超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法

储著银^{①*}, 许俊杰^②, 陈知^①, 李潮峰^①, 李向辉^③, 贺怀宇^①, 李献华^①, 郭敬辉^①

① 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

② 中国地质大学海洋学院, 北京 100083;

③ 河南省科学院同位素研究所有限责任公司, 郑州 450015

* 联系人, E-mail: zhychu@mail.igcas.ac.cn

2015-09-11 收稿, 2015-10-29 修回, 2015-11-02 接受, 2016-01-13 网络版发表

国家自然科学基金(41273018)、国家重点基础研究发展计划(2013CB835005, 2012CB822005)和岩石圈国家重点实验室研究课题(11401790)资助

摘要 建立了超低本底单颗粒锆石高精度CA-ID-TIMS U-Pb分析方法. 与国内早期实验室报道的全流程Pb本底(30~50 pg)相比, 目前本工作全流程Pb本底水平已降低1个数量级以上(2~3 pg), 可以更好地满足单颗粒锆石高精度ID-TIMS U-Pb定年要求. 同时, 详细研究了Pb流程本底的来源, 并且对全流程Pb本底获得较高精度的Pb同位素比值测定结果. 采用所建立分析流程对清湖(Qinghu), Plešovice, Temora 2等标准锆石进行了分析, 获得了与文献报道值一致的Pb/U年龄测定结果, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均值年龄测定精度优于0.25% ($2\sigma, n \geq 7$).

关键词 单颗粒锆石, 热电离质谱法, U-Pb 年龄, 高精度年代学, 分析流程

地质年代学是现代地球科学研究的核心问题之一, U-Pb和Ar-Ar法是地球科学研究中最常用的两种高精度放射性同位素年代学方法. 其中, 锆石U-Pb法是地质年代学研究中应用最广泛和最重要的定年方法^[1-6]. 现代锆石U-Pb地质年代学正在向高空间分辨率(high-spatial-resolution)^[7]和高时间分辨率(high-precision geochronology)^[8]两个方向发展. 前者利用微区原位分析技术, 如SIMS(二次离子质谱: CAMECA 1280, CAMECA 1280HR; SHRIMP-I, SHRIMP-II)和LA-ICP-MS(激光剥蚀等离子质谱), 基于标样校正, 实现对锆石不同区域U-Pb年龄的测定, 准确度分别约为1%和3%^[8]. 后者则利用ID-TIMS(同位素稀释-热电离质谱)技术, 对单颗粒锆石或部分颗粒进行U-Pb同位素组成分析, 其优势是不依赖于标样校正,

准确度一般优于0.1%^[8].

2003年由美国国家科学基金会资助成立国际地质年代学组织地时(Earthtime), 其目标是通过高精度地质年代学和定量年代地层学的有机结合来标定地球的历史(<http://www.earth-time.org/>). 随着Earthtime计划的实施, 国际上锆石ID-TIMS高精度U-Pb定年技术进入高速发展时期. 首先, Mattinson^[9]经过长期实验建立了高温退火(800~1100℃)-化学磨蚀(chemical abrasion)的前处理方法, 称为CA-ID-TIMS技术, 避免了微量Pb丢失造成定年结果偏年轻的问题. 其次, 麻省理工学院U-Pb年代学实验室联合国际上著名U-Pb年代学专家, 精确配制了Earthtime稀释剂^[10,11], 包括 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{235}U (ET535)和 ^{202}Pb - ^{205}Pb - ^{233}U - ^{235}U (ET2535), 并提供给合格年代学实验室(Pb blank<2

引用格式: 储著银, 许俊杰, 陈知, 等. 超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法. 科学通报, 2016, 61: 1121-1129

Chu Z Y, Xu J J, Chen Z, et al. Ultra-low blank analytical procedure for high precision CA-ID-TIMS U-Pb dating of single grain zircons (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1121-1129, doi: 10.1360/N972015-01048

pg)使用,使得ID-TIMS实验室成员之间的年龄偏差由大于1%降到了现今0.05%^[8]。此外,Earthtime组织还配制了系列合成锆石U-Pb年龄标准溶液,供各实验室检验数据的准确度。第三,详细研究了锆石ID-TIMS年龄的误差来源及误差传递,建立了年龄误差计算的理论逻辑运算模型^[12,13]。在此基础上,设计了专门的ID-TIMS U-Pb同位素数据计算Tripoli和U-Pb_Redux软件包^[14](<http://www.earth-time.org/>),供各实验室用于锆石ID-TIMS U-Pb数据处理。第四,国际上重要ID-TIMS U-Pb年代学实验室Pb流程本底已降低至1 pg以下,并可对本底Pb同位素比值进行较准确的监测^[15,16]。由于上述重要技术进展,目前国际上ID-TIMS U-Pb定年精度已达到优于0.05%^[8]。

