



张晨西, 熊玉新, 付佳丽, 等. 低铀方解石高空间分辨率 LA-MC-ICP-MS U-Pb 测年方法 [J]. 岩矿测试, 2025, 44(3): 369–383. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403160057](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403160057).

ZHANG Chenxi, XIONG Yuxin, FU Jiali, et al. High Spatial Resolution U-Pb Dating of Low-Uranium Calcite Using LA-MC-ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(3): 369–383. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403160057](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403160057).

低铀方解石高空间分辨率 LA-MC-ICP-MS U-Pb 测年方法

张晨西¹, 熊玉新¹, 付佳丽², 赵伟¹, 舒磊¹, 李增胜¹, 徐珺¹, 周长祥¹, 洪飞¹

(1. 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室,
山东省地质科学研究院, 山东济南 250013;
2. 铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 东华理工大学, 江西南昌 330013)

摘要: 碳酸盐矿物特别是方解石分布广泛, 作为原生和次生矿物在多种地质环境中形成, 结合 U-Pb 同位素测年体系, 能为地球科学应用提供直接的时间约束, 具有广阔的应用前景。但方解石矿物的铀含量通常较低(小于 5 μg/g), 测年难度大, 限制了该方法的发展。激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)具有高灵敏度和高精度的特点, 已成功应用于锆石、方解石等副矿物的高空间分辨率 U-Pb 测年。本文针对 LA-MC-ICP-MS 的载气和氮气流速、屏蔽炬状态等实验参数进行了详细优化, 建立了适用于低铀方解石矿物的高空间分辨率 U-Pb 测年方法。为提升仪器灵敏度和等离子体状态, 详细讨论了锥组合、屏蔽炬接地状态、N₂引入量和 Ar 载气流速对 U、Pb 信号强度及氧化物产率(UO/U)的影响。结果表明, 在 Jet+X 锥组合、屏蔽炬接地、8mL/min N₂引入量和 0.9L/min 载气 Ar 流速条件下, Pb 敏感度达到最高, 同时氧化物产率(UO/U)低于 1%。为验证该方法的准确性, 采用三个低铀(0.04~0.63 μg/g)方解石 U-Pb 定年参考物质进行测试, 使用高铀含量的 WC-1 标准物质作为校正²³⁸U/²⁰⁶Pb 的外标, 同时减小束斑大小和剥蚀频率, 保持标准物质和待测样品的剥蚀坑纵横比一致。实验结果表明, 在 44 μm 束斑条件下, LD-5、PTKD-2 和 TARIM 的 U-Pb 年龄测试值分别为 73.20±0.56 Ma、152.7±2.5 Ma 和 206.2±1.3 Ma, 与 ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS 的定值结果在误差范围内一致, 验证了 LA-MC-ICP-MS 高空间分辨率测定低铀方解石 U-Pb 年龄的可靠性。

关键词: 低铀方解石; U-Pb 测年; LA-MC-ICP-MS; 高空间分辨率; 参数优化

要点:

- (1) 优化质谱测量参数最高可将 U、Pb 的灵敏度提高至 7.4 倍和 5.8 倍, N₂ 的引入和 Jet+X 锥组合分别对 Pb 和 U 的增敏效果更为明显。
- (2) 本实验中激光剥蚀束斑和频率不同, 剥蚀坑纵横比相同时, “down-hole”分馏行为一致。
- (3) 通过优化实验参数, 建立的方法可实现低铀含量(0.04~0.63 μg/g)方解石参考物质高空间分辨率(44 μm) U-Pb 年龄的准确测定。

中图分类号: P597.3; O657.63

文献标识码: A

收稿日期: 2024-03-16; 修回日期: 2025-01-08; 接受日期: 2025-01-16; 网络出版日期: 2025-02-22

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2022QD050); 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室和山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室开放课题(Kfkt202118); 江西省自然科学基金项目(20232BAB213070); 国家自然科学基金项目(42203034)

作者简介: 张晨西, 博士, 高级工程师, 从事地质样品元素和同位素分析方法研究。E-mail: ZhangCX_1993@163.com。

从地球表面的土壤到与热液流体相关的地球深部,碳酸盐矿物无处不在。方解石是最稳定和最常见的碳酸钙形式,与其他碳酸盐矿物(文石、白云石、菱镁矿等)一起,作为原生和次生矿物普遍存在于洞穴、土壤、海洋、热液埋藏和断裂带等各种环境中^[1-2]。U-Th-Pb定年技术是经典的同位素年代学方法之一^[3-5],几乎适用于整个地质时间尺度,方解石在形成过程中可与铀结合,使其可能成为U-Pb和U-Th地质年代的合适计时器^[6-8]。因此,方解石地质年代学能为众多地球科学应用提供直接的时间约束,具有十分广阔的应用前景^[9-11]。

与锆石、磷灰石等含U副矿物的U-Pb测年方法类似,最早方解石U-Pb数据主要依赖化学消解的方式,结合同位素稀释法用TIMS或MC-ICP-MS(ID-MC-ICP-MS/ID-TIMS)测得^[12-14]。尽管同位素稀释法提供了准确的数据,但其操作繁琐、耗时,且对实验环境洁净度要求极高,同时空间分辨率远低于激光原位分析技术。此外,相较于传统的含铀副矿物(如锆石的铀含量通常高于100μg/g),碳酸盐矿物的铀含量通常非常低(0.01~10μg/g),这意味着溶液方法需要的样品量较大,更容易获得同位素组成的平均值,各数据点母子体同位素比值($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$)相差不大,难以拟合出理想的线性关系。目前, ID-MC-ICP-MS/ID-TIMS方法主要应用于超高精度U-Pb测年需求或标定潜在方解石参考物质的年龄和初始铅组成。激光剥蚀联用质谱仪效率高、成本低,可以通过大量测试筛选合适的测年位置和数据,极大地提高了方解石U-Pb测年的成功率和分析效率。另外,激光剥蚀(LA)作为微区原位技术,不仅可以提供微区尺度的年龄信息,区分矿物不同期次和生长环带的年代,还可以将U-Pb年龄同图像及其他地球化学信息(元素、同位素组成)等结合起来,能够为解读年龄数据提供更多的背景。常用于联用激光剥蚀系统进行方解石U-Pb测年的质谱仪有四极杆质谱仪(Q-ICP-MS)^[15-16]、扇形磁场单接收质谱仪(SF-ICP-MS)^[17-19]和多接收杯质谱仪(MC-ICP-MS)^[20-25]。LA-Q-ICP-MS相较另两种方法灵敏度较低,通常需要使用~200μm的束斑采样^[15],才能获得较为可靠的U-Pb年龄。LA-SF-ICP-MS灵敏度较高,更适用于低铀副矿物U-Pb年龄测试。吴石头等^[19]通过Jet+X锥组合和N₂增敏技术进一步将LA-SF-ICP-MS的分析灵敏度提高了10倍左右,在50μm束斑条件下实现了石灰岩Duff Brown Tank(铀含量11.35~13.79μg/g)U-Pb年龄的准确测定,在110μm束斑条件下实现了标准物质JT(铀含量

0.01~5μg/g)和方解石标准物质ASH-15(铀含量0.43~9.94μg/g)U-Pb年龄的准确测定。

LA-MC-ICP-MS不仅灵敏度高,还可以同时检测所有的待测U、Pb同位素,进一步提高了分析精度。另外,MC-ICP-MS有常规法拉第杯、高阻法拉第杯和高灵敏度离子计数器三种检测器,可以根据样品的铀含量选用不同的检测器组合,适用于超低到较高铀含量的方解石U-Pb测年^[23],已经成为应用最为广泛的方法。Zhang等^[22]分别使用法拉第杯和离子计数器混合使用以及全离子计数器模式进行了方解石U-Pb年龄方法研究,通过优化质谱仪和激光参数,分别在33μm、90μm、75μm和110μm束斑下实现了石灰华PKC-1(铀含量6.2~74.18μg/g)、Duff Brown Tank、JT和ASH-15标准物质U-Pb年龄的准确测定。谢博航等^[21]使用法拉第杯和离子计数器混合使用的杯结构,基于优化后的仪器参数,在85μm束斑条件下实现了低铀(最低至0.03μg/g)方解石U-Pb年龄的准确测定。氧化物产率的高低可以表征等离子体的状态,屏蔽炬(Guard Electrode, GE)的接地状态对灵敏度和氧化物产率也有影响,这些指标关乎分析结果的准确度和精密度。但前人的U-Pb年龄分析研究中并未对MC-ICP-MS仪器的氧化物产率和屏蔽炬的影响作详细探讨,并且仅针对铀含量较高的碳酸盐样品(石灰岩Duff Brown Tank、方解石ASH-15等,铀含量≥2μg/g,)进行了低于50μm束斑的U-Pb年龄测试,对于低铀含量(<1μg/g)碳酸岩样品U-Pb测年的空间分辨率还需要进一步提高。

本文旨在实现低铀方解石样品的高空间分辨率(小束斑)U-Pb测年,较低的铀含量和较高的空间分辨率均对分析方法的灵敏度提出了挑战。为了保证最佳灵敏度,使用全离子计数器接收U、Pb同位素,同时详细讨论了实验参数对U、Pb灵敏度和等离子体状态(氧化物产率)的影响,以寻求最佳的测试条件。另外,最常用的标准物质WC-1铀含量较高,离子计数器线性范围窄,需要通过改变剥蚀WC-1的激光参数降低其信号强度,参数改变是否会影响测试结果也需要实验评估。实验中,选取了三个低铀方解石参考物质LD-5、PTKD-2^[26]和TARIM^[27]对方法的可靠性进行验证。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

