

铅同位素地质

[美] B. R. 多伊

科学出版社

铅同位素地质

[美] B. R. 多伊 著

中国科学院贵阳地球化学研究所
同位素地质研究室译

科学出版社

1975

内 容 简 介

本书着重论述了铀-钍-铅计时方法的原理和一些分析技术,并对各种矿物、全岩等的适用性作了较全面的评价。系统地介绍了普通铅应用于探讨某些岩石、矿床的成因问题。根据铅同位素组成讨论了陨石、玻璃陨石、月球和地球的年龄。报导了自然界同位素的变异与水圈、大气圈中铅同位素组成。本书附有世界各地大量的铅同位素新资料。

此书可供从事地质学、地球化学、同位素地质学领域的科研、生产、教学工作者应用和参考。

LEAD ISOTOPES

Minerals, Rocks and Inorganic Materials

Bruce R. Doe

Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1970

铅 同 位 素 地 质

[美] B. R. 多伊著

中国科学院贵阳地球化学研究所
同位素地质研究室译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

保定市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1975年4月第一版 开本: 787×1092 1/32

1975年4月第一次印刷 印张: 4.3/4

印数: 0001—3,720 字数: 103,000

统一书号: 13031·266

本社书号: 427·13-14

定价: 0.60元

译 者 的 话

伟大革命导师恩格斯早在九十多年前就对地质学作了精辟的论断。他说：“地质学按其性质来说主要是研究那些不但我们没有经历过而且任何人都没有经历过的过程。所以要挖掘出最后的、终极的真理就要费很大的力气，……”¹⁾。

的确，人类在探索某些地质过程的全过程中是化费了而且正在化费着很大的气力。由于地质作用的长期性、复杂性和一定条件下的不可逆性，研究地质历史是一项艰巨的工作。在漫长的地质过程中总会有不同的作用，在不同的时间以不同的程度插入、迭加进来，因而使整个过程极端复杂化。除了地质过程本身外，决定这一过程中各种作用发生的时间也是地质工作者需要加以解决而又不易解决的问题。地层中的古生物遗迹(化石)虽然可以告诉我们层位的相对新老，但难以确定它们的“绝对”年龄。而且，对火成岩和几乎不含化石但却占整个地质历史八分之七以上时间的前寒武纪地层，难于用古生物学的方法确定其形成时代。同位素地质学的出现，对研究地质作用的计时问题提供了较为牢靠的基础。近十几年来已逐步形成和发展成一门新学科——同位素地质学。

地质工作者在野外观察到的许多地质现象是漫长而变化多端的地质过程演化到今天的结果，至于过程本身则是观察不到的，这就给地质全过程的研究带来了巨大的困难。尽管这样，通过仔细的野外观察、对比和综合分析，室内的模拟自然过程的实验以及应用近代物理学、化学和其他自然科学的

1) 恩格斯：《反杜林论》，第85页，1970年，人民出版社出版。

理论与方法,近二、三十年来人们在探索地质历史的奥秘中已向前迈进了一大步。

同位素地质学在地质全过程的研究中提供了一条重要的途径。近年来同位素地质学的发展已远远跨出了某些天体和地质作用计时的意义(尽管这种计时工作今天还是十分重要的),而迈进了探讨某些天体(如月球和陨石)与地质体成因和演化过程的复杂领域。在探索后期插入和迭加的地质事件中,在研究地质体成因和演化过程及物质来源中,同位素地质学可以发挥很大的作用。

正是由于前述原因,无论是同位素地质年代学(钾-氩、铀-钍-铅、铷-锶法等),还是稳定同位素地质学(铅、锶、硫、氧、碳等),二十年来在国内外都得到迅速的发展。其理论、方法、应用领域、质谱技术上也都取得日新月异的成就。

铅同位素地质研究开始较早(1927年),但迄今不论在地质计时或探索地质过程中,它仍占有十分重要的位置。除了用铅同位素可以测定地球年龄外,在计时工作中,由于可供利用的同位素比值多(Pb^{206}/U^{238} 、 Pb^{207}/U^{235} 、 Pb^{207}/Pb^{206} 和 Pb^{208}/Th^{232}),且 U^{238}/U^{235} 是一个常数,因而不必假定测定体系是封闭的,故铀-钍-铅法与其他同位素方法相比较,它具有一定特点。