国际上锆石ID-TIMS U-Pb高精度年代学方法已成为生物演化、灭绝和复苏、地层划分和对比、以及与其他定年标尺的相互校正等诸多方面研究的重要工具,可以精确探讨地质事件的发生、速率和先后顺序,以及为建立新型的地质年代表提供高分辨率的时间格架。例如,Shen等人^[15]和Burgess等人^[16]利用U-Pb锆石ID-TIMS法将二叠-三叠纪之交生物大灭绝事件发生的时间确定为 251.880 ± 0.031 Ma,明确灭绝的全过程不超过10万年。同时,锆石U-Pb年龄精度的提高使得岩浆演化的精细刻画达到几十到几百年,从而有可能识别不同生长期次的锆石结晶历史,进而可以更准确地确定岩体形成时代和岩浆过程^[17,18]。

与国际上ID-TIMS U-Pb高精度地质年代学的蓬勃发展相比,中国ID-TIMS U-Pb技术的发展相对滞后。20世纪90年代以来,中国天津地质矿产研究所及中国科学院地质研究所等单位通过刻苦攻关,相继建立颗粒锆石ID-TIMS U-Pb年代学实验室^[19-21],为中国地质年代学研究提供了重要的技术支持,但由于当时实验条件的限制,上述实验室报道的Pb流程本底一般为30~50 pg^[22,23],与国际实验室目前技术水平(<1 pg)尚存在较大差距。2000年以来,由于中国SIMS^[2,24-26]和LA-ICP-MS^[27-34]等锆石微区U-Pb定年技术的快速发展,国内ID-TIMS U-Pb定年技术基本处于停滞状态。众所周知,中国发育良好的地层记录和丰富的定年素材,如华南10个金钉子标准地层剖面、热河生物群、澄江生物群、松辽盆地科学深钻等,对中国进一步发展高精度地质年代学方法提出了迫切的要求。2013年12月,中国成立了地时-中国

(Earthtime-CN)组织^[35],正是旨在推动中国高精度地质年代学方法及其在高精度地层年代学中应用的发展。此外,ID-TIMS方法可以为中国快速发展的SIMS和LA-ICP-MS微区定年技术年龄标样提供准确的年龄数据,确定参照标准。正是在这种背景下,本文深入开展了单颗粒锆石ID-TIMS U-Pb高精度年代学方法研究,详细研究了Pb流程本底的来源。下面简要介绍本实验室方法流程及主要技术进展。

1 实验方法

1.1 锆石溶样与化学分离

采用标准的CA-ID-TIMS(chemical abrasion, CA)流程^[9]进行锆石样品消解,采用50 μ L阴离子交换柱(AG 1 $\times$ 8, 200~400目)分离U-Pb^[36]。样品溶解及化学分离步骤简述如下:

(i) 实验室环境及试剂。净化实验室内空间空气净化度达到千级水平,超净操作台及超净通风柜为百级水平。实验用水: Milli-Q高纯水(18.2 M Ω /cm, 25 $^{\circ}$ C); 实验用酸(HCl, HF, HNO₃): 进口OptimaTM (fisher chemical)高纯盐酸、高纯氢氟酸、高纯硝酸; 器皿和锆石洗涤用酸(国产MOS级HCl, HF和HNO₃, 经Teflon亚沸蒸馏器4次亚沸蒸馏纯化); 0.035 mol/L H₃PO₄ (Merck H₃PO₄(85%)稀释后使用)。硅胶发射剂: 采用Merck硅胶, 配成含~0.1%硅胶、0.035 mol/L H₃PO₄、0.5 mol/L HBr (HBr, Acros, 亚沸蒸馏纯化1次)的悬浊液, 过AG 1 $\times$ 8(100~200目)阴离子交换柱纯化。²⁰⁵Pb-²³⁵U稀释剂: 核工业北京地质研究院提供, 使用前对其Pb/U比值、U同位素比值、特别是Pb同位素比值进行了进一步标定, 由于本工作Pb点样本底<0.15 pg (见2.1节), 测定Pb-U稀释剂同位素比值时($n=3$, n 指测定次数), ²⁰⁵Pb点样量>300 pg, 点样本底对²⁰⁵Pb稀释剂同位素比值测定的影响可以忽略。