本文所有实验均在山东省地质科学研究院自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室和山东

省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室完成。使用的仪器为 Neptune Plus 多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS, 美国 ThermoFisher 公司) 和 GeoLas Pro 准分子激光剥蚀系统 (LA, 美国 Coherent 公司)。Neptune Plus 配备有大功率接口泵 (泵速可达 $100\text{m}^3/\text{h}$), 可以使用标准和 Jet 采样锥以及 H 和 X 截取锥的任意组合。MC-ICP-MS 的动态变焦系统将质量色散扩大到 17%, 配备了 9 个法拉第杯和 7 个离子计数器 (3 个 SEM、4 个 CDD), 可以实现 Pb、Th 和 U 同位素的同时接收。GeoLas Pro 准分子激光剥蚀系统的波长为 193nm(深紫外), 脉冲宽度是 15ns, 剥蚀孔径大小为 $5 \sim 160\mu\text{m}$, 最高能量为 200mJ, 最高脉冲频率为 20Hz。另外, 激光剥蚀系统配置了信号平滑装置, 以便在低频率的剥蚀下获得光滑的分析信号。

1.2 实验样品和样品处理

实验使用的样品有美国国家标准与技术研究院 (NIST) 的玻璃标准物质 NIST612 和 NIST614^[28], 以及各同行实验室开发的方解石 U-Pb 年龄参考物质 WC-1、PTKD-2、LD-5 和 TARIM, 详见表 1。其中, NIST612 用来优化仪器参数, NIST614 和 WC-1 作为标准物质校正方解石年龄, PTKD-2、LD-5 和 TARIM 作为待测样品。PTKD-2、LD-5 和 TARIM 的铀含量较低, 能充分验证本文方法测试低铀方解石样品的有效性和可靠性。

玻璃和方解石样品固定在环氧树脂中制备成靶, 使用 7000 目的砂纸抛光至露出样品表面。每次测试之前均使用 $0.3\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 抛光粉将样品表面打磨光滑, 并用超纯水超声清洗。

1.3 U-Pb 同位素测试和数据处理

为了提高检测低铀方解石样品的灵敏度, 本文

实验均采用全离子计数器模式接收所有的同位素信号。离子计数器的背景噪音和工作电压采用仪器自带的 PCL 脚本测定, 背景噪音小于 0.03cps, IC1~IC7 的操作电压分别为 2500、2100、2450、2100、2075、2050 和 1950V。实验讨论了不同的样品锥和采样锥组合 (S+H、S+X、Jet+X), 样品载气 Ar 流速, 辅助气 N_2 流速和屏蔽炬接地状态对同位素信号的影响, 以获取最佳的测试参数。所用到的激光剥蚀束斑有 32、44、60 和 $120\mu\text{m}$, 剥蚀频率为 2 ~ 10Hz, 能量密度为 $3 \sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 。数据采集均在静态接收模式下进行, 每个数据有 90 个 cycles, 积分时间为 0.524s, 包括背景信号约 10s、数据采集信号 30s 和背景冲洗时间 7s。具体的杯结构和仪器参数设置见表 2。每隔 10 ~ 14 个样品数据点间插一个 NIST614、两个 WC-1, 每个样品进行 20 ~ 50 次点分析。

数据处理采用前人的两步校正法^[29]。先将原始数据导入 Iolite 软件中^[30], 采用 X_U-Pb_Geochro 4 进行处理, 进行空白扣除后, 用 NIST614 作为外标样品校正方解石标准物质 WC-1 和未知样品的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值, 并得出比值的不确定度, 不确定度为单点的内部精度 2SE。再用基体匹配的 WC-1 进一步校正未知样品的 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值, 使用 IsoplotR^[31] 将 WC-1 的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 绘制成 Tera-Wasserburg 图, 获得的下交点与参考下交点 (26.43) 的比值即为校正因子。该校正因子包括了基体效应、激光诱导分馏以及与 ICP 相关的 U/Pb 元素间的分馏, 用于进一步校正未知样品的 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值。最后, 使用 IsoplotR 将经两步校正所得样品的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值绘制成为 Tera-Wasserburg 图, 计算出下交点年龄和年龄不确定度 (2SE)。

表 1 硅酸盐玻璃和方解石标准物质

Table 1 Silicate glass and calcite reference materials.

标准物质编号	样品类型	铀含量 ($\mu\text{g/g}$)	ID-TIMS 或 ID-MC 年龄 (Ma)	ID-TIMS 或 ID-MC 测得初始铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	LA-(MC)-ICP-MS 年龄 (Ma)	参考文献
NIST612	玻璃	37.38	—	—	—	Jochum 等 (2011) ^[28]
NIST614	玻璃	0.823	—	—	—	Jochum 等 (2011) ^[28]
WC-1	海相方解石	$2 \sim 8$	254.4 ± 6.4	0.85	254.4 ± 1.6	Roberts 等 (2017) ^[29]
LD-5	矿区方解石	$0.2 \sim 5$	72.36 ± 0.27	0.863	72.5 ± 1.5	昆士兰大学地球与环境科学学院, 放射性同位素实验室内部标准物质
PTKD-2	矿区方解石	约 0.16	153.7 ± 1.7	0.85	153.8 ± 0.8	Nguyen 等 (2019) ^[26]
TARIM	沉积碳酸盐地层 方解石巨晶	$0.03 \sim 1.53$ (0.48)	208.8 ± 0.6	0.86	208.0 ± 0.4 (3.2)	Zhang 等 (2022) ^[27]

表2 仪器设备及测试参数

Table 2 Instrumental operating conditions.

杯结构设置							
检测器	IC4-CDD	IC5-CDD	IC3-SEM	IC2-SEM	IC1-SEM	IC6-CDD	IC7-CDD
同位素	^{202}Hg	$^{204}\text{Pb}+^{204}\text{Hg}$	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{232}Th	^{238}U
MC-ICP-MS							
仪器型号							
射频功率	NEPTUNE Plus						
屏蔽炬	1200W						
等离子体气流速	ON, OFF						
辅助气流速	16.0L/min						
样品载气流速	0.80L/min						
氮气	0.35~1.45L/min						
锥类型	三套 Ni 锥组合; 标准采样锥+H 截取锥(S+H); 标准采样锥+X 截取锥(S+X); Jet 采样锥+X 截取锥(Jet+X)						
数据采集参数							
采集模式	静态						
检测器	离子计数器						
杯结构	^{202}Hg (IC4-CDD), $^{204}\text{Pb}+^{204}\text{Hg}$ (IC5-CDD), ^{206}Pb (IC3-SEM), ^{207}Pb (IC2-SEM), ^{208}Pb (IC1-SEM), ^{232}Th (IC6-CDD), ^{238}U (IC7-CDD)						
分辨率	低分辨						
积分时间	0.262s						
信号采集量	1 Block 200 cycles						
激光设置							
激光类型	ArF						
脉冲宽度	15ns						
波长	193nm						
载气及流量	氦气, 0.60L/min						
剥蚀模式	单点模式						
能量密度	3~5J/cm ²						
束斑大小	32~120μm						
激光频率	2~10Hz						

2 结果与讨论

2.1 质谱测量参数的优化

为了实现低铀方解石样品 U-Pb 年龄在高空间分辨率下准确测定, 首先要对质谱仪灵敏度进行优化。本文详细地探讨了锥组合、Ar 载气流速、辅助气 N₂ 的引入和屏蔽炬状态等条件对 U、Pb 信号强度和氧化物产率的影响, 所有条件实验均使用 NIST612 标准物质在相同的激光剥蚀条件下进行。

2.1.1 灵敏度随测试条件的变化

图 1 和图 2 是仪器条件对质谱仪的灵敏度的影响, 其中 a、b、c 分别是 S+H 锥、S+X 锥和 Jet+X 锥组合条件下, ^{238}U 和 ^{206}Pb 的信号强度随 N₂ 的引入

和 Ar 载气流速的变化。在未引入 N₂ 且屏蔽炬处于接地状态时, 相较于标准的 S+H 锥组合, 采用 S+X 锥和 Jet+X 锥组合分别将 U 元素的最佳灵敏度提升至 1.7 倍和 2 倍, 而对于 Pb 元素, 最佳灵敏度分别提高至 4.6 倍和 3.8 倍。屏蔽炬未接地的状态下, U、Pb 的最佳灵敏度与接地状态相近, 但锥组合带来的灵敏度增强效应略有减弱。相较于 S+H 锥组合, S+X 锥和 Jet+X 锥组合将 U 的最佳灵敏度提高至 1.4 倍, Pb 的最佳灵敏度分别提高至 3.4 倍和 2.3 倍。屏蔽炬处于接地状态下, N₂ 的引入显著增强了不同锥组合下 U 的最佳信号强度, 但对 Pb 的增敏效果不明显。当 N₂ 流量为 4mL/min 时, S+H 锥和 S+X 锥组合的 U、Pb 信号强度最高, 相较于无 N₂ 条件, S+H 锥组合的 U、Pb 信号分别增强至 2 倍和 1.2 倍, S+X 锥组合的 U、Pb 信号分别增强至 2.8 倍和 1.2 倍, 随着 N₂ 引入量的增加, U 的信号强度保持稳定, Pb 的信号强度反而有所下降。当 N₂ 的引入量增至 6~8mL/min 时, Jet+X 锥组合的 U、Pb 信号达到最优, 相较于无 N₂ 条件分别提高至 3.8 和 1.5 倍; 相较于引入 N₂ 的 S+H 锥组合, Jet+X 锥组合的 U、Pb 信号分别提高至 3.8 倍和 5 倍。

