

文章编号: 0254- 5357(2004)01- 0044- 08

国外电子探针铀- 钍- 铅定年方法及其 在构造分析中的应用前景

彭松柏^{1,2}, 朱家平², 李志昌², 刘云华², 蔡明海²

(1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 对电子探针 U- Th- Pb 定年方法的基本原理、样品的制备和分析、年龄计算方法和误差分析进行了较系统的介绍, 并对电子探针定年在构造分析中的应用前景作了展望。电子探针定年方法适用于经历了包括流体作用和重结晶作用变质事件的单一和复杂成因的独居石、锆石矿物, 不仅是一个评价变质和变形时间的有效普查工具, 而且它的原位性和高分辨能够用来制约构造变形和变质作用过程的绝对时间和速率, 在构造分析中具有广阔的应用前景。

关键词: 电子探针定年; 铀- 钍- 铅年龄计算; 构造分析

中图分类号: P575. 1; P597. 3 **文献标识码:** A

现代地学的迅猛发展使地质研究进入到对地质过程和动力学特征研究的时代, 地质年代的测定已成为制约地球动力学演化过程的一个关键问题。20 世纪 80 年代以来, 随着定年技术方法的日益增多和完善, 特别是离子探针质谱(SIMS)、激光 Ar- Ar 等原位定年技术方法的应用, 对地球动力学演化过程的研究产生了强有力的推动作用。电子探针 U- Th- Pb 定年是近几年才发展起来的一种原位定年方法, 其主要优点是它的高分辨率($\approx 1 \mu\text{m}$ 直径) 能够提供比其它方法(包括离子探针质谱) 更多的地质事件年代信息, 而且电子探针定年的另外一个重要特点是样品的非破坏性, 使其具有更为广阔的应用前景。20 世纪 90 年代以来, 国际上开始电子探针 U- Th- Pb 微区定年的研究和应用^[1~13], 国内周剑雄等也几乎在同时进行了这方面的研究和探索^[14~16], 这些研究成果表明, 束斑直径 1~ 3 μm 的高分辨率电子探针是不均匀微区定年的最好方法, 它的束斑直径比离子探针束斑直

径 20 μm 小一个数量级, 能提供更小微区的年龄。

1 基本原理方法

电子探针 U- Th- Pb 定年方法也称化学 U- Th- Pb 等时线法(CHIME), 定年对象主要为 U、Th 元素含量高的独居石、锆石等矿物。它是基于以下基本假设和前提: 天然 Th 主要由同位素²³²Th 组成, U 主要由两种放射性同位素²³⁵U 和²³⁸U 组成, 这些放射性同位素衰变成 Pb 同位素, 其衰变规律为:

$$^{232}\text{Th} \rightarrow 6\alpha + 4\beta + ^{208}\text{Pb} \quad (\text{a})$$

$$^{235}\text{U} \rightarrow 7\alpha + 4\beta + ^{207}\text{Pb} \quad (\text{b})$$

$$^{238}\text{U} \rightarrow 8\alpha + 6\beta + ^{206}\text{Pb} \quad (\text{c})$$

在给定时间 t 内累积的²⁰⁸Pb、²⁰⁷Pb 和²⁰⁶Pb, 可以根据现在的²³²Th、²³⁵U 和²³⁸U 含量确定:

$$N(^{208}\text{Pb}) = N(^{232}\text{Th}) [\exp(\lambda_{232}t) - 1] \quad (\text{d})$$

$$N(^{207}\text{Pb}) = N(^{235}\text{U}) [\exp(\lambda_{235}t) - 1] \quad (\text{e})$$

$$N(^{206}\text{Pb}) = N(^{238}\text{U}) [\exp(\lambda_{238}t) - 1] \quad (\text{f})$$

式中 λ 代表每种同位素的衰变常数: $\lambda_{232} =$

收稿日期: 2003-04-17; 修订日期: 2003-07-30 \ ; 基金项目: 国家自然科学基金项目(40072069)

作者简介: 彭松柏(1963-), 男, 新疆乌鲁木齐市人, 研究员, 在读博士生, 构造地质专业。

4. $947\ 5 \times 10^{-11}/\text{a}$, $\lambda_{235} = 9.848\ 5 \times 10^{-10}/\text{a}$ 和 $\lambda_{238} = 1.551\ 25 \times 10^{-10}/\text{a}$ [17]。含 Th 和 U 矿物所含的初始铅 (Pb_0) 以及放射性成因 Pb 同位素可表示为下面的方程:

$$\begin{aligned} N(\Sigma\text{Pb}) &= N(\text{Pb}_0) + N(^{208}\text{Pb}) + N(^{207}\text{Pb}) + N(^{206}\text{Pb}) \\ &= N(\text{Pb}_0) + N(^{232}\text{Th})[\exp(\lambda_{232}t) - 1] + \\ &\quad N(^{235}\text{U})[\exp(\lambda_{235}t) - 1] + \\ &\quad N(^{238}\text{U})[\exp(\lambda_{238}t) - 1] \end{aligned} \quad (\text{g})$$

由于 $M(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$ 之比为常数 137.88 [10], 方程(g)又可以写成:

$$\begin{aligned} N(\Sigma\text{Pb}) &= N(\text{Pb}_0) + N(\text{Th})[\exp(\lambda_{232}t) - 1] + \\ N(\text{U}) \cdot &\left[\frac{\exp(\lambda_{235}t) + 137.88 \exp(\lambda_{238}t)}{138.88} - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{h})$$

电子探针定年(化学 U- Th- Pb 等时线) 年龄计算的基本程序 [1~ 4] 如下:

