

# $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 地质年代学

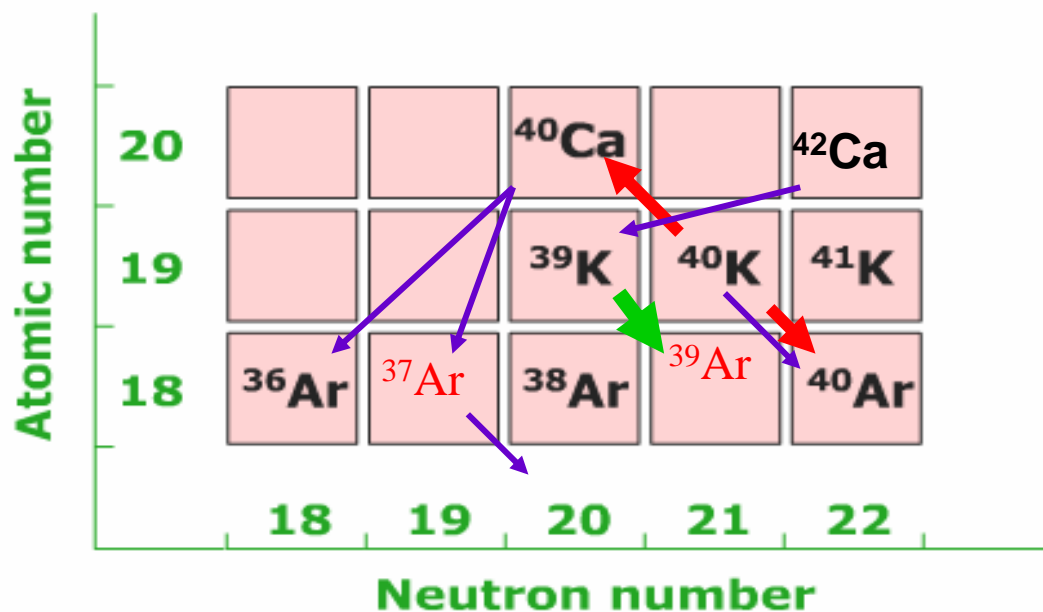
## — 原理、应用及实验

王 非  
中科院地质与地球物理所

# 主要内容

1. 基本理论
2. 地质应用
3. 仪器与实验

# 自然界中K、大气中Ar同位素组成



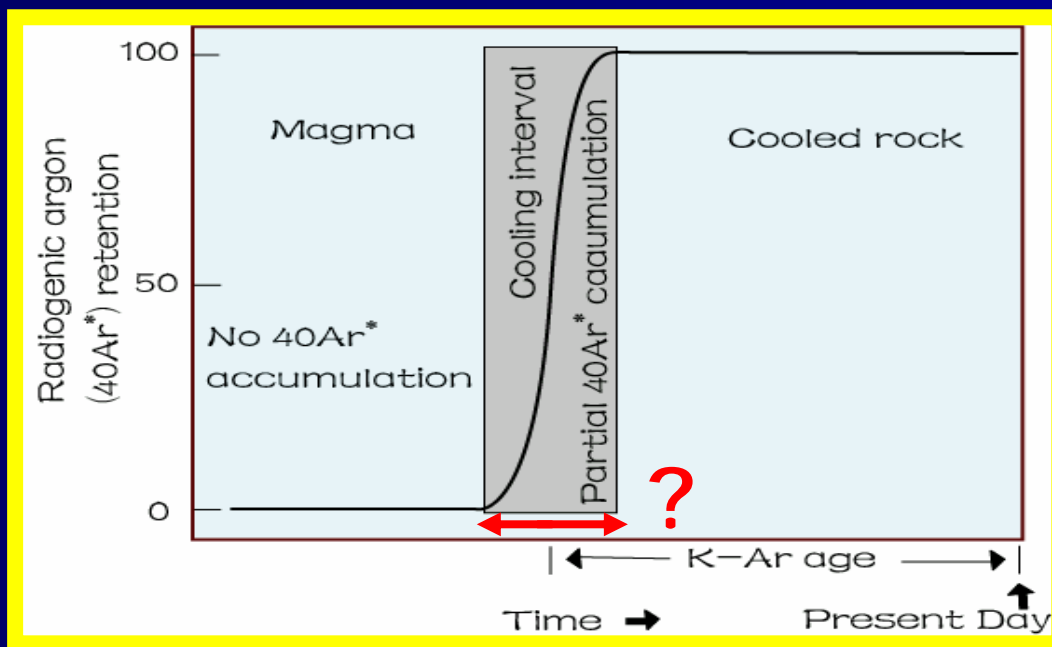
$^{39}\text{K}=93.2581\%$   
 $^{40}\text{K}=0.01167\%$   
 $^{41}\text{K}=6.7302\%$

$^{40}\text{Ar}=99.6\%$   
 $^{38}\text{Ar}=0.063\%$   
 $^{36}\text{Ar}=0.337\%$

## 设定之一：

自然界中 K 的同位素组成是恒定的， $^{40}\text{K}$ 的丰度为0.000119；大气中Ar 的同位素组成是恒定的： $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5 \pm 0.5$

# K-Ar年龄的地质涵义



K-Ar( $\text{Ar}/\text{Ar}$ )  
年龄是指岩石或矿物冷却到Ar同位素体系开始明显封闭以来的时间

# K-Ar法 (1935 , Nier et al.)

$^{40}\text{K}$  (母体)  $\longrightarrow$   $^{40}\text{Ar}$  (子体)

衰变常数 :  $5.543 \times 10^{-10}$ /年

半衰期 :  $1.25 \times 10^9$ 年

测年公式 :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ \frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}} \left( \frac{\lambda}{\lambda_{\text{Ar}}} \right) + 1 \right]$$

和其它同位素年代学一样的理论、公式

K的测定 : 火焰光度法、原子吸收光谱法、同位素稀释法或中子活化法

$^{40}\text{Ar}$ 的测定 : 同位素稀释法

# K-Ar法的长、短处

长处：

样品不须照射，测样时间短，高效快速，便宜。

短处：

K和Ar采用不同方法和不同仪器分别测定，可能产生不一样的系统误差；

样品一次性全熔，无法对单个样品作等时线，因此无法判断初始Ar组成。

# $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法

(1959, Wanke and Konig et al.)

$^{39}\text{K}$  —— 中子活化 ——  $\longrightarrow$   $^{39}\text{Ar}$

由 $^{39}\text{Ar}$ 换算出 $^{39}\text{K}$ ，再由 $^{39}\text{K}$ 换算出 $^{40}\text{K}$ 。  
因此 $^{39}\text{Ar}$ 就代替了母体 $^{40}\text{K}$ 。

测年公式：

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + J \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)$$

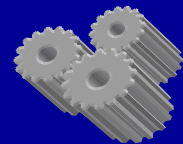
主要的贡献是由 $^{39}\text{Ar}$ 替代了母体 $^{40}\text{K}$

# 为什么要这样做？

使得子体、母体同位素在同一仪器上同时完成，  
删除不同体系系统误差的影响；

只须测同位素比值，而不用测Ar或K的绝对含量，  
因此大大提高了测定精度。

可以进行阶段加热。

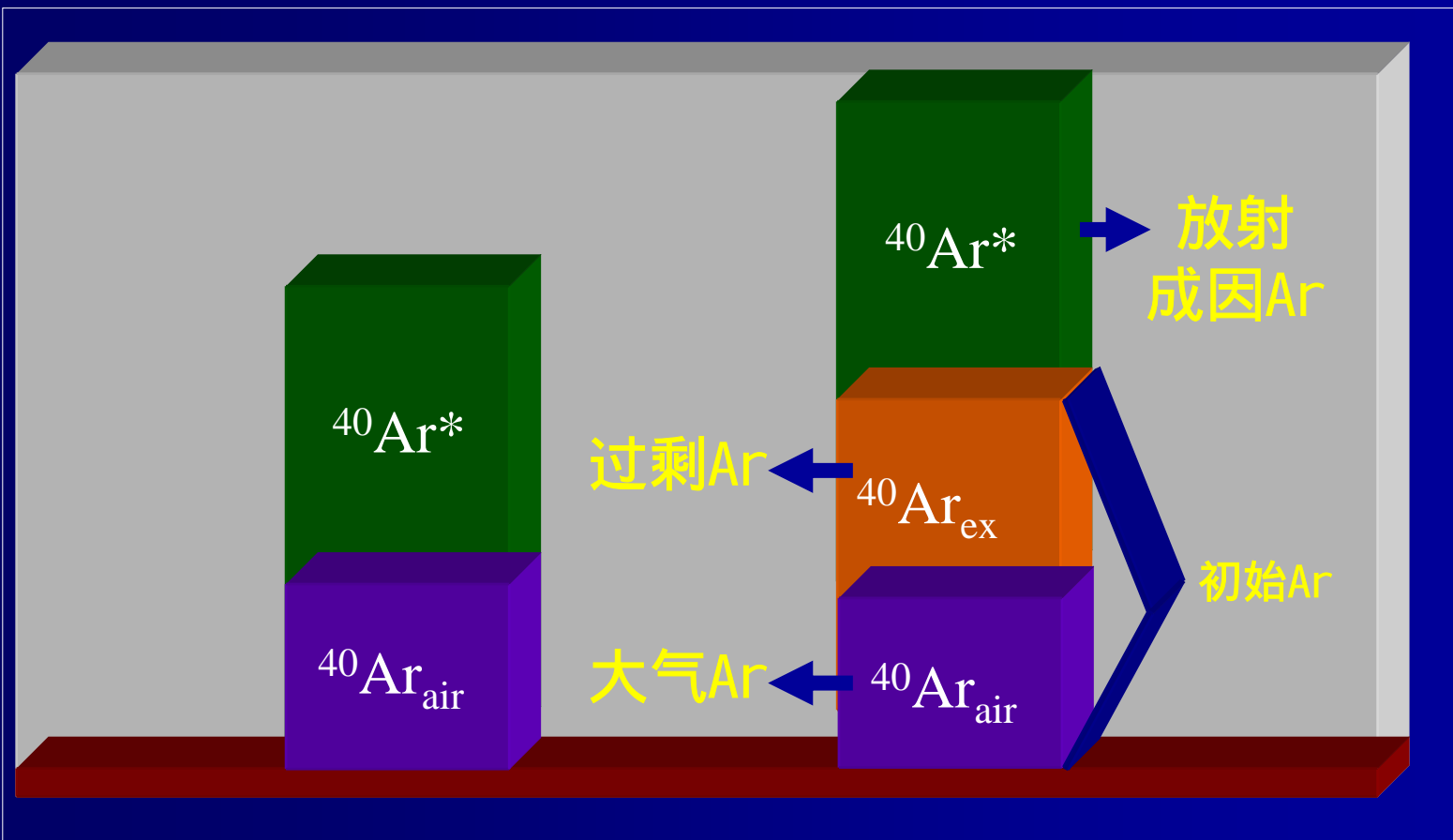


# 阶段加热优点 1

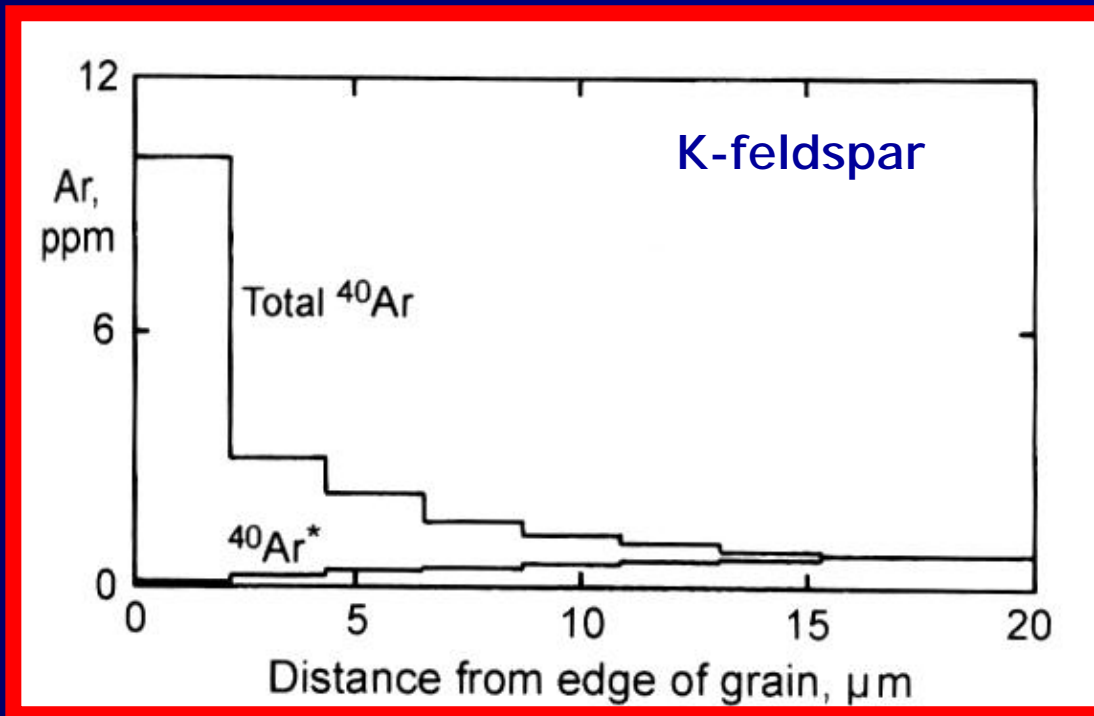
阶段加热所获得的多套数据可为单个样品提供等时线分析，从而可以判断该样品中初始Ar的组成，判断是否有过剩Ar的存在。

初始Ar的过剩与否是相对于大气Ar的组成而言的，即 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 大于大气值的 $295.5 \pm 0.5$ ，即为过剩Ar。

# 样品中Ar的组成



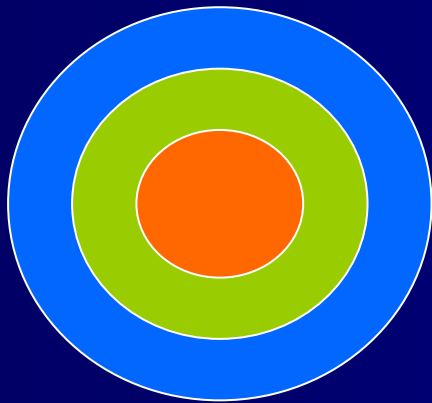
# 矿物中Ar的分布剖面



Note the distribution of atmospheric argon and radiogenic argon.

