

榍石 LA-ICP-MS U-Pb 定年基体效应研究

袁继海, 孙冬阳, 赵令浩, 胡明月, 詹秀春

国家地质实验测试中心, 北京, 100037

榍石(CaTiSiO_5)是一种普遍存在的副矿物, 它不仅形成于酸性、中性、碱性等火成岩中, 也广泛地形成于从低级到中级变质岩、热液成因岩及少量变质岩中(Frost et al. 2000; Storey et al. 2006; Li et al. 2010)。榍石具有较高的 U 含量, 其 U-Pb 体系具有相对较高的封闭温度 $650\sim 700^\circ\text{C}$, 因而是一种非常适合用作 U-Pb 定年的副矿物(Cherniak 1993; Frost et al. 2000; Storey et al. 2006; 2007)。与锆石相比, 榍石作为一种主要组成元素为 Ca、Ti、Si 和 O 的硅酸盐矿物, 较易与其它矿物、流体、熔体发生反应, 在经历了复杂热历史演化的岩石中往往具有多世代的榍石(Foster et al. 2000)。因此, 榍石更能够完整记录岩石后期变质事件和热事件的全过程(Aleinikoff et al. 2002), 同时继承成因榍石较少, 可用于建立精确变质 P-T-t 轨迹(Rubatto and Hermann 2001)。

TIMS 与 SHRIMP 是单颗粒榍石 U-Pb 定年准确度及精度最高的分析工具, 但前者所得到的数据代表的是全岩或者多个矿物颗粒的整体年龄结果, 很难鉴别颗粒不同部位微区尺度上的年龄信息, 且 TIMS U-Pb 定年前处理流程复杂, 成本高、时间长, 不适合用于大量样品的快速分析; SHRIMP 仪器昂贵, 全球装备数量有限, 同时其制样要求很高, 分析速度较慢, 也制约了其广泛使用。始于上世纪 80 年代中期发展起来的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)具有原位、快速的分析优势, 及空间分辨率与灵敏度较高、检出限低等特点, 是榍石微区 U-Pb 定年一种强大的工具(Storey et al. 2007)。榍石 LA-ICP-MS U-Pb 定年不仅可以揭示 TIMS 常规整体分析所掩盖的颗粒内部和边缘尺度上的地质事件及年龄信息, 定年结果能达到比较满

意的精度, 已成为开发榍石 U-Pb 微区定年最重要的技术手段之一(Cox and Wilton 2006; Storey et al. 2006; 2007; Koornneef et al. 2012; Spencer et al. 2013; Fallourd et al. 2014)。

然而, 由于目前还没有国际通用的榍石 U-Pb 定年标准物质, 很多 LA-ICP-MS 实验室采用自制的校准物质作为榍石 U-Pb 定年的外部校准物质, 文献报道用于榍石 U-Pb 定年校准物质有 Khan(Simonetti et al. 2006; Heaman 2009)、BLR-1(Aleinikoff et al. 2007)、OLT1、OLT2 与 TCB(Kennedy et al. 2010)、FCT(Schmitz and Bowring 2001)等, 但这些榍石标准物质主要用于 SHRIMP U-Pb 定年。此外, 还有研究者采用非基体匹配的 91500 与 GJ-1 锆石定年标准物质作为榍石 U-Pb 定年的外部校准物质, 由于基体不匹配, 基体效应亦不可避免(Sun et al. 2012)。

在前人研究的基础上, 本研究采用基体归一化因子评估锆石标准与榍石标准的基体效应差异, 考察了非基体匹配的锆石标准对榍石 U-Pb 定年进行同位素分馏校正带来的基体效应的影响, 进一步验证了采用锆石 U-Pb 定年标准物质校准榍石 U-Pb 定年样品会引入较大的分析误差。

1 实验方法

1.1 样品来源及前处理

用于实验研究的榍石 U-Pb 定年标准 BLR-1 由 USGS 高级研究员 John N Aleinikoff 提供, OLT1 及 TCB 由澳大利亚科廷科技大学 Allen Kennedy 博士提供, 锆石 U-Pb 定年标准物质有 91500、GJ-1 及 Plešovice。LA-ICP-MS 样品靶在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针室制备完成, 所有榍石位于

