

· 综述与进展 ·

碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年基本原理、分析方法与地学应用

高伊雪¹, 邱昆峰¹, 于皓丞¹, 侯照亮², 魏瑜吉¹

(1. 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083;
2. 维也纳大学 地质系, 维也纳 1090)

摘要: 碳酸盐矿物作为地壳中沉积作用与流体活动的直接产物, 记录了沉积、热事件的全过程, 是进行同位素年代学研究的理想矿物。碳酸盐矿物传统的 U 系列定年法、同位素稀释法定年体系成功率低, 耗时长, 导致定年难度大, 限制了碳酸盐矿物地质年代学的发展。近年来, 碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年技术取得重要进展, 使低 U 碳酸盐矿物地质年代的精确测定成为了可能。碳酸盐矿物 LA-ICP-MS U-Pb 年代学具有空间分辨率高、耗时短等显著优势, 被广泛应用于地学研究中。文章归纳总结了碳酸盐矿物同位素定年体系的基本原理及分析方法, 回顾了近 5 年碳酸盐矿物 LA-ICP-MS U-Pb 年代学应用的研究进展, 重点论述该方法在确定脆性变形时代、岩石破裂以及盆地流体流动时限、碳酸盐地层的成岩时代和成矿热液活动时限 4 个方面的应用, 并梳理了该方法尝试解决的科学问题和取得的新认识。碳酸盐矿物定年方法的发展和应用, 增强了人们对地壳变形和演化的理解, 解决了部分迄今为止难以确定的地质体历史演化问题, 为未来地质年代学的研究提供了新思路, 在地球科学研究中具有重要潜力。

关键词: 碳酸盐矿物; LA-ICP-MS U-Pb 年代学; 基本原理; 分析方法; 地学应用

中图分类号: P578.6; P575.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)04-0786-18

Principle, methods, and geological applications of carbonates LA-ICP-MS U-Pb geochronology

GAO Yi-xue¹, QIU Kun-feng¹, YU Hao-cheng¹, HOU Zhao-liang² and WEI Yu-ji¹

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. University of Vienna, Department of Geology, Vienna 1090, Austria)

Abstract: Carbonates are ubiquitous, forming in a wide range of settings including caves, soils, the oceans, during burial from hydrothermal fluids, and along faults, with recording the processes of fluid occurrence. Thus, accurate ages of the minerals are necessary to understand the lifespan of fluid events. However, low uranium carbonates are difficult to date using traditional U series dating and isotope dilution due to ultra-low concentrations, the lack of ideal standards and the time-consuming process. With the recent advent of in-situ high precision analysis techniques, LA-ICP-MS has made significant progress in obtaining more accurate dating results with the advantages of high spatial resolution and rapid data acquisition and has been widely used in different geological fields. Herein, this paper investigates the research progress for carbonate U-Pb dating and introduces and discusses the related fundamentals and methodologies of the U-Pb dating system. The new technique with untapped potential for solving

收稿日期: 2021-09-03; 接受日期: 2022-04-30; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金(42072087, 42130801, 91962106, 42111530124); 北京市科技新星计划课题(Z201100006820097); 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金(201704); 高等学校学科创新引智计划(BP0719021)

作者简介: 高伊雪(1997-), 女, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: gaoyixue2020@qq.com; 通讯作者: 邱昆峰(1986-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿床学教学与科研工作, E-mail: kunfengqiu@qq.com。

numerous geochronological problems from the timing of faulting and the age of sedimentation, ore deposits and diagenesis are furthermore reviewed in the present study. The applications mentioned have enriched the understanding of the formation and evolution of the crust and resolved some complicated evolution history in geosciences. In the future, it is promising that applying the U-Pb dating of carbonates and rare earth element analysis will be a significant development direction and provide new insights into carbonate geochronology studies. It is worth noting that the widespread use of U-Pb geochronology is the premise of application success.

Key words: carbonates; LA-ICP-MS U-Pb geochronology; principles; methods; geological applications

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42072087, 42130801, 91962106, 42111530124); Beijing Nova Program (Z201100006820097); Open Funding of State Key Laboratory of Geochemistry (201704); “111” Project (BP0719021)

碳酸盐矿物在地壳中分布极广,是地壳表生沉积环境的主要产物,通常以钙质胶结物、洞穴堆积物等方式存在。此外,碳酸盐矿物也常以碳酸盐脉出现于热液体系中,分布于各类矿床或充填于构造裂隙,如构造方解石、白云石、菱锰矿、钙菱锰矿等。这些碳酸盐矿物对地质历史演化的研究具有重要意义。碳酸盐矿物定年技术应用广泛,不仅可以对石笋、海洋珊瑚等进行定年以记录古气候(Wang *et al.*, 2005)、古环境(Wang *et al.*, 2008)、古生态(Yuan *et al.*, 2004)年代信息,而且能够对与断裂活动和古地震有关的碳酸盐脉和油气储层碳酸盐胶结物进行定年,此外还可应用于内生矿床的热液活动史及成矿年代学研究(Lundberg *et al.*, 2000; Meyer *et al.*, 2011; Vaks *et al.*, 2013; Woodhead *et al.*, 2016; Parrish *et al.*, 2018; Pickering *et al.*, 2019)。

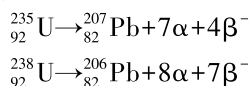
目前,对于碳酸盐矿物的定年方法以 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素定年为主。尽管 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素定年体系能够在方解石(彭建堂等, 2002; 李文博等, 2004; Su *et al.*, 2009; 田世洪等, 2011; Xu *et al.*, 2015; 王加昇等, 2015)、白云石(张宗清等, 2001)等含钙碳酸盐矿物中成为地质体精确定年的有效手段,但该方法仍然存在一定局限性。因为 ① 在成矿过程中 Sm-Nd 体系的同位素组成会受流体的混染作用和初始 Nd 同位素组成不均一的影响,造成年龄结果与地质事实不相符,产生无地质意义的 Sm-Nd 等时线(Peng *et al.*, 2003; 孙国涛等, 2016; 于皓丞等, 2019); ② 同位素稀释法费时、费力且成功率不高; ③ 样品可能受其他期流体结晶的方解石或围岩的混入,所测得的年龄是混合年龄。因此 Sm-Nd 定年体系已经无法满足矿床学对成矿年代高精度、高准确度的要求。

近年来,以锆石为代表的含 U 矿物 U-Pb 年代学快速发展,包括锆石、榍石、金红石、独居石、石榴子石、磷灰石等(邱昆峰等, 2011; Sun *et al.*, 2012; Parrish, 2014; Li *et al.*, 2016; Spencer *et al.*, 2016; Deng *et al.*, 2017; Zack and Kooijman, 2017; Qiu *et al.*, 2020; 徐文涛等, 2020; Tang *et al.*, 2021; Yu *et al.*, 2021), 为建立地质体的时空演化格架、追溯演化历史提供了有力手段,已成为现代地质学研究的基础学科之一。碳酸盐矿物 U-Pb 定年也已崭露头角,但碳酸盐矿物 U 含量极低($10 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-6}$),一般比锆石($>100 \times 10^{-6}$)低 2~4 个数量级,普通铅含量高,致使其 U-Pb 定年难度大,技术发展缓慢。随着激光剥蚀(laser ablation, LA)技术的兴起,碳酸盐矿物激光原位定年技术逐渐应用,能够对 100 μm 范围内的碳酸盐矿物进行分析测试。相较以往的 U 系列不平衡法(U series dating)和同位素稀释法的 U-Pb(isotope dilution)定年,LA-ICP-MS 具有成本低、耗时短、效率高、制样简单的显著优点。结合阴极发光图像,能够有效地避开碳酸盐矿物微米尺度的环带、蚀变交代和重结晶区域,精准确定待测靶区。本文综述了近 5 年碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年在脆性构造(Li *et al.*, 2014; Ring and Gerdes, 2016; Roberts and Walker, 2016; Hansman *et al.*, 2018; Nuriel *et al.*, 2017, 2019; Roberts *et al.*, 2020c)、盆地流体演化(沈安江等, 2019; Yang *et al.*, 2021)、碳酸盐岩地层成岩时代与油气成藏过程(Coogan *et al.*, 2016; Godeau *et al.*, 2018; Manganot *et al.*, 2018; MacDonald *et al.*, 2019)、热液流体活动时限及成矿年代学(Salih *et al.*, 2019; Luo *et al.*, 2020; Jin *et al.*, 2021)等方面的应用,归纳该方法尝试解决的科学问题和取得的认识,梳理并探讨碳酸盐矿物 U-Pb 定年体系的影响因素,试图厘清该体

系存在的问题和局限性,并对未来碳酸盐矿物 U-Pb 年代学研究的开展流程给予建议和展望。

1 基本原理

碳酸盐矿物 U-Pb 定年的基本原理依据元素放射性衰变原理 (radioisotope decay principle), 计算出矿物形成的地质年龄。U-Pb 定年法是应用最早且最为广泛能够测定地质年龄的放射性同位素定年体系之一, 是利用母体同位素随时间的衰变和子体同位素随时间的累积、对子体与母体含量比做计算来获得年龄的方法 (Compston *et al.*, 1984; Parrish, 1990)。U、Pb 含有多种放射性同位素, ^{204}Pb 是 Pb 同位素中唯一稳定的非放射性成因同位素, ^{238}U 和 ^{235}U 通过一系列衰变产生了放射性成因的 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 。通过 Pb 的同位素异常来计算年龄, 所获得年龄可以根据不同的地质意义解释为冷却年龄、结晶年龄、构造热事件年龄、成矿年龄等 (邱昆峰等, 2011; 朱江等, 2017; Yang *et al.*, 2021; Yu *et al.*, 2022)。衰变反应不受温度、压力、电磁场和原子核存在形式等物理化学条件的影响, 即在一次地质作用中, 某种放射性元素赋存于该地质作用所形成或影响的地质体 (岩石或矿物) 中, 衰变前后核数的原子数只是时间的函数 (陈岳龙等, 2005)。其衰变体系如下:



衰变方程为:

$$N({}^{206}\text{Pb})_m = N({}^{206}\text{Pb})_i + N({}^{238}\text{U})(e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$N({}^{207}\text{Pb})_m = N({}^{207}\text{Pb})_i + N({}^{235}\text{U})(e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$N({}^{206}\text{Pb})_m$ 和 $N({}^{207}\text{Pb})_m$ 为地质体现今 Pb 同位素含量; $N({}^{206}\text{Pb})_i$ 和 $N({}^{207}\text{Pb})_i$ 为地质体形成时的初始 Pb 同位素含量; $N({}^{238}\text{U})$ 和 $N({}^{235}\text{U})$ 为地质体中 U 同位素含量; λ_{238} 和 λ_{235} 为 ^{238}U 和 ^{235}U 的衰变常数; t 为地质体形成的时间 (周红英等, 2011)。

此原理下, 对一份样品测定时会出现 3 个独立的同位素年龄, 即 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄。若系统封闭, 则 3 个中的任何 1 个都能够代表地质体的年龄, 据此对比不同年龄, 进行结果的检测, 能够提高年龄结果的可靠性, 这也是 U-Pb 定年体系一大优势。U-Pb 定年法应用范围广泛, 无论是海相环境中的碳酸盐地层或海相胶结物, 还是与成

