

靳梦琪, 李艳广, 王鹏, 等. 榍石 LA – ICP – MS U – Pb 定年中元素分馏的影响及校正研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 274 – 284.
JIN Meng – qi, LI Yan – guang, WANG Peng, et al. Element Fractionation and Correction Method for U – Pb Dating of Titanite by Laser Ablation – Inductively Coupled Plasms – Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 274 – 284.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201908120124】

榍石 LA – ICP – MS U – Pb 定年中元素分馏的影响及校正研究

靳梦琪^{1,2,3,4}, 李艳广^{1,2,3,4*}, 王鹏^{1,2,3}, 汪双双^{1,2,3,4}, 黎卫亮^{1,2,3}

- (1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054;
2. 自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室, 陕西 西安 710054;
3. 西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710054;
4. 中国地质调查局造山带地质研究中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 同位素地质年代学是探索地质体时空演化及地球动力学等问题的基础学科, 应用最为广泛的当属含铀副矿物的 U – Pb 定年技术。榍石具有相对较低的 U – Pb 体系封闭温度, 并广泛发育于岩浆岩、各类变质岩、热液成因岩石以及少量沉积岩中, 是一种理想的中高温地质事件定年矿物。利用电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)测定榍石 U – Pb 年龄时, 不可避免地要解决高普通铅以及元素分馏效应对测试的影响。本文对榍石 LA – ICP – MS 实验过程中的元素分馏行为进行研究, 采用相同基体的标准样品与未知样品对比, 发现了榍石不同颗粒之间元素分馏行为不一致的现象; 同时采用不同的元素分馏校正方法, 分别应用于锆石、独居石和榍石进行对比研究, 认为分馏行为一致的副矿物定年可以采用“指数法”和“均值法”对数据进行校正, 但是对于榍石这种分馏行为不一致的副矿物, 定年时只有采用“截距法”对数据进行校正才可以获得正确的年龄。进而将此结论应用于秦岭造山带老牛山地区岩浆成因榍石样品, 得到的结果与锆石年龄一致, 表明“截距法”可以避免分馏行为不一致导致的校正不准确的问题。本研究成果为榍石 LA – ICP – MS U – Pb 定年方法的完善提供了一种思路。

关键词: 榍石; LA – ICP – MS; U – Pb 年龄; 元素分馏; 分馏行为; 截距法

要点:

- (1) 对比了锆石、独居石、榍石的标准样品及未知样品的元素分馏行为。
(2) 提出一种新的榍石 LA – ICP – MS U – Pb 定年数据校正方法。
(3) 基于“截距法”原理的校正方法可以推广到同类型矿物 LA – ICP – MS U – Pb 定年研究中。

中图分类号: O657. 63 **文献标识码:** A

同位素地质年代学是探索地质体时间 – 空间演化及大陆动力学等问题的基础, 相关分析技术繁多, 其中最常见的是含铀副矿物 U – Pb 定年方法^[1–3], 包括锆石、独居石等。这类矿物通常具有较高 U、Th 含量和较高的 U – Pb 体系封闭温度[T_c (锆石) > 800℃, T_c (独居石) ~ 750℃], 以及较低的普通铅含量, 其物理化学性质稳定, 形成之后不易受后期地质事件的影响, 在岩浆岩以及高级变质岩的研究中

非常有利, 但难以确定中低温变质岩及热液成因岩石的地质年代^[3–4]。一些学者开始把目光投向榍石、金红石等 U – Pb 同位素体系封闭温度相对较低的含铀副矿物, 以期解决中高温地质事件的定年问题。

榍石(CaTiSiO₅)是一种酸性、中性和碱性等火成岩石中的常见副矿物, 并广泛发育于各类变质岩、热液成因岩石以及少量沉积岩中。榍石的 U – Pb

收稿日期: 2019 – 08 – 12; 修回日期: 2019 – 12 – 20; 接受日期: 2019 – 12 – 24
作者简介: 靳梦琪, 硕士, 工程师, 主要从事同位素年代学和地球化学研究。E – mail: jmq9097@163. com。
通信作者: 李艳广, 硕士, 工程师, 主要从事同位素年代学研究。E – mail: liyanguangok@126. com。

体系具有相对较高的封闭温度[T_c (榍石)在 650 ~ 700℃],主要组成元素为 Ca、Ti、Si 和 O,这些元素较易与其他矿物、熔体和流体发生反应,从而可记录多期变质热事件的年龄信息,更有利于查明地质体的 $P-T-t$ 轨迹^[5]。同时,榍石背散射(BSE)图像以颜色深浅、多期次韵律环带等信息直观表达榍石成因,其 Th/U 比值、Fe/Al 比值也可用于判断榍石的成因类型。以上研究成果显示,榍石是一种理想的中高温地质事件定年矿物^[1,6-11]。

最近十几年来,国内外学者在榍石定年工作方面作了诸多努力,主要研究内容包括测试方法的建立与优化、尝试解决数据处理的难点以及寻找可普遍用作标准样品的榍石颗粒。Simonetti 等^[12]和 Storey 等^[13]分别利用多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)和 ICP-MS 获得了榍石的 U-Pb 年龄。孙金凤等^[3-4]发表综述性文章,列举了副矿物原位微区 U-Pb 定年以及普通 Pb 校正方法研究的最新进展,阐述了榍石原位微区 LA-ICP-MS 定年方法,并分析了采用不同基体校正后的结果,发现榍石和锆石之间存在明显的基体效应,认为必须采用同种矿物作为外部标样进行元素分馏校正。袁继海等^[14-15]对榍石原位定年的技术方法和测试过程中产生的基体效应进行了深入研究,采用基体归一化因子评估锆石与榍石的基体效应差异,考察了锆石对榍石 U-Pb 定年进行同位素分馏校正带来的基体效应的影响,进一步验证了必须采用同种矿物作为外部标样进行元素分馏校正才能得到准确的结果,同时提到了关于榍石的高普通铅校正方法。Spandler 等^[16]利用多种分析方法测试了榍石 MKED1,将其作为榍石 U-Pb 定年标样进行了报道。纵观前人对榍石原位微区 U-Pb 定年技术的研究,学者们已经探究了基体效应对测试结果的影响,然而并没有涉及榍石元素分馏行为特征及校正策略。

本文在前人研究的基础上,从榍石的元素分馏行为表现出明显差异的研究角度出发,探讨了常用的校正方法对榍石 LA-ICP-MS 测量结果的适用性,为完善榍石的原位微区 U-Pb 定年方法提供依据。