相比之下, 屏蔽炬在未接地的状态下, N₂ 的增敏效果并不明显, 尤其是使用 S+H 锥组合时, N₂ 的引入反而降低了 U、Pb 的信号强度。然而, 对于 S+X 锥和 Jet+X 锥组合, 引入 2mL/min 的 N₂ 时, U 和 Pb 的信号强度最高, 分别提高至无 N₂ 引入的 1.7 倍和 1.3 倍。

高灵敏度的 Jet+X 锥组合和 N₂ 的引入对 U、Pb 均有明显的增敏效果, 屏蔽炬处于接地状态时, Jet+X 锥组合结合 N₂ 的引入最高可将 U、Pb 的灵敏度分别提高至 7.4 倍和 5.8 倍。值得注意的是, 锥组合对 Pb 的增敏效果更为显著, 这可能与 Jet+X 锥组合具有更大的锥孔直径和锥长度有关^[32-33]。相比较重的 U⁺、Pb⁺ 在锥界面的位置更易受空间电荷效应影响而被排斥在离子束外围, 而 Jet+X 锥组合更大的锥孔直径和锥长度使得更多位于离子束外围的离子能够进入检测器, 从而更大程度地提高了 Pb 元素的灵敏度。此外, N₂ 的引入对 U 的增敏效果更显著, 这可能与元素的氧化物解离能大小有关, 氧化物解离能越大, N₂ 对元素的增敏效果越明显^[34-35]。

2.1.2 氧化物产率(UO/U)随测试条件的变化

氧化物产率是影响元素、同位素分析结果准确性的重要因素, 其产率的高低则受等离子体状态、载气流速和质谱接口状态的共同影响。图 3 是仪器条

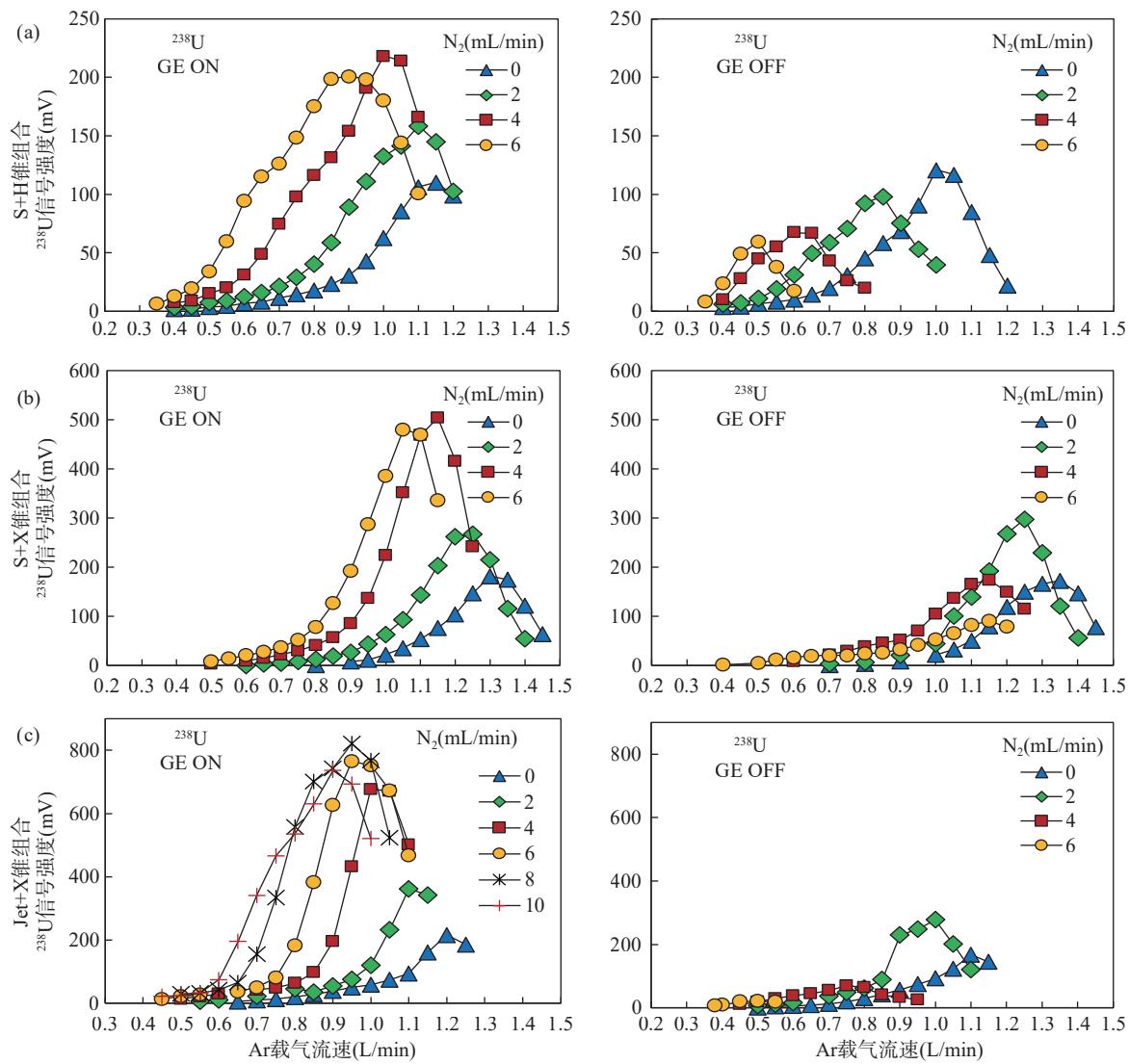


图1 锥组合 a(S+H)、b(S+X) 和 c(Jet+X) 时, ^{238}U 的信号强度在屏蔽炬是否接地和引入氮气量条件下随 Ar 载气的变化情况

Fig. 1 The ^{238}U signal intensity of three cone combinations a (S+H), b (S+X), and c (Jet+X) with GE on or off and different amounts of nitrogen.

件对氧化物产率的影响, 其中, a、b、c 分别是 S+H 锥、S+X 锥和 Jet+X 锥组合条件下, 氧化物产率 (UO/U) 随 N_2 的引入和 Ar 载气流速的变化。如图 3 所示, 屏蔽炬在接地状态下的氧化物产率 (UO/U) 通常高于屏蔽炬不接地的状态, 另外, 氧化物产率随 Ar 载气流速的增加迅速变高。而 U、Pb 灵敏度峰值通常出现在较高的载气流速区间, 这意味着在最高灵敏度的载气流速下, 仪器往往伴随着较高的氧化物产率, 并不是最优的测试条件。为了降低测试过程中的氧化物产率, 需要降低载气流速, 或采用屏蔽炬未接地的状态^[25], 这两种方式都会不可避免地降低各元素的灵敏度。另外, 引入 N_2 会降低最佳灵敏度对应的 Ar 载气流速, 进而降低测试过程中的氧化物

产率^[35-36]。

2.1.3 最优测试条件的选择

在本文中, 优化实验条件的目的在于提高灵敏度并降低氧化物产率, 即在较低的氧化物产率下选取灵敏度最高的条件。2.1.1 节中, 随着仪器参数的改变, Pb 和 U 最佳信号强度对应的仪器参数不一致。鉴于本实验采用全离子计数器接收所有的 U、Pb 同位素信号, 且放射性成因 Pb 含量低于铀含量, 因此在选择实验条件时给予 Pb 信号强度的优化以更高的优先级。图 4 展示了氧化物产率 (UO/U) 在 1% 以内的条件下, 不同锥组合、 N_2 引入量和屏蔽炬状态时 ^{206}Pb 的最大信号强度, 以及最大信号强度对应的 Ar 载气流量。当使用 Jet+X 锥组合、 N_2 引入量

