锆石He扩散行为: FCT锆石扩散实验的制约

喻顺^{1,2*}, 陈文^{1,2}, 孙敬博^{1,2}, 沈泽^{1,2}

1. 中国地质科学院地质研究所同位素热年代学实验室, 北京 100037;

2. 自然资源部深地动力学重点实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037

* E-mail: yushun0722@163.com

收稿日期: 2017-11-02; 收修改稿日期: 2018-09-25; 接受日期: 2018-10-11; 网络版发表日期: 2019-02-22

国家自然科学基金项目(批准号: 41503058、41473053、41503057)、公益性行业专项项目(编号: 201511064-2)、国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0601300)、地质矿产调查评价项目(编号: DD20160123-02)和中国地质科学院基本科研业务费项目(编号: J1625)资助

摘要 为了更好地理解锆石(U-Th)/He定年技术及应用潜力, 文章基于热活化扩散过程原理, 通过高精度分步加热实验研究锆石He的扩散特征, 分析锆石He扩散动力学参数、封闭温度(T_c)、部分保留区(PRZ)及(U-Th)/He年龄等. FCT锆石标样循环分步加热扩散实验获取扩散系数 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数呈负相关, 遵从期望的热活化扩散过程(Arrhenius方程). 锆石He扩散活化能(E_a)分布在144~184 kJ mol⁻¹, 平均值为(169±12) kJ mol⁻¹, (U-Th)/He封闭温度介于144~216°C(冷却速率为10°C Ma⁻¹, 半径为38~60 μm), 平均值为(176±18)°C. 锆石He封闭温度随着冷却速率的增大而增加, 缓慢冷却时(冷却速率为0.1°C Ma⁻¹), 平均值为~136°C; 快速冷却时(冷却速率为100°C Ma⁻¹), 平均值为~199°C. 当冷却速率不变时, He封闭温度随锆石半径增大而增加, 对于快速冷却的FCT锆石, 年龄受半径大小影响不明显. He保存或者重置与温度和时间条件密切相关, 部分保留区温度窗口随持续时间的增加逐渐减小. 测试26粒FCT锆石(U-Th)/He年龄的几何平均值为(28.38±0.34) Ma(S.E.), 与国内外实验室测试年龄(28.4±1.9 Ma)一致. FCT锆石(U-Th)/He年龄较年轻, 具有较好的重现性, 锆石形成后快速冷却, 具有低剂量的辐射损伤, 且FCT锆石He年龄与eU没有明显的相关性, 表明辐射损伤对He年龄及扩散动力学的影响不明显.

关键词 锆石, He扩散, (U-Th)/He, 封闭温度, 热年代学

1 引言

锆石是地壳中普遍存在的副矿物, 在沉积岩、火山岩及变质岩中含量丰富, 且锆石中含有微量元素(如铀系元素和钍系元素)及放射性同位素, 被广泛应用于地质科学研究, 如地球化学研究和(U-Th)/He及U-Pb定年等. 锆石难于物理磨损及化学风化, 具有在近地表环境下搬运相对稳定的特征, 因此, 在研究沉积岩物源及热演化历史时, 比磷灰石和榍石更有优势. 另外, 锆石

具有更高的U和Th含量(一般比磷灰石和榍石高2~3个数量级), 使得它在短时间内聚集大量的He, 在年轻的热事件定年及第四纪年代学(如铀系不平衡)研究方面更受欢迎(Farley等, 2002; Danišik等, 2012). 锆石(U-Th)/He定年是低温热年代学方法支柱技术, 可提供地质体演化过程中的时间-温度信息, 已广泛应用于快速冷却的火山岩定年(Tagami等, 2003; Schmitt等, 2006), 反演140~210°C温度区间的热史(Reiners等, 2002; Stockli, 2005), 调查沉积岩及物源区热演化史

中文引用格式: 喻顺, 陈文, 孙敬博, 沈泽. 2019. 锆石He扩散行为: FCT锆石扩散实验的制约. 中国科学: 地球科学, 49: 656–670, doi: 10.1360/N072017-00214
英文引用格式: Yu S, Chen W, Sun J, Shen Z. 2019. Diffusion of helium in FCT zircon. Science China Earth Sciences, 62: 719–732, <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9283-3>

(Druschke等, 2009).

He扩散及封闭温度的研究是(U-Th)/He定年方法的基础, 国外学者相继开展了磷灰石、榍石、独居石及锆石等矿物He扩散行为的研究(Zeitler等, 1987; Lippolt等, 1994; Wolf等, 1996; Farley, 2000; Reiners等, 2002; Boyce等, 2013). 实验室中通过短时间内高温持续加热的方法研究矿物中He的扩散特征, 具有代表性的是磷灰石He扩散行为的研究. 早期的研究表明磷灰石中He的浓度分布与活化能、频率因子、晶体大小及热演化史有关(Wolf等, 1998; Reiners和Farley, 2001), 随后的研究认为磷灰石中U和Th衰变产生的辐射损伤增强了He的保留效应(Green和Duddy, 2006; Shuster等, 2006), 这种辐射损伤主要受磷灰石中U和Th浓度及热演化史控制(Flowers等, 2009; Gautheron等, 2009; Shuster和Farley, 2009). 基于Durango磷灰石热扩散模拟实验及扩散动力学参数计算表明磷灰石封闭温度为~70°C(半径为70μm, 冷却速率为10°C Myr⁻¹), He部分保留区(HePRZ)为40~80°C(Farley, 2000; Wolf等, 1996); 而钻井中自然样品磷灰石(U-Th)/He、裂变径迹年龄与温度关系证实磷灰石He封闭温度小于或等于裂变径迹封闭温度(Warnock等, 1997; House等, 1999; 常健和邱楠生, 2012; 喻顺等, 2014).

中国相关研究主要集中在(U-Th)/He热年代学技术的应用上(周祖翼等, 2002; 邱楠生等, 2010; Yu等, 2014; 喻顺等, 2016), 基于热活化扩散过程(Dodson, 1973)原理, 进行阶段分步加热实验求取He扩散参数及He封闭温度等研究未见报道. 与磷灰石及榍石研究一样, 锆石阶段分步加热扩散实验是获得锆石He扩散动力学参数的途径, 也是研究锆石(U-Th)/He体系热敏感性的重要依据, 同时为定量分析锆石(U-Th)/He年龄模式及热演化史提供辅助证据. 为了更好地理解锆石He扩散行为, 评估锆石(U-Th)/He体系对温度的敏感性, 本文以FCT锆石为例, 进行高精度的分步加热He扩散实验, 研究锆石He扩散动力学参数及(U-Th)/He封闭温度, 分析FCT锆石(U-Th)/He年龄及影响因素等.

