

氩-氩定年法国际标准物质 BSP-1 角闪石的研制

王松山 胡世玲 桑海清 裘冀

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

U. G. Cordani K. Kawashita

(Institute of Geoscience, University of São Paulo, CEP 10498, São Paulo, Brazil)



提要 BSP-1角闪石选自中国吉林省桦甸县老牛沟的角闪石岩。 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 分析和均匀性检查表明:此角闪石结晶以后未受过热扰动, $^{40}\text{Ar}^*$ 保存性好,谱线平坦,K/Ca和Cl/K比值稳定。定值结果显示,在置信概率为0.95时, $^{40}\text{Ar}^*$ 和K含量的相对偏差均 $< 5\%$,是目前最理想的Ar-Ar和K-Ar法国际标准物质,可供全世界Ar-Ar实验室使用80年以上。

关键词 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年 标准物质 角闪石 均匀性检查 定值分析

目前国际上缺少年龄大于0.6Ga的标准物质。为进一步开展我国前寒武纪年代学的研究,开拓新的定年对象,填补古代大气氩演化研究的空白,也为了使我国氩-氩法立于世界之林,并对世界做出贡献,中国科学院地质所同位素地质研究室 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年组决定研制一个年龄老、使用期限长的氩-氩法国际标准物质。

这项标准物质研制工作所遵循的依据是国际标准化组织指南35,中国一级标准物质试行技术规范和国际地科联放射性定年技术标准物质工作组建议。本项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学院院长U. Cordani教授对这项工作率先做出反响,邀请中方学者在他的实验室开展了样品均匀性检验。国际地科联年代学分会主席G. Odin教授对这项工作提出过很好的建议。国内外13个实验室积极参加了标准物质特性量值的测量。此外还有若干实验室由于某些客观原因未能及时提供测验数据,但他们对这项工作都给予了支持和关注。

经过同行几年的共同合作,作为氩-氩法国际标准物质BSP-1角闪石现已研制完毕。它的两个特性量值的相对偏差都小于5%。这在国际上已有的年代学标准物质中是非常理想的。国际地科联定年技术标准物质工作组已将它向世界同行广为介绍。本文报道此标准物质的研制和检验。

本文1991年7月27日收到,8月25日改回。

本文为中国国家自然科学基金委员会和巴西圣保罗大学资助项目。

第一作者简介:王松山 男 52岁 副研究员 同位素地质专业

1 氩-氩法标准物质的用途

氩-氩法又称 ^{40}Ar - ^{39}Ar 快中子活化定年法,它是六十年代中期出现的一种测定矿物和岩石同位素年龄的新技术。该法定年公式是:

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

其中 λ 是 ^{40}K 的衰变常数,为 $5.543 \times 10^{-10}/\text{a}$ (Steiger et al. 1977); $^{40}\text{Ar}^*$ 是单位重量中样品所含放射成因 ^{40}Ar 的原子个数; ^{39}Ar 是 $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 快中子活化核反应的产物,其量纲也是单位重量中样品所含 ^{39}Ar 原子数; J 为照射参数,无量纲,有:

$$J = (e^{\lambda t_s} - 1) / (^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}),$$

角标 S 表示标准物质。显然,通过测定标准物质 $^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}$ 比值和标准物质的K-Ar年龄 t_s ,便可计算出 J 值,进而根据第一个公式可获得待测样品的年龄 t 。不难看出,标准物质的年龄 t_s 准确与否,直接关系待测样品年龄值是否可靠。在诸多同位素定年技术中,唯有氩-氩法对标准物质年龄的依赖性最为显著。

氩-氩法要求被测样品的 $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ 比值被控制在3~300这一最佳范围内,以便降低K、Ca、Cl诱发同位素的干扰,减少年龄测定误差(Turner 1971)。为此,氩-氩法需要有一组年龄从小到大的标准物质。目前国际上已有几个适用于显生宙(年龄小于0.6Ga)样品定年的标准物质,而用于前寒武纪(年龄大于0.6Ga)样品测定的标准物质,长期以来主要使用英国Turner教授负责建立的Hb3gr角闪石,其年龄为1072Ma,更老的标准物质,世界上尚未建立。而Hb3gr角闪石,据Turner教授面告,现存不足3g。

本科研项目的主旨,就是建立一个年龄值更大的氩-氩法标准物质,为国际上 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年实验室使用。此标准物质主要适用于下列样品的年龄测定:(1)前寒武纪地质样品;(2)陨石、宇宙尘和月岩;(3)基性和超基性岩石矿物;(4)石英、燧石等含钾甚低的矿物。当然,此标准物质同样适用于氩-氩法和钾-氩法的质量控制、仪器校准、方法准确度的评价和验证等等。

2 BSP-1角闪石的地质和矿物学特征

此BSP-1标准物质编号的B代表北京,SP代表圣保罗,借此表示中国科学院地质所和巴西圣保罗大学的第一次合作。该角闪石选自中国吉林省桦甸县老牛沟(地理座标是北纬 $42^\circ 55'$,东经 $127^\circ 23'$)角闪石岩。它呈岩墙侵入鞍山群杨家店组二辉麻粒岩中,其原岩可能是二辉岩^①。二辉麻粒岩锆石U-Pb年龄2.6Ga左右^②,角闪石岩的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 坪年龄为2.05 Ga^③。

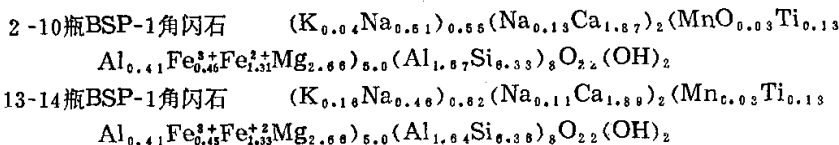
角闪石岩矿物成分主要是角闪石(95%),副矿物有磁铁矿和磷灰石,偶见细粒榍石。显微镜下,BSP-1角闪石是绿色新鲜的短柱状自形或半自形晶体(2~5mm),具绿-淡黄色

①胡安国等,1990.夹皮沟金矿带成矿地质条件成矿规律及找矿方向.科研报告.

②长春地质学院林尔为教授面告.

③中国科学院地质研究所同位素地质研究室1986年测定.

多色性, 吸收公式 $N_z \geq N_m \geq N_x$, (110)面解理最完全, 两组解理交角 56° , $2V(-) = 75^\circ$, $N_m = 1.660$, $N_y = 1.645$, $N_z = 1.675$ 。它的化学全分析和X荧光光谱分析结果列于表1和表2。根据X荧光光谱分析结果, 计算下列两瓶中角闪石的标准化学式基本一致:



它们的主要成分 $Ca > 1.34$, Si 为 $6.33 \sim 6.36$, $Mg/(Mg + Fe)$ 是 $0.66 \sim 0.67$ 。属钙闪石组的镁绿钙闪石。

利用日本理高电极D/Max-rA转靶X衍射仪对样品分析的结果(图1)表明, 除 16.60 \AA 弱强度线外, 其余所有的36个强度线均和JCPDS中20-469角闪石标准卡片的强度线相符合。

表1 BSP-1角闪石化学分析数据(wt%)
Table 1 Chemical analysis of BSP-1 hornblende

瓶号	实验号	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
7-6	M8941	43.83	1.23	0.02	12.07	5.58	10.73	11.57	11.61	0.27	1.96	0.92	0.78
10-11	M8942	43.60	1.16	0.02	11.61	5.42	10.82	11.94	11.12	0.27	2.01	0.92	0.86
7-2	M8943	44.14	1.10	0.02	11.94	5.12	11.16	10.96	10.96	0.27	2.04	0.91	0.82

* 中国科学院地质研究所化学分析室测定

表2 BSP-1角闪石X荧光光谱分析数据(wt%)
Table 2 Chemical composition of BSP-1 hornblende by X-fluorescence spectrum

瓶号	实验号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O*	H ₂ O-	挥发份
2-10	X89276	42.82	1.22	11.89	4.12	10.63	0.22	11.87	12.05	0.86	2.21	0.09	0.74	—	1.19
13-14	X89277	42.96	1.22	11.75	3.93	10.78	0.22	11.84	12.05	0.87	2.01	0.09	0.78	—	1.17

* 中国科学院地质研究所化学分析室测定

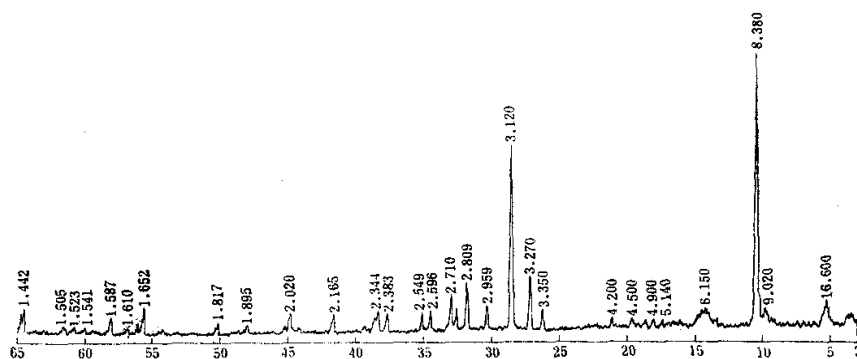


图1 BSP-1角闪石X射线粉晶衍射图
中国科学院地质研究所物理测试室测定

Fig.1 X-ray powder diffraction pattern of BSP-1 hornblende

BSP-1 角闪石的红外线吸收光谱图(图2)显示出 990cm^{-1} 、 940cm^{-1} 、 745cm^{-1} 、 680cm^{-1} 、 510cm^{-1} 和 465cm^{-1} 的明显吸收谱带,与 Moenke (1962,1966) 矿物图谱中角闪石(6.73)的红外线吸收图谱相吻合。此样品在加热过程中矿物晶格破坏,羟基逸出,具类似绿钙闪石的特征差热曲线(图3)。