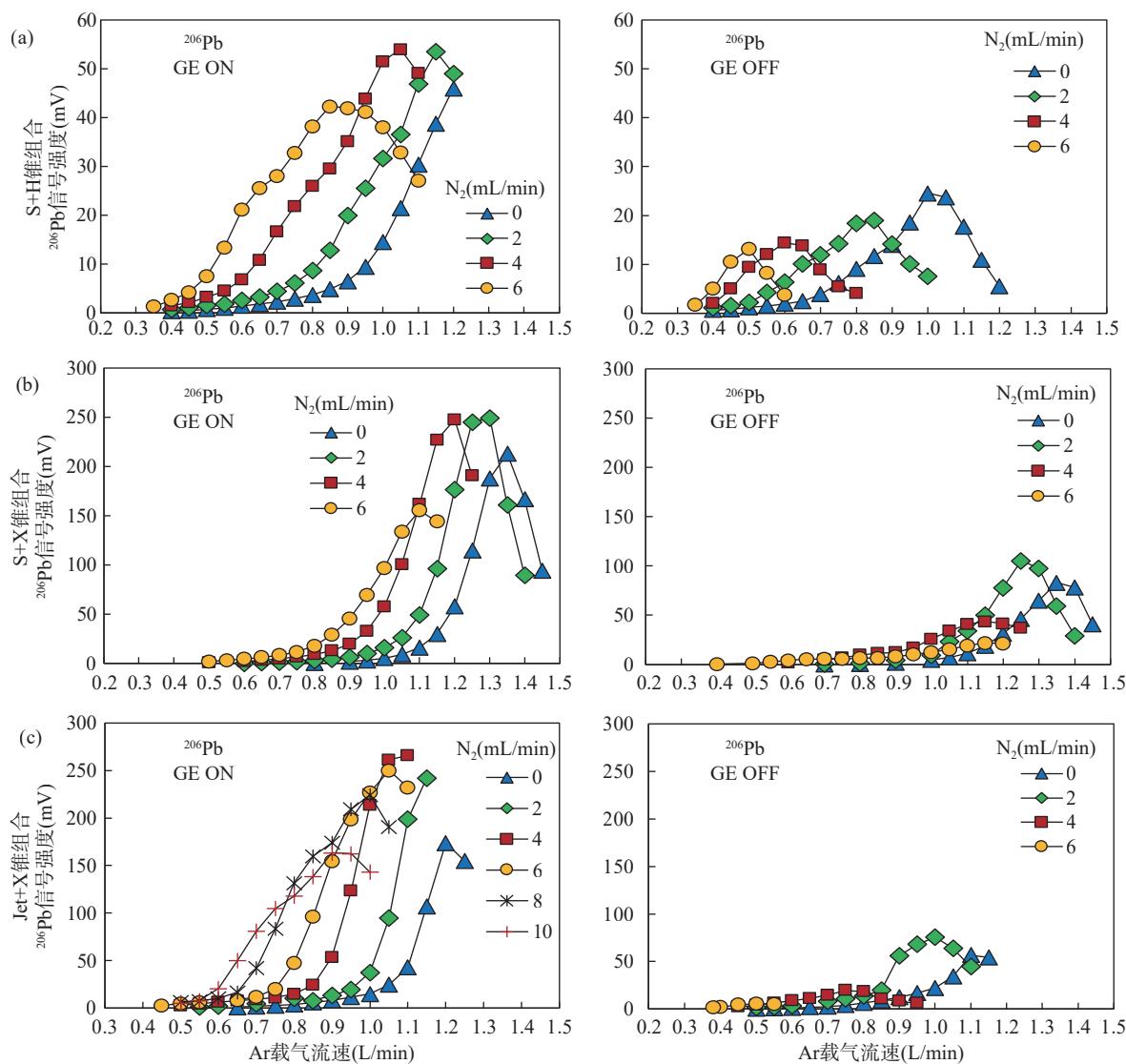


图2 锥组合 a(S+H)、b(S+X) 和 c(Jet+X) 时, ^{206}Pb 的信号强度在屏蔽炬是否接地和引入氮气量条件下随 Ar 载气的变化

Fig. 2 The ^{206}Pb signal intensity of three cone combinations a (S+H), b (S+X), and c (Jet+X) with GE on or off and different amounts of nitrogen.

为 8mL/min、屏蔽炬处于接地状态时, 测试条件最佳, 此时对应的 Ar 载气流量为 0.9L/min。

2.2 激光剥蚀参数

难熔元素 U 和挥发性元素 Pb 之间的分馏效应是影响 U-Pb 年龄准确测定的重要因素^[36-37], 随着激光单点剥蚀的进行, 剥蚀坑纵横比增大, Pb/U 比值也逐渐增加, 即“down-hole”分馏效应。消除或减小“down-hole”分馏的影响最有效且常见的方法是通过数学模型进行校正, 当标准物质和待测样品的分馏模式一致时, 可以获得准确的分析结果。即选用基体匹配的标准物质, 保持相同的激光剥蚀参数对待测样品进行校正。也有研究表明, 通过同时调整激光的剥蚀束斑和剥蚀频率, 保持一致的剥蚀坑纵横

比, 也可获得准确的分析结果, 但是需要在测试之前进行条件实验, 验证结果的可靠性^[18, 21, 38]。

WC-1 是目前表征最充分、应用最为广泛的方解石 U-Pb 测年标准物质, 大部分实验室均使用 WC-1 作为 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 校正的外标样品。但是本实验中使用的离子计数器线性范围较窄, 而 WC-1 中的铀含量较高, 在与待测样品使用同样的激光束斑和频率参数时, U 的计数往往超出离子计数器使用的安全范围。因此, 本实验尝试在测试中减小剥蚀 WC-1 的束斑和频率, 使其保持相似的剥蚀坑纵横比, NIST614 的剥蚀条件则保持不变(表 3)。图 5 是不同束斑和频率下 WC-1 的 Tera-Wasserburg 图, 不同剥蚀条件、剥蚀坑纵横比相似的 WC-1 年龄在误差范围内一致,

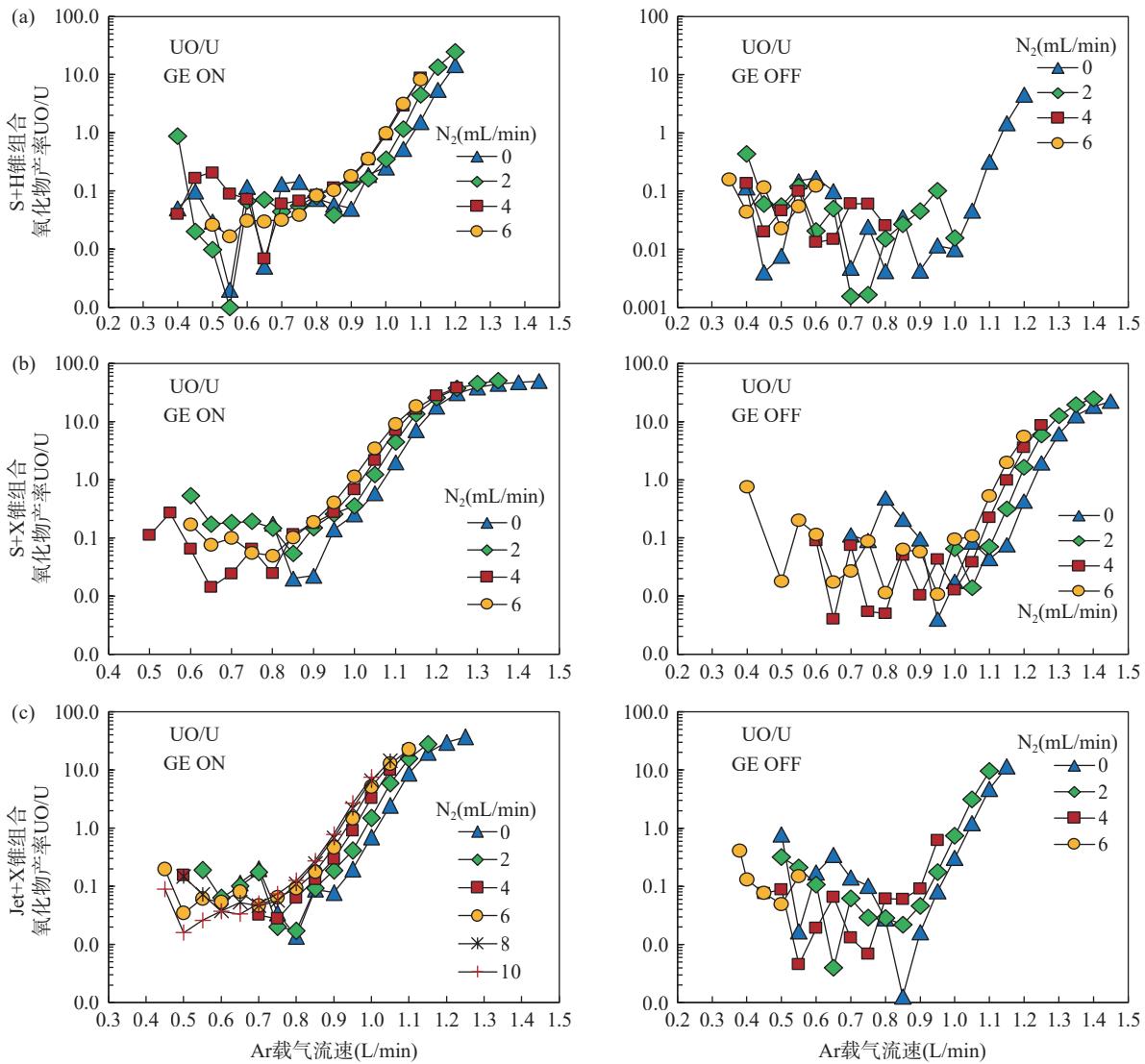


图3 锥组合 a(S+H)、b(S+X) 和 c(Jet+X) 时, 氧化物产率 (UO/U) 在屏蔽炬是否接地和引入氮气量条件下随 Ar 载气的变化

Fig. 3 The oxide yield UO/U of three cone combinations a (S+H), b (S+X), and c (Jet+X) with GE on or off and different amounts of nitrogen.

其中的纵横比是根据前人报道的剥蚀速率计算^[38]。同时, 剥蚀坑的纵横比越大, WC-1 测定的年龄越老, 与参考值相差越大, 这与前人的研究结果一致^[18]。

2.3 低铀方解石参考物质的分析结果

在最优的质谱仪条件下, 本实验用 60 μm -7Hz 和 44 μm -10Hz 的剥蚀条件对 LD-5、PTKD-2 和 TARIM 的 U-Pb 年龄进行了分析。三种样品均为同行实验室近年开发、使用同位素稀释法 (ID-TIMS/MC-ICP-MS)、测得初始铅比值 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 和 Tera-Wasserburg 图下交点年龄的方解石, U-Pb 年龄均一, 铀含量较低 (均低于 5 $\mu\text{g/g}$), 适合作为验证低铀方解石 U-Pb 年龄分析方法可靠性的参考物质。玻璃标准物质 NIST614 的剥蚀参数与待测参考物质

一致, 方解石 WC-1 的剥蚀参数分别对应为 32 μm -4Hz、32 μm -7Hz。

2.3.1 LD-5 的 U-Pb 年龄

图 6 是两种束斑条件下 LD-5 样品的 Tera-Wasserburg 图和测试位置的铀含量分布图, 测试区域的普通铅比例变化范围较小, 因此在进行年龄拟合时固定上交点初始铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为 0.863。60 μm 束斑条件下得到年龄为 $71.84 \pm 0.55\text{ Ma}$, 铀含量分布于 0.04 ~ 0.63 $\mu\text{g/g}$ (图 6a), 其中 0.04 ~ 0.10 $\mu\text{g/g}$ 的点数最多, 对应了 Tera-Wasserburg 图中单点误差较大的数据。在 44 μm 束斑条件下得到年龄为 $73.20 \pm 0.56\text{ Ma}$, 铀含量分布于 0.04 ~ 0.61 $\mu\text{g/g}$ (图 6b), 其中 0.21 ~ 0.27 $\mu\text{g/g}$ 的点数最多。两种条件下测得的年

