

专题: 微束分析技术及其在地球科学中的应用

论 文

铀矿 fs-LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年

宗克清^{①*}, 陈金勇^②, 胡兆初^①, 刘勇胜^①, 李明^①, 范洪海^②, 孟艳宁^②

① 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074;

② 核工业北京地质研究院, 北京 100029

* E-mail: kqzong@hotmail.com

收稿日期: 2014-12-02; 接受日期: 2015-06-18; 网络版发表日期: 2015-08-25

国家自然科学基金项目(批准号: 41203027, 41473031)、中国地质大学(武汉)中央高校基本科研业务费专项资金(编号: CUGL140403)、高等学校学科创新引智计划(编号: B07039)和地质过程与矿产资源国家重点实验室自主研究课题专项经费(编号: MSFGPMR201410)资助

摘要 利用飞秒激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(fs-LA-ICP-MS)对锆石和铀矿之间的 Pb/U 分馏行为, 以及纳米比亚白岗岩中晶质铀矿进行了详细的原位微区 U-Pb 年代学研究。结果表明, fs-LA-ICP-MS 分析过程中铀矿和锆石之间表现出显著不同的 Pb/U 分馏行为, 利用锆石标准物质 M257 校正铀矿 U-Pb 定年标准物质 GBW04420 得到的年龄偏大 17%。因此, 精确的铀矿 LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年需要基体匹配的标准物质进行校正。以 GBW04420 为外标, 利用 fs-LA-ICP-MS 在 10 μm , 1 Hz 激光条件, 同时配备信号匀化装置(SSD)的前提下, 对两个来自纳米比亚罗辛(Rossing)铀矿床东南侧欢乐谷(Gaudeanmus)地区的白岗岩岩石薄片中的晶质铀矿进行了分析。其中一个样品给出的 U-Pb 谐和年龄为(507 $\pm$ 1) Ma(2 σ , $n=21$), 两个样品 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为(504 $\pm$ 3) Ma(2 σ , $n=21$)和(503 $\pm$ 3) Ma(2 σ , $n=22$)。分析结果与前人的热电离质谱为基础的同位素稀释法(ID-TIMS)结果一致((509 $\pm$ 1)和(508 $\pm$ 12) Ma)。同时与铀矿共生锆石给出的 U-Pb 上交点年龄结果((506 $\pm$ 33) Ma(2 σ , $n=29$)和(501 $\pm$ 51) Ma (2 σ , $n=29$))在误差范围内相同。由于共生高 U 锆石严重的 Pb 丢失, 所以铀矿定年相对于共生锆石定年结果更为精确可靠。GBW04420 是一个可以用于铀矿原位微区 U-Pb 同位素准确定年的标准物质。

关键词铀矿
fs-LA-ICP-MS
U-Pb定年
元素分馏
罗辛铀矿
GBW04420

铀矿(主要成分 UO_2)是自然界放射性元素U的主要富集矿物, 因此铀矿不仅是一种非常重要的全球战略资源, 同时也是U-Pb同位素年代学研究的主要对象。Boltwood(1907)早在一个多世纪以前就利用铀矿中的U-Pb同位素体系进行了年代学研究。精确的铀矿U-Pb年代学研究对于探讨铀矿床的成因和指导铀矿床勘查都具有非常重要的意义。目前关于铀矿

定年的常规方法主要是以热电离质谱为基础的同位素稀释法(ID-TIMS)(Carl等, 1992; Golubev等, 2008; Hills和Richards, 1976; Ludwig等, 1987)。该方法虽然测试精度高, 但是样品分选难度大。主要是因为铀矿成因复杂, 多期成矿作用容易相互叠加, 铀矿中常存在其他富U, 和Pb矿物包裹体的干扰。另外, 该方法需要繁琐的湿化学预处理和分离过程, 同时在铀矿

中文引用格式: 宗克清, 陈金勇, 胡兆初, 刘勇胜, 李明, 范洪海, 孟艳宁. 2015. 铀矿 fs-LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年. 中国科学: 地球科学, 45: 1304-1315

英文引用格式: Zong K Q, Chen J Y, Hu Z C, Liu Y S, Li M, Fan H H, Meng Y N. 2015. In-situ U-Pb dating of uraninite by fs-LA-ICP-MS. Science China: Earth Sciences, 58: 1731-1740, doi: 10.1007/s11430-015-5154-y

分选和湿化学处理的过程中对实验人员存在潜在的健康危险. 而原位微区地球化学研究不仅避免了繁琐、耗时的湿法化学消解过程, 同时可以揭示单矿物微米尺度元素/同位素空间变化细节, 使岩石学和地球化学在微米尺度上能够有机地结合在一起(Müller, 2003; Pearson等, 2006; Reed, 1990). 目前原位微区铀矿定年技术主要包括电子探针(EMP)(Bowles, 1990; 葛祥坤等, 2011)、二次离子探针(SIMS)(Decree等, 2011; Fayek等, 2000, 2002a, 2002b)/(SHRIMP)(Hidaka等, 2005; Hidaka和Kikuchi, 2010)以及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)(Chipley等, 2007). EMP空间分辨率很高, 但是测试精度有限, SIMS/SHRIMP仪器设备和测试费用相对昂贵. 最近20年蓬勃兴起的LA-ICP-MS测试技术以原位、实时、经济、快速的分析优势, 以及较高灵敏度和空间分辨率成为原位微区测试技术的研究热点(Günther和Hattendorf, 2005; Gray, 1985).

目前国际上只有Chipley等(2007)利用LA-ICP-MS对铀矿进行了详细的U-Pb年龄测试方法研究, 分析过程中以锆石标准物质91500为外标对铀矿进行U-Pb同位素比值校正, 对澳大利亚北部4个不同铀矿床进行了应用. Chipley等(2007)分析的4个铀矿样品虽然均没有给出谐和年龄, 但是U-Pb不一致线上交点给出的年龄分别为(701±190) Ma(1 σ)(Adelaide River), (841±94) Ma(1 σ)(Palette), (1573±160) Ma(1 σ)(El Sherena)和(1214±180) Ma(1 σ)(Mt. Isa). 这些不一致线上交点年龄在误差范围内与前人ID-TIMS分析结果一致. 因此Chipley等(2007)认为锆石和铀矿具有类似的U和Pb同位素分馏行为, 利用锆石对铀矿进行校正正是可行的. 国内仅邹东风等(2011)利用类似的方法对下庄335矿床的铀矿进行过尝试. 我们注意到Chipley等(2007)的铀矿分析结果具有较大的偏差, 单点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值的相对标准偏差高达21%~100%. 如此大的偏差是否掩盖了锆石和铀矿之间由于基体不匹配而引起Pb/U分馏行为的不同? 一般来说基体效应是制约LA-ICP-MS精确元素含量和同位素比值分析的主要因素之一(Sylvester, 2008). Košler等(2005)的研究结果揭示纳秒(ns)激光剥蚀过程中可以引起锆石和硅酸盐玻璃之间显著不同的Pb/U分馏行为. 目前并未见到有关锆石和铀矿之间Pb/U分馏行为详细研究的报道, 国际上也缺少通用的铀矿标准物质. 由

于飞秒(fs)激光相对于纳秒激光在剥蚀过程中具有更小的基体效应(Hirata和Kon, 2008; Kimura等, 2011; Poitrasson等, 2003; Shaheen等, 2012), 本研究将利用fs-LA-ICP-MS对铀矿和锆石之间Pb/U分馏行为, 以及铀矿U-Pb定年分析方法进行详细研究.

1 分析方法和样品描述

文中两个铀矿样品(ZK80-9-4和ZK11-11-15)采自纳米比亚罗辛(Rossing)铀矿床东南侧欢乐谷(Gaudeanmus)地区, 该地区铀矿化具有白岗岩专属性. 白岗岩中的铀矿主要以晶质铀矿为主, 大部分呈较好的自形晶体(图1(a), (b)), 粒径约为0.1~0.3 mm, 部分晶质铀矿粒径较大, 可达0.5 mm. 常被造岩矿物如石英、斜长石、钾长石和黑云母等包裹. 值得注意的是, 岩石薄片常观察到晶质铀矿包裹锆石的现象(图1(a), (b)), 同时局部可见锆石包裹铀矿(图1(c), (d)). 这种相互包裹的关系指示铀矿和锆石同时形成, 晶质铀矿成矿年龄和白岗岩成岩年龄一致. 本文将在岩石薄片中对原位铀矿和锆石进行详细的U-Pb年代学研究. 岩石薄片铀矿电子背散射(BSE)图像和锆石阴极发光(CL)图像在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室场发射环境扫描电镜上完成, 仪器型号为FEI公司Quanta 450 FEG, 配备的阴极发光仪型号为MonoCL4+.

铀矿标准物质GBW04420由核工业北京地质研究院研发和提供. 该标样是花岗岩类型沥青铀矿. 该样品经过破碎、初选、磁选、手选和最后的碾磨和精淘, 其纯度达99.8%(赵溥云等, 1995). 但是, 我们注意到少量铀矿颗粒裂隙中充填有暗色物质(图2), 微区分析过程中尽量避开这些区域. 五个测试单位利用ID-TIMS测试的结果经统计验证和计算, 其U和总Pb的含量分别为(69.48±0.34)%和(6869±17) ppm, 放射性成因 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 的原子百分比分别为(94.60±0.13)%和(4.643±0.008)% (赵溥云等, 1995). 计算得到GBW04420的实际 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的比值分别为(0.05060±0.00036)(1 σ), (0.07612 ± 0.00065)(1 σ)和(0.01091±0.00006)(1 σ). 其误差传递通过蒙特卡罗方法进行计算.

