高等学校研究生试用教材
(中国地质大学(北京)“211 工程”资助出版)

同位素地质年代学与地球化学

陈岳龙　杨忠芳　赵志丹　编著

地质出版社
·北　京·

内 容 提 要

本书由同位素地质年代学、同位素示踪地球化学两篇组成，完整、系统地介绍了同位素地球化学的基本理论及其实际应用和应用中需注意的问题。并对近十多年来国际上同位素地球化学的研究，尤其对区域构造及壳幔演化、成岩成矿作用、生态环境的演化及稀有气体同位素地球化学研究中的新成果作了系统的介绍。本书内容完整、新颖实用，对理论与实例的论述深入浅出，适合于地质、地球化学及相关专业的研究生及专业研究人员参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

同位素地质年代学与地球化学/陈岳龙等编著．—北京：地质出版社，2005.3
高等学校研究生试用教材
ISBN 7-116-04384-5

Ⅰ.同… Ⅱ.陈… Ⅲ.①同位素地质年龄—研究生—教材②同位素地质学—研究生—教材 Ⅳ.P597

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 017831 号

责任编辑：白 铁 李凯明
责任校对：关风云
出版发行：地质出版社
社址邮编：北京海淀区学院路 31 号，100083
电 话：（010）82324508（邮购部）；（010）82324579（编辑室）
网 址：http://www.gph.com.cn
电子邮箱：zbs@gph.com.cn
传 真：（010）82310759
印 刷：北京京科印刷有限公司
开 本：787mm×1092mm 1/16
印 张：28
字 数：680 千字
印 数：1—1500 册
版 次：2005 年 3 月北京第一版·第一次印刷
定 价：75.00 元
ISBN 7-116-04384-5/P·2509

（凡购买地质出版社的图书，如有缺页、倒页、脱页者，本社出版处负责调换）

前　　言

在中国地质大学（北京)“211 工程”与中国地质大学（北京）研究生院资助下，编著者经过艰苦的努力，终于完成了本书的写作并交出版社出版。首先我们要感谢余钦范教授，学科群邓晋福教授、罗照华教授及研究生院岑况教授对编著者自始至终的关心与指导；同时感谢国家自然科学基金委员会（基金资助号 49773183、40173007、40234052)、教育部高校青年骨干教师计划、教育部重点科研项目（重点 03032）的资助使编著者在编写本书时，有许多新的认识与结论融入到其中。

同位素地质年代学与地球化学经历了近一个世纪的发展，取得了许多重大的发现，同时创立了许多重要的理论，尤其是近年来高精尖仪器（如灵敏高分辨离子探针、多接收杯等离子体质谱、色质联用单分子质谱）引入到地球科学的研究中，可以毫不夸张地说，每天都有新的发现。由于编著者才疏学浅，许多新的发现与理论不能全部汇集到本书中，在此，对读者表示歉意，并期待着读者提出宝贵意见，以便作者更正其中的谬误。

作者在长期的教学、科研过程中，深感目前国内出版的有关同位素年代与地球化学的参考书有的过于专，有的过于简，还有的资料太陈旧。1995 年加拿大学者 Alan Dickin 出版了“Radiogenic Isotope Geology”，书中主要汇集了年代学方面的主要理论与实际应用问题，该书可以说是当前国际同位素年代学研究者的主要参考书。但令人遗憾的是该书没有涉及到稳定同位素地球化学。为此，我们便尝试将该书的主体与稳定同位素地球化学相结合，编著一本包含同位素年代学与稳定同位素地球化学的研究生教学参考书。在编译与收集资料的过程中才感到这项任务非常繁重，一是由于科研与教学工作要持续不断地进行，编写工作就不得不时断时续；二是由于编译者的水平有限，对许多新理论缺乏深入的了解，资料的收集就非常缓慢。但是，教学过程中学生们的支持与信赖给了我们动力，他们迫切希望我们尽早将讲稿整理后出版。因此，我们克服了重重困难，使此书最终能与读者见面。

在编译过程中，我们对原书中的一些错误进行了订正，补充了我国一些新的研究成果。愿本书的出版起到抛砖引玉的作用，使我国的同位素地质年代学与地球化学的研究在国际上取得一席之地，由地质大国转变为地质强国。愿我们年轻一代的地球科学家在国际地球科学的论坛上创造出新的理论，被国际同行引用，扩大我国地球科学研究的国际影响。

目　　录

前　言

第一篇　同位素地质年代学

第一章　序　论 …… (1)
　第一节　核衰变 …… (3)
　第二节　实验技术 …… (10)
　第三节　数据处理 …… (20)
第二章　Rb-Sr 法 …… (25)
　第一节　火成岩定年 …… (25)
　第二节　变质岩定年 …… (30)
　第三节　沉积岩定年 …… (36)
　第四节　海水演化 …… (39)
第三章　Sm-Nd 法 …… (46)
　第一节　Sm-Nd 等时线 …… (46)
　第二节　Nd 同位素演化与模式年龄 …… (54)
　第三节　模式年龄与地壳过程 …… (61)
　第四节　Nd 模式年龄与地壳增长 …… (66)
　第五节　海水中的 Nd …… (71)
第四章　U-Th-Pb 法 …… (76)
　第一节　锆石 U-Pb 定年 …… (78)
　第二节　普通 Pb-Pb 定年 …… (85)
　第三节　Pb 模式年龄 …… (87)
　第四节　Pb-Pb 定年与地壳演化 …… (93)
第五章　K-Ar 与 Ar-Ar 定年 …… (97)
　第一节　K-Ar 定年法 …… (97)
　第二节　^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术 …… (102)
　第三节　激光探针定年 …… (114)
第六章　Re-Os 系统 …… (118)
　第一节　分析方法 …… (118)
　第二节　Os 标准化与 Pt-Os 衰变图 …… (120)
　第三节　地幔锇 …… (121)
　第四节　锇的成岩作用示踪 …… (126)

第五节　冲击坑中的锇 …… (130)
第六节　海水锇演化 …… (131)
第七章　Lu-Hf 及其他长寿命母 - 子体定年法 …… (133)
第一节　Lu-Hf 法 …… (133)
第二节　La-Ce 和 La-Ba 系统 …… (141)
第三节　K-Ca 系统 …… (146)
第八章　U 系定年 …… (151)
第一节　子体过剩 …… (152)
第二节　子体不足法 …… (161)
第九章　裂变径迹测年 …… (164)
第一节　径迹蚀刻 …… (166)
第二节　计数技术 …… (167)
第三节　碎屑众数 …… (169)
第四节　径迹退火 …… (170)
第五节　抬升和沉降速率 …… (172)
第六节　径迹长度测定 …… (177)
第十章　^{14}C 及其他宇宙成因核素的定年应用 …… (183)
第一节　碳-14 …… (183)
第二节　铍-10 …… (193)
第三节　氯-36 …… (202)
第四节　碘-129 …… (205)
第五节　铝-26 …… (207)

第二篇　同位素地球化学示踪

第十一章　稳定同位素地球化学原理 …… (210)
第一节　稳定同位素组成的表示法 …… (210)
第二节　同位素分馏的热力学与量子力学原理 …… (211)
第三节　同位素动力学分馏 …… (216)
第四节　同位素地球化学 …… (219)
第五节　水文系统中的同位素分馏 …… (223)
第六节　生物系统中的同位素分馏 …… (226)
第十二章　氢、氧同位素地球化学 …… (232)
第一节　岩石中氢、氧同位素的变异 …… (232)
第二节　水-岩相互作用 …… (234)
第三节　氧同位素与古气候学 …… (235)
第四节　岩浆系统中的氢、氧同位素 …… (244)
第十三章　碳同位素地球化学 …… (249)
第一节　碳同位素分馏 …… (249)

第二节　天然物质的碳同位素组成 …… (250)
第三节　碳同位素地层学与古气候学 …… (252)
第四节　有机矿产的碳同位素地球化学 …… (258)
第十四章　硫同位素地球化学 …… (262)
第一节　天然物质的硫同位素组成 …… (262)
第二节　硫同位素地层学 …… (265)
第三节　硫同位素现代环境地球化学 …… (266)
第四节　硫同位素矿床地球化学 …… (270)
第十五章　硅、氮、硼、锂同位素地球化学 …… (277)
第一节　硅同位素地球化学 …… (277)
第二节　氮同位素地球化学 …… (284)
第三节　硼、锂同位素地球化学 …… (289)
第十六章　稀有气体同位素地球化学 …… (295)
第一节　氦 …… (295)
第二节　氩 …… (305)
第三节　氙 …… (310)
第四节　氖 …… (314)
第十七章　大洋火山岩同位素地球化学 …… (320)
第一节　地幔结构的同位素示踪 …… (320)
第二节　Nd-Sr 同位素图 …… (329)
第三节　Pb 同位素地球化学 …… (334)
第四节　同位素多维空间中的地幔库 …… (341)
第五节　富集地幔组分的识别 …… (348)
第六节　岛弧与地幔演化 …… (351)
第十八章　大陆岩石的同位素地球化学 …… (357)
第一节　地幔包体 …… (357)
第二节　地壳污染 …… (362)
第三节　典型大陆岩浆成因 …… (370)
第十九章　矿床同位素地球化学 …… (382)
第一节　成矿时代 …… (382)
第二节　成矿物质来源 …… (391)
第三节　成矿流体性质与成矿物理化学条件 …… (399)
参考文献 …… (402)

第一篇　同位素地质年代学

第一章　序　　论

我们居住的地球是什么时候形成的？我们所见到的矿物、岩石及我们祖先遗留下的物品是什么时候形成的？不同的矿物、岩石、矿床是怎么形成的？解决这些问题就是人类认识自然的过程。关于地球的年龄，在地质学成为独立的研究领域前，在 18 世纪中叶之前不过是神学的一类问题。1650 年大主教乌斯赫（Ussher）宣布：世界是在公元前 4004 年创造出来的。大约在 1750 年以前，公认的观点是：所有的沉积岩都是在诺亚及其部族遇到的大洪水期间沉积的，并且，地球的所有表面形态都是由断断续续的突变事件造成的。

地质学作为独立学科后，首先苏格兰的詹姆斯·赫顿（James Hutton）强调了造成地球表面形态的缓慢而连续作用过程的重要性，并在 1785 年提出了均变论的概念。其主要观点是：现在所发生的地质过程造成了地球过去的历史，而且在将来还会继续下去。他认为：“……既没有开始的痕迹，也没有终止的征兆”。

1830 年，查理·莱伊尔（Charles Lyell）出版了他的《地质学原理》第一卷，肯定了均变原理。到了 19 世纪中叶，地质学家有把握地相信：地球确实是很古老的，野外填图填到的巨厚沉积岩，其沉积作用实际上要非常长的时间。

然而在 19 世纪后半叶，地质学家对地球年龄的估计受到威廉·汤姆逊（William Thomson）的意外攻击。他是当时英国最杰出的物理学家。在 1862～1899 年间，他根据太阳发光度、地球的冷却史和月亮潮汐对地球自转速度的影响，最初认为地球的年龄不可能大于 1 亿年。在他以后的文章中，地球的年龄进一步被减小。1897 年，汤姆逊把地球的年龄缩小至 20～40 Ma 之间。这样导致一些人徒劳地去加快过去的地质作用，以便将地球历史缩短到汤姆逊所允许的年龄内。

1896 年，法国物理学家亨利·贝克勒尔（Henri Becquerel）公布了放射性的发现。仅仅几年之后，人们就认识到放射性元素的衰变是一个放热过程。岩石的天然放射性产生热量，使地球不只是像汤姆逊所假定的是冷却的物体。于是地质学历史上的一段困难时期宣告结束。

以后的地质学家们，则根据各种动植物的进化来估计地质体所经历的时间，即古生物学方法。这种方法虽然只能给出相对的时间，但它为地壳演化史建立了一个相对时标。人们可根据这种时标，再结合地层的厚度、相变及沉积间断的研究，建立地史学和地史年表，从而将地球发展史由老到新分成古生代、中生代、新生代等。进一步结合岩层物质成分、岩石的剩余磁性、构造运动旋回、岩浆岩、岩脉出现的先后顺序、变质程度及其他后期地质作用对早期地质体的改造关系等来划分地质作用阶段。所有这些方法至今仍有实际

意义。但这些方法只能提供某地质事件的先后顺序，不能给出确定的时间值及延续的时间。此外，对不含化石的约占地球历史 85% 以上的前寒武纪更是无法确定其时间顺序。

20 世纪初，放射性元素的发现以及居里、卢瑟福、索迪、汤姆逊、拉姆齐等人随后的工作，对地质学产生了深远的影响。1900 年，索迪与卢瑟福一起从事钍的化合物研究，使得他们把放射性衰变与增长的理论系统化。他们指出：放射性元素的原子自发衰变形成另外元素的原子。这种衰变伴随着放出 α粒子和 β粒子，并且放出粒子的强度与放射性原子的数量成比例。其衰变速率为：$-dN/dt = \lambda N$（λ为衰变常数，代表单位时间内一个原子可能衰变的几率，N 为现有的放射性原子的数目）。1903 年，居里和拉博尔德证明放射性衰变是一个放热过程，这为地质学家测量岩石的放射性及计算热产率开拓了一条新的思路。1906 年，斯特拉特（R. J. Strutt）根据岩石中镭的含量首先做了这种计算。1907 年，乔利（J. J. Joly）认识到由于放射性矿物的存在，使岩石中产生多色晕圈。放射性不仅引起岩石中产生热，而且也提供了测量岩石与矿物年龄的精确方法。1905 年，卢瑟福在耶鲁大学讲学期间提出：铀矿物的年龄可以用它们中累积的氦的数量来测定。并且用这种方法实际测定了几个铀矿物的年龄，得到大约为 5 亿年。从而证明汤姆逊对地球年龄的估计是错误的。1904 年，美国化学家博尔德伍德（B. B. Boltwood）得到大多数的铀矿物中 U/Ra 比值是个常数。1905 年，他又根据希勒布兰德（Hillebrandt）在 1890 年和 1891 年完成的沥青铀矿的精确化学分析，推测铅是铀衰变的稳定最终产物；1907 年，博尔德伍德发表了根据 U/Pb 比值作出的三个沥青铀矿样品的年龄测定，得到的年龄范围从 4. 10 亿到 5. 35 亿年（此结果与现代相同地点取得的类似样品所做的年龄测定相吻合）。博尔德伍德的年龄测定是在同位素被发现以前做的，那时还不知道铅也是由钍衰变产生的，并且不知道精确的铀衰变常数。

1913 年，霍姆斯出版了他的著作——《地球的年龄》。该书明晰地评论了这门技术当时的状况，并根据堆积的沉积岩的厚度和含铀矿物中氦和铅的形成提出了第一个地质年代表。但当时的地质学家依然沿用汤姆逊的观点，抱怨根据放射性进行的年龄测定使地球的年龄太长。其原因是放射性计算的年龄远大于由剥蚀速率、大洋含盐量与沉积速度得到的年龄值。这种差别表明了或者是地质历史上的沉积速率比现在的慢，或者是大量的沉积物被剥蚀掉了。霍姆斯 1913 年发表的地质年代表将太古宙片麻岩的年龄定为 13 亿年，但是他推断最老的太古宙岩石必然有 16 亿年的年龄。

1919 年阿斯顿和 1918 年登普斯特设计出了质谱仪，发现了元素周期表中大部分元素的天然同位素，并且测量了它们的质量和丰度。20 世纪 30 年代末，在改进的质谱仪的帮助下，元素的天然同位素及测量其质量和丰度的工作已基本完成。1940 年，尼尔设计的质谱仪已能测量并解释天然矿物中一些元素同位素组成的变化。20 世纪 50 ～70 年代初，质谱设计技术基本完善，形成了我们现在所见的现代质谱计。20 世纪 70 年代末，质谱分析技术有了新的突破，这就是用轻离子束对矿物微区表面的轰击产生二次离子进行质谱分析的二次离子质谱计（SIMS），使得无需对样品进行繁琐的化学分离就可进行单矿物微区同位素组成分析。在此基础上，国立澳大利亚大学的康普斯顿等（Compston et al.，1984）制造出专门用于 U - Pb 定年的灵敏高分辨离子探针计（SHRIMP）。对于第四纪年龄的测定，随着加速器质谱计的研制成功，现在可以测到几千年前的精确年龄。在质谱计精确测量的同位素组成变化及放射性衰变元素衰变常数精确测定的条件下，地质 - 地球化学学家

已经认识到地球与球粒陨石基本是同时形成的，大约形成于 4560 Ma 前；目前记录的地壳岩石的最老年龄可达 4400 Ma，记录的太古宙的历史在 3800 ～2500 Ma 期间；古生代始于 560 Ma 前。

第一节　核　衰　变

一、核素图

在同位素地质学领域，中子、质子和电子可认为是原子的基本组成部分。一个给定类型的原子（称为核素）成分由核中特定的质子数（原子序数，Z）和中子数（N）来描述。它们的总数就是质量数（A）。对所有核素通过在质子数 Z 对中子数 N 间存在的众所周知的关系图（至少瞬间存在），就可获得核素图（图 1-1）。在该图中，各核素的水平方向代表具有不同中子数（N）的同一个元素（即恒定的 Z）。这些就是同位素。

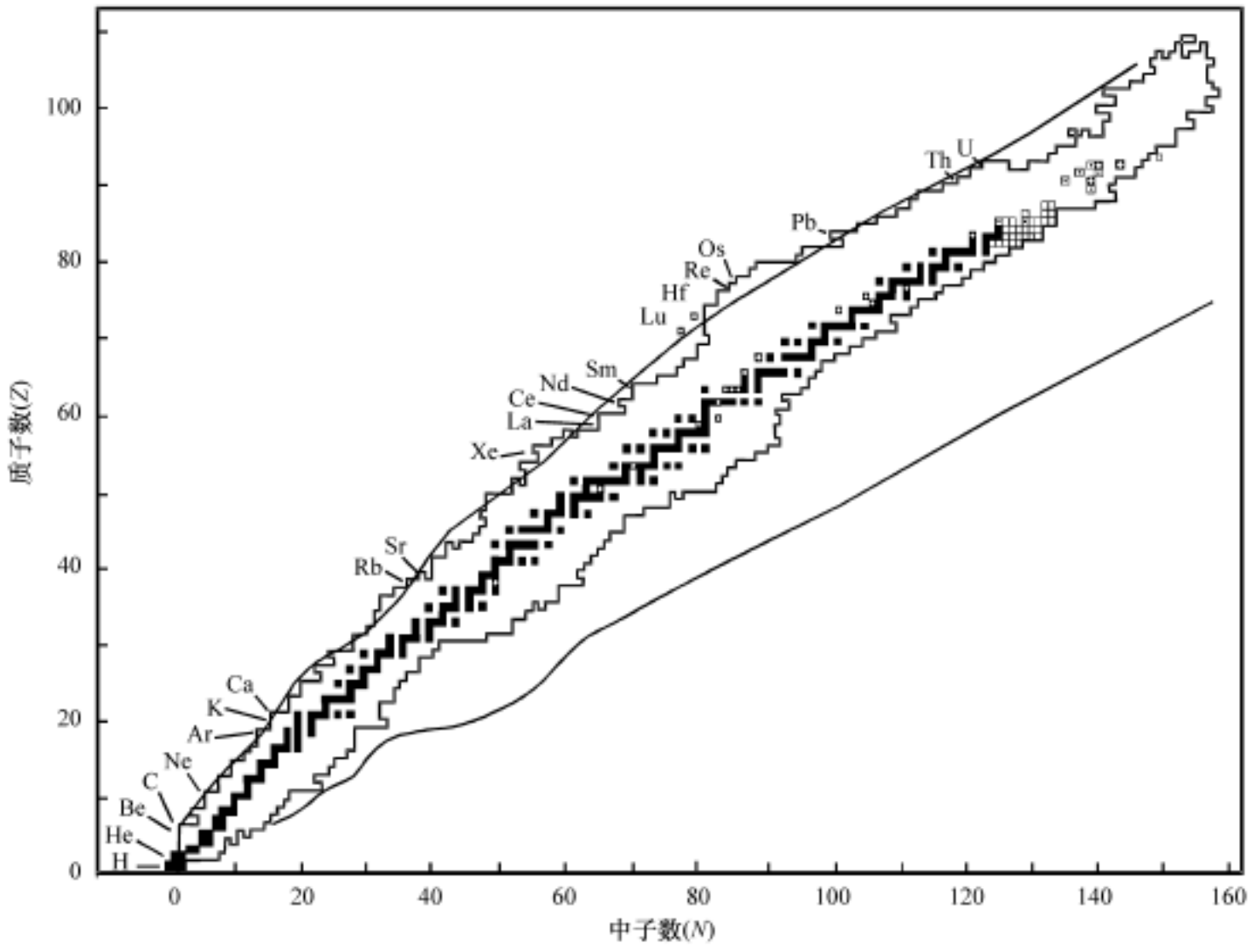


图 1-1　质子数（Z）对中子数（N）坐标中的核素图

（据 Dickin，1995）

■ 稳定核素；□ 不稳定核素；■ 天然产出的长寿命不稳定核素；⊡ 天然产出的短寿命不稳定核素。地质上有用的核素标示于图上；平滑的外部范围 = 理论上核素的稳定限

目前已知有 264 个稳定核素，也就是用可行的探测设备观测不到它们的衰变，它们构成了图 1-1 中黑色的稳定性的中央路径。在该路径的两边锯齿状的轮廓构成了实验上已知的不稳定核素（Hansen，1987）。当某一同位素离开稳定性路径的边，其衰变更加迅速。

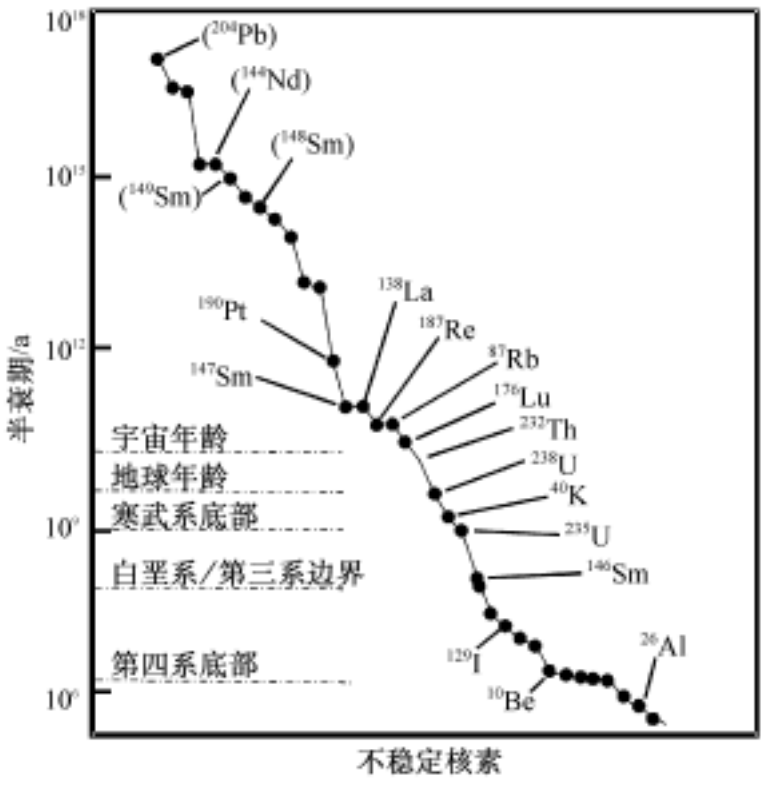


图 1-2　半衰期大于 0.5 Ma 的不稳定核素

(据 Dickin, 1995)

(以稳定性降低的顺序排列)

地质上有用的母体核素在图上标出，一些地质上没有用的非常长寿命放射性核素也标出（以括号形式）

平滑的外部范围就是核素稳定性的理论极限，超出此范围便产生迅速衰变。这种情况下，假定其有效寿命为零，在单粒子相互作用中便发生不稳定核素的衰变与合成。随着研究的进展，就像原子序数（Z）小于 22 的核数已发生的那样，实验得到的核素范围就应接近理论范围。

少量不稳定核素具有足够长的半衰期，以致太阳系形成以来还没有衰变至灭绝。几个短寿命核素或产生于铀和钍的衰变系列中，或者是由宇宙射线轰击稳定核素产生。这些核素与一至两个灭绝的短寿命同位素，加上它们的子体产物就构成了放射成因同位素地质学的领域。图 1-2 中标注了半衰期超过 0.5 Ma 的放射性核素。半衰期超过 10^{12} a 的核素衰变太慢以致地质上无法利用。观察表明，所有其他长寿命同位素或已经或正被用于地质学中。

二、放射性衰变

核稳定性与衰变借助核素图最好理解。已经注意到天然产出的核确定了核素图的路径，对应于最大的质子/中子比时的稳定性。对于低原子质量的核素，当中子数与质子数大约相等（N = Z）时，达到最大稳定性。但是当原子质量增加时，稳定的中子/质子比增加，直到 N/Z = 1.5。理论稳定极限如 N/Z 对质量数如图 1-3 所示（Hanna, 1959）。

稳定性路径事实上是一个能量谷，周围不稳定核素趋向于掉入其中，并放出粒子与能量。这就构成了放射性衰变过程。放出的粒子性质取决于不稳定核素相对能量谷的位置。位于谷任一侧的不稳定核素通常由同量异位素过程衰变。也就是说，核的质子转化中子或相反，但核质量数不发生明显变化（除非由于核结合能的“质量缺陷”消耗掉）。与此相反的是，位于能量谷高端的不稳定核素常常通过放出重粒子（即 α粒子）而衰变，因此，减小该核素的全部质量。

(一) 同量异位素衰变

图 1-3 指示的不同衰变过程通过看片断核素图可以很好地理解。图 1-4 表示了围绕元素钾的核素图的一部分。缺少质子的核素由转变一个中子为一个质子与一个电子进行衰变。后者作为负“β”粒子（β）从核中排出，同时伴随着放出反中微子（$^{14}_{7}N + n \rightarrow ^{14}_{6}C + p$）。这种转变释放的能量作为动能在 β粒子与反中微子间被分享（Fermi, 1934）。观察的结果是发射的 β粒子具有从接近 0 到最大衰变能的连续能量分布。在探测器中，低能 β粒子很难从背景噪声中分离出，使得像 ^{87}Rb 这类核素的 β衰变常数很难由直接计数精确测定。

许多情况下，β衰变产生的核素处于激发态而后由能量的释放而衰变到基态。这或者是以离散能量的 γ射线丢失，或者是从核转化为一个轨道电子，从而从该原子中排出。在

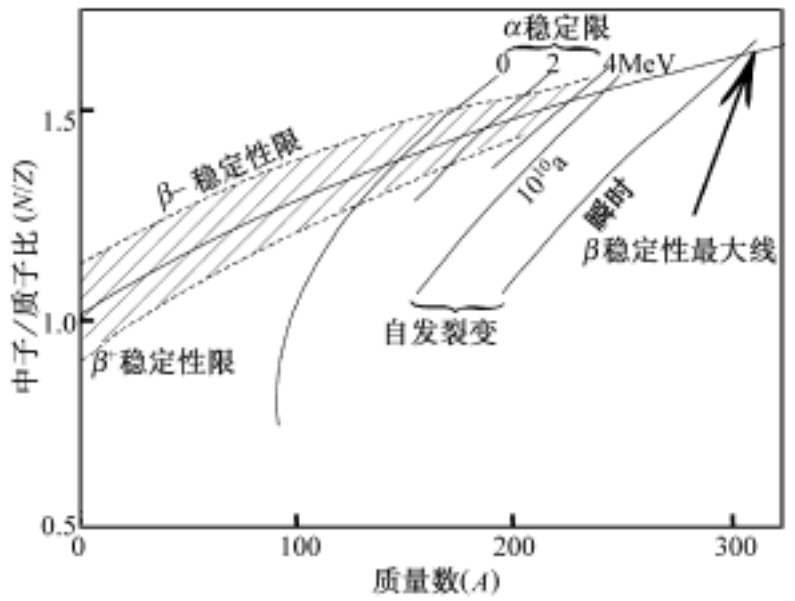


图 1-3　在 N/Z 比对质量数（A）图上核素理论稳定极限示意图

（据 Hanna，1959）

下限是 α能量为 0，2，4MeV 放出 α粒子；自发裂变的稳定限表示于 10^{10}a 与 0（瞬间裂变）的半衰期

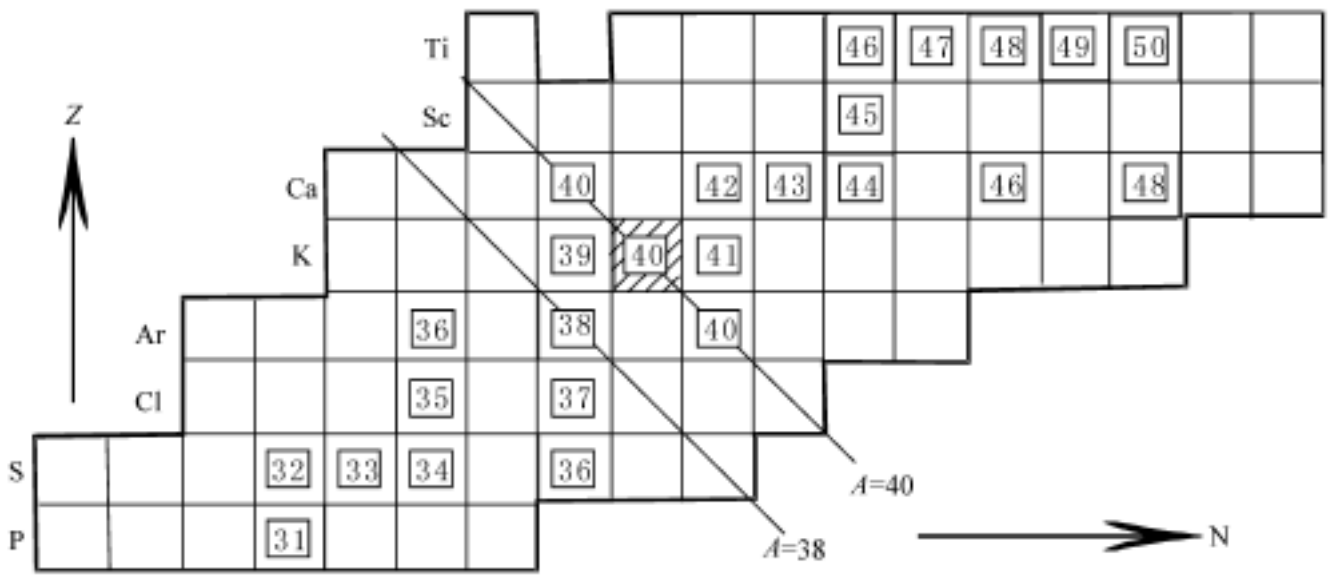


图 1-4　在原子序数（Z）对中子数（N）坐标图上钾区域的部分核素数图

（据 Dickin，1995）

阴影区为稳定核素；长寿命不稳定核素 ^{40}K 以斜线标出；对角线为同量异位素

后面这种情形下，以过量的电子结合能放出的核能作为动力能被转化成电子，它作为线谱叠加于 β粒子连续谱上。准稳态，或产物核素的“异构体”被冠以上标“m”，其半衰期从小于 1ps 到 241a（以 ^{192m}Ir 为例）。许多 β发射体具有包含基态产物和多于 1 个短寿命异构体的复杂能量谱。^{40}Cl 能衰变产生 ^{40}Ar 的 35 个不同异构体（Lederer 等，1978）。

中子不足的核素，例如 ^{38}K，可通过两个不同的过程衰变：放出正电子或电子捕获。两个过程都产生母体的同量异位的核素产物。放出正电子中，带正电的电子（β^+）伴随着一个微子从核中放出。至于放出 β^-，衰变能在两个粒子动能间分享。与原子碰撞减速后，正电子与轨道电子相互作用，因此，两者都湮灭，产生两个 0.511MeV 的 γ射线（这形成核转变的部分衰变能）。

电子捕获（E. C.）中，一个核中的质子通过捕获轨道上的一个电子（通常是内层中的一个，但也有可能从外层获得）转变成中子。从核中发出中微子，外面的轨道电子成为由电子捕获产生的空隙，发出特征的 x 射线。产物核可处于激发态，在这种情形下由放出 γ射线而衰变到基态。

当一个衰变路径的过渡能小于正电子质量的相当能量（$2m_eC^2 = 1.022MeV$）时，衰变全部为电子捕获。其后，β^+/E. C. 比随过渡能的增加而迅速增加，但是少量电子捕获即使在高的过渡能下总是伴随着正电子的放出。

经验观察表明，相邻的同量异位素是不稳定的。由于 ^{40}Ar 和 ^{40}Ca 两者都是稳定同位素，^{40}K 必定是不稳定的，并显示向两边的分支衰变形成同量异位素。

（二）重粒子衰变

铋以上的重原子在核素图上常常是放出由两个质子和两个中子组成的（He^{2+}）α粒子的衰变。子体产物并不是母体的同量异位素，并且原子质量减少 4。产物核素可能处于基态，或保持于激发态，随后放出 γ射线发生衰变。衰变能被 α粒子的动能和产物核素的反冲能分享。

U 和 Th 的衰变系列如图 1-5 所示。由于在核素图上这段的稳定质子/中子比值的能量谷具有小于 1 的斜率，α衰变趋向驱使产生离开能量谷的富中子一侧，在那里经历 β衰变。事实上，在相应的 α衰变前，也可以出现 β衰变。

在核素图的中等质量段，对于富质子的同位素，如 ^{147}Sm，偶尔可发生正电子或电子捕获衰变。然而，在低原子序数段，由于在该区核稳定路径的 Z/N 斜率接近 1，不出现 α衰变（图 1-1）。任何这样的衰变，将简单地驱使不稳定同位素沿着（平行于）能量谷演化。

在 ^{235}U 到 ^{207}Pb 的衰变系列中近来发现了一种新的放射性衰变，也就是 ^{223}Ra 通过放出 ^{14}C 直接衰变到 ^{209}Pb，衰变能为 13.8MeV。然而，这种衰变模式只占不到 ^{223}Ra α衰变的 10^{-9}。

（三）核裂变与 Oklo 天然反应堆

^{238}U（原子序数 92）经过自发裂变成为两个不同原子序数的产物核，典型的大约为 40 和 55（Zr 和 Cs），伴随着其他粒子和大量的能量。由于重母体核素具高的中子/质子比，子体产物具过量的中子通过放出 β射线发生同量异位衰变。尽管 ^{238}U 的自发裂变频率不到其 α衰变的 2×10^{-6}，在较重的超铀元素中，自发裂变是主要的衰变模式。其他核素，如 ^{235}U，如果经中子轰击，可能发生裂变。而且由于裂变释放中子又促使进一步的裂变反应，这样链式反应就建立起来了。如果易裂变核素的浓度足够高，将导致热中子爆炸，就像超新星或原子弹爆炸一样。

在特殊情况下，保持着中等重元素浓度，自维持但非爆炸链式反应也是可能的。这主要取决于“协调剂”的存在与否。由裂变产生的高能“快”中子与协调剂原子发生多次弹性碰撞。它们被减速为“热”中子，具介质热振动的速度特征，这种速度对增进周围重原子裂变反应是最优的。已知的这种现象的一个天然例子称为 Oklo 天然反应堆。

1972 年 5 月，在进入法国处理厂的铀矿石中发现了亏损 ^{235}U，追踪到位于中非加蓬共和国 Oklo 的一个矿床。尽管表面上看明显不可能，但是大量的地质证据表明，这种 ^{235}U 亏损是由 18 亿年前的天然裂变反应堆引起的。看起来是在古元古代，要求产生天然裂变反

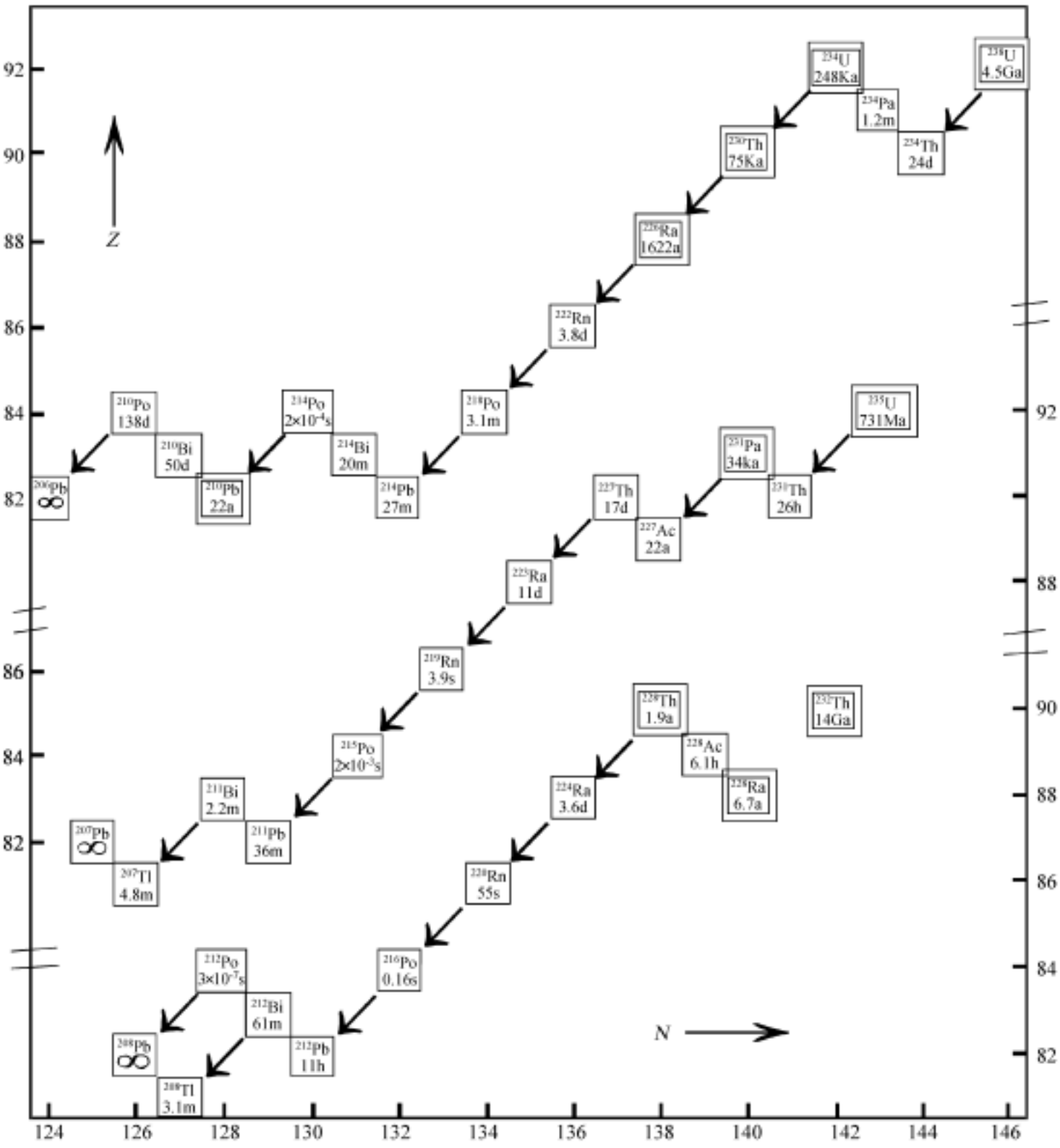


图 1-5　在 U 系衰变链中核素在 Z-N 图上的部分核素图及其半衰期

(据 Dickin，1995)

有用核素用双框表示

应堆的条件比现在更容易通过一系列的巧合达到。

分布于花岗岩质基底中的铀可能被剥蚀并集中于河床砂矿床中。在当时大气条件下，铀以不溶还原态形式在此环境中被固定下来。随着蓝 - 绿藻 (第一种能发生光合作用的有机质) 的出现，大气的氧浓度的增加，并且河水可能上升，将一些还原铀转化成为更可溶的氧化物形式。这些东西以溶液形式被带到下游。当可溶铀达到河流三角洲时，它必定遇到富有机质软泥的沉积物，产生缺氧环境，铀再次被还原和固定下来，但已达到非常高的浓度 (高达 0.5% 的铀)。

沉积物在埋藏和压实后，被抬升、褶皱与破裂，使得氧化性的地下水活化和浓缩，矿

石成为宽度超过 1m 的几乎纯铀氧化物的矿脉。因此，在元古宙获得的特殊氧逸度条件有助于产生特别富集的矿床。然而，作为反应堆运行，与现在的 0.72% 水平相比，在那时依赖于更高的^{235}U 浓度（3%），在终止时间内通过衰变，浓度减小了。

在 Oklo 这种情形下，轻水（H_2O）必定起到过协调剂的作用，核反应受控于对流加热或沸腾的热丢失与冷的地下水的流入取代之间的平衡。在这种方式下，估计的总能量输出（15000 MW·a，相当于消耗 6t ^{235}U）可能在大约 0.8 Ma 内仅平均为 20 kW。

这种裂变现象的地球化学证据首先来自裂变产生的元素丰度特征。如，观测过量的稀土元素和像 Zr 这类的其他不活泼元素。碱金属和碱土金属可能也是富集的，但随后通过淋滤被消去。第二，一些元素的特征同位素丰度仅能由裂变加以解释。

Oklo 矿床的 Nd 同位素成分是非常特征的（图 1-6）。^{142}Nd 不受富中子裂变产物的同量异位素衰变影响。因此，它的丰度指示了正常 Nd 的水平。校正了由^{143}Nd 和^{145}Nd 大截面核素因中子捕获而增高的^{144}Nd、^{146}Nd 丰度后，Oklo 的 Nd 具有非常类似于正常反应堆裂变废物的同位素组成（图 1-6）。

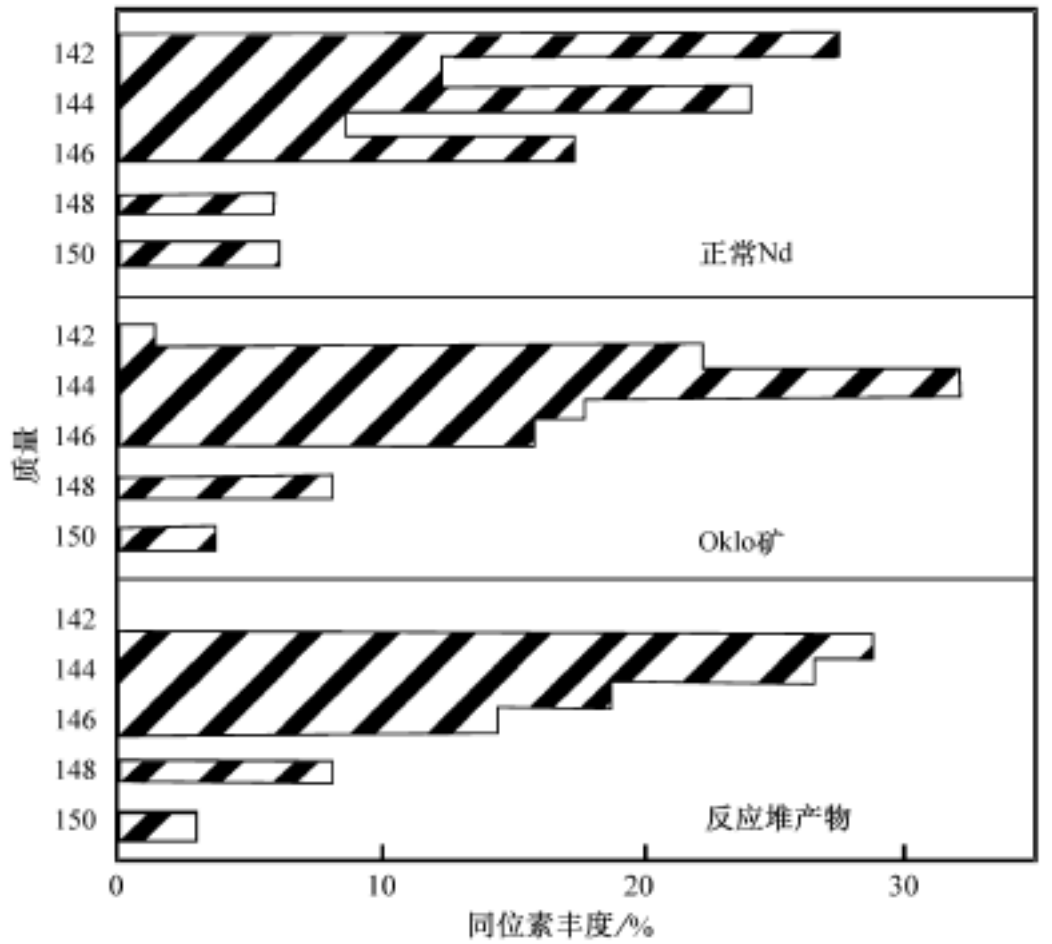


图 1-6　正常 Nd、Oklo 矿、反应堆裂变废物同位素组成相对丰度图

（据 Cowan（1976）的数据成图）

明显的中子通量证据也由锕系元素的同位素特征得以说明。例如，丰富的^{238}U 易于捕获快中子产生大量的^{239}U，^{239}U 通过 β衰变成为^{239}Np，而后成为^{239}Pu。后者通过半衰期为 24400 年放出 α粒子的衰变产生更多的^{235}U，为反应堆贡献超过 50% 的“可燃”燃料，像“快”增殖反应堆（“快”指进入的中子速度）。因为^{239}Pu 和^{235}U 的裂变产物具特征的同位素组成，决定了非常少量的^{239}Pu 在衰变为^{235}U 之前发生过中子诱发裂变。因此，推断此天然反应堆具低的通量和长的寿命。

三、放射性衰变定律

放射性母体核素衰变成稳定子体产生的速率与任一时间 t 时的原子数 n 成正比:

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n \qquad (1-1)$$

这里 λ是比例常数，它是每个放射性核素的特征值，称之为衰变常数（以时间的倒数单位表示)。衰变常数表示了一给定放射性原子在规定的时间内衰变的几率。dn/dt 项是母体原子数的变化率，为负是因为此变化率随时间减小。整理式（1-1)，我们得到

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n \qquad (1-2)$$

上式从 t = 0 到 t 积分，假定 t = 0 时的原子数为 n_0:

$$\int_0^n \frac{dn}{n} = -\lambda \int_{t=0}^{t} dt \qquad (1-3)$$

因此

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\lambda t \qquad (1-4)$$

改写为

$$n = n_0 e^{-\lambda t} \qquad (1-5)$$

代表一个放射性核素衰变速率的有用方式是“半衰期”: $t_{1/2}$，它是母体原子衰变完一半所需要的时间。将 $n = n_0/2$ 和 $t = t_{1/2}$ 代入方程（1-5)，两边取自然对数，我们得到

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \qquad (1-6)$$

放射成因子体原子数 D^* 等于消耗的母体原子数:

$$D^* = n_0 - n \qquad (1-7)$$

但是，$n_0 = ne^{\lambda t}$（从方程（1-5))，因此，将 n_0 代入方程（1-7)，得到

$$D^* = ne^{\lambda t} - n \qquad (1-8)$$

也就是

$$D^* = n(e^{\lambda t} - 1) \qquad (1-9)$$

如果 t = 0 时，子体原子数为 D_0，时间 t 后子体原子总数为

$$D = D_0 + n(e^{\lambda t} - 1) \qquad (1-10)$$

这个方程是地质年代学定年工具的根本。

在铀系衰变链中，放射性衰变的子体产物（不是三个铅同位素）本身都是放射性的。因此，这种子体产物衰变速率由其从母体的产生率与本身的衰变速率的差值决定:

$$dn_2/t = n_1\lambda_1 - n_2\lambda_2 \qquad (1-11)$$

式中：n_1 和 λ_1 是母体的丰度与衰变常数；n_2 和 λ_2 是子体的丰度与衰变常数。

但是，方程（1-5）可代入（1-11）中的 n_1，得到

$$dn_2/t = n_{1,\,initial}e^{-\lambda_1 t}\lambda_1 - n_2\lambda_2 \qquad (1-12)$$

选定一套初始条件对上式积分，最简单的是使 t = 0 时，$n_2 = 0$，得到

$$n_2\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} n_{1,\,initial}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \qquad (1-13)$$

这种类型的方程解首先由 Bateman（1910）给出，并以他的名字命名。近来，Catchen

(1984) 对这些方程考察了更一般的初始条件，导出了更复杂的解。

四、均一性

当使用放射性衰变来测定岩石的年龄时，我们必须应用均一性的经典原理，即假定母体放射性核素的衰变常数在地球历史中保持恒定。因此，重要的是总结一些证据来说明该假设是恰当的。

放射性核素的衰变常数取决于核常数，如 a (=元素电价^2/普朗克常数/光速)。Shlyakhter (1976) 认为，一个核素的中子捕获截面非常灵敏地依赖核常数。因为，中子吸收剂 (如^{143}Nd 和^{145}Nd) 在 18 亿年老的 Oklo 天然反应堆中、在产物同位素中产生了预期的丰度增加 (图 1-5)。因此，这也或多或少地限定了核常数在最近 20 亿年内保持恒定。

物理条件 (压力和温度) 影响放射性核素衰变常数的可能性也必须考虑。由于放射性衰变是核的性质，它不受外部轨道电子的影响，物理条件要影响 α和 β衰变是极不可能的，但是电子捕获衰变可能受到影响。Hensley 等 (1973) 证明^{7}Be 到^{7}Li 的电子捕获衰变，当 BeO 置于 (270 ±10) × 10^8 Pa 压力的金刚石砧中时，衰变增加 0.59%。这便引发了^{40}K 到^{40}Ar 的电子捕获衰变是否影响 K-Ar 定年的问题。事实上，这是不可能的。在地球深部的高压 - 高温下，K-Ar 系统化学上是开放的，并且根本就不能定年。而在地壳深部，λ对压力的依赖性与实验误差相比是可以忽略的。

对于岩石 (其化学系统保持封闭) 一致性的 K-Ar、Rb-Sr、U-Pb 定年的成功证明了衰变常数不随时间发生变化。因为如果衰变常数发生变化，不同的放射性核素应有不同的响应。对于衰变常数的不变性的最后一个证据来自于放射性定年与其他时间标志 (沉积作用与演化速率、海底扩张磁异常，放射性碳定年与树轮年龄的对应性，铀系定年与珊瑚增长带 (第八章) 的对应性) 相吻合。

第二节　实 验 技 术

为了使用放射成因同位素作为定年工具与示踪剂，在质谱计上它们在质量上必须与非放射成因同位素相分离。在扇形磁铁的仪器中，要分离的核素在真空下离子化，在通过磁铁的两极前通过高压 (V) 加速。作用于离子束中粒子上的均一磁场，根据下列方程将它们弯曲成不同半径的曲线:

$$r^2 = \frac{m\,2V}{e\,H^2} \qquad (1-14)$$

离子从离子源狭缝出来后被电场加速，V 为加速电场的电位差；m/e 是有关离子的质/荷比；H 为磁场强度；r 为离子在磁场中作圆形轨道运动的半径。因为产生的离子大多是单电价的，不同的核素将被分成简单的质量谱。每一个质量的相对丰度由其相应的离子电流 (由法拉第筒或倍增器捕获) 确定，也可以用其他的质量分离方法 (如四极杆、飞行时间分析器)，但这些对于精确的同位素比值测量很少广泛应用。

除了稀有气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe 是以气相形式分析外，同位素地质学家感兴趣的放射性元素，通常由固体源质谱计分析。火花源质谱计中，含有不同元素混合物的固体样品形成离子源。然而，利用这种方法有四个因素共同使同位素比值测量中出现低的精度。这些因素包括：具相同质量的原子和分子离子的干扰、主要元素基体中微量元素的稀释、

低的离子化效率、不稳定发射。因此，常规质谱计精确同位素测量的起始点应是被分析元素的化学分离，也就是首先将样品转化成溶液。

一、化学分离

地质样品通常是硅酸盐。尽管一些实验室也使用高氯酸溶解，但一般用浓的氢氟酸(HF)溶解。在大气压条件下，大多数造岩矿物在热的浓 HF 中溶解。然而，像锆石这类的难溶矿物，为了使其达到分解，温度要求高达 220℃，必须在具有压力的密封溶样罐中溶解。用于溶样的密封溶样罐的衬和烧杯基本都是由聚氟乙烯制成的。

氢氟酸溶解后可能遇到的主要问题是在其他“矿物”酸(即盐酸)中不溶的氟化物的形成。再加入硝酸(HNO_3)有助于将这些不溶物转换成可溶态形式。Croudace(1980a)的实验表明，如果加入的硝酸在氢氟酸完全蒸发前加入，可促进该溶解过程。如果某阶段没有达到完全溶解，有必要将溶液轻轻倒出，将未溶部分返回到该过程的前一阶段进行第二次酸溶(Patchett 和 Tatsumoto，1980a)。当达到完全溶解后，溶液可能需称重分成几份，一部分用富集同位素的稀释剂作同位素稀释分析；另一部分不稀释用于精确的同位素比值分析。溶解后，样品常转换成氯化物进行元素分离，通常是由石英或 PFE(聚氟乙烯)柱中固定相树脂与稀酸淋洗剂间的离子交换来完成。

(一) Rb-Sr

Rb 和 Sr 及初步的 Sm-Nd 分离，常常在阳离子交换柱上用稀 HCl(大约 2.5M)淋洗来完成。柱子通常在使用前用测试溶液进行校正。在样品分离前，柱子树脂由通过连续大量的 50% 的酸和水清洗。

小体积的岩石样品溶液加载到交换柱上，用淋洗剂仔细地洗进交换树脂床中，而后用更多的淋洗剂洗过，直到收集到从树脂上释放出所需的元素部分。将该收集部分蒸干，以备加载到质谱计中的热离子金属灯丝上。通过盐酸从阳离子柱上淋洗下来的元素粗略地按以下顺序排列：Fe、Na、Mg、K、Rb、Ca、Sr、Ba、REE(Crock 等，1984)。这种序列由元素在固相(树脂)上分配系数的增高所确定，对于后面元素的释放要增加淋洗剂的体积。

非常重要的是要将岩石中的主要元素，如 Na、K、Ca 从 Sr 接收部分去掉。为此，硝酸是无效的。因为它并不将 Sr 从钙中分离(图 1-7)。Rb 也必须从 Sr 中除去，因为 ^{87}Rb 是对 ^{87}Sr 的直接同量异位体的干扰。在分离出的纯样品中，低水平的 Rb 不会成为问题，因为在 Sr 的数据采集前，Rb 已经被烧掉了。然而，在收集的 Sr 部分中大量 Ca 的存在将阻止 Rb 的烧除，引出主要的干扰问题。

碳酸盐样品可两次过柱以适当降低 Sr 收集部分中 Ca 的水平。然而，对于纯碳酸盐，另一种分离方法是在浓硝酸溶液中沉淀 Sr。在这种条件下，较高溶解度的 Ca 保持在溶液中。

(二) Sm-Nd 和 Lu-Hf

在阳离子交换树脂上用稀盐酸淋洗，稀土元素以一组状态被分离出来，但是由于单个稀土元素的化学性质如此相似，稀土内部的分离必须采用更精细的技术。由于有几个同量异位素(如 ^{144}Sm 对 ^{144}Nd)的干扰，这种分离是必须的。Ba 由于它能抑制三价稀土离子的离子化，在 REE 收集部分也必须保持在最低水平。这可以在 Sr 收集部分之后，转换成稀硝酸淋洗介质。于是，在稀土元素之前，Ba 被迅速地从柱上淋洗出来(Crock 等，1984)。

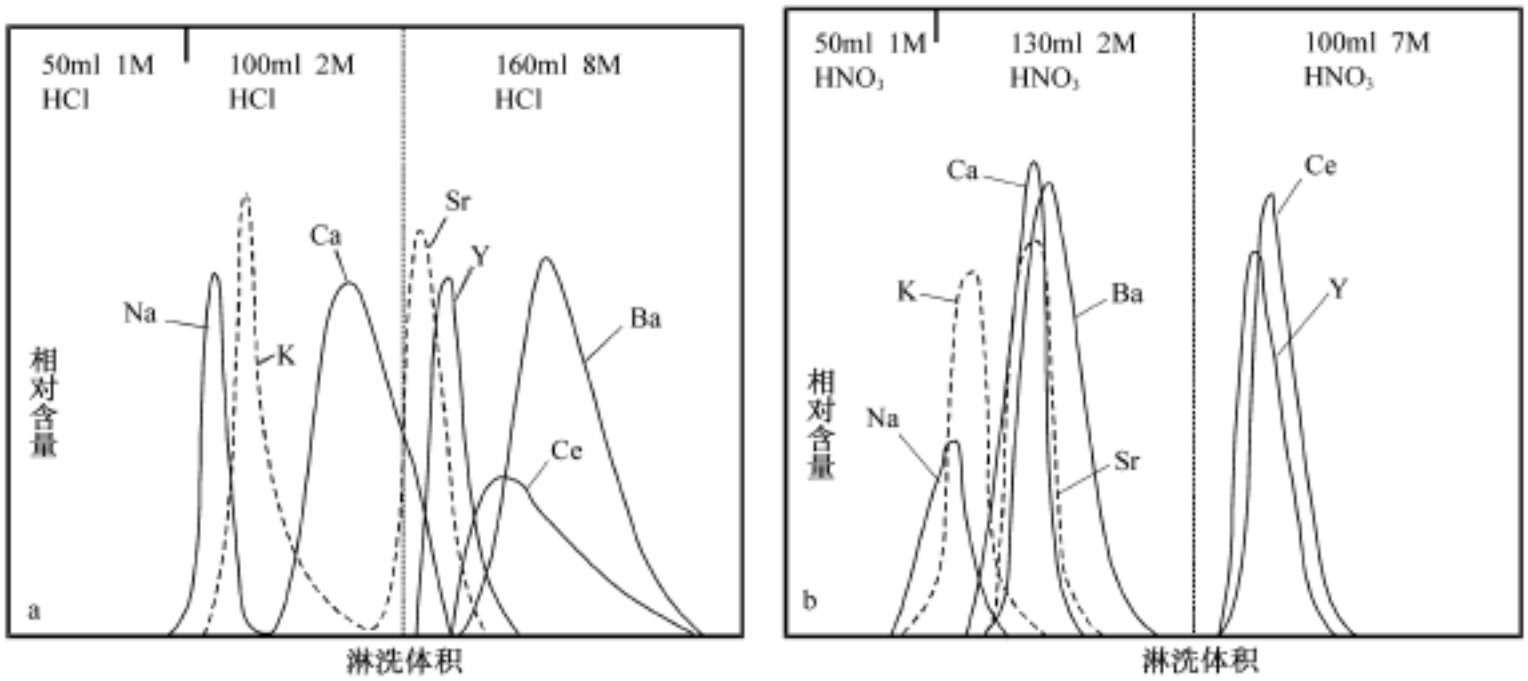


图 1-7　阳离子交换树脂上不同元素的淋洗曲线

（据 Dickin，1995）

a—用盐酸淋洗，b—用硝酸淋洗

在大约 50% 的 HNO_3 介质中，REE 作为一组能最快地被淋洗下来（图 1-7）。

已用的稀土元素间分离的几个方法如下。

1）已基二乙基磷酸氢（HDEHP）的聚四氟乙烯粉末（固定相）用稀盐酸淋洗剂。在该技术（可称为“反相”法）中，轻稀土首先被淋洗下来，而在其他方法中，重稀土首先被淋洗下来。反相法出现尖的淋洗前峰和长的拖尾（图 1-8）。它非常有效地从 Nd 中除去 Sm 的干扰，并且当前最普遍使用。然而，大量的 Ce 通常出现于 Nd 的收集部分，因此，^{142}Nd不能被精确测定。类似地，轻稀土之间的分离对于 Ce 同位素分析不够好。

2）用羟基异丁酸（HIBA）淋洗的阳离子交换树脂。这种方法要求更多的工作准备淋洗剂，其 pH 值必须仔细控制。对于 Nd，该方法不及方法 1）普及，但对于 Ce 非常有效。它被推荐用于 Lu-Hf 法中的 Lu 分离。

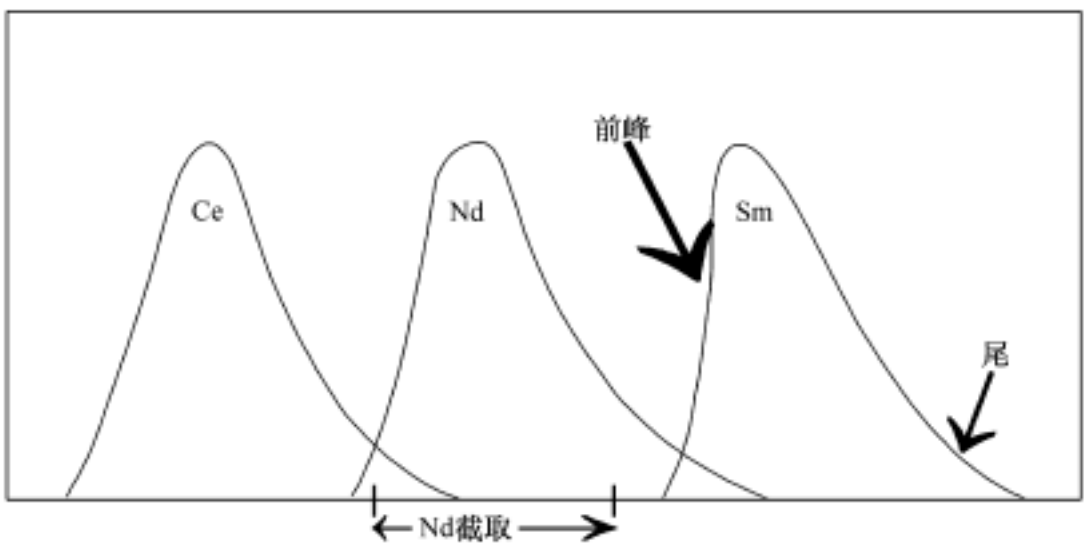


图 1-8　反相 HDEHP 柱轻稀土淋洗线

（据 Dickin，1995）

具尖的前峰和长的拖尾

3）用甲醇 - 稀醋酸 - 稀硝酸淋洗剂的阴离子交换树脂。此方法现在用得最少，但如果要求分析^{142}Nd，此法比方法 1）好。

4）另一种方法就是使用高压液相色谱（HPLC)。

铪（Hf）的分离，因为它必须与非常类似的元素 Zr 分开而变得困难。由于可能有不溶氟化物沉淀，该程序大部分是在 HF 介质中进行。然而，如果溶解后再加入浓 HNO_3，氟化物可被充分转移，从而有可能用 HCl 淋洗正常的阳离子柱进行 Hf 的分离。

（三） Pb

来自锆石的 Pb 和 U 通常在阴离子交换柱上用盐酸淋洗分离。然而该法在全岩样品中不能从大量 Fe 中分离出 Pb，因此，引起质谱中 Pb 发射不稳定。广泛采用的另一种方法是从最小化的阴离子柱上用稀的氢溴酸淋洗下除 Pb 以外的所有其他元素。Pb 在正好 1M 的 HBr 条件下，在树脂上的分配系数有极大值，向两边急剧降低（图 1-9)。用 HBr 淋洗，有效地从交换柱上除去了包括 Fe 在内的大部分元素，而后用 6M 的 HCl 或水淋洗收集 Pb（Pb 也是在 2 ～3M 的 HCl 条件下，在固相上的分配系数极大，在更稀或更浓的 HCl 条件下下降)。样品可第二次通过类似的离子交换程序进一步纯化。

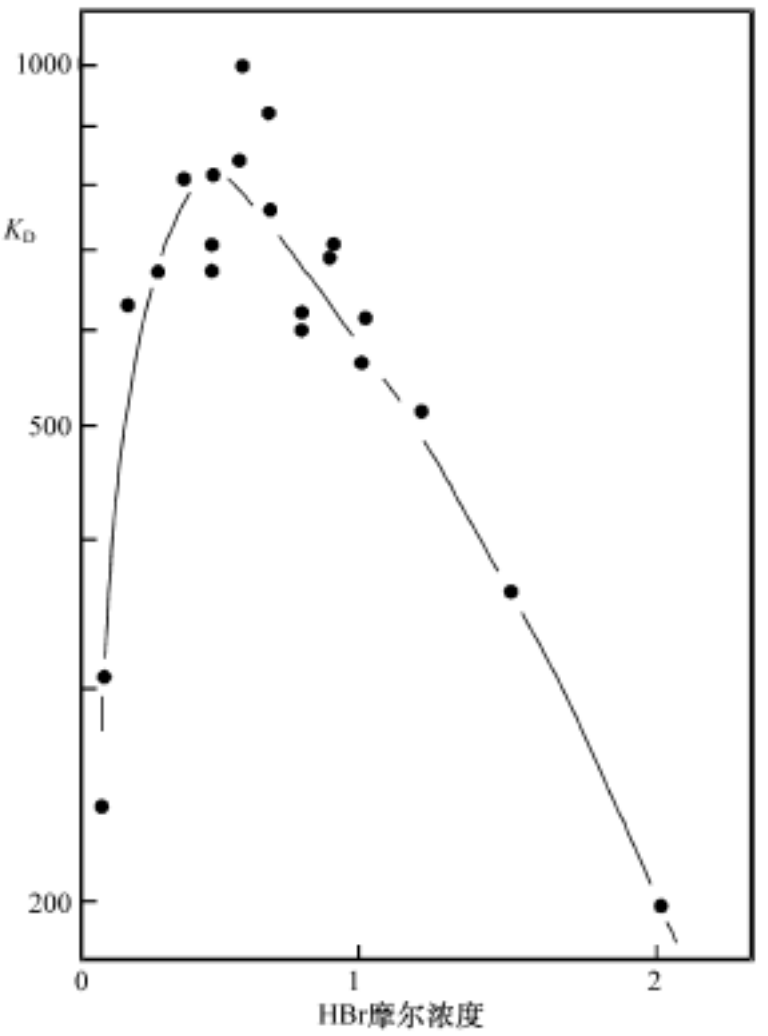


图 1-9　各种阴离子交换树脂上用稀 HBr 淋洗 Pb 分配系数与摩尔浓度的关系
（据 Manton，1988）
曲线代表对数据点的最佳拟合线

在实验程序中引入的环境污染水平通过分析空白加以确定。用一个空白样品通过全部化学分离程序进行测定，之后引入的外来污染量由同位素稀释法测定。空白水平在上面描述的所有化学程序中必须是最小的，但有必要作出艰苦的努力来限制 Pb 的污染，因为在环境中与正常岩石相比，Pb 具相当高的浓度。

维持低空白水平的最低实验室要求是加压空气系统，在石英或 PFE 蒸馏器中亚沸蒸馏所有试剂，在过滤的空气中蒸发样品。对于典型的地球全岩样品，可接受的空白是对一个 Pb 或 Sr 样品不高于 1 或 2 纳克（1ng = 10^{-9}g）的总化学空白，对于 Nd 是小于 1ng（它更容易控制)。因为所分析的样品常常含有小于 1 微克（1 μg = 10^{-6}g）的 Pb、Sr、Nd，因此，这种空白水平是必要的。在非常小样品（如单颗粒锆石）的分析中，空白必须是几皮克（1 pg = 10^{-12} g）级（如 Roddick 等，1987)。因为此类 Pb 样品本身可能少于 1ng。

二、固体源质谱计

（一）样品加载

固体源质谱计最广泛使用的激化法是热离子化（称为 TIMS)。对于一些元素，如 Sr，

从直接沉淀在单金属灯丝（通常是钽）上的盐就可得到稳定的金属离子发射。装样程序包括：在灯丝插入真空系统之前，将盐溶液蒸发到灯丝上。样品常常以磷酸的形式加载，它看起来可以：①除去所有其他阴离子，产生均一的盐成分；②破坏与样品混合的有机残留物（离子交换树脂）；③将样品较牢固地粘在灯丝上。在质谱分析中，灯丝电流通过稳定的功率供给而增高温度，使样品有效挥发和离子化。

然而，对于许多元素，金属物的稳定挥发和离子化并不出现在相同的温度下。这个问题通过使用多源灯丝来加以解决。在这种配置中，一个或多个含有样品的灯丝能加热到稳定挥发的最优温度，而另一个更热的灯丝用于产生电子轰击原子云使其离子化。

这种方法对于 REE 分析特别有效，样品通常装在三灯丝的一个或两个边灯丝上。这些保持在中等温度（大约1400℃），这时 REE 挥发最稳定。中心灯丝（通常是 Re）保持在高得多的温度下（大约2000℃），它促进金属蒸气的离子化。一定程度上，金属对氧化物的比值可由中心灯丝的温度控制，它有助于抑制 REE 的同量异位素干扰。在这些条件下，REE 的性质从轻稀土到重稀土发生变化。La 和 Ce 趋向形成氧化物，除非使用极高的中心灯丝温度；而重稀土趋向于形成金属物。

铀和钍也可以用三灯丝技术分析。中心灯丝的温度再次控制发射离子的金属/氧化物比值。三灯丝法也成功地应用于 Hf 的分析（Patchett 等，1980a）。然而，由于 Hf 高的离子化势，中心灯丝温度要求如此之高（大约2200℃），因此，为减少热应力并防止过早烧断灯丝必须使其较长。

对于使用多灯丝的另一种方法是使用特别的条件从单个灯丝中控制蒸发 - 离子化行为。例如，在 Pb 的分析中，样品通常装在上面盖有硅胶的铼灯丝上。这被形象地认为是样品上盖上毯子，它有效地阻碍 Pb 的挥发，因此，灯丝能增高到更高的温度（此温度下 Pb 具更高的重现性）而不会无控制地烧掉样品。

早期 Nd 同位素的测定是使用 NdO^+ 离子，通过在质谱计离子源室中增高氧压使单灯丝源离子发射效率提高，一些实验室仍使用此方法。氧气可小量地混进离子源以增加氧化物发射。另外一种方法，用硅胶加载样品也可达到相同的目的而不降低离子源真空。铀也可以通过在钨灯丝上与 TaO_2 粉末混合成为氧化物来分析。

对于单灯丝 U 和 Th 分析的不同方法是用石墨促进金属离子的形成（Edwards 等，1987）。该程序中的关键是在样品加载过程中避免氧化性酸并保持温度在出现可见光之下以防止氧化。此类技术也应用到 Nd 同位素分析中。镀铂石墨被认为能对还原剂产生更大的热稳定性。

（二）分馏

在质谱计的离子源灯丝上蒸发和离子化过程要破坏化学键，但键的强度取决于质量。这大体上可将两个原子间的化学键比作和声振动器来加以解释。

一个分子（或部分离子晶格）的能量随着温度的降低而降低。但在绝对零度，它具有称为零点能的确定有限值，即等于 0.5 hv（这里 h 是普朗克常数，v 是振动频率）。一个元素含有轻同位素比其较重的同位素的键具有较高的零点能。当温度增高时，键合能上的差别缩小，但仍存在。由于含轻同位素键的势能井总是比重同位素的浅，较轻同位素的键更易于破裂。因此，热灯丝上轻同位素被优先释放，引起同位素分馏。

如果灯丝上的样品无限大，（恒定温度下的）质量分馏在固体样的同位素组成与离子

云之间产生恒定的差别。然而，样品是有限的，分馏的连续过程开始于“耗尽”灯丝上的较轻同位素，因此，样品的同位素组成变得愈趋变重（“水池效应”）。Eberhardt 等（1964）证明此过程遵守 Rayleigh 分馏定律（图 1-10）。该效应的大小在测量的同位素比值中总体上产生高达 1% 的不可接受的误差。然而，对于具两个或更多非放射成因同位素的元素，对这样的依赖质量的分馏可进行内部标准化。

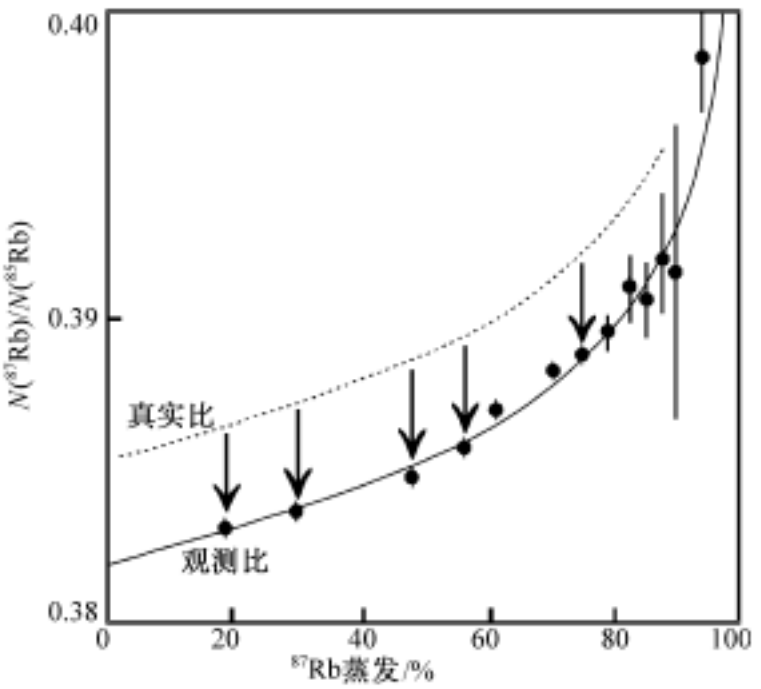


图 1-10　一个天然样品同位素分析过程中的分馏效应

（据 Dickin，1995）

点为观测到的比值虚线示意 Rb 在灯丝上的实际成分

以锶为例，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 的分馏可使用 $^{88}Sr/^{86}Sr$ 比值进行监测。因为 ^{88}Sr 和 ^{86}Sr 两者都是非放射成因的（即仅由恒星中的核合成过程产生）。全部地球的 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 比值是恒定的，国际上通常采用的值为 0.1194。

该值不能绝对测定，但是通过许多分析，平均离子束成分的中值最初被估计出来。为了计算每个质量单位的分馏因子，将一次测定中每个点观察到的 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 与 0.1194 的偏差除以两个质量间的差值：

$$F = \frac{\dfrac{(^{86}Sr/^{88}Sr)_{obs}}{0.1194} - 1}{\Delta_{mass}} \qquad (1-15)$$

该分馏因子可用校正观测到的（原始）$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，此时的 $\Delta_{mass}=1.003$：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{true} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{obs}(1 + F\Delta_{mass}) \qquad (1-16)$$

这具有改进 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的内部分析精度从大约 1% 到好于 0.01% 的影响。对于分馏，$^{145}Nd/^{144}Nd$ 金属分析使用国际认同的 $^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$ 值进行类似的标准化（图 1-11）（O'Nions 等，1979）。然而，钕氧化物分析标准化至与金属标准化值不同的值（Wasserburg 等，1981）。

上述分馏校正通常称为线性规律，但指数规律是有效一致的（Wasserburg 等，1981）。两种规律都假定分馏仅与质量差成正比并取决于分馏物的绝对质量。换言之，每个质量单位的分馏是恒定的。然而，这是对真实蒸发过程的近似。在真实蒸发过程中，每个质量单位的分馏必定随蒸发物绝对质量呈反相关变化。Russell 等（1978）首先观察到在“轻”元素 Ca 的同位素分析中不遵守线性规律的现象。为此，他们引入了指数规律，其中分馏因子也依赖于蒸发物的质量。对于钙同位素数据，比线性规律拟合得更好（图 1-12）。

对于 Sr 和 Nd 同位素分析因为它们较重的质量，这些问题远没这么严重。然而，Thirlwall（1991b）在一大套 Sr 标准分析数据中发现少量偏离线性规律。这由全部分析中标准化 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 与平均观测到的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值间的相关关系揭示出来（图 1-13）。Thirlwall 发现反过来应用指数规律校正这些数据可消除这种相关关系。该规律如下所示：

$$\left[\frac{(^{87}Sr/^{86}Sr)_{norm}}{^{87}Sr/^{86}Sr)_{corr}}\right]^{\ln(86/88)} = \left[\frac{(^{86}Sr/^{88}Sr)_{obs}}{0.1194}\right]^{\ln(87/86)} \qquad (1-17)$$

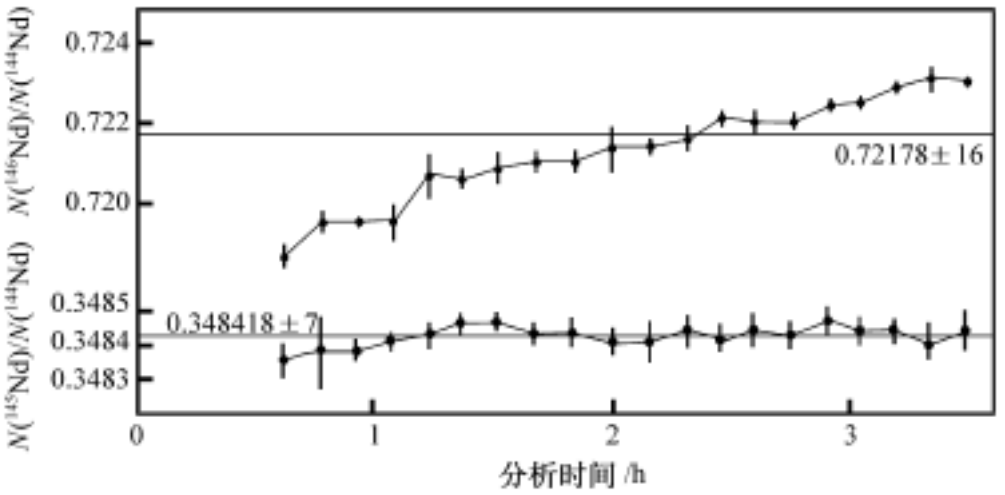


图 1-11　单次质谱分析的原始$^{146}Nd/^{144}Nd$比值与分馏校正的$^{145}Nd/^{144}Nd$比值（标准化至$^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$）

（据 Dickin，1995）

图中每个点是质谱 10 次扫描的平均值；水平线代表总平均

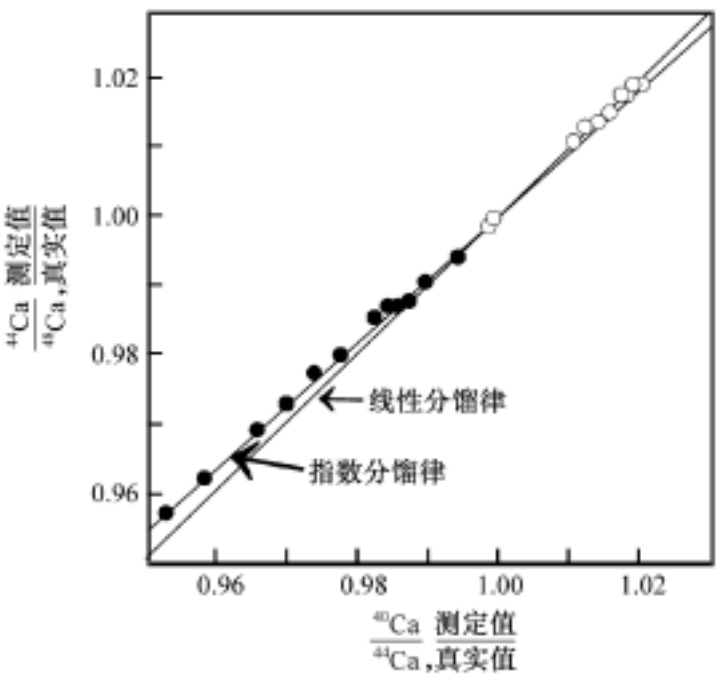


图 1-12　$^{44}Ca/^{48}Ca$ 对$^{40}Ca/^{44}Ca$比值的测定值/真实值图解

（据 Russell 等，1978）

说明两次分析典型数据的线性与指数分馏规律的拟合

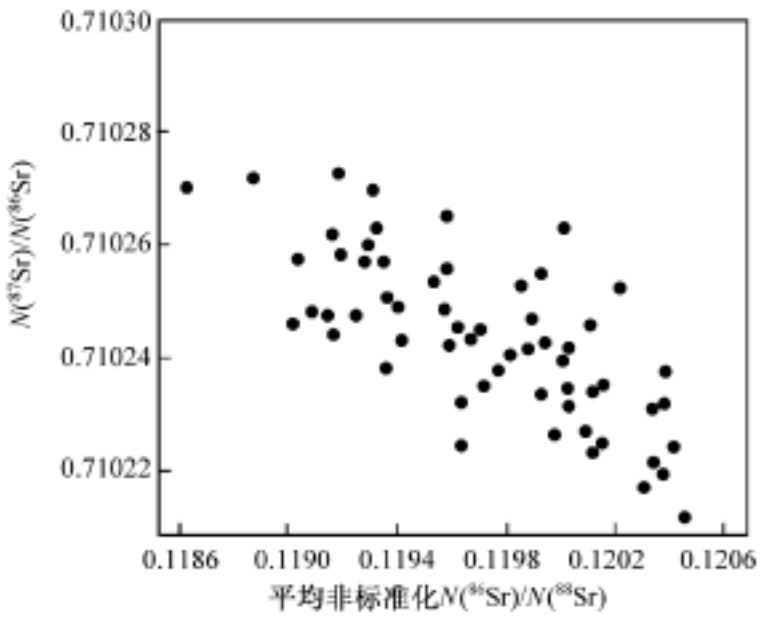


图 1-13　SRM987 标样几个月期间测定的分馏校正的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值对平均非标准化$^{86}Sr/^{88}Sr$比值图解

（据 Thirlwall，1991b）

这里“norm”和“corr”指的是线性标准化和指数校正的结果，86、87、88 是蒸发离子的实际质量。然而，此模式假定灯丝上锶的蒸发以“Sr”的形式进行。

Habfast（1983）认为，铼灯丝上的锶样品可能以 $SrReO_4$ 的形式蒸发，而不是原子 Sr。因此，在指数校正中^{88}Sr的“表面质量”应是大约 330 而不是 88。这种条件下指数规律对样品的真实分馏行为的校正比线性规律可能实际上产生更差的拟合。然而，Thirlwall 的数据表明，钽灯丝上的蒸发确实以金属形式进行，因此，指数模式改进了线性模式。

内部分馏校正只有以恒定比值存在两个或更多同位素时才有可能。对于铅同位素分析或 Rb 同位素稀释测定则不可能。因此，必须使用外部校正。这取决于在标准与不同样品

间达到均一的分馏行为。因此，对所有分析均进行全面校正。在铅同位素分析中，灯丝上硅胶毯的使用通过显著减少分馏达到了此目的。从以前的实验室间大约 3% 变化到现在的大约 0.3%。这种改进部分归功于使用硅胶使更高的灯丝温度成为可能。由于键能随温度的增高而变得更为相近，随着温度增高同位素分馏的程度下降。在铀分析中，分馏效应通过以氧化物形式在高温下进行而减小。另外一种方法是以金属离子分析产生更大的但相当一致的分馏程度，通过与标准的对比来加以校正。

对于像 Pb 这样仅有一个天然非放射性成因同位素的元素，用两个人造同位素的双稀释剂可用于内部分馏校正。

(三) 探测器

样品在离子源经激发成为带电粒子后，通过高电压势对这些粒子加速进入扇形电磁铁产生的磁场的一套离子光学系统，将不同质/荷比的粒子分开而达到质谱计的探测器。达到探测器中的离子束电流强度一般最高为大约 10^{-10} A/S。对于小至 10^{-13} A/S 的离子束，最合适的探测器是法拉第筒。它通过一个大的接地电阻（例如，10^{11} Ω）。从地来的电子通过此输出电阻将离子束中性化，通过电阻的电压被放大并转换成数字信号。一般 10^{-11} A/S 的离子束产生 1V 的电压。

对于小于 10^{-13} A/S 的离子束，法拉第放大器的电噪声相对于信号大小变得很明显。因此，需要通过某种形式将信号放大。最常用的一种途径是由 Daly 开创的。在 Daly 探测器中，通过收集器的离子由大的负电压（大约 20kV）吸引。每个离子与抛光的电极表面碰撞产生二次电子雨。当它在磷光体上撞击时，产生的光脉冲通过光 - 电倍增器（位于玻璃窗后、真空系统之外）放大。在模拟模式中，该系统具 100 倍法拉第杯的增益（即放大）。因为离子并不直接打击放大器，因此，探测器具长寿命。

Daly 探测器仅能用于正离子束。另一方面，通道电子放大器（CEM）既能用于放大正离子束又能用于放大负离子束。因此，这些装置用于以负热分子离子质谱（NTIMS）分析的 Re 与 Os 的分析中。负离子进入电压接近 0 的 CEM 的孔口时，打击半导体通道壁释放电子。这些电子，被吸收到正 HV 收集器，在进一步的碰撞中被放大。因为收集器处于高电压，信号不能直接放大，但脉冲离子计数信号可通过绝缘电容传送到低压脉冲计数电子系统。

(四) 数据采集

为了获得非常高精度的数据，必须隔一个多小时就测定每一离子束的强度。为此，在单收集器的仪器中，磁场强度被转换到围绕一系列峰位的循环。当转向新峰时，有 1～2s 的等待时间使输出电阻与放大器达到稳定态以响应新离子流。然后几秒钟采集数据。实际上，正常的每个峰必须校正前一个峰信号的不完全衰减（称为“动态零”、“tau”或“电阻记忆”校正）。

在由不同的信号确定同位素比值前，为了决定净峰高度，必须减去背景电子噪声。这可通过在全部质量位大约为 0.4a. m. u 以上时测量每个收集器通道的基线，通常离有关质量几个 a. m. u。从单一时间 - 内插净峰高度的循环，可提取一套净峰比。这些常常以十个扫描块的形式收集。围绕一套峰的循环扫描时间可通过测量块间而不是扫描内的背景和干扰而缩短。使用 5 s 测量、2 s 延迟的循环在大约 3 h 内收集 200 个扫描可给出 0.004%（2σ= 平均的 2 倍标准误差）内部统计精度。也就是说，围绕平均值的离散，该数据 95%

是可信的，正确结果位于平均值两边各 0.004% 的范围内。对于 $^{87}Sr/^{86}Sr$，这等同于 0.71000 ±0.00003（2σ）。

在正常随机误差之外，偶尔信号增强或其他扰动在长时间的质谱测定中是不可避免的。一般认为将数据运行几次并从平均数中测试多于一定众数标准偏差（SD）的离群者是可行的。截去水平取决于数据量大小，因此仅有正常随机变化的离群者被剔除。在实践中，通常在二倍方差（2SD）与三倍方差（3SD）之间截去。

理想地，多收集器仪器能以“静态”模式分析同位素比值而不跳峰。然而，这也是有限的。首先，一定程度上根据离子束发射特征每个法拉第筒是一致的；第二，一定程度上每个法拉第筒放大器的增益能被校准。直到现在，对于 Sr 和 Nd 同位素分析，这些问题仍不容许静态分析获得高水平的分析精度。然而，静态分析的质量一直在稳定提高，并且在新的仪器上现在可得到非常高质量的数据。

（五）同位素稀释法

同位素稀释法一般认为是非常精确的含量测定中最高级的分析方法。该技术中，含有天然同位素的元素样品与稀释剂溶液混合，该稀释剂包含该元素已知浓度、人工富集了其中一个同位素，当已知量的两溶液相混合，产物的同位素组成（由质谱计测定）就可用来计算样品溶液中的元素浓度。正常地，所求的元素必须含两个或更多的天然产出的同位素，其中之一可在质量分离器上富集。然而，一些情况下，长寿命的人造同位素也可使用。

稀释剂的同位素组成必须由质谱计精确测定。该测定不能作分馏标准化，因为作为分馏监测没有已知的比值可用。因此，一般是几次长期测定，这些测定的平均中值看作是实际稀释剂的成分。稀释剂的浓度一般通过对标准溶液（天然同位素成分，其本身浓度由重量法计算出来）的同位素稀释法来测定。金属氧化物一般称重，但如果这些氧化物是吸湿性的（如 Nd_2O_3），那么精确称量要求称取部分金属铸块。

同位素稀释分析的简单实例是 Rb-Sr 定年中 Rb 含量的测定。天然的、稀释剂的、混合溶液的典型质谱如图 1-14 所示。

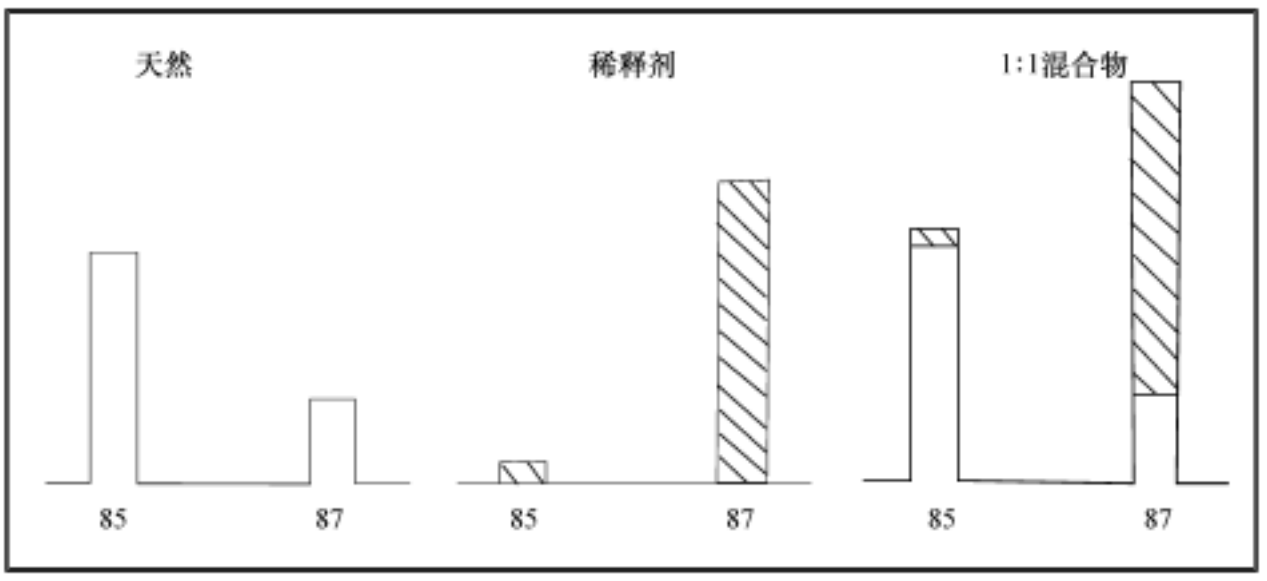


图 1-14　以铷同位素稀释为例的稀释剂（斜线区）天然离子束加合产生的混合峰
（据 Dickin，1995）

混合物中，每个同位素峰是稀释剂（S）和天然物质（N）的总和。因此：

$$\frac{^{87}Rb}{^{85}Rb} = R = \frac{moles87_N + moles87_S}{moles85_N + moles85_S} \quad (1-18)$$

一个同位素的摩尔数等于元素的总摩尔数乘以该同位素丰度。如果天然溶液和稀释剂中 Rb 的总摩尔数以 M_N 和 M_S 表示，则

$$R = \frac{M_N \cdot \%87_N + M_S \cdot \%87_S}{M_N \cdot \%85_N + M_S \cdot \%85_S} \quad (1-19)$$

这里%，指的是稀释剂和天然溶液中的同位素丰度。该方程以如下几步加以整理：

$$R(M_N \cdot \%85_N + M_S \cdot \%85_S) = M_N \cdot \%87_N + M_S \cdot \%87_S$$

$$R \cdot M_N \cdot \%85_N + R \cdot M_S \cdot \%85_S = M_N \cdot \%87_N + M_S \cdot \%87_S$$

$$R \cdot M_N \cdot \%85_N - M_N \cdot \%87_N = M_S \cdot \%87_S - R \cdot M_S \cdot \%85_S$$

$$M_N(R \cdot \%85_N - \%87_N) = M_S(\%87_S - R \cdot \%85_S)$$

$$M_N = M_S \cdot \frac{(\%87_S - R \cdot \%85_S)}{(R \cdot \%85_N - \%87_N)} \quad (1-20)$$

这里 R 是测得的同位素比值。

但是摩尔数＝摩尔浓度× 质量，因此天然样品的摩尔浓度由下式给出：

$$M_N = \frac{(99.4 - R \cdot 0.6)}{(R \cdot 72.17 - 27.83)} \cdot \frac{wt_S}{wt_N} \cdot M_S \quad (1-21)$$

摩尔浓度乘以原子量得到浓度：

$$Conc._N = At.\ wt_N \cdot \frac{(99.40 - R \cdot 0.6)}{(R \cdot 72.17 - 27.83)} \cdot \frac{wt_S}{wt_N} \cdot \frac{Conc._S}{At.\ wt_S} \quad (1-22)$$

由于 Rb 仅有两个同位素，在测量 $^{87}Rb/^{85}Rb$ 比值中不可能校正内部分馏。然而，在 Sr 的同位素稀释分析中，据 $^{88}Sr/^{86}Sr$ 测量的分馏校正是可能的，这使得 $^{84}Sr/^{86}Sr$（稀释剂 Sr/天然 Sr）的测量要精确得多。

假定充分高度富集（如 99.9%）^{84}Sr 的稀释剂，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值可由稀释的样品得出，而非分离分析。精确的校正稀释剂中微量的 ^{86}Sr、^{87}Sr、^{88}Sr 同位素显然取决于稀释剂同位素组成本身的精确测定。可贡献随机噪声信号对这些微量同位素的测定误差大体上不依赖于其含量。然而，稀释剂组成分析中的分馏误差直接与其含量成正比。这就是为什么被稀释样品的精确同位素测定（例如，$^{87}Sr/^{86}Sr$）只有使用高度富集的稀释剂才有可能达到。

对于 Pb，必须测定所有天然产出的同位素。因此，未稀释与被稀释样品分开测定是必要的，除非不稳定的人造同位素用来作稀释剂（如 ^{202}Pb 或 ^{205}Pb），但这些同位素制取困难。富集的 ^{206}Pb 质子轰击产生 ^{205}Bi，它是放射性的，半衰期为 15d。化学纯化后，让其衰变形成 Pb 的其他同位素低水平的 ^{205}Pb 稀释剂。

同位素稀释法是具有潜力的非常高精度的分析方法。然而，如果样品对稀释剂混合的比例远远小于 1，误差将变大（图 1-15）。一般认为同位素稀释的混合物中分析峰的天然与稀释剂丰度比应接近 1。实际上，混合物的理想组成是天然与稀释剂之间的一半。然而，在同位素稀释分析中通常要求的最好分析精度是大约千分之一（0.1%），它比通常的 Sr 和 Nd 同位素比值测定中所达到的精度要低两个数量级。因此，明显非理想的稀释剂-天然混合物在通常情况下是可接受的。

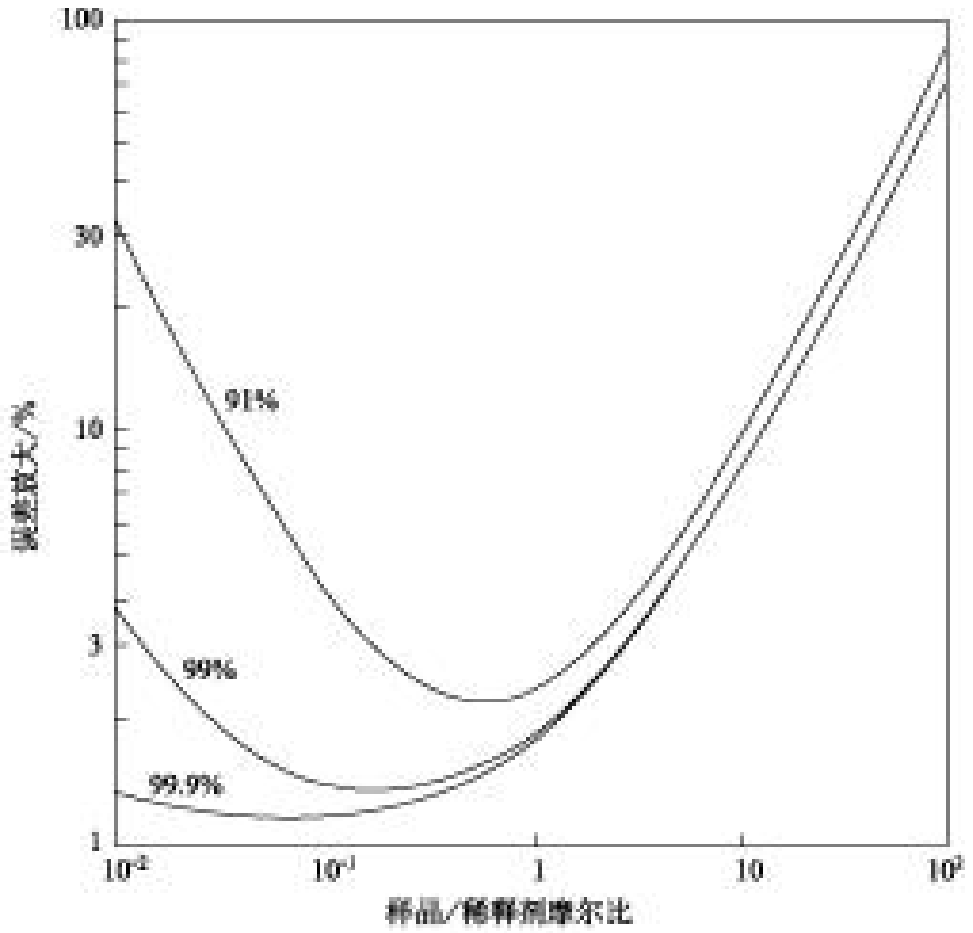


图 1-15　同位素稀释分析中作为样品/稀释剂总摩尔数函数的误差放大估计

(据 DeBievre 和 Debus，1965)

不同的曲线表示不同的稀释剂同位素富集百分数；与天然样品的混合为各占 50%

同位素稀释法分析中惟一的其他误差源是样品与稀释剂溶液的不完全均一与称重误差。不完全均一可通过将样品溶液离心分离以检查是否有任何未溶物、重复溶解直到完全来加以克服。如果充分注意，包括使用非吸湿性的标准物质和天平校正，稀释剂溶液可校正到 0.1% 的精度。混合稀释剂（如 Sm-Nd、Rb-Sr）的使用可进一步消去样品中这些比值分析中的称样误差。结果是同位素稀释法的精度可容易超过 1%，如果必要可达 0.1%，与所有其他分析方法相比非常优越。

第三节　数 据 处 理

当一套相同年龄的同成因样品的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 对其 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 作图时，理想情况下这些点应定义一条完美的直线，这条线就称为等时线。

对点的排列所拟合的直线称为“线性回归”。拟合的最佳途径之一是最小化数据点与由数据点所画的直线距离的平方和，因此，称之为最小二乘拟合。它包含迭代，因此，用计算器或计算机来完成。

简单线性回归程序中，一个坐标被定义为“无误差”，通过最小化另一个坐标上数据点的误差而计算出回归线（图 1-16a，b）。当误差以两个坐标的形式给出时，在等时线的拟合中，必须使用双误差回归（图 1-16c，d）。

在一些情况下从回归线到数据点的实际偏差等于或小于从实验误差中预期的偏差，所

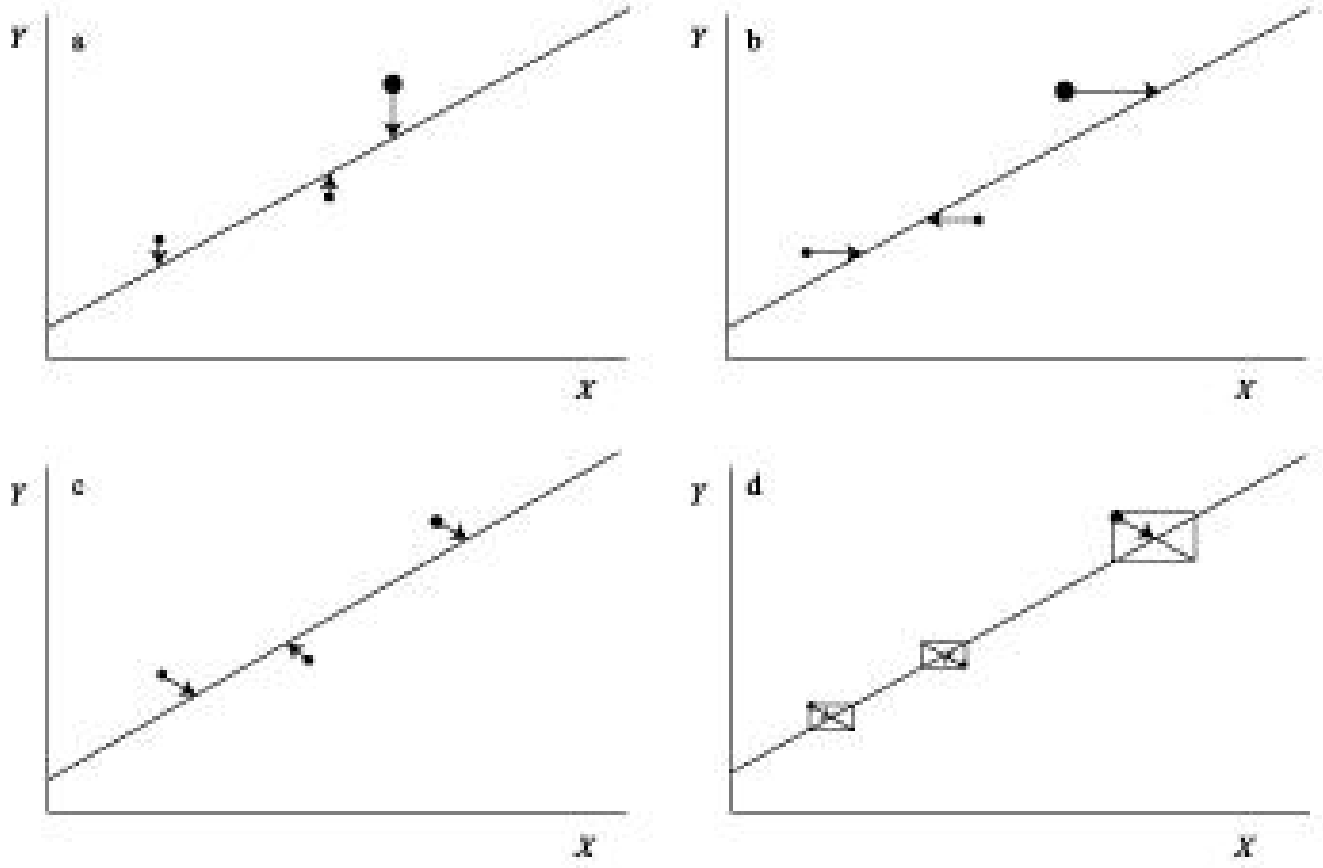


图 1-16　不同加权条件的最小二乘回归示意图

(据 York，1967)

a—X 轴的无限加权 (所有误差在 Y 轴上)；b—Y 轴的无限加权 (所有误差在 X 轴上)；c—X 轴对 Y 轴的固定加权；d—每个点的单独加权 (与标准偏差的平方成反比)

有的回归处理有效地给出了相同的等时线年龄和初始比值。在这些情况下，引起争论的是实验误差的给出方式。

理想地，以$^{87}Sr/^{86}Sr$ 和$^{87}Rb/^{86}Sr$ 为例。其分析误差应由测定几乎无限重复样的重现性来确定。由于这非常耗时，最佳的工作估计可能是标准样品分析的重现性。一个样品的内部分析精度几乎一定是误差低估的，因为其一般为重现性误差的 50%。对于$^{87}Rb/^{86}Sr$，给定精度必须包括样品称重误差、稀释剂校正等误差的估计以及质谱误差 (同位素稀释法中)。

使用的某些回归程序提供了根据其测量精度权重每个数据点的可能性，当其趋向不稳定拟合时，有时可能是有害的。如果某一点具特别差的分析精度，在回归分析中给予较少权重。更好的方法是重新分析它。

一、误差相关的回归拟合

在通常的等时线分析中 (如 Rb-Sr)，两个坐标 (同位素比与元素丰度比) 的分析误差是有效不相关的。然而，在铅同位素测年法中，却不是这样。在普通的 Pb-Pb 定年中，发现由于在小的^{204}Pb 峰上较大的分析误差和质量分馏的不确定性，在$^{207}Pb/^{204}Pb$ 和$^{206}Pb/^{204}Pb$ 之间具相关的误差。这两个相关线具有不同的斜率，并且非常小的 Pb 离子束时，分析误差是重要的；通常质量分馏占主导作用。图 1-17 表示了 NBS981 标准数据具 0.94 的相关系数 (Ludwig，1980)。

在 U-Pb 锆石测年中，误差可能表现出要强得多的相关。这是因为$^{206}Pb/^{238}U$ 和$^{207}Pb/^{235}U$ 主要归结为元素 U/Pb 比，它可能比$^{206}Pb/^{207}Pb$ 比值的重现性要低 5 倍，甚至更多。

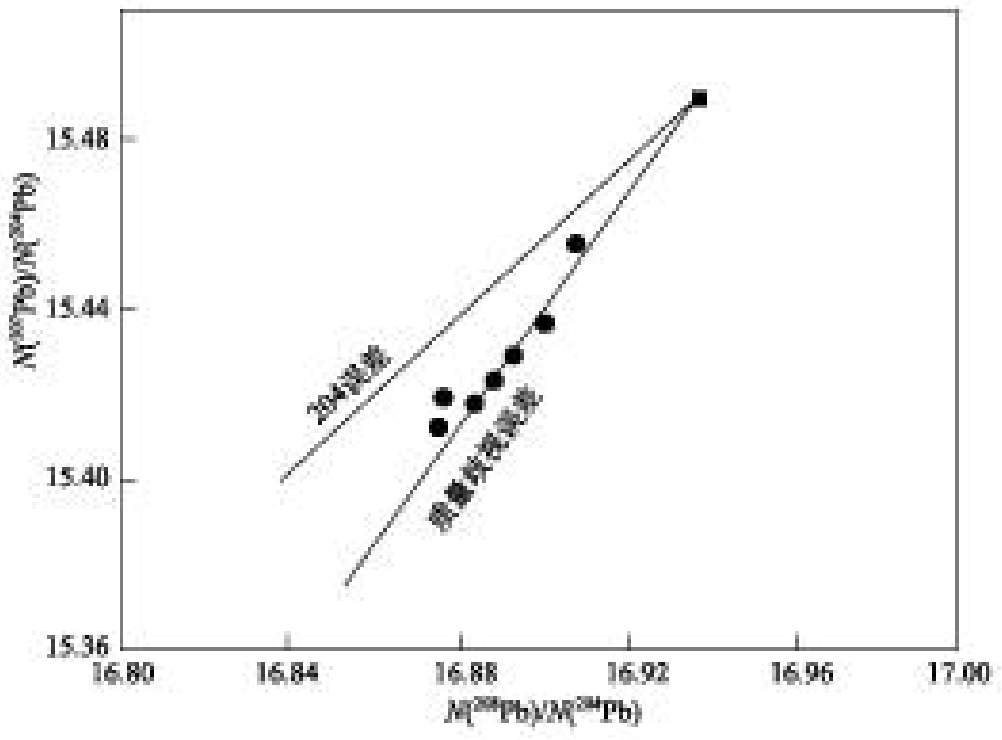


图 1-17　不同灯丝温度下以大离子束完成的 NBS981 标样 7 次分析的结果

（据 Ludwig，1980）

数据沿质量分馏线分布；实心方块为真实值

这种差别来自于同位素稀释法中固有的分析误差与普通 Pb 校正误差。使用最小二乘法对相关误差的回归处理由 York（1969）和 Ludwig（1980）提出。Davis（1982）使用了另一种方法——“最大似然法”，并且表明两种方法使用测试数据得到类似的误差估计。

二、误差线

Brooks 等（1972）认为，对一套数据以超过实验误差离散拟合的一条线不是简单的等时线。他们提出以超实验误差或“地质”离散的 Rb-Sr 回归拟合应称为误差线，要以高度怀疑的态度来处理它们。这就引出了怎样知道地质离散存在的问题。

每个点对回归线的误差平方和（=平方残差，York，1966）或者是 χ^2 和（Brooks，1972）除以其自由度（数据点数减 2）得到常用来表示离散的平均加权偏差平方（MSWD）。平均来说，如果数据点的离散正好等于由分析误差预期的，那么计算将得到 MSWD = 1。数据点的过分离散将使得 MSWD > 1；而数据点比由实验误差预期的小，则离散将使 MSWD < 1。

由于输入程序的分析误差仅仅是误差估计，对这些 MSWD 的解释可能出现问题。对此问题，Brooks 等（1972）构筑了一张概率表（表 1-1）以从他们的 MSWD 值中来区分误差线与等时线。他们建立了判别准则，即如果平均 MSWD < 2.5，数据形成的是等时线；如果 MSWD > 2.5 则为误差线。遗憾的是该规则在随后一些年中被滥用，因为 Brooks 等（1972）的初始动机被误解。他们设置 MSWD = 2.5 的门限，是为了对超过分析误差的过度离散数据以 95% 的信度来排除误差线。这就相应于当 MSWD = 2.5 时，该拟合只有 5% 的置信度为等时线。然而，许多研究者错误地假定如果 MSWD 小于 2.5 就高度置信，该等时线为真等时线（分析误差表示大部分或全部的年龄上的误差）。实际上，为了有高度置信，MSWD 必须接近 1，这些数据才代表真实等时线。

表 1-1　以 95% 的置信度指示为误差线的 MSWD

重复数	回归的样品数								
	3	4	5	6	8	10	12	14	26
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.22	3.07	2.98	2.91	2.74
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.60	2.45	2.35	2.28	2.08
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.42	2.27	2.16	2.09	1.89
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.34	2.18	2.08	2.00	1.79
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.25	2.10	1.99	1.92	1.70
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.18	2.02	1.91	1.83	1.61

注：下划线的数为刚超过 MSWD = 2.5 的门限。　　（据 Brooks 等，1972）

因为随着分析误差的减小，误差线的数量不断增加，立即剔除误差线的建议现在还不行。因此，其他研究者一直在寻求根据年龄结果的误差将地质离散定量化。McIntyre 等（1966）强调误差线的统计误差估计不可能有适当意义，除非误差的地质原因可以理解。

对于一套 MSWD > 1 的数据如果给出有意义的地质误差估计，某种形式的误差扩大必定总是存在的，因为这是存在某种形式的过度离散的确定指示，仅有的不确定性就是这种过度离散是地质原因的还是分析原因的。York（1966）程序是处理过度离散的最常用方

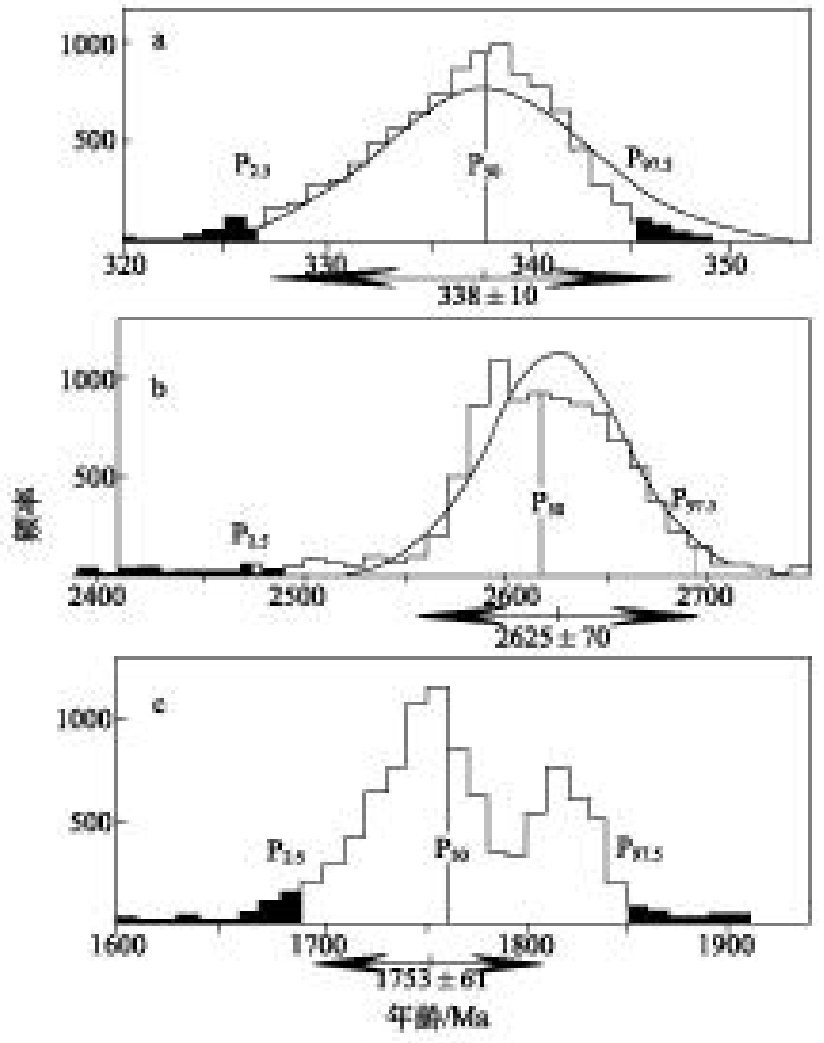


图 1-18　三套误差线数据 10000 次选择排列的频率分布

（据 Kalsbeek 和 Hansen，1989）

引导法年龄确定的 95% 置信度指示为 $P_{2.5}$ 和 $P_{97.5}$；

箭头代表由于分析误差扩大至 MSWD = 1 的对称置信限

法，但它是可以不考虑地质过程和它们最终对误差贡献的任意过程。

误差线的错误解释通常是由于未能适当地可视化数据及其所带来的误差的分布。这可通过使用图形来加以避免。使用等时线图的不同的图形评价方法将在 Rb-Sr 法中加以讨论。然而，另一种方法就是 Kalsbeek 和 Hansen（1989）的引导法。在该法中，一套误差线数据用计算机来分析以观察回归线的稳定性，对不同的点给予更大的权重。这种试验从该套数据的一个样品点的连续随机选择获得了成功，因此，该样品在大小上等于全套数据。一般发生的是几个点被多于一次选择，而其他点被删去。重复此过程几千次，就可建立起概率分布，它勾画出对一套数据中一定数据影响的最佳拟合线的稳定性。

如果地质误差是随机分布的，从一套数据得到的频数直方图应具对称（poisson）分布（图 1-18a）。然而，如果地质离散不均匀，误差线的概率直方图可能是偏态（图 1-18b）的或者甚至是双峰（图 1-18c）。因此，所依据的年龄也是值得高度怀疑的。因此该图代表等时线数据质量的最佳可视试验，且有助于避免有问题数据的错误解释。

