

氧化物型含铀矿物在 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年中的基体效应校正方法简述

崔玉荣, 周红英, 李惠民, 耿建珍, 郝爽, 李国占

中国地质调查局天津地质矿产研究所, 天津, 300170

基体效应是矿物微区原位激光剥蚀等离子体质谱法(LA-ICP-MS)U-Pb 测年中备受关注的问题, 其对测年结果准确性的影响不容忽视。本文将简要介绍评述在斜锆石、金红石、锡石和铌铁矿等氧化物型含铀矿物 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年过程中基体效应的校正方法, 试图探索一些规律和相似性, 解决寻找和研制稀有矿物标样的重大难题。

1 基体效应的概念

广义的基体效应指的是样品的基质成分对分析元素测定结果的影响。本文所提的基体效应是指在给定的工作条件下, 由于样品和标样之间基质成分和晶体结构的差异所导致的元素/质量分馏。

基体效应涉及到矿物的化学组成和晶体结构两方面因素的影响。一般来说, 在 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年的过程中, 定年误差小于 5%, 则认为用 LA-ICP-MS 测得的 U-Pb 同位素年龄是较准确的, 基体效应基本可以忽略不计; 若定年误差在 1-3%, 则认为用 LA-ICP-MS 测得的 U-Pb 同位素年龄是非常准确的, 无基体效应的影响; 如果定年误差大于 5%, 则认为用 LA-ICP-MS 测得的 U-Pb 同位素年龄误差较大, 存在不可忽略的基体效应, 测得的年龄的准确性有待进一步验证。

2 基体效应的校正方法

2.1 基体匹配的外部标样

在微区原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年分析过程中, 必须用同种矿物作为外部标样进行元素分馏校正, 选择与基体匹配的标样是校正基体效应

最有效的方法, 可以把误差控制在 1%~2%。

目前斜锆石和金红石已有比较理想的矿物标样, 利用斜锆石标样 Phalaborwa (2059.6 Ma) (Heaman et al., 1993; Heaman, 2009; Wu et al., 2011) 和金红石标样 R10 (1090 Ma)、R19(Luvizotto et al., 2009), 完全可以通过外标法克服基体效应进行准确定年。本实验室也已初步研制出适用于古老年龄的金红石标样(1806 Ma)(周红英等, 2013)。Mauricio et al.(2014)对斜锆石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年方法进行了详细的论述, 研究结果表明, 用相应的斜锆石标样进行校正后的结果与同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)的结果在误差范围内一致, 而用锆石标样进行校正, 年龄比 ID-TIMS 的偏高 25%。因此, 在进行斜锆石、金红石、锡石和铌铁矿等含铀矿物 LA-ICPMS U-Pb 同位素定年时, 选择与基体匹配的标准进行校正是获得准确的 U-Pb 同位素年龄的前提条件, 也是必备条件, 可以把定年误差控制在 1-2%。

2.2 “替代标样”

对于锡石和铌铁矿等矿物而言, 鉴于标样研制十分困难, 在定年误差要求不高时(5-10%), 用现有的标样替代难制备的矿物标样, 可以简便有效地消除基体效应影响。这也是校正基体效应的方法之一。

锡石和铌铁矿等含铀矿物一般 U 含量较低, 普通铅较高, 很难找到较合适的矿物标样。理想的锡石标样本实验室还在进一步的研发中(刘玉平等, 2007; 李惠民等, 2009; Yuan et al., 2011; 马楠等,

注: 本文为国家自然科学基金会项目(编号 41503052、41373053)、北京离子探针中心开放课题基金项目(编号 DDK14-39) 和国土资源部公益性行业科研专项项目(编号 201011027-4)联合资助的成果。

收稿日期: 2015-09-14; 改回日期: 2015-09-26; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 崔玉荣, 女, 1984 年生, 硕士, 工程师, 地球化学专业。Email: cyr007@mail.ustc.edu.cn。

2013; Zhang et al., 2015), 铌铁矿标样 Coltan139 较难获得, 还没有得到大量的推广应用(Baldwin et al., 2005; Che et al., 2015)。Deng et al.(2013)利用铌铁矿的 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年法对小秦岭地区的花岗伟晶岩及相关矿床进行地质年代学研究, 获得了一个铌铁矿的 U-Pb 同位素年龄数据。但是, 他们是用锆石标样来校正铌铁矿的 U-Pb 同位素分馏, 考虑到不同矿物对 U-Pb 同位素分馏的影响可能不同, 其年龄的可靠性有待进一步厘定。如果定年精度和准确度要求不高时(误差可在 5-10%), 用现有的标样替代难制备矿物标样, 可能可以得到具有地质意义的年龄。

2.3 同族矿物标样之间的替代

锡石(SnO_2)和金红石(TiO_2)都属于金红石族矿物, 同为四方晶系, 结构相似, 成分较为单一。如果能用相同年龄段的金红石标样替代锡石标样, 就解决了难以寻找理想锡石标样的问题。金红石 U 含量相对较高, 普通铅相对较低, 国际上已有认可的标样 R10、R19 等(Luvizotto et al., 2009), 而且金红石的年龄分布较广, 从年轻到很老的样品都有(李秋立等, 2001; Zack et al., 2011; Shi et al., 2012; Rösel et al., 2014), 为寻找和研制理想的金红石标样提供了便利。

