



· 西北大学学报 110 周年刊庆 ·

LA-ICP-MS 磷灰石-榍石 U-Pb 定年测试

张 妍,包志安,陈开运,吕 楠,张 红,袁洪林

(西北大学 地质学系/大陆动力学国家重点实验室,陕西 西安 710069)

摘要 利用西北大学大陆动力学国家重点实验室 Agilent 7900 四极杆电感耦合等离子体质谱和 RESOLution S-155LR 193 nm ArF 准分子激光,激光频率为 6 Hz,束斑为 67 μm (磷灰石)、43 μm (榍石),分别对 5 个标准磷灰石(Sume、Durango、Otter Lake、AP1 和 MRC-1)和 4 个标准榍石(Ontario、T4、T3 和 Pakistan)进行了原位微区 U-Pb 同位素测定。以 MAP-3 为标准样品,结合 ^{207}Pb 普通铅扣除法,测定了磷灰石样品 U-Pb 加权平均年龄,结果为:Sume(566.7 ± 5.3) Ma、Durango(31.2 ± 0.6) Ma、Otter Lake(901.3 ± 9.6) Ma、AP1(472.0 ± 3.9) Ma、MRC-1(155.4 ± 1.8) Ma;以榍石 BLR-1 为外标,通过 ^{207}Pb 普通铅扣除法,测定了不同榍石样品 U-Pb 加权平均年龄,结果为:Ontario($1\,044.4 \pm 4.2$) Ma、T4($1\,096.2 \pm 5.6$) Ma、Pakistan(20.74 ± 0.61) Ma、T3($1\,102.9 \pm 5.8$) Ma。各个样品年龄测定值在误差范围内与推荐值一致。结果表明,该研究方法可以准确地对磷灰石、榍石进行原位微区 U-Pb 定年测定,数据结果准确度高且可靠。磷灰石 U-Pb 定年测试方法的建立对于研究中温热年代学提供了重要的年龄信息。榍石 U-Pb 定年测试方法的建立对于探讨与变质作用和热液作用相关的年龄信息、查明地质体的 P-T-t 轨迹提供了重要的证据。

关键词 LA-ICP-MS;磷灰石;榍石;U-Pb 定年

中图分类号: P597 **DOI:** 10.16152/j.cnki.xdxbr.2023-06-012

In situ U-Pb dating of apatite-titanite by LA-ICP-MS

ZHANG Yan, BAO Zhian, CHEN Kaiyun, LYU Nan, ZHANG Hong, YUAN Honglin

(State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract The age of Sume, Durango, Otter Lake, AP1, MRC-1 standard apatites, and Ontario, T4, T3, Pakistan standard titanites were determined simultaneously by using Agilent 7900 inductively coupled plasma mass spectrometry and RESOLution S-155LR 193 nm ArF excimer laser ablation at the State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, with laser frequency of 6 Hz and laser ablation spot size of 67 μm (apatite) and 43 μm (titanite). Using MAP-3 apatite as an external standard combined with ^{207}Pb -correction method, the U-Pb weighted average ages of apatite samples, Sume(566.7 ± 5.3) Ma, Durango(31.2 ± 0.6) Ma, Otter Lake(901.3 ± 9.6) Ma, AP1(472.0 ± 3.9) Ma, MRC-1(155.4 ± 1.8) Ma can be determined

收稿日期: 2023-10-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(42130102);国家杰出青年科学基金项目(41825007);国家自然科学基金面上项目(42173033,42073051);陕西省教育厅科研计划项目(04JS11)。

第一作者: 张妍,女,助理工程师,从事副矿物 U-Pb 定年研究,2498644511@qq.com。

通信作者: 袁洪林,男,教授,博士生导师,从事激光剥蚀微区分析相关新技术、新方法的开发及其地球科学中的应用研究,hyuan@nwnu.edu.cn。

accurately. Using BLR-1 titanite as an external standard combined with ^{207}Pb -correction method, the U-Pb weighted average ages of titanite samples, Ontario ($1\,044.4 \pm 4.2$) Ma, T4 ($1\,096.2 \pm 5.6$) Ma, Pakistan (20.74 ± 0.61) Ma, T3 ($1\,102.9 \pm 5.8$) Ma can be determined accurately. These results are consistent with the recommended values within a reasonable range of error. The research results indicate that the established method can accurately determine the in-situ U-Pb dating of apatite and titanite, with high accuracy and reliability of the data results. The establishment of in situ apatite U-Pb provides important age information for medium temperature thermochronology studies. The establishment of in situ titanite U-Pb provides important evidences for exploring age information related to metamorphic and hydrothermal processes, and identifying P-T-t trajectories of geological bodies.

Keywords LA-ICP-MS; apatite; titanite; U-Pb dating

同位素 U-Pb 年代学是地质相关领域研究中最常使用的工具之一,提供了地质事件的时间尺度,探讨了地质的演化历史^[1]。近年来,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪技术发展迅速,空间分辨率高,分析速率快(2 min/剥蚀点)、普及率高,广泛应用于地球科学领域。原位微区分析技术的不断完善、标准物质的研发(独居石^[2-3]、榍石^[4-5]、磷灰石^[6]、黑钨矿^[7]、锡石^[8]、符山石^[9]、钙铁榴石^[10]、石榴子石^[11]、金红石^[12]、铌钽矿^[13]、钛铁矿^[14])和多种处理数据软件(Glitter、ICPMSDataCal^[15]、Iolite^[16]、BUSTER^[17]、Isoclock^[18])的建立,推动了副矿物 U-Pb 定年技术的发展和应^[19],其中最为常见的含铀副矿物是锆石(封闭温度 $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)和独居石(封闭温度约为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$)。此外,一些体系封闭温度相对较低的副矿物也得到了广泛应用,如榍石^[20]、磷灰石^[21]、黑钨矿^[22]、石榴子石^[23]、符山石^[9]、锡石^[23]等。

磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})]$ 是一种常见的副矿物,广泛分布于三大岩中(火成岩、变质岩和碎屑沉积岩)。硅酸盐熔体中 P_2O_5 溶解度低,且造岩矿物晶格中掺入磷量有限,使得磷灰石在火成岩中几乎无处不在^[24]。磷灰石也常见于原岩为泥质、碳酸盐、玄武岩和超镁铁质成分的变质岩中,从传统的成岩环境到混合岩的所有变质程度中都有发现^[25],也普遍存在于碎屑沉积岩中^[26]。磷灰石记录了丰富的年代学信息,可应用于低温热年代学,如裂变径迹和 (U-Th)/He 热年代学分别记录了 $60 \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[27] 和 $55 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[28] 的热史信息;U-Pb 封闭温度 ($450 \sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) 比锆石低^[29-30],也可被用于中温热年代学研究,构建了完整的中低温热年代学系统,对深层到浅层地质作用相关的构造演化、热年代学可以进行全面

制约^[31]。因此,磷灰石可以为低中温地质年代学、热液结晶和/或岩浆冷却和变质作用体系提供重要的论证^[32],对于磷灰石年代学研究至关重要。磷灰石具有低铀(U)、高普通铅含量的特征,因缺乏良好的基体匹配的磷灰石标样来监测元素分馏,限制了该方法的准确性及其广泛的应用^[6]。近年来,已有研究在磷灰石 U-Pb 标样研发上取得了进展,高质量标样的研发是校正元素分馏效应、减小基体效应的最为直接和可靠的手段。磷灰石 U-Pb 测年所用的标准样品有 Madagascar^[6]、Otter Lake^[33]、Durango^[34]、Sume^[32]、MRC-1^[35]等。值得一提的是,Duan^[36]等发现了一个天然的低普通铅成份标准磷灰石样品,可用于激光原位 U-Pb 定年, ID-TIMS U-Pb 年龄为 (800.5 ± 0.9) Ma (2 s, MSWD = 1.5, $n = 11$)。

榍石 ($\text{CaTiSiO}_4\text{O}$) 是一种常见的单岛硅酸盐矿物,广泛存在于火成岩(酸性岩、中性岩、碱性岩等)、各类变质岩、沉积岩及与矿床有关的热液成因岩石,具有较高的 U 含量 ($10 \sim 1\,000\text{ }\mu\text{g/g}$) 和较高的 U-Pb 体系封闭温度 ($660 \sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[37-41],尤其为碱性火成岩^[42]和热液矿床^[20, 43]提供了重要的 U-Pb 地质年代学数据。在碱性岩和角闪石岩中,锆石并不发育,但是榍石发育,可通过榍石 U-Pb 定年来厘定成岩成矿等地质作用^[44]。与其他副矿物不同的是,榍石活动性强,可与熔体-流体发生反应,为探讨多期地质热事件和变质事件提供了精准的时间参数以及反演变质作用的 P-T-t 轨迹^[45]。榍石在火成岩和变质岩中具有显著的优点,火成岩中继承成因的古老榍石可揭示初始岩浆冷却时代;变质岩中榍石记录了多期生长事件,可指示多期 U-Pb 年龄信息^[46]。总之,榍石 U-Pb 定年测定在成矿年代学、岩浆源区及演化历史等地质过程中具有重要作用。

相对于锆石而言, 榴石和磷灰石的普通铅较高, 年龄会受到普通铅影响, 需要经常对样品进行普通铅校正。目前普通铅校正方法有 ^{204}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 校正^[19, 44]。 ^{204}Pb 校正需要准确测定样品中的 ^{204}Pb 信号, 由于榴石和磷灰石的 ^{204}Pb 含量较低, ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 有同质异位素干扰, 激光分析测试无法满足。 ^{208}Pb 校正要求 U-Pb、Th-Pb 体系谐和, 适用于低 Th 含量 (Th/U < 0.5) 的矿物。 ^{207}Pb 校正适用于 U-Pb 体系封闭的样品 (年龄 < 1 200 Ma), 对仪器检出限有相对宽泛的要求。因此, 本文采用 ^{207}Pb 法对榴石和磷灰石样品进行普通铅校正。Tera-Wasserburg 图解是 ^{207}Pb 校正方法的几何表达。

依托西北大学大陆动力学国家重点实验室平台, 本研究利用纳秒激光联用电感耦合等离子体质谱仪建立了磷灰石、榴石微区 U-Pb 定年分析测试方法, 分别以磷灰石 MAP-3 和榴石 BLR-1 为外标对经常使用的其他几个磷灰石、榴石标样进行测定, 最后对获得的数据精度和准确度进行评估, 获得了理想的测定结果, 为岩浆岩、变质岩、沉积岩及矿床地质年代学提供有力证据。

1 仪器设备

磷灰石和榴石 U-Pb 定年在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。质谱仪器型号为 Agilent 7900 (Agilent 公司, 美国), 激光系统为瑞索公司的 193 nm ArF 准分子激光 (RESOLution S-155-LR, 澳大利亚)。具体实验参数如表 1 所示。在进行激光联机测试前, 先用标准调谐液对质谱仪检测器进行 Pulse/Analogy (P/A) 因子校正。激光剥蚀系统与质谱仪联机后, 先优化、调谐仪器参数。以 NIST 610 为测试对象, 进行激光线扫描, 剥蚀束斑为 30 μm , 频率为 10 Hz, 扫描速度为 1 $\mu\text{m}/\text{s}$, 激光输出能量为 120 mJ, 通过微调 Ar 气流流速、提取透镜电压、偏转透镜电压等仪器参数, 监控 ^{238}U 信号强度、氧化物产率、Th/U 比值, 在保证 ^{238}U 信号强度足够高的前提下, $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$ 比值尽量低 (< 1%), $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 接近 100%, 保证样品完全蒸发, 无明显的同位素分馏, 并降低分析过程中动态分馏作用的影响。采用氦气作为样品载气传输激光剥蚀产生的气溶胶颗粒, 氩气作为辅助气在剥蚀池后与氦气混合后进入质谱仪中。气溶胶颗粒在进入质谱仪之前采用

