

石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年方法及 Ar 同位素质谱分析*

桑海清** 王松山 胡世玲 裴 冀
(中国科学院地质研究所 北京 100029)

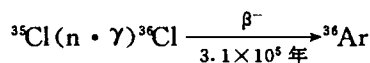
[摘要] 石英中 K 含量极低,而且一般含有包体成分(气相、液相或固相)的干扰,用常规 K—Ar 稀释法很难测定其同位素地质年龄。采用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 快中子活化定年法,通过石英中 $^{39}\text{K}(\text{n} \cdot \text{p})^{39}\text{Ar}$ 核反应,把微量 K 的化学分析转化为 ^{39}Ar 静态质谱法测定,从样品挑选、样品用量、照射时间、实验流程、质谱分析及数据处理诸环节严格把关,使 Cl 和过剩 Ar 的干扰降低到最小限度,就能得到比较可靠的年龄数据,进而获得含金石英脉的成矿时代。

关键词: 石英 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄 质谱分析

1 引言

为了解决含金石英脉的成矿时代,满足金矿课题的研究需要,近年来我们利用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 快中子活化定年法,开展了含金石英脉中石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 阶段加热静态质谱法年龄测定,获得了比较满意的结果。

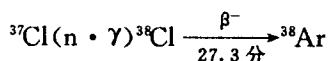
石英作为 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法的测定对象,其有利条件为:(1) 石英化学成分单一、较纯净、杂质少;(2) 石英的光学性质有利于镜下观察研究及挑选样品;(3) 石英的化学稳定性好;(4) 石英在时间和空间分布上比较广泛,它普遍存在于岩浆、沉积、变质岩及热液矿床之中^[1]。为了实现石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定,获得比较满意和可靠的年龄,必须设法克服石英的某些不利因素:(1) 石英的 K 含量极低,从千分之几到万分之几^[2,3],用常规 K—Ar 稀释法无法测定,但采用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 快中子活化法,依赖石英中 $^{39}\text{K}(\text{n} \cdot \text{p})^{39}\text{Ar}$ 核反应,把微量 K 的测定转化为 ^{39}Ar 的静态质谱法测定,因灵敏度高,可圆满解决。(2) 石英中一般都含有液相、气相或固相包体(含量与 K 相当, $\sim 10^{-4}$)^[2,3],存在过剩 Ar 及大量杂质气体的干扰,若按照常规样品分析、无校正过剩 Ar 的技术,就会给测定结果带来很大偏差,以至无法采用。(3) 石英、燧石等样品中一般含有可观的 Cl,经中子照射后有下述核反应:



1993 年 8 月 9 日收

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人



这里 n 代表慢中子。 ^{36}Cl 衰变成 ^{36}Ar 的半衰期为 3.1×10^5 年 (Weast, 1981), ^{38}Cl 衰变成 ^{38}Ar 的半衰期为 27.3 分 (Roddik, 1983)。可以看出, ^{36}Cl 半衰期长, 可视为稳定。 ^{36}Cl 和 ^{38}Cl 加入, 必然对年龄结果造成较大影响。八十年代以前, 国内外年代学工作者往往对 Cl 的干扰忽略不计, 这对 K 含量高的样品影响不大, 但对 K 含量极低的样品, 若不考虑 Cl 的干扰, 得到的年龄数据就会失真, 有时甚至远远大于地球年龄。同时在一至两年的分析时间内, ^{36}Cl 几乎是稳定不变的, 这种同量异位素的叠加, 使 ^{36}Ar 质谱峰成倍增加, 因而造成了大气 Ar 的过量扣除, 使年龄数据偏低或出现负值, 以致失去了应有的意义。

尤其重要的是, 对 Cl 诱发产物进行准确测定, 就有可能得到矿物中原始大气 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)_i 初始比值, 而该比值恰是探讨古代大气氩演化的重要参数^[14]。通过计算样品的 Cl 含量, 进而根据 $^{40}\text{Ar}-\text{Cl}$ 相关性, 校正过剩 ^{40}Ar 对定年的影响^[3], 以便得到较为真实可靠的地质年龄。近年来中国科学院地质所 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验室, 通过反复的实验与研究, 探索了一套比较成功的办法, 即通过石英样品的挑选、样品的照射、实验流程中加长气体净化时间及低温条件下的吸附、数据处理中的扣除来校正 Cl 和过剩 ^{40}Ar 的干扰, 取得了良好的效果。

2 实验流程与方法

2.1 石英样品的挑选及要求

为了减少包体成分及过剩 Ar 的干扰, 要尽可能挑选新鲜、纯净、透明、镜下晶体形态及棱角分明的石英作为年龄测定的对象^[3]。样品粒级 60 目, 纯度 99% 以上, 重量 2 克左右。镜下观察到石英晶体变形、晶面弯曲、呈乳白色或其它颜色者不要混入。实际上多数石英都有程度不同的蚀变现象, 在挑选石英矿物时, 应尽可能挑选未受蚀变或蚀变轻微的样品, 以期获得有意义的地质时代。

