

文章编号: 0254 - 5357(2013)02 - 0213 - 08

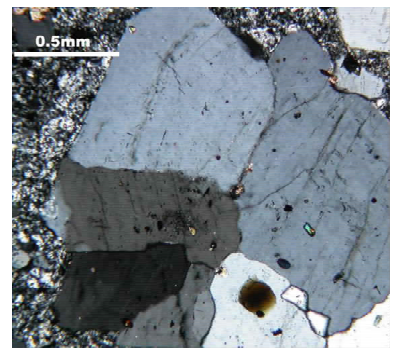
# 新生代透长石 SK01 作为<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年标准物质的均匀性检验

李 洁<sup>1,2</sup>, 陈 文<sup>1\*</sup>, 刘新宇<sup>1</sup>, 张 彦<sup>1</sup>, 陈岳龙<sup>2</sup>, 杨 莉<sup>1</sup>  
(1. 大陆构造与动力学国家重点实验室, 同位素热年代学实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;  
2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

**摘要:** <sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年分析过程中,对标准物质的需求有两个特点,一是需要将被测样品和年龄已知的标准样品同时放在核反应堆中进行快中子照射,标准样品的年龄直接参与被测样品年龄的计算;二是标准样品作为<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年中的标尺,要求其年龄和被测样品年龄不宜相差太远,因此需要研制具有不同年龄值的标准物质用于分析不同时代地质样品。本文在研制新生代地质样品<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar定年标准物质过程中,通过综合研究,选定了可可西里风火山超浅成石英斑岩中的透长石 SK01 作为候选标准矿物,按照规定对其<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar年龄值(特性量值)进行均匀性检验。统计结果显示,特性量值的  $F$  值为 0.857,小于  $F$  临界值 2.08,相对标准偏差为 0.66%,远小于规定的 5% 范围,证明本批样品的均匀性良好,符合国家一级标准物质技术规范(JJG 1006—94)要求。模拟运输过程进行颠簸试验,试验结果  $F$  值为 0.00697,远小于  $F$  临界值 6.59,其相对标准偏差为 0.58%,远小于规定的 5% 范围,证明样品在运输过程中颠簸对其均匀性无影响。最小取样量试验表明,在目前的实验条件水平下,为保证标准物质作为准确的年龄标尺的作用,透长石 SK01 的<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar年龄标准物质最小取样量为 5 mg。综合检验结果表明,本批所选的新生代透长石 SK01 样品的均匀性良好,可以用于<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar年龄标准物质的定值分析。

**关键词:** 新生代透长石 SK01; <sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar同位素定年; 标准物质; 均匀性检验

**中图分类号:** P619.235; TQ421.31      **文献标识码:** A



根据国际标准化组织(ISO/REMCO)的定义:标准物质是具有一种或多种足够均匀和很好确定了特定值,用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质<sup>[1-2]</sup>。标准物质作用如一把尺子<sup>[3]</sup>,而地质标准物质作为地质分析的计量标准,在分析质量监控、分析仪器校准、分析方法评价和仲裁分析中频繁使用,发挥着不可替代的重要作用,成为地质分析质量保证体系的重要组成部分<sup>[4]</sup>。  
<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar同位素定年方法的发展历史已逾 50 年,因其具有测年对象广(理论上所有含钾岩石、矿物和包裹体均可用于<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年分析)、年龄测定范围宽(从千年到四十亿年)、封闭温度覆盖区间大等特点,目前已经成为造山带年代学、区域地质年代学、矿床年代学和年轻地质体系年代学研究最重要的方法<sup>[5]</sup>。在诸多同位素定年技术中,唯有<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年对标准物质年龄的依赖性最为显著<sup>[6]</sup>。<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年分析过程中,标准物质同时与被测样品放在核反应堆中进行快中子照射,其年龄直接参与了被测样品年龄的计算。标准样品作为<sup>39</sup>Ar - <sup>40</sup>Ar法定年中的标尺,其年龄和被测样品年龄不宜相差太远,因此,需要研制具有不同年龄值的标准物质用于分析不同时代地质样品。  
国外氩 - 氩同位素定年方法几十年来积累了以角闪石和黑云母为主,时代覆盖了元古代、古生代、

收稿日期: 2012 - 08 - 31; 接受日期: 2012 - 10 - 12  
项目基金: 科技基础性工作专项项目(2008FY130200); 地质矿产调查评价项目(1212011120294,1212010816039)  
作者简介: 李洁,在读硕士研究生,地球化学专业。E-mail: huaer3312@sina.com。  
通讯作者: 陈文,研究员,博士生导师,研究方向为同位素地质年代学。E-mail: chenwenf@vip.sina.com。

