

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

铷-锶稀释法测定地质年龄

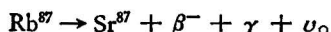
李华芹 刘敦一 伍勤生 黄斌 王林森

自五十年代以来,由于离子交换技术和质谱同位素稀释法的应用,以及等时线等方法理论的日臻完善,使铷-锶法得到了迅速的发展。至今,已成为测定同位素地质年龄的三种主要方法之一。目前,可用于测定大多数岩浆岩、变质岩、某些沉积岩、火山岩的矿物和全岩的同位素地质年龄,以及陨石和月岩、月壤形成年代。特别是利用铷-锶等时线法测定岩浆侵入作用和变质作用的时代较之其它方法更有独特之处。六十年代以来,应用铷同位素研究岩石和矿床成因、岩浆起源、地壳和地球物质的演化^[1]、陨石和月球的演化历史^[1,3]等诸方面取得了可喜的成果。从而,使此法在地球科学研究领域中占有一定的地位。

本文着重总结我们实验室进行的 Rb、Sr 分离和质谱同位素稀释测试技术,并报道一批铷-锶同位素地质年龄测定结果。

一、实验技术

铷-锶法测定同位素地质年龄是基于自然界中的 Rb^{87} 经过一次 β^- 衰变形成稳定同位素 Sr^{87} 。即



计算年龄可按两种稍有不同形式进行:

1. 根据放射性衰变定律 $t = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + \text{Sr}^{87}_{\text{★}}/\text{Rb}^{87})$, 因 $\lambda t \ll 1$, 故公式可简化为

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \text{Sr}^{87}_{\text{★}}/\text{Rb}^{87}; \quad (1)$$

2. 根据 Rb^{87} 的衰变所引起的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值的变化, 即

$$t = \frac{\text{Sr}^{86}}{\lambda \text{Rb}^{87}} \left[\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}} \right)_{\text{现在}} - \left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}} \right)_{\text{初始}} \right], \quad (2)$$

其中 $\text{Sr}^{87}_{\text{★}}$ ——样品中的放射成因 Sr^{87} (以原子数计,下同); Rb^{87} ——样品中 Rb^{87} 的含量; λ —— Rb^{87} 的 β 衰变常数; $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{现在}}$ ——现今样品中 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})$ 比值, 由质谱计直接测量或用稀释法的结果进行计算而得; $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ ——岩石或矿物冷凝结晶时所具有的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值。

对于那些富铷而贫锶的样品, 一般采用现代海水 Sr 同位素组成 0.712 作为 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ 代入公式(2)计算年龄, 可得到满意的结果。但对于那些含铷量低因而放射成因 Sr^{87} 很低而普通锶含量甚高的样品, 采用公式(1)计算年龄往往造成相当大的误差, 为此, 采用公式(2)计算年龄为宜。

公式(2)中的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ 比值可由测定样品与共生的不含铷或贫铷而富锶的矿物, 如: 磷灰石、绿帘石、斜长石和辉石、角闪石或同一岩体贫铷富锶的岩相求得。最好是通过一套同源的岩石或矿物作铷-锶等时线求得。

所谓 Rb-Sr 等时线乃是一条直线, 它的数学表达式为^[4]:

$$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{现今}} = (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}} + (\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86})(e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

即一组同源的岩石或矿物, 如果是同时形成却具有不同的 Rb/Sr 比; 由于锶同位素均一化作用, 具有相同的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})$ 初始值; 自冷凝固至今, 其中的铷、锶没有与外界发生交换, 那么在 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ - $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 的坐标系中它们构成一条直线, 其斜率 $\text{tg } \alpha = e^{\lambda t} - 1$ (可由图解法或最小二乘法求得), 计算年龄公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln (1 + \text{tg } \alpha) \quad (4)$$

直线的截距代表该组样品的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ 值。

(一) 样品的选择与分解

为了能从野外采集的大量标本中挑选出适合于 Rb-Sr 年龄测定的岩石或矿物, 并求得等时线上各点的合理分布, 以及确定所加稀释剂 Sr^{84} 、 Rb^{87} 的量以满足最佳稀释度, 我们用 X 荧光光谱法(也可用其他方法)快速测定待测样品的 Rb、Sr 含量及 Rb/Sr 比, 以便结合估计的地质时代来判断是否适合用来测定年龄。目前, 一般用质谱同位素稀释技术能测定 Rb-Sr 年龄样品的 Rb/Sr 值跟 t 的关系。可通过如下方式计算^[5]:

将 $\text{Rb}^{87} = 27.85\%$, $\text{Sr}^{86} = 9.86\%$ Sr, $\lambda \text{Rb}^{87} = 1.39 \times 10^{-11} \text{ 年}^{-1}$ 代入公式(2), 则得

$$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{现今}} - (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}} \cong 4 \times 10^{-5} \frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} t, \quad (5)$$

其中 Rb/Sr 为重量比; t 的单位为百万年。

为能准确地测定年龄和获得较理想的等时线图, 要求有一些样品的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{现今}}$ 比值至少等于 0.8, 即要求

$$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{现今}} - (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}} \geq 0.1。$$

