

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.006



高通量试验堆(HFETR)辐照⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年样品条件初探

李军杰, 刘汉彬*, 张佳, 金贵善, 张建锋, 韩娟, 石晓

核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要: 国内目前用于⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品辐照的反应堆较少且开堆频率低, 样品辐照周期长, 且不同类型样品辐照条件缺乏系统研究. 首次对高通量试验堆(HFETR)用于⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品的辐照工作进行了研究. 通过辐照一定质量的黑云母标准物质ZBH-25, 确定了辐照孔道³⁹Ar_K产率, 为不同年龄和不同含钾量样品的辐照时间提供了参考依据. 辐照孔道轴向中子通量梯度仅为3.3%/cm, 且均呈二次曲线特征分布($R^2 > 0.99$), 中子通量在径向上存在差异, 最大差异达到7.1%/cm; 通过辐照纯的钾盐和钙盐, 得出辐照孔道内校正因子(³⁶Ar/³⁷Ar)_{Ca}的值为 $(3.52 \pm 0.11) \times 10^{-4}$, 且在样品辐照罐内不同位置基本一致, 而校正因子(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K和(³⁶Ar/³⁷Ar)_{Ca}的值在辐照样品罐内存在明显的差异; Cd皮对于降低校正因子(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K的影响在样品罐底部更加明显, 而在样品罐顶部几乎没有影响, 这可能是由辐照孔道内中子能谱的差异造成的; 以FCs透长石为中子通量监测物质, 对标准物质ZBH-25黑云母和BSP-1角闪石进行了年龄测定, ZBH-25黑云母获得了理想的坪年龄, 证明此反应堆满足⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品辐照的要求; BSP-1角闪石的坪年龄准确度和精度较差, 与样品本身异常老的年龄和较低的K/Ca比有关, 对于此类样品, 准确确定干扰校正因子并合理延长照射时间对获得高精度⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果非常重要.

关键词: 高通量试验堆; ⁴⁰Ar-³⁹Ar定年; 样品辐照; 中子通量梯度; 干扰校正因子; 地质年代学.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2019)03-0727-11

收稿日期: 2019-01-16

Primary Research of High Flux Engineering Test Reactor(HFETR) for Irradiation of ⁴⁰Ar-³⁹Ar Dating Samples

Li Junjie, Liu Hanbin*, Zhang Jia, Jin Guishan, Zhang Jianfeng, Han Juan, Shi Xiao

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: The domestic reactors which could be utilized for the irradiation of ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating samples are not only rare but the operation frequency is very low, which makes the period of the irradiation for samples extremely long. Besides, the optimized parameters of irradiation for different kinds of samples are short of systematic research. To solve the above-mentioned problems, primary research was done on the HFETR in the application of the irradiation of ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating samples for the first time. Through the irradiation of certain amount of biotite standard ZBH-25, the production efficiency of ³⁹Ar_K is determined, which could provide the basis for the irradiation time for samples with different ages or potassium contents. The axial neutron flux gradient of the irradiation channel, which shows approximative conic function($R^2 > 0.99$), is only 3.3%/cm. However, the radial flux gradient is much more obvious, which is as high as 7.1%/cm. The interference factors are determined through the irradiation of pure potassium salt and calcium salt. It is found that the (³⁶Ar/³⁷Ar)_{Ca} factor is uniform with the value $(3.52 \pm 0.11) \times 10^{-4}$, but the interference factors (⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K and (³⁶Ar/³⁷Ar)_{Ca} are scattered at different positions of the ir-

基金项目: 国家重点研发计划项目(No.2017YFC0602600).

作者简介: 李军杰(1986-), 男, 工程师, 博士研究生, 主要从事⁴⁰Ar-³⁹Ar同位素定年技术方法研究. ORCID:0000-0002-0935-0328.

E-mail:564484480@163.com

* **通讯作者:** 刘汉彬, E-mail:hanbinliu@sina.com

引用格式: 李军杰, 刘汉彬, 张佳, 等, 2019. 高通量试验堆(HFETR)辐照⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品条件初探. 地球科学, 44(3): 727-737.

radiation channel. The shielding effect of cadmium for the decrease of the interference factor of $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ is prominent at the bottom of the sample vessel but negligible at the top of the sample vessel, which may result from the difference of the neutron spectrum along the axial direction of the irradiation channel. Taking the international standard sanidine FCs as neutron flux monitor, the domestic standards biotite ZBH-25 and hornblende BSP-1 are dated. Excellent plateau age is obtained for the ZBH-25 biotite standard, indicating that the HFETR could satisfy the requirement of the sample irradiation. However, the precision and accuracy of the plateau age of the BSP-1 hornblende is somewhat worse, which maybe has something to do with the relatively old age and low ratio of the K/Ca. Precise determination of the interference factors and prolonging of the irradiation time are necessary for the improvement of the age quality for such kind of sample.

Key words: HFETR; ^{40}Ar - ^{39}Ar dating; sample irradiation; neutron flux gradient; interference factor; geochronology.

高精度含钾矿物 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术是同位素地质年代学重要的研究问题之一,是研究地球历史演化、地质构造、油气成藏期次等地质事件的重要技术手段(Dalrymple and Lanphere, 1971; Mei *et al.*, 1998; Renne *et al.*, 1998; Clauer *et al.*, 2012). 样品在核反应堆内经过快中子照射,核素 ^{39}K 经过核反应过程产生 ^{39}Ar ,是 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术的前提.反应堆辐照孔道中子通量分布特征、中子能谱等因素对 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年精度有直接的影响(Scaillet, 2000; Renne *et al.*, 2005; 杨列坤等, 2009). 对于特定物理特性的反应堆,不同类型样品(包括样品的年龄、含钾量、K/Ca 比等)具有不同的照射条件;同时,不同的反应堆具有不同物理特性,使得对于任何一个用于辐照样品的反应堆,在样品辐照之前,必须对其辐照孔道的相关参数进行研究,进而为样品的辐照条件提供参考依据. Merrihue and Turner (1966)首次将样品经过快中子堆(Herald 研究堆)照射,对样品的辐照条件进行了初步的探讨,开创了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法定年的先河.随后国际上很多 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室,对本国研究型反应堆辐照样品条件进行了探索,显著地提高了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术水平(Podosek, 1971).

近年来,虽然国内相关单位相继建立了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代学实验室,但是在 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年精度方面与国际顶尖实验室尚有差距,重要原因之一在于国内适合于 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品辐照的反应堆资源太少,国内几乎所有样品只能在中国原子能科学研究所的 49-2 池式反应堆内进行辐照.然而,该反应堆存在以下 3 个严重问题:(1)反应堆辐照样品参数缺乏系统研究,导致不同类型样品照射条件缺乏依据;(2)样品照射时间缺乏灵活性,使得不同类型的样品只能按照同一辐照条件进行照射;(3)开堆频率低,样品长时间不能被辐照.因此,国内 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室的正常运行都面临很大困难,制约了国内 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素定年技术水平的发展.