铀矿U-Pb定年在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室fs-LA-ICP-MS和ns-LA-

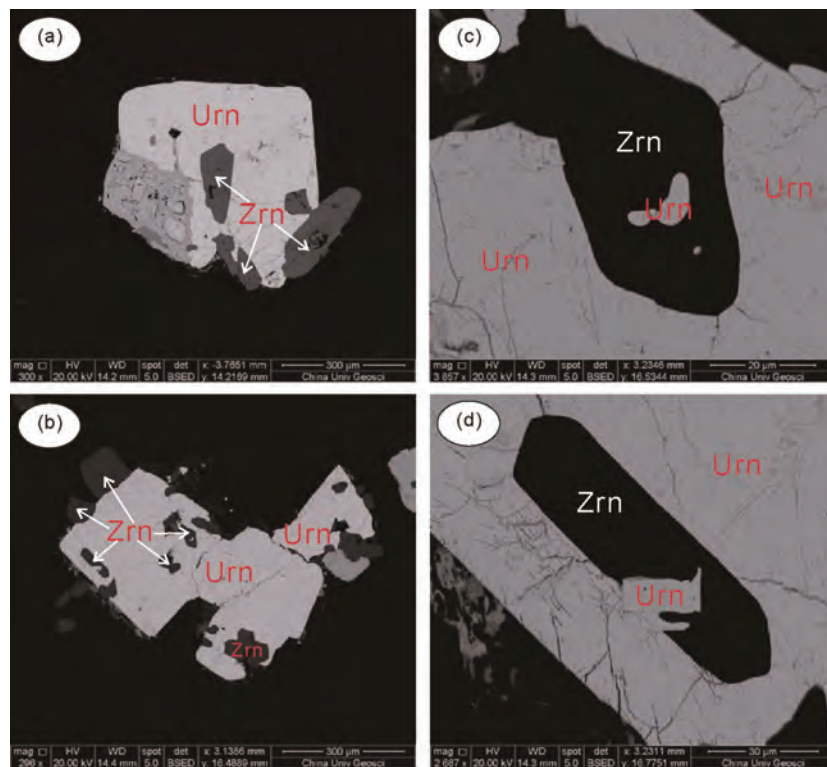


图1 纳米比亚罗辛铀矿床东南侧欢乐谷地区白岗岩岩石薄片中晶质铀矿结构特征的背散射电子图像
(a), (b) 铀矿和锆石共生, 铀矿同时包裹锆石; (c), (d) 局部可见锆石包裹铀矿的现象. Urn, 晶质铀矿, Zrn, 锆石

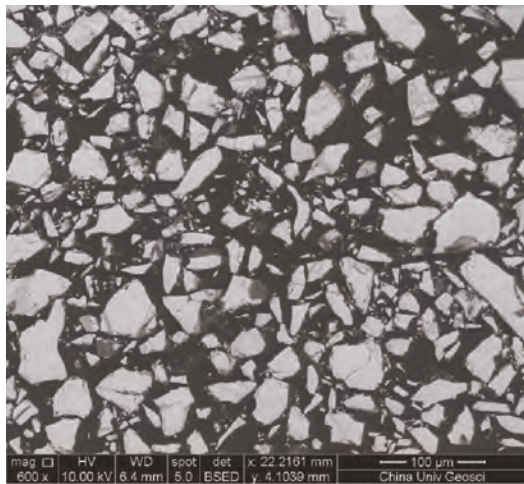


图2 铀矿标准物质 GBW04420 的背散射电子图像

ICP-MS上分别进行了测试. fs激光剥蚀系统为NWR (New Wave Research)飞秒激光, 由Light Conversion公司的Yb: KGW激光器和ESI公司的飞秒激光光学传输系统、观察系统和剥蚀池等组成. 激光输出波长为257 nm, 激光脉冲宽度为<300 fs. 分析铀矿时激光能

量设定为20%, 能量密度为 1.2 J cm^{-2} . ns激光剥蚀系统为GeoLas 2005. 由于铀矿具有非常高的U含量, 避免ICP-MS检测器过饱和, 本次实验激光束斑和频率分别设定为10 μm 和1 Hz. ICP-MS为Agilent 7500a. 常规条件下, 1 Hz激光剥蚀产生的信号具有显著的波动性(图3). 在气溶胶引入ICP-MS之前通过Hu等(2012)设计的信号匀化装置(SSD), 信号的稳定性会显著提高(图3). 激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度, 二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合, SSD置于T型接头之前. 每个时间分辨分析数据包括大约20~30 s的空白信号和50 s的样品信号. 对纳米比亚铀矿样品的U-Pb同位素定年采用国内铀矿U-Pb同位素年龄标准物质GBW04420作为外标进行同位素分馏校正, 每分析5个样品点, 分析2次GBW04420.

岩石薄片中原位锆石U-Pb年龄和微量元素分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室ns-LA-ICP-MS上完成. 激光剥蚀系统为GeoLas 2005, ICP-MS为Agilent 7700x. 激光剥蚀过

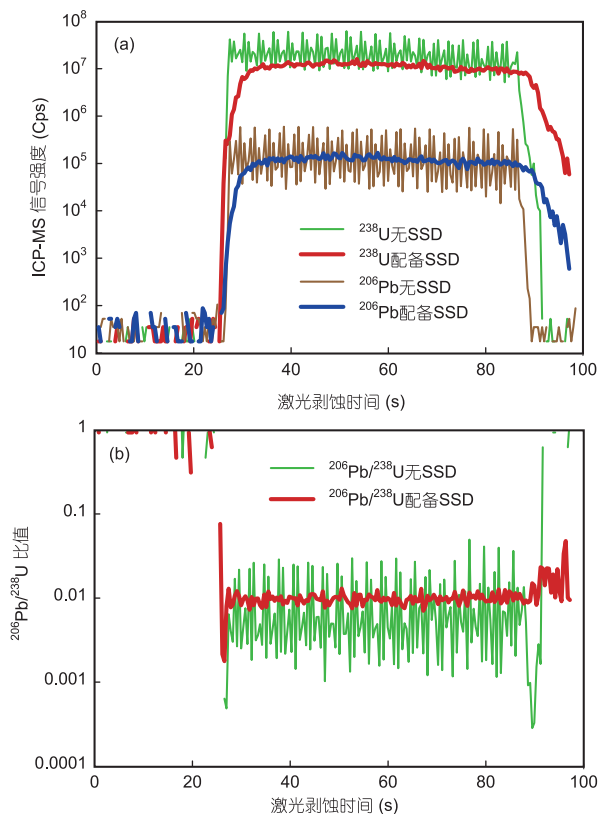


图 3 在激光束斑为 10 μm , 频率为 1 Hz 的条件下, 利用 fs-LA-ICP-MS 分析铀矿标准物质(GBW04420)的过程中配备信号匀化装置(SSD)和常规没有配备 SSD 的时候, 单脉冲分析信号强度(a)和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值(b)随时间的变化情况

程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度, 二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合. 在等离子体中心气流(Ar+He)中加入了少量氮气, 以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度(Hu 等, 2008). 锆石微量元素含量利用 NIST610 作为外标、Zr 作内标的方法进行定量计算. 铀矿中的锆石一般具有较高的 U 含量, 因此本研究 U-Pb 同位素定年中采用高 U 锆石标准 M257 (U=840 ppm) 作外标进行同位素分馏校正, 每分析 5 个样品点, 分析两次 M257. 锆石标准 M257 的 U-Pb 同位素推荐值据 Nasdala 等(2008). 岩石薄片中原位锆石直接分析的详细仪器操作条件和数据处理方法同 Zong 等(2010). 对铀矿和锆石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、元素含量及 U-Pb 同位素比值、年龄和误差计算)采用软件 ICPMSDataCal 完成(Liu 等, 2010, 2008). 另外, 数据采集过程中没有测定 ^{235}U ,

因为 ^{235}U 可以通过 ^{238}U 计算得到, 天然体系中 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值为 137.88.

2 分析结果

2.1 实验条件分析结果

为了观察铀矿和锆石之间 Pb/U 分馏行为, 我们对 fs-LA-ICP-MS 分析铀矿标准物质 GBW04420 和锆石标准物质 91500, GJ-1, M257 和清湖的 Pb/U 比值进行了详细对比(图 4(a)). 结果表明, 在本次实验条件下锆石标准物质 91500, GJ-1, M257 和清湖的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 实测值与推荐值的相对误差非常一致, 分别为 -25.6%, -26.3%, -25.2% 和 -26.2% (图 4(a)), 而铀矿标

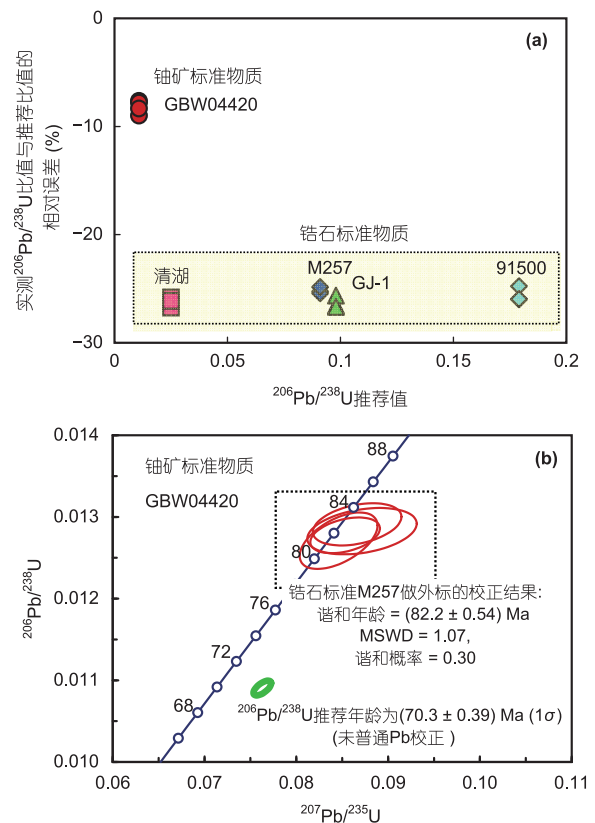


图 4 fs-LA-ICP-MS 铀矿 U-Pb 定年的条件实验结果

(a) fs-LA-ICP-MS 分析铀矿标准物质和锆石标准物质过程中实测 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值和推荐比值的相对误差(%)对比; (b) 利用锆石标准物质 M257 作为外标对铀矿标准物质 GBW04420 校正得到的 U-Pb 年龄谐和图. 锆石标准物质 91500, GJ-1, M257 和清湖的 U-Pb 同位素推荐值分别引自 Wiedenbeck 等(2004), Jackson 等(2004), Nasdala 等(2008)和 Li 等(2009). 铀矿 GBW04420 的 U-Pb 同位素推荐值引自赵浦云等(1995)

准物质GBW04420的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 实测值与推荐值的相对误差只为-8.7%(图4(a)). 利用锆石标准物质M257做外标对铀矿标准物质GBW04420校正得到的谐和年龄为 (82.2 ± 0.54) Ma(MSWD=1.07, $n=4$), 高出 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄推荐值17%(图4(b)).

