张雅, 李全忠, 闫峻,等. LA – ICP – MS 独居石 U – Th – Pb 测年方法研究[J]. 岩矿测试,2021,40(5):637 – 649.
ZHANG Ya, LI Quan – zhong, YAN Jun, et al. Analytical Conditions for U – Th – Pb Dating of Monazite by LA – ICP – MS[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(5):637 – 649. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.202101130005】

LA – ICP – MS 独居石 U – Th – Pb 测年方法研究

张雅, 李全忠*, 闫峻, 谢建成, 杨青亮, 高玲
(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 相比 LA – ICP – MS 锆石 U – Pb 测年,独居石在一些年轻地质体或流体作用下的矿物定年中更具优势,具有很好的应用前景。然而,大多数独居石 Th 含量较高(可达 7%),包裹体较多,另外随着独居石定年标样不断消耗,存量越来越少,也限制了独居石 U – Th – Pb 同位素测年的发展与应用。前人利用 LA – ICP – MS 探究合适的独居石 U – Th – Pb 测年实验条件,主要是改变激光器的参数,而未对ICP – MS的参数进行系统研究。本文通过改变激光器参数(束斑直径和激光频率)和 ICP – MS 参数(^{232}Th 驻留时间),分别在束斑直径为 24μm、16μm 和 10μm,激光频率为 3Hz、4Hz 和 5Hz,^{232}Th 驻留时间为 10ms、6ms、3ms 和 1ms 的条件下进行 U – Th – Pb 测年。最后以独居石 RW – 1 为标样,对独居石样品 Bananeira 进行校正,期望得到独居石 U – Th – Pb 测年的最佳条件。结果表明:束斑直径为 16μm,^{232}Th 驻留时间为 3ms 或 1ms,能量密度为 4J/cm^2,激光频率为 5Hz,载气 He 流速为 0.35L/min,载气 Ar 流速为 0.95L/min 的实验条件下适合独居石测年,这两种条件下 Bananeira 的^{207}Pb/^{235}U 加权平均年龄分别为 510.7 ± 8.6Ma(MSWD = 0.87)、513.8 ± 5.7 Ma(MSWD = 0.38,推荐值 507.7 ± 1.3Ma),误差在 0.59% 和 1.20% 左右;^{208}Pb/^{232}Th 加权平均年龄分别为 496.9 ± 8.6Ma(MSWD = 0.596)、499.8 ± 5.6Ma(MSWD = 0.37,推荐值 497.6 ± 1.6Ma),误差在0.14% 和 0.44% 左右。并利用此条件对黄山花岗岩(HS – 1)进行独居石 U – Th – Pb 测年,其^{207}Pb/^{235}U加权平均值在 128.3 ± 2.4Ma(MSWD = 0.73),与本次测定该岩体的锆石年龄数据(127.0 ± 2.1Ma,MSWD = 0.93)在误差范围内一致,验证了本实验建立的独居石 U – Th – Pb 定年方法可靠。

关键词: LA – ICP – MS; 独居石 U – Th – Pb 测年; 激光束斑; ^{232}Th 驻留时间

要点:

(1) 针对独居石的性质,从激光频率、束斑直径、^{232}Th 驻留时间三方面探寻最佳测年条件。

(2) 得到激光束斑直径为 16μm、频率为 5Hz,^{232}Th 驻留时间为 3ms 或 1ms 的最佳条件。

(3) 对黄山花岗岩样品进行独居石测年,其年龄结果与所测锆石年龄一致,验证了测年条件。

中图分类号: O657.63; P597.3 **文献标识码:** A

独居石([Ce,La,Nd,Th]PO_4)是轻稀土富集的磷酸盐副矿物,广泛存在于中酸性岩浆岩和变质岩中,也存在于热液矿床的石英脉和少数沉积岩中[1],其 U – Th – Pb 同位素体系的封闭温度约为 700℃[2],矿物中 Th、U 含量较高,普通 Pb 含量较低,Pb 扩散速度较慢。目前在地质年代学方面,锆石 U – Pb 同位素测年技术比较成熟,应用最广泛,但在一些变质岩、热液脉和较年轻岩石中,独居石 U – Th – Pb更具优势[3-5],而且独居石比锆石具有较强的抗放射性损伤能力[6],对一些高分异岩石测年可以获得较好的结果。如 Liu 等[7]利用 LA – ICP – MS 对喜马拉雅淡色花岗岩中的独居石 U – Th – Pb 年龄进行测定,得到的独居石 U – Th – Pb 年龄较均一、准确,而锆石年龄散乱。独居石 U – Th – Pb

收稿日期: 2021 – 01 – 13; **修回日期:** 2021 – 04 – 15; **接受日期:** 2021 – 08 – 28
基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(40903013); 国家自然科学基金项目(42030801)
第一作者: 张雅,硕士,地球化学方向。E – mail: 1357009821@ qq. com。
通信作者: 李全忠,博士,副教授,从事地球化学及地质年代学研究。E – mail: liqzhong@ hfut. edu. cn。

测年与锆石 U－Pb 测年相得益彰[8-11]，独居石和锆石的地质年代数据相结合，相比单独使用两种方法时，所获得年龄的时间分辨率更高[12-14]。

前人利用 LA－ICP－MS 仪器对独居石 U－Th－Pb 测年开展了一些工作。LA－ICP－MS 独居石测年最早时期是由 Machado 等[15]首次对独居石颗粒进行测年，但由于仪器条件限制，只测定了$^{207}Pb/^{206}Pb$年龄，后来随着仪器的不断发展和进步，众多学者开始测定独居石的 U－Th－Pb 年龄，并且独居石 U－Th－Pb 测年的条件向小束斑方向发展。Paquette 等[16]利用 ELA－ICP－MS 得到了一组束斑直径 25μm、激光能量密度 12J/cm^2、脉冲频率 3Hz 的条件，仅对于$^{208}Pb/^{232}Th$ 年龄获得准确的年龄。在 Wu 等[3]的研究中，利用与本文作者相同的仪器型号对独居石进行测年研究，该研究采用束斑直径 16μm、激光能量密度 12J/cm^2、脉冲频率 3Hz 的条件。王倩等[17]初步建立了多种条件下的 LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb 测年方法，得到束斑直径为 16μm，激光能量密度为 8J/cm^2，脉冲频率分别为 6Hz 或 8Hz 两组激光剥蚀条件下获得$^{206}Pb/^{238}U$ 的加权平均值年龄与推荐值年龄在误差范围内一致；汪双双等[18]建立的小束斑（16μm 和 10μm）独居石 LA－ICP－MS U－Th－Pb 测年方法被证明是可行的，得到独居石样品的测年结果在误差范围内。

LA－ICP－MS 独居石测年有以下几个难点：①独居石对温度较敏感，易记录热液活动信息，导致内部结构和成分分区复杂，包裹体较多，若采用较大束斑，则会增加激光剥蚀到包裹体的概率，可用的数据随之减少。②元素 Th 只有一种放射性同位素^{232}Th适合独居石 U－Th－Pb 测年，但独居石 Th 含量极高（岩浆独居石 Th 含量可高达 6% ～7%[19]），而 ICP－MS 的检测范围为 10^{-3}～10^{-12}g/g，如果 Th 的计数接近仪器检测的上限，容易产生不准确的数据。③虽然独居石的基体成分存在很大的差别，但只要用独居石标样进行校正，就可以使由于基体效应所导致的加权平均年龄误差最小化[20-22]。而目前国际上通用的独居石标样 44069，随着实验需求的增多和不断消耗，越来越难获得[23]。为了使利用 LA－ICP－MS 仪器得到的独居石 U－Th－Pb 年龄更精确，本实验室在前人工作[17-18]的基础上采取了两个措施进行优化：一是通过改变 LA 的仪器参数，降低激光剥蚀的样品量（降低激光束斑和减少激光频率），二是通过改变 ICP－MS 的仪器参数，降低 Th 的信号强度（减少^{232}Th 驻留时间），探讨各参数对 LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb 测年的影响。

1　实验部分

1.1　仪器及工作条件

本实验是在合肥工业大学 LA－ICP－MS 年代学实验室进行，使用的激光剥蚀系统（LA）是美国 Coherent Inc 公司生产的 GeoLasPro，该系统为工作波长 193nm 的 ComPex102 ArF 准分子激光器，与之联机的是由美国 Agilent 公司生产的 Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪（ICP－MS）。仪器参数以及实验中作出改变的实验参数列于表 1 中。