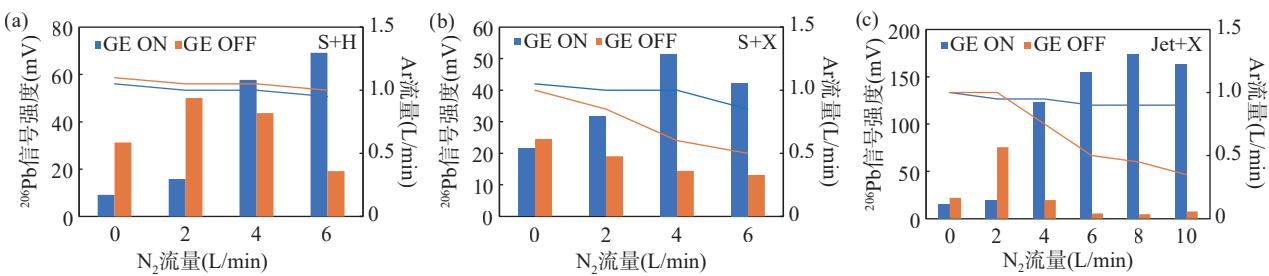


图4 氧化物产率(UO/U)低于1%条件下,不同锥组合(a. S+H, b. S+X和c. Jet+X)、屏蔽炬状态和引入氮气流量条件下²⁰⁶Pb最高信号强度

Fig. 4 The Highest ²⁰⁶Pb signal intensity under conditions of oxide yield (UO/U) below 1%, with different cone combinations (a. S+H, b. S+X, and c. Jet+X), GE states, and nitrogen flow rates.

表3 不同激光参数下NIST614玻璃校正WC-1的U-Pb年龄结果

Table 3 The U-Pb age results of WC-1 with different laser parameters corrected by NIST614 glass.

激光束斑(μm)	激光频率(Hz)	剥蚀坑纵横比 ^[38]	未校正年龄(Ma)	不确定度(Ma)	外标NIST614玻璃的激光束斑和频率
32	7	0.79	308.7	3.4	
44	10	0.82	309.0	1.5	44μm, 10Hz
32	4	0.45	273.4	2.4	
60	7	0.42	273.62	0.91	60μm, 7Hz

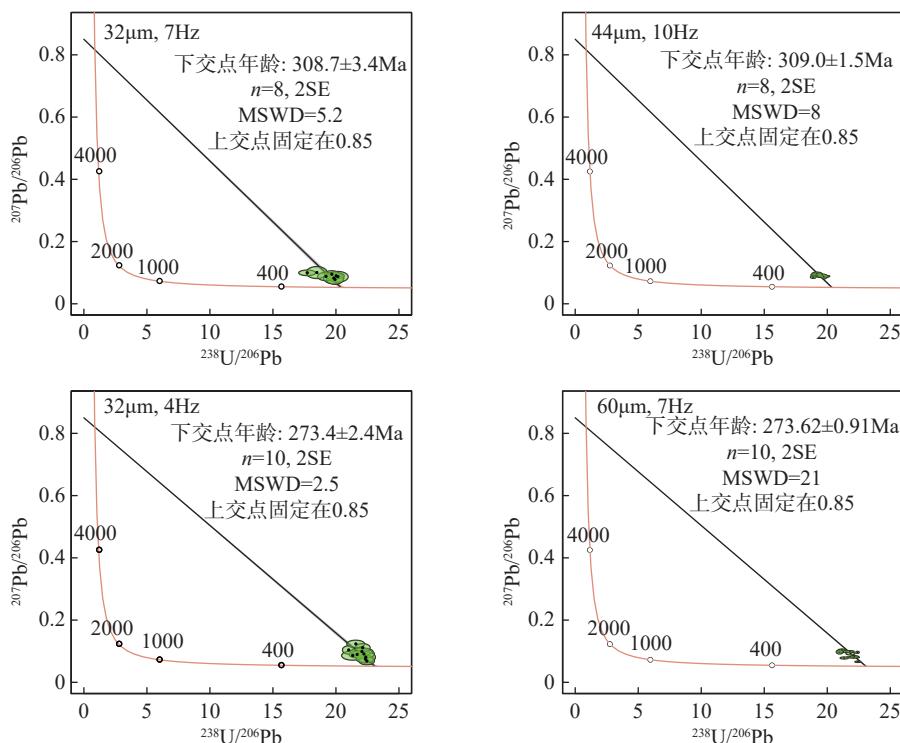


图5 不同激光参数下NIST614玻璃校正WC-1的Tera-Wasserburg图

Fig. 5 The Tera-Wasserburg plots of WC-1 with different laser parameters corrected by NIST614 glass.

龄均与ID-TIMS的年龄数据72.36±0.27Ma在误差范围内一致。

2.3.2 PTKD-2的U-Pb年龄

图7是两种束斑条件下PTKD-2样品的Tera-

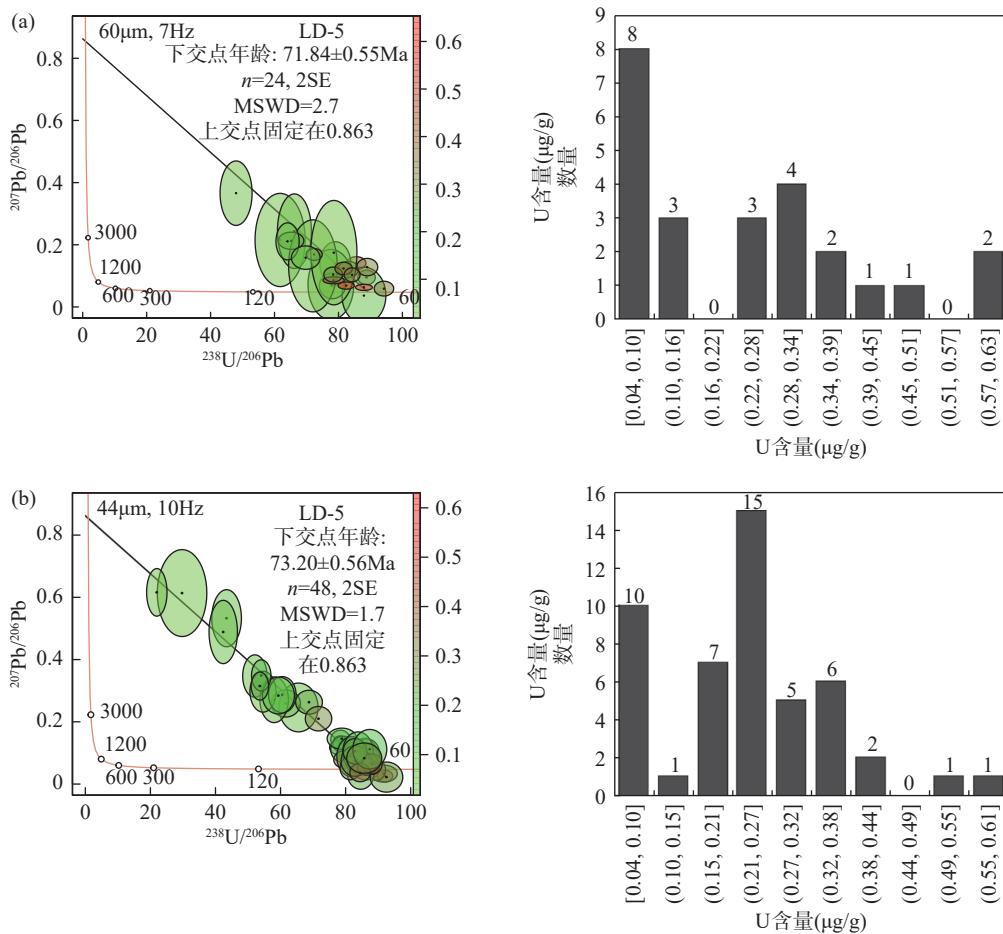


图6 方解石参考物质 LD-5 在 (a) 60 μm 和 (b) 44 μm 束斑条件下的 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄 Tera-Wasserburg 图和测试点的 U 元素含量分布不同激光参数下 WC-1 的未校正 Tera-Wasserburg 图

Fig. 6 The Tera-Wasserburg plots of LA-MC-ICP-MS U-Pb ages and distribution of element U content at laser ablation sites for the calcite reference material LD-5 at (a) 60 μm and (b) 44 μm spot size.

