ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.2—202X
代替DZ/T 0184.2-1997和DZ/T 0184.3-1997

地质样品同位素分析方法 第2部分:锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法

Methods for isotope analysis of geological samples-Part2 : Uranium-lead isotopic dating of zircon—Thermal Ionization Mass 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 2
7 分析步骤 3
7.1 岩石样品要求 3
7.2 测年矿物分选 3
7.3 预处理 3
7.4 试样的分解 3
7.5 分离和纯化 4
7.6 铀、铅同位素质谱分析 4
8 分析结果的计算和表述 5
8.1 铀含量的计算 5
8.2 铅含量的计算 6
8.3 同位素比值的计算 9
8.4 年龄计算 9
9 精密度 10
10 质量保证和控制 10
附　录　A　（规范性）　稀释剂的配制和标定 11
A.1 稀释剂的配制 11
A.2 稀释剂的标定 11
附　录　B　（资料性）　监控铀铅同位素测试常用标准物质 14

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1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。

本次对于DZ/T 0184.1~22-1997的修订，将DZ/T 0184.2-1997和DZ/T 0184.3-1997合并为DZ/T 0184.2-202X，共修订21个部分，新制定 16个部分，并按照年龄测定范围从老到轻、稳定同位素质量数从大到小的原则，对各部分的排序进行了调整。本文件为DZ/T 0184—202X的第2部分。

本文件代替DZ/T 0184.2—1997《同位素地质样品分析方法 第2部分：微量锆石铀铅同位素地质年龄测》和DZ/T 0184.3—1997《同位素地质样品分析方法 第3部分：颗粒锆石铀铅同位素地质年龄测定》，与DZ/T 0184.2—1997、DZ/T 0184.3—1997相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——增加了前言；

——增加了岩石样品要求（见 5.1）；

——增加了警示内容；

——增加了质量保证和控制（见 8）。

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：中国地质调查局天津地质调查中心。

本文件主要起草人：李惠民、郭虎、周红英、王家松。

本文件代替DZ/T 0184.2—1997和DZ/T 0184.3—1997。

DZ/T 0184.2—1997，DZ/T 0184.3—1997的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0184.2—1997，DZ/T 0184.3—1997。

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^{210}Pb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^{210}Pb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^{137}Cs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SO_2、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SO_2、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SF_6、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SiF_4、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。旨在确立五氟化溴法转化收集CO_2、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。旨在确立五氟化溴法转化收集CO_2、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CO_2、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2部分，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。同时以规范性附录形式给出了稀释剂的配制和标定方法和以资料性附录形式给出监控铀铅同位素测试标准物质。

地质样品同位素分析方法
第2部分：锆石铀-铅体系同位素年龄测定热电离质谱法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

本文件规定了热电离质谱仪测定锆石铀-铅体系同位素年龄的方法。

本文件适用于锆石铀-铅体系同位素年龄的热电离质谱法测定。

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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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

DZ/T 0184.1对涉及到的术语进行了定义，本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

锆石中的铀（^{238}U 和^{235}U）经放射性衰变生成稳定同位素铅（^{206}Pb和^{207}Pb）。根据对试样中母体同位素（^{238}U和^{235}U）和子体同位素（^{206}Pb和^{207}Pb）含量及其同位素比值的测定，即可根据放射性衰变方程计算试样形成封闭体系以来的时间，进而获得锆石的同位素年龄信息。

