

编号: (78) 008

内部

# 出国参观考察报告

加拿大、澳大利亚同位素地质

511

69

科学技术文献出版社

## **出国参观考察报告**

加拿大、澳大利亚同位素地质

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本  $787 \times 1092 \frac{1}{16}$  3.5 印张 89千字

统一书号：12176·21 定价：0.40元

1978年6月出版

# 目 录

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 一、前言 .....                   | ( 1 ) |
| 二、同位素地质计时方法 .....            | ( 3 ) |
| (一) 同位素地质年代学化学实验室情况介绍 .....  | ( 3 ) |
| (二) 各种计时方法的实验技术 .....        | ( 5 ) |
| (三) 同位素地质年令的某些应用 .....       | (15)  |
| (四) 铀钍系法 (铀系法, 不平衡铀系法) ..... | (21)  |
| 三、稳定同位素地质学研究 .....           | (28)  |
| (一) 制样方法 .....               | (28)  |
| (二) 质谱分析 .....               | (36)  |
| (三) 稳定同位素分析所用的标准 .....       | (36)  |
| (四) 稳定同位素在地质学中的应用 .....      | (37)  |
| 四、质谱仪器 .....                 | (43)  |
| (一) 真空系统 .....               | (45)  |
| (二) 离子源 .....                | (46)  |
| (三) 分析器 .....                | (48)  |
| (四) 接收器 .....                | (49)  |
| (五) 电器部件与数据处理 .....          | (49)  |
| 五、其它计时方法 .....               | (52)  |
| (一) 裂变径迹法 .....              | (52)  |
| (二) $C^{14}$ 方法 .....        | (53)  |
| (三) K-Ca法 .....              | (54)  |

# 加拿大、澳大利亚同位素地质

中国科学院同位素地质考察组

## 一、前 言

中国科学院同位素地质考察组一行六人，应加拿大动力、矿业、资源部地质调查所和澳大利亚科学院的邀请，自1977年4月2日至23日在加拿大进行了专业考察，自4月24日至5月14日对澳大利亚进行了考察。

在加拿大，参观访问了八个城市十一个单位：渥太华的加拿大地质调查所和卡尔顿大学、哈利法克斯的达尔豪斯大学和大西洋海洋研究所、多伦多大学和安大略省皇家博物馆、伯灵顿的加拿大内陆水中心、哈密尔顿的麦克马斯特大学、卡尔加里大学、埃德蒙顿的阿尔伯塔大学和温哥华的不列颠哥伦比亚大学。

在澳大利亚，重点参观访问了堪培拉国立大学地球科学院和悉尼的联邦科学和工业研究组织矿物部，同时还相应的参观了巴斯佩京地质生物实验室、麦克魁尔大学和国立大学地理系。此外，在库马(Cooma)地区进行了三天野外地质观察。原计划的布里斯班和阿得雷德两地，因某种客观原因未能成行。

这次赴加、澳两国考察目的是：①了解同位素地质计时方法：U—Pb、Rb—Sr、铀系、K—Ar等方法的实验技术和研究现状；②了解稳定同位素，包括氧、硫、氢和碳的实验技术和研究现状；③质谱分析技术和现状；④有关标准样问题；⑤同位素地质的某些应用问题。

通过这次考察，对加拿大和澳大利亚同位素地质方面的工作现状，特点和有关的实验技术有了较深入的了解，有不少收益，取得了部份标准样，获得了大量的资料。

通过这次考察，我们认为加、澳两国同位素地质工作，特别是实验方法、技术、测试设备等都具有世界先进水平。

加拿大同位素地质工作始于五十年代初。现有二十多个实验室，多数设在各大学的物理系、地球物理系和地质系。从事这个领域的科技人员有一百多，其中物理学家占一半，有丰富的经验，并领导各实验工作的科学博士或教授也占一半。在参观过程中，见到了三十八台质谱计，多数为自制，绝大多数配有电子计算机。同位素地质计时方法很全，应用很广。这些方法有：K—Ar、U—Th—Pb、Rb—Sr、铀系、 $C^{14}$ 、裂变径迹、热发光，同时也有K—Ca、Re—Os和古地磁法。克劳(Krogh)0.1毫克锆英石的U—Pb法和极低污染水平的封闭熔样法，勒萨尔(Russell)的铅同位素和约克(York)的 $Ar^{40}/Ar^{39}$ 方法等都是国际上公认的世界水平。加拿大稳定同位素：氧、硫、碳、氢等分析方法全面，氧、硫同位素分析水平很高，尤以硫同位素分析更为突出。几十微克的样品，可达精度0.07‰是世界最高水平。加拿大同位素实验室的特点是比较分散，各种计时方法集中在一个研究单位极少。

澳大利亚同位素地质研究工作开展较晚，近十年来发展很快。现有十二个同位素实验

室,布局在六个城市,大部份也是设置在各大学内。研究人员约五十人,骨干力量占一半。这次考察仅见到了十三台质谱计,大部份也为自制,并配备电子计算机。澳大利亚同位素实验室的特点比较集中。同位素地质计时方法,包括Rb—Sr、U—Pb、K—Ar等主要在堪培拉国立大学地球科学研究院,而稳定同位素的各种方法集中在悉尼联邦科学和工业研究组织矿物部。康姆普斯顿(Compston)的小样品Rb—Sr、U—Pb法和月岩分析,麦克杜格尔(Mc Dougall)的 $Ar^{40}/Ar^{39}$ 法和地质样品的适应性以及斯密史(Smith)的稳定同位素分离和测试技术都具有世界水平的。

加拿大和澳大利亚同位素地质工作的特点,可以归纳以下几点。

## (一) 重视基础理论和新方法新技术的研究

这方面的工作主要是由各大学的研究院来承担。如,地球物质和陨石、月岩年令测定探索宇宙体的形成和发展历史;古老岩石的寻找和年令测定研究地壳早期发展历史和运动规律;地壳物质的局部融熔说;太平洋火山岛链年代变化与板块运动的关系;第四纪构造运动和古海平面的变迁;古气候的研究以及硫、氧、氢、碳等同位素在自然界的演化规律;某些矿床的物质来源和成因等等。应该强调的是,不仅仅用几种计时方法的年令结果讨论某一地区的地质问题,而且结合稳定同位素的成果,综合的研究地质历史的演变;不仅仅是简单的年令比较,而且密切结合地质学中的岩石学、矿物学、地层学,元素运移的地球化学特征等,特别是各种同位素比值的变异,研究和探讨地质作用和变化规律。此外,新方法的研究,新技术的应用,  $Rb^{87}$ 衰变常数的测定,大型仪器:双聚焦和离子探针质谱计的试制和旧质谱计的改装等都是由大学内同位素实验室来逐步完成的。

