

$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法国际标准样 BSP-1 角闪石的测定

桑海清 王松山 胡世玲 裴 冀

(中国科学院地质研究所, 北京, 100029)

U. G. Cordani K. Kawashita

(巴西圣保罗大学地球科学院)

【摘要】利用 RGA-10 质谱计和析氢仪联合装置对 BSP-1 角闪石进行了 K-Ar 及 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年龄测定, 坪年龄为 $2054 \pm 2\text{Ma}$, 谱线平坦, $^{40}\text{Ar}^*$ 保存性很好, K/Ca 和 Cl/K 比值稳定; $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 等时年龄为 2053Ma , $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 初始值为 294.2, 与大气 Ar 丰度一致。国内外 13 个实验室参加了该角闪石 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的定值分析, 其结果为: $K = 0.725 \pm 0.003(\%)$, $^{40}\text{Ar}^* = 109.06 \pm 0.26(10^{-6}\text{cc-STP/g})$, 由此求出的 K-Ar 年龄为 $2060 \pm 8\text{Ma}$, 与坪年龄、等时年龄吻合。这些结果表明, BSP-1 角闪石结晶时未捕获大气 Ar, 结晶以来未受过热扰动, 保持着良好的 ^{40}K 、 $^{40}\text{Ar}^*$ 封闭体系, 是很理想的 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法的国际标准样。

关键词: BSP-1 角闪石, $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年, 国际标准样

一、引言

在 K-Ar 和 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法同位素地质年代学领域内, 目前国内外尚缺少年龄大于 6 亿年的标准样。为填补这一空白, 深入开展我国同位素地质年代学研究, 开拓新的定年对象, 提高分析测定水平, 使我国 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法处于世界领先地位, 中国科学院地质研究所 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法定年组, 研制了一个年龄老、使用期限长的 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法国际标准样——BSP-1 角闪石。

本工作得到了国家自然科学基金委员会和巴西圣保罗大学的资助。国际地科联主席巴西圣保罗大学地球科学院院长 U. Cordani 教授首先作出反响, 邀请中方学者在他的实验室做了样品均匀性检验。国际地科联年代学分会主席 G. Odin 教授对此工作提过良好的建议。

1992 年 5 月 23 日收

- 国家自然科学基金委员会和巴西圣保罗大学资助项目实验部分
本项目获中国科学院 1992 年科技进步三等奖

本工作遵循国际标准化组织指南(ISO)35、我国一级标准物质试行技术规范和国际地科联放射性定年标准物质工作组建议,国内外 13 个实验室参加了该标准样 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的测量。现在该标准样 BSP-1 角闪石已经研制完毕,其特性量值 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的相对标准偏差都小于 5%。

二、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法标准样的意义

$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 快中子活化定年法简称 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法,其年龄计算公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + J \cdot ^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}_k) \quad (1)$$

$$J = (e^{\lambda t} - 1) / (^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}_k) \quad (2)$$

其中 t 为岩石矿物的地质年龄; λ 为 ^{40}K 的衰变常数;其值为 5.543×10^{-10} /年; J 为照射参数; $^{40}\text{Ar}^*$ 为单位重量中样品含有放射成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 的原子数; $^{39}\text{Ar}_k$ 是单位重量的样品经 $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 核反应产生的 ^{39}Ar 的原子数; S 表示标准样。显然标准样年龄 t_s 准确与否,直接影响待测样品年龄值的准确度和可靠性。在诸多同位素定年方法中,唯有 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法对标准样的依赖性最为显著。

在 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年技术中,标准样与待测样品在相同条件下置于反应堆中进行快中子照射,要求待测样品的 $^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}$ 比值在 3~300 这一最佳范围内^[9],以便降低 K、Ca、Cl 诱发同位素的干扰,减少测定误差,提高年龄的准确度和精确度。为此除估计合理的照射时间外,关键问题是要有一套年龄从小到大的标准样,以保证标准样年龄与待测样品年龄大致相当,满足上述各种条件。目前国际上已有几个小于 6 亿年的标准样,只有一个大于 6 亿年的标准样 Hb3gr 角闪石,其年龄值为 1072Ma,更老的标准样至今尚无,迫切需要一个更老的标准样,以满足国内外 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法定年的需要。

三、BSP-1 角闪石样品的制备与检验

1. 样品的制备

在中国吉林省桦甸县老牛沟采石场一个露头上采了两块新鲜的角闪石岩标本,总重 12 公斤。按一定的方法破碎、精选出粒级为 60~80 目(0.25~0.18mm)的 BSP-1 角闪石 1.63 公斤,纯度达 99.76%。用缩分器把样品分成 16 罐,每罐 101 克。每罐样品再分为 16 瓶,每瓶 6.3 克,共 256 瓶。按国际惯例编号,每罐第一瓶编号前加 C,表示控制样;其余不加 C,供各实验室使用。

2. 样品的均匀性检测

均匀性是标准样必须满足的条件之一。作为 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法国际标准样,首先要准确测定 BSP-1 角闪石的 K-Ar 年龄,而决定该年龄大小的是 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的含量,即该角闪石的两个特性量值。所以对 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的测量就是对该角闪石均匀性检验。其次是对均匀性检测数据做统计学检验,再者是进行最小用样量检验。

随机抽取了 16 瓶样品做均匀性检测。用 BAKY-2 型火焰光度计测 K,每次用样量

100mg 左右,每瓶给出四个测量值,求得其平均值。用同位素稀释法测 ^{40}Ar ,每次用样 25mg 左右,静态质谱法做 Ar 同位素分析,每瓶给出二个测量值,求出其平均值。最后分别求得 K 和 ^{40}Ar 平均值的平均值,也称总平均值。如表 1 所示。此工作是在巴西圣保罗大学同位素实验室进行的^[10]。