在铀-钍-铅地质计时研究工作中,我国已发表了一批数据。如果铀-钍-铅法和铷-锶法、钾-氩法相结合,常常可以得出某一地质体的初始形成时期和后期迭加作用时期的可靠数据。这里,可以举珠穆朗玛群为例,野外观察证实组成结晶基底的珠穆朗玛群被寒武-奥陶系覆盖,因而,可以认为珠穆朗玛群的形成时代是前寒武纪¹⁾。利用钾-氩、铀-钍-铅和铷-

1) 常承法、郑锡润: 1973, 中国西藏南部珠穆朗玛峰地区地质构造特征以及青藏高原东西向诸山系形成的探讨。《中国科学》, 第二期, 190—201 页。

铈等方法综合对比,则可以确定该群至少经历了两期主要变质作用,一次在前寒武纪末期 640—660 百万年前,另一次在 10—34 百万年前,即喜马拉雅运动时期¹⁾。因而用同位素方法,不仅可以定量地定出珠穆朗玛群的主要变质时期,而且也确定了它以后遭到的迭加地质作用-退变质作用的时期。

除了地质计时外,铅同位素对探讨地质体成因也提供了重要依据。如我国西南地区不少产于不同地质时代碳酸盐地层的铅锌矿床方铅矿中放射成因铅普遍偏高,说明了成矿物质的复杂来源,这对解决矿床成因提供了新的线索²⁾。

目前铅同位素研究已受到人们极大的重视,据统计已发表了数以千计的文章,但有关这方面的书籍却很少。多伊的《铅同位素地质》³⁾是继罗素和法夸尔的《地质学中的铅同位素》以后一本综合性、评述性的书。它蒐集了大量世界各地的较新资料,对地质学、地球化学、同位素地质学等领域中从事教学、科研、生产的同志都有一定参考价值。

本书分成三部分。第一部分介绍铀-钍-铅计时方法在地质上的应用,分别评述了以锆英石、榍石、磷酸盐、烧绿石、绿帘石族、独居石、铀矿物、全岩等为测定对象的铀-钍-铅计时研究。第二部分介绍所谓普通铅,探讨了陨石、月球、玻璃陨石和各种地质体的年龄,并用铅同位素组成来探讨某些岩石矿床成因。第三部分是所有各种岩石铅同位素分析结果的附表。

本书文字较简炼,本着“洋为中用”的精神,可以批判地吸收其合理部分。它的不足之处是在利用铅、铷-锶、钾-氩等同

1) 中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室: 1973, 中国西藏南部珠穆朗玛峰地区变质岩系同位素地质年龄的测定。《中国科学》,第三期。

2) 张翼翼、邱纯一、毛存孝、洪阿实、霍卫国: 1964, 我国某些方铅矿中的铅同位素分析。《地质科学》,第二期, 182—187 页。

3) 原名《铅同位素》,译后改为《铅同位素地质》——译者。

位素方法综合探讨某些地质理论方面涉及过少；在地质计时方面评述较多，而在探讨地质体成因方面篇幅过少；另外，它忽略了铅同位素作为一种地球化学探矿方法的应用。

本书是中国科学院贵阳地球化学研究所 1973 年编写、翻译的一系列同位素地质书籍中的一本。其中有《同位素地质年龄测定》、《铀同位素地质学》、《 G^{14} 年龄测定方法及其应用》等，将先后由科学出版社出版。还有一本《铀 234 及其在地质学中的应用》，不久也将由原子能出版社出版。

