论文

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱非基体匹配 氟碳铈矿U-Th-Pb定年

罗涛, 赵赫, 张文, 郭京梁, 宗克清, 刘勇胜, 章军锋, 胡兆初*

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

* 通讯作者, E-mail: zchu@vip.sina.com

收稿日期: 2020-08-13; 收修改稿日期: 2020-11-30; 接受日期: 2020-12-29; 网络版发表日期: 2021-03-08

国家自然科学基金杰出青年科学基金项目(编号: 41725013)、国家自然科学基金项目(编号: 41903015、41873029)、“十三五”民用航天预研项目(编号: D020205)、湖北省自然科学基金项目(编号: 2020CFA045)和地质过程与矿产资源国家重点实验室专项项目资助

摘要 氟碳铈矿作为一种广泛分布于碱性花岗岩、碳酸岩和稀土矿床中的副矿物, 其U-Th-Pb年龄可用于限定成岩成矿时间。目前, 缺乏合适的高质量原位微区分析标准样品是限制氟碳铈矿U-Th-Pb年代学分析的主要因素。利用193nm准分子激光电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对比研究了不同剥蚀模式下(即正常剥蚀和添加辅助气)分别采用NIST 610玻璃为外标校正分析氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄的基体效应。研究结果表明, 在正常剥蚀(无辅助气)时获得的氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄相对于其推荐值偏年轻约7~11%; 在剥蚀池内引入水蒸气时, 获得的U-Pb和Th-Pb年龄与推荐值间的偏差可降低至1~2%, 这可能是因为水蒸气的引入显著抑制了NIST 610玻璃和氟碳铈矿分析时的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 分馏效应。采用剥蚀池内引入水蒸气的剥蚀方式, 获得的氟碳铈矿K-9、LZ1384和MAD809的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄均与其推荐值在误差范围内保持一致。这些研究结果表明, 采用水蒸气辅助LA-ICP-MS的方法, 以NIST 610玻璃为外标, 可同时获得精确的氟碳铈矿U-Pb及Th-Pb年龄。该简单有效的水蒸气辅助激光剥蚀非基体匹配分析方法将有助于促进氟碳铈矿U-Th-Pb年代学在地质学中的广泛应用。

关键词 LA-ICP-MS, U-Th-Pb年龄, 非基体匹配分析, 氟碳铈矿

1 引言

氟碳铈矿是包含多种端元组分的矿物族(如氟碳钙铈矿、碳氟钙铈矿、直氟碳钙铈矿等; Sal'Nikova等, 2010), 可广泛分布于碱性花岗岩、碳酸岩及稀土矿床中(Ling等, 2013)。氟碳铈矿通常含有相对高的铀(可达几百ppm, $1\text{ppm}=1\mu\text{g g}^{-1}$)和钍(几百至几千ppm)

含量。前人研究证明, 采用热电离质谱分析法(ID-TIMS)(Qu等, 2019; Sal'Nikova等, 2010)、二次离子探针质谱法(Ling等, 2016)以及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)(Qu等, 2019; Yang等, 2014, 2019)获得的氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄可为限定成岩成矿年代提供有效的时间依据。

LA-ICP-MS作为一种原位微区分析技术, 可准确

中文引用格式: 罗涛, 赵赫, 张文, 郭京梁, 宗克清, 刘勇胜, 章军锋, 胡兆初. 2021. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱非基体匹配氟碳铈矿U-Th-Pb定年. 中国科学: 地球科学, 51(6): 874-883, doi: [10.1360/N072020-0267](https://doi.org/10.1360/N072020-0267)

英文引用格式: Luo T, Zhao H, Zhang W, Guo J, Zong K, Liu Y, Zhang J, Hu Z. 2021. Non-matrix-matched analysis of U-Th-Pb geochronology of bastnäsite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Science China Earth Sciences, 64(4): 667-676, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9715-1>

