

燧石和脉石英中氩、氯的相关性 对 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年意义



王松山

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

提 要 由于过剩 Ar 的存在, 长期以来燧石和脉石英的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年被视为不可能。通过对这类矿物中 Ar、Cl 丰度及其相关性研究, 可以校正过剩 Ar, 从而实现了这类矿物的年龄测定。这为沉积岩定年及成矿时代的研究提供了重要手段。应用这一技术测得长城系底砾岩中石英年龄为 $1744 \pm 97\text{Ma}$ 。溧沱群郭家寨亚群热事件年龄为 $1766 \pm 49\text{Ma}$, 进而推断长城系与郭家寨亚群的层位呈上下关系。

关键词 燧石 脉石英 Cl-Ar 相关 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年

1 引言

燧石是沉积岩中常见矿物, 它的定年对解决沉积地层时代具有重要意义; 脉石英年龄的测定则会给出金属成矿时代。Alexander(1975)首先对前寒武纪的燧石进行了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定, 其结果令人失望。他指出: 由于燧石中含有过剩 Ar, 采用此种矿物定年无望。几年后, Shepherd(1981)对英国 Carrock Fell 矿区与钨共生的石英做了流体包裹体 Rb-Sr 定年。他采用的是破碎-淋滤技术, 所获得的等时线年龄与地质情况基本吻合。他指出, 所测的包裹体几乎是原生的。如若存在次生包裹体怎么办? 该文未论及。近十年, 英国 Turner et al. (1983)致力于前寒武纪大气 Ar 演化的研究, 测定对象是燧石、脉石英和硅化木中的流体包裹体, 他期望通过 ^{40}Ar - ^{39}Ar 技术能获得早期大气 Ar 演化的资料。几年前本文作者在他的实验室进行燧石中古大气 Ar 研究时, 采用 ^{40}Ar - ^{39}Ar 技术在国际上首次获得了燧石年龄(Wang et al. 1988; 王松山 1989)。邱华宁等(1989)报道了我国钨矿中石英流体包裹体的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄, 近两年中国有愈来愈多的学者开始了石英中流体包裹体定年的尝试。

燧石、脉石英 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年的主要难点是过剩 Ar 的干扰。研究燧石中 Ar、Cl 的地球化学特征, 使我们找到一种校正过剩 Ar 的途径, 从而实现了这类矿物的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年。

• 本文于 1992 年 8 月 18 日收到, 1993 年 6 月改回。

本文为国家自然科学基金资助项目。

第一作者简介: 王松山 男 54 岁 副研究员 同位素地球化学专业

2 样品描述

经过对六十余个样品的镜下观察,最后挑选出如下几种纯度高(不含或几乎不含碳酸盐、金属矿物、碎屑物)的燧石和脉石英,进行了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 分析。

(1)样品 MY14-2 为含金脉石英,采自北京密云西大桥。岩脉可能是燕山期侵入前寒武纪地层中。石英呈乳白色、致密。镜下观察流体包裹体较多,原生为主,包裹体大者 6~7 μm ,小的不足 1 μm 。

(2)样品 YG871 为燧石,采自三峡地区泰山庙,层位属震旦系上统灯影组白马沱段顶部,与上覆地层寒武系下统天柱山段呈连续接触。采样点实际上位于寒武系和前寒武系界限处。燧石呈细条带产于碳酸盐中,微晶-隐晶结构,颗粒粗者约 30 μm ,细的 10 μm 或更小。电镜观察,燧石中包裹体呈不规则分布,大者可达 8 μm ,液体充填度约 90%;小的包体不足 1 μm 。有细小碳酸盐脉切穿燧石,脉的最大宽度 60 μm ,延伸 1.5cm 后分叉尖灭。

(3)样品 YX02 为燧石,采自河北易县狼牙山,属雾迷山组三段中部。燧石色暗,呈条带状产于白云岩中。显微镜下观察,成分较纯,混入的碳酸盐很少。流体包裹体很多,原生多于次生,大者约 5 μm ,气、液两相者居多。

(4)样品 MY05 为脉石英砾石,采自北京东北部远郊张庄子,层位是长城系常州沟组底砾岩一段下部。砾岩厚 80 余米,石英砾石直径几厘米至 30 厘米不等。吴梦源(1985)认为这种底砾岩的蚀源区可能是太行-五台古陆。镜下显示包体较多,原生、次生的都较发育,两相、三相的包体均有。包裹体大小多为 5~6 μm 。