由于译者水平有限，翻译中难免有错误之处，敬希读者批评指正。

前 言

自斯普瑞根出版社 (Springer-Verlag) 出版矿物学和岩石学的国际丛书以后, 有关同位素方面的专著相继问世。近年来有关铅同位素在理论和应用研究方面的进展取得了大量的成果, 由此迫切要求进行权威性的评论, 然而, 一般的科学杂志不能为此开辟论坛。本来, 教科书从深度考虑是不能选择专门的论题, 而且对于新的研究方法和成果通常也只是泛泛而论。高深的参考书籍除对该领域的专家外, 往往过于详尽。为了参阅某一专门性评论的章节而购买一本有若干无关章节的“论丛”或“……的进展”的书刊, 通常是不经济的。我们希望本专著将绕过这些问题以满足读者的要求。书中的评论和报导, 从其论题到进行编写的作者, 都是经过深思熟虑和精心挑选的, 这些作者不但较擅长写作, 而且也是他们所从事的科学领域内的专家, 这便是发表本专著的目的。一般说来, 专著将涉及最新研究方法和成就。编者希望这一专著在补充现有教科书的内容, 指导研究人员以及为高等院校研究班成员奠定基础方面将起到一些作用。

恩格尔哈特 (图宾根)

哈恩 (亚琛)

罗伊 (宾夕法尼亚州, 帕克大学)

温切斯特 (佛罗里达州, 塔拉哈希)

怀利 (伊利诺斯州, 芝加哥)

1970 年 7 月

序 言

铅同位素地质学是同位素地质学中的一个分支。同位素地质学是应用同位素的研究来阐明地球演化过程的地学分支,近年来提供了大量资料,然而刊入教科书者为数甚少。因此教学和研究工作者要了解这个学科的进展情况,就不得不花相当大的精力从极为分散的杂志中去搜寻。在1963年出版的“同位素地质学进展”一书的序言里,K. 兰卡玛曾断言:“同位素地质学已涉及到一个如此巨大和急速成长的领域”,以致“未来的研究评论将需要更多人的时间和努力”。基于这些原因,我已经计划了一套专著来评论与解释基本理论、测定方法、近年来所取得的成果及其在岩石学方面的应用和地学中的问题。本专著为第一卷,它详尽地评论了铅同位素在矿物和岩石中的变异,并附有解释和实际应用的说明。本专著篇幅不大,但作者 B. R. 多伊在里面蒐集了大量资料。

彼得·怀利(Peter J. Wyllie)

芝加哥大学,1970年7月

目 录

译者的话	(i)
前 言	(v)
序 言	(vi)
第一章 导 言	(1)
第二章 铀-钍-铅法测定年龄	(3)
一、锆英石 (ZrSiO_4)	(9)
二、榍 石 (CaTiSiO_6)	(17)
三、磷酸盐	(20)
四、烧绿石 [$\text{NaCa}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7\text{F}$]	(22)
五、绿帘石族 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{OHSi}_3\text{AlO}_{12}$)	(23)
六、独居石 (CePO_4)	(24)
七、铀矿物	(28)
八、其他矿物	(30)
九、全 岩	(31)
第三章 普通铅	(34)
一、概 述	(34)
二、陨石、月样及玻璃陨石	(38)
三、自然界中的同位素	(42)
四、岩石中 $\text{U}^{238}/\text{Pb}^{204}$ 及 $\text{Th}^{232}/\text{Pb}^{204}$ 的观测值	(50)
五、前寒武纪和古生代的全岩研究	(53)
六、新生代沉积物、全岩及盐酸可溶铅	(56)
七、新生代及中生代火成岩	(58)
八、古生代及前寒武纪火成岩	(68)

九、矿石的成因·····	(70)
十、天然水及大气中铅同位素组成·····	(79)
第四章 放射性铅同位素·····	(81)
附 录·····	(83)
附录 1 铀及钍的放射衰变图·····	(83)
附录 2 前寒武纪全岩及古生代花岗岩、片麻岩、 伟晶岩、大理岩及复式岩体 (见本书分析 技术部分)铅同位素比值·····	(86)
附录 3 显生代沉积物的铅同位素组成·····	(94)
附录 4 新生代及白垩纪火成岩的铅同位素组成·····	(100)
参考文献·····	(118)
中英人名对照·····	(140)

