ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.9—202X
代替 DZ/T 0184.8-1997

# 地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples — Part 9: Argon-argon dating and determination of argon isotopic composition — Furance-Noble Gas 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 ..... 2
7.1 样品的预处理 ..... 2
7.2 样品包装 ..... 2
7.3 样品照射 ..... 2
7.4 样品分装 ..... 2
7.5 熔样及质谱分析 ..... 2
8 分析结果的计算和表述 ..... 3
8.1 氩同位素离子流随时间线性变化的校正 ..... 3
8.2 $^{37}Ar$ 的衰变校正 ..... 4
8.3 钙干扰同位素校正因子 ..... 4
8.4 钾干扰同位素校正因子 ..... 4
8.5 样品的氩同位素比值 R 的计算 ..... 4
8.6 放射成因氩占 $^{40}Ar$ 总量的百分比的估算 ..... 5
8.7 照射参数 J 值的计算及其随位置变化的校正 ..... 5
8.8 年龄的计算和表述 ..... 5
9 精密度 ..... 7
10 质量保证与控制 ..... 7
附　录　A　（资料性）　分析质量监控 ..... 8

# 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9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 0184.8—1997《同位素地质样品分析方法 第 8 部分：$^{40}Ar$-$^{39}Ar$ 同位素地质年龄及氩同位素比值测定》，与 DZ/T 0184.8—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”、“引言”和“警示”（见前言、引言、警示）；
b) 将“主题内容和适用范围”改为“范围”，更改了其适用范围（见第1章，1997年版的第1章）；
c) 增加了“规范性引用文件”（见第2章）、“术语和定义”（见第3章）；
d) 更改了“方法原理”（见第4章，1997年版的第3章）；
e) 删除了“方法提要”（见1997年版的第3章）；
f) 更改了“试剂和材料”的有关内容和顺序（见第5章，1997年版的第4章），增加了部分试剂的警示（见5.3）；
g) 更改了“仪器设备”（见第6章，1997年版的第5章）；
h) 更改了“样品的预处理”（见7.1，1997年版的6.1）、“样品包装”（见7.2，1997年版的6.2）、“样品照射”（见7.3，1997年版的6.3）、“样品分装”（见7.4，1997年版的6.4）、“熔样及质谱分析”（见7.5，1997年版的6.5）的规定；
i) 更改了“分析结果的计算和表述” （见第8章，1997年版的第7章）；
j) 增加了质量保证和控制（见第10章）；
k) 更改了“附录A” （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：谭娟娟、富云莲、杨红梅、段瑞春。

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 0184.8—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9部分，采用熔炉与惰性气体质谱仪联用技术，实现样品氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定。该部分与其他传统定年方法相比具有显著优势，样品用量少、分析精度高，免去了预处理引入的人工误差，提供了方便、稳定、可靠的分析方法，能满足不同类型样品的测试要求，其具有可溯源性。本次修订除注重所有表述规范外，重点修改了氩同位素比值和表面年龄的计算，增加了放射成因氩所占百分比的估算、测定结果的表述、质量保证和控制。

# 地质样品同位素分析方法
# 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

警示——使用本文件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

本文件规定了地质样品氩-氩同位素年龄及氩同位素比值的熔炉法测定方法。

本文件适用于岩石和含钾矿物的氩-氩同位素年龄测定。本文件不适用于钾含量低于 0.1 wt.%的样品。

## 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

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

将天然岩石或含钾矿物在核反应堆中用快中子照射，使样品中的$^{39}K$反应生成$^{39}Ar$。照射后的样品置于超高真空析氩系统的熔炉中加热熔融，释放出的气体经纯化后进入惰性气体质谱仪，测定氩同位素的组成，再根据放射性衰变定律计算样品形成封闭体系以来的时间，得到氩-氩同位素年龄。

