



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、李华芹。

石英单矿物及其中热液流体包裹体的
铷锶同位素地质年龄测定

DZ/T 0184.5—1997

1 主题内容和适用范围

本标准规定了石英单矿物及其中热液流体包裹体的铷锶同位素地质年龄测定方法。

本标准适用于石英单矿物及其中热液流体包裹体的铷锶同位素年龄的测定。

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)含量及铷同位素比值的测定,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

选纯的石英单矿物,先去次生包裹体后,在高温下炸裂,用盐酸提取原生包裹体中的铷、锶等离子,或将石英试样全部酸溶(以测定石英矿物的年龄),用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、锶含量及铷同位素比值。用最小二乘法计算由一组样品拟合的等时线年龄。

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。
- 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 盐酸,超纯, $c(\text{HCl})=3\text{mol/L}$ 。
- 4.14 强酸性阳离子交换树脂 AG50 \times 8(200~400)或 Dowex50 \times 8(200~400)。
- 4.15 富集 ^{84}Sr 同位素,硝酸锶 $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$,固体。
- 4.16 富集 ^{85}Rb (或 ^{87}Rb)同位素,氯化铷(RbCl),固体。

- 4.17 $^{84}\text{Sr}+^{85}\text{Rb}$ (或 ^{87}Rb)混合稀释剂稀溶液。
- 4.18 无水乙醇,分析纯。
- 4.19 硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$),固体,光谱纯,基(标)准物质。
- 4.20 氯化铷(RbCl),固体,光谱纯,基(标)准物质。
- 4.21 NBS-987,碳酸锶(SrCO_3),国际同位素标准物质。
- 4.22 NBS-607(或NBS-70a),钾长石,国际标准物质。
- 4.23 GBW-04411,钾长石,国家一级标准物质。
- 4.24 实验室用薄膜。
- 4.25 铼带,0.03mm \times 0.8mm \times 18mm。
- 4.26 硝酸(ρ 1.42g/mL),优级纯。
- 4.27 硝酸,超纯, $c(\text{HNO}_3)=3.5\text{mol/L}$ 。
- 4.28 五氯化钽, TaCl_5 ,光谱纯。
- 4.29 氢氧化铵(ρ 0.90g/mL),优级纯试剂经蒸馏纯化。
- 4.30 磷酸(ρ 1.67g/mL),优级纯,使用前纯化成超纯。
- 4.31 丙酮,优级纯。
- 4.32 发射剂,配制方法见附录A。

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(纯化水的电阻率为18兆欧姆)。
- 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 $\phi_A=5.5\text{mm}\sim 6\text{mm}$,高300mm,上部盛液管 $\phi_A=25\text{mm}$,高150mm,总容积30mL(13只或16只为一组)。
- 5.7 氟塑料封闭溶样器,15mL。
- 5.8 聚四氟乙烯烧杯,10mL。
- 5.9 石英烧杯,50mL。
- 5.10 氟塑料(F46)试剂滴瓶,30mL。
- 5.11 塑料洗瓶,500mL \sim 1000mL。
- 5.12 微量取样器,10mL \sim 50 μL ,配塑料吸管使用。
- 5.13 电热板(60 $^{\circ}\text{C}$,120 $^{\circ}\text{C}$,180 $^{\circ}\text{C}$ 可调)。
- 5.14 净化工作柜。
- 5.15 点焊机。
- 5.16 超声波清洗机。
- 5.17 不锈钢干燥箱(可自动控温)。
- 5.18 红外灯,220V,300W。
- 5.19 F46双瓶亚沸蒸馏器。
- 5.20 质谱计灯丝预热装置,质谱计配套设备。

6 分析步骤

6.1 试样及预处理

采集新鲜的岩石或矿石样品,清洁处理后破碎到毫米级,分选石英单矿物,研磨至60 \sim 100目。缩分

至 10g~15g, 双目镜下挑纯至纯度大于 99.5%。

从一组岩石或矿石样品中挑选 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。或通过物理方法(如不同比重、粒度等)从同一个单矿物分选 6~7 个组份进行测定。