分析各类含U副矿物(如锆石、榍石、独居石及褐帘石)的U-Th-Pb年龄(Darling等, 2012; Jackson等, 2004; Paquette和Tiepolo, 2007; Storey等, 2006). 在LA-ICP-MS分析过程中, 通常采用与待测矿物基体匹配的标准样品来校正分析过程中的元素分馏及仪器漂移以获取准确的测试结果(Sylvester和Jackson, 2016; Woodhead等, 2016). 然而, 副矿物U-Th-Pb年龄的准确测试往往受限于高质量基体匹配矿物标样的极度缺乏(Yang等, 2014). 例如, 尽管目前有少量氟碳铈矿标准样品的报道(Yang等, 2019), 但仅有能产生谱和年龄的氟碳铈矿K-9(Sal'Nikova等, 2010)可用作氟碳铈矿U-Pb年龄分析的外标(Qu等, 2019; Yang等, 2014, 2019). 此外, 不同化学组成样品在进行LA-ICP-MS分析时会产生基体化学组成有关的行为差异. 因此, 若采用基体不匹配的矿物标样进行U-Th-Pb年龄测试会出现显著的系统性年龄偏差. 如采用NIST 610玻璃做外标校正榍石Khan时获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄相比于其推荐值偏低约6~16%(El Korh, 2013). 采用锆石做外标校正Tara褐帘石获得的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄偏差分别达12%和8%(El Korh, 2014). Yang等(2014)的研究表明, 采用LA-ICP-MS进行锆石和氟碳铈矿U-Pb年龄分析时也存在显著的基体效应, 以锆石为外标校正获得的氟碳铈矿K-9加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄相比于其推荐值偏年轻约10%. 目前, 由于缺乏合适的基体匹配氟碳铈矿标样, 且氟碳铈矿与其他副矿物(如锆石)间存在显著的基体效应, 因此限制了氟碳铈矿U-Th-Pb年代学在地质学中的广泛应用.

最近研究表明, 通过一种简单有效的水蒸气辅助激光剥蚀法可成功实现以NIST 610玻璃或锆石91500为外标校正分析榍石、独居石、磷钇矿和黑钨矿的U-Th-Pb年龄(Luo等, 2018b, 2019, 2020). 采用该方法, 锆石、榍石、独居石、磷钇矿、黑钨矿以及NIST 610玻璃间U-Pb年龄(如 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄)和Pb-Pb($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)年龄分析时的基体效应可明显降低(Luo等, 2018b, 2019). 本文研究了以NIST 610玻璃为外标校正分析氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄时的基体效应. 通过向剥蚀池内引入三种辅助气(即氮气、氧气、水蒸气)以研究其对非基体匹配氟碳铈矿U-Th-Pb年龄分析的影响. 通过采用向剥蚀池内引入水蒸气的方法, 成功实现了以NIST 610玻璃为外标同时进行高精度U-Pb和Th-Pb年龄的准确分析.

2 实验

2.1 仪器

本实验采用质谱仪为Agilent 7900(Agilent Technology, Tokyo, 日本), 激光剥蚀系统为相干公司193nm ArF准分子激光(GeoLas HD, MicroLas, Göttingen, 德国). 详细的实验参数和数据处理流程如表1所示. 在进行激光联机实验前, 先采用标准调谐溶液进行质谱仪检测器的P/A因子校正. 采用氦气作为样品载气传输激光剥蚀产生的气溶胶颗粒, 氦气作辅助气通过一个“Y”型三通管在剥蚀池后与氦气混合后引入质谱仪炬管(Luo等, 2018a; 图1). 实验采用“波形”匀化除汞装置以获取平滑的激光剥蚀信号, 并降低U-Th-Pb定年分析过程的汞背景信号(Hu等, 2015). 单次单点分析包含20s背景信号采集和50s样品信号收集. 数据分析选取所获取的50s样品信号以校正计算样品的U-Pb和Th-Pb比值.

