ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.11—202X
代替 DZ/T 0184.10-1997

地质样品同位素分析方法 第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α能谱法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 11: Determination of uranium series unbalance age and isotopic ratios of uranium and thorium for carbonatite - Alpha Energy Spectrometry

（报批稿）

202X－XX－XX 发布　　202X－XX－XX 实施

中华人民共和国自然资源部　　发布

目　　次

前　　言 II
引　　言 IV
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 方法原理 1
5 试剂和材料 1
6 仪器设备 3
7 分析步骤 3
7.1 样品预处理 3
7.2 浸取 3
7.3 分离 3
7.4 纯化 4
7.5 制备 α 源片 4
7.6 α 谱测定 4
8 分析结果的计算和表述 5
8.1 寻峰 5
8.2 本底扣除 5
8.3 生长的 ^{228}Th 对 ^{232}U 影响的校正 5
8.4 示踪剂对 ^{238}U 和 ^{234}U 影响的校正 5
8.5 ^{224}Ra 对 ^{228}Th 影响的校正 6
8.6 示踪剂对 ^{232}Th 和 ^{230}Th 影响的校正 6
8.7 ^{232}Th 对 ^{228}Th 影响的校正 6
8.8 ^{228}Th 离开母体后自身衰变的校正 6
8.9 各种比值的计算 7
8.10 铀、钍含量的计算 7
8.11 年龄的计算 7
8.12 各个核素的计数误差 7
8.13 年龄误差的计算 7
9 精密度和正确度 7
10 质量保证和控制 7
附　录　A　（资料性）　分析质量监控 9

前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为DZ/T 0184-202X的第11部分。DZ/T 0184已经发布了以下部分：

——第1部分：总则和一般规定；
——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法；
——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法；
——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法；
——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法；
——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法；
——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法；
——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法；
——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定　α能谱法；
——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定　α能谱法；
——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定　γ能谱法；
——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定　γ能谱法；
——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法；
——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法；
——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法；
——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法；
——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定　五氟化溴法；
——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法；
——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法；
——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法；
——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法；
——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法；
——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法；
——第37部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。

本文件代替DZ/T 0184.10—1997《同位素地质样品分析方法 第10部分：铀系不平衡地质年龄及铀钍比值测定》，与DZ/T 0184.10—1997相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 增加了“前言”和“引言”（见前言、引言）；
b) 增加了一般性警示内容（见警示）；
c) 修改了方法原理（见4）；
d) 调整了章节顺序（删除了方法提要，增加了规范性引用文件、术语和定义）；
e) 修改了试剂和材料（见5）；
f) 修改了仪器设备参数（见6）；
g) 增加了质量保证和控制（见10）；
h) 删除了附录B（见1997版附录B）。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC 93）归口。

本文件起草单位：中国地质调查局青岛海洋地质研究所。

本文件主要起草人：徐磊、林学辉、张剑。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1997年首次发布为DZ/T 0184.10—1997；

——本次为第一次修订。

引　言

运用地质样品同位素分析方法行业标准，严格规范分析技术要求，提交客观、可靠的同位素测试数据，是地质调查和地球科学研究工作可持续发展的重要保证。现行的行业标准DZ/T 0184.1～22-1997《同位素地质样品分析方法》，在地质样品同位素分析工作中发挥了重要作用。然而，自1997年发布实施以来一直未作过相应修订。随着地球科学研究的纵深发展，新的同位素实验室、新技术方法与新仪器日益增多，DZ/T 0184-1997已无法满足实际应用需求，修订该系列标准已是迫在眉睫。

本次修订工作，依据各方法使用和发展状况，将原22个标准修订为21个标准（DZ/T 0184.2-1997与DZ/T 0184.3-1997合并修订为1个方法），新制定16个标准方法。修订后的DZ/T 0184更名为《地质样品同位素分析方法》，由37个部分构成。

——第1部分：总则和一般规定。旨在确立同位素分析中需要遵守的总体原则和相关规则。

——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值的分析方法。

——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值的分析方法。

——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、同位素稀释热电离质谱法测定脉石英铷-锶体系同位素年龄的分析方法。

——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、蒸馏法分离—电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿铼-锇体系同位素年龄的分析方法。