表 1　LA－ICP－MS 仪器测量工作参数

Table 1　Measurement parameters of LA－ICP－MS instrument

LA（激光器）工作参数	实验条件
激光波长	193nm
脉冲频率	5/4/3Hz
能量密度	4J/cm^2
束斑直径	24/16/10μm
载气（He）流速	0.35L/min
ICP－MS 工作参数	**实验条件**
采样深度	5.2mm
射频功率	1300W
冷却气流速	15L/min
辅助气（Ar）流速	1L/min
载气（Ar）流速	0.95L/min
信号采集时间	50s
^{232}Th 驻留时间	10/6/3/1ms
^{238}U 驻留时间	50ms
^{204}Pb 驻留时间	10ms
^{206}Pb 驻留时间	100ms
^{207}Pb 驻留时间	200ms
^{208}Pb 驻留时间	10ms

1.2　标准样品及实际样品

由于独居石标样 44069 的稀缺，本次实验使用独居石样品 RW－1 作为标准，该标准样品由 Ling 等[24]开发，在背散射（BSE）图像上显示化学成分均一，包裹体较少。独居石样品 Bananeira 由 Gonçalves 等[25]开发，该独居石在背散射图像上不显示成分分区，各元素含量较均一，但应用不如 RW－1广泛，在此次测年实验中作为独居石监控样使用。黄山岩体的大规模花岗岩中富含锆石与独居石，且前人对此地区的年龄测定已经较为成熟，作为验证实验条件的样品使用。

独居石标准样品 RW－1：由中国科学院地质与地球物理研究所提供。该样品产自挪威南部

Evje – Iveland区兰斯维克(Landsverk)一号采石场的伟晶岩岩脉中,质量 44g,该独居石颗粒为黄褐色,最长尺寸约为 4cm,晶粒内包含许多亚平面裂缝。RW – 1 中 Th 含量约为 118000×10^{-6} g/g,Th/U 比值在 42 左右。其 U – Th – Pb 年龄利用 SIMS 法分析,结果显示其 $^{206}Pb/^{238}U$ 年龄为 906.6 ± 1.5Ma (MSWD = 0.74),$^{208}Pb/^{232}Th$ 年龄为 903.6 ± 1.4Ma (MSWD = 0.66),使用 ID – TIMS(Pb)/ID – MC – ICP – MS(U)联合法得出 $^{207}Pb/^{235}U$ 年龄为 904.15 ± 0.26Ma(MSWD = 1.03)[24]。

独居石标样 Bananeira:由合肥工业大学资源与环境工程学院提供。该样品产于巴西东部伟晶岩省(EBPP)最北端的 Itambe 伟晶岩区,主要来自 Aracuai 造山带长期演化过程中所侵位的高分异的晚新元古代至奥陶系花岗岩体[25]。Bananeira 中的 Th 含量为 $35100 \times 10^{-6} \sim 126900 \times 10^{-6}$ g/g,Th/U 比值在 27 左右,利用 ID – TIMS 实验得到的 $^{207}Pb/^{235}U$ 加权平均年龄为 507.7 ± 1.3Ma(MSWD = 6.8),$^{206}Pb/^{238}U$ 加权平均年龄为 513.6 ± 1.2Ma (MSWD = 6.6)。Kylander – Clark 等[26]利用 LA – MC – ICP – MS 法测得独居石样品 Bananeira 的 $^{208}Pb/^{232}Th$ 加权平均年龄为 497.6 ± 1.6Ma(MSWD = 6.1)。三组加权平均值年龄可以供本实验参考。

锆石、独居石样品 HS – 1:该样品采集自安徽省黄山风景区白鹅岭附近,分别挑选锆石与独居石单矿物,作为本次验证独居石 U – Th – Pb 测年条件的样品。前人所测定的黄山岩体 U – Pb 年龄在 125 ~ 132Ma 范围内[27-28],其中在 Xue 等[27]的研究中,采样点与本实验中的样品点位置非常相近,报道了其锆石 $^{206}Pb/^{238}U$ 加权平均年龄为 127.7 ± 1.3Ma (MSWD = 0.84),此年龄可作为本实验对照。

1.3　实验方案设计

实验方案设计:本实验基于 LA – ICP – MS 锆石 U – Pb 测年的基础上,锆石 U – Pb 测年的方法已经很成熟,通过对比独居石与锆石的差别,如独居石更易于剥蚀、富含较多的包裹体、Th 含量极高等因素,选择其中三个影响最大的因素(包括激光束斑大小、激光频率、^{232}Th 驻留时间),逐步优化而建立的 LA – ICP – MS 独居石 U – Th – Pb 测年方法。先通过改变 LA 仪器参数,从激光束斑直径 24μm 开始进行实验,逐步缩小束斑直径为 16μm、10μm,激光频率变化为 5Hz、4Hz 和 3Hz,^{232}Th 驻留时间固定为 10ms。

然后,在获得最佳 LA 参数的基础上,保持 LA 参数及 ICP – MS 其他参数不变,改变 ^{232}Th 驻留时间,分别为 6ms、3ms 和 1ms,相较于只改变 LA 参数,其优势在于:一方面只改变 LA 参数时,束斑直径从 24μm 降低到 10μm,信号强度也仅降低了5.76 倍,过小的激光束斑(如 5μm)又会增加分馏效应的影响,而 ^{232}Th 驻留时间从 10ms 降低到 1ms,Th 信号强度降低 10 倍,对上文提到独居石 Th 含量高、测量结果不准确的情况更有利;另一方面改变 ^{232}Th 驻留时间可以降低仪器检测到的 ^{232}Th 信号强度,只针对独居石自身 Th 含量高的性质,同时保持 Pb 的信号强度不变,这对于年轻独居石的测年是很有利的。实验方案如图 1 所示。

1.4　LA – ICP – MS 分析方法

测试过程均采用单点剥蚀方式,每个测点总分析时间为 95s,其中背景时间 25s,剥蚀样品时间 50s,吹扫时间 20s。样品与标准的测定交替进行,每测定 8 个样品点,交替测定 2 次标准。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量)采用中国地质大学(武汉)刘勇胜教授编写的 ICP – MSDataCal 软件[29-31],为了使数据尽可能准确,处理时均选取 35 ~ 65s 的信号区间。独居石微量元素含量利用 NIST 610 作为外标,以 RW – 1 校正独居石的 U – Th – Pb 年龄,采用多外标无内标的方法进行定量计算[30],NIST