## 5 试剂和材料

5.1 氟化钙，光谱纯。

5.2 硫酸钾，优质纯。

5.3 铝箔，纯度 99%

5.4 标准物质，GBW 04439。

5.5 镉皮，厚 0.5 mm。

5.6 液氮，纯度 99%。警示——液氮具有极低的温度，如接触皮肤易造成冻伤，需小心操作！

5.7　活性炭，分析纯。

## 6　仪器设备

6.1　惰性气体质谱仪，分析精度优于 0.005%，静态真空优于 $1\times10^{-8}$ Pa。

6.2　析氩系统，包括进样仓、熔炉和带冷指的纯化系统，与惰性气体质谱仪联机使用。

6.3　装样筒，一般为直径约 5 mm、高约 40 mm 的圆柱形，可用石英或铝箔制作。

6.4　样品罐，一般为不高于 45 mm、直径小于 37 mm 的可密闭的容器，可用石英瓶或金属罐。

6.5　恒温干燥箱，25 ℃～200 ℃可调。

6.6　γ 计量仪。

6.7　铅手套箱，可用铅板或铅玻璃等防护材料制成，用于样品分装。

6.8　放射防护服，包括铅帽、铅围脖、铅眼镜、铅围裙、铅橡皮手套。

## 7　分析步骤

### 7.1　样品的预处理

样品经破碎后挑选0.25 mm～0.5 mm粒级的含钾岩石或单矿物。用去离子水清洗后，在恒温干燥箱（6.5）中烘干后封存备用。

### 7.2　样品包装

称取一定质量（多于4 mg）的样品和标准物质，分别用铝箔（5.3）包成圆饼状小包，标记后依次放入装样筒（6.3）内，每支筒中至少装两包标准物质（5.4），准确测量样品和标准物质的位置并记录，再将装样筒竖直地装入样品罐（6.4）中密封。

### 7.3　样品照射

在样品罐（6.4）外包一层镉皮（5.5），在核反应堆中用快中子照射12 h～48 h。照射过程中样品罐每分钟旋转两次以减少照射样品的中子通量的径向变化梯度影响。快中子总通量大于$1.0\times10^{13}$ n/cm$^2$·s。

样品照射后经冷却3个月后，用γ计量仪（6.6）测得样品罐外表面剂量小于$8\times10^{-12}$ C/g·s时，可进行下一步分装。

### 7.4　样品分装

在铅手套箱（6.7）中打开样品罐（6.4），从装样筒（6.3）中取出样品小包，装入析氩系统（6.2）的进样仓中。分装过程中工作人员必须穿放射防护服（6.8）。

### 7.5　熔样及质谱分析

#### 7.5.1　惰性气体质谱仪的真空及热本底

惰性气体质谱仪（6.1）系统的静态真空度应优于$1\times10^{-7}$ Pa，1 400 ℃时的静态热本底：$^{40}$Ar的量应低于$1\times10^{-14}$ mol，$^{36}$Ar的量应低于$1\times10^{-16}$ mol。

### 7.5.2 钙盐的干扰同位素组成测定

样品中的钙在快中子照射时会诱发产生氩同位素，将干扰氩-氩年龄测定结果，须测定钙经照射后产生的氩同位素组成来进行校正。

将约50 mg氟化钙（5.1）与样品一起照射，把被照射过的氟化钙投入熔炉内，升温至1 200 ℃，样品释放的气体经纯化后，用液氮（5.6）冷冻的冷指收集，冷指中装有活性炭（5.7），再用惰性气体质谱仪（6.1）测定钙干扰同位素的组成。

### 7.5.3 钾盐的干扰同位素组成测定

样品中的钾在慢中子照射时会诱发产生氩同位素，将干扰氩-氩年龄测定结果，须测定钾经照射后产生的氩同位素组成来进行校正。

将约50 mg硫酸钾（5.2）与样品一起照射，把被照射过的硫酸钾投入熔炉内，升温至1 200 ℃，样品释放的气体经纯化后，用液氮（5.6）冷冻的冷指收集，冷指中装有活性炭（5.7），再用惰性气体质谱仪（6.1）测定钾干扰同位素的组成。

### 7.5.4 样品的全熔加热

样品经析氩系统（6.2）的进样仓投入熔炉中，加热至400 ℃～600 ℃去气至少30 min后，升温至1 400 ℃并保持10 min以上，熔融释放出的气体在析氩系统（6.2）中纯化后，用惰性气体质谱仪（6.1）测定氩同位素组成来计算年龄。若样品为钾盐或钙盐，则测定结果分别用于计算钾或钙的干扰同位素校正因子。若样品为标准物质，则测定结果用于计算照射参数*J*值。

