

## 中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 7435—2019

---

### 磷灰石、锆石 (U-Th)/He 定年分析方法

(U-Th) /He dating method of apatite and zircon

2019 — 11 — 04 发布

2020 — 05 — 01 实施

---

国家能源局 发布

## 目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 仪器与设备	1
5 试剂与材料	2
6 分析条件及环境	2
7 分析流程	2
7.1 样品制备	2
7.2 矿物颗粒释气和 <sup>4</sup> He定量分析	3
7.3 矿物颗粒U、Th含量测定	3
8 数据处理	4
8.1 年龄计算	4
8.2 年龄校正	4
9 质量要求	5
附录A(资料性附录) 激光氦提取分析仪结构示意图	6
附录B(资料性附录) 磷灰石、锆石 <sup>238</sup> U、 <sup>232</sup> Th α粒子射出效应参数	7
参考文献	8

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所、中国石油大学（北京）、中国科学院地质与地球物理研究所、中国地质调查局成都地质调查中心。

本标准主要起草人：王杰、王萍、马亮帮、邱楠生、王非、杨波、腾格尔、陶成。

## 磷灰石、锆石 (U-Th)/He 定年分析方法

### 1 范围

本标准规定了磷灰石、锆石 (U-Th)/He 定年分析流程、数据处理和质量要求。  
本标准适用于含有磷灰石和锆石各类岩石 (U-Th)/He 定年分析。

### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 27476.5 检测实验室安全 第5部分：化学因素

SY/T 6336 沉积岩重矿物分离与鉴定方法

### 3 方法原理

(U-Th)/He 定年是基于磷灰石、锆石等矿物颗粒中 U、Th 放射性元素衰变产生  ${}^4\text{He}$  并在一定温度点由于某种地质事件而使矿物颗粒 He 体系进入封闭状态进而启动地质时钟进行定年。挑选合适的磷灰石、锆石矿物颗粒，测定其母体同位素  ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{235}\text{U}$  和  ${}^{232}\text{Th}$  含量及放射性产物子体  ${}^4\text{He}$  含量，然后再根据衰变方程  ${}^4\text{He}=8\times{}^{238}\text{U}(e^{238\cdot t}-1)+7\times{}^{235}\text{U}(e^{235\cdot t}-1)+6\times{}^{232}\text{Th}(e^{232\cdot t}-1)$  进行计算即可得到矿物的 (U-Th)/He 年龄，然后依据矿物颗粒形状、尺寸等进行磷灰石、锆石 (U-Th)/He 年龄校正。

### 4 仪器与设备

4.1 立体显微镜：具有反射光系统、透射光系统、3D 双摄像系统。

4.2 激光氦提取分析仪包括：

- a) 气体四极杆质谱仪质量数范围 1amu ~ 100amu。
- b) 电子倍增器工作电压  $\leq 900\text{V}$ 。
- c) 由机械泵、涡轮分子泵、离子泵组成的三级真空系统：系统真空  $\leq 2.0\times 10^{-8}\text{mbar}$ 。

4.3 电感耦合等离子体质谱仪包括：

- a) 质量数扫描范围：5amu ~ 250amu。
- b) 最小分辨率为在 5% 峰高处 1amu 峰宽。
- c) 雾化器：流量  $\leq 100\mu\text{L}/\text{min}$ 。

4.4 超纯水制备仪：出水电阻率  $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

4.5 超声波清洗器。

4.6 天平：感量 0.01mg。

4.7 烘箱：最高温度  $(300\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

4.8 可调式电热板：功率 1000W ~ 3000W。

## 5 试剂与材料

5.1 乙醇：色谱纯。

5.2 硝酸 (HNO<sub>3</sub>)， $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，电子纯 (MOS) 级及以上，必要时经亚沸蒸馏纯化后使用。

5.3 硝酸溶液，7mol/L，用 5.2 配制。

5.4 氢氟酸 (HF)， $\rho=1.15\text{g/mL}$ ，电子纯 (MOS) 级及以上，必要时经亚沸蒸馏纯化后使用。

5.5 盐酸 (HCl)， $\rho=1.18\text{g/mL}$ ，电子纯 (MOS) 级及以上，必要时经亚沸蒸馏纯化后使用。

5.6 同位素稀释剂：<sup>235</sup>U 浓度 15ng/mL，<sup>230</sup>Th 浓度 5ng/mL，7mol/L HNO<sub>3</sub> 介质，<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U=838±7，<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th=10.45±0.05。

