ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.6—202X
代替 DZ/T 0184.5-1997

地质样品同位素分析方法 第6部分:脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 6: Rubidium-strontium dating of vein quartz—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 3
7 分析步骤 4
7.1 石英单矿物样品要求 4
7.2 试样及预处理 4
7.3 器皿清洗 4
7.4 试样分解 4
7.5 分离和纯化 4
7.6 铷、锶同位素组成质谱分析 5
8 分析结果的计算和表述 6
8.1 铷含量的计算 6
8.2 锶含量的计算 6
8.3 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的计算 7
8.4 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值的计算 8
8.5 等时线年龄计算 8
8.6 分析结果的表述 8
9 精密度 8
9.1 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 精密度 8
9.2 铷、锶含量精密度 8
10 质量保证与控制 9
附　录　A　（规范性）　发射剂的配制 10
附　录　B　（资料性）　分析质量监控 11

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6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 0184.5-1997《同位素地质样品分析方法 第 5 部分：石英单矿物及其中热液流体包裹体的铷锶同位素地质年龄测定》，与 DZ/T 0184.5-1997 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 文件名称改为“地质样品同位素分析方法 第 6 部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法”；

b）增加了“前言”、“引言”、“警示”、“规范性引用文件”、“术语和定义”（见前言、引言、警示、第 2 章、第 3 章）；

c) 将“主题内容与适用范围”改为“范围”（见第 1 章，1997 年版的第 1 章）；

d) 更改了“方法原理”的规定（见第 4 章、1997 年版的第 2 章）；

e) 删除了“方法提要”（见 1997 年版的第 3 章）；

f) 增加了一般性警示内容（见 5.2）、测年样品应满足的要求（见 7.1）、$^{87}Rb/^{86}Sr$ 计算方法及公式（见 8.4）；

g) 删除了“Rb-Sr 同位素模式年龄及计算”和“年龄结果的不确定度”（见 1997 年版的 7.4.1）；

h) 更改了“等时线年龄计算公式”（见 8.5，1997 年版的 7.4.2）、“分析结果的表述”的规定（见 8.6，1997 年版的 7.5）；

i) 增加了“等时线年龄计算要求”、“质量保证和控制”的规定（见 8.5、10）；

j) 更改了“发射剂配置方法”（见附录A，1997年版的附录A）。

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：中国地质调查局武汉地质调查中心。

本文件主要起草人：刘重芃、杨红梅、张利国、段瑞春、李华芹、梅玉萍、张自超。

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 0184.5-1997。

——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^{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。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集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。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集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6部分，根据同位素稀释法，采用热电离质谱仪，测定石英单矿物的Rb-Sr同位素组成，获得Rb-Sr等时线年龄。该方法具有可溯源性。本次修订，除了注重表述规范外，重点对$^{87}Rb/^{86}Sr$计算方法、等时线年龄计算要求、质量保证和控制、发射剂的配置等内容进行了修改、补充与完善。

地质样品同位素分析方法
第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法

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法测定脉石英铷-锶体系同位素地质年龄的方法。

本文件适用于石英单矿物铷锶同位素年龄的热电离质谱法测定；适用于铷、锶含量高于0.01 μg/g的石英单矿物样品的测定。

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。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

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

热爆法去除石英单矿物中的次生包裹体后，加入适量稀释剂对石英试样进行酸溶，通过阳离子树脂交换分离法分离、纯化铷和锶；用热电离质谱仪分别测定Rb、Sr同位素组成，采用同位素稀释法公式计算样品中Rb、Sr含量、$^{87}Rb/^{86}Sr$和$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，再根据放射性衰变方程计算由一组样品拟合的等时线年龄，即石英矿物形成以来的年龄。

