地 质 学 报
1988 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 3 期
http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx

# 伊利石 Rb–Sr 粒级等时线定年模式及其在前寒武纪地层上的应用*

李 云 军
(中国科学院地质研究所，北京)

本文讨论了在沉积过程中伊利石的铷锶地球化学行为，论证了 1md 和 1m 型伊利石在沉积过程和成岩阶段初期是可以与其环境介质达到锶同位素平衡的，不同粒径的伊利石具有不同的铷含量。通过从地质作用的机理上考虑锶同位素均一和铷元素分异的两种地球化学过程，建立了一种新的沉积岩定年方法——伊利石 Rb-Sr 粒级等时线定年模式。另外，本文还将该定年模式应用到豫西前寒武纪未变质的沉积岩地层上，获得了与地质事实十分吻合的结果。

自从 1956 年 R. F. Cormier[1] 第一次研究海绿石的铷锶年龄以来，人们已经在粘土矿物(特别是伊利石)的铷锶等时线年龄测定方面取得了很大进展[2]。然而，所有的研究者在研究定年机理时都把注意力集中在伊利石的锶同位素初始均一和同位素闭封体系的问题上，而忽略了对于等时线定年铷的初始含量必须有差异这个条件。正是由于这个原因，过去的有关沉积岩 Rb-Sr 测年文献中，很少讨论在同位素体系中如何选取等时线分析样品点集合的问题。本文就是在研究了这个问题的基础上，提出了伊利石 Rb-Sr 粒级等时线定年模式，并把它应用到前寒武纪地层上，获得了初步的结果。

## 一、模式的建立

伊利石 Rb-Sr 粒级等时线定年模式的基本含义是：在地质和地球化学研究的基础上，在同一沉积岩样品中提取不同粒级的伊利石，分别进行铷锶分析，把这些不同粒径的伊利石作为同一等时直线的分析样品点集合，将铷锶分析的结果投点到 $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rb/^{86}Sr$ 直角座标系中回归成一条直线，由直线的斜率计算出沉积岩的形成年龄。本文从以下几个方面对这个模式进行论证和阐述。

### 1. 矿物学论证

实践证明，不是任何伊利石都符合同位素定年的要求[2]，因此，在对沉积岩定年之前，必须对伊利石矿物的形成条件和在漫长地质过程中的发展变化有深入的了解。根据现代沉积学的研究成果，伊利石可能有以下几种成因：(1)为原陆源粘土质岩石的矿物组分，又经物理风化作用破碎后机械搬运到沉积盆地而沉积的伊利石；(2)在母岩风化作用时形成的，并以胶体形式搬运到沉积盆地而沉积的伊利石；(3)在沉积盆地中由离子化学沉

* 本项成果得到科学院基金资助。
本文于 1987 年 11 月在北京由中国地质学会召开的首届全国青年地质科技工作者学术讨论会上被评为大会优秀论文。作者李云军，男，生于 1961 年 6 月，毕业于中山大学地质系，现在中国科学院地质所攻读博士学位。
本文 1987 年 12 月收到，1988 年 1 月改回，周 健编辑。

淀形成的伊利石；(4)由其它粘土矿物在成岩作用初期通过离子交换作用、压实作用等连续渐变成的伊利石；(5)后期经过变质作用(或其它相当的地质作用)的和由变质作用形成的伊利石。

很明显，从第一和第五种成因的伊利石，我们不能得到沉积岩的形成年龄，因为它们不具备反映其年龄的同位素体系。研究伊利石的成因有许多方法，其中矿物 X 射线衍射法最为有效。利用 X 射线衍射法研究伊利石矿物的成因，常常使用两个主要参数特征，即结晶度和多形特征。