根据公式(5), 则得

$$\text{Rb}/\text{Sr } t \geq 2.5 \times 10^{-3} \quad (6)$$

在铷、锶同位素分析中按照上述原则选定的样品, 根据各自的特点, 可采用不同的溶样方法。目前, 国内外普遍采用 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 分解岩石矿物样品, 我们在铷同位素及全岩的锶同位素分析中也用此法。但此法需将样品研细到 200 目以下, 这对伟晶岩中的大片锂云母, 白云母和黑云母来说是一种费时费力低效率的劳动。为此, 我们成功地将磷酸溶矿用于分解云母和长石类矿物的锶同位素分析。用两种不同的溶矿方法测定了天 09 白云母的 Sr^{87} 的含量和一批生产样品的结果表明, 在实验误差范围内很好地一致。证明磷酸溶矿法是行之有效的。

磷酸溶矿较之于 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 溶矿具有不需磨样, 工效高, 成本低, 可避免有毒气体 HF 、 HClO_4 对人体的危害等优点。又由于 H_3PO_4 具有强的络合能力, 在溶矿和分离过程中, 可络合掉大部分高价离子, 有利于锶的分离提纯, 因而产物干净, 本底沾污小, 有利于

铷同位素质谱分析。但由于 H_3PO_4 不溶解 SiO_2 和游离石英, 在全岩样品的铷同位素分析时有一定的局限性。

在作铷、锶同位素分析的过程中, 无论是那一种溶矿法, 都必须保证样品分解完全及样品和稀释剂中铷、锶充分混合均匀。为此, 在 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 溶矿时必须在强酸介质中进行, 并不断搅拌以减弱 SrF_2 沉淀的生成和 SiF_4 的水解作用, 从而加速样品的分解。待样品分解完全后, 用适量的 HClO_4 破坏氟化物, 全部转化为可溶性过氯酸盐。

(二) 铷、锶的分离和提纯

在所测定的岩石矿物中, 铷的含量近于万分之一或十万分之几, 而放射成因 Sr^{87} 的含量则多为千万分之几, 甚至更低。因此, 首先需将微量铷、锶跟硅酸盐中的大量 Fe 、 Al 、 K 、 Ca 、 Mg 进行分离; 又由于 Rb^{87} 和 Sr^{87} 是一对同量异位素, 且前者更易于蒸发电离, 而且微量 Rb 的存在会严重地干扰 Sr 同位素分析, 故在质谱分析前务必对样品中的 Rb 、 Sr 进行高度的分离。为此, 通常采用离子交换技术来实现。

1. 铷、锶的分离

为了获得铷、锶在有机离子交换树脂上分离的最佳条件, 我们曾采用国产 $71 - 616 \times 20 \times 0.7 \text{ H}^+$, 英制 Zerolit - 225 H^+ , 美制 Dowex - 50 $\times 8 \text{ H}^+$ 和德制 E. Merack 1 H^+ 等四种强酸性阳离子树脂, 用 Rb^{86} 、 Sr^{89} 作示踪剂, 对影响铷、锶分离的主要因素(树脂粒度、交换反应的速度、通过液及解吸液酸度和流速、待交换的离子量、树脂层高度以及交换介质的温度等)进行了放射性示踪实验, 严格地确定了分离条件。图 1 为天 09 白云母样品中的铷、锶在上述四种树脂上的分离示踪曲线。表 1 列出了各种树脂分离铷、锶的最佳条件。

结果表明: 前三种树脂分离铷、锶的效果良好, 均有使用价值, 为立足于自力更生, 我们采用国产 $71 - 616 \times 20 \text{ H}^+$ 多孔型强酸性阳离子交换树脂。至于 E. Merack 1 号树脂尽管分离铷、锶的性能良好, 但由于铝和锶在树脂上的吸附和洗脱行为很一致, 要使铝与锶也能得到好的分离, 必须用 25% H_3PO_4 络合淋洗铝, 这样势必导致流程长、试剂用量多和锶本底沾污大等缺点, 故一般不宜采用。

2. 铷、锶的提纯

从铷、锶分离示踪实验和加入同位素 Rb^{87} 的质谱测定表明, 经上述四种树脂从岩石矿物中分离提取的锶已跟样品中的微量铷完全分离。但淋洗、解吸过程中带入的微量铷仍然会严重地干扰锶同位素质谱分析。为此, 我们采用自制无机离子交换剂——结晶磷酸锆交换柱(柱内径 4.5 毫米、高度 4—5 厘米、粒度 60—100 目、流速 0.7 毫升/厘米² min), 进一步进行铷、锶的高度分离。

用 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 分解样品, 用无水乙醇浸取、离心分离所制备的 RbClO_4 , 其纯度往往不能满足质谱分析的要求, 杂质的存在影响到 Rb 的离子流强度和发射的稳定性。为此, 我们用离子交换树脂加以提纯。

经多次的质谱分析数据表明, 用上述分离提纯条件所制备的 Rb 、 Sr 同位素样品, 产物干净, 铷、锶达到了高度分离, 其分离系数达 0.3% 以上, 完全符合质谱分析要求。

