

单颗粒锆石 8~10 μm 小斑束 LA-MC-ICP-MS 原位 微区 U-Pb 年龄的测定*

侯可军, 李延河

(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 10037)

近年来, MC-ICP-MS 的出现使得同位素分析技术得到了迅速的发展 (Cocherie et al., 2008), 尤其是副矿物如锆石、金红石的激光 (多接收) 等离子质谱 (LA-(MC)-ICP-MS) U-Pb 定年技术的分析精度方面有了很大的进步 (侯可军等, 2009; 谢烈文等, 2008; Simonetti et al., 2006; Cocherie et al., 2008)。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: 制样流程简单; 空间分辨率高 (10~100 μm); 分析速度快 (每个点只需几分钟); 相对于 SHRIMP (Sensitive High Resolution Ion Microprobe) 和 ID-TIMS (Isotope Dilution-Thermal Ionization Mass Spectrometry) 分析费用低。高空间分辨率的小半径锆石原位定年技术对具有复杂结构或颗粒较小的锆石年龄测定具有重要意义 (Johnston et al., 2009), 但小半径剥蚀条件下的定年方法往往需要增大剥蚀深度来满足分析样品量的需求, 而剥蚀深度的增加必然使得元素间的分馏增大。多接收等离子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分析时间缩短, 因而, LA-MC-ICP-MS 定年方法相比 LA-ICP-MS 方法可以减少样品取样量和剥蚀深度, 提高分析空间分辨率。本文介绍了在 8~10 μm 剥蚀直径条件下, 4 个国际锆石标准 (91500, M257, Temora 和 Plesovice) 以及一个实验室锆石标准 SK10-2 进行了 U-Pb 年龄测定, 确定了小斑束条件下锆石 U-Pb 定年的可能性。

1 分析方法

测试是在中国地质科学院矿产资源研究所引进的带有多个离子计数器 (Multi Ion Counters) 的 Neptune 多接收电感耦合等离子质谱仪 (MC-ICP-MS) 及与之配套的 Newwave UP 213 Nd: YAG 激光剥蚀系统上进行的。仪器的基本情况已在相关文献中作过详细报道 (侯可军等, 2007; 2009)。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。

激光剥蚀时, 设定斑束直径为 8 μm , 频率为 10 Hz。采样方式为单点剥蚀, 离子计数器背景噪声优于 0.2 cps。信号较小的 ^{207}Pb , ^{206}Pb , $^{204}\text{Pb}(+^{204}\text{Hg})$, ^{202}Hg 用离子技术器接收, ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{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, 对法拉第杯和离子技术器进行交叉校正, 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 范围内离子技术器的线性稳定性优于 0.2%。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 GJ1 作为外标, 元素含量采用锆石 M127 (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-GJ1, 空白-GJ1, 空白-M127, 空白-样品 1, 空白-样品 2, …… , 空白-样品 10, 空白-GJ1, 空白-GJ1 的测试流程, 标准、样品、空白均采用 0.131 秒的积分时间, 采集 400 组数据共

*本研究得到国土资源部公益性行业科研专项经费(200811114)的资助

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

计耗时约 55 s。用测试过程前后四个标准对仪器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, 2010) 程序,年龄计算及谐和图的绘制采用 Isoplot 3.0 完成,由于这些锆石标准中 ^{204}Pb 接近背景值,故未作普通铅校正。

2 分析结果

在设定 8 μm 剥蚀直径的条件下,实验以澳大利亚 MacQuarie 大学大陆地球化学与成矿作用研究中心 (GEMOC) 实验室锆石标准 GJ1 为外部标准,对 5 个锆石标准: 91500 (Wiedenbeck et al., 1995), M257 (Nasdala et al., 2008), TEM (Black et al., 2003), Plesovice (Slama et al., 2008), SK10-2 (Yuan et al., 2004) 进行了详细测定,所得结果见表 2,示于图 1。从激光剥蚀完成后对锆石 91500 的二次电子像可以看出,实际剥蚀直径仅有 8~10 μm ,肉眼所见剥蚀深度仅有数个 μm (图 2)。所得 4 个国际锆石标准 91500, M257, TEM 以及 Plesovice 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄单点测试相对偏差 (2σ) 分别为 2.2%~3.8%, 3.0%~3.9%, 2.9%~3.6%, 3.1%~3.8%。西北大学大陆动力学国家重点实验室锆石标准 SK10-2 虽然 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄只有 31Ma 左右,放射性成因 Pb 含量低,但其单点相对偏差 (2σ) 仍然可以达

