mL 高纯氢氟酸(4.10)和几滴高纯高氯酸(4.12)，密封，套上不锈钢外套，置于烘箱(5.28)中，在 150℃温度下加热 5d～10d 分解试样。待样品完全分解后，打开密封盖，蒸干。其余过程同 6.3.1。也可以采用类似 6.3.2 试样分解过程。

用于 Nd 同位素比值测定时，一般称样 0.3g～0.5g(视样品类型而定)，不加稀释剂，样品分解方法同上。

6.4 分离

6.4.1 Sm、Nd 含量测定的分离与纯化

6.4.1.1 离子交换柱的准备

树脂(4.18)用高纯盐酸(4.4.1)浸泡，洗至盐酸无铁颜色为止。在溶液流动条件下，将树脂装入离子交换柱(5.12)中。再用 250mL 高纯硝酸(4.7.2)淋洗，120mL 高纯盐酸(4.4.2)平衡酸度。

6.4.1.2 分离

用取样器(5.24)吸取离心分离试样清液，载于离子交换柱(5.12)中。用 10mL 盐酸(4.4.2)分多次淋洗交换柱内壁，再用 150mL 盐酸(4.4.2)解吸 Fe、K、Na、Rb、Sr、Ca、Mg 等元素，45mL 高纯硝酸(4.7.3)解吸 Ba。分别用 30mL 硝酸(4.7.3)解吸重稀土(HREE)，中稀土(MREE)和轻稀土(LREE)。解吸液用氟塑料烧杯(5.23)收集，蒸干，送质谱测定 Sm、Nd 含量。

6.4.1.3 离子交换柱再生

用 10mL 硝酸(4.7.2)分多次淋洗离子交换柱内壁。清洗液流干后，加入 200mL 硝酸(4.7.2)淋洗，120mL 盐酸(4.4.2)平衡酸度。

6.4.2 Nd 同位素比值测定的分离纯化

6.4.2.1 稀土元素与其他元素分离

用取样器(5.24)吸取离心分离试样清液，载于离子交换柱(5.12)(离子交换柱的准备和再生同 6.4.1.1，6.4.1.3)，用 10mL 盐酸(4.4.2)分多次淋洗交换柱内壁，用 150mL 盐酸(4.4.2)解吸 K、Na、Rb、Fe、Ca、Mg 等元素，45mL 高纯硝酸(4.7.3)解吸 Ba。再用 50mL 高纯硝酸(4.7.2)将稀土解吸下来。用氟塑料烧杯(5.23)收集解吸液，在电热板上(5.26)蒸干。

6.4.2.2 α-羟基异丁酸分离法(HIBA 法)分离 Sm 和 Nd 及其它稀土元素

a) 离子交换柱的制备

树脂 AG 50W×8(200—400)清洗：首先用高纯盐酸(4.4)浸泡树脂，洗至盐酸无铁颜色为止，然后将树脂装入大离子交换柱(5.12)，依次用 250mL 高纯硝酸(4.7.1)和 120mL 高纯盐酸(4.4.2)淋洗后，用超纯水(4.2)将树脂洗至中性，用 HIBA 水溶液(4.19)清洗。最后将洗净的树脂浸泡在 HIBA 水溶液(4.19)中，密封保存。

在溶液流动条件下，用塑料滴瓶(5.19)或取液器(5.24)将洗净的树脂装入毛细管交换柱(5.14)。溶液流干后，加入 20mL HIBA 水溶液(4.19)，压实离子交换柱和平衡酸度。

b) 分离步骤

用微量取样器(5.25)取 30μL 左右浓度为 0.75mol/L 超纯盐酸(4.5.2)将 6.4.2.1 试样溶解，载入 HIBA 毛细管交换柱(5.14)。12mL～15mL HIBA 水溶液(4.19)解吸 Sm，而后用 15mL～18mL HIBA 水溶液(4.19)解吸 Nd。用烧杯(5.23)收集解吸液，在电热板上高温蒸干。送质谱测定$^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值。

