

张佳, 刘汉彬, 李军杰, 等. K – Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量测量过程中实验参数的确定[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 451 – 459.  
ZHANG Jia, LIU Han – bin, LI Jun – jie, et al. Determination of Experimental Parameters during Measurement of <sup>40</sup>Ar Content in K – Ar Dilution Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 451 – 459.  
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202012040158】

# K – Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量测量过程中实验参数的确定

张佳, 刘汉彬, 李军杰, 金贵善, 韩娟, 张建锋, 石晓  
(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

**摘要:** K – Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量的测量需经过样品熔融释气、气体纯化富集、质谱测量等步骤, 随着新型设计的双真空加热炉和气体纯化系统的应用, 实验流程逐渐由人工操作向自动化程序控制转变。为建立完整的 K – Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量测量方法, 相关参数还需多次条件实验得以确定。本文以空气标准为对象, 通过活性炭冷指释放和吸附空气标准, 确定活性炭冷指最佳加热释气时间为 500s, 液氮条件下最佳吸附时间为 200s, 在此条件下, 加热炉熔融产生的<sup>40</sup>Ar 气体可以完全转移和释放, 避免发生同位素分馏; 根据不同熔融温度下相同质量样品释放<sup>40</sup>Ar 强度, 确定黏土矿物、黑云母、白云母等类型样品加热炉熔融温度设置为 1400℃, 角闪石熔融温度为 1500℃, 基性岩熔融温度为 1550℃, 钾长石熔融温度为 1600℃, 不同类型样品采用对应熔融温度, 保证样品完全熔融释气。对 10 组 SK01 透长石标准进行测量, 得到 K – Ar 年龄结果与<sup>40</sup>Ar – <sup>39</sup>Ar 定年标准值相一致, 结果表明所得条件参数可满足 K – Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量的准确测量。

**关键词:** K – Ar 稀释法; <sup>40</sup>Ar 含量; 加热释气时间; 吸附时间; 熔融温度

**要点:**

- (1) 条件实验确定的相关参数可对 K – Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量进行准确测量。
- (2) 活性炭冷指最佳加热释气时间和吸附时间分别为 500s 和 200s。
- (3) 不同类型样品应选择相应的双真空加热炉熔融温度。

**中图分类号:** O628      **文献标识码:** B

K – Ar 法和<sup>40</sup>Ar – <sup>39</sup>Ar 法定年适用于普遍存在的含钾类岩石和矿物<sup>[1-5]</sup>。过去二十年, K – Ar 法逐渐被更强大的<sup>40</sup>Ar – <sup>39</sup>Ar 法所替代, 但以下几个优势使得 K – Ar 法仍具有其适用范围: ①目前, 氩同位素体系中所使用的标准物质年龄都是以 K – Ar 法来进行标定, 通过测量<sup>40</sup>K 和放射成因<sup>40</sup>Ar 绝对含量计算年龄结果<sup>[6-8]</sup>; ②对于细粒矿物(粒度 < 50mm), 如伊利石、海绿石、月岩等, 常规快中子反应堆辐照条件下会发生<sup>39</sup>Ar 核反冲丢失现象, <sup>40</sup>Ar – <sup>39</sup>Ar 年龄结果无任何意义, K – Ar 法更适合于此类样品定年研究<sup>[9-13]</sup>; ③相对<sup>40</sup>Ar – <sup>39</sup>Ar 法的实验周期多为 8 至 12 个月, K – Ar 法的测试时间更短, 可快速获得实验数据。

同位素稀释法是 K – Ar 法中测量放射成因<sup>40</sup>Ar 含量应用最广的一种手段<sup>[14]</sup>。以往, 实验过程多需要人为操作, 人为因素对氩同位素组成的准确测定影响较大。随着 Argus VI、Helix SFT、Helix MC plus、Noblesse 等一批新一代稀有气体同位素质谱仪的应用, 释气纯化装置、程序控制软件以及设备控制器得到开发使用<sup>[15-19]</sup>, 本实验室在引进 Argus VI 多接收稀有气体质谱仪之后, 自主设计了一套完整的双真空加热炉和气体纯化系统, 搭配 Qtegra Noble Gas 软件和 Pericon 控制器, 可以对样品熔融升温、气体纯化转移、阀门开关、活性炭吸附和释放等步骤实行程序控制, 极大程度地提高了实验效率和数据准确度。

收稿日期: 2020 – 12 – 04; 修回日期: 2021 – 04 – 27; 接受日期: 2021 – 05 – 17  
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41973051); 核工业北京地质研究院院长青年基金(测 QJ1801, 测 QJ2008)  
作者简介: 张佳, 硕士, 工程师, 主要从事稀有气体同位素地球化学实验和研究工作。E – mail: zjia1124@163. com。

对于<sup>40</sup>Ar 含量的程序控制测量,相关的条件参数报道较少,需进行多次实验确定。主要的条件参数包括:①活性炭冷指的吸附和释气时间。样品在加热炉熔融后,会在纯化系统的活性炭冷指套上液氮(77K),气体转移富集至活性炭冷指中,之后给冷指上的线圈通电,升温释放气体。液氮冷冻和线圈通电时间影响氩的转移释放程度,时间较短,气体未完全转移释放,最终结果无法代表样品完全熔融产生的<sup>40</sup>Ar 含量;时间过长,系统静态本底升高,对测量产生干扰。②不同类型样品的加热炉熔融温度。一般情况下,K-Ar 稀释法设定样品熔融温度为 1400℃,在此温度条件下,云母、黏土矿物已完全熔融<sup>[20]</sup>,但对于长石、角闪石、全岩等样品,高温熔融释气需经过“边缘-中心”的过程,样品可能未完全熔融<sup>[21-22]</sup>;若温度大于 1400℃,加热炉的热本底显著升高,非放射性成因氩的比例增加<sup>[23]</sup>,针对不同类型样品应选择合适的熔融温度。本次工作以空气标准为对象,通过设定不同的线圈加热和液氮冷冻时间,绘制空气标准释放曲线,确定活性炭冷指最佳加热释气和吸附时间;以此为基础,选择不同类型含钾岩石矿物,获得<sup>40</sup>Ar 释气特征和熔融温度关系,确定不同类型样品的最佳熔融温度;最后对 SK01 透长石标准 K-Ar 年龄进行测试,证明所得实验参数可满足 K-Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量的准确测量。

