

文章编号 10258-7106 (2009) 04-0481-12

LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位 U-Pb 定年技术*

侯可军¹ 李延河¹ 田有荣²

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037 ;
2 赛默飞世尔科技(上海)有限公司, 北京 100007)

摘 要 利用激光多接收等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)技术对 30~1 065 Ma 的系列锆石进行了详细的定年研究。包含离子计数器的多接收系统使得不同质量数的同位素信号可以同时静态接收, 并且不同质量数的峰基本上都是平坦的, 进而可以获得高精度的数据。均匀锆石颗粒²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁶Pb/²³⁸U、²⁰⁷Pb/²³⁵U 比值的测试精度(2 σ)均为 2% 左右, 对锆石标准的定年精度和准确度在 1%(2 σ)左右, 不同质量数同位素信号的同时静态接收使得剥蚀时间缩短, 剥蚀深度变浅, 相比 LA-ICP-MS 方法, 提高了激光剥蚀的空间分辨率。对 5 个锆石标准和 2 个实际样品的测试表明, ²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄测定误差在 1%(2 σ)以内, 定年结果在误差范围内与前人报道值完全一致, 测试精度达到国际同类实验室先进水平。

关键词 地球化学; 锆石; LA-MC-ICP-MS; U-Pb 年代学

中图分类号: P597+.3

文献标志码: A

In situ U-Pb zircon dating using laser ablation-multi ion counting-ICP-MS

HOU KeJun¹, LI YanHe¹ and TIAN YouRong²

(1 MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Thermo Fisher Scientific(Shanghai) Co., Ltd, Beijing 100007, China)

Abstract

High resolution in situ U-Pb zircon geochronology on zoned grains can obtain isotope signatures from multiple growth or thermal events. We present a method using laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry(LA-MC-ICP-MS) to overcome complications associated with intricately zoned zircon crystals through in situ sampling of zircon volumes as small as 12 μm , 25 μm and 40 μm in diameter by about 10 μm in depth. High precision U-Pb age of a series of zircon standard covering a wide age range of 30 to 1 065 Ma was acquired using LA-MC-ICP-MS. The precision of measured Pb/U ratios in homogeneous zircon is about 2% (2 σ), resulting in routinely achieved precision of U-Pb ages obtained by external calibration of ~1%(2 σ) or better. All masses of interest can be simultaneously recorded with a multi-ion counting system(MIC) operating in static mode, and the short ablation required to achieve such precision results in spatial resolution that is superior to comparable U-Pb zircon analyses by single collector ICP-MS. The resulting present U-Pb age for five zircon reference samples and two geological samples show an excellent agreement with the previously reported ID-TIMS or SHRIMP data.

Key words : geochemistry, zircon, LA-MC-ICP-MS, U-Pb geochronology

本研究得到国土资源部公益性行业科研专项经费(200811114)、国土资源大调查项目(1212010816039)和公益性科研院所基本科研业务费(K2007-2-3, Ywf060712)的联合资助

第一作者简介 侯可军, 1981 年生, 男, 硕士, 从事同位素地球化学研究。Email: kejunhou@126.com

收稿日期 2009-04-10; 改回日期 2009-05-13。张绮玲编辑。

近年来,副矿物如锆石、独居石、金红石的激光(多接收)等离子体质谱(LA(MC)-ICP-MS)U-Pb定年技术在分析精度方面有了很大的进步(袁洪林等 2003;柳小明等,2007;谢烈文等,2008;Yuan et al.,2008;Simonetti et al.,2006;Cocherie et al.,2008;Johnston et al.,2009)。相对于其他定年方法,LA(MC)-ICP-MS U-Pb 定年技术有着明显的优点 ①制样流程简单;②空间分辨率高(10~100 μm);③分析速度快,每个点只需几分钟;④相对于SIMS(secondary ion mass spectrometry)和 ID-TIMS(isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry)分析费用低。多接收等离子体质谱离子源的高离子化效率和离子束平顶峰信号的同时接收使得 LA-MC-ICP-MS 分析技术在同位素地球化学和同位素年代学领域得到了快速发展(Simonetti et al.,2006;Cocherie et al.,2008;Johnston et al.,2009)。并且,同一位置上获取的 LA-MC-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素分析结果可以对岩石的物质来源以及壳幔相互作用过程中的地质问题等提供有力的帮助。对于特殊的项目,需要进行大量锆石年龄分析尤其是碎屑锆石年龄分析,LA-MC-ICP-MS 定年技术的优势显得尤为突出。

本文介绍了利用中国地质科学院矿产资源研究所的带有多个离子计数器(multi ion counters)的

Finnigan Neptune 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)及与之配套的 Newwave UP 213 Nd:YAG 激光剥蚀系统建立的锆石微区 U-Pb 定年方法。利用建立的方法对国内外实验室普遍使用的锆石标准进行了测试,并对 2 个预先进行了 SHRIMP 测试的实际锆石样品进行了对比测试。

1 分析方法

锆石样品靶的制备与 SHRIMP 定年锆石样品制备方法基本相同(宋彪等 2002),即首先将待测锆石样品、锆石标准和人工合成的 NIST 612 硅酸盐玻璃分别用胶粘在载玻片上,放上 PVC 环,然后将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入 PVC 环中,待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离,并对其进行抛光,直到样品露出一个光洁的平面,不镀金。样品测定之前用酒精轻擦样品表面,以除去可能的污染。

测试所采用的 Neptune 型 MC-ICP-MS 及 Newwave UP 213 激光剥蚀系统的基本情况已在相关文献中作过详细报道(侯可军等,2007;2008),在此不再重复。采样方式为单点剥蚀,数据采集采用所有信号同时静态方式接收,测试采用的杯结构和仪器参数见表 1,信号较小的 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{204}Pb ($+^{204}\text{Hg}$)、 ^{202}Hg 用离子计数器接收, ^{208}Pb 、 ^{232}Th 、

表 1 MC-ICP-MS 和激光剥蚀系统仪器参数
Table 1 MC-ICP-MS and laser ablation system operational settings

MC-ICP-MS 杯结构						
IC5	IC4	IC3	IC2	L2	H2	H4
^{202}Hg	$^{204}\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}$	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{232}Th	^{238}U
MC-ICP-MS 仪器参数						
仪器型号		Thermo Finnigan Neptune				
高频发生器功率/W		1200				
反射功率/W		<3				
氦气流速						
冷却气/L·min ⁻¹		~15				
辅助气/L·min ⁻¹		~0.6				
样品气/L·min ⁻¹		~1.0				
锥		镍锥				
灵敏度		$^{238}\text{U} : >40\text{V}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $^{206}\text{Pb} : 30\ 000\text{cps}/10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				
积分时间/s		0.131s, 200 组, 共需~27s				
空白采集时间/s		~27s				
激光剥蚀系统参数						
仪器型号		Newwave UP 213				
载气及流速/ L·min ⁻¹		He :~0.8				
能量密度		~2.5 J/cm ²				
激光剥蚀直径		12 μm , 25 μm , 40 μm				
剥蚀频率		10Hz				

^{238}U 信号用法拉第杯接收,实现了所有目标同位素信号的同时接收。在联接激光之前必须用 Pb、Th、U 的混合测试液对仪器进行质量标定和杯结构、透镜参数进行优化。用约为 0.4×10^{-9} 的 NIST SRM981 Pb 标准溶液对离子计数器的平区电压进行调节,调节离子计数工作电压,对法拉第杯和离子计数器进行交叉校正,保证 4 个离子计数器的计数效率在 80%~90% 之间。离子计数器的线性稳定性以已知 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的标准溶液来测试,在 ^{206}Pb 的计数为 3 000~2 000 000 范围内离子计数器的线性稳定性优于 0.2%。图 1 反映了在不同剥蚀直径条件下对 NIST 610 进行剥蚀,离子计数器在 10 000~1 800 000 cps 间的线性一致性。在测试过程中绝大多数样品的计数范围控制在 1 500 000 cps 以内以延长离子计数器的使用寿命。离子计数器背景噪声优于 0.2 cps。

213 nm 激光的输出能量为 0.3 mJ/脉冲,在笔

$$R_{sam}^{cor} = R_{sam}^{mea} \times R_{ref}^{std} \times \left(\frac{1}{R_{mea1}^{std}} \times \left(1 - \frac{t_{sam} - t_{std}^{mes1}}{t_{mea2}^{std} - t_{std}^{mes1}} \right) + \frac{1}{R_{mea2}^{std}} \times \frac{t_{sam} - t_{std}^{mes1}}{t_{mea2}^{std} - t_{std}^{mes1}} \right)$$