第二章　Rb-Sr 法

铷，第一主簇碱金属之一，有两个天然产出同位素：^{85}Rb 和 ^{87}Rb。其丰度分别为 72.17% 和 27.83%。这些数据所得到原子丰度比为 $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.593$。该比值在地球、月球及大多数陨石中，由于太阳星云的均一化作用是恒定的。^{87}Rb 具放射性，通过放出 β 粒子和反中微子衰变成稳定的 ^{87}Sr。衰变能作为动能由这两个粒子分享。

$$^{87}_{37}Rb \rightarrow ^{87}_{38}Sr + \beta + \bar{\nu} + Q$$

Neumann 和 Huster (1974) 测定了厚度低至 1 μm 的 Rb 膜并外推至零厚度时，导出 ^{87}Rb 的半衰期为 (48.8 ±0.8) Ga，相当于衰变常数为 $1.42\times 10^{-11}a^{-1}$。

测定 Rb 衰变常数的另一种途径是用具更可靠衰变常数的其他定年法已测定过年龄的地质样品测年。该方法的缺点是它包括有地质不确定性，如是否所有的同位素系统均在相同时间封闭并一直保持封闭？然而，对直接的实验室测定，它提供了一种有效的检验。

在最近 30 年期间，地质年龄计算中使用的衰变常数值在 $1.47\times 10^{-11}a^{-1}$ 与 $1.39\times 10^{-11}a^{-1}$ ($t_{1/2}$ = 46.8 ～50.0Ga) 间变化。现在使用的 $1.42\times 10^{-11}a^{-1}$ 值为国际公认值 (Steiger 等，1977)，但也可能还得修改。例如，球粒陨石非常精确的 U-Pb 和 Rb-Sr 等时线，如将 ^{87}Rb 的衰变常数减少到 $(1.402 \pm 0.008)\times 10^{-11}a^{-1}$，等同于半衰期为 (49.4 ± 0.3) Ga，两者才能相吻合。

第一节　火成岩定年

岩石或矿物中从 t 年前形成以来由 ^{87}Rb 衰变产生的 ^{87}Sr 子体原子的数目通过代入一般衰变方程 (式 (1 - 10)) 得到

$$^{87}Sr = ^{87}Sr_I + ^{87}Rb(e^{\lambda t} - 1) \qquad (2-1)$$

这里 $^{87}Sr_I$ 是开始时存在的 ^{87}Sr 原子数。然而，要精确测定一给定核素的绝对值是困难的。因此，更为方便的是将该数转化为都由 ^{86}Sr (它不由放射性衰变产生，因此，随时间保持恒定) 相除的同位素比值。因此，可以得到

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_P = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_I + \frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (2-2)$$

现今的 Sr 同位素比值 (P) 由质谱计测定，$^{87}Rb/^{86}Sr$ 原子比从 Rb/Sr 质量比计算得到。如果初始比 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_I$ 已知或能估计出，在遵守从时间 t 到现在以来系统对 Rb 和 Sr 的活动性一直保持封闭的假设条件下，那么 t 就可测定出来。

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left\{1 + \frac{^{86}Sr}{^{87}Rb}\left[\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_P - \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_I\right]\right\} \qquad (2-3)$$

一、等时线图

考察方程（2 - 2）表明它等同于一条直线方程:

$$y = c + mx \qquad (2 - 4)$$

这就导出了由投点$^{87}Sr/^{86}Sr$（y）对$^{87}Rb/^{86}Sr$（x）作图处理 Rb-Sr 数据的一种新方法。截距（c）就是系统的初始$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。在该图上，具有相同年龄和初始$^{87}Sr/^{86}Sr$比值的一套同岩浆矿物形成一条称之为“等时线”的直线。该线斜率，m（$=e^{\lambda t}-1$），就可得到这些矿物的年龄。如果其中一个矿物非常贫 Rb，那么由该矿物可直接得到初始比值。否则，初始比值由可用数据点的最佳拟合线外推到 y 轴得到（图 2-1）。因为 $\lambda^{87}Rb$ 是这样小，地质上年轻的岩石，其斜率可以非常精确地由 λt 近似。此近似对较短半衰期的核素（如 K 和 U）是不适用的。

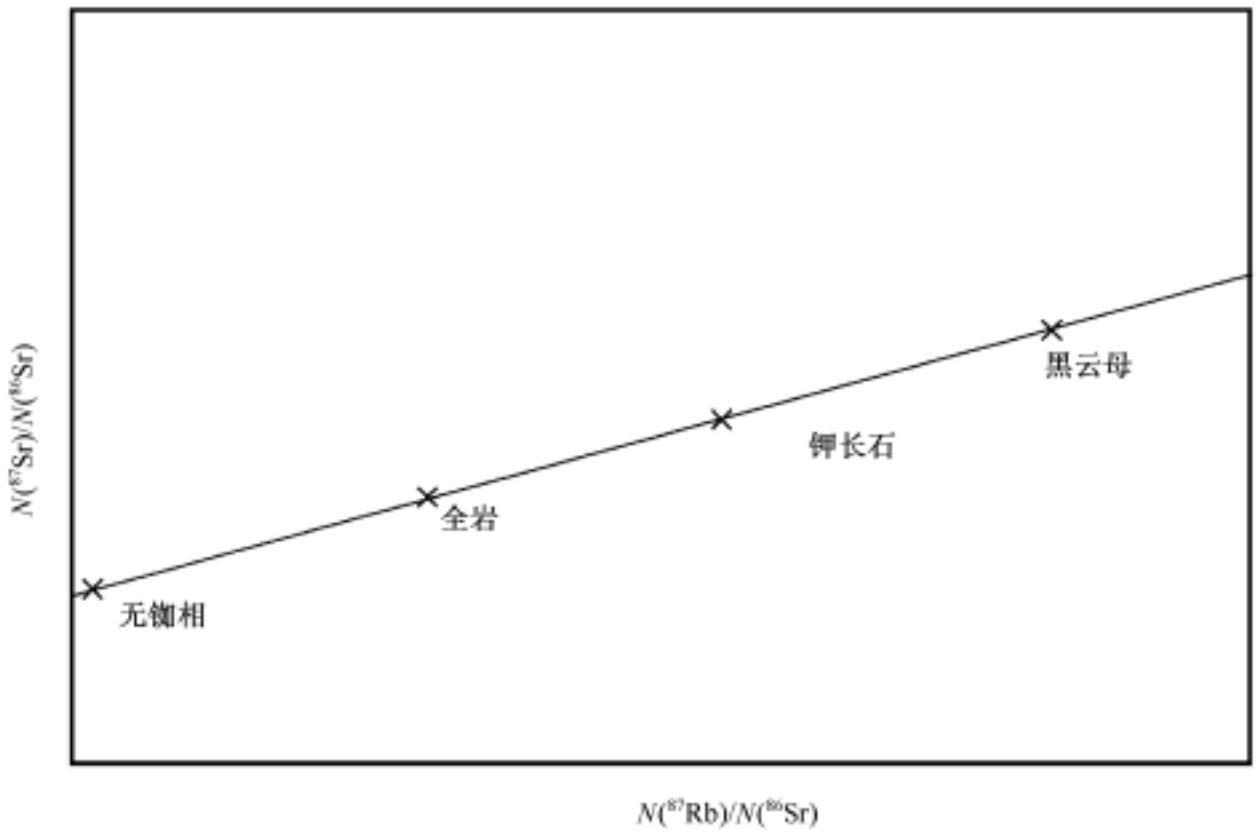


图 2-1　一套同源岩浆矿物的 Rb-Sr 等时线示意图

（据 Dickin，1995）

作为单矿物的另一种方法，Rb-Sr 法的另一个发展就是同成因全岩样品套的分析。为了有效，全岩样品套在实际矿物含量上必须具有变化。如样品显示 Rb/Sr 比值有一定变化范围，而不至于在初始 Sr 同位素比值上有任何变化。实际中，完全的初始比值均一化可能没有达到，尤其在具有混合岩浆源的岩石中。然而，如果 Rb/Sr 比值充分散布开，任何初始比值的变化就可以被清除，因此就可得到精确的年龄。

等时线年龄的图形计算在 20 世纪 60 年代通过最小二乘回归方法的应用而被替代，但等时线图对评价数据点沿等时线的分布状况仍非常有用。

二、喷发等时线

如果熔融产生于平衡条件下，原始基性岩浆应继承其地幔源的同位素成分。Tatsumoto（1966）首先提出，依据 U-Pb 数据，原始基性岩浆也应继承其地幔源的母体/子体比。如果采集不同源区元素和同位素组成的不同岩浆批次的样品，那么有可能导出“等时线套”

喷发。从其斜率可得到它们从这些源区被孤立的时间。Sun 和 Hansen（1975）用碱性洋岛玄武岩中的 Rb-Sr 系统对该概念进行了检验。

14 个不同洋岛玄武岩的平均成分位于一条等时线图上（图 2-2）。数据相当离散，但形成一条斜率年龄为大约 2Ga 的正相关线。单个的洋岛也可形成一条正斜率的排列，但通常更离散。Sun 和 Hansen 将这种正相关归结为对地幔不均一性的 Rb/Sr 比值与同位素组成间的正相关。认为表面年龄代表自那时地幔域与对流地幔相隔离的时间。Brooks 等（1976a）将其称为“地幔等时线”。

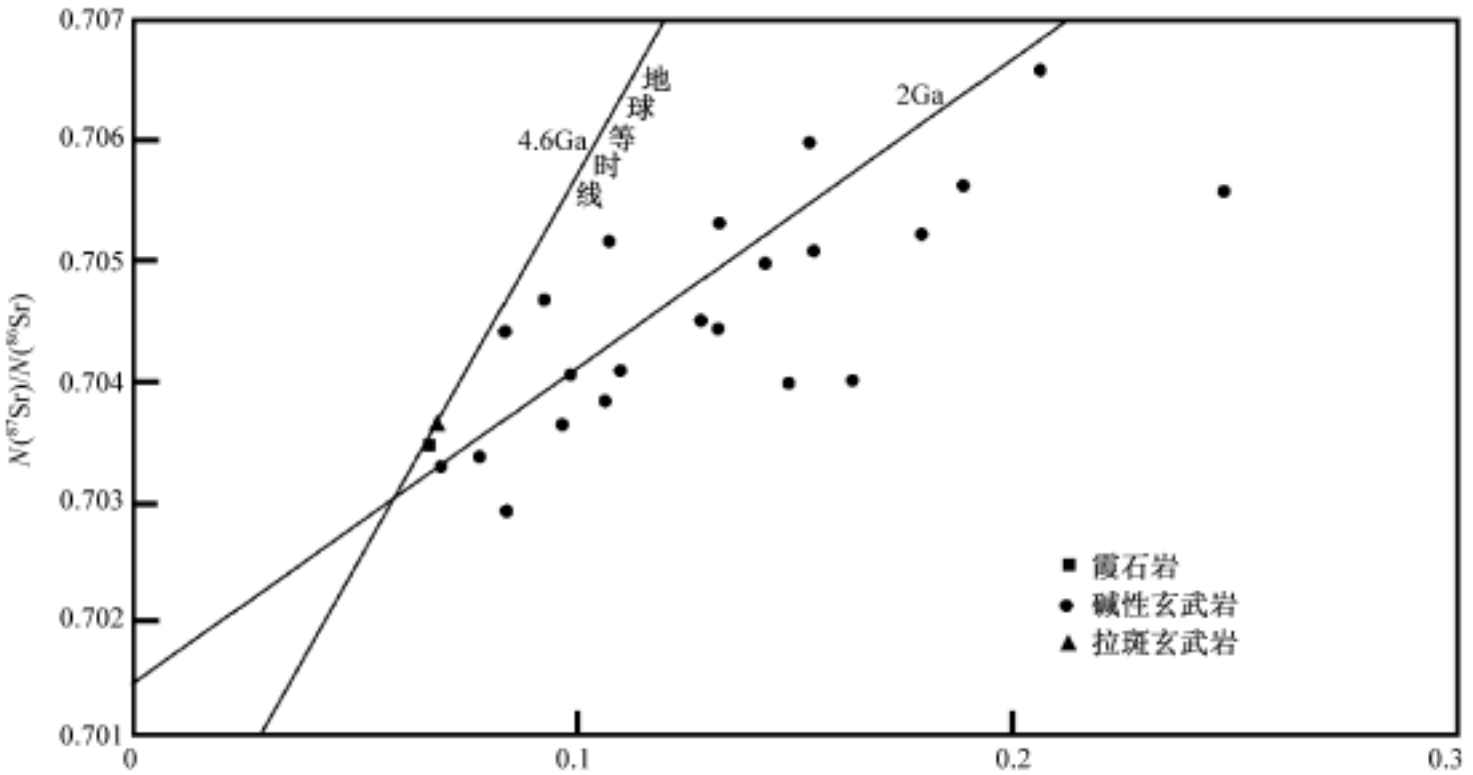


图 2-2　来自洋岛年轻的大洋火山岩（大部分为碱性玄武岩）的 Rb-Sr 等时线

（据 Sun 和 Hansen，1975）

地幔等时线的概念由 Brooks 等（1976b）扩展到大陆火成岩。因为这些火成岩常是古老的（不像大多数海岛玄武岩），在对 Rb/Sr 比值作图前有必要将测得的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值校正到岩浆作用时它们的初始比值（图 2-3）。因此，Brooks 等将这种图称为“假等时线”图。他们列出了从大陆火山和深成岩套中其数据点具有粗略线性排列的 30 个例子。该工作存在的争议是，Brooks 等否认假等时线是地幔来源的基性岩浆被地壳污染产生的混合线的可能性，而认为他们测定了在大陆岩石圈中建立了不同 Rb/Sr 比值地幔域的地幔分异事件的年龄。

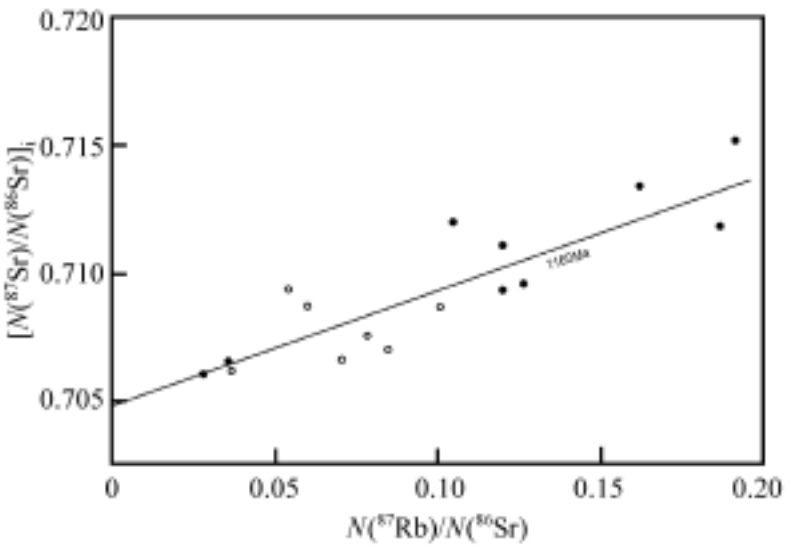


图 2-3　来自苏格兰东北的 Arnage（空心圆）和 HaddoHouse（实心圆）的石英和橄榄苏长岩的假等时线

（据 Brooks 等，1976b）

得到喷发前 1160 Ma 的视年龄

地幔等时线模式的基本假设是，在岩浆上升进入地壳中时既没有同位素比值，又没有元素比值的扰动。然而，一般认为这种假设并没有充分的可靠性来保证这些年龄就是喷发等时线。例如，苏格兰东北的 Haddo House 苏长岩，已知包含泥质捕虏体。因此，这种排列必定表明了地壳同化作用。另一个假等时线的例子是，苏格兰西北的下第三纪熔岩（Beckinsale 等，1978）可归结为熔浆中斜长石分馏，导致 Sr 亏损，随后被地壳污染（图 2-4）。地幔等时线模式的破坏也可由地幔源低程度的熔融引起超不相容元素 Rb 与中等不相容元素 Sr 之间的分馏。因此，只有同位素 - 同位素地幔等时线（如由铅同位素系统所提供的那些）才能可靠地解释为地幔分异事件年龄。

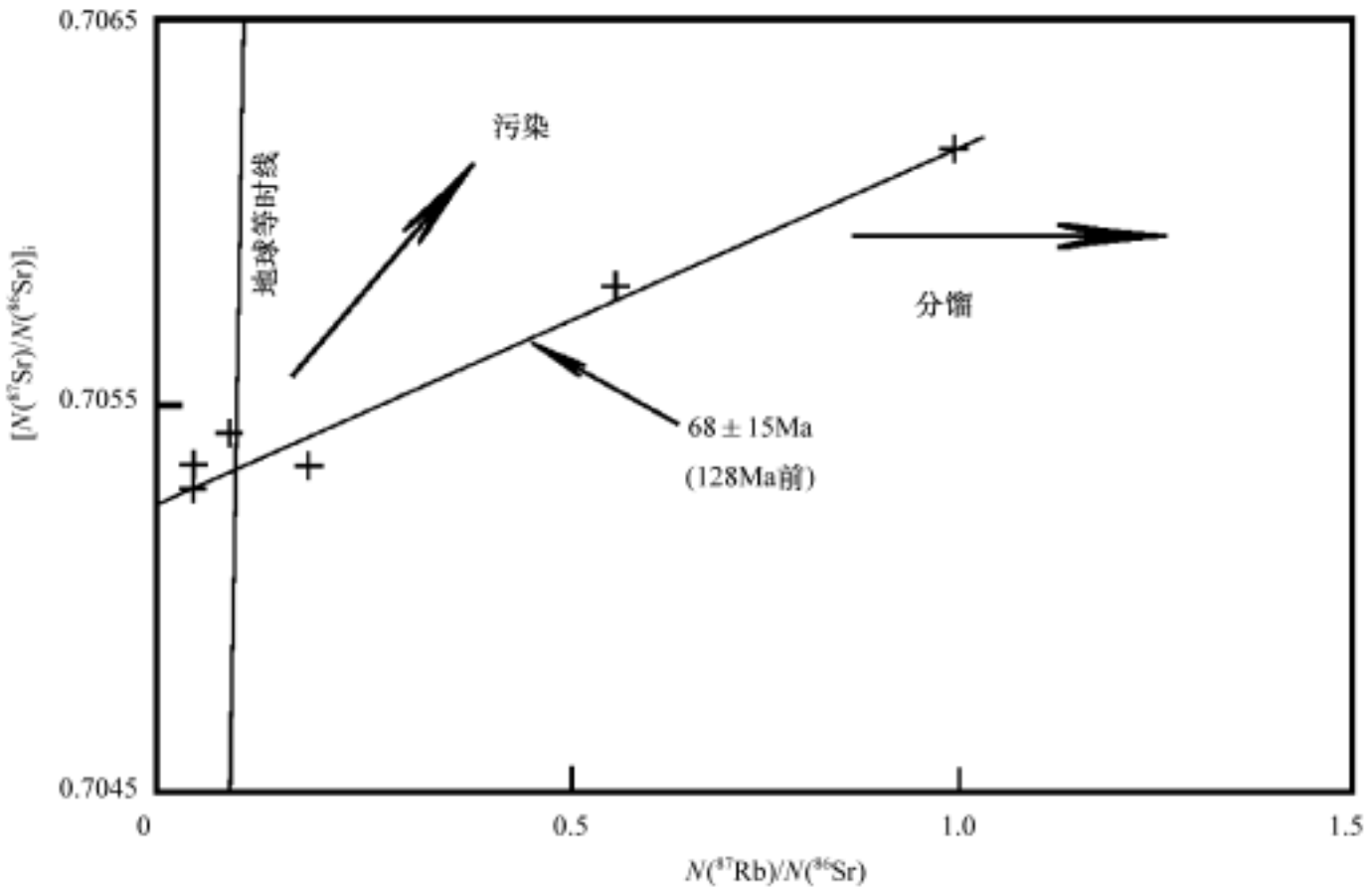


图 2-4　苏格兰西北 Mull 小岛上第三纪熔岩的假等时线图

（据 Beckinsale 等，1978，修改）

指示喷发前 68 Ma 的视年龄；箭头说明了分馏混合模式

三、陨石年代学

陨石一直是大量 Rb-Sr 定年研究的主题，但是对陨石最重要的一些 Rb-Sr 结果是初始比值测定。初始比值测定的意义是，既作为地球 Sr 同位素演化的参考点，又作为估计相对于太阳系天体凝聚时间的模式年龄的工具。

第一个精确的陨石初始比值是由 Papanastassiou 和 Wasserburg（1969）对玄武质无球粒陨石测定得到的。这些比值不同于球粒陨石所表现出的从太阳星云增长后的分馏证据。然而，它们可能没有参与产生铁陨石的行星全部分馏过程。它们低的 Rb/Sr 比值是由于自分异后仅仅产生有限的放射成因 Sr 的结果，因此，有可能测定出精确的初始比值。

为了进行此测定，Papanastassiou 和 Wasserburg 从 7 个不同的玄武质无球粒陨石分析全岩样品，得到分析误差之上无任何过度离散的等时线（图 2-5）。使用老衰变常数（$\lambda = 1.39\times 10^{-11} a^{-1}$）计算出的年龄为（4.39 ±0.26）Ga。0.69899 ±5 的初始比值被 Papanas-

tassiou 和 Wasserburg 定义为“玄武质无球粒陨石最佳初始值”或 BABI。该值代表着其他陨石初始比值可以对比的基准。Birck 和 Allegre（1978）用 Juvinas 和 Ibitira 分离的单矿物重复了此分析，得到一致的初始比值，但年龄得到改进，为（4.57 ±0.13）Ga（相同衰变常数）。然而，由于后期扰动，对其他无球粒陨石不可能得到 Rb-Sr 矿物等时线。

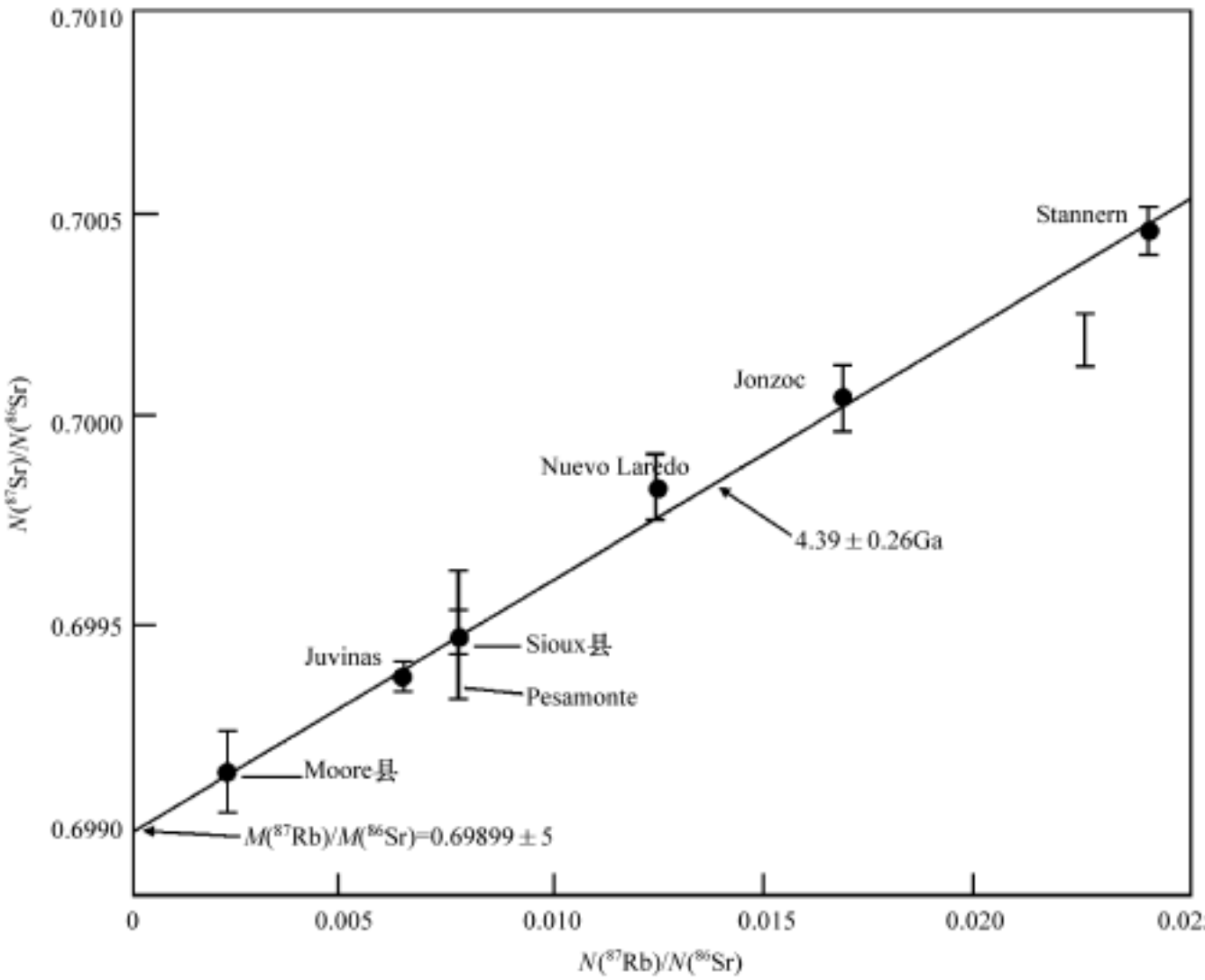


图 2-5　玄武质无球粒陨石全岩样品的 Rb-Sr 等时线

（据 Papanastassiou 和 Wasserburg，1969）

初始比值（BABI）为 0.69899

球粒陨石由于它们具比玄武质无球粒陨石高得多的 Rb/Sr 比值，精确的初始比值测定还存在问题。然而，通过分离出低 Rb/Sr 比值的磷酸盐矿物，Wasserburg 等（1969）与 Gray 等（1973）测定出 Guarena 与和平河球粒陨石的良好初始比值。Gray 等通过分析 Angra dos Reis 无球粒陨石（ADOR）的总成分和 Allede 碳质球粒陨石中的贫 Rb 包体也测定了精确的初始比值。

这些初始比值通过假定太阳星云均一的 Rb/Sr 比值（Papanastassiou 和 Wasserburg，1969）就可换算成陨石凝聚的相对年代（图 2-6）。因为它们取决于源区（太阳星云）的假定成分，其结果仅为模式年龄。如果它并不是作为均一库演化，其年龄将变得无意义。太阳星云中 Rb/Sr 比值的估计主要是依据已有的太阳光谱测量，得到其值为 0.65。它能在 4 Ma 内使 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 增加大约 0.0001。如果太阳星云中 Sr 同位素比值存在不均一性，Allede 数据表明，它是太阳系中已知的最老天体，它先于玄武质无球粒陨石的凝聚大约 10 Ma（图 2-6）。类似地，Angra dos Reis 无球粒陨石的模式年龄比 BABI 大约老 5 Ma。相同

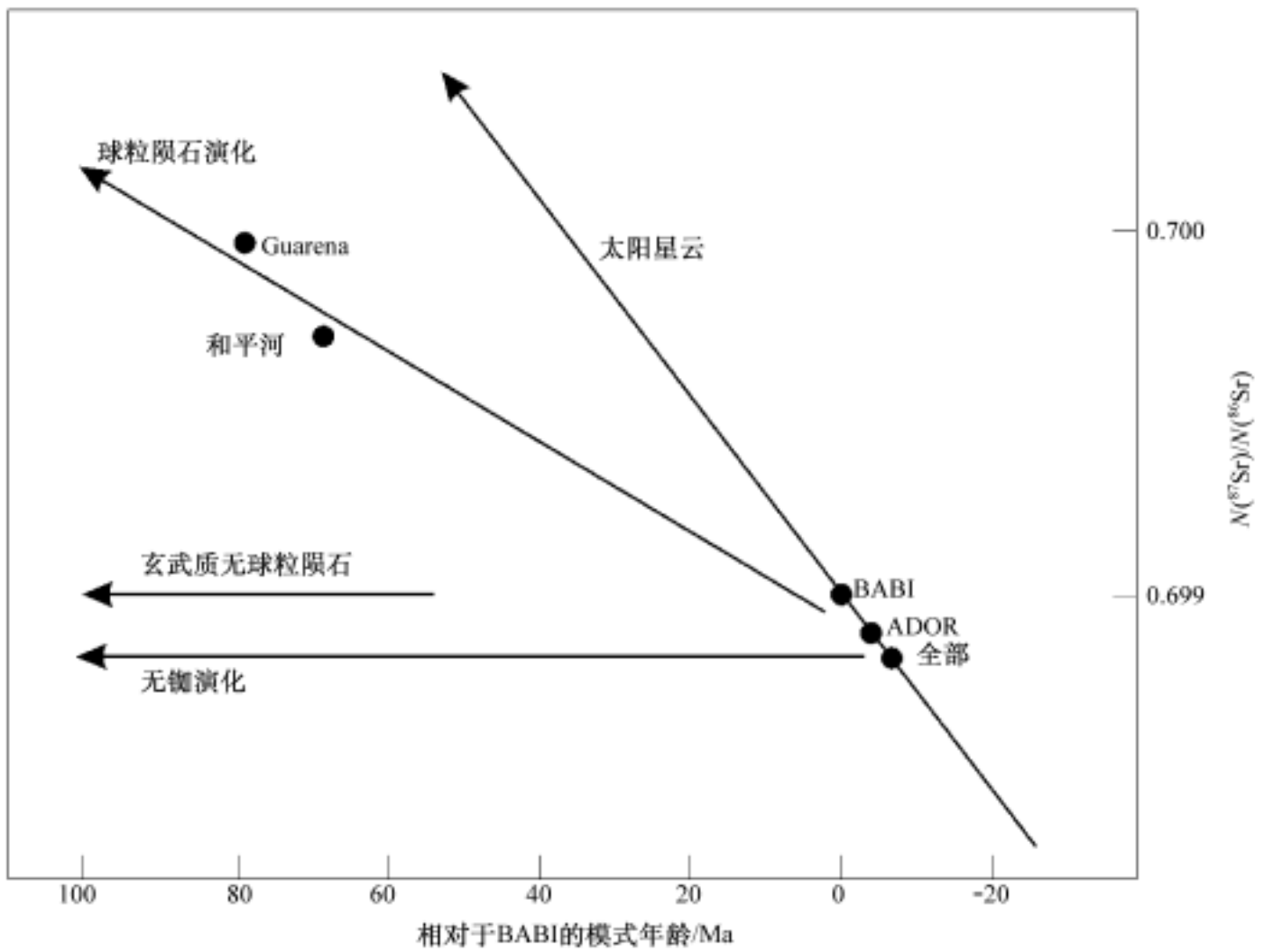


图 2-6　依据主要库中假定的 Rb/Sr 比值所选陨石初始 Sr 同位素组成对凝聚或分异-变质作用的模式年龄图解

（据 Gray 等，1973）

模式对 Guarena 与和平河球粒陨石高初始比值的应用意味着从太阳星云中不适当的较晚凝聚。因此，Gray 等将这些解释为球粒体内矿物相间由 Rb 和 Sr 再分配产生的变质年龄。因为玄武质无球粒陨石和 ADOR 本身明显是行星分异的产物，人们可能会问该总模式年龄是否真实指示分异和变质作用时间，而不是凝聚作用时间?

第二节　变质岩定年

一、开放矿物系统

矿物和全岩 Rb-Sr 系统对变质事件的响应可能是不同的。由 Rb 衰变产生的 ^{87}Sr 在富 Rb 矿物中占据不稳定晶格，如果受到热冲击（即使强度在熔融温度之下）趋向于迁出晶格。然而，在岩石中流体保持静态，从云母、钾长石这类富铷矿物中释放的 Sr 将趋于被最近的能容纳 Sr 的矿物（如斜长石、磷灰石）吸收。

使用全岩分析来检查扰动矿物系统的变质事件的想法最初由 Compston 和 Jeffery（1959）构思。该模式由 Fairbairn 等（1961）在同位素比值对时间的图（图 2-7）上进行了图示说明。岩石在时间 t_0 形成后，不同的矿物沿着不同的增长线运动，直到它们在时间 t_M 时由热事件被均一化。随后同位素演化再一次继续沿不同的增长线到现在（t_P）。该模式中单个矿物在变质作用中属开放系统。因此，当每个矿物再次成为封闭系统时，由矿

物等时线得到从热事件开始的冷却年龄。然而，一定最小范围的全岩在热事件中有效保持封闭，并可用来测定该岩石的初始结晶年龄。

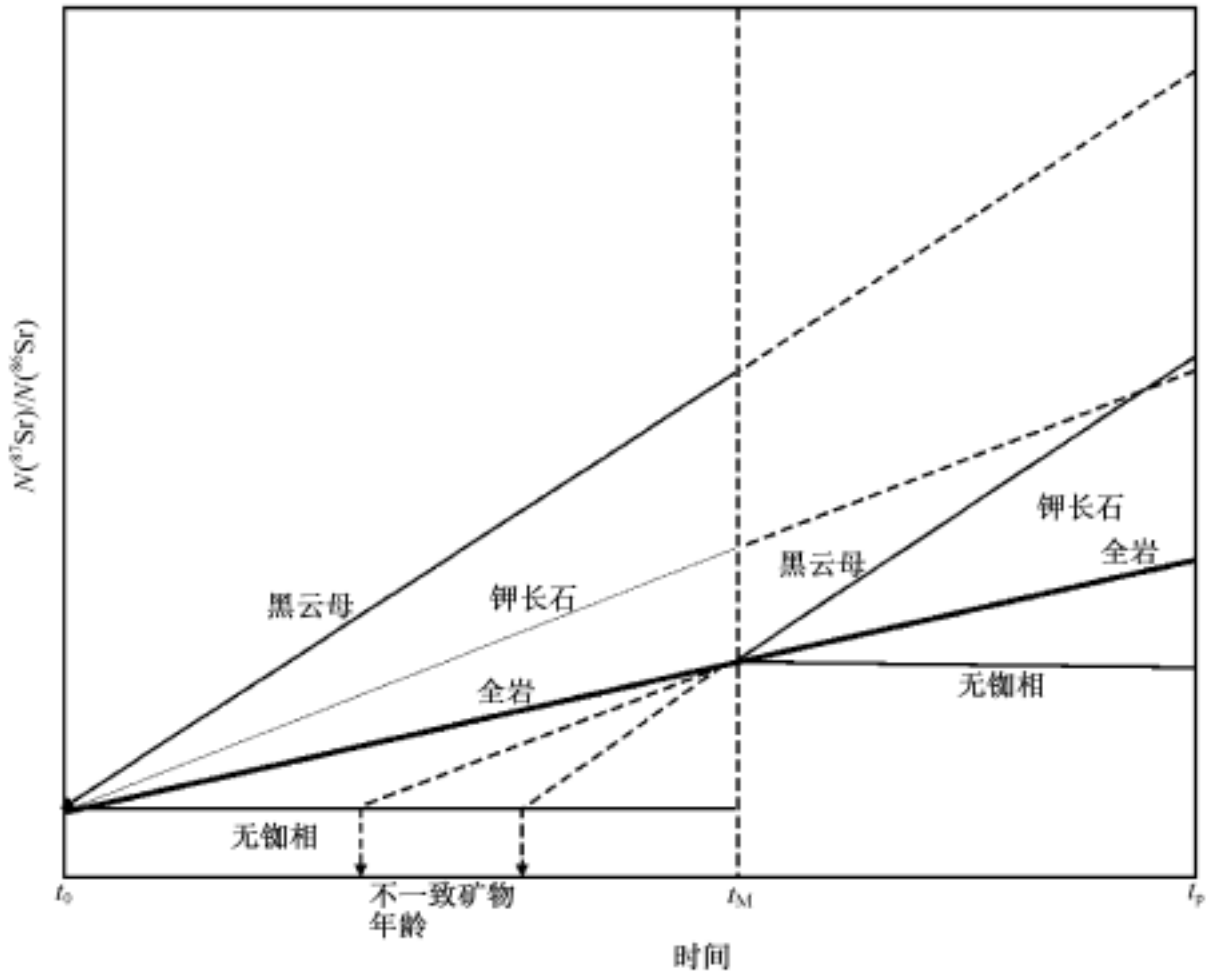


图 2-7　变质事件使 Rb-Sr 矿物系统开放而全岩仍保持封闭效应模式的 Sr 同位素比值对时间图解

（据 Fairbairn 等，1961）

t_0—岩石年龄；t_M—变质作用年龄；t_p—现在

变质作用对矿物和全岩系统的影响也能在等时线图上加以说明（图 2-8，Lanphere 等，1964）。全系统起始于水平线。随后同位素沿近垂直的平行路径（由于 y 轴坐标的极端放大）演化。在热事件作用过程中，同位素比值均一至全岩值。如果这仅涉及 ^{87}Sr，那么将会产生垂直方向变化。然而，图 2-8 所示的复杂性可能还涉及到有限的 Rb 再活化。富 Rb 矿物趋向于遭受一些 Rb 丢失，而贫 Rb 矿物可能由富 Rb 蚀变产物的增长被污染，导致一定程度不可预测的变化方向（R）。热事件之后，全岩演化继续其固有方向，而矿物系统则构成一条等时线，其斜率得出变质作用年龄。

由 Wetherill 等（1968）对巴尔的摩片麻岩（图 2-9）的研究提供了同一岩体的全岩和矿物分析测定深成和变质作用的实例。几个矿物等时线都得到大约 290 Ma 的年龄，被解释为与 Appalachian 造山运动相伴的同位素均一化后的矿物系统封闭时间。对矿物等时线数据点的良好拟合是变质事件中矿物尺度上达到完全同位素均一化的证据。相反，全岩样品给出的等时线其斜率对应于 1038 Ma。这被解释为片麻岩的火成岩前身的结晶时间。然而，更近的研究表明，即使是全岩 Rb-Sr 系统在变质作用过程中也可以是开放的。因此，巴尔的摩片麻岩 1038 Ma 的年龄另一种解释是代表高级变质作用后 Rb-Sr 全岩系统的封闭年龄。更多实例的全岩开放系统将在下面加以讨论。

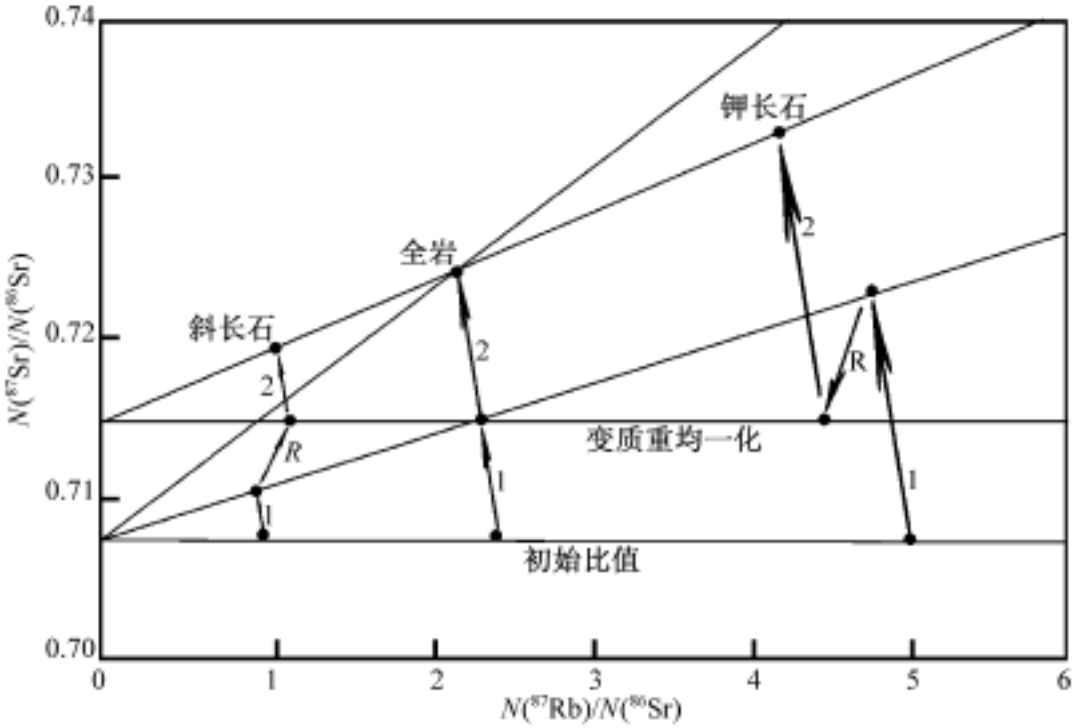


图 2-8　部分扰动的矿物-全岩等时线的假定行为

（据 Lanphere 等，1964）

演化线：1—火成岩从结晶到变质作用的期间；2—从变质作用到现代的时间；R—变质再均一化

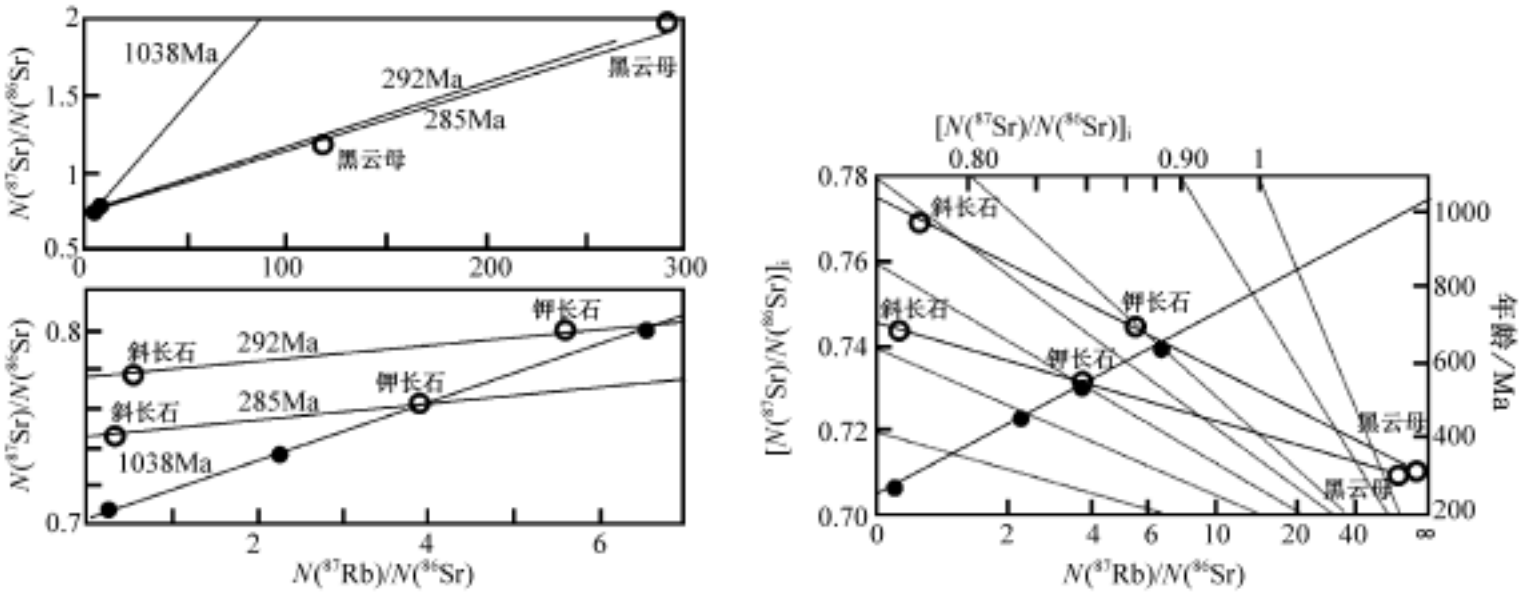


图 2-9　由 Rb-Sr 全岩系统（实心圆）和矿物（空心圆）确定的巴尔的摩片麻岩 1038 Ma 的深成年龄与 285～292 Ma 变质年龄的 Rb-Sr 数据

（据 Provost，1990）

二、封闭温度

在区域变质事件的热脉冲中 Rb-Sr 矿物系统被打开后，必定再次迎来矿物系统对元素活动性再次封闭的时间。通过测定不同矿物系统的封闭温度，Rb-Sr 年龄给出关于变质地体冷却历史的信息。这由 Jager 等（1967）和 Jager（1973）在对欧洲中部阿尔卑斯的工作中首先揭示出来。

Jager 等发现在围绕中阿尔卑斯外部的低级变质岩中，海西期的 Rb-Sr 年龄（>200 Ma）在黑云母和白云母中都得以保持。以黑硬绿泥石出现为特征的较高变质级（Jager 等

认为等同于 300 ±50℃的温度)，仅测得 35 ~40 Ma 的黑云母 Rb-Sr 年龄。Jager 等认为这些较年轻的黑云母 Rb-Sr 系统在 Lepontine 变质作用的高峰时呈开放状态。他们认为，使黑云母在变质作用峰期开放的 300℃的温度，对应于更高峰温度（如在中部十字石等变质级内，>500℃）后，又经过了几个百万年，时钟重新启动。换句话说，Jager 等的结论是黑云母 Rb-Sr 系统的封闭温度为 300 ±50℃。

由稍外于十字石 - 绿泥石边界的白云母 Rb-Sr 年龄的首次重新启动，类似地限定白云母（白云母和多硅白云母）的封闭温度于（500 ±50）℃（Purdy 等，1976）。然而，不像黑云母，白云母在封闭温度之下可经历初始结晶。因此，即使是从阿尔卑斯低级变质的外带也获得低至 35 ~40 Ma 的年龄。这些年龄被认为代表着变质作用峰期新云母的增长。这使得白云母对于研究后造山冷却过程比黑云母成为更不可靠的工具。

Jager 等（1967）从中阿尔卑斯的 Simplon 和 Gotthard 地区获得了 12 ~16 Ma 的黑云母年龄。该结果平均比共生的白云母年轻 8 Ma。首先在白云母和黑云母封闭温度之间（200℃）的年龄差导致在 500 与 300℃间的冷却速率为大约 25℃/Ma。第二，在 300 到 0℃（现今平均表面温度）间黑云母年龄给出的冷却速率为 20 ~25℃/Ma。这些结果除以估计的地热梯度（25 ~40℃/km）对中阿尔卑斯可计算出抬升速率在 0.5 ~1.0 km/Ma 之间，它可很好地与大地测量获得的 0.4 ~ 0.8mm/a 的现代抬升速率相对比。对过去抬升速率的更新计算要综合使用 Rb-Sr、K-Ar 和裂变径迹冷却年龄。

封闭温度也能根据体扩散过程的温度依赖关系的计算加以测定（Dodson，1973；1970）。理想地，Rb-Sr 系统的封闭代表着从 Rb 和 Sr 的完全活动到完全不活动的瞬间过渡。在快速冷却的火成岩体中，结晶过程非常近似于此理想态。然而，在缓慢冷却的区域变质体中从高温的放射成因^{87}Sr 由扩散从晶格中逃逸与由 Rb 衰变产生得一样快，到^{87}Sr的逃逸可忽略不计的低温条件的连续过渡（图 2-10）。在此系统中，黑云母这类矿物的表面年龄[1] 相应于低温^{87}Sr 增长线的线性外推至 x 轴。矿物视年龄时的系统温度定义为矿物的封闭温度（Dodson，1973）。该封闭温度依赖于冷却速率，因为冷却越缓慢，子体产物可能出现部分丢失的时间就越长，视年龄就越低（图 2-10）。

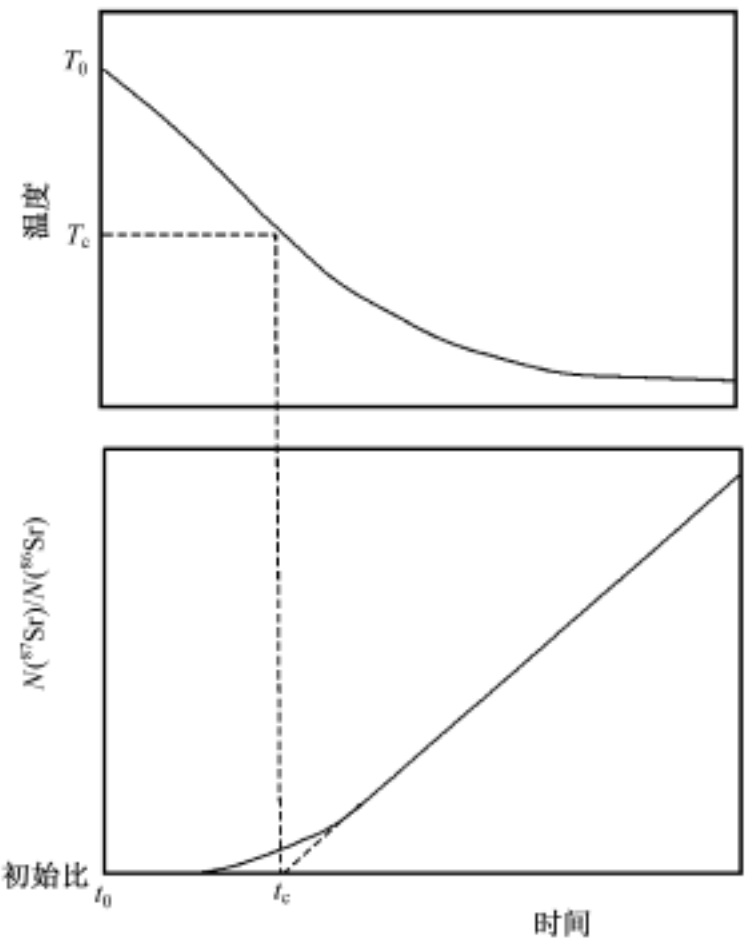


图 2-10　表示区域变质事件的矿物冷却过程中温度和 Sr 同位素比值随时间变化的示意图

（据 Dodson，1973）

T_0—峰值变质温度；T_c—封闭温度；

t_c—表面封闭年龄

如果一个矿物与能移去放射成因 Sr 的流

[1] 表面年龄，又称为视年龄、表观年龄，指由同位素定年获得的绝对年龄，但地质意义未确定。

体相接触，那么^{87}Sr 的丢失速率取决于穿过一定大小晶格的体扩散率。以黑云母为例，这种扩散以平行于解理面占绝对优势而不是垂直解理。假定服从阿伦尼乌斯定律，Dodson (1979) 对 0.7 mm 直径的黑云母 Rb-Sr 系统计算出的封闭温度 (冷却速率为 30℃/Ma) 为 300℃。这是依据黑云母中氩扩散的实验研究得出来的，因为两个元素被认为在晶格中具类似的扩散行为。

由于流体使 Sr 活化易受影响增加了 Sr 封闭温度解释的复杂性。这种问题对于氩并不存在，因为它是惰性气体。因此，氩对“热年代学”的研究是更为可靠的工具。例如，Harrison 等(1985) 认为氩的封闭温度是不依赖于颗粒大小的。因为它以半径为大约 0.2mm 的小域扩散控制。他们也测定了类似于 Dodson 计算的黑云母中氩的实验封闭温度。因此，这种有力的证据现在可以反过来支持 Jager 原来提出的黑云母 300℃的封闭温度。

三、全岩开放系统

在 20 世纪 60～70 年代期间，Rb-Sr 全岩法被广泛用于火成岩结晶年龄的测定。但是在 80 年代由于全岩开放系统行为的证据确凿，而失去了信度。例如，变质地体中的 Rb-Sr 等时线能得到好的线性排列，然而其斜率却是原岩与变质年龄的无意义的平均。此问题可能是为了最大化 Rb/Sr 比值范围，需要在相当大的地理范围内取样引起的。挪威南部 Arendal 紫苏花岗岩提供了一个良好实例 (Field 等，1979a、b)。

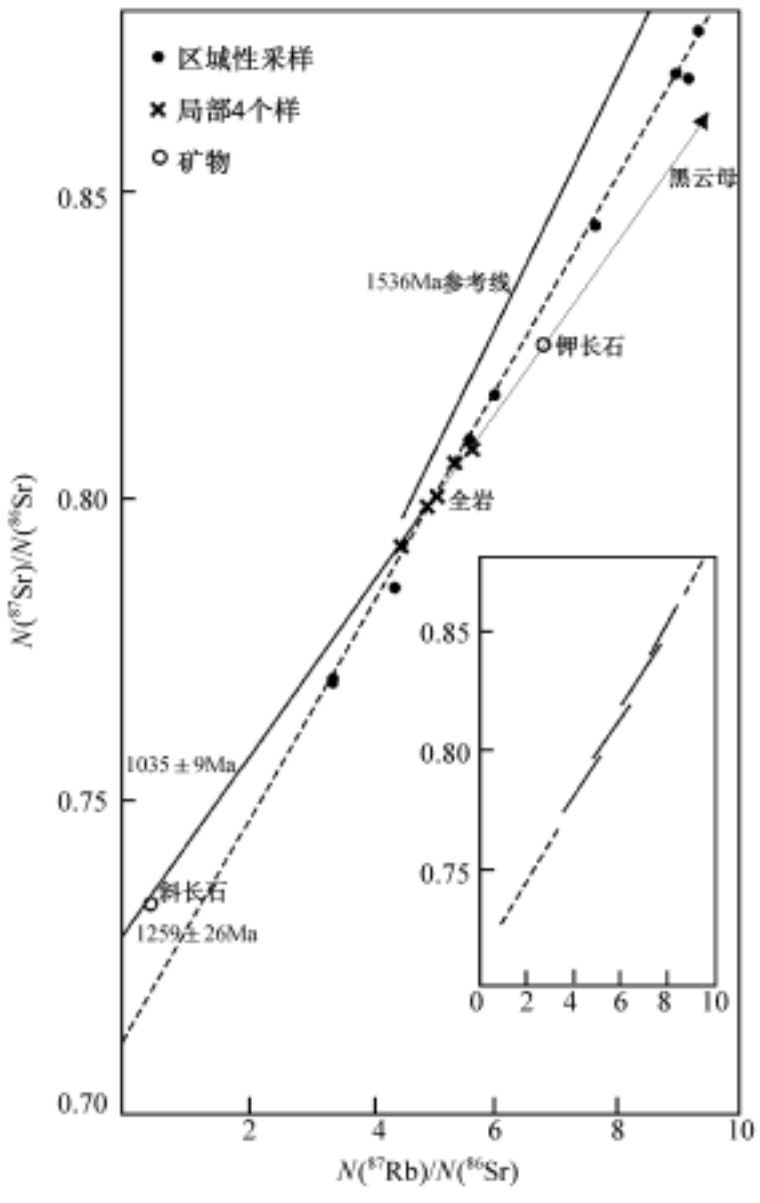


图 2-11　由一系列与分离出的矿物具相同斜率的梯形排列的局部等时线构成的挪威 Arendal 紫苏花岗岩虚构的 1259 MaRb-Sr 区域“等时线”(据 Field 和 Raheim，1979b)

在几平方千米的范围内从 Arendal 紫苏花岗岩各个出露点采集了 8 个全岩样品。它们主要得到大约为 1540 Ma 和 1060 Ma 的两组年龄。Field 和 Raheim (1979a) 将较老的年龄解释为高级紫苏花岗岩矿物的形成时间，较年轻的确定了随后低级事件的年龄。这有可能与穿过该区与不规则分布的窄裂隙有关的轻微矿物蚀变得到证实。该较轻年龄的重新启动事件落在该区未变形的花岗岩岩席 (1063 ±20) Ma 的误差范围内。

为了证明轻微扰动对片麻岩区区域采样的影响，Field 和 Raheim (1979b) 在 1km^2 的范围内采集了 8 个样品。数据 (图 2-11) 形成一条视年龄为 (1259 ±26) Ma 的良好线性排列。其 MSWD 值为 1.58，表明围绕回归线的数据离散可能由分析误差引起，但是还没有地质证据证明该事件的存在。因此，Field 和 Raheim 将线性排列归结为其斜率相应于重新启动年龄 (由 1035 Ma 的矿物等时线决定) 的紧密分布的梯形排列。因为每个地点的 Rb/Sr 比值变化范围小 (如地点 4,

图 2-11)，位于每条次级等时线上的样品并不与虚构的复合“ 等时线 ”偏离很多。因此，可以得出结论：在 Rb-Sr 系统有扰动的地区，在得出区域地质年代解释之前，为了了解有关组分的活动性，有必要作详细的采样研究。

在细粒酸性火山岩中，即使是较低级的变质作用，也可发生全岩开放系统的行为。酸性火山岩因为与沉积地层呈整合接触，它们对地层柱绝对年龄的校正引起研究者的注意。它们趋于巨大的和可变的 Rb/Sr 比值，因此得到好的等时线。然而，经验表明它们特别易于丢失放射成因 Sr。英格兰北部 Stockdale 流纹岩提供了一个好的实例。

Stockdale 流纹岩为细粒、带状流动熔岩，产于奥陶系的最上部，认为其生物地层误差小于 0. 5 Ma。Gale 等 (1979) 测定了 16 个点的全岩等时线，得到 MSWD = 1. 92 的 (421 ±3) Ma (2σ) 年龄。他们认为，由于数据点相对较少，该 MSWD 值可归结为实验误差。因此，421 Ma 可能代表该熔岩的喷发时间。然而，如果该年龄是正确的，将要求对由其他方法确定的奥陶纪年表作大量修改。

McKerrow 等 (1980) 认为，因为 Stockdale 流纹岩层位于具有与该熔岩其他部分 (421 Ma) 相同年龄 (424 ±18 Ma) 的 Shap 花岗岩接触带内，全组在喷发和随后的埋藏过程中可能被某热液事件扰动。Compston 等 (1982) 寻求由熔岩喷发〔从 McKerrow 等 (1980) 估计在 440 Ma〕后的重新启动事件年龄来解释分析误差之上的过度离散。

一条理想的等时线将意味着完全重新启动，但明显这并没有出现。在 395 Ma (Shap 花岗岩的侵入年龄) 前的同位素比值在假等时线上作图 (图 2-12) 可评估喷发后事件引入的离散。Compston 等发现如果去掉具有最高 Rb/Sr 比值的 4 个样品及另一个具有异常高锶含量的样品 (5 号)，那么所有其他样品紧密位于 440 Ma 的参考线。事实上，通过其中 10 个点的回归得到最小 (430 ±7) Ma 的年龄。他们注意到 4 个采样点中的每一地点计算出的等时线得到比综合数据低的 MSWD 值。该证据告诫我们综合数据并不适合构筑单根等时线，尽管具有诱人的精确结果。Compston 等对 4 条局部等时线加权平均得到(412 ±

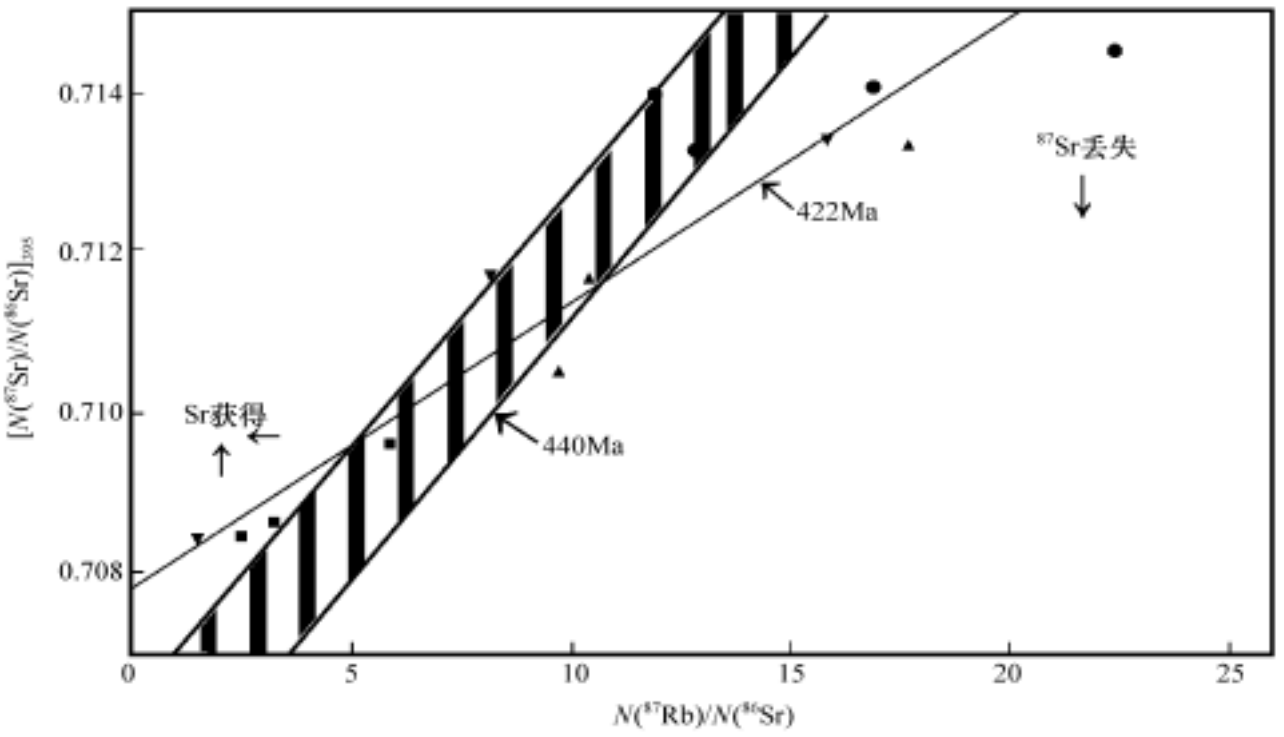


图 2-12　英格兰北部 Shap 花岗岩侵位时(395 Ma 前) Stockdale 流纹岩的 Rb-Sr 假等时线图

(据 Compston 等，1982)

竖线区以外的样品表明可能具 Sr 开放系统行为；不同的采样点以不同的符号加以区分

7) Ma 的年龄并解释为流纹岩的热液蚀变时间。目前 Rb-Sr 证据标识一个 412 Ma 的真实事件的年龄。众多环境中开放的 Rb-Sr 系统证据令人怀疑 Rb-Sr 等时线法可作为火成岩结晶的定年工具，由其他方法如锆石 U-Pb 法（第五章第二节）来完成更为有效。因此，我们将检查沉积岩定年 Rb-Sr 法的有效性。

第三节　沉积岩定年

沉积岩沉积时间的绝对年龄是非常重要的，但确定起来又是非常困难的。精确的定年取决于同位素时钟的完全重新启动。因此，沉积岩的 Rb-Sr 定年有赖于在该岩石中 Sr 同位素系统在沉积或早期成岩阶段达到均一化，并随后保持系统封闭直到现今的假设。然而，我们将看到这两个要求可能是相互排斥的。

原理上，沉积岩依其含 Rb 相存在的性质可分为两组。外来（碎屑）矿物在埋藏变质作用过程中中度抵抗开放系统行为，但随之而来的问题是继承同位素特征。自生矿物是直接从海水沉淀来的，因此，显示了良好的初始 Sr 同位素均一化。然而，它们在埋藏后极易重结晶并可能不保持封闭系统。

实际上，与这些沉积物类型相关的两种不同的定年方法已趋向合并。碎屑沉积岩的分析已转向细粒、几乎完全自生的矿物（如伊利石）的分析，以避免碎屑组分的影响。相反的是，自生矿物的分析已集中在次自生矿物海绿石上，因为真正的自生含 Rb 蒸发矿物对埋藏变质作用过于易受影响以致不能成为地质时计。

一、页岩

含 Rb 碎屑矿物（云母、钾长石、粘土矿物等）预计可含有继承的放射成因 Sr。因此，这些矿物的测年将给出沉积物组分源区年龄的平均值。然而，如果取足够细的页岩样品，看起来其组成矿物（主要是伊利石）常常在沉积后的成岩过程中遭受了大量的 Sr 交换。在此条件下，它们可能在沉积后不久就变成几乎均一的初始 Sr 同位素组成，因此保持有效地封闭系统直到现今。

Compston 和 Pidgeon(1962) 开创了页岩全岩的 Rb-Sr 定年，并发现一些条件下(如东南澳大利亚的 State Circle 页岩) 与上述条件极其相近。而在其他一些条件下(如西澳大利亚的 Cardup 页岩) 保持着总继承 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的变化，不能计算出有意义的年龄。Compston 和 Pidgeon 将此归结为未分解的碎屑云母(可能是绢云母) 引起的。相反的是，Cardup 单元中的碳质页岩含有少得多的碎屑云母，尝试着单独处理给出了 660 Ma 的沉积年龄。

近来对页岩定年的一些研究寻求通过分析分离出的粘土矿物来避免碎屑云母和长石的污染问题，其纯度用 x 射线衍射检查。伊利石的 x 射线衍射分析也能得到被测定页岩中粘土矿物的性质和起源。

“伊利石结晶度指数”被定义为其半高时的（001）x 射线衍射峰的宽度。一个良好结晶的伊利石，以相对高温的历史为特征，具尖峰，因此具有低的指数；而低温伊利石是更无序的，为具大指数的不规则峰。除此判别之外，伊利石还具有高温（2M）和低温(1M) 多形，可由 x 射线衍射加以区分。具大结晶度指数的“1M”伊利石是沉积 - 成岩域中低温生长和重结晶的特征；而具有小的结晶度指数的“2M”伊利石沸石相是更高级变质作用的温度指示。后者反映了碎屑组分或成岩后的变质作用。

来自毛里塔尼亚（西非）的前寒武纪页岩的全岩和粘土矿物的 Rb-Sr 分析对比如图 2-13所示（Clauer，1979）。分析了 4 个粘土部分，包括蒙脱石和结晶度指数超过 6（非常低级变质作用以指数低于 5.75 为特征）的 1M 多形伊利石。这些与相组合的白云石共线形成一条线性排列，其年龄为（860 ±35）Ma，初始比值为 0.7088，是前寒武纪海水的特征。x 射线衍射分析表明，没有碎屑长石的全岩样品（4）也位于等时线上，但含有微量微斜长石的全岩样品（2、3）位于等时线稍偏上方，而一个含有 15% 微斜长石的样品（1）则远离等时线。从该实例看，页岩全岩 Rb-Sr 等时线并不是一种可靠的时针，但分离出的伊利石的分析可给出有意义的成岩或低级变质作用的年龄。然而，碎屑组分可能没有完全从伊利石部分中除去总是危险的。此问题的重要实例是震旦纪—寒武纪边界的定年。

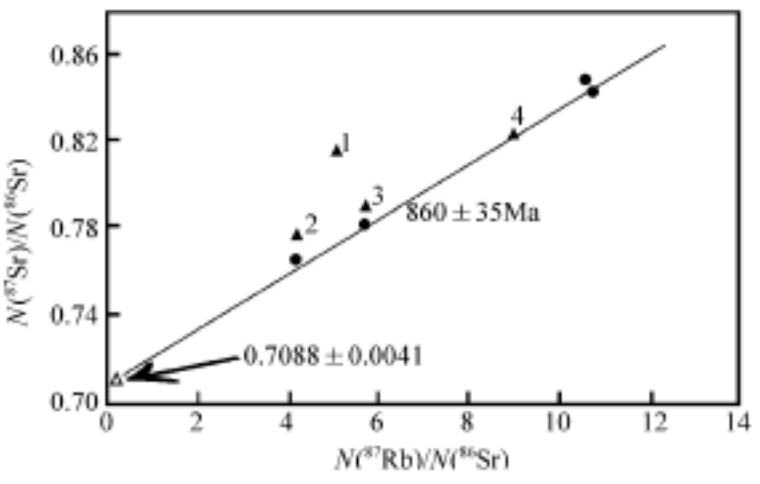


图 2-13　毛里塔尼亚页岩 Rb-Sr 等时线

（据 Clauer，1979）

▲ 页岩全岩；● 分离出的伊利石；

△ 碳酸盐岩样品

在中国，震旦系（最年轻的前寒武系）—寒武系边界出露良好，穿过寒武系底部具明显连续的富化石黑色页岩系。如果可以得到可靠的沉积或早期成岩年龄，页岩的 Rb-Sr 分析将是非常方便的定年方法。Cowie 和 Johnson（1985）及 Odin 等（1985）总结的一些结果如表 2-1 的左列所示。它们看起来支持寒武系底部大约为 600 Ma 的观点。然而，英国南部 Ercall 花岗斑岩给出要年轻得多的证据。该深成岩被侵蚀面切割上覆含下寒武统三叶虫的石英岩（Cope 等，1987）。Patchett 等（1980）对此花岗斑岩获得了统计学完美的（MSWD = 0.97）（533 ±13）Ma（2 σ）Rb-Sr 全岩年龄，他们解释为侵入年龄。

表 2-1　长江三峡页岩的全岩、粗粘土（左列）、细粘土（右列）单矿物的年龄数据

（Ma）

粗粒或全岩		细　　粒	
573 ±7	（Rb-Sr，　>1.5 μm）		
613 ±23	（Rb-Sr）		
568 ±12	（U-Pb 全岩）		
572 ±14	（Rb-Sr 全岩）	435 ~415	（Rb-Sr，　<1 μm）
570 ±4	（Rb-Sr）		
574 ±20	（Rb-Sr）	565 ~490	（Rb-Sr）
602 ±15	（Rb-Sr，大约 1.5 μm）	460 ±9	（Rb-Sr，　<1 μm）
寒武纪—前寒武纪地层界限			
614 ±18	（Rb-Sr，　>1.5 μm）		
700 ±5	（Rb-Sr，　>1.5 μm）	580 ±25	（Rb-Sr，　<1 μm）
691 ±29	（Rb-Sr）		
580 ~420	（Rb-Sr，　>1.5 μm）		
727 ±9	（Rb-Sr，　>1.5 μm）	460 ~340	（Rb-Sr，　<1 μm）
728 ±27	（Rb-Sr）	500 ~360	（Rb-Sr，　<1 μm）
608 ±15	（Rb-Sr，　>1.5 μm）		

（据 Dickin，1995）

在审视寒武系底部的这些年龄矛盾中，Rb-Sr 页岩数据必须非常仔细地加以审查以判断它的可靠性。从扬子北中部三峡地区 Rb-Sr 全岩与全岩 U-Pb（$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{238}U/^{204}Pb$ 与 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{235}U/^{204}Pb$）等时线年龄的良好吻合，Zhang 等（1984）认为，因在沉积和成岩过程中测年的同位素均一化，这些结果是真实的。这是因为 Rb-Sr 系统是依据无机组分，而 U-Pb 系统大部分是依据页岩中的有机组分。

Zhang 等为了去除继承组分也利用了伊利石结晶度指数。然而，细粒组分的分析（表 2-1 右列）总是给出较全岩或粗粒部分低的年龄。这表明沉积后的成岩事件在某个时候影响了岩石，因此，表 2-1 左列的数据可能是继承的与放射成因的混合年龄，而不是沉积年龄。

该解释由最近对摩洛哥、中国、西伯利亚接近寒武系底部的凝灰岩和斑脱岩的锆石 U-Pb 的定年得到支持。它们证实了接近 540 Ma 的年轻的边界年龄（Compston 等，1990; Bowring 等，1993）。因此，页岩的 Rb-Sr 定年不能认为是测定沉积岩沉积事件年龄的可靠技术。

二、海绿石

海绿石由于其高的 Rb 含量、易于鉴别和地层上的广布性，提供了直接测定沉积岩年龄的可能性。海绿石类似于伊利石，是最易以宏观球状体出现的云母类矿物。它们可能是由与排泄物球体的有机质相混合的、非常细的粘土矿物前身蚀变形成的。在海洋环境中海绿石形成于近沉积物 - 水界面。然而，通过研究现今海底球体，Odin 和 Dodson 已证明“海绿石化”是一个缓慢的过程，可能需要几十万年才能完成。在此过程中，球体的钾含量增加，这也因此被用来监测球体的成熟化。

全新世海绿石的 Rb-Sr 分析（Clauer 等，1992）表明，锶同位素与海水的平衡当钾含量增高时仅缓慢达到。Rb-Sr 数据使初始锶等于估计的沉积时的海水锶同位素成分时可计算出球体的 Sr 模式年龄。零年龄的球体，由于碎屑矿物相中含有大量的锶，具有高的视模式年龄。然而，随着其成熟，球体与海水均一化在完全平衡的球体中模式年龄降为零（图 2-14）。为了选择仅仅完全成熟的测年物质，因此，海绿石的钾含量分析提供了筛选依据。

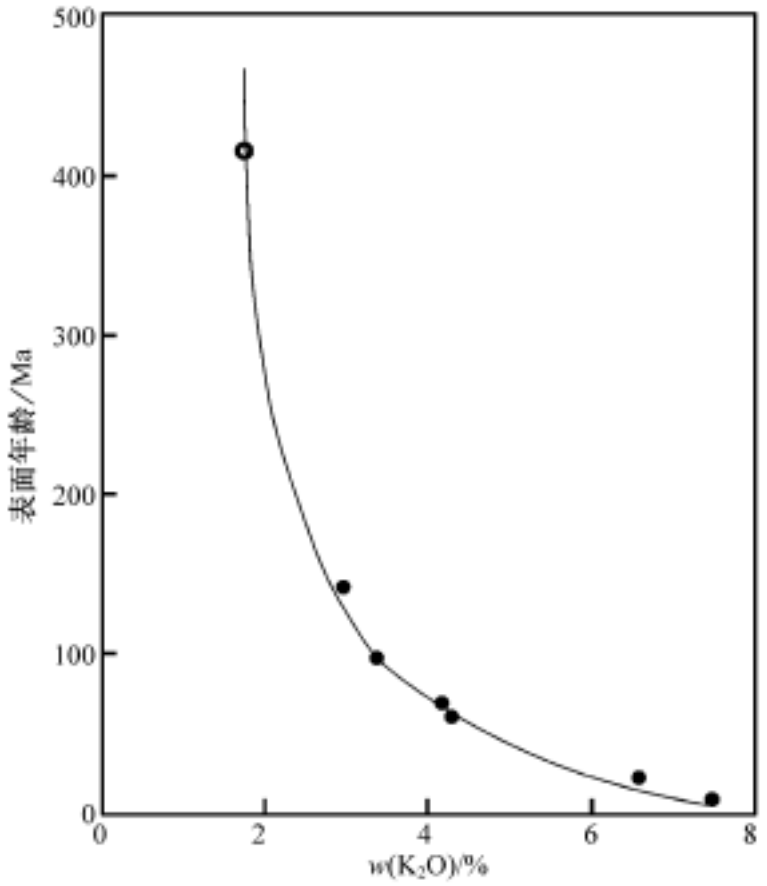


图 2-14　全新世（零年龄）海绿石 Rb-Sr 模式年龄与 K 含量的函数关系
（据 Clauer 等，1992）
空心表示是粘土部分

白垩纪及更年轻的海绿石常常得到与其他测定方法一致的年龄（如 Harris，1976）。但古生代的海绿石通常给出比预期值低 10% ~20% 的年龄。早期研究者（如 Hurley 等，1960）将这归结为成岩过程中 K 和 Rb 的沉积后吸收。然而，Morton 和 Long（1980）将年轻的年龄归结为由某种形式与循环卤水的离子交换过程，使 ^{87}Sr 从粘土矿

物晶格的可扩张层中丢失。

Morton 和 Long 根据假定的沉积时的海水$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值计算了一系列的海绿石单矿物的模式年龄。他们证明在一些情况下，错误的海绿石模式年龄能由醋酸铵的淋洗而增高至近地层年龄。这被认为是从晶格可扩张层中除去了过量松散结合的 Rb。相比之下，用醋酸、盐酸等淋洗，对海绿石的年龄具不可预测的影响，可能是由于除去了一些紧密结合的 Sr。

第四节　海 水 演 化

生物成因的碳酸盐满足沉积物测年工具所要求条件中的两个：相当耐成岩蚀变；由于它们直接由有机体从海水分离出来，不含碎屑组分。遗憾的是，碳酸盐极少的 Rb 含量排除了通常 Rb-Sr 测年方法的应用。然而，海水 Sr 同位素演化路径的校正使得碳酸盐的初始$^{87}Sr/^{86}Sr$同位素比值被间接用作测年工具。

一、曲线测量

对海水锶同位素组成的兴趣要追索到 Wickman（1948）。他认为，地质时间内地壳岩石中^{87}Rb向^{87}Sr的衰变及随后由侵蚀作用释放到水圈中，在过去 3Ga 内导致海水锶同位素组成增加 25%。该模式由 Gast（1955）作证明，他分析了不同时代的碳酸盐以作为地质时间内特征化海水演化的工具。他发现任何自然变化与那个时代相关的$^{87}Sr/^{86}Sr$分析的分析误差在同一个数量级上（约 0.004），因此，否决了 Wickman 的模式。明显地，Wickman 所假定的地壳 Rb/Sr 比值是高估的。

海水锶同位素随时间变化的实际分辨所需要的更精确质谱计等待了 15 年。Peterman 等（1970）以一个数量级改进到 0.0005（2σ），测定了大化石壳碳酸盐的$^{87}Sr/^{86}Sr$组成。他们发现总的 0.0022（4 倍分析误差）同位素范围，这是使用早期设备时不可能发现的。Peterman 等的证明与 Wickman 的预测相反，在古生代期间海水的 Sr 同位素比值实际上减小了，在它迅速上升到现今最大值之前在中生代达到最小值。

为了避免沉积后蚀变的影响，Peterman 等剔除了任何重结晶的壳体物质。他们认为重结晶能辨认出来。基质与未重结晶壳体间的 Sr 交换的可能性是不可能由同一层位中不同壳体间的良好成分吻合来实现的，而是使用了软体动物的混合物（箭石、双壳贝和腕足类）。因为现在在这些类之间没有看到变化，一般认为，这些软体动物与化石具有相同的行为方式。

Dasch 和 Biscaye（1971）及 Veizer 和 Compston（1974）从不同类型的样品物质中收集了另外的数据。Dasch 和 Biscaye 分析了白垩纪到现在的深海有孔虫。Veizer 和 Compston 研究了沉积碳酸盐（换句话说是非化石碳酸盐）以证实海水 Sr 同位素比值测定的可靠性。两者的研究都发现与 Peterman 等的数据总体上是吻合的。这表明海水 Sr 的全球均一化，可能是与海水的平均混合时间相比（大约 1.6 Ma）、由 Sr 在海水中非常长的存留时间造成的（大约 2.5 Ma，Hodell 等，1990）。然而，Veizer 和 Compston 认识到沉积碳酸盐更易于与孔隙水发生沉积后的交换。他们认为，因为碎屑颗粒通常具有放射成因 Sr 的同位素特征，沉积后的交换通常预期是增高$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。因此，在任何时候发现的最低 Sr 同位素比值最可靠的指示是当时海水的成分特征。

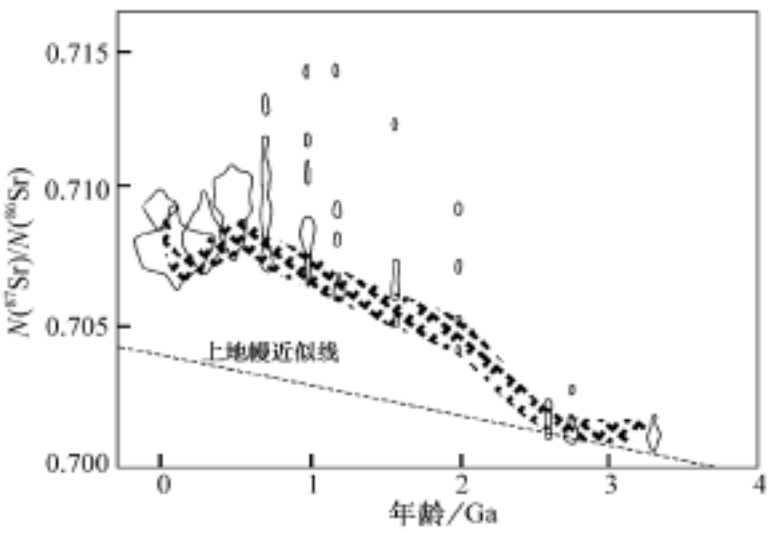


图 2-15　过去 3.5Ga 期间海洋碳酸盐的 Sr 同位素组成

（据 Veizer 和 Compston，1976）

据此推断出海水的 Sr 同位素演化（阴影区）

而碳酸盐全岩的分析对沉积后过程给出更少的限制，但它提供了更多的取样机会，且对前寒武纪碳酸盐的研究是最基本的。利用上述原理，Veizer 和 Compston（1976）对前寒武纪海水的 Sr 同位素演化进行了大范围研究。他们发现了太古宙碳酸盐中均一的非放射成因的 Sr 同位素比值，其值仅稍高于现代上地幔（图 2-15）。然而，在元古宙期间 Sr 同位素比值明显增高，在早寒武世达到类似于现今成分的最大值。

海水 Sr 数据的主要扩展是 Burke 等完成的（1982）。他们提供了 786 个海洋碳酸盐、磷酸盐和蒸发盐的同位素分析数据，很好地包含了除早寒武世的全部显生宙（图 2-16）。随后 Derry 等（1989）、Asmerom 等（1991）及 Kaufman 等（1993）的研究将此曲线扩展到新元古代。这些研究主要是全岩碳酸盐，这些碳酸盐易于在沉积后的蚀变中被含 Sr 流体污染。Burke 等用盐酸或硝酸溶解他们的样品。这也许是为什么他们的许多样品漂移到数据下限（海水 Sr 的最佳估计）以上的放射成因组成中的原因。后来的有关前寒武世海水演化的文章中介绍，总碳酸盐用稀醋酸溶解以减少具放射成因 Sr 的一些相的污染。

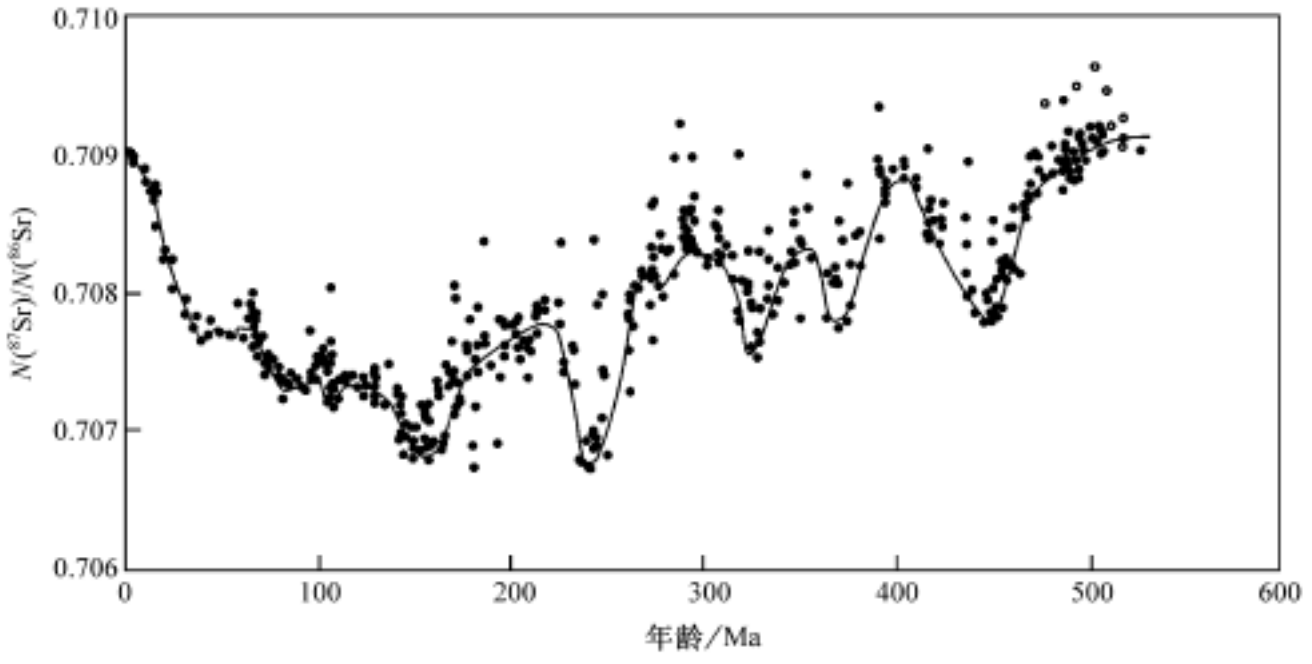


图 2-16　显生宙碳酸盐的 Sr 同位素数据

（据 Burke 等，1982）

实线表示绝大多数数据的下限，最可能代表着海水的 Sr 组成

在 Burke 等（1982）的大范围研究之后，随后的研究专于改进小段曲线的精度。这要求在分析前物质所在层位已很好地测定了年龄，且仔细地排除了沉积后蚀变。古生代岩石中，这种排除用化学法是最成功的。Brand 和 Veizer（1980）证明，碳酸盐的开放系统成岩作用伴随着 Sr/Ca 比值的降低和 Mn 含量的增高（图 2-17）。然而，富 Mn 方解石可由阴

极发光探测出。因此，在样品分析前受到蚀变的壳体可以剔除。Popp 等（1986）证明，以这种方式准备的腕足类壳体样品比全岩碳酸盐（通常被放射成因 Sr 污染）和全腕足壳（有时被非放射成因 Sr 污染）能给出更可靠的结果。

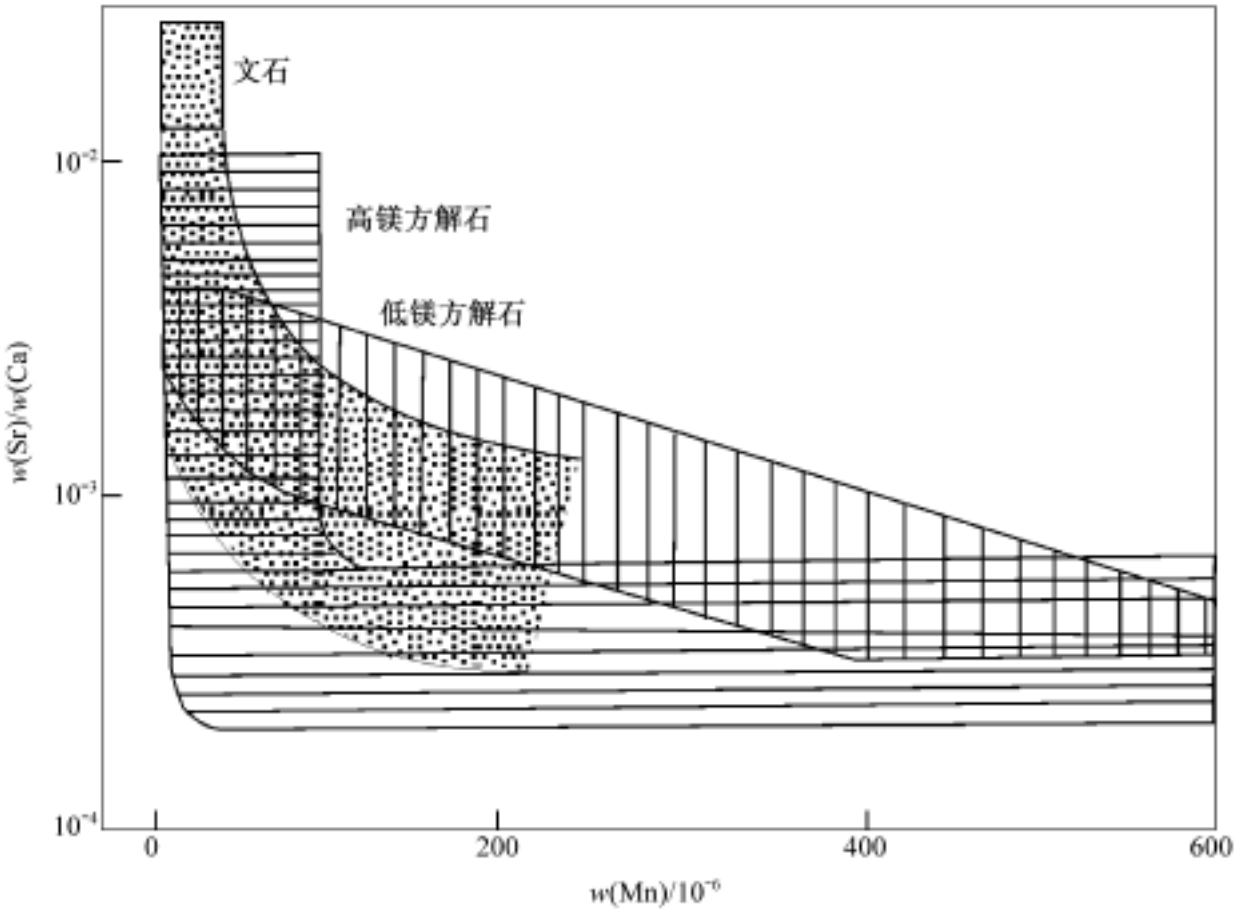


图 2-17　碳酸盐成岩蚀变过程中发生的标志性化学变化

（据 Brand 和 Veizer，1980）

矩形代表初始区

深海钻探岩心物质的采集采用两种不同的途径。DePaolo（1986）研究了单个达到早中新世的 DSDP 孔，通过所有样品的重复分析来改进分析精度。在他这种方法中，有孔虫化石软泥由洗过的全岩样品的直接醋酸淋洗来分析。为了测定原始海水成分，这要求校正沉积后的交换。这种校正是依据孔隙水的分析。然而，从碳酸盐部分其孔隙水在 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值上显示相当小的变化（< 0.0001），且发现其 Sr 含量也低一个数量级（Richter 和 DePaolo，1987）分析，认为 Sr 交换的校正小于质谱重现性。

在另一种方法中（Hess 等，1986），分析手挑的全部有孔虫试样。使用扫描电镜（SEM）和元素变化（如 Mn 和 Sr 含量）来剔除次生蚀变。图 2-18 显示了来自 8 个部分重叠的 DSDP 剖面的数据。看起来轻微离散，但其中许多是由分析误差引起的而不是成岩效应。从两个地点选择的样品中，孔隙水具有非常类似于有孔虫的同位素比值。在其他地点，孔隙水具稍多的放射成因锶，但没有证据表明有孔虫的数据受到影响。大多数随后的研究也采用手挑的有孔虫。因为现在对于精确分析仅需小于 50ng 的 Sr，几个甚至单个的有孔虫就够了。另外要注意的是，Martin 和 Macdougall（1991）还能破开大的白垩纪有孔虫用 SEM 检查它们内部方解石的生长。

高精度海水 Sr 同位素演化曲线能用作地层测年的工具，对于快速的 Sr 同位素演化期间其精度（保守估计）优于 0.5 Ma，但在慢速同位素演化期间其精度差至 2 Ma。该精度

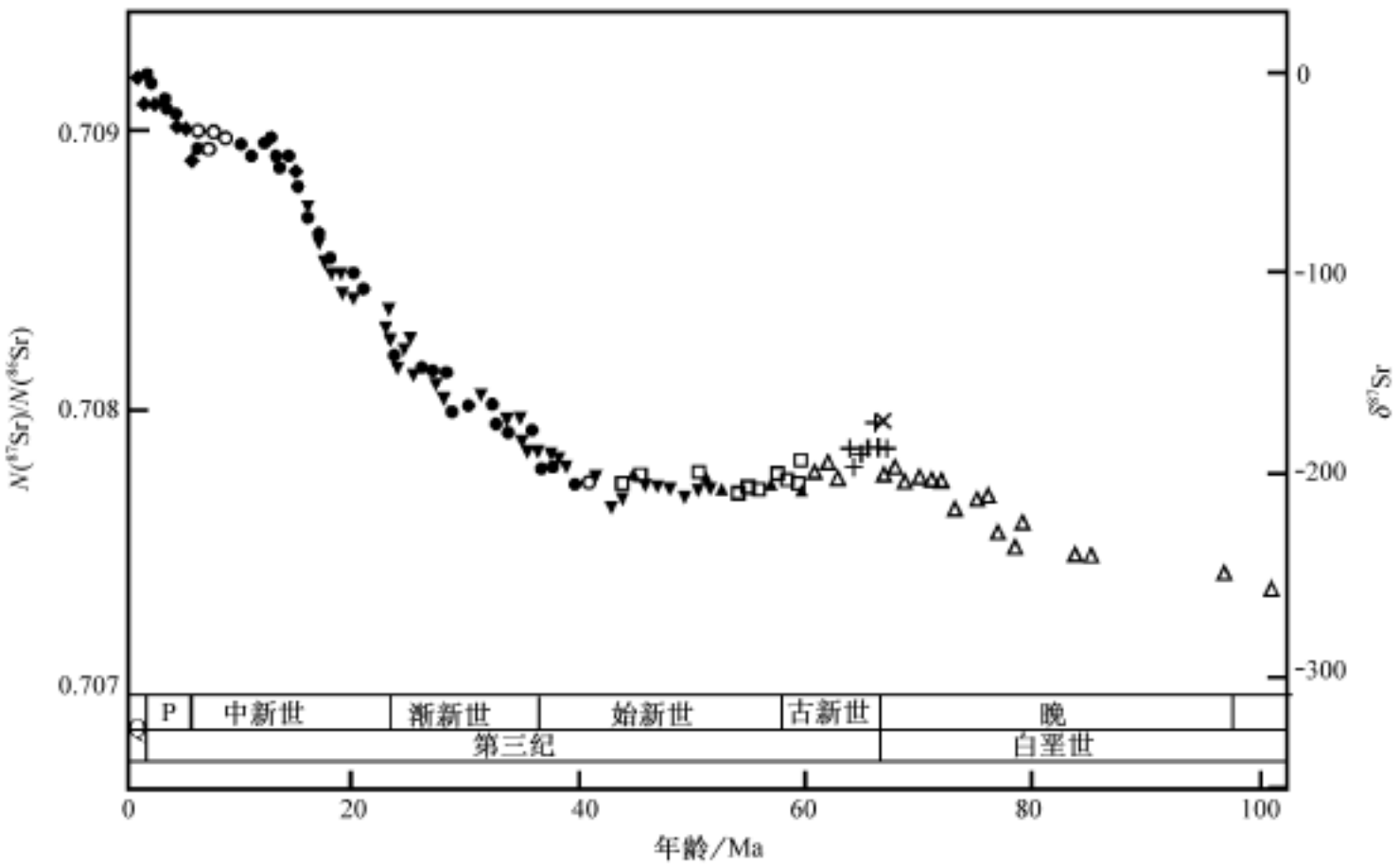


图 2-18　DSDP 钻孔中有孔虫 Sr 同位素比值对年龄图解

(据 Hess 等，1986)

以符号形状加以区分；实心与十字形代表最可靠的数据，空心符号可能稍有扰动

无法与白垩纪—第三纪期间的生物地层测年相比，但对无化石钻孔剖面的校正是有用的(如 Rundberg 等，1989)。另外的应用是铁锰壳的定年(Ingram 等，1990)。

Hess 等(1986)在其数据中的一个有趣发现是，在白垩纪—第三纪边界的海水 Sr 同位素比值的峰值(图 2-19)。Macdougall(1988)认为，陨石通过大气的冲击加热引起大规模的氮氧化物产生，因此，产生的酸雨通过化学风化释放大量的放射成因的 Sr 进入水圈。

二、通量模拟

Faure 等(1965)建立了海水 Sr 同位素组成的第一模式以解释现今北大西洋海水的 Sr 同位素比值。他们认为，在年轻火山岩的非放射成因 Sr、地壳岩石的放射成因 Sr 侵蚀与碳酸盐侵蚀的中间成分 Sr 的供给之间存在平衡。该模式被 Peterman 等(1970)用来解释显生宙期间海水 Sr 同位素的下降。Armstrong(1971)补充了该模式，认为石炭纪—第三纪期间海水 Sr 同位素比值的峰值是由于增强的具有较高^{87}Sr 含量的古老地盾的冰川侵蚀作用而形成(图 2-20)。然而，该模式的其他方面则大部分保持着未受挑战。

模拟海水 Sr 演化的主要进展是，Spooner(1976)提出非放射成因 Sr 的通量是与玄武岩地壳的洋底热液交换，而不是与基性岩石的大陆侵蚀有关。Spooner 计算了热液通量必须是 6 倍于河水的 Sr 通量。然而，这是根据径流(0.716)和热液缓冲水(0.708)的高估的同位素成分。随后来自东太平洋 Rise 的热液通道水的分析表明，其具低得多的放射成因组成(Albarede 等，1981)。Albarede 等估计热液循环的 Sr 通量由于是大陆径流比此通量低 1/4。该模式预示径流的平均 Sr 同位素成分在 0.710～0.711 之间，与主要河流

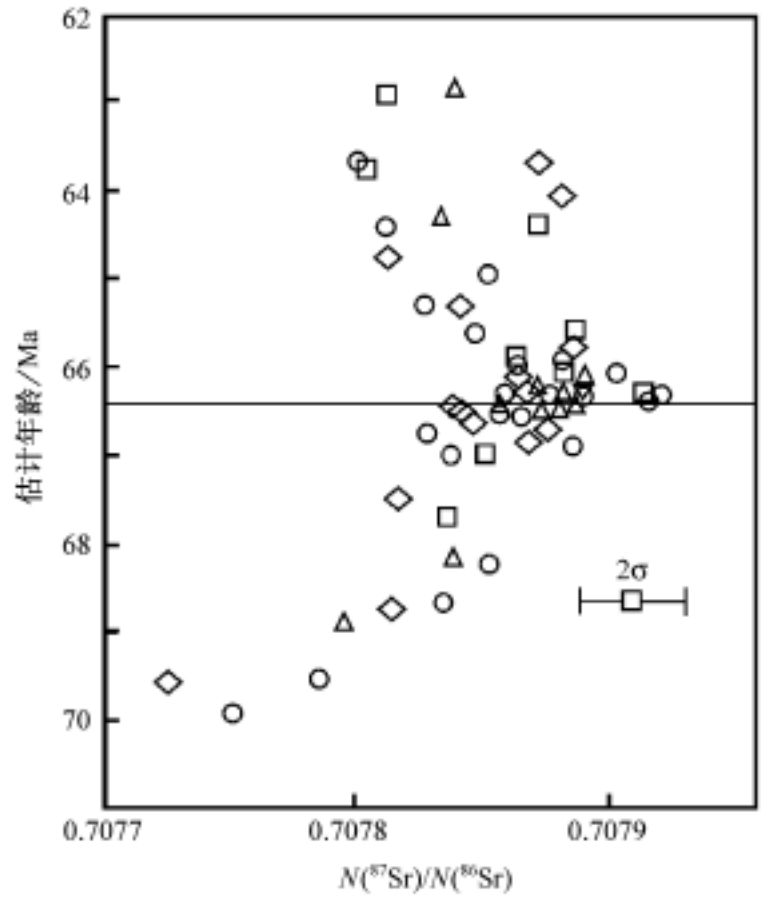


图 2-19　4 个具类似年龄显著分隔的 DSDP 岩心中有孔虫$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值图解

(据 Martin 和 Macdougall，1991)

以不同的符号加以区分；绝对年龄由相对于 K—T 界线的沉积速率加以估计，其位置由化石分类接近完全改变加以确定

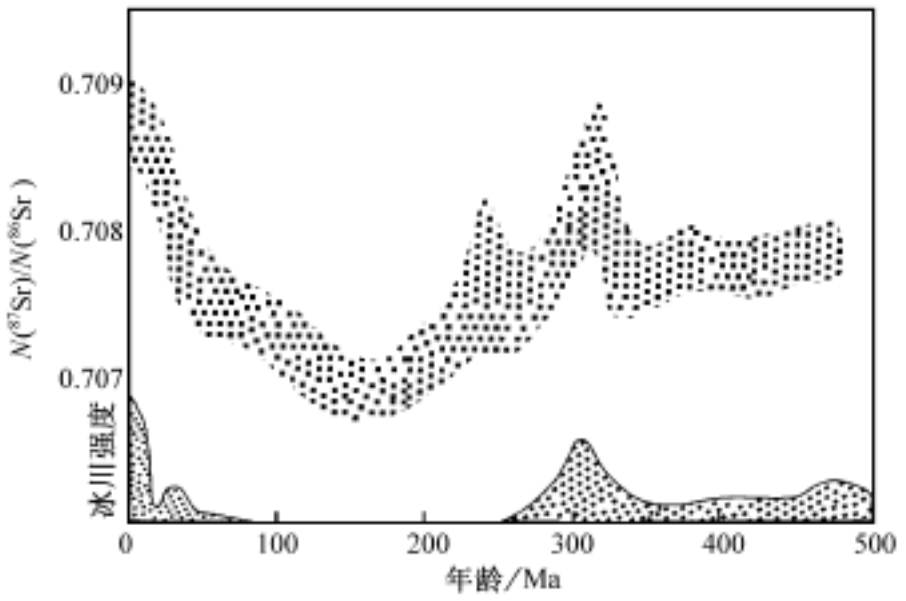


图 2-20　冰川-侵蚀模式解释 Peterman 等的海水 Sr 演化曲线的说明

(据 Armstrong，1971)

(如亚马孙河) 的通量很好吻合 (Brass，1976)。

Palmer **和** Edmond (1989) **进一步精炼了这些计算，他们测定了 Sr 的收入和热液通道流体及大多数世界主要河流的同位素组成。后者表明同位素比值与浓度间显示反相关关系(图 2-21a)，这是由于硅酸盐风化的放射成因 Sr 与碳酸盐风化的较少放射成因 Sr 混合的结果。印度恒河和中印边界的雅鲁藏布江，流过喜马拉雅抬升区，离开总趋势。然而，在**

恒河的汇水盆地内，其支流本身显示出混合线，尽管表现出比其他河流更陡的斜率（图 2-21b）。总之，Palmer 和 Edmond 的全部数据导出每年估计的全球河流收入为 3.3×10^{10} mol，其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7119，洋脊热液 Sr 通量大约为河流的一半，其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7035。

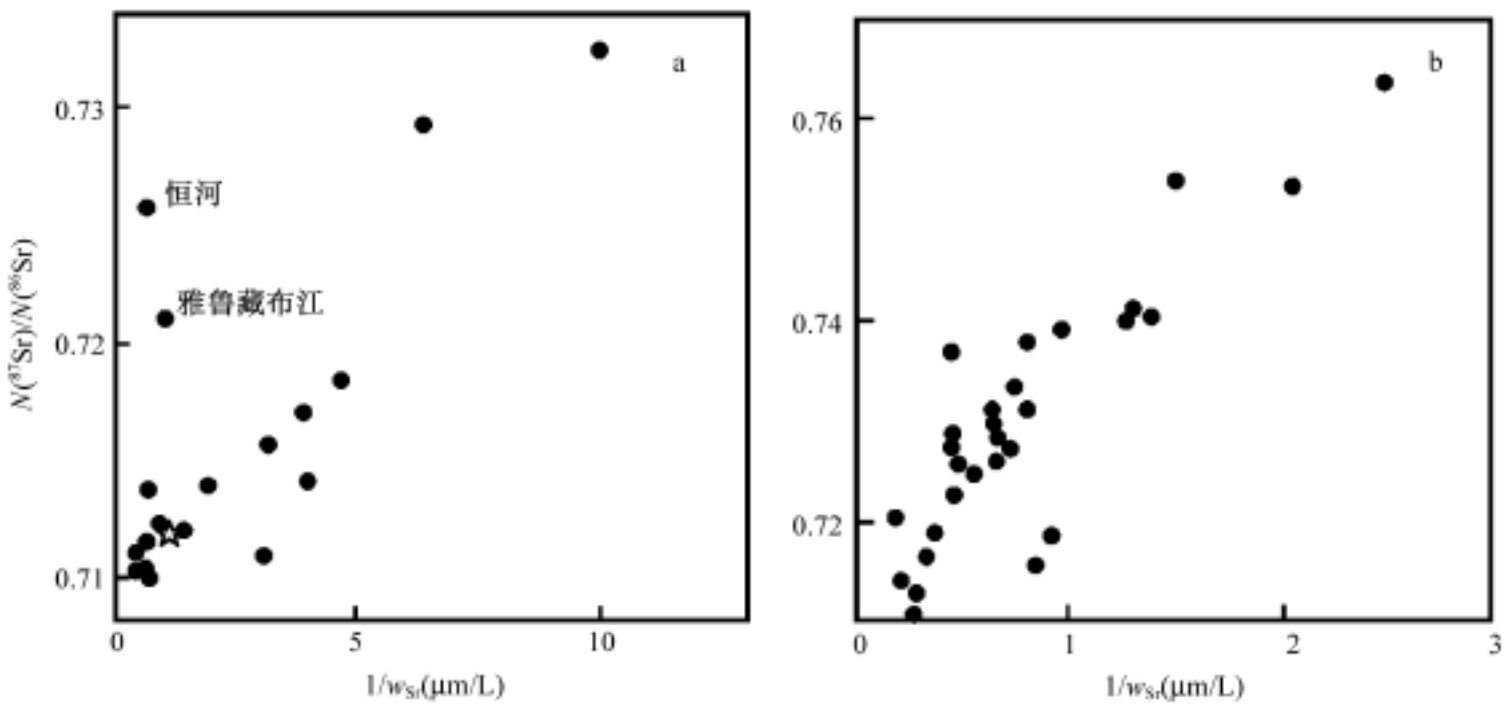


图 2-21　Sr 同位素比值对 Sr 含量的倒数图解

（据 Palmer 和 Edmond，1989）

a—世界主要河流（星号代表全球平均值）；b—恒河的支流

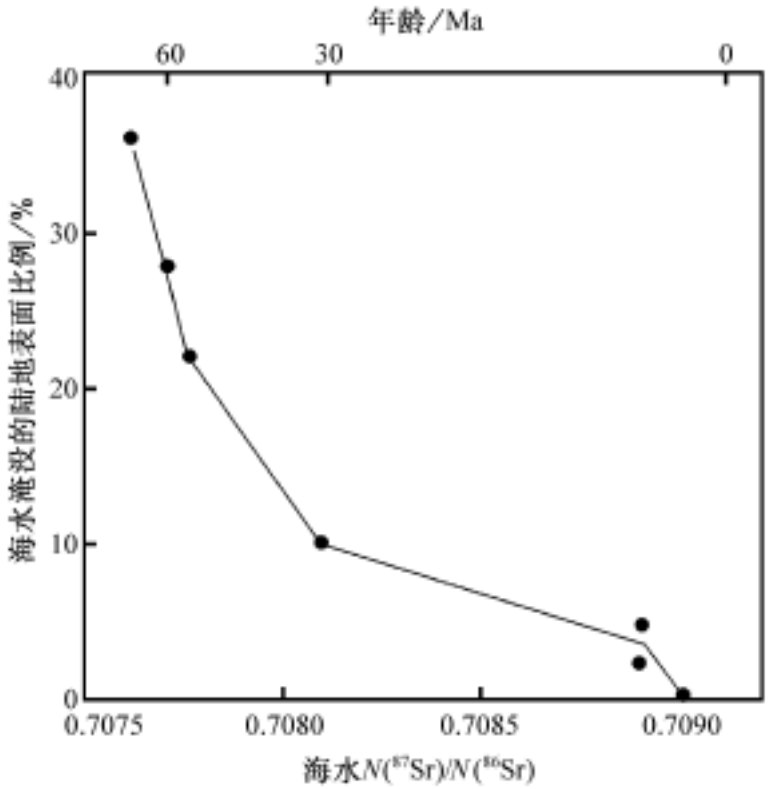


图 2-22　过去 85 Ma 期间海水 Sr 同位素组成对海水淹没的大陆百分数图解

（据 Spooner，1976）

相对于现今陆地面积

认识到河流与热液通量的竞争，便引出了它们怎样随时间相互作用引起海水同位素比值的变化的问题。Spooner（1976）假定热液 Sr 通量全部时间保持相当恒定。他将自白垩纪开始的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的增加主要归结为过去 85 Ma 间大陆暴露面积（因此也就是径流）的增加（图 2-22）。相反的是，Albarede 等（1981）认为，从中生代开始的近 4 倍高的洋中脊 Sr 交换通量比大陆径流通量增高更重要。然而，这两个因素要分开是困难的，因为它们结合在一起成为一个系统。扩张速率的下降引起洋中脊塌陷，结果海平面下降，因此，随着海水热液缓冲的减少，大陆暴露面积增大。

Dia 等（1992）说明了海水 Sr 同位素比值更精细尺度上的变化。通过分析来自深太平洋岩心中的浮游有孔虫，这些研究者发现具时间常数仅 0.1 Ma 的 Sr 同位素变化，与

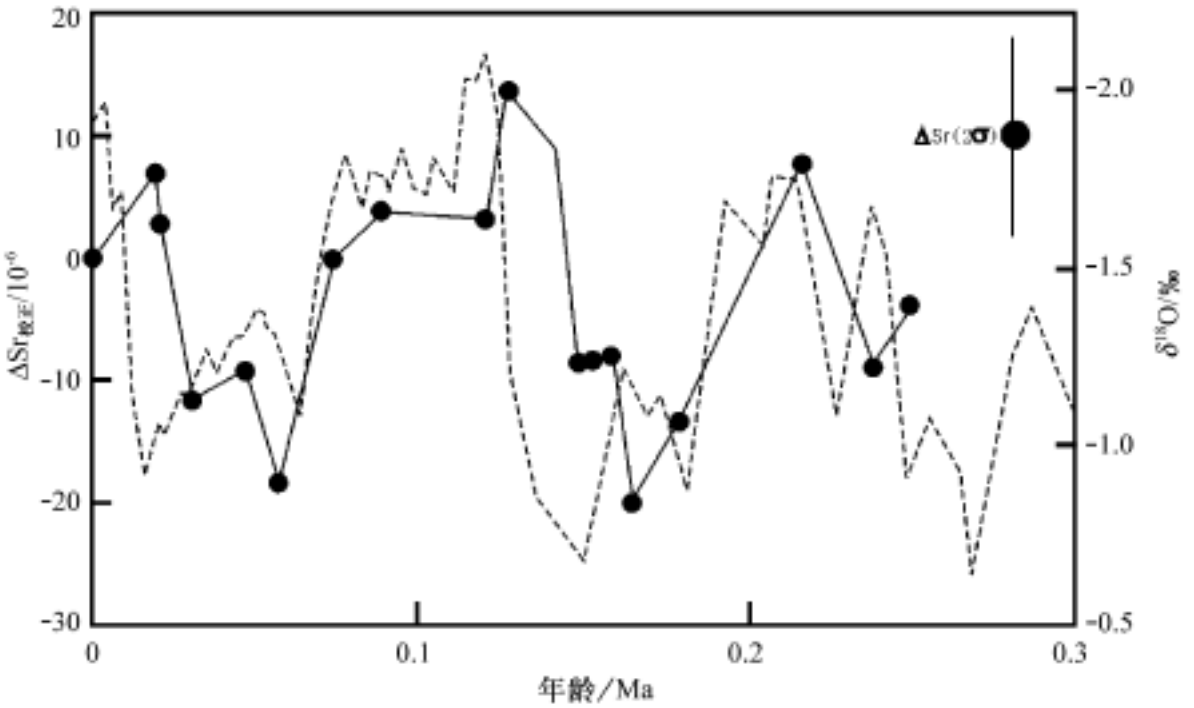


图 2-23　过去 0.3 Ma 期间浮游有孔虫相对于现今的 Sr 同位素比值图解

(据 Dia 等，1992)

Sr 同位素比值随时间增加的长期趋势已从这些数据中扣除；

虚线表示同一岩心中的氧同位素数据

来自相同岩心的氧同位素记录相匹配（图 2-23)。一般认为后者的变化是气候旋回性变化的产物。因为这些变化远远短于海洋中 Sr 的 2.5 Ma 的存留时间，它们必定反映了非平衡效应。Dia 等认为它们由河流 Sr 通量 50% 的数量级变化（具恒定同位素比值）或者是河水中平均$^{87}Sr/^{86}Sr$比值等于 0.0005 的变化（恒定 Sr 通量）产生的。他们认为后一种可能性可由对应于气候变化的喜马拉雅汇水型式的变动达到。

第三章　Sm-Nd 法

Sm 是具有 7 个天然同位素的稀土元素。其中^{147}Sm、^{148}Sm 和^{149}Sm 都是放射性的，但后两个半衰期非常长（大约 10^{16} a），以致在宇宙学的时间间隔上（10^{10} a）都不能产生^{144}Nd和^{145}Nd 子体同位素可测量的变化。然而，^{147}Sm 的半衰期（106 Ga）足够短可产生小的、但在几百万年期间在^{143}Nd 丰度上可测量的差别。因此，提供了 Sm-Nd 测年法的基础。此半衰期，等同于衰变常数为 $6.54\times 10^{-12}a^{-1}$，是几个测定的加权平均，并得到与 U-Pb 定年一致的年龄（Lugmair 等，1978）。

Sm 的另一个同位素，^{146}Sm，非天然产出，但有较长的半衰期（103 Ma）。在早期地球历史上如果 Sm/Nd 发生了分馏，在 Sm 核合成的几百万年的时间内，就可能产生子体产物^{142}Nd 的丰度变化。这种变化在 Angra dos Reis 无球粒陨石中已测定出（Lugmair 和 Marti，1977），但它们在地球物质中的出现与否还在争论中。^{147}Sm-^{143}Nd 衰变关系已得到了广泛的地质应用。

第一节　Sm-Nd 等时线

考虑一系统，如火成岩或矿物，我们可依据^{147}Sm 的衰变写出下列方程：

$$^{143}Nd = {}^{143}Nd_I + {}^{147}Sm(e^{\lambda t} - 1) \qquad (3-1)$$

这里 I 指初始丰度，t 为系统的年龄。考虑到^{142}Nd 变化的可能性（由^{146}Sm 衰变），为方便，全部除以^{144}Nd（Nd 的次丰富同位素）。因此，得到

$$\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_I + \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (3-2)$$

该方程具有类似于 Rb-Sr 式（2-2）法的形式，可作等时线图。然而要注意的是，由于 Sm 和 Nd 非常类似的化学性质（不像 Rb 和 Sr），天然岩石中很少有大的 Sm/Nd 变化范围，尤其是接近 y 轴、低 Sm/Nd 比值的非常少。由于从单一岩体获得 Sm/Nd 比值宽变化范围的困难性及 Nd 同位素分析更大的技术要求，Sm-Nd 等时线法一般应用于简单 Rb-Sr 法不合适的问题。最多的情况是用于某种程度上被变质作用扰动的岩石。

一、陨石

球粒陨石易于用 Rb-Sr 法测年，但无球粒陨石用 Rb-Sr 法就更成问题。总样通常具低的 Rb/Sr 比值，产生精度差的年龄，而由许多无球粒陨石分离的矿物给出的年龄低于 4.5 Ga，表明存在扰动。从无球粒陨石中所分离的单矿物 Sm-Nd 系统更耐扰动，给出更好的年龄估计。Notsu 等（1973）对 Juvinas 无球粒陨石完成了第一个 Sm-Nd 测年研究，但分析精度低。Lugmair 等（1975）从相同的陨石矿物获得了精确得多的结果（图 3-1），得到年龄为（4560 ±80）Ma（2σ）。随后，对众多的其他无球粒陨石进行了年龄测定，除 Stannern 例外（Lugmair 等，1975），所有其他的年龄都在 4500 ～4600 Ma 的范围内，与 U-

