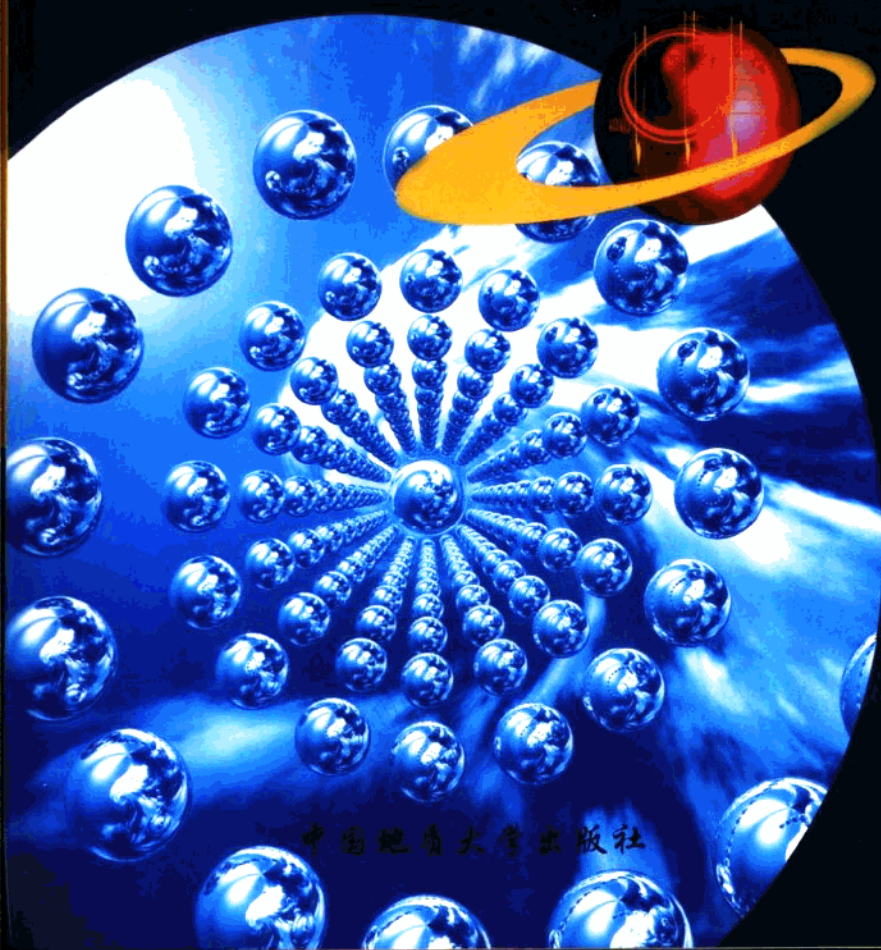


中国地质调查局宜昌地质调查中心科技发展基金资助

放射性同位素 地质学方法与进展

李志昌 路远发 黄圭成著



中国地质大学出版社

放射性同位素地质学方法与进展

李志昌 路远发 黄圭成 著

中国地质大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

放射性同位素地质学方法与进展/李志昌,路远发,黄圭成著. —武汉:中国地质大学出版社,
2004.4

ISBN 7-5625-1824-6

I. 放…

II. ①李…②路…③黄…

III. ①同位素-放射性-方法 ②同位素-放射性-进展

IV. P62

放射性同位素地质学方法与进展

李志昌 路远发 黄圭成 著

责任编辑:张晓红

技术编辑:阮一飞

责任校对:胡义珍

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路388号)

邮编:430074

电话:(027)87483101

传真:87481537

E-mail: cbo@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cn>

开本:787 mm×1092 mm 1/16

字数:455千字 印张:17.75

版次:2004年4月第1版

印次:2004年4月第1次印刷

印刷:中国地质大学出版社印刷厂

印数:1—300册

ISBN 7-5625-1824-6/P·608

定价:50.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

为促进高层次人才培养,更新和丰富地质工作者知识结构,提高同位素地质研究在地质大调查中的整体水平,2001年12月宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室受中国地质调查局委托,曾在宜昌举办了一次全国性同位素地质培训班。为办好这个班,原室主任李华芹研究员组织所内外专家编写了一套《同位素地质学》教材。该套教材在讲授中受到学员们普遍欢迎,反映良好。《同位素地质年代学方法与原理》是这套教材的一部分,培训班后我们对这一部分做了进一步修改和补充,形成了这部专著。考虑到本专著内容除年代学外,同位素地球化学也占有相当大的一部分,因此更名为《放射性同位素地质学方法与进展》。

放射性同位素地质学是测定不同类型岩石与矿床形成年龄,研究成岩、成矿物质来源,追踪地壳与地幔演化历史以及它们之间相互作用特征的有力武器,是研究基础地质、矿产资源、海洋地质等方面问题的重要技术支撑之一。因此在当今新一轮地质大调查开展之际,让广大专业人员更多地了解这门学科的研究内容和方法十分必要。而本专著的显著特点,首先是联系实际,偏重具体应用,在很多地方它是我室近40多年来对外从事同位素年龄测试服务与科研工作的经验总结。在年代学方面,偏重于总结怎样能得到较好测定结果和怎样对测定结果进行质量评估;地球化学方面主要是介绍Sr、Nd、Pb等同位素示踪作用原理、研究方法以及需要注意的问题。第二,具体总结了各种同位素测年方法的样品适应性。因为我们认为,在当今实验室水平已经相当先进的情况下,解决好这个问题是提高我国同位素地质年代学研究水平的关键。第三,专著中较多地收集了近十多年来国内外许多新的研究成果与新的探索,因此总体上内容比较新颖和丰富。

