

· 方法与应用 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2024.0419

LA-ICP-MS 多脉冲短时间剥蚀法锆石超薄增生边定年研究

陈静雅^{1,2}, 汪方跃^{1,2}, 王建³, 周涛发^{1,2}, 李全忠¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 合肥工业大学矿床成因与勘查技术研究中心(ODEC), 安徽 合肥 230009;
2. 安徽省矿产资源与矿山环境工程技术研究中心, 安徽 合肥 230009; 3. 四川宝石花鑫盛油气运营服务有限公司,
四川 成都 610066)

摘要: 锆石是一种相对稳健的定年副矿物,其颗粒常常发育增生边,然而厚度极小(一般 $< 5\ \mu\text{m}$),给获得精确年龄带来挑战。本文从制样方法、实验条件及数据算法三个方面开展了实验对比研究,以评价多脉冲短时间剥蚀法对天然锆石的超薄增生边($\sim 1\ \mu\text{m}$) LA-ICP-MS U-Pb 测年的可靠性。实验结果表明:双面胶制样虽然速度快,但是样品显微观察和后续激光分析的观察效果不佳;树脂固定制样效率高,易于透射光和反射光观察,并有利于样品表面聚焦。激光分析条件下,5 Hz、2 s 剥蚀相对于 10 Hz、1 s 剥蚀数据结果更为稳定。数据处理峰积分法优于截距法和均值法。综合上述方法,获得 Plešovice 和 Qinghu 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄与推荐值在误差范围内一致,但是数据误差相对较大($\sim 5\%$, 1σ)。根据每个信号峰峰值的 50%~60%来选择信号区间,监控标样 Plešovice 和 Qinghu 准确值均提高了约 3%。多脉冲短时间剥蚀法、树脂固定制样与部分峰积分数据处理方法组合可以获得较好的定年结果。本方法为测定锆石增生边年龄提供了一套完整的解决方案,可为多期次的地质过程提供更有效的年代学约束。

关键词: 锆石增生边; 多脉冲短时间剥蚀法; 锆石制样方法; 峰面积积分法; U-Pb 年代学

中图分类号: P575.9; P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-1052-14

LA-ICP-MS multi-pulse short time ablation method for ultra-thin rings of zircon

CHEN Jing-ya^{1,2}, WANG Fang-yue^{1,2}, WANG Jian³, ZHOU Tao-fa^{1,2} and LI Quan-zhong¹

(1. Ore Deposit and Exploration Centre (ODEC), School of Resources and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Province Engineering Research Center for Mineral Resources and Mine Environments, Hefei 230009, China; 3. Sichuan Baoshi Hua Xinsheng Oil and Gas Operation Service Co., Ltd., Chengdu 610066, China)

Abstract: Zircon is a robust dating accessory mineral, and often develop thin ring (generally less than $5\ \mu\text{m}$), which poses challenges to obtaining accurate ages of this ring. This article conducted a series of comparative and experimental studies from three aspects: ① sample preparation methods; ② experimental conditions, and ③ data algorithms to evaluate the reliability of multi-pulse short time ablation method for LA-ICP-MS U-Pb dating of ultra-thin ring ($\sim 1\ \mu\text{m}$) in natural zircons. The results showed that although the double-sided adhesive sample preparation method is fast, the sample observation under microscopic and laser system are poor. The resin-fixed preparation method has high efficiency, is easy to observe with transmitted light and reflected light, and is conducive to sample

收稿日期: 2024-01-29; 接受日期: 2024-04-15; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42273065, 41873034)

作者简介: 陈静雅(1996-), 女, 汉族, 硕士研究生在读, 研究方向为矿床学, E-mail: 877651097@qq.com; 通讯作者: 汪方跃, 副研究员, 研究方向为 LA-ICPMS 在地质学中的应用, E-mail: fywang@hfut.edu.cn。

网络首发时间: 2024-05-11; 网络首发地址: <http://doi.org/10.20086/j.cnki.yskw.202404>。

surface focusing. For laser setting parameters, data results in 5 Hz/2 s ablation are more stable than those in 10 Hz/1s ablation. The peak integration method is superior to linear regression and mean value methods for data reduction. Our results show that by using rapid erosion method for Plešovice and Qinghu zircon dating are consistent with the recommended values within the error range, but the data error is relatively large ($\sim 5\%$, 1σ). The zircon standards Plešovice and Qinghu are improved by 3% and 2% respectively when the 50%~60% of each signal peak value peak integration method was used. The combination of resin-fixed sample preparation, peak integration data processing method and multi-pulse short time ablation method can get an acceptable age of ultra-thin zircon ring. This method can provide more age constraints for multi-age geological processes.

Key words: ultra-thin ring in zircon; multi-pulse short time ablation method; sample preparation method; peak area integration method; U-Pb dating

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42273065, 41873034)

锆石是自然界岩石中一种常见的副矿物,有着极高的稳定性,富含 U 和 Th, 普通 Pb 含量低,封闭温度高达 900℃。因其可以用来确定各种变质、热液和岩浆作用的年龄,广泛地被应用于地质作用定年研究中 (Wilde *et al.*, 2001; Mojzsis *et al.*, 2001; Košler *et al.*, 2002; 吴元保等, 2003; 袁洪林等, 2003; Yuan *et al.*, 2004; 侯可军等, 2009)。锆石形成时常常会发育微小的增生边,尤其是热液脉体或变质岩里的锆石,这类锆石的核边部之间可能存在较大的年龄差异,是研究寄主岩石形成精细过程的对象。测定锆石边部年龄可以限定其最新的热事件,为研究区地质演化历史提供更为精细的制约 (Horn *et al.*, 2000; 吴元保等, 2004; 柳小明等, 2007; Pearce *et al.*, 2011; Schaltegger *et al.*, 2015)。剥蚀-等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) 是近 20 年来迅速发展起来的原位、微区、微量元素分析技术 (Ballard *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2001; 吴元保等, 2004; 柳小明等, 2007; 谢烈文等, 2008; 侯可军等, 2008; Iwano *et al.*, 2021; Tanaka *et al.*, 2022)。相对于其他测年方法, LA-ICP-MS U-Pb 定年技术有着明显的优点: ① 制样流程简单; ② 空间分辨率高 (10~100 μm); ③ 分析速度快, 每个点只需几分钟; ④ 相对于 SIMS (secondary ion mass spectrometry) 和 ID-TIMS (isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry) 分析成本低。近年来, LA-ICP-MS 技术不断进步, 如使用波长更短的激光和更高灵敏的质谱仪, 使得锆石 U(-Th)-Pb 定年更为精准 (Horn *et al.*, 2000; Pearce *et al.*, 2011; Schaltegger *et al.*, 2015; 汪双双等, 2016; 靳梦琪等, 2020)。除了精度的提高, LA-ICP-MS 地质年代学的另一个发展目标是提高空间分辨率, 以便于分析复杂的微米尺度矿物, 如

采用更小的激光剥蚀束斑来分析锆石增生边年龄。具有复杂演化历史的变质锆石通常有着多期生长的内部结构, 极容易形成极薄的锆石增生边, 可能只有几 μm 甚至小于 1 μm , 而对于本身就比较小的变质锆石或岩浆锆石, 测定其增生边年龄就更加困难, 使用常规定年分析方法基本无法获得精确年龄。目前已有文献报道 LA-ICP-MS 能在 5 μm 尺度上获得较为准确的锆石年龄 (Wu *et al.*, 2020; Lü *et al.*, 2021; 李献华等, 2022)。然而多数锆石增生边小于 5 μm , 因此需要其他的分析策略来测定更年轻的增生边年龄。

目前有多个研究方案来确定增生边的年龄, 包括激光单脉冲分析积分法 (Cottle *et al.*, 2009, 2012; Kelly *et al.*, 2014; Viete *et al.*, 2015; Orme *et al.*, 2015; Stearns *et al.*, 2016; Chew *et al.*, 2019; Corbett *et al.*, 2020)、连续剥蚀深度剖面法 (Jackson *et al.*, 2004; 吴石头等, 2016; 刘力等, 2022) 和反向剥蚀法 (Lu *et al.*, 2024)。这些方法有各自的优点, 但仍然存在诸多不足, 如剥蚀信号强度弱、不同期次锆石形成的气溶胶在剥蚀和输送管内易发生混合, 锆石边部易受核部污染等。为了提高剥蚀信号的强度, 并提高成功率, 本文探索了一种新的多脉冲短时间剥蚀法定年方法, 激光剥蚀模式为高频 (5~10 Hz)、短时间 (1~2 s), 即采用多脉冲激光对不抛光锆石进行连续剥蚀至约 1 μm 深度。数据处理使用部分峰积分法对瞬时信号进行积分, 以提高信号强度和稳定性。本次工作开展了样品制备、激光剥蚀方式及数据处理方法三个方面的对比分析, 对锆石测试数据的精度和准确度进行评估, 探讨该方法有效性, 旨在提高锆石增生边定年的成功率。