1 K-Ar 稀释法实验装置

1.1 双真空加热炉

新设计的双真空加热炉组成包括内真空结构 and 外真空结构,具有保温效果好、加热区间宽、使用寿命长、安全性高等特点。内真空结构由双层钼坩埚所组成,样品从形似“圣诞树”的玻璃装置掉入钼坩埚中加热熔融释气;外真空结构由上热屏蔽层、钼加热片、热屏蔽罩、铼钨丝热偶等元件组成,起到加热、保温、指示温度等作用。加热炉最大设定温度可达 1800℃,满足绝大部分岩石矿物单次全熔和阶段升温熔融的要求,通过计算机可对温度的指示和设定进行远程控制。

1.2 气体纯化系统

气体纯化系统装置如图 1 所示。结构分为一级纯化部分和二级纯化部分,两者由气动阀门隔开。系统组件主要包括 SAES NP10 锆铝泵、U 形不锈钢冷阱、Pfeiffer 超高真空分子泵组、Swagelok 气动阀门、Granville-Phillips 真空规、<sup>38</sup>Ar 稀释剂储气罐、空气标准储气罐、套有加热线圈的活性炭冷指,以及 Agilent 离子泵。可通过电磁阀接入 Pericon 控制器电路,实现软件控制相关组件。

加热线圈最大电压为 70V,通电后使得线圈外壁温度达到 200℃,吸附在活性炭冷指中气体释放

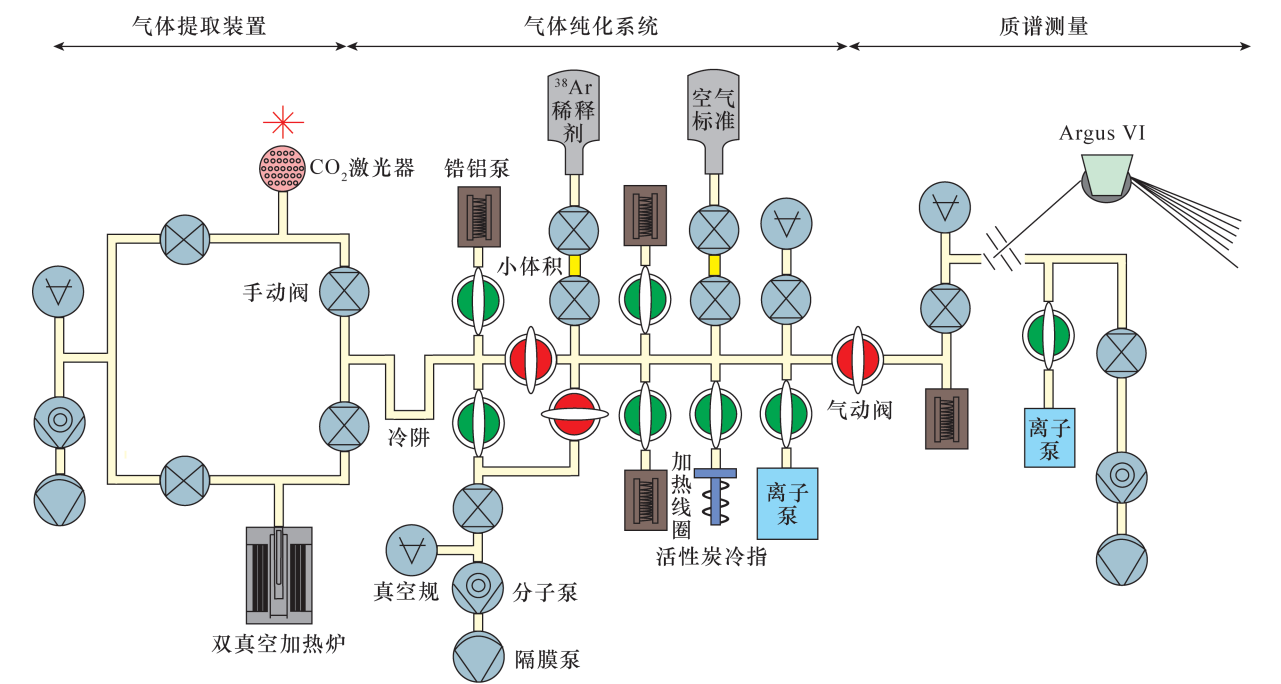


图1 自主设计的 K-Ar 法和<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 法实验装置结构示意图

Fig.1 Sketched diagram of automated operating device for K-Ar dating and <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar dating method

完全;空气标准储气罐存放纯化后的空气氩,每次提取气体的小体积为 0.1mL,产生<sup>40</sup>Ar 信号强度为 50000fA,可用于定期对质量歧视因子和电子倍增器效率的监测校正<sup>[24-25]</sup>。

## 2 相关参数的条件实验设计

### 2.1 活性炭冷指加热释放和吸附空气标准

首先,关闭二级纯化部分离子泵气动阀。取 0.1mL 空气标准,在活性炭冷指套上装有液氮的保温杯,保持 10min。打开质谱仪气动阀,观察<sup>40</sup>Ar 信号强度无增长,说明 10min 条件下气体可以完全吸附在活性炭冷指中。