专著第一章除对放射性同位素测年原理与基本实验技术做了一些必要的简单阐述外,主要是阐述同位素年龄测定对送样的总要求、等时线拟合方法与原理,以及当前国内各家实验室在进行有关同位素比值与浓度测定时,在精度与准确度方面应该达到的最低水平,以便面对一组年龄数据,首先从测定质量上判断它们的可靠性与置信水平。第二章和第三章围绕着Rb-Sr与Sm-Nd等时线原理与构成条件,说明不同类型岩石和矿物对这两种测年方法的适应性,以及为了提高等时线年龄测定精度,在选择样品方面可能采取的一些行之有效办法。这些内容是通过具体例子进行说明的,在列举的每一个实例中,我们可以具体地了解采样方法、地质解释和可能出现的问题。此外还在这两章分别就假等时线年龄产生原因与判断方法进行了讨论。在Sr、Nd同位素地球化学方面,主要阐述一些基本概念和示踪作用原理、研究方法与发展动向,不着重于具体结论。第四章U-Pb法介绍适宜U-Pb、Pb-Pb年龄测定的矿物、岩石以及新的探索,锆石等副矿物选矿流程,讨论锆石U-Pb年龄不一致原因及处理办法。在当前

颗粒锆石 U-Pb 和 Pb-Pb 年龄测定正处于发展高潮时期,强调锆石成因矿物学研究的重要性,并初步总结出不同成因锆石的一些矿物学特征,对比了颗粒锆石 TIMS、SHRIMP、LP-ICP-MS 法和 Pb-Pb 蒸发法的优越性与极限性。第五章围绕着对 Ar 的保存能力,一一列举了适宜用 K-Ar 法和 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法测定的矿物和岩石,并简略介绍了热年代学基本原理以及在研究新构造运动和古气候方面所做的探索。此外,也简单介绍了惰性气体地球化学原理及应用。第六章除 ^{14}C 法和裂变径迹法外都是一些新方法,这里仅简单涉及它们的基本原理与在地质应用中的一些特殊功能。最后推荐使用一个新的同位素地质年表。

本专著是在我同位素地质实验室大力支持下完成的,李桃叶工程师、邹棣华研究员帮助完成了大部分文字录入、计算机绘图和编辑排版工作。张自超、李华芹、马大铨和朱家平研究员仔细审阅了原稿,并提出了许多重要宝贵意见,在此一并表示衷心感谢。

作者

2003 年 8 月

目 录

第一章 放射性衰变与地质年龄测定原理.....	1
第一节 放射性同位素衰变.....	1
一、衰变形式	1
二、放射性衰变定律	2
三、同位素地质年龄测定原理与分类	3
第二节 同位素地质年龄测定实验技术.....	5
一、样品分解与元素纯化	6
二、质谱分析	6
三、同位素稀释法	8
四、数据处理	9
第三节 同位素地质年龄样品送样要求	15
一、明确目的性.....	15
二、正确选择测年方法.....	15
三、综合性研究.....	16
四、送样单主要内容.....	16
参考文献	16
第二章 Rb-Sr 法.....	17
第一节 Rb-Sr 法测年基本原理.....	17
一、Rb、Sr 地球化学.....	17
二、 ^{87}Rb 的衰变	19
第二节 Rb-Sr 等时线年龄测定.....	20
一、等时线原理和条件.....	20
二、花岗岩类 Rb-Sr 年龄测定	22
三、火山岩类 Rb-Sr 年龄测定	25
四、变质岩类 Rb-Sr 年龄测定	30
五、沉积岩 Rb-Sr 年龄测定	34
六、硫化物矿床 Rb-Sr 年龄测定	37
七、Rb-Sr 假等时线产生原因与判别	41
第三节 Sr 同位素地球化学	47
一、石陨石与原始锶.....	47
二、地球上 Sr 同位素演化	49
三、年轻火山岩 Sr 同位素组成特征	50
四、花岗岩类 Sr 同位素组成特征	52
五、碱性岩、超镁铁质岩 Sr 同位素组成特征.....	53
六、海水 Sr 同位素演化	55

