

目 录

氩同位素稀释质谱法测定钾-氩年龄	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所 戴樟谟、洪阿实、张梅英、卢承祖	(1)
几个新生代样品钾-氩放射性地质年代测定	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室	(9)
海绿石在钾-氩法年龄测定中的适用性问题	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室氩组	(17)
几个应力矿物——绿泥石的钾-氩法年龄数据讨论孙家树 (27)
用气相色谱技术分析微量氩成都地质学院同位素地质研究室 (32)
同位素地质取样和提纯黑云母联合分离法中南冶金地质勘探公司研究所 (37)
用 ZrT-1301 型质谱计进行微量氩的同位素分析	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所氩质谱同位素分析实验室	(40)
降低 ZrT-1301 型质谱计测氩本底的简易方法长春地质学院同位素地质实验室 (48)
关于 ZrH-1301 型质谱计测氩的改装报告	
.....国家地质总局宜昌地质矿产研究所 白云彬	(50)
铷-锶法测定岩石矿物的同位素地质年龄	
.....桂林冶金地质研究所、国家地质总局宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室	(56)
铷-锶放射性地质年代测定法中国科学院地质研究所八室二组 (67)
离子交换分离铷、锶的玫瑰红酸钠检验法中国地质科学院地质矿产所 夏明仙 (76)
磷酸溶矿在铷同位素分析中的应用	
.....桂林冶金地质研究所同位素地质研究室	(80)
.....国家地质总局宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室	
磷酸在铷-锶分析中的应用及其提纯方法	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所 施泽恩	(84)
结晶磷酸锆在超纯铷、锶分离中的应用	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所 施泽恩、周新华	(87)
同位素稀释法测定放射成因锶的误差讨论中国地质科学院地质矿产所 罗修泉 (95)
用同位素稀释法测定放射成因锶及其误差讨论北京第三研究所四室 (106)
用离子交换法测定岩矿中的铷和钍	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室一组	(114)
应用天然富集铅同位素稀释法测定微量铅北京第三研究所四室 (125)
从天然矿物中提取铅同位素稀释剂	
.....中国科学院贵阳地球化学研究所 刘菊英、陈毓蔚	(131)

单、双铅同位素稀释法中若干问题的讨论

..... 中国科学院贵阳地球化学研究所 毛存孝、曾天育、陈毓蔚 (140)

鄂西神农架地区前震旦系铀-铅全岩年龄测定

..... 国家地质总局宜昌地质矿产研究所 黄斌 (151)

全岩体系铀-铅多阶段演化初步讨论.....朱炳泉、周新华 (162)

关于影响铀-铅法同位素地质年龄因素的讨论

..... 中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室一组 (166)

液体闪烁法碳-14年代测定..... 北京大学历史系考古专业碳-14实验室 (175)

关于骨头、泥炭等碳-14标本的制备方法..... 中国社会科学院考古研究所实验室 (179)

渤海湾西岸全新世岸线变迁的初步研究..... 中国科学院地质研究所碳-14实验室 (184)

辽宁南部全新世地质年代学初步研究

..... 中国科学院贵阳地球化学研究所碳-14实验室及第四纪孢粉组 (193)

氩同位素稀释质谱法测定钾-氩年龄

中国科学院贵阳地球化学研究所

戴橿谟 洪阿实 张梅英 卢承祖

随着地质年代学被广泛地应用，人们对地质体年龄数据的研究和分析，在数量上要求越来越多，质量上要求越来越精确。钾-氩 (K-Ar) 同位素地质年龄，在四十年代，测定一个数据的矿物样品用量一般为数百克，现在已经降至数克、数百毫克乃至数十毫克；测定的年代范围也由太古代、元古代扩大到中生代、新生代；精度上也有相当大的提高。所有这些，都与测定方法和仪器本身的改进有关。特别是氩同位素稀释质谱测定法（简称稀释法）取代了氩体积测量质谱扣除的方法（简称体积法）后，使 K-Ar 法在分析速度和准确度方面提高了一大步。

1968年，我们与兄弟单位协作，采用 Ar^{38} 同位素稀释法，测定了珠穆朗玛峰地区同位素地质年龄。样品用量为10克，加入的稀释剂在 25—45PV (mm Hg·mm³)^①。1973年，我

通过数学运算，得出放射成因氩含量的计算公式可写为

$$Ar^{40*} = C \left\{ \left(\frac{40}{38} \right)_M - \left(\frac{40}{38} \right)_T - \frac{\left(\frac{38}{40} \right)_A \cdot \left(\frac{40}{38} \right)_M - 1}{\left(\frac{36}{38} \right)_M \cdot \left(\frac{38}{36} \right)_A - 1} \cdot \left(\frac{40}{36} \right)_A \left[\left(\frac{36}{38} \right)_M - \left(\frac{36}{38} \right)_T \right] \right\} \quad (1)$$

式中 Ar^{40*} ——样品中放射成因氩含量；
 C ——加入稀释剂中 Ar^{38} 的含量；

$\left(\frac{38}{40} \right)_A \left(\frac{38}{36} \right)_A \left(\frac{40}{36} \right)_A$ ——大气氩同位素比值，本实验中取 $\left(\frac{40}{36} \right)_A = 300$ ；

$\left(\frac{40}{38} \right)_T \left(\frac{36}{38} \right)_T$ ——稀释剂氩同位素比值；

$\left(\frac{40}{38} \right)_M \left(\frac{36}{38} \right)_M$ ——样品中混入稀释剂后氩同位素比值

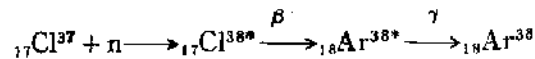
由于大气中 Ar^{38} 含量很低，可以略去，则 (1) 式可简化为

$$Ar^{40*} = C \left\{ \left(\frac{40}{38} \right)_M - \left(\frac{40}{38} \right)_T - 300 \left[\left(\frac{36}{38} \right)_M - \left(\frac{36}{38} \right)_T \right] \right\} \quad (2)$$

从公式看出，质谱计对放射成因 Ar^{40} 的定量测定，是通过测定稀释剂中和混合样品中 Ar^{36} 、 Ar^{38} 、 Ar^{40} 的相对强度而计算出来的。

