

· 综述与进展 ·

ID-TIMS 高精度 U-Pb 年代学的发展

朱志勇^{1,2}, 唐索寒¹, 王彦斌³, 李津¹

(1. 自然资源部同位素地质重点实验室,中国地质科学院地质研究所,北京 100037; 2. 自然资源部深地科学与探测技术实验室,中国地质科学院,北京 100037; 3. 北京离子探针中心,中国地质科学院地质研究所,北京 100037)

摘要: 时间是描述一个地质过程或者地质事件的基本物理参数,以放射性同位素的半衰期为标尺,以地球与行星样品为研究对象,形成了同位素地质年代学。地质事件的发生和地质过程持续时间可以约束其发生的原因和形成机制,它是地质研究的前提。高精度的同位素地质年代学迄今已经发展出了多种同位素体系,然而最早制约地球准确年龄、最成熟完善且具有双衰变体系的首推 U-Pb 年代学体系。从早期溶液法分析发展至现今的激光微区分析或者二次离子质谱法分析 U-Pb 年代学,U-Pb 体系蓬勃发展。然而,迄今所有微区原位 U-Pb 年代学标样的标定,采用的基准仍然是热电离质谱的稀释剂法(ID-TIMS),因而本研究详细调研了 ID-TIMS 高精度 U-Pb 年代学的发展,重点关注其发展过程中里程碑式的事件,最后探讨了高精度年代学对矿床学研究可能的意义和突破点。

关键词: ID-TIMS; 高精度 U-Pb 定年; U-Pb 体系发展史; 铁氧化物; 成矿年代学

中图分类号: P597⁺.3

文献标识码: A

文章编号:1000-6524(2025)02-0383-15

Development of high precision ID-TIMS U-Pb geochronology

ZHU Zhi-yong^{1,2}, TANG Suo-han¹, WANG Yan-bin³ and LI Jin¹

(1. MNR Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. MNR SinoProbe Lab, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. Beijing SHRIMP Center, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Time is a basic physical parameter to describe a geological process or geological event. Each radionuclide has a particular half-life, hence, they are applied to investigate different time scales of geological processes according to their half-lives. The occurrence of geological events and the duration of geological processes can restrict their causes and mechanisms, which is the key to reconstruct the geological processes. Currently, many isotope decay systems have been developed to achieve high-precision isotope dating, however, U-Pb chronology system containing double decay system, which is the first tool that precisely restricted the exact age of the earth. From the early solution analysis method to the present in-situ U-Pb geochronology analysis by laser ablation analysis or secondary ion mass spectrometry, U-Pb system has developed vigorously. The only tool for the calibration of all in-situ U-Pb geochronology standards is the double-spike diluent method of thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). Therefore, this study reviewed the development of high-precision ID-TIMS U-Pb geochronology in detail, where we focused on the milestone events in its development process. Finally, the potential applications of high precision geochronology for ore deposit research are discussed.

Key words: ID-TIMS; high precision U-Pb dating; development of U-Pb system; iron oxide; metallogenetic chronology

收稿日期: 2024-12-01; 接受日期: 2025-02-13; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(42073015); 中国地质科学院基本科研业务费重点攻关项目(JKYZD202311)

作者简介: 朱志勇(1988-),男,副研究员,矿床地球化学方向,从事同位素分析技术研发及其在矿床学研究中的应用研究, E-mail: zhiyong_zhu@cags.ac.cn。

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42073015); Key Research Project of Chinese Academy of Geological Sciences Research Funds (JKYZD202311)

地质年代学是地质学的重要组成部分,其基石是自 19 世纪末发现的放射性现象以及 20 世纪初诞生的放射性衰变理论。地质年代学在构建地球演化格架、揭示构造与成矿过程、约束古环境古气候的演化等方面发挥了巨大的作用,为理解生命起源、气候变化、生物多样性以及板块构造等重大科学问题提供了宝贵的线索。近年来,随着地质年代学测试技术的不断进步,尤其是微区分析技术的兴起,地质年代学的分辨率得到了显著提升。这些技术使得我们能够更加便捷地确定地质事件的年龄,进而构建出精细的地质事件演化过程。

本世纪国内学者贡献了海量的 U-Pb 地质年代学数据资源,为地质年代学的应用和发展做出了巨大的努力,在解决关键地质问题方面也产生了很多新理论。然而,我国在高精度 U-Pb 年代学研究方面仍面临显著的挑战,体现在微区 U-Pb 年代学标样的标定几乎完全依赖于国外的 ID-TIMS 技术。目前,国产热电离质谱仪的研发取得了相当可喜的进展,众多有影响力的学者也正在组建团队合成²⁰²Pb 等同位素稀释剂,多家新型高标准超净化学实验室的建立也在稳步推进,未来我国学者势必攻克 ID-TIMS U-Pb 年代学技术的最后一道难关。本文将简要回顾 U-Pb 年代学基础理论建立的过程以及 ID-TIMS U-Pb 年代学测试技术的发展,为未来的技术突破提供知识储备,并指出其潜在发展方向和可能的地质应用。

1 铅、铀元素的发现以及衰变链的初步建立

人类认识和使用铅 (Pb) 的历史已有数千年,铜、锡、铅等元素是青铜器的主要化学成分,因此早在青铜器时代世界各地多个文明就已经开始使用铅,无法考证出先后。我国河南安阳殷墟出土的多件青铜器铅含量超过 96% (赵春燕, 2004),表明公元前人类就已经认识到了铅。Aston (1927, 1929) 很确定地发现了铅的 206、207 和 208 同位素,但是由于汞的干扰,他当时推测铅在 203、204、205 质量数也可能有同位素。

1789 年 Martin Heinrich Klaproth 从沥青铀矿中发现了元素铀 (U)。19 世纪末科学家们发现了 X

射线, Henri Becquerel 发现铀酸盐的磷光与众不同,有一种强烈的射线释放出来,且这种射线无需光照即可自发产生 (Becquerel, 1896)。Marie Curie 深入研究了该现象,发现铀和钍 (Th) 的这种放射性现象尤为明显,且不管 U 和 Th 以什么化合物形式存在,它们均具有放射性,因而确定了该放射性来自 U-Th 的原子而非分子 (Curie, 1898)。有趣的是,人工合成的 U 化合物放射性比天然含 U 的矿物低,于是 Marie Curie 认识到天然矿物中的“杂质”可能更具放射性,她分离出了这些杂质,并发现了两种全新的元素钋 (Po) 和镭 (Ra) (Curie and Curie, 1898; Curie, 1898)。很快辐射出的粒子被鉴定成两种,即 α 粒子和 β 粒子 (Rutherford, 1899)。由此,一场搜寻 U-Th-Ra 衰变子体的竞赛悄然拉开序幕 (Crookes, 1900; Rutherford and Soddy, 1902)。根据这些衰变子体,核素的衰变方程及半衰期的概念被提出 (Rutherford, 1900),最终衰变链的概念被正式建立 (Rutherford, 1903)。Boltwood 通过大量观察发现随着时间的增长,这些放射性物质里 Pb 含量也在增长,他很快意识到铅应该是衰变的最终产物,并且随着更多新的子体的鉴定,衰变链得以拼接和整合 (Boltwood, 1907)。科学家们发现用任何化学方法都无法分离出单个衰变子体,于是 Soddy (1910, 1913) 正式提出了同位素的概念,并指出很多核素其实属于同一种元素,每个放射性核素都有自己的半衰期。这些先驱以及他们的同事共同缔造了 U-Th-Pb 衰变体系的雏形,开创了放射性衰变的学科。

2 U-Th-Pb 年代学衰变链的完善和早期分析

早期 U-Th-Pb 年代学分析采用的是直接测量 U、Th 和 Pb 的化学总含量的方法 (当时还没认识到 U 和 Pb 分别有同位素), 以 U 或 Th 作为主元素的晶质铀矿、钍石以及独居石为主要定年对象, 锆石相对较少 (Holmes, 1911; Barrell, 1917; Holmes and Lawson, 1927)。现代意义的质谱仪诞生后 (Dempster, 1918; Aston, 1919), 离子束 (单) 聚焦系统的改进使同位素比值的分析精度有了极大的提高, 元素的离子化及后续同位素分析变得更为便捷, 直接