## (二) 科研队伍少而精

每个同位素地质实验室内的一种计时方法最多由几位人员组成,一般二到三人。科学研究人员培养严格。从事同位素地质工作人员一般都通晓地质、化学、物理、仪器设备等领域内有关的全套的实验技术。

## (三) 仪器设备的改善和电子计算机的普遍应用

同位素分析的关键仪器——质谱计,大部份是自己制造。一种情况是完全由自己设计,加工和装配,更多的情况是购买较先进的部件自己组装,把主要精力放在离子源和接收器的改进上,以适应日益增多的高标准要求。如,麦克马斯特大学硫同位素分析的质谱计是一九四八年的产品,现在已达到世界第一流的水平,其精度为0.02%。计算机广泛应用在质谱分析技术中。它不仅仅是数据运算工具,而且控制质谱计工作状态,按程序寻找峰位,多组数据取样和处理,各种因素的校正,从而大大地加快了分析速度,提高了精度。

## (四) 工作效率高

专业人员的相对稳定和电子计算机的应用等种种原因,工作效率高。K—Ar法每年出150

至200个数据是一般的, Mc Dougall实验室去年出了554个数据, 其中包括136个  $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{39}$  的数据。加拿大Baadsgaard实验室三人, 一年内完成了六个岩石大样的十种单矿物分选, 岩石学和矿物学的研究, 10个K—Ar数据, 44个U—Pb数据和57个Rb—Sr年龄测定工作。

## (五) 用样量越来越小

用样量小是同位素地质测试技术的一个重要趋势。 $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{39}$  用几十毫克, Sr 用几毫克, U—Pb法用一毫克以下的锆英石, 甚至几个颗粒, 硫同位素的分析竟达几十微克, 然而分析精度确很高。能够完成微量微粒样品的分析的重要前提是超净化实验室, 本底要降到 $10^{-9}$ 克/克以下。因而实验室的防尘条件, 局部空气净化设备, 试剂纯化均需配套。用样量小导致化学流程的相对缩短, 要求高水平的质谱分析技术。用样量小扩大了分析对象, 做月岩的分析就是最好的实例, 同时为解决复杂的地质问题开阔了视野, 为更仔细地研究地质过程开辟了良好的前景。

现将我们考察的情况分四个部分汇报:

- 1) 同位素地质计时方法;
- 2) 稳定同位素地质学研究;
- 3) 质谱仪器;
- 4) 其它计时方法。

## 二、同位素地质计时方法

### (一) 同位素地质年代学化学实验室情况介绍

近几年来, 国外同位素地质年代学的一个重要趋势是从事于小量或微量样品研究, 其意义不仅仅是为地质工作者减轻采集全岩大样的重量、减少碎样、精选的繁琐操作, 和加快分析速度、节省成本, 而重要的是可以更深入地精确地用来揭示一些极微小的地质变动, 这些变动在野外或岩石学工作中往往是不容易被观察到的。而小量或微量样品的研究必定以高灵敏和高精度的测试方法为基础。但是实验流程中污染源的排除, 本底值的降低也是一个重要的前提, 因为它可以使最低检出量的测得值具有实际意义。因此, 加、澳两国为解决 Rb—Sr、U—Pb实验本底值, 在实验工作条件方面采取了不少有效措施。

如实验室门、窗封闭较严, 室内空气是通过高效过滤器(HEPA过滤器, 内有赛璐珞膜滤片, 可以阻止 $>0.3$ 微米粒子99.97%)调节送入。样品溶液的加热蒸发, 离子交换分离操作等都是在洁净室(图1)(Environmental Air Control Inc., Annandale, Virginia), 有机玻璃操作箱和氮气流防尘罩内(图2)以及洁净空气通风柜(图3)内进行。这样杜绝了由空气、环境所带进的污染可能性。

另一方面是所用水和试剂都经过一次或多次纯化过程。纯化方法是采用迥沸蒸馏, 用红外灯在液面上加热, 溶液不沸腾, 不生气泡, 由此避免了杂质粒子带入接受器。对于低蒸汽压金属离子杂质的分离是非常有效。对于高蒸汽压的有机物或阴离子也能分离掉绝大部分。

图4、图5、图6、图7是几套纯化水和酸的装置, 它们由石英或聚四氟乙烯材料制



图1 洁净室

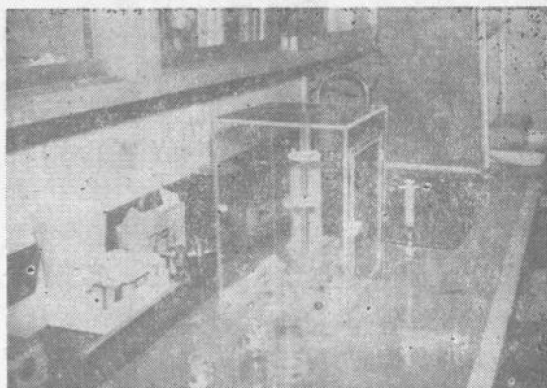


图2 有机玻璃防尘操作箱

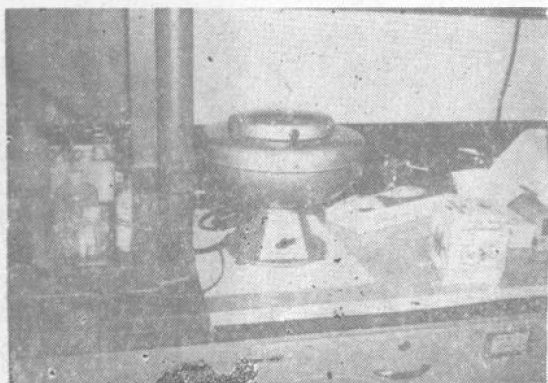


图3 洁净空气通风柜

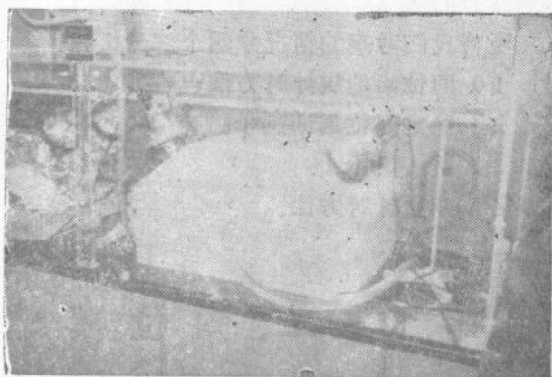


图4



图5

的。这些瓶子或器皿都事先装热8M  $\text{HNO}_3$  震荡24小时,接着用热6M  $\text{HCl}$  震荡24小时,然后用二次蒸馏水冲洗。经纯化后每克水和酸中Sr、Pb的量都低于0.01微克。

