

# U-Pb 定年体系特点和分析方法解析

李秋立

中国科学院 地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

**摘要:** 地球科学即研究地球和天体形成和演化的学科, 而地质作用的时间是地球科学研究的首要问题。放射性同位素体系定年是地质研究中获得绝对年龄的基本方法, 其中 U-Pb 体系定年是目前固体地球科学年代学研究中应用最广的方法。应用 U-Pb 体系进行年代学研究, 需要考虑几方面的因素, 如测试对象是否适宜该体系定年、哪种技术手段更适宜本次研究目的、定年结果的置信度如何、能否在同一分析点上增加其他信息等。本文试图从 U-Pb 定年体系的原理、特点、技术手段出发, 总结如何根据原理选择或判断适宜测试对象、测试方法和对结果的评估等, 以期对非同位素地质年代学专业的研究者有所帮助。

**关键词:** 同位素年代学; U-Pb 体系; 精确度; 空间分辨率; 微区分析

中图分类号: P597+.3 文章编号: 1007-2802(2015)03-0491-10 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.03.005

## Characteristics and Analytical Methods of the U-Pb Dating System

LI Qiu-li

State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

**Abstract:** The quantification of time is fundamental to investigate the Earth Science, *i. e.*, deepen our understanding of the planetary evolution and the geological processes. In geological researches, the basic method to acquire an absolute age is the radioactive isotope dating. Recently, the U-Pb dating system is widely used in the solid Earth Sciences. Before performing the U-Pb dating, many aspects should be carefully considered. For example, whether or not the chosen mineral is appropriate for this system, which technical method is suitable for the purpose of the study, how is the confidence level of dating results, can we yield more geochemical information besides dating in the same analytical point, *etc.* This article summarized principles, characteristics and technical methods of the U-Pb dating system, discussed how to choose or judge the proper minerals and analytical methods and how to evaluate the results. We expect to give helps to the non-professional researchers in the isotopic geochronology.

**Key words:** isotope geochronology; U-Pb dating system; precision and accuracy; spatial resolution; microanalysis

U-Pb 体系定年是目前固体地球科学年代学研究中应用最广泛的方法, 其受欢迎程度可以从分析仪器安装数量上有所体现: 中国近十几年来用于 U-Pb 定年的仪器, 被描述为“仪器造价昂贵、分析成本高”的离子探针目前已经安装 5 台, 被描述为“简便快捷、运行成本低”的激光剥蚀+电感耦合等离子质谱数量已经不下 15 套, 上述仪器大多在做 U-Pb 定年工作, 除去必要的维护维修时间, 每年高效运转 300 天, 等待时间仍需半年或更久。需求如此之大

反映了 U-Pb 定年体系具有独特的优越性, 尤其是锆石的 U-Pb 定年, 似乎已经成为地质各个分支学科领域均需要的普通手段。随着科研需求和技术的发展, 同一种矿物可提取的地球化学信息日益增多, 除 U-Pb 定年外, 如锆石可以分析 Hf-O-Li 等同位素, 磷灰石 O-Sr 同位素, 榍石、钙钛矿、异性石等 Sr-Nd 同位素等, 这就需要研究者了解获得这些数据的方法, 合理安排好分析顺序, 以免造成前期样品损耗过多而无法获得进一步信息的不利情况。

收稿日期: 2015-03-05 收到, 2015-03-16 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41222023, 41221002)

第一作者简介: 李秋立 (1977-), 男, 研究员, 研究方向: 同位素地质年代学. 获第 15 届侯德封奖. E-mail: liqiuli@mail.iggcas.ac.cn.

本文从同位素年代学原理出发,分析了 U-Pb 体系的特点,并讨论了目前获得 U-Pb 年龄的几种途径及其原理和特点,归纳了选择定年对象和方法手段需考虑的首要问题,希望对读者有一定的启示作用。限于水平和时间,纰漏之处还请读者见谅和指正。

## 1 同位素地质年代学的诞生

1898 年法国波兰籍科学家玛丽·居里(Marie Curie)根据镭的发射现象创造了“放射性”术语,1899 年英国物理学家恩斯特·卢瑟福(Ernest Rutherford)报道了放射性物质所发射的辐射线由 3 种不同的成分组成,即阿尔法( $\alpha$ ),贝他( $\beta$ )和伽马( $\gamma$ ), $\alpha$  后来发现是由氦核构成, $\beta$  射线是电子,而  $\gamma$  射线是与伦琴所发现的 X 射线相似的电磁辐射。1902 年恩斯特·卢瑟福和英国化学家弗莱德里克·索迪(Frederick Soddy)指出放射性元素的原子自发蜕变成另外元素的原子,并通过实验发现蜕变辐射的强度与放射性原子的数目成比例,因此,蜕变速率表达为:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

式中: $\lambda$  为衰变常数,代表某种放射性核素一个原子核在单位时间内发生衰变的几率; $N$  是存在的放射性原子核的数目。1905 年,卢瑟福提出铀矿物的年龄可以用积累的氦的数量来测定,而美国化学家博尔德伍德(B.B. Boltwood)根据沥青铀矿的化学分析推测铅是铀衰变的最终产物,并于 1907 年发表了根据 U/Pb 值计算出的 3 个沥青铀矿的年龄。1913 年,美国化学家理查德(T.W. Richards)精确测量发现铀衰变产生的铅的原子量与通常的铅不同,为解释这一现象,索迪大胆提出一种特定的元素在周期表中所占的位置可以容纳一种以上的原子,这些原子称作“同位素”(isotope),而后英国物理学家约瑟夫·约翰·汤姆森(J.J. Thomson)观察到氦由原子量分别约为 20 和 22 的 2 种原子组成的时候,同位素的概念得到了实验的肯定。同年,英国地质学家霍姆斯(Holmes Arther)出版了著作《地球的年龄》,对应用放射性方法测定岩石年龄方面做了开创性工作,最早提出绝对地质年代。因为 1913 年“同位素”概念的提出和“地球的年龄”著作的发表,被公认标志着同位素地质年代学的诞生,U-Pb 同位素定年体系是认识和发展最早的方法,至今已有 101 年历史(Condon and Schmitz,2013)。

## 2 同位素定年计算原理

根据卢瑟福和索迪的理论公式(1),进一步可以推导出描述放射性衰变过程的基本方程(Faure and Mensing,2005):