### 7.5.5 样品的阶段升温

样品经析氩系统（6.2）的进样仓投入熔炉中，加热至400 ℃～600 ℃去气至少30 min后，可开始对熔炉中的样品进行阶段升温。

升温过程一般可分为6～15个阶段，在每一个温度阶段保持至少10 min。该温度阶段产生的样品气体在析氩系统（6.2）中纯化后，用惰性气体质谱仪（6.1）测定其氩同位素组成。

每一个温度阶段测定结束后，对惰性气体质谱仪（6.1）和析氩系统（6.2）中的纯化系统抽气一段时间，再升温进行下一阶段的实验。当某阶段的气量较大或杂质较多时，要给纯化系统的管道加热去气，待管道冷却至室温后再进行下一阶段的实验。

### 7.5.6 氩同位素的质谱分析

当惰性气体质谱仪（6.1）的真空度优于$1\times10^{-7}$ Pa时，使质谱仪处于静态，将样品气体从纯化系统通入质谱仪进行分析。根据离子流强度选用适当的程序，分析时采用计算机控制跳峰或多接收扫描，启动测量程序，进行氩同位素组成分析。

每个样品在某一温度阶段采集15组以上数据，由数据计算样品氩同位素组成的曲线零点回归值及其标准偏差。

## 8 分析结果的计算和表述

### 8.1 氩同位素离子流随时间线性变化的校正

纯化后的样品气体进入惰性气体质谱仪（5.1）时开始计时（$t$=0），氩同位素离子流的强度随时间衰减。根据监测的$^{40}$Ar、$^{39}$Ar、$^{37}$Ar、$^{36}$Ar的离子流强度与其对应的时间，用最小二乘法求得$t$=0时$^{40}$Ar、$^{39}$Ar、$^{37}$Ar和$^{36}$Ar的离子流强度及对应的比值。

## 8.2 $^{37}$Ar 的衰变校正

$^{37}$Ar是放射性同位素，其半衰期为35.1天。经校正后反应堆中生成的初始$^{37}$Ar的含量为：

$$C_{37,0} = C_{37} \times e^{\lambda t_1} \times \lambda t_2 \times \left(1 - e^{-\lambda t_2}\right)^{-1} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$C_{37,0}$——经校正后的初始$^{37}$Ar的含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$C_{37}$——样品测得的$^{37}$Ar值的含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$\lambda$—— $^{37}$Ar的衰变常数，单位为每分钟（min$^{-1}$）（$\lambda$=1.37×10$^{-5}$）；

$t_1$——样品在反应堆中的照射时间，单位为分钟（min）；

$t_2$——从样品停止照射到进行质谱测定的时间，单位为分钟（min）。

## 8.3 钙干扰同位素校正因子

对经照射的氟化钙样品进行质谱分析（7.5.2），得到氩同位素$^{40}$Ar、$^{39}$Ar、$^{37}$Ar、$^{36}$Ar的组成。

钙干扰同位素校正因子可由下列两个公式求得：

$$G_2 = \frac{C_{36} - (C_{40}/G_1)}{C_{37,0}} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$G_4 = \frac{C_{39}}{C_{37}} \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

$C_{36}$——氟化钙样品测得的$^{36}$Ar含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$C_{37,0}$——氟化钙样品经校正后的初始$^{37}$Ar含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$C_{39}$——氟化钙样品测得的$^{39}$Ar含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$C_{40}$——氟化钙样品测得的$^{40}$Ar含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$G_1$——空气氩的$^{40}$Ar/$^{36}$Ar比值（$G_1$=295.5）；

$G_2$——由于钙引起的$^{37}$Ar干扰同位素校正因子；

$G_4$——由于钙引起的$^{39}$Ar干扰同位素校正因子。

## 8.4 钾干扰同位素校正因子

对经照射的硫酸钾样品进行质谱分析（6.5.3），得到氩同位素$^{40}$Ar、$^{39}$Ar、$^{37}$Ar、$^{36}$Ar的组成。

钾干扰同位素校正因子可由下列公式求得：

$$G_3 = \frac{C_{40} - G_1 \times C_{36}}{C_{39}} \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：

$C_{36}$——硫酸钾样品测得的$^{36}$Ar含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$C_{39}$——硫酸钾样品测得的 $^{39}$Ar 含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$C_{40}$——硫酸钾样品测得的 $^{40}$Ar 含量，单位为摩尔每克（mol/g）；

