

铷—锶年龄测定中样品制备的一种新方法

李华芹

(宜昌地质矿产研究所)

尹国师

(成都地质矿产研究所)

在铷—锶年龄测定中,制样工作占有重要地位。要从千变万化的岩石、矿物样品中制出能满足质谱测定的Rb、Sr同位素样品,要使Rb⁸⁷和Sr⁸⁷这对同量异位素完全分离,就需要有一个简便、完备的方法。国内、外的Rb—Sr同位素实验室大都采用离子交换分离制样法^{[1]-[6]}。

为了满足高精度、高灵敏度及高自动化程度的质谱仪对Rb、Sr同位素样品的需要,笔者用放射性示踪试验对各类岩石矿物中的Rb—Sr分离方法进行了研究^{[6]、[1]}。笔者在总结大量实验成果的基础上,提出了一套新的制样方法,即复床式离子交换分离法。方法能应用于火成岩,变质岩和某些沉积岩类,并具有较好的经济效果。

一、实验工作

为了弄清某些岩石中的大量基体元素(如Fe、Al、Ca、Mg等)在树脂柱上的吸附和洗提行为,笔者采用Fe⁵⁵⁺⁵⁹、Ca⁴⁵、Rb⁸⁶和Sr⁸⁹四种人工放射性示踪剂,对不同种的一些岩石矿物中的Fe、Rb、Ca、Sr在AG 50w×8树脂柱(条件:φ_柱=7mm, h=10cm, v=1滴/10—12秒,内装200—400目树脂3克)和无机离子交换剂磷酸锆(简式为ZrP)子柱(条件:φ_子=4.0mm, h=4.5cm, v=1滴/15—20秒)上的交换行为进行了研究。

1. 分离示踪曲线

用0.1克凝灰岩、花岗岩,炭质页岩和碳酸盐岩岩石样品作分离示踪试验,获得了大体一致的示踪曲线,如图1所示:

从示踪曲线可以看出:Fe、Rb、Ca和Sr均分离得好。这条曲线与纯放射性示踪剂所作出的曲线基本一致。Rb—Sr分离流程的酸淋洗总体积才38毫升。8小时可完成整个流程。

2. 树脂柱负载量实验

用0.05克、0.1克和0.2克碳酸盐岩样品进行Fe、Ca、Rb和Sr的放射性示踪试验。从试验结果得出:随样品量的增加,四种元素的淋洗曲线呈现有规律的变化。样品量增加,各洗提峰均向前移

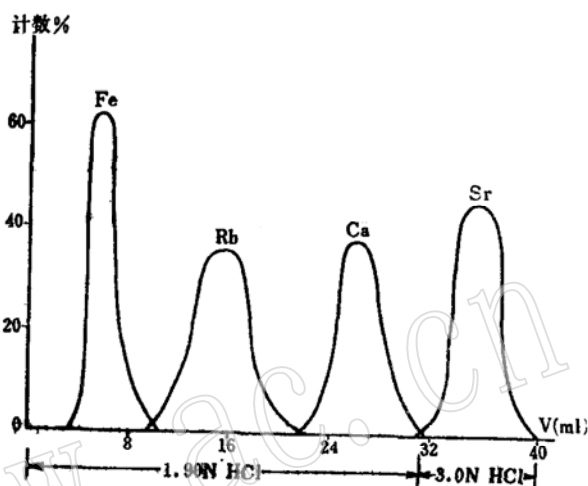


图1 岩石样品中Fe、Rb、Ca、Sr的示踪曲线

Fig. 1 The Trace curve of Fe, Rb, Ca, Sr in rock samples

动,峰与峰之间距离缩短,不利于Rb、Sr之间的分离。因此,要获得好的分离效果,应减小树脂柱的样品负载量。即是说,在满足质谱测定灵敏度和精确度的条件下,使交换系统中被交换的离子量越小越好。

3. 样品中基体元素的预分离

在许多岩石和矿物中,Fe、Al、Ca和Mg的氧化物可达到组份的一半以上。这几种元素的含量变化,对Rb、Sr的分离和纯化影响很大。一般的岩石矿物中Rb、Sr含量却在百万分之几到万分之几。为了保证给质谱以足够量的Rb和Sr,就必须称取较多的样品。样品量过大,就会使试液中的离子量超过树脂柱的负载量,这样必定影响Rb、Sr与基体元素的分离以及这两种元素彼此之间的分离。为了获得好的分离效果,采用溶解度差异分离法可预先将Rb、Sr与大部份基体元素相分离。