2 理论基础

2.1 Arrhenius方程

矿物中放射性核素衰变可产生稀有气体同位素子体, 如⁴⁰K衰变产生⁴⁰Ar, ²³⁸U衰变产生²⁰⁶Pb及⁴He等. 在

简单的热扩散模型中, 晶体内气体热扩散遵从体积流扩散模型. 热活化扩散过程遵从Arrhenius方程:

$$\frac{D}{a^2} = \frac{D_0}{a^2} e^{-E_a/RT}, \quad (1)$$

式中, R 为气体常数, 其值为8.314J (mol K)⁻¹; D 为扩散率, D_0 是温度无限高时的扩散率, 单位为cm² s⁻¹; a 为扩散域的半径, 单位是μm; D_0/a^2 的单位是s⁻¹; E_a 为活化能, 单位是kJ mol⁻¹; T 为温度, 单位是K. 将式(1)方程两边取对数:

$$\ln\left(\frac{D}{a^2}\right) = \ln\left(\frac{D_0}{a^2}\right) - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

方程(2)表明 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数(1/ T)呈线性关系, 直线的斜率为 $-E_a/R$, 直线与y轴的截距为 $\ln(D_0/a^2)$. 在实验室对矿物晶体进行阶段分步加热测试, 可获得每个阶段 $\ln(D/a^2)$ 及对应的温度, 从而可计算活化能(E_a)及 $\ln(D_0/a^2)$.

2.2 He扩散动力学参数求取

传统的方法测量稀有气体扩散系数是在真空中加热矿物颗粒, 在高温条件下, 稀有气体扩散穿过矿物使一部分气体丢失, 通过测量丢失气体的比例、扩散域尺寸、加热脱气时间计算扩散系数. 选择加热的矿物颗粒应具有理想的结构、含量组成、形状及大小等条件, 由于矿物的非均质性, 很难找到形状和大小适合的矿物. 对于稀有气体而言, 不用考虑稀有气体化学反应, 其扩散系数求取相对比较简单. 在进行实验前, 矿物的几何模型必须确定, 对于均质域的球形颗粒, Carslaw和Jaeger(1959)提出了球形颗粒的扩散模型公式:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{a^2}\right), \quad (3)$$

式中, $F(t)$ 为气体释放分数, t 为加热时间, a 为球形半径(即为矿物颗粒扩散域有效长度), D 为扩散系数. 因此, 在分步加热扩散实验中, 气体释放比取决于 D/a^2 .

为了数据处理方便, Lagerwall和Zimen(1963)将方程(3)归纳为两个近似的方程:

$$0 \leq F(t) \leq 0.86 : F(t) = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} - 3 \frac{Dt}{a^2}, \quad (4)$$

$$0.86 \leq F(t) \leq 1 : F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\pi^2 \frac{Dt}{a^2}\right], \quad (5)$$

方程(4)和(5)分别求解可得

$$0 \leq F(t) \leq 0.86 : \quad \frac{D}{a^2} = \frac{1}{t} \left(\frac{2}{\pi} - \frac{1}{3} F(t) - \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F(t)} \right); \quad (6)$$

$$0.86 \leq F(t) \leq 1 : \quad \frac{D}{a^2} = -\frac{1}{t\pi^2} \ln \left[\frac{\pi^2}{6} (1 - F(t)) \right]. \quad (7)$$

在方程(6)和(7)中, $F(t)$ 为加热累计释放气体分数, t 为加热时间, 根据阶段分步加热实验可获得相应的数值. 对于形状规则的磷灰石和锆石, 矿物颗粒的等效球形半径可用下列近似公式(Fechtig和Kalbitzer, 1966; Meesters和Dunai, 2002):

$$a \approx 3 \frac{V}{A}, \quad (8)$$

式中, V 为矿物颗粒的体积, A 为矿物颗粒的表面积; 测量矿物颗粒的长宽高可计算矿物颗粒的体积、表面积及有效半径(a). 因此, 根据式(6)~(8)可计算矿物扩散系数(D)及 D/a^2 , 将 D/a^2 及加热温度 T 带入方程(2), 可计算矿物晶体活化能(E_a)及 $\ln(D/a^2)$.

2.3 矿物封闭温度

岩石地质年龄可根据岩石矿物中的放射性元素的衰变或裂变产物在矿物内的产出和累积来标定. 放射性同位素衰变产生的子体同位素(或裂变产生的辐射损伤)在矿物中的保存与温度有关. 不同同位素时钟是在不同的温度下启动的, 即具有不同的封闭温度, Dodson(1973)将封闭温度定义为与冷却地质体表现年龄相

对应的起始温度, 并提出矿物封闭温度(T_c)计算公式为

$$T_c = \frac{E_a/R}{\ln \left(\frac{ART_c^2 D_0/a^2}{E_a dT/dt} \right)}, \quad (9)$$

式中, A 为常数, 对球形、圆柱体和板片扩散模型, 其值分别为55、27和8.7; dT/dt 为冷却速率, 单位为 $K s^{-1}$, 其余含义同前. 因此, 只要确定矿物冷却速率 dT/dt , 就可根据式(9)计算其封闭温度.

3 样品及实验方法

3.1 实验样品

本次阶段分步加热扩散实验锆石样品为FCT-18、FCT-22, 该样品来自美国科罗拉多州南部三胡安火山区Fish Canyon Tuff凝灰岩(简称FCT). FCT含大量可定年的矿物组合, 包括斜长石、透长石、黑云母、角闪石、榍石、磷灰石及锆石, 这些矿物较为新鲜, 晶粒合适, 满足多种同位素定年体系条件. 自从20世纪80年代Naeser发现FCT以来(Naeser等, 1981), FCT成为全世界实验室使用的裂变径迹、Ar-Ar及(U-Th)/He定年标准物质. 国外学者测试了FCT锆石U-Pb、长石及黑云母Ar-Ar、磷灰石及锆石裂变径迹、磷灰石及榍石(U-Th)/He同位素年龄(表1), 表明FCT形成以后经历了快速冷却过程.

3.2 实验方法

岩石样品采用破碎、筛分、磁场和密度等标准矿

表1 FCT同位素年龄统计表

年龄(Ma)	研究方法	资料来源
28.5~29.5; 28.48±0.06	锆石U-Pb	Gleadow等(2015); Schmitz和Bowring(2001)
27.57±0.36; 28.03±0.08; 28.185±0.012	透长石Ar-Ar	Lanphere和Baadsgaard(2001); Jourdan和Renne(2007); Gleadow等(2015)
27.95±0.18	长石Ar-Ar	Renne等(1994)
28.13±0.47; 27.8±0.2	黑云母Ar-Ar	Dazé等(2003); Hurford和Hammerschmidt (1985)
27.9±2.2	锆石裂变径迹	Carpéna和Mailhé(1987)
27.9±1.1	榍石(U-Th)/He	House等(2000)
28.3±0.4; 28.6±1.4; 27.3±2.1; 28.3±2.6; 28.29±0.26;	锆石(U-Th)/He	Gleadow等(2015); Tagami等(2003); Reiners等(2002); Reiners(2005)
28.8±0.8~27.4±0.7; 26.8±4.2	磷灰石裂变径迹	Gleadow等(2015); Carpena和Mailhé(1987)
20.8±0.4~29.5±1.2	磷灰石 (U-Th)/He	Gleadow等(2015)

物分离步骤, 获取足量的FCT锆石. 在显微镜下挑选透明、晶型完好、无包裹体及裂缝的锆石颗粒, 一般挑选宽60~150 μm 、长150~300 μm 锆石晶体, 之后在显微镜下照相并测量晶体的长、宽、高及锥体的尺寸, 计算锆石表面积、体积、 α 射出效应校正因子(F_T)(Farley等, 1996)及等效球形半径(依据公式(8)).