中生代和新生代的标准物质。自 20 世纪 80 年代我国学者研制氩同位素定年标准物质以来,已拥有早元古代和中生代氩同位素定年标准物质各一个,目前国内缺少用于分析古生代和新生代地质样品的氩同位素定年标准物质。新生代透长石 SK01 作为  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年标准物质能够较好地填补我国缺少新生代地质样品氩同位素定年标准物质的空缺。

标准物质的最基本属性是其均匀性。随着现代分析技术精度、准确度的提高和取样量的减少,对标准物质均匀性的要求越来越高。因此标准物质的均匀性检验不仅是标准物质研制过程中必不可少的步骤,更是一项重要的研究内容<sup>[7]</sup>。目前我国用于氩同位素定年的标准物质有 BSP-1 角闪石和 ZBH-25 黑云母,年龄均为 K-Ar 年龄。运用 K-Ar 法定年测定含 K 矿物的年龄时必须分别测量 K 和放射性成因  $^{40}\text{Ar}$  ( $^{40}\text{Ar}^*$ ) 的量,因此要求在一个样品中 K 和 Ar 分布是均一的。故两者在进行均匀性检验时,针对 K-Ar 法年龄值依赖于 K 和  $^{40}\text{Ar}^*$  含量均一的特点,选择均匀性检验的特性量值为 K 和  $^{40}\text{Ar}^*$  含量。 $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年避开了 K 和 Ar 在样品中的不均匀分布所产生的问题,K 和  $^{40}\text{Ar}^*$  均在同一个样品上测得,其年龄结果的均匀性代表了样品的均匀性。本次对新生代透长石 SK01 进行均匀性检验,针对  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年的特点,首次选用样品年龄值作为特性量值进行均匀性检验。

## 1 $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$ 同位素定年基本原理

$^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年方法是在 K-Ar 法定年方法基础上发展起来的,克服了传统 K-Ar 法的局限性,其优势在于 K 和  $^{40}\text{Ar}^*$  均在同一个样品上测得且只需测定氩的同位素比值,因此,不用考虑样品的不均匀性问题以及无需测量 K 和 Ar 的绝对浓度。

$^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年是以含 K 的地质样品在核反应堆中被快中子照射而形成  $^{39}\text{Ar}$  为基础。所期望的反应为<sup>[8-9]</sup>:



$^{39}\text{Ar}$  是不稳定的,因为其衰变速率较慢,可视  $^{39}\text{Ar}$  在短期分析内是稳定的。早在 1959 年 König 和 Wänke<sup>[10]</sup> 就运用计数技术确定了上述反应(1)所产生的  $^{39}\text{Ar}$  量,1966 年 Merrihue<sup>[11]</sup> 则提出  $^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}$  的比值可以由质谱分析测得。随后,Merrihue 与 Turner<sup>[12]</sup> 对测定过程进行了描述,并报道了一些石陨石的年龄值,这些年龄与运用传统 K-Ar 法在相

同陨石上测得的结果具有较好的一致性。此后,Dalrymple 和 Lanphere<sup>[13-14]</sup>、McDougall<sup>[15]</sup>、Dallmeyer<sup>[16]</sup> 又对  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年的原理和技术进行了改进和详细描述。

当含 K 矿物在核反应堆中用快中子照射时,利用 Mitchell<sup>[17]</sup> 公式,样品通过中子照射所形成的  $^{39}\text{Ar}$  的原子数为:

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \Delta T \int \varphi(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

其中, $^{39}\text{K}$  为被照射样品中该同位素的原子数, $\Delta T$  为照射持续时间, $\varphi(\varepsilon)$  代表能级为  $\varepsilon$  时的中子通量, $\sigma(\varepsilon)$  代表  $^{39}\text{K}$  对具有  $\varepsilon$  能量的中子的俘获截面,该积分的积分区间是中子的整个能谱。自样品形成以来,由于  $^{40}\text{K}$  的衰变,样品中现有的放射性成因  $^{40}\text{Ar}$  的原子数为:

$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{\lambda_e}{\lambda} \times ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

其中, $\lambda_e$  为  $^{40}\text{K}$  的电子俘获衰变常数, $\lambda$  为  $^{40}\text{K}$  的总衰变常数。

将两式(2)和(3)进行相除并整理得到:

$$\frac{^{39}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}^*} \cdot (e^{\lambda t} - 1) = \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \Delta T \int \varphi(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

定义参数  $J$ ,使得:

$$J = \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \Delta T \int \varphi(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5)$$

将公式(5)代入公式(4),得到年龄计算方程:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( J \cdot \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} + 1 \right) \quad (6)$$

其中, $^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}$  为测量到的比值。

$^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  法定年分析过程中,需要将被测样品和年龄已知的标准样品同时放在核反应堆中进行快中子照射,标准样品的年龄直接参与被测样品年龄的计算,即公式(6)中的  $J$  值。标准物质不仅是获得  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  同位素年龄所必不可少的,也是影响  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  同位素年龄数据质量的主要因素。