Pb 法吻合良好。

因为其他方法的成功，球粒陨石的 Sm-Nd 定年并不是最先进行的。然而，球粒陨石的同位素组成对于像地球这样的太阳系天体的演化是关键基准。因为一般认为球粒陨石最接近原始太阳星云的组成。DePaolo 和 Wasserburg (1976a) 对此基准创造了 CHUR (球粒陨石均一源)。但由于缺少球粒陨石的同位素数据，因此，使用 Lugmair 的 (1975) 从 Juvinas 无球粒陨石得到的 0.511836 的 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值来指示现今 CHUR 值 (Nd 分析以氧化物形式，分馏标准化至 $^{146}Nd/^{142}Nd = 0.636151$)。

该值由 Jacobsen 和 Wasserburg (1980) 对球粒陨石的直接 Sm-Nd 分析得到证明。他们获得的全岩等时线年龄大约为 4.6 Ga，初始比值为 0.50583 ±1 (图 3-2)。数据点紧密围绕原始 0.511836 值的 Juvinas 分布。该值与回归等时线的交点导出 CHUR 的 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 为 0.1967。Jacobsen 和 Wasserburg 将此值与 64 个球粒陨石元素分析的平均 Sm/Nd 比值 (图 3-3) 对比，表明了两者吻合很好。

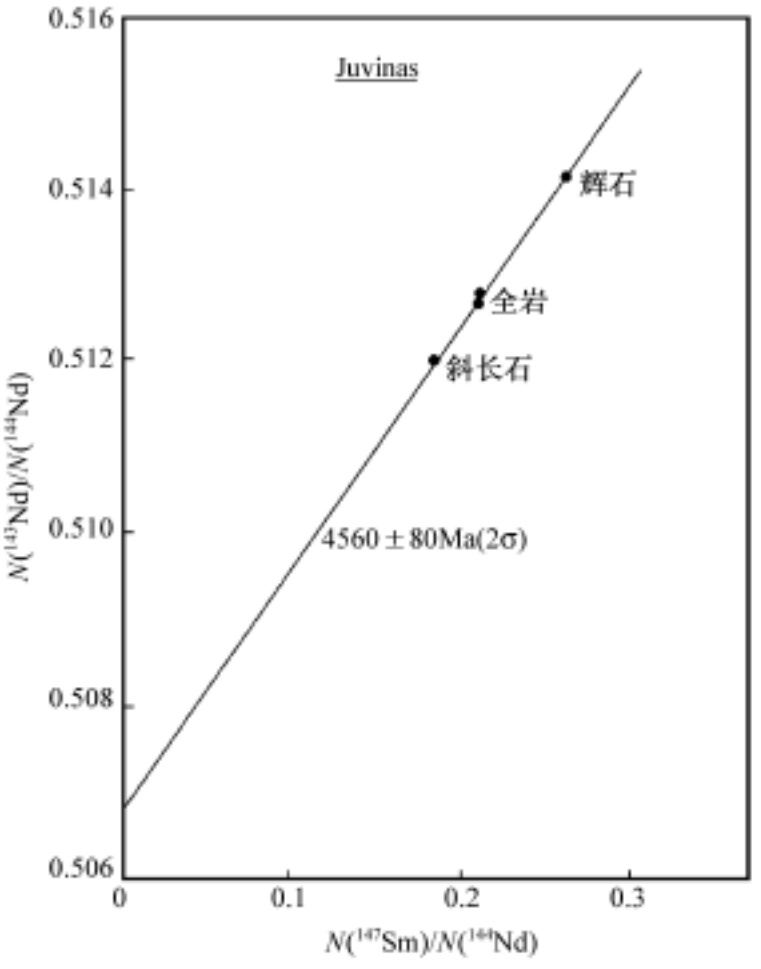


图 3-1 Juvinas 玄武质无球粒陨石的全岩与从中分离出的单矿物 Sm-Nd 等时线

(据 Dickin, 1995)

1981 年，Wasserburg 等修改了他们的氧化物校正的同位素成分，并修改他们推荐的 CHUR $^{143}Nd/^{144}Nd$ 值为 0.511847。然而，大多数研究者使用由 O'Nnions 等提出的以金属形式的 Nd 分析的另外一个标准化公认值 ($^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$)。这就导出了相应于现今的 $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512638$ 和 $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1966$ (Hamilton 等，1983)。

二、低级变质火成岩

^{147}Sm 的长寿命使其在前寒武纪的测年中最有用。因此，最早的 Sm-Nd 研究集中于太古宙火成岩的结晶年龄测定。在这些岩套中，Rb-Sr 或 K-Ar 法由于随后的变质作用过程中母体或子体元素的重新活化常常得不到精确的结晶年龄。DePaolo 和 Wasserburg (1979) 对 Stillwater 杂岩的研究提供了这种应用的良好实例。

Stillwater 层状序列单个堆积单元中分离的三个单矿物的 Rb-Sr 数据不能构成等时线 (图 3-4a)。然而，相同样品的 Sm-Nd 数据则得到一条很好的线性分布 (图 3-4b)，从该线 DePaolo 和 Wasserburg 计算出的年龄为 (2701 ±8) Ma (2σ)。为了证明 Sm 和 Nd 可能的矿物重启动，DePaolo 和 Wasserburg 也分析了该深成岩具有不同斜长石/辉石比的不同层位的 6 个全岩样品。这些样品的 Sm-Nd 数据都落在矿物等时线分析误差的范围内 (图 3-4c)，表明了矿物等时线代表了侵入岩的真实结晶年龄，岩浆具有均一的初始 Nd 同位素成分。

McCulloch 和 Compston (1981) 对一套由含矿的 Kambalda 超镁铁质单元、底盘和上

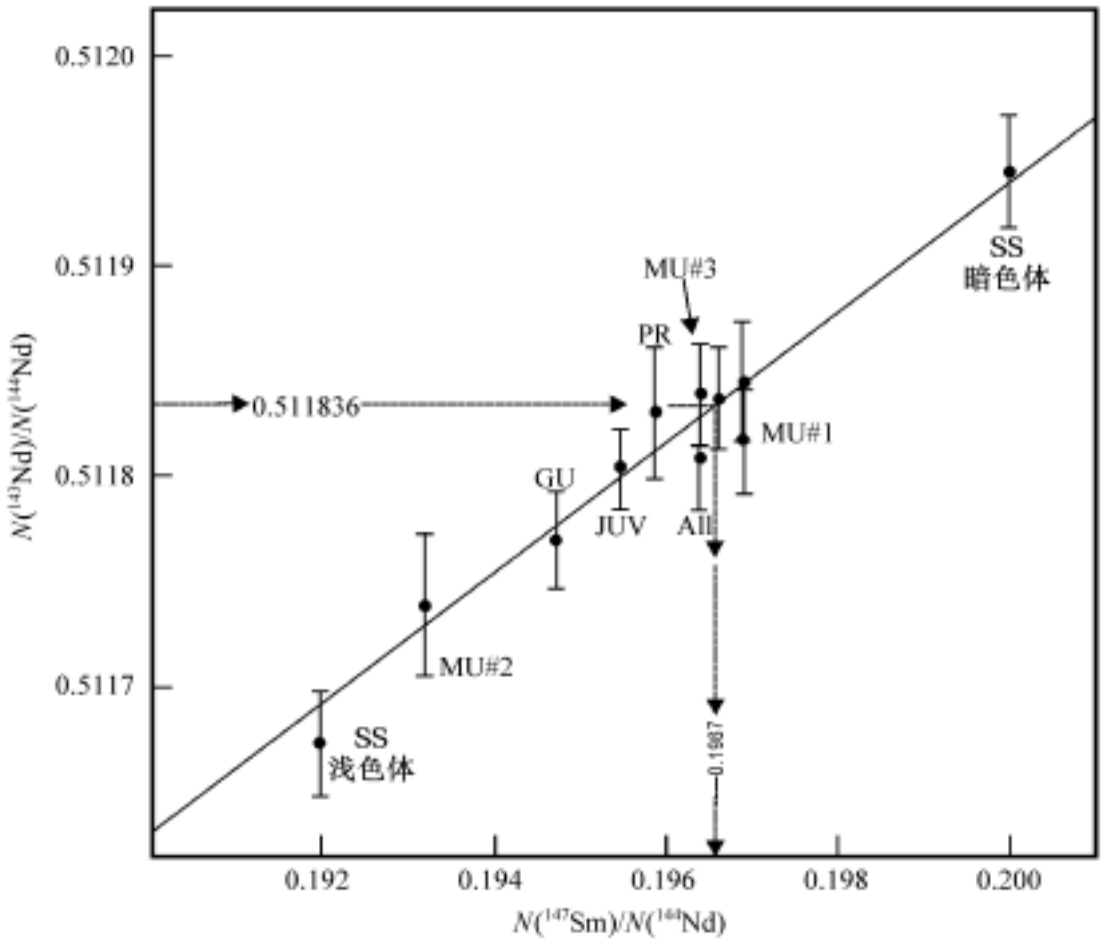


图 3-2　六个不同球粒陨石全岩样品的 Sm-Nd 等时线图

(据 Jacobsen 和 Wasserburg, 1980)

SS—St Severin; MU—Murchison; GU—Guarena; PR—Peace River; ALL—Allende; JUV—Juvines 无球粒陨石的新分析结果; 大的视误差是由于 y 轴坐标的放大所致

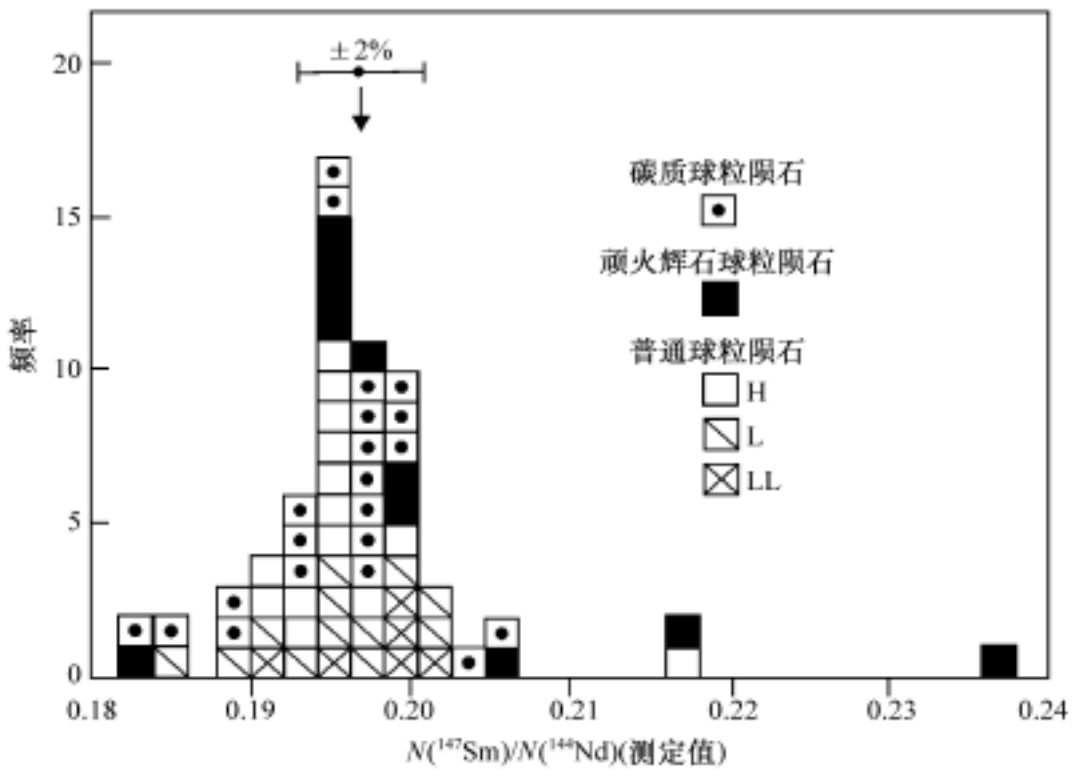


图 3-3　由元素分析确定的球粒陨石 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 比值直方图

(据 Jacobsen 和 Wasserburg, 1980)

普通球粒陨石依据成分进一步分为 H, L, LL 三个亚类

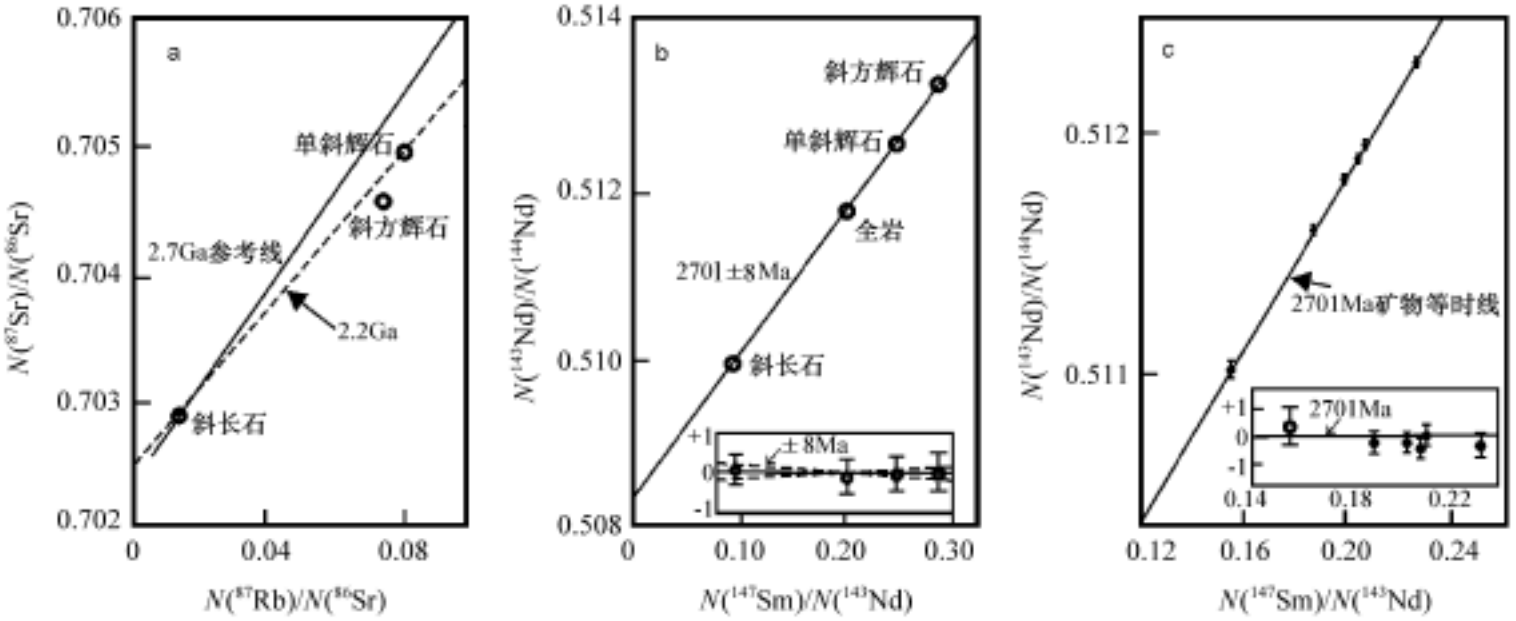


图 3-4　Stillwater 杂岩的等时线图

(据 DePaolo 和 Wasserburg, 1979)

a—矿物 Rb-Sr 数据所示的离散分布; b—Sm-Nd 矿物等时线; c—全岩等时线 (附图 b 参考等时线)

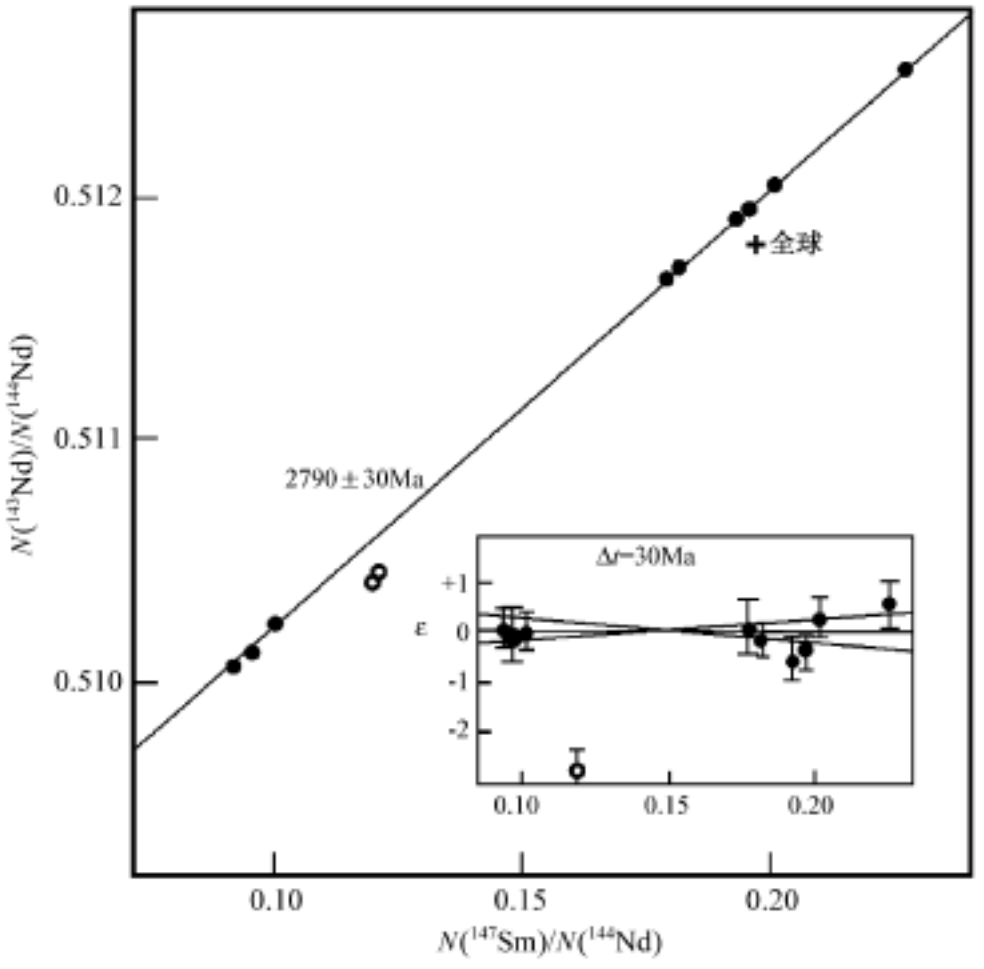


图 3-5　西澳大利亚 Kambalda 一套太古宙岩石由酸性-基性岩石的复合构成的 Sm-Nd 等时线

(据 McCulloch 和 Compston, 1981)

空心符号表示从回归线中删去

盘玄武岩围岩和与之相组合的钠质花岗岩及长英质斑岩测定了一条复合 Sm-Nd 等时线。尽管全套岩石得到了 (2790 ±30) Ma 的很好等时线年龄 (图 3-5), 但是玄武质和超镁铁质样品单独给出 (2910 ±170) Ma 的更老的最佳拟合年龄。

Claoue-Long 等（1984）指出，它可能是不同源的酸性、基性、超基性岩石构成的复合 Sm-Nd 等时线。这些研究者试图不用酸性岩石，由 Sm-Nd 法测定 Kambalda 熔岩的年龄。然而，他们为了获得 Sm/Nd 比值的良好分布被迫将科马提岩与玄武岩的分析组合在一起（图 3-6）。在从 Kambalda 排除了一个科马提岩点与来自 Bluebush 的一套玄武岩熔岩（Kambalda 主序列以南 40 km）后，10 个数据点给出（3262 ±44）Ma（2 σ）的等时线年龄。Claoue-Long 等将此解释为喷发年龄。

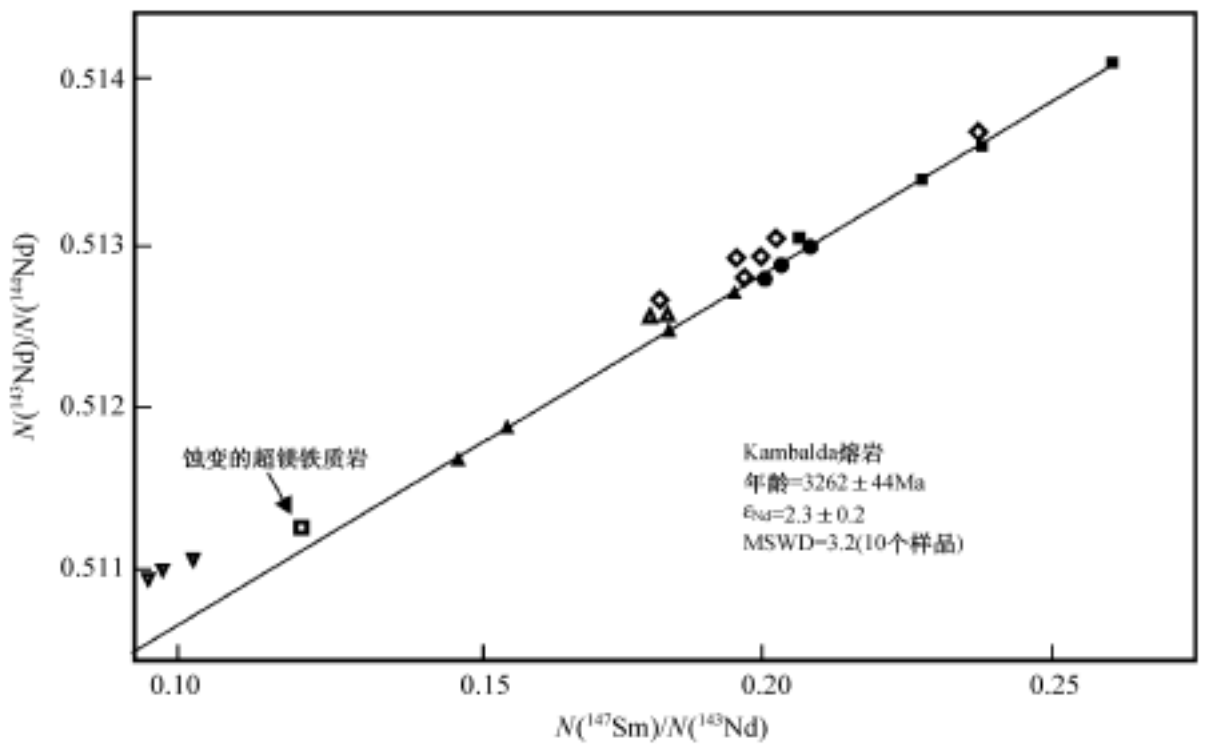


图 3-6　Kambalda 火山岩全岩样品的 Sm-Nd 等时线图

（据 Dickin，1995）

■ 科马提岩；▲ 玄武质围岩；◇ Budoush 熔岩；

△“眼球状”玄武岩；　花岗岩

Chauvel 等（1985）根据 Kambalda 火山岩和与之相组合的火成硫化物矿化的 Pb-Pb 定年得到了（2726 ±34）Ma 年龄。他们认为该系统抗后期事件的重起动，对上述解释提出了质疑。他们将 3.2 Ga 的视 Sm-Nd 年龄归结为或者由古老基底对岩浆岩套不同程度的地壳混染或者是幔源的不均一性造成的。一个上盘玄武岩围岩中 3.4 Ga 老的锆石巨晶的 U-Pb 定年随后证明了该混染模式（Compston 等，1985）。

回过头来，危险信号在全岩 Sm-Nd 数据中也能见到。单独考虑科马提岩（包括 Claoue-Long 等剔除的样品）形成一条小于 3.2 Ga 的斜率，像 Bluebush 熔岩一样（图 3-6）。只有上盘玄武岩围岩形成 3.2 Ga 的斜率，但这些可能遭受过最强烈的混染。因此，这些数据可能由一系列具大约 2.7 Ga 斜率的近平行等时线构成。

在安大略的 Abitibi 带中，牛顿镇科马提岩与玄武质熔岩也表现出类似的效应。Cattell 等（1984）从一套基性和超基性熔岩的全岩 Sm-Nd 等时线获得 2.83 Ga 的视年龄。然而，由下伏英安质火山碎屑岩锆石 U-Pb 分析已确证最大喷发年龄为（2697 ±1）Ma。Cattell 等作了 2697 Ma 时初始 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值对 Sm/Nd 比值的图（图 3-7），显示了具（130 ±64）Ma（MSWD = 2.52）视年龄的 Sm-Nd 喷发等时线。此假等时线没有年龄意义，它或者是由对不同程度亏损地幔源的取样所致，更为可能的是由更老地壳岩石混染形成。

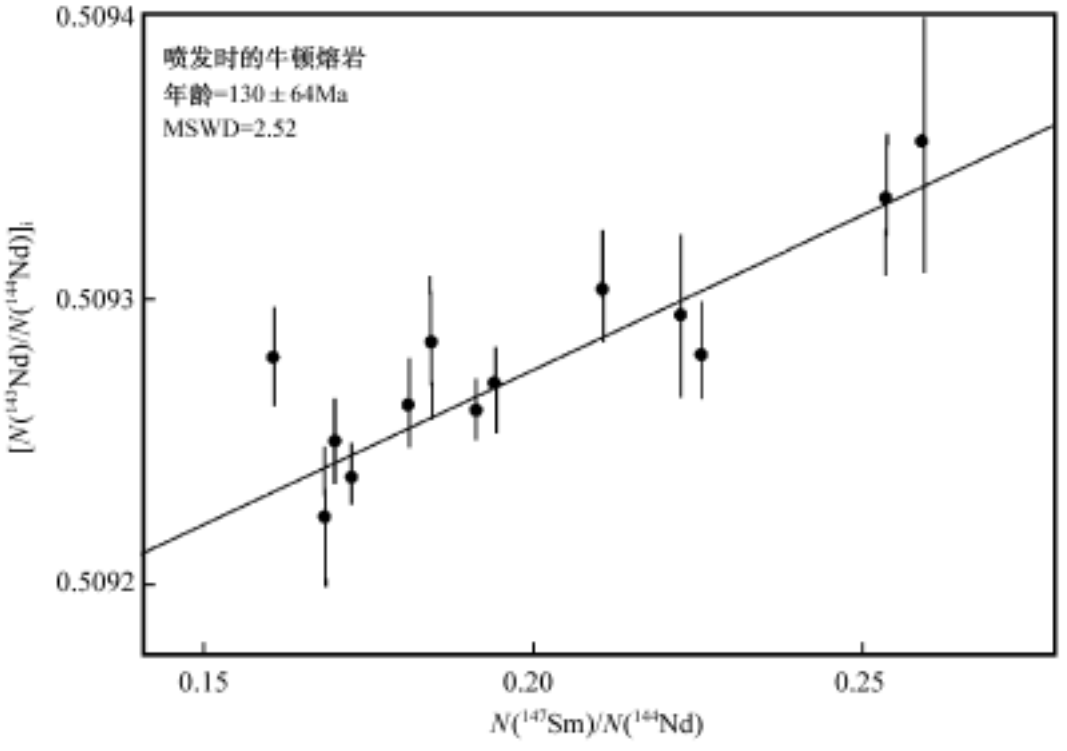


图 3-7　加拿大安大略省牛顿镇科马提岩和玄武岩全岩样品的 Sm-Nd 假等时线图

（据 Cattell 等，1984）

数据大的误差和离散是由于 y 轴坐标的非常放大所致

三、高级变质岩

Sm-Nd 法经常用于测定其他系统已重新起动的高级变质基底的火成原岩的年龄。对苏格兰西北 Lewisian 片麻岩的测年工作提供了一个实例。对麻粒岩相和角闪岩相片麻岩的全岩 Rb-Sr、全岩 Pb-Pb 及锆石 U-Pb 年龄分别为 2630 ±140 Ma、2680 ±60 Ma、2660 ±20 Ma（2σ）（Moorbath 等，1975；Chapman 和 Moorbath，1977；Pidgeon 和 Bowes，1972）。然而，这些片麻岩总体上非常亏损 Rb 和 U，表明即使大的全岩样品在亏损事件期间对这些元素也可能是开放的。

用 Sm-Nd 法测定的一套全岩样品来看究竟该系统在其他系统测得的 Badcallian 变质事件过程是否保持未受扰动（Hamilton 等，1979）。更老的（2920 ±50）Ma（2σ）表明，在麻粒岩相变质作用期间，该片麻岩对 Sm-Nd 保持封闭系统（图 3-8）。因此，Hamilton 等将此年龄解释为原岩形成年龄，发生于锆石 U-Pb、全岩 Rb-Sr 与 Pb-Pb 系统变质作用峰期之后封闭之前，平均 200 ~300 Ma 之间。

该等时线采样的两个问题是它将角闪岩相与麻粒岩相片麻岩结合在一起，即也采了 Drumbeg 层状杂岩中英云闪长质片麻岩和基性岩的双峰式岩套。然而，由于两岩套的斜率年龄非常类似，总体上这些样品表现出仅 1.3 的 MSWD（使用 Sm/Nd 比值 0.1% 的 1σ 误差与单个内部分析同位素误差）。

Whitehouse（1988）更详细的调查表明，Drumbeg 层状基性岩石保持 2.91 Ga 的等时年龄，但中性到酸性岩石的 Sm-Nd 全岩系统已重新启动，具有与锆石 U-Pb 和其他全岩系统相同的年龄。中酸性岩套的 10 个样品给出 MSWD = 5.7 的误差等时线，年龄（用地质误差估计）为（2600 ±155）Ma（2σ），如图 3-9 所示。因此，Hamilton 等（1979）的等时线表面上确实正确测定了原岩形成的年龄，但仅仅是在 Badcallian 事件中保持封闭的基

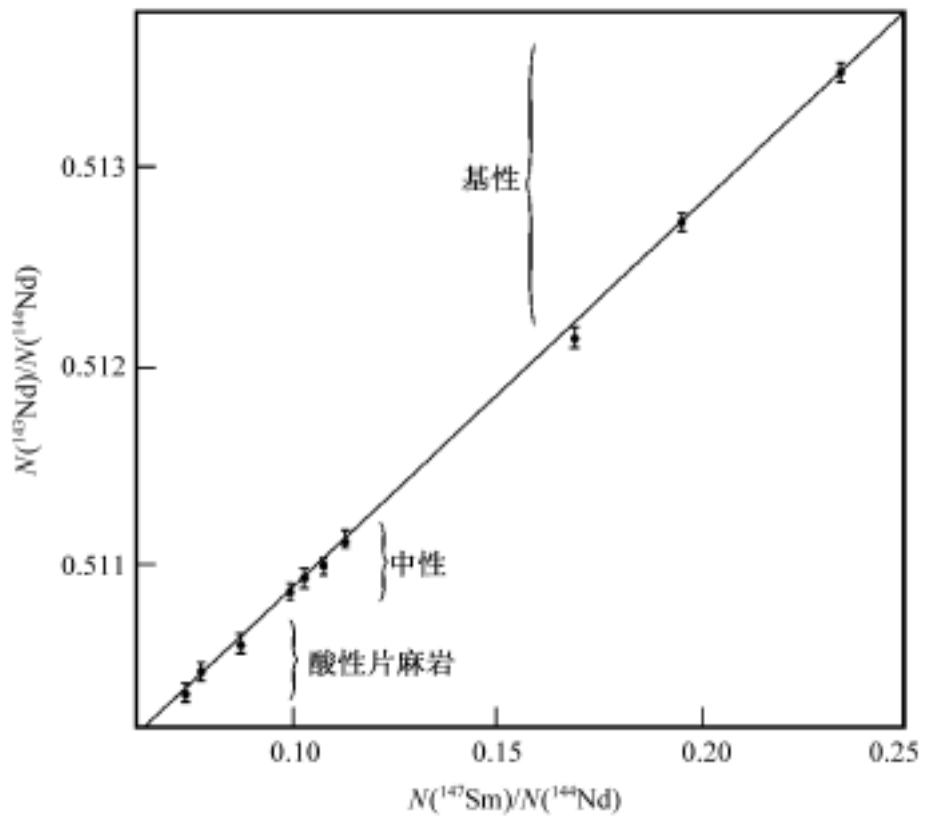


图 3-8　苏格兰西北 Lewisian 杂岩中一套花岗质、英云闪长质及层状基性片麻岩混合的 Sm-Nd 等时线

(据 Hamilton 等，1979)

等时线年龄为 2920 Ma

性岩。然而，中性片麻岩的 Sm-Nd 模式年龄仅由变质作用轻微扰动，并且与 Drumbeg 深成岩的等时年龄相吻合。

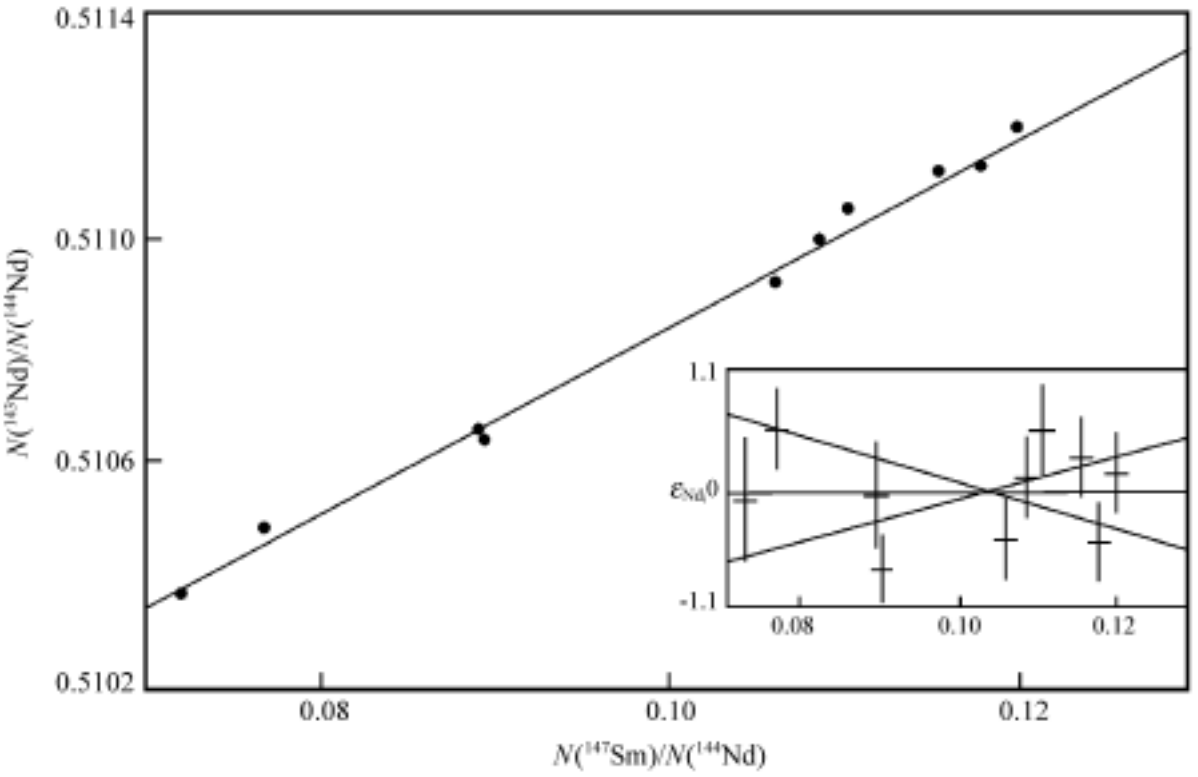


图 3-9　苏格兰 Lewisian 英云闪长质片麻岩的 Sm-Nd 误差等时线

(据 Whitehouse，1988)

因麻粒岩相变质作用给出 2600 Ma 的年龄

四、高级变质矿物

Sm-Nd 等时线的另一广泛应用的领域是高级变质矿物的定年。不像全岩系统，矿物等时线所具有优越性是其分配系数上的变化引起中等程度的 Sm/Nd 比值变化，因此可精确测定其年龄。例如，石榴子石与单斜辉石（cpx）具 REE 的镜像分配系数，因此，可产生大的 Sm/Nd 比值范围。石榴子石-单斜辉石岩的经典实例是榴辉岩，因此这也一直是 Sm-Nd 矿物定年的焦点。然而，REE 的相对不活动性（在测定火成岩结晶年龄时是这样估计的）是使用 Sm-Nd 法测定变质作用的一个问题。矿物系统可充分开放以破坏原始的火成岩化学，但又并不够完全重组系统。Mork 和 Mearns（1986）提供了加里东期麻粒岩测年的实例。

挪威西部已转换成榴辉岩矿物（石榴子石和绿辉石）的辉长岩，仍保持火成岩的残留结构，在加里东期的变质作用中没有达到同位素平衡。相反的是，已转化成榴辉岩的附近围岩得到的矿物等时线具非常低的离散度（MSWD = 0.1）和（400 ±16）Ma 的典型加里东期变质年龄。两种榴辉岩相反的行为不可能是 P、T 条件的变化，因为它们相互分布在 1 km 的范围内。然而，榴辉岩相围岩由于渗透变形与重结晶作用完全丢失了以前的结构。Mork 和 Mearns 认为，为了达到矿物相间完全的钕同位素平衡必须达到这样的物理破坏。

检查 400 Ma 时变辉长岩的 Sm-Nd 数据（图 3-10）表明，该岩石中同位素均一化的主要障碍是单斜辉石相。因为普通辉石向绿辉石的转变仅要求相当少量的阳离子交换，在该矿物中 Sm-Nd 系统的完全重新启动几乎没有见到。相反，石榴子石取代斜长石必须要有主要的化学交换和结构重组，因此，完全的重新启动成为可能。所以，石榴子石-全岩等时线比早期榴辉岩测年研究中使用的石榴子石-单斜辉石对更可靠（如 Griffin 和 Brueckner，1980）。

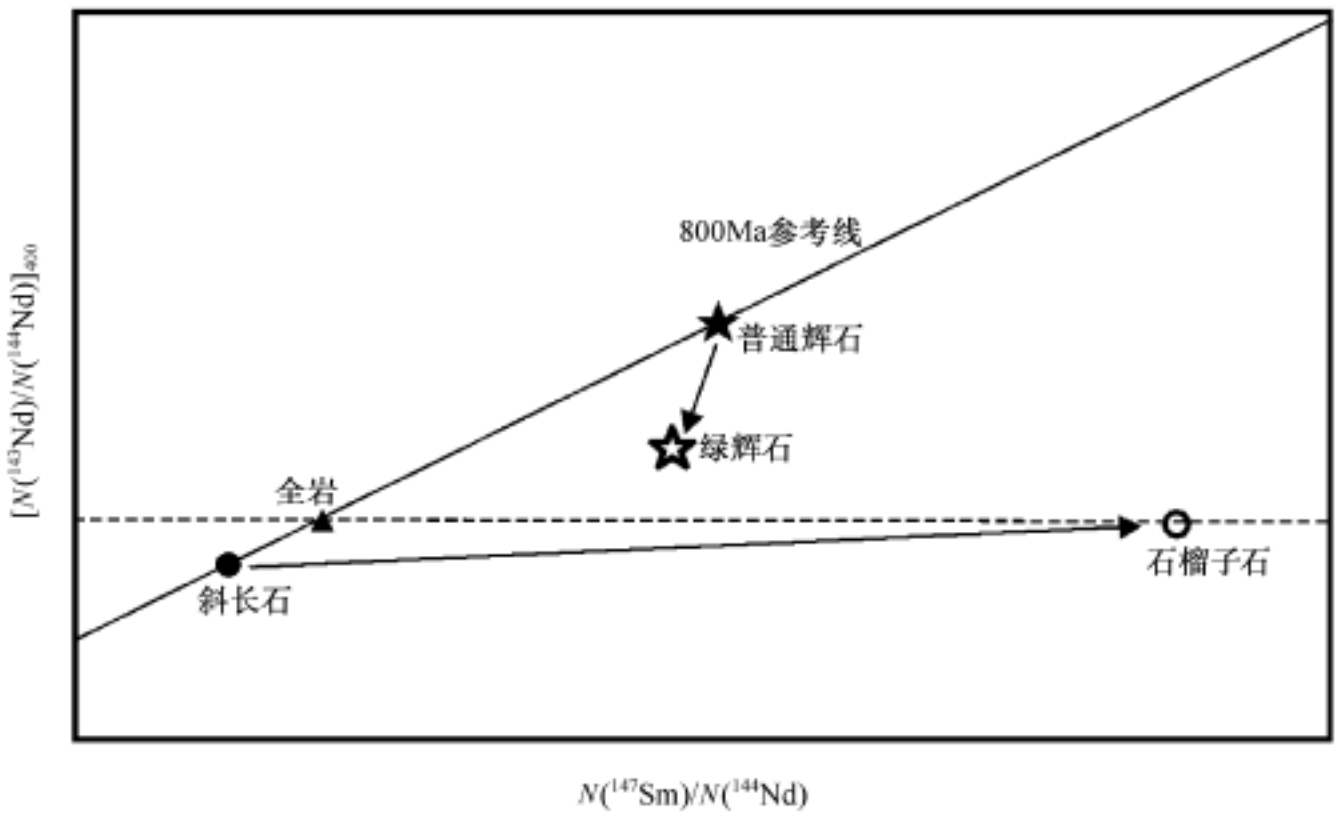


图 3-10　在辉长岩被榴辉岩矿物交代的过程中 Sm-Nd 再活化的示意图

（据 Dickin，1995）

Vance 和 O'Nion(1990) 认为，石榴子石年代学与其他方法（如用于测定变质冷却历史的 Ar-Ar 和 Rb-Sr 法）相比，是对前进变质作用定年的有力工具。石榴子石广泛分布于变泥质岩石中，且响应前进变质作用的 P、T 条件的变化。因为石榴子石中阳离子扩散速率非常慢，它们的化学（包括 Sm-Nd 系统）通常在冷却的过程中被保留下来。石榴子石的化学成分可用来计算它们生长的 P、T 条件，与年龄数据相结合，对高级变质地体提供了测定前进变质 P、T-t（时间）路径的方法。Burton 和 O'Nion(1991) 在挪威北部 Sulitjilma 元古宙表壳岩系的加里东期区域变质作用研究中说明了该方法的应用。

Burton 和 O'Nions 使用 Sm-Nd 和 U-Pb 等时线法测定了与含石墨和无石墨带相邻的石榴子石增长的年龄。如图 3-11 所示的一个例子，其石榴子石边部与核部是截然不同的。像预期的那样，边部给出稍年轻的年龄。注意到核部与全岩成分回归；而边部仅与基质成分回归，因为这是岩石中在石榴子石生长时边部以扩散形式接触的惟一部分。

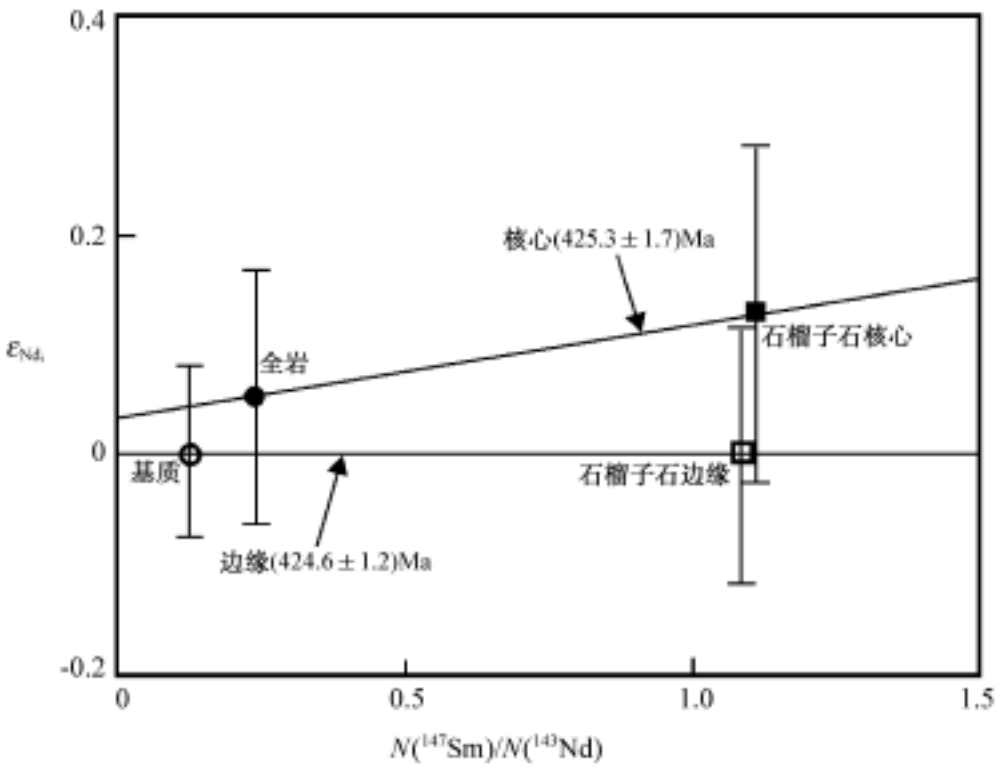


图 3-11　无石墨变泥质岩全岩-石榴子石核与基质-石榴子石边缘对的 Sm-Nd 等时线

（据 Burton 和 O'Nions, 1991）

误差线表示内部分析精度

Sm-Nd 和 U-Pb 技术的一致结果为石榴子石-基质对的年龄确定了前进变质矿物增长年龄的强有力证据。当它与温度数据配对（图 3-12），便指示石榴子石增长首先出现于含石墨组合中，随后在更高的温度下出现于无石墨组合中。由后者组合中的石榴子石边缘记录了峰值变质条件。因此，计算出的平均增热率为 9℃/Ma。另一方面，白云母和黑云母的 Rb-Sr 矿物年龄被用来推断冷却速率，为 4℃/Ma（图 3-12）。

第二节　Nd 同位素演化与模式年龄

DePaolo 和 Wasserburg（1976a）对地球火成岩作了第一次 Nd 同位素测定。当他们将这些岩石的年龄与初始比值在 Nd 同位素随时间演化的图上投点时，他们发现太古宙火成

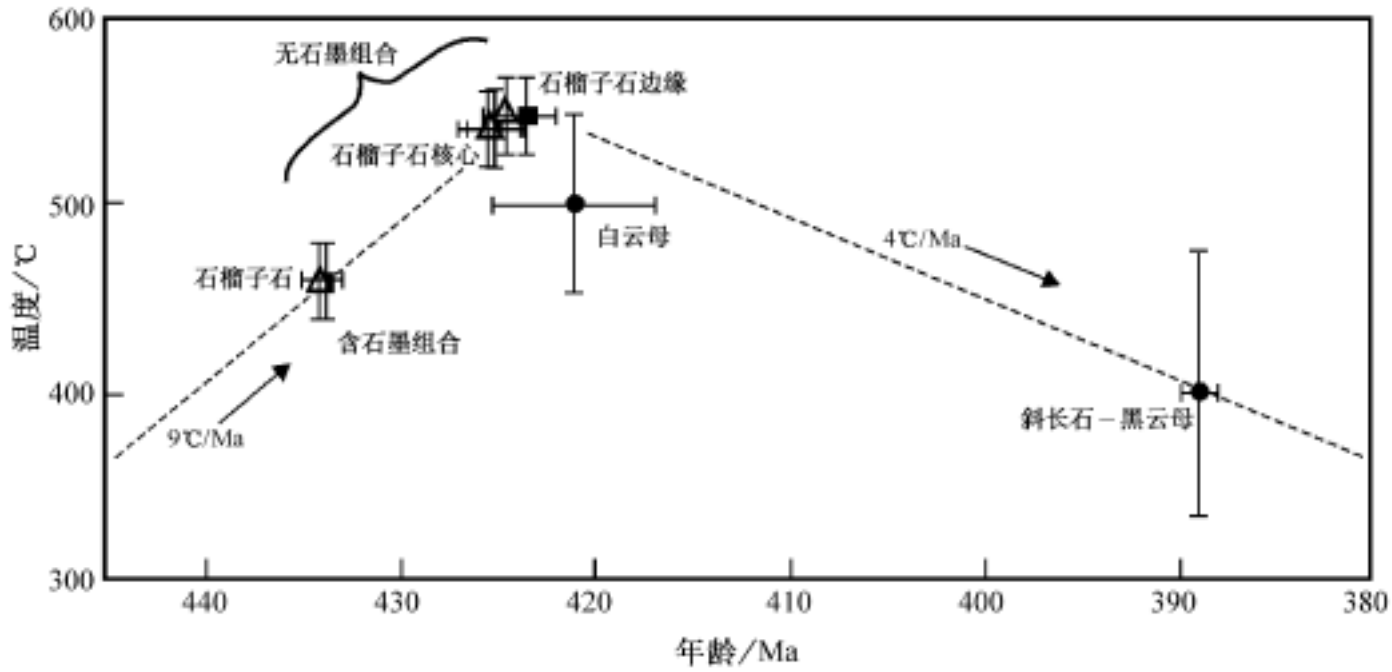


图 3-12　挪威北部 Sulitjilma 表壳岩系温度-时间图解

(据 Burton 和 O'Nions, 1991)

进变质加热速率来自石榴子石 Sm-Nd 年龄 (空心三角)

和 U-Pb 年龄 (实心方块); 退变质冷却速率来自 Rb-Sr 年龄

岩所具的初始比值与陨石预测的球粒陨石均一源 (CHUR) 的演化显著一致 (图 3-13)。CHUR 演化路径通常以直线画出，但是，事实上由于 ^{147}Sm 的有限半衰期 (大约 106 Ga)，它是一条非常缓的曲线。

由于 Sm 和 Nd 是稀土元素 (REE)，原子序数上仅差 2，它们的化学性质非常类似，在晶-液过程中仅经历轻微的相对分馏。这意味着在地球岩石中，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值偏离 CHUR 演化线相对于该曲线是小的 (图 3-13)。因此，DePaolo 和 Wasserburg 提出了一种表示法，初始比值可以相对于 CHUR 演化线的万分偏差来表示，称之为 ε单位 (ε_{Nd})。数学上，该表示法定义为

$$\varepsilon_{Nd}(t) = \left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}(t)}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)} - 1\right] \times 10^4 \qquad (3-3)$$

式中 t 指的是计算 ε_{Nd} 时的时间。ε表示法的另一个优点是将所有的数据标准化至 CHUR，它去掉了对 Nd 分析是利用金属还是氧化物的不同分馏校正的影响。

同源岩浆岩套的初始比值传统上是由等时线与纵坐标的交点来确定。这些初始比值然后通过与 CHUR 同位素演化到此时的值相比可计算出 ε_{Nd} 值。然而，大多数岩套中 Sm/Nd 比值差的分散引起初始比值测定的误差放大。早期 Nd 同位素研究中，在等时线套中该问题由分异岩石包体来解决，因为仅仅通过使用高 REE 分布斜率 (低 Sm/Nd) 有可能计算出精确的初始比值。然而如前所述，如果用于构筑等时线的分异系列，由于地壳混染的不断加深而具变化的初始比值，该方法可能给出错误的结果。

使用 ε表示法，DePaolo 和 Wasserburg (1976b) 在 ε_{Nd} 对时间图上给出了大量的 Nd 同位素数据 (图 3-14)。他们注意到大陆火成岩全部时间内具非常接近 0 的 ε_{Nd} 值。的确，太古宙岩石的误差范围与 0 重叠，表明了大陆火成岩来自具球粒陨石 REE 型式的源，可能代表着自地球形成以来原始物质的保存。

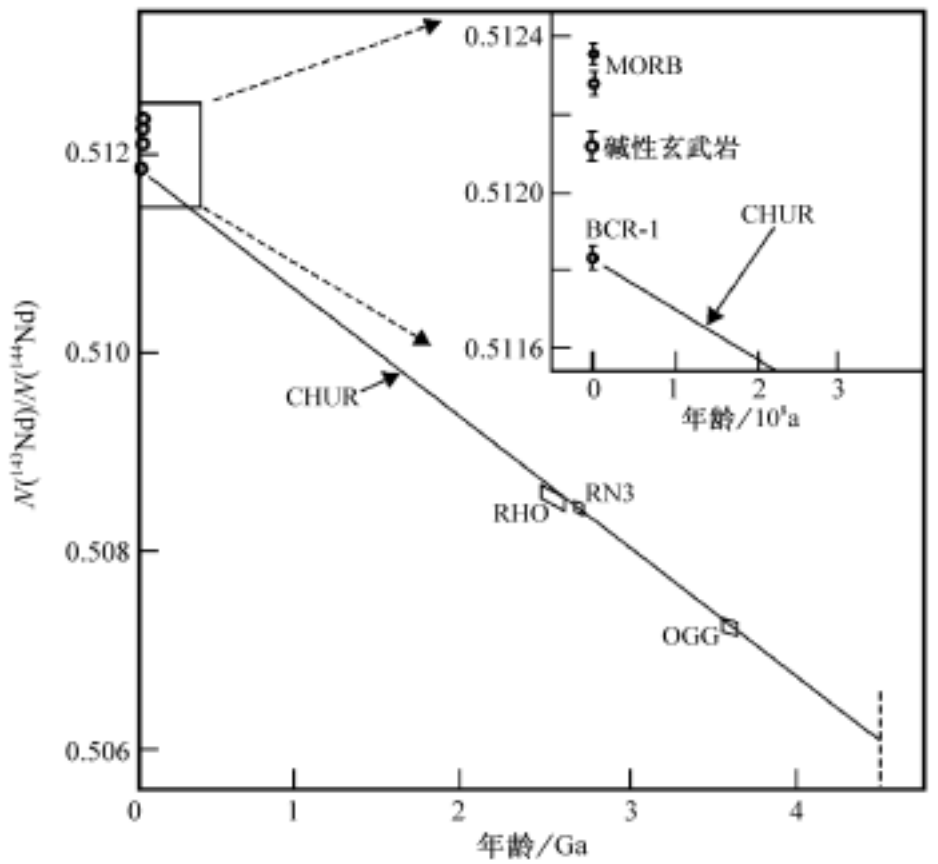


图 3-13　$^{143}Nd/^{144}Nd$ 对时间图解

(据 DePaolo 和 Wasserburg，1976a)

表示地球岩石的早期初始 Nd 同位素比值紧密对应于球粒陨石增长线；OGG—西格陵兰 Amisoq 片麻岩，RN3—加拿大 Preissac-Lacorne 岩基，RHO—津巴布韦大岩墙，BCR-1—美国哥伦比亚河玄武岩

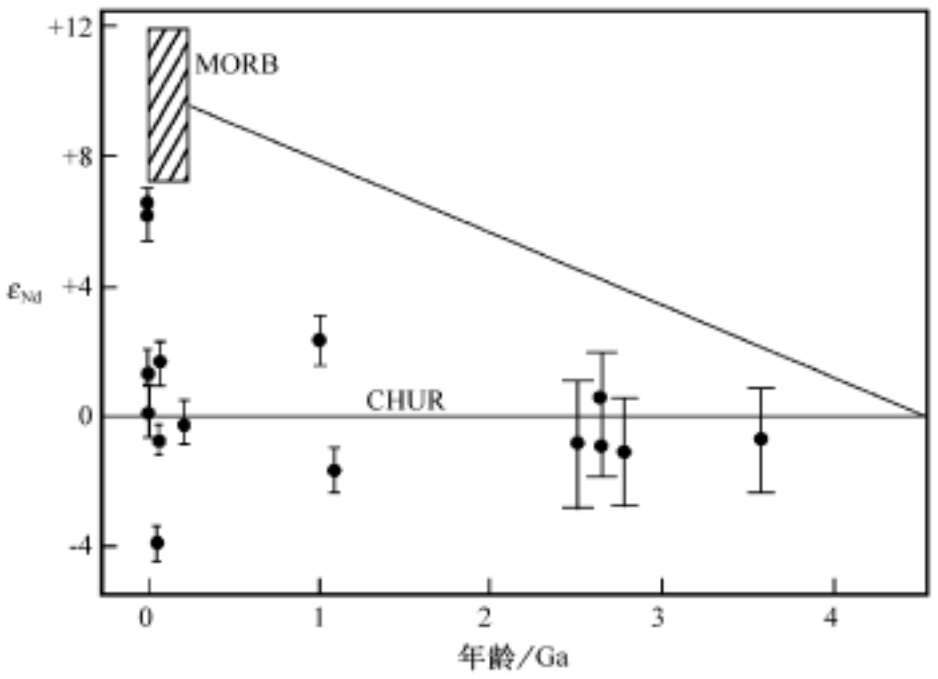


图 3-14　以 ε单位表示的 Nd 同位素随时间演化与球粒陨石演化线的偏差

(据 DePaolo 和 Wasserburg，1976b)

一、球粒陨石模式年龄

DePaolo 和 Wasserburg (1976b) **认为，如果球粒陨石均一源** (CHUR) **的演化线定义了大陆火成岩全部时间的初始比值，那么任何地壳岩石的** $^{143}Nd/^{144}Nd$ **和** $^{147}Sm/^{144}Nd$ **的测定**

将给出该岩石（或其前身）从球粒陨石源起源的模式年龄。如果在地壳从地幔抽提过程中存在充分的 Nd/Sm 分馏，而给出地壳和地幔演化线的合理分开（图 3-15），并且具精确的交点。模式年龄由下式给出:

$$T_{CHUR} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left[1 + \frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)^{0}_{sample} - \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)^{0}_{CHUR}}{\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)^{0}_{sample} - \left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)^{0}_{CHUR}}\right] \qquad (3-4)$$

DePaolo 和 Wasserburg 认为，如果样品的 Sm/Nd 比值自从其从球粒陨石源（当作地幔源）分离以来没有受到扰动，那么 T_{CHUR} 可提供各种岩石的地壳形成年龄。许多元素研究指出，与沉积岩形成有关的风化和低温变质作用过程（如 Haskin 等，1966）甚至高级变质作用过程中（Green 等，1969）在全岩尺度上 REE 相对不活泼。这种不活动性图示表示就是，在变质和沉积事件中在图 3-15 中上地壳样品的演化线不会偏转。

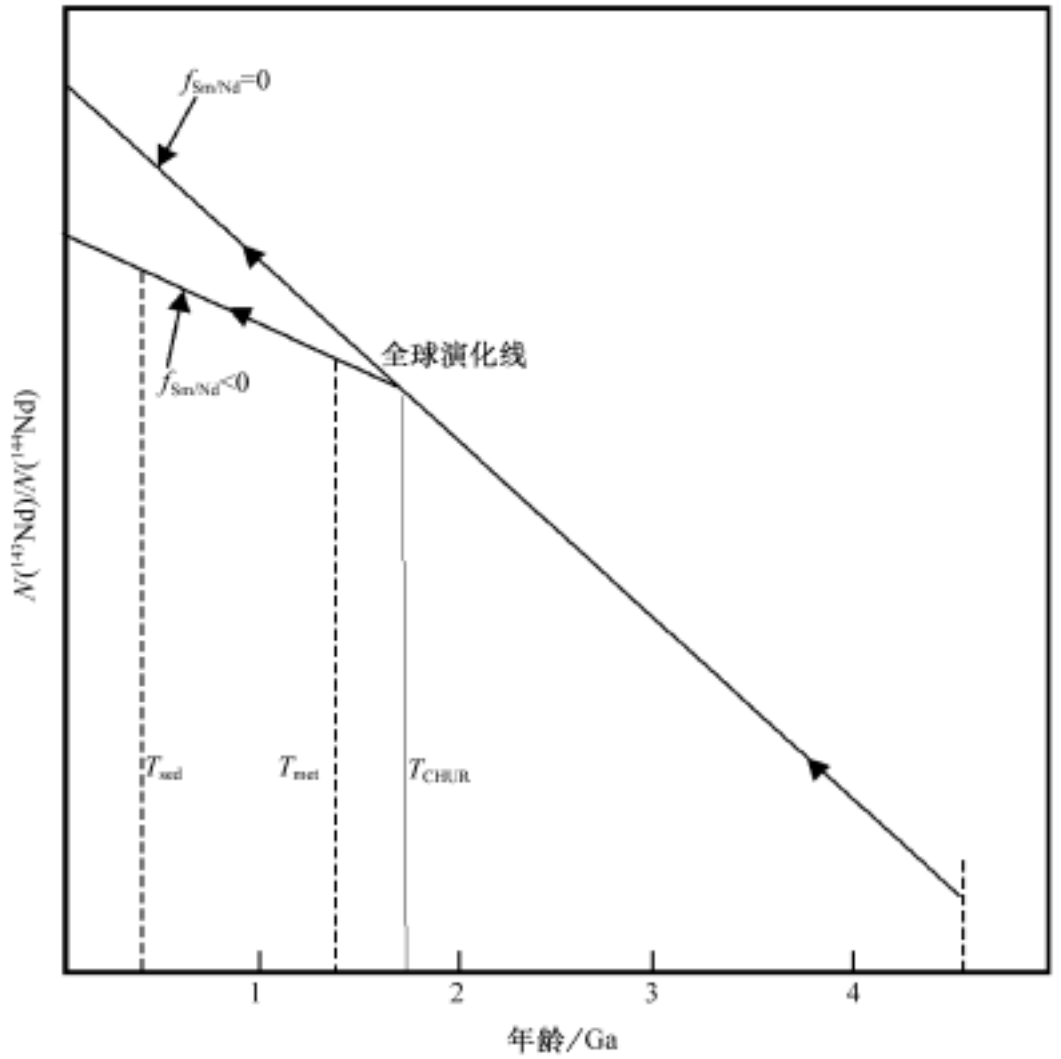


图 3-15　Nd 同位素随时间演化图

（据 McCulloch 和 Wasserburg，1978）

示意性地说明了模式年龄的理论，T_{met} 为变质事件的年龄，

T_{sed} 为侵蚀沉积事件的年龄，f 为样品 Sm/Nd 比值相对于全球的分馏

McCulloch 和 Wasserburg（1978）在着重测定几个克拉通（主要来自加拿大地盾）岩石样品的地壳形成年龄时在模式年龄研究中应用了这些假定。McCulloch 和 Wasserburg 发现苏必利尔、斯拉夫及丘吉尔构造省的杂岩样品 Nd 模式年龄在 2.5 ～2.7 Ga 的范围内。在前两个地区中，以前测定的 K-Ar 和 Rb-Sr 年龄已给出了相同的结果。但丘吉尔省以前

一直被认为在新的变质作用下重新启动过，得到 2.7 Ga 的模式年龄，比先前测定的 K-Ar 年龄大约老 0.8 Ga。这些数据支持了地壳幕式增长的模式，说明 2.5 ～2.7 Ga 前是显著广泛的大陆增生期。相比，格林威尔省杂岩得到的模式年龄为 0.8 Ga，并没有揭示出任何太古宙成分，表明它是更近的地壳增生到先存的地盾中。然而，该样品决不代表格林威尔省的全部，它也包含着重熔的太古宙和古元古代地壳体（Dickin 和 McNutt，1989）。

尽管 Nd 模式年龄一般用于地壳从地幔分离的时间，也作了其他更多特别的应用研究。Richardson 等（1984）通过测定金刚石中石榴子石包裹体的年龄研究了南非地幔岩石圈中金刚石形成的时间。分析的三个样品，每一个由几百个亚钙石榴子石包裹体复合组成，得到总的 10 ～45ng 的 Nd。由这些样品中放射成因的 Nd 得到 3.19 ～3.41 Ga 的 T_{CHUR} 年龄（图 3-16）。这些证据与金刚石生长的亚固相线温度的证据（根据金刚石中石榴子石 - 橄榄石包裹体的平衡）相结合，表明在南非克拉通下自古太古代开始就存在大陆岩石圈。该物质可能代表了 3.5 Ga 老的科马提岩抽提后的残留相。

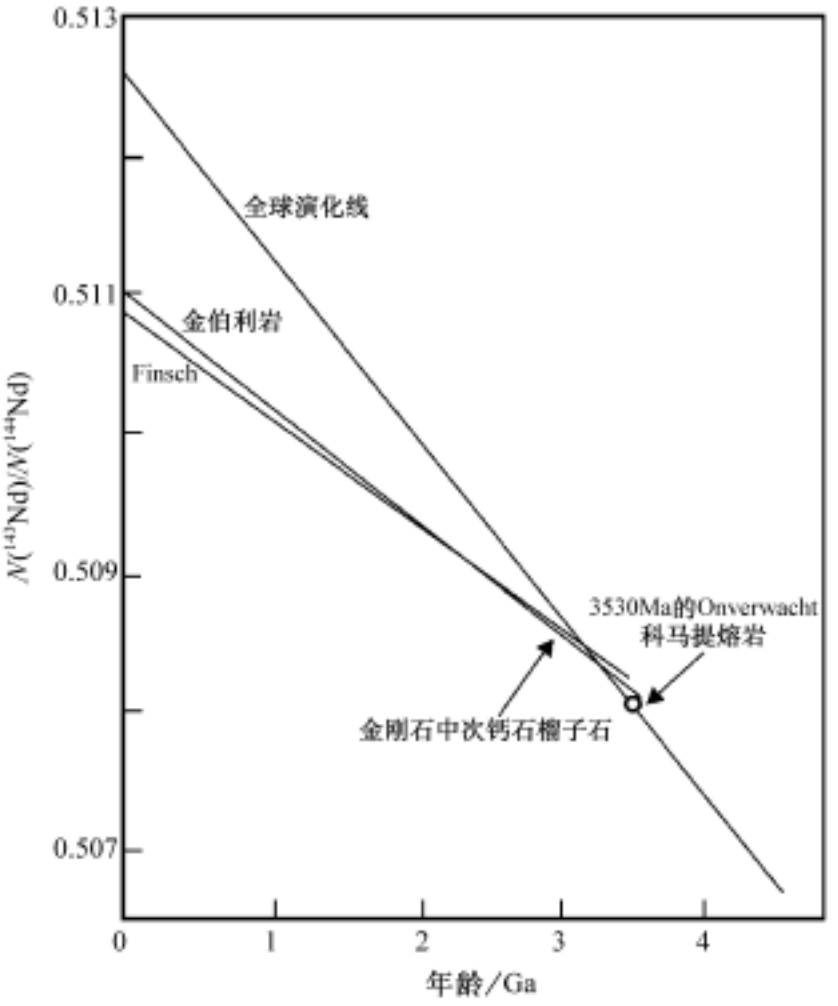


图 3-16　南非金刚石中硅酸盐包裹体 Nd 同位素随时间演化图解

（据 Richardson 等，1984）

说明了 Nd 模式年龄的计算结果

Onverwacht 熔岩的初始 Nd 同位素比值标于图上以供对比

二、亏损地幔模式年龄

当看到太古宙深成岩对 CHUR 的 Nd 同位素演化线的良好拟合时，DePaolo 和 Wasserburg（1976b）也注意到年轻的洋中脊玄武岩（MORB）在 CHUR 演化线之上 + 7 到 + 12 个 ε单位（图 3-14）。他们认识到位于 CHUR 演化线的误差范围内的太古宙大陆火成岩能令人信服地位于以不断增加的 Sm/Nd 比值和 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值为特征的亏损地幔演化线上。

然而，他们根据与月球 Nd 同位素演化的对比，对大陆火成岩乐于用球粒陨石源而没有采用此模式。

年龄为 3.3 ～4 Ga 的月球玄武岩表现出宽变化范围的初始$^{143}Nd/^{144}Nd$比值，等同于对 CHUR，其变化从 +7 到 -2 的 ε单位（图 3-17，Lugmair 和 Marti，1978）。这种分布表明在月球上很早就出现了 Sm/Nd 分馏，且不存在具有球粒陨石 Sm/Nd 比值的长期均一岩浆源。1976 年分析的所有太古宙地球岩石没有表现出位于 CHUR 误差之外的分散的事实，导致 DePaolo 和 Wasserburg（1976b）得出地球没有经历早期分异的结论，或者是即使分异了，也已由对流作用再均匀混合。

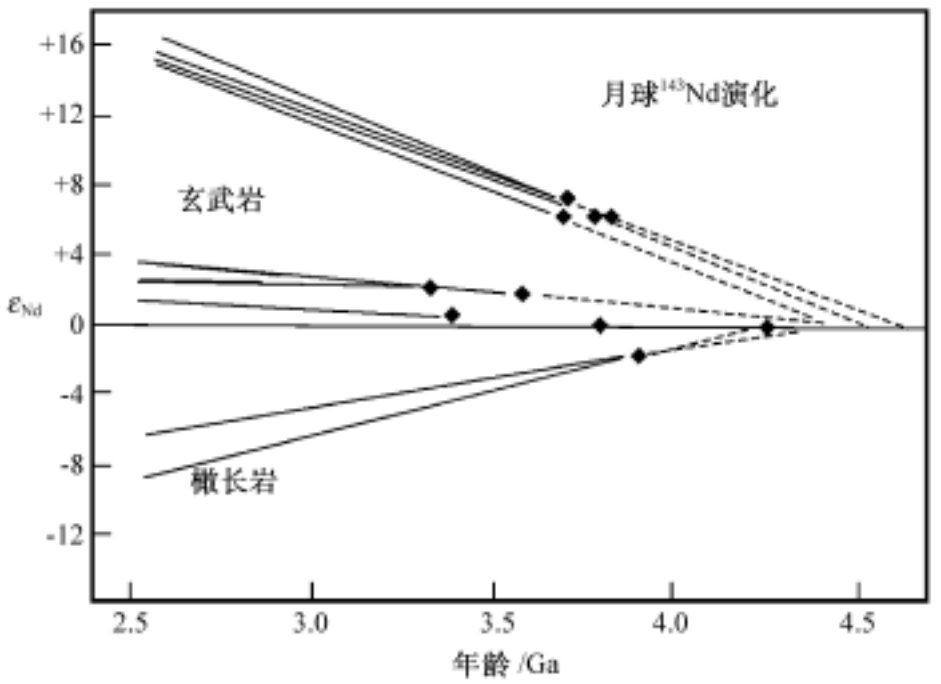


图 3-17　月岩的 ε_{Nd}随时间演化图解

（据 Lugmair 和 Marti，1978）

表明在月球库之间很早就发生了 Sm/Nd 分馏

该模式中缺少元古宙的 Nd 同位素数据是其严重的弱点，因为它留下了太古宙 CHUR 与现代 MORB 亏损源（＝增高的 Sm/Nd 比值）数据之间的空缺，及两者之间关系的问题。填补此空缺的重要阶段是对科罗拉多 Front Range 的元古宙变质基底的研究（DePaolo，1981）。来自爱达荷 Springs 组的 4 个变火山岩和两个紫苏花岗质麻粒岩用 Sm-Nd 等时线法测定了年龄。另外，对以前用 Rb-Sr 全岩法测定过年龄的 3 个深成岩（Boulder Creek，Silver Plume 和 Pikes Peak 花岗岩类）也作了 Nd 同位素和 Sm/Nd 测定。所有这些样的初始$^{143}Nd/^{144}Nd$比值都投点在图 3-18 的 ε_{Nd}对时间图上。

爱达荷 Springs 变火成岩集中于 $\varepsilon_{Nd}(t) = +3.7 \pm 0.3$，表明它们在 1.8 Ga 相对于 CHUR 来自亏损地幔源。Boulder Creek 样品也具正的 ε_{Nd}值（+1.7 到 +3.5），而 Silver Plume 和 Pikes Peak 花岗岩具不断降低的 ε_{Nd}值，位于爱达荷 Springs 地壳平均$^{143}Nd/^{144}Nd$演化线上，表明它们包含了大量 1.8 Ga 的基底重熔成分。

DePaolo 对爱达荷 Springs 和现代岛弧数据拟合了一条二次曲线（图 3-18），代表了钙碱性岩浆作用源区的不断亏损的 Nd 同位素演化。该曲线在古太古代紧靠 CHUR 演化线，但向现在不断偏离，相对于 CHUR，在时间 T，该亏损源的成分由下式给出：

$$\varepsilon_{Nd}(T) = 0.25T^2 - 3T + 8.5 \qquad (3-5)$$

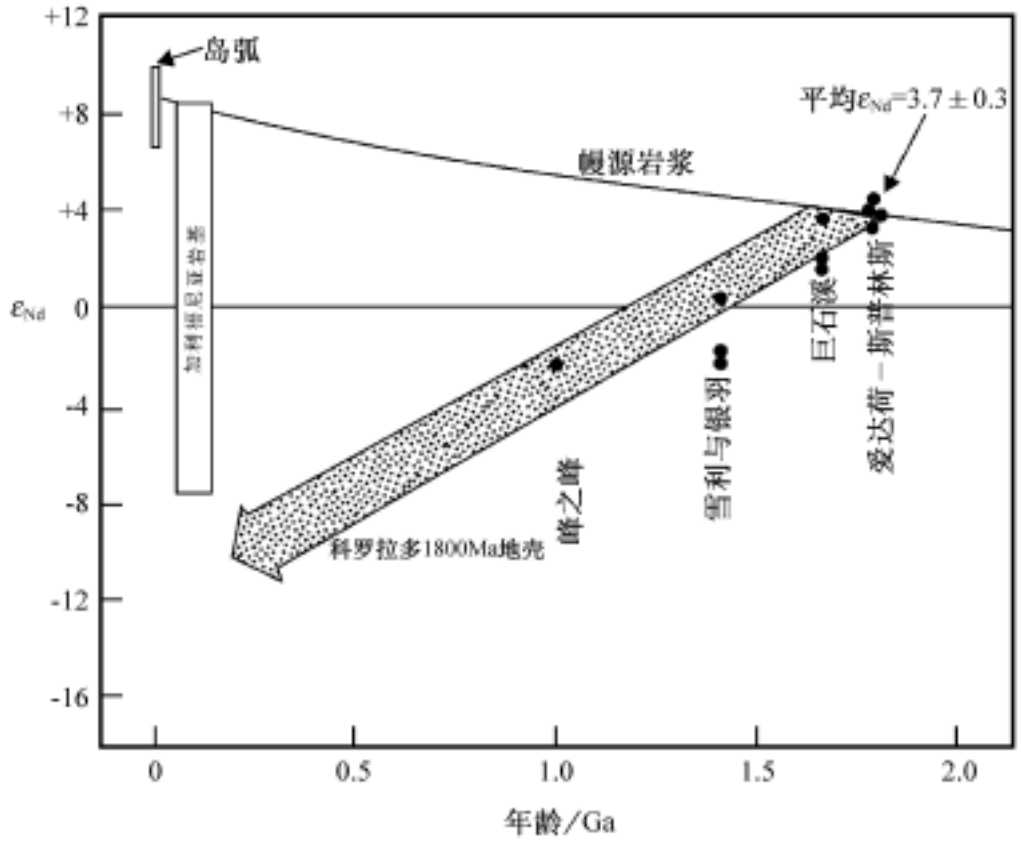


图 3-18　ε_{Nd}随时间变化关系图解

(据 DePaolo，1981)

表示科罗拉多数据相对于亏损地幔演化曲线模式的关系

使用该亏损地幔曲线计算的 Sm-Nd 模式年龄记为 T_{DM}。DePaolo 认为 T_{DM}模式年龄比 T_{CHUR}更精确地指示“地壳形成年龄”。例如，McCulloch 和 Wasserburg 的格林威尔杂岩异常低的 0.8 GaT_{CHUR}被修改成 1.3 GaT_{DM}年龄，与得克萨斯 Llano 抬升的年龄相一致，被解释为相同省的一个部分。

由于 DePaolo（1981）的元古宙亏损地幔的发现，新的分析激励着亏损地幔源演化的重新解释。例如，DePaolo（1983）利用新发表的前寒武纪玄武岩数据计算了具有曲线形式的更亏损地幔演化曲线。然而，新太古代曲线中不充分的数据随后由来自加拿大和南非

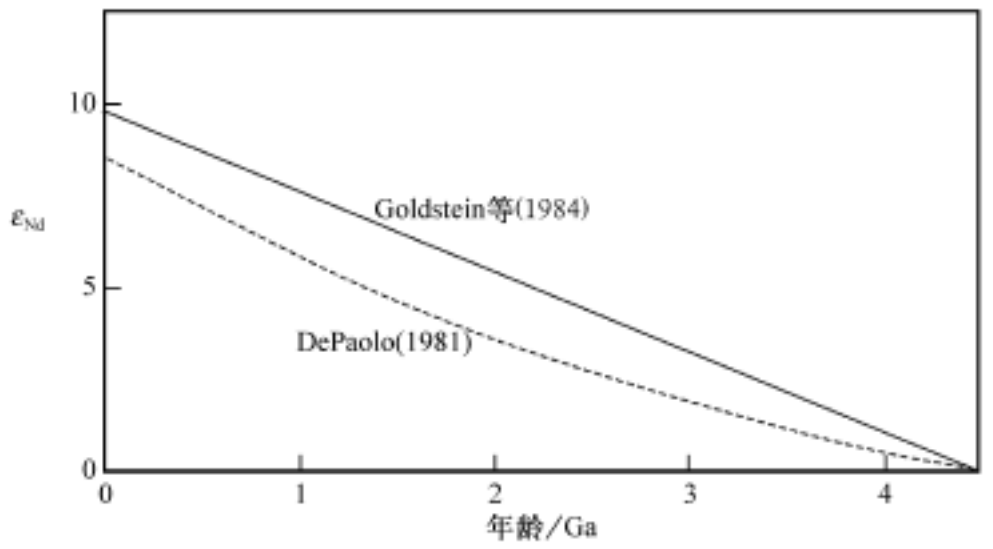


图 3-19　最广泛使用的两个亏损地幔演化模式的 ε_{Nd}随时间变化关系图解

(据 Dickin，1995)

虚线为 DePaolo（1981）的模式；实线为 Goldstein 等（1984）模式

的太古宙科马提岩的分析数据补充（Chauvel 等，1983）。随后，Nelson 和 DePaolo（1984）根据元古宙玄武岩的成分和由 Claoue-Long 等（1984）计算出的 Kambalda 在 3.2 Ga 时非常亏损的 +3 ε_{Nd} 值，建议使用上凸的亏损地幔曲线。

对 DePaolo（1981）模式的另一重要选择是 Goldstein 等在 1984 年提出的（图 3-19）。该模式假定从 4560 Ma 时 $\varepsilon_{Nd}=0$ 到现在（0 Ma）$\varepsilon_{Nd}=+10$（MORB 成分）地幔是线性亏损的（即现今 $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}=0.51315$，$\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}=0.2137$），并对来自美国西南及格陵兰的古元古代绿岩（Nelson 和 DePaolo，1984；Patchett 和 Arndt，1986）作了良好的拟合。在这些岩套中最亏损的 ε_{Nd} 值可能是裂谷环境中的几乎没有地壳混染的溢流玄武岩。然而，对于计算形成于弧环境中的英云闪长质造壳岩石的地壳抽提年龄这并不是最合适的地幔模式，这些岩石具比现今扩张脊较少亏损的 Nd 同位素特征。

第三节　模式年龄与地壳过程

如上面所总结的，Sm-Nd 模式年龄方法的主要应用之一就是测定所谓的“地壳形成”或“地壳抽提”年龄。然而，当长期或复杂的地质历史没有更直接测定地壳年龄方法时，Sm-Nd 法最常被应用。当应用到全岩系统时，Sm-Nd 模式年龄方法的力量之一就是它不受侵蚀、沉积、高级变质作用甚至地壳熔融事件的限制。然而，这些过程可能引起模式年龄解释的复杂性。因此，为了预测复杂环境中的行为，在很好限制的条件下考察 Sm-Nd 系统学变得很重要。

一、沉积作用

侵蚀作用中的 Sm-Nd 系统行为可通过对比由河流携带颗粒计算的模式年龄与分水岭区沉积物源区平均地质年龄的对比来加以考察。Goldstein 和 Jacobsen（1988）完成了美洲河流中颗粒的此类研究。他们发现流过原始火成岩的河流携带了精确反映源区地壳存留年龄的沉积物（图 3-20）。流过沉积岩分水岭的河流没有适当加以证明，因为它们源区的地壳存留年龄还没有适当地定量化。

沉积作用中 Sm-Nd 系统的行为可通过对比沉积物不同大小部分的 Nd 模式年龄对比加以证明。早期对来自亚马逊河底部沉积物的研究（Goldstein 等，1984）发现不同大小部分给出仅非常小范围的地壳存留年龄（1.54 ～1.64 Ga），尽管总 $w_{(Nd)}$ 巨大的范围（17×10^{-6} ～47×10^{-6}）。Awwiller 和 Mack（1991）对来自 Rio Grande 和密西西比河的泥与沙级沉积物发现了类似吻合的模式年龄。然而，大河底部的沉积物对指示化学均一性可能是非典型的。

为了证实深海浊积岩是否显示类似的均一化程度，McLennan 等（1989）对比了来自几个不同构造环境的浊积岩中沙和泥质对的模式年龄（图 3-21）。他们发现是相当可变的，一些对显示出模式年龄的良好吻合，而其他的一些存在较大的差别。这些变化可能反映了沉积物的岩石组成特征。具小于 5% 岩屑火山碎屑的成熟被动大陆边缘沉积物与具大约 90% 的岩屑火山碎屑两者都显示了沙和泥质部分的模式年龄有良好吻合（实心符号）。这些均一类型的沉积物因此可以给出有用的模式年龄限制。相反，具中等分数火山碎屑物质的沉积物给出不一致的模式年龄（空心符号）。后者在大陆边缘占绝大多数，它们是古

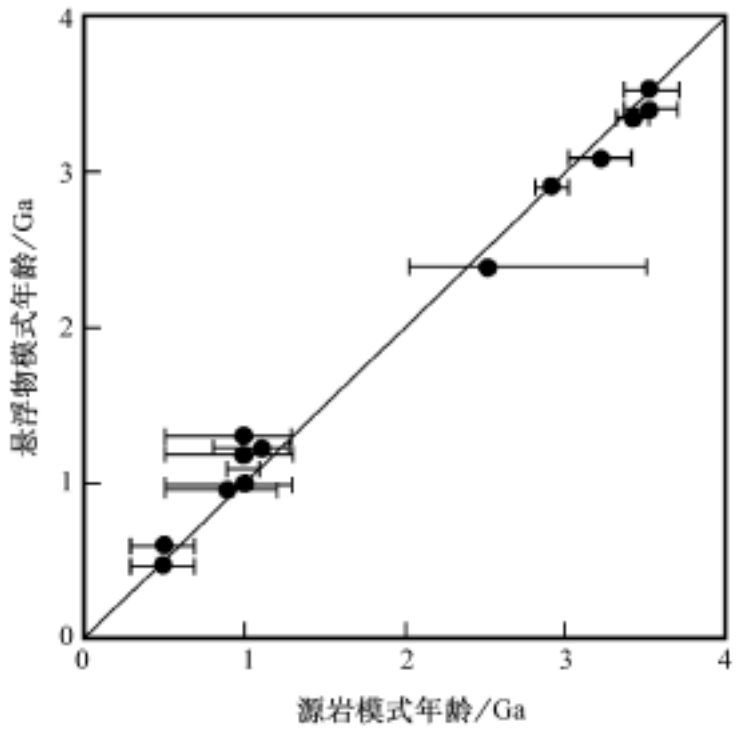


图 3-20　汇水盆地内河流颗粒的 Nd 模式年龄对岩石面积加权的平均地壳存留年龄图解

（据 Goldstein 和 Jacobsen，1988）

数据仅说明火成岩变质岩区的汇水盆地

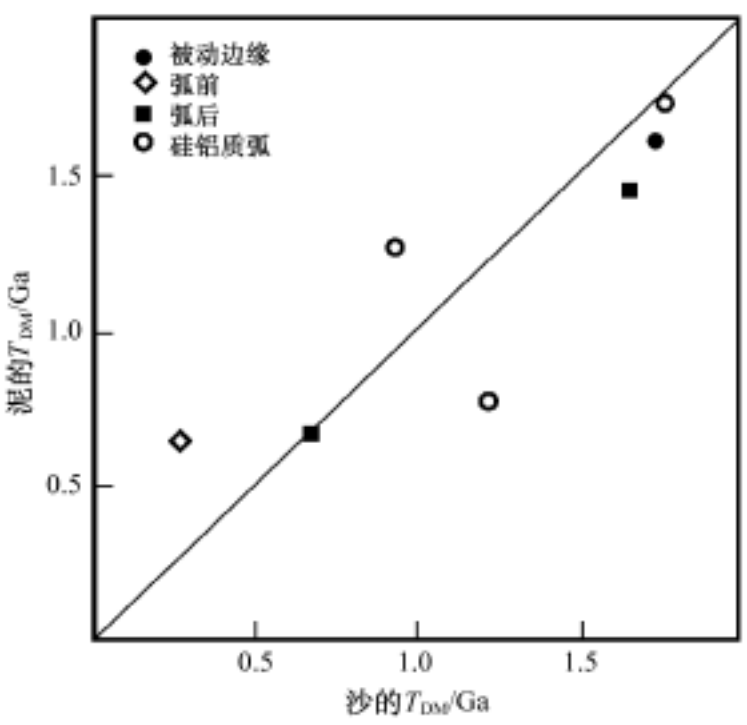


图 3-21　不同构造环境中深海浊积岩的泥质对沙质部分的亏损地幔模式年龄图解

（据 McLennan 等，1989）

老大陆碎屑与年轻火山岩碎屑在不同颗粒大小的部分中具有不同的混合比造成的。因此，大陆弧对地质事件提供差的模式年龄限制。

二、变质作用

Stille 和 Clauer（1986）及 Bros 等（1992）已经证明了炭质（黑色）页岩中显微粘土矿物的 Sm-Nd 系统可由成岩作用重新启动。他们证明在一些情况下，次显微大小的颗粒能产生 Sm-Nd 等时线，他们解释为测定了成岩作用的年龄。如果粘土矿物的 Rb-Sr 定年由碎屑继承性可被扰动，这种年龄的精确性还有待证明。然而，矿物学尺度上的 REE 成岩

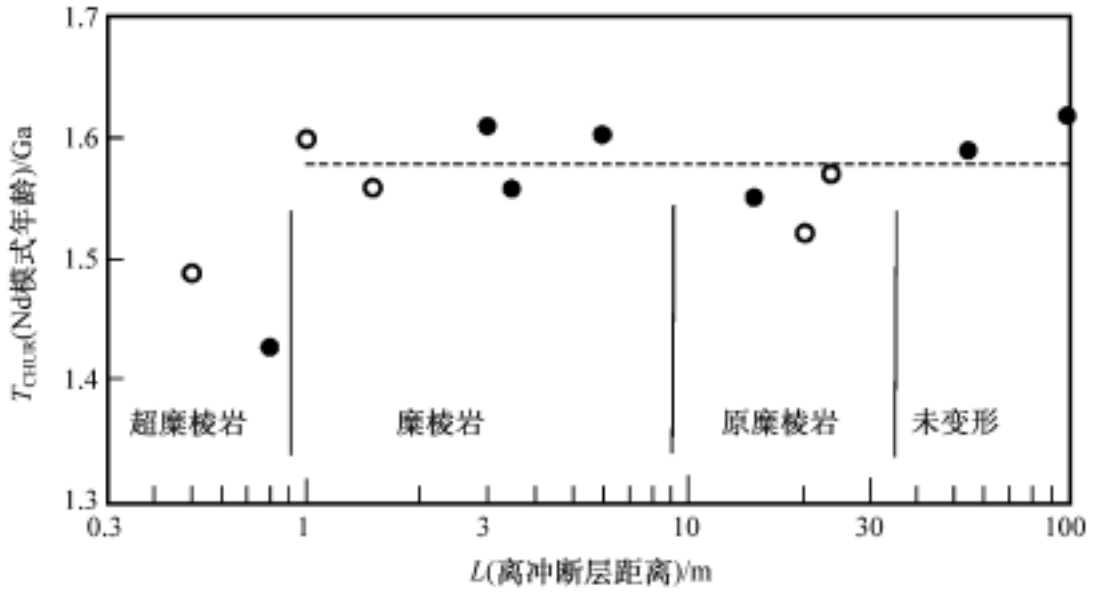


图 3-22　Harquahala 冲断层中花岗岩样品 T_{CHUR} 模式年龄与离冲断面距离的函数关系

（据 Barovich 和 Patchett（1992）数据成图）

空心与实心符号指两个不同的剖面；竖线表示不同变形带的近似边界

活化并不意味着全岩尺度上 Sm-Nd 系统的开放。

与成岩作用中 Sm-Nd 开放系统的认识相反，Barovich 和 Patchett（1992）证明即使在严重的变质变形中花岗质岩的全岩 Sm-Nd 系统仍保持未受扰动。他们研究了切过元古宙 Harquahala 花岗岩的 60 m 宽的中生代韧性剪切带，发现在两个不同的剖面中冲断面 1 m 的范围内，变形增加的花岗岩样品产生围绕 1.58 Ga 的窄范围 T_{CHUR} 模式年龄（图 3-22）。即使在显示斜长石广泛的绢云母化和大量绿帘石增长的样品中仍然保持封闭系统行为。仅在离主冲断面小于 1 m 的超糜棱岩中观察到模式年龄仅 150 Ma 的减少，可能是由于紧挨冲断面引起方解石脉和强烈蚀变的高通量流体所致。

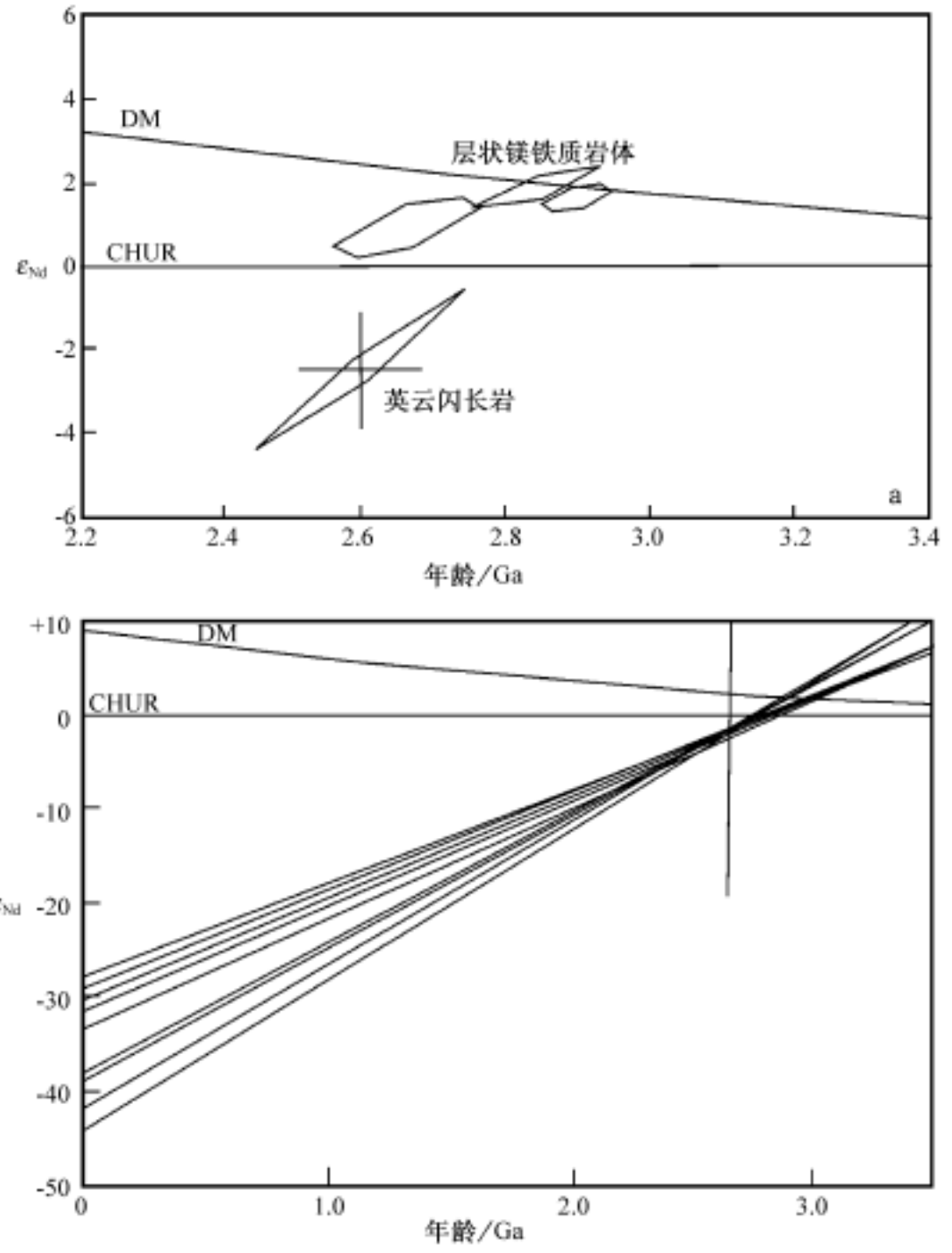


图 3-23　苏格兰西北 Lewisian 麻粒岩 Nd 同位素演化图

（据 Whitehouse，1988）

左上为 Scouriemore，Aciltibue 和 Drumbeg 层状镁铁质体、英云闪长岩 4 个岩套的初始比值；左下为单个英云闪长质片麻岩的 Sm-Nd 演化线

苏格兰西北 Lewisian 麻粒岩表明，在麻粒岩相变质作用中全岩 Sm-Nd 模式年龄具明显的重启动（Whitehouse，1988）。由英云闪长质片麻岩 10 点的 Sm-Nd 等时线得到的年龄

为 2.60 Ga，及相对于 CHUR 的 - 2.4 ε(t) 初始比值。该等时线被认为测定了变质事件。然而，这些相同的片麻岩 T_{DM} 模式年龄落在 2.84 ～3.04 Ga 的范围内，平均为 2.93 Ga (图 3-23b)。这些年龄被变质作用轻微扰动，但仍然给出了非常接近 Drumbeg 镁铁质杂岩的未扰动的 2.91 Ga 的等时线年龄。

Nelson 和 DePaolo (1985) 试图通过考虑有限的地壳深熔事件壳内重熔条件下对模式年龄扰动的上限。从地壳熔融模式 (Hanson，1978)，他们估计由壳内熔融过程可能引起的最大量 Sm/Nd 分馏 (Δ) 是先存样品 Sm/Nd 与球粒陨石 Sm/Nd 间分馏的 20%。DePaolo 和 Wasserbugr (1976) 定义的分馏因子为:

$$f_{Sm/Nd} = \frac{^{147}Sm/^{144}Nd_{sample}}{0.1967} - 1 \qquad (3-6)$$

用此表示法，由壳内分馏事件引入的亏损地幔模式年龄的误差由下式给出 (陈岳龙等，1997):

$$ErrT_{DM} = \frac{\Delta f^{f/s}_{Sm/Nd}}{\Delta f^{f/D}_{Sm/Nd}}(T_{CF} - T_m) \qquad (3-7)$$

式中: T_{CF} 是真实的地壳形成年龄; T_m 是部分熔融事件的年龄。这种误差放大如图 3-24 所示。此问题通过分析熔融年龄相当接近于它们形成年龄 (<300 Ma?) 的样品可最小化。

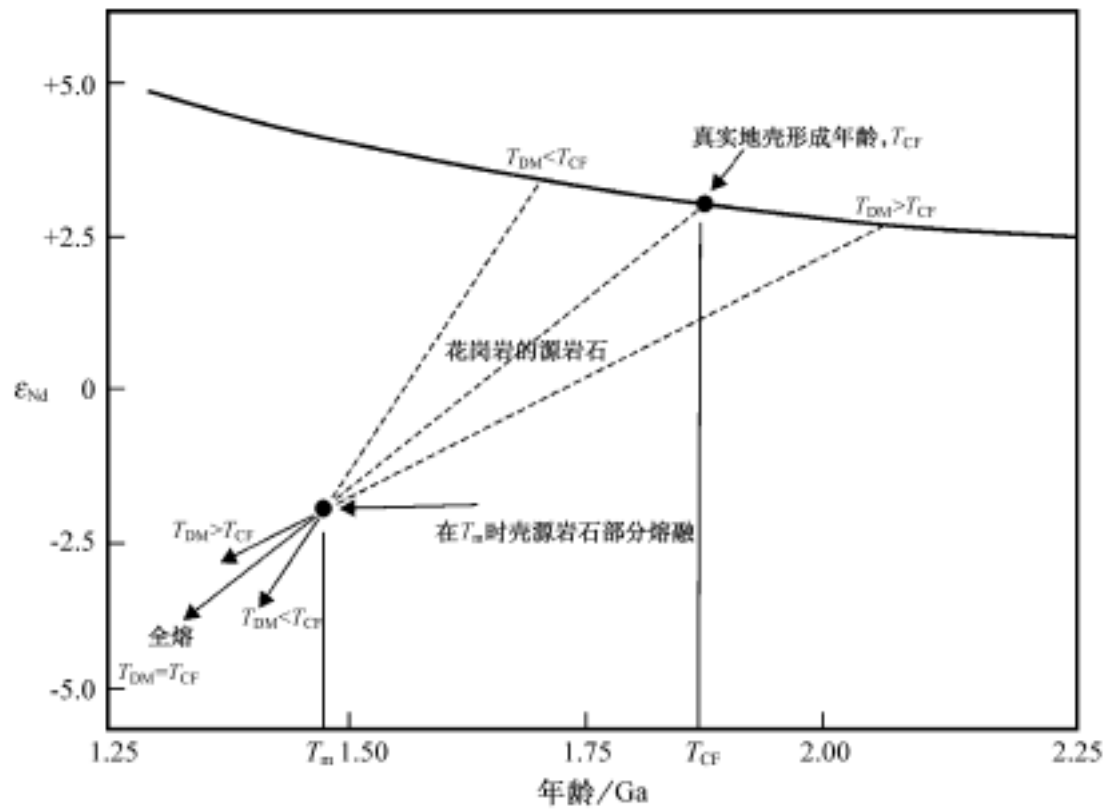


图 3-24　壳内深熔过程中由于 Sm/Nd 分馏引起的
模式年龄的可能误差的 Nd 同位素系统示意图
(据 Nelson 和 DePaolo，1985)

壳内熔融在模式年龄上引起相当小的扰动的证据激励着利用花岗质深成岩测定与之相组合的围岩地壳形成年龄 (假定花岗岩是这些围岩的深熔产物)。该方法的优点是利用最小数量的分析对大区域基底填图，因为每个深成岩体可能是大量地壳成分的平均。Nelson 和 DePaolo (1985) 很大影响地利用它填出了美国中部巨型带的地壳形成年龄 (图 3-25)。因为显生宙覆盖掩盖了美国中部大部分基底，仅能利用钻孔岩心或钻孔岩屑进行定年，因

此，使用此方法是合适的。

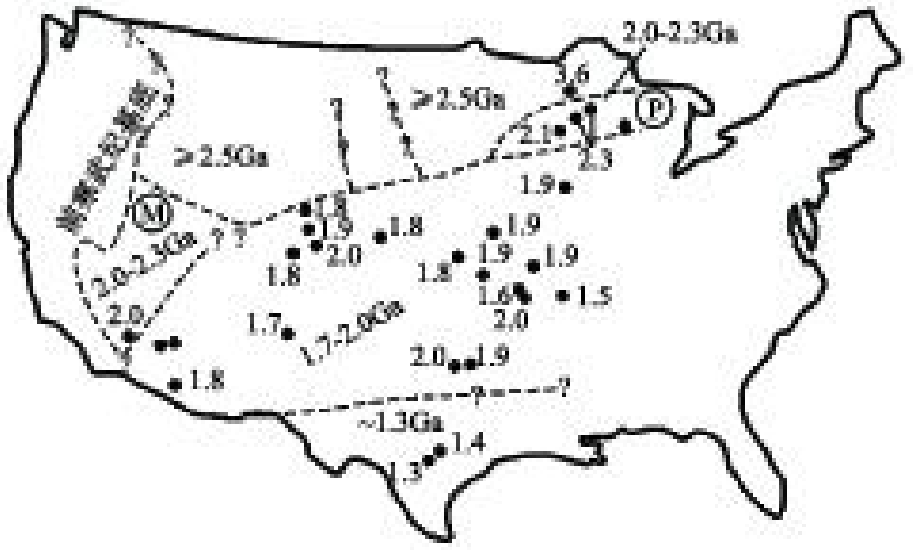


图 3-25　美国 Nd 模式年龄划分的省

（据 Bennett 和 DePaolo，1987）

M—Mojavia 地块；P—Penokean 地块

胡霭琴等（1997）对新疆北部出露的变质岩所作的 Nd 模式年龄研究表明，可以分出以最大模式年龄为特征的塔里木北缘区（3.5 Ga）、2.4～2.3 Ga 的天山区、1.5Ga 的准噶尔区及具复杂模式年龄分布的阿尔泰区（最大达近 2.5 Ga，此外还有 1.5～1.0 Ga 与 0.9～0.6 Ga 两个峰值）等 4 个次级构造单元（图 3-26）。

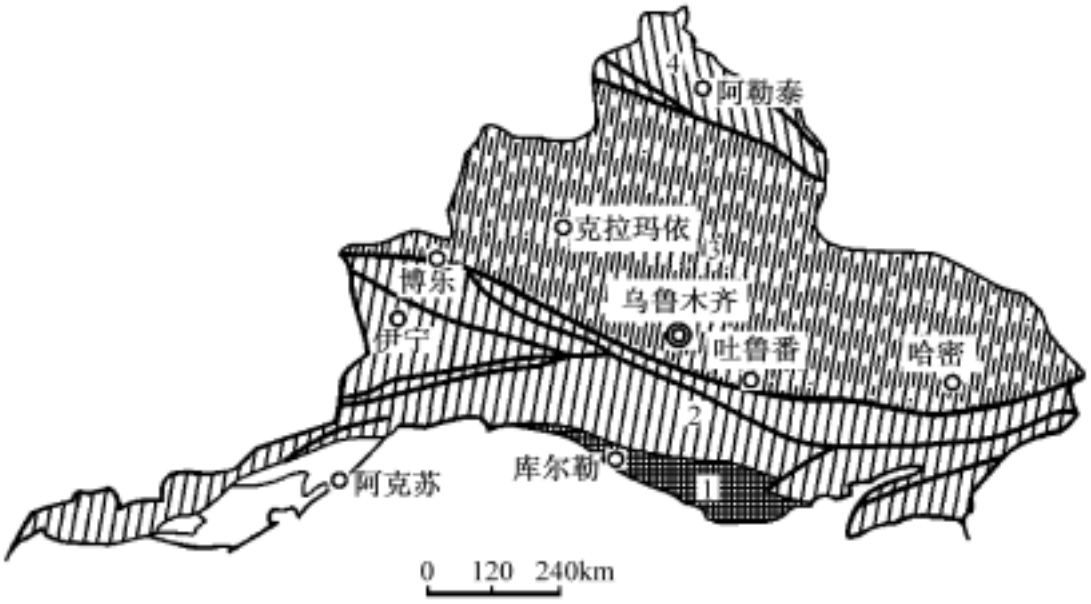


图 3-26　新疆北部不同时代大陆基底分布示意图

（据胡霭琴等，1997）

1—塔里木北缘；2—天山地区；3—准噶尔地区；4—阿尔泰地区

陈岳龙等（2000）对扬子克拉通西缘所作的 Nd 模式年龄研究结果表明，长期以来被当作太古宙、出露于康定—卢定—冕宁一带的 TTG - 角闪岩 - 麻粒岩杂岩体，其模式年龄大多在 1.2 Ga 以内；而出露于云南境内以苴林群为代表的变质基底及花岗岩类的 Nd 模式年龄变化范围大，且多数大于 1.2 Ga（图 3-27）。这就说明扬子克拉通西缘的地壳具复杂的演化历史，它可能是由不同的微块拼合而成的。事实上，我们对四川冕宁沙坝出露的片

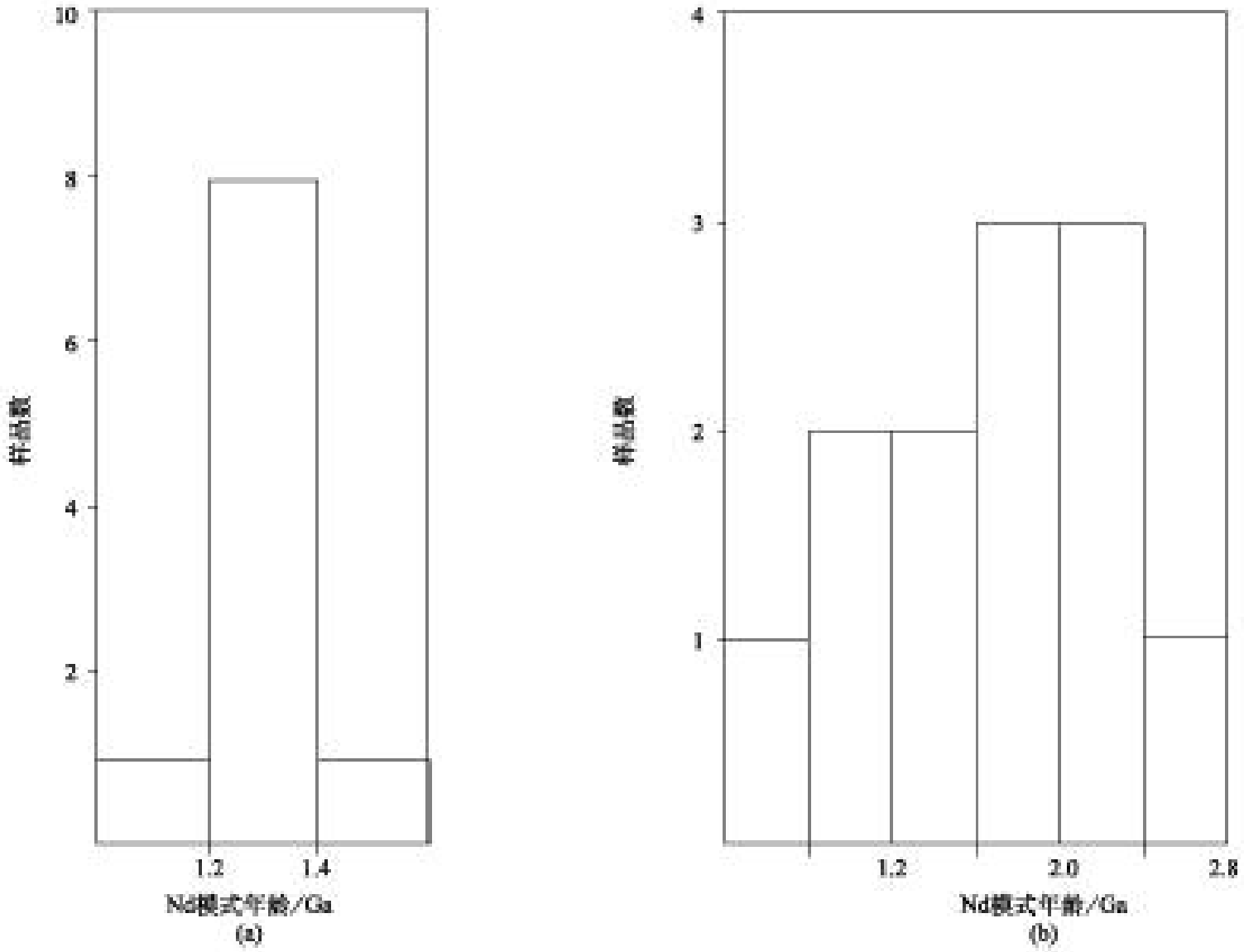


图 3-27　扬子克拉通西缘 Nd 模式年龄分布图

(据陈岳龙等，2000)

(a) 图为以康定群为代表的西缘北部的模式年龄;

(b) 图为以苴林群为代表的云南境内变质岩与花岗岩的模式年龄

麻岩-麻粒岩-角闪岩的 Sm-Nd 同位素地质年代学研究表明：它们应形成于新元古代（陈岳龙等，2001）。

因此，Nd 模式年龄填图对限定不同地壳省的地理范围是一种有效的方法。但是所得到的模式年龄省的地质年代学证明需由其他方法加以确定。

第四节　Nd 模式年龄与地壳增长

地壳在地质时间内一直是增长的还是大约维持恒定的体积是地质学中最基本的问题之一，但要作出结论性的证明是困难的。因此，根据 Nd 同位素证据从三个方面加以讨论。

一、地壳增生

透过年轻的热事件并测定大陆岩石形成年龄的 Sm-Nd 方法的能力使得该方法理想地适用于作出现今地壳基底的年龄分布图。这便得到了不考虑全部时间内地壳再循环进入地幔的大陆增长史。

作出大致年龄结构图的企图起始于在 Sm-Nd 分析的开发前，使用 Rb-Sr 法（Hurley

等，1962)。Hurley 等将 Rb-Sr 等时线年龄与假定地幔$^{87}Sr/^{86}Sr$比值为 0.708 的模式年龄进行对比。总体上，两个值是相关的，使得他们假定等时线年龄测定了从地幔抽提的时间。尽管我们现在知道 Rb-Sr 系统太容易重启动以致不能得到古老地体的可靠地壳抽提年龄及地幔增长线也具比 0.708 更低的放射成因锶，但这是一种简单易行的方法。Hurley 等为了计算不同年龄省的大陆基底的大约面积将此方法用于北美大陆（图 3-28)。

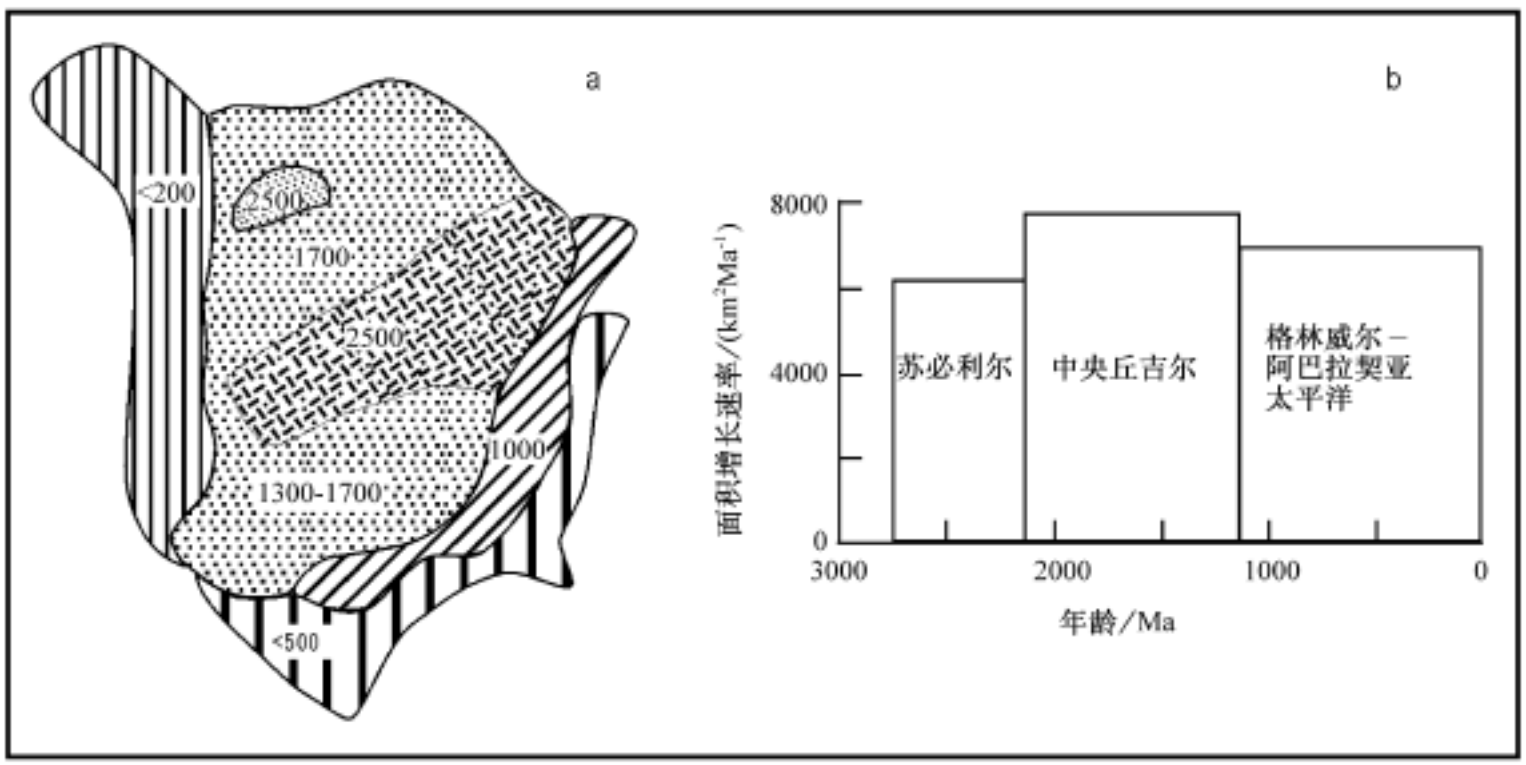


图 3-28　由不同 Rb-Sr 年龄省构成的北美地壳

（据 Hurley 等，1962)

a—以 Ma 表示的不同年龄省；b—增长速率对时间的直方图

Hurley 和 Rand（1969）将此方法扩展到包括世界陆地面积 2/3 的地区（因为没数据，不包括前苏联和中国)。K-Ar 数据被用于从更有限的 Rb-Sr 配套数据的地理外推，但要注意的是前者为重新启动的。Rb-Sr 模式年龄计算使用改进的地幔$^{87}Sr/^{86}Sr$增长曲线，得到的值现稍老于视结晶年龄。Hurley 和 Rand 的数据提供在积累地壳年龄分布对时间的图上（图 3-29 曲线 1)。从这些数据看起来地壳的增长随时间低程度加速。然而，更近来的研究已得到不同形状的曲线。

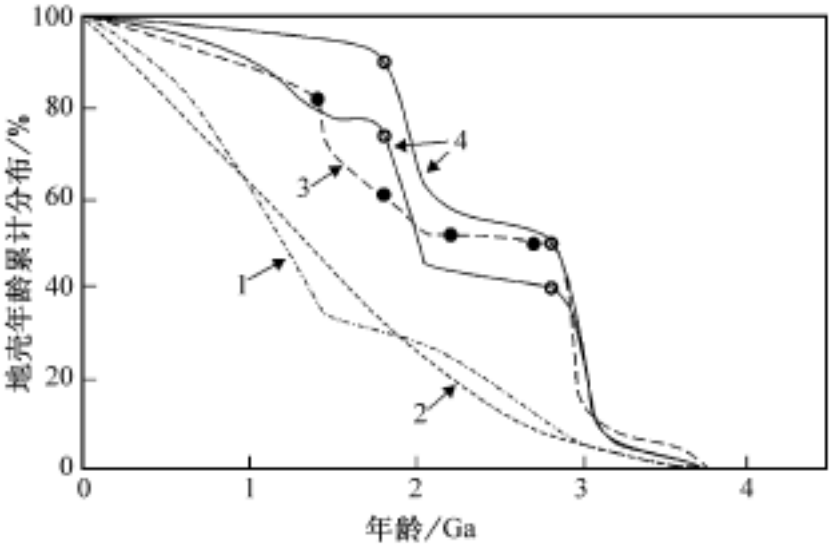


图 3-29　累计基础上估计的大陆增长速率

（据 Dickin，1995）

1—Hurley 和 Rand（1969)；2—Tugarinov 和 Bibikova（1976)；3—Nelson 和 DePaolo（1985)；4—Patchett 和 Arndt（1986)

