

·方法与应用·

# 金红石 U-Pb 同位素稀释法定年技术的改进

周红英 李惠民

(中国地质调查局 天津地质矿产研究所, 天津 300170)

**摘要:**介绍了金红石 U-Pb 定年方法,并对影响本底的各方面因素、同位素分馏效应、干扰峰影响等环节做了分析和讨论,提出了相关的流程改进措施,并利用改进的方法对大别山超高压榴辉岩中的金红石做了测定,获得了  $218.2 \pm 1.2$  Ma 的高精度金红石 U-Pb 年龄。

**关键词:**金红石;U-Pb 定年;同位素稀释法;改进

中图分类号:P578.4<sup>+</sup>7;P597

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2008)01-0077-04

## The improvement of the rutile isotope dilution U-Pb dating methodology

ZHOU Hong-ying and LI Hui-min

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

**Abstract:** The rutile U-Pb dating methodology established at the Isotope Laboratory of Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources is reported in this paper. Some key problems as various factors affecting U and Pb blanks, the isotopic fractionation effect and the interference isotopic peaks are discussed in detail in this paper, with some measures for improvement of the experimental methodology put forward. Rutilites separated from the ultra-high-pressure metamorphic eclogite in the Dabie Mountain was dated using the improved method, and a precise, accurate and geologically significant age of  $218.2 \pm 1.2$  Ma was obtained.

**Key words:** rutile; U-Pb dating; isotope dilution method; improvement

金红石的矿物成分和结构简单,富含放射性母体元素 U,是比较理想的同位素测年对象之一,能够测得比较精确的 U-Pb 同位素年龄,已被成功应用于变质地体冷却史的研究(Richards *et al.*, 1988; Mezger *et al.*, 1989a, 1991; Davis *et al.*, 1994; Davis, 1997)。金红石的 U-Pb 同位素体系封闭温度(420~380℃)低于角闪石的 Ar-Ar 体系封闭温度(500~450℃),而略高于白云母 Ar-Ar 体系封闭温度(400~350℃),因此金红石常被用来研究变质地体的冷却年龄(Mezger *et al.*, 1989a, 1989b)具有特殊重要的意义。金红石在很多热液成因矿床的矿石中又是常见的副矿物,也是测定成矿年龄的重要

对象。Richards 等(1988)成功地运用热液成因的金红石测定了层控铜矿床的热液蚀变同位素年龄,但是国内在这方面的研究还极为少见。

同位素稀释法(isotope dilution)是最早应用于 U-Pb 同位素年代学的经典分析方法。自 Krogh (1973)及其合作研究人员改进了 U-Pb 同位素稀释法分析技术以来,这一技术在上许多实验室得以推广应用。笔者参照 Krogh (1973) Parrish (1987) Parrish 和 Krogh (1987)等的实验流程,对金红石 U-Pb 同位素稀释法定年技术的实验条件进行了反复摸索与改进,在天津地质矿产研究所同位素实验室建立了金红石 U-Pb 同位素稀释法定年新方法。

收稿日期:2007-05-10;修订日期:2007-08-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(49973020)

作者简介:周红英(1966-),女,副研究员,主要从事同位素地质年代学研究工作, E-mail: zhouhy305@163.com。

法,并利用此方法对大别山超高压榴辉岩中的金红石进行了测试,获得了  $218.2 \pm 1.2$  Ma 的高精度金红石 U-Pb 同位素年龄。对该年龄地质意义的详细讨论和解释见李秋立等的论文(李秋立等,2001;Li *et al.*,2003) 本文着重介绍对金红石 U-Pb 同位素稀释法定年技术方法的改进。