矿相关的热液活动事件, U-Pb 年代学均能提供精确的年龄约束。

2 分析方法

2.1 同位素稀释法

同位素稀释法 (isotope dilution) 是一种原子计数的方法, 在分析样品中加入已知量的待测元素中某一富集同位素, 使其与样品同位素混合均匀从而改变样品中待测元素同位素丰度比 (Hintenberger, 1956; Parrish, 1990; 杨朝勇等, 2001)。Krogh (1973) 改进了 U-Pb 同位素稀释法分析技术并在世界范围内许多实验室推广应用, 也为 U-Pb 同位素年代学打下基础。在碳酸盐矿物进入定年领域的早期, U 系不平衡法 (U series dating method) 是碳酸盐矿物定年的首要方法, 在海相、湖相环境和部分热液体系中取得年龄结果 (Rasbury and Cole, 2009), 也能成功确定断层构造中横纹断层沉淀物的年龄 (Nuriel *et al.*, 2012), 但对于形成于新近纪和早第四纪的地质体, 缺乏精确限定, 应用范围有限 (Ludwig, 1977)。Richards 等 (1998) 和 Woodhead 等 (2012) 利用 ID-TIMS (isotope dilution thermal ionization multi-collector mass spectrometry) 成功对洞穴堆积物进行定年, 突破以往 U-Th 的定年范围。使用传统的 ID 法对碳酸盐矿物进行定年时, 需要通过测定 U、Pb 含量及 U/Pb 值, 将数据拟合出 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的等时线, 与 Tera-Wasserburg 谐和线的下交点计算下交点年龄, 代表碳酸盐矿物的结晶年龄。但因该方法需要有足够大量的样品保证 U、Pb 含量, U/Pb 值范围和足够低的 Pb 含量确保精确的年龄结果, 致使同位素稀释法年代学存在一定局限性。

2.2 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS)

近年来, 大量高精度、高灵敏度的实验仪器, 特别是激光剥蚀技术与同位素质谱仪的使用, 使同位素定年技术有了长足进步, 能够用于分析微区元素分布特征和同位素组成。激光剥蚀技术基本原理是利用激光剥蚀系统产生激光束聚焦至固体样品表面, 将其剥蚀、气化, 产生含离子、原子、分子及其他成分的气溶胶, 被载气运送至等离子体中电离, 再经质谱系统、接收器定量检测各元素组成 (Hieftje *et al.*, 1985; Kozono and Haraguchi, 2007), 这种方法在地球化学、地质学、生命科学等相关领域中广泛应

用(Gray, 1985; Pickering *et al.*, 2011; Spencer *et al.*, 2016)。LA-ICP-MS 以灵敏度高、空间分辨率高、动态范围大、能够基于原位检测出相对较低的微量元素含量为特征,成为最有吸引力、最灵活的固体样品分析技术之一。在地学研究中,LA-ICP-MS 技术可以进行单矿物颗粒、单个流体包裹体的微区研究,准确定量分析矿物内部不同结构微量元素及同位素的组成特征,恢复地质流体在地质-地球化学过程中元素的迁移、富集机制,示踪地质流体和物质来源,约束其形成的动力学背景。同时,还可开展高精度同位素测年,恢复地质体演化历史,构建年代学格架(Audetat *et al.*, 1998; 林守麟等, 2003; Pettke *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013; 徐洁等, 2020; 何登洋等, 2020; 李秋耘等, 2021)。激光剥蚀技术较传统批量溶解技术具有多项优势,为 U-Pb 定年方法开辟了新的应用领域。这种方法允许以 95% 的置信度进行原位 U-Pb 测年,误差低、样品消耗少且运行成本低(Sylvester, 2001)。

目前,碳酸盐矿物微区原位 U-Pb 定年设备包括单接收 LA-ICP-MS 和多接收 LA-MC-ICP-MS(laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry)。两种设备的差异主要体现在灵敏度和接收器的配置上(Li *et al.*, 2014; Roberts and Walker, 2016; Nuriel *et al.*, 2017; Hansman *et al.*, 2018)。在激光剥蚀部分,前者往往配备 200 μm 激光束,后者采用 100 μm 激光束,有更高的空间分辨率,能够测试碳酸盐类 U 含量相对较低的矿物。后者精度高,误差小,广泛应用于锆石、金红石、独居石、磷灰石等含 U 矿物。

3 主要地质应用

3.1 确定脆性变形时代

地壳环境地温较低,上地壳以脆性变形为主,记录着地壳浅层的构造变形过程。研究地壳结构与流变是构造地质学研究的热点。然而,在地壳浅部岩石反应速率快,变质和交代作用相对较弱,难以形成类似于下地壳以及更深部的韧性变形特征,传统定年手段难度较大。因此,脆性变形的绝对年龄一直是厘定区域尺度地球动力学与演化史的一大难点,选取适合的定年矿物是进行年代学研究的前提。关于脆性变形时代的限定,前人使用磷灰石裂变径迹(宫伟等, 2015)成功限定了变形的时代范

围,但未能确定其绝对年龄。van der Pluijm 等(2001)测得断层泥中自生伊利石 Ar-Ar、Rb-Sr 年龄,但因伊利石不纯净,也未能提供精确的年代学信息。断裂带为流体的运移提供了良好通道(Cowan, 1999; Faulkner *et al.*, 2010; Mottram *et al.*, 2014),流体充填过程中会在裂隙中形成与断裂同时期发育的碳酸盐矿物。此类矿物通常顺裂隙的扩张从裂隙边缘向中心生长,如同构造方解石(Lee and Morse, 1999; Frisia *et al.*, 2000; Wiltshko *et al.*, 2009),完整地记录了裂隙的发育史(Barker *et al.*, 2009),是碳酸盐 U-Pb 定年的理想对象,其年代学研究成为确定脆性变形的首选方法。

基于 Rasbury 等(2009)的碳酸盐岩方解石 U-Pb 定年体系定年原理、方法和样品选取的论述,Roberts 等(2016)选取发育于北大西洋东北缘法罗群岛内发育的与大陆裂解作用有关的断层为研究对象,对 3 期同构造方解石脉进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年,获得 9 组年龄,其范围在 44.8~11.2 Ma,通过年龄分布,将该断裂限定于始新世中期至中新世中期。Ring 等(2016)使用 LA-ICP-MS 获得阿尔卑斯山脉复合走滑断层中方解石样品年龄范围为 25.3 $\pm$ 5.6 Ma~21.8 $\pm$ 3.4 Ma,表明该断层活动形成于渐新世至中新世的伸展构造活动。Nuriel 等(2017)借助标样 ASH-15D(Vaks *et al.*, 2013),获得距离 500 km 以外死海转换层北部以色列同生断裂方解石年龄结果为 21~6 Ma,限定了死海转换层断裂的活动期次。Goodfellow 等(2017)利用该方法首次对共轭走滑断层定年,选取瑞典东南部 Oland 海岸 Jordhamn 地区灰岩表面发育的方解石擦痕纤维,结合其阴极发光特征和地球化学组成,测得年龄范围为 67.0 $\pm$ 1.5 Ma~63.3 $\pm$ 1.6 Ma,确定了古新世断层活动的绝对时间。

低 U 碳酸盐矿物的 LA-ICP-MS 微区原位 U-Pb 定年研究在构造领域卓有成效,不同于以往仅对一期构造事件进行约束,Hansman 等(2018)选取阿曼 Al Hajar 山脉中构造带及碳酸盐母岩中发育的方解石样品,确定该山脉的 6 个变形期次,首次将碳酸盐矿物定年应用于多期构造事件当中。由此可见,碳酸盐矿物 U-Pb 定年精准限定了脆性构造的变形时代(Roberts *et al.*, 2020b),在构造地质学领域展现出巨大的应用潜力,对世界不同地区构造运动时限的限定具有重要的科学意义。

3.2 确定岩石破裂以及盆地流体流动时限

盆地流体是含油气盆地最主要的地质营力,它的形成与沉积盆地中油气的生成、运移、成藏有着重要的关系(金之钧等, 2013; 刘恩涛等, 2019)。然而流体年代学研究一直是盆地流体研究具有挑战性和前沿性的方向。目前存在的盆地流体年代学研究主要包括流体包裹体、自生伊利石定年法、自生钾长石加大边定年法、同位素稀释方解石 U-Pb 定年法等 (Smith *et al.*, 1991; Worden *et al.*, 1999; Uysal *et al.*, 2001; Mark *et al.*, 2005)。受样品不同源、体系不封闭等因素的影响,开展上述定年确定流体活动时间有难度且精度低,很难恢复盆地所有的流体事件,更无法确定流体的活动时限。

碳酸盐岩沉积盆地裂隙、孔隙发育,岩石溶解性强,流体活动较碎屑岩沉积盆地更加频繁,对碳酸盐岩的改造更为突出,流体活动产物更加富集,如方解石贯穿着流体活动的全过程。当方解石结晶过程中捕获石油或天然气等烃类流体时,其年代学可记录油气运移和成藏的关键信息,因此对其开展年代学研究可以准确揭示盆地流体的活动历史。前人使用方解石 U-Pb 同位素等时线年龄成功恢复了一些盆地的流体活动时限,对盆地岩石裂隙生长以及流体运移有更好的了解。Roberts 等 (2020c) 将 LA-ICP-MS U-Pb 定年用于研究石油盆地中裂隙与流体的流动方式,对东北英格兰克利夫兰盆地发育的早侏罗世泥岩进行研究,限定年龄范围在始新世晚期到渐新世早期,范围在 36~27 Ma,平均年龄为 32 Ma (Staithe 断层和 Runswick Bay 断层) 和 29 Ma (Peak 断层),表明盆地流体活动比侏罗纪至晚白垩纪的断层活动都要年轻。杨鹏等 (2021) 获得塔里木盆地断裂带内多期的次生方解石年龄分别为 456 ± 11 Ma~ 435.2 ± 9.7 Ma、 395 ± 14 Ma~ 371 ± 18 Ma 和 328.0 ± 9.2 Ma~ 307.6 ± 7.1 Ma,揭示区内 3 期断裂活动及盆地流体事件,成功恢复了区域断裂带的活动时限,论证了碳酸盐岩年代学示踪流体活动的可行性。

3.3 确定碳酸盐地层的成岩时代

碳酸盐岩一直以来都在全球油气勘探中占有重要地位,全球过半的油气资源也贮藏其中,其油气储集层的成因和分布预测是碳酸盐岩油气勘探面临的关键问题之一。海相碳酸盐岩古老、埋藏深,且经历多期的叠加改造作用,油气成储和成藏历程极其复杂。优质储集层的形成与岩层孔隙、孔洞及裂

隙的发育时间有关,因此,研究碳酸盐岩中成岩矿物的绝对年龄成为恢复储集层成岩-孔隙演化史的关键。沈安江等 (2019) 立足四川盆地油气储集层,对震旦系灯影组白云岩中多期充填孔洞、孔隙、裂隙中的白云石胶结物进行 LA-ICP-MS U-Pb 测年,获得不同期次胶结物的绝对年龄,成功划分不同期孔洞与孔隙充填作用和储集层的埋藏过程。Holdsworth 等 (2020) 选取 Shetland 西部石油省 Lancaster 储集岩层裂隙中发育的方解石脉进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年,成功获得 108.73 ± 0.83 Ma 的矿化与油气储存年龄。Mangenot 等 (2018) 选取巴黎盆地沉积碳酸盐样品,获得 U-Pb 年龄为 154 ± 5.1 Ma~ 37.2 ± 5.3 Ma,结合流体包裹体热力学分析确定矿化流体的温度与同位素组成,重建巴黎盆地晚侏罗纪碳酸盐储存层的成岩作用、热作用与水文历史。Godeau 等 (2018) 获得法国东南部 Urgonian 微孔石灰岩 (北特提斯边缘) 中两期方解石胶结物 LA-ICP-MS U-Pb 年龄,分别为 93.0 ± 2.3 Ma 和 34.0 ± 0.9 Ma, ID-TIMS U-Pb 年龄为 96.7 ± 4.9 Ma 和 90.5 ± 1.6 Ma,平均 92.4 ± 1.7 Ma,表明该成岩过程可能与近地表暴露过程中微小孔隙的形成同步发生,该研究将激光剥蚀技术快速识别合适样品和同位素稀释法准确性的优点相结合,为典型碳酸盐岩地层定年提供了可靠年龄。