七、海底表层沉积物 Sr 同位素组成特征	59
参考文献	62
第三章 Sm - Nd 法	67
第一节 Sm - Nd 法原理	67
一、Sm、Nd 地球化学	67
二、Sm、Nd 同位素组成	73
第二节 Sm - Nd 等时线年龄测定	77
一、Sm - Nd 等时线的困境	77
二、Sm - Nd 等时线年龄测定	78
三、Sm - Nd 假等时线判别	99
第三节 Nd 同位素地球化学	102
一、Nd 同位素组成表达式	102
二、地幔、地壳的 Nd 同位素演化	103
三、年轻火山岩 Nd 同位素组成特征	109
四、花岗岩 Nd 同位素组成特征	119
五、镁铁、超镁铁质岩 Nd - Sr 同位素特征	133
六、沉积物 Nd 同位素特征	135
参考文献	139
第四章 U - Pb 法	145
第一节 U、Th - Pb 法测年基本原理	145
一、U、Th、Pb 地球化学	145
二、U、Th 的放射性衰变	146
三、关于铅的定义	151
四、普通铅校正	151
第二节 U、Th - Pb 法年龄测定	156
一、适宜 U、Th - Pb 法年龄测定的矿物	156
二、锆石年龄样采集与分选	159
三、锆石 U - Pb 年龄不一致的原因	160
四、U - Pb 法一致曲线图解	164
五、颗粒锆石 U - Pb 年龄测定	171
六、显生宙碳酸盐岩 U - Pb 年龄测定	176
第三节 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄测定	178
一、颗粒锆石 Pb - Pb 蒸发法	178
二、全岩 Pb - Pb 等时线	180
三、造岩矿物 Pb - Pb 年龄	183
四、普通铅年龄测定	185
第四节 Pb 同位素地球化学	193
一、年轻玄武岩 Pb 同位素特征	193
二、铅构造模式	194
三、中国大陆新生代火山岩 Pb 同位素特征	197

四、我国显生宙花岗岩长石铅同位素特征	197
五、铅同位素在找矿评价中的应用	200
六、铅环境污染	202
参考文献	203
第五章 K-Ar 法、$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法和稀有气体地球化学	208
第一节 K-Ar 法与 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法基本原理	208
一、自然界钾、氩分布与同位素	208
二、 ^{40}K 的放射性衰变	209
三、常规 K-Ar 法钾、氩浓度测定	210
四、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法基本原理	211
第二节 K-Ar 法与 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法适应性	212
一、适合 K-Ar 法与 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法年龄测定的矿物和岩石	212
二、影响 K-Ar 体系封闭性的原因	222
三、岩石矿物中过剩氩	223
四、K-Ar 法和 $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ 法测年极限	224
第三节 K-Ar 等时线与 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年龄谱	225
一、K-Ar 等时线	225
二、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年龄谱	228
第四节 K-Ar 法在现代地质研究中的应用	232
一、年轻火山岩 K-Ar 年龄测定	232
二、不同矿物封闭温度和地质体上升冷却史研究	233
三、古气候研究	236
第五节 稀有气体地球化学	237
一、He 同位素	237
二、Ar 同位素	238
三、Xe、Ne 同位素	239
参考文献	240
第六章 其他同位素测年方法	245
第一节 放射性碳法 (^{14}C 法)	245
一、自然界 ^{14}C 及其循环	245
二、 ^{14}C 年龄测定原理	246
三、 ^{14}C 年龄测定对象及在地质研究中的应用	247
四、 ^{14}C 法样品采集与预处理	248
第二节 铀系不平衡法	249
一、主要测年方法与适应范围	249
二、铀系不平衡法测年原理	250
三、铀系不平衡法在近代地质研究中的应用	252
第三节 裂变径迹 (FT) 法	254
一、基本原理与分类	254
二、实验技术简介	256

三、裂变径迹法地质应用	257
第四节 Re-Os 法	259
一、Re、Os 地球化学	259
二、Re、Os 同位素	260
三、Re-Os 法年龄测定	261
四、Os 同位素演化	262
五、Os 同位素地球化学示踪	263
第五节 Lu-Hf 法	263
一、Lu、Hf 地球化学	264
二、Lu、Hf 同位素	264
三、地幔中 Hf 同位素演化	265
四、地壳中 Hf 同位素演化	266
第六节 La-Ce 法	266
一、La、Ce 同位素	267
二、地幔、地壳中 Ce 同位素演化	267
参考文献	269
中国区域年代地层(地质年代)表	271
国际地层表	273

第一章 放射性衰变与地质年龄测定原理

第一节 放射性同位素衰变

一、衰变形式

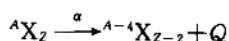
要了解放射性同位素衰变的详细内容,可以参考相关方面资料,这里仅着重交代一下今后将经常提及的一些名词概念。

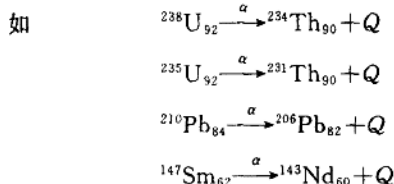
一些元素的原子核能自发地发射出射线或粒子,而转变成另一种元素的原子核,并同时伴随着释放出一定的能量,这种特性称作放射性,这样的过程叫做放射性衰变或核蜕变。涉及本节要阐述的内容,可以简单地认为原子核是由质子和中子两种基本粒子组成,质子数决定了原子核的核电荷数,也就是化学元素周期表上的原子序数,中子数比质子数少一个或多个至几十个,质子数与中子数之和为原子核质量数。凡质子数相同而中子数不同,即核电荷数相同而质量数不同的核素,在化学元素周期表上占据着同一个位置,称作同位素。能自发地从原子核中发射出射线或粒子并同时释放出一定能量的同位素,称作放射性同位素。在这些放射性同位素的原子核内,质点之间的库仑斥力大于短程核力,核不稳定,需要重新分配达到稳定。反之,一个原子核内质点间的短程核力大于库仑斥力,原子核则稳定。这样的同位素称作稳定同位素。自然界中存在的放射性同位素称作天然放射性同位素,用人工方法在反应堆中形成的称作人工放射性同位素。为了叙述简便,常常把发生放射性衰变的同位素称作母体同位素,如 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 、 ^{87}Rb 、 ^{147}Sm 、 ^{187}Re 、 ^{138}La 、 ^{176}Lu 等,把衰变后产生的同位素称作子体同位素,如 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{40}Ar 、 ^{87}Sr 、 ^{143}Nd 、 ^{187}Os 、 ^{138}Ce 、 ^{176}Hf 等,如子体同位素继续衰变,产生第二代子体,则对第二代子体而言,第一代子体为母体。一般来说,将岩石或矿物形成之后,由其中母体同位素衰变产生的子体同位素称作放射成因子体,如放射成因 Sr、放射成因 Nd。但有的时候也把自地球形成以后产生的子体同位素统统称作放射成因子体,名词使用上的不统一,需要结合上下文内容,予以注意。