第一章 导 言

自阿斯顿用质谱仪首次测定铅同位素丰度以来^[1,2],论述铅同位素的文章已达千余篇^[3]。阿斯顿的首次测定导致他终于发现了 Pb^{207} 和卢瑟福^[4]发现了 U^{235} , 并估计后者的半衰期不会超过 2 的因子的范围, 地球年龄也在 2 的因子内。质谱计法测定的日益精确^[5-7], 促进了现代铅同位素的研究。因为 U^{238} 放射衰变成 Pb^{206} , U^{235} 衰变成 Pb^{207} , Th^{232} 衰变成 Pb^{208} (见附录 1 的衰变图), 所以铅同位素组成是可变的, 只是 Pb^{204} 这一个同位素没有长寿命的放射性母体, 因此引起铅同位素组成发生差异的过程不应该与物理-化学分馏作用所引起的轻元素之稳定同位素 (例如碳、氧和硫的同位素) 的差异相混淆。导致上述同位素分开的主要因素是由原子量的不同造成的质量分离和氧化状态的变化。例如, 硫有许多氧化态, 故具有复杂的地球化学特性, 自然界中 $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ 比值变动范围为 15%, $\text{Si}^{28}/\text{Si}^{30}$ 虽有大致相同质量范围, 但硅的地球化学性质很简单, 所以它的同位素比值变化还不到硫同位素的 1/10。

对于铅来说, $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$ 的最大平衡分馏作用是 0.05%^[8]。假设最大的单级不平衡分馏作用是分子蒸馏作用 (在真空中较轻的同位素比重重的同位素先挥发)。按这种机制, 蒸气中将能富集 $\leq \sqrt{208/204}$ 或为极大值的 1% 左右。同时应用多级不平衡物理-化学作用可以人工地使 U^{235} 大大地富集起来, 由此关于用物理-化学方法分离铅同位素的问题也就产生了一些混乱。但是, 应该指出, 迄今为止, 自然界中

所观察到的 U^{238}/U^{235} 的变化只是其比值的 0.07% (参考多伊、纽厄尔^[9], 1965 年关于铀同位素天然变化的一篇评论)。多伊等^[10]曾提供了在自然界物理-化学作用不能引起显著的铅同位素效应的一些实验和理论证据。他们并指出, 在铷、氯、锶的非放射成因同位素以及银(地球化学性质非常类似于铅)的研究中没有发现其同位素的变化有大于 0.1% 的。此外, 物理-化学作用引起的同位素变化在铅同位素之间呈正比关系, 即 Pb^{206}/Pb^{204} 的百分效应是所观测到的 Pb^{208}/Pb^{204} 的一半, 而 Pb^{207}/Pb^{204} 则是 Pb^{208}/Pb^{204} 的 3/4。如果这种变化能够在测定同位素丰度的仪器中发现, 但并不能说明自然界的铅同位素也具有这类系统性的变化。因此, 将引起同位素效应的物理-化学理论和有价值的实验数据加以综合考虑可以认为自然热扩散当量和吸附柱对于象铅这些较重元素的同位素比值没有明显的作用。

读者如果有兴趣进一步讨论这些问题, 可以参考罗素及法夸尔^[8]、哈密尔顿^[11]、屠格林诺夫及沃依特开维奇^[12]、达恩利^[13]等的评论文章; 卡坦札罗^[14]、哈特等^[15]及卡纳塞维奇^[16]等在“适用于地质学家的放射性计时”一书中的文章以及加斯特^[17]、札特曼^[18]及瓦森伯格^[19]的报导。

铅同位素数据将在本专著的三章里讨论: 第二章 铀-钍-铅法测定年龄; 第三章 普通铅; 以及第四章 放射性铅同位素。

第二章 铀-钍-铅法测定年龄

概述 在 U-Th-Pb 系统中可以获得三个独立的年龄值: Pb^{206}/U^{238} 、 Pb^{207}/U^{235} 或 Pb^{207}/Pb^{206} 及 Pb^{208}/Th^{232} 。因为 U^{238}/U^{235} 是一个物理常数,就允许数据进行内部处理,这种做法在任何其他计时系统中是不可能的,因此 U-Pb 法测定年龄的作用值得强调。这种内部处理的优越性是人们不必要假设测定对象的母-子体系是处于封闭体系,其理论体系表示在图 1 中。韦瑟里尔^[20, 21]证明,一个未遭受过铅丢失或铀加入的相(封闭体系),其 Pb^{207}/U^{235} 年龄等于 Pb^{206}/U^{238} 年龄,而且数据将落在所谓“一致曲线”(concordia)上。另外,当(与最近或遥远的过去比较)某一短暂时刻,如测定对象曾发