每次提取 0.1mL 空气标准至二级纯化部分,液氮冷冻活性炭冷指 10min。分别设定加热线圈通电时间为 60s 至 600s,运行测量程序,获得初始<sup>40</sup>Ar、<sup>38</sup>Ar、<sup>36</sup>Ar 同位素信号强度及相应同位素比值,计算不同释放时间下气体释放比例,确定最佳加热释气时间。

取 0.1mL 空气标准,打开一级纯化和二级纯化隔断气动阀,扩散至加热炉和纯化系统中,平衡 120s。分别设定液氮冷冻活性炭冷指时间为 60s 至 420s,线圈通电时间为最佳加热释气时间,运行测量程序,获得初始<sup>40</sup>Ar、<sup>38</sup>Ar、<sup>36</sup>Ar 同位素信号强度及相应同位素比值,计算不同吸附时间下气体吸附比例,确定最佳吸附时间。

### 2.2 不同类型样品加热熔融和标准样品测试

常用于 K-Ar 法定年的岩石矿物类型主要包括黏土矿物、黑云母、白云母、角闪石、基性岩、钾长石等。所有样品均为外单位送样进行<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 定年测试后的余样,<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 年龄信息显示可获得理想的坪年龄、等时线年龄和反等时线年龄(黏土矿物由于受核反冲丢失作用影响除外),不存在氩丢失和过剩氩,样品纯度较高,十分适用于 K-Ar 稀释法测量。参考大致年龄和<sup>40</sup>K 含量,每个类型样品分别称取 11 份相同质量,装入“圣诞树”玻璃装置中烘烤去气 48h。

设定样品最大熔融温度为 1100℃ 至 1600℃,每 50℃ 一个间隔,对应 11 份相同质量样品,质谱测量<sup>40</sup>Ar 信号强度。当信号强度开始随温度改变较小时,说明样品已熔融完全,即达到最佳熔融温度。每次实验前,采用相同过程进行系统空白本底校正。

称取 10 份不同质量 SK01 透长石标准,设定条件实验确定的活性炭冷指最佳加热释气时间、吸附时间和熔融温度,测量相应同位素比值,结合<sup>40</sup>K 含量参考值,计算得到不同质量样品 K-Ar 年龄结果。

## 3 结果与讨论

### 3.1 活性炭冷指最佳加热释气时间

按照加热线圈不同通电时间和所测量<sup>40</sup>Ar 信号强度关系,可绘制不同释气时间下空气标准释放曲线(图 2a)。由图中可以看出,当释气时间达到 300s 时,曲线斜率增大,活性炭冷指中的气体开始逐渐释放,直到 500s,气体完全释放,随着时间增加,气体释放比例不再发生变化,这与 Dempsey (2001)<sup>[26]</sup>使用低温冷泵释放氩所获得温度和气体释放特征变化相一致。

但对于年龄和含钾量不同的样品,加热熔融所释放的放射成因<sup>40</sup>Ar 不相同,500s 加热释气时间下,可能存在不同含量的气体未完全释放的现象<sup>[27]</sup>。所以对吸附在活性炭冷指中不同倍数的空气标准进行了释气实验,加热释气时间设定为 500s,来考察此时间下气体是否已释放完全。结果显示,<sup>40</sup>Ar 信号强度与气量倍数呈明显线性关系,<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar 同位素比值近似一致(表 1),吸附在活性炭冷指中的不同倍数空气标准均能完全释放。因此,活性炭冷指最佳加热释气时间应选择为 500s。

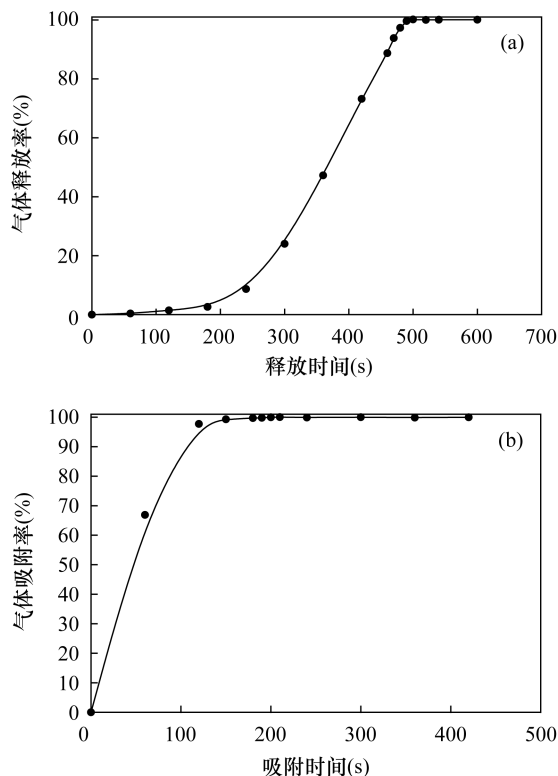


图2 活性炭冷指吸附和释放时间与空气标准气体释放率的相互关系

Fig. 2 Relationship between adsorption and release time for charcoal cold figure and gas release rate for air standard