将准备分析的试样装入石英烧杯(5.9)中, 放在不锈钢干燥箱(5.17)内, 于 120℃~180℃ 的温度下加热 2h, 冷至室温后, 加盐酸(4.12)浸泡, 放在超声波清洗机(5.16)内, 用超声波处理 30min, 倾除盐酸, 用超纯水(4.2)冲洗, 然后加超纯水, 用超声波处理 10min~15min, 将水倒掉, 用超纯水冲洗, 倒掉水液, 加入丙酮(4.31), 再次用超声波处理 10min~15min, 倾除丙酮, 红外灯(5.18)烤干, 装瓶备用。

6.2 器皿清洗

所有使用的氟塑料器皿、石英器皿均用盐酸(4.10)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(5.13)上烘干备用。

6.3 试样的分解

用分析天平(5.2)称取 $\approx 0.5\text{g}$ 试样(准确到 0.1mg), 放入清洗好的氟塑料溶样器(5.7)中, 用超纯水(4.2)润湿, 准确称取 0.03g~0.1g(准确至 0.1mg)稀浓度的 $^{84}\text{Sr}+^{85}\text{Rb}$ (或 ^{87}Rb)混合稀释剂(4.17), 加入氢氟酸(4.7)5mL~6mL, 1~2 滴高氯酸(4.9), 在超净工作柜(5.14)内的电热板(5.13)上温热(60℃)半小时, 升温至 120℃ 左右加热至样品完全分解, 将溶样器打开, 蒸干, 然后升温至 140℃ 左右, 赶过量的氟和高氯酸, 用盐酸(4.10)淋洗器壁, 再次蒸干。用 1mL 盐酸(4.11)溶解试样。

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 2g AG50 \times 8(200~400)或 Dowex50 \times 8(200~400)阳离子交换树脂(4.14)盛入烧杯(5.9)中, 用无水乙醇(4.18)浸泡, 倾除乙醇, 用去离子水(4.1)清洗, 然后用盐酸(4.4)浸泡, 倾出盐酸后, 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)中, 用盐酸(4.10)充满交换柱, 并让刚其流干, 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 将试样溶解液倾倒入离子交换柱(5.6), 用 1mL 盐酸(4.11)清洗溶样器皿, 并转入离子交换柱, 待溶液刚流干, 加入 14mL 盐酸(4.7)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(5.8)收集解吸液。用 6mL 盐酸(4.12)淋洗以解吸和分离 Mg、Ca 以及残留的 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(5.8)收集解吸液。

6.4.2.2 将上述铷和锶的解吸液在 120℃ 的电热板(5.13)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 步骤将离子交换柱再生和平衡。

6.4.2.4 按 6.4.2.1 步骤对分离的铷和锶组分进行纯化。收集解吸液的聚四氟乙烯烧杯(5.8)用盐酸(4.10)充满并在电热板(5.13)上加热(120℃)30min, 倒掉盐酸, 用超纯水(4.2)淋洗三次, 在电热板(5.13)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(5.13)上蒸干, 用薄膜(4.24)封盖, 待作质谱分析。

6.5 铷、锶同位素质谱分析

6.5.1 离子源灯丝铯带的预处理

铯带(4.25)在使用前先用无水乙醇(4.18)拭洗, 用点焊机(5.15)点焊在质谱计离子源的灯丝插件上, 置于预热装置(5.20)内在真空中通电流预烧(1800℃)10min~30min。

6.5.2 装样

用微量取样器(5.12)取一小滴发射剂(4.32)涂在已预烧好的铯带中央,给铯带通电流低温烤干;用微量取样器(5.12)取一滴超纯水(4.2)溶解试样,全部收集溶液并点加到烤干的发射剂上,继续低温加热铯带,试样烤干后,用微量取样器(5.12)再取一小滴发射剂(4.32)加到样品上(分析铷时另外单独装样,不加发射剂),继续烤干,至冒完白烟,然后加大电流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对分别装在离子源的“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。