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

式(2)给出初始时刻  $t=0$  时原子数为  $N_0$  的放射性母核在任何时刻  $t$  仍存在的原子数  $N$ 。一般来讲,现存原子数可测量,而原始的  $N_0$  不可知,因而用衰变产生的稳定子核原子数( $D^*$ )来替代母核原子数的衰变量,则有:

$$D^* = N_0 - N = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

在测试的体系里子核原子数( $D$ )不仅有体系内由母核衰变而来的( $D^*$ ),还包括一部分非体系内母核衰变来的( $D_0$ ),如初始时刻就存在的和/或后期污染进入的,这样则有:定义  $f$  值为非放射成因子核占体系内总子体比例,即:

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$

$$f = \frac{D_0}{D} \quad (5)$$

将上式做如下变换可计算年龄:

$$t = \ln\left(\frac{D}{N}(1-f) + 1\right) / \lambda \quad (6)$$

式中: $D/N$  是体系中现在的子母体原子数比值,是可测的,因而只要知道  $f$  即可计算年龄。但不管是放射成因的  $D^*$  还是非放射成因的  $D_0$ ,都是同一种同位素,只测试这个子体同位素总量( $D$ )无法扣除  $D_0$  的影响,这就需要在子体元素中找出另外一个稳定的同位素  $D_s$ (图 1),则  $f$  表达为:

$$f = \frac{D_0}{D} = \frac{D_0/D_s}{D/D_s} \quad (7)$$

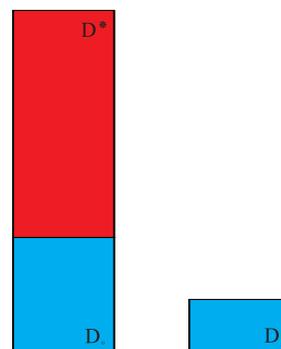


图 1 由子体稳定同位素计算非放射成因子核占体系内总子体的比例

Fig.1 Proportion of non-radiogenic daughter in total daughter calculated by stable isotopic daughter

其中  $D/D_s$  值属于子体同位素分析,这或可看作称为同位素定年的理由之一。由式(7)可见,单次测试要获得高精度年龄,则或者精确知道  $D_0/D_s$  以求得  $f$  值,或者  $f$  值非常小。当  $f$  小到可以忽略不计的时候,年龄计算公式(6)就可以简化到只需测定  $D/N$ ,这样就可以不涉及同位素测试,只需要元素比值,这时则称为化学定年方法,而本质不是同位素定年了。

### 3 U-Pb 同位素体系特点

目前固体地球科学研究中,尤其是新生代以前的事件广泛应用的同位素地质年代学体系主要有 U-(Th)-Pb 法、K-Ar (Ar-Ar) 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 法、Lu-Hf 法、Re-Os 法等。表 1 列出了这些常用同位素定年体系的一些基本参数,包括半衰期、衰变常数、初始  $D_0/D_s$  通常值等。这些体系都具有半衰期长的特点,即  $\lambda$  值非常小,简单来说, $f$  值变化达到  $n\%$ ,则对年龄结果影响约  $n\%$ 。对比这些常用同位素定年体系可归纳出如下 U-Pb 同位素体系的特点:

#### 3.1 2 个体系, 3 个年龄

U 元素的 2 个天然同位素  $^{238}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$  都是放射性元素,且都最终衰变为稳定的 Pb 元素,可以分别获得 2 个衰变方程计算年龄:

$$(^{206}\text{Pb})^* = ^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1)t_{6/8} = \ln\left(\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}} + 1\right) / \lambda_{238} \quad (8)$$

$$(^{207}\text{Pb})^* = ^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1)t_{7/5} = \ln\left(\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}} + 1\right) / \lambda_{235} \quad (9)$$

式中:  $\lambda_{238} = 1.55125\text{E} - 10$ ,  $\lambda_{235} = 9.8485\text{E} - 10$  (Steiger and Jäger, 1977)。以上衰变方程的计算既需要测 U 也需要测 Pb,因而称之为 U-Pb 年龄,分别标记为  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄 ( $t_{6/8}$ ) 和  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  年龄 ( $t_{7/5}$ )。

由以上 2 式左右相除,可以得到如下方程,

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* = \frac{^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1)}{^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{1}{137.88} \quad (10)$$

太阳系样品中 U 同位素  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1/137.88$ , 基本为常数,这样仅测试 Pb 同位素而不涉及 U 的测量就可以独立计算年龄,称为 Pb-Pb 年龄 ( $t_{7/6}$ )。如果所测试对象的 U-Pb 体系自形成以来一直保持封闭状态,则以上 3 个年龄应一致。而如果经历了后期的放射成因 Pb 丢失,则会出现  $t_{6/8} < t_{7/5} < t_{7/6}$  的顺序,则称之为不谐和年龄。因此 U-Pb 同位素定年体系可以自评价年龄的有效程度。

#### 3.2 适宜的半衰期

获得所测对象的年龄,需考虑选用适当半衰期的同位素体系,既可以有足够多的子体核素的积累,又可以保留一定数量的母体核素以供精确测量。 $^{238}\text{U}$  的半衰期为 44.7 亿年,和地球年龄大致相当,自地球形成以来,有 51% 的  $^{238}\text{U}$  衰变成  $^{206}\text{Pb}$ ,绝大多数地质时期都会有适宜的子体核素的积累。 $^{235}\text{U}$  的半衰期只有约 7 亿年,地球形成以来已经历了约 6.5 个半衰期,已经有超过 99% 的  $^{235}\text{U}$  衰变成  $^{207}\text{Pb}$ ,因此年龄老的样品会有较多放射成因  $^{207}\text{Pb}$  的积累,适宜独立测量 Pb/Pb 年龄。放射性子体积累较多的还有 Th-Pb 和 K-Ar 体系,而 Rb-Sr、Sm-Nd、Lu-Hf 和 Re-Os 体系半衰期长,相同年龄和母子体比值下,子体积累少,定年精度则会受到影响,因而应用于较老和具有尽可能高母子体比值的样品。

#### 3.3 适宜矿物种类多

表 1 中列出各个同位素定年体系满足  $f$  值小于 1% 时需要的  $D/D_s$  值,满足 U-(Th)-Pb 体系和 K-Ar 体系所要求条件的矿物常见,因而它们也是应用最广的体系。适宜某一定年体系的对象,需要初始体系内具有尽可能高的母子体比值,这样才会使放射成因子体占主导地位,从而使  $f$  值非常小。若要求母子体比值高,则矿物晶格中尽可能容纳母体而排斥子体,K-Ar 体系最满足这一项标准,因为 Ar 是惰