(ii) 器皿清洗。所有氟塑料器皿均经过超纯水洗净, 然后依次采用6 mol/L HCl, 22 mol/L HF, 6 mol/L HCl 120 $^{\circ}$ C回流清洗3次, 每次12 h以上。锆石Parr[®]溶样器皿^[37]依次采用6 mol/L HCl, 22 mol/L HF, 6 mol/L HCl, 22 mol/L HF加压高温(HCl, 180 $^{\circ}$ C; HF, 220 $^{\circ}$ C)清洗4次, 每次12 h以上。

(iii) 锆石挑选。在双目显微镜下, 根据晶形、颜色、颗粒大小, 挑选锆石。必要时可预先对锆石进行阴极发光(CL)图像或背散射(BSE)图像分析, 然后挑

选没有继承核的锆石进行ID-TIMS分析。

(iv) 淬火. 将挑选的锆石颗粒转入石英玻璃皿, 放入马弗炉900℃加热60 h淬火, 对锆石进行放射性损伤愈合。

(v) 化学剥蚀. 将淬火后的锆石转入锆石溶样器中, 采用22 mol/L HF, 180℃溶解12 h, 溶解锆石中遭受铅丢失部分。

(vi) 锆石洗涤. 将经过化学剥蚀的锆石, 采用3.5 mol/L HNO₃ 120℃回流1 h、超声清洗1 h; Milli-Q H₂O洗涤1次; 然后采用6 mol/L HCl 120℃回流1 h、超声清洗1 h。最后Milli-Q H₂O再次洗涤1次。

(vii) 锆石的分解. 将洗涤后的锆石转入溶样器中, 加²⁰⁵Pb-²³⁵U同位素稀释剂, 采用22 mol/L HF在220℃下加热48 h以上使锆石彻底溶解。

(viii) U-Pb化学分离. 将样品转化为氯化物, 参照文献[36]步骤进行U-Pb化学分离。Pb和U承接于同一Teflon样品杯中, 往样品溶液中加入5~10 μL 0.035 mol/L H₃PO₄, 蒸干样品, 待质谱测试。

1.2 Pb, U同位素质谱测定

(i) 点样. 往样品杯中加入2.5~3 μL硅胶发射剂, 与样品充分混合, 然后用洗净的Teflon毛细管将样品加载于已预先去气的高纯Re灯丝(0.77 mm(宽度)×0.035 mm(厚度))上, 调电流至1.0 A, 缓慢将样品蒸干, 然后缓慢升温至2.0 A, 停留2~3 s后降下电流。

(ii) 质谱测定. 所用仪器为TRITON Plus热电质谱仪. 使用二次电子倍增器(SEM)测定Pb和U同位素, SEM死时间设为30 ns。

Pb同位素测定: 缓慢升高灯丝温度至1250℃左右, 开始调节、聚焦Pb同位素信号。对锆石样品, 一般监测²⁰⁶Pb信号, 待²⁰⁶Pb升至一定强度后(30000~100000 cps, 依样品而异), 开始采集数据。对空白样品监测²⁰⁵Pb信号, 待²⁰⁵Pb升至10000~30000 cps, 开始采集数据。SEM跳峰测定过程中, ²⁰⁴Pb积分时间8 s, 其他Pb同位素(²⁰⁵Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb)积分时间4 s, 跳峰等待时间(idle time)1 s。每个数据块(Block)采集20组数据, 每测定5个数据块(Block)测定基线1次(测定时间30 s)、对离子束进行峰对中及聚焦1次。测定过程中, 每个数据块之间对灯丝逐步缓慢升温, 以提高信号强度。由于²⁰⁴Pb可能受到有机分子的干扰^[3], 一般情况下样品测定开始阶段, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb比值会随测定的进行逐渐上升^[14]。待²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb比值达到平稳

后继续采集80~120组数据, 即可结束Pb同位素测定。灯丝温度最终一般升至1350℃左右。每样测定时间一般需2~3 h。

U同位素测定: 测定完Pb同位素后, 进一步升高灯丝温度至1400℃左右, 开始调节UO₂⁺同位素信号。待²³⁸UO₂⁺(质量数270)信号达到50000 cps以上时(对空白样品监测²³⁵UO₂⁺, 质量数267, 一般调节至20000 cps), 开始采集U同位素数据。数据采集开始前测定基线1次(测定时间30 s), 以及对离子束进行峰对中及聚焦1次。每个数据块采集10组数据, 一般总共采集50组数据。²³⁵UO₂⁺和²³⁸UO₂⁺积分时间4 s, 跳峰等待时间(idle time)1 s。根据样品情况, 测定过程中, 每个数据块(Block)之间可逐步对灯丝升温, 以提高UO₂⁺同位素信号强度。灯丝温度最终一般升至1500℃左右。每样测定时间约10 min。

