

# 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 计时技术及其矿床定年应用\*

邱华宁

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

关键词  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法 流体包裹体 矿床定年

60年代中叶建立的 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 计时技术,已被广泛应用于测定各种矿物岩石的年龄,探讨区域性乃至全球性的重要地质问题。高精度 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 计时技术的建立,使微钾矿物、流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年成为可能。本文综合了笔者十多年来从事流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年的研究成果,详细阐述和探讨石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年的实验技术方法、实验流程、数据处理方法及其在矿床定年中的开拓应用。对于不成功的样品,说明原因,并讨论 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 流体包裹体定年的矿物适应性。

## 1 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年的基本原理

$^{40}\text{K}$ 具有双重放射性衰变( $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca}$ )。 $\text{K-Ar}$ 法计时只关心 $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ 衰变分支,年龄计算公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + \frac{\lambda}{\lambda_e + \lambda_c} \times \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} \right] \quad (1)$$

式中 $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ 是现在样品中放射成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 与母体 $^{40}\text{K}$ 的比值。 $(\lambda_e + \lambda_c)$ 为 $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ 分支部分衰变常数, $\lambda$ 为 $^{40}\text{K}$ 总衰变常数。

对于 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 法,由 $^{39}\text{K}$ 经快中子活化产生的 $^{39}\text{Ar}$ 与样品中的 $^{40}\text{K}$ 成正比,因为自然界 $^{40}\text{K}/^{39}\text{K}$ 值基本上是一个常数。因此, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 值与年龄成正比。但用 $^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 直接代替方程(1)的 $^{40}\text{K}$ 显然不合适,因为中子活化所产生的 $^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 明显取决于中子辐照时间、中子通量以及能量高于发生原子核反应临界能量的中子比率等因素,所以需要采用不同的处理方法。

方程(1)可以改写成

$${}^{40}\text{Ar}^* = {}^{40}\text{K} \frac{\lambda_e + \lambda_c}{\lambda} (e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

根据 Mitchell<sup>[1]</sup>的推导,样品中子活化过程中由 $^{39}\text{K}$ 产生的 $^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 可以用下式表达

$${}^{39}\text{Ar}_{\text{K}} = {}^{39}\text{K} \Delta \int \Phi(E) \sigma(E) dE \quad (3)$$

式中 $^{39}\text{K}$ 是中子活化前样品中的 $^{39}\text{K}$ 原子数, ${}^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 是样品中 $^{39}\text{K}$ 产生的 $^{39}\text{Ar}$ 原子数, $\Delta$ 为中子活化时间, $\Phi(E)$ 是能量为 $E$ 的中子能量, $\sigma(E)$ 是产生 $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ 反应能量为 $E$ 的中子俘获

收稿日期: 1998-12-15

作者简介: 邱华宁 男 1963年生 副研究员 同位素地球化学 第七届(1998)侯德封奖获奖者

\* 国家自然科学基金项目(49403044和R850148)、国家攀登项目(A305)、中国科学院矿床地球化学开放研究实验室和中国科学院广州分院测试基金资助课题综合成果

横截面积。

正如 Grasty 等<sup>[2]</sup> 和 Mitchell<sup>[1]</sup> 所指出, 定义一个中子活化参数  $J$

$$J = \frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \times \frac{\lambda}{\lambda_e + \lambda} \Delta \int \Phi(E) \sigma(E) dE \quad (4)$$

式(2)除以式(3), 并把式(4)代入得

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} = \frac{e^{\lambda t} - 1}{J} \quad (5)$$

由方程(5)整理得 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法年龄计算公式

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + J \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} \right] \quad (6)$$

显然只要辐照参数  $J$  能够确定, 只需测定从活化样品中提取出来的气体的 $^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K$  值, 就可以根据方程(6)计算出样品的年龄。公式(6)是 K-Ar 法年龄计算公式(1)的修正形式。

由方程(3)和(4)可知, 与 $^{39}\text{K}$  中子活化产物 $^{39}\text{Ar}_K$  相关的辐照参数  $J$  取决于照射时间、中子通量、中子俘获横截面积。由于难以准确测定样品所接受的快中子积分剂量, Merrihue 等<sup>[3]</sup> 建议采用一个已知年龄的样品(标准样品)与待定年样品一起进行中子活化, 以监测这一剂量。