本文分别选取两种剥蚀模式对比研究NIST 610玻璃和氟碳铈矿间U-Th-Pb年龄分析时的基体效应. (1) 正常剥蚀模式: 采用纯氦气作为样品载气经过剥蚀池后与辅助气氦气混合. (2) 辅助气模式: 纯氦气与少量

图1 LA-ICP-MS实验示意图

(a) 剥蚀池前引入氮气或氧气; (b) 剥蚀池前引入水蒸气

表 1 LA-ICP-MS分析仪器参数

参数	描述
激光剥蚀系统	
激光	ArF
波长	193nm
脉冲宽度	15ns
能量密度	8 J cm^{-2}
频率	2、4、6、8Hz
束斑大小	44、32 μm
剥蚀方式	单点剥蚀
Agilent 7900 ICP-MS	
RF 功率	1350W
等离子体气体流速	15.0 L min^{-1}
辅助气气体流速	1.0 L min^{-1}
采样深度	5.0mm
同位素测量	^{201}Hg 为10ms, ^{204}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{238}U 为20ms, ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 为25ms, ^{232}Th 为15ms
检测模式	双接收
数据处理	
气体空白	20s
剥蚀时间	50s
校正方案	NIST 610 作为外标
数据处理/元素分馏校正	采用软件 ICPMSDataCal 进行数据校正, 误差传递和年龄计算. 假定标样和样品分析行为一致以进行元素分馏校正
普通 Pb 校正, 误差传递及大小	^{207}Pb 法进行普通铅校正. U-Th-Pb 年龄误差为 2σ 绝对误差, 误差传递由平方根计算获得. 标样年龄误差、普通铅校正误差及衰退常数误差均传递至最终系统误差

辅助气(如氮气、氧气、水蒸气)预混合后引入剥蚀池作样品载气,在剥蚀池后与氩气混合.在不同辅助气模式下(如氮气、氧气、水蒸气)均分别调谐仪器参数以获得最大仪器信号灵敏度.实验所用氮气和氧气由气体流量计(Aalborg DFC 26)控制,流速设定为 5 mL min^{-1} ,水蒸气通过本实验室研制的水蒸气引入装置引入(Luo等, 2018b, 2019, 2020; 图1b),下节将对加水装置进行详细介绍.

2.2 水蒸气引入装置

水蒸气引入装置的详细描述可见以前的研究(Luo等, 2020).如图1b所示,水蒸气引入装置长106mm,内部直径30mm,装置底部有两条导流槽以确保水流的稳定流动.由Milli-Q纯水系统(Millipore, Billerica MA, 美国)产生的超纯水经ICP-MS质谱仪上配备的蠕动泵引

入该装置,当Milli-Q水流经装置底部导流槽时,自然挥发的水蒸气通过引入的氮气携带至装置出口,后与样品载气氩气预混合后通入剥蚀池.本实验中蠕动泵转速设置为 0.1 r s^{-1} .引入Milli-Q超纯水的蠕动泵管内径为1.02mm.通入水蒸气引入装置的氩气流速为 0.45 L min^{-1} ,最终向LA-ICP-MS系统中持续稳定引入约 5.1 mg min^{-1} 的水蒸气.

3 样品

3.1 NIST 610

本文采用广泛使用的NIST 610玻璃作外标校正分析氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄,其有相对较高的U、Th和Pb含量(约450ppm; Jochum等, 2011).结合前人研究,本文采用的NIST 610玻璃 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$

和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 比值分别为0.9098、0.2236和0.4882(Horn和von Blanckenburg, 2007; McFarlane, 2016; Woodhead, 2002). 尽管本文采用的NIST 610玻璃 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值相对于Li等(2001)及Xia等(2004)偏低约0.58%, 其偏差在LA-ICP-MS法测试副矿物U-Th-Pb年龄的误差范围内. 氟碳铈矿U-Th-Pb年龄通过ICPMSDataCal软件进行分析校正(Liu等, 2010). 分析过程中的仪器漂移和同位素分馏采用样品-标样间插法进行校正, 并假定样品和标样具有一致的分馏行为. 样品的系统误差由外标误差(约2%)及衰退常数 ^{238}U (Jaffey等, 1971)、 ^{232}Th (Amelin和Zaitsev, 2002)误差传递计算获得.