对于海相碳酸盐岩地层,由于缺乏有效的古温标,又缺少磷灰石、锆石等低温年代学所需的副矿物,其热演化史及成岩-孔隙演化史的恢复一直存在困难。不同于传统同位素研究,碳酸盐团簇同位素 (clumped isotope) 作为近年来新兴的古温标,其同位素信息会随温度升高而发生改变 (Huntington and Lechler, 2015),由于成岩作用、埋藏升温、热液活动与重结晶作用的影响,改变了代表成岩温度的初始 $T(\Delta_{47})$ 值 (徐秋晨等, 2019),因此为古流体温度信息的标定及沉积盆地热演化史的恢复带来可能。

为更好地约束某一区域热液循环的温度、来源和时限,Pagel 等 (2018) 首次提出团簇同位素与 LA-ICP-MS U-Pb 定年联用,从地热学、地质年代学、热年代学 3 方面重建成岩作用与古水文演化历史。MacDonald 等 (2019) 首次将此方法用于研究热液方解石,对来自苏格兰 Arran (AR08、AR09 位于 Corrie 地区海滩,硅酸盐矿物蚀变明显)、Loanhead (JF7A 位于 Corrie 地区海滩,蚀变玄武岩)、Mull (MU04) 3

个地区岩层中发育的方解石脉进行定年,仅有2个方解石是热液叠加的,年龄分别为 224 ± 8 Ma 和 291 ± 33 Ma。3个样品的结晶温度在 $75 \sim 15^\circ\text{C}$,可定年的方解石样品中封闭的 U-Pb 体系没有被改造重建。然而,对形成温度更低的方解石样品,缺少精确的年龄限定,因此,在低温条件下已封闭的 U-Pb 体系是否被改造尚不能确定。将同位素温度法与 LA-ICP-MS U-Pb 联用,对同时测定热液流体的温度和活动时限具有重要意义。

碳酸盐矿物作为主要成分存在于碳酸盐地层中,记录着成岩的地质过程与热演化史,其成岩研究也面临着温度与年龄的挑战(Mangenot *et al.*, 2018)。数十年来,碳酸盐类矿物已用于 U-Pb 和 Pb-Pb 同位素年代学研究,如利用同位素稀释法对珊瑚化石(Getty *et al.*, 2001; Denniston *et al.*, 2008)、海洋胶结物(Rasbury *et al.*, 2004)、海相碳酸盐岩(Israelson *et al.*, 1996)、湖泊碳酸盐矿物(Cole *et al.*, 2004)、白云岩(Luczaj and Goldstein, 2000)、成岩碳酸盐岩(Rasbury *et al.*, 2000)和热液成因碳酸盐矿物(Coveney *et al.*, 2000)进行定年,但该方法相比 LA-ICP-MS 存在一定局限性。地壳沉积不久后便会形成碳酸盐岩,因此全球环境的变化也将在洋壳变化当中体现出来。Coogan 等(2016)利用 LA-ICP-MS 首次对来自全球上层洋壳不同位置的细脉或孔洞中方解石进行 U-Pb 定年,测得样品 U 含量高 Pb 含量低,获得适宜定年的 U/Pb 值,保证定年得以进行,最终测得其精确年龄为 $128 \sim 82$ Ma,表明中生代晚期和新生代洋壳的热液碳酸盐岩其含量之间的差异记录着全球环境条件的变化。

3.4 确定成矿热液活动时限

方解石是热液矿床中一种常见的脉石矿物,富含微量元素与稀土元素(REE),故其地球化学和 C、O 同位素特征可以为成矿流体的演化提供启示(Kontak and Jackson, 1999; 孙景贵等, 2001; Ghosh *et al.*, 2006; 李志丹等, 2014; 侯林等, 2015; 朱江等, 2017)。Kalliomäki 等(2019)对芬兰东部 Hattu 绿岩带热液矿床中发育的方解石进行微量元素的分布与组成特征研究,发现其微量、稀土元素含量均与母岩有关。CL 图像有助于区分热液方解石的形成世代,其微量元素含量、稀土元素配分模式的差异反映流体成分的变化,记录着成矿流体与围岩相互反应的过程。Salih 等(2019)选取 Kurdistan 地区 Iraq 发育的上白垩统 Bekhem 组碳酸盐岩层,对构

造裂隙中的鞍状白云岩与热液方解石进行原位 LA-ICP-MS U-Pb 定年。结合同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 分析,判断该地区存在两期流体活动,早期年龄为 73.8 Ma 与晚白垩世 Zagros 褶皱断裂构造事件有关且与 Bekhem 组碳酸盐岩地层沉积时期(75.1 Ma)相关,晚期热液活动年龄为 30.3 Ma,主要与第三纪褶皱断裂构造事件相关。U-Pb 年代学研究成功划分了不同期的流体事件,约束该地区热液活动时限。

相比其他热液矿床,华南锑矿带热液矿床矿物组合简单,主要由辉锑矿、碳酸盐矿物、萤石、石英组成,因缺乏合适定年矿物,其成矿时代一直存在争议,制约了对华南锑矿带锑成矿作用的深入理解。碳酸盐矿物是华南锑矿带热液锑矿床最主要的脉石矿物,贯穿了整个热液锑矿床的形成过程,记录了相应阶段的成矿信息,是热液锑矿床理想的定年矿物。以华南锑矿带内的维寨锑矿为例, Luo 等(2020)选取不同成矿阶段的碳酸盐矿物进行 LA-ICP-MS 微区原位高精度 U-Pb 定年研究,结合 Mapping 高分辨率图像(图 1f),利用 LA-MC-ICP-MS 预剥蚀方法进一步筛选出高 U/Pb 值的有效测点,获得维寨锑矿床方解石适合的 U/Pb 值(0.05~70)区域,获得两组年龄。早期方解石年龄为 115.3 ± 1.5 Ma,指示华南地块与华夏地块间发生一期锑成矿事件,锑成矿与燕山期($\sim 180 \sim 125$ Ma)造山后的早白垩世大规模伸展运动有关。晚期方解石年龄为 60 ± 0.9 Ma,反映该区早新生代的一期重要地质热事件,与锡矿山大型锑矿床内和辉锑矿紧密共生石英的电子自旋测年结果($66.4 \sim 51.6$ Ma)相一致,也与区域上地壳抬升时间 61.5 ± 5.9 Ma 基本吻合,两组年龄可靠,具有重要地质意义。

卡林型金矿床是一种重要的金矿床类型,主要分布在美国内华达州卡林镇、中国滇黔桂和川陕甘两个金三角内,是一种主要产于碳酸盐岩建造中的微细浸染状金矿床。前人对中国金三角卡林型金矿床已经开展了较为广泛的研究工作(Hu *et al.*, 2002),但其矿床精确年代学格架仍存在争议,限制了对该类矿床成因的理解。此类矿床的矿石多以细粒结构为主,矿物共生组合较为复杂,存在多期热液叠加事件,加之缺少与矿化直接相关的贯通性矿物,因此利用传统放射性同位素得到的年龄结果无法精确限定热液叠加事件,难以约束与金矿床有关的大地构造事件,矿床成因模型缺乏有力证据。Jin 等(2021)选取中国水银洞金矿床发育的脉石矿物方

解石, 基于矿脉穿切关系、阴极发光特征、地球化学微量元素(U、Pb、REE等)及同位素(C、O、Sr)特征, 成功划分出3个世代(图1d), 分别对应3期热液叠加事件。3个世代的方解石分别为高U含量Cal-1、Cal-2, 其LA-ICP-MS U-Pb年龄为204.4~202.6 Ma、191.9 Ma; 低U含量Cal-3的LA-(MC)-ICP-MS U-Pb年龄为137.1 Ma(图1h)。结合前人数据, 第3期方解石Cal-3与区域上早白垩世成矿事件有关。该研究表明, 金三角及其周边地区金成矿事件发生在晚三叠世, 形成于印支造山后的碰撞伸展过程, 与NW向松马缝合带古特提斯洋闭合有关, 证明了碳酸盐矿物年代学研究在矿床学领域的有效性。

4 讨论

4.1 碳酸盐矿物U-Pb年代体系影响因素

4.1.1 U-Pb体系开放与保存

碳酸盐类矿物中U和Pb具有稳定的半衰期, 且半衰期与衰变常数皆可获得。因此, 只要碳酸盐矿物的U-Pb体系处于封闭, 就可选取U-Pb体系进行定年。不同的矿物有不同U-Pb封闭温度范围, 并且相同矿物在不同深度具有不同的矿物冷却速率。碳酸盐矿物U-Pb定年封闭温度暂时没有确切的范围, 封闭体系冷却速率的数据与经验也较匮乏(Smye *et al.*, 2018; Roberts *et al.*, 2020c)。U-Pb定年封闭温度体系多应用于地壳深部的韧性矿物, 而碳酸盐矿物主要形成于地壳浅部, 且在低温到高温环境下都可以生成, 只是低温下易于发生改变或重结晶, Pb含量会在中等温度以上发生迁移(Cherniak, 1997)。通常情况下, U-Pb体系会测定出 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 3组年龄, 若3组年龄在误差范围内一致, 说明矿物形成之后U-Pb同位素体系封闭, 其中任何一组都可代表矿物形成年龄。然而, 碳酸盐矿物的普通Pb含量高, 由于普通Pb的扣除不当或同位素体系的轻微开放, 造成这3组年龄并不一致, 就需要应用Tera-Wasserburg谐和曲线来获取碳酸盐矿物的形成年龄, 确保年龄的准确性。

4.1.2 多期流体活动事件

碳酸盐矿物U-Pb定年应用广泛, 在矿床的研究中不断发展与进步, 矿物所富含的微量元素与稀土元素也能够灵敏的反映出各种地质作用的性质, 其演化也是反映时代环境变化的地球化学档案。但

是碳酸盐矿物受U、Pb含量差异(Roberts and Walker, 2016)、结晶时温压环境的影响, 在岩浆形成与分异作用、热液作用、变质作用、风化作用等过程中, 产生不同的U/Pb值, 所对应年龄代表不同的地质事件与地质意义。对于不同沉积环境中的碳酸盐矿物与气候的变迁也成为可能影响碳酸盐岩地区成矿环境的因素(Coogan *et al.*, 2016)。多期流体活动事件是碳酸盐矿物定年难度大的原因之一, 不同世代的方解石具有不同的元素分布特征, 尤其是某些热液活动叠加的部分会在元素扫描中更加明显, 因此对其进行微量元素分析是选取适宜的待测靶区、判定流体活动期次的重要步骤。Roberts等(2016)在完成东北大西洋边缘法罗群岛断层同构造方解石年代学测试工作的基础上, 选取部分样品进行微量元素分析, 识别矿物的生长区域, 确定成矿流体与方解石矿物世代(Roberts and Walker, 2016, 图1e)。结果显示在含有高Pb含量的方解石中, 其U-Pb截距年龄较低, 为 37 ± 2 Ma, 这证明微量元素对LA-ICP-MS U-Pb定年结果的解译具有重要意义。

