

同位素稀释质谱法对年青玄武岩 K-Ar 年龄的测定*

桑海清 裴 冀 王松山 胡世玲

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

[摘要]用同位素稀释质谱法在 RGA-10 质谱计和析 Ar 仪联合系统中,分析测定了一批年青(第四纪)玄武岩样品的常规 K-Ar 年龄。绝大多数样品的年龄值在 0.1~0.7Ma 之间,只有少数几个样品的年龄值在 1~2Ma 之间,所测年龄都在第四纪范围内。部分样品经过重复检测获得了良好的重现性,这表明测量精度和准确度都比较高。经检测样品的大气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值在 295.5 ± 5 以内。这与当今大气 Ar 比值 295.5 无明显差别,证明样品不含过剩 ^{40}Ar 和 ^{36}Ar ,测得的年龄值是真实可信的。大多数样品的测定误差在 $\pm 5\%$ 以内,仅有少数几个样品的测定误差在 $\pm 5 \sim \pm 10\%$ 之间,这样的测试水平对年青的第四纪地质样品而言是完全可以接受的。

关键词:年青玄武岩 K-Ar 年龄 同位素稀释质谱法

1 引言

^{40}K - ^{40}Ar 同位素稀释质谱定年法(简称 K-Ar 法)是国内外应用最广和测定年龄数据最多的一种技术方法,它为同位素地质年代学及古地磁学的建立发展发挥了重要作用,也为确定地质体(深成岩类)的冷却温度、冷却速度及抬升高度(或剥蚀深度)提供了有力手段。进入 90 年代,由于质谱仪器的更新或旧仪器技术性能的改进,使各种同位素定年技术的理论基础、测试水平和研究应用都有了长足的进展,Rb-Sr、U-Pb、Sm-Nd 及 Ar-Ar 等方法已在地质年代学和地球化学研究中得到了广泛的应用。然而由于样品的地质背景的复杂性,在同位素年代学领域内,测定年老和年青的地质样品的时代仍然是一个难题。常规的 K-Ar 法因其计时的不同矿物的封闭温度各自不同,使同一地质体(深成岩类)用不同矿物定年则得到不同的年龄值,于是对 K-Ar 法产生了某些怀疑,其原因是对不同矿物具有不同的封闭温度的理论意义认识尚不充分,而不同矿物的不同年龄值正是地质体冷却抬升的重要证据。任何一种同位素定年方法都有各自的优缺点及局限性。对 K-Ar 法来说,它虽然不太适合测定年老岩石的年龄,但它在年青样品的定年方面却具有其它方法无

1996年5月22日收

* 国家自然科学基金资助部分实验工作

可比拟的优越性。它具有样品用量少、测量精度高、简便、经济和快速等优点,已成为测定新生代岩石年龄必不可少的(有时甚至是唯一的)一种定年方法。随着全球变化、第四纪、油气、煤炭、水文工程、环境、医学、农业等地质研究领域的拓展和深入,常规 K-Ar 法必将有更广泛的应用。

2 样品的制备与处理

2.1 样品采自我国西北某地及东北某地火山群地区,该地区是我国最年轻的火山群之一。所采样品均为玄武岩,因其结构十分致密,很难挑选出单矿物样品,所以全部以新鲜的玄武岩全岩进行 K-Ar 稀释质谱法定年实验。

2.2 因为样品及其地质背景是年龄测定的重要基础,样品的质量直接影响测量结果。首先对样品的初步鉴定挑选,一般应选取新鲜、细粒及致密的样品,气孔状粗粒及不均匀的不能选用。样品的粒度大小也必须适当,样品粒度过细会增加大气 Ar 的污染,过粗又难于保证其均匀性。一般来说,样品的粒径最小不能小于 0.2mm,最大不能大于 1mm。

