

文章编号: 0254- 5357(2002)04- 0241- 06

独居石的电子探针钍- 铀- 铅化学测年

周剑雄, 陈振宇, 芮宗瑶

(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 基于独居石富含 Th、U、Pb, 且具有非放射性铅的含量通常可忽略不计以及不易发生放射性铅的丢失的特点, 为电子探针技术进行化学测年提供了重要的前提条件。通过对已知年龄的独居石标样以及新疆土屋- 延东铜矿床的一个独居石样品进行电子探针测年分析, 分析结果与标样的年龄标定值及样品年龄的推测值相吻合, 表明独居石 Th- U- T Pb 电子探针化学测年技术是一种可靠有效的测年方法。

关键词: 独居石; 电子探针; 钍- 铀- 铅; 化学测年

中图分类号: P575. 1; P578. 92; P597. 3

文献标识码: A

电子探针对独居石、锆石等矿物的 Th- U- T Pb 等时化学年龄的测定方法 (CHIME, Chemical Th- U- Total Pb Isochron Method) 最早由日本 Nagoya 大学的 Suzuki 等人在 1991 年提出^[1,2], 引起了世界上许多地质工作者的兴趣。其后法国、德国、英国和美国的一些地质学家也对电子探针的测年方法进行了许多探索研究和应用^[3~7], 国内周剑雄等人也几乎同时开始了独居石、锆石的痕量元素分析和 Th- U- T Pb 电子探针测年法的探索^[8,9]。张照志等人^[10]曾撰文对电子探针化学测年技术及其应用进行了介绍, 但没有发表自己的测年数据。本文在借鉴前人研究工作的基础上, 建立了自己的电子探针化学测年分析程序, 并对一个已知年龄的独居石标样及新疆土屋- 延东铜矿床的一个独居石样品进行了化学测年分析, 取得了满意的效果。

1 方法简介

1.1 理论基础

由于独居石富含 Th (质量分数 w 一般为 3% ~ 15%, 有时达到 25%) 和 U (几百个 $\mu\text{g/g}$ ~ 5%), 所以由放射产生的 Pb 累积得非常快, 不到 100 个百万年就可达到一个可用电子探针精确测量的水平。而且大量的分析实践已表明, 独居石还具有以下有利于应用电子探针进行测年的两个特点^[4]:

① 独居石中非放射性产生的普通铅可以忽略不计。多年来对独居石进行的大量传统的 U- Pb 同位素测年分析的结果已经表明, 独居石中非放射性成因 Pb 的含量总是非常少, 大多在 1 $\mu\text{g/g}$ 左右, 通常可以忽略不计。

② 多数岩石的独居石中 U/Th/Pb 的质量比值通常未受到后期地质作用而改变, 即大多数独居石自形成后一直处于封闭系统。多数情况下, 独居石的 U- Pb 系统或者被后期地质事件完全重置, 或者完全不受影响, 而事实上对独居石化学测年更重要的 Th- Pb 系统已被证明比 U- Pb 系统更稳

收稿日期: 2002-07-29; 修订日期: 2002-09-09

基金项目: 国土资源部地质大调查项目 (DKD 9904012)

作者简介: 周剑雄 (1941-), 男, 江苏省启东市人, 研究员, 从事微束分析与岩石矿物研究。

定^[11],所以,笔者认为会产生无意义的化学年龄的Pb的部分丢失是不常见的,当然在某些情况下是有可能的,这种影响在复杂的变质岩样品中应该加以认真考虑。

此外,近年来电子探针仪器的更新换代,以及电子探针的微区微量元素分析技术的提高,也为本方法的实施提供了重要前提。

1.2 年龄的计算

假定独居石中没有放射性成因Pb的丢失,且普通Pb的含量可以忽略不计,则独居石中Pb的含量与Th、U之间有如下关系式:

$$\frac{w(\text{PbO})}{M(\text{PbO})} = \frac{w(\text{ThO}_2)}{M(\text{ThO}_2)} [\exp(\lambda_{232}t) - 1] + \frac{w(\text{UO}_2)}{M(\text{UO}_2)} \left[\frac{\exp(\lambda_{235}t) + 137.88\exp(\lambda_{238}t)}{138.88} - 1 \right] \quad (1)$$