实验时使用的器皿材料也是值得注意的问题,尤其在微量分析中,它也是污染源之一。由于聚四氟乙烯具有光洁度高,耐热,杂质少和憎水性以及水溶液在面上凝集成滴不被吸附的优点,所以加、澳实验室里现在都改用聚四氟乙烯制的成品,如烧杯、坩埚、微型离子交换柱、盛

水、酸瓶子等等。加水或试剂时用聚四氟乙烯瓶直接挤压入,不经过任何量筒吸管之类。称样时也用聚四氟乙烯小杯,为克服聚四氟乙烯对粉状矿样的静电作用而造成的散乱现象,在天平盘左上方添置一个金属 $\alpha$ 源( $\text{Am}^{241}$ )。目前最低的实验流程本底, Pb是0.05—0.1微克, Sr是0.5微微克。

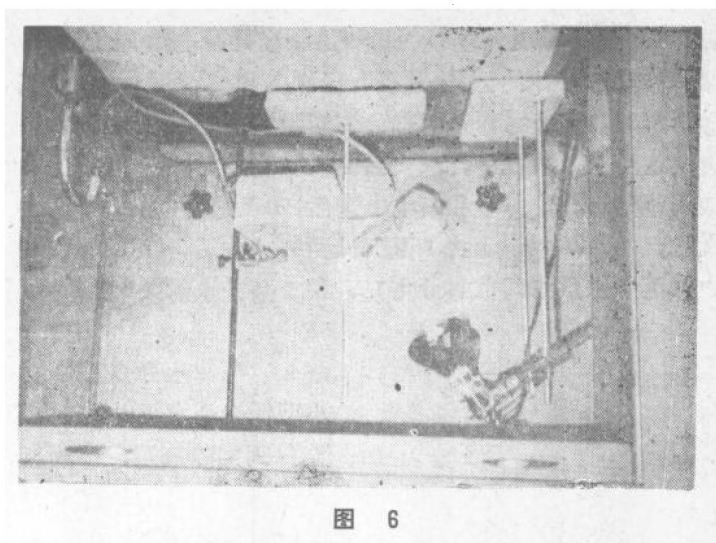


图 6

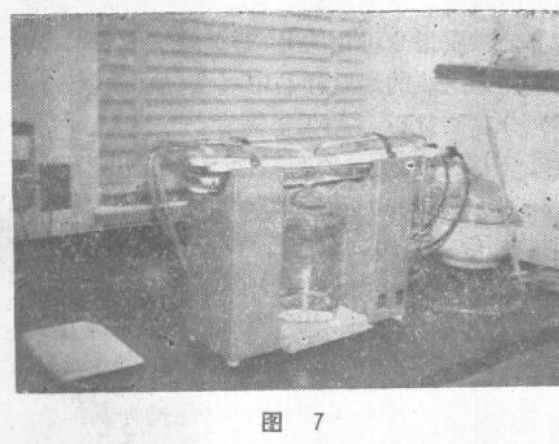


图 7

## (二) 各种计时方法的实验技术

### 1. U—Pb法

(1) 封闭熔样—离子交换法分离锆石等样品中微量Pb、U。

此法由加拿大克劳创制的，是当前国际上最著名的方法，熔样装置的图纸已成为美国国家标准局的标准资料。在加拿大地质调查所，澳大利亚国立大学、联邦科

学工业研究组织等实验室都用这个方法。其优点是降低了污染水平，使得有可能测定1毫克以下的锆石年令。但是也有不理想的一面，即熔解锆石样的加热持续时间太长，由数小时甚至一个星期。熔样用坩埚及不锈钢封闭熔样器实物见图8。

称取锆石\*0.1—20毫克于聚四氟乙烯坩埚内，加2—3毫升高纯氢氟酸，数滴浓硝酸，加坩埚盖及聚四氟乙烯套管后，密封于不锈钢封闭熔样器内，在烘箱中加热200℃，一个星期\*\*（或240℃14小时萨利文（Sullivan），170℃48小时巴斯加德（Baadsgaad），240℃一星期威利姆斯（Williams））。从烘箱中取出后，放在铝质冷却器上冷却至室温，于是将样品溶液在洁净空气通风柜内蒸干，加入3.1N HCl含U<sup>235</sup>的溶液，同样在封闭熔样器内加热过夜使铀同位素平衡。次日将样品溶液



图8 封闭熔样器 (G.S.C.)



分秤成三份；一份加 $Pb^{208}$ 稀释剂（1/5），另一份测定样品中Pb同位素组成用（2/5），第三份备用（2/5）。第一份样品溶液微热过夜，仔细混和使Pb同位素达成平衡。

将准备好的含稀释剂和不含稀释剂的样品溶液通过预先处理好的阴离子交换柱（图9）（聚四氟乙烯小交换柱浸在稀硝酸中，取出后装入2毫升200—400目的Dowex-1×8或AG-1×8\*\*\*，顺次用2毫升6.2N HCl和高纯水洗后，加1毫升3.1N HCl）。此时Pb、μ吸留在树脂上，Zr等都通过，用3.1NHCl每次1毫升洗两—三次后，用6.2NHCl 3毫升解吸Pb于聚四氟乙烯小烧杯中（蒸干供质谱同位素分析），用3毫升水解吸u在另一小杯中供质谱同位素分析用。

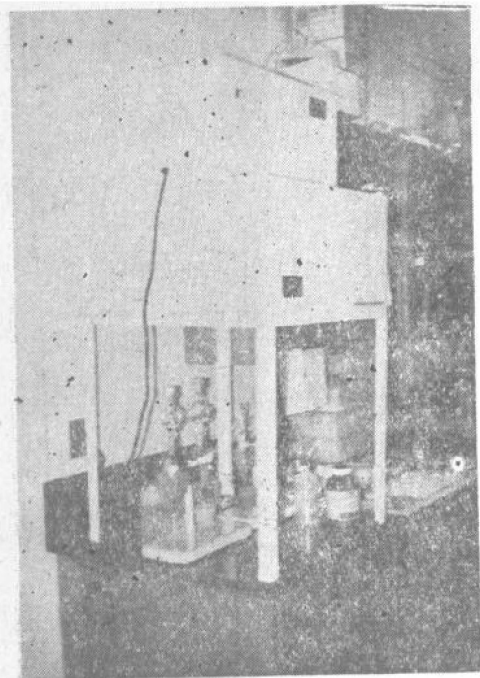


图 9

## （2）电解法分离Pb

小型低污染水平电解分析法分离微量Pb，在加、溴得到实际应用，多数与其他分离方法相结合效果很好，如巴斯加特的 $Ba(NO_3)_2$ 共沉淀—阳极电解，古耳宋（Gulson）离子交换—阳极电解，萨利文、麦克纽特（McNutt）阴极电解分离都使供质谱分析用的Pb样品纯度较高，尤其是从复杂组成的地质样品中（全岩、云母、榴石等）分离微量Pb时结果很满意。