参考国际上标准样定值结果^[9],要求 K 给出 3 位有效数字,相对偏差小于 1.5%; ^{40}Ar 给出 5 位有效数字,相对偏差小于 2%。由表 1 可见,16 瓶样品的 ^{40}Ar 相对偏差为 0.23%,标准偏差为 0.25;K 的相对偏差为 0.48%,标准偏差为 0.004。单瓶 ^{40}Ar 的测量值对总平均值的最大和最小相对偏差分别为 0.69%和-0.96%,证明该角闪石均匀。

表 1 BSP-1 角闪石均匀性检测结果

	^{40}Ar (10^{-6}ccSTP/g)	K (%)
总平均值	109.58	0.729
标准偏差	0.25	0.004
相对标准偏差	0.23	0.480

(绝大部分样品大气 Ar 混入量小于 5%)

与此同时,对 K 和 ^{40}Ar 均匀性检测数据做了统计学检验,结果表明不论显著性水平是 0.01,还是 0.05,K 和 ^{40}Ar 的 F 值^[9]都小于 F 的临界值,表明该角闪石是均匀的。

国家一级标准物质试行技术规范(1987)及国际地科联放射性定年技术标准物质工作组都要求给出最小称样量数据^[11]。采用前述的常规技术,取 100mg BSP-1 角闪石测 K, 25mg 测 ^{40}Ar ,所得结果满足均匀性要求。改进分析技术,提高仪器技术指标,约一年时间内对 BSP-1 角闪石进行了十多次最小称样量检测(表 2),结果表明:(1)称样 3.5mg,用同位素稀释法测 ^{40}Ar ,其结果与表 1 的总平均值吻合,最大相对残差小于 2%。(2)称样 17mg,用 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法测 K 及 ^{40}Ar ,其结果也与表 1 总平均值吻合,最大相对残差小于 1.5%。均符合要求。

表 2 BSP-1 角闪石最小称样量检测数据

瓶号/瓶顺序号	样品重量 mg	^{40}Ar (10^{-6}ccSTP/g)			K (%)		测定方法
		大气 ^{40}Ar %	^{40}Ar	相对残差 %	K	相对残差 %	
15-14/238	16.433	10.71	109.62	+0.04			ID
14-12/220	9.975	18.76	109.61	+0.03			ID
5-1/056	4.516	10.74	109.06	-0.47			ID
7-2/098	3.344	11.22	108.89	-0.63			ID
10-7/151	3.210	26.91	109.71	+0.12			ID
2-8/024	3.475	15.75	109.46	-0.11			ID
16-12/252	17.10	3.58	108.91	-0.61	0.7299	+0.12	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
16-12/252	18.30	2.48	109.20	-0.38	0.7307	+0.23	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
16-12/252	15.25	2.98	108.29	-1.18	0.7307	+0.23	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
16-12/252	17.05	11.62	108.77	-0.74	0.7295	+0.07	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

ID:同位素稀释法, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$; ^{40}Ar - ^{39}Ar 快中子活化法,下同。相对残差=(测量值-标准值)/标准值 $\times$ %,下同。

综上所述,BSP-1角闪石全部均匀性检测数据都符合要求,这表明该角闪石均匀性程度很高,用它作 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法的国际标准样是很理想的。

3. 样品的稳定性检测

BSP-1角闪石是天然固态物质,其封闭温度高,常温常压下化学物理性质稳定,很难发生异变。 ^{40}Ar 为 ^{40}K 的衰变产物,K和 ^{40}Ar 含量为时间的函数,由于 ^{40}K 半衰期长达1250Ma,故在几十年的使用期内,由放射性衰变引起的 ^{40}Ar 和K含量的变化极其微小,这两个特性量值不会有任何实质性变化。

1987年初,完成BSP-1角闪石均匀性检验后,中科院地质所 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室在1990年内对该角闪石进行了十余次稳定性检验。被检样品是随机抽取的,实验流程如前所述,检测结果列于表3。从实验结果看不出该角闪石两个特性量值随时间变化的趋势,说明该角闪石稳定性也很好。

表3 BSP-1角闪石稳定性检测数据

测量日期	瓶号/瓶顺序号	^{40}Ar (10^{-6}ccSTP/g)		K (%)	
		测量值	测量方法	测量值	测量方法
90.1.12	15~14/238	109.62	ID		
90.1.13	14~2/220	109.61	ID		
90.1.19	7~2/098	108.89	ID		
90.1.19	5~1/065	109.06	ID		
90.1.10	16~12/252	108.91	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	0.7299	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
90.5.11	16~12/252	109.20	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	0.7307	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
90.11.1	10~7/151	109.71	ID		
90.11.1	2~8/024	109.46	ID		
90.11.2	16~12/252	108.29	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	0.7307	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
90.11.10	16~12/252	108.77	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	0.7295	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
90.11.20	11~19/169	108.82	ID		
90.11.20	8~14/126	109.74	ID		

四、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验流程和方法

1. 样品的包装及照射

将BSP-1角闪石和国际标准样Hb3gr角闪石及用于K、Ca诱发同位素校正的 K_2SO_4 和 CaF_2 用铝箔分别包成小铝筒,一并封装于特制铝罐中,在中国原子能科学研究院49-2反应堆H₁孔道中进行快中子照射。铝罐用水冷却,出口水温42℃,以防可能发