3.2 氟碳铈矿样品

本文分析了三个氟碳铈矿样品, 氟碳铈矿K-9产自蒙古Tuva地区中部经表生改造的含赤铁矿的菱铁矿碳酸岩中(Sal'Nikova等, 2010), 其谐和年龄为 $(118\pm 1)\text{Ma}$ (MSWD=0.05, probability=0.82)(Sal'Nikova等, 2010), 假定该谐和年龄为氟碳铈矿K-9的U-Pb年龄推荐值. 近期对氟碳铈矿K-9分别进行同位素稀释法比值测试结果显示其加权平均U-Pb年龄为 $(116.80\pm 0.13)\text{Ma}$; 加权平均Th-Pb年龄为 $(116.59\pm 0.11)\text{Ma}$ (Li等, 2020). 该新报道的Th-Pb年龄假定为K-9的Th-Pb年龄推荐值. 氟碳铈矿LZ1384产自中国四川省西部里庄矿床, 其Tera-Wasserburg谐和图解下交点年龄为 $(31.9\pm 1.0)\text{Ma}$, 加权平均 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄为 $(30.0\pm 0.7)\text{Ma}$ (Yang等, 2019). 氟碳铈矿MAD809产于非洲马达加斯加, 其平均Th-Pb年龄为 $(519.9\pm 4.5)\text{Ma}$ (Yang等, 2019).

4 结果与讨论

4.1 水蒸气、氮气和氧气对Pb/U及Pb/Th “downhole”分馏效应的影响

不同激光剥蚀模式下分别分析NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9时 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ “downhole”分馏效应如图2所示. 有关分馏程度的详细计算过程可见网络版附录(<http://earth.scichina.com>). 在正常剥蚀模式下, 剥蚀NIST 610玻璃时 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ “downhole”分馏程度为2.91%, 引入氮气和氧气时可观察到与正常剥蚀相似的“downhole”分馏, 其计算值分别为2.85%和2.82%; 在引入水蒸气时, “downhole”分馏效应显著降低

(0.20%). 此外, 剥蚀氟碳铈矿K-9时的“downhole”分馏效应也从正常剥蚀时的2.24%降低到水蒸气模式时的1.38%. 不同条件下分别剥蚀NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9时 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ “downhole”分馏效应如图3所示, NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9的“downhole”分馏在正常剥蚀时分别为3.58%和5.43%, 引入水蒸气时分别降低为0.04%和2.13%. 研究结果表明, 在水蒸气辅助激光剥蚀模式下, NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ “downhole”分馏效应可显著降低.

4.2 水蒸气、氮气和氧气对U、Th、Pb信号强度的影响

不同辅助气条件下(即水蒸气、氮气和氧气)激光剥蚀NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9时获得的U、Th、Pb元素信号强度如图4所示. 不同辅助气环境下获得的最大信号强度分别归一化至正常剥蚀模式(无辅助气条件)时获得的最大U、Th、Pb信号强度. 如图4可看出, 相比于正常剥蚀环境, 辅助气条件下(即水蒸气、氮气和氧气)获得的U、Th、Pb信号强度可观察到约1.5~2.0倍的信号提高. 由前人文献报道可知, 氩气-水蒸气混合物在温度约3500K时的热传导为纯氩气的4.5~18倍(Tang和Trassy, 1986), 氮气在温度为7000K时热传导为纯氩气的32倍(Durrant, 1994). 在ICP炬管中心通道引入辅助气时显著提高的热传导可增加等离子体温度. 因此, 本文中观察到的信号增敏可能是因为引入辅助气时显著提高ICP等离子体温度和气溶胶附聚物的挥发离子化效率(Flamigni等, 2012, 2014; Luo等, 2018a). U、Th、Pb信号的增强也有利于提高氟碳铈矿U-Th-Pb年龄分析时的准确度和精密度.

