

http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx

Xe_s-Xe_n 热年代学方法

叶先仁 孙明良

(中国科学院兰州地质研究所, 730000)

内容提要 ²³⁸U 的自发裂变可以形成 Xe 的部分同位素, ²³⁵U 的热中子照射也可以产生 Xe 的部分同位素, 二者的结合可以用于地质年代学研究, 即 Xe_s-Xe_n 热年代学方法。该方法用 Xe 同位素比值来表示地质样品的年代, 避免了其他方法涉及到的母体和子体绝对含量的测定, 使该方法比其他年代学方法更具优点。Xe_s-Xe_n 热年代学方法还可以揭示地质体所经历的后期热扰动事件, 有望成为造山带研究中的一个有力手段和工具。

关键词 惰性气体 Xe_s-Xe_n 热年代学

惰性气体氙(Xe)共有 9 个稳定同位素: ¹²⁴Xe、¹²⁶Xe、¹²⁸Xe、¹²⁹Xe、¹³⁰Xe、¹³¹Xe、¹³²Xe、¹³⁴Xe 和 ¹³⁶Xe; 另外还有 22 个人工合成的放射性同位素: ¹¹⁵~¹²³Xe、¹²⁵Xe、¹²⁷Xe、¹³³Xe、¹³⁵Xe、¹³⁷~¹⁴⁵Xe。在其稳定同位素中, ¹²⁹Xe、¹³¹Xe、¹³²Xe、¹³⁴Xe、¹³⁶Xe 可以由 ²³⁸U 的自发裂变部分形成, 因而可以用于测定地质年龄, 即 U-Xe 定年^[1]:

$$t_{U-Xe} = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left(\frac{Xe_s}{^{238}U} \cdot \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_s y_s} + 1 \right) \quad (1)$$

式中 t 为样品年龄, Xe_s 为由 ²³⁸U 自发裂变产生的 Xe 的原子浓度, ²³⁸U 为 ²³⁸U 的原子浓度, λ_α 为 ²³⁸U 的 α 衰变裂变常数, λ_s 为 ²³⁸U 的自发裂变常数, y_s 为每次自发裂变中 Xe_s 所占的比例。由于 Xe 是一种气体、U 是固体元素, 由方程(1)所定出的年龄因 U 与 Xe 的不一致的物理化学行为而变得相对偏低(Xe 易丢失); 加之 U-Xe 法需要对同一样品中 Xe 和 U 的绝对含量进行准确测量, 而 Xe 含量相对较低, 不易准确测定, 故 U-Xe 定年方法一直没能得到发展。

随着科学技术的进步, 高灵敏度的同位素质谱仪器(如 VG 5400、MM 5400 等)被广泛应用到地学研究中, 于是人们便试图用 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 计时法的原理对 U-Xe 定年法改进, 从而形成了一种可能比 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 计时法更具优势的新的定年方法: Xe_s-Xe_n 热年代学方法^[2-12]。它是利用 ²³⁸U 自发裂变成因的 Xe 同位素对 ²³⁵U 热中子诱导裂变成因的 Xe 同位素的比率来定年的。本文主要根据文献介绍该方法, 并希望这种方法能在我国得到开发应用。

1 基本原理

假定年代记录未受后期改变, 则在年龄为 t 的样品中由 ²³⁸U 自发裂变形成的 Xe(记作 Xe_s) 可以从分支衰变方程 $D^* = \frac{\lambda_s}{\lambda} N(e^{\lambda t} - 1)$ ^[13] 中得出:

$$Xe_s = \frac{\lambda_s}{\lambda_\alpha} ^{238}U (e^{\lambda_\alpha t} - 1) \times y_s \quad (2)$$

式中各参数的意义同方程(1)。

如果样品经热中子照射,则热中子将诱导²³⁵U 裂变产生 Xe(记作 Xe_n),其量为^[9]:

$$Xe_n = {}^{235}\text{U} \sigma_{235} \varphi y_n \quad (3)$$

式中 Xe_n 是中子诱导裂变成因 Xe 的原子数,²³⁵U 是同位素²³⁵U 的原子数, σ_{235} 是²³⁵U 的热中子裂变截面, φ 是中子流量, y_n 是中子诱导裂变中 Xe_n 所占的比例。