R_{sam}^{mea} 和 R_{sam}^{cor} 分别为样品测定的同位素比值和校正后的同位素比值, R_{ref}^{std} 为同位素外标 std 的同位素比值推荐值, R_{mea1}^{std} 和 R_{mea2}^{std} 分别为在样品前后两次测定同位素外标 std 的同位素比值, t_{sam} 、 t_{std}^{mes1} 和 t_{std}^{mes2}

者的工作过程中,除 SK10-2 锆石使用 40 μm 剥蚀直径外,其余均使用 25 μm ,剥蚀频率为 10Hz,输出能量约为 2.5 J/cm²。测试采用高纯 Ar 气和 He 气,装入样品靶后气体连续冲洗样品池约 2 小时,除去样品池和气路中可能存在的普通 Pb。锆石年龄采用锆石 91500 或 GJ1 或 TEM 作为外标,元素含量采用 NIST 612 或锆石 M127(U : 923×10^{-6} ; Th : 439×10^{-6} ; Th/U : 0.475. Nasdala et al., 2008)作为外标。标准和样品测试前先对空白进行测量,故测试时采用了空白-标准,空白-标准,空白-NIST 612 或 M127,空白-样品,空白-样品,……,空白-样品,空白-标准,空白-标准的测试流程,标准、样品、空白均采用 0.131 秒的积分时间,采集 200 组数据共计耗时约 27 s。用测试过程前后 4 个标准对仪器的质量歧视和漂移进行校正,样品的同位素比值和元素含量计算采用 ICPMSDataCal(Liu et al., 2008)程序,该程序同位素比值分馏校正计算公式为:

分别为样品及其前后两次测定同位素外标的时间(实际计算中以分析次序代表时间变化)。同位素比值分馏校正计算中的误差传递公式为:

$$\sigma_{R_{sam}^{cor}} = R_{sam}^{cor} \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{R_{sam}^{mea}}}{R_{sam}^{mea}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{ref}^{std}}}{R_{ref}^{std}} \right)^2 + \frac{\left[\left(1 - \frac{t_{sam} - t_{std}^{mes1}}{t_{mea2}^{std} - t_{std}^{mes1}} \right) \times \frac{\sigma_{R_{mea1}^{std}}}{R_{mea1}^{std}} \right]^2 + \left(\frac{t_{sam} - t_{std}^{mes1}}{t_{mea2}^{std} - t_{std}^{mes1}} \times \frac{\sigma_{R_{mea2}^{std}}}{R_{mea2}^{std}} \right)^2}{\left(\frac{1 - \frac{t_{sam} - t_{std}^{mes1}}{t_{mea2}^{std} - t_{std}^{mes1}}}{R_{mea1}^{std}} + \frac{\frac{t_{sam} - t_{std}^{mes1}}{t_{mea2}^{std} - t_{std}^{mes1}}}{R_{mea2}^{std}} \right)^2}}$$

$\sigma_{R_{sam}^{mea}}$ 、 $\sigma_{R_{ref}^{std}}$ 、 $\sigma_{R_{mea1}^{std}}$ 、 $\sigma_{R_{mea2}^{std}}$ 分别为样品的不确定度、外标 std 推荐值的不确定度(一般为 0.5%)、在样品前后两次测定同位素外标 std 的不确定度。年龄计算及谐和图的绘制采用 Isoplot 3.0(Ludwig, 2003)完成。锆石标准测试未进行普通铅校正,对样品 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 200$ 的样品不进行普通铅校正,普通铅较高的采用 Andersen 等(2002)的方法进行校正。 ^{204}Pb 信号由离子计数器检测, ^{204}Pb 特别高的分析点可能受到锆石包体的影响,在数据处理时舍去。在每个分析点信号稳定的 20 s 内, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比值的内精度(2σ)均为 1% 左右(图 2)。对锆石 Plesovice 进行的连续 20 次测量, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 的测试精度(2σ)均为

2% 左右(表 2)。

2 测试结果

2.1 锆石标准测试结果

(1) 91500 锆石。这是一颗重达 238 g 的锆石,是目前多数激光微区分析所采用的标准,它目前被保存在美国哈佛矿物博物馆,样品产自加拿大安大略省的 Renfrew 地区,该地区的主要岩石是变质正长质片麻岩,并有晚期的正长伟晶岩脉侵入。该锆石是目前世界上应用最广泛的 U-Pb、Lu-Hf 和 O 同位素固体标准(Wiedenbeck et al., 1995, 2004)。运用 TIMS 方法测定发现,该锆石基本谐和,所获得

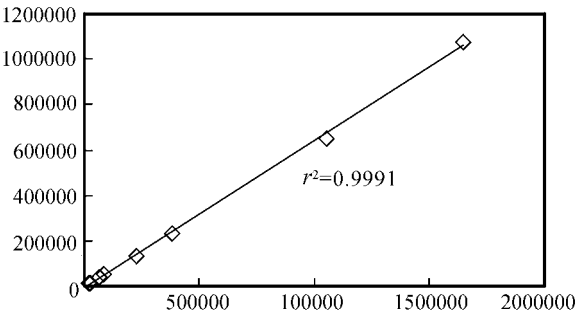


图 1 不同剥蚀直径条件下对 NIST 610 进行剥蚀，离子计数器在 10 000~180 0000 cps 的线性一致性
Fig. 1 MIC linearity between 10 000~180 0000cps under different ablation diameters of NIST 610

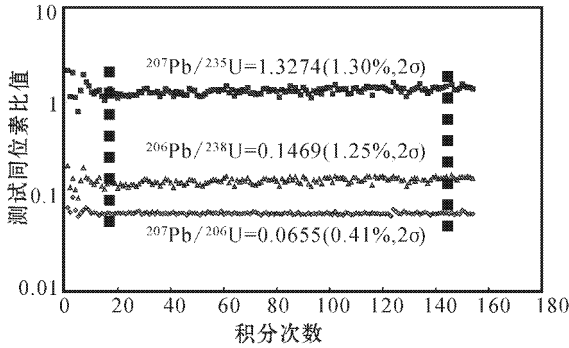


图 2 91 500 单次测量过程中从剥蚀开始后 5s~25s 内的同位素比值测试精度
Fig. 2 Typical internal precision of single measurement of 91500 in 20s after a ~5s pre-ablation

的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄有 $(1\,065.4 \pm 0.6)\text{ Ma}$ (Wiedenbeck et al., 1995), $(1\,066.6 \pm 1.4)\text{ Ma}$ (Lopez et al., 2001), $(1\,066.5 \pm 1.1)\text{ Ma}$ (Paquette et al., 2001), $(1\,065.5 \pm 0.5)\text{ Ma}$ (Amelin et al., 2002), $(1\,065.6 \pm 2.2)\text{ Ma}$ (Chen et al., 2002) 和 $(1\,065.4 \pm 0.6)\text{ Ma}$ (Nebel-Jacobsen et al., 2005)。因此，目前以 1 065 Ma 作为 91500 锆石的形成年龄。

本文利用 LA-MC-ICP-MS 在 $25\text{ }\mu\text{m}$ 剥蚀直径，10 Hz 剥蚀频率条件下，以 GJ1 为外标，在 3 个测试流程的 32 个 U-Pb 数据点基本位于谐和线上，其 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 $(1\,048.2 \pm 4.0)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n=32$) 和 $(1\,065.6 \pm 3.5)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n=32$) (图 3 表 3)，与前人报道的 1 065 Ma 的推荐年龄吻合。

(2) GJ-1 锆石。它为澳大利亚 MacQuarie 大学大陆地球化学与成矿作用研究中心 (GEMOC) 实验室的 U-Pb 测定标准 (Jackson et al., 2004)。该锆石