4.3 氟碳铈矿U-Th-Pb年龄分析时的基体效应

图5对比研究了不同剥蚀模式下以NIST 610玻璃为外标分析氟碳铈矿K-9时分别获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄的准确度. 以NIST 610玻璃为外标校正获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄分别归一化至其推荐值. 若归一化值为1则表明NIST 610玻璃和氟碳铈矿间无明显的基体效应. 如图5a所示, 在正常剥蚀模式, 激光束斑大小为44和32 μm 及剥蚀频率为2~8Hz时获得K-9的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄归一化值为0.90~0.93, 表明在无辅助气条件下以NIST 610玻璃为外标校正分析

图2 不同剥蚀模式下193nm LA-ICP-MS分别分析NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9时 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ “downhole”分馏效应的对比 (a) 正常剥蚀; (b) 引入氮气; (c) 引入氧气; (d) 引入水蒸气. 激光剥蚀束斑为 $32\mu\text{m}$, 剥蚀频率4Hz

氟碳铈矿K-9的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄比其推荐值偏年轻约7~10%. 而在分别引入氮气和氧气时可观察到相似的系统年龄偏差. 与之相反, 在激光剥蚀池内引入少量水蒸气时, 在大部分激光剥蚀条件下(即激光束斑 $32\mu\text{m}$ 和剥蚀频率2、4、6Hz, 及激光束斑 $44\mu\text{m}$ 和剥蚀

频率2、4、6、8Hz)获得的氟碳铈矿K-9的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄归一化值均接近于1(0.98~1.02). 结果表明, NIST 610玻璃和氟碳铈矿间U-Pb年龄分析时的基体效应可通过向剥蚀池内引入少量水蒸气进行有效抑制. 同时, 本文也研究了辅助气的引入对NIST 610玻璃和氟碳铈

图3 不同剥蚀模式下193nm LA-ICP-MS分别分析NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9时 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ “downhole”分馏效应对比 (a) 正常剥蚀; (b) 引入氮气; (c) 引入氧气; (d) 引入水蒸气. 激光剥蚀束斑为 $32\mu\text{m}$, 剥蚀频率4Hz

矿间Th-Pb年龄分析时基体效应的影响. 如图5b所示, 在正常剥蚀及引入氮气和氧气时, 获得的K-9 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄相比于其推荐值偏年轻约7~11%, 而向剥蚀池内引入水蒸气则可很大程度降低Th-Pb年龄分析时的基体效应(图5b). 本文观察到引入水蒸气NIST

610玻璃和氟碳铈矿K-9间U-Pb和Th-Pb年龄分析时基体效应的显著抑制, 可能是因为水蒸气的引入降低了NIST 610玻璃和氟碳铈矿分析时的Pb/U及Pb/Th“downhole”分馏效应. 而在激光剥蚀束斑为 $32\mu\text{m}$ 和剥蚀频率8Hz时, 即使引入水蒸气, 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$

图4 不同辅助气条件下(即水蒸气、氮气和氧气)激光剥蚀NIST 610玻璃和氟碳铈矿K-9时获得的U、Th、Pb元素信号强度对比

(a) NIST 610; (b) K-9. 不同辅助气条件下获得的最佳信号强度分别归一化至正常剥蚀(无辅助气)时的信号强度

和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄仍有一定程度的系统偏差(归一化值为0.95), 这可能是因为在此激光剥蚀条件下获得的激光剥蚀坑纵横比较大(约2.3), 因此激光剥蚀过程导致的Pb/U和Pb/Th “downhole”分馏效应比较显著(Mank和Mason, 1999).

4.4 非基体匹配氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb分析

由以上实验结果可知, NIST 610玻璃和氟碳铈矿间U-Th-Pb年龄分析时的基体效应可采用水蒸气辅助激光剥蚀法进行有效抑制. 为进一步评价水蒸气辅助激光剥蚀非基体匹配分析的能力, 本文以NIST 610玻璃为外标分析氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄, 激光剥蚀束斑为 $32\mu\text{m}$, 剥蚀频率为4Hz. 在193nm LA-ICP-MS分析时剥蚀池内引入少量水蒸气, 以NIST 610玻璃为外标分别分析氟碳铈矿标样(如K-9、LZ1384和

图5 不同剥蚀模式下以NIST 610玻璃为外标校正分析氟碳铈矿K-9时获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄归一化值