中国核动力设计研究院的高通量试验堆(HFETR)为壳式反应堆,该反应堆运行时间稳定,中心辐照孔道具有高的快中子通量和更高的快/热中子比,轴向中子稳定活性区范围大且中子通量梯度小,堆芯布置的灵活性可以使得样品辐照孔道处于燃料孔道中心,可显著降低径向中子通量梯度,因此该反应堆具备理想的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品辐照条件.然而,此反应堆自临界以来,尚未进行过 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品的辐照工作.本文首次对 HFETR 用于 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品辐照进行了系统性研究,围绕反应堆内辐照孔道的中子通量分布特征、样品辐照过程中引起的副反应干扰等方面进行了探索,以期为国内 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室的样品辐照工作提供有价值的参考依据,促进并提高国内 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素年代学技术的发展和應用.

1 高通量试验堆(HFETR)介绍

HFETR 是一座压力壳型高通量工程试验堆,于 1979 年 12 月 27 日达到临界,并于 1980 年 12 月 16 日实现高功率运行(王皓等, 2017).反应堆堆芯采用轻水作慢化剂和冷却剂,燃料元件采用高浓铀多层套管构成,堆芯冷却剂平均流量约为 1 108 kg/s,平均流速约为 10 m/s,辐照孔道夹层有冷却剂不间断冷却,保证辐照孔道温度不高于 60 °C.辐照孔道中心活性区轴向高达 1 000 mm,其中中子通量稳定活性区约 400 mm,此区域具有较低的中子通量梯度.堆芯方案布置灵活,活性区布置的大多数辐照孔道直径可达 150 mm,辐照孔道周围完整性被打破的栅格由异形铍套筒填充,从而使得中子通量在局部更加均匀.本次辐照工作采用的是堆芯的外围孔道,其总中子通量约为 9.0×10^{13} n/cm² · s,其中快中子通量约为 8.2×10^{13} n/cm² · s,热中子通量约为 8×10^{12} n/cm² · s,快/热中子比约为 10 : 1.

2 实验方法

2.1 样品封装

准确称取若干份黑云母标准物质 ZBH-25 (年龄为 $132.9 \pm 1.3 \text{ Ma}$, 2σ) (桑海清等, 2006)、角闪石标准物质 BSP-1 (年龄为 $2060 \pm 8 \text{ Ma}$, 2σ) (王松山等, 1992)、国际标准物质透长石 FCs (年龄为 $28.29 \pm 0.08 \text{ Ma}$, 2σ) (Renne *et al.*, 2011) 及光谱纯的 K_2SO_4 和 CaF_2 晶体, 分别将其用高纯铝箔包裹压实待用。取内径为 6 mm、外径为 8 mm、高为 100 mm 的高纯石英管封底, 依次用去离子水和丙酮超声清洗干净, 烘干后以备样品的放入。样品在石英管内的放置方式有 3 种: 第 1 种是仅有标准物质 ZBH-25 放置于石英管不同位置, 每个石英管内放置 5 个样品 (图 1 中 M 管); 第 2 种是将标准物质、钾盐和钙盐三者分别包裹好紧密叠放成“三明治”型, 并以此为单位放置于石英管内不同位置, 每个石英管内放置 2 个“三明治”型样品 (图 1 中 C 管); 第 3 种是将标准物质 ZBH-25、FCs 和 BSP-1 叠放成“三明治”型, 并以此为单位放置于石英管内, 每个石英管放置 4 个“三明治”型样品 (图 1 中 S 管)。石英管内样品之间放入由 T6063 材料制成的规则铝柱, 铝柱可以辅助精确确定标准物质的位置, 有利于更准确研究中子通量分布特征。本实验每个 M 管内相同位次的 ZBH-25 标准物质均位于同一高度, 而 C 管和 S 管内的最上端和最下端的 ZBH-25 标准物质分别与 M 管的最上端和最下端的 ZBH-25 标准物质位于同一水平面上。装有样品的石英管在真空条件下采用乙炔焰快速熔封, 熔封过程中石英管用液氮保护, 防止样品受热释气; 熔封结束后的石英管长

度为 90 mm, 利用金刚刀在管壁标记记号。

实验参考 Dalrymple *et al.* (1981) 的方案, 设计了 3 层铝制栅格架固定石英管, 主要包括上、中、下 3 层铝板及固定铝板的螺栓。图 2a 为固定石英管底部和顶部圆形铝板平面图, 铝板外径 68 mm、厚 10 mm, 在距离中心 22 mm 的位置绕圆心挖 U 型深槽, 槽深 6 mm, 槽宽 2 mm, 用于固定厚度为 1 mm 的镗皮。在铝板中心及靠近 U 型槽的内外侧按图 2a 所示挖同径圆孔, 圆孔深 6 mm, 直径 9 mm, 将封有样品的石英管分别放置铝板孔内, 中间铝片厚 2 mm, 铝片打通孔, 通孔位置与底部铝板 U 型槽内孔的位置保持一致; 石英管通过铝片通孔, 然后将镗皮沿 U 型槽围成圆柱型包裹部分石英管, 最后采用和底部相同尺寸设计的铝板扣在石英管顶部。为了防止石英管熔封口因机械碰撞而损坏, 在顶部铝板每个圆孔内均塞入石英棉保护。上、下铝板 U 型槽内侧开有 3 个直径为 4 mm 的通孔, 螺栓穿过上、下铝板和中间铝片通孔并通过螺母将其固定。采用外径 6 mm、内径 4.5 mm、高 40 mm 的铝制圆筒套在螺栓外侧, 固定上、下铝板和铝片之间的位置, 整套样品辐照罐内部结构如图 2b 所示。装有石英管的铝制固定架装入内径 72 mm、外径 74 mm、高 120 mm 的铝罐内, 采用氩弧焊将铝罐密封, 避免反应堆内冷却水接触样品。将封有样品的铝罐放入 HFETR 某外围辐照孔道内的中子通量稳定活性区位置, 连续辐照 15 h 后, 取出放置冷却至安全剂量, 带回实验室进行质谱测试。

通过以上设计, 可以达到以下 4 个目的: (1) 研究反应堆辐照孔道中 $^{39}\text{Ar}_K$ 的产率问题; (2) 实现辐照孔道的径向中子通量和轴向中子通量分布特征监测; (3) 研究辐照孔道不同位置的 Ca、K 干扰校正因子的分布及 Cd 皮对干扰校正因子的影响; (4) 以国际标准物质 FCs 为监测物质, 通过计算国内标准物质 ZBH-25 和 BSP-1 的年龄值, 验证反应堆辐照样品的可行性。

2.2 质谱测试

辐照后的样品在核工业北京地质研究院 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室进行分析。采用双真空加热炉加热熔融法提取气体, 其中钾盐和钙盐样品在 800°C 去除杂质, 一次升温至 1200°C 释气; C 管和 M 管的监测物质在 700°C 去除杂质, 一次升温至 1500°C 释气; 而 S 管内的监测物质在 700°C 去气, 采用阶段升温逐级释气。析出的气体依次经过液氮 U 型冷阱、两组锆-铝吸气剂泵 (一组为 450°C , 一组为室温) 去除

