

文章编号: 0254-5357(2000)01-077-03

关于同位素地质测试数据的数据处理及结果表示

张自超¹, 丁悌平²

(1. 国土资源部宜昌地质矿产研究所, 宜昌 443003; 2. 中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

摘要: 讨论了同位素地质测试数据的数据处理及有效数字位数等问题, 并根据现有分析方法及仪器的灵敏度、精密度和准确度等因素, 对实验室报出同位素地质测试数据的有效位数进行了约定。意在促进我国同位素地质数据的规范化, 从而更有利于不同实验室的测试数据之间的对比和应用, 更充分地发挥同位素地质测试数据的作用。

关键词: 同位素地质; 数据处理; 有效位数

中图分类号: P597; O212.1

文献标识码: B

分析测试数据的质量直接关系到样品测定结果的可靠性、公正性和可利用性, 是地质实验测试工作的核心问题, 历来为人们所重视。同位素地质样品分析属于地质样品分析测试中要求特殊的一类精密测定方法, 其测试数据在矿床成因、物质来源、成岩成矿环境以及地质事件和地球演化历史等基础理论研究中起着重要的作用, 同位素地质样品分析数据的质量同样是一个至关重要的问题。

鉴于同位素地质领域中对同位素分析测试数据的计算处理方法和报出数据的有效位数尚无统一的规定, 不同实验室及不同分析者在数据处理时采用的模式(方法)及报出的测定结果的有效位数不完全相同。某些报出数据的有效位数过多或偏少, 违背了数据的真实性, 都影响到测试数据的对比和应用。这一问题长期以来一直是困扰我国同位素地质研究与测试人员的问题之一。

为了提高同位素地质测试数据的准确性、可靠性、可比性和可利用性, 本文根据有关国家标准、规范和本专业各实验室的实际, 就有关问题进行了讨论。

1 关于同位素地质样品分析的质量监控

鉴于同位素地质样品的特殊性(如样品量少——某些样品非常难采难选, 矿物样品中的同位素成分不均匀等), 在分析测试中不适于成批样品的重复(基本与检查)分析, 因此应参照《同位素地质样品分析的质量监控与质量评估》^①和中华人民共和国地质矿产行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ0130-94)^[1], 采用标准物质监控为主, 与样品双份分析和空白监测相结合, 准确度监控与精密度监控并重, 并对每批样品的测试分析结果进行量化评估, 确实保证分析数据的质量。

2 关于测试数据的数据处理

2.1 年代学中等时线的数据处理

年代学中等时线(Rb-Sr, Sm-Nd, Pb-Pb, La-Ce等)拟合应采用目前国际上公认和通用的美国地质调查所 Isoplot 程序进行双误差回归, 并给出95%置信度下的误差范围和表征等时线拟合品质参数 MSWD(Mean Squares of Weighted Deviates)。U-Pb 不一致曲线的线性拟合应采用国际通用的 Ludwig 方法^[2], 给出上、下交点年龄及其正、负误差。如采用其它方法(如 Tera-Wasserburg 模式等

收稿日期: 1999-02-25; 修订日期: 1999-09-02

作者简介: 张自超(1935-), 男, 湖北恩施人, 研究员, 长期从事同位素地质实验与应用研究。

① 张自超, 余必胜. 同位素地质样品分析的质量监控与质量评估. 第六届全国同位素地质年代学、同位素地球化学学术讨论会论文, 1997.

等)计算,则应另附说明。

2.2 稳定同位素的数据处理

稳定同位素成分测定应在质谱分析数据处理程序中一步到位地直接换算为相对于国际标准(V-PDB、V-SMOW、V-CDT……)的 δ 值,即由分析数据直接打印出最终结果。

3 测定结果表示

3.1 年代学

年代学各方法均给出母体同位素和子体同位素的元素含量(质量分数, $w/10^{-6}$)、相关同位素比值(同位素原子个数比值,全文同。其中子体同位素比值给出1倍标准偏差的内部精密度)、以Ma为单位的年龄结果及其95%置信度下的误差范围。

3.2 稳定同位素

稳定同位素以被测样品有关同位素比值测定结果相对于国际标准相应同位素比值的千分差表示,即:

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{样}}/R_{\text{标}} - 1) \times 10^{-3}$$

式中: δ 为样品中某种同位素比值相对于国际标准中相应同位素比值的千分差值。例如 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 、 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 等等, $R_{\text{样}}$ 为样品中的同位素比值,如D/H、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 和 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 。 $R_{\text{标}}$ 为国际标准中相应同位素比值。