了匀化装置以获取平滑的激光剥蚀信号^[47]。

人工合成的玻璃标准物质 NIST 610 被用来监控质谱分析时信号随着时间漂移的程度。磷灰石 MAP-3 作为外标可校正磷灰石样品的 Pb/U 同位素比值并分析其 U-Pb 年龄, 磷灰石 Sume、Durango、Otter Lake、AP1、MRC-1 被用作监控标样。榴石 BLR-1 作为外标校正榴石样品的 Pb/U 同位素比值。榴石 Ontario、T4、T3、Pakistan 被用作监控标样。ICP-MS 数据选用一个质量峰采集一点的跳峰方式, 单点停留时间设定为 30 ms (^{204}Pb)、30 ms (^{206}Pb)、30 ms (^{207}Pb)、15 ms (^{208}Pb)、30 ms (^{238}U)。激光剥蚀方式是单点剥蚀, 单点测试时长是 115 s, 包括 20 s 背景信号收集、45 s 样品信号采集和 50 s He-Ar 混合气吹扫进样系统。剥蚀参数是 67 μm (磷灰石)、43 μm (榴石) 的剥蚀束斑, 120 mJ 的激光剥蚀能量, 6 Hz 的单点剥蚀频率。

表 1 纳秒激光和电感耦合等离子体质谱基本参数
Tab. 1 Instrumental settings of nsLA-ICPMS

		参数	描述
激光剥蚀系统	波长/nm	193	
	脉冲宽度/ns	15	
	载气/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	He 0.28	
	剥蚀方式	单点剥蚀	
	剥蚀束斑/ μm	43 (榴石); 67 (磷灰石)	
	剥蚀频率/Hz	6	
	背景采集时间/s	20	
电感耦合等离子体质谱	信号采集时间/s	45	
	吹扫时间/s	50	
	RF 功率/W	1 350	
	辅助气/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	0.8	
	等离子体气/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	13	
	补偿气/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	~ 1.1	
	采样锥/mm	镍锥 1.0	
	截取锥/mm	镍锥 0.4	
	反馈功率/W	1	

2 数据处理

榴石 U-Pb 数据处理年龄计算运用 ICPMSData Cal 软件完成, 磷灰石 U-Pb 数据处理年龄计算运用 Lolite 软件完成, Tera-Wasserburg 图解、加权平均年龄图解绘制运用 IsoplotR^[48]完成。采用 ^{207}Pb 法对磷灰石和榴石进行普通铅校正。对样品

做 Tera-Wasserburg 图解,根据实测 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值、误差拟合出 ^{207}Pb 演化线,与纵轴上交点为 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_i$,与谐和线下交点为 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄。在 Isoplot 中对样品信息做 ^{207}Pb 校正,获得校正后的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄,计算出加权平均年龄。经过准确的测试与合理的普通铅校正,在误差范围内获得的下交点年龄与加权平均年龄一致,即可代表样品的形成年龄。

3 结果和讨论

3.1 磷灰石 U-Pb 同位素定年

本文对 5 个磷灰石标样 Sume、Durango、Otter Lake、API、MRC-1 进行了系统的 U-Pb 年龄测定。测年数据与推荐值之间的偏差如表 2 所示。Tera-Wasserburg U-Pb 不一致年龄图 and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均图如图 1 所示。

磷灰石 Sume 重约 300 g,产自巴西东北部的博尔博雷玛(Borborema)省,该省是南美洲冈瓦纳大陆西部拼合过程中形成的众多造山系统之一。Lana^[32]等利用 ID-TIMS 测得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(568.0 \pm 3.1) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 3$)。本文以磷灰石 MAP-3 为外标,对磷灰石 Sume 进行 23 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,因样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合,故以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49]作为上交点,磷灰石 Sume 下交点年龄为 $(566.2 \pm 3.3) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 23$) [图 1 (a)],与前人获得的年龄在误差范围内一致。23 个单点的磷灰石 Sume $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄(^{207}Pb 校正)为 $(566.7 \pm 5.3) \text{ Ma}$ [图 1 (b)],与 Lana^[32]等获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为 -0.2% 。

宝石级磷灰石 Durango 颗粒较大,呈黄绿色,产于墨西哥杜兰戈(Durango)市梅尔卡多山(Cerro de Mercado)附近的假象赤铁矿床,出现于裂隙填充物,少量在小矿脉,Ar-Ar(斜长石)年龄为 $(31.4 \pm 0.2) \text{ Ma}$ ^[34]。Paul 等^[50]利用 ID-TIMS 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(32.7 \pm 0.1) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 14$)。本文以磷灰石 MAP-3 为外标,对磷灰石 Durango 进行 22 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,因样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合。因此,以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49]

作为上交点,磷灰石 Durango 下交点年龄为 $(32.6 \pm 0.6) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 22$) [图 1 (c)],在误差范围内与前人获得的年龄一致。22 个单点的磷灰石 Durango $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄(^{207}Pb 校正)为 $(31.2 \pm 0.6) \text{ Ma}$ [图 1 (d)],与 Paul^[50]等获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为 -4.6% 。

磷灰石 Otter Lake 产于加拿大魁北克(Québec)省 Otter Lake 地区,出露岩石是大理岩、片麻岩、角闪岩和矽卡岩。Yates 矿方解石中的磷灰石单晶进行整体溶解以及化学分离纯化 Pb,利用 ID-MC-ICP-MS 获得 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等时线年龄为 $(913 \pm 7) \text{ Ma}$ ^[33]。以磷灰石 MAP-3 为外标,对磷灰石 Otter Lake 进行 19 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,因样品铅同位素组成变化比较大,数据点分散,因此未固定上交点,磷灰石 Otter Lake 的下交点年龄为 $(899.5 \pm 16.6) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 19$) [图 1 (e)],与前人获得的年龄在误差范围内一致。19 个单点的磷灰石 Otter Lake $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄(^{207}Pb 校正)为 $(901.3 \pm 9.6) \text{ Ma}$ [图 1 (f)],与 Barfod^[33]等利用 ID-MC-ICP-MS 获得的 Pb-Pb 等时线年龄相比误差为 -1.3% 。

