

付山岭, 赵成海. 原位 U - Th/He 同位素定年技术研究进展及其低温矿床学应用前景[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 1 - 13.
FU Shan-ling, ZHAO Cheng-hai. Progress of *in situ* U-Th/He Isotopic Dating Technique and Its Application to Low Temperature Deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 1 - 13. [DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2017. 01. 002]

原位 U - Th/He 同位素定年技术研究进展及其低温矿床学应用前景

付山岭, 赵成海

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 应用传统单颗粒方法对目标矿物进行定年具有较高要求(如 U、Th 等母体同位素均匀分布), 需要耗时的酸溶过程, 同时还需进行 α 粒子射出效应校正。原位 U - Th/He 同位素定年技术是近年发展起来的一种定年技术, 其主要原理是采用激光加热目标矿物, 并通过与激光系统连接的稀有气体质谱(Alphachron)和电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)分别完成⁴He和 U、Th 等母体同位素分析, 将⁴He和 U、Th 分析结果代入年龄公式计算即可获得目标矿物的 U - Th/He 年龄。本文阐述了原位 U - Th/He 同位素定年技术的主要原理、实验测试流程、适用矿物等, 重点对原位 U - Th/He 同位素定年的技术难点和低温矿床学应用前景进行了分析。相对于传统单颗粒方法, 原位测试方法解决了两个关键问题: ①无需进行 α 粒子射出效应的校正, 提高了定年结果的可靠性和准确度; ②能完成母体同位素分布不均匀样品的测试, 扩展了 U - Th/He 同位素定年的应用范围。尽管原位 U - Th/He 同位素定年技术在侧向加热效应、剥蚀坑体积测定以及标准矿物等方面尚存在一些亟待解决的问题, 但已在硅酸盐、磷酸盐、钛铁氧化物等矿物的年代学研究方面展示了良好的应用前景。随着原位 U - Th/He 同位素定年技术的发展和进步, 尤其是硫化物的 U - Th/He 同位素定年的发展, 将为解决低温矿床的年代学问题提供一种新的思路。

关键词: 原位 U - Th/He 定年; 单颗粒 U - Th/He 定年; 原位分析; 低温矿床定年

中图分类号: P597.3

文献标识码: A

U - Th/He 同位素定年技术在二十世纪初已引起科学家的关注, 其基本原理是通过测定矿物中由 U、Th 等铀系元素放射性衰变积累的⁴He来测定矿物的年龄。然而, 由于早期对 He 同位素在不同矿物内的扩散行为及保存能力了解有限, 常难以合理解释矿物保存过程中⁴He“泄漏”对定年结果的影响而导致该技术一度遭到弃用^[1-2]。近年来, 随着对 He 同位素在矿物内扩散行为研究的深入以及测试技术的进步, U - Th/He 同位素定年技术取得了显著进展, 且在地质体定年^[3-5]、区域/盆地热史演化^[6-10]、构造隆升剥蚀^[11-15]、沉积物源追踪^[16-19]、非金属矿床和金属矿床定年^[20-22]等研究领域获得了广泛的应用。目前 U - Th/He 同位素定年多采用

的仍是传统单颗粒方法, 具体测试过程可参阅文献[7, 23 - 26]。然而, 该方法具有测试过程复杂、周期长、成本高、精度低等技术局限性, 制约了其进一步的应用。

传统单颗粒方法需要克服两个关键问题: ① α 粒子射出效应校正。为准确获得相关参数(如体积、表面积等), 对目标矿物提出了更高的要求(如自形程度、透明、无裂隙和包体等), 增大了实验测试的难度和测试误差; ②目标矿物内 U、Th 等母体同位素是均匀分布的, 这也是 α 粒子射出效应校正的基本前提。然而, 现实是多数自然矿物内 U、Th 的分布是不均一的, 这种不均一分布常导致 α 粒子射出效应校正过度或者不足, 进而使定年结果的可

收稿日期: 2016 - 09 - 23; 修回日期: 2016 - 12 - 13; 接受日期: 2017 - 01 - 12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230316); 国家重点基础研究发展规划项目(2014CB440906)

作者简介: 付山岭, 博士, 助理研究员, 从事矿床地球化学和岩石学研究。E-mail: fushanling@mail. gyig. ac. cn.