将方程(2)除以方程(3)并整理可以得出年龄 t :

$$t = \frac{1}{\lambda_a} \ln \left(\frac{Xe_s}{Xe_n} \cdot \frac{\lambda_a}{\lambda_s} \cdot \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \cdot \frac{y_n}{y_s} \cdot \sigma_{235} \varphi + 1 \right) \quad (4)$$

由于²³⁵U/²³⁸U 值在几乎所有的地球样品中是不变的^[14], λ_a 、 λ_s 、 y_n 和 y_s 均为常数,照射通量($\sigma_{235} \varphi$) 在理论上又可以计算,故可引入一参数 J :

$$J = \frac{\lambda_a}{\lambda_s} \cdot \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \cdot \frac{y_n}{y_s} \cdot \sigma_{235} \varphi \quad (5)$$

这样便有:

$$t = \frac{1}{\lambda_a} \ln \left(\frac{Xe_s}{Xe_n} \cdot J + 1 \right) \quad (6)$$

理论上计算 J 值比较繁杂。为此,可将一个已知年龄的标准(称为通量监测体,年龄用 t_m 表示)与待定年龄的样品同时放在反应堆中同一位置、在相同的条件下照射,这样,标准样与待定样便有相同的照射通量,通过测定标准样的 Xe_s/Xe_n 值(记作 $(Xe_s/Xe_n)_m$),就可求出 J 值:

$$J = \frac{e^{\lambda_a t_m} - 1}{(Xe_s/Xe_n)_m} \quad (7)$$

$\frac{Xe_s}{Xe_n}$ 值可以用下式计算^[12]:

$$\frac{Xe_s}{Xe_n} = \frac{(iXe/jXe)_n - (iXe/jXe)}{(iXe/jXe) - (iXe/jXe)_s} \quad (8)$$

式中角标 n 和 s 分别表示中子诱导的和自发裂变的值,无角标的是样品的实际测定值, i, j 分别表示 Xe 的两种同位素。²³⁸U 自发裂变可以生成¹²⁹Xe、¹³¹Xe、¹³²Xe、¹³⁴Xe 和¹³⁶Xe,²³⁵U 的中子诱导裂变可以产生¹²⁹Xe、^{131~136}Xe,它们在各自裂变链中分别占的比例列于表 1。通常取 $j=136$,这样,比值 Xe_s/Xe_n 可以用 3 种独立的同位素比值来计算: $i=131, 132, 134$ (由于自发裂变成因的¹²⁹Xe($i=129$)的量太小,故一般不用)。

表 1 各裂变链中裂变成因 Xe 同位素的份额(%)

Table 1 Portion of fissionogenic Xe (%) in respective fission chain

i	129	131	132	133	134	135	136	文献
ⁱ Xe _s	0.00252 ±0.00015	0.524 ±0.031	3.63 ±0.22		5.14 ±0.31		6.30 ±0.38	[10,15]
ⁱ Xe _n	0.64 ±0.04	2.97 ±0.06	4.43 ±0.09	6.70 ±0.13	8.13 ±0.16	6.56 ±0.13	6.55 ±0.13	[10]

测定的各同位素比值要用¹³⁰Xe 对大气 Xe 的贡献校正,校正方程为^[12]:

$$\left(\frac{iXe}{jXe} \right)_c = \frac{(iXe/jXe) ({}^{130}\text{Xe}/{}^{136}\text{Xe})_{\text{atm}} - (iXe/jXe)_{\text{atm}} ({}^{130}\text{Xe}/{}^{136}\text{Xe})}{({}^{130}\text{Xe}/{}^{136}\text{Xe})_{\text{atm}} - ({}^{130}\text{Xe}/{}^{136}\text{Xe})} \quad (9)$$