(5)样品 WT06 采自山西五台郭家寨村东雕玉山,为滹沱群郭家寨亚群西河组底部一套粉红色硅质角砾岩中的燧石。镜下观察石英晶体已变形,晶面弯曲。原生、次生包裹体数量大体相当,包裹体大者 6~7 μm ,呈气液两相。

(6)样品 WT03 为白云岩中的燧石叠层石,采于山西定襄河边村旁纹山,层位是滹沱群东冶亚群纹山组中部。镜下显示包裹体有原生和次生两种,多呈气、液两相,三相者较少。条纹状燧石被 0.2mm 宽的碳酸盐脉切穿。

3 实验技术

样品被中子照射,有 8 种核反应可生成 Ar 同位素,其中 $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$ 由 Cl 参予的核反应过去往往被忽略,但正是这两种反应的存在,给过剩 Ar 的校正带来了可能。上两种核反应的产物 ^{36}Cl 和 ^{38}Cl 是放射性的,半衰期分别是 $3 \times 10^5\text{a}$ 和 37.3min,而后衰变成 ^{36}Ar 和 ^{38}Ar 。对 K、Ca、Cl 干扰同位素校正之后,依下式计算出 K、Ca、Cl 的含量(王松山,1992):

$$K = 3.647(^{39}\text{Ar})_K \cdot J^{-1}$$

$$\text{Ca} = 3.558(^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} \cdot (\alpha J)^{-1}$$

$$\text{Cl} = 4.022(^{38}\text{Ar})_{\text{Cl}} \cdot (\beta J)^{-1}$$

Ar 同位素均以 ccSTP 为单位, K、Ca、Cl 以 mole 为单位, J 为照射参数。 α 、 β 依下式而得:

$$\alpha = (K/Ca)_{Std} \cdot ({}^{37}\text{Ar})_{Ca} / ({}^{39}\text{Ar})_K$$

$$\beta = (K/Ca)_{Std} \cdot ({}^{38}\text{Ar})_{Cl} / ({}^{39}\text{Ar})_K$$

其中 K、Ca、Cl 为重量百分含量, Std 表示标准样, 此次实验采用的是英国 Hb3gr 角闪石, Ar 同位素比值为原子个数比。

样品粒度通常为 0.63~0.80mm, WT03 为 0.17~0.35mm。全部样品经过双目镜下挑选, 以保证纯度高于 98%。

实验流程采用⁴⁰Ar-³⁹Ar 真空破碎(CR)和阶段加热(SH)两种技术。前者操作是在室温条件下进行, 它给出流体包裹体的成分; 而真空破碎后的样品(小于 200 目)经阶段加热给出的结果, 基本代表晶体结构中的组分。分析结果见表 1。

表 1 燧石及脉石英中 Ar 同位素及 K、Cl、Ca 含量

Table 1 The contents of Ar, K, Cl and Ca in cherts and vein quartz

样品 编号	样品 名称	分析 方法	³⁶ Ar 10 ⁻⁹ (cc/g)	⁴⁰ Ar _i 10 ⁻⁶ (cc/g)	K (μg/g)	Cl (μg/g)	Ca (μg/g)
YG871	燧石	(CR)	3.26	1.40	4.1	13.1	6.6
YG871	燧石	(SH)	4.83	2.22	121.0	26.1	617.8
YG871	燧石	(总)	8.09	3.62	125.0	39.2	624.4
YX02	燧石	(CR)	1.40	5.40	6.6	64.3	58.3
YX02	燧石	(SH)	3.50	6.78	102.6	60.8	292.5
YX02	燧石	(总)	4.90	12.18	109.2	125.1	350.8
MY05	石英	(CR)	2.41	42.34	0	70.1	22.8
MY05	石英	(SH)	3.68	41.09	100.7	68.3	177.8
MY05	石英	(总)	6.09	83.43	100.7	138.4	200.6
WT06	燧石	(CR)	3.20	4.65	10.1	35.9	3.2
WT03	燧石	(CR)	1.59	2.32	18.5	14.7	193.7
WT03	燧石	(SH)	2.91	19.03	1998.3	14.4	18164.2
WT03	燧石	(总)	4.49	21.3	2016.8	29.1	18357.9
MY14-2	石英	(CR)	1.98	1.86	2.5	7.5	11.1
MY14-2	石英	(SH)	11.86	4.06	40.6	3.4	52.9
MY14-2	石英	(总)	13.84	5.92	43.2	10.9	64.0

