



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、赫喆、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 是标准的附录。

本标准的附录 B 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：地质矿产部地质研究所。

本标准主要起草人：富云莲。

^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素地质年龄及氩同位素比值测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素地质年龄及氩同位素比值的测定方法。

本标准适用于全岩、单矿物的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素年龄及氩同位素比值的测定。

2 方法原理

岩石和矿物中的钾(^{40}K)经 κ 俘获衰变生成稳定同位素 ^{40}Ar 。用快中子照射试样,使试样中的 ^{39}K 发生核反应生成 ^{39}Ar ,通过对反应堆照射过的试样中 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值的测定即可计算含钾试样的年龄。

3 方法提要

岩石或矿物样品经反应堆快中子照射,其中的 ^{39}K 经 $^{39}\text{K}(\text{n},\text{p})^{39}\text{Ar}$ 反应生成 ^{39}Ar 。照射过的样品在超高真空的析氩系统中进行全熔融或阶段升温熔样,用海绵钛净化样品释放的气体。用质谱计静态测定样品氩的同位素比值。用阶段升温各温度阶段获得的年龄及 ^{39}Ar 量,绘制年龄图谱,用加权法计算出坪年龄。用约克(York, 1969)方程拟合等时线,计算出 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 的初始比值及等时线年龄。

4 试剂和材料

4.1 氟化钙,校正用参考物质,固体晶粒,光谱纯。

4.2 硫酸钾,校正用参考物质,优质纯。

4.3 丙酮,分析纯。

4.4 工作标准,ZBH-25, $K=7.599\%$; $^{40}\text{Ar}=1.817\times 10^{-9}\text{mol/g}$;当采用 $\lambda_{\text{e}}=0.581\times 10^{-10}/\text{年}$, $\lambda_{\text{p}}=4.962\times 10^{-10}/\text{年}$, $^{40}\text{K}/K=1.167\times 10^{-4}$ (原子比)时,K-Ar 稀释法年龄为133.2Ma。

4.5 铝箔。

4.6 锡皮,厚0.5mm。

4.7 石英管,外径略小于熔样用钼坩埚的内径。

4.8 液氮。

4.9 液氮—丙酮混合冷液, -78°C ,由4.3与4.8配制。

5 仪器设备

5.1 气体分析质谱计,分析精度好于0.005%,真空度可达 10^{-7}Pa ,满足静态分析对真空的要求。

5.2 分析天平。

5.3 手套箱。

5.4 铅砖,铅罐。

5.5 铅围裙,铅眼镜,橡皮手套。

5.6 γ 剂量仪。

5.7 污物桶。

5.8 氩提取系统,与质谱计联机使用。

5.9 49-2 反应堆,中国科学院原子能研究所设备,固定孔道供开放研究使用。

6 分析步骤

6.1 样品及予处理

采集新鲜未蚀变的岩石样品,经清洁处理及破碎,挑选 0.25mm~0.5mm 粒级的含钾岩石或单矿物作为试样。

6.2 试样包装

将试样用铝箔(4.5)包成圆柱形小包(长小于 6mm,直径小于 5mm),用分析天平(5.2)称重。将样品包依次装入铝箔筒中,并记录样品包的长度。每支铝箔筒中至少装一包标样(4.4)。再将装有样品包的数十支铝箔筒竖直地装入高 35mm,直径小于 37mm 的玻璃瓶中,并将玻璃瓶密封。

6.3 样品照射

装有样品的玻璃瓶外面包一层厚 0.5mm 的锡皮(用以屏蔽热中子),并将其装入特制的铝罐中。样品在 49-2 反应堆(5.9)B5 孔边照射。照射过程中铝罐每分钟旋转两次,以减少照射样品的中子通量的横向变化,快中子总通量大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ 。

样品照射后经“冷却”约 3 个月,装样品的玻璃瓶外表面剂量小于 $(8 \times 10^{-9} \text{ 库仑每千克秒})$,即可进行下一步分装。

6.4 样品分装

经照射的样品由反应堆取回后,在手套箱中打破玻璃瓶,拆掉铝箔筒,将样品包装入析氩系统的玻璃管(俗称‘圣诞树’)中,并将其接入析氩系统。全部操作中,工作人员必须穿工作服,带防护铅眼镜、铅围裙、橡皮手套(5.5)。

