单颗粒锆石的 $20\ \mu\text{m}$ 小斑束原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和微量元素的同时测定

柳小明 高山 第五春容 袁洪林 胡兆初

(中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074; 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069.
E-mail: xmliu@nwu.edu.cn)

摘要 利用 $193\ \text{nm}$ LA-ICP-MS 在 $20\ \mu\text{m}$ 小斑束条件下对 3 个国际标准锆石样品和一个实验室内部的标准锆石样品进行了 U-Pb 年龄和 20 个微量元素的同时测定. 测定结果显示, 91500, GJ1 和 TEMORA1(TEM)三个国际标准锆石样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为 $(1064.4\pm 4.8)\ \text{Ma}$ ($2\sigma, n=15$), $(603.2\pm 2.4)\ \text{Ma}$ ($2\sigma, n=15$) 和 $(418.2\pm 2.4)\ \text{Ma}$ ($2\sigma, n=11$), 其分析的单点相对偏差(2σ)均小于 2.2%, 加权平均年龄的相对偏差(2σ)均小于 0.6%. 这些年龄测定值与推荐值之间在误差范围内完全一致. 一个实验室内部标准锆石样品 SK10-2(来自辽东地区细粒辉长岩)的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $(31.42\pm 0.25)\ \text{Ma}$ ($2\sigma, n=16$), 其单点相对偏差(2σ)为 2.4%~5.7%, 加权平均年龄的相对偏差(2σ)为 0.80%, 与 Yuan 等测定结果一致. 利用相同的仪器测试条件对 NIST612 和 NIST614 中微量元素进行了测定, 测定值与推荐值在误差范围内完全一致. 在年龄测定的同时, 采用 NIST610 作外标, 对微量元素分布不均匀的 91500 和 GJ1 锆石中的微量元素进行了分析, 91500 的测定值基本落在文献提供的元素含量变化范围之内, GJ1 锆石中 Pb, Th 和 U 含量的测定值也落在 TIMS 测定值之内. 4 个锆石样品平滑性的稀土元素球粒陨石标准化曲线表明, 所获得的稀土元素之间的相对含量也是准确的. 这些分析表明, 本次研究所建立的 LA-ICP-MS 分析方法, 在 $20\ \mu\text{m}$ 激光斑束条件下, 不仅可准确测定锆石的 U-Pb 年龄, 而且可以同时较准确的获得锆石的微量元素组成.

关键词 LA-ICP-MS 小斑束 锆石定年 微量元素

锆石是自然界中最常见的副矿物之一, 广泛存在于岩浆岩, 变质岩和沉积岩中. 由于其具有良好的物理和化学稳定性, 在漫长的地质历史中仍保存了它的原生特征. 因此, 锆石已成为追踪地球演化历史的有效工具. 如根据碎屑锆石 U-Pb 定年发现了地球最古老的 $4.4\ \text{Ga}$ 地壳物质的存在^[1]. 依据碎屑锆石中 Ti 含量计算出的锆石结晶温度显示, 在 $4.35\ \text{Ga}$ 前地球就形成了地壳, 并存在着侵蚀和沉积作用^[2]. 这些具有重大意义的研究成果是在对锆石进行 U-Pb 定年的基础上, 配合锆石中微量元素 Ti 含量而获得的. 但锆石结构复杂, 并常常含有其他矿物的包体. 因此, 必须结合阴极发光(CL)和背散射(BSE)图像进行原位(in-situ)U-Pb 定年和微量元素分析, 才可获得有用的信息. 现今进行微区原位测定的仪器主要有: 二次离子探针(SIMS), 如澳大利亚生产的 SHRIMP 和法国生

产的 Cameca IMS 型仪器等, 和激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICP-MS). SIMS 型仪器是目前最主要的定年手段. 但由于这种类型的仪器存在购置费用昂贵、分析速度较慢和成本较高的不足, 特别是在多元素分析时需要更长的测定时间, 而 LA-ICP-MS 正好弥补了它们的不足, 仪器购置和运行成本较低, 40 多种元素含量测定仅需 2 min. 因此, 它成为矿物微区微量元素分析的首选方法. 经过不断地探索, LA-ICP-MS 在锆石 U-Pb 定年方面也获得了可与 SHRIMP 和 TIMS 相媲美的分析结果^[3-8], 并已经投入实际样品的分析工作中. 因此, LA-ICP-MS 正逐渐成为锆石 U-Pb 定年和微量元素分析的重要工具.

相对 SIMS 仪器而言, 锆石的 LA-ICP-MS 分析所用样品量比较大. 对于结构复杂的或颗粒较小的锆石, 由于同一点位只能进行一次分析而往往不能同

2006-10-08 收稿, 2006-11-27 接受

国家自然科学基金(批准号: 40472099)、国家自然科学基金委员会“创新研究群体科学基金”(批准号: 40521001)、教育部长江学者和创新团队发展计划项目(编号: IRT0441)和教育部科学研究重大项目(编号: 306021)资助