生 ^{40}Ar 热扩散丢失。铝罐以2圈/分的速度旋转,以减少横向中子通量的变化。BSP-1角闪石和Hb3gr角闪石装样筒等高度,以防纵向中子通量的变化。样品罐用锡片包裹,以防热中子干扰。照射时间为61小时,快中子瞬时通量为 $3.55 \times 10^{14} \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$,快中子积分通量为 $1.3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ 。用作中子通量监测的国际标准样hb3gr角闪石的年龄为1072Ma。

2. 质谱仪器条件

用做 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 同位素分析的是英国VSS公司制造的RGA-10气体源质谱计。它由旋转泵、吸附泵、钛离子泵及分析管道组成。磁分析器为180°,永久磁铁场强为1840高斯,加速电压从20V~1800V可调,放大器从10mV~10V七档可选。灵敏度为 $1.12 \times 10^{-4} \text{ A/torr}$ (相当于 $1.37 \times 10^{-14} \text{ mol/mv}$)。分辨本领为110,对Ar同位素的测量误差为0.5%以内。分析室体积小于1000ml,动态真空 $5 \times 10^{-10} \text{ torr}$,静态真空为 $6 \times 10^{-9} \text{ torr}$ 。

该质谱计与析Ar仪联机,分析速度快,效率高,本底小。全系统静态空白加热本底为: $^{40}\text{Ar}=6.9 \times 10^{-13} \text{ mol}$, $^{39}\text{Ar}=3 \times 10^{-16} \text{ mol}$, ^{40}Ar 的上升率小于 $0.9 \times 10^{-15} \text{ mol/min}$ 。非常适合做静态质谱法Ar同位素分析。

3. 实验流程

样品照射后待放射性冷却到安全剂量时,称取几十毫克BSP-1角闪石,置于析Ar仪中做 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 阶段加热实验。用钼坩埚装样,半导体化10KW高频感应加热熔样,热偶计和光学计联合测温,每个加热点保持20分钟。释出气体经氧化铜、5埃分子筛、海绵钛纯化去掉活性气体,最后将惰性气体Ar直接进入RGA-10质谱计做静态质谱法分析。除对 ^{36}Ar 、 ^{37}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{39}Ar 、 ^{40}Ar 进行全扫描测量外,还对 $m/z=41$ 峰进行监测,以判断气体中是否有未纯化彻底的其它有机成份。一般测量六到七组Ar同位素,峰值数据做了时间零点、本底、分馏效应、质量歧视及K、Ca、Cl诱发同位素校正和 ^{37}Ar 的放射性衰变校正。采用的校正参数为: $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_K=7.15 \times 10^{-3}$, $(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_K=0.01$, $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{Ca}=2.64 \times 10^{-4}$, $(^{38}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{Ca}=3.81 \times 10^{-5}$, $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{Ca}=6.87 \times 10^{-4}$, $(^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{Cl}$ 为时间的函数,本次实验采用值为: 3.45×10^{-4} , ^{37}Ar 半衰期取35.1天。 ^{40}K 衰变常数取 $5.543 \times 10^{-10}/\text{年}$,最后将 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ 比值代入(1)式,便可求得 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 视年龄。

五、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 测定结果及其意义

1. Ar 同位素析出特征及其意义

由图2可见,在850~1450℃范围内,K/Ca和Cl/K比值稳定,这表明 $^{40}\text{Ar}^*$ 、 $^{39}\text{Ar}_K$ 、 $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ 及 $^{37}\text{Ar}_{Ca}$ 都赋存于单一矿物相中,充分显示出BSP-1角闪石纯度很高,最适宜做 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法标准样。从图1可以看出,在1150℃~1200℃之间, ^{39}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{37}Ar 都有一个显著的析出主峰,说明BSP-1角闪石对K、Ca及Cl的保存性很好。从表4和图1还可以看出,在1000℃以前, $^{40}\text{Ar}^*$ 析出量仅占5%,95%的 $^{40}\text{Ar}^*$ 是1000℃以后析出的,析出温度如此之高,意味着如将该角闪石在200℃条件下过夜烘烤抽真空,不用担心可能发生 $^{40}\text{Ar}^*$ 热扩散而影响年龄测定的精度。

表 4 BSP-1 角闪石 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素分析数据

J=0.01227 W=0.0844g

加热阶段	加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{37}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	K/Ca (mol/mol)	Cl/K (mol/md)	$(^{36}\text{Ar})_k$ (10^{-18}mol)	$(^{37}\text{Ar})_k$ (%)	$^{40}\text{Ar}^*/(^{39}\text{Ar})_k$ $\pm\sigma$	视年龄 $\pm 1\sigma$ (Ma)
1	400	287.0	0.1299	3.267	0.7532	0.0635	0.55	0.54	249.7 ± 2.8	2591
2	500	247.5	0.1786	4.492	0.0229	0.1027	0.39	0.38	196.0 ± 2.5	2210 ± 2
3	600	219.8	0.1724	4.337	0.0172	0.0574	0.41	0.40	170.0 ± 2.2	2033 ± 20
4	700	174.0	0.0998	3.352	0.0167	0.0529	0.43	0.42	145.2 ± 1.7	1846 ± 181.7
5	800	159.8	0.1001	3.459	0.0150	0.0395	0.57	0.56	130.9 ± 1.6	1728 ± 10
6	850	239.2	0.2321	4.123	0.0148	0.0380	0.59	0.58	171.8 ± 2.4	2046 ± 21
7	900	199.2	0.0934	5.752	0.0149	0.0372	0.71	0.69	172.3 ± 2.0	2054 ± 19
8	950	183.1	0.0402	5.942	0.0133	0.0344	1.41	1.38	172.5 ± 1.8	2051 ± 18
9	1000	182.9	0.0399	6.023	0.0144	0.0337	1.78	1.74	172.4 ± 1.8	2050 ± 18
10	1050	178.8	0.0222	6.100	0.0140	0.0308	4.16	4.06	172.5 ± 1.8	2057 ± 18
11	1100	177.5	0.0093	6.125	0.0143	0.0329	14.48	14.1	173.9 ± 1.8	2061 ± 17
12	1150	174.3	0.0069	6.120	0.0143	0.0332	38.76	37.9	173.5 ± 1.7	2058 ± 17
13	1200	174.8	0.0011	6.004	0.0143	0.0329	30.75	30.1	172.2 ± 1.7	2049 ± 17
14	1250	189.0	0.0579	6.198	0.0145	0.0347	3.36	3.28	173.2 ± 1.9	2055 ± 18
15	1300	203.0	0.1010	6.098	0.0146	0.0351	2.41	2.35	174.5 ± 2.0	2065 ± 19
16	1450	482.4	1.0590	7.399	0.0139	0.0300	0.83	0.81	172.4 ± 4.8	2050 ± 33
17	1600	513.3	1.1880	9.434	0.0875	0.0179	0.78	0.74	183.9 ± 5.3	2130 ± 38

