

DOI: 10.12401/j.nwg.2023104

LA-ICP-MS U-Pb 定年技术相关问题探讨

李艳广^{1,2}, 靳梦琪^{1,2}, 汪双双¹, 吕鹏瑞¹

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心 / 西北地质科技创新中心, 自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室, 中国地质调查局造山带地质研究中心, 陕西 西安 710119; 2. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: LA-ICP-MS U-Pb 定年技术是地质科学中被广泛应用的重要手段。发展至今, 该技术已相对成熟, 但在实际工作中仍需要注意一些关键问题。笔者就该技术的样品准备、定年结果的取舍、铅丢失问题、普通铅问题和定年结果投图与解释等 5 个方面进行简要探讨。研究认为, 对于复杂矿物进行 U-Pb 定年研究建议不分选出单矿物, 而是采用矿物识别定位手段和 LA-ICP-MS 仪器相结合的技术手段, 直接在岩石光片或探针片上进行原地原位微区定年分析, 但要注意样品准备过程中可能存在的铅污染问题。在碎屑矿物定年结果选择方面, 对于大于 1.5 Ga 的定年测点, 笔者建议采用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄代表该颗粒的结晶年龄, 而对于小于 1.5 Ga 的定年测点则应采用 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄。对沉积岩最大沉积年龄的判断和选择主要依靠统计学方法, 必要时需要结合地球化学数据和地质背景信息作为辅助判断依据。对于连续分布在谐和线上的年轻样品要提高警惕, 需要采用谐和图、加权平均图、CL 图像和元素含量等多种手段识别是否存在铅丢失不一致线。针对普通铅校正问题, 笔者重点介绍了一种专用于碎屑矿物 U-Pb 定年的普通铅校正方法, 并给出了计算过程。关于对矿物 U-Pb 定年结果加权平均值数据质量的评价, 笔者着重讨论 MSWD 越接近于 1 表示数据质量越高的理论基础。总之, 应用 LA-ICP-MS 技术对矿物进行 U-Pb 定年研究需要综合考虑多个因素, 才能得出准确、可靠和地质意义明确的定年结果。

关键词: LA-ICP-MS U-Pb 定年; 最大沉积年龄; 铅丢失; 普通铅; MSWD

中图分类号: P597

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)04-0274-09

Exploration of Issues Related to the LA-ICP-MS U-Pb Dating Technique

LI Yanguang^{1,2}, JIN Mengqi^{1,2}, WANG Shuangshuang¹, LÜ Pengrui¹

(1. Xi'an Center of China Geological Survey / Northwest China Center for Geoscience Innovation, Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits, MNR, Centre for Orogenic Belt Geology of China Geological Survey, Xi'an 710119, Shannxi, China;

2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract: The LA-ICP-MS U-Pb dating technique is a crucial tool that has been widely employed in geological sciences. Despite its relative maturity, several critical issues still require attention in practical applications. This article provides a brief discussion of five critical aspects of this technique, including sample preparation, selection of dating results, lead loss, common lead, and presentation and interpretation of dating results. Firstly, for the U-Pb dating of complex minerals, it is recommended to employ mineral identification and location tech-

收稿日期: 2023-04-24; 修回日期: 2023-05-10; 责任编辑: 姜寒冰

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目“基于 U-Th-Pb 同位素年代学方法计算华山岩体中氦气资源量”(2021JQ-327) 资助。

作者简介: 李艳广(1984-), 男, 高级工程师, 从事地质年代学研究工作。E-mail: liyanguangok@126.com。

niques in combination with LA-ICP-MS instruments for in-situ analysis directly on rock thin sections or polished sections, without mineral separation. However, attention must be paid to Pb contamination in sample preparation. Secondly, for the selection of dating results for detrital minerals, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ age is utilized to represent the crystallization age of grains older than 1.5 Ga, while the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is employed for grains younger than 1.5 Ga. The determination and selection of the maximum depositional age of sedimentary rocks mainly rely on statistical methods and sometimes require the combination of geochemical data and geological background information as supplementary criteria. Thirdly, for young samples with continuous age distribution on the concordia line, various methods such as the concordia diagram, weighted mean diagram, CL images, and element contents should be used to identify whether there is an inconsistent lead loss line or not. Furthermore, this article focuses on a rarely used common lead correction method for detrital mineral U-Pb dating. Finally, this article emphasizes the theoretical basis that, when evaluating the quality of the weighted mean value, the closer the MSWD is to 1, the higher the data quality is. In summary, to conduct U-Pb dating studies on minerals using LA-ICP-MS technology, it is essential to consider multiple factors comprehensively to obtain accurate, reliable, and geologically meaningful dating results.