4 关于测定数据的有效位数

测定数据的有效位数应根据分析方法的灵敏度、精密度及准确度和使用仪器的检出限与精度确定,根据数字修约规则(GB 8170-87)^[3],所有数据均只能保留一位可疑数字,只是在实际应用中对于多次测定的平均值可酌情多保留一位。

4.1 元素含量测定结果的有效位数

基于有关标准分析方法^[4]对元素含量测定的准确度均为百分之一至千分之几,因此元素Rb、Sr、Sm、Nd、U、Pb、La、Ce含量的测定结果均应只报出四位有效数字,而K与Ar的含量则限于方法的准确度($x\%$)只应给出三位有效位数。

4.2 同位素比值测定结果的有效位数

鉴于目前大多数同位素质谱计对同位素比值的测量精密度为十万分之几,因此, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 以及 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的有效位数给出五位。

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 、 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值由于自然界中的

变化非常小,在测定中通常要采取增加测量次数来提高测定精度的措施,因此测定数据习惯上给出六位有效数字。

$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{138}\text{La}/^{143}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 由于有子体同位素测定误差的贡献,有效位数只给四位。

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值由于其分子与分母的同位素丰度差两个数量级,测定精度受到影响,因此通常均给出四位有效数字。

$^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ 比值因为K的测定误差的贡献,其有效位数只给三位。

4.3 稳定同位素分析结果的有效位数

根据现有标准分析方法^[4],稳定同位素分析中, δD 的测定精度为1‰~2‰,其它C、O、S、N、Si的 δ 值测定精度为0.1‰~0.2‰,因此 δD 的‰数只取整数;其它C、O、S、N、Si的 δ 值均保留一位小数。

4.4 年龄测定结果的有效位数

鉴于现有标准分析方法的年龄测定结果的不确定度一般为1%~5%^[4],因此:凡年龄在 10^2 Ma以上(含 10^2 Ma)者,只保留整数位,不给小数;凡年龄在 10^1 Ma以上(含 10^1 Ma)者,给一位小数;凡年龄在 10^0 Ma以下者,可给1~2位小数。

以“年”为单位表示的年轻年代学结果(如 ^{14}C 、U系等年龄测定结果)只取整数; ^3H 测定结果只给出整数氚单位(TU)。

4.5 稀释剂标定结果的有效位数

稀释剂浓度(质量摩尔浓度)标定结果因作为量值传递参加中间计算,可比4.1节中的规定多保留一位可疑数字;稀释剂同位素比值标定结果给五位有效数字。

5 其它问题

根据数据处理的一般规则^[5]:

①凡由一组数据(三个以上)或由一组样品得出的平均值($\bar{x}$)或等时线年龄测定结果均应按:

$$u = t_{(0.05, N-1)} \cdot s / \sqrt{n}$$

$$\bar{x} \pm u$$

给出不确定度。

②误差、偏差、标准偏差、不确定度和表征数据质量的质量分数的有效位数一般仅取一位有效数字,最多不超过两位,其小数位数应与其所对应的基数一致。

③ 误差、偏差、标准偏差、不确定度和表征数据质量的质量分数的数字修约应贯彻只进不舍的原则, 如 $s=2.1$, 修约为一位有效数字时应为 $s=3$ 。

以上就笔者在工作中遇到的若干问题进行了讨论, 并提出了意见, 意在尽可能使我国的同位素数据规范化, 从而更有利于不同实验室的测定结果之间的对比和应用, 更充分地发挥同位素数据应有的作用。这些意见可能不完全正确, 欢迎同行们批评和讨论。

6 参考文献

- [1] DZ 0130-94, 地质矿产实验室测试质量管理规范(中华人民共和国地质矿产行业标准)[S].
- [2] Ludwig K R. Calculation of Uncertainties of U-Pb Isotope Data. *Earth Planet Sci Lett.* 1980, 46(2): 212.
- [3] GB 8170-87, 数值修约规则[S].
- [4] DZ/T 0184-97, 同位素地质样品分析方法(中华人民共和国地质矿产行业标准)[S].
- [5] 储亮济. 化学分析的质量保证. 西安: 陕西科学出版社, 1993. 36.

Data Processing and Expression for Analytical Results in Isotope Geology

ZHANG Zi-chao¹, DING Ti-ping²

(1. Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang 443003, China;

2. Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The data processing and efficient digits of the measured data in isotope geology was discussed in this paper. Based on the precision, accuracy and sensitivity of the standard analytical methods and the instruments which are used for isotope determination, suggestion for the efficient digits of the reported isotope data from various isotope systems are presented, which will benefit the correlation and application of the isotope data measured in different laboratories.

Key words: isotope geology; data processing; efficient digit