## 1 本底控制

控制好本底是 U-Pb 同位素稀释法定年最重要的环节,尤其对于放射性成因同位素含量低的单矿物,因为它直接影响到普通 Pb 扣除是否准确,进而影响数据的精度和可靠性。本底主要来自实验室环境、试剂和器皿。为控制环境本底,整个操作过程在净化实验室中进行,实验室内空气净化水平通常在千级以上,超净操作台的空气净化度好于百级水平;为控制试剂本底,对在实验过程中使用的酸和水进行3次亚沸蒸馏纯化,以除去其中的微量金属元素干扰,得到高纯  $H_2O$  和高纯酸试剂,使试剂中铅含量控制在以下范围内: $H_2O$  为  $1 \sim 2$  pg/g,6 N HCl 为  $3 \sim 4$  pg/g,HF 为  $3 \sim 4$  pg/g,7 N  $HNO_3$  为  $1 \sim 2$  pg/g,2 N HBr 为  $4 \sim 5$  pg/g;为控制器皿本底,通过反复清洗及不定期的检测溶样和盛样器皿,以确定器皿中 U、Pb 本底符合要求,器皿中 Pb 的本底检测需达到 10 pg 水平以下。

## 2 分析流程

### (1) 金红石的选择

在双目显微镜下挑选纯净透明、无裂纹、无包裹体和无蚀变的金红石。

### (2) 金红石的清洗

金红石样品挑选后,先用高纯无水乙醇浸泡 2~3 h,除去表面的有机物;然后用 7 N  $HNO_3$  在常温下浸泡金红石数小时( $HNO_3$  具有氧化性,可氧化分解样品中的有机物质,以除去金红石表面可能粘附的杂质),用移液管吸出  $HNO_3$ ,再用  $H_2O$  冲洗干净,烘干;将金红石用 2 N HCl 浸泡,放在  $70 \sim 80^\circ C$  的电热板上过夜,溶解杂质残留物,吸出 HCl,接着用  $H_2O$  冲洗干净,烘干。

### (3) 金红石的分解

称量 5 mg 左右洗净的金红石放入干净的 Teflon 闷罐(bomb)溶样器中,加入  $1 \sim 2$  mL 浓 HF

和 10 滴左右  $0.2$  M  $H_3PO_4$ ,盖好后外加 Teflon 热缩套,放入钢套内,拧紧螺丝后,在约  $195^\circ C$  下放置恒温箱中 24 h 左右,使金红石全部分解。 $H_3PO_4$  能与一些金属离子如  $Fe^{3+}$  等络合,热的浓  $H_3PO_4$  具有很强的分解能力,HF 和  $H_3PO_4$  二者结合溶解样品,有利于测定时消除  $Fe^{3+}$  等离子的干扰。

### (4) 金红石溶液的提取

将闷罐从恒温箱中取出,待冷却至室温后,从钢套中取出闷罐溶样器。另准备相应数量的 Teflon 小烧杯,准确称入适量  $^{205}Pb$ - $^{235}U$  混合稀释剂。用吸管将溶样器中金红石样品溶液转移入 Teflon 烧杯中,与稀释剂混合均匀,用在约  $150 \sim 160^\circ C$  下蒸干,再加入 2 N HCl 后蒸干,然后加入 2 N HBr,将其金红石样品转至试管中,在离心器上离心,待上柱提取 U 和 Pb。

### (5) 金红石中 U、Pb 的分离纯化

离子交换柱的准备:离子交换柱采用 Teflon 管,用丙酮清洗后,用 6 N HCl 和  $H_2O$  交替清洗 3~4 次,然后装入 AG  $1 \times 8$  或 Dewex  $1 \times 8$  ( $100 \sim 200$  目)强碱型阴离子交换树脂,离子交换柱里装约 5 mL 体积的阴离子交换树脂。

Pb 的分离:用 6 N HCl 和  $H_2O$  交替动态清洗树脂 3~4 次,用 2 N HBr 溶液平衡交换柱,然后加入上述金红石样品溶液(溶液 A),用 2 N HBr 溶液淋洗树脂(溶液 B),用 6 N HCl 解吸 Pb,解吸液中加入 3 滴 7 N  $HNO_3$  和 3 滴  $0.2$  M  $H_3PO_4$ ,加热蒸干,待质谱测定。收集的溶液 A 和溶液 B 混合液,蒸干,用作 U 的分离提纯。