2.3 将玄武岩岩块破碎,选用样品的粒度范围为 0.20~0.63mm,并尽量将包体成份或易源物质(捕虏晶)剔除,以尽量避免非实验因素造成的误差。然后对每一个样品都取少许几粒,分别用稀盐酸点滴,进行碳酸盐化检验。如果样品遇到稀盐酸后发出小泡,则证明样品被碳酸盐化。此情况下须用稀盐酸清洗样品,以去除碳酸盐化成份。否则,不仅不可能测到 Ar 同位素,无法得到样品的年龄,而且还将严重污染实验系统。

2.4 样品用量是 K-Ar 法的一个重要问题。样品量过大,质谱放大器量程满度,导致样品部分进入质谱分析室,产生分馏效应,增加误差分量的来源。样品量过小也会增大测量误差。通常样品用量要根据样品的大致时代、K 含量的高低、 ^{38}Ar 稀释剂含量、实验系统静态本底及质谱计离子源灵敏度的高低来确定。一般而言,待测样品所含的 $^{40}\text{Ar}^*$ 应明显高于 ^{38}Ar 稀释剂的含量、实验系统本底及质谱计灵敏度。由于 K-Ar 定年法是用质谱计测定单位重量样品所含 Ar 同位素绝对量的大小,所以除控制好样品用量外,还必须用精密天平(1/10000~1/100000)将样品精确称重。

2.5 每个玄武岩样品都分为三份,一份用作 K 分析,一份用于 Ar 分析,一份留作备用。全部样品都在 $\text{CHCl}_3 + \text{HF}$ 混合稀溶液中洗净并烘干。

3 实验方法

3.1 K 的分析:在锂作内标和钠作缓冲剂的溶液中用火焰光度计进行 K 的测量,重复测量的结果误差一般在 1% 以内^[1]。

3.2 Ar 的提取与纯化:将称重的样品包装好装入金属石英熔样反应器中^[4],样品系统在 150℃、纯化系统在 300℃ 条件下,罩上烘箱加热去气抽真空 6~8h,降温冷却后系统静态真空可达 $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 。此时用 10kW 高频感应加热钨坩埚熔融样品,由低温缓慢升到高温,以防止样品喷出坩埚。并在高温下(1400~1500℃)保持熔样 40min,以使样品中的 Ar 全部释出。样品溶完后加入高纯度已知量的 ^{38}Ar 稀释剂^[1],用海绵钛、氧化铜的分子筛分别纯化掉全部活性气体及水分。纯化时间为 30min 到 1h,以便彻底去除杂质气体,因为样品纯化不好会大大降低质谱计电离效率。

3.3 Ar 同位素质谱分析:质谱仪器条件已有文献^[3,4]述及,这里不再赘述。最后系统中只剩惰性气体 Ar,直接进入 RGA-10 质谱计作静态 Ar 同位素分析,除测定³⁶Ar、³⁸Ar、⁴⁰Ar 质谱峰外,还对 m/z 35 和 41 峰分别进行监测,以判断样品的纯化效果,一般测量 6 到 7 组质谱峰,每次测量前还要测量分析室静态本底。Ar 同位素峰值数据经直线回归处理和本底校正后,用化式^[1]求出⁴⁰Ar/⁴⁰K 比值和样品的年龄值 t 。计算年龄所采用的常数为 $\lambda = 0.581 \times 10^{-10}/\text{年}$, $\lambda_{\beta} = 4.963 \times 10^{-10}/\text{年}$, $\lambda = 5.543 \times 10^{-10}/\text{年}$, $^{40}\text{K}/\text{K} = 1.167 \times 10^{-4}$ (重量比),年龄误差按 1σ 计。

当一个样品测定完毕后,必须对析 Ar 系统、海绵钛、氧化铜及分子筛加热去气 1~2h,才能进行下一个样品实验。

4 实验结果

这批年青玄武岩的 K-Ar 定年结果分为两部分。第一部分为 9 个样品,全部采自西北某地,1988 年测定,结果列于表 1。第二部分共 29 个样品,全部采自东北某地,1995 年测定,结果列于表 2。可以看出,表 1 样品的 K 含量与表 2 样品相当,但其样品用量却远远大于表 2 样品。然而所得结果的⁴⁰Ar* (mole)、⁴⁰Ar_i (%) 含量和年龄值及误差大小相近,说明表 1 样品用量显然过大。从测定结果来看,既无明显好处,也无什么影响。但当样品量过大时,Ar 系统中就会有大量的残留气体,延长样品提纯系统的加热去气和抽真空的时间,这在以后的工作中需要引起注意。