式中角标 c 和 atm 分别表示校正的和大气值, $i=131, 132, 134$ 。

这样,只要知道了样品的 J 值和 Xe_s/Xe_n 值即可求出年龄 t 。

2 实验方法与年龄谱

实验过程一般包括样品处理、样品照射、逐段加热脱气和同位素测量。

选择均匀颗粒或 $100\sim 150\ \mu\text{m}$ 的样品约 $100\ \text{mg}$ (含 U 矿物仅需 $20\ \text{mg}$ 左右), 注意不能含有矿物包裹体。将样品包裹在铝箔中, 连同通量监测体 (已知年龄的标准样) 一起放在一石英瓶中, 然后将其放入核反应堆中进行中子照射。为了考查是否存在中子流量的不均匀性, 可以在样品的周围均匀放置几个通量监测体, 照射时间 $3\sim 10\ \text{h}$ [10]。

经照射的样品放置 $3\sim 6$ 天之后 [10], 用逐段加热抽提的方法抽提样品中的 Xe, 经净化分离之后的气体 Xe 送入高灵敏度的质谱计测定 Xe 的同位素组成。

通常, 每个温度加热时间是 $1\ \text{h}$, 对每次加热所释放的 Xe 进行纯化和质谱测定。这样, 每一次实验结果就可以计算出一个平均表面年龄; 对于任何一个样品来说, 能得到一系列的表面年龄。若以递增加热逐段抽提的 Xe 所得的表面年龄为纵坐标, 释放出的 ^{136}Xe 的累积百分数为横坐标, 则可以得到样品的 $\text{Xe}_s\text{-Xe}_n$ 年龄谱图。高温坪年龄代表了样品结晶年龄。表 2 是某锆石样品逐段加热释放 Xe 的测定数据和年龄计算结果, 其年龄谱如图 1, 数据引自文献 [10]。

表 2 从锆石 K710 中逐段加热得到的 Xe 同位素组成 ($^{136}\text{Xe}\equiv 1.000$) 和年代 [10]

Table 2 Xe isotopic composition ($^{136}\text{Xe}\equiv 1.000$) and dates from stepwise heating experiments in the zircon K710 [10]

加热温度(°C)	200~350	350~500	500~650	650~800	800~950	950~1400	全样
$^{136}\text{Xe}(10^{-11}\text{cm}^3\text{STP})$	0.09	0.13	0.06	0.12	0.06	1.34	1.79
^{134}Xe	1.106	1.127	1.212	1.148	1.041	1.089	1.099
^{133}Xe	0.0054	0.0804	0.176	0.334	0.277	0.376	0.324
^{132}Xe	2.784	2.252	2.432	1.123	1.326	0.623	0.960
^{131}Xe	2.191	1.761	2.104	0.969	1.179	0.304	0.632
^{130}Xe	0.322	0.235	0.434	0.130	0.134	0.0269	0.0797
^{129}Xe	2.343	1.624	1.945	0.866	0.914	0.174	0.511
Xe_s/Xe_n	22	2.1	0.14	0.19	0.47	0.37	0.41
年龄(Ga)	20 ± 9	7.0 ± 0.4	0.8 ± 0.4	1.04 ± 0.21	2.35 ± 0.27	1.89 ± 0.10	2.09 ± 0.12

表 2 中的年龄是用最小二乘法拟合出 Xe_s/Xe_n 值再计算的, 故在每一温度段中只给出一个年龄值。从表 2 和图 1 中可以看出, 该年龄谱开始的两个温度段有很高的年龄, 随后 3 个年龄从一相当低的增加到相当高的年龄, 然后出现一个凸出的高温坪。高温坪年龄为 $1.89\pm 0.10\ \text{Ga}$, 与全样年龄 $2.09\pm 0.12\ \text{Ga}$ 一致。该年龄谱表明此锆石样品是一个未被干扰的样品。