5.7 混合标准溶液：25ng/mL U，25 ng/mL Th，其中 <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U=0.007252±0.000036，<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th=0。

警告：以上试剂有腐蚀性，操作时戴防酸手套，防止皮肤接触。使用本标准后产生的废液按照 GB/T 27476.5 的要求处理。

5.8 实验用水应按 GB/T 6682 执行。

5.9 氮气：纯度≥99.9%。

5.10 压缩空气。

5.11 高纯氦气：纯度≥99.99%。

5.12 标准 <sup>3</sup>He 气体。

5.13 氦气稀释罐。

5.14 载玻片。

5.15 镊子。

5.16 表面皿。

5.17 封口膜。

5.18 Pt 囊和 Nb 囊。

5.19 显微镜擦镜试纸。

5.20 样品瓶：2mL。

5.21 法兰垫片。

5.22 排气式移液器：10 $\mu\text{L}$  ~ 100 $\mu\text{L}$ ，100 $\mu\text{L}$  ~ 1000 $\mu\text{L}$ 。

5.23 聚四氟乙烯瓶：锥形底，带螺旋盖，1.5mL ~ 2.5mL。

5.24 吸气剂：锆铝吸气剂或锆钒铁吸气剂，可去除 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、SO<sub>2</sub> 等活性气体。

5.25 标样：Durango 磷灰石、Fish Canyon Tuff 锆石。

## 6 分析条件及环境

6.1 环境要求：仪器安放地点应通风良好，不能有易燃、易爆、腐蚀性气体。

6.2 环境温度：18℃ ~ 26℃。

6.3 环境湿度：30% ~ 70%。

## 7 分析流程

### 7.1 样品制备

7.1.1 将含有磷灰石和锆石的岩石破碎、碾磨过筛、淘洗、重液分离和磁选分离，过程参照 SY/T 6336 执行。

7.1.2 开启立体显微镜，打开系统操作软件，调节至工作状态。

7.1.3 将放置磷灰石或锆石颗粒样品的载玻片放到显微镜载物台上。

7.1.4 在立体显微镜下观察磷灰石/锆石颗粒的晶形、破碎、包裹体、裂缝和杂质情况，选取晶形相对好、无磨圆、无破碎、矿物包裹体小且少 ( $< 10 \mu\text{m}$ ) (尤其对磷灰石)、无裂缝和杂质，宽度大于  $60 \mu\text{m}$  的 3 ~ 5 颗磷灰石/锆石颗粒，对矿物颗粒进行详细描述，并对其形状、尺寸进行测量和照相。

## 7.2 矿物颗粒释气和 $^4\text{He}$ 定量分析

### 7.2.1 磷灰石颗粒释气和 $^4\text{He}$ 定量分析

7.2.1.1 在立体显微镜下将磷灰石颗粒和 1 ~ 2 个 Durango 标准样品分别装入 Pt 囊，与 2 ~ 3 个空白囊一起放入样品盘中，并固定于激光室中。

7.2.1.2 开启激光氦提取分析仪电源和气源及相应阀门、系统操作软件，然后再依次开启机械泵、分子泵抽取真空。

7.2.1.3 待仪器真空度至  $1 \times 10^{-7} \text{mbar}$  时，开启离子泵、四极杆质谱，然后开启激光器及样品室马达，定位好样品盘。

7.2.1.4 用普通氮气作为检漏气体对样品盘和各接口进行吹扫，确认四极杆质谱没有  $^4\text{He}$  信号检出。

7.2.1.5 待仪器系统真空度达  $1 \times 10^{-8} \text{mbar}$ ，设置管道吸气剂电压为 35V，调用程序方法，用 8A ~ 12A 的 970nm 激光在  $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  恒温加热 3min ~ 5min。为了确保颗粒中的 He 释放完全，每个样品至少重复测试两次，最后一次测试的结果小于总量的 1%。