1 实验部分

1.1 样品制备与描述

本研究涉及的样品包括:锆石标准样品 91500、GJ-1 以及锆石样品 H;独居石标准样品 44069、OX

以及独居石样品 M68;榍石标准样品 MKED1、BLR-1 以及榍石样品 YQG、LNS、DJG。其中,锆石样品 H、独居石样品 M68 以及榍石样品 YQG、LNS、DJG 的单矿物分离在河北省区域地质调查研究所进行,样品经破碎、淘洗、重液分选后,在双目镜下对副矿物进行手工挑纯,接着在双目显微镜下将各单矿物样品按顺序分别粘贴在双面胶上,用环氧树脂固定,经打磨、抛光环氧树脂靶,使样品露出大部分表面,采集其透射光、反射光和阴极发光图像,并根据照片选择合适的测试区域,尽量避开矿物中对测定有影响的裂隙、包裹体及其他杂质部位。背散射(BSE)图像均在中国地质调查局西安地质调查中心 JSM-6510A 型钨灯丝扫描电镜下采集。各样品的详细描述如下。

锆石标样 91500:呈褐色,产自加拿大安大略省的 Renfrew,该地区的主要岩石是变质正长片麻岩,并有正长伟晶岩侵入,是目前世界上应用最广泛的 U-Pb 同位素固体标准样品,运用同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)获得该锆石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄为 $1062.4 \pm 0.8 \text{ Ma}^{[17-19]}$ 。

锆石标样 GJ-1:呈无色透明,该锆石源自澳大利亚 Macquarie 大学大陆地球化学演化和矿床成因研究中心(GEMOC),为一个宝石级等轴状巨晶,运用 ID-TIMS 法获得该锆石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄为 $600 \text{ Ma}^{[20]}$ 。

锆石样品 H:在透射光下呈透明-半透明,晶体呈自形-半自形,长柱状,粒度较大,少见裂隙和包裹体,在背散射(BSE)图像中环带清晰。该样品 LA-ICP-MS U-Pb 同位素谐和年龄为 $222.53 \pm 0.49 \text{ Ma}$ 。

独居石标样 44069:产自美国东部特拉华州约克林地区的维萨肯组(Wissahickon Formation)地层中的砂屑片麻岩。该独居石颗粒均为淡黄色,呈等轴-半自形状,颗粒内部鲜见包裹体之类的杂质。该独居石颗粒在背散射(BSE)图像中不显示分区,表明化学成分均一。运用 ID-TIMS 法获得该独居石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄为 425 Ma 左右^[21-22]。

独居石标样 OX:是一颗具有高 Th(~6%)、高 U(~2000 μg/g)特征的巴西独居石晶体的碎片,由于含有不定量的普通²⁰⁶Pb,其²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄不确定,无法参考,但运用 ID-TIMS 法获得该独居石的²⁰⁷Pb/²³⁵U 年龄为 507.3 Ma 左右。

独居石样品 M68:在透射光下呈半透明,颗粒无阴极发光,成分均匀,在背散射(BSE)图像中不显示

成分分区。

榴石标样 MKED1:产自澳大利亚,晶体呈棕色,晶体中矿物包裹体极少,运用 ID - TIMS 法获得该榴石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄为 1517.32 ± 0.32Ma^[16]。

榴石标样 BLR - 1:为变质成因黑色巨晶,产于加拿大 Ontario 省,是世界上广泛使用的榴石标样之一,运用 ID - TIMS 法获得该榴石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄为 1047.1 ± 0.4Ma^[23]。

榴石样品 YQG、LNS、DJG:在透射光下多见颗粒状、板状,褐色至灰褐色,少见裂隙和包裹体。背散射(BSE)图像中的榴石颗粒颜色以浅色为主,未见明显的颜色深浅变化以及韵律环带。

1.2 仪器测量条件及分析方法

测试工作在中国地质调查局西安地质调查中心自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室完成。测试仪器采用德国 Coherent 公司生产的 GeoLas Pro 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统(LA)和美国 Agilent 公司生产的 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS)联用构成的 LA - ICP - MS 分析系统。激光剥蚀过程中采用氦气作为载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP - MS 之前通过一个 T 形接头混合。ICP - MS 点火后静置 30min,待等离子体稳定后,用 1μg/L 的 Agilent 调谐溶液对仪器参数进行调谐,使⁷Li⁺、⁵⁹Co⁺、Ce²⁺/Ce⁺、CeO⁺/Ce⁺信号达到最优。然后将溶液雾化进样系统换到激光剥蚀进样系统,采用 NIST610 对仪器参数进行调谐^[24],将²⁰⁶Pb⁺、²⁰⁷Pb⁺、²³⁸U⁺、UO⁺/U⁺信号调到最优。调谐后的激光剥蚀参数和质谱仪分析参数见表 1。

表 1 LA - ICP - MS 主要工作参数

Table 1 Main working parameters of LA - ICP - MS

激光剥蚀系统		电感耦合等离子体质谱仪	
分析参数		分析参数	
能量密度(J/cm ²)	6	射频发射功率(W)	1450
频率(Hz)	5	采样深度(mm)	5.5
单脉冲能量(mJ)	80	载气流量(L/min)	0.71
氦气流量(mL/min)	800	Torch - H(mm)	-0.21
斑束直径(μm)	24	Torch - V(mm)	-0.11

数据采集方法采用单点跳峰模式,主要元素²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb、²³²Th、²³⁸U 的驻留时间分别为 10ms、100ms、200ms、10ms、10ms、50ms,每个时间分辨分析数据包括大约 10s 的空白信号、40s 的样品信号和 10s 的吹扫信号。

2 结果与讨论

为了客观评价锆石、独居石和榴石的元素分馏特征,本次研究在各标样及样品上均随机选 3 个点位来采集数据,并以元素比值(²⁰⁶Pb/²³⁸U)随时间的变化特征为指标,来标定元素分馏程度。

2.1 元素分馏程度对比

狭义的元素分馏效应(“Time - dependent elemental fractionation”或“Downhole elemental fractionation”)是指激光在剥蚀样品过程中引起的,因离子的挥发性及在剥蚀坑周壁凝结量的差异性,从而导致样品中同浓度不同元素仪器信号响应也不不同的现象^[25 - 27]。本文以元素分馏因子来表示元素分馏程度,计算方法见以下公式。