首先通过 $w(\text{ThO}_2)$ 、 $w(\text{UO}_2)$ 和 $w(\text{PbO})$ 数据求解方程(h) 获得表面年龄 t :

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

式中 M 代表每种氧化物的相对分子量。设定 $M(\text{PbO}) = 224$ (对于高 Th 矿物), $M(\text{PbO}) = 222$ (对于富 U 矿物), $M(\text{ThO}_2) = 264$ 和 $M(\text{UO}_2) = 270$ 。

然后根据表面年龄 t , 将公式(1) 中 $w(\text{ThO}_2)$ 和 $w(\text{UO}_2)$ 转换成 $w(\text{ThO}_2^*)$ (对富 Th 矿物) 或者 $w(\text{UO}_2^*)$ (对富铀矿物), 成为:

$$\begin{aligned} w(\text{ThO}_2^*) &= w(\text{ThO}_2) + \frac{w(\text{UO}_2) M(\text{ThO}_2)}{M(\text{UO}_2)} \cdot \\ &[\exp(\lambda_{232}t) - 1] \cdot \left[\frac{\exp(\lambda_{235}t) + 137.88 \exp(\lambda_{238}t)}{138.88} - 1 \right] \\ &w(\text{UO}_2^*) = w(\text{UO}_2) + \\ &\frac{138.88 w(\text{ThO}_2) M(\text{UO}_2) [\exp(\lambda_{232}t) - 1]}{M(\text{ThO}_2) [\exp(\lambda_{235}t) + 137.88 \exp(\lambda_{238}t) - 138.88]} \end{aligned} \quad (2') \quad (2)$$

对于同一成因矿物或者同一矿物颗粒不同部分包含相同的 $w(\text{Pb}_0)$, 而且具有不同的 Th 和 U 并保持封闭的系统, 所有分析数据将投影在具有斜率 S 和截矩 b 的一条直线上。

$$\begin{aligned} w(\text{PbO}) &= S \cdot w(\text{ThO}_2^*) + b \quad (\text{富 Th 矿物}) \quad (3) \\ w(\text{PbO}) &= S \cdot w(\text{UO}_2^*) + b \quad (\text{富 U 矿物}) \quad (3') \end{aligned}$$

电子探针分析的误差通过 York [18] 双误差公式确定最佳拟合回归线, 从斜率方程算出一级近似年

龄 t_1 :

$$t_1 = \frac{1}{\lambda_{232}} \cdot \ln \left[1 + S \cdot \frac{M(\text{ThO}_2)}{M(\text{PbO})} \right] \quad (\text{富 Th 矿物}) \quad (4)$$

$$S \cdot \frac{M(\text{UO}_2)}{M(\text{PbO})} = \frac{\exp(\lambda_{235}t) + 137.88 \exp(\lambda_{238}t)}{138.88} - 1 \quad (\text{富 U 矿物}) \quad (4')$$

再将一级近似年龄 (t_1) 代入方程(2 或 2') 得到二级近似年龄表面年龄 (t_2), 如此反复迭代直到得到最佳拟合年龄 t 。回归线性方程的截矩 b 代表了初始铅的浓度。通常, 有大量初始铅的存在或者是有铅的丢失都将偏离由同一成因形成的直线或者导致数据点的离散。

样品的制备和分析

样品的制备既可以在岩石薄片上直接抛光测试, 也可以从岩石重砂样品中选出单颗粒独居石、锆石等富 U、Th 的测年矿物。一般最好从岩石样品中选出测年矿物独居石、锆石颗粒, 用树脂粘在载玻片上, 进行细致的研磨, 为避免普通铅的污染, 需用铝盘进行样品的抛光 [19], 最后获得独居石、锆石矿物颗粒样品的横截面用于电子探针测年分析。

U- Th- Pb 微区定年分析的电子探针所用的工作参数一般为: 加速电压 15~ 20 kV, 电子束流 100 nA, 计数时间(峰+ 背景) 一般 Pb 为 240 s, U 为 200 s, 其它元素为 40 s, 测定一个点一般需要 4 min。X 射线用 Th Ma、Pb Ma、U Ma、Na L β 、Sm La、Ce La、La La、Pr L β 、Y La、Ca Ka 和 Si Ka, 基质影响校正通常用 PaP 校正程序 [20]。Y 对 Pb Ma 和 Th M β_1 对 U Ma 的光谱干涉也需进行校正。在这些工作条件下, 计算的检出限(2 σ) 对 Pb、U 和 Th 均为 150 $\mu\text{g/g}$ 。计算检出限(150 $\mu\text{g/g}$) 作为绝对误差, 它也是 U、Th 和 Pb 测定的绝对误差, 这些误差包括标准玻璃和样品上的统计误差, 因而 1.500 mg/g Pb 含量引起的误差为 10%, 15 mg/g U 含量引起的误差为 1%, 而 100 mg/g Th 含量引起的误差则相当于 0.15%。总之, 考虑到标准物质和测试技术不可避免的误差, 一般 U、Th 和 Pb 含量大于 7.500 mg/g, 采用的最小误差为 2%。为避免误差和减小标准测试的不确定性, 通常使用的标准物质为纯矿物: Pb 用纯方铅矿(PbS), U 用纯晶质铀矿(UO₂), Th 用纯钍石(ThO₂), 而对于其它元素的确定一般 REE 用端元合成的磷灰岩(XPO₄), Ca 用磷灰石, Si

用钙铁榴石。电子探针可以确定所有常量元素以及 U、Th、Pb 元素的含量, 测年矿物中的所有包裹体都很容易被检出, 因此, 一般总氧化物含量低于 97% 的测试数据应系统剔除^[10]。

