

铅同位素“双稀释剂”同位素定年法计算方法研究

郭庆军¹, 杨卫东¹, 余 娅²

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 贵州省 水利水电勘察设计院, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: 铅同位素研究已广泛应用于模式定年、成矿物质来源示踪和化探找矿评价等许多领域^[1-6]。铅同位素“双稀释剂”同位素定年法是当前应用较广的一种铅同位素定年方法。双同位素稀释法的目的在于校正质量鉴别效应, 提高测定精度。由于实验条件和分析技术的改善和提高, 使铅同位素“双稀释剂”测定精度和准确度大大提高, 从而铅同位素“双稀释剂”同位素定年法也将得到更为广泛的应用。本文主要是研究该法的计算, 分析样品中元素量的计算, 并结合几种岩石年龄方法(Pb-Pb 等时线法、不一致线模式计算法、三阶段模式计算等)的计算, 归纳总结出计算样品中元素量和岩石形成年龄的方法。

关 键 词: 铅同位素; 双稀释剂; 同位素定年; 计算方法

中图分类号: P597+.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2000)03-0194-04

1 铅同位素“双稀释剂”方法原理

“双稀释剂”测定方法质量分馏校正的基本原理是: 通过在样品溶液的一份等分试样中添加富含两种非放射性成因同位素的稀释剂。早在 1963 年就学者提出双稀释剂方法可进行严格的质量分馏校正, 最早实现这一技术的是 Compston W. 和 Oversby V. M.^[7]。该方法要求每一个样品需经两次质谱测量(一份稀释样和一份未加稀释样), 独立数据处理获得样品“真实的”质量分馏及其同位素组成的估计。稀释剂主要有两种: 富集²⁰⁷Pb 和²⁰⁴Pb 稀释剂及²⁰²Pb、²⁰⁵Pb 稀释剂。前者两种铅同位素都是自然界中存在的, 易于获得, 成本低, 但需进行两次测定——不加双稀释剂与加入双稀释剂分别测定; 后者两种铅同位素都是人造的、自然界不存在的, 成本高, 只需进行一次测定。该方法对测定碳酸盐岩沉积物(如磷质白云岩等)的效果很好。

2 计算方法

2.1 样品中元素量的计算

双同位素稀释法的目的在于校正质量鉴别效应, 提高测定精度, 由于每次样品分析时这种效应的大小变化, 故测定值并非真实值。为了求得真实值, 可用以下计算方法, 计算样品中元素的量。本文采用的双稀释剂是²⁰⁴Pb 和²⁰⁷Pb。计算公式^[8]如下:

$$P = \frac{X}{Y} = \frac{t_k}{U_k} \cdot \frac{T_k - M_k}{M_k - U_k} \quad (1)$$

式中 X 为样品中铅的总量; Y 为稀释剂中铅的总量; T_k 为稀释剂中同位素 i 与 k 的丰度比 ($T_k = \frac{t_i}{t_k}$);

U_k 为样品中同位素 i 与 k 的丰度比 ($U_k = \frac{u_i}{u_k}$) (真实值); M_k 为混合物中同位素 i 与 k 的丰度比 ($M_k = \frac{m_i}{m_k}$);

分析过程中产生的质量鉴别系数可用下式来表示:

收稿日期: 1999-12-28, 2000-05-10 改回

基金项目: 中国科学院“西部之光”资助项目

第一作者简介: 郭庆军(1975—), 男, 博士研究生, 从事地球化学研究。

$$\left. \begin{aligned} U_{ik} &= (1 + f_u + \sigma_A) \cdot U_{ik}^* \\ M_{ik} &= (1 + f_m + \sigma_A) \cdot M_{ik}^* \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中: f_u 为质谱分析中样品的质量鉴别系数; f_m 为质谱分析中样品与稀释剂混合物的质量鉴别系数; σ_A 为第 i 个与第 k 个同位素的原子质量数差; U_{ik}^* 为样品中同位素 i 与 k 的丰度比 ($U_{ik}^* = \frac{u_i^*}{u_k^*}$) (测定值)。