Nelson 和 DePaolo（1985）完成了与 Hurley 等（1962）可比范围的研究，他们使用 Nd 模式年龄填出了美国基底的年龄结构图。Nelson 和 DePaolo 发现 Nd 模式年龄显著老于火成岩结晶年龄，导致中部大陆古元古界速率估计的大量增加。这些数据，结合近来发表的加拿大地盾的年龄，导致与 Hurley 等

(1962) 的模式相比，北美克拉通估计平均年龄的激增。该图形得到 Patchett 和 Arndt (1986) 的进一步证实，他们进一步放大了北美新增古元古界 (1.9 Ga) 地壳基底的估计面积。这便得到了对时间的地壳形成曲线，表明了出现于地球历史的中期新地壳增生的最大速率 (图 3-29 曲线 4)。

二、沉积物源区年龄

作为大陆增长模式的支持者 Armstrong (1981) 认为，各种方法说明的大陆增生记录 (如前所述) 并没有证明大陆面积在全部地质时间内实际增长了，如果由沉积物消减的地壳再循环进入地幔等于消减带上新地壳形成，4.5 Ga 前的大陆面积等于现今大陆面积的模式可以得到随时间的视地壳增长。

老的地壳体可被造山作用缩短，而后由侵蚀和沉积消减作用夷平。然而，一些沉积物应可逃避此再循环过程并提供老的、再循环地体的记录。因此，寻找大陆质量恒定性或增长性的证据转向沉积物记录。透过侵蚀和沉积作用而到其原始地壳抽提事件的 Nd 模式年龄使得它对此研究成为理想的工具。

数据通常绘于 Nd 模式年龄 (地壳存留年龄) 对沉积物地层年龄的图上 (图 3-30)。来自年轻地幔来源侵蚀的沉积物具 $T_{CR} = T_{STRAT}$，并位于一致线上 (Allegre 和 Rousseau, 1984)。相反，没有任何年轻物质加入的较老沉积物的循环将使成分沿水平矢量向右移动。几个源区的数据如图 3-30 所示，包括碎屑沉积物 (Hamilton 等，1983；O'Nions 等，1983a；Taylor 等，1983；Allegre 和 Rousseau，1984) 及现今主要河流中的颗粒物 (Goldstein 等，1984)。

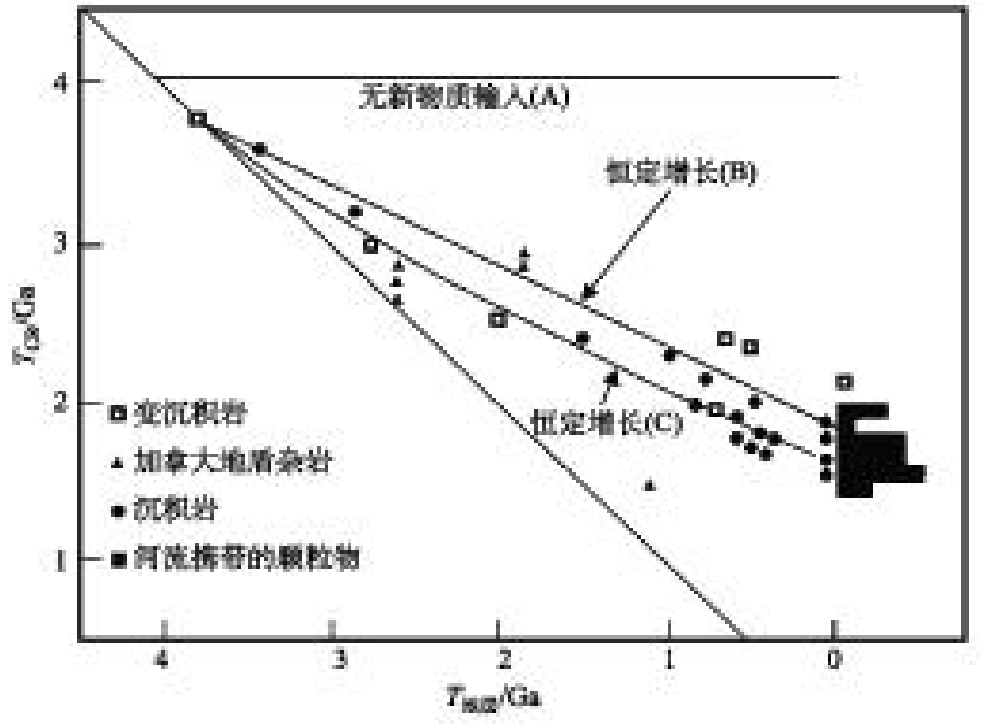


图 3-30　20 世纪 80 年代早期几个碎屑沉积物的模式年龄对地层年龄图解

(据 ONions, 1984 和 Allegre 和 Rousseau，1984 的数据自成图)

增长线 A、B、C 是所讨论的不同地壳演化模式

Allegre 和 Rousseau (1984) 将这些数据与具全部时间不同大陆增长速率的大陆增长的各种理论模式作了比较 (图 3-30)。“大冲击”模式 (A)，也就是全部大陆是在大约 4 Ga 或以前抽提出的，被排除掉。Allegre 和 Rousseau 认为从 3.8 Ga 到现在具均一增长的模

式（B）更好地拟合数据，但最佳拟合为曲线（C），代表着随时间地壳增长的降低。

然而此图并不像它所显现的那样为结论性的，因为在单个单元中根据非常可变的源区年龄在任何给定的时间测定出全球平均沉积物源区的年龄存在巨大困难。这也使得数据非常易于出现取样偏差。此类偏差之一是相对于更年轻的克拉通物质的侵蚀，古老沉积物优先再循环。这将夸大随时间大陆增长的减缓，表现出比类型 B 更有利的类型 C 模式。偏差的另一来源忽视了年轻造山带如加拿大科迪勒拉（Cordillera）的增生地体（Samson 等，1989）。图 3-30 所包含的这些数据将有利于线性演化模式（类型 B），表明在显生宙地壳增长并没有明显减慢。

图 3-30 的解释也严重受到假设的沉积物再循环进入地幔的程度影响。在图 3-30 中所称的“大冲击”模式不包含地壳物质进入地幔的再循环。但在 Armstrong 的模式中包括古老地壳进入地幔的恒定再循环与相等体积的年轻地壳形成。Armstrong（1991）的模式产生图 3-31 中的曲线，看起来非常类似于图 3-30 中的稳定增长模式。然而清楚的是年轻的沉积物对地壳增长模式提供非常松散的限制。

西格陵兰依苏阿（Isua）表壳岩系，是分析过的最古老的碎屑沉积岩，得到一致的 3750 Ma 的地层与 Nd 模式年龄，表明它们没有混入大量的更老重熔地壳。然而，Dia 等（1990）的南非数据对于中新太古代沉积物显示出惊人的老的源区年龄。从平衡来看，这些沉积物数据看起来有利于地壳增长模式，但最终争论放在无效的假设上（还没有看到具非常老源区年龄的沉积物，因此也就不存在）。

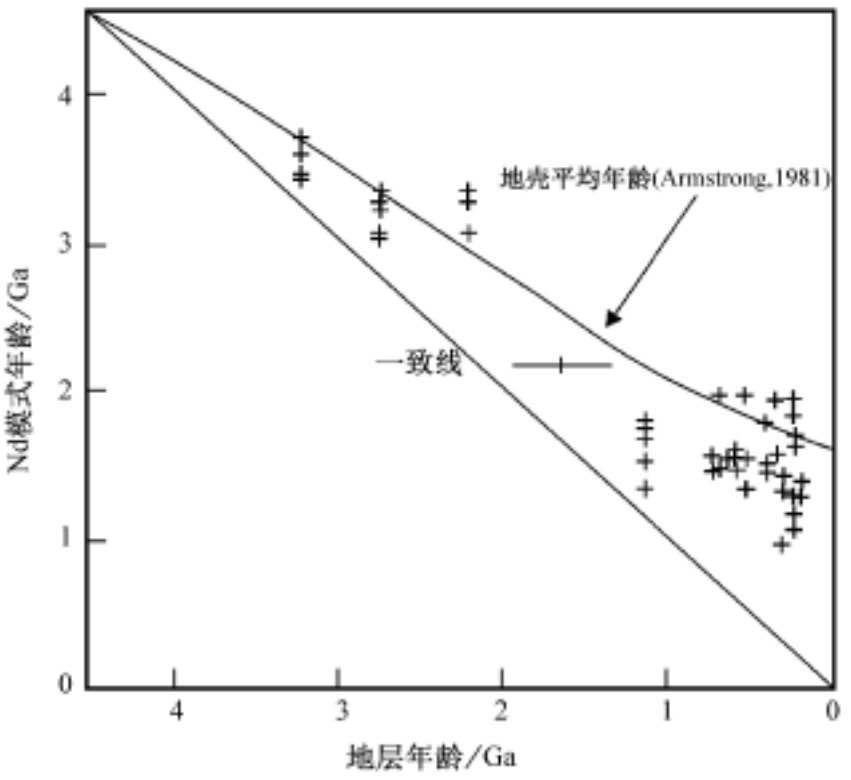


图 3-31　南非碎屑沉积岩的模式年龄对地层年龄图解
（据 Armstrong，1991）
地壳平均年龄模式是 Armstrong（1981）的平均地壳源区年龄的预测曲线

此弱点来自需要使用本质上具有很大噪声的沉积物数据对古老地壳取样。然而，地球历史中估价某一给定时间内地壳体积的另一方法就是测量上地幔，即平衡富集地壳源的亏损地幔源的成分。由于上地幔由对流作用搅动，可以预计取此源（古火山作用中）比采古沉积物富集源具大得多的代表性。因此，地壳增长的问题可从该方面解决。

三、太古宙亏损地幔

20 世纪 80 年代中期，几个研究揭示了古中太古代岩石的初始 Nd 同位素数据，它们位于球粒陨石演化线以上，一些情况下位于 Goldstein 等的亏损地幔演化线以上。Smith 和 Ludden（1989）认为，计算得到的早期镁铁质岩石强的正 ε值由于给定的年龄不正确，因此是错误的。早期 Kambalda 例子已提及，毫无疑问一些数据存在问题。然而，他们得出在古太古代存在足够亏损的地幔成分，此现象是真实的。

上地幔非常早就亏损的这类证据提出了地球历史开始处大陆地壳前进增长的模式问

题。Armstrong（1991）认为这些数据支持他的地壳不增长模式。为了检查这种声明，Armstrong（1991）所编数据如图3-32所示，他认为MORB源的演化线是他1981年模式的产物。然而，大多数可用的Nd数据能由图3-32中不太极端的实演化线加以解释。

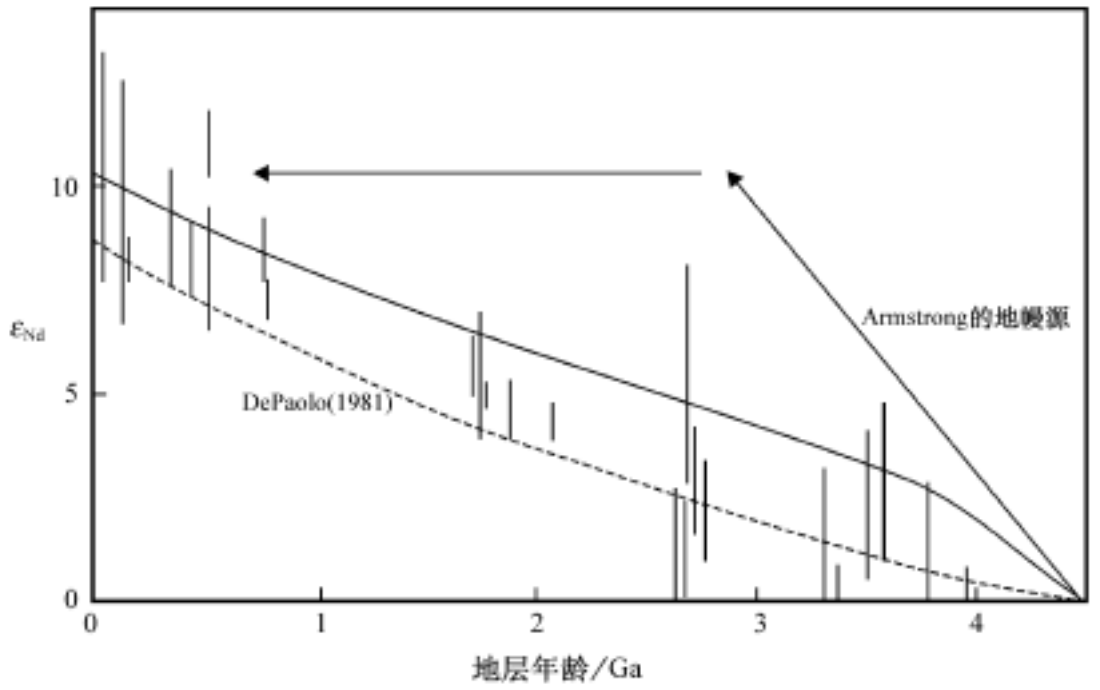


图3-32　地球不同年龄岩石的初始Nd同位素组成（以万分偏差表示）

（据Dickin，1995）

一并列出Armstrong（1991）所编的无增长MORB演变化线；实线是大陆增长模式的另一MORB亏损线，它并不与DePaolo（1981）弧来源虚线模式相吻合

如果在地质时间内地壳平均成分变化，由图3-32中实线描绘的上地幔逐渐亏损仅能适应于恒定的地壳体积模式。原理上，此要求在地球初始演化时为厚的玄武质（“海洋”）地壳、地质时间内逐渐被大陆地壳替代的模式中得到满足。这就涉及到太古宙地壳演化的非板块构造模式（如West，1980）。类似的模式也得到Galer和Goldstein（1991）的支持，他们提出厚的、长寿命的碱性玄武岩地壳在深部地幔由低程度熔融在太古宙就形成了。然而，由于有证据表明地球历史中越来越早就存在板块构造过程（Williams等，1992），几乎没有理由支持长期的前板块构造期。

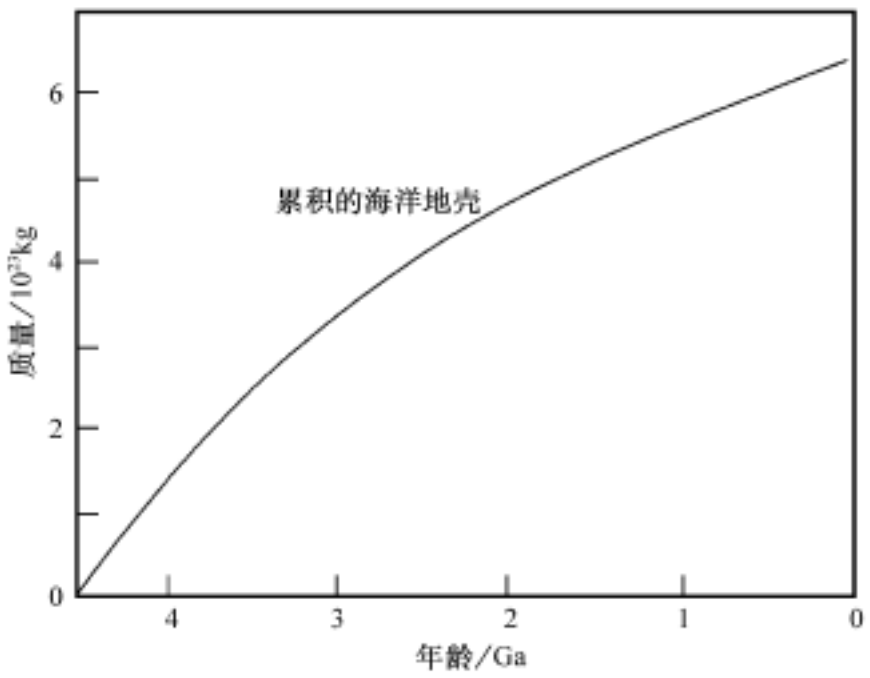


图3-33　地质时间内深部地幔中消减的海洋地壳累积储存模式

（据Chase和Patchett，1988）

Chase和Patchett（1988）提出的加速的早期地幔亏损证据与板块过程相一致。他们假设地幔中消减了海洋地壳，在与亏损地幔重新均一化前（通过对流）的地幔源在深部地幔中将产生隐性富集源以平衡早期亏损地幔。据此模式，储存的消减洋壳的量

在地球历史上一直在增长（图 3-33）。地球的逐渐冷却通过在地质时间内增加消减地壳的寿命防止系统达到稳态。考虑冷却过程，与从海岛玄武岩推演的那样，几百个百万年期间建立起古太古代亏损地幔与现今消减洋壳 1 ～2 Ga 寿命的证据是一致的。

McCulloch 和 Bennett(1993) 认为“板片储存”模式的有效性在古太古代消减过程中板片熔融而不是脱水的趋势将是有限的，而是亏损地幔的体积随时间而增加。然而，此地幔源不是平缓增加，而是以一个或多个跳跃式地增加，对应于上地幔中在后继的更深相过渡边界对流循环的建立。例如，主跳跃可能是从 400 km 深的上地幔到现今广泛推测的 670 km 深的 MORB 源。如此跳跃出现于古中太古代之间，那么它能有效阻止上地幔亏损近 1 Ga。

第五节　海水中的 Nd

海水中的 Nd 丰度大约比岩石中的低一百万倍，大约为万亿分之三（Goldberg 等，1963；Piepgras 等，1979）。相反，像钠这样的离子在岩石和海水中具类似的丰度。这便导致 Goldberg 等提出 Nd 在海水中具非常短的滞留时间，可能小于 300 年，并小于海洋中海水的周转速率。这是由于特殊物质从海水中将稀土有效地清除所致。

与 Sr 一样，海水中的 Nd 同位素系统也是不同来源相关通量的产物。然而，对于 Nd 来说非常短的海洋滞留时间意味着可预料在海水中它的同位素系统学将完全不同于 Sr（其在海洋中的滞留时间超过 2 Ma）。

海水中非常低的 Nd 浓度带来了一些分析困难。相反，锰结核（被认为是直接从海水中沉淀出的）其 w(Nd) 高达几百× 10^{-6}。因此，早期 O'Nions 等（1978）和 Piepgras 等（1979）的研究主要集中于对这类物质的研究。研究发现不同海洋盆地中不同的锰结核间

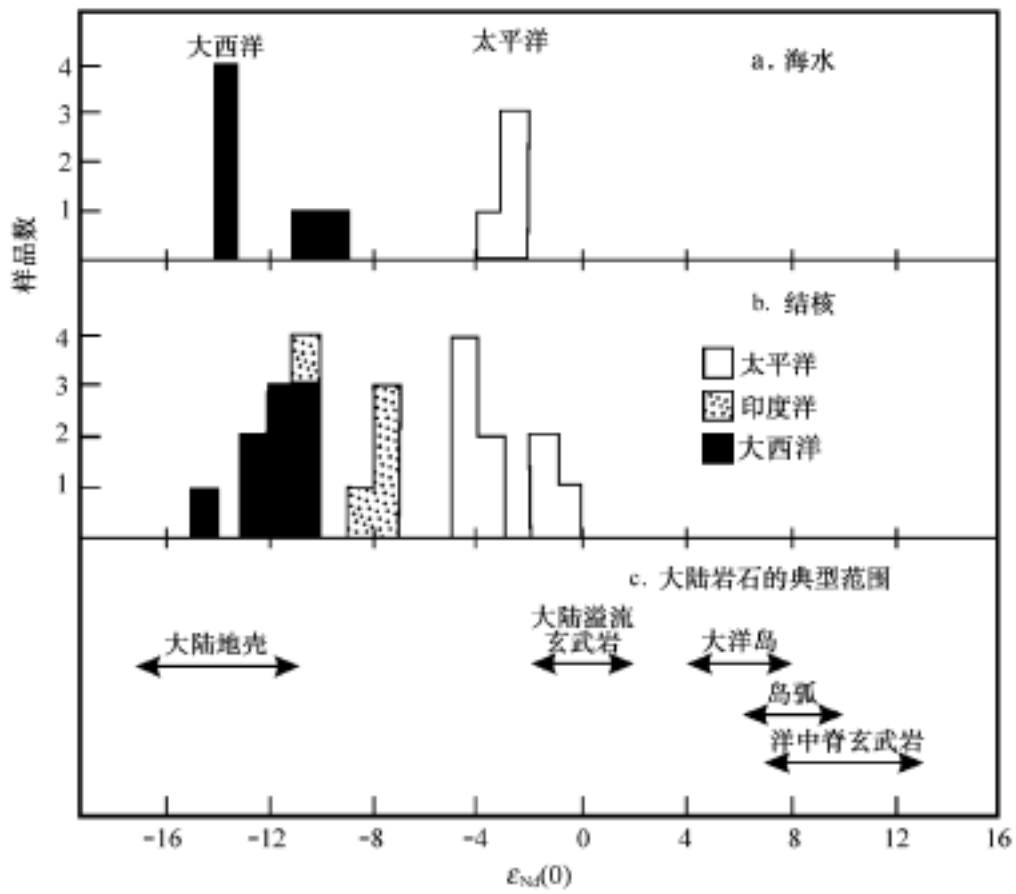


图 3-34　不同海盆海水和锰结核 Nd 同位素分析直方图及与主要壳源的相对关系

（据 Piepgras 和 Wasserburg，1980）

具明显不同的同位素变化（图 3-34b）并被 Piepgras 等归结为海水同位素成分的真实变化。

Piepgras 等根据在每一个海洋体内广泛分布的锰结核具有特征的但可重现的 Nd 同位素成分证明他们的解释。这由过滤海水样品的直接分析得到证实（图 3-34a），它们表明与来自相同海盆的海底锰结核的同位素成分是一致的。来自太平洋（总体 10 ～20 L）的 4 个海水样品的直接 Nd 同位素分析由 Piepgras 等给出，而大西洋海水的分析由 Piepgras 与 Wasserburg（1980）给出。

海水同位素成分与可能源区的对比表明（图 3-34c），指示太平洋海水可能是大陆与海洋地壳 Nd 大约 50/50 的混合物，而大西洋海水包含高达 80% 的大陆 Nd。这与更大的河水流入大西洋是一致的。在大西洋海水内部次一级同位素变化也可以看出来（图 3-35a）。在 Sargasso 海中来自至少 1 km 深处的样品具非常一致的 ε_{Nd} 成分，平均为 - 13.5，而更浅的来自 300m 和 50m 深处的样品具有更多的放射成因的 ε_{Nd} 值，分别为 - 10.9 和 - 9.6。这意味着大西洋水体的同位素有分层，该结论与长期以来建立的大西洋的海洋学观察结果是一致的（Wust，1924）。

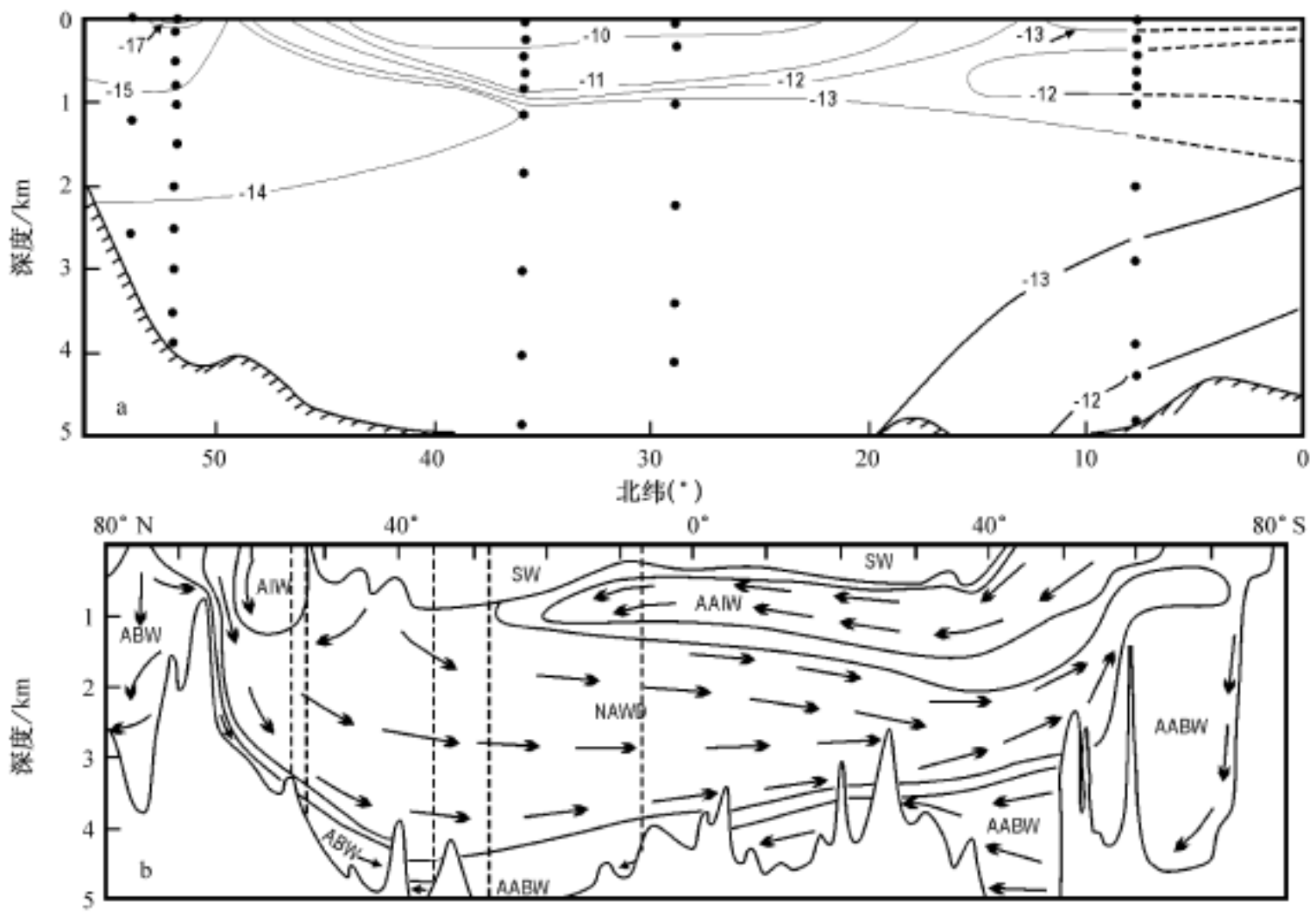


图 3-35　穿大西洋沿经度剖面示意图

（据 Piepgras 和 Wasserburg，1987）

a—北大西洋 Nd 同位素变化等值线图；b—海洋学上所建立的全大西洋水体图（虚线表示取样点）

Piepgras 和 Wasserburg（1987）利用 5 个垂直断面的水样对北大西洋进行了更详细的 Nd 同位素研究。ε_{Nd} 等值线图（图 3-35a）与根据盐度和温度认识的水体是一致的（图 3-35b）。中纬度地区的表面水（SW）具有的 ε_{Nd} 值与主要河流如亚马逊和密密西比河水溶解的 Nd 收入是一致的（Piepgras 和 Wasserburg，1987；Goldstein 和 Jacobsen，1987）。从地

中海流出的水也具有类似的成分（Piepgras 和 Wasserburg，1983）。相反，大洋的主要水体，北大西洋深水（NADW）具非常均一的非放射成因的 Nd（ε_{Nd} = - 13.5）。已知此水体主要来自北极中层水（AAIW），Stordal 和 Wasserburg（1986）证明在巴芬湾其 ε_{Nd} 低至 - 25。因此，NADW 的 ε_{Nd} 成分必定是 AIW 与中纬度表面水的混合结果。最后，由于 NADW 向南流向赤道，它便成为具有中等 ε_{Nd} 的两个水舌——南极中层水和底层水（AAIW，AABW，图 3-35b）间的三明治。

在成功将现代海洋 Nd 同位素收入特征化后，Shaw 和 Wasserburg（1985）评估了古海洋 Nd 同位素成分的不同类型物质的指示剂。他们发现在活的有机体中碳酸盐和磷酸盐的 $w_{(Nd)}$ 是非常低的（十亿分之一），但是化石碳酸盐和磷酸盐 $w_{(Nd)}$ 分别为几十$\times 10^{-9}$、几百$\times 10^{-6}$。Shaw 和 Wasserburg 将这种化石碳酸盐增高的 Nd 含量主要归结为碎屑 Nd 大量的成岩再活化，但他们将古磷酸盐（牙形石、鱼骨、海豆芽类腕足类及无机磷酸盐）的高 Nd 含量归结为（死后）直接从海水中的吸收作用。由牙形石和磷灰石测定古海水 Nd 的可靠性通过对确定年龄的单个海盆中不同部位的重现性结果得到证实。

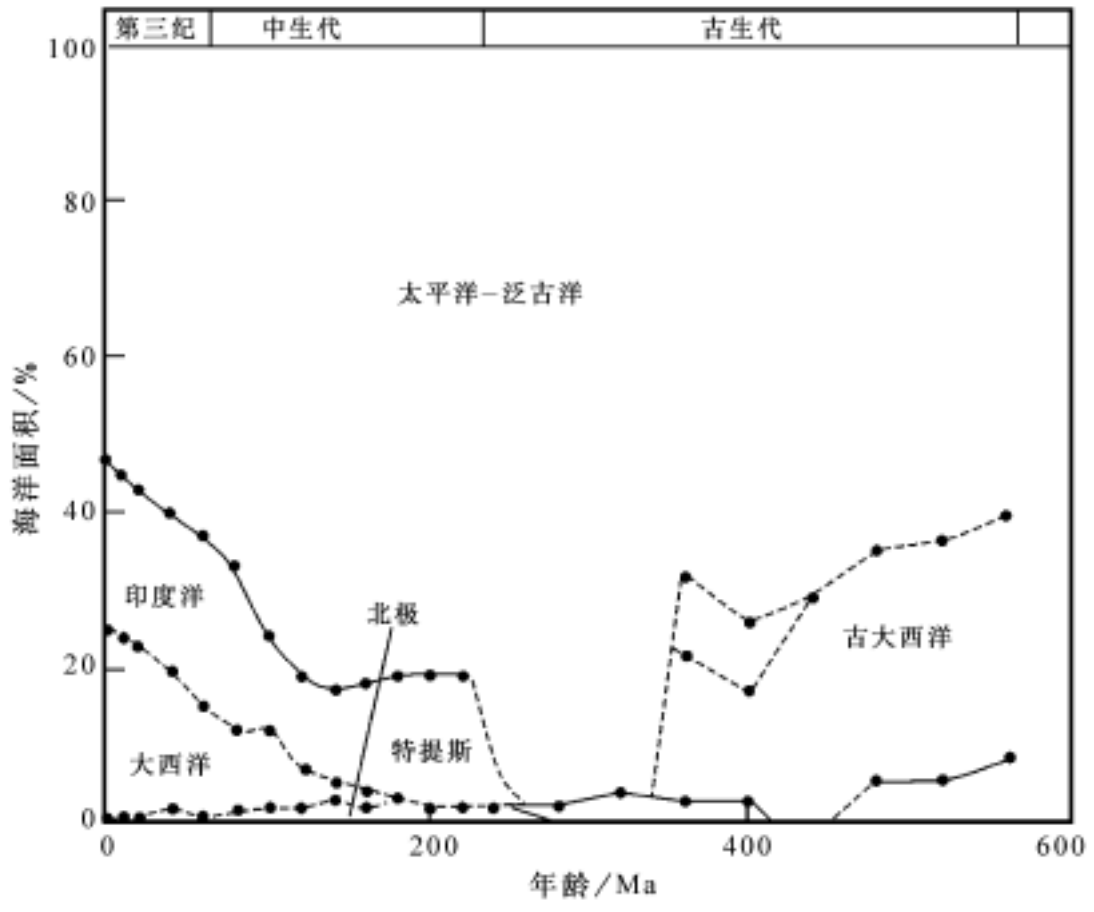


图 3-36　依据 Smith 等（1981）的古地理图建立的全部显生宙不同洋盆相对大小随时间变化的关系

（据 Keto 和 Jacobsen，1988）

现今不同海洋间 Nd 同位素变化的证据表明这种状态在过去也是相关的。因此，对于建立过去海水 Nd 同位素演化的先决条件是采用海洋古地理模式。图 3-36 说明了一个这类模式（Keto 等，1988）。可以看到全部显生宙太平洋-泛大洋占主导地位，在晚古生代全部被包围。早古生代的古地理没有很好地建立起来，导致了对原大西洋（Iapetus）的相对重要性的认识还存在分歧。

Keto 和 Jacobsen（1988）将牙形石和磷灰石数据与鱼齿分析（Staudigel 等，1985）、有孔虫

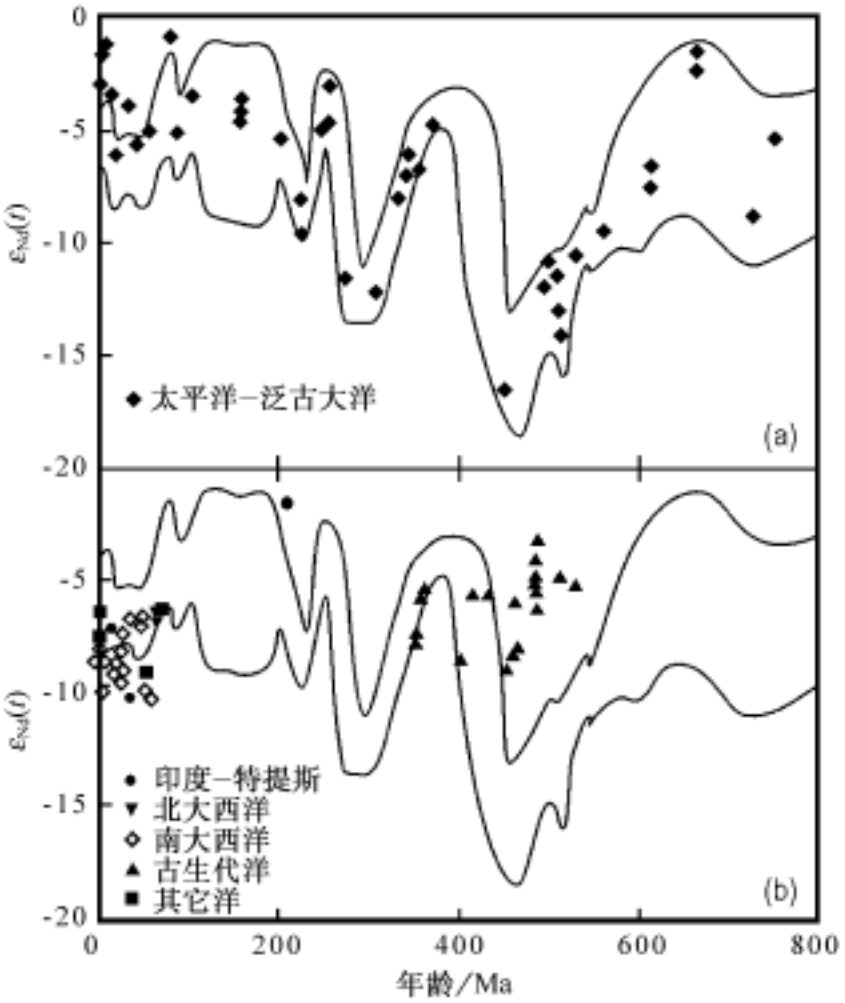


图 3-37　作为时间函数的显生宙 ε_{Nd} 值

(据 Keto 和 Jacobsen，1988)

计算的全球平均海水曲线用于对比：(a) 太平洋-泛古大洋；(b) 相对于太平洋演化范围的其他洋与古洋盆

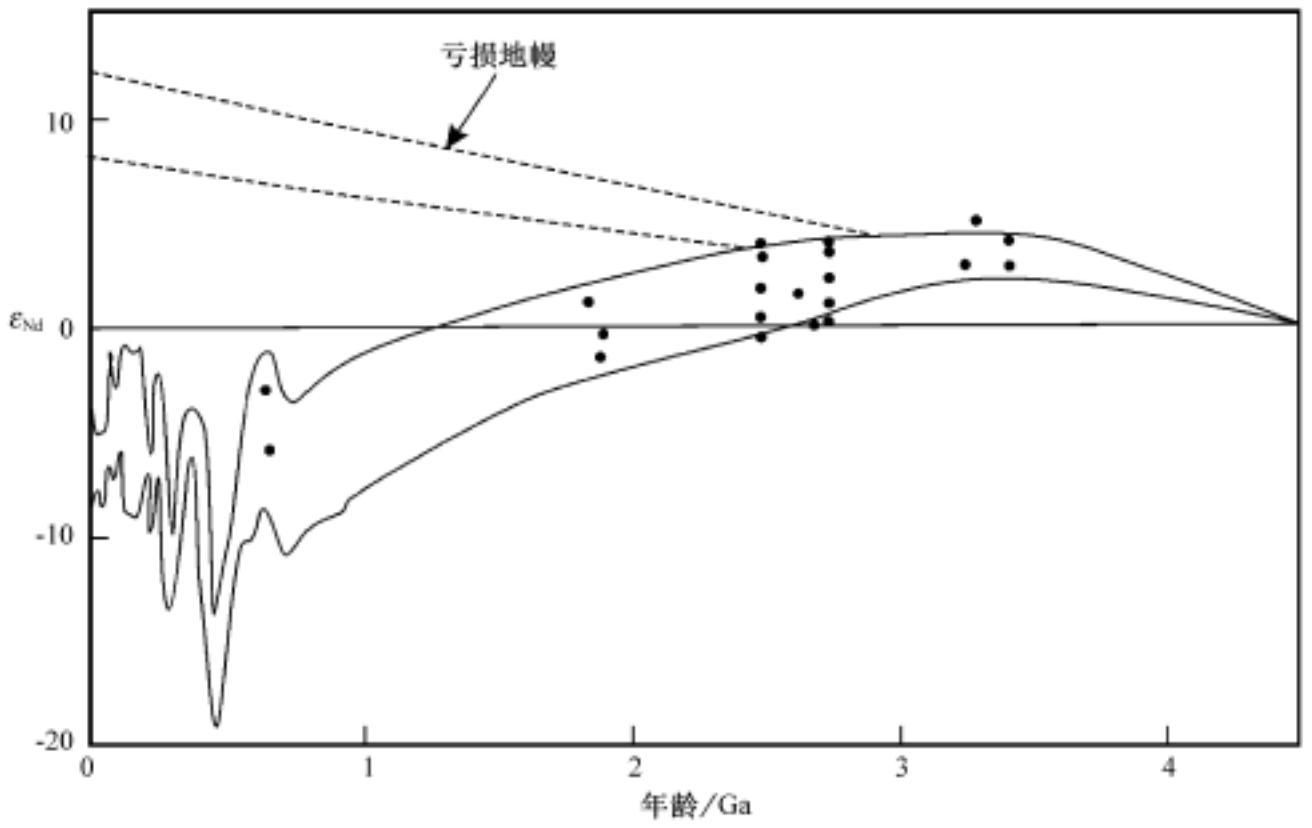


图 3-38　用于扩展全球海水 Nd 同位素演化曲线至前寒武纪的铁建造 ε_{Nd} 随时间变化图解

(据 Jacobsen 和 Pimentel-Klose，1988)

上的铁锰膜(Palmer 等, 1986) 及海豆芽类(Keto 等, 1987; 1988) 相对比。由于太平洋 - 泛大洋占有如此重要的地位, 它大约接近全球海水中平均 Nd 演化曲线(图 3-37(a)) 。其他具有特征 Nd 同位素成分的海洋盆地在新生代和晚古生代可见到 (图 3-37 (b)) , 它们是大西洋和原大西洋。

Jacobsen 和 Pimentel-Klose (1988) 通过分析太古宙和元古宙带状铁建造 (BIF) 将平均海水 Nd 同位素演化曲线延伸到前寒武纪, 这些被认为是指示着前寒武纪大洋的同位素成分。尽管缺少地球此期间可靠的古地理信息, 根据在前寒武纪期间较小的大陆体对海洋循环混合施加了较小的阻碍, 假定海水中世界范围内的均一性 Nd 同位素组成可能还是正确的。

带状铁建造的数据与 Keto 和 Jacobsen (1988) 显生宙平均海水演化曲线一起如图 3-38 所示。这条曲线延伸到前寒武纪拟合 BIF 数据, 表明不像显生宙大陆径流起主导影响那样, 太古宙海水 Nd 由洋中脊热液循环控制。这也与那时较小的大陆体与较高的全球热流是一致的。然而元古宙是从太古宙地幔占主导地位向显生宙地壳占主导地位的过渡期。前寒武纪海水的 Sr 同位素演化可以得到类似的结论。

第四章　U-Th-Pb 法

铅的 4 个稳定同位素，只有^{204}Pb 是非放射成因的。其他铅同位素都是来自 U 和 Th 的 3 个复衰变链的是终产物。然而，每个系列的中间成员是相对短寿命的，因此当涉及几百万年的地质时间尺度时通常被忽略掉。表 4-1 表示了最终母体-子体对，其中最重原子量的母体（^{238}U）衰变到最低原子量的子体（^{206}Pb），反之亦然。要注意的是，^{238}U 的半衰期与地球的年龄相当，而^{235}U 的半衰期要短得多，因此几乎所有的原始地球中的^{235}U 已衰变成^{207}Pb。^{232}Th 的半衰期与宇宙年龄相当。

表 4-1　U 和 Th 最终母体-子体对

衰变路径	半衰期 $t_{1/2}$/Ga	衰变常数 λ/a^{-1}
$^{238}U\rightarrow{}^{206}Pb$	4.47	1.55125×10^{-10}
$^{235}U\rightarrow{}^{207}Pb$	0.704	9.8485×10^{-10}
$^{232}Th\rightarrow{}^{208}Pb$	14.01	0.49475×10^{-10}

（据 Jaffey 等，1971 数据）

如果我们考虑一个年龄系统 t（例如，从岩浆结晶的一个花岗岩侵入体），我们便能写出与每一衰变图有关核素的方程，由一般方程（1 - 10）可得到

$$^{206}Pb_P = {}^{206}Pb_I + {}^{238}U\ (e^{\lambda_{238}t} - 1) \qquad (4-1)$$

$$^{207}Pb_P = {}^{207}Pb_I + {}^{235}U\ (e^{\lambda_{235}t} - 1) \qquad (4-2)$$

$$^{208}Pb_P = {}^{208}Pb_I + {}^{232}Th\ (e^{\lambda_{232}t} - 1) \qquad (4-3)$$

式中：P 指一指定核素的现在丰度；I 指该核素的初始丰度。全部方程除以^{204}Pb 以获得包含同位素比值而不是绝对核素丰度的方程较为方便。选择^{204}Pb，因为它是惟一的非放射性同位素。因此，我们得到

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_I + \frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}t} - 1) \qquad (4-4)$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_I + \frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{235}t} - 1) \qquad (4-5)$$

$$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_P = \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_I + \frac{^{232}Th}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{232}t} - 1) \qquad (4-6)$$

原理上，衰变方程（4 - 4）到（4 - 6）能用来构筑等时线图，因此以类似于 Rb-Sr 系统的方式测定岩石的年龄。Th-Pb 和 U-Pb 等时线像 Rb-Sr 系统一样限于类似的假设，其中最关键的是所分析的样品在系统被测定时总保持 Th、U、Pb 封闭。对于 U-Pb 定年，也有必要假定没有^{235}U 裂变链反应的干扰。如果这些假设成立，那么$^{232}Th/^{208}Pb$、$^{235}U/^{207}Pb$、$^{238}U/^{206}Pb$ 系统将给出一致的年龄。

U-Pb 等时线测年中等成功的一个地区是海洋碳酸盐岩的直接定年（Smith 等，1989）。

其他放射性定年方法已经证明碳酸盐岩要定年是非常困难的，但是因为它们低的 Pb 含量（大约 100 ～500 ng/g）与相对高的 U 含量（50 ～100 ng/g），多射珊瑚在地质时间内能产生可测量的^{206}Pb 的变化。图 4-1 表示泥盆纪多射珊瑚的 U-Pb 等时线及相伴的一个自生黄铁矿样品。（376 ±10）Ma（2σ，MSWD = 4.7）的等时线年龄与大约 375 ～385 Ma 的地层年龄能很好地比照。然而，从图 4-1 能看到一个 Heliophyllum 珊瑚和四个 Cystiphylloides 中的三个离开了等时线。这可能是由于在得重结晶过程中的开放系统行为造成的，因为 Cystiphylloides 珊瑚具有允许增加流体运动的多孔结构。随后的工作中，U-Pb 方法已用于研究成岩方解石的增长中，但由于多增长阶段的影响要测定得到可靠的年龄是困难的（Smith 等，1991）。

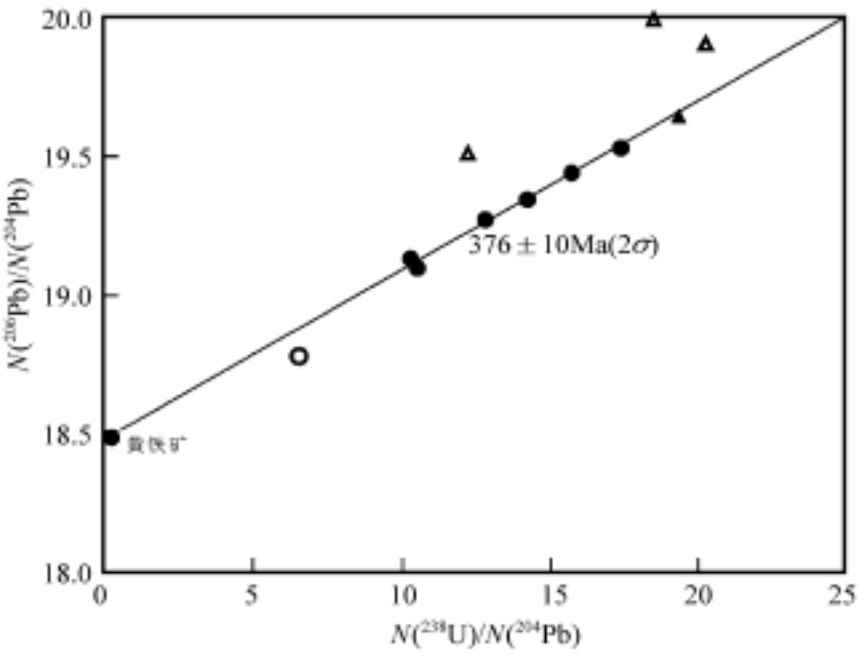


图 4-1　加拿大安大略省西南泥盆纪珊瑚的 U-Pb 等时图

（据 Smith 和 Farquhar，1989）

空心和实心圆为 Heliophyllum；空心和实心三角形为 Cystiphylloides；空心符号表示没有参与回归

但是，在硅酸岩中由于低级变质作用和表面风化，及 Pb、Th、特别是 U 的活泼性，U-Pb 和 Th-Pb 系统很少保持封闭。例如，美国怀俄明花岗岩山岩基的全岩样品的 Th-Pb

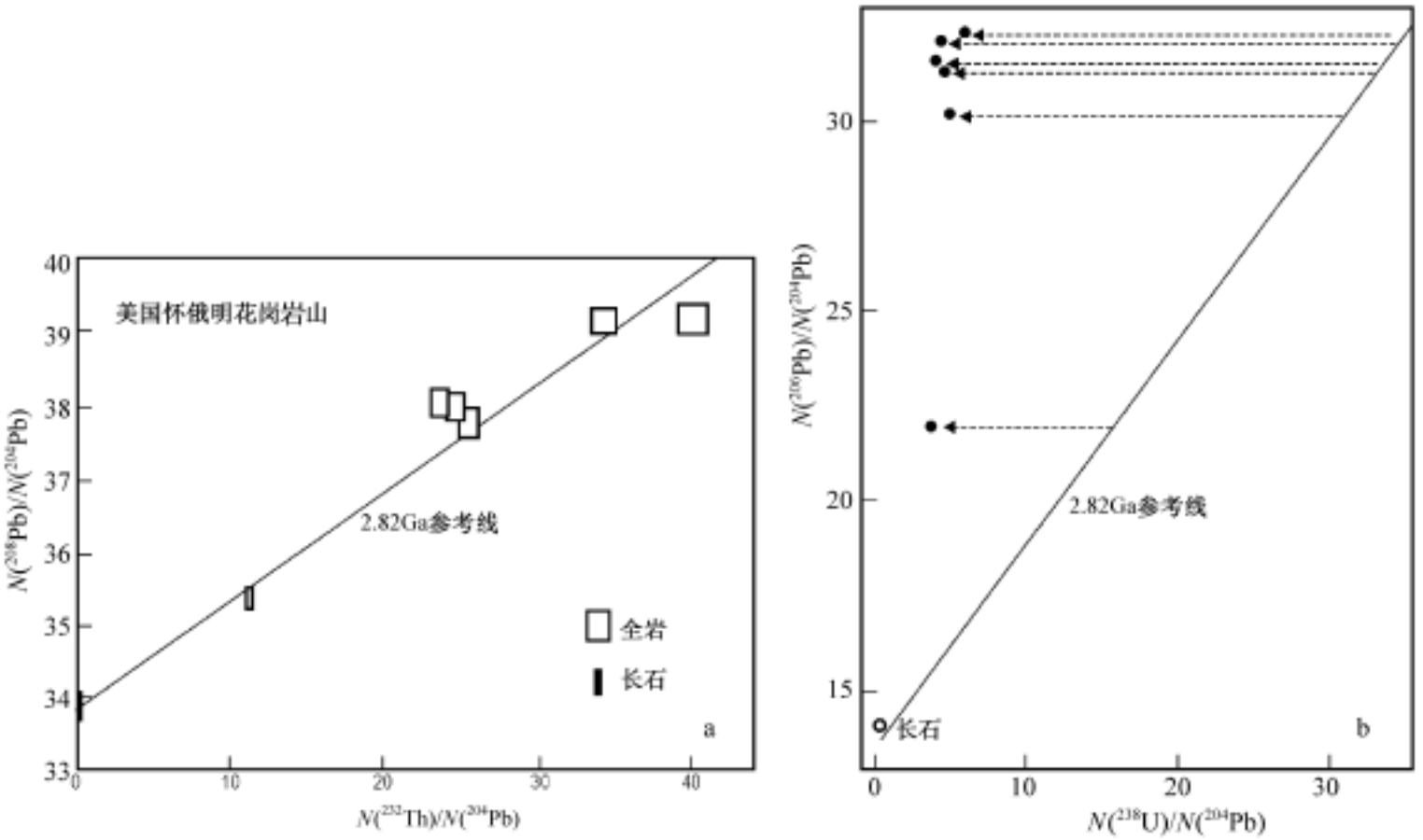


图 4-2　美国怀俄明花岗岩山岩基的等时线图

（据 Rosholt 和 Bartel，1969）

a—Th-Pb 误差线；b—表示由于灾难性的 U 丢失全岩数据点偏离至 282 Ga 参考线的左边

分析得到大约 2.8 Ga 的年龄（图 4-2a），但在 U-Pb 等时线图上，该系统显示了灾难性的 U 丢失，因此没有测定出 U-Pb 年龄（图 4-2b）。

实际上，U、Th、Pb 的活动性使得它们简单 U-Pb 等时线定年的使用非常有限。但是因为 ^{235}U 和 ^{238}U，^{207}Pb 和 ^{206}Pb 一致的化学行为，即使在受到扰动系统中，也可得到年龄信息。U-Pb"锆石"法、普通铅法及方铅矿模式年龄法是 U-Th-Pb 定年的主要方法。

第一节　锆石 U-Pb 定年

如果有这样的矿物，在其形成时强烈地吸收铀但不吸收铅，那么上面的方程（4 - 1）通过去掉初始 ^{206}Pb 这一项，简化得到

$$^{206}Pb = {}^{238}U(e^{\lambda_{238}t} - 1) \qquad (4 - 7)$$

将 ^{238}U 移到方程一边，得到

$$\frac{^{206}Pb^{*}}{^{238}U} = e^{\lambda_{238}t} - 1 \qquad (4 - 8)$$

式中 Pb^{*} 仅代表放射成因铅。类似的方程也可从（4 - 2）式推导出来：

$$\frac{^{207}Pb^{*}}{^{235}U} = e^{\lambda_{235}t} - 1 \qquad (4 - 9)$$

对 U 和 Pb 保持封闭系统的矿物，当它们的同位素组成插入到方程（4 - 7）、（4 - 8）左边时，给出一致的 t 值。当成分产生这样的一致性年龄作图示时（图 4-2），它们便形成了 Wetherill（1956a）所称的一致性曲线。该一致性曲线可通过迭换衰变常数和一系列 t 值到方程（4 - 8）、（4 - 9）的右边就可画出来，并投出每个 t 值的结果。

晶质铀矿和独居石是用于 U-Pb 地质年代学的首先两个矿物，因为它们趋于吸收大量的铀、钍但几乎没有初始(非放射成因)铅。然而，它们的有限分布限制了其适用性。锆石是一种更为广泛分布的富铀矿物，存在于大多数中到酸性岩中，因此已成为 U-Pb 定年方法中的主要对象。在基性岩定年中利用锆石定年也是很重要的，但其锆石含量常常较低。

进入到锆石中的少量初始（"普通"）Pb，通过测定该矿物中的（初始）^{204}Pb 的量并利用全岩的 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 与 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值来估计进入到锆石中的初始 ^{206}Pb 与 ^{207}Pb 的量。这从现今测得的 ^{206}Pb 与 ^{207}Pb 扣除得到放射成因部分。对于锆石具有非常低的普通 Pb 含量，从一般地球铅演化模式（如 Stacey 和 Kramers，1975）来估计普通 Pb 作适当校正是可能的，而不分析全岩样品。

一、铅丢失模式

早期对富铀矿物的定年工作便发现大多数样品具不一致的 $^{206}Pb/^{238}U$、$^{207}Pb/^{235}U$ 年龄。Holmes（1954）认为，这种不一致性是由于 Pb 丢失所致。从那时开始，许多 U-Pb 定年研究致力于铅丢失机制和遭受过铅丢失样品的精确年龄测定。

Ahrens（1955）发现来自津巴布韦（罗得西亚）的独居石与晶质铀矿得到不一致的 U-Pb 年龄，然而在一致线图上形成一条线性排列（图 4-3）。这种线性排列现在称为不一致线。

Wetherill（1956a）对这些数据解释为铅的幕式丢失。他认为，不一致线与一致线的上交点对应于这些矿物的形成时间（t_1）。然而，Wetherill 认为一致线与不一致线的下交

图 4-4　变晶锆石蚀变前锋向内推进素描图未蚀变部分为白色

(据 Van Breemen 等，1986)

然而，上交点作为锆石形成年龄的解释不受影响。

二、上交点年龄

独居石常常紧靠一致线（罗得西亚的例子例外），但锆石更经常地是不一致线。为了获得最佳的不一致线与一致线的交点，应该分析具有不同铅丢失量的不同部分的锆石并对结果进行线性回归。该回归线代数上不能解出上、下交点年龄，因此这些通常是通过校正的一致线由图解计算出，或由计算机进行迭代解出。

Silver 和 Deutsch（1963）在单个岩石样品中对不同锆石部分的铅丢失作了开创性的研究。他们发现大的锆石比较小的锆石丢失较少的铅（因为后者较大的表面积/体积比），并且低铀含量的锆石比高铀含量的锆石丢失较少的铅。后者的影响归结为富铀颗粒具有较大的辐射损伤。除了丢失铅，变晶锆石趋向吸收杂质（包括铁）。因此，锆石的磁分离可产生不同部分的铅丢失。

如果在一个锆石的历史中不同时间发生了铅丢失，产生的不一致线将可能形成从上交点出发的扇状散布的点。这将反映为上交点有相当小的误差，但下交点误差大。

Krogh（1982a、b）认为最好是在分析前从样品中将不一致的铅去掉。方法之一是使用非常高通量的磁分离器，它可去掉所有的但是最少变晶的颗粒（Krogh，1982a）。另一种方法是在气磨中磨锆石以去掉这些晶体的外层，它们通常是最富铀并因而是变晶的（Krogh，1982b）。以此方式可得到一致性的显著增加（图 4-5），且后一种方法已成为“常规”锆石分析中的标准程序。

对具复杂地质历史锆石测年的另一种方法是将单个大锆石晶体破成碎片在非常低的空白化学分离后分析单个碎片（Scharer 等，1982）。Corfu（1988）将此方法发展成破掉大锆石棱角分析较老锆石上的新结晶锆石年龄的方法。Aleinikoff 等（1990）通过分析具长

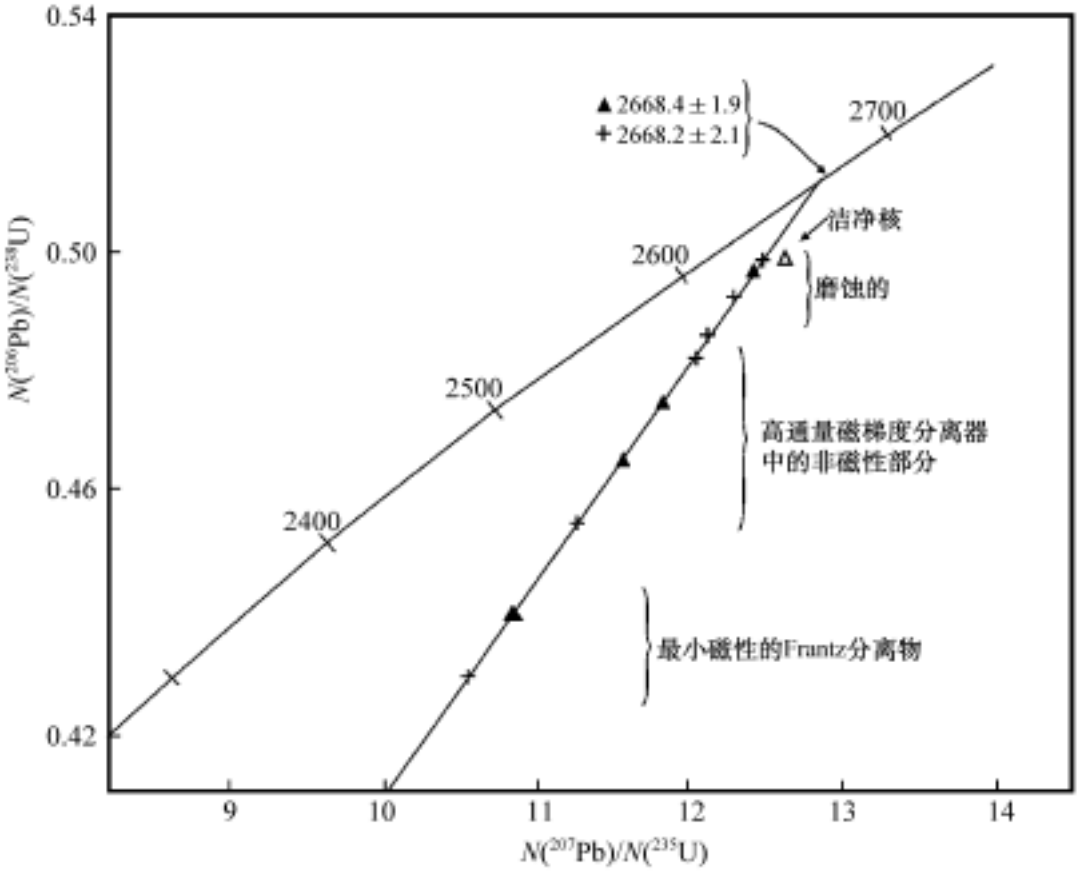


图 4-5　选择非磁性锆石及磨去外缘后增加一致性的效果

(据 Krogh, 1982b)

加号与实心三角形表示两种不同的岩石样品

尾的棱柱状颗粒由微空气摩擦产生的锆石尘成功得到了类似的效果。在这种颗粒上空气摩擦的效应如图 4-6 所示。压碎了的颗粒必须排除以防止它们在摩擦过程中解体，它们会释放核体部分进入尘埃中。

三、离子微探针分析

获得一致线 U-Pb 年龄的另一种完全不同的方法就是用离子探针就地分析锆石颗粒中的 Pb 同位素组成（和 U/Pb 比值）。这种仪器的原理是一束轻离子（如，O^-）用来轰击并喷射抛光的锆石颗粒表面从而产生次级 Pb 离子质量（因此又称为二次离子质谱或“SIMS”）。铅离子在双（磁和静电）聚焦质谱计中分析。静电分析器是必需的，因为发射出的次级离子具大的能量范围，如果不过滤，将在质谱中产生坏的峰尾。

SIMS 分析中的主要问题是喷射分子离子对原子质量的干扰。在铅同位素分析中，这种干扰由 HfO_2^+ 的原子引起，它与铅同位素有着几乎相同的质量，从而引起同量异位干扰（Hinton 等，1979）。为了克服此问题，这类仪器（包括磁场）必须具有非常大的物理尺寸，以便产生不同质量间大的空间分离（等同于几千分之一的分辨率）。这便可使 Pb 利用“质量缺陷”现象从分子离子的干扰中分离出来（图 4-7），其原理是原子量的微小变化是由不同原子的不同核结合能引起的。

用于 U-Pb 测年的 SIMS 仪器最成功的例子是澳大利亚国立大学开发的“灵敏高分辨离子探针”或称为“SHRIMP”仪器（Compston 等，1984）。

SHRIMP 应用的一个重要实例是寻找非常老的岩石（Froude 等, 1983）。西澳大利亚 Narryer 山由被 3.6 Ga 年龄的片麻岩包围的太古宙石英岩建造中选出锆石，单颗粒锆石的

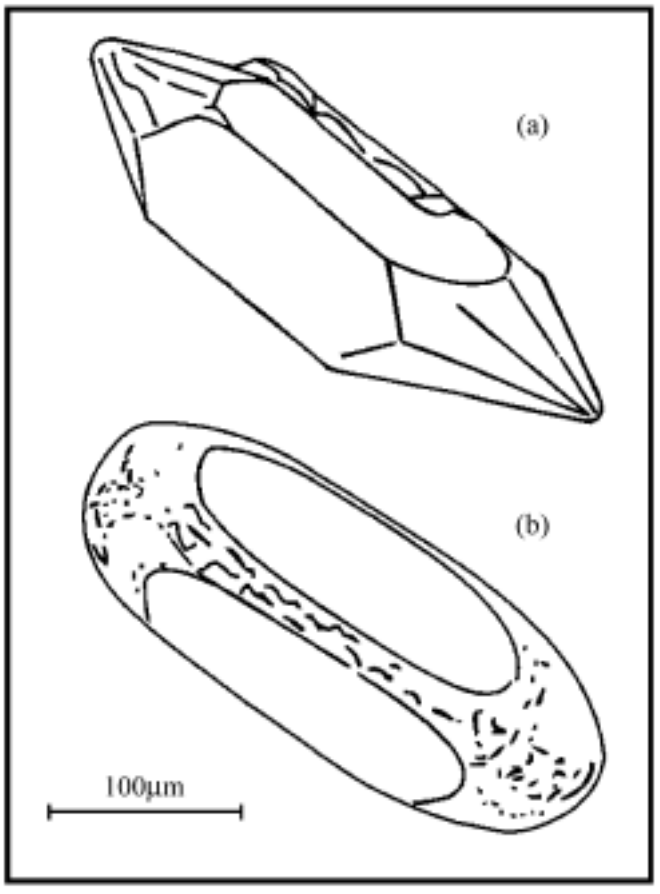


图 4-6　锆石颗粒磨蚀前
(a) 与磨蚀去掉棱和界面边后
(b) 作分析的素描图
(据 Aleinikoff 等，1990)

不同区域利用离子探针分析，得到了非常一致的结果。许多年龄在 3～3.8 Ga 的范围内，但有几个颗粒给出的年龄为 4.1～4.2 Ga(图4-8)。

Narryer 山锆石中一些点位于一致线以上，显示为所谓的“反不一致性”。如果全岩成分在一致线上作图（有时用于铀矿床）这种现象常见，且通常是由于铀丢失造成的。但是南极 Enderby 陆地 Sones 山所取的锆石离子探针研究有助于解释离子探针分析中的反不一致性现象（Williams 等，1984)。分析表明，U 浓度随着分析点离子喷出的深度加深其变化非常平缓，而 Pb 浓度则不规则地变化，造成 Pb/U 比值的突然变化（图 4-9)。因此，离子探针中的反不一致性可能是由于锆石晶体内不同区域间放射性成因 Pb 的迁移，而不是 U 丢失造成的。

四、$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄

在显生宙岩石的定年中，独居石与锆石两者可能非常紧靠一致线，有时呈一簇，以致不能产生好的不一致线。在此情形下，可能有必要假定现在发生了铅丢失迫使不一致线通过原点。用上

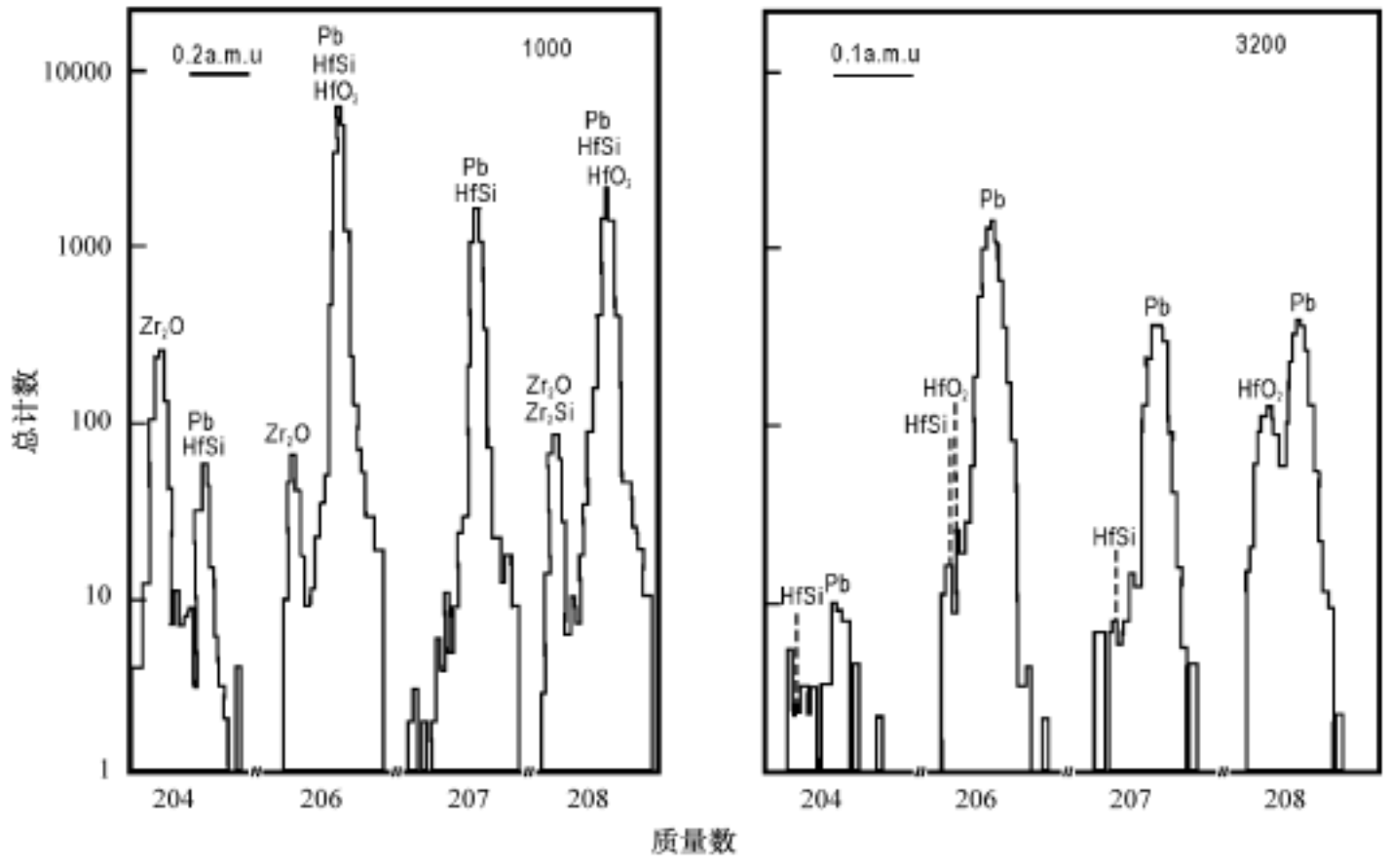


图 4-7　使用高分辨质谱计将 Pb 从干扰分子离子信号中分离
(据 Hinton 和 Long，1979)
左图表示分辨率为 1000；右图分辨率为 3200

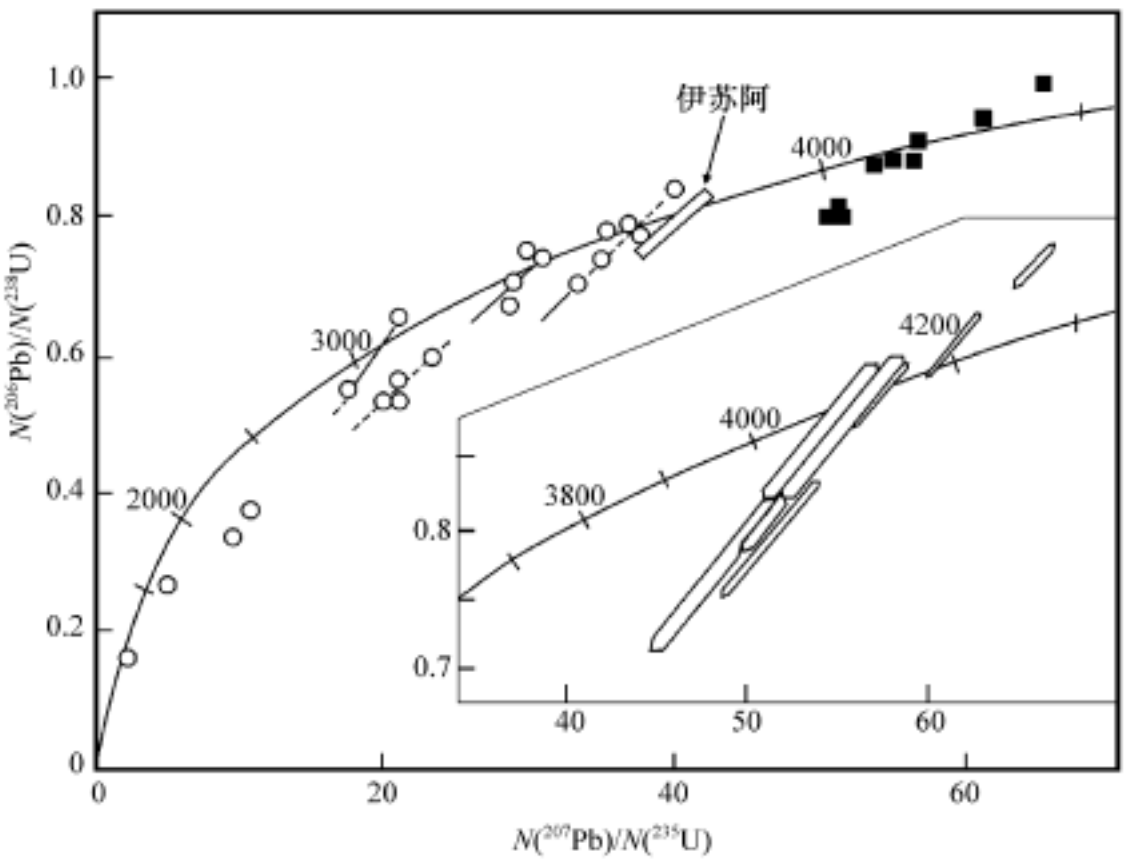


图 4-8　西澳大利亚 Narryer 山石英岩中锆石离子探针分析的一致线图

(据 Froude 等，1983)

实心方块为非常老的锆石（右下角小图表示误差椭圆)；

伊苏阿锆石（矩形）的分析作为校正检查

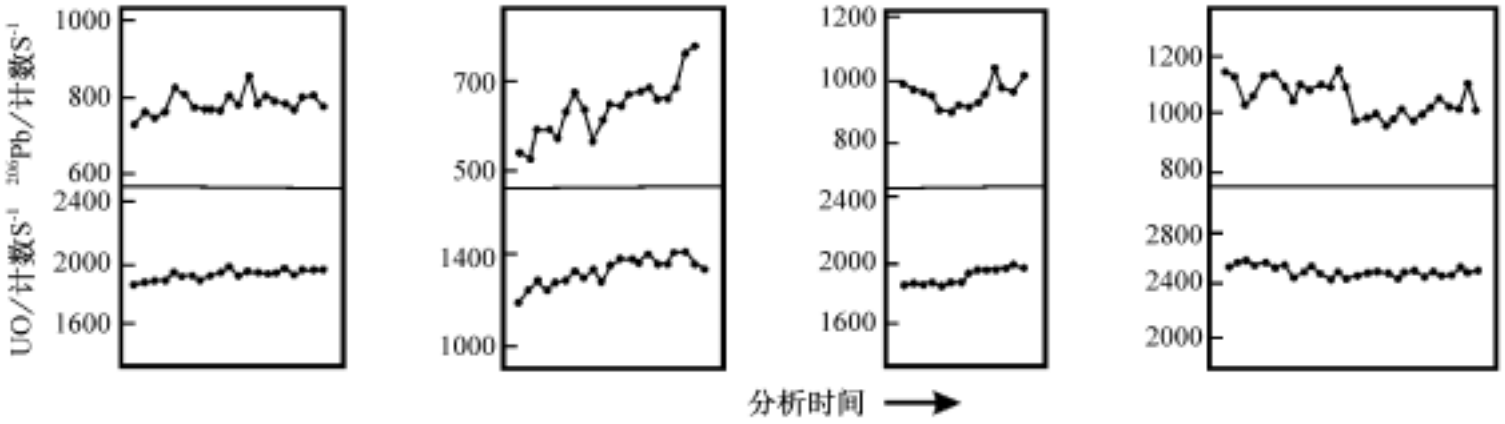


图 4-9　四个不同锆石点在离子探针分析过程中测定的 U 和 Pb 浓度与坑加深的关系

(据 Williams 等，1984)

Pb 的发射看起来不如 U 稳定

面的方程（4 - 8）除以方程（4 - 9)，该线斜率的倒数便为$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄。$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄正常情况下是最小年龄，因为定义的不一致线通常其斜率太小而不能通过原点。然而，如果数据显示反不一致性（如图 4-8)，那么，$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄是最大年龄。

Kober（1986，1987）**依据的$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄，是一种新的锆石定年方法，它将锆石晶体直接在质谱计蒸馏出铅。并且证明温度 1400℃以上，发射的所有铅都是一致性铅。**

$^{207}Pb/^{206}Pb$ 定年中另一个新发展（Feng 等，1993）**是将激光探针**（LP）**与电感耦合等离子质谱**（ICP-MS）**相结合。激光探针以类似于离子探针的方式用来熔化单颗粒锆石内的圆柱状坑。然而，激光熔化是在大气压下完成的，由氩气携带所产生的分子蒸气到等**

离子炬。等离子体内几千度的温度引起样品有效原子化，破坏潜在的 Pb 分子离子的干扰。样品然后引入到四极杆质谱计中分析$^{207}Pb/^{206}Pb$比值。Feng 等从 20 个大的锆石(>60 μm 的颗粒) 能获得常规 U-Pb 数据 1% 误差内的$^{207}Pb/^{206}Pb$年龄。这些结果表明，LP-ICPMS 在单颗粒锆石定年研究中作为探查手段有着良好的应用前景，尤其是在沉积岩源区研究中。

五、U-Pb 数据其他表示法

在经典的一致线图中，由于数据分析中所采用的方式，造成其变量是强相关的。根据$^{235}U/^{238}U$的恒定，通过测定$^{207}Pb/^{206}Pb$比值，$^{207}Pb/^{235}U$比值可由$^{206}Pb/^{238}U$比值计算得到。众所周知，它比 U/Pb 比值要精确得多。当拟合不一致回归线时误差的相关性也被考虑进去，但是由 Tera 和 Wasserburg (1973，1974) 率先提出的另一种 U-Pb 数据表示法可较大程度避免这种误差相关性，该表示法中将$^{238}U/^{206}Pb$直接对$^{207}Pb/^{206}Pb$作图。该一致线与常规表示法相比具有不同的曲率，并且是测定年轻岩石年龄的首选方法 (Scharer 等，1984)，因为它显示的不一致线比常规图更清楚 (图 4-10)。

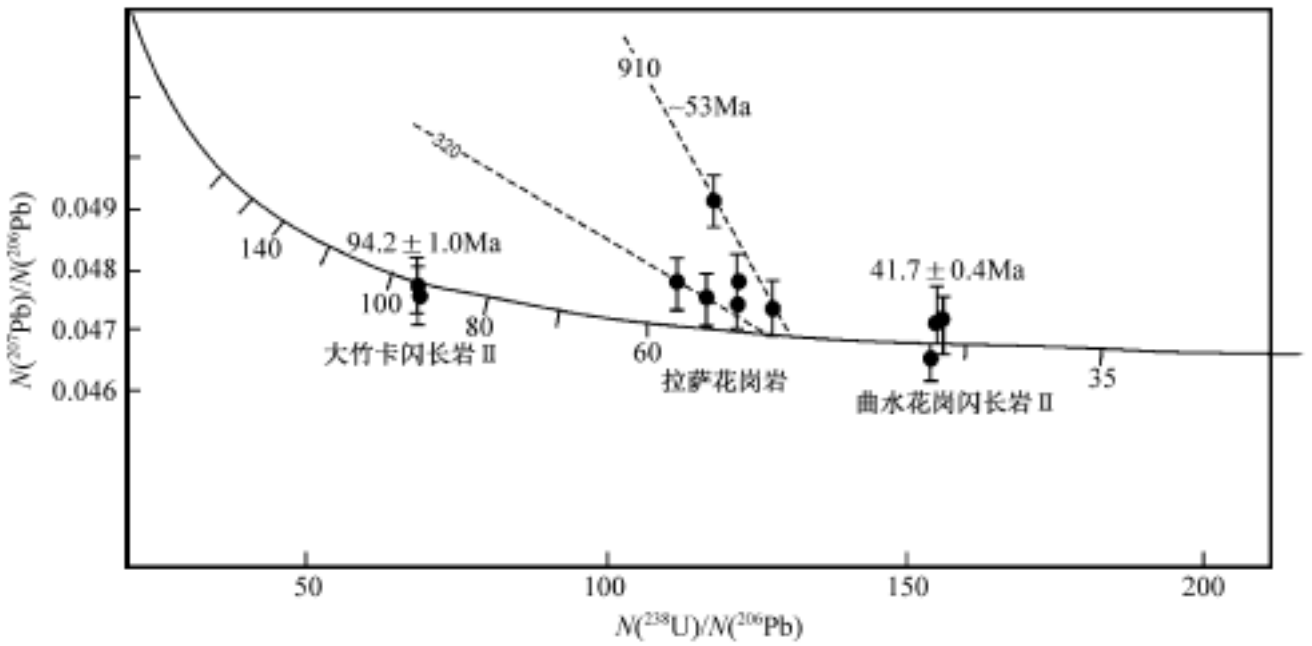


图 4-10　在$^{207}Pb/^{206}Pb$对$^{238}U/^{206}Pb$坐标上的 Tera-Wasserburg 一致线图

(据 Scharer 等，1984)

数据表示喜马拉雅花岗岩

在非常年轻的岩石中，从锆石中的 Pb 丢失产生不一致线不能从一致线获得解，即使是在 Tera-Wasserburg 图上也一样。在此情况下，锆石分析不能产生可靠的结晶年龄 (图 4-11)。Sharer (1984) 在对喜马拉雅 Makalu 花岗岩的定年中试图通过分析独居石克服此问题，因为独居石更大程度抗 Pb 丢失。然而，独居石高的 Th 含量引起铀系同位素^{230}Th的明显带入，^{230}Th随后衰变为^{206}Pb，从而引起此同位素丰度过量 (Ludwig，1977)。Sharer 证明此过量产物的校正使视不一致线分析恰好位于一致线上，从而得到 Makalu 伟晶花岗岩精确的 (24 ±1) Ma 的结晶年龄。

Wendt (1984) 进一步发展 Tera-Wasserburg 图成为加入$^{204}Pb/^{206}Pb$轴的三维 U-Pb 图，$^{204}Pb/^{206}Pb$代表了普通铅存在的水平。在此图中，不一致点构成一个面，年龄仅假定此组分存在而不需要独立的普通铅同位素组成，数据就可以计算出来。

六、继承锆石

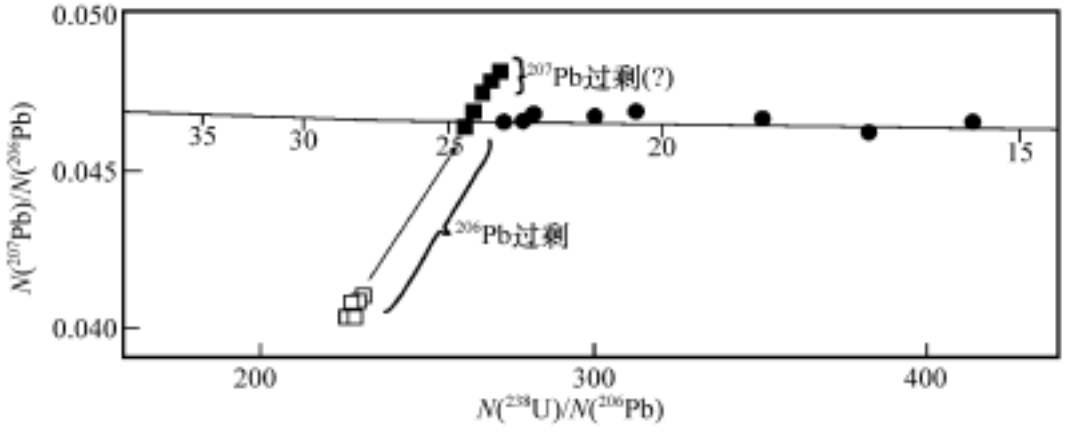


图 4-11　喜马拉雅 Makalu 淡色花岗岩的 Tera-Wasserburg 一致线图

(据 Scharer，1984)

实心圆表示是有 Pb 丢失的锆石；空心和实心方块分别表示寄存的 U/Th 不平衡校正前与校正后的独居石

如果某一岩浆是由地壳部分熔融产生的，或同化了地壳物质，老的锆石可能被捕获进入岩浆。这些“继承”锆石可能在过碱性岩浆中发生熔解，过碱性岩浆具有高的 Zr 饱和水平。然而，在过铝质岩浆中它们可能还能保存下来，尤其当它们是冷和干的时，因为这类岩浆具低的 Zr 饱和水平（Watson 和 Harrison，1983）。继承锆石巨晶趋于丢失许多其古老的 Pb，并且其上可能增生新的锆石晶体。图 4-12 显示了苏格兰 Ben Vuirich 花岗岩的一个实例（Pankhurst 和 Pidgeon，1976）。下交点年龄（514 ±7 Ma）被解释为侵入年龄，上交点（1316 ±26 Ma）作为古老地壳物质被同化的近似年龄。

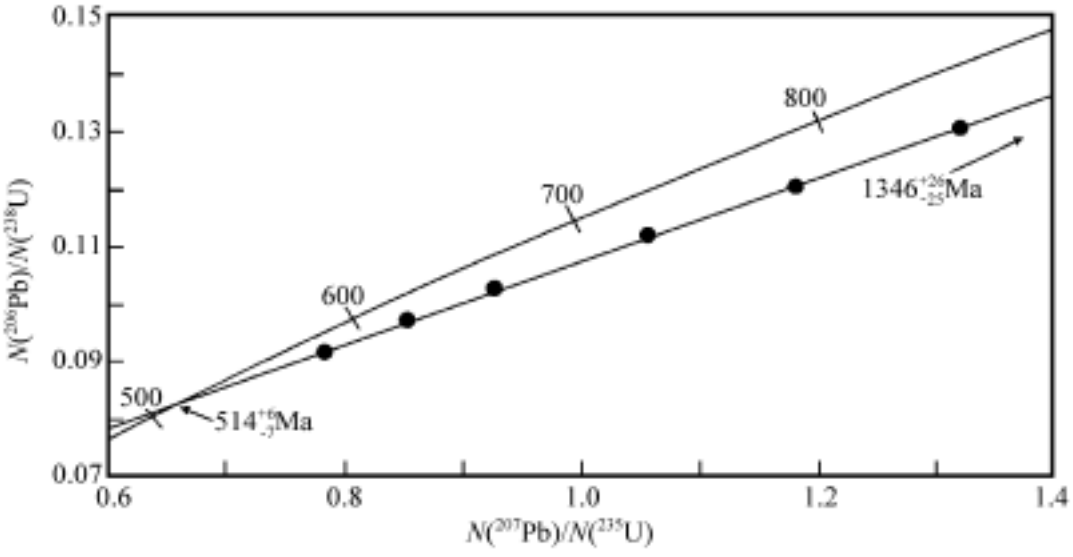


图 4-12　表示苏格兰 Ben Vuirich 花岗岩中由新的加里东期 Pb 与继承的中元古代 Pb 混合的一致线图

(据 Pankhurst 和 Pidgeon，1976)

第二节　普通 Pb-Pb 定年

(4 - 5) 和 (4 - 4) U-Pb 衰变方程可重排后得到左边的 Pb/Pb 项：

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_I = \frac{^{235}U}{^{204}Pb}\left(e^{\lambda_{235}t} - 1\right) \qquad (4 - 10)$$

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_I = \frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}t} - 1) \qquad (4-11)$$

Nier 等（1941）证明如果这两个方程在同一系统内，可用式（4 - 10）来除以式（4 - 11），方程右边的^{204}Pb项可消去，留下$^{235}U/^{238}U$（在全太阳系中具恒定的 1/137.88 的比值）。得到简化方程:

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_I}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_I} = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \qquad (4-12)$$

如果考虑许多具相同年龄和初始同位素成分的系统（如一个花岗岩体的许多全岩样品），由方程（4 - 10）和（4 - 11）可以看出，依其现今 U/Pb 比值，它们便具不同的 Pb 同位素成分。因此，以现今该岩套的 Pb 同位素组成作图（方程（4 - 12）的左边），如果是保持封闭系统，它们将形成直线排列。该排列的斜率，首次由 Houtermans（1947）称为“等时线”，仅取决于 t，并不要求任何此样品中的 U 和 Pb 含量的数据。要注意的是，等时线方程（4 - 12）是一个“超越方程”。换句话说，右边项（等于斜率）不能由代数解出得到年龄 t，因此通常是必须使用计算机反复迭代解出。

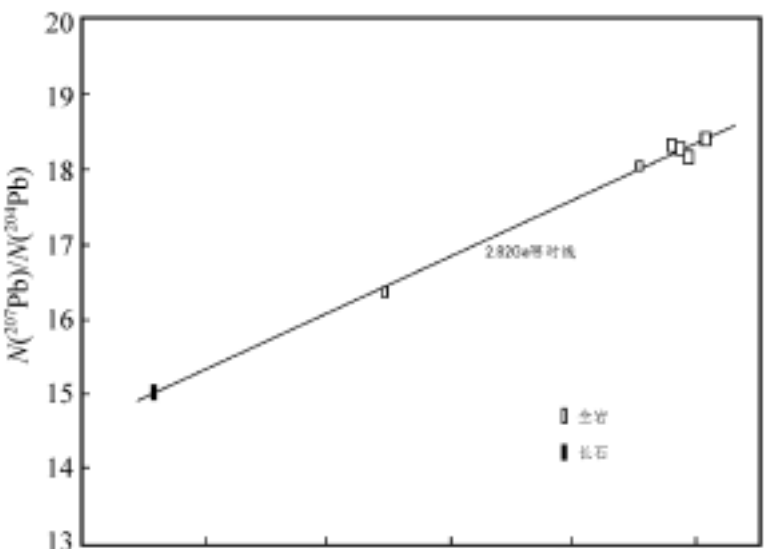


图 4-13　美国怀俄明花岗岩山岩基的全岩和矿物样品的 Pb-Pb 等时线图
（据 Rosholt 和 Bartel，1969）

由于要求 U-Pb 系统保持封闭，考虑到铀的高度活动性，对不可信的全岩 U-Pb 等时线法这种方法可能具某种优点。图 4-13 表示怀俄明花岗岩山的一条全岩 Pb-Pb 等时线图（Rosholt 和 Bartel，1969），它给出的地质校正年龄为 2.82 Ga。然而，如图 4-2 所示，这些样品遭受了灾难性的铀丢失。这可由 U-Pb 全岩系统从该侵入岩的形成时间一直到接近现在是保持封闭的事实加以解释，铀丢失的时间是最近的风化过程。这就使得 U-Pb 等时线无效，但由于岩石中铅同位素比值反映了风化前的铀含量，它们没有受到最近蚀变事件的扰动。

地球等时线

普通 Pb-Pb 定年技术的首次应用实际是对陨石而不是对地球岩石。Patterson（1956）对由三个石陨石与两个铁陨石组成的一套样品计算出（4.55 ±0.07）Ga 的 Pb-Pb 年龄，分析的最少放射成因样品是来自迪亚布洛峡谷铁陨石的陨硫铁（FeS）（图 4-14）。对该样品测得非常低的 U/Pb 比值（0.025），以致 Patterson 得出在陨石形成后在铅同位素组成上无可观测到的变化来自放射性衰变。因此，迪亚布洛峡谷铁陨硫铁代表了太阳系原始的 Pb 同位素组成。正像球粒陨石源限制了地球的 Nd 同位素演化一样，这是地球 Pb 同位素演化的一个重要基准。

Patterson 也解决了几十年中地质年代学家存在的一个问题，也就是地球的年龄。被认

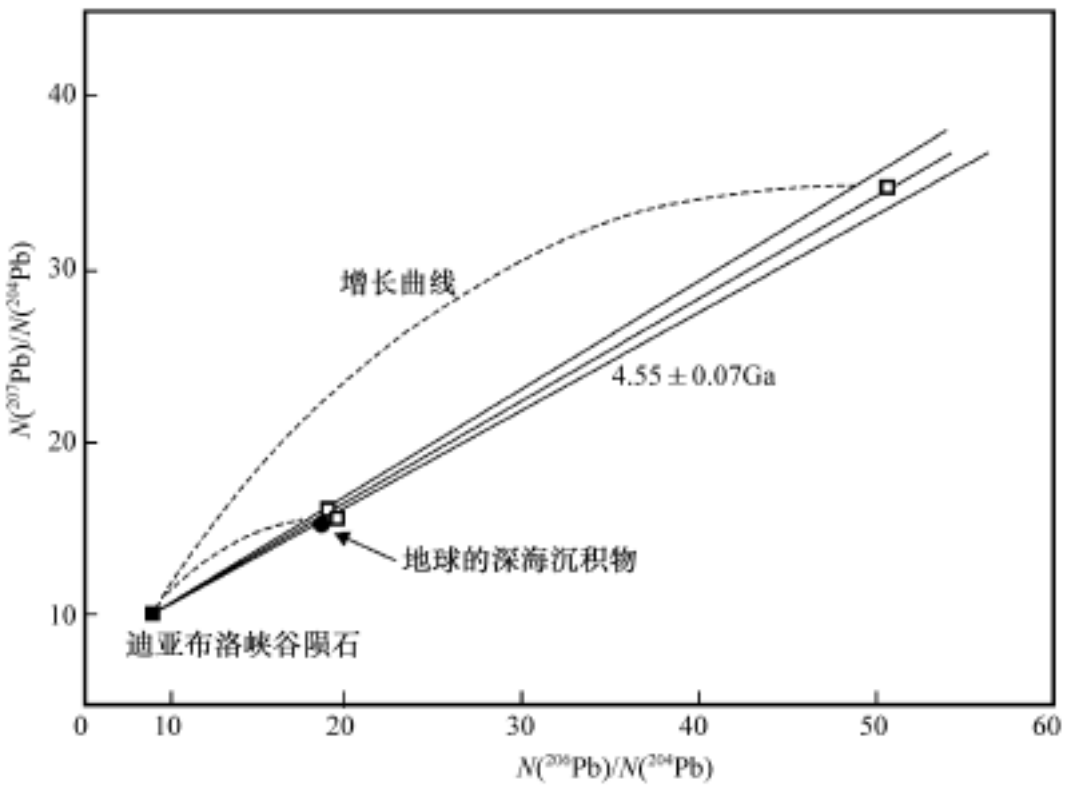


图 4-14　铁陨石与石陨石（实心与空心方块）及
海洋沉积物所代表的全球（实心圆）的 Pb-Pb 等时线图
（据 Patterson，1956）
表明地球位于陨石等时线上，因此也称为地球等时线

为代表全球 Pb 同位素组成最佳估计的一个现代海洋沉积物样品位于球粒陨石等时线上，并且具适于由从迪亚布洛峡谷（Canyon Diablo）陨硫铁成分在 4.55 Ga 时由放射成因 Pb 增长产生的 U 和 Pb 浓度。该发现对地球与陨石既具有相同的年龄，又最初起源于陨石提供了良好的证据。陨石等时线因此被称为地球等时线。

随后的研究表明，深海沉积物解释为地球总体成分仅仅是对地球 Pb 同位素演化复杂性的粗略近似。

第三节　Pb 模式年龄

一、Holmes-Houtermans 模式

如以上所讨论的，不同的 Pb 同位素定年方法着重在铀不同方面活动性问题。在锆石 U-Pb 定年方法中，所选矿物 U 保持很好，Pb 丢失具有模式并加以校正。在普通的 Pb-Pb 定年中，如果系统大多数时间内是封闭的，允许现代 U 丢失。这里讨论的铅模式方法，所分析的是不含铀的相，因此没有 U 丢失的问题。因为在方铅矿、钾长石中几乎不含铀，因此没有衰变。我们并不直接测定从现今向后的时间，而是测定方铅矿、钾长石源从地球形成到方铅矿、钾长石孤立的时间。此方法由 Holmes（1946）和 Houtermans（1946）分别独立地构想出来，他们将方铅矿 Pb 的同位素演化分成两部分。第一部分当作岩石系统，从地球形成直到方铅矿分离必定已保持对 U 和 Pb 的封闭。第二部分是在方铅矿本身中，它必定不含铀。对于地球 Pb 同位素演化该模式可作如下总结:

铀在岩石中的衰变　　方铅矿中无铀的衰变

$$T \longrightarrow t \longrightarrow P$$

地球年龄　　方铅矿年龄　　现在

该模式^{207}Pb的基本衰变方程为

$$^{207}Pb_t = {}^{207}Pb_T + {}^{235}U(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}) \quad (4-13)$$

因为“t”不为0，此衰变方程比式（4-1）更为复杂。接着将每一项除以^{204}Pb并重排。对于^{206}Pb使用相同的程序，便得到

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_T = \frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}) \quad (4-14)$$

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_T = \frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t}) \quad (4-15)$$

方程（4-14）除以方程（4-15），结果简化如下:

1）方程右边的^{204}Pb项被消掉。这便得到现今铀同位素比值的因子，即常数1/137.88。

2）$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t$和$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t$代表现今的成分，因为方铅矿中没有铀。

3）时间“T”时的Pb同位素成分代表太阳星云的成分，也就是原始地球成分，现以迪亚布洛陨硫铁代表（C.D.）。

方程可写为

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - C.D.}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - C.D.} = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t})}{(e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t})} \quad (4-16)$$

如果方程左边的同位素比值代表了时间t来自地幔的一个样品，右边的项对应于连接太阳星云成分的等时线斜率（图4-15）。

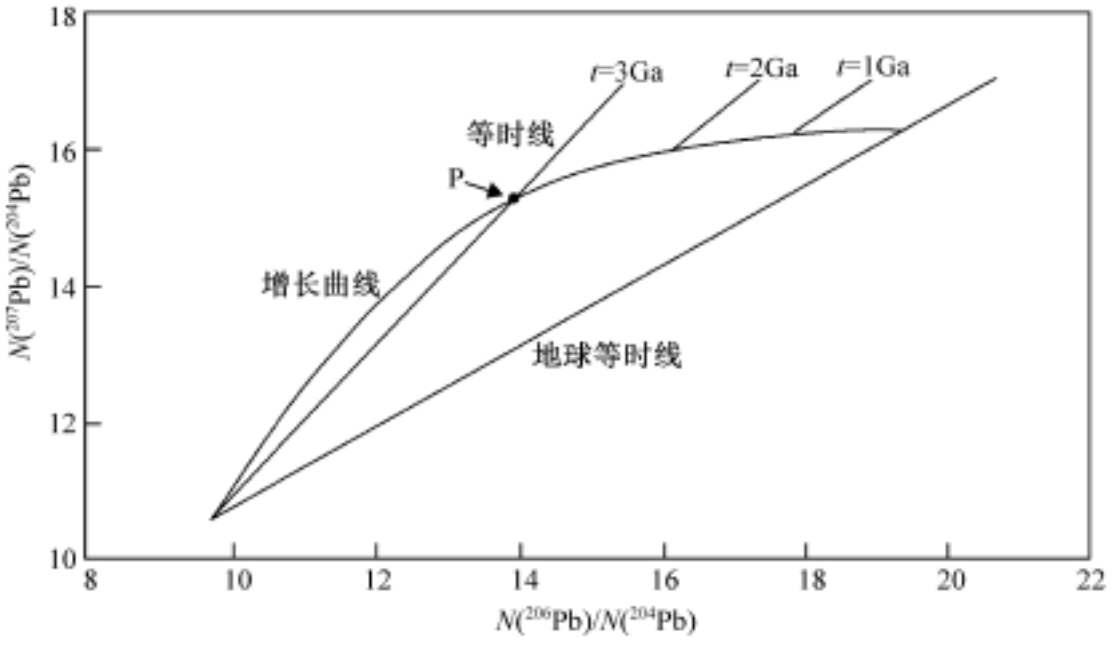


图4-15　表示从3 Ga前全球库提取的方铅矿现今成分(P)的Pb-Pb等时线图

（据Russell和Farquhar，1960）

应用Holmes-Houtermans模式，方铅矿、钾长石源岩假定是具“单阶段”Pb同位素历史的封闭系统。对于此方铅矿源岩可构筑出其增长曲线，从原始Pb成分到所分析的方铅矿成分，对于不同的t值进行校正（由于此曲线为超越曲线，t不能直接地从方程左边的

成分解出)。增长曲线的形状由衰变常数、轨迹由封闭系统方铅矿源岩的$^{238}U/^{204}Pb$或“μ”值所决定。对于描述的单阶段模式，称为μ，通常在7与9之间。根据Holmes-Houtermans模式，并不是每一个方铅矿、钾长石源岩需由具相同μ值确定的相同增长线确定，方铅矿体被认为是在附近从当地大陆基底浓集了该金属。然而，这个前提是有关的基底从地球形成以来就一直存在，但现在认为是极不可能的。

Holmes-Houtermans模式遇到的主要问题是当更多的方铅矿被分析后发现它们越来越宽地离散分布于Pb-Pb等时线图上（图4-16)。一些测出的年龄明显是错的，因为它们属于将来。其他位于主要趋势之外的常常给出地质上证明是不可能的年龄，它们被称为“异常铅”。这种情形的关键问题是在缺少其年龄的其他证据时，缺少可预测方铅矿是否异常的先验准则。

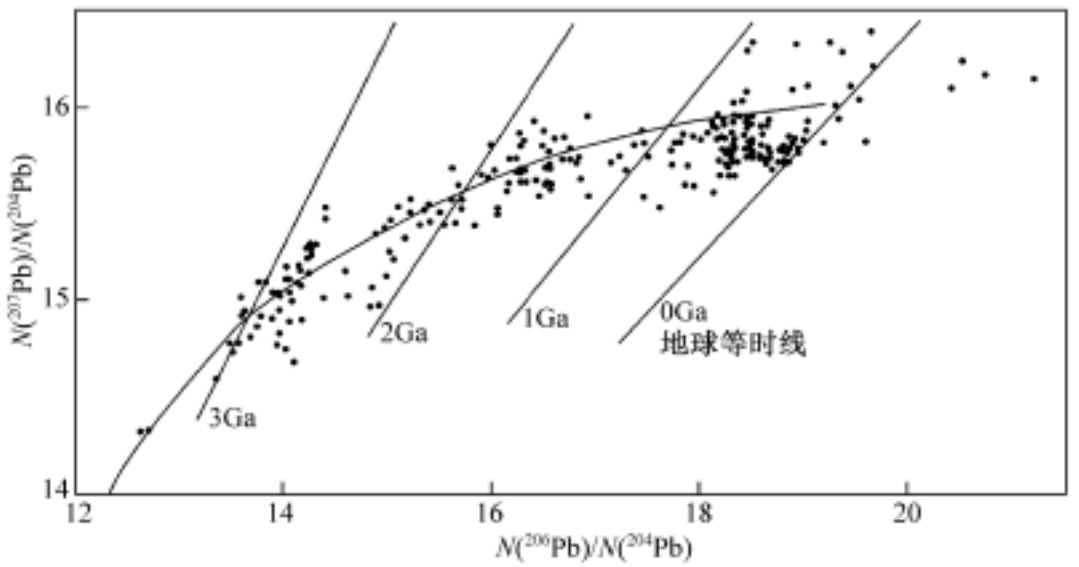


图4-16　所分析的来自不同环境的方铅矿Pb-Pb等时线图

（据Stanton和Russell，1959）

二、整合铅

由于地球演化的复杂性，即使在20世纪50年代就认识到：对于一给定方铅矿矿床的围岩自地球形成以来不可能一直保持封闭系统。Alpher和Herman（1951）试图通过将方铅矿源岩中的Pb同位素演化归结于单一的世界范围的均一源来克服此问题，这种源被Russell（1956）当作地幔。作为观察到的方铅矿Pb同位素变化的解释，该模式明显是非常不适当的，但它是Stanton和Russell（1959）提出的更切实际的地质模式的基础。

Stanton和Russell发现一定类的Pb确实位于单一封闭系统增长曲线上。绿岩带与岛弧中与沉积岩和火山岩相组合的硫化物，结构上与寄主岩石是整合的（与穿切脉形成对比)。Stanton和Russell将这些矿床当作沉积盆地中与火山中心相组合的同成因矿床，并因此作为直接来自上地幔无地壳污染的代表性方铅矿。

Stanton和Russell选择了满足这些条件的9个不同时代的矿床，并拟合了一条μ值为9的单阶段（上地幔）增长线（图4-17)。因为它们整合产出，这些铅被称为“整合铅”，所有其他不能拟合此曲线的方铅矿推断为“异常铅”。异常铅被分成几组，如以密苏里Joplin矿床为代表的“J-型”铅，其年龄给出的是未来值；一些其他类型如“B”型铅给出过去的年龄。不幸的是，由于地壳过程中Pb的活动性，很难开发出一套先验准则来拟合整合Pb演化模式的方铅矿。因此，作为一种测年工具，方铅矿很大程度上是不可靠的。

然而，它可能提供下面要讨论的地球演化的有力限制。

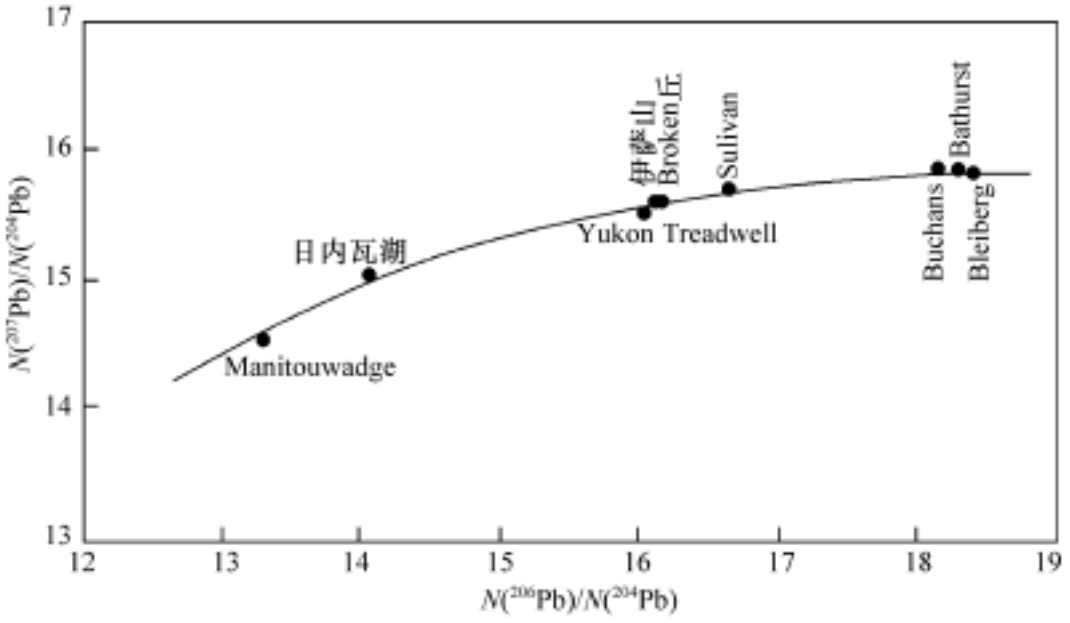


图 4-17　构成整合 Pb 模式基础的方铅矿矿石的 Pb-Pb 等时线图

（据 Stanton 和 Russell，1959）

三、开放系统 Pb 演化

早在 1956 年，Russell 就考虑到地幔并不一直对 U 和 Pb 保持封闭系统的可能性，因此，因为某种类型的分异机理，它在不同的时间可能具变化的 μ值。然而，用地幔封闭系统解释无污染方铅矿成分的整合铅模式的成功，缓解了这种复杂性。

20 世纪 70 年代早期，对铀衰变常数的新测定（Jaffey 等，1971）及从迪亚布洛原始 Pb 的更佳估计有必要重新审查整合铅模式。例如，使用新值，根据 Pb-Pb 陨石定年，地球的年龄修改为 4.57 Ga（Tatsumoto 等，1973），对于显生宙岩石单阶段模式铅年龄所给结果在误差上高达 1 Ga。或者，得到合理拟合整合方铅矿计算出的曲线给出 4.43 Ga 的较低的地球视年龄（Doe 和 Stacey，1974）。

为了解决这些问题，Oversby（1974）提出了随时间 μ值日益增加的方铅矿演化（地幔）源模式（近似为一系列 μ的小增量）。该模式由 Cumming 和 Richards（1975）加以解释，他们用 μ值线性增加模拟了方铅矿源。也许令人惊奇的是 Cumming 和 Richards 把该方铅矿源当作区域地壳的平均。然而，这可能不像它听起来那么离奇，因为后来的工作表明地幔和地壳 Pb 演化事实上是相耦合的，并且上地幔铅由地壳得到大量缓冲。Cumming 和 Richards 的模式对所选的方铅矿数据得到了好的拟合，但仍然暗示着 4.50 Ga 的年轻地球视年龄。

Stacey 和 Kramers（1975）使用迪亚布洛 Pb 和平均的现代 Pb（锰结核、海洋沉积物及岛弧岩石的混合物）来定义复合增长线的端员。这是由两个具有不同 μ值（μ_1 和 μ_2）的封闭系统产生的，时间上由世界范围的分异事情将其分离。该封闭系统由上地幔与上地壳的相结合构成（下地壳、下地幔和地核孤立）。对所选的整合方铅矿（包含沉积物定年），该模式给出的最佳拟合是当 $\mu_1 = 7.2$、$\mu_2 = 9.7$ 时，该事件的年龄为 3.7 Ga（图 4-18）。此时间被解释为地壳形成的高峰，并对由西格陵兰 Amitsoq 片麻岩测定出的 3.7 Ga 年龄特别有说服力。然而，Stacey 和 Kramers 承认他们的模式仅仅是真实地球中铅同位素演化的一种近似。例如，该模式中离散的 3.7 Ga 可能实际上代表在古太古代期间地球演

化的缓慢变化。

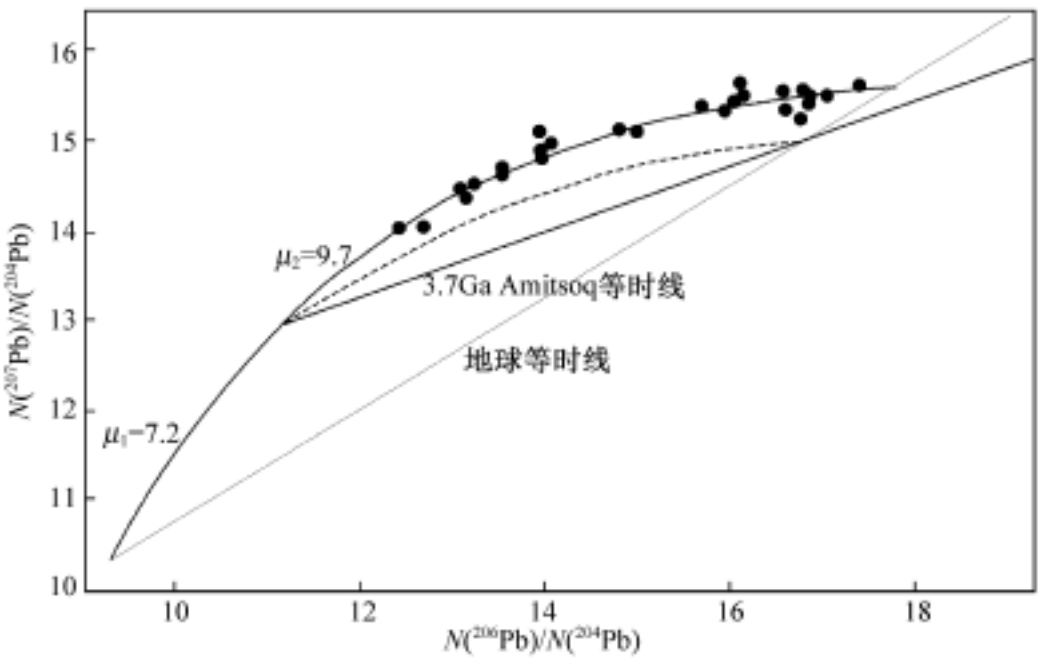


图 4-18　方铅矿源两阶段铅同位素演化模式的 Pb 同位素图

(据 Stacey 和 Kramers，1975)

铀 Pb 的两个同位素系统在从具有复合地壳历史的异常 Pb 中分离出整合铅构成一种有力的制约。然而，在两同位素系统中固有的曲线排列使得评估整合铅数据对地球铅同位素演化模式拟合的优度及概念理解上，该系统变得困难。Manhes 等（1979）开发了克服第一类问题的一种线性表示法，但他们的方程非常复杂，降低了其实用性。为了简化这种数据表示法，Albarede 和 Juteau（1984）像对 Nd 同位素处理那样，在分开的 Pb 同位素比值对时间图上分析了每一个 U-Pb 系统。然而，因为 U 和 Th 相对于地球年龄半衰期有限(不像 Nd)，为了得到演化直线，时间维必须以指数形式表示。

Albarede 和 Juteau 利用了来自 Stacey 和 Kramers（1975）及 Cumming 和 Richards (1975) 相结合的方铅矿数据及来自伊苏阿最老的地球方铅矿数据（Appel 等，1978)。后者相当大地加强了此数据库。因为它提高了对早期地球铅演化的限制。对这些数据拟合一条线性增长线（相当于源区恒定的 μ值)，引起该线与迪亚布洛 Pb 同位素组成在视年龄 4.4 Ga 处相交（很好地吻合于 Doe 和 Stacey，1974 和 Manhes 等，1979 的结果)。这对于 ^{206}Pb 表现得最清楚（图 4-19)，但对于 ^{207}Pb 就没这么强烈。然而，这样晚至 4.4 Ga 的地球增生与 4.55 Ga 分异的陨石是不一致的。因此，另外一种假设是早期源具有较低的 μ 值。因此，Stacey 和 Kramers 的模式得到了支持，但是由于数据中的噪声，Cumming 和 Richards 的模式也不能排除。真实情况可能介于这两者之间，包括在太古宙 μ值的迅速变化，但随后相当稳定。

上面的现象表明，方铅矿源在过去 3.8 Ga 内沿着比地球等时线高的 μ曲线增长。Armstrong (1968) 和 Russell (1972) 认为，此现象可由地壳与地幔之间 Pb 的再循环（双向搬运) 加以解释。此概念由 Doe 和 Zartman（1979）进一步发展并提出了地球的 Pb 同位素演化的计算机模拟。

Doe 和 Zartman 定义了三个源：上地壳、下地壳和上地幔（深度 < 500 km)。根据大陆增生开始于 4 Ga 前和经常的造山作用混合地幔与地壳源从而产生分异的地壳块体的证