3 数据的年龄计算

目前, 在地质年代年龄计算中广泛使用的是 Ludwig^[21~23] 的 Isoplot/EX 数据处理程序, 电子探针 U-Th-Pb 定年中, 现在一般也采用 Ludwig^[23] 的 Isoplot/EX (V. 2. 0) 数据处理程序进行回归线和少数平均年龄的计算。

电子探针年龄计算的方法主要有以下四种:

第一种是 Montel^[6] 等提出的数据处理方法, 它是对所有单个年龄用 Isoplot/EX 处理程序进行简单平均年龄计算得出的年龄。基本要求: ①单个年龄在分析误差范围内都是相近的, 一些在分析误差范围内的数据点, 由于异常的测试或者地质年代上是异常的, 根据 Ludwig^[23] 的双误差模式判别准则被自动剔除。②如果两个或更多的年龄组对应于不同的均一测定微区, 那么每个均一测定微区可以用单个年龄组(段)的方法处理。

第二种是 Suzuki^[1~2] 等提出的数据处理方法, 以富 Th 的独居石矿物为例, 对于已知年龄的测点数据, U 的含量可以转换成产生同样 Pb 的等价 Th 的含量, 加上测试的 Th 含量, 给出表面 Th 含量即 Th^* , 从 Pb- Th^* 等时线中回归线斜率给出一个 Th^*-Pb 年龄: $w(Th) + w(U)$ 变化越大, 年龄误差越低。由于一个比较大的普通 Pb 含量加到最低(低 Th)点或最高(高 Th)点, 将在截距的符合上导致一个相反的效果, 因此, 普通 Pb 或 Pb 的丢失对回归线在 Pb 轴上的截距是没有意义的, 然而, 在一些高 Th 含量的点上与普通 Pb 效应相关的负载矩可能解释成 Pb 的丢失。对比 Cocherie^[9] 等提出对 Pb 和 Th^* 在始点加一个受到 $\pm 150 \mu g/g$ (相当于 Pb 和 Th 的绝对误差) 误差影响的实际点以避免这种人工处理, 这也避免了在 $w(Th) + w(U)$ 变化比较小的情况下, 因这些点分布在一个有限区域造成的斜率误算。如果等时线完全通过始点(在坐标原点上实际上无误差), 那么在几乎所有情况下斜率给出的年龄与直接平均年龄几乎一致。

第三种是 Rbde^[8] 等提出的把 U、Th 和 Pb 看成三维空间的处理方法, 其封闭体系的衰变方程是:

$$\begin{aligned} w(Pb) = & w(Pb_0) + w(Th) \cdot \frac{M(^{208}Pb)}{M(^{232}Th)} (e^{\lambda_{232}t} - 1) + \\ & w(U) \cdot \left[\frac{M(^{206}Pb)}{M(^{238}U)} \cdot 0.992\,8 (e^{\lambda_{238}t} - 1) + \right. \\ & \left. \frac{M(^{207}Pb)}{M(^{235}U)} \cdot 0.007\,200 (e^{\lambda_{235}t} - 1) \right] \end{aligned} \tag{5}$$

式中 $w(U)$ 、 $w(Th)$ 和 $w(Pb)$ 的单位为 $\mu g/g$, $w(Pb_0)$ 是矿物初始铅的含量, $M(^{208}Pb)$ 、 $M(^{232}Th)$ 、 $M(^{206}Pb)$ 、 $M(^{238}U)$ 、 $M(^{207}Pb)$ 和 $M(^{235}U)$ 分别是 ^{208}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{206}Pb 、 ^{238}U 、 ^{207}Pb 和 ^{235}U 的原子质量数, λ_{232} 、 λ_{238} 和 λ_{235} 是衰变常数, $M(^{238}U)/M(^{235}U + ^{238}U)$ 和 $M(^{235}U)/M(^{235}U + ^{238}U)$ 则分别为 0.992 8 和 0.007 200。由此得到对应 $w(Pb) = aw(Th) + b + cw(U)$ 最佳拟合面的三个参数 a 、 b 和 c 。参数 b 代表了 $w(Pb_0)$ 平均普通铅的含量, 而普通 Pb 的含量通常是一定的, 并且对给定的矿物一般不等于零。然而, 现在普遍认为普通 Pb 总是非常的低, 一般小于 $1 \mu g/g$ 。根据 Parrish^[24] 的研究以及由参数 b 估算的普通 Pb 只有非常小的意义, 因此在绝大多数情况下 $w(Pb_0)$ 完全可以忽略不计, 这样参数 a 可以进行 Th 系年龄的独立计算, 参数 c 则可以进行 U 系年龄的独立计算, 因而 U-Pb 年龄与 Th-Pb 年龄的一致性能得到制约。

第四种是 Cocherie 等^[10] 提出的一个新的 $w(Th/Pb) - w(U/Pb)$ 关系表示方法, 它也能够计算独立的 Th 系年龄和 U 系年龄, 进而制约 U-Pb 年龄与 Th-Pb 年龄的一致性。 $w(Th/Pb) - w(U/Pb)$ 是一个更为简洁和更为直观的二维表达式, 它由衰变方程(5)经变换得到:

$$\begin{aligned} 1 = & \frac{w(Th)}{w(Pb)} \cdot \frac{M(^{208}Pb)}{M(^{232}Th)} (e^{\lambda_{232}t} - 1) + \\ & \frac{w(U)}{w(Pb)} \cdot \left[\frac{M(^{206}Pb)}{M(^{238}U)} \cdot 0.992\,8 (e^{\lambda_{238}t} - 1) + \right. \\ & \left. \frac{M(^{207}Pb)}{M(^{235}U)} \cdot 0.007\,200 (e^{\lambda_{235}t} - 1) \right] \end{aligned} \tag{6}$$

