

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

用 Pb-Pb 同位素方法直接测定石炭系 碳酸盐岩珊瑚化石年龄

高 励

(中国地质科学院,北京)

刘敦一

(中国地质科学院地质研究所,北京)

李永安

(新疆地质矿产局地质研究所,乌鲁木齐)

内容提要 在地球化学领域中,直接解决沉积层序和早期成岩时代的定年问题长期以来被证明是具有挑战性的问题之一。用 Pb-Pb 同位素方法直接测定沉积碳酸盐岩的年龄是最近几年才发展起来的。本文报道了一个成功的研究新疆珊瑚年龄的例子,得到了石炭系珊瑚化石的年龄为 $344 \pm 7\text{Ma}$,它与古生物学确定的年龄十分吻合。得到另一组年龄为 $334 \pm 25\text{Ma}$,它的地质意义在进一步讨论中。这一结果表明,我们可以从单一珊瑚样品中得到一个精确的地层年龄,碳酸盐岩技术在建立沉积层序的绝对年代学中具有相当大的潜力。

关键词 Pb-Pb 同位素测年 碳酸盐岩 石炭系珊瑚化石 沉积年代 新疆

碳酸盐岩地层及碳酸盐岩台地在地史中是一个全球现象,解决碳酸盐岩层测年问题,对沉积岩进行系统年代测定将起十分重要的作用。在过去的十几年里,沉积岩测年只取得了非常有限的成果,象 Rb-Sr 法、K-Ar 法、Ar-Ar 法,只能用于测定从沉积物中分离出来的海绿石或自生粘土碎屑,而实际上很难区别其自生的或陆源的成因。实践证明,当前用 K-Ar 法和 Rb-Sr 法来确定显生宙沉积物的地质时代其结果尚不能令人满意。因为显生宙沉积物(包括碳酸盐岩)中很少含放射成因的 ^{87}Sr 和 ^{40}Ar 。同时,在可膨胀的粘土矿物层中,Ar 丢失是非常普遍的和常见的现象。如何对显生宙碳酸盐岩直接进行放射性年龄测定,是地质年代学领域里一个长期存在的问题。

海水中和一些石灰岩中具有高的 U/Pb 值,人们早已知悉,1970 年美国学者 Doe 在《铅同位素地质学》一书中就指出:“假如我们能直接测定石灰岩的精确年龄,那么就可以与古生物鉴定的地层时代进行非常有价值的对比”。并预言,“用 Pb-Pb 法来测定结晶岩全岩年龄是一种很有希望的计时技术方法”。但当时的研究也指出,这一方法在技术上还不完善^[1]。

近几年的研究表明,Pb-Pb 和 U-Pb 测年技术在测定碳酸盐岩沉积和成岩时代方面有巨大的潜力和前景。自 1987 年英国学者 Moorbath 等人^[2]第一次成功测定津巴布韦叠层石石灰岩年龄以来,相继带来一批世界性成果的问世。许多学者试图用 Pb-Pb 和 U-Pb 等时方法测定从古生代到中生代碳酸盐岩的时代,都得到了有意义的成果^[3-9]。这些结果表明,碳酸盐岩 Pb

注:本文为第一作者攻读博士学位期间的主要成果。

本文 1995 年 4 月收到,9 月改回,郝祥国编辑。

-Pb 测年技术在建立沉积层序的绝对年代学中有相当大的潜力,它将在地层研究中产生相当大的影响。

本文首次报道了中国新疆石炭系贵州珊瑚的 Pb-Pb 等时年龄,本研究的目的是为了了解 Pb 同位素系统在碳酸岩层中及在生物体中的特征,通过研究含化石的已知年代的碳酸盐层,从沉积的角度解决地层时代问题,并和古生物方法相互印证,从而使进一步精确显生宙时间表成为可能,为划分地层时代提供放射性同位素证据。