表 1 500s 释气时间下不同倍数空气标准 Ar 同位素强度和比值测量结果

Table 1 Measurement results of argon signal intensity and isotope ratio for multiple air standard with release time of 500 seconds

| 气量<br>倍数 | <sup>40</sup> Ar 强度<br>(fA) | <sup>38</sup> Ar 强度<br>(fA) | <sup>36</sup> Ar 强度<br>(fA) | <sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar ±1σ | <sup>38</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar ±1σ |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 倍      | 56592.78                    | 36.94                       | 182.89                      | 309.44 0.57                            | 0.2020 0.0073                          |
| 2 倍      | 112399.77                   | 73.53                       | 362.33                      | 310.22 0.49                            | 0.2029 0.0063                          |
| 3 倍      | 169247.80                   | 110.93                      | 545.72                      | 310.14 0.56                            | 0.2033 0.0064                          |
| 4 倍      | 225219.87                   | 147.59                      | 726.73                      | 309.91 0.57                            | 0.2031 0.0065                          |
| 5 倍      | 280371.37                   | 183.89                      | 905.77                      | 309.54 0.59                            | 0.2030 0.0067                          |
| 6 倍      | 338437.87                   | 222.61                      | 1093.53                     | 309.49 0.69                            | 0.2036 0.0068                          |
| 7 倍      | 394567.74                   | 259.81                      | 1275.90                     | 309.25 0.72                            | 0.2036 0.0070                          |

3.2 活性炭冷指最佳吸附时间

在确定最佳加热释气时间为 500s 后,可获得不同吸附时间与空气标准气体吸附率的相互关系(图 2b)。由图可以看出,当吸附时间大于 150s 时,大部分气体能被活性炭冷指吸附,直到 200s 气体吸附比例达到最大,说明在此条件下,加热炉中气体能完全转移至活性炭冷指中。

活性炭是通过物理性质对 Ar 等惰性气体进行动态吸附作用,即气体附在活性炭表面固定点上,但能在界面上发生自由移动,气量较大可能使得活性炭饱和<sup>[28-29]</sup>。同样对吸附在活性炭冷指中不同倍数空气标准进行释气实验,设置吸附时间为 200s,加热释气时间为 500s,证明不会发生活性炭饱和。结果表明,气体信号强度也与气量倍数呈明显线性相关关系,<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar 同位素比值近似一致(表 2),不同气量的空气标准均能转移吸附在活性炭冷指中。因此,活性炭冷指最佳吸附时间应选择为 200s。

3.3 不同类型样品的最佳熔融温度

不同类型样品高温熔融释放<sup>40</sup>Ar 信号强度与熔融温度的相互关系如图 3 所示。图 3a~f 分别对应的样品类型为黏土矿物、黑云母、白云母、角闪石、基性岩、钾长石。对于黏土矿物、黑云母和白云母,由于矿物结构为层状、片状等特征,矿物易受热熔融释气,当双真空加热炉内温度达到 1400℃ 时,<sup>40</sup>Ar 信号强度变化较小,几乎保持恒定,说明样品均已完全熔融,该三种类型样品最佳熔融温度应选择为 1400℃。

对于角闪石,当熔融温度升至 1200℃ 时,可以释放出大部分<sup>40</sup>Ar 气体,之后随着温度升高,<sup>40</sup>Ar 强

表 2 200s 吸附时间下不同倍数空气标准 Ar 同位素强度和比值测量结果

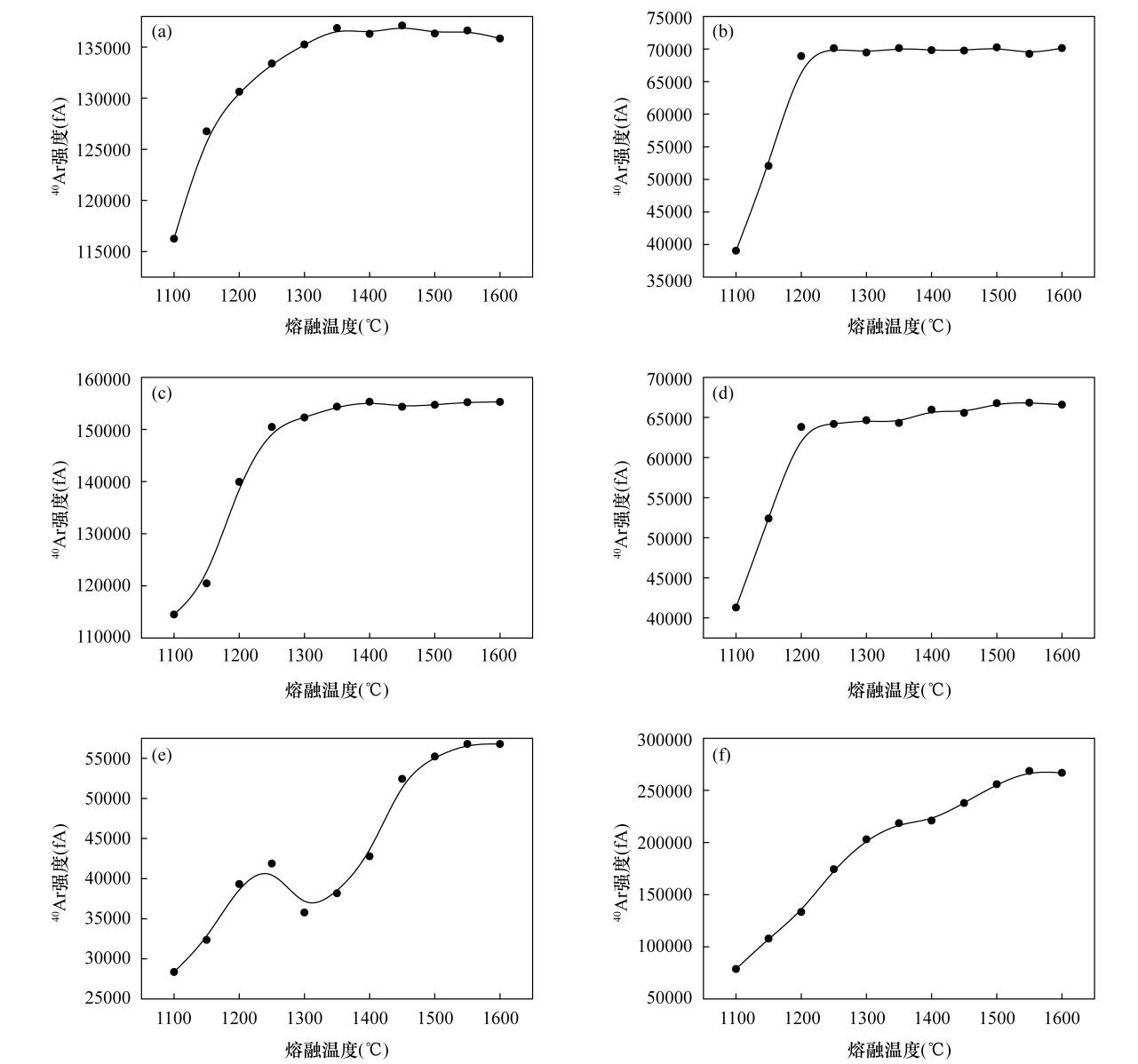
Table 2 Measurement results of argon signal intensity and isotope ratio for multiple air standard with absorption time of 200 seconds