5 试剂和材料

5.1 盐酸，ρ(HCl)=1.19 g/mL，优级纯。

5.2 氢氟酸，ρ(HF)=1.15 g/mL，优级纯。警示——氢氟酸具有极强的腐蚀性，如吸入蒸汽或接触皮肤会造成难以治愈的灼伤，需小心操作！

5.3 高氯酸，$\rho(HClO_4)$=1.67 g/mL，优级纯。警示——高氯酸具强腐蚀性、强刺激性，可致人体灼伤，需小心操作！

5.4 硝酸，$\rho(HNO_3)$=1.42 g/mL，优级纯。

5.5 氨水，$\rho(NH_3•H_2O)$=0.90 g/mL，优级纯。

5.6 磷酸，$\rho(H_3PO_4)$ =1.67 g/mL，优级纯。

5.7 无水乙醇，$\rho(C_2H_6O)$=0.790 g/mL，分析纯。

5.8 丙酮，$\rho(CH_3COCH_3)$=0.784 g/mL，优级纯。

5.9 超纯水(H_2O)，25℃时电阻率大于 18 MΩ.cm。

5.10 盐酸溶液(1+1)，优级纯。

将 500 mL 盐酸(5.1)缓慢倒入 500 mL 超纯水(5.9)中。

5.11 硝酸溶液(1+1)，优级纯。

将 500 mL 硝酸(5.4)缓慢倒入 500 mL 超纯水(5.9)中。

5.12 王水，优级纯。

将 500mL 硝酸(5.11)缓慢倒入 1 500 mL 盐酸(5.10)中。

5.13 高纯盐酸，由 5.1 经亚沸蒸馏器二次蒸馏纯化制备。

5.14 高纯氢氟酸，由 5.2 经亚沸蒸馏器二次蒸馏纯化制备。

5.15 高纯高氯酸，由 5.3 经减压亚沸蒸馏器纯化制备。

5.16 高纯硝酸，由 5.4 经亚沸蒸馏器二次蒸馏纯化制备。

5.17 高纯氨水，由 5.5 经亚沸蒸馏器二次蒸馏纯化制备。

5.18 高纯磷酸，由 5.6 经亚沸蒸馏器二次蒸馏纯化制备。

5.19 高纯盐酸溶液(1+1)。

将 500 mL 盐酸(5.13)缓慢倒入 500 mL 超纯水(5.9)中。

5.20 高纯硝酸溶液(1+1)。

将 500 mL 硝酸(5.16)缓慢倒入 500 mL 超纯水(5.9)中。

5.21 高纯盐酸溶液，c(HCL)=1 mol/L。

盐酸(5.13)按 GB/T 601 标定后，将适量盐酸(5.13)缓慢倒入少量超纯水(5.9)中，稀释至 1 L。

5.22 高纯盐酸溶液，c(HCL)=2.5 mol/L。

盐酸(5.13)按 GB/T 601 标定后，将适量盐酸(5.13)缓慢倒入少量超纯水(5.9)中，稀释至 1 L。

5.23 高纯硝酸溶液，$c(HNO_3)$=3.5 mol/L。

硝酸(5.16)按 GB/T 601 标定后，将适量硝酸(5.16)缓慢倒入少量超纯水(5.9)中，稀释至 1 L。

5.24 富集 ^{84}Sr 同位素的硝酸锶($Sr(NO_3)_2$)或碳酸锶($SrCO_3$)，固体。

5.25　富集 ^{85}Rb(或 ^{87}Rb)同位素的氯化铷(RbCl)，固体。

5.26　^{84}Sr+^{85}Rb(或 ^{87}Rb)混合稀释剂溶液。

5.27　强酸型阳离子交换树脂，AG50×8(200 目～400 目)或 Dower50×8(200 目～400 目)。

5.28　高纯石英离子交换柱，下部树脂床 $\varphi_{内}$=5.5 mm～6 mm，h=300 mm，上部盛液管 $\varphi_{内}$=25 mm，h=150 mm，总容积 V=30 mL。