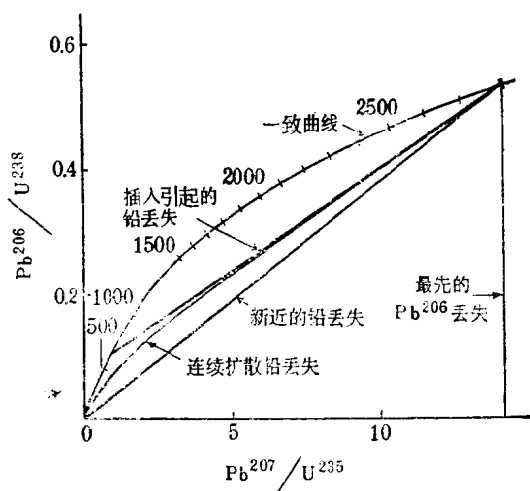


图 1 U-Pb 计时体系(据卡坦札罗与库尔普)^[22]

生过由插入事件*引起了丢失铅或加入铀,则数据将落在所谓“不一致线”(discordia)上。不一致线与一致曲线的下交点表示插入事件的时间,上交点表示该测定对象的年龄。尼古拉森^[23]提出在测定对象的全部历史过程中,铅向外扩散的速率是恒定的(连续扩散作用),蒂尔顿^[24]证明,连续扩散作用与大部分丢失铅或获得铀之间保持近似的直线关系。瓦森伯格^[25]认为影响扩散常数随时间而变化的可能因素是辐射损伤;韦瑟里尔^[26]讨论过许多关于 U-Pb 行为的其他方面的理论问题,例如伴随迭加插入式丢失的连续扩散作用和铀丢失及大量放射成因子体的获得等理论问题。U-Th-Pb 系列包括有气体氦在内的中间放射性子体(见附录 1)。假如在整个漫长历史时期内发生过氦的丢失,那末,必将影响年龄值的计算。首先反映在 Pb^{206} 的偏低,因为 U^{238} 链中氦的半衰期(3.8 天)比 U^{235} 链中的(3.9 秒)长得多。由于氦的半衰期较长,故使其能在较长时间逸出。

斯蒂弗等^[27,28]考虑了一个与“一致曲线”相似的计时图式,其中在计算年龄时不需要先扣除普通铅。这些图式可以计算初始 Pb^{207}/Pb^{206} 比值。类似于铯等时线图式(或称伯纳德浦来斯研究所图式)可以将 $Pb^{206}/Pb^{204} \sim U^{238}/Pb^{204}$ 及 $Pb^{207}/Pb^{204} \sim U^{235}/Pb^{204}$ 作图,它也可以测定 Pb^{206}/Pb^{204} 及 Pb^{207}/Pb^{204} 的初始值。这些图式最适用于放射成因组分不多的情况。米尔金娜及玛卡罗奇金^[29],曾经提供了这方面应用的一个很好的例子。

虽然已经取得了不少 Th-Pb 法年龄的数据,但因为没有与 Th^{232} 成对的放射性母体同位素,所以这种计时方法未能得到足够的重视。斯塔格及瓦森伯格^[30]曾从理论上论述过它

* 指地质体发展过程中任一时刻插入了另一地质作用(如变质作用、交代作用……)——译者。

的行为。

U-Th-Pb 年龄值大多数是由晶质铀矿、沥青铀矿及其他铀矿物得到的。在某些情况下,晶质铀矿得出最一致的年龄值,但是在大多数岩石类型中,它不是常见的副矿物。在这里

表 1 计算年龄用的公式和参数

1. 基本公式:

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

N = 放射性原子数

t = 时间

λ = 正比常数 (衰变常数)

2. 计算公式 (原子比):

(1) Pb²⁰⁶/U²³⁸ 法年龄

$$(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} - (\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204})_{\text{初始}} = (\text{U}^{238}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} \cdot (e^{\lambda_8 T} - 1)$$