## 2 $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$ 同位素定年标准物质研制现状

国外从氩同位素定年方法诞生之日起就开始了标准物质的研究工作,几十年来积累了一大批标准物质,这些氩同位素定年标准物质以角闪石和黑云母为主,年龄从 1072 ~ 17.2 Ma,时代覆盖了元古代、古生代、中生代和新生代<sup>[18]</sup>。

20 世纪 80 年代以来,我国学者在氩同位素定年标准物质研制方面也做了许多尝试性工作,先后

开发了 BSP-1 角闪石和 ZBH-25 黑云母,分别作为不同时代地质样品 K-Ar 法和 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法定年的参考标准物质。BSP-1 角闪石<sup>[6]</sup>选自我国吉林省桦甸县老牛沟的角闪石岩,其推荐标准年龄值为 $(2060 \pm 8)$  Ma,由于年龄值较大,只适合于做老于 10 亿年的地质样品氩同位素定年分析时使用。ZBH-25 黑云母<sup>[19-20]</sup>选自北京房山花岗闪长岩体,推荐年龄为 $(132.7 \pm 1.2)$  Ma,作为国家一级标准物质,可用于中生代地质样品氩同位素定年。国内目前缺少古生代和新生代地质样品氩同位素定年的标准物质。

### 3 新生代 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 同位素定年候选标准样品源选定

在前期收集、分析研究国内大量新生代地质样品测试数据后,初选了 3 个候选标准样品源:藏北鱼鳞山新生代火山岩中的透长石、藏南普兰县马攸木花岗闪长斑岩中的黑云母、可可西里风火山超浅成石英斑岩中的透长石。3 处候选矿物均表现出纯度高、化学元素分布均匀性良好、 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄适合、氩同位素体系单一和 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄均一的特点。综合各方面因素考虑,最终确定可可西里风火山超浅成石英斑岩中的透长石 SK01 为标准物质样品源<sup>[21]</sup>。

透长石 SK01 采选自可可西里风火山西侧 50 km 地区的石英斑岩体,其地理坐标为北纬  $34^{\circ}58'$ ,东经  $92^{\circ}36'$ ,海拔 4870 m。本采样点的样品年代受到该地区的地层控制,石英斑岩侵入于雅西错群沉积地层,被五道梁群湖相沉积地层角度不整合,因此晚期岩浆锆石的结晶年龄 $(27.6 \pm 0.5)$  Ma<sup>[22-23]</sup>早于五道梁群湖相沉积时代、晚于雅西错群地层沉积时代,与磁性地层年龄基本符合,指示中新世早期古大湖与五道梁群湖相沉积形成时代晚于 $(27.6 \pm 0.5)$  Ma。这个年龄数据与本次研究所需的新生代样品要求吻合。

从岩石中选出的透长石单矿物超过 1500 g (图 1)。实体显微镜下观察表明,矿物多数为自型晶,透明度良好。粉晶 X 射线衍射分析表明,所选取的矿物样品中透长石占 99% 以上,均为高温透长石,形成温度在  $801 \sim 880^{\circ}\text{C}$  之间。另有少于 1% 的钠长石。透长石 SK01 纯度高,化学元素分布均匀性良好, $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄合适,氩同位素体系单一, $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄均一,是用于研制新生代氩同位素年龄标准物质的理想候选矿物。

## 4 透长石 SK01 的 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 同位素定年均匀性检验

标准物质是以特性量值的稳定性、均匀性和准确性为其主要特征的。标准物质均匀性是标准物质最基本的属性,它是用来描述标准物质特性空间分布特征的<sup>[24]</sup>。如果用试验的方法未检出其特性量值在各部分分布有显著性差异,就认为标准样品是均匀的。均匀性是标准样品的一个重要特性指标,它直接影响到量值的准确度和不确定度<sup>[25]</sup>。随着现代分析技术精度、准确度的提高和取样量的减少,对标准物质均匀性的要求越来越高。因此标准物质的均匀性检验不仅是标准物质研制过程中必不可少的步骤,更是一项重要的研究内容。本次对新生代透长石 SK01 的均匀性检验包括抽取单元数、均匀性检验、颠震试验和最小取样量测定等步骤。

### 4.1 抽取单元数

物质的均匀性是个相对的概念。当取样量很少时,物质的特性量可能呈现不均匀,当取样量足够多时,物质的均匀程度能够达到预期要求,就可认为是均匀的。所以当进行均匀性检验时,应该确定最小取样量。按照国家一级标准物质技术规范(JJG 1006—94)的规定<sup>[26]</sup>,总体单元数小于 500,实际抽取单元数为 10。本次选出的透长石 SK01 矿物样品分装成最小包装为 5 g,总体单元数 200 个,在样品加工完成并分装装瓶后,随机抽取 10 瓶试样作为组间样品。