He阶段分步加热扩散实验在中国地质科学院地质研究所同位素热年代学实验室进行. 实验仪器为澳大利亚ASI仪器公司生产的Alphachron II, 实验步骤与Reiners等(2002)大致相同, 采用电热偶控温的灯泡对高真空蓝宝石窗口循环分步加热. 通过Alphachron Diffusion Cell软件精确控制扩散池加热温度、升温速率、加热时间等. 加热温度取决于灯泡的电流大小, 而电流受控于Watlow EZ-ZONE温控器, 最高加热温度为600 $^{\circ}\text{C}$. 仪器的优越性在于可对毫米级样品(Nb管包裹的锆石)进行准确测温. 根据电热偶的特性, 测量温度准确度为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$, 每个加热阶段温度的稳定性优于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$. 为了充分认识He扩散行为, 阶段分步加热采用非单调升温, 即先升温后降温再升温的模式, 每阶段升温时间设置为2min, 相对于在某个温度阶段持续加热的时间, 这个升温时间对He扩散特征研究影响很小, 可以忽略. 每个加热阶段释放的 ^4He 量与纯 ^3He 稀释剂混合后, 经过锆铝泵(Line getter)纯化后, 进入Pfeiffer四极质谱仪(PrismaPlus)测量 $^4\text{He}/^3\text{He}$ 值, 每次释放稀释剂 ^3He 量可根据 ^4He 标准气体罐释放量(已知)校正. 在加热的各阶段测试 ^4He 本底稳定, 与温度及时间不相关. 实验前测试冷本底约为0.001ncc, 小于500 $^{\circ}\text{C}$ 加热阶段He释放量的0.1%. 每个阶段He测量的重现性与整个样品测量相同, 都小于1%.

Reiners等(2002)及Wolfe和Stockli(2010)采用多个

半径近似相等的颗粒进行实验, 本次采用了单颗粒锆石进行扩散实验. 扩散系数计算需要对每个加热阶段的He释放量进行积分. 加热过程中, 累计释放He气体含量逐步增加, 直至锆石中气体百分之百的释放完全. 由于扩散池加热的最高温度为600 $^{\circ}\text{C}$, 在完成阶段分步加热后, 将样品从扩散池取出, 放入Alphachron II系统激光室, 利用970nm半导体二极管激光加热, 每次加热时间为15min, 加热温度 $\sim 1300^{\circ}\text{C}$, 多次加热提取并测量锆石中 ^4He 含量.

锆石U、Th含量依据同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定. 在锆石样品中加入 ^{235}U 和 ^{230}Th 同位素稀释剂及HF溶液, 放入高压溶样罐中, 恒温240 $^{\circ}\text{C}$ 加热40h, 溶解锆石后将溶液蒸干, 加入盐酸恒温200 $^{\circ}\text{C}$, 加热24h溶解氟化物, 之后在电感耦合等离子体质谱仪上分析U、Th同位素含量. 将U、Th、He含量代入同位素衰变方程计算获得锆石(U-Th)/He年龄, 再进行 F_T 校正获取(U-Th)/He校正年龄, 详细实验过程见喻顺等(2014)和孙敬博等(2017).

4 实验结果

FCT-18锆石分步27个阶段加热, FCT-22锆石分步19个阶段加热, 加热时间及温度见图1, 每阶段He释气量、温度及加热时间见表1. 表中的数据已扣除本底, 一般情况下, 本底校正的比例较小, 在少数情况下, 本底校正占某一阶段加热释放气体总量比例很大, 当本底校正占对某一阶段加热释放气体总量的比例大于35%时, 该数据放弃解释或者绘图(Farley, 2000).

根据FCT锆石分步加热扩散实验数据, 可计算累计释放气体分数 $F(t)$ 和 $\ln(D/a^2)$. FCT-18分步加热释放

图1 扩散池阶段加热温度-累积时间关系

的He总量为3.15ncc(表2), 占样品He释放总量的79.9%, 累计释放分数(f_{cum})小于0.86, $\ln(D/a^2)$ 由公式(6)计算. FCT-22分步加热阶段释放的He总量为4.59ncc, 占样品He释放总量的90.7%, 当累计释放分数小于0.86时, $\ln(D/a^2)$ 由公式(6)计算, 当累计释放分数大于0.86时, $\ln(D/a^2)$ 由公式(7)计算. 图2为FCT-18及FCT-22计算的 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数($1/T$)关系, FCT-18实验扩散系数 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数呈负相关, 这与期望的热活化扩散过程一致; FCT-22在升温阶段扩散系数较大, 在降温阶段扩散系数 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数呈负相关.

FCT-18及FCT-22进行(U-Th)/He测试, 获得未校正年龄分别为20.8Ma及22.1Ma, 经 F_T 校正后的年龄分别为28.2Ma和28.3Ma. 多批次FCT锆石(U-Th)/He年龄测试数据见表3, 26颗锆石(U-Th)/He年龄分布在25.4~32.9Ma, 年龄平均值为28.4Ma; Th/U比分布在0.44~1.16; 等效半径分布在35~78 μm , 平均值为55 μm ; 等效U浓度(eU)分布在261~793ppm(1ppm=1mg kg⁻¹), 平均值为440ppm.

5 讨论

5.1 锆石(U-Th)/He封闭温度及部分保留区

5.1.1 He扩散参数

将各阶段加热温度及 $\ln(D/a^2)$ 数据带入方程(2), 建立温度倒数($1/T$)与 $\ln(D/a^2)$ 关系, 计算直线的斜率 $-E_a/R$ 及y轴的截距 $\ln(D_0/a^2)$. 本次测量数据绘制的Arrhenius曲线与Reiners等(2002)近似. 图2显示FCT-18直线斜率为-2.21, y轴的截距为16.47, 计算活化能 $E_a=183.8\text{kJ mol}^{-1}$. FCT-22直线斜率为-2.08, y轴的截距为13.92, 计算活化能 $E_a=172.9\text{kJ mol}^{-1}$. Reiners等(2002)进行FCT锆石扩散实验表明升温阶段的扩散参数与降温阶段存在差别, 升温阶段活化能 E_a 为37kcal mol⁻¹(154.9kJ mol⁻¹), 降温阶段 E_a 为43~44kcal mol⁻¹(180~184.2kJ mol⁻¹). 统计15个(包括本文数据)自然级锆石颗粒(包括不同年龄范围及不同U浓度含量)及宝石级锆石碎片(Reiners等, 2002, 2004; Reiners, 2005; Wolfe和Stockli, 2010)活化能(E_a)值分布在144~184kJ mol⁻¹, 且服从正态分布, 平均值为(169±12)kJ mol⁻¹(图3); 这与Reiners(2005)研究锆石活化能 E_a 为163~173kJ mol⁻¹及平均值为(169±3.8)kJ mol⁻¹一致.