放射性同位素经过一次衰变,形成稳定子体同位素的过程,称作单衰变。如 ^{87}Rb 经过一次 β^- 衰变,变成稳定同位素 ^{87}Sr 。而位于化学元素周期表后面的一些重同位素,需要经过一系列衰变,才能最终形成稳定同位素。这样的衰变过程称作系列衰变。如 ^{238}U 经过8次 α 衰变和6次 β^- 衰变,最终才能形成稳定同位素 ^{206}Pb 。至今存在于地球上而又能用于地质年龄测定的天然系列衰变有铀系(^{238}U)、锕系(^{235}U)和钍系(^{232}Th)。

放射性同位素所发出的射线标志着放射性衰变的特征。根据射线种类,可以把放射性衰变形式加以分类,而与同位素地质年龄测定有关的是三种形式。

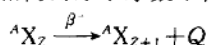
(1) α 衰变:由原子核发射出 α 粒子。 α 粒子实际上是氦原子核,质量数为4,带2个正电荷。母体同位素经过一次 α 衰变后,原子序数减少2,质量数减少4,表达式为



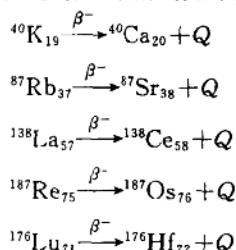


天然放射性同位素中,能发生 α 衰变的绝大部分是原子序数 $Z \geq 83$,质量数 $A \geq 209$ 。 α 射线具有很强的电离作用和照相感光作用,因此半衰期比较容易精确地测定。式中 Q 为衰变能。

(2) β^- 衰变:由原子核内的一个中子转变成一个质子,同时发射出一个 β^- 负电子。母体同位素经过一次 β^- 衰变以后,原子序数增加1,由于电子质量可以忽略不计,因此核的质量数不变,形成了质量数相同而原子序数不同的同质异位素,表达式为

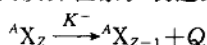


自然界中 $Z \leq 82$ 的大多数天然放射性同位素均能发生 β^- 衰变。如

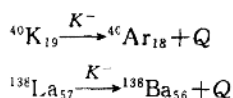


β^- 射线是由各种不同能量的 β^- 粒子组成,性质和阴极射线相似,放射能量较小,测定它的半衰期比较困难,特别是对于半衰期很长的放射性同位素更加困难。

(3) K 层电子捕获衰变:原子核从离其最近的 K 层电子轨道上捕获电子,与质子结合,构成中子同时释放出中微子。当放射性同位素发生 K 层电子捕获衰变时,原子序数减少1,质量数不变,也是形成同质异位素。表达式为



许多天然放射性同位素往往同时具有 β^- 和 K 层电子捕获衰变。如 ${}^{40}\text{K}_{19}$ 、 ${}^{138}\text{La}_{57}$ 。



同样,由 K 层电子捕获衰变释放出的能量比较小,精确测定它的半衰期也比较困难。“重”的放射性同位素除了上述几种主要衰变形式外,还有为数不多的自裂变等,后者也可以当作测年工具,但至今研究不多。

二、放射性衰变定律

放射性同位素衰变的一个突出特点是,衰变速率完全不受外界因素影响,不因外界温度、压力或化学条件的改变而改变。衰变速率大小完全是每个放射性同位素的固有特性。实验证明,放射性同位素原子核的衰变,不是同时发生,但是在一个体系中,在 t 到 $t+\Delta t$ 时间内,已衰变的核子数 ΔN 与尚未衰变的总核子数 N 和衰变的时间 Δt 成正比,即

$$\Delta N \propto N \cdot \Delta t \quad (1.1)$$

写成等式

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -\lambda \cdot N \quad (1.2)$$

式中 λ 为衰变常数, 物理意义是, 一个具放射性的原子核在单位时间内发生衰变的概率, 地质年代学中以年⁻¹(a⁻¹)表示。等式右边负号表示 N 值随 Δt 的增大而减少, 两者变化方向相反。当时间间隔 Δt 非常小时, 写成微分方程式

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N$$

或

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad (1.3)$$

积分后得到

$$\ln N = -\lambda \cdot t + K \quad (1.4)$$

K 为积分常数, 设体系刚形成时未衰变的核子总数为 N_0 , 即当 $t=0$ 时, $N=N_0$, 则 $K=\ln N_0$, 代入(1.4)式

得到

$$\begin{aligned} \ln N &= -\lambda \cdot t + \ln N_0 \\ N &= N_0 \cdot e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (1.5)$$

