

许荣华 张宗清 宋鹤彬 编著

稀土地球化学和同位素地质新方法

地 质 出 版 社

稀土地球化学和同位素 地质新方法

许荣华 张宗清 宋鹤彬 编著

地质出版社

稀土地球化学和同位素地质新方法

许荣华 张宗清 宋鹤彬 编著

•
责任编辑：毕庶礼

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

•
开本：850×1168 $1/32$ 印张：58/16 字数：133,000
1985年12月北京第一版·1985年12月北京第一次印刷
印数：1—2,000册 定价：1.50 元
统一书号：13038·新167

前 言

本书概括阐述稀土元素地球化学和同位素地质方法等方面的内容，由三篇文章组成。这些文章是作者根据中国-法国喜马拉雅地质构造合作项目赴法工作和进修的总结。

近十年来，由于地质研究的深入和分析技术的进步，越来越多的新方法引入地质学研究领域。这几篇文章概略地介绍了这些新领域的几个侧面。《同位素年代学实验方法及拉萨地块年代学研究》详细介绍了法国巴黎第六大学地球物理研究所采用的铀-铅、铷-锶年龄测定流程，并应用铀-铅、铷-锶年代学方法对拉萨地块花岗岩类岩石的时代和成因，以及高喜马拉雅等地区的变质岩的变质作用时代进行了研究；《稀土地球化学和钐-钕年代学的基本原理和应用》比较系统地评论了稀土地球化学和钐-钕年代学的原理和应用，其中包括：稀土元素的地球化学性质、丰度，不同岩石类型球粒陨石标准化丰度模式，稀土定量模拟计算和应用，钐-钕年龄测定和钕同位素地球化学。文内还介绍了稀土元素同位素稀释分析方法和钐-钕年龄测定的实验技术。《惰性气体同位素分析方法及应用》介绍了法国巴黎第六大学地球物理研究所的惰性气体同位素分析技术，并根据大洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩样品和碳酸岩、花岗岩样品中的氦和氩同位素组成和比值探讨了来自地球不同地区、不同类型岩石样品的物质来源，以及地球和大气圈的形成时代。

我国幅员广阔，矿产丰富，地质情况复杂，为了很好地了解我国地质矿产规律为四化建设服务，引入和发展先进科学技术是必要的。稀土地球化学，钐-钕年代学、惰性气体同位素在我国都刚刚开展工作，相应的实验室还在筹建；铀-铅和铷-锶年龄测定，虽然我国早已建立了实验室，并为地质工作提供了大量数

据，但是实验水平和数据的应用水平有待进一步提高。为了促进这方面工作的开展，我们汇编了本书，以进一步扩大交流研究工作经验。

由于时间短促，水平有限，不当之处欢迎批评指正。

李光岑

目 录

同位素年代学实验方法及拉萨地块

年代学研究(许荣华).....	1
一、一般原理	2
(一)同位素地质年代学方法的几个重要条件	2
(二)铀-钍-铅同位素地质年代学使用最多的矿物	4
(三)不一致年龄	4
(四)铷-锶等时线及初始锶.....	9
二、实验方法技术	10
(一)铀-铅实验方法	10
(二)铷-锶实验方法.....	24
三、结果与讨论	31
(一)大竹卡花岗岩	31
(二)曲水花岗闪长岩	35
(三)拉萨花岗岩	42
(四)羊八井花岗岩	45
(五)安多南似斑状花岗闪长岩	49
(六)安多南片岩	49
(七)羊八井念青唐古拉山片麻岩	54
(八)聂拉木群的主变质时代	57
四、结论.....	62
参考文献.....	62
稀土地球化学和钐-钕年代学的基本原理	
和应用(张宗清)	65
一、稀土地球化学原理.....	65
(一)稀土元素的性质	66
(二)稀土元素的丰度	67