宝石级磷灰石 API 产自阿富汗地区,是中国科学院地质与地球物理研究所实验室 Sr、Nd 同位素分析的内标^[51]。周琴^[52]利用 ID-TIMS 测得普通铅校正后的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 为 475 Ma。本文以磷灰石 MAP-3 作为外标,对磷灰石 API 进行 24 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,因样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合。因此,以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49]作为上交点,磷灰石 API 下交点年龄为 $(472.1 \pm 2.9) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 24$) [图 1 (g)],与前人报道结果在误差范围内一致。24 个单点的磷灰石 API $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄(^{207}Pb 校正)为 $(472.0 \pm 3.9) \text{ Ma}$ [图 1 (h)],与周琴^[52]获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为 -0.6% 。

Apen^[35]等发现了一个产自摩洛哥的宝石级磷灰石晶体 MRC-1,可以被用来作为磷灰石 U-Pb 定年的标准样品,利用 ID-TIMS 测得 U-Pb 谐和年龄为 $(153.3 \pm 0.2) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 7$),利用 LA-ICP-MS 测得的等时线年龄为 $(152.7 \pm 0.6) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 93$)。本文以磷灰石 MAP-3 作为外标,对磷灰石 MRC-1 进行 23 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解。

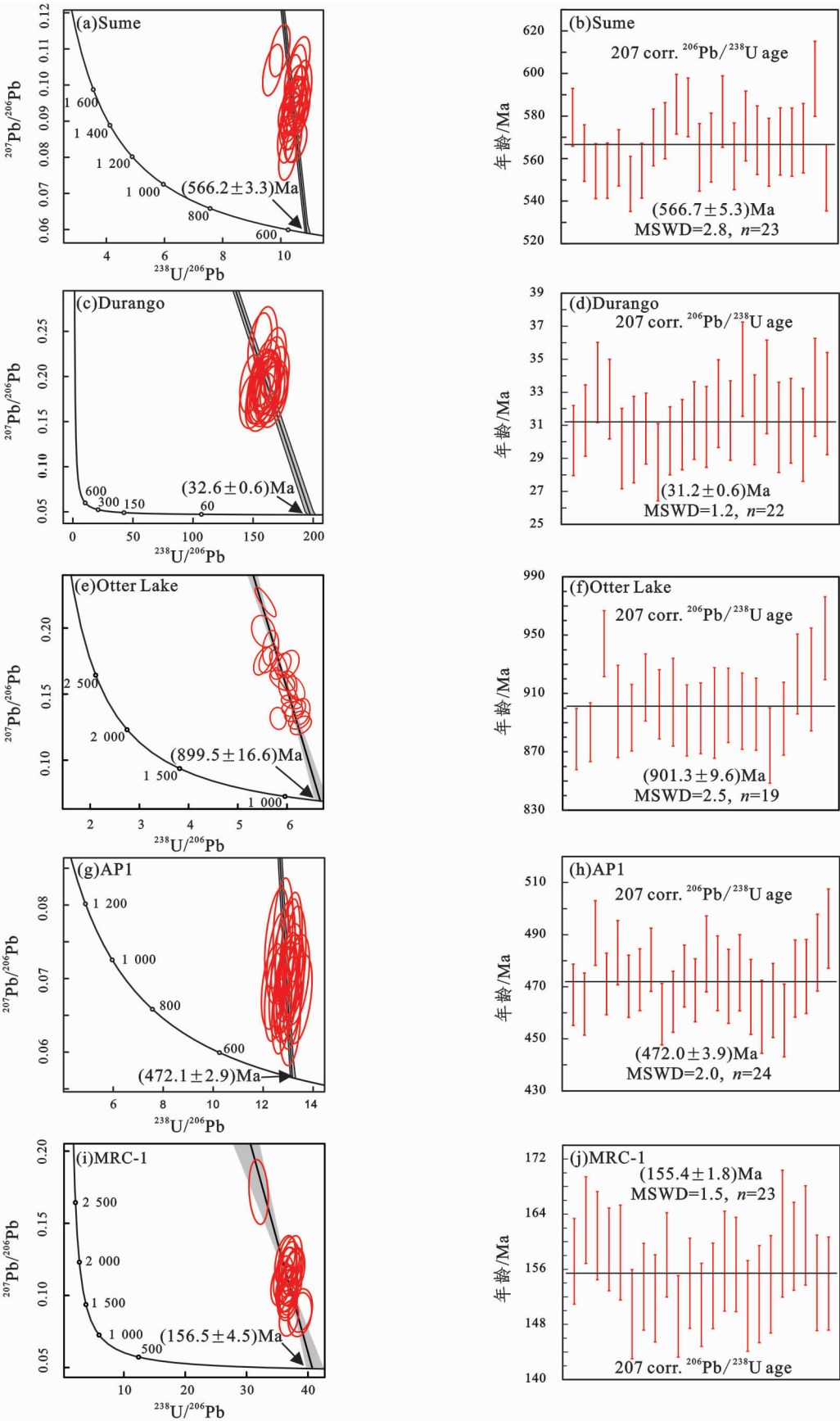


图 1 磷灰石 Tera-Wasserburg U-Pb 图解(左侧)和 ^{207}Pb 校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄图解(右侧)

Fig. 1 Apatite Tera-Wasserburg U-Pb plots (left) and weighted averages of the ^{207}Pb -corrected $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages(right)

由于样品铅同位素组成变化比较大,数据点分散,因此未固定上交点,获得磷灰石 MRC-1 下交点年龄为 $(156.5 \pm 4.5) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 23$) [图 1 (i)],在误差范围内与前人报道的结果一致。23 个单点的磷灰石 MRC-1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄 (^{207}Pb 校正) 为 $(155.4 \pm 1.8) \text{ Ma}$ [图 1 (j)],与 Apen^[35] 等获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为

表 2 磷灰石、榍石标样年龄汇总和与参考值之间的误差

Tab. 2 Summary of apatite-titanite standard sample ages and error with recommended values