1. ⁴⁰Ar_i 为放射成因、大气、过剩三种⁴⁰Ar 之和; 2. 表中 cc/g 为 Ar 量单位的 ccSTP 缩写形式;

3. CR 为真空破碎法, SH 为阶段加热法, 总为 CR 和 SH 方法析出量的总和。

4 讨论

4.1 氯含量

燧石和脉石英的包裹体中 Cl 含量为 7.5~70.1μg/g, 而通过 SH 技术所获得的 Cl 在这类矿物晶体结构中的含量是 3.4~68.3μg/g, 即 Cl 在包裹体和晶体结构中的含量无显著差别。Cl 在燧石和脉石英中总含量是 10.9~138.4μg/g。总的来看, 所测中国燧石和脉石英中 Cl 含量与全球这类样品含量(Bohne 1953; Ogita et al. 1967; Jones 1982; Kelley et al. 1986)大体相当。

海水中 Cl 含量是 19353mg/L(Goldberg 1966), 各类岩石中地下水 Cl 含量为 6.92~

234.7mg/L(Wedepohl 1978)。燧石中Cl的主要来源是海水；而低温热液石英脉中石英内Cl的主要来源则是地下水，是石英脉在形成过程中有地下水加入的结果，当然部分Cl可能来自围岩。

4.2 K含量

所测我国燧石和脉石英中K的总含量为43.2~2016.8 $\mu\text{g/g}$ ，其中包体中K含量0~18.5 $\mu\text{g/g}$ ，晶体结构中K含量406~1998.3 $\mu\text{g/g}$ 。从这些结果可以发现：包裹体中K含量远远低于晶体结构中K的含量。MY05脉石英包裹体不含K，而WT03燧石叠层石含K总量高达2016.8 $\mu\text{g/g}$ ，均属罕见。据Jones(1982)和Kelley et al.(1986)报道，世界范围内这类矿物含K量为1.9~728 $\mu\text{g/g}$ ，但西澳的Bangamall燧石是个例外，K含量高达26800 $\mu\text{g/g}$ ，即2.68%。本文尚未涉及的蓟县剖面大红峪组的JX04燧石，K含量竟高达79353 $\mu\text{g/g}$ ，即7.94%，迄今为止，这是世界范围内含K量最高的。电镜显示此燧石包裹体中含有可观的细粒钾长石(Turner et al. 1992)。

从图1和图2可清楚看出，Cl在包裹体和晶体结构中的含量大体相当，K含量在晶体结构中远高于包裹体中。这些特点带有普遍性。

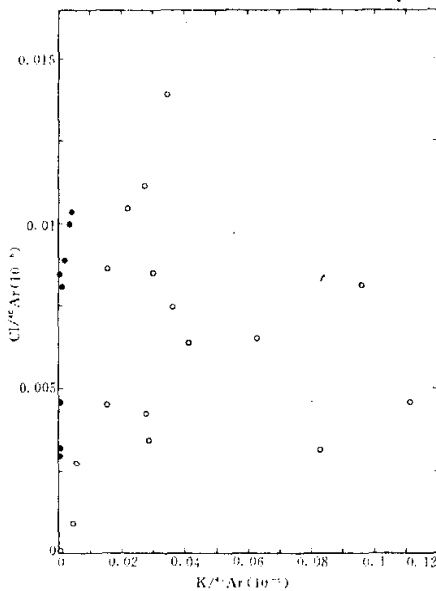


图1 MY05脉石英CR和SH数据点的分布
黑点为CR数据；圆圈为SH数据

Fig. 1 Distribution of CR and SH data on
MY05 quartz

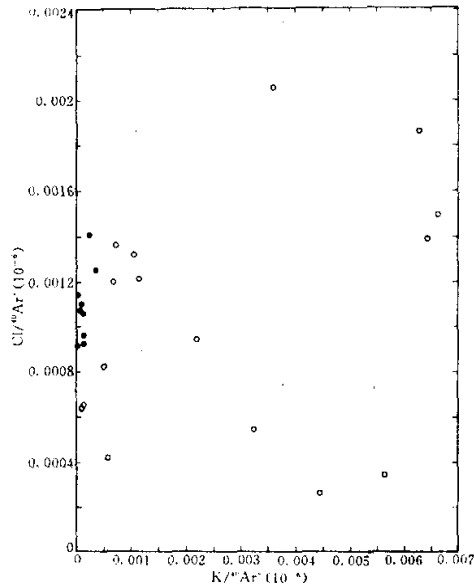


图2 YG871燧石CR和SH数据点的分布
黑点为CR数据；圆圈为SH数据

Fig. 2 Distribution of CR and SH data on
YG871 chert

4.3 各组分 Ar 含量

经 Cl、K、Ca 干扰同位素校正后, ⁴⁰Ar 总量由三种组分构成: 大气的、过剩的和放射成因的。分析结果如表 2 所示。从表 1 可知这类矿物 ⁴⁰Ar 总量变化范围是 $3.62 \times 10^{-6} \sim 83.43 \times 10^{-6} \text{ccSTP/g}$ 。