7.2.1.6 在提取出来的  $^4\text{He}$  中加入标准  $^3\text{He}$ ，通过吸气剂对  $^4\text{He}$  和  $^3\text{He}$  分别进行富集、纯化后，纯化后的气体进入气体四极杆质谱仪测定  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ，进而得出矿物颗粒中  $^4\text{He}$  的量， $^4\text{He}$  含量的相对标准偏差  $\text{RSD} \leq 0.35\%$ 。

### 7.2.2 锆石颗粒释气和 $^4\text{He}$ 定量分析

7.2.2.1 在立体显微镜下将锆石颗粒和 1 ~ 2 个 Fish Canyon Tuff 锆石标准样品分别装入 Nb 囊，与 2 ~ 3 个空白囊一起放入样品盘中，并固定于激光室中。

7.2.2.2 按照 7.2.1.2 至 7.2.1.4 抽真空、定位、检漏。

7.2.2.3 待仪器系统真空度达  $1 \times 10^{-8} \text{mbar}$ ，设置管道吸气剂电压为 35V，调用程序方法，用 14A ~ 16A 的 970nm 激光在  $1200^\circ\text{C}$  恒温加热 10min ~ 12min。为了确保颗粒中的 He 释放完全，每个样品至少重复测试两次，最后一次测试的结果小于总量的 1%。

7.2.2.4 在提取出来的  $^4\text{He}$  中加入标准  $^3\text{He}$ ，通过吸气剂对  $^4\text{He}$  和  $^3\text{He}$  分别进行富集、纯化后，利用气体四极杆质谱仪测定  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ，进而得出矿物颗粒中  $^4\text{He}$  的量， $^4\text{He}$  含量的相对标准偏差  $\text{RSD} \leq 0.35\%$ 。

## 7.3 矿物颗粒 U、Th 含量测定

### 7.3.1 磷矿石 U、Th 含量测定

7.3.1.1 所有的器皿均用  $\text{HNO}_3$  溶液清洗，并在电炉上加热 30min，用超纯水反复冲洗，烘干备用。

7.3.1.2 将测试完  $^4\text{He}$  的磷灰石颗粒放入聚四氟乙烯瓶中，加入  $25 \mu\text{L}$  的  $7 \text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  溶液，并加入  $25 \mu\text{L}$   $^{235}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}$  同位素稀释剂，将加入稀释剂的溶样瓶放入超声波清洗器中超声振荡 15min，缓慢加热至  $60^\circ\text{C}$  以加速磷灰石颗粒溶解，并在室温下静置 4h 以上以保证磷灰石完全溶解，然后加入超纯水稀释至  $350 \mu\text{L}$ ，以备 U、Th 含量的测定。

7.3.1.3 标准溶液制备：在聚四氟乙烯瓶加入  $25 \mu\text{L}$  混合标准溶液，再加入  $25 \mu\text{L}$  的同位素稀释剂，

放入超声波清洗器中超声 15 min，并在室温下静置 4h 以上。

**7.3.1.4** 空白溶液的制备：在聚四氟乙烯瓶加入 25 $\mu$ L 的 7mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液，并在室温下静置 4h 以上，然后加入超纯水稀释至 350  $\mu$ L。

**7.3.1.5** 将电感耦合等离子体质谱仪启动后至少稳定 30min，期间用含 1ng/mL Li、Co、In、U 的调谐溶液进行仪器参数最佳化调试，并且用标准溶液进一步调试至 <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U、<sup>232</sup>Th/<sup>230</sup>Th 同位素比值测定相对标准偏差 RSD%  $\leq$  1.5%，然后用电感耦合等离子体质谱仪测定空白溶液、标准溶液、矿物颗粒消解溶液中 <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U、<sup>232</sup>Th/<sup>230</sup>Th 的值。每批样品分析过程中至少要分析测定 4 个标准溶液。

