

金红石 U-Pb 同位素定年标准物质

周红英, 李怀坤, 李惠民, 崔玉荣, 耿建珍, 张健, 涂家润, 叶丽娟
中国地质调查局天津地质矿产研究所, 天津, 300170

金红石微区原位 U-Pb 同位素定年研究是一个新的测年研究领域和趋势, 无论是金红石 SIMS 还是 LA-(MC)-ICPMS U-Pb 同位素直接测年, 方法简便快速, 但对同类矿物标样的要求十分严格而苛刻。为解决标样缺乏的问题, 亟需研制金红石微区原位 U-Pb 同位素定年的标准物质。

通过进行高精度的金红石 ID-TIMS U-Pb 同位素测定(周红英等, 2008), 可以对微区原位 LA-(MC)-ICPMS U-Pb 同位素测定结果进行有效的检验。ID-TIMS 定年技术, 是研制和确定相应的矿物测年标样, 进行同位素分馏校正, 消除不同矿物引起的基体效应的重要手段。

制约一个金红石样品是否可成为 U-Pb 同位素定年标准物质的关键因素包括: ①金红石晶体的完善程度——晶体裂隙少、内部结构均匀、包裹体少及受后期地质事件影响轻; ②金红石 U 含量和放射成因 Pb 含量适当; ③金红石 U-Pb 同位素年龄的均一性, 这是至关重要的。本文介绍山西代县、安徽大别山的 2 个金红石 U-Pb 同位素定年标准物质。

1 山西代县洪塘矿区金红石

金红石样品 12DX01-2 为红黄色、半透明、半自形或它形粒状, 粒径多为 300-600 μm , 最大为 1.0 mm 左右。

对金红石样品 12DX01-2 采用 LA-MC-ICPMS 进行了 U-Pb 同位素测定, 结果显示该样品的 U-Pb 同位素年龄基本均一, 获得了 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值: 1761 ± 28 Ma(95%置信度, MSWD=3.2, $n=28$, 1σ)。采用 ID-TIMS 获得 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 表面年龄加权平均值: 1806 ± 2 Ma (95%置信度, MSWD=2.3, $n=6$, 1σ); 不一致线的上交点年龄: 1808 ± 7 Ma (MSWD=0.20, $n=6$, 1σ), 6 个数据点

的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在 567-1405 区间(周红英等, 2013), U 含量在 3.0-5.3 $\mu\text{g/g}$, Pb 含量在 1.0-7.8 $\mu\text{g/g}$ 。

另外, 同时对采自山西代县金红石矿带的羊延寺矿区的一个样品 TJR-1 进行了对比研究。金红石样品 TJR-1 呈深玫瑰红色、半透明、半自形或它形粒状, 粒径 300-600 μm 。TJR-1 的 LA-MC-ICPMS ^{238}U - ^{206}Pb 等时线年龄: 1772 ± 23 Ma (MSWD=0.95, $n=26$, 1σ)。

Shi Guanghai 等(2012)获得的山西代县洪塘矿区金红石 SIMS U-Pb 测年的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 表面年龄加权平均值为 1780 ± 10 Ma (95%置信度, MSWD=1.06, $n=30$, 2σ), 谐和线年龄为 1777 ± 10 Ma (95%置信度, MSWD=0.31, $n=30$, 2σ)。

2 安徽大别山五庙金红石

安徽大别山五庙榴辉岩中金红石样品 13DB05 为红黄色、半透明、半自形或它形粒状, 粒径多为 200-600 μm 。

对金红石样品 13DB05 采用 LA-MC-ICPMS 进行了 U-Pb 同位素测定, 结果显示该样品的 U-Pb 同位素年龄基本均一, 获得了 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值: 206.1 ± 1.7 Ma (95%置信度, MSWD=3.8, $n=48$, 1σ)。采用 ID-TIMS 获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值: 212.3 ± 1.5 Ma (95%置信度, MSWD=5.8, $n=4$, 1σ), 4 个数据点的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在 63.32-84.69 区间, U 含量在 ~ 5.0 $\mu\text{g/g}$, Pb 含量在 ~ 0.3 $\mu\text{g/g}$ 。