1 取样地质背景

样品采自新疆托克逊县可可乃克沟下石炭统维宪阶马鞍桥组(图 1),产化石剖面角度不整合于志留系之上,其上被下二叠统角度不整合。石炭系总厚度约 3000m。贵州珊瑚位于剖面海进体系域的碳酸盐岩层中,距底部不整合面(SB1 面)约 12m(图 2)。珊瑚种属为皱纹珊瑚目,贵州珊瑚属,形体为大型圆柱状,长 16.5cm,最小直径 4.42cm。外壁表面的皱纹清楚,标本上清晰可见隔壁、板床和磷板的骨骼构造(图版 I-1—3)。

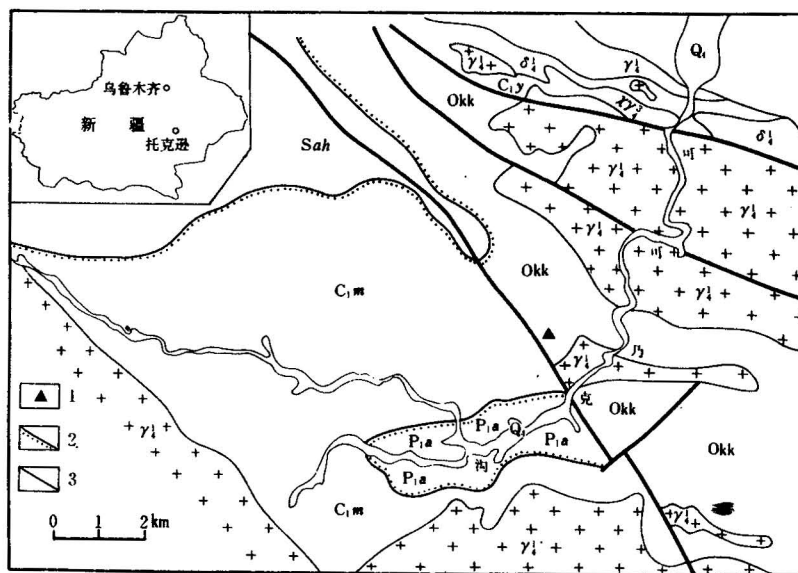


图 1 珊瑚样品采样位置及托克逊地区地质略图

Fig. 1 Sampling location of corals and simplified geological map of the Tuokexun region

Q 第四系; P_{1a} 二叠系下统阿其布拉克组; C_{1m} 石炭系下统马鞍桥组; C_{1y} 石炭系下统雅满苏组;

Sah 志留系阿哈布拉克群; Okk 奥陶系可可乃克群; γ₁ 泥盆纪花岗岩; δ₁ 泥盆纪闪长岩;

xγ₁ 二叠纪碱性花岗岩; 1. 采样位置; 2. 不整合; 3. 断裂

Q Quaternary; P_{1a} Lower Permian Aqikebulake Formation; C_{1m} Lower Carboniferous Maanqiao Formation;

C_{1y} Lower Carboniferous Yamansu Formation; Sah Silurian Ahabulake Group; Okk Ordovician