其中 t 即独居石自形成以来的地质年龄, λ 表示各同位素衰变常数: $\lambda_{232} = 4.9475 \times 10^{-11}/\text{a}$, $\lambda_{235} = 9.8485 \times 10^{-10}/\text{a}$, $\lambda_{238} = 1.55215 \times 10^{-10}/\text{a}$ ^[12], M 表示氧化物的分子量,即 $M(\text{PbO}) = 224$, $M(\text{ThO}_2) = 264$, $M(\text{UO}_2) = 270$ 。将由电子探针测得的 $w(\text{ThO}_2)$ 、 $w(\text{UO}_2)$ 以及 $w(\text{PbO})$ 含量值代入(1)式并经多次迭代即可得到各被测点的微区表面年龄。

独居石富含Th、Th-Pb系统占支配地位,故可把 $w(\text{ThO}_2)$ 和 $w(\text{UO}_2)$ 的总量由下式换算成 $w(\text{ThO}_2^*)$:

$$w(\text{ThO}_2^*) = w(\text{ThO}_2) + \frac{w(\text{UO}_2) \cdot M(\text{ThO}_2)}{M(\text{UO}_2) [\exp(\lambda_{232}t) - 1]} \cdot \left[\frac{\exp(\lambda_{232}t) + 137.88\exp(\lambda_{238}t)}{138.88} - 1 \right] \quad (2)$$

如果同一样品中不同独居石颗粒或同一颗粒不同部位含有相同的普通铅(原始铅),而且 $w(\text{UO}_2)$ 、 $w(\text{ThO}_2)$ 的含量不同,且保持在一个封闭的体系内,则所有分析数据在以 $w(\text{ThO}_2^*) - w(\text{PbO})$ 为坐标的图解上将构成一条斜率为 m ,截距为 b 的“等时线”(按照York^[13]所提出的线性回归程序确定的最适合的回归直线):

$$w(\text{PbO}) = m \cdot w(\text{ThO}_2^*) + b \quad (3)$$

其中 m 是等时年龄 T 的函数:

$$T = \frac{1}{\lambda_{232}} \ln \left[1 + m \frac{M(\text{ThO}_2)}{M(\text{PbO})} \right] \quad (4)$$

截距 b 被认为可以代表普通铅(非放射性铅)的含量($w/\%$)。通过解(4)式可获得等时年龄的一级近似值 T_1 ,再以 T_1 替代(2)式中的 t 求得二级近似值 T_2 ,如此反复迭代直到满足年龄的精度要求。现在已经有了专门的计算机程序,只要知道 UO_2 、 ThO_2 和 PbO 的含量,输入计算机中就可以马上得出年龄结果。

作 $w(\text{ThO}_2^*) - w(\text{PbO})$ 等时线的好处就是可以用来判断独居石形成之后是否处于封闭体系,即是否有放射性铅的丢失,并且可以估计普通铅(非放射性铅)的含量。

1.3 样品制备

待测独居石可以制成砂光片(即将挑出的独居石单矿物固定于环氧树脂中抛磨出一个光滑的平面),也可以直接使用一般的电子探针分析所用的光薄片。使用砂光片的好处是更容易找到待分析的独居石颗粒和相应的分析部位,其主要缺点是被测独居石晶体的岩相学位置不知道,而且在矿物分离过程中小于20或50 μm 的独居石晶体容易被遗漏掉,这对某些类型的岩石可能是不适宜的。使用普通光薄片的好处是可以知道每个被测独居石的岩相学位置,从而真正实现矿物的微区原位(*in situ*)定年,这将有助于年龄的解释,但这种方法的缺点是有时候在光薄片中较难找到独居石。

本文使用的是独居石的砂光片。

2 分析过程和分析结果

在建立好完整的分析程序(如加速电压、电子束流、束斑大小的选择,标样的选择,各元素特征X射线分析线的选择以及校正方法的选择等)之后,就可以对独居石进行测年了。在进行点定量分析之前,首先用背散射电子图像(BSE)观察待分析颗粒,以避免有包体和裂隙的部位,然后在一个颗粒上选择多个区域进行点分析。被分析独居石颗粒的背散射电子图像和分析点位示意图见图1。

本文首先对一个用作高灵敏、高分辨离子探针质谱计(SHRIMP)测年标样的独居石m-au(该标样来自澳大利亚,经过传统的同位素稀释法测定,年龄标定值为 $1766 \pm 15 \text{ Ma}$,在中国地质科学院地质研究所的SHRIMP仪器上测得年龄为 $1725 \pm 18 \text{ Ma}$)进行了电子探针的测年分析,结果见表1。