5.1.2 锆石(U-Th)/He封闭温度

依据扩散参数 E_a 及 D_0/a^2 , 由公式(9)分别计算FCT-18、FCT-22锆石封闭温度分别为157、152℃(冷却速率为10℃ Ma⁻¹). Reiners等(2002)对FCT锆石分步加热实验, 计算(U-Th)/He体系封闭温度为160~189℃(冷却速率为10℃ Ma⁻¹), 与本次实验计算封闭温度相近. Reiners等(2004)总结认为, 对于有效半径为60 μm 的锆石, 冷却速率为10℃ Ma⁻¹, 锆石(U-Th)/He体系封闭温度为171~196℃, 平均封闭温度为183℃. 图3统计了15件(包括本文)锆石分步加热实验获得的(U-Th)/He体系封闭温度介于144~216℃(冷却速率为10℃ Ma⁻¹, 半径为38~60 μm)(Reiners等, 2002, 2004; Wolfe和Stockli, 2010), 平均值为(176±18)℃(图3).

通过短时间高温加热实验研究获取锆石He扩散动力学参数及封闭温度, 对地质尺度上的温度(<250℃)及时间(百万年)是否有效是个值得关注的问题(Farley等, 1999). 根据钻井剖面上样品(U-Th)/He年龄与温度关系, 可调查扩散动力学参数在自然地质尺度上的有效性及可靠性, 如House等(1999)研究澳大利亚Otway盆地钻井磷灰石He年龄与温度关系, 并结合扩散实验数据计算确定He封闭温度为75℃. 中国塔里木盆地钻井磷灰石He年龄与温度/深度关系表明磷灰石(U-Th)/He封闭温度为(88±5)℃(喻顺等, 2014; 常健和邱楠生, 2012). 根据KTB钻井锆石He扩散动力学参数计算(U-Th)/He年龄和封闭温度与钻井剖面中实际观察到年龄和估测的封闭温度较为一致(Wolfe和Stockli, 2010), 证实了实验室获取的He扩散动力学参数的有效性.

5.1.3 冷却速率、颗粒半径与封闭温度

依据矿物封闭温度计算公式(9)可知, 锆石He封闭温度是一个与颗粒半径(a)和冷却速率相关函数. 图4为依据锆石He扩散动力学参数绘制锆石(U-Th)/He封闭温度与冷却速率关系图. 总体上, 锆石He封闭温度随着冷却速率的增大而增加, 缓慢冷却时(冷却速率为0.1℃ Ma⁻¹), He封闭温度分布在104~173℃, 平均值为136℃; 快速冷却时(冷却速率为100℃ Ma⁻¹), He封闭温度分布在167~242℃, 平均值为199℃. FCT锆石U-Pb年龄、透长石和黑云母Ar-Ar年龄及锆石裂变径迹年龄与锆石(U-Th)/He年龄接近, 表明FCT锆石经历快速冷却过程, 即自温度大于650℃快速冷却锆石(U-Th)/

表 2 FCT-18及FCT-22锆石阶段加热测试He实验结果^{a)}

阶段	温度(°C)	时间(s)	He(ncc)	累计释放分数	$\ln(D/a^2)$
FCT-18等效半径为49 μm					
1	100	1800	0.0002		
2	200	3600	0.0023		
3	225	3600	0.0004		
4	250	3600	0.0005		
5	275	7200	0.0005		
6	300	7200	0.1809	0.0458	-17.46
7	325	7200	0.0264	0.0525	-18.61
8	350	3600	0.0088	0.0548	-18.92
9	375	3600	0.0296	0.0623	-17.62
10	400	3600	0.0715	0.0804	-16.53
11	425	3600	0.1773	0.1253	-15.22
12	450	3600	0.3308	0.2091	-14.05
13	475	3600	0.4962	0.3349	-13.05
14	500	3600	0.7669	0.5292	-11.95
15	525	3600	0.7196	0.7116	-11.34
16	550	3600	0.2822	0.7831	-11.78
17	575	3600	0.0535	0.7967	-13.25
18	600	7200	0.0082	0.7988	-15.78
19	550	3600	0.002		
20	525	3600	0.0008		
21	500	3600	0.0003		
22	450	3600	0		
23	400	3600	0.0001		
24	350	3600	0		
25	425	3600	0		
26	500	3600	0.0004		
27	550	3600	0.0017		
激光加热释放气量			0.7941	1.0000	
气体总量			3.9460		
FCT-22等效半径为57 μm					
1	300	7200	1.6005	0.3167	-13.43
2	325	7200	0.6349	0.4424	-13.29
3	350	5400	0.4954	0.5404	-12.85
4	375	5400	0.4504	0.6295	-12.61
5	400	3600	0.2560	0.6802	-12.51
6	425	5400	0.3577	0.7510	-12.34
7	450	3600	0.1725	0.7851	-12.43
8	475	5400	0.2225	0.8291	-12.36
9	500	3600	0.1300	0.8549	-12.29
10	520	3600	0.1159	0.8778	-12.24

(续表2)

阶段	温度(℃)	时间(s)	He(ncc)	累计释放分数	$\ln(D/a^2)$
11	505	3600	0.0471	0.8871	-13.01
12	495	3600	0.0284	0.8927	-13.45
13	485	3600	0.0340	0.8995	-13.22
14	475	3600	0.0150	0.9024	-13.99
15	460	5400	0.0136	0.9051	-14.46
16	440	7200	0.0095	0.9070	-15.08
17	535	3600	0.0027		
18	467	1200	0.0001		
19	550	3600	0.0022		
激光加热释放气量			0.4700	1.0000	
气体总量			5.0534		

a) FCT-18锆石1-5、19-27加热阶段及FCT-22锆石17-19加热阶段He释放量少, 接近本底, 没参与计算. $\ln(D/a^2)$ 依据式(6)和(7)计算

图2 FCT-18(a)及FCT-22(b)锆石阶段升温加热He扩散实验Arrhenius曲线图

热电偶测量精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 温度误差线小于符号的大小; FCT-18锆石点为异常点; FCT-22锆石点表示1-8阶段升温, 圆点表示9-16阶段

He封闭温度以下, 假设FCT锆石冷却速率为 $100^\circ\text{C Ma}^{-1}$, 则He封闭温度分布在 $172\sim 212^\circ\text{C}$, 平均值为 185°C . 图5为绘制锆石He封闭温度与颗粒半径、冷却速率关系图, 绘图参数为 $E_a=169\text{kJ mol}^{-1}$, $D_0=0.46\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$ (Reiners等, 2004). 当冷却速率不变时, 锆石He封闭温度随有效半径增大而增加, 这解释了自然样品抬升冷却过程中, 锆石半径差异可引起(U-Th)/He年龄的分散. 对于快速冷却的锆石, 半径的差异对(U-Th)/He年龄影响较小, FCT锆石(U-Th)/He年龄与等效半径关系不明显(图6).

5.1.4 He部分保留区

部分保留区是指在稳定的温度条件下保持特定的时间, 90%和10%的He保留在矿物内所对应的边界

(Wolf等, 1998). 图7为依据FCT封闭温度参数计算的锆石He部分保留区(PRZ), 表明了锆石He保存或者重置需要的温度-时间条件, 随着持续时间的增加, 锆石He部分保留区温度窗逐渐的减小, 当持续时间为10Ma, FCT锆石He部分保留区为 $94\sim 167^\circ\text{C}$; 这与Reiners等(2004)研究典型锆石He部分保留区为 $117\sim 161^\circ\text{C}$ 一致. 另外, 通过钻井中He年龄与深度(温度)的关系可分析自然界中He的扩散行为, KTB钻井中锆石He年龄随深度和温度增加而减小特征表明锆石He部分保留区为 $\sim 130\sim 200^\circ\text{C}$ (Wolfe和Stockli, 2010).