元素分馏因子 = $\frac{\text{元素1与元素2后半段信号比值的平均值}}{\text{元素1与元素2前半段信号比值的平均值}}$

由于本文重点探讨 U - Pb 定年数据的校正,故以²⁰⁶Pb 和²³⁸U 这对元素作为代表,计算得到元素分馏因子(表 2),来表示锆石、独居石和榴石的元素分馏程度。从表 2 中的数据可以看到,锆石的元素分馏因子介于 1.10 ~ 1.22,独居石的元素分馏因子介于 0.89 ~ 1.06,且二者标准样品与未知样品的元素分馏因子差别不大,而榴石标准样品的元素分馏因子(0.93 ~ 1.01)变化范围窄,榴石未知样品的元素分馏因子(0.79 ~ 1.43)变化范围宽。即:相比于锆石和独居石,榴石的元素分馏因子不仅变化范围大,而且标准样品和未知样品之间的元素分馏程度差别很大。

从图 1 和图 2 中可以更直观地看到锆石和独居石²⁰⁶Pb/²³⁸U 比值随时间的变化规律,尽管锆石和独居石元素分馏程度略有差别,但其标样与

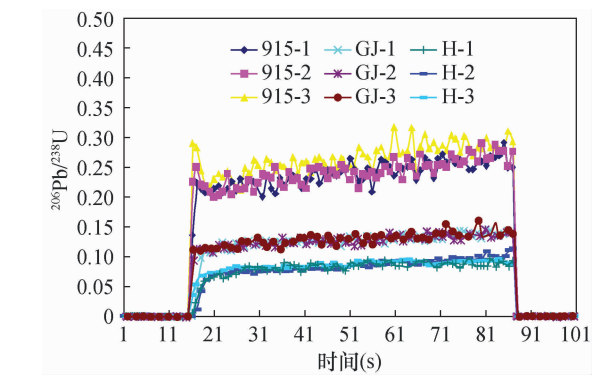


图 1 锆石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 元素分馏行为
Fig. 1 Elemental fractionation behavior of ²⁰⁶Pb/²³⁸U for zircon

表 2 锆石、独居石和榍石样品²⁰⁶Pb/²³⁸U 元素分馏因子

Table 2 Element fractionation factor of ²⁰⁶Pb/²³⁸U for zircon, monazite and titanite samples

矿物种类	样品编号	分馏因子	矿物种类	样品编号	分馏因子
锆石	915-1	1.12	榍石	BLR-1	0.93
锆石	915-2	1.13	榍石	BLR-2	0.95
锆石	915-3	1.14	榍石	BLR-3	0.95
锆石	GJ-1	1.10	榍石	MKED1-1	1.01
锆石	GJ-2	1.10	榍石	MKED1-2	0.99
锆石	GJ-3	1.10	榍石	MKED1-3	0.98
锆石	H-1	1.10	榍石	YQG-1	1.12
锆石	H-2	1.22	榍石	YQG-2	0.79
锆石	H-3	1.12	榍石	YQG-3	1.24
独居石	44069-1	0.95	榍石	LNS-1	1.00
独居石	44069-2	0.96	榍石	LNS-2	1.05
独居石	44069-3	0.89	榍石	LNS-3	1.16
独居石	OX-1	0.93	榍石	DJG-1	0.87
独居石	OX-2	0.94	榍石	DJG-2	1.43
独居石	OX-3	1.06	榍石	DJG-3	0.88
独居石	M68-1	0.96			
独居石	M68-2	0.98			
独居石	M68-3	1.06			

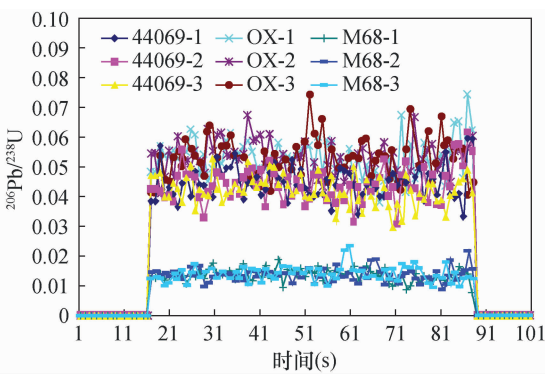


图 2 独居石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 元素分馏行为
Fig. 2 Elemental fractionation behavior of ²⁰⁶Pb/²³⁸U for monazite

样品间保持分馏行为一致。然而,榍石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 比值随着激光剥蚀深度的增加而升高、降低或不变的现象均有发生(图 3),且相同样品的不同测点间分馏行为差异明显(图 3b, c, d),并且标准样品与未知样品的元素分馏规律完全不同,这违背了采用传统“外标法”校正元素分馏效应的计算前提。

