

子附近作近程电价补偿. 因此, r_3 和 r_4 的变化表明: 离子半径大, 电荷低的碱金属离子与氧原子的键合造成网络松弛; 离子半径小, 电荷较高的 2 价金属离子与氧原子的键合造成网络的紧缩. 然而, 不论是 2 价离子的紧缩作用, 还是 1 价离子的松弛作用, 都没有破坏网络的基本结构, 这是因为 Si(Al)-O 的键强大于其他金属离子与氧原子的键合强度之故.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 49372090)

参 考 文 献

- 1 Masayuki O, Fumiyuki M, Yasukiko S. The Structure of a shock-induced anorthite-glass. *Miner Journ*, 1985, 12(5): 197
- 2 Wright A C, Desa J A E, Weeks R A. Neutron diffraction studies of natural glasses. *J Noncryst Solid*, 1984, 67(1/3): 35
- 3 李春来, 欧阳自远. (微)玻璃陨石的研究进展. *科学通报*, 1997, 42(16): 1681
- 4 袁宝印. 海南岛雷公墨(玻璃陨石)起源问题的初步探讨. *地质科学*, 1981(4): 329
- 5 王俊桥, 陈济舟. 非晶态物质径向分布函数微机程序 X-RDF(Ⓔ). *计算物理*, 1994, 11(2): 252

(1998_09_17 收稿, 1999_03_08 收修改稿)

腾冲地区年轻火山岩高精度热电离质谱 (HP-TIMS) 铀系法年龄研究

王 非 彭子成^④ 陈文寄 王兆荣^④
杨继武^④ 张仲禄 胡玉台

(中国地震局地质研究所, 北京 100029; ④中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026; ④云南省地震局, 昆明 650000)

摘要 应用高精度热电离质谱(HP-TIMS)技术测定了腾冲打鹰山、黑空山和马鞍山第四纪火山岩²³⁰Th-²³⁸U-²³²Th体系的同位素组成, 给出了²³⁸U-²³⁰Th等时线, 获得了腾冲火山区晚更新世以来4次喷发年龄: (227±20), (79.6±5.5), (21.9±3.0), (7.5±1.0) ka, 年龄测试精度有明显提高, 这证实了HP-TIMS法测定年轻火山岩年龄的可靠性和准确性. 同时初步建立了我国测定年轻火山岩HP-TIMS铀系法的实验流程.

关键词 HP-TIMS 铀系法 年轻火山岩 铀系年龄

云南腾冲火山群是我国知名的年轻火山区. 其精细喷发周期及最近一次喷发年代等问题, 都是我们急于了解的. 回答这些问题的关键之一是火山岩年龄的准确测定. 目前世界上年轻火山岩的年龄测定仍是一个前沿研究课题, 常规的方法如K-Ar法、⁴⁰Ar/³⁹Ar法已接近测年下限, ¹⁴C法也因不易找到含碳物质而难以适用. 火山岩中普遍存在的U, Th元素及岩浆形成时同位素的分馏作用造成的铀系不平衡现象, 使得铀系法成为年轻火山岩适用的同位素年龄测定法. 80年代应用α能谱技术使得铀系法在环境、海洋及地体年龄测定方面得到了广泛的应用. 在我国, 夏明等人^[1]和梁卓成等人^[2]利用该方法成功地测定了腾冲火山岩的年龄. 但是, 随着研究的深入及应用中要求的提高, α能谱铀系法由于有较高的测定误差, 已不能满

足精确测定年轻火山岩年龄的要求. 进入90年代后, 高精度热电离质谱技术(High precision thermal ionization mass spectrometry, 简称HP-TIMS)的发展极大地提高了铀系法的测定精度. 目前国外一些学者已成功地应用HP-TIMS铀系法测定了年轻火山岩的年龄^[3,4].

本研究应用HP-TIMS铀系法精确测定了腾冲年轻火山岩的年龄, 初步建立了我国测定年轻火山岩HP-TIMS铀系法的化学流程及仪器流程. 实验是在中国科学技术大学地球与空间科学系MAT-262高丰度灵敏度热表面电离质谱仪上进行的. 该仪器已成功地进行了国际、国内碳酸盐标样的对比研究^[5].