3 比对验证

3.1 利用锡石工作标样 AY-4 作为外标, 不同实验室测定的结果比对

在对金红石样品进行 LA-MC-ICPMS U-Pb 同

注: 本文为国土资源公益性行业科研专项经费项目(编号 201011027-4 和 200911043-15)和国家自然科学基金项目(编号 41373053)联合资助成果。

收稿日期: 2015-09-14; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘志强。

作者简介: 周红英, 女, 1966 年生。博士, 教授级高工。同位素年代学和地球化学专业。Email: zhouhy305@163.com。

位素测定时使用和金红石矿物同族的锡石 (SnO_2) 工作标样 AY-4 (天津地质矿产研究所同位素实验室研制, U 含量 $\sim 30 \mu\text{g/g}$, $158.2 \pm 0.4 \text{ Ma}$, ID-TIMS, 李惠民等, 2009; Yuan et al., 2011) 作为外标, 利用 LA-MC-ICPMS 测定 AY-4 的 U-Pb 同位素年龄是 $159.6 \pm 2.2 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=4.5$, $n=17$, 1σ)。金红石和锡石均为氧化物型含铀矿物, 它们同为四方晶系, 成分单一, 并且都属于金红石族矿物, 尽管化学成分不同, 但是在研究过程中发现金红石和锡石之间似乎存在着一定的相关性, 两种矿物之间的基体效应不明显 (崔玉荣等, 2015, 待刊), 究竟能否用相同年龄段的金红石标样和锡石标样互相替代还需要进行深入系统的研究。

在中国科学院地质与地球物理研究所获得了金红石样品 12DX01-2、13DB05 的 LA-MC-ICPMS U-Pb 同位素测年结果: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值分别是: $1761 \pm 13 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=4.4$, $n=40$, 1σ); $208.4 \pm 2.4 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=4.0$, $n=40$, 1σ), 与前述的作者所在实验室的测定结果在误差范围内基本一致。

3.2 利用国外金红石工作标样 R10 作为外标, 不同实验室测定的结果比对

在中国科学院地质与地球物理研究所使用的国外金红石标样 R10, U 含量高达 $30 \mu\text{g/g}$ 左右, U-Pb 同位素年龄 $1090 \pm 6 \text{ Ma}$ (Luvizotto et al., 2009), 与它的 TIMS U-Pb 同位素年龄 1095 Ma 基本一致 (Luvizotto et al., 2009; Zack et al., 2011)。

在中国科学院地质与地球物理研究所测定的金红石标样 R10 数据是: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值: $1090 \pm 2 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=1.8$, $n=14$, 测定 12DX01-2 时); $1090 \pm 2 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=0.114$, $n=14$, 测定 13DB05 时)。在作者所在的实验室对金红石标样 R10 测得的数据是: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值: $1090 \pm 15 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=3.0$, $n=9$)。由于后者测定的数据点比前者测定的相对少些, 误差相比之稍大些, 但上述两个实验室所测定的金红石标样 R10 都与 Luvizotto 等 (2009) 和 Zack 等 (2011) 的结果在误差范围内一致。

在作者所在的实验室以金红石标样 R10 为标样, 对金红石样品 12DX01-2、13DB05 进行 LA-MC-ICPMS U-Pb 同位素测年, 获得了 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$

表面年龄加权平均值分别是: $1776 \pm 9 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=0.90$, $n=22$, 1σ , LA-MC-ICPMS); $209.4 \pm 2.7 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=0.29$, $n=43$, 1σ , LA-MC-ICPMS)。

在中国科学院地质与地球物理研究所获得了金红石样品 12DX01-2、13DB05 的 LA-MC-ICPMS U-Pb 同位素测年结果: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值分别是: $1774 \pm 3 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=1.2$, $n=32$, 1σ); $208.4 \pm 2.1 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=3.9$, $n=32$, 1σ)。Gao Xiaoying 等 (2013) 报道的安徽南大别-苏鲁造山带青龙山超高压石英岩中金红石 U-Pb 同位素年龄是 $205.2 \pm 1.6 \text{ Ma}$ (LA-MC-ICPMS)。