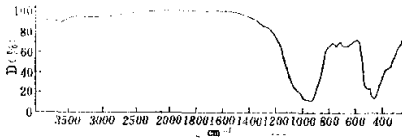


图2 BSP-角闪石红外吸收光谱
Fig.2 Infrared absorption spectrum
of BSP-1 hornblende

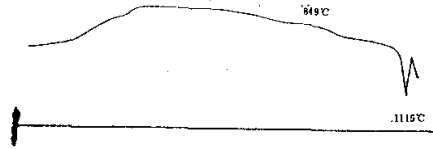


图3 BSP-1角闪石差热曲线
Fig.3 DTA curve of BSP-1 hornblende

3 标准物质的制备及使用年限

3.1 样品采选

在桦甸县老牛沟采石场一个露头上采集了两块新鲜角闪石岩标本,总重12kg。精细包装后随身带回北京,按如下步骤选矿。

(1) 用清洗、吹干的颚式破碎机破碎。在正式破碎前先用少许清洗干净的标本破碎,以进一步清洗机器,然后弃去这部分样品。之后将多次清洗、吹干的标本放入破碎机中反复破碎,筛取60~80目(0.25~0.18mm)的样品。副样留做他用。

(2) 将60~80目的样品用超声波反复清洗,直到清洗液无色透明为止。用清洁烘箱在 100°C 条件下烘干样品。

(3) 在干净的瓷盘中用磁铁初步去掉样品中强磁性矿物(主要是磁铁矿),然后用清洗的磁选仪反复分选角闪石。经第10次分选后的样品几乎没有副矿物存在。

(4) 将分离好的角闪石样品用蒸馏水和超声波清洗3次后,在 100°C 恒温下烘干。最后,获得BSP-1角闪石1.63kg。

3.2 分装

(1) 将样品置入一个清洗过的圆筒形新塑料瓶中,用手摇动,使其充分混合。在清洗的缩分器上将样品缩分成16罐,每罐样重101g,分别装入编上序号的清洁塑料瓶中。

(2) 每罐样品再缩分成16份,分别装入同位素分析专用的清洁玻璃瓶中,并用塑料内、外盖密封。每瓶重6.3g,共256瓶。

(3) 每瓶样品按国际地质年龄标准物质编号惯例编号,每罐第1瓶编号前冠以C,表示控制样;其余编号前不加C,作为向各实验室分发使用。如C8-1表示第8罐第1瓶,是控制样;8-15表示第8罐第15瓶,向外分发使用。罐号减1,乘以16,再加余号,为每瓶的顺序号,如7-10瓶的顺序号即为 $(7-1) \times 16 + 10 = 106$ 。

3.3 纯度

从5瓶样品中取出605.3mg样品,约2.16万颗粒,经双目镜检查,其纯度达99.76%(表3),

仅有0.24%角闪石颗粒粘连少许共生的磷灰石, 其它杂质未发现。由于磷灰石与角闪石是同期产物, 其钾含量明显低于角闪石。因此, 作为年龄标准物质, BSP-1角闪石的纯度是可以接受的。

3.4 使用年限

每个实验室每年按3批(通常为两批)照射, 每批用量按0.12g计, 则每个实验室年用量为0.36g。目前, 国内外氩-氩法实验室约25个, 从发展看, 按全世界将建成50个实验室计, 则一年总用量为18g。1.63kg标准物质中, 十六分之一用做控制样而保留下来, 此次标定工作耗去量按十六分之一计(实际用量小于此值), 则其余样品(1.42kg)可供全世界至少使用80年。

4 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄谱及其地质意义

4.1 实验技术和结果

采用同轴包装方法, 将BSP-1角闪石和国际标准物质Hb3gr角闪石用铝箔包裹, 置于铝罐中, 在中国原子能研究院49-2反应堆H4孔道中进行快中子照射。铝罐用水冷却, 出水口温度42℃, 以防止可能存在的热扩散。铝罐每分钟旋转两圈, 以减少 x 轴上的中子通量变化。BSP-1角闪石和Hb3gr角闪石装样筒等高度, 以防止 y 轴上中子梯度变化。为防止热中子的干扰, 装样筒外侧用0.5mm的镭片包裹。照射周期6h, 快中子总通量为 1.3×10^{18} 快中子/cm²。照射好的样品在超高真空析氩仪-质谱计连接系统上进行熔样、纯化和同位素测量。质谱计是英国VSS公司RGA-10型, 静态测定, 灵敏度 1.373×10^{-14} mol/mV。同位素数据做了时间零点、本底、质量歧视, 分馏效应校正。为扣除K、Ca、Cl诱发同位素干扰, 计算时采用的校正参数为: $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_K = 7.15 \times 10^{-3}$, $(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_K = 0.01$, $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{C_1} = 2.644 \times 10^{-4}$, $(^{38}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{C_1} = 3.81 \times 10^{-5}$, $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{C_1}$ 是时间函数, 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 5.543×10^{-10} /a。实验数据如表4所示, 年龄谱见图4, 图5给出 $^{40}\text{Ar}^*$ 、 ^{39}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{37}Ar 和 ^{36}Ar 的析出曲线。

4.2 年龄谱的意义

4.2.1 坪年龄和总气体年龄

图4给出的谱线, 在低-中温阶段(400~800℃) ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄的变化主要是 ^{39}Ar 核反冲引起的, 这部分 ^{39}Ar 析出量仅占总量的2.3%, 前5个阶段的视年龄不具地质意义。最高温度(1600℃)视年龄是由于本底贡献大所致(这从图5的 ^{36}Ar 析出曲线不难看出), 此阶段 ^{39}Ar 析出量仅占总量的0.76%, 这个视年龄也不具地质意义。从850℃到1450℃, 11个阶段构成的谱线呈平坦状, 它所对应的 ^{39}Ar 析出量高达95%左右, 它给出的坪年龄 t_p 是 $2054 \pm 2\text{Ma}(1\sigma)$ 。根据全部17个阶段析出的气体总量计算出的总气体年龄 $t_g = 2055 \pm 18\text{Ma}(1\sigma)$, 它和坪年龄相吻合。这两个年龄值的一致性, 以及图4所显示的谱线特征, 表明BSP-1角闪石形成以后未受过热扰动, $^{40}\text{Ar}^*$ 保存稳定。因此, 此角闪石很适合做氩-氩法的年龄标准物质。

4.2.2 气体析出特征

表3 BSP-1角闪石纯度统计结果

Table 3 The statistic purity of BSP-1 hornblende

瓶号	样重(mg)	颗粒数*	不纯角闪石颗粒数	角闪石纯度(%)
1-2	96.5	3445	3	99.77
4-2	142.6	5091	12	99.76
8-2	121.4	4334	10	99.77
12-2	161.4	5762	15	99.74
16-2	83.4	2974	7	99.77

* 根据每毫克样品平均含35.7颗矿物颗粒计算而得。

表 4 BSP-1角闪石⁴⁰Ar-³⁹Ar分析数据① J=0.01227 W=0.08840g
Table 4 Analytical data of ⁴⁰Ar-³⁹Ar in BSP-1 hornblende at step-heating experiments

阶段	温度 ℃	(⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(³⁶ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(³⁷ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(³⁸ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(³⁹ Ar) _K (10 ⁻¹⁴ mol)	K/Ca (mol/mol)	Cl/K (mol/mol)	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar (±1σ)	视年龄±1σ (Ma)
1	400	287.0	0.1289	3.287	0.7532	5.467	0.1619	0.06348	249.7±2.8	2591±2
2	500	247.5	0.1786	4.492	0.02285	3.975	0.1181	0.1027	196.0±2.5	2210±2
3	600	219.8	0.1724	4.337	0.01724	4.118	0.1217	0.05742	170.0±2.2	2033±20
4	700	174.0	0.09980	3.352	0.01667	4.260	0.1573	0.05295	145.2±1.7	1846±18
5	800	159.8	0.1001	3.459	0.01500	5.679	0.1527	0.03947	130.9±1.6	1728±10
6	850	239.2	0.2321	4.123	0.0148	5.935	0.1253	0.03795	171.8±2.4	2046±21
7	900	199.2	0.09344	5.752	0.01490	7.141	0.09167	0.03719	172.9±2.0	2054±19
8	950	183.1	0.04020	5.942	0.01327	14.12	0.08872	0.03440	172.5±1.8	2051±18
9	1000	182.9	0.03890	6.023	0.01437	17.79	0.08754	0.03373	172.4±1.8	2050±18
10	1050	178.8	0.02220	6.100	0.01400	41.57	0.08643	0.03080	173.5±1.8	2057±18
11	1100	177.5	0.008313	6.215	0.01426	144.8	0.08489	0.03291	173.9±1.8	2061±17
12	1150	174.3	0.006856	6.120	0.01429	387.6	0.08612	0.03320	173.5±1.7	2058±17
13	1200	174.3	0.001141	6.004	0.01426	307.5	0.08780	0.03294	172.2±1.7	2049±17
14	1250	189.0	0.05797	6.198	0.01449	33.63	0.08503	0.03474	173.2±1.9	2055±18
15	1300	203.0	0.1010	6.098	0.01455	24.13	0.08644	0.03507	174.5±2.0	2065±19
16	1450	482.4	1.059	7.399	0.01394	8.283	0.07117	0.03004	172.4±4.8	2050±36
17	1600	513.3	1.188	9.434	0.08750	7.800	0.05573	0.01788	183.9±5.3	2130±38

①m表示测量值, ³⁷Ar已做了衰变校正。

由图4可以看出, K/Ca和Cl/K比值在850°~1450°C范围内是稳定的, 它表示放射成因⁴⁰Ar*、³⁹Ar(K)、³⁸Ar(Cl)和³⁷Ar(Ca)都赋存于单一的矿物相之中, 进而说明BSP-1角闪石的纯度适合微氩-氩法标准物质。

图5显示³⁹Ar、³⁸Ar和³⁷Ar都有一个明显的析出主峰, 它们对应的温度在1150°~1200°C之间, 如此高的析出温度意味着BSP-1角闪石对K、Cl和Ca的保存性相当理想。从表4和图5还可看出, 放射成因⁴⁰Ar*在1000°C之前的析出量仅占总量的5%, 而95%的⁴⁰Ar*是在1000°C之后析出的。在做⁴⁰Ar*-³⁹Ar定年实验时, 将此角闪石在200°C条件下过夜烘烤, 不必担心由于⁴⁰Ar*热扩散而影响年龄测定。