在 $w(Th/Pb) - w(U/Pb)$ 关系中等时线是直线, 其斜率 S 为:

$$\begin{aligned} S = & - \left\{ \left[\frac{M(^{206}Pb)}{M(^{238}U)} \cdot 0.992\,8 (e^{\lambda_{238}t} - 1) + \right. \right. \\ & \left. \frac{M(^{207}Pb)}{M(^{235}U)} \cdot 0.007\,200 (e^{\lambda_{235}t} - 1) \right] \Big/ \\ & \left. \left[\frac{M(^{208}Pb)}{M(^{232}Th)} (e^{\lambda_{232}t} - 1) \right] \right\} \end{aligned} \tag{7}$$

因而 U、Th 和 Pb 的测试值只与年龄相关, 即在 $w(Th/Pb) - w(U/Pb)$ 上的每一个分析点与特定的

年龄相关。相同年龄的一组理论点均投影在由方程(7)所给定斜率的等时线上, 只有 U 和 Th 含量的变化。随着时间的变化, 对于 2 000 Ma 以来较小年龄斜率的变化极小, 但对于老于 3 000 Ma 年龄斜率的改变比较大。 $w(\text{Th})/w(\text{Pb})$ 坐标轴上的截矩仅是 Th- Pb 年龄的函数, 而 $w(\text{U})/w(\text{Pb})$ 坐标轴上的截矩则只是 U- Pb 年龄的函数, 因而, 这一方法给出了两个独立的 Th- Pb 和 U- Pb 年龄:

$$\frac{w(\text{Th})}{w(\text{Pb}_0)} = \frac{1}{(e^{\lambda_{232}t(\text{Th}-\text{Pb})} - 1) \cdot \frac{M(^{208}\text{Pb})}{M(^{232}\text{Th})}} \tag{8}$$

$$\frac{w(\text{U})}{w(\text{Pb}_0)} = 1 / [\frac{M(^{206}\text{Pb})}{M(^{238}\text{U})} \cdot 0.992\,8(e^{\lambda_{238}t(\text{U}-\text{Pb})} - 1) + \frac{M(^{207}\text{Pb})}{M(^{235}\text{U})} \cdot 0.007\,200(e^{\lambda_{235}t(\text{U}-\text{Pb})} - 1)] \tag{9}$$

式中 $w(\text{Th})/w(\text{Pb}_0)$ 和 $w(\text{U})/w(\text{Pb}_0)$ 分别是 $w(\text{Th})/w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{U})/w(\text{Pb})$ 坐标轴上的截矩对应于 $t_{\text{Th}-\text{Pb}}$ 和 $t_{\text{U}-\text{Pb}}$ 两个年龄。对于小于 500 Ma 的年轻年龄, 随时间变化 $w(\text{Th})/w(\text{Pb}_0)$ 和 $w(\text{U})/w(\text{Pb}_0)$ 的变化很大, 这与电子探针显微分析中当 Pb 含量较低时其精度也比较低相对应。 $w(\text{U})/w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Th})/w(\text{Pb})$ 的误差是相关的, 对于每个分析点的最佳表达可由一个椭圆表示。由于 U、Th 和 Pb 相互间是不相关的, 因此, 协方差 $\text{Cov}(\text{U}, \text{Th})$ 、 $\text{Cov}(\text{U}, \text{Pb})$ 和 $\text{Cov}(\text{Th}, \text{Pb})$ 可以认为是零, 这样 $w(\text{U})/w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Th})/w(\text{Pb})$ 之间的误差关系可表示成:

$$\rho_{\text{U/Pb} \cdot \text{Th/Pb}} = \frac{E_{\text{Pb}}^2}{[(E_{\text{U}}^2 + E_{\text{Pb}}^2) - (E_{\text{Th}}^2 + E_{\text{Pb}}^2)]^{0.5}} \tag{10}$$

式中 $\rho_{\text{U/Pb} \cdot \text{Th/Pb}}$ 是 $w(\text{U})/w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Th})/w(\text{Pb})$ 之间关系的误差, 而 E_{Pb} 、 E_{Th} 和 E_{U} 分别是 Pb、Th 和 U 的误差百分比。

这一计算方法将简单成因的独居石矿物的定年精度大大提高, 并对多期成因的独居石能够区分 50~ 100 Ma 时间内的二次事件。其次, 它使用的 $w(\text{Th}/\text{Pb}) - w(\text{U}/\text{Pb})$ 等时线图, 计算的 Th/Pb- U/Pb 年龄精度依赖于测年矿物中 $w(\text{U}/\text{Th})$ 比的变化, 它与更为常用的 Pb- Th* 等时线图相反, 通常的 Pb- Th* 等时线图计算的 Th- Pb 年龄的精度依赖于所测矿物中 $w(\text{Th}) + w(\text{U})$ 总体含量的变化程度。此外, 它的数据统计处理使 U- Th- Pb 年龄计算的误差可以提高到 $\pm 5 \sim \pm 15$ Ma(分别对应的年龄为 300~ 3 000 Ma), 并且可以通过与理论回归线的比较以及平均标准权重偏差 (MSWD) 的大小

对测年矿物是否发生了多期事件进行定性的判别。

4 数据的误差分析

电子探针 U- Th- Pb 微区定年的误差分析, 通常直接应用 Isoplot/ EX 程序进行。最近, Cocherie 等^[10]对数据的误差进行了系统的研究, 并对数据误差特征的意义进行了探讨。根据方程(6), U、Th 和 Pb 的测试只与年龄有关, 其次 $w(\text{Th}/\text{Pb}) - w(\text{U}/\text{Pb})$ 图中沿回归线分布的数据点可看成是一条等时线, 理论上这条线上的任何点的年龄都是可以计算的, 问题是如何确定哪些点最适合更为精确的计算年龄。在回归线上任何点的误差均可用 Ludwig^[21] 给出的误差包络方程计算得出:

$$w(\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}) = b + S \cdot w(\frac{\text{U}}{\text{Pb}}) \pm [\Delta b^2 + \Delta S^2 \cdot w(\frac{\text{U}}{\text{Pb}}) - 2w(\frac{\text{U}}{\text{Pb}_{\text{bar}}})]^{0.5} \tag{11}$$