(a) $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄归一化值; (b) $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄归一化值. 激光剥蚀束斑为44和 $32\mu\text{m}$, 剥蚀频率为2、4、6和8Hz. 归一化值为NIST 610玻璃为外标校正获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄分别归一化至其推荐值计算获得, 若归一化值为1则表明NIST 610玻璃和氟碳铈矿间无明显基体效应. 误差棒代表3次测试的标准偏差

MAD809)的U-Pb年龄. 结果如图6所示(测年数据详见网络版附表1), 谐和年龄和加权平均年龄由软件Iso-plot 4.15计算绘制(Ludwig, 2008). 获得的氟碳铈矿K-9加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(120.8 \pm 2.5)\text{Ma}$ ($n=10$; 图6a), 与其推荐值 $(118 \pm 1)\text{Ma}$ (Sal'Nikova等, 2010)在误差范围内保持一致. 获得的氟碳铈矿LZ1384在Tera-Wasserburg图解的下交点年龄为 $(32.3 \pm 2.0)\text{Ma}$, 与前人研究结果 $(31.1 \pm 1.4)\text{Ma}$ 一致(Yang等, 2019). 通过固定由Pb演化模式(如Stacey和Kramers, 1975)估算的初始 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值, 获得的氟碳铈矿MAD809在Tera-Wasserburg图解的下交点年龄为 $(521.6 \pm 12.3)\text{Ma}$, 与前人报道的Th-Pb年龄 $(519.9 \pm 4.5)\text{Ma}$ (Yang等, 2019)在误差范围内一致. 进行U-Pb年龄测试的同时获得的各氟碳铈矿加权平均 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄结果如图7所示(测年数据详见网络版附表1). 氟碳铈矿 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄采用 ^{207}Pb 法进行普通铅校正. 各氟碳铈矿初始 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值由Pb演化模式(如Stacey和Kramers, 1975)进行估算. 普通铅

图 6 水蒸气辅助剥蚀模式下采用 193nm LA-ICP-MS 以 NIST 610 玻璃为外标分别分析氟碳铈矿标样(如 K-9、LZ1384 和 MAD809)的 U-Pb 年龄结果

(a) 氟碳铈矿 K-9; (b) 氟碳铈矿 LZ1384; (c) 氟碳铈矿 MAD809. 激光剥蚀束斑为 $32\mu\text{m}$, 剥蚀频率为 4Hz

图 7 水蒸气辅助剥蚀模式下采用 193nm LA-ICP-MS 以 NIST 610 玻璃为外标分别分析氟碳铈矿标样的 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄结果

(a) 氟碳铈矿 K-9; (b) 氟碳铈矿 LZ1384; (c) 氟碳铈矿 MAD809. 激光剥蚀束斑为 $32\mu\text{m}$, 剥蚀频率为 4Hz. 采用 ^{207}Pb 法进行氟碳铈矿普通铅校正

校正引入的误差传递至样品的最终系统误差. 获得的氟碳铈矿 K-9 加权平均 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄为 $(115.3 \pm 2.8)\text{Ma}$ ($n=10$), 与其推荐值在误差范围内保持一致(Li 等, 2020). 获得的氟碳铈矿 LZ1384 和 MAD809 的 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄分别为 $(28.3 \pm 0.6)\text{Ma}$ ($n=27$; 图 7b) 和 $(516.9 \pm 11.6)\text{Ma}$ ($n=17$; 图 7c), 均与其推荐值 (30.0 ± 0.7) 和 $(519.9 \pm 4.5)\text{Ma}$ 在误差范围内保持一致(Yang 等, 2019). 已有研究表明, 在不引入辅助气时以 NIST 610 玻璃为外标分别校正分析锆石、独居石、磷钇矿和榍石时获

得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄相比于其推荐值偏年轻约10%、24%、17%和15%。当在剥蚀池内引入少量水蒸气时可以显著抑制不同副矿物间U-Pb年龄分析时的基体效应,以NIST 610玻璃为外标校正不同副矿物U-Pb年龄的系统偏差可降低到1~2%。本文结果表明,采用水蒸气辅助激光剥蚀193nm LA-ICP-MS以NIST 610玻璃为外标可同时获取准确的氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄。