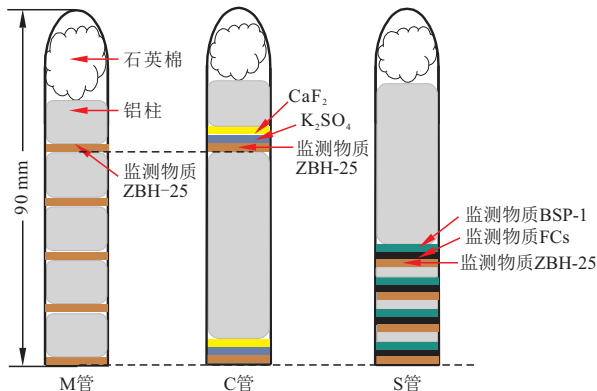


图 1 石英管内辐照样品位置示意图

Fig.1 The position of the irradiated sample in the quartz tube

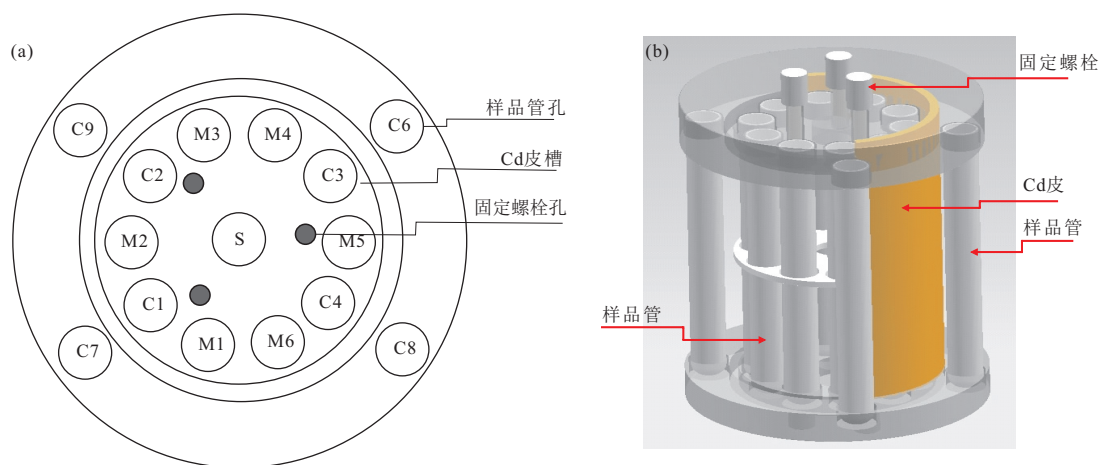


图 2 铝板平面图(a)和辐照样品罐结构(b)

Fig.2 Ichnography of the aluminum plate (a) and structure of the irradiated sample vessel (b)

活性气体,最后仅留下惰性气体扩散至质谱仪进行 Ar 同位素组成的测试.本实验采用 Thermo Fisher 公司生产的 Argus VI 型多接收质谱仪进行氩同位素组成测试,其配备 5 个法拉第杯和 1 个电子倍增器;5 个法拉第杯可以实现对 Ar 同位素同时检测,显著提高了测试精度,如果存在信号强度较低的 Ar 同位素,则需要通过多次改变磁场的方式,将小信号离子束依次偏转至噪音值更低的电子倍增器进行检测,以保证测试结果的准确性(Stacey *et al.*, 1981; Mark *et al.*, 2009; Coble *et al.*, 2011; Kellett and Joyce, 2014).由于钾盐、钙盐和监测物质产生的各个 Ar 同位素强度不同,因此需要采用不同的接收器配置进行检测,3 种类型样品的接收器配置见表 1.所有 Ar 同位素组成的结果均经过空白扣除、质

表 1 不同类型辐照样品测试的接收器配置

Table 1 The detector configuration for the different kinds of irradiated samples

接收器	H2	H1	AX	L1	L2	CDD
	^{40}Ar	^{39}Ar	^{38}Ar	^{37}Ar	^{36}Ar	—
钙盐	—	^{40}Ar	^{39}Ar	^{38}Ar	^{37}Ar	^{36}Ar
	—	—	—	—	—	^{39}Ar
钾盐	^{40}Ar	^{39}Ar	^{38}Ar	^{37}Ar	^{36}Ar	—
	—	^{40}Ar	^{39}Ar	^{38}Ar	^{37}Ar	^{36}Ar
监测物质	^{40}Ar	^{39}Ar	^{38}Ar	^{37}Ar	^{36}Ar	—
	—	^{40}Ar	^{39}Ar	^{38}Ar	^{37}Ar	^{36}Ar
	—	—	—	—	—	^{37}Ar

注:H2、H1、AX、L1 和 L2 为法拉第杯,其中 H2 放大器高阻为 $10^{11} \Omega$,其余 4 个法拉第杯的放大器高阻为 $10^{12} \Omega$;CDD 为二次电子倍增器.采用表中加粗的接收杯强度值.

量歧视校正、电子倍增器效率校正后获得.通过测试钾盐和钙盐的 Ar 同位素计算干扰校正因子 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)_K 和 ($^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$)_{Ca} 和 ($^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$)_{Ca}, 辐照样品区域的中子通量分布特征则通过测试监测物质的 Ar 同位素获得.对 S 管内标准物质则采用逐级升温的方式,通过对不同温阶释放的 Ar 同位素测试,采用 Koppers (2002) 编写的 ArArCALC 软件获得样品的年龄谱图.

3 结果与讨论

3.1 中子通量大小

反应堆辐照孔道内的中子具有不同的能量,只有中子能量高于核反应 $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ 能垒的中子才能使得 ^{39}K 发生核反应而产生 $^{39}\text{Ar}_K$, 这部分中子通量越高,则 $^{39}\text{Ar}_K$ 的产率越高;因此,反应堆内的中子通量和中子能量分布(即中子能谱)共同决定了辐照样品中产生 $^{39}\text{Ar}_K$ 的产率.基于此,样品在辐照孔道内的 $^{39}\text{Ar}_K$ 产率更能客观反映其有效中子通量的大小.通过对 32 个黑云母标准物质 ZBH-25 分别采用一次全熔法测试其产生的 $^{39}\text{Ar}_K$ 量,获得了辐照样品在反应堆内的 $^{39}\text{Ar}_K$ 产率为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ mol/h} \cdot \% \text{K}_2\text{O}$, 即在单位时间(h)内,单位质量(g)、单位含钾量(K_2O)样品产生的 $^{39}\text{Ar}_K$ 的量约为 $8.5 \times 10^{-13} \text{ mol}$.对于大部分样品,通过合理调整辐照时间,此产率足以保证满足质谱测试的 $^{39}\text{Ar}_K$ 的量. $^{39}\text{Ar}_K$ 的量对于保证质谱测试的精度非常重要,如果 $^{39}\text{Ar}_K$ 量不足,那么较低的信噪比会显著降低测试结果的可靠性.图 3a 是依据 $^{39}\text{Ar}_K$ 的产率绘制