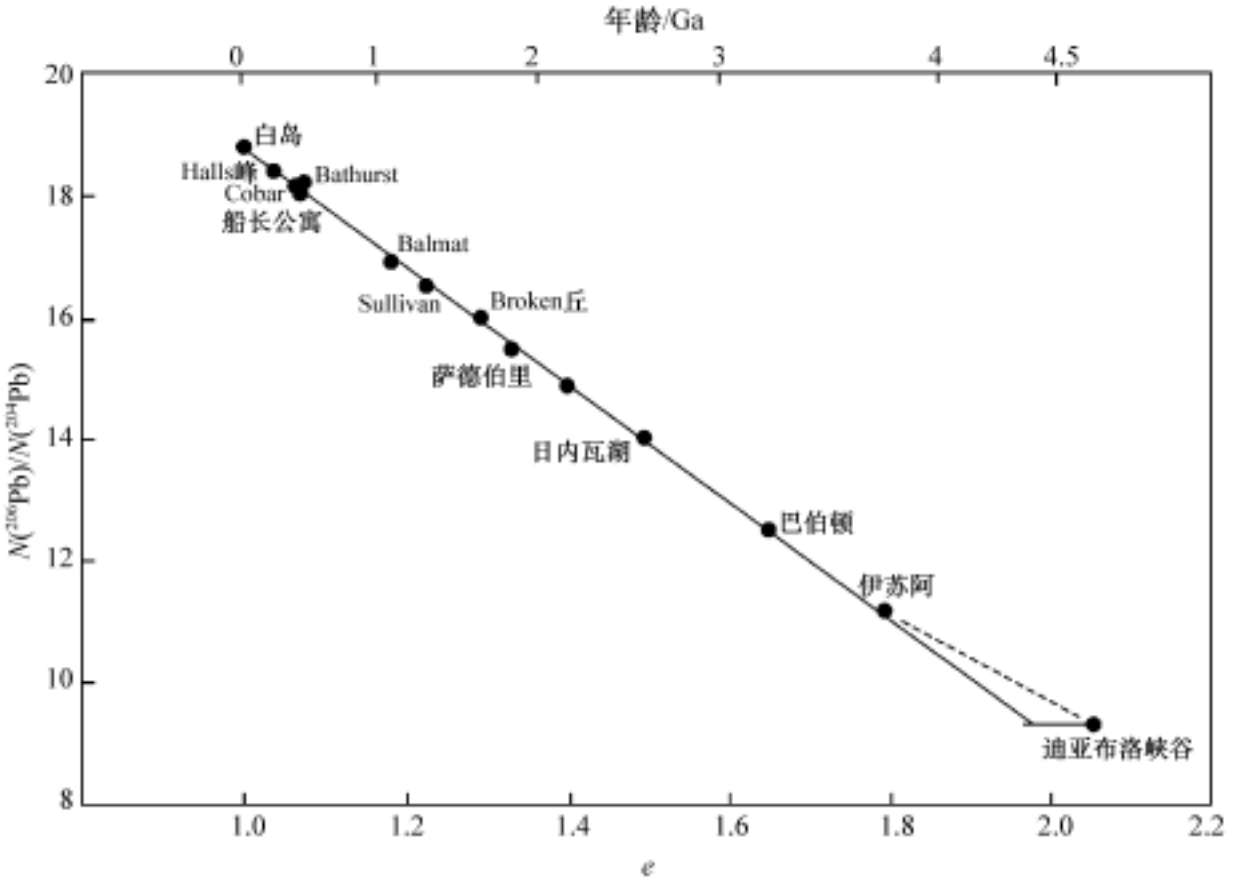


图 4-19　$^{206}Pb/^{204}Pb$ 随时间演化的指数图

(据 Albarede 和 Juteau，1984)

证明了方铅矿源的线性同位素演化趋势的拟合

据，他们以 400 Ma 时间间隔及地幔随时间的变化贡献比例的减少来模拟造山作用。地壳贡献代表侵蚀和大陆基底。造山作用同时从三个源提取 U、Th、Pb 并将它们混合，重新分配后再返回到这些源中（图 4-20）。U 分馏进入上地壳代表着麻粒岩相变质作用。

由“铅构造模式”产生的造山作用成分经验上为拟合方铅矿铅得以限制，其他结果产生的增长曲线如图 4-21 所示。计算的上地幔 μ值类似于全地壳，但是放射成因上地壳 Pb 进入地幔的再循环使得地幔 μ值随时间明显增加。此过程由非放射成因的下地壳源的发展得到平衡，因为在下地壳的麻粒岩相变质作用过程中相对于 U，优先保留 Pb。

当 Doe 和 Zartman（1979）的铅构造模式在考虑地幔中 Pb 同位素演化取得根本性的进展时，它代表了一个过分简化的方铅矿 Pb。毫无疑问，它对在地壳中具不同演化历史的矿床提供了一般化的源。随后的注意力从假定的方铅矿源的概念转移到地幔和地壳 Pb 同位素的演化的特定模式。为了改进这些模式（如 Zartman 等，1981；Zartman 等，1988），注意力的主要焦点转向海洋火山岩的 Pb 分析。然而，这里值得注意的是，Doe 和 Zartman 对上地壳 Pb 成分的估计近来由来自各主要河流的总悬浮沉积物的同位素分析得到证实（Asmerom 等，1993）。

第四节　Pb-Pb 定年与地壳演化

因为 Pb-Pb 全岩法仅取决于同位素成分，它能相当抗变质重启动，并能得到一些混合源的年龄信息。对西格陵兰片麻岩由 Pb-Pb 定年研究提供了这些应用的典型实例（Taylor 等，1980；Moorbath 等，1981）。

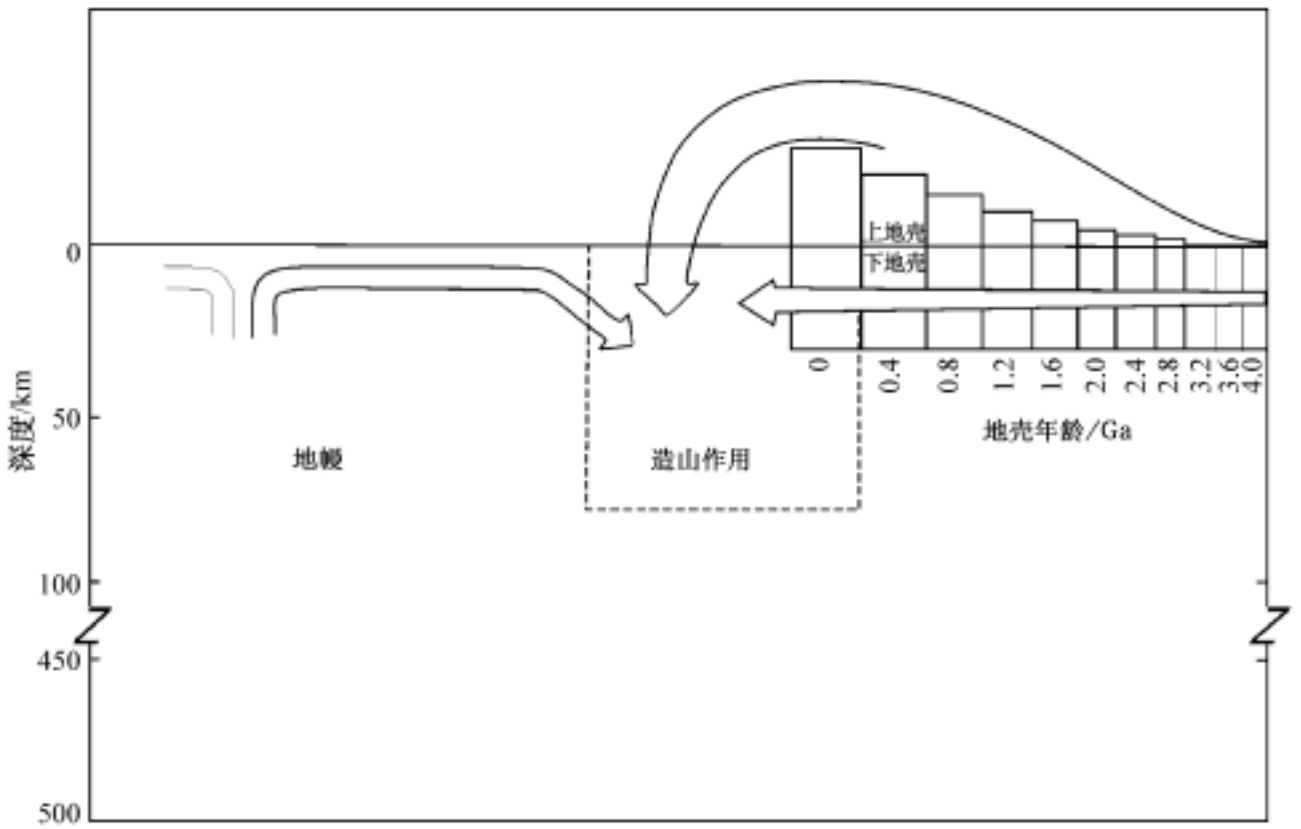


图 4-20　铅构造模式示意图

(据 Doe 和 Zartman，1979)

表示地壳与地幔库混合进入到造山带库(方铅矿源)中

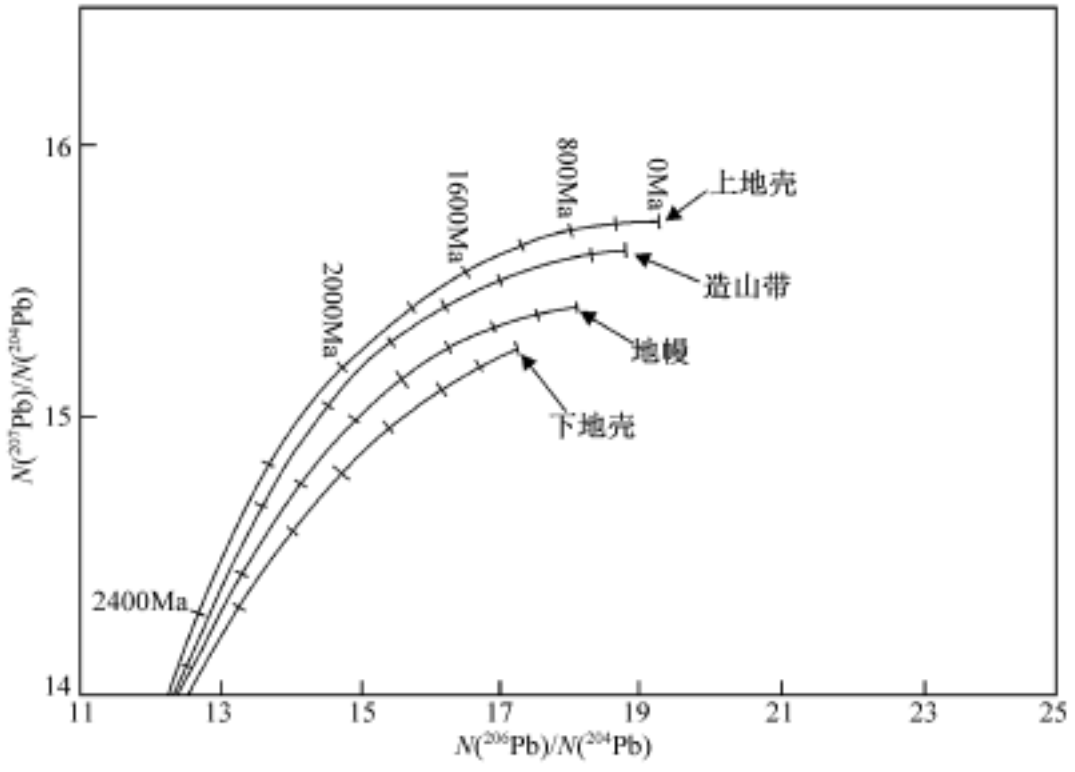


图 4-21　由铅构造模式计算出的四个库同位素演化的 Pb-Pb 等时线图

(据 Doe 和 Zartman，1979)

西格陵兰 Fiskanaesset、Nordland 和 Sukkertopen 的 Nuk 片麻岩(图 4-22 中的实心圆)位于斜率年龄为 2900 Ma 的参考线上。如果计算单阶段地幔增长曲线来拟合这条等时线得到的 μ 值为 7.5，它是典型的年轻太古宙片麻岩地体幔源值(Moorbath 等，1981)。此单阶段模式地幔成分并不预期代表着真实地球，因为上面的说明已表明是过分简化的，然

而，该值提供了不同地壳形成事件间对比的方便标准。

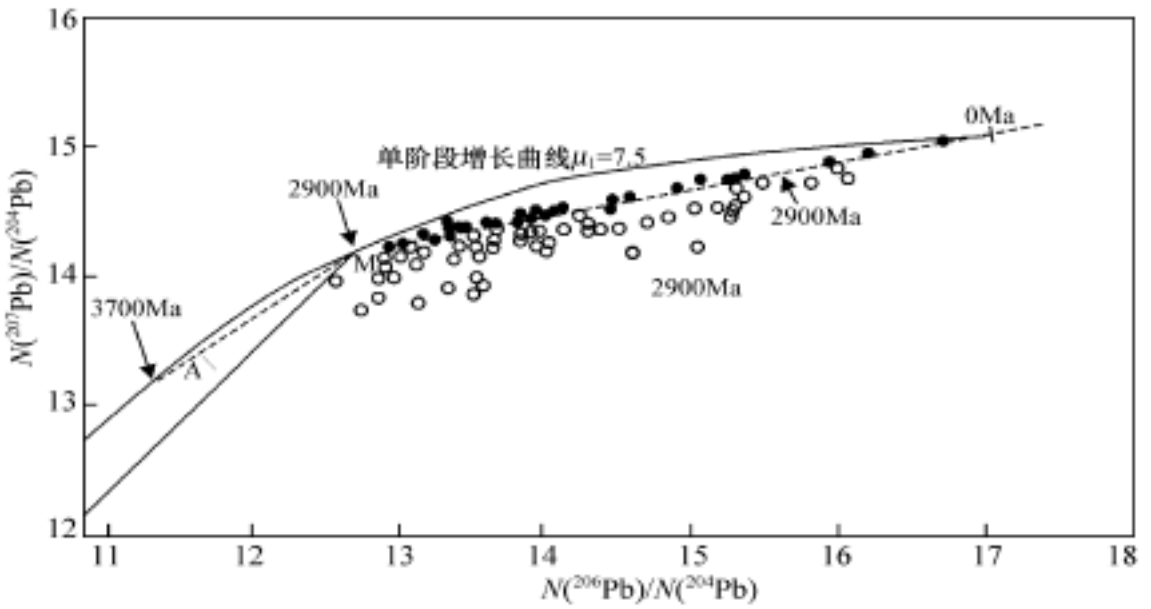


图 4-22　西格陵兰基底片麻岩底的 Pb-Pb 等时线图

（据 Taylor 等，1980）

实心圆为 Fiskanaesset、Nordland、Sukkertopen 的 Nuk 片麻岩；空心圆为靠近 Godthaab 被污染的 Nuk 片麻岩；M 为 2900 Ma 时的地幔；A 为 2900 Ma 时 Amitsoq 片麻岩的范围

Nuk 片麻岩大约是一个两阶段 Pb 同位素演化模式，第一阶段是在地幔中，第二阶段是每个分析的全岩系统。然而，事实上在中间可能有另外两个短阶段。其中之一可能代表着在随后重熔形成英云闪长质岩浆之前从地幔提取了玄武岩。第二个阶段可能出现于地壳中英云闪长岩侵位与其高级变质作用之间。该两个短阶段一起被 Moorbath 和 Taylor (1981) 称为地壳增生 - 分异超级事件。

来自靠近 Godthaab 的 Nuk 片麻岩（图 4-22 中的空心圆）分散地分布于 2900 Ma 等时线下。然而，Taylor 等（1980）认为如果这些年龄校正到 2900 Ma 前，它们应位于 2900 Ma年龄的地幔与当地地壳（由平均 3700 Ma 老的 Amitsoq 片麻岩（A））间的混合线上。由于它们低的铀含量，Amitsoq 片麻岩在 3700 与 2900 Ma 前 Pb 同位素比值几乎没有变化。假定这些端员，从“M”到“A”向下达混合线的距离指示进入到岩浆中的地壳 Pb 的分数。由新太古代 Nuk 岩浆遭到的地壳 Pb 污染的不同程度与已知的古太古代地壳的范围是一致的。因此，当 Godthaab 位于 Amitsoq 片麻岩基底上时，Fiskanaesset、Nordland 或 Sukkertopen 还没有暴露。

Qorqut 花岗岩靠近 Godthaab 处也暴露于 Amitsoq 片麻岩地体内（Moorbath 等，1981）。全岩样品形成一条斜率年龄为 2580 Ma 的线性排列（图 4-23）。如果对这些数据试图拟合单阶段地幔增长线，将获得不可能的 6.23 低 μ 值，表明 Qorqut 花岗岩不能是幔源熔体。事实上，Qorqut 花岗岩的初始 Pb 同位素比值与 2580 Ma 时所分析的 Amitsoq 地壳的平均成分紧密吻合，表示了 Qorqut 可能是 Amitsoq 片麻岩部分熔融的产物。因此它大致有三阶段 Pb 同位素演化——阶段 1：地幔；阶段 2：Amitsoq 地壳；阶段 3：Qorqut 花岗岩。Qorqut 花岗岩 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值（0.7083 ±4）支持该模式。

一般认为，在地壳增生和片麻杂岩的变质分异事件之间相当短的期间（小于200 Ma），不一定影响使用 Pb-Pb 系统对分异事件的定年。然而，如果两事件的间隔很大，可能会获

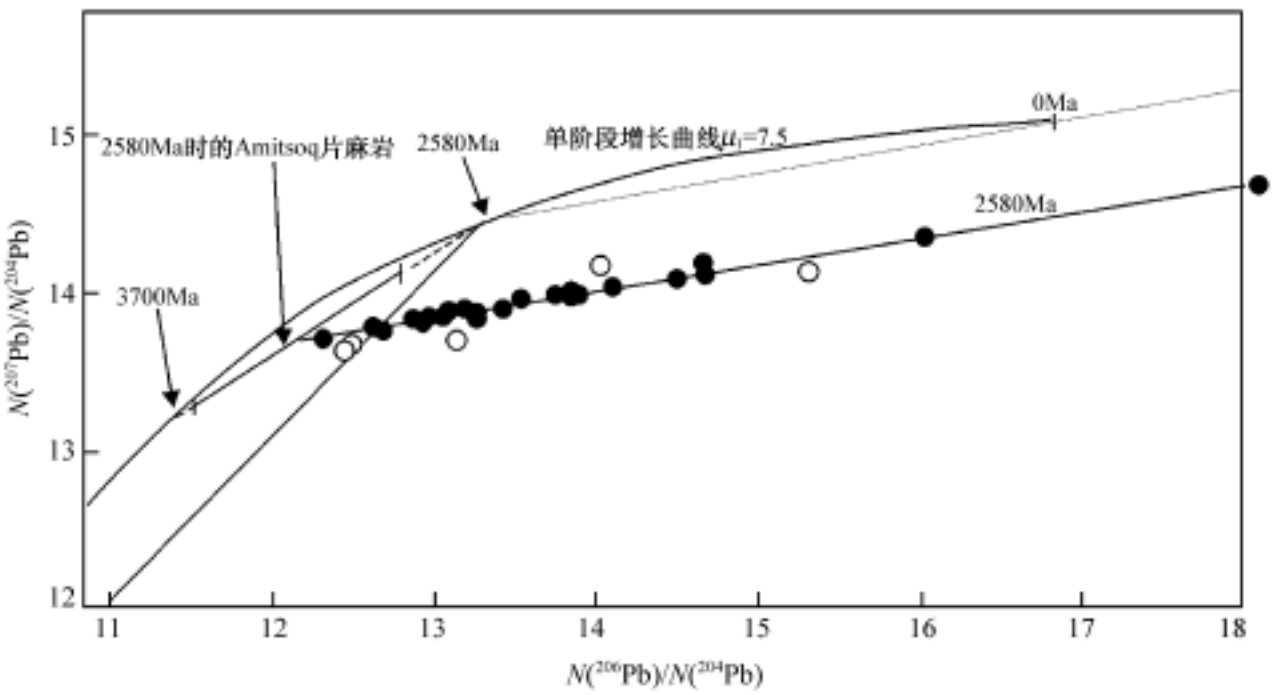


图 4-23　Qorqut 花岗岩样品的 Pb-Pb 等时线图

(据 Moorbath 和 Taylor，1981)

说明了它们的初始比值与 2580 Ma 时的 Amitsoq 片麻岩平均组成相吻合；空心符号不参与回归

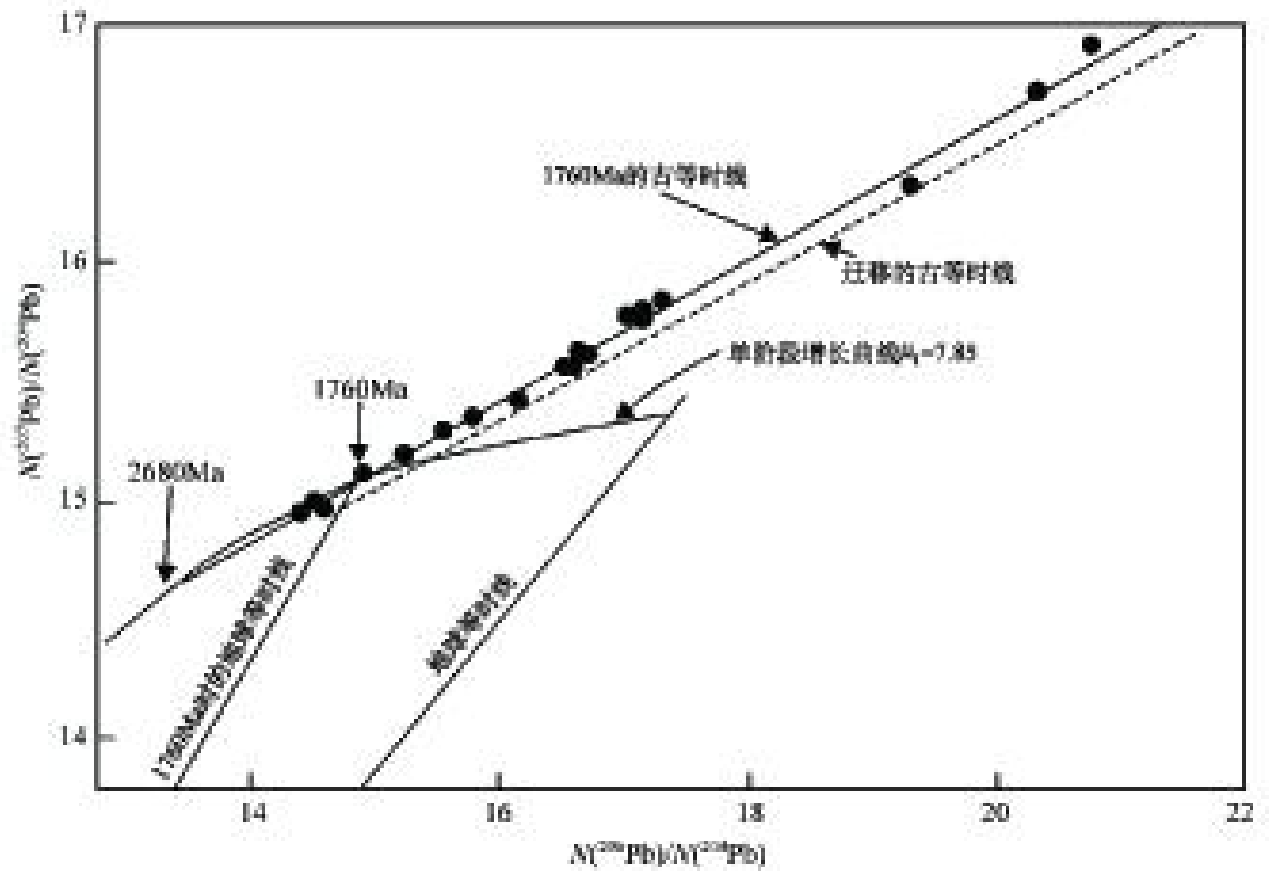


图 4-24　由挪威西北 Vikan 片麻岩确定位移古等时线的 Pb-Pb 等时线图解

(据 Moorbath 和 Taylor，1981)

这些岩石是在 1760 Ma 前经历了麻粒岩相 U 亏损事件的 2680 Ma 老的原岩形成的

得假年龄。在挪威西北 Lofoten Vesetalen 的 Vikan 片麻杂岩提供了一个很好的实例。如果我们假定这些岩石在它们从同位素均一(地幔?)源产生后保持封闭系统行为，得到的斜率年龄为(3410 ±70) Ma (Taylor，1975)。**然而，Nd 模式得到大约** 2.4 ～2.7 Ga **的年龄** (Jacobsen 等，1978)。

随后在该片麻岩中现今 U/Pb 比值的检查（Griffin 等，1978），揭示它们均一性太低以致不能支持所观察到的 Pb 同位素组成的范围。现在认为这些 Pb 同位素比值产生于经历了大约 1760 Ma 高级变质作用的 2680 Ma 老火成原岩中。原岩中的 Pb 同位素成分在图 4-24 中被表示为变质作用时的一根古等时线。在 1760 Ma 时如果这些岩石亏损 U 到近均一的水平，那么随后的 U 衰变将产生“位移古等时线”（Griffin 等，1978；Moorbath 等，1981），它几乎平行于原来的古等时线。

该位移古等时线的斜率大约是从时间 T（原岩年龄）到 t（变质年龄）的 Pb 演化。这可由类似于式（4 - 16）方铅矿演化的方程加以描述：

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t} = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t})}{(e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t})} \qquad (4-17)$$

相比之下，单一的 Pb/Pb 等时线方程（4 - 12）描述的是从 t 到现在的，因为其依据相对于 1760 Ma 前现今较低的$^{235}U/^{238}U$流行值得到要大很多的年龄。

位移古等时线可通过检查 Pb 与 Sr 或 Nd 定年的一致性和观察到的 Pb 同位素组成适当地被样品中的 U/Pb 比值支持来查明。由 Whitehouse（1990）在苏格兰西北处 Hebrides 的高角闪岩相片麻岩中发现了另一个例子。通过替代 2660 Ma（Badcallian）Pb 均一化事件作为方程（4 - 17）中的 T，并假定在第二事件后具均一的 U/Pb 比值，他能估计出第二事件的时间（t）。计算出的（1880 ±270）Ma 年龄与 Laxfordian 变质事件的时间跨度是一致的。

第五章　K-Ar 与 Ar-Ar 定年

钾是地壳中最丰富的 8 个元素之一，并且是许多造岩矿物的主要组分。然而，放射性同位素^{40}K 仅占总钾的 0.012%。89.5% 的^{40}K 衰变成为^{40}Ca，但在多数岩石中被普通（非放射成因）^{40}Ca 所掩盖，普通^{40}Ca 在总钙中占 97%。因为放射成因^{40}Ca 丰度变化在多数岩石中非常有限，因此该方法作为测年工具其应用受到限制。仅 11% 的^{40}K 衰变产生^{40}Ar。氩是稀有气体，其中放射成因组分为主。它占大气氩的 99.6%，相当于干空气体积的 0.93%。

通过三种不同途径衰变成^{40}Ar，其中两个包含由核对轨道电子的捕获。正电子发射仅占衰变到^{40}Ar 的 0.01%。电子捕获(EC) 衰变(因此可认为代表^{40}K 到^{40}Ar 衰变的全部途径) 常数目前的推荐值为 $0.581\times 10^{-10}a^{-1}$，相当于半衰期为 11.93 Ga(国际地球科学联合会地质年代学分委员会; Steiger 和 Jager, 1977)，它是由 6 个最佳计数测定值加权平均得到。

由放出 β粒子衰变成^{40}Ca，其 β衰变常数现在采用 $4.962\times 10^{-10}a^{-1}$，相当于半衰期为 1.397 Ga。^{40}K 两分支衰变的总衰变常数为 $5.543\times 10^{-10}a^{-1}$，相当于半衰期为 1.25 Ga。

衰变成^{40}Ar 的^{40}K 原子分数由表达式 $(\lambda_{EC}/[\lambda_{EC}+\lambda_{\beta}])$ 给出。因此，代入一般衰变方程 (1-10)，含钾矿物或岩石中^{40}Ar 的增长可写成

$$^{40}Ar_{total} = {}^{40}Ar_{I} + \frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{total}} \cdot {}^{40}K(e^{\lambda_{total}t} - 1) \qquad (5-1)$$

然而，如果系统在形成时完全脱除了 Ar 气，初始 Ar 项便消失，方程便简化成

$$^{40}Ar^{*} = \frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{total}} \cdot {}^{40}K(e^{\lambda_{total}t} - 1) \qquad (5-2)$$

式中$^{40}Ar^{*}$ 表示仅为放射成因氩。

第一节　K-Ar 定年法

一、分析技术

已发现天然产出的钾同位素组成在地球各类岩石中是有效恒定的，只有极少几个例外(如 Garner 等，1976)。因此，一矿物或岩石的^{40}K 含量通常是直接通过由总钾的化学分析，然后乘以 1.2×10^{-4}获得放射性同位素的含量。各种方法可用来测定钾含量，包括 x 射线荧光、中子活化分析和同位素稀释法。常用的是火焰光度法，该方法特别适合于碱性金属。如果仔细使用此方法 K 的测定精度可达 1%。它的精确度可能比其他方法低（如同位素稀释法)，但是相当快速与廉价的设备。

地质样品中捕获的氩在氩提取线上被释放出来并加以纯化，被富集的同位素稀释剂稀释，而后送入质谱计进行同位素分析（图 5-1)。因为大气氩易于吸附，样品必须具尽可能小的表面积。因此，单矿物或全岩碎片不研磨成粉末。样品装载到提取线内后，必须在

真空下烘烤以从系统中抽去所有可能的大气氩。随后，在隔离真空泵后，将样品引入到射频感应炉内的钼坩埚中。坩埚被加热到大约 1400℃，因此，样品被熔融并释放出所有捕获的气体。这些气体主要由 H_2O 与 CO_2 组成，具非常少量的氩和其他稀有气体。除稀有气体外的所有气体可通过与钛升华炉中的钛蒸气反应或使用皂石“吸气剂”被去除。活性炭冷阱用于操作过程中暂时吸附稀有气体。

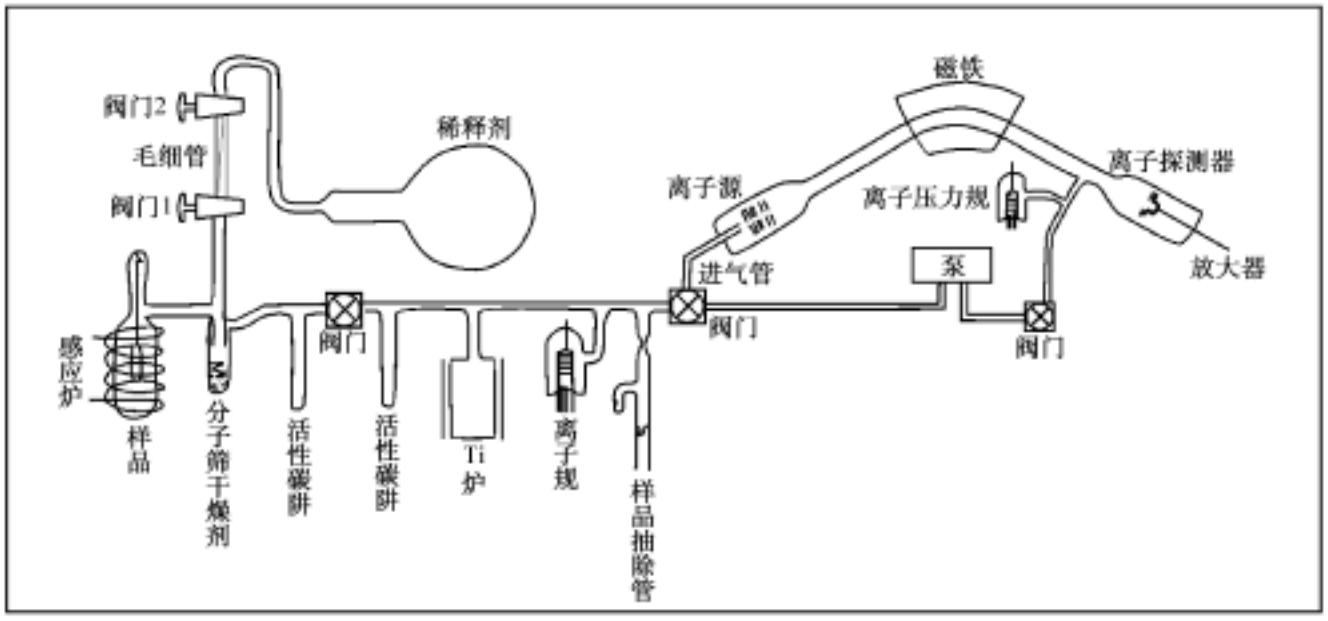


图 5-1　与静态气体质谱计相连的氩提取线示意图

（据 Dalrymple 和 Lanphere，1969）

高度富集 ^{38}Ar 的稀释剂通常储存在一大玻璃球中。该玻璃球连接到两阀门间具低死空间的固定体积、一定长度的毛细管（图 5-1）。当阀门 1 关闭时毛细管与玻璃球相接通。然后关闭阀门 2，两阀门间已知体积的稀释剂通过打开阀门 1 加入到样品中。因为玻璃球的压力随着每次气体的引出而降低，随后稀释剂分样含越来越少的 ^{38}Ar 分量。然而，分样通过与已知体积的大气氩混合作周期性校正从而完成同位素稀释分析。加入到每一样品中的 ^{38}Ar 稀释剂的量通过标明其在系列中的序号并在两个校正分析值间内插得到（Lanphere 和 Dalrymple，1966）。从典型几百毫克样品中释放的氩量是非常少的，一般小于 10^{-6} cc（cm^3） STP（标准温度和压力 =1 大气压下 25℃）。因此，同位素分析是静态完成的。换言之，在与泵隔离之后全部样品被一次送入质谱计。未知的两个样品间空气的 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值测定作为对仪器校正的校对，其通常值为 295.5 ±0.5。

通常使用两种不同类型的质谱计。现代稀有气体质谱计趋于类似于固体源质谱计，具几 kV 高加速电压，通过改变磁场选峰。这种类型的仪器问题是离子的高速度使它们植入到无论什么时候都受到离子束轰击的真空系统的金属部件中。在下列样品分析中这些离子从金属表面又扩散出来。因此，记忆效应必须仔细校正。通过用可能轰击金属部件的离子束抛光可将此效应降低。许多较老的仪器使用几百伏的加速电压与小的永久磁铁。加速电压被打开聚焦不同的核素进入收集器。这种类型的仪器几乎没有记忆效应，但在同位素比值测定中精度要差得多。因为离子源是气体，在两种类型仪器中没有与质量有关的分馏问题。

典型的氩同位素质谱如图 5-2 所示。任何 ^{36}Ar 信号的存在表明普通的或非放射成因氩的存在。事实上这几乎是不可避免的由于从系统中除去所有大气氩的巨大困难性。如果样

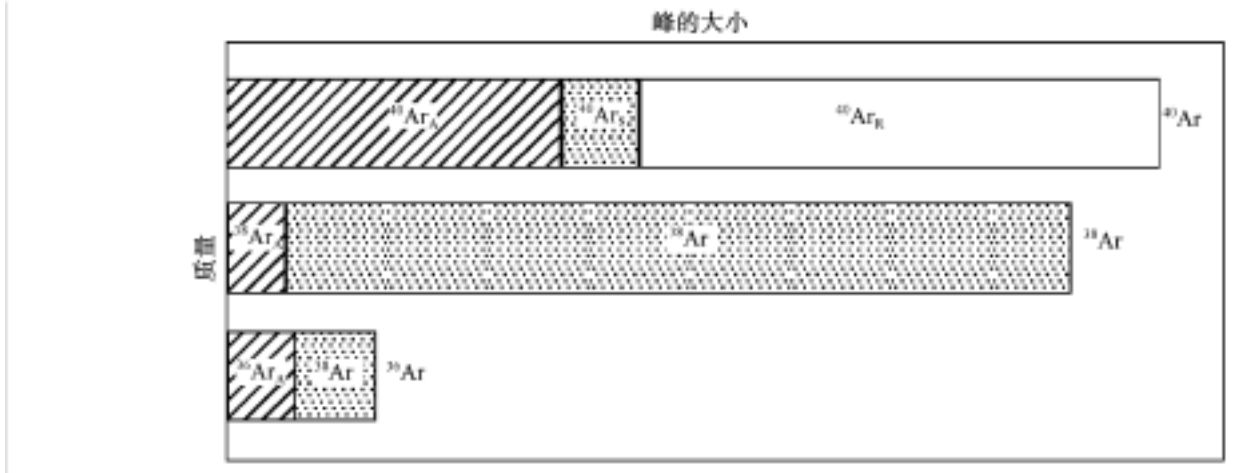


图 5-2　由放射成因 Ar(白色)、稀释剂(点)及大气污染(斜线)三部分混合的 Ar 质谱峰示意图

(据 Dalrymple 和 Lanphere，1969)

峰的大小没按比例表示

品在其形成时完全脱气，它就不含继承的非放射成因氩，那么，测定的^{36}Ar峰通过乘以 295.5 校正大气氩的^{40}Ar峰。

$$^{40}Ar^{*} = {}^{40}Ar_{total} - 295.5 \cdot {}^{36}Ar \qquad (5-3)$$

类似地从^{38}Ar的峰中减去 0.063%的大气氩。^{40}Ar和^{36}Ar的峰也必须校正稀释剂中这些同位素的小量分馏。然后通过与净^{38}Ar峰(由已知量的稀释剂形成)的大小比较就可得到出样品中放射成因的$^{40}Ar^{*}$的量(换言之，这是同位素稀释法测定)。有些样品中的^{40}Ar和^{40}K丰度，年龄通过重排方程(5-2)便可以计算出年龄:

$$t = \frac{1}{\lambda_{total}} \ln\left[\frac{^{40}Ar^{*}}{^{40}K} \cdot \frac{\lambda_{total}}{\lambda_{EC}} + 1\right] \qquad (5-4)$$

有必要假定样品不含初始氩(通常称为“过剩”氩)，因为这可能具有不同于大气氩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值，导致不能校正具中等$^{40}Ar/^{36}Ar$比值的混合物中的大气污染。另外，K-Ar 年龄取决于样品 K 和 Ar 在其全部历史中的封闭系统行为。

$^{36}Ar/^{40}Ar$比值必须以高精度分析，因为大气 Ar 校正将此测定的误差放大近 300 倍。一旦大气污染超过总氩的 70%，^{36}Ar的误差对年龄测定有严重的影响。对老的或富钾样品该校正并不是问题，而是对测定年轻物质的主要限制(Cox 等，1967)。

自 1967 年以来，测量精度已有大量提高，能测定非常年轻的岩石。然而，Mussett 和 Dalrymple(1968)证明火山岩含有“锁闭的”大气(非放射成因)氩，其中一些甚至不能通过真空中的烘烤除去。因此，即使低空白分析系统，在地球熔岩中小量残余的大气组分几乎是不可避免的。

二、继承氩和 K-Ar 等时线图

因为^{36}Ar被用作大气污染的监控体，在 K-Ar 测年中没有东西来校正在结晶时进入到矿物或岩石中的初始氩。因此，必须假定不存在。然而，Damon 和 Kulp(1958)通过发现在绿柱石、堇青石和电气石中初始或“过剩”氩的存在，证明这种假设不成立。因为这些矿物都具环状结构，最初假定环状堆砌产生通道，从流体中继承的过剩氩能存留其中。Damon 和 Kulp 认为，此问题也可能出现于角闪石中，在角闪石中碱性阳离子位置的部分空穴可为过剩氩提供存留空间。

然而，随后 Hart 和 Dodd(1962)发现辉石中也存在过剩氩。因为辉石的结构没有任

何适合氩存在的空穴，Hart 和 Dodd 认为，氩必定位于晶体位错或结构缺陷中。这意味着过量的氩是结晶环境的产物而不是寄主矿物。Hart 和 Dodd 所分析的辉石来自原始深成岩，而不是通常在 K-Ar 定年中使用的火山岩或浅成岩。因此他们提出过量氩在来自深成环境的样品中可能是一种常见的特征。

Dalrymple 和 Moore(1968)将过量氩的存在扩展到了水下熔岩。他们测定了来自夏威夷基拉伟厄火山东北脊上 500 ~5000 m 深处熔岩流中玻璃质枕状边缘和全岩核的年龄。各种地质证据已证明了该样品的历史年龄(第四纪),但发现 K-Ar 年龄高达 43 Ma。并且,一个火山岩枕从边缘到内部的一系列样品(来自 2590 m 深处)表现出视 K-Ar 年龄与距边缘的距离呈反相关关系(图 5-3)。这是由于继承于地幔源的初始或过量氩被岩浆捕获所致。因此,岩浆在高的静水压力下淬火,继承的氩在喷发时没有像大陆熔岩中一样完全脱气。

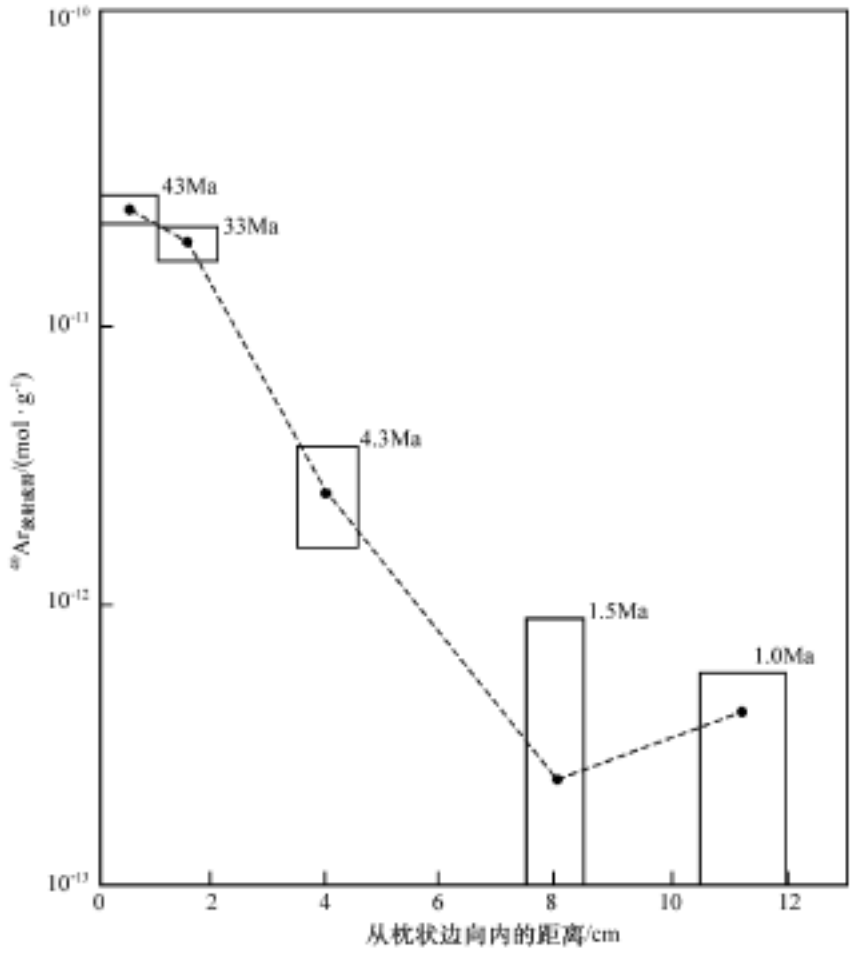


图 5-3　来自夏威夷的水下枕状熔岩中过剩放射成因^{40}Ar 的含量

(据 Dalrymple 和 Moore，1968)

然而，即使一些大陆喷发的熔岩随后也发现含有继承氩。McDougall 等（1969）遇到来到新西兰具历史年龄的大陆玄武岩具可测量出的放射成因的^{40}Ar。该熔岩由^{14}C 对其中的木质包体所作的年龄测定小于 1 ka，然而给出的 K-Ar 年龄高达 465 ka。这便导致 McDougall 等考虑究竟这种继承氩能否测出或校正。

他们提出原始^{40}Ar 信号（未校正大气污染）除以^{36}Ar，并对 K/Ar 比值作图形成一条类似 Rb-Sr 那样的等时线（图 5-4)。通过将方程（5 - 1）中的初始 Ar 项扩展为包括大气和过剩组分，并各项都除以^{36}Ar。这种方法取得成功:

$$\left(\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}\right)_{total} = \left(\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}\right)_{atm} + \left(\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}\right)_{X} + \frac{^{40}K}{^{36}Ar}\cdot\frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{EC}+\lambda_{\beta}}(e^{\lambda_{total}t} - 1) \qquad (5 - 5)$$

该方程的形式为

$$y = 295.5 + c + xm \qquad (5-6)$$

当分析来自一单一完全脱气系统，如熔岩流的一套样品，c 项等于 0。因此，当在等时线上作图，分析点应形成截距为 295.5 的直线，其斜率就是喷发年龄。事实上，这种排列仅仅是样品与大气氩的混合线。当单一分析校正大气氩，我们有效将 295.5 作为起始点并测定出年龄。

McDougall 等（1969）研究的情况，熔岩大约年龄为 0。因此，组成他们的“等时线”的分析（如图 5-4）代表岩浆中与大气氩不同比例混合所捕获的氩。McDougall 等推测这种捕获的氩可能来自部分已汲收的地壳捕虏体。

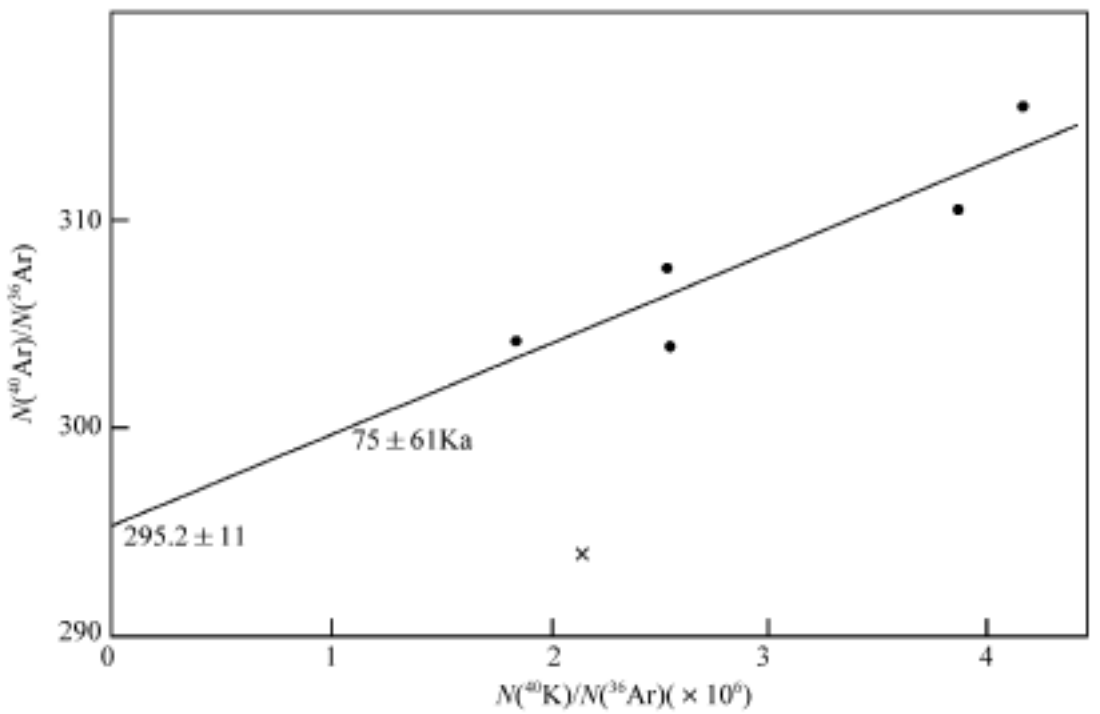


图 5-4　新西兰惠灵顿山具历史年龄熔岩的 K-Ar 等时线图

（据 Mc Dougall 等，1969）

最佳拟合年龄为 75 Ka

Lanphere 和 Dalrymple（1976）提出过剩氩与继承氩具明显差别。他们定义前者的氩通过过程而不是就地的 ^{40}K 衰变进入到岩石与矿物中，而后者的氩在成岩事件前由矿物颗粒内的 ^{40}K 衰变起源。后一定义事实上看起来是前者的一种特别情况，并且大多数作者将两个术语互用。

三、氩丢失

在主要放射性定年方法中，K-Ar 法因有气相子体产物是独有的特征。这就是说 K-Ar 系统对热和热液事件的反应不同于 Rb-Sr 这类的元素对。因为氩是不起反应的气体，它表现出有限分配进入到流体中。因此，K-Ar 系统可能比 Rb-Sr 更能抵抗热液变质作用。另一方面，当其从原始产生它的矿物中丢失时没有矿物相优先吸收氩。

在热事件中不同矿物氩丢失好的对比是科罗拉多前山（Front Ranges）中与 Eldora 岩株有关的接触变质作用（Hart，1964）。54 Ma 的石英二长岩岩株侵入到 1350 Ma 的角闪岩与片岩中。从侵入接触带当距离增加时，Hart 分析了黑云母、角闪石和钾长石（图 5-5），并发现尽管岩相上蚀变的程度有限，但 K-Ar 矿物年龄距该岩株在大距离内有启重

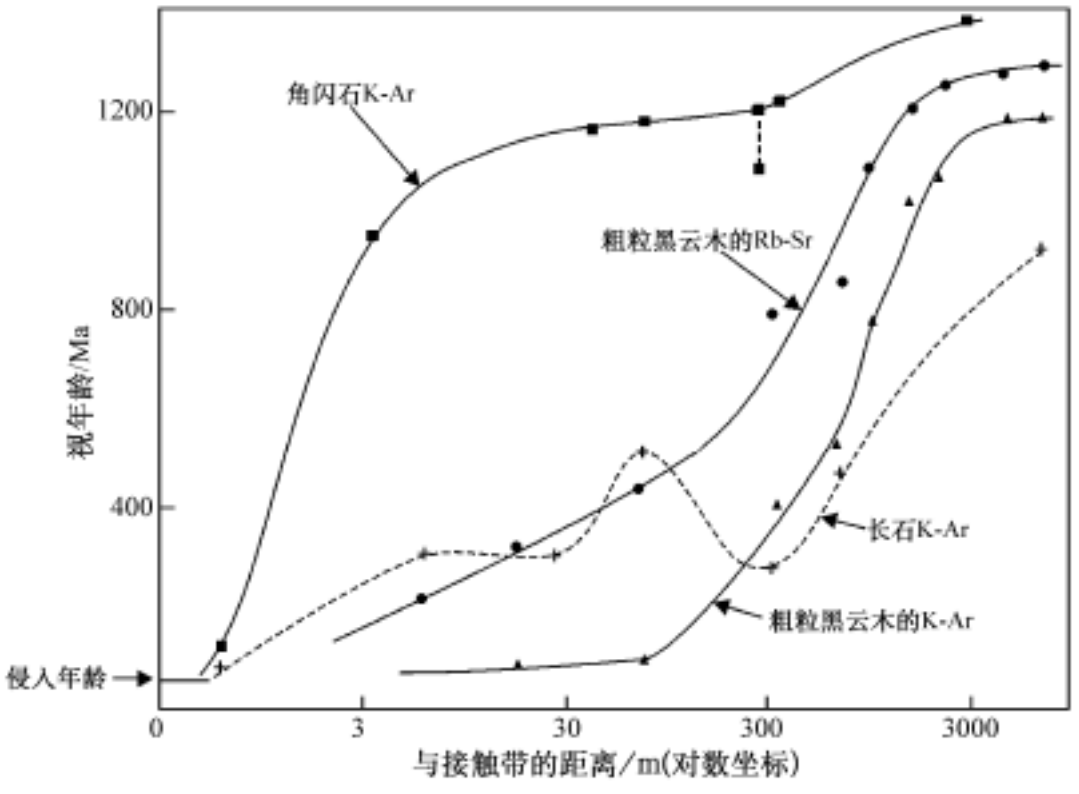


图 5-5　美国科罗拉多 Eldora 岩株从接触带向外矿物视年龄对距离图解

(据 Hart，1964)

动。角闪石显示出良好的 Ar 保存性，氩丢失限于最初的接触带大约 3 m 内。然而，粗粒的黑云母距接触带高达 300 m 仍严重重启动，而钾长石即使距接触带达 6 km 仍有大量的氩丢失。后者几乎不能说是在该岩株的热晕内，它可能反映了现在广泛接受的即使在环境温度下钾长石可通过扩散丢失氩的观点。黑云母的 Rb-Sr 系统仅比 K-Ar 稍更耐热扰动。

第二节　^{40}Ar-^{39}Ar 定年技术

一、原理

^{39}K 通过快中子照射在一 (n，p；捕获中子，放出质子) 反应中可被转变为 ^{39}Ar，从而 K-Ar 年龄可以作为氩同位素分析的一部分测定出 K:

$$^{39}_{19}K + n \rightarrow {}^{39}_{18}Ar + p$$

该方法由 Wanke 和 Konig (1959) 利用计数技术探测，由 ^{40}K 中子活化产生的 ^{39}Ar ($t_{1/2}$ = 269y) 和 ^{41}Ar ($t_{1/2}$ = 2 小时) 首先得到应用的。然而，该方法并不允许作大气氩校正，因为 ^{36}Ar 不能得到适当测定。

^{39}Ar 相当长的半衰期意味着在质谱分析中可将它当作稳定同位素，它首先被 Merrihue 和 Turner (1966) 应用于 ^{40}Ar-^{39}Ar 定年。

在照射过程中由 ^{39}K 产生的 ^{39}Ar 表示为

$$^{39}Ar = {}^{39}K\Delta t\int_{\min e}^{\max e}\Phi_e\sigma_e de \qquad (5-7)$$

式中：Δt 是照射时间；Φ_e 是能量为 e 的中子通量密度；σ_e 是 ^{39}K 对能量为 e 的中子捕获截面。产生的 ^{39}Ar 必须在全部中子能量范围内积分，实际上此计算非常困难。因此，一般程序是利用一已知年龄的样品作为通量监测体。

采用 K-Ar 衰变方程（5 - 2）并且方程两边除以（5 - 7），得到

$$\frac{^{40}Ar^{*}}{^{39}Ar} = \{\frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{total}} \cdot \frac{^{40}K}{^{39}K \Delta \int \Phi_e \sigma_e de}\}(e^{\lambda_{total} t} - 1) \qquad (5 - 8)$$

然而，大括号内的项对样品和标准是相同的。因此，习惯上将它作为一项，其倒数记为 J，可作为常数来对待（Mitchell，1968）。因此，对于标准:

$$J = \frac{e^{\lambda t} - 1}{^{40}Ar^{*} / ^{39}Ar} \qquad (5 - 9)$$

这里 t 是已知的。对于未知年龄的样品重排方程（5 - 9）得到

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left[J\left(\frac{^{40}Ar^{*}}{^{39}Ar} \right) + 1 \right] \qquad (5 - 10)$$

对每一未知样品为了获得精确的 J 值，需要作几个标样，代表在反应堆中心内相对于未知样品的已知空间位置（Mitchell，1968）。因此，对每个样品其 J 值就可内插出来。

在 ^{39}K 的照射过程中，由中子反应从钙和其他钾同位素产生干扰 Ar 同位素（图 5-6）。Brereton（1970）和 Dalrymple 与 Lanphere（1971）对这些影响和程度及它们的校正作了详细研究。然而，实际上许多研究者简单地忽略了这些干扰。

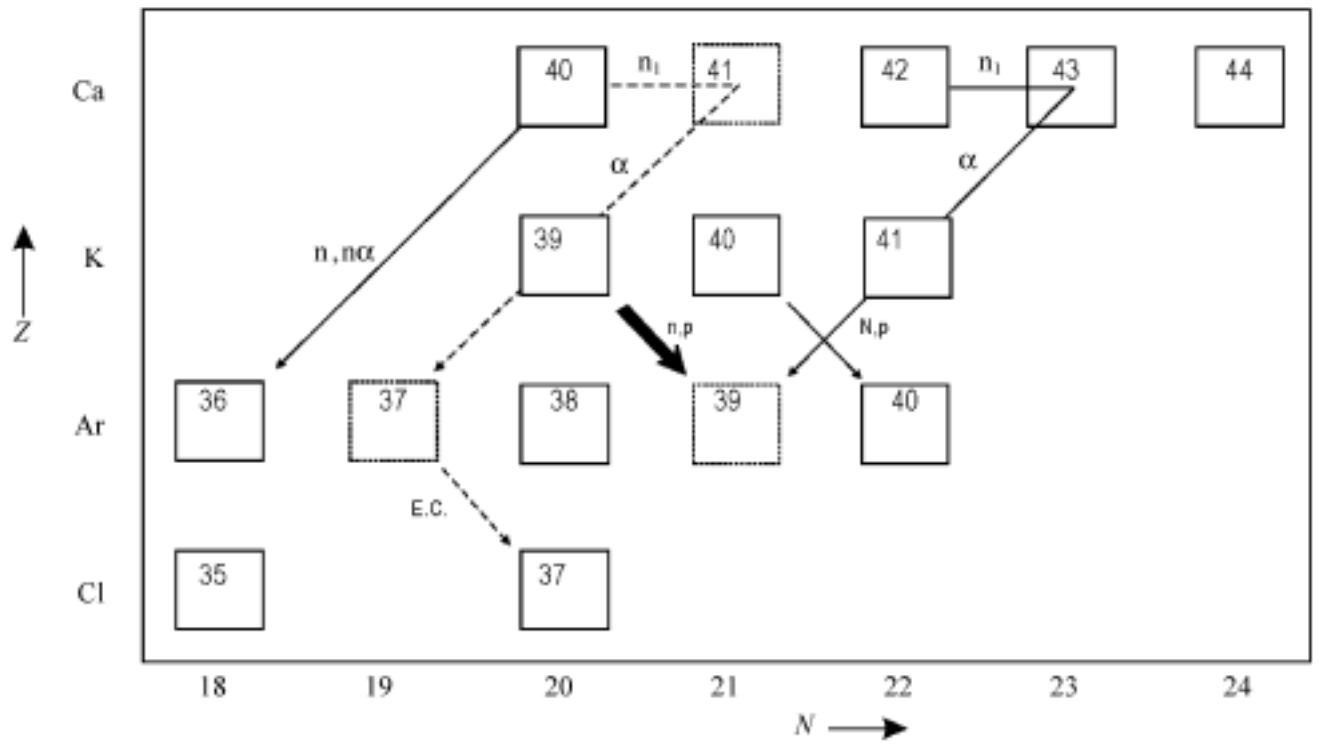


图 5-6　在 ^{40}Ar-^{39}Ar 活化过程中钾区的核素产生反应（粗箭头）与主要干扰反应（实线）
（据 Mitchell（1968）数据成图）
虚线反映到 ^{37}Ar 为干扰监测体

Mitchell（1968）提出对大于 1 Ma 的矿物不作干扰校正可得到能接受的结果，如果 K/Ca 比值大于 1。在这种情况下，简单的大气校正可认为是适当的:

$$\frac{^{40}Ar^{*}}{^{39}Ar} = \left(\frac{^{40}Ar}{^{39}Ar} \right)_{meas} - 295.5\left(\frac{^{36}Ar}{^{39}Ar} \right)_{meas} \qquad (5 - 11)$$

Turner（1971a）证明，Ar 干扰通过改变适当的照射参数可将 Ar 的干扰保持在最小。必须考虑的主要干扰（图 5-6）是

$$^{40}K\ (n,\ p) \rightarrow {}^{40}Ar$$
$$^{40}Ca\ (n,\ n\alpha) \rightarrow {}^{36}Ar$$
$$^{42}Ca\ (n,\ \alpha) \rightarrow {}^{39}Ar$$

其他的干扰也出现，但因为不重要可忽略掉。

要获得理想的结果，Turner 提出：

1）根据年龄（图 5-7a）为使^{39}Ar的产生最大化将中子剂量最优化，而不产生明显的由^{40}K来的人造^{40}Ar。

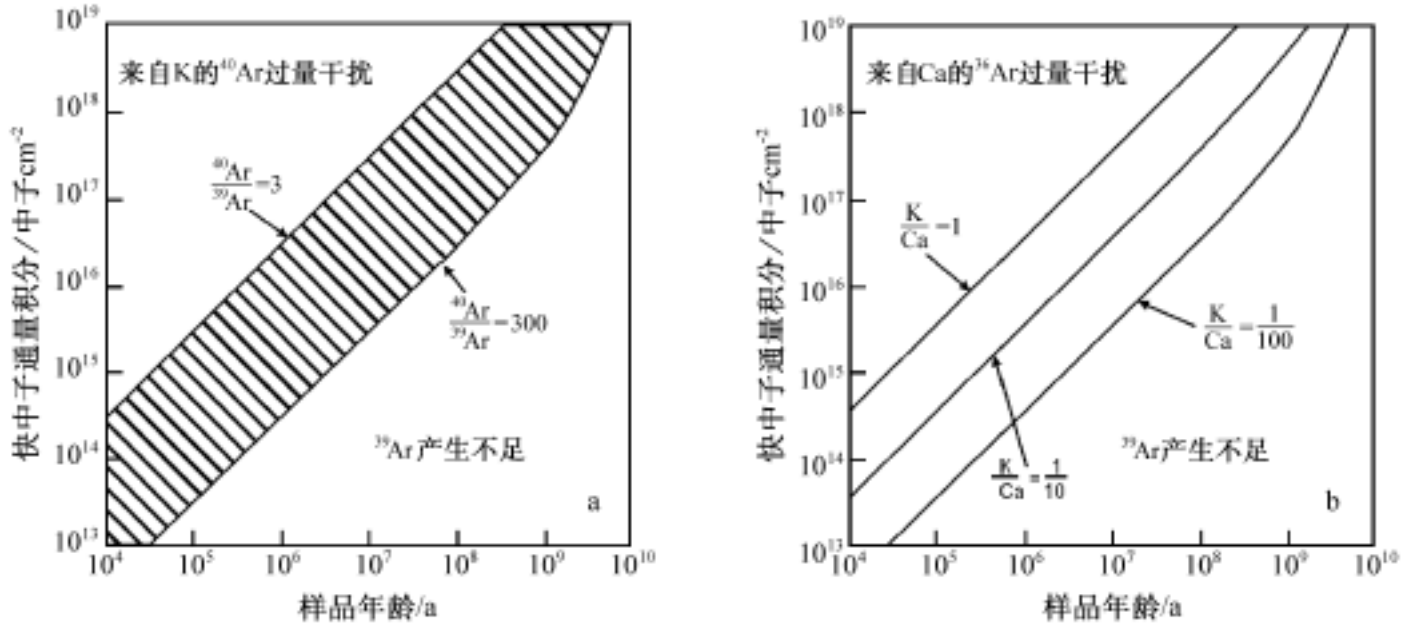


图 5-7　对 K 含量（a）和 K/Ca 比值（b）中子通量的最优化

（据 Turner，1971a）

a 斜线区与 b 粗线表示典型岩石中足够的^{39}Ar产生与最小^{40}Ar或^{36}Ar干扰间的可接受的折中区

2）为了获得必须达到质谱分析中所期望的计数统计的总^{40}Ar和^{39}Ar量，根据年龄和 K 含量对样品大小最优化。

3）样品中的 K/Ca 比值也要求最优的中子剂量以产生足够的^{39}Ar而没有明显的^{36}Ar干扰（图 5-7b）。然而，最优值部分与准则 1）所述相重叠。

理论上，遵循这些规则，非常年轻的岩石可以小于 1% 的干扰被活化。然而，这可能要求样品巨大。实际上，较好的另一选择可能是使用更多的照射但应用校正方法。完全校正公式（根据 Ar 同氩同位素比值）：

$$\frac{^{40}Ar^{*}}{^{39}Ar} = \left[\frac{^{40}Ar}{^{39}Ar} - 295.5 \cdot \frac{^{36}Ar}{^{39}Ar} + 295.5 \cdot \frac{^{37}Ar}{^{39}Ar} \cdot \left(\frac{^{36}Ar}{^{37}Ar}\right)_{Ca} - \left(\frac{^{40}Ar}{^{39}Ar}\right)_{K}\right] \Big/ \left[1 - \frac{^{37}Ar}{^{39}Ar} \cdot \left(\frac{^{39}Ar}{^{37}Ar}\right)_{Ca}\right] \quad (5-12)$$

这里$^{37}Ar/^{39}Ar$是未知的，必须校正从照射到分析时的^{37}Ar的衰变（$t_{1/2}$ = 35 天）的测定的监测体干扰比值；$(^{36}Ar/^{37}Ar)_{Ca}$、$(^{39}Ar/^{39}Ar)_{Ca}$与$(^{40}Ar/^{37}Ar)_{K}$是下标元素的 Ar 同位素产生比。这些产生比是通过在有关的反应堆中分别照射纯 Ca 和 K 盐测定出的，并且反映出该反应堆中子通量的特征。由不同作者对不同反应堆测定的这些产生比的典型范围分别是 2.1～2.7、6.3～30 及 0.006～0.031（Dalrymple 等，1971）。

二、阶段加热

因为样品钾的特征由 40→39 技术被就地转化为氩的特征，有可能分阶段从该样品的

不同域中释放出氩并且从每一步恢复出全部年龄信息。Merrihue 和 Turner（1966）说明了在他们的原始陨石 Ar-Ar 定年研究中阶段加热技术的有效性。

阶段加热相对于常规全熔技术的巨大优越性在于逐步释气可鉴别出样品中的异常系统，理想地可从该样品正常行为部分的分析中将异常排除。该方法可应用到单矿物与全岩。最常用的是了解遭受了氩丢失的样品，也有助于解释含有继承氩的样品。

在部分扰动系统的情形下，样品中最易于扩散丢失氩的区域（如晶体边缘）应在相对低的温度下释气，而紧密束缚的氩（最抗扰动）应在较高的温度下释气。为了了解扰动样品的历史，阶段加热分析的结果一般可以两种方式中给出：K-Ar 等时线图，类似于常规 K-Ar 法中分析一套样品；或者是年龄谱图。

Bjurbole 陨石的阶段加热结果（Merrihue 等，1966）作图于图 5-8 的等时线图上。直线排列表明此陨石为简单的单阶段封闭系统历史。初始 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 可能仅部分有意义，因为它是初始氩与大气污染的混合物。

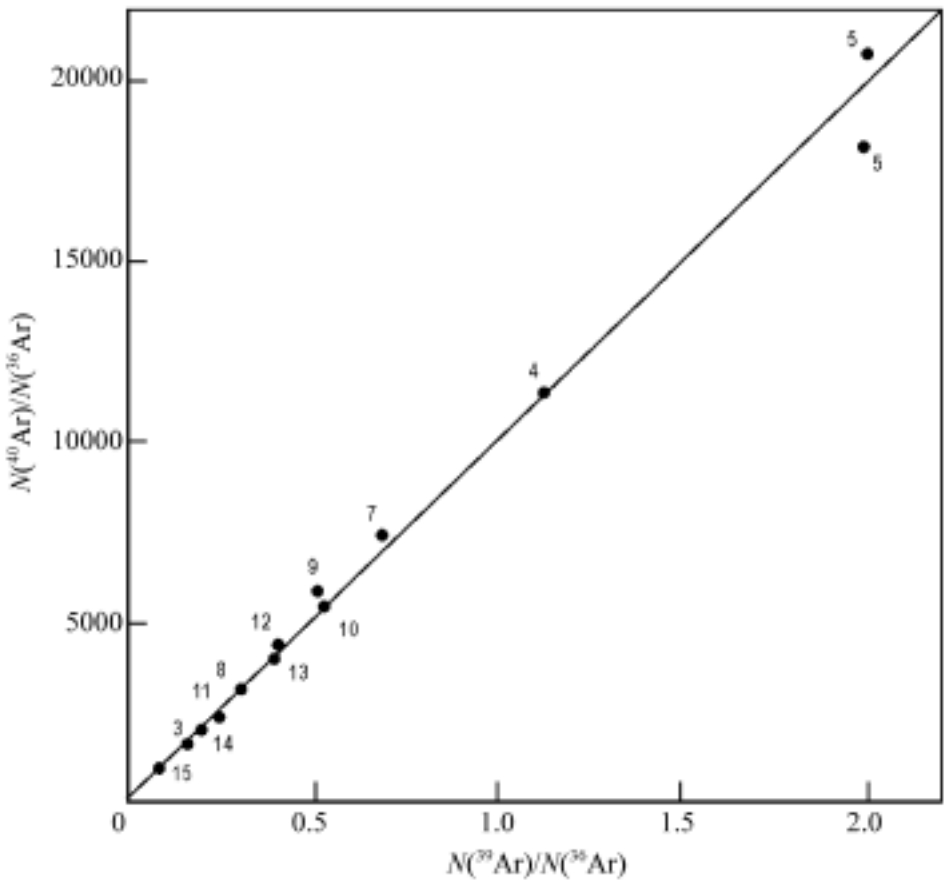


图 5-8　以 Ar-Ar 等时线图表示的 Bjurbole 陨石的阶段加热数据

（据 Merrihue 和 Turner，1966）

图中数据点表示每一释气阶段的温度（× 100℃）

在怀疑有继承氩的地方等时线图是有用的，但年龄谱图更有助于评估氩丢失。要构筑年龄谱图，连续较高温度下每次气体释放的大小通过测定所产生的 ^{39}Ar 离子束的强度来测量。每次气体释放然后可做成棒状图，其长度代表它在从样品中释放的总 ^{39}Ar 中所占的分数，其 y 轴上的值是由方程（5 - 12）校正的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 比值。后者与年龄成比例，有时作在对数坐标图上，有时表示为线性。从年龄谱图可靠年龄的确定取决于“坪”年龄的鉴别。坪年龄的严格判据是鉴别一系列相邻阶段一起构成总释氩的 50% 以上，每一阶段的年龄在平均值的 2 倍标准偏差内（Dalrymple 等，1974；Lee 等，1991）。然而，在许多情

况下坪年龄一直依据更弱的标准来鉴别。

图 5-9 显示了玻璃陨石中 K-Ar 系统的理想性质。没有遭受到蚀变的年轻玻璃陨石得到理想坪。然而，^{40}Ar-^{39}Ar 法最适用的对象是对具后期氩丢失的复杂地质历史的样品。

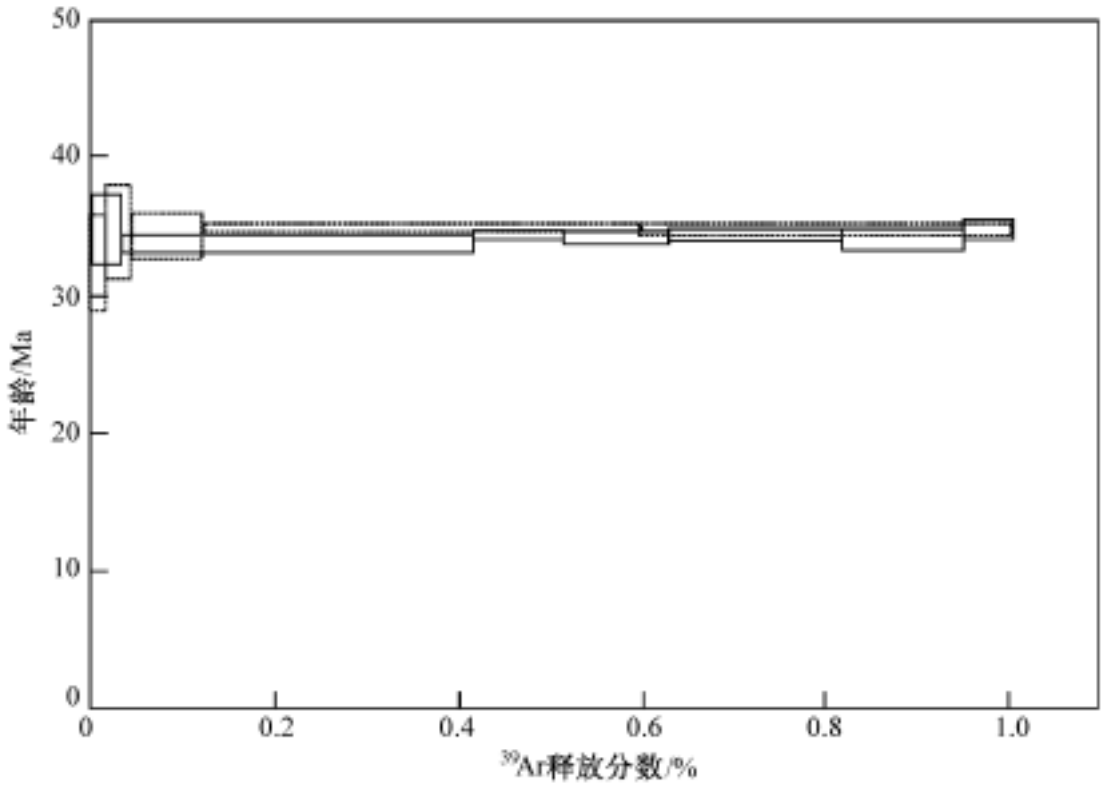


图 5-9　美国得克萨斯两个玻璃陨石的$^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄谱图

(据 York，1984)

三、氩丢失事件

为了评估^{40}Ar-^{39}Ar 对扰动系统测年的适用性，Turner 等（1966）将此法应用到球粒陨石。其中许多得到低于 4.5 Ga 的常规 K-Ar 年龄，U-He 年龄集中于 500 Ma 左右（Anders，1964）。由 Bruderheim 和 Colby 陨石的全岩样品的阶段加热结果得到复合坪（图 5-10），这是由于在 500 Ma 左右氩丢失的结果（Turner 等，1966；Turner，1968）。

一离散氩丢失事件的地球样品的实例是美国科罗拉多前山 Eldora 岩株^{40}Ar-^{39}Ar 分析

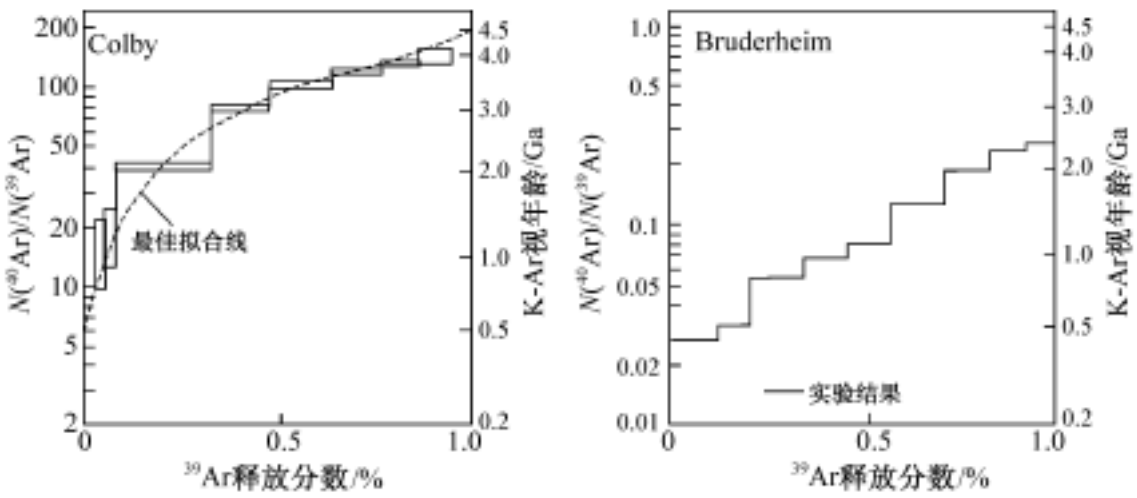


图 5-10　Colby 和 Bruderheim 陨石的^{40}Ar-^{39}Ar 释放型式

(据 Turner，1968)

显示了形成后扰动证据，左图 Colby 大约 50% 的 Ar 丢失，但仍得到形成年龄；右图 Bruderheim 陨石大约 80% 的 Ar 丢失，仅得到扰动事件的年龄

(Berger, 1975) , 其常规 K-Ar 数据前面已描述过。图 5-11 显示了该岩株附近角闪石、黑云母和长石的年龄谱图。

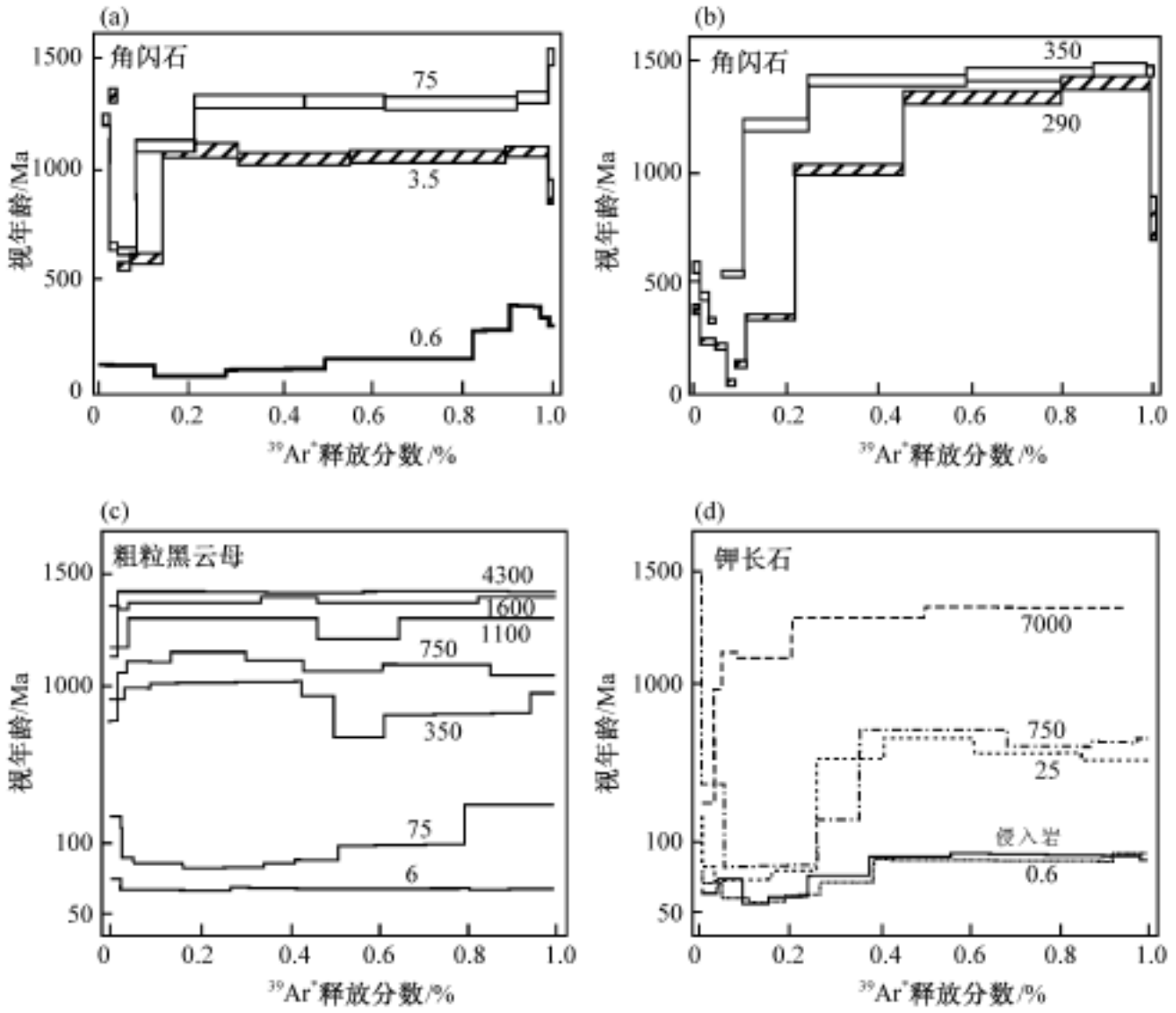


图 5-11　离 Eldora 岩株不同距离的矿物相 Ar-Ar 年龄谱图

(据 Berger, 1975)

图中数字为以米表示的距离, (a)、(b) 角闪石; (c) 黑云母; (d) 钾长石

所研究的三个矿物中, 角闪石 (图 5-11 (a) 和 (b)) 表现出最类似于前述陨石的热扩散丢失型式。最远的样品 (未表示出) 得到大 1400 Ma 的最优坪年龄。在大约 350 m、290 m、75 m 和 10 m 处的样品显示了从颗粒边缘的严重 Ar 丢失, 但在最高温部分接近“真实”年龄。然而, Berger 认为这种型式可能反映了向黑云母的蚀变, 而不是角闪石的 Ar 扩散丢失。这种解释得到了合成角闪石-黑云母混合物测年实验的支持 (Rex 等, 1993)。另一个现象是离接触带 3.5m 的样品显示出高质量的中间“假”坪。最后, 离接触带 0.6m 的样品显示出鞍形型式, 其低年龄部分接近变质作用年龄。

粗粒黑云母 (图 5-11 (c)) 其行为稍不同。它在离岩株无限远处的最大年龄 (1250 Ma) 低于角闪石的年龄。在中等距离处的年龄谱不规则, 但表现出随着靠近岩株“坪”年龄一般降低。因此, 看起来黑云母能部分但不均一脱气, 可能是因为平行于解理的扩散增强。最后, 钾长石像常规 K-Ar 分析中所了解的那样, 遭受了不规则和灾难性的 Ar 丢失 (图 5-11 (d))。

Berger 得出的结论是角闪石能产生高质量然而是无意义的坪年龄。在缺少独立确定的

证据下，仅依靠角闪石年龄来解释地质年龄是危险的。部分重启动的黑云母总可由其不规则的释气型式识别出来，使得黑云母成为年龄解释的可靠基础。远离岩株的黑云母和角闪石样品中的确切意义还不明晰，因为该围岩是具有悠久热历史的副片麻岩。随后的研究确实发现在角闪石中产生了许多无意义坪年龄，但在黑云母中更少见。

四、^{39}Ar 反冲

发现^{40}Ar-^{39}Ar 测年技术对于测定月球物质小的全岩样品年龄特别有用，尤其是对细粒的月海玄武岩。图 5-12 中的虚线表示了典型的释气型式（Turner 和 Cadogan，1974），是因为从低 Ar 保持力的富 K 位置有 8% 的放射成因 Ar 丢失。然而，其他样品或者表现出在高温部分视年龄的显著降低或者是特别在细粒岩石中在大部分释气阶段视年龄的逐渐降低。后一现象导致研究者怀疑样品内，在照射过程中可能有 Ar 重新分配。

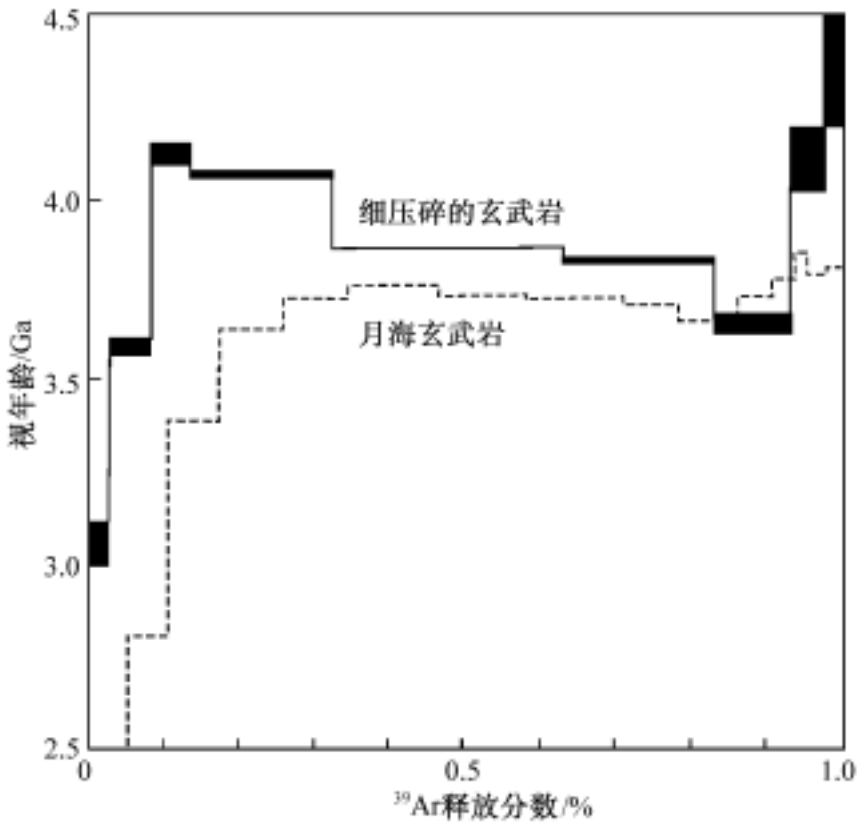


图 5-12　由于^{39}Ar 反冲细研磨对^{40}Ar-^{39}Ar 年龄谱的影响
（据 Turner 和 Cadogan，1974）
虚线为所分析的月海玄武岩碎片；实线为在细研磨后活化的类似样品

Mitchell（在 Turner 和 Cadogan，1974 的文章中）提出，在从^{39}K 的（n，p）反应中，^{39}Ar 的反冲可引起该核素的小范围重新分布。Turner 和 Cadogan 计算出该效应从含钾矿物表面到平均 0.08 μm 的深度可亏损氩（图 5-13）。为了证明该过程对细粒物质的实际影响，他们将一个中粒铁质玄武岩在照射前研磨到 1～10 μm。设想含钾晶格的大约 10% 在颗粒边界的 0.1 μm 内，因此^{39}Ar 能反冲出晶格。预期释放出的^{39}Ar 将进入到向斜长石、辉石和钛铁矿这类的低钾矿物中，导致低温释气老的视年龄与高温释气年轻的视年龄。

该实验的结果（图 5-12）显示，异常老年龄出现于低温，在中等温度数据接近真实坪年龄。Turner 和 Cadogan 认为，由反冲释放的氩必定从样品中一起丢失，而不是由低钾相吸收。这可能是由于在粉末样品中相邻颗粒比细粒岩石样品紧密接触程度较小所致。在最高温部分不平常的高年龄（图 5-12）暂时将其归结为不正确的 Ca 校正。

发现^{39}Ar 的反冲问题在试图将^{40}Ar-^{39}Ar 测年应用到自生沉积矿物海绿石中其问题更加严重(如 Foland 等,1984)。这可能是由于构成球状颗粒的海绿石结晶体非常小的缘故。然而，Smith 等(1993)证明,这个问题可以通过将海绿石颗粒在照射前压紧装于小的玻璃安瓿中加以克服。为了校正从颗粒剩余部分中的 Ar 丢失,反冲产物便可收集起来用于分析。

五、热年代学

陨石的热历史最好依据短期热事件来加以解释，如它们原始冷却和任何随后的撞击。然而，Turner（1969）认识到，在不同环境下，从单一事件缓慢冷却能得到非常类似幕式

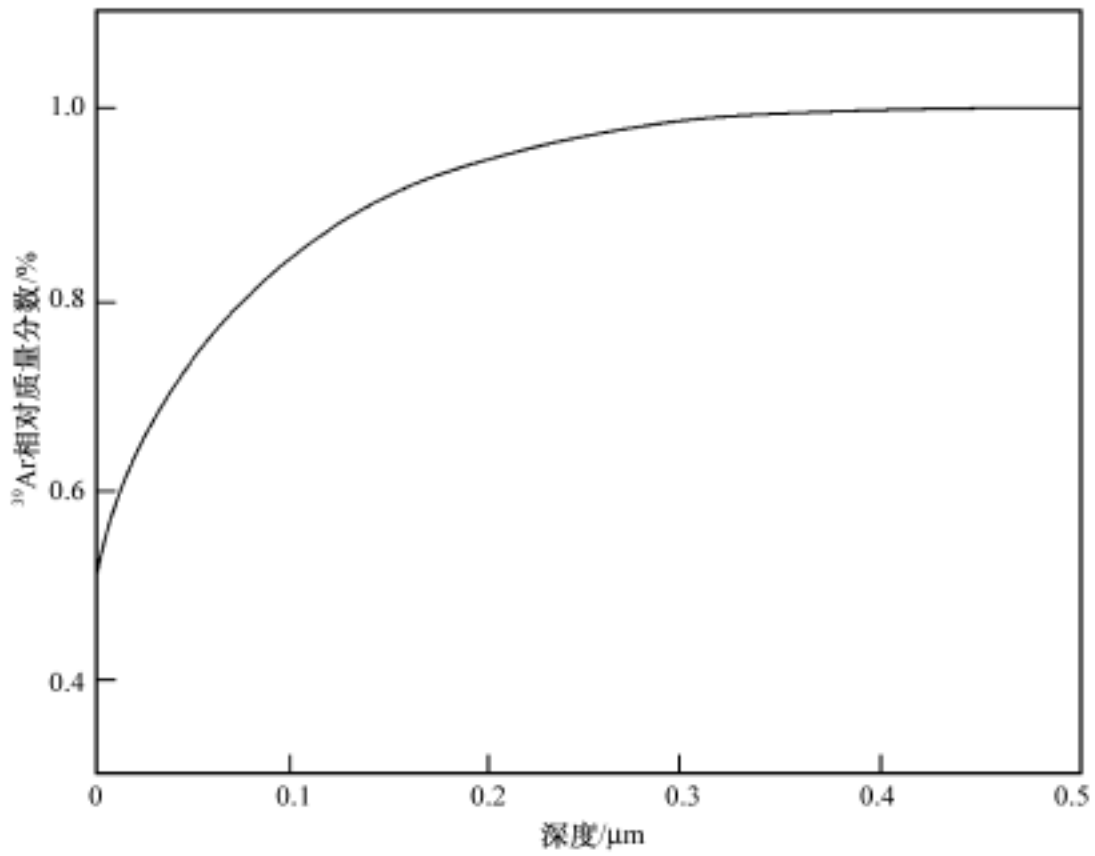


图 5-13　在同一中子通量轰击下含钾矿物表面由于反冲计算出的^{39}Ar 浓度的下降图解

(据 Turner 和 Cadogan，1974)

热事件产生的那种年龄谱。此概念由来自委内瑞拉 La Encrucijada 深成岩中一黑云母的年龄谱所示 (图 5-14)。然而，这种方法很少用于地球岩石，因这种型式的低温部分 (测定精确的冷却速率至关重要) 在地质时间内环境温度下，由少量的氩扩散丢失被破坏。

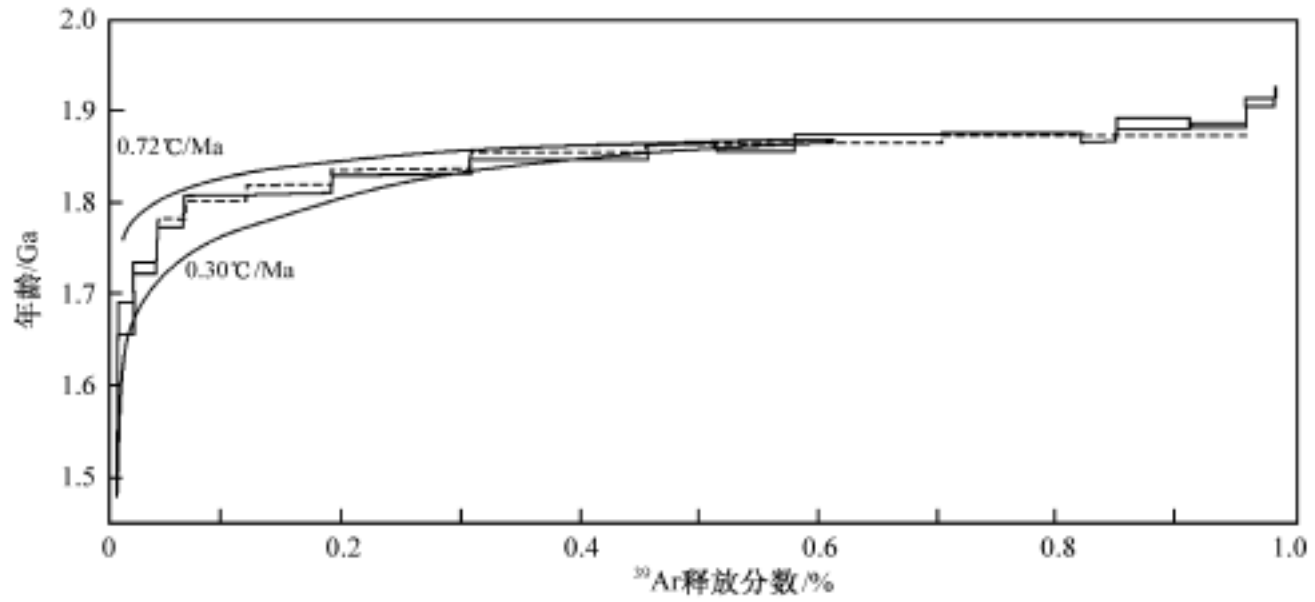


图 5-14　与根据黑云母中 Ar 扩散模拟预测的冷却曲线相比较的委内瑞拉 La Encrucijada 黑云母的^{40}Ar/^{39}Ar 年龄谱

(据 York，1984)

定量化地壳岩石冷却速率更有用的方法是封闭温度，其理论依据矿物的氩丢失可以由热扩散系数加以描述 (Dodson，1973)：

$$D = D_0 e^{-E/RT} \qquad (5-13)$$

在对数坐标对每一步温度的倒数图上将结果投点，形成一条 Arrhenius 线（如图 5-15）。如果 Ar 扩散丢失服从预期的 Arrhenius 定律，那么坪年龄中每一步应构成一条直线，其斜率为活化能 E，其 y 轴截距就是频率因子 D_0/a^2。这些值使得方程（5 - 16）能解出来，如果在封闭温度（T_B）处的冷却速率（ - C）$_B$ 能估计出。幸运的是，温度解对冷却速率只有弱的依赖性，也就是说该值一个数量级上的变化只引起计算出的封闭温度 10% 的变化。因为 T_B 出现在方程（5 - 16）的两边，必须用迭代法解，但它迅速收敛。该方法的有效性是矿物的封闭温度直接依据所测测年矿物计算，而不是依赖于文献中不同类型矿物一般化的封闭温度。

Berger 和 York（1981）将“热年代学”方法应用于加拿大南安大略格林威尔省造山后的冷却研究。格林威尔带中深成岩的年龄变化于 1.0 ～2.7 Ga 之间，但大多数 K-Ar 年龄低于 1 Ga，并被归结为碰撞造山作用后的抬升与冷却（Harper，1967）。Berger 和 York 研究了来自 Haliburton 高地的闪长岩与辉长岩体，对该区都测定了详细的冷却曲线并解释这些岩石的古地磁数据。

Haliburton 闪长岩的典型 ^{40}Ar-^{39}Ar 的型式是如图 5-16 所示的合理坪。这些样品投点于图 5-15 与图 5-17 的 Arrhenius 图上。在图 5-15 中，角闪石表现为相当简单的排列，尽管低温和高温点必须从回归线上排除。钾长石表现出一致的低温行为，但高温数据不规则，可能是由于在 900℃以上晶格破坏所致。最不寻常的是由黑云母所表现出的，在许多情况下产生构成近平行排列的两个热脉冲。然而，从两段计算出的封闭温度通常在误差范围内。Berger 和 York 推测在正常行为中的破裂是由于结构破坏所致。

所有分析矿物的结果表示于封闭温度对年龄的图上（图 5-18）。无误差棒的点没有达到可靠性判据（要求坪年龄与 Arrhenius 相关线两者都有四个或五个统计学上良好拟合的点）。数据说明，从在 980 Ma 时，角闪石大约 700℃的封闭温度到 900 Ma 时黑云母大约 380℃的封闭温度的相当快速冷却（大约 5℃/Ma）的清晰描述。其后，数据主要来自斜长石，表现出相当大的离散。Berger 和 York 的原始解释（图 5-18 中的实线）称为后来 300 Ma 期间非常缓慢的冷却（低于 1℃/Ma）。然而，在对来自格林威尔 Hastings 盆地中的辉长岩（Haliburton 高地大约以东 80 km）的研究中，Berger 和 York（1981b）认识到，900 Ma 后明显缓慢的冷却曲线可能真实代表更近的热事件。

斜长石数据的后一种解释得到了 Hanes 等(1988) 根据 Hastings 盆地 Elzevir 和 Skootamata 深成岩 ^{40}Ar-^{39}Ar 测年的支持。Hanes 等分析了表现在 400 ～600 Ma 之间具当普通坪年龄范围的三个斜长石。$^{37}Ar/^{39}Ar$ 与释放的 ^{39}Ar 分数的变化用作这些矿物内不同域的 Ca/K 比值指标。这些型式的中部相当明显的峰指示所分析的斜长石是多相系统。它们显示了具不同年龄的两个不同类型的蚀变。Hanes 等提出分散的粗粒绿帘石和白云母蚀变可能形成于深成侵入作用不久后的高温阶段，而细粒绢云母蚀变可能代表着小于 400 Ma 的事件。

黑云母中结构破坏的证据指出了 Berger 和 York 热年代学方法中的可能缺陷。因为黑云母是含水矿物，在真空加热中的 Ar 扩散丢失可能并不完全类似于（可能的）热液条件下自然界的 Ar 丢失。这个问题得到了 Gaber 等（1988）的证实，他们说明了对黑云母和角闪石在热液和真空加热实验间氩扩散系数具很大的差别。

真空加热中这些含水矿物结构破坏的易感性对应用阶段加热分析测定它们的封闭温度已大受怀疑。取而代之的是，对封闭温度又返回来使用“文献”值。然而，文献值也必

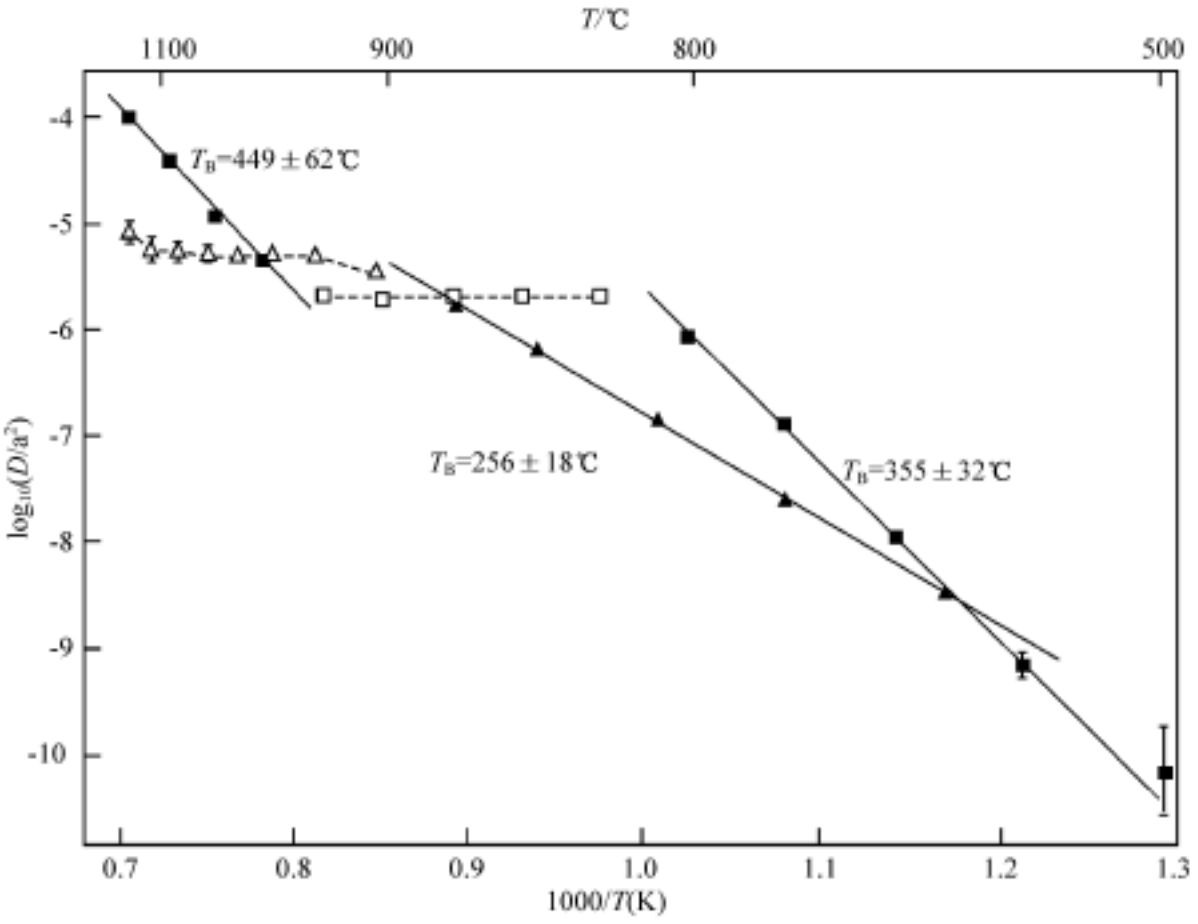


图 5-17　图 5-16 中测定的格林威尔钾长石（空心与实心三角形）和黑云母（空心与实心正方形）的 Arrhenius 图

（据 Berger 和 York，1981a）

封闭温度计算仅依据实心点；误差为 1σ

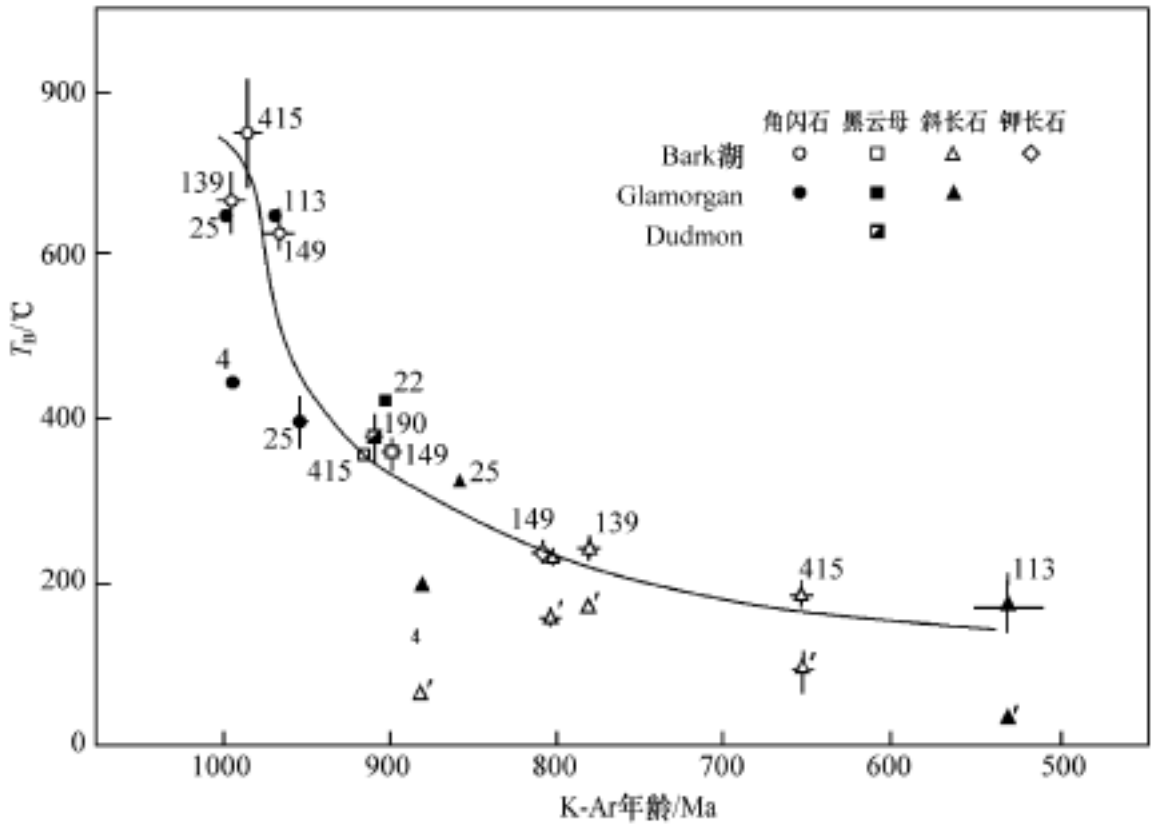


图 5-18　由 ^{40}Ar-^{39}Ar 数据计算的封闭温度对坪年龄图解

（据 Berger 和 York，1981a）

表示了格林威尔造山运动后地壳冷却的模式；实心和空心符号表示来自不同深成岩的矿物

须慎重使用，因为 Harrison 等（1985）的实验研究表明，黑云母的封闭温度依赖于成分。对于 56% 的羟铁云母，该研究指出对 100℃/Ma 和 10℃/Ma 的冷却速率，封闭温度分别为 350℃和 310℃。更富铁的组分显示出更大的扩散系数，导致更低的封闭温度。

六、钾长石热年代学

与含水矿物热年代学方法的失败相反，日益增加的注意力集中在无水矿物钾长石上。因为条纹出溶不可预测的效应，钾长石具非常可变的封闭温度，必须由阶段加热法测定单个定年样品。Heizler 等（1988）在测定缅因州西南 Ponds 深成岩中 Chain 的冷却曲线中说明了该方法。对三个长石单矿物他们获得了非常不同的封闭温度，建立了从 330℃到 180℃后阿巴拉契亚冷却线（图 5-19 中的实线）。然而，其他研究者（如 Foland，1974）提出钾长石中的扩散是由不同大小的微结构域控制，而不是全颗粒范围。这就涉及到对阶段加热数据的不同处理方法。采用微域模式，Lovera 等（1989）通过将每一 Ar-Ar 分析分解为一系列具不同年龄和封闭温度的次一级坪，重新解释了 Heizler 等的数据。他们将这些次级坪归结为长石颗粒内的扩散域，在大小上变化两个数量级。该模式通过将测定的阶段加热数据与依据不同大小域分布的模式谱对比得到了证明。不同大小域模式证明比均一模式拟合实验数据要好得多，因此证实了它的实用性。该方法的结果是每一分析得到了分离的但又是重叠的冷却曲线段（图 5-19 中的空心符号），而不是冷却曲线上的单一点。由 Lovera 等（1991）对单个长石晶体的进一步实验证明，不同大小域是碱性长石的固有特征。因此，它们不能通过手挑矿物分析将它们分开。

钾长石非常可变的域解释了它们在 K-Ar 研究中如此差的氩保持能力以致不能作为测年工具。最小的域在环境温度下确实遭受氩丢失，但大的域（阶段加热分析中取样）能与黑云母一样具高的封闭温度。因此，钾长石分析在将来低温热年代学研究中具很大潜力。

第三节　激光探针定年

对 K-Ar 测年激光探针的应用日益成为一重要方法，但令人惊奇的是，该方法发展缓慢。Megrue（1967）开创了激光熔样的稀有气体分析，但直到六年后才用到地质年代学（Mergrue，1973）。该研究是为了定年混杂月球角砾岩中的小碎屑而使用激光探针。活化后，直径 100 μm 的点用来自红宝石激光器的单脉冲照射。每一脉冲熔出 30 μm 深的坑，相当于大约 1 μg 的岩石，代表着所暴露表面的最小全熔分析。获得从附近几个点聚集的气体并在送入质谱分析前作冷阱分离。10 个不同碎屑的分析在 K-Ar 等时线图上揭示出年龄大约为 3.7 Ga 和 2.9 Ga 两个数据。

York 等（1981）通过证明散焦的连续波

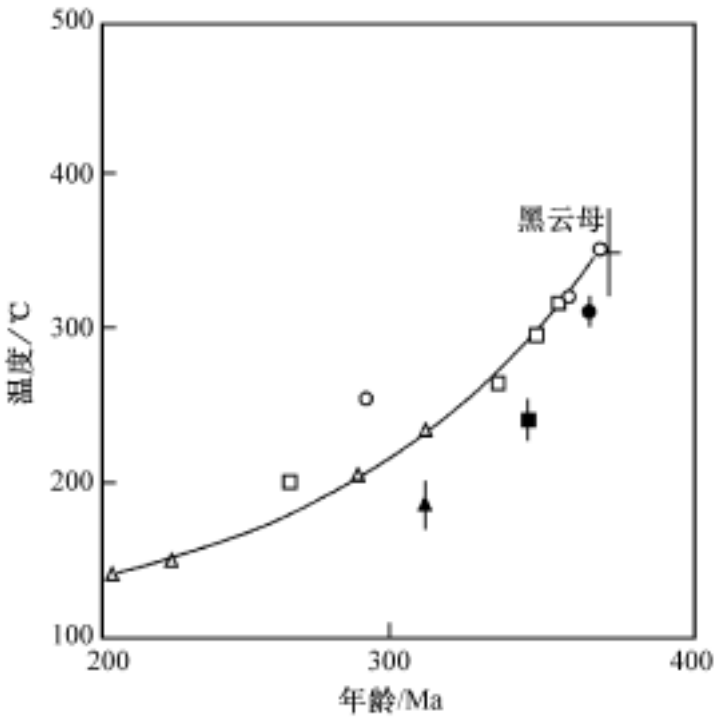


图 5-19　计算的美国缅因州西北 Ponds 深成岩 Chain 冷却模式的钾长石计算的封闭温度对坪年龄的图解

（据 Harrison，1990）

实心符号表示 Heizler 等单一坪分析；

空心符号 Lovera 等的次级坪分析

激光能用于类似于常规^{40}Ar-^{39}Ar测年中的阶段加热分析而开发出激光显微探针法。该方法通过对来自安大略靠近 Timmins 的 Kidd 溪的板岩的全岩样品加以说明。激光束聚焦到产生直径为 0.6 mm 的点，使用 1 瓦的功率在几分钟后引起从表面的连续氩释放。激光阶段加热分析产生的结果与对相同样品的常规阶段加热的一致，代表了板岩中 K-Ar 系统开放的热事件的年龄。

York 等（1981）使用的 MS-10 质谱计的低灵敏度限制了该方法的应用。但随后的发展中，特定目的建造的连续激光系统与高灵敏度质谱计相联接。Layer 等（1987）通过分析角闪石标样 Hb3GR 测试了该系统。已知以前的阶段加热分析（Turner，1971a）能产生坪年龄（图 5-20a）。活化后，直径达 0.5 mm 以上的单一颗粒在激光束内随着增加功率加热 30 秒。每一加热段后，获得氩然后分析。产生很好的坪（如图 5-20b），并且总释气年龄落在常规阶段加热结果的误差内。

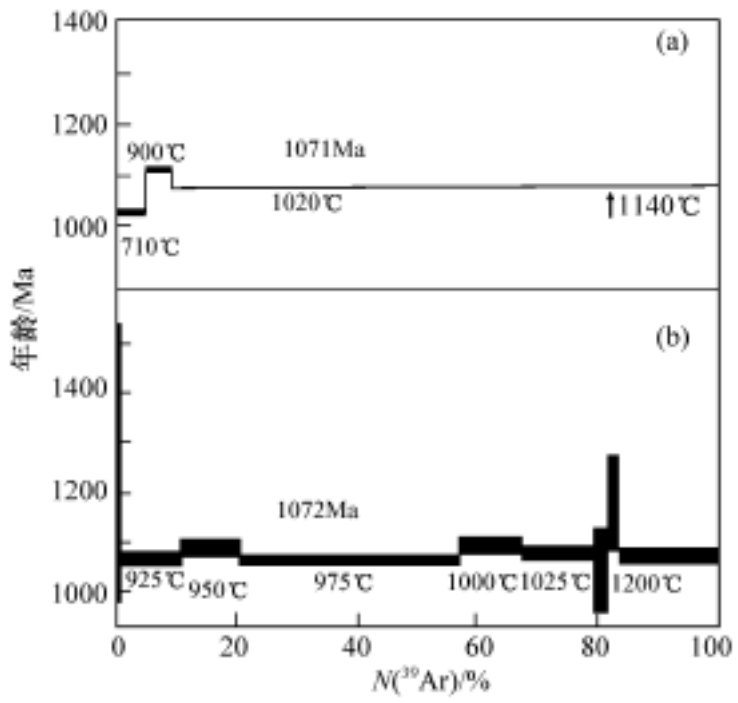


图 5-20　Hb3GR 标样的阶段加热结果
（据 Layer 等，1987）
（a）常规法；（b）激光单颗粒

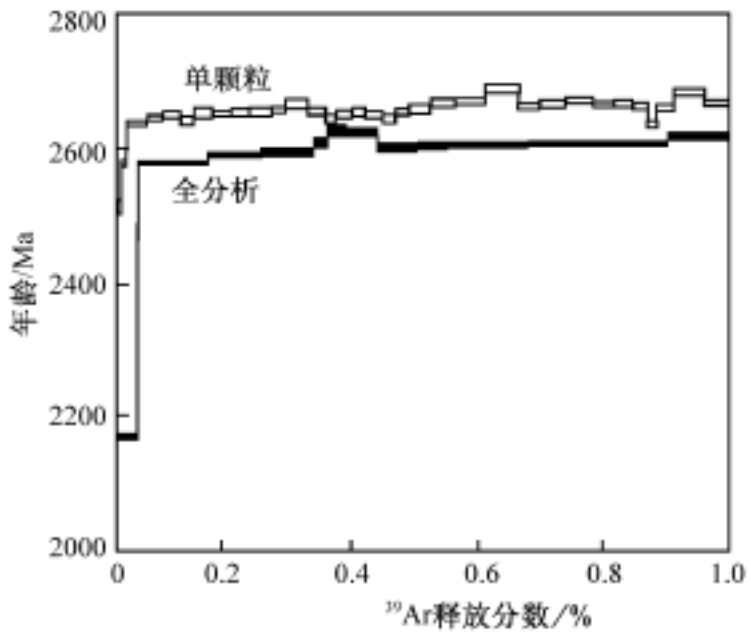


图 5-21　加拿大安大略 Trout 湖岩基黑云母的激光单颗粒与常规阶段加热结果
（据 Layer 等，1987）

为了对缓慢冷却的地质系统证明激光阶段加热法，Layer 等分析了来自安大略西北 Trout 湖岩基中的黑云母。小的（0.25 mm）黑云母颗粒得到的结果与对 13 mg 黑云母的常规阶段加热分析是一致的。然而，来自相同手标本大的（1 mm）黑云母激光阶段加热得到明显老的年龄（图 5-21）。该颗粒的总释氩年龄（2654 ±5 Ma）更接近该岩基 2699 ± 2 Ma 的 U-Pb 侵入年龄。这表明较大的黑云母在变质冷却过程中可能封闭更早。

Wright 等（1991）通过使用激光阶段加热法对 Trout 湖岩基中不同大小单粒黑云母颗粒的定年拓展了此研究。仅分析具类似薄柱状的规则形状的颗粒。在颗粒半径测量和反应堆中活化后，每个标本作激光阶段加热分析，在分析过程中全颗粒通过增加强度处于激光束中。对于显示正常坪年龄的样品，它们的总释气年龄对颗粒大小作图（图 5-22）。结果显示在颗粒大小（柱状半径）与总释气年龄间存在正相关关系，这是由于在岩基的初始冷却历史中氩的扩散丢失造成的。Wright 等推测分布于主趋势右边数据点的散布可能代表