时获得锆石 U-Pb 年龄和微量元素分析数据. 为了克服这一缺陷, 人们在 LA-ICP-MS 分析方法和仪器方面进行了一些探索. 如 Li 等^[9]采用激光(斑束直径 20~30 μm)剥蚀等离子体质谱同时获得了锆石 U-Pb 年龄和微量元素的含量. 对年龄为 1066 和 150 Ma 的锆石同时开展定年和微量元素分析, 获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的单点相对偏差分别为 7%~25%和 13%~29%, 加权平均年龄的相对偏差分别为 2.1%和 3.0%(2 σ). Yuan 等^[10]利用 LA-ICP-MS 采用两阶段剥蚀方法在同一点先测定 U-Pb 年龄后测定微量元素, 虽然对样品取得了令人满意的分析结果, 但对复杂锆石可能获得的年龄和微量元素信息不一定具有对应关系. 这些研究都是为同时获得年龄和微量元素信息进行的尝试. 但这些研究由于受到激光器波长或仪器灵敏度的限制, 均是在较大激光斑束条件下实现的, 且具有较大的分析偏差. 由于激光的斑束越小, 随着剥蚀深度的增加元素的分馏就越明显^[5]. 因此, 高空间分辨率的小斑束锆石原位定年是技术的难点. 本研究在激光斑束直径为 20 μm 的条件下, 对 3 个国际标准锆石(哈佛大学标准锆石 91500, 澳大利亚国立大学标准锆石 TEMORA 1(简称 TEM), 澳大利亚 Macquarie 大学标准锆石 GJ1)和一个实验室内部的标准锆石 SK10-2(来自辽东地区细粒辉长岩), 开展了 U-Pb 年龄和 20 个微量元素(REE, Ti, Nb, Ta, Pb, Th 和 U)的同时测定. 在相同的仪器测定条件下对 NIST612 和 NIST614 标准硅酸盐玻璃中的微量元素进行了测定, 以验证 LA-ICP-MS 在 20 μm 小斑束条件下对锆石中 U-Pb 年龄和微量元素同时测定的可能性.

1 仪器与实验

1.1 仪器

激光剥蚀系统为德国 MicroLas 公司生产的 GeoLas200M. 该系统由德国 Lamda Physik 公司的 ComPex102 ArF 准分子激光器(波长 193 nm)与 MicroLas 公司设计的光学系统组成, 斑束直径可从 4~120 μm 逐档变化. 单脉冲能量 200 mJ, 最高重复频率 20 Hz, 平均功率 4 W. 经光学系统匀光和聚焦, 能量密度可达 20 J/cm². ICP-MS 为美国 Agilent 公司生产的 Agilent7500a. 该仪器独有的屏蔽炬(Shield Torch)可明显提高分析灵敏度(对于 1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 U, ^{238}U 在激光斑束直径为 40 μm , 频率为 10 Hz 时的每秒计数(cps)为 4500).

1.2 实验

将 4 个锆石样品(年龄从 1064~31 Ma)和三个人工合成的硅酸盐玻璃 NIST 610, NIST612 和 NIST614 分别用双面胶粘在载玻片上, 放上 PVC 环, 然后将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入 PVC 环中, 待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离, 并对其抛光, 直到样品露出一个光洁的平面. 样品测定之前用体积百分比为 3%的 HNO₃ 清洗样品表面, 以除去样品表面的污染.

激光剥蚀时, 斑束直径为 20 μm , 频率为 10 Hz. 采样方式为单点剥蚀. 以 He 作为剥蚀物质的载气. 由于采用高纯度的 Ar 和 He 气, ^{204}Pb 和 ^{202}Hg 的背景 <100 cps. ICP-MS 数据采集选用一个质量峰采集一点的跳峰方式, 单点停留时间分别设定为 6 ms (Si, Ti, Nb, Ta 和 REE), 15 ms (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb)和 10 ms (^{232}Th 和 ^{238}U). 每测定 5 个样品点测定一个锆石 91500 和一个 NIST610. 每个分析点的气体背景采集时间为 30 s, 信号采集时间为 40 s. 数据处理采用 GLITTER (ver 4.0) 程序, 年龄计算时以标准锆石 91500 为外标进行同位素比值分馏校正. 在计算每个同位素测点净计数时, 背景计数采用该点在 30 s 内气体背景计数的平均值. 标准锆石 91500 同位素比值的测定值, 是通过样品分析过程中, 插入的该锆石分析点所获得的同位素比值经线性拟合获得. 在样品校正后的同位素比值标准偏差计算中, 除了考虑样品和外标锆石 91500 同位素比值在测定过程中产生的标准偏差外, 91500 同位素比值的推荐值的标准偏差也考虑在内, 其相对标准偏差设定为 1%. 各样品的加权平均年龄计算及谐和图的绘制采用 Isoplot (ver 2.49)^[11]. 元素浓度计算采用 NIST610 作外标, Si 作内标. 仪器工作参数见表 1.

表 1 LA-ICP-MS 工作参数

ICP-MS 工作参数			
RF 功率	1320 W	Einzel 透镜 2	-5 V
载气流速	0.00 L/min	Omega 偏压	-29 V
辅助气流速	0.85 L/min	Omega 透镜(+)	2.7 V
提取透镜 1	-163.5 V	Omega 透镜(-)	-6.1 V
提取透镜 2	-79 V	QP 聚焦	5.0 V
Einzel 透镜 1,3	-122 V	Plate 偏压	-4.4 V
Laser 工作参数			
波长	193 nm	信号测量时间	40 s
单束能量	100 mJ	背景测量时间	30 s
频率	10 Hz	剥蚀池载气流速	0.67 L/min
斑束直径	20 μm		

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/07sb2007-52-2-228>

2 结果与讨论

在激光斑束为 20 μm 的条件下, 对哈佛大学标准锆石 91500, 澳大利亚 Macquarie 大学标准锆石 GJ1, 澳大利亚国立大学标准锆石 TEM 和实验室内部标准锆石 SK10-2 的年龄和 14 个 REE, Ti, Nb, Ta, Pb, Th 和 U 进行了同时测定. 测定的年龄和同位素比值数据列于表 2. 微量元素数据见表 3. 它们的谐和图和加权平均年龄见图 1. 各锆石稀土元素测定值球粒陨石标准化分布模式见图 2. NIST612 和 NIST614 微量元素测定平均值与推荐值之间的相对误差分布见图 3.