| 气量<br>倍数 | <sup>40</sup> Ar 强度<br>(fA) | <sup>38</sup> Ar 强度<br>(fA) | <sup>36</sup> Ar 强度<br>(fA) | <sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar ±1σ | <sup>38</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar ±1σ |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 倍      | 55178.41                    | 36.18                       | 177.65                      | 310.60 0.47                            | 0.2037 0.0058                          |
| 2 倍      | 110750.53                   | 72.41                       | 356.94                      | 310.28 0.58                            | 0.2029 0.0061                          |
| 3 倍      | 168592.95                   | 110.23                      | 543.39                      | 310.26 0.49                            | 0.2029 0.0062                          |
| 4 倍      | 223359.57                   | 146.32                      | 720.41                      | 310.04 0.56                            | 0.2031 0.0063                          |
| 5 倍      | 279351.85                   | 183.42                      | 901.74                      | 309.79 0.65                            | 0.2034 0.0065                          |
| 6 倍      | 334247.19                   | 220.98                      | 1077.47                     | 310.21 0.55                            | 0.2051 0.0062                          |
| 7 倍      | 390138.68                   | 255.91                      | 1256.78                     | 310.43 0.49                            | 0.2036 0.0059                          |

度发生小幅度升高,在 1500℃ 时达到最大值,并保持稳定,角闪石样品最佳熔融温度选择为 1500℃;对于基性岩,可能由于质量较少的样品中含钾矿物组成不同,使得从 1100℃ 至 1400℃,矿物释气程度不同,<sup>40</sup>Ar 信号强度呈现“增加—减少—增加”的趋势,但达到 1550℃ 后,<sup>40</sup>Ar 信号强度也开始保持稳定,基性岩样品最佳熔融温度选择为 1550℃;对于钾长石,随着熔融温度的升高,样品所释放的<sup>40</sup>Ar 信号强度呈现一直递增趋势,当温度升至 1550℃ 后,<sup>40</sup>Ar 信号强度达到最大值,之后保持稳定,为保证样品能完全熔融释气,钾长石最佳熔融温度应选择为 1600℃。

3.4 标准样品 K-Ar 年龄结果

透长石是在快速冷凝过程中形成,对氩具有较好的保存能力,适合于 K-Ar 定年测试<sup>[30]</sup>。SK01 透长石属于中国实验室研制的新生代<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 同位素定年标准物质,样品纯度高,化学元素分布均匀性良好,初始氩比值与尼尔值一致,无过剩氩和氩丢失现象,也可用作 K-Ar 年龄测定<sup>[31-32]</sup>。设置条件实验所获参数,质谱测得 10 组透长石标准中放射成因<sup>40</sup>Ar 含量为  $3.93 \times 10^{-10} \sim 4.03 \times 10^{-10}$  mol,结合原子吸收光谱测量钾含量  $w(K_2O)$  为 10.29%,代入年龄计算公式,最终得到对应 K-Ar 年龄结果(表 3)。除误差较大外,K-Ar 年龄结果集中在 27.20~27.88Ma,与<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 标准值(27.60±0.46Ma)无明显差别。结果表明,在以上条件参数下,透长石样品已完全高温熔融释放放射性衰变所产生的<sup>40</sup>Ar\* 含量,通过活性炭冷指吸附和释放转移至质谱仪中实现了准确测量。



a ~ c 分别代表黏土矿物、黑云母、白云母；d ~ f 分别代表角闪石、基性岩、钾长石。

图 3 不同类型样品高温熔融释放<sup>40</sup>Ar 信号强度与熔融温度的相互关系

Fig. 3 Relationship between <sup>40</sup>Ar signal intensity and melting temperature of different samples