此式说明, 放射性同位素原子核的总核数随着时间的减少服从于指数定律。这是放射性衰变基本定律, 也是同位素地质年代学的基本公式。

如果设 t 时间内产生的子体核数为 D_r , 则

$$N_0 = N + D_r \quad (1.6)$$

以(1.6)式代入(1.5)式, 得到

$$D_r = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (1.7)$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{D_r}{N} + 1 \right) \quad (1.8)$$

(1.7)式和(1.8)式是不同衰变体系放射成因子体增长和年龄计算的基本方程式。

当母体原子核衰减到为原核数一半时, 所经历的这段时间称作该放射性同位素的半衰期, 以 $T_{1/2}$ 形式表示。根据(1.5)式得到

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \approx \frac{0.692}{\lambda} \quad (1.9)$$

衰变常数 λ 和半衰期 $T_{1/2}$ 是每个放射性同位素的特性常数。测定方法有两种, 一是核物理法, 利用核物理仪器直接测定放射性同位素的放射性强度随时间的减少量, 因此, 又叫做直接测量法。该方法适用于半衰期短、放射性强度大(如 α 衰变)的同位素。另一种方法是地球化学方法或叫做间接测量法, 通过测定已知年龄的矿物中母体与子体含量, 利用年龄公式计算获得, 这个已知的年龄是通过其他测年方法的测定获得, 而该方法母体的半衰期已经过精确测定。

三、同位素地质年龄测定原理与分类

1. 同位素地质年龄测定原理

同位素地质年龄, 简称同位素年龄, 过去和现在有人也把它称作绝对年龄, 是指利用放射性同位素衰变定律, 测定矿物或岩石在某次地质事件中, 从岩浆熔体、流体中结晶或重结晶后,

到现在所经历的时间。当矿物、岩石结晶时,各种放射性同位素以不同形式进入其中后,它们在矿物、岩石中的含量是随着时间作指数衰减,与此同时,放射成因子体不断积累。在矿物、岩石自形成以来一直保持化学封闭的条件下,即体系中没有发生母、子体与外界物质的交换,没有带进和带出,那么通过测定现在矿物、岩石中母体及对应子体的含量,根据衰变定律就能得到矿物、岩石的同位素地质年龄。

不同矿物具有不同的晶体化学特征,不同类型岩石是不同地质作用的产物,有着不同的地质历史。另外,不同的放射性同位素母—子体系进入化学封闭状态的起始时间与保持封闭体系的能力互不相同。这样,用不同同位素方法测定同一对象,或用同一方法测定不同对象,所得到的同位素年龄就有着不同地质意义,并不是都能代表结晶年龄。当岩石(体)从高温下冷却至某个温度后,某同位素母—子体系开始进入封闭状态,此时的临界温度称作该体系封闭温度。有的情况下,如浅成小侵入体或火山喷发熔岩,岩石一旦结晶便很快冷却,某个母—子体系及时进入封闭状态开始计时,用该母—子体系测出的年龄可以代表岩体侵入年龄或火山喷发年龄。但是,在另外一种情况下,如埋藏很深的大规模岩基,岩石冷却缓慢,从岩石结晶(岩体侵位)到冷却至封闭温度以下,中间需经历一段较长时间,此时,同位素年龄代表的是岩基冷却至封闭温度以下后距离现在的时间,所以冷却年龄小于岩石结晶年龄。此外,有的岩(石)体在形成后某一时间遭受到了强烈变质作用或热动力干扰作用,子体同位素发生再平衡,当变质作用过后,同位素计时器又重新启动,此时记录的就是变质作用或热事件发生时间,而不是岩石形成年龄。还有一种情况也常常发生,同位素年龄测定对样品有着极严格要求,而实际工作中有许多样品不符合这些要求,因而得到的某些年龄完全无地质意义。总之,所谓绝对年龄并不都绝对代表形成年龄,如何正确应用同位素年龄数据研究复杂地质问题,是同位素地质年代学的中心研究内容。

2. 同位素方法测定地质年龄的前提

自然界存在很多放射性同位素,但是目前能用于地质年龄测定的仅有少数几种。这是因为利用天然放射性同位素测定地质年龄,需要满足一系列前提条件。

(1) 用来测定地质年龄的放射性同位素有合适的半衰期 $T_{1/2}$, 与测定对象相比不宜过大,也不宜过小。一般与地球年龄相比,最好在地球年龄(45.6 亿年)的 $1/10$ 到 10 倍之间。半衰期过大,自地球形成以来,放射成因子体增长不明显,目前的技术水平很难做出精确测定。相反,半衰期过小,自地球形成以来母体衰减很快,至今几乎或已经完全衰减殆尽,这样,在被测样品中母体含量很少,同样不能被精确测定。

(2) 放射性同位素的半衰期能够被准确地测定。这个条件十分重要,一旦半衰期得到精确测定并且获得公认,该方法就会快速发展。这方面例子很多,早期 Rb-Sr 法是一例,近期 Re-Os 法也是一例。至今 La-Ce 法发展缓慢的原因之一,也是与 $^{138}\text{La}\beta^-$ 的半衰期过长(超过地球年龄 60 倍),至今没有准确地测定有关。