由于这些样品中的 ^{204}Pb 的计数接近背景值, 因此未对普通 Pb 进行校正。根据表 2 给出的锆石年龄测定值和对应的 1σ 标准偏差值, 可以获得 91500, GJ1 和 TEM 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄单点相对偏差(2σ)分别为 1.6%~1.9%, 1.4%~1.7%和 1.7%~2.2%。尽管 SK10-2 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄只有 31 Ma 左右, 放射性成因 Pb

最低只有 $2.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高为 $18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $7.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 但单点相对偏差(2σ)依然为 $2.4\%\sim 5.7\%$. 采用 Isoplot 计算获得 91500, GJ1, TEM 和 SK10-2 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为 $(1064.4\pm 4.8) \text{ Ma}$ (2σ , $n = 15$), $(603.2\pm 2.4) \text{ Ma}$ (2σ , $n = 15$), $(418.2\pm 2.4) \text{ Ma}$ (2σ , $n = 11$) 和 $(31.42\pm 0.25) \text{ Ma}$ (2σ , $n = 16$), 相应的相对偏差(2σ)分别为 0.45% , 0.40% , 0.57% 和 0.80% , 与文献[9]在 $20\sim 30 \mu\text{m}$ 条件下相比, 无论是单点年龄还是加权平均年龄的相对偏差, 仅为其 20% 或更小. 这些锆石对应的年龄推荐值或已发表的数据分别为 $(1062.4\pm 0.6) \text{ Ma}$ (2σ) (TIMS)^[12], $(608.53\pm 0.37) \text{ Ma}$ (2σ) (TIMS)^[13], $(416.75\pm 0.24) \text{ Ma}$ (2σ) (TIMS)^[14] 和 $(32.10\pm 0.49) \text{ Ma}$ (2σ) (LA-ICP-MS)^[10]. 测定值与已发表的值之间在误差范围内是完全一致的.

表 3 给出了各元素的检出限, 同时获得的 4 个锆石样品的微量元素含量以及 NIST612 和 NIST614 的元素含量测定平均值. 从表 3 可见, 稀土元素的检出限在 $79 \sim 8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 大部分小于 $20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; Ti, Nb 和 Pb 的

图 1 锆石样品的谐和图

图中插图为对应的锆石样品的年龄分布图

图 2 球粒陨石标准化锆石样品稀土元素分配模式

图(a)中的两条灰色线分别代表文献[10]中给出的锆石 91500 稀土元素含量最高值和最低值的球粒陨石标准化曲线

图 3 NIST612 和 NIST614 测定平均值和推荐值的相对误差分布

示 NIST612, 示 NIST614; 纵坐标 $RE(\%) = 100 \times (\text{测定平均值} - \text{推荐值}) / \text{推荐值}$, 灰色区域为 $\pm 10\%$

检出限较高, 分别为 $170, 36$ 和 $39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; Ta, Th 和 U 的检出限最低, 分别为 $7, 6$ 和 $5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 3 所列出的同一锆石样品中各分析点的微量元素含量变化较大, 这主要是由于天然锆石中微量元素分布不均匀所致. Yuan 等^[10]的研究结果证明, 对于年龄均一的锆石巨晶 91500, 用 LA-ICP-MS 在 120

μm 斑束条件下分析的 4 小块样品, 同一微量元素含量的变化幅度可达 $130\% \sim 400\%$. 这种变化不仅体现在不同小块之间, 即使同一小块不同分析点之间也表现出较大差异. 本次所测 91500 的微量元素平均值基本落在其含量变化范围之内. 对于巨晶锆石 GJ1, 在文献^[13]中采用 TIMS 测得不同小块之间的 U, Th 和 Pb 的含量分别为 $19.3 \sim 37.4, 6.26 \sim 12.72$ 和 $212 \sim 422 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 本次测定的含量分别为 $25.6, 6.6$ 和 $212 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 对于小颗粒锆石 TEM 和 SK10-2, 虽然每一颗锆石具有相同的 U-Pb 年龄值, 但其微量元素变化更大. 由于颗粒小和元素分布不均匀, 采用多颗粒锆石消解的溶液分析方法, 只能获得这些元素含量分布的平均值, 不能真实反映单个颗粒中所包含的微量元素信息. 从本次测定获得的锆石稀土元素球粒陨石标准化曲线(图 2)的分布可以看出, 4 个锆石样品具有不同的分布模式, 这包括轻重稀土的分异程度, Ce 和 Eu 的异常程度等. 但对同一样品, 稀土元素球粒陨石标准化曲线具有同样的分布形式, 只是稀土总量有所变化. 每一条曲线的平滑程度从另一个方面反映了所测稀土元素含量相对之间的准确性(91500 和 GJ1 中含量低于检出限的 La 除外).