5 试剂和材料

5.1 去离子水（H_2O），符合 GB 6682 规定的二级水。

5.2 超纯水（H_2O），25 ℃时电阻率大于 18 MΩ·cm。

5.3 灯丝，金属铼带(Re)，0.03 mm × 0.8 mm ×18 mm。

5.4 无水乙醇(C_2H_5OH)，优级纯。

5.5 氢氟酸(HF)，优级纯。**警示—氢氟酸是剧毒品**。

5.6 盐酸(HCl)，优级纯。

5.7 硝酸(HNO_3)，优级纯。

5.8 丙酮(CH_3COCH_3)，由分析纯丙酮经亚沸蒸馏制备。

5.9 盐酸(HCl)，超纯，由 5.6 经亚沸蒸馏法纯化制备。

5.10 硝酸(HNO_3)，超纯，由 5.7 经亚沸蒸馏法纯化制备。

5.11 氢氟酸(HF)，超纯，由 5.5 经亚沸蒸馏法纯化制备，**警示—氢氟酸是剧毒品**。

5.12 盐酸，c（HCl）= 6.0 mol/L，由 5.9 缓慢注入 5.2，稀释至所需浓度。

5.13 盐酸，c（HCl）= 3.0 mol/L，由 5.9 缓慢注入 5.2，稀释至所需浓度。

5.14 硝酸，c（HNO_3） = 7 mol/L，由 5.10 缓慢注入 5.2，稀释至所需浓度。

5.15 硝酸，c（HNO_3） = 4 mol/L，由 5.14 缓慢注入 5.2，稀释至所需浓度。

5.16 磷酸，c（H_3PO_4） = 0.2 mol/L，超纯，由基准试剂 P_2O_5 缓慢注入 5.2，稀释至所需浓度。

5.17 氢溴酸(HBr)，超纯，由分析纯试剂亚沸蒸馏纯化制备。

5.18 盐酸氢溴酸混酸，使用 5.9、5.17、5.2 试剂稀释法制备 2 mol/L HCL 和 1 mol/L HBr，按 2∶1 比例混合获得混酸试剂。

5.19 硅胶，由高纯试剂四氯化硅缓慢加入 5.2，分散均匀，获取胶状液体。

5.20 磷酸-硅胶混合液，点样前，将 5.16 加入点样用的 5.19 试剂中, 按 1∶5 比例混合。

5.21 强碱型阴离子交换树脂，0.075 mm～0.038 mm。

5.22 富集 ^{205}Pb 同位素的硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$，或富集 ^{208}Pb 同位素的硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$，固体。

5.23 铀基准物质，富集 ^{233}U 或 ^{235}U 同位素的硝酸铀酰〔$UO_2(NO_3)_2·6H_2O$〕，固体，已经过离子交换树脂分离去除铅元素。

5.24 ^{205}Pb + ^{233}U(或 ^{208}Pb+^{235}U)混合稀释剂溶液,由 5.22 和 5.23 配制,其中 ^{205}Pb（或 ^{208}Pb）和 ^{233}U (或 ^{235}U)的浓度和 Pb 与 U 的同位素比值经标定后使用，见附录 A。

5.25 铅同位素标准物质，见附录 B。

5.26 铀同位素标准物质，见附录 B。

5.27 封口膜，实验室洁净器皿封口用石蜡薄膜。

5.28 石英烧杯，10 mL。

5.29 聚全氟乙丙烯（FEP）接样杯，3 mL。

5.30 聚全氟乙丙烯（FEP）试剂滴瓶，30 mL。

5.31 聚全氟乙丙烯（FEP）洗瓶，500 mL。

5.32 聚四氟乙烯（PTFE）溶样杯，0.3 mL。

5.33 聚四氟乙烯（PTFE）封闭溶样器，30 mL，外覆聚四氟乙烯（PTFE）热缩套和不锈钢密闭罐。

5.34 离子交换柱，用氟塑料热缩管加聚丙烯筛板制成，也可用石英管及石英筛板制作，树脂床部分的内径为 2.0 mm～2.5 mm，高 10 mm～15 mm。

5.35 聚全氟乙丙烯（FEP）试剂瓶，500 mL～2000 mL。

6 仪器设备

6.1 热电离质谱仪，测量精度优于 0.005 %。

注：区别于分析方法的精密度，此处的“分析精度”为仪器的一项技术指标，指单次质谱分析采集的多组数据的标准偏差。

6.2 分析天平，精度 0.01 mg。

6.3 分析天平，精度 0.001 mg。

6.4 水纯化系统，制备纯化水 25 ℃时电阻率 18 MΩ·cm 以上。

6.5 石英亚沸蒸馏器，用于超纯水、盐酸和硝酸的纯化。

6.6 聚全氟乙丙烯（FEP）双瓶亚沸蒸馏器，用于盐酸、硝酸和氢氟酸的纯化。
6.7 移液器，10 μL～50 μL,配塑料吸管使用。
6.8 电热板，60 ℃～220 ℃可调。
6.9 电热恒温器，60 ℃～220 ℃可调。
6.10 净化工作柜，100 级。
6.11 灯丝点焊机。
6.12 灯丝铼带去气装置。
6.13 锆石空气磨蚀器。
6.14 超声波清洗器。