方程(5)整理得

$$J = \frac{e^{\lambda t_{rs}} - 1}{({}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K)_{rs}} \quad (7)$$

已知标准样品的年龄  $t_{rs}$  (可用传统 K-Ar 法测得), 由方程(7)可知, 只要测定了标准样品的 $({}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K)_{rs}$  值, 辐照参数  $J$  即可确定。然后把  $J$  值和待定年活化样品(与标准样品一起辐照的) ${}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K$  值代入方程(6), 即可计算出样品的年龄。

把方程(7)代入方程(6)得:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + \frac{e^{\lambda t_{rs}} - 1}{({}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K)_{rs}} ({}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar})_s \right] \quad (8)$$

式中下标  $s$  表示待定年样品。

由方程(6)和(8)可知, 只要知道样品的同位素比值, 即可计算出样品年龄。所以, 对于放射成因 $^{40}\text{Ar}$  均匀分布的样品, 无须使其气体彻底释放, 就可获得有效年龄。

## 2 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年技术

石英是热液成因矿床中常见的含微量钾矿物, 通常含有较丰富的流体包裹体, 其中存在一定量的钾。高精度的 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  计时技术的建立, 使流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  定年成为可能。

Kelley 等<sup>[4]</sup> 首先进行石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法定年尝试, 但因样品中含大量的过剩 $^{40}\text{Ar}$  且就地 K 衰变产生的放射成因 $^{40}\text{Ar}$  比例太低而未获得满意的年龄数据。

王松山与 Turner 合作, 采用 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  真空击碎技术和阶段加热技术分析了河北省蓟县中元古长城系大红峪组燧石(JX04) 和山西省五台地区滹沱群东冶亚群纹山组燧石叠层石(WT03)<sup>[5]</sup>, 获得了有意义的年龄结果<sup>[5]</sup>。

1) 王松山. 硅质岩及其流体包裹体的定年——兼论长城系和郭家寨亚群层位关系. 见: 第四届全国同位素地质年代学同位素地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编, 1989. 24~25

笔者<sup>[5]</sup>曾开展流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 法定年研究工作,特别设计了全金属超高真空碎样装置,该装置与MM-1200质谱计的纯化系统直接相连,以真空破碎方法提取流体包裹体,成功测定了滇西泸水钨锡矿床石英的年龄。其后又测定了滇西腾冲上芒岗金矿、滇西腾冲两河金矿和东川铜矿等矿床的石英流体包裹体的年龄,获得了与地质事实相吻合的成矿年龄数据。

## 2.1 测试矿物的选择

迄今为止,流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年的对象都集中在石英(或燧石)上,这可能是因为:

- (1) 石英普遍存在于各类矿床中,易于获得,易于挑选单矿物;
- (2) 石英是透明矿物,便于进行包裹体的镜下观察和测温研究;
- (3) 石英抗风化、抗蚀变能力强,能保持良好的流体包裹体封闭体系;
- (4) 石英经中子活化后放射性剂量低,易于操作和处理实验后的粉末。

由于经中子活化后产生干扰氩同位素或转化为强放射性物质,不宜选用富钙富氯矿物或富铁硫化物进行 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年。

## 2.2 样品预处理

样品经破碎筛选,一般粒级为0.3~0.5 mm,在双目镜下手选。矿物中除原生包裹体(测定对象)外,通常还存在沿裂隙分布的次生包裹体,样品颗粒表面和微裂隙中也常吸附有一些杂质,因而需要进行预处理,主要方法有:1)次生包裹体的爆裂温度一般都比原生包裹体低,先确定原生、次生包裹体的爆裂温度,用加热至稍高于次生包裹体爆裂温度的办法使次生包裹体爆破;2)利用氢氟酸的溶蚀作用,加入10%左右HF稀酸对样品进行溶蚀,这种方法可明显降低杂质气体;3)如果样品中含有碳酸盐、硫化物等,可以用 $\text{HNO}_3$ 溶蚀,不要使用HCl,因为它将影响 $^{36}\text{Ar}$ 的准确测定。这些方法联合使用更好,酸蚀过程最好能在超声波清洗器中进行。

