电子探针化学测年方法

李学军[1], 郭 涛[1,2], 王庆飞[1]

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院,北京 100081;2. 中国地质科学院 地质力学研究所,北京 100081)

摘 要 介绍含 Th-U-Pb 矿物电子探针化学测年方法的基本原理,并利用应用实例说明该方法在研究岩石形成年龄、构造-热事件年代等方面的重要作用,最后简要评价该方法的优、缺点,并指出它的应用前景,认为电子探针化学测年方法将有可能在深源岩石包体年龄研究、含放射性元素矿床形成年代研究等方面大有作为,并使地质年代学研究更加精细化,有助于深入探讨复杂地质事件及其演化历程。

关键词 电子探针化学测年方法;锆石;斜锆石;独居石;变质-变形地质事件

中图分类号:P575.1;P597 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2321(2003)02-0411-04

电子探针技术主要用于材料微区化学成分定量测定及表面微形貌研究。1991 年,Suzuki 和 Adachi[1,2] 将矿物微区化学成分含量(Th, U, Pb)与放射性元素(Th, U)衰变理论相结合,形成了独特的电子探针化学测年方法。他们对前寒武纪锆石、独居石等矿物进行了测年,取得了一定的效果。10 多年来,不少地质工作者利用该方法解决地质年代问题,取得了大量成果[1~14],尤其在造山带研究中成果显著[1,2,4,6,11,14]。同时,该方法也在实践中不断完善、日趋成熟,已成为了微区测年、提供详细年龄资料的有力工具。

1 基本原理

天然形成的锆石、斜锆石、独居石等矿物中一般都含有一定量的天然放射性元素^{232}Th、^{235}、^{238},它们经过一系列的 α、β 衰变后最终形成 Pb 的稳定同位素:

$$^{232}\mathrm{Th} \rightarrow 6\alpha + 4\beta^- + {}^{208}\mathrm{Pb}$$
$$^{235} \rightarrow 7\alpha + 4\beta^- + {}^{207}\mathrm{Pb}$$
$$^{238} \rightarrow 8\alpha + 6\beta^- + {}^{206}\mathrm{Pb}$$

在地质历史中,当上述放射系列建立起长期平衡时,就可把钍、铀同位素的衰变看作直接转化为相应的铅同位素。因此,三个独立的方程用来计算放射性成因的铅:

$$N(^{208}\mathrm{Pb}) = N(^{232}\ \mathrm{Th})(e^{\lambda_{232}t} - 1)$$
$$N(^{207}\mathrm{Pb}) = N(^{235}\ )(e^{\lambda_{235}t} - 1)$$
$$N(^{206}\mathrm{Pb}) = N(^{238}\ )(e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

式中 $N(^{232}\ \mathrm{Th})$、$N(^{235}\ )$、$N(^{238}\ )$为仍存的^{232}Th、^{235}、^{238}原子数,λ_{232}、λ_{235}、λ_{238}为^{232}Th、^{235}、^{238}的衰变常数。若普通铅含量忽略不计,同时假定矿物中 Th-U-Pb 体系为封闭体系,没有 Pb 等元素的损失或增加,并考虑到正常铀现今比值 $N(^{235}\ )/N(^{238}\ ) = 1/138$,则矿物中铅原子数为

$$N(\mathrm{Pb}) = N(\mathrm{Th})[\exp(\lambda_{232}t) - 1] + N(\mathrm{U})[\exp(\lambda_{235}t) - 1]/139 + N(\mathrm{U})[\exp(\lambda_{238}t) - 1] \times 138/139 \quad (1)$$

将(1)式中 Pb、Th、U 的原子数换算成对应的氧化物 PbO、ThO_2、UO_2 的质量分数,有:

$$\frac{w(\mathrm{PbO})}{M(\mathrm{PbO})} = \frac{w(\mathrm{ThO_2})}{M(\mathrm{ThO_2})}[\exp(\lambda_{232}t) - 1] + \frac{w(\mathrm{UO_2})}{M(\mathrm{UO_2})} \times \left[\frac{\exp(\lambda_{235}t) + 138\exp(\lambda_{238}t)}{139} - 1\right] \quad (2)$$