2.2 石英样品的快中子照射

首先应选择好合适的标准样 (见表 1) 用作中子通量监测。标准样的岩性、晶体形态及年龄值应与待测样品大体相当。根据特制反应罐尺寸, 把石英与标准样及优级纯的 K_2SO_4 、 CaF_2 、 KCl 分别装入等高度的小铝筒内, 样品用量为 0.5~1 克/个, 全部封装于一个石英玻璃瓶中, 再将该瓶装入反应罐送往反应堆进行快中子 ($E > 1\text{MeV}$) 照射。为降低慢中子 ($E < 1\text{MeV}$) 的干扰, 石英瓶用锡片包裹^[5]; 反应罐用水冷却 (出口水温低于 42°C), 以防可能发生的 Ar 的热扩散丢失; 照射期间, 反应罐以 2 转/分的速率旋转, 以防横向中子通量的变化。由于石英为贫 K 矿物, 中子照射时必须保证 ^{39}Ar 的产额有足够量, 且使 K 、 Ca 、 Cl 诱发同位素的干扰降到最低程度, 这就要求 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值控制在 3~300 这一最佳范围之内^[6,7], 以便减小测定误差, 即:

$$3 \leq ^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} = (e^{\lambda} - 1)/J \leq 300$$

$$(e^{\lambda} - 1)/300G \leq J \leq (e^{\lambda} - 1)/3G$$

对反应堆而言,照射参数 J 与积分中子通量 $\Phi(\Delta t)$ 成正比,即 $J=G\Phi(\Delta t)$ 。这里 G 为反应堆常数,它与中子能量、中子通量、快慢中子比等因素有关。 Φ 与照射时间 Δt 成正比,因而就有:

$$(e^{\lambda}-1)/300\leq G\Phi(\Delta t)\leq (e^{\lambda}-1)/3$$

$$(e^{\lambda}-1)/300G\leq \Phi(\Delta t)\leq (e^{\lambda}-1)/3G$$

对于我们长期使用的反应堆,根据其常数 G , Δt 一般控制在 60~80 小时之间,快中子积分通量 $\Phi(\Delta t)$ 在 $1\times 10^{-18}\sim 3\times 10^{18}/\text{cm}^2$ 范围内。

表 1 用作中子通量监测的国内外标准样

样品编号	样品名称	国外测定值 t(Ma)	本实验测定值 t(Ma)
ZGC	粗面岩,中国		53.0±0.4
GA1550	黑云母,澳大利亚	97.9±0.7	97.6±0.6
PL6	黑云母,美国	127.9±0.6	128.3±1.2
ZHB-25	黑云母,中国	132.7±0.1 ^a	132.9±0.9 ^a
ZBJ	角闪石,中国	132.8±1.2	132.8±2.2
B600	黑云母,法国	322	322.0±4.1
77600	角闪石,澳大利亚	414.5±3.7	414.7±4.2
Hb3gr	角闪石,国际	1072	1072.0±10.5
To4	白云母,中国	1800±15	1804.0±17
BSP-1	角闪石,国际	2060±8	{ 2054±2 ^a 2054±16 ^b
St. Severin	陨石,法国	4457±47 ^c	4460±40

a: ⁴⁰Ar/³⁹Ar 坪年龄; b: ⁴⁰Ar/³⁹Ar 等时年龄; c: Rb-Sr 年龄;
其余为⁴⁰Ar/³⁹Ar 全熔融年龄

2.3 石英中 Ar 的提取与纯化流程

照射后的样品具有较强的放射性,待其自然冷却到安全(<15 毫伦)条件时,从反应堆取回做⁴⁰Ar/³⁹Ar 阶段加热实验。取石英 0.5 克左右,置于 RGA-10 质谱计与析 Ar 仪联合系统中(见图 1)进行 Ar 的提取与纯化。采用钼坩埚装样,在 10⁻⁶Pa 静态真空中,用半导体化 10KW 高频感应加热熔样^[8]。每个石英样品分 8 到 10 个阶段加热(从 460℃到 1600℃)熔融,析出气体需除去吸附水、H₂、N₂、O₂、CO、CO₂、Cl 及 C、H 化合物。用 5 埃分子筛去水,Cu+CuO(550℃)通过氧化还原反应可除去 H₂、CO、CO₂、O₂ 及 C、H 化合物。海绵钛在 850℃下可与 N₂、H₂、O₂ 及所有活性气体发生反应,并可吸附一些杂质气体^[8]。由于石英析出气体量大,又含 Cl 的成分,所以氧化铜和海绵钛反应时间应比普通矿物长一些。同时在液氮(-196℃)与丙酮(或酒精)混合条件下(-80℃~-120℃),从熔样开始吸附(冷冻)³⁵Cl、³⁶Cl 及杂质气体直到反应结束。最后将净化好的惰性气体 Ar 在液氮条件下用碳管 C₃(见图 1)吸收 10 分钟,转移到质谱计中做静态 Ar 同位素分析。