4.3.1 包体中各类 Ar 的含量

放射成因 ⁴⁰Ar* 占包体中 ⁴⁰Ar 总量的 0~10.44%, 其中 MY05 含量为零, 这是它包裹体中不含 K 所致。WT03 包裹体中 ⁴⁰Ar* 含量最高, 与此样的 K 含量高、年龄大有关。大气 (⁴⁰Ar)_a 变化范围为 1.68%~69.01%, 这类 Ar 含量通常都比 ⁴⁰Ar* 要高, 但往往要低于 (⁴⁰Ar)* 含量。大气 (⁴⁰Ar)_a 来源, 一是现代大气, 这是主要的; 二是古代大气, 其量虽少, 但很有意义。一旦去除了次生包裹体, 扣除 ⁴⁰Ar* 和 (⁴⁰Ar)_a 之后它能给出重要的大气 Ar 演化信息, 进而可探讨地球演化过程中的去气事件 (Turner 1988; 王松山 1991)。包裹体中过剩 (⁴⁰Ar)_e 占 30.27%~98.32%, 通常它占的比例最大。这个组分是指包裹体形成时捕获的非大气 Ar 成分, 古代海底火山爆发, 有可能造成海水中 ⁴⁰Ar 含量在局部地区变大, 被正在结晶的燧石捕获而成过剩 Ar。低温热液型脉石英包裹体中过剩 Ar 主要是地下水的带入和周围介质的供给 (Turner 1988)。在没有找到校正过剩 Ar 方法之前, 常把它视为年龄测定的“拦路虎”, 这几年随着研究的深入, 在燧石和脉石英定年中解决它已成为可能 (王松山 1989)。

表 2 燧石和脉石英中各类 Ar 同位素相对含量 (%)

Table 2. Contents of argon isotopes in cherts and vein quartz

样品编号	地质时代	CR			SH			合计		
		⁴⁰ Ar* (⁴⁰ Ar) _e , (⁴⁰ Ar) _a			⁴⁰ Ar* (⁴⁰ Ar) _e , (⁴⁰ Ar) _a			⁴⁰ Ar* (⁴⁰ Ar) _e , (⁴⁰ Ar) _a		
MY14-2	燕山中期	0.07	68.46	31.47	0.49	13.21	86.30	0.36	30.56	69.08
YG871	白马沱段顶	0.72	30.27	69.01	13.34	22.40	64.26	8.46	25.43	66.11
YX02	雾迷山组三段中部	0.85	91.51	7.64	10.38	74.37	15.25	6.15	81.97	11.88
MY05	长城系底	0	98.32	1.68	2.80	94.55	2.65	1.38	96.46	2.16
WT06	西河组底	2.55	77.16	20.29	(未测)			(未测)		
WT03	纹山组中部	10.44	69.34	20.22	100	0	0	90.27	7.53	2.20

注: ⁴⁰Ar* 为放射成因 ⁴⁰Ar, (⁴⁰Ar)_e 为过剩 ⁴⁰Ar, (⁴⁰Ar)_a 为大气 ⁴⁰Ar。

4.3.2 晶体结构中各类 Ar 含量

放射成因 ⁴⁰Ar* 含量是 0.49%~100%。脉石英 ⁴⁰Ar* 含量通常要比燧石低, WT03 燧石叠层石 ⁴⁰Ar* 占的比例通常也高于包裹体, 它表明, 对燧石和脉石英来讲, SH 比 CR 更有希望获得年龄信息。晶体结构中 (⁴⁰Ar)_e 为 0~86.30%。过剩 (⁴⁰Ar)_e 占 0~94.55%, 总的来讲, (⁴⁰Ar)_a 占的比例要大, 采用 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年时, 这个问题决不可忽视。