5 结论

本文研究了不同剥蚀模式下(正常剥蚀或添加辅助气)分别以NIST 610玻璃为外标分析氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄时的基体效应。在正常剥蚀时(无辅助气)获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄相比于其推荐值偏年轻约7~11%。当引入氮气和氧气时,获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄系统偏差与正常剥蚀时相似。当剥蚀池内引入少量水蒸气时,NIST 610玻璃和氟碳铈矿间U-Th-Pb年龄分析时的基体效应可显著降低,这可能是因为水蒸气的引入减小了NIST 610玻璃和氟碳铈矿分析时的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ “downhole”分馏效应。采用此方法分析三个氟碳铈矿标样K-9、LZ1384和MAD809的U-Pb和Th-Pb年龄均与其推荐值在误差范围内保持一致。本文结果表明,采用水蒸气辅助激光剥蚀法,以NIST 610玻璃为外标可同时获得准确的氟碳铈矿U-Pb和Th-Pb年龄。

致谢 感谢责任编辑和两位审稿人对本文提出的宝贵意见,衷心感谢杨岳衡教授提供氟碳铈矿标样(K-9, LZ1384和MAD809)。

参考文献

Amelin Y, Zaitsev A N. 2002. Precise geochronology of phosphorites and carbonatites: The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 2399–2419

Darling J R, Storey C D, Engi M. 2012. Allanite U-Th-Pb geochronology by laser ablation ICPMS. *Chem Geol*, 292–293: 103–115

Durrant S F. 1994. Feasibility of improvement in analytical performance in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) by addition of nitrogen to the argon plasma. *Fresenius' J Anal Chem*, 349: 768–771

El Korh A. 2013. Ablation behavior and constraints on the U-Pb and Th-Pb geochronometers in titanite analyzed by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry coupled to a 193 nm excimer laser. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 86: 75–87

El Korh A. 2014. Ablation behaviour of allanites during U-Th-Pb dating using a quadrupole ICP-MS coupled to a 193 nm excimer laser. *Chem Geol*, 371: 46–59

Flamigni L, Koch J, Günther D. 2012. Experimental and theoretical investigations about the vaporization of laser-produced aerosols and individual particles inside inductively-coupled plasmas—Implications for the extraction efficiency of ions prior to mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 76: 70–76

Flamigni L, Koch J, Günther D. 2014. The effect of carrier gas humidity on the vaporization of laser-produced aerosols in inductively coupled plasmas. *J Anal At Spectrom*, 29: 280–286

Horn I, von Blanckenburg F. 2007. Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 62: 410–422

Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Gao S, Li M, Zong K Q, Chen H H, Hu S H. 2015. “Wave” signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis. *Anal Chem*, 87: 1152–1157

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

Jaffey A H, Flynn K F, Glendenin L E, Bentley W C, Essling A M. 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U . *Phys Rev C*, 4: 1889–1906

Jochum K P, Weis U, Stoll B, Kuzmin D, Yang Q, Raczek I, Jacob D E, Stracke A, Birbaum K, Frick D A, Günther D, Enzweiler J. 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostand Geoanal Res*, 35: 397–429

Li Q L, Huyskens M H, Yang Y H, Ling X X, Yin Q Z, Nikiforov A V, Li X H. 2020. Bastnaesite K-9: A homogenous natural reference material for *in-situ* U-Pb and Th-Pb dating. *Atom Spectrosc*, 41: 218–222

Li X H, Liang X R, Sun M, Guan H, Malpas J G. 2001. Precise $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age determination on zircons by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry using continuous linear ablation. *Chem Geol*, 175: 209–219

Ling M X, Liu Y L, Williams I S, Teng F Z, Yang X Y, Ding X, Wei G J, Xie L H, Deng W F, Sun W D. 2013. Formation of the world's largest REE deposit through protracted fluxing of carbonatite by