a. 阳极电解法：用两根白金丝或铂—铈丝（ $\phi 0.5mm$ ，长50mm）作电极插入封闭的聚四氟乙烯瓶中（图10）。在0.01—0.025M  $HNO_3$ （不能存在 $HNO_2$ ）或0.1M  $HClO_4$ 介质中，1.8—2.0伏情况下，电解3小时或长些，Pb的析出率为97%，电流由0.4→0.8mA→0.1—0.2mA变化，电极在液面下约5mm，溶液由电磁搅拌器搅拌，取出阳极上析出的Pb用水冲后，溶于3.1N HCl，加2—3滴6N  $HNO_3$ 蒸发至干，供质谱分析用。

b. 阴极电解法：此法除两根铂电极外，还加一支KCl盐桥（图11），盐酸酸性的样品溶液中三价铁由hydrozine在水浴上，外加红外灯热10分钟使还原成二价铁，溶液立即转移到电解瓶内加1毫升Cu溶液（200微克/毫升），用水稀释至20毫升，在电磁搅拌下进行电解。先加电压—0.4伏10分钟（ $I=1-2mA$ ），Cu先析出，再升至—0.65伏（ $I=10-100mA$ ）35分钟。此时Pb开始析出，电解完毕，含Cu/Pb电极用数滴浓 $HNO_3$ 洗下，在 $N_2$ 气流中蒸干待用。

\* 锆石的预处理：供分析用的锆石都选无磁性的。先在7M  $HNO_3$ 中80℃处理半小时，再用水淋洗，丙酮干之，经常需重复一次。

\*\*树脂处理：与6N HCl震荡弃去酸液后，用6N NaOH震荡，再用6N HCl处理一次，然后泡在高纯水中待用。有的以电磁搅拌器代替震荡操作，认为效果好些。

\*\*\*锆石溶解的速度取决于锆石的地质时代，辐射损伤程度，晶粒大小等，如古生代锆石100毫克（200目，300—500ppmU）两小时内就可以完全分解；年轻锆石100毫克（50ppmU）则需要一个星期，有时还有不溶完的残留物。

c. 电解法在造岩矿物、全岩、部分付矿物中分离微量Pb的应用:

磷灰石: 溶于20毫升浓 $\text{HNO}_3$ 中, 加5毫克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 沉淀溶于1毫升0.01N  $\text{HNO}_3$ 溶液中, 然后用阳极电解析出Pb。

石榴石、榍石: 溶于 $\text{HNO}_3$ -HF中, 蒸干去HF后, 在浓 $\text{HNO}_3$ 中用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 析出Pb, 进一步用阳极电解分离Pb。

黑云母: 样品溶于 $\text{HNO}_3$ -HF中, 蒸干去HF后, 加 $\text{NH}_4\text{OH}$ 使三氧化物沉淀, 沉淀溶于浓 $\text{HNO}_3$ 后, 以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 共析出Pb, 电解法进一步纯化。

长石、正长石、全岩: 样品在封闭熔样器用 $\text{HF}$ - $\text{HNO}_3$  180—200℃加热3或5小时(如果是陨石则需要1—2天, 冷却取出后, 先在 $\text{HCl}$ - $\text{HBr}$ 介质中阴离子交换分离, 最后用电解法分离。

(3)  $\text{HCl}$ - $\text{HBr}$ 阴离子交换分离法: 向样品分解后的蒸干物加5毫升1.2N  $\text{HBr}$ 及2毫升1.2N  $\text{HCl}$ , 放置过夜, 次日通过预处理好的柱管(柱内径6—8 mm, 柱管长75mm, 树脂床20mm, 树脂为Dowex—1×8 200目, 用20毫升6N  $\text{HCl}$ 及20毫升水洗后, 加10毫升1.2N  $\text{HBr}$ 和1.2N  $\text{HCl}$ 混合液处理。样品溶液通过柱管后, 继续用10毫升1.2N  $\text{HBr}$ —1.2N  $\text{HCl}$ 液洗去Fe和U, 10毫升6N  $\text{HCl}$ 将Pb解吸。这个分离方法对Fe含量高的样品中分离微量Pb是很实用的。

(4) 野外确定锆石的方法:

G. S. C. 万利斯(Wanless)等为解决在野外就地确定岩石中有无锆石的问题, 特设计了携带式野外鉴定箱, 内装有一个小钢钵, 玛瑙乳钵, 一瓶重液、酒精和分液漏斗, 数张薄片及一台小型显微镜。其工作原理很简单, 取一块岩石样在钢钵中砸碎后, 经过乳钵磨细, 倒入分液漏斗, 加重液震荡后, 轻组份矿物和锆石等得到初步分离, 滤去重液, 酒精洗净后放在薄片上立即在显微镜下鉴定锆石; 根据其量可以粗略地估计采集大样的重量, 若果没有发现锆石, 就不考虑该岩样, 实际应用效果很好, 在地质调查所制有几十个箱分发给各

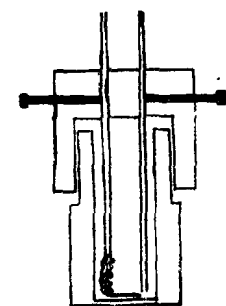


图10 阳极电解

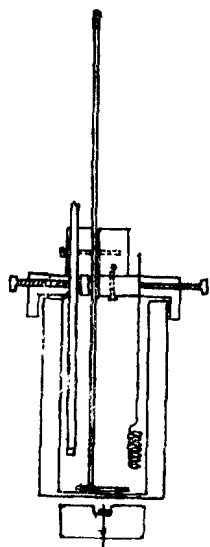


图11 阴离子电解

野外地质队, 携带方便。

## 2. Rb—Sr法

### (1) 离子交换法分离小样品中微量Sr:

$\text{HCl}$ 介质中在阳离子交换树脂上分离微量Sr是加、澳两国Rb-Sr法实验室中普遍采用的方法, 加 $\text{Rb}^{85}$ 、 $\text{Sr}^{84}$ 混合稀释剂和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 络合Fe、Al有助于与Sr的分离, 是澳大利亚大学康姆普斯顿实验室的一种特点, 他们还从二甲基草酸获得高纯 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ \*是一项很好的措施。现将他们的具体操作步骤介绍于下:

称0.5—30毫克岩石样品于10毫升聚四氟乙烯烧杯中, 加0.5毫升HF, 0.05毫升 $\text{HClO}_4$ , 0.1毫升6N  $\text{HCl}$ , 岩样溶解后蒸干之, 然后加入 $\text{Rb}^{85}$ 、 $\text{Sr}^{84}$ 混合稀释剂( $\sim 2\text{p.p.m. Rb}^{85}$ ,  $< 1\text{p.p.m. Sr}^{84}$ ), 及0.5毫升6N  $\text{HCl}$ , 5毫升水蒸干之。向残渣加1毫升0.25M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ —0.5M  $\text{HCl}$ 溶液, 离心过滤。滤液通过2克Dowe-50×8的柱管, 再用4毫升 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - $\text{HCl}$ 溶液洗去Fe、Al、Ti。于是用0.5M  $\text{HCl}$  (25毫升+12毫升)洗Rb, 2.5M  $\text{HCl}$  (9毫升+4毫升)洗Sr, 有必要时重复操作一次, 制成 $\text{SrCl}_2$ 后供质谱分析用。

\*二甲基草酸制备：将110克含双份水的草酸，在110℃加热过夜，捣碎后再热24小时，草酸失水后净重为73.8克，将置于400毫升烧杯中加入甲醇90毫升，电磁搅拌5分钟后草酸全部溶解，在不断搅拌下逐滴地加浓硫酸32毫升，直至结晶析出，于是静置约半小时，过滤结晶，并用10毫升甲醇洗，滤纸上结晶约64克。滤液在冰箱中冷却数小时，重现结晶，再过滤并洗涤，复得约30克二甲基草酸，两次滤液合并，再在90毫升甲醇中结晶，又得约60克。

称取约77克二甲基草酸在蒸馏瓶中，慢慢地干馏，经18—20克后可以收集近60克二甲基草酸液，然后加入300毫升6N HCl，在70—75℃水浴上5—10分钟后，所有固体全部溶解。20分钟后移出静置3小时，次日草酸晶体沉出，倾去盐酸，加110毫升高纯水，热至70℃，冷却至室温，用0.1M  $\text{KMnO}_4$  滴定部分草酸液的浓度，使配成0.69M，于是用HCl和水制成0.25M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在1N HCl中。

## (2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 共沉淀—离子交换分离微量Sr：

该方法是加拿大阿尔伯达大学巴斯加特实验室提出的，当样品中Ca量高时，先用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 共沉淀，再进行离子交换分离，其效果比单离子交换法更好。

在15—20毫升90—95%  $\text{HNO}_3$  样品溶液中加入5—10毫克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，Sr共析于沉淀中，重复沉淀4—5次，此时Sr完全析出，而Ca被分离去， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 沉淀溶于1毫升2.5N HCl后通过阳离子交换柱，再用2.5N HCl顺次地将Ca—Sr—Ba淋洗下（Dowex-50X 8，200目， $\phi 10$  mm，h300mm）（图12）。这里需要解决 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  载体的纯度问题。可以利用上述条件，

在大型离子交换柱上重复三次分离，就获得高纯 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。

## (3) 过氯酸盐沉淀法分离Sr和Rb：

此法适用于Rb量大的样品。下面介绍的是G. S. C. 萨利文实验室所用的方法。称0.1—0.4克样品于铂皿中，与5—10毫升48% HF，1—2毫升 $\text{HClO}_4$ ，加盖在150℃热1—2小时，然后蒸发去除HF后，用2.5N HCl 转移到石英皿中，慢慢地产生过氯酸铷沉淀，于是在冰浴中离心

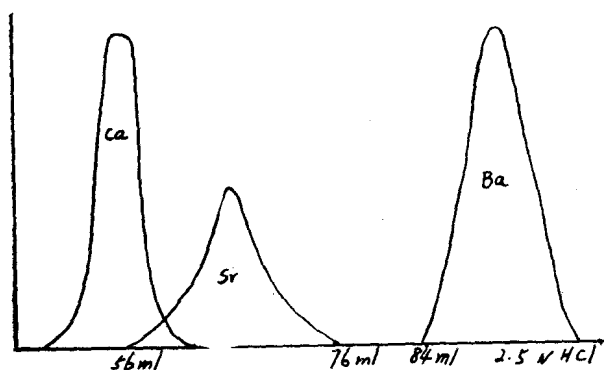


图12 Ca、Sr、Ba淋洗次序

分离，以1—2毫升2.5N HCl通过阳离子交换柱（AG 50WX 8，200—400目， $\phi 11$  mm，h150mm），再用约45毫升2.5N HCl洗去杂质，接受后部分的25毫升Sr淋洗液，蒸干之，用 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 处理后，供质谱分析用。

## (4) Rb的分析：

在Rb同位素稀释法中，加拿大实验室用 $\text{Rb}^{87}$ 为稀释剂，因此在Rb与Sr的分离上要求很高。为避免 $\text{Rb}^{87}$ 对极微量 $\text{Sr}^{87}$ 的叠加干扰，澳大利亚康姆普斯顿实验室已采用 $\text{Rb}^{85}$ （99.9%）。

样品与 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ 在铂皿中加热，加入 $\text{Rb}^{87}$ 稀释剂直至驱完 $\text{SO}_3$ 气体，还必须在950—1000℃灼烧，此时生成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{MgSO}_4$ ， $\text{CaSO}_4$ ， $\text{SrSO}_4$ ， $\text{K}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 等。用水浸出硫酸盐，滴加 $\text{HClO}_4$ 并搅拌之，此时立即形成过氯酸铷等沉淀，离心过滤后，重覆纯化一次，供质谱分析用。