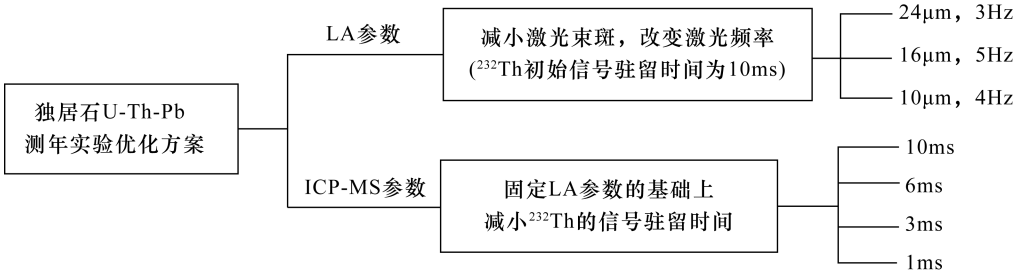


图 1　实验方案及实验条件

Fig. 1　Flow chart under different experimental conditions

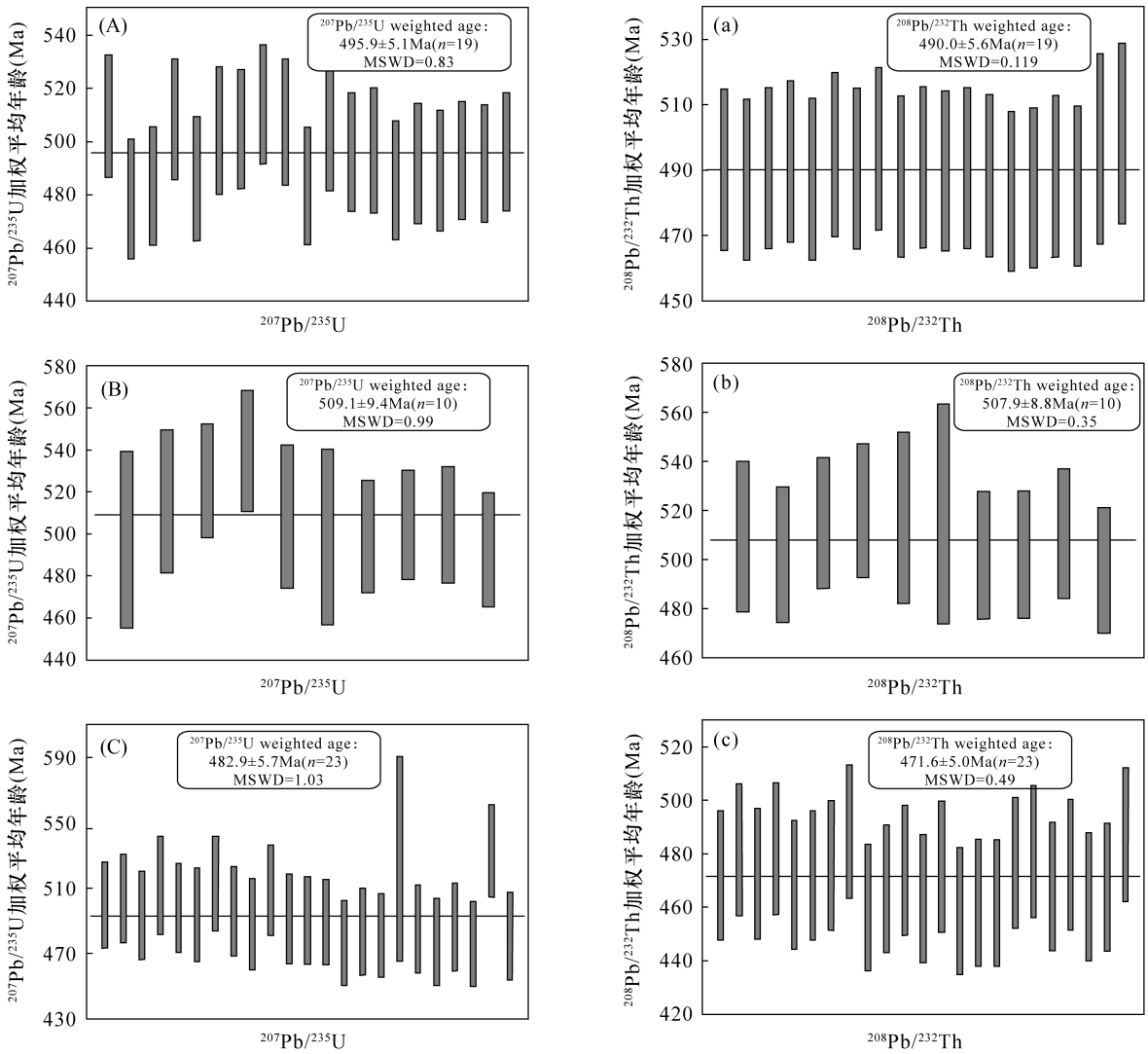
610 中元素含量的推荐值根据 GeoReM 数据库(http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/)。由于 RW-1 和 Bananeira 的普通铅含量很低,可忽略不计,故未对其进行普通铅校正。用 ISOPLOT3.23 对上述数据制作谐和图和加权平均年龄图。

2 结果与讨论

2.1 改变激光器(LA)参数的实验结果

与锆石不同,独居石常存在^{206}Pb 过剩,从而导致^{206}Pb/^{238}U 年龄偏老,故本文采用^{207}Pb/^{235}U 与^{208}Pb/^{232}Th 年龄来评估 LA-ICP-MS 独居石测年条件[32],且在独居石的同位素体系中,对于较年轻岩石来说,^{208}Pb/^{232}Th 年龄往更具代表性[33-34],由于^{232}Th 的高度富集,使在小束斑的条件下测得的^{208}Pb/^{232}Th 加权平均年龄更准确。

固定激光器的能量密度为 4J/cm^2,载气 He 流速为 0.35L/min,分别在:①束斑直径 24μm,激光频率为 3Hz;②束斑直径 16μm,激光频率为 5Hz;③束斑直径 10μm,激光频率为 4Hz 的条件下,分别开展了三组实验,得到的数据投图如图 2 所示。



A、a—束斑直径 24μm,激光频率 3Hz; B、b—束斑直径 16μm,激光频率 5Hz; C、c—束斑直径 10μm,激光频率 4Hz。

图 2 独居石样品 Bananeira 的 LA-ICP-MS (A、B、C) ^{207}Pb/^{235}U 与(a、b、c) ^{208}Pb/^{232}Th 加权平均年龄图

Fig. 2 Analytical results of U-Th-Pb age of monazite sample Bananeira by LA-ICP-MS. And, the figure on the left are distribution maps of ^{207}Pb/^{235}Th weighted average age, on the right are distribution maps of ^{208}Pb/^{232}Th weighted average age. Fig. A and Fig. a are under the conditions that the laser beam spot is 24μm and the laser frequency is 3Hz; Fig. B and Fig. b are under the conditions that the laser beam spot is 16μm and the laser frequency is 5Hz; Fig. C and Fig. c are under the conditions that the laser beam spot is 10μm and the laser frequency is 4Hz

图 2 中的结果表明:①在激光束斑直径 24μm、频率 3Hz 条件下,Bananeira 的$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$单点年龄范围分别为 479 ~ 514Ma、483 ~ 501Ma,与推荐值的相对误差为 －2.32%、－1.43%,$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 加权平均年龄的误差都偏大。②在激光束斑直径 16μm、频率 5Hz 条件下,Bananeira 的$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 单点年龄范围分别为 492 ~ 540Ma、497 ~ 522Ma,与推荐值的相对误差约为 0.27%、2.06%,$^{207}Pb/^{235}U$ 加权平均年龄与推荐值的相对误差在 1% 以内,$^{208}Pb/^{232}Th$ 加权平均年龄误差偏大。③激光束斑直径减小为 10μm、频率 4Hz 时,得到 Bananeira 的$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 单点年龄范围分别为 466 ~ 523Ma、459 ~ 488Ma,与推荐值的相对误差约为 －4.88%、－5.23%,$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 加权平均年龄的误差都较大。由于独居石有较高的 Th、U 含量,且内部结构复杂,常含各类包裹体,所以 LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb 测年要求较小的束斑直径[18]。但是,独居石内各放射成因的铅同位素含量并不高,尤其对于年轻独居石而言,激光束斑太小,激光剥蚀的进样量少,会影响独居石中各铅同位素的测定,故激光束斑直径 10μm、频率 4Hz 条件下$^{206}Pb/^{238}U$和$^{208}Pb/^{232}Th$ 年龄误差较大。综上所述,激光束斑直径 16μm、频率 5Hz 的条件为最佳 LA 参数,在此条件下更适合 LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb测年。

2.2　改变 ICP－MS 参数的实验结果

在束斑直径 16μm、激光频率为 5Hz 条件下,通过缩小 ICP－MS 对^{232}Th 驻留时间,依次将^{232}Th 驻留时间(10ms)改变为 6ms、3ms 和 1ms 进行了实验,得到 Bananeira 的 U－Th－Pb 加权平均年龄如图 3 所示:①在驻留时间 6ms 条件下,得到 Bananeira 的$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 单点年龄范围为 490 ~ 591Ma、485 ~ 541Ma,与推荐值的相对误差约为 0.49%、2.79%。②在驻留时间 3ms 条件下,得到 Bananeira 的$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 单点年龄范围为 495 ~ 537Ma、484 ~ 508Ma,与推荐值的相对误差约为 0.59%、－0.14%。③在驻留时间 1ms 条件下,得到 Bananeira 的$^{207}Pb/^{235}U$ 和$^{208}Pb/^{232}Th$ 单点年龄范围为 502 ~ 545Ma、486 ~ 512Ma,与推荐值的相对误差约为 1.20%、0.44%。对比发现,在激光束斑直径 16μm、频率 5Hz 条件下,改变^{232}Th 驻留时间对$^{207}Pb/^{235}U$无影响,当^{232}Th 驻留时间从 10ms 降低到 6ms 和从 3ms 降低到 1ms,其$^{208}Pb/^{232}Th$ 年龄与推荐值的相对误差变化不大;但从 6ms 降低到 3ms,$^{208}Pb/^{232}Th$年龄与推荐值的相对误差从 2.79% 变化到 －0.14%,3ms 和 1ms 条件下年龄更接近于推荐值。

2.3　最佳 LA 和 ICP－MS 参数的确定

为了使结果更清晰直观,将所有条件下的年龄数据及分馏系数列于表 2 中。可以看出:在改变 LA 参数(激光束斑和激光密度)的情况下,结合独居石自身小束斑定年的要求,但太小的束斑又导致年龄不准确,综合来看,束斑直径 16μm、激光频率 5Hz 的条件比其他两组条件(束斑直径 24μm、激光频率 3Hz;束斑直径 10μm、激光频率 4Hz)更适合应用于 U－Th－Pb测年。

表 2　不同条件下独居石样品 Bananeira 的加权平均年龄值及分馏系数

Table 2　Analytical results of U－Th－Pb age and fractionation factor of monazite sample Bananeira by LA－ICP－MS under specific conditions