在样品处理全过程中,应避免其它矿物颗粒(特别是富钾矿物)的污染。另外,也应尽量避免使用重液分离矿物,因为实验过程难以纯化掉残留的有机物质。

石英等矿物中的钾含量很低,为提高 $^{39}\text{Ar}$ 的产率和测量精度,要求把样品置于核反应堆快中子通量较大的部位进行辐照,或适当延长辐照时间。

## 2.3 流体包裹体提取方法

全金属超高真空提取流体包裹体装置如图1所示,该装置是由两根不锈钢碎样管和连接管道、法兰等组成,碎样管底部呈凹球面形,从法兰接口处把样品和铁杵(头部为不锈钢,重420 g)装入碎样管,用外加电磁铁吸起铁杵约15 cm,随即断电,铁杵自由落下击碎样品,敲击频率可达100次/min。

真空击碎法提取出来的气体的纯化过程与阶段加热法相同,但由于流体包裹体存在大量水分,应使用冷阱吸附之。为避免Ar被冷阱吸附,可用液氮和酒精调制成干冰作冷凝剂。

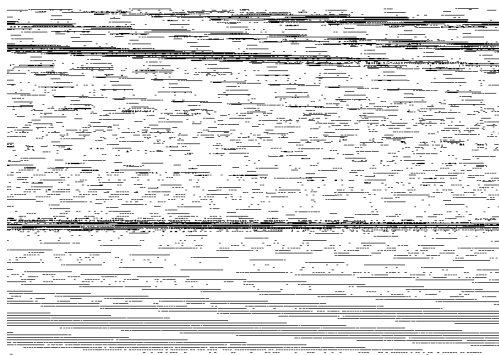


图1 全金属超高真空提取流体包裹体装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the crushing apparatus for extracting the fluid inclusion in vacuum

## 2.4 实验流程

微量钾矿物流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法年龄测定实验流程如下:

- (1) 样品破碎至 0.2~1 mm;
- (2) 单矿物分离: 经电磁选, 双目镜下手选, 纯度大于 99%;
- (3) 清洗: 用 8% 左右 HF 或浓  $\text{HNO}_3$  在超声波清洗器中清洗 30 min, 以溶蚀表面和裂隙中的杂质、矿物连晶(如碳酸盐、硫化物连晶)等; 用去离子水在超声波清洗器中清洗 30 min;
- (4) 烘干: 在 80℃ 烘箱内烘干样品;
- (5) 称取样品 1~2 g 送核反应堆进行中子活化;
- (6) 活化样品经放射性冷却 1 个月以上;
- (7) 样品装入释气系统过夜烘烤: 在机械泵、油扩散泵抽真空的同时, 提取系统用加热带缠绕烘烤, 以降低系统本底; 根据需要, 样品管可用温控电炉加热去气, 以除去次生包裹体;
- (8) 气体纯化: 用冷阱吸附水汽, 再经海绵钛炉(温度控制在 800~600℃)、钛升华泵和 Sorb-AC 泵等纯化;
- (9) 纯化气体送质谱计进行氩同位素组成分析;
- (10) 年龄计算与数据处理: 用联机计算机采集数据, 并用现有程序计算出样品年龄, 作出年龄谱图和等时线图。

## 2.5 方法的优缺点

与石英流体包裹体 Rb-Sr 法定年比较,  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法定年具有明显的优点: 1) 流体包裹体中钾含量较高; 2)  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法只对一个样品进行定年, 易于采集和分选样品; 而 Rb-Sr 法则需要在同一组同生样品中进行 Rb、Sr 含量和同位素比值分析, 并且要求这组样品的 Rb/Sr 值有较大的变化范围并确保同时形成有意义的等时线; 3) 氩是气体( $^{39}\text{K}$  经中子活化后转变为  $^{39}\text{Ar}$ ), 易于消除次生包裹体的干扰; 而 Rb、Sr 是固体, 难以剔除次生包裹体的影响; 4)  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法采用阶段真空击碎技术, 只需一个样品即可获得年龄谱和等时线年龄; 5)  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法无需进行化学分离, 不存在分离不完全或化学污染的问题。

本方法也有其固有的缺点, 由于氩是气体, 矿物 K-Ar 同位素体系容易受到后期地质作用的影响而丢失部分或全部放射成因子体 $^{40}\text{Ar}$ , 使 K-Ar 年龄偏年轻。从现有实验结果来看, 只要流体包裹体保存完好, 石英流体包裹体的 K-Ar 同位素体系就能保持封闭状态。