伊利石结晶度经常用其 001(d = 1nm) 衍射峰的形状来测定。若衍射峰狭窄而对称则伊利石的结晶度较好；相反，衍射峰宽阔而不对称则伊利石的结晶度就较差。结晶程度的好坏反映了岩石遭受地质作用的强弱程度，上面第二种、第三种和第四种成因的伊利石结晶度较差，第五种成因的伊利石则较好，至于第一种成因的伊利石，由于其继承了母岩的性质，因此具有不确定的结晶度特性。1966 年 B. Kubler[3] 提出了一种结晶度度量的指数，它是 1nm 峰的半高宽(以毫米为单位)，其实验条件是：记录纸前进的速度是 1600mm/h；衍射旋转速率是 2°/min。他认为变质和未变质是以指数 7.6 为界。

伊利石的多形是反映伊利石形成条件的另一特征，通常伊利石具有四种多形 1 md、1m、2m 和 3T，前三种多形见于沉积岩中，大量的研究证明了 1md 和 1m 型伊利石形成温度低，是沉积和成岩过程稳定平衡的产物，其中 1md 型比 1m 型晶格更加无序。2m 型伊利石结晶温度在 250℃ 以上[4]，2m 型伊利石主要有两种成因，一是由自生的粘土矿物在后期遭受变质作用转变而成的；二是由陆源已存在的 2m 型伊利石机械搬运至沉积盆地沉积而成。因此 2m 型伊利石的同位素定年不能反映沉积地层的年龄。

**2. 初始同位素体系**

锶同位素初始比值 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 均一和铷元素初始差异是 Rb-Sr 等时线定年的两个必要条件，也就是说只有具备了这样的初始同位素体系的分析样品点集合才能进行等时线定年。

为了阐明伊利石粒级等时线定年模式的初始同位素体系问题，首先回顾一下全岩 Rb-Sr 等时线定年失败的原因。沉积岩物质来源复杂，它不象岩浆岩那样简单明了。对于岩浆岩，矿物是从锶同位素比值均一化的母源物质中结晶出来的，彼此都具有和母源物质相同的锶同位素初始比值 $^{87}Sr/^{86}Sr$。而碎屑岩则不同，碎屑颗粒来源于锶同位素分布十分不同的母源岩石。设想所有这些不同性质的颗粒在沉积过程中达到锶同位素平衡，是很难使人接受的。因此，沉积岩中碎屑颗粒之间锶同位素不是均一的。然而，这些不同母源碎屑物在沉积过程中相互充分地参和，使得在一定范围内同时形成的沉积岩全岩之间锶同位素比值 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 很接近，现代海洋中所采集的海泥分析也确证了这种机械均一的存在，有人用统计均一的概念描述这种机械均一现象[5]。但是，这种锶同位素的机械均一仍然不符合等时线定年初始条件。如果上述这种参和作用进行得很充分，使得在一定范围内沉积岩的锶同位素均一的话，铷元素也应该是均一的。因为这种均一作用是一种碎屑颗粒的机械参和过程，在这一过程中自然也导致了化学元素的均一，实际情况也确实如此。作者在做全岩同位素分析工作时常常发现，如果采集的全岩样是属于一定范围的同一层位时，得到的同位素比值往往相差很小，在 $^{87}Sr/^{86}Sr-^{87}Rb/^{86}Sr$ 直角坐标系中，几乎都集中

在一起，无法确定等时线。由此可见，不能应用沉积岩全岩样品做等时线定年。

下面继续讨论伊利石矿物的初始同位素体系。由上讨论得知，1md 和 1m 型结构的伊利石是由沉积盆地中离子化学沉淀的或者是由陆源风化作用形成的伊利石以胶体形式搬运到沉积盆地而沉积的。前者自然是与水介质达到同位素平衡的，因为它是由水介质中离子结晶而成的；后者的同位素平衡主要是由于伊利石的结构和离子交换特性所决定的。伊利石矿物的阳离子交换容量（C. E. C）大致在 10—40 毫克当量/100g 之间变化，交换完成的时间通常为几十天。因此，在漫长的沉积物沉积过程中，这些以胶体形式搬运而来的伊利石是完全可以与水介质环境达到同位素平衡的。自然，伊利石的同位素平衡过程会继续到成岩作用过程中。我们知道，粘土质沉积物孔隙度很高，在这些孔隙中充满了富含各种离子的溶液。这些溶液每时每刻都在对沉积物中的粘土矿物(伊利石)发生作用，直到压实作用把这些溶液排掉为止。但这一过程并不影响伊利石之间的同位素均一。因为这些溶液都是来源于沉积水介质，它们之间仍是同位素平衡的。所起的作用只是使得伊利石的最终的锶同位素均一结束于成岩时期。对于漫长的地质时期来说，它与沉积物沉积时代的差别可以忽略不计。