表 1 常用同位素衰变体系比较

Table 1 Comparison among common radioactive decay systems

同位素体系	半衰期 $t/\times 10^8$ a	衰变常数 $\lambda/\text{a}^{-1}$	衰变量/%	$D_0/D_s$	$f < 1\%$ 时的 $D/D_s$	备注
$^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	44.7	$1.55125 \times 10^{-10}$	51	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 1800$	常见
$^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$	7.04	$9.849 \times 10^{-10}$	99	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 1500$	常见
$^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$	140	$4.9475 \times 10^{-11}$	20	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 38$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 3800$	常见
$^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$	12.5	$5.543 \times 10^{-10}$	92	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 295$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 29500$	常见
$^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$	488	$1.42 \times 10^{-11}$	6.7	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.71$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 71$	未见
$^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$	1060	$6.54 \times 10^{-12}$	3.0	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \sim 0.51$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} > 51$	未见
$^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$	371	$1.867 \times 10^{-11}$	8.9	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \sim 0.28$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} > 28$	未见
$^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$	416	$1.666 \times 10^{-11}$	7.9	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 0.2$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} > 20$	少见

性气体,基本没有晶格位置可替换,只能存在于晶格缺陷。除 K-Ar 外其他都是固体同位素定年体系,就要考虑母子体化学性质的差异了。U 和 Th 主要为四价氧化态存在,离子半径分别为 89 nm 和 94 nm, Pb 属于亲铜元素,主要以  $Pb^{2+}$  形式存在,六次配位时半径为 119 nm,八次配位时半径为 129 nm。U(Th) 和 Pb 在价态和半径上的差异,较容易找到富 U(Th) 而贫 Pb 的矿物,如锆石、斜锆石、独居石、磷钇矿、氟碳铈矿、榍石、金红石、磷灰石、钙钛矿、蛋白石等。需注意这些矿物可以有、但不一定有较高的 U/Pb 值,即使是锆石也有 U 低到仪器检出限以下、普通 Pb 含量高于 U 含量的情况。

### 3.4 微区原位分析

要实现微区原位定年分析,需要考虑母子体核素的同时测量(除了 K-Ar 体系实现了向 Ar-Ar 体系的转变,只需测试作为气体子体的 Ar 同位素)。表 2 列出各个同位素体系的母子体核素的原子量差异,属于  $\beta$  衰变方式的同位素体系基本仅涉及电子重量的变化,因此母子体原子量非常接近,目前地球化学领域所用质谱仪器均不具备足够质量分辨本领以区分,因而需要化学方法分离母子体元素后再经质谱测试。而锆石 Hf 同位素、磷灰石等 Sr 同位素、硫化物的 Os 同位素等的微区原位分析的前提条件是母体核素极低,目的是获得初始子体同位素比值,而非获得年龄。U-Pb 两个体系母子体差异分别达到 32 和 28,在质谱仪器上不会造成母子体元素间的质量峰干扰,为微区原位同时测试 U-Pb 提供了条件。

## 4 U-Pb 体系定年途径

在 U-Pb 定年发展早期出现过溶液化学 Pb-U(Th) 法、Pb- $\alpha$  法和 U-He 法,其中化学法认为铀矿物中的 Pb 都是放射成因的, Pb 的数量作为时间的

函数而增加; Pb- $\alpha$  法是通过光谱测定 Pb 含量,通过放射性发射的  $\alpha$  计数率计算 U(Th) 含量; U-He 方法前提是含铀(钍)的矿物定量保存了衰变所产生的 He。随着同位素理论和质谱仪器的发展,新的更精确的方法逐渐建立,这些早期方法已经基本淘汰,因为后期证明这些方法所依据的假设条件在很大程度上不成立。

由公式(6)可知,年龄的计算需要测试母子体比值和  $f$  值,当非放射成因组分不可忽略,即  $f$  较大时,则需要测试子体同位素比值以精确计算  $f$  值;而当  $f$  小到可以忽略的时候,则仅测试母子体比值即可。因此实现定年的手段可以分为只测含量的化学法和需要测同位素的质谱法。以分析对象的处理方式来分,则可分为需溶解样品的整体(Bulk)分析方法和固体矿物表面的微区原位(In-situ)分析方法。目前常用的 U-Pb 体系定年方法包括整体分析的同位素稀释+热电离质谱法(ID-TIMS: Isotope-Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry),微区分析的离子探针(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)、激光剥蚀+等离子体质谱(LA-(MC)-ICPMS: Laser Ablation-(Multi-collector)-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)、电子探针(EMPA: Electron Micro Probe Analyses)方法等。这些方法各有优缺点,需根据样品情况和研究需要进行选择。

### 4.1 ID-TIMS 分析方法

此项方法在 1973 年加拿大地质学家 Krough 做了重要改进之后成为最经典的 U-Pb 体系定年方法(Krough, 1973)。该方法包括 2 个方面的内容:①样品溶解后分离出纯净的 U 和 Pb;②热电离质谱仪测试。热电离质谱是指元素离子化是通过将分离纯化后的试样涂在高电离能金属带表面,通过高温加热导致电离的技术。由于不同元素的最佳发射温度有差异,U 和 Pb 需要分别单独测量,采用精确测

表 2 常用同位素定年体系母子体差异比较

Table 2 Differences between parents and daughters in radioactive decay systems

同位素体系	衰变方式	母子体质量差/amu	分辨率 M/dM	分离方法	微区原位
$^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	$8\alpha+6\beta^-$	32		化学,可不分	SIMS/LA
$^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$	$7\alpha+4\beta^-$	28		化学,可不分	SIMS/LA
$^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$	$6\alpha+4\beta^-$	24		化学,可不分	SIMS/LA
$^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$	$\beta^+$	0.0016	~25,000	固-气相差异	气体质谱
$^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$	$\beta^-$	0.00029	~300,000	化学分离	极低 Rb/Sr
$^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$	$\alpha$	4	$^{144}\text{Sm}$ vs. $^{144}\text{Nd}$ ~72,000	化学分离	>200 $\mu\text{g/g}$ LA
$^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$	$\beta^-$	0.0013	~140,000	化学分离	极低 Lu/Hf
$^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$	$\beta^-$	0.000003	~62,000,000	化学分离	极低 Re/Os

量 U-Pb 含量计算 Pb/U 值,同时需要 Pb 同位素比值来计算  $f$  值以扣除非放射成因 Pb。含量的精确测定需要同位素稀释剂,其原理是在完全溶解的样品中加入已知量已知组成的某种 U 和 Pb 同位素富集组分(一般为  $^{205}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  混合稀释剂),再经离子交换色谱法分离出纯净的 U 和 Pb,用热电离质谱精确测定混合后的 U 和 Pb 同位素组成,则可以计算出样品中 U 和 Pb 含量。最好的稀释剂是采用自然界中不存在的同位素种类,如  $^{205}\text{Pb}$  是一种人工合成的 Pb 同位素,已知加入的  $^{205}\text{Pb}$  量,测定出  $^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$  值,则可计算样品中  $^{206}\text{Pb}$  的含量。