电子阴极发光图像(cathodoluminescence, 简称CL)可以分辨出一些普通显微镜下不可见的结构特征, 是直观反映碳酸盐矿物中微量元素组成的手段。因不同碳酸盐矿物所含微量元素性质、流体pH值、Eh值的不同, 在样品晶粒中存在不同阴极发光强度的区域。碳酸盐矿物中微量元素的生长强度因其生长速度、晶体表面结构以及流体成分而有不同(Kontak and Jackson, 1999; Barker and Cox, 2011), 导致矿物内部不同区域的阴极发光图像颜色各异。碳酸盐矿物常见的彩色CL颜色为橙色、橙黄色、橙红色, 其色调主要与Mn、Fe及稀土元素的含量相关, 在不同形成温度下色调也有明显区别, 因此彩色阴极发光可用于区分多世代碳酸盐矿物的先后顺序(Rusk and Reed, 2002; Rusk *et al.*, 2008)。Kalliomäki等(2019)通过剖析Hattu绿岩带造山型金矿床热液方解石CL图像与LA-ICP-MS微量元素结果发现, 各个生长区之间有明显变化, 印证研究区发育多期流体活动事件。对脉状方解石流体包裹体进行LA-ICP-MS微量元素测定, 数据表明不同世代流体成分明显不同, 样品也存在不同的新老关系。

尽管在方解石内部微量元素具有较明显的重叠现象, 但一些化学特征是显而易见的。早期与晚期形成的方解石其核部与边部微量元素具有相反的生

长现象,即早期核部微量元素含量高,晚期边部微量元素含量高,反映了不同期流体成分不同。因此,碳酸盐矿物的微量元素特征能够表征不同流体与同一围岩或同一流体与不同围岩之间相互作用的结果,在示踪水-岩反应过程方面也具应用潜力。

4.1.3 碳酸盐矿物形成的环境

碳酸盐矿物在地壳中广泛发育,可以在不同的环境中存在。如洞穴、土壤、热液活动、断层构造等。绝大部分的碳酸盐矿物是外生成因的,包括沉积成因的方解石、白云石、文石等,可形成大面积分布及厚度很大的海相沉积地层,以及风化作用与生物作用形成的蓝铜矿和菊石等。少数碳酸盐矿物是内生成因的,主要产于中、低温热液矿床中。

碳酸盐矿物成因复杂,具有多期多阶段性,且容易遭受改造,其 U-Pb 定年的应用是当前地质年代学的研究难点,而驱动碳酸盐矿物中 U-Pb 分配的因素备受关注。然而,并非所有的碳酸盐类矿物都可以通过 U-Pb 同位素年代学体系获得年龄数据,其定年潜力与 U-Pb 含量的可行性密切相关。在多变的沉积环境中,了解母体同位素和子同位素的行为及元素进入碳酸盐矿物中的兼容性是预测能否进行 U-Pb 定年的关键。受不同流体中元素的溶解度的影响,Pb、U 更容易取代 Ca 离子进入碳酸盐矿物的晶格中(Rasbury and Cole, 2009),这些碳酸盐矿物大多存在于海相环境或大气沉积物中,且由于它们的亚稳定性,在成岩过程中会优先沉淀为方解石、白云石和文石。在内生环境中,流体或热液活动会使母岩中的矿物发生蚀变,矿物内 U、Pb 同位素的分配便会受到蚀变的干扰,而碳酸盐矿物中的母体同位素或子同位素受流体影响发生扰动或热扩散,表面上看这种蚀变会产生更加年轻的年龄,但当蚀变作用形成新矿物后,U 从体系中大量丢失,而 Pb 同位素不发生变化,U/Pb 值比历史值都要低。如果 U/Pb 值过低,所构建的等时线会较稳定体系更加陡峭,产生较老的年龄。同样,随着时间的迁移,Pb 含量在体系中增加,测定的 U/Pb 值会更低,获得更老的年龄。因此,不同的流体活动是导致不同类型碳酸盐矿物的 U 含量有差异的原因。Montano 等(2021)对 Nördlinger Ries 与 Yacoraite Fm 火山盆地发育的特征鲜明的年代地层与化学地层对比,发现生物成因和非生物成因的同沉积碳酸盐矿物沉淀时代不同。通过 LA-ICP-MS 研究样品中的 U 和 Pb 同位素,测得生物成因微晶灰岩 U/Pb 值的范

围大,定年潜力高,与非生物成因的湖泊胶结物完全相反,证明除流体原始的 U、Pb 含量外,生物作用也可能影响碳酸盐矿物的 U-Pb 同位素体系分配行为。

4.2 碳酸盐 U-Pb 定年存在问题及局限性

4.2.1 含量问题

碳酸盐矿物所具有的低 U、高普通 Pb 含量特征,是制约碳酸盐矿物 U-Pb 年代学广泛应用的问题之一。早期碳酸盐矿物 U-Pb 定年研究主要应用于石笋、洞穴堆积物或纯净的碳酸盐矿物(Rasbury *et al.*, 1998, 2009; Walker and Cliff, 2006),因为这类碳酸盐矿物具有相对高的 U 含量(图 1a, 1b),通过成像技术确定出 U 含量分布区域(图 1d),测定出较精确的 U/Pb 值。而像方解石这类多以脉状产出的低 U 碳酸盐矿物,其年代学研究较为空白。低 U 碳酸盐矿物 LA-ICP-MS U-Pb 定年在测年原理上与锆石 LA-ICP-MS U-Pb 都基于放射性衰变原理,但其 U、Pb 含量普遍比锆石低 2~4 个数量级。锆石中 U 的含量通常在 10×10^{-6} 以上,而方解石中 U 的含量通常低于 1×10^{-6} ,大多数样品 U 的含量都低于 100×10^{-9} 。也就是说,对方解石开展原位激光 U-Pb 年代学测试时,其测试信号只有锆石的 1/100~1/10 000,因此获取高精度年龄数据难度大。LA-ICP-MS 在获取同位素数据时,难以准确测定 ^{204}Pb 的含量,原因在于实验过程中能检测到的 ^{204}Pb 离子信号较弱,同时易受氦气中 ^{204}Hg 的干扰,导致对普通 Pb 的扣除有一定影响。对于锆石这类普通 Pb 含量低的矿物来说,普通 Pb 含量的组成对 U-Pb 年龄结果的影响微乎其微,几乎可以不进行 Pb 校正。然而方解石普通 Pb 含量比锆石高的多,年龄结果受普通 Pb 含量影响较大,因此扣除普通铅的影响有助于提高年龄精度。常用的普通 Pb 校正有 ^{204}Pb 校正法、 ^{207}Pb 校正法和 ^{208}Pb 校正法。其中, ^{204}Pb 校正法不适用于碳酸盐矿物 LA-ICP-MS 定年,因为其 ^{204}Pb 含量较低,影响激光正常接收信号,无法准确测量; ^{208}Pb 校正法假设条件较多,要求 U-Th-Pb 体系封闭且 Th/U 值低于 0.5; ^{207}Pb 校正法适用于 U-Pb 体系封闭的年轻样品(年龄小于 1 200 Ma),假设条件少,适用于碳酸盐矿物 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法的普通铅校正。U-Pb 定年使用 Tera-Wasserburg 谐和曲线来显示样品年龄(Ludwig, 2003),是普通 Pb 校正的几何体现,横坐标为 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$,纵坐标为 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$,该方法拟合出的反谐和曲线和 T-W

谐和曲线的下交点年龄为所测样品年龄,其优点在于不需要对 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值完成普通Pb扣除,谐和曲线的上交点值即为 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 初始值。

4.2.2 标样选取

碳酸盐矿物的种类繁多,其结构、组成和形成年龄在不同环境中也各异,因此在进行原位LA-ICP-MS定年分析中,寻找和制备基质匹配的合适标样是一项重大挑战。适合定年的标样首先需要样品内部U、Pb含量均一,其次需要放射性成因的Pb含量高(大于98%),U含量需适中,保证与测试样品中U的含量相差较小,同时具有足够的储量用于长期使用与研究,选取此类合适的标样是获得精确年龄结果的前提。目前碳酸盐LA-ICP-MS U-Pb定年采用标样主要有合成的人工标准玻璃与天然矿物两类(Rasbury and Cole, 2009; Li *et al.*, 2014; Roberts and Walker, 2016; Nuriel *et al.*, 2017; Hansman *et al.*, 2018)。Goodfellow等(2017)采用NIST-614标准玻璃进行校正后,利用其实验室工作标样(GSC/WP21)进行辅助校正,取得准确结果。近年来,国际上报道的碳酸盐矿物标样主要有WC-1(海相方解石)、ASH-15D(洞穴钙板,加权平均年龄为 3.001 ± 0.12 Ma)、Duff Brown Tank(64 Ma; Hill *et al.*, 2016)和JT(13.797 ± 0.031 Ma; Guilong *et al.*, 2020)。Li等(2014)在首次进行方解石原位LA-ICP-MS U-Pb定年分析时,选取NIST glass 614为标样,但因其为玻璃样品,会与碳酸盐矿物产生基体效应。为解决这一难题,Roberts等(2017)采用来自美国德克萨斯州西部Delaware盆地断层中天然矿物WC-1作为标样,测得WC-1样品U平均含量为 3.7×10^{-6} ,普通铅含量 0.18×10^{-6} ,使用ID-TIMS标定其年龄为 254.46 ± 6.4 Ma。Vaks等(2013)首次利用同位素稀释法标定以色列高纯度洞穴钙板ASH-15D的加权平均年龄为 3.001 ± 0.012 Ma。在MC-ICP-MS上测定Duff Brown Tank年龄为 66.8 ± 3.4 Ma,ASH-15D年龄结果为 2.965 ± 0.011 Ma(Nuriel *et al.*, 2021)。然而WC-1标样的U、Pb含量较高,U-Pb变化范围小,同位素分布不均一,造成年龄数据离散,下交点年龄误差较大,其结果仍然存在 $\pm 3\%$ 的不确定度。Yang等(2021)在利用同位素稀释法开发了新的低U方解石原位U-Pb测年的标样AHX-1A(塔里木盆地孔洞充填方解石),年龄为 209 ± 1.3 Ma,并与WC-1进行多次对测,验证AHX-1A的可靠性。

总的来说,不同标样有不同的适用范围,WC-1有较高的U和Pb含量,容易用低灵敏度的ICP-MS测得;ASH-15D含有相对低的Pb含量和相对高的U含量,在高灵敏度的ICP-MS上产生精确结果,适用于洞穴堆积物这类碳酸盐矿物的定年校准;而JT的U、Pb含量适中,对质谱仪的使用也无局限性;AHX-1A解决了ASH-15和JT年龄偏小以及WC-1不均一性导致数据不稳定的问题,为约束盆地内古老碳酸盐岩的时代提供了新的窗口。