促使了更多非放射性同位素的发现 (Aston, 1922)。Aston (1927, 1929) 首次分析出了 Pb 的同位素组成, 发现了²⁰⁷Pb 的异常, Rutherford (1929) 推测²⁰⁷Pb 的衰变母体很可能是²³⁵U, 并推算出²³⁵U 可能的半衰期, 直到 Dempster (1935) 真正在实验中发现了²³⁵U 核素, Nier (1938, 1939a, 1939b, 1941) 首次精确测定了²³⁵U 和²³⁴U 同位素丰度以及普通铅与放射性成因 Pb 的同位素组成, U-Pb 体系才得以进一步完善。伴随着曼哈顿计划的开展, U-Th 衰变链上更多核素的性质尤其是半衰期等参数逐渐明确, 核物理学家 Harrison Scott Brown 参加完曼哈顿计划后, 又返回芝加哥大学组建队伍进行核地球化学研究, 在他的带领下, George Tilton 和 Clair Patterson 专注于解决地球年龄的问题。1946 年美国原子能委员会开始提供单核素的同位素稀释剂, 该技术迅速被运用到地质研究中, Inghram 等 (1950) 率先利用⁴⁸Ca 稀释剂实现了准确的 Ca 含量分析, 受此启发 George Tilton 利用²³⁵U-²³⁰Th-²⁰⁸Pb 稀释剂建立了首个基于 ID-TIMS U-Th-Pb 精确定年方法 (Tilton *et al.*, 1955)。得益于新一代 TIMS 的研发, 此时 Pb 同位素分析的最小上样量已经从毫克级变成了微克级。受限于实验室 Pb 的本底太高, Pb 同位素的高精度分析始终难以获得突破, 直到 Clair Patterson 随着导师 Harrison Scott Brown 在加州理工大学建立了首个真正意义上的超净实验室, 这个问题才得以解决。Clair Patterson 利用地球样品以及铁陨石样品铅同位素组成确定了地球的年龄为 45.5 亿年 (Patterson *et al.*, 1955)。现代意义的超净化学实验室以及 ID-TIMS U-Pb 定年方法的建立是铀铅年代学发展史上的里程碑。

3 高精度 ID-TIMS U-Pb 年代学分析方法的建立

U 系衰变链上存在很多中间子体核素, 比如²³⁴U、²³¹Pa、²³⁰Th、²²⁶Ra 等, 这些核素的半衰期在千年至几十万年尺度 (Robert *et al.*, 1969; Holden, 1990; Cheng *et al.*, 2000), 在第四纪地质过程中有很多应用。²³⁸U 及²³⁵U 半衰期分别为 44.6 亿年和 7 亿年左右 (Jaffey *et al.*, 1971), 与本研究所关注的亿年尺度更加契合, 因而本文仅关注 U-Pb 体系。

随着 U-Pb 谐和图的引入 (Wetherill, 1956), U-Pb 双体系年龄的分析更加直观, ²³⁸U-²³⁵U 双衰变体系不仅可以互相印证, 还能用于判定体系是否发生了铅丢失。Tilton (1960) 发现古老的锆石即使未

发生明显的地质作用改造也经常发生铅丢失, 他指出可能是扩散导致; Wasserburg (1963) 和 Wetherill (1963) 通过数学模型精确表征了这种现象。相比于最初的 PbS 上样方式 (Tilton *et al.*, 1955), TIMS 激发剂的改进(硅胶和磷酸)使得 Pb 的信号强度提升 3 个数量级 (Cameron *et al.*, 1969), 这种改进将 Pb 的最低上样量降低到纳克级。Mattinson (1971) 提出使用对瓶亚沸蒸馏技术来提纯酸, Krogh (1973) 使用聚四氟乙烯材料制成小瓶, 采用氢氟酸高温消解, 并缩减了树脂体积, 这些改进相比于原来的铂金坩埚及硼砂和盐酸消解方式, Pb 本底下降了 3 个数量级, 达到皮克级。Krogh 和 Davis (1975) 人工合成出了²⁰⁵Pb 同位素, 相较于原先的²⁰⁸Pb 同位素稀释剂法, Pb 同位素无需再进行两次分析, 工作量直接减半, 分析效率有较大提升, 试剂纯化技术的改进使得 U-Pb 年代学体系进一步发展。

更加精确的 U 半衰期的测量 (Jaffey *et al.*, 1971)、反谐和线的引入 (Tera and Wasserburg, 1972)、最小二乘法线性拟合的提出 (Ludwig, 1980)、误差传递等统计学概念的引入 (Davis, 1982) 等进展使得锆石样品的分析更加准确。锆石化学剥蚀以及气体预剥蚀法的发明 (Krogh and Davis, 1974; Krogh, 1982) 去除了样品表面发生损伤及不封闭的部分, 提高了获得谐和年龄的成功率, 后来 Mattinson (2005) 对化学剥蚀法进行了改进, 新增高温退火步骤, 避免了微量 Pb 丢失的问题; 新型聚四氟乙烯组合溶样罐的发明提高了实验效率 (Parrish, 1987), 此时已有实验室 Pb 本底能控制在 2 皮克以内, 单颗粒锆石定年分析得以常态化, 于是诞生了很多经典的应用案例, 如墨西哥 K-T 界限处陨石撞击年代的确定 (Bohor *et al.*, 1993), P-T 界线生物大灭绝时间与西伯利亚大火成岩省时间非常吻合 (Bowring *et al.*, 1998) 等。ISOPLOT (Ludwig, 1998) 及 ISOPLOT-R (Vermeesch, 2018) 等数据处理软件的出现, 使 U-Pb 年代学中的误差传递、数据分析等过程实现了规范化、便捷化。

由于元素性质的不同, 质谱对于同一种元素的同位素比值分析精度高于不同元素之间比值分析, 所以曾经有人研发了单颗粒锆石直接蒸发的铅同位素²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb 定年法 (Coppens *et al.*, 1965; Buchs *et al.*, 1970; Kober, 1986; Chapman and Roddick, 1994; 王秀丽等, 2006), 只是几经波折蒸发方式由单带变成多带, 又变回单带蒸发。该方法只能获得

Pb-Pb 年龄, 鉴于未知的地质样品不可能完美地谐和, 这种方法无法大规模推广。高精度 U-Pb 年代学分析必须同时实现铅同位素和 U-Pb 比值的准确分析。分析误差不仅包括测试过程中的误差和稀释剂的标定误差, 还有放射性衰变系数本身的误差 (Schoene *et al.*, 2006; Schoene and Bowring 2006; McLean *et al.*, 2011)。对全流程误差起源与传递深入研究后, Tripoli 和 U-Pb_Redux 数据处理程序被开发出来, 用于数据处理以及全流程误差表达 (Bowring *et al.*, 2011; McLean *et al.*, 2011), 促进了高精度 U-Pb 年代学的发展。

相比于原先的单稀释剂法 (Tilton *et al.*, 1955; Krogh and Davis, 1975), 双稀释剂的引入不仅可以校正元素含量, 还能校正 TIMS 分析时产生的质量分馏, 以获得更精准的数据, 以 EARTHTIME 计划为代表 (Bowring *et al.*, 2005) (<http://www.earth-time.org>), 采用²³⁵U-²³³U-²⁰⁵Pb-(²⁰²Pb) 稀释剂组合 (Condon *et al.*, 2015; McLean *et al.*, 2015), 现为学界广泛接受和使用, 有效校正了不同实验室之间由于稀释剂配比不同产生的偏差。在 ID-TIMS U-Pb 年代学方法建立的近 70 年内, 学术界持续不断改进方法改进和相互协作, 使得 ID-TIMS U-Pb 年代学方法分析精度(以锆石²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄为例)达到 0.1%~0.05% (单个样品), 加权平均年龄精度达到 0.02% 左右, 准确度为 0.03%~0.3% (Cyril and Urs, 2023), 并且是唯一可追溯至基准度衡量的方法。

4 高精度 ID-TIMS U-Pb 年代法在国内的发展

20 世纪 50 年代末(1958~1960), 地质部地质矿产研究所、中科院地质所、二机部北京第三研究所, 在苏联专家帮助下, 相继建立了同位素地质年龄组。李璞、程裕淇、涂光炽等先驱为我国的放射性年代学的建立做出了杰出贡献。随着苏联专家与李璞、程裕淇、涂光炽、范嗣昆这 4 位中国科学家合著的《关于中国岩石绝对年龄的讨论》(屠格林洛夫等, 1960) 等论著的发表, 标志着我国同位素年代学的萌芽。1963 年地质部地质科学研究院地质研究所使用苏制质谱仪完成了 U-Pb 年代学分析, 此时每个样品需要消耗 1 g 锆石, 其中 U 含量的测试采用的是传统比色法, 精度无法保障。1964 年起国内各单位开始大规模建立同位素地质实验室。1969 年起地科院地质所同位素地质实验室整体迁往宜昌, 地科