(2)式中 $M(\mathrm{PbO})$、$M(\mathrm{ThO_2})$、$M(\mathrm{UO_2})$分别为氧化物 PbO、ThO_2、UO_2 的分子质量。每一单点的电子探针分析得到了一组氧化物含量数据,代入(2)式,就得到了一个化学年龄。这个年龄只是视年龄,对同成因的矿物微区采取多点分析,并利用等时线法可获得矿物微区的形成年龄[1,2]。具体做法:先将钍衰变效果虚拟

收稿日期:2003-03-10
基金项目:国土资源部专项研究计划项目(20010103)
作者简介:李学军(1967—),男,博士研究生,矿床学专业。

折算成铀衰变效果(成铅量相等)，构建出虚拟的 UO_2 含量($w(UO_2^*)$)，即

$$w(UO_2^*) = w(UO_2) + \frac{139w(ThO_2)\cdot M(UO_2)[\exp(\lambda_{232}t) - 1]}{M(ThO_2)[\exp(\lambda_{235}t) + 138\exp(\lambda_{238}t) - 139]} \quad (3)$$

这样，理论上所有的分析数据将落在直线 $w(PbO) = k\cdot w(UO_2^*)$ 上。然后通过实测多点分析数据，采用最小二乘回归法计算出该直线的斜率 k。最后通过公式(4)计算出矿物形成的最终年龄 T。

$$k = \frac{M(PbO)}{M(UO_2)}\left[\frac{\exp(\lambda_{235}T) + 138\exp(\lambda_{238}T)}{139} - 1\right] \quad (4)$$

目前已有较成熟的计算程序对电子探针化学成分分析数据进行处理。实际上，矿物中可能含有一定量的初始铅，一般情况下，应做电子探针化学测年结果与其它方法得出的年龄结果的对比研究。

2　应用实例

2.1　岩石形成年龄研究

用电子探针化学测年方法对产在变质岩、岩浆岩中的同源锆石、独居石、磷钇矿等矿物进行定年，得到这些矿物的结晶年龄，也就得到了岩石的大致形成年龄。许多学者用该方法得到的研究结果与用其它方法得到的年龄结果是一致的[1~14]。最近，J. E. French 等[13]利用该方法对产于镁铁质岩中的斜锆石进行了测年研究，取得了较好的效果。他们对 5 种来自不同地区的斜锆石分别进行了电子探针化学测年(EM)与同位素稀释法测年(IDTIMS)，得到的结果具有一定的一致性。从表 1 可看出 3 种斜锆

表 1　两种方法得到的斜锆石年龄结果的比较[13]

Table 1　A comparison of IDTIMS ages and EM ages for baddeleyite[13]

样品产地	赋存岩石	IDTIMS 年龄/Ma	EM 年龄/Ma
Binneringie 岩墙(澳大利亚)	辉长岩	2 410.3 ± 2.1	2 548 ±
Phalaborwa 火成杂岩(南非)	碳酸岩	2 059.6 ± 0.4	2 026 ±
Muskox 侵入体(加拿大)	含长石辉石岩	1 269.4 ± 1.1	1 329 ±
Moore Lakes 侵入体(加拿大)	辉长岩	1 108.8 ± 2.4	1 132 ±
Faber Lake 岩床(加拿大)	辉长岩	779.5 ± 1.5	921 ± 29

石两种方法得到的年龄值仅相差 30 ~ 60 Ma，另 2 种的年龄值电子探针化学年龄要比同位素稀释法年龄约大 140 Ma。这些分析数据也证明了电子探针化学测年方法能提供可靠的前寒武纪斜锆石年龄信息。由于许多镁铁质岩石中都含有斜锆石，因此该方法有可能在今后确定镁铁质岩石形成年龄方面被广泛应用。

2.2　变质-变形年代研究

电子探针具有高的空间分辨率(约 1μm)，能对矿物颗粒做精细的化学成分扫描工作。矿物化学成分的环带结构也暗示着矿物形成年龄的环带分布。矿物形成后，许多情况下会受到后期的地质作用影响，发生重结晶、再生长。电子探针化学测年方法能描绘出矿物中不同部分的年龄结构，以分析地质事件的演化历史。鉴于此，该方法常用在变质-变形年龄研究中，尤其在造山带构造-热事件年代研究中取得了突出的成果[1,2,4,6,11,14]。