更常见的情况是, 样品因后期热事件的干扰致使出现复杂的年龄谱。此时, 通过不一致年龄谱的样式和形状不仅能了解样品的地质热历史, 而且还可以获得原始的形成年龄和次生的热扰动年龄。表 3 和图 2 是 Teitsma 等 [11] 对从撒哈拉中部西 Ahaggar 地区的紫苏花岗岩副片麻岩中挑选出的锆石进行逐段加热研究的结果。从图 2 中可以得到下列信息: ① 凸起的高温坪显示了一个 $2.82\pm 0.08\ \text{Ga}$ 的初始样品形成年龄, 这与 Rb-Sr 等时线年龄 $2.86\ \text{Ga}$ 及单颗粒锆石分析完全一致。② 低温度段略微凸出的坪年龄表现出与 U-Th-Pb 分析一致的一个零年龄——这是 Pb 丢失的结果, 这表明了年代很近的一个干扰 ($< 0.1\ \text{Ga}$)。③ 给出了一个 $0.6\ \text{Ga}$ 的一个年龄坪, 该年龄所对应的事件没能从其他方法中观测到。④ 在 $650\ ^\circ\text{C}$ 以下释放的 Xe 中没有观测到自发裂变 Xe 组分, 这说明 Xe 和 Pb 丢失确实存在。

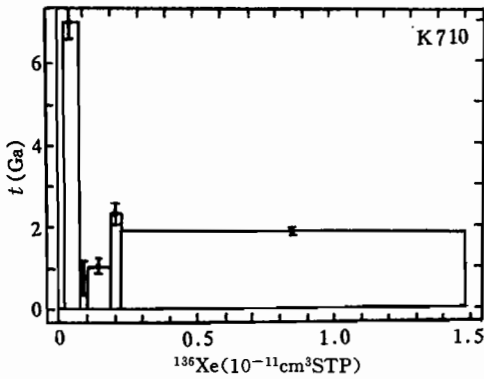


图 1 锆石样品 K710 的裂变 Xe 年代与释放的裂变 ^{136}Xe 的累积量的关系^[10]

Fig. 1 Fission Xe dates of zircon sample K710 versus the cumulative amount of fission ^{136}Xe released^[10]

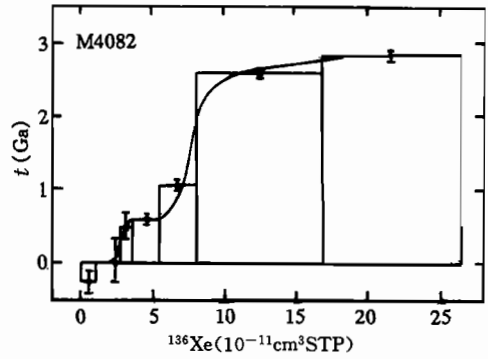


图 2 锆石样品 M4082 的裂变 Xe 年龄与释放的裂变 ^{136}Xe 的累积量的关系^[11]

Fig. 2 Fission Xe dates of zircon sample M4082 versus the cumulative amount of fission ^{136}Xe released^[11]

表 3 锆石 M4082 的 Xe 同位素组成 ($^{136}\text{Xe} \equiv 1.000$) 和年代

Table 3 Xe isotopic composition ($^{136}\text{Xe} \equiv 1.000$) and dates of zircon M4082

加热温度(°C)	200~350	500~650	650~800	800~950	950~1100	1100~1250	1250~1400
$^{136}\text{Xe}(10^{-11}\text{cm}^3\text{STP})$	1.50	1.02	1.10	1.97	2.54	8.81	9.60
^{134}Xe	1.188	1.082	1.091	1.144	1.116	1.050	1.039
^{133}Xe	0.516	0.441	0.285	0.379	0.350	0.250	0.239
^{132}Xe	1.070	1.230	1.312	0.677	0.605	0.551	0.550
^{131}Xe	0.753	0.994	0.776	0.307	0.227	0.172	0.162
^{130}Xe	0.119	~0.2	0.0985	0.0166	0.0024	—	—
^{129}Xe	0.770	0.810	0.677	0.0849	0.0154	0.0062	0.0031
年龄(Ga)	0.26 ± 0.15	0.03 ± 0.30	0.5 ± 0.3	0.59 ± 0.08	1.06 ± 0.07	2.58 ± 0.08	2.82 ± 0.08