# 阶段加热优点 2

阶段加热是由矿物颗粒的外层向内层逐渐加热，因此，不同加热阶段获得的同位素比值或含量，反映了矿物颗粒中Ar同位素由外到里的分布，也即年龄由外到里的分布；这种分布由“标尺”  $^{39}\text{Ar}$  — 人为产生的同位素 — 来度量。

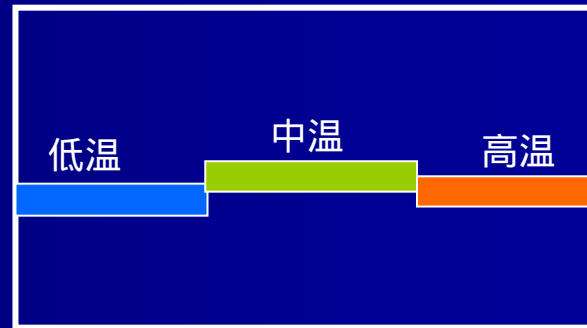


矿物颗粒：  
由表及里的Ar同位素浓度分布——即年龄分布，是地质过程过程的记录

阶段  
加热



年龄



$^{39}\text{Ar}$  累计 (温度)

年龄谱：  
由表及里解析矿物中的年龄分布

# $^{39}\text{Ar}$ 的作用

$^{39}\text{Ar}$ 是在反应堆中人为产生的，它为判断Ar在地质历史中的丢失和获得提供了一把尺子：

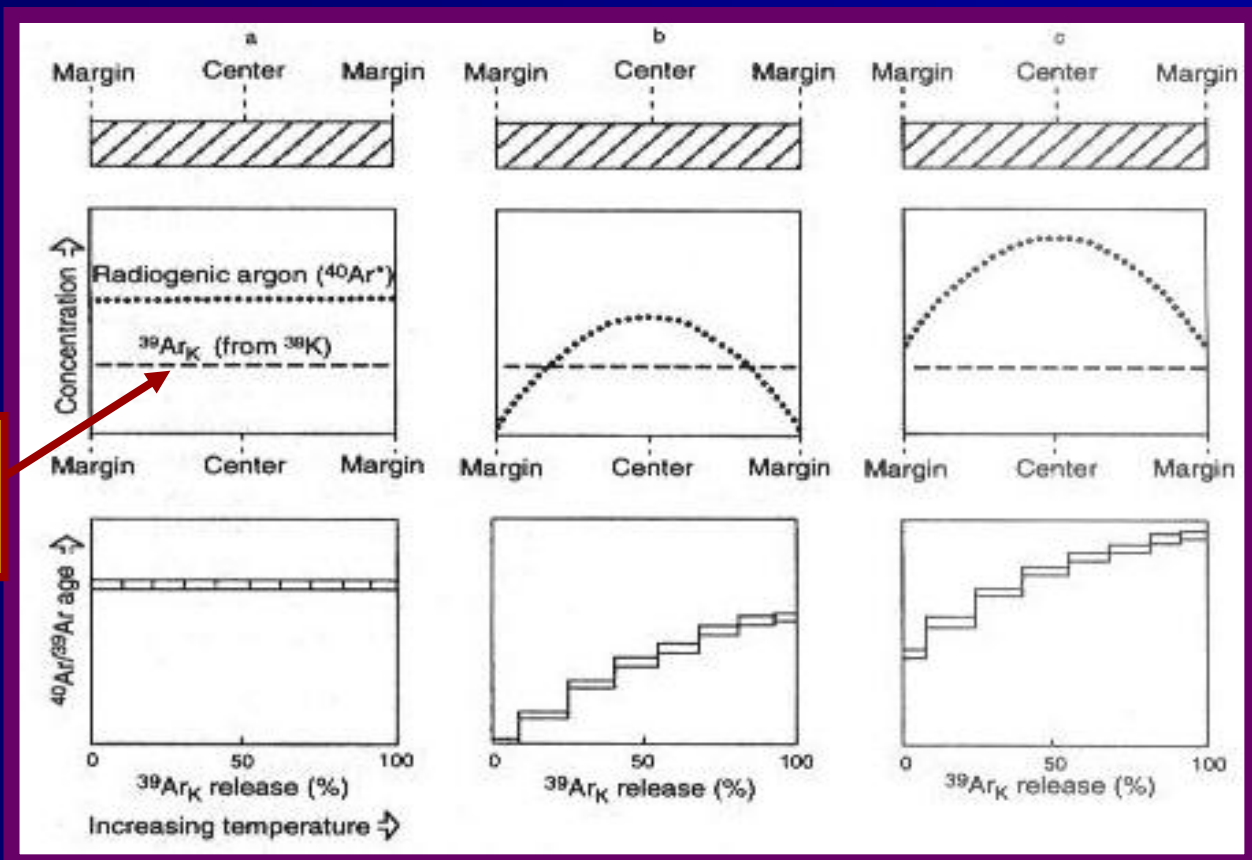
它作为基准，来判断其他同位素曾经（地质历史）是否发生了得失（是否发生了地质热事件），它们得失的多少，反映了地质事件的强度。

每个阶段 $^{39}\text{Ar}$ 的份额表示了该阶段总气体的份额；它的累积量表示了总气体的累积量。

而这样的做法，是建立在下面的一个设定之上：

**设定之二：矿物颗粒中K的分布是均匀的。**

# 矿物中Ar的分布与年龄谱



$^{39}\text{Ar}$ , 作为基准  
别的同位素和  
它对比

# 阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法的优缺点

## ■ 优点：

- 在同一台仪器上同时完成测量；
- 只测定同位素比值，不须测定元素（或同位素）含量；
- 信息量足，可以窥视矿物中Ar的分布、年龄的分布，可以判断初始 Ar 组成，可以判断矿物中化学相是否均一；
- 可以同时获得一个样品的坪年龄和等时线年龄，也即可以剔除过剩 Ar 的影响；
- 可以进行 Ar 的扩散研究、封闭温度研究、受热历史研究。

## ■ 缺点

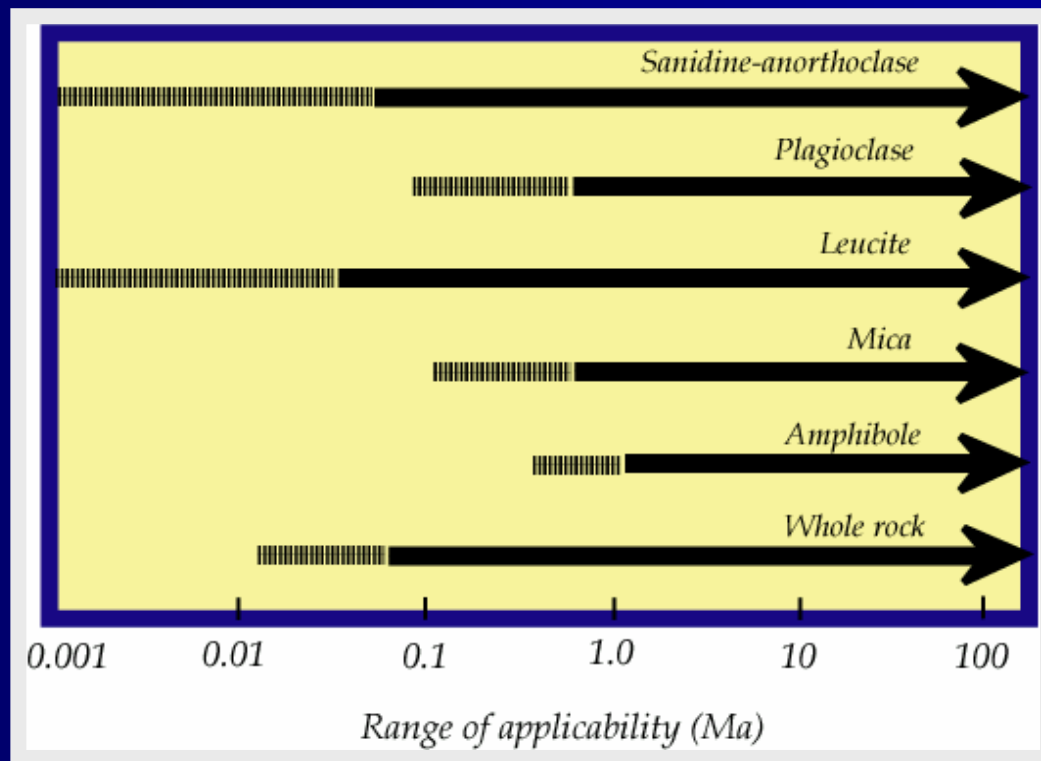
- 样品需要照射，照射参数、校正因子等（误差）无法自主控制；
- 样品测定周期长、成本高。

不同类型岩石中常用于<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年的矿物

矿物	岩石类型			
	火山岩	侵入岩	变质岩	沉积岩及次生沉积物
长石类矿物				
高温碱性长石	B			
低温碱性长石		B	B	C
斜长石	B	B	B	
副长石类矿物				
石榴石	B	B		
霞石	B	B		
云母类矿物				
黑云母	B	B	B	C
金云母			B	
白云母		B	B	C
多硅白云母			B	
锂云母		B		
角闪石	B	B	B	
辉石	E	E		
全岩	B		E	
黏土矿物				C
钾明矾石	E			B
软锰矿 (MnO <sub>2</sub> )				B

B—广泛应用于<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年；C—多用于物源研究；E—特定情况下使用

# 各类适用于Ar/Ar定年矿物的定年范围

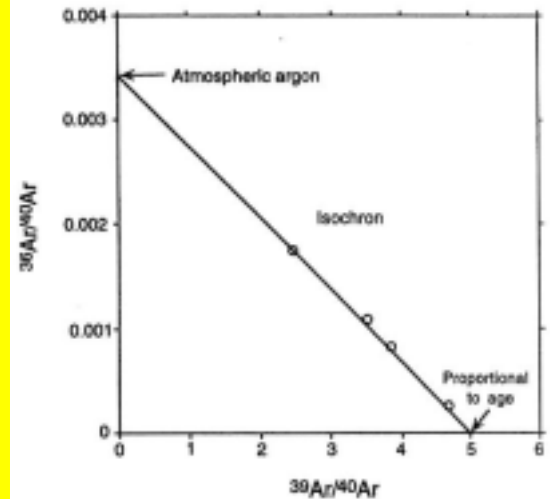
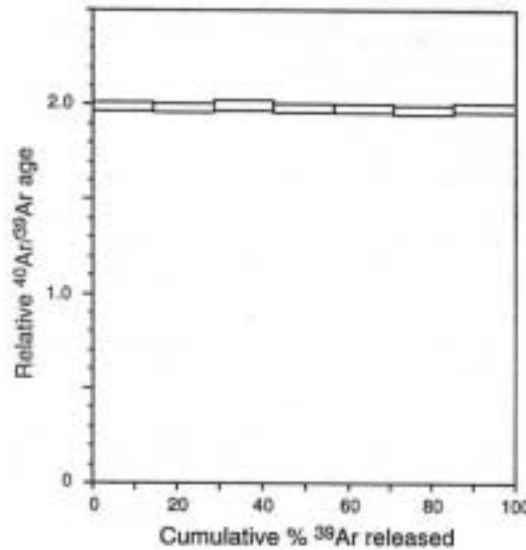
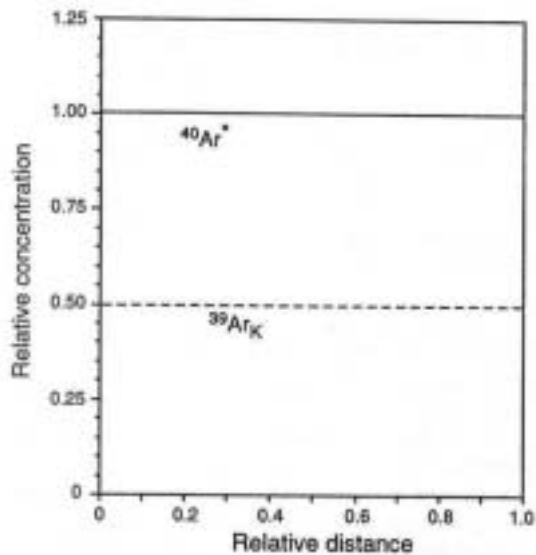