7 分析步骤

7.1 岩石样品要求

铀铅同位素地质年龄热电离质谱法测定工作中的测年矿物来自岩石样品，选取的岩石样品应具有地质意义上的代表性,通常在尽可能新鲜未见蚀变现象的露头采集岩石样品，岩石样品的采样量应保证所分选得到的矿物量满足热电离质谱法测定工作的需要。为分选足量锆石，花岗岩样品的采样量应不少于10 kg, 酸性火山岩和基性岩石（辉长岩、基性火山岩等）样品的采样量应不少于30 kg。通常测年岩石样品分选出的锆石要求得到粒径大于20 μm的矿物颗粒不少于1000粒。如果数量不够，通常要补充采集，补采后如果仍不能获得所需用量，通常不宜采用本方法进行测年工作。

7.2 测年矿物分选

采集新鲜未蚀变的岩石样品，用压缩空气、去离子水清洗样品表面，静置至干燥，通常破碎至0.10 mm～0.25 mm，分选出各类样品中所需的适量锆石。从分选合格的矿物中挑选出不含或仅含少量包体、裂隙、蚀变的矿物颗粒备用。

7.3 预处理

分选出的锆石，放置于空气磨蚀器（6.13）中磨蚀约1 h，磨蚀时间视锆石的颗粒大小及蚀变程度而定，过筛弃去破碎矿物及碎屑。在双目镜下仔细观察，将磨蚀后的锆石置于HNO_3（5.15）中于110 ℃左右加热10 min～30 min，清洗掉磨蚀过程中粘在锆石表面的粉尘。在溶样前，将经过磨蚀的锆石置于经过清洗并干燥的石英烧杯（5.28）中，加入适量硝酸（5.15），在电热板上（6.8）加热（约110 ℃）30 min～60 min。然后依次用超纯水（5.2）和丙酮（5.8）在超声波清洗器（6.14）作用下,将矿物清洗干净，并烘干备用。

实验所用器皿应反复清洗，初次超纯水（5.2）洗后先用硝酸（5.14）浸泡2h以上，超纯水（5.2）清洗后，用硝酸（5.14）浸泡24 h以上，以上程序至少重复三次，最后用超纯水（5.2）清洗后烘干备用。

7.4 试样的分解

在7.3中获得的矿物试样中精选出矿物颗粒，用天平（6.3）称重，然后放入清洗好的聚四氟乙烯溶样杯（5.32）中，加入0.18 mL HF（5.11）和0.02 mL HNO_3（5.14），然后将此溶样杯放入加有少量（约2 mL）HF（5.11）的聚四氟乙烯封闭溶样器（5.33）中，盖好后外加聚四氟乙烯（PTFE）热缩套，加入密闭钢罐，将整个溶样装置放入电热恒温器（6.9）中加热（200 ℃ ± 5 ℃），通常在48 h后试样完全溶解，取出溶样装置并冷却，将溶样器打开获得试样的溶解样液。在溶解样液中加入0.01 g～0.1 g

$^{205}Pb+^{233}U$（或$^{208}Pb+^{235}U$）混合稀释剂（5.24），用天平（6.3）称量加入的稀释剂质量，然后在电热板上将此溶解样液蒸干。若使用$^{208}Pb+^{235}U$混合稀释剂（5.25）时,应将样液分成两份，然后分别用天平（6.3）称重，其中一份加入0.01 g～0.1 g $^{208}Pb+^{235}U$混合稀释剂（5.24）并用天平（6.3）称量加入的稀释剂质量，然后将两份样液分别蒸干。

在已完全蒸干的溶样杯中加入0.1 mL HCl（5.13）,备用。

7.5 分离和纯化

7.5.1 离子交换柱的准备

首次使用时，将阴离子交换树脂（5.21）放在封闭的聚全氟乙丙烯试剂瓶（5.35）中，用无水乙醇（5.4）浸泡24 h以上。倾倒出无水乙醇后，用超纯水（5.2）清洗。然后用HCl（5.12）浸泡24 h以上。倾倒出浸泡液后，再用超纯水（5.2）清洗。最后用超纯水（5.2）配制成适量树脂浆，注入预先清洗干净的离子交换柱（5.34）中。用HCl（5.12）和超纯水（5.2）交替清洗离子交换柱的树脂。锆石铀铅分离和纯化，用0.2 mL HCl（5.13）平衡交换柱待用。