二、稀 释 剂

制备 Ar^{38} 可以通过人工制备获得



用含 Cl 的化合物（如 NaCl, KCl, $AlCl_3$ ）来制备比用氯气方便。 $AlCl_3$ 中 Cl 的百分含量最高，KCl 中 Cl 的百分含量最低。在相同的照射条件下， $AlCl_3$ 的产额最高，KCl 最低。但是，“无水” $AlCl_3$ 往往含有微量水分，在照射过程中，由于内压过大，会引起石英安瓿炸裂。所以，在使用制备上，都选用 NaCl。

采用高纯的石英管吹制装样照射的石英安瓿。石英安瓿中装进 1 克左右光谱纯无水固态粉末 NaCl，然后通过石英-玻璃过渡接头，与真空系统焊接，抽至高真空，用氢氧火焰封口，放入可贮四个小石英安瓿的照射铝盒中，供反应堆照射制备。

提取 从反应堆中取出已冷却的石英安瓿，装入提取系统的石英管中。石英安瓿下端垫有钢片，钢片下端垫有石英碎粒。安瓿小尖钩上端压有铁棒。装样石英管通过石英-玻璃接头过渡焊接在提取-分样系统上。在全系统获得高真空之后 (10^{-6} — 10^{-7} ϵ)，借助交流电磁铁线圈，吸上铁棒敲碎小尖钩，然后套上加热炉，升温至 $800^\circ C$ ，使 Ar^{38} 析出完全。使用 CuO ($550^\circ C$) 炉和 Ti 泵 ($1100^\circ C$ —室温) 反复纯化，获得用麦氏计反复测量的稳定 Ar^{38} 量，供扩散分样。

分样 几个至十多个 PV 的 Ar^{38} 稀释剂量在十多毫升的分样小安瓿中所造成的压强是 10^{-3} — 10^{-4} mmHg 量级。所以， Ar^{38} 在分样系统中按照分子-粘滞流状态扩散，分样工作不

要求在超高真空系统中进行。把三十六个小安瓿焊成三排，通过高真空活塞与提取系统联接。分样系统借助扩散泵抽气，动态真空获得 $\sim 2 \times 10^{-7}$ 托之后，旋开贮有纯化后的 Ar^{38} 的活性炭管活塞，使 Ar^{38} 在分样小安瓿——麦氏真空计区段扩散平衡3—4小时。以麦氏计检测扩散平衡前，应先切断与小安瓿联通的活塞，防止测量中由于水银的升降搅动小安瓿中 Ar^{38} 的压强。测量后待水银下降，过数分钟再打开联通活塞。3—4小时后，关闭上述联通活塞，用灯火逐个取下小安瓿。

值得指出的是，在封取大量的（36个）安瓿时，由于灯火对系统的局部烘烤，温度效应将引起 Ar^{38} 扩散紊乱，这会严重影响 Ar^{38} 的定量误差，必须严加注意。为此，安瓿管体积不应过小，焊封小颈不应过短。在封取时，可间隔开位置轮换封取，防止局部温度上升。这些现象在少量的单排列管道中分样，影响甚微。

小安瓿直径 $\sim 12\text{mm}$ ，长 $120\text{--}150\text{mm}$ ，颈长 $\sim 60\text{mm}$ ，内径 $1.5\text{--}2.0\text{mm}$ ，尾部带有小尖钩，供做样时击破。

三、仪器装置和实验流程

仪器装置 氦析出系统由加热反应器、 CuO 炉、海绵钛、Ti泵等部件组成，用高真空玻璃活塞焊接（图1）。六个样品用铝箔包装排在反应器的支管中，借助磁铁投样。相应的六个稀释剂，与反应器换接，同样借助磁铁碎封。系统后部，与ZhT-1301型质谱计联接处，采用小活性炭管和小冷阱过渡，在液氮温度下清除油脂蒸汽，转移输送氦气，为质谱计提供样品。质谱分析时，关闭活塞15，使送样系统缩短。图2是加热反应器，外壳是一

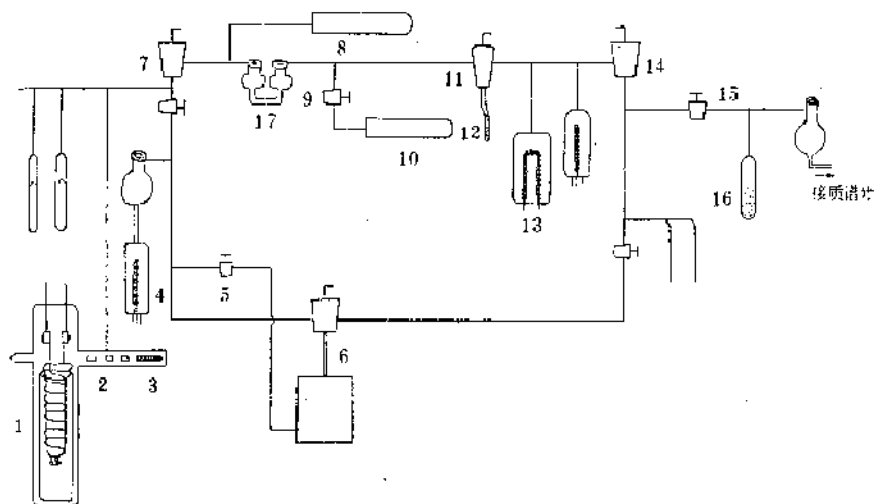


图 1 氦析出-纯化系统示意图

1—加热反应器；2—样品；3—铁棒；4—真空剂；5—活塞；6—抽真空泵；7—活塞；8—氧化铜管；9—活塞；10—海绵钛；11—活塞；12—活性炭管；13—钛泵；14—活塞；15—活塞；16—活性炭管；17—双冷阱

般的硬质玻璃（95号玻璃），载样加热石英管插入钨丝加热圈的内部。加热圈由 $\phi 0.8\text{mm}$ 长5.2米的钨丝绕制而成。载样加热石英管的喇叭口，借助加热钨丝两端与电极柱联接固定时，调节位置，使其紧靠支管放样口，便于准确投样。加热钨丝外部隔有一个保温石英