由上面的讨论，已经得到了在同一地质条件和物理化学环境中所形成的 1md 和 1m 型伊利石的锶同位素初始比值是均一的。随之，就得讨论伊利石中铷元素的初始差异问题。Rb 元素的初始差异取决于等时线分析样品点集合的选取。在岩浆岩中，选取属同一岩浆源不同岩性特征样品(岩浆岩形成时各种分异作用引起)作为分析样品点集合。对于沉积岩，问题就没有这么简单了。我们不能象对岩浆岩那样选取不同岩性特征的伊利石。因为这些不同岩性的伊利石必形成于不同地质和地球化学环境，它与上面所讨论的锶同位素均一的条件是相违背的。由此可见，对于沉积岩，我们不能象岩浆岩那样，沿斜交地层层面的方向或远距离相隔地采集岩性有差异的等时线定年分析样品。然而，在过去的大部分工作中，伊利石等时线定年样品正是这样采集的。

如何选取伊利石 Rb-Sr 等时线定年的分析样品集合呢？作者建议，采用同一块沉积岩样品中不同粒径的伊利石来作为 Rb-Sr 等时线定年分析样品集合，因为是同一块样品中的 1md 和 1m 型伊利石，自然是 Sr 同位素初始均一的；另一方面，不同粒径的伊利石铷含量是不同的，并具有一个稳定的单向趋势：颗粒越细，铷含量越高；颗粒越粗铷含量越低。例如，在河南前寒武系崔庄组页岩中，粒径 $<2\mu m$ 的伊利石初始含铷量为 224.3ppm，粒径 $<1\mu m$ 的初始含铷量为 228.3ppm，造成这种铷元素粒级分异现象的原因可能是：(1) 细粒伊利石具有更大的层间间距，能捕获更多的铷；(2) 细粒伊利石具有更大的比表面积，能吸附更多的铷离子。

**3. 伊利石粒级分离的宽限条件**

为了避免在处理过程中引起铷锶元素发生变化，伊利石粒级分离最好采用机械分离的办法，如自然沉降法和离心机分离法。但是，用这种方法分离的伊利石粒级样品，往往粗粒级中混含有细粒级的成分。下面我们将证明，无论这种混合达到什么样的程度，都不会影响伊利石的 Rb-Sr 粒级等时线定年。

设 X1($^{87}Sr(1)$，$^{86}Sr(1)$，$^{87}Rb(1)$) 和 X2($^{87}Sr(2)$，$^{86}Sr(2)$，$^{87}Rb(2)$) 是取自同一岩样的两种粒级的伊利石，其中 $^{87}Sr(1)$，$^{86}Sr(2)$……分别表示样品 X1 的锶同位素

$^{87}Sr$ 和样品 X2 的锶同位素 $^{86}Sr$ 的原子数含量……，它们的铷锶同位素满足方程：

$$^{87}Sr/^{86}Sr = b + a\,^{87}Rb/^{86}Sr \tag{H}$$

其中 a 和 b 是常数。

试想 X3($^{87}Sr(3)$, $^{86}Sr(3)$, $^{87}Rb(3)$) 是 X1 和 X2 以任何比例相混合而成的样品，可以证明 X3 的铷锶同位素仍然满足方程 (H)。