7.5.2 锆石中铀、铅的分离和纯化

用移液器（6.7）将5.4所制备试样溶液移入经7.5.1准备好的离子交换柱内，用0.1 mL HCl（5.13）清洗溶样器并转入离子交换柱。再用0.2 mL HCl（5.13）分两次淋洗离子交换柱，进一步洗去锆和其它杂质元素。最后用0.2 mL HCl（5.12）洗脱铅，用接样杯（6.22）收集洗脱液；然后再用0.2 mL超纯水（5.2）洗脱铀，并收集于另一接样杯（5.30）中，加入约0.02 mL H_3PO_4（5.16），然后将接样杯放在净化柜中的电热板（6.8）上分别加热蒸干，用封口膜（5.27）封盖备用。

7.6 铀、铅同位素质谱分析

7.6.1 离子源灯丝铼带的预处理

将符合灯丝（5.3）要求的金属铼带在使用前用无水乙醇（5.4）清洗，然后用点焊机（6.11）点焊在质谱仪（6.1）离子源的灯丝插件上。将灯丝及插件放于去气装置（6.12）内，待该去气装置内真空度优于1×10^{-3} Pa时，通电流升温至约1800 ℃，持续预烧灯丝10 min～30 min。

7.6.2 装样

在装样用的净化工作柜（6.10）内用1滴磷酸-硅胶溶液（5.20）将5.4制备样溶解。用移液器（6.7）吸取溶解液，点加到已预烧过的灯丝的中央。通电流缓慢加热灯丝，将溶解液蒸干，直至铼带上的样品发白，然后加大电流将灯丝烧至暗红色。将涂有试样的灯丝装在样品盘的蒸发带位置上，在电离带位置上装上空支架，套上屏蔽罩，并将样品盘装入质谱仪（6.1）中。

7.6.3 质谱分析

待质谱仪（6.1）的真空优于（1×10^{-5} Pa）后打开分析管道的隔离阀，给蒸发带灯丝加上电流，缓慢升温，注意观察在灯丝加热过程中样品的排气和真空下降的情况，调整升温速率，以免破坏真空。当灯丝温度达到1000 ℃～1200 ℃时，在测量系统处于手动状态的情况下在质量数203.5～208.5范围内寻找Pb的离子流，并小心调节蒸发带上的电流，使Pb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Pb同位素组成分析。根据使用的质谱仪型号不同，分析采用多接收器同时接收或单接收器峰跳扫描，每个样品分析采集四组～六组数据，每组数据由十次～二十次扫描数据的平均值求得，由测得的四组～六组数据计算样品的铅同位素比值平均值及标准偏差。铀的质谱分析

程序与铅类似，采集离子流的温度为1500 ℃～1800 ℃，接收的离子类型为UO_2^+，质量数范围为267～270。

8 分析结果的计算和表述

8.1 铀含量的计算

试样中^{238}U、^{235}U的物质的量按（1）、（2）公式计算，试样中^{238}U、^{235}U的质量分数按（3）、（4）公式计算。

$$n_{238sa}=\frac{c_{233sp}m_{233sp}\times\left(1-R_{(3/8)sa}R_{(8/3)sp}\right)}{R_{(3/8)sa}} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

n_{238sa} ———试样中^{238}U的物质的量，单位为摩尔（mol）；

c_{233sp} ———稀释剂溶液中^{233}U的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

m_{233sp} ———稀释剂溶液的质量，单位为克（g）；

$R_{(3/8)sa}$ ———试样中$^{233}U/^{238}U$比值；

$R_{(8/3)sp}$ ———稀释剂中$^{238}U/^{233}U$比值。

$$n_{235sp}=n_{238sp}/137.88 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

n_{235sa} ———试样中^{235}U的物质的量，单位为摩尔（mol）。

$$w_{238sa}=\frac{n_{238sa}{}^{238}M}{m_{sa}}\times10^6 \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

w_{238sa} ———试样中^{238}U的质量分数，单位为微克每克（μg / g）；

^{238}M ———^{238}U的相对原子质量；

m_{sa} ———试样的质量，单位为克（g）。

$$w_{235sa}=\frac{n_{235sa}{}^{235}M}{m_{sa}}\times10^6 \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