6.5 熔样及样品气体的净化

6.5.1 析氩系统的真空及热本底

用电子轰击炉熔融试样,海绵钛净化样品释放出的气体。系统的真空度应达到 10^{-7} Pa , 1400°C 的热本底: ^{40}Ar 为 10^{-13} mol 数量级, ^{36}Ar 为 10^{-15} mol 数量级。

6.5.2 钙盐的熔样及净化

由于被分析样品中的钙在快中子照射时亦会诱发产生氩同位素,将干扰 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定结果,因此必须进行校正。方法是用高纯氟化钙(4.1)与样品一起照射和分析,测定由钙经照射产生的氩同位素组成。照射过的光谱纯氟化钙(4.1)约 100mg,由‘圣诞树’投入电子轰击炉的钨坩埚内的石英管中,升温至 1200°C ,样品释放的气体经 800°C 海绵钛净化 20min~30min,海绵钛降温至 400°C 净化 10min。净化后的气体被用液氮(4.8)冷冻的活性炭吸收,用于质谱测定钙干扰同位素因子。

6.5.3 钾盐的熔样及净化

由于样品中的钾在慢中子照射时会诱发产生氩同位素,将干扰 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定结果,因此也须进行校正。方法是采用高纯硫酸钾(4.2)与样品一起照射和分析,以测定由钾产生的氩同位素组成。被照射过的硫酸钾(4.2)100mg,由‘圣诞树’投入钨坩埚内的石英管中,升温至 1200°C 熔融,在炉子与海绵钛之间的弯管用丙酮-液氮冷冻剂(-80°C)(4.9)冷却,使硫、硫化氢等杂质气体被冷冻在弯管内,钾盐样品释放的氩气经过弯管再经 800°C 海绵钛净化 20min~30min,海绵钛降温至 400°C 再净化 10min 样气被液氮冷冻的活性炭吸收,用质谱计测定干扰元素钾的校正因子。

6.5.4 待测样品的全熔及净化

样品由‘圣诞树’投入钨坩埚中,升温至 1400°C 熔融,样品释放的气体经 800°C 海绵钛净化 20min~30min,海绵钛降温至 400°C 再纯化 10min,净化过的样品气体被用液氮冷冻的活性炭吸收,用于测定样品的全熔年龄。若样品为标样,用于测定照射参数 J 值。

6.5.5 待测样品的阶段升温测定

阶段升温测定的前处理过程与全熔法测定相同,但阶段升温测定的样品用量为全熔融的 3~5 倍。

阶段升温之前,将样品加热至 100℃ 去气。

阶段升温分为 6~10 个温度段,在每一个温度阶段,温度至少保持 30min,当达到阶段温度时,样品气体用 800℃ 海绵钛净化 10min~20min,再将海绵钛降温至 400℃ 净化 10min,用液氮冷冻的活性炭吸收样品气体,用于质谱测定样品在该温度下的表面年龄。

低温阶段,或气量较大的阶段实验后要给管道加热去气,待管道冷却至常温后再进行下一阶段的实验。

当阶段温度较高时,样品中杂质气体渐少,前一阶段实验结束后,析氩系统的管道可不加热,抽气 20min~30min,即可进行下一阶段的实验。

6.5.6 杂质气体的低温分离

对于含钾量低于 0.5% 的样品,在全熔融或阶段升温过程中,可用液氮-丙酮冷液(4.9)冷冻在炉子与海绵钛之间的弯管,将样品中的氯、氯化氢等杂质气体冷冻在弯管中,样品中的氩通过弯管,再经海绵钛净化。