1 实验

1.1 仪器及参数

实验在合肥工业大学矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)分析完成。剥蚀进样系统包括 Photon Machine 公司的 Analyte HE 和相干公司的 Geolas Pro(两个激光器均使用 193 nm 准分子激光); ICP-MS 分别为安捷伦 7500a 和 7900,测试束斑直径分别为 32 μm 和 30 μm,激光能量为 3 J/cm²。实验中全部测试元素以及激光剥蚀参数和质谱仪参数见表 1。实验分析的锆石分别为 锆石 91500 (Wiedenbeck *et al.*, 1995)、Plešovice (Sláma *et al.*, 2008)和 Qinghu(李献华等, 2013)。

表 1 激光和 ICP-MS 参数表
Table 1 Parameters of laser system and ICP-MS

参数	Geolas pro+ Agilent 7500a	Analyte HE+ Agilent 7900
摄像头	专业级单反镜头	普通 CCD 摄像头
RF 功率/W	1350	1350
冷却气/L·min ⁻¹	1.43	0.9
剥蚀方案	连续脉冲 (5 Hz/2 s 和 10 Hz/1 s)	连续脉冲 (10 Hz/1 s)
测试元素和积分时间	²⁹ Si, 10 ms; ²⁰⁶ Pb, 30 ms; ²⁰⁷ Pb, 30 ms; ²⁰⁸ Pb, 10 ms; ²³² Th, 10 ms; ²³⁸ U, 10 ms	
激光波长/nm	193	
剥蚀深度/μm	~1	
能量密度/J·cm ⁻²	3	
束斑直径/μm	32	30
激光频率/Hz	5~10	10
He 流速/mL·min ⁻¹	350	800

1.2 样品制备方法

锆石 91500 和 Plešovice 采用树脂包埋抛光至镜面,而锆石 Qinghu 采用两种方法制样。

方法一为双面胶法,具体流程为:取干净的载破片,将双面胶均匀平整的粘在载玻片上,然后通过双目镜将锆石整齐摆放到双面胶上,尽量使得锆石长轴方向平行于双面胶平面(图 1a)。方法二为树脂固定制样法,具体流程为:在干净的载玻片上缓缓滴上配置好的环氧树脂,待其形成一个平滑但未固结的表面,在双目镜下排上锆石颗粒,使得颗粒尽量平行排列,随后放入温度 40℃ 的烤箱烘烤加热加速树脂固化(图 1b)。

1.3 显微效果对比

为评价制样效果,开展了显微镜、电镜和激光镜头下样品的对照实验,所有实验均在合肥工业大学矿床成因与勘查技术研究中心实验室完成。显微镜使用徕卡 DM2700p 用于制样的透反射观察,扫描电镜为 Tescan MIRA3 场发射扫描电镜对剥蚀效果进行评价,激光镜头观察系统则用于评价不同激光品牌对样品观察的效果。相干 Geolas Pro 观察系统使用的是专业光学显微平台奥林巴斯显微镜,而 Photon Machine Aanlyite HE 摄像系统为通用型 200 万像素摄像头。

1.4 测试流程和结果校正

通过对 NIST SRM 610 开展线扫描对 ICP-MS 进行优化调谐,获得最佳灵敏度和最低氧化物产率(²³²Th¹⁶O/²³²Th<0.3%),实时监测²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb、²³²Th 和²³⁸U 等元素的信号强度,待信号稳定后开始锆石定年实验。锆石分析前,先对被测锆石表面使用 2%

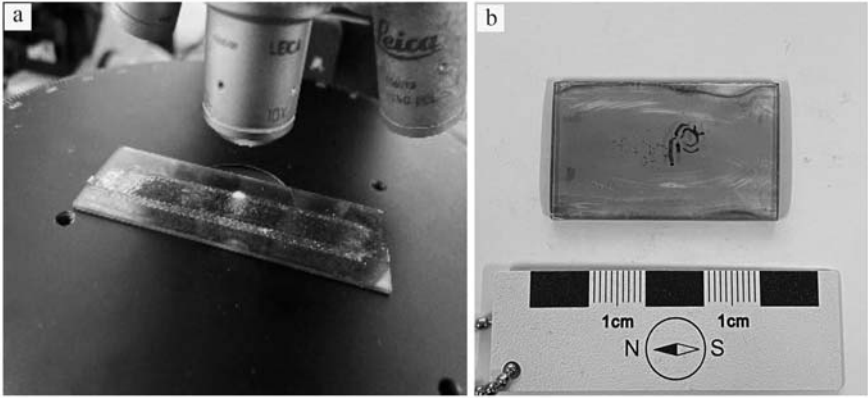


图 1 不同制样方法照片
Fig. 1 Pictures of different sample preparation methods
a—双面胶法制样; b—树脂固定玻片法制样
a—double-sided adhesive; b—resin fixation

硝酸进行擦拭。在样品分析前,对每个测点进行聚焦,并使用 90 μm 大斑束对被测锆石进行 1~2 个脉冲的预剥蚀,以进一步去除锆石表面可能的污染。本次工作的分析模式为多脉冲短时间剥蚀法,其含义为:短时间(1~2 s)进行高频(5~10 Hz)剥蚀锆石,每次分析为 10 个激光脉冲,以提高质谱仪信号强度。基于激光剥蚀的效率(吴石头等, 2017)计算可知,该方法能达到 1 μm 的空间分辨率。

U-Pb 同位素定年采用锆石标准 91500 作外标进行同位素分馏校正,每 5 个样品点分析 1 次 91500。分析期间 Plešovice 锆石作为质量监控标样, Qinghu 锆石为未知样处理。由于两个实验室仪器在光斑和信号强度上有一定的差别,所以实验过程也存在一定差别,如 Geolas 激光实验室开展了 32 μm , 5 Hz 剥蚀 2 s 和 10 Hz 剥蚀 1 s 两种实验,而 Photon Machine Analyte HE 激光器和安捷伦 7900 组合,实验参数为束斑 30 μm ,频率 10 Hz 剥蚀 1 s。总分析时间为 15 s,其中背景时间为 5 s,激光剥蚀时间 1~2 s,信号吹洗时间 8 s(图 2)。质谱仪数据采集参数在两个实验室保持一致。

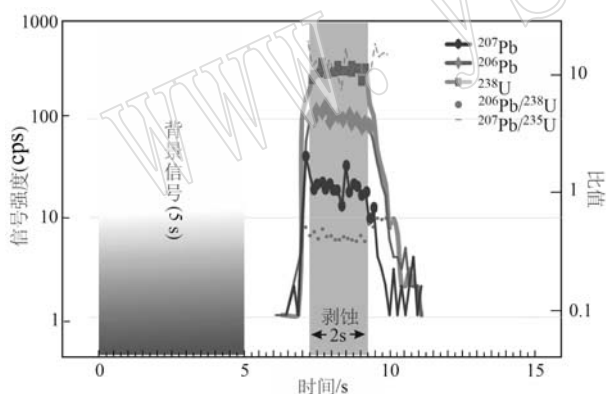


图 2 Geolas 激光条件下锆石 Plešovice 的信号图

Fig. 2 Ablation signal of zircon Plešovice by Geolas Laser

Geolas 实验条件为 32 μm 、5 Hz、2 s, 其中, 5 s 为背景信号, 2 s 为剥蚀时间

the experimental conditions for Geolas is 32 μm , 5 Hz, 2 s, where 5 s is the background signal and 2 s is the erosion time

数据处理分别使用峰面积积分法 (Rodríguez-González *et al.*, 2012; Steely *et al.*, 2014)、均值法 (Liu, 2008, 2010) (ICPMSDatacal 软件完成) 和截距法进行校正 (Fietzke *et al.*, 2008; 冯彦同等, 2022)。年龄数据成图使用 IsoplotR 软件 (Vermeech, 2018) 绘制。

2 结果与讨论

2.1 制样与显示效果

两种制样方法的锆石显微效果见图 3。在专业级偏光显微镜下,树脂固定制样法的锆石透射光观察显得干净且具有多色性,其边界结构清晰。反射光下,锆石表面与树脂表面近乎平行,观察效果较好。与之不同的是,双面胶制样法则相对不足。在透射光下,双面胶中的胶质对锆石内部结构观察形成一定干扰,而在反射光下锆石表面高度不平整,存在高低起伏现象。在扫描电镜观察下,两种制样方法均可以观察到较为清晰的结构。

