

·方法与应用·

单颗粒锆石不同束斑 LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 年龄对比测定及其应用研究

孟重天¹,郝宇杰^{1,2},李予晋^{1,2},王世昌¹,任枫荻^{1,2},张宇婷^{1,2},商青青^{1,2},
张峻硕¹,李泽宇¹,罗炜丞¹

(1. 吉林大学地球科学学院, 吉林长春 130061; 2. 自然资源部东北亚矿产资源评价重点实验室, 吉林长春 130026)

摘要:在前人研究基础上,利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)锆石U-Pb定年方法,通过进一步改进测试流程、优化仪器参数及增加氮气等辅助气体增敏设备,最大程度提升小束斑LA-ICP-MS中的灵敏度并降低元素分馏效应。对此,本文对Qinghu、Plešovice、Tanz 3个标准锆石在束斑直径分别为32 μm、24 μm 和16 μm条件下进行了定年研究。实验结果显示:在32 μm小束斑条件下,标准锆石Qinghu的²⁰⁶Pb/²³⁸U的年龄范围为162~157 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为159.5±0.8 Ma(2σ, n=26, MSWD=0.36);标准锆石Plešovice的²⁰⁶Pb/²³⁸U的年龄范围为340~334 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为337.1±1.5 Ma(2σ, n=27, MSWD=0.085);标准锆石Tanz的²⁰⁶Pb/²³⁸U的年龄范围为574~562 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为566.6±2.9 Ma(2σ, n=29, MSWD=0.070)。在24 μm小束斑条件下,标准锆石Qinghu的²⁰⁶Pb/²³⁸U的年龄范围为162~157 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为159.3±0.7 Ma(2σ, n=30, MSWD=0.22);标准锆石Plešovice的²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄范围为341~334 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为337.2±1.5 Ma(2σ, n=29, MSWD=0.13);标准锆石Tanz的²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄范围为568~561 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为566.5±2.9 Ma(2σ, n=30, MSWD=0.054)。在16 μm小束斑条件下,标准锆石Qinghu的²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄范围为163~154 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为159.5±1.4 Ma(2σ, n=25, MSWD=0.45);标准锆石Plešovice的²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄范围为340~334 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为337.3±2.0 Ma(2σ, n=30, MSWD=0.063);标准锆石Tanz的²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄范围为575~563 Ma,²⁰⁶Pb/²³⁸U加权平均年龄为567.0±4.3 Ma(2σ, n=30, MSWD=0.028)。以上结果表明,Qinghu、Plešovice、Tanz 3个标准锆石加权平均年龄与推荐值在误差范围内完全吻合。因此,文中尝试建立的小束斑(24 μm 及 16 μm)锆石LA-ICP-MS U-Pb定年新方法具有可行性。该方法的建立有利于扩大LA-ICP-MS锆石U-Pb定年的应用范围,对颗粒较小、结构复杂的锆石颗粒进行定年分析,具有重要的理论研究意义与经济价值。

关键词:激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS);小束斑;锆石U-Pb定年

中图分类号: P597.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)02-0473-17

Contrastive analysis comparative of single zircon in situ U-Pb age by LA-ICP-MS with different beam spots

MENG Chong-tian¹, HAO Yu-jie^{1,2}, LI Yu-jin^{1,2}, WANG Shi-chang¹, REN Feng-di^{1,2}, ZHANG Yu-ting^{1,2}, SHANG Qing-qing^{1,2}, ZHANG Jun-shuo¹, LI Ze-yu¹ and LUO Wei-cheng¹

(1. College of Earth Science, Jilin University, Changchun 130061, China; 2. Key Laboratory of Mineral Resources Evaluation in Northeast Asia, Ministry of Natural Resources, Changchun 130026, China)

收稿日期: 2024-03-05; 接受日期: 2024-11-18; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 吉林大学本科生创新创业训练计划(202310183225); 国家自然科学基金项目(41802078)

作者简介: 孟重天(2003-), 男, 在读本科生, 资源勘查工程专业, E-mail: 2510936765@qq.com; 通讯作者: 郝宇杰(1987-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事矿床学与矿物微区成分分析方面的研究, E-mail: haoyujie@jlu.edu.cn。

Abstract: Building on previous research, we employed laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) zircon U-Pb dating method to maximize sensitivity and minimize elemental fractionation effects. This was achieved by improving the testing process, optimizing the instrument parameters, and incorporating auxiliary gas sensitization equipment, such as nitrogen. In this study, three standard zircons—Qinghu, Plešovice, and Tanz—were dated using beam spot diameters of 32, 24, and 16 μm , respectively. The experimental results reveal that with a 32 μm beam spot, standard zircon Qinghu $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 162~157 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 159.5 ± 0.8 Ma (2σ , $n=6$, MSWD=0.36); Standard zircon Plešovice $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 340~334 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 337.1 ± 1.5 Ma (2σ , $n=27$, MSWD=0.085); Standard zircon Tanz $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is between 574~562 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age 566.6 ± 2.9 Ma (2σ , $n=29$, MSWD=0.070). With a 24 μm beam spot, standard zircon Qinghu $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 162~157 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 159.3 ± 0.7 Ma (2σ , $n=30$, MSWD=0.22); Standard zircon Plešovice $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 341~334 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 337.2 ± 1.5 Ma (2σ , $n=29$, MSWD=0.13); Standard zircon Tanz $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 568~561 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 566.5 ± 2.9 Ma (2σ , $n=30$, MSWD=0.054). With a 16 μm beam spot, standard zircon Qinghu $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 163~154 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 159.5 ± 1.4 Ma (2σ , $n=25$, MSWD=0.45); Standard zircon Plešovice $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 340~334 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 337.3 ± 2.0 Ma (2σ , $n=30$, MSWD=0.063); Standard zircon Tanz $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age range is 575~563 Ma, weighted average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age is 567.0 ± 4.3 Ma (2σ , $n=30$, MSWD=0.028). The weighted average ages of the three standard zircons (Qinghu, Plešovice, and Tanz) are consistent with their recommended values within the margin of error. These findings demonstrate the feasibility of using small beam spot sizes (24 μm and 16 μm) for zircon LA-ICP-MS U-Pb dating. This refined method extends the applicability of LA-ICP-MS zircon U-Pb dating, making it suitable for small zircon grains with complex structures. This model has significant theoretical research implications and economic value.

Key words: laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS); small laser beam spot; zircon U-Pb dating

Fund support: Innovation and Entrepreneurship Program for Undergraduates at Jilin University (202310183225); National Natural Science Foundation of China (41802078)

锆石广泛分布在自然界各类岩石中,富含U、Th,低普通Pb,物理化学性质十分稳定,独特的内部结构使之形成不易被破坏的U-Pb体系,是U-Pb定年中最为常用和有效的同位素年代学研究对象(吴元保等,2004)。同时,锆石U-Pb体系是已知的封闭温度最高的矿物同位素体系,其Pb扩散封闭温度高达 $650 \pm 50^\circ\text{C}$,是沉积岩物源示踪、确定各种高级变质作用峰期年龄和岩浆岩结晶年龄的理想研究对象(章邦桐等,2013)。现代微区原位分析技术,如激光剥蚀-(多接收器)等离子体质谱LA-(MC)-ICP-MS,可对锆石中大多数元素进行分析(刘瑞萍等,2023),以获得锆石U-Pb年龄和微区原位化学组成。因此,锆石U-Pb同位素定年法在同位素地质年代学和地球化学示踪研究中具有广泛的应用前景(Simoneit *et al.*, 2021)。

通常,可通过多种方式对锆石开展U-Pb年代学

分析,最为泛用的是LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子体质谱)和SIMS(二次离子质谱)。其中,LA-ICP-MS分析常用的激光剥蚀束斑较大($\sim 32 \mu\text{m}$),在分析结构复杂或者颗粒较小的锆石时,无法准确获得所需的数据。SIMS分析的分析区域极小,在较小颗粒锆石的年代分析实验中束斑直径可达5 μm (杨之青等,2016),且分析精度和准确度高。但SIMS仪器稀少且过于昂贵,导致单次测试排队时间动辄一年以上,且测试费用高。此外,还有TIMS(热电离质谱法),能够利用元素间的电离温度差异来减弱同质异位素的干扰,对测试样品中目标元素纯净度要求较低。但其同样存在测试成本高、测试周期长(每个样品2~3 h)且应用范围较窄(仅适用于电离温度较低的元素)的弊端(蔡悦,2024)。由此,自20世纪80年代LA-ICP-MS问世以来,凭借其极低的仪器购置和运行成本、简捷的制样流程和

极快的分析速度等优势,在世界范围内迅速得到推广和应用。21世纪初,我国也广泛应用该技术,并由此极大地推动了锆石年代学的研究和地质学的发展。受激光器波长和仪器灵敏度的限制,目前在LA-ICP-MS锆石U-Pb定年中常用的激光束斑直径为32 μm。LA-ICP-MS锆石U-Pb空间分辨仅有微米级,且样品分析具有半破坏性,以致仪器对所需的样品量有一定要求。而减小束斑,不仅使激光剥蚀出的样品量相应减少,对ICP-MS仪器灵敏度和检测限要求也会更为苛刻。且剥蚀深度的增加会导致剥蚀过程中样品的分馏效应加剧,降低测试获得数据的准确性与可靠性(Massimo, 2003)。受以上因素影响,现有的LA-ICP-MS分析多在较大斑束($\geq 32 \mu\text{m}$)条件下完成锆石年代的分析。然而,锆石样本复杂多样,对于那些颗粒较小、成分环带复杂的锆石,LA-ICP-MS分析所获取的数据准确度不足(王森等, 2022),而随着地学领域各项研究的不断深入,国内外对LA-ICP-MS应用范围提出了更高要求,开发单颗粒锆石小束斑LA-ICP-MS原位微区U-Pb定年方法势在必行。

对于探索小束斑LA-ICP-MS锆石U-Pb定年,前人已有所尝试,并取得了相应进展。柳小明等(2007)在20 μm直径激光斑束条件下,采用LA-ICP-MS对4个标准锆石91500、GJ-1、TEM和SK10-2的年龄和20个微量元素同时测定,结果表明,该方式在准确获得锆石U-Pb的年龄的同时,还能准确获得锆石中的微量元素组成。彭陆等(2017)通过在等离子体中心气流(Ar+He)中加入少量N₂,对标准锆石91500、Plešovice、MudTank及Qinghu的定年分析,证明对小束斑24 μm锆石的LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄测试方法是可行的。由此可见,20 μm和24 μm小束斑LA-ICP-MS锆石U-Pb定年方法可行、数据可靠,但是否可进一步缩小束斑仍需探索论证。基于此,本次研究拟在前人的研究基础上,通过进一步改进测试流程、优化仪器参数、利用氮气等辅助气体增敏设备等措施,尝试建立小束斑(24 μm及16 μm)LA-ICP-MS锆石U-Pb定年分析方法。