1 云南腾冲火山区

云南腾冲火山区位于印度板块和欧亚板块之间的碰撞带上, 火山岩属于高钾钙碱性系列. 根据地质资料, Powell^[6]等将腾冲火山岩分为5个喷发期, 本次研究中的样品采自腾冲火山区的打鹰山(D-1)、(D-7)、黑空山(H-1)和马鞍山(M-1), 属于其中的第4期(晚更新世)及第5期(全新世), 岩性为安山质玄武岩, 含斜长石、橄榄石及辉石斑晶, 基质为斜长石微晶, 也见石英颗粒.

2 样品处理

由于火山岩样品明显地含有²³²Th, 从而带入了初始的²³⁰Th同位素. 因此必须采取等时线方法来扣除这部分初始²³⁰Th的影响. 这意味着在实验中样品必须分成²³⁸U/²³²Th比值不同的两个以上部分. 常用的方法有单矿物法、重液法、磁选法及酸淋滤法. Peate等人^[3]通过实验表明, 即使是用非常弱的酸淋滤也可能导致样品中U-Th间不平衡分馏, 因此, 应尽量避免使用酸淋滤法. 其他方法为物理分组法, 不会产生这一问题, 其中单矿物法能最大限度地体现出²³⁸U/²³²Th比值的差别. 本研究采用单矿物法, 在双目镜下由人工挑选.

3 U, Th化学分离及纯化

样品0.1g研磨至200目以上, 使之全溶于HF+HClO₄+HNO₃+HCl体系中, 之后加入适量示踪剂(²²⁹Th, ²³³U), 溶液蒸干后溶解于1mol/L的HCl中. 加入20~40mg FeCl₃, 逐滴加入NH₄OH使之共沉淀. 离心分离后, 将沉淀物溶于7.5mol/L HNO₃, 再过0.3mL AG1×8 Cl⁻型200~400目的离子交换柱进行U, Th分离. 8mol/L HCl淋洗Th, 0.1mol/L HCl解吸U. 详细流程见Chen等人^[7]. 实验全流程空白铀为0.27ng, 钍为0.9ng.

4 质谱分析

U, Th同位素分析在MAT-262高丰度灵敏度质谱仪上进行. 该仪器除具有7个法拉第接收杯及一个二次电子倍增接受器外, 还配置一个四极能量阻滞器(Retarding potential quadrupole 简称RPQ). 该质谱仪丰度灵敏度可达 6×10^{-9} . 这样, 对于²³⁰Th/²³²Th平均克原子比在 $\sim 10^{-6}$ 数量级的火山岩来说, 大峰²³²Th的拖尾对相隔2个质量数的小峰²³⁰Th的贡献为<0.1%.

纯化后的U, Th样品, 溶解于0.1mol/L HNO₃后转移到涂有石墨层的铯带上. 采用单带热电离发射测定铀同位素, 测试温度控制在1650~1750℃之间. 实验采用²³³U稀释剂, 用天然比值²³⁵U/²³⁸U=0.0072527校正质量分馏效应的影响. 钍的测定采用²²⁹Th为稀释剂, 单带发射, 带温在1850~1950℃之间. 仪器电离效率为0.085%.

5 结果与讨论

采用上述流程测定了打鹰山、黑空山及马鞍山样品的全岩、单矿物及磁性组分的铀、钍同

位素比值及同位素含量. 数据见表1. 可以看出, 所有样品的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性比值在1.1%的误差内处于久期平衡状态, 这是火山岩的一个特点——岩浆喷发时铀同位素不发生分馏. 每一个样品的若干实验点都组成了等时线(所谓Allegre等时线^[8])(图1), 从相应的斜率计算出的等时线年龄分别为 $(227 \pm 20) \text{ ka}(\text{D-1})$, $(79.6 \pm 5.5) \text{ ka}(\text{D-7})$, $(21.9 \pm 3.0) \text{ ka}(\text{H-1})$, $(7.5 \pm 1.0) \text{ ka}(\text{M-1})$.