Kekenaike Group; γ₁ Devonian granite; δ₁ Devonian diorite; xγ₁ Permian

alkali-granite; 1. sampling position; 2. unconformity; 3. fault

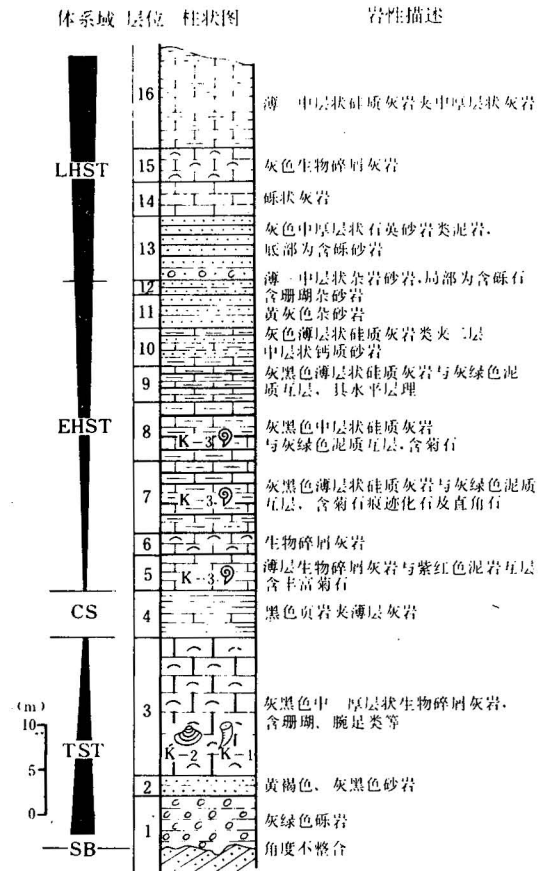


图2 新疆托克逊县可可乃克下石炭统维宪阶剖面
Fig. 2 Section of the Visean (Lower Carboniferous) in Tuokexun county, Xinjiang

K-1 贵州珊瑚(测年样品); K-2 大长身贝; K-3 头足类; SB 层序界面; TST 海进体系域; EHST 早期高位体系域; LHST 晚期高位体系域; CS 凝缩段; 样品采自第三层, 距 SB 面 12m 处

K-1 *Kueichowphyllum*; K-2 *gigantoproductus*; K-3 cephalopoda; SB sequence boundary; TST transgressive system tract; EHST early-stage high stand system tract; LHST late-stage high stand system tract; CS condensed interval; Sample from the third bed, 12m from SB

2 分析过程

Moorbath 等人和 Jahn 等人已经成功地完成了石灰岩和大理岩的全岩 Pb 提取实验, 得到了沉积时代和变质事件的 Pb-Pb 等时线年龄。笔者在研究了他们方法的基础上, 根据所采珊瑚样品的特点, 采取分析过程如下: 按照珊瑚生长过程, 垂直生长方向分割切片, 如图版 1-4 所示。切割后的珊瑚分别在钵捣碎, 手选出直径为 2—5mm 的碎屑颗粒 1—2g, 化学处理前, 所有的颗粒用四次蒸馏水超声清洗。

样品溶解在封闭的聚四乙稀的烧杯中进行。以前的实验是用 6N 盐酸溶解碳酸盐样品后, 离心溶解物以得到清液用于提取 Pb, 质谱测定常常得不到 Pb 同位素比值。因此后来在一些碳酸盐 Pb 提取实验中采取冷的 1NHCl 溶样^[6], 用阴离子交换树脂提取 Pb, 都得到了满意的结果。珊瑚样品清洗后, 也首先用 1NHCl 在室温 10℃ 条件下溶解, 大约有 10%—15% 的样品被溶解, 可以认为这一步骤是溶出了珊瑚体骨骼间的填充物。倒出这部分溶液后, 把剩余的 80%—85% 样品继续用 3NHCl 冷溶, 以得到珊瑚样品的碳酸盐全岩 Pb。不采用强酸和加热的办法溶解, 是为了避免可能溶解出部分硅酸盐, 当 3NHCl 溶解后, 残渣量只剩下 5% 左右。

对珊瑚样品进行化学全分析, 结果表明所溶部分均为碳酸盐物质(表 1)。

分别对 1NHCl 和 3NHCl 溶解的碳酸盐溶液进行蒸发, 用 1NHBr 分别溶解蒸干后的样品, 准备过柱。提取 Pb 所用的阴离子交换树脂为 100—200 目的氯化物形式。洗过的树脂用 1NHBr 平衡。实践证明, Pb 在 1.0—2.0N 酸溶液中吸附性最强, 如用 3NHCl 洗样, 则有 10% 或更多的 Pb 丢失, 这一点已被实验所证实。最后用 6NHCl 解吸 Pb, 为了净化样品, 过两遍柱。解吸后的 Pb 溶液干后供质谱测定用。