表 2 对锆石 Plesovice 在一个连续过程中的 LA-MC-ICP-MS 测试结果

Table 2 LA-MC-ICP-MS results for Plesovice international zircon standard

Plesovice	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ
1	0.0543	0.0003	0.4015	0.0059	0.0536	0.0008
2	0.0538	0.0003	0.4030	0.0045	0.0543	0.0006
3	0.0536	0.0003	0.4009	0.0049	0.0543	0.0007
4	0.0541	0.0003	0.4022	0.0048	0.0540	0.0006
5	0.0537	0.0003	0.3970	0.0044	0.0537	0.0006
6	0.0538	0.0004	0.4004	0.0045	0.0540	0.0006
7	0.0538	0.0003	0.3981	0.0047	0.0537	0.0006
8	0.0538	0.0003	0.3997	0.0053	0.0539	0.0007
9	0.0538	0.0003	0.4013	0.0052	0.0541	0.0007
10	0.0548	0.0013	0.3920	0.0077	0.0518	0.0007
11	0.0524	0.0011	0.3901	0.0068	0.0541	0.0007
12	0.0543	0.0003	0.4060	0.0057	0.0543	0.0007
13	0.0542	0.0014	0.4017	0.0086	0.0538	0.0007
14	0.0540	0.0003	0.4027	0.0052	0.0541	0.0007
15	0.0541	0.0003	0.4034	0.0045	0.0541	0.0006
16	0.0539	0.0003	0.4022	0.0051	0.0541	0.0007
17	0.0528	0.0011	0.3960	0.0067	0.0544	0.0006
18	0.0540	0.0003	0.4029	0.0049	0.0541	0.0006
19	0.0539	0.0003	0.4026	0.0056	0.0542	0.0007
20	0.0537	0.0003	0.4022	0.0059	0.0543	0.0008
平均值	0.0538		0.4003		0.0539	
std (2σ)	0.0010		0.0078		0.0011	
std (%)	1.86		1.95		2.04	

呈无色-褐色，粒径约 10 μm ，具体产地不明，推测可能来自于东非的伟晶岩。阴极发光图像显示其不具有明显的环带。Jackson 等人 (2004) 报道该锆石的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄为 $(608.5 \pm 0.4)\text{ Ma}$ ，但显示一定的不谐和，从而导致其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄在 596.2 ~ 602.7 Ma 间变化。但原作者进行的 LA-ICP-MS 测定显示，该锆石年龄是谐和的。该实验室后来报道 LA-ICP-MS 法确定的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(610.0 \pm 1.7)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n=46$) (Elhlou et al., 2006)。柳小明等 (2007) 和谢烈文等 (2008) 的 LA-ICP-MS 测定也显示其极为谐和，且其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 $(603.2 \pm 2.4)\text{ Ma}$ ($n=15$) 和 $(613 \pm 6)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n=20$)。

本文利用 LA-MC-ICP-MS 在 $25\text{ }\mu\text{m}$ 剥蚀直径，10 Hz 剥蚀频率条件下，以 91500 为外标，在两个测试流程的 20 个 U-Pb 数据点也基本位于谐和线上，其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(607.0 \pm 2.8)\text{ Ma}$ ($2\sigma, n=20$) (图 3 表 3)，与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

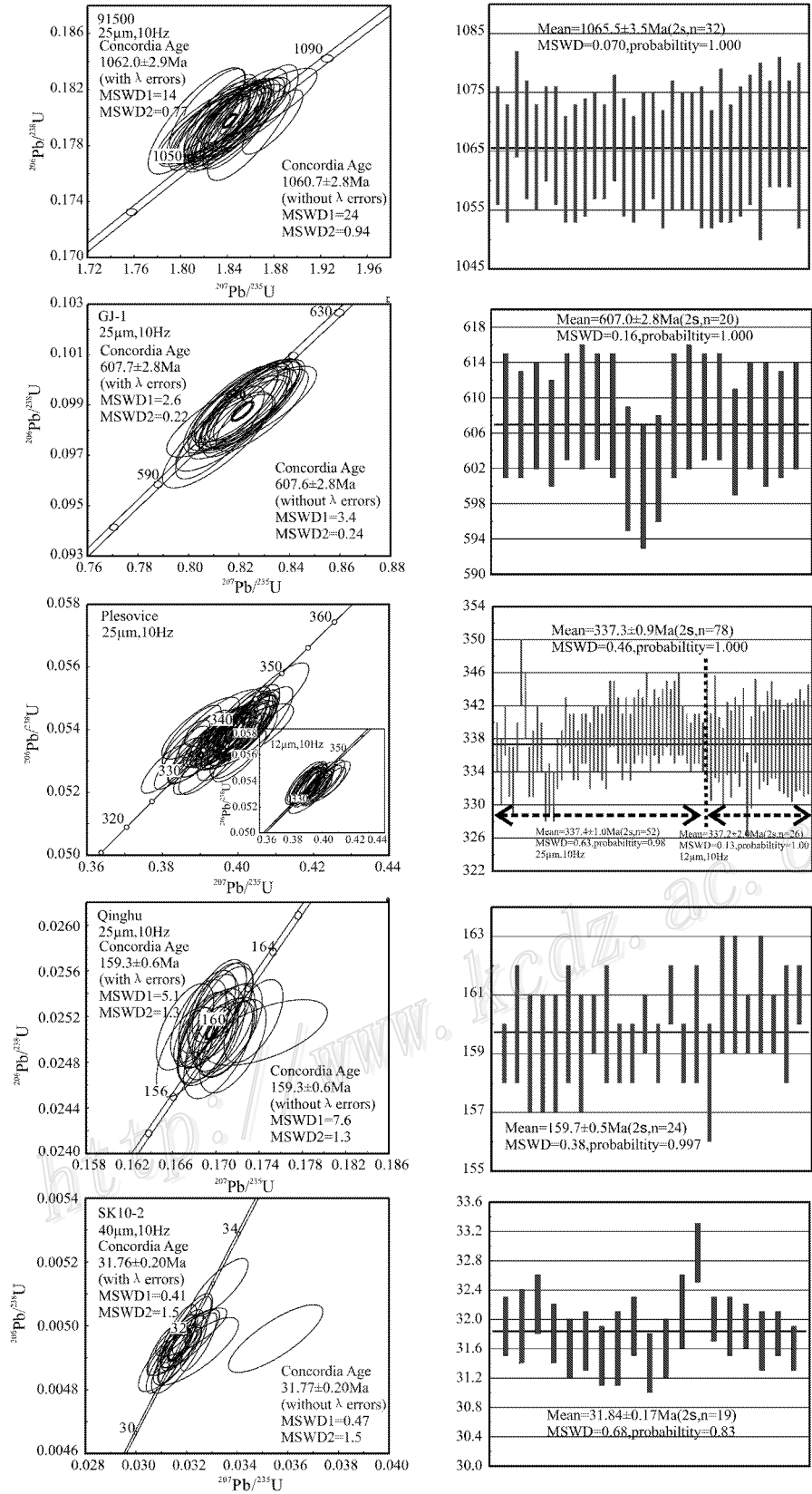


图 3 系列锆石标准的 U-Pb 年龄及谐和图

Fig. 3 U-Pb age and concordia diagram of series zircon standard

表 3 LA-MC-ICP-MS 标准锆石的同位素比值和年龄测定结果
Table 3 LA-MC-ICP-MS U-Pb data for zircon standard