ID-TIMS 方法的关键在于低全流程空白。假设一颗 100  $\mu\text{m}$  尺寸 100 Ma 的 U 含量 100  $\mu\text{g}/\text{g}$  的锆石颗粒,重量大约在  $10^{-5}\text{g}$ ,计算可知含放射成因  $^{206}\text{Pb}$  为 1.35  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,合计  $1.35 \times 10^{-11}\text{g} = 13.5\text{pg}$ ,全流程空白需低于 10% 以内才可能较准确扣除其影响,目前中国的超净实验室尚需努力达到所要求的条件。但在已知样品均一的情况下,可以采取增加样品量的办法,从而降低全流程空白的影响(李惠民等,2007)。

ID-TIMS 方法样品用量最大,可达微区方法的成千上万倍(表 3),因而也是精度最高的方法,目前可以达到 0.1% 以下水平(Schmitz and Kuiper, 2013),是测量含量的基准测量方法。所谓基准测量方法,被描述为具有最高计量学特性的方法,其操作可以被完整地描述和理解,可以用国际单位制(SI 单位)对不确定度进行完整的表述。基准方法在标准物质认定、标准方法确认、实验室间比对标准值的测定、解决其他方法不一致问题等方面具有重要意义。微区方法的精确度要差一个数量级,因此微区分析所用标准样品的准确定值和精确度要

求高的样品分析等均需要 ID-TIMS 方法完成。

在对看似简单演化历史的锆石样品分析时,也经常给出 Pb 丢失现象的年龄,被解释为高 U 部位的辐射损伤导致了地质时期或样品处理过程中的 Pb 丢失。在经历了磁选剔除高变晶锆石、气磨物理去除晶体外层后等改进性尝试后, Mattinson (2005) 通过 1000  $^{\circ}\text{C}$  左右恒温加热锆石颗粒两昼夜,再进行分步预溶解去除损伤部位,得到了非常谐和的年龄,这种新的处理方式目前被普遍采用,相对之前的物理磨蚀方法,这种新处理手段称为化学磨蚀 (Chemical Abrasion)TIMS 方法。

TIMS 还有另一种只针对锆石的分析方法,用铼带灯丝包裹单颗粒锆石,升温使其中 Pb 蒸发为 Pb 离子,或沉淀于另一铼带上测量,或直接测量,称为单颗粒蒸发法。因为只测试 Pb 同位素,只能获得 Pb-Pb 年龄。随着离子探针和激光剥蚀等简便的高分辨微区原位方法越来越普及,单颗粒蒸发法已基本成为历史。TIMS 方法因为需要大样品量,因而对复杂演化历史的样品只能给出平均年龄而意义不大,这就需要借助于下面的微区原位分析方法。

#### 4.2 离子探针 (SIMS) 方法

离子探针方法原理是由聚焦的高能一次离子直接轰击样品表面,从而激发出带有样品信息的二次离子,再引入到后面的质谱计中测量,经标样对比后可以获得元素的含量、元素比值和同位素比值等数字或图像信息。离子探针方法并不需要准确测定 U-Pb 的含量,而是直接测试 Pb/U 值,并测量 Pb 同位素进行非放射成因 Pb 的扣除。离子探针 U-Pb 定年同时可以测试并报导 U、Th 和 Pb 含量,但并非计算年龄的需要,而是有助于了解样品信息,进而推断样品成因。

表 3 U-(Th)-Pb 年龄测试方法比较

Table 3 Dating methods of the U-(Th)-Pb system

方法	ID-TIMS	LA-(MC)-ICPMS	SIMS	EMPA
测试需求	U-Pb 含量 Pb 同位素比值	Pb/U 值 Pb 同位素比值	Pb/U 值 Pb 同位素比值	U-Th-Pb 含量
样品处理	全溶解	微区原位	微区原位	微区原位
样品消耗	$10^{-5}$ 到 $10^{-3}\text{g}$ 级	$10^{-7}\text{g}$ 级	$10^{-9}\text{g}$ 级	$10^{-14}\text{g}$ 级
样品制备	纯净单体	平整固体表面	光滑固体表面	平整固体表面
标样需求	无,需稀释剂	基体匹配年龄标样	基体匹配年龄标样	元素含量标样
可达精确度	< 0.1%	~3%	~1%	> 2%
影响因素	样品均一性 溶解完全	标样匹配性 普通 Pb 校正	标样匹配性	元素含量 普通 Pb
实验室要求	超净环境和试剂	简单净化环境	简单净化环境	简单净化环境

注: 本表所列不包括 Pb-Pb 年龄。

$$\frac{\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}_{\text{未知样}}}{\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}_{\text{标样}}} = \frac{\frac{^{206}\text{Pb}^{*+}}{^{238}\text{U}^+}_{\text{未知样}}}{\frac{^{206}\text{Pb}^{*+}}{^{238}\text{U}^+}_{\text{标样}}} \quad (11)$$

Pb 和 U 是 2 种不同性质的元素,在一次离子轰击样品表面诱发二次离子的过程中,其转换为  $\text{Pb}^+$  和  $\text{U}^+$  的比例,即电离效率非常不一致,且随样品基体成分不同而差异显著,如对于锆石, Pb 离子化产率较 U 高出 2~4 倍 (Li *et al.*, 2009, 2010a), 钙钛矿高出 30~60 倍 (Li *et al.*, 2010b), 金红石高出 7~200 倍 (Li *et al.*, 2011a)。这种不一致性需要相同基体成分的标准物质基于式(11)的假设来进行 Pb/U 值的分馏校正,详细的步骤和原理可参见文献 Ireland and Williams (2003), 李秋立等 (2013) 和 杨亚楠等 (2014)。离子探针 U-Pb 定年的关键在于 2 点: ① 标准样品,作为 U-Pb 微区定年的标准样品,需要微区尺度年龄均一,适宜的 U 含量可精确测定,若 U 含量过高导致放射性损伤而晶格破坏,普通 Pb 尽可能低以降低普通 Pb 扣除的影响,尽可能多的量以供长期使用。标准样品的研发是微区分析界永远的研究主题之一,中国的微区分析方法起步晚于国际二十余年,国外实验室的标准物质的积累也相应早且多,因此要在微区分析方面领先,微区标准物质的研发是首要任务 (Li *et al.*, 2010c, 2013)。② 基体效应, Pb/U 分馏的差异不仅反映在不同矿物之间,即使相同的矿物名称,其化学成分和晶体结构也会有差异,需详细研究能否造成标样和未知样之间的 Pb/U 分馏规律的不同。例如,目前已发现离子探针分析中,高 U 锆石因为放射性损伤而导致晶格破坏 (CL 图像发黑,或发育损伤裂纹),难以获得精确的 U-Pb 年龄 (White and Ireland, 2012; Li *et al.*, 2013); 斜锆石不同晶面的 Pb/U 分馏有差异,优先选用 Pb-Pb 年龄 (Li *et al.*, 2010b); 磷钇矿 Pb/U 分馏受到 U、Th、REE 组分成分变化影响,需要 3 个以上 U-Th-REE 差异较大的标样联合校正 Pb/U 分馏,而 Pb-Pb 年龄不受影响 (Fletcher *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2013)。