将(2)代入(1)式,可得:

$$p = \frac{x}{y} = \frac{t_k}{u_k} \cdot \frac{T_{ik} - (1 + f_m \cdot \sigma_A) M_{ik}^*}{(1 + f_m \cdot \sigma_A) \cdot M_{ik}^* - (1 + f_u \cdot \sigma_A) \cdot U_{ik}^*} \quad (3)$$

代入铅同位素,可得:

$$p = \frac{t_{204}}{u_{204}} \cdot \frac{T - (1 + 2f_m) \cdot {}^\alpha M^*}{(1 + 2f_m) \cdot {}^\alpha M^* - (1 + 2f_u) \cdot {}^\alpha U^*} \quad (4)$$

$$p = \frac{t_{204}}{u_{204}} \cdot \frac{\beta T - (1 + 3f_m) \cdot {}^\beta M^*}{(1 + 3f_m) \cdot {}^\beta M^* - (1 + 3f_u) \cdot {}^\beta U^*} \quad (5)$$

$$p = \frac{t_{204}}{u_{204}} \cdot \frac{\gamma T - (1 + 4f_m) \cdot {}^\gamma M^*}{(1 + 4f_m) \cdot {}^\gamma M^* - (1 + 4f_u) \cdot {}^\gamma U^*} \quad (6)$$

式中: $\alpha = \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}$, $\beta = \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}$, $\gamma = \frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}$; T 、 U 、 M 分别表示稀释剂、样品和混合物,令

$$q = \frac{t_{206}}{U_{206}} \cdot \frac{1}{P}$$

那么,(4)~(6)式可整理成:

$$({}^\alpha M^* - {}^\alpha T) q + 2{}^\alpha M^* (1 + q) f_m - 2{}^\alpha U^* f_u - ({}^\alpha U^* - {}^\alpha M^*) = 0 \quad (7)$$

$$({}^\beta M^* - {}^\beta T) q + 3{}^\beta M^* (1 + q) f_m - 3{}^\beta U^* f_u - ({}^\beta U^* - {}^\beta M^*) = 0 \quad (8)$$

$$({}^\gamma M^* - \gamma T) q + 4{}^\gamma M^* (1 + q) f_m - 4{}^\gamma U^* f_u - ({}^\gamma U^* - {}^\gamma M^*) = 0 \quad (9)$$

为了运算方便,令

$$A = ({}^\alpha U^* - {}^\alpha M^*); B = ({}^\beta U^* - {}^\beta M^*); C = ({}^\gamma U^* - {}^\gamma M^*);$$

$$A' = ({}^\alpha M^* - {}^\alpha T); B' = ({}^\beta M^* - {}^\beta T); C' = ({}^\gamma M^* - {}^\gamma T);$$

$$\text{简化得: } q = \frac{\Delta'}{\Delta}; f_u = \frac{\Delta''}{\Delta}; (1 + q) f_m = \frac{\Delta'''}{\Delta}$$

$$\text{式中 } \Delta = {}^\alpha M^* (8B, C - 6BC') - {}^\beta M^* (12A'C - 6AC') + {}^\gamma M^* (12A'B - 8AB')$$

$$\Delta' = {}^\alpha M^* (2BC) - {}^\beta M^* (6AC + {}^\gamma M^* (4AB)$$

$$\Delta'' = {}^\alpha M^* [2(BC' - B'C)] - {}^\beta M^* [3(AC' - A'C)] + {}^\gamma M^* [4(AB' - A'B)]$$

$$\Delta''' = {}^\alpha U^* [2(BC' - B'C)] - {}^\beta U^* [3(AC' - A'C)] + {}^\gamma U^* [4(AB' - A'B)]$$