分析号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma					
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ
91500 0101	0.07446	0.00049	1.84714	0.02513	0.17990	0.00186	1054	13	1062	9	1066	10
91500 0102	0.07411	0.00049	1.83292	0.02518	0.17935	0.00175	1044	13	1057	9	1063	10
91500 0103	0.07506	0.00063	1.87430	0.02819	0.18114	0.00157	1070	17	1072	10	1073	9
91500 0104	0.07464	0.00050	1.85408	0.02324	0.18003	0.00186	1059	11	1065	8	1067	10
91500 0105	0.07472	0.00052	1.84796	0.03036	0.17949	0.00160	1061	19	1063	11	1064	9
91500 0106	0.07452	0.00053	1.85188	0.02479	0.18027	0.00139	1055	15	1064	9	1068	8
91500 0201	0.07372	0.00051	1.82899	0.02040	0.17989	0.00175	1034	10	1056	7	1066	10
91500 0202	0.07393	0.00055	1.82606	0.02208	0.17911	0.00160	1040	12	1055	8	1062	9
91500 0203	0.07379	0.00050	1.82403	0.02876	0.17920	0.00178	1036	17	1054	10	1063	10
91500 0204	0.07367	0.00042	1.82440	0.02966	0.17953	0.00188	1033	17	1054	11	1064	10
91500 0205	0.07373	0.00052	1.83051	0.02802	0.17977	0.00169	1034	16	1056	10	1066	9
91500 0206	0.07580	0.00049	1.87880	0.01713	0.17968	0.00152	1090	8	1074	6	1065	8
91500 0207	0.07458	0.00059	1.85570	0.02522	0.18033	0.00167	1057	14	1065	9	1069	9
91500 0208	0.07407	0.00050	1.83292	0.01783	0.17947	0.00176	1043	9	1057	6	1064	10
91500 0209	0.07429	0.00050	1.83399	0.01655	0.17909	0.00171	1049	9	1058	6	1062	9
91500 0210	0.07438	0.00047	1.84414	0.02063	0.17970	0.00187	1052	10	1061	7	1065	10
91500 0211	0.07391	0.00051	1.83215	0.02673	0.17974	0.00167	1039	15	1057	10	1066	9
91500 0301	0.07422	0.0005	1.83058	0.01817	0.179	0.00176	1047	9	1056	7	1062	10
91500 0302	0.07399	0.00046	1.83468	0.02085	0.17982	0.00195	1041	10	1058	7	1066	11
91500 0303	0.07447	0.00045	1.84476	0.01855	0.17972	0.00179	1054	9	1062	7	1065	10
91500 0304	0.07467	0.0005	1.84870	0.0192	0.17958	0.00174	1060	9	1063	7	1065	10
91500 0305	0.0743	0.0005	1.83716	0.02263	0.17938	0.00216	1050	11	1059	8	1064	12
91500 0306	0.07379	0.00058	1.82134	0.0208	0.17903	0.00184	1036	10	1053	7	1062	10
91500 0307	0.07452	0.00064	1.84900	0.02793	0.17988	0.00239	1056	14	1063	10	1066	13
91500 0308	0.0749	0.00053	1.84962	0.02012	0.17923	0.00191	1066	10	1063	7	1063	10
91500 0309	0.07448	0.00049	1.84462	0.02194	0.17966	0.00204	1054	11	1062	8	1065	11
91500 0310	0.07393	0.00064	1.83385	0.02059	0.18009	0.00197	1040	10	1058	7	1067	11
91500 0311	0.07527	0.0007	1.86183	0.02569	0.17964	0.00273	1076	14	1068	9	1065	15
91500 0312	0.07439	0.00049	1.84840	0.01872	0.1802	0.00167	1052	9	1063	7	1068	9
91500 0313	0.07326	0.00055	1.82296	0.02151	0.18052	0.00196	1021	11	1054	8	1070	11
91500 0314	0.07457	0.0005	1.85196	0.01849	0.1802	0.00173	1057	9	1064	7	1068	9
91500 0315	0.07312	0.0005	1.81352	0.02734	0.17976	0.00251	1017	14	1050	10	1066	14
GJ-1 0101	0.06012	0.00151	0.81950	0.01306	0.09893	0.00115	608	17	608	7	608	7
GJ-1 0102	0.06051	0.00127	0.82355	0.01281	0.09881	0.00107	622	17	612	7	607	6
GJ-1 0103	0.06065	0.00102	0.82668	0.01589	0.09890	0.00108	627	23	612	9	608	6
GJ-1 0104	0.06013	0.00078	0.81613	0.01636	0.09855	0.00107	608	25	606	9	606	6
GJ-1 0105	0.06028	0.00057	0.82323	0.01381	0.09916	0.00109	614	18	610	8	609	6
GJ-1 0106	0.06053	0.00057	0.82627	0.01305	0.09903	0.00117	622	16	612	7	609	7
GJ-1 0107	0.06008	0.00077	0.81960	0.01207	0.09901	0.00100	606	16	608	7	609	6
GJ-1 0108	0.05997	0.00101	0.81689	0.01240	0.09883	0.00115	602	15	606	7	608	7
GJ-1 0109	0.06022	0.00126	0.81242	0.01157	0.09791	0.00122	611	14	604	6	602	7
GJ-1 0110	0.06035	0.00152	0.81155	0.01439	0.09761	0.00126	616	18	603	8	600	7
GJ-1 0201	0.06039	0.00044	0.81458	0.01299	0.09790	0.00101	618	18	605	7	602	6
GJ-1 0202	0.06035	0.00041	0.82266	0.01237	0.09894	0.00122	616	15	610	7	608	7
GJ-1 0203	0.06045	0.00040	0.82465	0.01281	0.09907	0.00116	620	16	611	7	609	7
GJ-1 0204	0.06045	0.00039	0.82609	0.01241	0.09916	0.00103	620	16	611	7	609	6
GJ-1 0205	0.06055	0.00036	0.82697	0.01130	0.09913	0.00106	623	14	612	6	609	6
GJ-1 0206	0.06042	0.00039	0.81950	0.01294	0.09843	0.00104	619	17	608	7	605	6
GJ-1 0207	0.06048	0.00037	0.82417	0.01056	0.09890	0.00107	621	12	610	6	608	6
GJ-1 0208	0.06047	0.00038	0.82296	0.01140	0.09880	0.00123	621	13	610	6	607	7
GJ-1 0209	0.06095	0.00050	0.82918	0.01207	0.09879	0.00107	638	15	613	7	607	6
GJ-1 0210	0.06012	0.00040	0.82008	0.01004	0.09895	0.00102	608	12	608	6	608	6
Plesovice 0101	0.05310	0.00040	0.39230	0.00448	0.05360	0.00052	333	12	336	3	337	3
Plesovice 0102	0.05304	0.00041	0.38852	0.00473	0.05315	0.00058	331	12	333	3	334	4
Plesovice 0103	0.05340	0.00042	0.39812	0.0043	0.05406	0.00049	346	12	340	3	339	3