(三) 陨石、月球岩石和地球岩石的稀土模式	69
(四) 定量模拟计算	75
(五) 蚀变和变质作用中稀土元素的活动性	92
二、钐-钕年代学	93
三、钕同位素地球化学	104
四、实验技术	108
五、结语	119
参考文献	120
惰性气体同位素分析方法及应用(宋鹤彬)	125
一、大气中惰性气体稳定同位素种类、丰度和比值	126
二、样品选择和处理	129
三、大气标准测量及空白测量	130
(一) 大气标准测量	130
(二) 质量歧视计算	131
(三) 空白测量	133
四、熔样、气体提取、纯化和分离	134
(一) 熔样	134
(二) 纯化和分离	134
五、质谱测量	138
(一) 质谱计的性能	138
(二) 各种惰性气体同位素测量	138
六、数据处理及结果解释	142
(一) 样品分析结果解释	142
(二) 氦同位素变化因素	147
(三) 放气动力学和大气圈的相对年龄	151
(四) 地球形成的年龄	155
(五) 岩石、矿物同位素年龄测定	156
参考文献	158

同位素年代学实验方法及拉萨 地块年代学研究

许 荣 华

(中国科学院地质研究所)

西藏地区的岩浆岩和变质岩分布很广, 约占全区面积的三分之一。解放以来, 地质矿产部、西藏地矿局、中国科学院等部门, 在西藏高原做了大量的地质工作, 积累了丰富的资料。在同位素地质年代学方面, 自从1965年李璞等发表第一批西藏南部岩浆岩及混合岩的K-Ar法数据以来〔1〕, 中国科学院地质所同位素地质实验室〔2〕、中国科学院地化所〔3, 4, 5, 6〕、地矿部成都地质矿产研究所〔7〕等单位相继发表了大量同位素地质年代数据, 据不完全统计有近200个, 这些资料为研究西藏高原的岩浆活动和变质作用提供了依据, 并用同位素地质年代学方法首次在西藏发现了早古生代的花岗岩康马岩体〔6〕, 确定了喜马拉雅运动的大致时间范围。但是, 所发表的数据中大部分是K-Ar法数据, 而且有些数据可对比性差, 有时甚至同一岩体, 使用同样的方法, 各实验室发表的结果差别却比较大, 高质量的U-Pb和 Rb-Sr法结果则较少。因此对于整个西藏高原的岩浆作用和变质作用的年代还有不少模糊的地方。另一个不足之处是停留于单纯的年代研究, 结合同位素地球化学方面的研究少。

这项研究工作的目的是应用铀铅和铷锶地质年代学方法, 借助法国巴黎地球物理研究所地球化学实验室先进的技术条件, 研究拉萨地块花岗岩类岩石的年代、成因, 以及高喜马拉雅等地区深变质岩的变质作用时代。

该工作中法合作研究喜马拉雅地质项目的课题之一, 也是本人过去工作的继续, 多年来笔者一直是在已故所长侯德封导

师，特别是刘东生导师的指导和关怀下进行工作的，在此致以最衷心的感谢。在工作中张文佑所长、孙枢副所长和姜传武老师、易善峰同志经常给予关怀和指导，中法地质队为野外工作提供了良好的物质和生活条件，对于常承法副教授、李光岑、刘国惠、金成伟、丁孝石、孙继东等同志和F. Debon先生，J. Andrieux教授，M. Brunel先生的帮助和协作表示衷心的感谢。

本文的室内工作绝大部分是在C. J. Allegre教授的实验室内完成的，对于Allegre教授在工作中的指导、生活上的关怀和提供的优良技术条件，Urs Schärer博士，D. Rousseau夫人热情的具体指导和帮助，以及其他法国朋友G. Manhes、C. J. Birck、M. Poiure, O. Breuard, M. Girard, L. P. Ricard等的帮助致以深切的谢意。

一、一般原理

(一) 同位素地质年代学方法的几个重要条件

众所周知，同位素地质年代学的基础是放射性衰变定律，根据该定律

$$N_0 = Ne^{\lambda t} \quad (1)$$

其中： N_0 ——时间为零时，放射性同位素的原子数；

N ——经过时间 t 后，留下来的放射性同位素的原子数；

λ ——衰变常数。

所以， $N_0 - N$ 为放射性同位素经过时间 t 后，衰变成子体的原子数，由(1)式可得：

$$N_0 - N = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

这就是同位素地质年代学的基本公式。从(2)式可知，任何准确的同位素地质年代学方法，都必须满足下面三个基本条件：

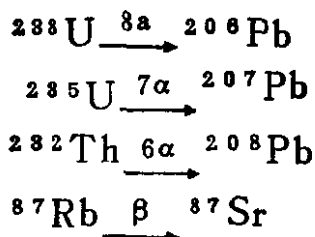
(1) 放射性衰变常数 λ 必须是常数。这一点已经由物理学的方法得到证实；

(2) 用于同位素地质年代学的矿物或岩石形成之后, 其中的母子体同位素必须既没有丢失, 也没有得到;