综上所述, 从岩石矿物中制备铷、锶同位素分析样品的操作流程, 以 $71 - 616 \times 20$

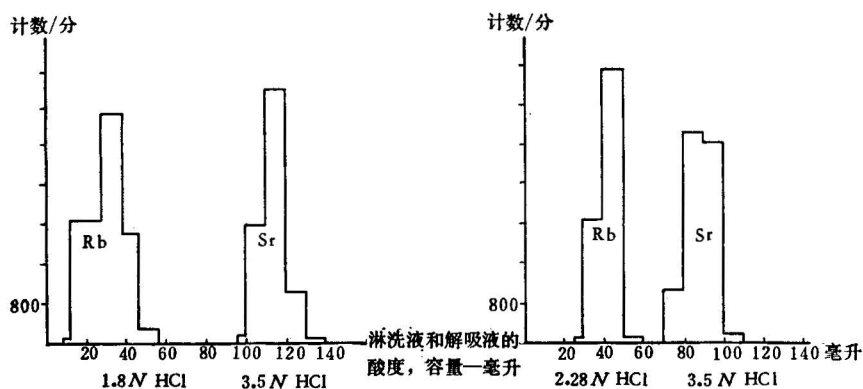


图 1-A 0.2 克天 09 白云母中的 Rb、Sr 在 71—616×20(80—120 目)树脂柱上的分离示踪曲线

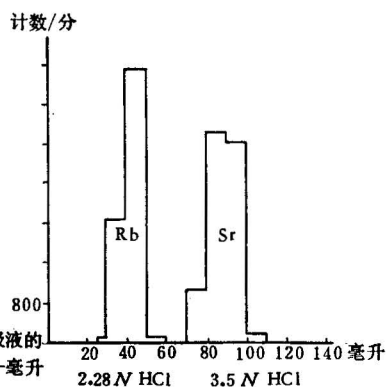


图 1-B 0.2 克天 09 白云母中的 Rb、Sr 在 Zerolit-225 (100—200 目)树脂柱上的分离示踪曲线

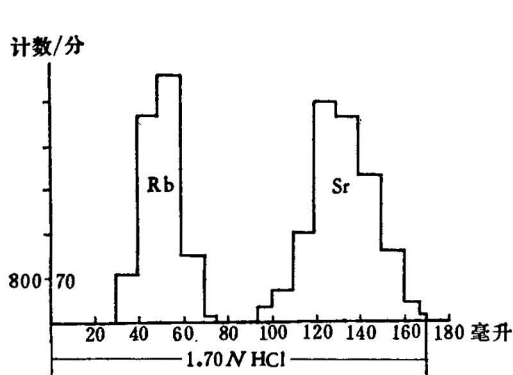


图 1-C 0.2 克天 09 白云母中的 Rb、Sr 在 Dowex-50×8 (100—200 目)树脂柱上的分离示踪曲线

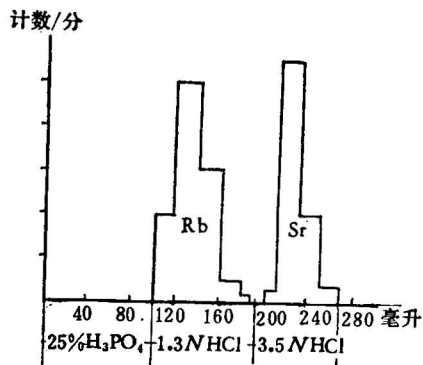
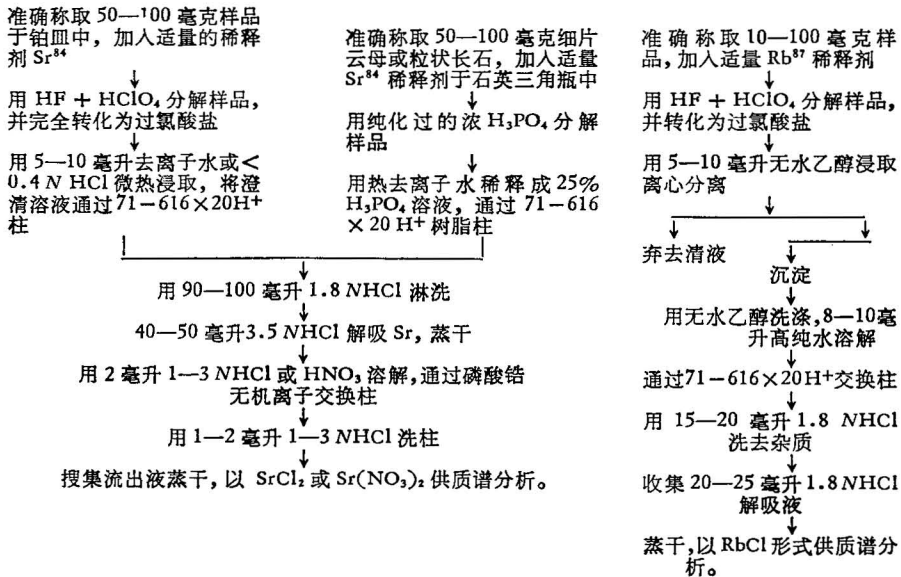