求出 q 、 f_m 、 f_u 代入(2)式,可求出真实 U_{ik} 、 M_{ik} 值。再代入(1)即可求出待测样品中的铅含量。

2.2 年龄计算原理

2.2.1 Pb-Pb 等时线法:

由公式^[9,10]:

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \times (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (10)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \times (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (11)$$

利用正常铀现今比值 ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U} = 1/137.88$ 的关系,可得 ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{235}\text{U}$ 衰变体系的等时线关系式:

$$\alpha = \alpha_1 + \mu (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (12)$$

$$\beta = \beta_1 + \left(\frac{\mu}{137.88} \right) \times (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (13)$$

式中 t 为岩石或矿物形成以来所经历的时间, α 与 β 表示样品现在的 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 与 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, α_1 与 β_1 表示 t 年时 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 与 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 的初始值, μ 为现代测定的 ${}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$ 值。由于现代地球上的铀同位素组成基本上是均一的, λ_{235} 与 λ_{238} 分别代表 ${}^{235}\text{U}$ 与 ${}^{238}\text{U}$ 的衰变常数,这两个衰变系的母体与子体分别属于同一元素,将(12)与(13)合并可以消去母子体比值(即 μ 值),得到:

$$\beta = (\beta_1 - m\alpha_1) + m\alpha \quad (14)$$

$$\text{其中, } m = \left(\frac{1}{137.88} \right) \times \left(\frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} \right) \quad (15)$$

由于样品分析中的误差^[11-14]会引起对斜率的估计以致对样品的年龄估计的不肯定性。初始 α 、 β 值不肯定性也受与数据点相关的分析误差(测量值对于真值的偏差)的影响。回归方法可以解决。比较常用的回归方法是最小二乘的回归,将 x 坐标或 y 坐标与斜率式最佳直线的偏差减少到最小。对于同一体系的样品, α_1 、 β_1 与 t 值相同,因此 $(\beta_1 - m\alpha_1)$ 与 m 为常数。这样所测定的 α 、 β 之间构成线性关系,斜率为 m ,截距为 $\beta_1 - m\alpha_1$ 。这一关系称为 Pb-Pb 等时线,其前提是 t 时所测定的一组样品发生同位素均一并具有不同的 μ 值,年龄 t 可以由公式(15)

按牛顿迭代法求解,得出时间 t_0 。

2.2.2 不一致线模式计算

岩石同位素达到均一化后,如果又发生变质作用事件,或其它扰动事件,使岩石体系的母子体比值(U/Pb)发生改变,二同位素并没有发生再次均一化,据式(12)与(13),可得:

$$\alpha^* = \frac{(\alpha - \alpha_1)}{\mu} = e^{\lambda_{238}t} - 1 \quad (16)$$

$$\beta^* = \frac{137.88 \times (\beta - \beta_1)}{\mu} = e^{\lambda_{235}t} - 1 \quad (17)$$

α^* 与 β^* 为线性关系。设 t_1 为成岩时间, μ_1 为岩石扰动前的 $^{238}U/^{204}Pb$ 现代值(注意:现代值的概念是假定这些岩石 $^{238}U/^{204}Pb$ 没有受到后期扰动而保存到现在的比值,因此不是测定值), μ_2 为岩石扰动后的 $^{238}U/^{204}Pb$ 现代值(为测定值),则有:

$$\alpha = \alpha_1 + \mu_1(e^{\lambda_{238}t_1} - e^{\lambda_{238}t_2}) + \mu_2(e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (18)$$

$$\beta = \beta_1 + \frac{\mu_1}{137.88}(e^{\lambda_{235}t_1} - e^{\lambda_{235}t_2}) + \frac{\mu_2}{137.88}(e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (19)$$

经变换可写成:

$$\alpha^* = \frac{(\alpha - \alpha_1)}{\mu_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}(e^{\lambda_{238}t_1} - e^{\lambda_{238}t_2}) + (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (20)$$

$$\beta^* = \frac{137.88 \times (\beta - \beta_1)}{\mu_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}(e^{\lambda_{235}t_1} - e^{\lambda_{235}t_2}) + (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (21)$$