1.3 数据处理

对Pb和U同位素分析数据进行脱机处理, 采用Tripoli软件读取从TRITON Plus质谱仪导出的Pb同位素数据, 舍去²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb比值偏低的数据^[14](可能存在有机物分子干扰的影响), 然后对数据进行统计处理。对UO₂同位素测定结果进行氧校正计算^[10,13,14], 换算为U同位素比值。根据相同温度条件下测定的NBS 981及U500标样的测试结果, 对锆石Pb, U同位素测定结果进行同位素分馏校正。

将锆石U, Pb同位素测定结果输入到锆石U-Pb Excel计算文件中, 对测定结果进行稀释剂扣除、本底扣除, 计算Pb和U含量, 进而计算²⁰⁶Pb/²³⁸U, ²⁰⁷Pb/²³⁵U及²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb年龄结果及其误差。

2 结果与讨论

2.1 实验室本底及其Pb同位素比值

锆石ID-TIMS U-Pb法的最关键之处和最大的难点是降低实验室流程Pb本底, 因为单颗粒锆石中仅含有极其微量的放射性成因铅(一般仅为pg量级), 而实验室流程本底Pb是普通铅, 若实验室存在较高的Pb流程本底, 将极大地影响锆石ID-TIMS U-Pb定年结果。因此, 获得高质量单颗粒锆石U-Pb年龄数据的关键有两点^[38]: 第一, 尽可能降低全流程Pb本底; 第二, 准确测定流程本底Pb同位素的组成, 以便进行准确的Pb本底扣除校正。目前国际上最先进实验

室Pb流程本底已降低至0.5 pg以下, 并可通过长期监测获得较准确的实验室流程本底Pb同位素比值, 因此, 国际上高水平U-Pb年代学实验室可对放射性成因Pb含量极低(<10 pg)的单颗粒锆石进行高精度的U-Pb年代学研究^[6,38].

(i) 实验室本底及其来源. 鉴于上述, 降低并维持实验室低流程本底是本工作的重点. 2014年以来, 实验室主要通过下述工作逐步实现了Pb, U流程本底的降低: (1) 长期进行实验室洁净度检查, 定期更换实验室空气过滤器, 保持实验室对外部环境足够正压(>50 Pa); (2) 使用进口高纯试剂进行样品溶解及化学分离工作; (3) 严格规范实验器皿清洗工作, 定期检查实验器皿本底; (4) 定期对灯丝去气装置进行清洗, 保持去气机内部腔体洁净; (5) 严格规范实验操作, 注意细节, 保证所有样品化学处理工作在实验室百级超净区域中进行.

Pb, U的本底主要来源有4个: 空气、试剂、实验器皿以及点样灯丝. 2015年3~7月期间, 本工作对锆石本底来源包括试剂本底、点样本底及全流程本底进行了详细检查, 测定结果列于表1.

由表1可见, 目前, 实验室使用的进口HCl, HF以及Milli-Q H₂O的Pb本底可达<0.2 pg/mL, 点样Pb本底可达 <0.15 pg, 均已接近国际先进实验室水平. 同时, 全流程Pb本底已降低至2~3 pg, 经检查, 其中约40%来自溶样过程, 约60%来自U和Pb离子交换分离纯化步骤. 此外, 经4次亚沸蒸馏纯化的HCl, HF的Pb本底约0.3 pg/mL(未列于表1).

本工作进行了暴露本底实验以检查实验室洁净度的影响, 即往7 mL Teflon烧杯中加入5 mL Milli-Q H₂O, 开盖放置于超净工作台上, 各4份分别放置0, 1, 2, 3和4 d, 测定Pb同位素本底, 测定结果见图1; 由图1可见, 暴露本底与暴露时间没有明显的相关性,

表明在百级超净操作台内, 样品遭受Pb, U污染的几率较低.

由于锆石样品处理全流程试剂总用量(包括H₂O, HCl和HF)不到1 mL, 试剂引入总Pb本底<0.2 pg, 同时点样Pb本底<0.15 pg, 因此, 目前实验室全流程Pb本底(2~3 pg)可能主要来自其他实验环节(如实验器皿的洁净程度), 即实验室本底水平尚有较大的提升空间. 下一步工作将通过逐步的工作积累进一步降低实验室流程本底.