# 读年龄谱和等时线

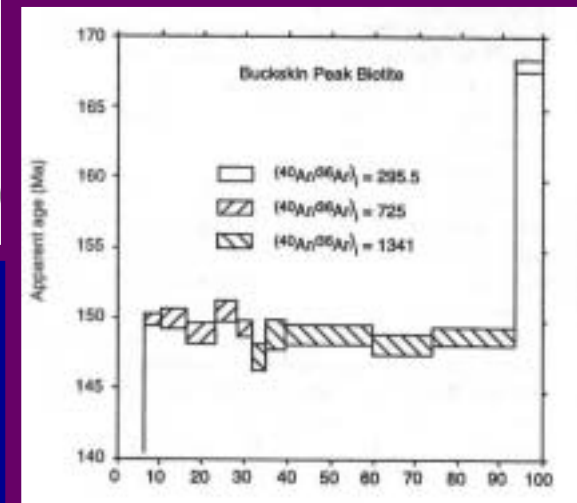
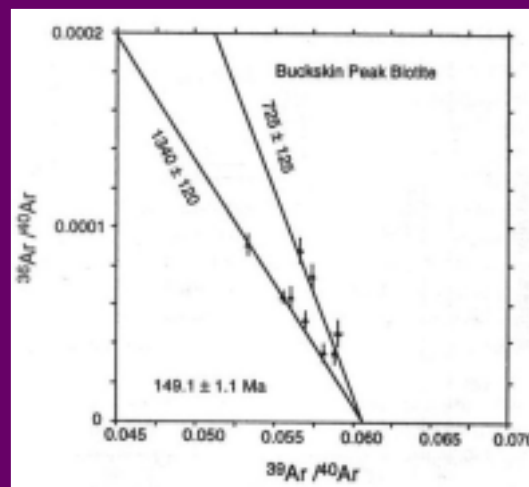
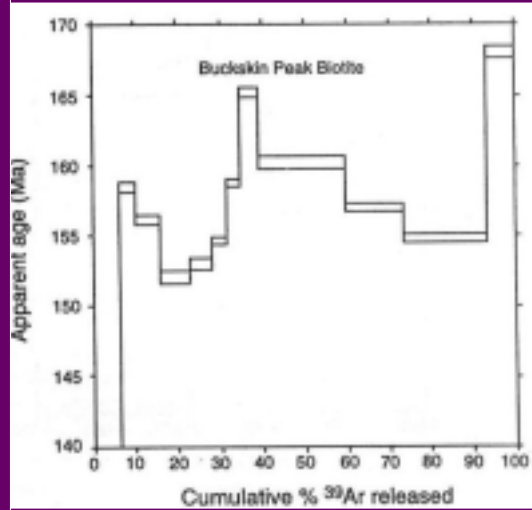
- 封闭体系的年龄谱和等时线
  - 初始Ar不含过剩Ar
  - 初始Ar含过剩Ar
- 开放体系的年龄谱
  - 后期热扰动
  - 缓慢冷却
- 混合矿物相年龄谱

# 封闭体系的年龄谱和等时线

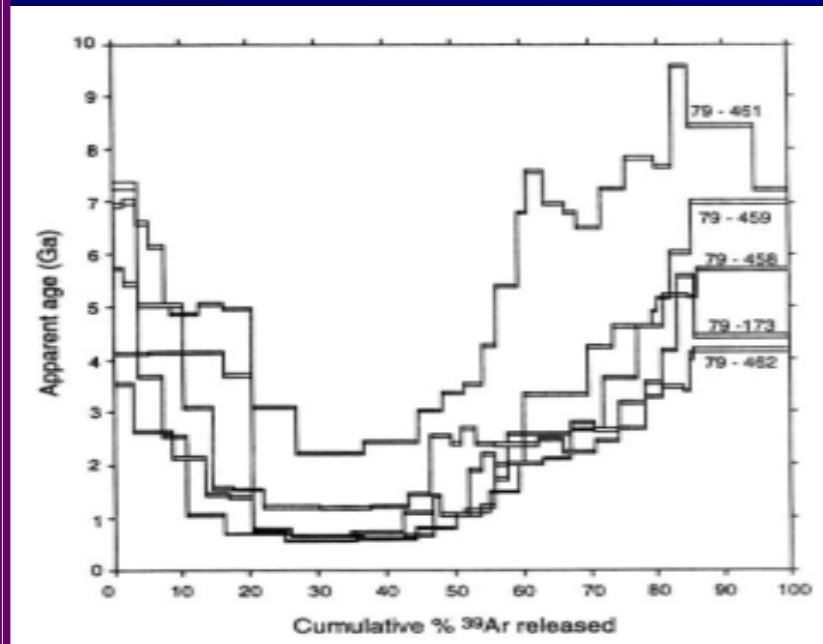
# 无过剩Ar的年龄谱



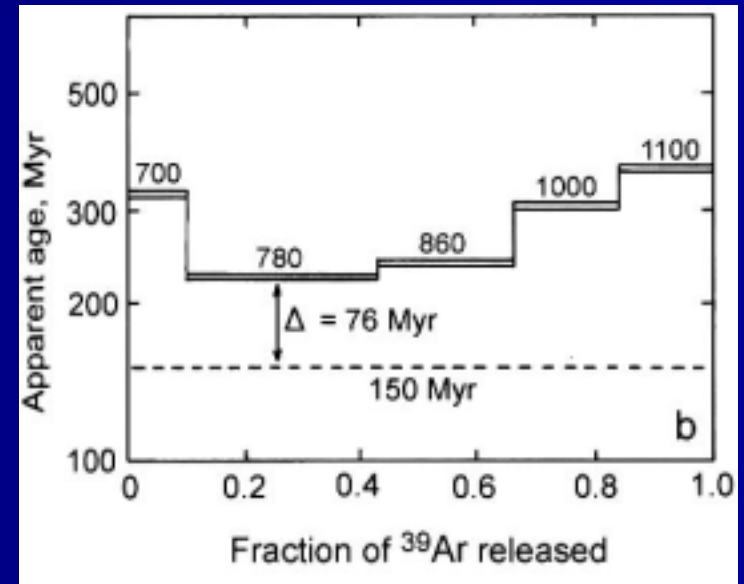
# 含过剩Ar的年龄谱 (1)



# 含过剩Ar年龄谱 (2)



Plagioclase (Amphibolites),  
Harrison and McDougall, 1998

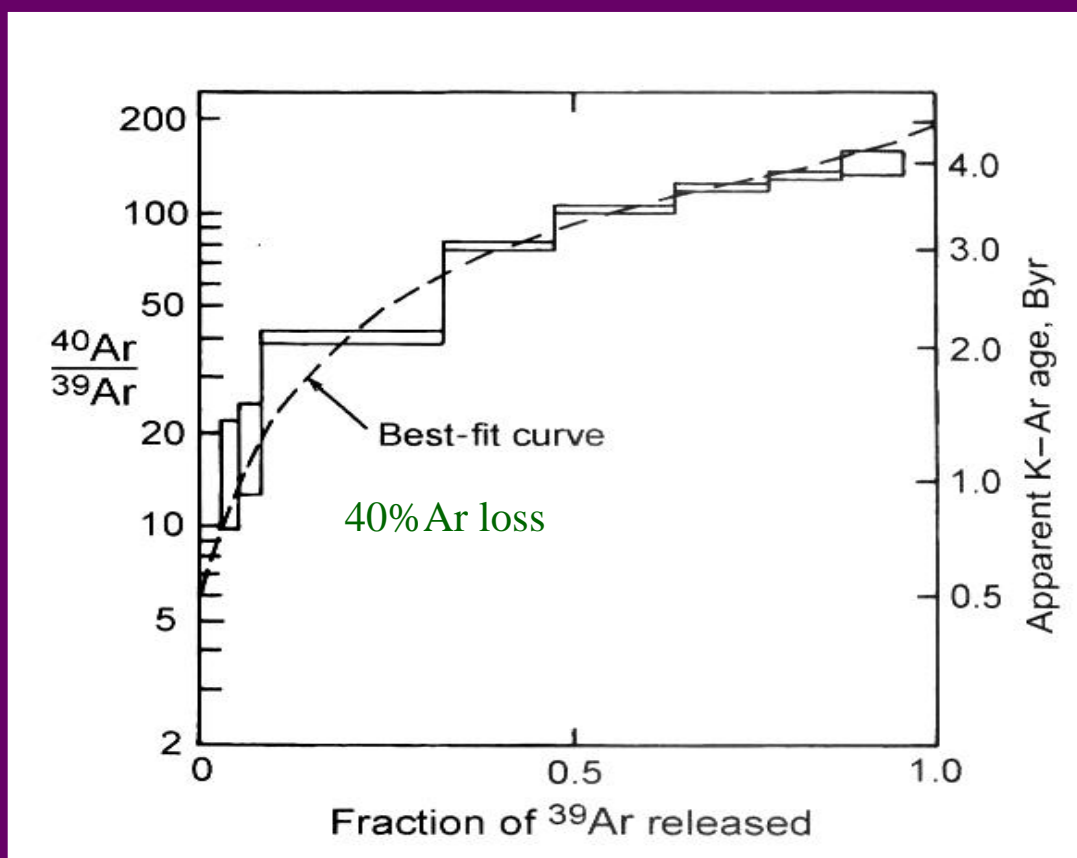


Biotite (kimberlite),  
Lanphere and Dalrymple, 1976

# 开放体系的年龄谱

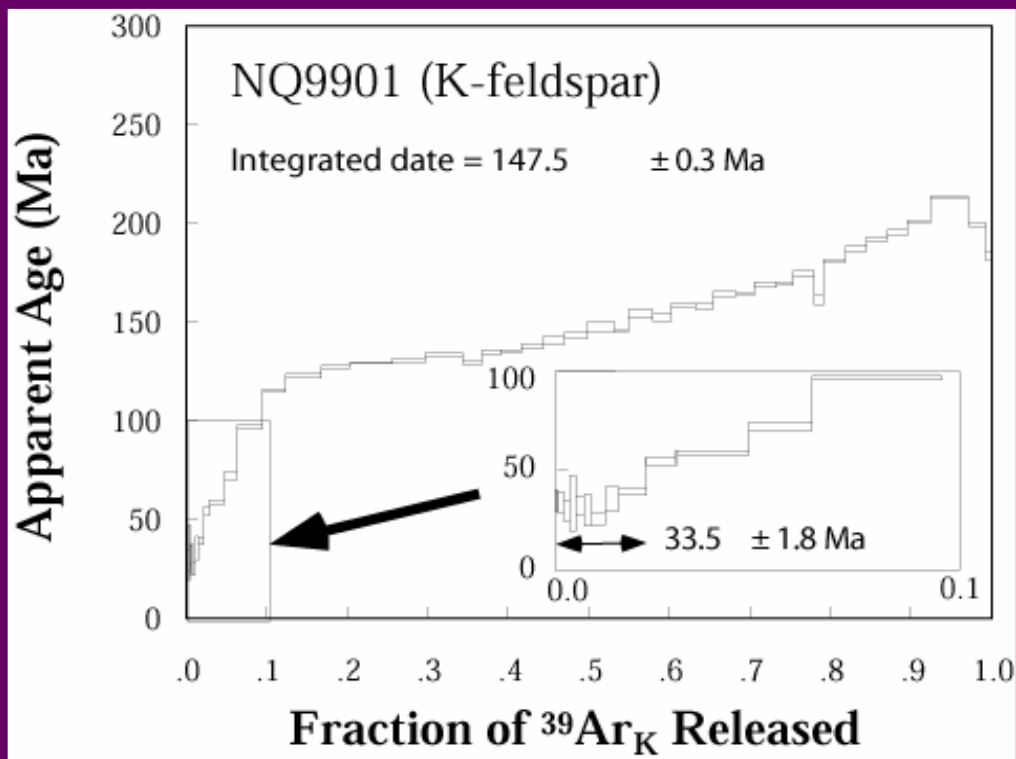
对于遭受后期热事件而开放的体系（矿物），Ar的分布记录了这些过程，因此，对Ar/Ar年龄谱的分析可以恢复这些热作用历史。