6.5.7 氩同位素的质谱静态分析

质谱计真空度达到 10^{-7} Pa 数量级后,关闭离子泵阀门,使质谱计处于“静态”,打开进样阀进样,并同时开始计时。根据离子流强度选用发射电流 $40\mu\text{A}\sim 200\mu\text{A}$ 。仪器的加速电压为 4kV,质量歧视校正数近似 $Q=1$ 。分析时,采用计算机自动控制峰跳扫描。峰跳质量数序列为:40,39.5,39,38.5,38,37.5,37,36.5,36,35.5,36,36.5。每个试样测定 5~8 组数据。

7 分析结果的计算与表述

7.1 氩同位素离子流随时间线性变化的校正

样品进样阀门打开时开始计时,氩同位素离子流随时间呈线性变化(衰减)。对测定的 5~8 组 ^{40}Ar 、 ^{39}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{37}Ar 、 ^{36}Ar 离子流与其对应的时间,分别用最小二乘法求得离子流随时间变化的截距,即 $t=0$ 时的氩同位素的离子流测定值,分别为: $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 、 $^{38}\text{Ar}_m$ 、 $^{37}\text{Ar}_m$ 和 $^{36}\text{Ar}_m$,其测定值的相对误差分别为: $\pm Er(40)\%$ 、 $\pm Er(39)\%$ 、 $\pm Er(38)\%$ 、 $\pm Er(37)\%$ 、 $\pm Er(36)\%$ 。

7.2 ^{37}Ar 的衰变校正

^{37}Ar 是放射性同位素,其半衰期为 35.1 天。经校正后的 ^{37}Ar 在反应堆中生成的原子数用 $^{37}\text{Ar}_0$ 表示:

$$^{37}\text{Ar}_0 = ^{37}\text{Ar}_m \cdot e^{\lambda \cdot t_1} \cdot \lambda \cdot t_2 \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_2})^{-1} \dots \dots \dots (1)$$

式中: λ ——衰变常数,数值为 $1.37 \times 10^{-5}/\text{min}$;

$^{37}\text{Ar}_m$ ——质谱测定值;

t_2 ——样品在反应堆中的照射时间;

t_1 ——从样品停止照射到进入质谱计的时间间隔。

7.3 钙干扰同位素校正因子及其误差

由经照射的光谱纯氟化钙进行质谱分析,得到氩同位素 $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 、 $^{37}\text{Ar}_0$ (经校正)及 $^{36}\text{Ar}_m$,其相对误差分别为 $\pm Er(40)\%$ 、 $\pm Er(39)\%$ 、 $\pm Er(37)\%$ 、 $\pm Er(36)\%$ 。钙干扰同位素校正因子:

$$C_2 = \left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{37}\text{Ar}} \right) \text{Ca} = \frac{^{36}\text{Ar}_m - ^{40}\text{Ar}_m/C_1}{^{37}\text{Ar}_0} \dots \dots \dots (2)$$

$$C_4 = \left(\frac{^{39}\text{Ar}}{^{37}\text{Ar}} \right) \text{Ca} = \frac{^{39}\text{Ar}_m}{^{37}\text{Ar}_0} \dots \dots \dots (3)$$

其中 $C_1=295.5$,为空气氩的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值。角码 Ca 代表由钙诱发的氩同位素。

$R_{\text{Ca}}\%$ 表示钙诱发的 $(^{36}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 占 $^{36}\text{Ar}_m$ 的百分数, $\pm Er(C_2)\%$ 、 $\pm Er(C_4)\%$ 分别代表 C_2 与 C_4 的相对误差:

$$R_{Ca} = (^{36}\text{Ar}_m - ^{40}\text{Ar}_m / 295.5) / ^{36}\text{Ar}_m \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Er}(C_2) = \left\{ \left[\frac{100}{R_{Ca}} \cdot \text{Er}(36) \right]^2 + [\text{Er}(37)]^2 + \left[\frac{100 - R_{Ca}}{R_{Ca}} \cdot \text{Er}(40) \right]^2 \right\}^{(1/2)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{Er}(C_4) = \{ [\text{Er}(39)]^2 + [\text{Er}(37)]^2 \}^{(1/2)} \dots\dots\dots (6)$$