### (5) $\lambda_{Rb}$ 值的测定:

a. 直接测量法: 麦克马斯特大学克拉克(Clarke)利用双聚焦质谱计测定1公斤Rb经过17年后所生成的 $Sr^{87}$ 量, 得 $\lambda_{Rb}^{87} = 1.47 \times 10^{-11} \text{年}^{-1}$ 。阿尔伯达大学戴维斯(Davis)将100克(19年前分离出的)  $RbClO_4$ , 加4—5微克 $Sr^{84}$ , 用 $Ba(NO_3)_2$ 共沉淀法三次重复分离, 极微量 $Sr^{87}$ 再经过二次离子交换分离, 在质谱计上测定, 得 $\lambda_{Rb}^{87} = 1.417 \times 10^{-11} \text{年}^{-1}$ (或 $1.42 \times 10^{-11} \text{年}^{-1}$ )。

b. 间接测量法: 澳大利亚麦克杜格尔等采自New South Wales南部Berridale花岗岩中21个黑云母(矿物学研究是封闭系统), 用K-Sr法和Rb-Ar法测定年令值得 $\lambda_{Rb}^{87} = 1.419 (\pm 0.009) \times 10^{-11} \text{年}^{-1}$ , 用熔岩上的黑云母得 $\lambda_{Rb}^{87} = 1.422 \times 10^{-11} \text{年}^{-1}$ 。

## 3. U、Pb、Rb、Sr同位素质谱分析

### (1) 概况:

在进行U、Pb、Rb、Sr等同位素分析时, 其离子化效率往往是与离子源上带的材料及所需要分析的元素电离电位有关。可以简单地用下式表示,  $n^+/n^0 \sim e^{f(T)(\varphi-I)}$ 。  $\varphi$ ——带材料的工作能,  $I$ ——所分析的元素电离电位。对于不同带材料与不同的分析元素, 它们的 $\varphi$ 值和 $I$ 值是不同的, 见表1。

显而易见, Pb、U在任何一种带材料与其 $\varphi-I$ 都是负值。为提高它们的离子化效率, 必须增大带的 $\varphi$ 值, 往往添加一些“发射剂”, 如做Pb时加硅胶, 做U时加五氧化二钽。在这次考察过程中曾经提到关于加硅胶的机制问题, 至今没有一个完整的看法, 最近勒萨尔打算做这方面的研究工作。关于带上加五氧化二钽的问题, 古耳逊认为是增加带的氧源, 若不加五氧化二钽而是将带去气后在空气中烧1—2秒钟也能够起到同样的作用。做Rb、Sr同位素分析时, 一般不加“发射剂”, 麦克纽特等将Sr溶液上带后多加一滴磷酸, 有提高Sr谱峰稳定性和加热驱Rb时Sr不易烧去的益处。巴斯加特加Rb样品后追加一滴过氯酸。在富Mg样品中用过氯酸盐法分离Rb的组份中, 往往包存着Mg, 它会影响Rb的离子化作用, 于是将Rb溶液在石英试管中转化成硝酸盐, 外加热分解成氧化镁, 在冷水中收回纯Rb。

表1 带材料与 $\varphi$ 、 $I$ 值关系

| 带材料 | $\varphi$ | 熔点 $^{\circ}C$ | 所分析元素 | $I$ |
|-----|-----------|----------------|-------|-----|
| Ta  | 4.2       | 3000           | Rb    | 4.2 |
|     |           |                | Sr    | 5.7 |
| W   | 4.5       | 3400           | Pb    | 7.4 |
| Re  | 5.1       | 3200           | U     | 6.1 |

### (2) 操作举例:

我们在澳大利亚康姆普斯顿和古耳逊实验室里较详细地参观了他们在离子源带上加样品的操作情况。加样品时都是在垂直气流洁净室里进行, 带支持架插进一个小型调节电流的加热器上。所用的毛细滴管都浸泡在稀硝酸杯中。硅胶、氧化钽都是临时倒出一部分用。向蒸干后的Pb样品小杯加一细滴2%  $HNO_3$ , 另吸一滴硅胶到Re带上, 通电流加热至干, 于是将样品溶液加在硅胶上烤干, 再取一滴0.75M或1M  $H_3PO_4$ , 加热烤干, 前五分钟加电流1.5A, 后五分钟为2A, 带上出现白色沉淀后, 略加大电流直至带呈红热状, 停止加热取

下带支持架送质谱分析,或微热状放置以免硅胶在空气中受潮。也有将一滴 $0.75\text{M H}_3\text{PO}_4$ 分半滴在样品杯中,半滴去吸取硅胶。

做U同位素分析时,先取一滴氧化钼在带上烤干,取一滴 $0.75\text{M H}_3\text{PO}_4$ 到样品杯中,然后转移到带上烤干后送质谱分析。U、Pb样品分析时带在离子源的温度为 $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ ,Rb、Sr同位素分析通常在三带源上进行,中间带的温度为 $1500^\circ\text{C}$ ,两边带为 $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ 。

### (3) 硅胶制备方法:

将色层硅胶一克在玛瑙乳钵中研磨三小时后,加15毫升水在聚四氟乙烯瓶中混和,每两小时震荡数分钟,三天后可备用。或者将色层硅胶和水一起在超声器中粉碎备用。

如果自己制备超纯硅胶,则可参考巴尼斯(Barnes)等方法(Anal. chem. (1973), 45, 1881)。

$\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的制备也是将它和水一起在超声器内粉碎备用。

## 4. Pb—Pb、Rb—Sr等时线年令的误差问题

当一组同源岩系所有岩石样品的年令值是非常接近,而且在母体岩浆中子体同位素已均一化,以及岩石形成后对母、子体同位素保持封闭的情况下,我们就可以将各样品所测出的两对同位素比值( $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}\sim\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 或 $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}\sim\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ ),在座标图上

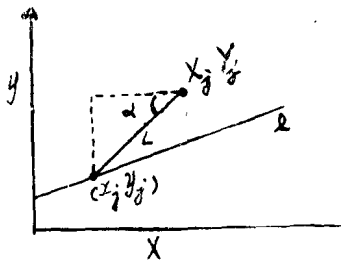


图13 等时线图解

连成一条直线,这条直线通常称为等时线, $Y=b+ax$ , $a=e^{\lambda t}-1$ ,等时线的斜率 $e^{\lambda t}-1$ 也就是要测定的岩石年令,这是约克,麦克因提皮(Mc Intyre)康姆普斯顿等早在1966年提出的,并用最小二乘法来处理直线方程,应用到Rb—Sr法以及U—Pb法的等时年令测定。但是在应用这个方法时忽略了每个样品 $x, y$ 值的分析误差因素,往往由于分析误差,使实际样品的点都不落在真正点的直线上。于是约克等已提出一个修正方案。设 $X_j, Y_j$ 是实际样品点, $x_j, y_j$ 是真正点(图13),联结两点呈直

线L, L的斜率 $\alpha$ 应为实际测定的年令值。康姆普斯顿认为画直线以前应把分析误差考虑进去,并提出计算公式。

有关这方面的理论和实际方程的推导、计算,可以参考下列两篇文章:

1. W. Compston: Rb—Sr Geochronology—An Application of Two Error Regression Analysis.
2. D. York: Least Squares Fitting of a Straight Line with corrected Errors. Earth and Planetary Science Letters. 5, (1967) 320—324.