表2 标准锆石的同位素比值和年龄测定结果

样品分析号	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
91500-1	0.07675	0.00185	1.88815	0.04269	0.17876	0.00170	1115	47	1077	15	1060	9
91500-2	0.07403	0.00177	1.83148	0.04103	0.17973	0.00168	1042	48	1057	15	1066	9
91500-3	0.07175	0.00192	1.77208	0.04493	0.17938	0.00175	979	54	1035	16	1064	10
91500-4	0.07347	0.00187	1.81513	0.04352	0.17942	0.00174	1027	51	1051	16	1064	10
91500-5	0.07258	0.00211	1.80375	0.04973	0.18044	0.00191	1002	58	1047	18	1069	10
91500-6	0.07524	0.00178	1.86237	0.04106	0.17971	0.00166	1075	47	1068	15	1065	9
91500-7	0.07543	0.00198	1.86251	0.04605	0.17923	0.00176	1080	52	1068	16	1063	10
91500-8	0.07751	0.00199	1.91172	0.04604	0.17901	0.00175	1134	50	1085	16	1062	10
91500-9	0.07527	0.00183	1.86057	0.04233	0.17937	0.00167	1076	48	1067	15	1064	9
91500-10	0.07477	0.00170	1.85351	0.03903	0.17986	0.00160	1062	45	1065	14	1066	9
91500-11	0.07289	0.00180	1.80665	0.04180	0.17979	0.00166	1011	49	1048	15	1066	9
91500-12	0.07617	0.00173	1.88773	0.03983	0.17976	0.00161	1099	45	1077	14	1066	9
91500-13	0.07477	0.00184	1.84939	0.04254	0.17937	0.00168	1062	49	1063	15	1064	9
91500-14	0.07904	0.00199	1.96074	0.04617	0.17990	0.00172	1173	49	1102	16	1066	9
91500-15	0.07301	0.00205	1.80481	0.04787	0.17925	0.00181	1014	56	1047	17	1063	10
GJ1-1	0.0616	0.0018	0.8313	0.0228	0.0979	0.0009	660	61	614	13	602	5
GJ1-2	0.0585	0.0016	0.7931	0.0197	0.0983	0.0008	550	57	593	11	604	5
GJ1-3	0.0613	0.0017	0.8326	0.0209	0.0985	0.0008	650	57	615	12	606	5
GJ1-4	0.0592	0.0016	0.8057	0.0201	0.0987	0.0008	575	57	600	11	607	5
GJ1-5	0.0608	0.0015	0.8192	0.0190	0.0977	0.0008	633	53	608	11	601	5
GJ1-6	0.0613	0.0017	0.8250	0.0206	0.0976	0.0008	650	57	611	11	600	5
GJ1-7	0.0622	0.0016	0.8400	0.0200	0.0980	0.0008	680	54	619	11	603	5
GJ1-8	0.0626	0.0015	0.8493	0.0183	0.0984	0.0008	695	49	624	10	605	4
GJ1-9	0.0599	0.0014	0.8110	0.0177	0.0982	0.0007	599	51	603	10	604	4
GJ1-10	0.0603	0.0015	0.8131	0.0189	0.0978	0.0008	613	54	604	11	602	5
GJ1-11	0.0618	0.0015	0.8367	0.0186	0.0982	0.0008	667	51	617	10	604	4
GJ1-12	0.0602	0.0015	0.8121	0.0192	0.0979	0.0008	609	54	604	11	602	5
GJ1-13	0.0594	0.0016	0.8022	0.0203	0.0979	0.0008	583	58	598	11	602	5
GJ1-14	0.0602	0.0017	0.8154	0.0216	0.0982	0.0008	612	60	606	12	604	5
GJ1-15	0.0588	0.0016	0.7961	0.0203	0.0982	0.0008	560	59	595	11	604	5
TEM-1	0.0566	0.0019	0.5240	0.0171	0.0671	0.0006	475	74	428	11	419	4
TEM-2	0.0584	0.0018	0.5410	0.0160	0.0672	0.0006	544	67	439	11	419	4
TEM-3	0.0577	0.0021	0.5323	0.0181	0.0669	0.0007	519	76	433	12	417	4
TEM-4	0.0640	0.0025	0.5949	0.0227	0.0674	0.0008	741	82	474	14	421	5
TEM-5	0.0623	0.0019	0.5762	0.0162	0.0670	0.0006	685	62	462	10	418	4
TEM-6	0.0567	0.0022	0.5233	0.0195	0.0669	0.0007	478	84	427	13	418	4
TEM-7	0.0616	0.0021	0.5722	0.0183	0.0673	0.0007	662	70	459	12	420	4
TEM-8	0.0588	0.0016	0.5396	0.0137	0.0665	0.0006	560	58	438	9	415	3
TEM-9	0.0595	0.0024	0.5528	0.0211	0.0673	0.0007	586	84	447	14	420	4
TEM-10	0.0606	0.0021	0.5618	0.0189	0.0672	0.0007	625	74	453	12	419	4
TEM-11	0.0573	0.0026	0.5287	0.0232	0.0669	0.0008	503	97	431	15	417	5
SK10-2.1	0.04135	0.00607	0.02789	0.00405	0.00489	0.00010	0.1	70	27.9	4.0	31.4	0.7
SK10-2.2	0.04607	0.00759	0.03083	0.00501	0.00485	0.00013	0.1	357	30.8	4.9	31.2	0.8
SK10-2.3	0.03980	0.00338	0.02703	0.00225	0.00492	0.00007	0.1	0	27.1	2.2	31.7	0.5
SK10-2.4	0.04727	0.00259	0.03158	0.00167	0.00484	0.00006	62.6	126	31.6	1.7	31.1	0.4
SK10-2.5	0.04346	0.00379	0.02942	0.00251	0.00491	0.00008	0.1	62	29.4	2.5	31.6	0.5
SK10-2.6	0.04663	0.00357	0.03105	0.00232	0.00483	0.00007	30.0	174	31.0	2.3	31.1	0.5
SK10-2.7	0.04313	0.00316	0.02925	0.00209	0.00492	0.00007	0.1	12	29.3	2.1	31.6	0.4
SK10-2.8	0.04689	0.00601	0.03217	0.00406	0.00498	0.00011	43.5	281	32.2	4.0	32.0	0.7
SK10-2.9	0.04607	0.00295	0.03099	0.00193	0.00488	0.00006	0.1	149	31.0	1.9	31.4	0.4
SK10-2.10	0.04584	0.00309	0.03114	0.00205	0.00493	0.00007	0.1	144	31.1	2.0	31.7	0.4
SK10-2.11	0.05079	0.00353	0.03395	0.00229	0.00485	0.00007	231.4	153	33.9	2.3	31.2	0.5
SK10-2.12	0.05485	0.00276	0.03676	0.00178	0.00486	0.00006	406.0	108	36.7	1.7	31.3	0.4
SK10-2.13	0.05130	0.00817	0.03439	0.00539	0.00486	0.00014	254.5	330	34.3	5.3	31.3	0.9
SK10-2.14	0.05510	0.00715	0.03717	0.00473	0.00489	0.00012	416.2	266	37.1	4.6	31.5	0.8
SK10-2.15	0.05226	0.00481	0.03515	0.00316	0.00488	0.00009	296.9	197	35.1	3.1	31.4	0.6
SK10-2.16	0.04653	0.00458	0.03150	0.00304	0.00491	0.00009	25.0	221	31.5	3.0	31.6	0.6