1 测试仪器与实验过程

1.1 仪器

本次研究的样品制备、测试及数据处理均在吉林大学自然资源部东北亚矿产资源评价重点实验室

进行。实验仪器为GeoLasPro型193 nm ArF准分子激光器(LA)和Agilent 7900型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

ArF准分子激光器由德国Compex公司生产:束斑直径可在4~160 μm之间逐档变化;不均匀度3.5%(2σ);光斑大小4~120 μm时,最大能量密度可达45 J/cm²;光斑大小13~160 μm时,最大能量密度可达35 J/cm²。

电感耦合等离子体质谱仪(7900型)由美国安捷伦科技公司生产,与7700型相比,其信噪比提高了10倍,且拥有11个数量级的动态范围,四级杆最小驻留时间缩短至0.1 ms,碰撞反应池能够实现3 s内气体快速切换,单次运行可定量分析的浓度限可达10⁻¹² mg/L。

1.2 锆石制靶

首先将NIST610与标准锆石91500、Qinghu、Plešovice和Tanz等颗粒一起用双面胶粘在载玻片上,然后在已粘贴了锆石的双面胶表面垂直放置聚四氟乙烯空心柱,将环氧树脂和固化剂充分混合,将混合物注入空心柱中,待树脂完全固化后将样品从载玻片上剥离并用无水乙醇清洗,在显微镜观察下进行打磨和抛光,直到锆石表面光洁、平滑。样品测定前需要用体积分数为3%的HNO₃清洗样品表面,以除去样品表面的干扰性污物(宋彪等, 2002)。

1.3 辅助气体增敏

根据已有研究,部分辅助气体(N₂、H₂、He、O₂、CH₄、C₂H₆)对ICP-MS分析有增敏作用,其中N₂具有价格低廉、安全性好的特点,并且能够抑制多原子干扰、基体效应,提高ICP-MS灵敏度和稳定性(彭陆等, 2017)。

本次实验在LA-ICP-MS仪器基础上增设一气体质量流量控制器(MFC),选用N₂为辅助气体,气路连接如图1所示。经过不同流量下的测试结果对比后,最终确定N₂流速控制为2.35 mL/min,从而能够在不干扰仪器正常工作情况下,有效实现增敏效果,提高分析的准确度和精度。

1.4 仪器调谐

激光剥蚀时,采样方式为单点剥蚀,ICP-MS选用跳峰方式采集数据。以He为载气,Ar为补偿气,N₂为增敏辅助气体。采用标准锆石91500作为定年外标(Wiedenbeck, 2004),用NIST610作为元素含量校准的外部标准物质(Duffin, 2015),²⁹Si为内标校准元素。其中信号采集时间与激光剥蚀频率在进行

不同直径束斑剥蚀时采用不同参数。仪器的各项参数若能够满足 $16 \mu\text{m}$ 束斑下进行年代分析的需求,便同样适用于 $24 \mu\text{m}$ 和 $32 \mu\text{m}$,因此本实验以 $16 \mu\text{m}$ 束斑下年代分析所用参数为最优参数。仪器具体工作参数详见表 1。

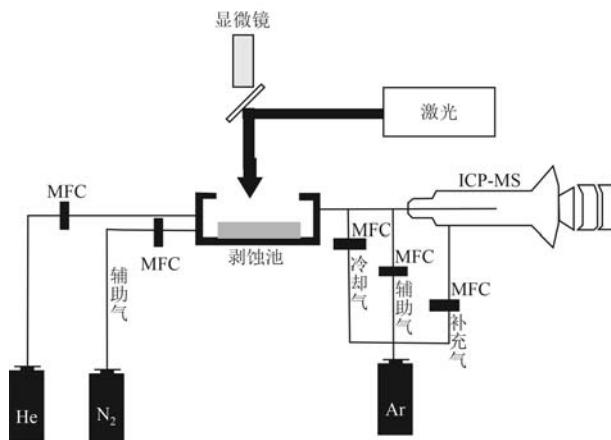


图 1 辅助气体输入装置连接示意图

Fig. 1 Connection diagram for auxiliary gas input device

表 1 LA-ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of LA-ICP-MS

工作参数	设定条件
ICP-MS 系统	
射频(RF)功率	1 550 W
等离子氩气流量	15 L/min
氩气压力	700 kPa
积分时间	^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{49}Ti 为 20 ms, 其余元素为 6 ms
信号采集	32 μm 40 s 24 μm 50 s 16 μm 40 s
激光剥蚀系统	
波长	193 nm
能量密度	7 J/cm ²
束斑直径	32 μm 、24 μm 、16 μm
剥蚀池载气 He 流量	0.5 L/min
频率	32 μm 7 Hz 24 μm 6 Hz 16 μm 5 Hz

1.5 数据分析

数据全部测量完成后,对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正及 U-Th-Pb 同位素比值和年龄计算等工作使用澳大利亚软件 Glitter 完成 (Griffin *et al.*, 2008);U-Pb 谐和图和加权平均计算工作使用 Isoplot 4.15 版本程序完成 (Ludwing, 2008)。

2 分析测试对象

Qinghu 锆石产自南岭西南部的广西陆川和广东化州交界地区的二长岩和石英二长岩,大多呈柱状自形晶,其中大多数锆石的阴极发光图像显示其发育结晶环带(李献华等, 2013)。李献华等(2013)采用 SIMS 获得 Qinghu 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $159.6 \pm 0.7 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 30$); 李燕等(2019)采用 LA-ICP-MS 在 $35 \mu\text{m}$ 束斑直径、5 Hz 剥蚀频率条件下,以标准锆石 91500 为外标,获得其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $159.9 \pm 0.7 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 40$)。以上两种方法所获年龄高度一致,表明锆石 Qinghu 的年龄为 $\sim 159 \text{ Ma}$ 。

Plešovice 锆石为挪威卑尔根大学地球科学系实验室开发的 U-Pb 标准样品 (Slama *et al.*, 2008)。该锆石产自捷克波西米亚山丘南部的富钾麻粒岩,晶体较大、呈等轴或长柱状自形晶,阴极发光图像显示其具有明显的环带。李燕等(2019)采用 LA-ICP-MS 在 $35 \mu\text{m}$ 束斑直径、5 Hz 剥蚀频率条件下,以标准锆石 91500 为外标,获得其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $338.8 \pm 1.4 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 28$); 侯可军等(2009)采用 LA-MC-ICP-MS 在 $25 \mu\text{m}$ 束斑直径、10 Hz 剥蚀频率条件下,以标准锆石 GJ1 为外标,获得其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $337.4 \pm 1.0 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 68$)。以上二者所获年龄高度一致,表明锆石 Plešovice 的年龄为 $\sim 337 \text{ Ma}$ 。

标准锆石 Tanz 产自坦桑尼亚,大多数 Tanz 锆石巨晶为自形晶。Hu 等(2021)首先采用 TIMS 获得 Tanz 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $566.2 \pm 0.8 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 47$);然后采用 SIMS 多次分析获得 Tanz 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为 $566.6 \pm 5.9 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 49$)、 $565.5 \pm 6.9 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 60$) 和 $567.1 \pm 7.7 \text{ Ma}$ (2σ , $n = 160$)。以上结果表明锆石 Tanz 的年龄为 $\sim 566 \text{ Ma}$ 。

3 测试方法及结果

3.1 $32 \mu\text{m}$ 束斑下标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 的测试结果

用标准锆石 91500 为外标,在束斑直径 $32 \mu\text{m}$ 、激光剥蚀频率 7 Hz、信号采集时间 40 s 条件下,对标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 分别进行了 30 个测试点的数据分析(表 2)。结果显示,3 个标准锆石的

表 2 标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 在 32 μm、24 μm、16 μm 束斑下 LA-ICP-MS 同位素比值和年龄测定结果(经过铅校正后)