Keywords: LA-ICP-MS U-Pb dating; maximum depositional age; lead loss; common lead; MSWD

法国物理学家 Becquerel (1896) 首先发现了自然放射性, 提出了对于一定量的放射性物质其衰变速率恒定的衰变定理, 并因此获得了诺贝尔物理学奖。其数学表达式如下:

$$dN = -\lambda N dt$$

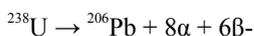
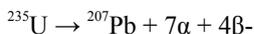
式中: N 表示物质原子数; λ 表示常数; t 表示时间。

基于此定理, 英国物理学家 Rutherford (1900) 推导出了衰变定律, 即放射性同位素的原子数随时间作负指数衰减。其数学表达式如下:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

式中: N 表示现存放射性母体原子数; N_0 表示放射性母体初始原子数; λ 表示衰变常数; t 表示时间。

U-Pb 放射性衰变体系定义了 2 个时钟:



美国地球化学家 Patterson (1956a, 1956b) 根据衰变定律推导出如下 U-Pb 定年方程:

$$t = \ln(1 + Pb/U) / \lambda$$

式中: λ 表示衰变常数; t 表示时间。

从 19 世纪末放射性衰变定理的提出, 经过 60 年的发展, 科学家们通过等价变换推导出了 U-Pb 定年方程, 为放射性同位素定年提供了重要的理论基础。可以说, 放射性衰变定理, 即对于一定量的放射性物质其衰变速率恒定, 这一自然规律是放射性同位素定年这座科学大厦的基石。

矿物 U-Pb 同位素定年测试是一项经典的同位素

年代学分析技术, 其基本原理是基于 U-Pb 定年方程, 采用现代分析手段测试现存衰变母体 U 和放射成因的衰变子体 Pb 的比值, 即上述 U-Pb 定年公式中的 Pb/U, 结合衰变常数即可求得衰变时长, 即矿物年龄。

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) U-Pb 定年已成为地质年代学中被广泛使用的技术, 并已被应用于多种富 U 副矿物 (Richard et al., 2006; Schaltegger et al., 2015; Herriott et al., 2019; Lin et al., 2021; Liu et al., 2021; Li et al., 2023a)。目前, LA-ICP-MS 技术在矿物 U-Pb 定年分析方面的研究已经发展得相对成熟, 分析过程中进行元素分馏校正的方法和应对基体效应的策略已在学术界得到了广泛探讨 (Liu et al., 2013; Lin et al., 2016; Tang et al., 2020)。然而, 关于样品准备和定年结果的处理和解释研究相对较少, 而这些同样是制约 LA-ICP-MS U-Pb 定年分析成功与否的关键环节。笔者旨在探讨 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术中与样品准备和定年结果处理及解释相关的几个问题, 主要包括原地原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术的样品准备问题、定年结果的选择问题、铅丢失问题、普通铅校正问题和定年结果投图等, 以期为该领域的研究工作提供一定的参考与借鉴。

1 样品准备问题

应用 LA-ICP-MS 技术对矿物进行 U-Pb 定年研

究时,合理、谨慎的样品准备工作对于获得准确、可靠的定年结果至关重要。传统的原位微区 LA-ICP-MS 矿物 U-Pb 定年技术需要把目标矿物分选出来,并制备成样品靶后再使用 LA-ICP-MS 仪器进行测试(Hisatoshi et al., 2017; Lin et al., 2021)。事实上,这一样品准备方法存在着潜在问题。例如,可能引入外部杂质或者因手工操作而造成样品的污染。更重要的是,对于复杂矿物定年结果的解释通常需要考虑该矿物的形成过程。然而,在实际操作中,尽管可以参考矿物的 CL 和 BSE 图像对矿物的生长结构进行初步分析,也可以通过对矿物内部的包裹体进行分析来推测矿物的形成过程,但是仍然要结合岩石中的矿物共生关系来确定该矿物的成因,这对于从岩石中分选出来的矿物是无法实现的。原地原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术能够避开矿物分选的弊端,即采用 TIMA(Tescan 公司产品)、MAPS(FEI 公司产品)或 AMICS(蔡司公司产品)等矿物识别定位仪器和 LA-ICP-MS 微区定年仪器,在岩石光片或探针片上直接进行矿物的定位和定年分析。通过这种方法,可以结合矿物原生、共生关系,同时参考 CL 和 BSE 图像,揭示矿物内部结构来确定定年矿物的成因,进而能够对宿主岩石的结晶和蚀变过程进行综合的年代学约束。

然而,采用原地原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术进行地质年代学研究的论文罕有发表(Antonio et al., 2006; Li et al., 2023a, 2023b),笔者分析这主要是由于在岩石光片和探针片的磨制过程中往往存在现代普通铅污染,这极大影响了原地原位矿物 U-Pb 定年的精准确度,并将对测试结果中普通铅的扣除带来很大困难,导致测试失败。尽管采用激光大斑束对样品进行预剥蚀可以减少普通铅污染的影响,但是,对于结构复杂的矿物,剥蚀后的样品表面和预先摄取的阴极发光(CL)或者背散射(BSE)图像可能会出现差异,进而影响测试效果。

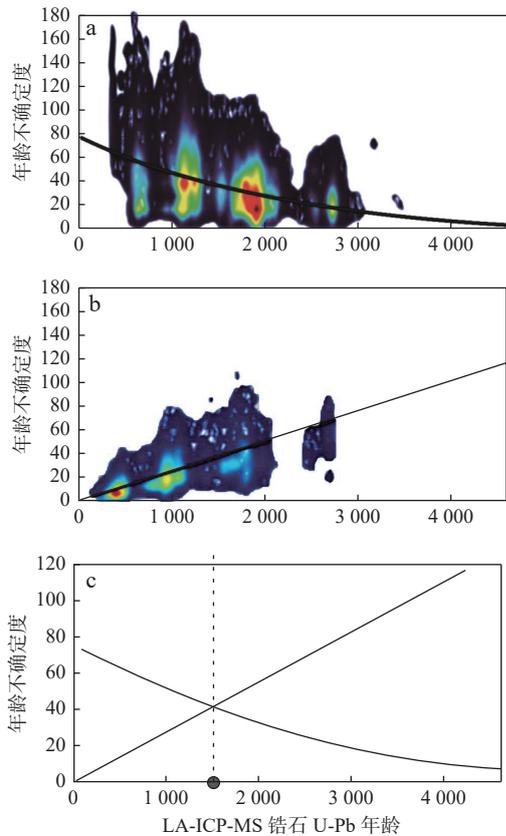
因此,有必要采用全流程无铅污染的岩石光片和探针片磨制方法。笔者建议采用以下制备方法:①岩石样品的准备:首先要超声清洗岩石样品,并在样品准备过程中避免使用含铅的物质。例如,使用无铅胶水或环氧树脂将样品固定在玻璃片上。②研磨和打磨:在研磨和打磨过程中,应使用无铅污染的研磨纸和打磨布,避免使用含铅的研磨材料;同时,在磨制过程中要避免过度磨损,以减少可能的铅污染。③清洗