w_{235sa} ———试样中^{235}U的质量分数，单位为微克每克（μg / g）；

^{235}M ———^{235}U的相对原子质量。

试样中U包括^{238}U和^{235}U两部分，按下式计算试样中铀含量。

$$w_{usa} = w_{238sa} + w_{235sa} \cdots\cdots (5)$$

式中：

w_{usa} ———试样中U的质量分数，单位为微克每克（μg / g）。

8.2 铅含量的计算

按下式计算加稀释剂的混合试样中^{206}Pb的物质的量。

$$n_{206sa} = c_{205sp} m_{205sp} R_{(6/5)sa} \cdots\cdots (1)$$

式中：

n_{206sa} ———加稀释剂的混合试样中^{206}Pb的物质的量，单位为摩尔（mol）；

c_{205sp} ———稀释剂中^{205}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

m_{205sp} ———稀释剂溶液的质量，单位为克（g）；

$R_{(6/5)sa}$ ———加稀释剂的混合试样中^{206}Pb/^{205}Pb的比值。

分别计算扣除空白（本底）和稀释剂中的相应铅同位素，按（7）、（8）、（9）、（10）式计算原试样中铅各同位素的物质的量。

$$n_{206-b} = n_{206sa} - n_{204b} R_{(6/4)b} - c_{206sp} m_{205sp} \cdots\cdots (2)$$

式中：

n_{206-b} ———扣除空白和稀释剂中相应铅同位素后^{206}Pb的物质的量，单位为摩尔（mol）；

n_{204b} ———空白铅中^{204}Pb同位素的物质的量，单位为摩尔（mol）；

$R_{(6/4)b}$ ———稀释剂的混合试样中^{206}Pb/^{204}Pb的比值；

c_{206sp} ———稀释剂中^{206}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）。

$$n_{207-b} = n_{206m} R_{(7/6)sa} - n_{204b} R_{(7/4)b} - c_{207sp} m_{205sp} \cdots\cdots (3)$$

式中：

n_{207-b} ———扣除空白和稀释剂中相应铅同位素后^{207}Pb的物质的量，单位为摩尔（mol）；

$R_{(7/6)sa}$ ———加稀释剂的混合试样中$^{207}Pb/^{206}Pb$的比值；

$R_{(7/4)b}$ ———稀释剂的混合试样中$^{207}Pb/^{204}Pb$的比值；

c_{207sp} ———稀释剂中^{207}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）。

$$n_{208-b} = n_{206sa}R_{(8/6)sa} - n_{204b}R_{(8/4)b} - c_{208sp}m_{205sp} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

n_{208-b} ———扣除空白和稀释剂中相应铅同位素后^{208}Pb的物质的量，单位为摩尔（mol）；

$R_{(8/6)sa}$ ———加稀释剂的混合试样中$^{208}Pb/^{206}Pb$的比值；

$R_{(8/4)b}$ ———稀释剂的混合试样中$^{208}Pb/^{204}Pb$的比值；

c_{208sp} ———稀释剂中^{208}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）。

$$n_{204-b} = n_{204sa}R_{(4/6)sa} - n_{204b} - c_{204sp}m_{205sp} \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

n_{204-b} ———扣除空白和稀释剂中相应铅同位素后^{208}Pb的物质的量，单位为摩尔（mol）；

$R_{(4/6)sa}$ ———加稀释剂的混合试样中$^{204}Pb/^{206}Pb$的比值；

c_{208sp} ———稀释剂中^{208}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）。

按下式计算空白铅^{204}Pb的物质的量。

$$n_{204b} = \frac{n_{pb-b}}{R_{(6/4)b} + R_{(7/4)b} + R_{(8/4)b} + 1} \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

n_{204b} ———空白铅^{204}Pb的物质的量，单位为摩尔（mol）；

n_{pb-b} ———空白铅各同位素总的物质的量，单位为摩尔（mol）。

按（12）、（13）、（14）、（15）式计算试样中铅各同位素的质量分数。

$$w_{206sa} = \frac{n_{206-b}{}^{206}M}{m_{sa}} \times 10^6 \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：

$w_{206\,sa}$ ———试样中^{206}Pb的质量分数；

^{206}M ———^{206}Pb的相对原子质量。

$$w_{207\,sa}=\frac{n_{207-b}\,{}^{207}M}{m_{sa}}\times 10^{6} \cdots\cdots (8)$$