离子探针技术的优势直接体现在需求上,离子探针的初期发展得益于美国宇航局阿波罗计划,出于对采集月岩样品的研究需求,为尽可能最少量损耗样品,又尽可能精细地进行原位微区的分析,在其资助下于上世纪 60 年代生产出首台可进行微区原位微量元素和同位素测试的离子探针。离子探针的取样特点是微区原位、样品消耗量小、可长时间分析、可重复分析。样品消耗速率主要和一次离

子强度相关,大约速率为  $0.05 \mu\text{m}^3/(\text{nA} \cdot \text{s})$ ,以常规锆石定年 10 nA 一次离子强度计算,12 分钟分析时间消耗了  $360 \mu\text{m}^3$  锆石,合计重量约 2 ng,按照常规束斑  $20 \times 30 \mu\text{m}$  椭圆面积计算,深度仅为  $\sim 0.8 \mu\text{m}$ 。由于消耗量小的特点,对于低含量样品可采取长时间积分的方法,可实现 U 含量  $1 \mu\text{g/g}$  以下样品的 U-Pb 定年 (Li *et al.*, 2011a)。

随着仪器性能的提高和分析技术的进步,离子探针 U-Pb 定年技术的进展体现在 3 个方面: ① 可定年矿物种类的增多,包括锆石、斜锆石 (Li *et al.*, 2010b, 2011b)、独居石 (Li *et al.*, 2013)、磷钇矿 (Li *et al.*, 2013)、磷灰石 (Li *et al.*, 2012)、榍石 (Li *et al.*, 2014)、钙钛矿 (Li *et al.*, 2010a)、金红石 (Li *et al.*, 2011a) 等; ② 空间分辨率的提高,在不明显损失精度的前提下,分析束斑可降低到  $5 \mu\text{m}$  以下 (Liu *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2012); ③ 第四纪年代学研究中的应用,目前微区 U 系不平衡和第四纪 U-Pb 年代学分析已经成为可能 (Schmitt, 2009 及内引文献; 高钰涯等, 2012)。

### 4.3 LA-(MC)-ICPMS 方法

该方法的特点在于激光剥蚀取样 (LA) 和电感耦合等离子体 (ICP) 的高温电离方式,连接的质谱计 (MS) 一般为四级杆质谱或多接收杯磁式质谱 (MC)。激光剥蚀是由激光能量产生的冲击波形成的爆炸,可使在设定束斑尺寸内的样品形成纳米级颗粒,由运载气流以气溶胶状态被运移到离子化系统。离子化系统有高频感应电流产生的可达  $8000 \text{ }^\circ\text{C}$  高温,有利于难熔化合物的分解及元素的激发,对大多数元素有很高的灵敏度。四极杆质谱通过计算机控制电场的高速切换而实现质谱仪的高速质量峰扫描,可以在 0.1 s 内完成 0 到 300 unit 整个质量范围的扫描和数据收集,因此可以在 U-Pb 定年的同时收集微量元素信息。多接收扇形磁式质谱针对四极杆式质谱的不足之处而研发,相对具有高质量分辨率、高灵敏度、低背景信号、多接收器等特点,可进行高精度同位素测定,但因为质量峰切换靠磁场强度变化,转换速度较四极杆质谱要差 3 个数量级,无法进行快速的多质量峰跳扫。

激光采样方式类似于离子探针一次离子的激发,但激光能量高,取样快速且量大,更接近于一种物理取样方式。电感耦合等离子体离子化过程中 U 和 Pb 同时电离,但电离效率有差异,因而需要标准样品以式(11)的假设方式进行 Pb/U 值的分馏校正。因为等离子火炬的高温,其 Pb/U 离子化效率差异小, Pb/U 分馏效应远比离子探针要小,但不同

基体间可以有 10% 以上的差异,仍需要基体匹配的标准样品(孙金凤等,2012)。

LA-ICPMS 方法的优点在于仪器价格和运行成本低,测试过程简便快速。样品前处理没有离子探针要求严格,表面无需精细抛光,无需导电镀层,可在光学显微镜下直接观察样品表面形貌进行选点操作。U-Pb 年龄数据重现性可达 2%~6% (Solari *et al.*, 2010),可以快速地大量调研式对未知样品进行统计工作。不足之处除数据略差的重现性外,其剥蚀坑深度一般达到 20 μm 以上,限制了真正的空间分辨率,对复杂的具有核边结构或不同期次环带的样品要小心不同组分的混合。最新的飞秒激光器的引入,可使得剥蚀颗粒更小更均匀,有效地降低元素分馏效应,有望进一步提高数据精度。

#### 4.4 电子探针 (EMPA) 分析方法

电子显微探针是指用聚焦很细的高能电子束激发待测样品表面,通过电子与样品的相互作用产生特征 X 射线、二次电子、背散射电子及阴极荧光等信息来分析微区内成分、形貌和化学结合状态等特征。其中特征 X 射线通过分光谱仪测量其波长和强度,再经过标样对比可以标定元素含量。二次电子指由入射电子激发样品原子较外层电子而电离产生的电子,仅在样品表面 5~10 nm 的深度内才能逸出表面,因而可以提供样品表面高分辨的表面形态信息。背散射电子是入射电子与样品相互作用之后,再次逃逸出样品表面的高能电子,其产额随样品的原子序数增大而增加,所以背散射电子信号强度与样品平均原子量相关,也即越亮的部位重元素含量越高。阴极发光是指晶体物质在高速电子照射下,发射出可见光、红外光或紫外光的现象,其发光现象和发光能力与样品中微量元素含量有关,可以用阴极发光图像反应样品中微量元素的分布情况,如锆石的阴极发光图像与其稀土和 U-Th 含量相关,含量越高,图像越暗。电子探针附有的这些配套设施及产生的图像,对于直接观察和寻找样品分析点最为直接,可保证成分定量分析位置的高准确度,适宜于矿物微小尺度复杂环带的成分分析。