(3) 能够准确测定母体同位素组成和每个同位素的相对丰度。无论是在自然界的矿物、岩石中,还是在人工合成物中,这个相对丰度应该固定不变,是一个常数。

(4) 母体同位素衰变的最终产物必须是稳定同位素,当前的技术水平能够准确而灵敏地对它们的含量与同位素组成进行测定。

(5) 在矿物、岩石形成时,与母体同位素同时进入的还有对应子体同位素,这部分子体不是在矿物、岩石形成后由其中的母体衰变产生。但是从实验中测出的只能是子体总量。因此,在计算年龄时必须要有办法对混入的这部分初始子体含量进行扣除。在 Rb-Sr 法发展早期,这

个条件曾制约着它在地质研究中的应用,特别是,对于贫 Rb 的年轻样品,要得到准确 Rb-Sr 年龄相当困难。后来,等时线法的出现,解决了扣除初始子体含量的问题。

(6) 矿物、岩石形成后,母-子体系有保持封闭状态能力,或者有多阶段模式进行合理的数据处理。

(7) 对于铀系、钍系和釷系三个系列衰变来说,还需要满足一个特殊条件,要求系列衰变达到放射性平衡。即要求衰变系列中,任何一个中间性子体的产生速率等于它衰变的速率,数学表达式为

$$N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2 = \cdots = N_n \cdot \lambda_n$$

式中 $N_1, N_2, \cdots, N_n$ 分别为相对母、子体同位素的原子数, $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n$ 是它们的衰变常数,正因为这个原因,用 U-Pb 或 Th-Pb 法测定地质年龄,存在一个下限。被测对象太年轻 (<1 Ma), 衰变系列尚未达到平衡,测出的年龄可靠性差。当衰变系列达到放射性平衡以后,母体衰变掉的原子数直接等于最终产生的稳定子体原子数,而与中间衰变过程无关。

一些放射性同位素原来不能满足上述条件,不能应用于地质年龄测定。但是,随着实验技术发展,不满足的条件可能一一地实现,成为地质年龄测定和地球化学研究中的新方法。近 20 多年里,Sm-Nd 法的建立和发展是突出例子。预计今后还会有 2~3 种方法日趋成熟,它们在地质研究中将发挥出新生力量的作用。

3. 同位素地质年龄测定方法分类

根据天然放射性同位素自发地进行衰变或衰变时发射出的射线(主要是 α 射线)对周围物质作用所产生的某种现象,可以将同位素测年方法分成两大类:

(1) 根据放射性同位素的衰变定律测定年龄。该大类又分四小类。

① 通过测定天然放射性同位素与衰变的最终稳定子体之间的含量比确定年龄。如 U-Pb 法、K-Ar 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 法等。它们是测定地质年龄和宇宙样品年龄的主要方法。

② 通过测定衰变系列中某两个中间性子体的同位素比值测定年龄。如测定年轻沉积物的 U 系子体法: ^{234}U - ^{238}U 、 ^{230}Th - ^{238}U 、 ^{230}Th - ^{234}U 、 ^{230}Th - ^{231}Pa 、 ^{210}Pb 法等。

③ 利用由于放射性衰变引起自然界中某些元素同位素组成有规律的系统变化测定年龄。如普通铅法、Os 同位素法。

④ 已知母体同位素的起始量,并测定现有含量,根据两者比值计算年龄,如 ^{14}C 法。

(2) 根据射线对周围物质的作用所产生的次级现象测定年龄。如裂变径迹法,热释光法等。

在以上这些同位素测年方法中,与地质调查关系密切和应用比较普遍的有 U-Pb 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 法、K-Ar 法,这四种方法是同位素地质年代学的支柱,近些年 U 系子体法发展迅速,Re-Os 法也发展很快,Lu-Hf 法主要应用在有关壳-幔方面的基础地质研究,La-Ce 法地质应用至今还处在探索阶段。这些方法不仅用于测年,而且 Pb、Sr、Nd、Os、Ce 等同位素还是极有价值的同位素地球化学示踪工具。在研究第四纪地质年代学时,一般多采用 U 系子体法、裂变径迹法、 ^{14}C 法、热释光法等。K-Ar 法的分支 ^{39}Ar - ^{40}Ar 法还是研究构造热力学的一个重要手段。

第二节 同位素地质年龄测定实验技术

同位素地质测年技术,在近一二十年里有着惊人发展,正向着微区化、自动化和标准化三

个方面转变,相关元素的分离和质谱分析技术有很大提高。仅就测定对象而言,从早期要求几克、几十毫克岩石、矿物的样品量,降低到能够测定单矿物颗粒,直至近代应用离子探针或激光探针可以测定矿物中的微区。然而,我国目前的发展状况,比较普及的还是常规几种方法,固体的有 U-Pb 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 法、Re-Os 法等,气体的是 K-Ar 法。它们的实验程序共同点基本上包括两部分,首先应用化学的或物理手段将母子体元素完全分开,然后分别进行质谱分析,测定它们的同位素组成与浓度。