院宜昌所一度成为我国设备最全、技术方法最先进的同位素地质实验室之一。1977 年国际地科联地层委员会年代学分会主席 Bill Compston 访华, 他邀请多位中国学者前往澳大利亚国立大学访学, 此后我国同位素年代学进入快速发展阶段。20 世纪 80 年代地科院地质所同位素地质实验室刘敦一研究员建成我国地学领域第一批超净实验室, 并实现了微量锆石的 U-Pb 年代学分析(非单颗粒法);20 世纪 90 年代初, 地矿部天津所李惠民研究员赴澳大利亚学习, 然后在国内建立了单颗粒锆石 U-Pb 定年方法(陆松年等, 1991; 李惠民, 1997);中国科学院地质研究所许荣华研究员也赴法国巴黎地球物理研究所学习了微量及颗粒锆石 U-Pb 定年方法(许荣华, 1989);核工业部北京地质研究院, 中国科学院广州地球化学研究所等单位也相继建立了 ID-TIMS U-Pb 定年方法(张建宇等, 1997; Zhong *et al.*, 2017)。其间同位素稀释剂法还用于分析岩石样品中 U-Th-Pb 的含量(彭子成等, 1986)。当时的实验条件国内实验室 Pb 本底一般为 10~50 pg (陆松年等, 1991; 王松山等, 2001; 蔡剑辉等, 2002), 近 10 年来, 国内学者通过持续不断的改进, 目前 Pb 本底控制水平已接近国际水准, 达到 2~3 pg (储著银等, 2016), 甚至能稳定维持在 2 pg 以下 (Zhong *et al.*, 2017)。通过多离子计数器动态跳峰法校正检测器增益的差异, 可实现高精度 Pb 同位素分析(王伟等, 2020);U 同位素的 TIMS 分析(一般采用氧化物形式检测 UO_2^+)如果采用²³⁶U 作为稀释剂时, 需要进行脱氧校正, 以消除离子团²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺ 和²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺ 对²³⁸U¹⁶O₂⁺ 的干扰(储著银等, 2022)。近年来国内实验室已能通过 ID-TIMS 方法实现锆石标样的研发 (Ling *et al.*, 2022) 和斜锆石、晶质铀矿、锡石等矿物的定年(周红英等, 2011; Tu *et al.*, 2019)。

1997 年由张自超、刘敦一、丁悌平牵头组织国内研究力量撰写了地矿部行业标准《同位素地质样品分析方法》(DZ/T 0184-1997), 其中地矿部地质所刘敦一修订了《微量锆石铀铅同位素地质年龄测定》(DZ/T 0184. 2-1997), 地矿部天津所李惠民修订了《颗粒锆石铀铅同位素地质年龄测定》(DZ/T 0184. 3-1997), 两者均详细描述了整个实验过程。近年来随着新技术的发展, 新版行业标准《同位素地质样品分析方法》应运而生, 由自然资源部 2024 年第 35 号公告发出, 并于 2024 年 10 月 1 日正式开始实施, 原有的关于锆石铀铅年龄的两份标准由天津地调中心李

惠民、郭虎、周红英及王家松等合并重新修订成《锆石铀-铅体系同位素年龄热电离质谱法测定》(DZ/T 0184.2-2024),代替原有标准(DZ/T 0184.2-1997)和(DZ/T 0184.3-1997),李惠民研究员及其团队为中国ID-TIMS U-Pb年代学的发展做出了杰出贡献,尤其是在锡石ID-TIMS年代学方面(涂佳润等,2019)。

目前,制约我国ID-TIMS高精度U-Pb年代学方法研制的关键问题主要以下几个方面:①可以通过称重法回溯至国际基准度量单位的稀释剂组合难以获得,好在已有国内专家意识到这个问题,正组织力量生产相关稀释剂;②大量测试工作依然依赖于进口设备,尽管目前已有商用化的国产TIMS,培养用户仍是一项需要长期坚持的工作;③国内超净实验室在洁净程度方面已能与国外匹敌,然而针对地质研究方面的高标准洁净实验室仍需长期投入并维持,否则无法形成规模化集群。

5 高空间分辨率微区原位U-Pb年代学分析技术的兴起

21世纪是微区原位分析的时代,U-Pb年代学也不例外,尽管各类标样的绝对年龄仍需ID-TIMS法进行标定,微区原位分析手段作为一种低损耗、高空间分辨率的新技术不容忽视,在此本文仅进行简要回顾。Anersen和Hinthonne(1972)最早使用离子探针对月球返回样品进行了锆石 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄的测试,尽管后来他们又持续改进该方法(Andersen and Hinthonne, 1973),但是由于仪器本身的灵敏度及质量分辨率限制,普通铅无法有效检测。Bill Compston领导的澳大利亚国立大学团队开始设计专门用于U-Pb年代学分析的高灵敏度离子探针(SHRIMP)(Matsuda, 1974),20世纪80年代初SHRIMP正式开始运行,锆石U-Pb年代学数据发生了明显的增长,诞生了一些标志性成果,比如,最老的碎屑锆石的发现(Compston and Pidgeon, 1986)等。90年代初,SHRIMP II的诞生、Cs离子源以及多接收器的配备,使其具备稳定同位素检测能力,几乎同时VG(Isolab 120)和Cameca(Cameca 1270)也推出商用,离子探针法U-Pb年代学迅速推广至全球。

自2001年中国地质科学院地质研究所引进了

地学领域的第一台离子探针(SHRIMP II)、2007年中国科学院地质与地球物理研究所引进了Cameca IMS-1280后,中国离子探针微区分析技术有了显著提升,经过多年持续不断攻关,目前已能实现3 μm以下锆石的定年(Liu et al., 2020; 李献华等,2022)以及2 μm束斑的独居石定年(Chen et al., 2024),其空间分辨率居国际同类设备领先状态。

Houk等(1980)创造性地将电感耦合等离子体通过双锥和四极杆质谱连接起来,发明了电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS)。Gray(1985)首次提出可以使用激光剥蚀作为进样方式与ICP-MS联用。经过不断地尝试人们发现通过缩短激光的波长至紫外区,可降低热效应,剥蚀的气溶胶也更细更容易被ICP电离(Günther et al., 1997; Jeffries et al., 1998; Guillong and Günther, 2002);将激光聚焦到样品表面并控制能量密度可获得稳定的剥蚀表现,采用He气而不是Ar气作为载气可以使气溶胶粒径更细,传输效率更高(Eggins et al., 1998);双池的发明使得信号响应更快,消除了位置效应,可实现更高空间分辨率的分析(Eggins et al., 2005);将样品台位置与激光信号相匹配实现元素/同位素的图像分析(Woodhead et al., 2007);飞秒激光的引入极大地降低了热效应,降低了样品中元素/同位素的分馏(Russo et al., 2002)。LA-ICP-MS锆石U-Pb年代学的建立(Fryer et al., 1993; Feng et al., 1993; Hirata and Nesbitt, 1995; 刘海臣等, 1998; 阎欣等, 1998; Li et al., 2000, 2001)使得全球年代学数据井喷式发展,在发展初期就已经有了很多中国学者的贡献,其中线扫描方式降低单点分析过程的向下降分馏迄今仍有借鉴意义(Li et al., 2001)。国内学者在长期的实践中研发出一系列原创性技术,例如使用多接收器同时接收U和Pb(侯可军等, 2009)、激光剥蚀过程中添加微量水蒸气或/和乙醇的增敏技术(Hu et al., 2008; Liu et al., 2014)、加水抑制基体效应技术(Luo et al., 2018)、实现激光微区元素含量与同位素组成的同时分析(Yuan et al., 2008; 谢烈文等, 2008)、信号匀化装置的发明(Hu et al., 2015)、实现小束斑分析(Xie et al., 2017)、改进激光剥蚀池(Xie et al., 2018)、自主编写数据处理及mapping软件(Liu et al., 2008; 汪方跃等, 2017)等,在技术领域有了长足的发展,推动了LA-ICP-MS U-Pb年代学的发展。

6 高精度年代学对成矿过程、成矿作用的意义

成矿系统中,成矿作用发生的时间以及成矿过程持续的时长对矿床成因机制的研究及其勘探至关重要。随着高精度年代学(尤其是U-Pb年代学)

技术的发展,成矿过程中形成的矿物可用于准确的U-Pb年代学分析,显著促进了矿床成因机制的解译及矿床的勘探。例如,前人通过高精度的年代学数据,指出斑岩铜矿成矿作用持续的时间与其储量规模呈正相关(图1),成矿作用每持续1 Ma,储量约增长4 000万吨(Chiaradia and Caricchi, 2017)。

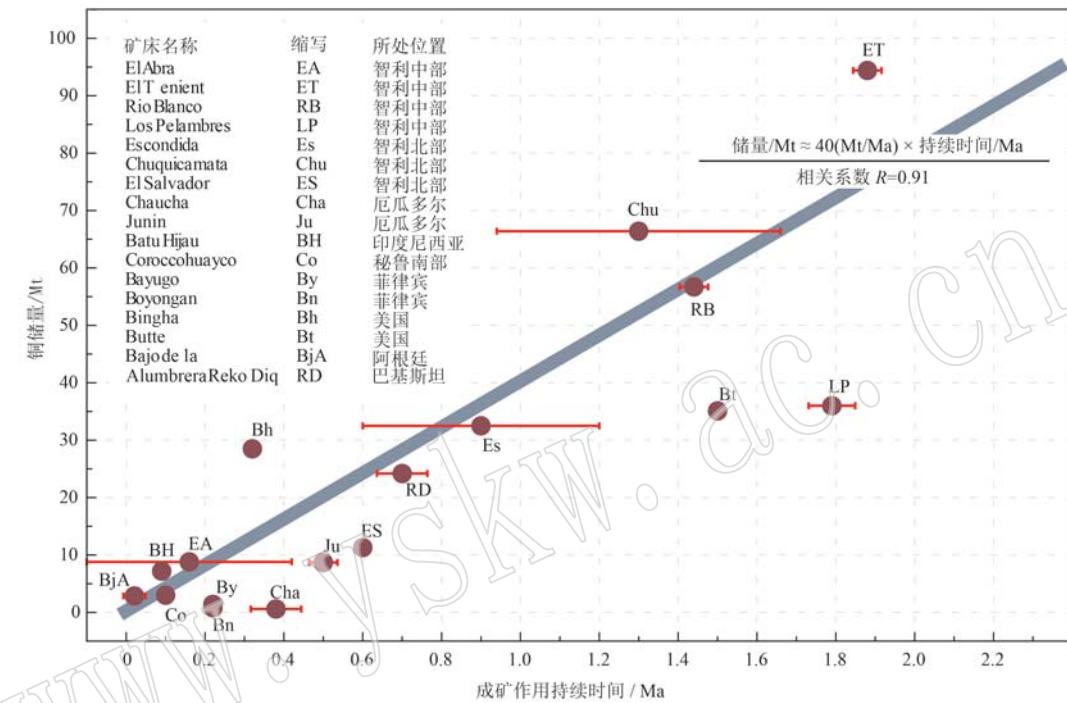


图1 全球斑岩铜矿成矿作用持续时间与其铜储量关系(改绘自 Chiaradia and Caricchi, 2017)