4.3.3 整个矿物中 Ar 含量变化

放射成因 ⁴⁰Ar* 为 0.36%~90.27%, (⁴⁰Ar)_e 为 2.16%~69.08%, (⁴⁰Ar)_a 为 7.53%~96.46%。总的来讲, 燧石和脉石英中以 (⁴⁰Ar)_e 占的比例最大, (⁴⁰Ar)_a 次之, ⁴⁰Ar* 最小, 这类矿物 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年的主要难点正在这里。

4.4 Ar 和 Cl 的析出特征

4.4.1 CR 结果

以 YG871 燧石为例(见图 3)。Ar 和 Cl 的析出具有双峰。第一个峰的气体主要是来自次生包裹体和较大的原生包裹体,因为这部分气体破碎时最容易析出。随着破碎的不断继续,次生包裹体越来越少,大量原生包裹体开始因破碎而析出,这时第二个峰逐渐出现。图 3 还显示一种非常重要的现象,即 ^{40}Ar 与 Cl(即 ^{39}Ar)同步析出。下面对此现象将做进一步讨论。

4.4.2 SH 结果

图 4 给出 MY05 脉石英气体析出曲线。不难发现,气体的析出呈三个峰,所对应的温度大体为 500°C、800°C、1500°C,其中以第三个峰,即高温峰析出的气体最多。

分析所有样品,几乎没有例外,均可发现三个析出峰,且高温峰明显。三个峰所对应的温度不完全一致,这可能与测量误差有关,由于熔样时很难做到随时更换新的铂铑接头,致使温度读数逐渐偏低。燧石和脉石英三个析出峰对应的温度可能与石英相转变温度一致,这一点将另文叙述。这类矿物在 1400°C 以上还能保留有大量 Ar,表明它对 Ar 的保存性相当好,晶格能很高,这一特点是这类矿物定年的有利一面。图 4 还显示另一个重要现象:Ar 的析出与 Cl 的析出具有同步性,呈正相关。这一特征与包裹体中 Ar、Cl 析出特点相同。

4.5 Cl、Ar 相关性的地质意义

燧石和脉石英中 Cl、Ar 析出的相关性,暗示了溶解在海水和地下水中的 Cl 和 Ar,有可能是同时进入这类矿物的晶体结构或其包裹体中的。前面谈到燧石和脉石英 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年的难点就是过剩 Ar 的存在。所谓过剩 Ar 就是指这类矿物结晶时被晶体结构或包裹体捕获的那种非大气 Ar。Turner (1988)利用 Cl-Ar 相关性探索过古代大气 ^{40}Ar / ^{39}Ar 比值演变。王松山等(1988)根据这种相关性在国际上首次获得燧石年龄结果。由于 Ar 与 Cl 呈正相关析出,我们可绘制