表 3 SK01 透长石标准 K - Ar 年龄测量结果

Table 3 K - Ar dating measurement results of SK01 sanidine standard

| 序号 | 样品质量<br>(mg) | K 含量<br>(%) | <sup>40</sup> Ar/ <sup>38</sup> Ar | <sup>38</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar | <sup>40</sup> Ar*<br>(mol) | <sup>40</sup> Ar* / <sup>40</sup> Ar<br>(%) | <sup>40</sup> Ar* / <sup>40</sup> K | 年龄<br>(Ma) | ± 1σ<br>(Ma) |
|----|--------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------|
| 1  | 2.660        | 8.54        | 1.4789                             | 1161.5321                          | 3.98 × 10 <sup>-10</sup>   | 82.01                                       | 0.001615                            | 27.59      | 0.50         |
| 2  | 3.754        | 8.54        | 1.9712                             | 1286.0419                          | 4.03 × 10 <sup>-10</sup>   | 87.75                                       | 0.001632                            | 27.88      | 0.47         |
| 3  | 4.697        | 8.54        | 2.4149                             | 1180.5998                          | 4.00 × 10 <sup>-10</sup>   | 89.15                                       | 0.001624                            | 27.73      | 0.50         |
| 4  | 5.076        | 8.54        | 2.5758                             | 1046.1088                          | 3.93 × 10 <sup>-10</sup>   | 88.58                                       | 0.001592                            | 27.20      | 0.52         |
| 5  | 5.401        | 8.54        | 2.7420                             | 1037.8445                          | 3.96 × 10 <sup>-10</sup>   | 89.19                                       | 0.001604                            | 27.40      | 0.49         |
| 6  | 5.916        | 8.54        | 2.9846                             | 1049.7771                          | 3.97 × 10 <sup>-10</sup>   | 90.18                                       | 0.001612                            | 27.53      | 0.50         |
| 7  | 5.957        | 8.54        | 3.0537                             | 953.3207                           | 4.01 × 10 <sup>-10</sup>   | 89.47                                       | 0.001625                            | 27.75      | 0.55         |
| 8  | 7.042        | 8.54        | 3.5488                             | 962.7716                           | 4.01 × 10 <sup>-10</sup>   | 91.03                                       | 0.001625                            | 27.75      | 0.53         |
| 9  | 8.072        | 8.54        | 4.0389                             | 781.7466                           | 3.95 × 10 <sup>-10</sup>   | 90.36                                       | 0.001602                            | 27.36      | 0.55         |
| 10 | 8.176        | 8.54        | 4.1622                             | 746.9079                           | 4.01 × 10 <sup>-10</sup>   | 90.22                                       | 0.001627                            | 27.79      | 0.47         |

## 4 结论

新型加热炉和纯化系统的研制使得 K - Ar 稀释法中<sup>40</sup>Ar 含量测量过程向自动化转变,为建立完整实验流程,本文通过活性炭冷指加热释放和吸附空气标准条件实验以及不同类型样品高温熔融条件实验,确定出<sup>40</sup>Ar 含量测量过程中实验参数的最优结果。研究表明,选择活性炭冷指加热释气时间为 500s 和吸附时间为 200s,可以将不同气量的气体全部转移至活性炭冷指中并加热释放;针对黏土矿物、云母等易熔矿物,加热炉熔融温度应选择为 1400℃;对于角闪石、基性岩、钾长石等难熔矿物,熔融温度应选择为 1500℃至 1600℃,保证样品中放射成因<sup>40</sup>Ar 完全释放。

在以上条件参数下,SK01 透长石标准 K - Ar 年龄结果和<sup>40</sup>Ar - <sup>39</sup>Ar 定年标准值相一致,验证所得参数可以获得较理想的实验数据。年轻样品或含钾量低的样品 K - Ar 定年一直是同位素年代学测试的难点,由于衰变产生<sup>40</sup>Ar 含量较低,系统静态本底对测试干扰较大,上述实验参数的确定无疑可以减少此类影响,提高测试准确度。

## 5 参考文献

- [1] 刘建强,陈立辉,钟源,等. 小兴安岭逊克地区小兴安岭逊克地区第四纪高镁安山岩的岩石学、K - Ar 年代学及火山地质特征[J]. 岩石学报, 2017, 33(1): 31 - 40.
- [2] 向安平,余宏全,陈毓川,等. 内蒙古红花尔基钨钼矿云英岩化白云母 Ar - Ar 定年及其地质意义[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 108 - 116.
- [3] Xiang A P, She H Q, Chen Y C, et al. Ar - Ar age of muscovite from the greisenization alteration zones of the Honghuaerji tungsten polymetallic deposit, Inner Mongolia, and its geological significance[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 108 - 116.
- [4] Bui H B, Ngo X T, Yungoo S, et al. K - Ar dating of fault gouges from the Red River fault zone of Vietnam[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2016, 90(5): 1653 - 1663.
- [5] 毕丽莎,梁晓,王根厚,等. 滇西澜沧江构造带中 - 南段澜沧群变质变形期次及 Ar - Ar 年代学约束[J]. 地球科学, 2018, 43(9): 3252 - 3266.

- [6] Bi L S, Liang X, Wang G H, et al. Metamorphism - deformation phases and Ar - Ar chronological constraints of the Lancang group in the middle and southern sections of the Lancangjiang tectonic belt, western Yunnan[J]. Earth Science, 2018, 43(9): 3252 - 3266.
- [7] 张斌,陈文,孙敬博,等. 南天山欧西达坂岩体热演化历史与隆升过程分析——来自 Ar - Ar 和 (U - Th)/He 热年代学的证据[J]. 中国科学:地球科学, 2016, 46(3): 392 - 405.
- [8] Zhang B, Chen W, Sun J B, et al. The thermal history and uplift process of the Ouxidaban pluton in the South Tianshan Orogen: Evidence from Ar - Ar and (U - Th)/He[J]. Science China: Earth Sciences, 2016, 59(3): 349 - 361.
- [9] Paul R R, Carl C S, Alan L D, et al. Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating[J]. Chemical Geology, 1998, 145: 117 - 152.
- [10] Terry L S, Ian M. Characterization and calibration of <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating standards[J]. Chemical Geology, 2003, 198: 189 - 211.
- [11] 桑海清,王非,贺怀宇,等. 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.
- [12] Sang H Q, Wang F, He H Y et al. Intercalibration of ZBH - 25 biotite reference material unitized for K - Ar and <sup>40</sup>Ar - <sup>39</sup>Ar age determination [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(12): 3059 - 3078.
- [13] 张有瑜,刘可禹,罗修泉. 自生伊利石年代学研究——理论、方法与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 82 - 102.
- [14] Zhang Y Y, Liu K Y, Luo X Q. Geochronology of authigenic illite: Principle, methods and application[M]. Beijing: Science Press, 2016: 82 - 102.
- [15] Norbert C, Horst Z, Nicole L, et al. Comparative <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and K - Ar dating of illite - type clay minerals: A tentative explanation for age identities and differences [J]. Earth - Science Reviews, 2012, 115: 76 - 96.
- [16] Foland K A, Hubacher F A, Arehart G B. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating of very fine - grained samples an encapsulated - vial procedure to overcome the problem of <sup>39</sup>Ar recoil loss [J]. Chemical Geology, 1992, 102(1 - 4): 269 - 276.
- [17] McDougall I, Harrison T M. Geochronology and thermo - chronology by the <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar method (second edition) [M]. New York: Oxford University Press, 1999: 269.
- [18] Wang F, Shi W B, Guillou H, et al. A new approach of unspiked K - Ar dating using laser fusion on microsamples [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2019, 93(2): 416.