——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品钾-氩体系同位素年龄的分析方法。

——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品氩-氩同位素年龄及氩同位素比值的分析方法。

——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法。旨在确立液体闪烁能谱法测定地质样品碳-14地质年龄的分析方法。

——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定碳酸盐岩铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值的分析方法。

——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定海洋、湖泊沉积物210Pb地质年龄的分析方法。

——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中210Pb地质年龄的分析方法。

——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中137Cs含量及其地质年龄的分析方法。

——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、多接收电感耦合等离子体质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、四氯化碳萃取分离、微蒸馏纯化、负热电离质谱法测定岩石样品锇同位素组成的分析方法。

——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定锆石铪同位素组成的分析方法。

——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立氧化亚铜法转化收集SO2、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立碳酸钠-氧化锌半熔法和五氧化二钒法转化收集SO2、双路进样气体同位素质谱法测定硫酸盐矿物硫同位素组成的分析方法。

——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法。旨在确立五氟化溴法转化收集SF6、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法。旨在确立五氟化溴法转化收集SiF4、双路进样气体同位素质谱法测定地质样品硅同位素组成的分析方法。

——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集CO2、双路进样气体同位素质谱法测定硅酸盐和氧化物矿物氧同位素组成的分析方法。

——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集CO2、双路进样气体同位素质谱法测定水和非含氧矿物包裹体水氧同位素组成的分析方法。

——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法。旨在确立二氧化碳-水平衡交换法收集CO2、双路进样气体同位素质谱法测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法。旨在确立磷酸法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定微量古生物化石中碳酸盐碳氧同位素组成的分析方法。

——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、大气降水中溶解无机碳碳同位素组成的分析方法。

——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立燃烧法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、海水中颗粒有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法。旨在确立燃烧法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定地表水中溶解有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立气相色谱分离—燃烧—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定天然气单体烃碳同位素组成的分析方法。

——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法。旨在确立金属锌还原法转化收集氢气、双路进样气体同位素质谱法测定水和含氢矿物氢同位素组成的分析方法。

——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定地下水、地表水、大气降水氢同位素组成的分析方法。

——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法。旨在确立激光光谱法测定地下水、地表水、大气降水氢氧同位素组成的分析方法。

——第37部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定电气石、硼镁石等富硼矿物硼同位素组成的分析方法。

本文件为DZ/T 0184-202X《地质样品同位素分析方法》的第11部分，利用α能谱技术，实现地质样品中铀和钍同位素的测定，使用测试数据计算234U/238U和230Th/234U的比值以及样品的地质年龄。

地质样品同位素分析方法
第 11 部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α 能谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了铀系不平衡地质年龄和铀、钍同位素比值的测定方法。

本文件适用于处于封闭体系的陆相和海洋碳酸盐岩（如洞穴堆积物石笋、钟乳石、海洋中未发生重结晶的珊瑚礁等）的铀系不平衡地质年龄及铀、钍同位素比值的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

DZ/T 0130.8 地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

试样用盐酸分解后，转化成盐酸体系，加入适量已知浓度的^{232}U-^{228}Th平衡示踪剂，用离子交换分离法分离和纯化铀和钍，采用TTA点源或用电沉积法制源，用α谱仪进行铀和钍同位素能谱测试，然后进行数据处理，计算$^{234}U/^{238}U$和$^{230}Th/^{234}U$比值及误差、地质年龄及误差。

5 试剂和材料

5.1 盐酸 ρ(HCl)=1.19 g/mL，分析纯。**警示——盐酸具有极强的腐蚀性，如接触皮肤或进入眼睛会造成难以治愈的灼伤，需小心操作!**

5.2 硝酸 ρ(HNO_3)=1.42 g/mL，分析纯。**警示——硝酸具有极强的腐蚀性，如接触皮肤或进入眼睛会造成难以治愈的灼伤，需小心操作!**

5.3 氢氟酸 ρ(HF)=1.15 g/mL，分析纯。**警示——氢氟酸具有极强的腐蚀性，如接触皮肤或进入眼睛会造成难以治愈的灼伤，需小心操作!**

5.4 高氯酸 $\rho(HClO_3)$=1.67 g/mL，分析纯。**警示——高氯酸具有极强的腐蚀性，如接触皮肤或进入眼睛会造成难以治愈的灼伤，需小心操作!**