弃去交换柱中的树脂，将交换柱清洗干净备用。

c) 样品中 HIBA 杂质对质谱测定影响及消除

样品中 HIBA 杂质影响质谱测定 Nd 离子发射效率和离子流的稳定性。可选用下述方法予以消除：(1) 将 6.4.2.2-b 解吸液高温蒸干后，再加上几滴超纯硝酸(4.8)，蒸干，破坏并蒸发掉所有 HIBA；(2) 阳离子交换柱分离，采用 AG 50×8(200～400)树脂(清洗、装柱(5.15)和再生过程同 6.3.1)，将 6.4.2.2-b 之沉淀用 0.5mL 高纯盐酸(4.5.3)溶解，载入离子交换柱。用 6mL 超纯盐酸(4.5.3)淋洗 HIBA，4mL 盐酸(4.5)解吸 Nd。收集解吸液蒸干，送质谱分析。

6.4.2.3 二(α-乙基己基)正磷酸法(HDEHP 法)分离

a) 离子交换柱的准备

用滴瓶(5.19)或取样器(5.24)吸取少量已清洗干净的 100～200 目 Cl^-型阴离子树脂(4.25)于交换柱(5.13)，约高 0.5cm。溶液流干后，慢慢加入已制备好的二(α-乙基己基)正磷酸＋聚四氟乙烯粉末涂结型阳离子交换树脂(4.20)至柱高 10cm 左右。加稀盐酸(4.5.2)，在自然流速下，放置 2h～3h，压实树脂。树脂上部再覆一层约 0.5cm 厚的 100～200 目 Cl^-型阴离子树脂(4.25)。加 30mL 超纯盐酸(4.5)清洗，20mL 盐酸(4.5.2)平衡酸度。

b) 分离操作步骤

用微量取样器(5.25)取 30μL 左右超纯盐酸(4.5.2)将 6.4.2.1 试样溶解，载入离子交换柱中，加 10mL 超纯盐酸(4.5.2)解吸 Ce，再用 10mL 超纯盐酸(4.5.2)解吸 Nd。用塑料烧杯(5.23)收集解吸液，蒸干，送质谱分析。

c) 离子交换柱再生

用 3mL～5mL 超纯盐酸(4.5)分几次淋洗交换柱后，加 30mL 超纯盐酸(4.5)再生柱，20mL 盐酸(4.5.2)平衡酸度。

柱不用时浸泡在稀盐酸中。

6.5 质谱测定

6.5.1 离子源灯丝铼带的预处理

用点焊机(5.30)将铼带(4.24)焊在质谱计(5.1)离子源灯丝插件上，装入灯丝预热装置(5.31)，在真空达 $n\times10^{-4}$Pa 后，通电流升温至 1 800℃左右，烧 20min～30min。

6.5.2 装样

用微量取样器(5.25)取 1 小滴(约 30μL)超纯硝酸(4.8)将已化学分离、纯化的试样(MREE)溶解。分多次将试样溶液点滴在已高温预处理过的铼灯丝带(4.24)中央，缓慢加大电流蒸干样品。Sm、Nd 含量测定通常采用双带。将已涂好样品灯丝带(蒸发带)和已预处理过的电离灯丝带装入装样转盘相应位置(蒸发灯丝带与电离灯丝带平行，距离小于屏蔽罩出口狭缝)。将装样转盘装入质谱计离子源中。

6.5.3 质谱测定

质谱测定的同位素的选择决定于稀释剂的富集同位素、同量异位素干扰情况和质量分馏。

在质谱计运转正常，离子源真空达 2×10^{-6}Pa 以上时，开始给电离灯丝带加温。当电离灯丝带加热电流达 4A～5A(1 200℃左右)，停止升温；蒸发带开始缓慢升温。当测定同位素金属离子流强度达 $n\times10^{-11}$A(高压 10kV，高阻 $10^{11}\Omega$)以上时，可开始记录。Sm 蒸发温度比 Nd 低，先行测定，在 Sm 测毕后，升温测 Nd，程序相同。