(3) 矿物或岩石形成时, 或者没有子体同位素的混入, 或者准确知道其形成时初始子体的同位素比值, 以便进行校正。

后二点往往不大容易达到, 也是同位素地质年代学家们感兴趣的问题。

同位素地质年代学常用的几种方法有K-Ar法、U-Pb法、Rb-Sr法和Sm-Nd法。本工作主要应用U-Pb和Rb-Sr两种方法得到的结果, 研究拉萨地区花岗岩类的时代、成因和变质作用的年代。为了便于讨论, 下面将有关问题作一简单的介绍, 这二种方法的基本衰变方式是:



由(2)式可得:

$${}^{206}\text{Pb} = {}^{238}\text{U}(e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (3)$$

$${}^{207}\text{Pb} = {}^{235}\text{U}(e^{\lambda_2 t} - 1) \quad (4)$$

$${}^{208}\text{Pb} = {}^{232}\text{Th}(e^{\lambda_3 t} - 1) \quad (5)$$

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Rb}(e^{\lambda_4 t} - 1) \quad (6)$$

$${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = \frac{1}{137.8} \cdot \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{e^{\lambda_1 t} - 1} \quad (7)$$

其中 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ 分别为 ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{235}\text{U}$ 、 ${}^{232}\text{Th}$ 、 ${}^{87}\text{Rb}$ 的衰变常数。

${}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}$ 、 ${}^{87}\text{Sr}$ 分别为由 ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{235}\text{U}$ 、 ${}^{232}\text{Th}$ 、 ${}^{87}\text{Rb}$ 衰变生成的最终子体的量。

以上这五个式子就是U-Pb法和Rb-Sr法计算年龄的实际公式。若在测定误差范围内, 凡是由(3)(4)(7)式得到相同的年龄, 则称该矿物呈铀铅封闭体系, 称这种年龄为一致年龄。在一致曲线图解上, 实验点落在一致曲线上, 这个年龄也就是矿

物结晶的真正年龄。若(3)(4)(7)式得到的年龄有差别,则称为不一致年龄,在一致曲线图解上,实验点不是落在一致曲线上(图1),对于这样的U-Pb体系,仅从这三个公式不能得到矿物结晶的真正年龄,通常称之为不一致年龄。