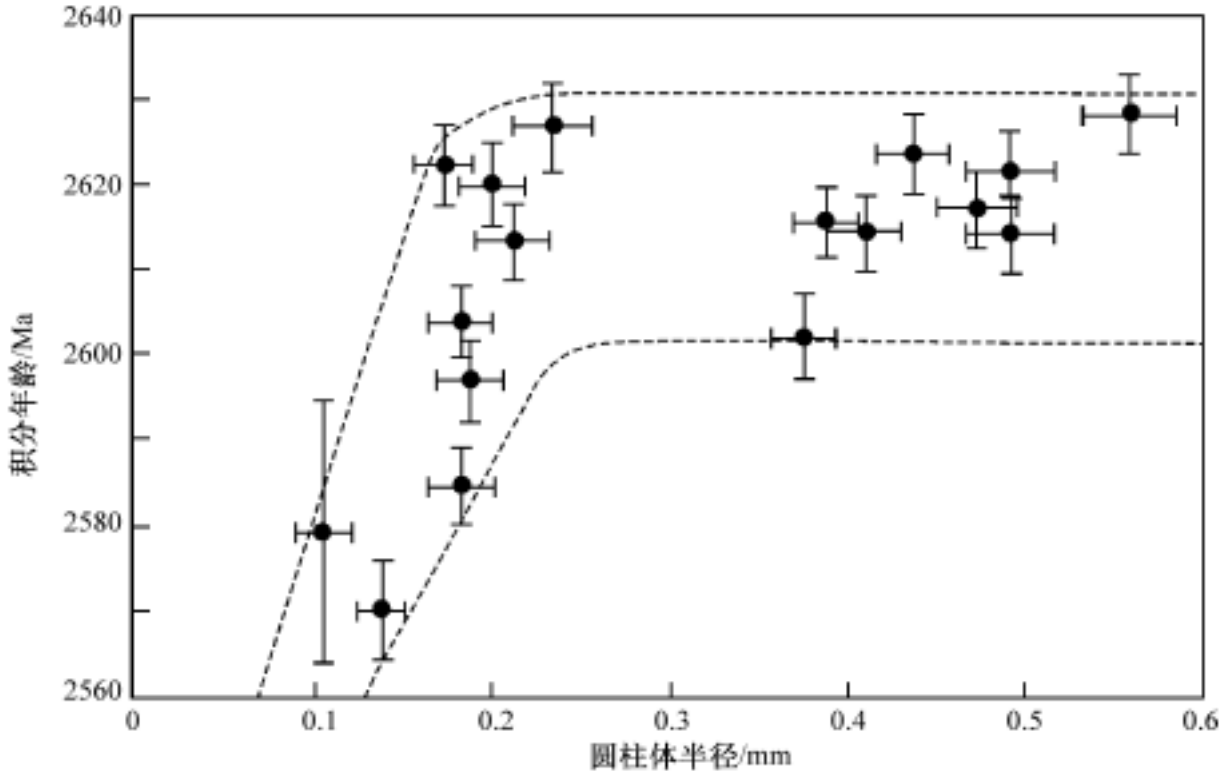


图 5-22　加拿大安大略 Trout 湖岩基单颗粒黑云母累积释气年龄对颗粒大小图解

(据 Wright 等，1991)

着大颗粒，或者在样品破碎过程中的损坏，或者是由更小的次级域构成的天然聚集体。

图 5-22 中的正相关由较小颗粒的较大表面积/体积比，产生比较大颗粒具较低的有效封闭温度来加以解释。黑云母中 Ar 扩散的地质测定（如 Onstott 等，1989）可用来计算封闭温度的颗粒大小依赖性（0.1 mm = 275℃，0.23 mm = 295℃）。因此，图 5-22 中的排列就成了温度对时间的岩基冷却曲线解释。这便计算得到在 295 ~275℃之间大约为 0.33℃/Ma 的冷却速率。该深成岩的高温冷却速率在较老的黑云母年龄和 2700 Ma 的锆石 U-Pb 年龄（封闭温度估计为 750℃左右）间可计算出来。这段冷却曲线较陡，大约为 5℃/Ma。

Lee 等（1990）对初始冷却很长时间后遭受过热扰动的黑云母和角闪石颗粒检验了激光阶段加热法[illegible]两种矿物都用三种方法分析[illegible]方法的黑云母年龄紧靠 205[illegible]三种方法产生非常不同的结[illegible]的年龄（图 5-23），而激[illegible]应已知的地质事件。

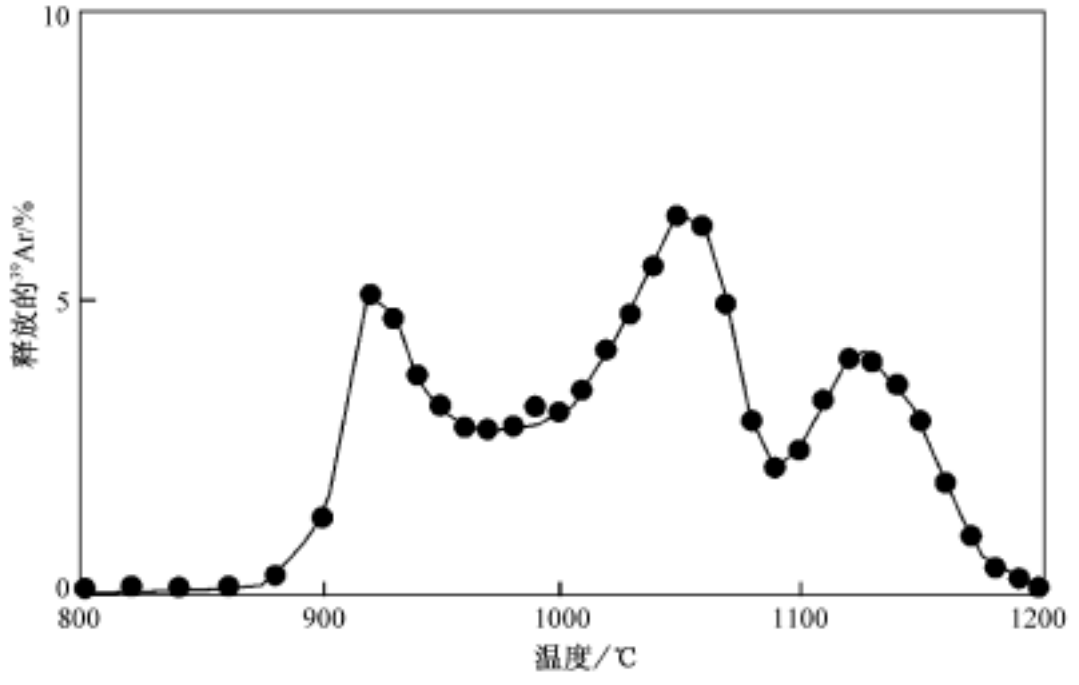


图 5-24　角闪石标样 Mmhb-1 加热中所观察到的 Ar 释气型式

(据 Lee 等，1991)

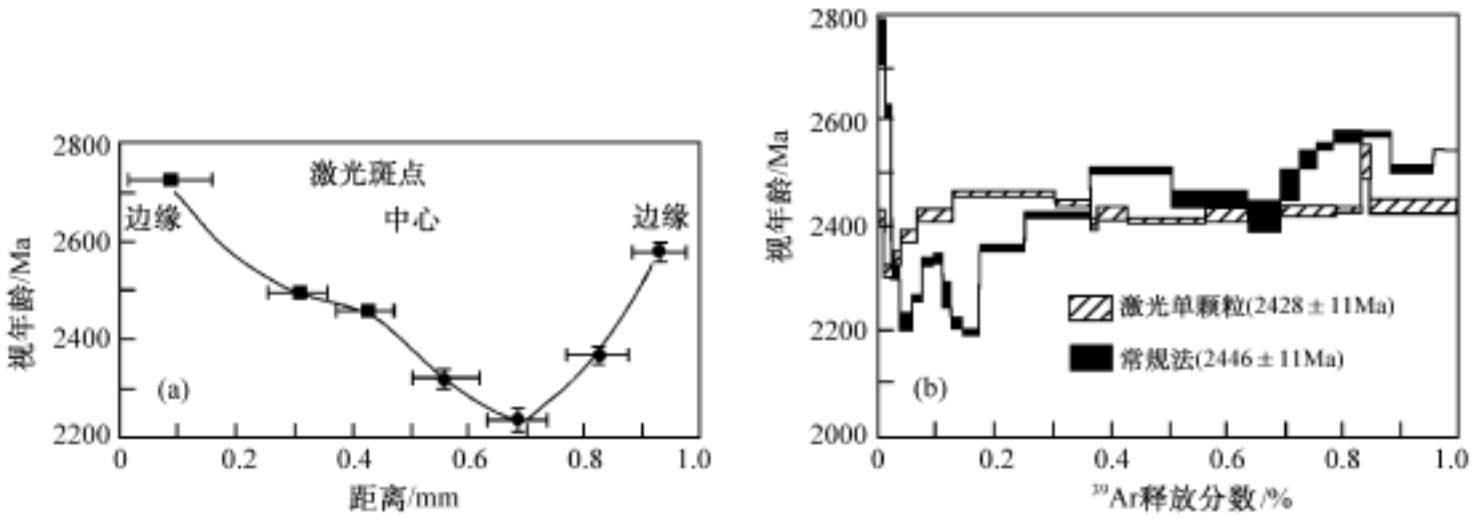


图 5-23　受扰动的角闪石样品单点与阶段加热年龄的对比

(据 Lee 等，1990；1991)

(a) 穿过颗粒的激光单点年龄剖面；(b) 激光与常规阶段加热剖面

Lee 等 (1991) 推测该坪可能是由释气前矿物中来自不同域的氩混合的结果。对角闪石标准 Mmhb-1 的加热实验表明，氩主要以三个主要脉冲释放出来 (图 5-24)。其中第一个在 930℃，与矿物颗粒边缘结构破坏的开始相关。然而，主要相的破坏出现于 1050℃，形成强烈的平行解理的组构并伴随着晶体中榍石薄层破坏。最后，在 1130℃，颗粒熔融。图 5-23 中激光阶段加热坪由 960 ～1250℃间所释放的氩形成，表明它可能来自结构破坏过程中颗粒内的氩均一化。因此，尽管激光阶段加热是一种非常有效的方法，但有必要通过第二种方法 (如激光点定年) 从受扰动过的系统中检查数据。

第六章　Re-Os 系统

铼是一种具两个同位素（^{185}Re 与^{187}Re）的难熔金属。^{187}Re 占总铼的 62%，经过 β 衰变成为^{187}Os（具 7 个天然同位素的铂族元素）。像 Pb 一样，锇也是亲硫-亲铜元素。但与 U-Pb 系统不同的是，Re 与 Os 在地幔与地壳系统间表现出显著的分馏。铼是中等不相容元素，相当易于从地幔分配进入到岩浆液相中，而锇是高度相容元素强烈趋向于保持在地幔中。这些独特的地球化学性质表明了 Re-Os 法在矿床形成、岩浆成因和地幔演化的地质年代学与地球化学研究中具广泛的应用前景。

第一节　分 析 方 法

尽管作为地质工具具有大的潜力，至今分析困难限制了锇同位素方法的应用。主要困难是 Os 的高离子化势（大约 9eV）阻碍其在常规热离子质谱计的温度下形成正离子。因此必须寻求另一种激发方法。

Hirt 等(1963)用气相 OsO_4 分析了锇同位素,但精度低(对于 200ng 的纯放射成因锇为 10%)。这可能是在该分子的热离子化过程中 OsO_4 的分解所致。结果,此方法在过去 25 年就没有再用。取而代之的是,随后的工作集中在使用更高能量的离子源增加原子态锇的离子化产率。这些方法中最成功之一是二次离子质谱(SIMS)。该方法中,一束轻的负离子(如 O^-)用来轰击纯化的固体锇金属浓缩体从而产生双聚焦质谱计中分析的正 Os 离子束。

由于涉及到专门化设备，很少几个实验室能完成这项工作。然而，锇同位素研究项目在 1980 年代早期由 Luck、Allegre 与其同事开展。Luck 等（1980）建立了化学提取方法，该法中样品在溶解后氧化，让挥发性的四氧化锇蒸馏。得到的浓缩物在阴离子交换柱上进一步纯化。铼在反提取进入有铵的溶液前用有机溶剂从蒸馏的酸性残余中提取出来并由阴离子交换纯化。

由 Fehn 等（1986）应用到 Os 同位素分析的另一种轰击方法是加速器质谱。该方法中，纯化的锇在“铯离子溅射源”中用正铯离子轰击产生负的锇离子。而这是一种低效过程，只有非常高的轰击能才能确保合理的 Os^- 离子发射。在纵列加速器中通过电荷交换，负离子被转换成正常的正离子。随后磁分析器和倍增器就是正常的设备部件。

另一种激发方法是高能（短波长）激光。促进离子化激光器的应用产生了“共振离子化”质谱（RIMS）法。激光的能量可如此精确地调到离子化反应以致可能将^{187}Os 离子化而不激化它的同量异位干扰^{187}Re（Walker 和 Fassett，1986）。然而，因为能量跳跃的大小，不可能直接将基态原子成为离子化态。因此，此过程必须以两到三步才能达到。因为在中间部分衰变返回到基态前必定出现第二和第三光子反应，必须达到极端的能量密度（mw/mm^3）。这就要求使用脉冲激光，它具非常差的荷载循环（即脉冲持续长度相对于脉冲间的时间大约是 10^{-6}）。因此，必须使用脉冲蒸发。这可采用像 Lindner 等（1986）

使用的脉冲热蒸发形式（Walker 和 Fassett，1986）、激光消熔质量分析（LAMA）或离子溅射（如 Blum 等，1990）。

对锇激化完全不同的方法是使用电感耦合等离子（ICP）源，它首先由 Houk 等（1980）用于质谱。在氩等离子炬中超过 5000K 的温度确保锇有效的离子化（Houk，1986）。等离子经过二阶段孔系统将离子引入四极质谱分析器（Dawson，1976）。在两孔板间通过恒定带状隔离，在源与分析器间界面能维持几个数量级的压力差。

引入到 ICP - MS 的正常样品形式是雾化分析溶液为细雾，它被带到氩流炬上。此法已用于锇同位素分析（如 Lichte 等，1986）。然而，溶液的雾化一般效率小于 10%，限制了小样品的分析精度。由 Bazan（1987）和 Russ 等（1987）开创的更有效的方法是直接将锇蒸馏成等离子体，使用氩气流将其从以四氧化锇形式存在的氧化溶液中喷出。该过程的另一优点是提供了将锇从基体元素和同量异位干扰素^{187}Re 的极好分离。

原子态锇离子化由于通过常规热离子化，固态锇样品可产生负的 Os 分子离子，从而使以上所有这些激化方法变得大大落后了（Volkening 等，1991）。这种 N-TIMS 法使得精度水平比上述的正离子技术要高一个数量级（图 6-1）。

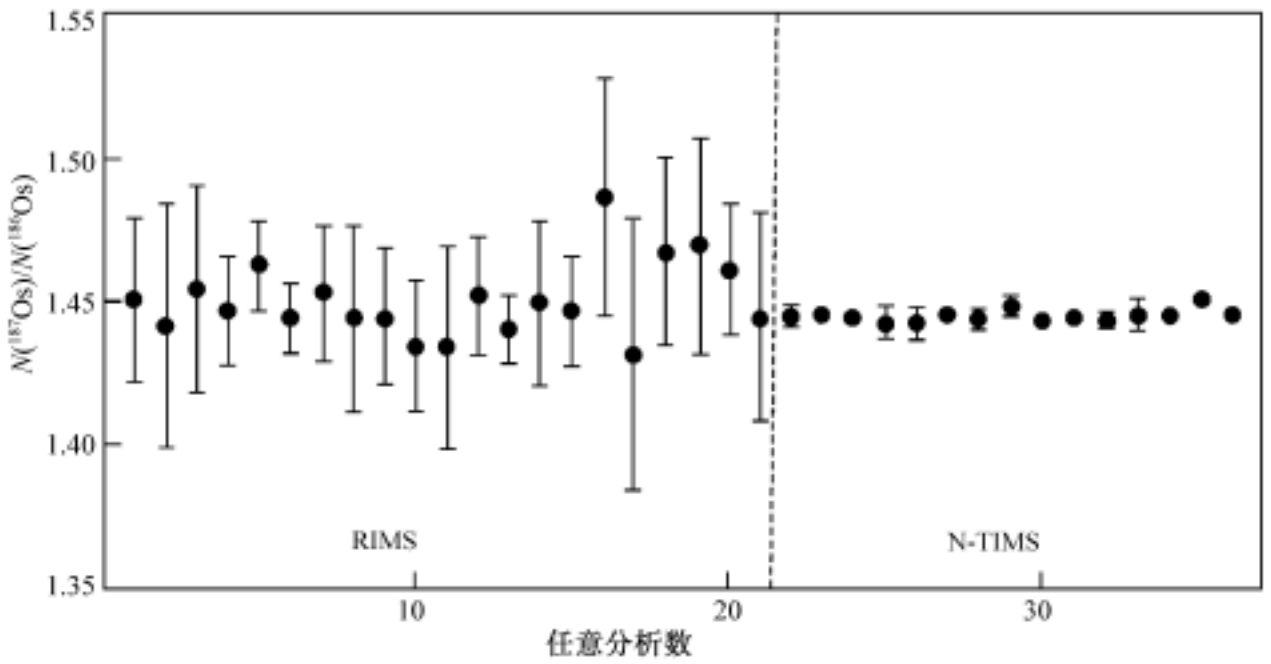


图 6-1　卡内基研究所由共振离子化质谱（RIMS）与
负热离子质谱（N-TIMS）对锇标准分析的数据与误差对比
（据 Shirey 和 Carlson，1991）

在 N-TIMS 法中，Os 是以 OsO_3^- 形式测定，使用铂灯丝由钡盐点带以降低灯丝的工作功。相对于电子，这增加了负离子的发射。氧化物的形成可以通过用硝酸钡点带得以增加（如 Creaser 等，1991）与氧混合进入到离子源（Walczyk 等，1991）。相同的方法可用于其他铂族元素（PGE）以及形成 ReO_4^- 的铼的同位素稀释分析（图 6-2）。该法能产生足够大的离子束由法拉第探测器分析几纳克锇，而倍增器分析可将分析的样品小至皮克级（Creaser 等，1991）。预期该技术短期内将发展到将 Re-Os 法带入到与 Sr、Nd、Pb 同位素方法相同的应用范围。

Re-Os 分析的最新发展由 Yin 等（1993）提出。这些研究证明，中子活化（随后发生β衰变）能用于将样品^{185}Re 和^{187}Re 部分转化为^{186}Os 与^{188}Os。如果活化过程得到适当的校

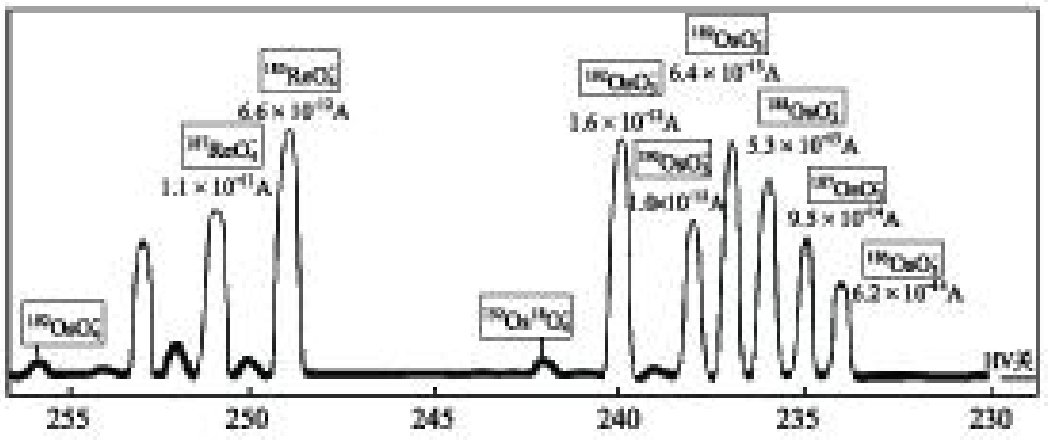


图 6-2　由钡盐点到 Pt 灯丝上在 770℃μ产生的 Re 和 Os 分子离子的质谱图

(据 Creaser 等，1991)

灯丝电流大约为 2A，加载 5ngOs 和 3ngRe

正，它就使得 Re/Os 比值的测定引入到质谱 Os 同位素分析中。该方法类似于 K-Ar 测年中的^{40}Ar-^{39}Ar 法。Yin 等通过测定澳大利亚矿化花岗岩中的辉钼矿年龄说明了此方法。他们测定的 Os-Os 年龄与相伴的浅色花岗岩包体的侵位年龄非常吻合。该方法可以证明对 Re-Os 分析非常有用。

中子活化方法的主要缺点是它引起来自其他铂族元素（尤其是锇本身）的干扰反应。这些干扰当测定像辉钼矿这样的富铼物质的年龄时是小的，因此 Yin 等能从活化样品中测定出的精确的^{187}Os 丰度。然而，如果此法应用到低 Re/Os 比值的富铂族元素的矿物时，干扰将非常大。在这些条件下该法也许仍然可用，但^{187}O 需分离测定。这将使得该分析对矿物和岩石中不均一 Os 分布敏感，也就是“块金效应”。

Lindner 等（1989），导出了 Re 的半衰期为 42.3 ±1.3 Ga，相当于 $1.64\times 10^{-11}a^{-1}$。该值目前是地质年龄研究的最合适值。

第二节　Os 标准化与 Pt-Os 衰变图

Hirt 等（1963）建立了将^{187}Os 数据对^{186}Os 比的规定，并由 Luck 和 Allegre（1983）实际应用，他们对实测分馏的 Os 数据标准化至^{192}Os/^{188}Os 为 3.0827，这也得到了大部分其他研究者的响应。然而，^{186}Os 本身是稀少的长寿命不稳定^{190}Pt 同位素的 α衰变的产物。在陨石测年中，这不是一个重要问题，因为^{190}Pt 仅占总铂的 0.0122%（Walker 等，1991）。然而，一些更重要的 Re-Os 法的地球应用中涉及到含铂族元素的矿，其铂/锇比可能非常高。在这种情况下，大部分的^{186}Os 可能是放射成因的。

Walker 等（1991）从肖德贝里的 Strathcona 深部铜矿带中来的矿石中观察到了大量的放射成因^{186}Os 的存在。他们给出了该物质的分析结果，通过代入一般的衰变方程可用来构筑 Pt-Os 等时线（图 6-3）：

$$\left(\frac{^{186}Os}{^{188}Os}\right)_P = \left(\frac{^{186}Os}{^{188}Os}\right)_I + \frac{^{190}Pt}{^{188}Os}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (6-1)$$

假定肖德贝里杂岩在 1.85 Ga 前形成以来一直保持封闭，Walker 等计算出^{190}Pt 的衰变常数为 $7.9\pm0.6\times 10^{-13}a^{-1}$，与计数测定的 $1\times 10^{-12}a^{-1}$（Macfarlane 和 Kohman，1961）

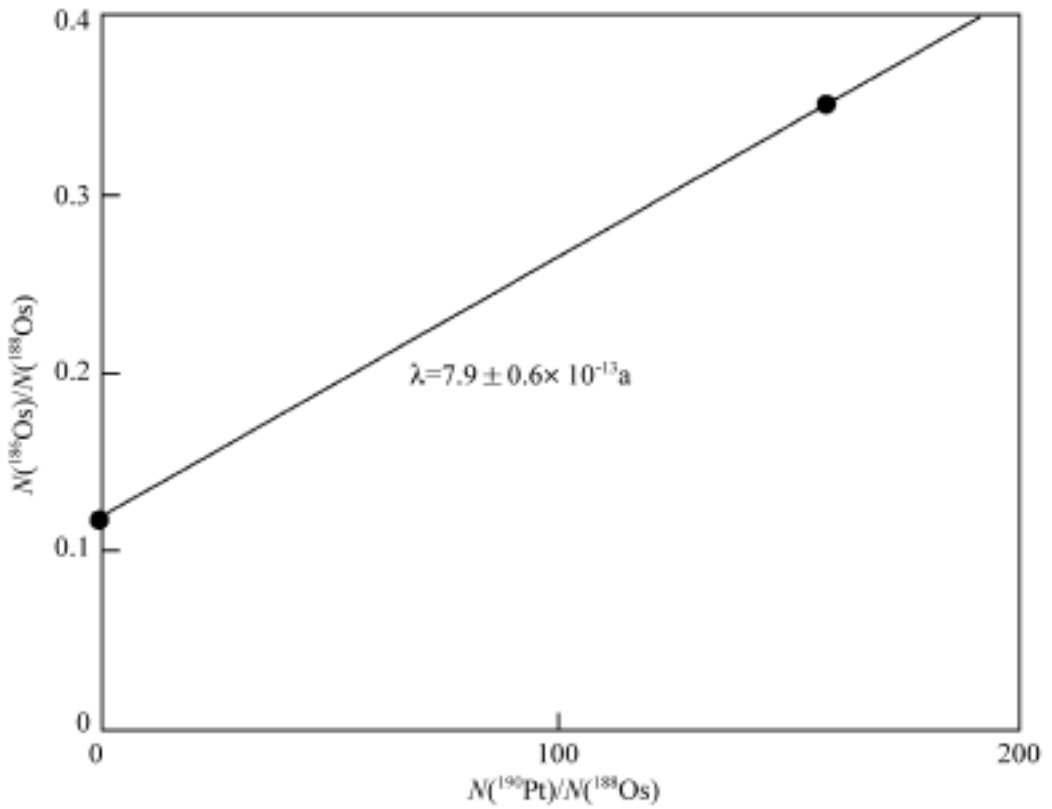


图 6-3　来自加拿大肖德贝里 Strathcona 深部铜矿与非放射成因锇间形成的两点 Pt-Os 等时线图

(据 Walker 等，1991 数据成图)

^{190}Pt 衰变常数为 7.9 ±0.6× 10^{-13}a^{-1} ($t_{1/2}$ = 880 Ga)

吻合得相当好。

为了避免放射成因^{186}Os 的扰动，Walker 等测定肖德贝里矿的相对^{188}Os 的^{187}Os 丰度，然后通过乘以 8.340 (相当于除以 0.1199) 重新标准化他们的数据为^{186}Os。其他一些研究者通过直接应用锇数据对^{188}Os 以避免此问题 (Fehn 等，1986；Dickin 等，1992；Ellam 等，1992)。然而，如果采用 Yin 等 (1993) 的 Re-Os 法，这种选择也要排除，因为^{188}Os 是^{187}Re 的活化衰变产物。因此，对于 Os 数据可能没有理想的同位素来标准化，但考虑到在发表文献中^{186}Os 的广泛使用，故仍然使用该同位素。

因此，Re-Os 法的等时线方程为

$$\left(\frac{^{187}Os}{^{186}Os}\right)_P = \left(\frac{^{187}Os}{^{186}Os}\right)_I + \frac{^{187}Re}{^{186}Os}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (6-2)$$

Walker 等 (1989a) 提出的另一种表示法是以与球粒陨石参考点的百分偏差 (γ) 来表示 Os 同位素比值。然而，总硅酸盐地球可能并不具理想的球粒陨石 Os 特征，因此 CHUR 参考点对 Os 来说不及 Sm-Nd 系统有力。但是，如果我们希望对比不同年龄的 Os 同位素数据，我们可能需要使用这种表示法，因此，它将在有限范围内使用。由 Walker 等选择的现今球粒陨石参考值是^{187}Os/^{186}Os = 1.06，^{187}Re/^{186}Os = 3.3。

第三节　地　幔　锇

一、软流圈演化

Allegre 和 Luck (1980) 使用由球粒陨石等时线得到的初始比值试图作为定义地幔锇同位素演化的起始点。他们分析了似铂合金锇铱矿的砂矿样品，并估计出其结晶年龄。不

仅锇铱矿可直接用离子探针分析，而且因为其 Re 含量为零，要获得初始比值不必要进行年龄校正。除了乌拉尔样品外，所有样品数据构成一条好的线性排列（图 6-4），表明了在地球历史中 Re-Os 在地幔系统有效封闭（换言之，它没有表现出类似于 Nd 那样的日益亏损的证据）。

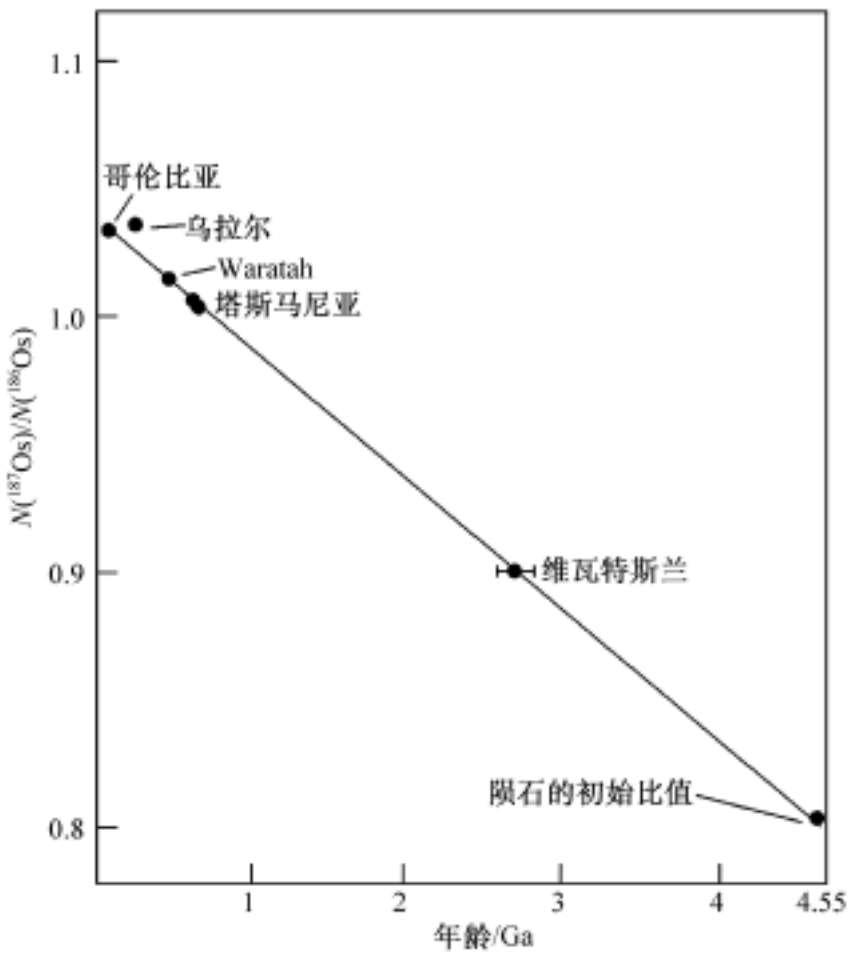


图 6-4　Os 同位素随时间演化图
（据 Allegre 和 Luck，1980）
说明了首次确定的地幔增长曲线

Allegre 和 Luck 从浓度数据说明，相对于 Os，Re 强烈地被分配进入到地壳，因为在地幔中 Re 是不相容元素，而 Os 不是。因此，他们将地幔视封闭系统，锇同位素演化归结为相对于地幔地壳小的总锇收入。Walker 和 Morgan（1989）所作的球粒陨石全岩 Re-Os 分析，容许在球粒陨石锇与 Allegre 和 Luck 的地幔增长曲线间作有意义的对比。这表明球粒陨石 Os 同位素成分的范围与地幔增长线相重叠（图 6-4）。令人感到惊奇的是，因为存在 Re-Os 通过分配进入地核使地幔发生分馏的可能性。

根据 Re 和 Os 的亲硫性化学特征，这些元素原始增生到地球的大部分总量必定已分配进入到地核。因为极不可能在地幔与地核的矿物间 Re 与 Os 具一致的分配系数，我们预期在地核形成过程中发生 Re/Os 分馏。因此，如果地幔中的 Re 与 Os 代表地核形成后的残余。我们不会预期到它们表现出全球（＝球粒陨石）比值。为了解释这种一致性，Morgan（1985）提出地幔的 Re-Os 收入是由地核形成后期球粒陨石物质对地球的增生产生的。

假定锇的地幔增长曲线，未知年龄的似铂物质可由它们的 Os 同位素成分的分析测定出年龄。然而，这类物质的稀少限制了该方法的应用。Luck 和 Allegre（1984）为了拓宽作为地质年代计的 Re-Os 法的用途，他们将它应用到魁伯克东北史密斯角科马提岩中的 Cu-Ni 硫化物矿的定年。该物质具中等含量的 Re 和 Os，大约为 0.4×10^{-6}，并应用于类似于 Nd 模式年龄的方式计算 Re-Os 同位素模式年龄。

利用地幔的 $^{187}Re/^{186}Os = 3.2 \pm 0.14$，Luck 和 Allegre 计算出的此硫化物矿的 Os 模式年龄为 1740 ±60 Ma（图 6-5）。该结果正好与 Zindler（1982）对寄主岩石科马提岩测定的 1871 ±75 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄的误差限相重合。然而，当使用 Lindner 等（1989）的 $1.64\times 10^{-11} a^{-1}$ 衰变常数时，Re-Os 模式年龄减少到 1615 Ma，比 Sm-Nd 年龄年轻 250 Ma。这就表明 Ni-Cu 硫化物可能像 Mo 的硫化物一样易于重新启动。Walker 等（1989b）在印度的太古宙片岩中也发现了类似的开放系统行为的证据。

Allegre 和 Luck 的地幔 Os 演化数据是极初步的，最近由对更大范围的幔源物质的分

析得到补充。如，Walker 等（1988）测定了加拿大安大略 Munro 镇太古宙科马提岩全岩样品的 Re-Os 等时线（图 6-6），得到的年龄为 2.65 ±0.09 Ga（使用 Lindner 等（1989）的衰变常数），与来自附近的 Newton 镇单元的 2.70 Ga 的 U-Pb 年龄良好吻合。相反，Sm-Nd 数据形成离散与古老地壳物质的污染相一致，而全岩 Rb-Sr 数据由于随后的绿片岩相变质作用过程中的开放系统行为也是离散的。

Munro 镇科马提岩等时线的初始比值为 0.873 ±0.035，它稍低于 Allegre 和 Luck 的地幔演化线，但在其误差内。缺陷是，所分析的岩石高的 Re/Os 比值不能作更精确初始比值的计算。然而，这点代表着（至今）惟一可靠的对太古宙中锇同位素演化的限制。因为由 Hart 和 Kinloch（1989）所作的维瓦特斯兰矿的进一步分析表明了与由 Allegre 和 Luck 所测定的原始似地幔特征是一致的。

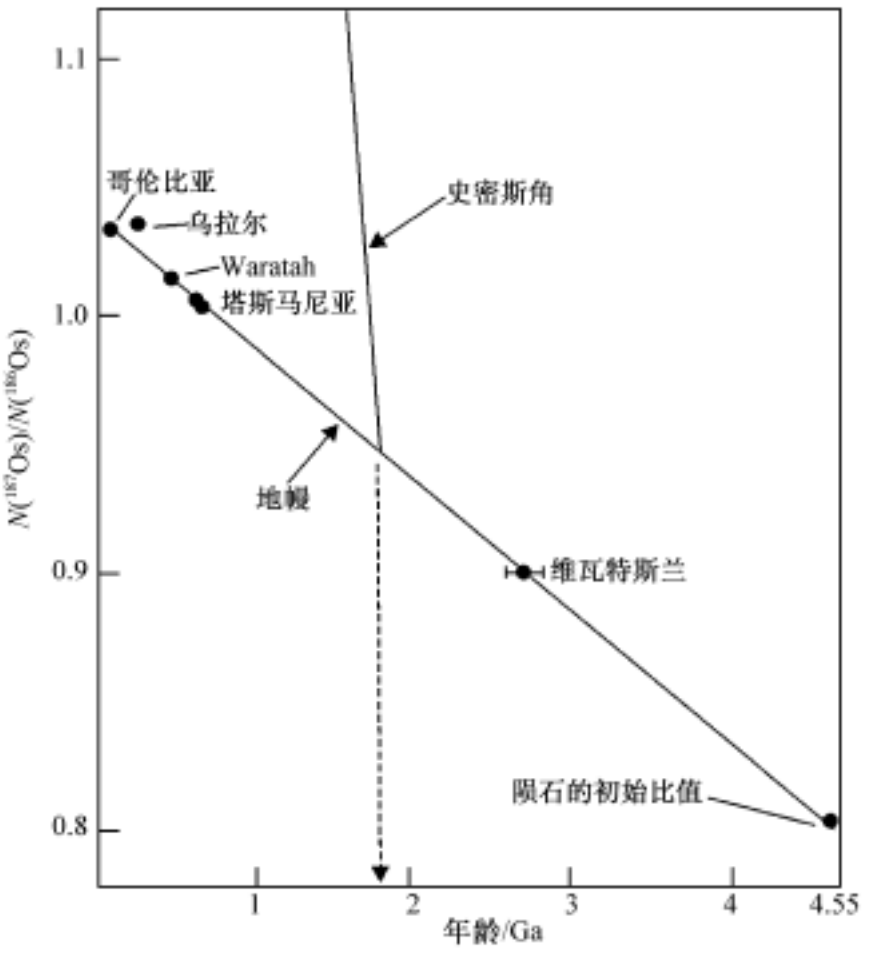


图 6-5　Os 同位素演化图

（据 Luck 和 Allegre，1984）

表示了加拿大魁伯克东北的史密斯角科马提岩中的硫化物模式年龄的确定

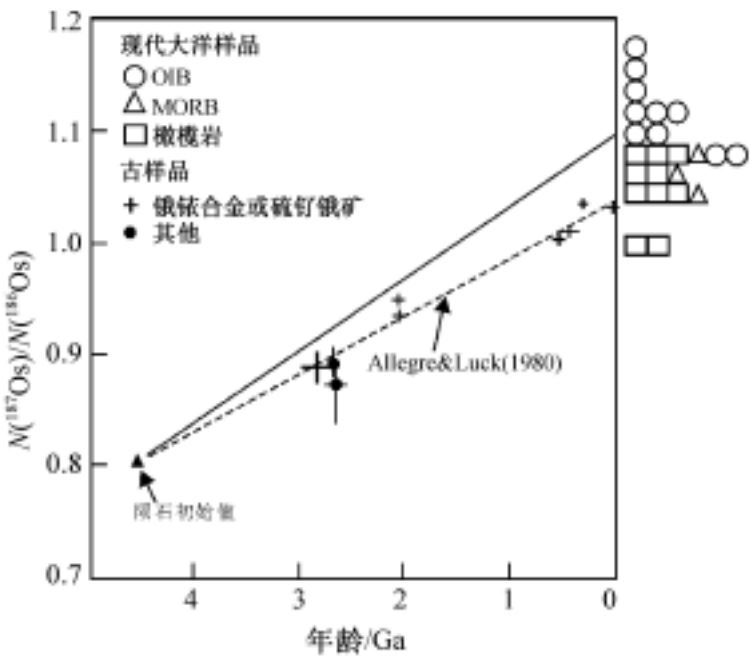


图 6-6　1991 年分析的大洋与球粒陨石样品 Os 同位素比值直方图及建议的两条地幔增长线

（据 Martin 等，1991 修改）

虚线为 Allegre 和 Luck（1980）的；实线为 Matin（1991）的

相对年轻的幔源产物分析避免了古老岩石中遇到的年龄校正误差。因此，大洋火山岩和包体的分析一直是主要的关注的焦点。Martin 和他的同事们（1991）编辑了洋中脊玄武岩（MORB）及来自各地的大洋橄榄岩新的与已发表的锇分析数据（图 6-6）。Luck 和 Allegre（1991）补充了这些数据，他们分析了显生宙蛇绿岩的全岩样品，以及他们 1980 文章中分析过的样品的重复分析。所有这些数据都继续支持 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值接近 1.05 的相当均一的上地幔成分，并与球粒陨石范围强相重叠。

Hattori 和 Hart（1991）分析了来自带状或非带状超镁铁质岩浆的砂矿床中铂族元素矿物，试图限制大洋地幔的 Os 同位素比值。前者归结为超镁铁岩浆，而后者被解释为构造抬升的软流圈地幔。由于岩浆可能易于遭到地壳 Os 的轻微污染，构造侵位体是地幔成分更可靠的指示剂。已测定了来自各地的

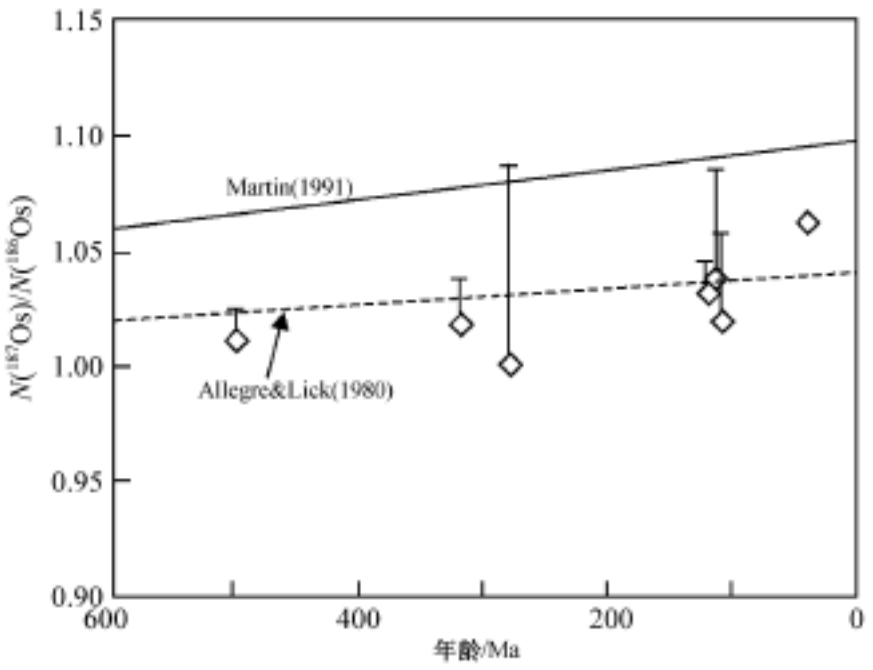


图 6-7　来自块状超镁铁质体的显生宙砂矿中的 Os 同位素初始比值范围

(据 Hattori 和 Hart，1991)

相对于建议的地幔演化线

不同范围的 Os 同位素比值（图 6-7)，并将其归结为地幔过程。如果此平均值来自各地，我们获得平均上地幔成分与上述其他估计值紧密吻合。然而，如果各地的下限被给予最大意义(图 6-7 中的方块)，就决定出更加亏损的上地幔成分。究竟这种方法是否正确还存在着争议。

Luck 和 Allegre（1991）将经验上地幔演化线作为全硅酸盐地球的代表。然而，Martin（1991）根据洋岛玄武岩（OIB）的 Os 数据提出了不同的全硅酸盐地球模式。这些表现出 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值从 1.08 ～1.18 的范围，它明显高于上地幔值。Martin 将这些值对 $^{3}He/^{4}He$ 比值作图（图 6-8)，试图查明原始地幔的锇同位素特征，以区分再循环的岩石圈组分。高的 $^{3}He/^{4}He$ 比值（像在 Loihi 所见到的）是原始（相当未脱气的）氦库的指示，它可能也代表着原始地幔锇。这种争论导致对全硅酸盐地球 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值在 1.10 左右的高得多的估计。

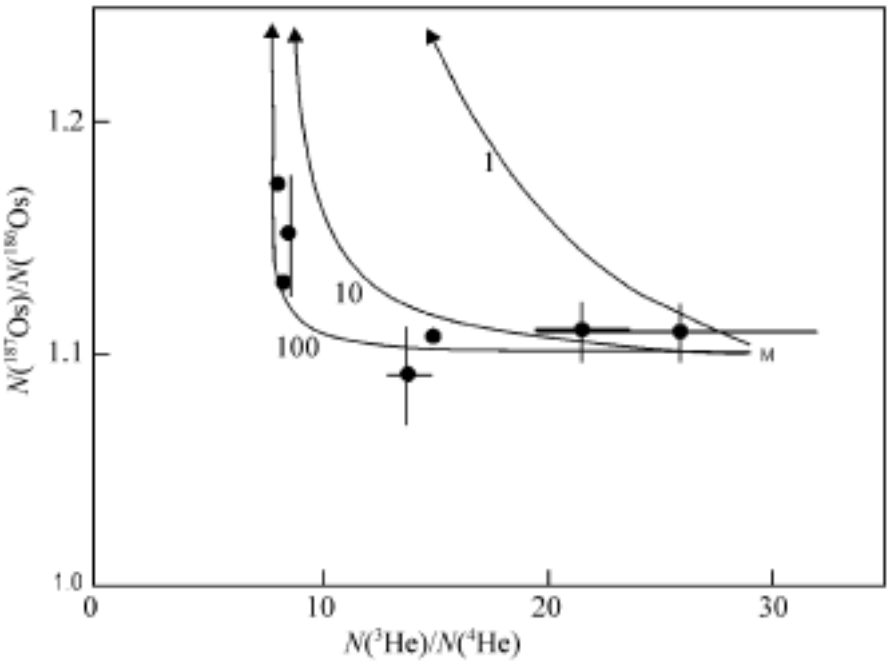


图 6-8　洋岛玄武岩 Os 同位素比值对 He 同位素比值（相对于大气）图解

(据 Martin，1991)

曲线代表地幔柱与上地幔组分间的混合曲线（假定这些组分间具不同的 Os/He 比值)；Os 与 He 的耦合行为可能表明全硅酸盐地球的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值 =1.10

上述全硅酸盐地球间的选择对地球 Re-Os 演化具深远的意义。如 Martin 等（1991）估计，从地幔提取大陆地壳是不充分的或几乎不够平衡大陆岩石圈中的 Re/Os 亏损，更不要说平衡软流圈上地幔的 Re 亏损。他们认为，从 1.10 ～1.05 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值，上地幔的亏损仅能由等于 10 倍大陆地壳体积的海洋地壳（有些地方在地幔中）才能达到。由于这是不可能的，对 Martin 等的模式便产生了怀疑。

OIB 的新锇同位素数据（Hauri 和 Hart，1993）有助于解释利用放射成因锇再循环进入地幔来解释 Loihi 数据。高达 1.25 的初始 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值发现于 Mangaia 的 HIMU 洋岛熔岩中，另外的较低值在大量的其他岛中出现（图 6-9)。这些放射成因组分最好是由富集地壳物质返回到上地幔的再循环来加以解释。Hauri 和 Hart（1993）计算出 16% 的 2.1

Ga老的再循环海洋地壳能解释 HIMU 组分的锇特征。另一方面，在 EMII 源中 1% ～2% 的再循环大陆地壳并不显著影响它的锇同位素特征。

Reisberg 等（1993）在 Comores 和圣赫勒拿的 HIMU 岛中发现了很多放射成因的锇同位素比值，初始 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值高达 1.7。然而，他们很谨慎，因为这些特征是贫锇（0.01×10^{-9} ～ 0.03×10^{-9}）熔岩具有的，它们高的 ^{187}Os 特征可能是在海洋岩石圈中由一些过程引入的。这包括 OIB 岩浆与火山岩中含有的海洋沉积物或与堆积的岩石圈橄榄石巨晶的污染。直到这些影响被定量，否则将贫锇 OIB 熔岩的高锇同位素特征归结为深地幔库是危险的。

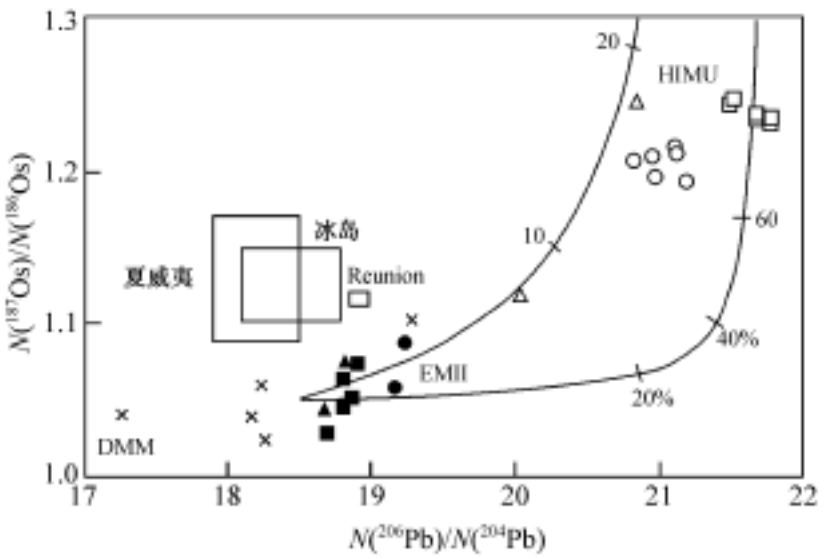


图 6-9　南太平洋洋岛玄武岩相对于原始地幔组分的 Os 同位素组成的 Os 对 Pb 同位素比值图解

（据 Hauri 和 Hart，1993）

实心圆、方块、三角形分别为 Tahaa、萨摩亚、Raotonga；空心圆、方块、三角形分别为 Tubuai、Mangaia、Rurutu；× 为橄榄岩包体；曲线表示不同年龄的再循环玄武质地壳进入地幔的效应

二、岩石圈演化

Walker 等（1989a）提供了古老大陆岩石圈第一批锇同位素数据。他们测定了南非金伯利岩中橄榄岩包体的锇同位素成分。Re-Os 等时线图容许估计寄主金伯利岩（组 I 型）的污染效应。Walker 等认为，这样的过程引起样品沿着近水平方向向寄主岩浆的高 Re/Os 比值特征移动。认为没有遭受这种影响的样品在图 6-10 中构成陡倾排列，相应于年龄 2.4 ±0.9 Ga。

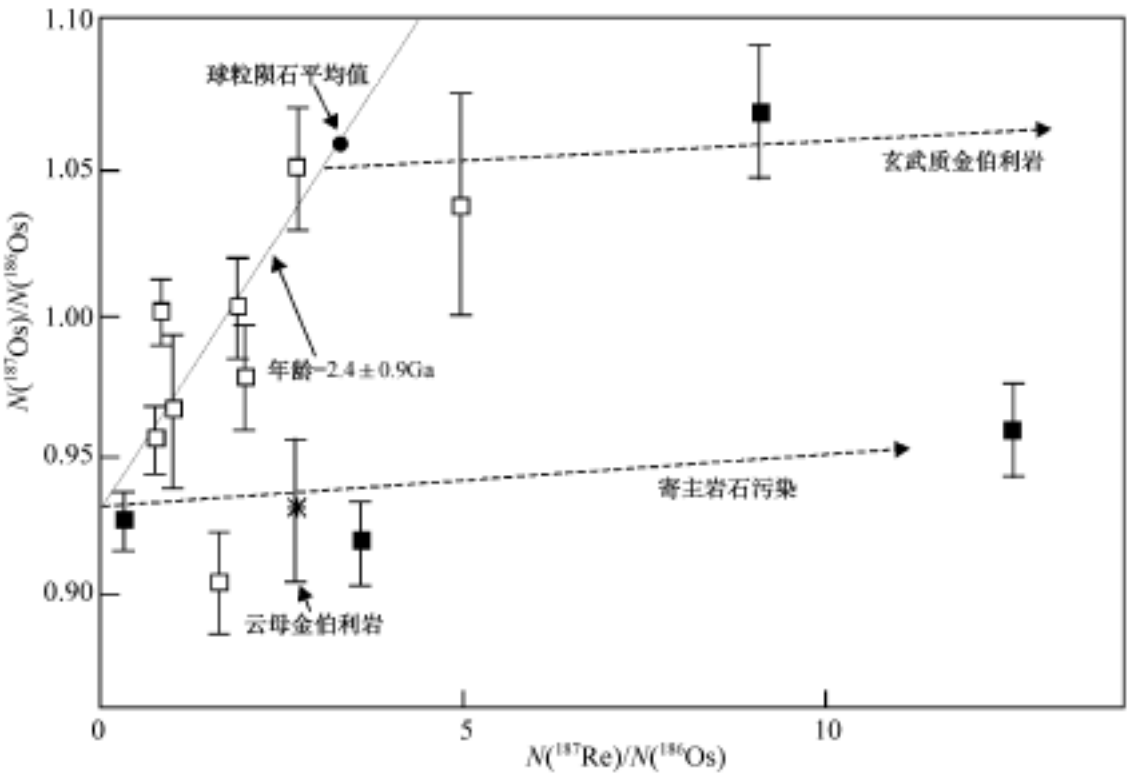


图 6-10　南非橄榄岩包体的 Re-Os 等时线图

（据 Walker 等，1989a）

□ 高温橄榄岩；■ 低温橄榄岩；* Ⅱ组（云母）金伯利岩

Walker 等分析的云母金伯利岩（组 II）具非放射成因组成（图 6-10），被归结为大陆岩石圈中的岩浆源。相反，富 Re 玄武质金伯利岩（组 I）的初始比值类似于平均的球粒陨石。因此，组 I 金伯利岩可能来自未亏损的软流圈源。这种推论与金伯利岩成因的 Sr 和 Nd 同位素证据是一致的。

Walker 等将橄榄岩包体相当一致的 Re-Os 同位素系统归结为南非岩石圈在太古宙从对流软流圈的分离。相对于 Allegre 和 Luck 上地幔 1.06 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值，它们的非放射成因组成表明它们代表部分熔融后的残余，与大陆岩石圈总的不相容元素亏损是一致的（Jordan，1978）。因此，Walker 等提出 Re-Os 系统能提供与 Sr 和 Nd 这样的 LIL 示踪剂不同的见解，它通常显示出交代作用造成的大陆岩石圈的次生富集。

与上述发现相反，Ronda 超镁铁质杂岩的 Re-Os 分析（Reisberg 等，1991），提供了被广泛解释为地幔橄榄岩的造山带二辉橄榄岩地块中富集锇同位素的实例。该地块包括铁镁质与超铁镁质层，Reisberg 等解释为古老再循环的海洋岩石圈的残余，或者是古老熔融事件的产物。镁铁质与超镁铁质全岩样品构成类具似于视年龄的误差等时线（图 6-11），但同位素成分范围是非常不同的。超镁铁质单元表现出相对于估计的全球成分同位素上富集与亏损的两种特征。相反，镁铁质单元表现出类似于壳源岩石的极端同位素富集。

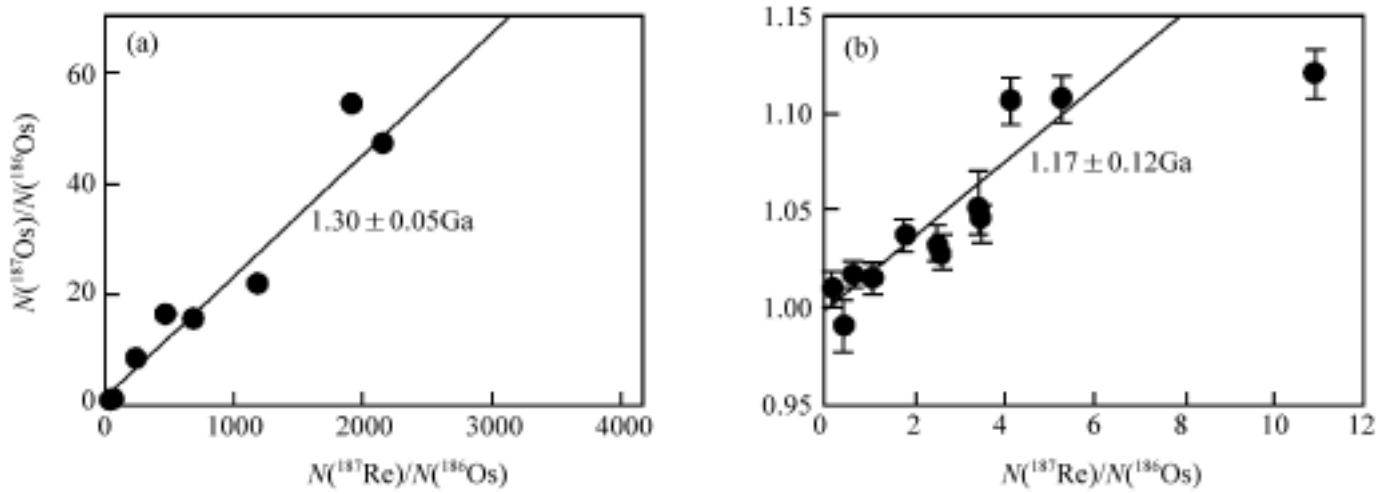


图 6-11　Ronda 超镁铁质杂岩的 Re-Os 等时线图解

（据 Reisberg 等，1991）

（a）镁铁质单元；（b）超镁铁质单元

Reisberg 等发现了超镁铁质 Ronda 样品中 Os 同位素比值与 Mg 数间的负相关关系（图 6-12），但在 Os 与 Nd 同位素数据间没有见到相关关系。他们提出这种等时线排列及与 Mg 数间的反相关或者是单一古分异事件或者是长期的连续混合。然而，考虑到地块的结构，Reisberg 等得出它最好解释为大约 1.2 Ga 前进入岩石圈的古软流圈地幔部分熔融事件的残余。

第四节　锇的成岩作用示踪

作为铂族元素（PGE）之一，惟独锇适合作为贵金属矿床成岩与成矿过程的示踪体。铂族元素矿床一般与主要的镁铁质杂岩相伴，并一直认为是幔源组分与地壳组分间的混合过程产物（Naldrett，1989）。在成壳过程中，Re 与 Os 之间的强烈分配，致使地壳中相对

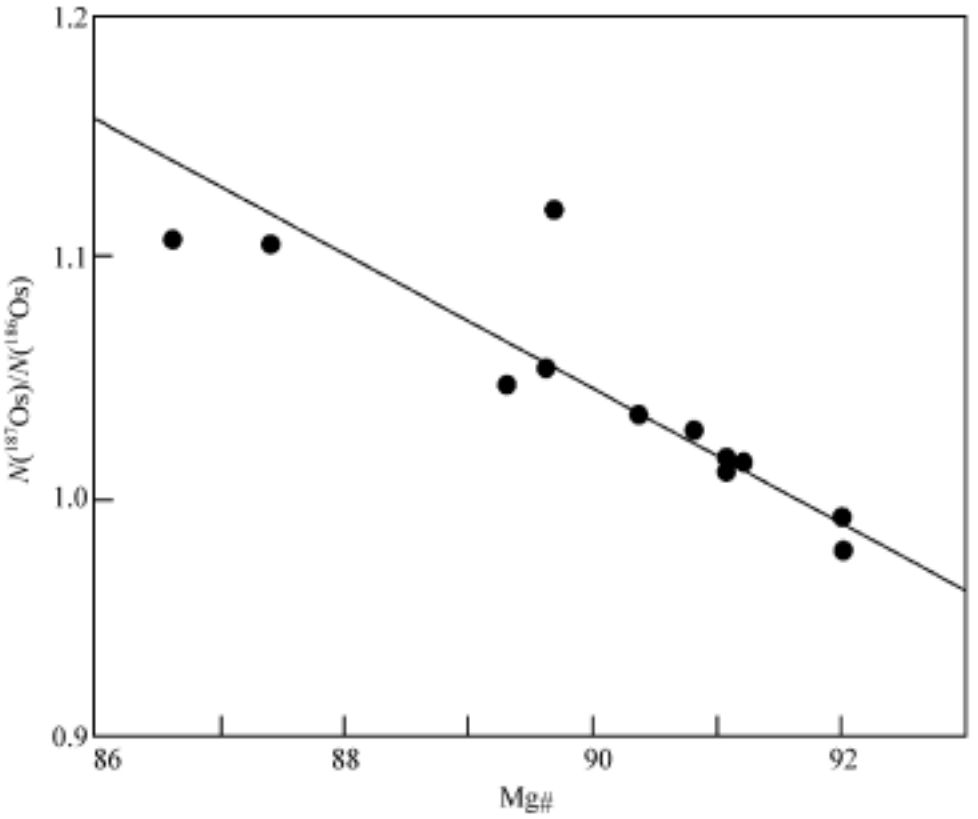


图 6-12　Os 同位素比值对 Mg 数（100× Mg/［Mg + Fe］）图解

（据 Reisberg 等，1991）

这里的丰度为原子单位

于地幔具非常多的放射因锇，使得锇成为这类研究的有效示踪体。世界最大的两个基性层状侵入体一直在作 Re-Os 分析，相对于同位素取样密度，其化学复杂性一直阻碍着对它们成因的理解。

布什维尔德杂岩是世界上最大的层状镁铁质侵入体与主要的铂族元素产出体。大多数这类铂族元素来自 Merensky 矿囊，但 UG1 和 UG2 铬铁矿也是主要来源。Hart 和 Kinloch（1989）对该侵入体西部来自 Merensky 矿囊铂族硫化物作了离子探针研究。他们发现了来自工会（Union）和 Amandelbult 采矿区 Rustenburg 的硫钌矿（RuS_2）颗粒具为 1.45 左右的一致 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值（图 6-13）。这些值远远高于布什维尔德侵入时（2.05 Ga 前）锇的地幔增长线，指示了矿石中大量地壳组分的存在。来自 Rustenburg 的两类其他铂族矿物（PGM）给出类似的结果，但是来自 Rustenburg 和工会的两个硫锇矿颗粒给出位于地幔增长曲线上的低 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。

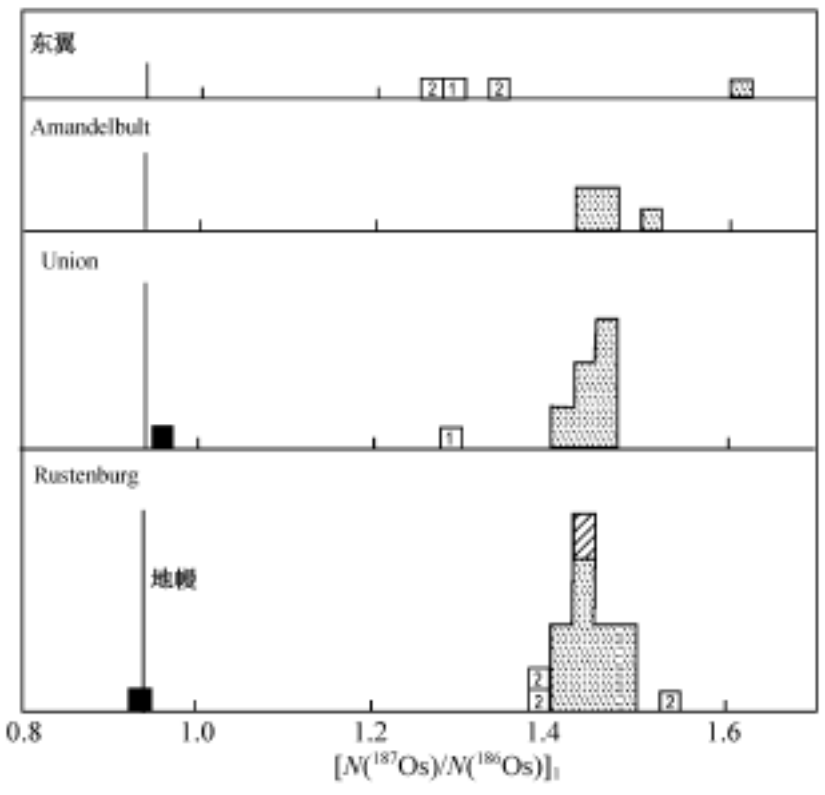


图 6-13　Merensky 矿囊（点区）与 UG1 和 UG2 铬铁矿（1 和 2）中的硫钌锇矿的锇同位素初始比值直方图

（据 Hart 和 Kinloch, 1989; McCandless 和 Ruiz, 1991 数据，自成图）

以采矿区分组，实线框为硫锇矿；斜线为其他 PGM；垂直线为地幔组分

布什维尔德硫钌锇矿可被解释为地壳污染岩浆的产物，如同解释该侵入岩的 Sr 同位素数据那样（Sharpe，1985）。然而硫锇矿结果对此解释引出主要问题。它们不能归结为年龄校正的开放系统扰动，因为它们没有铼。如果硫钌矿中锇同位素的变化是由岩浆过程引起的，那么，硫锇矿必定代表着由某种方式带进该侵入体的幔源 PGE 巨晶（看起来不可能）。另一种解释是硫钌锇矿中的锇同位素变化是热液起源，并且 Merensky 矿囊矿化的某组分也是由热液铂族元素引入的。McCandless 和 Ruiz1（1991）也分析了来自东部与西部 Merensky 矿囊、硫钌锇矿与 UG1、UG2 的少量岩套。这些数据表明，比 Hart 和 Kinloch 的更为离散（图 6-13），但没有解决岩浆是否热液起源的问题。

蒙大拿的静水杂岩与布什维尔德有相似性，尽管其规模更小。已提出两种不同的岩浆来解释该深成岩的岩石学与化学特征。超镁铁质液相产生下部的超镁铁系（UMS），而类似于高铝玄武岩的岩浆形成上覆的带状系列。含铂族元素的 J-M 矿囊靠近两液相的边界层，它们的混合可能促使含铂族元素硫化物液相的分离形成此矿囊。然而，散布于超镁铁系列中铬铁矿层可能也是由于小量富铝岩浆流入正结晶超镁铁液相的岩浆房所致。

Lambert 等（1989）由 4 个富 Re 全岩样品对静水杂岩测得一条极好的 Re-Os 等时线（图 6-14（a））。这些样品由两个富硫化物堆晶、一个古铜辉石伟晶岩及一个 K 型裂隙铬铁矿条带组成。尽管这些单元遍及该侵入体中广泛隔离，任何初始比值的不均一被它们高的 Re/Os 比值所掩盖。使用 Lindner 等（1989）的衰变常数，等时线的年龄为 2.66 ±0.08 Ga（MSWD = 0.03），与该侵入岩的 U-Pb 和 Sm-Nd 年龄相吻合。这表明在全岩尺度上，在该杂岩内使 Rb-Sr 矿物系统重新启动的热事件中 Re-Os 系统保持封闭。

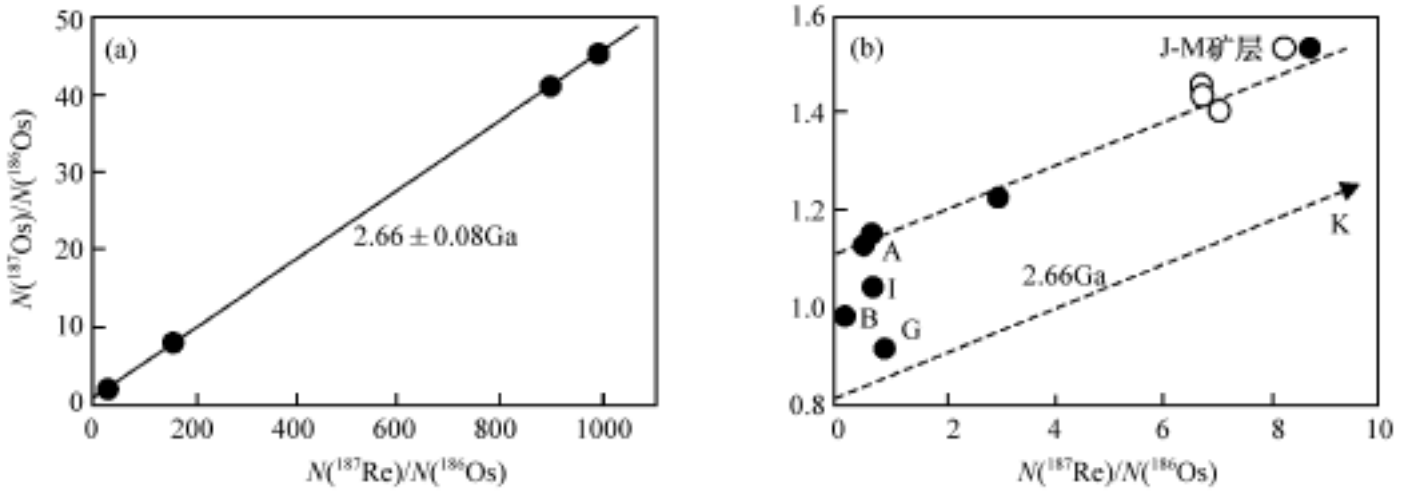


图 6-14　静水杂岩全岩 Re-Os 等时线图

（据 Lambert 等，1989）

（a）富 Re 样品；（b）贫 Re 样品，包括 J—M 矿囊、A 到 K 铬铁矿带及未命名的铬铁矿

Lambert 等对低 Re/Os 比值全岩样品的分析揭示了类似于布什维尔德的初始比值不均一性（图 6-14（b））。来自超镁铁系列中的铬铁矿条带的初始 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值从 0.9 的地幔值到 J-M 矿囊中 1.15。Martin（1989）对来自 G 铬铁矿的全岩样品获得了类似范围的初始比值（0.9 到 1.00），但来自 J-M 矿囊的具稍高的比值。然而，利用 Lindner 等（1989）的衰变常数，Martin 的年龄校正后 J-M 矿囊数据几乎落到 Lambert 等（1989）误差内。Lambert 等将铬铁矿归结于幔源岩浆被富集地壳组分的污染，而 Martin 则将矿囊中的同位素变化归结为铬铁矿堆晶与污染的堆晶液相间的不同比例混合。

由 Marcantonio 等（1993）对新鲜的静水杂岩铬铁矿的进一步研究并没有获得初始比值上这样大的变化。来自四个同一标高的铬铁矿单矿物与铬铁矿全岩在各自误差内具相同的$^{187}Os/^{186}Os$初始比值，总范围为 0.91～0.95，非常接近于侵位时的球粒陨石地幔比值（0.92）。这就意味着形成堆晶岩浆被地壳熔体的最小程度污染。另一方面，Marcantonio 等对来自 G 铬铁矿的含辉钼矿全岩测得一 6.55 的$^{187}Os/^{186}Os$初始比值。他们将该样和其他铬铁矿样品中高的初始比值归结为结晶后的放射成因 Os 的热液引入。上述辉钼矿 2.74 ±0.08 Ga 的 Re-Os 年龄表明，热液矿化发生于该杂岩就位后不久。

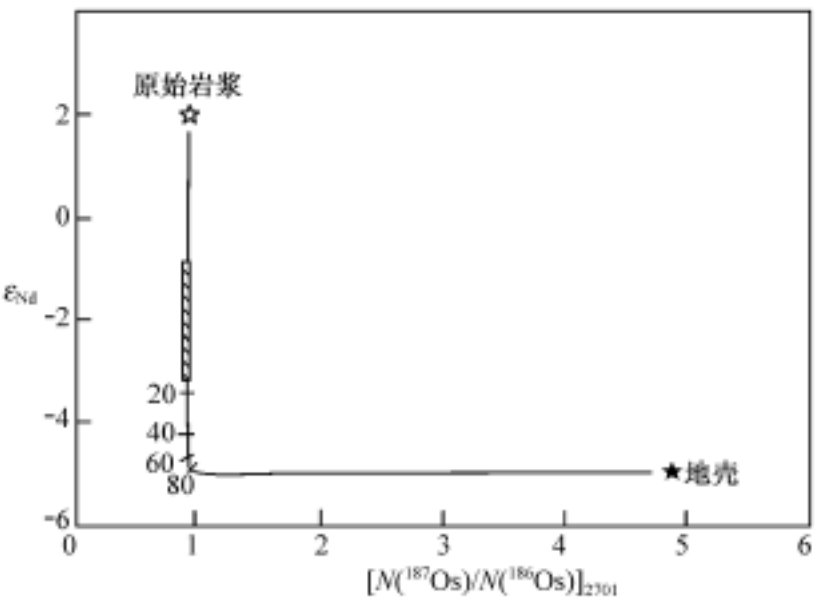


图 6-15　静水杂岩 ε_{Nd} 对 Os 初始值图解

（据 Lambert 等，1989 修改）

斜线区说明了超镁铁岩浆（w(Nd)/w(Os) = 400）与地壳（w(Nd)/w(Os) = 400000）之间的极端混合双曲线

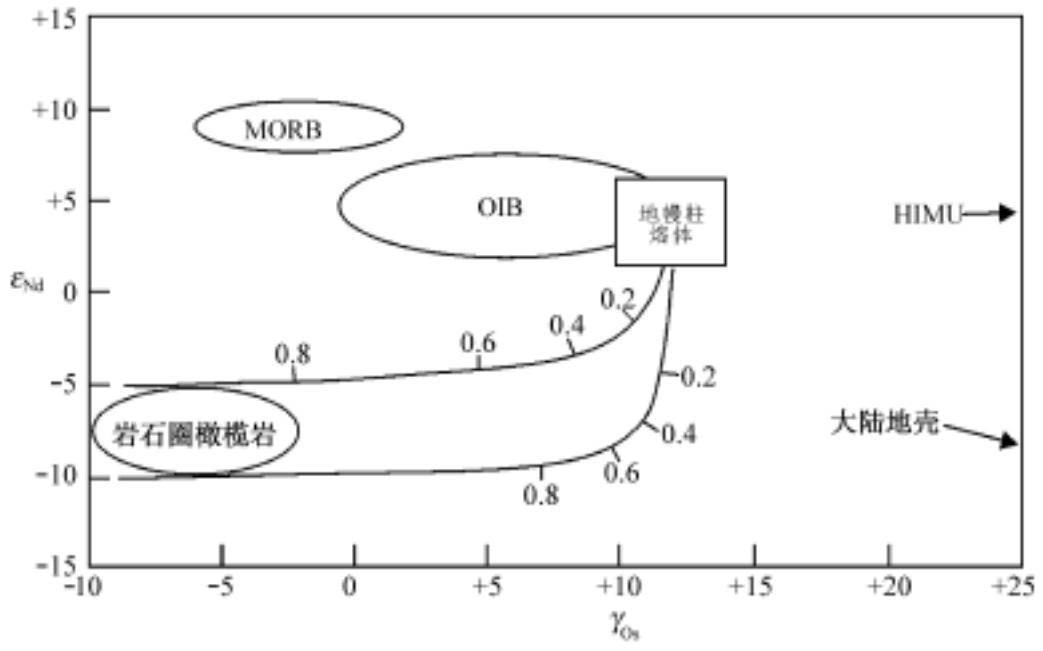


图 6-16　Karoo 玄武岩的 ε_{Nd} 对 γ_{Os} 图解及可能的源区库

（据 Ellam 等，1992）

图中表示了地幔柱与岩石圈组分间的混合线

由未蚀变铬铁矿容许的最小程度地壳 Os 污染在解释静水杂岩的 Sm-Nd 同位素数据中产生了问题。这些数据表明（初始）ε_{Nd} 的明显变化，Lambert 等将其归结为岩浆阶段的地壳同化。然而，对于地壳污染 Os 与 Nd 的不同响应可由超镁铁质岩浆与地壳间在 Nd/Os 比值上的极端差异加以解释。这些组分分别为大约 400 和 400000。因此，地壳污染能产生如图 6-15 所示的极端混合双曲线。

Os 与 Nd 同位素数据相结合已用于研究南非 Karoo 苦橄质溢流玄武岩源区组分间的混合（Ellam 等，1992）。这些样品的初始 Os-Nd 同位素数据（190 Ma）相对于可能的源区库如图 6-16 所示。这些数据揭示了 Os 同位素数据相对于像 Nd 这类的其他示踪体在区分有关玄武岩成因的组分上的潜在优势。在大陆地壳和大陆岩石圈中，Nd 同位素成分可能是类似的，使这些组分很难分辨。另外，相对于软流圈熔体岩石圈库的更大不相容元素总量，使定量通过岩石圈岩浆上升过程中可能发生的污染过程变得困难。另一方面，Os 同位素数据能分辨这些组分，因为大陆岩石圈相对于地幔柱源和地壳单元具非放射成因的特征（Walker 等，1989a）。图 6-16 的模式混合线表明，来自软流圈和岩石圈地幔对岩浆成因的不同贡献

分数。

第五节　冲击坑中的锇

大陆地壳放射成因 Os 同位素比值特征易于与大多数陨石的非放射成因特征区分开来。因此，Os 同位素在区分地球与地外组分中是潜在的有效示踪体。锇同位素用于此问题的首次应用是 Luck 和 Turekian (1983)，证明白垩纪—第三纪 (K—T) 边界所提出的地外铱异常源 (Alvarez 等，1980)。现今的陨石源应得到大约 1.1 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。相反，如果铂族元素浓集于海水，它们的特征应主要反映大陆径流。地壳中强烈的 Re/Os 分馏使 $^{187}Re/^{186}Os$ 比值大约为 400，在平均的 2 Ga 大陆年龄期间产生的沉积物应具大约 10 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。

Luck 和 Turekian 通过分析来自几大洋的锰结核测试了海洋化学沉积物的成分。位于 6 和 9 之间的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值证明主要是大陆组分与次要的来自年轻地幔源的分馏 (如通过海底热液蚀变) 或者是来自宇宙尘。相反，K—T 边界沉积物的分析得到 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值为 1.3 ～1.65。由 Lichte 等 (1986) 对新西兰样品的分析扩大了数据量，得到 1.12 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。将这些数据结合在一起，表明了这些沉积物中球粒陨石来源是其主要组分。因此，这些数据证明了铱异常是叠加在沉积物系列上的地外特征，而不是铂族元素的化学活化的结果。然而，用其他的证据来排除来自镁铁质火山岩是必要的。

对加拿大魁伯克东清水冲击坑和德国的 Ries 冲击坑 Fehn 等(1986) 也类似成功地区分出地球与陨石组分。东清水冲击坑地下熔体层的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值为 0.9 ～1.0，位于铁陨石的误差范围内，表明其地外起源。相反，Ries 冲击坑的熔体岩石得到 8 ～9 之间的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值，在冲击片麻岩样品的范围内。因此，在此情况下，熔融岩石看起来全为地壳来源。

古冲坑的一个可能实例是加拿大安大略的肖德贝里构造。肖德贝里侵入杂岩 (SIC) 是世界上最大的镍源，由上覆 Onaping 凝灰岩、下伏次层状含 Fe-Ni-Cu-PGE 硫化物矿石的层状拉斑玄武质深成岩组成。肖德贝里地质学上的各种特征，如杂岩外广泛分布的角砾化岩石、底盘围岩碎裂锥的存在及锅形被 Dietz (1964) 作为证据来支持陨击起源。

肖德贝里侵入杂岩的 Nd 同位素数据由 Faggart 等 (1985) 与 Naldrett 等 (1986) 提供。两组都表明硅酸盐具明显强烈的地壳特征，在 1.85 Ga 时的 ε_{Nd} 平均值为 - 7.5。然而，Naldrett 等发现了更大范围的值 (从 - 5 ～- 9)。Faggart 等认为，他们的数据可由肖德贝里侵入杂岩大量地壳来源加以解释，而 Naldrett 等倾向于幔源岩浆的总体地壳污染模式。然而，因为 Nd 是亲石元素，此证据不能可靠地外推出该杂岩的含镍硫化物矿石是这样的起源。并且，地壳相对于地幔熔体 Nd 的富集使对小量幔源组分成为不灵敏的示踪体，它趋于被地壳 Nd 掩盖。在此情形下，Os 的数据可能更具判别性。

Walker 等 (1991) 指出，硫化物矿石 Re-Os 等时线年龄与硅酸盐岩石 1.85 Ga 的 U-Pb 年龄间的大致吻合 (Krogh 等，1984)。这就证实了先前硫化物与硅酸盐熔体是同成因的地球化学证据。Walker 等将西 Levack、Falconbridge 和 Strathcona 矿的初始 Os 同位素数据解释为该侵入体中大量同位素不均一的指示。这是由幔源锇与放射成因地壳锇之间不同的混合比例造成的，后者可能来下伏自苏必利尔省片麻岩。

相反，Dickin 等 (1992) 注意到在 Creighton、Falconbridge 与西 Levack 矿之间初始比

值的强均一性（图 6-17）。来自 Strathcona 矿初始比值大的离散及这些矿中有两个尾端较低的初始比值是由于侵入后的 Re-Os 系统开放系统行为所致，可能相应于格林威尔造山作用。肖德贝里矿的初始比值一致落在 1.85 Ga 时所估计的地壳成分的范围内，Dickin 等将其归结为肖德贝里矿中锇的完全地壳起源。这与肖德贝里侵入杂岩的冲击岩席起源是一致的（Dietz，1964）。然而，还见不到陨石本身贡献物质的证据。

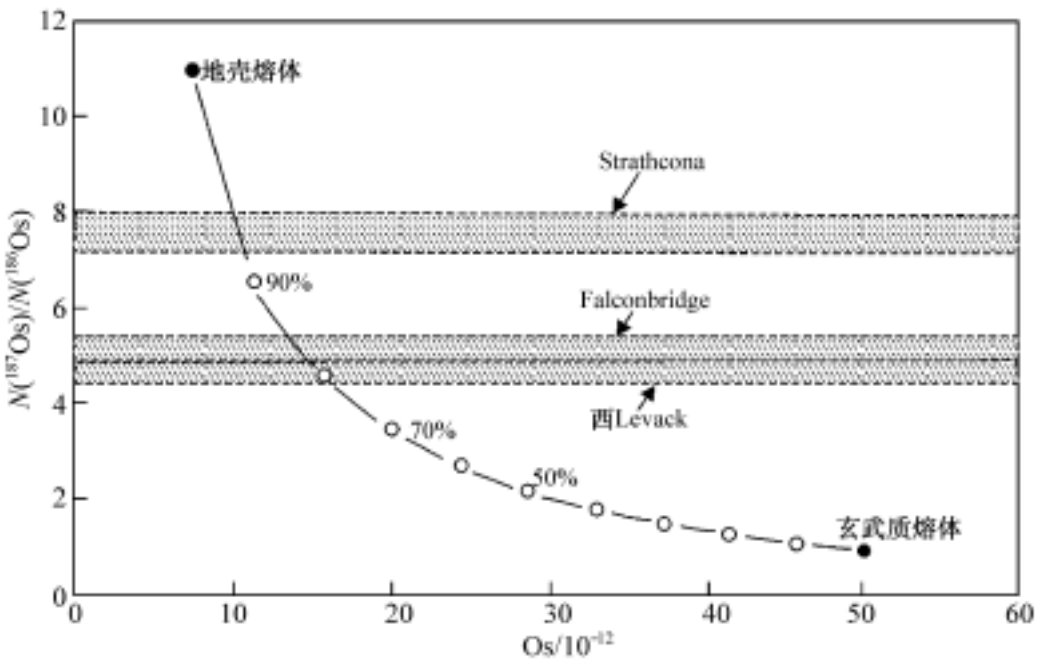


图 6-17　解释肖德贝里三个矿初始 Os 同位素的混合模式

（据 Walker 等，1991）

地壳端员依据出露于杂岩北部的苏必利尔省太古宙片麻岩；地壳组分的增量以 10% 表示

因为在肖德贝里冲击时 Huronian 超群的古元古代沉积物由上地壳组分组成，我们预期这些岩石加上下伏的太古宙片麻岩对熔体贡献了大量的物质。这与图 6-18 中的数据是一致的，因为这些矿石都落在 1.85 Ga 时所估计出的 Huronian 地壳组分的范围内。肖德贝里硫化物熔体的精确来源还不清楚，但该熔体与熔化的地壳物质库一直紧密接触了相当长的时间。在此期间，铂族元素可能在类似于镍硫化物火焰试金法的过程中从全部地壳熔体分配进入到硫化物相中。

第六节　海水锇演化

与 Sr 同位素系统的对比表明，在地壳与地幔库间锇同位素成分的宽范围应在海水的 Os 同位素成分上产生大的变化。海水非常低的锇含量是此分析的一个主要障碍，但富有机质的深海沉积物通过从海水中摄取锇和其他金属起着预富集锇的作用。Ravizza 和 Turekian（1992）证明，为了进行同位素分析这种锇通过从海底层中淋取被优先释放出来。由此，他们证明，现代海水的放射成因的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值为 8.5 左右。相反，淋取后的残留物具相当低的 Os 同位素比值，因为微陨石（宇宙尘）组分的存在，它们总是不断地降落到地球。

Pegram 等（1992）将此方法应用到全部新生代海水锇同位素演化的研究上。锇用双氧水淋取北太平洋所采的大活塞岩心截取的深海黑色页岩而被提取出来。观察了相同年龄

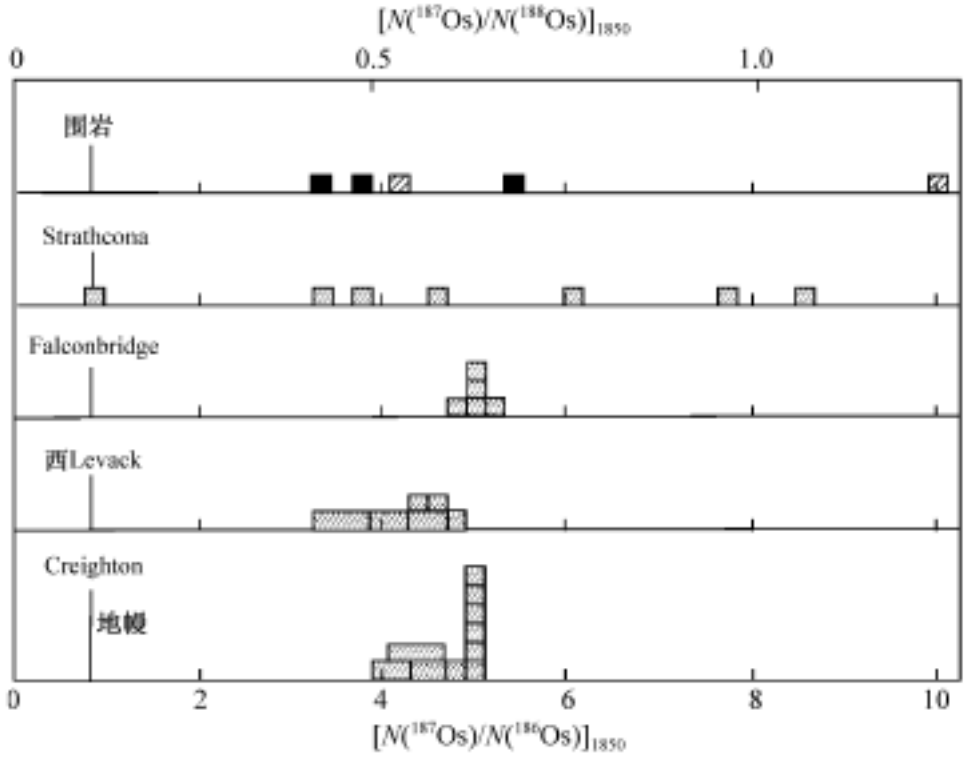


图 6-18　计算得到的 1.85 Ga 前肖德贝里矿石与围岩的 Os 同位素直方图

(据 Dickin 等，1992)

矩形代表单个样品与重复样的范围，带点的为矿石、斜线为太古宙片麻岩、实心矩形为 Huronian 超群、垂线为地幔组成

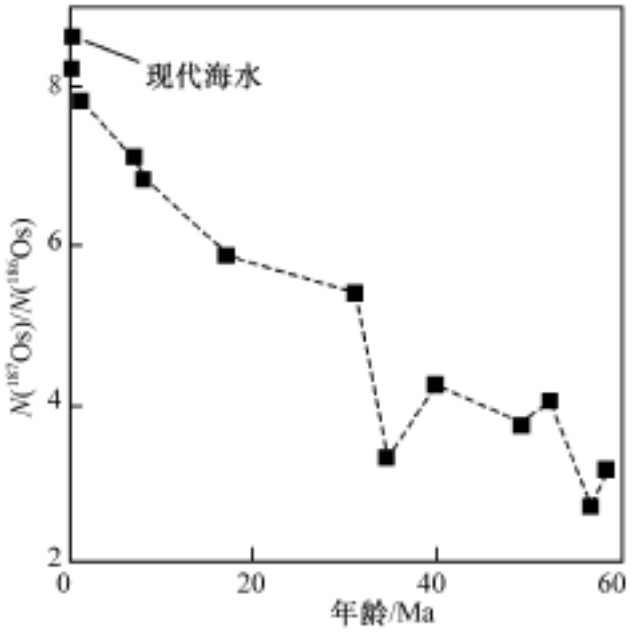


图 6-19　沉积物淋取部分的 Os 同位素比值对年龄图解

(据 Pegram 等，1992)

由于海水 Os 同位素比值的变化引起

样品的 Os 和 Sr 同位素成分间的全部对比。Pegram 等将锇同位素比值解释为碳酸盐沉积物的原始特征，而不是再活化的地球与陨石锇之间次生混合的产物。然而，如果这是正确的，数据会表现出新生代同位素比值令人惊奇的迅速增加 (图 6-19)。这被认为是喜马拉雅山中被抬升的黑色页岩层的风化所致。观察到的同位素变化的范围表明了锇可作为控制海水地球化学的竞争流量非常灵敏的示踪体，并因此该方法将成为古海洋学研究的有力工具。

第七章　Lu-Hf 及其他长寿命母-子体定年法

第一节　Lu-Hf 法

一、地质年代学

镥作为最重的稀土元素（REE）位于镧系元素的最后。它有^{175}Lu 和^{176}Lu 两个同位素，其相应的丰度分别为 97.4% 和 2.6%。^{176}Lu 表现出分支的同量异位素衰变，通过 β$^-$ 衰变成^{176}Hf；通过电子捕获成为^{176}Yb。然而后者在大部分总活度中仅占百分之几并可忽略不计（Dixon 等，1954）。^{176}Hf 在放出 β 射线后处于激发态，并通过放出 γ射线衰变到基态。它是铪的六个同位素之一，占总铪的 5.2%。铪并不是稀土元素，但在晶体化学行为上非常类似于 Zr。

衰变过程是

$$^{176}_{71}\mathrm{Lu} \rightarrow {}^{176}_{72}\mathrm{Hf} + \beta + \nu + Q$$

得到衰变方程：

$$^{176}\mathrm{Hf} = {}^{176}\mathrm{Hf}_{\mathrm{I}} + {}^{176}\mathrm{Lu}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (7-1)$$

通常各项除以^{177}Hf：

$$\frac{^{176}\mathrm{Hf}}{^{177}\mathrm{Hf}} = \left(\frac{^{176}\mathrm{Hf}}{^{177}\mathrm{Hf}}\right)_{\mathrm{I}} + \frac{^{176}\mathrm{Lu}}{^{177}\mathrm{Hf}}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (7-2)$$

Herr 等（1958）首次作 Lu-Hf 地质年代学测定。他们试图通过分析富重稀土的矿物——硅铍钇矿（含 n× 1000× 10^{-6}的 Lu）来测定^{176}Lu 的半衰期。然而，Lu-Hf 法对地质问题的应用直到现在由于 Hf 低空白化学分离及 Hf 的精确同位素分析困难一直受阻。

Patchett 和 Tatsumoto（1980b）对已知年龄为 4550 Ma 的一套钙长辉长无球粒陨石作出了第一条 Lu-Hf 等时线。从这他们便能计算出^{176}Lu 的衰变常数和其增生时内太阳系的初始^{176}Hf/^{177}Hf 比值。他们最初的十点全岩等时线通过加入另外三个点（Tatsumoto 等，1981）得到改善，并得到 35.7 ±1.2 Ga 的半衰期（相当于衰变常数为 1.94 ±0.07× 10^{-11} a^{-1}）和 0.27978 ±9（2σ）的初始^{176}Hf/^{177}Hf 比值。

该半衰期与 Patchett 和 Tatsumoto（1980b）计算的自 1960 年以来五个物理测定的半衰期（Faure，1977）加权平均值 35.4 ±1.1 Ga 对比，恰好吻合。这种吻合优于预期值。因为物理测定是仅根据 β分支衰变在总 Hf 衰变中的活度，而地质年代学的测定是也结合了电子捕获分支的总半衰期。这么好的吻合意味着后一分支是非常小的。但是，如果将来要使用地质年代测定的半衰期，那么，小分支衰变就可以完全忽略。因为对^{176}Lu 来说，对未考虑的微量分支衰变的年龄百分比影响，当衰变慢时基本上随时间是线性的。

二、地幔演化

Patchett 等（1981）利用具清楚地幔起源的地壳岩石，开创了 Hf 同位素初始比值作为

地幔 Hf 全部时间示踪体的用途。为了不测定大量等时线计算许多岩体的精确初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值，Patchett 等主要分析了单矿物锆石。从以下方面说明这些是 Hf 同位素分析的理想对象。

1）Hf 构成锆石晶格内的部分，它因此非常抗 Hf 活化与污染；

2）锆石中非常高的 Hf 浓度（大约 10000×10^{-6}）得到非常低的 Lu/Hf 比值，结果具非常小的年龄校正；

3）有大量以前准备 Pb 同位素分析的锆石单矿物；

4）对相同物质有精确的 U-Pb 定年结果；

5）从以前地壳历史继承的锆石或变质叠加由 Pb 数据被清楚揭示出来。

Pettingill 和 Patchett（1981）在对西格陵兰 Amitsoq 片麻岩的测年研究中证实了锆石作为 Hf 同位素研究的用途。尽管变质事件为 2.9 Ga 和 1.7 Ga，锆石单矿物与片麻岩全岩样在 Lu-Hf 等时线图上形成一致排列（图 7-1），使用^{176}Lu衰变常数 $1.94\times 10^{-11}a^{-1}$，回归得到的年龄为 3.58 ±0.22 Ga（2σ）。

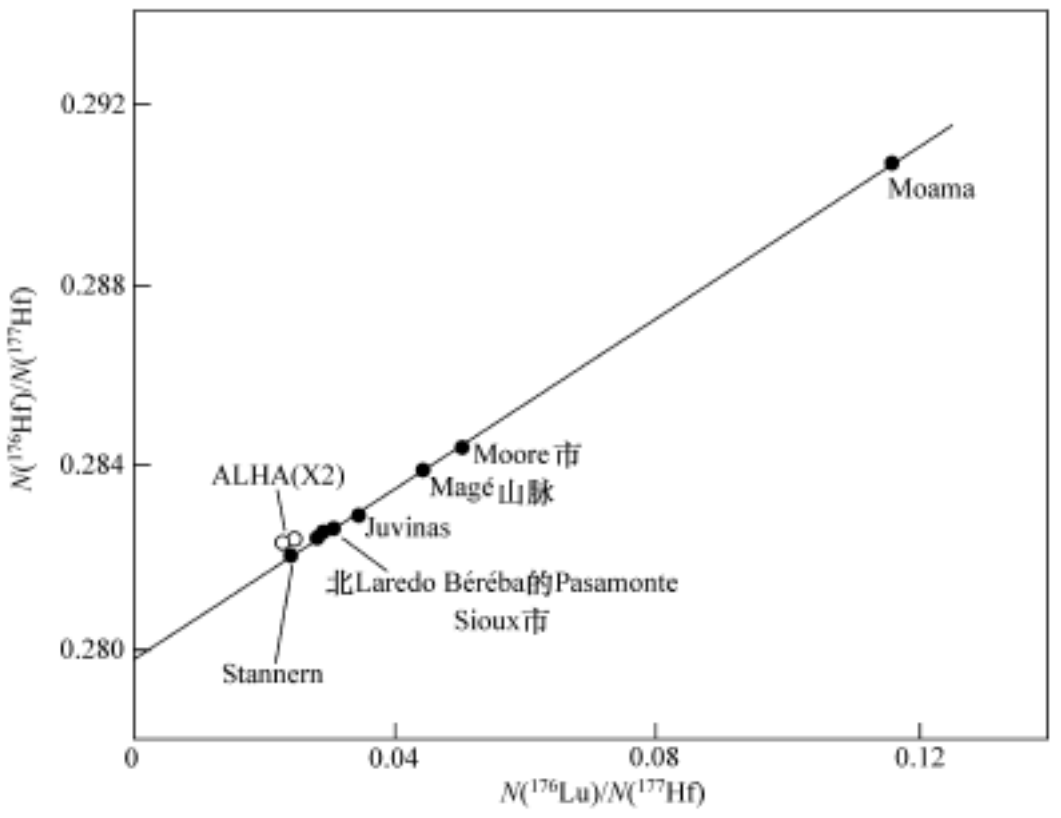


图 7-1　由一套 Amitsoq 片麻岩（MSWD = 11）确定的 Lu-Hf 误差等时线

（据 Patchett 和 Tatsumoto，1980b）

锆石样品与全岩排列共线；空心符号不参与回归

假定是地幔来源的不同年龄火成岩的初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值在如图 7-2 所示的铪同位素演化图上作图（Patchett 等，1981）。球粒陨石演化线根据上述的钙长辉长无球粒陨石等时线的初始比值及 Murchison 和 Allende 碳质球粒陨石 0.0334 的$^{176}Lu/^{177}Hf$比值（Patchett 等，1981）。从该演化线得到的现今球粒陨石$^{176}Hf/^{177}Hf$比值（0.28286）与由全球（=球粒陨石）$^{143}Nd/^{144}Nd$和由洋岛玄武岩确定的 Nd-Hf 同位素排列间的交点确定的全球 0.28295 的 Hf 同位素比值可比性好。Hf 同位素比值也可以使用 Nd 同位素使用的表示法来表示（与球粒陨石演化线的万分偏差）。

Patchett 等（1981）分析的具地幔来源特征的所有火成岩都位于球粒陨石演化线的误

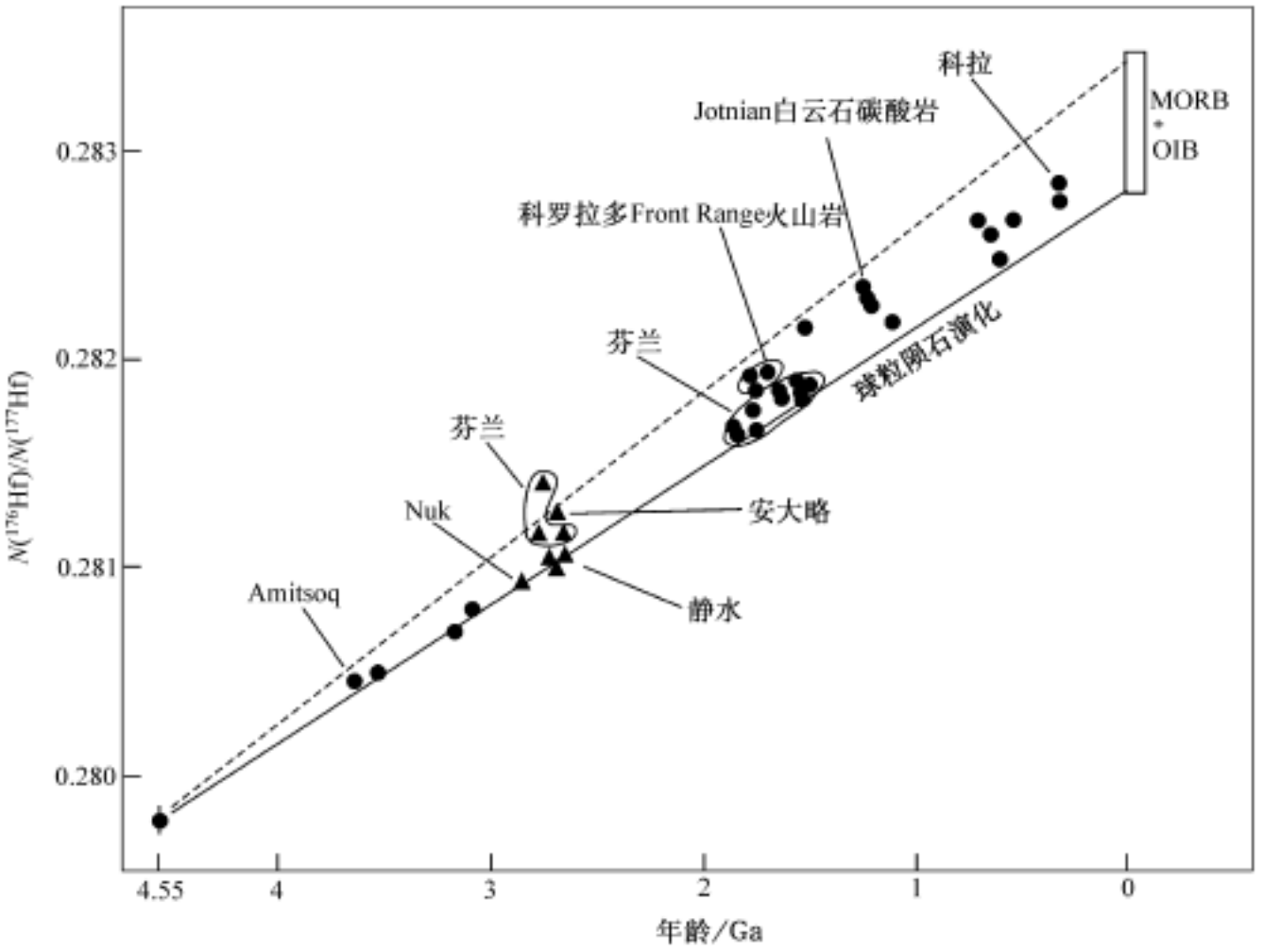


图 7-2　全部地质时间内 Hf 同位素演化图

(据 Patchett 等，1981 数据)

未污染幔源岩浆的初始比值表明它们起源于相对于球粒陨石稍亏损的源

差内或该演化线之上（图 7-2)。只有一个样品，位于东芬兰切穿 Suomussalmi Kuhmo 绿岩带的变拉斑玄武岩岩墙，具有位于由原始太阳系值到最放射成因的 MORB 分析所画的线性亏损地幔演化线之上的初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值。相反，许多成分散布于球粒陨石与亏损地幔演化线之间。这些数据的解释之一是它们来自空间与时间上表现出相对于 Lu、Hf 不同程度亏损的不均一地幔。

对不同程度亏损地幔源的另一解释是岩浆来自更亏损的均一源（如图 7-2 中虚线所定义的演化线）并遭受到更多地壳基底的污染。Patchett 等（1981）对科罗拉多 1.4 Ga 的 Silver Plume 和 1.0 Ga 的 Pikes Peak 岩基倾向于此模式，其 Nd 和 Hf 初始比值接近球粒陨石演化线，并被 DePaolo（1980）认为含有大量 1.7 Ga 的老地壳。侵入到芬兰北部太古宙克拉通两个 1.8 Ga 的构造后花岗岩具极低的初始比值，对应于ε_{Hf}为 - 10 和 - 12。这两个样品根据 Pb 和 Sr 同位素数据清楚地为地壳来源，并被用来说明地壳重熔对 Hf 同位素系统的影响。

重要的是在 1981 年，只有 DePaolo（1981）对科罗拉多 Front Ranges 提供了元古宙亏损地幔的 Nd 同位素证据。还没有由科马提岩提供的太古宙亏损地幔 Nd 同位素证据。

因为相对于 Nd、Hf 涉及到更大的分析困难，Nd 一直是研究全部地质时间内大陆增长的主要工具。然而，锆石对化学风化的抵抗性意味着该矿物应表现出对古沉积源区很强的保存能力。因此，锆石的 Hf 同位素分析代表着对古沉积岩 Nd 同位素数据的良好证明，它一直被用来限制地壳增长-再循环模式。

Stevenson 和 Patchett（1990）对来自加拿大、怀俄明、北大西洋和南非克拉通的太古宙和元古宙沉积锆石作了 Lu-Hf 分析。这些数据归纳在 Lu-Hf 模式年龄对地层年龄的图上（图 7-3），使用球粒陨石地幔模式。大量样品表现出模式年龄超出地层年龄（即位于“一致”线之上）。模式年龄对地层年龄的超出在较老的沉积物中减小，导致 Stevenson 和 Patchett 认为，“在早期地球中没有大量的大陆地壳提供古老锆石……”。然而，在图 7-3 中大量的点位于一致线之下，表明球粒陨石地幔模式对这些样品的源区年龄是低估的。然而，亏损地幔模式的使用意味着源区年龄要老大约 200 Ma，表明了大量古太古代地壳的存在。然而，没有早期太古宙地壳的体积与现今地壳一样大的大冲击模式的证据。结果，这些数据为随时间地壳逐渐增长模式提供了支持。

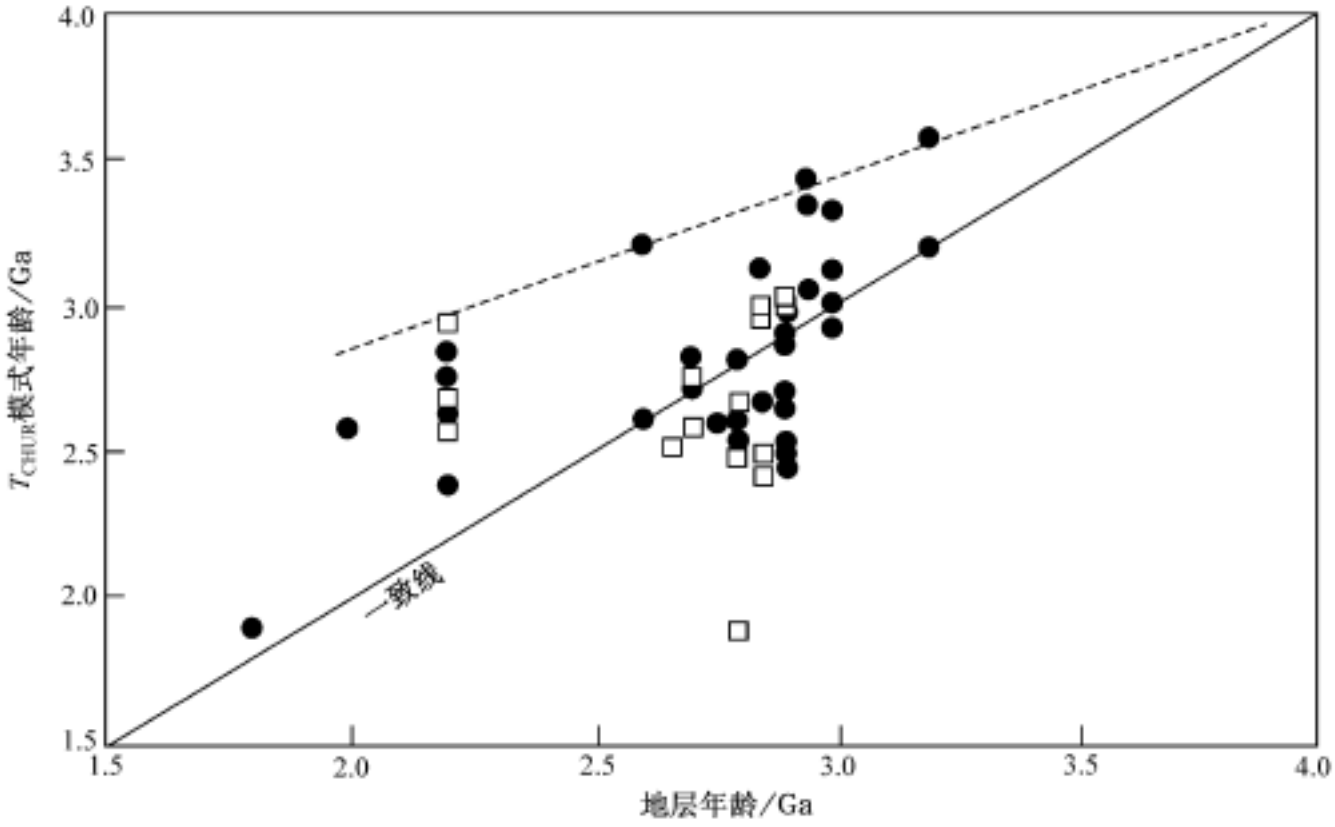


图 7-3　限制太古宙地壳增长的沉积锆石模式年龄对地层年龄图解

（据 Stevenson 和 Patchett，1990）

● Hf 的数据；□ Nd 的数据；—— 数据的上限

三、地幔亏损的 Hf-Nd 系统

Patchett 和 Tatsumoto(1980c) 对先前选择分析 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的 MORB 和 OIB 样品作了 Lu/Hf 含量与 Hf 同位素测定。这些数据(Patchett 扩大了数据量,1983) 表明,在洋岛玄武岩中 $^{176}Hf/^{177}Hf$ 非常紧密地平行于 $^{143}Nd/^{144}Nd$(图 7-4)。然而,MORB 样品显示了在 $^{176}Hf/^{177}Hf$ 上(大洋玄武岩总范围的 60%) 比 $^{143}Nd/^{144}Nd$(仅为总范围的 30%) 成比例地更大程度分布。因此,在图 7-4 中 MORB 排列比 OIB 排列接近陡三倍。Patchettt 和 Tatsumoto 将这些差别归结为:Lu/Hf 比 Sm/Nd 和 Rb/Sr 在像 MORB 这样的微量元素非常亏损的源区更强烈的分馏,因为相对于 Lu,Hf 表现出比 Nd/Sm 或 Rb/Sr 更大的不相容性。

与它们的放射成因 Hf 同位素特征（亏损源的指示）相比，许多 MORB 样品富集 Hf/Lu 比值（相应于低的 Lu/Hf）。其他不相容元素系统也见到这种相同现象，并一般认为是非常低程度熔融熔体的依次提取所致。然而在 Lu-Hf 系统中比 Sm-Nd 更为显著。Salters 和 Hart（1989）将“铪悖论”归结为 MORB 源区残留石榴子石的存在。因为 Hf 不是真正的

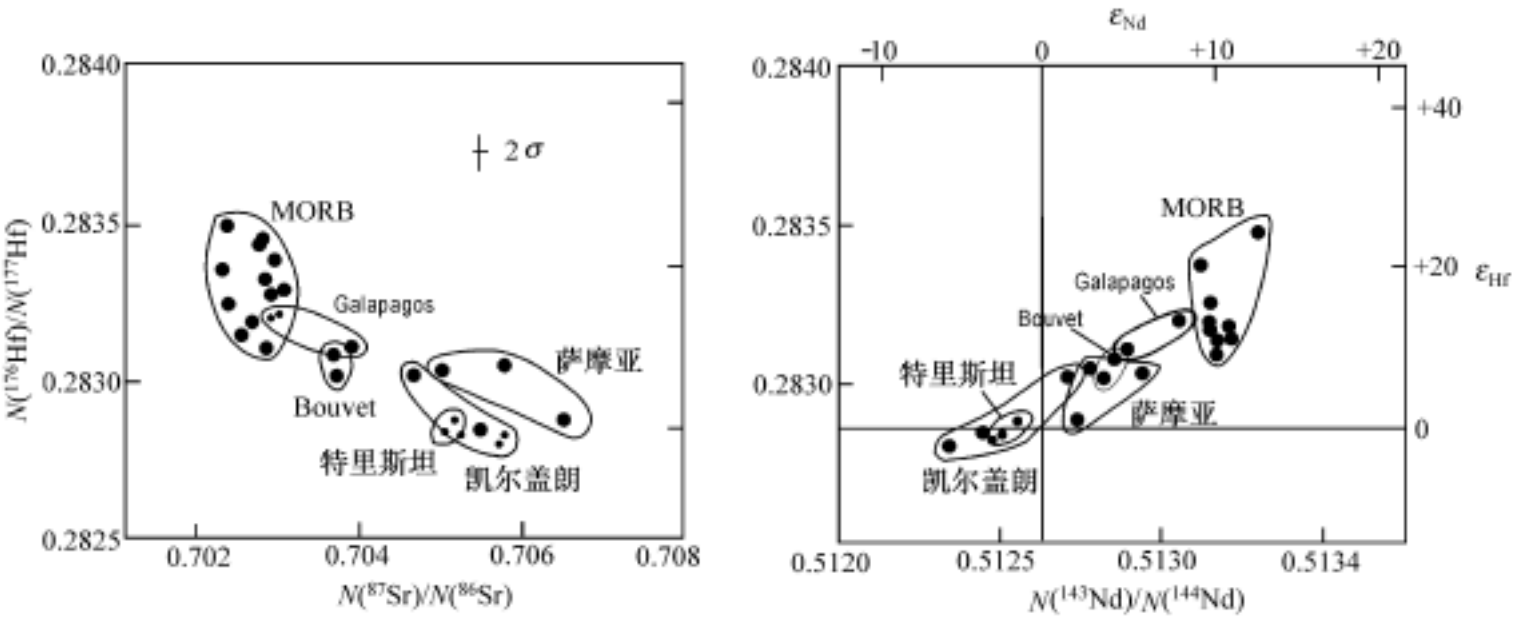


图 7-4　Hf 对 Sr、Nd 同位素图解

(据 Patchett，1983)

洋岛玄武岩 (OB) 表现出良好的地幔排列，但一些 Hf 在洋中脊玄武岩 (MORB) 中解耦

稀土元素，其化学行为并不与重稀土一致。这由图 7-5 所示的矿物-岩浆分配系数得到说明。因此，当深度大于 80 km，在石榴子石的稳定区内当发生低程度熔融时有机会发生 Lu/Hf 比 Sm/Nd 更极端的分馏。

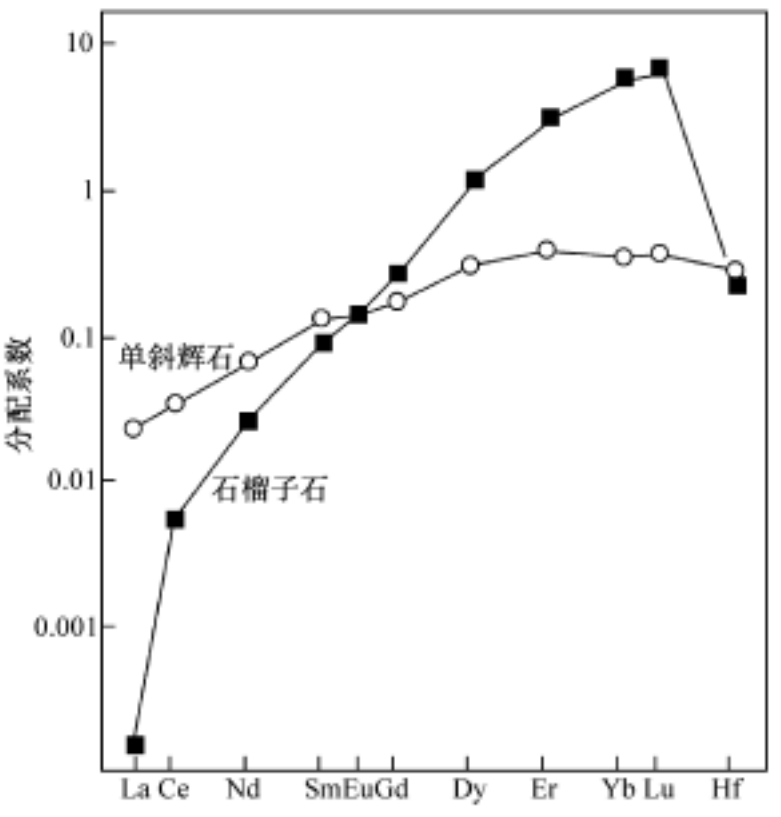


图 7-5　LREE 和 Hf 在矿物 (单斜辉石、石榴子石) 与金伯利岩岩浆间的分配系数

(据 Fujimaki 等，1984)