元素特征 X 射线特征与元素性质相关,而不能区分同位素,因此电子探针 CHIME 法 (chemical Th-U-total Pb isochron method) 定年只能根据得到的 U-Th-Pb 的含量计算年龄 (Suzuki and Adachi, 1991),这对适宜的矿物提出两方面的要求: ①要有超过电子探针检测极限含量的 Pb 含量(一般需大于 500 μg/g); ②这些 Pb 可认为都是放射成因 Pb。

计算原理基于下式:

$$Pb = {}^{232}Th(e^{\lambda_{232}t} - 1) + {}^{238}U(e^{\lambda_{238}t} - 1) + {}^{235}U(e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (12)$$

该方法最大优势在于高空间分辨率,可达 1 μm 尺度,超过其他微区分析方法。由于需要高 U-Th 含量并经历长时间放射成因 Pb 积累到可测的量,适合的矿物一般是年龄较老的高 Th 含量的独居石,适用于多阶段地质构造演化研究。

#### 4.5 Pb-Pb 年龄

以上是既测母体又测子体的年龄分析,如式 (10) 所示,根据放射成因 Pb 同位素比值 ( ${}^{207}Pb^*/{}^{206}Pb^*$ ),无需测量 U,可计算 Pb-Pb 年龄。实际所测定的是全部 Pb 的同位素组成,放射成因 Pb 同位素需要进行普通 Pb 的扣除,计算公式如下:

$$\frac{{}^{207}Pb^*}{{}^{206}Pb^*} = \frac{{}^{207}Pb - {}^{207}Pb_c}{{}^{206}Pb - {}^{206}Pb_c} = \frac{\left(\frac{{}^{207}Pb}{{}^{206}Pb}\right)_m - \left(\frac{{}^{207}Pb}{{}^{206}Pb}\right)_c \times \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_c \times \left(\frac{{}^{204}Pb}{{}^{206}Pb}\right)_m}{1 - \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_c \times \left(\frac{{}^{204}Pb}{{}^{206}Pb}\right)_m} \quad (13)$$

式中: \* 代表放射成因, c 代表普通铅 (即非放射成因), m 代表测量值。Pb-Pb 年龄测试仅涉及 Pb 同位素比值测量,由于 Pb 同位素原子序数高,质量分馏小,在微区分析方法中相对分析误差而言基本可忽略不计,因而重要的是提高 Pb 离子总计数水平而降低 Pb 同位素比值分析的不确定度 (Li *et al.*, 2009)。当普通 Pb 所占总 Pb 比例较低时,普通 Pb 组成的变化影响很小,可采用地球铅演化模式 (Stacey and Kramers, 1975) 计算得到其同位素组成,更准确的方法可采用共生的极低 U/Pb 值矿物或全岩的 Pb 同位素组成代替。

U-Pb 年龄计算中,1% 的  ${}^{206}Pb^*/{}^{238}U$  值误差对应约 1% 的 U-Pb 年龄误差,而 1% 的  ${}^{207}Pb^*/{}^{206}Pb^*$  误差对应 Pb-Pb 年龄误差平均约 20 Ma (年龄越老,误差越小,从第四纪的 24 Ma 到地球年龄的 14 Ma)。年轻样品中  ${}^{235}U$  已经衰变殆尽,所积累的放射成因  ${}^{207}Pb$  较  ${}^{206}Pb$  低近 20 倍,因而  ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$  误差相较  ${}^{206}Pb/{}^{238}U$  误差一般会大几倍,造成年轻样品 Pb-Pb 年龄误差大而不能判断谐和性。

除关注  ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$  值的高精度测试外 (Li *et al.*, 2009),普通 Pb 的扣除可引起 Pb-Pb 年龄的显著误差。 ${}^{204}Pb$  是丰度最低的 Pb 同位素,微区方法测试  ${}^{204}Pb/{}^{206}Pb$  值难以获得高精度数据,图 2 理论计算了不同  ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$  值和误差在不同年龄下的影响,在  ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$  值达到 10000,普通  ${}^{206}Pb$  仅占总  ${}^{206}Pb$  小

于 0.2% 情况下, 如果  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  测试误差达到 30% (这是在微区测试中比较常见的误差), 会对 500 Ma 左右样品带来 Pb-Pb 年龄近 25 Ma 的误差, 而对于约 2000 Ma 样品仅带来约 8 Ma 的误差。因此, Pb-Pb 年龄的高精度测量适用于普通 Pb 所占总 Pb 比例低且年龄老的样品。

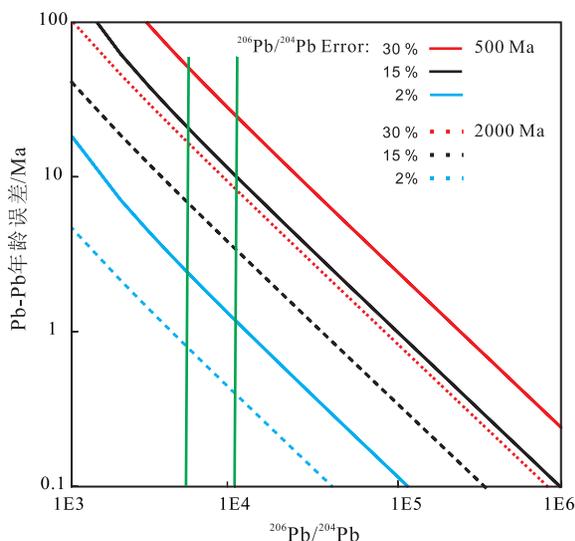


图 2  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值和误差对 Pb-Pb 年龄误差影响的理论计算 (计算过程假定  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  分析误差和普通 Pb 同位素组成误差小到可以忽略不计)

Fig.2 The theoretical calculation about impact of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  errors on Pb-Pb age (assuming negligible  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  errors and uncertainties of common Pb compositions)

## 5 适宜的矿物和方法

U-Pb 年龄的获得既包括测试的样品, 也包括分析技术手段。面对不同的分析方法, 如何方便快捷地获得达到研究需求的数据, 需要综合考虑几方面的因素。

### 5.1 适宜的矿物

是否适宜 U-Pb 定年并不取决于哪种矿物, 而取决于是否具有高的 U/Pb 值和 U 含量, 最为满足条件的矿物有锆石、斜锆石、独居石、磷钇矿等, 但并非一定如此, 例如白云鄂博矿区岩石中的锆石大多 U 含量低到  $0.01 \mu\text{g/g}$ , 也不适宜定年。此外, 锆石是最常用的 U-Pb 定年矿物, 然而高 U 含量的锆石 (大于  $2000 \mu\text{g/g}$ ) 或解释为放射性损伤而与标样晶格上差异导致分馏不同, 或因为 U 含量高而导致成分上的差异, 结果是以微区测试方法难以精确 U-Pb 定年, 需要选择同生的其他矿物 (比较理想的是独居石) 来代替 (Li *et al.*, 2013)。另外一些副矿物, 如榍石、磷灰石、金红石、锡石等, 可满足但未必