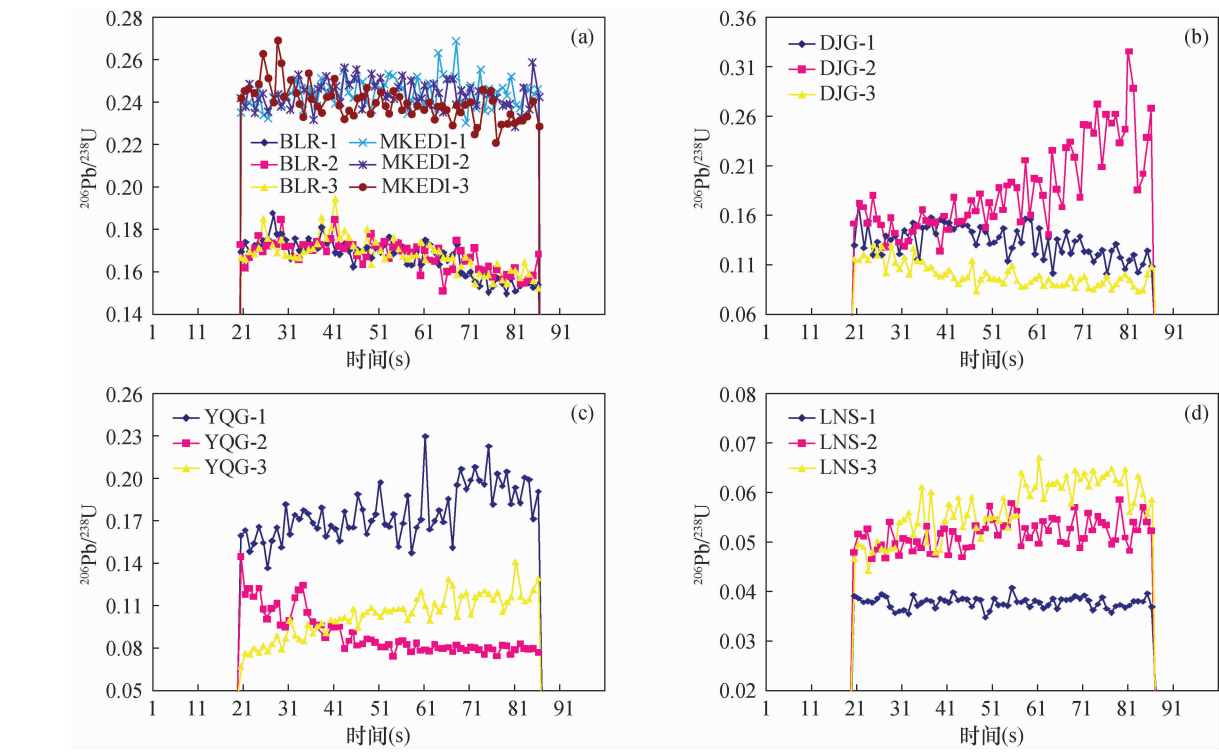


图 3 榍石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 元素分馏行为:(a)标准样品 BLR、MKED1;(b)榍石样品 DJG;(c)榍石样品 YQG;(d)榍石样品 LNS
Fig. 3 Elemental fractionation behavior of ²⁰⁶Pb/²³⁸U for titanite:(a)Standard sample BLR and MKED1;(b)Sample DJG;(c)Sample YQG;(d)Sample LNS

2.2 元素分馏校正方法

由于元素分馏效应的存在,激光剥蚀 U – Pb 定年分析过程中需要采用与未知样品基体相匹配的已知样品作为外部标样,并采用合适的校正方法对元素分馏效应进行校正。尽管采用线扫描代替点剥蚀的方法几乎可以避免元素分馏效应的产生^[26],但是该方法对颗粒尺寸较小或颗粒内适合测试的区域较小的微区分析并不适用,本文不作详细讨论。根据元素分馏校正策略的不同,目前常用的校正方法可以分为以下三类。

- (1)均值法:将实测同位素(比)进行函数(一次函数、二次曲线函数、三次曲线函数等)拟合,截取函数的一段取平均值作为同位素(比)。目前常用 LA – ICP – MS 数据处理软件中的 ICPMS Data Cal^[28–30]和 Glitter 均采用“均值法”校正策略。
- (2)指数法:以三元指数函数(亦可采用一次函数、二次曲线函数、三次曲线函数等)模拟标准样品的元素分馏行为,并采用该模型应用于待测样品元素分馏效应的校正计算,计算过程详见 Paton 等^[31]。

Iolite 软件采用这种方法^[31–32]。

(3)截距法:将实测同位素比进行函数拟合,取函数的截距作为未发生元素分馏时的同位素比值^[33–36]。该校正方法巧妙地回避了元素分馏效应对实验的影响,在外标物质的挑选上对基体的依赖程度大大降低。BUSTER 软件^[36]采用的校正方法正是基于此原理。

2.3 三种校正方法的适用性

结合元素分馏特征,本文认为均值法、指数法、截距法对锆石和独居石都具有普遍适用性,因为这两种副矿物均满足校正的前提:元素分馏行为一致。而对于分馏行为差异大的榍石,该三种校正方法的普遍适用性有待验证。

为了更直观地表达均值法、指数法、截距法对榍石 LA – ICP – MS 分析数据的校正效果,分别用这三种校正原理对同一份榍石标样 MKED1 的测试数据进行校正,分析结果如图 4 所示。可以看出,采用“均值法”(图 4a)和“指数法”(图 4b),数据点均落在谐和线以上,即未得到准确的测试结果;而“截距法”

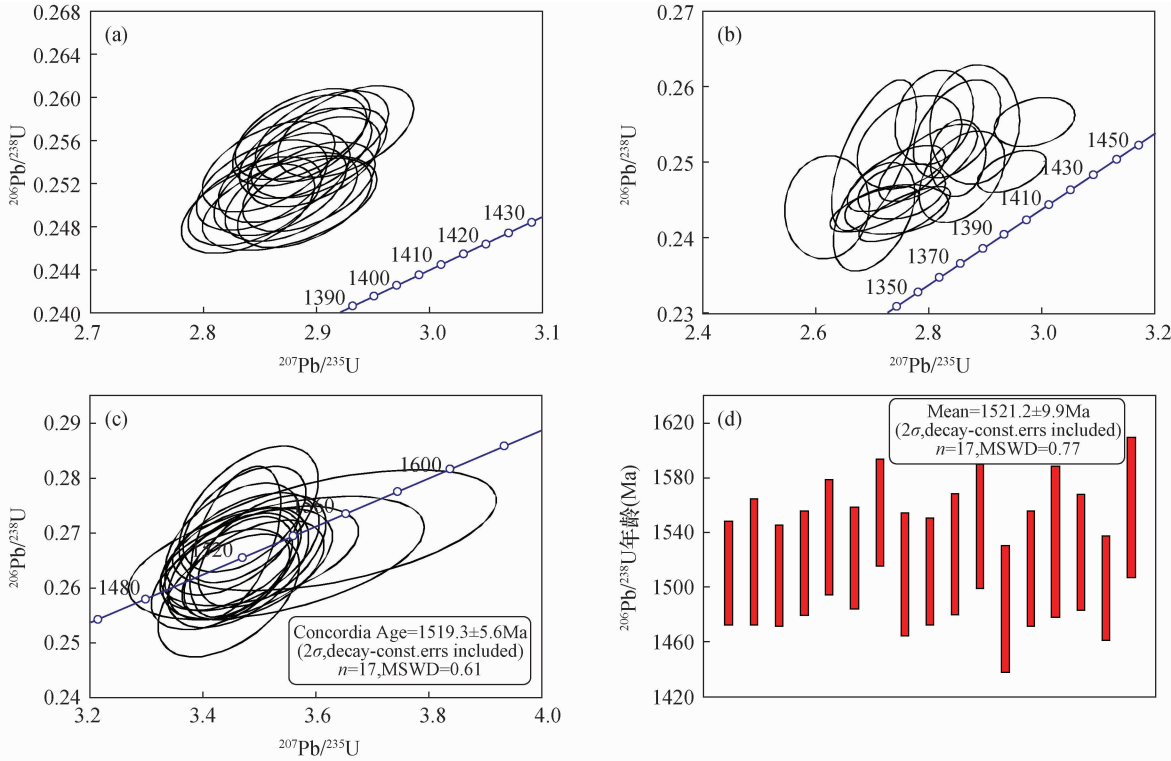


图4 榍石标准样品 MKED1 年龄分析结果:(a)“均值法”校正数据谐和图;(b)“指数法”校正数据谐和图;(c)“截距法”校正数据谐和图;(d)“截距法”校正数据²⁰⁶Pb – ²³⁸U 加权平均年龄图^[37]