注: 350~500°C 的温度段数据因丢失而未出现在原文献^[11]中。

3 Xe_s-Xe_n 热年代学方法的特点及制约

80 年代中后期以来,国内外在造山带变质地体研究中越来越多地采用热年代学方法(如 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 方法),这说明热年代学方法有其独特的优势。而 Xe_s-Xe_n 热年代学方法与 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 方法及 U-Pb 等定年法相比则更具优势: ① 其他核素的干扰小。尽管有其他的天然核裂变自发地发生,但要么它们的自发裂变半衰期太长或要么其丰度太小而不能检测到足够的裂变产物。当样品在热中子流中照射时,可以被诱导裂变的唯一核素是 ^{235}U ^[10]。② 逐段加热技术的应用使得干扰年龄的测定与初始年龄的测定均成为可能。③ Xe 有较大的原子质量和半径,比 Ar 更具保留性。④ 该方法使用 Xe_s/Xe_n 值定年,避免了组分绝对含量的测定,这从根本上大大提高了精度和准确度。另外, Xe 各同位素间具有几乎相同的物理化学行为,不存在元素分馏,这明显优于 U-Pb 和 Sm-Nd 等方法。⑤ 每温度段可以给出 5 个独立的裂变 Xe 同位素年龄,它们之间可以相互比较而核查,从而大大提高了年代的准确度和可靠性;而 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 方法中唯一的核查是 ^{40}Ar 与 ^{39}Ar 释放的相关性如何^[10]。⑥ 在含 U 矿物中不存在过剩放射性成因 Xe 的问题,而 Ar 则必须考虑过剩 Ar 的存在。⑦ 在某些锆石中, Xe_s 丢失甚至比放射性成因 Pb 的丢失更低^[16]。⑧ 当硫化物的混合物不能完全分离时, Xe_s-Xe_n 法比 U-Pb 法具有明显的优势^[9]。

⑨ 该方法不仅可以测定古老的地质样品,也可以测定 5~100 Ma 的含 U 矿物^[9]。

Xe_s-Xe_n 热年代学方法虽具有很多优点,但在使用过程中应注意:① 当使用涉及到¹³¹Xe 的成对同位素定年时,要考虑¹³⁰Ba 或¹³⁰Te 的中子捕获而形成的额外来源的¹³¹Xe^[15]:¹³⁰Ba(n,γ, E, C, E, C)¹³¹Xe, ¹³⁰Te(n,γ,β⁻, β⁻)¹³¹Xe。当 U 含量<10⁻⁴时,这种影响常常是明显的^[10]。② 在低温释放的 Xe 中,优先扩散可能使¹³¹Xe 的丰度变高,因此使用¹³¹Xe 计算年龄时要注意。

尽管 Xe_s-Xe_n 热年代学方法有许多优于传统定年方法的特点,但由于 Xe 及其同位素含量远低于 Ar 的,测定时在技术上要求较高,故⁴⁰Ar-³⁹Ar 热年代学方法得到迅速发展,而 Xe_s-Xe_n 热年代学方法却发展缓慢。在探讨该方法的进程中,目前仅测定了有限的几种矿物,如锆石、榍石、碳酸岩、沥青铀矿等,分析得出的 Xe_s-Xe_n 年龄谱也不过 30 个。高灵敏度惰性气体同位素质谱计(如 VG 5400 或 MM 5400)的使用无疑对 Xe_s-Xe_n 热年代学方法研究提供了强有力的技术手段, Xe_s-Xe_n 热年代学方法有望得到进一步的发展。