### 4.2 分析测试方法

由于均匀性针对的是样品特性量值的检验,所以针对不同的样品选择所需要检验的特性量值就格外重要。杨卓孚<sup>[27]</sup>在讨论地质标准物质均匀性检验时,也提出应选择有代表性的项目进行均匀性检验。

王松山等<sup>[6]</sup>和桑海清等<sup>[19]</sup>在研制标准物质 BSP-1 角闪石和 ZBH-25 黑云母时,针对 K-Ar 年龄值依赖于同一样品中 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 含量均一的特点,均匀性检验的特性量值选择 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 含量。

$^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法定年避开了 K 和 Ar 在样品中不均匀分布所产生的问题,K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 均在同一个样品上测得,由年龄计算公式(5)、(6)可知, $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法定年的年龄值只与 J 值和氩同位素比值( $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ )有关,年龄结果的均匀性能够代表样品的均匀性。在本次的均匀性检验中,针对 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法定年的特点,首次选用样品的年龄值作为特性量值进行均匀性检验。采用稳定的、高精密度、可靠的同位素





图 1 透长石 SK01 野外采样及矿物图

Fig. 1 Sampling and mineral photographs of sanidine SK01

(a) —透长石 SK01 采样点出露岩石图; (b) —SK01 岩石手标本; (c) —透长石斑晶镜下图; (d) —SK01 透长石矿物图。

质谱法进行均匀性检验,使用的分析仪器是五接收器稀有气体同位素磁质谱仪。

首先,每个样品称取约 15 mg 平行双份,用铝箔包装成小圆饼状和标准样间隔排列装进一大长圆柱状铝箔管内,然后将样品管封进石英瓶中,置于铝罐内,外部由 0.5 mm 厚的镉皮包裹,以屏蔽热中子,减少同位素干扰核反应。照射工作是在中国原子能科学研究院的“游泳池堆”中进行的,使用 H4 孔道,中子流密度约为  $2.60 \times 10^{13} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。照射过程中样品管保持转动(转速 2 r/min),以保证快中子均匀打击样品。照射总时间约为 1440 min,积分中子通量为  $2.25 \times 10^{18} \text{ n}/\text{cm}^2$ ;同期接受中子照射的还有用作监控样的标准样品:①ZBH-25 黑云母国内氩年龄标准样品,其标准年龄为  $(132.7 \pm 1.2) \text{ Ma}$ ,K 含量为 7.6%。②Bern 4M 白云母国际氩年龄标准样品,该标准样采自瑞士 Brione 地区的片麻岩<sup>[28]</sup>,是国际上较为年轻的标准样品之一,标准年龄为  $(18.6 \pm 0.2) \text{ Ma}$ ,其 K 含量为 8.7%。

样品的全熔加热使用石墨炉,在 1400℃ 温度下保持 10 min,净化 30 min。质谱分析是在多接收器稀有气体质谱仪 Helix MC 上进行的,每个峰值均采集 20 组数据。所有的数据在回归到时间零点值后再进行质量歧视校正、大气氩校正、空白校正和干扰元素同位素校正。中子照射过程中所产生的干扰同位素校正系数通过分析照射过的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaF}_2$  来获得,其值为:  $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}_o)_{\text{Ca}} = 0.0002389$ ,  $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}} = 0.004782$ ,  $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}_o)_{\text{Ca}} = 0.000806$ 。 $^{37}\text{Ar}$  经过放射性衰变校正; $^{40}\text{K}$  的衰变常数  $\lambda = 5.543 \times 10^{-10}/\text{年}$ ;年龄误差以  $1\sigma$  给出。详细实验流程见有关文献<sup>[29-32]</sup>。

4.3 均匀性检验

对 10 个透长石 SK01 样品进行  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  年龄均匀性检验测试,每个样本平行测定 2 次,20 组数据列于表 1。透长石 SK01 的  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  年龄数据集中分布在 27 Ma 左右,最大值为 27.93 Ma,最小值为 27.22 Ma,20 组  $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  年龄值的相对标准偏差为 0.66%,小于 1%,初步认为年龄值是均匀的。

表 1 透长石 SK01 样品<sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar年龄均匀性检验分析数据

Table 1 <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar age analytical data of sanidine SK01 for homogeneity test