1) 李华芹、尹国师,1981,地质部铷—锶制样方法学习班讲义《铷—锶年龄测定的样品制备方法》。

在高Fe、Al、Ca和Mg的样品中，利用 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 TiO_2 不溶于水、MgO和CaO微溶于水的特点，可以用水去溶解经灼烧后的盐类中的Rb和Sr，将Fe、Al、Ti和大部份Ca、Mg与Rb、Sr分开。将得到的清液上柱交换，Rb、Sr之间能得到较好的分离。

4. 溶样后的灼烧

在溶样过程中，笔者发现两个问题不好解决。其一，在溶解黑色炭质页岩之类样品时，样品被分解之后剩下黑色炭质对溶液上柱产生不利影响；第二，有些样品分解完全之后，用水或低酸度的盐酸去溶解盐类时，很难获得清澈的溶液。这两个方面的问题都给Rb—Sr样品的制备带来困难。笔者采用了灼烧盐类的方法，使黑色炭质烧掉，并使一些容易分解的金属元素的过氧酸盐分解成氧化物，然后再用水溶液提取法将Rb、Sr溶解浸出。实验表明：这种方法可将95%以上的Fe、Al、Ti和大部分Ca、Mg除去。在沉积岩的Rb—Sr年龄测定中，这种方法具有很多优点。

5. 无机离子交换剂磷酸锆（筒式ZrP）对Sr的纯化

磷酸锆对Rb具有选择性吸附特性，能有效地除去Sr同位素样品中的微量 Rb^{87} 、 Rb^{86} 和 Sr^{86} 放射性示踪剂。在ZrP交换柱中，对Rb、Sr的交换行为进行了研究。

(1) 在不同酸度介质中ZrP柱对Rb的吸附

在三支交换柱内装入ZrP 0.3—0.5克。取0.5毫升 Rb^{89} 示踪溶液（1500脉冲/分）于10毫升烧杯中蒸干，分别加入1N、2N、3N HCl。沉淀溶解后，通过交换柱。收集流出液和淋洗液蒸干，测定放射性计数。从实验结果看出：在通过液和淋洗液中无 Rb^{89} 的计数，说明Rb能被ZrP完全定量吸附。

(2) ZrP柱对锶的吸附

让具有一定酸度的 Sr^{89} 示踪剂溶液通过ZrP交换柱，收集通过液和淋洗液测定计数。实验结果为： Sr^{89} 不被ZrP所吸附。用8ml 3N HCl洗柱，可使 Sr^{89} 的回收率几乎达到100%。

二、复床式Rb—Sr离子交换分离法

在AG 50w × 8阳离子交换柱上，笔者应用放射性示踪法对火成岩、变质岩和某些沉积岩岩石样品的主要元素的分离行为进行了研究。在此基础上，

设计了新型离子交换柱——复床式离子交换柱。在方法中也采用了高温灼烧法除去有机炭，水溶法提取Rb、Sr分离Fe、Al、Ti等杂质元素的技术，也对ZrP

的合成条件作了进一步的研究。综合应用这些先进技术，笔者拟定了Rb—Sr复床式离子交换快速制样法。

1. 操作原理：所设计的新型复床式离子交换柱是由高纯石英玻璃制作的，如图2所示。内装有AG 50w × 8型有机离子交换树脂和无机离子交换剂磷酸锆（筒式ZrP）。样品溶液流过复床式交换柱之后，既可以将Rb、Sr与岩石中基体元素相分离，又可以使Rb、Sr得到纯化。这样，一次通过就可以制出供质谱测定的Rb、Sr同位素样品。

2. 操作步骤：称取10—200mg样品，加入 Rb^{87} 、 Sr^{86} 同位素稀释剂，以HF + HClO₄分解样品。以HClO₄驱赶除尽F⁻离子，高温电炉上灼烧盐类沉淀（保持在氧化环境中）。用高纯水浸取Rb和Sr，加热至接近沸腾。操作均需在超净环境中进行，溶液不能与普通玻璃接触。离心分离沉淀，清液转入主柱中。然后按下述程序操作：