## 2.6 数据处理方法

根据同位素年代学等时线原理, 只要样品具有相同的初始比值( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ )<sub>0</sub>, 同位素体系一直保持封闭状态, 其数据点就满足等时线条件, 可以采用 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  图解或 $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  图解获得样品的真实年龄和( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ )<sub>0</sub>。

Turner 等<sup>[5]</sup> 研究河北蓟县中元古长城系大红峪组燧石(JX04)和山西五台地区滹沱群东冶亚群纹山组燧石叠层石(WT03)的 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  年龄时, 发现在常规的等时线图解上, 数据点比较分散, 不能构成等时线, 但真空击碎释出的气体之 $^{40}\text{Ar}$ 与 $\text{Cl}$ ( $^{38}\text{Ar}$ )呈明显的正相关, 这种相关性暗示样品在形成过程中同时捕获了溶液或挥发分中的氩和氯。他们采用 $\text{Cl}/\text{K}$ - $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ ( $^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ )作图, 求解当 $\text{Cl}/\text{K}$ 为零时的截距值( $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ ), 进而计算出校正过剩 $^{40}\text{Ar}$ 以后的年龄值。王松山等<sup>[6]</sup>采用 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  阶段加热技术研究蓟县剖面杨庄组、雾迷山组和高于庄组燧石时, 再次证实了 $\text{Cl}$ -Ar 之间存在正相关关系, 并用 $^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  图解获得样品的年龄。

### 3 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 计时技术在矿床定年中的应用

笔者先后进行了三种类型矿床的石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  年龄测定研究: 1) 钨锡矿: 云南泸水钨锡矿; 2) 金矿: 云南腾冲上芒岗金矿和两河金矿、粤西高凤金矿; 3) 铜矿: 云南东川铜矿。这些研究成果已陆续发表<sup>[7-19]</sup>, 限于篇幅, 本文不再赘述。

值得一提的是, 由于石英中的氩存在多种赋存状态, 采用阶段加热技术提取出的将是不同赋存状态氩的混合气体, 数据点在 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  图解上呈分散状, 不能构成等时线; 又因石英中常含有过剩 $^{40}\text{Ar}$ , 阶段加热分析所得到的表观年龄往往偏高。

### 4 年龄谱特征与 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0$

现有的石英 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  真空击碎分析年龄谱主要有三种: 逐渐下降的阶梯形年龄谱、平坦形年龄谱和逐渐上升年龄谱。

#### 4.1 逐渐下降的阶梯形年龄谱

如滇西泸水钨锡矿、粤西高凤金矿和东川铜矿等。深部流体积累了大量的放射成因 $^{40}\text{Ar}$ , 流体在上升运移过程中, 又从所经过的围岩中汲取 $^{40}\text{Ar}$ , 构成了流体的“过剩 $^{40}\text{Ar}$ ”。矿物结晶时, 流体处于封闭环境, 过剩 $^{40}\text{Ar}$  被封存在流体包裹体中, 或占据阴离子位置<sup>[9]</sup> 或进入阴离子团构架内。体积大的流体包裹体气相比例较大, 过剩 $^{40}\text{Ar}$  比例也较大; 而体积小的流体包裹体液相比例大, 钾含量高, 过剩 $^{40}\text{Ar}$  比例较小。因此, 在真空击碎实验过程中, 体积大的流体包裹体相对较早被破碎, 表观年龄大; 体积小的流体包裹体较晚释放, 表观年龄小, 故形成逐渐下降的阶梯形年龄谱。

采用现代大气氩比值 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$  来扣除非放射成因 $^{40}\text{Ar}$  得到的这种年龄谱的表观年龄显著偏高。可根据 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  图解获得样品的真实年龄, 对应的 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0$  高于现代大气氩比值, 也表明了流体包裹体中含过剩 $^{40}\text{Ar}$ 。

#### 4.2 平坦形年龄谱

如滇西腾冲上芒岗金矿和两河金矿, 它们属于热泉型矿床。矿物结晶时处于相对开放的环境, 流体原本积累、汲取的过剩 $^{40}\text{Ar}$  易于通过断裂、通道逃逸到大气中去, 或者成矿流体流出地表成矿(如热泉型矿床), 这样流体包裹体中就不含过剩 $^{40}\text{Ar}$ , 因而形成相对平坦的年龄谱。