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ		
Qinghu-32-01	0.050 16	0.003 31	0.174 46	0.011 25	0.025 22	0.000 51	202	110	163	10	161	3	158	7
Qinghu-32-02	0.049 79	0.002 06	0.172 69	0.007 04	0.025 15	0.000 39	185	66	162	6	160	2	165	4
Qinghu-32-03	0.049 07	0.001 42	0.170 15	0.004 90	0.025 14	0.000 35	151	42	160	4	160	2	160	3
Qinghu-32-04	0.050 43	0.001 35	0.174 52	0.004 69	0.025 09	0.000 34	215	37	163	4	160	2	171	3
Qinghu-32-05	0.048 75	0.001 50	0.168 75	0.005 19	0.025 10	0.000 35	136	46	158	5	160	2	160	3
Qinghu-32-06	0.047 96	0.002 05	0.162 64	0.006 85	0.024 59	0.000 39	97	67	153	6	157	2	158	4
Qinghu-32-07	0.049 98	0.001 94	0.175 75	0.006 73	0.025 50	0.000 39	194	60	164	6	162	2	169	4
Qinghu-32-08	0.048 58	0.002 23	0.169 99	0.007 67	0.025 38	0.000 41	128	74	159	7	162	3	162	4
Qinghu-32-09	0.050 02	0.001 94	0.173 55	0.006 63	0.025 16	0.000 38	196	61	162	6	160	2	169	4
Qinghu-32-10	0.049 53	0.001 77	0.171 16	0.006 04	0.025 06	0.000 37	173	55	160	5	160	2	169	4
Qinghu-32-11	0.049 75	0.002 29	0.171 43	0.007 75	0.024 99	0.000 42	183	74	161	7	159	3	159	4
Qinghu-32-12	0.049 40	0.001 74	0.166 38	0.005 79	0.024 43	0.000 36	167	54	156	5	156	2	163	4
Qinghu-32-13	0.049 61	0.001 55	0.170 42	0.005 30	0.024 92	0.000 35	177	46	160	5	159	2	157	3
Qinghu-32-14	0.049 36	0.001 41	0.171 05	0.004 88	0.025 14	0.000 35	165	41	160	4	160	2	165	3
Qinghu-32-15	0.049 25	0.001 56	0.170 35	0.005 37	0.025 09	0.000 36	160	47	160	5	160	2	171	4
Qinghu-32-16	0.050 46	0.001 65	0.174 09	0.005 64	0.025 02	0.000 36	216	48	163	5	159	2	164	3
Qinghu-32-17	0.050 15	0.001 42	0.172 97	0.004 90	0.025 02	0.000 35	202	40	162	4	159	2	156	3
Qinghu-32-18	0.052 65	0.001 88	0.181 85	0.006 41	0.025 05	0.000 38	314	53	170	6	159	2	166	4
Qinghu-32-19	0.049 97	0.001 47	0.172 38	0.005 08	0.025 02	0.000 35	194	43	161	4	159	2	163	3
Qinghu-32-20	0.049 61	0.001 88	0.173 10	0.006 49	0.025 31	0.000 39	177	59	162	6	161	2	164	4
Qinghu-32-21	0.049 44	0.002 31	0.171 92	0.007 90	0.025 22	0.000 43	169	75	161	7	161	3	161	5
Qinghu-32-22	0.051 16	0.001 40	0.177 26	0.004 88	0.025 13	0.000 35	248	38	166	4	160	2	163	3
Qinghu-32-23	0.050 18	0.001 47	0.173 21	0.005 09	0.025 04	0.000 35	203	42	162	4	159	2	165	3
Qinghu-32-24	0.050 18	0.001 76	0.172 77	0.006 00	0.024 97	0.000 37	203	53	162	5	159	2	169	3
Qinghu-32-25	0.051 86	0.001 30	0.178 92	0.004 54	0.025 02	0.000 34	279	34	167	4	159	2	164	3
Qinghu-32-26	0.049 91	0.001 59	0.172 33	0.005 48	0.025 04	0.000 36	191	47	161	5	159	2	160	4
PLE-32-01	0.053 74	0.000 77	0.397 94	0.006 17	0.053 71	0.000 67	360	16	340	4	337	4	346	7
PLE-32-02	0.053 49	0.000 86	0.395 99	0.006 70	0.053 69	0.000 68	350	18	339	5	337	4	362	8
PLE-32-03	0.053 68	0.000 95	0.397 33	0.007 28	0.053 68	0.000 68	358	20	340	5	337	4	341	9
PLE-32-04	0.054 42	0.000 87	0.403 05	0.006 84	0.053 72	0.000 68	388	18	344	5	337	4	344	8
PLE-32-05	0.052 83	0.000 76	0.391 95	0.006 06	0.053 81	0.000 67	322	16	336	4	338	4	335	6
PLE-32-06	0.052 75	0.000 78	0.389 83	0.006 17	0.053 60	0.000 66	318	17	334	5	337	4	350	7
PLE-32-07	0.053 45	0.000 78	0.395 27	0.006 16	0.053 63	0.000 66	348	16	338	4	337	4	339	7
PLE-32-08	0.052 98	0.000 89	0.391 86	0.006 86	0.053 65	0.000 67	328	19	336	5	337	4	379	9
PLE-32-09	0.053 40	0.000 78	0.397 11	0.006 20	0.053 93	0.000 67	346	16	340	5	339	4	329	7

续表 2-1
Continued Table 2-1

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ
PLE-32-10	0.054 05	0.000 82	0.400 41	0.006 45	0.053 73	0.000 67	373	17	342	5	337	4	344	7
PLE-32-11	0.052 39	0.000 85	0.387 74	0.006 62	0.053 68	0.000 67	302	19	333	5	337	4	352	8
PLE-32-12	0.053 53	0.000 80	0.396 31	0.006 29	0.053 70	0.000 66	351	17	339	5	337	4	329	7
PLE-32-13	0.053 25	0.000 77	0.394 22	0.006 07	0.053 70	0.000 66	339	16	337	4	337	4	344	7
PLE-32-14	0.053 91	0.000 83	0.399 79	0.006 53	0.053 78	0.000 67	367	17	341	5	338	4	384	8
PLE-32-15	0.053 49	0.000 79	0.398 96	0.006 27	0.054 09	0.000 67	350	16	341	5	340	4	346	7
PLE-32-16	0.053 26	0.000 82	0.395 46	0.006 45	0.053 86	0.000 67	340	17	338	5	338	4	342	7
PLE-32-17	0.053 70	0.000 88	0.397 22	0.006 83	0.053 65	0.000 67	358	19	340	5	337	4	345	8
PLE-32-18	0.053 83	0.000 89	0.397 89	0.006 88	0.053 61	0.000 67	364	19	340	5	337	4	344	8
PLE-32-19	0.053 95	0.000 85	0.397 75	0.006 60	0.053 48	0.000 66	369	18	340	5	336	4	343	8
PLE-32-20	0.053 56	0.000 81	0.394 09	0.006 32	0.053 37	0.000 66	353	17	337	5	335	4	333	7
PLE-32-21	0.053 58	0.000 79	0.393 43	0.006 22	0.053 53	0.000 66	353	16	338	5	336	4	349	7
PLE-32-22	0.053 30	0.000 76	0.394 17	0.005 97	0.053 64	0.000 65	342	16	337	4	337	4	332	6
PLE-32-23	0.053 28	0.000 93	0.396 43	0.007 16	0.053 96	0.000 67	341	20	339	5	339	4	355	8
PLE-32-24	0.052 51	0.001 00	0.388 16	0.007 56	0.053 62	0.000 68	308	23	333	6	337	4	350	10
PLE-32-25	0.054 64	0.000 94	0.401 22	0.007 10	0.053 25	0.000 66	398	19	343	5	334	4	374	9
PLE-32-26	0.053 33	0.000 75	0.394 68	0.005 95	0.053 67	0.000 65	343	16	338	4	337	4	331	6
PLE-32-27	0.053 89	0.000 84	0.400 45	0.006 54	0.053 89	0.000 66	366	17	342	5	338	4	332	7
Tanz-32-01	0.061 73	0.001 66	0.781 19	0.021 15	0.091 79	0.001 32	665	34	586	12	566	8	572	21
Tanz-32-02	0.061 96	0.001 68	0.784 39	0.021 41	0.091 82	0.001 32	673	34	588	12	566	8	544	21
Tanz-32-03	0.063 64	0.001 70	0.805 99	0.021 65	0.091 86	0.001 32	730	33	600	12	567	8	605	22
Tanz-32-04	0.059 31	0.001 66	0.750 61	0.021 07	0.091 80	0.001 33	578	36	569	12	566	8	561	21
Tanz-32-05	0.060 75	0.001 75	0.769 37	0.022 18	0.091 86	0.001 35	630	37	579	13	567	8	567	23
Tanz-32-06	0.061 58	0.001 82	0.779 03	0.023 02	0.091 77	0.001 36	660	38	585	13	566	8	633	24
Tanz-32-07	0.059 29	0.001 60	0.751 07	0.020 44	0.091 88	0.001 32	578	35	569	12	567	8	578	21
Tanz-32-08	0.060 52	0.001 64	0.765 59	0.020 85	0.091 76	0.001 32	622	34	577	12	566	8	616	22
Tanz-32-09	0.060 71	0.002 02	0.766 77	0.025 25	0.091 61	0.001 42	629	44	578	15	565	8	577	27
Tanz-32-10	0.060 06	0.002 08	0.762 14	0.026 08	0.092 05	0.001 45	606	47	575	15	568	9	576	28
Tanz-32-11	0.061 13	0.001 81	0.774 74	0.022 95	0.091 94	0.001 36	644	39	582	13	567	8	542	22
Tanz-32-12	0.061 14	0.002 11	0.775 87	0.026 53	0.092 05	0.001 45	644	47	583	15	568	9	581	27
Tanz-32-13	0.061 14	0.001 60	0.775 36	0.020 51	0.091 99	0.001 31	644	33	583	12	567	8	564	20
Tanz-32-14	0.059 61	0.001 77	0.755 08	0.022 34	0.091 88	0.001 36	589	39	571	13	567	8	576	23
Tanz-32-15	0.058 93	0.001 92	0.756 72	0.024 48	0.093 15	0.001 42	565	44	572	14	574	8	600	26
Tanz-32-16	0.058 87	0.001 60	0.741 80	0.020 23	0.091 40	0.001 31	562	35	563	12	564	8	526	19
Tanz-32-17	0.061 65	0.001 79	0.775 56	0.022 55	0.091 25	0.001 35	662	37	583	13	563	8	571	22