屏, 对反应器玻璃外壳起隔热作用。在加热熔样时, 用两个电风扇风冷反应器玻璃外壳。

操作流程 系统中 CuO (550℃)、海绵钛 (1000℃)、反应器钨丝 (~1600℃) 加热

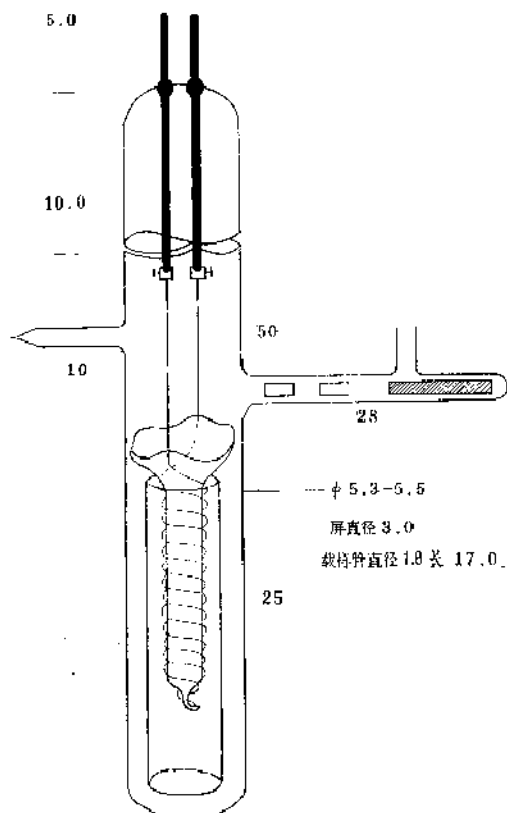


图 2 反应器示意图

除气, 降温。借助电离真空规管测定真空度, 达到 $2-5 \times 10^{-6}$ 托 (有时达到 3×10^{-7} 托), 关闭活塞 7。投样, 敲破一个稀释剂, 这时 CuO、海绵钛分别保持温度在 550℃ 和 800℃。风冷反应器, 钨丝逐渐加热 (熔样最高电压 80—90 伏, 最大电流 20—25 安培), 冷阱不断加入液氮。熔样后, 反应器与 CuO、海绵钛降温。借助活性炭 (已去气), 在液氮温度下吸收 20 分钟。随后, 气体转入 Ti 丝蒸发器 (Ti 泵), 进行纯化 (1100℃—室温), 旋开活塞 14 和 15, 用活性炭 16 在液氮温度下吸收 10 分钟, 关闭活塞 14 和 15, 解吸后送质谱测定。

当第一个样品受活性炭吸收转移之后, CuO、海绵钛、反应器即可加热去气 (消除残留样品中的记忆效应), 为第二个样品准备做样条件。海绵钛去气温度在 1000℃ 时将有大量排气, 供系统清洗, 清除系统中的记忆效应 (我们连续进行了三个“天-09”样品测定, 数据表明不存在记忆效应)。

做完六个样品之后, 需要更换石英坩埚和加热钨丝。由于本反应器不采用油脂磨口, 所以需要在反应器上部炸断, 更换后重新焊接。

四、质谱同位素比值测定

为适应稀释放测定 K-Ar 同位素年龄的要求, 我们改装了国产 ZhT-1301 型质谱计, 建立了质谱静态分析法。借助 TB-1 型钛蒸发离子泵使质谱计的真空度提高一个数量级以上, 达到 $10^{-8}-10^{-9}$ 托真空度。钛蒸发泵对活性气体有很大的抽速, 可以进一步清除本底的干扰, 而离子泵对惰性气体氩有很大的抽速。在静态分析条件下, 钛泵泵壳壁上的钛膜对活性气体仍有化学抽气作用, 而另一方面对惰性气体几乎不起作用。离子源的大阀门关闭使样品不被抽掉, 这样就大大提高了微量的氩样品在质谱计中的分压强。通常的分析条件是: 静态分析前的动态压强 $\sim 2-3 \times 10^{-8}$ 托以上的真空; 静态本底压强约 $2-3 \times 10^{-7}$ 托左右; 静态进样压强一般控制在 2×10^{-6} 托 (不大于 1×10^{-5} 托); 离子加速电压用 4 kV; 电离电压 50 V 左右; 静电级的输入高阻为 4.7×10^{11} 欧, 通常放在 10—30 V 挡 (放大器 II) 测量。改装后, 质谱计的静态体积约为 2.5 升 (2500cc), 灵敏度约为 $1-5 \times 10^{-5}$ A/托 (未加电子倍增器)。对 1×10^{-5} cm³·STP 的样品量, 可以在质谱计内造成 $\sim 4 \times 10^{-8}$ 托的静态压强, 即可以得到 2×10^{-10} 安的离子流。对 Ar³⁶ 也可获得 $\sim 10^{-12}-10^{-13}$ 安的离子流。对

静态本底质谱及静态进样后记录质谱一般都记录4—6组，进样时有2—3分钟的平衡时间，所以每个样品质谱分析时间约15—20分钟，包括每做完一个样品的加热去气消除记忆的时间。在正常情况下，每个工作日可以完成6—8个样品的质谱同位素分析。质谱计当天启动，当天可以投入分析。在选择谱峰取值计算时，为了避免由于时间的差异所引起的系统偏差，我们把 $M/e=40, 38, 36$ 的相应峰顶相连，在选取的某个时间轴一起取值计算（扣除相应的本底）。有时也可以选取几个时间坐标，分别计算几组值，再计算平均值。

五、结果讨论

（一）方法的条件试验

（1）系统本底 反应器加热下系统全流程空白试验，本底一般为几个PV。我们根据43个样品测定，分别计算每次实验中所混入的大气氩量（包括样品本身所吸附的大气氩量），绘成统计图（图3），以便对玻璃风冷反应器和全系统的真空保持性能给予定性判断。统计数据和实验记录表明，混入较多的大气氩量（35—45PV），一般总是在称量样多而真空度要求不甚严格的情况下发生（一般 $\sim 10^{-5}\epsilon$ ）；混入量最少（1—3PV）者，总是称量少，实验操作中真空度要求甚高的样品。一般动态达到 $2 \times 10^{-7}\epsilon$ 才进行实验。反应器电极裂漏的偶然事故中，大气氩可达到1000PV。系统本底表明，采用风冷玻璃反应器和玻璃活塞的真空系统，可以满足放射成因氩在几个PV或十几个PV以上的样品量要求。因此，对地质时代自前寒武纪到喜马拉雅期的常用测定矿物，其样品称量在几十毫克至1克内即可满足测定要求。降低样品量，可减轻选矿的负担，为系统连续操作6个样品提供了方便和可能。