这种年龄谱, 样品不含过剩 $^{40}\text{Ar}$ , 采用现代大气氩比值 295.5 来扣除非放射成因 $^{40}\text{Ar}$ , 所得到的表观年龄则可能偏小, 因为样品的 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0$  值可能接近古大气氩, 较现代大气氩比值小。

#### 4.3 逐渐上升年龄谱

这种年龄谱出现于具多期流体包裹体的样品中, 如东川落雪铜矿稀矿山矿段硅质角砾。该样品由隐晶质石英组成, 后期方解石脉发育。这种年龄谱为次生、原生包裹体混合的结果: 后期次生包裹体较大, 原生包裹体微小, 实验初始阶段以次生包裹体为主, 末阶段以原生包裹体为主, 中间阶段是二者不同比例的混合。

在 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  图解上, 数据点 also 具有很好的线性关系, 这是一条混合线, 斜率所对应的“等时线年龄”没有实际意义。

## 5 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年的矿物适应性

### 5.1 不适用于 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 定年的几类矿物

由于 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 法定年的样品首先必须进行中子活化, 在这个过程中将会产生一些不利的核反应。因此, 下列三类矿物不适用于 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  年龄测定。

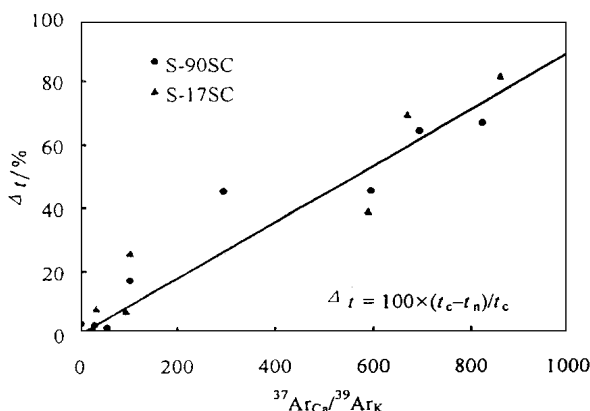


图2 白钨矿年龄校正  $\Delta t$  与  $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$  值关系图<sup>[7]</sup>  
Fig.2 Diagram for the calibration of the apparent ages with the  $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$  ratios of scheelite samples

当 $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$  为 50 时, 年龄校正不超过 5%; 当 $^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$  为 10 时, 年龄校正小于 1%。因此, 一般既含钙又含钾的矿物(如角闪石类、长石类矿物)完全适合于 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  定年。

(2) 富氯矿物: 氯有两种同位素: $^{35}\text{Cl}$  (75.77%) 和 $^{37}\text{Cl}$  (24.23%)。在实验过程中, $^{35}\text{Cl}$  与样品释出的氢(如有机质裂解析出 $\text{H}^+$ ) 结合, 形成 $\text{HCl}$ , 其质量数与 $^{36}\text{Ar}$  非常接近, 使 $^{36}\text{Ar}$  分析不准, 从而影响定年结果。大量的氯还会污染质谱计。另外, 在中子活化过程中, 氯产生干扰氩同位素: $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} ^{36}\text{Ar}$ , 这也是影响富氯矿物 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  定年的重要原因。

(3) 富铁矿物和硫化物: 富铁矿物经中子活化后成为含强放射性核素 $^{60}\text{Co}$  的危险样品, 硫化物经中子活化后也常是高放射性的。理论上, 硫化物和石英一样, 通常也含有流体包裹体, 也可以采用真空击碎法提取流体包裹体进行 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  定年。但实验过程操作人员要较长时间与样品近距离接触, 且实验后的粉末容易通过呼吸进入人体, 也难以处置, 考虑到安全方面的原因, 不宜采用富铁矿物和硫化物进行 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  流体包裹体年龄测定。

### 5.2 样品的选择

除上述几类矿物不适用于 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  定年外, 还应注意选择样品, 提高成功率。

(1) 避免具有多期包裹体的样品: 具有多期包裹体的样品, 其年龄谱常较复杂, 难以解释, 在 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  图解上数据点分散, 不能构成等时线。如果样品仅有一期原生包裹体和一期次生包裹体, 两者的均一温度相差较大, 且次生包裹体温度低于原生包裹体, 在进行氩同位素分析前, 可采用温控外加热的办法除去次生包裹体, 从而获得原生包裹体的年龄。