(2) Pb²⁰⁷/U²³⁵ 法年龄

$$(\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} - (\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204})_{\text{初始}} = (\text{U}^{235}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} \cdot (e^{\lambda_5 T} - 1)$$

(3) Pb²⁰⁸/Th²³² 法年龄

$$(\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} - (\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204})_{\text{初始}} = (\text{Th}^{232}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} \cdot (e^{\lambda_2 T} - 1)$$

(4) Pb-Pb 法年龄或等时年龄

$$\frac{(\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} - (\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204})_{\text{初始}}}{(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204})_{\text{观测}} - (\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204})_{\text{初始}}} = \left(\frac{\text{U}^{235}}{\text{U}^{238}} \right)_{\text{观测}} \cdot \frac{(e^{\lambda_5 T} - 1)}{(e^{\lambda_8 T} - 1)}$$

$$\text{其中} \left(\frac{\text{U}^{235}}{\text{U}^{238}} \right)_{\text{观测}} = \frac{1}{137.8} \quad (\text{英厄姆}^{[33]})$$

(5) 缩写符号说明

T = 地质年龄

$\lambda_8 = \text{U}^{238}$ 衰变常数 = $1.54 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$ (科瓦里克及亚当斯)^[34]

$\lambda_5 = \text{U}^{235}$ 衰变常数 = $9.71 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$ (弗莱明等)^[35]

$\lambda_2 = \text{Th}^{232}$ 衰变常数 = $4.99 \times 10^{-11} \text{年}^{-1}$ (科瓦里克及亚当斯)^[36],
皮却托及威尔根^[37]

初始比值即当该测定对象形成时所含的比值。

3. 同位素质量 (班诺特等)^[38]

Pb²⁰⁴ = 204.038

U²³⁵ = 235.119

Pb²⁰⁶ = 206.040

U²³⁸ = 238.126

Pb²⁰⁷ = 207.042

Th²³² = 232.111

Pb²⁰⁸ = 208.043

表 2 铅同位素研究中若干较好的分析方法

方 法	最小用量	应 用 及 注 解	参考文献
溶 解 处 理			
硼砂熔融	10.0 ppm	一般, 特别是对锆英石和富锆英石的岩石	[39]
KHF 熔融			[22]
HF-HClO ₄	2.0 ppm	一般, 对不难溶的物质 (长石、独居石)	[39]
HF-COOH ₂			[40]
在惰性气体中挥发	0.5 ppm	对同位素均一化的物质 (仅适于铅同位素组成)	[41]
			[42]
			[43]
真空熔融挥发	0.1 ppm	一般, 不要求粉碎样品 (仅用于铅同位素)	[44]
6 N HCl 7 N HNO ₃	0.1 ppm	一般, 适于可溶于酸的矿物和岩石 (碳酸盐、磷酸盐类及黄铁矿)	多数教科 书
铅 的 纯 化			
两次双硫脲溶液萃取	1 μg	在没有 Bi ²⁰⁹ 、Tl ²⁰³ 及 Tl ²⁰⁵ 时 (锆英石、长石)	[39]
二氯化物阴离子树脂柱	5 μg	适于含铋和银少的物质 (锆英石、长石)	[45]
溴化物阴离子树脂柱	5 μg	适于富铋物质 (陨石、玄武岩)	[46, 47]
氯化物阴离子树脂柱加双硫脲溶液萃取	5 μg	适于含铋量低的或中等的岩石, 从 Bi ²⁰⁹ 、Tl ²⁰³ 、Tl ²⁰⁵ 和 Ag 中分离 Pb 最有效	[10]
铋的共沉淀加双硫脲溶液萃取	5 μg	在没有 Bi ²⁰⁹ 、Tl ²⁰³ 及 Tl ²⁰⁵ 时 (玄武岩、长石、锆英石)	[48]
在铂电极上电沉淀	500 μg	一般, 一种很有前途的最新技术	[49]
在含盐酸羟胺的 1N HCl 介质中电沉积在细丝上	无特别要求	一般, 一种很有前途的最新技术	[50]