4.2.3 实验测试技术及设备

相较于硅酸盐矿物,激光对碳酸盐矿物的剥蚀速率更大(王辉等, 2019)。目前,碳酸盐矿物U-Pb定年实验设备的不同主要表现在激光剥蚀系统(LA)和电感耦合等离子质谱(ICP-MS)系统上。LA-ICP-MS常用激光剥蚀系统为Resolution S-155型,ICP-MS系统有热电的Elements和Nu Instruments Attom等型号。LA-MC-ICP-MS常用LA型号为New Wave Research 193 nm FX ArF的准分子激光器,电感耦合等离子质谱体系有Nu Plasma、热电的Neptune等型号。单接收器测定时使用单个二次电子倍增器按一定次序测定Pb、U同位素含量,产生的数据简单,不需要进行多个检测器的交叉校正,当碳酸盐矿物U含量高于 0.1×10^{-6} 时,能够达到较高的精度。多接收器质谱仪Nu Plasma II使用法拉第检测器,该仪器在仪器高质量数一侧测定 ^{238}U 和 ^{232}Th ,用法拉第杯或二次电子倍增器在低质量数一侧同时测定Pb同位素含量(Kylander-Clark, 2020; 程婷等, 2020),且需进行 ^{204}Pb 、 ^{208}Pb 的校正。相同束斑下,多接收器较单接收器的灵敏度要高出2~3倍,能精确测量Pb含量低的样品,对U含量低于 0.05×10^{-6} 的样品,只有MC-ICP-MS能够满足测试精度需要。相同灵敏度下,单接收器测定时间慢,产生相同精度时需要将束斑增至MC-ICP-MS的6~9倍。

多接收器的另一优势在于,激光剥蚀过程中对U、Pb含量可以实现同时测量,瞬时信号的变化不影响 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的精度。多接收器用法拉第杯测定 ^{238}U 时,会将探测器最高测定至 10^4 cps,而单接收器电子倍增器的动态变化会将样品U含量限制在特定的变化范围内,因此当U含量过低时,电子倍增器将无法检测。值得一提的是,新型Nu Plasma 3D MC-ICP-MS接收器的出现,增加了高灵敏度离子计数器检测器(Kylander-Clark,

2020),在低质量数一侧增加5个Daly检测器,高质量数一侧增加1个Daly检测器,同时直接分布14个法拉第杯,能够对 ^{238}U 和Pb进行离子计数,同时获得 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 、 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{204}Pb (CHg)和 ^{202}Hg 含量,增大其检测范围。Nu P3D能够将U范围扩大至102~107 cps间,具有更好的线性响应,保证了定年的有效性。

4.3 碳酸盐矿物定年方法选取与建议流程

4.3.1 实验方法选取

前人研究结果表明,ID-TIMS和LA-ICP-MS U-Pb是目前对适宜定年的方解石样品开展年代学研究的两种方法,被广泛应用于同位素年代学研究(Woodhead and Pickering, 2019)。两种方法各具优势,为评估更加适用于碳酸盐矿物定年的方法,Li等(2014)选取英国Toarcian中Bifrons带侏罗纪菊石,首次对碳酸盐类矿物进行LA-ICP-MS U-Pb进行定年,并对同一份样品同时进行TIMS定年,测得其年龄分别为 165.5 ± 3.3 Ma和 171 ± 16 Ma,两种方法测得的年龄在误差范围内一致,显然前者精度更高。LA-ICP-MS与ID的差异还表现在样品U、Pb含量及空间分辨率上。一般情况下,用于定年的碳酸盐矿物需要具有一定范围的U-Pb值,对于U含量相对较高($>1\times 10^{-6}$)的洞穴堆积物来说(图1a),不考虑样品年龄大小的影响,LA能成功产生精确的年龄。而对U含量相对低的洞穴堆积物来说,能够成功定年的关键在于样品中Pb的含量和年龄范围,因此相对年轻的样品没有合适的U/Pb值范围,LA并不适用。相比之下,ID所需样品量大(50~200 mg, LA-ICP-MS仅需要0.005 mg的样品量),能够保证构建合适的U/Pb值范围,因此ID会产生更加精确的年龄数据,给出更为合适U-Pb等时线,是该方法的一大优势。然而对于年龄相对较老的海相碳酸盐岩地层,ID定年不适用,一是海相碳酸盐岩地层碳酸盐矿物所含U含量很低,大量样品全溶后U/Pb值均一化,U/Pb值范围小,难以拟合理想的等时线;二是传统的微钻取样会造成样品遭受一定程度的Pb污染,且粉末混合会影响样品中U/Pb值的变化范围,因此无法实现对超净实验室有严格要求的低U碳酸盐矿物定年,至今还未见过这方面的报道。在空间分辨率上,由于碳酸盐矿物中U元素分布不均,具有高空间分辨率优势的LA能够瞄准适合定年的区域,在10~100 μm 的尺度上识别蚀变带和矿物包裹体,单点分析仅需3~5 min,能够确

保结果的准确度。而ID只能达到厘米级别,分析时间也较长,能够持续几周甚至几个月。相比同位素稀释法定年,LA-ICP-MS具有显著优势,虽然在实验精度方面不及ID,并且需要借助能够进行基质匹配的理想标样来校准,但能够进行原位分析,产生大范围的U/Pb值,拟合出较好的等时线结构,实现谐和的等时线年龄,具有成本低、耗时短、效率高、制样简单等优势,因此LA-ICP-MS成为碳酸盐矿物U-Pb定年的优先选择。

4.3.2 建议开展流程

不同激光原位定年的手段及仪器对不同U、Pb含量的碳酸盐矿物有不同的适用范围。参照碳酸盐矿物U-Pb定年流程(图1),定年的首要环节是解读碳酸盐矿物的形成世代,尤其是在碳酸盐岩热液流体或成矿流体运移过程中,流体活动具有明显的多期多阶段性,有时甚至在厘米尺度上都能观察到多个期次,因此细致的野外工作和岩相学、矿物形貌学工作是甄别不同期次流体产物的前提,是确保研究顺利进展的基础。在这之前,需要通过不同矿物U、Pb含量的密度变化曲线解析矿物内部的U/Pb值,判定理想的实验手段,利用高分辨率仪器在单颗粒上实现微区原位定年。一般情况下,洞穴堆积物和成岩作用过程形成的碳酸盐矿物U含量都相对较高,分别为 $1.9\times 10^{-6}\sim 0.003\times 10^{-6}$ 和 0.4×10^{-6} ,单接收器的LA-ICP-MS即可获得合适的U/Pb值范围。对于热液成因的碳酸盐脉而言,其U含量低至 100×10^{-9} ,选择能够扩大检测U/Pb值范围的多接收器,能够降低实验难度,更为适用。其次,依赖透射光、反射光、背散射电子图像、阴极发光及元素成像等技术手段进行矿物内部的结构研究,观察晶体的发生和生长历史,解译元素分布特征,优选待测靶区。最后,将测得数据拟合出Tera-Wasserburg谐和曲线,对数据进行合理解释,分析其地质意义。

综上,尽管低U碳酸盐矿物定年具有一定难度,且标样种类十分有限,标样的选取在各实验室中尚未共享,未达成一致,但目前已明确的不同标样类型及所分析的缺陷对未来的研究工作具有很好的指示意义。随着仪器性能的改善及标样校准方法的完善,LA-ICP-MS作为一种高灵敏度、高精度并可提供多维、高分辨信息的原位微区分析技术,将在未来分析元素含量与空间分布和约束地质体时空演化格架中占据重要地位,具极佳的应用前景。关键金属矿床是目前地学领域的研究热点,我国广泛发

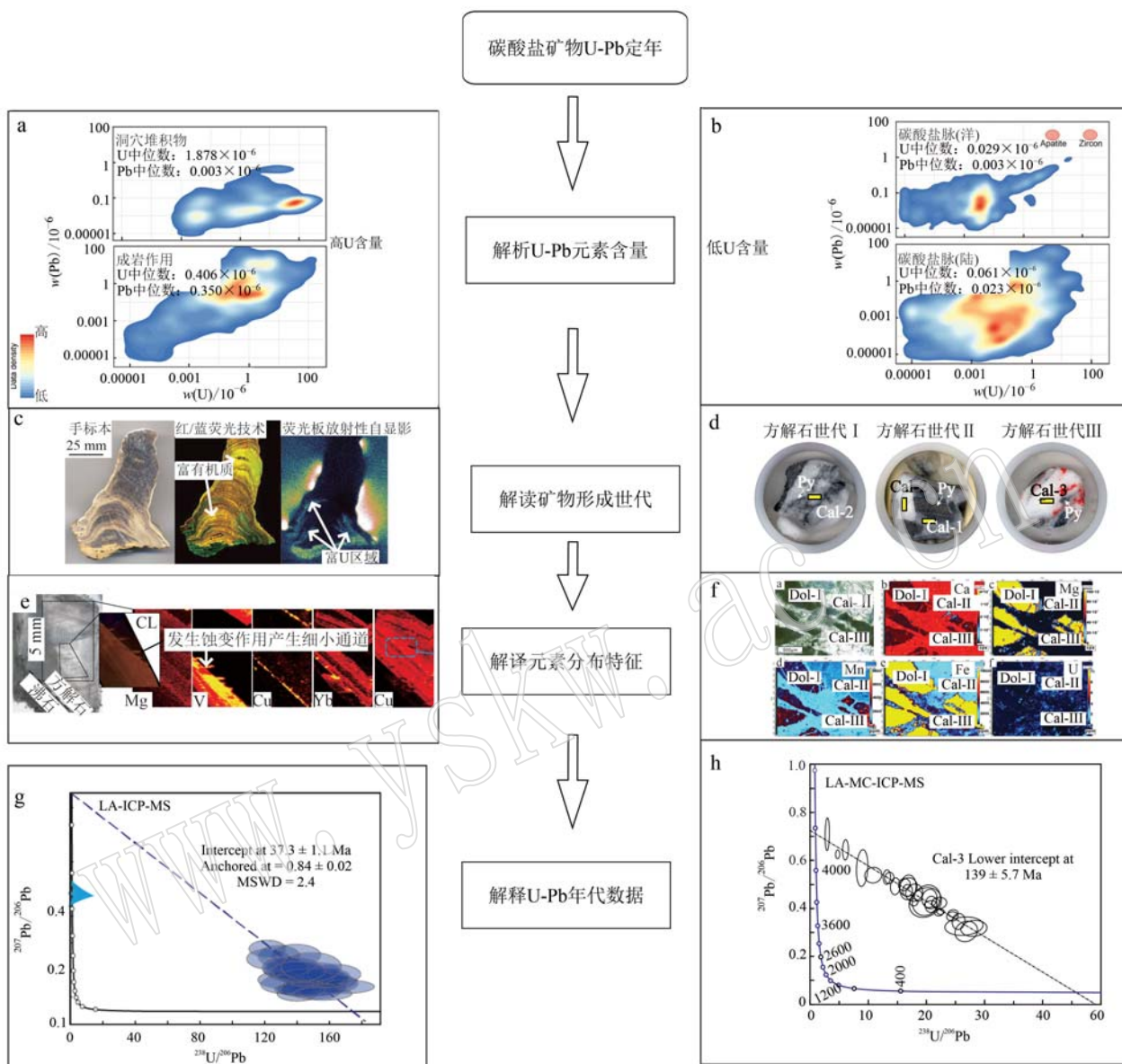


图1 碳酸盐矿物 U-Pb 定年流程

Fig. 1 Workflows for carbonate U-Pb geochronological study

a, b—不同种类及环境中的碳酸盐矿物 U、Pb 元素含量分析特征,包括洞穴堆积物、成岩作用过程中碳酸盐矿物、洋壳与陆壳中的碳酸盐脉,并与常用激光原位定年的锆石与磷灰石做类比; c—成像板放射性自显影法识别碳酸盐矿物内部高 U 含量区域。IP 放射性自显影法能够记录样品表面空间分辨率及总放射性元素强度,比较适用于 U 含量相对较高的洞穴堆积物; d—热液矿床中不同世代的方解石代表不同成矿作用期; Cal-1 为蚀变矿化碳酸盐岩中砷黄铁矿与碎屑角砾内的方解石, Cal-2 为切穿蚀变矿化碳酸盐岩的方解石细脉, Cal-3 为充填于矿化蚀变碳酸盐岩溶解间隙的方解石; e—利用 CL 图及 mapping 解析方解石内部不同元素特征; f—不同世代方解石透射光照片及其 Ca、Mg、Mn、Fe、U 元素在含量上的不均一性; g, h—LA-ICP-MS 和 LA-MC-ICP-MS 定年结果; 文献来源: Roberts *et al.*, 2020a; Luo *et al.*, 2020; Jin *et al.*, 2021