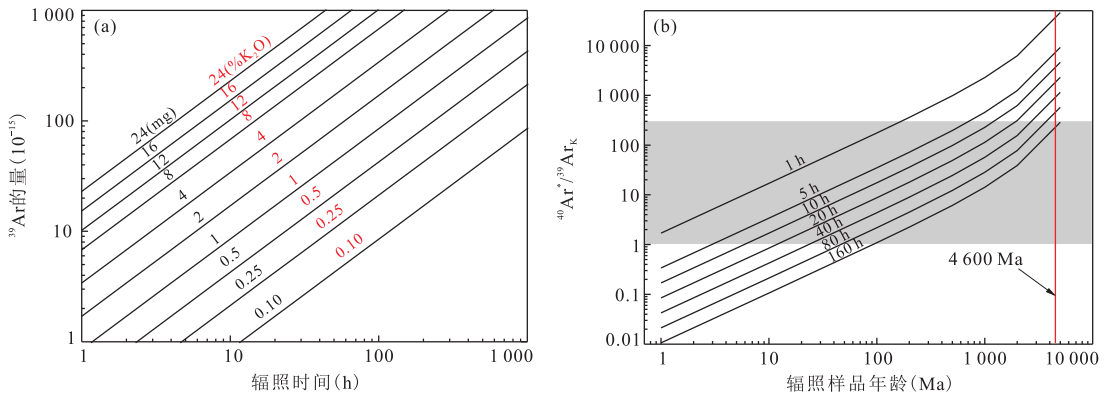


图 3 ³⁹Ar_K 产率曲线(a)和不同年龄样品的辐照时间与⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K 值关系(b)

Fig.3 The ³⁹Ar_K production efficiency (a) and relationship of the ⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K value and irradiation time to the samples with different age (b)

制出的不同质量、不同含钾量的样品在不同时间内产生的³⁹Ar_K的曲线图,可以作为不同类型样品辐照时间的参考依据。

Turner(1971)认为通过控制辐照样品中⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K比值在1~300之间(图3b阴影所示)是保证⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果精度的途径之一。当辐照孔道中子通量和中子能谱一定时,产生³⁹Ar_K的量与样品中³⁹K的量和辐照时间有关(公式1);而⁴⁰Ar*的量则是由样品中⁴⁰K的量和样品年龄决定(公式2);由于自然界中⁴⁰K/³⁹K是一常数,因此,在辐照孔道内中子通量和中子能谱一定的前提下,辐照样品⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值仅与样品的年龄和辐照时间有关,而与样品的含钾量无关(公式3)。图3b为HFETR辐照孔道内,不同年龄的样品经过不同的辐照时间所获得的⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值,可以作为照射不同年龄样品而选择不同辐照时间的参考依据。由图3b可知,当要求辐照过的样品1 < ⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K < 300时,对于相对年轻的样品,较短的辐照时间即可获得理想的⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值;而对于年龄较老的样品,则需要更长的照射时间来产生更多的³⁹Ar以满足要求。图中红线展示了接近地球年龄(4 600 Ma)的样品不同的照射时间与相应的⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值,这种异常老的样品需要长达160 h的照射才能获得满足测试精度要求的⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值,如此长时间的照射不仅对反应堆辐照样品时间上的灵活性提出了更高的要求,而且可能会导致辐照样品在反应堆内长时间受热而引起样品损坏,因此对于年龄异常老的样品,具有更高有效中子通量的反应堆无疑更具优势。

$$^{39}\text{Ar}_K = J \times ^{39}\text{K}, \quad (1)$$

$$^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{K} \times \frac{\lambda_e + \lambda_{e'}}{\lambda} \times (e^{\lambda t} - 1), \quad (2)$$

$$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_K} = \frac{^{40}\text{K}}{^{39}\text{K}} \times \frac{\lambda_e + \lambda_{e'}}{\lambda} \times \frac{e^{\lambda t} - 1}{J}, \quad (3)$$

其中,J为辐照常数,由辐照孔道中子通量、中子能谱及辐照时间决定;λ为⁴⁰K的总衰变常数;λ_e+λ_{e'}为⁴⁰K衰变为⁴⁰Ar分支的衰变常数;t为样品年龄。

综上所述,样品在照射之前,需要获悉样品的大致年龄,合理调整样品的辐照时间,进而获得辐照样品合适的⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值。此外,虽然辐照样品的⁴⁰Ar* /³⁹Ar_K值与样品的含钾量无关,然而样品的含钾量有助于确定辐照样品的质量。通过已经确定好的辐照时间,按照反应堆辐照孔道³⁹Ar_K的产率,进而计算出合适的³⁹Ar_K量,以保证⁴⁰Ar和³⁹Ar_K在质谱内有合适的信号强度和高的信噪比,提高Ar同位素的测试精度,对于提高样品的⁴⁰Ar-³⁹Ar定年精度同样非常重要。

3.2 辐照孔道中子通量分布

反应堆内中子通量分布是不均匀的,这种不均匀性使得监测物质和待测样品接收的中子通量存在显著的差别,辐照孔道中子通量变化在轴向上和径向上均存在差异,必须采用合适的方法确定辐照孔道的中子通量分布特征,进而准确获得待测样品接收的中子通量,保证⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果的准确性。

3.2.1 中子通量轴向分布特征 在轴向上,不同的反应堆中子通量梯度有较大的不同,美国USGS的Triga脉冲堆中心孔道稳定活性区的中子通量变化梯度约3.5%/cm,而位于澳大利亚的HIFAR的X33孔道的稳定活性区的中子通量变化梯度更是高达8%/cm(Turner,1971),国内49-2反应堆B4孔

道的中子通量变化梯度约10%/cm.通常采用已知年龄的标准物质作为监测物质放置在样品管的不同位置,通过已知年龄反算不同位置的中子通量,进而获得辐照孔道内的中子通量分布曲线.不同位置监测物质获得中子通量变化曲线的拟合程度对于准确确定待测样品中子通量非常重要,中子通量分布曲线的拟合程度与监测物质的均匀性、监测物质在辐照孔道位置测定的准确性等均有很大的关系(Scaillet, 2000).本实验采用形状规则的铝柱压紧标准物质的方法,可以准确测定监测物质的位置,从而减小甚至消除由监测物质位置测试的不准确而带来的中子通量曲线拟合偏差.通过分别对 M1~M6 六个石英管内不同轴向位置的监测物质黑云母 ZBH-25 全熔测试后,得出如图 4 所示的轴向高度 30 mm 内的中子通量分布曲线.图 4 显示,不同径向位置的每个石英管内的轴向中子通量分布均呈二次线性关系分布,且每个石英管中子通量分布曲线变化趋势基本一致.石英管内中子通量变化梯度约 3.3%/cm,但中子通量变化梯度在 0~10 mm 段比 10~30 mm 段明显偏高,在 0~10 mm 段,中子通量梯度约为 4%/cm,而在 10~30 mm 段仅为 2%/cm;说明样品辐照罐并未完全放置于中子活性区轴向最稳定的位置,将样品辐照罐向上平移 10 mm,可能是最佳的样品辐照区.相比于国内外已用于 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品辐照的反应堆, HFETR 的轴向中子通量变化梯度相对较小,且拟合程度较好,这对于准确确定待测样品接收的中子通量,进而提高 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年结果的准确性非常重要.