7.4 钾干扰同位素校正因子及其误差

由经照射的硫酸钾样品提取的气体进行质谱分析,得到氩同位素 $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 及 $^{36}\text{Ar}_m$,它们的相对误差分别为 $\pm \text{Er}(40)\%$ 、 $\pm \text{Er}(39)\%$ 、 $\pm \text{Er}(36)\%$ 。 $C_1 = 295.5$ 。钾干扰同位素校正因子:

$$C_3 = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}} \right)_K = \frac{^{40}\text{Ar}_m - C_1 \cdot ^{36}\text{Ar}_m}{^{39}\text{Ar}_m} \dots\dots\dots (7)$$

其中角码 K 代表由钾诱发的氩同位素。 $R_K\%$ 表示钾诱发的 $(^{40}\text{Ar})_K$ 占总 $^{40}\text{Ar}_m$ 的百分数, $\pm \text{Er}(C_3)\%$ 表示 C_3 的相对误差:

$$R_K = 100 \times (^{40}\text{Ar}_m - C_1 \cdot ^{36}\text{Ar}_m) / ^{40}\text{Ar}_m \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{Er}(C_3) = \pm \left\{ \left[\frac{100}{R_K} \cdot \text{Er}(40) \right]^2 + [\text{Er}(39)]^2 + \left[\frac{100 - R_K}{R_K} \cdot \text{Er}(36) \right]^2 \right\}^{(1/2)} \dots\dots\dots (9)$$

7.5 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值及其误差

样品气体的 Ar 同位素分析得到氩同位素的测定值: $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 、 $^{37}\text{Ar}_0$ (经校正)、 $^{36}\text{Ar}_m$,其相对误差分别为 $\pm \text{Er}(40)\%$ 、 $\pm \text{Er}(39)\%$ 、 $\pm \text{Er}(37)\%$ 、 $\pm \text{Er}(36)\%$ 。

$$\text{令: } A = ^{40}\text{Ar}_m / ^{39}\text{Ar}_m; \quad B = ^{36}\text{Ar}_m / ^{39}\text{Ar}_m;$$

$$D = ^{37}\text{Ar}_0 / ^{39}\text{Ar}_m; \quad C_1 = 295.5$$

干扰同位素校正因子分别为 C_2, C_3, C_4 ,则:

$$F = \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} = \frac{A - C_1 \cdot B + C_1 \cdot C_2 \cdot D - C_3 + C_3 \cdot C_4 \cdot D}{1 - C_4 \cdot D} \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{Er}(A) = \pm \{ [\text{Er}(40)]^2 + [\text{Er}(39)]^2 \}^{(1/2)}$$

$$\text{Er}(B) = \pm \{ [\text{Er}(36)]^2 + [\text{Er}(39)]^2 \}^{(1/2)}$$

$$\text{Er}(D) = \pm \{ [\text{Er}(37)]^2 + [\text{Er}(39)]^2 \}^{(1/2)}$$

$$\text{Er}(F) = \pm \left\{ \frac{A^2 [\text{Er}(A)]^2 + C_1^2 B^2 [\text{Er}(B)]^2 + (C_4 A - C_1 C_4 B + C_1 C_2)^2 \cdot D^2 [\text{Er}(D)]^2}{F^2} \right\}^{(1/2)} \dots\dots\dots (11)$$

$^{40}\text{Ar}^*$ 表示经校正后的样品中由 ^{40}K 衰变生成的放射成因氩; F 的相对误差以 $\pm \text{Er}(F)\%$ 示之。

7.6 照射参数 J 值的计算及其随位置变化的校正

照射过的标准样品气体的质谱分析得到测定值: $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 、 $^{37}\text{Ar}_0$ (经校正)、 $^{36}\text{Ar}_m$,其相对误差分别为 $\pm \text{Er}(40)\%$ 、 $\pm \text{Er}(39)\%$ 、 $\pm \text{Er}(37)\%$ 及 $\pm \text{Er}(36)\%$ 。根据公式(10)计算:

照射参数 J 值为:

$$J = \frac{e^{\lambda t_s} - 1}{F} \dots\dots\dots (12)$$

式中: t_s 为标准样品的年龄, $\lambda = 5.543 \times 10^{-10}/\text{年}$ 。

J 值测定的相对误差以 $\pm \text{Er}(J)\%$ 表示,即 $\text{Er}(J) = \text{Er}(F)$,按(11)式计算。

J 值随样品在反应堆中的位置变化,对于同一横向位置(装有样品包的一支铝箔筒占有一个横向位置), J 值随纵向距离(高度)近似呈线性变化。每支铝箔筒中至少有一包标准样品,设标样样品包距铝箔筒的底距离为 l_s ,实验测定的照射参数为 J_s ,同一筒中距底 l 的待测样品,其照射参数为:

$$J = J_s + b(l - l_s) \dots\dots\dots (13)$$

b 为 J 值的纵向变化率,由实验测定得出,不同横向位置的 J 值近似相等。

对待测样品采用对位置校正过的 J 值, J 值的相对误差不大于 $\pm 2\%$,取其值为 $\text{Er}(J) = \pm 2\%$ 。

7.7 表面年龄的计算及其误差

样品全熔融或阶段升温某一温度阶段的样品气体经质谱分析得到氩同位素测定值： $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 、 $^{37}\text{Ar}_0$ （经校正）、 $^{36}\text{Ar}_m$ ，及其相对误差分别为： $\pm Er(40)\%$ 、 $\pm Er(39)\%$ 、 $\pm Er(37)\%$ 、 $\pm Er(36)\%$ 。由(10)式计算 F 值，经校正的样品所在位置的照射参数为 J ，则表面年龄为：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + J \cdot F) \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中： λ 为 ^{40}K 的衰变常数，其值等于 $5.543 \times 10^{-10}/\text{年}$ 。

年龄的相对误差 $\pm Er(t)$ 为：

$$Er(t) = \pm \left\{ \frac{J^2 F^2 [Er(F)]^2 + [Er(J)]^2}{t^2 \cdot \lambda^2 (1 + F \cdot J)^2} \right\}^{(1/2)} \quad \dots\dots\dots (15)$$

7.8 年龄谱的绘制

由每个升温阶段得到的表面年龄及对应的 $(^{39}\text{Ar})_k$ 积累量可绘制 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱，它是研究地质体受热历史的重要信息。

设阶段升温共分为 N 个阶段，第 j 个阶段测定的视年龄为 $t_j \pm \sigma_{ij}$ ，其 ^{39}Ar 的读数为 $^{39}\text{Ar}_j$ ，令 X_j 表示该阶段 ^{39}Ar 的累积百分数，

$$X_j = \frac{\sum_{i=1}^j {}^{39}\text{Ar}_i}{\sum_{i=1}^N {}^{39}\text{Ar}_i} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$Y_j = t_j$$

以 X, Y 为坐标，在 X_{j-1}, X_j 区间绘制：

$$Y_{j1} = t_j + \sigma_{ij}$$

$$Y_{j2} = t_j - \sigma_{ij}$$

得到第 j 个阶段两条平行线，其间隔为 $2\sigma_{ij}$ 的年龄谱，以此类推绘制各阶段的谱线，各阶段谱线相邻两点以直线连接，获得完整的年龄谱。

7.9 坪年龄的计算

一般可直观地根据年龄谱的变化选择参加坪年龄计算的数据，或严格按统计方法来代替直观的判断。设两相邻阶段的视年龄及其误差为：

$$t_i, t_{i+1}, \sigma_i, \sigma_{i+1}$$

如果： $|t_i - t_{i+1}| \leq 1.96(\sigma_i^2 + \sigma_{i+1}^2)^{(1/2)} \quad \dots\dots\dots (17)$