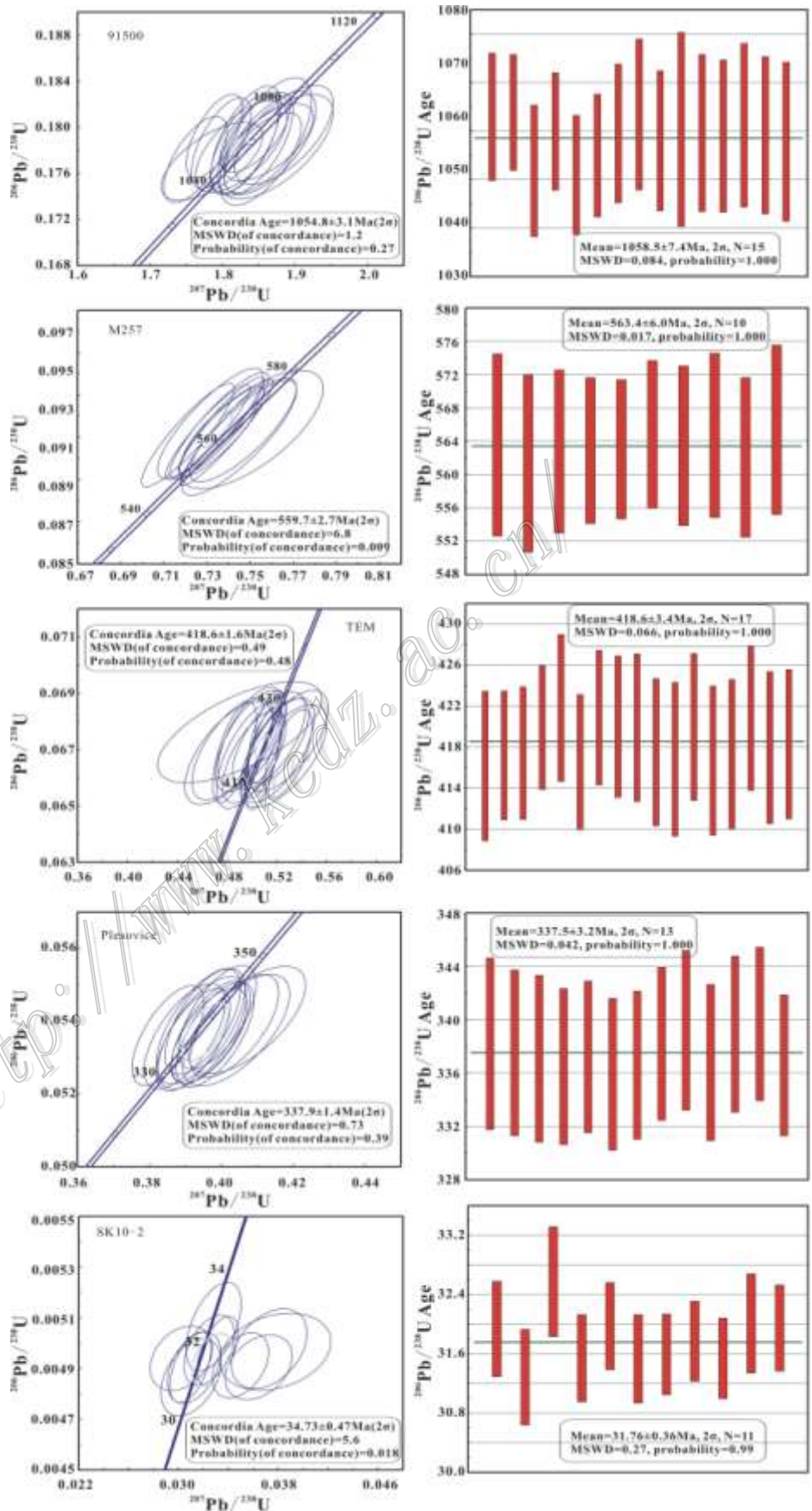


图 1 系列锆石标准的 U-Pb 年龄及谐和图

到 3.4%~4.5%。由于小剥蚀直径条件下，元素间分馏变大，因而在进行数据处理时，要求样品的积分区间与锆石标准的积分区间严格一致。采用 Isoplot 3.0 计算获得 91500, M257, TEM, Plesovice 和 SK10-2 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为 (1058.5 ± 7.5) Ma (2σ , $n=15$), (563.4 ± 6.0) Ma (2σ , $n=10$), (418.6 ± 3.4) Ma (2σ , $n=15$), (337.5 ± 3.2) Ma (2σ , $n=13$), (31.76 ± 0.36) Ma (2σ , $n=11$), 相应的相对偏差 (2σ) 分别为 0.71%, 1.06%, 0.81%, 0.95%, 1.13%。尽管相比相同测试条件下 25 μm 条件下获得的年龄误差变大 (侯可军等, 2009), 但仍然满足一般锆石样品分析的要求。这些锆石对应的年龄推荐值或报道之分别为 (1062.4 ± 0.6) Ma (2σ , TIMS), (2σ , TIMS) (Wiedenbeck et al., 1995; Nasdala et al., 2008), (416.75 ± 0.24) Ma (2σ , TIMS) (Black et al., 