2.2 铀矿分析结果

对纳米比亚铀矿的fs-LA-ICP-MS U-Pb年龄分析结果见表1. ZK80-9-4样品21个单点分析结果给出的U-Pb谐和年龄为 (507 ± 1) Ma(MSWD=12)(图5(a)), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 (504 ± 3) Ma(2σ , MSWD=0.16, $n=21$)(图5(b)). ZK11-11-15样品22个fs-LA-ICP-MS分析点同样给出非常近似谐和的U-Pb年龄(图5(c)), 下交点年龄为 (499 ± 14) Ma(MSWD=0.25), 而 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 (503 ± 3) Ma(2σ , MSWD=0.25, $n=22$)(图5(d)). 对样品ZK80-9-4中铀矿的ns-LA-ICP-MS U-Pb年龄分析结果见表2. 本研究17个单点分析结果给出的U-Pb谐和年龄为 (504 ± 1) Ma(MSWD=10.4)(图6(a)), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 (506 ± 3) Ma(2σ , MSWD=0.16, $n=17$)(图6(b)).

2.3 锆石分析结果

纳米比亚罗辛铀矿床东南侧欢乐谷地区铀矿化白岗岩岩石薄片中与铀矿共生的锆石自形程度高, 粒度大多在50~150 μm , CL图像显示锆石具有明显的震荡环带(图7). 这些锆石高U(3950~11471 ppm), Th(110~1142 ppm), Ca(532~6402 ppm), Rb(0.43~99.0 ppm), Sr(11.1~86.7 ppm)含量和相对富集轻稀土元素(LREE)(附录1, 2; 图8). 虽然Pb丢失导致这些锆石U-Pb年龄分析结果不谐和, 但是两个样品分别给出了近似相同的U-Pb不一致线上交点年龄(图8(a), (c)). 样品ZK80-9-4和ZK11-11-15的上交点年龄分别为 (50 ± 33) Ma(2σ , MSWD=0.87, $n=29$)和 (501 ± 51) Ma(2σ , MSWD=0.16, $n=29$)(图8(a), (c)). 在稀土元素配分模式图上, 这些锆石具有陡峭的重稀土元素(HREE)分布和显著负Eu异常的特征(图8(b), (d)).

3 讨论

3.1 铀矿 U-Pb 定年的基体效应

由于分析物和校正标准物质之间化学成分或者

物理性质不同而引起的基体效应, 是制约LA-ICP-MS准确分析的主要原因之一(Hu等, 2011a; Kuhn和Günther, 2004; Sylvester, 2008; 刘勇胜等, 2013). Košler等(2005)的研究结果表明, 纳秒(ns)激光剥蚀锆石时产生的气溶胶微粒可能包括锆石(ZrSiO_4)、斜锆石(ZrO_2)和 SiO_2 , 由于U富存在 ZrSiO_4 和 ZrO_2 中, 而挥发性Pb被排除在外, 具有更高的传输效率, 因此锆石和硅酸盐玻璃的ns-LA-ICP-MS分析过程会产生显著不同的Pb/U分馏. 例如用锆石校正楣石的年龄偏差可达~12%(Sun等, 2012). 虽然在特定的激光条件和校正策略下利用玻璃标准物质NIST610校正锆石标准91500可以得到满意的U-Pb年龄, 但是Kuhn等(2010)详细的研究指出高精度ns-LA-ICP-MS U-Pb年代学研究需要基体匹配的外部标准进行校正. 而Chipley等(2007)的研究则认为ns-LA-ICP-MS分析过程中锆石标准物质91500和铀矿的Pb/U分馏行为类似, 利用锆石对铀矿进行U-Pb同位素年龄校正是可行的. 但是本研究观察到利用fs-LA-ICP-MS以锆石标准物质M257做外标对铀矿标准物质GBW04420校正得到的年龄高出推荐值17%(图4(b)). 一般来说, 飞秒激光相对于纳秒激光具有更小的元素分馏效应(Hirata和Kon, 2008; Kimura等, 2011; Poitrasson等, 2003; Shaheen等, 2012). Hirata和Kon(2008)研究表明飞秒激光剥蚀系统会显著降低锆石的Pb/U分馏. 而飞秒激光剥蚀锆石形成的气溶胶颗粒同样分为大颗粒 ZrSiO_4 、富Zr的球状物和富Si的絮状物(D'Abzac等, 2012), 非常类似于Košler等(2005)利用纳秒激光剥蚀锆石得到的气溶胶颗粒分布情况. 因此, 我们认为飞秒激光剥蚀锆石过程中也会产生Pb/U分馏. 目前虽然没有飞秒激光剥蚀铀矿产生气溶胶颗粒的详细研究, Lach等(2013)的研究表明纳秒激光剥蚀铀矿产生的气溶胶颗粒具有显著的Pb/U分馏, 激光剥蚀之后分布在剥蚀坑底部颗粒的Pb/U比值低于基体48%, 而剥蚀坑边部颗粒的Pb/U比值高出基体85%(Lach等, 2013). 因此, 有必要在后续工作中对飞秒激光剥蚀铀矿产生气溶胶颗粒的Pb和U分配行为进行详细研究. 另外, LA-ICP-MS分析过程中元素分馏还与气溶胶传输过程和ICP中离子化过程有关(Eggins等, 1998; Günther和Heinrich, 1999; Hu等, 2011b; Košler等, 2005; Kuhn等, 2004; Longerich等, 1996; Míková等, 2009). 总之, 目前的研究结果表明即使利用fs-LA-

表 1 纳米比亚罗辛(Rossing)铀矿床东南侧欢乐谷(Gaudeanmus)地区白岗岩样品岩石薄片中的铀矿 U-Pb 年龄的 fs-LA-ICP-MS 分析结果

编号	U-Pb同位素比值						U-Pb同位素年龄(Ma)					
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ
ZK80-9-4												
3.2	0.0577	0.0008	0.6486	0.0088	0.0813	0.0010	517	30	508	5	504	6
3.3	0.0574	0.0009	0.6459	0.0094	0.0813	0.0010	506	31	506	6	504	6
3.4	0.0578	0.0009	0.6561	0.0096	0.0820	0.0012	524	40	512	6	508	7
3.5	0.0581	0.0010	0.6521	0.0114	0.0810	0.0013	600	41	510	7	502	8
3.7	0.0583	0.0011	0.6549	0.0127	0.0812	0.0015	543	43	512	8	503	9
3.9	0.0575	0.0010	0.6452	0.0110	0.0814	0.0014	522	39	505	7	505	8
3.1	0.0588	0.0010	0.6534	0.0122	0.0806	0.0014	561	39	511	8	500	9
3.11	0.0592	0.0010	0.6616	0.0154	0.0809	0.0016	572	5	516	9	501	10
3.13	0.0580	0.0011	0.6421	0.0146	0.0801	0.0014	532	34	504	9	497	9
3.14	0.0580	0.0011	0.6508	0.0131	0.0815	0.0015	528	43	509	8	505	9
3.15	0.0584	0.0010	0.6495	0.0116	0.0806	0.0013	543	42	508	7	500	8
3.25	0.0577	0.0009	0.6435	0.0104	0.0809	0.0013	517	33	504	6	501	8
3.26	0.0577	0.0009	0.6493	0.0112	0.0816	0.0012	520	35	508	7	506	7
3.27	0.0589	0.0011	0.6589	0.0111	0.0813	0.0014	561	45	514	7	504	8
3.28	0.0585	0.0010	0.6474	0.0130	0.0802	0.0016	546	37	507	8	497	9
3.29	0.0576	0.0011	0.6503	0.0132	0.0819	0.0015	522	44	509	8	507	9
3.31	0.0589	0.0013	0.6536	0.0145	0.0806	0.0017	561	44	511	9	499	10
3.33	0.0583	0.0010	0.6557	0.0107	0.0814	0.0013	539	37	512	7	505	8
3.34	0.0578	0.0009	0.6554	0.0091	0.0820	0.0013	524	40	512	6	508	8
3.35	0.0579	0.0009	0.6540	0.0091	0.0818	0.0011	524	33	511	6	507	7
3.36	0.0577	0.0009	0.6527	0.0100	0.0817	0.0011	517	33	510	6	506	7
ZK11-11-15												
3.1	0.0587	0.0009	0.6544	0.0100	0.0805	0.0012	554	33	511	6	499	7
3.2	0.0594	0.0010	0.6577	0.0095	0.0801	0.0012	589	33	513	6	497	7
3.4	0.0580	0.0012	0.6564	0.0136	0.0818	0.0017	532	46	512	8	507	10
3.5	0.0592	0.0009	0.6627	0.0093	0.0809	0.0011	576	31	516	6	502	7
3.6	0.0585	0.0011	0.6562	0.0121	0.0812	0.0016	550	39	512	7	503	10
3.7	0.0580	0.0010	0.6521	0.0113	0.0812	0.0014	532	34	510	7	503	8
3.8	0.0589	0.0009	0.6652	0.0105	0.0816	0.0012	565	33	518	6	505	7
3.9	0.0600	0.0008	0.6724	0.0118	0.0809	0.0014	611	30	522	7	502	8
3.1	0.0584	0.0009	0.6594	0.0102	0.0817	0.0012	543	42	514	6	507	7
3.11	0.0594	0.0010	0.6650	0.0107	0.0811	0.0013	589	37	518	7	502	8
3.12	0.0577	0.0011	0.6461	0.0111	0.0809	0.0013	517	45	506	7	502	8
3.14	0.0592	0.0009	0.6556	0.0101	0.0799	0.0012	576	33	512	6	496	7
3.16	0.0598	0.0010	0.6731	0.0108	0.0813	0.0012	598	35	523	7	504	7
3.17	0.0584	0.0010	0.6660	0.0115	0.0822	0.0013	546	37	518	7	509	8
3.19	0.0592	0.0010	0.6571	0.0122	0.0802	0.0014	576	35	513	7	497	9
3.2	0.0591	0.0009	0.6613	0.0101	0.0810	0.0013	572	3	515	6	502	8
3.21	0.0585	0.0010	0.6615	0.0108	0.0818	0.0015	550	32	516	7	507	9
3.22	0.0584	0.0010	0.6608	0.0104	0.0819	0.0013	543	42	515	6	507	7
3.26	0.0588	0.0011	0.6565	0.0112	0.0807	0.0013	567	41	512	7	500	8
3.27	0.0585	0.0009	0.6548	0.0094	0.0807	0.0011	550	33	511	6	500	7
3.28	0.0586	0.0009	0.6635	0.0106	0.0815	0.0014	554	35	517	7	505	8
3.29	0.0596	0.0009	0.6797	0.0097	0.0820	0.0012	587	33	527	6	508	7