因为：

$$\begin{cases} ^{87}Sr(3) = {}^{87}Sr(1)\cdot f + {}^{87}Sr(2)\cdot(1-f) \\ ^{86}Sr(3) = {}^{86}Sr(1)\cdot f + {}^{86}Sr(2)\cdot(1-f) \\ ^{87}Rb(3) = {}^{87}Rb(1)\cdot f + {}^{87}Rb(2)\cdot(1-f) \end{cases}$$

其中 f 是 X1 在混合物中的重量比例，即 X1/(X1 + X2)。

所以：

$$\frac{^{87}Sr(3)}{^{86}Sr(3)} - a\frac{^{87}Rb(3)}{^{86}Sr(3)}$$

$$= \frac{(^{87}Sr(1)\cdot f + {}^{87}Sr(2)\cdot(1-f)) - a\cdot(^{87}Rb(1)\cdot f + {}^{87}Rb(2)\cdot(1-f))}{^{86}Sr(1)\cdot f + {}^{86}Sr(2)\cdot(1-f)}$$

$$= \frac{f\cdot(^{87}Sr(1) - a\cdot{}^{87}Rb(1)) + (1-f)\cdot(^{87}Sr(2) - a\cdot{}^{87}Rb(2))}{^{86}Sr(1)\cdot f + {}^{86}Sr(2)\cdot(1-f)}$$

$$= \frac{f\cdot b\cdot{}^{86}Sr(1) + (1-f)\cdot b\cdot{}^{86}Sr(2)}{^{86}Sr(1)\cdot f + {}^{86}Sr(2)\cdot(1-f)} = b$$

即：$^{87}Sr(3)/^{86}Sr(3) = b + a\cdot{}^{87}Rb(3)/^{86}Sr(3)$

同样可以证明，无论多少种粒级相混合，其铷锶同位素都满足方程 (H)，即所有这些点都落在同一条直线上。

## 二、崔庄组的年龄测定

崔庄组广泛分布于华北地台南缘豫西盆地，是一套灰、灰绿、紫红色浅海相页岩，其时代属于中元古界(见表 1)。正确地测定崔庄组年龄对解决华北地台南缘的前寒武纪地层对比和地质演化都有很重要的意义。

用前面所论述的伊利石 Rb-Sr 粒级等时线定年模式对崔庄组的伊利石做了铷锶年龄分析得到了与地质事实相符合的结果。为了便于比较，同时也对崔庄组做了全岩 Rb-Sr 等时线年龄测定，更进一步证明了沉积岩全岩等时线定年不能得到正确的形成年龄。

### 1. 崔庄组岩性和矿物特征

崔庄组自下而上大致可分为四个岩性层，第一层是灰绿、紫红色薄层细粒砂岩夹页岩，厚约 20m；第二层是紫红色夹灰绿色含砂页岩，厚约 30m；第三层是灰绿色页岩，厚约 40m，其中粘土矿物占 50% 以上，第四层是紫红与灰绿色页岩互层，厚 90m。

作者在鲁山县下汤公社九女洞崔庄组中采集了页岩样品，对从其中的两块样品中提取的伊利石矿物做了 X 射线衍射分析，结果见图 1。由这些分析结果可以看出，伊利石 Kubler 结晶度指数为 13，主要为 1md 型伊利石。

### 2. 崔庄组页岩铷锶同位素分析

表 1 豫西中元古界简表

**Table 1 The Scheme of middle-Proterozoic, West Henan**

| 地 层 | 年龄 (Ma) | 岩 性 |
|---|---|---|
| 董家组 | 914* | 砂岩 |
| 洛峪口组 | | 白云岩 |
| 三教堂组 | | 砂岩 |
| 崔庄组 | 1125** | 页岩 |
| 百大尖组 | | 砂岩 |
| 白草坪组 | | 砂页岩 |
| 云梦山组 | | 砂岩 |
| 熊耳群 | 1393*** | 火山岩 |

* 燧石 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄
** 伊利石 Rb-Sr 粒级等时线年龄
*** 全岩 Rb-Sr 等时线年龄