在激光镜头下,两种制样方法的结果差距更为显著(表 2、图 3)。在相干 Geolas 激光镜头下,树脂固定制样法的锆石观察较为清晰(图 3i),可以看清表面结构是否平整以及整体的形貌。Photon Machine Analyte HE 激光镜头有透射光和反射光两种模式。透射光下可以看清锆石形貌,呈现高级干涉色,但无法展示表面结构特征;其反射光观察效果不佳,整体呈现黑色,因此无法确定聚焦焦面(图 3e、3f)。双面胶制样在激光镜头下观察画面比较混乱,存在有一定的视线干扰。而反射光条件下,锆石呈现黑色,也无法对锆石进行聚焦(图 3f)。树脂固定制样法相对来说视线更干净清晰,便于寻找到被测对象(图 3e)。

总结上述两种方法的优缺点可知,双面胶制样法缺点较为明显。由于双面胶使用胶纸物质,其易粘上杂质而使得样品表面受到污染。另外,实验前不可使用酒精或者硝酸对锆石进行擦洗,因为这可能会导致双面胶失去黏性,从而导致锆石移位。同时,双面胶中杂质多,在激光镜头下视线混乱,干扰锆石观察。树脂固定制样法操作过程简单高效,树脂固化后可获得一个光滑的表面,矿物样品被树脂包裹在中间,稳定存在,且不易受到污染,进而可以提高后续实验的成功率和数据质量。树脂固定制样法具有更好的显示效果,无论是透射光观察还是反射光观察,并有利于样品表面聚焦,提高实验成功率。

2.2 不同制样和不同激光参数 U-Pb 定年的精度和准确度评价

锆石 U-Pb 谐和图和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄值见图 4 和表 3。由于锆石 ^{204}Pb 计数极低且接近背

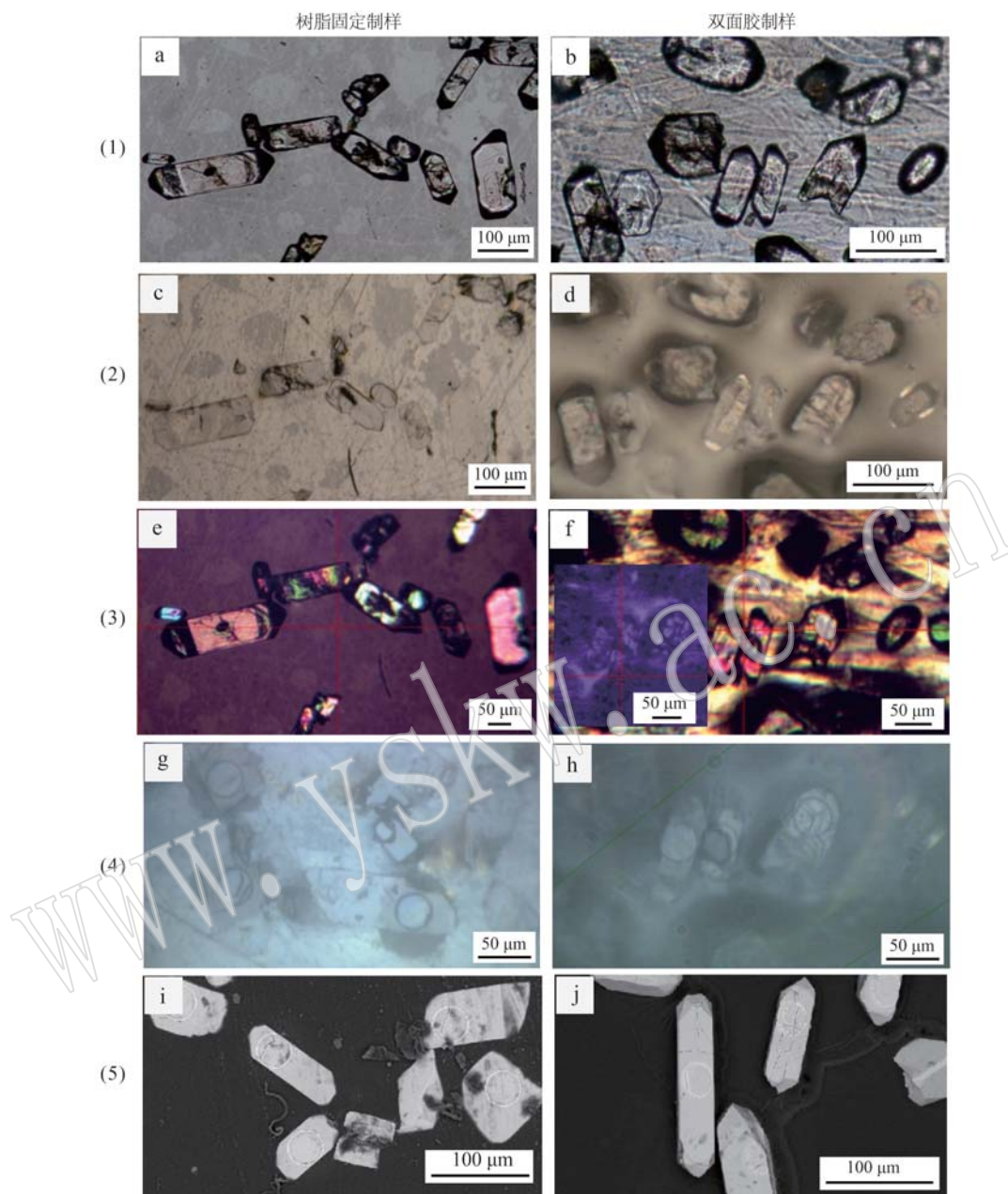


图 3 两种制样的显微照片和激光照片

Fig. 3 Representative zircon pictures under microscope, laser system and SEM of two sample preparation methods

(1)—锆石透射光照片; (2)—锆石反射光照片; (3)—Analyte HE 激光镜头下锆石照片; (4)—Coherent Geolas 激光镜头下锆石照片;
(5)—锆石扫描电镜照片

(1)—zircon transmission light photo via microscope; (2)—reflected light photo via microscope; (3)—photo captured by the Analyte HE camera;
(4)—photo captured by the Coherent Geolas camera; (5)—photo captured by the SEM

景值,因此未对被测的锆石 Plešovice 和 Qinghu 进行普通铅校正。多脉冲短时间分析获得的数据结构与传统剥蚀方法显著不同,其质谱采集的数据信号很短(仅 1~2 s),因此需要对数据结果和年龄校正进行评估。本文的样品单点误差计算是基于锆石

91500 的综合误差来获得的。计算结果显示,双面胶制样法与树脂固定玻片制样法均可以获得较好的分析测试结果。在 32 μm 、5 Hz、2 s 的实验条件下树脂固定制样法获得的 Qinghu 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 159.4 \pm 2.2 Ma (MSWD=0.22; $n=9$) (图 4a)。

表 2 两种制样法显微和激光器观察效果对比表
Table 2 Comparison of the effects of two sample preparation methods

		双面胶法	树脂固定法
偏光显微镜	透射光	胶质干扰视线	干净，多色性；边界结构清晰
	反射光	锆石表面高度不平整	锆石表面与树脂表面近乎平行；观察效果较好
Analyte HE	透射光	画面较模糊	呈现高级干涉色；无法展示表面结构特征
激光镜头	反射光	锆石呈黑色，无法聚焦	观察效果不佳
Coherent -Geolas Pro			
激光镜头	反射光，无透射光	可观察表面结构、整体形貌；但光线昏暗，视线较混乱	可观察表面结构、整体形貌
扫描电镜		两种制样法都能观察到清晰的结构	
	总结	样品表面易受污染，视线混乱	操作简单，样品稳定，显示效果好，利于聚焦