6.5.3.1 Sm、Nd 含量测定：

本方法使用富集^{149}Sm 同位素作稀释剂，因此质谱分析时选择测定$^{149}Sm/^{147}Sm$ 和$^{149}Sm/^{152}Sm$ 的同位素比值。

本方法采用富集^{146}Nd同位素作稀释剂，因此选择测定$^{146}Nd/^{145}Nd$和$^{146}Nd/^{143}Nd$的比值(若用富集^{145}Nd为稀释剂，则测定$^{145}Nd/^{146}Nd$和$^{145}Nd/^{143}Nd$比值)。

6.5.3.2 Nd同位素比值测定则直接测定^{143}Nd和^{144}Nd金属离子的离子流强度比。

7 测定结果的计算及表述

7.1 Sm、Nd含量的计算

7.1.1 以μmol/g表示Sm(或Nd)含量的计算公式：

$$N=\frac{S}{W}\cdot\left(\frac{Ab_S^i-M_{ij}Ab_S^j}{M_{ij}Ab_N^j-Ab_N^i}\right) \quad \cdots\cdots (1)$$

或

$$N=\frac{S}{W}\cdot\frac{Ab_S^j}{Ab_N^j}\cdot\left(\frac{S_{ij}-M_{ij}}{M_{ij}-N_{ij}}\right) \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：N——样品中Sm(或Nd)含量，μmol/g；

S——加入稀释剂的量，μmol；

W——试样重量，g；

Ab_N^i、Ab_N^j——试样中Sm(或Nd)的i同位素和j同位素的原子百分比(丰度)；

Ab_S^i、Ab_S^j——稀释剂中i同位素和j同位素的原子百分比(丰度)；

S_{ij}——稀释剂中i同位素与j同位素原子比值。i同位素为稀释剂富集同位素；

N_{ij}——样品中待测元素(Sm或Nd)i同位素和j同位素原子比值；

M_{ij}——试样和稀释剂混合物的i同位素和j同位素原子比值。

Ab_N^i、Ab_N^j及其比值N_{ij}是常数，在分析样品前可精确测定；对确定的稀释剂，Ab_S^i、Ab_S^j及其比值S_{ij}也是固定不变的，可精确测定。将试样重量(W)、加入稀释剂的量(S，S=称取稀释剂溶液的重量×稀释剂溶液浓度)和质谱测定的试样和稀释剂混合物的i、j同位素比值M_{ij}代入公式(1)或(2)，即可求得样品中S_m(或Nd)以μmol/g计的含量。

7.1.2 以μg/g表示Sm(或Nd)含量的计算公式

$$N=\frac{S}{W}\cdot\frac{\overline{A}_S}{\overline{A}_N}\cdot\frac{Ab_S^j}{Ab_N^j}\cdot\frac{(S_{ij}-M_{ij})}{(M_{ij}-N_{ij})} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：N——样品中Sm(或Nd)含量，μg/g；

S——加入稀释剂的量，μg；

W——试样重量(g)；

$\overline{A}_S$——Sm(或Nd)稀释剂平均相对原子质量；

$\overline{A}_N$——样品中待测元素Sm(或Nd)平均相对原子质量；

Ab_S^j、Ab_N^j、S_{ij}、N_{ij}、M_{ij}意义同7.1.1的说明。

Ab_N^j、$\overline{A}_N$、N_{ij}是常数，在分析样品前可精确测定。对确定稀释剂，Ab_S^j、$\overline{A}_S$、S_{ij}也是常数。因此将S、W和质谱测定的试样和稀释剂混合物的M_{ij}值代入公式(3)，就可算出样品中以μg/g计的Sm(或Nd)的含量。