在鲁山县下汤公社九女洞崔庄组页岩中采集了八块铷锶全岩样：H89、H90、H91、H93、H94、H95、H96 和 H97；在汝阳县武湾崔庄组中采集了六块铷锶全岩样：R-C-1、R-C-2、R-C-4、R-C-5、R-C-6 和 R-C-7。样品采集除 H89 和 H90 是在同层面上的外，其它都是沿纵向剖面每隔 2m 采集的。铷锶同位素分析结果见表 2。从表 2 中可以看出，位于同一层面上的两个样品(即 H89，H90) $^{87}Rb/^{86}Sr$ 值相差很小，这与前面模式中

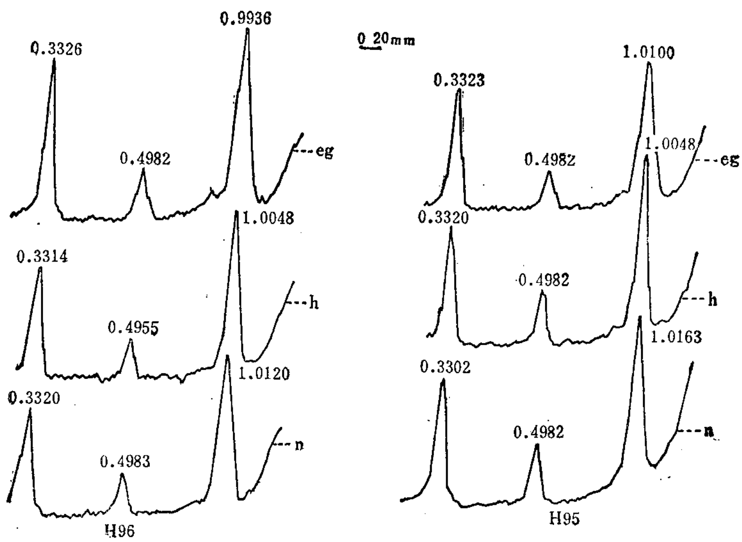


图 1 伊利石 X 射线衍射图

(1200mm/h，2°/min，d 单位为 nm)

eg：乙二醇饱和；h：加热 500℃；n：自然样品

**Fig. 1 X-ray diffraction patterns of illite**

eg: ethylene glycol Saturated; h: 500℃ heat treatment; n: untreated natural sample

所讨论的完全一样。把这两组样品分别投点到 $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rb/^{86}Sr$ 直角座标系中(见图2中 a、b)，由回归的直线得到年龄为 209Ma 和 159Ma，显然，它们不是崔庄组的形成年龄。

**表 2　崔庄组页岩 Rb-Sr 同位素分析结果**

**Table 2　Measurement of isotopic composition of Cuizhuang Formation**

| 样品号 | Rb(ppm) | Sr(ppm) | $^{87}Rb/^{86}Sr$ | $^{87}Sr/^{86}Sr$ |
|---|---|---|---|---|
| H89 | 218.9 | 19.65 | 32.5913 | 0.83942 |
| H90 | 230.2 | 20.61 | 32.6488 | 0.83624 |
| H91 | 233.7 | 24.04 | 28.4007 | 0.82538 |
| H93 | 203.5 | 18.04 | 32.9970 | 0.84463 |
| H94 | 215.5 | 27.42 | 22.9443 | 0.82241 |
| H95 | 223.9 | 21.15 | 30.9614 | 0.84135 |
| H96 | 209.6 | 12.42 | 49.3740 | 0.84838 |
| H97 | 218.4 | 24.33 | 26.2393 | 0.83055 |
| R-C-1 | 248.2 | 34.16 | 21.1247 | 0.77861 |
| R-C-2 | 255.2 | 28.37 | 26.2203 | 0.80656 |
| R-C-4 | 152.6 | 32.74 | 13.5375 | 0.76891 |
| R-C-5 | 130.5 | 16.48 | 23.0477 | 0.79072 |
| R-C-6 | 227.7 | 26.81 | 24.7282 | 0.79686 |
| R-C-7 | 199.6 | 24.29 | 23.9692 | 0.81124 |