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-2-228>

表 3 标准锆石的微量元素含量分析结果

样品分析号	微量元素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$																			
	Ti	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Pb	Th	U
91500-01	3.66	0.580	<0.026	2.12	0.013	0.203	0.280	0.182	1.93	0.684	8.98	3.55	19.1	4.93	52.2	10.4	0.292	16.6	25.1	69.7
91500-02	3.66	0.493	<0.024	2.11	0.073	0.187	0.369	0.176	1.68	0.640	8.94	3.66	19.2	4.80	53.0	10.2	0.275	16.8	25.0	71.6
91500-03	3.90	0.571	<0.012	2.10	0.015	0.217	0.386	0.179	1.79	0.659	8.66	3.76	19.7	4.97	54.2	10.6	0.291	16.6	25.0	72.9
91500-04	3.99	0.548	<0.033	2.18	0.011	0.205	0.270	0.207	1.66	0.693	9.16	3.82	19.6	4.92	54.9	10.6	0.290	17.2	25.3	73.7
91500-05	3.60	0.461	<0.024	1.95	0.015	0.243	0.311	0.206	1.78	0.692	8.65	3.70	19.5	4.91	54.3	10.3	0.281	16.3	22.9	66.2
91500-06	4.20	0.509	<0.012	2.03	0.015	0.158	0.317	0.166	1.53	0.607	8.29	3.39	17.9	4.52	50.3	9.4	0.240	15.8	23.0	66.7
91500-07	3.70	0.495	<0.019	2.13	0.013	0.161	0.318	0.190	1.73	0.692	9.17	3.81	20.4	5.15	55.5	10.6	0.264	15.5	23.6	66.8
91500-08	3.88	0.523	<0.020	2.04	0.011	0.157	0.349	0.202	1.60	0.631	8.20	3.37	17.8	4.48	50.0	9.6	0.268	15.0	21.6	62.8
91500-09	3.50	0.527	<0.021	2.12	0.018	0.155	0.345	0.211	1.70	0.675	9.09	3.81	20.3	5.03	55.1	10.4	0.282	16.3	23.4	66.9
91500-10	3.57	0.533	<0.023	2.13	0.014	0.165	0.361	0.178	1.54	0.657	8.78	3.64	18.7	4.67	52.8	10.0	0.283	15.6	22.8	66.9
91500-11	3.59	0.579	<0.020	2.06	0.016	0.138	0.480	0.193	1.78	0.703	8.99	3.76	19.8	4.95	53.0	10.4	0.297	16.7	23.7	67.3
91500-12	4.29	0.547	<0.015	2.02	0.019	0.133	0.387	0.197	1.62	0.667	8.49	3.50	18.5	4.67	50.7	9.9	0.274	16.2	24.7	67.4
91500-13	3.40	0.528	<0.023	2.46	0.015	0.380	0.325	0.190	1.81	0.685	8.74	3.79	19.2	4.84	53.2	10.3	0.262	16.0	23.8	68.2
91500-14	3.17	0.522	<0.024	1.95	0.023	0.142	0.279	0.172	1.65	0.630	8.43	3.37	18.1	4.52	50.0	9.5	0.260	15.4	22.2	64.2
91500-15	3.56	0.514	<0.032	1.93	0.029	0.128	0.231	0.164	1.55	0.623	8.28	3.43	18.4	4.52	50.2	9.6	0.281	16.0	22.9	65.4
91500 平均值	3.71	0.53		2.09	0.02	0.18	0.33	0.19	1.69	0.66	8.72	3.62	19.06	4.79	52.63	10.11	0.28	16.13	23.66	67.76
文献[10]最高值	9.9	0.924	0.0028	2.89	0.026	0.28	0.623	0.294	3.71	0.924	17.41	7.06	36.9	10.47	109.7	14	0.718	18	40.6	87.4
文献[10]最低值	4.4	0.682	0.0007	2.19	0.01	0.181	0.387	0.188	1.78	0.651	9.59	3.49	17.39	5.59	73	7.47	0.441	10.79	18.31	61.9
GJ1-01	2.18	1.05	<0.028	10.6	0.026	0.29	0.84	0.628	3.90	1.18	12.1	4.15	17.8	3.99	41.9	7.4	0.261	26.1	5.48	213
GJ1-02	2.53	1.04	<0.020	11.1	0.018	0.36	1.04	0.593	4.21	1.23	12.7	4.24	18.6	4.24	44.0	7.9	0.269	26.2	6.00	217
GJ1-03	1.46	1.08	<0.022	10.7	0.023	0.35	0.98	0.633	3.87	1.25	12.5	3.99	18.3	4.01	41.5	7.59	0.230	25.8	5.90	207
GJ1-04	2.23	1.07	<0.021	11.4	0.021	0.39	0.96	0.650	4.31	1.28	13.2	4.49	19.5	4.28	44.5	8.16	0.242	26.0	6.64	216
GJ1-05	3.24	1.05	<0.013	11.5	0.018	0.43	0.91	0.635	4.06	1.27	12.9	4.42	18.7	4.23	44.7	7.92	0.236	25.4	6.29	217