续表 2-2
Continued Table 2-2

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ
Tanz-32-18	0.058 73	0.001 65	0.744 16	0.020 96	0.091 91	0.001 33	557	37	565	12	567	8	587	22
Tanz-32-19	0.058 38	0.001 64	0.739 19	0.020 87	0.091 84	0.001 33	544	37	562	12	566	8	584	21
Tanz-32-20	0.059 10	0.001 59	0.746 72	0.020 28	0.091 66	0.001 31	571	35	566	12	565	8	577	20
Tanz-32-21	0.059 93	0.001 69	0.752 45	0.021 28	0.091 07	0.001 33	601	36	570	12	562	8	534	21
Tanz-32-22	0.058 64	0.001 54	0.741 86	0.019 69	0.091 77	0.001 30	554	34	563	11	566	8	558	19
Tanz-32-23	0.061 57	0.001 71	0.781 00	0.021 76	0.092 02	0.001 34	659	35	586	12	567	8	587	22
Tanz-32-24	0.060 00	0.001 53	0.756 28	0.019 47	0.091 43	0.001 29	604	32	572	11	564	8	560	19
Tanz-32-25	0.059 46	0.001 66	0.754 88	0.021 20	0.092 09	0.001 34	584	36	571	12	568	8	544	21
Tanz-32-26	0.058 98	0.001 51	0.748 30	0.019 35	0.092 04	0.001 30	566	32	567	11	568	8	546	19
Tanz-32-27	0.058 83	0.001 72	0.745 67	0.021 76	0.091 94	0.001 35	561	38	566	13	567	8	560	22
Tanz-32-28	0.059 50	0.001 85	0.755 78	0.023 46	0.092 14	0.001 39	585	41	572	14	568	8	561	25
Tanz-32-29	0.060 33	0.001 75	0.767 50	0.022 27	0.092 29	0.001 36	615	38	578	13	569	8	519	21
Qinghu-24-01	0.048 90	0.001 68	0.170 88	0.005 77	0.025 34	0.000 36	143	53	160	5	161	2	161	4
Qinghu-24-02	0.049 47	0.001 76	0.171 26	0.005 99	0.025 10	0.000 36	170	55	161	5	160	2	161	4
Qinghu-24-03	0.048 85	0.001 71	0.167 64	0.005 76	0.024 88	0.000 36	141	53	157	5	158	2	157	4
Qinghu-24-04	0.049 52	0.001 14	0.171 12	0.003 94	0.025 06	0.000 32	173	31	160	3	160	2	155	3
Qinghu-24-05	0.048 48	0.001 36	0.167 35	0.004 63	0.025 03	0.000 33	123	41	157	4	159	2	162	3
Qinghu-24-06	0.048 94	0.001 41	0.168 99	0.004 80	0.025 04	0.000 34	145	41	159	4	159	2	160	3
Qinghu-24-07	0.049 34	0.001 69	0.170 85	0.005 74	0.025 11	0.000 36	164	52	160	5	160	2	167	4
Qinghu-24-08	0.049 18	0.002 13	0.169 91	0.007 21	0.025 05	0.000 39	156	70	159	6	159	2	165	5
Qinghu-24-09	0.047 61	0.001 40	0.165 50	0.004 82	0.025 21	0.000 34	80	44	156	4	160	2	162	4
Qinghu-24-10	0.049 15	0.001 47	0.170 45	0.005 02	0.025 15	0.000 34	155	44	160	4	160	2	167	3
Qinghu-24-11	0.048 45	0.001 42	0.164 28	0.004 75	0.024 59	0.000 33	121	43	154	4	157	2	171	3
Qinghu-24-12	0.050 13	0.001 70	0.173 87	0.005 78	0.025 15	0.000 36	201	51	163	5	160	2	177	4
Qinghu-24-13	0.049 48	0.001 08	0.170 65	0.003 74	0.025 02	0.000 31	171	29	160	3	159	2	164	3
Qinghu-24-14	0.049 07	0.002 14	0.169 11	0.007 19	0.025 00	0.000 40	151	69	159	6	159	3	177	5
Qinghu-24-15	0.049 65	0.002 59	0.172 23	0.008 75	0.025 16	0.000 44	179	85	161	8	160	3	161	5
Qinghu-24-16	0.050 47	0.001 83	0.176 25	0.006 27	0.025 33	0.000 37	217	55	165	5	161	2	165	4
Qinghu-24-17	0.049 39	0.001 55	0.170 87	0.005 30	0.025 10	0.000 35	166	46	160	5	160	2	170	4
Qinghu-24-18	0.049 32	0.002 06	0.171 19	0.007 00	0.025 18	0.000 39	163	66	160	6	160	2	169	5
Qinghu-24-19	0.049 78	0.001 71	0.171 85	0.005 80	0.025 04	0.000 36	185	52	161	5	159	2	183	4
Qinghu-24-20	0.047 56	0.001 61	0.164 31	0.005 49	0.025 06	0.000 35	77	51	154	5	160	2	164	4
Qinghu-24-21	0.049 54	0.001 62	0.170 77	0.005 49	0.025 01	0.000 35	173	49	160	5	159	2	167	4
Qinghu-24-22	0.052 22	0.001 73	0.178 87	0.005 81	0.024 85	0.000 35	295	48	167	5	158	2	177	4
Qinghu-24-23	0.049 26	0.001 57	0.169 72	0.005 33	0.024 99	0.000 35	160	47	159	5	159	2	170	4

续表 2-3
Continued Table 2-3

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ
Qinghu-24-24	0.052 00	0.001 58	0.177 78	0.005 34	0.024 80	0.000 34	285	44	166	5	158	2	175	4
Qinghu-24-25	0.051 07	0.001 54	0.175 12	0.005 22	0.024 87	0.000 34	244	44	164	5	158	2	165	3
Qinghu-24-26	0.049 11	0.001 44	0.169 64	0.004 93	0.025 06	0.000 34	153	43	159	4	160	2	166	3
Qinghu-24-27	0.047 81	0.002 11	0.164 85	0.007 14	0.025 01	0.000 39	90	70	155	6	159	2	175	5
Qinghu-24-28	0.052 26	0.001 63	0.179 60	0.005 52	0.024 93	0.000 35	297	45	168	5	159	2	168	4
Qinghu-24-29	0.052 32	0.001 80	0.179 44	0.006 07	0.024 88	0.000 36	299	51	168	5	158	2	175	4
Qinghu-24-30	0.052 28	0.001 75	0.180 93	0.005 94	0.025 11	0.000 36	298	49	169	5	160	2	170	4
PLE-24-01	0.055 40	0.001 47	0.410 69	0.010 71	0.053 78	0.000 69	428	36	349	8	338	4	323	14
PLE-24-02	0.052 95	0.001 56	0.392 14	0.011 32	0.053 72	0.000 71	327	42	336	8	337	4	322	15
PLE-24-03	0.053 00	0.001 23	0.393 03	0.009 04	0.053 79	0.000 66	329	30	337	7	338	4	355	11
PLE-24-04	0.053 47	0.001 22	0.393 00	0.008 88	0.053 31	0.000 66	349	29	337	6	335	4	339	11
PLE-24-05	0.056 05	0.001 42	0.414 65	0.010 35	0.053 66	0.000 68	454	33	352	7	337	4	447	15
PLE-24-06	0.054 78	0.001 34	0.404 35	0.009 76	0.053 53	0.000 67	403	32	345	7	336	4	385	14
PLE-24-07	0.056 79	0.001 32	0.420 95	0.009 71	0.053 76	0.000 67	483	29	357	7	338	4	392	13
PLE-24-08	0.056 10	0.001 24	0.414 06	0.009 05	0.053 53	0.000 66	456	27	352	6	336	4	324	10
PLE-24-09	0.053 43	0.001 14	0.394 49	0.008 39	0.053 55	0.000 65	347	27	338	6	336	4	331	9
PLE-24-10	0.053 27	0.001 17	0.393 55	0.008 59	0.053 58	0.000 66	340	28	337	6	336	4	327	9
PLE-24-11	0.052 85	0.001 37	0.389 45	0.009 97	0.053 44	0.000 68	322	35	334	7	336	4	339	15
PLE-24-12	0.053 57	0.001 29	0.396 89	0.009 49	0.053 73	0.000 68	353	32	339	7	337	4	328	13
PLE-24-13	0.056 04	0.001 31	0.415 11	0.009 60	0.053 72	0.000 67	454	30	353	7	337	4	331	12
PLE-24-14	0.055 81	0.001 28	0.413 37	0.009 42	0.053 72	0.000 67	445	29	351	7	337	4	372	11
PLE-24-15	0.053 57	0.001 40	0.395 37	0.010 21	0.053 53	0.000 69	353	35	338	7	336	4	327	14
PLE-24-16	0.057 12	0.001 38	0.423 39	0.010 12	0.053 75	0.000 68	496	31	358	7	338	4	326	12
PLE-24-17	0.053 03	0.001 27	0.394 78	0.009 39	0.053 98	0.000 68	330	32	338	7	339	4	340	12
PLE-24-18	0.053 92	0.001 53	0.401 74	0.011 22	0.054 03	0.000 72	368	39	343	8	339	4	333	14
PLE-24-19	0.052 55	0.001 27	0.389 72	0.009 32	0.053 79	0.000 68	309	32	334	7	338	4	334	12
PLE-24-20	0.054 80	0.001 36	0.401 32	0.009 87	0.053 11	0.000 68	404	33	343	7	334	4	333	12
PLE-24-21	0.053 84	0.001 33	0.398 56	0.009 72	0.053 68	0.000 68	364	33	341	7	337	4	357	12
PLE-24-22	0.056 33	0.001 28	0.417 04	0.009 41	0.053 69	0.000 67	465	28	354	7	337	4	332	11
PLE-24-23	0.052 99	0.001 44	0.394 28	0.010 55	0.053 96	0.000 71	328	37	337	8	339	4	347	14
PLE-24-24	0.054 07	0.001 38	0.399 66	0.010 06	0.053 60	0.000 69	374	34	341	7	337	4	322	13
PLE-24-25	0.053 25	0.001 37	0.395 15	0.010 02	0.053 81	0.000 70	339	34	338	7	338	4	309	13
PLE-24-26	0.052 99	0.001 38	0.394 54	0.010 17	0.053 99	0.000 70	328	35	338	7	339	4	312	14
PLE-24-27	0.053 32	0.001 56	0.395 18	0.011 37	0.053 75	0.000 73	342	41	338	8	338	4	347	17
PLE-24-28	0.053 93	0.001 42	0.397 94	0.010 32	0.053 51	0.000 70	368	35	340	7	336	4	309	14
PLE-24-29	0.052 57	0.001 48	0.393 73	0.010 93	0.054 32	0.000 72	310	39	337	8	341	4	349	16
Tanz-24-01	0.057 90	0.001 84	0.731 87	0.022 86	0.091 67	0.001 32	526	43	558	13	565	8	641	26