5.29　聚四氟乙烯洗瓶，500 mL～1 000 mL。

5.30　聚四氟乙烯试剂滴瓶，30 mL。

5.31　聚四氟乙烯管形瓶，15 mL。

5.32　聚四氟乙烯烧杯，10 mL。

5.33　高纯石英烧杯，50 mL～200 mL。

5.34　金属铼带(纯度 99.999%)，规格 0.03 mm×0.8 mm×18 mm。

5.35　实验室用封口膜。

5.36　五氯化钽($TaCl_5$)，光谱纯。

5.37　NBS 987，碳酸锶($SrCO_3$)，标准物质。

5.38　SRM 607，钾长石，标准物质。

5.39　GBW 04411，钾长石，标准物质。

5.40　发射剂，配置方法见附录 A。

6　仪器设备

6.1　热电离质谱仪，分析精度优于 0.005%。

注：与分析方法的精密度不同，此处的“分析精度”表征质谱性能的一项技术参数，指单次测试中采集的多组数据间的一致程度。

6.2　分析天平，感量 0.01 mg。

6.3　水纯化系统，25 ℃制备纯化水电阻率 18 MΩ·cm 以上。

6.4　聚四氟乙烯亚沸蒸馏器，用于盐酸、硝酸、氢氟酸、氨水和磷酸的纯化。

6.5　高纯石英减压亚沸蒸馏器，用于高氯酸的纯化。

6.6　移液器，10 μL～50 μL。

6.7　移液器，10 mL。

6.8　净化工作柜（净化后空气中大于 0.5 μm 的尘埃含量少于 3.5 粒/L，即 100 级）。

6.9　灯丝焊接装置。

6.10 灯丝去气装置。

7 分析步骤

7.1 石英单矿物样品要求

石英矿物样品应具有地质意义上的代表性，必须满足等时线构成的三大条件：1)来源于一个同位素组成均一的源区，样品间具有相同的同位素初始比值；2)石英矿物的结晶（形成）年龄相同，或者在测定误差范围内可以认为是同时形成的；3)石英矿物形成后一直保持着同位素体系的封闭性，即没有发生母、子体的带出或带入。

7.2 试样及预处理

采集新鲜的岩石或矿石样品，用压缩空气和超纯水清除样品表面，干燥，然后破碎到毫米级，分选石英单矿物，研磨至 60 目～100 目。缩分至 10 g～15 g，双目镜下挑纯至纯度大于 99.5%。

将试样装入高纯石英烧杯(5.33)并置于不锈钢干燥箱内，于 120 ℃～180 ℃的温度下加热 2 h，冷却至室温后，加盐酸(5.19)浸泡，放在电热板上至微沸，倾倒盐酸，用超纯水(5.9)冲洗，再加入硝酸(5.20)浸泡，放在电热板上至微沸，倾倒硝酸，用超纯水(5.9)冲洗，加入超纯水(5.9)，放在超声波清洗机内处理 10 min～15 min，将水倒掉，用超纯水(5.9)冲洗，倒掉水液，加入丙酮(5.8)，再次用超声波处理 10 min～15 min，倾除丙酮，超纯水(5.9)清洗后在净化工作柜(6.8)的电热板上烤干，装瓶备用。

从一组石英单矿物样品中挑选 5 件～8 件 Rb/Sr 比值有一定展布（差异）的样品作为试样进行测定，或通过物理方法（如不同比重、粒度等）从同一个单矿物中分选 5 件～8 件组份进行测定。一组石英单矿物测年样品应不少于 5 件。

7.3 器皿清洗

高纯石英器皿均用优级纯盐酸(5.10)在微沸下浸煮24 h，超纯水(5.9)洗涤后，用超纯水(5.9)在微沸下浸煮24 h，再分别用盐酸(5.10)和超纯水(5.9)浸煮一遍，超纯水(5.9)淋洗后，在净化工作柜(6.8)内的电热板上烤干备用；聚四氟乙烯器皿均用王水(5.12)在微沸下浸煮24 h，超纯水(5.9)洗涤后，在优级纯硝酸(5.11)中微沸下浸煮24 h，超纯水(5.9)洗涤后，用超纯水(5.9)在微沸下浸煮24 h，用超纯水(5.9)淋洗，在净化工作柜(6.8)内的电热板上烤干备用。

7.4 试样分解

用分析天平(6.2)称取适量试样(精确至 0.01 mg)，置于聚四氟乙烯管形瓶(5.31)中，用超纯水(5.9)润湿，依次加入适量(精确至 0.01 mg) ^{84}Sr+^{85}Rb (或 ^{87}Rb)混合稀释剂(5.26)、5 mL～6 mL 氢氟酸(5.14)，1～2 滴高氯酸(5.15)，拧紧瓶盖，放在净化工作柜(6.8)内的电热板上温热(60 ℃)0.5 h，升温至 120 ℃加热至样品完全分解，将管形瓶打开，蒸干，然后升温至 180 ℃，赶尽过量的氟和高氯酸，用盐酸(5.19)淋洗器壁，再次蒸干。用 1 mL 盐酸(5.21)溶解试样，冷却至室温。