GJ1-06	2.52	0.95	<0.029	11.4	0.023	0.38	0.99	0.754	4.51	1.26	13.3	4.27	18.5	4.19	42.0	7.82	0.254	25.1	6.65	199
GJ1-07	2.68	1.00	<0.017	11.8	0.020	0.46	1.02	0.731	4.46	1.33	13.2	4.59	19.6	4.35	45.1	8.16	0.221	25.9	6.95	210
GJ1-08	2.30	0.99	<0.019	11.5	0.016	0.42	1.04	0.723	4.38	1.30	13.3	4.51	19.1	4.22	43.4	8.00	0.237	25.2	6.85	209
GJ1-09	3.10	0.97	<0.024	11.8	0.022	0.41	1.02	0.644	4.36	1.33	12.7	4.38	18.8	4.24	43.4	8.00	0.228	24.9	6.79	206
GJ1-10	2.44	1.01	<0.017	11.8	0.019	0.47	0.96	0.658	4.56	1.34	13.3	4.47	19.4	4.30	44.2	7.89	0.257	25.3	6.83	212
GJ1-11	2.85	0.98	<0.014	12.3	0.020	0.42	1.06	0.656	4.72	1.43	14.0	4.80	19.7	4.47	46.4	8.42	0.237	25.9	7.17	215
GJ1-12	2.63	1.01	<0.014	12.1	0.021	0.49	1.02	0.658	4.60	1.37	13.9	4.69	19.8	4.29	45.3	8.12	0.238	25.8	7.02	214
GJ1-13	3.14	1.10	<0.025	12.3	0.023	0.42	0.97	0.720	5.08	1.32	13.7	4.56	19.5	4.42	45.5	8.14	0.250	25.8	7.04	219
GJ1-14	2.70	1.00	<0.023	12.3	0.024	0.43	0.99	0.760	4.33	1.28	13.1	4.51	18.5	4.20	44.3	7.79	0.229	25.4	6.75	216
GJ1-15	2.25	0.95	<0.023	11.5	0.027	0.39	1.04	0.770	4.39	1.24	13.0	4.36	19.0	4.19	42.7	7.86	0.209	25.5	6.74	209
文献[13]最高值																		37.4	12.72	422
文献[13]最低值																		19.3	6.26	212
TEM-01			<0.002	2.97	0.0384	0.436	0.861	0.2165	7.21	2.98	39.5	17.1	88.9	21.6	231	47.2		11.4	37.6	142
TEM-02			0.004	2.96	0.0786	1.19	1.98	0.404	10.4	4.06	49.7	21.1	107	25.0	262	55.0		11.8	47.0	150
TEM-03			<0.050	2.95	<0.065	0.870	1.33	0.253	8.52	3.36	43.7	18.4	94.2	23.0	247	50.5		10.1	31.8	126
TEM-04			<0.050	2.37	<0.050	0.320	0.77	0.137	4.70	2.00	28.0	12.8	67.9	17.2	191	41.4		8.9	26.1	104
TEM-05			<0.035	3.62	0.062	0.880	1.40	0.323	7.95	3.20	41.2	17.0	84.0	20.4	211	42.2		13.7	53.2	169
TEM-06			<0.055	3.27	0.05	0.800	1.50	0.308	7.29	2.97	36.4	15.1	74.8	17.5	183	36.0		11.9	45.1	151
TEM-07			0.283	3.12	<0.052	0.800	1.48	0.293	7.53	2.87	37.4	15.9	79.5	19.2	198	39.4		9.7	35.2	118
TEM-08			<0.030	3.66	<0.049	0.730	1.58	0.344	8.68	3.33	46.9	20.0	108	27.4	302	63.3		18.0	55.6	229
TEM-09			<0.050	3.30	<0.050	0.920	1.38	0.307	7.50	2.97	38.1	15.6	76.0	18.2	191	36.7		12.6	48.7	161
TEM-10			<0.044	3.61	0.096	1.57	3.71	0.620	19.0	7.58	93.9	38.3	177	38.2	370	68.8		10.7	51.9	129
TEM-11			<0.039	2.50	0.052	0.800	1.47	0.370	8.55	3.28	39.8	15.7	73.8	16.2	162	30.9		7.1	26.5	86.6
SK01-2-01	13.5	11.1	<0.029	34.6	0.304	4.95	8.16	0.342	35.9	12.2	136	46.8	194	39.3	358	53.5	5.24	3.0	409	361
SK01-2-02	9.52	6.45	0.059	24.7	0.467	6.45	10.7	0.241	41.8	13.7	148	49.8	204	41.6	375	56.4	2.97	2.4	269	301
SK01-2-03	21.6	38.6	0.402	110	2.78	48.4	73.3	1.82	275	82.5	818	253	938	177	1463	205	7.64	7.5	1461	773
SK01-2-04	16.4	17.8	0.153	29.8	0.927	12.5	22.7	0.95	110	38.3	418	138	534	102	829	109	9.10	16	2570	1887
SK01-2-05	43.0	14.8	0.191	41.2	1.06	15.7	27.7	1.02	116	39.1	410	132	503	95.1	780	102	5.78	6.4	843	751
SK01-2-06	10.4	10.1	0.167	36.7	1.11	15.2	32.4	1.31	134	43.4	448	148	563	108	926	126	4.73	6.8	958	826