图 1-D 0.2 克天 09 白云母中的 Rb、Sr 在 E. Merack 1 号(50—100 目)树脂柱上的分离示踪曲线

表 1 71—616×20×0.7 H⁺ 等四种强酸性阳离子树脂 Rb、Sr 分离的最佳条件

树脂类型及粒度	离子交换柱条件	通过液介质酸度	淋洗剂酸度、体积和洗脱杂质元素	解吸液酸度和体积
71—616×20×0.7H ⁺ (80—120 目)	φ 内 8 毫米树脂高 h=21 厘米流速 0.5 毫升/分	中性至 0.4 N HCl 或 25% H ₃ PO ₄	90—100 毫升 1.8 N HCl 淋洗掉 Li、Na、K、Rb、Cs、Fe、Al、Mg 和 Ca 等杂质	35—40 毫升 3.5 N HCl 解吸 Sr
Zerolit-225H ⁺ (100—200 目)	φ 内 8 毫米 h=23 厘米流速 0.2 毫升/分	中性至 2 N HCl 或 25% H ₃ PO ₄	60—70 毫升 2.28 N HCl 淋洗 Li、Na、K、Rb、Cs、Fe、Al、Mg、Ca	25—30 毫升 3.5 N HCl 解吸 Sr
Dowex-50×8H ⁺ (100—200 目)	φ 内 8 毫米 h=23 厘米流速 0.3 毫升/分	2—2.2 N HCl 或 25% H ₃ PO ₄	100 毫升 1.7 N HCl 淋洗掉 Li、Na、K、Rb、Cs、Fe、Al、Mg、Ca	50—60 毫升 1.7 N HCl 淋洗解吸 Sr
E. Merack 1 H ⁺ (50—100 目)	φ 内 8 毫米 h=21 厘米流速 0.5 毫升/分	15 毫升 25% H ₃ PO ₄ 或 <0.4 N HCl	100 毫升 25% H ₃ PO ₄ 淋洗大部分 Fe、Al、Li、Na、K、Rb、Cs、80 毫升 1.3 N HCl 淋洗 Ca、Mg 和残余的 Fe、Al、Rb 等杂质	50 毫升 3.5 N HCl 解吸 Sr

树脂为例可示意如下:



(三) 铷、锶的质谱分析

本文用同位素稀释质谱法测定岩石矿物中的微量 Sr^{87} 、 Sr^{86} 和 Rb^{87} 的含量。使用 MN-1305 型质谱计, 试样在单带源的钨带上进行表面电离。仪器接收部分加有国产 12 级电子倍增器, 放大倍数为 1×10^3 , 静电计输入高阻 4.7×10^9 欧姆。离子流由笔式自动记录仪记录。

1. 铷、锶同位素比值的测定

将光谱纯的 RbNO_3 和 SrCO_3 配成含 50.397 γ Rb /毫升和 25.000 γ Sr /毫升的标准溶液, 用富集 Rb^{87} 、 Sr^{84} 的 RbCl , 和 $\text{Sr}^{84}\text{CO}_3$ 配成约含 25 γ Rb^{87} /毫升和 3 γ Sr /毫升稀释剂溶液, 各取 1 毫升蒸干, 以 RbCl 、 RbClO_4 、 Rb_2SO_4 、 RbNO_3 和 SrCl_2 、 $\text{Sr(NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 等化合物形式对铷、锶的同位素组成进行了测定。结果表明, 在本仪器的条件下, RbNO_3 和 $\text{Sr(NO}_3)_2$ 发射温度较低, 离子流强度大, 但离子流很不稳定, 而其它几种形式的化合物离子流较稳定, 结合铷、锶分析化学流程, 拟采用固体 RbCl 和 SrCl_2 进行质谱测定。经多次测定, 结果示于表 2。

由表 2 可见, 普通 RbCl 的 $\text{Rb}^{85}/\text{Rb}^{87} = 2.649$, 平均值的相对标准误差为 $\pm 0.3\%$, 对目前国际上公认的标准值 2.591 的系统偏差为 2.3%, 这可能是由于同位素分馏效应和仪器系统的偏差所造成的, 只要测量精度满足要求, 就可以按实测值与标准值之差对结果进行校正。稀释剂 Rb^{87} 的丰度为 99.50%, Rb^{85} 为 0.5%, Rb^{87} 丰度的平均相对标准误差为 $\pm 0.006\%$, 与中国科学院原子能所的测定结果一致。普通锶和稀释剂锶同位素丰度的测定结果亦示于表 2。

2. 稀释剂的标定

所用 Rb^{87} 、 Sr^{84} 稀释剂溶液的浓度, 必须用同位素稀释质谱法加以准确标定, 即将一定量的普通铷、锶的标准溶液与一定体积的稀释剂溶液混合均匀, 在质谱计上分别精确测定它们各自的混合比值 $(\text{Rb}^{85}/\text{Rb}^{87})_m$ 或 $(\text{Sr}^{88}/\text{Sr}^{84})_m$, 则可按照下列公式分别计算出稀释