注: 本文为国家自然科学基金会项目(编号 41203022)资助的成果。

收稿日期: 2015-09-20; 改回日期: 2015-09-26; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 袁继海, 男, 1983 年生, 硕士, 助理研究员, 分析化学专业。Email: yuanyjh360@163.com。

一个靶上, 2 颗 91500 锆石及 3 颗 Plešovice 锆石位于另一个靶上。所有标准及样品在 LA-ICP-MS 分析前均在 5%稀硝酸浴中超声清洗 10 分钟, 然后在 18 MΩ·cm 超纯水中超声 10 分钟, 去除表面可能的普通 Pb 污染。

1.2 仪器装置

采用 UP-213 型 213 nm Nd: YAG 激光器(美国 New Wave 公司)与 ELEMENT 2 双聚焦扇形磁场等离子体质谱(德国 Finnigan 公司)联用的 LA-SF-ICP-MS 系统。此套仪器装置用于锆石 U-Pb 定年已被证明能获得较好的准确度及精度。

1.3 仪器校准及实验条件选择

在低分辨率模式下(R=300)进行仪器校准。采用 NIST SRM 610 调试仪器, 使 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 和 ^{232}Th 信号强度最大化; 控制氧化物产率($^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$)小于 0.3%, 二次离子产率($\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^{+}$)小于 7%。为保证 U-Pb 同位素分析的精度, 选择激光剥蚀系统实验条件如下: 激光能量强度为 80%, 能量密度为 13-16 J/cm², 束斑直径为 40 μm, 激光剥蚀频率为 10 Hz。

1.4 数据采集与处理

为保证数据采集的精度, ^{207}Pb 的积分时间为 40 ms, 其它同位素的积分时间为 20 ms。对具有丰度较高的 ^{232}Th 、 ^{238}U 采用双重积分模式, 即计数模式与模拟模式自动切换, 其它同位素采用计数模式。每个点总分析时间为 80 s, 其中激光剥蚀 40 s, 背景信号采集 20 s, 激光剥蚀后吹扫 20 s。整个分析过程总扫描 400 次, 其中激光剥蚀期间扫描 200 次, 背景采集及剥蚀后吹扫各 100 次。以 NIST SRM 610、BLR-1、91500、GJ-1、Plešovice 为监控物质, 每剥蚀 10 个点之后, 剥蚀 NIST SRM 610 一次, U-Pb 定年标准物质各两次。所有年龄分析点的 U-Pb 同位素比值及其年龄计算采用 Glitter 4.0, 分析结果谐和图的绘制和加权平均年龄的计算采用 Isoplot(v. 3. 23)。

2 结果与讨论

2.1 基体归一化因子

基体归一化因子(Matrix normalisation factors)是评估不同种类校准物质基体效应的一种手段, 也是评估同位素分析外标校准可能引起分析误差的一种方法(Gregory et al. 2007)。

以 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 为例, 采用基体归一化因子评估

锆石标准与榍石标准的基体效应差异。相关计算公式如下:

$$F_{\text{AVG}} = \frac{{}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}_{\text{known}}}{{}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}_{\text{measured}}} \quad (1)$$

式中, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}_{\text{known}}$ 表示标样中 ID-TIMS 等高精度同位素定年技术测定结果, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}_{\text{measured}}$ 表示 LA-ICP-MS 实测结果, AVG 表示每个剥蚀点产生的一组数据的均值。

LA-ICP-MS 实测结果取剥蚀期间元素净信号的比值, 均未进行任何修正。将锆石标准与榍石标准 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的每个分析点的归一化因子做图。如图 1 所示, 锆石标准与榍石标准 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的归一化因子 F_{AVG} 存在明显差别, 3 个锆石标准的 F_{AVG} 值几乎都大于 0.85, 而 3 个榍石标准的 F_{AVG} 值几乎都小于 0.85, 即锆石标准的 F_{AVG} 值大于榍石标准的 F_{AVG} 值。初步研究表明, 锆石 U-Pb 定年标准物质与榍石 U-Pb 定年标准物质存在一定的基体效应。