式中：

$w_{207\,sa}$ ———试样中^{207}Pb的质量分数；

^{207}M ———^{207}Pb的相对原子质量。

$$w_{208\,sa}=\frac{n_{208-b}\,{}^{208}M}{m_{sa}}\times 10^{6} \cdots\cdots (9)$$

式中：

$w_{208\,sa}$ ———试样中^{208}Pb的质量分数；

^{208}M ———^{208}Pb的相对原子质量。

$$w_{204\,sa}=\frac{n_{204-b}\,{}^{204}M}{m_{sa}}\times 10^{6} \cdots\cdots (10)$$

式中：

$w_{204\,sa}$ ———试样中^{204}Pb的质量分数；

^{204}M ———^{204}Pb的相对原子质量。

扣除空白和稀释剂中的相应铅同位素后，按下式计算试样中总铅的质量分数。

$$w_{w-b}=w_{206\,sa}+w_{207\,sa}+w_{208\,sa}+w_{204\,sa} \cdots\cdots (11)$$

式中：

w_{w-b} ———试样中总铅的质量分数。

按（17）、（18）、（19）式计算试样中各放射成因铅同位素物质的量n_{206-c}、n_{207-c}、n_{208-c}。

$$n_{206-c}=\frac{R_{(6/4)-b}-R_{(6/4)c}}{R_{(6/4)-b}}\times n_{206-b} \cdots\cdots (12)$$

$$n_{207-c}=\frac{R_{(7/4)-b}-R_{(7/4)c}}{R_{(7/4)-b}}\times n_{207-b} \cdots\cdots (13)$$

$$n_{208-c}=\frac{R_{(8/4)-b}-R_{(8/4)c}}{R_{(8/4)-b}}\times n_{208-b} \cdots\cdots (14)$$

按（20）、（21）、（22）式计算试样中各放射成因铅同位素的质量分数。

$$w_{206r}=\frac{n_{206-c}m_{ic+id}{}^{206}M}{m_{sa}m_{id}}\times10^{6} \quad \cdots\cdots(15)$$

式中：

w_{206r} ———试样中放射性成因^{206}Pb的质量分数；

m_{ic+id} ———加稀释剂溶液和未加稀释剂溶液的质量和，单位为克（g）；

m_{id} ———加稀释剂溶液质量，单位为克（g）。

$$w_{207r}=\frac{n_{207-c}m_{ic+id}{}^{207}M}{m_{sa}m_{id}}\times10^{6} \quad \cdots\cdots(16)$$

式中：

w_{207r} ———试样中放射性成因^{207}Pb的质量分数。

$$w_{208r}=\frac{n_{208-c}m_{ic+id}{}^{208}M}{m_{sa}m_{id}}\times10^{6} \quad \cdots\cdots(17)$$

式中：

w_{208r} ———试样中放射性成因^{208}Pb的质量分数。

按下式计算试样中放射成因铅的总含量w_{wr}。

$$w_{wr}=w_{206r}+w_{207r}+w_{208r} \quad \cdots\cdots(18)$$

8.3 同位素比值的计算

按（24）、（25）、（26）式计算用于同位素年龄计算的三个同位素比值，^{207}Pb/^{206}Pb 、^{206}Pb/^{238}U、^{207}Pb/^{235}U。

$$^{207}\mathrm{Pb}/^{206}\mathrm{Pb}=\frac{n_{207-c}}{n_{206-c}} \quad \cdots\cdots(1)$$

$$^{206}\mathrm{Pb}/^{238}\mathrm{U}=\frac{n_{206-c}m_{ic+id}}{w_{238\,sa}m_{id}}\times10^{6} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$^{207}\mathrm{Pb}/^{235}\mathrm{U}=\frac{n_{207-c}m_{ic+id}}{w_{235\,sa}m_{id}}\times10^{6} \quad \cdots\cdots(3)$$

8.4 年龄计算

8.4.1 模式年龄计算

根据^{238}U和^{235}U的衰变常数λ_8、λ_5，按（27）、（28）、（29）式分别计算三组同位素年龄t_6、t_7、t 。

$$t_6 = 1/\lambda_8 \ln\ （1 + {}^{206}Pb/{}^{238}U）\times 10^{-6} \cdots\cdots (1)$$

$$t_7 = 1/\lambda_5 \ln\ （1 + {}^{207}Pb/{}^{235}U）\times 10^{-6} \cdots\cdots (2)$$

$${}^{207}Pb/{}^{206}Pb = \frac{e^{\lambda 5t} - 1}{137.88 \times (e^{\lambda 8t} - 1)} \cdots\cdots (3)$$