a, b—uranium (U) and total lead (Pb) contents of various carbonate materials, median values for high and low common-lead-bearing U-Pb geochronometers-apatite and zircon- are shown for comparison; c—imaging-plate autoradiography has been shown to be a useful tool for finding U-bearing domains in carbonate minerals. This technique records the image of the spatial distribution and intensity of total radioactivity, and may be suitable for speleothems due to their higher uranium concentrations; d—photographs showing the calcite samples used for U-Pb dating represents different generations of calcite. Cal-1: in cements arsenian pyrite and breccia fragments of altered and mineralized carbonate, Cal-2: both white and grey calcite cutting the altered and mineralized carbonate breccia, Cal-3: spacing infillment formed by dissolutions of the altered and mineralized carbonates; e—micrographs, cathodoluminescence images and LA-ICP-MS element maps; f—transmitted light imaging and element mapping of Ca, Mg, Mn, Fe, U of hydrothermal carbonates showing U concentration heterogeneity in different stage; g, h—tera-wasserburg U-Pb concordia plots for calcite by LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS (after Roberts *et al.*, 2020a; Luo *et al.*, 2020; Jin *et al.*, 2021)

育金锑矿、汞锑矿,与金属矿物伴生的碳酸盐矿物是主要的脉石矿物,对方解石、白云石、铁白云石等碳酸盐矿物进行同位素年代学研究,能够约束成矿年代,建立年代学格架。碳酸岩与稀土矿床的成因联系已被广泛认可,方解石作为成矿过程中的贯通性矿物,广泛发育在我国白云鄂博 Fe-Nb-REE 矿床、山东微山等稀土矿床中。将碳酸盐矿物的年代学研究应用于此,会成为碳酸盐矿物年代学应用的潜力方向之一。因此在未来的研究采样与分析过程中,要对碳酸盐中 U 和 Pb 含量、定年精度要求等格外注意,结合区域地质背景对测量结果进行校正分析与解释,获得更加可靠的定年结果,为同位素地质年代学研究提供新的思路。

5 结论

(1) 碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年技术发展迅速,是确定脆性构造变形时代、盆地流体活动时限、碳酸盐地层成岩时代和热液活动时限的理想方法,但也面临缺乏国际化标样和测试参数等难题。

(2) 细致的野外工作和岩相学、矿相学工作甄别矿物世代是碳酸盐矿物 U-Pb 年代学研究的前提,解译多世代碳酸盐矿物微量元素组成特征、定位最优靶区是年代学研究的基础,有助于准确揭示其年龄所代表的地质意义。

(3) 碳酸盐矿物是稀有、稀土等关键金属矿床的重要共生矿物,其定年技术的开发与应用对未来研究关键金属矿床的成矿年代学、矿床成因和成矿动力学背景提供了新思路。

致谢 论文的完成得益于邓军教授的指导。感谢两位匿名审稿人对本文提出的建设性意见。

References

- Audet A, Gunther D and Heinrich C A. 1998. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *Science*, 279(5359): 2091~2094.
- Barker S L L and Cox S F. 2011. Oscillatory zoning and trace element incorporation in hydrothermal minerals: Insights from calcite growth experiments[J]. *Geology*, 11: 45~46.
- Barker S L L, Bennett V C, Cox S F, *et al.* 2009. Sm-Nd, Sr, C and O isotope systematics in hydrothermal calcite-fluorite veins: Implications for fluid-rock reaction and geochronology[J]. *Chemical Geology*, 268(1~2): 58~66.
- Chen Wen, Wan Yusheng, Li Huaqin, *et al.* 2011. Isotope Geochronology: Technique and Application [J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(11): 1917~1947 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yuelong, Yang Zhongfang and Zhao Zhidan. 2005. Isotope Geochronology and Geochemistry[M]. Beijing: Geology Press, 78~93.
- Cheng Ting, Zhao Jianxin, Feng Yuexing, *et al.* 2020. In-situ LA-MC-ICP MS U-Pb dating method for low-uranium carbonate minerals[J]. *China Sciences Bulletin*, 65: 150~154, doi: 10.1360/TB-2019-0355 (in Chinese with English abstract).
- Cherniak D J. 1997. An experimental study of strontium and lead diffusion in calcite, and implications for carbonate diagenesis and metamorphism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 4173~4179.
- Cole J M, Rashbury E T, Montañez I P, *et al.* 2004. Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA [J]. *Sedimentology*, 51(3): 433~453.
- Compston W, Williams I S and Meyer C. 1984. U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high resolution ion microprobe, proceedings of the 14th lunar and planetary science conference, part 2 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 89(S02): B525~B534.
- Coogan L A, Parrish R R and Roberts N M. 2016. Early hydrothermal carbon uptake by the upper oceanic crust: Insight from in situ U-Pb dating[J]. *Geology*, 44: 147~150.
- Coveney Jr R M, Ragan V M and Brannon J C. 2000. Temporal benchmarks for modeling Phanerozoic flow of basinal brines and hydrocarbons in the southern Midcontinent based on radiometrically dated calcite[J]. *Geology*, 28(9): 795~798.
- Cowan D. 1999. Do faults preserve a record of seismic slip? A field geologist's opinion [J]. *Journal of Structural Geology*, 21(8): 995~1001.
- Deng J, Wang Q and Li G. 2017. Tectonic evolution, superimposed orogeny, and composite metallogenic system in China [J]. *Gondwana Research*, 50: 216~266.
- Denniston R F, Asmerom Y, Polyak V Y, *et al.* 2008. Caribbean chronostratigraphy refined with U-Pb dating of a Miocene coral [J]. *Geology*, 36(2): 151~154.
- Faulkner D R, Jackson C A L, Lunn R J, *et al.* 2010. A review of recent developments concerning the structure, mechanics and fluid flow properties of fault zones [J]. *Journal of Structural Geology*, 32(11): 151~166.

- 1 557~1 575.
- Frisia S, Borsato A, Fairchild I J, *et al.* 2000. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5): 1 183~1 196.
- Getty S R, Asmerom Y, Quinn T M, *et al.* 2001. Accelerated Pleistocene coral extinctions in the Caribbean Basin shown by uranium-lead (U-Pb) dating[J]. *Geology*, 29(7): 639~642.
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, *et al.* 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1 439~1 456.
- Codeau N, Deschamps P, Guihou A, *et al.* 2018. U-Pb dating of calcite cement and diagenetic history in microporous carbonate reservoirs: Case of the Urgonian Limestone, France[J]. *Geology*, 46(3): 247~250.
- Gong Wei and Jiang Xiaodian. 2015. Application of apatite fission track to timing fault movement and constrains[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35(2): 101~109 (in Chinese with English abstract).
- Goodfellow B W, Viola G, Bingen B, *et al.* 2017. Palaeocene faulting in SE Sweden from U-Pb dating of slickenfibres calcite[J]. *Terra Nova*, 29: 321~328.
- 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, Wotzlaw J F, Looser N, *et al.* 2020. Evaluating the reliability of U-Pb laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) carbonate geochronology: Matrix issues and a potential calcite validation reference material [J]. *Geochronology*, 2(1): 155~167.
- Hansman R J, Albert R, Gerdes A, *et al.* 2018. Absolute ages of multiple generations of Brittle structures by U-Pb dating of calcite[J]. *Geology*, 46(3): 207~210.
- He Dengyang, Qiu Kunfeng, Zhang Lian, *et al.* 2020. Zircon and rutile geochemistry of the Early Cretaceous basaltic porphyry from Xingcheng in the North China Craton and its geodynamic implications [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 39(6): 735~750 (in Chinese with English abstract).
- Hieftje G M, Rayson G D and Olesik J W. 1985. A steady-state approach to excitation mechanisms in the ICP[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 40(1~2): 167~176.
- Hill C A, Polyak V J, Asmerom Y, *et al.* 2016. Constraints on a Late Cretaceous uplift, denudation, and incision of the Grand Canyon region, southwestern Colorado Plateau, USA, from U-Pb dating of lacustrine limestone[J]. *Tectonics*, 35(4): 896~906.
- Hintenberger H. 1956. Electromagnetically separated mass spectrometry[J]. London: Butterworths, 177~178.
- Holdsworth R E, Trice R, Hardman K, *et al.* 2020. The nature and age of basement host rocks and fissure fills in the Lancaster field fractured reservoir, West of Shetland[J]. *Journal of the Geological Society*, 177(5): 1 057~1 073.
- Hou Lin, Peng Huijuan and Ding Jun. 2015. Sources of the ore-forming materials for the Yinachang Fe-Cu-Au-REE deposit, Wuding, Yunnan Province: Constraints from the ore geology and the S, Pb, H, O isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(2): 205~218 (in Chinese with English abstract).
- Hu R Z, Su W C, Bi X W, *et al.* 2002. Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China[J]. *Mineralium Deposita*, 37: 378~392.
- Huntington K W and Lechler A R. 2015. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics[J]. *Tectonophysics*, 647: 1~20.
- Israelson C, Halliday A N and Buchardt B. 1996. U-Pb dating of calcite concretions from Cambrian black shales and the Phanerozoic time scale[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 141(1~4): 153~159.
- Jin X Y, Zhao J X, Feng Y X, *et al.* 2021. Calcite U-Pb dating unravels the age and hydrothermal history of the giant Shuiyindong Carlin-type gold deposit in the Golden Triangle, South China[J]. *Economic Geology*, 116(6): 1 253~1 265.
- Jin Zhijun, Zhu Dongya, Meng Qingqiang, *et al.* 2013. Hydrothermal activities and influences on migration of oil and gas in Tarim Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(3): 1 048~1 058 (in Chinese with English abstract).
- Kalliomäki H, Wagner T, Fusswinkel T, *et al.* 2019. Textural evolution and trace element chemistry of hydrothermal calcites from Archean gold deposits in the Hattu schist belt, eastern Finland: Indicators of the ore-forming environment [J]. *Ore Geology Reviews*, 112: 103006. doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.103006.
- Kontak D J and Jackson S J. 1999. Documentation of variable trace- and rare-earth-element abundances in carbonates from auriferous quartz veins in Meguma lode-gold deposit, Nova Scotia[J]. *Canadian Mineral*, 37: 469~488.
- Kozono S and Haraguchi H. 2007. Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 72(5): 1 791~1 799.
- Krogh T E. 1973. A low-contamination method for hydrothermal decomposition