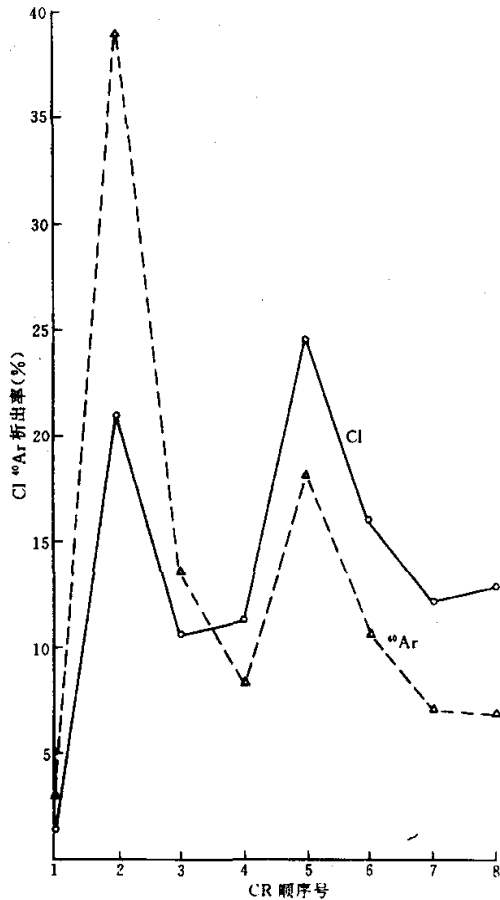


图 3 YG871 燧石中 Cl、Ar 析出与 CR 关系图

Fig. 3 Release pattern of Cl、Ar from crushing of YG871 chert

Cl/K(x轴)对 $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ (y轴)相关图,该图应成一条直线,它的截距的意义就是:当Cl=0时,截距 $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ 中的 ^{40}Ar 不再含过剩Ar,从而可用此截距值计算出样品的形成年龄。同样,若绘制 $^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (x轴)- $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (y轴)相关线,根据截距也可计算年龄。图5以WT06燧石为例,利用Cl-Ar相关性而给出其年龄为 $1776 \pm 49\text{Ma}$ 。这套硅质角砾岩产出在受到变质的西河里组-黑山背组之下,是郭家寨亚群底部一种特殊成因的岩石,其形成时代是在郭家寨亚群沉积之初期(白瑾 1986)。镜下观察,燧石已受过扰动,燧石包裹体的CR年龄应为一个热事件时代,而郭家寨亚群底界年龄应大于此年龄值。

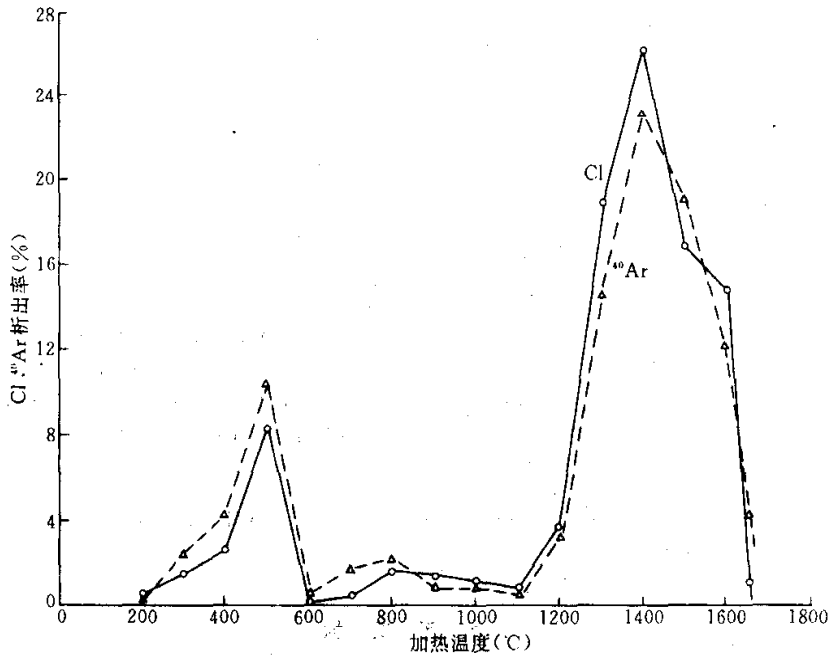


图4 MY05脉石英Cl、Ar析出与SH关系图

Fig. 4 Release pattern of Ar and Cl from step-heating of MY05 vein quartz

应用SH技术,对1100°C以上的实验结果采用Cl-Ar相关性而获得MY05脉石英的形成年龄是 $1744 \pm 97\text{Ma}$ (图6)。脉石英在太行-五台古陆形成后,经过剥蚀、搬运,最后沉积下来,这中间要经历一段时间。因此,长城系底界的年龄有可能是1700Ma。根据上述两个样品测定结果,有理由推测蔚县剖面长城系底界年龄要小于五台地区郭家寨亚群的形成时代,二者层位呈上下关系。