Wasserburg 图和测试位置的铀含量分布图, 该样品普通铅比例变化范围很大, 24 个测试点中 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在 0.03 ~ 0.78 之间均有分布, 因此在进行年龄拟合时未固定上交点。60 μm 束斑条件下得到年龄为 $155.1 \pm 1.9\text{ Ma}$, 初始铅 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_c$ 为 0.8135 ± 0.0099 , 铀含量分布于 $0.09 \sim 0.16\mu\text{g/g}$ (图 7a), 其中 $0.12 \sim 0.13\mu\text{g/g}$ 的点数最多。44 μm 束斑条件下得到年龄为 $152.7 \pm 2.5\text{ Ma}$, 初始铅 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_c$ 为 0.802 ± 0.006 , 铀含量分布于 $0.09 \sim 0.18\mu\text{g/g}$ (图 7b), 其中 $0.14 \sim 0.15\mu\text{g/g}$ 的点数最多。两种条件下测得的年龄均与 ID-MC-ICP-MS 的年龄数据 $153.7 \pm 1.7\text{ Ma}$ 在误差范围内一致, 但是初始铅 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_c$ 均比参考值 (0.846 ± 0.0125) 偏低, 这种现象在前人研究中也有报道^[19]。

2.3.3 TARIM 的 U-Pb 年龄

图 8 是两种束斑条件下 TARIM 样品的 Tera-

Wasserburg 图和测试位置的铀含量分布图, 测试区域的普通铅比例变化范围最小, 且该样品的普通铅占比很低, 大多数测试点的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分布在 0.1 以下, 在进行年龄拟合时固定上交点初始铅 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_c$ 为 0.86。在 60 μm 束斑条件下得到年龄为 $210.4 \pm 1.3\text{ Ma}$, 铀含量分布于 $0.04 \sim 0.21\mu\text{g/g}$ (图 8a), 其中 $0.10\mu\text{g/g}$ 附近的点数最多。在 44 μm 束斑条件下测得的年龄为 $206.2 \pm 1.3\text{ Ma}$, 铀含量分布于 $0.07 \sim 0.14\mu\text{g/g}$ (图 8b), 同样是 $0.10\mu\text{g/g}$ 的点数最多。在 44 μm 束斑条件下测得的年龄比 ID-TIMS 的年龄数据 $208.5 \pm 0.6\text{ Ma}$ 偏低, 但考虑到激光测年的误差较大, 总体上年龄在误差允许范围内一致。

3 结论

本文实现了 LA-MC-ICP-MS 对低铀方解石 U-Pb 年龄的高空间分辨率准确测定。通过实验详细

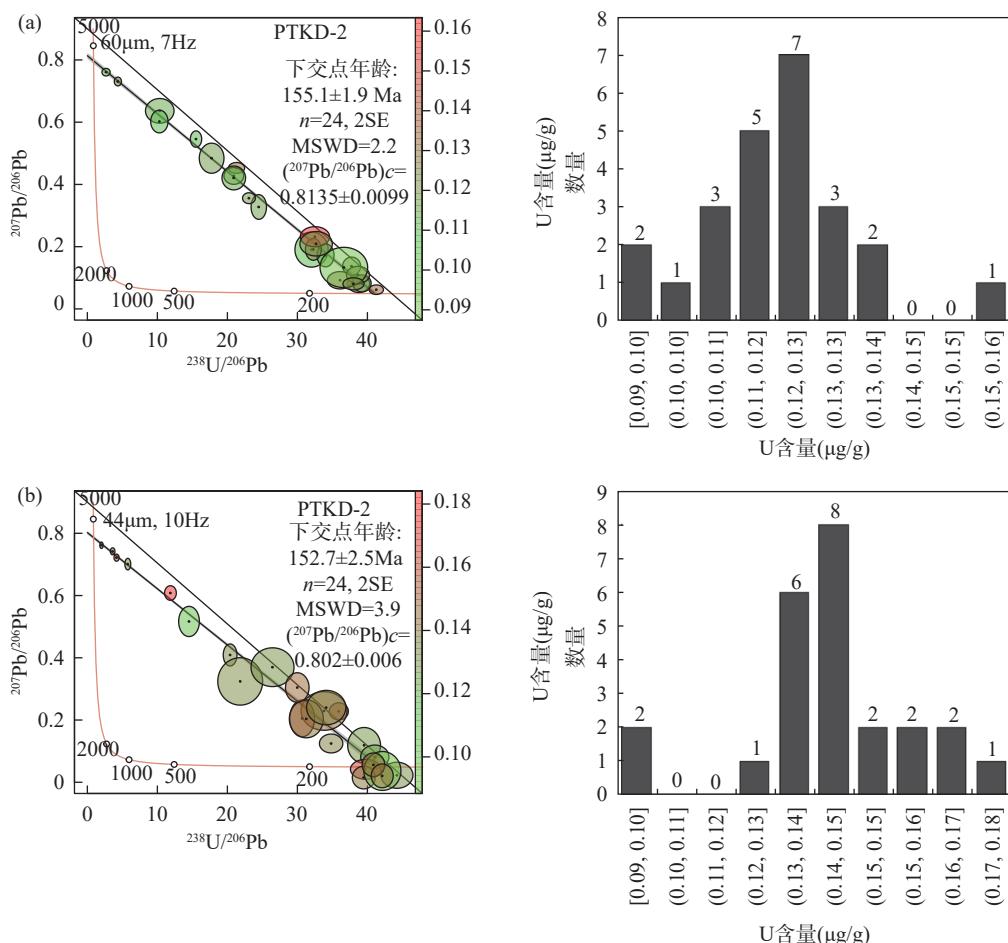


图7 方解石参考物质 PTKD-2 在 (a) 60μm 和 (b) 44μm 束斑条件下的 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄 Tera-Wasserburg 图和测试点的 U 元素含量分布不同激光参数下 WC-1 的未校正 Tera-Wasserburg 图

Fig. 7 The Tera-Wasserburg plots of LA-MC-ICP-MS U-Pb ages and distribution of element U content at laser ablation sites for the calcite reference material PTKD-2 at (a) 60μm and (b) 44μm spot size.

优化了仪器参数,在屏蔽炬接地状态下,Jet+X 锥组合结合 N₂ 的引入将 U、Pb 的灵敏度最高提高至 7.4 倍和 5.8 倍。在本实验条件下,保证剥蚀坑纵横比一致,不同激光剥蚀束斑大小和剥蚀频率条件下 WC-1 的“down-hole”分馏行为类似。采用三个低铀 (0.04 ~ 0.63μg/g) 方解石 U-Pb 定年参考物质对方法进行验证,在 44μm 束斑条件下,LD-5、PTKD-2 和 TARIM 的 U-Pb 年龄测试值分别为 73.20±0.56Ma、152.7±2.5Ma 和 206.2±1.3Ma, 与 ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS 的定值结果 72.36±0.27Ma、153.7±1.7Ma 和 208.5±0.6Ma 在误差范围内相吻合。

方解石 U-Pb 年代学应用潜力巨大,方解石样品通常较低的铀含量是限制 U-Pb 年龄准确测定的主要因素之一,LA-MC-ICP-MS 具有超高的灵敏度和同时检测能力,是方解石 U-Pb 年龄测试的有力工具。需要指出的是,放射成因的 Pb 同位素相比 U 含量更低,使用全离子计数器接收 U、Pb 同位素的信号,以及环境中较高的 Pb 背景,使得 Pb 成为限制方法空间分辨率的最短板,因此本文还需要在提高 Pb 的信噪比方向做进一步尝试,从而继续提高该分析方法的空间分辨率。

致谢:感谢昆士兰大学赵建新教授、中国地质大学(北京)张亮亮副研究员和中国地质科学院矿产资源研究所侯可军研究员分享的方解石参考物质。

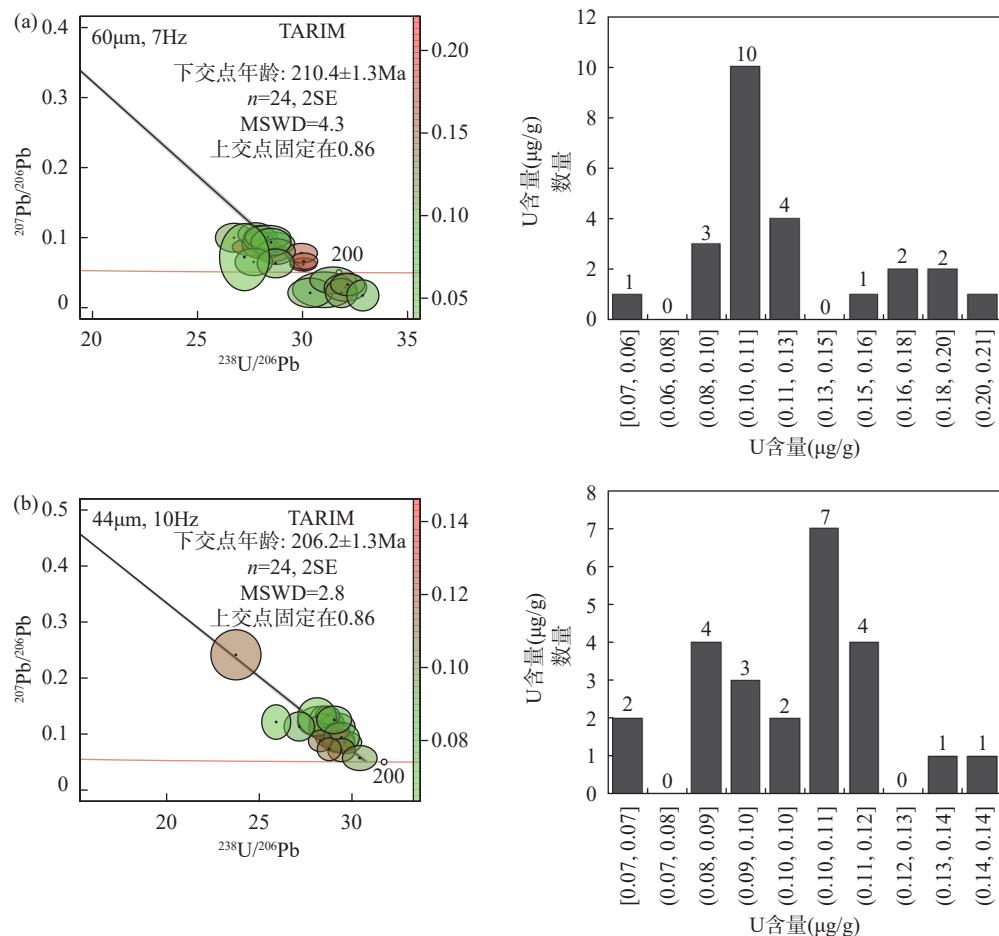


图8 方解石参考物质 TARIM 在 (a) 60 μm 和 (b) 44 μm 束斑条件下的 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄 Tera-Wasserburg 图和测试点的 U 元素含量分布不同激光参数下 WC-1 的未校正 Tera-Wasserburg 图

Fig. 8 The Tera-Wasserburg plots of LA-MC-ICP-MS U-Pb ages and distribution of element U content at laser ablation sites for the calcite reference material TARIM at (a) 60 μm and (b) 44 μm spot size.