续表 3-1
Continued Table 3-1

分析号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma					
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ
Plesovice 0104	0.05313	0.00048	0.38917	0.00501	0.05312	0.00054	334	13	334	4	334	3
Plesovice 0105	0.05375	0.00043	0.39264	0.00549	0.05300	0.00070	361	14	336	4	333	4
Plesovice 0106	0.05390	0.00042	0.39839	0.00413	0.05363	0.00051	367	10	340	3	337	3
Plesovice 0107	0.05393	0.00052	0.40997	0.00581	0.05513	0.00066	368	14	349	4	346	4
Plesovice 0201	0.05341	0.00046	0.40095	0.00501	0.05445	0.00060	346	13	342	4	342	4
Plesovice 0202	0.05462	0.00044	0.40041	0.00464	0.05318	0.00056	397	12	342	3	334	3
Plesovice 0203	0.05318	0.00041	0.39133	0.00479	0.05335	0.00057	336	12	335	3	335	4
Plesovice 0204	0.05231	0.00041	0.38777	0.00514	0.05378	0.00066	299	14	333	4	338	4
Plesovice 0205	0.05331	0.00043	0.39358	0.00410	0.05359	0.00053	342	11	337	3	337	3
Plesovice 0206	0.05236	0.00040	0.38105	0.00439	0.05276	0.00052	301	12	328	3	331	3
Plesovice 0207	0.05266	0.00039	0.38417	0.00417	0.05292	0.00054	314	11	330	3	332	3
Plesovice 0208	0.05359	0.00041	0.38979	0.00455	0.05272	0.00052	354	12	334	3	331	3
Plesovice 0209	0.05247	0.00039	0.38632	0.00389	0.05339	0.00048	306	10	332	3	335	3
Plesovice 0210	0.05229	0.00039	0.38622	0.00414	0.05355	0.00050	298	11	332	3	336	3
Plesovice 0301	0.05386	0.00048	0.40185	0.00438	0.05411	0.00048	365	11	343	3	340	3
Plesovice 0302	0.05326	0.00041	0.39545	0.00444	0.05384	0.00052	340	11	338	3	338	3
Plesovice 0303	0.05276	0.00036	0.39060	0.00490	0.05367	0.00063	319	13	335	4	337	4
Plesovice 0304	0.05311	0.00036	0.39241	0.00397	0.05359	0.00052	334	10	336	3	336	3
Plesovice 0305	0.05256	0.00036	0.39036	0.00401	0.05384	0.00048	310	10	335	3	338	3
Plesovice 0306	0.05315	0.00037	0.39506	0.00412	0.05391	0.00052	335	11	338	3	338	3
Plesovice 0307	0.05393	0.00035	0.39771	0.00560	0.05348	0.00073	368	14	340	4	336	4
Plesovice 0308	0.05342	0.00033	0.39713	0.00476	0.05390	0.00060	347	12	340	3	338	4
Plesovice 0309	0.05339	0.00034	0.39615	0.00476	0.05381	0.00063	346	12	339	3	338	4
Plesovice 0310	0.05360	0.00034	0.39681	0.00515	0.05367	0.00064	354	13	339	4	337	4
Plesovice 0401	0.05432	0.00032	0.40151	0.00589	0.05359	0.00075	384	15	343	4	337	5
Plesovice 0402	0.05384	0.00032	0.40302	0.00454	0.05429	0.00060	364	11	344	3	341	4
Plesovice 0403	0.05360	0.00032	0.40086	0.00493	0.05425	0.00065	354	13	342	4	341	4
Plesovice 0404	0.05407	0.00034	0.40217	0.00479	0.05397	0.00064	374	12	343	3	339	4
Plesovice 0405	0.05367	0.00032	0.39696	0.00444	0.05366	0.00059	357	11	339	3	337	4
Plesovice 0406	0.05383	0.00035	0.40040	0.00453	0.05397	0.00059	364	12	342	3	339	4
Plesovice 0407	0.05381	0.00031	0.39805	0.00467	0.05366	0.00061	363	12	340	3	337	4
Plesovice 0408	0.05380	0.00033	0.39974	0.00525	0.05392	0.00070	363	13	341	4	339	4
Plesovice 0409	0.05377	0.00034	0.40131	0.00524	0.05414	0.00066	361	13	343	4	340	4
Plesovice 0411	0.05235	0.00111	0.39010	0.00679	0.05405	0.00065	301	49	334	5	339	4
Plesovice 0412	0.05431	0.00033	0.40597	0.00565	0.05425	0.00074	384	14	346	4	341	5
Plesovice 0413	0.05416	0.00135	0.40165	0.00862	0.05378	0.00069	378	57	343	6	338	4
Plesovice 0414	0.05401	0.00031	0.40272	0.00516	0.05410	0.00067	371	13	344	4	340	4
Plesovice 0415	0.05413	0.00031	0.40337	0.00451	0.05405	0.00057	377	11	344	3	339	4
Plesovice 0416	0.05388	0.00033	0.40219	0.00509	0.05414	0.00065	366	13	343	4	340	4
Plesovice 0417	0.05283	0.00107	0.39602	0.00671	0.05437	0.00060	321	47	339	5	341	4
Plesovice 0418	0.05402	0.00034	0.40294	0.00488	0.05411	0.00064	372	12	344	4	340	4
Plesovice 0419	0.05394	0.00033	0.40257	0.00559	0.05415	0.00074	369	14	344	4	340	5
Plesovice 0420	0.05373	0.00032	0.40215	0.00585	0.05429	0.00076	360	15	343	4	341	5
Plesovice 0501	0.05368	0.00031	0.39908	0.00381	0.05392	0.00049	358	10	341	3	339	3
Plesovice 0502	0.05423	0.00032	0.40244	0.00354	0.05383	0.00046	380	9	343	3	338	3
Plesovice 0503	0.05355	0.00031	0.39573	0.00362	0.05359	0.00048	352	9	339	3	337	3
Plesovice 0504	0.05360	0.00031	0.39789	0.00358	0.05383	0.00046	354	9	340	3	338	3
Plesovice 0505	0.05350	0.00030	0.39756	0.00380	0.05389	0.00050	350	10	340	3	338	3
Plesovice 0506	0.05347	0.00031	0.39576	0.00409	0.05368	0.00054	349	11	339	3	337	3
plesovice 0601	0.05455	0.00069	0.40518	0.00843	0.05398	0.00101	394	28	345	6	339	6
plesovice 0602	0.05384	0.00048	0.39638	0.00646	0.05347	0.00086	365	20	339	5	336	5
plesovice 0603	0.05415	0.00051	0.40300	0.00757	0.05407	0.00101	376	16	344	5	339	6

续表 3-2
Continued Table 3-2

分析号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma					
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	
	1σ		1σ		1σ		1σ		1σ		1σ	
plesovice 0604	0.05372	0.00045	0.39691	0.00518	0.05361	0.00064	367	25	339	4	337	4
plesovice 0605	0.05405	0.00052	0.39659	0.00645	0.05326	0.00078	372	22	339	5	335	5
plesovice 0606	0.05361	0.00047	0.39816	0.00611	0.05384	0.00072	354	16	340	4	338	4
plesovice 0607	0.05400	0.00063	0.39706	0.00617	0.05353	0.00086	372	28	340	4	336	5
plesovice 0608	0.05477	0.00046	0.40637	0.00580	0.05390	0.00076	467	19	346	4	338	5
plesovice 0609	0.06000	0.00045	0.80707	0.01031	0.09754	0.00109	343	19	337	4	337	5
plesovice 0610	0.06028	0.00048	0.81153	0.00924	0.09766	0.00094	389	19	345	4	340	4
plesovice 0611	0.05330	0.00045	0.39421	0.00615	0.05369	0.00081	361	30	335	6	331	5
plesovice 0612	0.05424	0.00044	0.40419	0.00548	0.05411	0.00072	339	23	336	5	335	6
plesovice 0613	0.05375	0.00071	0.39108	0.00813	0.05273	0.00082	343	19	341	5	340	5
plesovice 0614	0.05326	0.00042	0.39174	0.00676	0.05337	0.00091	322	22	334	4	337	5
plesovice 0615	0.05334	0.00047	0.39854	0.00645	0.05419	0.00082	324	19	336	4	337	4
plesovice 0616	0.05263	0.00048	0.38891	0.00587	0.05367	0.00084	328	22	337	5	338	6
Plesovice 0701	0.05263	0.00039	0.39211	0.00725	0.05401	0.00096	322	19	336	5	339	6
Plesovice 0702	0.05221	0.00033	0.38813	0.00598	0.05383	0.00077	295	15	333	4	338	5
Plesovice 0703	0.05292	0.00032	0.39233	0.00672	0.05370	0.00090	324	8	336	5	337	6
Plesovice 0704	0.05366	0.00036	0.39668	0.00621	0.05358	0.00083	367	15	339	5	336	5
Plesovice 0705	0.05304	0.00035	0.39198	0.00670	0.05360	0.00093	332	15	336	5	337	6
Plesovice 0706	0.05289	0.00039	0.39034	0.00705	0.05356	0.00098	324	17	335	5	336	6
Plesovice 0707	0.05238	0.00036	0.38836	0.00697	0.05371	0.00091	302	15	333	5	337	6
Plesovice 0708	0.05288	0.00038	0.39234	0.00720	0.05382	0.00099	324	17	336	5	338	6
Plesovice 0709	0.05265	0.00029	0.38958	0.00671	0.05364	0.00095	322	13	334	5	337	6
Plesovice 0710	0.05232	0.00032	0.38851	0.00781	0.05382	0.00108	298	19	333	6	338	7
Qinghu 0101	0.04963	0.00039	0.17102	0.00183	0.02502	0.00023	178	11	160	2	159	1
Qinghu 0102	0.04937	0.00035	0.17071	0.00192	0.02510	0.00025	165	12	160	2	160	2
Qinghu 0103	0.04920	0.00033	0.16957	0.00205	0.02502	0.00028	157	13	159	2	159	2
Qinghu 0104	0.04913	0.00033	0.16923	0.00187	0.02501	0.00026	154	12	159	2	159	2
Qinghu 0105	0.04959	0.00035	0.17021	0.00210	0.02492	0.00029	176	13	160	2	159	2
Qinghu 0106	0.04951	0.00041	0.17113	0.00208	0.02510	0.00026	172	13	160	2	160	2
Qinghu 0107	0.04995	0.00038	0.17159	0.00202	0.02494	0.00027	193	12	161	2	159	2
Qinghu 0108	0.05058	0.00102	0.17464	0.00375	0.02506	0.00019	222	35	163	3	160	1
Qinghu 0109	0.05009	0.00039	0.17348	0.00180	0.02516	0.00024	199	11	162	2	160	2
Qinghu 0110	0.04932	0.00036	0.16963	0.00161	0.02498	0.00022	163	10	159	1	159	1
Qinghu 0111	0.04921	0.00035	0.16907	0.00167	0.02495	0.00022	158	10	159	1	159	1
Qinghu 0112	0.04899	0.00035	0.16928	0.00167	0.02509	0.00022	148	10	159	1	160	1
Qinghu 0113	0.04968	0.00033	0.17103	0.00167	0.02500	0.00022	180	10	160	1	159	1
Qinghu 0114	0.04901	0.00036	0.17088	0.00167	0.02532	0.00021	148	10	160	1	161	1
Qinghu 0201	0.04869	0.00030	0.16937	0.00127	0.02522	0.00017	133	8	159	1	161	1
Qinghu 0202	0.04884	0.00031	0.16932	0.00184	0.02515	0.00027	140	12	159	2	160	2
Qinghu 0203	0.04871	0.00029	0.16712	0.00155	0.02488	0.00023	134	10	157	1	158	1
Qinghu 0204	0.04903	0.00029	0.16907	0.00191	0.02501	0.00028	149	12	159	2	159	2
Qinghu 0205	0.04883	0.00029	0.16841	0.00178	0.02501	0.00026	140	11	158	2	159	2
Qinghu 0206	0.04857	0.00036	0.16772	0.00167	0.02505	0.00023	127	11	157	1	160	1
Qinghu 0207	0.04862	0.00030	0.16817	0.00170	0.02507	0.00023	130	11	158	1	160	1
Qinghu 0208	0.04889	0.00030	0.16990	0.00150	0.0252	0.00022	143	9	159	1	160	1
Qinghu 0209	0.04835	0.00037	0.16648	0.00179	0.02498	0.00025	116	11	156	2	159	2
Qinghu 0210	0.04879	0.00035	0.16895	0.00171	0.02513	0.00024	138	11	159	1	160	2
SK10-2 01	0.04630	0.00047	0.03162	0.00051	0.00496	0.00007	13	17	31.6	0.5	31.9	0.4
SK10-2 02	0.05196	0.00164	0.03552	0.00123	0.00496	0.00007	283	52	35.0	1.0	31.9	0.5
SK10-2 03	0.04675	0.00060	0.03221	0.00051	0.00500	0.00006	36	18	32.2	0.5	32.2	0.4
SK10-2 04	0.04767	0.00051	0.03248	0.00047	0.00495	0.00006	83	15	32.5	0.5	31.8	0.4
SK10-2 05	0.04680	0.00056	0.03163	0.00051	0.00491	0.00006	39	18	31.6	0.5	31.6	0.4
SK10-2 06	0.04768	0.00143	0.03237	0.00111	0.00492	0.00007	84	53	32.0	1.0	31.7	0.4
SK10-2 07	0.04635	0.00087	0.03134	0.00082	0.00490	0.00007	16	33	31.3	0.8	31.5	0.4
SK10-2 08	0.04689	0.00083	0.03170	0.00072	0.00491	0.00008	44	27	31.7	0.7	31.6	0.5
SK10-2 09	0.04659	0.00071	0.03181	0.00056	0.00496	0.00006	28	22	31.8	0.5	31.9	0.4