(ii) 实验室本底Pb同位素比值. 本工作对试剂(HCl, HF, H₂O)、点样及全流程本底进行了Pb同位素比值测定, 测定结果示于图2. 其中, 2015年4~6月期间测定的全流程本底Pb同位素比值结果列于表2, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb约为17.92±0.48 ($n=9$, 2SD), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb约为15.36±0.33 ($n=9$, 2SD). 上述结果表明, 对试剂、点样及全流程的超微量本底Pb的测定, 本工作可获得较高精度的Pb同位素测定结果. 同时, 测定结果表明全流程本底的Pb同位素组成比较稳定, 基本类似于文献报道的Pb同位素变化程度^[18]. 实际上, 本底扣除对²⁰⁷Pb/²³⁵U年龄影响稍大, 而对²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄影响相对较小^[12,13,38]. 例如, 对1颗~160 Ma的锆石样品, 若Pb*/Pb_c=20(Pb*指放射性Pb, Pb_c指来自本底的普通铅), 本底扣除计算时, 若改变本底²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb值4%, ²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄计算结果仅变化~0.02%, 若改变本底²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb值2%, ²⁰⁷Pb/²³⁵U年龄计算结果仅变化~0.18%. 因此, 通过长期监测实验室Pb本底值及其同位素组成, 本工作可以准确扣除本底Pb对锆石Pb/U年龄测定的干扰.

2.2 标准锆石分析结果

本文分别对标准锆石Temora 2^[39,40], Qinghu^[41,42], Plešovice^[43]进行了多次测定, 测定结果见表S1及图3.

表1 点样、试剂及全流程Pb、U本底测定结果^{a)}

Table 1 Loading blanks, reagent blanks and total procedural blanks for Pb and U

分析项目	Pb (±1SD)	U (±1SD)
点样 (pg) ($n=5$)	0.20±0.05	0.058±0.004
Milli-Q H ₂ O (18.2 MΩ, 25 °C) (pg/mL) ($n=5$)	0.22±0.06	0.02±0.01
HCl (Thermo Fisher Optima™) (pg/mL) ($n=5$)	0.15±0.05	0.02±0.01
HF (Thermo Fisher Optima™) (pg/mL) ($n=5$)	0.20±0.04	0.02±0.01
全流程 (pg) ($n=9$)	2.5±0.5	0.4±0.2

a) n 指测定次数, 下同; SD代表标准偏差(standard deviation), 下同

图1 Pb (a)和U (b)本底与暴露时间相关图

Figure 1 Correlation diagrams for Pb blanks (a) and U blanks (b) vs. exposure time

图2 (网络版彩色)试剂、点样及全流程本底Pb同位素比值测定结果. TPB, 全流程本底

Figure 2 (Color online) Pb isotope variation diagram illustrating the isotopic composition of reagent blanks, loading blanks and total procedural blanks. TPB, Total procedural blank

对Temora 2锆石, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于800~5000之间, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 417.43 ± 0.86 Ma (2RSE=0.21%, $n=8$; RSE指相对标准误差, 下同), 较文献报道值($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄= 416.78 ± 0.33 Ma^[39])稍高, 而与我们近期在美国麻省理工学院(MIT)对同批次的该标准锆石的测定结果($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄= 417.71 ± 0.12 Ma)非常接近, 可能表明该标准锆石Pb/U年龄不是非常均一. 对Qinghu锆石, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于1200~4100之间,

表2 实验室全流程本底Pb同位素比值测定结果^{a)}

Table 2 Analytical results for Pb isotopic compositions of total procedural blanks

测定次数	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SE	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SE
1	17.44	0.16	15.19	0.14
2	17.65	0.13	15.15	0.11
3	17.99	0.05	15.48	0.05
4	18.13	0.04	15.53	0.04
5	17.99	0.05	15.48	0.05
6	17.92	0.04	15.38	0.03
7	17.93	0.09	15.13	0.08
8	18.18	0.12	15.55	0.10
9	18.06	0.07	15.37	0.06
平均值	17.92		15.36	
2SD	0.48		0.33	

a) SE代表标准误差(standard error), 下同

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 159.47 ± 0.24 Ma (2RSE=0.15%, $n=7$), 与文献报道值(159.45 ± 0.16 Ma)^[41]在误差范围内完全一致. 对Plešovice锆石, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于1100~60000之间, 部分样品可能由于颗粒较大, 未能完全消除Pb丢失等因素的影响, 数据点稍微偏离U-Pb一致线(图3虚线所示数据点); 尽管如此, Plešovice锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值 337.26 ± 0.83 Ma (2RSE=0.25%, $n=7$)与文献报道值(337.16 ± 0.09 Ma)^[43]在误差范围内基本一致. 上述标准锆石的分析结果表明本实验室建立的CA-ID-TIMS U-Pb分析流程是可靠的.

3 结论和展望

目前实验室Pb全流程本底已降低2~3 pg, 并可对本底进行较高精度的Pb同位素比值测定. 对Temora 2, Qinghu及Plešovice标准锆石, 获得的年龄测定结果与文献报道值在误差范围内一致. 上述研究结果表明本文已初步完成高精度单颗粒锆石ID-TIMS U-Pb分析流程的建立工作.