则 t_i, t_{i+1} 均参加坪年龄计算，否则两个视年龄中至少应抛弃一个。

设 N 为参加坪年龄计算的数据个数， t_i 为第 i 个阶段的视年龄，其误差为 σ_i ，权重为 W_i ，坪年龄为 t_p ，误差为 σ_{pt} ，则：

$$W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

$$T_p = \frac{\sum_{i=1}^N W_i t_i}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\sigma_{pt} = \pm \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N (T_i - T_p)^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N W_i} \right\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (19)$$

7.10 等时年龄及其误差

只有参加坪年龄计算的数据点，才能参加等时年龄的计算。等时线用

$$Y = A + BX$$

表示,用 York 方程计算 A 和 B 。

样品阶段升温 i 阶段得到 $^{40}\text{Ar}_m$ 、 $^{39}\text{Ar}_m$ 、 $^{37}\text{Ar}_0$ (经校正)、 $^{36}\text{Ar}_m$, 其测定值的相对误差分别为: $\pm Er(40)\%$ 、 $\pm Er(39)\%$ 、 $\pm Er(38)\%$ 、 $\pm Er(37)\%$ 、 $\pm Er(36)\%$ 。

$$X_i = \frac{^{40}\text{Ar}_c}{^{36}\text{Ar}_c} = \frac{^{40}\text{Ar}_m - C_3(^{39}\text{Ar}_m - C_4 \cdot ^{37}\text{Ar}_0)}{^{36}\text{Ar}_m - C_2 \cdot ^{37}\text{Ar}_0}$$

$$Y_i = \frac{^{39}\text{Ar}_k}{^{36}\text{Ar}_c} = \frac{^{39}\text{Ar}_m - C_4 \cdot ^{37}\text{Ar}_0}{^{36}\text{Ar}_m - C_2 \cdot ^{37}\text{Ar}_0}$$

角码 C 表示氩同位素的校正值; k 表示钾被中子照射产生的氩同位素, 当用比值表示 X_i 、 Y_i 时, 则有:

$$X_i = \frac{^{39}\text{Ar}_m / ^{37}\text{Ar}_0 - C_4}{(^{36}\text{Ar}_m / ^{39}\text{Ar}_m) \cdot (^{39}\text{Ar}_m / ^{37}\text{Ar}_0) - C_2}$$

$$Y_i = \frac{^{40}\text{Ar}_m / ^{39}\text{Ar}_m - C_3[1 - C_4(^{37}\text{Ar}_0 / ^{39}\text{Ar}_m)]}{(^{36}\text{Ar}_m / ^{39}\text{Ar}_m) - C_2(^{37}\text{Ar}_0 / ^{39}\text{Ar}_m)}$$

X_i 、 Y_i 的相对误差 $\pm Ex_i\%$ 、 $\pm Ey_i\%$ 分别为:

$$Ex_i = \pm \{[Er(39)]^2 + [Er(36)]^2\}^{(1/2)}$$

$$Ey_i = \pm \{[Er(40)]^2 + [Er(36)]^2\}^{(1/2)}$$

X_i 与 Y_i 的误差 σ_{x_i} 、 σ_{y_i} :

$$\sigma_{x_i} = \pm X_i \cdot Ex_i\%$$

$$\sigma_{y_i} = \pm Y_i \cdot Ey_i\%$$

X_i 的权重

$$W_{x_i} = \frac{1}{(\sigma_{x_i})^2}$$

Y_i 的权重

$$W_{y_i} = \frac{1}{(\sigma_{y_i})^2}$$

X_i 与 Y_i 的误差相关系数 R_i 为

$$R_i = \frac{[1 - Er(40)/Er(36)] + [1 - Er(39)/Er(36)]}{2}$$

设

$$\alpha_i = (W_{x_i} \cdot W_{y_i})^{(1/2)}$$

$$U_i = X_i - \bar{X}; \quad V_i = Y_i - \bar{Y}$$

$$\bar{X} = \frac{\sum Z_i X_i}{\sum Z_i}; \quad \bar{Y} = \frac{\sum Z_i Y_i}{\sum Z_i}$$

其中

$$Z_i = \frac{W_{x_i} \cdot W_{y_i}}{\beta^2 \cdot W_{y_i} + W_{x_i} - 2\beta R_i \alpha_i}$$