公式（29）中的年龄t通过迭代计算获得。

8.4.2 上下交点年龄计算

上下交点年龄由$^{206}Pb/^{238}U$和$^{207}Pb/^{235}U$同位素比值可根据Isoplot计算程序，通过最小二乘法拟合直线与理论曲线的交点，求得年龄及其标准偏差。

9 精密度

本方法测定铀、铅含量的允许限范围为±1.5%；铅同位素比值单次测定的精密度对$^{207}Pb/^{206}Pb$和$^{208}Pb/^{206}Pb$的比值为±0.05%。当被测样品的年龄为10^2 Ma～10^3 Ma时，其年龄测定结果在95%置信水平下的不确定度小于试样年龄的 ± 5%。

10 质量保证和控制

10.1 实验室及净化工作柜内的净化度应定期检测，净化系统的过滤器应定期换新，保证具备规定净化级别的工作环境。

10.2 进行锆石铀铅同位素地质年龄热电离质谱法测定工作之前，应平行进行过程空白测定，铀铅元素的过程空白应不高于 5×10^{-10} g，超纯试剂中有关铅元素的空白应不高于 10^{-11} g/mL～10^{-12} g/mL。

10.3 当空白达到试样中相应元素含量的 0.5 % 以上时，在计算测定结果时应对每个试样的 Pb 同位素进行空白校正。

10.4 在测试样品前应检查质谱仪的工作条件、稳定性能，且用相应的标准物质（见附录 B）进行检查测定，确定无误后方可使用。

附 录 A
（规范性）
稀释剂的配制和标定

A.1 稀释剂的配制

用天平（6.3）称量，获取富集^{205}Pb同位素的$Pb(NO_3)_2$（5.22）约0.5 μg，放入已清洗干净且干燥的烧杯中，再称取富集^{233}U（或^{235}U）同位素硝酸铀酰（5.23）约10 μg，放入同一烧杯中，用硝酸溶液（5.15）少许溶解,用盐酸溶液（5.13）稀释并转移到聚全氟乙丙烯试剂瓶（5.30）中，加盐酸溶液（5.13）稀释至约100 mL。使用^{235}U作稀释剂时必须在经过离子交换树脂分离去除铅后才能用于混合稀释剂的配制。

A.2 稀释剂的标定

A.2.1 同位素比值的标定

用移液器（6.7）吸取配制好的混合稀释剂溶液（A.1），按7.6的程序测定$^{204}Pb/^{206}Pb$、$^{207}Pb/^{206}Pb$和$^{205}Pb/^{206}Pb$（或$^{208}Pb/^{206}Pb$）以及$^{233}U/^{238}U$比值。此项标定不应少于六份。

A.2.2 稀释剂中铀、铅浓度的标定

A.2.2.1 铅标准溶液的配制

在天平（6.3）上称取铅同位素标准物质（5.25）200 μg于洁净小烧杯中，加入少量硝酸溶液（5.15）于电热板上加热溶解。取下冷却后，移入已清洗干净并称重的聚全氟乙丙烯试剂滴瓶（5.30）。用超纯水（5.2）淋洗烧杯并移入聚全氟乙丙烯试剂滴瓶中，稀释至近满。在天平（6.2）上称重（准确至0.1 mg），由所称取的铅同位素标准物质和配制溶液的质量计算溶液中^{206}Pb的浓度。

A.2.2.2 铀标准溶液的配制

在天平（6.2）上称取铀基准物质（5.26）250 μg于洁净小烧杯中，加入超纯水（5.2）及少量硝酸（5.15）溶解。移入已清洗干净并称重的滴瓶（5.30）中，用超纯水（5.2）洗涤烧杯并移入滴瓶（5.30）中，稀释至近满。在天平（6.2）上称重（准确至0.1 mg），由所称取铀基准物质和溶液的质量计算溶液中^{235}U和^{238}U的浓度。