5.2 锆石(U-Th)/He年龄

26颗FCT锆石(U-Th)/He年龄分布见图8, 白色的椭圆为FCT整个数据集的几何平均组成, 由浅逐渐加

表 3 FCT 锆石(U-Th)/He 年龄数据^{a)}

样品编号	⁴ He 含量(ncc)	U 含量(ppm)	Th 含量(ppm)	Th/U	F_T	质量(μ g)	未校正年龄 (Ma)	校正年龄 (Ma)	等效半径 (μ m)
FL-1	14.80 $\pm$ 0.37	457.0 $\pm$ 17.1	262.5 $\pm$ 9.4	0.59	0.80	10.8	21.8 $\pm$ 0.9	27.2	65
FL-2	15.17 $\pm$ 0.38	461.7 $\pm$ 17.2	270.5 $\pm$ 9.7	0.60	0.80	10.5	22.8 $\pm$ 0.9	28.4	65
FL-4	18.76 $\pm$ 0.47	503.3 $\pm$ 18.5	270.5 $\pm$ 9.6	0.55	0.81	11.9	23.0 $\pm$ 0.9	28.4	67
FL-5	12.85 $\pm$ 0.32	526.2 $\pm$ 19.4	297.5 $\pm$ 10.6	0.58	0.79	8.3	21.3 $\pm$ 0.9	27.1	60
FL-7	6.55 $\pm$ 0.17	641.0 $\pm$ 23.9	384.2 $\pm$ 14.2	0.61	0.71	3.4	21.6 $\pm$ 0.9	30.4	44
FL-8	8.13 $\pm$ 0.22	504.0 $\pm$ 18.6	269.0 $\pm$ 9.6	0.55	0.77	6.0	19.7 $\pm$ 0.8	25.4	57
FL-9	10.57 $\pm$ 0.28	335.3 $\pm$ 12.4	176.4 $\pm$ 6.4	0.54	0.81	10.9	21.4 $\pm$ 0.9	26.3	68
FL-10	5.34 $\pm$ 0.14	463.4 $\pm$ 17.4	263.3 $\pm$ 9.7	0.58	0.74	4.5	18.6 $\pm$ 0.8	25.2	49
FL-11	3.07 $\pm$ 0.08	234.7 $\pm$ 9.0	125.0 $\pm$ 4.5	0.55	0.71	4.4	21.7 $\pm$ 0.9	30.7	44
FL-12	4.43 $\pm$ 0.11	232.9 $\pm$ 8.9	120.3 $\pm$ 4.4	0.53	0.76	6.6	21.3 $\pm$ 0.9	27.9	54
FL-13	10.40 $\pm$ 0.26	258.0 $\pm$ 9.9	131.8 $\pm$ 4.8	0.52	0.82	13.2	22.5 $\pm$ 0.9	27.4	72
FL-14	10.22 $\pm$ 0.26	396.9 $\pm$ 15.2	224.2 $\pm$ 8.1	0.58	0.79	8.4	22.3 $\pm$ 0.9	28.1	62
FL-15	16.13 $\pm$ 0.40	287.5 $\pm$ 11.0	156.4 $\pm$ 5.7	0.56	0.83	17.0	24.1 $\pm$ 1.0	28.9	78
FCT-12	2.00 $\pm$ 0.05	313.4 $\pm$ 11.3	241.2 $\pm$ 8.4	0.80	0.70	2.3	19.5 $\pm$ 0.8	28.6	40
FCT-13	1.94 $\pm$ 0.05	551.6 $\pm$ 20.0	341.0 $\pm$ 11.9	0.60	0.60	1.4	18.5 $\pm$ 0.7	29.4	35
FCT16-1	4.24 $\pm$ 0.11	626.0 $\pm$ 24.0	710.6 $\pm$ 25.9	1.16	0.66	2.0	21.6 $\pm$ 0.9	32.9	38
FCT16-2	2.61 $\pm$ 0.07	278.9 $\pm$ 10.7	185.9 $\pm$ 6.8	0.68	0.71	3.4	19.8 $\pm$ 0.8	27.8	45
*FCT-18	3.95 $\pm$ 0.10	297.9 $\pm$ 11.7	178.8 $\pm$ 6.2	0.60	0.74	4.6	20.8 $\pm$ 0.9	28.2	49
FCT-19	2.49 $\pm$ 0.06	317.8 $\pm$ 12.4	199.9 $\pm$ 7.1	0.60	0.71	2.8	20.3 $\pm$ 0.8	28.7	44
FCT- 20	5.28 $\pm$ 0.13	346.6 $\pm$ 13.6	326.3 $\pm$ 11.2	1.00	0.74	4.6	22.6 $\pm$ 0.9	30.5	50
FCT-21	2.76 $\pm$ 0.07	309.0 $\pm$ 12.1	193.7 $\pm$ 6.7	0.60	0.71	3.3	19.4 $\pm$ 0.8	27.2	45
*FCT-22	5.05 $\pm$ 0.13	293.0 $\pm$ 10.4	155.0 $\pm$ 5.4	0.54	0.78	5.7	22.1 $\pm$ 0.9	28.3	57
FCT-23	12.13 $\pm$ 0.30	338.1 $\pm$ 12.1	146.1 $\pm$ 5.2	0.44	0.81	11.2	23.9 $\pm$ 1.0	29.4	68
FCT-24	5.32 $\pm$ 0.13	309.1 $\pm$ 11.0	149.0 $\pm$ 5.5	0.49	0.78	6.0	21.2 $\pm$ 0.9	27.3	58
FCT-25	3.95 $\pm$ 0.10	337.2 $\pm$ 12.0	192.7 $\pm$ 6.7	0.59	0.74	4.1	20.9 $\pm$ 0.8	28.2	50
FCT-32	8.86 $\pm$ 0.22	374.4 $\pm$ 13.5	196.3 $\pm$ 6.8	0.50	0.80	7.3	23.9 $\pm$ 1.0	30.3	61

a) *为锆石进行了He扩散实验。 F_T - α 粒子射出效应的校正参数(Farley等, 1996)

深的颜色表示颗粒半径尺寸逐渐增大。FCT 锆石(U-Th)/He 年龄算术平均值为(28.3 $\pm$ 0.3)Ma(S.E.), 几何平均值为(28.4 $\pm$ 0.3Ma)(S.E.), 且年龄值与锆石晶体半径不相关(图6和8)。统计135粒国内外实验室测试的FCT 锆石(U-Th)/He 年龄见图9, 年龄值呈正态分布, 平均年龄值为(28.4 $\pm$ 1.9)Ma(S.D.), 图9b中深色柱子为本文测试样品, 主要集中在27~29Ma。FCT 锆石Th/U比主要集中在0.4~0.8, 平均值为0.57(图9c)。图9a为统计FCT 锆石(U-Th)/He 年龄与Th/U比分布关系, 三角符号为本次测量的锆石, 其年龄和Th/U比分布与国外实验室测量结果一致, 其中圆点符号为FCT-18及FCT-22扩散实验