靠性存疑。原位 U-Th/He 同位素测试技术是近年来才逐步发展起来的,因其有效克服了传统单颗粒方法的上述局限而吸引了诸多科学家的关注,目前已在理论基础、测试流程、年龄计算及其地质意义等方面开展了许多有益的研究和探索^[27-34]。值得注意的是,由于 U-Th/He 同位素体系的封闭温度较低(可低至 45℃),对温度较为敏感,可被低温热事件(低温成矿作用)改造而发生重置,进而记录低温热事件发生的时间。随着 U-Th/He 同位素定年技术的发展和成熟,其将为解决低温矿床的年代学提供一种新的思路。然而,目前原位 U-Th/He 同位素定年技术的研究整体上还处于探索和发展阶段,本文就原位 U-Th/He 同位素定年技术的基本原理、实验测试流程、关键技术难点及其在低温矿床学领域的应用前景等进行介绍,以期为该技术在矿床学中的应用,尤其是为低温矿床年代学研究提供一些启示。

1 U-Th/He 同位素定年技术基本原理

与 U-Pb 同位素定年体系相似,U-Th/He 同位素定年体系的原理也是基于矿物颗粒中 U、Th 等放射性元素发生 α 衰变形成稳定 ^4He 同位素的衰变规律,通过测定矿物内 ^4He 、 ^{238}U 和 ^{232}Th 的含量,即可获得相应矿物的 U-Th/He 年龄。根据放射性同位素元素的衰变原理,其衰变方程如下^[35]:

$$\begin{aligned} ^4\text{He} = & 8 * ^{238}\text{U} [\exp(\lambda_{238}t) - 1] \\ & + 7 * (^{238}\text{U}/137.88) [\exp(\lambda_{235}t) - 1] \\ & + 6 * ^{232}\text{Th} [\exp(\lambda_{232}t) - 1] \end{aligned}$$

式中: ^4He 、 ^{238}U 和 ^{232}Th 是指测量的原子数; t 为子体同位素 ^4He 积累所需的时间; λ_{238} 、 λ_{235} 和 λ_{232} 分别为 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的衰变常数。

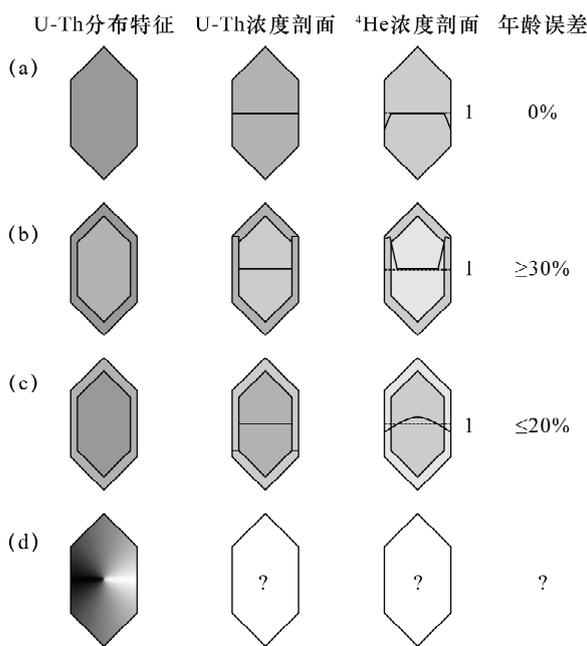
由于 He 在空气的浓度极低(约 5×10^{-6} , $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$),样品受大气中 He 污染的可能性很小^[36];而结晶程度高且晶体结构完好的矿物则能够保存足够的 ^4He ,且 U、Th 等衰变过程中会有 6~8 次 ^4He 释放,可使 ^4He 较大程度地富集,为采用 U-Th/He 同位素体系进行定年奠定了基础。相对于传统放射性同位素定年体系如 U-Pb、Re-Os、Rb-Sr 等封闭温度较高的体系,U-Th/He 同位素体系对温度更为敏感,综合运用不同封闭温度的矿物进行 U-Th/He 同位素定年,不仅能获得所测定矿物的时间信息,同时能获得其所经历的温度信息及其可能的形成深度。