3.2.2 中子通量径向分布特征 反应堆辐照孔道的中子通量在径向上的分布与辐照孔道在堆芯内的

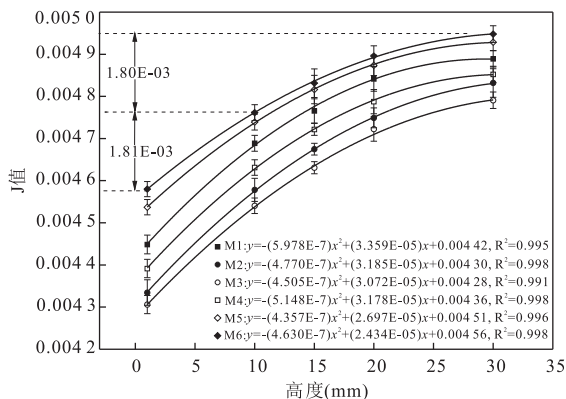


图 4 不同径向位置的轴向方向中子通量梯度变化曲线
Fig.4 Curves about the neutron flux gradient along with the axial direction at different radial positions

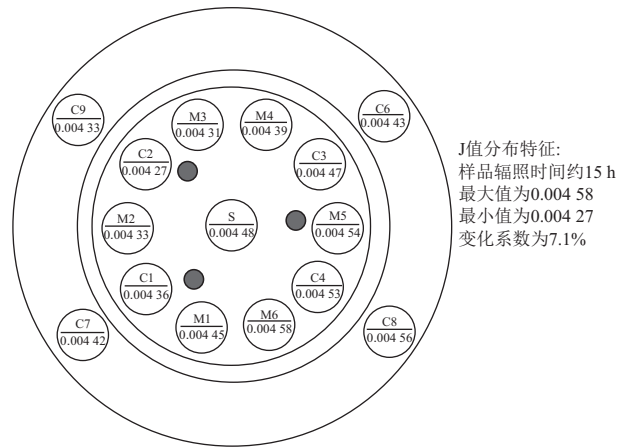


图 5 中子通量径向平面分布

Fig.5 The neutron flux distribution at different positions of the radial plane

位置、堆芯的布置方案等因素有关.图 5 展示了辐照样品罐内不同径向位置石英管内、高度在 1 mm 位置的径向平面的中子通量分布特征,可见样品辐照孔道中子通量径向存在显著的差异,位于同一径向平面同一侧的 M1、M5、M6 和 C4 的中子通量较高,而对侧的 M2、M3、M4 和 C2 位置的中子通量较低,径向平面中子通量的最大差异达 7%.这种差异有可能是燃料元件孔道的分布不均匀造成的,亦有可能是辐照孔道位于燃料元件孔道的一侧,形成“阴阳面”而致.如果辐照孔道周围均匀分布燃料元件孔道,可以在一定程度上降低甚至避免单侧辐照而引起的径向通量不均一性,而目前多数实验室采用使样品在辐照孔道内匀速旋转的方法减小这种中子通量径向的差异.然而,Rutte *et al.* (2015)通过对德国 FRG-1 反应堆和捷克 LVR-15 反应堆研究发现,即使样品在孔道内均匀旋转,其径向中子通量依然分别存在最高达 1.8%/cm 和 2.2%/cm 的变化,旋转过程中辐照样品的不稳定可能是造成此变化的原因.总之,影响径向中子通量分布的因素复杂,缺乏类似于轴向中子通量的分布规律,目前并没有合适的方法对其进行校正.只能在每个位置均添加监测物质,并且尽量减小样品的直径,降低由中子通量的径向变化而带来的误差.

3.3 辐照过程的副反应校正

反应堆内中子能量从小于 1 eV 到高达 17 MeV 不等,如此宽的中子能谱使得样品在照射过程中,除了目标核反应 $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ 外,同时会引起其他核反应的发生.对于地球岩石圈样品,影响 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年结果的副反应主要有 $^{40}\text{K}(n,p)^{40}\text{Ar}$ 、 $^{40}\text{Ca}(n,$

$n\alpha$) ³⁶Ar、⁴²Ca (n,α) ³⁹Ar这三种,若未能采用合理的方法进行校正,将会严重干扰⁴⁰Ar-³⁹Ar定年的结果(Mitchell, 1968; Brereton, 1970; Vermeesch, 2015). 副反应 ⁴⁰K(n,p) ⁴⁰Ar的核反应能垒为+2.30 Mev,此过程是一个放热过程,能量较低的热中子即可诱发,因此反应堆内热中子通量越高,则此反应带来的⁴⁰Ar干扰就越大.如果此反应产生的⁴⁰Ar不进行准确扣除,则会影响样品放射成因⁴⁰Ar*的准确测定.通常采用对热中子具有较大吸收截面的Cd皮对热中子进行吸收以降低此反应的干扰,同时通过照射纯净的钾盐,准确获得校正因子(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K.目前,国内外学者们在多个实验室对不同的反应堆内校正因子(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K进行了研究,发现其在辐照孔道内并不一致,且离散型较大.本实验通过在不同位置放置纯净钾盐以探索HFETR辐照孔道内(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K分布;同时,在Cd皮内外侧均放置纯净钾盐,探索Cd皮对(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K的影响.实验表明,HFETR辐照孔道内的校正因子(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K在不同位置同样存在差

异:在Cd皮外侧,石英管顶部和底部的(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K的值分别为 $(2.02 \pm 0.16) \times 10^{-2}$ 和 $(1.88 \pm 0.07) \times 10^{-2}$,底部和顶部所有8个钾盐获得的(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K值为 $(1.95 \pm 0.14) \times 10^{-2}$;在Cd皮内侧,石英管顶部和底部的(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K的值分别为 $(1.99 \pm 0.16) \times 10^{-2}$ 和 $(0.92 \pm 0.07) \times 10^{-2}$ (图6c₁),底部和顶部所有8个钾盐获得的(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K值为 $(1.46 \pm 0.58) \times 10^{-2}$.以上结果表明,石英管顶部(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K值均高于其在石英管底部的值,说明校正因子(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K在辐照孔道内不同位置并不一致,这种现象可能是由辐照孔道轴向水平的中子能谱的差异造成的.HFETR辐照孔道内的(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K校正因子的不一致性,要求在辐照样品的过程中对不同位置放置的钾盐进行监测,以保证⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果的准确性.此外,Cd皮的屏蔽作用在石英管底部更为显著,经过Cd皮的屏蔽,(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K校正因子大幅降低(图6a₁),(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_K值的降幅高达68%;而在石英管顶部Cd皮的作用并不显著(图6b₁),Cd皮屏蔽后(⁴⁰Ar/