一、样品分解与元素纯化

1. 固体方法

在常规测定中 Rb-Sr、Sm-Nd 法每次测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,是视样品中被测元素含量高低称取不同重量的岩石或矿物样品(一般是 20~200mg),于氟塑料密封罐中或铂皿中用 HF+HClO₄ 混合酸,加热分解。Rb、Sr 和 REE 的化学提纯采用 AG50W×8 或 Dowex50w×8 阳离子树脂的离子交换法,HCl 作介质。Sm、Nd 从全 REE 中的分离,采用 P₂₀₄ 萃取色谱法或 α -羟基异丁酸(α -HIBA)的离子交换法。U-Pb 法测定中,锆石样品量分毫克级和单颗粒两种,高压釜分解样品。Pb 的分离采用 AG1×8 或 Dowex1×8 阴离子树脂的离子交换法,HBr 作介质。目前,所有元素的浓度都采用同位素稀释法测定,所以在测定浓度的样品中,在样品分解前,都按照最佳稀释度要求加入相应稀释剂。全部实验过程都在超净化实验室中进行,全部试剂和水都经过多级纯化。这一切努力都是为了降低全实验流程本底。在这方面当前国内的水平,一般是 $\text{Pb} \leq 1 \times 10^{-9}\text{g}$, $\text{Sr} \leq 1 \times 10^{-5}\text{g}$, $\text{Nd} \leq 0.1 \times 10^{-9}\text{g}$ 。对于一般样品来说,这样的本底只占到样品总含量的 1/1 000 以下,可以忽略不计。

2. K-Ar 法

按照测定方法不同,K-Ar 法进一步分体积法、稀释法和快中子活化(^{39}Ar - ^{40}Ar)法。体积法因为测定精度差,汞蒸汽对人体有伤害已被淘汰, ^{39}Ar - ^{40}Ar 法将在后面做详细介绍,这里仅涉及 K-Ar 稀释法。

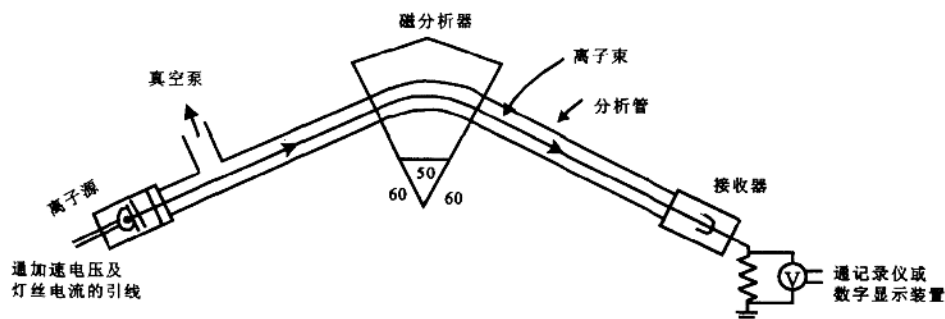
K-Ar 稀释法中 K 的浓度测定,目前一般采用常规的原子吸收分光光度法,过去某些实验室曾实验过稀释法,由于自然界钾元素无处不在,它的流程本底干扰难以消除,测定精度没有明显提高,因此该方法没能普及。测 Ar 样品的熔融和提纯在专门析 Ar 系统中进行。根据被测样品的估计年龄和含 Ar 量高低,每次实验称取 0.5~1.0g 样品装入系统中,抽真空达到 $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。通过内加热,温度达到 1 300~1 350℃,实现样品熔融,原有矿物的结晶晶格被破坏,释放出 Ar 气。再采用冷阱、氧化铜、金属钙、活性炭、海绵钛(钛泵、分子筛)等一系列处置,实现 Ar 气的提取和纯化。

二、质谱分析

1. 质谱计原理

质谱计是一种将待测物质电离、且按质荷比不同来分离和检测带电粒子的仪器。目前国内各实验室所使用的主要仪器型号有英国 VG 公司的 VG354、VG54E、VG1200、VG5400,德国 MAT 公司的 MAT260、MAT261、MAT262。近一二年国内一些重点实验室又相继引进了一批国际主流厂商生产的最新型仪器,如 MAT 公司的 TRITON 型多接收热电离质谱计、以激光探针电感耦合等离子体(ICP)作离子源的多接收质谱计(LP-MC-ICPMS)。另外,中国地质科学院还引进了高灵敏度、高分辨率离子探针质谱计(SHRIMP)。

现代尼尔型质谱计由离子源、磁分析器和离子收集器三个主要部件组成,都置于 $1.33 \times 10^{-7} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 高真空中(图 1-1)。离子源分气体、固体两种。分析气体 Ar, 是令样品通过一个小孔漏入离子源中遭电子轰击,使分子电离。得到的带电离子用可调电压加速,用位置适宜的带狭缝电透镜系统聚焦成束。分析固体样品,把被分析的元素以某种盐类形式装在离子源灯丝上,灯丝由超纯金属 Re、Ta 或 W 制成,通电加热到足以使被分析元素蒸发和电离的温度,再通过上述步骤使离子加速、聚焦成束。现行质谱计的离子源除了单灯丝外,更多的是双灯丝和三灯丝,提高了电离效率和离子束的稳定程度。



图中表示出离子源, 电磁铁与收集器的位置

图 1-1 质谱计结构示意图

经聚焦的离子束进入电磁场后,由于电磁铁的两极形状与位置都经过精心设计,使磁力线垂直于离子运动方向。因此在磁场作用下,质量不同的离子其运动方向要发生不同程度偏转,而偏转轨道半径正比于离子质量,重的比轻的偏转小。磁铁的这种设计使它像光学棱镜一样,使离子束中不同质量的离子按不同运动轨道被分开,并依次穿过分析管道,达到收集器。