4.2.3 等时线及其意义

根据York(1969)方程, 对BSP-1角闪石全部阶段加热实验数据进行等时线处理, 获得图6, 数据点相关系数0.9999。

图6中的数字表示加热阶段, 氩同位素已做了K、Cl、Ca干扰同位素校正, ³⁷Ar做了放射性衰变校正。BSP-1角闪石的⁴⁰Ar-³⁹Ar等时年龄为2053Ma, 与坪年龄、总气体年龄吻合得很好。此角闪石⁴⁰Ar/³⁹Ar初始值是294.2, 与大气氩丰度比相当。此结果表示BSP-1角闪石结晶时未捕获过剩氩, 适合作年龄标准物质。

5 均匀性检查

正如第一部分所述, 作为氩-氩法标准物质, 它要求对其K-Ar年龄值准确测定, 而决定年龄值大小的是放射成因⁴⁰Ar*和K的含量。BSP-1角闪石的两个特征量值也正是⁴⁰Ar*和K

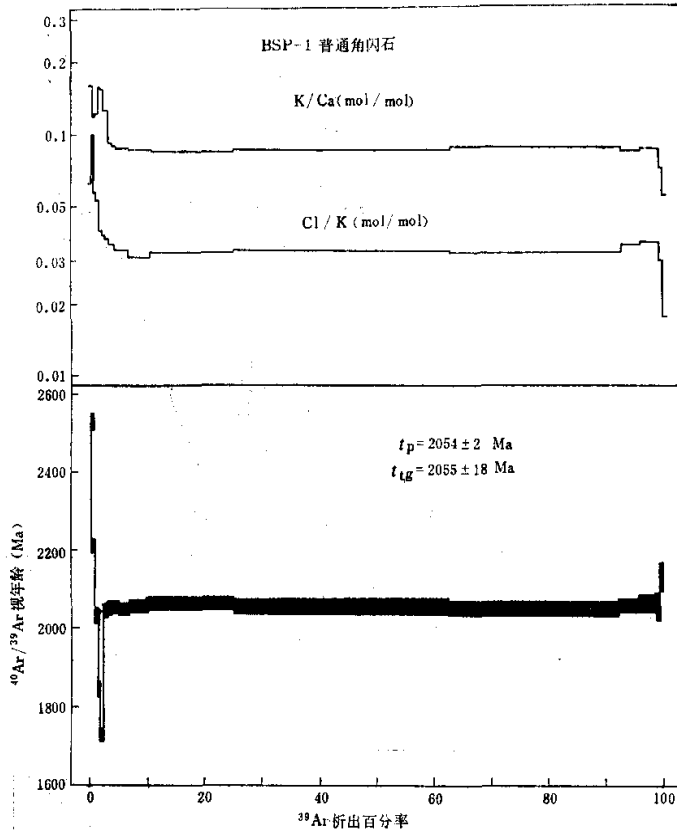


图4 BSP-1角闪石 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄谱
 Fig.4 ^{40}Ar - ^{39}Ar age spectrum of BSP-1 hornblende. The plateau age incorporates data from step 6 to step 16, over 95% of ^{39}Ar released

的含量。对此标准物质均匀性的检查即是对 $^{40}\text{Ar}^*$ 和K含量均匀性的检查。

这项工作，是由本项目负责人王松山和Cordani、Kawashita 两位教授商定后，在巴西圣保罗大学地球科学院同位素地质实验室进行的。实验集中在1986年底到1987年初，用三个月时间完成的。整个实验由专人操作，仪器性能稳定，实验室未受其它工作干扰，保证了均匀性检查所需条件的一致性。

5.1 抽样

BSP-1角闪石总瓶数为256瓶，即256个最小单元。根据标准物质技术规范和有关指南，随机取16瓶样品做均匀性检查。

5.2 分析方法

5.2.1 $^{40}\text{Ar}^*$ 的分析

用高纯度 ^{38}Ar 做稀释剂，采用同位素稀释技术测定。高频电炉熔样，用钼坩埚装样，

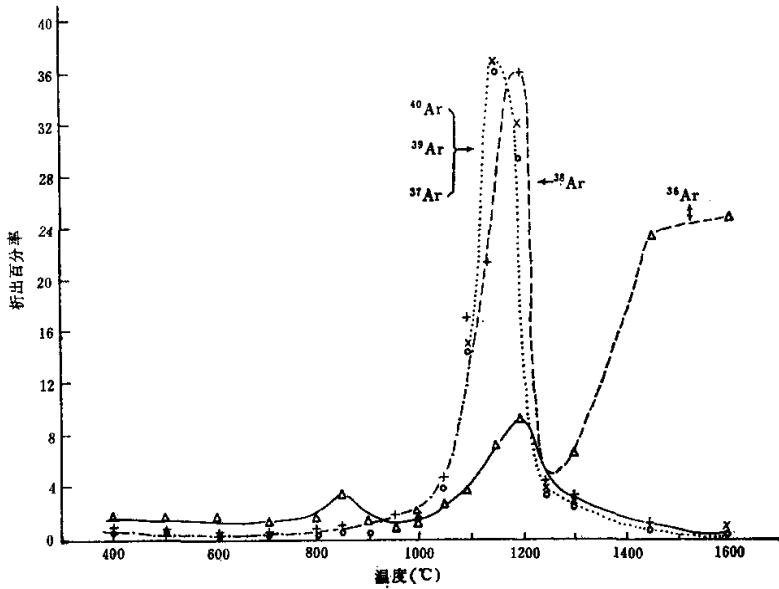


图5 BSP-1角闪石氩同位素析出曲线

Fig.5 Amount of Ar isotopes released from BSP-1 hornblende versus extraction temperature

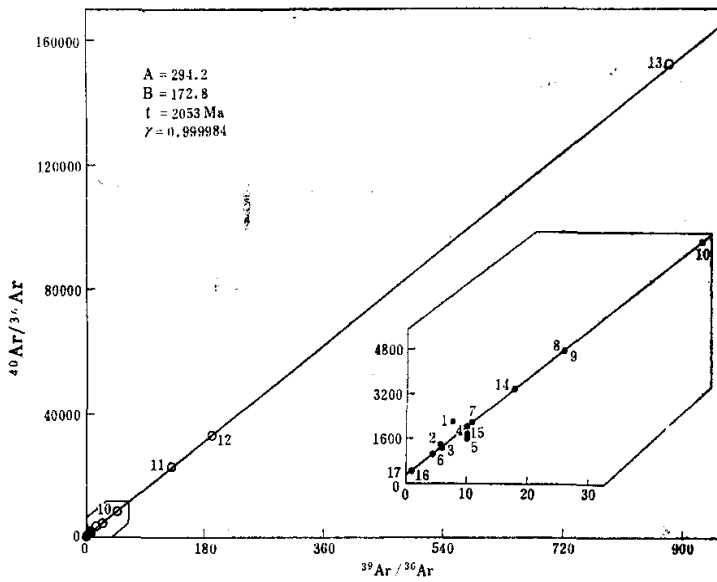


图6 BSP-1角闪石 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线

Fig.6 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ isochron diagram of BSP-1 hornblende

每次实验后更换一个新的坩埚。用CuO+Cu、分子筛和海绵钛纯化气体。采用美制MS-1质谱计, 静态法测定Ar同位素, 每个样品扫描10组。每次测量时, 样品用量25mg左右。

5.2.2 K的分析

采用锂作内标、钠作缓冲的火焰光度法, 使用B.A.KY-2型火焰光度计测量。每次测量时样品用量100mg左右。在⁴⁰Ar*和K分析过程中, 插入某些标准物质用以检验实验流程的可靠性。均匀性检验时要求对⁴⁰Ar*和K至少进行双份(重复)测定。

5.3 ⁴⁰Ar*和K均匀性检查结果

实验过程中, 对某些标准物质的监测结果如表5、6所示。从这些结果看, 实验过程中分析流程无误, 实验条件稳定。

表5 均匀性实验中K的监测结果

Table 5 Analytical results of K in MMhb-1 hornblende during K-homogeneity test of BSP-1 hornblende

样品号	名称	K(%)		相对残差* (%)	样品来源
		测量值	标准值		
MMhb-1	角闪石	1.557	1.555	+0.13	美国地质调查所
		1.560		+0.32	
		1.560		+0.32	

* 相对残差 = (测量值 - 标准值) / 标准值 × 100%, 下同。

表6 某些标准物质⁴⁰Ar*监测结果

Table 6 ⁴⁰Ar* analytical results of some K-Ar age-standards during ⁴⁰Ar-homogeneity test of BSP-1 hornblende

样品号	样品名称	⁴⁰ Ar*(10 ⁻⁶ ccSTP/g)		相对残差 (%)	样品来源
		测量值	标准值		
GL-O	海绿石	24.87	24.85	+0.08	法国G.Odin
P-207	白云母	28.22	28.42	-0.07	美国地质调查所
KA83	钾长石	37.64	37.50	+0.37	阿根廷 E.Linares
GA1550	黑云母	29.92	30.10	-0.60	澳大利亚 I.McDougall

BSP-1角闪石⁴⁰Ar*和K的均匀性测定结果如表7所示, 参考国际上K-Ar法标准物质测定结果, 对其两个特性量值的测定要求分别是: ⁴⁰Ar*给出5位有效数字, 相对标准偏差 < 2%; K给出3位有效数字, 相对偏差 < 1.5%。

从表7数据可以看出, 16瓶样品⁴⁰Ar*相对标准偏差为0.23%, K为0.48%, 皆好于设计书要求。每瓶样品⁴⁰Ar*的测定值对总平均值的最大相对标准偏差0.39%, 最小相对标准偏差-0.37%; K的单瓶样品测定结果的最大和最小相对标准偏差分别是0.69%和-0.96%。总之, 全部均匀性测定数据, 均符合设计要求。