令:

$$S = \sum Z_i (\beta U_i - V_i)^2$$

$$D = \sum Z_i U_i^2$$

其最佳斜率 β :

$$\beta = \frac{\sum Z_i^2 \cdot V_i \cdot (\frac{U_i}{W_{y_i}} + \frac{bV_i}{W_{x_i}} + \frac{R_i V_i}{\alpha_i})}{\sum Z_i^2 \cdot U_i \cdot (\frac{U_i}{W_{y_i}} + \frac{bV_i}{W_{x_i}} + \frac{\beta R_i U_i}{\alpha_i})} \dots\dots\dots (20)$$

斜率 β 的误差 σ_b :

$$\sigma_b = [\frac{S}{D(N-2)}]^{(1/2)} \dots\dots\dots (21)$$

最佳截距 $A(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的初始值):

$$A = \bar{Y} - \beta \bar{X} \dots\dots\dots (22)$$

截距 A 的误差 σ_a :

$$\sigma_a = \sigma_b \left(\frac{\sum Z_i X_i^2}{\sum Z_i} \right)^{(1/2)} \dots\dots\dots (23)$$

平均加权偏差平方 MSWD:

$$\text{MSWD} = \frac{S}{N-2} \dots\dots\dots (24)$$

等时年龄 t_i

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + J \cdot \beta) \dots\dots\dots (25)$$

等时年龄的相对误差 $\pm Er_i\%$:

$$Er_i = \left\{ \frac{J^2 \cdot \beta^2 \cdot \{[Er(\beta)]^2 + [Er(J)]^2\}}{t_i^2 \cdot \lambda^2 \cdot (1 + \beta \cdot J)^2} \right\}^{(1/2)} \dots\dots\dots (26)$$

8 精密度和不确定度

8.1 精密度

当 ^{40}Ar 、 ^{39}Ar 的量大于 10^{-11}mol 时,本方法的单次测定精密度好于 $\pm 1\%$ 。

当 ^{39}Ar 、 ^{37}Ar 、 ^{36}Ar 的量为 $10^{-12} \sim 10^{-13}\text{mol}$ 范围时,本方法的单次测定精密度好于 $\pm 5\%$ 。

当 ^{37}Ar 、 ^{36}Ar 的量小于 10^{-13}mol 时,本方法的单次测定精密度好于 $\pm 50\%$ 。

8.2 年龄测定的不确定度

本方法对年龄在 $10^2\text{Ma} \sim 10^3\text{Ma}$ 的样品测试,其年龄结果在 95% 置信水平下的不确定度小于试样年龄的 $\pm 5\%$ 。

附 录 A
(标准的附录)
分析质量监测

A1 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 K、Ar 含量和年龄数据列于表 1。这些标准物质用于检查整个分析流程,氩同位素比值的监测采用光谱纯氩(大气氩)作标准。

表 1 K-Ar 同位素地质年龄测定常用标准物质

标准物质	类型	K(10^{-2})	Ar	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	年龄(Ma)
ZBH-25	黑云母	7.599	$1.8157 \times 10^{-9}(\text{mol/g})$		133.2
GBW 04418	角闪石	0.729	$109.06 \times 10^{-6}(\text{CCSTP/g})$		2060
		± 0.005	$\pm 0.44 \times 10^{-6}(\text{CCSTP/g})$		± 8
光谱纯氩				295.5	

附 录 B
(提示的附录)
补 充 说 明

B1 对于含钾量低的样品(如陨石、石英、燧石及海相玄武岩等),由于 Cl 经慢中子照射产生的 ^{36}Cl 和 ^{38}Cl 对 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定不容忽视的干扰,因此在测定低钾样品时,还应对 Cl 诱发产物的干扰进行校正,具体作法是通过同时照射 KCl,求出诱发产物 ^{36}Cl 与 ^{38}Cl 的比值,再对 Ar 同位素的测定比值进行校正。不过对大多数样品的测定这种影响可以忽略不计(王松山,地质科学,1992,第 4 期)。