下角标 m 表示测量值, K 表示由 K 产生的 ^{39}Ar 量, ^{39}Ar 已做了衰变校正。

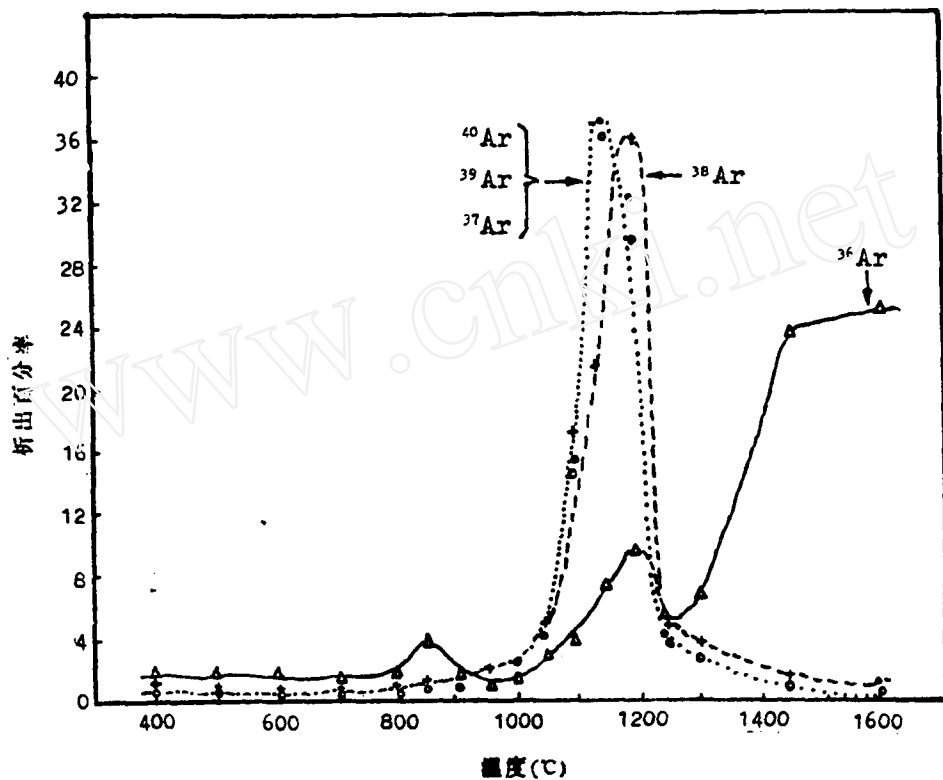


图1 BSP-1 角闪石 Ar 同位素析出曲线

2. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年龄谱及其地质意义

从表4和图2可见,在400~800℃低中温阶段, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 视年龄的变化主要是 ^{39}Ar 核反冲所引起,这部分 ^{39}Ar 析出量占2.3%,其视年龄不具地质年代学意义。最高温度(1600℃)下给出的视年龄因本底成份较大(图1 ^{36}Ar 析出曲线), ^{39}Ar 析出量只占0.74%,因此其视年龄也无地质年代学意义。从850℃到1450℃的11个阶段构成的谱线很平坦,相应的 ^{39}Ar 析出量高达95%左右。这部分气体给出的坪年龄 $t_p=2054\pm 2\text{Ma}(1\sigma)$ 。全部17个阶段析出气体给出的总气体年龄 $T_g=2055\pm 10\text{Ma}(1\sigma)$,与坪年龄吻合,这表明BSP-1角闪石形成以来未受过热扰动,K和 ^{40}Ar 保存均匀稳定,是非常理想的Ar-Ar法国际标准样对象。

3. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄及其意义

图3是据York(1969)方程^[3]对BSP-1角闪石全部加热数据进行等时处理得到的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线图。图中数字为阶段加热的顺序点,Ar同位素已做了K、Ca、Cl干扰同位素校正及 ^{39}Ar 放射性衰变校正。17个数据点构成的相关系数为0.99998。等时年龄为2053Ma,与坪年龄、总气体年龄相吻合。 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 初始值为294.2,与大气Ar丰度比相当,证明BSP-1角闪石结晶对未捕获大气Ar,它作为国际标准样是很适合的。