（2）稀释剂 各玻璃安瓿中 Ar^{38} 同位素成份比值测定和准确定量，是同位素稀释法误差大小的主要关键。

表1列出了75-38-IV的四个稀释剂同位素成份比值的质谱测定值。

本批稀释剂 Ar^{38} 含量为 $(92.69 \pm 0.71)\%$ 。所有36个稀释剂均采用这些统一比值。本报告中所使用的75-38-

I，75-38-II，75-38-III稀释剂成份比值测定，只根据焊取下来的头二个进行测定，取平均值。在封取中，后期可能混入的大气，视为做样流程中系统混入的大气氩看待。

Ar^{38} 稀释剂含量是采用已知量的大气氩作为稀释剂，对某安瓿（已知体积）的 Ar^{38} 进行稀释法标定。然后根据各个安瓿的体积比，换算各自含量。本系统中采用麦氏计既作为分样时 Ar^{38} 扩散检测，同时借用最后检测的平衡压强读数计算各安瓿中稀释剂含量。表2列出了四批稀释剂标定量值对比。

由于分样系统和分取大气氩系统采用两个不同的麦氏计，他们之间的相对误差未进行标定，所以很难讨论相对偏差真值。但麦氏计测量计算值可供大气氩标定方法的数据对照

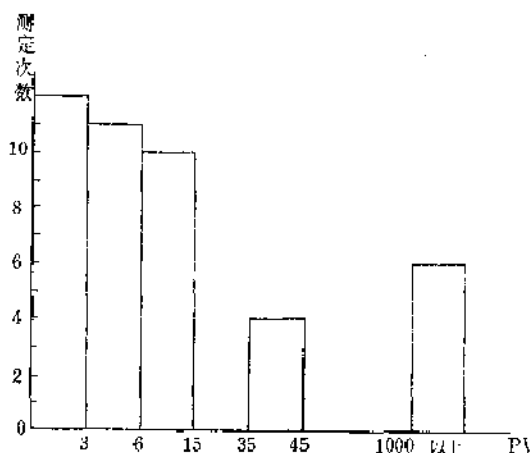


图3 混入大气氩统计图

表 1 稀释剂同位素比值

编 号	Ar ⁴⁰ /Ar ³⁸	Ar ³⁶ /Ar ³⁸	Ar ⁴⁰ %	Ar ³⁸ %	Ar ³⁶ %
391.	0.0939	0.00303	8.56	91.16	0.276
392.	0.0583	0.00365	5.49	94.16	0.343
370.	0.0782	0.00285	7.24	92.50	0.263
385.	0.0726	0.00306	6.74	92.95	0.285
算术平均误差	0.0758 ± 0.0103	(0.00315 ± 0.00025)	(7.01 ± 0.87)	(92.69 ± 0.71)	(0.292 ± 0.026)

表 2 Ar³⁸稀释剂标定值比较

管号	批 号	Ar ³⁸ %	麦氏计检测 压 (τ)	安瓶体积 (ml)	用于标定的 大气氩含量 (PV)	麦氏计测量 计算 Ar ³⁸ 量 (PV)	大气氩标定 的 Ar ³⁸ 量 (PV)	相对偏差
299	75-38-I	99.09	1.10×10^{-3}	15.19	308.8	16.55	16.60	0.30%
343	75-38-II	94.35	—	20.83	492.5	—	4.48	—
362	75-38-III	97.40	0.96×10^{-2}	23.40	415.9	22.58	24.54	7.86%
368	75-38-IV	92.65	0.33×10^{-2}	19.96	363.3	6.61	6.79	2.66%

参考。在计算中，均采用大气氩标定值，因为它排除了由于稀释剂净化不纯、扩散期间真空保持性能的影响，或稀释剂中存有其他惰性气体所引起的计算误差。75-38-II 稀释剂就是采取直接扩散后焊取，不用麦氏计测量，其标定值通过标准样品的测定计算，数据准确性良好（表3）。

采用本扩散法分样的可靠性，从海绿石 Ar 的析出曲线也得到证明。使用八个稀释剂对海绿石 Ar 进行定温测量，利用其放射成因氩的总和计算年龄，与体积法测定的年龄相当一致。

（二）样品测定

表 3 列出六个样品 12 个数据供讨论比较。

“天-09”白云母取自天皮山的伟晶岩体，做为本实验室内部标准样品，七次稀释法的平均年龄为 $(1808 \pm 34) \times 10^6$ 年。这个数值和实验室按几十次体积法所统计的年龄 $(1791 \pm 47) \times 10^6$ 年相一致。其中序号 5 所得年龄偏高，主要是实验过程中系统偶然微漏，混进 1256PV 大气氩，降低了准确度，使得年龄数据偏大。序号 8 和 9 两个海绿石样品均用体积法和稀释法测定对照。ZT-40B 海绿石样品，以体积法测定，样品称量为 1.45 克，所得年龄为 1643×10^6 年，以稀释法测定，称量 0.089 克，所得年龄为 1677×10^6 年，两者数据在误差范围内一致。ZT-113 海绿石样品，在体积法实验过程中混入的大气氩占 42.4%，测得年龄为 490×10^6 年，稀释法混入大气氩 5%，年龄为 550×10^6 年。序号 10，即鼓山 9，采自福建魁歧晶洞花岗岩。魁歧岩体侵入于燕山晚期的鼓山花岗岩体中，用全岩（称量 1.1067 克）测定年龄为 72.1×10^6 年，是白垩纪晚期的侵入体。序号 11、12 为青藏打拉岩体的白云母样品，进行了两次平行实验，年龄值相当吻合一致。