# 受后期热扰动的年龄谱



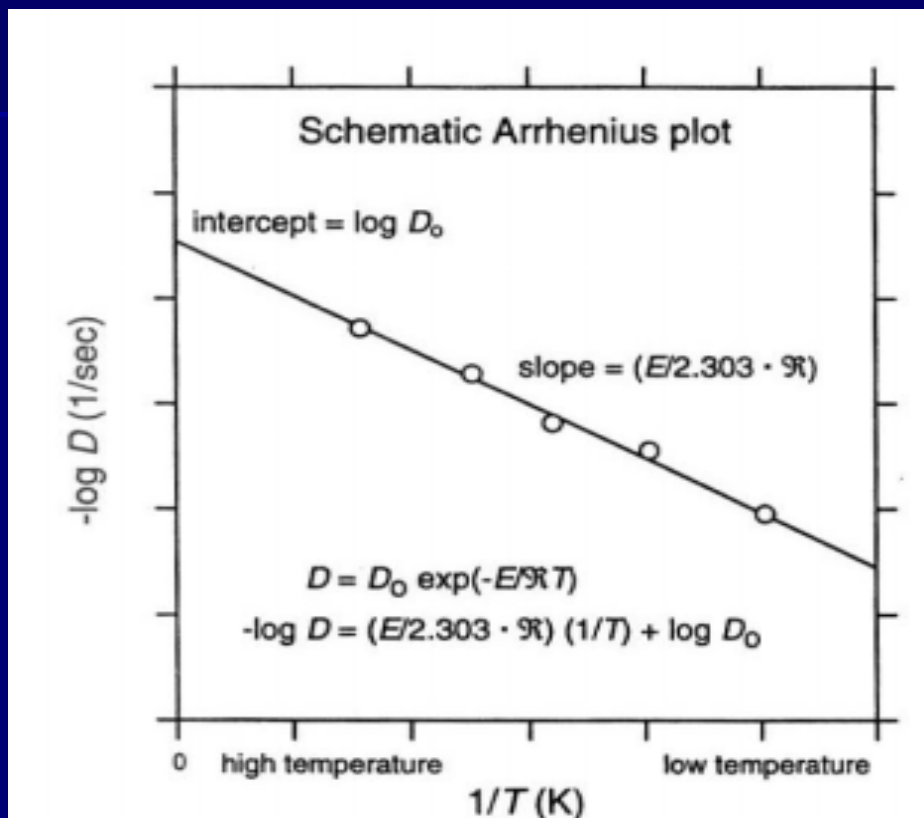
和理论计算的  
年龄谱比较，  
可以判断热事  
件的强度

# 缓慢冷却矿物的年龄谱



K-长石由于存在多种不同大小的扩散域（不同的封闭温度），因此在很宽的温度范围（350-150°C）内连续封闭，因此只要求出这些封闭温度，就可以获得这一温度范围内的详细的冷却速率。

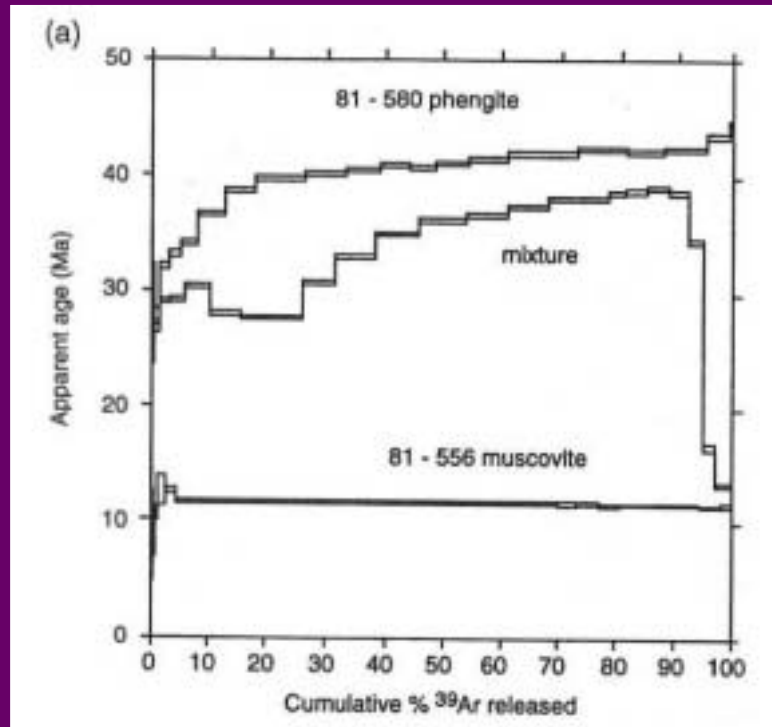
由此可见，实验室中对地质样品的逐步加热使我们可以反推曾经发生过的地质（热）过程。这是建立在Arrhenius关系之上的。



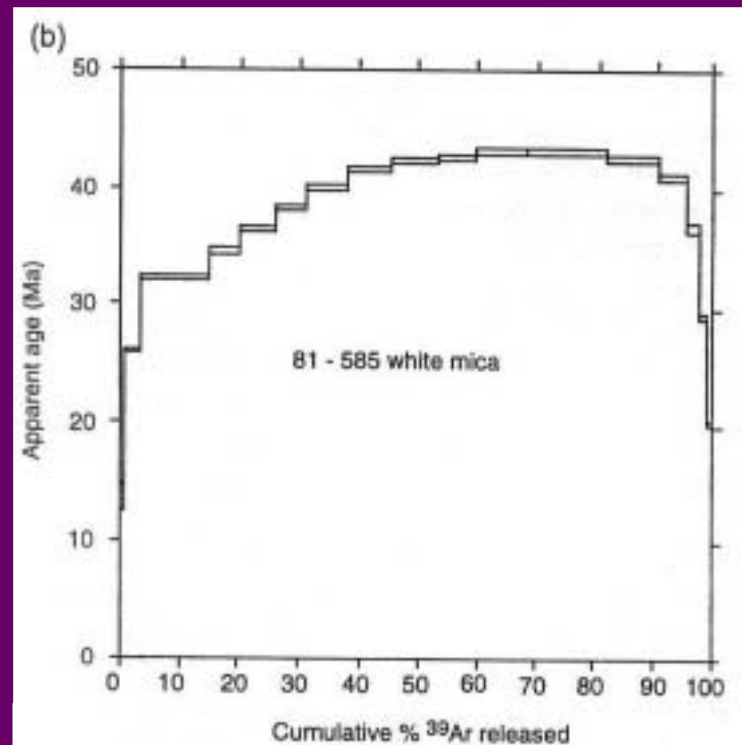
**设定之三：**Ar的扩散行为在高温和低温阶段是线性的。

# 混合矿物相年龄谱

# 混合矿物相年龄谱-矿物混合

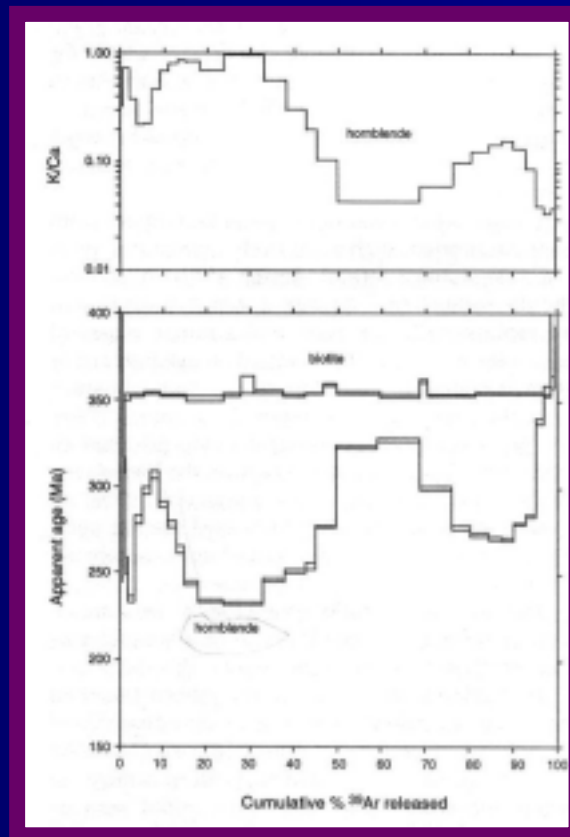


Artificial mixture



Natural mixture

# 混合矿物相年龄谱-矿物出溶



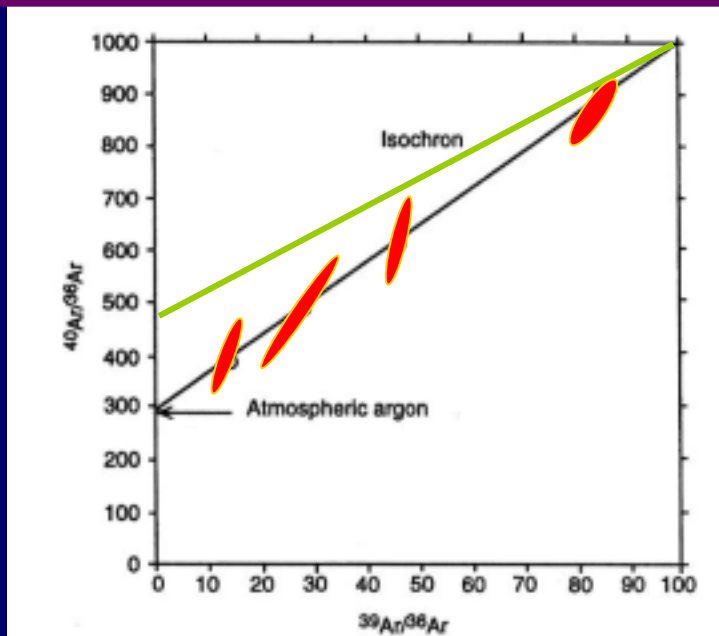
封闭温度低  
( <250 oC ) 的  
镁铁闪石的出溶  
造成了复杂的年  
龄谱

## 提示：

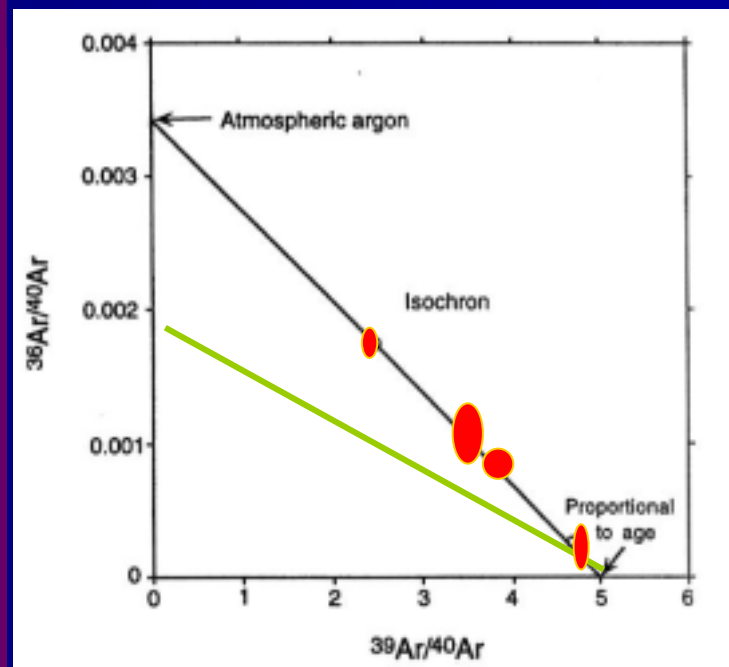
平坦的年龄谱也可能含有过剩Ar，也可能遭受过后期热扰动！

- 一些矿物（如黑云母）由于在真空加热过程中晶架结构塌陷而使得Ar的分布均一，形成平坦的年龄谱。因此，黑云母平坦的年龄谱不能指示它不含过剩Ar，也不能指示它没有受到后期的扰动。
- 如果过剩Ar在矿物颗粒中分布均匀，且样品没有受后期热扰动，则其年龄谱也是平坦的；

# 读等时线



正等时线



反等时线

## 坪年龄和等时线年龄

年龄坪可直观地反映每一阶段所占的信息量，以及Ar在矿物中的分布状况。但它是基于一个假设的“模式年龄”：它的初始Ar是大气Ar。

等时线年龄不受这样的假定的约束。因此，一般认为，等时线年龄更为可靠。

# 误差分析

## ■ 误差来源

- 内部误差： $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 之误差（包括仪器分析误差，本底校正误差，Ca、K校正参数误差，质量歧视校正误差）；J值误差。
- 外部误差：标准样品的K-Ar年龄测定误差； $^{40}\text{K}$ 衰变常数的测定误差。