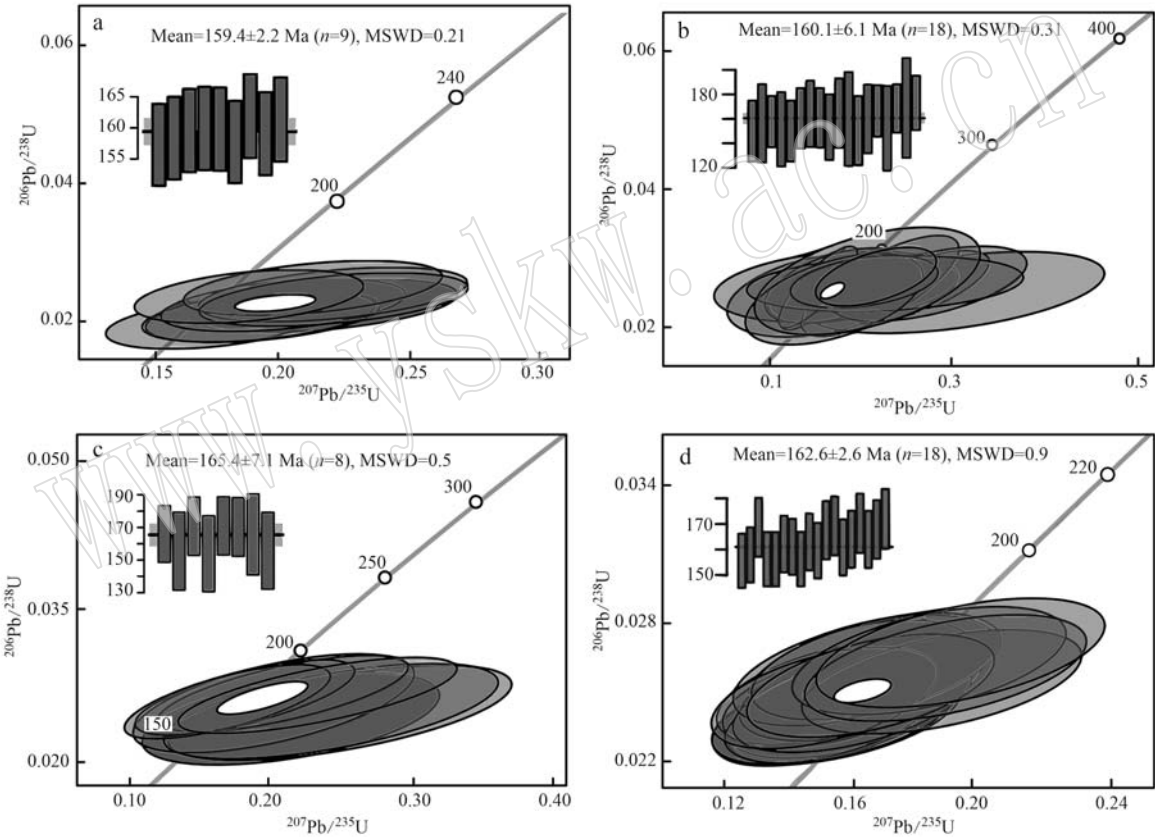


图 4 不同实验参数与制样方法获得的 Qinghu 锆石 U-Pb 年龄谐和图

Fig. 4 Zircon concordance diagrams of Qinghu by different experimental conditions and sampling methods
a—32 μm , 5 Hz, 2 s (树脂固定制样法)；b—32 μm , 5 Hz, 2 s (双面胶制样法)；c—30 μm , 10 Hz, 1 s (树脂固定制样法)；
d—30 μm , 10 Hz, 1 s (双面胶制样法)
a—32 μm , 5 Hz, 2 s (double-sided adhesive method)；b—32 μm , 5 Hz, 2 s (resin-fixed slide method)；c—30 μm , 10 Hz, 1 s (double-sided adhesive method)；d—30 μm , 10 Hz, 1 s (resin-fixed slide method)

采用双面胶制样法, Qinghu 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $160.1 \pm 6.1 \text{ Ma}$ ($\text{MSWD} = 0.31$; $n = 18$) (图 4b)。实验参数为 $30 \mu\text{m}$ 、10 Hz、1 s 时, 树脂固定制样法获得的 Qinghu 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $165.4 \pm 7.1 \text{ Ma}$ ($\text{MDSW} = 0.5$; $n = 8$) (图 4c)。采用

双面胶制样法, Qinghu 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $162.6 \pm 2.6 \text{ Ma}$ ($\text{MDSW} = 0.9$; $n = 18$) (图 4d)。同时质量监控标样锆石 Plešovice 的 U-Pb 获得的年龄准确度为 99% (表 3), 两个锆石年龄结果均与前人测定的年龄吻合较好 (Sláma *et al.*, 2008; 李献华等,

表 3 两个实验条件下的锆石年龄数据

Table 3 Zircon age data under two experimental parameters

实验条件	实验组编号	制样方法	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U 年龄 (±1σ)
Coherent Geolas+Agilent 7500A 32 μm、5 Hz、2 s	Qinghu-1	双面胶	160±6 Ma, MSWD=0.31; n=18
	Qinghu-2	树脂固定	159±2 Ma, MSWD=0.22; n=9
	Qinghu-3		160±2 Ma, MSWD=0.55; n=13
	Plešovice.a	树脂固定	337±7 Ma, MSWD=0.64; n=7
	Plešovice.b		336±16 Ma, MSWD=0.92; n=5
	Plešovice.c		337±17 Ma, MSWD=0.02; n=11
	Plešovice.d		335±14 Ma, MSWD=0.08; n=7
	Plešovice.e		336±10 Ma, MSWD=0.38; n=5
Cetec Analyte HE+Agilent 7900 30 μm、10 Hz、1 s	Plešovice	双面胶	331±6 Ma, MSWD=0.49; n=20
	Qinghu-4	树脂固定	165±7 Ma, MSWD=0.79; n=8
	Qinghu-5	双面胶	169±2 Ma, MDSW=1.40; n=13
	Qinghu-6	双面胶	163±3 Ma, MDSW=0.90; n=18

2013)。从综合获得的数据可知,大部分锆石普通 Pb 比例相对很低,且²⁰⁶Pb/²³⁸U 信号较为稳定。因此快速剥蚀获得的年龄数据推荐使用²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄的加权平均年龄作为最终年龄。

2.3 不同数据处理的计算方法对比

目前,单/短脉冲获得的信号数据存在 3 个问题使得年龄结果达不到令人满意的精度:① 1 个瞬时信号的测量时间和计算结果时的积分时间比连续剥蚀的稳定信号大大缩短;② 短暂信号强度变化很大,因此在处理数据时各数据点参与计算的权重是

不等的;③ 单/短脉冲激光剥蚀的进样量相对于连续剥蚀大大减少,导致信号峰值强度极度下降 (Krupp *et al.*, 2004; Amrani *et al.*, 2009; Tukhmetova *et al.*, 2022)。因此,使用常规 40~60 s 连续信号区间积分的数据处理方法对瞬时信号数据进行处理已不能达到预期的数据精度。目前处理 LA-ICPMS 分析数据,主要采用 3 种数据处理方法:峰值面积积分法、均值法和基于原始数据选取两种目标元素线性回归截距法。本章节使用 3 种数据处理方法依次对指定的实验组的数据进行处理,处理后的汇总数据见表 4。

表 4 Plešovice 和 Qinghu 锆石的不同数据处理方法结果汇总表
Table 4 Results of Plešovice and Qinghu with different reduction methods

实验组	峰积分法				均值法				截距法	
	部分峰积分(1 s)		全峰积分(2 s)		采集区间(1 s)		采集区间(2 s)		²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	总误差/Ma
	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ		
Qinghu-1 (n=18)	160	4	153	5	158	3	158	4	316	7
Qinghu-2 (n=9)	159	4	155	7	160	6	147	7	324	5
Qinghu-3 (n=13)	160	11	155	12	158	6	152	4	304	13
Plešovice. a (n=7)	337	12	330	13	335	16	332	8	148	5
Plešovice. b (n=5)	336	30	327	10	336	20	325	10	134	13
Plešovice. c (n=11)	337	20	308	14	334	17	326	8	145	11
Plešovice (n=23)	336±6		328±5		330±10		322±10		316±5	
Qinghu (n=40)	160±2		157±4		159±3		150±5		146±4	
误差(±1σ)/Ma	3.7		5.0		5.7		5.7		14.0	
准确度/%	99		98		98		98		82	

2.3.1 全峰值面积积分法和部分峰值面积积分法

峰值面积积分法 (peak area integration, PAI) 简称峰积分法, 指对样品测试的各同位素的信号峰部分分别进行积分计算后, 再计算相应的同位素比值, 这是在处理瞬态信号的最常用方法。本次实验数据使用的全峰积分法计算方法是根据 Steely 等 (2014) 提出的计算过程, 且采用了 Niki 等 (2022) 同位素比值不确定度的计算。研究发现, 选择信号高于峰值的 5%~10% 的区间进行积分计算而不是使用信号峰的全部区域得到的同位素比值数据的准确度更高, 这种对区间的选择方式更适合于近似正态分布的信号峰形而言的, 因为近似正态分布的对称峰形使得选择积分区间时更加精确, 也更能减少因人为选择造成的误差。我们也开展了部分峰积分法对比。部