Fig. 4 Analytical results of U – Pb age for the standard sample MKED1: (a) Concordia diagram of ‘Average Data method’ corrected data; (b) Concordia diagram of ‘Exponential Function Method’ corrected data; (c) Concordia diagram of ‘Intercept Method’ corrected data; (d) Weighted average age diagram of ‘Intercept Method’ corrected data^[37]

(图 4c,d)得到了与前人报道的 TIMS 年龄^[16] 误差范围内一致的结果($1517.32 \pm 0.32\text{Ma}$)。以上表明,对于榍石“不规律”元素分馏行为,基于“截距法”的 LA-ICP-MS 分析数据,校正方法的效果更好。

3 未知榍石样品 U-Pb 定年结果

为更好地验证本文所选“截距法”校正方案对榍石 LA-ICP-MS 定年数据的适用性,选取了一个未知样品进行分析。该样品采自秦岭造山带老牛山杂岩体,榍石样品具有较高的 Th/U 比值,且在背散射图像下颗粒颜色以浅色为主,未见明显的颜色深浅变化以及韵律环带(图 5a),所选取的榍石样品是岩浆成因^[6-11]。经“截距法”校正后得到的榍石样品 LA-ICP-MS 分析结果如表 3 所示,老牛山杂岩体中榍石 U-Pb 年龄为 $224.9 \pm 1.7\text{Ma}$ (图 5b)。从同一样品中还分选出锆石单矿物颗粒,其 LA-ICP-MS U-Pb 定年结果为 $222.53 \pm 0.49\text{Ma}$ (图 5c,d),二者在误差范围内一致^[39],表明“截距法”校正方法对榍石是适用的。

4 结论

相比较二次离子探针而言,LA-ICP-MS 微区分析技术应用于榍石 U-Pb 定年测试虽然具有快捷、高效且成本较低等优点^[40-42],但是由于测试过程中元素分馏效应的存在,定年数据必须经过合理的校正才能得到精准的结果。本文通过系统研究榍石的元素分馏行为和校正方法,得出以下主要结论。

- (1) 榍石在 LA-ICP-MS U-Pb 定年测试过程中表现出的元素分馏行为为无规律可循,无法采用传统的“均值法”和“指数法”校正策略得到准确的年龄结果。
- (2) 基于“截距法”的定年数据处理方法不受元素分馏行为的影响,应用于榍石 LA-ICP-MS U-Pb 定年可以得到准确结果,可推广应用到与榍石一样其元素分馏行为无规律的矿物定年研究中。
- (3) 榍石元素分馏行为为无规律,其原因尚不明确,本文推测与矿物晶体微观结构和物理化学性质有关,这方面有待进一步研究。

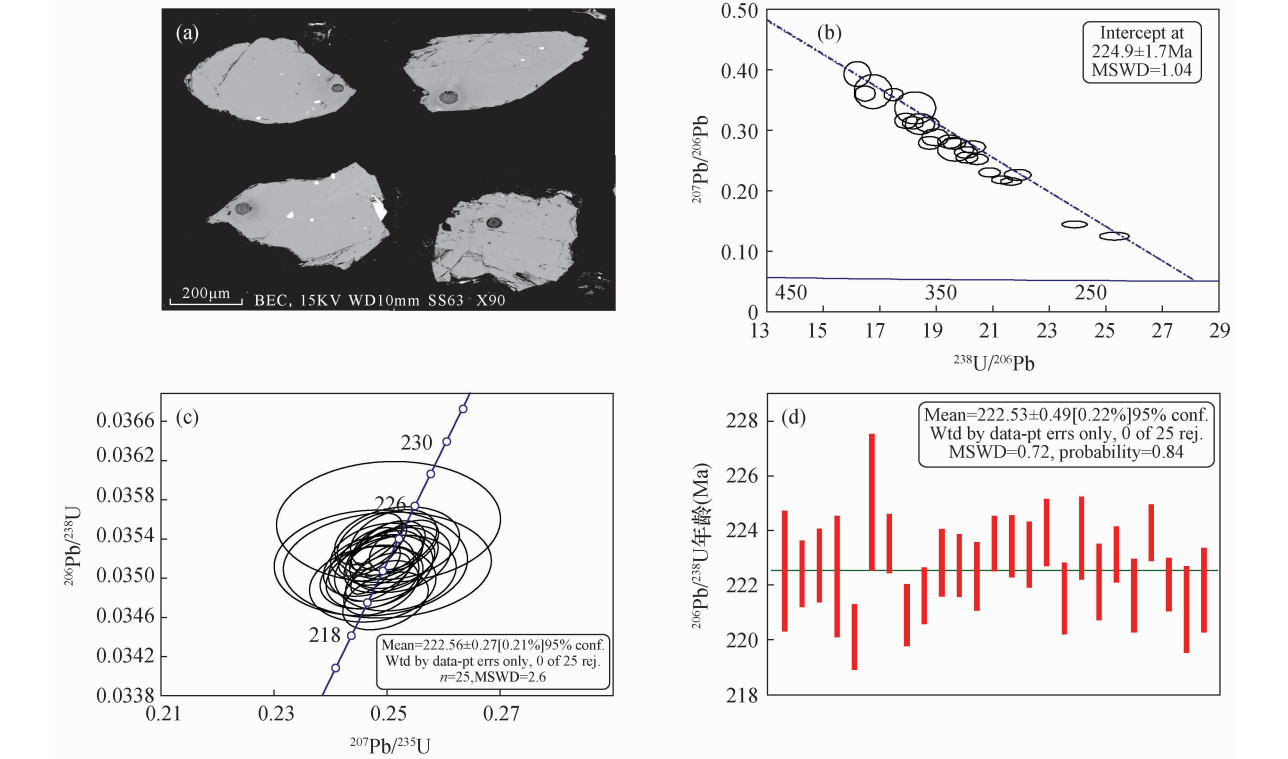


图 5 老牛山样品背散射图像及年龄分析结果:(a) 老牛山榍石样品背散射图;(b) “截距法”校正榍石数据 Tera-Wasserburg^[38] 投图;(c) 老牛山锆石 U-Pb 数据谐和图;(d) 老牛山锆石 U-Pb 数据²⁰⁶Pb-²³⁸U 加权平均年龄图^[37]