表 2 纳米比亚罗辛(Rossing)铀矿床东南侧欢乐谷(Gaudeanmus)地区白岗岩样品 ZK80-9-4 岩石薄片中的铀矿 U-Pb 年龄的 ns-LA-ICP-MS 分析结果

编号	U-Pb同位素比值						U-Pb同位素年龄(Ma)					
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ
1	0.0561	0.0005	0.6365	0.0089	0.0823	0.0011	457	19	500	6	510	6
2	0.0561	0.0004	0.6294	0.0080	0.0814	0.0010	454	17	496	5	505	6
3	0.0566	0.0004	0.6416	0.0078	0.0822	0.0010	476	21	503	5	509	6
4	0.0571	0.0005	0.6448	0.0090	0.0820	0.0011	494	23	505	6	508	6
5	0.0564	0.0004	0.6379	0.0078	0.0821	0.0010	478	17	501	5	509	6
6	0.0566	0.0004	0.6398	0.0084	0.0820	0.0010	476	19	502	5	508	6
7	0.0576	0.0004	0.6466	0.0078	0.0814	0.0010	522	13	506	5	504	6
8	0.0573	0.0005	0.6372	0.0077	0.0809	0.0012	502	19	501	5	502	7
9	0.0571	0.0004	0.6436	0.0083	0.0817	0.0010	494	21	505	5	506	6
10	0.0573	0.0005	0.6403	0.0088	0.0811	0.0010	502	22	503	5	503	6
11	0.0575	0.0007	0.6441	0.0103	0.0814	0.0012	509	58	505	6	504	7
12	0.0572	0.0004	0.6434	0.0079	0.0816	0.0010	498	18	504	5	505	6
13	0.0569	0.0004	0.6424	0.0077	0.0818	0.0009	500	15	504	5	507	6
14	0.0568	0.0004	0.6433	0.0085	0.0821	0.0010	483	10	504	5	509	6
15	0.0572	0.0004	0.6440	0.0091	0.0816	0.0011	502	17	505	6	506	7
16	0.0570	0.0004	0.6381	0.0085	0.0811	0.0010	494	17	501	5	503	6
17	0.0575	0.0005	0.6528	0.0100	0.0821	0.0011	522	16	510	6	509	7

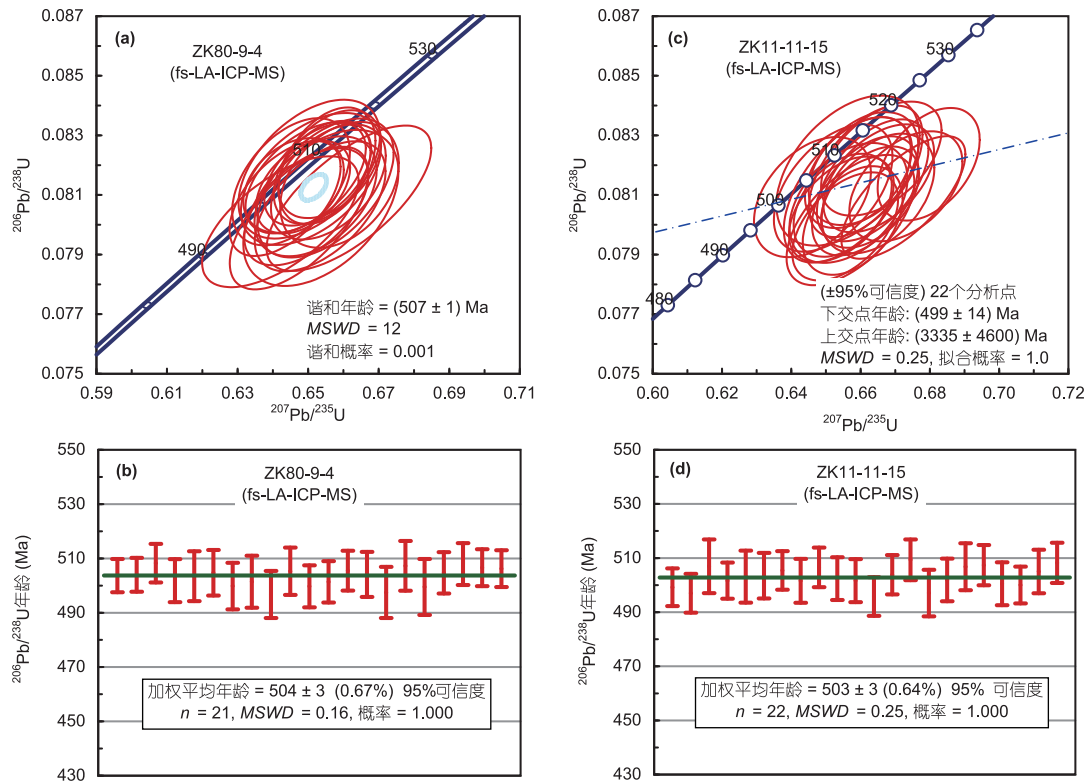


图 5 纳米比亚罗辛铀矿床东南侧欢乐谷地区白岗岩岩石薄片中的利用 fs-LA-ICP-MS 分析得到的铀矿 U-Pb 年龄谐和图((a), (c))和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权年龄平均图((b), (d))

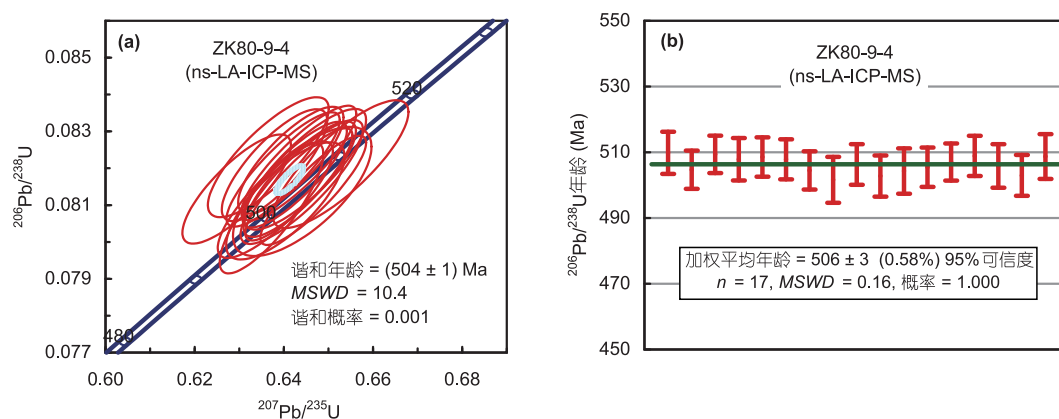


图 6 纳米比亚罗辛铀矿床东南侧欢乐谷地区白岗岩石薄片(ZK80-9-4)中利用 ns-LA-ICP-MS 分析得到的铀矿 U-Pb 年龄谐和图(a)和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权年龄平均图(b)

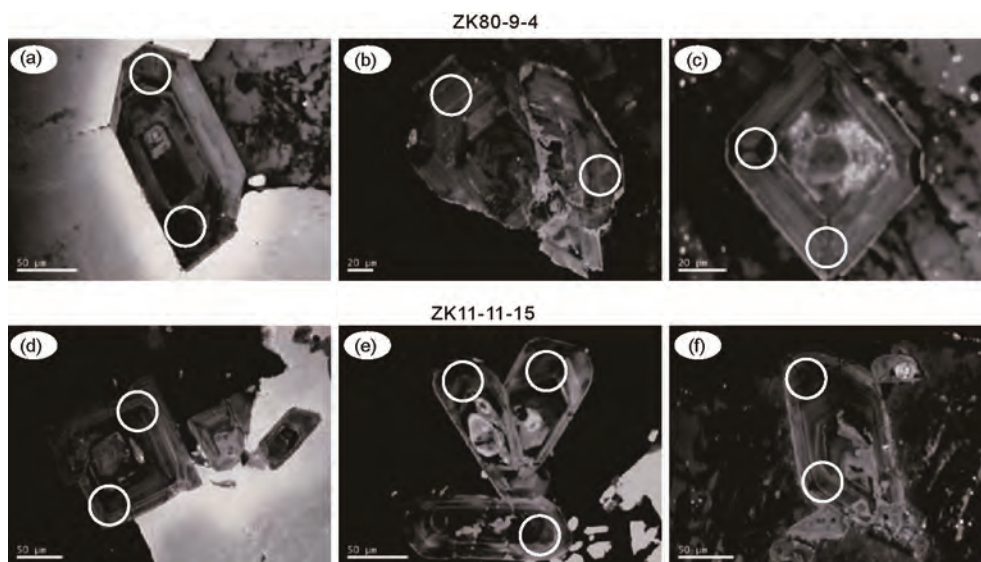


图 7 纳米比亚罗辛铀矿床东南侧欢乐谷地区白岗岩石薄片中锆石 CL 图像

白圈为激光剥蚀点的位置, 束斑为 32 μm

ICP-MS进行铀矿U-Pb同位素定年, 锆石和铀矿之间也会存在明显不同的Pb/U分馏. 对铀矿进行精确的LA-ICP-MS U-Pb定年需要基体匹配的外部标准物质进行校正.