分峰积分法主要计算过程和全峰积分法一样 (Steely *et al.*, 2014; Niki *et al.*, 2022), 我们的优化部分是: 选择每一个测点信号相对稳定的区间 (1 s) 进行计算, 而不是对整个脉冲的全部信号 (2 s) 求和, 得到同位素信号峰总计数后, 再对进行误差校正。该方法最大程度地提高了信号强度, 同时也保持了信号的稳定性。本研究的锆石 Plešovice 数据显示, 全峰积分法处理得到的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄平均值为 327 Ma, 而根据信号峰的稳定段 1 s 进行积分, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄平均值为 336 Ma, 然而测试误差明显增大 (图 5a, 表 4)。部分峰积分法处理锆石 Qinghu 得到的结果较好, 准确度提高了 3%, 精度也比全峰积分法提高了 ~1% (图 5b)。总的来说, 部分信号积分法处理的年龄准确度显著提升。

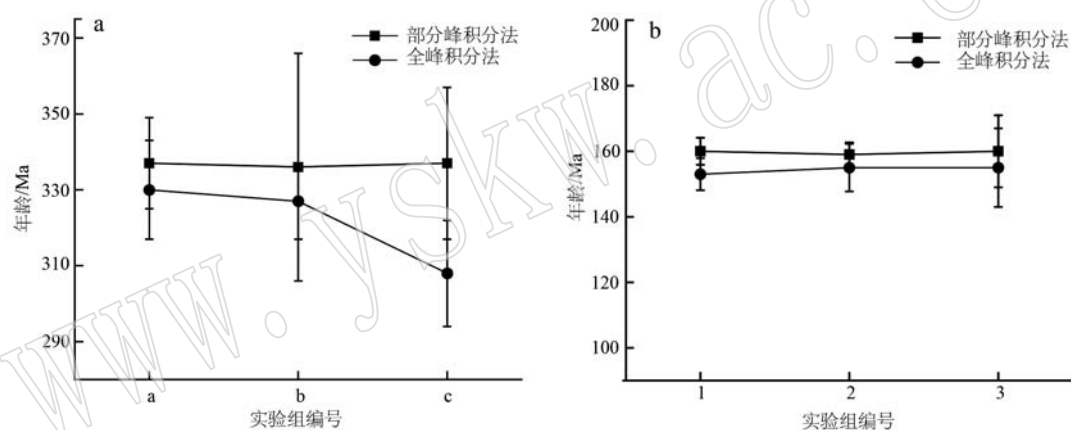


图 5 锆石 Plešovice (a) 和 Qinghu (b) 部分峰积分法与全峰积分法获得年龄对比图

Fig. 5 Comparison of age obtained by peak area integration method and full peak area integration method for zircon Plešovice (a) and Qinghu (b)

2.3.2 均值法

均值法 (point by point, PBP) 是选取一段同位素比值稳定的区域并求其平均值得到的 (Rubatto *et al.*, 2006; Epov *et al.*, 2008, 2010), 其同位素比值分馏校正采用样品标样间插法 (SSB) 法。国内 LA-ICP-MS 实验室通常使用 ICPMSDatacal 软件进行锆石年龄数据处理。本文通过 ICPMSDatacal 软件对数据进行了 1 s 和 2 s 的区间均值法分析数据 (表 4)。结果显示, 处理数据时使用 1 s 数据区间代替 2 s 数据区间会提高数据精度, Plešovice 准确度提高了 2.2%; Qinghu 则提高了 7.2%, 但是单点误差没有明显的变化。普通 Pb 的混入对于测试数据会带来极大的影响, 特别是 ^{207}Pb 信号的影响, 可能更为显著。

对锆石 Plešovice 的剥蚀信号观察发现, 多脉冲激光剥蚀分析产生的信号中 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 值波动巨大, 可达 50% (图 2), 从而可导致年龄谐和度降低, 甚至会得到错误的比值结果。同时, 由于同位素比值保持相对稳定的区间过短 (1~2 s), 在剥蚀信号的结束时也会有大幅波动。因此, 区间均值法并不适用于精细的短信号超薄边定年实验。但是, 由于 ICPMSDatacal 软件操作方便, 界面清晰, 能较为直观地观察样品年龄和元素的信息, 可以作为一个辅助工具, 可以初步地了解实验数据质量。

2.3.3 截距法

截距法也称为线性回归斜率法 (linear regression calibration, LRC), 当使用该方法时, 拟合的线性回

归线的斜率为单次测试的同位素比值结果,即通过绘制两种同位素的信号强度作为彼此的函数,得到的对所有数据点分布趋势拟合的最佳直线。该方法适用于瞬时信号的数据处理,可为峰形信号提供比值及相关不确定度的估算 (Longerich *et al.*, 1997; Wehmeier *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 2006)。在线性回归分析中,由于背景空白的信号数据点全部分布于零点附近,对计算结果是否正确影响权重较大的是信号峰区域的数据点,因此该方法相较于其他几种方法计算过程更加简便,且避免了因扣除背景不正确导致的同位素比值结果错误的情况。该方法已被证明可用于待测样品或参考物质中待测同位素丰度较低的情况 (Fletcher *et al.*, 2010; Fisher *et al.*, 2011; Bauer *et al.*, 2017)。本次线性回归通过 Origin 软件进行 (郝红伟等, 2000; Gao *et al.*, 2014), 计算过程如下 (以 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 为例): 汇总一组数据每一个测点的 ^{206}Pb 和 ^{238}U 的信号, 并使用 Origin 软件的 Linear Fit 功能建立回归模型: $\hat{Y}_i = b_0 + b_1 X_i$, $\bar{X}\hat{Y}_i = b_0 + b_1 \bar{X}$; 该软件会过滤掉异常值和偏离的数据点, 只利用较为集中的数据点, 通过最小二乘法的原理即可得出一条线性拟合的直线。其中 X 代表 ^{206}Pb 信号计数, Y 代表 ^{238}U 信号计数; n 为测点的数量, i 代表第 i 个测点的计数, 结果记录中显示拟合直线的公式、斜率和截距的值及其误差, 相关系数和标准偏差等数据。斜率 b_1 即 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值, 确定系数为 R^2 , 数据优劣主要基于 R^2 来评价, R^2 越大, 拟合结果好, 误差越小 (McKay, 1932; Hendricks and Robey, 1936; Gao *et al.*, 2013; 李艳广等, 2015)。校正后得到 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 真实值和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 真实值及误差计算过程如下:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{样品}} = 0.1792 \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{样品测量值}} / \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{91500\text{测量值}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{样品年龄}} = 1.064 \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{测量值}} / \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{91500\text{测量平均值}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{样品误差}} = \left\{ \left[s \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{样品拟合误差}} \right]^2 + \left[s \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{91500\text{测试误差}} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中, 0.1792 为 91500 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 推荐值, 而 1.064 为 91500 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄值; 样品的综合误差采用线性拟合计算的误差 (E) 和 91500 的误差 (SD) 计算得出, 公式中用 s 表示。

如图 6 所示, 该组实验 Qinghu 数据点拟合得到的斜率 $b = 18.24 \pm 1.03$ ($R^2 = 0.96$), 单点误差为

5.7%, 即这组数据的拟合误差。结果显示 (表 5), 本次测试获得样品的单点误差较其他方法略小, 相对标准偏差平均值为 5%, 但其综合误差较大 (4.7% ~ 13.3%)。截距法处理得到的锆石结果比推荐值偏小, 数据准确度略差于较于其他数据处理方法, 这表明可能不适合多脉冲短时间剥蚀实验。

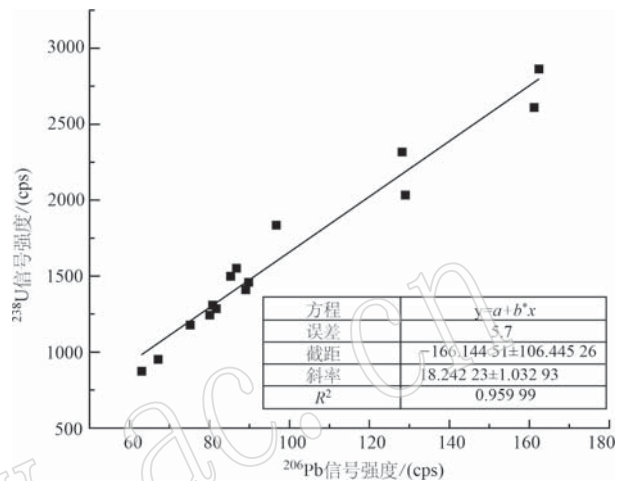


图 6 Qinghu 锆石 ^{206}Pb 和 ^{238}U 的信号强度线性拟合图

Fig. 6 Linear fitting diagram of signal intensity for ^{206}Pb and ^{238}U in Qinghu zircon