7.2 Nd同位素比值的计算

7.2.1 Sm的干扰和修正

为了消除在$^{143}Nd/^{144}Nd$比值测定中^{144}Sm对^{144}Nd的干扰，在试样化学处理时应尽量使Sm和Nd完全分离。若样品中残存极微量Sm杂质时，在质谱测定中，可利用Sm和Nd之间蒸发温度的差异消除^{144}Sm干扰。Sm蒸发温度比Nd低，在Nd大量发射之前Sm大量蒸发烧光。若有微量Sm不能烧除掉时，可用下式修正：

$$\left(\frac{143}{144}\right)_{Nd}=\left(\frac{143}{144}\right)_m\cdot\left[1+\frac{\left(\frac{147}{144}\right)_m}{\left(\frac{147}{144}\right)_{Sm}-\left(\frac{147}{144}\right)_m}\right] \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：$(\frac{143}{144})_{Nd}$——修正^{144}Sm贡献后真正的$^{143}Nd/^{144}Nd$比值；

$(\frac{143}{144})_{m}$——质谱测定比值，144中包含^{144}Nd和^{144}Sm；

$(\frac{147}{144})_{Sm}$——正常Sm同位素丰度比值，常数；

$(\frac{147}{144})_{m}$——质谱测定比值，144中包含^{144}Nd和^{144}Sm。

7.2.2 质量分馏校正

$^{143}Nd/^{144}Nd$比值测定中质量分馏可用不同公式和不同同位素比值进行校正，多数实验室采用$^{146}Nd/^{144}Nd\equiv0.721\ 9$为质量分馏校正的同位素比值，并用下式计算：

$$(\frac{^{i}Nd}{^{144}Nd})_{true}=(\frac{^{i}Nd}{^{144}Nd})_{meas}\cdot(1+\alpha)^{(i-144)} \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：$(\frac{^{i}Nd}{^{144}Nd})_{true}$——修正质量分馏后的Nd同位素比值；

$(\frac{^{i}Nd}{^{144}Nd})_{meas}$——质谱计测定的未进行分馏校正的Nd同位素比值；

α——分馏系数，由下式计算：

$$\alpha=\left[\frac{(\frac{^{146}Nd}{^{144}Nd})_{N}}{(\frac{^{146}Nd}{^{144}Nd})_{meas}}\right]^{(1/2)}-1 \quad \cdots\cdots (6)$$

式中$(^{146}Nd/^{144}Nd)_{N}\equiv0.721\ 9$，$^{146}Nd/^{144}Nd_{(meas)}$质谱测定未经质量分馏校正的Nd同位素比值。

7.2.3 $^{143}Nd/^{144}Nd$比值的表述

$^{143}Nd/^{144}Nd$比值测定记取到六位有效数字，测定精度以95%置信度水平(2σ)绝对标准偏差表示，如：0.512 725±0.000 007(2σ)(常写成0.512 725±7(2σ))。

$^{143}Nd/^{144}Nd$比值测定要求测定精度(2倍绝对标准偏差)小于0.000 050。

7.4 年龄计算

7.4.1 模式年龄计算

7.4.1.1 模式年龄t_{CHUR}

假设岩石样品$^{143}Nd/^{144}Nd$比值初始值($(^{143}Nd/^{144}Nd)_{i}$)和同时代的球粒陨石的$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{i}$值相同，即假设岩石样品组成物质来自于未分异球粒陨石地幔源区。t_{CHUR}的计算公式为：

$$t_{CHUR}=\frac{1}{\lambda}\cdot\ln\left[1+\frac{(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{m}(0)-(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{CHUR}(0)}{(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{m}(0)-(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{CHUR}(0)}\right] \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{m}(0)$，$(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{m}(0)$为实验测定样品现代同位素比值；

$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{CHUR}(0)=0.512\ 64$；$(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{CHUR}(0)=0.196\ 7$，均为现代球粒陨石值。

λ为^{147}Sm的衰变常数，取值6.54×10^{-12}/年。

t_{CHUR}以百万年(Ma)表示。

7.4.1.2 模式年龄t_{DM}

假设岩石样品组成物质来自于地球亏损地幔源区。t_{DM}的计算公式为：

$$t_{DM}=\frac{1}{\lambda}\cdot\ln\left[1+\frac{(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{m}(0)-(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{DM}(0)}{(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{m}(0)-(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{DM}(0)}\right] \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_m(0)$，$(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_m(0)$为实验测定样品现代同位素比值；