- subduction-derived fluids. *Sci Rep*, 3: 1776
- Ling X X, Li Q L, Liu Y, Yang Y H, Liu Y, Tang G Q, Li X H. 2016. *In situ* SIMS Th-Pb dating of bastnaesite: Constraint on the mineralization time of the Himalayan Mianning-Dechang rare earth element deposits. *J Anal At Spectrom*, 31: 1680–1687
- Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, Gao C G, Gao S, Xu J, Chen H H. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. *Chin Sci Bull*, 55: 1535–1546
- Ludwig K. 2008. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication v. 4
- Luo T, Deng X D, Li J W, Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Zhang J F. 2019. U-Pb geochronology of wolframite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 34: 1439–1446
- Luo T, Hu Z C, Zhang W, Günther D, Liu Y S, Zong K Q, Hu S H. 2018a. Reassessment of the influence of carrier gases He and Ar on signal intensities in 193 nm excimer LA-ICP-MS analysis. *J Anal At Spectrom*, 33: 1655–1663
- Luo T, Hu Z C, Zhang W, Liu Y, Zong K Q, Zhou L, Zhang J F, Hu S H. 2018b. Water vapor-assisted “universal” nonmatrix-matched analytical method for the *in situ* U-Pb dating of zircon, monazite, titanite, and xenotime by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem*, 90: 9016–9024
- Luo T, Zhao H, Li Q L, Li Y, Zhang W, Guo J L, Liu Y S, Zhang J F, Hu Z C. 2020. Non-matrix-matched determination of Th-Pb ages in zircon, monazite and xenotime by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand Geoanal Res*, 44: 653–668
- Mank A J G, Mason P R D. 1999. A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples. *J Anal At Spectrom*, 14: 1143–1153
- McFarlane C R M. 2016. Allanite U-Pb geochronology by 193 nm LA ICP-MS using NIST 610 glass for external calibration. *Chem Geol*, 438: 91–102
- Paquette J L, Tiepolo M. 2007. High resolution (5 μ m) U-Th-Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS. *Chem Geol*, 240: 222–237
- Qu K, Sima X Z, Zhou H Y, Xiao Z B, Tu J R, Yin Q Q, Liu X, Li J H. 2019. *In situ* LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb ages of bastnaesite-(Ce) and zircon from the Taipingzhen hydrothermal REE deposit: New constraints on the later Paleozoic granite-related U-REE mineralization in the North Qinling Orogen, Central China. *J Asian Earth Sci*, 173: 352–363
- Sal'nikova E B, Yakovleva S Z, Nikiforov A V, Kotov A B, Yarmolyuk V V, Anisimova I V, Sugorakova A M, Plotkina Y V. 2010. Bastnaesite: A promising U-Pb geochronological tool. *Dokl Earth Sc*, 430: 134–136
- Stacey J S, Kramers J D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet Sci Lett*, 26: 207–221
- Storey C D, Jeffries T E, Smith M. 2006. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite. *Chem Geol*, 227: 37–52
- Sylvester P J, Jackson S E. 2016. A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Elements*, 12: 307–310
- Tang Y Q, Trassy C. 1986. Inductively coupled plasma: The role of water in axial excitation temperatures. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 41: 143–150
- Woodhead J. 2002. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 17: 1381–1385
- Woodhead J D, Horstwood M S A, Cottle J M. 2016. Advances in isotope ratio determination by LA-ICP-MS. *Elements*, 12: 317–322
- Xia X P, Sun M, Zhao G C, Li H M, Zhou M F. 2004. Spot zircon U-Pb isotope analysis by ICP-MS coupled with a frequency quintupled (213 nm) Nd-YAG laser system. *Geo Chem J*, 38: 191–200
- Yang Y H, Wu F Y, Li Q L, Rojas Agramonte Y, Yang J H, Li Y, Ma Q, Xie L W, Huang C, Fan H R, Zhao Z F, Xu C. 2019. *In situ* U-Th-Pb dating and Sr-Nd isotope analysis of bastnaesite by LA-(MC)-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 43: 543–565
- Yang Y H, Wu F Y, Li Y, Yang J H, Xie L W, Liu Y, Zhang Y B, Huang C. 2014. *In situ* U-Pb dating of bastnaesite by LA-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 29: 1017–1023

(责任编辑: 杨岳衡)