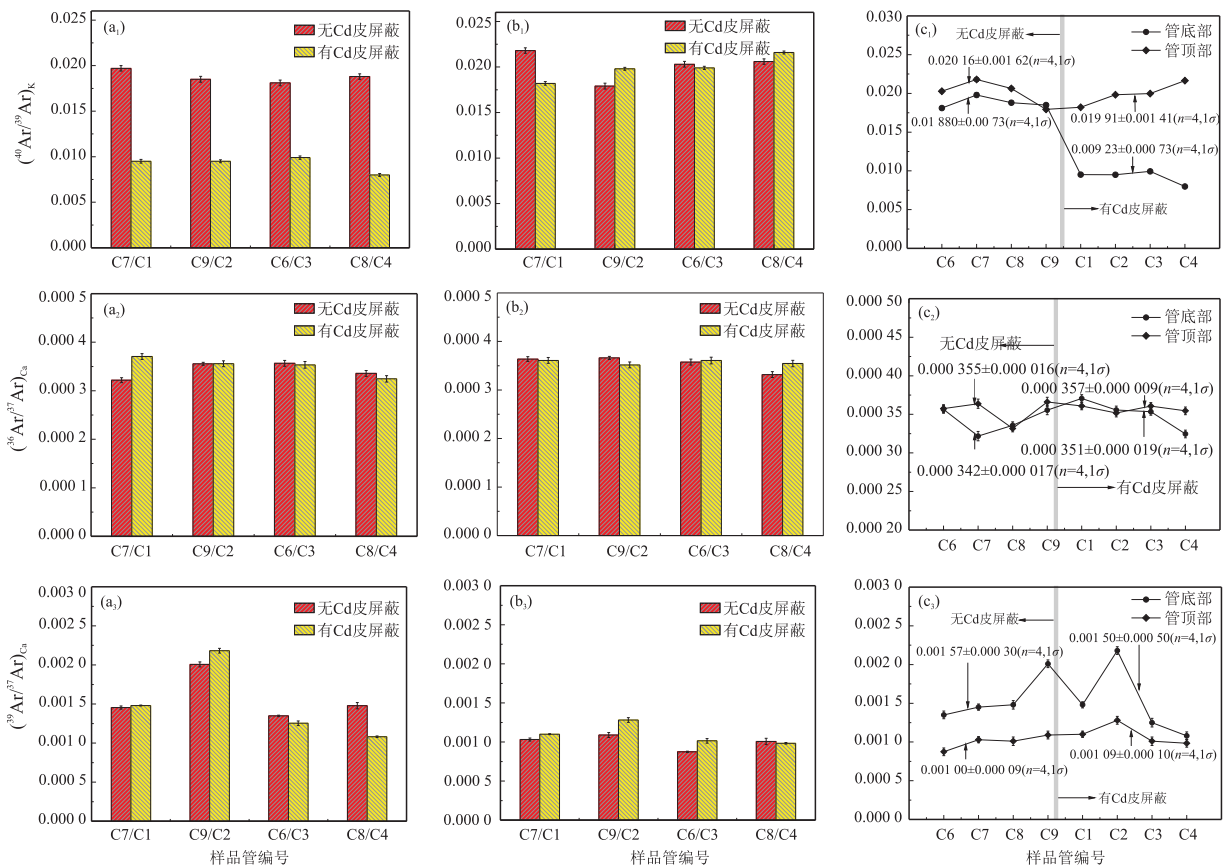


图 6 辐照孔道不同位置校正因子变化

Fig.6 The interference factor changes at different position of the irradiation channel

^{39}Ar)_K 值的降幅仅为 1%。Cd 皮在不同的位置对于热中子的吸收效果的差异,可以用中子能谱的不一致性来解释;由于 Cd 皮对热中子具有较大的吸收截面,因此,热中子通量较高的位置 Cd 的屏蔽作用可能会更明显;反之,对于快中子通量比较高、中子能谱较硬的位置,Cd 皮的屏蔽作用相对变弱。事实上,Cd 对热中子的强吸收而引起的自发热作用可能会损坏样品,尤其是对于极细粒矿物,甚至会导致样品中 Ar 气的释放而获得错误的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄;而且,Cd 照射后产生的衰变子体也是导致辐照后样品罐剂量长时间偏高的主要原因。因此,在保证不破坏矿物晶格的前提下,如果 Cd 皮的屏蔽作用不明显,对样品直接进行辐照是一种更好的方案。

副反应 $^{40}\text{Ca}(n, n\alpha) ^{36}\text{Ar}$ 的核反应能垒为 -7.04 MeV ,此反应为吸热过程,具有较高能量的中子才可以使反应发生。一般来说,辐照孔道内中子能量高于此能垒的中子通量占总中子通量的比例较低($<1\%$)。然而,此副反应的干扰作用却较为严重,由于样品中的大气 ^{36}Ar 量用来准确扣除样品中大气 ^{40}Ar ,而样品中的大气氩含量通常较低;因此,即使反应 $^{40}\text{Ca}(n, n\alpha) ^{36}\text{Ar}$ 的衰变截面较低,依然可能对样品中的大气 ^{40}Ar 扣除造成显著的影响,进而影响 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年结果的准确性。尤其对于年轻且 K/Ca 比较低的样品,此副反应的干扰更加严重,需要准确确定 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 校正因子。由于 ^{37}Ar 仅可以由 ^{40}Ca 经过中子照射衰变而成,因此,通过辐照纯的 CaF_2 获得校正因子 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 可实现对样品中副反应 $^{40}\text{Ca}(n, n\alpha) ^{36}\text{Ar}$ 干扰的校正。实验表明,石英管底部的 8 个不同位置的 CaF_2 样品获得 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 为 $(3.47 \pm 0.17) \times 10^{-4}$,与之对应的石英管顶部的 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 为 $(3.56 \pm 0.10) \times 10^{-4}$,二者在误差范围内基本一致(图 6c₂)。16 个 CaF_2 样品获得 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 为 $(3.52 \pm 0.11) \times 10^{-4}$,表明 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 校正因子在辐照孔道内不同位置基本一致,国际上多个实验室对于样品辐照的反应堆产生的 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 干扰校正因子进行研究,也均证实了辐照孔道内校正因子 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 的稳定性。Cd 皮的屏蔽作用对于此副反应没有任何影响(图 6a₂、6b₂)。这是由于 Cd 皮对于中子能量高达 7 MeV 的中子吸收截面几乎为零。

$^{42}\text{Ca}(n, \alpha) ^{39}\text{Ar}$ 副反应能垒为 0.34 MeV ,与副反应 $^{40}\text{Ca}(n, n\alpha) ^{36}\text{Ar}$ 的校正方式相似,通过辐照纯的 CaF_2 获得干扰校正因子 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$,进而对待测样品中由 $^{42}\text{Ca}(n, \alpha) ^{39}\text{Ar}$ 副反应产生的 ^{39}Ar 进

行扣除。对于大部分样品,由副反应带来的干扰可以忽略不计,然而对于年龄异常老或者 K/Ca 较低的样品,此副反应会对样品的定年结果造成显著的影响。虽然国内外多数实验结果显示了校正因子 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 在辐照孔道内部不同位置的一致性,然而,本实验样品所在的辐照孔道内的 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 在轴向不同位置却存在有规律的差异。在石英管顶部,不同径向位置的 8 个 CaF_2 样品获得的 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 值为 $(1.05 \pm 0.12) \times 10^{-3}$,而石英管底部不同径向位置的 8 个 CaF_2 样品获得的 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 值为 $(1.54 \pm 0.38) \times 10^{-3}$ 。无论在径向的任何位置,校正因子 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 在石英管底部的值均比相应的石英管顶部的高,且石英管顶部的 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 值相对更加稳定(图 6c₃)。这种差异可能也与辐照孔道中子能谱有关。因此,辐照样品过程中,有必要对不同位置的 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 值进行监测,尤其对于含钾量低或者异常老的样品更为重要。同 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 一样,本实验中笔者并未发现 Cd 皮对此干扰校正因子有明显的影响(图 6a₃、6b₃)。