式中 S 是回归线的斜率, b 是截矩 $w(\text{Th}/\text{Pb}_0)$, ΔS 和 Δb 分别是斜率和截矩的误差。方程(11)确定的误差双曲线位于回归线两侧, 两条双曲线最窄的位置是在回归线的加权平均点。对于在 $w(\text{U}/\text{Pb}) - w(\text{Th}/\text{Pb})$ 图中的一组数据点, Ludwig^[22]运用 Titterton 等^[25]的符号方法提出了最小化斜率(S) 加权误差残差平方和的二维加权平均算法, 并表示成:

$$S = \frac{\sum (A_i^2 + B_i - 2A_iB_i\rho_{x_i,y_i})}{(1 - \rho_{x_i,y_i}^2)} \tag{12}$$

式中 A_i 和 B_i 是误差加权残差, $A_i = (x_i - x_{\text{bar}})/\sigma_{x_i}$ 和 $B_i = (y_i - y_{\text{bar}})/\sigma_{y_i}$, ρ_{x_i,y_i} 是 $x - y$ 变量的误差关系, 并与协方差之间具有 $\rho_{x_i,y_i} = \text{Cov}(x_i, y_i) / (\sigma_{x_i}\sigma_{y_i})$ 的关系, 因此在这种情况下, 对于分布最具代表性的点, 在这里象 $\text{U}/\text{Pb}_{\text{bar}} - \text{Th}/\text{Pb}_{\text{bar}}$ 都是加权平均点($\text{U}/\text{Pb}_{\text{bar}}$ 和 $\text{Th}/\text{Pb}_{\text{bar}}$ 均为加权平均比值)。这可以通过求解由最小化斜率方程(12)的差分导出的同步方程得出。Ludwig^[22] 给出的算法和具有误差和误差关系的一组 $N(x, y)$ 测量数据的加权平均统计函数可以用 Isoplot/ EX 程序进行计算。

在垂直于回归线的直线与误差包络双曲线有两个交点(截点) 年龄, 即最大和最小年龄, 由加权平均回归线确定的加权平均年龄计算得出。当垂直线是等分图时, $w(\text{Th}/\text{Pb}_0) = w(\text{U}/\text{Pb}_0)$ 这条误差直线的方程可写成:

$$w\left(\frac{\text{Th}}{\text{Pb}}\right) = -S \cdot w\left(\frac{\text{U}}{\text{Pb}}\right) + S \cdot \left[w\left(\frac{\text{U}}{\text{Pb}_{\text{bar}}}\right) + w\left(\frac{\text{Th}}{\text{Pb}_{\text{bar}}}\right) \right] \quad (13)$$

据此,有三种不利情况可以出现:

①测试确定的回归线平行于理论等时线,在误差范围内 U-Pb 和 Th-Pb 年龄是不可区分的,数据比较离散,MSWD 较大(一般>2)。

②测试得出的回归线切过理论等时线,U-Pb 和 Th-Pb 年龄相差较大,MSWD 也比较大。

③测试数据很好的拟合回归等时线(MSWD ≈ 1),但其切过理想等时线,这时 U-Pb 和 Th-Pb 年龄具较大差别。

第①种情况表明,有两次事件被记录,而且在均一年龄微区显示出相似的 $w(\text{U}/\text{Th})$ 变化或者发生了 Pb 的扩散。尽管均一的老年龄微区能够区别,计算程序方法也可以成功地用于这个微区,但在这种情况下很难计算出一个年龄。第②和第③种情况表明,在不同的 $w(\text{U}/\text{Th})$ 组成微区记录了至少两次事件,然而我们可以分别地把数据计算处理程序用于不同的 $w(\text{U}/\text{Th})$ 组成微区进行年龄计算。总之,在包含多期事件的矿物中,必须运用背散射成像技术仔细地检查测年矿物颗粒中化学组成与年龄扰动之间的关系。从已有的实践来看,那些发生 Pb 扩散的不均一区域和扰动区域可以容易的剔除^[10]。

5 数据的影响因素

电子探针(EPMA)定年主要受到 U、Th 和 Pb 测定精度低的制约。测年矿物中 U、Th 含量决定了每个测试样品(点)的年龄误差,矿物中 Th 含量越高,Pb 的含量也越高,测试样品的误差越小。电子探针定年中的 U、Th 和 Pb 测量的绝对误差几乎是常数(150 μg/g),由于标准化 U、Pb 测量的相对误差可以高于 2%,在双误差(2σ)的条件下,可以引起比较大的误差。其次,对于一般测年矿物独居石、锆石的测年误差决定于 Pb 的含量,并与测定矿物的年龄直接相关,对于 300~3 000 Ma 的年龄,误差通常分别在 ±20~±30 Ma,而且用电子探针分析测定约 100 Ma 内的二次变质热事件有时也很难区分。此外,对电子探针显微分析定年的另一个重要制约是钍成因铅和铀成因铅难以区分引起的,在初始铅可以忽略的情况下(现在这一事实已得到很好的确定),这两类铅可以被严格的区分。尽管电