标准物质	来源	Tera-Wasserburg		²⁰⁷ Pb 校正		误差 /%	表征技术	参考文献
		图解下交点年龄		加权平均年龄				
		年龄/Ma	不确定度/Ma	年龄/Ma	不确定度/Ma			
磷灰石	Sume 巴西 Borborema	566.2	3.3	568	3.1		ID-TIMS	Lana 等(2022) ^[32]
				566.7	5.3	-0.2	LA-ICP-MS	本研究
				31.4	0.2		Ar-Ar(斜长石)	McDowell 等(2005) ^[34]
	Durango 墨西哥 Durango	32.6	0.6	32.7	0.1		ID-TIMS	Paul 等(2021) ^[50]
				31.2	0.6	-4.6	LA-ICP-MS	本研究
	Otter Lake 加拿大 Québec	899.5	16.6	913	7		ID-MC-ICP-MS	Barfod 等(2005) ^[33]
				901.3	9.6	-1.3	LA-ICP-MS	本研究
				475			ID-TIMS	周琴(2013) ^[52]
	AP1 阿富汗	472.1	2.9	472	3.9	-0.6	LA-ICP-MS	本研究
				153.3	0.2		ID-TIMS	Apen 等(2022) ^[35]
MRC-1 摩洛哥	156.5	4.5	155.4	1.8	1.4	LA-ICP-MS	本研究	
榍石	Ontario 加拿大			1056	5		LA-ICP-MS	Sun 等(2012) ^[53]
				1053.3	3.1		ID-TIMS	Spencer 等(2013) ^[40]
				1044.8	1.4	-0.8	LA-ICP-MS	本研究
	T4 挪威 Kragero			1132	7		LA-ICP-MS	马倩(2020) ^[54]
				1095	2.4	-3.2	LA-ICP-MS	本研究
	Pakistan 巴基斯坦			20.77	0.05		ID-TIMS	马倩(2020) ^[54]
				20.15	0.33	-0.1	LA-ICP-MS	本研究
	T3 挪威 Bamble			1098	2.3		ID-TIMS	马倩(2020) ^[54]
				1105.5	1.2	0.4	LA-ICP-MS	本研究

注:年龄误差是本研究中 ^{207}Pb 校正的加权平均年龄与溶液法获得的年龄之间的偏差,榍石 T4 误差是 ^{207}Pb 校正的加权平均年龄与 LA-ICP-MS 年龄之间的偏差。

榍石 Ontario 产于加拿大安大略省 Renfrew 地区,颜色呈深褐色。Sun^[53] 等利用 LA-ICP-MS 测定普通铅校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(1\,056 \pm 5) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 28$)。Spencer^[40] 等利用 ID-TIMS 测定其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(1\,053.3 \pm 3.1) \text{ Ma}$ 。马倩^[54] 利用 LA-ICP-MS 测定其 ^{207}Pb 校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(1\,047 \pm 6) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 21$)。以榍石 BLR-1 为标样,对榍石 Ontario 进行 46 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasser-

burg 图解,因样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合,故以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49] 作为上交点,榍石 Ontario 下交点年龄为 $(1\,044.8 \pm 1.4) \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 46$) [图 2 (a)],与前人报道结果在误差范围内一致。46 个单点的榍石 Ontario $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄 (^{207}Pb 校正) 为 $(1\,044.4 \pm 4.2) \text{ Ma}$ [图 2 (b)],与 Spencer^[40] 等获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为 -0.8% 。