后测试的年龄值。

FCT 锆石颗粒中含有碱性长石、磷灰石及石英包裹体等, BSE、CL照片及电子探针成分分析显示其具有较强的U和Th分带特征(Reiners等, 2002; Schmitz和Bowring, 2001; Dobson等, 2008; Lanphere和Baadsgaard, 2001)。Dobson等(2008)进一步分析认为U和Th分带的FCT 锆石经 α 射出效应校正(F_T)后, 测试的(U-Th)/He 年龄偏大~1Ma, 即FCT 锆石真实(U-Th)/He 年龄应为(27.5 $\pm$ 3.1)Ma。前人测试FCT 锆石U-Pb 年龄(28.48 $\pm$ 0.06)(2 σ)Ma(Schmitz和Bowring, 2001), 透长石Ar-Ar 年龄(28.03 $\pm$ 0.18)Ma(Jourdan和Renne, 2007), 黑云母

图3 锆石He扩散活化能(E_a)参数及封闭温度(T_c)统计图

图4 锆石(U-Th)/He有效封闭温度与冷却速率关系

部分数据来源于Reiners等(2002, 2004)、Wolfe和Stockli(2010)

图5 锆石冷却速率、有效半径与封闭温度关系
计算参数 $E_a=169\text{kJ mol}^{-1}$, $D_0=0.46\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$

Ar-Ar年龄(28.13 ± 0.47)Ma(Dazé等, 2003), 锆石裂变径迹年龄(27.9 ± 2.2)Ma(Carpéna和Mailhé, 1987), 磷灰石裂变径迹(28.8 ± 0.8)~(27.4 ± 0.7)Ma(Gleadow等, 2015), 测试真实锆石(U-Th)/He年龄与这些年龄在误差范围内一致。

5.3 非线性Arrhenius行为

大多数锆石扩散实验表明, 在早期加热阶段He的扩散系数异常的高(Reiners等, 2002, 2004; Wolfe和Stockli, 2010), 展现出非线性Arrhenius行为, 这种现象也见于其他矿物(如磷灰石及榍石), 产生这种现象原因可能与晶体自然形态的变化、包裹体、裂缝、局部高辐射损伤区的扩散性、晶体各向异性扩散及晶体内He分布的非均匀性相关。Reiners等(2004)认为锆石He

扩散性相比其他矿物(如磷灰石和榍石)较为复杂, 这可能是辐射损伤、晶体内He和U、Th非均匀分布等多种原因引起的。FCT锆石含有碱性长石、磷灰石等包裹体, 且具有较强的U和Th分带效应, 这可能是FCT-22锆石前期加热扩散系数非线性Arrhenius行为的原因之一。锆石中He扩散具有强烈的各向异性(Saadoun等, 2009; Saadoun和de Leeuw, 2009; Cherniak等, 2009; Guenther等, 2013), 在低温加热阶段He扩散优先沿c-轴方向[001], 高温加热阶段扩散变得相对均匀(Reich等, 2007), He扩散沿锆石[001]、[100]及[010]各个方向同时进行, 这可能是早期加热阶段(温度低于550°C)观察到He释放量存在不稳定行为, He扩散系数异常的高(如FCT-22), 呈非线性Arrhenius特征的另外一个原因。另外, 一些样品中锆石He不稳定扩散行为解释较为困难, 如果在分步加热实验中锆石晶体自身属性改变, 影响了扩散率的属性(如退火)参数, 那么分步加热实验低估了自然样品的He扩散率。其他存在的问题包括微观结构之间的相互作用、裂变径迹对He的运移、He扩散过程中的压力影响及He在锆石中的溶解度(Reiners, 2005)。此外, 极端高温的实验室数据外推自然条件下较低温度(如实验室温度)和持续时间的差异, 会导致在估计扩散系数时存在较大的和潜在的系统误差(Farley等, 1999)。

5.4 辐射损伤

锆石中U、Th等放射性元素发生 α 衰变对锆石内部结构造成放射性破坏(辐射损伤), 使锆石发生蜕晶化和晶格产生大量的点缺陷(Nasdala等, 2001)。同一个样品锆石经历了大致相同的热演化史, 低剂量辐射

图6 FCT锆石(U-Th)/He年龄与半径、eU关系

图7 锆石He部分保留区(HePRZ)与持续时间关系图

实线为He部分保留区上下边界, 即在稳定温度状态下持续一定的时间, He保留90%和10%的区间; 部分参数来自Reiners等(2002, 2004), 数据计算软件为CLOSURE(Brandon等, 1998)

图8 FCT锆石U-Th-He数据Logratio图

作图软件为Helioplot(Vermeech, 2010), 白色的椭圆为FCT整个数据集的几何平均组成, 渐变颜色表示颗粒直径大小

损伤对He的扩散行影响较小, 高辐射损伤剂量降低了He的保留性, 当辐射剂量大于 $2 \times 10^{18} \alpha \text{ g}^{-1}$, 锆石He年龄随损伤程度增加而减小(Hurley, 1952; Nasdala等, 2004; Reiners, 2005). Guenther等(2013)进一步研究表明辐射损伤对锆石He扩散影响有两种不同的模型: 一种为低剂量辐射损伤时, 锆石eU与He年龄正相关, 这与磷灰石观察到结果类似, He扩散系数随辐射损伤程度增加而减小(Shuster等, 2006; Flowers等, 2007), 而锆石He封闭温度($140 \sim 220^\circ\text{C}$)随辐射损伤增加而增大; 另外一种为高剂量辐射损伤($> 2 \times 10^{18} \alpha \text{ g}^{-1}$), eU与He年龄负相关, He扩散系数随辐射损伤程度增加而增大, 锆石He封闭温度则急剧减小, 目前这两种模式已应用于约束地质体近地表构造热演化史(Orme等, 2016; Guenther等, 2017; Johnson等, 2017). FCT锆石具有相对较低U浓度(233~641ppm, 平均值384ppm)(表3), (U-Th)/He年龄年轻($\sim 28.3\text{Ma}$), 具有较好的重现性, 锆石形成后快速冷却, 具有低剂量的辐射损伤, 且He年龄与eU没有明显的相关性(图6), 表明FCT锆石He扩散及年龄受辐射损伤影响较小.

图9 FCT锆石(U-Th)/He年龄分布

(a) 三角为本文实验测试样品, 圆点为FCT-18及FCT-22, 误差为 2σ ; (b) 深灰色柱子为本文测试, 虚线为正态分布拟合; (c) Th/U比分布; 其他数据来源Reiners(2005)、Tagami等(2003)、Dobson(2006)、McInnes等(2009)、Gleadow等(2015)

6 结论

(1) FCT锆石循环分步加热扩散实验表明, FCT-18扩散系数 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数呈负相关, 与期望的热活化扩散过程一致, FCT-22在升温阶段扩散系数较大, 在降温阶段扩散系数 $\ln(D/a^2)$ 与温度倒数呈负相关。

(2) 依据分步加热He释放量数据绘制Arrhenius曲线, 计算FCT-18和FCT-22锆石活化能(E_a)分别为183.8和172.9 kJ mol⁻¹; 统计锆石He扩散活化能 E_a 为144~184 kJ mol⁻¹, 且服从正态分布, 平均值为(169±12) kJ mol⁻¹。