传统单颗粒 U-Th/He 定年方法有一个基本假

设,即矿物内 U、Th 等母体同位素是均匀分布的。而实际上,多数适于 U-Th/He 同位素定年的矿物如锆石、磷灰石、榍石等,其内的 U、Th 等母体同位素的分布是不均匀的^[37-40],这种不均匀分布可导致定年结果的相对误差达 30% 左右^[41]。 α 粒子射出效应是另一个必须考虑的因素,其对定年结果的准确性具有较为显著的影响。由于 U、Th 等放射性元素在衰变过程中产生的 α 粒子具有一定的初始动能(MeV),其在矿物晶体内运行一定的距离后才停止(即停止距离, stopping distance)并保留在晶体内,停止距离一般为 14~34 μm ,平均值约 20 μm ^[42]。因此,晶体边部 20 μm 范围内产生的 α 粒子则可能逸散出去(α -ejection)而导致晶体内部保留的 α 粒子比实际产生的少,即 α 粒子射出效应(α -ejection)。Farley 等^[42]提出了 α 粒子射出效应校正模型,Ketcham 等^[43]对该模型进行了改进。然而由于母体同位素 U、Th 和子体同位素 ^4He 在矿物颗粒内的分布状态复杂,在实际校正过程中常出现校正过度或不足的情况^[35,40,41,43-45](图 1)。原位 U-Th/He 定年技术的发展,为解决上述问题提供了更为可靠的选择^[27,31]。

2 原位 U-Th/He 同位素定年流程的关键步骤

自 Zeitler 等^[47]成功采用磷灰石进行 U-Th/He 定年并成功校正其结果之后,U-Th/He 同位素定年技术的发展可分为三个阶段:1987~2000 年,采用马弗炉对矿物颗粒进行加热提取 ^4He ,然后使用 X 射线荧光光谱法(XRF)或热电离质谱法(TIMS)进行 U-Th 含量分析^[47-49];2000~2006 年,House 等^[50]首次采用激光方法加热放置于 Pt 或 Nb 微型容器(micro-capsule)内的矿物颗粒来提取 ^4He ,然后进行酸溶,采用 ICP-MS 同位素稀释法完成 U-Th 含量的测试,这也是目前使用最多的技术;2006 年 Boyce 等^[27]对原位 U-Th/He 同位素定年技术进行了开创性研究,并以独居石为研究对象开展了实例研究,取得了较好的效果。随后不同学者就原位 U-Th/He 同位素定年技术进行了进一步研究,探索并逐步建立了相关实验测试流程^[31-34],为原位 U-Th/He 定年技术的应用奠定了基础。相对于传统单颗粒方法,原位测试技术具有两个优势:①无需进行 α 粒子射出效应的校正,提高了定年结果的可靠性和准确度;②能完成母体同位素分布不均匀样品的测试。目前不同实验室提出的原位



矿物内 U-Th 四种可能的分布特征对 α 粒子射出效应的校正影响: (a) 均匀分布, 准确年龄; (b) 边部富集、核部均匀, 年龄偏小; (c) 边部亏损、核部均匀, 年龄偏老; (d) 分布复杂, 年龄意义不定。

Four possible U-Th distributions on α -correction: (a) complete homogeneity resulting an accurate age; (b) enriched rims and homogenous core resulting in a “too young” age; (c) depleted rim and homogenous core resulting in a “too old” age, and (d) complex distribution resulting a “uncertain” age.

图 1 矿物颗粒内 U-Th 分布特征及其对定年结果的影响 (据文献[46]修改)

Fig. 1 Possible distributions of U-Th elements within mineral grain and its effects on dating results (Modified after Reference [46])

U-Th/He 同位素定年的实验流程具有较大的相似性, 整体上可分以下几个步骤: 样品准备, He 气的提取和测试, 剥蚀坑体积的测定, U、Th、Sm、Pb 元素含量的测定, 年龄计算。以下针对这些步骤的主要问题和技术难点进行阐述。

2.1 样品准备

将挑选出的矿物颗粒与标准矿物贴于环氧树脂靶上, 然后抛光去掉矿物颗粒表面 20~30 μm , 以消除 α 粒子射出效应的影响; 采用透反射显微镜、背散射图像、阴极发光图像等技术手段获取矿物晶体内部结构、U 和 Th 等母体同位素的分布特征, 选择无裂隙、无包体、U-Th 分布均一、远离矿物颗粒边部 (20 μm) 的区域, 为采用激光加热提取 ⁴He 做准备。在此过程中, 样品靶的基质至关重要。由于环氧树脂在超高压环境下去气时, 其内挥发分容易逸散而影响 He 同位素分析。因此, Boyce 等^[27] 选择