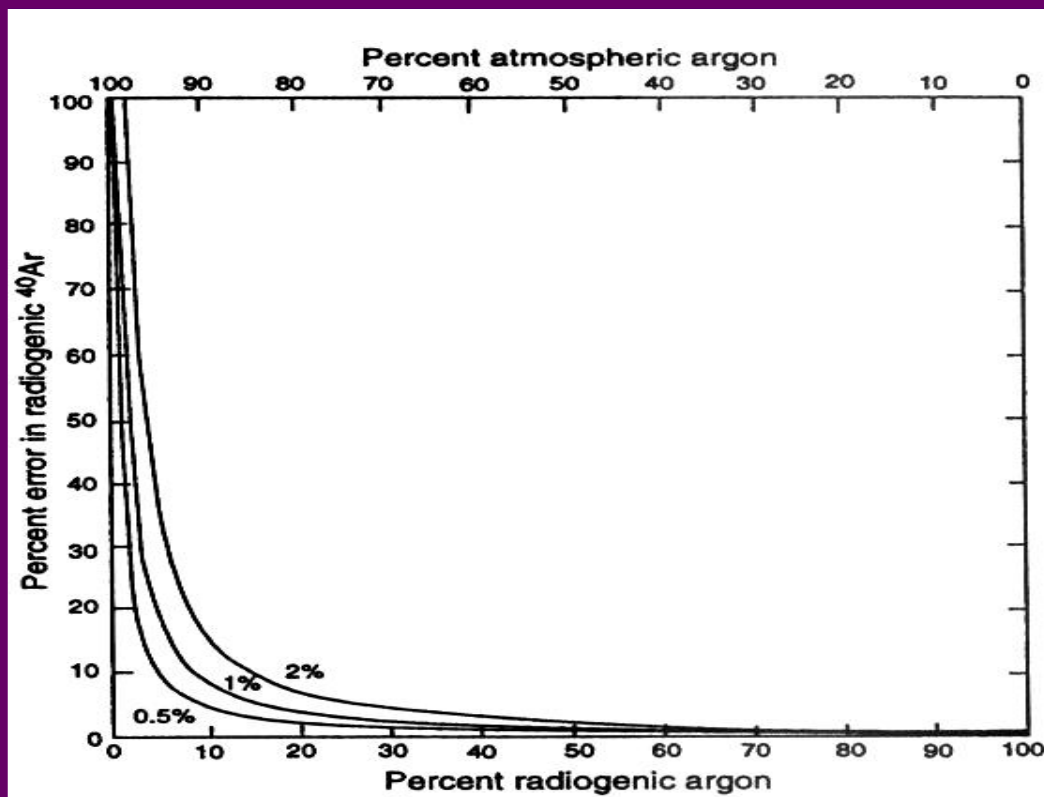
## ■ MSWD ( Mean Square of Weighted Deviates )

- 表示观测离散度和期望离散度之比。它既不和相关系数可比，也不能衡量X、Y之间的相关性。如果它等于1，表明数据分析误差是离散的唯一原因；如果它远大于1，说明低估了分析误差，或非分析原因造成数据离散；如果它远小于1，过分高估了分析误差或有原因不明的误差之间的相关性存在。

因此，MSWD只是衡量数据的分析误差是否合理、误差之间是否相关、是否有分析之外的其他误差存在。

MSWD = Mean Square of Weighted Deviates. This does not refer to porcine perverts; it is, roughly, a measure of the ratio of the *observed* scatter of the points (from the best-fit line) to the *expected* scatter (from the assigned errors and error correlations). *The MSWD parameter cannot be compared to the classical R2 parameter, and it is not a measure of how highly correlated the X- and Y-values are.* If the assigned errors are the only cause of scatter, the MSWD will tend to be near unity. MSWD values much greater than unity generally indicate either underestimated analytical errors, or the presence of non-analytical scatter. MSWD values much less than unity generally indicate either overestimated analytical errors or unrecognized error-correlations.

# 放射性成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 误差分布



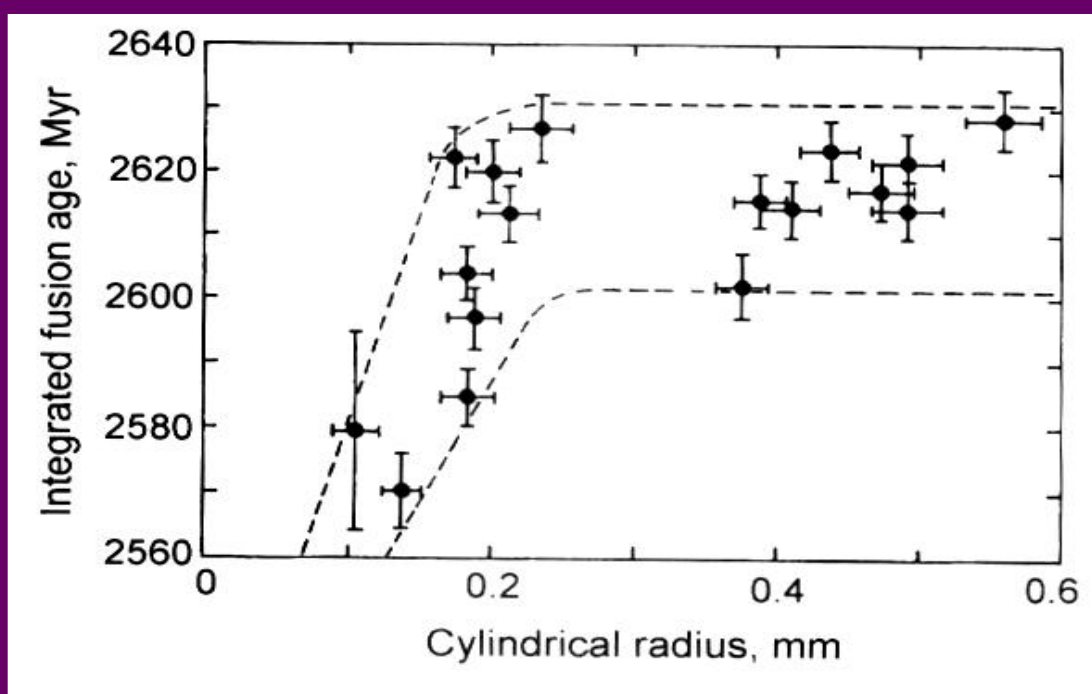
# U-Pb和Ar/Ar年齡比較

Table 10.1. Comparison between U-Pb and Ar-Ar ages of 'ideal' samples

Material	U-Pb age (Myr)	Ar-Ar age (Myr)	Reference
Fish Canyon tuff	$28.4 \pm 0.1$	$28.0 \pm 0.4$	Renne <i>et al.</i> (1998b)
Siberian traps	$251.3 \pm 1$	$250.0 \pm 4$	Renne <i>et al.</i> (1998a)
Palisade rhyolite	$1098 \pm 4$	$1088 \pm 15$	Min <i>et al.</i> (2000)
Acapulco meteorite	$4554 \pm 12$	$4507 \pm 50$	Renne (2000)

造成Ar/Ar年齡誤差大的原因是 $^{40}\text{K}$ 的分支衰變常數的誤差

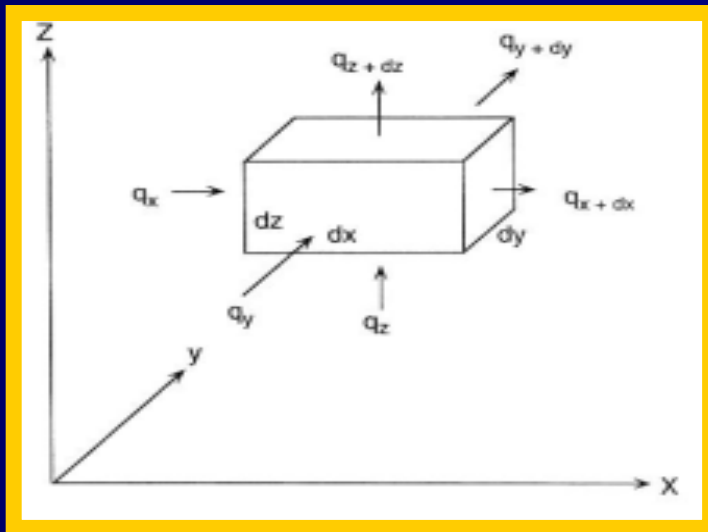
# 矿物粒度对年龄的影响



Biotite, 冷却过程中细粒矿物更易丢失Ar, 导致年龄偏低。 Wright et al., 1991

# 理论年龄谱-1

## 扩散方程的建立及其解



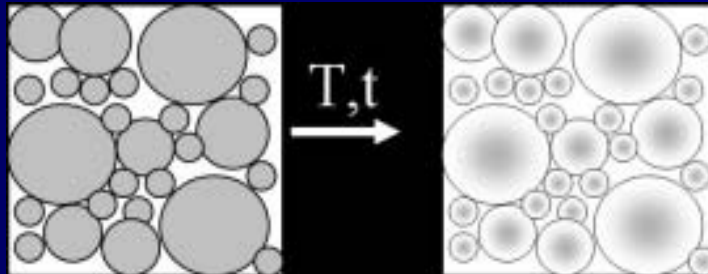
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

球体

$$C = \frac{C_0 2}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-\alpha_n^2 D t}{r^2}\right) \frac{J_0(R \alpha_n)}{\alpha_n J_1(r \alpha_n)}$$

柱体

$$C = \frac{C_0 2r}{\pi R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi R}{r} \times \exp(-n^2 \pi^2 D t / r^2)$$



# 理论年龄谱-2

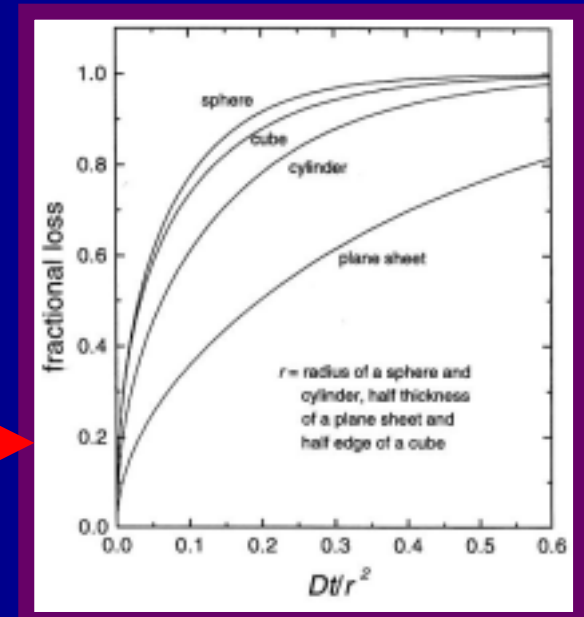
## Ar的丢失量与热事件强度

$$f = \frac{M_0 - M_t}{M_0}$$

$$= 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/r^2)$$

Geometry	Equation	Validity
Sphere (radius $r$ )	$f = 1 - (6/\pi^2) \sum_1^{\infty} (1/n^2) \exp(-n^2\pi^2 Dt/r^2)$	All $f$
	$f \simeq 1 - (6/\pi^2) \exp(-\pi^2 Dt/r^2)$	$0.85 \leq f \leq 1$
	$f \simeq (6/\pi^{3/2})(\pi^2 Dt/r^2)^{1/2} - (3/\pi^2)(\pi^2 Dt/r^2)$	$0 \leq f \leq 0.85$
Infinite cylinder (radius $r$ )	$f = 1 - 4 \sum_1^{\infty} (1/\alpha_n^2) \exp(-\alpha_n^2 Dt/r^2)$	All $f$
	$f \simeq 1 - 9/13 \exp(-5.78 Dt/r^2)$	$0.60 \leq f \leq 1$
	$f \simeq (4/\sqrt{\pi})(Dt/r^2)^{1/2} - (Dt/r^2)$	$0 \leq f \leq 0.60$
Plane sheet (half-width $r$ )	$f = 1 - (8/\pi^2) \sum_0^{\infty} [1/(2n+1)^2] \exp[-(2n+1)^2\pi^2 Dt/4r^2]$	All $f$
	$f \simeq 1 - (8/\pi^2) \exp(-\pi^2 Dt/4r^2)$	$0.45 \leq f \leq 1$
	$f \simeq (2/\sqrt{\pi})(Dt/r^2)^{1/2}$	$0 \leq f \leq 0.60$
Cube (half edge $r$ )	$f = 6(Dt/r^2\pi)^{1/2} - 12(Dt/r^2\pi) + 8(Dt/r^2\pi)^{3/2}$	$0 \leq f \leq 0.97$