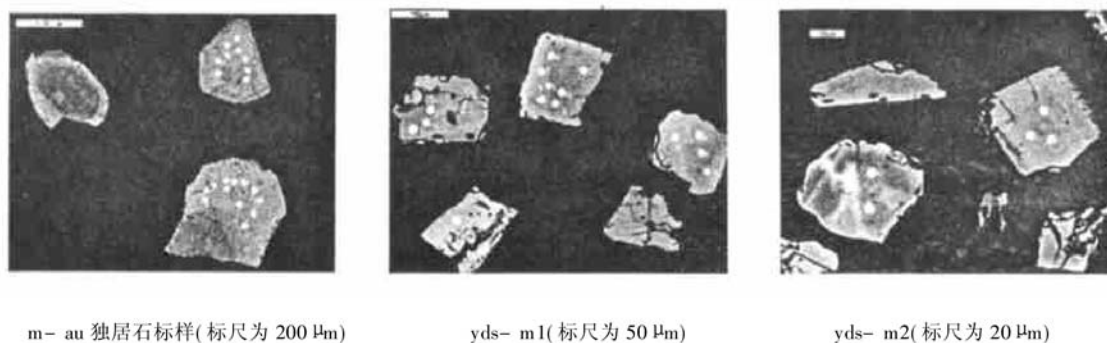


图1 独居石的背散射电子图像及其电子探针测年分析点
Fig. 1 The BSE image and electron probe analysis point of monazites

表1 m-au 独居石年龄标样的电子探针分析结果^①

Table 1 The analysis results of m-au monazite
age standard by electron probe

点编号 No.	$w_B/\%$			t/Ma age	$w(\text{ThO}_2^*)/\%$
	UO ₂	ThO ₂	PbO		
m-au-01	0.2259	13.6300	1.1000	1740.97	14.466
m-au-02	0.2215	13.1400	1.1100	1816.19	13.967
m-au-03	0.2278	13.6100	1.1000	1742.45	14.453
m-au-04	0.2355	13.6400	1.1100	1750.74	14.513
m-au-05	0.2192	13.6200	1.1000	1744.95	14.432
m-au-06	0.2353	13.5500	1.1100	1761.17	14.423
m-au-07	0.2472	13.5700	1.0900	1723.84	14.483
m-au-08	0.2303	13.6000	1.0900	1727.51	14.451
m-au-09	0.2466	13.5300	1.0761	1707.71	14.440
m-au-10	0.2253	13.7000	1.0525	1662.11	14.527
m-au-11	0.3390	13.5990	1.1200	1727.17	14.852
m-au-12	0.3390	14.2240	1.1490	1701.79	15.474
m-au-13	0.3300	13.9740	1.1220	1693.27	15.189
m-au-14	0.3350	14.2850	1.1580	1709.57	15.521
m-au-15	0.3590	14.8720	1.2210	1726.40	16.199
m-au-16	0.3310	14.6450	1.2110	1746.74	15.871
m-au-17	0.3420	14.5860	1.1970	1729.54	15.851
m-au-18	0.3260	14.0420	1.1660	1750.17	15.250
m-au-19	0.3150	14.0470	1.1590	1744.11	15.214
m-au-20	0.2175	10.5000	0.8532	1728.63	11.304
m-au-21	0.2378	10.8300	0.8761	1714.44	11.708
平均值	0.2755	13.5802	1.1034	1730.93	14.599

① 电子探针型号 JXA-8800R, 加速电压 15 kV, 束流 2×10^{-7} A, 束斑 5 μm。标样的年龄标定值为 1766 ± 15 Ma。

笔者在两个独居石颗粒上作了 21 个点的分析, 结果表明, 各点年龄的算术平均值为 1730.93 Ma, 单个年龄值与标准样品的标定值的相对误差平均小于 $\pm 2\%$, 将分析结果经 $w(\text{ThO}_2^*) - w(\text{PbO})$ 作图后得到一条等时线(图 2), 获得等时年龄值为 1699.9 ± 83.2 Ma, 与标定的年龄值 1766 ± 15 Ma 及 SHRIMP 获得的年龄值 1725 ± 18 Ma 相吻合。表明电子探针测年方法具有较好的准确度, 是可靠而且有效的。