3.2 纳米比亚罗辛铀矿床东南欢乐谷地区白岗岩型铀矿年代学研究

纳米比亚罗辛铀矿田是世界上规模最大的花岗岩型铀矿, 晶质铀矿主要产于D期白岗岩中(Basson和Greenway, 2004). Briquieu等(1980)对该期铀矿化白岗岩中独居石和晶质铀矿ID-TIMS分析得到的U-Pb

年龄结果分别为 (508 ± 2) 和 (509 ± 1) Ma, 代表了该区原生晶质铀矿的形成时代. Cross等(2011)利用EMP U-Th-Pb方法测得罗辛晶质铀矿的形成时代为 (494 ± 4) Ma. 欢乐谷地区紧邻罗辛铀矿田, 其白岗岩铀矿化应与罗辛铀矿同期形成. 这与陈金勇(2014)利用ID-TIMS对欢乐谷地区5件白岗岩型铀矿样品测得的U-Pb不一致线上交点年龄为 (508 ± 12) Ma($\text{MSWD} = 1.7$), Pb-Pb等时线年龄为 (507 ± 17) Ma($\text{MSWD} = 4.4$)的结果一致. 本研究利用fs-LA-ICP-MS测得欢乐谷地区白岗岩中晶质铀矿U-Pb谐和年龄为 (507 ± 1) Ma, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 (503 ± 3) 和 (504 ± 3) Ma(图5),

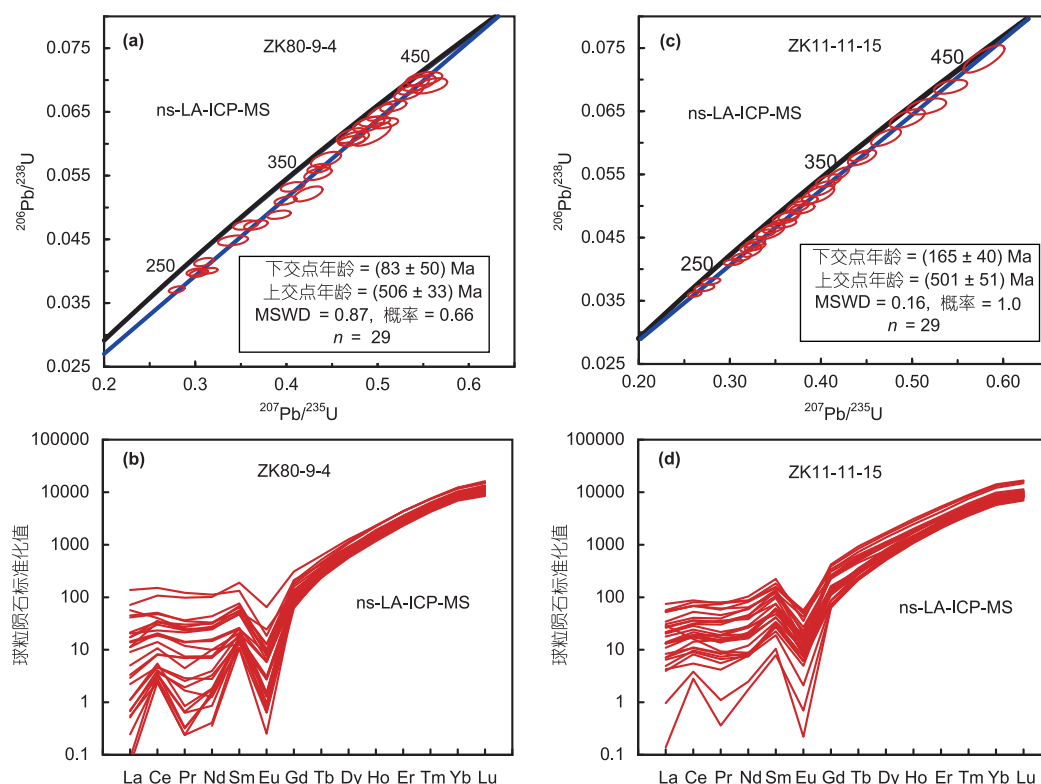


图8 纳米比亚罗辛铀矿床东南侧欢乐谷地区白岗岩石薄片中的锆石 U-Pb 年龄谱和图((a), (c))和稀土元素配分模式图((b), (d))

球粒陨石推荐值据 McDonough 和 Sun(1995)

利用 ns-LA-ICP-MS 获得的 U-Pb 谱和年龄为 (504 ± 1) Ma, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 (506 ± 3) Ma (图6), 这与上述罗辛矿床和欢乐谷地区白岗岩中晶质铀矿形成时代在误差范围内一致。另一方面, 欢乐谷地区白岗岩中晶质铀矿和锆石紧密共生 (图1), 这为我们利用锆石年龄限定该区铀矿形成时代提供了可能。这些与铀矿共生的锆石具有震荡环带的 CL 图像 (图7), 陡峭的 HREE 配分模式和显著的负 Eu 异常 (图8(b), (d)), 这些特征指示锆石具有明显的岩浆成因 (Corfu 等, 2003; Hoskin 和 Schaltegger, 2003; Rubatto, 2002)。其 U-Pb 不一致线上交点年龄 (501 ± 51) Ma 和 (506 ± 33) Ma (图8(a), (c)) 代表了白岗岩的形成时代, 也就是晶质铀矿的矿化时代, 与共生晶质铀矿的 fs-LA-ICP-MS 和 ns-LA-ICP-MS U-Pb 年龄结果一致 (图5和6)。这不仅验证了本次研究中 LA-ICP-MS 分析方法和策略的可靠性, 同时说明 GBW04420 是一个可以用于铀矿原位微区 U-Pb 同位素准确分析的标准物质。但是,

我们注意到欢乐谷地区铀矿和锆石互为包裹关系, 但锆石具有明显的 Pb 丢失, 而铀矿并没有明显 Pb 丢失。这一现象可能与锆石和铀矿的化学组成和晶体结构的差异有关。锆石为硅酸盐矿物 (ZrSiO_4), 当其中 U 和 Th 衰变成 Pb 的过程中容易引起锆石晶体结构的放射性损伤 (Ewing 等, 2003)。样品中锆石具有非常高的 U 和 Th 含量, 经历放射性损伤的程度较高, Pb 丢失显著。这与这些锆石高 Ca, Rb, Sr 和相对富集 LREE 的特征一致 (Geisler 等, 2007)。虽然铀矿 (主要成分 UO_2) 具有非常高的 U 含量和一定量的 Th, 但是其晶体结构不易受到放射性衰变的影响, 如果没有后期热事件的作用, Pb 可以较稳定地存在于晶胞单元的边界 (Janeczek 和 Ewing, 1992)。

4 结论

由于 fs-LA-ICP-MS 分析过程中锆石和铀矿之间存在显著不同的 Pb/U 分馏行为, 精确的铀矿 LA-ICP-

MS原位微区U-Pb同位素定年需要基体匹配的标准物质进行校正. 以铀矿标准物质GBW04420为校正标样, 对两个纳米比亚罗辛铀矿田东南欢乐谷地区白岗岩型晶质铀矿获得U-Pb谐和年龄为(507±1) Ma,

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为(504±3)和(503±3) Ma, 与其他方法获得的年龄在误差范围内一致. 说明GBW04420是一个可以用于铀矿原位微区U-Pb同位素准确分析的标准物质.