表1 中国云南腾冲马鞍山、打鹰山及黑空山火山岩全岩及矿物组分U,Th同位素测定结果

样品	组分	^{238}U $\times 10^{-9}/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\delta^{234}\text{U}^{\text{a}}$ / ‰	^{232}Th $\times 10^{-9}/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	^{230}Th $\times 10^{-15}/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})^{\text{a,b}}$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})^{\text{a,b}}$
M-1	WR (全岩)	10.504 ± 0.077	$+8 \pm 8$	95.431 ± 0.930	249.1 ± 3.1	0.345 ± 0.004	0.485 ± 0.011
	PLG (斜长石)	3.178 ± 0.032	$+7 \pm 7$	19.572 ± 0.176	52.7 ± 1.6	0.509 ± 0.010	0.500 ± 0.011
	Q (石英)	0.641 ± 0.006	$+4 \pm 6$	10.507 ± 0.095	27.2 ± 0.9	0.191 ± 0.002	0.480 ± 0.012
	WM (弱磁性)	4.356 ± 0.035	$+10 \pm 9$	48.781 ± 0.411	126.8 ± 1.5	0.280 ± 0.002	0.484 ± 0.015
	MM (中磁性)	5.721 ± 0.030	$+3 \pm 5$	49.930 ± 0.413	129.8 ± 1.1	0.364 ± 0.003	0.489 ± 0.011
H-1	WR (全岩)	8.167 ± 0.093	$+8 \pm 7$	62.307 ± 0.165	127.1 ± 2.1	0.376 ± 0.003	0.379 ± 0.012
	OL (橄榄石)	0.312 ± 0.033	$+6 \pm 5$	1.427 ± 0.071	3.9 ± 0.4	0.686 ± 0.002	0.509 ± 0.013
	PRX (辉石)	0.684 ± 0.019	-9 ± 10	1.901 ± 0.052	5.9 ± 0.3	1.128 ± 0.004	0.499 ± 0.015
	Q (石英)	0.414 ± 0.013	$+9 \pm 5$	5.366 ± 0.068	10.3 ± 0.4	0.242 ± 0.002	0.357 ± 0.012
D-1	WR (全岩)	6.175 ± 0.020	$+4 \pm 5$	95.595 ± 0.871	165.4 ± 1.7	0.201 ± 0.004	0.322 ± 0.009
	PRX (辉石)	0.429 ± 0.030	$+3 \pm 6$	5.506 ± 0.170	10.4 ± 0.7	0.244 ± 0.004	0.352 ± 0.010
	HBL (角闪石)	2.149 ± 0.012	$+6 \pm 8$	11.041 ± 0.110	40.5 ± 1.6	0.610 ± 0.002	0.683 ± 0.009
	PLG (斜长石)	0.617 ± 0.025	$+9 \pm 6$	4.280 ± 0.170	11.9 ± 0.9	0.452 ± 0.003	0.519 ± 0.011
D-7	WR (全岩)	9.375 ± 0.085	$+11 \pm 9$	62.302 ± 0.511	203.1 ± 2.5	0.472 ± 0.004	0.607 ± 0.009
	PRX (辉石)	0.926 ± 0.022	$+9 \pm 9$	16.404 ± 0.131	41.2 ± 2.0	0.177 ± 0.002	0.460 ± 0.012
	PLG (斜长石)	0.800 ± 0.032	$+4 \pm 6$	9.644 ± 0.110	25.0 ± 0.8	0.251 ± 0.003	0.489 ± 0.012
	Q (石英)	0.388 ± 0.020	-7 ± 8	5.621 ± 0.133	14.5 ± 0.9	0.216 ± 0.004	0.482 ± 0.011

a) $^{234}\text{U} = \{[(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{样品}} / (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{平衡}}] - 1\} \times 1000$, 其中 $[(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{平衡}}]$ 为久期平衡状态时的原子比, 等于 5.472×10^{-5} ;

b) a表示放射性比值. 本研究中, $\lambda_{232} = 4.9475 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{230} = 9.1952 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{238} = 1.5913 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$