续表 3-3
Continued Table 3-3

分析号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma					
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1 σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1 σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ
SK10-2 10	0.04644	0.00055	0.03118	0.00051	0.00488	0.00006	21	18	31.2	0.5	31.4	0.4
SK10-2 11	0.04653	0.00036	0.03147	0.00038	0.00491	0.00006	25	13	31.5	0.4	31.6	0.4
SK10-2 12	0.04660	0.00060	0.03201	0.00067	0.00498	0.00008	29	24	32.0	0.7	32.1	0.5
SK10-2 13	0.04728	0.00101	0.03330	0.00075	0.00512	0.00006	64	31	33.3	0.7	32.9	0.4
SK10-2 14	0.04686	0.00119	0.03218	0.00093	0.00498	0.00005	42	46	32.2	0.9	32.0	0.3
SK10-2 15	0.04699	0.00096	0.03214	0.00077	0.00496	0.00006	49	35	32.1	0.8	31.9	0.4
SK10-2 16	0.04638	0.00049	0.03171	0.00048	0.00496	0.00005	17	17	31.7	0.5	31.9	0.3
SK10-2 17	0.04649	0.00084	0.03154	0.00070	0.00492	0.00005	23	30	31.5	0.7	31.7	0.4
SK10-2 18	0.04670	0.00040	0.03181	0.00036	0.00495	0.00005	34	12	31.8	0.4	31.8	0.3
SK10-2 19	0.04578	0.00038	0.03101	0.00038	0.00492	0.00005	-14	12	31.0	0.4	31.6	0.3

(3) Plesovice 锆石。该锆石为挪威卑尔根大学地球科学系实验室 U-Pb 测定标准(Sláma et al., 2008), 锆石是产自捷克波希米亚山丘南部的富钾麻粒岩, 成等轴或长柱状, 颜色为浅粉色至褐色的自形晶体, 粒径在 1~6 mm, 阴极发光显示具有明显的环带。Sláma 等人(2008)报道的该锆石的年龄基本谐和, TIMS 测定 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄 $(337.13 \pm 0.37)\text{Ma}$ (2σ), 三个不同实验室的 LA-ICP-MS 测定 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 $(338.5 \pm 1.6)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 61$) (335.4 ± 1.0) Ma ($2\sigma, n = 48$) (337.8 ± 1.0) ($2\sigma, n = 42$), SIMS(Cameca IMS 1 270)测定 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(341.4 \pm 1.3)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 61$)。

本文利用 LA-MC-ICP-MS 在 25 μm 剥蚀直径, 10 Hz 剥蚀频率条件下, 以 GJ1 为外标, 在 5 个测试流程的 52 个 U-Pb 数据点基本位于谐和线上, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(337.4 \pm 1.0)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 68$) (图 3 表 3: Plesovice 0101-0506), 在 12 μm 剥蚀直径, 10 Hz 剥蚀频率条件下, 以 GJ1 为外标, 在 2 个测试流程的 26 个 U-Pb 数据点也基本位于谐和线上, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(337.2 \pm 2.0)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 16$) (图 3 表 3: Plesovice 0601-0710), 所有测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(337.3 \pm 0.9)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 78$), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

(4) Qinghu 锆石。该锆石产于广东与广西交界地清湖碱性杂岩体中, 锆石多为无色透明状, 阴极发光图像显示其具有明显的韵律环带。该锆石是中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室的内部标准。其 U-Pb 年龄首先由 SIMS(Cameca IMS 1280)测得, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄分别为 $(159.56 \pm 0.71)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 30$) (159.45 ± 0.98) Ma ($2\sigma, n = 30$) 和 $(158.9 \pm 8.7)\text{Ma}$ ($2\sigma, n =$

30), 与 TIMS 方法获得年龄极为一致, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄分别为 $(159.38 \pm 0.12)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 30$) (159.68 ± 0.22) Ma ($2\sigma, n = 30$), 显示其年龄谐和(Li et al., 2009)。

本研究采用 LA-MC-ICP-MS 法, 在 25 μm 剥蚀直径, 10 Hz 剥蚀频率条件下, 以 TEM 为外标, 在 2 个测试流程对其进行了 24 个 U-Pb 数据点的测试, 所有测试点基本位于谐和线上, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(159.7 \pm 0.5)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 24$) (图 3 表 3), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

(5) SK10-2 锆石。该锆石是西北大学大陆动力学国家重点实验室和中国科学院地质与地球物理研究所 MC-ICP-MS 实验室 U-Pb 定年的内部标准。该锆石产自辽东半岛南部早白垩世饮马湾山花岗岩体中晚期侵入的辉长岩。锆石多为无色透明状, 阴极发光图像显示其具有典型的岩浆韵律环带。其 U-Pb 年龄首先由激光 ICP-MS 方法测定, 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(31.9 \pm 0.4)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 10$, 袁洪林等, 2003; Yuan et al., 2004) 和 $(31.4 \pm 0.3)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 10$, 柳小明等, 2007), 谢烈文等(2008)得到的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(32.6 \pm 0.5)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 20$)。

本研究在 40 μm 剥蚀直径, 10 Hz 剥蚀频率条件下, 以 GJ1 为外标, 利用 LA-MC-ICP-MS 在 1 个测试流程的 20 个 U-Pb 数据点基本位于谐和线上, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(31.8 \pm 0.2)\text{Ma}$ ($2\sigma, n = 19$) (图 3 表 3), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

2.2 锆石样品测试结果

(1) ABG 178 锆石。锆石样品取自新疆阿巴宫 2[#] 矿体围岩变质流纹岩中(柴凤梅等, 2008)。用于定年的锆石颗粒多呈浅褐黄色, 半透明-透明, 多呈自形的短柱状及双锥状晶体, 晶棱及晶面清楚, 粒度