- [14] Peter W R, Richard W C, Paul R R, et al. Geochronology and thermochronology [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2018: 233–234.
- [15] 张万峰, 邱华宁, 郑德文, 等.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年自动去气系统的研制及其性能[J]. 地球化学, 2020, 49(5): 509–515.  
Zhang W F, Qiu H N, Zhen D W, et al. An automatic degassing system for  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating[J]. Geochimica, 2020, 49(5): 509–515.
- [16] 邱华宁, 白秀娟, 刘文贵, 等. 自动化 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  定年设备研制[J]. 地球化学, 2015, 44(5): 477–484.  
Qiu H N, Bai X J, Liu W G, et al. Automatic  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating technique using multicollector Argus VI MS with home-made apparatus[J]. Geochimica, 2015, 44(5): 477–484.
- [17] 李军杰, 刘汉彬, 张佳, 等. 应用 Argus 多接收稀有气体质谱仪准确测量空气的 Ar 同位素组成[J]. 岩矿测试, 2016, 35(3): 229–235.  
Li J J, Liu H B, Zhang J, et al. The accurate measurement of argon isotopes composition in air by Argus multi-collector noble gas mass spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 229–235.
- [18] Kim J, Jeon S.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age determination using Argus VI multi-collector noble gas mass spectrometer: Performance and its application to geosciences [J]. Journal of Analytical Science and Technology, 2015, 6(1): 4.
- [19] Jicha B D, Singer S, Sobol P. Re-evaluation of the ages of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sandine standards and supereruptions in the western U. S. Using a Noblesse multi-collector mass spectrometer [J]. Chemical Geology, 2016, 431: 54–66.
- [20] Harrison T M, Celerier J, Aikman A B, et al. Diffusion of  $^{40}\text{Ar}$  in muscovite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 1039–1051.
- [21] 邱华宁, 彭良.  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  年代学与流体包裹体定年 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997: 206–218.  
Qiu H N, Peng L.  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  geochronology and fluid inclusion dating [M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 1997: 206–218.
- [22] Sanderman H, Dickson W L. An ordovician,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  step-heating age for fabric age for fabric-forming hornblende in amphibolite, the Great Bend Complex, Central Newfoundland (NTS 2D/5) [J]. Geological Survey Report, 2019, 19(1): 85–96.
- [23] 张佳, 刘汉彬, 李军杰, 等. 石英样品 Ar-Ar 定年测试过程中的相关问题及解决办法[J]. 铀矿地质, 2018, 34(3): 159–165.  
Zhang J, Liu H B, Li J J, et al. Some problem and its solution in Ar-Ar dating measurement for quartz sample [J]. Uranium Geology, 2018, 34(3): 159–165.
- [24] 李军杰. 自生伊利石中 $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$  和 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  定年方法的建立及其在苏里格气田成藏期的应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017: 36–39.  
Li J J. The establishment of  $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  dating method of authigenic illite and the application in the determination of the pool-forming periods of sulige gas field [D]. Beijing: Beijing University of Chinese Academy of Sciences, 2017: 36–39.
- [25] 刘汉彬, 李军杰, 张佳, 等. Argus VI 多接收稀有气体质谱仪在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  高精度定年中的应用[J]. 质谱学报, 2018, 39(4): 407–415.  
Liu H B, Li J J, Zhang J, et al. Application of Argus VI multi-collector rare gas mass spectrometer in high-precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(4): 407–415.
- [26] Dempsey E L. Improvements in noble gas separation methodology: A nude cryogenic trap [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2001, 2.
- [27] 邱华宁. 新一代 Ar-Ar 实验室建设与发展趋势: 以中国科学院广州地球化学研究所 Ar-Ar 实验室为例 [J]. 地球化学, 2006, 35(2): 133–140.  
Qiu H N. Construction and development of new Ar-Ar laboratories in China: Insight from GV-5400 Ar-Ar laboratory in Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences [J]. Geochimica, 2006, 35(2): 133–140.
- [28] 刘羽, 牛俐珺, 李永国, 等. 不同工况下活性炭吸附惰性气体性能的初步研究[J]. 辐射防护, 2017, 37(4): 298–302.  
Liu Y, Niu L J, Li Y G, et al. Study on adsorption performance of activated carbon for radioactive inert gases under different operating conditions [J]. Radiation Protection, 2017, 37(4): 298–302.
- [29] 冯旭, 肖德涛, 丘厚康, 等. 活性炭高压吸附氦气技术研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(4): 763–768.  
Feng X, Xiao D T, Qiu H K, et al. Research on high pressure adsorption of radon on active carbon [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2016, 50(4): 763–768.
- [30] 高晶晶, 刘玉琳. 钾长石 K-Ar 定年若干问题的讨论 [J]. 高校地质学报, 2006, 12(3): 375–377.  
Gao J J, Liu Y L. Discussion on K-Ar dating of K-feldspar [J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12(3): 375–377.