满足条件, 应先做尝试性检验。过程复杂的 TIMS 方法和“分析昂贵”的 SIMS 方法不适宜做尝试性工作, 利用分析快速的 LA-ICPMS 方法仅分析  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  值和误差可以来判断是否适宜定年。其原理是: 式 (13) 可以转换为下式:

$$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*} = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_c \times f}{1 - f}$$

求解出  $f$  值:

$$f = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*}{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_c - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*}$$

该式即为利用  $^{207}\text{Pb}$  进行普通 Pb 校正的公式,  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  值在 1000 Ma 年以来仅变化于 0.073 到 0.046, 而此时间段内普通 Pb 的  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  值在 0.84 到 0.91 (Stacey and Kramers, 1975)。样品中的  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  值即为放射成因 Pb 和普通 Pb 的混合,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  值越低指示普通 Pb 越低, 即初始的 U/Pb 值越高。一般  $f$  值在 50% 以下的矿物可以进行较为精确的 U-Pb 定年, 若  $f$  为 80% 以上, 则难以获得精确 U-Pb 年龄。

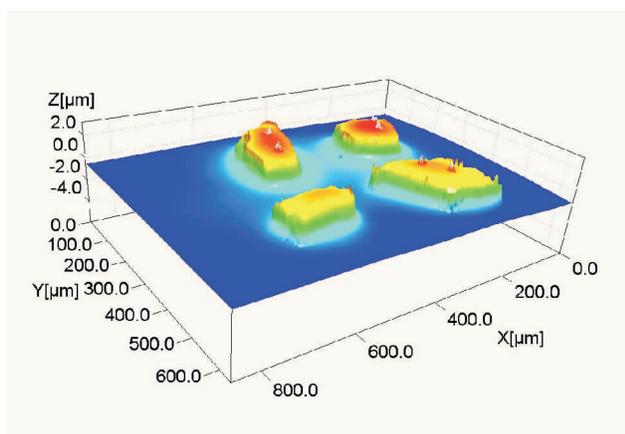
### 5.2 精确度

不同方法所能达到的精确度有明显差异 (表 3), 基于不同的研究目的, 对数据结果精确度的期望也不同。例如古生物地层学研究物种进化速率, 需要精确到千-万年级别才对生物演化过程的讨论有意义, 只有 ID-TIMS 方法可能满足这一精度。微区方法作为非常必要的辅助, 如凝灰岩中锆石也可以是多来源的, 可以先用低样品损耗且较高精度的离子探针方法遴选出适宜的锆石颗粒, 再进行高精度的 ID-TIMS 方法分析。如对某一未知区域进行填图式大量探索性工作, 所需测试的样品量非常大, 则应选择快速的 LA-ICPMS 方法。经常在文章前言中存在一种情况, 总结前人工作时列举了某一地质样品进行过多次多种定年分析, 但年龄数据较为分散, 因而需要进一步研究。此时需要详细剖析前人数据获得的方式方法和数据的离散程度, 归纳是因为方法的原因还是样品的代表性问题, 进一步的研究工作则需要选择精确度更高一级的方法。

### 5.3 空间分辨率

大颗粒单一期次矿物无需考虑这个问题。当一个矿物颗粒是多期次生长而成, 在阴极发光 (CL) 或背散射图像 (BSE) 上可表现为核-幔-边式环带结构, 根据均一的环带宽度选择微区分析方法。需要注意的是 CL 或 BSE 图像是颗粒表层的平面投影

图,如用 LA 方法需要考虑 20  $\mu\text{m}$  深度变化是否和表面一致的问题。变质锆石边部通常是最感兴趣的测试位置,颗粒边缘是否平整会影响分析结果。目前离子探针可以在 5  $\mu\text{m}$  尺度进行 U-Pb 定年,但限于平整的颗粒表面。一般以锆石颗粒置于环氧树脂中的常规制靶方式,因锆石与树脂的硬度差异,锆石颗粒呈岛状突起几微米,在锆石边缘是约几微米宽的斜坡(图 3),这个宽度范围不适宜精确分析。在岩石薄片或探针片下,矿物间硬度差要相较于树脂间小,因而颗粒边界相对要平整,小颗粒或窄边缘环带分析适宜在探针片或岩石抛光面上进行。



锆石颗粒呈岛状,视树脂硬度、抛光材料和过程的不同,浮雕效果有明显差异。图中是中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室制靶抛光后的情况,锆石颗粒高出树脂表面约 2  $\mu\text{m}$ 。如分析这种边缘处斜坡区域,相对标样选择平整表面,因一次离子入射角度与样品表面有差异,可能影响数据分馏校正结果

图 3 环氧树脂靶中锆石颗粒的状态

Fig.3 Topography of zircon grains in the epoxy resin mount

#### 5.4 多体系分析顺序

随着研究的深入和测试方法的进步,越来越多的矿物除年代学研究外,可以获得更多的元素和同位素信息,如锆石的 Hf-O-Li 同位素、独居石 Nd 同位素、磷灰石 Sr-Nd 同位素等。当对同一矿物颗粒上需多种地球化学信息时,就需要合理安排样品准备方式和测试顺序。以锆石为例,可以获得 U-Pb 年龄、微量元素、O 同位素、Li 同位素、Hf 同位素等,其中 SIMS 方法可以分析前 4 种,LA-ICPMS 方法可以分析 U-Pb 年龄和微量元素,LA-MC-ICPMS 方法可以分析 U-Pb 年龄和 Hf 同位素。可以归纳出 SIMS 方法和 LA 方法不可交叉的是 O 同位素和 Hf 同位素的测试,如果在同一锆石微区都需要这 Hf-O 同位素信息,则须先安排样品消耗量小的 SIMS 进行氧同位素分析。一次分析同时获得多种信息既

保证了多体系信息的样品一致性,又大幅提高了分析效率,是大家所期望的,一些具备激光器+四级质谱+多接收等离子体质谱多台仪器的实验室成功开发了联合测试的方法,可在较大锆石颗粒上同时分析年龄-微量元素-Hf 同位素(Yuan *et al.*, 2008; 谢烈文等,2008)。

## 6 结语

U-Pb 定年体系的特点决定了其独特的优越性,成为应用最广泛的同位素年代学方法。一个满足研究需求的矿物 U-Pb 年龄的获得,需要在了解定年对象和定年方法的不同特性后进行合理的组合。值得指出,锆石是最常用的 U-Pb 定年矿物,但不能作为通用的矿物。不同方法所能达到的分析误差有差异,根据研究需求选择适宜的测试手段。