用于质谱的 Pb 样品用磷酸和硅胶装在铈带上, 磷酸和硅胶是否适量直接影响质谱过程中 Pb 离子流的发射强度和发射时间。Pb 同位素分析是在中国地质科学院地质研究所的 Finnigan MAT 261 质谱计上完成的。Pb 同位素分析精度为 0.05%, 并通过分析 NBS982 同位素

用于质谱的 Pb 样品用磷酸和硅胶装在铈带上, 磷酸和硅胶是否适量直接影响质谱过程中 Pb 离子流的发射强度和发射时间。Pb 同位素分析是在中国地质科学院地质研究所的 Finnigan MAT 261 质谱计上完成的。Pb 同位素分析精度为 0.05%, 并通过分析 NBS982 同位素

标准检验同位素分馏效应。全流程 Pb 本底 $\leq 1\text{ng}$, 年龄计算中忽略不计。年龄值用国际上大多数人采用的 York 方程的直线拟合方法得到等时线。

表1 珊瑚样品化学全分析结果(%)

Table 1 Chemical compositions (%) of coral sample

成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO	H ₂ O	CO ₂
含量	0.26	1.23	0.60	8.77	0.02	0.05	49.80	0.03	0.02	0.06	0.37	0.72	37.68

3 分析结果

3NHCl 溶解的珊瑚全岩样品的同位素分析结果列在表2中, 这里所说的全岩是指溶解过程80%左右的样品被溶出(见上面分析过程, 下同)。²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 对²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 图解表示在图3中。²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 比值范围较大, 从18.664到31.1467。17个全岩样品点得到一条精确的等时线(图3), 得到 $344 \pm 7\text{Ma}$ (2σ) 的年龄值 ($S=9.02, S/(n-2)=0.6, S$ 为方差总和, n 为点数), 表明其分散程度不超过分析精度, 相关系数 $r=0.997$ 。

1NHCl 溶解的珊瑚部分碳酸盐样品15个点(表3), 确定了一条精度稍差的等时线(图4), 得到 $334 \pm 25\text{Ma}$ 的年龄 ($S=17.7, S/(n-2)=1.4$), 相关系数 $r=0.97$ 。

表2 珊瑚样品碳酸盐全岩 Pb 同位素分析数据

Table 2 Pb isotope data of bulk-rock carbonate of coral samples

样品号	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ
XJ93-3-1	21.994	0.011	15.757	0.008	38.082	0.019
XJ93-3-2	26.606	0.006	15.999	0.004	38.195	0.010
XJ93-3-4	31.147	0.007	16.266	0.004	38.798	0.010
XJ93-3-5	27.040	0.012	16.020	0.007	38.270	0.018
XJ93-3-7	25.311	0.002	15.899	0.002	38.083	0.010
XJ93-3-9	22.459	0.009	15.796	0.007	38.460	0.016
XJ93-3-11	21.980	0.015	15.758	0.011	38.112	0.026
XJ93-3-13	18.664	0.032	15.572	0.026	37.888	0.064
XJ93-3-15	21.052	0.011	15.693	0.008	37.920	0.020
XJ93-3-17	22.281	0.019	15.776	0.012	38.021	0.031
XJ93-3-19	21.156	0.012	15.690	0.009	37.870	0.010
XJ93-3-6	30.323	0.016	16.179	0.009	38.343	0.010
XJ93-3-8	24.590	0.018	15.870	0.012	38.091	0.030
XJ93-3-10	21.584	0.014	15.753	0.010	38.123	0.025
XJ93-3-12	26.520	0.019	15.987	0.013	38.004	0.029
XJ93-3-14	22.143	0.019	15.764	0.014	37.928	0.033
XJ93-3-18	20.703	0.026	15.682	0.020	37.597	0.043