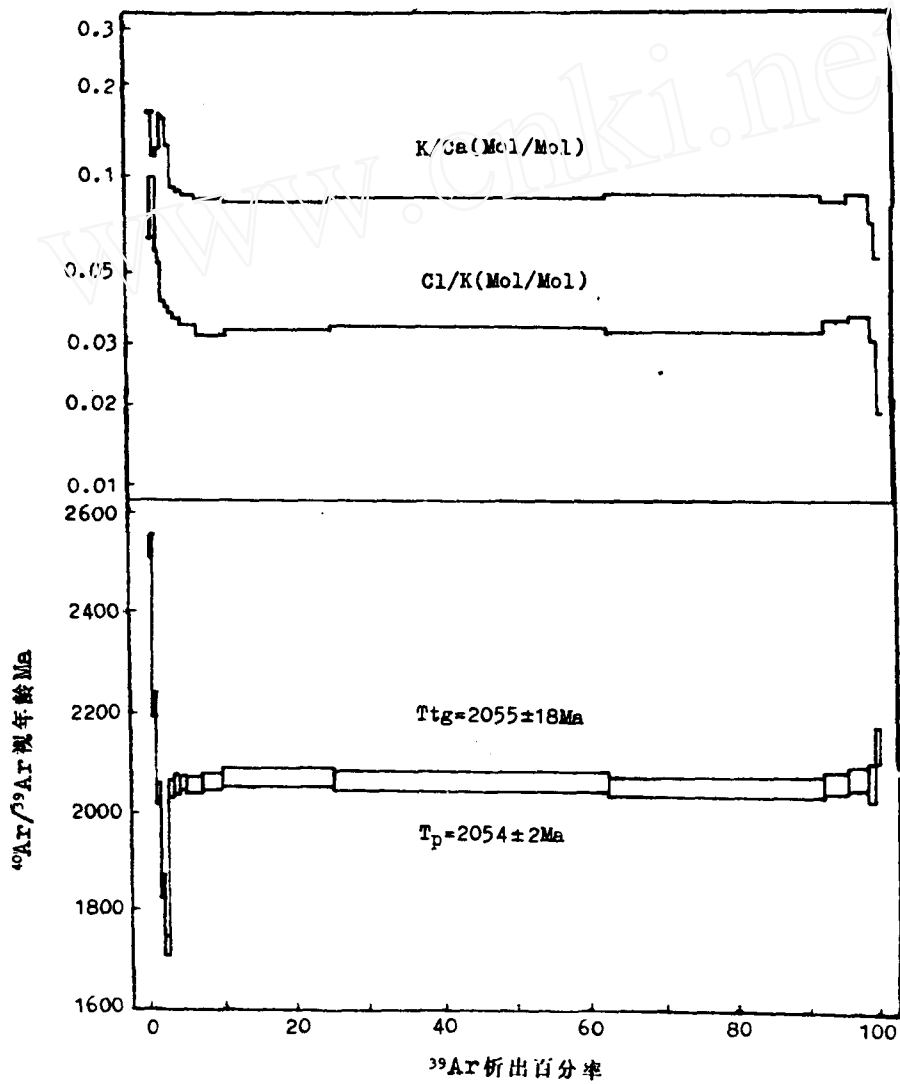
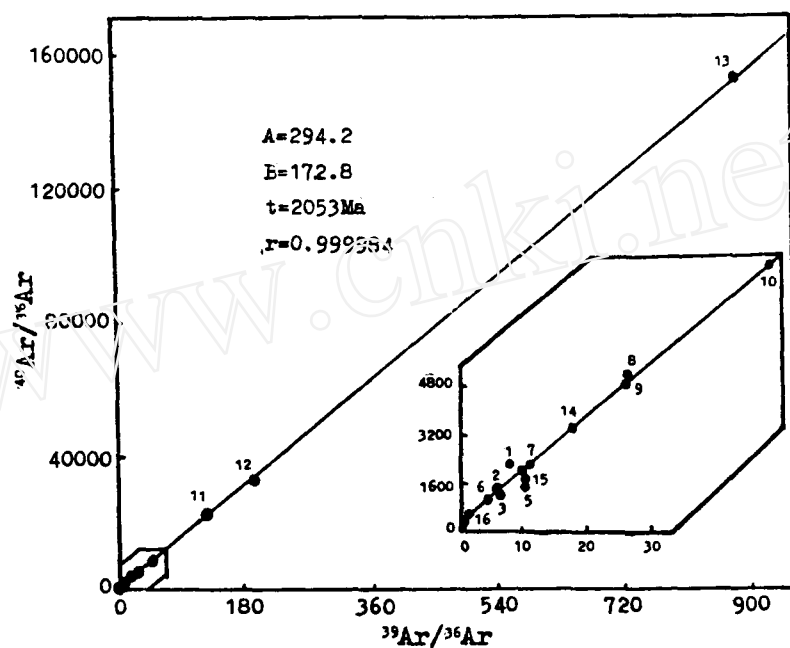


图 2 BSP-1 角闪石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱及 K/Ca 和 Cl/K 比值变化线

图3 BSP-1 角闪石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线图

六、K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的定值分析

1. 定值分析的要求和原则

根据 ISO 指南 35 和我国一级标准物质试行技术规范(1987),要求每个实验室至少提供一个最小单元(瓶)特性量值的测定结果;每瓶至少提供 2 个 $^{40}\text{Ar}^*$ 和 4 个 K 的重复测定数据。通常把每个实验室测量值的平均值视为该标准样特性量值无偏估计的假设,那么各实验室平均值的平均值即为该特性量值最佳值的估计值。国内外 13 个实验室参加了 BSP-1 角闪石特性量值的定值分析,其所在单位和代号为:巴西圣保罗大学地球科学院(1),加拿大布列颠哥伦比亚大学地球科学系(2),意大利 CNDR 地质年代学和同位素地球化学研究所(3),中国地质科学院地质所(4),北京大学地质系(5),吉林省地科所(6),中国有色金属总公司北京矿产地质所(7),中国地质科学院天津地矿所(8),中科院地质所(9),美国地质调查所(10),前苏联科学院矿床地质和地球化学所(11),中国核工业总公司北京地质研究院(12),中科院地化所广州分部(13)。用于定值分析的 18 瓶样品是随机抽取的,以目前国内外普遍采用的常规技术做 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的定值分析。