（三）实验误差

造成本方法误差的主要因素有稀释剂的定量准确度和质谱同位素比值测定的误差。

表3 年龄测定结果

序号	编号	矿物	重量 (克)	稀释剂 批号	稀释剂 含量 (PV)	放射成因 Δr 总量 (PV)	(40/38) μ	(36/38) μ	K %	$A_{r^{40}}/K^{\infty}$	稀释法年龄 $\times 10^6$ 年	体积法年龄 $\times 10^6$ 年
1	75-MA-2 天-08	白云母	0.1030	I 309	18.55	82.89	7.056	0.00927	8.21	0.1789	1819	
2	75-MA-3 天-09	白云母	0.1036	I 306	15.55	76.39	7.174	0.00818	8.21	0.1735	1784	
3	75-MA-4 天-09	白云母	0.1065	I 304	22.02	78.14	5.455	0.00700	8.21	0.1725	1777	
4	75-MA-11 天-09	白云母	0.1000	I 327	16.25	73.20	4.690	0.00128	8.21	0.1721	1775	
5	75-MA-24 天-09	白云母	0.2128	III 358	22.98	170.6	62.12	0.185	8.21	0.1681	1881	
6	75-MA-28 天-08	白云母	0.1210	II 341	4.74	94.13	20.55	0.00543	8.21	0.1768	1808	
7	75-MA-40 天-09	白云母	0.1030	IV 376	5.70	77.87	14.20	0.00458	8.21	0.1777	1812	
	标准偏差										1808 \pm 34	1791 \pm 47
8	75-MA-56 ZT-113	海绿石	0.8713	IV 400	6.07	47.82	8.364	0.00452	6.66	0.0333	550	490
9	75-MA-57 ZT-40B	海绿石	0.089	IV 377	6.055	55.95	9.457	0.00362	7.68	0.1579	1677	1643
10	75-MA-46 鼓山9	全岩	1.1667	IV 386	5.56	10.48	2.67	0.00552	4.26	0.00429	72.1	
11	75-MA-13 74-256	白云母	1.123	I 326	16.46	8.22	1.367	0.00337	8.54	0.00181	30.7	
12	75-MA-14 74-256	白云母	0.926	I 329	16.42	6.92	0.887	0.00208	8.54	0.00182	30.9	

$\lambda_K = 0.585 \times 10^{-10}/\text{年}$

$\lambda_{\theta} = 4.72 \times 10^{-10}/\text{年}$

放射成因 Ar^{40*} 的误差公式为

$$E = \frac{\Delta Ar^{40*}}{Ar^{40*}} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta \phi}{\phi}$$

式中

$$\phi = \left\{ \left(\frac{40}{38} \right)_M - \left(\frac{40}{38} \right)_T - 300 \left[\left(\frac{36}{38} \right)_M - \left(\frac{36}{38} \right)_T \right] \right\}$$

即

$$E = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta}{\phi} \left[\left| \frac{\partial \phi}{\partial K_1} \right| + \left| \frac{\partial \phi}{\partial K_2} \right| + \left| \frac{\partial \phi}{\partial K_3} \right| + \left| \frac{\partial \phi}{\partial K_4} \right| \right]$$

$$K_1 = \left(\frac{40}{38} \right)_M, K_2 = \left(\frac{40}{38} \right)_T, K_3 = \left(\frac{36}{38} \right)_M, K_4 = \left(\frac{36}{38} \right)_T$$

稀释剂含量采用大气氩标定。标定的大气氩用量是否受稀释度 ($Ar^{38}:Ar^{40}$) 制约, 以及最佳稀释度范围, 均有待进一步研究。根据可以计算的误差, $\frac{\Delta C}{C} = 2-3\%$ 。

质谱同位素比值测定的误差主要取决于质谱系统本底和仪器的稳定性。在一般情况下, 质谱分析误差小于1%。 $(40)_T$ 和 $(36)_T$ 由于离子流强度和本底强度相近, 所以误差较大。因此, 本方法的实验误差给以 $\pm 5\%$ 。

六、结 束 语

为了建立一个用于常规测定的 Ar^{38} 同位素稀释法, 来代替应用常规的体积法, 以进行大量的样品测定, 我们做了一些工作, 归纳起来有:

(1) 使用支管扩散法直接分取 5—20PV 的 Ar^{38} 稀释剂, 可以不采用具有毒性的水银预先进行封存。在大量分样时, 应注意设计和封取时的一些问题。

(2) 发挥现有 Zht-1301 质谱计的作用, 使其与设计的气提取-纯化系统相匹配, 采用静态分析法, 实现了几个、十几个 PV 以上的放射成因 Ar 的定量测定, 在十二至十六小时内, 可连续进行六个样品的年龄测定。误差在 $\pm 5\%$ 以内。

(3) 使用玻璃吹制加热反应器是成功的。钨电极与玻璃焊接是关键。但在更换加热钨丝和载样石英管时, 需要玻璃工焊接, 工作量大些。我们采取二个反应器更换使用, 但其反应器结构可供超高真空系统使用。

(4) 虽然对稀释剂的标定, 我们采用了大气氩标定、麦氏计检测和标准样品测定相结合对照的办法, 但是对大气氩标定的次数做得太少 (其中包括同位素比值测定), 这一工作有待加强。

(5) 加入 Ar^{38} 稀释剂是纯的且由放射成因氩与同位素比例 即稀释剂对测是准确的

几个新生代样品钾-氩放射性地质年代测定

中国科学院贵阳地球化学研究所

同位素地质研究室

近十年来的实践证明,放射性地质年代测定方法中,钾-氩法是测定新生代地质年代最有效的方法。测定新生代样品的年龄,关键在于微量氩的测定。真空技术和质谱技术的发展,提供了这一可能性。

年龄在 10^5 — 10^6 年,含钾量为百分之几的样品,氩含量的数量级只有 10^{-7} — 10^{-8} 毫升/克(标准态)。为解决这种微量氩的测定,我们建立了同位素稀释静态质谱分析方法,设计了一套氩析出器、稀释剂分样的质谱计的联用装置。工作中使用了高灵敏度质谱计,在充分烘烤去气条件下,采用静态分析技术。实验结果表明,对玻璃陨石及第四纪火山岩样品,得到了比较满意的结果。

一、方法原理

钾-氩法计算年龄的一般公式为

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ 1 + \frac{1+R}{R} \cdot \frac{\text{Ar}^{40}}{\text{K}^{40}} \right\} \quad (1)$$

对晚新生代地质样品,则可按下述公式计算

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1+R}{R} \cdot \frac{\text{Ar}^{40}}{\text{K}^{40}} \quad (2)$$

其中

$$\lambda_{\theta} = 4.72 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{K}} = 0.585 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$$

$$R = \frac{\lambda_{\text{K}}}{\lambda_{\theta}}$$

$$\frac{\text{K}^{40}}{\text{K}} = 1.22 \times 10^{-4} \text{克/克 (重量比)}$$

$$\lambda = \lambda_{\text{K}} + \lambda_{\theta}$$

把上值代入(2)式,得到计算年龄的公式为

$$t = 2.51 \times 10^{11} \times \frac{\text{Ar}^{40}}{\text{K}\% \times q} \quad (3)$$

其中 $K\%$ 为样品中钾百分含量;

t 为样品年龄值 (年);