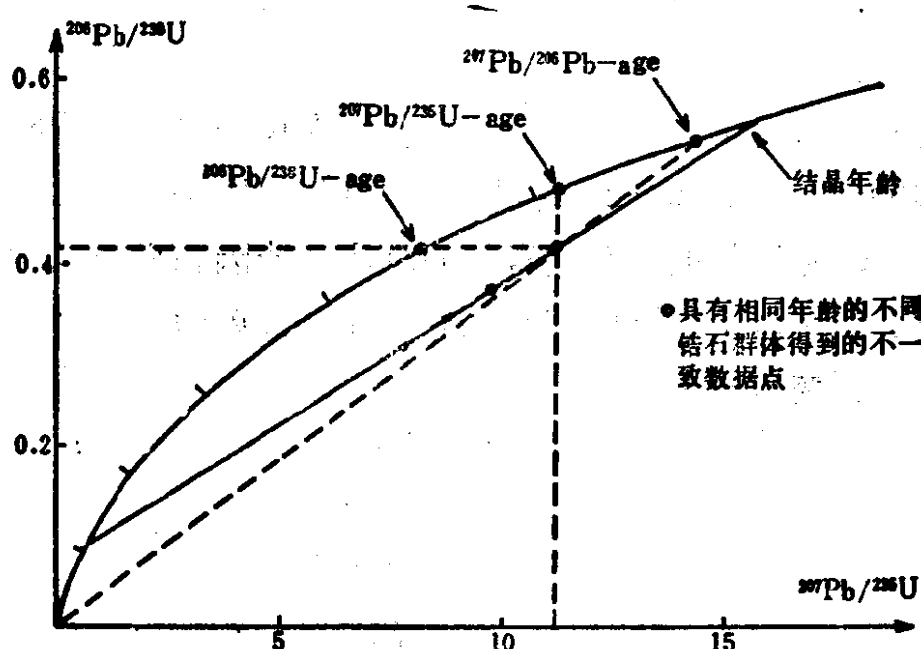


图1 具有相同年龄的不同锆石群体得到的不一致数据点

(二) 铀-钍-铅同位素地质年代学使用最多的矿物

铀-钍-铅法是最古老的同位素地质年代学方法之一,早期由于分析技术水平不高,多数使用U、Th含量比较高的矿物,如晶质铀矿、沥青铀矿、独居石等矿物。近来随着质谱同位素分析技术和U、Pb化学分离技术的进展,用于U-Th-Pb地质年代学最多的矿物是锆英石、独居石、榍石等矿物。这些矿物的特点是稳定,不大容易受到变质作用的影响,并且从基性岩到酸性岩、长英质的正副片麻岩都含有这些矿物,大大扩大了铀-钍-铅法的应用范围。这些矿物的一般特征见表1。

(三) 不一致年龄

在铀-钍-铅地质年代学中,常常遇到不一致年龄,经验指出:如果分析一组含铀矿物,多数情况下是一组锆英石,在一致曲线图解上,常常发现实验点呈线性排列。1963年Silvez和Deu

表 1 铀-钍-铅地质年代学最常用的矿物

矿 物	锆 英 石	独 居 石	榍 石
分 子 式	$ZrSiO_4$	$CePO_4$	$CaTiSiO_5$
产 状	辉长岩→花岗岩	花岗岩类和高级变质沉积岩	辉长岩→花岗岩
U 含 量 (ppm)	10—4000	2000—10000	20—200
Th 含 量 (ppm)	3—1000	10000—100000	70—600

tech〔8〕首次发现在一个同源锆英石群体中，颗粒越细磁性越大的锆英石，其表面年龄也越年轻，而且这种锆英石中的U含量也相对的高。这是一种比较常见的不一致年龄的分布方式(图2)。