[31] 李洁,陈文,刘新宇,等. 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[J]. 岩矿测试, 2013,32(2):213 – 220.  
Li J, Chen W, Liu X Y, et al. Homogeneity test of Cenozoic sanidine SK01 as a national standard reference material for <sup>39</sup>Ar – <sup>40</sup>Ar dating[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(2):213 – 220.

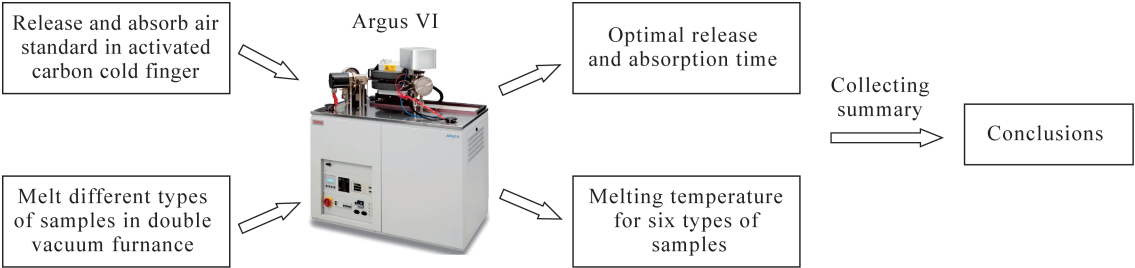
[32] 李洁. 新生代<sup>39</sup>Ar – <sup>40</sup>Ar 年龄标准物质透长石 SK01 的研制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013: 23 – 59.  
Li J. Research & development of Cenozoic sanidine SK01 as a national standard reference material for <sup>39</sup>Ar – <sup>40</sup>Ar dating[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing),2013:23 – 59.

Determination of Experimental Parameters during Measurement of <sup>40</sup>Ar Content in K – Ar Dilution Method

ZHANG Jia, LIU Han – bin, LI Jun – jie, JIN Gui – shan, HAN Juan, ZHANG Jian – feng, SHI Xiao  
(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The<sup>40</sup>Ar content in K – Ar dilution method can be accurately measured using determined parameters by conditioned experiments.
- (2) The optimal heating release and adsorption time for activated carbon cold finger were 500s and 200s, respectively.
- (3) The corresponding melting temperature ofthe double vacuum furnace should be set for different types of samples.



ABSTRACT

**BACKGROUND:** The measurement of <sup>40</sup>Ar content in K - Ar dilution method includes sample melting and releasing gas, gas purification and enrichment, mass spectrometry measurement. With the application of a newly designed double vacuum furnace and gas purification system, the experiment process gradually changes from manual operation to automatic program control, but the parameters are unclear.

**OBJECTIVES:** To determine the parameters by conditional experiments and establish a complete measurement method of <sup>40</sup>Ar content in K - Ar dilution method.

**METHODS:** Parameters were determined by releasing and absorbing an air standard in activated carbon cold finger with different times, melting different types of samples with different temperatures of the double vacuum furnace. The method reliability was verified by K - Ar dating for SK01 sanidine standard.

**RESULTS:** The optimal heating release time for activated carbon cold finger was 500s, and the adsorption time was 200s. Using these conditions, the gas produced by the melting in the furnace can be completely transferred and released to avoid isotope fractionation. The corresponding melting temperature was used for different types of samples to ensure that the samples were completely melted and outgassed, the melting temperature of the furnace for clay minerals, biotite, and muscovite should be set to 1400℃, and 1500℃ for amphibole, 1550℃ for basic rock, and 1600℃ for potassium feldspar. The K - Ar dating of 10 sets of SK01 sanidine standards showed that the results were consistent with <sup>40</sup>Ar - <sup>39</sup>Ar dating ages.

**CONCLUSIONS:** The obtained condition parameters meet the accurate measurement of <sup>40</sup>Ar content using the K - Ar dilution method.

**KEY WORDS:** K - Ar dilution dating; <sup>40</sup>Ar content; heating release time; absorption time; melting temperature

\*\*\*\*\*

国家地质实验测试中心成功获批 14 种烃源岩国家二级标准物质

2021 年 6 月 9 日,由自然资源部中国地质调查局国家地质实验测试中心研制的 14 种烃源岩标准物质,包括 1 种灰岩、10 种泥岩、3 种油页岩中岩石热解和总有机碳分析标准物质通过全国标准物质管理委员会评审,获批国家二级标准物质,填补了目前该领域的空白。

本次获批的 14 种标准物质定值指标包括岩石热解参数热解烃(S<sub>2</sub>)、最高热解峰温(T<sub>max</sub>)、总有机碳含量(TOC)和总碳(TC),这些参数是油气资源调查与评价的关键性参数。由于相关标准物质的缺失,各实验室测试数据质量无法比对,严重影响数据的可靠性。实验测试中心聚焦核心问题,深入研究,攻克了制备技术与计量溯源等难题,成功研制了灰岩、泥岩等烃源岩系列标准物质。

该系列标准物质适用于仪器校准、分析方法确认和评价、测试过程质量控制、技术能力考核等工作。该批标准物质的成功应用,能有效提升烃源岩分析测试数据质量,为我国油气资源调查与评价提供可靠的参数与依据。

(国家地质实验测试中心供稿)