5.4 统计学检验

为了进一步验证BSP-1角闪石的均匀性是否可靠, 现对⁴⁰Ar*和K的测定结果进行统计学检验, 根据韩永志(1986)推荐的公式, 有

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n(\bar{X} - \bar{X}_i)^2$$

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$$

其中Q₁为组间平方和, 其值由测量误差和样品不均匀性引起的误差来决定; Q₂是组内平方和, 其大小仅由测量误差所决定; n是被测样品瓶数; m是每瓶样品分析次数; \bar{X}_i 为每瓶样品测量平均值; \bar{X} 为每瓶样品平均值的平均值。

有

$$\bar{X} = (\sum_{i=1}^m \bar{X}_i) / m$$

记总平方和为Q, 则有:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X})^2 = Q_1 + Q_2$$

表7 BSP-1角闪石均匀性检测数据①

Table 7 Analytical data of homogeneity of K and ⁴⁰Ar in BSP-1 hornblende

瓶号/瓶序号	⁴⁰ Ar*(10 ⁻⁶ ccSTP/g)		K (%)		平均值
	测量值	平均值	测量值	平均值	
3-2/34	109.84	109.52	0.718	0.728	0.730
	109.21		0.728	0.730	
3-7/39	109.51	109.41	0.733	0.727	0.732
	109.31		0.740	0.726	
4-6/54	109.32	109.46	0.734	0.716	0.723
	109.60		0.731	0.712	
4-13/61	109.40	109.17	0.729	0.745	0.732
	108.94		0.719	0.737	
4-16/64	109.59	108.26	0.736	0.726	0.730
	108.94		0.733	0.727	
5-4/68	109.94	109.99	0.722	0.718	0.722
	110.04		0.731	0.727	
8-2/114	108.94	109.38	0.736	0.730	0.732
	109.82		0.735	0.727	
8-7/119	110.32	109.78	0.730	0.732	0.730
	109.23		0.728	0.728	
12-7/183	110.38	109.87	0.742	0.730	0.734
	109.36		0.736	0.727	
12-11/203	109.82	109.60	0.729	0.730	0.729
	109.37		0.728	0.728	
13-13/205	108.76	109.43	0.735	0.733	0.732
	110.10		0.729	0.730	
14-2/210	109.87	109.60	0.727	0.729	0.727
	109.34		0.719	0.731	
15-9/233	110.75	110.01	0.737	0.742	0.728
	109.27		0.710	0.723	
15-11/235	109.46	109.42	0.721	0.727	0.724
	109.38		0.717	0.733	
16-9/249	110.27	109.80	0.727	0.729	0.727
	109.32		0.719	0.731	
16-10/250	109.75	109.58	0.719	0.728	0.727
	109.42		0.727	0.735	
平均值 \bar{X}_i		109.58			0.729
标准偏差S		0.25			0.0040
相对标准偏差(%)		0.23			0.48

①绝大部分样品大气氩摄入量<50%。

$$F = [Q_1 / (m - 1)] / [Q_2 \cdot (nm - m)]$$

F 服从自由度为 $(m - 1, nm - m)$ 的 F 分布。因此,若 F 小于 F 临界值,则可以认为样品是均匀的。BSP-1角闪石 F 值计算结果见表8。从该表可以看出,无论显著性水平为0.01还是0.05,此角闪石 $^{40}\text{Ar}^*$ 和 K 的 F 值都小于 F 临界值,它表明 BSP-1 角闪石是均匀的。详细计算见附表1和2。

表8 BSP-1角闪石均匀性统计检验结果

Table 8 Statistics examination of homogeneity on BSP-1 hornblende

参数	$^{40}\text{Ar}^*$	K
\bar{x}	109.58	0.729
S	0.25	0.0040
Q_1	1.8636	0.000881
Q_2	4.8251	0.002389
Q	6.8167	0.003270
f_1 (组间自由度)	15	15
f_2 (组内自由度)	18	48
F	0.412	1.180
F 临界值($\alpha = 0.01$)	3.41	2.44
F 临界值($\alpha = 0.05$)	2.35	1.88

5.5 最小称样量

中国一级标准物质试行技术规范(1987)要求对标准物质均匀性检验应注明最小取样量。国际地科联放射性定年技术标准物质工作组建议,在标准物质均匀性的研究中,对最小称样量要做出一个估计(Odin 1988a),该组织主席 Odin教授在给本课题负责人的信中曾建议,这个最小称样量的实验不应只集中在一个时间完成,最好把实验时间拉开。

前述的均匀性检查结果表明,当取100mg BSP-1角闪石测 K ,25mg 样品测 $^{40}\text{Ar}^*$ 时,所得结果满足均匀性要求。这里 K 和 $^{40}\text{Ar}^*$ 的测定,都是采用常规技术,称样量也是国内外实验室通常采用的数值。

样品最小称样量取决于多种因素,除了样品本身的均匀程度外,还与元素含量、分析方法、分析仪器的灵敏度和准确度、实验流程本底等因素有关。如果改进分析技术,提高分析仪器的技术指标,最小称样量又是如何呢?为此,我们在中国科学院地质研究所 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 实验室,用大约一年的时间,分几次进行了BSP-1角闪石最小称样量的实验,结果(表9)表

表9 BSP-1角闪石最小称量实验结果

Table 9 Test results of BSP-1 hornblende in the smallest weight allowed

瓶号/瓶顺序号	测量时间	样品重(mg)	$^{40}\text{Ar}(10^{-6}\text{ccSTP/g})$			$K(\%)$		测定方法*
			大气 $^{40}\text{Ar}(\%)$	$^{40}\text{Ar}^*$	相对残差(%)	K	相对残差(%)	
15-14/238	90.1.12	16.433	10.71	109.62	+0.04			ID
14-12/220	90.1.13	9.975	18.76	109.61	+0.03			ID
5-1/065	90.1.19	4.516	10.74	109.06	-0.47			ID
7-2/098	90.1.19	3.344	11.22	108.89	-0.63			ID
10-7/151	90.11.1	3.210	26.91	109.71	+0.12			ID
2-8/024	90.11.1	3.475	15.75	109.46	-0.11			ID
16-12/252	90.5.10	17.10	3.58	108.91	-0.61	0.7299	+0.12	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$
16-12/252	90.5.11	18.30	2.48	109.20	-0.38	0.7307	+0.23	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$
16-12/252	90.11.2	15.25	2.98	108.29	-1.18	0.7307	+0.23	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$
16-12/252	90.11.10	17.05	11.62	108.77	-0.74	0.7295	+0.07	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$

* ID为同位素稀释法, $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 为快中子活化法。

明: (1) 当称样量为3.5mg时, 采用同位素稀释法测量 $^{40}\text{Ar}^*$, 其结果与表8给出的平均值吻合, 最大相对残差明显低于2%, 符合设计要求; (2) 采用 ^{40}Ar - ^{39}Ar 快中子活化技术, 当称样量为17mg时, K(和 $^{40}\text{Ar}^*$)的测定值与表8给出的平均值相吻合, 最大相对残差 $<1.5\%$, 也符合设计要求。

5.6 小结

均匀性检查结果表明, 采用常规技术(同位素稀释法测 $^{40}\text{Ar}^*$ 、化学分析法测K), 称量25mg测 $^{40}\text{Ar}^*$ 、100mg测K, 在0.05显著性水平下, 统计检验其 F 值小于 F 的临界值, 此标准物质是均匀的。采用 ^{40}Ar - ^{39}Ar 技术, 称量17mg测定K和 $^{40}\text{Ar}^*$ 时, 在0.05显著性水平下, 标准物质也是均匀的。改进测定技术, 提高分析仪器性能, 3.5mg测 $^{40}\text{Ar}^*$ 时, 在0.05显著性水平下, 此标准物质也是均匀的。

6 定值分析

6.1 方法和原则

BSP-1角闪石的特性量值的定值分析, 采用各实验室间测量的办法。参加定值测量的国内、外实验室共13个, 实验室的名称和代号如表10所示。由于此标准物质已确认是均匀的, 根据国际标准化组织(ISO)指南35(1985)^①和我国一级标准物质试行技术规范(1987), 此次定值分析采用一层套合的设计方式进行, 要求每个实验室至少提供一个最小单元(瓶)特性量值测量结果, 而且每瓶样品至少提交2个 $^{40}\text{Ar}^*$ 和4个K的重复测定数据。按着通常把每个实验室平均值看做该物质所表示特性量的无偏差估计的假设, 实验室平均值的平均值应该是该特性量值的最佳估计值。定值分析所使用的样品的瓶号是随机的, 共分析了18瓶样品(13个实验室中, 中国科学院地质所和巴西圣保罗大学各分析了3瓶, 美国地质调查所分析了2瓶)。由于最初表示参加标定的实验室多于13个, 所以定值分析前随机抽取的瓶数大于18。

6.2 实验流程

6.2.1 $^{40}\text{Ar}^*$ 的分析

(1) 同位素稀释法(以高纯度 ^{39}Ar 作稀释剂), 这是目前国际上普遍采用的常规技术, 国内参加标定的实验室也已掌握了这一方法。气体的纯化在超高真空系统中进行, 用高频电炉、电子轰击炉、内加热炉等方法熔样, 用 $\text{CuO} + \text{Cu}$ 、分子筛、海绵钛、活性炭等纯化和转移气体。同位素测量采用静态质谱测量技术, 数据进行零点校正、质量歧视校正、分馏校正和放射衰变校正。每次称量要求约25mg。

(2) ^{40}Ar - ^{39}Ar 快中子活化技术, 在对Ca、Cl、K干扰同位素做了校正后, 可以获得样品中 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 这一比值(原子个数比)。按下节所述方法, 得到 ^{39}Ar 含量后, 进而依上述比值可计算出 $^{40}\text{Ar}^*$ 的含量。

6.2.2 K的分析

目前世界上测K大多用原子吸收或火焰光度计, 但溶液制备方法并不完全统一, 没有一个“标准分析流程”。一般各实验室都有各自选择的分析方法, 而这些方法又都有各自的工作标准物质来验证。本次定值分析, 推荐两种分析技术。

^①韩永志等译, 1986, 国际标准化组织/标准物质委员会指南汇编译文集(一), 地质矿产标准化技术咨询服务中心

表 10 参加定值测定的实验室、代号和负责人

Table 10 The numbers, names, and chiefs of laboratories concerned with certification test