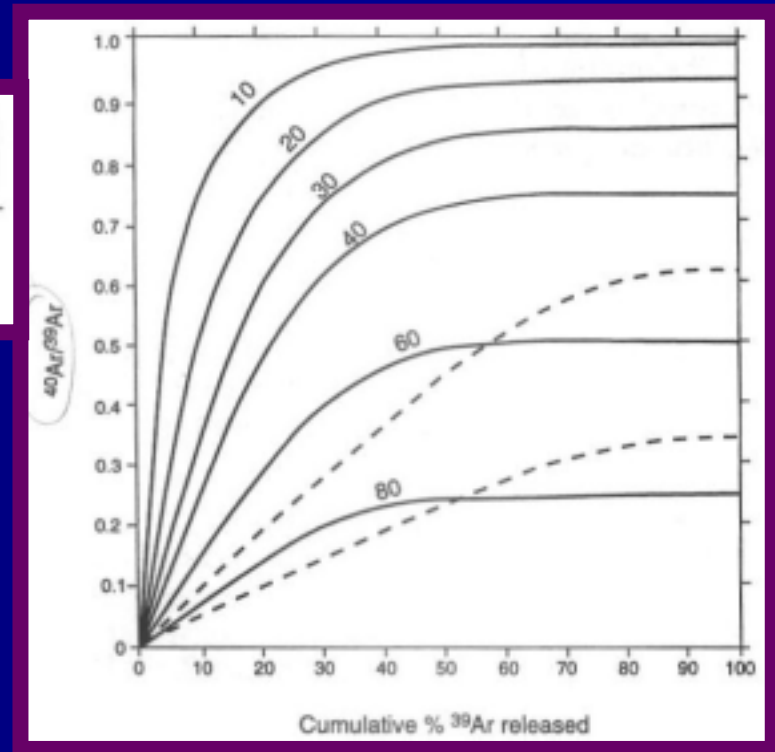
<sup>a</sup>Sources: Crank (1975), Jain (1958), Jost (1960), and Reichenberg (1953).



# 理论年龄谱-3

## 遭受后期热事件的理论年龄谱

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} = \frac{C_0}{C_{39}} \frac{\left( \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-n^2 \pi^2 D(\Delta t_1 + \Delta t')/r^2] \right)}{\left[ \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 D \Delta t'/r^2) \right]}$$



# 应用简介

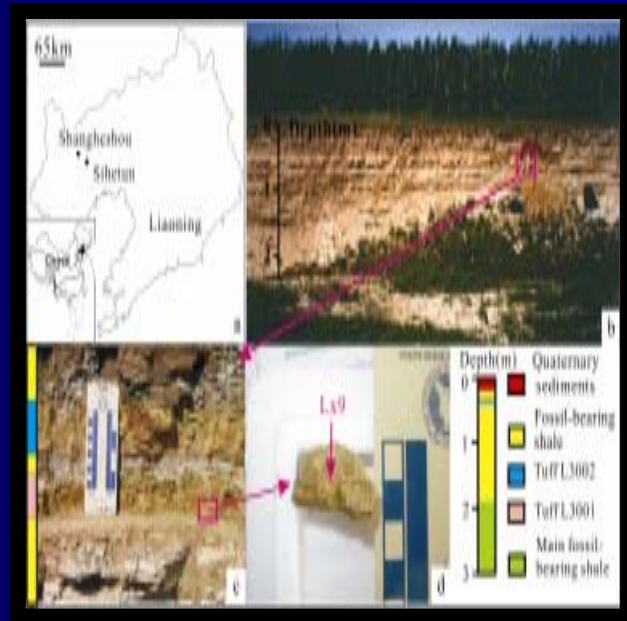
年代学

热年代学

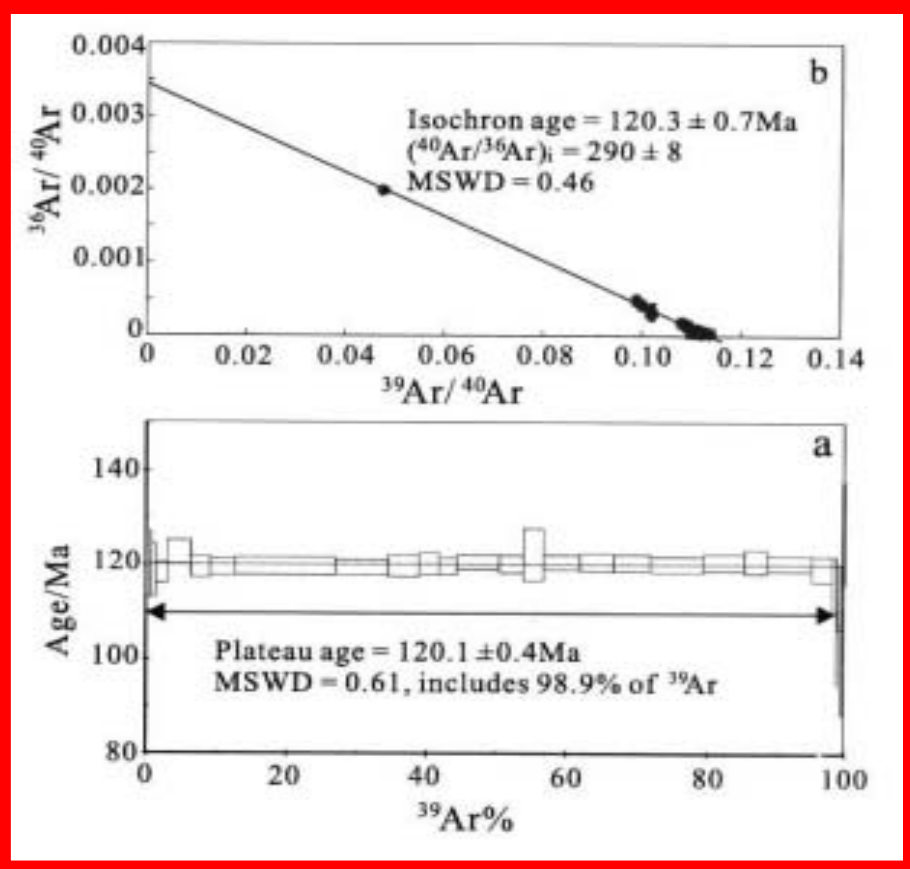
- 计算矿物的封闭温度
- 缓慢冷却过程的热历史
- 后期热事件的时代

# A case study

# 辽西四河屯化石年龄（九佛堂组）

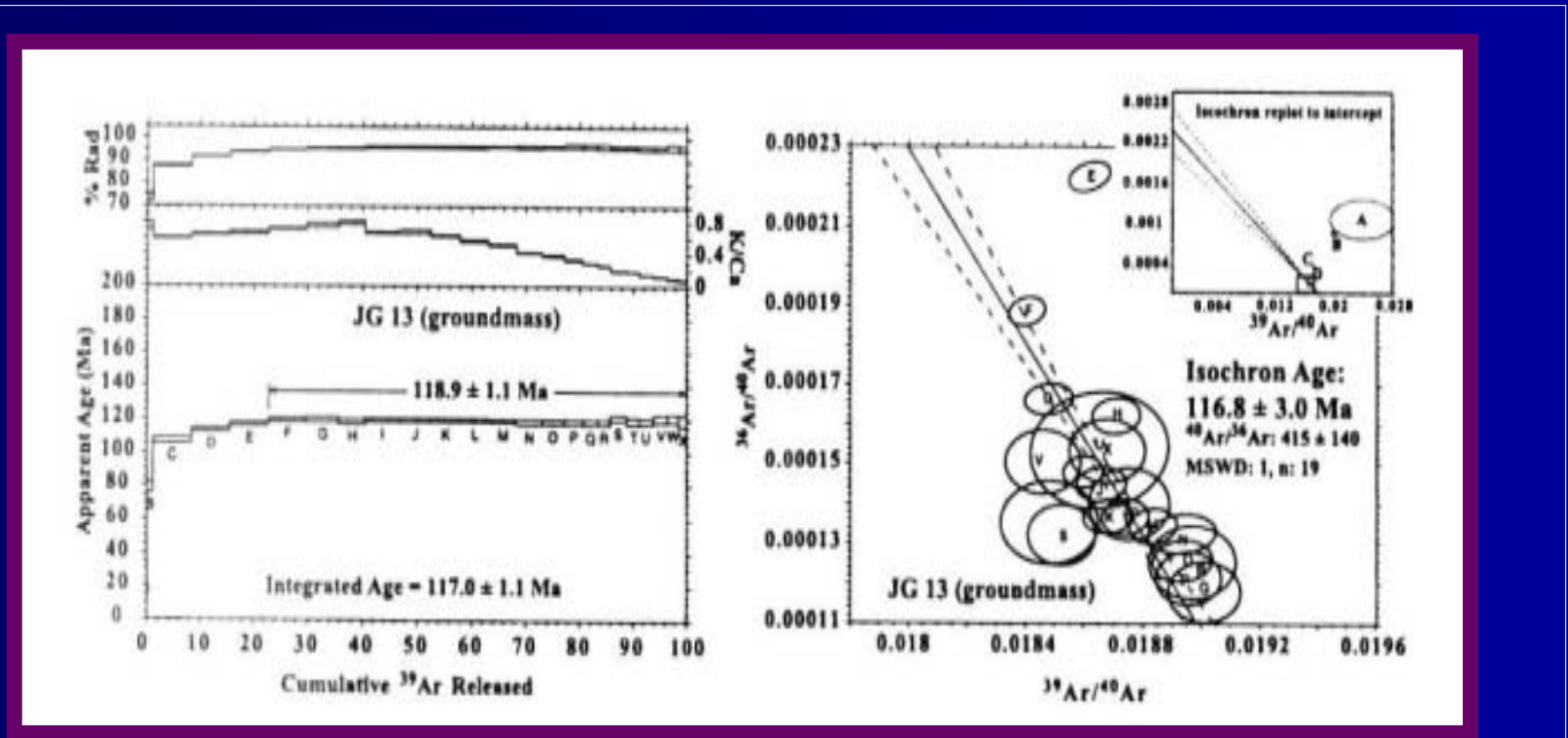


K-feldspar



A case study

# 磁极倒转的时代确定



Andesite lava, Jiangou, Liaoning

# 温度与Ar/Ar年代的联系-热年代学

## Dodson理论与封闭温度

扩散理论

Arrhenius 关系式

封闭温度定义

Dodson 理论:

$$\frac{E}{RT_c} = \ln(A\tau D_0 / r^2) \text{—冷却历史关系式}$$

$$\tau = -\frac{RT^2}{E(dT/dt)} \text{—时间常数}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C}{C_0} = 0$$

时的温度T

$$\text{封闭温度 } T_c = \frac{E/R}{\ln \left[ \frac{ART_c^2 D_0 / r^2}{E dT/dt} \right]}$$

# Dodson理论的重要意义

- 明确定义了同位素年龄的物理意义；
- 提出了封闭温度概念；
- 引出了冷却历史的概念。

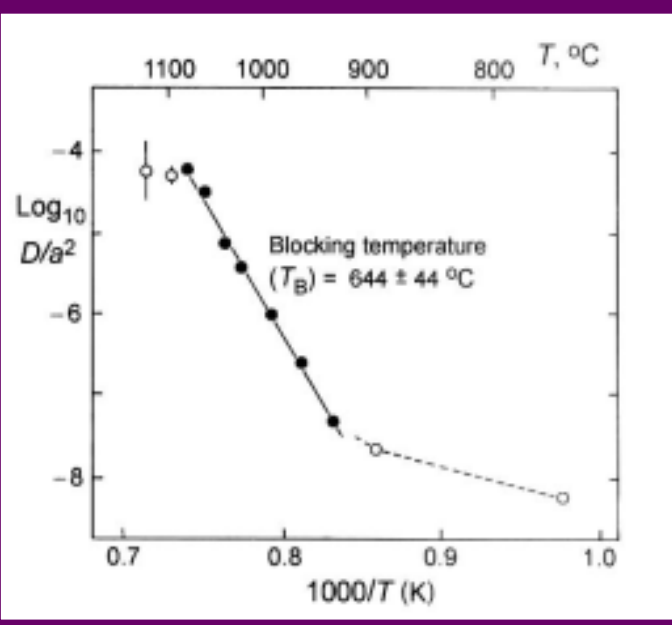
**开辟了热年代学和构造热年代学的研究**

# 计算封闭温度

根据的Ar/Ar测定结果计算具体样品在具体地质背景下的封闭温度，进而探索这一具体环境下的冷却历史。

$$\begin{aligned}
 T_c &= \frac{E/R}{\ln \left[ \frac{A R T_c^2 D_0 / r^2}{E dT/dt} \right]} \\
 &= \frac{(47,000 \text{ cal/mol}) / (1.987 \text{ cal/mol-K})}{\ln \left[ \frac{27 \times 1.987 \text{ cal/mol-K} \cdot (573 \text{ K})^2 \cdot 350/\text{s}}{47,000 \text{ cal/mol} \times 1.58 \times 10^{-13} \text{ K/s}} \right]} \\
 &= 300^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