当分析完一个阶段的 Ar 同位素后, 去掉液氮与丙酮混合液, 并对 $\text{CuO} + \text{Cu}$ (600°C) 和海绵钛 (900°C) 加热去气半小时左右, 让真空泵抽走其吸附的活性气体及杂质气体, 接着再进行下一阶段气体的纯化。

2.4 质谱分析及数据处理

2.4.1 质谱仪器条件

用英国 VSS 公司 RGA-10 气体质谱计做静态 Ar 同位素分析。该质谱计为半圆型全金属仪器, 半径 50 毫米, 永久磁铁场强 1840 高斯, 扫描电压可变范围 $20\text{V} \sim 1800\text{V}$, 对 ^{40}Ar 的加速电压 100V , 离子源灵敏度 $1.12 \times 10^{-4} \text{ A/torr}$ ($1.42 \times 10^{-14} \text{ mole/mV}$)^[7,8]。分辨本领 110, 放大器从 $10\text{mV} \sim 10\text{V}$ 七档可选, 对 Ar 同位素的测量误差为 0.5%。该仪器分析室小于 1000mL , 动态真空 $7 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 静态真空为 $8 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。全系统(图 1)静态热本底为: $^{40}\text{Ar} = 6.9 \times 10^{-13} \text{ mol}$, $^{36}\text{Ar} = 3 \times 10^{-16} \text{ mol}$, ^{40}Ar 上升率 $0.9 \times 10^{-15} \text{ mol/min}$ ^[7,8]。

2.4.2 质谱分析

当被净化的 Ar 转移到质谱进样系统时, 关闭质谱室隔离阀 (V_6), 缓慢旋开精密漏导阀 V_5 (见图 1), 让 Ar 气进入质谱分析室做静态 Ar 同位素分析。一般测量六到七组 Ar 同位素质谱峰, 除测量 ^{36}Ar 、 ^{37}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{39}Ar 、 ^{40}Ar 外, 还要对 $m/z = 35$ 和 41 分别进行监测(见图 2), 前者用于检验气体中是否有 Cl 的成分, 后者用于检验 Ar 气中是否有残留的 C、H 化合物。若 35 峰显示较大, 36 及 38 峰显示也就较大, 证明样品中含 Cl 成分较大, 必须予以注意。因为 ^{36}Cl 半衰期为 3.1×10^5 年, 在一至两年的

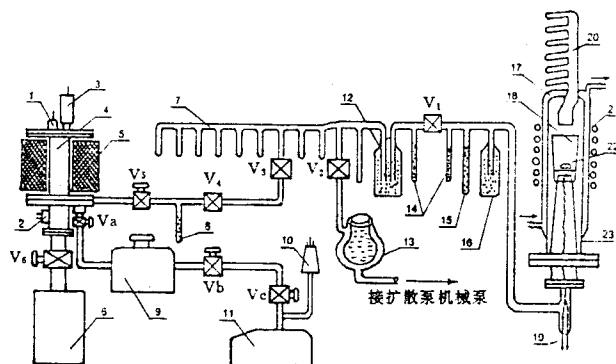


图 1 RGA-10 质谱计与析 Ar 仪联合装置示意图

1. 离子源供电 2. 冷规 3. 静电计 4. 质谱室 5. 永久磁铁 6. 钛离子泵 7. Ar 样焊接口 8. 碳管 C_3 9. 吸附泵 10. 热偶计 11. 旋转泵 12. 海绵钛 13. 冷阱 14. 碳管 C_1 、 C_2 15. 分子筛 16. 氧化铜 17. 冷却水套 18. 钼坩埚 19. 热偶计 20. 装样歧管 21. 高频感应线圈 22. 样品 23. 金属石英反应器

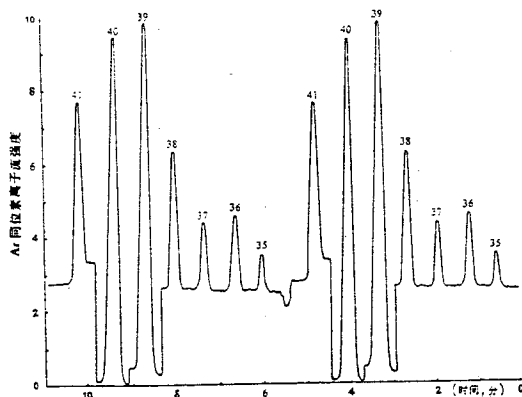


图 2 石英样品的 Ar 同位素质谱图

- | | |
|---|---|
| (35— $^{35}\text{Ar} \times 10\text{mV}$ | 36— $^{36}\text{Ar} \times 10\text{mV}$ |
| 37— $^{37}\text{Ar} \times 10\text{mV}$ | 38— $^{38}\text{Ar} \times 10\text{mV}$ |
| 39— $^{39}\text{Ar} \times 10\text{mV}$ | 40— $^{40}\text{Ar} \times 10\text{mV}$ |
| 41— $^{41}\text{Ar} \times 10\text{mV}$) | |