- sition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3): 485~494.
- Kylander-Clark A R C. 2020. Expanding the limits of laser-ablation U-Pb calcite geochronology[J]. *Geochronology*, 2(2): 343~354.
- Lee Y J and Morse J W. 1999. Calcite precipitation in synthetic veins: Implications for the time and fluid volume necessary for vein filling [J]. *Chemical Geology*, 156: 151~170.
- Li C, Zhang R, Ding X, *et al.* 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 313~322.
- Li Q, Parrish R R, Horstwood M S A, *et al.* 2014. U-Pb dating of cements in Mesozoic ammonites[J]. *Chemical Geology*, 376: 76~83.
- Li Qiuyun, Yang Zhiming, Wang Rui, *et al.* 2021. Zircon trace element and Hf-O isotopic compositions of the Miocene magmatic suite in the giant Qulong porphyry copper deposit, southern Tibet[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40(6): 1 023 ~ 1 048 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenbo, Huang Zhilong, Wang Yinxi, *et al.* 2004. Age of the giant Huize Zn-Pb deposits determined by Sm-Nd dating of hydrothermal calcite[J]. *Geological Review*, 50(2): 189~195 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhidan, Xue Chunji, Dong Xinfeng, *et al.* 2014. Trace element geochemistry of the Huoshibulake zinc-lead deposit, Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(3): 540~550 (in Chinese with English abstract).
- Liu Entao, Zhao Jianxin, Pan Songxi, *et al.* 2019. A new technology of basin fluid geochronology: In-situ U-Pb dating of calcite[J]. *Earth Science*, 44(3): 698~712 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, *et al.* 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. *Chinese Science Bulletin*, 58(32): 3 863~3 878.
- Luczaj J A and Goldstein R H. 2000. Diagenesis of the lower Permian Krider Member, southwest Kansas, USA: Fluid-inclusion, U-Pb, and fission-track evidence for reflux dolomitization during latest Permian time[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(3): 762~773.
- Ludwig K R. 1977. Effect of initial radioactive-daughter disequilibrium on U-Pb isotope apparent ages of young minerals[J]. *Journal of Research of the U. S. Geological Survey*, 5: 663~667.
- Ludwig K R. 2003. A geochronological toolkit for Microsoft Excel[J]. *Isoplot*, 3: 1~70.
- Lundberg J, Ford D C and Hill C A. 2000. A preliminary U-Pb date on cave spar, Big Canyon, Guadalupe Mountains, New Mexico, U. S. A [J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 62: 144~148.
- Luo K, Zhou J X, Feng Y X, *et al.* 2020. In situ U-Pb dating of calcite from the South China antimony metallogenic belt[J]. *Science*, 23(10): 101575.
- MacDonald J M, Faithfull J W, Roberts N M W, *et al.* 2019. Clumped-isotope palaeothermometry and LA-ICP-MS U-Pb dating of lava-pile hydrothermal calcite veins[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(7): 1~15.
- Mangenot X, Gasparrini M, Gerdes A, *et al.* 2018. An emerging thermochronometer for carbonate-bearing rocks: $\Delta 47/(U-Pb)$ [J]. *Geology*, 46: 1 067~1 070.
- Mark D F, Parnell J and Kelley S P. 2005. Dating of multistage fluid flow in sandstones[J]. *Science*, 309(5 743): 2 048~2 051.
- Meyer M C, Cliff R A and Spötl C. 2011. Speleothems and mountain uplift[J]. *Geology*, 39: 447~450.
- Montano D, Gasparrini M, Gerdes A, *et al.* 2021. In-situ U-Pb dating of Ries Crater lacustrine carbonates (Miocene, South-West Germany): Implications for continental carbonate chronostratigraphy [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 568: 117011.
- Mottram C M, Argles T W, Harris N B W, *et al.* 2014. Tectonic interleaving along the main central thrust, Sikkim Himalaya[J]. *Journal of the Geological Society*, 171: 255~268, doi: 10.1144/jgs2013-064.
- Nuriel P, Craddock J, Kylander-Clark A R C, *et al.* 2019. Reactivation history of the North Anatolian fault zone based on calcite age-strain analyses[J]. *Geology*, 47(5): 465~469.
- Nuriel P, Rosenbaum G, Zhao J X, *et al.* 2012. Golding, Benoît Villémant, Ram Weinberger; U-Th dating of striated fault planes[J]. *Geology*, 40(7): 647~650, doi: <https://doi.org/10.1130/G32970.1>.
- Nuriel P, Weinberger R, Kylander-Clark A R C, *et al.* 2017. The onset of the Dead Sea transform based on calcite age-strain analyses[J]. *Geology*, 45(7): 587~590.
- Nuriel P, Wotzlaw J F, Ovtcharova M, *et al.* 2021. The use of ASH-15 flowstone as a matrix-matched reference material for laser-ablation U-Pb geochronology of calcite[J]. *Geochronology*, 3(1): 35~47.
- Pagel M, Bonifacie M, Schneider D A, *et al.* 2018. Improving paleohydrological and diagenetic reconstructions in calcite veins and breccia of a sedimentary basin by combining $\Delta 47$ temperature, $\delta^{18}O$ water and U-Pb age[J]. *Chemical Geology*, 481: 1~17.
- Parrish R R, Parrish C M and Lasalle S. 2018. Vein calcite dating reveals Pyrenean orogen as cause of Paleogene deformation in southern England[J]. *Journal of the Geological Society*, 175(3): 425~442, doi: 10.1144/jgs2017-107.

- Parrish R R. 1990. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27: 1 431~1 450.
- Parrish R R. 2014. Uranium-lead dating[A]. Rink W and Thompson J. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods* [C]. Springer, Dordrecht.
- Peng J T, Hu R Z and Burnard P G. 2003. Samarium-neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): The potential of calcite as a geochronometer[J]. *Chemical Geology*, 200(1-2): 129~136.
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, *et al.* 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 44: 10~38.
- Pickering R, Dirks P H G M, Jinnah Z, *et al.* 2011. Australopithecus sediba at 1.977 Ma and implications for the origins of the genus Homo[J]. *Science*, 333(6 048): 1 421~1 423.
- Pickering R, Herries A I R, Woodhead J D, *et al.* 2019. U-Pb dated flowstones restrict South African early hominin record to dry climate phases[J]. *Nature*, 565(7738): 226~229.
- Qiu K F, Yu H C, Deng J, *et al.* 2020. The giant Zaozigou Au-Sb deposit in West Qinling, China: Magmatic-or metamorphic-hydrothermal origin? [J]. *Mineralium Deposita*, 55(2): 345~362.
- Qiu Kunfeng and Yang Liqiang. 2011. Genetic feature of monazite and U-Th-Pb dating: Critical considerations on the tectonic evolution of Sanjiang Tethys[J]. *Acta Petrological Sinica*, 27(9): 2 721~2 732 (in Chinese with English abstract).
- Rasbury E T and Cole J M. 2009. Directly dating geologic events: U-Pb dating of carbonates[J]. *Reviews of Geophysics*, 47(3): 1~27.
- Rasbury E T, Hanson G N, Meyers W J, *et al.* 1998. U-Pb dates of paleosols: Constraints on late Paleozoic cycle durations and boundary ages[J]. *Geology*, 26(5): 403~406.
- Rasbury E T, Meyers W J, Hanson G N, *et al.* 2000. Relationship of uranium to petrography of caliche paleosols with application to precisely dating the time of sedimentation[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(3): 604~618.
- Rasbury E T, Ward W B, Hemming N G, *et al.* 2004. Concurrent U-Pb age and seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of a marine cement[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 221(1-4): 355~371.
- Richards D A, Bottrell S H, Cliff R A, *et al.* 1998. U-Pb dating of a speleothem of Quaternary age[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(23-24): 3 683~3 688.
- Ring U and Gerdes A. 2016. Kinematics of the Alpenrhein-Bodensee graben system in the Central Alps: Oligocene/Miocene transtension due to formation of the Western Alps arc[J]. *Tectonics*, 35: 1 367~1 391.
- Roberts N M W and Walker R J. 2016. U-Pb geochronology of calcite-mineralized faults: Absolute timing of rift-related fault events on the Northeast Atlantic Margin[J]. *Geology*, 44(7): 531~534.
- Roberts N M W, Drost K, Horstwood M S A, *et al.* 2020a. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U-Pb carbonate geochronology: Strategies, progress, and limitations[J]. *Geochronology*, 2(1): 33~61, doi: 10.5194/gchron-2-33-2020.
- Roberts N, Drost K, Horstwood M, *et al.* 2020c. LA-ICP-MS U-Pb carbonate geochronology: Strategies, progress, and application to fracture-fill calcite [J]. *Geochronology Discussion*, 1~67, doi: 10.5194/gchron-2019-15.
- Roberts N M W, Lee J K, Holdsworth R E, *et al.* 2020b. Near-Surface Palaeocene fluid flow, mineralisation and faulting at Flamborough Head, UK: New field observations and U-Pb calcite dating constraints[J]. *Solid Earth*, 11(5): 1 931~1 945, doi: 10.5194/se-2020-73.
- Roberts N M W, Rasbury E T, Parrish R R, *et al.* 2017. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(7): 2 807~2 814.
- Rusk B G and Reed M H. 2002. Scanning electron microscope-cathodoluminescence analysis of quartz reveals complex growth histories in veins from the Butte porphyry copper deposit, Montana[J]. *Geology*, 30(8): 727~730.
- Rusk B G, Reed M H and Dilles J H. 2008. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana[J]. *Economic Geology*, 103: 307~334.
- Salih N, Mansurbeg H, Kolo K, *et al.* 2019. In situ U-Pb dating of hydrothermal diagenesis in tectonically controlled fracturing in the Upper Cretaceous Bekhme Formation, Kurdistan Region-Iraq[J]. *International Geology Review*, 62(18): 2 261~2 279, doi: 10.1080/00206814.2019.1695151.
- Shen Anjiang, Hu Anping, Cheng Ting, *et al.* 2019. Laser ablation in situ U-Pb dating and its application to diagenesis-porosity evolution of carbonate reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 46(6): 1 062~1 074(in Chinese with English abstract).
- Smith P E, Farquhar R M and Hancock R G. 1991. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4): 474~491.