$G_1$——空气氩的$^{40}$Ar/$^{36}$Ar比值（$G_1$=295.5）；

$G_3$——钾干扰同位素校正因子。

## 8.5 样品的氩同位素比值 R 的计算

通过质谱分析测得样品气体的中$^{40}$Ar、$^{39}$Ar、$^{37}$Ar和$^{36}$Ar的含量，将$^{37}$Ar的含量校正后得到反应堆中生成的初始$^{37}$Ar的含量（8.2）。则样品的$^{40}$Ar/$^{39}$Ar比值可由以下公式计算：

$$R=\frac{R_{40}-G_1\times R_{36}+G_1\times G_2\times R_{37}-G_3+G_3\times G_4\times R_{37}}{1-G_4\times R_{37}} \quad (5)$$

式中：

$R$——经校正后样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值；

$R_{40}$——测得样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值；

$R_{37}$——样品经校正后的初始$^{37}Ar$含量与测得$^{39}Ar$含量的比值（$C_{37,0}/C_{39}$）；

$R_{36}$——测得样品的$^{36}Ar/^{39}Ar$比值；

$G_1$——空气氩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值（$G_1$=295.5）；

$G_2$——由于钙引起的$^{37}Ar$干扰同位素校正因子；

$G_3$——钾干扰同位素校正因子；

$G_4$——由于钙引起的$^{39}Ar$干扰同位素校正因子。

## 8.6 放射成因氩占 $^{40}Ar$ 总量的百分比的估算

通过质谱分析得到样品测得的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值和经计算校正后的比值$R$，可估算放射成因氩占$^{40}Ar$总量的百分比：

$$^{40}Ar^{*}=\frac{R_{40}}{R}\times 100\% \quad (6)$$

式中：

$^{40}Ar^{*}$——样品中放射成因氩占$^{40}Ar$的百分比，单位为百分号（%）；

$R_{40}$——测得样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值；

$R$——经校正后样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值；

## 8.7 照射参数 J 值的计算及其随位置变化的校正

标准物质的照射参数$J$值的计算公式为：

$$J=\frac{e^{\lambda_0 t}-1}{R} \quad (7)$$

式中：

$J$——照射参数

$e$——自然常数（$e$=2.718）；

$t$——样品的年龄，单位为年（a）；

$\lambda_0$——$^{40}K$ 的总衰变常数，单位为每年（$a^{-1}$）（$\lambda_0$=5.543×$10^{-10}$）；

$R$——经校正后样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值。

$J$ 值随样品在反应堆中的空间位置而变化。三维空间中水平方向位置相同而高度不同的样品，其对应的 $J$ 值随径向（高度）变化呈近似线性变化。可通过已知年龄的标准物质的 $J$ 值计算得出样品的 $J$ 值。如果在一个装样筒中放入了 5 个以上标准物质，也可采用二次线性曲线回归拟合计算 $J$ 值。

对待测样品采用对位置校正过的 $J$ 值，$J$ 值的相对误差不大于 2%。

## 8.8 年龄的计算和表述

### 8.8.1 表面年龄的计算

得到经校正后样品的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 比值 $R$ 和对应的照射参数 $J$ 值后，可通过以下公式计算样品的表面年龄：

$$t=\frac{1}{\lambda_0}ln(1+J\times R) \quad (8)$$

式中：

$R$——经校正后样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值；

$J$——经位置校正的照射参数；

$\lambda_0$——$^{40}K$ 的总衰变常数，单位为每年（$a^{-1}$）（$\lambda_0=5.543\times10^{-10}$）；

$t$——样品的表面年龄，单位为年（a）。

### 8.8.2 年龄谱的绘制

由样品在每个温度阶段得到的表面年龄及对应的$^{39}Ar$积累量可绘制氩-氩年龄谱。设升温阶段共分为N个阶段，第j个阶段测定的表面年龄为$t_j\pm\sigma_{tj}$，则有：