Salters 和 Hart (1991) 认为古熔融事件中不同的石榴子石含量能解释 MORB 中 Hf-Nd 同位素系统学的部分解耦。当石榴子石从熔融事件中以残留相存在，该残留相成为高 Lu/Hf 比，因此，长时间内成为放射成因 Hf 同位素特征。另一方面，(无石榴子石) 尖晶石橄榄岩的熔融残留将具较低的 Lu/Hf 比值，导致地质时间内较少的放射成因 Hf 同位素特征。Johnson 和 Beard (1993) 将这两种类型的亏损地幔特征分别称为 DMMI 和 DMMII，并证明在南 Rio Grande 裂谷 (美国) 第三纪玄武岩的源区也代表着后一类型。他们认为，DMMI 和 DMMII 组分是由古亏损事件产生的，并且中等程度 MORB 成分由它们之间的混合产生 (Beard 和 Johnson，1993)。

Gruau 等 (1990) 分析了来自南非 Onverwacht 群的 3.5 Ga 的科马提岩以查看究竟太古宙亏损地幔是否由于石榴子石分馏而显示极端范围的 Lu/Hf 亏损。他们对比了化学成分归结为地幔源中石榴子石分馏的 Al 亏损与 Al 富集的科马提岩。然而，计算出的初始 Hf

和 Nd 同位素比值指示在 Al 富集与亏损的两种类型中具类似的地幔亏损（ε值从 0 ～ +2）。因此，没有证据指示早期地球像来自岩浆海那样广泛的石榴子石分馏。结果该岩浆的主要元素成分被认为是在科马提岩本身熔融事件中的石榴子石分馏。

四、地幔富集的 Hf-Nd 系统

Lu/Hf 能经历相对于 Sm/Nd 更强烈分馏的另一地质环境是沉积系统。Patchett 等（1984）对不同的海洋沉积物将 Lu/Hf 比对 Sm/Nd 比作图（图 7-6）。而在大多数分析样品中 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 基本恒定在大约 0.12 ～0.14，$^{176}Lu/^{177}Hf$ 在砂岩与粘土岩间强烈分馏。Patchett 等将这种分馏归结为对锆石相 Hf 强烈的亲和性，因为它抗机械和化学风化便变得在砂级沉积物中富集。Hf 相应地在细粒粘土部分中亏损。

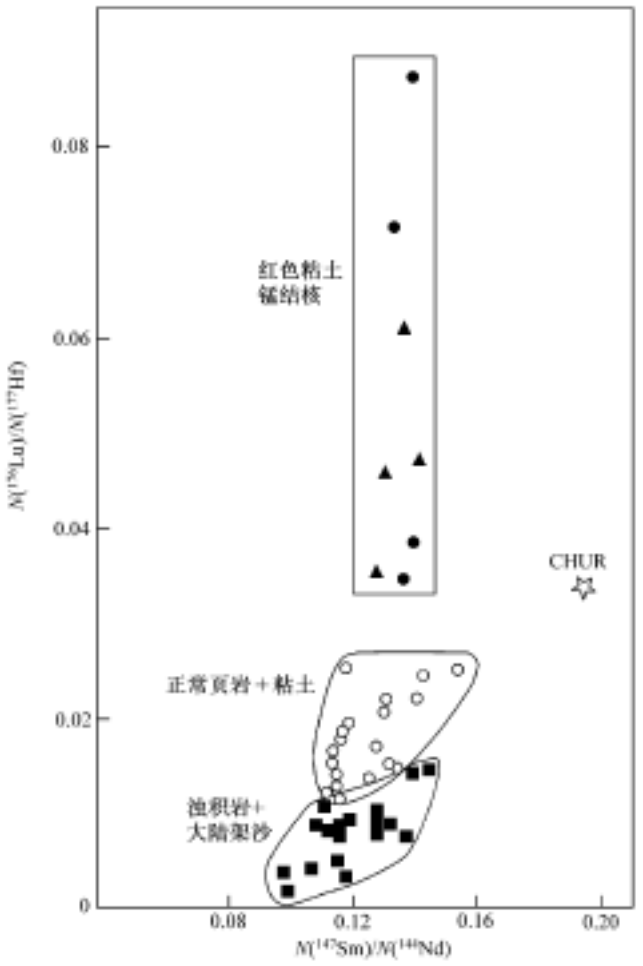


图 7-6　不同类型沉积物中 Lu/Hf 对 Sm/Nd 比值图解

（据 Patchett 等，1984）

表示 Lu/Hf 上大的分馏并不伴随 Sm/Nd 上的明显变化

相反，稀土元素，包括 Lu，或者是分散于造岩矿物中或相对集中于像褐帘石、磷灰石、独居石和榍石这类的易蚀变的副矿物中，因此，富集于细粒部分并被吸附于粘土颗粒与有机物上。海洋沉积物根据颗粒大小的分选作用（图 7-7）便在大陆架和大陆斜坡上产生了低 Lu/Hf 的砂和浊积岩、中等 Lu/Hf 比的页岩与粘土岩及大陆沉积物缺少的深海中非常高 Lu/Hf 比值的红色粘土与 Mn 结核。

Patchett 等（1984）指出，不同海洋沉积物库中的 Lu/Hf 分馏在证实沉积物再循环进入到地幔中的范围可能是重要的。如果消减沉积物具与总地壳相同的成分要证明究竟大陆在地质时间内是否已经增长或者究竟它们的质量是否保持不变便是困难的。然而，如果消减沉积物相对总地壳 Lu/Hf 比值分馏了，那么便在地质时间内得到此输入的地幔库应发展成明显不同的 Hf 同位素成分。

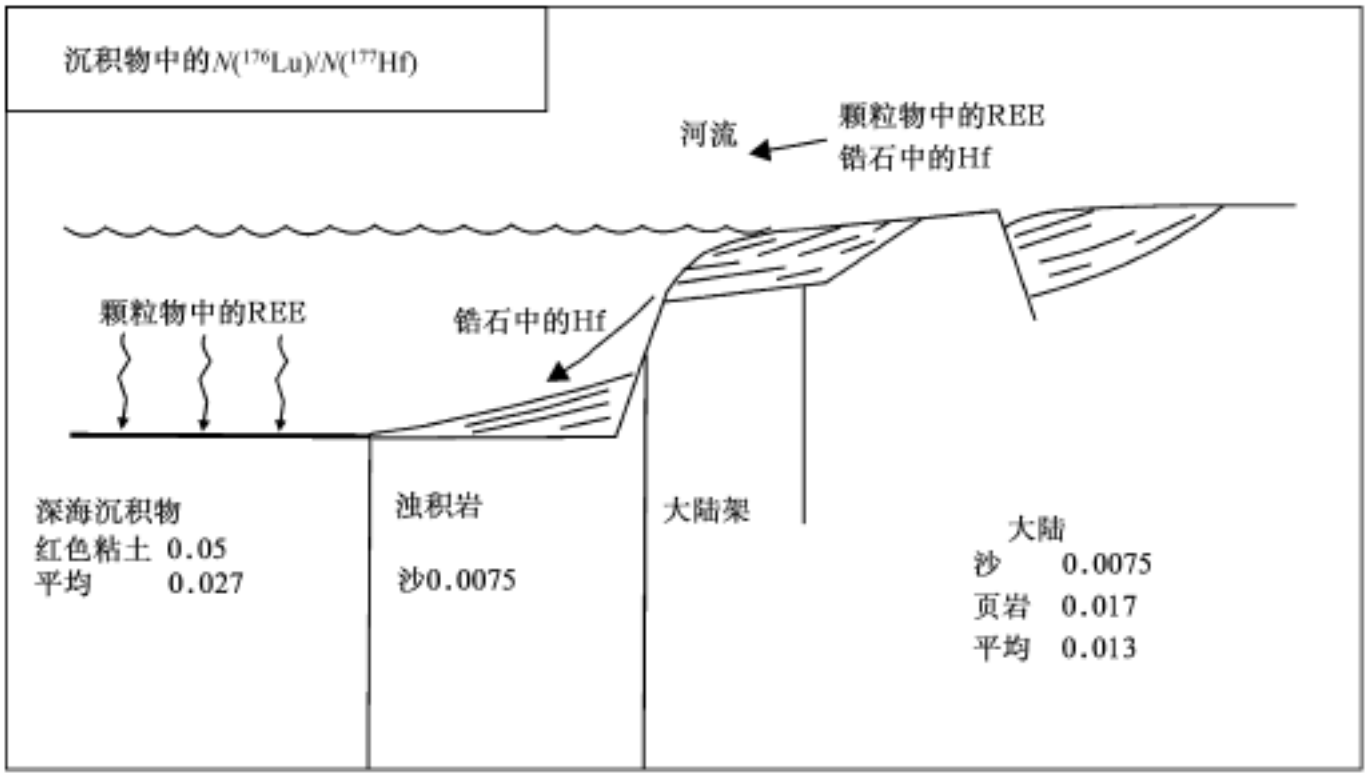


图 7-7　被动大陆边缘（大西洋型）截面示意图

（据 Patchett 等，1984）

说明了砂、页岩与深海沉积物间 $^{176}Lu/^{177}Hf$ 比值的分馏

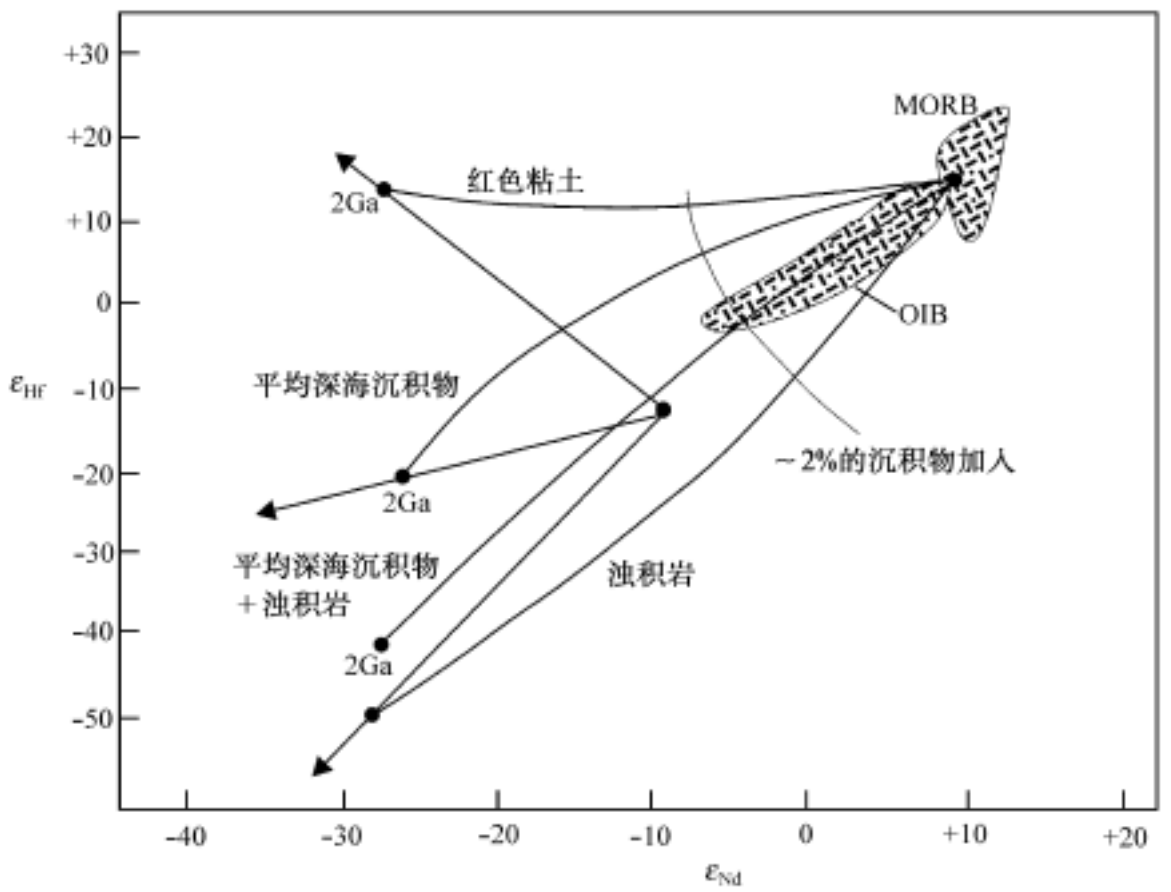


图 7-8　ε_{Hf} 对 ε_{Nd} 图解

（据 Patchett 等，1984）

表示相对于各种沉积物（红色粘土、平均深海沉积物、浊积岩及浊积岩与深海沉积物的独特混合）再循环进入地幔混合模式的 MORB 和 OIB 数据

Patchett 等计算了地幔库 2 Ga 在接受不同特征的消减沉积物后的 Hf 和 Nd 同位素成分（图 7-8）。他们演示了任一消减的单一类型沉积物（如红粘土、平均深海沉积物或浊积

岩) 在地幔中存留 2 Ga 后将得到明显不同的同位素成分。如果洋岛玄武岩 (OIB) 排列是亏损地幔与老的消减沉积物间的混合，它便遵循着在 OIB 源中要求规则地与可预测比例的深海和浊积沉积物混合产生 Hf 与 Nd 之间的强正相关。最富集的此类源区 (如特里斯坦达库尼亚群岛) 将要求在它们的地幔源中含有大约 2% 的这类沉积物混合。

Patchett 等认为，现今一些岛弧 (如安的列斯 (Antilles) 和班达海 (Banda)) 几乎是大量的消减陆源沉积物，而在其他一些弧中只有年轻的贫锆的基性火山岩物质可再循环进入地幔。如果过去的消减带与现今的一样是非均一的，便通过在地幔中消减物质的混合来产生 OIB 的 Hf-Nd 同位素相关。这种混合也在产生这种排列的 OIB 源中将消除极不均一性。因此，Patchett 等认为进入地幔的大陆碎屑的消减并不是地幔再循环的主要形式。

Salters 和 Hart (1991) 为了建立由 Zindler 和 Hart (1986) 提出的端员组分的位置以解释地幔同位素系统学对 OIB 样品给出了另外的数据。这些结果 (图 7-9) 证实 EMI 和 EMII 是强烈共线的。另一方面，在主趋势下的 HIMU 孤立表明了与 DMMII 组分间可能的联系，Johnson 和 Beard (1993) 将其归结为古亏损尖晶石橄榄岩。因此，HIMU 特征可能代表着再循环的浅部海洋岩石圈。

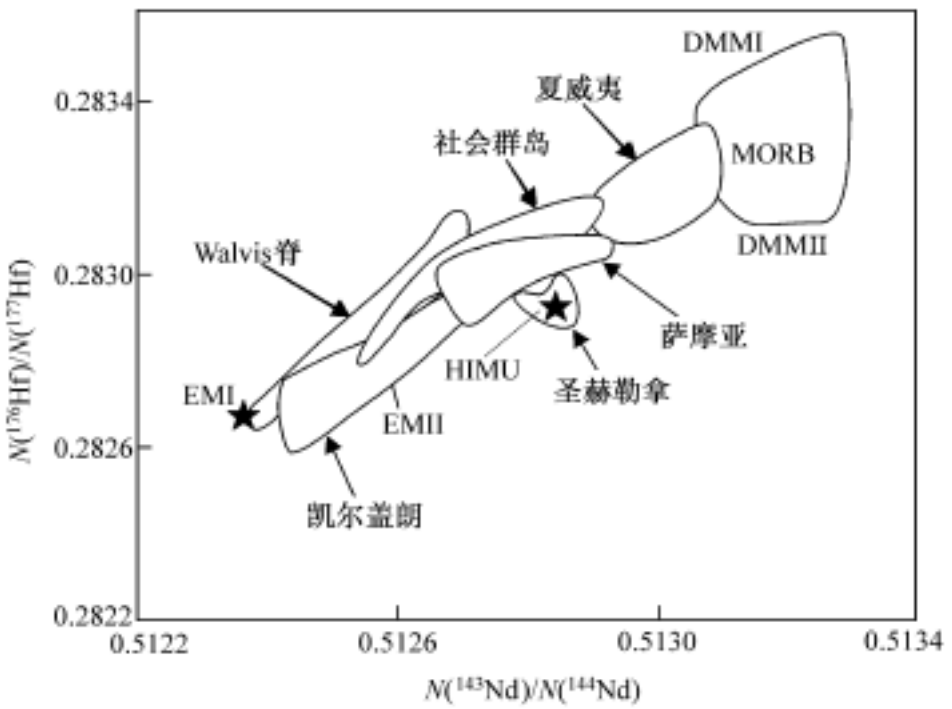


图 7-9　海洋火山岩的 Hf-Nd 同位素图

(据 Salters 和 Hart，1991 修改)

说明地球化学上重要的洋岛区及估计的端员成分

为了证实 Patchett 等 (1984) 的理论模式，岛弧玄武岩提供了监视实际上再循环进入到地幔中的物质成分的一种手段。White 和 Patchett (1984) 对亏损和富集源岛弧玄武岩 (IAB) 取样提供的 Hf-Nd 同位素数据 (图 7-10 中的实心符号)，表明现今被消减进入到地幔中的古老沉积物具合适的 Hf-Nd 系统来解释洋岛玄武岩 (OIB) 岩浆的成分。这可能意味着图 7-7 中非极端的沉积物类型混合就可容易地解释 OIB 源区成分。然而，像纯深海沉积物这样的极端沉积物性质并不与 Hf 数据一致。因此，这看起来将深海沉积物排除了作为 OIB 中 EMI 组分的惟一源。

产生富集 OIB 源的另一种机制是大陆岩石圈的沉没 (Zindler 等，1986)。后一类型库可以来自白榴石山的火山岩为代表，在图 7-10 中，它也沿着与 OIB 排列相同的轨迹排列。

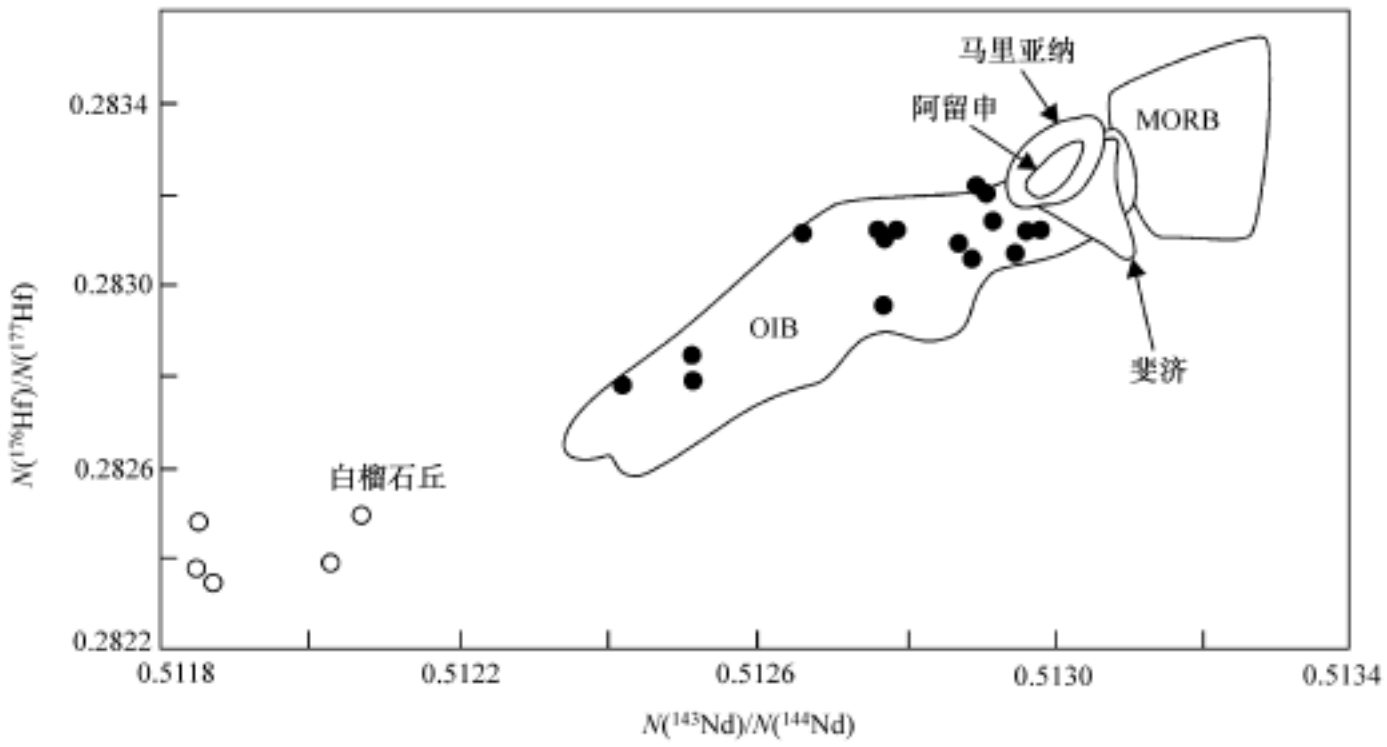


图 7-10　相对于图 7-7 中 OIB 和 MORB 排列各种类型岩浆的 Hf-Nd 同位素图解

(据 Salters 和 Hart，1991)

命名区为具亏损特征的弧：● 富集型岛弧玄武岩；○ 白榴石丘火山岩

EMI组分最有可能是由大陆岩石圈的沉没产生。相反，EMII 最好由沉积物消减加以解释。因为这些组分在 Hf-Nd 同位素图上大致是共线的，产生这些富集源成分的过程对 Sm/Nd 和 Lu/Hf 分馏必定具类似的效应。

第二节　La-Ce 和 La-Ba 系统

^{138}La **表现出分支衰变，通过 β衰变成为**^{138}Ce，**通过电子捕获成为**^{138}Ba。**La-Ce 衰变图是一潜在有用的同位素示踪体，而 La-Ba 衰变图可成为有用的地质年代计，但它们的应用由于其母体同位素的低丰度（天然镧的 0.089%）和其非常长的半衰期（在两个分支中总体超过 100 Ga）一直大受阻碍。然而，两种方法近来已被应用到地质问题中。**

自 1970 年以来对 β/电子捕获衰变常数比的计数测定接近 0.51。近来对无水氧化镧的两个计数实验分别得到 2.29×10^{-12} **和** $2.22\times10^{-12}\ a^{-1}$ **的 β衰变常数平均值（Sato 等，1981；Norman 等，1983）。La-Ce 系统是应用到地质学中此两个方法中的第一个，但因为 La-Ba 的情况更简单，首先讨论 La-Ba 法。**

一、La-Ba 地质年代学

^{138}Ba **是**^{138}La **电子捕获衰变的子体，也是钡最丰富的同位素，在该天然元素中占 88%。因此，根据母体核素的低丰度，**^{138}Ba **丰度的明显变化仅出现于富 REE 且贫 Ba 的矿物中。Nakai 等（1986）对来自前寒武纪岩石的绿帘石、褐帘石和榍石首次作了地质测定（图 7-11）。Nakai 等将**^{138}Ba/^{137}Ba **得到如下的衰变方程：**

$$\frac{^{138}Ba}{^{137}Ba}=\left(\frac{^{138}Ba}{^{137}Ba}\right)_I+\frac{^{138}La}{^{137}Ba}\cdot\frac{\lambda_{E\cdot C}}{\lambda_{total}}\left(e^{\lambda_{total}t}-1\right)\qquad(7-3)$$

Ba 同位素分析标准化至^{136}Ba/^{137}Ba **等于 0.6996。**

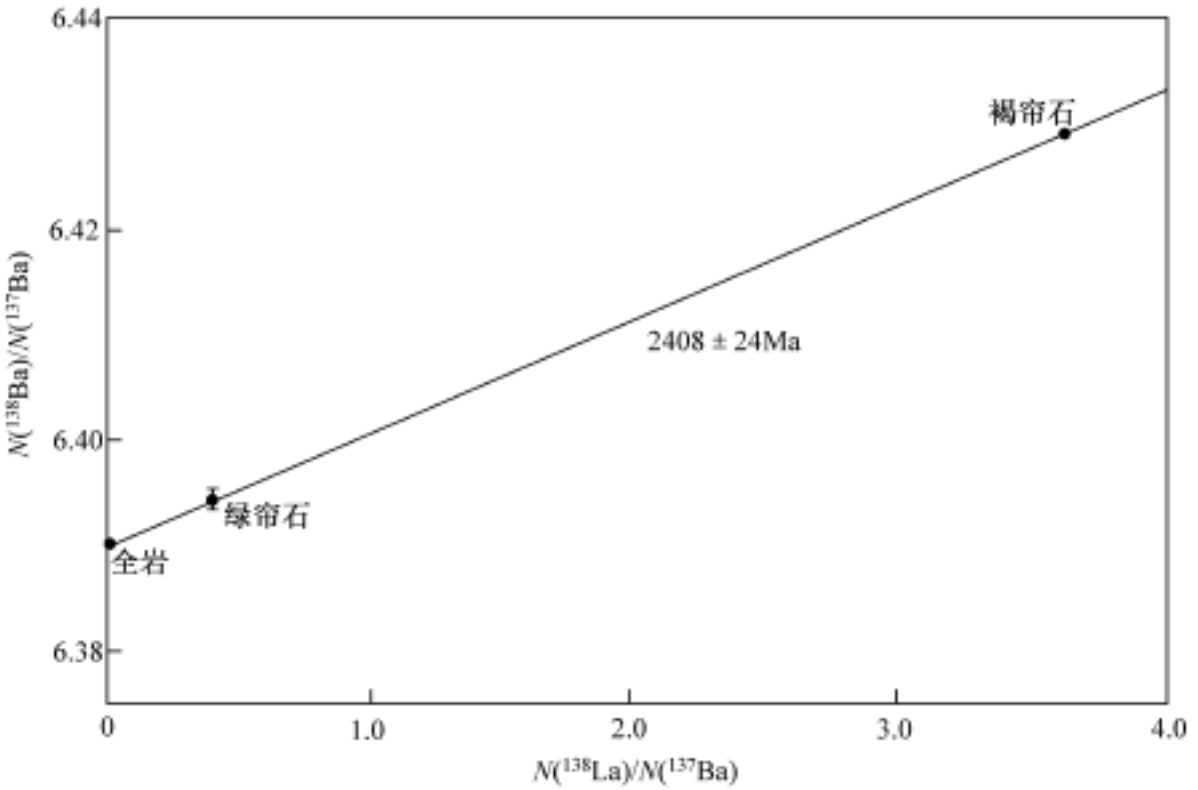


图 7-11　西格林兰 Amitsoq 片麻岩的 La-Ba 等时线图解

(据 Nakai 等，1986)

等时线年龄为 2408 ±24 Ma，它确定的是变质事件年龄，而不是岩石形成年龄；63897 的初始比值在全岩中是不变的

Nakai 等发现所有分析的全岩样品具 6.3897 误差范围内的初始$^{138}Ba/^{137}Ba$比值，是由于所有这类物质具有非常低的$^{138}La/^{137}Ba$比值所致。因为全岩系统的 Ba 同位素比值在地质时间内有效不变，La-Ba 矿物件年龄能简单地根据一个或更多富 La 矿物分析得出。利用 Sato 和 Hirose (1981) 测定的 $4.44\times 10^{-12}a^{-1}$电子捕获衰变常数，Nakai 等获得了来自 Mustikkamaki (芬兰) 一个伟晶岩和来自西格陵兰 Amitsoq 片麻岩很好吻合的 La-Ba 与 Sm-Nd 年龄。

二、La-Ce 地质年代学

La 电子捕获衰变分支计数与地质测定间的相当和谐并没有与 β衰变到铈的分支衰变相伴。该分支被大得多的分析问题所困扰，但有更多的地质应用。Tanaka 和 Masuda (1982) 测定了第一条 La-Ce 等时线，将^{138}Ce比上^{142}Ce并标准化至$^{136}Ce/^{142}Ce$比值等于 0.0172。衰变方程是

$$\frac{^{138}Ce}{^{142}Ce}=\left(\frac{^{138}Ce}{^{142}Ce}\right)_I+\frac{^{138}La}{^{142}Ce}\cdot\frac{\lambda_\beta}{\lambda_{total}}(e^{\lambda_{total}t}-1) \qquad (7-4)$$

因为两个分支衰变的半衰期是如此之长，以致相互几乎没有影响。例如，简化方程成

$$\frac{^{138}Ce}{^{142}Ce}=\left(\frac{^{138}Ce}{^{142}Ce}\right)_I+\frac{^{138}La}{^{142}Ce}(e^{\lambda t\beta}-1) \qquad (7-5)$$

仅引起年龄上 0.5% 的过高估计。

在 Ce 同位素分析中进一步遇到的两个问题。一是^{140}Ce峰相对于小的^{136}Ce和^{138}Ce峰极大 (如$^{140}Ce/^{136}Ce=464.65$)。^{140}Ce离子束与真空系统中气体分子的碰撞引起对小峰必须校正其影响的低质量 (down-mass) 峰拖尾。

第二个主要问题是^{138}Ba 在^{138}Ce 上的同量异位素干扰。^{138}Ba 比任何其他天然 Ba 同位素高 6 倍，可用来监测 Ba 的干扰。因此，对^{138}Ba（即使是接近 0）的任何干扰校正将使探测器的噪声放大 6 倍。解决此问题的途径是以氧化铈（CeO^+）的形式分析 Ce。因为钡是二价的，非常不利于 BaO^+ 形式的存在。因此，如果所有 Ba 水平由好的化学分离保持在低的水平，Ba 的干扰可视为 0 而不作校正。以氧化物形式分析 Ce 引入其他的同量异位素干扰问题，但这可容易由好的化学分离加以克服。

Tanaka 和 Masuda（1982）试图测定由布什维尔德深成岩体分离出的矿物年龄，但由于 La 与 Ce 之间的地质相似相性，只得到有限范围的 La/Ce 比值且等时线有巨大的分析误差。Masuda 等（1988）进一步作了等时线测定。然而，使用的是由 Sato 和 Hirose（1981）获得的 $2.29\times 10^{-12}a^{-1}$ 的 β衰变常数。La-Ce 等时线给出超出 Sm-Nd 方法误差的老年龄。如果 Sm-Nd 数据作为年龄，那么 La-Ce 等时线斜率可用来测定地质衰变常数。使用布什维尔德的结果和芬兰两个伟晶岩的矿物等时线（图 7-12），Masuda 等计算的平均 β衰变常数为 $2.77\times 10^{-12}a^{-1}$，大约比计数测定值高 20%。

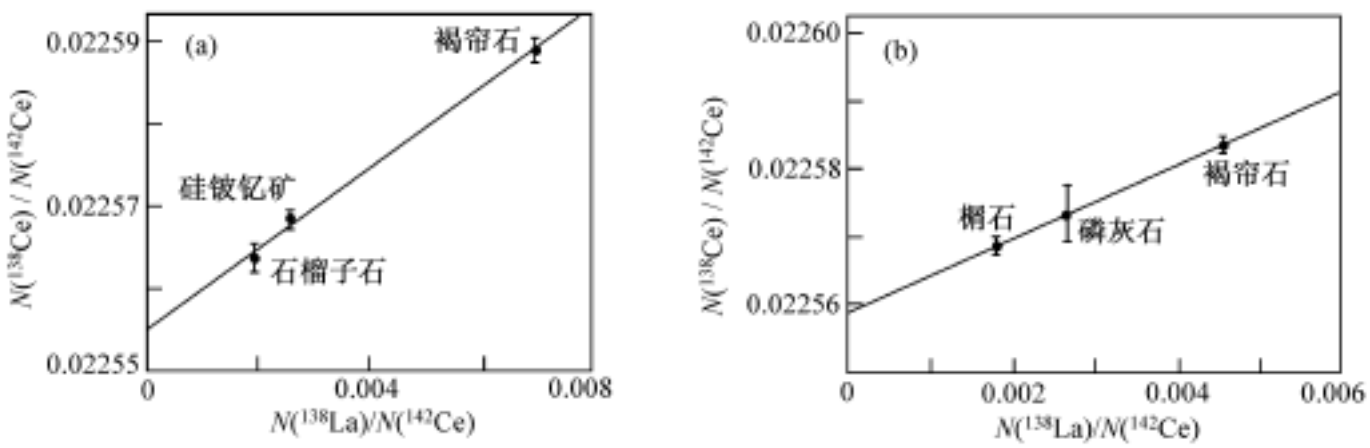


图 7-12　芬兰 Lavbole（a）与 Mustikkamaki 伟晶岩的 La-Ce 等时线图解

（据 Masuda 等，1988）

结合 Sm-Nd 数据，它们说明 La 的 β衰变常数分别为 $2.70\pm0.25\times 10^{-12}a^{-1}$、$2.93\times 10^{-12}a^{-1}$

为了对 La 的 β衰变常数作进一步的地质限制，Dickin（1987a）测定了苏格兰西北刘易斯（Lewisian）片麻岩全岩的 La-Ce 等时线。将^{138}Ce 比上^{136}Ce，因为这可得到更易于管理的同位素比值，但对应的标准化因子要分馏校正。一般认为，全岩的 REE 系统比矿物系统对于校正衰变常数更优，因为前者对变质重启动具更大的抵抗性。原始样品包括两个基性麻粒岩和四个中到酸性的麻粒岩，使用 Sato 和 Hirose（1981）的衰变常数，2.99 Ga 的 La-Ce 等时线年龄与其 2.91 Ga 的 Sm-Nd 年龄相吻合。

然而，进一步对刘易斯片麻岩 Sm-Nd 系统学的研究表明，Dickin（1987a）分析的样品由具不同地质历史的两套样品构成。基性片麻岩保持着 2.9 Ga 的地壳形成年龄，而中到酸性片麻岩全岩在 2.60 Ga 时受到麻粒岩相变质作用而重启动。使用 Sato 和 Hirose 的衰变常数，四个中到酸性的麻粒岩得到与该岩套 Sm-Nd 结果相吻合的 2.65 ± 0.3 Ga（2σ）的 La-Ce 年龄。单独对基性麻粒岩不能计算出有意义的 La-Ce 年龄。

La 的 β衰变常数的最近地质测定（Makishima 等，1993）也支持了 Sato 和 Hirose 的值。对西澳大利亚太古宙花岗岩所作的两个 La-Ce 矿物等时线测定，得出大致与锆石 U-Pb 及 Rb-Sr 矿物等时线一致的年龄。Sm-Nd 矿物套也得出其他方法误差范围内的年龄，但由于

差所致。相反，Makisima 和 Masuda（1994）发现了 MORB 中高的 ε_{Ce}，并排除了 Tanaka 等（1987）的低值。

因为沿镧系化学性质的逐渐变化，大量岩石库的球粒陨石标准化 REE 模式趋于形成大致线性的分布型式。Tanaka 等（1987）考虑一组起始于全球同位素组成经历了 Ce 和 Nd 同位素演化的理想岩群的行为。如果这些岩石全都具有线性的稀土分布型式，那么它们的 Ce-Nd 同位素组成必定位于其斜率是仅为母体核素相对衰变常数的函数的线性排列上，与年龄无关。理想地，如果这类岩套分析 Ce 和 Nd 同位素成分，无须知道任何年龄或浓度信息就能计算出相对衰变常数。

Tanaka 等在实际中试图应用该模式，并通过分析来自世界具大约线性 REE 分布型式的 4 个不相关的大陆岩石的分析决定出 La 的 β衰变常数。见到了几乎理想的线性排列，但不幸的是这必定是巧合，因为这些样品计算出的初始比值实际上比它们现今的成分更为离散（图 7-14）。因此，这种特别数据的线性是巧合的，其斜率不能用来测定 β衰变常数。此概念可能注定还处于理论构筑中，因为测定衰变常数的主要困难并不是 La/Ce 比值的测定，而是 Ce 同位素比值本身。

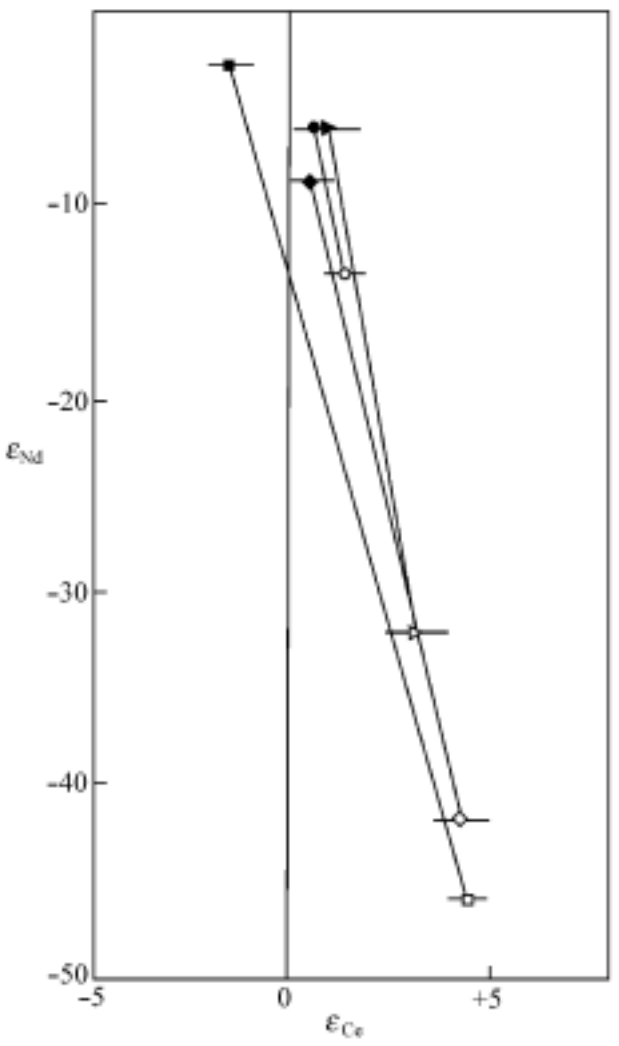


图 7-14　太古宙深成岩的 ε_{Nd} 对 ε_{Ce} 图解
（据 Tanaka 等，1987）
说明其初始比值（实心符号）比现今成分（空心符号）更为离散

Dickin 等（1987）将 Ce 和 Nd 同位素数据的结合作为工具来研究大陆岩浆地壳污染过程中的混合关系。来自苏格兰西北斯凯（Skye）的 12 个第三系火成岩分析了 Ce 同位素组成。这些与根据分析的地壳端员的理论混合模式进行了对比。Ce 对 Nd 同位素图（图 7-15）具评价所分析熔岩不同混合模式的优点。这可直接排除奥长花岗质混合线作为相关的成岩模式。然而，这些数据容许更精细地测试岩浆混合中涉及到的端员。

通过使用所选地壳端员的 Ce 同位素成分，在 Ce 同位素对 1/Ce 和 La/Ce 图上所分析的产物熔岩可投出线性混合线而得到污染前幔源先驱的模式元素成分。通过对 Sm/Nd 数据的相同方法计算，对每一先驱的全部模式轻 REE 型式便可确定出来。这些模式型式（虚线）在图 7-16 中与各种同位素成分有效未被污染（实线）熔岩的 REE 型式作了对比。以这种方法有可能说明花岗质岩席端员比中性英云闪长质端员能更好地解释被污染熔岩的同位素成分。

Ce 和 Nd 同位素相结合能用于研究混合过程的另一代表环境是海洋。Tanaka 等（1986）和 Amakawa 等（1991）提供了大西洋和太平洋锰结核的 Ce-Nd 同位素数据。这些同位素比值被认为锰结核增长的海水成分的指示。根据 Nd 和 Sr 同位素数据，Ce-Nd 数据预期反映大陆与进入大洋系统的热液流体间的混合。然而，这些数据并没有位于合理的 MORB 与大陆端员间的单一混合线上（图 7-17）。

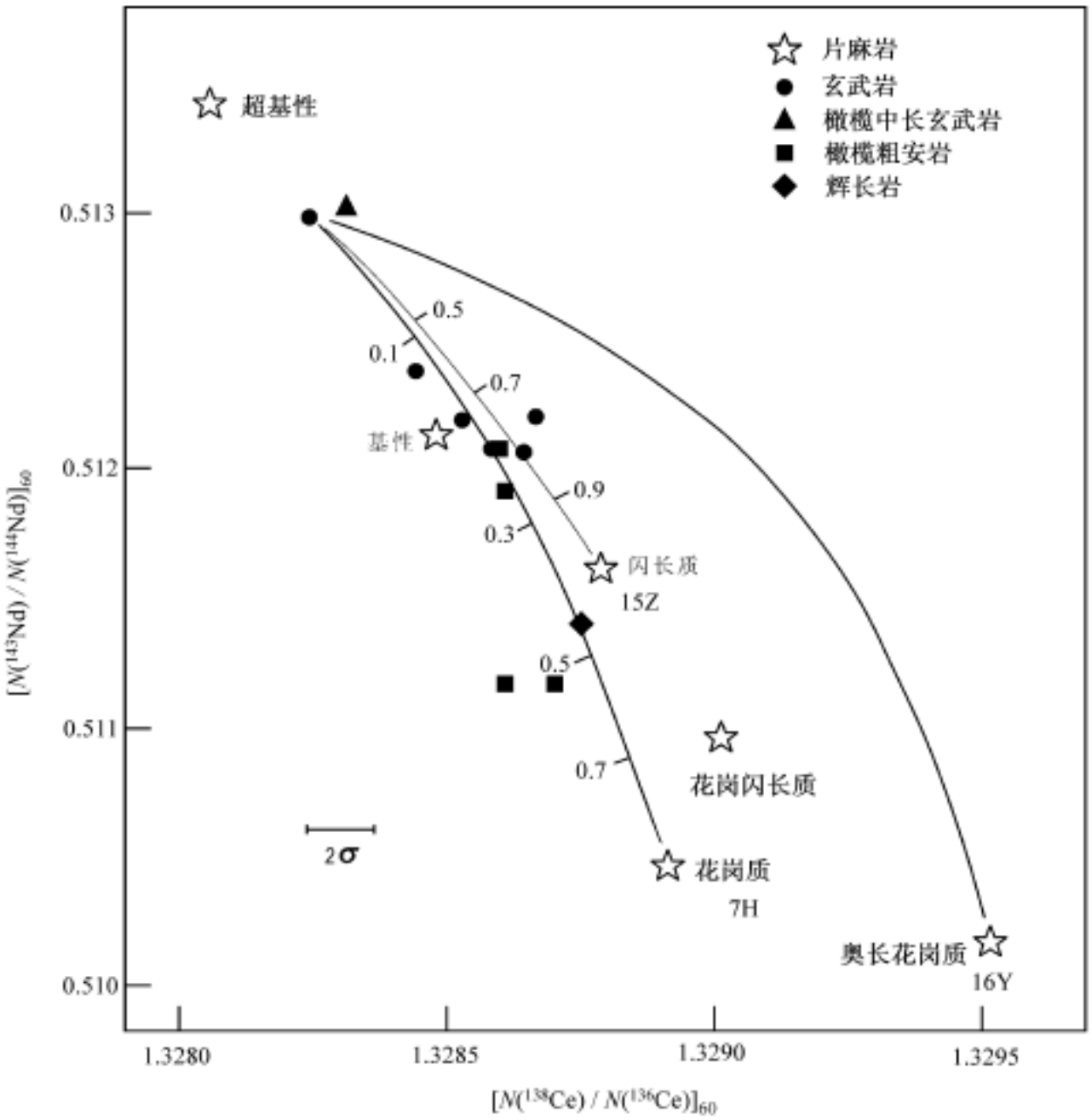


图 7-15　60 Ma 前斯凯(Skye) 岛熔岩相对于太古宙基底片麻岩的 Nd 对 Ce 的初始位素组成图解

(据 Dickin 等，1987)

被污染的熔岩组成的分布排除了幔源与奥长花岗质地壳熔体的混合作用

Tanaka 等和 Elderfield (1992) 将此行为归结为海水中 Ce (大约 100 a) 相对于 Nd (大约 500 a) 更短的滞留时间。这种行为引起了两源间有效混合线具比预期的更缓的斜率。例如，太平洋以热液流入为主，而大西洋是大陆汇流为主。假定海洋系统大约 1000 a 的混合时间，Nd 比 Ce 在两个大洋间经历了更好的均匀化，如图 7-17 所示。Amakawa 等 (1992) 根据 MORB 的 ε_{Ce} (- 1.3) 值，驳斥了此解释。

第三节　K-Ca 系统

K-Ca 对实际上是第一个被提出作为花岗岩成因的地球化学示踪体的同位素系统 (Holmes，1932) 。然而，这是根据钾的主要同位素^{41}K 是放射性核素的假定 (所幸的是这并不是真实情况否则地球已被此热熔化) 。当认识到^{40}K 实际上是放射性核素时，进行 K-Ca 系统的想法才被放弃，因为预期放射成因^{40}Ca 将被大量的非放射成因^{40}Ca 组分掩盖掉。随着现代高精度质谱计的发展，该法最终才成为可能，但还没有得到广泛应用。

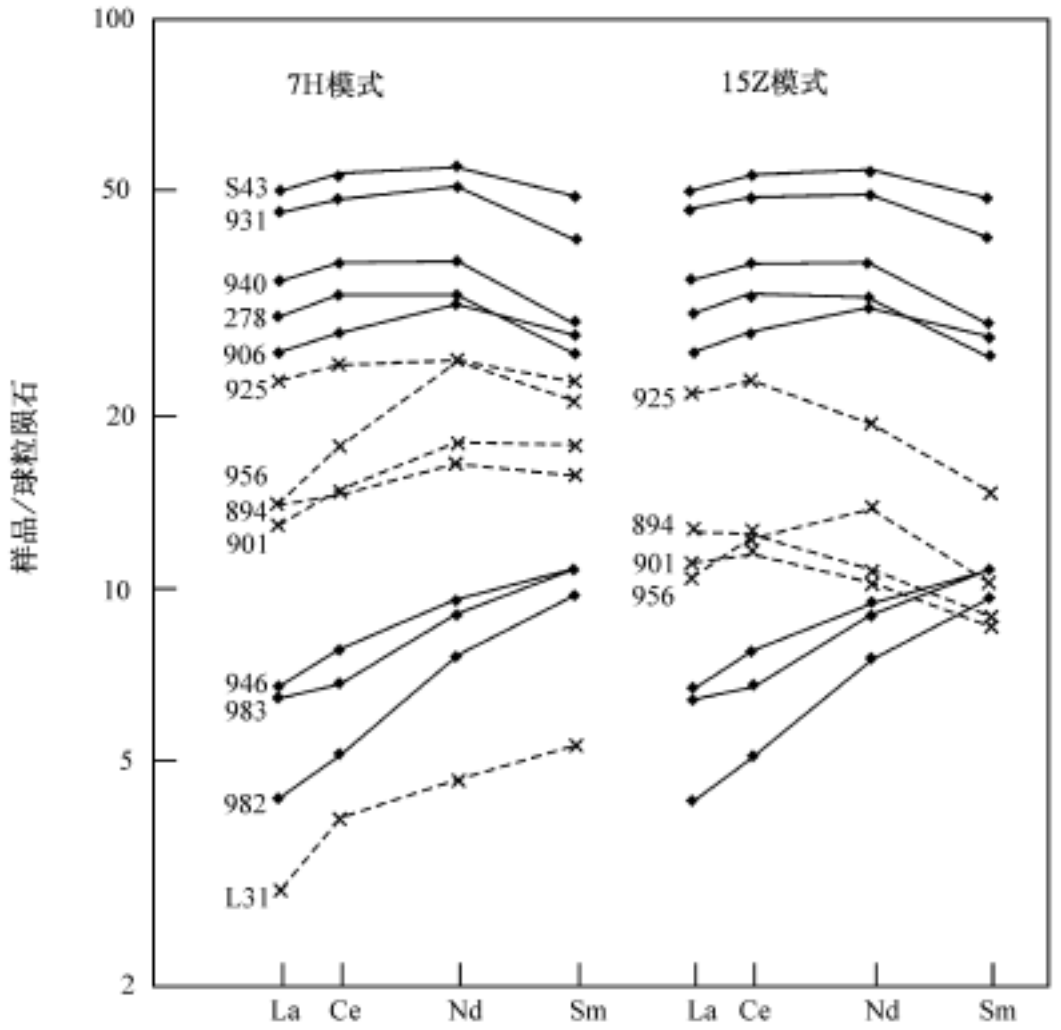


图 7-16　同位素上未污染熔岩（实线）的 LREE 型式与污染熔岩（虚线）幔源先驱模式 LREE 型式的对比

（据 Dickin 等，1987）

对于两个熔岩类型 7H 模式得到更一致的型式

Russell 等（1978）利用 Ca 同位素分析来研究取决于质量的分馏过程，但 Marshall 和 DePaolo（1982）作出了该方法的首次地质年代学应用。因为在 Ca 不同的核素质量间巨大的相对差，同位素比值必须利用比简单线性规则更为复杂的程序来校正天然与仪器的质量分馏。实际上，在上述两个研究中采用指数质量分馏校正。Marshall 和 DePaolo 提出他们的 Ca 同位数据以$^{40}Ca/^{42}Ca$，校正到非放射成因$^{42}Ca/^{44}Ca$比为 0.31221。

Russell 等（1978）与 Marshall 和 DePaolo（1982）分析了各种陨石、月球样品及幔源物质。当处于 1.3 Ga 和 4.6 Ga 前在各时间的年龄校正得到初始 Ca 同位素比值时，所有的测定都位于$^{40}Ca/^{42}Ca$为 151.016 的分析误差内。这昭示我们，因为非常低的 K/Ca 比值，地幔显示了随时间可以忽略的放射成因 Ca 的增长。

不用原始同位素比值，Ca 同位素成分可以 ε单位（与地幔组成的万分偏差）来报告。然而比起必要性来说，这是更为方便的，因为随时间地幔库的 Ca 同位素演化为 0。相反，花岗岩质的地壳库具 5～10 的高 K/Ca 比值，可显示出随时间明显的^{40}Ca增长。对于老于 1 Ga 的库可产生地幔值误差外的同位素比值（图 7-18）。与地球年龄相比，由于^{40}K相对短的半衰期，在此图上同位素增长线为曲线。

记住^{40}K的分支衰变，我们可代入一般衰变方程（1 - 10）导出如下的 K-Ca 系统等时线方程:

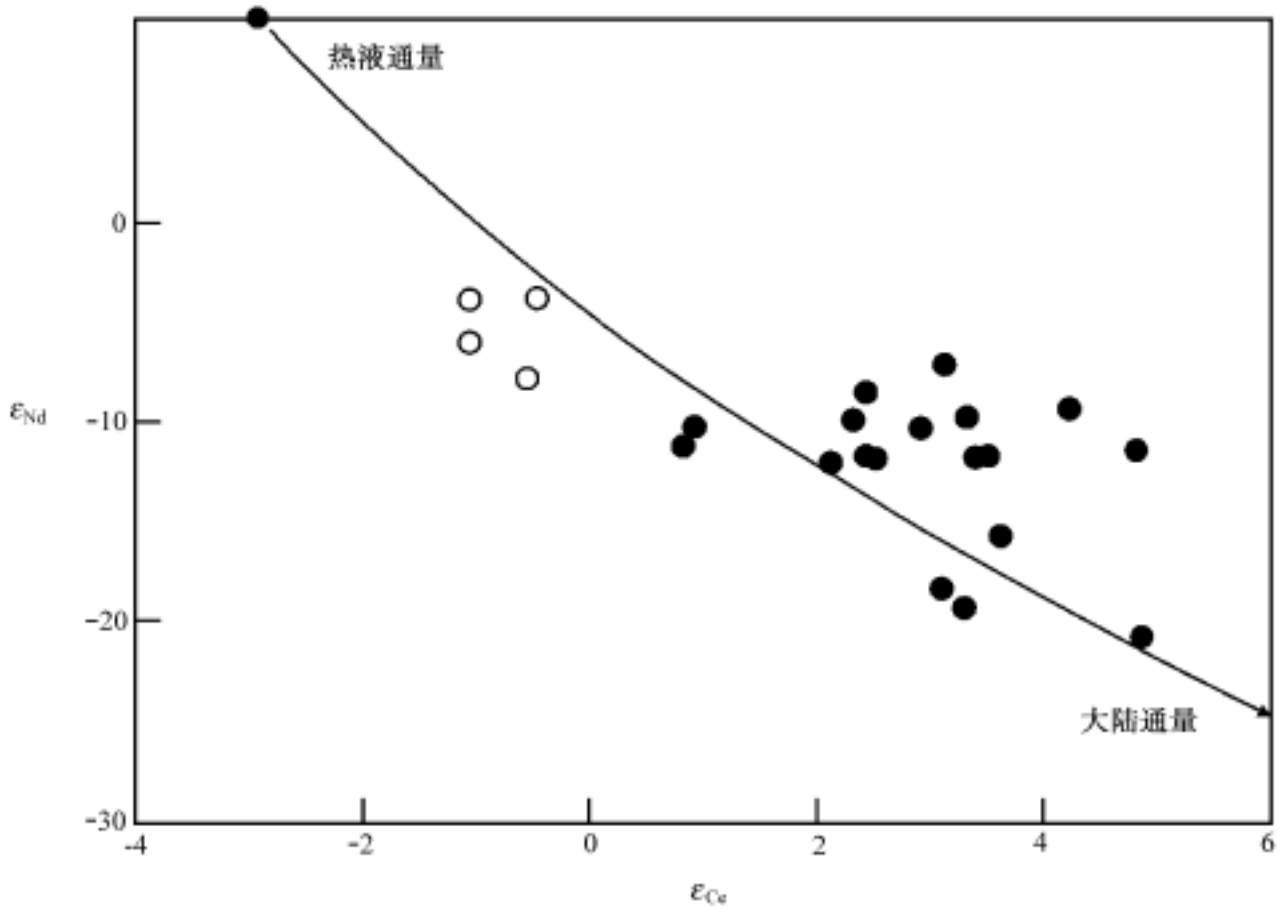


图 7-17　太平洋（○）和大西洋（●）锰结核相对于 MORB 与大陆通量间的简单混合线的 ε_{Nd} 对 ε_{Ce} 图解

（据 Elderfield，1992）

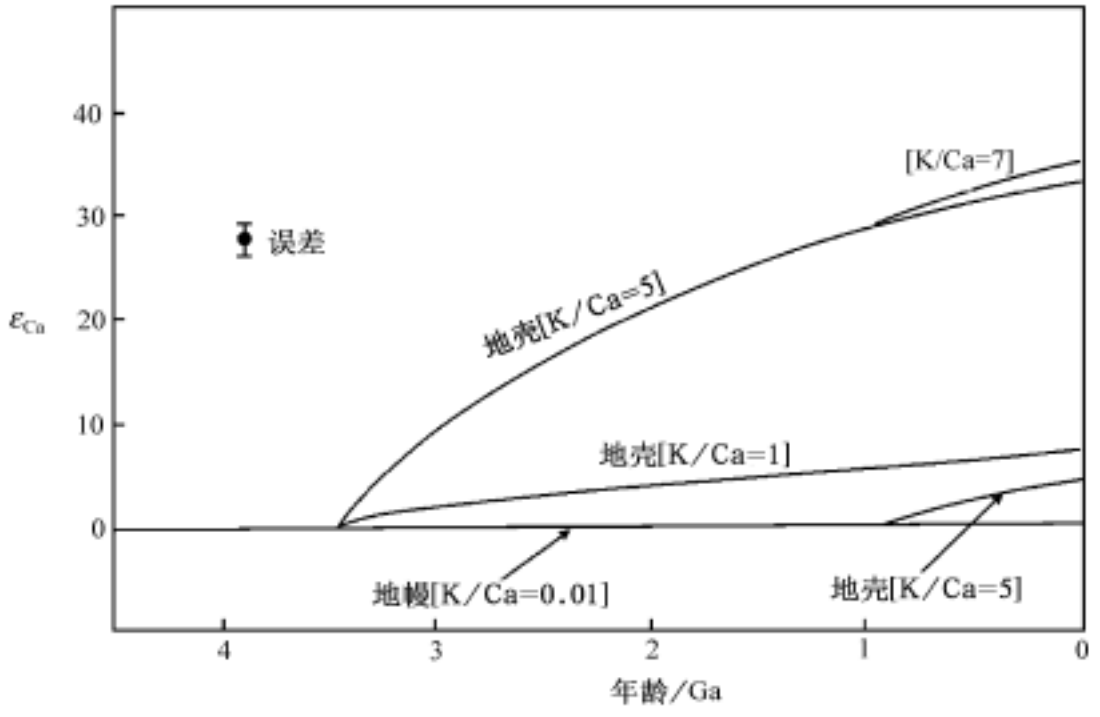


图 7-18　依据 ε单位（与恒定地幔成分的万分偏差）表示的 Ca 同位素随时间演化图解

（据 Marshall 和 DePaolo，1982）

增长线表示中地壳（K/Ca = 1）和花岗质地壳（K/Ca = 5）

$$\frac{^{40}Ca}{^{42}Ca} = \left(\frac{^{40}Ca}{^{42}Ca}\right)_I + \frac{^{40}K}{^{42}Ca} \cdot \frac{\lambda_\beta}{\lambda_{total}}\left(e^{\lambda_{total}} - 1\right) \qquad (7-6)$$

β衰变对总衰变的分支比为 0.8952，**且总衰变常数为** $5.543\times 10^{-10}a^{-1}$。

Marshall 和 DePaolo 通过分析来自科罗拉多 Pikes Peak 岩基所分离出的一小套矿物测试了作为定年工具的 K-Ca 系统。斜长石、全岩、钾长石和黑云母构成等时线排列(图 7-19),其斜率得到的年龄为 1041 ±32 Ma (2σ)。它在对该总体未变质深成岩体的其他年龄测定的误差内。Pikes Peak 岩基的初始比值 (151.024) 位于地幔值的误差内。

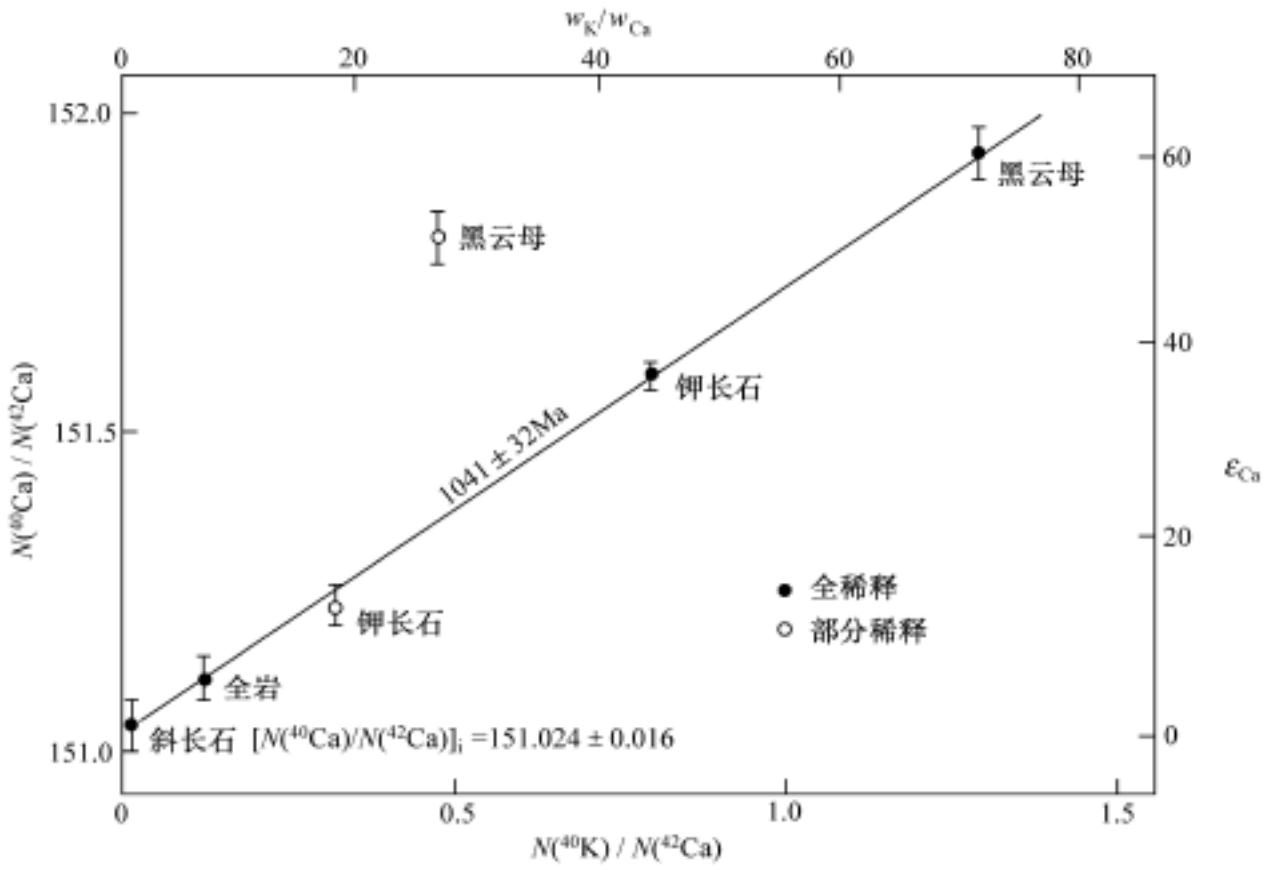


图 7-19 美国 Pikes Peak 岩基中分离出的单矿物 K-Ca 等时线图解

(据 Marshall 和 DePaolo, 1982)

错误结果来自加稀释剂部分 (○) 而不是全溶样 (●)

Marshall 和 DePaolo 将这些深成岩的 ε_{Ca} - ε_{Nd} 成分与图 7-20 曲线所示的地壳演化模式作了对比。如果地壳的 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 为 0.1 (使用科罗拉多基底已知 Nd 同位素特征所测定的),Ca-Nd 同位素演化线根据不同的地壳 K/Ca 比值绘制。如果我们假定花岗岩总体是地壳熔融,那么在图 7-20 中的数据意味着源区大约为 1 的 K/Ca 比值。然而,这高于全部地壳的大多数估计值。因此,更可能的解释是 ε_{Ca} 值通过地壳最可熔组分的优先提取在熔融过程中发生的分馏。对成岩模拟这些限制的使用表明,Ca 同位素作为壳-幔混合的示踪体是有前景的,并在未来可能发现更多的用途。

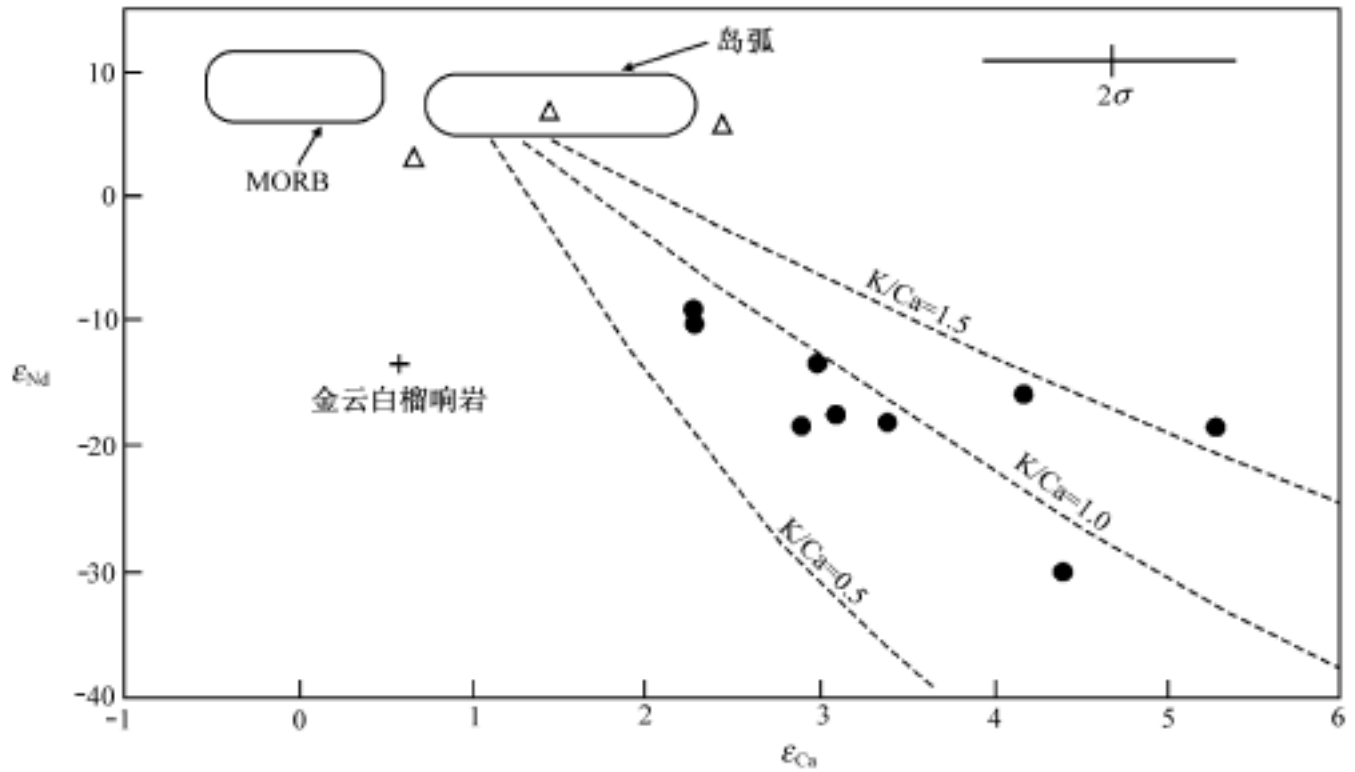


图 7-20　相对于岛弧火山岩和洋中脊玄武岩（MORB）侵入到年轻基底（△）和老基底（●）中的新生代花岗岩类的 ε_{Nd} 对 ε_{Ca} 图解

（据 Marshall 和 DePaolo，1989）

曲线表示 $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1$ 的基底模式 K/Ca 比值

第八章　U 系 定 年

铀和钍衰变系列中的中间核素与它们的母体相比具非常短的半衰期，并且在 Pb 同位素定年法中通常忽略掉。然而，它们短的半衰期使得这些核素可用于由放射性碳法太老以致不能很好分辨和长半衰期的衰变又太年轻也不能很好分辨的更新世地质事件的定年。U 系核素可填充这定年空隙（图 8-1），测定类似于它们半衰期的年龄是最有用的。

使它们与其他定年法分开的 U 系核素的显著特征是放射性子体也具有放射性。因此，在几百万年内没有扰动的含铀系统中，在 U 和 Th 衰变链中，在连续的母体与子体间建立起“久期”平衡，因此，链中每个子体核素的衰变速率（或“活度”）等于母体的衰变速率:

$$\text{活度} = \lambda_0 n_0 = \lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 = \lambda_N n_N \qquad (8-1)$$

式中: λ_0、n_0 分别是初始母体的衰变常数和原子数; λ_1、n_1 分别是第一个子体的衰变常数和原子数，依此类推。它遵守每一个核素的丰度将直接与它的半衰期成正比（即与其衰变常数成反比）。衰变链的有关部分如图 1-5 所示。

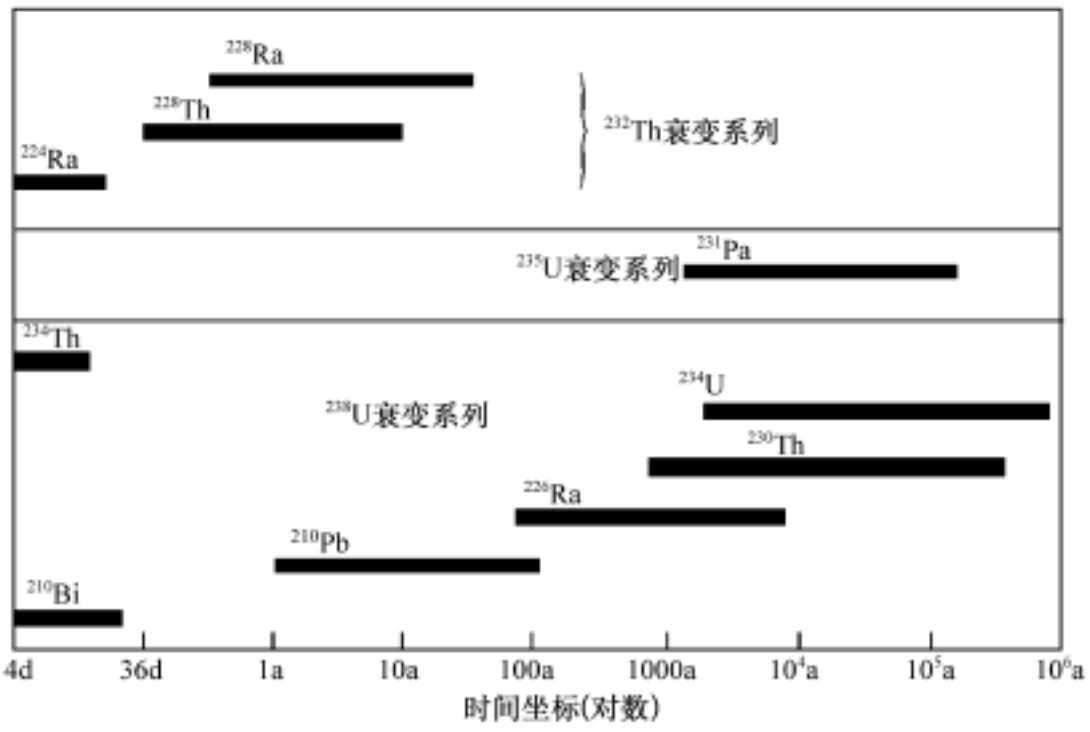


图 8-1　铀系三个衰变链内不同核素应用的定年范围图解

（据 Potts，1987）

在侵蚀、沉积、熔融或结晶这类的地质过程中，衰变系列中的不同核素由于它们的化学性质或它们所占的结构位置的变化相互可分馏。这便产生久期不平衡态。这样的情况可用两种不同的方式用作年代学工具，分别称为子体过剩与子体不足定年法。

在子体过剩法中，形成的沉积物具超出由其母体核素丰度可维持水平的过量子体。随着时间，这些“没有支持的”子体衰变返回到久期平衡。如果原始分馏能测定，那么，该沉积物年龄可由过剩衰变的进程而计算出来。

在子体不足法中，沉积物形成过程中的化学分馏引起它吸收放射性的母体，但有效地没有子体。沉积物的年龄然后就可通过测定子体的增长，直到其丰度达到久期平衡的误差

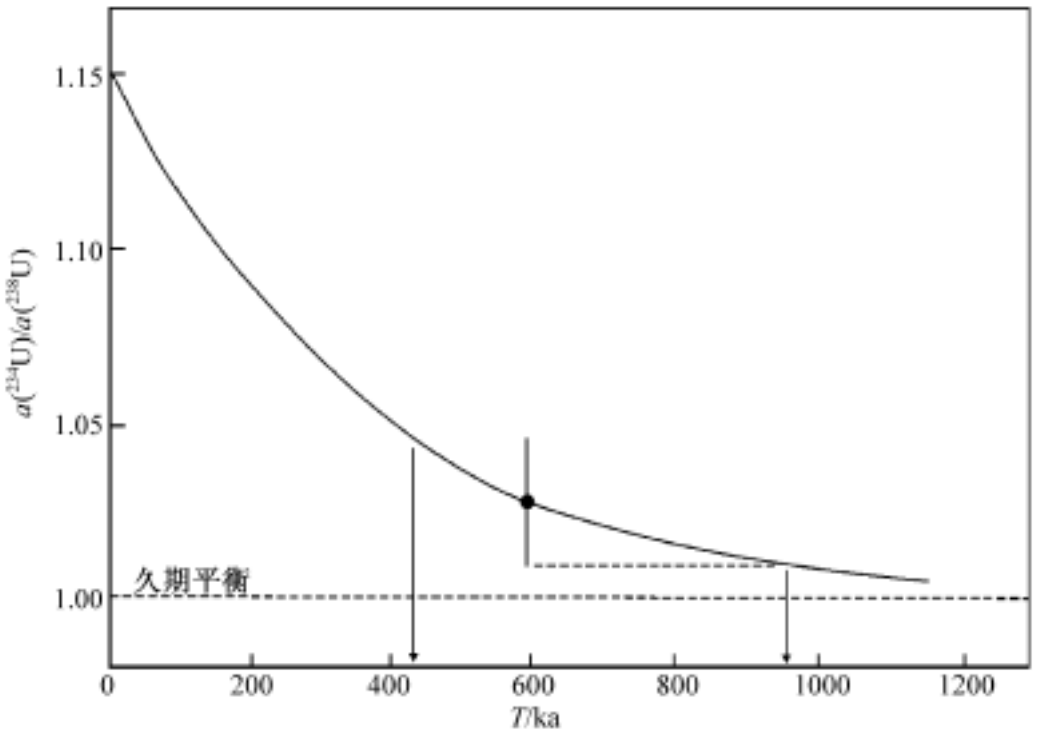


图 8-2　$^{234}U/^{238}U$ 活度比对时间图解

(据 Dickin，1995)

表示与海水孤立后返回到久期平衡；箭头表示在年龄误差上典型 α计数误差的影响

法已合理、成功地应用到珊瑚的测年中（Thurber 等，1965）。

过量^{234}U的衰变可用基本衰变方程（1 - 5）**表示。尽管该方程在**（1 - 4）**节中是对原子丰度推导来的，对于活度也是一样的**（**两边除以衰变常数，如** $\lambda^{234}U$）：

$$\frac{n}{\lambda} = \frac{n_0}{\lambda} e^{-\lambda t} \qquad (8-2)$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \qquad (8-3)$$

为了由过量^{234}U的衰变定年碳酸盐样品（**图** 8-5），**我们可代入方程**（8 - 3）**得到**

$$^{234}U^{x}_{present} = {}^{234}U^{x}_{initial} e^{-\lambda_{234} t} \qquad (8-4)$$

式中：“ x **”指的是高于久期平衡的过量活度；“** initial **”指的是沉积时的活度。**

此后在本章中，所有的核素量将以活度形式给出（**除非另外说明**）。**然而，绝对活度没有活度比测量容易，因此，方便的是全部除以^{238}U的活度。$^{238}U_{present}$活度与$^{238}U_{initial}$是相同的，因此：**

$$(^{234}U^{x}/{}^{238}U)_{present} = (^{234}U^{x}/{}^{238}U)_{initial} e^{-\lambda_{234} t} \qquad (8-5)$$

因为这些量都是活度形式，过量的$^{234}U/^{238}U$活度比等于总活度比减 1 （**对应于久期平衡**），**因此：**

$$\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)^{total}_{present} - 1 = \left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)^{total}_{initial} - 1\right] e^{-\lambda_{234} t} \qquad (8-6)$$

因此，如果我们假定样品的初始活度比由现今的海水给出，通过测定现今活度比就可简单地计算出珊瑚的年龄。Chen **等**（1986）**证明，太平洋和大西洋的现代海水具均一的^{234}U活度，其值分别为** 1.143 **和** 1.144。**假定海水中铀的滞留时间** > 300 ka（Ku **等，**1977），**这便使我们更加预期在该方法** 1.2 Ma **理论范围内，活度比应已接近此值。**

不足的是，过去 α**计数大的分析误差**（**通常** > 2%）**限制了^{234}U法的应用性。例如，**

600 ka 上 2% 的测定误差导致大约 + 350 / - 150 ka 的误差（图 8-2）。因此，^{234}U 法被更精确的 ^{230}Th 不足法所取代（在后一方法 500 ka 的范围内），而超出此范围，^{234}U 法本身是不能用的。

随着质谱分析的出现，^{230}Th 不足法在 500 ka 以下保持更加有效，但 ^{234}U 法以容许的精度具测到 1 Ma 前的可能性。例如，Moore 等（1990）得到离 Maui（夏威夷群岛）的浸没的珊瑚台地的单一 ^{234}U 年龄 750 ±13 ka，他们声称，与该台地由已见不到的 Haleakala 火山的沉降速率计算出的年龄相一致。

Ludwig 等（1991）更详细地研究了离夏威夷西北沉没珊瑚台地。^{234}U 年龄与台地深度的对比导出了过去 500 ka 接近直线的沉降曲线，速率为 2. 6 mm/a（图 8-3）。在图 8-3 所表示的沉降曲线上的小的波动代表了计算的海口海平面波动影响。这些由周期性中性化沉降（产生海平面“台”）引起珊瑚台地的发展并且然后加剧沉降淹没珊瑚。

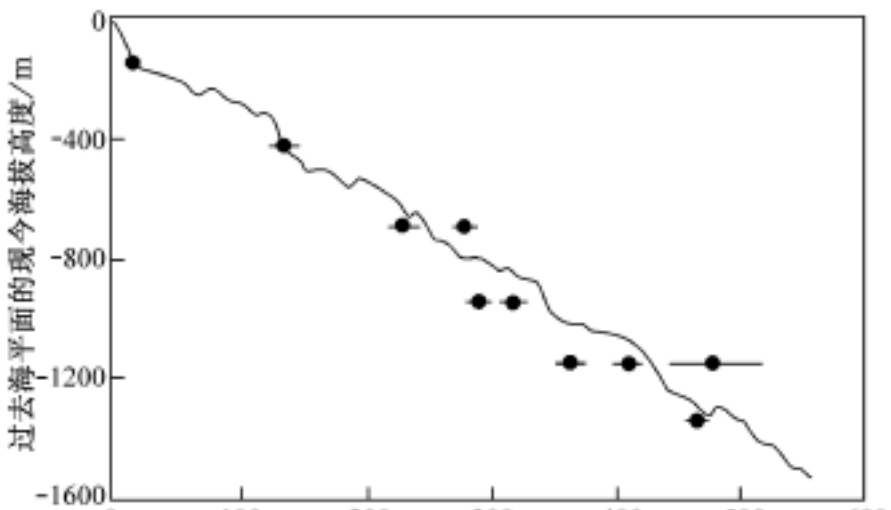


图 8-3　夏威夷西北珊瑚台地深度对 ^{234}U 质谱年龄图解

（据 Ludwig 等，1991）

表现出对冷却沉降曲线的良好拟合（由海口变化调节）

图 8-3 中数据点对线性沉降模式的良好拟合提供了 $^{234}U/^{238}U$ 定年法可靠性的证据，包括珊瑚中铀系统的封闭性假设。这是因为水下珊瑚系统的良好保存。相反，遭到过淡水浸滤过的珊瑚非常易处于开放系统行为。例如，Bard 等（1991）发现在 Lamont Doherty，由 ^{230}Th 定过年的超过 50 ka 的许多珊瑚标本已计算出初始 ^{234}U 活度高于海水的 1. 14 之值（图 8-4）。这些珊瑚来自 Barbados 岛上的上升台地，随着时间它们经历了净的构造抬升。

因为来自夏威夷的证据也与海水中恒定的 ^{234}U 活度一致（至少在过去 500 ka），由 Bard 等发现的高的视初始比值必定是因为铀的开放系统行为。不足的是，空气中铀的再分布也将影响由这些样品计算的 ^{230}Th 年龄。例如，图 8-4 中具 528 ka 视年龄的样品来自 Barbados 岛的一较低台地，因此，必定比表面年龄为 230 ka 和 418 ka 的样品年轻。

二、^{230}Th

在水圈中铀和钍表现出非常不同的化学性质。如上所述，铀趋向在通常见到的地球表面的氧化环境中以可溶性的 UO_2^{2+} 离子存在，因此，它在天然水体中具有相当长的滞留时间。相反，钍易于吸附于碎屑颗粒的表面，并在天然水体中具非常短的滞留时间（如在海洋中大约 350 a，Goldberg 等，1962）。

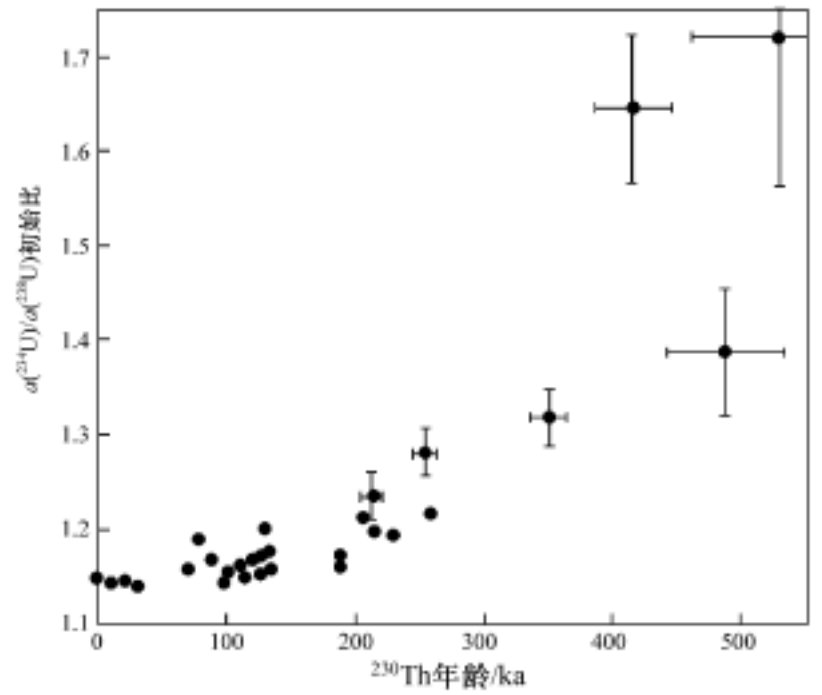


图 8-4　Barbados 珊瑚台地中的$^{234}U/^{238}U$初始活度对计算出的^{230}Th年龄图解

(据 Bard 等，1991)

U 和 Th 的不同行为在不同类型沉积物形成过程中引起它们之间的分馏，导致系统离开久期平衡。如上所述，在海水中^{238}U通过两个短寿命中间体衰变到^{234}U。它随后即衰变成^{230}Th，但后者几乎直接吸附于沉积物表面。此过程持续富集^{230}Th于沉积物表面。因为，相对于它的母体 (^{234}U) 优先富集在沉积物表面，^{230}Th处于“无支持”并脱离久期平衡。然而，在从水体界面隔离后，这种无支持的^{230}Th开始衰变返回到与其母体的久期平衡。因此，该法可用于沉积作用的定年。

在 Piggot 和 Urry (1939，1942) 对沉积物定年的早期研究中，^{230}Th的活度用其短寿命的子体^{226}Ra来监测，它与^{230}Th在仅仅 10 ka 左右后与^{230}Th达到久期平衡。然而，Kroll (1954) 说明这种方法存在问题，由于在沉积物系统中 Ra 比 Th 具有更大的活动性。这个问题由 α计数的发展得以克服，它可直接测定^{230}Th衰变 (Issac 等，1953)。

碎屑颗粒上钍的吸附比铀的吸附有效得多，以致对于年轻的沉积物铀支持的组分 (即久期平衡中的组分) 可有效忽略。换句话说就是

$$^{230}Th_{excess} \approx {}^{230}Th_{total} \qquad (8-7)$$

因此，由简单的衰变方程我们可用此法作为测年工具:

$$^{230}Th_{present} = {}^{230}Th_{initial}e^{-\lambda_{230}t} \qquad (8-8)$$

因为^{230}Th过剩法用于研究沉积作用，方便的是将 t 表示为沉积物的深度，D，(在一岩心中) 和沉积速率，R 的关系:

$$t = D/R \qquad (8-9)$$

如果我们将此代入方程 (8-8)，并且两边取自然对数，得到

$$\ln(^{230}Th_P) = \ln(^{230}Th_I) - D(\lambda_{230}/R) \qquad (8-10)$$

这对应于一条直线方程:

$$y = c - xm \qquad (8-11)$$

因此，如果现今^{230}Th活度的自然对数对岩心的深度作图，由斜率 (图 8-5 中的实线) 的倒数可获得沉积速率:

$$R = -\lambda_{230}\frac{D}{\ln {}^{230}Th_P - \ln {}^{230}Th_I} \qquad (8-12)$$

尽管接近沉积物表面的 U 支持的^{230}Th 的影响可以忽略，但这种组分当系统随着埋藏深度的增加接近久期平衡其重要性逐渐增加（图 8-5 中的虚线）。U 支持的^{230}Th 存在两个可能来源。碎屑颗粒预期含有与^{234}U 和^{238}U 处于久期平衡的^{230}Th，即使在沉积物表面。相反，像方解石这类的自生矿物在沉积物表面预期不含^{230}Th，但随着深度发展成逐渐增加的^{230}Th 活度，直到与铀总量达到久期平衡。

对久期平衡中的组分，通常采用两步校正^{230}Th 沉积物活度。首先，由矿物分离将碳酸盐部分去除；然后通过从总的^{230}Th 活度中减去^{234}U 活度（与^{230}Th 处于久期平衡）计算出总粘土部分中的过剩^{230}Th 活度（如 Ku，1976）。

$$^{230}Th_{excess} = {}^{230}Th_{total} - {}^{234}U \qquad (8-13)$$

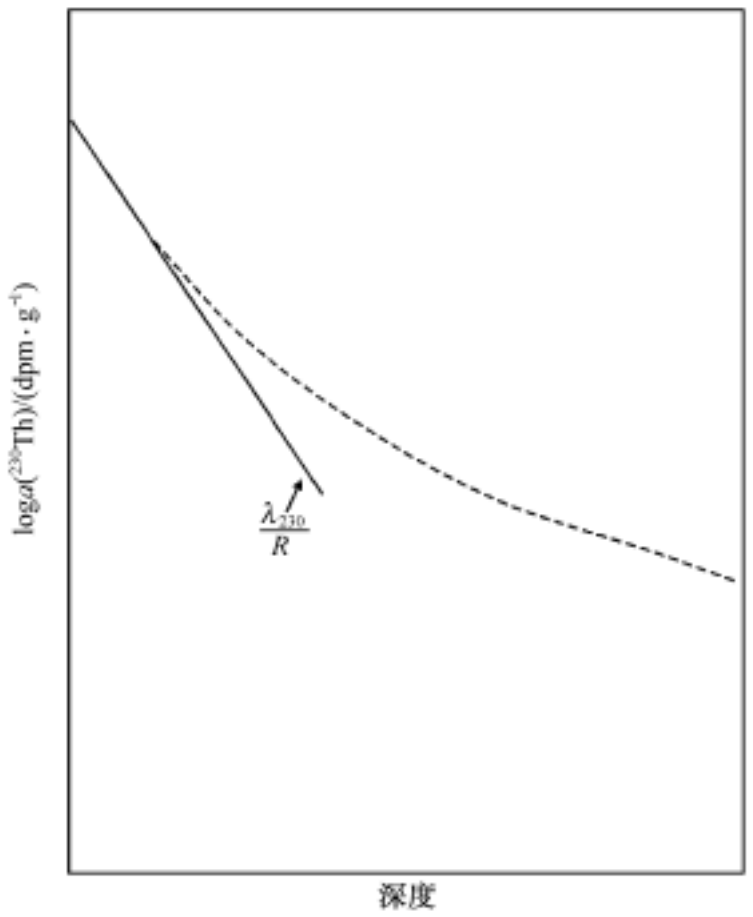


图 8-5　^{230}Th 活度（每分钟每克衰变数）的对数对深度图解

（据 Dickin，1995）

说明了由恒定沉积速率形成的岩心所预期的行为；实线为年轻沉积物；虚线为老的沉积物

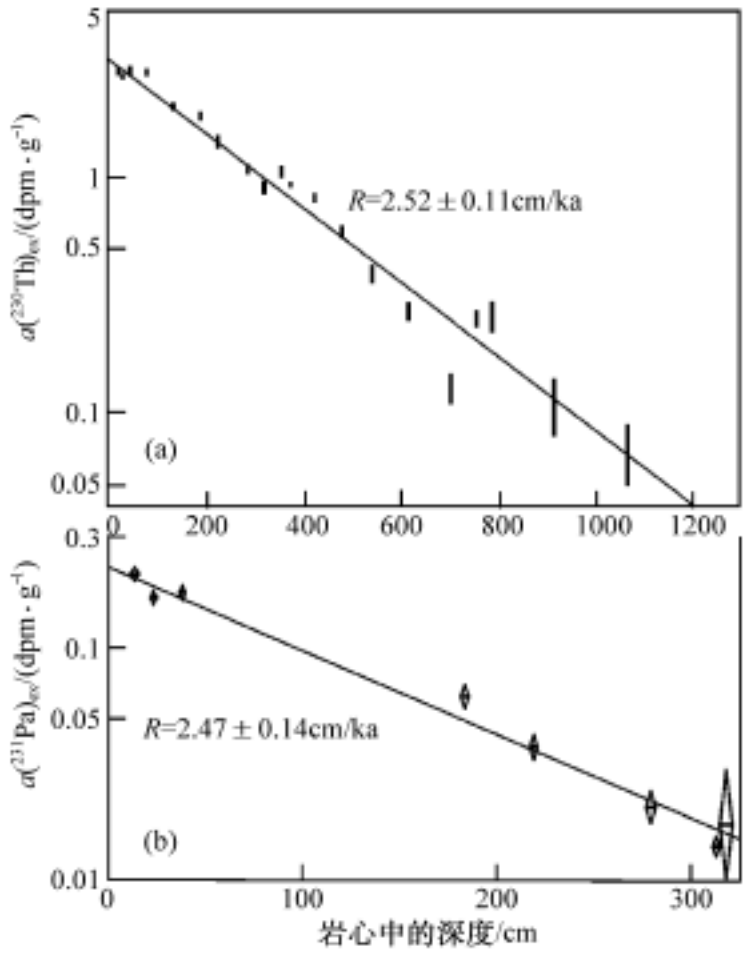


图 8-6　^{230}Th 过剩活度（a）、^{231}Pa 过剩活度（b）对沉积物岩心深度图解

（据 Ku，1976）

得到平均沉积速率的两个独立估计

以此方法校正的（过剩）所测活度代入上面的方程（8 - 10）和（8 - 12）来确定沉积速率。因为海洋中^{230}Th 的浓度预期全部时间内恒定，并且吸附过程预期具恒定的效率，碎屑沉积物中^{230}Th 浓度应是恒定的。如果总沉积速率（R）随时间保等恒定，那么过剩的^{230}Th 活度将作为与对数函数随深度而减小。图 8-6（a）表示了拟合此模式来自加勒比海岩心的数据（Ku，1976），得到一线性拟合（活度对数对深度）。过去 300 ka 回归线斜率得到 25 ±1 mm/ka 的沉积速率。不足的是，不是所有岩心都产生这样的线性结果。因

此，为了改进定年信度，另一些 U 系方法已被应用。其中之一就是下面要讨论的^{231}Pa 法（图 8-6（b））。

三、^{231}Pa

^{235}U 经过短寿命的中间体^{231}Th 衰变到^{231}Pa。镤的化学性质类似于钍，因为它优先吸附于粘土矿物的表面。因此，^{231}Pa 法可类似于^{230}Th 法测定沉积速率。然而，相对于^{238}U，^{235}U 低得多的丰度及^{231}Pa 短得多的半衰期（34.3 ka）会导致更大的分析误差。因此，该方法最多用于对^{230}Th 数据一致性测试，以检查封闭系统条件（如图 8-6（b））。

四、^{230}Th-^{232}Th

Picciotto 和 Wilgain（1954）指出，在利用^{230}Th 绝对活度法中的缺点是要求假设这种物质（每一沉积物质量）恒定的沉积速率，要核实是困难的。为避免此问题，这些作者提出使用^{232}Th 作为参考同位素将吸附 Th 不同的绝对值标准化。他们根据^{230}Th 和^{232}Th（$t_{1/2}$ =14 Ga）化学上的一致性证明了这种方法。因此，它们必定以同样的速率从海水移出。因为^{232}Th 有这样长的半衰期，在^{230}Th 的测年范围内它没有明显的衰变。因此，如果我们假定沉积物表面初始^{230}Th/^{232}Th 活度比在所有时间任何地点保持恒定，用^{232}Th 除以方程（8 - 8）的两边（这里 x 指的是过剩活度）：

$$\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^{x}}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_{present} = \left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^{x}}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_{initial} e^{-\lambda_{230}t} \qquad (8-14)$$

将此应用到活度对深度图上，我们获得

$$\ln\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^{x}}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_{P} = \ln\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^{x}}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_{I} - D\frac{\lambda_{230}}{R} \qquad (8-15)$$

Picciotto 和 Wilgain 指出，利用此法沉积物中所有的钍必须有效地已化学沉积，并且不是碎屑物。然而，深海沉积物中总^{232}Th 的预算 30% 或更多通常在碎屑相中（Goldberg 等，1962）。结果，Ku 等（1972）认为，由^{232}Th 相除的效应非常类似于在分析样品中由非碳酸盐部分（即碎屑）相除。如果沉积物中的碎屑部分恒定，那么这并不引起问题。但是，如果其随深度变化，那么这将扰动初始的^{230}Th/^{232}Th 比值并导致错误的年龄与沉积速率。此问题用来自大西洋中脊岩心的数据表示，如图 8-7。^{230}Th/^{232}Th 图（图 8-7（a））得到 12 cm 深（箭头所标）的年龄比简单的^{230}Th 图更不一致于 27 ka 的^{14}C 年龄（图 8-7（b））。

为了减少碎屑组分对^{230}Th/^{232}Th 年龄的扰动效应，Goldberg 和 Koide（1962）使用自生矿物方法，并用热盐酸从碎屑组分中淋去吸附的 Th。这也导致他们对 U 支持的^{230}Th 采用不同的校正。根据无碎屑^{230}Th 组分被淋滤的假设，他们排除了久期平衡中组分。取而代之，他们校正自生（碳酸盐）组分中的 U 支持的^{230}Th，预期它随时间增长。这就相当于^{230}Th 子体不足法。如果假定中间母体（^{234}U）与^{238}U 处于平衡（近似），那么 U 支持的 Th 的增长由方程（8 - 25）给出。将此从总^{230}Th 活度中减去确定过剩^{230}Th：

$$^{230}\mathrm{Th}_{excess} = {}^{230}\mathrm{Th}_{total} - {}^{238}\mathrm{U}(1 - e^{-\lambda_{230}t}) \qquad (8-16)$$

Ku（1976）指出这种方法也有缺点，因为事实上在酸淋洗过程中从碎屑相中一些钍漏掉了。

五、^{231}Pa-^{230}Th

镤和钍化学上的类似性促使 Sackett（1960）和 Rosholt 等（1961）提出将它们联合起

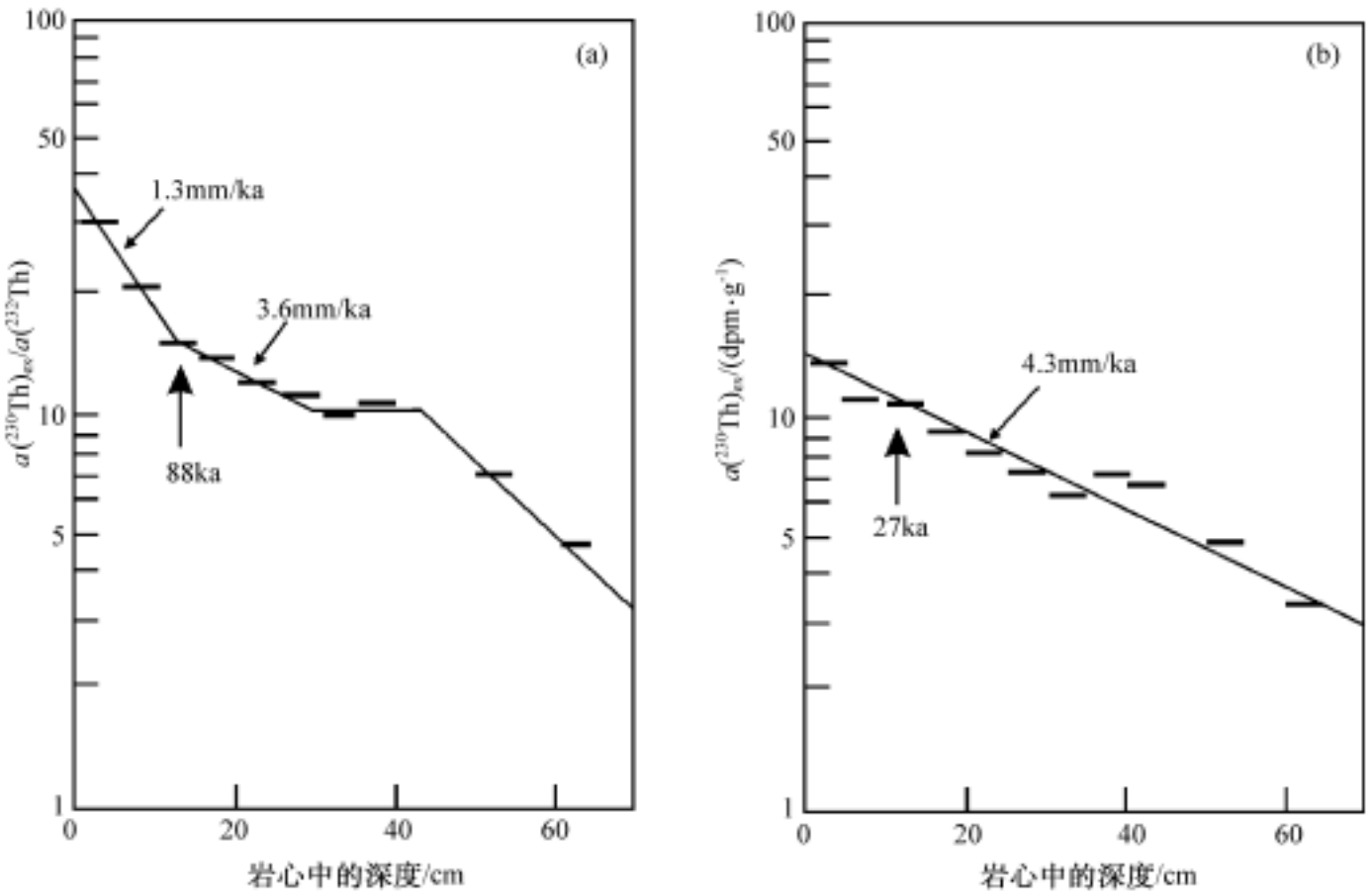


图 8-7　来自 ZEP15 岩心（大西洋中脊）的 Th 同位素结果

（据 Ku，1976）

（a）$^{230}Th/^{232}Th$ 法；（b）简单 ^{230}Th 法解释沉积历史

来使用作为定年工具。三个因素表明，吸附的初始 $^{230}Th/^{232}Th$ 活度比应是恒定的（≈11），由两同位素的产生比定义：在海水中它们母体的同位素比是相当恒定的（由 ^{231}Pa 和 ^{230}Th 定年一致性所说明）；与它们的半衰期相比，两者都被迅速吸附；并且河流携带的 ^{231}Pa 和 ^{230}Th 的直接贡献可以忽略（Scott，1968）。这种情况下，方程（8 - 8）可由相应的镤方程相除，得到

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{231}Pa}\right)_P^{excess} = \left(\frac{^{230}Th}{^{231}Pa}\right)_I^{excess} e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{231})t} \qquad (8-17)$$

假定碎屑相中 U 支持组分处于久期平，过剩 ^{231}Pa 和 ^{230}Th 定义为

$$^{231}Pa_{excess} = {}^{231}Pa_{total} - {}^{235}U \qquad (8-18)$$

$$^{230}Th_{excess} = {}^{230}Th_{total} - {}^{234}U \qquad (8-19)$$

方程（8 - 17）通过假定初始比值为 11，然后就可解。Sackett（1960）和 Rosholt 等（1961）证实了此假设，但随后的工作在沉积物表面得到各种过量的 $^{230}Th/^{231}Pa$ 活度比。沉积物常具比 11 高得多的视比（Sackett，1964），而锰结核可具低于 11 的比值（Sackett，1966）。因此，可得出结论，在沉积过程中 ^{231}Pa 和 ^{230}Th 之间的各种分馏使此方法不可用。

六、^{230}Th 沉积地层学

考虑到上述困难，可得出结论：对于所涉及到的绝对定年，所有 ^{230}Th 法应被认为是半定量的。然而，^{230}Th 数据对第四纪沉积物地层的对比可能是一种有力的工具。此应用的实例之一是由 Scholten 等（1990）对来自近 Jan Mayen 的挪威海 5 m 岩心的研究（图 8-8）。

拟合平均衰变曲线的过剩^{230}Th 活度数据对应于沉积速率 1.9 cm/ka，与由氧同位素地层计算出的 1.6 cm/ka 合理吻合。然而，数据表现出叠加在平均衰变曲线上大的短期变化。

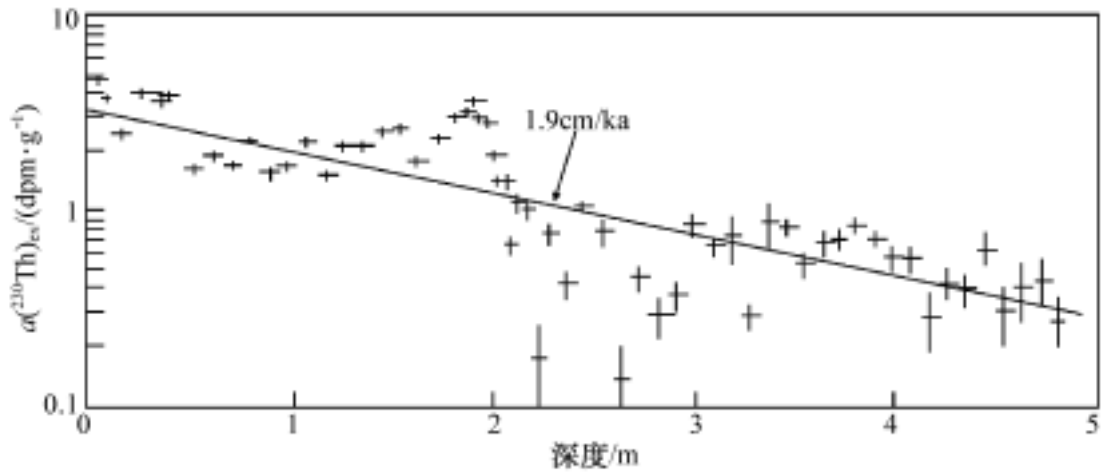


图 8-8　^{230}Th 过剩活度（对数坐标）对挪威海 23059 岩心深度图解

（据 Scholten 等，1990）

回归线指示平均沉积速率

传统上，此类变化一直归结为沉积速率的变化。然而，对于岩心 23059 的某些段很清楚，不可能是这样，它形成了过剩活度对深度的正斜率。为了检查这些短期活度变化，Scholten 等校正（利用平均衰变曲线）了自埋藏以来的放射衰变数据，然后将这些初始（过剩）^{230}Th 浓度比上^{232}Th 以校正不同的碳酸盐含量。最终值表现出随深度与 δ^{18}O相关的变化（图 8-9）。Scholten 等将这些变化归结为对^{230}Th 沉积速率的气候因子影响。气候变化影响浮游生物的生产力并进而影响沉积有机质的量。

生物成因组分的通量被 Mangini 和 Diester-Haas（1983）认为控制着南非西北以远的放射性核素的下沉通量，并因此造成沉积物岩心中^{230}Th 活度的变化。因此，Scholten 等认为，同位素 2 与 6 阶段（图 8-9）中低的初始过量^{230}Th/^{232}Th 水平是由于在这些冷期期间生物古生产力的广泛减小所致。这便有海洋系统中不同地点^{230}Th 变化对比的机会。类似的结果也可由使用^{231}Pa/^{230}Th 活度比得到（Kumar 等，1993），及使用宇宙成因^{10}Be。

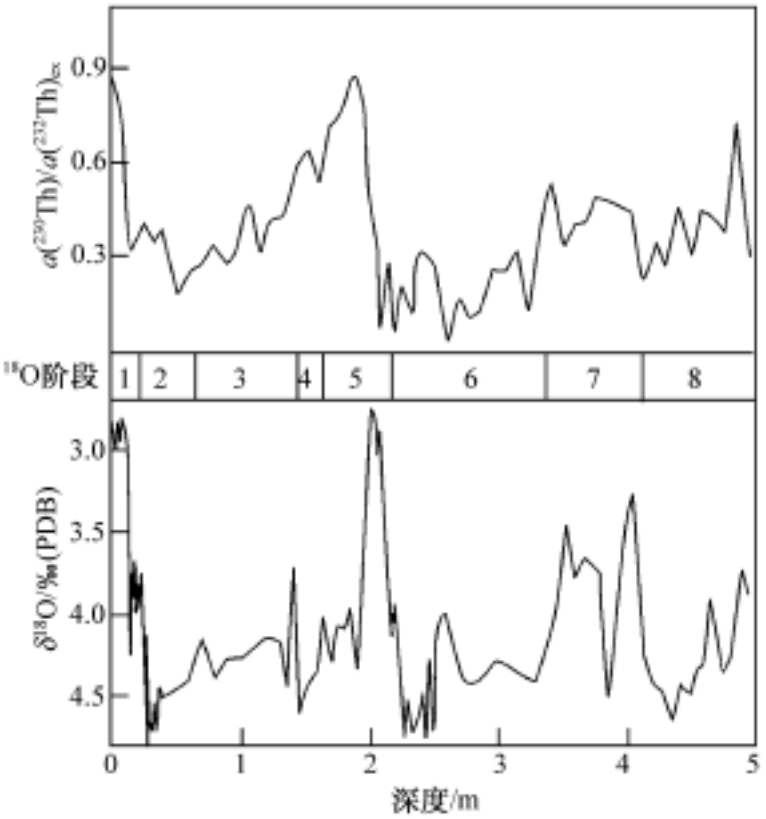


图 8-9　23059 岩心中过剩初始^{230}Th/^{232}Th 与 δ^{18}O 的深度依赖性对比

（据 Scholten 等，1990）

数字间隔是依据^{18}O 地层学的阶段；阶段 1 和 5 代表现在与 120 ～130 ka 前的间冰期

七、^{210}Pb

在^{238}U 衰变链内，^{226}Ra 的子体产物是气体^{222}Rn。它从全部大陆表面逃进大气圈。然而，^{222}Rn 只有仅 3 天的半衰期，随后由半衰期几分钟到几秒钟的四个中间体最终得

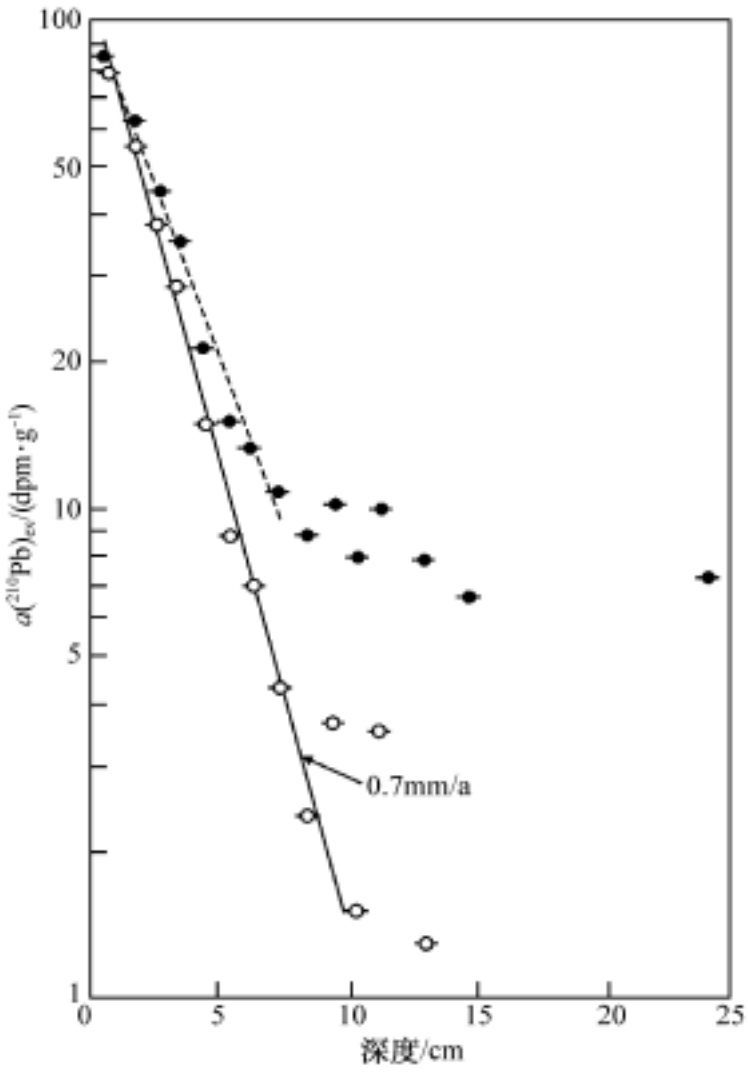


图 8-10　Santa Monica 盆地近代沉积物中^{210}Pb 活度对深度图解

(据 Bruland 等，1974)

实心符号为^{210}Pb 总活度，包括^{226}Ra 支持部分；空心符号仅为过剩^{210}Pb

到长寿命的^{210}Pb。在主体以降雨形式返回到地面前，估计在上层大气层中保留几天。随后无支持的^{210}Pb 以半衰期 22.3a 衰变掉。^{210}Pb 的使用首先由 Goldberg (1963) 提出作为雪堆积定年的工具。然而，它也能用于非常近的淡水和海洋沉积物的定年 (Krishnaswamy 等，1971; Koide 等，1972)，因为^{210}Pb在吸附到沉积物之前仅有 1 年或 2 年的水体滞留时间。

如果在新降的雪或沉积物中，^{210}Pb 在一给定地区随时间基本保持恒定 (预期)，那么系统行为完全与^{230}Th 过剩法相同。然后，我们就能使用现今地表^{210}Pb 活度确定初始的^{210}Pb，并解出埋藏的冰或沉积物样品的年龄。

$$^{210}Pb = {}^{210}Pb_{initial} e^{-\lambda_{210} t} \qquad (8-20)$$

与^{230}Th 法相同，如果我们将^{210}Pb 活度的对数对深度作图，斜率便得到沉积速率。该方法的首次使用是用于雪年代学 (Crozaz 等，1964)。计算的南极雪沉积速率 (相当于水) 6 ±1 cm/a 与由年“冰纹”测定的速率良好对比。

^{210}Pb 的短半衰期使其理想地适于历史年代沉积物的定年。例如，该方法已成为研究海岸水及湖泊重金属污染的重要工具。Bruland 等 (1974) 在研究远离洛杉矶的 Santa Monica 盆地的金属污染中使用了该方法。总^{210}Pb 活度的对数对深度图解 (图 8-10) 在浅的深度得到线性拟合，但在大约 8 cm 深处，由于^{226}Ra 支持的^{210}Pb 的影响，数据很快变平。然而，为了计算过剩^{210}Pb 活度可通过减去^{226}Ra 的活度校正此影响:

$$^{210}Pb_{excess} = {}^{210}Pb_{total} - {}^{226}Ra \qquad (8-21)$$

当数据以这种形式作图时，该法的可用范围拓展到大约 150a。对于 Santa Monica 盆地，校正的 (过剩的) ^{210}Pb 数据得到 0.7 mm/a 的沉积速率 (图 8-10)。

^{210}Pb 法特别适用的是沉积物的人类污染研究。Shirahata 等 (1980) 将此法应用到遥远的 Yosemite 国立公园内的山下池塘，为了估计来自汽车排气 Pb 区域降尘。由^{210}Pb 数据计算出 0.6 mm/a 的沉积速率 (图 8-11)。沉积物生物扰动作用被排除，因为所有原子弹产生的放射性核素保存在沉积物表面的大约 2 cm 内。沉积物中的总 Pb 浓度在过去 100 年发现增加了 4 倍，并且这种变化伴随着^{206}Pb/^{207}Pb 比值从 1.15 的当地自然值到外来的 1.2。后者是典型的在美国用于制造含铅汽油 (在停用前) 的矿石铅源。

尽管^{210}Pb 法取得了成功，在解释数据时必须慎重。因为更近研究 (Santschi 等，1983; Benoit 和 Hemond，1991) 已证明，^{210}Pb 可从沉积颗粒表面进入到沉物的孔隙水再

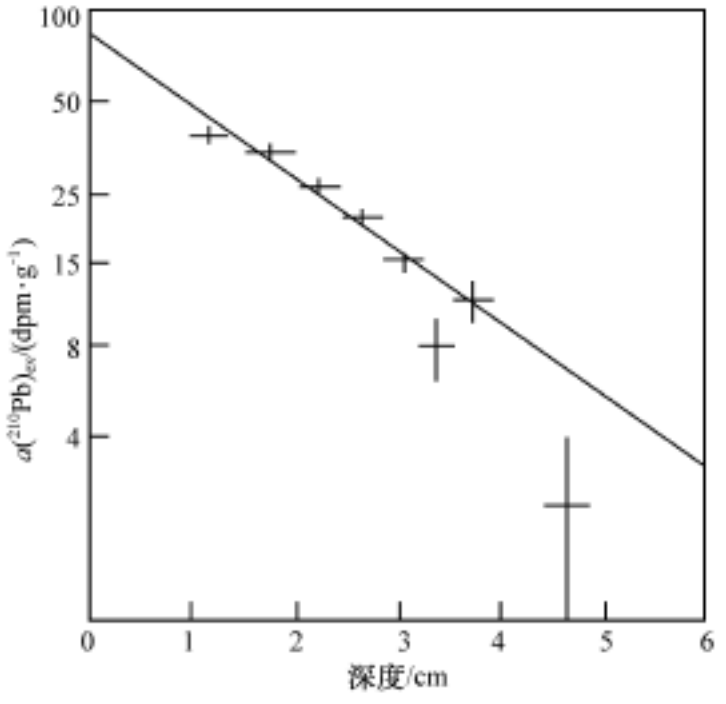


图 8-11　加利福尼亚 Yosemite 国立公园内山下池塘中的^{210}Pb 过剩活度对深度图解

(据 Shirahata 等，1980)

活化，并因此进入到上覆水柱中。Benoit 和 Hemond 由理论模拟证明，^{210}Pb 的再分布可由孔隙水的扩散出现，而无需颗粒重熔。

第二节　子体不足法

一、^{230}Th

上述的钍吸附于粘土矿物的趋向导致在底层水中低的 Th 含量，与其中等的 U 含量相反。因此，当生物成因或自生方解石形成，它便倾向于明显含 U (n×10^{-6})，但 Th 可忽略。这便导致相对于其母体^{234}U，^{230}Th 强烈不足。随后^{230}Th 的再产生便能用作测年工具。

该方法早在 1926 年由 Khlapin 首次应用，他使用短寿命的^{226}Ra 来测定^{230}Th 的活度。Khlapin 假定，由方解石吸收的^{234}U 母体本身与^{238}U 处于久期平衡，并且 Th 的吸收可忽略不计。在这些条件下，我们便能处理由^{234}U 产生^{230}Th，就像其直接来自于^{238}U。为了计算净^{230}Th 积累，我们必须减去已衰变成^{226}Ra 的部分。代入相关的 Bateman 方程 (1 - 13)，经过时间 t 后的^{230}Th 丰度 (不是活度) 由下式给出:

$$n^{230}\mathrm{Th} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230} - \lambda_{238}} \cdot n^{238}\mathrm{U}_I\left(e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}\right) \qquad (8 - 22)$$