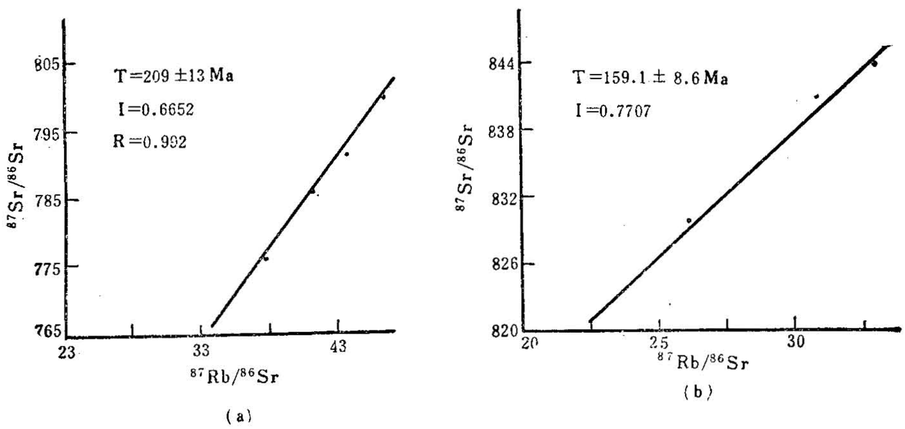


图 2　崔庄组全岩 Rb-Sr 等时线图

**Fig. 2　Isochron of the whole rocks of Cuizhuang Formation**

## 3. 伊利石粒级等时线年龄测定

从前面分析得知，崔庄组页岩中的粘土矿物主要是 1md 型伊利石，结晶度低，符合前面提出的粒级等时线定年模式的要求。

在鲁山县下汤公社九女洞崔庄组剖面上第三层灰绿色页岩中采了一块半公斤重的页岩样品，对样品做如下处理：首先用橡皮锤把样品敲成<0.5cm 粒径的碎块，然后把它分成两部分，一部分加 1.9N HCl 快速浸泡十五分钟，将样品的碳酸盐溶解出来，然后蒸干，得到分析样 G1；另一部分样品加 0.1N HCl 浸泡一小时，使伊利石分散，分散后，利用沉降法依次取出<1$\mu$m、< 2$\mu$m 和<20$\mu$m 三个伊利石分析样 G2、G3 和 G4。

表 3　崔庄组伊利石 Rb-Sr 同位素分析结果

Table 3　Measurement of isotopic composition of illite

| 样品号 | Rb(ppm) | Sr(ppm) | $^{87}Rb/^{86}Sr$ | $^{87}Sr/^{86}Sr$ |
|---|---|---|---|---|
| G1 | 121.0 | 384.84 | 0.8977 | 0.74315 |
| G2 | 227.3 | 57.35 | 11.5033 | 0.91378 |
| G3 | 223.4 | 59.98 | 10.7977 | 0.90280 |
| G4 | 218.9 | 77.52 | 8.1782 | 0.89154 |

对分析样 G1、G2、G3 和 G4 做铷锶同位素分析，分析的结果见表 3，从表 3 可以看出，伊利石颗粒越细，铷的含量越高，各分析点之间的 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 测量值都有较大的差别，这正是等时线模型所期望的。由图 3 可以看到，四个分析点除 G4 外，其它都落在等时线上。分析点 G4 落在直线上面，是因为 G4 提取的粒径较大，沉降的时间较短，混入了少量的石英所致。等时线拟合程度高，相关系数达 0.98，等时线给出了崔庄组 1125 Ma 的形成年龄，这与地质事实十分吻合。