7.5 分离和纯化

7.5.1 离子交换柱的准备

首次使用时，将 2 g 阳离子交换树脂(5.27)盛入烧杯(5.33)中，用无水乙醇(5.7)浸泡，倾倒出乙醇，用超纯水(5.9)清洗，然后用盐酸(5.10)浸泡，倾倒出盐酸后，再用超纯水(5.9)清洗，最后转移入已依次用盐酸(5.10)和超纯水(5.9)洗净的高纯石英离子交换柱(5.28)中，用盐酸(5.19)充满交换柱，并让其流干，用超纯水(5.9) 15 mL 淋洗，重复洗柱二遍，最后用 10 mL 盐酸(5.21)平衡交换柱。

连续使用时，先用盐酸(5.19)充满交换柱，流干后用 10 mL～15 mL 超纯水(5.9)淋洗，重复 2～3 遍，最后用 10 mL 盐酸(5.21)平衡交换柱。

7.5.2 分离

将试样溶解液缓慢转入阳离子树脂交换柱(5.28)，用 1 mL 盐酸(5.21)清洗溶样器皿，并转入离子交换柱，待溶液刚流干，加入 14 mL 盐酸(5.21)淋洗以解吸和分离 Li、Na、K、Al、Fe 等离子，流干后继续用 6 mL 盐酸(5.21)解吸 Rb，用聚四氟乙烯烧杯(5.32)收集解吸液。然后用 6 mL 盐酸(5.22)淋洗以解吸和分离 Mg、Ca 以及残留的 Al、Fe 等离子，流干后，继续用 6 mL 盐酸(5.22)解吸 Sr，用聚四氟乙烯烧杯(5.32)收集解吸液。铷和锶的解吸液在 120 ℃的电热板上蒸干，用 1 mL 盐酸(5.21)溶解，冷却至室温，准备第二次交换。交换前按 7.5.1 步骤将离子交换柱再生和平衡。

7.5.3 纯化

按 7.5.2.步骤对分离的铷和锶组分进行纯化。收集第一次解吸液的聚四氟乙烯烧杯(5.32)倒满盐酸(5.19)后在电热板上(120 ℃)加热 30 min，再用超纯水(5.9)淋洗三次，在电热板上烤干后用于收集第二次纯化的解吸液。第二次解吸液在 120 ℃的电热板上蒸干，用封口膜(5.35)封盖，待做质谱分析。

7.6 铷、锶同位素组成质谱分析

7.6.1 离子源灯丝铼带的预处理

铼带(5.34)在使用前先用无水乙醇(5.7)拭洗，用灯丝焊接装置(6.9)点焊在质谱计离子源的灯丝插件上，在灯丝去气装置(6.10)内于真空中通电流预烧(1 800 ℃) 10 min～30 min。

7.6.2 装样

用移液器(6.6)取一小滴发射剂(5.40)涂在已预烧好的铼带中央，给铼带通电流低温烤干；用微量取样器(6.6)取一滴超纯水(5.9)溶解试样，全部收集溶液并点加到烤干的发射剂上，继续低温加热铼带，试样烤干后，用微量取样器(6.6)再取一小滴发射剂(5.40)加到样品上（分析铷时另外单独装样，不加发射剂），继续烤干，至冒完白烟，然后加大电流使铼带显暗红色为止。将涂有试样的铼带和预烧好的空带配对分别装在离子源的“蒸发”和“电离”带位置上，装上屏蔽罩，并将离子源装入质谱仪(6.1)中。

7.6.3 质谱分析

待质谱仪(6.1)离子源的真空优于 $n\times10^{-5}$ Pa 后，打开通往分析管道的隔离阀，分别给电离带和蒸发带灯丝加上电流，缓慢升温，注意在灯丝加热过程中样品的排气和真空下降的情况，以免破坏真空。当电离带电流达到 2 A 以上，蒸发带电流达到 1.5 A 左右，灯丝温度达到 1 000 ℃～1 200 ℃时，注意在质量数 88～84 的范围内寻找 Sr 的离子流，并小心调节蒸发带上的电流，使 Sr 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 Sr 同位素分析。