从玄武岩中提纯的⁴⁰Ar,大部分是岩浆固结时捕获的大气⁴⁰Ar_i。因样品很年青,⁴⁰K 衰变产生的⁴⁰Ar* 含量较低。由测量结果可见,⁴⁰Ar_i 含量高达 70~98%,⁴⁰Ar* 含量仅在 2~30% 之间。⁴⁰Ar* 含量如此低,测量的极限准确度至关重要的取决于仪器对(⁴⁰Ar/³⁶Ar)_i 比值测定的稳定性。特别是当大气 Ar 混入量在 90% 以上时,系统误差就会超过非仪器误差来源(样品均一性、重量、³⁶Ar 稀释剂、K 含量等)引起的偶然误差。但 RGA-10 质谱计对⁴⁰Ar 加速电压仅为 100eV,几乎不受记忆效应和质量歧视的干扰。同时仪器对(⁴⁰Ar/³⁶Ar)_a 比值测定长期稳定,变化范围仅为 0.3% 左右,这对年青样品和贫 K 样品的定年是十分有利的。

表1 西北某地玄武岩全岩样品 K-Ar 质谱法测定结果

样品编号	样品名称	样品重量 (g)	K%	⁴⁰ Ar* ($\times 10^{-12}$ mol/g)	⁴⁰ Ar _i %	⁴⁰ Ar* / ⁴⁰ K ($\times 10^{-5}$)	视年龄 $t \pm 1\sigma$ (Ma)
K740	玄武岩	16.75970	3.82	0.770	96.9	0.0675	0.116 $\pm$ 0.015
K718	玄武岩	10.04475	3.48	1.721	88.3	0.172	0.28 $\pm$ 0.014
K732	玄武岩	10.29830	3.48	1.892	98.6	0.182	0.31 $\pm$ 0.025
K713	玄武岩	11.80160	3.07	2.240	98.1	0.245	0.42 $\pm$ 0.029
K723	玄武岩	10.76270	2.99	2.652	95.0	0.297	0.51 $\pm$ 0.026
K729	玄武岩	11.39115	3.60	3.560	97.7	0.331	0.57 $\pm$ 0.034
K736	玄武岩	8.6592	2.92	3.051	80.5	0.349	0.60 $\pm$ 0.024
K720	玄武岩	10.9389	3.07	3.510	95.6	0.383	0.66 $\pm$ 0.039
U601	玄武岩	5.9960	3.54	7.283	75.9	0.689	1.19 $\pm$ 0.048