对山西代县洪塘矿区的金红石进行 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年, 采用锡石工作标样 AY-4 作为外标, 获得的 ^{238}U - ^{206}Pb 等时线年龄为 $1772 \pm 23 \text{ Ma}$, 与 Shi et al. (2012)获得的测年结果在误差范围内一致(周红英等, 2013)。初步研究表明锡石和金红石之间的替代是可行的, 对于不同的样品而言, 锡石和金红石之间的替代是否普遍可行, 能否把定年误差控制在 5%以内, 还需要大量深入系统性的研究去验证, 同时这也是我们以后的工作方向。

3 结论

本文对斜锆石、金红石、锡石和铌铁矿等氧化物型含铀矿物在 LA-ICP-MS U-Pb 同位素定年中基体效应的校正方法进行了简要的评述, 试图探索一些规律, 解决寻找和研制稀有矿物标样的重大难题。而对这些含铀矿物进行准确的微区原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素年龄测定, 对于全面认识许多地质时代和矿床的生成演化历史, 进而更准确

地构建其年代构造格架, 建立新的成岩成矿模式具有重要的科学意义。

参 考 文 献 / References

- 李惠民, 郝爽, 耿建珍, 李怀坤, 张永清, 周红英. 2009. 用激光烧蚀多接收器等离子体质谱(LA-MC-ICPMS)直接原位测定锡多金属矿床中的锡石 U-Pb 同位素年龄. 矿物学报, 29: 313.
- 李秋立, 李曙光, 周红英, 李惠民, 洪吉安, 王清晨, Massonne H J. 2001. 超高压榴辉岩中金红石 U-Pb 年龄: 快速冷却的证据. 科学通报, 46(19): 1655~1658.
- 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 2007. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件. 岩石学报, 23(5): 967~976.
- 马楠, 邓军, 王庆飞, 王长明, 张静, 李龚健. 2013. 云南腾冲大松坡锡矿成矿年代学研究: 锆石 LA-ICPMS U-Pb 年龄和锡石 LA-MC-ICPMS U-Pb 年龄证据. 岩石学报, 29(4): 1223~1235.
- 周红英, 李怀坤, 崔玉荣, 耿建珍, 张健, 李惠民. 2013. 金红石 U-Pb 同位素定年技术研究. 地质学报, 87(9): 1439~1446.
- Baldwin J R, Hill P G, Finch A A, Knorring O, Oliver G J H. 2005. Microlite-manganotantalite exsolution lamellae: evidence from rare-metal pegmatite, Karibib, Namibia. Mineral. Mag, 69: 917~935.
- Che Xudong, Wu Fuyuan, Wang Rucheng, Gerdes A, Ji Weiqing, Zhao Zhenhua, Yang Jinhui, Zhu Zeying. 2015. In situ U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS. Ore Geology Reviews, 65: 979~989.
- Deng Xiaodong, Li Jianwei, Zhao Xinfu, Hu Zhaochu, Hu Hao, Selby D, Souza Z S. 2013. U-Pb isotope and trace element analysis of columbite-(Mn) and zircon by laser ablation ICP-MS: Implications for geochronology of pegmatite and associated ore deposits. Chemical Geology, 344: 1~11.
- Heaman L M, LeCheminant A N. 1993. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO_2). Chemical Geology, 110: 95~126.
- Heaman L M. 2009. The application of U-Pb geochronology to mafic, ultramafic and alkaline rocks: an evaluation of three mineral standards. Chemical Geology, 261: 4~52.
- Luvizotto G L, Zack T, Meyer H P, Ludwig T, Triebold S, Kronz A, Münker C, Stockli D F, Prowatke S, Klemme S, Jacob D E, Eynatten H. 2009. Rutile crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis. Chemical Geology, 261: 34~369.
- Mauricio I M, George E G, Joaquin R, Vervoort J D, Eddy M P, Chen Li. 2014. Small-volume baddeleyite (ZrO_2) U-Pb geochronology and Lu-Hf isotope geochemistry by LA-ICP-MS. Techniques and

- applications. *Chemical Geology*, 384: 149~167.
- Rösel D, Zack T, Boger S D. 2014. LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital rutile and zircon from the Reynolds Range: A window into the Palaeoproterozoic tectonosedimentary evolution of the North Australian Craton. *Precambrian Research*, 255: 381~400.
- Shi Guanghai, Li Xianhua, Li Qiuli, Chen Zhenyu, Deng Jun, Kang Zhijuan, Pang Ercheng, Jia Xiuming. 2012. Ion Microprobe U-Pb Age and Zr-in-Rutile Thermometry of Rutiles from the Daixian Rutile Deposit in the Hengshan Mountains, Shanxi Province, China. *Economic Geology*, 107: 525~535.
- Wu Fuyuan, Yang Yueheng, Li Qiuli, Mitchell R H, Dawson J B, Brandl G, Yuhara M. 2011. In situ determination of U-Pb ages and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on the petrogenesis of the Phalaborwa carbonatite Complex, South Africa. *Lithos*, 127: 309~322.
- Yuan Shunda, Peng Jiantang, Hao Shuang, Li Huimin, Geng Jianzhen, Zhang Dongliang. 2011. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geology Reviews*, 43: 235~242.
- Zack T, Stockli D F, Luvizotto G L, Barth M G, Belousova E, Wolfe M R, Hinton R W. 2011. In situ U-Pb rutile dating by LA-ICPMS: ^{208}Pb correction and prospects for geological applications[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 162: 515~530.
- Zhang Rongqing, Lu Jianjun, Wang Rucheng, Yang Ping, Zhu Jinchu, Yao Yuan, Gao Jianfeng, Li Chao, Lei Zeheng, Zhang Wenlan, Guo Weimin. 2015. Constraints of in situ zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1021~1042.