样品编号	样品量 m/mg	( <sup>40</sup> Ar/ <sup>39</sup> Ar) <sub>m</sub>	( <sup>36</sup> Ar/ <sup>39</sup> Ar) <sub>m</sub>	( <sup>37</sup> Ar/ <sup>39</sup> Ar) <sub>m</sub>	( <sup>38</sup> Ar/ <sup>39</sup> Ar) <sub>m</sub>	<sup>40</sup> Ar/%	<i>F</i>	<i>n</i> ( <sup>39</sup> Ar)/ (×10 <sup>-4</sup> mol)	年龄/Ma (±1σ)
SK01-Ti011	15.02	2.5502	0.0015	0.0058	0.0128	83.02	2.1172	24.18	27.56±0.28
		2.3702	0.0006	0.0052	0.0127	91.80	2.1760	23.25	27.22±0.38
SK01-Ti012	15.15	2.4656	0.0011	0.0050	0.0127	86.52	2.1333	27.84	27.74±0.28
		2.3530	0.0004	0.0035	0.0126	94.27	2.2183	27.66	27.75±0.28
SK01-Ti013	15.01	2.5044	0.0012	0.0054	0.0128	85.51	2.1415	27.41	27.83±0.28
		2.3000	0.0003	0.0031	0.0127	95.72	2.2017	28.43	27.55±0.27
SK01-Ti014	15.25	2.3790	0.0008	0.0054	0.0127	89.95	2.1400	27.53	27.79±0.28
		2.3216	0.0003	0.0035	0.0126	95.40	2.2148	27.04	27.71±0.31
SK01-Ti015	15.01	2.6306	0.0017	0.0048	0.0129	81.05	2.1322	27.33	27.67±0.28
		2.3466	0.0005	0.0048	0.0127	93.52	2.1945	27.06	27.45±0.28
SK01-Ti016	15.28	2.6315	0.0016	0.0051	0.0129	81.83	2.1533	27.51	27.78±0.28
		2.6367	0.0017	0.0111	0.0130	81.10	2.1383	27.39	27.45±0.49
SK01-Ti017	15.57	2.5365	0.0012	0.0046	0.0128	85.81	2.1765	27.63	27.91±0.28
		2.3165	0.0004	0.0031	0.0126	95.09	2.2027	27.55	27.56±0.28
SK01-Ti018	15.08	2.6563	0.0016	0.0051	0.0129	82.38	2.1882	22.68	27.89±0.28
		2.6032	0.0017	0.0049	0.0126	81.14	2.1553	22.35	27.47±0.29
SK01-Ti019	15.16	2.7473	0.0018	0.0056	0.0130	80.30	2.2061	22.17	27.93±0.28
		2.7198	0.0018	0.0055	0.0129	79.49	2.1840	22.04	27.65±0.28
SK01-Ti020	15.08	2.6097	0.0014	0.0052	0.0129	84.35	2.2013	24.10	27.69±0.28
		2.5967	0.00139	0.0051	0.0128	84.03	2.1902	23.87	27.55±0.28

注：表中物理量下标 m 代表样品测定的同位素比值；*F* = <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar；σ 代表年龄的分析误差精度。以下各表同。

为了进一步验证透长石 SK01 均匀性检测数据的可靠性,对其<sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar年龄进行统计学方法检验。根据国家标准物质管理委员会<sup>[33]</sup>(2011)推荐公式:

设  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m \overline{x_i}}{m}$ ,  $N = \sum_{i=1}^m n_i$

则组间差方和:  $Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\overline{x_i} - \bar{x})^2$  (7)

组内差方和:  $Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \overline{x_i})^2$  (8)

记  $\nu_1 = m - 1$  (组间自由度);  $\nu_2 = N - m$  (组内自由度),则有

$s_1^2 = \frac{Q_1}{\nu_1}$  (9)

$s_2^2 = \frac{Q_2}{\nu_2}$  (10)

作统计量  $F$ ,  $F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$  (11)

在本次检验中, $n = 2, m = 20$ ,带入公式(7)至(11)之后得结果列于表 2。统计结果显示, $F = 0.857$ ,小于临界值  $F_{0.05(19,20)} = 2.08$ 。此外,数据的相对标准偏差为 0.66%,小于规定的 5% 范围<sup>[34]</sup>,

证明本批样品的均匀性良好,符合国家一级标准物质技术规范(JJG 1006—94)要求。

表 2 透长石 SK01 样品<sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar年龄均匀性检验结果

Table 2 Statistics of examination results of <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar age for sanidine SK01 by homogeneity test

统计参数	数值	统计参数	数值
测定次数 <i>n</i>	20	极差	0.71
最小值(Ma)	27.22	组内平方和 <i>s</i> <sub>22</sub>	0.3774
最大值(Ma)	27.93	组间平方和 <i>s</i> <sub>12</sub>	0.3406
组间平均值(Ma)	27.66	<i>F</i> <sub>0.05(19,20)</sub> 计算值	0.857
标准偏差	0.18	<i>F</i> <sub>0.05(19,20)</sub> 临界值	2.08
相对标准偏差/%	0.66		