High Spatial Resolution U-Pb Dating of Low-Uranium Calcite Using LA-MC-ICP-MS

ZHANG Chenxi¹, XIONG Yuxin¹, FU Jiali², ZHAO Wei¹, SHU Lei¹, LI Zengsheng¹, XU Jun¹, ZHOU Changxiang¹, HONG Fei¹

(1. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource Utilization, Ministry of Natural Resources, Shandong Provincial Key Laboratory of Metallogenetic Geological Process and Resource Utilization, Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China;

2. National Key Laboratory of Uranium Resource Exploration-Mining and Nuclear Remote Sensing, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

HIGHLIGHTS

- The sensitivity of U and Pb was enhanced up to 7.4 and 5.8 times after optimization of the mass spectrometer parameters, and the introduction of N₂ and the combination of Jet+X cone maximized the sensitivity of Pb and U, respectively.

- (2) The “down-hole” fractionation behavior was consistent when the depth to diameter ratios (aspect ratio) of the ablation crater were the same, although beam spot and frequency were different.
- (3) By optimizing the experimental parameters, an accurate determination of U-Pb ages with high spatial resolution ($44\mu\text{m}$) was achieved for calcite reference materials with low U content ($0.04\text{--}0.63\mu\text{g/g}$) using LA-MC-ICP-MS.

ABSTRACT: The combination of carbonate minerals with the U-Pb isotope dating system provides direct temporal constraints for geoscientific applications. LA-MC-ICP-MS with its high sensitivity and accuracy, has been successfully applied to the high spatial resolution U-Pb dating of zircon, calcite and other minerals. The experimental parameters of LA-MC-ICP-MS were optimized in detail, and a high spatial resolution U-Pb dating method was established for low-uranium calcite minerals. The effects of cone combination, GE mode, N_2 introduction and Ar carrier gas flow rate on the U and Pb signal intensity and oxide yield (UO/U) were discussed in detail. The results showed that the highest sensitivity of Pb was achieved under the conditions of Jet+X cone combination, guard electrode (GE) grounded state, 8mL/min N_2 introduction and 0.9L/min Ar carrier gas flow rate, while the oxide yield (UO/U) was lower than 1%. Three low uranium ($0.04\text{--}0.63\mu\text{g/g}$), calcite U-Pb dating reference materials were used to validate the reliability of the method. Samples LD-5, PTKD-2 and TARIM yielded a lower intercept age of $73.20\pm0.56\text{Ma}$, $152.7\pm2.5\text{Ma}$ and $206.2\pm1.3\text{Ma}$, respectively, under the condition of $44\mu\text{m}$ beam spot, which were in agreement with the calibrated results of ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS within the error range. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202403160057>.

KEY WORDS: low-uranium calcite; U-Pb dating; LA-MC-ICP-MS; high spatial resolution; parameter optimization

BRIEF REPORT

Significance: Carbonate minerals, especially calcite, are widely distributed and formed as primary and secondary minerals in a variety of geological environments^[1]. The U-Th-Pb dating technique is a prominent classical isotope dating method, applicable to almost the entire geologic time scale. Calcite was found to be bound to uranium during its formation, making it a potentially suitable timer for U-Pb and U-Th geochronology^[7-8]. Therefore, calcite geochronology can provide direct temporal constraints for many geoscientific applications and has a very broad application prospect. However, carbonate minerals usually have relatively low U content, which has hindered the development of this method. With its high sensitivity and high accuracy, LA-MC-ICP-MS has been successfully applied to high spatial resolution U-Pb dating of a wide range of minor minerals including carbonate minerals. Zhang et al^[22] carried out a calcite U-Pb age methodology using mixed collectors (FCs+ICs) and multiple ions counting collectors (MICs) analytical mode. They achieved accurate U-Pb age determinations for PKC-1, Duff Brown Tank, JT and ASH-15 standards by optimizing the mass spectrometer and laser parameters at $33\mu\text{m}$, $90\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$ and $110\mu\text{m}$ beam spots, respectively. Xie et al^[21] achieved accurate U-Pb age determinations of low-uranium (down to $0.03\mu\text{g/g}$) calcite at $85\mu\text{m}$ beam spot conditions using a mixed collector (FCs+ICs) mode based on optimized instrumental parameters. However, the previous U-Pb age analysis studies have not investigated the influence of the oxide yield and the GE states of the MC-ICP-MS instrument in detail. In addition, the U-Pb age analyses have only been carried out on carbonate samples with high uranium content (Duff Brown Tank, ASH-15, etc., with $\geq 2\mu\text{g/g}$ uranium) with U-Pb ages below $50\mu\text{m}$ beam spot. The spatial resolution of U-Pb dating of low uranium carbonate samples ($<1\mu\text{g/g}$) needs to be further improved.

Methods: The samples used in the experiments were NIST glass standards NIST612 and NIST614^[28], and the calcite reference materials WC-1, PTKD-2, LD-5, and TARIM, listed in Table 1. NIST612 was used to optimise the instrumental parameters, NIST614 and WC-1 were used as standards to calibrate $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratios,

and PTKD-2, LD-5, and TARIM were unknown samples with low uranium contents. Glass and calcite samples were fixed in epoxy resin to prepare the target and polished with 7000 grit sandpaper until the sample surface was exposed. Sample surfaces were polished smooth with $0.3\mu\text{m}$ Al_2O_3 polishing powder and ultrasonically cleaned with ultrapure water prior to each test.

The Neptune Plus multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometer (MC-ICP-MS, ThermoFisher Scientific) and the GeoLas Pro excimer laser ablation system (LA, Coherent) were used in this experiment. In order to achieve the highest sensitivity, multiple ions counting collectors (MICs) analytical mode was used to receive all U and Pb elements, and the specific cup configuration and instrumental parameter settings are shown in Table 2.

The data were processed using the two-step calibration method of the previous work^[29]. The raw data were first imported into the Iolite software^[30] and processed using X_U-Pb_Geochro4. After blank subtraction, the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratios of the calcite standard WC-1 and the unknown samples were calibrated using NIST614 as an external standard sample and the uncertainty of the ratios was derived with a single-point internal precision of 2 SE. The $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratio of the unknown sample was further corrected with matrix-matched WC-1, and the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ of WC-1 was plotted on a Tera-Wasserburg plot using IsoplotR^[31], and the ratio of the obtained lower intercept to the reference lower intercept (26.43) was the correction factor. This correction factor includes matrix effects, laser induced fractionation and fractionation between U/Pb elements associated with ICP and is used to further correct the $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratio of the unknown sample. Finally, the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratios of the samples resulting from the two-step correction were plotted on a Tera-Wasserburg plot using IsoplotR to calculate the lower intersection age and age uncertainty (2SE).

Data and Results: The effects of the experimental parameters (including the cone combination, the amount of nitrogen introduced, whether the guard electrode was open, and the Ar carrier gas flow rate) on the U and Pb sensitivity and the plasma state (oxide yield, UO/U) were systematically discussed in order to obtain the best analysis instrument parameters. As shown in Fig.1 and Fig.2, the high-sensitivity Jet+X cone combination and the introduction of N_2 had obvious sensitizing effects on U and Pb. The sensitivity of U and Pb was enhanced up to 7.4 and 5.8 times under the GE grounded state, the Jet+X cone combination and the introduction of N_2 . Comparatively, the high-sensitivity cone combination more significantly enhanced the sensitizing effect on Pb, whereas the introduction of N_2 more remarkably improved the sensitizing effect on U.

Fig.3 shows the effect of the instrumental conditions on the oxide yield. The oxide yield (UO/U) in the GE grounded state was higher than that in the GE ungrounded state, and the oxide yield became rapidly higher with the increase of the Ar carrier gas flow rate. In addition, the optimization of the experimental conditions was aimed at increasing the sensitivity and decreasing the oxide yield, in other words, the conditions with the highest sensitivity were chosen at lower oxide yields. Fig.4 shows the maximum signal intensity of ^{206}Pb for different instrumental conditions for oxide yields (UO/U) within 1%, with the Ar carrier gas flow rate corresponding to the maximum signal intensity. The best experimental conditions were achieved using the Jet+X cone combination, N_2 flow rate of 8mL/min and the GE grounded state, corresponding to an Ar carrier gas flow of 0.9L/min.

Under optimized experimental conditions, the same depth to diameter ratios (aspect ratio) of the ablation crater was guaranteed, and the “down-hole” fractionation behavior of WC-1 was similar under different laser spot sizes and frequencies. Based on the optimized experimental parameters, the method was validated using three low-uranium ($0.04\text{--}0.63\mu\text{g/g}$) calcite U-Pb dating reference materials. High-uranium WC-1 was used for $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ correcting, and the spot size and frequency were altered on the premise of crater aspect ratios of the standard and samples remaining consistent. The calcite samples LD-5, PTKD-2 and TARIM yielded a lower intercept age of $73.20\pm0.56\text{Ma}$, $152.7\pm2.5\text{Ma}$ and $206.2\pm1.3\text{Ma}$, respectively, which were in agreement with the calibrated results from the ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS within uncertainties.