(3) 依据扩散参数 E_a 及 D_0/a^2 , 计算FCT-18、FCT-22封闭温度分别为157、152℃(冷却速率为10℃ Ma⁻¹)。统计锆石(U-Th)/He体系封闭温度介于144~216℃(冷却速率为10℃ Ma⁻¹, 半径为38~60 μm),

平均值为(176±18)℃。FCT锆石He部分保留区(PRZ)研究揭示了He保存或者重置需要的温度-时间条件, 锆石He部分保留区温度窗随持续时间的增加逐渐减小。

(4) 锆石He封闭温度随着冷却速率的增大而增加, 缓慢冷却时(冷却速率为0.1℃ Ma⁻¹), He封闭温度分布在104~173℃, 平均值为136℃; 快速冷却时(冷却速率为100℃ Ma⁻¹), He封闭温度分布在167~242℃, 平均值为199℃。当冷却速率不变时, He封闭温度随锆石半径增大而增加, 这可能引起自然样品抬升冷却过程中(U-Th)/He年龄的分散。对于快速冷却的FCT锆石, 年龄受半径大小差异影响不明显。

(5) 测试FCT锆石(U-Th)/He年龄算术平均值为(28.3±0.3) Ma(S.E.), 几何平均值为(28.4±0.3) Ma(S.E.)。统计国内外实验测试FCT锆石(U-Th)/He年龄值平均年龄值为(28.4±1.9) Ma, 本次测试锆石(U-Th)/He年龄

与国外实验室测量结果一致。

(6) 锆石扩散系数展现出非线性Arrhenius行为可能与晶体内包裹体、U和Th非均质性分布及晶体各向异性扩散等相关。FCT锆石具有相对较低U浓度, 锆石He年龄与eU没有明显的相关性, 表明辐射损伤对He年龄及扩散动力学的影响不明显。

参考文献

- 常健, 邱楠生. 2012. 塔里木盆地自然样品磷灰石(U-Th)/He封闭温度及其地质意义. *科学通报*, 57: 2211–2219
- 邱楠生, 汪集暘, 梅庆华, 姜光, 陶成. 2010. (U-Th)/He年龄约束下的塔里木盆地早古生代构造-热演化. *中国科学: 地球科学*, 40: 1669–1683
- 喻顺, 陈文, 吕修祥, Evans N, McInners B I A, 尹继元, 孙敬博, 李洁. 2014. (U-Th)/He技术约束下库车盆地北缘构造热演化——以吐孜2井为例. *地球物理学报*, 57: 62–74
- 喻顺, 陈文, 张斌, 孙敬博, 李超, 袁霞, 沈泽, 杨莉, 马勋. 2016. 中天山科克苏河地区隆升剥蚀历史——来自(U-Th)/He年龄的制约. *地球物理学报*, 59: 2922–2936
- 周祖翼, Reiners P W, 许长海, 廖宗廷, 杨凤丽. 2002. 大别山造山带白垩纪热隆伸展作用——锆石(U-Th)/He年代学证据. *自然科学进展*, 12: 763–766
- 孙敬博, 陈文, 喻顺, 沈泽, 田云涛. 2017. 锆石(U-Th)/He定年技术研究. *岩石学报*, 33: 1947–1956
- Boyce J W, Hodges K V, Olszewski W J, Jercinovic M J. 2013. He diffusion in monazite: Implications for (U-Th)/He thermochronometry. *Geochem Geophys Geosyst*, 6: Q12004
- Brandon M T, Roden-Tice M K, Garver J I. 1998. Late Cenozoic exhumation of the Cascadia accretionary wedge in the Olympic Mountains, Northwest Washington State. *Geol Soc Am Bull*, 110: 985–1009
- Carpéna J, Mailhé D. 1987. Fission-track dating calibration of the fish canyon tuff standard in French reactors. *Chem Geol-Isotope Geosci Sect*, 66: 53–59
- Carslaw H J, Jaeger J C. 1959. *Conduction of Heat in Solids*. 2nd ed. London: Oxford University Press. 510
- Cherniak D J, Watson E B, Thomas J B. 2009. Diffusion of helium in zircon and apatite. *Chem Geol*, 268: 155–166
- Danišik M, Shane P, Schmitt A K, Hogg A, Santos G M, Storm S, Evans N J, Keith Fifield L, Lindsay J M. 2012. Re-anchoring the late Pleistocene tephrochronology of New Zealand based on concordant radiocarbon ages and combined $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ disequilibrium and (U-Th)/He zircon ages. *Earth Planet Sci Lett*, 349–350: 240–250
- Dazé A, Lee J K W, Villeneuve M. 2003. An intercalibration study of the Fish Canyon sanidine and biotite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ standards and some comments on the age of the Fish Canyon Tuff. *Chem Geol*, 199: 111–127
- Dobson K J, Stuart F M, Dempster T J. 2008. U and Th zonation in Fish Canyon Tuff zircons: Implications for a zircon (U-Th)/He standard. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 4745–4755
- Dobson K J. 2006. The zircon (U-Th)/He thermochronometer: Development and application of thermochronometers in igneous provinces. Doctoral Dissertation. Glasgow: University of Glasgow
- Dodson M H. 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib Mineral Petrol*, 40: 259–274
- Druschke P, Hanson A D, Wells M L, Rasbury T, Stockli D F, Gehrels G. 2009. Synconvergent surface-breaking normal faults of Late Cretaceous age within the Sevier hinterland, east-central Nevada. *Geology*, 37: 447–450
- Farley K A. 2000. Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite. *J Geophys Res*, 105: 2903–2914
- Farley K A, Kohn B P, Pillans B. 2002. The effects of secular disequilibrium on (U-Th)/He systematics and dating of Quaternary volcanic zircon and apatite. *Earth Planet Sci Lett*, 201: 117–125
- Farley K A, Reiners P W, Nienow V. 1999. An apparatus for high-precision helium diffusion measurements from minerals. *Anal Chem*, 71: 2059–2061
- Farley K A, Wolf R A, Silver L T. 1996. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4223–4229
- Fechtig H, Kalbitzer S. 1966. The diffusion of argon in potassium-bearing solids. In: Schaeffer O A, Zähringer J, eds. *Potassium Argon Dating*. Berlin: Springer. 68–107
- Flowers R M, Ketcham R A, Shuster D L, Farley K A. 2009. Apatite (U-Th)/He thermochronometry using a radiation damage accumulation and annealing model. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 2347–2365
- Flowers R M, Shuster D L, Wernicke B P, Farley K A. 2007. Radiation damage control on apatite (U-Th)/He dates from the Grand Canyon region, Colorado Plateau. *Geology*, 35: 447–450
- Gautheron C, Tassan-Got L, Barbarand J, Pagel M. 2009. Effect of alpha-damage annealing on apatite (U-Th)/He thermochronology. *Chem Geol*, 266: 157–170
- Gleadow A, Harrison M, Kohn B, Lugo-Zazueta R, Phillips D. 2015. The Fish Canyon Tuff: A new look at an old low-temperature thermochronology standard. *Earth Planet Sci Lett*, 424: 95–108
- Green P F, Duddy I R. 2006. Interpretation of apatite (U-Th)/He ages and fission track ages from cratons. *Earth Planet Sci Lett*, 244: 541–547
- Guenther W R, Reiners P W, Drake H, Tillberg M. 2017. Zircon,