参考文献

- 陈金勇. 2014. 纳米比亚欢乐谷地区白岗岩型铀矿成矿机理研究. 博士学位论文. 北京: 核工业北京地质研究院. 1–179
- 葛祥坤, 秦明宽, 范光. 2011. 电子探针化学测年法在晶质铀矿/沥青铀矿定年研究中的应用现状. 世界核地质科学, 28: 55–62
- 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 高山. 2013. LA-ICP-MS在地质样品元素分析中的应用. 科学通报, 58: 3753–3769
- 赵溥云, 李喜斌, 营俊龙, 李杰元, 徐梓阳, 侯艳先. 1995. 沥青铀矿铀铅同位素年龄标准物质. 北京: 核工业北京地质研究所
- 邹东风, 李方林, 张爽, 黄彬, 宗克清. 2011. 粤北下庄335矿床成矿时代的厘定——来自LA-ICP-MS沥青铀矿U-Pb年龄的制约. 矿床地质, 30: 912–922
- Basson I J, Greenway G. 2004. The Rössing uranium deposit: A product of late-kinematic localization of uraniferous granites in the central zone of the Damara Orogen, Namibia. J Afr Earth Sci, 38: 413–435
- Boltwood B B. 1907. The ultimate disintegration products of radioactive elements, Part II. The disintegration products of uranium. Am J Sci, 23: 77–88
- Bowles J F W. 1990. Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron-microprobe analyses. Chem Geol, 83: 47–53
- Briqueu L, Lancelot J R, Valois J P, Walgenwitz F. 1980. Géochronologie U-Pb et genèse d'un type de minéralisation uranifère: Les alaskites de Goanikontès (Namibie) et leur encaissant. Bulletin des Centre de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine, 4: 759–811
- Carl C, Vonpechmann E, Hohndorf A, Ruhmann G. 1992. Mineralogy and U/Pb, Pb/Pb, and Sm/Nd geochronology of the Key Lake uranium deposit, Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. Can J Earth Sci, 29: 879–895
- Chipley D, Polito P A, Kyser T K. 2007. Measurement of U-Pb ages of uraninite and davidite by laser ablation-HR-ICP-MS. Am Mineral, 92: 1925–1935
- Corfu F, Hancher J M, Hoskin P W O, Kinny P. 2003. Atlas of zircon textures. Rev Mineral Geochem, 53: 469–500
- Cross A, Jaireth S, Rapp R, Armstrong R. 2011. Reconnaissance-style EPMA chemical U-Th-Pb dating of uraninite. Aust J Earth Sci, 58: 675–683
- D'Abzac F X, Seydoux-Guillaume A M, Chmeleff J, Datas L, Poitrasson F. 2012. *In situ* characterization of infra red femtosecond laser ablation in geological samples. Part B: The laser induced particles. J Anal Atom Spectrom, 27: 108–119
- Decree S, Deloule E, De Putter T, Dewaele S, Mees F, Yans J, Marignac C. 2011. SIMS U-Pb dating of uranium mineralization in the Katanga Copperbelt: Constraints for the geodynamic context. Ore Geol Rev, 40: 81–89
- Eggins S M, Kinsley L P J, Shelley J M G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. Appl Surf Sci, 127–129: 278–286
- Ewing R C, Meldrum A, Wang L, Weber W J, Corrales L R. 2003. Radiation effects in zircon. Rev Mineral Geochem, 53: 387–425
- Fayek M, Harrison T M, Ewing R C, Grove M, Coath C D. 2002a. O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U-Pb ages from the Cigar Lake deposit. Chem Geol, 185: 205–225
- Fayek M, Harrison T M, Grove M, Coath C D. 2000. A rapid *in situ* method for determining the ages of uranium oxide minerals: Evolution of the Cigar Lake deposit, Athabasca Basin. Int Geol Rev, 42: 163–171
- Fayek M, Kyser T K, Riciputi L R. 2002b. U and Pb isotope analysis of uranium minerals by ion microprobe and the geochronology of the McArthur River and Sue Zone uranium deposits, Saskatchewan, Canada. Can Mineral, 40: 1553–1569
- Günther D, Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Trac-Trend Anal Chem, 24: 255–265
- Günther D, Heinrich C A. 1999. Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd: YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis. J Anal Atom Spectrom, 14: 1369–1374
- Geisler T, Schaltegger U, Tomaschek F. 2007. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. Elements, 3: 43–50
- Golubev V, Makar'ev L, Bylinskaya L. 2008. Deposition and remobilization of uranium in the North Baikal region: Evidence from the U-Pb isotopic systems of uranium ores. Geol Ore Deposit, 50: 482–490
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry. Analyst, 110: 551–556

- Hidaka H, Janeczek J, Skomurski F N, Ewing R C, Gauthier-Lafaye F. 2005. Geochemical fixation of rare earth elements into secondary minerals in sandstones beneath a natural fission reactor at Bangombé, Gabon. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 685–694
- Hidaka H, Kikuchi M. 2010. SHRIMP *in situ* isotopic analyses of REE, Pb and U in micro-minerals bearing fission products in the Oklo and Bangombe natural reactors: A review of a natural analogue study for the migration of fission products. *Precambrian Res*, 183: 158–165
- Hills J H, Richards J R. 1976. Pitchblende and galena ages in the Alligator Rivers region, northern territory, Australia. *Miner Deposita*, 11: 133–154
- Hirata T, Kon Y. 2008. Evaluation of the analytical capability of NIR femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Sci*, 24: 345–353
- Hoskin P W O, Schaltegger U. 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev Mineral Geochem*, 53: 27–62
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, Hu S H, Chen H H, Yuan H L. 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *J Anal Atom Spectrom*, 23: 1093–1101
- Hu Z C, Liu Y S, Chen L, Zhou L, Li M, Zong K Q, Zhu L Y, Gao S. 2011a. Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution. *J Anal Atom Spectrom*, 26: 425–430
- Hu Z C, Liu Y S, Chen L, Zhou L A, Li M, Zong K Q, Zhu L Y, Gao S. 2011b. Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution. *J Anal Atom Spectrom*, 26: 425–430
- Hu Z C, Liu Y S, Gao S, Xiao S Q, Zhao L S, Günther D, Li M, Zhang W, Zong K Q. 2012. A “wire” signal smoothing device for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. *Spectrochim Acta B*, 78: 50–57
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, Belousova E A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to *in situ* U-Pb zircon geochronology. *Chem Geol*, 211: 47–69
- Janeczek J, Ewing R C. 1992. Structural formula of uraninite. *J Nucl Mater*, 190: 128–132
- Kimura J J, Chang Q, Tani K. 2011. Optimization of ablation protocol for 200 nm UV femtosecond laser in precise U-Pb age dating coupled to multi-collector ICP mass spectrometry. *Geochem J*, 45: 283–296
- Košler J, Wiedenbeck M, Wirth R, Hovorka J, Sylvester P, Míková J. 2005. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon—Implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis. *J Anal Atom Spectrom*, 20: 402–409
- Kuhn B K, Birbaum K, Luo Y, Günther D. 2010. Fundamental studies on the ablation behaviour of Pb/U in NIST 610 and zircon 91500 using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to geochronology. *J Anal Atom Spectrom*, 25: 21–27
- Kuhn H R, Guillong M, Günther D. 2004. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Anal Bioanal Chem*, 378: 1069–1074
- Kuhn H R, Günther D. 2004. Laser ablation-ICP-MS: Particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *J Anal Atom Spectrom*, 19: 1158–1164
- Lach P, Mercadier J, Dubessy J, Boiron M-C, Cuney M. 2013. *In situ* quantitative measurement of rare earth elements in uranium oxides by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand Geoanal Res*, 37: 277–296
- Li X H, Liu Y, Li Q L, Hua G C, Chamberlain K R. 2009. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization. *Geochem Geophys Geosy*, 10: Q04010, doi: 10.1029/2009GC002400
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, Gao C G, Zong K Q, Wang D B. 2010. 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 Petrol*, 51: 537–571
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem Geol*, 257: 34–43
- Longerich H P, Günther D, Jackson S E. 1996. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem*, 355: 538–542
- Ludwig K R, Grauch R I, Nutt C J, Nash J T, Frishman D, Simmons K R. 1987. Age of uranium mineralization at the Jabiluka and Ranger deposits, Northern Territory, Australia: New U-Pb isotope evidence. *Econ Geol*, 82: 857–874
- Míková J, Košler J, Longerich H P, Wiedenbeck M, Hancher J M. 2009. Fractionation of alkali elements during laser ablation ICP-MS analysis of silicate geological samples. *J Anal Atom Spectrom*, 24: 1244–1252
- Müller W. 2003. Strengthening the link between geochronology, textures and petrology. *Earth Planet Sci Lett*, 206: 237–251
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chem Geol*, 120: 223–253
- Nasdala L, Hofmeister W, Norberg N, Mattinson J M, Corfu F, Dörr W, Kamo S L, Kennedy A K, Kronz A, Reiners P W, Frei D, Kosler J, Wan Y S, Götze J, Häger T, Kröner A, Valley J W. 2008. Zircon M257—A homogeneous natural reference material for the ion microprobe U-Pb analysis of zircon. *Geostand Geoanal Res*, 32: 247–265

- Pearson N J, O'Reilly S Y, Griffin W L, Alard O, Belousova E, Anonymous. 2006. Linking crustal and mantle events using *in situ* trace-element and isotope analysis. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: A479
- Poitrasson F, Mao X, Mao S S, Freydier R, Russo R E. 2003. Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon. *Anal Chem*, 75: 6184–6190
- Reed S J B. 1990. Recent developments in geochemical microanalysis. *Chem Geol*, 83: 1–9
- Rubatto D. 2002. Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism. *Chem Geol*, 184: 123–138
- Shaheen M E, Gagnon J E, Fryer B J. 2012. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for *in situ* elemental and isotopic analyses in the geosciences. *Chem Geol*, 330–331: 260–273
- Sun J F, Yang J H, Wu F Y, Xie L W, Yang Y H, Liu Z C, Li X H. 2012. *In situ* U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS. *Chin Sci Bull*, 57: 2506–2516
- Sylvester P J. 2008. Matrix effects in laser ablation ICP-MS. In: Sylvester P J, ed. *Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences*. Vancouver: Mineralogical Association of Canada Press. 67–78
- Wiedenbeck M, Hancher J M, Peck W H, Sylvester P, Valley J, Whitehouse M, Kronz A, Morishita Y, Nasdala L, Fiebig J, Franchi I, Girard J P, Greenwood R C, Hinton R, Kita N, Mason P R D, Norman M, Ogasawara M, Piccoli P M, Rhede D, Satoh H, Schulz-Dobrick B, Skar O, Spicuzza M J, Terada K, Tindle A, Togashi S, Vennemann T, Xie Q, Zheng Y F. 2004. Further characterisation of the 91500 zircon crystal. *Geostand Geoanal Res*, 28: 9–39
- Zong K Q, Liu Y S, Gao C G, Hu Z H, Gao S, Gong H J. 2010. *In situ* U-Pb dating and trace element analysis of zircons in thin sections of eclogite: Refining constraints on the UHP metamorphism of the Sulu terrane, China. *Chem Geol*, 269: 237–251

附录 1 纳米比亚罗辛(Rossing)铀矿床东南侧欢乐谷(Gaudeanmus)地区白岗岩样品 ZK80-9-4 岩石薄片中的锆石 U-Pb 年龄和微量元素的 LA-ICP-MS 分析结果