子探针分析方法受有一定的限制(①它不能区分普通 Pb 和放射性成因 Pb;②理论上它不能确定不一致年龄,但计算的年龄是真实的),然而,对于可能的未知普通 Pb 含量,Parrish^[24]的研究表明,独居石、锆石中的普通 Pb 通常只有几个 μg/g,相对于 1 000~10 000 μg/g 的放射性成因 Pb 含量完全可以忽略不计。此外,在样品制备抛光期间由于使用的是铝盘而不是普通的铅盘^[18],因此,普通 Pb 的混入几乎是不可能的。

此外,数据的不一致性也是个重要的问题。U-Th-Pb 方法存在两种不一致性的可能:第一种情况是 ²³⁸U-²⁰⁶Pb 和 ²³⁵U-²⁰⁷Pb 年龄之间具有显著的不一致性,这与普通 U-Pb 同位素方法在锆石测年中常见的 ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb 年龄情况一样。这种不一致性用电子探针分析不能直接讨论,因为与同位素方法不同;第二种情况是在 U 系年龄和 Th 系年龄之间不一致性可以出现,因为电子探针分析并未对 U-Th-Pb 系统进行整体研究。对第一类可能的不一致性,Suzuki^[3,4]等对变质碎屑独居石电子探针显微分析定年研究的结果显示,在独居石中 Pb 的扩散是可能的,但普通 U-Pb 法定年的研究则显示出 Pb 扩散很少见,因而独居石常被看成是具有一致性年龄的矿物。De wolf 等^[26]和 Montel 等^[6]的研究也得出:①Pb 扩散不是发生在独居石、锆石矿物中的主要作用;②当数据的不一致性发生时,更可能是普通 U-Pb 法的锆石、独居石等测年矿物的整体熔融造成的年龄混合而不是 Pb 的扩散。换句话说,锆石或独居石矿物晶体,甚至是一个直径 20 μm 的微区,从两个相邻但明显一致的微区离子探针分析可能给出不一致的 U-Pb 年龄,但用高分辨电子探针显微分析,通常能避免这种混合,也就是说矿物颗粒边缘带包含的交代边一般不能用来分析测试,而且交代边也能用存在过剩的 Fe 得以佐证。对于第二类可能的数据不一致性,用电子探针分析能够分别确定 U 系年龄和 Th 系年龄,并且可以指出 U 系和 Th 系这两个系统可能存在 Pb 的扩散作用或者是在一个确定的时间是封闭的。Cocherie 等^[10]研究表明,主要的年龄分带(段)最可能代表这种数据的不一致性。

6 构造分析中的应用前景

电子探针 U-Th-Pb 定年是 90 年代以来才发展和完善的化学微区定年方法,已有的研究结果表

明,它除了在精度上略低于离子探针质谱(SIMS)外,具有离子探针质谱所无可比拟的制样简单、快速和低成本的优点。目前,电子探针 U-Th-Pb 测年还只限于独居石、锆石矿物,特别是独居石矿物由于 Th 的含量比较高,因而其精度相对更高。

Suzuki 等^[1,3]对变质岩中残留锆石、独居石进行的系统研究表明,研究变质岩中存在多个构造热事件的年龄,反映原岩来源的复杂性,取得了良好效果。Cocherie^[9,10]等对独居石矿物进行了 U-Th-Pb 电子探针定年、普通 U-Pb 法和 Pb-Pb 蒸发法定年的对比研究表明其结果一致,特别是对于多期构造热事件形成的独居石得出的年龄地质意义更为明确,并且发现独居石的成核也不是简单的环状,而是复杂的成核过程,这无疑对进行其它测年矿物年代学的研究和解释具有重要意义。Cocherie 等^[9]和 Braun 等^[7,11]通过电子探针定年证明了独居石在 700 °C 温度条件下未发生大量的 Pb 扩散,在没有流体的参与下,甚至到 900 °C 也不会发生很大的 Pb 扩散;他们的研究表明,尽管流体与测年矿物颗粒发生变换作用,但并没有与颗粒内部发生交换作用,因而流体矿物变换作用异常都限制在矿物晶体表面和一些缺陷中,所以,早期的岩浆成因的独居石、锆石等矿物和后来的变质热事件可以分别进行定年分析。对于多期事件的确定,由于电子探针束斑直径($\approx 2 \mu\text{m}$)比离子探针束斑直径($\approx 20 \mu\text{m}$)更小,因此,分辨多期地质事件存在,确定其形成时代的效果在某些情况下更好。

电子探针 U-Th-Pb 定年方法和技术不仅可以获得较高精度的原位定年数据,也是一种确定变质变形年代区段的有效方法。更为重要的是,它的位置特点和高空间分辨率,为区域大地构造和显微构造形成提供了一种全新水平的地质年代数据,从而为 P (压力)- T (温度)- t (时间)- D (变形)轨迹、变质变形作用过程的速率,以及变质作用与变形作用之间的关系提供了绝对时间的制约。因此,电子探针 U-Th-Pb 定年对显微构造和结构分析中三个长期存在的问题:①变质组合年代的制约;②变形组构时间的制约;③复杂地质年代数据的解释,具有重要的应用前景。电子探针 U-Th-Pb 还能进行测年矿物年代和成分填图(Compositional mapping),从而把地质年代学与常规显微构造分析方法结合起来,使地质构造 P - T - t - D 演化历史中时间(t)的确定代入到一个全新的水平。最近,Shaw 等^[27]、Zhu 等^[28]、Williams 等^[29-32]利用电

子探针定年方法对显微构造原位定年进行了卓有成效的工作,他们在显微薄片上利用高分辨率波谱成分图确定独居石成分和年代区段,通过对成分的细致分析获得了精度在 5~10 Ma 量级的精确年龄,发展出一套利用电子探针从薄片中原位快速确定独居石的方法,实现了真正意义上显微构造的原位定年,把绝对时间引入了显微构造分析。