续表 2-4
Continued Table 2-4

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ
Tanz-24-02	0.058 02	0.001 87	0.735 87	0.023 34	0.091 99	0.001 33	531	44	560	14	567	8	623	26
Tanz-24-03	0.058 87	0.001 90	0.743 32	0.023 62	0.091 57	0.001 34	562	44	564	14	565	8	535	26
Tanz-24-04	0.062 76	0.001 95	0.795 01	0.024 31	0.091 87	0.001 33	700	41	594	14	567	8	575	26
Tanz-24-05	0.058 78	0.001 74	0.746 56	0.021 77	0.092 12	0.001 30	559	39	566	13	568	8	517	22
Tanz-24-06	0.059 12	0.002 44	0.750 02	0.030 18	0.092 02	0.001 52	572	59	568	18	567	9	597	34
Tanz-24-07	0.059 61	0.001 87	0.749 24	0.023 11	0.091 16	0.001 32	589	42	568	13	562	8	622	26
Tanz-24-08	0.057 79	0.001 85	0.730 28	0.022 96	0.091 65	0.001 33	522	44	557	13	565	8	607	26
Tanz-24-09	0.059 01	0.002 16	0.748 77	0.026 77	0.092 03	0.001 43	567	51	568	16	568	8	550	29
Tanz-24-10	0.059 06	0.001 81	0.747 54	0.022 53	0.091 80	0.001 31	569	41	567	13	566	8	607	24
Tanz-24-11	0.059 02	0.002 04	0.748 63	0.025 39	0.092 00	0.001 39	568	48	567	15	567	8	619	28
Tanz-24-12	0.059 41	0.001 92	0.755 62	0.023 93	0.092 25	0.001 36	582	43	571	14	569	8	591	26
Tanz-24-13	0.060 44	0.002 07	0.764 95	0.025 70	0.091 79	0.001 38	619	47	577	15	566	8	563	27
Tanz-24-14	0.056 75	0.001 70	0.714 08	0.021 12	0.091 27	0.001 28	482	41	547	13	563	8	517	23
Tanz-24-15	0.060 68	0.002 05	0.769 21	0.025 47	0.091 94	0.001 38	628	46	579	15	567	8	607	27
Tanz-24-16	0.058 84	0.001 86	0.746 28	0.023 16	0.091 99	0.001 34	561	42	566	13	567	8	551	24
Tanz-24-17	0.060 99	0.002 05	0.771 11	0.025 41	0.091 71	0.001 37	639	45	580	15	566	8	548	26
Tanz-24-18	0.058 94	0.001 84	0.747 96	0.023 02	0.092 04	0.001 33	565	42	567	13	568	8	612	26
Tanz-24-19	0.057 37	0.001 86	0.728 01	0.023 21	0.092 04	0.001 34	506	45	555	14	568	8	585	26
Tanz-24-20	0.055 96	0.001 64	0.708 63	0.020 52	0.091 86	0.001 28	451	40	544	12	567	8	545	22
Tanz-24-21	0.058 44	0.001 97	0.740 36	0.024 48	0.091 90	0.001 37	546	46	563	14	567	8	522	25
Tanz-24-22	0.059 14	0.001 95	0.750 43	0.024 28	0.092 05	0.001 36	572	45	568	14	568	8	551	26
Tanz-24-23	0.054 47	0.001 79	0.690 12	0.022 37	0.091 90	0.001 33	391	47	533	13	567	8	594	25
Tanz-24-24	0.059 25	0.002 23	0.751 17	0.027 71	0.091 96	0.001 44	576	53	569	16	567	9	574	29
Tanz-24-25	0.058 95	0.002 15	0.745 72	0.026 60	0.091 76	0.001 42	565	51	566	15	566	8	554	27
Tanz-24-26	0.060 32	0.001 91	0.756 28	0.023 57	0.090 95	0.001 33	615	42	572	14	561	8	541	25
Tanz-24-27	0.060 03	0.002 03	0.759 97	0.025 28	0.091 84	0.001 36	605	46	574	15	566	8	547	27
Tanz-24-28	0.054 86	0.001 83	0.697 61	0.022 89	0.092 24	0.001 35	407	47	537	14	569	8	569	25
Tanz-24-29	0.056 10	0.001 87	0.710 58	0.023 33	0.091 89	0.001 36	456	47	545	14	567	8	601	26
Tanz-24-30	0.060 17	0.001 92	0.764 47	0.023 98	0.092 17	0.001 35	610	43	577	14	568	8	547	25
Qinghu-16-01	0.049 68	0.007 15	0.172 88	0.024 24	0.025 25	0.000 89	180	246	162	21	161	6	171	16
Qinghu-16-02	0.049 47	0.006 64	0.173 52	0.022 82	0.025 45	0.000 76	170	237	162	20	162	5	158	13
Qinghu-16-03	0.049 67	0.008 46	0.170 15	0.028 13	0.024 85	0.001 08	180	271	160	24	158	7	171	16
Qinghu-16-04	0.049 97	0.004 17	0.174 90	0.014 19	0.025 40	0.000 57	194	141	164	12	162	4	195	9
Qinghu-16-05	0.049 81	0.004 50	0.171 28	0.015 07	0.024 95	0.000 59	186	154	161	13	159	4	164	10
Qinghu-16-06	0.052 23	0.007 35	0.180 49	0.024 77	0.025 07	0.000 84	295	247	168	21	160	5	165	16
Qinghu-16-07	0.049 56	0.004 28	0.168 33	0.014 14	0.024 64	0.000 57	174	146	158	12	157	4	170	9
Qinghu-16-08	0.048 50	0.004 85	0.164 49	0.016 09	0.024 61	0.000 60	124	172	155	14	157	4	193	11
Qinghu-16-09	0.048 59	0.005 64	0.170 35	0.019 35	0.025 44	0.000 67	128	205	160	17	162	4	178	12

续表 2-5
Continued Table 2-5

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ
Qinghu-16-10	0.049 71	0.004 05	0.165 12	0.013 08	0.024 10	0.000 54	181	137	155	11	154	3	156	9
Qinghu-16-11	0.047 84	0.002 96	0.168 38	0.010 13	0.025 54	0.000 48	91	99	158	9	163	3	158	6
Qinghu-16-12	0.049 47	0.004 31	0.171 66	0.014 59	0.025 17	0.000 57	170	149	161	13	160	4	182	9
Qinghu-16-13	0.049 33	0.003 11	0.170 42	0.010 44	0.025 06	0.000 48	164	104	160	9	160	3	172	7
Qinghu-16-14	0.049 22	0.005 14	0.172 45	0.017 49	0.025 42	0.000 71	158	175	162	15	162	4	189	11
Qinghu-16-15	0.049 46	0.004 11	0.172 62	0.013 90	0.025 32	0.000 61	170	136	162	12	161	4	159	9
Qinghu-16-16	0.050 66	0.005 02	0.168 21	0.016 25	0.024 09	0.000 61	225	171	158	14	153	4	144	12
Qinghu-16-17	0.050 16	0.003 60	0.176 22	0.012 26	0.025 49	0.000 55	202	118	165	11	162	3	174	9
Qinghu-16-18	0.050 76	0.004 75	0.175 63	0.015 99	0.025 10	0.000 63	230	159	164	14	160	4	177	10
Qinghu-16-19	0.049 32	0.004 03	0.169 84	0.013 49	0.024 98	0.000 57	163	136	159	12	159	4	158	8
Qinghu-16-20	0.049 39	0.003 34	0.171 76	0.011 29	0.025 23	0.000 50	166	113	161	10	161	3	175	7
Qinghu-16-21	0.054 02	0.003 70	0.186 84	0.012 40	0.025 09	0.000 51	372	113	174	11	160	3	160	7
Qinghu-16-22	0.049 14	0.003 68	0.168 50	0.012 27	0.024 87	0.000 53	155	124	158	11	158	3	161	7
Qinghu-16-23	0.045 15	0.002 47	0.155 56	0.008 28	0.024 99	0.000 43	-12	80	147	7	159	3	168	6
Qinghu-16-24	0.049 66	0.002 60	0.171 21	0.008 71	0.025 01	0.000 43	179	86	160	8	159	3	181	7
Qinghu-16-25	0.049 39	0.003 22	0.171 47	0.010 84	0.025 18	0.000 49	166	108	161	9	160	3	167	8
PLE-16-01	0.052 87	0.002 22	0.394 65	0.016 23	0.054 11	0.000 86	323	64	338	12	340	5	331	25
PLE-16-02	0.057 16	0.002 43	0.423 87	0.017 54	0.053 74	0.000 87	498	63	359	13	337	5	333	24
PLE-16-03	0.052 86	0.002 52	0.392 97	0.018 28	0.053 88	0.000 92	323	74	337	13	338	6	390	31
PLE-16-04	0.054 47	0.002 82	0.405 43	0.020 43	0.053 94	0.000 98	391	80	346	15	339	6	296	29
PLE-16-05	0.053 55	0.002 56	0.397 62	0.018 53	0.053 81	0.000 93	352	74	340	13	338	6	427	30
PLE-16-06	0.050 81	0.002 30	0.374 74	0.016 56	0.053 45	0.000 88	232	71	323	12	336	5	314	26
PLE-16-07	0.052 38	0.003 36	0.384 99	0.024 00	0.053 26	0.001 10	302	104	331	18	335	7	366	38
PLE-16-08	0.053 88	0.003 16	0.400 95	0.022 82	0.053 93	0.001 05	366	93	342	17	339	6	358	34
PLE-16-09	0.053 37	0.002 49	0.396 45	0.018 01	0.053 83	0.000 91	345	72	339	13	338	6	258	25
PLE-16-10	0.052 81	0.002 55	0.391 45	0.018 43	0.053 72	0.000 90	321	76	335	13	337	6	374	29
PLE-16-11	0.053 05	0.002 32	0.393 40	0.016 75	0.053 74	0.000 87	331	67	337	12	337	5	301	26
PLE-16-12	0.055 29	0.002 78	0.408 54	0.019 99	0.053 55	0.000 95	424	77	348	14	336	6	371	29
PLE-16-13	0.053 29	0.002 54	0.395 95	0.018 42	0.053 85	0.000 98	341	75	339	13	338	6	335	27
PLE-16-14	0.053 89	0.002 21	0.399 36	0.016 00	0.053 72	0.000 84	366	62	341	12	337	5	326	23
PLE-16-15	0.053 99	0.002 25	0.397 61	0.016 22	0.053 39	0.000 84	371	63	340	12	335	5	349	24
PLE-16-16	0.054 09	0.002 74	0.402 07	0.019 80	0.053 89	0.000 95	375	79	343	14	338	6	370	30
PLE-16-17	0.052 25	0.002 90	0.387 87	0.020 95	0.053 82	0.000 98	296	90	333	15	338	6	379	39
PLE-16-18	0.053 09	0.002 69	0.392 63	0.019 44	0.053 63	0.000 90	333	82	336	14	337	6	361	29
PLE-16-19	0.053 26	0.002 43	0.395 97	0.017 61	0.053 91	0.000 89	340	71	339	13	338	5	345	28
PLE-16-20	0.053 48	0.002 81	0.392 26	0.020 03	0.053 19	0.000 95	349	83	336	15	334	6	347	32
PLE-16-21	0.055 38	0.002 98	0.410 34	0.021 45	0.053 75	0.000 98	428	84	349	15	338	6	320	29
PLE-16-22	0.055 49	0.002 95	0.408 22	0.021 14	0.053 37	0.000 94	432	84	348	15	335	6	320	30
PLE-16-23	0.053 69	0.002 62	0.396 47	0.018 83	0.053 58	0.000 90	358	77	339	14	336	6	363	31