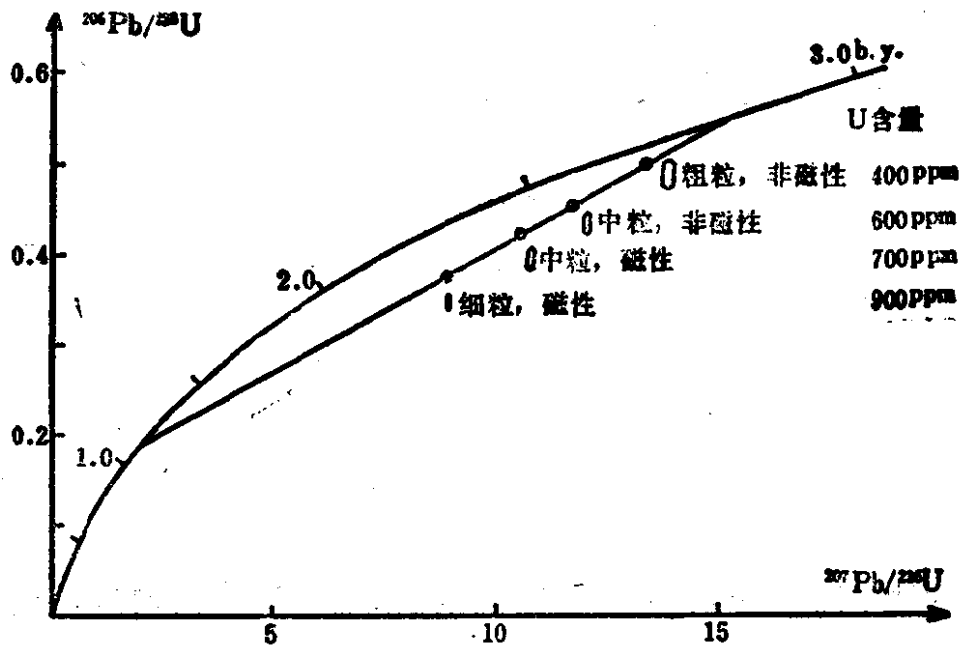


图 2

为了解释这种实验点的分布方式，目前已经有许多同位素地质年代学家提出了各种各样的模式。主要有：

Nicolayoen (1957)〔9〕、Tilton (1960)〔10〕、Wasserburg (1963)〔11〕提出的扩散模式，如果在前寒武纪地区没有任何独立

的证据可以证明不一致线与一致曲线的下交点标志一个地质事件，这种模式常常被采用。

Wetherill (1963) [12]、Allegre等 (1974) [13]提出的复杂模式，这些模式应用于多于一次阶段式Pb丢失或者阶段式Pb丢失附加上扩散Pb丢失的复杂历史。这样一种U-Pb体系行为也可能导致实验点在一致曲线图有规则地或呈线性排列（图3）。

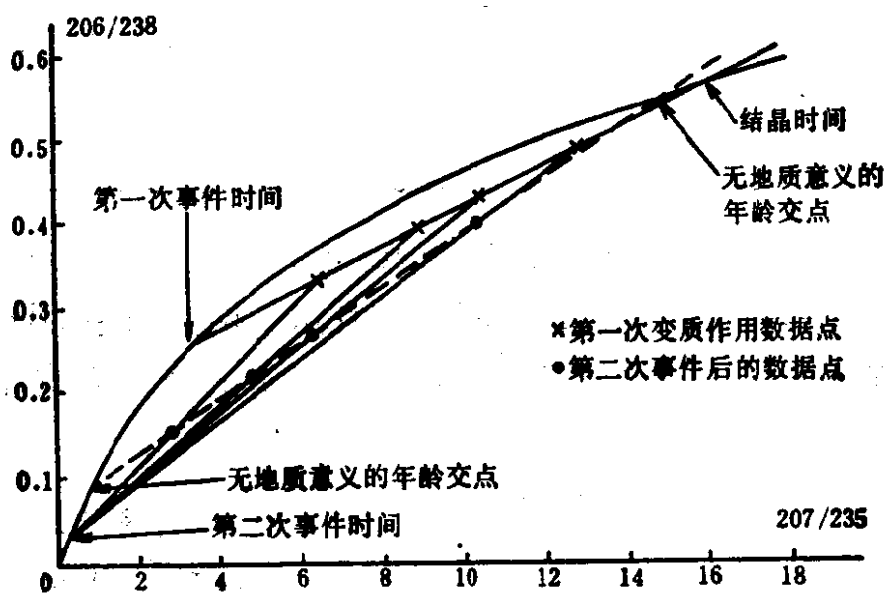


图3 复杂模式谐和图

这样的不一致线（图3中的虚线）与一致曲线的上交点，只能给出矿物最初结晶时间的最小值，相反下交点给出的时间比最后一次地质事件的年龄要大，又比第一次事件的年龄要年轻得多。在多次变质作用的岩石中可遇到这种数据分布方式，如阿尔卑斯地区。

Wetherill (1956) [14, 15]提出的阶段式Pb丢失模式，这种模式在实际工作中应用比较普遍。

设矿物在 t_1 时形成， t_2 时所有的矿物，通常是一组锆英石，遭受到变质作用，丢失了部分U、Pb，丢失了当时量的 μ_1 、 μ_2 百分数，现在矿物中的U、Pb为 U_2 、 Pb_2 ，所以：