注:采样者刘嘉麒,1988年5月测定

表2 东北某地玄武岩全岩样品 K-Ar 质谱法测定结果

样品编号	样品名称	样品重量 (g)	K%	$^{40}\text{Ar}^*$ ($\times 10^{-12}$ mol/g)	$^{40}\text{Ar}^*$ %	$^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ ($\times 10^{-5}$)	视年龄 $t \pm 1\sigma$ (Ma)
WS-1	玄武岩	1.00990	3.72	3.299	85.0	2.972	0.512 $\pm$ 0.013
WS-2	玄武岩	1.32530	4.74	1.284	91.5	0.9078	0.156 $\pm$ 0.005
WS-3	玄武岩	0.34725	4.60	3.303	90.8	2.405	0.414 $\pm$ 0.012
WS-4	玄武岩	0.31115	3.70	2.836	87.5	2.569	0.442 $\pm$ 0.012
WS-5	玄武岩	0.40535	4.31	1.315	80.0	1.023	0.176 $\pm$ 0.004
WS-6	玄武岩	0.31175	4.40	5.681	90.2	4.326	0.745 $\pm$ 0.020
WS-7	玄武岩	0.30780	4.06	5.644	92.2	4.557	0.801 $\pm$ 0.023
WS-8	玄武岩	1.12065	3.53	2.612	81.6	2.478	0.426 $\pm$ 0.010
WS-8	玄武岩	0.30355	3.50	2.632	90.5	2.518	0.433 $\pm$ 0.012
WS-9	玄武岩	0.44070	4.09	2.527	88.6	2.071	0.356 $\pm$ 0.009
WS-9	玄武岩	0.33995	4.09	2.417	82.3	1.980	0.341 $\pm$ 0.008
WS-10	玄武岩	0.31205	4.03	7.357	93.2	6.121	1.053 $\pm$ 0.032
WS-13	玄武岩	0.85775	3.88	2.801	69.8	2.419	0.416 $\pm$ 0.010
WS-13	玄武岩	0.33205	3.88	2.835	75.6	2.448	0.421 $\pm$ 0.011
WS-17	玄武岩	0.44430	3.93	8.867	84.1	7.559	1.301 $\pm$ 0.034
WS-17	玄武岩	0.30970	3.93	8.782	86.1	7.486	1.288 $\pm$ 0.033
WS-21	玄武岩	0.81875	4.20	3.915	84.7	3.125	0.538 $\pm$ 0.017
WS-21	玄武岩	0.31105	4.20	4.057	82.5	3.237	0.557 $\pm$ 0.016
WS-22	玄武岩	0.84045	3.99	4.862	86.3	4.082	0.703 $\pm$ 0.020
WS-22	玄武岩	0.30720	3.99	4.840	88.7	4.065	0.699 $\pm$ 0.018
WS-23	玄武岩	1.46805	3.95	4.315	81.0	3.660	0.629 $\pm$ 0.014
WS-23	玄武岩	0.31965	3.95	4.285	85.2	3.683	0.626 $\pm$ 0.015
WS-14	玄武岩	0.30460	4.03	2.282	86.9	1.897	0.326 $\pm$ 0.009
WS-15	玄武岩	0.47345	4.15	3.989	74.6	3.223	0.554 $\pm$ 0.012
WS-16	玄武岩	0.40370	4.01	1.887	87.9	1.562	0.269 $\pm$ 0.008
WS-20	玄武岩	0.47160	4.22	4.051	96.6	3.1218	0.544 $\pm$ 0.017
WS-24	玄武岩	0.65745	3.69	4.734	90.5	4.298	0.739 $\pm$ 0.023
WS-25	玄武岩	1.02880	3.70	13.330	82.5	12.070	2.076 $\pm$ 0.054
WS-25	玄武岩	0.44880	3.70	13.490	89.0	12.210	2.101 $\pm$ 0.063
WS-32	玄武岩	0.25545	4.01	7.452	90.9	6.266	1.071 $\pm$ 0.038
WS-36	玄武岩	0.25255	4.14	9.031	91.8	7.312	1.258 $\pm$ 0.041
WS-35	玄武岩	0.22435	4.21	10.340	89.8	8.232	1.416 $\pm$ 0.106
WS-44	玄武岩	0.25115	3.83	7.445	89.2	6.514	1.120 $\pm$ 0.103
WS-38	玄武岩	0.25220	3.53	0.3997	94.1	0.3792	0.065 $\pm$ 0.004
WS-39	玄武岩	0.27300	4.76	3.004	91.4	2.144	0.364 $\pm$ 0.034
WS-40	玄武岩	0.28335	4.09	1.476	90.2	1.209	0.208 $\pm$ 0.022
WS-31	玄武岩	0.23940	4.02	3.216	89.1	1.679	0.289 $\pm$ 0.031

5 讨论

5.1 测量结果表明,这两批玄武岩样的 ^{40}Ar 都比较高,在74~98%之间,但都属于正常情况,是年青样品 Ar 同位素分析的常见现象^[5]。经抽查计算得知, $(^{40}/^{39}\text{Ar})$ 比值均在 295.5 ± 5 范围内,这个数值与现今大气的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值295.5无明显差别,证明这批年青玄武岩不含过剩的 ^{40}Ar 和 ^{39}Ar ,其年龄值是真实可信的。