*L = 5% Mo*



# 计算封闭温度

## 矿物封存温度计算结果

标本编号	矿物种类	平均扩散半径( $\mu\text{m}$ )*	Fe / (Fe+Mg)	封存温度( $^{\circ}\text{C}$ )
YN98-49A	黑云母	280 $\pm$ 100	0.55	341 $\pm$ 11
YN98-50A	黑云母	320 $\pm$ 100	0.67	319 $\pm$ 10
YN98-50D	黑云母	430 $\pm$ 150	0.69	326 $\pm$ 12
YN98-51	黑云母	160 $\pm$ 40	0.84	272 $\pm$ 7
YNW30A	黑云母	160 $\pm$ 50	0.56	304 $\pm$ 12
	角闪石	280 $\pm$ 70	0.61	544 $\pm$ 16
81-845	黑云母	210 $\pm$ 50	0.50	343 $\pm$ 8
	角闪石	320 $\pm$ 100	0.54	578 $\pm$ 15

\*平均扩散半径，系以显微镜下测量矿物颗粒大小之一半为计算基准。

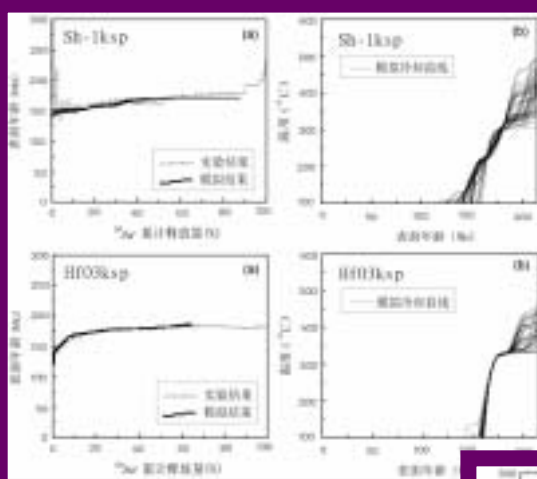
## 计算封存温度所使用的各项扩散参数及扩散几何形态

Mineral	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Activation Energy (kcal/mole)	Diffusion geometry	Data source
Biotite	0.0989	47.8570	Cylinder	Giletti(1974), Harrison et al.(1985)
Hornblende	0.024	64.1	Sphere	Harrison & McDougall (1981)

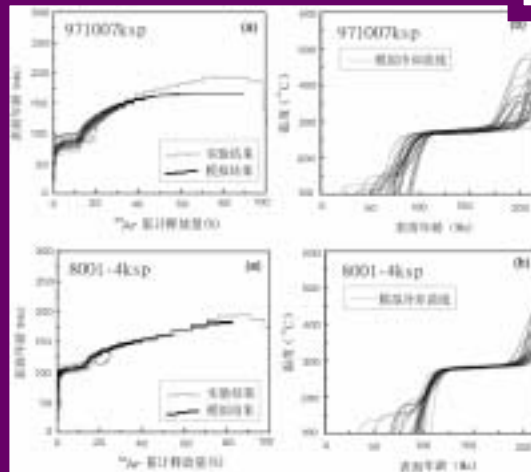
以 Dondson 理论为基础建立的一些热年代学理论、模型，如多重扩散域模型（MDD），多路径扩散理论等（SC），作为解析大地构造运动之区域热历史的工具而被广泛应用。