$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{DM}(0)$，$(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{DM}(0)$为现代地球亏损地幔值。假设现代亏损地幔平均 $\varepsilon_{(Nd)}(0)=+10$（$\varepsilon_{(Nd)}$意义见 8.3），

$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{DM}=0.513\ 15$；$(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})_{DM}=0.213\ 7$。

λ为^{147}Sm的衰变常数。

t_{DM}以百万年(Ma)表示。

7.4.2 等时年龄计算

计算年龄方程：

$$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})=(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_i+(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})\cdot(e^{\lambda t}-1) \quad \cdots\cdots (9)$$

式中：$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})$，$(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd})$为实验测定之样品现代同位素比值；

$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_i$为初始值，即样品形成时的值；

t为年龄，以百万年(Ma)表示；

λ为^{147}Sm的衰变常数。

(9)式如果$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$和t固定不变，方程是—$(^{143}Nd/^{144}Nd)$随$(^{147}Sm/^{144}Nd)$变化的直线方程。对于一组同源（$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$值相同）、同时形成的样品，其$(^{143}Nd/^{144}Nd)$、$(^{147}Sm/^{144}Nd)$值可用最小二乘法(York(1969)方程拟合最佳直线(等时线)，计算等时年龄和初始$(^{143}Nd/^{144}Nd)$比值。

8 结果表示

8.1 等时年龄

测定结果提供样品 Sm、Nd 含量($\mu g/g$)，$^{147}Sm/^{144}Nd$ 比值，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值和测定标准偏差，计算的等时年龄结果及其以 $U=\pm t_{(0.05,n-1)}\cdot s/\sqrt{n}$ 表示的不确定度，初始同位素比值$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$及其不确定性(通常为2σ)。若 MSWD>1，年龄和初始同位素比值的不确定性扩大$\sqrt{MSWD}$倍。

8.2 模式年龄

测试结果提供 Sm、Nd 含量($\mu g/g$)，$^{147}Sm/^{144}Nd$ 比值，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值及其测定标准偏差(95%置信度水平)，和计算的模式年龄结果。

8.3 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值

直接用$^{143}Nd/^{144}Nd$比值或用球粒陨石标准化值表示。定义：

$$\varepsilon_{Nd}(t)=\left[\frac{(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_m(t)}{(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{CHUR}(t)}-1\right]\times 10^4 \quad \cdots\cdots (10)$$

式中：$\varepsilon_{Nd}(t)$为球粒陨石标准化的样品$^{143}Nd/^{144}Nd$值；

$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_m(t)$为样品的 Nd 同位素比值；

$(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd})_{CHUR}(t)$为球粒陨石值。

符号中的t代表时间。$t=0$代表现代。

9 重复性和再现性

根据 1992 年七个实验室对 GBW 04419 Sm-Nd 同位素地质年龄测定标准物质的测定结果计算的本方法的重复性和再现性(95%置信度水平)列于表 1 中。

表 1　方法对 Sm、Nd 含量和$^{143}Nd/^{144}Nd$比值测定的重复性和再现性

项　目	水平值	重复性		再现性	
		Sr	r	SR	R
$Sm(10^{-6})$	3.03	0.026	0.07	0.043	0.12
$Nd(10^{-6})$	10.10	0.083	0.23	0.14	0.41
$\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$	0.512725	1.0×10^{-5}	2.8×10^{-5}	1.0×10^{-5}	2.9×10^{-5}

附 录 A
（标准的附录）
稀释剂溶液的配制和标定

A1 稀释剂贮存溶液的配制

A1.1 钐稀释剂贮存溶液

准确称取富集^{149}Sm同位素的Sm_2O_3稀释剂粉末0.088 5g(1个包装)，放入一已洗干净并已干燥的塑料瓶中，加入大约50g(准确到0.1mg)超纯盐酸(4.5.4)将稀释剂溶解。摇匀。密封保存。