现在矿物中 ^{238}U 、 ^{206}Pb 的含量为 $^{238}\text{U}_2$ 、 $^{206}\text{Pb}_2$ ，

在 t_2 时 ^{238}U 的量为 $^{238}\text{U}_2 e^{\lambda_1 t_2}$ ，

则在 t_2 时U未丢失前的量为 $(1 + \mu_1)e^{\lambda_1 t_2} {}^{238}\text{U}_2$,

从 t_1 到 t_2 衰变生成的Pb为 $(1 + \mu_1)e^{\lambda_1 t_2} {}^{238}\text{U}_2$

$$(e^{\lambda_1 (t_1 - t_2)} - 1) = (1 + \mu_1) {}^{238}\text{U}_2 (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}),$$

$$\text{所以 } {}^{206}\text{Pb}_2 = {}^{238}\text{U}_2 (e^{\lambda_1 t_2} - 1) + (1 - \mu_2) (1 + \mu_1) {}^{238}\text{U}_2 (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2})$$

$${}^{206}\text{Pb}_2 / {}^{238}\text{U}_2 = (e^{\lambda_1 t_2} - 1) + (1 + \mu_1) (1 - \mu_2) (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}) \quad (8)$$

$${}^{207}\text{Pb}_2 / {}^{235}\text{U}_2 = (e^{\lambda_2 t_2} - 1) + (1 + \mu_1) (1 - \mu_2) (e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}) \quad (9)$$

从(8)(9)式消去 $(1 - \mu_2)(1 + \mu_1)$ 可得到:

$$\begin{aligned} {}^{206}\text{Pb}_2 / {}^{238}\text{U}_2 &= \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}} \cdot {}^{207}\text{Pb}_2 / {}^{235}\text{U}_2 \\ &\quad + (e^{\lambda_1 t_2} - 1) \\ &\quad - \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}} (e^{\lambda_2 t_2} - 1) \end{aligned} \quad (10)$$

因为 $\lambda_1, \lambda_2, t_1, t_2$ 均为常数, 显然(10)式是一个线性方程, 在一致曲线图上, 实验点落在一直线上。从(8)(9)式可知: 若在 t_2 时丢失了全部的U、Pb, 即 $\mu_1 = \mu_2 = 1$, 则 ${}^{206}\text{Pb}_2 = {}^{238}\text{U}_2 (e^{\lambda_1 t_2} - 1)$, ${}^{207}\text{Pb}_2 / {}^{235}\text{U}_2 = (e^{\lambda_2 t_2} - 1)$, 相当于不一致线与一致曲线的下交点, 表示丢失的时间 t_2 。若 t_1 之后, 没有丢失U、Pb, 即 $\mu_1 = \mu_2 = 0$, 则 ${}^{206}\text{Pb}_2 / {}^{238}\text{U}_2 = e^{\lambda_1 t_1} - 1$, ${}^{207}\text{Pb}_2 / {}^{235}\text{U}_2 = e^{\lambda_2 t_1} - 1$, 相当于不一致线与一致曲线的上交点, 表示矿物结晶的时间。

显然, 若在 t_2 时, 矿物中U、Pb体系只有U的丢失, 或者只有Pb的丢失, 都可得到同样的结果。

同时从(10)式也可以看到, 原岩若是沉积岩, 其中的锆石可能具有不同来源, 即具有不同的 t_1 , 在这种情况下, (10)式中 ${}^{207}\text{Pb}_2 / {}^{235}\text{U}_2$ 的系数就不是常数, 实验点也就不呈线性排列, 一般实验点形成如图4的扇形分布。

还有Gebauer等(1979)提出的混合模式^[16], 这种模式认为

古老岩石中的锆英石，与该岩石在变质作用过程中形成的锆石相互混合起来，有时候在光学性质上可以区分出二种类型的锆石，来自这种岩石中的一组锆石，其实验点在一致曲线图解上也可能