## 5. K—Ar法

近十年来K—Ar法在测定古老岩石年令方面愈来愈少,但对于小于100百万年—20000年之间的年令测定,尤其是2万到几十万年之间, K—Ar法显示出它重要的作用。从加、澳两国在K—Ar法方面的进展来看,也反映出这个趋势。Ar同位素稀释法称为常规法。熔样都采用高频感应加热器,稀释剂的分样用大球分样法(可参阅“Nature”(1966) 209, No5026, pp 902—903)。然后在MS10质谱计上静态法分析Ar同位素比值。 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 法在两个国家进展情形不大一样,加拿大要开始早些。1967年由约克首先建立。里诺兹(Reynolds)也做了不少工作。澳大利亚从事晚些。因为 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 法有许多优越性,所以他们都比较重视推广这个方法。约克实验室提出不用同位素稀释法测定极年轻岩石年令(如2万年的玄武

岩)，他们认为当样品中Ar量极微时，如果稀释剂的量及其同位素比值哪怕有甚小的变动，对精确测量的影响也是极大的，因此他们致力于提高系统的真空度和缩小系统的体积来解决年轻岩石的年令测定问题，目前得到的实验结果误差虽较大，但还是有可取之处。

下面重点介绍三方面的工作情况：一是 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 法，二是阿姆斯特朗 (Armstrong) 和麦克杜格尔实验室用稀释法测定年轻岩石的分离系统，三是MS10质谱分析Ar同位素比值。

#### (1) $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 法：

这个方法的特点是①不需要分析K含量，②不需Ar同位素稀释剂，③K、Ar在同一个称样中测定，减少K—Ar年令值的误差，常规法是2—3%， $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 法则 $<1\%$ ，④用样量可以小于100毫克，⑤可以研究样品的受热历史。方法的原理是样品中K经中子活化后生成 $\text{Ar}^{39}$  [ $\text{K}^{39}(\text{n}, \text{p})\text{Ar}^{39}$ ]，因此只要测出 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 比值后，就可以计算出年令。

$^{39}\text{Ar}$ 的生成决定于中子活化时中子流，中子捕获截面和照射持续时间：

$$\begin{aligned} ^{39}\text{Ar} &= ^{39}\text{K} \Delta T \int \varphi(E) \sigma(E) dE \\ ^{40}\text{Ar}^* &= ^{40}\text{K} \frac{\lambda_e}{\lambda} (e^{\lambda t} - 1) \\ \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} &= \frac{^{40}\text{K}}{^{39}\text{K}} \frac{\lambda_e}{\lambda} \frac{1}{\Delta T} \frac{e^{\lambda t} - 1}{\int \varphi(E) \sigma(E) dE} \\ \text{设 } J &= \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \frac{\lambda}{\lambda_e} \Delta T \int \varphi(E) \sigma(E) dE \\ \text{则 } \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} &= \frac{e^{\lambda t} - 1}{J} \\ t &= \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + J \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right) \end{aligned}$$

因为有困难对J的直接精确的测定，所以通常用间接法，即利用已知年令的标样来作比较。因此，每次用铝盒装小石英样品瓶去活化时，中间要插进几个标样，如十个平行小瓶，其中三个是标样（约克实验室），或者是长条状排列，中心一排是标样（麦克杜格尔实验室）。在反应堆（ $10^{13}\text{n}/\text{厘米}^2/\text{秒}$ ）中照射20小时以上。为减少Ca的影响 [ $^{43}\text{Ca}(\text{n}, \alpha)^{40}\text{Ar}$ ]，应取与测定样品具有相同化学组成的标准样。从反应堆取出，冷却一个月后就可熔样分析。从400—1600℃之间可以分成八段温度，每段温度持续一小时，或用外加热炉分12段温度加热（约克实验室），然后测出每段温度时 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 比值。这样就提供了样品的热历史资料。从初步结果看出，白云母、角闪石的热— $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 比值呈平缓线型关系。黑云母等样品则经常出现一些阶梯式，或上、下起伏关系，能否表明多次变质作用或其他原因，尚未有成熟的解释。这个方法也会受到实验条件或标准样年令的不稳定而影响它的精度。

#### (2) Ar同位素稀释法测定年轻岩石的年令：

这里仅介绍阿姆斯特朗实验室用于测定冰期以上玄武岩年令的Ar分离系统图和麦克杜格尔实验室Ar分离系统（图14，图15）。图中样品在钨坩埚中，6KW高频感应1400—1500℃加热分解，纯化系统中不用氧化铜，而是两个钛泵，本底为 $10^{-8}$ ，联用MS10质谱计，质谱计本底为 $10^{-9}$ 。

稀释剂分样采用大球分取，基本上按照美国地质调查所K—Ar法年令测定实验室，Ar分



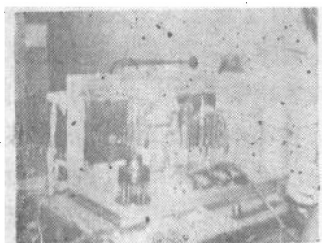


图15 麦克杜格尔实验室 Ar 分离系统

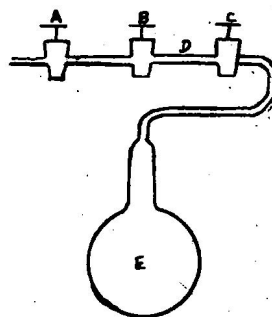


图16  $\text{Ar}^{38}$ 分样装置

离系统上的稀释剂分样装置(图16)。它由三个水银密封活塞与两立升 Pyrex 蒸馏瓶相联接。D为气体吸量管,它的体积由B、C活塞控制的,A是安全活塞,当系统移开高真空系统时,由活塞B封闭以免于暴露大气。活塞都由高真空硅油脂加少许硫化钼以防止凝冻。 $V_D$ 可由水银装满称重来求得。 $V_E$ 则用水称量法获得。精度均为 $\pm 0.1\%$ 。大球中稀释剂量的减少系数 $\lambda = 0.826 \times 10^{-3}$ 。每次分出的稀释剂量 $T_x = T_0 e^{-\lambda x}$ ,X为稀释剂个数。 $T_x$ 也可以由麦氏压力计测定一定体积的大气氩来比较,或用国际标样校正。

常规操作时,将此系统与超高真空系统相连接,稀释剂和泵之间由两个金属阀门控制。稀释剂是逐个地被吸收在活性炭小玻璃管中,小玻璃管共计二十五个。整个系被烘烤 $300^\circ\text{C}$ 过夜,在金属阀门之间有电离计管测量压力。