质谱仪分析采用多接收杯同时接收离子源信号，采集 ^{88}Sr、^{87}Sr、^{86}Sr、^{85}Rb 和 ^{84}Sr 离子流。注意监测 $^{85}Rb/^{86}Sr$ 比值 ，当其降低至 10^{-4} 量级时，开始记录数据（$^{85}Rb/^{86}Sr$ 比值大于 10^{-4} 时，表明试样中的 ^{87}Rb 对 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值存在明显干扰，应在较低温度下使 Rb 先行蒸发，然后升温测量 Sr 同位素比值）。每个样品分析采集 4～10 组数据，每组数据由 10 次扫描数据的平均值求得，由 4～10 组数据计算样品 Sr 同位素比值的平均值及其标准偏差。

铷的质谱分析程序与锶类似，采集离子流的温度低于 1 000 ℃（电离带电流达到 1.5 A 以上，蒸发带电流愈低愈好），接收 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 的离子。并由计算机给出 $^{85}Rb/^{87}Rb$ 比值。由 4～10 组数据计算其平均值及其标准偏差。

7.6.4 铷、锶同位素组成测定

7.6.4.1 同位素稀释法铷、锶同位素组成的测定

测定加有稀释剂的试样中 $^{84}Sr/^{86}Sr$，$^{87}Sr/^{86}Sr$，$^{88}Sr/^{86}Sr$ 比值，由同位素稀释法公式计算样品中锶的含量与 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。

测定加有稀释剂的试样中 $^{85}Rb/^{87}Rb$ 比值，由同位素稀释法公式计算样品中铷的含量。

7.6.4.2 锶同位素比值的直接测定

只测定 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的试样，适量称重，不加稀释剂，试样经相同流程分解、分离和纯化后，测定试样中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，经分馏效应校正后，直接得出试样中的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。

8 分析结果的计算和表述

8.1 铷含量的计算

$$w_{sa}=\frac{R_{sp}-R_m}{R_m-R_{sa}}\times\frac{C_{sp}^{87}\times m_{sp}}{m_{sa}}\times\frac{M_{sa}}{Ab_{sa}^{87}} \quad (1)$$

式中：

w_{sa} —— 试样中铷的质量分数，单位为微克每克(μg/g)；

R_m —— 试样和稀释剂混合物中的$^{85}Rb/^{87}Rb$比值；

R_{sp} —— 稀释剂中$^{85}Rb/^{87}Rb$比值；

R_{sa} —— 试样中$^{85}Rb/^{87}Rb$比值；

C_{sp}^{87} —— 稀释剂中^{87}Rb的浓度，单位为微摩尔/克(μmol/g)；

m_{sp} —— 称取的稀释剂的质量，单位为克(g)；

m_{sa} —— 称取的试样的质量，单位为克(g)；

Ab_{sa}^{87} —— 普通铷中^{87}Rb的丰度（原子百分数）；

M_{sa} —— 普通铷的相对原子质量。

当平行空白试验的铷本底超过试样中铷含量的1%时，应对试样中的铷含量进行空白校正、校正公式为：

$$w_{sa}(\%)=w_c\times\left(100-\frac{m_b}{w_c\times m_{sa}\times 1000}\right) \quad (2)$$

式中：

w_{sa} —— 经过空白校正后样品中铷的质量分数，单位为微克每克(μg/g)；

w_c —— 试样中铷的质量分数测定值，单位为微克每克(μg/g)；

m_b —— 流程空白的总铷量，单位为纳克(ng)；

m_{sa} —— 称取的试样的质量，单位为克(g)。

8.2 锶含量的计算

$$w_{sa}=\frac{R_{sp}-R_m}{R_m-R_{sa}}\times\frac{C_{sp}^{86}\times m_{sp}}{m_{sa}}\times\frac{M_{sa}}{Ab_{sa}^{86}} \quad (3)$$