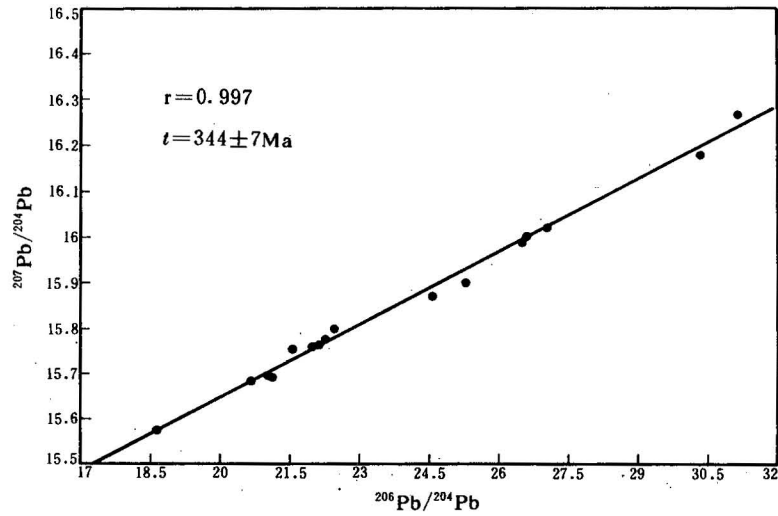


图3 碳酸盐岩全岩 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 对 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等时线图解

Fig. 3 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isochron of bulk-rock samples of carbonate

表3 珊瑚部分样品碳酸盐 Pb 同位素分析数据

Table 3 Pb isotope data of partial dissolved carbonate of coral samples

样品号	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ
XJ93-1-1	19.582	0.006	15.662	0.011	38.053	0.056
XJ93-1-2	22.401	0.031	15.742	0.023	37.989	0.058
XJ93-1-3	22.365	0.006	15.783	0.014	38.080	0.032
XJ93-1-5	21.348	0.011	15.704	0.008	38.015	0.019
XJ93-1-6	24.796	0.009	15.909	0.006	38.246	0.015
XJ93-1-7	20.839	0.024	15.725	0.018	38.143	0.044
XJ93-1-8	20.838	0.026	15.657	0.019	37.981	0.047
XJ93-1-10	19.272	0.014	15.614	0.012	37.992	0.029
XJ93-1-14	19.818	0.007	15.628	0.006	37.924	0.016
XJ93-1-9	20.999	0.007	15.721	0.005	38.936	0.014
XJ93-1-11	19.529	0.006	15.641	0.005	38.154	0.012
XJ93-1-15	20.206	0.017	15.668	0.013	37.994	0.033
XJ93-1-17	20.272	0.023	15.658	0.019	38.041	0.047
XJ93-1-19	18.731	0.024	15.560	0.020	37.863	0.050

4 讨论和结论

最近的研究已经论证了在一些碳酸盐岩石中存在有大量的放射成因的 Pb。它们可以用 Pb-Pb 法来测定,但这一方法的精确性还取决于样品含有非常高的 U/Pb 值,因为自显生宙开始之前(约 590Ma 以前)98% 的地球初始 U 已衰变为 ^{207}Pb 。1989 年 Smith 等人第一个用 ^{238}U -