在地质研究中,年代测定正向微区原位的方向迈进,地质测年矿物的形成和演化远比人们以前所想象的要复杂得多,这无疑为电子探针 U-Th-Pb 微区定年技术的发展和应提供了广阔的空间,尤其是为电子探针这一常用显微分析仪器开拓了新的应用领域,这对于我国现今条件下还无法大量应用离子探针质谱定年无疑是最好的替代定年方法,因此具有极高的发展潜力和应用前景。

致谢:对中国地质科学院矿产资源研究所周剑雄研究员给予的建议和帮助表示衷心感谢

7 参考文献

- [1] Suzuki K, Adachi M. Precambrian Provenance and Silurian Metamorphism of the Tsubonosawa Paragneiss in the South Kitakami Terrane, Northeast Japan, Revealed by the Chemical Th-U-total Pb Isochron Ages of Monazite, zircon and Xenotime[J]. *Geochim J.* 1991, 25: 357—375.
- [2] Suzuki K, Adachi M. The Chemical Th-U-total Pb Isochron Ages of Zircon and Monazite from the Gray Granite of the Hida Terrane[J]. *Japan J Earth Sci Nagoya Univ.* 1991, 38: 11—37.
- [3] Suzuki K, Adachi M. Middle Precambrian Detrital Monazite and Zircon from the Hida Gneiss on Oki-Dogo Island, Japan: Their Origin and Implications for the Correlation of Basement Gneiss of Southwest Japan and Forea [J]. *Tectonophysics.* 1994, 235: 277—292.
- [4] Suzuki K, Adachi M, Kajizuka I. Electron Microprobe Observations of Diffusion in Metamorphosed Detrital Monazites [J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1994, 128: 391—405.
- [5] Suzuki K, Adachi M. Denudation History of the High T/P Ryoke Metamorphic Belt, Southwest Japan: Constraints from CHIME Monazite Ages of Gneisses and Granitoids [J]. *J Meta Geol.* 1998, 16: 23—37.
- [6] Montel J M, Foret S, Veschambre M, et al. Electron Microprobe Dating of Monazite [J]. *Chem Geol.* 1996, 131: 37—53.
- [7] Braun I, Montel J M, Nicollet C. Electron Microprobe Dating of Monazite from High-grade Gneisses and Pegmatites of the Kerala Khondalite Belt [J]. *Southern India Chem Geol.* 1998, 146: 65—85.
- [8] Rbde D, Webdt I, Foister H J. A Three-dimensional

- Method for Calculating Independent Chemical U/Pb and Th/Pb-Ages of Accessory Minerals[J]. *Chem Geol.* 1996, 130: 247—253.
- [9] Cocherie A, Legendre O, Peucat J J, et al. Geochronology of Polygenetic Monazites Constrained by in Situ Electron Microprobe Th-U-total Pb Determination: Implications for Lead Behaviour in Monazite[J]. *Geochim Cosmochim Acta.* 1998, 62(14): 2475—2497.
- [10] Cocherie A, Albarede F. An Improved U-Th-Pb Age Calculation for Electron Microprobe Dating of Monazite[J]. *Geochim Cosmochim Acta.* 2001, 65(24): 4509—4522.
- [11] Crowley J L, Ghent E D. An Electron Microprobe Study of the U-Th-Pb Systematics of Metamorphosed Monazite: The Role of Pb Diffusion Versus Overgrowth and Recrystallization[J]. *Chem Geol.* 1999, 157: 285—302.
- [12] Geisler T, Schleicher H. Improved U-Th-total Pb Dating of Zircons by Electron Microprobe Using a Simple New Background Modeling Procedure and Ca as a Chemical Criterion of Fluid-induced U-Th-Pb Discordance in Zircon[J]. *Chem Geol.* 2000, 163: 269—285.
- [13] Live K J T, Olsen S N, Alcock J, et al. Some Successes and Failures in Application of EMPA to Accessory Monazite and Zircon[J]. *EOS Supplement.* 2000, 81: S27.
- [14] 周剑雄, 陈克樵. 锆石 Th-U-Pb 等时年龄的电子探针测定方法的研究简介[J]. *国外矿床地质.* 1996, 2: 120—122.
- [15] 周剑雄, 陈振宇, 芮宗瑶. 独居石的电子探针 Th-U-Pb 化学测年[J]. *岩矿测试.* 2002, 21(4): 241—246.
- [16] 张照志, 赵磊, 孟庆祝, 等. 电子探针化学测年技术及其在地学中的应用[J]. *现代地质.* 2001, 15(1): 69—73.
- [17] Steiger R H, Jager E. Subcommittee on Geochronology: Convention on the Use of Decay Constants in Geo- and Cosmochronology[J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1977, 36: 359—362.
- [18] York D. Least-squares fitting of a straight line[J]. *Can J phy.* 1966, 44: 1079—1086.
- [19] Scherrer N C, Engi M, Gnos E, et al. Monazite Analysis: From Sample Preparation to Microprobe Age Dating and REE Quantification[J]. *Schweiz Miner Petrog.* 2000, 80: 93—105.
- [20] Pouchou J L, Pichoir F. “PAP” Pb-rho-Z Procedure for Improved Quantitative Microanalysis[A]. In: Armstrong J L (Ed) *Microbeam Analysis*[M]. San Francisco Press Inc San Francisco, 1985. 104—106.
- [21] Ludwig K R. Calculation of Uncertainties of U-Pb Isotope Data[J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1980, 46: 212—220.
- [22] Ludwig K R. On the Treatment of Concordant Uranium-Lead Ages[J]. *Geochim Cosmochim Acta.* 1998, 62: 665—676.
- [23] Ludwig K R. Users Manual for ISOPLOT/EX, Version 2.0 A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[CP/OL]. Berkeley Geochronology Center, Spec Pub la. 1999.
- [24] Parrish R R. U-Pb Dating of Monazite and Its Application to Geological Problems[J]. *Can J Earth Sci.* 1990, 27: 1431—1450.
- [25] Titterton D M, Halliday A N. On the Fitting of Parallel Isochrones and the Method of Maximum Likelihood[J]. *Chem Geol.* 1979, 26: 183—195.
- [26] De wolf C P, Beshaw N, O' Nions R K. A Metamorphic History from Micro-scale $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Chronometry of Archean Monazite[J]. *Earth Planet Sci Lett.* 1993, 120: 207—220.
- [27] Shaw C A, Karlstrom K E, Williams M L, et al. Electron Microprobe Monazite Dating of ca 1.7—1.63 and ca 1.45—1.38 Ga Deformation in the Homestake Shear Zone, Colorado: Origin and Evolution of a Persistent Intracontinental Tectonic Zone[J]. *Geology.* 2001, 29: 739—742.
- [28] Zhu X K, O' Nions R K, Belshaw N S, et al. Significance of *in-situ* SIMS Chronometry of Zoned Monazite from the Lewisian Granulites, Northwest Scotland[J]. *Chemical Geology.* 1997, 135: 35—53.
- [29] Williams M L, Jercinovic M J. Application of Electron Microprobe Age Mapping and Dating of Monazite[J]. *Microscopy and Microanalysis.* 2000, 6(Supplement 2): 406—407.
- [30] Williams M L, Jercinovic M J, Terry M. High Resolution “Age” Mapping, Chemical Analysis, and Chemical Dating of Monazite Using the Electron Microprobe: a New Tool for Tectonic Analysis[J]. *Geology.* 1999, 27: 1023—1026.
- [31] Williams M L, Karlstrom K E, Lanzirotti A, et al. New Mexico Middle Crustal Cross-sections: 1.65Ga Macroscopic Geometry, 1.4Ga Thermal Structure and Continued Problems in Understanding Crustal Evolution[J]. *Rocky Mountain Geology.* 1999, 34: 53—66.
- [32] Williams M L, Jercinovic M J. Microprobe Monazite Geochronology: Putting Absolute Time into Microstructural Analysis[J]. *Journal of Structural Geology.* 2002, 24: 1013—1028.