操作手续:先将阀门关闭,活塞C打开,使D与E达到平衡需时20分钟,于是将C关闭,而打开B活塞,这时稀释剂被活性炭管在液氮下吸收,收集30分钟后,稀释剂管煅取下。金属阀门和泵相接抽气10分钟。由此逐个地分取,用电离计管测量压力表明99.9%的稀释剂被收集。经过50个稀释剂分取后,用黑云母标样标定一次。

### (3) A.E.I. MS10 质谱计测定Ar同位素比值:

我们在加、澳参观 K-Ar 法实验室时,所见到的Ar同位素比值测定用的大部分是MS10型质谱计,直接与Ar分离纯化系统相联接,操作方便。质谱计与油泵之间有液氮冷阱,致使降低 $\text{Ar}^{36}$ 本底,质量数38峰只是 $\text{Ar}^{38}$ 峰的 $10^{-4}$ ,且无记忆效应。分辨本领为50,灵敏度较高( $5 \times 10^{-5} \text{A/mmHg}$ ),测定1百万年的样品时用样量1克足够,同位素比值测定精度为 $\pm 0.5\%$ 。

### (4) K含量测定:

K含量的精确测定是常规K-Ar法中一个重要组成部分。在加、澳两国多数用火焰分光光度法(Perkin-Elmer Model 52-C型火焰分光光度计),个别单位用原子吸收分光光度法(Techtron AA4型原子吸收分光光度计),X光荧光法和 $\text{K}^{41}$ (97%)同位素稀释法。K分析精度在 $\pm 2\%$ 左右。

对样品处理都用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 分解,水取出后,以Li为内标,加Na缓冲液,然后进行测定。

## 6. 年代学中单矿物精选技术

在这次考察期间,我们有机会在澳国立大学地球科学研究院参观了有关年代学用的几种单矿物的精选实验室,以及加拿大安大略皇家博物馆克劳实验室的选锆石设备。现将了解到



的情况介绍如下:

克劳在应用U-Pb法测定锆石年令工作中, 不仅创制了一个有名的封闭熔样法和极低污染水平的离子交换分离U,Pb技术, 而且在锆石矿物学方面也做了大量研究工作(澳大利亚皮京(Pidgen)也有很多这方面的研究成果), 附设在他实验室里有一套完整的选矿设备,

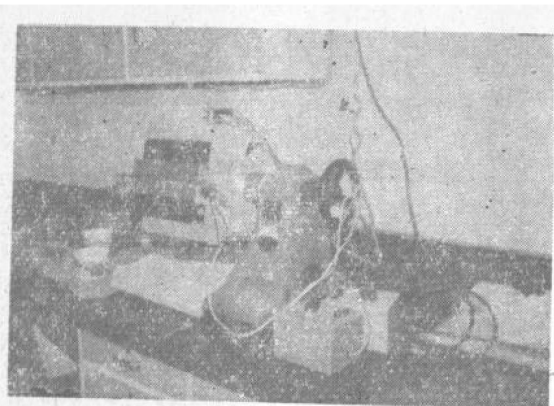


图17 磁选机

他的实验室里的一切设置都是以防止污染、降低实验本底值为考虑的出发点, 在选矿中也反映出这个主导思想。如所使用的大颗粒岩石标本双轭式粉碎机的外盒, 设计成能够向四面方向御开, 一个标本碾碎后, 御开外盒, 有利于用压缩空气吹净, 使每一边缘角落都不存留任何灰粒。粉碎机上头接一个排风管, 使粉尘迅速抽去, 不散落在设备内外。这样保证了样品之间避免混淆“记忆”作用。另外所使用的器皿, 容器尽量简易, 用毕弃去。

精选锆石用的重液为三溴甲烷和二碘甲烷, 通常的磁选机(图17), 选用年令测定的都是无磁性锆石(在Frantz isodynamic separator  $3^\circ, 1^\circ$ )。

在澳大利亚国立大学由威利姆斯(Williams)设计一个重液分离锆石装置, 同时回收重液并连续使用(图18)。

在这个单位选矿室里所用的碎样机不是双轭式, 而是扇式碳化钨转轴(6000转/分)(图19), 十分钟內可加工完20克标本, 这种式样的优点是防止矿物晶体的破碎。

全岩样品的制备: 将块状标本经初碎后, 在上述打碎轭轴里粉碎至细粒状, 然后二分法分样4—5次, 于是用铬不锈钢钵或碳化钨钵或乳钵中小园球磨细、更换标本时每次用丙酮、海砂、压缩空气冲洗。

这里介绍该单位几项选矿技术: 1) 粉状矿物(磁铁矿、辉石等硅酸盐矿物)的分离。将矿样加乙醇后在超声器中混匀, 通

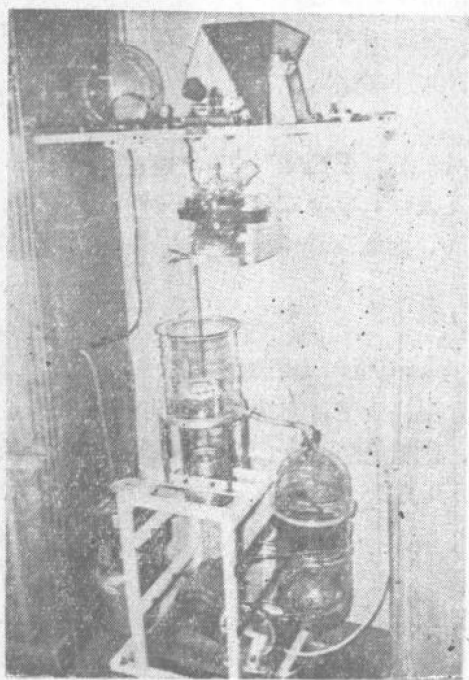


图18 重液分离装置

过磁选机的玻璃管柱(见图20) ( $1.5A$ ), 磁性矿物被玻管壁吸住, 细组份无磁性矿物通过, 取出磁铁矿后, 再将通过液在 $2A$ 时分离一次, 辉石之类被吸住。据介绍, 这种方法适用于陨石样品的分选。2) 金属和陨石标本的研磨: 是在钢玉钵中用棒打碎, 钢玉钵外套液氮藏器, 钢玉钵取出后立即加入乙醇, 以免水汽生成。3) 长石与黑云母矿的分离: 将矿样撒在钢板上, 用不锈钢棍棒在样品上来回轭压, 此时长石被粉碎而云母不变, 过筛后粗分