6.5.3 同位素分析

当质谱计(5.1)的真空达到要求($n \times 10^{-5}$ 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1000℃~1200℃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 ^{88}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{85}Rb 和 ^{84}Sr 离子流,并监测 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值,当 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值降低至 10^{-4} 量级时,开始记录数据。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1000℃(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,由4~6组数据计算其平均值及其标准偏差。

6.5.3.1 铷同位素比值与铷含量的一次测定

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铷的含量与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。

6.5.3.2 铷同位素比值的直接测定

在不加稀释剂的情况下,由样品分解、分离和纯化后的试样,直接测定样品中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值。

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

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

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_{ts} ——称取的稀释剂的重量, g;

W_{tsa} ——称取的试样的重量, g;

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

$$Rb_{sa} = Rb_c \cdot \left(100 - \frac{Rb_b}{Rb_c \times W_{tsa} \times 1\,000} \right) \% \quad (2)$$

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 铈含量的计算

$$Sr_{sa} = \frac{c_{gts} \cdot W_{ts}}{W_{tsa}} \cdot \frac{R_N - R_S}{R_c - R_N} \cdot \frac{1}{R_i} \cdot \frac{{}^{84}\text{Sr} + {}^{86}\text{Sr} + {}^{87}\text{Sr} + {}^{88}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot A_r \quad (3)$$

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

c_{gts} ——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、普通铈和试样中经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 ——试样中铈的相对原子质量。

当平行空白试验的铈本底超过试样中铈含量的 1% 时, 应对试样中的铈含量进行空白校正。校正公式为:

$$Sr_{sa} = Sr_c \cdot \left(100 - \frac{Sr_b}{Sr_c \times W_{tsa} \times 1\,000} \right) \% \quad (4)$$

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

Sr_b ——流程空白的总铈量, ng ;

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

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

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{sa} = R_{iN} + \frac{R_{iN} - R_{is}}{\left(\frac{R_{iN} - R_{is}}{R_{ic} - R_{iN}} \right)} \quad (5)$$

$$\text{其中: } R_{iN} = \frac{R_{im} \cdot (R_{sm} + R_{sN})}{2 \times R_{sm}} \quad (6)$$

式中: R_i, R_s, R_N ——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、普通铈、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。

由于空白中的铈是现代普通铈, 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:

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

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

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

Sr_b ——空白中的铈总量, 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

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

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

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{m}}$ ——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

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

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);

\ln ——自然对数;

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

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{p}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{i}} + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) \cdot (\lambda' - 1) \quad (10)$$

用最小二乘法原理拟合最佳直线(即等时线),并计其斜率和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的初始值。

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

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{p}}$ ——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 $\sigma = \pm \sqrt{[\sum (y_i - \bar{y})^2 / n(n-1)]}$ 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 精密性

本方法对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的测定在测定数据不少于6组,且满足最佳稀释度范围要求的情况下,其以相对标准偏差表示的测定精密性好于0.05%。

8.2 铷、铈含量测定的误差范围

本方法对铷、铈含量在 $10^0 \mu\text{g/g} \sim 10^{-2} \mu\text{g/g}$ 的样品,其铷、铈含量测定的允许限为 $\pm 1\% \sim \pm 5\%$ 。

8.3 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,在满足等时线要求的前提且样品数不少于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)

发射剂的配制

A1 发射剂的配制

称 4g 光谱纯五氯化钽(TaCl_5 , 4.28)于清洗干净的烧杯中,用 2mL 超纯 $\phi(\text{HF})=48\%$ (4.7)+1.2mL 磷酸(4.30)+2mL~3mL $\phi(\text{HNO}_3)=70\%$ 的硝酸(4.27)混合酸溶解。如果五氯化钽纯度不够,可以将五氯化钽溶解在氢氟酸中,加入蒸馏纯化过的氢氧化铵(4.29)将 Ta 沉淀下来,离心分离,弃去溶液,沉淀用超纯盐酸(4.10)洗涤 5~10 次,最后用超纯水洗涤,然后取 2gTa 溶解于上述混合酸中即成。配制好的发射剂用清洗干净的塑料滴瓶(5.10)储存待用。

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