从(20)、(21)式可以看出,当 $\mu_1 = \mu_2$ 时,体系没有发生扰动, α^* 、 β^* 落在一致曲线上。当 $\mu_1 \neq \mu_2$ 时,方程(20)和(21)合并可得:

$$\alpha^* = K + m\beta^* \quad (22)$$

$$\text{其中: } K = (e^{\lambda_{238}t_1} - 1) - m(e^{\lambda_{235}t_2} - 1) \quad (23)$$

$$m = \frac{e^{\lambda_{238}t_1} - e^{\lambda_{238}t_2}}{e^{\lambda_{235}t_1} - e^{\lambda_{235}t_2}} \quad (24)$$

对于同一体系形成时间 t_1 与扰动时间 t_2 相同得样品, K 与 m 为常数,因此(22)的 α^* 与 β^* 构成直线关系。对于一组样品的 α^* 、 β^* 值通过最小二乘回归计算可以求出截距 K 和斜率 m 。运用牛顿迭代法,可以从 m 和 K 值关系式精确地计算出 t_1 、 t_2 (同时一致曲线与不一致曲线的两个交点即为

t_1 、 t_2)。

2.2.3 三阶段模式

由于 Pb-Pb 等时线不需要事先扣除铅,而是通过求斜率、截距直接计算年龄,但它不能解决受到扰动作用的岩石体系的年龄计算;不一致线模式可以计算受扰动体系的扰动年龄和成岩年龄,但必须要事先扣除初始铅。在某些情况下,特别是放射性成因铅含量不高的样品,如全岩样品和磷灰石、榍石等副矿物,扣除正确的初始铅往往是一件困难的事。应用朱炳泉提出的三阶段模式分析方法可以取上述两模式的优点,而克服它们的缺点^[9]。设样品的铅可以由以下几部分组成:(1)地球形成时(T_0)的原始铅(α_0 、 β_0);(2)从地球形成到岩浆派生 t_1 的源区铅,按 μ_0 进行积累和增长;(3)岩石形成 t_1 到扰动发生时 t_2 的铅的积累,按 μ_1 进行增长;(4)扰动事件以后到现在积累的铅,按样品现代测定的 μ_2 进行增长。这时可以得到以下方程:

$$\alpha = \alpha_0 + \mu_0(e^{\lambda_{238}T_0} - e^{\lambda_{238}t_1}) + \mu_1(e^{\lambda_{238}t_1} - e^{\lambda_{238}t_2}) + \mu_2(e^{\lambda_{238}t_2} - 1) \quad (25)$$

$$\beta = \beta_0 + \frac{\mu_0}{137.88}(e^{\lambda_{235}T_0} - e^{\lambda_{235}t_1}) + \frac{\mu_1}{137.88}(e^{\lambda_{235}t_1} - e^{\lambda_{235}t_2}) + \frac{\mu_2}{137.88}(e^{\lambda_{235}t_2} - 1) \quad (26)$$

$$\text{两式合并可得: } \beta = m_1\alpha + m_2\mu_2 + K \quad (27)$$

$$\text{其中 } m_1 = \frac{1}{137.88} \frac{(e^{\lambda_{235}t_1} - e^{\lambda_{235}t_2})}{(e^{\lambda_{238}t_1} - e^{\lambda_{238}t_2})} \quad (28)$$

$$m_2 = \frac{1}{137.88}(e^{\lambda_{235}t_2} - 1) - m_1(e^{\lambda_{235}t_2} - 1) \quad (29)$$

$$K = (\beta_0 - m_1\alpha_0) + \frac{\mu_0}{137.88}(e^{\lambda_{235}T_0} - e^{\lambda_{235}t_1}) + m_1(e^{\lambda_{238}T_0} - e^{\lambda_{238}t_1}) \quad (30)$$