分析编号	01	02	03	04	05	06	07	08	15	17	18	19	20	21	23
U-Pb 同位素比值															
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.0581	0.0571	0.0588	0.0576	0.0563	0.0563	0.0559	0.0570	0.0582	0.0565	0.0568	0.0580	0.0561	0.0564	0.0565
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb (1σ)	0.0013	0.0011	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0012	0.0011	0.0012	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	0.3917	0.3155	0.4238	0.4929	0.4901	0.4737	0.4434	0.4345	0.5569	0.4718	0.5172	0.5076	0.4352	0.3990	0.5451
²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U (1σ)	0.0086	0.0059	0.0104	0.0143	0.0114	0.0111	0.0109	0.0099	0.0128	0.0098	0.0095	0.0098	0.0082	0.0080	0.0123
²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	0.0489	0.0401	0.0521	0.0615	0.0630	0.0608	0.0575	0.0553	0.0691	0.0605	0.0659	0.0632	0.0561	0.0511	0.0695
²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U (1σ)	0.0004	0.0003	0.0008	0.0012	0.0008	0.0007	0.0008	0.0006	0.0008	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0008
U-Pb 同位素年龄(Ma)															
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	600	494	567	522	465	465	456	500	539	478	483	532	454	478	472
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb (1σ)	50	75	47	39	43	43	48	38	44	44	41	36	43	44	44
²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	336	278	359	407	405	394	373	366	450	392	423	417	367	341	442
²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U (1σ)	6	5	7	10	8	8	8	7	8	7	6	7	6	6	8
²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	308	253	328	385	394	381	361	347	431	379	412	395	352	321	433
²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U (1σ)	3	2	5	7	5	5	5	4	5	3	4	3	3	3	5
微量元素含量(ppm)															
Ca	5021	6402	3110	1822	2075	1297	4126	2528	1691	2985	1938	4225	4617	2144	3561
Ti	2.93	3.90	8.38	2.50	47.1	2.53	1.41	1.73	3.03	4.09	2.71	0.08	2.42		2.50
Rb	1.14	1.10	2.59	0.94	1.14	2.88	0.54	1.06	0.57	0.86	0.41	0.54	1.13	0.75	0.68
Sr	55.4	86.7	42.0	21.3	43.6	16.4	22.8	26.3	11.7	28.8	18.9	23.9	31.8	27.4	20.8
Y	3397	4129	3195	2947	2758	2864	2313	2422	2101	2549	2736	2781	2613	3304	2389
Nb	16.8	23.3	21.3	18.4	25.8	16.7	19.6	18.5	16.4	15.1	16.7	17.9	16.2	18.1	17.3
La	4.12	13.4	2.67	3.41	32.6	4.12	0.12	2.15	3.28	0.17	0.79	0.015	0.16		0.70
Ce	18.5	24.6	20.3	12.4	92.7	21.8	1.97	8.60	11.4	2.10	5.05	1.48	2.49	2.20	4.91
Pr	2.18	2.30	2.51	1.10	11.3	2.19	0.06	0.69	1.28	0.062	0.65		0.16	0.031	0.66
Nd	11.7	11.6	15.0	4.56	51.1	12.6	0.39	3.44	7.22	0.80	3.30	0.16	0.58	0.61	3.20
Sm	7.05	7.06	7.90	3.09	19.7	8.33	2.10	3.74	3.86	2.27	2.64	1.59	1.58	2.67	3.68
Eu	0.36	0.50	1.37	0.33	1.04	0.72	0.043	0.33	0.053	0.079	0.17	0.036	0.014	0.083	0.085
Gd	26.3	35.2	25.8	22.4	42.2	27.3	14.2	18.6	15.0	15.4	18.4	12.4	16.4	21.7	20.0
Tb	12.6	16.3	13.4	11.4	15.2	12.2	8.97	9.68	8.46	9.38	10.2	9.58	10.2	12.9	9.84
Dy	218	262	208	195	202	191	143	162	140	163	172	172	175	213	158
Ho	104	122	95.0	89.8	86.6	87.3	71.0	73.0	63.6	77.1	83.1	84.8	80.0	98.3	72.7
Er	566	699	542	513	464	489	398	406	367	446	477	492	452	570	420
Tm	152	183	148	143	128	138	110	112	104	119	134	131	124	157	117
Yb	1595	1964	1555	1551	1409	1509	1158	1223	1112	1289	1447	1400	1308	1662	1264
Lu	329	399	324	292	268	284	221	226	209	260	293	285	255	325	256
Hf	14269	14908	15847	14308	13307	14999	16288	15905	14179	14834	15272	14351	15103	14747	15023
Ta	12.1	19.1	17.7	17.4	15.7	15.6	16.2	15.1	14.3	14.3	16.9	12.8	15.6	17.8	16.3
Pb	312	313	267	382	378	330	261	261	319	339	289	361	334	392	341
Th	242	369	162	230	330	171	142	148	137	188	119	172	190	293	173
U	6303	7824	5335	6357	5917	5352	4615	4879	4686	5631	4443	5680	5982	7647	5026

续附录 1

分析编号	24	25	27	28	29	30	31	32	33	35	36	37	38	40
U-Pb 同位素比值														
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0561	0.0545	0.0566	0.0551	0.0564	0.0557	0.0569	0.0561	0.0549	0.0564	0.0539	0.0551	0.0545	0.0544
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} (1\sigma)$	0.0010	0.0016	0.0013	0.0011	0.0010	0.0012	0.0011	0.0013	0.0017	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0012
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	0.5033	0.3553	0.5510	0.4067	0.5394	0.4708	0.5341	0.3665	0.3413	0.4966	0.3093	0.3036	0.2797	0.3009
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} (1\sigma)$	0.0096	0.0092	0.0131	0.0086	0.0112	0.0105	0.0104	0.0086	0.0108	0.0112	0.0070	0.0067	0.0057	0.0069
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0649	0.0472	0.0702	0.0532	0.0691	0.0613	0.0681	0.0473	0.0448	0.0635	0.0414	0.0397	0.0371	0.0399
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1\sigma)$	0.0009	0.0005	0.0007	0.0005	0.0009	0.0008	0.0008	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004
U-Pb 同位素年龄(Ma)														
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	457	394	476	417	478	439	487	454	409	478	369	417	391	387
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} (1\sigma)$	39	63	50	44	39	48	43	19	67	48	50	44	46	48
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	414	309	446	347	438	392	435	317	298	409	274	269	250	267
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} (1\sigma)$	7	7	9	6	7	7	7	6	8	8	5	5	5	5
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	406	298	437	334	431	383	424	298	283	397	262	251	235	252
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1\sigma)$	5	3	4	3	6	5	5	3	3	3	3	3	2	2
微量元素含量(ppm)														
Ca	2940	2510	3046	3740	2738	2651	2622	3772	4127	3878	2509	3396	4171	2427
Ti	2.63	5.32	3.26	7.93	3.29	0.55	3.47	5.54	7.73	1.53	12.0	23.7	6.44	8.73
Rb	0.41	1.16	0.44	1.27	2.22	0.82	0.82	1.26	0.70	1.48	2.39	0.88	1.35	2.04
Sr	11.8	31.2	11.1	36.0	17.8	20.5	22.7	57.3	34.8	28.1	35.2	64.8	58.0	41.1
Y	2539	2566	2394	2778	2233	2531	2492	2744	2912	2383	3065	4068	3989	2806
Nb	16.7	21.0	15.7	18.6	18.0	19.1	22.3	20.1	21.7	15.0	23.5	28.3	22.0	19.5
La	0.06	4.84	0.02	2.66	0.53	0.13	0.26	0.27	1.19		10.6	16.9	5.07	9.80
Ce	1.71	14.3	2.27	12.5	2.88	1.45	2.84	3.35	6.54	1.51	31.1	66.0	20.6	29.4
Pr	0.029	1.99	0.18	1.32	0.27	0.022	0.24	0.08	0.41	0.022	3.26	9.11	2.81	3.38
Nd	0.67	11.2	1.50	6.7	1.27	0.74	1.80	0.83	4.59	0.19	15.0	46.3	14.3	19.9
Sm	1.61	7.51	2.02	3.67	2.35	2.19	2.93	2.60	1.91	2.23	9.5	28.0	10.1	11.3
Eu		0.53	0.05	0.48	0.16	0.07	0.04	0.08	0.17	0.15	0.71	3.65	0.43	0.57
Gd	14.5	25.0	13.4	19.0	13.6	14.3	16.2	20.0	19.9	15.8	36.0	61.4	40.4	31.6
Tb	9.36	11.8	9.48	12.1	8.47	8.92	10.7	12.1	11.5	9.61	16.2	22.5	18.6	13.9
Dy	167	178	162	190	156	169	168	190	186	156	226	312	281	210
Ho	79.6	79.5	73.4	87.5	69.5	77.4	77.8	87.2	92.9	74.2	94.0	126	126	88.8
Er	447	453	433	497	405	452	448	498	515	428	521	691	693	495
Tm	122	122	113	141	121	131	133	137	150	115	143	182	187	134
Yb	1345	1291	1223	1552	1350	1489	1467	1540	1640	1197	1484	1867	1975	1415
Lu	258	265	245	273	232	263	263	267	311	249	297	364	374	279
Hf	15857	13634	14068	12253	11973	12515	12642	12055	12924	13907	13816	13760	13799	13442
Ta	16.2	16.5	15.0	13.1	16.1	17.0	18.0	19.5	15.5	14.1	21.7	15.4	15.6	16.8
Pb	336	255	354	334	309	318	375	356	262	352	325	287	302	252
Th	157	214	158	191	110	146	155	304	196	179	351	311	383	227
U	5311	5375	5025	6277	4563	5323	5467	7551	5785	5466	7805	7219	8115	6312

附录2 纳米比亚罗辛(Rossing)铀矿床东南侧欢乐谷(Gaudeanmus)地区白岗岩样品 ZK11-11-15 岩石薄片中的锆石 U-Pb 年龄和微量元素的 LA-ICP-MS 分析结果