3.4 标准物质年龄测定

实验采用国内外 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室普遍使用的 FCs 透光石作为中子通量监测物质,对国内标准物质黑云母 ZBH-25 和角闪石 BSP-1 的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄进行测试,以验证 HFETR 辐照 ^{40}Ar - ^{39}Ar 样品的适用性。分别对两种标准物质阶段加热释气,获得其年龄谱图。实验结果表明,黑云母标准物质 ZBH-25 年龄谱图平坦(图 7a),坪年龄为 $132.6 \pm 0.5\text{ Ma}$,其与前人报道的年龄值在误差范围内基本吻合,坪年龄的 MSWD 仅为 0.07,证明 HFETR 可以满足 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品辐照的要求。角闪石 BSP-1 标准物质的年龄数据并不理想(表 2),且并未获得很好的年龄坪谱图(图 7b),坪年龄的 MSWD 值异常高,坪年龄值 $1\ 963.8 \pm 37.5\text{ Ma}$ 与前人所报道的年龄值 $2\ 054 \pm 2\text{ Ma}$ 也有一定的差异,造成这种结果可能有以下 2 个方面的原因:(1)BSP-1 角闪石较低的含钾量和较老的年龄,要求其必须经过较长时间或者较高中子通量的照射而产生充足的 ^{39}Ar ,以获得合适的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 值,本次的照射时间对于 BSP-1 角闪石明显不足, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 值高达 450,这对于准确测定 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 值带来了较大的困难;(2)BSP-1 角闪石 K/Ca 质量比约为 0.09,较低的 K/Ca 比可能会造成由副反应 $^{42}\text{Ca}(n, \alpha) ^{39}\text{Ar}$ 产生的 ^{39}Ar 占总 ^{39}Ar 相当大的比例,而对此副反应进行校正的校正因子 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 值的不稳定性会对此类样品的定年结果产生较大的影响。

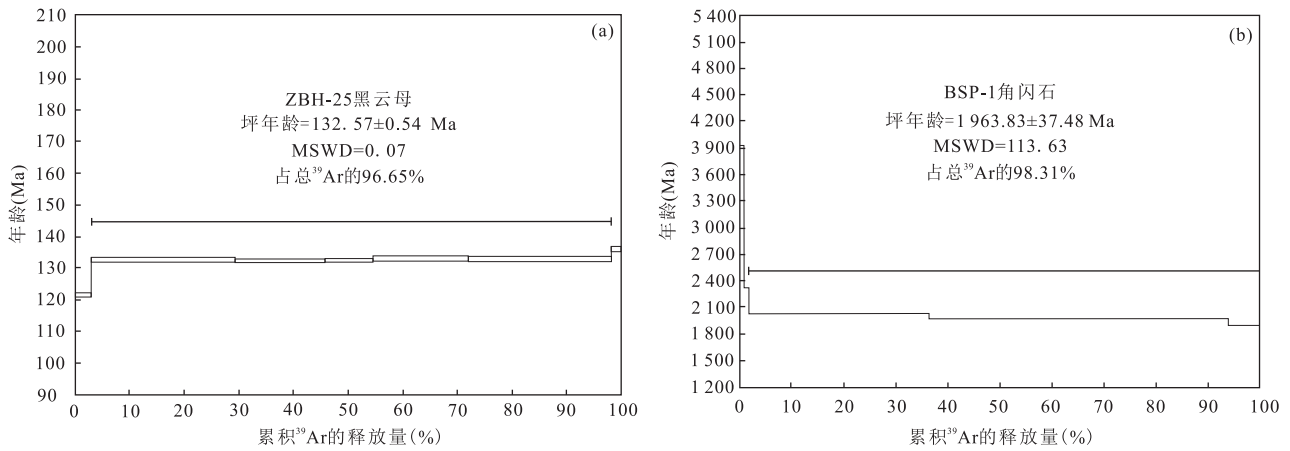


图 7 ZBH-25 黑云母和 BSP-1 角闪石坪年龄谱图
Fig.7 Plateau age of biotite ZBH-25 and hornblende BSP-1

表 2 BSP-1 角闪石⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄测试数据

Table 2 The ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating data of hornblende BSP-1

温度(°C)	$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{37}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$(^{39}\text{Ar}_K \times 10^{-14})_{\text{mol}}$	$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}}$	$^{39}\text{Ar}_K(\%)$	$\frac{\text{K}}{\text{Ca}} \pm 1\sigma$	视年龄(Ma, 1σ)
900	577.126	0.152	0.484	0.085	532.370	0.43	0.20±0.03	2 176.83±10.48
1 000	1 795.387	0.070	0.374	0.083	1 775.423	0.45	0.22±0.04	3 936.52±10.58
1 100	613.571	0.063	1.121	0.152	595.495	0.81	0.08±0.01	2 321.51±7.05
1 200	474.078	0.009	0.954	6.360	471.955	34.69	0.10±0.01	2 026.69±6.15
1 300	453.681	0.004	0.961	1.050	452.899	57.68	0.09±0.01	1 976.65±6.05
1 400	427.166	0.105	0.937	0.109	424.479	5.95	0.09±0.01	1 899.36±5.94

注:表中下标 m 表示测试值,下标 mol 表示摩尔值.样品质量为 0.02 g,辐照参数 J=0.004 33±0.000 02.

综上所述, HFETR 的辐照条件可以满足 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年样品的照射要求,虽然对于 BSP-1 角闪石定年并没有获得理想的结果,然而通过合理延长辐照时间或采用更高中子通量的辐照孔道,并谨慎测定辐照孔道的干扰校正因子,对于这些年龄异常老且 K/Ca 比较低的样品,可能会获得更加准确的 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄结果.

4 结论

(1)辐照孔道内中子通量大小满足 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年样品辐照的要求,辐照样品孔道内 ³⁹Ar_K 产率为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-13}$ mol/h · % K₂O,可以为不同年龄、不同含钾量样品的辐照时间提供参考依据.

(2)辐照孔道内的轴向中子通量分布特征呈二次线性分布,且拟合程度较好,轴向中子通量变化梯度约为 3.3%/cm;径向的中子通量存在一定的差异,需要在每一个径向位置都放置标准物质进行监测.

(3)辐照孔道干扰校正因子 $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 的值为

为 $(3.52 \pm 0.11) \times 10^{-4}$,在样品辐照罐内不同位置基本一致,而校正因子 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ 和 $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ 在轴向位置均存在差异.Cd 皮对于降低 $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ 校正因子在不同的轴向位置效果不同,在辐照罐底部屏蔽作用显著,屏蔽后 $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ 值的降幅高达 68%;而在辐照罐顶部其影响较弱,屏蔽后 $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ 值的降幅仅为 1%,可以考虑在特定的轴向位置放置样品辐照罐而避免 Cd 皮的使用,进而防止 Cd 皮的自发热作用损坏样品.

(4)以 FCs 透长石为中子通量监测物质,对标准物质 ZBH-25 黑云母和 BSP-1 角闪石进行了年龄测定,ZBH-25 黑云母获得了理想的坪年龄,证明此反应堆满足 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年样品辐照的要求.