U 的分离:离子交换树脂柱要求如上,用 7 N  $HNO_3$  溶液平衡交换柱,以 7 N  $HNO_3$  浸取蒸干的 A、B 混合液,加入树脂柱中,用 7 N  $HNO_3$  溶液淋洗树脂,用  $H_2O$  解吸 U,解吸液中加入 3 滴 7 N  $HNO_3$  和 3 滴  $0.2$  M  $H_3PO_4$ ,加热蒸干,待质谱测定。

### (6) 金红石 U、Pb 质谱分析

质谱测定使用的是以硅胶做发射剂的单灯丝法。用  $0.2$  M  $H_3PO_4$  固定硅胶,取适量硅胶和  $0.2$  M  $H_3PO_4$  加入盛样杯中,用干净毛细管轻轻搅动,少量多次地加到预先准备好的 Re 灯丝上。

质谱测定是在 VG-354 固体质谱仪上进行的,采用 Daly 检测器和单接收器动态测定模式。在测定样品之前,使用国际标准样品 NBS982 或 U-500 (表 1) 检查质谱仪是否处于正常的工作状态,在测量比值与国际标准参考值一致或非常接近的时候,

表 1 U、Pb 同位素标准物质同位素丰度和比值参考值

Table 1 Isotopic abundances and reference ratios for U and Pb standard materials

标准物质	同位素丰度/%				同位素比值			
	$^{208}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}$
NBS982	40.095 4 ± 0.007 7	18.744 4 ± 0.002 3	40.089 0 ± 0.007 2	1.091 2 ± 0.001 2	1.000 16 ± 0.000 36	0.467 07 ± 0.000 20	0.027 219 ± 0.000 027	
U-500								1.000 3

引自中华人民共和国地质矿产部(2002)。

表示质谱仪处于正常工作状态,就可以开始测样了。测定 Pb 最佳发射温度是 1 400~1 600℃,U 的最佳发射温度是 1 600℃ 以上。

### 3 应用实例

笔者采用天津地质矿产研究所同位素实验室建立的金红石 U-Pb 同位素测年新方法,测定了采自南大别超高压变质带金河桥榴辉岩中金红石的年龄。研究区金红石多以包裹体形式存在于石榴石和绿辉石颗粒中,分选出金红石、石榴石和绿辉石 3 种单矿物做 U-Pb 同位素分析(Mezger *et al.*, 1989b)。相

对来说金红石含较高的放射成因 Pb( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 50$ ),低  $\mu$  的绿辉石的 Pb 组成在金红石 U-Pb 同位素定年时可用作普通 Pb 扣除的依据。采用等时线法和绿辉石扣除普通 Pb 法获得了一致的高精度金红石 U-Pb 年龄  $218.2 \pm 1.2$  Ma,该年龄数据为大别山超高压变质榴辉岩的快速冷却过程提供了有效的制约(李秋立等,2001;Li *et al.*, 2003)。

本实验做了多次重复样分析,每次 2~3 个样品加 1~2 个空白,实验的全流程 Pb 空白范围为 0.2~0.24 ng,U 空白为 0.01~0.05 ng。数据处理采用 PBDAT(Ludwig, 1998)和 ISOPLOT(Ludwig, 2000)软件进行,实验结果见表 2(李秋立等,2001;Li *et al.*, 2003)。

表 2 金河桥榴辉岩中单矿物 U-Pb 同位素分析结果

Table 2 U-Pb isotopic analyses of single minerals separated from Jinhe Bridge eclogite