Fig. 1 Relationship between the duration of global porphyry copper mineralization process and its copper reserves
(modified after Chiaradia and Caricchi, 2017)

原始数据来源:Garwin, 2002; Stein *et al.*, 2002; Dilles *et al.*, 2004; Maksaev *et al.*, 2004; Cannell *et al.*, 2005; von Quadt *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2011; Schütte *et al.*, 2012; Barra *et al.*, 2013; Deckart *et al.*, 2013; Braxton *et al.*, 2012; Razique *et al.*, 2014; Zimmermann *et al.*, 2014; Cyril *et al.*, 2015; Buret *et al.*, 2016; Correa *et al.*, 2016
data sources: Garwin, 2002; Stein *et al.*, 2002; Dilles *et al.*, 2004; Maksaev *et al.*, 2004; Cannell *et al.*, 2005; von Quadt *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2011; Schütte *et al.*, 2012; Barra *et al.*, 2013; Deckart *et al.*, 2013; Braxton *et al.*, 2014; Razique *et al.*, 2014; Zimmermann *et al.*, 2014; Cyril *et al.*, 2015; Buret *et al.*, 2016; Correa *et al.*, 2016

通常沿着沉积层位产出的层状矿体的成因容易引发争议,有人认为是同生沉积作用为主,有人认为是热液作用为主,也有人认为两种成矿作用兼而有之。得益于高精度年代学方法的建立,很多矿床的成因机制得以厘定,比如,大厂锡矿中透长石与石英原位Ar-Ar年龄为94~91 Ma(王登红等, 2004),锡石U-Pb年龄为97~91 Ma(Guo *et al.*, 2018; Cai *et al.*, 2023),与岩浆事件年代高度吻合,而非沉积地层的年代,表明其为岩浆热液成因;长江中下游铜多金属成矿带亦存在类似的现象,新桥层状矿体中黄

铁矿Re-Os年代为142 Ma左右(Li *et al.*, 2017),与周围中酸性岩体一致,而非海西期地层的年龄,表明其成矿作用以岩浆热液为主;中条山沉积-变质型铜钴矿,经历多期次的成矿作用,至少存在沉积及变质两种地质作用,辉钼矿Re-Os等时线年龄为1.8 Ga左右,与变质磷灰石U-Pb年代1.8 Ga一致(Qiu *et al.*, 2021),晚于中条群的沉积年代(2.1~2.0 Ga),表明变质作用为Co的主要富集成矿作用。前人使用NanoSIMS对锡矿中石英环带的微量元素进行了精细分析,首次通过石英Al的扩散年代学从千年尺

度限定了矿石沉淀的有效时间 (Li and Li, 2023; Li *et al.*, 2023), 为成矿过程的高时间-空间分辨率研究提供了新方案。

由此可见,高精度矿床年代学可精细解剖多期次成矿作用,有助于厘定矿床成因;高精度矿床年代学数据所揭示的斑岩铜矿成矿持续时间可以用于预测其储量,从而促进矿床的勘探,高精度年代学对成矿作用及成矿过程的研究至关重要。U-Pb 以其独特的双衰变体系,成为年代学研究应用最广泛的方法之一,而铁氧化物又是在多种典型矿床中广泛发育的矿物,构建铁氧化物高分辨率高精度 U-Pb 年代学体系对矿床学的发展具有重要意义。

7 潜在发展方向: 铁氧化物 U-Pb 体系是对成矿年代学的重要补充?

岩浆-热液矿床具有广泛的成矿温度,以斑岩矿床为例,Sillitoe 和 Mortensen (2010) 通过矿物组合和流体包裹体数据,结合前人资料,发现在斑岩铜矿岩浆热液系统中流体温度甚至可从 700°C 变化到 250°C,对应岩体的侵位过程以及后续的冷却过程。流体从岩浆中出溶、矿石矿物脉石矿物的沉淀、水岩反应与矿物的蚀变、岩浆流体与大气降水的混合等

过程均受控于岩浆的冷却,有时,岩体的多次侵位可能会造成这几个过程的重复发生 (Chiaradia *et al.*, 2013)。U 和 Pb 在锆石中扩散很慢,因而其封闭温度甚至高达 750~900°C (Lee *et al.*, 1997; Cherniak and Watson, 2001),它所代表的是斑岩系统最高温度对应成矿时间的上限;榍石的 U-Pb 封闭温度稍低一些,为 600~700°C (Verte *et al.*, 1996),可能代表了岩浆晚期 (Schaltegger *et al.*, 2009) 或热液早期 (Chiaradia *et al.*, 2009);辉钼矿从早期热液至晚期热液均可形成,其 Re-Os 年龄代表了热液过程时间 (Stein *et al.*, 2001)。与 U-Pb 和 Re-Os 体系不一样,Ar-Ar 年龄不是代表矿物形成的时间,而是矿物冷却至封闭温度的时间,比如,云母、钾长石等矿物封闭温度覆盖了热液晚期阶段和低温热年代学阶段 (Harrison *et al.*, 1985; Lovera *et al.*, 1997; Love *et al.*, 1998)。

可见,只有综合运用不同矿物、不同放射性衰变体系才能精确厘定岩浆-热液过程,限定成矿作用持续的时间 (Chiaradia *et al.*, 2013)。这样的矿物种类越多、放射性体系越健全,对矿床年代学的制约越有效 (图 2, 图中所示铁氧化物的 U-Pb 年代学封闭温度仅为推测区间)。比如一个矿床在缺失辉钼矿

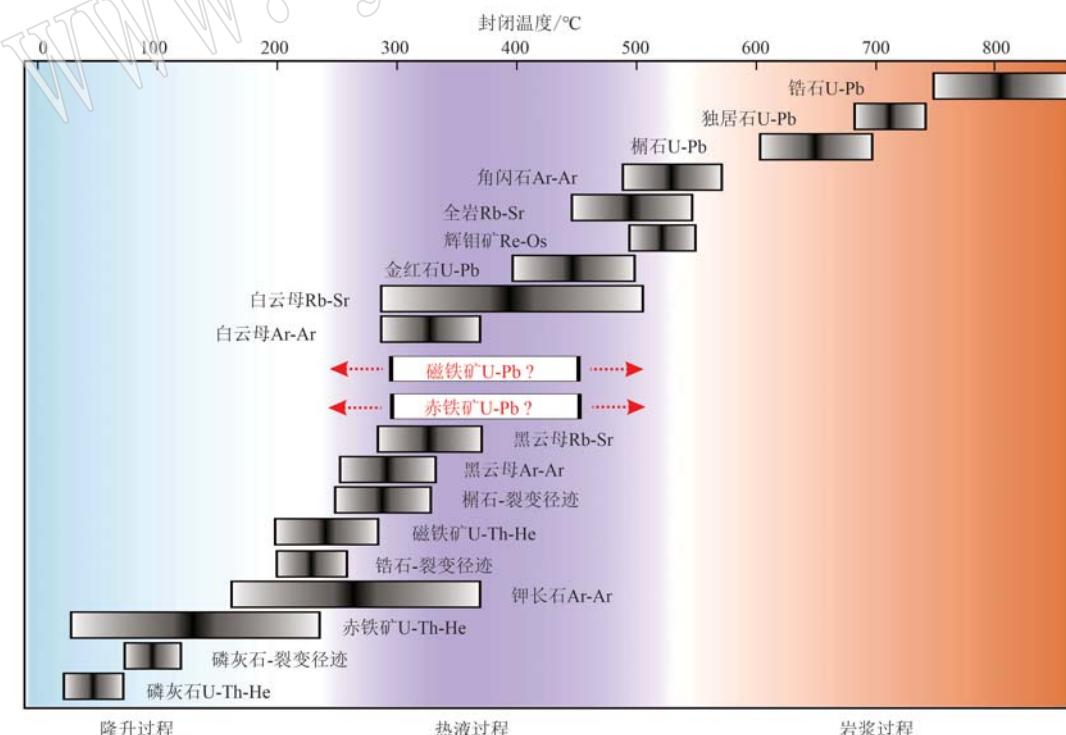


图 2 不同矿物体系的封闭温度(改绘自 Chiaradia *et al.*, 2013)