^{206}Pb 方法测定珊瑚的碳酸盐等时线年龄,证明这个方法甚至在测定低 U 含量的岩石时,也是相当准确的。因此,我们完全有理由相信,3NHCl 所溶解的珊瑚全岩,得到的 $344 \pm 7\text{Ma}$ 的年龄,即为珊瑚的真实年龄,也就是相当于沉积时代的年龄。上述结果表明,可以从单一珊瑚样品中得到一个精确的地层年龄。1NHCl 所溶解的部分碳酸盐得到的 $334 \pm 25\text{Ma}$ 的年龄,我们解释这个年龄很可能代表了成岩作用的时间。同时,这部分溶液显示出样品在成岩过程中受到蚀变作用和交代作用的证据。实验表明,酸度大于1NHCl 时,同一样品可以得到不同同位素组分,可能是白云石化碳酸盐的溶解造成。珊瑚死亡并就地沉积下来,骨骼部分不易受到改变,相对处于 U-Pb 封闭体系。珊瑚隔壁间被同期或稍后期碳酸盐泥沙充填,相对较为疏松,易于受到蚀变、交代,并受海洋环境变化的影响,而造成同位素组分 U-Pb 系统有所不同,1NHCl 首先溶出的物质可能代表了这个产物。直至成岩作用结束,珊瑚和周围碳酸盐整体固结,U-Pb 系统全部封闭,所以笔者解释 $344 \pm 7\text{Ma}$ 的年龄,很可能代表的是沉积作用的年龄;而 $334 \pm 25\text{Ma}$ 的年龄,大致指示了成岩作用是在沉积作用后稍后一段时间内完成的。

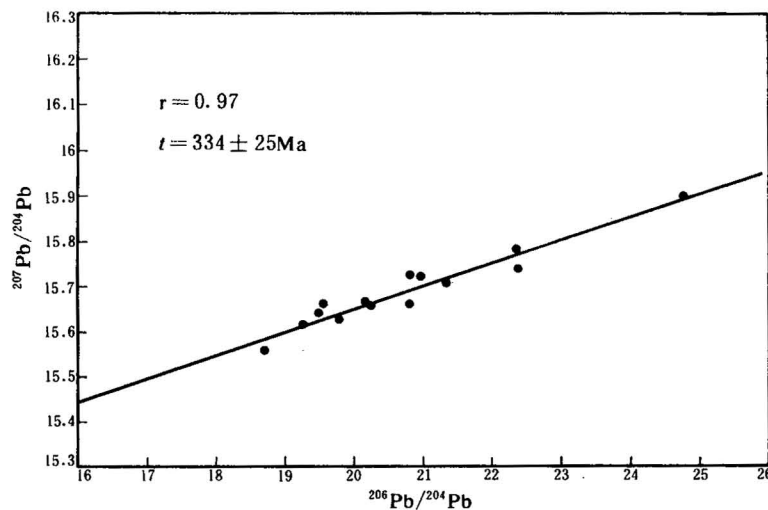


图4 碳酸盐岩部分溶解的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 对 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等时线图

Fig. 4 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isochron of partial dissolved samples of carbonate

对石炭系持二分观点的欧洲国家,将石炭系下统划分为杜内阶和维宪阶,我国华南下石炭统划分为岩关阶和大塘阶,分别对比为欧洲的杜内阶和维宪阶,新疆北部地区研究表明^[10],相当于维宪阶和大塘阶的地层在新疆分布广泛,但与上下相当于阶的地层单元界限研究尚很不够。无疑,本文报道的维宪阶贵州珊瑚 $344 \pm 7\text{Ma}$ 的年龄为这一地区地层划分及与国际地层对比提供了依据。

碳酸盐岩 Pb-Pb 同位素测年在地质年代学中是一个相当新的分支,它有着非常大的潜力和应用前景。它不仅在古生物地层研究中是一个重要的工具,而且在确定前寒武纪地层时代方面也将发挥重要作用。正如 Moorbath^[2]所说,Pb-Pb 等时线方法可以广泛用于测定前寒武纪含化石和不含化石的沉积时代,解决大多数元古代石灰岩定年问题。因此,深入研究和准确

使用并进一步完善这一技术方法将是非常有意义的。

在本项研究中,法国雷恩大学教授江博明在技术方法方面给予指导并提供资料;第一作者的博士导师王鸿祯教授给予了鼓励和指导;乔秀夫教授自始至终关心和帮助本项研究,并阅读全文提出具体修改意见;倪广深粉碎了样品,潘森和张巧大协助了部分质谱工作,在此一并感谢。