2. 定值分析方法

(1) K 的分析

目前国内外测 K 大多数采用原子吸收和火焰光度法(钠作缓冲,锂作内标),但因各实验室溶液配制方法不同。故无统一的分析流程,在此不作详述。此外用 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法也

可测 K。即对已知 K 含量的 K-Ar 国际标准样与待测样品一并照射,用质谱法测定所有 Ar 同位素,根据 $(^{39}\text{Ar})_{\text{K}} = (^{39}\text{Ar})_{\text{e}} - (^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{e}} \times (^{37}\text{Ar})_{\text{e}}$ 求出 $(^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$,再由

$$K = 142.60 \frac{(^{39}\text{Ar})_{\text{K}}}{J} (\text{g/g})$$

求得 K 含量。

(2) ^{40}Ar 的分析

通常采用同位素稀释法,即以高纯度 ^{39}Ar 作稀释剂,用高频电炉、电子轰击炉及内加热炉熔样,在超高真空系统中,用氧化铝、海绵钛、活性碳等纯化和转移气体,静态质谱法测量 Ar 同位素。每次用样量 25 毫克左右,此外,用前述的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法也可测定 ^{40}Ar ,当得到 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 比值后,求出 $(^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$,则可知 $^{40}\text{Ar}^*$ 。

3. 定值分析数据与数理统计

(1) 定值分析数据

表 5 是国内外 13 个实验室给出的定值分析结果(仅给出平均值,测量值略)。第三实验室未给出重复测定数据,该数据仅作参考,不参加定值计算。据 ISO 指南 35 规定,“当一个实验室提供不同方法做的多于一组特性量值结果时,每组都应独立地看待,即当作另一实验室的结果”。第 9 实验室给出两种不同方法测量数据,因而该数据参加了定值计算。即使去掉第 3 实验室数据,该标准样定值分析提供的独立测量结果仍为 13 个,符合本项目要求。也高于中国一级标准物质试行技术规范提出的“一般不少于 8 个”的规定。

表 5 各实验室对 BSP-1 角闪石定值分析的结果

实验室 代号	瓶号/瓶 顺序号	$^{40}\text{Ar}^* (10^{-4}\text{ccSTP/g})$			K(%)		
		测量次数	平均值	分析方法	测量次数	平均值	分析方法
1	8-14/126	4	109.54±0.71	ID	4	0.732±0.008	FP
	13-3/195	2			4		
	7-12/108	2			4		
2	2-9/25	2	109.51±0.52	ID	4	0.729±0.002	AA
3	3-8/40	1	109.89(a)	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	1	0.7303(a)	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
4	3-5/47	2	108.61±1.39	ID	4	0.771(b)±0.004	AA
5	14-7/215	2	109.50±0.33	ID	6	0.722±0.005	FP
6	13-8/200	2	108.29±1.02	ID	8	0.720±0.007	AA
7	9-13/141	4	109.65±0.75	ID	6	0.729±0.004	FP
8	10-10/154	2	108.93±0.59	ID	4	0.738±0.006	AA
9	11-9/169	2	109.34±0.35	ID	4	0.730±0.007	FP
	10-13/157	2			4		
	16-2/252	2	109.35±0.71	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	4	0.730±0.001	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
10	9-6/133	2	108.77±1.68	ID	3	0.734±0.004	FP
	9-6/134	2			3		
11	13-7/199	3	108.73±0.36	ID	4	0.736±0.003	FP
12	3-11/43	2	108.64±0.63	ID	4	0.723±0.007	FP
13	14-10/218	2	108.97±0.24	ID	4	0.730±0.005	AA

(a)不参加定值计算,(b)为离群值,不参加定值计算,FP:火焰光度法,AA:原子吸收法

另外,按本工作要求,参加定值分析的国内实验室须对中国 K—Ar 标准样 ZBH-25 黑云母进行质量监测,表 6 是监测结果。要求测量值与该样品的推荐值的相对残差应为: $^{40}\text{Ar}^*$ 小于 2%;K 小于 0.5%,可见完全符合要求,证明实验流程正确,定值数据可靠。

表 6 国内各实验室对 ZBH-25 黑云母的监测结果

实验室代号	$^{40}\text{Ar}^*$ (10^{-6}ccSTP/g)		K (%)	
	测量值	相对残差(%)	测量值	相对残差(%)
4	40.85	+0.37	7.61	+0.13
	40.82	+0.29	7.59	-0.13
5	40.66	-0.10	7.59	-0.13
	40.59	-0.27	7.60	0
6	40.75	+0.12	7.60	0
	40.66	-0.10	7.60	0
7	40.90	+0.49	7.62	+0.26
	40.74	-0.10	7.60	0
8	40.73	+0.05	7.59	-0.13
	40.79	+0.22	7.59	-0.13
9	40.66	-0.10	7.62	+0.26
	40.67	-0.07	7.60	0
12	40.73	+0.07	7.60	0
	40.68	-0.05	7.58	-0.26
13	40.79	+0.22	7.59	-0.13
	40.90	+0.49	7.59	-0.13
推荐值 ^(a)	40.70 $\pm$ 0.13		7.60 $\pm$ 0.03	

(a)矿物岩石地球化学通讯,1990,(1),51

(2) 定值数据的数理统计与验证

1) 实验室内部离群值的检验

根据 Grubbs 和 Dixon 准则^[1],当 $\alpha=0.05$ 时,对各实验室提供的 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 定值数据逐一进行检验,均无离群值。