从铀钍的绝对含量来看, 主矿物如斜长石、辉石、石英及角闪石都低于全岩, 表明火山岩中铀钍大部分集中在副矿物如榍石、锆石、磷灰石等中. 各矿物中角闪石的 $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})^{\text{a}}$ 比值分异最大(0.683), 比全岩(0.201)高230%. 如果用全岩铀、钍含量代替分异结晶时熔体的铀钍含量, 可粗略估计出角闪石铀、钍的分配系数为 $D_{\text{u}} = 0.35$, $D_{\text{Th}} = 0.12$, $D_{\text{Th}} < D_{\text{u}}$. 这种结果使得角闪石落在等时线的右上部. 斜长石的 $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})^{\text{a}}$ 比值分异可能是正的(如M-1斜长石比全岩高47%), 也可能是负的(如D-7斜长石比全岩低81%), 其分配系数变化也大($D_{\text{u}} = 0.1 \sim 0.3$, $D_{\text{Th}} = 0.05 \sim 0.21$), 因此斜长石在等时线上的位置不固定. 辉石也是如此. 石英的 $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})^{\text{a}}$ 比值总是向负的方向分异, 且程度也较高, 一般比全岩低50%左右, 其分配系数为 $D_{\text{u}} = 0.05$, $D_{\text{Th}} = 0.11$, $D_{\text{Th}} > D_{\text{u}}$. 因此它落在等时线的左下部.

为了检验磁选法的效果, 从M-1样品中选出了弱磁组分(WM, 电流强度 $> 5\text{ A}$)和中等磁性组分(MM, 电流强度 $1 \sim 2\text{ A}$). 它们也落在了矿物等时线上. 和全岩相比, MM组分 $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})^{\text{a}}$ 比值分异了5.5%, WM组分分异了10.2%, 结果见M-1等时线, 这表明磁选法也有着较好的成线效果.

钍同位素的初始放射性比值 $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{i}}$ (等时线和平衡线的交点对应的纵轴上的值)是岩浆源区地球化学特征的一个重要参数. 对于岩浆囊为封闭体系的同源火山岩而言, 该比值应该相同. Nd-Sr同位素及微量元素研究表明, 腾冲火山岩晚更新世以来有着统一的源区,