两年的实验周期内, ^{36}Cl 几乎仍是稳定的,它作为同量异位素与样品中 ^{36}Ar 相叠加,使质谱计测量到的 ^{36}Ar 质谱峰偏大,因而导致年龄偏低。由于 ^{38}Ar 是 ^{37}Cl 核反应的产物,实验表明, ^{40}Ar 析出与 ^{38}Ar 析出为正相关,即测出的 ^{40}Ar 质谱峰与 ^{38}Ar 质谱峰成正比。这就意味着石英在形成时同时捕了挥发份或液相包体的Cl和Ar^[2,3]。另外在大多数情况下,石英的质谱分析常有以下特点:400℃(略高于气液相包体的爆裂温度)到700℃的低温阶段测到的Ar同位素,主要含气液相包体成分;中温阶段测到的Ar同位素,一般含包体成分很少;高温阶段测到的Ar同位素,Ar量更大,含包体成分最多,主要是赋存于石英晶体中的固体包体所致^[12]。

由于样品中的K、Ca、Cl会产生下述主要的干扰核反应^[6,11]: $^{40}\text{K}(\text{n} \cdot \text{p})^{40}\text{Ar}$ 、 $^{40}\text{Ca}(\text{n} \cdot \alpha)^{37}\text{Ar}$ 、 $^{40}\text{Ca}(\text{n} \cdot \text{n}\alpha)^{36}\text{Ar}$ 、 $^{42}\text{Ca}(\text{n} \cdot \alpha)^{39}\text{Ar}$ 、 $^{37}\text{Cl}(\text{n} \cdot \gamma)^{38}\text{Ar}$ 、 $^{35}\text{Cl}(\text{n} \cdot \gamma)^{36}\text{Ar}$ 、 $^{37}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} ^{38}\text{Ar}$ 、 $^{35}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} ^{36}\text{Ar}$,加上系统本底,质谱计测量得Ar同位素组成为:

$$^{35}\text{Ar} = ^{35}\text{Cl}$$

$$^{36}\text{Ar} = (^{36}\text{Ar})_{\text{b}} + (^{36}\text{Ar})_{\text{a}} + (^{36}\text{Ar})_{\text{Ca}} + (^{36}\text{Ar})_{\text{Cl}}$$

$$^{37}\text{Ar} = (^{37}\text{Ar})_{\text{Cl}}$$

$$^{38}\text{Ar} = (^{38}\text{Ar})_{\text{b}} + (^{38}\text{Ar})_{\text{a}} + (^{38}\text{Ar})_{\text{Ca}} + (^{38}\text{Ar})_{\text{Cl}} + (^{38}\text{Ar})_{\text{K}}$$

$$^{39}\text{Ar} = (^{39}\text{Ar})_{\text{b}} + (^{39}\text{Ar})_{\text{K}} + (^{39}\text{Ar})_{\text{Ca}}$$

$$^{40}\text{Ar} = (^{40}\text{Ar})_{\text{b}} + (^{40}\text{Ar})_{\text{a}} + (^{40}\text{Ar})_{\text{K}} + ^{40}\text{Ar}^*$$

$$^{41}\text{Ar} = ^{40}\text{C} \cdot \text{H}(\text{碳氢化合物})$$

这里角标a、b分别表示大气及本底Ar同位素组分,K、Ca、Cl分别表示钾、钙、氯诱发产生的Ar同位素组分。所有这些因素,在做Ar同位素质谱分析时必须予以认真注意。

2.4.3 数据处理

首先用峰顶值减去前后基线的平均值来获得Ar同位素峰值数据^[3,9],然后对峰值数据进行记忆效应、分馏效应^[9]、本底、大气及K、Ca、Cl诱发同位素校正及 ^{37}Ar 的放射性衰变校正,最后由(1)和(2)式分别求出石英的 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 比值及年龄值。本实验室测定的大气Ar及K、Ca、Cl诱发同位素校正因子分别为: $C1 = (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{a}} = 295.5$; $C2 = (^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} = 2.64 \times 10^{-4}$; $C3 = (^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}} = 7.15 \times 10^{-3}$; $C4 = (^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} = 6.87 \times 10^{-4}$; $C5 = (^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}} = 0.01$; $C6 = (^{38}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} = 3.81 \times 10^{-5}$; $C7 = (^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{Cl}} =$ 时间的函数^[3,5],该比值随时间增加而不断增大; $C8 = (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{a}} = 0.1869$ 。

为准确校正Cl诱发同位素的干扰,将优级纯KCl在相同条件下与石英一起照射,尔后每隔一段时间测量 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{Cl}}$,从而得到该比值与时间的相关图,由该图可以查出任一时间的 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{Cl}}$ 比值。本实验室计划用10年时间来完成这一精密的 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{Cl}}$ 对时间的相关图。