2) 实验室之间离群值的检验

用 1) 所述两种方法^[1],对 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 定值数据逐个检验,都表明第 4 实验室给出的 K 数据平均值为离群值,故被去除,不参加定值计算。而 $^{40}\text{Ar}^*$ 数据均不离群。

3) 正态性检验

检验数据是否服从正态分布,是对数据进行经典统计学处理的前提。根据 ISO 推荐的方法^[2],采用偏态系数和峰态系数^[3],对表 5 数据做了正态性检验,结果表明 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 定值数据都服从正态分布。

4) Cochran 法等精度检验

中国一级标准物质试行技术规范指出,在计算总平均值之前,最好用 Cochran 法检查

各平均值之间是否等精度^[1]。根据该准则求得统计量 C 为: $S_{\text{max}}^2 / \sum_{i=1}^m S_i^2$ 。当 $C \leq C(a, m, n)$ 时, 各实验室提供的平均值为等精度^[1]。 a 为显著性水平, m 为实验数据组数, n 为重复测量次数。 $C(a, m, n)$ 可查表得到。经检验, K 为 $C < C(0.05, 12, 4)$; $^{40}\text{Ar}^*$ 为 $C < C(0.05, 13, 2)$ 。表明参加定值计算的全部数据均为等精度。

5) 一致值及置信区间

据刘智敏所述方法^[4], 对定值数据进行了一致值和置信限的统计处理。 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 定值数据的一致值和 0.95 置信概率下的置信限分别为:

$$K = 0.729 \pm 0.003(\%)$$

$$^{40}\text{Ar}^* = 109.06 \pm 0.26(10^{-6}\text{ccSTP/g})$$

6) 其它几种统计学方法的计算结果

当对若干等精度测量数据进行统计处理时, 除上述一致值外, 还有表 7 所列的几种方法^[1,4]。可以看出各种方法所得结果十分接近。根据数理统计理论, 在测量数据服从正态分布的情况下, 其算术平均值为最佳值。此处的算术平均值正是前述的一致值。

表 7 BSP-1 角闪石定值数据的几种统计结果

统 计 方 法	$^{40}\text{Ar}^* (10^{-6}\text{ccSTP/g})$	$K(\%)$
算术平均值 X	109.06	0.729
几何平均值 G	109.09	0.729
中 位 数 M	108.97	0.730
均方根平均值 U	109.10	0.729
加权平均值 W	109.13	0.729
调和平均值 H	109.06	0.729

7) K -Ar 年龄值

作为 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法国际标准样 BSP-1 角闪石, 需要给出 K -Ar 年龄值 t , 将 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 含量(即一致值)代入计算公式 $t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \right)$ 中, 得到 0.95 置信概率下该角闪石标准年龄及其误差为 $2060 \pm 8\text{Ma}(2\sigma)$ 。

七、BSP-1 角闪石与其它标准样的对比

近三十年来, 世界上用于 K -Ar 和 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年的国际标准样有十个左右。表 8 列出的是国际上应用较普遍的七个标准样定值数据及偏差, 与 BSP-1 角闪石相比, 有以下特点:

1. BSP-1 角闪石 $^{40}\text{Ar}^*$ 标准值相对偏差仅为 0.24%, 在这些标准样中是最小的。
2. 该角闪石 K 的标准值相对偏差为 0.41%, 与这些标准样相比也是最小的(除 MMhb-1 角闪石外)。因为 BSP-1 角闪石 K 含量最低, 仅相当于 MMhb-1 角闪石的

1/2, 如此低的 K 含量, 得到如此小的相对偏差, 是极为理想的。

3. BSP-1 角闪石 K 含量最低, 这对于开展低 K 矿物的年龄测定极为有利。

4. BSP-1 角闪石年龄最大, 它最适合于陨石、月岩、宇宙尘及前寒武纪样品的 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法定年之用。

表 8 BSP-1 角闪石与其它标准样对比

样品 编号	样品 名称	年龄值 (Ma)	$^{40}\text{Ar}^*$ (10^{-6}ccSTP/g)			K (%)			资料来源
			标准值	偏差 (2σ)	相对偏差 (%)	标准值	偏差 (2σ)	相对偏差 (%)	
P-297	白云母 ^a	35.10	28.94	1.08	3.82	8.542	0.216	2.53	[5]
GL-O	海绿石	95.03	24.85	0.48	1.93	6.56	0.12	1.83	[6]
GA1550	黑云母	97.86	30.10	0.2	0.66	7.70	0.06	0.78	[11]
LP-6	黑云母 ^b	127.7	43.26	0.88	2.04	8.33	0.06	0.72	[6]
1-65	长石 斑岩	264.3	44.41	2.70	6.08	4.013	0.076	1.89	[7]
MMhb-1	角闪石	519.5	36.38	0.20	0.55	1.555	0.002	0.13	[8]
Hb3gr	角闪石 ^a	1072	70.90	0.60	0.85	1.247	0.016	1.28	[9]
BSP-1	角闪石	2060	109.06	0.26	0.24	0.729	0.003	0.41	本文

a, 样品几乎用完, b, 样品均匀性不理想

八、结 论

1. K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 为 BSP-1 角闪石两个特性量值。均匀性检验表明, 采用常规技术, 100mg 测 K, 25mg 测 $^{40}\text{Ar}^*$, 在 0.05 显著性水平下, 该标准样是均匀的; 改进分析技术, 17mg 测 K, 3.5mg 测 $^{40}\text{Ar}^*$, 在 0.05 显著性水平下, 该标准样也是均匀的。