续表 2-6
Continued Table 2-6

样品号	同位素比值						U-Pb 年龄/Ma							
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	1σ
PLE-16-24	0.054 46	0.003 00	0.402 35	0.021 51	0.053 61	0.000 98	390	87	343	16	337	6	290	34
PLE-16-25	0.059 26	0.002 91	0.438 06	0.020 84	0.053 65	0.000 93	577	73	369	15	337	6	313	31
PLE-16-26	0.059 28	0.003 06	0.438 67	0.021 97	0.053 72	0.000 96	577	78	369	16	337	6	356	32
PLE-16-27	0.058 20	0.003 19	0.431 74	0.022 96	0.053 86	0.001 01	537	83	364	16	338	6	273	34
PLE-16-28	0.054 55	0.002 67	0.405 94	0.019 33	0.054 04	0.000 91	394	76	346	14	339	6	322	30
PLE-16-29	0.054 70	0.002 54	0.405 16	0.018 31	0.053 79	0.000 87	400	72	345	13	338	5	332	27
PLE-16-30	0.053 09	0.002 62	0.395 47	0.018 99	0.054 11	0.000 91	333	78	338	14	340	6	306	26
Tanz-16-01	0.061 01	0.003 89	0.773 51	0.047 82	0.091 93	0.001 96	640	96	582	27	567	12	487	52
Tanz-16-02	0.061 72	0.004 96	0.785 29	0.060 97	0.092 27	0.002 39	664	122	588	35	569	14	594	68
Tanz-16-03	0.059 16	0.003 37	0.749 01	0.041 46	0.091 82	0.001 77	573	87	568	24	566	10	675	50
Tanz-16-04	0.059 06	0.004 78	0.747 76	0.058 60	0.091 82	0.002 35	569	126	567	34	566	14	466	61
Tanz-16-05	0.059 05	0.004 45	0.750 26	0.054 84	0.092 14	0.002 15	569	119	568	32	568	13	632	66
Tanz-16-06	0.059 22	0.003 91	0.752 25	0.048 13	0.092 13	0.002 00	575	101	570	28	568	12	511	57
Tanz-16-07	0.053 90	0.003 60	0.681 67	0.044 39	0.091 73	0.001 89	367	110	528	27	566	11	543	52
Tanz-16-08	0.060 28	0.004 31	0.762 04	0.052 75	0.091 68	0.002 10	614	110	575	30	565	12	539	61
Tanz-16-09	0.053 11	0.003 35	0.671 33	0.041 19	0.091 68	0.001 87	333	102	522	25	565	11	513	50
Tanz-16-10	0.059 12	0.005 57	0.760 00	0.069 18	0.093 24	0.002 77	572	147	574	40	575	16	649	84
Tanz-16-11	0.060 48	0.004 20	0.761 55	0.051 10	0.091 33	0.002 11	621	105	575	29	563	12	652	67
Tanz-16-12	0.060 31	0.004 64	0.761 21	0.056 66	0.091 55	0.002 26	615	118	575	33	565	13	505	62
Tanz-16-13	0.065 18	0.004 38	0.826 29	0.056 13	0.091 95	0.002 16	780	103	612	31	567	13	662	70
Tanz-16-14	0.059 09	0.004 39	0.750 29	0.054 06	0.092 10	0.002 16	570	116	568	31	568	13	667	66
Tanz-16-15	0.059 44	0.003 56	0.754 31	0.043 93	0.092 04	0.001 81	583	92	571	25	568	11	576	51
Tanz-16-16	0.061 16	0.003 76	0.774 90	0.046 14	0.091 91	0.001 92	645	92	583	26	567	11	587	55
Tanz-16-17	0.056 55	0.003 80	0.718 22	0.046 84	0.092 12	0.001 97	474	106	550	28	568	12	567	60
Tanz-16-18	0.059 13	0.004 24	0.751 32	0.052 19	0.092 16	0.002 13	572	111	569	30	568	13	480	55
Tanz-16-19	0.058 88	0.004 34	0.748 36	0.053 53	0.092 20	0.002 14	563	116	567	31	569	13	633	65
Tanz-16-20	0.059 11	0.003 68	0.750 43	0.045 47	0.092 08	0.001 84	571	97	568	26	568	11	575	47
Tanz-16-21	0.058 23	0.006 14	0.742 96	0.075 81	0.092 55	0.002 95	538	169	564	44	571	17	552	87
Tanz-16-22	0.063 58	0.004 08	0.805 24	0.050 04	0.091 86	0.001 97	728	95	600	28	567	12	597	58
Tanz-16-23	0.059 11	0.004 16	0.749 15	0.051 20	0.091 93	0.002 06	571	110	568	30	567	12	577	60
Tanz-16-24	0.060 25	0.003 79	0.759 96	0.046 26	0.091 49	0.001 94	613	95	574	27	564	11	485	55
Tanz-16-25	0.060 25	0.004 21	0.767 36	0.051 88	0.092 38	0.002 11	613	107	578	30	570	12	502	59
Tanz-16-26	0.058 92	0.003 57	0.744 53	0.043 83	0.091 66	0.001 83	564	93	565	26	565	11	540	55
Tanz-16-27	0.059 66	0.004 05	0.759 73	0.050 02	0.092 36	0.002 04	591	104	574	29	569	12	561	63
Tanz-16-28	0.059 42	0.003 66	0.753 50	0.045 10	0.091 99	0.001 88	583	94	570	26	567	11	642	54
Tanz-16-29	0.066 71	0.003 91	0.843 69	0.047 73	0.091 74	0.001 91	829	83	621	26	566	11	660	58
Tanz-16-30	0.059 07	0.003 55	0.748 90	0.043 67	0.091 97	0.001 85	570	92	568	25	567	11	527	51

多数测试点集中且均位于谐和线上及附近(图 2a、2c、2e)。剔除明显偏离谐和线和与岩石主体年龄相差较大的数据后,获得标准锆石 Qinghu 的 26 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的年龄范围为 162~157 Ma(表 2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 159.5 ± 0.8 Ma(2σ , $n=26$, MSWD = 0.36, 图 2b);测得标准锆石 Plešovice 的 27 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为 340~334 Ma(表 2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 337.1 ± 1.5

Ma(2σ , $n=27$, MSWD=0.085, 图 2d); 测得标准锆石 Tanz 的 29 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为 574 ~562 Ma(表 2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 566.6 ± 2.9 Ma(2σ , $n=29$, MSWD=0.070, 图 2f)。以上 3 组数据与推荐值在误差范围内一致, 表明本次研究获得的在 $32 \mu\text{m}$ 束斑下的标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 的测试结果具有良好的准确性与精确度。

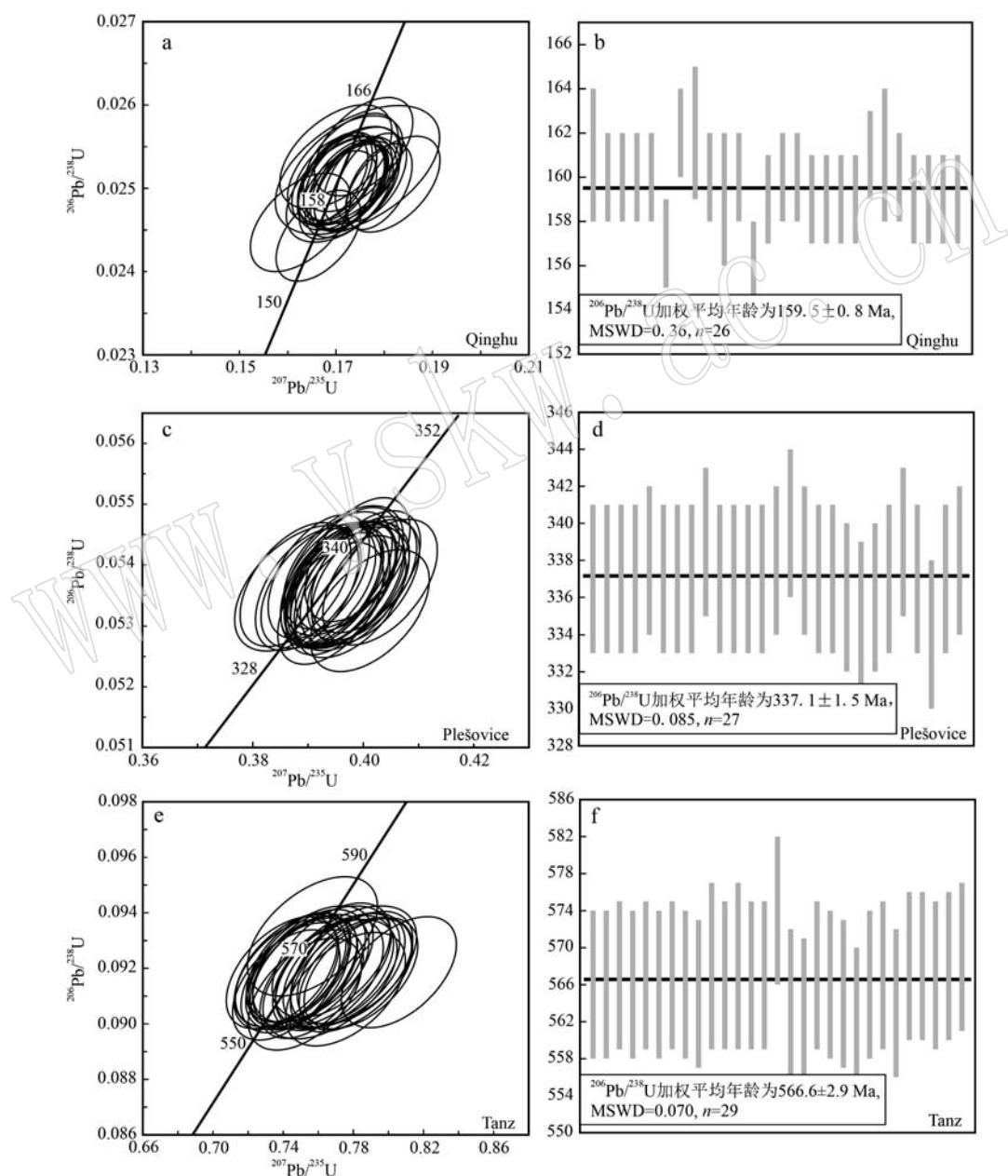


图 2 $32 \mu\text{m}$ 束斑下标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 谐和图(a、c、e)及加权平均年龄图(b、d、f)

Fig. 2 Standard zircon Qinghu, Plešovice and Tanz concordant diagram (a, c, e) and weighted average age diagram(b, d, f) at the spot of 32 μm

3.2 24 μm 束斑下标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 的测试结果

用标准锆石 91500 为外标, 在束斑直径 24 μm 、激光剥蚀频率 6 Hz、信号采集时间 50 s 条件下, 对标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 分别进行了 30 个测试点的数据分析(表 2)。结果显示, 3 个标准锆石的多数测试点集中且均位于谐和线上及附近(图 3a、3c、3e)。剔除明显偏离谐和线和与岩石主体年龄相

差较大的数据后, 获得标准锆石 Qinghu 的 30 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为 162 ~ 157 Ma (表 2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 159.3 ± 0.7 Ma (2σ , $n = 30$, MSWD = 0.22, 图 3b); 测得标准锆石 Plešovice 的 29 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为 341 ~ 334 Ma (表 2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 337.2 ± 1.5 Ma (2σ , $n = 29$, MSWD = 0.13, 图 3d); 测得标准锆石 Tanz 的 30 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为 568 ~