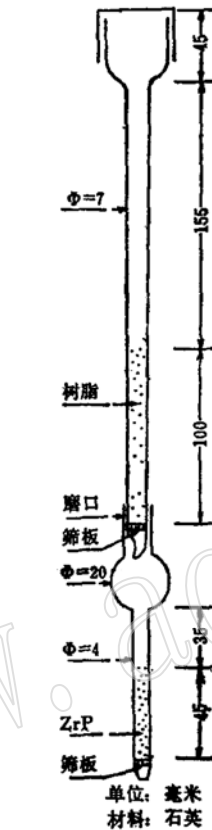


图2 复床式Rb—Sr离子交换柱
Fig. 2 "the double bed type" ion exchange column for Rb—Sr separation

1) 以13毫升1.9N HCl淋洗Fe、Na、K等杂质元素，淋洗液弃去；

2) 加入3毫升1.9N HCl解吸Rb，收集解吸液蒸干，可送质谱测定Rb同位素比值；

3) 再以14毫升1.9N HCl淋洗Al、Ca、Mg等杂质元素，淋洗液弃去；

4) 加入8毫升3.0N HCl解吸Sr，立即将ZrP子柱与主柱连接，收集流出液蒸干，送质谱测定Sr同位素比值。

整个流程完成后，加入30毫升6N HCl洗柱以便解吸所有其它被吸附的阳离子。

三、方法应用

为了检查方法对各类岩石矿物的 Rb、Sr 分离效果,笔者对 NBS70a 和 NBS987 标准样的 Sr^{87}/Sr^{89} 比值进行了测定,结果列入表1。

Rb、Sr 流程本底的测定结果为: Rb 是 $8 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-9}$, Sr 是 $1 \times 10^{-8} - 7 \times 10^{-9}$ 。

用这个方法对45个花岗岩、炭质页岩、火山碎

屑岩和变质岩样品及10个云母、长石矿物样品进行了 Rb—Sr 年龄测定,其结果列入表2。

从表2看出:55个不同类型的岩石矿物样品采用本法制备 Rb、Sr 同位素样品,经 MAT—260 型质谱仪测定都获得了分析结果。在质谱测定中还发现分析 Sr 同位素样品时,在升温过程中 5—15 分钟之内就可以将 Rb 完全烧去,且 Sr 离子流发射稳定,大约 1 小时可以做完一个 Sr 同位素分析样品。完全做到了 Sr 同位素分析结果中不扣除 Rb 的量,从而

表 1 NBS 标准样分析结果

Table 1 Analysis results of NBS standard samples

样品名称	标准值	测定值	测定时间
NBS 987 普通锶	0.71014 ± 20	0.71020 ± 8	1981.9—1981.12
NBS 70a 钾长石	1.19997*	1.20017	1981.9

* 张自超同志在澳大利亚 W. 康普斯顿实验室的测定值。

表 2 样品测定结果简表

Table 2 Analysis results of rock and mineral samples

矿石名称	件数	采样地点	年龄值 (m. y.)	初始值	相关系数
斑状二云花岗岩	7	湖南某地	180 ± 10	0.71413 ± 0.005	0.9986
火山碎屑岩	6	四川某地	128 ± 3 238 ± 13	0.7292 ± 0.008 0.7199 ± 0.0002	0.9996 0.9966
黑云母和铁铝榴石	4	河南某地	1821 ± 10	0.7134 ± 0.004	
黑云母、钾长石等	3	福建某地	97 ± 2	0.7038 ± 0.004	0.9999
页岩	4	贵州某地	563 ± 15	0.7099 ± 0.001	
花岗岩	6	陕西某地	222 ± 17	0.7059 ± 0.00048	0.9980
花岗岩	9	陕西某地	1523 ± 67		0.9961
炭质页岩	7	贵州某地	508 ± 30	7.7088 ± 0.005	0.9998
玄武岩	6	甘肃某地	(不成线)		
金云母	1	武汉地院送	116		
金云母	1	武汉地院送	128		
钾长石	1	武汉地院送	478		