续表 3

样品分析号	微量元素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$																			
	Ti	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Pb	Th	U
SK01-2-07	37.1	21.3	4.69	87.7	3.36	32.7	47.5	1.67	216	71.6	747	247	965	187	1599	226	5.78	11	2269	1056
SK01-2-08	8.13	15.9	0.361	25.6	0.212	2.28	3.26	0.071	16.5	6.31	73.7	28.0	126	27.5	266	41.4	8.84	3.4	293	442
SK01-2-09	18.3	12.8	0.123	66.0	0.825	11.9	18.5	1.22	80.7	27.4	288	91.7	343	62.3	508	65.9	4.11	11	2025	1157
SK01-2-10	7.82	9.24	0.07	20.0	0.668	9.97	19.0	0.645	94.3	32.7	364	119	458	86.7	698	92.4	5.85	7.5	967	953
SK01-2-11	34.0	21.3	0.727	96.7	1.97	26.9	39.6	1.23	145	46.1	465	154	599	116	1008	145	5.90	10	1493	982
SK01-2-12	26.3	22.0	0.436	46.9	1.23	15.3	24.4	0.973	97.0	32.1	340	116	472	95.7	834	117	15.0	18	3460	1723
SK01-2-13	7.99	3.65	0.027	14.7	0.120	1.77	3.48	0.229	16.4	6.02	69.4	25.0	106	22.2	202	29.3	2.19	2.6	266	335
SK01-2-14	12.4	8.94	2.13	27.6	0.730	7.14	11.2	0.579	46.7	15.8	167	56.0	225	44.4	391	55.4	3.34	3.7	636	436
SK01-2-15	11.1	2.29	0.101	14.6	0.627	8.76	12.1	0.872	55.7	18.9	201	67.2	268	52.3	453	64.1	1.72	5.5	737	688
SK01-2-16	6.47	13.0	0.071	26.1	0.399	6.21	11.3	0.248	50.2	17.6	190	63.5	246	47.4	386	53.5	6.70	4.6	664	571
NIST614																				
元素检出限	0.170	0.036	0.016	0.012	0.010	0.079	0.063	0.018	0.061	0.009	0.031	0.009	0.022	0.008	0.045	0.008	0.007	0.039	0.006	0.005
平均值($n=11$)	3.2	0.75	0.80	0.82	0.78	0.80	0.84	0.84	0.75	0.81	0.81	0.82	0.77	0.77	0.85	0.81	0.69	2.37	0.82	0.86
标准偏差	0.31	0.05	0.02	0.02	0.02	0.09	0.08	0.03	0.06	0.03	0.05	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03
相对标准偏差 (%)	9.62	5.97	2.22	2.24	2.96	11.57	9.49	3.85	7.95	3.42	6.1	4.3	6.6	3.1	5.2	4.4	3.7	2.0	3.8	3.8
推荐值 ^[16]	3.7	0.78	0.72	0.79	0.75	0.74	0.77	0.75	0.75	0.74	0.74	0.76	0.73	0.72	0.81	0.72	0.77	2.40	0.74	0.83
相对误差(%) ^{a)}	-13.3	-3.2	11.3	3.4	3.5	8.1	9.3	11.8	-0.4	9.9	9.9	8.1	5.3	7.0	4.7	12.4	-10.8	-1.2	11.1	4.1
NIST612																				
平均值($n=11$)	39	36	39	39	37	36	39	38	37	39	36	40	38	37	41	38	32	38	39	38
标准偏差	0.48	0.40	0.59	0.70	0.47	0.50	0.72	0.43	0.48	0.34	0.51	0.37	0.47	0.42	0.69	0.49	0.35	0.67	0.31	0.35
相对标准偏差 (%)	1.22	1.11	1.52	1.80	1.25	1.37	1.85	1.12	1.30	0.87	1.41	0.93	1.25	1.14	1.70	1.29	1.08	1.74	0.80	0.91
推荐值 ^[15]	44	36	37	38	37	35	37	35	35	36	36	38	37	37	40	37	36	38	37	37
相对误差(%)	-11.6	-1.0	5.1	2.5	0.9	3.7	5.6	8.6	5.9	8.4	0.7	4.2	1.6	0.2	2.2	2.1	-10.4	0.8	5.1	3.8

a) 相对误差(%)=100×(测定平均值-推荐值)/推荐值

由于天然锆石中微量元素分布的不均匀性,对锆石微量元素的测定结果不能很好反映和对比所用分析方法对微量元素分析的精度和准确度.然而迄今尚无人工合成适用于微量元素测定的锆石标样.为了检验本研究分析条件对微量元素测定的精度和准确度,采用同一测试条件对均匀的NIST612和NIST614人工合成硅酸盐玻璃标准中的微量元素进行了测定. NIST612的11次测定相对标准偏差均小于2%,测定平均值和推荐值^[15]之间的误差除Ti和Ta分别为-11.6%和-10.4%外,其他元素的误差均在 $\pm 10\%$ 范围内(图3). 尽管NIST614中微量元素含量低于 $0.8\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Ti和Pb除外),11次测定的相对标准偏差除Nd为11.57%外,其他元素均在 $\pm 10\%$ 范围内,一般在 $\pm 5\%$ 范围内,测定平均值和推荐值^[16]之间的误差除Ti,La, Eu, Lu, Ta和Th分别为-13.3%, 11.3%, 11.8%, 12.4%, -10.8%和11.1%,其他元素均在 $\pm 10\%$ 范围内(图3). 以上结果表明本研究开展的 $20\mu\text{m}$ 小斑束分析方法对均一的NIST612和NIST614玻璃可获得高质量分析结果. 由于 193nm 激光器在元素测定中不需要严格基体匹配就可以获得很好的分析结果^[17,18].