Ar_F^{40} ——放射成因 Ar^{40} , 单位为毫升 (标准态);

q ——样品称重 (克)

样品中钾含量用火焰分光光度计法测定, 误差 $\leq 1\%$, 放射成因 Ar_F^{40} 用同位素稀释质谱法测定。计算公式如下

$$Ar_F^{40} = Ar_X^{38} \cdot \left\{ H_{38}^{40} - X_{38}^{40} - \frac{D_{38}^{40} - H_{38}^{40}}{D_{38}^{36} - H_{38}^{36}} (H_{36}^{40} - X_{36}^{40}) \right\} \quad (4)$$

其中

Ar_F^{40} 为放射成因氩量, 单位为毫升 (标准态);

Ar_X^{38} 为稀释剂 Ar^{38} 量, 单位为毫升 (标准态);

H_{38}^{40} , H_{36}^{40} 分别为样品与稀释剂混合物中氩 [40]/[38] 比值和氩 [36]/[38] 比值;

D_{38}^{40} , D_{36}^{40} 分别为大气氩 [40]/[38] 比值和 [36]/[38] 比值。

当同位素 [38] 含量占 99% 以上的氩作为稀释剂, 稀释剂的量小于待测样品的氩量, 即 $H_{38}^{40} > 1$ 的条件下, 计算 Ar_F^{40} 测定误差公式如下

$$\sigma_{Ar^{40}} = \pm \left[\sigma_{X^{38}}^2 + \frac{1}{(1-\Phi)^2} \sigma_{H_{38}^{40}}^2 + \frac{\Phi^2}{(1-\Phi)^2} \sigma_{H_{36}^{40}}^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

其中

$\sigma_{Ar^{40}}$, $\sigma_{X^{38}}$, $\sigma_{H_{38}^{40}}$ 和 $\sigma_{H_{36}^{40}}$ 分别表示放射成因 Ar_F^{40} 、稀释剂 Ar_X^{38} 、同位素比值 H_{38}^{40} 和 H_{36}^{40} 测量的相对均方误差; Φ 为大气氩对 Ar_F^{40} 的沾污百分数。

二、实验装置

测定系统 (图 1) 分以下几部分:

(1) 质谱计

质谱计为 CMS80 型摆线质谱计, 分辨本领 80, 对氩的分压强灵敏度为 2×10^{-4} 安/ε, 整个质谱分析室及其真空管道可套在烧箱内加热 400°C 到 450°C 去气。极限真空达 1×10^{-3} ε。

(2) 稀释剂和标定系统

稀释剂分样系统由 Ar_X^{38} 储气玻璃球体及带有水银阀的气量管组成。气量管体积为 4.251 毫升, 十七小时内真空保持 2×10^{-5} ε。

标定系统由光谱纯大气氩储气瓶、麦氏真空压力计及带有水银阀的气量管组成, 气量管的体积用水银准确地标定为 4.137 毫升。

水银阀气量管装置见图 2。

(3) 熔样系统

熔样采用外加热方法。加热炉用三根硅炭棒串联, 电阻约为 20 欧姆, 供电电压用 15 千瓦调压器控制, 炉体为直径 16 厘米, 长 22 厘米的圆柱体, 炉膛直径 2.7 厘米, 可以在轨道上前后移动。

熔样采用双石英管加热方法。样品装在内石英管中, 为避免样品漏出或加热时喷出,

在开口处加一铝片做成的小帽。采用双石英管加热的优点在于样品熔融时只和内石英管胶结，降温过程中，内石英管破裂，而外石英管完好，每次换样只更换内石英管，外石英管可以连续使用。配合能移动的熔样炉，可以一次装入二个或多个样品，提高分析效率。实

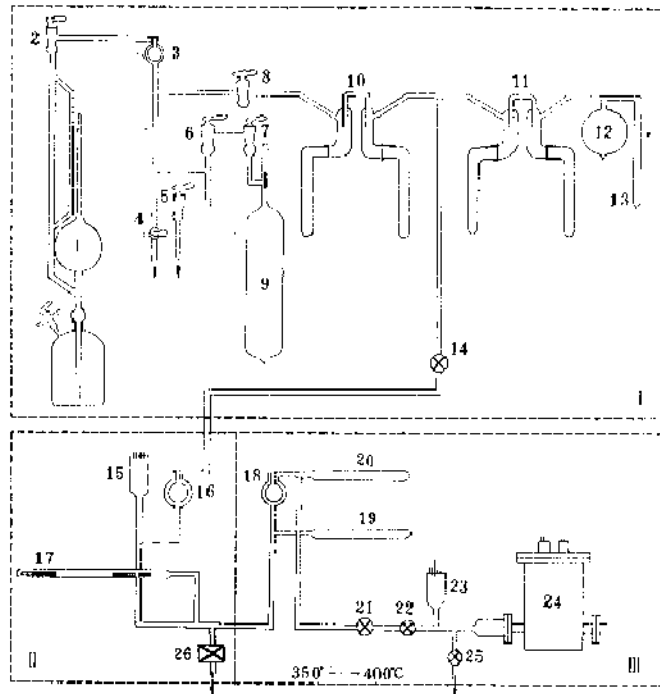


图 1 系统装置示意图

I 分样系统：1—麦氏计；2、4、5、6、7、8—为油脂玻璃活塞；3—冷阱；9—高纯氩；10、11—水银阀气体分管；12—稀释剂蓄存球；13—稀释剂；14—高真空金属阀；II 熔样系统：15—B-A 规管；16—冷阱；17—样品管；26—超高真空金属阀；III 纯化-进样分析系统：18—冷阱；19—CuO；20—海绵铁；21—高真空金属阀；22、25—无油玻璃阀；23—B-A 规管；24—质谱分析室；† 均连通抽气系统