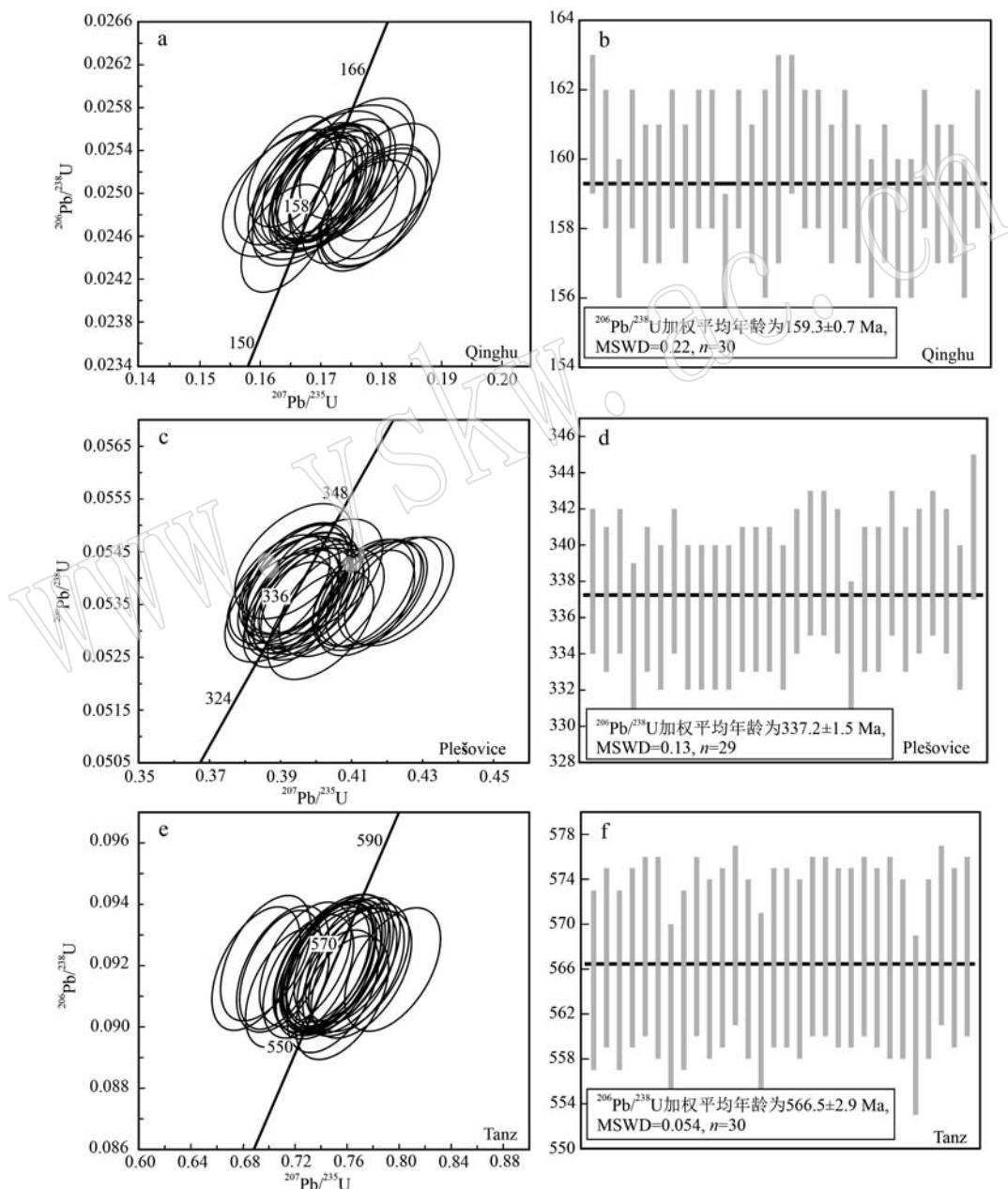


图 3 24 μm 束斑下标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 谐和图(a、c、e)及加权平均年龄图(b、d、f)

Fig. 3 Standard zircon Qinghu, Plešovice and Tanz concordant diagram (a, c, e) and weighted average age diagram(b, d, f) at the spot of 24 μm

561 Ma(表2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 566.5 ± 2.9 Ma(2σ , $n=30$, MSWD=0.054, 图3f)。以上测得的3个标准锆石年龄与推荐值在误差范围内一致,表明在本文仪器参数条件下,获得24 μm 束斑的测试结果具有良好的准确性与精确度。

3.3 16 μm 束斑下标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 的测试结果

用标准锆石91500为外标,在束斑直径16 μm 、激光剥蚀频率5 Hz、信号采集时间40 s条件下,对

标准锆石Qinghu、Plešovice、Tanz分别进行了30个测试点的数据分析(表2)。结果显示,3个标准锆石的多数测试点集中且均位于谐和线上及附近(图4a、4c、4e)。在剔除明显偏离谐和线和与岩石主体年龄相差较大的数据后,获得标准锆石Qinghu的25个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为163~154 Ma(表2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 159.5 ± 1.4 Ma(2σ , $n=25$, MSWD=0.45, 图4b);测得标准锆石Plešovice的30个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为340~334 Ma

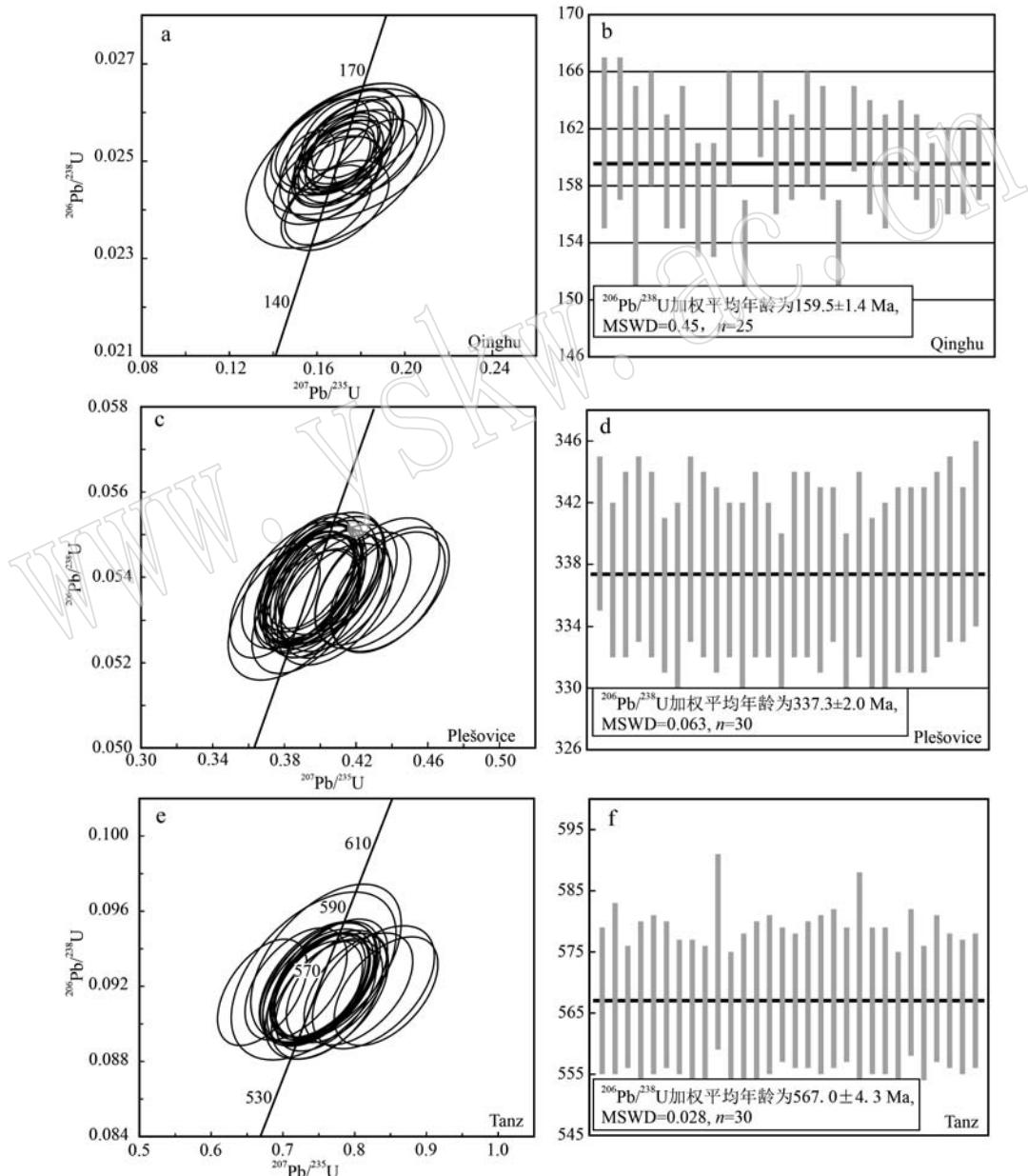


图4 16 μm 束斑下标准锆石Qinghu、Plešovice、Tanz谐和图(a、c、e)及加权平均年龄图(b、d、f)

Fig. 4 Standard zircon Qinghu, Plešovice and Tanz concordant diagram (a, c, e) and weighted average age diagram(b, d, f) at the spot of 16 μm

(表2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 337.3 ± 2.0 Ma (2σ , $n=30$, MSWD = 0.063, 图4d); 测得标准锆石 Tanz 的 30 个测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄范围为 575~563 Ma(表2), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 567.0 ± 4.3 Ma(2σ , $n=30$, MSWD = 0.028, 图4f)。以上结果与标准锆石的推荐值在误差范围内一致, 表明在本文仪器参数条件下, 以 $16\ \mu\text{m}$ 束斑获得的标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 的测试结果具有良好的准确性与精确度。

4 讨论

利用 LA-ICP-MS 对锆石进行 U-Pb 定年, 通常在 $\sim 32\ \mu\text{m}$ 束斑直径条件下进行分析。面对单颗粒粒度较小、结构较为复杂的锆石样品, 常用的 $\sim 32\ \mu\text{m}$ 束斑下 LA-ICP-MS 显然无法满足测试需求。若进一步缩小束斑直径, 则不可避免会减少可供分析的样品量, 导致信号强度大幅降低。还会伴随剥蚀深度增加使元素分馏效应强化, 种种因素之下势必会增大数据的偏差, 更有甚者使整组数据因为准确度过低而失去意义。