2003), (337.13 ± 0.37) Ma (2σ , TIMS) (Slama et al., 2008) 和 (32.10 ± 0.49) Ma (2σ , LA-ICP-MS) (Yuan et al., 2004)。测定值与推荐值或报道值在误差范围内完全一致。

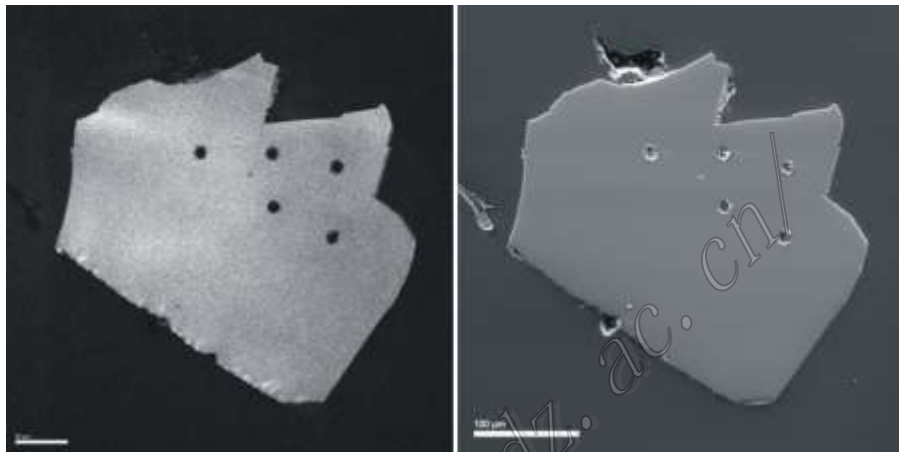


图 2 锆石 91500 二次电子像

3 结 论

在 8~10 μm 小剥蚀直径条件下，采用 LA-MC-ICP-MS，以锆石标准 GJ1 为外部标准，对 4 个国际锆石标准 91500, M257, TEM 和 Plesovice，以及一个实验室标准 SK10-2 进行了锆石 U-Pb 年龄测定。测试结果表明，5 个锆石标准 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄单点测试误差 (2σ) 在 4.5% 以内，其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值的相对偏差 (2σ) 均小于 1.2%。所得锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄在误差范围内与推荐值或文献值完全一致。尽管相比 25 μm 或更大剥蚀直径条件下误差变大，但仍然满足地质样品分析的要求。8~10 μm 小剥蚀直径条件下定年方法的建立对研究具有复杂锆石结构及光薄片锆石 U-Pb 年龄的测定具有重要意义。

参 考 文 献 (略)