## 7.3.2 锆石 U、Th 含量测定

**7.3.2.1** 器皿清洗同 7.3.1.1。

**7.3.2.2** 将测试完 <sup>4</sup>He 的锆石颗粒放入聚四氟乙烯瓶中，加入 50 $\mu$ L HNO<sub>3</sub>、300 $\mu$ L HF 和 25 $\mu$ L <sup>235</sup>U、<sup>230</sup>Th 同位素稀释剂后，缓慢加热至 200 $^{\circ}$ C 恒温溶解 72h，将溶液蒸发干后加入 300 $\mu$ L HCl，再次放入烘箱中 200 $^{\circ}$ C 溶解 24h，保证在溶解过程中形成的难溶氟化物盐类溶解。冷却后再次蒸干溶液，加入 200 $\mu$ L HNO<sub>3</sub> 和 25 $\mu$ L HF 后在电热板上低温加热约 30min，蒸发至大约 50  $\mu$ L，加入超纯水稀释至 350 $\mu$ L，以备 U、Th 含量的测定。

**7.3.2.3** 标准溶液制备、空白溶液制备及样品分析测定同 7.3.1.3 至 7.3.1.5。

## 8 数据处理

### 8.1 年龄计算

单颗粒 (U-Th) /He 表观年龄  $t$  按照公式 (1) 通过计算机迭代计算得到。

$${}^4\text{He} = 8 \times {}^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238} \cdot t} - 1) + 7 \times {}^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235} \cdot t} - 1) + 6 \times {}^{232}\text{Th} (e^{\lambda_{232} \cdot t} - 1) \quad \dots\dots (1)$$

式中：

$t$ ——累积时间，即矿物的氦年龄；

<sup>4</sup>He——测量的 <sup>4</sup>He 同位素的原子数；

<sup>238</sup>U——测量的 <sup>238</sup>U 同位素的原子数，U 前面的系数是每个衰变系列释放的  $\alpha$  粒子数目；

<sup>235</sup>U——测量的 <sup>235</sup>U 同位素的原子数，U 前面的系数是每个衰变系列释放的  $\alpha$  粒子数目；现今的 <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U 比值 = 137.88；

<sup>232</sup>Th——测量的同位素的原子数，Th 前面的系数是每个衰变系列释放的  $\alpha$  粒子数目；

$\lambda_{238}$ ——<sup>238</sup>U 衰变常数， $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10}/\text{a}$ ；

$\lambda_{235}$ ——<sup>235</sup>U 衰变常数， $\lambda_{235} = 9.8485 \times 10^{-10}/\text{a}$ ；

$\lambda_{232}$ ——<sup>232</sup>Th 衰变常数， $\lambda_{232} = 4.9475 \times 10^{-11}/\text{a}$ 。

### 8.2 年龄校正

根据矿物颗粒的  $\alpha$  发射效应，首先分别计算出磷灰石、锆石中 U、Th 的  $\alpha$  粒子射出效应的校正因子，计算见公式 (2)：

$$F_T = 1 + a_1\beta + a_2\beta^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$F_T$ —— $\alpha$  粒子射出效应的校正参数；

$a_1, a_2$ ——<sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th  $\alpha$  粒子射出效应参数， $a_1, a_2$  可通过实验模拟得到，具体参考表 B.1 数据；

$\beta$ ——矿物晶体的表面积与体积之比。

在计算平均  $F_T$  时，可以采用加权平均公式 (3)：

$$F_{Tmean} = \alpha_{238} F_T^{238} + (1 - \alpha_{238}) F_T^{232} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$F_{Tmean}$ —— $F_T$  加权平均值；

$\alpha_{238}$ —— $F_T^{238}$  与  $F_T^{232}$  之间的比值，一般  $\alpha_{238} = [1.04 + 0.245 (\text{Th}/\text{U})]^{-1}$ ，根据实测 Th/U 值计算；

$F_T^{238}$ ——通过公式 (2) 计算出的  $^{238}\text{U}$   $\alpha$  粒子射出效应的校正参数；

$F_T^{232}$ ——通过公式 (2) 计算出的  $^{232}\text{Th}$   $\alpha$  粒子射出效应的校正参数。

利用上述  $\alpha$  发射效应加权平均值  $F_{Tmean}$ ，根据矿物颗粒的晶形、大小等情况对理论年龄值进行校正，以获得较科学准确的校正年龄，即为最终的磷灰石、锆石 (U-Th) /He 年龄，计算见公式 (4)：

$$T = t / F_{Tmean} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$T$ ——(U-Th) /He 校正年龄。