- Smye A J, Marsh J H, Vermeesch P, *et al.* 2018. Applications and limitations of U-Pb thermochronology to middle and lower crustal thermal histories[J]. *Chemical Geology*, 494: 1~18.
- Spencer C J, Kirkland C L and Taylor R J M. 2016. Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U-Pb zircon geochronology [J]. *Geoscience Frontiers*, 7(4): 581~589.
- Su W C, Hu R Z, Xia B, *et al.* 2009. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China[J]. *Chemical Geology*, 258(3~4): 269~274.
- Sun Guotao, Shen Nengping, Su Wenchao, *et al.* 2016. Characteristics and Implication of trace elements and Sr-Nd isotope geochemistry of calcites from the Miaolong Au-Sb deposit, Guizhou Province, China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(3): 404~412 (in Chinese with English abstract).
- Sun J F, Yang J H, Wu F Y, *et al.* 2012. In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 57(20): 2 506~2 516.
- Sun Jinggui, Hu Shouxi, Shen Kun, *et al.* 2001. Research on C, O isotopic geochemistry of intermediate-basic and intermediate-acid dykes in goldfields of Jiaodong Peninsula[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(1): 47~56 (in Chinese with English abstract).
- Sylvester P. 2001. Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences—Principles and Applications[M]. *Canadian Mineral Association*, 109~132.
- Tang Y W, Gao J F, Lan T G, *et al.* 2021. In situ low-U garnet U-Pb dating by LA-SF-ICP-MS and its application in constraining the origin of Anji skarn system combined with Ar-Ar dating and Pb isotopes [J]. *Ore Geology Reviews*, 130: 103970.
- Tian Shihong, Yang Zhushen, Hou Zengqian, *et al.* 2011. Confirmation of connection between Dongmohazhua and Mohailaheng Pb-Zn ore deposits and thrust nappe system in Yushu area, southern Qinghai: Evidence from Rb-Sr and Sm-Nd isochron ages of macrocrystalline calcite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(3): 475~489 (in Chinese with English abstract).
- Uysal I T, Golding S D and Thiede D S. 2001. K-Ar and Rb-Sr dating of authigenic illite-smectite in Late Permian coal measures, Queensland, Australia: Implication for thermal history[J]. *Chemical Geology*, 171(3-4): 195~211.
- Vaks A, Woodhead J, Bar-Matthews M, *et al.* 2013. Pliocene-Pleistocene climate of Northern margin of Saharan-Arabian desert recorded in speleothems from the Negev Desert, Israel[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 368: 88~100.
- van der Pluijm B A, Hall C M, Vrolijk P J, *et al.* 2001. The dating of Shallow Faults in the Earth's Crust[J]. *Nature*, 412: 172~175.
- Walker J, Cliff R A and Latham A G. 2006. U-Pb isotopic age of the StW 573 hominid from Sterkfontein, South Africa [J]. *Science*, 314(5 805): 1 592~1 594.
- Wang Hui, Wang Fangyue and Sheng Zhaoqiu. 2019. The laser ablation behavior and rate of minerals with different Mohs hardnesses in LA-ICP-MS analysis[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(1): 113~120 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jiasheng and Wen Hanjie. 2015. Sm-Nd dating of hydrothermal calcites from Jiaoli Lae Mercury Deposit, Guizhou Province [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 45(5): 1 384~1 393, doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.201505111 (in Chinese with English abstract).
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, *et al.* 2005. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate[J]. *Science*, 308(5 723): 854~857.
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, *et al.* 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224 000 years [J]. *Nature*, 451(7182): 1 090~1 093.
- Wiltschko D V, Lambert G R and Lamb W. 2009. Conditions during syn-tectonic vein formation in the footwall of the Absaroka Thrust Fault, Idaho-Wyoming-Utah fold and thrust belt [J]. *Journal of Structural Geology*, 31(9): 1 039~1 057.
- Woodhead J, Hand S J, Archer M, *et al.* 2016. Developing a radiometrically-dated chronologic sequence for Neogene biotic change in Australia, from the Riversleigh World Heritage Area of Queensland [J]. *Gondwana Research*, 29(1): 153~167.
- Woodhead J and Petrus J. 2019. Exploring the advantages and limitations of in situ U-Pb carbonate geochronology using speleothems[J]. *Geochronology*, 1(1): 69~84.
- Woodhead J and Pickering R. 2012. Beyond 500 ka: Progress and prospects in the U-Pb chronology of speleothems, and their application to studies in palaeoclimate, human evolution, biodiversity and tectonics [J]. *Chemical Geology*, 322: 290~299.
- Worden R H, Coleman M L and Matray J M. 1999. Basin scale evolution of formation waters: A diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(17): 2 513~2 528.
- Xu Jie, Zhang Guibin, Li Nan, *et al.* 2020. In situ boron isotope analysis method for tourmaline and muscovite by LA-MC-ICP-MS and its applications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 39(3): 323~348 (in Chinese with English abstract).
- Xu Qiuchen, Qiu Nansheng, Liu Wen, *et al.* 2019. Reconstructing the

- basin thermal history with clumped isotope[J]. Chinese Science Bulletin, 64(5-6): 566~578(in Chinese with English abstract).
- Xu W G, Fan H R, Hu F F, *et al.* 2015. Geochronology of the Guilaizhuang gold deposit, Luxi Block, eastern North China Craton: Constraints from zircon U-Pb and fluorite-calcite Sm-Nd dating [J]. Ore Geology Reviews, 65: 390~399.
- Xu Wentao and Liu Fulai. 2020. The Late Paleozoic arc-back arc system in western Ailaoshan: Evidence from geochemistry and geochronology of basic rocks[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 39(4): 406~422(in Chinese with English abstract).
- Yang P, Wu G, Nuriel P, *et al.* 2021. In situ LA-ICP MS U-Pb dating and geochemical characterization of fault-zone calcite in the central Tarim Basin, northwest China: Implications for fluid circulation and fault reactivation[J]. Chemical Geology, 568: 120125.
- Yang Peng, Wu Guanghui, Ren Zhanli, *et al.* 2021. Calcite in situ U-Pb dating and its application in oil and gas exploration of marine carbonate strata[J]. Geology Review, 67(S1): 254~256(in Chinese with English abstract).
- Yu Haocheng, Li Jun, Qiu Kunfeng, *et al.* 2019. Sm-Nd isotope geochemistry of dolomite in the giant Zaozigou Au-Sb deposit, West Qinling, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 35(5): 1 519~1 531, doi: 10. 18654/1000-0569/2019. 05. 13(in Chinese with English abstract).
- Yu H C, Qiu K F, Pirajno F, *et al.* 2022. Revisiting Phanerozoic evolution of the Qinling Orogen (East Tethys) with perspectives of detrital zircon[J]. Gondwana Research, 103: 426~444.
- Yu H C, Qiu K F, Hetherington C J, *et al.* 2021. Apatite as an alternative petrochronometer to trace the evolution of magmatic systems containing metamict zircon[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 176(9): 1~19.
- Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, *et al.* 2004. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. Science, 304(5 670): 575~578.
- Zack T and Kooijman E. 2017. Petrology and geochronology of rutile[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 83(1): 443~467.
- Zhang Zongqing, Tang Suohan, Yuan Zhongxin, *et al.* 2001. The Sm-Nd and Rb-Sr isotopic systems of the dolomites in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 17(4): 637~642(in Chinese with English abstract).
- 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).
- Zhu Jiang, Peng Sanguo, Peng Lianhong, *et al.* 2017. Geology, fluid inclusion characteristics, and U-Pb age of the Dongxi epithermal gold deposit, Anhui Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 36(5): 593~604(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈岳龙, 杨忠芳, 赵志丹. 2005. 同位素地质年代学与地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 78~93.
- 程 婷, Zhao J X, Feng Y X, 等. 2020. 低铀碳酸盐矿物的 LA-MC-ICP MS 微区原位 U-Pb 定年方法[J]. 科学通报, 65(2-3): 150~154.
- 宫 伟, 姜效典. 2015. 利用磷灰石裂变径迹约束断裂活动时限的制约因素[J]. 海洋地质与第四纪地质, 35(2): 101~109.
- 何登洋, 邱昆峰, 张 莲, 等. 2020. 华北克拉通兴城早白垩世玄武玢岩锆石、金红石地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 39(6): 735~750.
- 侯 林, 彭惠娟, 丁 俊. 2015. 云南武定迤纳厂铁-铜-金-稀土矿床成矿物质来源——来自矿床地质与 S、Pb、H、O 同位素的制约 [J]. 岩石矿物学杂志, 34(2): 205~218.
- 金之钧, 朱东亚, 孟庆强, 等. 2013. 塔里木盆地热液流体活动及其对油气运移的影响[J]. 岩石学报, 29(3): 1 048~1 058.
- 李秋耘, 杨志明, 王 瑞, 等. 2021. 西藏驱龙矿区中新世侵入岩锆石微量和 Hf-O 同位素研究[J]. 岩石矿物学杂志, 40(6): 1 023~1 048.
- 李文博, 黄智龙, 王银喜, 等. 2004. 会泽超大型铅锌矿田方解石 Sm-Nd 等时线年龄及其地质意义[J]. 地质论评, 50(2): 189~195.
- 李志丹, 薛春纪, 董新丰, 等. 2014. 新疆霍什布拉克铅锌矿床微量元素地球化学[J]. 岩石矿物学杂志, 33(3): 540~550.
- 林守麟, 胡圣虹, 刘永胜, 等译. 2003. 地球科学中的激光剥蚀-ICP MS 原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 109~132.
- 刘恩涛, Zhao Jianxin, 潘松圻, 等. 2019. 盆地流体年代学研究新技术: 方解石激光原位 U-Pb 定年法[J]. 地球科学, 44(3): 698~712.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 林源贤, 等. 2002. 锡矿山锑矿床热液方解石的 Sm-Nd 同位素定年[J]. 科学通报, 47(10): 789~792.
- 邱昆峰, 杨立强. 2011. 独居石成因特征与 U-Th-Pb 定年及三江特提斯构造演化研究例析[J]. 岩石学报, 27(9): 2 721~2 732.
- 沈安江, 胡安平, 程 婷, 等. 2019. 激光原位 U-Pb 同位素定年技术及其在碳酸盐岩成岩-孔隙演化中的应用[J]. 石油勘探与开发, 46(6): 1 062~1 074.
- 孙国涛, 沈能平, 苏文超, 等. 2016. 贵州苗龙金锑矿床方解石微量

- 元素、Sr-Nd 同位素地球化学特征及其意义[J]. 矿物学报, 36(3): 404~412.
- 孙景贵, 胡受奚, 沈 昆, 等. 2001. 胶东金矿区矿田体系中基性-中酸性脉岩的碳、氧同位素地球化学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 20(1): 47~56.
- 田世洪, 杨竹森, 侯增谦, 等. 2011. 青海玉树东莫扎拉和莫海拉亨铅锌矿床与逆冲推覆构造关系的确定——来自粗晶方解石 Rb-Sr 和 Sm-Nd 等时线年龄证据[J]. 岩石矿物学杂志, 30(3): 475~489.
- 王 辉, 汪方跃, 盛兆秋. 2019. LA-ICP-MS 分析中不同莫氏硬度矿物激光剥蚀行为及剥蚀速率研究[J]. 岩石矿物学杂志, 38(1): 113~120.
- 王加昇, 温汉捷. 2015. 贵州交梨-拉峨汞矿床方解石 Sm-Nd 同位素年代学[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 45(5): 1 384~1 393, doi:10.13278/j.cnki.jjuese.201505111.
- 徐 洁, 张贵宾, 李 楠, 等. 2020. LA-MC-ICP MS 电气石及白云母原位硼同位素测试方法及应用[J]. 岩石矿物学杂志, 39(3): 323~334.
- 徐秋晨, 邱楠生, 刘 雯, 等. 2019. 利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索[J]. 科学通报, 64(5): 566~578.
- 徐文涛, 刘福来. 2020. 哀牢山西部晚古生代岛弧-弧后盆地系统——来自基性岩地球化学和年代学的证据[J]. 岩石矿物学杂志, 39(4): 406~422.
- 杨 鹏, 鄢光辉, 任战利, 等. 2021. 方解石激光原位 U-Pb 测年及其在海相碳酸盐岩油气勘探中的应用[J]. 地质论评, 67(S1): 254~256.
- 杨朝勇, 庄峙厦, 谷 胜, 等. 2001. 同位素稀释法电感耦合等离子体质谱在痕量元素分析中的应用[J]. 分析测试学报, 20(2): 87~92.
- 于皓丞, 李 俊, 邱昆峰, 等. 2019. 西秦岭甘南早子沟金锑矿床白云石 Sm-Nd 同位素地球化学及其意义[J]. 岩石学报, 35(5): 1 519~1 531.
- 张宗清, 唐索寒, 王进辉, 等. 2001. 白云鄂博矿床白云岩的 Sm-Nd, Rb-Sr 同位素体系[J]. 岩石学报, 17(4): 637~642.
- 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]. 地质调查研究, 34(1): 63~70.
- 朱 江, 彭三国, 彭练红, 等. 2017. 安徽东溪浅成低温热液型金矿床成矿流体特征和形成时代——流体包裹体和赋矿安山岩 U-Pb 年代学约束[J]. 岩石矿物学杂志, 36(5): 593~604.