对于普通样品(如角闪石、云母、长石等), $(^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})$ 比值的计算公式为^[6,7]:

$$(^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}) = F = \frac{A = C1B + C1C2D - C3 + C3C4D}{1 - C4D}$$

对于 K 含量极低的样品(即含 Cl 样品,如石英、燧石等),必须扣除掉 Cl 诱发同位素组分(因为 Cl 不可能完全被吸附),这样 F 值的计算公式变为:^[3]

$$F = \frac{A - C_1B + C_1C_2D - C_3 + C_3C_4D}{1 - C_4D} + \frac{C_1[(^{36}\text{Ar})_{\text{cl}}/(^{39}\text{Ar})_m]}{1 - C_4D}$$

这里第一项为非含 Cl 样品的 F 值,第二项为含 Cl 样品中 Cl 组分的校正量。第二项还可以详细地表示成 C :

$$C = \frac{[C_1C_7(E - C_5 + C_4C_5D - C_6D)]}{1 - C_4D}$$

$$F = \frac{A - C_1B + C_1C_2D - C_3C_4D}{1 - C_4D} + C \quad (1)$$

式中 $A = (^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m$; $B = (^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_m$; $D = (^{37}\text{Ar}/^{31}\text{Ar})_m$; $E = (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_m$ 。 m 表示质谱计测量值。将 F 值代入(2)式,便可求得石英的年龄值 t :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + JF) \quad (2)$$

$$J = (e^{\lambda t} - 1)/F_s$$

这里 λ 为 ^{40}K 衰变常数, $\lambda = 5.543 \times 10^{-10}$ /年; J 为照射参数,由标准样求出; t_s 和 F_s 分别为标准样的年龄值及 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 比值。 F 和 t 的相对标准偏差由下式给出^[3]:

$$\sigma_F = \{[A^2\sigma_A^2 + C_1^2B^2\sigma_B^2(C_4A - C_1C_4B + C_1C_2)^2D^2\sigma_D^2]/F^2\}^{1/2}$$

$$\sigma_t = \left\{ \frac{J^2 F^2 (\sigma_F^2 + \sigma_J^2)}{t^2 \lambda^2 (1 + JF)^2} \right\}^{1/2}$$

在石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术中,如果坪年龄是由三个加热阶段以上的数据点构成的话,参加坪年龄计算的数据点还可以进行等时线年龄的计算。无论何种年代学方法,对等时年龄的要求都是一致的,即矿物样品必须具备同源、同时和化学封闭条件。由于 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验是在一个样品(而不是一组样品)上完成的,所以它更易满足等时线要求^[5,6]。根据 York^[16]和 Tetley(1978)的文献报道,将 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄的计算方法及公式综合如下:

数据点满足的直线方程为: $Y = a + bx$, 那么每阶段数据点的 Y_i 、 X_i 及其误差 σ_{Y_i} 、 σ_{X_i} ; 可用下式计算(为描述方便,这里以(40)、(39)、(38)、(37)、(36)表示 Ar 同位素质量数):

$$Y_i = \frac{(40)}{(36)} = \frac{(40)m - C_3[(39)m - C_4(37)i]}{(36)m - C_2(37)i - (36)_{\text{cl}}}$$

$$X_i = \frac{(39)}{(36)} = \frac{(39)m - C_4(37)i}{(36)m - C_2(37)i - (36)_{\text{cl}}}$$

$$\sigma_{Y_i} = [\sigma_{(40)}^2 + \sigma_{(36)}^2]^{1/2}$$

$$\sigma_{X_i} = [\sigma_{(39)}^2 + \sigma_{(36)}^2]^{1/2}$$

其中 $(36)_{\text{cl}} = \left(\frac{36}{38}\right)_{\text{cl}} \cdot \{(38)m - C_5(39)m - C_4(37)i\} - C_6(37)i$, 同时上式中的(40)、(39)、(36)须作K、Ca、Cl诱发同位素校正。 i 为放射性衰变校正后 ^{37}Ar 的初始值, 上述公式与早期报道的不同。

斜率 b 的计算公式为:

$$b = \frac{\sum Z_i^2 V_i \left(\frac{U_i}{WY_i} + \frac{bV_i}{WX_i} - \frac{R_i V_i}{a_i} \right)}{\sum Z_i U_i \left(\frac{U_i}{WY_i} + \frac{bV_i}{WX_i} - \frac{bR_i U_i}{a_i} \right)}$$

$$\sigma_b = \left[\frac{S}{D(N-2)} \right]^{1/2}$$

式中: $WY_i = 1/\sigma_{Y_i}$, $WX_i = 1/\sigma_{X_i}$, $U_i = X_i - \bar{X}$, $V_i = Y_i - \bar{Y}$

$$\bar{X} = \sum Z_i X_i / \sum Z_i, \bar{Y} = \sum Z_i Y_i / \sum Z_i$$

$$Z_i = \frac{WX_i \cdot WY_i}{b^2 WY_i + WX_i - 2bR_i(WY_i \cdot WX_i)^{1/2}}$$

$$a_i = (WY_i \cdot WX_i)^{1/2}, S = \sum W_i (bU_i - V_i)^2$$

$$D = \sum W_i U_i^2, W_i = \frac{WX_i \cdot WY_i}{b^2 WY_i + WX_i}$$

$$R_i = \frac{[1 - \sigma_{(40)}/\sigma_{(36)}]_i + [1 - \sigma_{(39)}/\sigma_{(36)}]_i}{2}$$