M. L. Williams 等[11]及 C. F. Kopf[12]对加拿大 Saskatchewan 北部 Neil 海湾地区古老变质岩中的独居石进行了研究。图 1a 示产在石榴石变斑晶中的独居石包体的结晶年龄域，图 1b 示基质中独居石晶体生长的年龄域。变质岩中的大多数独居石晶体都至少包含两个年龄域，众多的分析数据显示，除了更老的

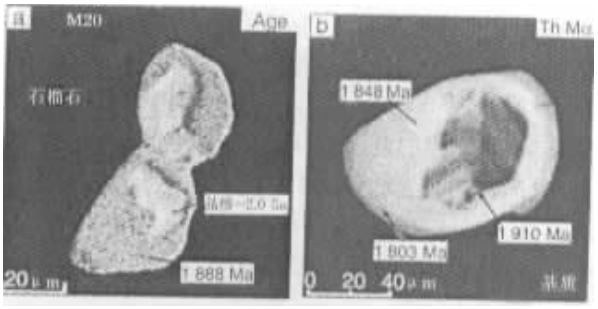

图 1　Saskatchewan 北部 Neil 海湾地区变质岩中独居石电子探针化学年龄[11,12]

Fig.1　The electron microprobe chemical ages of monazites in metamorphic rock in the Neil bay area, Northern Saskatchewan[11,12]

a—石榴石中独居石包体年龄域；b—基质中独居石年龄域

晶核外，独居石的生长事件发生在 1 910，1 880，1 840，1 800 Ma 4 个时期，较老的两个年龄(1 910，1 880 Ma)来自石榴石中的独居石包体，堇青石中独居石包体年龄为 1 840 Ma，与夕线石、黑云母共生的基质独居石晶体的边缘显示出1 800 Ma年龄，这些年龄数据也揭示出 :该区的高温高压熔融作用及石榴石生长主要发生在 1 910 ~ 1 840 Ma，减压作用及堇青石

生长主要发生在1 840 Ma之后，最后阶段的构造作用及退火作用大约发生在1 800 Ma。这也反映了该区岩石经历的由地壳深部抬生至浅部并遭剥蚀作用的演化历史。

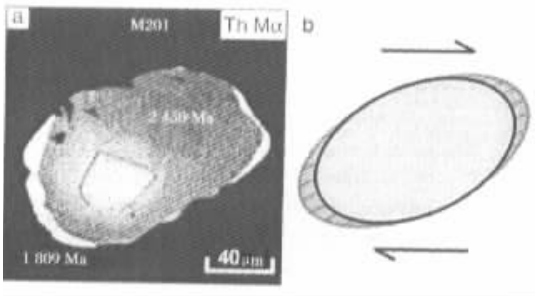

图2　独居石次生生长边及其构造成因解释[11]

Fig.2　Overgrowth of monazite and its interpretation with respect to tectonic fabric[11]

a—独居石年龄域；b—独居石次生生长边的成因解释

产在变质岩中的独居石常呈现出一定的变形结构或是次生生长边，对这些独居石进行测年能大致确定变形事件发生的年代。M. L. Williams 等[11]对产在糜棱岩带中的变形独居石进行了研究。图2显示了独居石次生生长边的年龄及其构造成因解释。晚期右旋剪切作用影响下形成的次生生长边年龄指示出晚期的这次剪切事件发生在1 805 Ma左右。

3　结语

与传统测年方法相比，电子探针化学测年方法具有省时、费用低、不破坏样品等优点，特别是电子探针高的空间分辨率（约1μm）使得我们能在微区范围内方便地对样品进行大量成分测试，以检查年龄结果的一致性和不均一性。因此，该方法是对记录了多期地质事件的复杂多成因矿物进行年龄研究的有力工具。该方法也存在着明显缺陷，如测试精度不如离子探针、质谱仪，年龄的不确定性通常在20～50 Ma间，不适合对年轻样品的测试；另外，通常要假定样品中初始铅含量为零，而样品中有可能含有一定量的原始铅，尽管可对年龄结果进行一些校正，但这些都会对测年方法产生影响。尽管如此，电子探针化学测年方法仍具有广阔的应用前景。笔者认为它还将有可能在如下几个研究方面发挥作用。