表 2 普通铷、锶和稀释剂铷、锶同位素比值测定结果

化合物形式	铷 同 位 素 组 成						锶 同 位 素 组 成								
	普 通 铷			稀 释 剂 铷			普 通 锶					稀 释 剂 锶			
	Rb ⁸⁷ (%)	Rb ⁸⁵ (%)	$\frac{Rb^{85}}{Rb^{87}}$	Rb ⁸⁷ (%)	Rb ⁸⁵ (%)	$\frac{Rb^{85}}{Rb^{87}}$	Sr ⁸⁴ (%)	Sr ⁸⁶ (%)	Sr ⁸⁷ (%)	$\frac{Sr^{88}}{Sr^{87}}$	$\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}$	Sr ⁸⁴ (%)	Sr ⁸⁶ (%)	Sr ⁸⁷ (%)	Sr ⁸⁸ (%)
RbCl SrCl ₂	27.41	72.59	2.649 ± 0.3%				0.55	9.91	6.98	82.57	0.706 ± 0.5%				
Rb ⁸⁷ Cl Sr ⁸⁴ Cl ₂				99.50± 0.006%	0.50	0.005						57.93 ± 0.11	11.14 ± 0.12	3.52 ± 0.03	27.48 ± 0.09

注：表中误差均为平均值的标准误差

剂中 Rb⁸⁷ 和 Sr⁸⁴ 的浓度(以微克原子数/毫升计)。

$$Rb_s^{87} = \frac{Rb_n^{87}}{V_s} \cdot \frac{(Rb^{85}/Rb^{87})_n - (Rb^{85}/Rb^{87})_m}{(Rb^{85}/Rb^{87})_m - (Rb^{85}/Rb^{87})_s}, \quad (7)$$

$$Sr_s^{84} = \frac{Sr_n^{84}}{V_s} \cdot \frac{(Sr^{88}/Sr^{84})_n - (Sr^{88}/Sr^{84})_m}{(Sr^{88}/Sr^{84})_m - (Sr^{88}/Sr^{84})_s}, \quad (8)$$

式中 Sr_s^{84} 、 Rb_s^{87} ——所求的稀释剂的浓度； Sr_n^{84} 、 Rb_n^{87} ——标定时加入的普通 Sr⁸⁴ 及普通 Rb⁸⁷ 的量；带有 s 、 n 、 m 角标的各项，分别表示稀释剂、普通的和混合的同位素比值。

经多次标定，本文中所采用的 Rb⁸⁷ 的浓度为 0.2683 微克原子数/毫升，平均值的相对标准偏差为 $\pm 0.7\%$ 。Sr⁸⁴ 的浓度为 0.0203 ± 0.0001 微克原子数/毫升，跟用微量天平称量配制的浓度 0.0203 ± 0.0001 微克原子数/毫升完全一致。

3. 样品中 Rb⁸⁷、Sr⁸⁷ 和 Sr⁸⁶ 含量的测定

将 Rb⁸⁷、Sr⁸⁴ 稀释剂定量地加入到待测样品中，使之与样品中的铷、锶同位素充分混合均匀，精确地测定混合物中的铷、锶同位素比值，就可分别按下述公式求得样品中 Rb⁸⁷、Sr⁸⁷ 和 Sr⁸⁶ 的含量。

$$Rb^{87} = \frac{Rb_s^{84}}{\text{样品重}} \cdot \frac{(Rb^{85}/Rb^{87})_m - (Rb^{85}/Rb^{87})_s}{(Rb^{85}/Rb^{87})_n - (Rb^{85}/Rb^{87})_m}, \quad (9)$$

$$Sr^{87} = \frac{Sr_s^{84}}{\text{样品重}} \cdot \left[\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{84}} \right)_m - \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{88}} \right)_n \cdot \left(\frac{Sr^{88}}{Sr^{84}} \right)_m - \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{84}} \right)_s + \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{88}} \right)_n \cdot \left(\frac{Sr^{88}}{Sr^{84}} \right)_s \right] \cdot \frac{87}{84}, \quad (10)$$

$$Sr^{86} = \frac{Sr_s^{84}}{\text{样品重}} \cdot \left(\frac{Sr^{86}}{Sr^{84}} \right)_s \cdot \frac{(Sr^{84}/Sr^{86})_s - (Sr^{84}/Sr^{86})_m}{(Sr^{84}/Sr^{86})_m - (Sr^{84}/Sr^{86})_n} \cdot \frac{86}{84}. \quad (11)$$

4. (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶)_{现今} 比值的测定

在用铷-锶等时线法计算年龄时，其 (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶)_{现今} 比值结果，可由不加稀释剂的样品在质谱计上直接测定。但由于同位素分馏效应往往实测的 (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶)_{现今} 比值偏低，因此，必须进行校正。一般采用 $Sr^{86}/Sr^{88} = 0.1194$ 这个值，作为校正 Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ 的标准，其标准化公式为

$$(Sr^{87}/Sr^{86})_P^N = (Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{实测}} \times \frac{1}{2} \left[\frac{(Sr^{86}/Sr^{88})_{\text{实测}} + 0.1194}{0.1194} \right], \quad (12)$$

式中 $(Sr^{87}/Sr^{86})_P^N$ ——表示样品中标准化后的现今 Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ 比值。

该比值除直接测定外,还可用稀释法测定,通过下式进行计算

$$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = \frac{\text{Sr}_n^{87} + \text{Sr}_r^{87} + \text{Sr}_f^{87}}{\text{Sr}_n^{86} + \text{Sr}_r^{86}} = \frac{K_5 - K_4}{K_2 - K_4} \cdot K_1 - \frac{K_5 - K_2}{K_2 - K_4} \cdot K_3, \quad (13)$$