(2) 避免钾含量极微的样品: 当样品的钾含量低于 $1 \times 10^{-4}$  时, 难以保证足量的 $^{39}\text{Ar}$  进行质谱分析, 分析误差较大, 如泸水钨锡矿床的绿柱石(S-12Be; S-91Be) 和白钨矿(S-90SC; S-

(1) 富钙矿物: 中子活化过程中 $\text{Ca}$  能产生干扰核反应。因此, 可以根据纯 $\text{CaF}_2$  获得的校正因子和样品的 $^{37}\text{Ar}$  量对 $\text{Ca}$  产生的干扰 $^{36}\text{Ar}$  和 $^{39}\text{Ar}$  进行校正。但是, $^{37}\text{Ar}$  本身又是放射性同位素(衰变为 $^{37}\text{Cl}$ ), 其半衰期仅为 35.1 天, 如果放置时间太长, 大部分的 $^{37}\text{Ar}$  会衰变为 $^{37}\text{Cl}$ 。对于富钙矿物(指 $\text{Ca}$  为主要成分的矿物, 如白钨矿、萤石和方解石等), 这种校正对年龄值的影响将会很大, 图 2 展示了白钨矿的实验结果。

但是, 对于一般样品, 这种校正对年龄值的影响是很小的。由图 2 可见,

17SC)<sup>[14]</sup>, 其钾含量均低于  $5 \times 10^{-5}$ 。结晶很好的石英, 在双目镜下颗粒透明如水晶, 其钾含量往往极微, 如泸水钨锡矿床的 S-90Qt 和 S-17Qt<sup>[14]</sup>。隐晶质的大石英脉的钾含量往往很低, 如泸水钨锡矿床。方解石脉中含少量石英, 从中选出的石英钾含量极微, 如汤丹桃园式矿石方解石脉的石英 DG-47-4Q<sup>[19]</sup>。与矿石有用组分共生的乳白色、暗灰色石英, 在显微镜下容易观察到流体包裹体, 这些流体包裹体的钾含量较高, 在所采取的中子活化条件下, 能够产生足量的<sup>39</sup>Ar 供质谱分析, 一般可以获得较好的实验结果。由此可见, 流体包裹体<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 定年的样品条件是容易满足的。

(3) 钾的分布特征研究: 钾在矿物中的分布特征直接影响实验方案的制定, 也就是说, 只有根据矿物中钾的分布特征制定适当的实验流程, 才能获得有意义的结果。如果钾主要赋存在流体包裹体中, 应采用真空击碎法提取流体包裹体定年; 如果钾主要以分散状态均匀分布在矿物颗粒中(钾是在矿物结晶时混入的), 应着重采用阶段加热法分析样品的粉末(如东川铜矿 DG-5-2<sup>[19]</sup>); 如果钾既存在于流体包裹体中, 又存在于固相中, 则应把两种方法结合起来, 既采用真空击碎法提取流体包裹体定年, 又对破碎后的粉末进行阶段加热分析, 这样可能获得更多的年代学信息(如东川铜矿 DG-5F-1Q<sup>[19]</sup>)。

研究钾赋存状态的主要方法有显微镜观察法和电子探针分析法。若样品的钾含量较高, 电子探针 K-Kα 扫描图像可以清楚地展示出钾的分布特征。

## 6 结 论

(1) 所研究矿床的石英流体包裹体<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 等时线年龄均与具体的地质事实相符, 表明石英流体包裹体<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 定年是可行的。

(2) 等时线法是获得样品真实年龄的有效的数据处理方法。

(3) 等时线方法获得的(<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar)<sub>0</sub> 值, 可以反映成矿环境或成矿物质来源。样品的(<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar)<sub>0</sub> 值越大, 表明流体来源越深(如地幔)或演化时间越长, 积聚过剩<sup>40</sup>Ar 越多, 也表明矿物结晶时处于封闭状态, 地表水加入越少; 样品的(<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar)<sub>0</sub> 值低于或接近现代大气氩比值, 流体中不含过剩<sup>40</sup>Ar, 表明样品形成于开放环境或流体中有大量地表水(大气降水)加入。