Fig. 5 Backscattering images and analytical results of U-Pb age for the sample from Laoniushan:(a) Backscattering image of titanite from Laoniushan;(b) U-Pb Tera-Wasserburg concordia diagram^[38] of titanite data;(c) U-Pb concordia diagram of zircon data;(d) Weighted average ages of zircon data^[37]

表3 老牛山榍石样品 U – Pb 定年数据

Table 3 U – Pb dating data of titanite from Laoniushan

样品编号	同位素比值						年龄(Ma)						Th/U
	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±2σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±2σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±2σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±2σ	
LNS – 1	2.0279	0.0717	0.2880	0.0114	0.0511	0.0011	1125	24	3407	60	321	7	4.18
LNS – 2	1.5281	0.0232	0.2389	0.0038	0.0464	0.0006	942	9	3113	25	292	3	3.69
LNS – 3	2.4669	0.0699	0.3274	0.0105	0.0547	0.0011	1262	20	3605	48	343	6	4.89
LNS – 4	1.8544	0.0333	0.2735	0.0053	0.0492	0.0007	1065	12	3326	30	310	4	3.88
LNS – 5	2.4246	0.0493	0.3266	0.0074	0.0538	0.0008	1250	15	3601	34	338	5	4.64
LNS – 6	1.0037	0.0192	0.1736	0.0035	0.0419	0.0005	706	10	2593	33	265	3	1.68
LNS – 7	3.4678	0.0913	0.4037	0.0126	0.0623	0.0013	1520	21	3923	46	390	8	4.13
LNS – 8	1.9058	0.0342	0.2763	0.0054	0.0500	0.0007	1083	12	3342	30	315	4	4.30
LNS – 9	2.1051	0.0387	0.2981	0.0060	0.0512	0.0007	1151	13	3460	31	322	4	4.25
LNS – 10	1.9612	0.0374	0.2839	0.0059	0.0501	0.0007	1102	13	3385	32	315	4	3.86
LNS – 11	2.9569	0.0455	0.3726	0.0063	0.0576	0.0008	1397	12	3802	25	361	5	4.52
LNS – 12	1.5686	0.0231	0.2418	0.0037	0.0471	0.0006	958	9	3132	24	296	3	3.76
LNS – 13	1.6780	0.0270	0.2532	0.0043	0.0481	0.0006	1000	10	3205	27	303	4	2.95
LNS – 14	3.1227	0.1236	0.3767	0.0173	0.0601	0.0016	1438	30	3818	68	377	10	4.54
LNS – 15	2.2435	0.0557	0.3068	0.0085	0.0530	0.0009	1195	17	3505	42	333	6	3.94
LNS – 16	2.5732	0.0537	0.3322	0.0077	0.0562	0.0009	1293	15	3627	35	352	5	3.42
LNS – 17	2.2066	0.0446	0.2985	0.0066	0.0536	0.0008	1183	14	3463	34	337	5	3.12
LNS – 18	3.1525	0.0579	0.3738	0.0076	0.0612	0.0009	1446	14	3807	31	383	5	4.39
LNS – 19	1.5754	0.0322	0.2490	0.0055	0.0459	0.0007	961	13	3178	35	289	4	2.53
LNS – 20	2.5158	0.0440	0.3293	0.0063	0.0554	0.0008	1277	13	3614	29	348	5	3.87
LNS – 21	0.8494	0.0201	0.1557	0.0039	0.0396	0.0006	624	11	2409	42	250	3	0.79
LNS – 22	2.6741	0.1078	0.3517	0.0163	0.0552	0.0015	1321	30	3714	69	346	9	4.29
LNS – 23	2.1411	0.0430	0.3006	0.0066	0.0517	0.0008	1162	14	3473	34	325	5	4.19
LNS – 24	1.9925	0.0394	0.2921	0.0063	0.0495	0.0007	1113	13	3429	33	311	4	2.39

致谢：澳大利亚 James Cook University 的 Carl Spandler 博士提供了标样 MKED1, 中国地质科学院矿产资源研究所侯可军副研究员提供了标样 BLR – 1, 中国地质调查局西安地质调查中心魏小燕工程师在本文背散射图像拍摄过程中给予了多方面帮助, 张宇轩工程师在绘图过程中也给予了帮助, 在此一并表示衷心的感谢。

5 参考文献

[1] 钟玉芳, 马昌前. 含 U 副矿物的地质年代学研究综述 [J]. 地球科学进展, 2006, 21 (4) : 372 – 382.
Zhong Y F, Ma C Q. A review of geochronology of U – bearing accessory minerals [J]. Advance in Earth Science, 2006, 21 (4) : 372 – 382.

[2] 范晨子, 胡明月, 赵令浩, 等. 锆石铀 – 铅定年激光剥蚀 – 电感耦合等离子体质谱原位微区分析进展 [J]. 岩矿测试, 2012, 31 (1) : 29 – 46.
Fan C Z, Hu M Y, Zhao L H, et al. Advances in situ microanalysis of U – Pb zircon geochronology using laser

ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (1) : 29 – 46.

[3] 孙金凤, 杨进辉. 含 U 副矿物的原位微区 U – Pb 定年方法 [J]. 吉林大学学报 (自然科学版), 2009, 39 (4) : 630 – 649.
Sun J F, Yang J H. A review of in situ U – Pb dating methods for the accessory U – bearing minerals [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2009, 39 (4) : 630 – 649.

[4] 孙金凤, 杨进辉, 吴福元, 等. 榍石原位微区 LA – ICP – MS U – Pb 年龄测定 [J]. 科学通报, 2012, 57 (18) : 1603 – 1615.
Sun J F, Yang J H, Wu F Y, et al. In situ U – Pb dating of titanite by LA – ICPMS [J]. China Science Bulletin, 2012, 57 (20) : 2506 – 2516.