式中

$$K_1 = (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_m = (\text{Sr}_r^{87} + \text{Sr}_n^{87} + \text{Sr}_f^{87})/(\text{Sr}_n^{86} + \text{Sr}_r^{86});$$

$$K_2 = (\text{Sr}^{84}/\text{Sr}^{86})_m = (\text{Sr}_n^{84} + \text{Sr}_r^{84})/(\text{Sr}_n^{86} + \text{Sr}_r^{86});$$

$$K_3 = (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_f;$$

$$K_4 = (\text{Sr}^{84}/\text{Sr}^{86})_f; \quad K_5 = (\text{Sr}^{84}/\text{Sr}^{86})_n.$$

应该注意的是,铷同位素质谱分析的主要问题在于如何消除严重的记忆效应。而锶同位素的分析关键在于样品中铷、锶的高度分离和离子源中铷、锶本底的清除,以及测量时获得稳定发射的离子流。我们采用一定浓度的 HCl 刷洗,再用沸腾的去离子水反复冲洗离子源,对消除铷的记忆效应效果良好;采用事先清洗空带,并在 7—10 安培左右的加热电流下预先烧带以除去铷、锶本底的沾污;缓慢升高加热电流,选择合适的发射温度,以便获得稳定的离子流。同时,从实验中观察到在铷、锶同位素分析的过程中,均产生了不同程度的分馏效应。因此,对所测定的结果必须进行校正。

二、流程本底

分析流程中铷、锶的沾污是影响微量铷、锶同位素测定准确度的主要因素之一。而沾污除来自环境和空气的污染之外,更主要的是来自所使用的器皿、蒸馏水、化学试剂和离子源的钽带等各个方面。当某一流程本底较高时,使分析结果会产生很大的误差,甚至对一些低 Rb/Sr 含量样品的年龄测定会得到完全错误的结果。故减小流程沾污以降低本底,是铷-锶法测定同位素年龄工作中一个极其重要的方面。为达此目的,本操作流程全部在铂金、石英和聚四氟乙烯器皿中进行。所用试剂,除特纯 HF 外,水、盐酸、过氯酸、硝酸、磷酸和无水乙醇等均在石英装置中采用离子交换、低温或减压蒸馏等方法进行纯化。经同位素稀释法准确地测定全流程的铷、锶本底,分别为 8.16×10^{-8} 克,和 2.16×10^{-8} 克,这对我们所测样品的铷、锶含量来说,可以忽略不计。

三、年龄测定结果

(一) 天 09 白云母的铷-锶年龄测定

古老伟晶岩中的白云母或锂云母,由于其含铷量高达千分之几,甚至百分之几,而且普通锶含量低,对铷、锶保存性好,因此是铷-锶法测定年龄的合适对象。天 09 白云母采自内蒙南部的伟晶岩,国内不少实验室以它作为钾-氩和铷-锶法的标准样。为了检验方法的可靠性和测试技术的精度及准确度,我们用质谱同位素稀释法对天 09 白云母的年龄进行了测定,其结果列于表 3、4、5 中。表 5 中列出了钾-氩年龄的数据^[2],以资对比。

由表 3、4 可见,五次测定放射成因 Sr^{87} 和六次测定 Rb^{87} 含量的结果重现性较好,相对标准误差 Rb^{87} 为 $\pm 0.15\%$, Sr^{87} 为 $\pm 0.55\%$, Rb^{87} 含量为 412.5 ± 0.6 ppm, Sr^{87} 含量为 10.75 ± 0.06 ppm。如果取 $\text{Rb}^{87} = 412.5$ ppm,对各次测定的 Sr^{87} 含量进行年龄计算,则铷-锶年龄值在 1847—1901 百万年内变化,平均年龄值为 1875 百万年。平均值的相对标准误

表 3 质谱同位素稀释法测定天 09 白云母 Rb⁸⁷ 含量的结果

分 析 号	样 品 重 (克)	Rb ⁸⁷ 稀释剂量 (毫升)	$\left(\frac{Rb^{85}}{Rb^{87}}\right)_m$	Rb ⁸⁷ 的 含 量 (ppm)	平均值的相对标准误差
74 Rb-3	0.0499	1.200	1.122	410.6	
74 Rb-4	0.0100	0.300	0.9885	414.7	
74 Rb-9	0.0507	1.200	1.133	411.2	
74 Rb-13	0.0551	1.200	1.188	411.3	
74 Rb-14	0.0504	1.200	1.135	414.6	
74 Rb-15	0.0505	1.200	1.133	412.5	
平 均				412.5	±0.15%

表 4 质谱同位素稀释法测定天 09 白云母的 Sr⁸⁷_放 含量结果

分 析 号	样 品 重 (克)	Sr ⁸⁴ 稀释剂量 (毫升)	$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{84}}\right)_m$	$\left(\frac{Sr^{88}}{Sr^{84}}\right)_m$	Sr ⁸⁷ _放 (ppm)	平均值的相对标准误差
74001	0.2170	1.000	1.414	1.003	10.84	
74007	0.1101	0.600	1.232	1.165	10.90	
74031	0.1113	0.600	1.230	1.312	10.64	
74056	0.0975	0.400	0.773	1.776	10.78	
74049	0.1203	0.651	1.195	1.014	10.59	
平 均					10.75	±0.55%