和处理:在磨制完成后,要对岩石光片和探针片进行清洗和处理。清洗时可以使用无铅的溶液和清洗布,避免使用含铅的清洗剂。处理时也要注意避免使用含铅的物质。

2 碎屑矿物定年结果的选择问题

在应用 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术时,选择合适的表面年龄进行加权平均或采用交点年龄、谐和年龄来解释岩石形成时代至关重要。在通常情况下,通过 U-Pb 定年技术可以得到 3 个表面年龄结果: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 。由于沉积岩中碎屑矿物的来源往往比较复杂,一般无法得到谐和年龄,在进行定年分析时,选择合适的年龄结果进行分析尤为重要。

在分析碎屑矿物颗粒的结晶年龄时,选择 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄还是 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄是一个关键的问题。由于矿物中 ^{235}U 的原子含量远低于 ^{238}U 的原子含量($^{238}\text{U}/^{235}\text{U} \approx 137.818$)(Hiess et al., 2012),所以在 U-Pb 定年测试工作中,对于 U 同位素,一般只测试 ^{238}U , ^{235}U 的量则由计算得到。 ^{235}U 含量低也直接导致了放射成因 ^{207}Pb 远低于 ^{238}U 的衰变子体 ^{206}Pb , 尽管 $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ 同位素体系的半衰期是 $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$ 体系的 6 倍有余(分别为 $4.468 \times 10^9 \text{ a}$ 和 $7.038 \times 10^9 \text{ a}$)(Jaffey et al., 1971)。因此, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄一般不被考虑作为代表矿物的结晶年龄,仅用来与 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 一起评价矿物是否经历变质。在实际工作的一个普遍规律是,对于年龄老的矿物, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值的测试精度相对更高,而对于年龄小的矿物, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值的测试精度会更高,确定一个合适的年龄节点来选择 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄还是 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄代表碎屑矿物颗粒的结晶年龄是一个关键问题,很多实验室采用接近 Tera-Wasserburg 谐和曲线拐点的位置, 1.0 Ga 或 1.2 Ga, 作为分界点。Spencer 等(2016)通过对 Voice 等(2011)汇总的 37358 个锆石 U-Pb 定年数据进行评价,认为大于 1.5 Ga 的测点 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 精度更高,小于 1.5 Ga 的测点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的精度更高(图 1)。因此,笔者推荐选择 1.5 Ga 作为节点,大于 1.5 Ga 的测点采用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄代表该颗粒的结晶年龄,小于 1.5 Ga 的测点采用 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄代表该颗粒的结晶年龄。对于分布在 1.5 Ga 左右的一组测点,Spencer 等(2016)建议不要分开解释,即采用单一的原则对该组数据进行统计分析,解释碎屑矿物的



A. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 表面年龄与不确定度相关性投图; B. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄与不确定度相关性投图; C. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 表面年龄-不确定度相关曲线与 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄-不确定度相关曲线相交于 1.5 Ga

图1 锆石 U-Pb 定年测试数据统计图(37 358 个)
(Voice et al., 2011; Spencer et al., 2016)

Fig. 1 Statistical results of 37 358 zircon U-Pb dating data

源区。需要注意的是, 1.5 Ga 这个分界点是通过大量统计 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值的精度得到的, 实际工作中不必局限于此, 还是要重点关注当次测试实测精度, 笔者推荐选择精度更高的表面年龄。

另一个关键问题是如何采用碎屑矿物 U-Pb 定年结果进行沉积岩最大沉积年龄(一般称作 MDA: Maximum Depositional Ages)的判断与选择。

采用统计方法评估 U-Pb 年龄概率密度图可以为确定 MDA 提供有力参考。各种策略包括: 寻找最年轻年龄峰值或最年轻的单颗粒矿物年龄, 以及对最年轻的 2 个或多个具有重叠 1σ 不确定度的测试数据进行加权平均等(Dickinson et al., 2009 及其参考文献)。地球化学指标, 如稀土元素(REE)组成、微量元素分布等信息, 也可以用于沉积岩溯源, 研究者通过对比样品与潜在来源地的地球化学特征, 有助于确定哪些矿物具有相似的地球化学指标, 辅助判断与选择沉积

岩的最大沉积年龄(Vermeesch, 2021)。地质背景信息, 如区域地质年代、构造演化历史等, 对于沉积岩 MDA 的判断与选择同样具有重要的参考价值。结合区域地质背景信息可以有效排除异常年龄值, 从而提高 MDA 的准确性。