进一步降低实验室流程本底仍是实验室今后工作的重点, 将通过进一步的工作积累, 力争将实验室Pb流程本底降低至1 pg以下. 同时, 将借助“地时-中国”平台, 与国际著名ID-TIMS U-Pb年代学实验室及国际Earthtime组织合作, 配制或获取(^{202}Pb)- ^{205}Pb - ^{233}U - ^{235}U 稀释剂. 通过上述两方面工作, 在国内真正实现高精度单颗粒锆石ID-TIMS U-Pb分析流程, 以推动中国高精度地层年代学研究的深入发展.

图3 (网络版彩色)标准锆石U-Pb年龄测定结果. 数据点椭圆及误差线代表 2σ 不确定度, T206指 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄, Plešovice锆石一致线年龄结果未包含虚线所示数据点

Figure 3 (Color online) Concordia and weighted mean diagrams for standard zircons. The ellipses and error bars represent 2σ uncertainties; T206 represents $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age; dotted ovals are not included in calculation of concordia age for Plešovice

致谢

中国科学院地质与地球物理研究所朱日祥院士和吴福元研究员一直给予本工作高度关注与支持. 北京大学地球和空间科学学院邸彦昆同学协助部分样品的分析, 中国科学院地质与地球物理研究所杨传博士研究生在前期条件实验工作中给予帮助. 两位评审专家对本文提出建设性修改意见. 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Yang J H, Yin H F. One-decade development of high-precision zircon U-Pb dating: Chances and challenges for Chinese scientists (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2014, 21: 93–101 [杨江海, 殷鸿福. 高精度锆石 U-Pb 年代学 10 年发展: 浅谈中国科学家的机遇和挑战. *地学前缘*, 2014, 21: 93–101]
- 2 Yang Y N, Li Q L, Liu Y, et al. Zircon U-Pb dating by secondary ion mass spectrometry (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2014, 21: 81–92 [杨亚楠, 李秋立, 刘宇, 等. 离子探针锆石 U-Pb 定年. *地学前缘*, 2014, 21: 81–92]
- 3 Parrish R R, Noble S R. Zircon U-Th-Pb geochronology by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). In: Hanchar J M, Hoskin P W O, eds. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol 53. Washington DC: Mineralogical Society of America Geochemistry Society, 2003. 183–213
- 4 Bowring S A, Schmitz M D. High-precision U-Pb zircon geochronology and the stratigraphic record. In: Hanchar J M, Hoskin P W O, eds. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol 53. Washington DC: Mineralogical Society of America Geochemistry Society, 2003. 305–326
- 5 Erwin D H. Dates and rates: Temporal resolution in the deep time stratigraphic record. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2006, 34: 569–590
- 6 Schoene B. U-Th-Pb geochronology. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. New York: Elsevier, 2014. 341–370
- 7 Nemchin A A, Horstwood M S A, Whitehouse M J. High spatial-resolution geochronology. *Elements*, 2013, 9: 31–37
- 8 Schmitz M D, Kuiper F K. High-precision geochronology. *Elements*, 2013, 9: 25–30
- 9 Mattinson J M. Zircon U-Pb chemical ablation ('CA-TIMS') method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chem Geol*, 2005, 220: 47–66
- 10 Condon D J, Schoene B, Bowring S A, et al. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology (EARTHTIME Tracer Calibration Part I). *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 164: 464–480
- 11 McLean N M, Condon D J, Schoene B, et al. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers (EARTHTIME Tracer Calibration Part II). *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 164: 481–501
- 12 Schmitz M D, Schoene B. Derivation of isotope ratios, errors, and error correlations for U-Pb geochronology using ^{205}Pb - ^{235}U -(^{233}U)-spiked isotope dilution thermal ionization mass spectrometric data. *Geochem Geophys Geosyst*, 2007, 8: Q08006
- 13 McLean N, Bowring J, Bowring S. An algorithm for U-Pb isotope dilution data reduction and uncertainty propagation. *Geochem Geophys Geosyst*, 2011, 12: Q0AA18
- 14 Bowring J F, McLean N M, Bowring S A. Engineering cyber infrastructure for U-Pb geochronology: Tripoli and U-Pb_Redux. *Geochem Geophys Geosyst*, 2011, 12: Q0AA19
- 15 Shen S Z, Crowley J L, Wang Y, et al. Calibrating the end-Permian mass extinction. *Science*, 2011, 334: 1367–1372
- 16 Burgess S, Bowring S, Shen S Z. High-precision timeline for Earth's most severe extinction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 3316–3321
- 17 Schoene B, Schaltegger U, Brack P, et al. Rates of magma differentiation and emplacement in a ballooning pluton recorded by U-Pb TIMS-TEA, Adamello batholith, Italy. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 355–356: 162–173
- 18 Rivera T A, Storey M, Schmitz M D, et al. Age intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sanidine and chemically distinct U/Pb zircon populations from the Alder Creek Rhyolite Quaternary geochronology standard. *Chem Geol*, 2013, 345: 87–98
- 19 Li H M. Analytical method for U-Pb dating of single grain zircons (in Chinese). Industry Standard of Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0184.3-1997 [李惠民. 颗粒锆石铀铅同位素地质年龄测定. 中华人民共和国地质矿产行业标准. DZ/T 0184.3-1997]
- 20 Xu R H. The single zircon U-Pb dating method (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 1989, 5: 88–94 [许荣华. 微量及颗粒锆石 U-Pb 定年方法. *岩石学报*, 1989, 5: 88–94]
- 21 Zhang J Y, Li X B, Xu R H. Study on U-Pb dating method of single zircons (in Chinese). *Acta Geosci Sin*, 1997, 18 (Suppl): 280–282 [张建宇, 李喜斌, 许荣华. 颗粒锆石的 U-Pb 定年方法研究. *地球学报*, 1997, 18(增刊): 280–282]
- 22 Wang S S, Wang Y Q, Hu H G, et al. The existing time of Sihetun vertebrate in western Liaoning, China: Evidence from U-Pb dating of zircon. *Chin Sci Bull*, 2001, 46: 779–781 [王松山, 王元青, 胡华光, 等. 辽西四合屯脊椎动物生存时代: 锆石 U-Pb 年龄证据. *科学通报*, 2001, 46: 330–333]
- 23 Cai J H, Yan G H, Mu B L, et al. U-Pb and Sm-Nd isotopic ages of an alkaline syenite complex body in Liangtun-Kuangdonggou, Gai County, Liaoning Province, China and their geological significance (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2002, 18: 349–354 [蔡剑辉, 阎国翰, 牟保磊, 等. 辽宁盖县梁屯-矿洞沟碱性正长岩杂岩体的 U-Pb 和 Sm-Nd 年龄及其地质意义. *岩石学报*, 2002, 18: 349–354]
- 24 Liu D Y, Wilde S A, Wan Y S, et al. New U-Pb and Hf isotopic data confirm Anshan as the oldest preserved segment of the North China Craton. *Am J Sci*, 2008, 308: 200–231