**致谢** 本文工作在戴樟谟教授、孙大中院士和朱炳泉教授的悉心指导下完成, 全金属超高真空提取流体包裹体装置由张修银高级工程师制作, <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 分析工作得到蒲志平高级工程师的指导与支持, 在此一并致以由衷的感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Mitchell J G. The argon-40/argon-39 method for potassium-argon age determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, 32: 781~ 790.
- 2 Gastly R L, Mitchell J G. Single sample potassium-argon ages using the omegatron. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1966, 1: 121~ 122
- 3 Merrihue C, Turner G. Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *J. Geophys. Res.*, 1966, 71: 2852~ 2857.
- 4 Kelley S, Turner G, Butterfield A W *et al.* The source and significance of argon isotopes in fluid inclusions from areas of mineralization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1986, 79: 303~ 318.
- 5 邱华宁. 云南省泸水县钨锡矿床氩同位素研究: [硕士论文]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 1988
- 6 Turner G, Wang S S. Excess argon, crustal fluids and apparent isochrons from crushing K-feldspar. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, 110: 193~ 211.

- 7 王松山, 桑海清, 裘冀等. 蓟县剖面杨庄组和雾迷山组形成年龄的研究. 地质科学, 1995, 30(2): 166~ 173.
- 8 邱华宁, 戴耀谟.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法测定矿物流体包裹体年龄. 科学通报, 1989, 34(9): 687~ 689.
- 9 邱华宁, 戴耀谟. 电气石中过剩 $^{40}\text{Ar}$  赋存状态初探. 科学通报, 1990, 35(11): 848~ 849.
- 10 李献华, 桂训唐, 程景平等. 广东高凤金矿形成时代的 Rb-Sr、 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  年龄测定. 矿床地质, 1992, 11(4): 367~ 373.
- 11 邱华宁, 戴耀谟, 蒲志平. 滇西泸水钨锡矿床 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法成矿年龄研究. 地球化学, 1994, 23(增刊): 93~ 102.
- 12 邱华宁, 戴耀谟, 李朝阳等. 滇西上芒岗金矿床 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  成矿年龄测定. 科学通报, 1994, 39(3): 257~ 260.
- 13 邱华宁, 李朝阳, 陈晓钟等. 热液矿床石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  成矿年龄测定: II. 滇西两河金矿床. 见: 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室年报(1994). 贵阳: 贵州科技出版社, 1996. 93~ 95.
- 14 邱华宁, 戴耀谟, 蒲志平. 云南泸水钨锡矿床微量钾矿物 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  马鞍型年龄谱的含义. 矿床地质, 1995, (3): 273~ 280.
- 15 Hua-Ning Qiu.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating of the quartz samples from two mineral deposits in western Yunnan (SW China) by crushing in vacuum. Chemical Geology, 1996, 127: 211~ 222.
- 16 邱华宁, 孙大中, 朱炳泉等. 东川铜矿床同位素地球化学研究: II. Pb-Pb、 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  法成矿年龄测定. 地球化学, 1997, 26(2): 39~ 45.
- 17 邱华宁, 彭良.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  年代学与流体包裹体定年. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.
- 18 邱华宁, 孙大中, 朱炳泉等. 东川汤丹铜矿床石英真空击碎及其粉末加热 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  年龄谱的含义. 地球化学, 1998, 27(4).
- 19 邱华宁.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  矿床定年方法与东川铜矿成岩成矿年代格架: [博士论文]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 1998.

## $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ Technique for Dating the Fluid Inclusions by Crushing in Vacuum and its Developing Applications on Determining the Mineralizing Ages of the Ore Deposits

Qiu Huaning

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

**Abstract** The fluid inclusions within the quartz samples from several hydrothermal mineral deposits were dated with the  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  technique by crushing in vacuum. The deposits included: 1) one tin-tungsten deposit; 2) three gold deposits and 3) one copper deposit. The isochron ages were agreeable with the geologic background data respectively. The major points and some experiences for dating the fluid inclusions by crushing in vacuum should be summarized now. In this paper, the crushing apparatus, experiment procedure and applications of  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  technique are introduced in detail. The possible causes for the samples failed to obtain reasonable ages are discussed and the unsuitable minerals dated by this technique are summarized.

**Key words**  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  technique; fluid inclusions; dating of the ore deposits