较小,长轴多变化于 $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 之间,长短轴比一般为 $1.5:1\sim 2:1$ 左右。阴极发光显微照片显示,大部分锆石具有岩浆锆石的平直对称生长环带和扇状环带特征,个别锆石含有不透明的包裹体。也有个别锆石颗粒见有核边结构,核部呈浑圆状,边部颜色均匀,震荡环带发育,且核部与边部接触界线规则。18 个锆石 SHRIMP 点的年龄在 $316.7\sim 488.0\ \text{Ma}$ 之间,除去捕获锆石和放射性成因 Pb 含量丢失而导致年龄偏小外的 10 个数据点给出的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(412.6\pm 3.5)\ \text{Ma}$ (2σ , $n=10$, $\text{MSWD}=1.4$) (图 4A)。

笔者用 LA-MC-ICP-MS 方法,在 $25\ \mu\text{m}$ 剥蚀直径,10 Hz 剥蚀频率条件下,对韵律环带发育的锆石进行了 12 个点的测试,得出的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(410.6\pm 2.2)\ \text{Ma}$ (2σ , $n=12$, $\text{MSWD}=0.33$) (图 4b),与前人报道的 SHRIMP U-Pb 年龄在误差范围内完全一致。

(2) CYB0807055 锆石。锆石样品取自个旧西区龙岔河斑状黑云母花岗岩。总体而言颗粒较大,粒径 $100\sim 350\ \mu\text{m}$,多呈长柱状,自形程度交好,大部分

锆石颗粒以灰白色、淡棕色为主。阴极发光 (CL) 图像显示,大部分锆石具有明显的密集振荡环带。运用 SHRIMP 方法对龙岔河斑状花岗岩样品中的锆石进行了 15 个颗粒的 15 个点测定,分析结果在谐和图上呈密集分布 (图 5A),锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的加权平均年龄为 $(83.2\pm 1.4)\ \text{Ma}$ (2σ , $n=14$, 程彦博等, 2009)。

本研究用 LA-MC-ICP-MS 方法,在 $25\ \mu\text{m}$ 剥蚀直径,10 Hz 剥蚀频率条件下,对该锆石样品的 16 颗锆石进行了测试,得出的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(83.07\pm 0.44)\ \text{Ma}$ (2σ , $n=16$) (图 5b),与 SHRIMP U-Pb 年龄在误差范围内完全一致。

在样品的测试过程中,部分数据点水平偏离谐和线,这种数据点的分布形式可能与 ^{207}Pb 信号太低,难以测准有关 (Yuan et al., 2008),在这种情况下, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄只能够精确的反映年轻锆石的成岩年龄。

3 结 论

利用 LA-MC-ICP-MS 法进行锆石 U-Pb 年龄测

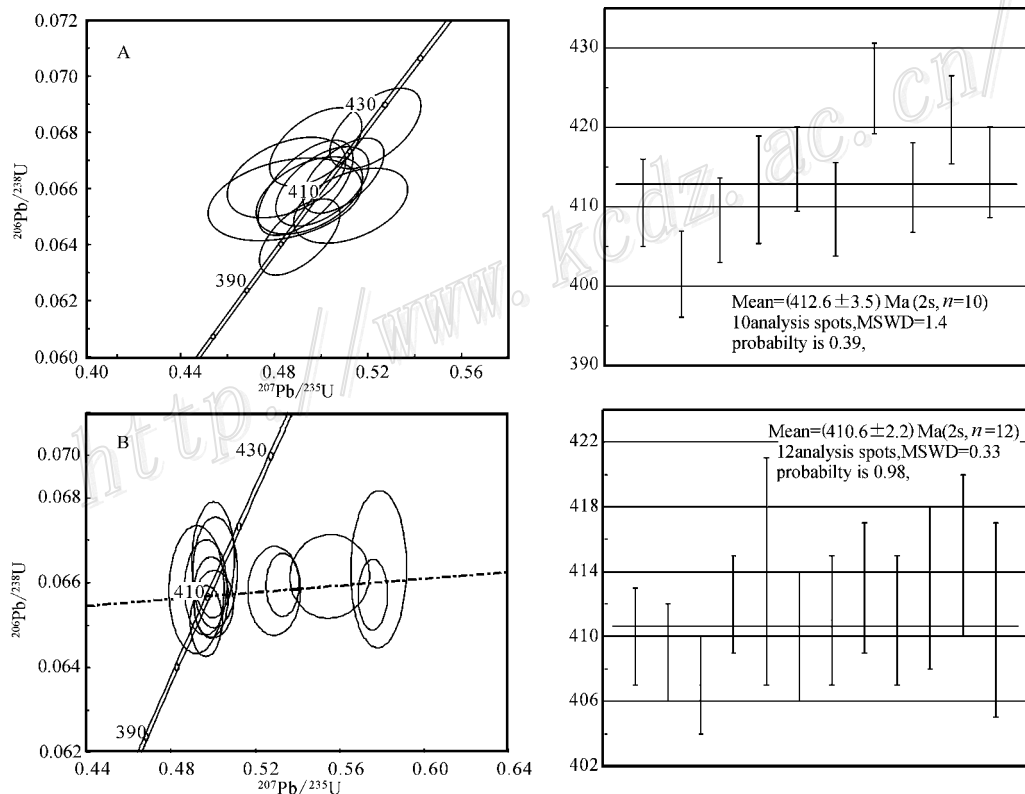


图 4 锆石样品 ABG 178 定年结果比较

A. SHRIMP 结果; B. LA-MC-ICP-MS 结果

Fig. 4 U-Pb age and concordia diagrammes for sample ABG 178 obtained by SHRIMP (A) and LA-MC-ICP-MS (B)

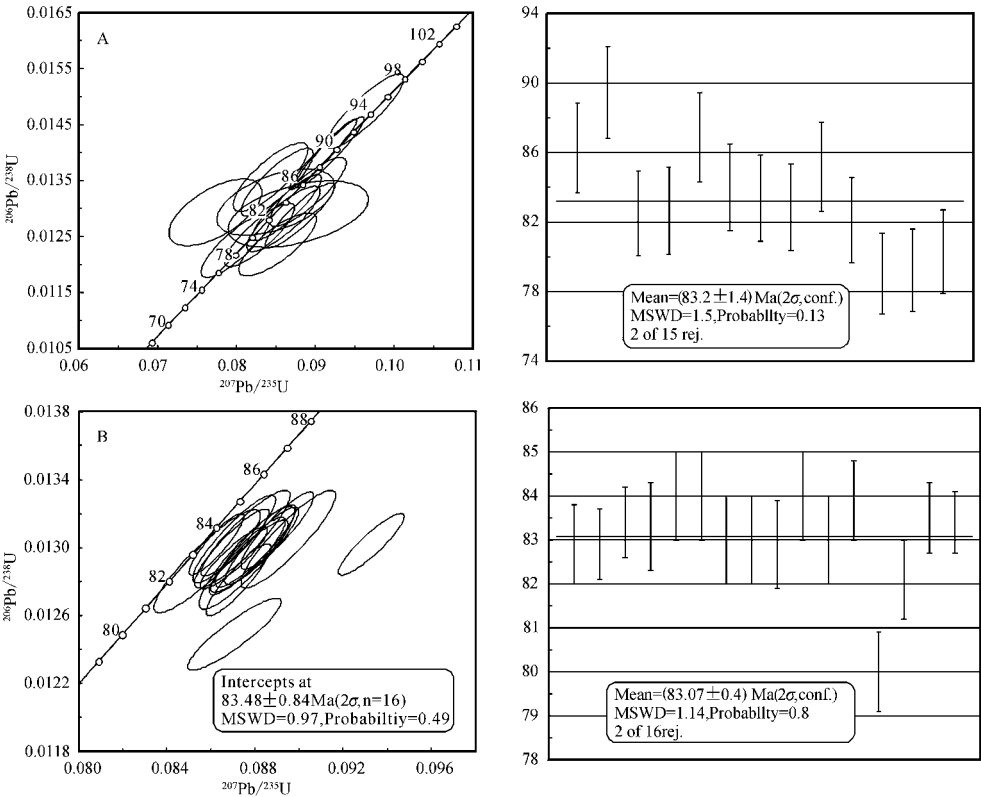


图 5 锆石样品 CYB0807055 定年结果比较 ;
A. SHRIMP 结果 ;B. LA-MC-ICP-MS 结果

Fig. 4 U-Pb age and concordia diagrams for sample CYB0807055 obtained by SHRIMP (A) and LA-MC-ICP-MS (B)