实验室 代号 Lab. No.	实验室名称 Laboratory	负责人 Chief
1	Inst. of Geosciences, Univ. of São Paulo, 01498 São Paulo, Brail (巴西圣保罗大学地球科学院)	Prof. U. Cordani and Prof. K. Kawashita
2	Dept. of Geol. Sci., Univ. of British Columbia, Vancouver, B. C. Canada. (加拿大布列颠哥伦比亚大学地球科学系)	Prof. R. L. Armstrong
3	Inst. of Geochro. and Isotopic Geochem., CNDR, 36-56127 Pisa, Italy. (意大利CNDR地质年代学和同位素地球化学研究所)	Prof. I. Villa
4	中国地质科学院地质研究所(Inst. of Geol., Chinese Academy of Geol.Sci., Beijing, 100037, China).	罗休泉副研究员(Associate Prof. Luo, Xioquan)
5	北京大学地质系(Dept. of Geol., Beijing Univ., Beijing, 100871, China)	穆治国副教授(Associate Prof. Mu Zhiguo)
6	吉林省地质科学研究所(Inst. of Geosci. of Jilin Prov., Changchun, 130012, China)	高毓英高级工程师(Senior Engineer Gao Yuying)
7	中国有色金属工业总公司北京矿产地质所(Beijing Inst. of Miner. Products and Geol., Nonferrous Metal Comp. of China, Beijings, 100012, China)	陈石山工程师 (Engineer Chen Shishan)
8	中国地质科学院天津地质矿产所(Tianjing Inst. of Geol. and Miner. Deposits, Chinese Academy of Geol. Sci., Tianjing, 300170, China)	于荣炳研究员(Prof. Yu Rongbing)
9	中国科学院地质研究所(Inst. of Geol., Academia Sinica, Beijing, 100029, China)	王松山副研究员(Associate Prof. Wang Songshan)
10	U. S. Geol. Survey, Dept. of Interior, Menlo Park, CA, 94025, U. S. A. (美国地质调查所)	Dr. M. Lanphere
11	Inst. of Geol. of Ore Deposits, Petrogra., Minera., and Geochem., Academy of Sci. of the USSR, 10917, Moscow, USSR. (苏联科学院矿床地质岩石矿物和地球化学研究所)	Dr. V. Vivanenko and Dr. M. I. Karpenko
12	中国核工业北京地质研究院(Beijing Inst. of Geol., Ministry of Nuclear Industry of China, Beijing, 100013, China).	胡振铎高级工程师(Senior Engineer Hu Zhenduo)
13	中国科学院地球化学所广州分部(Guangzhou Branch of Inst. of Geochem., Academia Sinica, Guangzhou, 510640, China)	戴撞洪研究员(Prof. Dai Tongmo)

(1) 锂作内标钠作缓冲剂的技术: 称取约 100mg 样品, 加入 6mL 50% 的硫酸和 30 mL 氢氟酸(如溶解有困难, 可再加入 10mL 6N 盐酸), 冷置 8 小时, 同时用聚四氟乙稀棒不时搅拌, 然后在水浴锅中去掉硫酸, 冷却后再加入 5mL 氢氟酸搅拌, 并再次在水浴锅中蒸发掉硫酸, 将溶液移到升温很慢的电热板上, 直到硫酸烟消失为止。冷置, 并加入 30mL 蒸馏水; 在水浴锅中蒸发到 15mL 为止, 用移液管准确置入 100mL 200ppm 的 Li 和 500ppm Na 的溶液(事先用 LiCl 和 Na₂SO₄ 配制好), 然后在容量瓶用蒸馏水稀释到 250mL, 将其倒入一个 250mL 聚乙烯瓶中, 待用。之后, 可采取原子吸收或火焰光度计测量 K。

(2) ⁴⁰Ar-³⁹Ar 快中子活化技术: 这一方法是基于 ³⁹K(n, p)³⁹Ar 这一快中子核反

应。在照射样品的同时,在同一几何位置上与已知K含量的K-Ar国际标准物质一起照射。用质谱计测定氩的所有同位素,在进行零点、质量歧视、同位素分馏和放射衰变校正之后,再对K、Cl、Ca 诱发氩同位素进行校正,之后依据 $(^{39}\text{Ar})_{\text{K}} = (^{39}\text{Ar})_{\text{m}} - (^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{C}_1} \cdot (^{37}\text{Ar})_{\text{C}_1}$ 计算出 $(^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$, 最后根据公式

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

得K含量。公式中J是无量纲照射参数,由K-Ar法标准物质求得。 $(^{39}\text{Ar})_{\text{m}}$ 表示测量值, $(^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ 的单位是ccSTP/g。

6.3 实验室的质量监控

按设计要求,国内参加定值分析的实验室需对我国K-Ar标准物质 ZBH-25 黑云母进行测定,提供 $^{40}\text{Ar}^*$ 和K的两次重复测量数据,并要求各实验室测量值与该样品的推荐值的相对残差是: $^{40}\text{Ar}^* < 2\%$, $K < 0.5\%$ (考虑到此黑云母K的含量高于BSP-1角闪石,故将此值定为0.5%,而不是1.5%)。各实验室测定结果见表11。从该表可以看出,每个实验室提供的结果均符合设计要求。

表 11 国内各实验室对ZBH-25黑云母测定结果
Table 11 Analytical data of K and $^{40}\text{Ar}^*$ in ZBH-25 biotite during certification tests

实验室代号 ^①	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$		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 ^②	40.70 ± 0.13		7.60 ± 0.03	

①对应的实验室见表10, ②矿物岩石地球化学通讯, 1980, (1):51。实验室代号同表10。

6.4 定值分析数据

表12列出世界13个实验室定值分析结果。其中第3实验室未按设计要求给出重复测定结果,其数据仅供参考,不参加定值结果的计算。ISO指南 35(1985)规定,“当一个参加实验室提供按不同测量方法做出的多于一组的特性量值结果时,则每组都应独立地看待,即当作来自另一实验室的结果”。本次定值分析,第9实验室给出了两种不同分析方法测定的结果,这

两组结果都将平行参加定值计算。这样, 去掉第3实验室的数据后, 本标准物质定值分析提出的独立测量结果为13个, 符合设计要求, 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。

6.5 各实验室内部离群值的检验

6.5.1 Grubbs检验结果

设 \bar{X} 为一组数据的平均值, U_i 为测量值 X_i 与 \bar{X} 的残差, S 为一组数据的标准偏差, 根据Grubbs准则, 当 $|U_i| > \lambda(\alpha, n)S$ 时, 则 X_i 为离群值, 需剔除。这里 $\lambda(\alpha, n)$ 是与测量次数及给定的显著性水平 α 有关的数值, 查表可得(全浩 1990)。

当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 对各实验室提供的 $^{40}\text{Ar}^*$ 和K的数据逐一进行检验, 不存在离群值。

6.5.2 Dixon检验结果

将几次测量数据按由小到大的顺序排列, 得 $X^{(1)} \leq X^{(2)} \leq \dots \leq X^{(n)}$ 。有 $r_1 = (X^{(2)} - X^{(1)}) / (X^{(n)} - X^{(1)})$ 和 $r_n = (X^{(n)} - X^{(n-1)}) / (X^{(n)} - X^{(1)})$ (当 $2 < n < 8$ 时), 若 $r_1 > r_n$, 且 $r_1 > f(\alpha, n)$ 时, 则 $X^{(1)}$ 为离群值; 若 $r_n > r_1$, 且 $r_n > f(\alpha, n)$ 时, 则 $X^{(n)}$ 为离群值; 若 r_1, r_n 的值小于 $f(\alpha, n)$, 则所有数据均保留。其中 $f(\alpha, n)$ 值是与显著性水平 α 及测量次数 n 有关的数值, 查表可得(全浩 1990)。

当显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 对各实验室内部数据逐一检查, 所有 r_1 和 r_n 都小于 $f(\alpha, n)$, 无离群值。

6.6 实验室之间离群值的检验

6.6.1 Grubbs法

取显著性水平 $\alpha = 0.05$, 对13组 $^{40}\text{Ar}^*$ 数据逐一进行检验, 有 $\lambda(0.05, 13)S = 2.33 \times 0.44 = 1.0252$, 所有残差 $|U_i|$ 都小于此值, 表明没有离群值。

表12 BSP-1角闪石各实验室定值分析结果④
Table 12 Analytical results of certification test on K and ^{40}Ar

实验室代号	瓶号/瓶顺序号	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$			K(%)			
		测量值	平均值	分析方法①	测量值	平均值	分析方法①	
1	8-14/126	109.34	109.54 ± 0.71	ID	0.741	0.745	0.732 ± 0.008	FP
		109.04			0.742	0.738		
		109.38			0.733	0.732		
		109.81			0.721	0.718		
	13-3/195	110.28	0.721	0.737				
		110.39	0.738	0.742				
7-12/108	109.39							
	108.69							
2	2-9/25	109.14	109.51 ± 0.52	ID	0.730	0.730	0.728 ± 0.002	AA
		109.88			0.730	0.727		
3	3-8/40	109.89 ^②		$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	0.730 ^b			$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$