4.4 颠震试验

氩同位素定年标准物质最终要面向各有关测试单位公开发售,在运输过程中样品不可避免受到颠震。为检验运输过程中颠振作用是否影响其均匀性,做如下模拟试验:从分装成最小包装的样品瓶中随机抽取一瓶,乘野外工作之机将样品放在越野车上,分别在新疆境内一、二、三级公路上及东天山矿区行驶 10 天以上(超过 2000 km)。取回后平行取样 2 个,同时在实验室贮存的相同样品中平行取样 2 个,用<sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar同位素定年法测定其特性量

值—— $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄(表 3)。对年龄数据进行单因素方差分析  $F$  检验(表 4),其结果是特性量的  $F$  值为 0.00697,远小于  $F$  临界值(6.59)。证明样品在运输过程中,颠震对其均匀性无影响。

表 3 透长石 SK01 样品颠震试验 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 测年结果

Table 3  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  age analytical data of sanidine SK01 for flutter test

样品类型	$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$(^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$(^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$^{40}\text{Ar}/\%$	$F$	年龄/Ma( $\pm 1\sigma$ )
未颠震样品	2.6315	0.0016	0.0051	0.0129	81.83	2.1533	27.78 $\pm$ 0.28
	2.6367	0.0017	0.0111	0.0130	81.10	2.1383	27.45 $\pm$ 0.49
颠震样品	2.3036	0.0005	0.0027	0.0126	93.08	2.1443	27.53 $\pm$ 0.29
	2.3767	0.0007	0.0051	0.0128	90.91	2.1607	27.74 $\pm$ 0.29

表 4 透长石 SK01 样品 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄颠震试验检验结果

Table 4 Statistics results of sanidine SK01  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  age for flutter test

统计参数	数值	统计参数	数值
测定次数 $n$	4	极差	0.33
最小值(Ma)	27.45	组内平方和	0.0765
最大值(Ma)	27.78	组间平方和	0.0004
组间平均值(Ma)	27.63	$F_{0.05(3,4)}$ 计算值	0.00697
标准偏差	0.16	$F_{0.05(3,4)}$ 临界值	6.59
相对标准偏差/%	0.58		

4.5 样品最小取样量试验

按照国际标准化组织(ISO)有关指南的规定,研制标准物质的一个重要步骤是样品加工后的样品均匀性检验,而均匀性检验的一项重要任务是同时确定最小取样量。“最小取样量”实际上是指“保证样品足够均匀的最小取样量”的简称,是标准物质的一个重要特性指标<sup>[35]</sup>。根据国家一级标准物质技术规范要求,标准物质均匀性检验应与例行分析的取样量相适应,即均匀性检验的实际取样量不得大于例行分析的实际取样量。

本研究是从透长石 SK01 标准物质中随机抽取样品,称量不同重量的样品进行 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法同位素年龄测定,表 5 结果表明<sup>[36]</sup>,在取样量大于 5 mg 时,各样品 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄没有显著区别,样品的均

匀性良好。当取样量小到 2 mg 后,样品的年龄值出现明显的异常,此时虽然不能断定年龄值的异常究竟是样品的不均匀造成的,还是由仪器灵敏度、准确度、系统空白水平、核反应堆中子流均匀性、称样天平灵敏度等影响造成的,但可以认定在本实验室目前的实验条件水平下,为保证标准物质起到准确的年龄标尺的作用,透长石 SK01 氩年龄标准物质最小取样量为 5 mg。

5 结语

氩同位素定年分析过程中对标准物质具有很大的依赖性,需要研制具有不同年龄值的标准物质用于分析不同时代地质样品。目前我国缺少古生代和新生代地质样品氩同位素定年的标准物质。本文在研制新生代地质样品 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 定年标准物质过程中,通过综合研究,选定了可可西里风火山超浅成石英斑岩中的透长石 SK01 作为候选标准矿物并对其进行均匀性检验。考虑到 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法定年的特点,在讨论透长石 SK01 均匀性时,直接选择样品的 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄值作为特性量值进行研究。对 SK01 样品特性量值进行均匀性检验,结果显示本批样品的均匀性良好;通过模拟运输过程进行颠震试验,结果证明样品在运输过程中,颠震对其均匀性无影响;