2.2 榍石 U-Pb 定年基体效应

以 SHRIMP 榍石 U-Pb 定年校准物质 OLT1 及 TCB 为样品, 分别采用榍石 U-Pb 定年标准 BLR-1 及锆石 U-Pb 定年标准 91500、GJ-1 及 Plešovice 为外样进行同位素分馏校正及 U-Pb 定年计算。结果表明, 采用基体匹配的榍石标准 BLR-1 为外部校准物质时, OLT1 及 TCB 榍石标准获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄与 ID-TIMS 测定年龄在误差范围内一致; 而采用非基体匹配的 91500、GJ-1 及 Plešovice 锆石标准为外部校准物质时, OLT1 及 TCB 榍石获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄与 ID-TIMS 测定年龄有 10%左右的偏低, 这与前人研究结果(Sun et al. 2012)较为一致。

2.3 普通 ^{207}Pb 校正

普通 ^{207}Pb 校正法在榍石 U-Pb 定年普通 Pb 校正中具有广泛应用。分别以 BLR-1 榍石及 91500 锆石为外部标样对 TCB 榍石进行 U-Pb 定年校准为例, 经过普通 ^{207}Pb 校正后, TCB 榍石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄都更接近其推荐年龄 1018 Ma, 准确度得到提高, 精度也得到改善; 但以 91500 锆石为外部标样时, TCB 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄与 ID-TIMS 年龄仍有-7.4%的相对误差, 表明基体效应仍然存在。

本研究表明, 采用非基体匹配的锆石标准作为榍石 U-Pb 定年的外部标准进行同位素分馏校正及年龄计算时, 基体效应不容忽视。因而, 不同副矿物 U-Pb 定年计算只能采用同种副矿物标准作为外

部标准进行同位素分馏校正, 否则由于基体效应的存在可能引起较大的分析误差。

参 考 文 献 / References

- Aleinkoff J N, Wintsch R P, Fanning C M, Dorais M J. 2002. U-Pb geochronology of zircon and polygenetic titanite from the Glastonbury Complex, Connecticut, USA: an integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP study. *Chemical Geology*, 188, 125~147.
- Aleinkoff J N, Wintsch R P, Tollo R P, Unruh D M, Fanning C M, Schmitz M D. 2007. Ages and origin of rocks of the Killingworth Dome, south-central Connecticut: implications for the tectonic evolution of southern New England. *American Journal of Science*, 307, 63~118.
- Cherniak D J. 1993. Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport. *Chemical Geology*, 110, 177~194.
- Cox R A, Wilton D H C. 2006. U-Pb dating of perovskite by LA-ICP-MS: An example from the Oka carbonatite, Quebec, Canada. *Chemical Geology*, 235, 21~32.
- Fallourd S, Poujol M, Boulvais P, Paquette J-L, Blanquat M de S, Rémy P. 2014. In situ LA-ICP-MS U-Pb titanite dating of Na-Ca metasomatism in orogenic belts: the North Pyrenean example. *International Journal of Mass Spectrometry*, 103, 667~682.
- Foster G, Kinny P, Vance D, Prince C, Harris N. 2000. The significance of monazite U-Th-Pb age data in metamorphic assemblages; a combined study of monazite and garnet chronometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 181, 327~340.
- Frost B R, Chamberlain K R, Schumacher J C. 2000. Sphene(titanite): phase relations and role as a geochronometer. *Chemical Geology*, 172, 131~148.
- Gregory C J, Rubatto D, Allen C M, Williams I S, Hermann J, Ireland T. 2007. Allanite micro-geochronology: a LA-ICP-MS and SHRIMP U-Th-Pb study. *Chemical Geology*, 245, 162~182.
- 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, 43~52.
- Kennedy A K, Kamo S L, Nasdala L, Timms N E. 2010. Grenville skarn titanite: potential reference material for SIMS U-Th-Pb analysis. *The Canadian Mineralogist*, 48(6), 1423~1443.
- Koornneef J M, Dorta L, Hattendorf B, Fontaine G H, Bourdon B, Stracke A, Ulmer P, Günther D. 2012. In situ analysis of ^{230}Th - ^{232}Th - ^{238}U ratios in titanite by fs-LA-MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27, 1863~1874.
- Li J W, Deng X D, Zhou M F, Liu Y S, Zhao X F, Guo J L. 2010. 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. *Chemical Geology*, 270, 56~67.
- Rubatto D, Hermann J. 2001. Exhumation as fast as subduction? . *Geology*, 29(1), 3~6.
- Schmitz M D, Bowring S A. 2001. U-Pb zircon and titanite systematics of the Fish Canyon Tuff: an assessment of high-precision U-Pb geochronology and its application to young volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), 2571~2587.
- Simonetti A, Heaman L M, Chacko T, Banerjee N R. 2006. In situ petrographic thin section U-Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation-MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 253, 87~97.
- Spencer K J, Hacker B R, Kylander-Clark A R C, Andersen T B, Cottle J M, Stearns M A, Poletti J E, Seward G G E. 2013. Campaign-style titanite U-Pb dating by laser-ablation ICP: implications for crustal flow, phase transformations and titanite closure. *Chemical Geology*, 341, 84~101.
- Storey C D, Jeffries T E, Smith M. 2006. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite. *Chemical Geology*, 227, 37~52.
- Storey C D, Smith M P, Jeffries T E. 2007. In situ LA-ICP-MS U-Pb dating of metavolcanics of Norrbotten, Sweden: Records of extended geological histories in complex titanite grains. *Chemical Geology*, 240, 163~181.
- Sun Jinfeng, Yang Jinhui, Wu Fuyuan, Xie Liewen, Yang Yueheng, Liu Zhigao, Li Xianhua. 2012. In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS. *Chinese Science Bulletin*, 57(20), 2506~2516.