## 9 质量要求

标准样品的 (U-Th) /He 年龄测定结果的相对标准偏差与相对偏差见表 1。

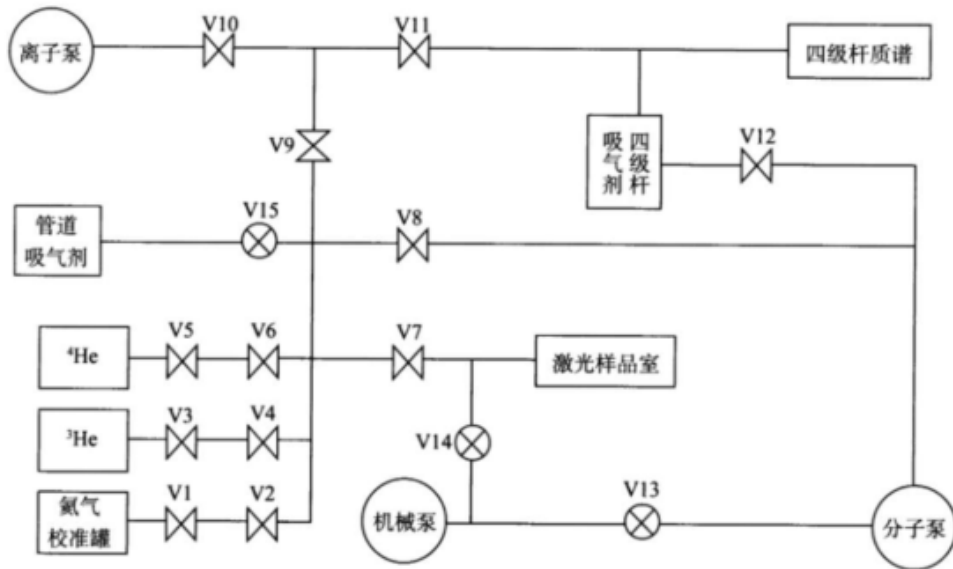
表 1 标准样品 (U-Th) /He 年龄标准偏差和相对标准偏差

标样名称	测定年龄平均值 Ma	相对标准偏差 %	相对偏差 %
Durango 磷灰石	31.3	3.48	2.97
Fish Canyon Tuff 锆石	28.6	3.58	3.05



附录 A  
(资料性附录)  
激光氦提取分析仪结构示意图

激光氦提取分析仪结构示意图见图 A.1。



说明：

- V1 ~ V12——双向气动阀；
- V13——双向电磁阀；
- V14, V15——双向手动阀。

图 A.1 激光氦提取分析仪结构示意图

**附录 B**  
(资料性附录)

**磷灰石、锆石  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$   $\alpha$  粒子射出效应参数**

磷灰石、锆石  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$   $\alpha$  粒子射出效应参数见表 B.1。

**表 B.1 磷灰石、锆石  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$   $\alpha$  粒子射出效应参数**

研究者	Reiners (2005)		Houigan (2005)	
母体核素	磷灰石		锆石	
	$a_1$	$a_2$	$a_1$	$a_2$
$^{238}\text{U}$	-4.31	4.92	-4.38	4.37
$^{232}\text{Th}$	-5.0	6.8	-4.87	5.61

参 考 文 献

- [1] Andrew J.W. Gleadow, Mark Harrison, Barry P. Kohn, et al. The Fish Canyon Tuff : A new look at an old low-temperature thermochronology standard. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 424 : 95-108
- [2] Kenneth A. Farley , Barry P. Kohn, Brad Pillans. The effects of secular disequilibrium on (U-Th) /He systematics and dating of Quaternary volcanic zircon and apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201 : 117-125
- [3] Kenneth A. Farley., Daniel F. Stockli. (U-Th) /He Dating of Phosphates : Apatite, Monazite, and Xenotime. In : *Phosphates : Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington DC, 2002, 48 : 559-577*
- [4] Jeremy K. Hourigan, Peter W. Reiners, Mark T. Brandon. U-Th zonation-dependent alpha-ejection in (U-Th) /He chronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 13 (69) : 3349-3365
- [5] Peter W. Reiners, Todd A. Ehlers. *Low-temperature thermochronology : techniques, interpretations and applications. The mineralogical Society of America, Chantilly, 2005*
-