以前的研究证明,利用准分子LA-ICP-MS,采用NIST610作外标可准确分析国际地质标准参考物质熔融玻璃^[19],锆石^[8~10],磷灰石,辉石和石榴石等硅酸盐和氧化物类矿物中微量元素的含量.

3 结论

在 $20\mu\text{m}$ 小激光斑束条件下,采用LA-ICP-MS对4个锆石标准91500, GJ1, TEM和SK10-2的年龄和20个微量元素同时测定结果表明,前三个国际标准锆石的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄单点相对偏差(2σ)小于2.2%,年龄只有31Ma,放射性成因Pb含量平均只有 $7.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的实验室内部标准锆石SK10-2,其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的单点相对偏差(2σ)为2.4%~5.7%. 4个锆石样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值的相对偏差(2σ)均小于0.8%. 这些锆石年龄的加权平均值与推荐值或已发表的值之间在误差范围内是完全一致的. 在U-Pb年龄测定同时,对微量元素分布不均匀的91500和GJ1锆石中的微量元素进行了测定,91500的测定值基本落在其元素变化范围之内. GJ1中Pb, Th和U含量的测定结果也落在TIMS测定值之内. 4种锆石稀土元素的球粒陨石标准化分配模

式表现出了明显的差异. 采用相同仪器测定条件获得的 NIST612 和 NIST614 中微量元素分析结果与已发表的数据吻合, 说明该方法对低含量的硅酸盐玻璃中的微量元素具有良好的分析效果. 由于 193 nm 的 ArF 激光剥蚀系统在元素测定中不需要基体匹配就可以获得良好的分析结果, 因此, 该方法可适用于以 SiO_2 和 ZrO_2 为主要成分的锆石中的微量元素的准确测定. 以上分析结果表明, 本次研究所建立的 LA-ICP-MS 分析方法, 在 20 μm 激光斑束条件下, 不仅可以准确获得锆石的 U-Pb 年龄, 而且可以同时较准确获得锆石中微量元素组成.

参 考 文 献

- 1 Wilde S A, Vally J W, Peck W H, et al. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 2001, 409: 175—178[DOI]
- 2 Watson E B, Harrison T M. Zircon thermometer reveals minimum melting condition on earlier Earth. *Science*, 2005, 308: 841—844[DOI]
- 3 Horn I, Rudnick R L, McDonough W F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology. *Chem Geol*, 2000, 167: 405—425[DOI]
- 4 Ballard J R, Palin J M, Williams I S. Two ages of porphyry intrusion resolved for the super-giant Chuquibambilla copper deposit of northern Chile by ELA-ICP-MS and SHRIMP. *Geology*, 2001, 29: 383—386[DOI]
- 5 Massimo T. In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Chem Geol*, 2003, 199: 159—177
- 6 Chang Z S, Jeffery D V, William C M, et al. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Geochem Geophys Geosyst*, 2006, 7(5): 1—14[DOI]
- 7 Antonio S, Larry M H, Thomas C, et al. In situ petrographic thin section U-Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation-MC-ICP-MS. *Int J Mass Spectrom*, 2006, 253: 87—97[DOI]
- 8 袁洪林, 吴福元, 高山, 等. 东北地区新生代侵入体的锆石激光探针 U-Pb 年龄测定与稀土元素成分分析. *科学通报*, 2003, 48(14): 1511—1520
- 9 Li X H, Liang X R, Sun M, et al. Geochronology and geochemistry of single-grain zircons: Simultaneous in-situ analysis of U-Pb age and trace elements by LAM-ICP-MS. *Eur J Mineral*, 2000, 12: 1015—1024
- 10 Yuan H L, Gao S, Liu X M, et al. Accurate U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geostand News*, 2004, 28: 353—370
- 11 Ludwig K R. ISOPLOT: a plotting and regression program for radiogenic-isotope data. U.S. Geological Survey Open-File Report. 1991
- 12 Wiedenbeck M, Alle P, Griffin W L, et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostand News*, 1995, 19: 1—23
- 13 Simon E J, Norman J P, William L G, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in-situ U-Pb zircon geochronology. *Chem Geol*, 2004, 211: 47—69[DOI]
- 14 Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. TEMORA 1: A new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology. *Chem Geol*, 2003, 200: 155—170[DOI]
- 15 Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, et al. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostand News*, 1997, 20: 247—261
- 16 Masanori K, Simon E J, Shigeo S. Trace element analysis of NISTSRM 614 and 616 glass reference materials by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand News*, 2002, 26: 1—10
- 17 Günther D, Heinrich C A. Comparison of the ablation behavior of 266 nm Nd : YAG and 193 nm ArF excimer laser for LA-ICP-MS analysis. *J Anal At Spectrom*, 1999, 14: 1369—1374[DOI]
- 18 Hoskin P W O. Minor and trace element analysis of natural zircon (ZrSiO_4) by SIMS and laser ablation ICP-MS: a consideration and comparison of two broadly competitive techniques. *J Trace Microprobe Tech*, 1998, 16: 301—326
- 19 Gao S, Liu X M, Yuan H L, et al. Analysis of forty-two major and trace elements of USGS and NIST SRM glasses by LA-ICP-MS. *Geostand News*, 2002, 26: 181—196