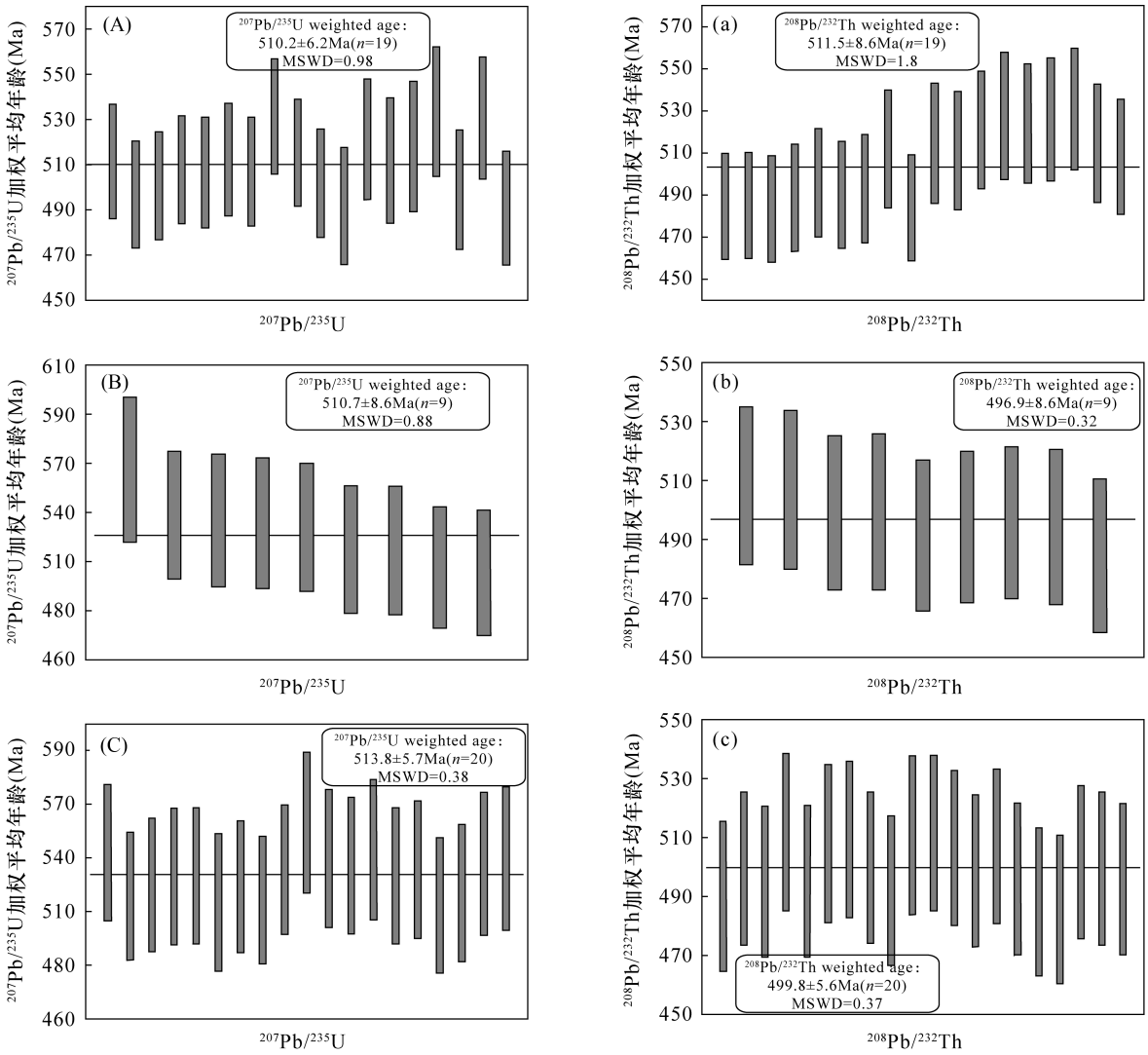
LA－ICP－MS 工作参数	$^{207}Pb/^{235}U$ 单点年龄范围(Ma)	$^{207}Pb/^{235}U$ ±2σ (Ma)	与推荐值相比误差大小(%)	$^{206}Pb/^{238}U$ 单点年龄范围(Ma)	$^{206}Pb/^{238}U$ ±2σ (Ma)	与推荐值相比误差大小(%)	$^{206}Pb/^{238}U$ 分馏系数(%)	$^{208}Pb/^{232}Th$ 单点年龄范围(Ma)	$^{208}Pb/^{232}Th$ ±2σ (Ma)	与推荐值相比误差大小(%)	$^{208}Pb/^{232}Th$ 分馏系数(%)
24μm,3Hz,10ms (n=19)	479 ~ 514	495.5 ±5.1	－2.32	487 ~ 504	494.0 ±5.7	－3.82	1.9	483 ~ 501	490.5 ±5.6	－1.43	1.2
16μm,5Hz,10ms (n=18)	492 ~ 540	509.1 ±9.4	0.27	497 ~ 516	511.4 ±8.5	－0.42	1.3	497 ~ 522	507.9 ±8.8	2.06	2.3
10μm,4Hz,10ms (n=23)	466 ~ 523	482.9 ±5.7	－4.88	486 ~ 503	493.3 ±5.5	－3.95	0.1	459 ~ 488	471.6 ±5.0	－5.23	1.7
16μm,5Hz,6ms (n=19)	490 ~ 591	510.2 ±6.2	0.49	494 ~ 540	514.4 ±6.1	0.16	1.0	485 ~ 541	511.5 ±8.6	2.79	2.3
16μm,5Hz,3ms (n=9)	495 ~ 537	510.7 ±8.6	0.59	489 ~ 515	499.8 ±8.7	－2.69	3.7	484 ~ 508	496.9 ±8.6	－0.14	2.3
16μm,5Hz,1ms (n=20)	502 ~ 545	513.8 ±5.7	1.20	485 ~ 515	499.9 ±5.6	－2.67	1.0	486 ~ 512	499.8 ±5.6	0.44	<0.1
样品 Bananeira 推荐值	ID－TIMS: 507.7 ±1.3Ma			ID－TIMS: 513.6 ±1.2Ma				LA－MC－ICP－MS: 497.6 ±1.6Ma			

在得到最佳 LA 工作参数的基础上,改变 ICP－MS 参数(^{232}Th 驻留时间),实验数据表明:首先,在改变了^{232}Th 驻留时间后,样品 Bananeira 的^{208}Pb/^{232}Th加权平均年龄更接近于推荐值,比单纯改变激光束斑大小对独居石年龄的影响更为明显。其次,^{232}Th 驻留时间从 6ms 调整为 3ms,^{208}Pb/^{232}Th 年龄明显变好,再从 3ms 调整为 1ms,^{208}Pb/^{232}Th 年龄基本无变化;^{232}Th 驻留时间为 3ms 和 1ms 时,样品 Bananeira 的^{208}Pb/^{232}Th 加权平均年龄在误差范围内一致,并且最接近于推荐值年龄,相对误差均在 1% 以内。

综上,独居石 U－Th－Pb 测年的最佳 LA 参数和 ICP－MS 参数为:束斑直径 16μm,激光频率为 5Hz,^{232}Th 驻留时间为 3ms 或 1ms。

3　方法应用

为了验证本次实验室建立的 LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb 测年的可行性,项目组采集了一个



A 和 a—^{232}Th 驻留时间为 6ms; B 和 b—^{232}Th 驻留时间为 3ms; C 和 c—^{232}Th 驻留时间为 1ms。

图 3　在束斑直径 16μm、激光频率 5Hz 条件下,独居石样品 Bananeira 的 LA－ICP－MS (A、B、C) ^{207}Pb/^{235}U 与 (a、b、c) ^{208}Pb/^{232}Th加权平均年龄图

Fig. 3　Analytical results of U－Th－Pb age of monazite sample Bananeira by LA－ICP－MS under the laser beam spot of 16μm and the laser frequency of 5Hz. And, the figure on the left are distribution maps of ^{207}Pb/^{235}U weighted average age, on the right are distribution maps of ^{208}Pb/^{232}Th weighted average age. The dwelling time of Fig. A and Fig. a is 6ms, Fig. B and Fig. b is 3ms, and Fig. C and Fig. c is 1ms.