Herriott 等(2019)使用 LA-ICP-MS 法和 CA-TIMS 法(化学溶蚀-热电离质谱法)分析了美国阿拉斯加南部弧前盆地中的碎屑锆石, 认为对于采用 LA-ICP-MS 确定出来的最年轻一组碎屑矿物进一步进行 CA-TIMS 矿物单颗粒定年可以获得精准的最大沉积年龄。

3 铅丢失问题

矿物铅丢失是 LA-ICP-MS U-Pb 定年分析经常面对的一个重要问题。如果分析目的是获得矿物的结晶年龄, 那么在野外采样时, 则需要经过详细的岩石学和地质学观察, 尽可能采集无变质、无风化的新鲜岩石样品, 减少对存在铅丢失的矿物进行分析。如果测试目的是获得矿物的结晶年龄和变质年龄, 则需要尽可能多地分析矿物的结晶核和变质边, 建议最少各分析 25 个测点, 以获得质量更优的铅不一致线。所谓铅不一致线是指变质矿物的 U-Pb 定年数据在谐和图(Wetherill 谐和图)和反谐和图(Tera-Wasserburg 谐和图, 即 T-W 图)上所呈现出的线性分布。

Wetherill 谐和线的数学表达式为:

$$y = (x - 1)^{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} - 1$$

式中: x 表示 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, y 表示 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, λ_1 表示 ^{238}U - ^{206}Pb 的衰变常数, λ_2 表示 ^{235}U - ^{207}Pb 的衰变常数。

Tera-Wasserburg 谐和线的数学表达式为:

$$y = \frac{x}{137.818} \left(\left(\frac{1}{x} + 1 \right)^{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} - 1 \right)$$

式中: x 表示 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$; y 表示 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; λ_1 表示 ^{238}U - ^{206}Pb 的衰变常数; λ_2 表示 ^{235}U - ^{207}Pb 的衰变常数; 137.818 表示自然界中同位素 ^{238}U 与 ^{235}U 的丰度比(Hiess et al., 2012)。

在 Wetherill 谐和图上的铅不一致线与谐和线存在上下两个交点, 上交点一般被解释为矿物的结晶年龄, 下交点可以用来指示矿物发生铅丢失的时代, 即变质年龄。

笔者推导出的以下数学演算过程解释了在

Wetherill 谐和图上的铅不一致线为什么是一条直线,而不是曲线或无规律。

文中角标 p 表示矿物现有 U、Pb 各同位素原子数量,假设定年矿物于 t_1 时结晶,于 t_2 时发生变质,矿物丢失了 A 比例的 U 元素和 B 比例的 Pb 元素,丢失比例以矿物发生变质前的 U、Pb 含量为计算基准。

根据衰变定律公式 $N = N_0 e^{-\lambda t}$, 矿物于 t_2 时的 $^{238}\text{U}(N_0)$ 原子数量为:

$$^{238}\text{U}_{t_2} = ^{238}\text{U}_p e^{\lambda_1 t_2}$$

那么,矿物发生变质前的 ^{238}U 原子数量则为 $^{238}\text{U}_p e^{\lambda_1 t_2} (1+A)$ 。

从 t_1 到 t_2 , 矿物的 ^{238}U 同位素衰变产生的 ^{206}Pb 同位素原子数量为:

$$^{206}\text{Pb}_{t_1-t_2} = ^{238}\text{U}_p e^{\lambda_1 t_2} * (1+A) * (e^{\lambda_1(t_1-t_2)} - 1)$$

↓

$$^{206}\text{Pb}_{t_1-t_2} = (1+A) * ^{238}\text{U}_p (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2})$$

进而可以得到:

$$^{206}\text{Pb}_p = ^{238}\text{U}_p (e^{\lambda_1 t_2} - 1) + (1-B) * (1+A) * ^{238}\text{U}_p (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2})$$

↓

$$^{206}\text{Pb}_p / ^{238}\text{U}_p = (e^{\lambda_1 t_2} - 1) + (1-B) * (1+A) * ^{238}\text{U}_p (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2})$$

对于 ^{235}U - ^{207}Pb 衰变体系,同理可以得到:

$$^{207}\text{Pb}_p / ^{235}\text{U}_p = (e^{\lambda_2 t_2} - 1) + (1-B) * (1+A) * ^{238}\text{U}_p (e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2})$$

从上述 2 个公式中消去 $(1-B) * (1+A)$, 得到:

$$^{206}\text{Pb}_p / ^{238}\text{U}_p = \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}} ^{207}\text{Pb}_p / e^{235}\text{U}_p +$$

$$(e^{\lambda_1 t_2} - 1) - \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}} (e^{\lambda_2 t_2} - 1)$$

在以 $^{207}\text{Pb}_p / ^{235}\text{U}_p$ 为 x 轴, 以 $^{206}\text{Pb}_p / ^{238}\text{U}_p$ 为 y 轴的 Wetherill 谐和图上表示为:

$$y = \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}} x + (e^{\lambda_1 t_2} - 1) - \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}} (e^{\lambda_2 t_2} - 1)$$

由上式可以看出, Wetherill 谐和图上的铅不一致线确实是一条直线。

变质矿物定年测点在 T-W 谐和图上呈一条水平的直线展布,这是由于铅丢失对 T-W 图的纵坐标 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值不产生影响,这导致该不一致线与谐和线仅存在一个交点,一般被解释为矿物的结晶年龄。因此,在 T-W 谐和图上,得不到关于铅丢失的更多信息,只能定性判断矿物是否发生了变质。对变质矿物进行定年研究时只能结合 Wetherill 谐和图进行分析。