## A case study

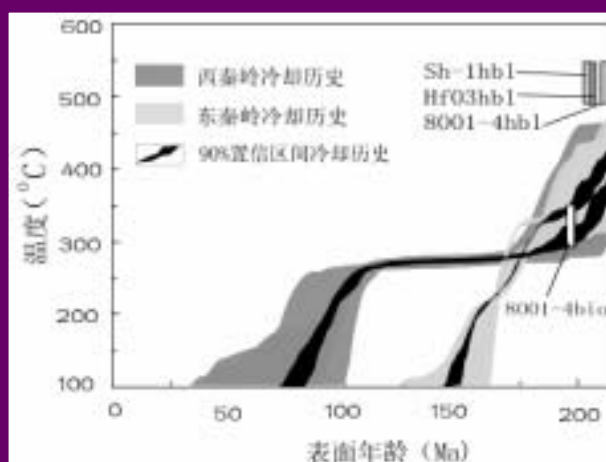
# 探索缓慢冷却的地质体的冷却历史



东秦岭花岗岩多重扩散域理论模拟结果：  
(a) 年龄谱模拟结果；(b) 冷却曲线



西秦岭花岗岩多重扩散域理论模拟结果：  
(a) 年龄谱模拟结果；(b) 冷却曲线

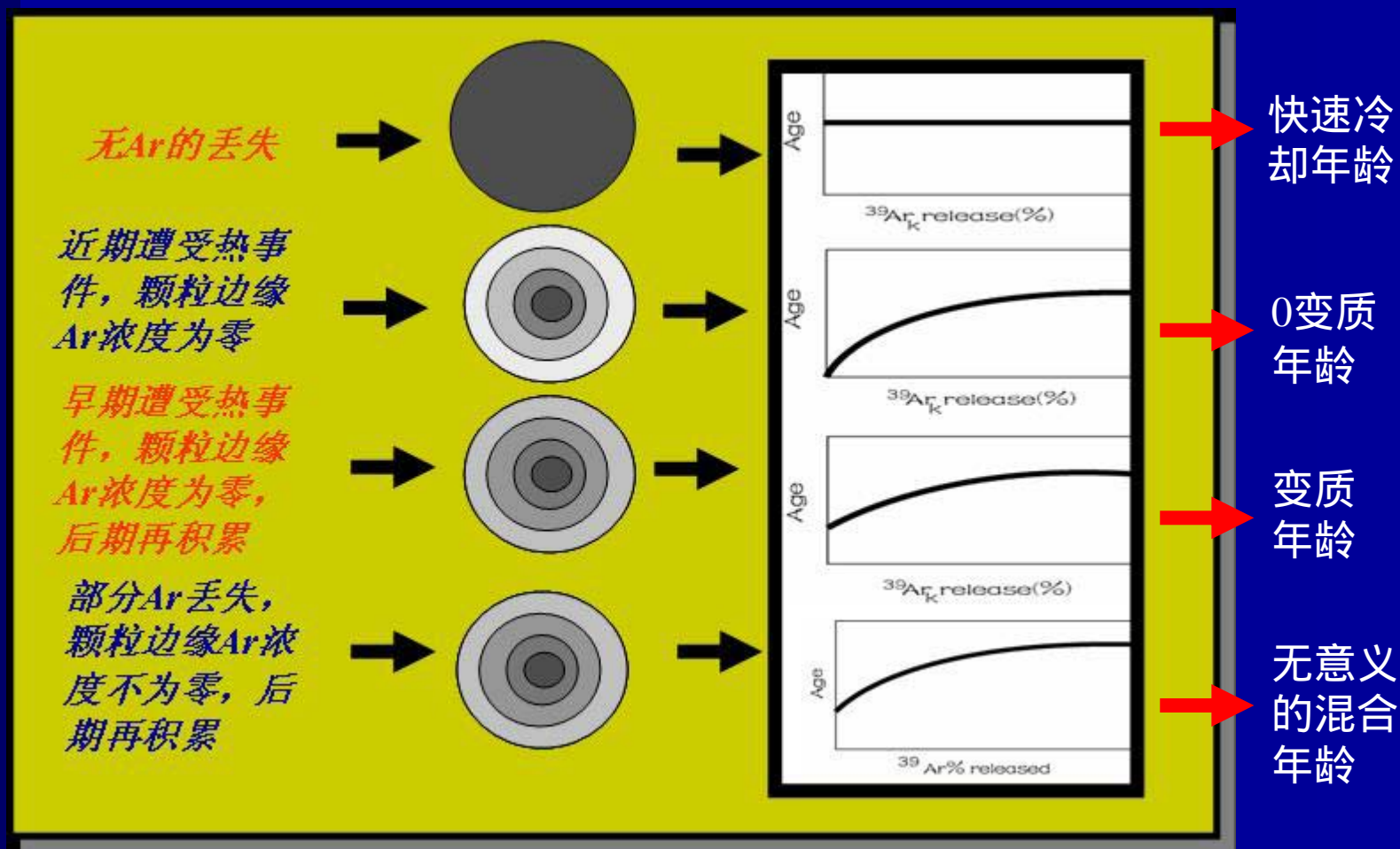


东、西秦岭冷却历史的差异

提示：

由年代学得到的冷却速率不能简单地转化为地质体的抬升速率！

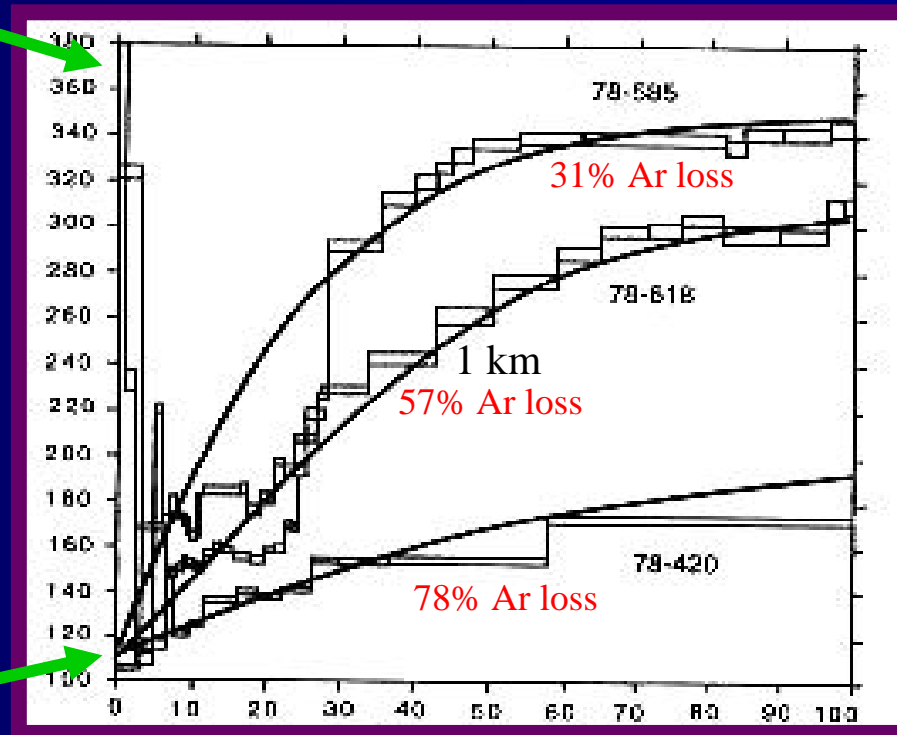
# 遭受过后期地质作用的矿物颗粒中Ar的分布与丢失及其对应的年龄谱



# 对地质历史热事件的响应

Gabbro  
367 Ma

Granite intrusion  
114Ma



距离侵入体  
(花岗岩, 114  
Ma) 不同距离  
的辉长岩中角  
闪石的Ar/Ar  
年龄谱

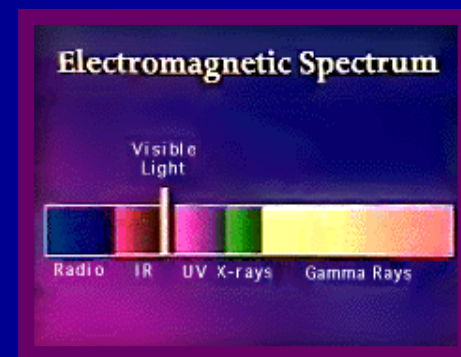
# 激光Ar/Ar年代学

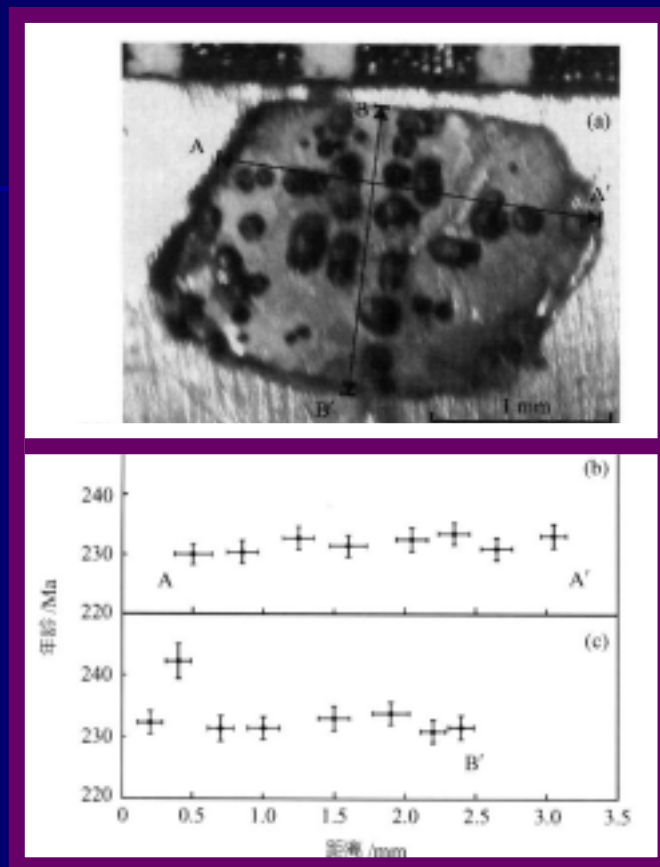
原位微区分析

年龄剖面

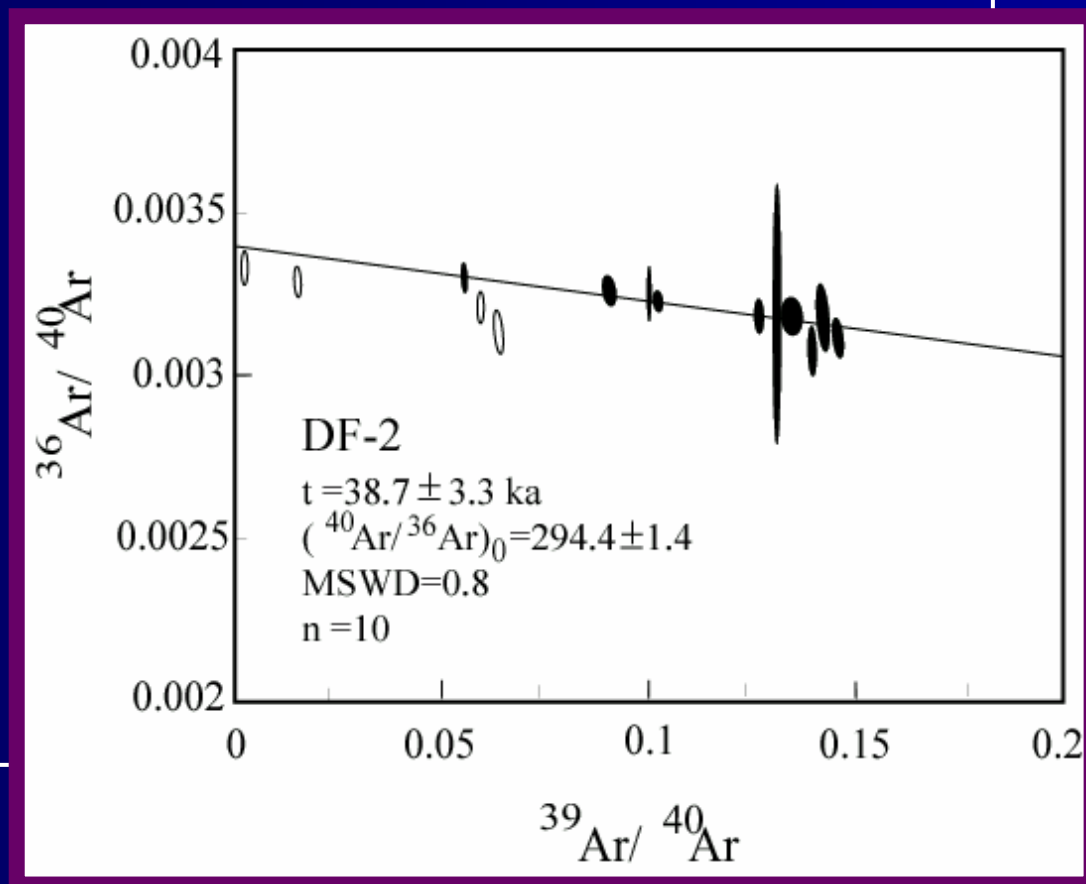
矿物单颗粒熔融

年轻火山岩定年





## 煌斑岩脉金云母年龄剖面

腾冲年轻火山岩CO<sub>2</sub>激光定年

# 实现测定

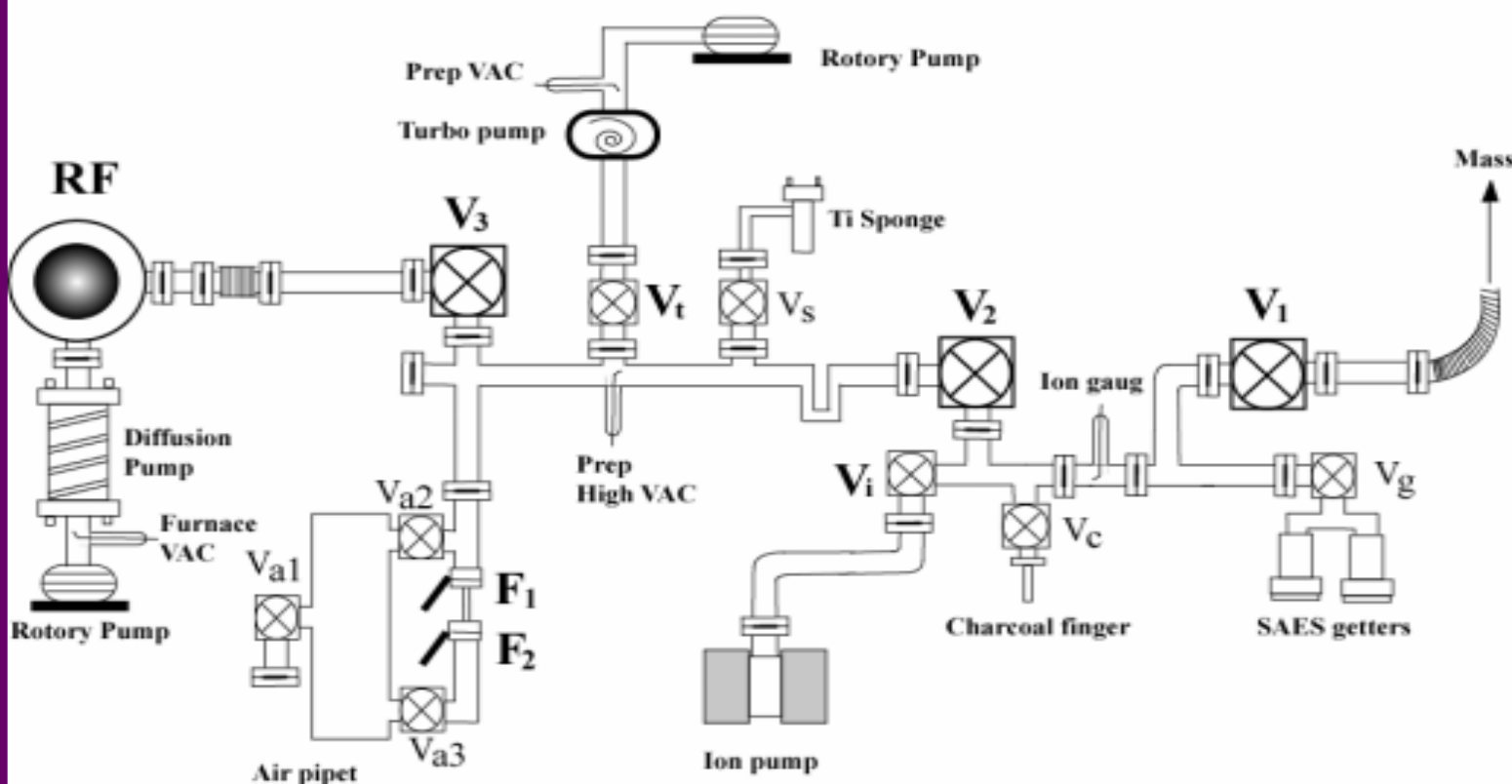
1. 气体的萃取；
2. 气体的纯化；
3. 同位素的仪器测定

# 气体萃取

1. 传统方法：双真空电阻炉
2. 激光探针：紫外脉冲激光，红外连续激光

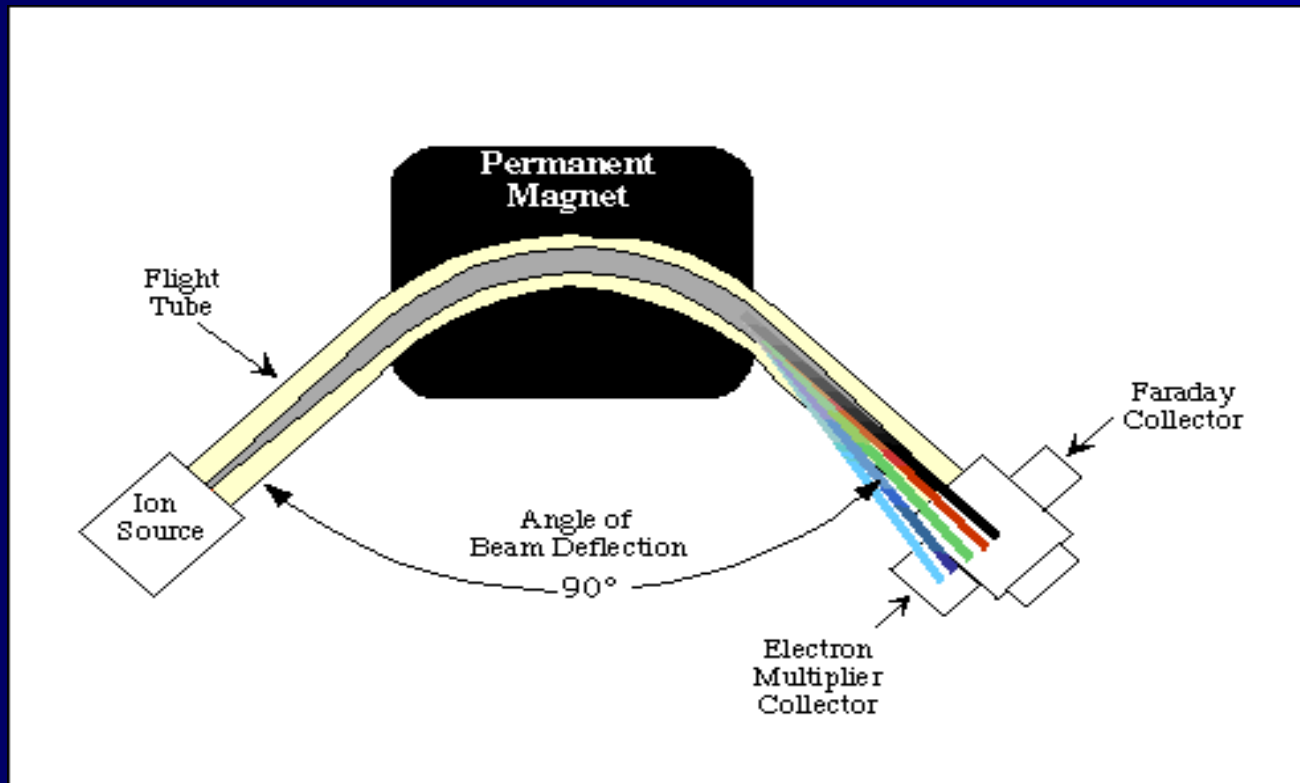
# 气体纯化

Sketch diagram of extraction system for MM5400 of IGGCAS



# Ar 同位素测定

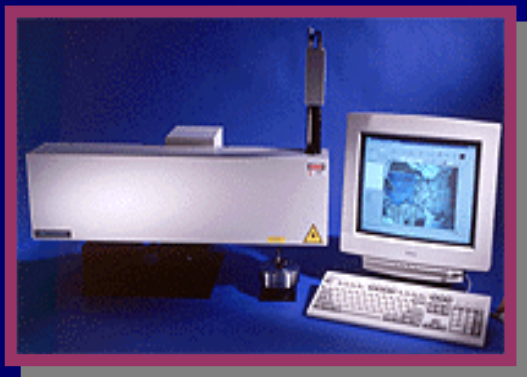
惰性气体质谱仪



# $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Laboratory of IGGCAS



Nd:YAG UP213紫外激光器：聚焦 $<10\ \mu\text{m}$ ，进行单颗粒矿物年龄分布研究，为反推地质体热历史和变质变形过程提供有力的微区研究手段。



$\text{CO}_2$ 红外(MIR10-50)激光器：聚焦 $<100\ \mu\text{m}$ ，测定单颗粒矿物的全熔及阶段升温年龄；



# MM5400惰性气体质谱仪



**MM5400质谱仪:**

质量分辨~ 400,  
<sup>36</sup>Ar本底  
<  $2.3 \times 10^{-18}$  mol ,  
灵敏度  
>  $1 \times 10^{-3}$  A/Torr。

# 控制系统



# 接收系统



# 激光纯化系统



# 常规纯化系统



谢 谢