续表12

实验室代号	瓶号/瓶顺序号	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$			K(%)		
		测量值	平均值	分析方法 ^①	测量值	平均值	分析方法 ^①
4	3-15/47	107.62	108.61 ± 1.39	ID	0.775 0.766	0.771 ± 0.004 ^③	AA
		109.59			0.773 0.769		
5	14-7/215	109.74	109.50 ± 0.33	ID	0.721 0.713	0.722 ± 0.005	FP
		109.27			0.726 0.722		
6	13-8/200	109.01	108.29 ± 1.02	ID	0.718 0.719	0.720 ± 0.007	AA
		107.57			0.721 0.719		
7	9-13/141	110.26	109.65 ± 0.75	ID	0.734 0.730	0.729 ± 0.004	FP
		108.72			0.733 0.726		
8	10-10/154	108.51	108.93 ± 0.59	ID	0.735 0.743	0.738 ± 0.006	AA
		109.34			0.731 0.741		
9	11 9/169	108.82	109.34 ± 0.35	ID	0.736 0.722	0.730 ± 0.007	FP
		109.59			0.726 0.732		
	10-13/157	109.53	109.35 ± 0.71	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	0.739 0.722	0.730 ± 0.001	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
		109.40			0.736 0.725		
10	9-5/133	108.81	108.77 ± 1.68	ID	0.737 0.730	0.734 ± 0.004	FP
		107.50			0.730		
11	9-8/134	110.59	108.73 ± 0.36	ID	0.737 0.739	0.736 ± 0.003	FP
		109.19			0.732		
12	13-7/189	108.36	108.64 ± 0.63	ID	0.734 0.739	0.723 ± 0.007	FP
		109.09			0.733 0.739		
13	9-11/43	108.20	108.97 ± 0.24	ID	0.725 0.731	0.730 ± 0.005	AA
		109.09			0.724 0.713		
13	14-10/218	109.14	108.80	ID	0.736 0.726	0.731 ± 0.005	AA
		108.80			0.731 0.726		

① ID为同位素稀释法, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 为 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 快中子活化技术, FP为火焰光度法, AA为原子吸收法, 下同。此值不参加定值计算。见正文。③ 经Grubbs和Dixon检验为离群值, 不参加定值计算。④ 绝大多数实验结果给出的氩混入量 < 5%。

对13组K数据进行检验时, 有组间平均值 $\bar{X} = 0.733$ 和标准偏差 $S = 0.013$, 当 $\alpha = 0.05$

时, 有 $\lambda(0.05, 13)S = 2.33 \times 0.013 = 0.03029$ 。实验室4给出的平均值为0.771, 残差 $U_p = 0.771 - 0.733 = 0.038$, 因为 $U_p > \lambda(0.05, 13)S$, 所以该实验室提供的K的平均值为离群值。除此之外, 其余实验提供的数据, 均不离群。

经Grubbs和Dixon两种检验法, 都给出实验室4的K的数值为离群值, 故此值被剔除, 不参加K的定值计算。

6.7 正态性检验

检验测定数据是否服从正态分布, 这是对数据进行经典统计学处理的前提。根据ISO推荐的方法(韩永志 1986), 采用偏态系数和峰态系数检验表12数据的正态性。

设对某一特性量有 X_1, X_2, \dots, X_n 一组独立测量结果, 记:

$$\begin{aligned}\bar{X} &= \sum_{i=1}^n X_i / n \\ m_2 &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n \\ m_3 &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^3 / n \\ m_4 &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^4 / n\end{aligned}$$

称 $A = |m_3| / \sqrt{(m_2)^3}$ 为偏态系数, 用以检验不对称性; $B = m_4 / (m_2)^2$ 为峰态系数, 用于检验峰态。对于服从正态分布的测量数据, A 应小于相应的临界值 A_1 , B 应落入区间 $B_1 - B'_1$ 中, A_1 和 $B_1 - B'_1$ 的值与要求的置信概率 P 和测量次数 n 有关, 其值查表可得。

对BSP-1角闪石两个特性量值的测定数据按上述公式检验结果如表13所示。

对 $^{40}\text{Ar}^*$ 而言, 当置信概率 P 为0.95、测量次数 $n = 13$ 时, 查表得 $A_1 = 0.89$, $B_1 - B'_1$ 区间是1.67~4.08。显然, 表13的 A 值小于 A_1 , B 值落入 $B_1 - B'_1$ 区间内。因此, BSP-角闪石 $^{40}\text{Ar}^*$ 测量数据呈正态分布。

对K而言, 当置信概率 $P = 0.95$ 、测量次数 $n = 12$ 时, 查表有 $A_1 = 0.91$, $B_1 - B'_1$ 区间是1.64~4.05, 同样存在 $A < A_1$, B 值落入 $B_1 - B'_1$ 区间内。因此, BSP-1角闪石K的测量数据也呈正态分布。

6.8 Cochran法等精度检验

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。根据该准则计算统计量 C , 有:

$$C = S_{m_{i,z}}^2 / \sum_{i=1}^m S_i^2$$

这里 S_i 为每级数据的标准偏差, $S_{m_{i,z}}$ 为 S_i 中的最大值。当 $C \leq C(\alpha, m, n)$ 时, 则各实验室提供的平均值为等精度(全浩 1990)。 $C(\alpha, m, n)$ 查表可得, 其中 α 为显著性水平, m 为实验数据组数, n 为多数实验室提供的重复测量次数。对BSP-1角闪石定值分析数据等精度检验结果如表14所示。对 $^{40}\text{Ar}^*$, 有 $C < C(0.05, 13, 2)$; 对K, 有 $C < C(0.05, 12, 4)$ 。

这说明全部参加定值计算的数据,全为等精度。

表 13 BSP-1角闪石定值数据偏态和峰态系数
Table 13 Coefficients of skewness and kurtosis of the certification data on BSP-1

参 量	⁴⁰ Ar*	K
\bar{X}	109.06	0.729
M_2	0.1789	2.775×10^{-5}
M_3	-0.0053	-5.083×10^{-9}
M_4	0.0545	1.661×10^{-9}
A	0.0700	7.421×10^{-7}
B	1.6988	2.157

表 14 PSP-1角闪石等精度检验数据
Table 14 Data of cochrans-isoprecision test on BSP-1 hornblende

参 量	⁴⁰ Ar*	K
$S_{max} = \sum_{i=1}^n S_i^2$	1.68	0.009
C	8.799	0.000295
α	0.321	0.27
m	0.05	0.05
n	13	4
$C(0.05, 13, 2)$	2	4
	0.515	

6.9 一致值和置信区间

均匀性检查结果表明, BSP-1角闪石是均匀的,即全部最小单元(瓶)都是相同的。根据ISO指南 35(1985),按一层套合设计的分析计算一致值和置信区间。这里的一致值是指各实验室测量数据平均值的平均值。

记 X_{ij} 是由实验室 i 报出的第 j 个结果, P 是参与实验室数或独立测量的组数, n_i 是实验室 i 报出的结果数目, 则有:

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}$$

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \bar{X}_i \text{ (即一致值)}$$

一致值 $\bar{\bar{X}}$ 的方差可估计为:

$$\hat{V}(\bar{\bar{X}}) = \frac{1}{P(P-1)} \sum_{i=1}^P (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2$$

此处自由度为 $(P-1)$ 。

一致值的置信区间是从 A 到 B 的区间, 它是:

$$A = \bar{\bar{X}} - t_{1-\alpha/2}(P-1) \cdot [\hat{V}(\bar{\bar{X}})]^{1/2}$$

$$B = \bar{\bar{X}} + t_{1-\alpha/2}(P-1) \cdot [\hat{V}(\bar{\bar{X}})]^{1/2}$$

表 15 BSP-1 角闪石特性量值的计算结果
Table 15 Calculated characteristic values of BSP-1 hornblende

参 量	⁴⁰ Ar*	K
一致值 $\bar{\bar{X}}$	109.06	0.729
方差 $\hat{V}(\bar{\bar{X}})$	0.01434	2.522×10^{-6}
$t_{1-\alpha/2}(p-1)$	2.18	2.20
置信区间上限 A	108.80	0.726
置信区间下限 B	109.32	0.732
置信限	0.26	0.008

此处 $t_{1-\alpha/2}(p-1)$ 是自由度 $(p-1)$ 的 t 分布的 $1-\alpha/2$ 分位数。查表可知, 当自由度为 12、置信概率为 0.95 时, t 为 2.18; 当自由度为 11、置信概率为 0.95 时, t 为 2.20(刘智敏 1982)。

对 BSP-1 角闪石 ⁴⁰Ar* 和 K 的数据进行上述统计学处理, 所得结果列入表 15。

经计算, BSP-1 角闪石两个特性量值定值分析结果的一致值和 0.95 置信概率下的置

信限分别是:

$$^{40}\text{Ar}^* = 109.06 \pm 0.26 (10^{-6} \text{ccSTP/g}); K = 0.729 \pm 0.003 (\%)。$$

6.10 其它几种统计方法的集中值

当对若干等精度测量数据进行统计计算时, 除前述的一致值计算方法外, 还有其它几种方法(全浩 1990), 计算方法如下:

(1) 几何平均值 G

$$G = (X_1 \cdot X_2 \cdots X_n)^{1/n}$$

(2) 中位数 M

将测量值由小到大排列, 属中间位置的数值即为 M 。

(3) 均方根平均值 U

$$U = \left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i^2}{n} \right)^{1/2}$$

(4) 加权平均值 W

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n W_i X_i}{\sum_{i=1}^n W_i}, W_i \text{ 为 } X_i \text{ 的权。}$$

(5) 调和平均值 H

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{X_i}$$

各种统计方法给出的集中值见表16。从表16可以看出, 各种统计方法给出的结果十分接近。按照数理统计理论, 测量数据在服从正态分布情况下, 其算术平均值 \bar{X} 为测量结果的最佳值。这里的算术平均值正是前节所述的一致值。

表16 BSP-1角闪石定值数据几种统计方法的比较
Table 16 The estimates of certification data from different statistic methods

统计方法	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$	K(%)
\bar{X}	109.06	0.729
G	109.09	0.729
M	108.97	0.730
U	109.10	0.729
W	109.13	0.729
H	109.06	0.729

6.11 年龄值

如第一节所述, 作为 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 标准物质的 BSP-1 角闪石, 需要给出它的 K-Ar 年龄值 t , 而 t 值要由此标准物质两个特性量值 $^{40}\text{Ar}^*$ 和 K 的含量计算而得。K-Ar 年龄公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \right) \quad (\text{a})$$

式中 λ 和 λ_0 分别是 ^{40}K 总衰变常数和 K-层电子捕获衰变常数, 有 $\lambda = 5.543 \times 10^{-10}/\text{a}$, $\lambda_0 = 0.581 \times 10^{-10}/\text{a}$, ^{40}K 的含量可由 K 的含量计算出, 有 $^{40}\text{K}/\text{K} = 1.167 \times 10^{-4}$ 原子数/原子数 (Steiger et al, 1977)。经计算, 此标准物质在 0.95 置信概率下的年龄和误差见表 17。