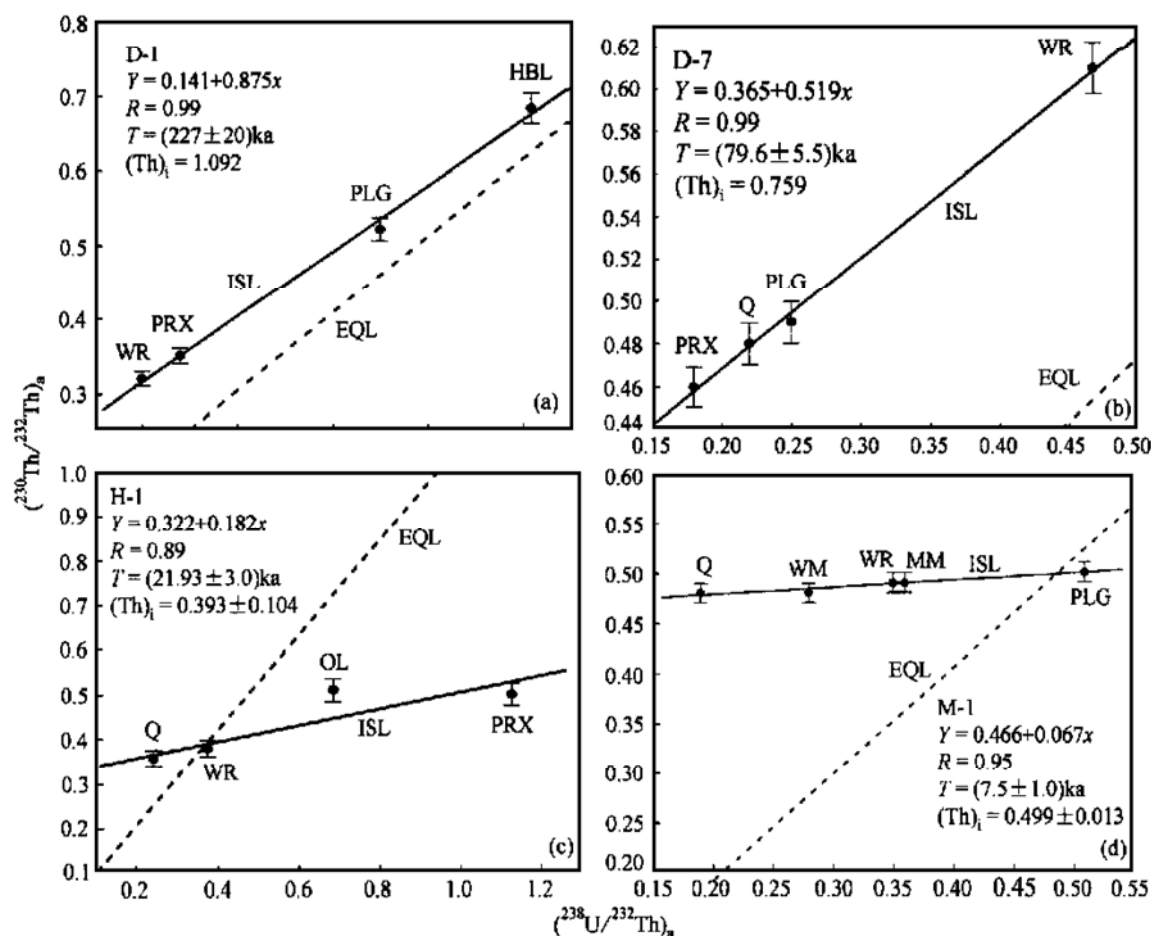


图1 腾冲打鹰山(a)(D-1), D-7(b), 黑空山(c)(H-1), 马鞍山(d)(M-1)

火山岩 HP-TIMS 铀系法等时线

WR——全岩, PLG——斜长石, HBL——角闪石, Q——石英, PRX——辉石, OL——橄榄石, WM——弱磁组分, MM——中等磁性组分; Y ——最小二乘法回归等时线方程, R ——等时线相关系数, $(\text{Th})_i$ ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) 放射线初始比值; EQL——平衡线, ISL——等时线

且其岩浆在上升运移的过程中没有遭受地壳物质的同化混染作用^[9]. 而本研究中的初始 $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_i$ 值有着较大差别, 分别为 1.092(D-1), 0.759(D-7), 0.393(H-1) 和 0.499(M-1). Condomines 等人^[10] 在研究 Etna 火山时指出, 这种同源火山岩初始放射性比值 $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_i$ 变化可能是由于深部源区岩浆周期性注入至上部岩浆囊混合的结果.

前人应用不同的方法曾对腾冲火山岩进行过年代学研究, 和本研究结果基本一致, 只是其精度较低. 梁卓成等人^[2] 给出的马鞍山 α 能谱铀系法年龄为 $(7 \pm 11)\text{ka}$, 其误差高达 157%, 远远大于本研究中的 12%. 佟伟等人^[11] 对打鹰山 D-7 处样品的 K-Ar 法年龄测定为 $(92 \pm 11)\text{ka}$, 而韩新民^[12] 给出的 K-Ar 年龄为 $(80.9 \pm 30.0)\text{ka}$. 这些不同方法的结果, 证实了本次年龄测定结果的可靠性及精确度的显著提高.

HP-TIMS 铀系法应用于火山岩的年龄测定在我国尚属首次, 仍有许多问题需要解决. 但此方法测定的高精度与准确性毋庸置疑. 这对于恢复年轻火山喷发的精确历史有着至关重要的应用前景.