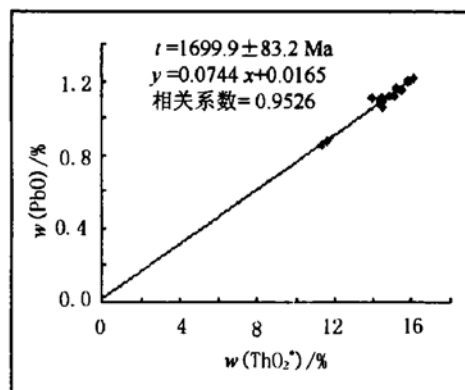


图2 m-au 独居石标样的 $w(\text{ThO}_2^*) - w(\text{PbO})$
等时线图

Fig. 2 Plot of $w(\text{PbO})$ vs. $w(\text{ThO}_2^*)$ for
m-au monazites age standard

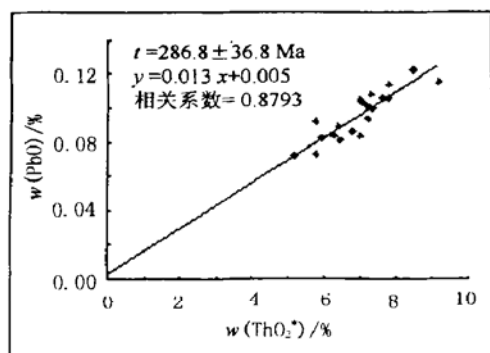
在完成独居石年龄标样的测定后, 以同样的实验条件对新疆土屋-延东铜矿矿区外围南部的一个深成侵入岩——黑云母二长花岗岩 yds-1 中的独居石(该岩体目前还没有同位素年龄数据)进行了测试, 分析结果见表 2, 等时线图见图 3。

表2 yds-1 独居石的电子探针分析结果^①

Table 2 Analysis results of yds-1 monazite by electron probe

点编号 No.	w _B / %			t / Ma age	w (ThO ₂ [*]) / %
	UO ₂	ThO ₂	PbO		
yds- m1- 1	0.1570	6.7530	0.1010	329.71	7.2651
yds- m1- 2	0.1300	5.3460	0.0920	377.60	5.7715
yds- m1- 3	0.1440	5.8350	0.0840	316.11	6.3042
yds- m1- 4	0.1700	5.9110	0.0810	297.42	6.4641
yds- m1- 5	0.1740	6.4370	0.1050	355.23	7.0056
yds- m1- 6	0.1790	6.2200	0.0860	300.05	6.8025
yds- m1- 7	0.1570	6.8040	0.1080	349.89	7.3168
yds- m1- 8	0.2030	7.1850	0.1060	320.46	7.8466
yds- m1- 9	0.1590	6.6250	0.1020	338.54	7.1439
yds- m1- 10	0.1570	7.2970	0.1140	346.05	7.8097
yds- m1- 11	0.1840	7.0780	0.1060	327.44	7.6780
yds- m1- 12	0.5190	7.5350	0.1160	298.49	9.2238
yds- m1- 13	0.0800	4.9160	0.0720	329.84	5.1769
yds- m1- 14	0.0860	5.6620	0.0820	327.28	5.9424
yds- m1- 15	0.0910	5.5090	0.0730	298.47	5.8051
yds- m2- 1	0.1000	7.0330	0.1000	322.34	7.3590
yds- m2- 2	0.1260	6.8350	0.0940	307.86	7.2453
yds- m2- 3	0.1110	6.6560	0.0840	284.23	7.0168
yds- m2- 4	0.1190	6.0480	0.0900	331.62	6.4362
yds- m2- 5	0.1280	8.1120	0.1220	339.13	8.5298
平均值	0.1587	6.4898	0.0959	324.89	7.0072