关于铅不一致线,另一个需要注意的问题是,要注意与等时线进行区分。虽然二者都是直线,但是,

用于拟合等时线的测点具有一致的年龄,是该直线斜率的函数,而用来拟合铅不一致线的测点年龄是不一致的,在 Wetherill 谐和图上呈越往下越年轻的趋势,这是由于变质作用使得放射性子体发生丢失导致的。在 U-Pb 谐和图和反谐和图中,除了谐和曲线本身,不存在等时线的概念。

对于存在铅丢失的年轻矿物,由于谐和图在低年龄段的曲率很低,而不易识别出与谐和线存在交点的铅不一致线,从而往往被误判为连续分布在谐和线上的数据,进而对定年结果的地质解释形成误导。例如,火山岩样品则会被错误地解释为持续喷发时间比较长。对于小于 400 Ma 的年龄数据, Spencer 等 (2016) 推荐采用如下 4 个判断标准来识别铅不一致线: ①测点呈线性分布在谐和图上,但数据越年轻越分散。②测点在加权平均图中低年龄一端存在下垂拖尾现象(需要将数据按年龄大小排序再作加权平均图才能表现出来)。③采用矿物阴极荧光(CL)图像或背散射(BSE)图像辅助判断,识别矿物是否存在核(幔)边结构。④如果定年测点的 U 或 Th 含量一般与年龄之间具有相关性,那么说明可能存在铅不一致线。

4 普通铅校正问题

在矿物 U-Pb 定年工作中经常会遇到含有普通铅的矿物。所谓普通铅,即非放射成因铅,可以分为原生普通铅和次生普通铅 2 类。原生普通铅是指在矿物形成时就存在的普通铅,它通常来源于矿物的母岩或周围环境。次生普通铅是指在矿物形成后添加到矿物晶格中的普通铅,通常来源于后期的地质或化学过程,如水热流体交换、淋滤作用、热液充填等 (Bowes, 1977; Fripiat, 1984; Fleet, 2003; Merriman, 2007)。在样品制备过程中,如果不注重避免铅污染,也会将普通铅引入到矿物微裂隙中。普通铅的存在将会影响 U-Pb 同位素比值,进而严重影响矿物 U-Pb 定年结果的准确性和可靠性。

由于次生普通铅来源复杂,目前没有方法对其进行准确扣除,因此,在矿物 U-Pb 定年研究中,应避免选择存在次生普通铅的矿物颗粒进行测试。

原生普通铅往往无法避免,因此对其进行准确校正是非常重要的。由于自然界中 ^{238}U 的原子数量远大于 ^{235}U 的原子数量,约为 137.818 倍 (Hiess et al., 2012),这导致普通铅的存在对 Wetherill 谐和图纵坐标的影

响比横坐标要小得多,从而使得含普通铅的测点在 Wetherill 谐和图中呈斜率较小的直线分布。在 T-W 图中,含普通铅的测点也呈直线分布,普通铅含量高的测点会趋近于矿物结晶时的初始铅比值,即普通铅不一致线与 T-W 谐和图 Y 轴($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)的截距;而普通铅含量低的测点则趋近于普通铅不一致线与 T-W 谐和线的下交点,一般被解释为矿物的结晶年龄。普通铅不一致线与 T-W 谐和线的上交点以及与 T-W 谐和图 X 轴的交点没有地质意义。

由于很多种矿物,如磷灰石、金红石、锡石以及有些锆石,均存在普通铅,如不准确校正,将无法得到可靠的矿物年龄。校正的前提是假设矿物中存在的普通铅均为原生非放射成因铅,并且不存在铅丢失,常用的校正方法主要有以下 4 种 (Spencer et al., 2016):

(1)204 法:前提是要准确测定 ^{204}Pb 含量和估计大致年龄,适用于 SIMS 法 U-Pb 定年分析。计算公式如下:

$$f_{206} = \frac{^{206}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}_t} = \frac{^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_t}$$

(2)207 法:是目前应用最广泛的普通铅扣除方法,应用前提同样要估计大致年龄。计算公式如下:

$$f_{206} = \frac{^{206}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}_t} = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_t - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*}{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_c - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*}$$

(3)208 法:应用前提也是要估计大致年龄,并且要求 U-Pb 体系和 Th-Pb 体系谐和。适用于 Th 含量低的矿物,如斜锆石,对独居石等富 Th 矿物不适用。计算公式如下:

$$f_{206} = \frac{^{206}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}_t} = \frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_t - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*}{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_c - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*}$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* = \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \cdot \frac{e^{\lambda_{232}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}$$

(4)T-W 做图法:岩浆矿物所有测点在 T-W 谐和图中呈一条直线展布,根据直线与 T-W 谐和线的下交点可计算矿物的结晶年龄。该普通铅不一致线上的所有测点具有一致的初始普通铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值,因此也可被称为等初始铅线(注意与等时线区分)。该方法的前提同样要求矿物没经历过铅丢失,否则将无法拟合出等初始铅线。