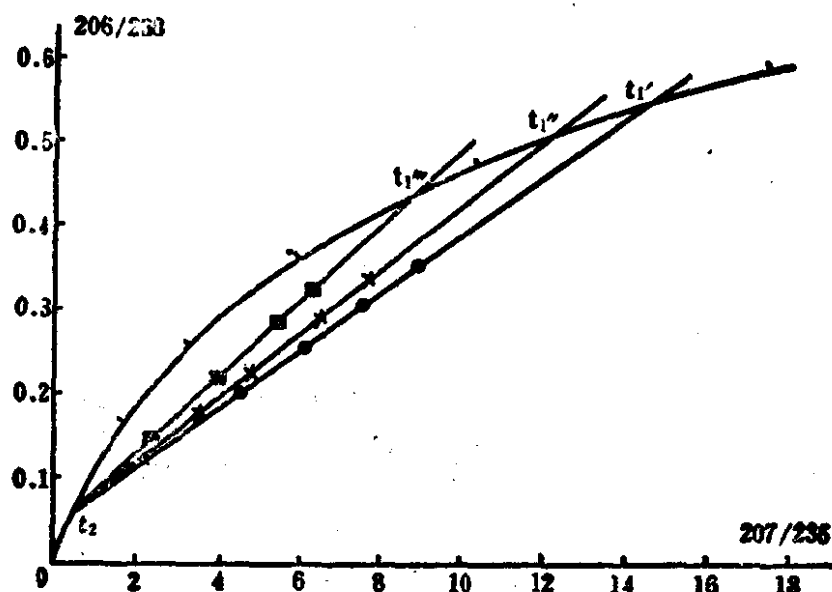


图 4 混合模式谱和图

呈线性排列；另一种情况，如果火成岩是由围岩同化作用或者古老地壳部分深熔作用形成的，这种岩石中的锆英石常常残留有古老的锆英石，称之为继承锆英石，它与熔浆中新形成的锆英石混合在一起，这样一组锆英石的实验点在一致曲线图解上也可能呈线性排列。在这二种情况下，实验点呈线性排列的条件与阶段式Pb丢失模式是一样的，即要求 t_1 相同，也就是说原岩中锆英石是属于同一起来源的，数学上的表达式与阶段式Pb丢失模式完全一样。如果原岩中的锆英石不是同一起来源的，即具有不同的 t_1 ，在一致曲线图解上，实验点就不形成线性排列，而呈以 t_2 为中心的扇形分布，上交点有可能代表不同的 t_1 ，扇形弧度的大小，取决于 t_1 的差别的大小（图4）。显然，在呈线性排列的情况下，上交点代表第一种锆石的年龄，下交点代表第二种锆石的年龄。

除上述模式外，还有缓慢冷却模式（Low-Temperature Annealing model）（Gebauer和Grünenfelder, 1976），膨胀模式（Dilatancy model）（Goldich和mudrey, 1972）〔16〕。但实

际应用不太多，在此不再一一赘述。

(四) 铷-锶等时线及初始锶

由于钾和铷的地球化学行为相似，铷常常作为微量元素分散在含钾矿物中，它自己并不形成独立的矿物。锶的地球化学行为又与Ca相似，在岩石中锶常常作为微量元素置换含Ca矿物中 Ca^{2+} 离子或者被钾长石捕获， Sr^{2+} 离子取代 K^{+} 离子的位置。因此矿物结晶时，通常会同时混进铷和锶两种离子。也就是说，矿物或者岩石中常常含有二部分锶：矿物形成时混入的锶和岩石形成后由 ^{87}Rb 衰变生成的 ^{87}Sr ，前者称为初始锶，常用下标 i 表示。因此实际计算年龄的公式为：

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}(e^{\lambda t} - 1) \quad (11)$$

直到1959年前，都是测定 ^{86}Sr 、 ^{87}Rb ， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 等的值，假定 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.712$ ，来求得矿物的年龄。但是对于年轻的矿物来说，由于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的增量不大，准确知道 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 就显得极其重要。从(11)式可见，若在整个岩石或所有矿物中 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 保持一致，它们同时形成，且保持Rb-Sr封闭体系，那么在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 图解上，实验点落在一条直线上，该直线称为全岩等时线或者矿物等时线，岩石或者矿物的形成时间由 $t = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + \text{斜率})$ 得到， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 轴上的截矩就是 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 。

鉴于初始锶的值特别反映锶先前体系的Rb/Sr比值，它是研究岩石成因的重要工具之一；在比较低的温度下，相邻矿物之间可能发生部分锶的交换，而全岩中的Rb-Sr体系却比矿物中要稳定得多。因此现在普遍采用全岩等时线法测定岩石的年龄，同时求得岩石的初始锶的比值，探讨岩石的成因。