① ybs-1 独居石样品的推测年龄为 280~320 Ma。

图3 yds-1 独居石的 $w(\text{ThO}_2^*)$ - $w(\text{PbO})$ 等时线图Fig. 3 Plot of $w(\text{PbO})$ vs. $w(\text{ThO}_2^*)$ for yds-1 monazites

yds-1 独居石共在六个颗粒上测得 20 个点, 单点年龄的算术平均值为 324.89 Ma, 等时年龄为

286.8 ± 36.8 Ma, 表明该黑云母二长花岗岩是形成于晚石炭世的深成侵入岩, 这与笔者原先推测的时代是一致的, 因为该侵入岩位于矿区外围南部企鹅山群第一组地层中, 靠近康古尔塔格深大断裂, 而土屋-延东铜矿床所在的区域地质时代从北部经康古尔塔格断裂到断裂南部有从泥盆纪过渡到石炭纪的趋势^[14], 从地层及侵入关系推测该侵入岩侵入时代应在 280~320 Ma。此次独居石的电子探针测年结果证实了笔者的推测是正确的, 同时也反过来证明电子探针测年的结果是可靠的。

3 讨论和结论

从分析结果可以看到, 电子探针测年的确可以获得可靠有效的年龄结果, 它可以在一个矿物颗粒上作几个、十几个或更多个部位的年龄测定, Th-U-T Pb 年龄等时线的建立不仅提高了年龄测定的准确度, 也为判断普通铅及放射性成因铅丢失是否存在提供了有力的判据, 为年龄结果的准确解释提供了有力的帮助。

电子探针的测年方法在国内尚少有人开展, 许多人还不太了解, 有些人可能会认为现在既然已经有了离子探针 (SHRIMP) 这样高灵敏高分辨的微区测年技术, 研究电子探针的测年技术有必要吗? 实际上, 电子探针测年与传统的同位素稀释法及离子探针测年法相比, 具有以下几个优点:

①方便、快速、经济。电子探针是地质研究中应用最为广泛的分析仪器之一, 已为广大的地质工作者所熟悉, 它具有操作简便、分析快速的特点, 一个完整的测年程序一般可在 15 min 内完成, 而且可连续输入多个点而实现无人自动化操作, 其费用也相对较低。

②真正的无损微区原位测年。电子探针分析是一种无损分析, 其束斑可小至 1 μm, 而离子探针的束斑一般为 20~30 μm, 这对于某些岩石样品中测年矿物颗粒较小时无疑要受到局限, 而传统的同位素稀释法则需要一个或多个矿物颗粒才能获得一个年龄值, 这对于在一个样品中或单个矿物中存在多期年龄的情况显然是不适合的。电子探针测年法通过背散射电子图像的帮助, 可以有效地避开表层、裂缝等处丢失铅的区域, 找到一个 Th-U-

T Pb封闭区,避开因铅丢失而带来的测量误差。更重要的是有可能对矿物内部结构环带进行真正的微区测量,以获取地质热事件变化历史的时序。此外,电子探针测年可以在普通岩石光薄片上进行,这样可以了解到测年矿物的岩相学位置,实现真正的原位定年,这对于年龄的解释是非常有帮助的。

③可同时获得多种信息。由于电子探针通常是全成分分析,故在对独居石进行测年的同时,还可以获得独居石中其他元素尤其是稀土元素的成分特征,而这在独居石的地质年代学上常有指示意义^[15]。此外,还可以利用电子探针中的各种电子图像或X射线元素分布图像对独居石矿物进行年龄测图(age mapping)^[7],以更清楚地了解独居石矿物及其所在岩石地质体的地球化学和地质年代演变历史。

当然,受电子探针的探测极限所限,电子探针通常只能对年龄大于100 Ma的矿物进行测年分析,年龄越小,分析误差可能越大。电子探针测年的精确度要比同位素方法低一个数量级,但已有的研究表明两者之间的差距总是在分析误差的极限之内,在许多地质问题的研究中是可以满足年龄的精度要求的,即电子探针的测年结果是可靠有效的。电子探针测年方法在多期次多阶段构造的演化史、碎屑岩及河流沉积物的源岩、火山活动等地质问题的研究中可以发挥重要的作用。