5.5 硫酸 $\rho(H_2SO_4)$=1.83 g/mL 分析纯。**警示——硫酸具有极强的腐蚀性，如接触皮肤或进入眼睛会造成难以治愈的灼伤，需小心操作!**

5.6 过氧化氢，$\varphi(H_2O_2)$=30%，分析纯。**警示——过氧化氢具有极强的腐蚀性，如接触皮肤或进入眼睛会造成难以治愈的灼伤，需小心操作!**

5.7 硝酸铵 $\rho(NH_4NO_3)$=1.72 g/cm^3，分析纯。

5.8 氨水 $\rho(NH_3)$=0.90 g/mL，分析纯。

5.9 二甲苯 $\rho(C_8H_{10})$=0.86 g/cm^3，分析纯。

5.10 异丙醚 $\rho(C_6H_{14}O)$=0.725 g/cm^3，分析纯。

5.11 三氯化铁 $\rho(FeCl_3)$=2.90 g/cm^3，分析纯。

5.12 噻酚甲酰三氟丙酮(TTA)，分析纯。

5.13 无水乙醇，$\rho(C_2H_6O)$=0.79 g/mL，分析纯。

5.14 去离子水（符合 GB 6682 规定的二级水）。

5.15 乙二胺四乙酸二钠 ρ（EDTA）=0.86 g/cm^3,分析纯。

5.16 噻酚甲酰三氟丙酮 c(TTA)=0.4 mol/L(介质为二甲苯)。

称取17.8克TTA溶于200 mL二甲苯溶液中。

5.17 盐酸，c(HCl)=8 mol/L

将400 mL盐酸(3.1)缓慢倒入200 mL去离子水(5.14)中。

5.18 盐酸，c(HCl)=6 mol/L，分析纯。

将500 mL盐酸(3.1)缓慢倒入500 mL去离子水(5.14)中。

5.19 盐酸，c(HCl)=4 mol/L，分析纯。

将500 mL盐酸(3.17)缓慢倒入500 mL去离子水(5.14)中。

5.20 盐酸，c(HCl)=0.1 mol/L，分析纯。

将10mL盐酸(3.18)缓慢倒入590 mL去离子水(5.14)中。

5.21 硝酸，$c(HNO_3)$=7 mol/L。

将500 mL硝酸(3.2)缓慢倒入530 mL去离子水(5.7)中。

5.22 硝酸，$c(HNO_3)$=0.1 mol/L，分析纯。

将10mL硝酸(3.16)缓慢倒入690 mL去离子水(5.7)中。

5.23 硫酸，c (H_2SO_4)=4.5 mol/L，分析纯。

将245mL硫酸（3.5）缓慢倒入755 mL去离子水(5.7)中。

5.24 硝酸铵+EDTA 溶液，分析纯

600 g硝酸铵加5g EDTA倒入去离子水中至1000 mL。

5.25 磷酸三丁酯+四氯化碳溶液，分析纯。

一份磷酸三丁酯+四份四氯化碳。

5.26 偶氮胂 III，$\rho(C_2H_{18}O_{14}N_4S_2As2)$=0.07 g/L，分析纯。

5.27 ^{232}U-^{228}Th 平衡示踪剂，浓度范围可变，但要准确标定至四位有效数字(单位为每克每分钟衰变数，dpm/g)，同时准确标定 $^{228}Th/^{232}U$ 的比值。

5.28 阴离子交换树脂 AG1 或 Dowexl×8(100～200 目)。

5.29 阳离子交换树脂 AG50 或 Dowex50×4(200～400 目)。

5.30 玻璃烧杯，500 mL。

5.31 玻璃烧杯，150 mL。

5.32 玻璃烧杯，100 mL。

5.33　分液漏斗，100 mL，150 mL。
5.34　酸式滴定管，15 mL，分别做阴、阳离子交换柱用。
5.35　聚四氟乙烯烧杯，20 mL。
5.36　塑料洗瓶，500 mL。
5.37　具塞离心管，10 mL。
5.38　医用镊子。
5.39　不锈钢片，Φ26 mm。
5.40　精密 pH 试纸。
5.41　玻璃纤维。