$$X_j=\frac{\sum_{i=1}^{j}N_i}{\sum_{i=1}^{N}N_i} \quad (9)$$

$$Y_j=t_j \quad (10)$$

式中：

$N$——阶段升温的总阶段数；

$N_j$——样品在第$j$个阶段的$^{39}Ar$的量，单位为摩尔（mol）；

$X_j$——样品在第$j$个阶段的$^{39}Ar$的累积百分数；

$t_j$——样品在第$j$阶段的表面年龄，单位为年（a）；

$\sigma_{tj}$——样品在第$j$阶段表面年龄的误差；

以 $X$，$Y$ 为坐标，在 $X_{j-1}$，$X_j$ 区间绘制：

$$Y_{j1}=t_j+\sigma_{tj}$$

$$Y_{j2}=t_j-\sigma_{tj}$$

可得到第j个阶段的年龄谱，为间隔为$2\sigma_{tj}$的两条平行线。以此类推绘制各温度阶段的谱线，各阶段谱线相邻两点以直线连接，可获得完整的年龄谱。

### 8.8.3 坪年龄的计算

参加坪年龄计算的数据一般可通过年龄谱图直观选择，也可以按照统计方法来判断。

设两相邻阶段的表面年龄及其误差为：$t_i$、$t_{i+1}$、$\sigma_i$、$\sigma_{i+1}$. 若要让两相邻阶段的表面年龄参与坪年龄的计算，则需满足以下公式：

$$|t_i-t_{i+1}|<1.96\times\sqrt{\sigma_i^2+\sigma_{i+1}^2} \quad (11)$$

式中：

$t_i$——样品在第$i$阶段的表面年龄，单位为年（a）；

$t_{i+1}$——样品在第（$i$+1）阶段的表面年龄，单位为年（a）；

$\sigma_i$——样品在第$i$阶段表面年龄的误差；

$\sigma_{i+1}$——样品在第（$i$+1）阶段表面年龄的误差。

原则上只有参加坪年龄计算的数据点，才能参加等时线年龄的计算。参加等时线拟合有效点数不少于5个。等时年龄计算时进行双误差处理。横纵坐标比值误差由质谱仪测定结果计算确定。

### 8.8.4 测定结果的表述

测定结果应包括：不同阶段的温度、样品在相应温度阶段时测得的氩同位素组成比值$^{36}Ar/^{39}Ar$、$^{37}Ar/^{39}Ar$、$^{40}Ar/^{39}Ar$和经校正后的氩同位素比值$R$、放射成因氩占$^{40}Ar$总量的百分比，$^{39}Ar$的量、$^{39}Ar$的累积百分数、该阶段的表面年龄和误差、样品的$J$值、坪年龄和误差。

氩同位素比值$^{36}Ar/^{39}Ar$的结果通常保留三位有效数字，$^{37}Ar/^{39}Ar$的结果通常保留一位有效数字，$^{40}Ar/^{39}Ar$和经校正后的氩同位素比值$R$通常保留五位有效数字。放射成因氩占$^{40}Ar$总量的百分比、$^{39}Ar$的量、$^{39}Ar$的累积百分数通常保留三位有效数字。样品的$J$值通常保留四位有效数字。

年龄结果以$t$表示，单位为百万年（Ma），通常保留三位有效数字。

## 9 精密度

当$^{40}Ar$和$^{39}Ar$的量大于$1\times10^{-11}$ mol时，本方法的单次测定精密度优于1%。

当$^{39}Ar$、$^{37}Ar$和$^{36}Ar$的量为$10^{-12}$ mol ～$10^{-13}$ mol数量级范围时，本方法的单次测定精密度优于5%。

当$^{37}Ar$和$^{36}Ar$的量小于$1\times10^{-13}$ mol时，本方法的单次测定精密度优于5%。

## 10 质量保证与控制

在测试样品前应检查质谱仪的工作条件、稳定性能，应用相应的标准物质（见附录 A）进行检查测定，符合仪器测量精度要求方可进行测试。

本规范中分析质量的监控参照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。

# 附 录 A
（资料性）
分析质量监控

有关标准物质的证书值列于表A.1，用于监控整个分析流程，氩同位素比值的检测采用光谱纯氩（大气氩）做标准。

表A.1 钾-氩体系同位素年龄测定常用标准物质

| 标准物质 | 类型 | K 质量分数（wt.%） | $^{40}Ar$ 含量（mol/g） | $^{40}Ar/^{36}Ar$ | 年龄±2σ（Ma） |
|---|---|---|---|---|---|
| 光谱纯氩 | | | | 295.5 | |
| GBW04439 | 黑云母 | 7.60 | $1.817\times10^{-9}$ | | 132.9±1.3 |