序号	样品	$w_B/10^{-6}$		同位素比值( $\pm 2\sigma$ )					表面年龄值/Ma( $\pm 2\sigma$ )	
		U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}^a}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}^b}$	$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}^b}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}^c}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{238}\text{U}^c}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$
1	99JHQ-1 金红石	1.75	0.16	43.4	54.1(1.5)	1.074(4)	0.034(5)	0.255(162)	218.4 ± 3.2	231 ± 14.7
2	99JHQ-1 金红石	1.91	0.12	55.7	81.3(4.3)	1.853(6)	0.034(7.5)	0.239(106)	219.6 ± 3.4	218 ± 9.7
3	99JHQ-1 金红石	2.25	0.12	73.1	111.4(6.5)	2.745(9)	0.034(4)	0.238(70)	217.9 ± 2.5	217 ± 6.4
4	99JHQ-1 金红石	1.76	0.29	30.3	32.7(0.3)	45(2)	0.034(5)	0.254(319)	217.0 ± 2.9	230 ± 28.9
5	99JHQ-1 金红石	2.05	0.19	43.8	51.3(1.0)	99(3)	0.034(5)	0.249(163)	218.5 ± 2.4	226 ± 14.8
6	99JHQ-1 绿辉石	0.07	1.50	17.0	17.0(0.0)	2.8(0.1)				
7	99JHQ-1 石榴石	0.21	0.20	17.6	17.6(0.2)	63(1)				

a 为质谱测定比值, b 为经空白、稀释剂、分馏效应校正过的比值, c 为用绿辉石 Pb 同位素组成扣除普通 Pb 后计算的年龄。

### 4 本实验方法与前人方法的比较

本实验使用的金红石颜色有浅红色、棕红色甚至黑褐色,分选出浅红、黑红两种不同颜色的颗粒做对比,结果证明它们的 U、Pb 含量及其 Pb 同位素比值与颜色没有明显关系,这与 Mezger 等(1989a)的实验结论一致。在本方法中,与 Mezger 等(1989a,

1989b)实验不同的是溶样时以磷酸代替了硫酸,U 的提取用的是  $\text{H}_2\text{O}$  而不是  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的本底比  $\text{HNO}_3$  更低。在此方法中,通过使用不同试剂进行对比,发现在解吸 U 之前,用 7 N  $\text{HNO}_3$  平衡及淋洗交换柱对去除杂质效果更好,与 Roddick 等(1987)实验中所用的 3.1 N  $\text{HCl}$  不同。本实验中所用的  $\text{HBr}$  浓度允许范围也很宽,为 0.5~2 N。

## 5 讨论

### 5.1 同位素分馏效应及干扰峰影响

在质谱分析过程中,必须考虑质谱的分馏效应以及干扰峰带来的影响。质谱测定中, $Pb$  同位素分馏校正一直是一个难题,因为  $Pb$  同位素体系不像  $Sr$  和  $Nd$  同位素分析那样具备内校正功能而用来消除质量歧视效应,因此必须严格控制  $Pb$  同位素测定时的发射温度,从而减少分馏,获得可靠的数据。由于金红石样品进行了离子交换处理,减少了许多杂质,灯丝电流加到足够高时,大部分杂质信号可以消除,但有一些 $^{204}Pb$  杂质信号很难全部除去。一种可以选择的方法是,点样时多加硅胶,这样可以提高发射温度,在较高温度( $1400^{\circ}C$ )时, $^{204}Pb$  峰的信号影响基本可以消除。当然,若加入硅胶太多,则又会增加本底,所以加入的硅胶量必须掌握好。

当然,清洗金红石样品、烧带、点样等各个环节都是很关键的,都需认真地对待,才能确保数据的精度和准确度,否则都将会影响数据的质量。例如,在样品溶解后,加热蒸发样品溶液时要将溶液彻底蒸干,以保证无残留  $HF$ ,否则会影响质谱点样,因为  $HF$  会与硅胶反应,使得起发射剂功能的硅胶消耗而无法保证质谱测定顺利进行。