黄山花岗岩样品(HS－1),挑选出其中的独居石和锆石单矿物,分别进行了独居石 U－Th－Pb 测年和锆石 U－Pb 测年,测得锆石 U－Pb 年龄与前人对该地区报道的年龄相互结合,作为样品 HS－1 独居石 U－Th－Pb年龄的参考值。

3.1　黄山样品(HS－1)地质背景

黄山花岗岩体在平面上为不规则的扁圆状,面积约 120km^2,侵位于新元古代—寒武系地层中[35－36]。岩体内部相带结构清楚,可见脉岩及小规模的中粒二长花岗岩侵入。黄山各期次花岗岩以高硅(SiO_2 >75%)、高碱(>7.9%)、高 FeO*/MgO 比值、强烈富集稀土元素,且稀土元素分馏模式显示出“四素组效应”,具明显 Eu 负异常,为碱性 A 型花岗岩的特征[37]。对于黄山岩体的锆石年龄研究较多,而独居石年龄未见报道。

本次黄山花岗岩样品(HS－1)采自黄山风景区白鹅岭,为新鲜的钾长花岗岩。钾长花岗岩为肉红色、中细粒结构、块状构造,主要矿物组成为:石英(25% ～35%)、钾长石(50% ～55%)、斜长石(～10%)、黑云母(5% ～10%)及少量锆石、独居石等副矿物。

3.2　黄山样品(HS－1)分析方法

全岩无污染粉碎和锆石、独居石的单矿物分离在河北省廊坊市诚信地质服务有限公司进行,样品制靶在合肥工业大学样品处理室完成,阴极发光(CL)图像及其背散射(BSE)图像在合肥工业大学扫描电镜室完成,锆石 U－Pb 测年和独居石的 U－Th－Pb测年工作在合肥工业大学 LA－ICP－MS 实验室开展。锆石 U－Pb 测年在激光束斑直径 32μm,激光频率 6Hz 条件下,以锆石国际标样 91500 作为标准,锆石标准 Pleovice 作为监控样,每隔 8 个样品点测试一次标准样品。

独居石测年利用上文 2.3 节得到的最佳条件,即:束斑直径 16μm,能量密度为 4J/cm^2,激光频率 5Hz,载气(He)流速 0.35 L/min,载气(Ar)流速 0.95L/min,^{232}Th 驻留时间 3ms。以独居石标样 RW－1 作为标准,独居石样品 Bananeira 作为监控样,每隔 8 个样品点测一次标准样品。

对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量、普通铅校正)采用中国地质大学(武汉)刘勇胜教授设计的 ICP－MSDataCal 软件[29－31]。用 ISOPLOT3.23 对上述数据绘制谐和图和加权平均年龄图。

3.3　黄山样品(HS－1)测年结果

3.3.1　HS－1 锆石年龄

黄山花岗岩样品(HS－1)的 LA－ICP－MS 锆石U－Pb年龄数据列于表 3。对继承核或不谐和年龄的锆石的分析被排除在下面讨论的年龄计算之外。所分析的锆石为无色透明,呈自形、长柱状,颗粒大小在 100～200μm 之间,长宽比多在 2∶1 之间。阴极发光图像显示在锆石颗粒的内部具有明显的岩浆振荡环带结构,属岩浆结晶产物。这些锆石 Th/U 比值变化范围在0.39～0.76(表3),为典型的岩浆锆石[38]。12 个锆石分析点的^{206}Pb/^{238}U 年龄范围为 123～135Ma,^{206}Pb/^{238}U 加权平均年龄为 127.0 ±2.1Ma(MSWD =0.93)(图 4a),与前人获得的年

表 3　黄山样品(HS－1)的 LA－ICP－MS 锆石 U－Pb 年龄分析结果

Table 3　LA－ICP－MS zircon U－Pb dating results for Huangshan sample (HS－1)

HS－1 分析点号	^{232}Th (×10^{-6})	^{238}U (×10^{-6})	Th/U	^{207}Pb/^{206}Pb		^{207}Pb/^{235}U		^{206}Pb/^{238}U		^{208}Pb/^{232}Th		^{207}Pb/^{235}U 年龄(Ma)		^{206}Pb/^{238}U 年龄(Ma)		^{208}Pb/^{232}Th 年龄(Ma)	
				比值	±1σ	比值	±1σ	比值	±1σ	比值	±1σ	年龄	±1σ	年龄	±1σ	年龄	±1σ
1	462	929	0.49	0.0508	0.0021	0.1349	0.0055	0.0192	0.0005	0.0061	0.0002	129	4.9	123	3.3	124	4.6
2	313	601	0.52	0.0502	0.0025	0.1335	0.0063	0.0184	0.0006	0.0064	0.0002	127	5.6	124	3.5	129	4.9
3	412	820	0.50	0.0503	0.0022	0.1360	0.0060	0.0197	0.0006	0.0062	0.0002	129	5.3	126	3.5	125	4.8
4	398	899	0.44	0.0521	0.0023	0.1425	0.0061	0.0200	0.0006	0.0067	0.0003	135	5.4	127	3.6	134	5.0
5	348	603	0.57	0.0547	0.0023	0.1508	0.0062	0.0200	0.0006	0.0066	0.0002	143	5.4	128	3.4	133	4.7
6	201	506	0.39	0.0507	0.0023	0.1368	0.0060	0.0197	0.0006	0.0066	0.0002	130	5.4	126	3.5	132	4.9
7	188	355	0.52	0.0533	0.0030	0.1433	0.0072	0.0198	0.0006	0.0070	0.0003	136	6.4	126	3.7	141	5.5
8	399	806	0.49	0.0526	0.0022	0.1424	0.0057	0.0194	0.0005	0.0066	0.0002	135	5.1	124	3.5	132	4.7
9	145	242	0.59	0.0520	0.0025	0.1524	0.0074	0.0212	0.0007	0.0060	0.0003	144	6.4	135	4.3	122	5.2
10	163	212	0.76	0.0636	0.0038	0.1740	0.0096	0.0204	0.0006	0.0076	0.0003	163	8.3	130	4.0	153	6.1
11	119	165	0.72	0.0698	0.0044	0.1897	0.0116	0.0201	0.0006	0.0073	0.0003	176	9.9	128	3.8	148	5.9
12	133	199	0.66	0.0701	0.0035	0.1972	0.0095	0.0208	0.0006	0.0077	0.0003	183	8.1	133	3.9	154	6.2

龄在误差范围内一致,代表了黄山第三期花岗岩体的形成年龄。

3.3.2　HS－1 独居石年龄

黄山岩体样品(HS－1)的 LA－ICP－MS 独居石U－Th－Pb分析年龄数据列于表 4。所分析的独居石在显微镜下呈淡黄色,颗粒大小在 50～100μm 之间,不规则的长柱或短柱状,环带极少或比较窄,BSE 图像显示大多数颗粒有包裹体。这些独居石的^{232}Th 与^{238}U 含量变化范围分别在 11495×10^{-6}～125333×10^{-6} 和 782×10^{-6}～5058×10^{-6} 之间,Th/U比值变化范围在 4.12～75.24。对该样品进行 LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb 测年,获得^{206}Pb/^{238}U 加权平均年龄为 128.1±1.6Ma(MSWD=0.95),^{207}Pb/^{235}U 加权平均年龄为 128.3±2.4Ma(MSWD=0.73)(图 4b),^{208}Pb/^{232}Th 加权平均年龄为 129.4±2.0Ma(MSWD=1.4)(图 4c)。在此条件下,样品的^{207}Pb/^{235}U－^{206}Pb/^{238}U 年龄谐和。

本实验首次获得的黄山花岗岩独居石的^{206}Pb/^{238}U、^{207}Pb/^{235}U、^{208}Pb/^{232}Th 加权平均年龄(128.1±1.6Ma,MSWD=0.95;128.3±2.4Ma,MSWD=0.73;129.4±1.0Ma,MSWD=1.4)与所测得黄山花岗岩锆石的^{206}Pb/^{238}U 加权平均年龄(127.0±2.1Ma,MSWD=0.93),以及前人的锆石年龄结果(127.7±1.3 Ma,MSWD=0.84)在误差范围内一致,说明岩浆独居石样品在此实验条件下获得的年龄数据是可靠的。在此之前,黄山岩体的锆石 U－Pb测年已经非常成熟,但对黄山岩体独居石 U－Th－Pb测年的成功,标志着可以为更大范围的岩浆独居石 U－Th－Pb 测年提供可靠的条件。

4　结论

在 LA－ICP－MS 锆石 U－Pb 测年的基础上,对比独居石与锆石这两种矿物的差异,独居石具有富含包裹体、易剥蚀、Th 含量极高等特征,通过缩小激光束斑直径,降低激光能量密度和频率,减少^{232}Th 驻留时间,建立了独居石 U－Th－Pb 测年的方法。该方法从激光器和 ICP－MS 两方面进行优化:其一,先改变激光束斑直径和频率大小,确定了该测

表 4　黄山样品(HS－1)LA－ICP－MS 独居石 U－Th－Pb 年龄分析结果

Table 4　LA－ICP－MS monazite U－Th－Pb dating results for Huangshan sample (HS－1)