参 考 文 献

- 1 Khlopin V G, Gerling E K, Baranovskaya N V. The presence of certain stable products of the spontaneous disintegration of uranium in nature. Bull. Acad. Sci. Chim., 1947, 41:599~604.
- 2 Meshick A P, Verhovskiy A B, Assonov S S, Shukolyukov Yu A. A new method of dating young uranium minerals. Dokl. Akad. Nauk. USSR, 1987, 293(6): 1476~1478.
- 3 Shukolyukov Yu A, Kirsten T, Jessberger E K. The Xe-Xe spectrum technique, a new dating method. Earth Planet. Sci. Lett., 1974, 24: 271~281.
- 4 Shukolyukov Yu A, Ashkinadze G Sh, Komarov A N. A new Xe-Xe neutron-activated method of minerals dating. Dokl. Akad. Nauk. USSR, 1974, 219(4): 952~954.
- 5 Shukolyukov Yu A, Kapusta Ia S, Verhovskiy A B, Vassioiky M. The determination of zircon ages by neutron-induced xenon method. Geochemistry, 1979, (4): 572~585.
- 6 Shukolyukov Yu A, Kapusta Ia S, Verhovskiy A B, Matukov D I, Timohina A A. Neutron-induced and spontaneous fission xenon in monazites. Geochemistry, 1979, (5): 672~685.
- 7 Shukolyukov Yu A, Kapusta Ia S, Verhovskiy A B. Dating of orthites from Aldan shield by the neutron-induced xenon method. Geochemistry, 1979, (7): 1075~1087.
- 8 Shukolyukov Yu A, Meshick A P, Assonov S S, Golubev V N. Application of the Xe_s-Xe_n method for dating young uranium mineralization. Dokl. Akad. Nauk. USSR, 1985, 283(1): 203~208.
- 9 Shukolyukov Yu A, Meshick A P. Application of xenon isotopes for dating pitchblendes. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1987, 66:123~136.
- 10 Teitsma A, Clarke W B. Fission Xenon Isotopes Dating. J. Geophys. Res., 1978, 83(B11):5443~5453.
- 11 Teitsma A, Clarke W B. Spontaneous Fission-Neutron Fission Xenon; A New Technique for Dating Geological Events. Science, 1975, 189:873~880.
- 12 Krylov D P, Meshick A P, Shukolyukov Yu A. The zircon Xe_s-Xe_n spectrum dating of primary events in high-grade metamorphic terrains-the example of Archaean Napier Complex (East Antarctica). Geochem. J., 1993, 27:91~102.
- 13 魏菊英,王关玉. 同位素地球化学. 北京:地质出版社,1988.
- 14 Hamer A N, Robbins B I. A search for variation in the natural abundance of uranium-235. Geochim. Cosmochim. Acta, 1960, 19:143~145.
- 15 王先彬. 稀有气体同位素地球化学和宇宙化学. 北京:科学出版社,1989.
- 16 Matukov D I, Verhovskiy A B, Bibikova E V, Gratchova T V, Shukolyukov Yu A. Comparative study of Xe and Pb isotopes migration in zircons. Geochemistry, 1981, (6):1103~1112.

作 者 简 介

叶先仁,男,1965年生。1987年毕业于兰州大学化学系,1997年于中国科学院兰州地质研究所获硕士学位。现为中国科学院兰州地质研究所助理研究员,主要从事惰性气体同位素地球化学分析与研究。通讯地址:730000,兰州市东岗西路324号中国科学院兰州地质研究所。

Xe_s-Xe_n Thermochronometry

Ye Xianren and Sun Mingliang

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu, 730000)

Abstract

¹²⁹Xe, ¹³¹Xe, ¹³²Xe, ¹³⁴Xe and ¹³⁶Xe can be partly formed by ²³⁸U spontaneous fission. ²³⁵U thermal-neutron irradiation may also produce ¹²⁹Xe and ^{131~136}Xe. The combination of both, i. e. Xe_s-Xe_n thermochronometry, can be used for geochronological study. The experimental procedure is as follows. First, mineral preparation is made, which includes choice of 100~150 μm mineral separates, sample irradiation for 3~10 h, stepwise heating, separation of xenon from extracted gas, and determination of the xenon isotopic composition using highly sensitive noble gas mass spectrometer such as MM 5400 or VG 5400. Then, fission xenon ages will be calculated from the ratio of spontaneous fission xenon from ²³⁸U to neutron fission xenon from ²³⁵U. In this method, the age of the mineral sample is expressed by its Xe isotopic ratio, thus avoiding determining absolute contents of parental and daughter isotopes in other chronological methods. It is superior to other methods in some cases, for example, interference of other nuclei is less, xenon is more easily retained than argon, there is no elemental fractionation between xenon isotopes, five independent fission xenon ages can be obtained, there is no problem about excess xenon, and so on. Xe_s-Xe_n spectrum dating can also reveal late-stage thermal perturbation. It will become an effective means in the study of orogenic belts.

Key words: Xe_s-Xe_n; thermochronometry