对于一组同一体系的样品,其 T_0 、 t_1 、 t_2 和源区 μ_0 值是一样的,因此 m_1 、 m_2 与 K 是常数,方程(27)是一个平面方程。通过二元回归分析计算,可以直接求出 m_1 与 m_2 。因此年龄 t_1 、 t_2 也可用迭代法求解。

由于分析中 ^{204}Pb 常有较大的误差,上述模式还可以用 $^{207}Pb/^{206}Pb$ - $^{204}Pb/^{206}Pb$ 作图;三阶段模式则可

用 $(\beta - \beta_0)/(\alpha - \alpha_0)$ 、 $\mu_2/(\alpha - \alpha_0)$ 、 $1/(\alpha - \alpha_0)$ 三个量作图和进行回归分析计算。

参考文献:

- [1] 常向阳,朱柄泉.铅同位素研究新进展——“双稀释剂”测定方法和“AGSO-CSIRO”模式年龄[J].地质地球化学,1999,27(2): 93-98.
- [2] 朱柄泉,周新华.全岩体系轴-铅多阶段演化初步讨论[A].全国同位素地质会议文集(第一集)[C].北京:地质出版社,1977. 162-165.
- [3] 毛存孝,曾天育,陈毓蔚.单、双铅同位素稀释法中若干问题的讨论[A].全国同位素地质会议文集(第一集)[C].北京:地质出版社,1977.140-150.
- [4] 黄斌.鄂西神农架地区前震旦系轴-铅全岩年龄测定[A].全国同位素地质会议文集(第一集)[C].北京:地质出版社,1977. 151-161.
- [5] Marly Babinski, Van Schmus W R, Faird Chemale Jr. Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the S? o Francisco basin, Brazil: implications for the mobility of the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism [J]. Chem. Geol., 1999, 160: 125-151.
- [6] Cumming G L, Richards J R. Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1975,28: 155-171.
- [7] Compston W, Oversby V M. Lead isotope analysis using a double spike[J]. J. Geophys. Res., 1969,74(17): 4338-4348.
- [8] Gale N H. A solution in closed form for lead isotopic analysis using a double spike[J]. Chem. Geol., 1970, 6: 305-310.
- [9] 中国科学院地球化学研究所.高等地球化学[M].北京:科学出版社,1998. 491.
- [10] 魏菊英,王关玉.同位素地球化学[M].北京:地质出版社, 1988. 166.
- [11] York D. Least squares fitting of a straight line with correlated errors [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1969, 5: 320-324.
- [12] G Faure.同位素地质学原理[M].潘曙兰,乔广生,译.北京:科学出版社,1983. 351.
- [13] 范嗣昆,伍勤生.同位素地质年龄测定[M].北京:科学出版社,1975. 115.
- [14] Cooper J A, Reynolds P H, Shapiro L H, Richards J R. Double-spike calibration of the Broken Hill standard lead[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1969, 6: 467-478.

Research on the Calculating Ways of “Double-Spike” Isotopic Dating Method of Lead Isotope

GUO Qing-jun¹, YANG Wei-dong¹, YU Ya²

(1. Chinese Academy of Sciences, Guizhou Guiyang 550002, China; 2. The Water Conservancy and Water Electricity Exploratory Institute of Guizhou Province, Guizhou Guiyang 550002, China)

Abstract: Research on lead isotope has been widely applied in many field, such as model dating, ore-forming mass source tracing and geochemical explorative prospecting estimate[1-5]. “Double-spike” isotopic dating method of lead isotope is one of the dating ways of lead isotope, its aim is to correct mass differentiation effect and enhance the precision of measure. Because experimental condition and analytic technique have been improved, “double-spike” isotopic dating method of lead isotope and analyses calculation of element contents. Combinds with several calculating ways of forming ages of rocks (Pb-Pb isochron way, inconsistent line model calculating way and three-stage model calculating way), a way to calculate element content of samples and forming ages of rocks was summarized.

Key words: lead isotope; double-spike; isotopic dating method; calculating ways