离子收集器由一个放在狭缝板后面的法拉第杯构成(单接收)。在带狭缝板的后面也可以放置一套相对位置可调整的法拉第杯,叫做多接收。在单接收情况下,调整离子流的加速电压和磁场使一种分离出来的离子束正好聚焦,通过收集板狭缝进入法拉第杯。这种非常微小的电讯号经过直流放大的输入高阻($10^{11} \sim 10^{12} \Omega$)放大,成为可测量的电位差,直接接入记录仪或转换成数字输出。

2. 质谱计中离子运动方程

当一个质量为 m , 电荷为 e 的离子受到 V 伏电位差作用时,获得能量 E

$$E = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.10)$$

这里的 v 是速度。所有具有同样电荷的离子将带着同样的动能从离子源出口缝射出,因为是被同一电位差 V 加速。但是,不同质量的离子具有不同的速度

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \quad (1.11)$$

当离子进入磁场时,它们偏转成满足下列条件的圆形轨道:

$$Bev = m \cdot \frac{v^2}{r} \quad (1.12)$$

这里的 B 是磁场强度, r 为轨道半径,从(1.10)和(1.12)两式中消去 v ,得到

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (1.13)$$

如果 B 以 $10^{-4}T$ 为单位, r 以 cm 为单位, m 用原子质量单位, V 以 V 为单位, e 以电子电荷为单位, 则方程变为

$$\frac{m}{e} = 4.825 \times 10^{-5} \cdot \frac{B^2 r^2}{V}$$

$$\text{则 } r = \frac{143.95}{B} \cdot \sqrt{\frac{mV}{e}} \quad (1.14)$$

$$B = \frac{143.95}{r} \cdot \sqrt{\frac{mV}{e}} \quad (1.15)$$

这个方程指出, 如果磁场强度 B 和电位差 V 固定, 则单位电荷的离子轨道半径正比于质量的平方根, 即

$$r \propto \sqrt{m} \quad (1.16)$$

也就是说, 质量大的离子偏转轨道半径比轻离子的大, 重同位素比轻同位素偏离直线轨道小。这样, 在收集器前, 轻、重相对不同的同位素被分开。通过系统改变磁场强度用单接收器将它们顺序接收, 或用多接收器不改变磁场强度将它们同时接收。此外, 现代质谱计的数据收集系统普遍都装备了计算机, 用于自动控制和数据处理。

三、同位素稀释法

现有同位素测年方法, 除测 K 外, 测定元素浓度都采用同位素稀释法, 用质谱计进行测定。同位素稀释法中要用到同位素稀释剂 (isotopic spike)。运用人工方法在加速器中使一个元素中的某个同位素异常地富集, 即相对丰度异常提高, 用这样元素的氧化物或盐类制成溶液, 或呈气体状态就是所谓同位素稀释剂。稀释法简单流程是, 样品中加入已知数量, 其同位素组成已被精确测定的被测元素稀释剂, 在经过充分混合, 完全均匀和化学分离后, 在质谱计上测定混合物中该元素的同位素比值, 应用同位素稀释公式, 计算出浓度。以 $Sm-Nd$ 法中 Nd 浓度测定为例, 所用稀释剂为 ^{145}Nd (其中 ^{145}Nd 的同位素丰度由正常值 8.29% 被提高到 89.65%)

$$C_s^{145Nd} = C_t^{145Nd} \cdot \frac{\left[\left(\frac{i}{^{145}Nd} \right)_m - \left(\frac{i}{^{145}Nd} \right)_t \right]}{\left[\left(\frac{i}{^{145}Nd} \right)_s - \left(\frac{i}{^{145}Nd} \right)_m \right]} \cdot \frac{W_t}{W_s} \quad (1.17)$$

式中 C_s^{145Nd} 和 C_t^{145Nd} 分别表示样品和稀释剂溶液中 ^{145}Nd 的量浓度, 单位 $\mu mol/g$ 或 $n mol/g$; W_t 和 W_s 分别为稀释剂溶液和样品质量, 单位 g ; i 代表除 ^{145}Nd 外的其他 Nd 同位素, 如 ^{142}Nd 、 ^{146}Nd 等; 角注 m 、 t 、 s 分别为混合物、稀释剂和样品中的 Nd 同位素比值。将样品 ^{145}Nd 的量浓度 C_s^{145Nd} 转变成样品中 Nd 的质量分数 ($\mu g/g$ 或 $\times 10^{-6}$), 还要依次除以正常 Nd 中 ^{145}Nd 的相对丰度和乘以 Nd 的相对原子质量。

同位素稀释法的优点在于灵敏度高, 测定精度比现有化学分析方法高出 1~2 个数量级, 且实验过程中不需要对被测元素做定量回收。对有的测年方法 (如 $Rb-Sr$ 法), 样品中 Sr 的同位素组成与 Sr 浓度测定能够在一次质谱分析中同时完成, 节省了工作量。容易发生问题的环节是: ① 稀释剂溶液的浓度和同位素组成必须准确地测定。有些氧化物中含不可化学计量的杂质, 如稀土元素氧化物对 H_2O 、 CO_2 的吸附, 当不经预处理, 直接用这样的氧化物配制成所谓标准溶液来标定稀释剂溶液的浓度或者在进行同位素组成测定时, 对发生的质量分馏效应不能进行校正, 最终都会影响对稀释剂浓度和同位素组成的准确标定。② 对于仅有两个天然同