[5] 向华, 张利, 钟增球, 等. 榍石: U – Pb 定年及变质 P – T – t 轨迹的建立 [J]. 地球科学进展, 2007, 22 (12) : 1258 – 1267.
Xiang H, Zhang L, Zhong Z Q, et al. Titanite: U – Pb

- dating and applications on defining $P-T-t$ path of metamorphic rocks[J]. *Advances in Earth Science*, 2007, 22(12): 1258-1267.
- [6] 周玲棣,王扬传. 碱性岩中磷灰石、榴石和锆石的稀土元素地球化学特征[J]. *地球化学*, 1988, 9(3): 224-233.
Zhou L D, Wang Y C. REE geochemical characteristics of apatite, sphene and zircon from alkaline rocks [J]. *Geochimica*, 1988, 9(3): 224-233.
- [7] 刘春花,吴才来,雷敏,等. 环带钾长石、榴石和锆石的显微结构与微区组成特征分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(8): 2235-2241.
Liu C H, Wu C L, Lei M, et al. The characteristics of microstructure and chemical compositions of K-feldspar, sphene and zircon with zoning structure [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(8): 2235-2241.
- [8] 潘会彬,康志强,杨锋,等. 粤北大宝山次英安斑岩中副矿物榴石的初步研究[J]. *地质科技情报*, 2014, 33(3): 44-50.
Pan H B, Kang Z Q, Yang F, et al. Preliminary study on the accessory mineral of sphene in dacite porphyry from Dabaoshan, Northern Guangdong Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2014, 33(3): 44-50.
- [9] 朱乔乔,谢桂青,蒋宗胜,等. 湖北金山店大型矽卡岩型铁矿热液榴石特征和原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 定年[J]. *岩石学报*, 2014, 30(5): 1322-1338.
Zhu Q Q, Xie G Q, Jiang Z S, et al. Characteristics and *in situ* U-Pb dating of hydrothermal titanite by LA-ICPMS of the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(5): 1322-1338.
- [10] 赵令浩,曾令森,高利娥,等. 岩浆与变质榴石的微量元素特征及其对花岗岩岩浆形成与演化的影响[C]//2016 中国地球科学联合学术年会论文集. 北京: 2089-2090.
Zhao L H, Zeng L S, Gao L E. Trace Element Characteristics of Magma and Metamorphic Spites and Their Effects on the Formation and Evolution of Granitic Magma[C]//Proceedings of 2016 Annual Meeting of Chinese Geoscience Union. Beijing: 2089-2090.
- [11] 李秋立,赵磊,张艳斌,等. 朝鲜甑山“群”变质岩中锆石-榴石-金红石 U-Pb 体系: 古元古代-中生代构造-热事件记录[J]. *岩石学报*, 2016, 32(10): 3019-3032.
Li Q L, Zhao L, Zhang Y B, et al. Zircon-titanite-rutile U-Pb system from metamorphic rocks of Jungshan “Group” in Korea: Implications of tectonothermal events from Paleoproterozoic to Mesozoic [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(10): 3019-3032.
- [12] Simonetti A, Heaman L M, Chacko T, 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.
- [13] Storey C D, Jeffries T E, Smith M. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite [J]. *Chemical Geology*, 2006, 227: 37-52.
- [14] 袁继海,孙冬阳,赵令浩,等. 榴石 LA-ICP-MS U-Pb 定年基体效应研究[J]. *地质学报*, 2015, 89(增刊): 351-355.
Yuan J H, Sun D Y, Zhao L H, et al. Research on matrix effect of *in situ* U-Pb dating of titanite by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometer (LA-ICP-MS) [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(Supplement): 351-355.
- [15] 袁继海,孙冬阳,赵令浩,等. 榴石 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术研究[J]. *地质学报*, 2016, 90(8): 2059-2069.
Yuan J H, Sun D Y, Zhao L H, et al. *In situ* U-Pb dating of titanite by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometer (LA-ICP-MS) [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8): 2059-2069.
- [16] Spandler C, Hammerli J, Sha P, et al. MKED1: A new titanite standard for *in situ* analysis of Sm-Nd isotopes and U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2016, 425: 110-126.
- [17] Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses [J]. *Geostandards Newsletter*, 1995, 19(91): 1-23.
- [18] Woodhead J D, Hergt J M. A preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for *in situ* Hf isotope determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29(2): 183-195.
- [19] Wiedenbeck M, Hancher J M, Peck W H, et al. Further characterisation of the 91500 zircon crystal [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 9-39.
- [20] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to *in situ* U-Pb zircon geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211: 47-69.
- [21] Aleinikoff J N, Schenck W S, Plank M O, et al.