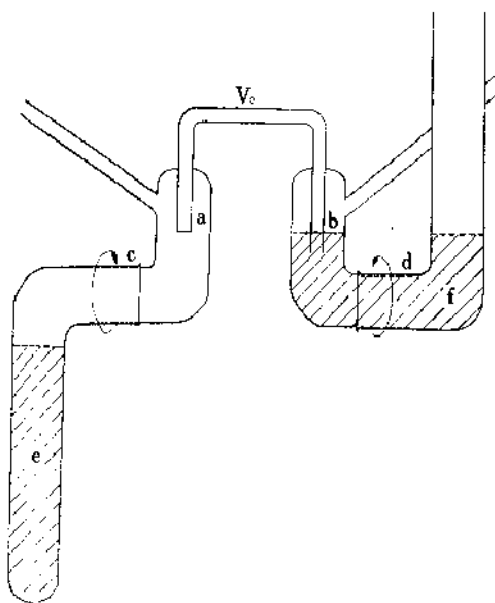


图 2 气体分量管示意图

V_0 体积由水银准确标定，包括从端部 a 到刻线 b 的全部内管体积；c、d 为玻璃磨口；e、f 部分为水银

验证明，选择透明度好的石英管在1300℃下连续加热2.5小时只发现氦的渗入，而没有氩渗入。因此，这种加热方法，适用于同位素稀释法测定。

(4) 纯化系统

纯化系统由氧化铜炉、装有液态氮的冷阱和海绵钛炉组成。氧化铜炉及海绵钛炉分别由可调供电系统加热。使用前必须充分加热去气活化。纯化部分氩本底小于 10^{-7} 毫升（标准态）。

本装置采用氩析出器——稀释剂分样、标定系统——质谱计联用，可以使操作简便，快速，避免由于活性炭管转移等引入的误差。

三、分 析 方 法

(1) 同位素稀释静态质谱分析

同位素稀释质谱法是一种质谱定量分析方法。该方法的特点是，在每个待分析的样品中，都加入做为标定质谱计定量分析灵敏度的同位素标准样，或者称为同位素稀释剂。每次样品分析，都进行仪器定量标定，提高了分析准确度。

放射成因 Ar_{36}^{40} 的同位素稀释质谱法测定，首先是在样品中混入已知量稀释剂 Ar_{36}^{40} ，然后用质谱计测定混合物中氩 $[40]/[38]$ 和 $[36]/[38]$ 的比值。稀释剂和大气氩的同位素比值也用同一台质谱计分别反复测定。把测得的比值和稀释剂量代入公式(4)中，即可求得放射成因 Ar_{36}^{40} 的量。因此，从质谱分析来说，同位素稀释质谱法和一般的同位素质谱分析方法，原则上是相同的。

质谱测定气体同位素比值时所需要的样品量（或者称为分析灵敏度），主要决定于质谱计的性能和结构，但分析方法也起重要作用。有两种分析方法，即动态法和静态法。

动态分析灵敏度数量级大约为 10^{-4} 毫升（标准态），不能满足新生代样品测定要求。

静态法分析灵敏度比动态法高得多。本实验采用静态分析法，灵敏度数量级为 10^{-7} 毫升（标准态）。静态法是在质谱计分析室达到需要的真空度 $<10^{-7}$ mmHg时，关闭高真空阀门，停止抽气，样品进入质谱计，充满整个分析室及部分真空管道，在压强恒定、离子流强度不变的情况下进行同位素比值测定。

(2) 稀释剂的分样和标定

准确地定量分取稀释剂是同位素稀释法中的一个重要环节。用氩同位素 $[38]$ 作稀释剂，其纯度越高越好。为了完成新生代样品的分析，必须分取小量的稀释剂。分样系统、稀释剂的标定系统与质谱计连用，便于随时测定同位素比值及标定稀释剂，因此使分析结果比较可靠。

我们采用等比递减法的分样方法，将 Ar_{36}^{40} 气体储存在一个用水银阀门密封的玻璃球体中，并用一个带有水银阀门的气体分量管从玻璃球中一次一次地分取稀释剂。

相邻两次分样量之比称为递减系数，用 K 表示。其关系如下：

$$\frac{Q_{n+1}}{Q_n} = \frac{V}{v+V} = K \quad (6)$$

Q_n 和 Q_{n+1} 分别为稀释剂 Ar_{36}^{40} 第 n 次和第 $n+1$ 次的分样量。

(6)式可以用另一种形式表达

$$\frac{Q_{n+1}}{Q_1} = K^n \quad (7)$$

或

$$\ln Q_{n+1} = (\ln K) \cdot n + \ln Q_1 \quad (8)$$

其中 $n = 0, 1, 2, \dots$ 。(8) 式可做为等比递减法分样的一般表达式, 即分样量随分样次数的增加是一个对数递减关系。该直线的斜率是 $\ln K$, 截距为 Q_1 , 即第一次分取的量。

等比递减分样法的关键在于对稀释剂分样量的准确标定和常数 K 的准确测定。实验中用多次间隔标定可以得到 $\ln Q_{n+1}$ 对分取次数 n 的一条直线, 计算出递减系数 K 值和起始分样量 Q_1 。用这种方法确定 K 值称为同位素稀释法。在样品分析时所加入的稀释剂量即可从这一关系中得到。为检查分样准确性, 在做样品分析的日常工作中需要经常地进行稀释剂的标定。本次工作中七次样品分析, 做了四次稀释剂的标定, 误差小于 $\pm 0.5\%$ 。

为了检查 K 值测定的情况, 还可以用气体膨胀法辅助测定 K 值。由 (6) 式可知 $K = \frac{V}{v+V}$, 其中 V 值为 Ar_x^3 储气球的体积, v 为分样管体积, 事先已测定了 $v = 4.251$ 毫升。 V 值的测定可以借助麦氏计的球体积, 通过二级气体膨胀的办法而求得, 公式为:

$$V = V_x \cdot \frac{P_2^2}{P_1 \cdot P_3} \quad (9)$$

式中

V 为储存 Ar_x^3 的球体积;

V_x 为麦氏真空压力计大球体积;

P_1 为充于 V 中气体的压强;

P_2 为气体由 V 膨胀到全系统平衡后的压强, 全系统包括分样及标定系统中 Ar_x^3 储气球、气量管、麦氏计、大气氦分量管;

P_3 为气体由 V_x 球体膨胀到全系统平衡后的压强。

由膨胀法求得 Ar_x^3 气体储存球的体积为 916.9 毫升。代入 (6) 式, 求得递减系数 $K = 0.995$ 。现将几次测定结果列于表 1。

表 1 用膨胀法测定 K 值结果

测定次数	V (毫升)	K	备注
1	903.69	0.9953	用光谱纯大气氦测定
2	894.65	0.9953	用光谱纯大气氦测定
3	952.46	0.9956	用大气测定
平均值	916.93	0.9954	