Fig. 2 The closure temperature of different mineral systems (modified after Chiaradia *et al.*, 2013)

时如何限定热液矿床时代,如果能新增几种矿物的年代学体系,将促进矿床年代学的发展。

铁氧化物在矿床中分布广泛,在前寒武条带状铁建造中的铁氧化物一般不富集 U,因为它们主要在海洋比较还原的条件下沉积。海水中无法富集足够的 U,除非它们经历了后期热液的叠加 (Courtney-Davies *et al.*, 2020),大氧化之前沉积的条带状铁建造伴随着板块的裂解与拼合,其赤铁矿中 U-Pb 体系可受到重置,从而被用于示踪构造事件 (Courtney-Davies *et al.*, 2024a);雪球地球事件形成了少有的新元古代的条带状铁建造,在冰川消融过程中形成的赤铁矿可用于记录裂谷的形成以及与之相关的地热事件 (Courtney-Davies *et al.*, 2024b);在与基性岩相关的岩浆体系矿床中,比如,蛇绿岩型铬铁矿、钒钛磁铁矿矿床中铁氧化物整体不富集 U;在与中基性岩相关的铁氧化物-磷灰石矿床 (IOA) 中,铁氧化物富集 U 的能力弱于磷灰石,因而与磷灰石共生时其 U 含量反而低 (Neymark *et al.*, 2016)。然而,铁氧化物在铁氧化物型铜金(铀)矿床 (IOCG) 中,可能大量富集 U (Ciobanu *et al.*, 2013);矽卡岩矿床中由于热液叠加,硫化物中有更多普通铅沉淀,铁氧化物中 U 含量可能适用于定年,如武山铜矿等;翁泉沟硼镁铁矿本身 U 的储量就达到大型铀矿,其磁铁矿 U 含量也较高,甚至有晶质铀矿产出 (赵宇霆等, 2021);白云鄂博稀土矿中的磁铁矿,经过初步探索 U 含量也足以进行 U-Pb 年代学分析。

铁氧化物本身就是矿石矿物,它最大的优势是从结构上很容易判断是否与大规模成矿同期,能直接制约成矿时间,且分布广泛,对研究矿床成矿时代和过程有重要意义,铁氧化物的 U-Pb 体系是对成矿年代学的重要补充。当然,铁氧化物的 U-Pb 测年目前也存在一些问题,比如封闭温度不明确。但是结合现有体系来判断铁氧化物 U-Pb 体系的封闭温度不会低于铁氧化物的 U-Th-He 体系的封闭温度 (图 2),可用于制约岩浆热液体系。

铁氧化物高分辨率高精度 U-Pb 年代学体系还有待完善的是固体标样,尽管已有相关的合成尝试 (Courtney-Davies *et al.*, 2021),但是其均一性还有待进一步检验,且需要更多不同年龄及不同 U-Pb 含量的微区分析标样。

8 小结

回顾 U-Pb 衰变体系的百年发展史,每一个进步都推动了高精度 ID-TIMS U-Pb 年代学的发展,进入微区分析时代后,SIMS 及 LA-(MC)-ICP-MS 方法 U-Pb 年代学以其效率高、空间分辨率高的优势迅速得到推广和应用,其精度逊于 ID-TIMS;ID-TIMS 虽精度高于微区分析法,但是空间分辨率不足。可按照研究目的不同,综合利用这些分析技术。目前,国内学者无论在 SIMS 还是 LA-(MC)-ICP-MS 微区年代学方法研发、标样研制方面,已经从跟跑实现了并跑,甚至是领跑国际学术界,而 ID-TIMS 法仍然处于跟跑阶段,目前国内 U-Pb 年代学标样的校准工作仍然高度依赖于国外实验室,还需大力发展。目前我国 ID-TIMS U-Pb 年代学的发展主要受限于以下几个方面:①放射性稀释剂的获取在一定程度上受到限制,无论是国外生产还是国内生产;②实验室铅的本底还需要继续降低,且需要长期保持。

高精度 ID-TIMS 年代学在地质学中应用广泛,尤其是在矿床学方面,铁氧化物的 U-Pb 年代学体系是非常值得关注并且深入研究的方向。

致谢 本文得益于作者在研究生阶段的学习经历以及入职后的工作经历,诸多历史来源于文献检索及实验室前辈们的口述,疏漏在所难免。限于作者能力,无法做到李献华院士综述论文《同位素地质年代学新进展与发展趋势》中对多放射性同位素体系论述的面面俱到,仅以 U-Pb 体系的发展为例,进行了一些思考和调研。感谢自然资源部同位素地质重点实验室平台。

References

- Andersen C A and Hinckley J R. 1972. U, Th, Pb and REE abundances and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of individual minerals in returned lunar material by ion microprobe mass analysis [J]. Earth and Planetary Science Letters, 14(2): 195~200.
- Andersen C A and Hinckley J R. 1973. Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra [J]. Analytical Chemistry, 45(8): 1421~1438.

- Aston F. 1919. LXXIV. A positive ray spectrograph [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 38(228): 707~714.
- Aston F W. 1927. The constitution of ordinary lead [J]. Nature, 120(3 015): 224.
- Aston F W. 1929. The mass-spectrum of uranium lead and the atomic weight of protactinium [J]. Nature, 123(3 096): 313.
- Aston F. 1922. Isotopes [C]. London: E. Arnold., 152.
- Barra F, Alcota H, Rivera S, et al. 2013. Timing and formation of porphyry Cu-Mo mineralization in the Chuquicamata district, northern Chile: New constraints from the Toki cluster [J]. Mineralium Deposita, 48(5): 629~651.
- Barrell J. 1917. Rhythms and the measurements of geologic time [J]. Geological Society of America Bulletin, 28(1): 745~904.
- Becquerel A. 1896. On the invisible rays emitted by phosphorescent bodies [J]. Comptes Rendus de Séances de l'Academie de Sciences, 122: 501~503.
- Bohor B F, Betterton W J and Krogh T E. 1993. Impact-shocked zircons: Discovery of shock-induced textures reflecting increasing degrees of shock metamorphism [J]. Earth and Planetary Science Letters, 119(3): 419~424.
- Boltwood B B. 1907. Note on a new radio-active element [J]. American Journal of Science, s4-24(142): 370~372.
- Bowring J F, McLean N M and Bowring S A. 2011. Engineering cyber infrastructure for U-Pb geochronology: Tripoli and U-Pb_Redux [J]. Geochimica, Geophysica, Geosystems, 12(6): Q0AA19.
- Bowring S A, Erwin D H, Martin Y G J M W, et al. 1998. U/Pb zircon geochronology and tempo of the end-Permian mass extinction [J]. Science, 280(5 366): 1 039~1 045.
- Bowring S, Erwin D, Parrish R, et al. 2005. EARTHTIME: A community-based effort towards high-precision calibration of earth history [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(Supplement): A316.
- Braxton D, Cooke D, Dunlap J, et al. 2012. From crucible to graben in 2.3 Ma: A high-resolution geochronological study of porphyry life cycles, boyongan-bayugo copper-gold deposits, Philippines [J]. Geology, 40: 471~474.
- Buchs A, Chessex R, Delaloye M, et al. 1970. U-Pb and Pb-Pb age determinations on zircons—Results obtained with a direct ionization method for the isotopic analysis of lead [J]. Schweiz Mineral Petrogr. Mitt., 50: 509~518.
- Buret Y, von Quadt A, Heinrich C, et al. 2016. From a long-lived upper-crustal magma chamber to rapid porphyry copper emplacement: Reading the geochemistry of zircon crystals at Bajo de la Alumbra (NW Argentina) [J]. Earth and Planetary Science Letters, 450: 120~131.
- Cai Jianhui, Yan Guohan, Mu Baolei, et al. 2002. U-Pb and Sm-Nd isotopic ages of an alkaline syenite complex body in Liangtun-Kuangdongguo, Gai County, Liaoning Province, China and their geological significance [J]. Acta Petrologica Sinica, 18(3): 349~354 (in Chinese with English abstract).
- Cai J L, Su W C, Shen N P, et al. 2023. In situ trace element compositions and UPb ages of cassiterite from tin-polymetallic deposits in the Dachang district, Guangxi, China: Implications for ore genesis and exploration [J]. Journal of Geochemical Exploration, 247: 107173.
- Cameron A E, Smith D H and Walker R L. 1969. Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead [J]. Analytical Chemistry, 41(3): 525~526.
- Cannell J, Cooke D R, Walshe J L, et al. 2005. Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the el teniente porphyry Cu-Mo deposit [J]. Economic Geology, 100(5): 979~1 003.
- Cannell J, Cooke D, Walshe J, et al. 2022. Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the el teniente porphyry Cu-Mo deposit [J]. Economic Geology, 102: 979~1 003.
- Chapman H J and Roddick J C. 1994. Kinetics of Pb release during the zircon evaporation technique [J]. Earth and Planetary Science Letters, 121(3~4): 601~611.
- Chen L, Hofstra H, Li X, et al. 2024. High resolution SIMS U-Th-Pb geochronology of small size (< 5 μm) monazite: Constraints on the timing of Qiuling sediment-hosted gold deposit, South Qinling Orogen, central China [J/OL]. American Mineralogist, online. (15th Mar 2024) <https://doi.org/10.2138/am-2023-9210>.
- Cheng H, Edwards R L, Hoff J, et al. 2000. The half-lives of uranium-234 and thorium-230 [J]. Chemical Geology, 169(1~2): 17~33.
- Cherniak D J and Watson E B. 2001. Pb diffusion in zircon [J]. Chemical Geology, 172(1~2): 5~24.
- Chiaradia M and Caricchi L. 2017. Stochastic modelling of deep magmatic controls on porphyry copper deposit endowment [J]. Scientific Reports, 7: 44523.
- Chiaradia M, Schaltegger U, Spikings R, et al. 2013. How accurately can we date the duration of magmatic-hydrothermal events in porphyry systems? —An invited paper [J]. Economic Geology, 108(4): 565~584.
- Chiaradia M, Vallance J, Fontboté L, et al. 2009. U-Pb, Re-Os, and 40Ar/39Ar geochronology of the Nambija Au-skarn and Pangui porphyry Cu deposits, Ecuador: Implications for the Jurassic metallogenetic belt of the Northern Andes [J]. Mineralium Deposita, 44(4):