U-Th-Pb Dating by Electron Microprobe and Its Application in Structural Analysis

PENG Song-bai^{1,2}, ZHU Jia-ping², LI Zhi-chang²,
LIU Yun-hua², CAI Ming-hai²

(1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China;

2. Yichang Institute of Geological and Mineral Resources, Yichang Hubei 443003, China)

Abstract: This paper systematically introduces the basic principle, sample preparation, analytical procedure, age and error calculation in U-Th-Pb dating by electron microprobe and also gives the prospect of application in the structural analysis. The development and application of the electron microprobe dating show that this method is rapid, reliable, inexpensive and suitable for both simple monogenetic and polygenetic monazite and zircon undergone metamorphic events involving fluid interaction and recrystallization. Electron microprobe dating is an efficient reconnaissance tool for evaluating metamorphic and deformational age domains. But more importantly, its *in-situ* nature and high spatial resolution can be used to constrain on the absolute time and rates of metamorphic and deformational processes. Thus it has a wide application prospect in the structural analysis.

Key words: electron microprobe; uranium-thorium-lead age calculation; structural analysis

analytikjenaAG ——德国耶拿分析仪器股份公司

德国耶拿分析仪器股份公司 (Analytik Jena AG, 简称 AJ 公司) 是德国最大的分析仪器公司之一, 其前身为久享盛名的卡尔·蔡司 (Carl Zeiss Jena GmbH) 公司的分析仪器部, 公司总部设在世界光学精密仪器制造中心的德国耶拿 (Jena) 市。目前在全球 80 多个国家设有分支机构。公司的宗旨是不断创新和追求活力, 支柱是其久负盛名的分析仪器。

AJ 公司的主要产品和服务包括:

- ☆ 化学分析仪器 —— 原子吸收光谱仪 (AAS vario 6 系列, AAS novAA 400/300, AAS ZEE nit 600/650 和 AAS solid), 原子荧光测汞仪 (mercur), 元素分析仪 (multi EA 2000 C、S、Cl, multi EA 3000 N、S、Cl), 紫外可见分光光度计 (SPECORD 200, SPECORD 50/40/30, SPECORD S100, SPEKOL 1100/1200 UV/VIS), 总有机碳/总氮分析仪 (TOC/TN), 有机卤分析仪 (AOX), 卡尔·费休水分分析仪和折光仪等, 同时还代理奥地利 Anton-Paar 公司的微波消解系统 (multiwave 3000)。
- ☆ 生化分析仪器 —— 抗氧化剂和自由基分析仪 (PHOTOCHEM), 多孔板扫描仪 (FLASHScan S12), 生化型紫外可见分光光度计 (SPECORD BIO), 反射测量相干光谱仪 (RIFS) 等。
- ☆ 实验室信息管理系统 (LIMS)
- ☆ 实验室一体化解决方案 —— 通称实验室交钥匙工程

德国耶拿分析仪器股份公司北京代表处: 北京市东城区朝阳门北大街 8 号, 富华大厦 A 座 503 室

电话: 010- 65543879, 65543849 传真: 010- 65543265 E-mail: info@analytik-jena.com.cn

中文网址: www.analytik-jena.com.cn