表 17 BSP-1角闪石年龄和误差
Table 17 The age and error (2σ) of BSP-1 hornblende

项 目	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$	K(%)	$^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$	年龄 (Ma)
年龄下限	$109.06 - 0.26$	$0.729 + 0.0003$	0.22216	2052
年龄上限	$109.06 + 0.26$	$0.729 - 0.003$	0.22507	2068
标准值	109.06 ± 0.26	0.729 ± 0.003	0.22360	2060 ± 8

经定值分析, 最后获得的BSP-1角闪石年龄的标准值是2060Ma, 0.95 置信概率下的年龄误差为8Ma。

6.12 小结

(1) BSP-1角闪石定值分析数据服从正态分布, 并具有等精度。

(2) 在0.95置信概率下两个特性量值及其误差分别是: $^{40}\text{Ar}^* = (109.06 \pm 0.26) \times 10^{-6}\text{ccSTP/g}$, $K = (0.729 \pm 0.003)\%$ 。

(3) BSP-1角闪石0.95置信概率下的年龄和误差是 $2060 \pm 8\text{Ma}$ 。

7 稳定性检验

(1) BSP-1角闪石是天然固态物质。 $^{40}\text{Ar}^*$ 和K赋存在矿物晶格中, 具很高的活化能, 在常温常压下, 它们的物理化学性质稳定, 难以发生变异。 $^{40}\text{Ar}^*$ 是 ^{40}K 衰变产物, 在理论上, $^{40}\text{Ar}^*$ 和K的含量是时间的函数, 但由于 ^{40}K 半衰期长达1250Ma, 因此在我们使用的几十年内, 由于放射性衰变引起的 $^{40}\text{Ar}^*$ 和K的含量变化极其微小, 不会给这两个特性量值带来任何实质性变化。

(2) 1987年初完成此标准物质均匀性检验后, 中国科学院地质研究所 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 实验室的专职技术人员, 接着前述的实验流程, 集中在1990年一年内对BSP-1角闪石进行了多次稳定性检验(表18), 被检验样品的瓶号也是随机取的。检验结果表明: 观察不到BSP-1角闪石两个特性量值随时间而变化的趋势, 此标准物质的稳定性是好的。

表18 BSP-1 角闪石稳定性检验结果
Table 18 The data of stability test on BSP-1 hornblende

日 期	瓶号/瓶顺序号	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$		K(%)	
		测量值	测量方法	测量值	测量方法
86.12~87.3	均匀性检验	109.58 ± 0.25	ID	0.729 ± 0.003	FP
90.1.12	15-14/238	109.62	ID		
90.1.13	14-2/220	109.61	ID		
90.1.19	7-2/98	108.89	ID		
90.1.19	5-1/65	109.06	ID		
90.5.10	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	2-8/24	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	11-9/169	108.82	ID		
90.11.20	8-14/126	109.74	ID		

8 与其它标准物质比较

近三十年, 用于K-Ar和Ar-Ar定年的国际标准物质有十个左右。当然, 如果把每个国

家使用的工作标准加在一起, 数目会加大2~3倍, 表19列出了国际上应用较为普遍的七个标准物质定值分析数据及其偏差, 用来和BSP-1角闪石进行比较。该表可以说明以下几个问题:

- (1) BSP-1角闪石 $^{40}\text{Ar}^*$ 标准值的相对偏差仅为0.24%, 它在这些标准物质中是最小的。

表 19 BSP-1角闪石定值数据与其它标准物质的比较

Table 19 The comparison between BSP-1 hornblende and other age-standards

样品号	标准物质	年龄值 (Ma)	$^{40}\text{Ar}^*(10^{-6}\text{ccSTP/g})$			K(%)			资料来源
			标准值	偏差(2 σ)	相对偏差 (%)	标准值	偏差(2 σ)	相对偏差 (%)	
P-207	白云母 ^①	83.10	28.24	1.08	3.82	8.542	0.218	2.53	York et al. (1972)
GL-O	海绿石	95.03	24.85	0.48	1.93	6.56	0.12	1.83	Odin(1988b)
GA1550	黑云母	97.86	30.1	0.2	0.66	7.70	0.06	0.78	McDougall et al. (1974)
LP-6	黑云母 ^②	127.7	43.26	0.88	2.04	8.33	0.06	0.72	Odin(1988b)
1-65	长英斑岩	264.3	44.41	2.70	6.08	4.013	0.076	1.89	Afanassyev et al. (1968)
MMhb-1	角闪石	519.5	36.38	0.20	0.55	1.555	0.002	0.13	Alexander et al. (1978)
Hb3gr	角闪石*	1072	70.9	0.60	0.85	1.247	0.016	1.28	Turner et al. (1971)
BSP-1	角闪石	2060	109.06	0.26	0.24	0.729	0.003	0.41	本文

① 样品几乎用尽。② 样品均匀性不太理想。

(2) BSP-1角闪石K的标准值的相对偏差是0.41%, 在这些标准物质中, 除MMhb-1角闪石外, 也属它最小, 应指出的是, BSP-1角闪石K含量在这些标准物质中是最低的, 它只相当MMhb-1角闪石的二分之一, 如此低的K含量, 能得到如此小的相对偏差, 是相当理想的。

(3) 在这些标准物质中, 属BSP-1角闪石的年龄最大, 因此它最适合于前寒武样品、陨石、月岩、宇宙尘和低K矿物的Ar-Ar法定年。

9 结论

(1) 矿物学的研究表明, BSP-1角闪石属钙闪石系列的镁绿钙闪石。其 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄谱及Ar同位素析出曲线表明, 在它结晶以后未受过热扰动。 $^{40}\text{Ar}^*$ 保存性好, 谱线平坦, K/Ca比值和Cl/K比值稳定, 是理想的Ar-Ar法定年的标准物质。

(2) 本标准物质粒级60~80目, 纯度优于99.7%, 粘连物是共生的磷灰石。标准物质总重量为1630g, 分装成256瓶, 每瓶重6.3g, 此标准物质至少可供全世界Ar-Ar实验室使用80年。

(4) 作为Ar-Ar定年法的标准物质, BSP-1角闪石的特性量值有两个, 即放射成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 和K的含量。均匀性检验表明, 采用常规技术, 称量25mg测 $^{40}\text{Ar}^*$ 、100mg测K, 在0.05显著性水平下, 此标准物质是均匀的。当改进仪器性能、采用新的测试技术, 称量3.5mg测 $^{40}\text{Ar}^*$ 、17mg测K时, 此标准物质在0.05显著性水平下, 同样是均匀的。

(5) 定值分析结果表明, 在置信概率=0.95时, 两个特性量值的一致值和置信限分别是: $^{40}\text{Ar} = (109.06 \pm 0.26) \times 10^{-6}\text{ccSTP/g}$, $K = (0.729 \pm 0.003)\%$; 由此计算出的年龄值

是 $t = 2060 \pm 8 (2\sigma) \text{Ma}$ 。此标准物质两个特性量值的相对偏差 (2σ) 都小于 5%，这在 Ar-Ar 和 K-Ar 法国际标准物质中，是最理想的。

致谢 地质考察得到吉林省矿产地质研究所王义文高级工程师协助，国家基金委王永法副研究员和国家标准物质研究中心韩永志副研究员提出很好的建议，英国皇家科学院院士、Ar-Ar 法创始人之一 G. Turner 教授和国际地科联放射性定年技术标准物质工作组主席 G. Odin 教授与作者做过有意义的讨论，在均匀性检验中，巴西圣保罗大学 C. Santos 和 J. Gouveia 先生给予协助，宜昌地质矿产研究所张自超副研究员提供一些参考材料，中国科学院地质研究所各级领导给予支持，乔广生高级工程师协助计算等时年龄，本项目得到中国国家自然科学基金委员会和巴西圣保罗大学资助。作者向上述同事、朋友和机构，以及参加标定工作的所有同事，表示真挚谢意。

主要参考文献

- 王松山, 胡世玲, 桑海清, 裘冀. 1989. BSP-1 角闪石: 一个新的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法国际标准样. 第四届全国同位素地质年代学地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编.
- 邓勃. 1981. 数理统计方法在化学分析中的应用. 北京, 化学工业出版社.
- 刘智敏. 1982. 误差与数据处理. 北京: 原子能出版社.
- 全怡. 1990. 标准物质及其应用技术. 北京: 中国标准出版社.
- 金秉章, 沈慧君. 1987. 标准物质中痕量元素分析数据的处理-几种强估计值的计算. 岩矿测试, 6(4):293~298
- 韩永志. 1986. 电子探针标准物质的均匀性检查判据的探讨. 地质实验室, 2(3):183~186
- 韩永志. 1986. 测量数据的正态性检验. 地质实验室, 2(3):187~193
- Afanassyev and Zykov, 1988. Dating of Asia 1~65 the Russian reference whole-rock sample, Izvestia Akad. Nauk SSSR, 3:5~13, from G. Odin ed, 1989, Phanerozoic Time Scale, Bull. Liais. IGCP Proj. 196 and IUGS Subc Geochronology, (8):30~31
- Alexander E C J R, Mickelsen G M, Lanphere M A. 1978. A new ^{40}Ar - ^{39}Ar dating standard, Short Paper 4th Int. Conf. Geochron. Cosmochron. Isotope Geol., U. S., Geol. Surv. Open file Rep. (78~701):6~8
- McDougill I and Roksandic Z. 1974. Total fusion $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages using HIFAR reactor, Jour. Geol. Soc. Australia, 21(Pt1):81~89
- Moenke H. 1962 and 1966. Mineralspektiren. Akademie-Verlag, Berlin.
- Odin G S. 1988a. Interlaboratory reference-samples for K-Ar dating. Bull. Liais. Inf. IGCP Project, 196(7):10~12
- Odin G S. 1988 b. Biotite LP-6 and glauconite GL-O: 2 interlaboratory reference minerals for K-Ar dating, Bull. Liais. Inf. IGCP Project, 196:7~9
- Roddick J C. 1983. High Precision intercalibration of ^{40}Ar - ^{39}Ar standards, Geochim. et Cosmochim. Acta, 47: 887~898
- Steiger R H and Jager E. 1977. Subcommittee on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo and cosmochronology, Earth Planet. Sci. Lett., 36:359~362
- Turner G. 1971. Argon-40-Argon-39 dating: the optimization of irradiation parameters, Earth Planet. Sci. Lett., 10:277~284
- Turner G, Huneke J C, Podosek F A and Wasserburger G J. 1971. ^{40}Ar - ^{39}Ar ages and cosmic ray exposure ages of Apollo 14 samples. Earth Planet. Sci. Lett., 12: 19~35
- Wang Songshan. 1988. BSP-1 hornblende, a Proterozoic flux monitor proposed for ^{40}Ar - ^{39}Ar dating. Bull. Liais. Inf. IGCP Project. 196(7):9~10
- Wang Songshan, Cordani U and Kawashita K. 1989. BSP-1 hbl, a flux monitor proposed for ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of Precambrian rocks, Bull Liais Inf. IGCP Proj. 196 and Subcom. Geochronology, (8):31~32
- Wang Songshan, Cordani U and Kawshita K. 1990. Preliminary calibrations of BSP-1 hornblende, a flux monitor proposed for ^{40}Ar - ^{39}Ar dating. Bull. Liais. Inf. IGCP Proj, 196 and Su-