5.2 这些玄武岩的 K-Ar 年龄都是单一的视年龄,是否代表有地质意义的真实年龄,除了看样品有无过剩 Ar 干扰外,还要看样品的地质背景如何,并结合矿物学、岩石学、地球化学及同位素封闭温度等室内外综合分析,才能作出合理的解释。

5.3 该地玄武岩属于典型的浅成岩类。当火山岩浆快速喷出地表时,岩浆冷却到结晶的过程很短,冷却速率非常快, ^{40}K - ^{40}Ar 同位素体系很快进入封闭状态,后期又无热作用干扰,所以玄武岩的 K-Ar 年龄应该代表该地火山不同期次的喷发时代。

5.4 由表2可知,对部分样品进行了重新称重及 Ar 同位素重复测定,虽然两次测量的样品用量并不相同,但两次分析所得结果具有良好的重现性,偏差很小。由此证明所测年龄结果的精度和准确度较高。绝大多数样品的测定误差在 $\pm 5\%$ 以内,仅有少数几个样品的误差在 $\pm 5 \sim \pm 10\%$ 之间。相对于年老样品来说,误差略大,但对于第四纪年青样品而言,这样的测试水平是完全可以接受的。

5.5 在同位素年龄测定领域中,年青(第四纪)样品和年老(太古代)样品的定年一直是难度最大的,有时耗费了不少时间和精力,却得不到好的结果,其关键原因就是対样品未处理好。实际上处理样品主要采取以下措施:(1)用稀盐酸清洗样品,以除去大气 Ar 混染和碳酸盐化成分;(2)系统必须长时间进行高温烘烤去气,以除去系统本底及样品吸附的空气 Ar;(3)钼坩埚在熔样前也必须在高温(1500°C)下加热去气10min,以去除坩埚本底成份;(4)对析出气体延长反应时间,以彻底去除杂质气体。这批玄武岩 K-Ar 年龄的测定成功,既检验了我们的工作,也证明了 RGA-10质谱计完全可以进行第四纪年青样品的 K-Ar 年龄测定。

参 考 文 献

- 1 王松山等.地质科学,1979,(2):139-150
- 2 刘嘉麒.岩石学报,1987,(4):21-31
- 3 桑海清等.质谱学报,1993,14(3):5-18
- 4 桑海清等.质谱学报,1994,15(2):17-27
- 5 Dalrymple G B. Earth and Planet Sci Lett, 1969,(6):47-55

Determination of K-Ar Ages on Some Young Basalts by IDMS

Sang Haiqing, Qiu Ji, Wang Songshan, Hu Shiling

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

Received 1996-05-22

Abstract

The present paper reports some results of K-Ar ages in young basalts from northwest and northeast region of China. These results are determined by ^{39}Ar isotope dilution mass spectrometry (IDMS). The particle size of samples analysed varies in a range from 0.20 to 0.63 mm in diameter is selected. We use an ultra-high vacuum system for argon extraction and a RGA-10 mass spectrometer operated in static mode for isotopic measurement. The isotopic ratios of argon for spike are $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}=7.4364\times 10^{-3}$, $^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}=5.0868\times 10^{-5}$. All argon isotopes have been corrected for memory effect. Using flame photometry the potassium is determined. Finally, we use following constants $\lambda_e=0.581\times 10^{-10}/\text{year}$, $\lambda_\beta=4.962\times 10^{-10}/\text{year}$, $\lambda=5.543\times 10^{-10}/\text{year}$ and $^{40}\text{Ar}/\text{K}=1.167\times 10^{-4}$ (mole/mole) for age calculation. The age range of all basalts is from 0.116 to 2.101 Ma. Also, the standard deviation is given for every measured age. The measurement precision of most samples is within $\pm 5\%$. The results indicate well for young samples.

Key Words: young basalt, K-Ar age, IDMS