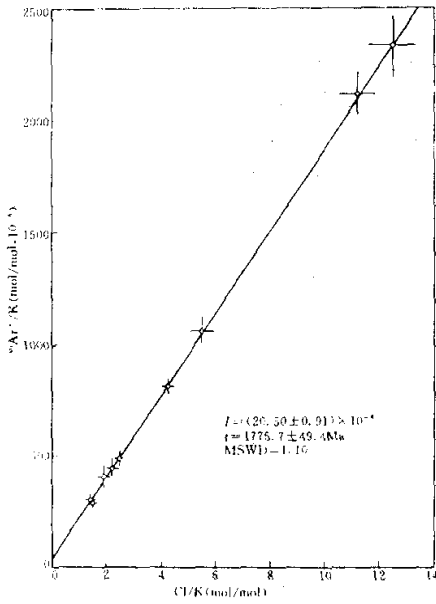


图5 WT06 燧石⁴⁰Ar*/K-Cl/K的CR
相关图

Fig. 5 Correlation plot of ⁴⁰Ar*/K vs.
Cl/K by crushing of WT06 chert

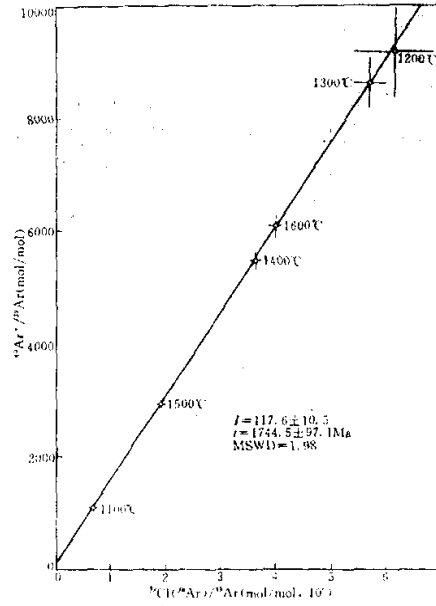


图6 MY05 脉石英SH的⁴⁰Ar*/³⁹Ar-
³⁸Cl/³⁹Ar 相关图

Fig. 6 Correlation plot of ⁴⁰Ar*/K Vs.
³⁸Cl/³⁹Ar by step-heating of MY05 vein quartz

致谢 英国 Turner 教授为这项研究提供了实验条件, 野外工作得到了吴梦源、胡世玲、朱家丰、陈孟莪同志的协助, 谨致谢意。

参 考 文 献

王松山. 1989. 硅质岩及其流体包体的定年—兼论长城系和郭家寨亚群层位关系. 第四届全国同位素年代学、地球化学论文汇编, 24~25

王松山. 1991. 前寒武纪大气氮演化及地球的去气作用. 中国北方前寒武纪同位素地质年代学学术讨论会论文摘要汇编, 44~45

王松山. 1992. 氯对⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年的制约及数据处理. 地质科学, (4): 369~378

白 珊. 1986. 五台山前寒武纪地质. 天津: 天津科技出版社, 60~61

吴梦源. 1985. 试论北京密云云平谷地区常州沟组底部砾岩的成因. 岩石学研究, 第5辑: 65~74

邱华宁, 戴瑾璞. 1989. ⁴⁰Ar-³⁹Ar 法测定矿物流体包裹体年龄. 科学通报, 9: 687~689

Alexander E C. 1975. ⁴⁰Ar-³⁹Ar studies of Precambrian chert; an unsuccessful attempt to measure the time evolution of the atmospheric ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratio. Precambrian Res., 2 (4): 324~344

Bohne W. 1953. Untersuchungen zur geochemie des chlor und Brom. Geochim. Cosmochim. Acta, 3: 186

Goldberg E D. 1966. The oceans as a chemical system. The sea, by Hill, M. N. 2: 3~25

- Jones C M. 1982. Palaeoatmospheric argon in cherts and the degassing of the earth. Ph. D. thesis, shefferd Uni., U. K.
- Kellay S and Darbyshire D P F, Turner G, Butterfield AW and Shepherd T. 1986. The Source and Significance of argon isotopes in fluid inclusions from areas of mineralisation. *Earth planet. Sci. Lett.* , 79: 301~318
- Ogita H et al. 1967. Chlorine in sedimentary rocks. *Geochem. J.* , 1: 139
- Shepherd T J and Darbyshire D P F. 1981. Fluid inclusion Rb-Sr isochron for dating mineral deposits. *Nature*, N 290, 578~579
- Turner G, Jones C M and Butterfield AW. 1983. Ancient atmospheric argon in cherts. Conference on Planetary volatiles, I.P.I Tech. Rep., 188~189
- Turner G. 1988. Hydrothermal fluids and argon isotopes in quartz veins and cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52: 1443~1448
- Wang Songshan et al. 1988. An unusual ⁴⁰Ar-³⁹Ar age determination of illite encased in chert. *Chemical Geology*, 70(1/2): 18
- Turner G and Wang Songshan. 1992. Excess argon, crustal fluids and apparent isochrons from crushing K-feldspar. *Earth and Planetary Sci. Lett.* , 110, 193~211
- Wedepohl K H et al. 1978. *Handbook of Geochemistry*. Spriger-Verlag, Beilin.