A.2.2.3 稀释剂中铀、铅浓度的标定

用天平（6.2）按不同混合比例，分别称取适量的铅（A.2.2.1）和铀（A.2.2.2）标准溶液以及混合稀释剂溶液（A.1）（准确至0.01 mg）于烧杯中，混合均匀，在电热板（6.8）上加热蒸干，按7.6的程序进行铀、铅同位素比值的测定。至少制备六份不同比例的混合溶液并进行测定。同时各取六份铅（A.2.2.1）和铀（A.2.2.2）标准溶液，分别以同样的分析程序测定铅和铀的同位素比值。

A.2.2.4 稀释剂中 ^{233}U 浓度的计算

按下式计算稀释剂中^{233}U浓度。

$$c_{233sp}=\frac{c_{238sa}m_{238sa}R_{(3/8)sa}}{m_{233sp}\left(1-R_{(8/3)sp}R_{(3/8)sa}\right)} \quad \cdots\cdots (A.1)$$

式中：

c_{238sa} ———铀标准溶液中^{233}U的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

m_{238sa} ———铀标准溶液的质量，单位为克（g）；

$R_{(3/8)sa}$ ———混合试样中$^{233}U/^{238}U$比值；

m_{233sp} ———混合试样中加入铀稀释剂的质量，单位为克（g）。

A.2.2.5 稀释剂中 ^{205}Pb 浓度的计算

按下式计算稀释剂中^{205}Pb浓度。

$$c_{205sp}=\frac{c_{206sa}m_{206sa}R_{(5/6)sa}}{m_{205sp}\left(1-R_{(6/5)sp}R_{(5/6)sa}\right)} \quad \text{(A.2)}$$

式中：

c_{206sa} ———铅标准溶液中^{206}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

m_{206sa} ———铅标准溶液的质量，单位为克（g）；

$R_{(5/6)sa}$ ———混合试样中$^{205}Pb/^{206}Pb$比值；

m_{205sp} ———混合试样中加入铅稀释剂的质量，单位为克（g）；

$R_{(6/5)sp}$ ———稀释剂中$^{206}Pb/^{205}Pb$比值。

利用稀释剂中^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb、^{204}Pb之间的同位素比值分别计算稀释剂中^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb、^{204}Pb同位素的浓度。

$$c_{206sp}=c_{205sp}R_{(6/5)sp} \quad \text{(A.3)}$$

式中：

c_{206sp} ———稀释剂中^{206}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）。

$$c_{207sp}=c_{205sp}R_{(7/5)sp} \quad \text{(A.4)}$$

式中：

c_{207sp} ———稀释剂中^{207}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

$R_{(7/5)sp}$ ———稀释剂中$^{207}Pb/^{205}Pb$比值。

$$c_{208sp}=c_{205sp}R_{(8/5)sp} \quad \text{(A.5)}$$

式中：

$c_{208\,sp}$ ———稀释剂中^{208}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

$R_{(8/5)sp}$ ———稀释剂中^{208}Pb/^{205}Pb比值。

$$c_{204\,sp} = c_{205\,sp} R_{(4/5)sp} \quad \text{(A.6)}$$

式中：

$c_{204\,sp}$ ———稀释剂中^{204}Pb的质量摩尔浓度，单位为摩尔每克（mol/g）；

$R_{(4/5)sp}$ ———稀释剂中^{204}Pb/^{205}Pb比值。

附 录 B
（资料性）
监控铀铅同位素测试常用标准物质

有关标准物质的证书值见表B.1。其中NBS 981、NBS 982、NBS 983用于监控铅同位素比值测定，铀-500和天然铀用于监控铀同位素比值测定。

表 B.1 常用铀铅同位素标准物质简表

标准物质	比值（$^{208}Pb/^{206}Pb$）	标准偏差（S_R）	比值（$^{207}Pb/^{206}Pb$）	标准偏差（S_R）	比值（$^{204}Pb/^{206}Pb$）	标准偏差（S_R）
NBS 981	2.168 40	± 0.000 80	0.914 64	± 0.000 33	0.059 042	± 0.000 037
NBS 982	1.000 16	± 0.000 36	0.467 07	± 0.000 20	0.027 219	± 0.000 027
NBS 983	0.013 619	± 0.000 024	0.071 201	± 0.000 040	0.000 371	± 0.000 020
U-500	比值（$^{238}U/^{235}U$）			1.000 3		
天然铀				137.88		