HS－1 分析点号	^{232}Th ($\times10^{-6}$)	^{238}U ($\times10^{-6}$)	Th/U	^{207}Pb/^{206}Pb		^{207}Pb/^{235}U		^{206}Pb/^{238}U		^{208}Pb/^{232}Th		^{207}Pb/^{235}U 年龄(Ma)		^{206}Pb/^{238}U 年龄(Ma)		^{208}Pb/^{232}Th 年龄(Ma)	
				比值	±1σ	比值	±1σ	比值	±1σ	比值	±1σ	年龄	±1σ	年龄	±1σ	年龄	±1σ
1	14737	1448	10.17	0.0477	0.0021	0.1351	0.0058	0.0212	0.0008	0.0063	0.0001	129	5.1	135	5.3	128	2.8
2	90110	1899	47.45	0.0539	0.0057	0.1558	0.0179	0.0209	0.0005	0.0065	0.0001	147	15.8	133	3.0	132	2.9
3	8699	969	8.97	0.0513	0.0025	0.1400	0.0067	0.0200	0.0005	0.0063	0.0001	133	6.0	128	2.9	127	2.8
4	76018	1540	49.36	0.0609	0.0022	0.1752	0.0064	0.0209	0.0005	0.0064	0.0001	164	5.6	133	2.9	128	2.7
5	12920	1403	9.20	0.0488	0.0019	0.1378	0.0056	0.0205	0.0005	0.0064	0.0001	131	5.0	131	2.9	129	2.8
6	61612	1236	49.82	0.0536	0.0029	0.1471	0.0076	0.0203	0.0005	0.0065	0.0001	139	6.8	130	3.0	130	2.8
7	82496	2223	37.10	0.0496	0.0017	0.1373	0.0047	0.0201	0.0004	0.0065	0.0001	131	4.2	128	2.8	131	2.8
8	58849	782	75.24	0.0655	0.0032	0.1922	0.0092	0.0216	0.0005	0.0065	0.0001	178	7.8	138	3.3	132	2.8
9	26975	1527	17.66	0.0483	0.0020	0.1306	0.0052	0.0198	0.0005	0.0061	0.0001	125	4.6	126	2.9	122	2.7
10	60598	1296	46.74	0.0532	0.0025	0.1514	0.0067	0.0210	0.0005	0.0065	0.0001	143	5.9	134	3.0	131	2.8
11	83898	2148	39.05	0.0529	0.0020	0.1540	0.0060	0.0211	0.0005	0.0066	0.0001	145	5.2	135	3.0	132	2.8
12	107300	4797	22.36	0.0480	0.0014	0.1309	0.0038	0.0198	0.0004	0.0066	0.0001	125	3.4	127	2.8	133	2.8
13	21830	1634	13.36	0.0501	0.0022	0.1404	0.0060	0.0206	0.0005	0.0066	0.0001	133	5.3	131	3.0	132	2.9
14	24883	1008	24.68	0.0533	0.0025	0.1525	0.0073	0.0207	0.0005	0.0067	0.0001	144	6.5	132	3.0	134	2.9
15	38800	2070	18.74	0.0458	0.0018	0.1313	0.0052	0.0209	0.0005	0.0070	0.0001	125	4.7	134	3.1	141	3.1
16	11495	1419	8.10	0.0502	0.0022	0.1394	0.0059	0.0204	0.0005	0.0066	0.0001	133	5.2	130	3.0	132	3.0
17	64585	1648	39.19	0.0484	0.0020	0.1357	0.0055	0.0206	0.0005	0.0064	0.0001	129	4.9	132	3.0	130	2.8
18	72333	2071	34.92	0.0752	0.0029	0.2185	0.0089	0.0211	0.0005	0.0065	0.0001	201	7.4	134	3.0	131	2.9
19	23523	1643	14.31	0.0737	0.0033	0.1783	0.0075	0.0184	0.0006	0.0060	0.0001	167	6.5	118	3.5	121	2.9
20	76446	1456	52.49	0.0734	0.0023	0.2125	0.0068	0.0210	0.0005	0.0065	0.0001	196	5.7	134	3.0	131	2.8
21	117613	4410	26.67	0.0494	0.0015	0.1342	0.0041	0.0197	0.0004	0.0065	0.0001	128	3.7	136	2.7	131	2.8
22	125333	5058	24.77	0.0481	0.0014	0.1314	0.0038	0.0199	0.0004	0.0066	0.0001	125	3.4	137	2.7	133	2.8
23	41657	1197	34.80	0.0559	0.0025	0.1578	0.0070	0.0207	0.0005	0.0065	0.0001	149	6.1	132	3.0	130	2.8
24	16645	4031	4.12	0.0494	0.0015	0.1308	0.0040	0.0193	0.0004	0.0063	0.0001	125	3.6	123	2.7	126	2.7

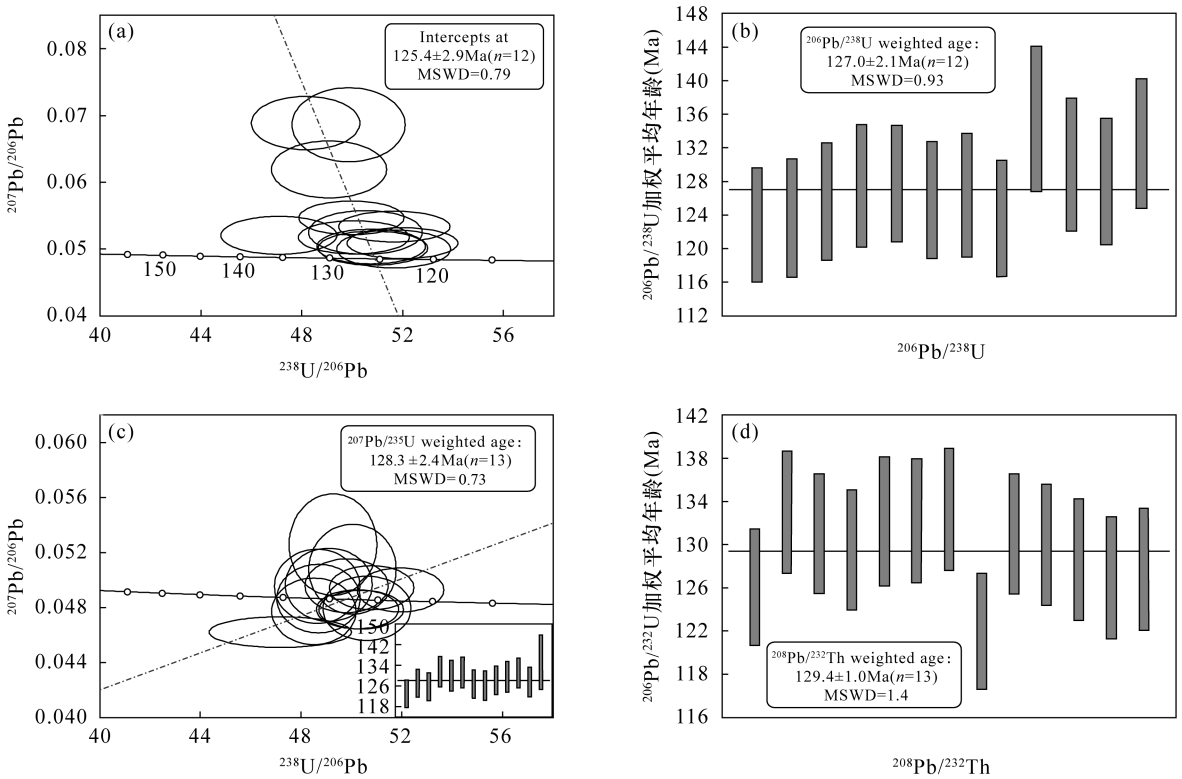


图 4　(a) 黄山样品 HS – 1 锆石 Tera – Wasserburg 谐和图; (b) 黄山样品 HS – 1 锆石 $^{206}Pb/^{238}U$ 加权平均年龄图; (c) 黄山样品 HS – 1 独居石 Tera – Wasserburg 谐和图与 $^{207}Pb/^{235}U$ 加权平均年龄图; (d) 黄山样品 HS – 1 独居石 $^{208}Pb/^{232}Th$ 加权平均年龄图

Fig. 4　(a) Tera – Wasserburg concordia plot of U – Pb isotopic data of zicron in the Huangshan sample HS – 1; (b) Distribution maps of $^{206}Pb/^{238}U$ weighted average age of zicron in HS – 1; (c) Concordia plot of U – Pb isotopic data and $^{207}Pb/^{235}U$ weighted average age of monazite in HS – 1; (d) Distribution maps of $^{208}Pb/^{232}Th$ weighted average age of monazite in HS – 1

年方法的激光器参数是束斑直径 16μm 和激光频率 5Hz;其二,在确定束斑直径为 16μm 和激光频率为 5Hz 的基础上,减少 ^{232}Th 驻留时间,使 ^{232}Th 信号强度降低,确定了 ^{232}Th 驻留时间为 3ms 或 1ms。通过对比上述两方面,发现减少 ^{232}Th 驻留时间比降低激光束斑直径和频率使独居石的 $^{208}Pb/^{232}Th$ 年龄更接近于推荐值。

本研究建立了 LA – ICP – MS 独居石 U – Th – Pb 测年方法,并首次报道了黄山地区样品 HS – 1 的独居石 U – Th – Pb 年龄;同时测得锆石 $^{206}Pb/^{238}U$ 加权平均年龄,两个年龄在误差范围内一致,验证了本实验室建立的 LA – ICP – MS 独居石 U – Th – Pb 测年实验方法是可行的。鉴于独居石成因和化学成分的复杂性,以及独居石标样稀缺等局限性,将来拟采用独居石国际标样 44069 作为标准,用 RW – 1 等其他独居石标准作为监控样,对 LA – ICP – MS 独居石 U – Th – Pb 测年开展更深入的研究。

致谢: 独居石标准样品 RW – 1 由中国科学院地质与地球物理研究所李秋立教授提供,独居石样品 Bananeira 由合肥工业大学资源与环境工程学院汪方跃副教授提供,审稿人对本文提出了富有建设性的修改意见,在此一并表示感谢。

5　参考文献

[1]　Williams M L, Jercinovic M J, Hetherington C J. Microprobe monazite geochronology: Understanding geologic processes by integrating composition and chronology [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2007, 35 (1): 137 – 175.