致谢 工作中得到美国南加州大学地球化学实验室顾德隆教授、李红春博士、罗尚德博士, 中国科学院地质所夏明研究员、马志邦副研究员的指导与帮助, 作者在此表示真诚谢意. 本研究为中国地震局“九五”重点项目

(编号: 95-11-03-01-02) 资助.

参 考 文 献

- 1 夏明, 张承慧, 马志邦. 铀系组份法测定年轻火山岩的研究. 第四纪研究, 1995, (4): 343~ 352
- 2 梁卓成, 周秀云. 铀系等时线法测定腾冲地区火山岩的年龄. 地球化学, 1985, (3): 227~ 232
- 3 Peate D W, Chen J H, Wasserburg G J, et al. ^{238}U - ^{230}Th dating of a geomagnetic excursion in Quaternary basalts of the Albuquerque Volcanoes Field, New Mexico (USA). Geophysical Research Letter, 1996, 23(17): 2271~ 2274
- 4 Goldstein S J. Geochronology and petrogenesis of MORB from the Juan de Fuca and Gorda ridges by ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium. Earth Planet Sci Lett, 1992, (109): 255~ 272
- 5 彭子成, 王兆荣, 孙卫东, 等. 高精度热电离质谱(TIMS) 铀系法对第四纪标样年代学研究. 科学通报, 1997, 42 (19): 2090~ 2093
- 6 Powell C M, Johnson B D. Constrains on the Cenozoic position of Sundland. Tectonophysics, 1980, 63: 91~ 109
- 7 Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. Earth Planet Sci Lett, 1986, (80): 241~ 251
- 8 Allegre C J. ^{230}Th dating of Volcanic rocks: a comment. Earth Planet Sci Lett, 1968, (5): 209~ 210
- 9 Zhu B Q, Mao C X, Lugmair G W, et al. Isotopic and geochemical evidence for the origin of Plior-Pleistocene volcanic rocks near the Indo-Eurasian collisional margin at Tengchong, China. Earth Planet Sci Lett, 1983, 65: 263~ 275
- 10 Condomines M, Tanguy J C, Kieffer G, et al. Magmatic evolution of a volcano studied by ^{230}Th - ^{238}U disequilibrium and trace elements systematics: the Etna case Geochim Cosmochim Acta, 1982, (46): 1379~ 1416
- 11 穆治国, 佟伟. 腾冲火山活动的时代和岩浆来源问题. 地球物理学报, 1987, 30(3): 261~ 270
- 12 韩新民, 周瑞琦, 周真恒. 腾冲火山地质研究述评. 地震地磁观测与研究, 1996, 17(6): 20~ 29

(1998-09-08 收稿, 1999-03-28 收修改稿)

河南桐柏地区榴辉岩的特征及其地质意义

魏春景 吴玉新 倪云燕 陈斌 王式光

(北京大学地质学系, 北京 100871)

摘要 首次在河南桐柏地区发现了榴辉岩及相应的高压变质带. 榴辉岩和可能由榴辉岩退变形成的石榴角闪岩呈透镜状产于云母片岩中. 新鲜的榴辉岩由石榴石、绿辉石、石英、金红石、多硅白云母、冻蓝闪石等组成. 石榴石的成分特点和有关的地质温压计表明它们属于低温榴辉岩. 云母片岩由多硅白云母、石英、石榴石和金红石等组成, 也为高压组合. 榴辉岩及有关高压变质带的时代可能为早古生代, 与大别印支期高压、超高压变质带不同.

关键词 榴辉岩 高压变质带 桐柏地区

研究秦岭-大别造山带的很多地质学家认为大别杂岩和桐柏杂岩之间无论从岩石组成还是变质作用等发现都具有明显可比性^[1], 但在大别杂岩及相邻岩系中发现大量高压、超高压榴辉岩^[2~4]. 按着目前研究成果, 大别榴辉岩带最西端见于河南熊店和湖北蔡家河一带(图1A)^[3], 向西到桐柏地区没有榴辉岩的确切报道. 因此对于桐柏地区是否存在榴辉岩是一个令人关注的问题. 笔者首次在桐柏杂岩的北部发现了榴辉岩和相应的高压变质带, 从而为探