(5)BSP-1 角闪石的坪年龄准确度和精确度较差,与样品本身异常老的年龄和较低的 K/Ca 比有关.对于此类样品,不仅需要准确的确定干扰校正因子,而且需要延长辐照时间或者选择更高中子通量的辐照孔道,才有可能获得更加准确的 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年结果.

References

- Brereton, N. R., 1970. Corrections for Interfering Isotopes in the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating Method. *Earth and Planetary Science Letters*, 8 (6): 427–433. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(70\)90146-9](https://doi.org/10.1016/0012-821x(70)90146-9)
- Clauer, N., Zwingmann, H., Liewig, N., et al., 2012. Comparative $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar Dating of Illite-Type Clay Minerals: A Tentative Explanation for Age Identities and Differences. *Earth-Science Reviews*, 115 (1–2): 76–96. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.07.003>
- Coble, M. A., Grove, M., Calvert, A. T., 2011. Calibration of Nu-Instruments Noblesse Multicollector Mass Spectrometers for Argon Isotopic Measurements Using a Newly Developed Reference Gas. *Chemical Geology*, 290 (1–2): 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.003>
- Dalrymple, G. B., Alexander, E. C., Lamphere, M. A., et al., 1981. Irradiation of Samples for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating Using the Geological Survey TRIGA Reactor. U. S. Geological Survey, Professional Papers 1176, 18.
- Dalrymple, G. B., Lanphere, M. A., 1971. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Technique of K-Ar Dating: A Comparison with the Conventional Technique. *Earth and Planetary Science Letters*, 12 (3): 300–308. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(71\)90214-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(71)90214-7)
- Kellett, D., Joyce, N., 2014. Analytical Details of Single- and Multi-Collection $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Measurements for Conventional Step-Heating and Total-Fusion Age Calculation Using the Nu Noblesse at the Geological Survey of Canada. Geological Survey of Canada, Technical Note 8, 1–21.
- Koppers, A. A. P., 2002. ArArCALC-Software for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Age Calculations. *Computers & Geosciences*, 28 (5): 605–619. [https://doi.org/10.1016/s0098-3004\(01\)00095-4](https://doi.org/10.1016/s0098-3004(01)00095-4)
- Mark, D. F., Barfod, D., Stuart, F. M., et al., 2009. The AR-GUS Multi-Collector Noble Gas Mass Spectrometer: Performance for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10, Q0AA02. <https://doi.org/10.1029/2009gc002643>
- Mei, S. L., Zhang, K. X., Wardlaw, B. R., 1998. A Refined Succession of Changhsingian and Griesbachian Neogondolellid Conodonts from the Meishan Section, Candidate of the Global Stratotype Section and Point of the Permian-Triassic Boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 143 (4): 213–226. [https://doi.org/10.1016/s0031-0182\(98\)00112-6](https://doi.org/10.1016/s0031-0182(98)00112-6)
- Merrihue, C., Turner, G., 1966. Potassium-Argon Dating by Activation with Fast Neutrons. *Journal of Geophysical Research*, 71 (11): 2852–2857. <https://doi.org/10.1029/jz071i011p02852>
- Mitchell, J. G., 1968. The Argon- 40 /Argon- 39 Method for Potassium-Argon Age Determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(7): 781–790. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(68\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90012-4)
- Podosek, F. A., 1971. Neutron-Activation Potassium-Argon Dating of Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35 (2): 157–173. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90055-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90055-x)
- Renne, P. R., Balco, G., Ludwig, K. R., et al., 2011. Response to the Comment by W. H. Schwarz et al. on “Joint Determination of ^{40}K Decay Constants and $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ for the Fish Canyon Sanidine Standard, and Improved Accuracy for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology” by P. R. Renne et al. (2010). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (17): 5097–5100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.021>
- Renne, P. R., Knight, K. B., Nomade, S., et al., 2005. Application of Deuteron-Deuteron (D-D) Fusion Neutrons to $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology. *Applied Radiation and Isotopes*, 62(1): 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.apradiiso.2004.06.004>
- Renne, P. R., Swisher, C. C., Deino, A. L., et al., 1998. Intercalibration of Standards, Absolute Ages and Uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating. *Chemical Geology*, 145 (1–2): 117–152. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(97\)00159-9](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(97)00159-9)
- Rutte, D., Pfänder, J. A., Kolečka, M., et al., 2015. Radial Fast-Neutron Fluence Gradients during Rotating $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Sample Irradiation Recorded with Metallic Fluence Monitors and Geological Age Standards. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16 (1): 336–345. <https://doi.org/10.1002/2014gc005611>
- Sang, H. Q., Wang, F., He, H. Y., et al., 2006. Intercalibration of ZBH-25 Biotite Reference Material Utilized for K-Ar and $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ Age Determination. *Acta Petrologica Sinica*, 22 (12): 3059–3078 (in Chinese with English abstract).
- Scaillet, S., 2000. Numerical Error Analysis in $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ Dating. *Chemical Geology*, 162 (3–4): 269–298. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(99\)00149-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(99)00149-7)
- Stacey, J. S., Sherrill, N. D., Dalrymple, G. B., et al., 1981. A Five-Collector System for the Simultaneous Measurement of Argon Isotope Ratios in a Static Mass Spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 39(2): 167–180. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(81\)80031-9](https://doi.org/10.1016/0020-7381(81)80031-9)
- Turner, G., 1971. Argon 40 -Argon 39 Dating: The Optimization of Irradiation Parameters. *Earth and Planetary Science Letters*, 10(2): 227–234. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(71\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0012-821x(71)90010-0)
- Vermeesch, P., 2015. Revised Error Propagation of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Data, Including Covariances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 171: 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.008>

- Wang, H., Xiang, Y. X., Xu, T. Z., et al., 2017. Verification of Neutron Flux Calculation Method for HFETR. *Nuclear Power Engineering*, 38 (S1): 154–156 (in Chinese with English abstract).
- Wang, S. S., Hu, S. L., Sang, H. Q., et al., 1992. BSP-1 Hornblende, a 2 Ga Age Standard as Flux Monitor of ^{40}Ar - ^{39}Ar Dating. *Acta Petrologica Sinica*, 8(2): 103–127 (in Chinese with English abstract).
- Yang, L. K., Wang, F., He, H. Y., et al., 2009. Achievements and Limitations of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating on Young Volcanic Rocks. *Seismology and Geology*, 31(1): 174–185 (in

Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 桑海清, 王非, 贺怀宇, 等, 2006. K-Ar 法地质年龄国家一级标准物质 ZBH-25 黑云母的研制. *岩石学报*, 22(12): 3059–3078.
- 王皓, 向玉新, 徐涛忠, 等, 2017. 高通量工程试验堆(HFETR)材料辐照中子注量率计算方法验证. *核动力工程*, 38(S1): 154–156.
- 王松山, 胡世玲, 桑海清, 等, 1992. 氩-氩定年法国际标准物质 BSP-1 角闪石的研制. *岩石学报*, 8(2): 103–127.
- 杨列坤, 王非, 贺怀宇, 等, 2009. 年轻火山岩氩同位素体系定年技术最新进展及问题. *地震地质*, 31(1): 174–185.