6　仪器设备

6.1　α 能谱仪，探测效率>20%,能量分辨率<35 keV，校准周期 1 年。
6.2　分析天平，感量 0.1mg，线性误差≤0.2 mg，检定周期 1 年。
6.3　离心机，0~4000 r/min，4×50 mL。
6.4　干燥箱,室温～200 ℃可调。
6.5　电热板，室温～200 ℃可调，误差±5 ℃。
6.6　酒精喷灯。
6.7　玛瑙研钵，Φ≥10 cm。

7　分析步骤

7.1　样品预处理

样品（碳酸盐岩样品）用工具除去与样品保存年龄不相符的部分（肉眼可见）。用0.1 mol/L盐酸（5.20）浸泡一段时间后，用去离子水（5.14）冲洗干净，放置在干燥箱（6.4）中110 ℃烘干，用玛瑙研钵（6.7）研细至0.15 mm待用。

7.2　浸取

用分析天平（6.2）称取适量（如10 g）样品，放入500 mL烧杯（5.28）中，用去离子水（5.14）润湿，加约20 mL盐酸（5.18）溶解，若有残渣可稍加热至全部溶解。称取示踪剂^{232}U-^{228}Th（5.27）放入样品溶液中（示踪剂的加入量应与样品中^{238}U的浓度大体相近），搅匀。向溶液中加入去离子水（5.14）近至500 mL。加3~5 mL过氧化氢（5.6）分解样品中的有机物，煮沸，赶尽CO_2。加入三氯化铁（5.11）（视样品中含铁量而定，一般约为25 mg），用氨水（5.8）和盐酸（5.20）调节pH为7～8，放置过夜。用离心机（6.3）离心分离，向溶液中再加三氯化铁（5.11）约25 mg，重复共沉淀操作。放置4h以上。离心分离，上部清液弃之，合并沉淀，用去离子水（5.14），洗沉淀2次～3次。

注：也可以将不溶部份转入聚四氟乙烯烧杯（5.35）中，用适量的氢氟酸（5.3）和高氯酸（5.4）分解，用盐酸（5.18）提取，另行测定以进行对比。

7.3　分离

7.3.1　离子交换柱的准备

首次使用时，将AG1阴离子交换树脂（5.28）和AG50阳离子交换树脂（5.29）分别加入两个玻璃烧杯（5.31）中，用去离子水（5.14）漂洗悬浮物，然后浸泡24h。倾出去离子水，用无水乙醇（5.13）浸

泡4h，除去醇溶物和乙醇。用8 mol/L盐酸（5.17）浸泡4 h，并间隔搅拌数次。倾出盐酸，最后用去离子水洗至中性，填装离子交换柱，先在离子交换柱（5.34）下端垫好少量玻璃纤维（5.41），然后用取样器将树脂慢慢加入交换柱内。离子交换柱装阴离子树脂（5.28）高约8cm，离子交换柱装阳离子树脂（5.29）高约8cm。用50 mL 8 mol/L盐酸（5.17）淋洗阴离子交换柱，然后用50 mL 0.1 mol/L盐酸（5.20）淋洗杂质，最后用50 mL 8 mol/L盐酸（5.17）平衡备用。 连续使用时，阴离子交换柱先用20 mL 0.1 mol/L盐酸（5.20）淋洗杂质，最后用20 mL 8 mol/L盐酸（5.17）平衡备用。用50 mL 4 mol/L盐酸（5.19）淋洗阳离子树脂，再用50 mL 4.5 mol/L硫酸（5.23）淋洗阳离子树脂和50 mL 6 mol/L盐酸（5.18）淋洗，最后用5 0mL 4 mol/L盐酸（5.19）平衡备用。

7.3.2 样品分离

用50 mL 8 mol/L盐酸（5.17）溶解沉淀物。将100 ml烧杯（5.31）置电热板低温蒸干。将准备好的离子交换柱用去离子水（5.14）洗6次，30 ml 8 mol/L HCl（5.17）洗交换柱2次。用50 ml 8 mol/L HCl（5.17）取出蒸干的样品，用吸管加入阴离子交换柱，流速约1滴/6s；经过交换柱的流出液（Th）收集在另一干净烧杯。用20 ml 8 mol/L HCl（5.17）洗烧杯一次，并加入交换柱，待全部滴完后，再用约20 ml 8 mol/L HCl（5.17）洗交换柱，收集的Th部分置电热板蒸干。