参 考 文 献

- 1 多伊 B R. 中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室译. 铅同位素地质学. 北京:科学出版社,1975. 1—142页.
- 2 Moorbath S, Taylor P N, Orpen J L, Treloar P, Wilson J F. First direct radiometric dating of Archean stromatolite limestone. *Nature*, 1987,326:865—867.
- 3 Dewolf C P, Halliday A N. U-Pb dating of remagnetized Paleozoic limestone. *Geophys. Research Letter*, 1991,18:1445—1448.
- 4 Jahn Bor-ming. Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan, *Nature*, 1988,332:429—432.
- 5 Jahn B M, Bertrand-Sarfati J, Morin N, Mace J. Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup, *Geology*, 1990,18:1211—1214.
- 6 Jahn B M, Chi W R, Yui T F. A late permian formation of Taiwan (marble from Chia-Li well No. 1); Pb-Pb isochron and Sr isotopic evidence, and its regional and geological significance, *Journal of the Geological Society of China*, 1992,35:193—218.
- 7 Smith P E, Farquhar R M. Direct dating of Phanerozoic sediments by ^{238}U - ^{206}Pb method, *Nature*, 1989,341:518—521.
- 8 Smiuth P E, Farquhar R M, Hancock R G. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary clacite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991,105:474—491.
- 9 Taylor P N, Kalsbeek F. Dating of metamorphism of Precambrian marbles examples from Proterozoic mobile belts in Greenland. *Chemical Geology (isotope Geosci. Section)*, 1990,86:21—28.
- 10 新疆地质矿产局地质研究所,新疆地质矿产局第一区调大队. 新疆古生界(下). 乌鲁木齐:新疆人民出版社,1991.

图 版 说 明

1. 产于新疆托克逊县的贵州珊瑚,体长16.5cm。
2. 珊瑚的最大直径7cm,最小直径4.41cm。
3. 清晰可见的贵州珊瑚的隔壁、床板和鳞板的骨骼构造。
4. 取样方法是采用如图所示的方式分样的。

DIRECT DATING OF CARBONIFEROUS CORAL FOSSILS FROM CARBONATE USING Pb—Pb ISOTOPIC METHOD

Gao Mai

(Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Liu Dunyi

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological sciences, Beijing)

Li Yongan

(Xinjiang Bureau of Geology and Mineral Resources of MGMR, Urumqi, Xinjiang)