3.2 榍石 U-Pb 同位素定年

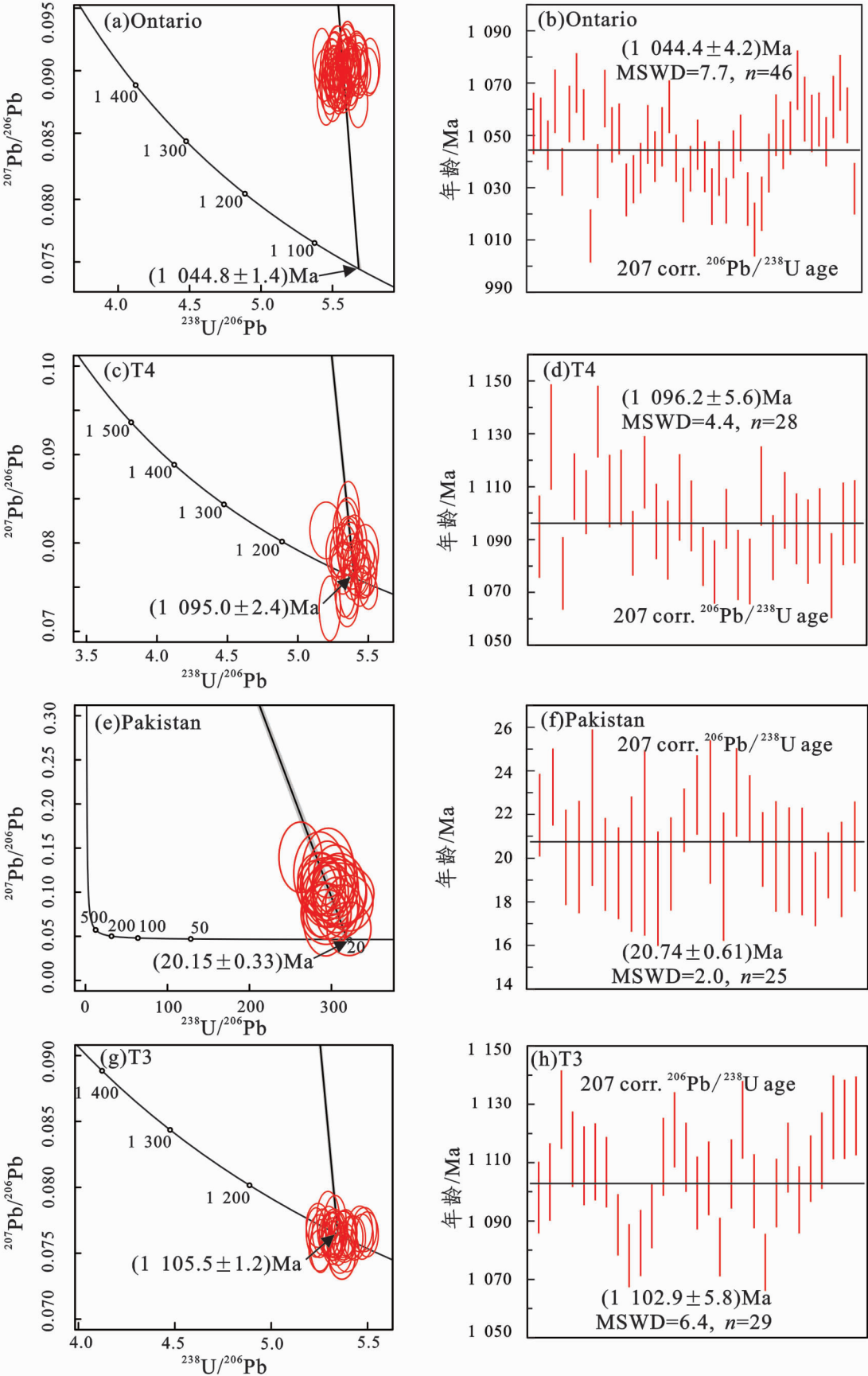


图 2 榍石 Tera-Wasserburg U-Pb 年龄图 (左侧) 和 ^{207}Pb 校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均图 (右侧)

Fig. 2 Titanite Tera-Wasserburg U-Pb plots (left) and weighted averages of the ^{207}Pb -corrected $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (right)

榧石 T4 产于挪威南部的克拉格勒(Kragero)地区 Sjaen 采石场,颜色呈褐色,无成分环带。马倩^[54]利用 LA-ICP-MS 测得²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄(²⁰⁷Pb 校正)为 $(1\ 131 \pm 8)\text{ Ma}$ 、下交点年龄为 $(1\ 132 \pm 7)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 20$)。以榧石 BLR-1 为外标,对榧石 T4 进行 28 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,因样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合,故以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49]作为上交点,榧石 T4 的下交点年龄为 $(1\ 095.0 \pm 2.4)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 28$)〔图 2(c)〕,与前人报道的结果在误差范围内一致。28 个单点的榧石 T4 ²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄(²⁰⁷Pb 校正)为 $(1\ 096.2 \pm 5.6)\text{ Ma}$ 〔图 2(d)〕,与马倩^[54]获得的 LA-ICP-MS U-Pb 年龄相比误差为 -3.2%。

榧石 Pakistan 产于巴基斯坦,宝石级,大小约 $5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,呈浅绿色。马倩^[54]利用 ID-TIMS 测得 U-Pb 谐和年龄为 $(20.77 \pm 0.05)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 10$),利用 LA-ICP-MS 测得²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄(²⁰⁷Pb 校正)为 $(21.4 \pm 0.4)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 22$),指出榧石 Pakistan 可作为微区榧石年轻样品 U-Pb 测年的标准物质。以榧石 BLR-1 为外标,对榧石 Pakistan 进行 25 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,因样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合,故以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49]作为上交点,榧石 Pakistan 的下交点年龄为 $(20.15 \pm 0.33)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 25$)〔图 2(e)〕,在误差范围内与前人报道结果一致。25 个单点的榧石 Pakistan ²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄(²⁰⁷Pb 校正)为 $(20.74 \pm 0.61)\text{ Ma}$ 〔图 2(f)〕,与马倩^[54]获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为 -0.1%。

榧石 T3 产于挪威南部班布勒(Bamble)构造变质带阿伦达尔(Arendal)地区的 Naresto 采石场,颜色呈黑褐色。马倩^[54]利用 ID-TIMS 测得 U-Pb 谐和年龄为 $(1\ 098.0 \pm 2.3)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 9$),利用 LA-ICP-MS 测得²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄为 $(1\ 112 \pm 24)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 16$),并指出榧石 T3 可以作为微区 U-Pb 年龄分析的标准物质。以榧石 BLR-1 为外标,对榧石 T3 进行 29 次激光测定,对获得的 Pb/U 比值数据做 Tera-Wasserburg 图解,由于样品 Pb 同位素组成变化小,无法进行拟合,因此以地球铅两阶段演化模型计算得到的初始铅同位素组成^[49]作为上交点,榧石 T3 的下交点年

龄为 $(1\ 105.5 \pm 1.2)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 29$)〔图 2(g)〕,与前人报道结果在误差范围内一致。29 个单点的榧石 T3 ²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄(²⁰⁷Pb 校正)为 $(1\ 102.9 \pm 5.8)\text{ Ma}$ 〔图 2(h)〕,与马倩^[54]获得的 ID-TIMS U-Pb 年龄相比误差为 0.4%。

4 结语

本文利用实验室配备的 Agilent 7900 型四极杆等离子体质谱联合 RESOLution 193 nm ArF 准分子激光在激光束斑为 $67\ \mu\text{m}$ 、激光频率为 6 Hz 的条件下对 5 个标准磷灰石 Sume、Durango、Otter Lake、API 和 MRC-1 进行 U-Pb 同位素测试,经过²⁰⁷Pb 校正法获得的加权平均年龄与年龄推荐值的偏差分别为: -0.2%、-4.6%、-1.3%、-0.6% 和 1.4%。在激光束斑为 $43\ \mu\text{m}$ 、激光频率为 6 Hz 的条件下对 4 个标准榧石 Ontario、T4、Pakistan 和 T3 进行 U-Pb 同位素测试,经过²⁰⁷Pb 校正法获得的加权平均年龄与年龄推荐值的偏差分别为: -0.8%、-3.2%、-0.1% 和 0.4%。以上结果表明,本研究建立的方法对榧石和磷灰石 U-Pb 定年的数据准确可靠,为成岩成矿等地质作用提供重要的时间参数。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所杨岳衡工程师提供的榧石标样 BLR-1、T3、T4、Ontario 和 Pakistan,以及磷灰石标样 Otter Lake、Durango、API;中国地质大学(武汉)罗涛副研究员提供的磷灰石标样 Sume、MRC-1,以及在数据处理过程中给予的指导;中国地质大学(北京)张亮亮副研究员提供的磷灰石标样 MAP-3;中国科学院地质与地球物理研究所卫钦迪博士、广州地球化学研究所高振丽博士在数据处理过程中给予的指导。