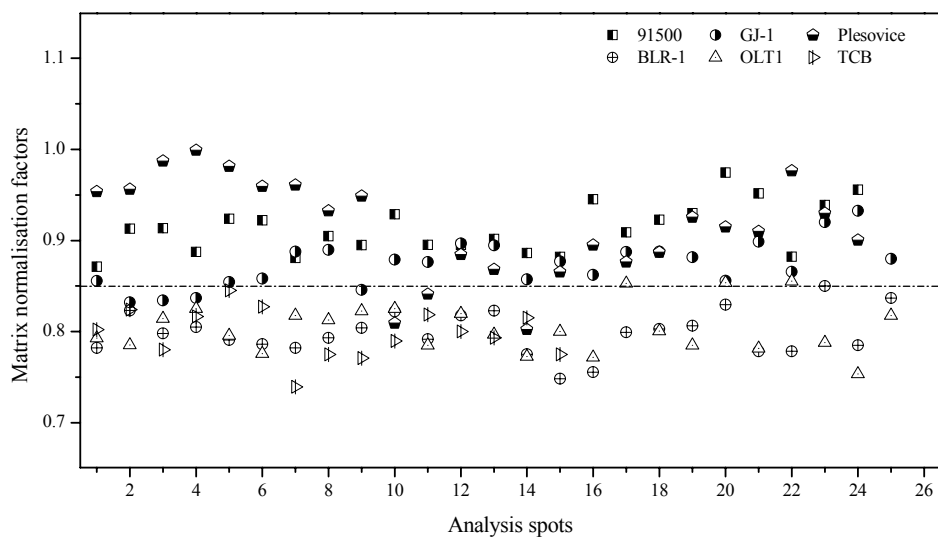
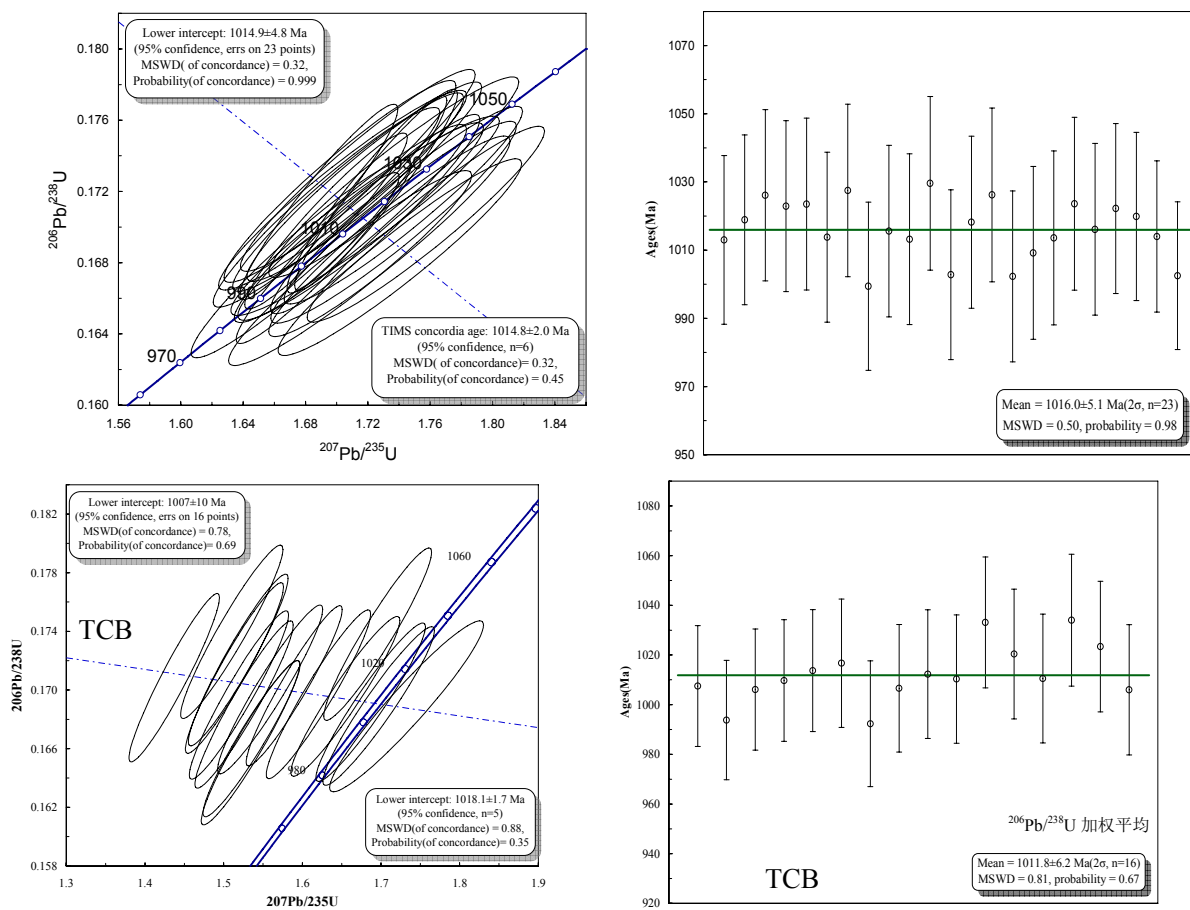
图1 钻石与榴石 U-Pb 定年标准物质 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的基体归一化因子