A1.2 钕稀释剂贮存溶液

准确称取富集^{146}Nd(或^{145}Nd)同位素的Nd_2O_3稀释剂粉末0.083 5g(1个包装)，放入一已清洗干净并已干燥的塑料瓶中，加入约50g(准确到0.1mg)超纯盐酸(4.5.4)将稀释剂溶解。摇匀。密封保存。

A2 混合稀释剂溶液的配制

根据通常分析岩石(或矿物)样品的Sm、Nd含量确定混合稀释剂的Sm、Nd浓度范围。准确称取钐稀释剂贮存溶液约0.4g(准确到0.1mg)和钕稀释剂贮存溶液约1g(准确到0.1mg)，于一清洗干净并已干燥称重的1 000mL F_{46}试剂瓶内，用超纯盐酸(4.5.4)将溶液稀释到约1 000g(用天平称量，可计算出溶液的重量和稀释剂溶液的大致浓度)。

A3 稀释剂同位素组成的标定

A3.1 钐稀释剂同位素组成

用微量取样器(5.25)取相当于1μg钐稀释剂贮存溶液(A1.1)于一清洗干净的塑料杯(5.23)内，在电热板(5.26)上蒸干。按6.5.3.1的程序准确测定$^{144}Sm/^{154}Sm$，$^{147}Sm/^{154}Sm$，$^{148}Sm/^{154}Sm$，$^{149}Sm/^{154}Sm$，$^{150}Sm/^{154}Sm$，$^{152}Sm/^{154}Sm$比值，此项标定不少于6份，计算六份结果的平均值和标准偏差。计算出稀释剂的同位素丰度和平均原子量。

A3.2 钕稀释剂同位素组成

用微量取样器(5.25)取相当于1μg钕稀释剂贮存溶液(A1.2)蒸干，按6.5.3.1的程序准确测定$^{142}Nd/^{144}Nd$，$^{143}Nd/^{144}Nd$，$^{145}Nd/^{144}Nd$，$^{146}Nd/^{144}Nd$，$^{148}Nd/^{144}Nd$，$^{150}Nd/^{144}Nd$比值，此项标定不少于6份，计算六份结果的平均值和标准偏差。

计算出稀释剂的同位素丰度和平均原子量。

A4 稀释剂浓度的标定

A4.1 钐标准溶液的配制和同位素组成的标定

A4.1.1 钐标准溶液的配制

于清洗干净干燥并已称重的F_{45}塑料瓶中，准确称取0.01g左右(准确到0.01mg)光谱纯氧化钐基准物质(4.17)，加入约50g超纯盐酸(4.5.4)溶液。称重(准确到0.1mg)，计算出溶液中标准物质Sm的浓度。密封保存。

A4.1.2 钐标准物质同位素组成的标定

取1滴A4.1.1钐标准溶液，在电热板上(6.26)蒸干。按6.5.3.1的程序准确测定$^{144}Sm/^{151}Sm$，$^{147}Sm/^{154}Sm$，$^{148}Sm/^{154}Sm$，$^{149}Sm/^{154}Sm$，$^{150}Sm/^{154}Sm$，$^{152}Sm/^{154}Sm$比值(按$^{148}Sm/^{154}Sm\equiv0.494\ 19$进行质量分馏校正)，此项标定不少于6份，计算六份结果的平均值和标准偏差。其值应落在文献标准值允许范围内。

A4.2 钕标准溶液的配制和同位素组成的标定

A4.2.1 钕标准溶液的配制

于清洗干净并已干燥称重的F_{46}塑料瓶中，准确称取0.01g(准确到0.01mg)光谱纯氧化钕基准物质(4.16)，加入约50g超纯盐酸(4.5.4)溶解。称重(准确到0.1mg)。计算出溶液中标准物质Nd的浓度。密封保存。