- 371~387.
- Chu Zhuyin, Xu Junjie, Chen Zhi, et al. 2016. Ultra-low blank analytical procedure for high precision CA-ID-TIMS U-Pb dating of single grain zircons[J]. Chinese Science Bulletin, 61(10) : 1 121~1 129 (in Chinese with English abstract).
- Chu Zhuyin, Xu Junjie, Ling Xiaoxiao, et al. 2022. Precise ID-TIMS U-Pb dating of single zircons using ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U tracers: Isobaric oxide corrections for UO_2^+ with in-Run measured $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ [J]. Acta Petrologica Sinica, 38(12) : 3 695~3 702 (in Chinese with English abstract).
- Ciobanu C L, Wade B P, Cook N J, et al. 2013. Uranium-bearing hematite from the Olympic Dam Cu-U-Au deposit, south Australia: A geochemical tracer and reconnaissance Pb-Pb geochronometer[J]. Precambrian Research, 238: 129~147.
- Compston W and Pidgeon R T. 1986. Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia[J]. Nature, 321(6 072) : 766~769.
- Condon D J, Schoene B, McLean N M, et al. 2015. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology (EARTHTIME Tracer Calibration Part I)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 164: 464~480.
- Coppens R, Durand G and Roubault M. 1965. Etude de l'age des zircons par le rapport des plombs 207 et 206[J]. Sciences de la Terre, 10: 293~304.
- Correa K J, Rabbia O M, Hernández L B, et al. 2016. The timing of magmatism and ore formation in the el abra porphyry copper deposit, northern Chile: Implications for long-lived multiple-event magmatic-hydrothermal porphyry systems[J]. Economic Geology, 111(1) : 1~28.
- Courtney-Davies L, Ciobanu C L, Verdugo-Ihl M R, et al. 2020. ~1 760 Ma magnetite-bearing protoliths in the Olympic Dam deposit, South Australia: Implications for ore genesis and regional metallogeny[J]. Ore Geology Reviews, 118: 103337.
- Courtney-Davies L, Fiorentini M, Dalstra H, et al. 2024a. A billion-year shift in the formation of Earth's largest ore deposits[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 121(31) : e2405741121.
- Courtney-Davies L, Flowers R M, Siddoway C S, et al. 2024b. Hematite U-Pb dating of Snowball Earth meltwater events[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 121(47) : e2410759121.
- Courtney-Davies L, Gilbert S E, Ciobanu C L, et al. 2021. A synthetic haematite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology and application to iron oxide-Cu-Au systems[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 45(1) : 143~159.
- Crookes W. 1900. Radio-activity of Uranium[J]. Proc. R. Soc. London, 66: 409~422.
- Curie M. 1898. Rays emitted by compounds of uranium and thorium[J]. Comptes Rendus de Seances de l'academie de Sciences, 126: 1 101~1 103.
- Curie P and Curie M. 1898. Sur une nouvelle substance radioactive, contenue dans la pechblende[J]. Comptes Rendus de Seances de l'academie de Sciences, 127: 175~178.
- Cyril C, Massimo C, David S, et al. 2015. High-resolution geochronology of the corocochuayco porphyry-skarn deposit, Peru: A rapid product of the Incaic orogeny[J]. Economic Geology, 110(2) : 423~443.
- Cyril C and Urs S. 2023. U-Pb dating of mineral deposits: From age constraints to ore-forming processes[C]//Isotopes in Economic Geology, Metallogenesis and Exploration, Cham: Springer International Publishing, 37~87.
- Davis D W. 1982. Optimum linear regression and error estimation applied to U-Pb data[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 19(11) : 2 141~2 149.
- Deckart K, Clark A H, Cuadra P, et al. 2013. Refinement of the time-space evolution of the giant Mio-Pliocene Río Blanco-Los Bronces porphyry Cu-Mo cluster, Central Chile: New U-Pb (SHRIMP II) and Re-Os geochronology and 40Ar/39Ar thermochronology data[J]. Mineralium Deposita, 48(1) : 57~79.
- Dempster A J. 1918. A new method of positive ray analysis[J]. Physical Review, 11(4) : 316~325.
- Dempster A J. 1935. Isotopic constitution of uranium[J]. Nature, 136(3 431) : 180.
- Dilles J, Stein H and Martin M. 2004. Re-Os and U-Pb ages for the duration of the giant Butte, Montana, porphyry Cu-Mo and Cordilleran base metal lode ore deposit[C]//IAVCEI General Assembly, Pucon, Chile.
- Eggins S M, Grün R, McCulloch M T, et al. 2005. In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: New prospects for Quaternary geochronology[J]. Quaternary Science Reviews, 24(23~24) : 2 523~2 538.
- Eggins S M, Kinsley L P J and Shelley J M G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS[J]. Applied Surface Science, 127: 278~286.
- Feng R, Machado N and Ludden J. 1993. Lead geochronology of zircon by LaserProbe-inductively coupled plasma mass spectrometry