### 5.2 $^{205}Pb$ 稀释剂的使用提高了定年的精度

$^{205}Pb$  在自然界里并不存在,属人工合成物 (Parrish *et al.*, 1987),在溶解好的样品溶液中直接加入  $^{205}Pb$ - $^{235}U$  稀释剂,这样同一份混合溶液中,既测定了  $U$ 、 $Pb$  同位素元素含量,又测定了  $U$ 、 $Pb$  同位素比值,降低了误差来源。使用  $^{205}Pb$ - $^{235}U$  混合稀释剂容易校正本底的影响,精度也较高。从同位素  $U$ - $Pb$  定年角度看,只需测定 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 、 $^{206}Pb/^{238}U$  和 $^{207}Pb/^{235}U$  的比值即可,无需准确测定金红石中  $U$ 、 $Pb$  的含量,因此不必精确称量金红石的质量。实验表明,单次测定的样品以  $5\sim 10$  mg 左右为宜。

致谢 本文得到李怀坤研究员的指导,在此表示感谢。

## References

Davis D W, Schandl E S and Wasteneys H A. 1994. U-Pb dating of minerals in alteration halos of Superior Province massive sulphide de-

posits: syngensis vs. metamorphism[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 115: 427~437.

Davis W J. 1997. U-Pb zircon and rutile ages from granulite xenoliths in the slave province: Evidence for rustic magmatism in the lower crust coincident with Proterozoic dike swarms[J]. Geology, 25: 343~346.

Krogh T E. 1973. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37: 485~494.

Li Qiuli, Li Shuguang, Zheng Yongfei, *et al.* 2003. A high precision U-Pb age of metamorphic rutile in coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China: a new constraint on the cooling history[J]. Chemical Geology, 200: 255~265.

Li Qiuli, Li Shuguang, Zhou Hongying, *et al.* 2002. Rutile U-Pb age for the ultrahigh-pressure eclogite from the Dabie Mountains, central China: Evidence for rapid cooling[J]. Chinese Sci. Bull., 47(2): 62~65.

Ludwig K R. 1998. On the treatment of concordant uranium-lead ages[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 62: 655~676.

Ludwig K R. 2000. Users manual for isoplot/ex: A geochronological toolkit for microsoft excel[A]. Berkeley Geochronology Center Special Publication[C]. Berkeley, CA, USA, 53.

Mezger K, Hanson G N and Bohlen S R. 1989a. High-precision U-Pb ages of metamorphic rutiles: application to the cooling history of high-grade terranes[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 96: 106~118.

Mezger K, Hanson G N and Bohlen S R. 1989b. U-Pb systematics of garnet: dating the growth of garnet in the Late Archean Pikwitonei granulite domain at Caughon and Natawahunan Lakes, Manitoba, Canada[J]. Contrib. Mineral. Petrol., 101: 136~148.

Mezger K, Rawnsley C, Bohlen S R, *et al.* 1991. U-Pb garnet, sphene, monazite, and rutile ages: implications for the duration of high-grade metamorphism and cooling histories Adirondack Mountains, New York[J]. J. Geol., 99: 415~428.

Parrish R R. 1987. An improved micro-capsule for zircon dissolution in U-Pb geochronology[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 66: 99~102.

Parrish R R and Krogh T E. 1987. Synthesis and purification of  $^{205}Pb$  for U-Pb geochronology[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 66: 103~110.

Parrish R R, Roddick J C, Loveridge W D, *et al.* 1987. Uranium-lead analytical techniques at the geochronology[J]. Geological Survey of Canada, 2: 3~7.

Richards J P, Krogh T E and Spooner E T C. 1988. Fluid inclusions characteristics and U-Pb rutile age of late hydrothermal alteration veining at the Musoshi stratiform copper deposit, central African copper belt[J]. Econ. Geol., 83: 118~139.

Roddick J C, Loveridge W D and Parrish R R. 1987. Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 66: 111~121.

## 附中文参考文献

李秋立, 李曙光, 周红英, 等. 2001. 超高压榴辉岩中金红石 U-Pb 年龄: 快速冷却的证据[J]. 科学通报, 46(19): 1655~1658.

中华人民共和国地质矿产部. 2002. 同位素地质样品分析方法: 中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0184. 1-0184. 22-1997[M]. 北京: 中国标准出版社, 24.