根据Vidal, Ph. (1972)的资料^[17](图5)，当岩浆在上地幔产生，并在地壳或地球表面固结而没有外来锶混染时，所形成的岩石，其初始锶比值落在海洋玄武岩区范围内；相反，若岩浆是大陆壳古老花岗岩或沉积岩局部熔融产生，则岩石的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 就比玄武岩区高得多。这就是研究花岗岩类岩石成因的基本出发点。

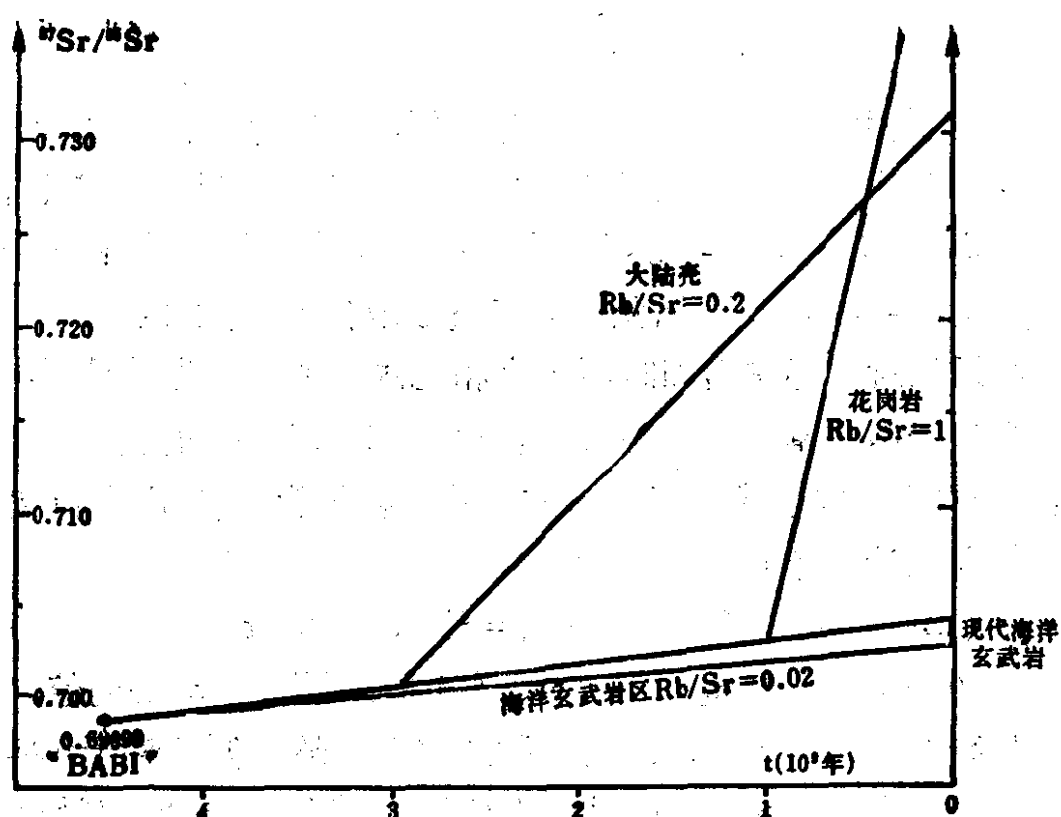


图 5 地幔、30亿年的陆壳及10亿年的花岗岩中铷同位素演化直线[17]

二、实验方法技术

(一) 铷-铅实验方法

1. 锆英石样品的准备

花岗岩类岩石及浅色片麻岩，一般都含有一定数量的锆英石等副矿物。由于每次分析只需要几十个颗粒，甚至更少的锆英石，因此在野外只要采集这类样品2公斤左右即可。

分离重矿物的步骤如下：

- (1) 用刷子和丙酮刷洗掉岩石表面的油污及编号等污染物；
- (2) 破碎成小块，用水及丙酮洗涤碎块，放在铝箔上风干；
- (3) 用老虎口和磨盘粉碎样品，用尼龙筛过筛，使全部样品通过400 μ m筛或者更细；
- (4) 用自来水漂洗样品，冲掉岩石粉末，然后用交换水和丙