定 ,实现了被测信号的同时静态接收 ,缩短了激光剥蚀时间(约 20 s) ,提高了空间分辨率(剥蚀直径约 25 μm ,剥蚀深度约为 10 μm) ,减小了由剥蚀深度增加而引起的质量分馏 ;不同质量数的峰基本上都是平坦的 ,有利于获得高精度的数据 ,提高了分析精度 , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比值的测试精度 (2σ) 均为 2% 左右。对 5 个 30~1 065 Ma 系列标样进行的 19~53 个点的系统测定结果表明 ,其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 误差在 0.5~6 Ma(相对误差在 1% 左右) 之间。对 5 个锆石标准和 2 个锆石样品的分析表明 ,LA-MC-ICP-MS 方法与前人报道的利用其他方法所获分析结果在误差范围内完全一致 ,分析精度达到国际同类实验室先进水平。

志 谢 感谢 Jiri Sláma 博士、李献华研究员、柳小明教授、Lutz Nasdala 教授提供的 Plesovice、Qinghu、SK10-2、M127 锆石标准 ,感谢刘勇胜教授在 ICPMSDataCal 数据处理程序使用中提供的帮助 ,感谢两位评审专家的辛勤工作和对本文提出的宝贵修改意见。

References

Amelin Y V and Zaitsev A N. 2002. Precise geochronology of phosphorites and carbonatites : The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 66 : 2399-2419.

Chen F , Siebel W and Satir M. 2002. Zircon U-Pb and Pb-isotope fractionation during stepwise HF acid leaching and geochronological implications [J]. *Chemical Geology* , 191 : 155-164.

Cheng Y B , Mao J W , Xie G Q , Chen M H and Yang Z X. 2009. Zircon U-Pb dating of the granites in Gejiu superlarge tin polymetallic ore-field and its significance [J]. *Mineral Deposits* , 28 (3) : 297-312 (in Chinese with English abstract) .

Cocherie A and Robert M. 2008. Laser ablation coupled with ICP-MS applied to U-Pbircon geochronology : A review of recent advances [J]. *Gondwana Research* , 14 : 597-608.

Elhlou S , Belousova E , Griffin W L , Pearson N J and O 'Reilly S Y. 2006. Trace element and isotopic composition of GJ-red zircon standard by laser ablation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 70 (Suppl) : A158.

Hou K J , Li Y H , Zou T R , Qu X M , Shi Y R and Xie G Q. 2007. Laser ablation-MC-ICP-MS technique for Hf isotope microanalysis of zircon and its geological applications [J]. *Acta Petrologica Sinica* ,

- 23(10):2595-2604(in Chinese with English abstract).
- Hou K J, Li Y H, Tian Y R, Qin Y and Xie G Q. 2008. High precision Cu, Zn isotope measurements by multi-collector ICP-MS[J]. Mineral Deposits, 27(6): 774-781(in Chinese with English abstract).
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L and Belousova E A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry(LA-ICP-MS) to in situ U-Pb zircon geochronology[J]. Chemical Geology, 211: 47-69.
- Johnston S, Gehrels G, Valencia V and Ruiz J. 2009. Small-volume U-Pb zircon geochronology by laser ablation-multicollector-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 259: 218-229.
- Li X H, Liu Y, Li Q L, Guo C H and Chamberlain K R. 2009. Precise determination of phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization[J]. Geochim. Geophys. Geosyst., 10, Q04010, doi:10.1029/2009GC002400.
- Liu X M, Gao S, Diwu C R, Yuan H L and Hu Z C. 2007. Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size[J]. Chinese Science Bulletin, 52(7): 942-948.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Gunther D, Xu J, Gao C and Chen H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. Chemical Geology, 257: 34-43.
- Lopez R, Cameron K L and Jones N W. 2001. Evidence for Paleoproterozoic, Grenvillian and Pan-African age Gondwana crust beneath north-eastern Mexico[J]. Precambrian Res., 107: 195-214.
- Ludwig K R. 2003. User's Manual for Isoplot 3.0: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley Geochronology Center. Special publication, vol. 4: 1-71.
- Nasdala L, Hofmeister W, Norberg N, Mattinson J M, Corfu F, Dor W, Kamo S L, Kennedy A K, Kronz A, Reiners P W, Frei D, Kosler J, Wan Y, Götze J, Häger T, Kröner A and Valley J. 2008. Zircon M257 - a homogeneous natural reference material for the ion microprobe U-Pb analysis of zircon[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 32: 247-265.
- Nebel-Jacobsen Y, Scherer E E, Munker C and Mezger K. 2005. Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 220: 105-120.
- Paquette J L and Pin C. 2001. A new minimaturized extraction chromatography method for precise U-Pb zircon geochronology[J]. Chemical Geology, 176: 311-319.
- Simonetti A, Heaman L M, Chacko T and Banerjee N R. 2006. In situ petrographic thin section U-Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation-MC-ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 253: 87-97.
- Sláma J, Kosler J, Condon D J, Crowley J L, Gerdes A, Hanchar J M, Horstwood M S A, Morris G A, Nasdala L, Norberg N, Schaltegger U, Schoene B, Tubrett M N and Whitehouse M J. 2008. Plesovice zircon - A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis[J]. Chemical Geology, 249: 1-35.
- Song B, Zhang Y H, Wan Y S and Jian P. 2002. Mount making and procedure of the SHRIMP dating[J]. Geological Review, 48(Supp.): 26-30(in Chinese with English abstract).
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, Griffin W L, Meier M, Oberli F, von Quadt A, Roddick J C and Spiegel W. 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element, and REE analyses[J]. Geostand News, 19: 1-23.
- Wiedenbeck M, Hanchar J M, Peck W H, Sylvester P, Valley J, Whitehouse M, Kronz A, Morishita Y and Nasdala L. 2004. Further characterisation of the 91500 zircon crystal[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 28: 9-39.
- Xie L W, Zhang Y B, Zhang H H, Sun J F and Wu F Y. 2008. In situ simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite[J]. Chinese Science Bulletin, 53(10): 1565-1573.
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, Zong C L, Günther D, Fontaine G H, Liu X M and Diwu C R. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser ablation quadrupole and multiple collector ICP-MS[J]. Chemical Geology, 247: 100-118.
- Yuan H L, Gao S, Liu X M, Li H M, Gunther D and Wu F Y. 2004. Precise U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Geostand Geoanal. Res., 28: 353-370.
- Yuan H L, Wu F Y, Gao S, Liu X M, Xu P and Sun D Y. 2003. Determination of U-Pb age and rare earth element concentrations of zircons from Cenozoic intrusions in northeastern China by laser ablation ICP-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 48(22): 2411-2421.

附中文参考文献

- 程彦博, 毛景文, 谢桂青, 陈懋弘, 杨宗喜. 2009. 与云南个旧超大型锡矿床有关的花岗岩锆石 U-Pb 定年及意义[J]. 矿床地质, 28(3): 297-312.
- 侯可军, 李延河, 邹天人, 曲晓明, 石玉若, 谢桂青. 2007. LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素的分析方法及地质应用[J]. 岩石学报, 23(10): 2595-2604.
- 侯可军, 李延河, 田有荣, 秦燕, 谢桂青. 2008. MC-ICP-MS 高精度 Cu, Zn 同位素测试技术[J]. 矿床地质, 27(6): 774-781.
- 柳小明, 高山, 第五春容, 袁洪林, 胡兆初. 2007. 单颗粒锆石的 20 μm 小斑束原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和微量元素的同时测定[J]. 科学通报, 52(2): 228-235.
- 宋彪, 张玉海, 万俞生, 简平. 2002. 锆石 SHRIMP 样品靶制作、年龄测定及有关现象讨论[J]. 地质论评, 2002, 5(增刊): 26-30.
- 谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 孙金凤, 吴福元. 2008. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定[J]. 科学通报, 53(2): 220-228.
- 袁洪林, 吴福元, 高山, 柳小明, 徐平, 孙德有. 2003. 中国东部新生代侵入体的锆石激光探针年龄测定与稀土元素成分分析: 对渐新世幔源岩浆底侵作用和地壳抬升的指示[J]. 科学通报, 48(14): 1511-1520.