这里 b 就是 F 值, 将它代入(2)式, 便可获得 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时年龄。截距 a 及其误差由下式给出:

$$a = \bar{Y} - b\bar{X}$$

$$\sigma_a = \sigma_b (\sum W_i X_i^2 / \sum W_i)^{1/2}$$

截距 a 就是 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_i$ 初始值。 a 是判断样品中是否含过剩 Ar 的重要指标,若 $a > 295.5 \pm 5$,表明 ^{40}Ar 过剩,若 $a < 295.5 \pm 5$,则 ^{36}Ar 过剩。同时 a 还是大气圈研究中古代大气 Ar 演化研究的重要参数^[14,15]。

3 石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱特征及其意义

自从 1986 年开展石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定以来,已获得百余条石英的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱线。年龄范围从太古代到中生代,反应了我国金矿成矿期具有成矿时代范围大的特征。大多数年龄谱显示了低温和高温阶段气体的视年龄大,中温阶段视年龄小的特点。例如 91—1、91—2、91—3 及 A14 石英年龄谱(见图 3)都属这类谱线,而且几乎所有石英给出的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱都是这种类型。国内外学者通常称这种年龄谱为“马鞍型”或“U 型”^[10,13]。这种谱线特征表明,过剩 ^{40}Ar 主要有两个相^[12]:一为低温相,主要含在流体包体之中(因流体包体含 K 、 Cl),通常在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间析出,所占比例一般较小。二是高温相,主要赋存于石英晶体之中,通常在 1000°C 以后析出,这部分过剩 ^{40}Ar 所占比较大。所以低温和高温部分气体给出的视年龄,一般不具地质年代学意义,而年龄谱中最小视年龄一般代表了石英的形成时代。

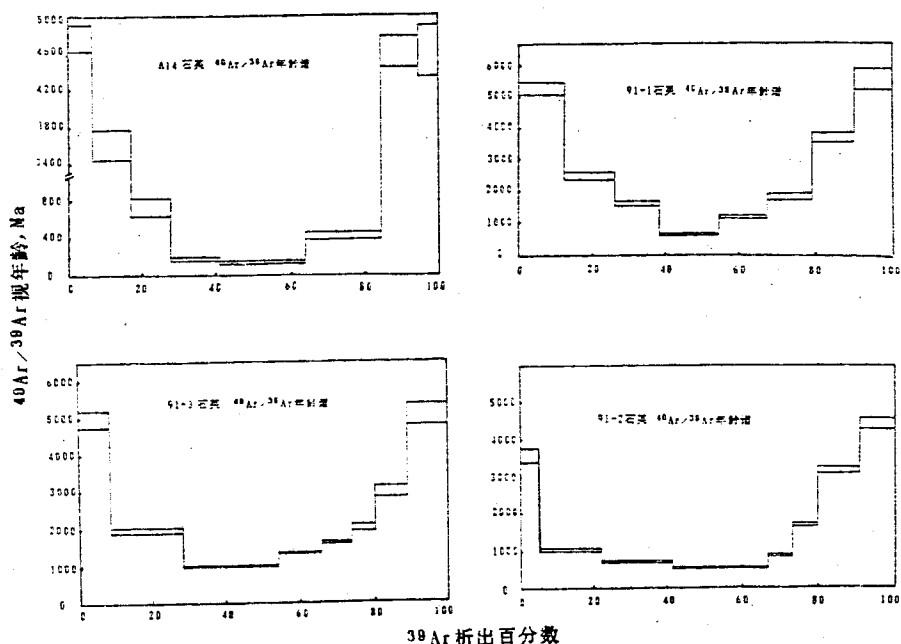


图 3 一些石英样品的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱

(图中上、下两线宽度,表示视年龄误差大小,长度为 ^{39}Ar 析出百分数)

总之,通过负温度($-80^{\circ}\sim-120^{\circ}$)条件下的吸附及数据处理中的扣除,有效地克服了 Cl 对石英、燧石等低 K 矿物定年的影响,扩大了 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测定对象及应用领域。只要石英样品好,包体含量少,实验中适当加密中温区间的实验点,若得到的坪年龄由三个以上的数据点构成,那么坪区数据可作 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线处理,根据 $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_i$ 初始值(295.5 ± 5)的大小及等时年龄与坪年龄的比较,就可判断过剩 Ar 的存在状态及年龄的可靠性。