用50 mL 0.1 mol/L盐酸（5.20）解吸吸附在阴离子交换树脂上的铀和铁。样品溶液和淋洗液的上柱方法必须按色层分离的要求进行，以防止被分离组分交叉污染。

7.4 纯化

7.4.1 钍的纯化

将蒸干的Th部分用50 mL 4 mol/L HCl（5.19）溶解，倒入预先准备好的阳离子交换树脂，流速为1滴/6s，用50 mL 4 mol/L HCl（5.19）淋洗杂质，然后用50 mL 4.5 mol/L硫酸（5.23）解析钍。将解析液蒸干，用5 mL 0.1 mol/L HCl（5.20）溶解，蒸干，重复2次~3次，最后使溶液体积约为1 mL，用0.1 mol/L硝酸（5.22）和氨水（5.8）调节pH=1.5。

7.4.2 铀的纯化

将铀解析液蒸干，用10 mL 8 mol/L HCl溶解，将其移入分液漏斗（5.33）中，加异丙醚（5.10）10 mL萃取除铁，弃去有机相，重复一次。水相蒸发至约5mL，加入NH_4NO_3+EDTA（3.24）混合萃取液20 mL，用0.1 mol/LHCl（5.20）和氨水（5.8）调节pH=2.5，在分液漏斗（5.33）中用15 mL和10 mL磷酸三丁酯+四氯化碳溶液（5.25）萃取二次，弃去水相，有机相用偶氮砷（5.26）反萃取，弃去有机相，水相加热蒸干。用5mL硝酸（5.2）和2 mL高氯酸（5.4）破坏水相中的有机相，加热蒸干。用5 mL 0.1 mol/L HNO_3（5.22）溶解，蒸干，重复2次~3次，最后使溶液体积约为1 mL，用0.1 mol/L硝酸（5.22）和氨水（5.8）调节pH=3.5。

7.5 制备 α 源片

将含钍硝酸溶液和含铀硝酸溶液分别放入两支离心管（5.36）内，并分别加入0.7 ml和0.3 mL 0.4 mol/TTA（5.16），旋紧离心管塞，手摇5分钟；放入离心机离心3分钟（3000转）（6.3）进行分离。将上层溶液（黄色）用吸管吸出，在低温电热板上滴在不锈钢片（5.38）上，用酒精喷灯（6.6）灼烧不锈钢片至发红1 min，待测。

注：也可以用电沉积法制源、过膜法制源。

7.6 α 谱测定

将制备好的薄源不锈钢片（5.39），放入α谱仪（6.1）测量室，抽真空至6 Pa～7 Pa，应用仪器的谱图处理软件和计算软件，进行样品的测量和数据处理。每批试样分析前后应分别带有一个空白，与样品一样平行测定，如本底过高，应查找原因。

8 分析结果的计算和表述

8.1 寻峰

制备好的铀α源片上有^{238}U、^{234}U、^{232}U、生长的^{228}Th四种核素，钍α源片上有^{232}Th、^{230}Th、^{228}Th、^{224}Ra四种核素，每种核素在α谱仪测量中都有一个谱峰。有时在^{232}U峰内出现^{228}Th的峰，其^{228}Th峰的计数如占有1%以上时，要予以校正。测量时对每个谱峰取其谱峰内的总计数。

8.2 本底扣除

对每个谱峰进行本底扣除

$$S_{\mathrm{SAJ}} = S_{\mathrm{SAZ}} - B \cdots\cdots (1)$$

式中：

S_{SAJ}——上述八种的谱峰内净计数；

S_{SAZ}——上述八种的谱峰内总计数；

B——本底计数。

进行本底扣除时本底值要考虑相应的测量时间。

8.3 生长的 ^{228}Th 对 ^{232}U 影响的校正

$$S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{U\,校}} = S_{\mathrm{SAJ}^{232}\mathrm{U}} - S_{\mathrm{SAJ}^{228}\mathrm{Th}} \cdots\cdots (2)$$