[2]　Chiaradia M, Schaltegger U, Spikings R, et al. How accurately can we date the duration of magmatic – hydrothermal events in porphyry systems? —An invited paper [J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2013, 108 (4): 565 – 584.

[3] Wu Y B, Wang H, Gao S, et al. LA – ICP – MS monazite U – Pb age and trace element constraints on the granulite – facies metamorphism in the Tongbai Orogen, central China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2014, 82: 90 – 102.

[4] Hogdahl K, Majka J, Sjostrom H, et al. Reactive monazite and robust zircon growth in diatexites and leucogranites from a hot, slowly cooled orogen: Implications for the Palaeoproterozoic tectonic evolution of the central Fennoscandian Shield, Sweden [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2012, 163(1): 167 – 188.

[5] 吴黎光,李献华. 独居石微区同位素和元素分析及地质应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(6): 1077 – 1094, 1064, 1066.
Wu L G, Li X H. Isotopic and elemental analysis of monazite and its geological application[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(6): 1077 – 1094, 1064, 1066.

[6] Meldrum A, Boatner L A, Weber W J, et al. Radiation damage in zircon and monazite [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1998, 62(14): 2509 – 2520.

[7] Liu X C, Wu F Y, Yu L J, et al. Emplacement age of leucogranite in the Kampa Dome, southern Tibet [J]. Tectonophysics, 2016, 667: 163 – 175.

[8] 胡国辉,周艳艳,张拴宏,等. 吕梁地区古元古代花岗片麻岩成因及变质时代:锆石和独居石 U – Pb 年龄及锆石 Hf 同位素证据[J]. 岩石学报, 2020, 36(12): 3631 – 3653.
Hu G H, Zhou Y Y, Zhang S H, et al. Petrogenesis and metamorphic age of Palaeoproterozoic granitic gneisses in Lüliang area: Constraints from zircon and monazite U – Pb ages and Hf isotopes [J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(12): 3631 – 3653.

[9] Barnes C, Majka J, Schneider D, et al. High – spatial re – solution dating of monazite and zircon reveals the timing of subduction – exhumation of the Vaimok Lens in the Seve Nappe Complex (Scandinavian Caledonides) [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2019, 174(1): 5.

[10] Skipton D R, Schneider D A, Mcfarlane C, et al. Multi – stage zircon and monazite growth revealed by depth profiling and *in situ* U – Pb geochronology: Resolving the Paleoproterozoic tectonics of the Trans—Hudson Orogen on southeastern Baffin Island, Canada[J]. Precambrian Research, 2016, 285: 272 – 298.

[11] 王佳营,李志丹,张祺,等. 东秦岭地区碳酸岩型钼 – 铀多金属矿床成矿时代:来自 LA – ICP – MS 独居石 U – Pb 和辉钼矿 Re – Os 年龄的证据[J]. 地质学报, 2020, 94(10): 2946 – 2964.
Wang J D, Li Z D, Zhang Q, et al. Metallogenic epoch of the carbonatite – type Mo – U polymetallic deposit in east Qinling: Evidence from the monazite LA – ICP – MS U – Pb and molybdenite Re – Os isotopic dating[J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(10): 2946 – 2964.

[12] Lehmann B, Zoheir B A, Neymark L A, et al. Monazite and cassiterite U – Pb dating of the Abu Dabbab rare – metal granite, Egypt: Late Cryogenian metalliferous granite magmatism in the Arabian—Nubian Shield[J]. Gondwana Research, 2020, 84: 71 – 80.

[13] Yan T, Liu D, Si C, et al. Coupled U – Pb geochronology of monazite and zircon for the Bozhushan batholith, southeast Yunnan Province, China: Implications for regional metallogeny [J]. Minerals, 2020, 10 (3): 239 – 253.

[14] Martial F T, Rigobert T, Anne S A, et al. Evidence for Nb – Ta occurrences in the syn – tectonic Pan – African Mayo Salah Leucogranite (northern Cameroon): Constraints from Nb – Ta oxide mineralogy, geochemistry and U – Pb LA – ICP – MS geochronology on columbite and monazite[J]. Minerals, 2018, 8(5): 2 – 36.

[15] Machado N, Gauthier G. Determination of $^{207}Pb/^{206}Pb$ ages on zircon and monazite by laser – ablation ICP – MS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1996, 60(24): 5063 – 5073.

[16] Paquette J L, Tiepolo M. High resolution (5μm) U – Th – Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA) – ICPMS[J]. Chemical Geology, 2007, 240(3 – 4): 222 – 237.

[17] 王倩,侯可军. 独居石 LA – ICP – MS 微区原位 U – Pb 同位素年龄测定[J]. 地质学报, 2015, 89(10): 41 – 43.
Wang Q, Hou K J. LA – ICP – MS *in situ* U – Pb isotopic dating of monazite[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(10): 41 – 43.

[18] 汪双双,韩延兵,李艳广,等. 利用 LA – ICP – MS 在 16μm 和 10μm 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 – 367.
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 16μm and 10μm[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 349 – 367.

[19] 洪文兴,朱祥坤. 独居石微粒微区成分分布的研究[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 167 – 172.
Hong W X, Zhu X K. Study on the composition distribution of monazite particles[J]. Geological Journal of China Universities, 2000, 6(2): 167 – 172.

[20] Richter M, Nebel – Jacobsen Y, Nebel O, et al. Assessment of five monazite reference materials for U – Th/Pb dating using laser – ablation ICP – MS[J]. Geosciences, 2019, 9(9): 391 – 412.

[21] Kohn M J, Vervoort J D. U – Th – Pb dating of monazite by single collector ICP – MS: Pitfalls and potential[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2008, 9(4): 1 – 16.

[22] Gilbert S, Olin P, Thompson J, et al. Matrix dependency for oxide production rates by LA – ICP – MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(3): 638 – 646.

[23] 崔玉荣,周红英,耿建珍,等. LA – MC – ICP – MS 独居石微区原位 U – Pb 同位素年龄测定[J]. 地球学报,2012,33(6):865 – 876.
Cui Y R, Zhou H Y, Geng J Z, et al. *In situ* LA – MC – ICP – MS U – Pb isotopic dating of monazite[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2012, 33(6): 865 – 876.

[24] Ling X X, Magdalena H, Huyskens, et al. Monazite RW – 1: A homogenous natural reference material for SIMS U – Pb and Th – Pb isotopic analysis[J]. Mineral Petrology, 2017, 111(2): 163 – 172.

[25] Gonçalves O G, Lana C, Scholz R, et al. An assessment of monazite from the Itambé pegmatite district for use as U – Pb isotope reference material for microanalysis and implications for the origin of the "Moacyr" monazite [J]. Chemical Geology, 2016, 424: 30 – 50.

[26] Kylander – Clark A, Hacker B R, Cottle J M. Laser – ablation split – stream ICP petrochronology [J]. Chemical Geology, 2013, 345: 99 – 112.

[27] Xue H M, Wang Y G, Ma F, et al. Zircon U – Pb SHRIMP ages of the Taiping (calc – alkaline) – Huangshan (alkaline) composite intrusion: Constraints on Mesozoic lithospheric thinning of the southeastern Yangtze Craton, China[J]. Science in China, 2009, 52(11): 1756 – 1770.

[28] Wu F Y, Ji W Q, Sun D H, et al. Zircon U – Pb geo – chronology and Hf isotopic compositions of the Mesozoic granites in southern Anhui Province, China[J]. Lithos, 2012, 150: 6 – 25.

[29] 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(1 – 2): 34 – 43.

[30] Liu Y S, Gao S, Hu Z C, 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 of mantle xenoliths [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 51(1 – 2): 537 – 571.