- (LP-ICP-MS) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(14): 3 479~3 486.
- Fryer B J, Jackson S E and Longerich H P. 1993. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U)-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 109(1~4): 1~8.
- Garwin S. 2022. The geologic setting of intrusion-related hydrothermal systems near the Batu Hijau porphyry copper-gold deposit, Sumba-wa, Indonesia[J]. Society of Economic Geologists Special Publication, 9: 333~366.
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 110(5): 551~556.
- Guillong M and Günther D. 2002. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(8): 831~837.
- Guo J, Zhang R Q, Sun W D, et al. 2018. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 863~879.
- Günther D, Frischknecht R, Heinrich C A, et al. 1997. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials[J]. *J Anal At Spectrom*, 12(9): 939~944.
- Harrison T M, Duncan I and McDougall I. 1985. Diffusion of 40Ar in biotite: Temperature, pressure and compositional effects [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2 461~2 468.
- Hirata T and Nesbitt R W. 1995. U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12): 2 491~2 500.
- Holden N E. 1990. Total half-lives for selected nuclides[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 62(5): 941~958.
- Holmes A. 1911. The association of lead with uranium in rock-minerals, and its application to the measurement of geological time[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 85(578): 248~256.
- Holmes A and Lawson R W. 1927. Factors involved in the calculation of radioactive minerals[J]. *American Journal of Science*, s5~13(76): 327~344.
- Hou Kejun, Li Yanhe and Tian Yourong. 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).
- Houk R S, Fassel V A, Flesch G D, et al. 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. *Analytical Chemistry*, 52(14): 2 283~2 289.
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, et al. 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(8): 1 093~1 101.
- Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, et al. 2015. "Wave" signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 87(2): 1 152~1 157.
- Inghram M G, Brown H, Patterson C, et al. 1950. The branching ratio of K40 radioactive decay[J]. *Physical Review*, 80(5): 916~917.
- Jaffey A, Flynn K, Glendenin L, et al. 1971. Precision measurement of half-lives and specific acivities of ^{235}U and ^{238}U [J]. *Physical Review*, C4: 1 889.
- Jeffries T E, Jackson S E and Longerich H P. 1998. Application of a frequency quintupled Nd: YAG source ($\lambda = 213\text{ nm}$) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(9): 935~940.
- Kober B. 1986. Whole-grain evaporation for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -age-investigations on single zircons using a double-filament thermal ion source [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 93(4): 482~490.
- 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(3): 485~494.
- Krogh T E. 1982. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4): 637~649.
- Krogh T and Davis G. 1974. Alteration in zircons with discordant U-Pb ages[J]. *Carnegie Inst Washington Yearbook*, 73: 560~567.
- Krogh T and Davis G. 1975. The production and preparation of ^{205}Pb for use as a tracer for isotope dilution analyses[J]. *Carnegie Inst Washington Yearbook*, 74: 416~417.
- Lee J K W, Williams I S and Ellis D J. 1997. Pb, U and Th diffusion in natural zircon[J]. *Nature*, 390(6 656): 159~162.
- Li X H, Liang X R, Sun M, et al. 2000. Geochronology and geochemistry of single-grain zircons: Simultaneous in situ analysis of U-Pb age and trace elements by LAM-ICP-MS[J]. *European Journal of Mineralogy*, 12(5): 1 015~1 024.
- Li X H, Liang X R, Sun M, et al. 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 [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 Y, Li J W, Li X H, et al. 2017. An Early Cretaceous carbonate replacement origin for the Xinqiao stratabound massive sulfide deposit, Middle-Lower Yangtze Metallogenic Belt, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 985~1 003.
- Li Y and Li X H. 2023. Quartz for all time[J]. *Nature Geoscience*, 16(2): 112.
- Li Y, Pan J Y, Wu L G, et al. 2023. Transient tin mineralization from cooling of magmatic fluids in a long-lived system[J]. *Geology*, 51(3): 305~309.
- Ling X X. 2022. Zircon ZS - A homogenous natural reference material for U-Pb age and O-Hf isotope microanalyses[J]. *Atomic Spectroscopy*, 43(2): 134~144.
- Liu Haichen, Zhu Bingquan, and Zhang Zhanxia. 1998. LAM-ICPMS method for dating single zircon[J]. *Chinese Science Bulletin*, 43(10): 103~1 106 (in Chinese with English abstract).
- Liu S H, Hu Z C, Günther D, et al. 2014. Signal enhancement in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry using water and/or ethanol vapor in combination with a shielded torch[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3): 536~544.
- Liu Y S, Hu Z C, 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(1~2): 34~43.
- Liu Y, Li X H, Li Q L, et al. 2020. Breakthrough of 2- to 3- μm scale U-Pb zircon dating using Cameca IMS-1280HR SIMS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 52(5): 214~223.
- Love D A, Clark A H, Hodgson C J, et al. 1998. The timing of adularia-sericite-type mineralization and alunite-kaolinite-type alteration, Mount Skukum epithermal gold deposit, Yukon Territory, Canada; ^{40}Ar - ^{39}Ar and U-Pb geochronology[J]. *Economic Geology*, 93(4): 437~462.
- Lovera O M, Grove M, Mark Harrison T, et al. 1997. Systematic analysis of K-feldspar ^{40}Ar - ^{39}Ar step heating results: I. Significance of activation energy determinations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15): 3 171~3 192.
- Lu Songnian and Li Huimin. 1991. A precise u-Pb single zircon age determination for the volcanics of dahongyu formation, Changcheng system in Jixian[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 12(1): 137~146 (in Chinese with English abstract).
- Ludwig K R. 1980. Calculation of uncertainties of U-Pb isotope data[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 46(2): 212~220.
- Ludwig K R. 1998. On the treatment of concordant uranium-lead ages [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4): 665~676.
- Luo T, Hu Z C, Zhang W, et al. 2018. 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 [J]. *Analytical Chemistry*, 90(15): 9 016~9 024.
- Maksaev V, Munizaga F, Mcwilliams M, et al. 2004. in Andean metallogeny: New discoveries, concepts and updates[C]// Sillitoe R H, Perello J and Vidal C E. Society of Economic Geologists, Special Publication 11, Boulder, 15~54.
- Matsuda H. 1974. Double focusing mass spectrometers of second order [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 14(2): 219~233.
- Mattinson J. 1971. Preparation of ultra-pure HF, HCl, and HNO_3 [J]. *Carnegie Inst Washington Yearbook*, 70: 266~268.
- 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[J]. *Chemical Geology*, 220(1~2): 47~66.
- McLean N M, Bowring J F and Bowring S A. 2011. An algorithm for U-Pb isotope dilution data reduction and uncertainty propagation[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(6): Q0AA18.
- McLean N M, Condon D J, Schoene B, et al. 2015. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers (EARTHTIME Tracer Calibration Part II) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 481~501.
- Neymark L A, Holm-Denoma C S, Pietruszka A J, et al. 2016. High spatial resolution U-Pb geochronology and Pb isotope geochemistry of magnetite-apatite ore from the pea ridge iron oxide-apatite deposit, St. francois mountains, southeast Missouri, USA [J]. *Economic Geology*, 111(8): 1 915~1 933.
- Nier A O. 1938. Variations in the relative abundances of the isotopes of common lead from various sources [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 60(7): 1 571~1 576.
- Nier A O. 1939a. The isotopic constitution of uranium and the half-lives of the uranium isotopes. I [J]. *Physical Review*, 55(2): 150~153.
- Nier A O. 1939b. The isotopic constitution of radiogenic leads and the measurement of geological time. II [J]. *Physical Review*, 55(2): 153~163.
- Nier A O, Thompson R W and Murphey B F. 1941. The isotopic constitu-

- tion of lead and the measurement of geological time. III [J]. *Physical Review*, 60(2): 112~116.
- Parrish R R. 1987. An improved micro-capsule for zircon dissolution in U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66(1~2): 99~102.
- Patterson C, Tilton G and Inghram M. 1955. Age of the earth [J]. *Science*, 121(3 134): 69~75.
- Peng Zicheng and Kwak L. 1986. Determination of Pb isotopic ratios and trace U, Th, Pb concentration of basalts [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 5(2): 121~125 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Z J, Fan H R, Goldfarb R, et al. 2021. Cobalt concentration in a sulfidic sea and mobilization during orogenesis: Implications for targeting epigenetic sediment-hosted Cu-Co deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 305: 1~18.
- Razique A, Tosdal R M and Creaser R A. 2014. Temporal evolution of the western porphyry Cu-Au systems at reko diq, balochistan, western Pakistan [J]. *Economic Geology*, 109(7): 2 003~2 021.
- Robert J, Miranda C F and Muxart R. 1969. Mesure de la période du protactinium 231 par microcalorimétrie [J]. *Radiochim. Acta*, 11(2): 104~108.
- Romero B, Kojima S, Wong C, et al. 2011. Molybdenite mineralization and re-Os geochronology of the escondida and escondida Norte porphyry deposits, northern Chile [J]. *Resource Geology*, 61(1): 91~100.
- Russo R E, Mao X L, Gonzalez J J, et al. 2002. Femtosecond laser ablation ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9): 1 072~1 075.
- Rutherford E and Soddy F. 1902. XLI. The cause and nature of radioactivity: Part I [J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4(21): 370~396.
- Rutherford E. 1899. VIII. Uranium radiation and the electrical conduction produced by it [J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47(284): 109~163.
- Rutherford E. 1900. I. A radio-active substance emitted from thorium compounds [J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 49(296): 1~14.
- Rutherford E. 1903. Radioactive change [J]. *Philosophical Magazine*, 5: 576~591.
- Rutherford E. 1929. Origin of actinium and age of the earth [J]. *Nature*, 123(3 096): 313~314.
- Schaltegger U, Brack P, Ovtcharova M, et al. 2009. Zircon and titanite recording 1.5 million years of magma accretion, crystallization and initial cooling in a composite pluton (southern Adamello batholith, northern Italy) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 286(1~2): 208~218.
- Schoene B and Bowring S A. 2006. U-Pb systematics of the McClure Mountain syenite: Thermochronological constraints on the age of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ standard MMhb [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(5): 615~630.
- Schoene B, Crowley J L, Condon D J, et al. 2006. Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U-Pb data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2): 426~445.
- Schütte P, Chiaradia M, Barra F, et al. 2012. Metallogenetic features of Miocene porphyry Cu and porphyry-related mineral deposits in Ecuador revealed by re-Os, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, and U-Pb geochronology [J]. *Mineralium Deposita*, 47(4): 383~410.
- Sillitoe R H and Mortensen J K. 2010. Longevity of porphyry copper formation at quellaveco, Peru [J]. *Economic Geology*, 105(6): 1 157~1 162.
- Soddy F. 1910. Radioactivity [C]//Annual Reports on the Progress of Chemistry, Vol. 7. The Chemical Society, London, 257~286.
- Soddy F. 1913. Radioactivity [J]. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 10: 262.
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, et al. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works [J]. *Terra Nova*, 13(6): 479~486.
- Stein H, Markey R, Sillitoe R, et al., 2002. Defining the lifespan of a Giant Porphyry Cu Deposit: Re-Os Dating at Los Pelambres, Chile [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(Supplement1): 738.
- Tera F and Wasserburg G J. 1972. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3): 281~304.
- Tilton G R. 1960. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages [J]. *Journal of Geophysical Research*, 65(9): 2 933~2 945.
- Tilton G R, Patterson C, Brown H, et al. 1955. Isotopic composition and distribution of lead, uranium, and thorium in a Precambrian granite [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 66(9): 1 131.
- Tu Jiarun, Cui Yurong, Zhou Hongying, et al. 2019. Review of U-Pb dating methods for cassiterite [J]. *Geological Survey and Research*, 42(4): 241~249 (in Chinese with English abstract).
- Tu J R, Xiao Z B, Zhou H Y, et al. 2019. U-Pb dating of single-grain uraninite by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry [J]. *Ore Geology Reviews*, 109: 407~412.
- Valley J W, Cavosie A J, Ushikubo T, et al. 2014. Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography [J]. *Nature Geoscience*, 7(3): 219~223.
- Vermeesch P. 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology

- [J]. *Geoscience Frontiers*, 9(5): 1 479~1 493.
- Verte L A, Chamberlain K R, Frost C D. 1996. U-Pb sphene dating of metamorphism: The importance of sphene growth in the contact aureole of the Red Mountain pluton, Laramie Mountains, Wyoming[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125: 186~199.
- von Quadt A, Erni M, Martinek K, et al. 2011. Zircon crystallization and the lifetimes of ore-forming magmatic-hydrothermal systems[J]. *Geology*, 39(8): 731~734.
- Wang Denghong, Chen Yuchuan, Chen Wen, et al. 2004. Dating the Dachang giant tin-polymetallic deposit in Nandan, Guangxi [J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 132~138, 146 (in Chinese with English abstract).
- Wang Fangyue, Ge Can, Ning Siyuan, et al. 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3 422~3 436 (in Chinese with English abstract).
- Wang Songshan, Wang Yuanqing, Hu Huaguang, et al. 2001. Survival age of vertebrates in Sihetun, western Liaoning: Evidence of zircon U-Pb age[J]. *Chinese Science Bulletin*, 46(4): 330~333 (in Chinese).
- Wang Wei, Chu Zhuyin, Li Chaofeng, et al. 2020. High-precision Pb isotope ratio determination of zircon by multi-ion counter TIMS with multi-dynamic collection method[J]. *Earth Science*, 45(6): 1 977~1 985 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiuli, Li Xianghui, Wang Fang, et al. 2006. Single-grain zircon evaporation $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dating method with static measurement mode [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(3): 201~205 (in Chinese with English abstract).
- Wasserburg G J. 1963. Diffusion processes in lead-uranium systems[J]. *Journal of Geophysical Research*, 68(16): 4 823~4 846.
- Wetherill G W. 1956. Discordant uranium-lead ages, I[J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 37(3): 320~326.
- Wetherill G W. 1963. Discordant uranium-lead ages: 2. discordant ages resulting from diffusion of lead and uranium[J]. *Journal of Geophysical Research*, 68(10): 2 957~2 965.
- Woodhead J D, Hellstrom J, Hergt J M, et al. 2007. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(4): 331~343.
- Xie L W, Xu L, Yin Q Z, et al. 2018. A novel sample cell for reducing the “Position Effect” in laser ablation MC-ICP-MS isotopic measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(9): 1 571~1 578.
- Xie L W, Yang J H, Yin Q Z, et al. 2017. High spatial resolution in situ U-Pb dating using laser ablation multiple ion counting inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MIC-ICP-MS)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(5): 975~986.
- Xie Liewen, Zhang Yanbin, Zhang Huihuang, et al. 2008. Simultaneous in situ determination of zircon/baddeleyite U-Pb and Lu-Hf isotopes and trace element compositions[J]. *Chinese Science Bulletin*, 53(2): 220~228 (in Chinese).
- Xu Ronghua. 1989. The single zircon u-Pb dating method[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 5(2): 88~94 (in Chinese with English abstract).
- Yan Xin, Chu (ZheZhuZhuo) (Yin), Sun Min, et al. 1998. Attempt to determine $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in zircon microzone by laser probe plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Science Bulletin*, 43(19): 2 101~2 105 (in Chinese).
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 247(1~2): 100~118.
- Zhao Yuting, Li Ziying, Guo Chunying. 2021. Metallogenetic chronology of Wengquangou Fe-B-U deposit in Liaoning[J]. *Uranium Geology*, 37(3): 433~445 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Y T, Mundil R, Xu Y G, et al. 2017. Development of CA-ID-TIMS zircon U-Pb dating technique at Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences[J]. *Solid Earth Sciences*, 2(2): 55~61.
- Zhou Hongying and Li Huimin. 2011. U-Pb isotope dating technique and potential prospects for applying in geology[J]. *Geological Survey and Research*, 34(1): 63~70 (in Chinese with English abstract).
- Zimmerman A, Stein H J, Morgan J W, et al. 2014. Re-Os geochronology of the El Salvador porphyry Cu-Mo deposit, Chile: Tracking analytical improvements in accuracy and precision over the past decade [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131: 13~32.

附中文参考文献

- 蔡剑辉, 阎国翰, 牟保磊, 等. 2002. 辽宁盖县梁屯-矿洞沟碱性正长岩杂岩体的 U-Pb 和 Sm-Nd 年龄及其地质意义[J]. *岩石学报*, 18(3): 349~354.
- 储著银, 许俊杰, 陈知, 等. 2016. 超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法[J]. *科学通报*, 61(10): 1 121~1 129.
- 储著银, 许俊杰, 凌潇潇, 等. 2022. 实时在线氧校正 $^{205}\text{Pb}-^{233}\text{U}-^{236}\text{U}$

- 稀释剂单颗粒锆石 ID-TIMS U-Pb 高精度年龄测定方法 [J]. 岩石学报, 38(12): 3 695~3 702.
- 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.
- 李惠民. 1997. 颗粒锆石铀铅同位素地质年龄测定 [S]. 中华人民共和国地质矿产行业标准. DZ/T 0184. 3-1997.
- 李惠民, 郭虎, 周红英, 等. 2024. 锆石铀-铅体系同位素年龄热电离质谱法测定 [S]. 中华人民共和国地质矿产行业标准. DZ/T 0184. 2-2024.
- 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.
- 刘敦一. 1997. 微量锆石铀铅同位素地质年龄测定 [S]. 中华人民共和国地质矿产行业标准. DZ/T 0184. 2-1997.
- 刘海臣, 朱炳泉, 张展霞. 1998. LAM-ICPMS 法用于单颗粒锆石定年研究 [J]. 科学通报, 43(10): 1 103~1 106.
- 陆松年, 李惠民. 1991. 蓟县长城系大红峪组火山岩的单颗粒锆石 U-Pb 法准确定年 [J]. 地球学报, 12(1): 137~146.
- 彭子成, Kwak L. 1986. 玄武岩中铅同位素和微量铈-钕-铅的测定 [J]. 岩矿测试, 5(2): 121~125.
- 屠格林诺夫 АИ, 兹可夫 СИ, 程裕淇, 等. 1960. 关于中国岩石绝对年龄的讨论 [J]. 地质科学 (3): 111~121.
- 涂家润, 崔玉荣, 周红英, 等. 2019. 锡石 U-Pb 定年方法评述 [J]. 地质调查与研究, 42(4): 241~249.
- 王登红, 陈毓川, 陈文, 等. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代 [J]. 地质学报, 78(1): 132~138, 146.
- 汪方跃, 葛粲, 宁思远, 等. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法 开发和地质学应用 [J]. 岩石学报, 33(11): 3 422~3 436.
- 王松山, 王元青, 胡华光, 等. 2001. 辽西四合屯脊椎动物生存时代: 锆石 U-Pb 年龄证据 [J]. 科学通报, 46(4): 330~333.
- 王伟, 储著银, 李潮峰, 等. 2020. 多离子计数器动态多接收方式 锆石 Pb 同位素比值高精度测定方法 [J]. 地球科学, 45(6): 1 977~1 985.
- 王秀丽, 李向辉, 王芳, 等. 2006. 静态测量方式的单颗粒锆石蒸 发铅同位素定年方法 [J]. 岩矿测试, 25(3): 201~205.
- 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.
- 许荣华. 1989. 微量及颗粒锆石 U-Pb 定年方法 [J]. 岩石学报, 5(2): 88~94.
- 阎欣, 储著银, 孙敏, 等. 1998. 激光探针等离子体质谱法锆石微区 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测定尝试 [J]. 科学通报, 43(19): 2 101~2 105.
- 张建宇, 李喜斌, 许荣华. 1997. 颗粒锆石的 U-Pb 定年方法研究 [J]. 地球学报, 18(增刊): 280~282.
- 张自超, 刘敦一, 丁悌平. 1997. 同位素地质样品分析方法 [S]. 中华人民共和国地质矿产行业标准. DZ/T 0184-1997.
- 赵宇霆, 李子颖, 郭春影. 2021. 辽宁翁泉沟铁-硼-铀矿床成矿年代学研究 [J]. 铀矿地质, 37(3): 433~445.
- 赵春燕. 2004. 安阳殷墟出土青铜器的化学成分分析与研究 [C]//考古学集刊 (15). 北京: 文物出版社, 243~268.
- 周红英, 李惠民. 2011. U-Pb 同位素定年技术及其地质应用潜力 [J]. 地质调查与研究, 34(1): 63~70.