参考文献

- [1] 李献华,李扬,李秋立,等. 同位素地质年代学新进展与发展趋势[J]. 地质学报, 2022, 96(1): 104-122.
LI X H, LI Y, LI Q L, et al. Progress and prospects of radiometric geochronology[J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(1): 104-122.
- [2] ALEINIKOFF J N, SCHENCK W S, PLANK M O, et al. Deciphering igneous and metamorphic events in high-grade rocks of the Wilmington Complex, Delaware: Morphology, cathodoluminescence and backscat-

- tered electron zoning, and SHRIMP U-Pb geochronology of zircon and monazite[J]. Geological Society of America Bulletin, 2006, 118(1/2): 39-64.
- [3] LING X X, HUYSKENS M H, LI Q L, et al. Monazite RW-1: A homogenous natural reference material for SIMS U-Pb and Th-Pb isotopic analysis[J]. Mineralogy and Petrology, 2017, 111(2): 163-172.
- [4] ALEINIKOFF J N, WINTSCH R P, TOLLO R P, et al. Ages and origins of rocks of the Killingworth dome, south-central Connecticut: Implications for the tectonic evolution of southern New England [J]. American Journal of Science, 2007, 307(1): 63-118.
- [5] MA Q, EVANS N J, LING X X, et al. Natural titanite reference materials for in situ U-Pb and Sm-Nd isotopic measurements by LA-(MC)-ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2019, 43(3): 355-384.
- [6] THOMSON S N, GEHRELS G E, RUIZ J, et al. Routine low-damage apatite U-Pb dating using laser ablation-multicollector-ICPMS[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2012, 13: Q0AA21.
- [7] YANG M, YANG Y H, WU S T, et al. Accurate and precise in situ U-Pb isotope dating of wolframite series minerals via LA-SF-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(10): 2191-2203.
- [8] YANG M, ROMER R L, YANG Y H, et al. U-Pb isotopic dating of cassiterite: Development of reference materials and in situ applications by LA-SF-ICP-MS [J]. Chemical Geology, 2022, 593: 120754.
- [9] WEI Q D, YANG M, ROMER R L, et al. In situ U-Pb geochronology of vesuvianite by LA-SF-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(1): 69-81.
- [10] 赵晗. 赵晗. 激光 U-Pb 定年和 Sr-Nd 同位素标样研发: 以钙铁榴石和单斜辉石为例[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- [11] AYSAL N, GUILLONG M, BAYANOVA T, et al. A new natural secondary reference material for garnet U-Pb dating by TIMS and LA-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2023, 47(2): 297-310.
- [12] HUANG C, WANG H, YANG J H, et al. RKV01 Rutile-A new potential archaean reference material for microbeam U-Pb dating[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2023. DOI:10.1111/ggr.12528.
- [13] XIANG L, WANG R C, ROMER R L, et al. Columbite SN3: A new potential reference material for U-Pb dating by LA-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2023, 47(3): 609-628.
- [14] TANG Y W, LAN T G, GAO J F, et al. A new appraisal of ilmenite U-Pb dating method by LA-SF-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023. DOI:10.1039/d3ja00209h.
- [15] LIU Y S, GAO S, HU Z C, et al. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths[J]. Journal of Petrology, 2010, 51(1/2): 537-571.
- [16] PATON C, WOODHEAD J D, HELLSTROM J C, et al. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2010, 11(3): Q0AA06.
- [17] 李艳广, 汪双双, 刘民武, 等. 斜锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法及应用[J]. 地质学报, 2015, 89(12): 2400-2418.
- LI Y G, WANG S S, LIU M W, et al. U-Pb dating study of baddeleyite by LA-ICP-MS: Technique and application[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(12): 2400-2418.
- [18] LIU G Q, ZHAO K D, ULRICH T, et al. Isoclock: A free and novel routine for common Pb correction in U-Th-Pb data reduction of LA-ICP-MS analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023, 38(10): 2007-2018.
- [19] 罗涛, 胡兆初. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱副矿物 U-Th-Pb 定年新进展[J]. 地球科学, 2022, 47(11): 4122-4144.
- LUO T, HU Z C. Recent advances in U-Th-Pb dating of accessory minerals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Earth Science, 2022, 47(11): 4122-4144.
- [20] HE C G, LI J W, KONTAK D J, et al. An Early Cretaceous gold mineralization event in the Triassic West Qinling orogen revealed from U-Pb titanite dating of the Ma'anqiao gold deposit[J]. Science China Earth Sciences, 2023, 66(2): 316-333.
- [21] VAFEAS N A, SLEZAK P, CHEW D, et al. U-Pb Dating of apatite from silvermines deposit, Ireland: A model for hydrothermal ore genesis[J]. Economic Geology, 2023, 118(6): 1521-1527.
- [22] LI B, XU D R, BAI D Y, et al. Structural deformation, metallogenic epoch and genetic mechanism of the Woxi Au-Sb-W deposit, Western Hunan Province, South China [J]. Science China Earth Sciences, 2022, 65(12): 2358-2384.