式中：

$S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{U校}}$——^{232}U谱峰校正后净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{232}\mathrm{U校}}$——^{232}U谱峰净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{228}\mathrm{Th}}$——^{228}Th谱峰净计数。

如果铀α源制备好后立即测量，可以不必考虑生长速度仅为0.1%的^{228}Th的干扰，不进行此项校正。

8.4 示踪剂对 ^{238}U 和 ^{234}U 影响的校正

$$S_{\mathrm{SAJ1}^{238}\mathrm{U校}} = S_{\mathrm{SAJ}^{238}\mathrm{U}} - K_1 \cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{U\,校}} \cdots\cdots (3)$$

$$S_{\mathrm{SAJ1}^{234}\mathrm{U校}} = S_{\mathrm{SAJ}^{234}\mathrm{U}} - K_2 \cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{U\,校}} \cdots\cdots (4)$$

式中：

$S_{\mathrm{SAJ1}^{238}\mathrm{U校}}$——^{238}U谱峰校正后净计数；

$S_{\mathrm{SAJ1}^{234}\mathrm{U校}}$——^{234}U谱峰校正后净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{238}\mathrm{U校}}$——^{238}U谱峰净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{234}\mathrm{U校}}$——^{234}U谱峰净计数；

K_1，K_2为校正系数，由示踪剂制成的α源测量后计算。如果^{234}U含量高，也应对^{234}U对^{238}U的影响进行校正。

8.5 ^{224}Ra 对 ^{228}Th 影响的校正

$$S_{\mathrm{SAJ1}^{228}\mathrm{Th}} = S_{\mathrm{SAJ}^{228}\mathrm{Th}} - K_3 \cdot S_{\mathrm{SAJ}^{224}\mathrm{Ra}} \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

$S_{\mathrm{SAJ1}^{228}\mathrm{Th}}$——^{228}Th谱峰校正后净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{226}\mathrm{Ra}}$——^{226}Ra谱峰净计数；

K_3一般情况取值0.068。

8.6 示踪剂对 ^{232}Th 和 ^{230}Th 影响的校正

$$S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{Th}\,校} = S_{\mathrm{SAJ}^{232}\mathrm{Th}} - K_4 \cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{Th}} \quad \cdots\cdots(6)$$

$$S_{\mathrm{SAJ1}^{230}\mathrm{Th}} = S_{\mathrm{SAJ}^{230}\mathrm{Th}} - K_5 \cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{228}\mathrm{Th}} \quad \cdots\cdots(7)$$

式中：

$S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{Th}}$——^{232}Th谱峰校正后净计数；

$S_{\mathrm{SAJ1}^{230}\mathrm{Th}}$——^{230}Th谱峰校正后净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{232}\mathrm{Th}}$——^{232}Th谱峰净计数；

$S_{\mathrm{SAJ}^{230}\mathrm{Th}}$——^{230}Th谱峰净计数；

K4，K5－校正系数，由示踪剂制成的α源测量后计算。

8.7 ^{232}Th 对 ^{228}Th 影响的校正

$$S_{\mathrm{SAJ2}^{228}\mathrm{Th}} = S_{\mathrm{SAJ1}^{228}\mathrm{Th}} - S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{Th}} \quad \cdots\cdots(8)$$

式中：

$S_{\mathrm{SAJ2}^{230}\mathrm{Th}}$——^{230}Th谱峰二次校正后净计数；

在^{228}Th/^{232}Th活度比为1的情况下采用此式。不过实际上样品里往往^{228}Th/^{232}Th活度比大于1，因此有时要进行不加示踪剂的样品实测，以求出该项比值进行校正。

8.8 ^{228}Th 离开母体后自身衰变的校正

$$S_{\mathrm{SAJ3}^{228}\mathrm{Th}} = S_{\mathrm{SAJ2}^{228}\mathrm{Th}} \cdot e^{\lambda_{228}t} \quad \cdots\cdots(9)$$