### 参考文献 (References):

- Condon D J, Schmitz M D. 2013. One hundred years of isotope geochronology and counting. *Elements*, 9: 15-17
- Faure G, Mensing T M. 2005. *Isotope Principles and Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1-897
- Fletcher I R, McNaughton N J, Aleinikoff J A, Rasmussen B, Kamo S L. 2004. Improved calibration procedures and new standards for U-Pb and Th-Pb dating of Phanerozoic xenotime by ion microprobe. *Chemical Geology*, 209: 295-314
- Ireland T R, Williams I S. 2003. Considerations in Zircon Geochronology by SIMS. In: Hancher J M, Hoskin P W O (Eds.), *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53: 215-241
- Krough T E. 1973. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 485-494
- Li Q L, Li X H, Liu Y, Tang G Q, Yang J H, Zhu W G. 2010a. Precise U-Pb and Pb-Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25: 1107-1113
- Li Q L, Li X H, Liu Y, Wu F Y, Yang J H, Mitchel R H. 2010b. Precise U-Pb and Th-Pb age determination of kimberlitic perovskites by secondary ion mass spectrometry. *Chemical Geology*, 269: 396-405
- Li Q L, Lin W, Su W, Li X H, Shi Y H, Liu Y, Tang G Q. 2011a. SIMS U-Pb rutile age of low-temperature eclogites from southwestern Chinese Tianshan, NW China. *Lithos*, 122: 76-86
- Li Q L, Wu F Y, Li X H, Qiu Z L, Liu Y, Yang Y H, Tang G Q. 2011b. Precisely dating Paleozoic kimberlites in the North China Craton and Hf isotopic constrains on the evolution of the subcontinental lithospheric mantle. *Lithos*, 126: 127-134
- Li Q L, Li X H, Wu F Y, Yin Q Z, Ye H M, Liu Y, Tang G Q, Zhang C L. 2012. In-situ SIMS U-Pb dating of phanerozoic apatite with low U and high common Pb. *Gondwana Research*, 21: 745-756
- Li Q L, Li X H, Lan Z W, Guo C L, Yang Y N, Liu Y, Tang G Q. 2013. Monazite and xenotime U-Th-Pb geochronology by ion micro-

- probe: Dating highly fractionated granites at Xihuashan tungsten mine, SE China. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166: 65–80
- Li X H, Liu Y, Li Q L, Guo C H, Chamberlain K R. 2009. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multi-collector SIMS without external standardization. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10: Q04010
- Li X H, Long W G, Li Q L, Liu Y, Zheng Y F, Yang Y H, Chamberlain K R, Wan D F, Guo C H, Wang X C, Tao H. 2010c. Penglai Zircon megacrysts: A potential new working reference material for microbeam determination of Hf-O isotopes and U-Pb age. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34: 117–134
- Li X H, Tang G Q, Gong B, Yang Y H, Hou K J, Hu Z C, Li Q L, Liu Y, Li W X. 2013. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes. *Chinese Science Bulletin*, 58: 4647–4654
- Liu Y, Li X H, Li Q L, Tang G Q, Yin Q Z. 2011. Precise U-Pb zircon dating at <5 micron scale by Cameca 1280 SIMS using Gaussian illumination probe. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 845–851
- Li Y, Zhou H W, Li Q L, Xiang H, Zhong Z Q, Brouwer F M. 2014. Palaeozoic polymetamorphism in the North Qinling orogenic belt, Central China: Insights from petrology and in-situ titanite and zircon U-Pb geochronology. *Journal of Asia Earth Sciences*, 92: 77–91
- Mattinson J M. 2005. Zircon U-Pb chemical abrasion ("CA-TIMS") method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology*, 220: 47–66
- Solari L A, Gómez-Tuena A, Bernal JP, Pérez-Arvizu O, Tanner M. 2010. U-Pb zircon Geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: achievements in precision and accuracy. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34: 5–18
- Schmitt A K. 2009. Quaternary geochronology by SIMS. Mostafa F Secondary ion Mass Spectrometry in the Earth Sciences. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 41: 109–126
- Schmitz M D, Kuiper K F. 2013. High precision geochronology. *Elements*, 9: 25–30
- Stacey J S, Kramers J D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 207–221
- Steiger R H, Jäger E. 1977. Subcommittee of geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmo-chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36: 359–362
- Suzuki K, Adachi M J. 1991. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, northeast Japan, as revealed by the Chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon, and xenotime. *Geochemical Journal*, 25: 357–376
- White L T, Ireland T R. 2012. High-Uranium matrix effect in zircon and its implications for SHRIMP U-Pb age determinations. *Chemical Geology*, 306: 78–91
- Wingate M T D, Compston W. 2010. Crystal orientation effects during ion microprobe U-Pb analysis of baddeleyite. *Chemical Geology*, 168: 75–97
- Yang W, Lin Y T, Zhang J C, Hao J L, Shen W J, Hu S. 2012. Precise micrometer-sized Pb-Pb and U-Pb dating with NanoSIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27: 479–487
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, Zong C L, Günther D, Fontaine G H, Liu X M, Diwu C R. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotope and trace element composition of zircon by excimer laser ablation quadrupole and multiple collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 247: 100–118
- 高钰涯, 李献华, 李秋立, 钟孙霖. 2010. 二次离子探针第四纪年代学: 台湾金瓜石英安岩定年. *地学前缘*, 17: 146–155
- 李惠民, 李怀坤, 陈志宏, 相振群, 陆松年, 周红英, 宋彪. 2007. 基性岩斜锆石 U-Pb 同位素定年 3 种方法之比较. *地质通报*, 26(2): 128–135
- 李秋立, 杨亚楠, 石永红, 林伟. 2013a. 榴辉岩中金红石 U-Pb 定年: 对大陆碰撞造山带形成和演化的制约. *科学通报*, 58(23): 2279–2284
- 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 唐国强, 郝佳龙, 张建超, 胡森, 赵旭晔, 陈雅丽, 储雪蕾, 王英, 蒋云, 张爱铖, 徐伟彪, 林杨挺, 李献华. 2013b. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(3): 310–327
- 孙金凤, 杨进辉, 吴福元, 谢烈文, 杨岳衡, 刘志超, 李献华. 2012. 榴石原位微区 LA-ICPMS U-Pb 年龄测定. *科学通报*, 57(18): 1603–1615
- 谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 孙金凤, 吴福元. 2008. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定. *科学通报*, 53(2): 220–228
- 杨亚楠, 李秋立, 刘宇, 唐国强, 凌潇潇, 李献华. 2014. 离子探针锆石 U-Pb 定年. *地学前缘*, 21(2): 81–92

(本文责任编辑: 刘莹)