表 5 天 09 白云母的 Rb-Sr 法和 K-Ar 法年龄测定结果的比较

分析号	样 品 重 (克)	Sr ⁸⁴ 稀释剂量 (毫升)	$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{84}}\right)_m$	$\left(\frac{Sr^{88}}{Sr^{84}}\right)_m$	Sr ⁸⁷ _放 (ppm)	Rb ⁸⁷ (ppm)	Rb-Sr 年 龄 (百万年)	平 均 值 的 相 对 标准误差	K-Ar 年 龄 (百万年)
74001	0.2170	1.000	1.414	1.003	10.84	412.5	1891		
74007	0.1101	0.600	1.232	1.165	10.90		1901		
74031	0.1113	0.600	1.230	1.312	10.64		1856		
74049	0.1203	0.651	1.195	1.014	10.59		1847		
74056	0.0975	0.400	0.773	1.776	10.78		1880		
平 均							1875	±0.55%	1875

差为 ±0.55%，年龄为 1875±30(3σ) 百万年，这跟 K-Ar 法测定的天 09 标准样 1875 百万年(或 1850 百万年，湖北地质所同位素地质研究室测定)很一致，也跟同一地区相同时代伟晶岩中的锆英石和褐帘石的 U-Pb 年龄很好地吻合，证实了天 09 白云母形成于元古代早期的地质结论。

(二) 鄂东南和武安地区某些岩石矿物的铷-锶年龄测定

关于鄂东南和武安两地区的岩石形成时代及成岩成矿作用问题存在着不同的意见：一些人认为是燕山期岩浆侵入，矽卡岩成矿；另一些人认为鄂东南地区是三迭纪海底火山喷发，而后变质成矿等不同的观点。不同的矿床成因，涉及到不同的找矿方向和方法。为此，我们测定了一些岩石、矿物及矿体中几个金云母的同位素地质年龄，其结果列于表 6。这些年龄值与同一地区的 K-Ar 法年龄是一致的。

表 6 鄂东南和武安地区某些岩石矿物的铷-锶年龄测定结果

编 号	岩 石 名 称	样 品 名 称	Rb ⁸⁷ (ppm)	Sr ⁸⁷ _放 (ppm)	Rb-Sr 年 (百万年)	K-Ar 年 (百万年)
t-j-2	花 岗 闪 长 岩	黑 云 母	160.9	0.2532	113	106
t-j-3	黑 云 母 辉 石 闪 长 岩	黑 云 母	143.2	0.2538	128	
n-j-4	黑 云 母 花 岗 岩	黑 云 母	361.6	0.6277	125	121
n-j-5	黑 云 母 花 岗 岩	全 岩	50.28	0.0926	132	126
l-j-1	黑云母角闪石石英闪长岩	黑 云 母	98.75	0.1994	145	141
l-j-2	含石英黑云母闪长岩	黑 云 母	127.4	0.2786	157	157
云-1	含黄铜矿金云母脉	金 云 母	171.1	0.2735	115	117
云-2	铜 铁 矿 石	金 云 母	229.5	0.5878	142	104
云-3	含 铜 磁 铁 矿 石	金 云 母	408.8	0.7427	131	
云-4	磁 铁 矿 体 边 部	金 云 母	229.4	0.4097	128	117
武 T-3	与磁铁矿石共生的金云母	金 云 母	118.5	0.2238	136	

采用了常数 $Rb^{87} = 1.39 \times 10^{-11} \text{ 年}^{-1}$

为了探讨成岩成矿物质的来源及其与成矿作用的关系, 我们作了一些岩石和矿物的内部等时线, 求得等时线年龄为 130 百万年。初始的锶同位素比值 $(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{初始}}$ 为 0.700, 结果见表 7、图 2。

表 7 某些岩体和矿体中一些样品的铷、锶同位素数据和等时线年龄

编 号	样 品 名 称	Rb ⁸⁷ (ppm)	Sr ⁸⁷ (ppm)	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Rb ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Rb-Sr 等时线年龄
t-j-2	黑 云 母	160.9	3.782	0.771	42.05	130 百万年
t-j-2	花 岗 闪 长 岩	30.6	125.3	0.705	0.250	
n-j-4	黑 云 母	361.6	1.136	1.242	314.6	
n-j-5	黑云母花岗岩	50.28	15.42	0.706	3.170	
云-3	金 云 母	408.8	0.9128	1.524	442.7	
云-4	金 云 母	229.4	2.481	0.8747	91.40	
t-j-3	黑 云 母	143.2	3.864	0.7677	36.67	

根据铷-锶年龄测定和锶同位素分析结果说明:

(1) 所测鄂东南地区的一些岩体属燕山早、中期形成的侵入体; 武 T-3 岩体中与金云母共生的磁铁矿形成于 136 百万年左右, 亦属燕山中期的产物。这与这些地区的地质证据是吻合的。