上述方法均需要采用 Stacey-Kramers 双阶段地球铅演化模型估计矿物结晶时的初始普通铅比值。

Stacey-Kramers 双阶段地球铅演化模型是一种描述地球内部物质运动和地球年代的模型。该模型分为初生堆积阶段和地幔混合阶段。①在初生堆积阶段,即地球形成之初,地球物质由于尘埃和气体的聚集而形成,同时也包括了从太阳系其他星球和陨石体中带来的物质。在这个阶段,地球内部物质并未混合均匀,Pb 同位素的分布也不均匀,因此地球的 Pb 同位素组成也变化较大。②随着时间的推移,初生堆积阶段逐渐结束,地球内部物质开始混合均匀,这个阶段被称为地幔混合阶段。在这个阶段,地幔中的物质开始混合,地球内部物质的分布变得更加均匀,铅同位素的分布也逐渐稳定 (Stacey et al., 1975)。

然而,对于存在普通铅的碎屑矿物,上述校正方法均不适用。碎屑矿物是指碎屑沉积岩的组成矿物,碎屑矿物(尤其是锆石)年代学谱系在进行陆块溯源研究中具有“指纹识别”的独特作用,甚至可以半定量地判断不同地层的亲疏关系,是沉积岩物质溯源研究的一种重要手段 (Cawood et al., 2007, 2012; Vermeesch, 2013; Chiarenzelli et al., 2014; Spencer et al., 2014)。

由于碎屑矿物源区往往较为复杂,定年测点不具有一致的初始铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值,也无法根据所有测点在谐和图中的分布估计大致年龄,从而不具备采用 207 法、208 法和 T-W 做图法进行普通铅扣除的前提。此外,由于碎屑矿物定年数据量大(每个样一般需要测试上百个测点),因此研究人员一般不采用昂贵且耗时的 TIMS 或 SIMS 技术进行测试,无法准确获取 ^{204}Pb 的含量,从而也就无法采用 204 法进行普通铅扣除计算。

David 等(2011)介绍了一种独特的迭代校正方法。该方法的基本原理是结合 Stacey-Kramers 双阶段地球铅演化模型和 Terra-Wasserburg 谐和曲线,采用迭代法无限逼近真实年龄。然而,David 等(2011)并没有提供校正计算过程,笔者根据该迭代法基本原理,给出了以下数学模型(图 2)和计算过程,供广大地质年代学工作者参考。

迭代法普通铅校正计算过程为:①利用 Stacey-Kramers 双阶段地球铅演化模型计算从年龄(t)到初始铅比值(r)。②利用 r -A 直线公式与 Terra-Wasserburg 曲线公式的交点确定新的 t 。③采用 Stacey-

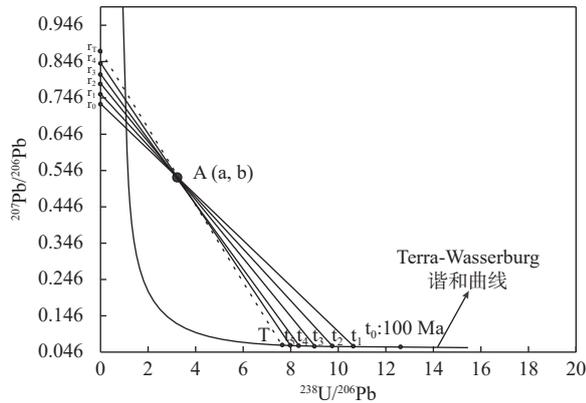


图2 迭代法普通铅校正数学模型

Fig. 2 Mathematical model of ordinary lead correction by iterative method

Kramers 双阶段地球铅演化模型计算新的 r , 如此往复, 经过多次迭代, 从而逼近真实年龄近似值。

迭代计算过程为: $t_0 \rightarrow r_0 \rightarrow t_1 \rightarrow r_1 \rightarrow t_2 \rightarrow r_2 \rightarrow t_3 \rightarrow \dots \rightarrow t_{10} \approx T$;

r -A 直线公式为:

$$y = -\left(\frac{y-b}{a}\right)x + y$$

式中: a 表示测点 A 的 x 值; b 表示测点 A 的 y 值; r 表示年龄 t_n 的 Stacey-Kramers 初始铅比值。

Terra-Wasserburg 谐和曲线公式为:

$$y = \frac{x}{137.818} \left(\left(\frac{1}{x} + 1 \right)^{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} - 1 \right)$$

式中: x 表示 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$; y 表示 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; λ_1 表示 $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ 的衰变常数; λ_2 表示 $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$ 的衰变常数; 137.818 表示自然界中同位素 ^{238}U 与 ^{235}U 的丰度比 (Hiess et al., 2012)。

根据 David 等 (2011) 的经验, 以任意年龄 (图 2 中 t_0 为 100 Ma) 开始迭代, 迭代 5 次即可逼近矿物的真实 U-Pb 年龄。

5 定年结果投图问题

矿物 U-Pb 定年结果的投图是解释和展示定年数据的重要途径。常用的投图方式主要包括 Wetherill 谐和图、Tera-Wasserburg 谐和图、加权平均图和概率密度图等。这些投图的用途各有不同。例如, 谐和图用来衡量不同同位素比值之间的谐和程度, 加权平均图则用来获取某组年龄结果的加权平均值和定

年精度, 概率密度图则可用于确定碎屑沉积岩样品的年龄分布范围及其置信水平。另外, Wetherill 谐和图对于识别铅丢失和估计变质年龄必不可少, 而 T-W 谐和图对于普通铅校正非常实用。