（1）岩石包体年龄研究。许多岩浆岩，特别是中酸性岩中常含有变质岩、岩浆岩包体，而这些包体中往往又含有锆石、磷灰石等矿物，因而我们可以测出这些岩石包体的形成年龄。结合寄主岩浆岩的年龄，还可对该区的深部地质过程进行年代讨论。

（2）矿床形成年代研究。伟晶岩矿床及与花岗岩有关的热液矿床中常共生产出锆石、独居石、磷钇矿等矿物，得到了这些矿物的形成年龄，也就大致确定了矿床的形成年代。

（3）热液活动事件定年。锆石、斜锆石等矿物有时也可产在与碱性超基性岩有关的碳酸岩中及热液形成的沸石脉、碳酸盐脉、萤石脉中，用电子探针化学测年方法测出锆石等矿物的形成年龄，即可判断出热液活动发生的年代。

References[参考文献]：

[1] SUZUKI K, ADACHI M. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrance, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime[J]. *Geochemical Journal*, 1991, 25: 357-376.

[2] SUZUKI K, ADACHI M, TANAKA T. Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study[J]. *Sedimentary Geology*, 1991, 75: 141-147.

[3] MONTEL J M, FORET S, VESCHAMBRE M, et al. Electron microprobe dating of monazite[J]. *Chemical Geology*, 1996, 131: 37-53.

[4] BRAUN I, MONTEL J M, NICOLLET C. Electron microprobe dating of monazite from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, South India[J]. *Chemical Geology*, 1998, 146: 65-85.

[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 behaviour in monazite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2475-2497.

[6] SUZUKI K, ADACHI M. Denudation history of the high *T*/*p* Ryoke metamorphic belt, southwest Japan: constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 1998, 16: 23-37.

[7] CROWLEY J L, GHENT E D. An electron microprobe study of the U-Th-Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization[J]. *Chemical Geology*, 1999, 157: 285-302.

[8] WILLIAMS M L, JERCINOVIC M J, TERRY M P. Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe: deconvoluting multistage tectonic histories[J]. *Geology*, 1999, 27: 1023-1026.

[9] GEISLER T, SCHLEICHER H. Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon[J]. *Chemical Geology*, 2000, 163: 269-285.

[10] COCHERIE A，ALBAREDE F. An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*，2001，65：4509-4522.

[11] WILLIAMS M L，JERCINOVIC M J. Microprobe monazite geochronology：putting absolute time into microstructural analysis[J]. *Journal of Structural Geology*，2002，24：1013-1028.

[12] KOPF C F. *Deformation，metamorphism，and magmatism in the East Athabasca Mylonite Triangle，Northern Saskatchewan：Implications for the Archean and Early Proterozoic Crustal Structure of the Canadian Shield*[D]. Ph. D. thesis，University of Massachusetts，1999.

[13] FRENCH J E，HEAMAN L M，CHACKO T. Feasibility of chemical U-Th-total Pb baddeleyite dating by electron microprobe[J]. *Chemical Geology*，2002，188：85-104.

[14] ASAMI M，SUZUKI K，GREW E S. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite，xenotime and zircon from Archean Napier Complex，East Antarctica：evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2 400 Ma[J]. *Precambrian Research*，2002，114：249-275.

ELECTRON MICROPROBE CHEMICAL DATING TECHNIQUE

LI Xue-jun[1]，GUO Tao[1,2]，WANG Qing-fei[1]

(1. *Faculty of Earth Science and Mineral Resources，China University of Geosciences，Beijing* 100083，*China*；
2. *Institute of Geomechanics，CAGS，Beijing* 100081，*China*)

Abstract：The electron microprobe chemical dating technique，including its theoretical basis and age calculation method，is introduced. Recent studies show that it can produce reliable U-Th-Pb chemical ages of monazite，zircon and baddeleyite. The applications of this technique to timing of rocks and timing of metamorphic and deformational events are also of good results. So this technique is an increasingly important tool for dating and tectonic analysis. Considering the very high spatial resolution(1μm) and other advantages of the electron microprobe，we point out that more applications should be highlighted：(1) timing of rock inclusions in igneous rock；(2) timing of mineral deposits；and (3) timing of hydrothermal veins with radioactive elements.

Key words：electron microprobe chemical dating technique；zircon；baddeleyite；monazite；metamorphic and deformational event