(2) 岩体与铜铁矿的关系是一个复杂的问题, 现在的铷-锶同位素资料仅能对这个问题的探讨提供一点线索。这就是, 将所有用铷-锶法测定的岩体和矿体作铷-锶等时线。发现 t-j 岩体、n-j 岩体、云-4 矿体和云-1 岩体中的透辉石金云母岩等七个点能构成一条很理想的等时线, 它们的相关系数 $\gamma = \frac{L_{xy}}{\sqrt{L_{xx} \cdot L_{yy}}} = 0.9688$, 用最小二乘法求得该直线

斜率 $\tan \alpha = 0.001817$, 相应的年龄为 130 百万年, 截距所示的 $(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{初始}} = 0.700$ (表 2、图 1)。构成铷-锶等时线的条件说明, 上述岩体和矿体之间存在着一个本质的联系, 它们的物质来源是相同的, 都是在 130 百万年同时形成的。根据地质方面的研究、云 1-3 岩体形成较早, 钾-氩年龄为 151—157 百万年, 铷-锶年龄测定结果, 说明它们的矿化年龄有两

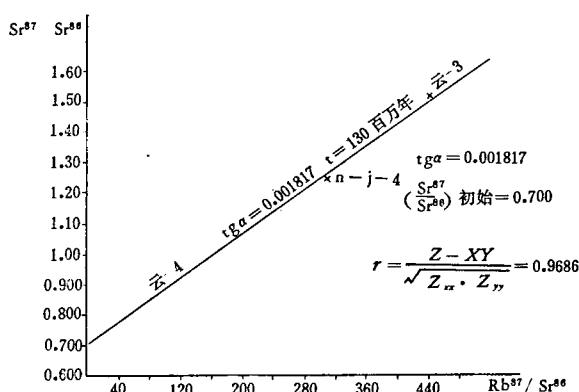


图 2 铷-锶等时线图

个,即142, 131 百万年。钾-氩年龄有一个,为 151 百万年。其中 131 百万年成矿期是与 $n-j$ 岩体的黑云母花岗岩和 $t-j$ 岩体的花岗闪长岩和黑云母辉石闪长岩是异地同时形成的,尽管铷-锶年龄数据不多,但也反映出该地区花岗岩类是多期的、成矿是多次的。

(3) 由铷-锶等时线求得的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ 同位素比值为 0.700, 具有比地壳低的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ 比值。这与地幔的 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{初始}}$ 比值极为接近,所以,我们认为成岩和成矿物质不可能是来自地壳,而主要来于地幔。这一推论还可以用该区 F-S 和云-3 等矿区围岩中的矿化和矽卡岩带的硫化物之 $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ 比值 (22.227—22.229) 与陨石中陨流铁的 $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ 比值 (22.220) 极为接近来加以论证^[5]。

结 语

本文确定了四种强酸性阳离子树脂从岩石矿物中分离铷、锶的最佳条件,并成功地将磷酸溶矿法应用于锶同位素分析;采用国产 71—616 $\times 20 \times 0.7\text{H}^+$ 多孔型强酸性阳离子树脂和自制结晶磷酸锆分离提纯微量铷、锶符合质谱分析要求。

用同位素稀释质谱法准确测定 10^{-6} — 10^{-7} 克铷、锶含量时,铷和锶的离子流强度可达 10^{-12} — 10^{-13}A 。 Rb^{87} 和 Sr^{87} 的测量误差可达 0.15% 和 0.55%。铷-锶年龄的相对标准误差为 0.50%。

用铷-锶同位素稀释质谱法准确测定了天 09 白云母、鄂东南地区和武安岩体一些岩石矿物样品的年龄结果,与钾-氩年龄及地质证据是一致的。

此项试验工作是由桂林冶金地质研究所和湖北省地质科学研究所合作共同完成的。中南冶金地质所提供了鄂东南地区的铷-锶年龄测定样品,在此表示感谢。由于我们工作还作得不够深入,水平有限,缺点、错误在所难免,欢迎批评指正。

参 考 资 料

- [1] Nicolaysen, L. O. 1961 Graphic interpretation of discordant age measurements of metamorphic rocks. *Am. N. Y. Acad. Sci.*, 1. Article pp. 198—206.
- [2] Faure, G., Horley, P. M. 1963 The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalt: application to the origin of rocks. *J. Petrol.*, 4, 31—50.
- [3] Sr-isotopic measurements in Apollo 12 samples. Proceedings of the Second Lunar Science Conference. Vol. 2, pp. 1487—1491.
- [4] Faure, G., Powell, J. L. 1972 Strontium isotope geology. Springer-Verlag Press. pp. 9—138.
- [5] York, K. Farquhar, R. M. 1972 The earth's age and geochronology. Pergamon Press. pp. 59—60, 101—103.

MEASUREMENTS OF THE ISOTOPIC AGES BY Rb-Sr DILUTION TECHNIQUE

Li Huaqin, Liu Dunyi, Wu Qinsheng, Huang Bin, Wang Linsen

Abstract

In this paper the authors briefly describe the technique in parting Rb, Sr and the isotope-dilution method in age determination, They have also come into the conclusion that by means of four kinds of positive ion-exchange resins, Rb, Sr can be satisfactorily separated.

Finally a series of Bb-Sr istopic dating data are reported.