由于 V 值比 v 大得多, 所以 V 值测定误差对 K 值影响极小。

在大多数情况下, 用膨胀法测定 K 值是有益的。

常数 K 还可以由分样计算值求出, 实验中装入储气球中稀释剂的总量是 8.82×10^{-4} 毫

升(标准态),用同位素稀释法标定出由水银阀气量管中第一次分样量为 3.68×10^{-6} 毫升。由此求得递减系数 $K=0.996$ 。

几种方法测定的 K 值结果列于表2。

表2 几种方法测定 K 值比较

测定方法	测定 K 值	测定方法	测定 K 值
同位素稀释法	0.990	平均值	0.994
膨胀法	0.995	相对偏差	0.23%
分样计算值法	0.996		

本实验结果计算中 K 值采用0.995。

用光谱纯大气氩标定稀释剂。标定前,用同一质谱计准确地测定大气氩和稀释剂的同位素组成,结果列于表3。

表3 大气氩和稀释剂同位素组成测定结果

分 类	同 位 素 成 分 百 分 含 量		
	Ar ³³ %	Ar ³⁶ %	Ar ⁴⁰ %
稀 释 剂	0.107	99.057	0.836
大 气 氩	0.330	0.060	99.600

用大气氩标定稀释剂的方法是在麦氏计、冷阱(加入液态氮)及大气氩气量管中充入 10^{-2} — 10^{-3} 毫光谱纯大气氩,平衡后用麦氏计准确地测量气量管中的压强,气量管的体积用水银称重法准确测量过,因此气量管中大气氩的量可以计算出来,然后使其与稀释剂气量管中分取出的稀释剂气体均匀混合,送入质谱计进行静态分析,测定氩[40]/[38]同位素比值。稀释剂中Ar³⁸的量 Q_0 由下式计算

$$Q_0 = Q_D \cdot \frac{h_{40}^{38} - D_{40}^{38}}{1 - h_{40}^{38} \cdot x_{40}^{38}} \quad (10)$$

其中

Q_D 为大气氩[40]量(毫升,标准态),

h_{40}^{38} 为大气氩与稀释剂混合物[38]/[40]比值。

等比递减法分样,应该选取 $\frac{V}{v}$ 值足够大,这样分样误差可以减小。

(3) 实验程序

全系统用二套抽气系统抽真空,质谱室、进样系统及纯化系统套入烘箱,在 350°C — 400°C 烘烤10—17小时,当全系统氩[40]本底小于 10^{-7} 毫升(标准态)时,便可开始样品分析。

样品加热过程中,混入稀释剂,纯化系统同时开始工作,液态氮进入冷阱,氧化铜升温至 550°C ,海绵钛升温至 800°C ,根据样品情况,炉温在40分钟至1.5小时内可达 1350°C 。由于加热炉可移动,能直接观察到样品的熔融情况,待样品完全融熔后,氧化

铜、海绵钛降温至200℃，将样品及稀释剂混合气体送入质谱计，进行静态分析，测定同位素比值。

四、几个新生代样品钾-氩放射性年龄测定结果和讨论

实验中使用的稀释剂为纯度99%的氩[38]同位素。样品中放射成因氩[40]测量误差可按(5)式计算。因为样品含大气氩较高，所以 σ_{r^0} 主要来源于大气氩，即 ϕ 值。

样品年龄测定误差是由放射成因氩[40]及钾的测定误差而引起的。计算年龄误差时， $\sigma_{x^{39}}=0.5\%$ ， $\sigma_{H^{39}}=\sigma_{H^{40}}=1\%$ ，各样品 ϕ 值及年龄结果列于表4。

表4 几个新生代样品年龄测定结果

样品编号	名称	样品称重 (克)	K%	Ar ⁴⁰ 毫升 (标准态)/克	Ar ³⁸ 毫升 (标准态)	大气氩 含量 %	年 龄 $\times 10^6$ 年	样 品 来 源
73-508	黑云母	3.183	7.36	5.87×10^{-6}	3.548×10^{-6}	95.0	20.0 ± 5.40	西藏昌都专区 送样人 张玉泉
74-33	白云母	2.000	8.09	1.54×10^{-6}	3.564×10^{-6}	95.0	4.80 ± 1.30	西藏亚东县 送样人 张 玉泉
g-b	钠闪霓辉 粗面岩	21.13	3.72	1.98×10^{-7}	3.451×10^{-6}	79.0	1.30 ± 0.08	吉林白头山 送样单位 吉林地质局直属专业综合大 队
g-b	钠闪霓辉 粗面岩	10.01	3.72	2.85×10^{-7}	3.468×10^{-6}	22.0	1.90 ± 0.03	吉林白头山 送样单位 吉林地质局直属专业综合大 队
T-1	玻璃陨石	19.72	2.15	6.58×10^{-8}	3.516×10^{-6}	87.5	0.770 ± 0.082	海南岛 琼海
T-1	玻璃陨石	20.13	2.15	5.92×10^{-8}	3.482×10^{-6}	90.2	0.600 ± 0.083	海南岛 琼海

以下对几个新生代样品年龄测定结果进行讨论。

(1) 73-508黑云母 样品取自西藏昌都专区察隅岩体，岩性为中粒二云母花岗岩，该岩体侵入于石炭一二叠纪地层中。地质工作者认为是喜马拉雅期活动的产物。测定结果，年龄为 20.0 ± 5.40 百万年。

(2) 74-33白云母 样品取自西藏亚东县北部告乌岩体，岩性为电气石白云母花岗岩，岩体侵入于奥陶纪地层中。地质观察认为是喜马拉雅期较晚一期活动的产物。测定结果，年龄为 4.80 ± 1.30 百万年。

(3) g-b 钠闪霓辉粗面岩 样品取自吉林省白头山碱性火山岩。按喷发旋迴分为两个组，该样品取自下部的白头山组，地质工作者认为其时代为中更新世。采用全岩样品分析，岩石样品破碎至0.5—1毫米。二次分析结果为 1.30 ± 0.08 百万年和 1.90 ± 0.03 百万年。第二个数据测定时，实验样品取的少，本底也不够稳定，所以认为第一个数据更为可靠，即白头山组喷发活动约为 1.30 ± 0.08 百万年。

(4) 玻璃陨石 用钾-氩法测定玻璃陨石年龄的工作，已有过报导，分布在澳大利亚、菲律宾、印度支那半岛及我国海南岛一带的玻璃陨石年龄均在0.68—0.76百万年之间，含钾量在1.63%—2.29%之间。我国海南岛玻璃陨石曾做过测定，年龄为0.75百万年，钾含量为2.01%。