式中：

$S_{\mathrm{SAJ3}^{230}\mathrm{Th}}$——^{230}Th谱峰三次校正后净计数；

$\lambda_{228}=9.927\times10^{-4}/\mathrm{d}$，t为离开母体后至进行测量的时间，单位为d。

8.9 各种比值的计算

$$^{234}\mathrm{U}/^{238}\mathrm{U}=S_{\mathrm{SAJ1234U}}/S_{\mathrm{SAJ1238U}} \quad \cdots\cdots (10)$$

$$^{230}\mathrm{Th}/^{234}\mathrm{U}=\frac{S_{\mathrm{SAJ1}^{230}\mathrm{Th}}\cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{U}}}{S_{\mathrm{SA1J}^{234}\mathrm{U}}\cdot S_{\mathrm{SAJ3}^{228}\mathrm{Th}}}\cdot(^{228}\mathrm{Th}/^{232}\mathrm{U})_{\mathrm{SP}} \quad \cdots\cdots (11)$$

8.10 铀、钍含量的计算

$$\mathrm{U}=D_{\mathrm{SP}}\cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{238}\mathrm{U}}\cdot m_{\mathrm{SP}}/(0.75\cdot S_{\mathrm{SAJ}^{232}\mathrm{U}}\cdot m_{\mathrm{SA}}) \quad \cdots\cdots (12)$$

$$\mathrm{Th}=D_{\mathrm{SA}}\cdot S_{\mathrm{SAJ1}^{232}\mathrm{U}}\cdot m_{\mathrm{SP}}/(0.24\cdot S_{\text{净}^{228}\mathrm{Th}\text{校 3}}\cdot m_{\mathrm{SA}}) \quad \cdots\cdots (13)$$

式中：

D_{SP}—示踪剂的放射性活度浓度；

m_{SP}—示踪剂质量，单位为克（g）；

m_{SA}—样品质量，单位为克（g）。

在钍含量计算中应考虑^{228}Th/^{232}U的平衡系数（1.027）。

8.11 年龄的计算

根据

$$\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{234}\mathrm{U}}=\frac{^{238}\mathrm{U}}{^{234}\mathrm{U}}\cdot\left(1-e^{-\lambda_{230}t}\right)+\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}\left(1-\frac{^{238}\mathrm{U}}{^{234}\mathrm{U}}\right)\cdot\left[1-e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{234})t}\right] \quad \cdots\cdots (14)$$

式中：

$\lambda_{230}=9.217\times10^{-6}/\mathrm{a}$；

$\lambda_{234}=2.795\times10^{-6}/\mathrm{a}$。

8.12 各个核素的计数误差

$$\delta=\sqrt{S_{\mathrm{SA}}}$$

根据误差传递公式求出各种比值及含量的误差。

8.13 年龄误差的计算

设^{234}U/^{238}U＝A±ΔA ；^{230}Th/^{234}U＝B±ΔB

用A＋ΔA，B－ΔB和A－ΔA，B＋ΔB两组值代入年龄计算公式求出年龄误差。

9 精密度和正确度

本方法使用之α谱仪的测定精度优于2%，示踪剂的不确定度为±3%，在样品满足测年要求的前提下，年龄测定结果的不确定度为试样年龄的±5%左右。

10 质量保证和控制

样品测试过程中，质量控制要求应符合DZ/T0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：同位素地质样品分析》的规定。操作人员应具备相应实验技术的能力，按作业指导书从事实验测定工作。使用的仪器定期进行检定或校准，确保有效期内使用仪器。分析测试过程中，采用标准物质和重复分析等方法进行质量保证与控制，每批样品的重复性测试，按不少于20 %的比例进行平行样分析。

附 录 A
（资料性）
分析质量监控

分析质量监控按中华人民共和国地质矿产行业标准DZ/T 0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范第8部分：同位素地质样品分析》执行。

有关标准物质的证书值列于表A.1。其中GBW-04412、GBW-04413用于监控整个分析流程。

表A.1 铀系年龄测定标准物质

标准物质	类型	U (10^{-6}g/g)	$^{234}U/^{238}U$	$^{230}Th/^{234}U$	年龄（ka）
GBW-04412	粉末	9.31±0.28	1.86±0.04	0.57±0.02	85±4
GBW-04413	粉末	2.20±0.17	1.42±0.04	0.69±0.02	118±6