表 2 Dt10—2 石英 Ar 同位素分析数据

加热温度 ℃	$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{37}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$\left(\frac{^{38}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_m$	$^{39}\text{Ar}_K$ 10^{-12}mol	$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_i \pm 1\sigma$	$^{39}\text{Ar}_K$ %	视年龄 $t \pm 1\sigma$ Ma
400	140.1	0.2535	2.7019	0.1174	0.298	65.2 ± 1.2	16.3	1109.8 ± 34.2
700	12.39	0.0217	1.0441	0.0236	0.386	5.89 ± 0.15	21.1	133.4 ± 2.4
850	8.37	0.0116	0.8038	0.0167	0.502	5.01 ± 0.07	27.5	114.1 ± 1.2
950	18.95	0.0460	3.6387	0.0491	0.231	5.03 ± 0.16	12.8	115.9 ± 1.7
1050	42.82	0.1239	7.6147	0.0684	0.163	5.65 ± 0.3	8.9	128.3 ± 4.8
1150	274.1	0.8381	2.8332	0.1905	0.147	23.76 ± 4.7	8.1	486.9 ± 58.2
1250	769.2	2.4615	8.0110	0.5128	0.054	41.94 ± 12.9	2.9	786.9 ± 134
1550	1354.8	4.4194	10.0920	0.8709	0.043	49.4 ± 18.6	2.4	869.3 ± 225

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 坪年龄 $t_p = 117.8 \pm 3.9\text{Ma}$

$W=0.3$ 克, $J=0.01304$, $\lambda=5.543 \times 10^{-10}$, m 表示测量值, K 表示由 K 产生的 ^{39}Ar 。

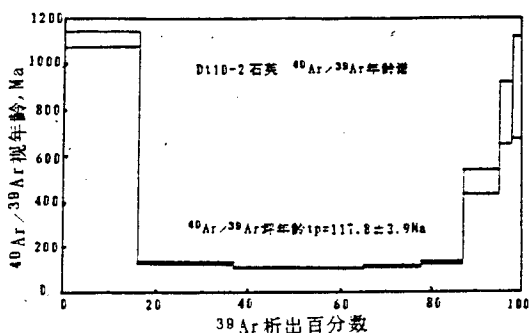
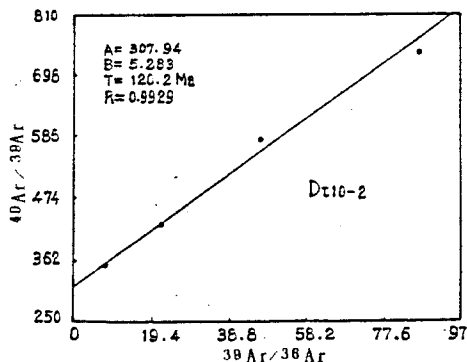
图 4 Dt10—2 石英 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱图 5 Dt10—2 石英 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线

表 2 和图 4 是 Dt10—2 石英 Ar 同位素数据及 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱,这是一个典型例子。在 $700\sim1050^{\circ}\text{C}$ 四个中温阶段中, ^{39}Ar 析出量占总量的 68.3%,这部分气体得到的坪年龄为 $117.8 \pm 3.9\text{Ma}$,谱线中最小视年龄为 $114.1 \pm 1.2\text{Ma}$,与坪对应的数据点求得等时年龄为 120.2Ma ,这三个年龄值十分接近,反应了 Dt10—2 石英年龄真实可信。坪年龄应该代表石英的形成时代。初始值 $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_i=307.8$ (如图 5 所示),与尼尔值(295.5 ± 5)基本一致,受过剩 ^{40}Ar 的影响很小,证明坪年龄准确可靠。由于 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_i$ 略大于尼尔值,严格说来应采用年龄谱中最低视年龄 $114.1 \pm 1.2\text{Ma}$ 作为 Dt10—2 石英的形成时代更为

精确。这一典型实例也充分表明了国内外学者^[10,13]普遍认为马鞍型(或称 U 型)年龄谱中的最小视年龄一般代表矿物的形成时代(或略高一些)是合理的。

实际上 Dt10—2 石英年龄谱是一条典型的含过剩 Ar 的谱线,只因样品完全满足要求,实验中精心严格,使 Cl 和过剩 Ar 得到了有效的扣除,所以获得了良好的结果。Dt10—2 石英的送样人曾说明该石英的⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄与同一层位样品的固体同位素年龄(Rb—Sr、U—Pb 年龄)相一致,又有等时年龄及(⁴⁰Ar/³⁹Ar)_i 初始比值的佐证,对确定该石英脉的成矿时代起了重要作用。

4 结 语

4.1 石英是含金石英脉中普遍存在的矿物,在金矿研究中具有代表性,用它作⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄测定,可获得金矿的成矿时代。