表 5 截距法获得的 Plešovice 和 Qinghu 锆石数据表
Table 5 Plešovice and Qinghu zircon data reduced by linear regression calibration method

实验组编号	年龄/Ma	RSD	拟合 误差/%	总误差/ Ma	准确度/%
Plešovice. a	316	3.2	3.5	6.7	
Plešovice. b	324	3.18	1.83	5	93
Plešovice. c	304	4.6	8	12.6	
Qinghu-1	148	2.4	2.3	4.7	
Qinghu-2	134	8.2	5.1	13.3	90
Qinghu-3	145	5.2	5.5	10.7	

本文使用了 4 种方法依次处理 Qinghu 锆石的数据。同组数据的结果显示, 不同处理方法结果差别较大 (表 4)。图 7a 组数据落在等时线上, 而图 7b、7c、7d 中 3 组数据都显示偏离等时线。基于单个样品信号 (图 2) 和谐和图 (图 7) 发现, 虽然进行了样品清洗与预剥蚀, 仍然可能有一定的普通 Pb 混入到样品中而导致样品分析结果的不谐和。由于部分面积积分法剔除了普通 Pb 高的区域, 因此结果谐和 (图 7a), 而对于全面积积分、等时线法以及均值法均截取了全部或大部分信号而无法排除普通 Pb 的影响, 从而导致其结果偏离谐和线, 特别是全积分法, 普通

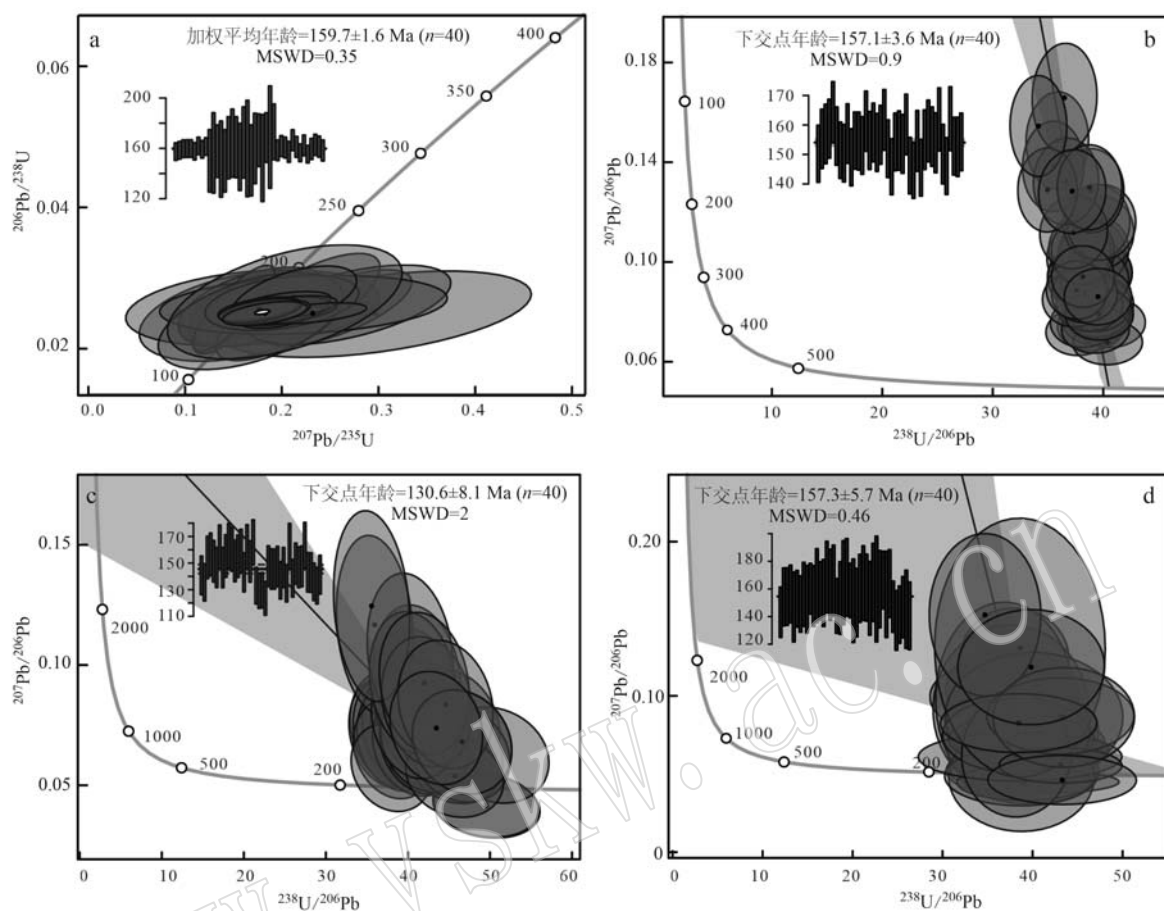


图 7 四种数据处理方法 Qinghu 锆石年龄谐和图

Fig. 7 Four results of Qinghu zircon by different data reduction methods

a—部分峰积分法(1 s); b—全峰积分法(2 s); c—截距法; d—均值法(1 s)

a—peak area partial integration method (1 s); b—peak area total integration method (2 s); c—intercept method; d—mean method (1 s)

Pb 污染可能最为显著(图 7b)。4 种数据处理方法结果显示,峰面积部分积分法的结果最好,数据点的谐和度大部分在 90% 以上,部分峰面积积分法处理 Qinghu 锆石的准确度达到 99%,数据稳定性~3%;峰面积全积分法的准确度达到 98%,其误差大小仅次于部分积分法;截距法获得的年龄误差偏大,为~10%,年龄与推荐值相比误差达到 8.9%;而均值法(1 s)虽也获得 98%的准确度,但考虑到软件的不适用性和人为选择等不确定因素,此结果仅作为参考。其中,均值法的绘图误差使用其年龄谐和图上的单点误差(5.7%)(图 8)。因此,本次实验表明,峰面积积分法优于均值法优于截距法,而部分峰面积积分法优于全峰面积积分法,更适合锆石增生边定年分析。

可见,LA-ICP-MS 多脉冲瞬时剥蚀方法对锆石的超薄边 U-Pb 定年方法具有极大的潜力,但是目前该方法仍然存在诸多局限性。例如,低 U 锆石虽然

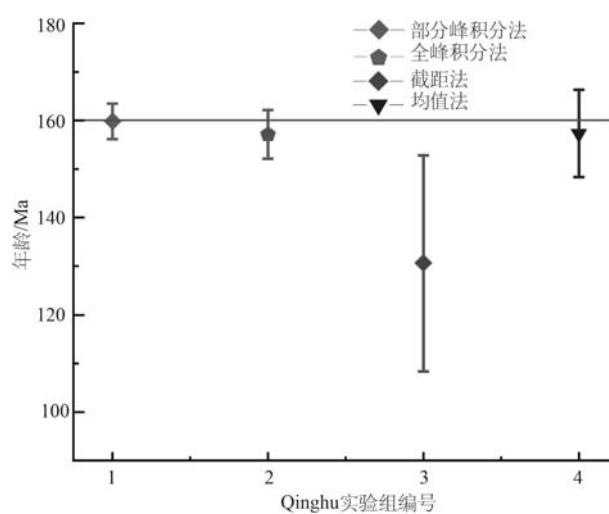


图 8 四种数据处理方法的年龄误差对比图

Fig. 8 Comparison of age errors for four data reduction methods

不易受到铅丢失的影响,但通常其放射成因的铅积累不足,特别是年轻锆石中的 ^{207}Pb 含量较低,很难准确分析,导致年龄测试难度加大,只能通过提高测试仪器的灵敏度以实现更为准确的分析。笔者建议在开展锆石超薄增生边定年时,参考如下步骤,以提高测试成功率和测试精度:①通过光学显微镜选取晶型完好、干净且相对平整的锆石颗粒;②在剥蚀样品之前,先在其近区域开展预剥蚀,监测锆石 ^{238}U 的信号强度,评估其强度与稳定性,再开展实验;③在实验前尽量减小样品表面的污染。观察剥蚀信号和比值信息,特别是 ^{207}Pb 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$;④如果存在普通Pb而导致测试结果不谐和,建议使用TW图来绘制并计算交点年龄;⑤提高测试信号,可与磁质谱仪或者多接收电感耦合等离子体质谱仪联机,以获得更好的精确度。