在进行矿物 U-Pb 定年结果投图时, 需要注意一些相关问题。在选择投图方式时需根据研究目的和样品类型选择合适的投图方式。在制作投图时需按照规范化的方法进行处理, 包括数据筛选、误差计算以及谐和图或加权平均图的绘制等。此外, 定年数据中可能存在离群或异常测点, 需要根据实际情况进行处理或单独解释, 避免对总的定年结果的解释产生影响。在解释定年结果时, 需要关注不确定性和置信水平等因素, 以及结合地质学、岩石学和矿物学背景进行合理的地质解释。此外, 需要明确定年结果的精度和置信水平, 避免过于绝对化的解释, 需要尽可能提供完整的定年数据和投图细节以供同行参考, 可参照 Horstwood 等 (2016) 给出的示例展示矿物 U-Pb 定年数据 (data) 和元数据 (metadata)。

在进行定年结果的加权平均计算时, 加权均方差 (MSWD, Mean Square Weighted Deviates) 常用来评估一组数据的集中程度, 和衡量各测点实测值的不确定度与加权平均值的不确定度之间的关系 (Wendt et al., 1991; Condon et al., 2011; Horstwood et al., 2016)。

MSWD 的数学表达式为:

$$MSWD = \frac{1}{f} \sum_N \frac{(R-E)^2}{\sigma^2}$$

式中: f 为自由度; R 为实测值; E 为期望值; σ 为实测值的标准偏差。

MSWD 为 1 表示与实测值的误差相比, 加权平均值的不确定度既没被低估也没被高估, MSWD 大于 1 表示加权平均值的不确定度被低估了或数据集表现上更分散, MSWD 小于 1 则表示加权平均值的不确定度被高估, 或数据集仅仅是表现上更集中而实际每个测点的误差都很大。这就是“MSWD 越接近于 1 越好” (U-Pb 同位素定年领域公认的说法) 的理论基础。

需要注意的是, 参加加权平均计算的数据权重被定义为该数据方差的倒数, 即 $1/\sigma^2$ 。显然, 误差越小权重越大, 对平均值的贡献就越大。需要注意的是, 如果所有数据的方差都很小, MSWD 值就会很大, 但这并不代表数据质量差。例如, 由于 MC-ICP-MS 测试精度比 Q-ICP-MS 要高, 所以同一组样品的 LA-MC-ICP-MS 测试数据 MSWD 值往往比 LA-Q-ICP-

MS 测试数据 MSWD 值要大很多。

在分析工作中,笔者推荐采用 Wendt 等(1991)提出的“ $1+2\sqrt{2/f}$ ”指标来判断数据是否可靠。式中, f 为被评价数据集的自由度(N-1)。据 Wendt 等(1991)统计计算,如果 MSWD 大于“ $1+2\sqrt{2/f}$ ”指标,则该测试数据集为单一群体的概率只有 5%。例如,对于 25 个测点的一组数据,“ $1+2\sqrt{2/f}$ ”值为 1.58,那么,在 95% 的置信水平下,该组数据的 MSWD 的可接受范围为 0.42~1.58;对于 10 个测点的一组数据,“ $1+2\sqrt{2/f}$ ”值为 1.94,那么,在 95% 的置信水平下,该组数据的 MSWD 的可接受范围为 0.06~1.94。

6 结语

LA-ICP-MS U-Pb 定年技术在地质科学研究中具有重要的应用价值和广泛的应用前景。在进行此类研究时,科学家们需要关注许多关键问题,以确保定年结果的准确性和可靠性。样品准备至关重要,对复杂矿物进行原地原位微区 U-Pb 定年研究时,需要注意在样品制备过程中防止普通铅的引入。针对碎屑矿物定年结果的选择,建议大于 1.5 Ga 的测点采用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄代表颗粒的结晶年龄,而小于 1.5 Ga 的测点则采用 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄,但不必局限于该统计值,要结合实际测试的各比值精度进行判断和选择。对于沉积岩的最大沉积年龄,主要依靠统计学方法,辅之以地球化学数据和地质背景信息的判断。对于连续分布在谐和线上的年轻样品,需要注意采用谐和图、加权平均图、CL 图以及元素含量等多种手段,以识别可能存在的铅丢失不一致线。此外,对于碎屑矿物普通铅校正问题,可以尝试使用文中介绍的迭代法。笔者阐述了为什么在评价加权平均值质量时,MSWD 越接近于 1 表示数据质量越高。

总之,LA-ICP-MS U-Pb 定年技术是一种综合性很强的研究手段,需要充分考虑多个因素,以确保准确、可靠的定年结果。只有在全面了解各种影响因素的基础上,才能正确处理和解释定年数据,从而为地质学研究提供有力支撑。期待随着技术的发展和进步,未来在这一领域会有更多的创新和突破,为地质科学研究带来更多的可能性和启示。

致谢:评审专家提出了有益的修改意见,在此表示衷心的感谢!

参考文献(References):