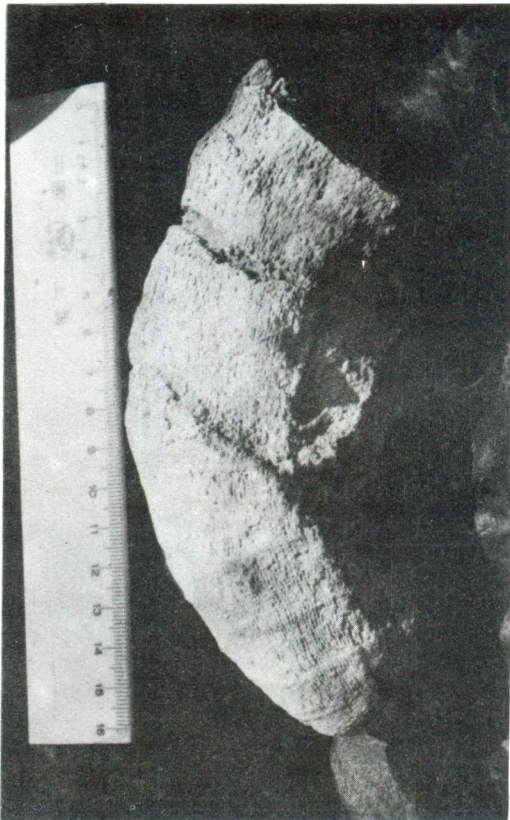
Abstract

In the field of isotopic geochemistry, direct dating of sedimentary sequences and early-stage diagenesis has long been proved to be one of the challenging problems. Direct dating of carbonates by the Pb-Pb method has been developed only in the last few years. This paper reports a successful example of dating corals from Xinjiang. The age of the Carboniferous coral *Kueichowphyllum* was determined to be 344 ± 7 Ma. It is very coincident with the age got from the Paleontological method. And the authors also got another group of ages of 334 ± 25 Ma from the corals. Its geological significance is under discussion. This research shows that a precise stratigraphic age can be obtained from coral samples alone and that the carbonate Pb-Pb dating technique has a great potential in establishing the isotope chronology of sedimentary sequences.

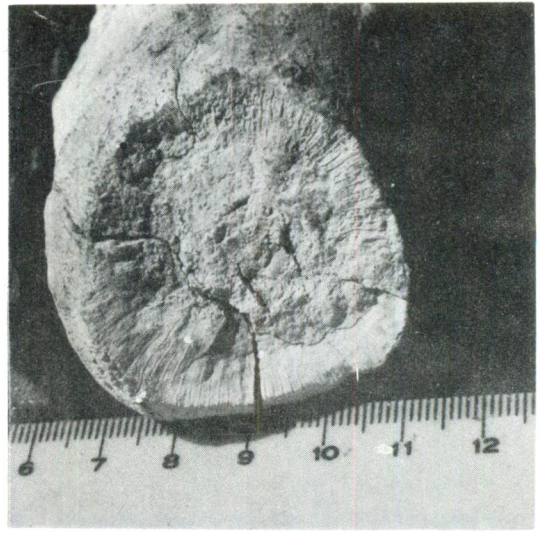
Key words: Pb-Pb dating, carbonate, Carboniferous coral sample, age of deposition, Xinjiang

作者简介

高 励,女,生于1955年10月。1982年毕业于长春地质学院地球化学专业。现为中国地质科学院副研究员,从事前寒武纪退变质作用及退变质地球化学研究,目前从事碳酸盐岩 Pb-Pb 同位素测年及其在地层研究中的应用研究。通讯处:北京西城百万庄路26号中国地质科学院,邮政编码:100037。



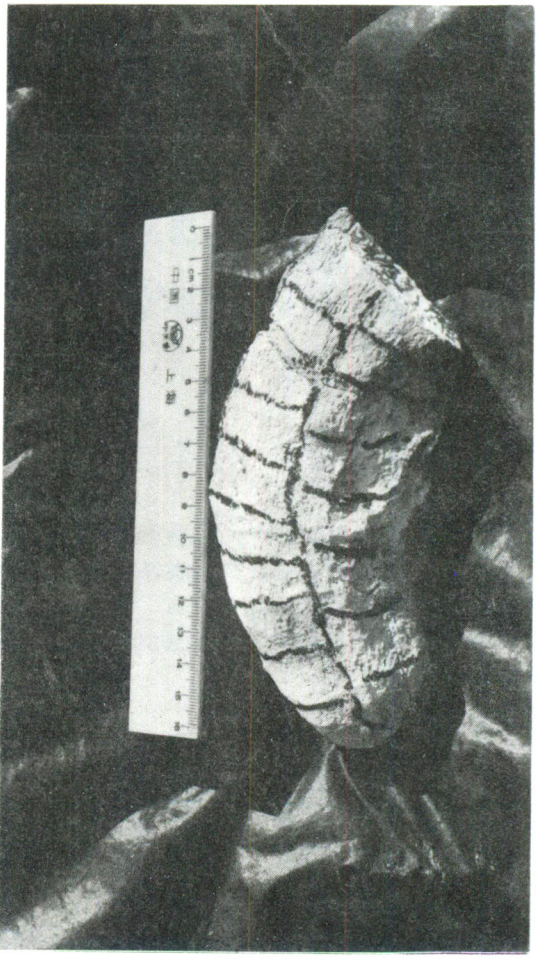
1



2



3



4