3 结论

LA-ICP-MS多脉冲短时间剥蚀法可以准确分析锆石增生边的年龄。初步研究显示,激光斑束与剥蚀频率对分析结果有一定的影响,使用相同仪器相同激光斑束的基础上,5 Hz/2 s剥蚀相对于10 Hz/1 s剥蚀数据结果更为稳定;树脂固定制样法适用于快速制样,且显微观察效果较好;样品分析前对样品进行聚焦可以极大提高测试数据的准确度;数据处理上,采用部分峰积分法可以提高测试数据的精度和准确度。

致谢 感谢中国科学院地质与地球物理研究所吴石头老师、中国地质大学(北京)张亮亮老师在矿物年代学分析与研究过程中的讨论。感谢两位审稿人对论文的严格评审,提高了论文的质量。

References

- Amrani A, Sessions A L and Adkins J F. 2009. Compound-specific $\delta^{34}\text{S}$ analysis of volatile organics by coupled GC/multicollector-ICP-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 81(21): 9 027~9 034.
- Ballard J R, Palin J M, Williams I S, *et al.* 2001. Two ages of porphyry intrusion resolved for the super-giant Chuquibambilla copper deposit of northern Chile by ELA-ICP-MS and SHRIMP [J]. *Geology*, 29(5): 383~386.
- Bauer A M, Fisher C M, Vervoort J D, *et al.* 2017. Coupled zircon Lu-Hf and U-Pb isotopic analyses of the oldest terrestrial crust, the >4.03 Ga Acasta gneiss complex [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 458: 37~48.
- Chang Z, Vervoort J D, McClelland W C, *et al.* 2006. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7: Q05009, doi:10.1029/2005GC001100.
- Chew D, Drost K and Petrus J A. 2019. Ultrafast, >50 Hz LA-ICP-MS spot analysis applied to U-Pb dating of zircon and other U-bearing minerals [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(1): 39~60.
- Corbett E P, Simonetti A, Shaw P, *et al.* 2020. Shallow sampling by multi-shot laser ablation and its application within U-Pb zircon geochronology [J]. *Chemical Geology*, 544: 119568.
- Cottle J M, Horstwood M S and Parrish R R. 2009. A new approach to single shot laser ablation analysis and its application to in situ Pb/U geochronology [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(10): 1 355~1 363.
- Cottle J M, Kylander-Clark A R and Vrijmoed J C. 2012. U-Th/Pb geochronology of detrital zircon and monazite by single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-LA-ICPMS) [J]. *Chemical Geology*, 332: 136~147.
- Epov V N, Berali S, Jimenez-Moreno M, *et al.* 2010. Approach to measure isotopic ratios in species using multicollector-ICPMS coupled with chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 82(13): 5 652~5 662.
- Epov V N, Rodriguez-Gonzalez P, Sonke J E, *et al.* 2008. Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS [J]. *Analytical Chemistry*, 80(10): 3 530~3 538.
- Feng Yantong, Zhang Wen, Hu Zhaochu, *et al.* 2022. A new analytical mode and application of the laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer in the earth sciences [J]. *Science China Earth Sciences*, 65(1): 182~196 (in Chinese with English abstract).
- Fietzke J, Frische M, Hansteen T H, *et al.* 2008. A simplified procedure for the determination of stable chlorine isotope ratios ($\delta^{37}\text{Cl}$) using LA-MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(5): 769~772.
- Fisher C M, McFarlane C R M, Hancher J M, *et al.* 2011. Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: Methods and potential natural and synthetic reference materials [J]. *Chemical Geology*, 284(1-2): 1~20.
- Fletcher I R, McNaughton N J, Davis W J, *et al.* 2010. Matrix effects

- and calibration limitations in ion probe U-Pb and Th-Pb dating of monazite[J]. *Chemical Geology*, 270(1-4): 31~44.
- Gao C Y, Niu J G and Gao Q C. 2014. The application of origin software in the data processing of rock creep experiment[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 580: 509~513.
- Gao Y, Ierapetritou M G and Muzzio F J. 2013. Determination of the confidence interval of the relative standard deviation using convolution[J]. *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 8: 72~82.
- Hao Hongwei and Shi Guangkai. 2000. Tutorial Example of Origin6.0[M]. Beijing: China Power Press (in Chinese).
- Hendricks W A and Robey K W. 1936. The sampling distribution of the coefficient of variation[J]. *The Annals of Mathematical Statistics*, 7(3): 129~132.
- Horn I, Rudnick R L and McDonough W F. 2000. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: Application to U-Pb geochronology[J]. *Chemical Geology*, 164(3~4): 281~301.
- Hou Kejun, Li Yanhe, Tian Yourong, *et al.* 2008. High precision Cu, Zn isotope measurements by multi-collector ICP-MS[J]. *Mineral Deposits*, 27(6): 774~781 (in Chinese with English abstract).
- Hou Kejun, Li Yanhe, Tian Yourong, *et al.* 2009. In situ U-Pb zircon dating using laser ablation-multi ion counting-ICP-MS[J]. *Mineral Deposits*, 28(4): 481~492 (in Chinese with English abstract).
- Iwano H, Hirata T, Hosoi J, *et al.* 2021. Single-pulse laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry U-Pb dating of thin zircon rims: An application to metamorphic rocks from Mount Everest, eastern Nepal[J]. *Chemical Geology*, 559: 119903.
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W I, *et al.* 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology[J]. *Chemical Geology*, 211.
- Jin Mengqi, Li Yanguang, Wang Peng, *et al.* 2020. Element fractionation and correction method for U-Pb dating of titanite by Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 39(2): 274~284 (in Chinese with English abstract).
- Kelly C J, McFarlane C R M, Schneider D A, *et al.* 2014. Dating micrometre-thin rims using a LA-ICP-MS depth profiling technique on zircon from an Archaean Metasediment: Comparison with the SIMS depth profiling method[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(4): 389~407.
- Košler J, Fonnelland H, Sylvester P, *et al.* 2002. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—a comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques[J]. *Chemical Geology*, 182(2-4): 605~618.
- Krupp E M, Péchéryran C, Meffan-Main S, *et al.* 2004. Precise isotope-ratio determination by CGC hyphenated to ICP-MC MS for speciation of trace amounts of gaseous sulfur, with SF₆ as example compound[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378: 250~255.
- Li X, Liang X, Sun M, *et al.* 2001. Precise ²⁰⁶Pb/²³⁸U age determination on zircons by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry using continuous linear ablation[J]. *Chemical Geology*, 175(3-4): 209~219.
- Li Xianhua, Li Yang, Li Qiuli, *et al.* 2022. Progress and prospects of radiometric geochronology[J]. *Acta Geologica Sinica*, 96(1): 104~122 (in Chinese with English abstract).
- Li Xianhua, Tang Guoqiang, Guo Bing, *et al.* 2013. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 58(20): 1954~1961 (in Chinese with English abstract).
- Li Yanguang, Wang Shuangshuang, Liu Minwu, *et al.* 2015. U-Pb dating study of baddeleyite by LA-ICP-MS: Technique and application[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(12): 2400~2418 (in Chinese with English abstract).
- Liu Li, Zhu Dicheng, Zhang Liangliang, *et al.* 2022. To decipher the “Source-to-Sink” system using the depth profile of zircon ages[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(6): 1086, 1135~1144 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiaoming, Gao Shang, Yuan Hongling, *et al.* 2007. Simultaneous determination of U-Pb age and trace elements of single zircon by LA-ICP-MS with small laser beam of 20 μm[J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(2): 228~235 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Gao S, Hu Z, *et al.* 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 from mantle xenoliths[J]. *Journal of Petrology*, 51(1-2): 537~571.
- Liu Y, Hu Z, Gao S, *et al.* 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257: 34~43.
- Longerich H P, Jackson S E and Gunther D. 1997. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(3): 391~391.
- Lü N, Chen K Y, Bao Z A, *et al.* 2021. Non-matrix-matched 9 μm U-Pb dating of zircon using excimer laser ablation ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 42(1): 51~61.
- Lu Y, Zhang L L, Liu L, *et al.* 2024. Zircon LA-ICPMS reverse depth profiling analysis method and geological application[J]. *Journal of*