表 5 透长石 SK01 样品最小取样量试验结果

Table 5 Test results of sanidine SK01 in the smallest weight allowed

样品编号	$m/\text{mg}$	$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$(^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$(^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$	$^{40}\text{Ar}/\%$	$F$	$n(^{39}\text{Ar})/(\times 10^{-4}\text{ mol})$	年龄/Ma( $\pm 1\sigma$ )
SK01-1007-T120	30.51	2.4305	0.0003	0.0031	0.0126	95.98	2.3328	19.98	27.85 $\pm$ 0.28
SK01-1007-T115	17.02	2.4253	0.0004	0.0043	0.0127	94.68	2.2963	11.15	27.42 $\pm$ 0.28
SK01-1007-T100	13.27	2.3716	0.0003	0.0041	0.0126	96.14	2.2800	8.69	27.23 $\pm$ 0.28
SK01-1007-T105	11.45	2.3551	0.0002	0.0015	0.0125	97.51	2.2964	7.50	27.42 $\pm$ 0.29
SK01-1007-T150	5.56	3.0248	0.0025	0.0034	0.0131	75.74	2.2910	4.33	27.36 $\pm$ 0.46
SK01-2-T90	2.23	1.7094	0.0007	0.0589	0.0124	88.01	1.5045	2.52	26.72 $\pm$ 0.31
SK01-2-T140	1.05	2.8177	0.0039	0.1288	0.0129	58.78	1.6563	1.27	29.40 $\pm$ 0.97

最小取样量试验表明,在本实验室目前的实验条件下,为保证标准物质起到准确的年龄标尺的作用,透长石 SK01 的 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄标准物质最小取样量为 5 mg。研究显示,本批所选的透长石 SK01 样品可以用于 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 年龄标准物质的定值分析。

**致谢:**野外工作得到了陈克龙、赵战峰的帮助, $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 测年实验是在中国地质科学院地质研究所同位素热年代学实验室进行,元素含量分析得到国家地质实验测试中心的支持,中国地质科学院吴珍汉研究员为本次研究提供样品源信息及锆石 U-Pb 测年资料,李林庆高级工程师协助分选出高纯矿物样品,李安、纪宏伟、姚振东等先后参与样品处理工作,李博凡参与样品分装工作。在此向以上个人和单位表示衷心的感谢!

## 6 参考文献

- [1] 韩永志. 标准物质手册[M]. 北京:中国计量出版社, 1998:1-772.
- [2] Peter J K, 王晓红. 地球化学与环境样品分析标准物质和 GeoReM 数据库[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 311-315.
- [3] 王亚平, 袁建, 许春雪. 2010 年北京标准物质国际研讨会综述[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 514-520.
- [4] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 樊兴涛. 中国地质标准物质文献(1980~2010)综述[J]. 地质通报, 2011, 30(9): 1450-1461.
- [5] 陈文, 万渝生, 李华芹, 张宗清, 戴樟谟, 施泽恩, 孙敬博. 同位素地质年龄测定技术及应用[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1917-1947.
- [6] 王松山, 胡世玲, 桑海清, 裘冀, Cordani U G, Kawashita K. 氩-氩定年法国际标准物质 BSP-1 角闪石的研制[J]. 岩石学报, 1992, 8(2): 103-127.
- [7] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 张学华, 樊兴涛. 中国地质标准物质制备技术与方法研究进展[J]. 地质通报, 2010, 29(7): 1090-1104.
- [8] Faure G. Principles of Isotope Geology [M]. USA: John Wiley & Sons, 1977: 93-115.
- [9] 福尔 G 著. 藩曙兰, 乔广生译. 同位素地质学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 131-362.
- [10] König H, Wänke H. Elineneue method zur Kalium-Argo-Altherbestimmung und ihre Anuendung unf steinmeteorite [J]. Zeitschrift fur Naturforschung A: Journal of Physical Sciences, 1959, 14: 860-866.
- [11] Merrihue C M. Trace-element determinations and potassium-argon dating by mass spectroscopy of neutron-irradiated samples [J]. Transactions American Geophysical Union, 1965, 46: 125.
- [12] Mitchell C M, Turner G. Potassium-argon dating by activation with fast neutrons[J]. Journal of Geophysical Research, 1966, 71: 2852-2857.
- [13] Darymple G B, Lanphere M A.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  technique of K/Ar dating: A comparison with the conventional technique [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1971, 12: 300-308.
- [14] Darymple G B, Lanphere M A.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectra of some undisturbed terrestrial samples [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38: 715-738.
- [15] McDougall I. The  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method of K-Ar age determination of rocks using HIFAR reactor [J]. Atomic Energy in Australia, 1974, 17: 9-18.
- [16] Dallmeyer R D.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating: Principles, techniques, and applications in orogenic terranes[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1979: 77-105.
- [17] Mitchell J G. The argon-40/argon-39 method for potassium-argon age determination[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1968, 32: 781-790.
- [18] 李博凡, 陈文, 孙敬博, 纪宏伟, 刘新宇, 张彦, 高辉, 李安. 我国氩同位素体系定年分析标准物质研制进展[J]. 矿床地质, 2010, 29(Z1): 827-828.
- [19] 桑海清, 王非, 贺怀宇, 王英兰, 杨列坤, 朱日祥. K-Ar 法地质年龄国家一级标准物质 ZBH-25 黑云母的研制[J]. 岩石学报, 2006, 22(12): 3059-3078.
- [20] 桑海清, 王非, 贺怀宇, 王英兰. 中国 K-Ar 法地质年龄标准物质 ZBH-15 黑云母的研制[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(3): 201-217.
- [21] 李博凡. 新生代 Ar-Ar 法定年标准物质候选样品的选定[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011: 1-60.
- [22] 吴珍汉, 吴中海, 胡道功, 赵逊, 叶培盛. 青藏高原腹地中新世早期古大湖的特征及其构造意义[J]. 地质通报, 2006, 25(7): 782-791.
- [23] 吴珍汉, 叶培盛, 胡道功, 张维, 周春景. 青藏高原北部风火山花岗斑岩锆石 U-Pb 同位素测年及其地质意义[J]. 现代地质, 2007, 21(3): 435-442.
- [24] 全浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003: 1-491.
- [25] 闻向东, 周正伦, 杨芸, 文斌. 萤石国家标准样品的研制[J]. 武钢技术, 2007, 45(4): 8-12.
- [26] JJG 1006-94, 一级标准物质技术规范[S].
- [27] 杨卓孚. 岩矿石地质标准物质研制中的几个问题[J]. 化工矿产地质, 1996, 18(3): 233-244.
- [28] Jäger E, Niggli E, Baethge H. Two standard minerals, biotite and muscovite for Rb-Sr and K-Ar age