- 25 Li Q L, Li X H, Liu Y, et al. Precise U-Pb and Pb-Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique. *J Anal At Spectrom*, 2010, 25: 1107–1113
- 26 Liu Y, Li X H, Li Q L, et al. Precise U-Pb zircon dating at a scale of <5 micron by the CAMECA 1280 SIMS using a Gaussian illumination probe. *J Anal At Spectrom*, 2011, 26: 845–851
- 27 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 Geoanalyst Res*, 2004, 28: 353–370
- 28 Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser ablation quadrupole and multiple collector ICP-MS. *Chem Geol*, 2008, 247: 100–118
- 29 Liu X M, Gao S, Diwu C R, et al. Simultaneous *in-situ* determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size. *Chin Sci Bull*, 2007, 52: 1257–1264 [柳小明, 高山, 第五春荣, 等. 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. *科学通报*, 2007, 52: 228–235]
- 30 Xie L W, Zhang Y B, Zhang H H, et al. *In situ* simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 1565–1573 [谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 等. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定. *科学通报*, 2008, 53: 220–228]
- 31 Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, et al. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chem Geol*, 2006, 234: 105–126
- 32 Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. *Chin Sci Bull*, 2010, 15: 1535–1546
- 33 Hou K J, Li Y H, Tian Y R. *In situ* U-Pb zircon dating using laser ablation-multi ion counting-ICP-MS (in Chinese). *Miner Deposits*, 2009, 28: 481–492 [侯可军, 李延河, 田有荣. LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位 U-Pb 定年技术. *矿床地质*, 2009, 28: 481–492]
- 34 Geng J Z, Zhang J, Li H K, et al. Ten-micron-sized Zircon U-Pb dating using LA-MC-ICP-MS (in Chinese). *Acta Geosci Sin*, 2012, 33: 877–884 [耿建珍, 张健, 李怀坤, 等. 10 μm 尺度锆石 U-Pb 年龄的 LA-MC-ICP-MS 测定. *地球学报*, 2012, 33: 877–884]
- 35 Wan X Q, Wang C S, Wu H C, et al. From stratigraphy to Earthtime (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2014, 21: 1–7 [万晓樵, 王成善, 吴怀春, 等. 从地层到地时. *地学前缘*, 2014, 21: 1–7]
- 36 Krogh T E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim Cosmochim Acta*, 1973, 37: 485–494
- 37 Parrish R R. An improved micro-capsule for zircon dissolution in U-Pb geochronology. *Chem Geol (Isotope Geosci Section)*, 1987, 66: 99–102
- 38 Schaltegger U, Schmitt A K, Horstwood M S A. U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chem Geol*, 2015, 402: 89–110
- 39 Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chem Geol*, 2004, 205: 115–140
- 40 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
- 41 Li X H, Liu Y, Li Q L, et al. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multi-collector SIMS without external standardization. *Geochem Geophys Geosyst*, 2009, 10: Q04010
- 42 Li X H, Tang G Q, Gong B, et al. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 4647–4654 [李献华, 唐国强, 龚冰, 等. 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. *科学通报*, 2013, 58: 1954–1961]
- 43 Sláma J, Košler J, Condon D J, et al. Plešovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem Geol*, 2008, 249: 1–35