式中 I 指初始比值。但这些丰度通过除以有关的衰变常数可容易地转换成活度:

$$\frac{^{230}\mathrm{Th}}{\lambda_{230}} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230} - \lambda_{238}} \cdot \frac{^{238}\mathrm{U}_I}{\lambda_{238}}\left(e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}\right) \qquad (8 - 23)$$

现在消去 λ_{238}并且两边乘以 λ_{230}:

$$^{230}\mathrm{Th} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{238}} \cdot ^{238}\mathrm{U}_I\left(e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}\right) \qquad (8 - 24)$$

然而，因为^{238}U 相对于其他核素具非常长的半衰期，它的活度在全部时间内是有效恒

定的。因此，$^{238}U_I$ 可由 ^{238}U 近似，$e^{-\lambda_{238}t}$ 近似为 1，并且 $\lambda_{230} - \lambda_{238}$ 近似等于 λ_{230}，消掉它得到

$$^{230}Th = {}^{238}U(1 - e^{-\lambda_{230}t}) \qquad (8-25)$$

最后，全部除以 ^{238}U 得到可用于定年的衰变方程：

$$\frac{^{230}Th}{^{238}U} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \qquad (8-26)$$

然而，上面说过，在天然水中 ^{234}U 和 ^{238}U 极少处于久期平衡。这引入了衰变方程的复杂性，因为有由过剩 ^{234}U 对 ^{230}Th 额外贡献直到后者衰变掉。由过剩 ^{234}U (x) 产生的 ^{230}Th 由类似于方程 (8-24) 给出：

$$^{230}Th^{x} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot {}^{234}U_I^{x}(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \qquad (8-27)$$

但是过剩 ^{234}U 仅能方便地以对 ^{238}U 的比值测定。因此，方程 (8.27) 两边用 ^{238}U 活度相除。由于它长的半衰期，全部时间内有效恒定，这样现在和初始 ^{238}U 活度是可互换的：

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)^{x} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_I^{x}(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \qquad (8-28)$$

但是过剩活度比等于总活度比减 1 (对应于久期平衡)。因此：

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)^{x} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_I^{x} - 1\right](e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \qquad (8-29)$$

为了将初始 $^{234}U/^{238}U$ 活度转换成现今测定的活度(P)，将方程(8-6)代入此方程：

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)^{x} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_P - 1\right] \cdot \frac{(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t})}{e^{-\lambda_{234}t}} \qquad (8-30)$$

但是最后一项简化得到

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)^{x} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_P - 1\right] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \qquad (8-31)$$

最后，加入由平衡和过剩 ^{234}U 产生的 ^{230}Th (方程 (8-26) 和 (8-31))，我们得到

$$\frac{^{230}Th}{^{238}U} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left[\frac{^{234}U}{^{238}U} - 1\right] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \qquad (8-32)$$

此方程可直接用来解出年龄，但各项乘以 $^{238}U/^{234}U$，并重排已成为常规程序。这样得到

$$\frac{^{230}Th}{^{234}U} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}U/^{238}U} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left[1 - \frac{1}{^{234}U/^{238}U}\right] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \qquad (8-33)$$

该方程由 Kaufman 和 Broecker (1965) 制成了等时线图 (图 8-12)。对 $^{234}U/^{238}U = 1$ (久期平衡) 的校正线有效地得到依据内建的 ^{230}Th 的年龄，而近垂直线用于非平衡 U 同位素成分的校正。如图所见，这种校正不必要求样品小于大约 30 ka。^{230}Th 法最大的定年范围由 α计数大约为 300 ka，但由质谱计可延长到超过 400 ka。

二、^{231}Pa

在碳酸盐岩中 ^{231}Pa 的内建可以类似于 ^{230}Th 用作定年工具。因为 ^{231}Th 仅 26 小时的短半衰期，假定 ^{231}Pa 的直接母体总与它的母体 (^{235}U) 处于平衡。因此，年龄关系类似于 ^{230}

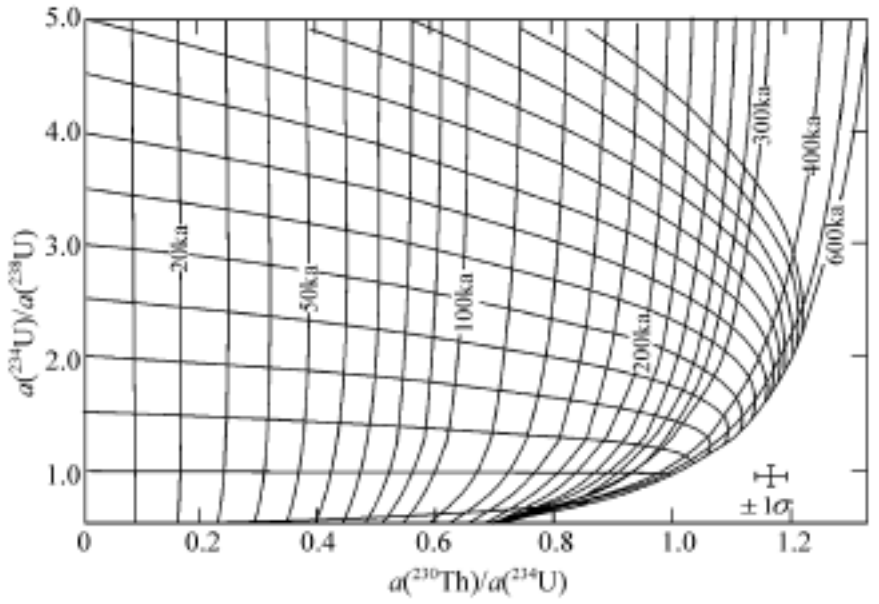


图 8-12　$^{234}U/^{238}U$-$^{230}Th/^{234}U$ 等时线图解

(据 Kaufman 和 Broecker，1965)

Th 内建的方程 (8 - 26) 的简单形式:

$$\frac{^{231}Pa}{^{235}U} = 1 - e^{-\lambda_{231}t} \qquad (8 - 34)$$

实际上，^{231}Pa 的活度通常通过它的短寿命子体产物 ^{227}Ac 或 ^{227}Th 来测定。另外，^{235}U 的活度可由测量 ^{238}U 加以确定，因为 $^{238}U/^{235}U$ 活度比在大多数物质中恒定于 21.7。然而，这说明了 ^{231}Pa 积累法的主要缺点。因为 ^{235}U 比 ^{238}U 具如此低得多的丰度，^{231}Pa 或其子体测量的计数率将比 ^{230}Th 低 20 倍。因为计数统计是 U 系定年中的主要误差源，^{230}Th 法在实践中远远优于 ^{231}Pa。^{230}Th 和 ^{231}Pa 定年方程 (8 - 33) 和 (8 - 34) 可结合成一个 (Ivanovich，1982b)。然而，在此看起来并不存在什么优点，因为没有得到简化。^{231}Pa 法的主要应用是对 ^{230}Th 定年作为一致性证明，并且这能最简单地独立地使用两个方法得到。Lalou 等 (1993) 采用这种方法对洋中脊热液沉积物进行定年。

宙射线诱发的散射反冲在非常长期暴露于表面的地质物质中能产生径迹。这是陨石中径迹的主要来源（Lal 等，1969），但是，大气屏蔽将它们在地球岩石中的丰度减小到可忽略的水平（Fleischer 等，1975）。因此，单位体积岩石中自发裂变径迹的产生可由一般衰变方程（1.9）推导出

$$F_s = \frac{\lambda_{fission}}{\lambda_\alpha} {}^{238}U\ (e^{\lambda_\alpha t} - 1) \qquad (9-1)$$

^{238}U 裂变衰变常数大约为 $7\times 10^{-17}\ a^{-1}$（$t_{1/2} = 9.9\times 10^{15}$ a；Naeser 等，1989）。对于其确切值还不一致，但下面看到这种不确定性不需引入地质年龄测定中。裂变成因衰变比 ^{238}U 的 α变常数要低 100 多万倍。因此，在确定全部时间内铀的同位素丰度中可以忽略。

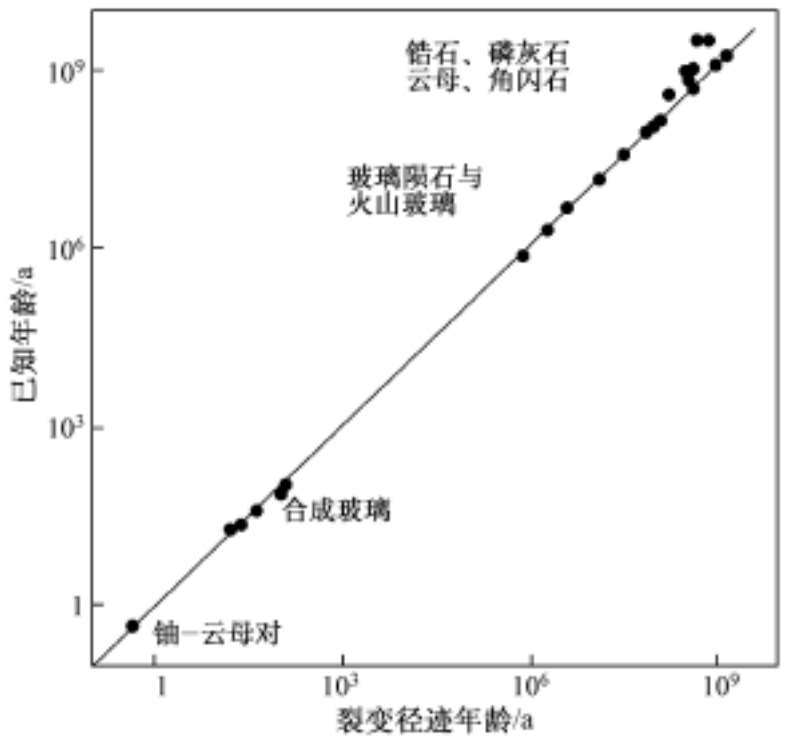


图 9-2　由裂变径迹分析确定的样品年龄与历史或其他放射性年龄的对比

（据 Fleischer 等，1965a）

抛光和蚀刻要定年物质的表面后，在表面总径迹的分数 q 可见。因此，测定的自发裂变径迹密度（ρ_s）为 qF_s：

$$\rho_s = q\frac{\lambda_{fission}}{\lambda_\alpha} {}^{238}U(e^{\lambda_\alpha t} - 1) \qquad (9-2)$$

Price 和 Walker 认识到，测量铀浓度的最有效方式是在反应堆中照射样品。因此，由 ^{235}U 的诱发裂变产生人工径迹。依方程（9-2），诱发径迹密度为

$$\rho_s = q\ {}^{235}U\ \sigma \qquad (9-3)$$

式中：　是单位体积的热中子通量；σ是由热中子诱发裂变 ^{235}U 的截面。如果样品物质，包括铀浓度和蚀刻程序与这两个实验一致，那么径迹密度可用来解出 t，然后将 q 提出，方程铀浓度仅以 $^{238}U/^{235}U$ 同位素比值代替：

$$\frac{\rho_s}{\rho_i} = \frac{\lambda_{fission}}{\lambda_\alpha}\cdot\frac{137.88}{\sigma}(e^{\lambda_\alpha t} - 1) \qquad (9-4)$$

这可重排得到 t 的方程：

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha}\ln\left(1 + \frac{\rho_s}{\rho_i}\cdot\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_{fission}}\cdot\frac{\sigma}{137.88}\right) \qquad (9-5)$$

通过使用像铁丝或铜箔这类中子通量监测体有可能直接确定　和 σ。然而这类通量监测体对于反应堆条件可能并不与地质物质有确切相同的方式反应。因此，另一种程序就是用已知铀浓度的标准物质作裂变径迹分析。Fleischer 等（1965a）用这种方法使用玻璃显微碎片校正 Brookhaven 石墨反应堆。然而，这并没有避免 ^{238}U 裂变衰变常数的误差。

为了消除通量和衰变常数两项，许多研究者开始使用由 K-Ar 定过年的矿物作为照射的内部标准。Fleischer 和 Hart（1972）将该系统形式称为“ ζ校正 ”。一已知年龄样品通过重排方程（9-4）并两边除以一给定玻璃剂量中的径迹密度 ρ_d 用于计算 ζ

$$\zeta = \frac{\sigma}{137.88\,\lambda_{fission}\,\rho_d} = \frac{e^{\lambda_\alpha t} - 1}{\lambda_\alpha(\rho_s/\rho_i)\,\rho_d} \qquad (9-6)$$

为定年未知样品，由代入 ζ年龄方程（9 - 5）现修改为

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha}\ln\left(1 + \frac{\zeta\lambda_\alpha \rho_\beta \rho_\gamma}{\rho}\right) \qquad (9 - 7)$$

解决衰变常数问题的失败也许可归结为此方法，它将此误差转换成地质参考物质的年龄测定。由 IUGS 地质年代学委员会一工作组对所有裂变径迹定年研究推荐使用此类物质（Hurford，1990）。这些标准中最著名的是 28 Ma 老的科罗拉多的鱼谷凝灰岩（Naeser 等，1981；Hurford 等，1983）。

第一节　径 迹 蚀 刻

几种不同类型的地质物质适合裂变径迹年龄测定。Fleischer 和 Price（1964a）用不同的酸或碱淋洗液试验它们确定最有效的径迹观察。蚀刻过程的精确进行取决于基质的成分及酸的性质、浓度和温度。这能导致不同物质中被蚀刻径迹表现上的惊人变化（图 9-3），并且可影响径迹计数的精度。这些问题在评价玻璃的裂变径迹定年中由 Fleischer 和 Price（1964b）作了讨论。

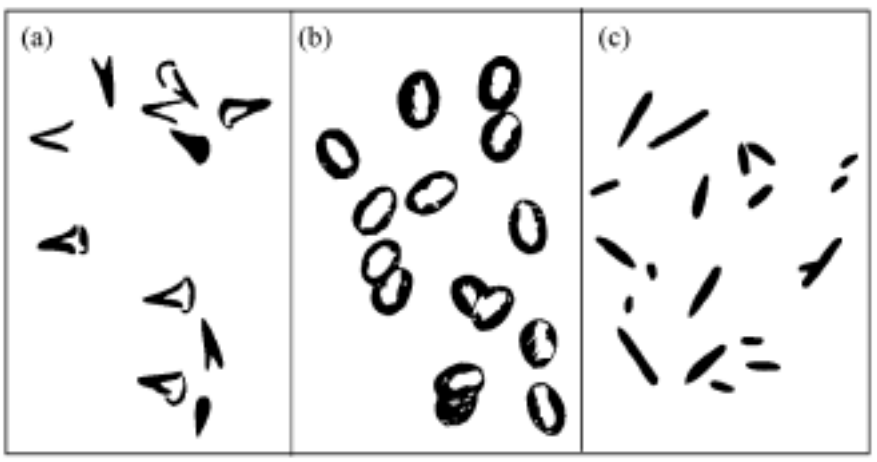


图 9-3　不同物质中由相同源（^{252}Cf）诱发蚀刻径迹素描图

（据 Fleischer 等，1968）

（a）K-长石；（b）碳酸钠玻璃；（c）热塑聚碳酸酯

每一视域的宽度均为 40 μm

被蚀刻径迹的几何取决于相对于抛光面攻击的一般速率的向径迹轴（它与表面的相交）下的蚀刻速率（图 9-4（a））。精确径迹计数中的一个问题是区分被蚀刻径迹与其他特征。例如，首先指出的是玻璃中的径迹坑，但是随着蚀刻时间的增加它们变得丰满。那么，最佳蚀刻时间折中于迅速计数所需要得到的大坑与大的圆底坑与蚀刻孔隙易混淆的趋势性。然而在矿物相中并不是这类问题。

玻璃和矿物定年的另一个误差来源是由很少记录于被蚀刻表面的径迹引起的。例如，几乎正切于表面的径迹可完全被蚀刻擦掉（图 9-4（b））。其他的径迹可能没有与原始抛光表面相交，但在蚀刻期间由表面的总攻击被暴露出来。这些差别如果在大量的径迹以理想几何计数统计学上将会平均掉（见下），但当空间几何变化时可引起大的误差。

Fleischer 和 Price（1964a）估计了用不同类型物质裂变径迹分析的定年范围。当采用径迹密度至少为 100 根/cm^2 时，合理的精确定年标准才能确定，定年范围的低端据不同

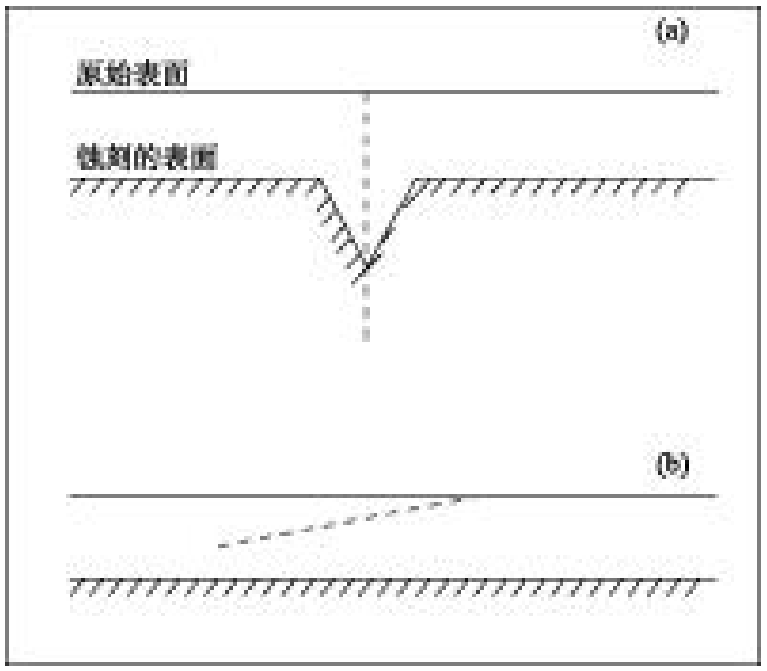


图 9-4　径迹蚀刻进程示意图

(据 Fleischer 和 Price, 1964b)

(a) 垂直于表面; (b) 正切表面

类型的铀含量物质可估计出 (图 9-5)。

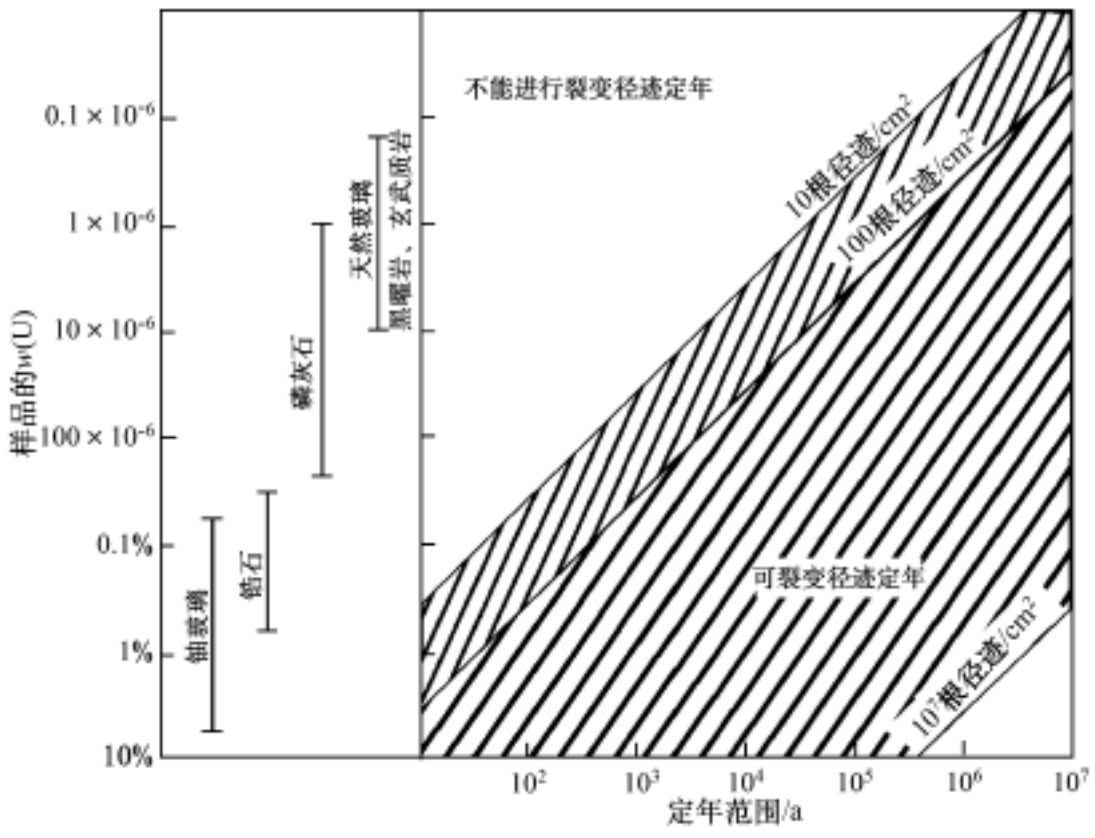


图 9-5　据 U 含量不同类型地质物质裂变径迹分析定年范围图解

(据 Wagner, 1978)

第二节　计 数 技 术

现在必须检查涉及到裂变径迹定年的假设。如上所述首要的是诱发径迹计数与自发径迹计数相同的物质。可行的几种实验方法试图达到此目的。对不同的样品物质最好采用不同的方法。

一、常规法

该方法由 Naeser（1979a）命名，是最早的研究者所采用的有效方法（Price 等，1963）。该方法所指的事实是自发和诱发径迹计数于物质的不同分样或亚众数，然而假定采的是相同众数样。这取决于两分样间物质具有均一的铀分布。对于测定玻璃和磷灰石证明该方法特别成功，但对于榍石和锆石不成功，那里矿物颗粒间或矿物颗粒内部铀分布变化非常大。

样品被分成两份（图 9-6）。一份与标准（通量监测体）一起用热中子照射。在球形（4π）空间几何下记录着自发和诱发径迹。因此，诱发径迹部分照射后，两份都用环氧树脂固定、研磨、抛光并在相同条件下蚀刻。这揭示了物质的内部表面，并且也除掉了由含铀尘颗产生的外部表面径迹。在两份中计数径迹密度、诱发径迹密度通过从总径迹密度（照射样品）中减去自发径迹密度（未照射样品）计算出。

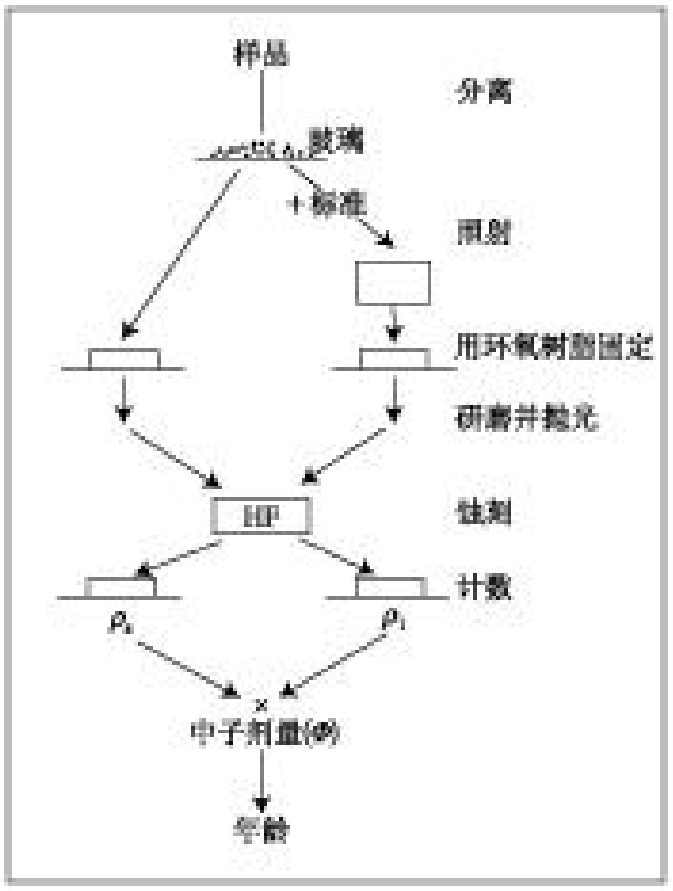


图 9-6　裂变径迹分析中常用方法示意图
（据 Naeser 和 Naeser，1984）

常规法应是在每份中的大量颗粒或玻璃碎片由计数径迹密度统计证明。另一种，如果可得到大片的玻璃或矿物，将其切开或劈开以便计数的两面是穿过样品接近相同的截面。后一方法由 Price 和 Walker（1963）在他们的云母分析中采用。Price 和 Walker 采取在镉箱（屏蔽热中子）中特别防范照射自发径迹计数部分，以便两部分尽可能在蚀刻前接近一致地处理。然而这种防范现已不必要。

在磷灰石分析中，诱发径迹部分的前照射加热已发现可擦去热退火产生的所有自发裂变径迹的优点（见下）。这就可使诱发径迹密度直接在照射部分中测定。然而，此程序在定年玻璃中可能是有问题的，因为它可影响被照射部分的蚀刻性质，导致系统的径迹计数误差。

二、外部探测器法

在该方法中（Fleischer 等，1965a），要定年物质的铀含量由外部探测器的诱发计数确定而不是样品物质本身。样品被研磨、抛光、蚀刻和计数之后，一片探测器物质直接放置到与蚀刻表面接触。这必须绝对纯净已排除含铀尘粒（见上）。外部探测器通常是低铀云母或像聚碳酸酯这类的塑料。照射后，外部探测器从样品上移去，进行蚀刻和记数（图 9-7）。

外部探测器法的优点是自发和诱发径迹都是由相同样品物质产生的。因此，它适合于具非常不均一铀分布物质的分析。该法的主要缺点是自发和诱发裂径在不同空间几何条件下记录（图 9-8）。自发径迹产生于岩石内部，并因此由蚀刻面（球形或 4π 几何）上、下铀原子形成。相反，外部探测器中的诱发径迹来自所分析物质的表面，并因此以大约一半的频率产生（半球或 2π 几何）。Reimer 等（1970）质疑究竟诱发径迹形成的效率确切为 50%，还是究竟是引入了小的偏差。然而，随后的实验（Hurford 等，1982）证明，在多数情况下可达到 50% 的理想效率。

三、再蚀刻法

该方法由 Price 和 Walker（1963）描述。它类似于外部探测器法，样品在自发裂变径迹的抛光、蚀刻、计数后进行照射。然而，样品本身现再次蚀刻并再计数以由减去法确定诱发径迹密度。作为外部方法，诱发径迹仅以 50% 的效率形成（2π几何）。该方法的缺点是自发裂变径迹坑在第二次蚀刻后将被不适当地放大，并且可能模糊一些诱发径迹。结果使它比外部探测器具较低的普及性。

四、再抛光法

该方法（Naeser 等，1989）是对再蚀刻法的一种改进，并得到类似于“镜像”常规法（Price 等，1963）。样品被抛光、蚀刻并计数自发裂变径迹密度。照射后它被再次抛光至最少 20 μm 的深度以 4π几何揭示新的内部面。然后再蚀刻并计数由减去法确定诱发径迹密度。该方法的优点是自发和诱发裂变径迹都记录于相同几何条件下，并且自发裂变径迹并没有由两次蚀刻加大。在照射过程中表面污染也不存在问题。自发和诱发裂变径迹并不确切地由相同样品物质产生，但两个蚀刻面是如此接近，总体上颗粒内的铀的不均一性不可能明显地偏离数据。与常规法相比，缺点是两蚀刻步骤完全分离开，因此，在效率上可能发生稍微变化。

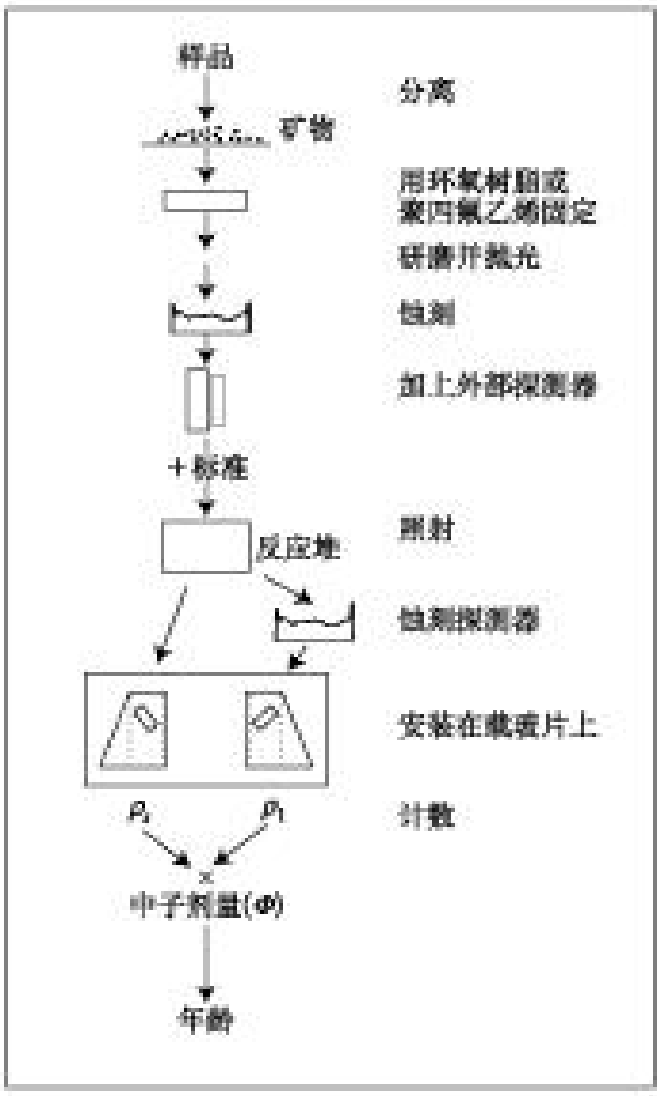


图 9-7　裂变径迹分析的外部探测器法示意图
（据 Naeser，1984）
这里与正文描述的顺序不同，
自发裂变径迹计数在辐射后进行

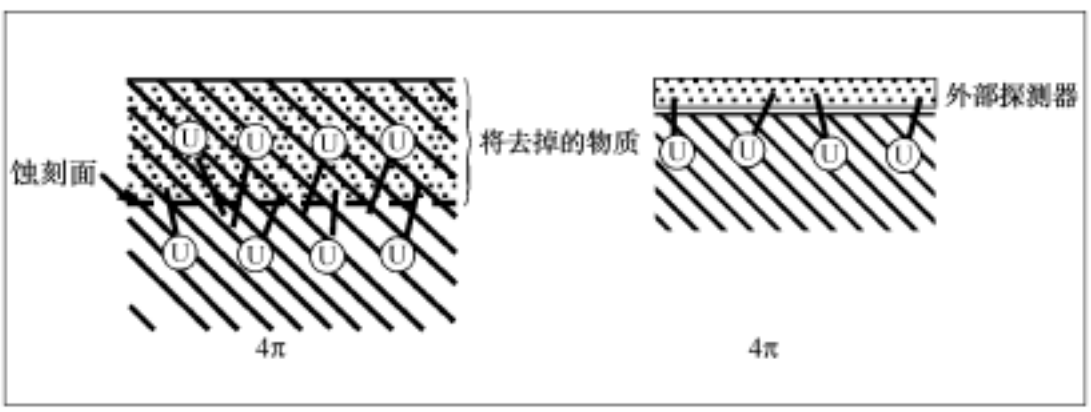


图 9-8　径迹形成中 4π与 2π几何间差别的示意图
（据 Dickin，1995）

第三节　碎屑众数

裂变径迹计数外部探测器的一个优点是确定众数每一颗粒的个别年龄的能力（这也应用到不太广泛使用的再抛光法中）。如果在样品中怀疑不均一的年龄众数，这种能力是有用的，如不同源区混合的沉积岩中（Hurford 等，1991）。这类物质的一种类型以沉积环

境中变动火山灰沉积物为代表。这些当与脊椎动物化石遗留物相组合时可能是重要的地层学标志层（Kowallis 等，1986）。

单个碎屑颗粒的裂变径迹结果可以直方图的形式给出。然而，如果误差给定于每一单个颗粒测定，更加定量的年龄估计是可能的。因此，数据可作为概率密度函数给出（Hurford 等，1984）。该函数简单地是每一单个颗粒测定的泊松年龄分布的总和。图 9-9 说明了来自墨西哥 El Ocote 变动的火山灰沉积中锆石的这类图，它表现出双峰年龄分布（Kowallis 等，1986）。较年轻的峰给出了沉积变动时间的最大年龄，并与组合化石物质估计的生物地层年龄相吻合。这些结果说明，对这类火山灰裂变径迹定年常规法的应用将得到两年龄众数的无意义平均。

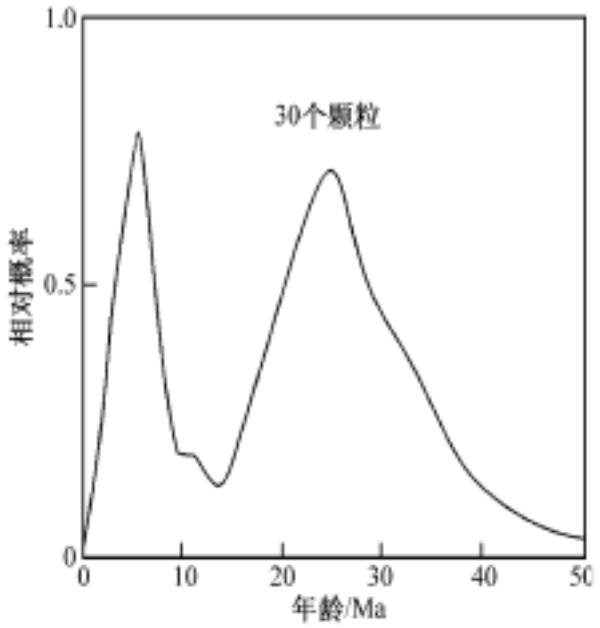


图 9-9　墨西哥再启动的 El Ocote 火山灰中碎屑锆石裂变径迹数据的概率密度与年龄关系图解（据 Kowallis 等，1986）

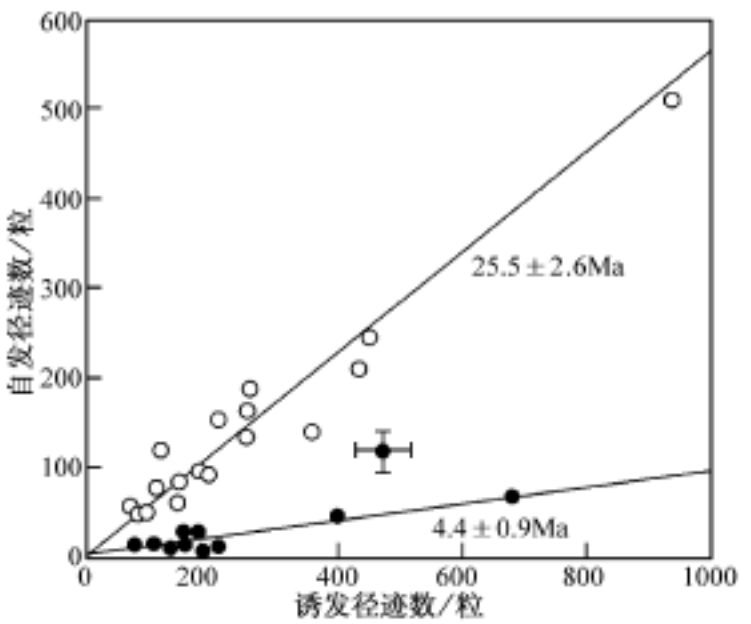


图 9-10　自发裂变对诱发裂变径迹等时线图（据 Walter，1989）说明了来自 El Ocote 火山灰的单个锆石颗粒数据

Walter（1989）提出，如果原始数据（自发对诱发径迹密度）对每一颗粒作图可得到碎屑裂变径迹年龄的质量。这便得到等时线图（图 9-10），每条相关线的斜率正比于年龄。这些线应通过原点，对应于颗粒的零铀含量。每一相关线的线性可用来评估系统分析误差的影响或最佳拟合年龄可靠性的地质扰动。

第四节　径 迹 退 火

从裂变径迹研究的一开始（Silk 等，1959）就已知道裂变径迹在一定条件下可褪去。在显微镜下，这首先被看作是电子轰击的结果。然而，增高的温度是径迹褪去或“退火”的最重要原因。在此过程中在损坏径迹内的移位离子失去它们的电价并回到它们正常的晶格位置，此后径迹不再易于优先被酸攻击。

在云母的径迹退火实验中，Fleischer 等指出，径迹退火由沿径迹长度以随机点累计的短段“愈合”进行着。然而随后对其他物质（Storzer 等，1969，对玻璃）的研究已经证明愈合过程主要发生于每个径迹的两端，引起规则和逐渐性的缩短。因为径迹的长度由愈

合而减小，它们便在蚀刻处理中具与自由面相交的较小概率。因此，较少的径迹被蚀刻出并且视径迹密度减小(图 9-11) 。径迹长度与径迹密度间的这种相关性被称为“ 随机线段模式 ”(Fleischer 等，1975) 。

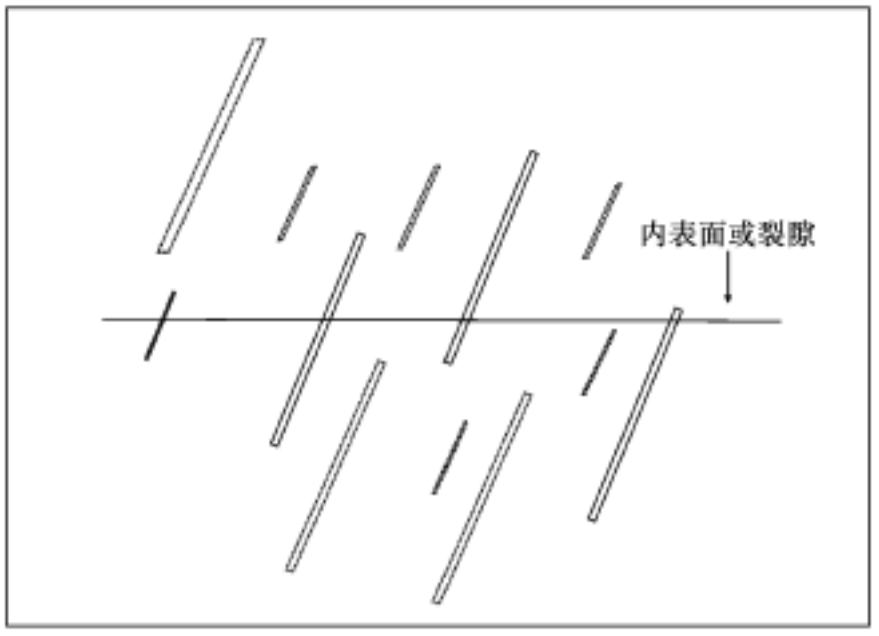


图 9-11　深刻径迹观察密度的径迹缩短效应的示意图

(据 Laslett 等，1982)

长、短径迹具相等丰度，但前者具更高的概率被蚀刻出来

早期研究表明，不同物质抗裂变径迹退火具有不同的程度 (Fleischer 等，1964a) 。然而，另外发现了退火过程的温度 - 时间关系。较高的温度，在任一给定物质中要求完全退火的时间就越短。为了检查这种行为，Fleischer 和 Price (1964b) 对中印玻陨石完成了实验室退火实验并发现退火遵守玻尔兹曼方程:

$$t = Ae^{E/\kappa T} \qquad (9-8)$$

式中: t 是径迹褪去的时间; A 为常数; E 为活化能; κ为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。自此之后，许多工作由实验室和良好限制的地质研究进行确定不同物质精确的玻尔兹曼关系的退火曲线。

由 Naeser 和 Faul(1969) 对磷灰石和榍石、Storzer 和 Wagner(1969) 对玻璃陨石作了详细的实验。这些研究表明，退火是一种逐渐的过程。不同物质中不同程度的径迹退火当表示于阿伦尼乌斯的时间对温度倒数图上时，每一种都形成它们自己的玻尔兹曼关系线(图 9-12) 。图 9-12 中退火线的扇是单一类型物质内径迹退火存在退火活化能范围的证据。这就意味着随着退火的进行(以径迹丢失分数衡量) ，它也逐渐变得更困难(Storzer 等，1969) 。因此，当对比不同物质的退火性质时，必须对比径迹丢失的相同分数，如 50% (图 9-12) 。

Storzer 和 Poupeau 认为，如果自发和诱发径迹仅限于计数前的热处理，那么裂变径迹年龄对于环境中部分退火可校正。径迹计数必须是用众数法，因此，样品必须具有均一的铀分布。在诱发径迹样品照射后，通过实验室中自发和诱发径迹样品阶段退火进行计数分析。每一加热段后，两样品的新表面被抛光、蚀刻并计数。

由此程序对北美玻璃陨石的结果表示于图 9-13 中。在一定的门限温度以上 (大约 100℃) ，诱发径迹开始褪去，但自发径迹还未褪去。因此，视裂变径迹年龄随温度迅速增加。然而，当实验室加温接近环境中发生的褪火温度，自发径迹开始褪去，并因此视年

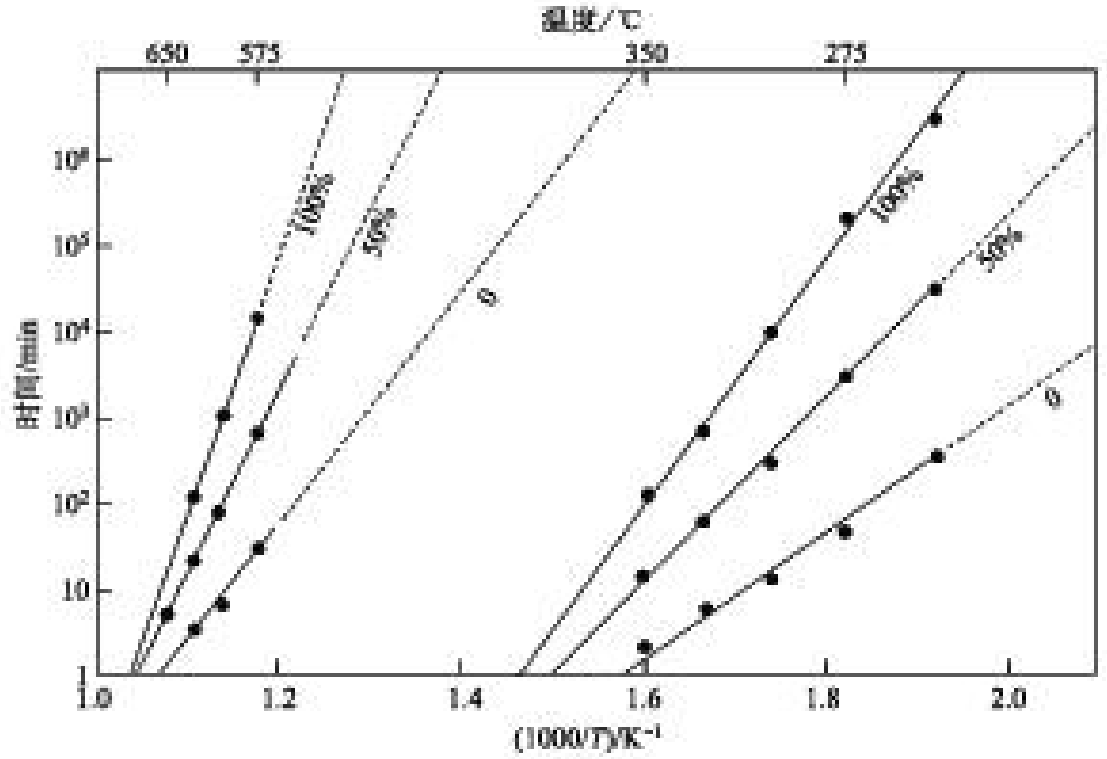


图 9-12　磷灰石和榍石中一致退火的阿伦尼乌斯图解

(据 Naeser 和 Faul，1969)

龄到一个坪（图 9-13)。Storzer 和 Wagner（1982）认为，这种“坪-退火”法能以 ±10% (2 σ) 精度校正玻璃中的裂变径迹年龄。

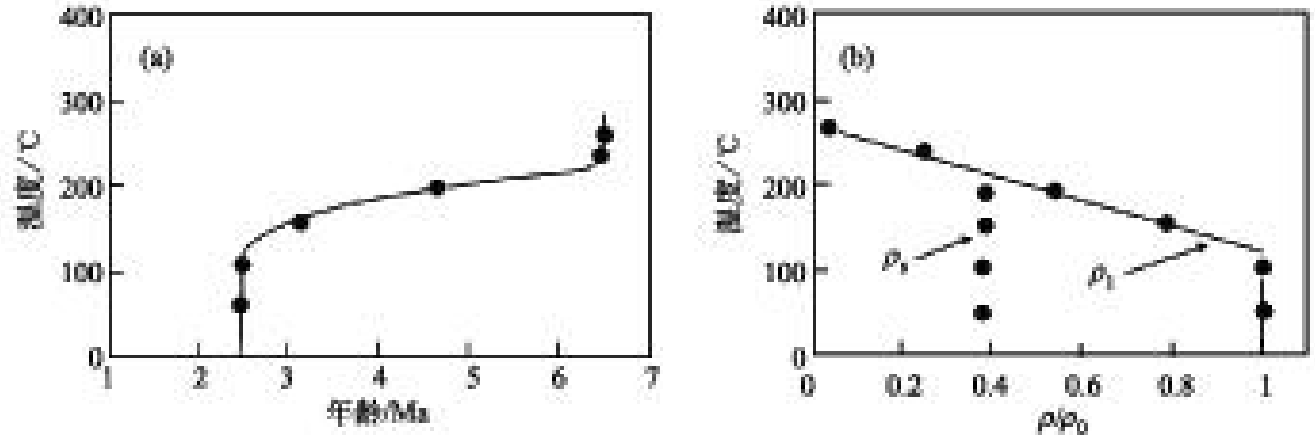


图 9-13　北美一玻璃陨石的“坪-退火”技术应用示意图

(据 Storzer 和 Wagner，1982)

(a) 作为阶段增温函数的视裂变径迹年龄;

(b) 给定温度下诱发和自发裂变径迹保留的分数（相对于初始密度 ρ_0）

第五节　抬升和沉降速率

Wagner 和 Reimer（1972）说明了磷灰石裂变径迹年龄应用到阿尔卑斯山抬升速率中的有用性。随后，Wagner 等（1977）通过在阿尔卑斯中部测量 3000 m 垂直地貌内山脉的磷灰石裂变径迹年龄发展了这种方法。阿尔卑斯磷灰石裂变径迹年龄并不与相同变质级或地体边界相一致，但表现出与地貌的强相关性（图 9-14)。它们清楚地代表由于构造抬升从阿尔卑斯变质作用的冷却速率并能直接用于计算最后几百万年期间的视抬升速率。

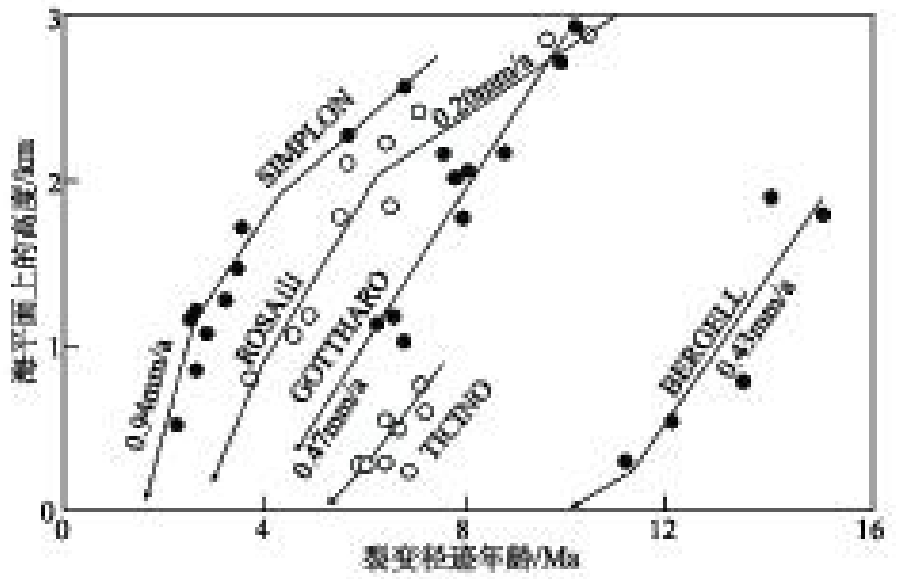


图 9-14　阿尔卑斯山磷灰石的裂变径迹年龄对地貌高度及推断的视抬升速率图解

（据 Wagner 等，1977）

对于阿尔卑斯磷灰石，如果“冻结”或“封闭”温度可计算出，那么图 9-14 中的抬升速率便可转换成冷却速率。在这项工作中面临两个问题：首先是实验室实验表明了封闭发生于一温度范围；第二是该范围本身取决于冷却速率。因此，这种争论是某种程度的循环。Wagner 等（1977）从 Rb-Sr 黑云母年龄估计以大约 20℃/Ma 的冷却速率估计 50% 的径迹保留温度为 100 ～120℃，处于 60℃和 180℃的 0 至 100% 的退火温度间的中间。

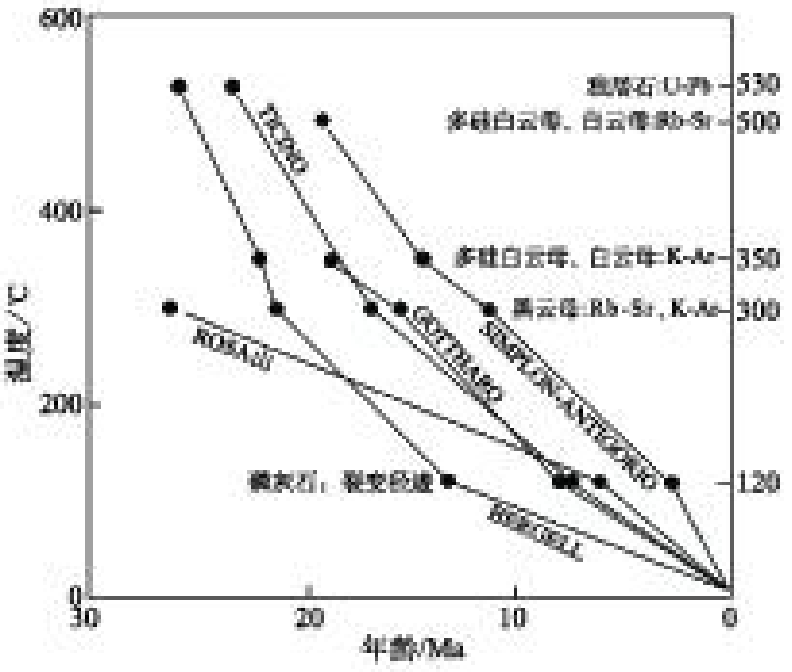


图 9-15　根据不同放射成因矿物系统封闭以来的时间提出的阿尔卑斯山不同区域的冷却历史

（据 Wagner 等，1977）

将黑云母 K-Ar 和 Rb-Sr、白云母 K-Ar、白云母 Rb-Sr 和独居石 U-Pb 数据与磷灰石裂变径迹数据相结合，Wagner 等计算出过去 35 Ma 期间阿尔卑斯山不同区域的冷却速率（图 9-15）。这些结果表明，中央阿尔卑斯山（Ticino 和 Gotthard 地区）的冷却一直是相当均一的，而东部（Bergell）一直是缓慢的，西部（Simplon 和 Rosa 山）在过去几百万年内已经加速。这些结论与图 9-14 相一致，并表明阿尔卑斯山随时间已经历差异的地理抬升。

用磷灰石裂变径迹年龄的垂直剖面推演构造历史的思想被 Naeser（1979b）应用到沉积盆地钻孔研究中。Naeser 提出处于最大埋藏温度的沉积序列中，视裂变径迹年龄将表现出类似于图 9-16 与埋藏深度的关系。浅部，埋藏加热不明显，并且裂变径迹年龄反映沉积物来源（碎屑年龄）。随着埋藏深度的增加，磷灰石经历热退火的增加，并表现出逐渐降低的视裂变径迹年龄，直到它们达到具零视年龄的总退火带。在零和全退火之间被称为部分退火带（PAZ）。

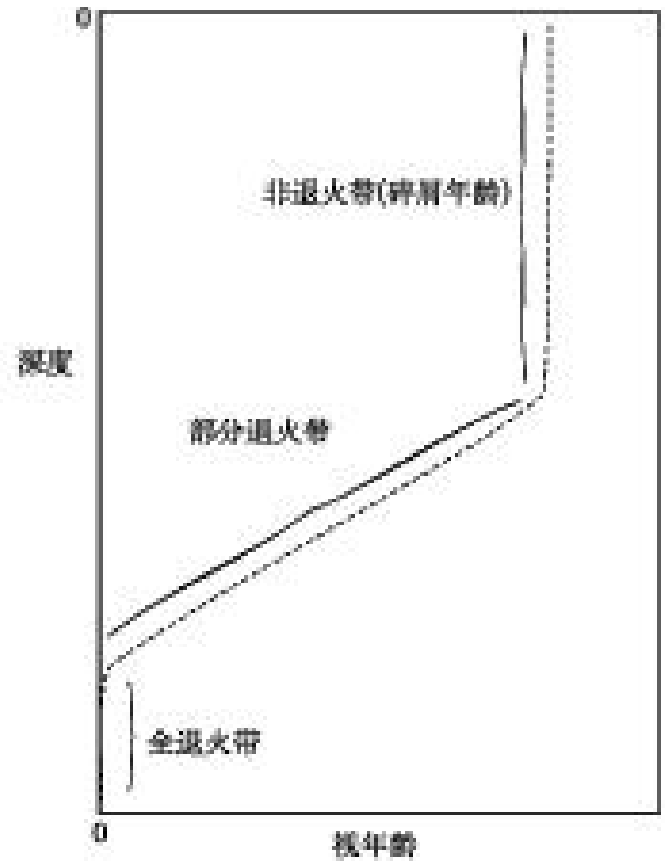


图 9-16　一沉积盆地中钻孔样品视裂变径迹年龄随深度变化示意图

(据 Naeser，1979b，Naeser 等，1989)

PAZ 的上、下温度限将取决于沉积盆地的年龄。Naeser (1981) 从具不同埋藏速率的沉积盆地收集了裂变径迹年龄数据。通过作每一盆地中有效埋藏 (退火) 时间的地质估计，Naeser 作了磷灰石热退火的玻尔兹曼线的地质确定。这些在 Gleadow 和 Duddy (1981) 研究澳大利亚东南维多利亚 Otway 盆地钻孔数据研究中得到了证实。

现今孔底温度处的有效退火时间从盆地的埋藏历史估计出 (图 9-17)，表明峰值温度一直维持着大约 30 Ma。

利用这些估计，确定 Otway 盆地磷灰石的退火性质，它们与其他钻孔数据是一致的 (图 9-18) (Naeser，1981)。另外，50% 退火的玻尔兹曼线与实验室退火实验一致。然而，0 与 100% 间退火的温度间隔比来自 Naeser 和 Faul (1969) 的实验室数据拟合的发散性阿伦尼乌斯关系预测的要窄。

磷灰石径迹褪去分析中的复杂因子是发现退火温度取决于成分 (Green，1985)。在 Otway 钻孔中，现今温度为 92℃来自单一层位的单个磷灰

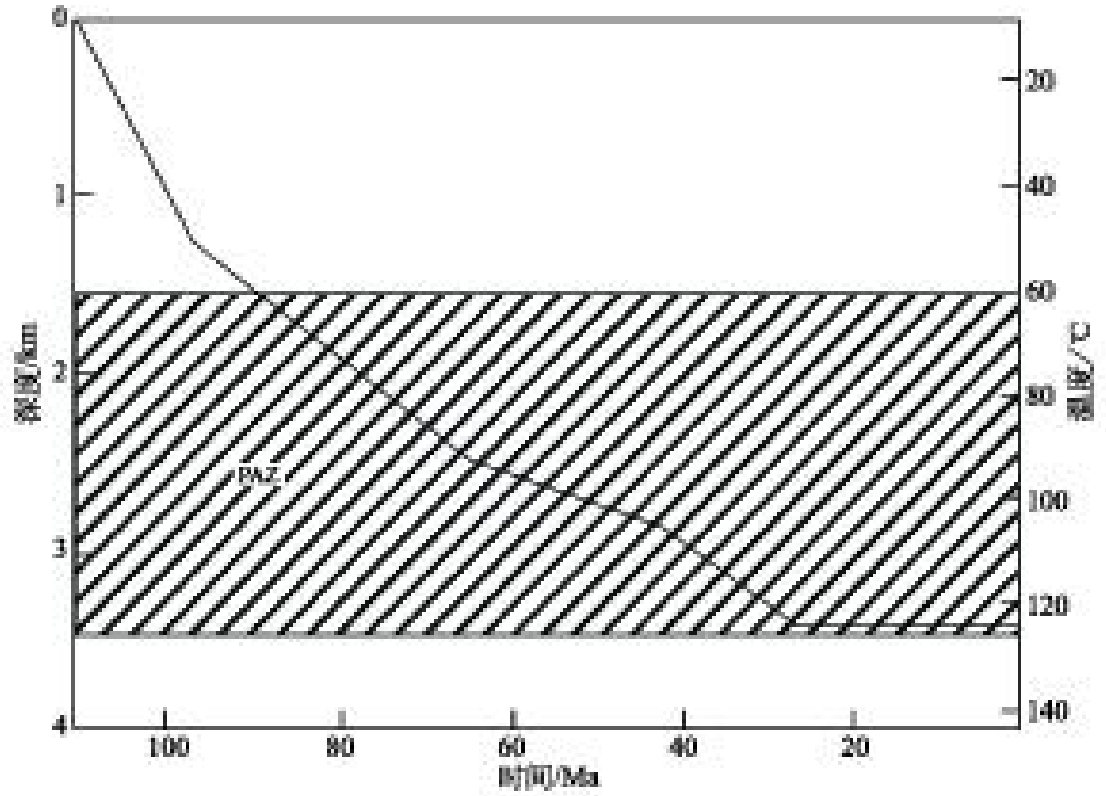


图 9-17　根据 30℃/km 的地热梯度估计的澳大利亚东南 Otway 盆地的埋藏历史

(据 Gleadow 和 Duddy，1981)

斜线区表示在不同深度由裂变径迹分析确定的 PAZ 的宽度

石颗粒作了裂变径迹分析。这些条件来自过去 120 Ma 期间的不断埋藏，发现氯磷灰石颗粒给出接近沉积年龄的结果，而氟磷灰石给出的年龄低至 0 (图 9-19)。因此，当实验室

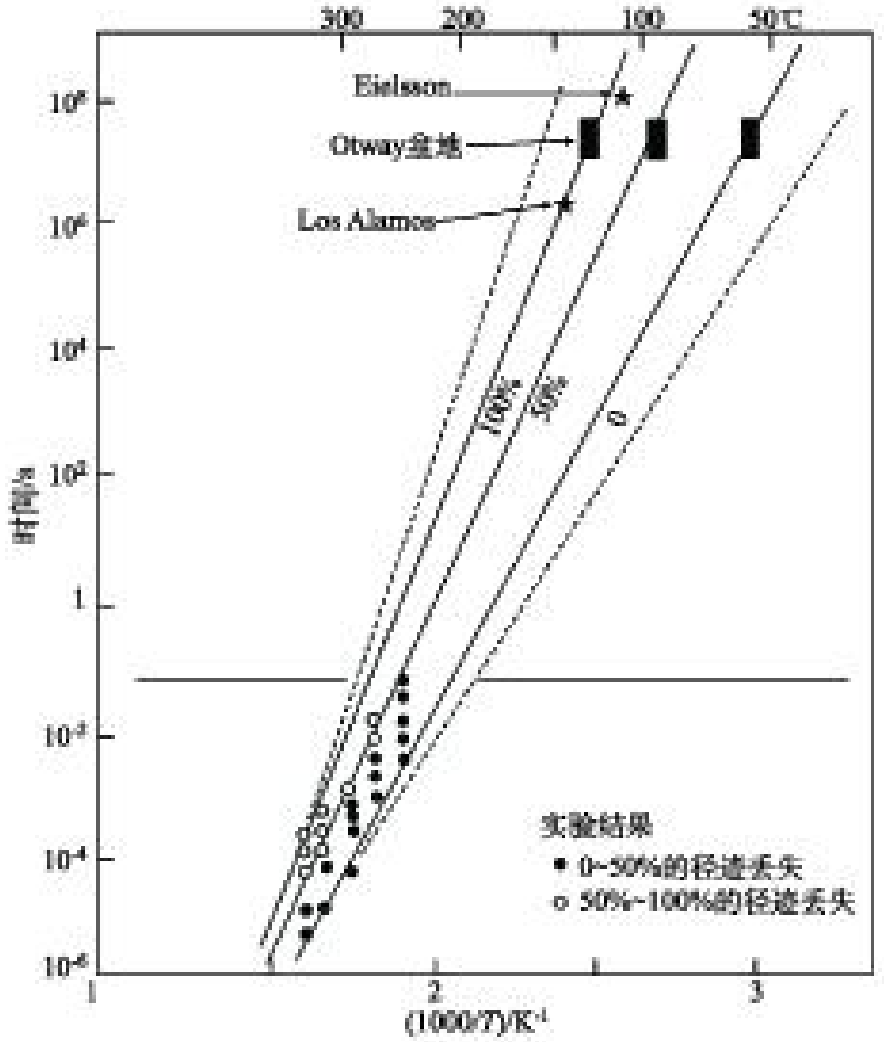


图 9-18　来自 Otway 盆地钻孔（块体）、其他钻孔（星形）及实验室实验（点与虚线）的磷灰石中裂变径迹退火的阿伦尼乌斯图解

（据 Gleadow 和 Duddy，1981）

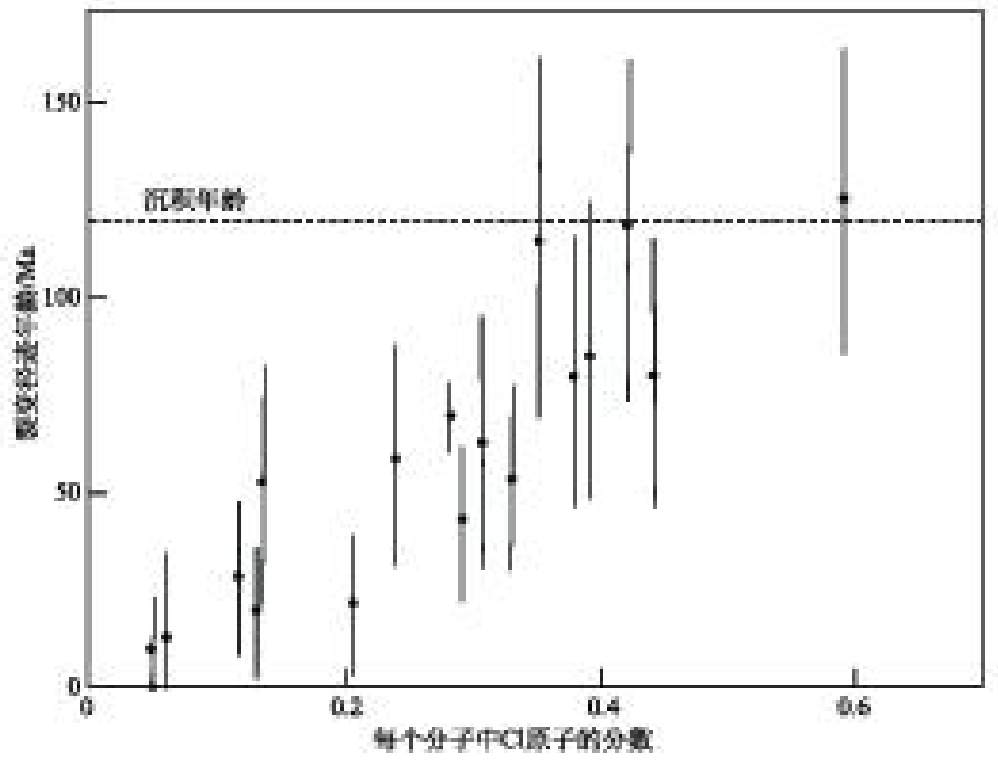


图 9-19　澳大利亚 Otway 群砂岩中单个磷灰石所测定的裂变径迹年龄图

（据 Green 等，1985）

说明了径迹退火对成分的依赖性

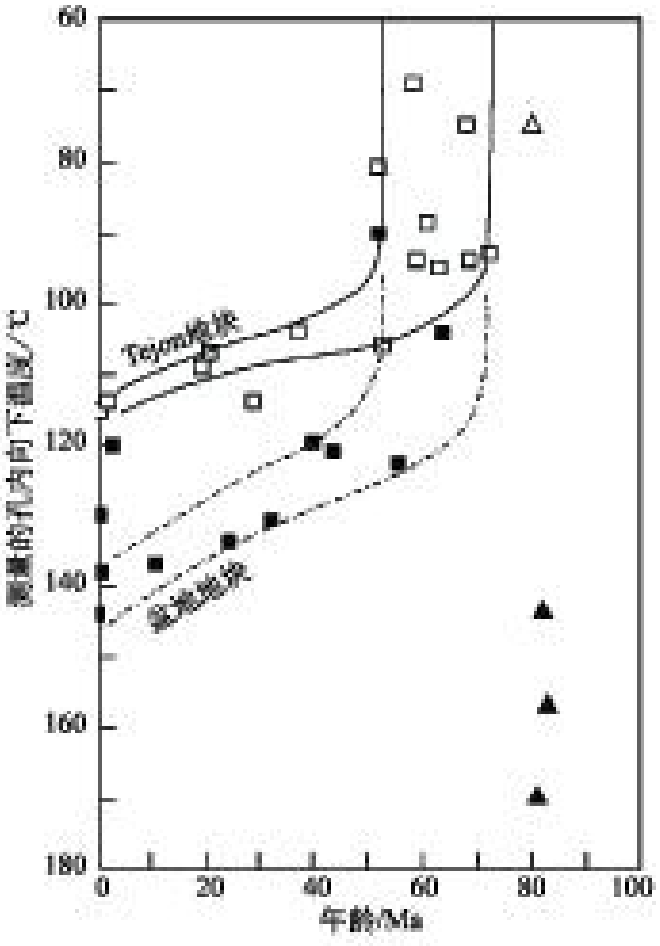


图 9-20　加利福尼亚 San Joaquin 谷盆地块和 Tejon 块中钻孔中裂变径迹年龄的对比

(据 Naeser 等，1989)

磷灰石(空心与实心方块)数据给出热历史信息，而锆石数据(空心与实心三角形)则得到源区年龄

和地质退火过程比较时，重要的是两种类型的实验中物质尽可能接近一致的成分。

记住这些发现，Green 等(1985)认为，径迹退火不同百分比的玻尔兹曼线并不具扇形分布，而是平行的。这就意味着径迹褪去的活化能在一给定样品中对所有径迹都是恒定的，并且在一定的温度间隔区间，如坪方法中所假定的不发生径迹的褪去。然而，仔细检查 Green 等的数据(这里没有表示出)表明，玻尔兹曼线是发散的，尽管没有超出早期实验所定的范围。该结论得到更近来自澳大利亚 Otway 盆地钻孔数据(Green 等，1989)与实验室磷灰石退火数据(Laslett 等，1987)间对比的支持。对于盆地发展的热和埋藏历史采用更精确的模式，实验室与钻孔数据给出一致的结果。

在上面讨论中，地质上熟知的盆地热历史被用于校正磷灰石径迹的退火行为。假定这样的背景，那么裂变径迹数据可用于研究地质上未知的盆地。例如，Briggs 等(1981)为了对比加利福尼亚 San Joaquin 谷中的两个沉积盆地的热历史采用了此方法。Tejon 油田由地震上活动的白狼断层分成两部分。一部分，盆地块是经历了强烈沉降

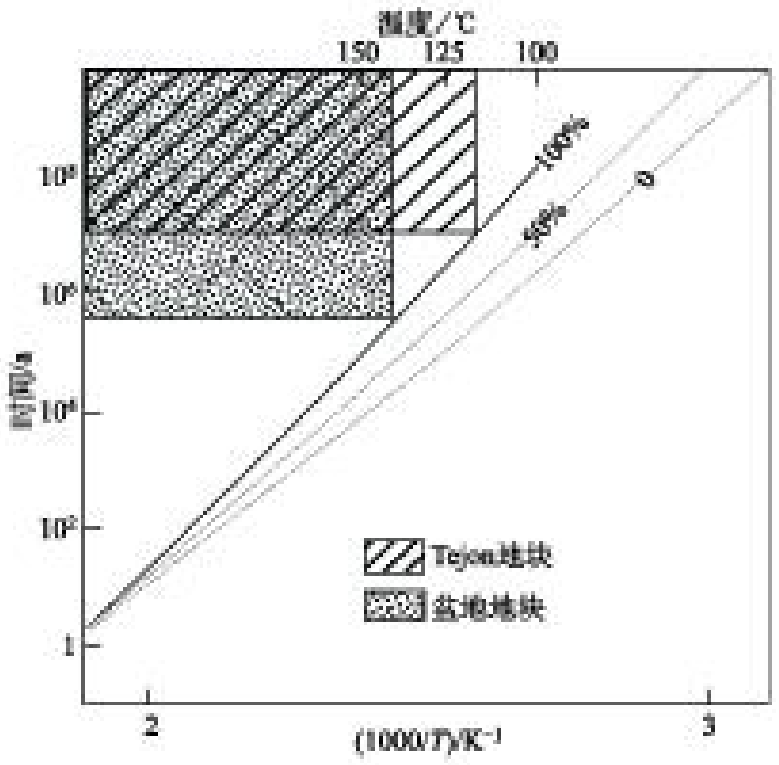


图 9-21　加利福尼亚 San Joaquin 谷 Tejon 和盆地块中钻孔全退火层位利用阿伦尼乌斯图解计算有效加热时间

(据 Naeser 等，1989)

的晚第三纪最大沉积区；另一个，Tejon 块凹陷较小。钻孔磷灰石的裂变径迹分析表明了两块不同的地质历史（图 9-20）。

Naeser 等（1989）利用这些数据，结合来自其他地点的玻尔兹曼退火线，计算了两块的热历史。假定现在孔底温度代表峰值的地质证据，要求全退火的温度可用来计算出盆地和 Tejon 块分别大约为 1 Ma 和 10 Ma 的有效加热时间（图 9-21）。这些结果与盆地块迅速得多的埋藏的地质证据相一致，并且并不要求地热梯度上的扰动。

第六节　径迹长度测定

因为退火开始引起径迹的缩短而不是它们的完全擦去，蚀刻径迹密度对退火进程作图是一种间接方法。因此，在具复杂热历史的样品中，解释视裂变径迹年龄将有相当大的不确定性。如果通过研究蚀刻径迹的长度，由裂变径密度确定的视年龄被放大，裂变径迹数据可更有效地用于研究样品的热历史。在定年黑云母中首次作了这种研究（Maurette 等，1964；Bigazzi，1967），之后被 Storzer 和 Wagner（1969）详细地应用到玻璃陨石中。

玻璃中的裂变径迹的蚀刻趋向产生环状坑，因为结构上的较小差别，也就是径迹与自由表面的蚀刻速率。结果，玻璃中的退火进行伴随着直径的减小而不是蚀刻长度的减小（图 9-22）。Storzer 和 Wagner 提出坑的直径测量可用于校正退火影响的玻璃中的裂变径迹年龄。

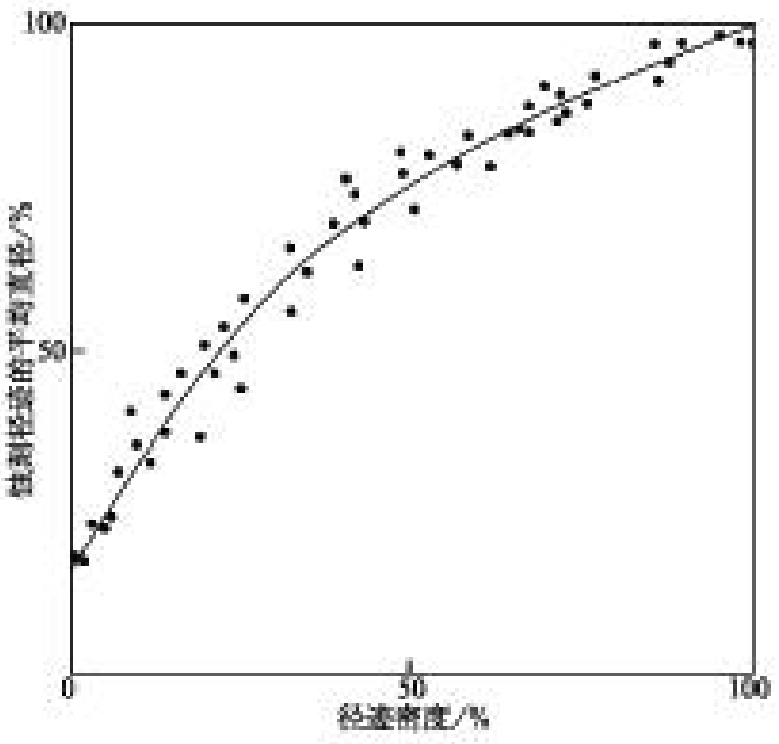


图 9-22　不同淬火玻璃陨石样品中相对于淬火前原始坑大小和密度的平均坑直径对坑密度图解
（据 Storzer 和 Wagner，1969）

在一些玻璃陨石中，Storzer 和 Wagner 测得来自自发和诱发裂变径迹一致范围大小的坑（图 9-23（a））。这些被解释样品没有遭受任何退火。相反，在其他样品中由自发裂变径迹蚀刻产生的坑大小范围向下移位（图 9-23（b））。这些样品必定已遭受过地质环境中的退火，并给出较年轻的裂变径迹年龄。利用图 9-22 的数据，Storzer 和 Wagner 校正了这些样品的退火过程，因此，他们给出未退火玻璃陨石误差内（大约 0.7 Ma）裂变径迹年龄。他们推测，退火过程是玻璃陨石收集地澳大利亚内地丛林火的结果。

据 Fleischer 等（1975）的“随机线段模式”，在径迹密度与平均径迹长度间应存在线性关系。然而，当我们仅计数径迹密度时，我们忽视了此平均值两边另外的径迹长度上变化信息。径迹长度上的这种变化能得到一样品冷却历史的另外信息。因为在部分退火带中样品滞留时间越长，围绕平均值的径迹长度上的变化也就越大。

径迹长度数据可以两种不同的方式收集。一是测量与蚀刻面相交的径迹的表面长度。这些称之为“投影径迹长度”（Dakowski，1978）。这些径迹的表面长度由三个因素偏离

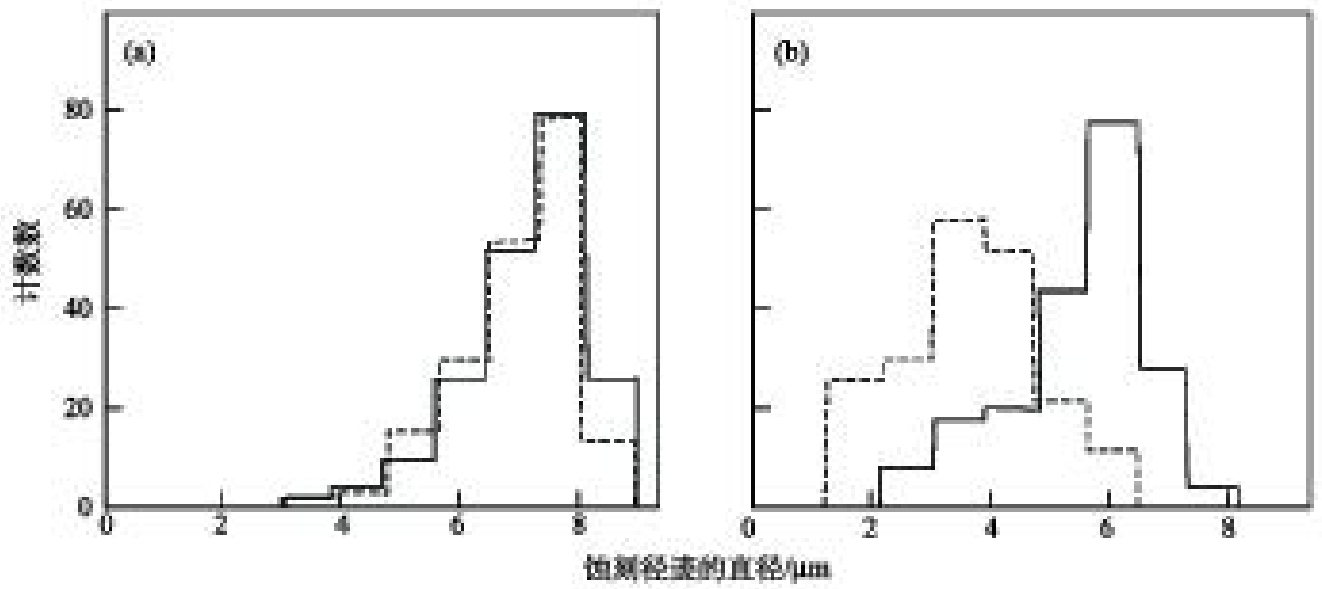


图 9-23　自发（虚线）和诱发（实线）裂变径迹蚀刻坑的直方图

（据 Storzer 和 Wagner，1969）

（a）未退火玻璃陨石；（b）部分退火玻璃陨石

真实长度分布。首先是由表面切断减少表面长度。第二，径迹经历在一定程度上取决于它们对表面的角度的视觉上的前部缩短。第三，长径迹与表面更经常的相交向中偏离表面长度。另一种方法是测定“围限径迹长度”（Bhandari 等，1971；Green，1981；Laslett 等，1982、1984）。这些是没有破坏一般蚀刻面的径迹，但通过酸的向下渗入到矿物内部与径迹相交的通道成为可蚀刻的（图 9-24）。两个最常见的类型分别被称为“径迹中的径迹”（TINT）和“解理中的径迹”（TINCLE）（Lal 等，1969；Fleischer 等，1975）。

水平（平行于蚀刻面的）限制径迹的测定导致与真实长度的最小偏差。这样的径迹

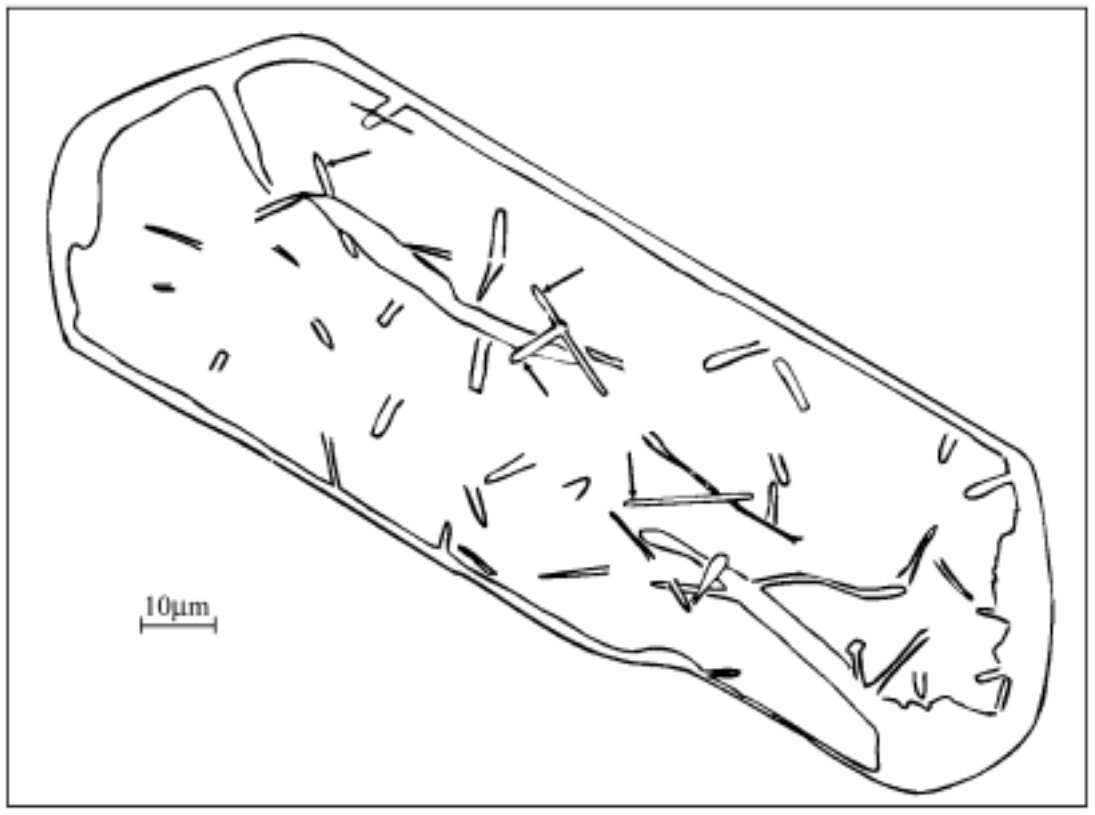
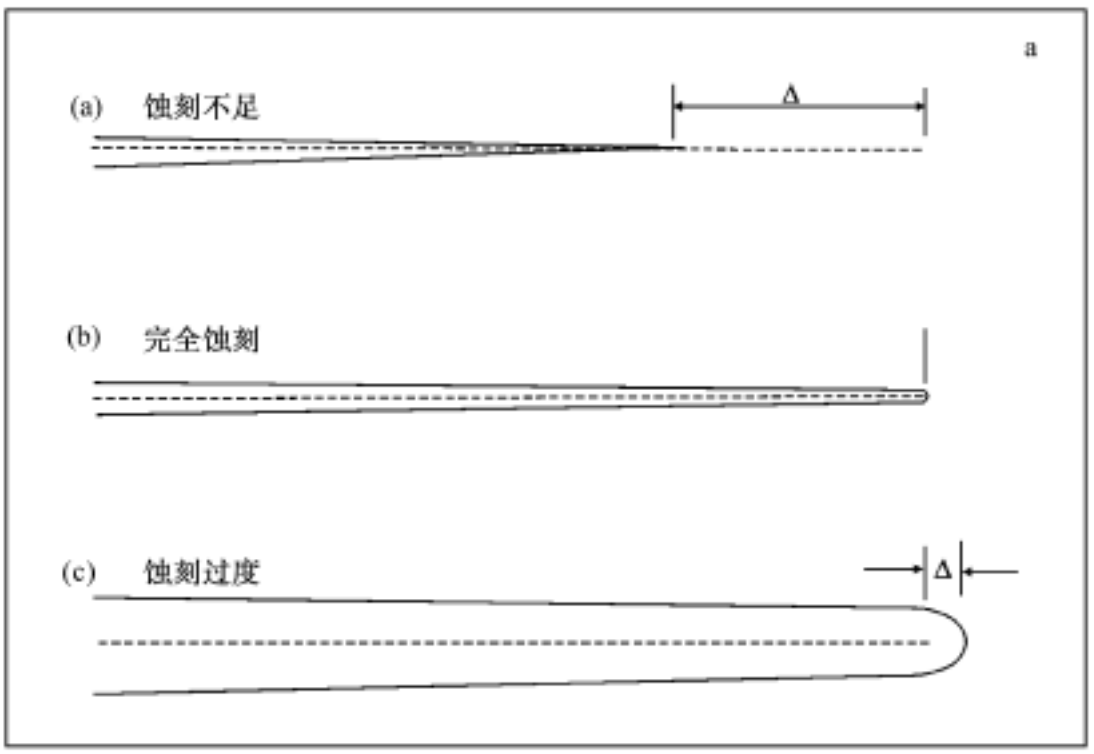


图 9-24　一被深刻磷灰石颗粒中高对比特征的线素描图

（据 Gleadow 等，1986）

非浸入条件下观察，可见四个围限径迹（箭头所示）

由当物镜装上和取下时全部径迹马上进入和离开焦点的事实被认识。然而，这些径迹受三种类型的偏差影响。一是长径迹更经常与蚀刻通道相交；第二是过蚀刻影响（图 9-25a）。必须一些径迹成为过蚀刻以确保其他的不是未蚀刻到的。因为径迹在蚀刻前具有效的零宽度，过度蚀刻径迹可由它们的非零宽度认出，它几乎与过剩长度相同（2× Δ 图 9-25a）。最佳蚀刻时间由增加蚀刻实验确定（图 9-25b）。Laslett 等（1984）采用的 20 秒标准蚀刻时间导致平均 1 μm 的过度蚀刻。



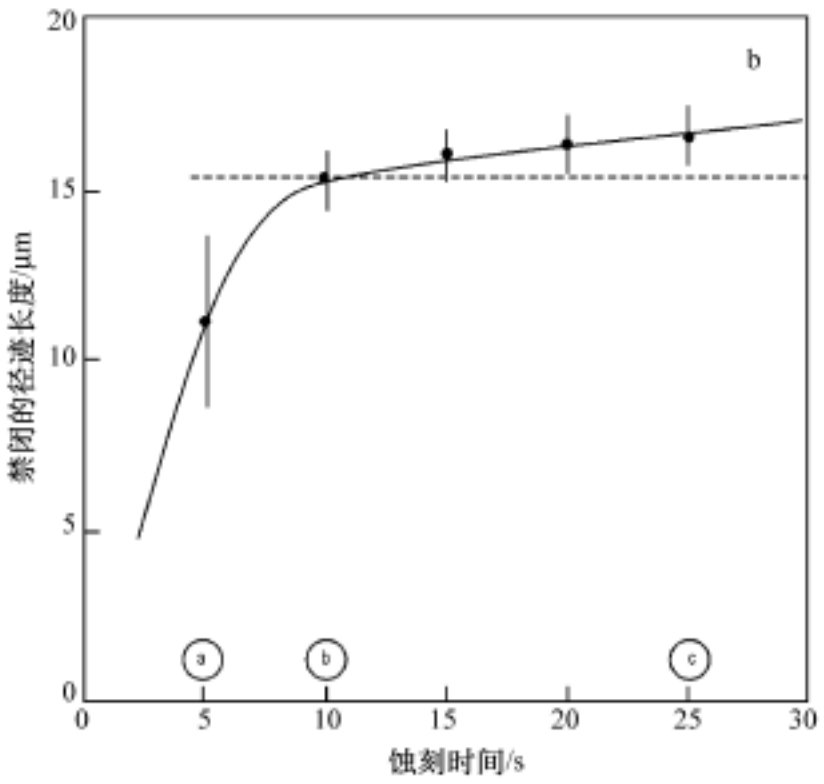


图 9-25 深刻进行示意图

（据 Laslett 等，1984）

a—单个径迹；b—在 21℃中 Duango（墨西哥）磷灰石的平均径迹长度是深刻时间的函数

围限径迹长度中偏差的第三个原因是结晶学定向的影响（Green 和 Durrani，1977）。与未退火的磷灰石（径迹长度各向有效相等）相比，退火磷灰石表现出平行于 c 轴比其

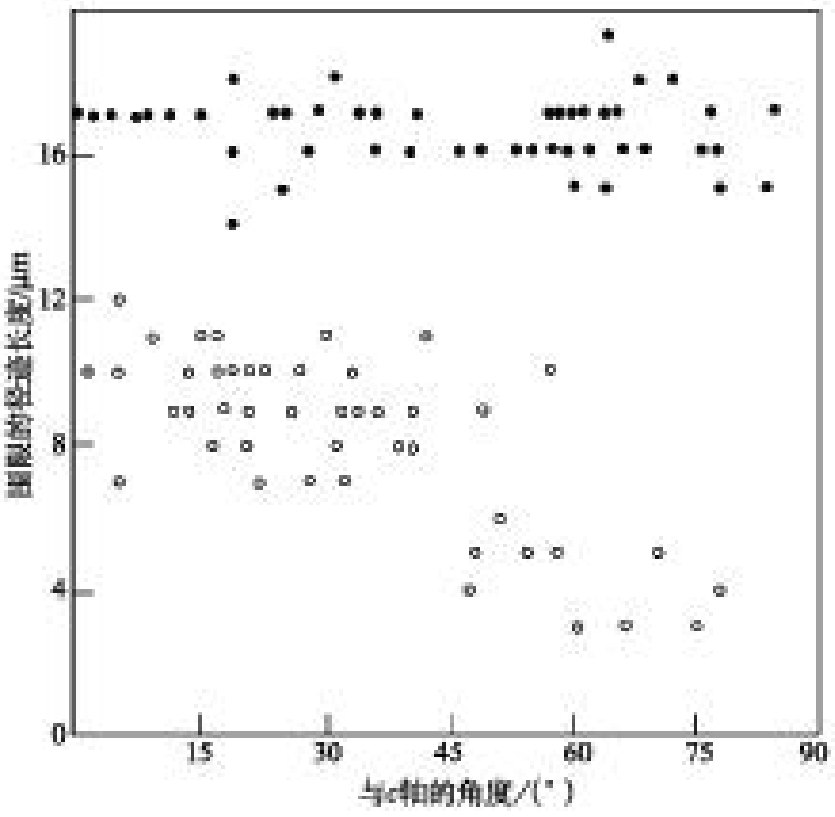


图 9-26　围限径迹长度对与磷灰石颗粒 c 轴角度的图解

(据 Laslett 等，1984)

● 未退火；○ 在 350℃退火 1 小时

他方向较少的径迹缩短（图 9-26）。因此，为了看到退火磷灰石中径迹长度的全部范围（并因此是颗粒的最大信息），观察柱状切面，包含对 c 轴所有角度的径迹（Gleadow 等，1986）。

Laslett 等（1982）和 Gleadow 等（1986）对比了具有不同热历史样品中投影和围限径迹长度的结果。他们认为，当投影径迹长度仅得到不同热历史的微妙指示时，围限径迹给出了热历史清楚诊断性的指示。这些可分成五种类型（图 9-27a ～e）。

诱发径迹（图 9-27a）是最长和最均一的类型（16 ±1 μm，根据几种不同样品类型）。在未扰动火山和迅速冷却的浅成侵入岩中的径迹在单一颗粒内也是均一的（图 9-27b），但在样品平均值间有些变化（14 ～15.5 μm）。这可能是由于在几十个百万年间，在近环境温度有限退火。未扰动基底磷灰石中的径迹（图 9-27c）有点短（平均 12 ～14 μm），由于区域变质作用的缓慢冷却具偏态分布。最后双峰和混合分布（图 9-27d 和 e）是由于各种类型的两阶段热历史，当中先前存在的径迹由初始冷却与现在之间的热事件部分擦去。

尽管此方法在理解热历史中具清晰的提高，但它缺少定量控制。例如，围限径迹长度的测量是主观地由它们所能被观察到的无限制深度范围作出的。另一方面，投影径迹长度

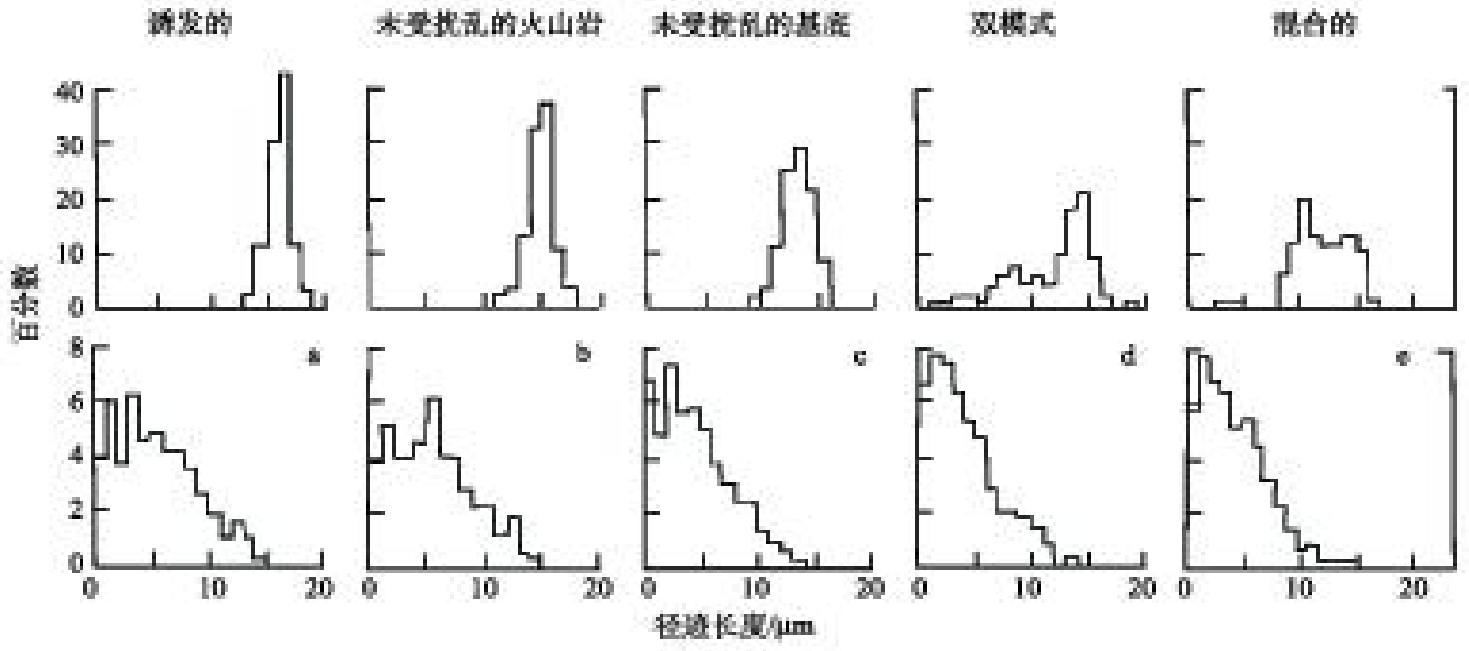


图 9-27　具不同类型热历史的磷灰石径迹长度（以总样品的百分数表示）的直方图

(据 Gleadow 等，1986)

上排为水平围限径迹；下排为投影径迹

是有偏差的，但是如果它们与投影的诱发径迹长度相比（在众数实验中）那么这些偏差是可消去的。在这种情况下，Wagner（1988）证明，投影径迹长度分布的上端可提供热历史的定量限制（尽管由这些径迹平均长度提供差的控制）。

Wagner（1988）对比了超过 10 μm 长的自发径迹与超过 10 μm 的诱发径迹的百分比，得到比值“c_s/c_i”。选择 10 μm 值作为方便的截去长度，精确的数据并不是关键的，因为我们处理此值之上的自发与诱发裂变径迹的比值。Wagner 认为，上面定义的 c_s/c_i 比可用于研究 PAZ 的下限温度，因为最长的投影径迹对初始退火最敏感。这由实验室退火实验得以说明（图 9-28），在给定量的退火后保留下的超过 10 μm 的投影径迹分数与保留的总径迹分数作了对比。发现长的径迹分数（c/c_0）比总的径迹密度（ρ'/ρ_0）的减少要快得多。

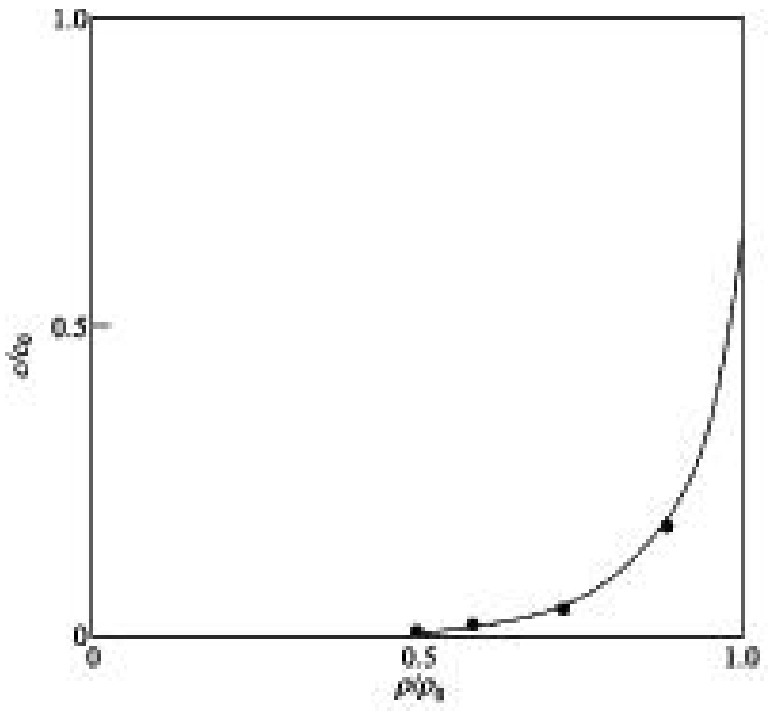


图 9-28　不同程度的实验退火后保留的大于 10 μm 径迹（c/c_0）的分数与保留的总径迹密度（ρ'/ρ_0）对比

（据 Wagner，1988）

Wagner 等（1989）给出了来自 Otway 盆地的钻孔证据，以支持 PAZ 大约 60℃的低温截去（图 9-29）。60℃以上的钻孔温度处，具长度超过 10 μm 的投影自发径迹的比例接近 0。他们认为，在 60～90℃间的温度处长径迹的残余可能是因为更抗退火的 Cl 磷灰石。因此，单个研究（测定大约 1000 个自发和诱发径迹）可用来估计自岩石穿过 PAZ 上、下温度边界以来的时间。同时利用数字化仪作的投影径迹长度测量作为径迹密度计数。

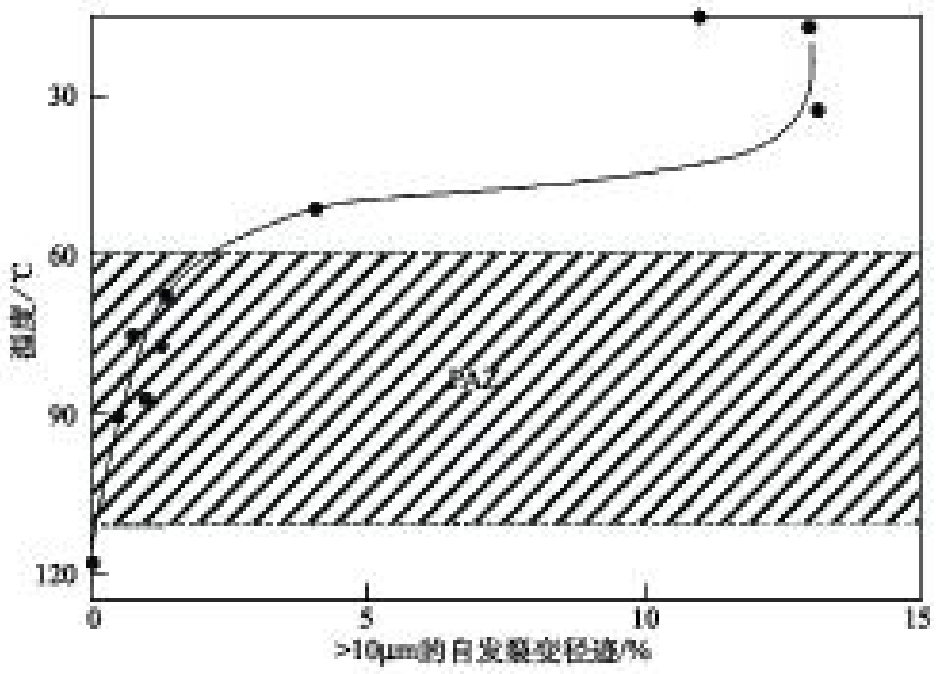


图 9-29　Otway 盆地钻孔中磷灰石中长度超过 10 μm 的投影自发裂变径迹百分数随钻孔向下温度变化图

（据 Wagner 等，1989）

说明了部分退火区的低温边界

Wagner 和 Hejl（1991）对超过从 0 ~15 μm（以 1 μm 为间隔）一系列截去长度（x）所有投影径迹长度通过计算视裂变径迹年龄将上述方法一般化。相对于常规裂变径迹年龄（x=0），在不同 x 值处的标准化年龄（t）为

$$t = c_s \rho / c_i \rho \qquad (9-9)$$

然后这些表面年龄可作成“年龄谱”图。这种图明显的东西是不同长度裂变径迹保存的截去是相对于温度，尽管可能不作为线性函数。因此，视年龄图本身就是温度对时间图。作为原始校正，我们可采用以下几点:

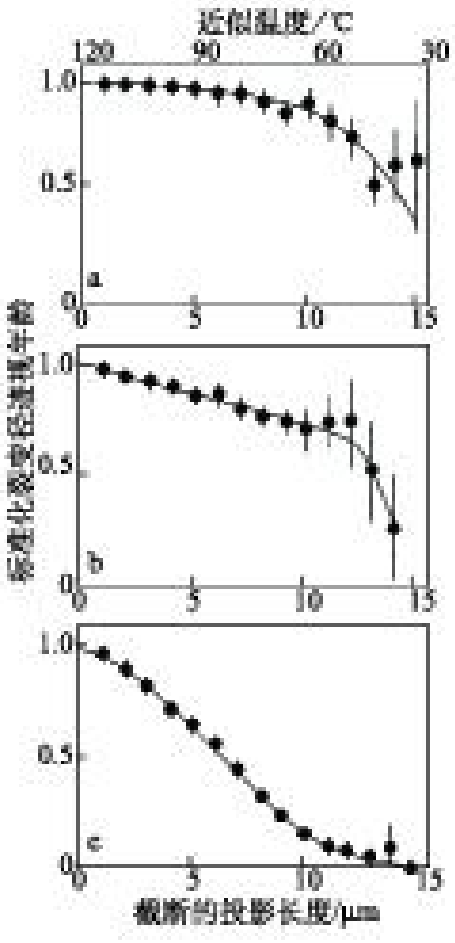


图 9-30　三个地质实例的裂变径迹年龄谱图

（据 Wagner 和 Hejl，1991，有修改）

a—鱼谷凝灰岩；

b—阿尔卑斯（Gotthard 山口）花岗岩；

c—巴伐利亚大陆深钻孔中的副片麻岩

1）0 径迹长度相应于大约标志着 PAZ 的上限温度 120℃的常规封闭温度。

2）Wagner（1988）给定 PAZ 下限温度处对 60℃的封闭温度截去长度为 10 μm。

3）15 μm 的径迹长度代表零退火情况，它可能维持在大约 30℃的环境温度处。

因此，原始温度校正已应用到截去长度标尺中。

Wagner 和 Hejl 为了开发此图的用途，对具不同热历史的三种岩石给出了裂变径迹年龄谱图（图 9-30）。来自科罗拉多的鱼谷凝灰岩（图 9-30a）表现出通过 PAZ 的迅速冷却效应，但确实表现出长径迹的某些丢失。因此，自喷发以来它或者遭受了中度热脉冲（因为几乎没有证据），否则就是环境温度足够引起某些退火。来阿尔卑斯山 Gotthard 山口花岗岩（图 9-30b）表现出通过 PAZ 较缓慢的冷却效应，由于均一，但迅速的抬升速率。最后，来自巴伐利亚的大陆深钻副片麻岩（图 9-30c）表现出样品经历了缓慢抬升的行为，但仍被埋藏。来自 2353m 深处的样品，具近 PAZ 低温限（=上部深度限）70℃的环境温度。

上面的例子表明，年龄谱裂变径迹图可能是将来冷却过程研究的一重要工具。它们也表明，PAZ 不在 60℃处具显著的截去，而是要缓慢得多的低温限。使用这种方法的另外实例由 Grivet 等（1993）给出。

第十章　^{14}C 及其他宇宙成因核素的定年应用

地球经历了来自银河系宇宙射线的连续轰击。这些是以相对速度穿过星际间和行星间的原子核（主要为质子）。由地球截获的宇宙射线能量的净通量是低的：强度上相当于可见星光。然而，每个粒子的能量是非常高的，平均几十亿电子伏特（一气体分子在10000K时，大约为1 eV）。因此，宇宙射线能与物质强烈反应。

宇宙射线以两种方式产生不稳定核素：由对靶原子的直接轰击和由宇宙射线产生的快中子的中介作用。后者是由宇宙射线与大气分子的碰撞产生并由进一步的碰撞产生热动能而减慢。这些“热”中子能与稳定原子的核反应，形成放射性核素。因此产生的“宇宙成因”核素能用作定年工具和放射性示踪体。

宇宙成因核素的测定分为两个发展阶段。早期工作，几乎全都是放射性计数对^{14}C的定年应用。最近，加速器质谱对宇宙成因核素领域产生了革命，可使^{14}C的测定针对非常小的样品进行，并且首次可利用其他几个宇宙成因核素。

第一节　碳-14

宇宙射线产生的热中子与氮核的碰撞，通过(n、p)反应产生放射性碳的合理可能性：

$$^{14}_{4}N + n \rightarrow ^{14}_{6}C + p$$

随后迅速氧化成二氧化碳，并具放射性。此CO_2加入到碳循环。它可由植物的光合作用吸收或与水中的CO_2交换并最终以碳酸盐沉淀。

^{14}C通过放出β射线以半衰期大约为5700 a衰变成^{14}N。因此，大气^{14}C的活度是宇宙成因产生与放射性衰变之间的平衡结果。在它们的一生中，活的组织将与大气交换CO_2，并因此保持与大气处于放射性平衡。然而，对于死亡体，这种交换应停止，于是组织中的^{14}C随时间发生衰变。如果死亡时，碳样品中初始^{14}C水平（A_0）能估计出，并且它随后保持封闭系统，那么通过测定它的现在活度水平（A），便可确定其年龄。这可表达为放射性衰变定律（由方程（1 - 5））：

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \qquad (10 - 1)$$

利用放射性碳作为定年工具的想法是由W. F. Libby提出的，为此，他在1960年获得了诺贝尔化学奖。

地球磁场偏转进入的带电粒子，因此赤道宇宙射线通量比极地通量低4倍（图10-1）。因此，Libby和他的同事调查的首要问题之一是究竟在地球的全部表面^{14}C的现今活度是否均一。在现代树中没有发现纬度效应（Anderson和Libby，1951），并且发现的平均比活度是每分钟每克15.3个分解（dpm/g）。因此，大气中^{14}C在其被植物吸收前的地理均一化看起来是正确的。

说明大气^{14}C均一化的更近数据偶然由大气核爆炸提供。图10-2说明，从大气试验来

已知年龄的三个控制纤维样品以形成实验室间重现性的总体印象。

来自三个实验室的结果，在不列颠博物馆独立比较，良好吻合，尽管该裹尸布本身得到比控制样品差的重现性（可能是由于污染）。该裹尸布的“常规”放射性碳年龄（B. P.）使用 Stuiver 和 Pearson（1986）的校正曲线转换成日历年龄。对常规年龄的 95% 置信限在校正曲线中包含技术上产生两个可能日历年龄范围的变形，A. D. 1262 ～1312 a 和 1353 ～1384 a（图 10-11）。然而，因为该裹尸布在 1350 年后继续展示，后一范围能幸运地依据历史基础将其排除。结论是该裹尸布的亚麻来自于生长于 A. D. 1290 ±25 年的棉花，因此它是中世纪的人造物。

第二节　铍-10

大气中宇宙射线直接与氮和氧原子反应，引起散裂（碎片）进入到 Li、Be 和 B 轻原子中。在这些原子中，产生的核素之一是不稳定的^{10}Be。宇宙成因的^{10}Be 也能就地产生于暴露岩石的表层中。

^{10}Be 通过纯 β衰变成为^{10}B。由放射性计数在天然物质中首次被观测到（Arnold, 1956）。然而，即使在那时，Arnold 认识到质谱可能取代放射性计数作为^{10}Be 测定的方法。这是因为 1.51 Ma 的相当长的半衰期（Hofmann 等，1987），使得天然样品的^{10}Be 分析的计数成为非常无效的过程。例如，McCorkell 等（1967）用 1200 t 冰水由 β计数对格陵兰冰作^{10}Be（和^{26}Al）测量。相反，Raisbeck 等（1978）对类似的物质仅 10 kg 冰水第一次作了 AMS 测定。

分析上，由 AMS 对^{10}Be 的测定类似于^{14}C，但涉及到一些另外的复杂性。因为 Be 并不形成稳定的负离子，必须使用 BeO，对于^{10}BeO^{-}的同量异位素干扰是严重的问题。这由离子束通过其压力调整到完全停止^{10}Be 发射的吸收气体（在探测器前）加以克服。由 AMS 产生的^{10}Be 离子束的高离子速度可使它通过达到探测器，它由最终吸收离子束的表面障碍探测器前的气体离子化计数器组成。第一个探测器测量当它们与室中气体分子碰撞时离子的能量丢失（ΔE）（它与原子序数有关）。第二个探测器测量剩余能量。使用此双变判别式，^{10}Be 离子便能从其他信号中解出（图 10-12）得到非常低的背景。样品的^{10}Be 含量由相对于加入的^{9}Be 稀释剂测出并由经常的标样分析的仪器质量歧视标准化。

一、大气中的^{10}Be

^{10}Be 通过附着气溶胶进入到水循环，由沉降作用将其清除。结果，在大气中不像^{14}C，它具非常短的滞留时间（大约 1 周到 2 年），在它“降落”前在大气内部并不是均一的。

最初打算用（Raisbeck 等，1979）降水的^{10}Be 分析可限制全球的平均^{10}Be 产率。然而，两个因子使降水中的^{10}Be 通量测定复杂化。一是相当富 Be 的土壤粒子被大气捕获的倾向并引起雨水的次生污染（Stensland 等，1983）。一旦这种效应除掉，单个沉积事件仍产生出具非常可变的^{10}Be 含量（Brown 等，1989）。

衡量土壤再悬浮^{10}Be 丰度的效应，方法之一是将其与^{7}Be 数据比较。后者具相当类似于^{10}Be 的大气产率，但由于它非常短的半衰期（53 天）在土壤中含量要低得多，用 γ计数测定。评估此效应的另一方法是对比大陆与海洋的^{10}Be 沉积速率。Brown 等（1989）为了证明在温带纬度它的行为，在分析夏威夷和美国大陆的^{10}Be 沉降中使用了这两种方法。

复合相互作用引起的。然而，近来放射性碳时标的 U-Th 校正表明，高达 30 ka 老的 ^{14}C 变化大部分能由地球磁场的变化加以解释。气候影响起次要作用。

二、土壤剖面中的 ^{10}Be

铍从雨水中非常强烈地分配到像粘土矿物这类的土壤颗粒表面。如果我们假定 ^{10}Be 的吸附是完全的，并且一给定土壤段是由岩石或岩石碎屑风化发展来的，没有风化过程沉积物的加入或移去，那么该土壤段应含有还没有衰变掉的所有沉积的 ^{10}Be 的全部总量。此过程提供了通过测定在该段中 ^{10}Be 的总积累定年土壤剖面的机会，但明显有大量的假设。

弗吉尼亚一土壤剖面的总 ^{10}Be 量代表着铍吸收表现出接近 100% 的有效（Pavich 等，1985）。^{10}Be 的活度表现出对深度的平滑衰变曲线（图 10-17a），总量为 $9\times 10^{11}atom/cm^2$。我们能将此值与理论总量（N）对比，假定在一给定时间内 100% 吸收。由方程给出

$$N = \frac{q}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (10 - 3)$$

式中：q 是从降雨来的输入通量；t 为积累时间。如果此剖面相对于 ^{10}Be 1.5 Ma 的半衰期无限老，那么它将达到饱和，来自降雨的输入通量被衰变率（λ）平衡。那么方程（10-3）简化为 $N = q/\lambda$。假定在此纬度的年沉积通量为 $1.3\times 10^6 atom/cm^2$，饱和总量将为 $3\times 10^{12}\ atom/cm^2$，它三倍于观察到的总量。其差别可由侵蚀作用从剖面顶部的富 ^{10}Be 土壤的丢失加以解释，并且代入剖面底部的基岩风化不含 ^{10}Be。对于 t 解方程（10-3）（利用观察到的总量）得到剖面中 ^{10}Be 的残留时间，等于 800 ka。

来自 Orinoco 盆地的土壤剖面说明了非常不同的 ^{10}Be 行为（图 10-17b），它仅有 $5\times 10^9\ atom/cm^2$ 的总量。假定该纬度的年 ^{10}Be 通量为 $0.4\times 10^6\ atom/cm^2$，得到该土壤剖面中 ^{10}Be 滞留期仅 12 ka（因为相对于 ^{10}Be 半衰期，t 短，可近似为 N/q）。此低值最好由淋滤作用从剖面基底 ^{10}Be “突破”加以解释（Brown 等，1992）。

上面描述的两种情况间 ^{10}Be 保持能力上的差别可根据土壤与水之间铍分配的实验室实验来理解（You 等，1989）。这些研究表明，铍在土壤颗粒上的保持能力强烈依赖于 pH 值，在中性条件中（pH = 7）分配系数大约为 10^5，但在 pH = 2 时，小于 100。因此，在热带土壤中较高的酸性条件更不利于铍的保持。

在碱性土壤中，在土壤剖面内铍的活动性可能是非常有限的，并且在这些条件下 ^{10}Be 可用作分层工具。由中国黄土 ^{10}Be 研究提供了实例，黄土中富碳酸盐条件得到 pH 值为 8（Chengde 等，1992）。该剖面磁学上定年至 800 ka，并代表了各种气候条件下风搬运沉积的产物。沈承德等调整他们的剖面到由海底 ^{18}O 变化提供的第四纪气候记录。他们得出在干旱期间，快速的黄土沉积伴随着 ^{10}Be 的高通量，吸附于风吹的颗粒上。这些剖面被具较低沉降量的湿期点缀其间。

三、海洋中的 ^{10}Be

海洋沉积物是被成功分析 ^{10}Be 的首要物质，因为它们具有 β计数可测量的浓度。目的是利用 ^{10}Be 作为海洋沉积物的定年工具。然而，早期研究中简单地对比不同深度 ^{10}Be 丰度与理论宇宙射线产率，是不可靠的。更严格的研究是由 Tanaka 和 Inoue（1979）对来自太平洋古地磁学定年过的沉积物岩心所作的更严格的研究。这些研究者证明，不同地点 ^{10}Be 绝对浓度是变化的，但在给定深度上相对于沉积物表层该值与理论衰变路径相一致（图 10-18）。浓度数据与理论参考线间的良好拟合表明，宇宙成因的 ^{10}Be 产生在过去 2.5 Ma