- determinations, samples Bern 4B and Bern 4M from a gneiss from Brione, Valle Verzasca (Switzerland) [J]. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1963, 43: 465–470.
- [29] 陈文, 万渝生, 李华芹, 张宗清, 戴樟漠, 施泽恩, 孙敬博. 同位素地质年龄测定技术及应用[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1918–1947.
- [30] 陈文, 张彦, 金贵善, 张岳桥. 青藏高原东南缘晚新生代幕式抬升作用的 Ar–Ar 热年代学证据[J]. 岩石学报, 2006, 22(4): 867–872.
- [31] 张彦, 陈文, 陈克龙, 刘新宇. 成岩混层(I/S) Ar–Ar 年龄谱型及<sup>39</sup>Ar 核反冲丢失机理研究——以浙江长兴地区 P–T 界线粘土岩为例[J]. 地质论评, 2006, 52(4): 556–561.
- [32] Steige R H, Jager E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 36: 359–362.
- [33] 国家标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理[M]. 北京, 中国质检出版社, 2011: 70–84.
- [34] 高玉淑, 王晓红, 王毅民. 中国地质标准物质的研制与应用[J]. 地球学报, 2000, 21(1): 104–109.
- [35] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 高玉淑, 樊兴涛, 温宏利. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. 地质通报, 2009, 28(6): 804–807.
- [36] 陈文. 氩同位素体系定年标准物质研制成果报告[R]. 北京: 中国地质科学院地质研究所, 2011: 60–64.

## Homogeneity Test of Cenozoic Sanidine SK01 as National Standard Reference Materials for <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar Dating

LI Jie<sup>1,2</sup>, CHEN Wen<sup>1\*</sup>, LIU Xin-yu<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, CHEN Yue-long<sup>2</sup>, YANG Li<sup>1</sup>

(1. National Key Laboratory of Continental Structure and Dynamics, Laboratory of Isotope Thermochronology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;  
2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar dating technique yields high-precision results, and all age data depend on accurate ages of National Standard Reference Materials that are irradiated together with the unknown age samples. Reference material is not only essential for obtaining <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar isotopic age, but also the main factor to affect the quality of the <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar age data. In order to eventually obtain accurate <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar age, it's is significant to develop reference materials with different age values. In this paper, Sanidine SK01 as the Cenozoic reference material of <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar dating method was separated from hypabyssal quartz porphyry in the Fenghuo Mountain of Kekexili. Statistics of analytical data show that *F* value of <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar of 0.857 was less than its threshold *F* value of 2.08, and its RSD of 0.66% was less than the required 5%. The good homogeneity of SK01 met the requirements of the national first-grade technical specification for standard materials as JJG 1006—1994. Through simulating the transport process, <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar age analytical data showed that *F* value of 0.00697 was less than its threshold *F* value of 6.59, and its RSD of 0.58% was less than the required 5%, which proved samples maintained a good homogeneity during transport. In order to ensure the quality of <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar dating, the minimum sample weight of 5 mg was recommended. The tests results indicated the homogeneity of Cenozoic sanidine SK01 is good, which satisfies the quantitative analysis of <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar dating.

**Key words:** Cenozoic sanidine SK01; <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar isotopic dating; reference material; homogeneity test