bcom. Geochronology, Phanerozoic Time Scale. Bull. Liais. Inform. IUGS Subcomm. Geochronol., (9):46~47
York D, Farquar R M. 1972. The earth's age and geochronology, Pergamon Press Ltd., Oxford.

BSP-1 HORNBLLENDE, A 2Ga AGE STANDARD AS FLUX MONITOR OF ^{40}Ar - ^{39}Ar DATING

Wang Songshan Hu Shiling Sang Haiqing Qiu Ji
(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing, 100029)

U.G.Cordani K.Kawashita
(Institute of Geosciences, University of São Paulo, CEP 01498 São Paulo)

Key words: ^{40}Ar - ^{39}Ar dating; Reference material; Hornblende;
Homogeneity; Certification

Abstract

1. The irradiation with a high integrated neutron dose is very desirable for any relatively old sample. In that occasion, if the flux monitor (age standard) is much younger than the unknown sample, the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratio in the standard may become very low, approaching a lower limit value (~ 3). Therefore, it is quite necessary to prepare an old-age standard for flux monitor on the ^{40}Ar - ^{39}Ar method, especially for geochronological research on Early Precambrian rocks, low-K minerals and meteorites.

2. BSP-1 hornblende was separated from a hornblendite dike which occurs at Laoniugou area, Jilin Province, Northeast China ($42^{\circ}55'N, 127^{\circ}23'E$). The dike is a part of a layered ultramafic-mafic complex with a K-Ar age of about 2 Ga, whereas the granulite, as the country rock, has a zircon U-Pb age of about 2.5 Ga. The hornblendite is very fresh, without visible trace of alteration in hand specimen. Microscopically, it is composed mainly of dark-green hornblende, with crystals of millimetric size, and accessory minerals include magnetite, apatite and sphene.

3. About 1.6 kg of pure hornblende was obtained at the 60~80 mesh fraction after ten times magnetic separations. The purity is about 99.7% (Table 3) and the main impurity is intergrowth apatite. From chemical composition, X-fluorescence spectrum, infra-red absorption spectrum, X-ray diffraction and DTA curve (Table 1, 2, 3), the BSP-1 hornblende belongs to magnesio-hastingsite of calcic amphibole series,

Following complete mixing, the BSP-1 hornblende was divided into 16 jars about 100 g each. Each jar sample was further subdivided into 16 aliquots about 6 g each. One aliquot (prefixed C) was retained for control analysis of K and ^{40}Ar , the other 15 aliquots of the same jar remain to be used for inter-laboratory work.

4. The ^{40}Ar - ^{39}Ar spectrum of BSP-1 hornblende (Fig.4) indicates that the hornblende has remained undisturbed since its last cooling. The plateau age and the total gases age are 2054 ± 4 Ma (2σ) and 2055 ± 32 Ma (2σ), respectively. The ratio of K/Ca and Cl/K are stable at middle-high temperatures. The pre-heating at less than 200°C in vacuum on the extraction line is possible without affecting argon retention. The argon extraction occurs mainly between 1000°C and 1300°C , and about 95% radiogenic ^{40}Ar can be released at that temperature range (Fig.6). From all data of step-heating, the isochron age and the initial $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratio of the hornblende are 2053 Ma and 294.2, respectively (Fig.6). The correlation coefficient in the isochron diagram is 0.9999.

5. The homogeneity tests and the certification analyses of $^{40}\text{Ar}^*$ and K in BSP-1 hornblende were performed according to the rules from the International Standard Organization (ISO) Guide 35 (1985).

During the homogeneity tests, the analyses of $^{40}\text{Ar}^*$ and K in MMHB-1 hornblende, GL-O glauconite, P-207 muscovite, KA83 K-feldspar and GA 1550 biotite were done (Table 5,6), and the results are almost coincident with their mean value published. The homogeneity tests were performed in University of São Paulo and the Institute of Geology, Academia Sinica (IG-AS). The sample weights are 25 mg for $^{40}\text{Ar}^*$ and 100 mg for K. Statistical estimate of analytical data shows that F values of $^{40}\text{Ar}^*$ and K are less than their critical F values. The test results (Table 7) indicate that the uncertainty caused by homogeneity of the sample is 0.23% for radiogenic $^{40}\text{Ar}^*$ and 0.48% for K, respectively. A good reproducibility of $^{40}\text{Ar}^*$ analysis has been got in IGAS. Accordingly, the minimum weight of about 3.5 mg (Table 9) of recommended sample should be proper.

6. Thirteen laboratories (Table 10), including eight ones in China, accepted the invitation to participate in calibrations of $^{40}\text{Ar}^*$ and K of BSP-1 hornblende. K-calibrations have been done with flame photometry and atomic absorption using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique (Table 12). According to Grubbs test and Dixon test, the K from laboratory 4 is an outlier which does not join the calculation of certificate value.

The calibrations of $^{40}\text{Ar}^*$ were performed by using isotopic dilution me-

thod, ^{38}Ar spike and ^{46}Ar - ^{39}Ar techniques. The Grubbs and Dixon tests indicate that there is no outlier in all data from 13 laboratories.

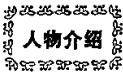
The calculations of skewness and kurtosis coefficients, and the Cochran isoprecision test indicate that all data of K and $^{40}\text{Ar}^*$, except the $^{40}\text{Ar}^*$ value from laboratory 4, obey a normal distribution.

The certificate values for $^{40}\text{Ar}^*$ and K of BSP-1 hornblende are calculated as follows (with 95% confidence level, Table 15):

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

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

The K-Ar age, from $\lambda_s = 0.581 \times 10^{-10}/\text{a}$, $\lambda_\beta = 4.962 \times 10^{-10}/\text{a}$ and $^{40}\text{K}/\text{K} = 1.167 \times 10^{-4}$ (atom/atom), was calculated to be 2060 ± 8 Ma.

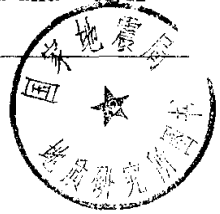


人物介绍

纪念我国已故岩石学家王嘉荫先生*

刘瑞珣

(北京大学地质学系 北京 100871)



王嘉荫先生原籍河北省永年县,他生长在一个贫寒而有教养的家庭。六岁上私塾,学过《四书》《五经》,九岁转入县城公立学堂,十三岁考入县城中学。他学习钻研刻苦,成绩一直名列前茅。1929年考入北京大学预科,当时17岁。1931年升入北京大学理学院本科地质学系。1935年毕业留校任助教。《七七事变》后,北京大学南迁,王嘉荫曾在湖南停留,短期任长沙临时大学助教,随后在昆明西南联大地质地理气象系任助教、讲师。1940年在前中央研究院地质研究所任助研,1942年至1946年任副研。1946年回到北京大学任副教授,1948年任教授。1952年院系调整时调到新成立的北京地质勘探学院任岩石教研室主任,院图书馆馆长。1955年北京大学恢复地质专业。王嘉荫先生调回北大,任地球化学教研室主任,与乐森珣先生一起为重建北大地质系作出了重大贡献。王嘉荫先生在教育战线上辛勤耕耘了四十年,正当他在教育科研和著书立说的鼎盛时期,不幸积劳成疾,1976年6月1日被癌症夺去了生命,年仅64岁。

在北大恢复地质专业的初期,王嘉荫先生从购置图书设备到制备教具模型,从制定教学计划到

上台讲课都一一亲自操办。当时师资力量不够,他就登门聘请临时教师或兼职教师,而他本人则先后讲过多门课程。北大理科一度为六年制,他则从一年级到六年级讲过不同的课,计有《普通地质学》,《结晶学》,《矿物学》,《光性矿物学》,《岩石学》,《油浸法》,《岩石学专题》,《交代作用》等。他与马杏垣合写的《普通地质学》是建国后最早的国内自编教材,为许多大专院校所用。

王嘉荫先生专长岩石学,是著名的岩浆岩专家,他写的《火成岩》一书简明扼要,结合我国实际,有独创性。1955年出版后即一售而空,1957年又出了增订版。这是我国学者所写岩石学专著的第一本畅销书。作为岩浆岩专家他最早接受的当然是岩浆冷凝分异产生各类岩浆岩的观点,即“一元论”学说,他曾认真讲授过这种学说。但他是一位独立思考的学者,从不拘泥于理论的框框。他认真研究了一些岩体的侵入关系,在五十年代末他就相信有些花岗岩不是岩浆冷凝而成的,而是交代变质的。他把交代作用的意义从柯尔仁斯基的脉岩与围岩的范围扩展到区域变质和花岗岩基的范围。现在已经

(下转167页)

* 1991年11月18日是王嘉荫先生诞生80周年纪念日,全国伸展构造学术讨论会这天在北京召开。本文是开幕式上发言的缩写稿。