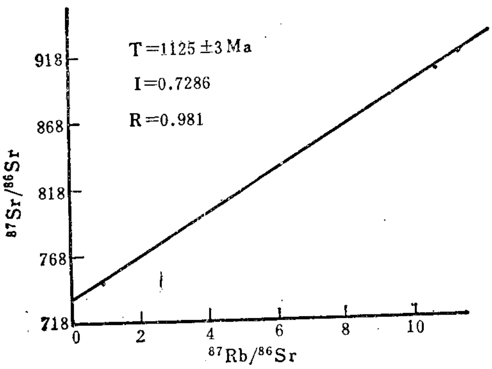


图 3　伊利石 Rb-Sr 粒级等时线图

**Fig. 3　Illite grain Rb-Sr isochron**

## 三、结　论

（1）正如许多学者所研究的[6,7]，在前寒武纪未变质的沉积岩地层中，1md 型伊利石比较丰富。

（2）1md 和 1m 型伊利石有可能在沉积和成岩时期与沉积介质达到锶同位素平衡。

（3）在用等时线定年法研究沉积岩的年龄时，要注意等时线分析样品点集合的选取。分析样品点的选取应使得在满足锶同位素初始均一的条件下，符合铷的初始含量不同这个要求，伊利石粒级等时线定年模式所限定的分析样品点集合，就是从地质作用的机理上考虑锶同位素均一和铷元素分异的两种地球化学过程。

（4）应用本文提出的定年模式，得到了中元古界崔庄组年龄为 1125Ma。

工作中得到了导师刘鸿允教授、周新华副教授、乔广生老师；南京大学杨杰东老师，南京古生物所王宗哲的精心指导，在此表示衷心的感谢。

## 参　考　文　献

[1]　Cormier, R. F., 1956, Rubidium-Strontium ages of glauconite and their application to the construction of a post-Precambrian Time-Scale. Ph. D. thesis, Massachussetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

[2]　Clauer, N., 1979, Lectures in isotope geology, Ed. by Jager, E., et al.

[3]　Kubler, B., 1966, La cristallinité de d'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme, Colloque sur les étages tectoniques. Univ. Neuchatel, A la Baconnière, Neuchatel, Suisse, pp. 105—122.

[4]　Harder, H., 1974, Illite mineral synthesis at surface temperatures. Chem. Geol., Vol. 14, pp. 241—254.

[5]　黄萱、张任祜，1985，细碎屑岩铷锶等时年龄测定问题的讨论及峡东水井沱组的时代．岩石学报，第3期，

第 60—69 页.

[6] Reynolds, R. C., 1963, Potassium-rubidium ratios and polymorphism in illites and microclines from the clay size fractions of Proterozoic carbonate rocks. Geochim Cosmochim Acta, Vol. 27, pp. 1097—1112.

[7] Maxwell, DT., Hower, J., 1967, High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the precambrian Belt Series. Am. Mineral., Vol. 52, pp. 843—857.

# A DATING MODEL OF ILLITE GRAIN Rb-Sr ISOCHRON AND ITS APPLICATION TO PRECAMBRIAN STRATIGRAPHY

Li Yunjun

*(Institute of Geology, Academia Sinica)*

## Abstract

This paper presents a new rubidium-strontium isochron dating model of sedimentary rocks using the natural illite grains of different sizes. The paper is divided into four parts:

Firstly, some mineralogical and sedimentological criteria are givin, such as illite crystallinity indices, illite polymorphic types and mechanisms of illite genesis. These criteria help in the establishment of the dating model and the interpretation of the numerical results.

Secondly, the initial isotopic system of sediments is studied. It is emphasized that the deviation of the rubidium content is as important as the initial isotopic homogenization of strontium in the isochron dating of sedimentary rocks. The strontium in lmd and lm illite is in isotpic equilibrium with the liquid from which it precipitates or forms. There is a distinct difference among the natural illite grains of different sizes.

Thirdly, the mixing of the natural illite grains of different sizes does not influence the rubidium-strontium isochron dating of illite at all.

The fourth part concorns the application of the dating model to the Cuizhuang Formation, Lushan county, Henan province. The isochron indicates a rubidium-strontium age of 1125±3 Ma, which is in accordance with the geologic fact.