补充材料

表 S1 标准锆石 ID-TIMS U-Pb 年龄测定结果

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Ultra-low blank analytical procedure for high precision CA-ID-TIMS U-Pb dating of single grain zircons

CHU ZhuYin¹, XU JunJie², CHEN Zhi¹, LI ChaoFeng¹, LI XiangHui³, HE HuaiYu¹,
LI XianHua¹ & GUO JingHui¹

¹ State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

² School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

³ Isotope Research Institute of Henan Academy of Sciences Co. Ltd., Zhengzhou 450015, China

Single grain zircon ID-TIMS U-Pb radiometric method has been widely used in high-precision geochronology. In this study, an ultra-low blank analytical procedure for high precision CA-ID-TIMS U-Pb dating of single grain zircons has been developed. After selection of the zircons under a microscope, multi-grain fractions were put into quartz crucibles and annealed at 900°C for 60 hours in a muffle furnace. Subsequently, single zircons were rinsed with Milli-Q water and loaded into Teflon microcapsules with 120 µL 29 mol/L HF and placed in an oven at 180°C for approximately 12 hours. Zircons were then removed from microcapsules, fluxed for several hours (at temperature and in an ultra-sonic bath) in 30% HNO₃ and then 6 mol/L HCl; between acid washes, grains were rinsed with Milli-Q water. Meantime, Teflon microcapsules were placed on a hot plate with flux by a mixture of ultra-pure HNO₃ and HCl in order to remove the leachate liquid from the partial dissolution step. Zircons were dissolved in 120 µL 29 mol/L HF with a trace of 4 mol/L HNO₃ at 220°C for 48 hours with a mixed ²⁰⁵Pb-²³⁵U spike, dried to salts, and re-dissolved in 120 µL 6 mol/L HCl at 180°C overnight. After conversion of the zircon solution to 3 mol/L HCl, Pb and U were separated by anion exchange chromatography in 50 µL Teflon FEP micro-columns. Purified Pb and U were analyzed by thermal-ionization mass spectrometry on the IGGCAS TRITON Plus mass spectrometer. Both lead and uranium were loaded with 2 µL of a silica gel-phosphoric acid mixture on previously out-gassed single Re filaments. Lead isotopes were measured first by peak-jumping all ion beams into an SEM detector, with a filament temperature of about 1250–1350°C. Once the lead isotopic measurements were finished, filament temperature was increased to about 1400–1500°C to promote ionization of uranium (as oxide), and U isotopes were measured on an SEM detector in peak-jumping mode. Pb and U isotopic fractionations were monitored throughout the course of this study by daily analysis of the NBS-981 (Pb) and U-500 (U) standards, respectively.

Compared to the Pb blank level of 30–50 pg previously reported by the ID-TIMS U-Pb laboratories in China, the total procedural Pb blank in this study is reduced to more than one order of magnitude lower, reaching 2–3 pg. Meantime, the source of the laboratory U and Pb blanks has been thoroughly investigated. Moreover, high precision measurement of the Pb isotopic compositions for the total procedural blank Pb has been achieved (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, 2RSE<1%, n=9). These advances enable a more precise and accurate ID-TIMS U-Pb dating for single grain zircons in China.

Finally, several standard zircons such as Temora 2, Qinghu and Plešovice, have been analyzed with the method, and the analytical results of Pb/U ages are in good agreement with previously reported values. The analytical precisions (2RSE) of the weighted mean ²⁰⁶Pb/²³⁸U ages for these standard zircons are better than 0.25% (n>7).

single grain zircons, ID-TIMS, U-Pb age, high precision geochronology, analytical procedure

doi: 10.1360/N972015-01048