THE RELATIONSHIP BETWEEN Ar and Cl IN CHERTS AND VEIN QUARTZ AND ITS SIGNIFICANCE FOR GEOCHRONOLOGY

Wang Songshan

(*Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing, 100029*)

Key words: Chert; Vein quartz; Cl-Ar correlation; ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating

Abstract

MY14-2 vein quartz was collected from the northeastern part of Beijing region, whose country rock belongs to Changcheng System. The age of the quartz is about 150 Ma based on granite's age in this region. YG871 bedded chert in dolomite was collected from the Gorges region, the Tianzhushan Member of Dengying Fm belonging to Sinian System, i. e. the top of Precambrian. YX02 bedded chert in dolomite collected from Mt. Langyashan of Yixian region, the third member of Wumishan Fm belonging to Jixian System. MY05 quartz gravel was collected from the bottom of Changzhougou Fm belonging to Changcheng System. WT03 chert-stromatolite in dolomite corresponds to middle part of Wenshan Fm of Dongye subgroup belonging to Hutou Group. WT06 bedded chert in siliceous breccia was collected from Wutai County, sample position corresponds to the base of Xiheli Fm of Guojiazhi sub-

group belonging to Hutou Group, Lower Proterozoic. The age range of all samples above is 150~1900 Ma.

Hand specimens of samples were crushed to a grain size of 0.63~0.80 mm, but WT03 is 0.17~0.35 mm, and hand picked under the binocular microscope. Prior to irradiation, samples were cleaned ultrasonically in Analar-grade methanol and deionised water and then encapsulated in evacuated quartz vials. The irradiation was monitored using hornblende Hb3gr. The following irradiation parameters were determined: $J=0.01350\pm 0.00015$, α 0.448 and 0.504 for cherts and quartz respectively, β are 3.64 and 4.07 for cherts and quartz respectively. Blank was measured before and during each series of measurements. The level of the ^{40}Ar system blank for crushing and step-heating up to 1300 C was 3×10^{-10} cm STP, with the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio close to that of air. Blanks for the other isotopes were negligible in relation to the neutron induced argon. Crushing continued until the release of gas diminished significantly. The residues were then subjected to step-heating.

The methodology used unravel the source and nature of the Ar and Cl present within the samples is based on an extended use of the ^{40}Ar - ^{39}Ar technology. After irradiation five isotopes are produced within the samples: ^{36}Ar which consists of atmospheric argon; ^{37}Ar , ^{38}Ar , ^{39}Ar are produced by neutron reactions on Ca, Cl, K respectively; ^{40}Ar owes its presence to a number of distinct sources; atmospheric $^{40}\text{Ar}_a$, radiogenic $^{40}\text{Ar}^*$ and excess $^{40}\text{Ar}_e$. The content ranges of Cl in samples are 7.5~70.1 $\mu\text{g/g}$ and 3.4~68.3 $\mu\text{g/g}$ by CR and SH respectively. K content ranges are 0~18.5 $\mu\text{g/g}$ and 40.6~1998.3 $\mu\text{g/g}$ in samples, by CR and SH respectively. $^{40}\text{Ar}^*/\text{total } ^{40}\text{Ar}$ is 0~10.44% in fluid inclusion; $^{40}\text{Ar}_a/\text{total } ^{40}\text{Ar}$ is 1.68%~69.01% in fluid inclusion; $^{40}\text{Ar}_e/\text{total } ^{40}\text{Ar}$ is 30.27%~98.32% in fluid inclusion. In lattice: $^{40}\text{Ar}^*/\text{total } ^{40}\text{Ar}$ is 0.49%~100%; $^{40}\text{Ar}/\text{total } ^{40}\text{Ar}$ is 0~86.30%, $^{40}\text{Ar}_e/\text{total } ^{40}\text{Ar}$ is 0~94.55%.

Excess $^{40}\text{Ar}_e$ which is produced by decay of ^{40}K in some other locations and has subsequently been degassed or leached into its present site. The budget of excess argon has been present in all cherts and vein quartz analyses, although in variable amounts. In the past this excess argon prevented attempts at dating mineralization using the study of fluid inclusions. That the excess $^{40}\text{Ar}_e$ present in the inclusions and the lattice showed a strong correlation with the ^{38}Ar release, and hence with chlorine. This correlation arises from the fact that the excess argon is dissolved in the Cl-rich brines in the inclusions and has allowed a handle whereby the excess $^{40}\text{Ar}_e$ component can be isolated. Based on the plot of $^{40}\text{Ar}^*/\text{K}$ vs. Cl/K or $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, the intercept was obtained, and then the age will be calculated. The disturbed age of WT06 chert is 1776 ± 49 Ma, while the formation age of MYO5 quartz is 1744 ± 97 Ma. Clearly, the Guojiazhai subgroup is older than the Changzhongou Fm of Changcheng System.