分析编号	13	14	15	16	18	19	21	22	23	24	26	27	28	29	30
U-Pb 同位素比值															
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0549	0.0553	0.0555	0.0550	0.0544	0.0546	0.0567	0.0535	0.0548	0.0540	0.0545	0.0530	0.0534	0.0559	0.0544
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} (1\sigma)$	0.0010	0.0008	0.0009	0.0014	0.0014	0.0012	0.0014	0.0010	0.0012	0.0010	0.0014	0.0012	0.0012	0.0011	0.0010
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	0.3244	0.4195	0.4415	0.3587	0.3444	0.3748	0.5160	0.3219	0.3836	0.3479	0.3612	0.2794	0.3036	0.4450	0.3655
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} (1\sigma)$	0.0068	0.0075	0.0068	0.0093	0.0102	0.0082	0.0142	0.0070	0.0084	0.0079	0.0094	0.0066	0.0068	0.0102	0.0080
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0428	0.0550	0.0578	0.0472	0.0459	0.0499	0.0657	0.0435	0.0508	0.0465	0.0481	0.0381	0.0411	0.0577	0.0485
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1\sigma)$	0.0006	0.0007	0.0005	0.0005	0.0008	0.0006	0.0008	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0003	0.0003	0.0008	0.0006
U-Pb 同位素年龄(Ma)															
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	409	433	432	413	387	394	483	354	467	369	391	332	346	450	387
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} (1\sigma)$	44	33	42	62	57	48	83	43	50	43	62	55	52	47	41
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	285	356	371	311	300	323	422	283	330	303	313	250	269	374	316
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} (1\sigma)$	5	5	5	7	8	6	9	5	6	6	7	5	5	7	6
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	270	345	362	298	290	314	410	275	319	293	303	241	260	361	306
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1\sigma)$	3	4	3	3	5	4	5	3	3	3	4	2	2	5	4
微量元素含量(ppm)															
Ca	1631	1733	805	1348	794	1464	618	2053	883	884	1044	1712	1523	647	1008
Ti	25.6	34.5	42.3	14.7	7.05	31.4	898	51.6	9.51	9.17	313	15.3	18.4	95.9	3.44
Rb	2.42	1.88	0.99	0.98	1.17	1.48	99.0	2.00	0.62	1.36	37.8	1.33	1.48	1.84	0.90
Sr	82.5	68.3	19.4	32.3	23.0	41.6	23.4	62.1	23.0	28.4	54.3	69.1	52.6	17.7	26.7
Y	5143	4099	2239	2280	2145	3045	2064	3088	1943	2306	3181	2599	2117	2272	2501
Nb	35.7	27.3	22.0	22.3	28.7	26.8	40.2	25.8	18.6	20.9	31.8	23.0	21.8	23.5	20.5
La	12.4	12.8	3.14	1.99	1.01	7.29	2.60	12.7	1.16	3.18	13.4	4.82	3.11	6.51	1.53
Ce	42.1	42.2	11.7	6.58	3.35	24.8	11.0	41.8	5.94	11.6	49.3	17.5	10.5	22.3	5.54
Pr	6.88	5.37	1.73	0.77	0.39	3.66	1.78	5.66	0.68	1.41	7.42	2.02	1.32	3.14	0.62
Nd	47.1	37.4	12.1	5.50	3.55	28.4	13.1	29.4	3.88	8.13	39.8	12.4	7.53	19.2	3.44
Sm	32.9	22.5	8.15	5.02	2.81	17.8	11.1	18.1	4.26	9.04	23.3	7.08	6.21	11.0	4.81
Eu	1.99	2.74	0.45	0.59	0.12	1.51	0.59	2.39	0.41	0.92	3.17	0.92	0.54	0.98	0.42
Gd	83.7	66.4	27.3	24.2	14.3	44.8	32.6	50.8	16.9	30.0	61.7	25.5	21.9	30.7	22.8
Tb	33.5	26.3	12.1	10.4	8.36	18.4	11.3	19.9	8.72	12.4	21.1	12.9	10.1	11.8	11.4
Dy	418	339	173	159	146	234	159	245	136	168	255	185	152	164	180
Ho	169	134	71.3	73.0	68.6	94.9	65.1	98	61.1	70.2	103	79.6	68.9	70.0	78.7
Er	850	674	391	395	375	500	338	509	339	391	503	456	370	379	431
Tm	220	187	105	110	108	131	88.5	135	97.3	104	135	123	103	107	117
Yb	2266	1949	1117	1115	1190	1335	918	1400	1005	1080	1377	1293	1094	1128	1239
Lu	410	366	209	218	217	258	172	253	191	197	251	238	205	208	225
Hf	15842	17113	16478	15178	17684	15121	13483	14867	14702	14979	13917	15140	15325	15697	15621
Ta	28.0	21.4	16.9	18.5	22.6	17.2	17.2	18.1	16.7	17.0	16.2	19.9	17.1	15.8	19.5
Pb	497	531	306	271	189	277	265	305	229	258	246	219	223	251	298
Th	915	908	582	362	173	474	204	394	187	229	290	473	493	182	262
U	11471	9556	5284	5655	4221	5659	3950	7210	4521	5716	5199	5842	5413	4615	6327

续附录 2

分析编号	31	34	35	37	38	39	41	43	44	46	47	50	51	52
U-Pb 同位素比值														
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0537	0.0561	0.0546	0.0551	0.0552	0.0536	0.0525	0.0551	0.0541	0.0533	0.0571	0.0544	0.0560	0.0570
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} (1\sigma)$	0.0011	0.0013	0.0010	0.0012	0.0012	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0014	0.0012	0.0012	0.0011	0.0009
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	0.3277	0.4947	0.4083	0.3969	0.3791	0.3388	0.2612	0.4006	0.3127	0.2719	0.5423	0.3275	0.4714	0.5789
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} (1\sigma)$	0.0072	0.0128	0.0091	0.0117	0.0091	0.0071	0.0050	0.0096	0.0071	0.0072	0.0120	0.0076	0.0108	0.0149
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0441	0.0638	0.0540	0.0518	0.0496	0.0457	0.0360	0.0527	0.0419	0.0370	0.0689	0.0437	0.0608	0.0733
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1\sigma)$	0.0004	0.0010	0.0007	0.0009	0.0005	0.0004	0.0003	0.0008	0.0004	0.0004	0.0007	0.0005	0.0009	0.0014
U-Pb 同位素年龄(Ma)														
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	367	457	398	417	420	354	306	413	376	343	494	387	454	500
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} (1\sigma)$	42	52	43	46	53	44	41	44	46	92	46	45	43	37
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	288	408	348	339	326	296	236	342	276	244	440	288	392	464
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} (1\sigma)$	6	9	7	9	7	5	4	7	5	6	8	6	7	10
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	278	399	339	326	312	288	228	331	265	235	429	275	381	456
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1\sigma)$	3	6	4	6	3	2	2	5	3	2	4	3	5	9
微量元素含量(ppm)														
Ca	1269	881	2133	1050	815	808	2325	954	1374	1963	532	739	2237	1434
Ti	21.3	19.1	31.3	6.72	1.05	2.75	3.56	10.8	6.60	41.5	86.0	12.5	31.9	22.9
Rb	1.36	1.03	2.21	1.33	1.17	1.45	1.67	1.14	1.08	1.33	1.41	0.91	1.20	1.12
Sr	45.4	35.6	84.3	32.1	28.2	24.6	71.3	27.3	42.5	63.9	21.4	39.5	64.4	35.7
Y	3402	2489	4778	2392	2001	2050	2895	2195	1860	2239	2588	2358	3433	3095
Nb	21.1	21.2	22.8	21.1	21.2	21.4	21.8	18.4	21.8	22.3	29.4	20.1	26.4	22.6
La	5.15	3.11	17.7	1.67	0.033	0.23	6.84	1.69	0.94	4.22	6.22	3.30	8.11	5.00
Ce	18.8	11.8	53.3	6.79	1.72	2.34	9.86	8.72	5.01	14.8	22.1	13.3	32.5	19.4
Pr	2.80	1.27	7.08	0.80	0.033	0.10	0.86	1.43	0.51	1.76	3.11	1.56	4.23	3.34
Nd	20.2	9.75	39.1	3.39	0.80	1.13	3.99	8.73	3.72	8.97	20.9	8.35	26.9	17.5
Sm	19.5	8.64	27.1	4.04	1.17	1.54	3.32	8.32	4.14	9.05	15.8	6.01	20.6	14.5
Eu	0.79	0.48	2.83	0.34	0.039	0.012	0.28	0.74	0.35	1.07	1.29	0.66	1.11	0.76
Gd	68.3	26.3	77.2	17.4	12.8	12.7	24.1	24.6	14.4	24.7	45.8	23.4	52.8	48.3
Tb	23.1	12.2	30.3	9.95	7.77	8.36	12.6	11.1	7.76	11.2	16.5	10.9	20.4	17.9
Dy	275	185	385	168	130	142	201	156	125	160	192	161	273	240
Ho	104	78.2	153	75.8	63.2	64.5	91.6	70.1	58.8	70.2	81.1	77.1	110	101
Er	483	434	787	430	353	363	502	370	329	387	433	399	560	519
Tm	127	116	206	120	99.6	102	138	101	92.1	104	115	111	151	137
Yb	1274	1210	2117	1288	1072	1082	1453	1073	946	1083	1169	1130	1580	1431
Lu	224	231	391	238	201	196	261	201	181	208	230	211	279	253
Hf	15030	14391	13419	15685	15284	15814	15466	15153	16364	15802	15501	15612	15263	15690
Ta	17.8	16.1	17.9	19.6	18.9	18.1	20.3	17.2	17.7	16.3	16.9	16.9	20.9	20.2
Pb	267	345	601	202	206	241	291	258	193	209	375	244	485	563
Th	277	738	837	372	169	232	362	247	275	803	1142	293	723	822
U	6215	4841	10076	4081	4220	5286	7857	5030	4539	5529	5378	5545	7187	7257