致谢:感谢中国地质科学院地质研究所简平研究员提供m-au独居石年龄标样及其年龄标定值和SHRIMP年龄值。

4 参考文献

- [1] Suzuki K, Adachi M. Precambrian Provenance and Silurian Metamorphism of the Tsubonosawa Paragneiss in the South Kitakami Terrane, Northeast Japan [J]. *Geochem J.* 1991a, 25: 357—376.
- [2] Suzuki K, Adachi M. The Chemical Th-U-Total Pb Isochron Ages of Zircon and Monazite from the Gray Granite of the Hida Terrane, Japan [J]. *J Earth Sci Nagoya Univ.* 1991b, 38: 11—37.
- [3] Montel J M, Foret S, Veschambre M, et al. Electron Microprobe Dating of Monazite [J]. *Chem Geol.* 1996, 131: 37—53.
- [4] Rhede D, Wendt I, Förster H J. A Three-Dimensional Method for Calculating Independent Chemical U/Pb and Th/Pb Ages of Accessory Minerals [J]. *Chem Geol.* 1996, 130: 247—253.
- [5] Cocherie A, Legendre O, Peucat J J, et al. Geochronology of Polygenetic Monazites Constrained by *in situ* Electron Microprobe Th-U-Total Lead Determination: Implications for Lead Behavior in Monazite [J]. *Geochim Cosmochim Acta.* 1998, 62: 2475—2497.
- [6] Braun I, Montel J M, Nicollet C. Electron Microprobe Dating of Monazites from High-Grade Gneisses and Pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, Southern India [J]. *Chem Geol.* 1998, 146: 65—85.
- [7] Williams M, Jercinovic M, Terry M. Age Mapping and Dating of Monazite on the Electron Microprobe: Deconvoluting Multistage Tectonic Histories [J]. *Geology.* 1999, 27: 1023—1026.
- [8] 周剑雄, 杨明明. 微区痕量分析及其应用 [J]. 国外矿床地质. 1996a, 2: 77—107.
- [9] 周剑雄, 陈克樵. 锆石 Th-U-Pb 等时年龄的电子探针测定方法的研究简介 [J]. 国外矿床地质. 1996b, 2: 120—122.
- [10] 张照志, 赵磊, 孟庆祝, 等. 电子探针化学测年技术及其在地学中的应用 [J]. 现代地质. 2001, 15(1): 69—73.
- [11] Barth S, Oberli F, Meier M. Th-Pb Versus U-Pb Isotope Systematics in Allanite from Co-genetic Rhyolite and Granodiorite: Implications for Geochronology [J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1994, 124: 149—159.
- [12] Steiger R H, Jäger E. Subcommission on Geochronology: Convention on the Use of Decay Constants in Geochronology and Cosmochronology [J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1977, 36: 359—362.
- [13] York D. Least-squares Fitting of a Straight Line [J]. *Can J Phys.* 1966, 44: 1079—1086.
- [14] 芮宗瑶, 王龙生, 王义天, 等. 东天山土屋-延东斑岩铜矿床时代讨论 [J]. 矿床地质. 2002, 21(1): 16—22.
- [15] Zhu X-K, O'Nions R-K. Monazite Chemical Composition: Some Implications for Monazite Geochronology [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1999, 137(4): 351—363.

Th-U-T Pb Chemical Dating of Monazite by Electron Probe

ZHOU Jian-xiong, CHEN Zhen-yu, RUI Zong-yao

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Since monazite is rich in Th, U and Pb, and its two features of (1) the negligible amount of non-radioactive genetic lead (common lead), (2) less loss of radioactive genetic lead, so we can perform chemical Th-U-T Pb dating on monazite using electron probe. In this paper, a monazite standard whose age has been known and a monazite sample from the Tuwu-Yandong copper deposit in Xinjiang were dated using electron probe. The results are well coincide with the known ages, proving that the electron probe chemical Th-U-T Pb dating method is a reliable and effective one.

Key words: monazite; electron probe; thorium-uranium-total lead(Th-U-T Pb); chemical dating

全国第五届有色金属分析测试青年学术交流会通知 (第一轮)

中国有色金属分析情报网于 1999 年 9 月在四川省成都市召开了第四届青年分析化学学术会议。现决定 2003 年 5 月在江西省井冈山召开第五届青年有色金属分析测试学术交流会。征文内容包括金属材料、地质样品、环境样品、石油化工产品、医药、食品等样品中的有色金属元素的分析方法研究与应用论文。

征文要求未在会议或学术刊物上公开发表过。征文经审查录用,在《分析实验室》2003 年增刊上正式发表。征文格式参见《分析实验室》期刊,篇幅控制在 2 页以内。交寄论文同时将软盘寄到会议筹备组,并注明详细通讯地址、联系电话。

来稿截止日期:2003 年 3 月 31 日

地址:北京新外大街 2 号 603 室青年分析会议筹备组

邮编:100088

电话/传真:010- 82013328

E-mail: fenxi@public.sti.ac.cn

联系人:田春霞