- Analytical Atomic Spectrometry, 39(3): 829~840.
- McKay A T. 1932. Distribution of the coefficient of variation and the extended "t" distribution[J]. Journal of the Royal Statistical Society, 95(4): 695~698.
- Mojzsis S J, Harrison T M and Pidgeon R T. 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4 300 Myr ago[J]. Nature, 409(6817): 178~181.
- Niki S, Kosugi S, Iwano H, *et al.* 2022. Development of an in situ U-Th disequilibrium dating method utilising multiple-spot femtosecond Laser Ablation-CRC-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 46(4): 589~602.
- Orme D A, Carrapa B and Kapp P. 2015. Sedimentology, provenance and geochronology of the upper Cretaceous-lower Eocene western Xigaze forearc basin, southern Tibet[J]. Basin Research, 27(4): 387~411.
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, *et al.* 2011. Trace-element microanalysis by LA-ICP-MS: The quest for comprehensive chemical characterisation of single, sub-10 μm volcanic glass shards[J]. Quaternary International, 246(1-2): 57~81.
- Rodríguez-González P, Epov V N, Pecheyran C, *et al.* 2012. Species-specific stable isotope analysis by the hyphenation of chromatographic techniques with MC-ICPMS[J]. Mass Spectrometry Reviews, 31(4): 504~521.
- Rubatto D, Hermann J and Buick I S. 2006. Temperature and bulk composition control on the growth of monazite and zircon during low-pressure anatexis (Mount Stafford, Central Australia)[J]. Journal of Petrology, 47(10): 1 973~1 996.
- Schaltegger U, Schmitt A and Horstwood M. 2015. U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities[J]. Chemical Geology, 402: 89~110.
- Sláma J, Košler J, Condon D J, *et al.* 2008. Plešovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis[J]. Chemical Geology, 249(1/2): 1~35.
- Stearns M A, Cottle J M, Hacker B R, *et al.* 2016. Extracting thermal histories from the near-rim zoning in titanite using coupled U-Pb and trace-element depth profiles by single-shot laser-ablation split stream (SS-LASS) ICP-MS[J]. Chemical Geology, 422: 13~24.
- Steely A N, Hourigan J K and Juel E. 2014. Discrete multi-pulse laser ablation depth profiling with a single-collector ICP-MS: Sub-micron U-Pb geochronology of zircon and the effect of radiation damage on depth-dependent fractionation[J]. Chemical Geology, 372: 92~108.
- Tanaka E, Matsukawa T, Kuroki Y, *et al.* 2022. Improvement of spatial resolution of elemental imaging using laser ablation-ICP-mass spectrometry[J]. Analytical Sciences, 38(4): 695~702.
- Tukhmetova D, Lisec J, Vogl J, *et al.* 2022. Data processing made easy: Standalone tool for automated calculation of isotope ratio from transient signals-IsoCor[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 37(11): 2 401~2 409.
- Vermeesch P. 2018. Isoplot R: A free and open toolbox for geochronology[J]. Geoscience Frontiers, 9(5): 1 479~1 493.
- Viete D, Kylander-Clark A and Hacker B. 2015. Single-shot laser ablation split stream (SS-LASS) petrochronology deciphers multiple, short-duration metamorphic events[J]. Chemical Geology, 415: 70~86.
- Wang Shuangshuang, Han Yanbing, Li Yanguang, *et al.* 2016. U-Th-Pb dating of monazite by LA-ICP-MS using ablation spot sizes of 16 μm and 10 μm [J]. Rock and Mineral Analysis, 35(4): 349~357 (in Chinese with English abstract).
- Wehmeier S, Ellam R and Feldmann J. 2003. Isotope ratio determination of antimony from the transient signal of trimethylstibine by GC-MC-ICP-MS and GC-ICP-TOFMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18(9): 1 001~1 007.
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F Y, *et al.* 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses[J]. Geostandards Newsletter, 19(1): 1~23.
- Wilde S A, Valley J W, Peck W H, *et al.* 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago[J]. Nature, 409(6817): 175~178.
- Wu S, Yang M, Yang Y, *et al.* 2020. Improved in situ zircon U-Pb dating at high spatial resolution (5-16 μm) by laser ablation-single collector-sector field-ICP-MS using Jet sample and X skimmer cones[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 456: 116394.
- Wu Shitou, Wang Yaping, Xu Chunxue, *et al.* 2016. Elemental fractionation studies of 193 nm ArF excimer laser ablation system at high space resolution mode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 44(7): 1 035~1 041 (in Chinese with English abstract).
- Wu Shitou, Xu Chunxue, Klaus Simon, *et al.* 2017. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193 nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA-ICP-MS analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 36(5): 451~459.
- Wu Yuanbao and Zheng Yongfei. 2004. A study of zircons mineralogy and its constraints on the interpretation of U-Pb ages[J]. Chinese Science Bulletin, 49(16): 1 589~1 604 (in Chinese with English abstract).
- Wu Yuanbao, Chen Daogong, Xia Quanke, *et al.* 2003. Analysis and

dating of trace elements in the Chaoshi micro area of Huangtuling granulite in the Dabie Mountains[J]. Science in China: Series D, 33(1): 20~28 (in Chinese with English abstract).

Xie Liewen, Zhang Yanbin, Zhang Huihuang, *et al.* 2008. Simultaneous in-situ determination of zircon U-Pb and Lu-Hf isotopes and trace element compositions of zircon/baddeleyite [J]. Science in China Press, 53(2): 220~228 (in Chinese with English abstract).

Yuan H, Gao S, Liu X, *et al.* 2004. Accurate U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 28(3): 353~370.

Yuan Honglin, Wu Fuyuan, Gao Shan, *et al.* 2003. U-Pb age and rare earth element determination of zircon on Cenozoic intrusions in North-east China by LA-ICP-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 48(14): 1 511~1 520 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

冯彦同, 张 文, 胡兆初, 等. 2022. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪新分析模式及其在地球科学中的应用[J]. 中国科学: 地球科学, 52(1): 98~121.

郝红伟, 施光凯. 2000. Origin6.0 实例教程[M]. 北京: 中国电力出版社.

侯可军, 李延河, 田有荣, 等. 2008. MC-ICP-MS 高精度 Cu, Zn 同位素测试技术[J]. 矿床地质, 27(6): 774~781.

侯可军, 李延河, 田有荣. 2009. LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位 U-Pb 定年技术[J]. 矿床地质, 28(4): 481~492.

靳梦琪, 李艳广, 王 鹏, 等. 2020. 榴石 LA-ICP-MS U-Pb 定年中元素分馏的影响及校正研究[J]. 岩矿测试, 39(2): 274~284.

李献华, 李 扬, 李秋立, 等. 2022. 同位素地质年代学新进展与发展趋势[J]. 地质学报, 96(1): 104~122.

李献华, 唐国强, 龚 冰, 等. 2013. Qinghu (清湖) 锆石: 一个新的 U-Pb 年龄和 O, Hf 同位素微区分析工作标样[J]. 科学通报, 58(20): 1 954~1 961.

李艳广, 汪双双, 刘民武, 等. 2015. 斜锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法及应用[J]. 地质学报, 89(12): 2 400~2 418.

刘 力, 朱弟成, 张亮亮, 等. 2022. 用锆石年龄的深度剖面来重新认识源-汇系统[J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(6): 1 086, 1 135~1 144.

柳小明, 高 山, 袁洪林, 等. 2007. 单颗粒锆石的 20 μm 小斑束原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和微量元素的同時測定[J]. 科学通报, 52(2): 228~235.

汪双双, 韩延兵, 李艳广, 等. 2016. 利用 LA-ICP-MS 在 16 μm 和 10 μm 激光束斑条件下测定独居石 U-Th-Pb 年龄[J]. 岩矿测试, 35(4): 349~357.

吴石头, 王亚平, 许春雪, 等. 2016. 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统高空间分辨率下元素分馏研究[J]. 分析化学, 44(7): 1 035~1 041.

吴石头, 许春雪, Simon Klaus, 等. 2017. 193 nm ArF 准分子激光系统对 LA-ICP-MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究[J]. 岩矿测试, 36(5): 451~459.

吴元保, 陈道公, 夏群科, 等. 2003. 大别山黄土岭麻粒岩中锆石 LAM-ICP-MS 微区微量元素分析和 Pb-Pb 定年[J]. 中国科学: D 辑, 33(1): 20~28.

吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. 科学通报, 49(16): 1 589~1 604.

谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 等. 2008. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定[J]. 科学通报, 53(2): 220~228.

袁洪林, 吴福元, 高 山, 等. 2003. 东北地区新生代侵入体的锆石激光探针 U-Pb 年龄测定与稀土元素成分分析[J]. 科学通报, 48(14): 1 511~1 520.