图2 榴石标准 OLT1 及 TCB LA-ICP-MS U-Pb 定年结果 (BLR-1 为外标)

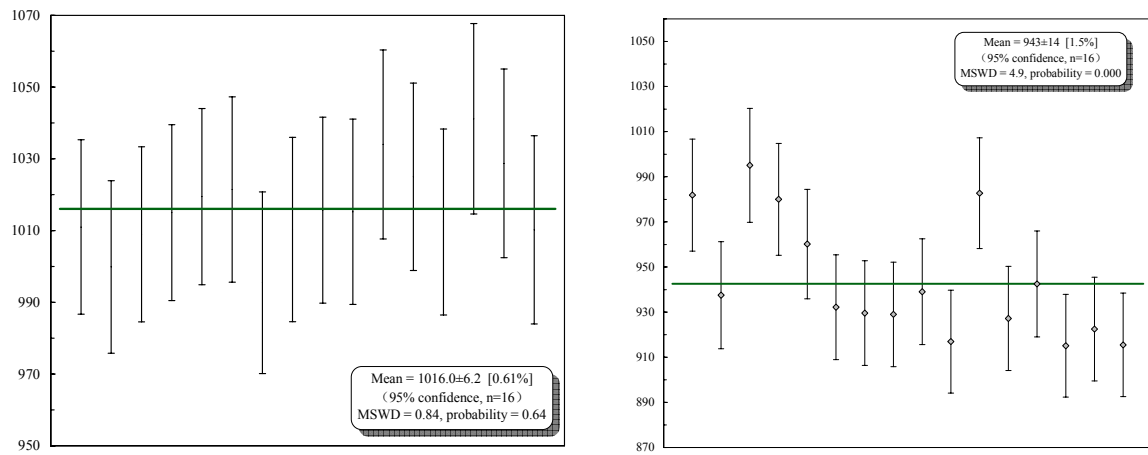


图2 TCB 榧石经 ^{207}Pb 法校正后加权平均年龄对比图
(左、右分别以 BLR-1 榧石及 91500 锆石为外部标样进行同位素分馏校正)