- Deciphering igneous and metamorphic events in high – grade rocks of the Wilmington Complex, Delaware: Morphology, cathodoluminescence and backscattered electron zoning, and SHRIMP U – Pb geochronology of zircon and monazite [J]. Geological Society of America Bulletin, 2006, 118(1/2): 39 – 64.
- [22] 汪双双, 韩延兵, 李艳广, 等. 利用 LA – ICP – MS 在 16 μ m 和 10 μ m 激光束斑条件下测定独居石 U – Th – Pb 年龄[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 349 – 357.
Wang S S, Han Y B, Li Y G, et al. U – Th – Pb dating of monazite by LA – ICP – MS using ablation spot sizes of 16 μ m and 10 μ m [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 349 – 357.
- [23] Aleinikoff J N, Wintsch R P, Unruh D M, et al. Ages and origin of rocks of the Killingworth Dome, South – Central connecticut: Implications for the tectonic evolution of Southern New England [J]. American Journal of Science, 2007, 307: 63 – 118.
- [24] 周亮亮, 魏均启, 王芳, 等. LA – ICP – MS 工作参数优化及在锆石 U – Pb 定年分析中的应用 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 350 – 359.
Zhou L L, Wei J J, Wang F, et al. Optimization of the working parameters of LA – ICP – MS and its application to zircon U – Pb dating [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 350 – 359.
- [25] Jackson S E, Longrich H P, Dunning G R, et al. The application of laser – ablation microprobe – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LAM – ICP – MS) to *in situ* trace – element determinations in minerals [J]. Canadian Mineralogist, 1992, 30: 1049 – 1064.
- [26] Horn I, Rudnick R L, McDonough W F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation – ICP – MS: Application to U – Pb geochronology [J]. Chemical Geology, 2000, 164: 281 – 301.
- [27] Kosler J, Sylvester P J. Present trends and the future of zircon in geochronology: Laser ablation ICPMS [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 53(1): 243 – 275.
- [28] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA – ICP – MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 2008, 257: 34 – 43.
- [29] Liu Y S, Gao S, Hu Z X, et al. Continental and oceanic crust recycling – induced melt – peridotite interactions in the Trans – North China Orogen: U – Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths [J]. Journal of Petrology, 2010, 51(1 – 2): 537 – 571.
- [30] Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. Reappraisal and refinement of zircon U – Pb isotope and trace element analyses by LA – ICP – MS [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(15): 1535 – 1546.
- [31] Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, et al. Improved laser ablation U – Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2010, 11: 1 – 36.
- [32] 朱碧, 朱志勇, 吕苗, 等. Iolite 软件处理 LA – ICP – MS 线扫描数据适用性研究 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 14 – 21.
Zhu B, Zhu Z Y, Lü M, et al. Application of iolite in data reduction of laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry line – scan analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 14 – 21.
- [33] Sylvester P J, Ghaderi M. Trace element analysis of scheelite by excimer laser – ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry (ELA – ICP – MS) using a synthetic silicate glass standard [J]. Chemical Geology, 1997, 141: 49 – 65.
- [34] Chang Z S, Vervoort J D, McClelland W C, et al. U – Pb dating of zircon by LA – ICP – MS [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006, 7(5): 1 – 14.
- [35] Thomson S N, Gehrels G E, Ruiz J, et al. Routine low – damage apatite U – Pb dating using laser ablation – multicollector – ICP MS [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2012, 13(1): 1 – 23.
- [36] 李艳广, 汪双双, 刘民武, 等. 斜锆石 LA – ICP – MS U – Pb 定年方法及应用 [J]. 地质学报, 2015, 89(12): 2400 – 2418.
Li Y G, Wang S S, Liu M W, et al. U – Pb dating study of baddeleyite by LA – ICP – MS: Technique and application [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(12): 2400 – 2418.
- [37] Ludwig K R. User's Manual for Isoplot 3. 00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel [M]. Berkeley Gerchronology Center Special Publication, 2003: 1 – 70.
- [38] Tera F, Wasserburg G J. U – Th – Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1972, 14: 281 – 304.
- [39] 齐秋菊, 王晓霞, 柯昌辉, 等. 华北地块南缘老牛山杂岩体时代、成因及地质意义——锆石年龄、Hf 同位素和地球化学新证据 [J]. 岩石学报, 2012, 28(1): 279 – 301.
Qi Q J, Wang X X, Ke C H, et al. Geochronology and origin of the Laoniushan complex in the southern margin

of North China Block and their implications: New evidences from zircon dating, Hf isotopes and geochemistry[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(1): 279 – 301.

[40] 李秋立. U – Pb 定年体系特点和分析方法解析[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(3): 491 – 500.

Li Q L. Characteristics and analytical methods of the U – Pb dating system[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(3): 491 – 500.

[41] 陈文, 万渝生, 李华芹, 等. 同位素地质年龄测定技术及应用[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1917 – 1947.

Chen W, Wan Y S, Li H Q, et al. Isotope geochronology: Technique and application[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(11): 1917 – 1947.

[42] 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. LA – ICP – MS 在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 2018, 43(12): 4269 – 4282.

Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA – ICP – MS in the elemental analyses of geological samples[J]. China Science Bulletin, 2018, 43(12): 4269 – 4282.

Element Fractionation and Correction Method for U – Pb Dating of Titanite by Laser Ablation – Inductively Coupled Plasms – Mass Spectrometry

JIN Meng – qi^{1,2,3,4}, LI Yan – guang^{1,2,3,4*}, WANG Peng^{1,2,3}, WANG Shuang – shuang^{1,2,3,4}, LI Wei – liang^{1,2,3}

(1. Xi’an Center of China Geological Survey, China Geological Survey, Xi’an 710054, China;

2. Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits, Ministry of Natural Resources, Xi’an 710054, China;

3. Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi’an 710054, China;

4. Center for Orogenic Belt Geology, China Geological Survey, Xi’an 710054, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Elemental fractionation behavior of zircon, monazite and vermiculite standard samples and unknown samples was compared.
- (2) A new data calibration method for LA – ICP – MS U – Pb dating of titanite was proposed.
- (3) A calibration method based on ‘Intercept’ law can be used on the same types of minerals for LA – ICP – MS U – Pb dating analysis.

ABSTRACT

BACKGROUND: Isotope geochronology is a basic subject to explore the temporal and special evolution of geological bodies and geodynamics. The U – Pb dating technology of accessory minerals is the most widely used in isotope geochronology. Titanite has a relatively low closed temperature for U – Pb isotopic system and is common in magmatic rocks, metamorphic rocks, hydrothermal – related rocks and a few sedimentary rocks. This indicates that it is an ideal mineral for U – Pb dating to constrain the medium to high temperature geological event.

OBJECTIVES: To understand the element fractionation behavior during laser ablation – inductively coupled plasms – mass spectrometry (LA – ICP – MS) U – Pb dating and propose corresponding correction methods.

METHODS: *In situ* U – Pb dating were performed using a Geolas Pro laser – ablation system and a 7700x quadrupole ICP – MS. A stationary laser ablation spot with a beam diameter of 24μm was used for the analyses. The ablated aerosol was carried by helium and then combined with argon via a T – connector before being introduced to the ICP – MS plasma. After smoothed, the sample gas will go into quadrupole ICP – MS for U – Pb dating. Each analysis incorporated a background acquisition of approximately 10s (gas blank) followed by 40s data acquisition from the sample. After the experiments, the fractionation behavior of elements of titanite during the laser ablation were compared for using different fractionation correction methods to correct zircon, monazite and titanite separately. These correction methods were based on different mathematical model such as quadratic curve, power function and so on. The data was processed with different softwares such as GLITTER and BUSTER based on different mathematical equations, in order to look for the appropriate correction methods for different uranium – rich minerals based on different fractionation characteristics.

RESULTS: The inconsistent fractionation behavior of elements between different titanite particles was revealed. After comparison, it was proposed that the ‘Exponential Function Method’ and the ‘Average Data method’ can only be used for uranium – rich minerals minerals that have consistent fractionation behavior, but it was not pragmatic for inconsistent ones. For these uranium – rich minerals minerals such as tianite, the ‘Intercept Method’ was an improvement on the current method, in order to ascertain the correct age.

CONCLUSIONS: It is indicated that the ‘Intercept Method’ can avoid inaccurate correction caused by inconsistent fractionation behavior.

KEY WORDS: titanite; LA – ICP – MS; U – Pb age; element fractionation; fractionation behavior; intercept method