式中：

w_{sa} —— 试样中锶的质量分数，单位为微克每克(μg/g)；

R_m —— 试样和稀释剂混合物中的$^{84}Sr/^{86}Sr$比值；

R_{sp} —— 稀释剂中$^{84}Sr/^{86}Sr$比值；

R_{sa}—— 试样中$^{84}Sr/^{86}Sr$比值；

C_{sp}^{86} —— 稀释剂中 ^{86}Sr 的浓度，单位为微摩尔每克(μmol/g)；

m_{sp}—— 称取的稀释剂的质量，单位为克(g)；

m_{sa}—— 称取的试样的质量，单位为克(g)；

Ab_{sa}^{86}—— 试样中 ^{86}Sr 的丰度（原子百分数）；

M_{sa}—— 试样中锶的相对原子质量。

当平行空白试验的锶本底超过试样中锶含量的 1%时，应对试样中的锶含量进行空白校正。校正公式为：

$$w_{sa}(\%) = w_c \times \left(100 - \frac{m_b}{w_c \times m_{sa} \times 1000}\right) \quad (4)$$

式中：

w_{sa}—— 经过空白校正后样品中锶的质量分数，单位为微克每克(μg/g)；

w_c—— 试样中锶的质量分数测定值，单位为微克每克(μg/g)；

m_b—— 流程空白的总锶量，单位为纳克(ng)；

m_{sa}—— 称取的试样的质量，单位为克(g)。

8.3 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的计算

8.3.1 同位素稀释法测定结果计算

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{sa} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_N + \frac{\left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_N - \left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_{sp}}{\left[\left(^{84}Sr/^{86}Sr\right)_N - \left(^{84}Sr/^{86}Sr\right)_{sp}\right] / \left[\left(^{84}Sr/^{86}Sr\right)_c - \left(^{84}Sr/^{86}Sr\right)_N\right]} \quad (5)$$

式中：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_N = \frac{\left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_m \times \left[\left(^{88}Sr/^{86}Sr\right)_m + \left(^{88}Sr/^{86}Sr\right)_N\right]}{2 \times \left(^{88}Sr/^{86}Sr\right)_m} \quad (6)$$

式中：

下角标 sp，c，m，N—— 分别代表稀释剂、普通锶和试样中的测定值和经过分馏效应校正后的正常化值；

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{sa}$—— 试样中的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。

由于空白中的锶是现代普通锶，它对试样中的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值会产生干扰，因此亦应予以校正。计算公式为：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{sa} = \frac{C_{87m} \times m_{sa} - m_b \times Ab_c^{87} \times 10^{-3}}{C_{86m} \times m_{sa} - m_b \times Ab_c^{86} \times 10^{-3}} \quad (7)$$

式中：

C_{86m}，C_{87m}—— 分别为试样中 ^{86}Sr 和 ^{87}Sr 的测定值，单位为微摩尔每克(μmol/g)；

Ab_c^{86}，Ab_c^{87} —— 分别为现代普通锶中 ^{86}Sr 和 ^{87}Sr 的丰度（原子百分数）；

m_b—— 空白中的锶含量，单位为纳克(ng)；

m_{sa}—— 称取的试样的质量，单位为克(g)。

8.3.2 不加稀释剂直接测定结果的计算

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{sa} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_m \times \frac{2 \times \left(^{88}Sr/^{86}Sr\right)_m^{-1}}{\left(^{88}Sr/^{86}Sr\right)_m^{-1} + 0.1194} \quad (8)$$

式中：

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_m$，$(^{88}Sr/^{86}Sr)_m$—— 分别为 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 $^{88}Sr/^{86}Sr$ 的测定值；

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{sa}$—— 经过分馏校正后试样中的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。

8.4 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值的计算

$$\left(\frac{^{87}\mathrm{Rb}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_{sa}=\frac{w_{\mathrm{Rb}}/M_{\mathrm{Rb}}\times Ab_{sa}^{87}}{w_{\mathrm{Sr}}/M_{\mathrm{Sr}}\times Ab_{sa}^{86}} \quad (9)$$

式中：

$(^{87}Rb/^{86}Sr)_{sa}$ —— 试样中的 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值；

w_{Rb} —— 试样中的铷含量，单位为微克每克(μg/g)；

w_{Sr} —— 试样中的锶含量，单位为微克每克(μg/g)；

M_{Rb} —— 普通铷的相对原子质量；

M_{Sr} —— 试样中锶的相对原子质量；

Ab_{sa}^{87} —— 普通铷中 ^{87}Rb 的丰度（原子百分数）；

Ab_{sa}^{86} —— 试样中 ^{86}Sr 的丰度（原子百分数）。

8.5 等时线年龄计算

对一组同时同源的样品所测得的 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，根据

$$\left(\frac{^{87}\mathrm{Sr}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_{p}=\left(\frac{^{87}\mathrm{Sr}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_{i}+\frac{^{87}\mathrm{Rb}}{^{86}\mathrm{Sr}}\times\left(e^{\lambda t}-1\right) \quad (10)$$