使分析结果的准确度大为提高。

将本方法与国内、外所采用的 Rb—Sr 分离方法进行比较,可以看到,过去人们利用双树脂分离技术来分离和纯化 Rb、Sr 同位素样品时,其分离程序都是用两套树脂柱进行两次分离,或同一套树脂柱重复分离两次^[4-6]。而笔者将 Rb、Sr 的分离和纯化结合在一起,一次通过复床式离子交换柱即可完成。它比目前国内、外一般同位素实验室所采用的方法具有某些先进的地方和独特之处。方法的明显经济

效益是:试剂用量少,仅为过去用量的 $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$;操

作简单;制样速度快,8 小时可以完成 10 个锶同位素样品和 10 个铷同位素样品的制备;所制样品质谱易于测定,烧 Rb 时间短,使质谱测锶的速度加快。

四、结 语

通过生产实践证明,本法在分离技术中采取高

温灼烧盐类除去有机炭,水溶法提取 Rb、Sr 分离 Fe、Al、Ti 等主要杂质元素,从而减小了树脂柱的负载量,提高了 Rb、Sr 的分离效果。用这种方法所制出的样品,基本上消除了质谱分析 Sr 时 Rb 的干扰。方法适用于各种类型的岩石矿物样品,且样品用量范围有较大的灵活性。复床式离子交换柱可使 Rb、Sr 的分离和纯化结合在一起进行,它比双树脂柱的使用具有一定的独特之处。

张自超,郑维钊,覃加铭和徐永生同志做了一些质谱测试工作;刘主同志制作了新型石英离子交换柱;蔡红和郑艳芳同志参加了部份实验工作,在此一并致谢。

参考文献

- [1] 中国科学院贵阳地球化学研究所同位素年龄实验室,1973. 铷—锶年龄法测定岩石、矿物的同位素年龄. 地球化学,第3期,186—194页。
- [2] Aldrich, L. T., Doak, J. B., Davis, G.L., 1953(a), The use of ion exchange columns in minerals analysis for age determination. *Am. J. Sci.*, 251, 377—387.
- [3] 黄萱, 1981. 天然硅酸岩 Rb—Sr 同位素稀释测定小交换柱化学制备方法研究. 地质科学,第2

期。

[4] Davis, D. W., 1977. Determination of the Rb⁸⁷ decay constant. *Geo. et Cosm. acta*, Vol. 41, No. 12, 1745—1749.

[5] 李华芹,刘敦一等,1976. 铷—锶稀释法测定地质年龄. 地质学报,第2期,191—202页。

[6] 李华芹,尹国师,1981. 用 71—611 多孔型强酸性阳离子树脂进行岩石、矿物中铷—锶分离的研究. 中国地质科学院报宜昌所分刊,第四期,97—106页。

[7] Compston, W., McElhinny, M. W., 1975. The Rb—Sr age of the Mashonaland dolerites of Rhodesia and its significance for palaeomagnetic correlation in Southern Africa. *Precambrian Research*, 2, 305—315.

[8] Manhès, G., Minster, J. F., Allegre, C. T., 1978. Comparative U—Pb and Rb—Sr studing of Saint Severin amphoterite; Consequences for early solar system chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 39, 14—24.

[9] 荒木峻, 1965. 无机离子交换剂用于 Rb 与 Sr 的分离. 化学分析(日文), P.1163.

A New Method for Sample Preparation in Rb—Sr Dating

Li Huaqin, Yin Guoshi

Abstract

Based on the results of studing a lot of rock samples by radioactive trace experiments, a rapid method for sample preparation in Rb—Sr dating has been suggested. A new type of ion exchange column called "double bed type" has been designed. In this column AG 50W × 8 (200—400 mesh) ion exchange resin has not only been used but also an inorganic ion exchanger—ZrP (prepared in our laboratory), the former for seperating Rb and Sr from the main elements in rock and mineral, the latter for removing a trace Rb in Sr isotopic samples. For raising the efficiency of Rb—Sr separation, the techniques of burning organic carbon at high temperature and extracting Rb and Sr from the salt and oxide by H₂O have been taken, too.

In such a way, the separation of Rb and Sr can be completed rapidly. It takes about 8 hours to finish the whole procedure. Only in the whole run is 38.

ml the total volume of acid elution. According to the results of analysing a standard K—feldspar NBS 70a, 45 samples of granite, metamorphic and sedimentary rocks and ten minerals, it has been found that the method may be applied successfully to many kinds of rock and mineral.