本实验首先在激光器 $32\ \mu\text{m}$ 束斑直径下对 4 组标准样品进行测试分析, 以检验仪器的分析能力, 同时为后续实验提供对照组。随后对仪器的工作参数(表1)进行优化。经多次尝试后, 在 RF 功率 1 550 W, 等离子氩气流量 15 L/min, 氩气压力 700 kPa, ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{49}Ti 积分时间为 20 ms, 其余元素积分时间为 6 ms, 剥蚀池载气 He 流量 0.5 L/min, 激光波长 193 nm, 能量密度 7 J/cm², 剥蚀频率 6 Hz, 信号采集时间 50 s 的情况下, 呈现的 $24\ \mu\text{m}$ 直径束斑测试分析结果较为精准可靠。在此基础之上, 同样进一步优化参数, 在信号采集时间 40 s、激光剥蚀频率 5 Hz、其他参数保持一致, 获得的 $16\ \mu\text{m}$ 直径束斑测试分析结果具有良好的准确性。而相较于束斑直径 $32\ \mu\text{m}$ 和 $24\ \mu\text{m}$, 激光器剥蚀束斑直径 $16\ \mu\text{m}$ 时, 剥蚀样品量必然骤然减少。但若盲目通过增加剥蚀频率与信号采集时间来增加样品的剥蚀量, 便会引发严重的元素分馏效应, 从而影响测试准确性。此外, 在过小的剥蚀直径下, 载气吹扫激光剥蚀坑底部的样品气溶胶愈发困难, 因此务必控制小束斑激光的最大剥蚀深度。综上所述, 在小剥蚀直径下, 反而需降低剥蚀频率、缩减样品采集时间。而本次实验增设的氮气增敏装置, 能够明

显提高超低进样量时 ICP-MS 的灵敏度, 进而提高分析精度和数据准确度。

如前文所示, 通过仪器参数的优化以及增敏设备的增设, 本文对标准锆石 Qinghu、Plešovice、Tanz 进行了不同束斑下的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年。结果显示, 本次研究所测不同束斑下的 3 个标准锆石的定年结果推荐值保持一致。可见, 本文所研究的单颗粒锆石小束斑($24\ \mu\text{m}$ 和 $16\ \mu\text{m}$) LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年新方法是成功的。

本文小束斑($24\ \mu\text{m}$ 及 $16\ \mu\text{m}$, 尤其 $16\ \mu\text{m}$) LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年分析方法的建立拓宽了 LA-ICP-MS 的应用范围。该方法的建立具有两点重要意义: 其一, 在面对颗粒较小、结构环带多样、成因复杂的锆石时, 在一定程度上摆脱了对 SIMS 等定年技术的依赖, 新增 LA-ICP-MS 小束斑定年的选择, 而且该方法运行成本更低、操作更为简捷、周期更短, 可为地质研究者节省大量的时间、精力与测试经费; 其二, 小束斑 LA-ICP-MS 的建立, 可以推广到 LA-(MC)-ICP-MS 同位素测定以及矿物微区的成分分析, 在微观尺度上获得矿物的原位同位素和元素组成, 有利于岩浆源区性质与成矿物质来源等方面研究的探索, 具有重要的理论研究意义与经济价值。

5 结论

对 3 个标准锆石 Qinghu、Plešovice 和 Tanz 分别在 $32\ \mu\text{m}$ 、 $24\ \mu\text{m}$ 以及 $16\ \mu\text{m}$ 束斑直径条件下进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年, 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值依次为: 标准锆石 Qinghu, 束斑直径 $32\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 159.5 ± 0.8 Ma (2σ , $n=26$); 束斑直径 $24\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 159.3 ± 0.7 Ma (2σ , $n=30$); 束斑直径 $16\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 159.5 ± 1.4 Ma (2σ , $n=25$)。标准锆石 Plešovice, 束斑直径 $32\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 337.1 ± 1.5 Ma (2σ , $n=27$); 束斑直径 $24\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 337.2 ± 1.5 Ma (2σ , $n=29$); 束斑直径 $16\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 337.3 ± 2.0 Ma (2σ , $n=30$)。标准锆石 Tanz, 束斑直径 $32\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 566.6 ± 2.9 Ma (2σ , $n=29$); 束斑直径 $24\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 566.5 ± 2.9 Ma (2σ , $n=30$); 束斑直径 $16\ \mu\text{m}$ 条件下, 加权平均年龄为 567.0 ± 4.3 Ma (2σ , $n=30$)。3 个标准锆石的定年结果均与其推荐值在

误差范围内保持一致,证明本次研究建立的单颗粒锆石小束斑(24 μm 和 16 μm)LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年新方法,具有可行性与准确性。

本方法核心在于,首先通过在载气中增加小流量氮气增敏气体,并调校 ICP-MS 各项参数提高灵敏度;其次在高灵敏度前提下,适当降低激光剥蚀频率、增加剥蚀时间,进而获得准确可靠的小束斑 LA-ICP-MS U-Pb 定年结果。

References

- Cai Yue. 2024. Exploration of new methods in marine strontium isotope stratigraphy[J]. Geological Journal of China Universities, 30(3): 253~268 (in Chinese with English abstract).
- Duffin and Andrew M. 2015. Femtosecond laser ablation multicollector ICPMS analysis of uranium isotopes in NIST glass[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30(5): 1 100~1 107.
- Griffin W, Powell W, Pearson N, et al. 2008. GLITTER: Data reduction software for Laser Ablation ICP-MS Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences[J]. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 40: 204~207.
- 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).
- Hu Z C, Li X H, Luo T, et al. 2021. Tanz zircon megacrysts: A new zircon reference material for the microbeam determination of U-Pb ages and Zr-O isotopes[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 36(12): 2 715~2 734.
- Li Xianhua, Tang Guoqiang, Gong 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): 1 954~1 961 (in Chinese with English abstract).
- Liu Ruiping, Li Li, Xie Shenngkai, et al. 2023. Simultaneous determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-HR-ICP-MS with small beam spot[J]. World Nuclear Geoscience, 40(2): 435~443 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiaoming, Gao Shan, Diwu Chunrong, et al. 2007. Simultaneous determination of LA-ICP-MS U-Pb age and trace elements in 20 μm small-beam in-situ micro-area of single-grain zircon[J]. Chinese Science Bulletin, 52(2): 228~235 (in Chinese with English abstract).
- Luan Yan, He Ke and Tan Xijuan. 2019. In situ U-Pb dating and trace element determination of standard zircons by LA-ICP-MS[J]. Geological Bulletin of China, 38(7): 1 206~1 218 (in Chinese with English abstract).
- Ludwing K R. 2008. User's manual for Isoplot 3.70: Ageochronological toolkit for microsoft excel [R]. Berkeley: Berkeley Geochronology Center Special Publication 4.
- Massimo T. 2003. In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 199: 159~177.
- Peng Lu, Li Quanzhong, Chai Fada, et al. 2017. Single zircon in situ U-Pb age by LA-ICPMS at small beam spot[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science Edition), 40(1): 110~116 (in Chinese with English abstract).
- Simonetti A, Heaman L M, Chacko T, et al. 2006. In-situ petrographic thin section U-Pb dating of zircon, monazite, and titanite using Laser Ablation-MC-ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 261(2): 239~239.
- Slama J, Kosler J, Condon D J, et al. 2008. Plesovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis[J]. Chemical Geology, 249(1-2): 1~35.
- Song Biao, Zhang Yuhai, Wan Yusheng, et al. 2002. Zircon SHRIMP sample target preparation, age determination and related phenomenon discussion[J]. Geological Review, 48(S1): 26~30 (in Chinese with English abstract).
- Wang Sen, Zhang Shuanhong, Zhang Qiqi, et al. 2022. In-situ zircon U-Pb dating method by LA-ICP-MS and discussions on the effect of different beam spot diameters on the dating results[J]. Journal of Geomechanics, 28(4): 642~652 (in Chinese with English abstract).
- Wiedenbeck M. 2004. Further characterisation of the 91500 zircon crystal [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 28(1): 9~39.
- Wu Yuanbao and Zheng Yongfei. 2004. Zircon genetic mineralogy study and its constraints on U-Pb age interpretation[J]. Chinese Science Bulletin, 49(16): 1 589~1 604 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhiqing, Liu Dunyi, Fang Jianguo, et al. 2016. Innovative high resolution 3D sample stage in ultra High Vacuum for SIMS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 37(5): 418~413 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Bangtong, Ling Hongfei, Wu Junqi, et al. 2013. "The closure temperature of zircon U-Pb system crystallized from granite magma $\geq 850^{\circ}\text{C}$ " doubt—Evidence based on element diffusion theory, comparison of zircon U-Pb age and whole rock Rb-Sr age[J]. Geological Re-

view, 59(1): 63~70 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡 悅. 2024. 锿同位素地层学新方法探究 [J]. 高校地质学报, 30(3): 253~268.
- 侯可军, 李延河, 田有荣. 2009. LA-MC-ICP-MS 锿石微区原位 U-Pb 定年技术 [J]. 矿床地质, 28(4): 481~492.
- 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.
- 刘瑞萍, 李 黎, 谢胜凯, 等. 2023. LA-HR-ICP-MS 小束斑锆石 U-Pb 年龄和微量元素的同时测定 [J]. 世界核地质科学, 40(2): 435~443.
- 柳小明, 高 山, 第五春容, 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时测定 [J]. 科学通报, 52(2): 228~235.
- 栾 燕, 何 克, 谭细娟. 2019. LA-ICP-MS 标准锆石原位微区 U-Pb 定年及微量元素的分析测定 [J]. 地质通报, 38(7): 1 206~1 218.
- 彭 陆, 李全忠, 柴发达, 等. 2017. 单颗粒锆石小束斑 LA-ICPMS 原位微区 U-Pb 年龄的测定 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 40(1): 110~116.
- 宋 彪, 张玉海, 万渝生, 等. 2002. 锿石 SHRIMP 样品靶制作、年龄测定及有关现象讨论 [J]. 地质论评, 48(S1): 26~30.
- 王 森, 张拴宏, 张琪琪, 等. 2022. LA-ICP-MS 锿石微区 U-Pb 定年方法及不同束斑直径对年龄结果的影响作用探讨 [J]. 地质力学报, 28(4): 642~652.
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锿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.
- 杨之青, 刘敦一, 房建国, 等. 2016. 高分辨二次离子质谱超高真空样品台的研制 [J]. 质谱学报, 37(5): 408~413.
- 章邦桐, 凌洪飞, 吴俊奇, 等. 2013. “花岗岩浆晶出锆石 U-Pb 体系的封闭温度 $\geq 850^{\circ}\text{C}$ ”质疑——基于元素扩散理论、锆石 U-Pb 年龄与全岩 Rb-Sr 年龄对比的证据 [J]. 地质论评, 59(1): 63~70.