可见, 通过微区原位 LA-MC-ICPMS 的比对检测以及 ID-TIMS 分析, 对上述 2 件可能的金红石标样获得了在误差范围之内非常接近或基本一致 U-Pb 同位素测年结果。

4 结论

对山西代县、安徽大别山的金红石样品进行了 U-Pb 同位素 LA-MC-ICPMS 测年研究, 获得非常重要的数据资料。对金红石 12DX01-2、13DB05 两个样品进行了 U-Pb 同位素年龄均一性检测, 这两个样品 U-Pb 同位素年龄均一、普通铅含量较低、U 含量适中, 通过 ID-TIMS U-Pb 同位素测年进行了最终定值, 基本确定了金红石 U-Pb 同位素定年标准物质 2 件: 山西代县洪塘矿区的角闪辉石片麻岩中金红石样品, 标识为: 12DX01-2, U 含量在 $3.0\text{--}5.3 \mu\text{g/g}$, Pb 含量在 $1.0\text{--}7.8 \mu\text{g/g}$, 呈红黄色、半透明、半自形或它形粒状, 粒径多为 $300\text{--}600 \mu\text{m}$, 最大为 1.0 mm , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 表面年龄加权平均值: $1806 \pm 2 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=2.3$, $n=6$, 1σ , ID-TIMS); 安徽大别五庙榴辉岩中金红石样品, 标识为: 13DB05, U 含量在 $\sim 5.0 \mu\text{g/g}$, Pb 含量在 $\sim 0.3 \mu\text{g/g}$, 呈红黄色、半透明、半自形或它形粒状, 粒径多为 $200\text{--}600 \mu\text{m}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄加权平均值: $212.3 \pm 1.5 \text{ Ma}$ (95%置信度, $\text{MSWD}=5.8$, $n=4$, 1σ , ID-TIMS), 上述每件皆为至少 20 g 。

二次离子质谱法 (SIMS) 可通过准确测定 ^{204}Pb , 进行普通铅的校正, 对低 U 含量样品可采取加长积分时间方式, 测定 U 含量为几个 $\mu\text{g/g}$ 的金红石等含铀矿物。因此, 在今后的深入研究中, 可以利用 SIMS 法 (Li Qiuli et al., 2011, 2012; 李秋

立等, 2013) 对上述样品做进一步的分析测试研究。

总之, 上述山西代县 12DX01-2、安徽大别山 13DB05 金红石样品, 有望成为金红石微区原位 U-Pb 同位素年龄测定的标样。

参 考 文 献 / References

- 崔玉荣, 周红英, 耿建珍, 李国占, 郝爽, 李惠民. 2015. 氧化物型含铀矿物 LA-ICPMS U-Pb 年龄测定中的基体效应及其校正方法. 地质通报, 待刊.
- 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, 杨亚楠, 石永红, 林伟. 2013. 榴辉岩中金红石 U-Pb 定年: 对大陆碰撞造山带形成和演化的制约. 中国科学, 58(23): 2279~2284.
- 周红英, 李惠民. 2008. 金红石 U-Pb 同位素稀释法定年技术的改进. 岩石矿物学杂志, 27(1): 77~80.
- 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.
- Gao Xiaoying, Zheng Yongfei, Xia Xiaoping, Chen Yixiang. 2014. U-Pb ages and trace elements of metamorphic rutile from ultrahigh-pressure quartzite in the Sulu orogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 87~114.
- Li Qiuli, Lin Wei, Su Wen, Li Xianhua, Shi Yonghong, Liu Yu, Tang Guoqiang. 2011. SIMS U-Pb rutile age of low-temperature eclogites from southwestern Chinese Tianshan, NW China. *Lithos*, 122: 76~86.
- Li Qiuli, Li Xianhua, Wu Fuyuan, Yin Qingzhu, Ye Haimin, Liu Yu, Tang Guoqiang, Zhang Chuanlin. 2012. In-situ SIMS U-Pb dating of phanerozoic apatite with low U and high common Pb[J]. *Gondwana Research*, 21: 745~756.
- 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.
- 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.
- 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.