4.2 石英虽然含 K 量甚低,用常规 K—Ar 稀释法无法测定。但采用⁴⁰Ar/³⁹Ar 快中子活化法,将微量 K 的化学分析转化为 Ar 的静态质谱法分析,就能圆满解决贫 K($\sim 10^{-4}$)矿物的定年。

4.3 多数石英都不同程度的受过蚀变,但挑选无色、透明、晶体形态完整的石英作⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄测定,一般都能得到反映其形成时代的年龄信息。

4.4 石英普遍含有气相、液相或固相包体,而包体中通常含有 KCl 组分,因而造成过剩 Ar 和 Cl 对年龄测定的干扰。但从样品挑选、样品照射、实验流程、数据处理等诸环节严格要求,就能期望获得比较可靠的年龄数据。

4.5 从理论上讲,³⁶Cl 半衰期为 3.1×10^5 年,在一至两年的分析时间内,它几乎稳定未变。由于³⁶Cl 与³⁶Ar 为同量异位素,包体³⁶Ar 与石英³⁶Ar 叠加,会使年龄值偏低甚至负值。但在多年来石英的 Ar 同位素质谱分析中,由于技术措施严格,还未发生此种情况。

4.6 Rama 等人也曾指出,“除云母可能例外,绝大部分矿物普遍含有流体包体”^[4],其结果轻者增大年龄误差,重者使年龄严重失真,以至无法采用。所以我们在⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术中,无论是石英、燧石,还是普通矿物,在作 Ar 同位素质谱分析时,重点要监测质量 35,只要 35 有显示,就必须进行 Cl 和过剩 Ar 的校正。

4.7 石英、燧石等低 K 矿物⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术的成功,既扩大了该法的测定对象和研究领域,也为测定沉积地层的年龄提供了新的手段。

参 考 文 献

- 1 徐国庆等. 国外地质, 1992, (4): 43—46.
- 2 王松山. 中国矿物岩石地球化学学会编, 第四届全国同位素地质年代学、同位素地球化学学术讨论会论文汇编, 1989, 24—25.
- 3 王松山. 地质科学, 1992, (4): 369—378.
- 4 鲁观清等. 地质地球化学, 1993, (1): 48—51.
- 5 桑海清, 王松山, 胡世玲等. 岩石学报, 1988, (4): 61—66.
- 6 王松山, 桑海清, 胡世玲等. 岩石学报, 1985, (3): 35—44.
- 7 桑海清, 王松山, 胡世玲等. 质谱学报, 1993, 14(3): 5—18.

- 8 桑海清,王松山,胡世玲等. 岩石学报,1992,(4):332—340.
- 9 刘炳寰等. 质谱学方法与同位素分析. 北京:科学出版社,1983,150—249.
- 10 胡世玲,王松山,桑海清等. 岩石学报,1985,(3):27—34.
- 11 G 福尔著,潘曙兰,乔广生译. 同位素地质学原理. 北京:科学出版社,1983,132—142.
- 12 李志昌等. 地质地球化学,1994,(1):47—52.
- 13 Lanphere M A, Dalrymple G B. Earth Planet Sci Lett,1976,32:141—148.
- 14 Ozima M. Geochim Cosmochim Acta, 1975,39:1127—1134.
- 15 Turner G *et al.* Chemical Geology, 1988,70(1/2):42.
- 16 York D. Earth Planet Sci Lett, 1969, (5):320—324.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating Method and Ar Isotopic Mass Spectrometry Analysis of Quartz

Shang Haiqing, Wang Songshan,
Hu Shiling, Qiu Ji

(Institute of Geology, Chinese Academy of
Sciences, Beijing 100029, China)

Received 1993-08-09

Abstract

The potassium content in the quartz is very low and contains inclusion composition which usually occurs interference of the excess Ar and Cl for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. There are two chlorine isotopes (^{35}Cl and ^{37}Cl) in the quartz minerals. When they are irradiated in a reactor, producing the reaction $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ and $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$, followed by β^- decay to ^{36}Cl Ar and ^{38}Ar , respectively. The half life of ^{36}Cl is very long (3.1×10^5 years) and ^{38}Cl is very short (37.3min). Therefore, by the time of Ar analysis in a typical irradiation experiment a small amount of ^{36}Ar is produced, while all the ^{38}Cl has decayed to ^{38}Ar . In the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isotopic dating technique for quartz or other minerals, the Cl and excess Ar can be corrected by samples separation, ^{36}Cl is adsorbed at low temperature ($-80 \sim -120^\circ\text{C}$) in the experiment process. Some formulas are used to calculate ^{36}Ar and F-value, and thus to obtain precise $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of the quartz which represents the forming time of gold deposits. All the isotopes of argon are analysed using a new RGA-10 gas-source mass spectrometer (VSS Company, U. K.) operating in the static mode. Its sensitivity is $1.12 \times 10^{-4} \text{ A/torr}$ ($1.42 \times 10^{-14} \text{ mol/mV}$). The data are calculated with a Stone-386 computer.

Key Words: quartz, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age, mass spectrometry analysis