[31] Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. Reappraisement and refinement of zircon U – Pb isotope and trace element analyses by LA – ICP – MS [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(15): 1535 – 1546.

[32] 吴福元,刘志超,刘小驰,等. 喜马拉雅淡色花岗岩[J]. 岩石学报,2015,31(1):1 – 36.
Wu F Y, Liu Z C, Liu X C, et al. Himalayan leucogranite [J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 31(1): 1 – 36.

[33] Susanne B, Felix O, Martin M. Th – Pb *versus* U – Pb isotope systematics in allanite from cogenetic rhyolite and granodiorite: Implications for geochronology[J]. Earth & Planetary Science Letters, 1994, 124(1 – 4): 149 – 159.

[34] Grand' Homme A, Janots E, Bosse V, et al. Interpretation of U – Th – Pb *in – situ* ages of hydrothermal monazite – (Ce) and xenotime – (Y): Evidence from a large – scale regional study in clefts from the western Alps[J]. Mineralogy & Petrology, 2016, 110(6): 787 – 807.

[35] 周红升,马昌前,张超,等. 华北克拉通南缘泌阳春水燕山期铝质 A 型花岗岩类:年代学、地球化学及其启示[J]. 岩石学报,2008,24(1):49 – 64.
Zhou H S, Ma C Q, Zhang C, et al. Yanshanian alnminons A – type granitoids in the Chunshui of Biyang, south margin of North China Craton: Implications from petrology, geochronology and geochemistry [J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(1): 49 – 64.

[36] 张舒,张招崇,艾羽,等. 安徽黄山花岗岩岩石学、矿物学及地球化学研究[J]. 岩石学报,2009,25(1):25 – 38.
Zhang S, Zhang Z C, Ai Y, et al. The petrology, mineralogy and geochemistry study of the Huangshan granite intrusion in Anhui Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(1): 25 – 38.

[37] 薛怀民,汪应庚,马芳,等. 高度演化的黄山 A 型花岗岩:对扬子克拉通东南部中生代岩石圈减薄的约束?[J]. 地质学报,2009,83(2):247 – 259.
Xue H M, Wang Y G, Ma F, et al. The Huangshan A – type granites with tetrad REE: Constraints on Mesozoic lithospheric thinning of the southeastern Yangtze Craton? [J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(2): 247 – 259.

[38] Belousova E, Griffin W, O' Reilly S Y, et al. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type [J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 2002, 143(5): 602 – 622.

Analytical Conditions for U – Th – Pb Dating of Monazite by LA – ICP – MS

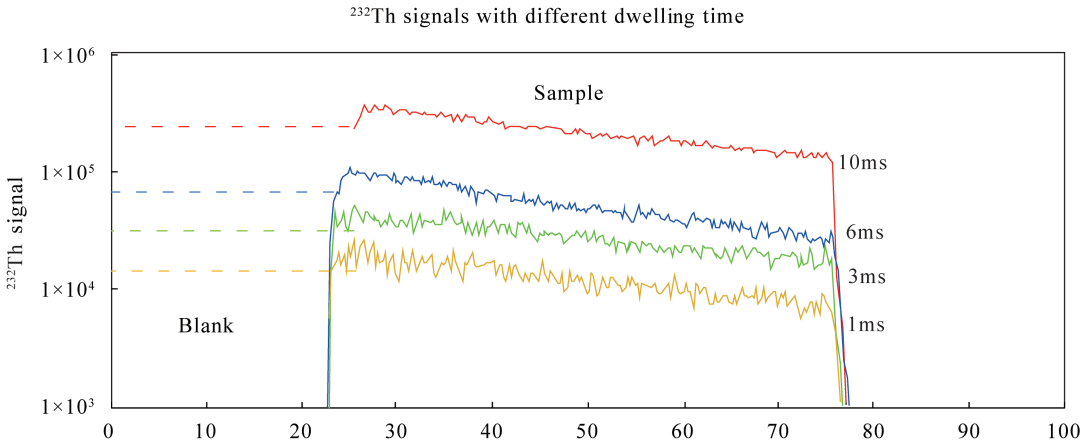
ZHANG Ya, LI Quan – zhong, YAN Jun, XIE Jian – cheng, YANG Qing – liang, GAO Ling*
(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

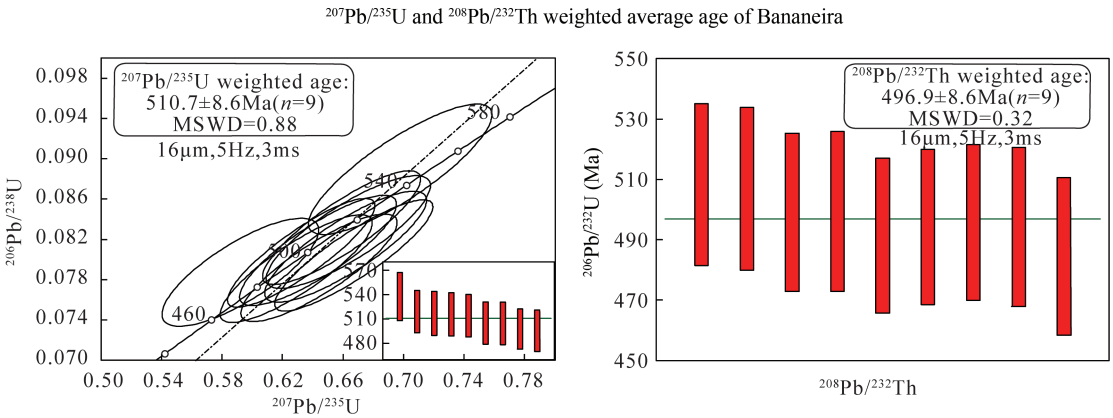
HIGHLIGHTS

(1) According to the properties of monazite, the best dating conditions were explored from three aspects: laser frequency, beam spot diameter and dwelling time of ^{232}Th .

(2) The optimum conditions were the laser spot diameter of 16μm, the frequency of 5Hz, and the ^{232}Th dwelling time of 3ms or 1ms.

(3) The monazite age of Huangshan granite samples was consistent with the zircon age, which verified the dating conditions.





ABSTRACT

BACKGROUND: Compared with zircon U – Pb dating, monazite has more advantages in the dating of some metamorphic rocks or highly differentiated rocks. However, the U – Th – Pb isotopic dating of monazite has been limited, because of high Th concentration (commonly > 7%), many mineral inclusions, and rare dating standard samples. Previous research on LA – ICP – MS U – Th – Pb dating of monazite mainly focused on laser parameters, and lacked attention on ICP – MS conditions.

OBJECTIVES: To find suitable experimental LA – ICP – MS monazite dating conditions.

METHODS: Using 193nm ArF excimer laser ablation system and Agilent 7500a inductively coupled plasma – mass spectrometer, laser parameters (laser beam spot diameter and laser frequency) and ICP – MS parameters (dwelling time of ^{232}Th) were investigated. The laser beam spot diameter was set to 24μm, 16μm and 10μm, and the laser frequency was set to 3Hz, 4Hz and 5Hz. The dwelling time of ^{232}Th was set to 10ms, 6ms, 3ms and 1ms for U – Th – Pb dating. Finally, the monazite sample RW – 1 was used as the standard sample to calibrate the monazite sample Bananeira.

RESULTS: It was suitable for monazite dating when the beam spot diameter was 16μm, the dwelling time of ^{232}Th was 3ms or 1ms, the energy density was 4J/cm^2, the laser frequency was 5Hz, the carrier gas (He) flow rate was 0.35L/min, and the carrier gas (Ar) flow rate was 0.95L/min. Under these conditions, Bananeira's weighted average ages of ^{207}Pb/^{235}U were 510.7 ± 8.6Ma (MSWD = 0.87), and 513.8 ± 5.7Ma (MSWD = 0.38), which were consistent with the recommended age of 507.7 ± 1.3Ma with respective errors of 0.59% and 1.20%. ^{208}Pb/^{232}Th weighted average ages were 496.9 ± 8.6Ma (MSWD = 0.596) and 499.8 ± 5.6Ma (MSWD = 0.37), which were consistent with the recommended age of 497.6 ± 1.6Ma, with respective errors of 0.14% and 0.44%. The ^{207}Pb/^{235}U weighted average age of Huangshan sample HS – 1 was 128.3 ± 2.4Ma (MSWD = 0.73), which were close to the zircon age of 127.0 ± 2.1Ma (MSWD = 0.93) in the Huangshan area.

CONCLUSIONS: The optimal laser and ICP – MS conditions are suitable for monazite U – Th – Pb isotopic age determination.

KEY WORDS: LA – ICP – MS; monazite U – Th – Pb isotopic dating; laser spot; dwelling time of ^{232}Th