用最小二乘法拟合最佳直线（即等时线），计算等时线年龄及其标准偏差和初始$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。等时线年龄采用专用软件进行双误差计算，其中横、纵坐标误差取值根据实验室评定的分析误差给出。

式中：

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{i}$ —— 试样在形成时所含的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的初始比值；

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{p}$ —— 试样中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的现代比值；

$^{87}Rb/^{86}Sr$ —— 试样中 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 的现代比值；

e —— 自然对数的底；

λ —— ^{87}Rb 衰变成 ^{87}Sr 的衰变常数，采用 $1.42\times10^{-11}\ a^{-1}$；

t —— 所测试样的年龄，单位为年(a)。

8.6 分析结果的表述

分析结果包括试样中铷、锶的含量(μg/g)，$^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值和最后的年龄结果。其中铷、锶的含量，$^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值保留四位有效数字，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值和计算得到的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 初始比值至少保留五位有效数字，其测试误差按 2 倍标准误差$2\sigma=2\sqrt{\sum(x_i-\bar{x})^2/[n(n-1)]}$给出（其中 σ 表示标准误差，$x_i$表示每组测试值，$\bar{x}$表示 n组测试平均值，n表示测试组数），年龄结果以 t 表示，单位取 Ma，通常保留四位有效数字，当等时线年龄结果<10^3 Ma 时，保留三位有效数字。

9 精密度

9.1 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 精密度

本方法对 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的测定，在测定数据不少于 6 组、并满足最佳稀释度范围要求的情况下，以标准误差表示的测定精密度优于 0.03%。

9.2 铷、锶含量精密度

本方法对铷、锶含量在10^{-8} g/g～10^{-6} g/g的样品，其铷、锶含量测定的误差允许限为±(1～5)%。

10 质量保证与控制

每批样品应插入标准物质进行全流程控制，标准物质及控制样应按照头、中、尾分布在每批试样中，测定结果应满足 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》的规定要求。

每批样品按不少于 10%的比例进行流程空白分析，Rb、Sr 流程空白分析结果应满足 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》的规定要求。当流程空白达到试样中相应元素含量的 1%以上时，在计算测定结果时应对每个试样进行空白校正。

附 录 A
（规范性）
发射剂的配制

称取2 g光谱纯五氯化钽$TaC1_5$(5.36)于清洗干净的石英烧杯(5.33)中，加入30 ml超纯水(5.9)，$TaC1_5$与水反应生成白色沉淀Ta_2O_5，再依次加入1 mL～2 mL氢氟酸(5.14)、1 mL～2 mL磷酸(5.18) 和20 mL硝酸(5.16)，静候2～3小时，使白色沉淀完全溶解，最后加入50 mL超纯水(5.9)混合均匀，配置成100 mL发射剂。如果五氯化钽纯度不够，可以将五氯化钽溶解在氢氟酸(5.14)中，加入氨水(5.17)将Ta沉淀下来，离心分离，弃去溶液，沉淀用高纯盐酸(5.19)洗涤5～10次，最后用超纯水(5.9)洗涤，然后取2 g Ta溶解于上述混合酸中即成。配制好的发射剂用清洗干净的聚四氟乙烯塑料滴瓶(5.30)储存待用。

附 录 B
（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：地质样品同位素分析》执行。

有关标准物质的证书值列于表B.1。其中SRM 607、GBW 04411用于监控整个分析流程，NBS 987用于监控质谱分析过程。

表 B.1 常用 Rb、Sr 同位素标准物质一览表

标准物质	类型	Rb 含量(10^{-6}g/g)	Sr 含量(10^{-6}g/g)	$^{87}Sr/^{86}Sr\pm2\sigma$
SRM 607	钾长石	523.90±1.01	65.485±0.30	1.20039±0.00020
GBW 04411	钾长石	249.47±1.04	158.92±0.70	0.75999±0.00020
NBS 987	碳酸锶			0.71034±0.00026