- titanite, and apatite (U-Th)/He ages and age-eU correlations from the Fennoscandian Shield, southern Sweden. *Tectonics*, 36: 1254–1274
- Guenther W R, Reiners P W, Ketcham R A, Nasdala L, Giester G. 2013. Helium diffusion in natural zircon: Radiation damage, anisotropy, and the interpretation of zircon (U-Th)/He thermochronology. *Am J Sci*, 313: 145–198
- House M A, Farley K A, Kohn B P. 1999. An empirical test of helium diffusion in apatite: Borehole data from the Otway basin, Australia. *Earth Planet Sci Lett*, 170: 463–474
- House M A, Farley K A, Stockli D. 2000. Helium chronometry of apatite and titanite using Nd-Yag laser heating. *Earth Planet Sci Lett*, 183: 365–368
- Hurford A J, Hammerschmidt K. 1985. and K/Ar dating of the bishop and fish canyon tuffs: Calibration ages for fission-track dating standards. *Chem Geol-Isotope Geosci Sect*, 58: 23–32
- Hurley P M. 1952. Alpha ionization damage as a cause of low helium ratios. *Trans AGU*, 33: 174–183
- Jourdan F, Renne P R. 2007. Age calibration of the Fish Canyon sanidine $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standard using primary K-Ar standards. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 387–402
- Johnson J E, Flowers R M, Baird G B, Mahan K H. 2017. “Inverted” zircon and apatite (U-Th)/He dates from the Front Range, Colorado: High-damage zircon as a low-temperature (<50°C) thermochronometer. *Earth Planet Sci Lett*, 466: 80–90
- Lagerwall T, Zimen K E. 1963. The kinetics of rare gas diffusion in solids (Rare-gas diffusion in solids 10): Bericht des Hahn-Meitner-Instituts für Kernchemie. Berlin, HMI-B 25: 3
- Lanphere M A, Baadsgaard H. 2001. Precise K-Ar, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Rb-Sr and U-Pb mineral ages from the 27.5 Ma Fish Canyon Tuff reference standard. *Chem Geol*, 175: 653–671
- Lippolt H J, Leitz M, Wernicke R S, Hagedorn B. 1994. (Uranium +thorium)/helium dating of apatite: Experience with samples from different geochemical environments. *Chem Geol*, 112: 179–191
- McInnes B I A, Evans N J, McDonald B J, Kinny P D, Jakimowicz J. 2009. Zircon U-Th-Pb-He double dating of the Merlin kimberlite field, Northern Territory, Australia. *Lithos*, 112: 592–599
- Meesters A G C A, Dunai T J. 2002. Solving the production-diffusion equation for finite diffusion domains of various shapes. *Chem Geol*, 186: 333–344
- Naeser C W, Zimmermann R A, Cebula G T. 1981. Fission-track dating of apatite and zircon: An interlaboratory comparison. *Nucl Tracks*, 5: 65–72
- Nasdala L, Hancher J M, Kronz A, Whitehouse M J. 2004. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. *Chem Geol*, 220: 83–103
- Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, Irmer G, Wenzel T, Kober B. 2001. Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contrib Mineral Petrol*, 141: 125–144
- Orme D A, Guenther W R, Laskowski A K, Reiners P W. 2016. Long-term tectonothermal history of Laramide basement from zircon—He age-eU correlations. *Earth Planet Sci Lett*, 453: 119–130
- Reich M, Ewing R C, Ehlers T A, Becker U. 2007. Low-temperature anisotropic diffusion of helium in zircon: Implications for zircon (U-Th)/He thermochronometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 3119–3130
- Reiners P W. 2005. Zircon (U-Th)/He thermochronometry. *Rev Mineral Geochem*, 58: 151–179
- Reiners P W, Farley K A. 2001. Influence of crystal size on apatite (U-Th)/He thermochronology: An example from the Bighorn Mountains, Wyoming. *Earth Planet Sci Lett*, 188: 413–420
- Reiners P W, Farley K A, Hickes H J. 2002. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of zircon: Initial results from Fish Canyon Tuff and Gold Butte. *Tectonophysics*, 349: 297–308
- Reiners P W, Spell T L, Nicolescu S, Zanetti K A. 2004. Zircon (U-Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparisons with $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 1857–1887
- Renne P R, Deino A L, Walter R C, Turrin B D, Swisher III C C, Becker T A, Curtis G H, Sharp W D, Jaouni A R. 1994. Intercalibration of astronomical and radioisotopic time. *Geology*, 22: 783–786
- Saadouni I, de Leeuw N H. 2009. A computer simulation study of the accommodation and diffusion of He in uranium- and plutonium-doped zircon (ZrSiO_4). *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 3880–3893
- Saadouni I, Purton J A, de Leeuw N H. 2009. He incorporation and diffusion pathways in pure and defective zircon ZrSiO_4 : A density functional theory study. *Chem Geol*, 258: 182–196
- Schmitt A K, Stockli D F, Hausback B P. 2006. Eruption and magma crystallization ages of Las Tres Virgenes (Baja California) constrained by combined $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and (U-Th)/He dating of zircon. *J Volcanol Geotherm Res*, 158: 281–295
- Schmitz M D, Bowring S A. 2001. U-Pb zircon and titanite systematics of the Fish Canyon Tuff: An assessment of high-precision U-Pb geochronology and its application to young volcanic rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 2571–2587
- Shuster D L, Farley K A. 2009. The influence of artificial radiation damage and thermal annealing on helium diffusion kinetics in apatite. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 183–196
- Shuster D L, Flowers R M, Farley K A. 2006. The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite. *Earth Planet Sci Lett*, 249: 148–161

- Stockli D F. 2005. Application of low-temperature thermochronometry to extensional tectonic settings. *Rev Mineral Geochem*, 58: 411–448
- Tagami T, Farley K A, Stockli D F. 2003. (U-Th)/He geochronology of single zircon grains of known Tertiary eruption age. *Earth Planet Sci Lett*, 207: 57–67
- Vermeesch P. 2010. HelioPlot, and the treatment of overdispersed (U-Th-Sm)/He data. *Chem Geol*, 271: 108–111
- Warnock A C, Zeitler P K, Wolf R A, Bergman S C. 1997. An evaluation of low-temperature apatite U-Th/He thermochronometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 5371–5377
- Wolf R A, Farley K A, Kass D M. 1998. Modeling of the temperature sensitivity of the apatite (U-Th)/He thermochronometer. *Chem Geol*, 148: 105–114
- Wolf R A, Farley K A, Silver L T. 1996. Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4231–4240
- Wolfe M R, Stockli D F. 2010. Zircon (U-Th)/He thermochronometry in the KTB drill hole, Germany, and its implications for bulk He diffusion kinetics in zircon. *Earth Planet Sci Lett*, 295: 69–82
- Yu S, Chen W, Evans N J, McInnes B I A, Yin J, Sun J, Li J, Zhang B. 2014. Cenozoic uplift, exhumation and deformation in the north Kuqa Depression, China as constrained by (U-Th)/He thermochronometry. *Tectonophysics*, 630: 166–182
- Zeitler P K, Herczeg A L, McDougall I, Honda M. 1987. U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer. *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 2865–2868

(责任编辑: 李献华)