A4.2.2 钕标准物质同位素组成的标定

取1滴钕标准溶液(A4.2.1)，在电热板(5.26)上蒸干。按6.5.3.1的程序准确测定$^{142}Nd/^{144}Nd$，$^{143}Nd/^{144}Nd$，$^{145}Nd/^{144}Nd$，$^{146}Nd/^{144}Nd$，$^{148}Nd/^{144}Nd$，$^{150}Nd/^{144}Nd$比值(按$^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$进行质量分馏校正)，此项标定不少于6份，计算六份结果的平均值和标准偏差。其值应落在文献标准值允许范围内。

A4.3 混合稀释剂溶液(A2)浓度的标定

按不同混合比例准确称取(准确到0.01mg)Sm、Nd标准溶液和混合稀释剂溶液于清洗干净的F_{46}塑料烧杯(5.23)内，混合均匀，蒸干。按6.5.3.1的程序，分别测定$^{149}Sm/^{147}Sm$、$^{149}Sm/^{152}Sm$比值和$^{146}Nd/^{143}Nd$、$^{146}Nd/^{145}Nd$比值，按7.1的公式(1)～(3)计算稀释剂的Sm和Nd浓度。

按上述过程重复测定稀释剂溶液浓度6次以上，对其结果统计计算稀释剂溶液浓度平均值和标准偏差。

A5 标准物质检查

在稀释剂标定后，其值正确性应用标准物质或已分析过样品按相同的程序进行检查测定。如果分析结果与标准值范围不符，应找出原因，重新标定。

附 录 B
(标准的附录)
α-羟基异丁酸(HIBA)水溶液配制

B1 溶液配制

准确称取α-羟基异丁酸试剂20.822g于一清洗干净的烧杯(5.23)中，加入少量超纯水(4.2)溶解，转入1 000mL容量瓶，用超纯高纯水稀释至刻度。其溶液浓度为$c(HIBA)=0.2mol/L$。

B2 溶液酸度调节

将B1α-羟基异丁酸溶液转入一清洗干净的1 000mL烧杯内，置于磁力搅拌器(5.7)上，在不断搅拌下，用浓氨水(4.14)将溶液酸度调至pH=4.43(用酸度计(5.4)测定。

在酸度调节过程中，注意浓度变化。若加入氨水体积不能忽略时，可在调节酸度之前取出一些α-羟基异丁酸水溶液，使调节酸度前后溶液体积近似保持不变。

制备好的α-羟基异丁酸水溶液转入干净干燥的氟塑料瓶(5.17)内，密封保存。

附 录 C
（标准的附录）
二(2-乙基己基)正磷酸+聚四氟乙烯粉末涂结型阳离子交换树脂的制备

C1 二(2-乙基己基)正磷酸+聚四氟乙烯粉末涂结型阳离子交换树脂的制备

将二(2-乙基己基)正磷酸、聚四氟乙烯粉末，和丙酮以 1∶10∶100 比例加入一干净烧杯中，置于磁力搅拌器(5.7)上，在不断搅拌下，使二(2-乙基己基)正磷酸均匀地附着在聚四氟乙烯粉末表面上。待丙酮挥发干净，将树脂置于稀盐酸(4.5.2)中保存。

附 录 D
（标准的附录）
分析质量监测

D1 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 Sm、Nd 含量和$^{143}Nd/^{144}Nd$比值数据列于表 D1。其中 BCR-1，GBW 04419 用于检查整个流程，J.M.Nd_2O_3用于校正质谱计。

表 D1 Sm-Nd 同位素地质年龄测定常用标准物质

标准物质	类型	Sm(10^{-6})	Nd(10^{-6})	$^{143}Nd/^{144}Nd$
BCR-1	全岩	6.6	29	0.512618—0.512650*
GBW 04419	全岩	3.03±0.04	10.10±0.12	0.512725±0.000007
J.M.Nd_2O_3	试剂			0.51112—0.51114*

* 根据文献值统计。