- [23] ZHAO W W, ZHOU M F, DUDKA S. In situ U-Pb dating of garnet and cassiterite from the kanbauk W-Sn (-F) skarn deposit, Dawei region, southern Myanmar: new insights on the regional Sn-W metallogeny in the southeast Asian Tin belt[J]. *Economic Geology*, 2023, 118(5): 1219-1229.
- [24] PICCOLI P M, CANDELA P A. Apatite in igneous systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 255-292.
- [25] SPEAR F S, PYLE J M. Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 293-335.
- [26] MORTON A C, HALLSWORTH C R. Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones[J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 124: 3-29.
- [27] LASLETT G M, GREEN P F, DUDDY I R, et al. Thermal annealing of fission tracks in apatite II: A quantitative analysis[J]. *Chemical Geology*, 1987, 65(1): 1-13.
- [28] FARLEY K A. Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2000, 105(B2): 2903-2914.
- [29] CHAMBERLAIN K R, BOWRING S A. Apatite-feldspar U-Pb thermochronometer: A reliable, mid-range (~ 450 °C), diffusion-controlled system[J]. *Chemical Geology*, 2001, 172(1/2): 173-200.
- [30] SCHOENE B, BOWRING S A. Determining accurate temperature-time paths from U-Pb thermochronology: An example from the Kaapvaal craton, southern Africa[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 165-185.
- [31] 赵令浩, 詹秀春, 曾令森, 等. 磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年直接校准方法研究[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 744-753.
- ZHAO L H, ZHAN X C, ZENG L S, et al. Direct calibration method for LA-HR-ICP-MS apatite U-Pb dating[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 744-753.
- [32] LANA C, GONÇALVES G O, MAZOZ A, et al. Assessing the U-Pb, Sm-Nd and Sr-Sr Isotopic Compositions of the Sume apatite as a reference material for LA-ICP-MS analysis[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2022, 46(1): 71-95.
- [33] BARFOD G H, KROGSTAD E J, FREI R, et al. Lu-Hf and Pb-Sr geochronology of apatites from Proterozoic terranes: A first look at Lu-Hf isotopic closure in metamorphic apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(7): 1847-1859.
- [34] MCDOWELL F W, MCINTOSH W C, FARLEY K A. A precise ^{40}Ar - ^{39}Ar reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3/4): 249-263.
- [35] APEN F E, WALL C J, COTTLE J M, et al. Apatites for destruction: Reference apatites from Morocco and Brazil for U-Pb petrochronology and Nd and Sr isotope geochemistry[J]. *Chemical Geology*, 2022, 590: 120689.
- [36] DUAN L J, ZHANG L L, ZHU D C, et al. Apatite MAP-3: A new homogeneous and low common lead natural reference for laser in situ U-Pb dating and Nd isotope analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(7): 1478-1493.
- [37] CHERNIAK D J. Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport[J]. *Chemical Geology*, 1993, 110: 177-194.
- [38] SCOTT D J, STONGE M R. Constraints on Pb closure temperature in titanite based on rocks from the Ungava orogen, Canada: Implications for U-Pb geochronology and P-T-t path determinations[J]. *Geology*, 1995, 23(12): 1123-1126.
- [39] FROST B R, CHAMBERLAIN K R, SCHUMACHER J C. Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer[J]. *Chemical Geology*, 2001, 172(1/2): 131-148.
- [40] SPENCER K J, HACKER B R, KYLANDER-CLARK A R C, et al. Campaign-style titanite U-Pb dating by laser-ablation ICP: Implications for crustal flow, phase transformations and titanite closure[J]. *Chemical Geology*, 2013, 341: 84-101.
- [41] STEARNS M A, HACKER B R, RATSCHBACHER L, et al. Titanite petrochronology of the Pamir gneiss domes: Implications for middle to deep crust exhumation and titanite closure to Pb and Zr diffusion[J]. *Tectonics*, 2015, 34(4): 784-802.
- [42] RODIONOV N V, LEPEKHINA E N, ANTONOV A V, et al. U-Pb SHRIMP-II ages of titanite and timing constraints on apatite-nepheline mineralization in the Khibiny and Lovozero alkaline massifs (Kola Peninsula)[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, 59(8): 962-974.
- [43] LI J W, DENG X D, ZHOU M F, et al. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au

- skarn deposit, SE Hubei Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2010, 270(1/2/3/4): 56-67.
- [44] 刘颖. LA-ICP-MS 榍石 U-Pb 定年方法优化及其地质应用[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2018.
- [45] 向华, 张利, 钟增球, 等. 榍石:U-Pb 定年及变质 P-T-t 轨迹的建立[J]. *地球科学进展*, 2007, 22(12): 1258-1267.
- XIANG H, ZHANG L, ZHONG Z Q, et al. Titanite: U-Pb dating and applications on defining P-T-t path of metamorphic rocks[J]. *Advanced in Earth Science*, 2007, 22(12): 1258-1267.
- [46] 崔玉荣, 涂家润, 李国占, 等. LA-ICP-MS 榍石 U-Pb 定年方法[J]. *华北地质*, 2022, 45(4): 53-59.
- CUN Y R, TU J R, LI G Z, et al. In situ U-Pb dating of titanite by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *North China Geology*, 2022, 45(4): 53-59.
- [47] HU Z C, ZHANG W, LIU Y S, et al. "Wave" Signal smoothing and mercury removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICP-MS analysis: Application to lead isotope analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(2): 1152-1157.
- [48] VERMEESCH P. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology[J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9(5): 1479-1493.
- [49] STACEY J S, KRAMERS J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 207-221.
- [50] PAUL A N, SPIKINGS R A, GAYNOR S P. U-Pb ID-TIMS reference ages and initial Pb isotope compositions for Durango and Wilberforce apatites[J]. *Chemical Geology*, 2021, 586: 120604.
- [51] 杨岳衡, 吴福元, 谢烈文, 等. 地质样品 Sr 同位素激光原位等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)测定[J]. *岩石学报*, 2009, 25(12): 3431-3441.
- YANG Y H, WU F Y, XIE L W, et al. In situ Sr isotopic measurement of natural geological samples by LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(12): 3431-3441.
- [52] 周琴. 陨石中副矿物原位 U-Pb 同位素定年[D]. 北京:中国科学院大学, 2013.
- [53] SUN J F, YANG J H, WU F Y, et al. In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(20): 2506-2516.
- [54] 马倩. 榍石激光原位 U-Pb 和 Sm-Nd 同位素分析及其在三江地区新生代富碱岩石中的应用[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2020.

(编辑 邵煜)

作者简介:



袁洪林, 西北大学地质学系教授, 大陆动力学国家重点实验室副主任, 博士生导师, 国家杰出青年基金获得者。主持多项国家自然科学基金面上、重点项目和国家重大科研仪器研制等项目。入选“全球学者学术影响力排行榜”, 荣获孙贤铄奖、教育部新世纪优秀人才支持计划、侯德封矿物岩石地化青年科学家奖、World Laboratory Wilhelm Simon Fellowships 等奖项。主要从事激光剥蚀等离子体质谱微区元素/同位素分析相关的新技术、新方法的开发及其在地球科学中的应用研究。在国内外核心刊物上发表 SCI 论文 200 余篇, H-index 为 43。SCI 论文共被引用 15 000 余次; 7 篇论文入选 ISI 高引用率论文。获国家发明专利 8 项, 美国专利 2 项。