参考文献

- [1] Rasbury E T, Cole J M. Directly dating geologic events: U - Pb dating of carbonates[J]. *Reviews of Geophysics*, 2009, 47(3): RG3001.
- [2] Roberts N M W, Holdsworth R E. Timescales of faulting through calcite geochronology: A review[J]. *Journal of Structural Geology*, 2022, 158: 104578.
- [3] 肖志斌, 耿建珍, 涂家润, 等. 砂岩型铀矿微区原位 U-Pb 同位素定年技术方法研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 262–273.
Xiao Z B, Geng J Z, Tu J R, et al. *In situ* U-Pb isotope dating techniques for sandstone-type uranium deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 262–273.
- [4] 赵令浩, 詹秀春, 曾令森, 等. 磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年直接校准方法研究[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 744–753.
Zhao L H, Zhan X C, Zeng L S, et al. Direct calibration method for LA-HR-ICP-MS apatite U-Pb dating[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 744–753.
- [5] Jahn B, Cuvelier H. Pb-Pb and U-Pb geochronology of carbonate rocks: An assessment[J]. *Chemical Geology*, 1994, 115(1–2): 125–151.
- [6] Roberts N M W, Drost K, Horstwood M S A, et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U-Pb carbonate geochronology: Strategies, progress, and limitations[J]. *Geochronology*, 2020, 2(1): 33–61.
- [7] 赵子贤, 施炜. 方解石 LA-(MC-)ICP-MS U-Pb 定年技术及其在脆性构造中的应用[J]. *地球科学与环境学报*, 2019, 41(5): 505–516.
Zhao Z X, Shi W. LA-(MC-)ICP MS U-Pb dating technique of calcite and its application in brittle structures[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2019, 41(5): 505–516.
- [8] 杨鹏, 袁海锋, 马奎, 等. 川中太和气区震旦系灯影组二段储层成岩流体演化及油气成藏史——来自岩石学、原位地球化学、流体包裹体及年代学的证据[J]. *地质学报*, 2023, 97(7): 2332–2353.
Yang P, Yuan H F, Ma K, et al. Diagenetic fluid evolution and hydrocarbon accumulation history of second member of the Sinian Dengying Formation in the Taihe gas area, central Sichuan Basin: Evidence from petrology, *in situ* geochemistry, fluid inclusions and chronology[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2023, 97(7): 2332–2353.
- [9] 刘恩涛, ZHAO Jian-xin, 潘松圻, 等. 盆地流体年代学研究新技术: 方解石激光原位 U-Pb 定年法[J]. *地球科学*, 2019, 44(3): 698–712.
Liu E T, Zhao J X, Pan S Q, et al. A new technology of basin fluid geochronology: *In-situ* U-Pb dating of calcite[J]. *Earth Science*, 2019, 44(3): 698–712.
- [10] 高伊雪, 邱昆峰, 于皓丞, 等. 碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年基本原理、分析方法与地学应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2022, 41(4): 786–803.
Gao Y X, Qiu K F, Yu H C, et al. Principle, methods, and geological applications of carbonates LA-ICP-MS U-Pb geochronology[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2022, 41(4): 786–803.
- [11] 张亮亮, 朱弟成, 谢锦程, 等. 碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年: 进展与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2022, 41(6): 1120–1134.
Zhang L L, Zhu D C, Xie J C, et al. Advances and perspectives of the *in-situ* laser ablation carbonate minerals U-Pb dating[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(6): 1120–1134.
- [12] Pickering R, Kramers J D, Partridge T, et al. U-Pb dating of calcite-aragonite layers in speleothems from hominin sites in South Africa by MC-ICP-MS[J]. *Quaternary Geochronology*, 2010, 5(5): 544–558.
- [13] Rasbury E T, Hanson G N, Meyers W J, et al. Dating of the time of sedimentation using U-Pb ages for paleosol calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(7): 1525–1529.
- [14] Brannon J C, Cole S C, Podosek F A, et al. Th-Pb and U-Pb dating of ore-stage calcite and Paleozoic fluid flow[J]. *Science*, 1996, 271(5248): 491–493.
- [15] Yang P, Wu G H, Nuriel P, et al. *In situ* LA-ICPMS U-Pb dating and geochemical characterization of fault-zone calcite in the central Tarim Basin, Northwest China: Implications for fluid circulation and fault reactivation[J]. *Chemical Geology*, 2021, 568: 120125.
- [16] Roberts N M W, Walker R J. U-Pb geochronology of calcite-mineralized faults: Absolute timing of rift-related fault events on the Northeast Atlantic margin[J]. *Geology*, 2016, 44(7): 531–534.
- [17] Coogan L A, Parrish R R, Roberts N M W. Early hydrothermal carbon uptake by the upper oceanic crust: Insight from *in situ* U-Pb dating[J]. *Geology*, 2016, 44(2): 147–150.
- [18] 鲁雪松, 桂丽黎, 陈玮岩, 等. 激光原位碳酸盐岩 U-Pb 定年实验方法改进与石油地质应用[J]. *中国科学: 地球科学*, 2023, 66(12): 2914–2929.
Lu X S, Gui L L, Chen W Y, et al. Improvement of *in situ* LA-ICP-MS U-Pb dating method for carbonate minerals and its application in petroleum geology[J].

- Science China Earth Sciences*, 2023, 66(12): 2914–2929.
- [19] 吴石头, 杨岳衡, Nick M. W. Roberts, 等. 高灵敏度-单接收杯 LA-SF-ICP-MS 原位方解石 U-Pb 定年 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2022, 65(6): 1146–1160.
- Wu S T, Yang Y H, Roberts N M W, et al. *In situ* calcite U-Pb geochronology by high-sensitivity single-collector LA-SF-ICP-MS[J]. *Science China Earth Sciences*, 2022, 65(6): 1146–1160.
- [20] Luo K, Zhou J X, Feng Y X, et al. *In situ* U-Pb dating of calcite from the South China antimony metallogenic belt[J]. *iScience*, 2020, 23: 101575.
- [21] 谢博航, 吴石头, 杨岳衡, 等. LA-MC-ICP-MS 方解石 U-Pb 定年技术[J]. *岩石学报*, 2023, 39(1): 236–248.
- Xie B H, Wu S T, Yang Y H, et al. LA-MC-ICP-MS calcite U-Pb dating technique[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(1): 236–248.
- [22] Zhang L L, Zhu D C, Yang Y H, et al. U-Pb geochronology of carbonate by laser ablation MC-ICP-MS: Method improvements and geological applications[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(6): 335–348.
- [23] 程婷, Jianxin Zhao, Yuexing Feng, 等. 低铀碳酸盐矿物的 LA-MC-ICPMS 微区原位 U-Pb 定年方法[J]. *科学通报*, 2020, 65(2–3): 150–154.
- Cheng T, Zhao J X, Feng Y X, et al. LA-MC-ICPMS U-Pb dating method for low-uranium carbonate minerals[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(2–3): 150–154.
- [24] Nuriel P, Craddock J, Kylander-Clark A R C, et al. Reactivation history of the North Anatolian fault zone based on calcite age-strain analyses[J]. *Geology*, 2019, 47(5): 465–469.
- [25] Yokoyama T, Kimura J, Mitsuguchi T, et al. U-Pb dating of calcite using LA-ICP-MS: Instrumental setup for non-matrix-matched age dating and determination of analytical areas using elemental imaging[J]. *Geochemical Journal*, 2018, 52(6): 531–540.
- [26] Nguyen AD, Feng Y X, Cheng T, et al. LA - (MC) - ICP-MS U - Pb geochronology-potential calcite reference materials[A].Barcelona: Goldschmidt Conference, 2019.
- [27] Zhang L L, Zhu D C, Xie J C, et al. TARIM calcite: A potential reference material for laser ICPMS *in situ* calcite U-Pb dating[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(11): 2302–2312.
- [28] Jochum K P, Weis U, Stoll B, et al. Determination of reference values for NIST SRM610–617 glasses following ISO guidelines[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(4): 397–429.
- [29] Roberts N M W, Rasbury E T, Parrish R R, et al. A calcite reference material for LA - ICP - MS U - Pb geochronology[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(7): 2807–2814.
- [30] Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. Iolite: Freeware for the visualization and processing of mass spectrometric data[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(12): 2508–2518.
- [31] Vermeesch P. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology[J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9(5): 1479–1493.
- [32] Hu Z C, Liu Y S, Gao S, et al. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(9): 1391–1399.
- [33] Flamigni L, Koch J, Günther D. The effect of carrier gas humidity on the vaporization of laser-produced aerosols in inductively coupled plasmas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(2): 280–286.
- [34] He T, Ni Q, Miao Q, et al. Effects of cone combinations on the signal enhancement by nitrogen in LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33: 1021–1030.
- [35] 何焘, 张晨西, 张文, 等. 高空间分辨率 LA-ICP-MS 测定硅酸盐玻璃标准物质中 42 种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(5): 983–995.
- He T, Zhang C X, Zhang W, et al. Determination of 42 trace elements in silicate glass reference materials by high spatial resolution LA-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(5): 983–995.
- [36] ver Hoeve T J, Scoates J S, Wall C J, et al. Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 201–217.
- [37] 罗涛, 胡兆初. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱副矿物 U-Th-Pb 定年新进展[J]. *地球科学*, 2022, 47(11): 4122–4144.
- Luo T, Hu Z C. Recent advances in U-Th-Pb dating of accessory minerals by laser ablation inductively coupled plasma[J]. *Earth Science*, 2022, 47(11): 4122–4144.
- [38] Guillong M, Wotzlaw J F, Looser N, et al. Evaluating the reliability of U-Pb laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) carbonate geochronology: Matrix issues and a potential calcite validation reference material[J]. *Geochronology*, 2020, 2(1): 155–167.