- Antonio S, Larry M H, Thomas C, et al. 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*, 2006, 253: 87-97.
- Becquerel H. Sur les radiations émises par phosphorescence[J]. *Comptes Rendus*, 1896, 122: 420-421.
- Bowes D R. The geology and geochemistry of lead ore deposits[J]. *Earth-Science Reviews*, 1977, 13(4): 315-384.
- Cawood P A, Nemchin A A, Strachan R A. Provenance record of Laurentian passive-margin strata in the northern Caledonides: Implications for paleodrainage and paleogeography[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2007, 119: 993-1003.
- Cawood P A, Hawkesworth C J, Dhuime B. Detrital zircon record and tectonic setting [J]. *Geology*, 2012, 40(10), 875-878.
- Condon D J, Bowring S A. A user's guide to Neoproterozoic geochronology[A]. In Arnaud E, Halverson G P, Shields-Zhou G (Eds.). *The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations* [R]. Geological Society of London, 2011: 135-146.
- Chiarenzelli J, Kratzmann D, Selleck B, et al. Age and provenance of Grenville supergroup rocks, Trans-Adirondack Basin, constrained by detrital zircons[J]. *Geology*, 2014, 43: 183-186.
- David J, Chew D, Petrus J. Apatite U-Pb dating with LA-ICP MS[J]. *Chemical Geology*, 2011, 280(1-2): 1-20.
- Dickinson W R, Gehrels G E. Use of U-Pb ages of detrital zircons to infer maximum depositional ages of strata: A test against a Colorado Plateau Mesozoic database[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(1-2): 115-125.
- Fleet M E. The geochemistry of lead[A]. In Holland H D, Turekian K K (Eds.). *Treatise on geochemistry*[M]. Oxford: Elsevier, 2003, 9: 1-51.
- Fripiat J J. Lead isotopes in minerals[A]. In Henderson P (Ed.). *Rare earth element geochemistry*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1984: 571-584.
- Hiess J, Condon D J, McLean N, et al. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ systematics in terrestrial uranium-bearing minerals[J]. *Science*, 2012, 335: 1610-1614.
- Herriott T M, Crowley J L, Schmitz M D, et al. Exploring the law of detrital zircon: LA-ICP-MS and CA-TIMS geochronology of Jurassic forearc strata, Cook Inlet, Alaska, USA[J]. *Geology*, 2019, 47(11): 1044-1048.
- Horstwood M S A, Košler J, Gehrels G, et al. Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th)-Pb Geochronology – Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 311-332.
- Hisatoshi I, Shimpei U, Futoshi N, et al. Zircon U-Pb dating using

- LA-ICP-MS: Quaternary tephra in Yakushima Island, Japan[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2017, 338: 92–100.
- Jaffey A H, Flynn K F, Glendenin L E, et al. Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U [J]. *Physical Review C*, 1971, 4(5): 1889–1906.
- Li Y G, Song S G, Yang X Y, et al. Age and composition of Neoproterozoic diabase dykes in North Altyn Tagh, northwest China: implications for Rodinia break-up[J]. *International Geology Review*, 2023a, 65(7): 1000–1016.
- Li Y, Yuan F, Simon M J, Li X, et al. Combined garnet, scheelite and apatite U–Pb dating of mineralizing events in the Qiaomaishan Cu–W skarn deposit, eastern China[J]. *Geoscience Frontiers*, 2023b, 14(1): 17–32.
- Lin M, Zhang G, Li N, et al. An Improved In Situ Zircon U - Pb Dating Method at High Spatial Resolution ($\leq 10 \mu\text{m}$ spot) by LA - MC - ICP - MS and its Application[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2021, 45(2): 265–285.
- Lin J, Liu Y, Yang Y, et al. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios[J]. *Solid Earth Sciences*, 2016, 1(1): 5–27.
- Liu E, Zhao J X, Wang H, et al. LA-ICPMS in-situ U-Pb Geochronology of Low-Uranium Carbonate Minerals and Its Application to Reservoir Diagenetic Evolution Studies[J]. *Journal of Earth Science*, 2021, 32: 872–879.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58, 3863-3878.
- Merriman R J. Lead[A]. In Linnen R L, Samson I M (Eds.). Rare element geochemistry and mineral deposits[R]. Geological Association of Canada Short Course Notes, 2007, 17: 201-230.
- Patterson C. Age of meteorites and the Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1956a, 10: 230–237.
- Patterson C. Isotopic ages of the Earth and Moon[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1956b, 42(4): 194–199.
- Rutherford E. A Radioactive Substance emitted from Thorium Compounds[J]. *Philosophical Magazine*, 1900, 49(293): 1–14.
- Richard A C, Derek H C W. U–Pb dating of perovskite by LA-ICP-MS: An example from the Oka carbonatite, Quebec, Canada[J]. *Chemical Geology*, 2006, 235: 21–3.
- Schaltegger U, Schmitt A K, Horstwood M S A. U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations and opportunities[J]. *Chemical Geology*, 2015, 402: 89–110.
- Spencer C J, Kirkland C L, Taylor R J M. Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U–Pb zircon geochronology[J]. *Geoscience Frontiers*, 2016, 7(4): 581–589.
- Spencer C J, Prave A R, Cawood P A, et al. Detrital zircon geochronology of the Grenville/Llano foreland and basal Sauk Sequence in west Texas, USA[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2014, 126(7–8): 1117–1128.
- Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 207–221.
- Tang Y, Cui K, Zheng Z, et al. LA-ICP-MS UPb geochronology of wolframite by combining NIST series and common lead-bearing MTM as the primary reference material: Implications for metallogenesis of South China[J]. *Gondwana Research*, 2020, 83: 217–231.
- Vermeesch P. Maximum depositional age estimation revisited[J]. *Geoscience Frontiers*, 2021, 12(2): 843–850.
- Vermeesch P. Multi-sample comparison of detrital age distributions [J]. *Chemical Geology*, 2013, 341: 140–146.
- Voice P J, Kowalewski M, Eriksson K A. Quantifying the timing and rate of crustal evolution: global compilation of radiometrically dated detrital zircon grains[J]. *The Journal of Geology*, 2011, 119: 109–126.
- Wendt I, Carl C. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 1991, 86(4), 275-285.