2. 稳定性检验表明, K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 稳定性很好, 多次重复测定的 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 含量均十分一致, 看不出 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 含量随时间变化的趋势。

3. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱及 Ar 同位素析出特征表明, BSP-1 角闪石结晶后未受过热扰动, $^{40}\text{Ar}^*$ 保存完好, 谱线平坦, K/Ca 和 Cl/K 比值稳定, 作为 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法国际标准样是极为理想的。

4. 置信率为 0.95 时, 两个特性量值的一致值及置信限分别是: $^{40}\text{Ar}^* = (109.06 \pm 0.26) \times 10^{-6}\text{ccSTP/g}$, $K = (0.729 \pm 0.003)\%$, 由此得到的标准年龄值和误差为 $2060 \pm 8\text{Ma}(2\sigma)$ 。

5. 此标准样均匀、稳定、定值数据及年龄值精度高、误差小, 既是 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法定年的理想标准, 又是质谱仪器校准和日常监测的良好标志。

6. 此标准样粒级为 60—80 目, 纯度好于 99.7%, 总重量为 1630g, 分为 256 瓶, 每瓶 6.3g, 储量充足, 可供全世界 ^{40}Ar — ^{39}Ar 实验室至少使用 80 年。

7. BSP—1 角闪石已经国内专家鉴定通过, 被定为国家一级标准物质。国际地科联定年技术标准物质工作组已向全世界同行广泛介绍了该标准样。

参 考 文 献

- 1 全浩. 标准物质及其应用技术. 北京: 中国标准出版社, 1990
- 2 韩永志. 测量数据的正态性检验. 地质实验室, 1986, 2(3), 187—193
- 3 邓勃. 数理方法在化学上的应用. 北京: 化学工业出版社, 1982
- 4 刘智敏. 误差与数据处理. 北京: 原子能工业出版社, 1981
- 5 York D, Farquar R M. The earth's age and geochronology, Oxford: Pergamon Press Ltd, 1972
- 6 Odin G S. Biotite Lp—6 and glauconite GL—O, 2 interlaboratory reference minerals for K—Ar dating. Bull Liai Inf IGCP Project, 1988(b), 196, 7—9
- 7 Afanassyev, Zykov. Dating of Asia 1—65 the Russian reference whole—rock sample. Izvestia Akad, Nauk USSR, 1968, 3, 5—13, In: Odin G ed. Phanerozoic Time Scale, Bull Liai IGCP Proj 196 and IUGS Subc Geochronology, 1989, 8, 30—31
- 8 Alexander E C J R, Mickelsen G M, Lanphere M A. A new ^{40}Ar — ^{39}Ar dating standard. Shot Paper Ath Int Geochron Cosmochron, Isotope Geol US Geol Surv Open File Rep, 1978, (78—701), 6—8
- 9 Turner, G. Argon40—Argon39 dating: the optimisation of irradiation parameters. Earth Planet Sci Lett, 1971, 10, 277—234
- 10 Wang Songshan, Cordani U, Kawashita K. Preliminary calibrations of BSP—1 hornblende, a flux monitor proposed for ^{40}Ar — ^{39}Ar dating. Bull Liai Inf IGCP Proj 196 and Subcom Geochronology, Phanerozoic Time Scale, Bull Liai Inform IUGS Subcomm Geochronol, 1990, (9): 46—47
- 11 Odin G S. Interlaboratory reference—samples for K—Ar dating. Bull Liai Inf IGCP Project, 1988 (a), 196 (7), 10—12
- 12 McDougall I, Roksandic Z. Total fusion $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages using HIFAR reactor. Jour Geol Soc Australia, 1974, 21(Pt1), 81—89

Determination of BSP-1 Hornblende for $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ Method International Standard Samples

Sang Haiqing, Wang Songshan, Hu Shiling, Qiu Ji

(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing 100029, PRC)

U. G. Cordani K. Kawashita

(Institute of Geosciences, University of São Paulo, Brazil)

Received 1992 05 23

Abstract

BSP-1 hornblende was collected from a hornblendite dike which occurs at Laoniugou area of Huadian County, Jilin Province, China. The hornblendite is very fresh. About 1.63 kg of pure hornblende were obtained at the 60-80 mesh fraction after ten times magnetic separations. The purity is about 99.7%. The hornblende was divided into 16 jars about 101g each. Each jar sample was further subdivided into aliquots about 6.3g each. All samples are 256 aliquots. The $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ age spectrum of the BSP-1 hornblende (Fig. 2) indicates the hornblende has remained undisturbed since last cooling. The plateau age and the total gas age are $2054 \pm 2\text{Ma}$ and $2055 \pm 18\text{Ma}$, respectively. Its ratio of K/Ca and Cl/K are stable at middle-high temperatures. The isochron age from all data of step-heating experiments and initial $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratio of the hornblende are 2053Ma and 294.2, respectively. The correlation coefficient in the isochron diagram is 0.99998 (Fig. 3). Thirteen laboratories accepted the certificate analysis of ^{40}Ar and K of BSP-1 hornblende. The certificate values of the ^{40}Ar and K are calculated as follows (with 95% confidence level); $K = 0.729 \pm 0.003(\%)$, $^{40}\text{Ar} = 109.06 \pm 0.26(10^{-6} \text{ ccSTP/g})$. The K-Ar age was calculated to be $2060 \pm 8\text{Ma}$. It is quite necessary to prepare an old-age standard for flux monitor of the $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ method, especially for geochronological research on Early Precambrian rocks, meteorites, cosmic dusts and low-K minerals.

Keywords: BSP-1 hornblende, $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ dating, International reference samples.