第一步采用环氧树脂制靶, 待抛光后再转移至自然钢靶上, 而 Vermeesch 等^[32] 则直接将矿物颗粒放置在自然钢靶上。但在实际操作过程中, 由于自然钢较软, 在抛光过程中矿物颗粒容易脱落导致无法有效磨平和抛光。Evans 等^[33] 则建议采用聚四氟乙烯制靶, 这种材料容易抛光且去气过程中无挥发分逸散, 效果也更加理想。

2.2 He 气的提取和测试

将样品靶放置在与稀有气体质谱仪连接的铜或不锈钢的超高压真空瓶内, 使用短波脉冲激光加热选定的区域释放出 He 气; 释放出的 He 气经纯化后进入稀有气体质谱仪, 获得 ⁴He 含量 (摩尔)。加热去气时, 不同实验室采用的激光类型有所差异, 主要有准分子激光、紫外线激光和二极管激光等^[27,31,33,51]。相对于马弗炉, 采用激光加热去气效率更高, 而且可选择指定区域加热且可在一个矿物颗粒内多个位置进行加热, 进而保证分析结果的再现性。在 He 气的提取过程中, 激光束斑的大小可根据矿物颗粒大小、包体数量及大小、U 和 Th 含量及分布特征等条件进行选择, 束斑直径最小可为 2 μm , 一般选择 30~55 μm , 以保证可获得足够的 ⁴He。

2.3 剥蚀坑体积的测定

完成 He 气的提取和测试工作以后, 为得到 ⁴He 的浓度, 则需要精确测定激光去气时剥蚀坑的体积。目前剥蚀坑体积的测定主要采用机械表面光度仪、光学干涉显微镜、共焦激光显微镜和原子力显微镜等, 不同仪器的测试精度存在一定差异, 且与剥蚀坑深度有一定关系。Evans 等^[33] 研究认为, 对于深度小于 3 μm 的剥蚀坑来说, 使用共焦激光显微镜较为理想, 其精度可达 1% 左右; 而对于深度大于 3 μm 的剥蚀坑, 则原子力显微镜更为适合, 其精度为 2.4% 左右。精确测定剥蚀坑的体积对于获得准确的 U-Th/He 年龄极为重要, 本步骤的误差将直接传递到定年结果的计算中, 进而影响定年结果的准确性。

2.4 U、Th、Sm、Pb 元素含量的测定

完成剥蚀坑体积的测定后, 在剥蚀坑的相同位置进行 U、Th、Pb 含量测定, 可采用 LA-ICP-MS 或 SIMS 等完成相关测试工作。但确定激光束斑大小时, 通常有两种选择: ① $R_{\text{U+Th}} > R_{\text{He}}$ (式中: R_{He} —去气时激光束斑直径; $R_{\text{U+Th}}$ —U、Th 测定时激光束斑直径), U、Th、Sm 测定值代表了矿物颗粒内产生 ⁴He 的 U-Th 含量的区域加权平均值 (area -

weighted), 准确度更高。但该方法有一个基本前提, 就是矿物颗粒内 U、Th 等母体同位素是均匀分布的。对于 U、Th 分布状态复杂(如带状分布)的样品而言, 则会导致获得误差较大甚至错误的结果; ② $R_{U+Th} < R_{He}$, 对 U、Th 分布不均匀的样品而言, 选择更小的束斑, 剥蚀更深, 可有效降低 U、Th 不均匀分布对定年结果的影响^[33,52]。

2.5 年龄计算

原位 U-Th/He 同位素定年的年龄计算主要有两种方法。第一种方法为绝对年龄^[27], 即将上述获得 U、Th、He 的浓度值代入年龄方程可获得相关的 U-Th/He 年龄。其年龄方程为:

$$\begin{aligned} He/V = & 8 * (137.88/138.88) * [\exp(\lambda_{238}t) - 1] \\ & + (7/138.88) * ([\exp(\lambda_{235}t) - 1] * U \\ & + 6 * [\exp(\lambda_{232}t) - 1] * Th \end{aligned}$$

式中: U 和 Th 计量单位为 $\text{mol} \cdot \mu\text{m}^{-3}$, He 为从剥蚀坑释放出的 He (mol), V 为剥蚀坑体积 (μm^3)。

Vermeesch 等^[32]提出了另一种计算方法: 将获得 U、Th、He 浓度值和剥蚀坑体积相对于已知 U-Th/He 年龄的标样进行标准化进而获得未知样品的年龄。Evans 等^[33]随后对该方法进行了改进, 并提出了标准系数(k), 更适合于自然样品。其标准化公式为:

$$k = (He/V) / \{ 8 * (137.88/138.88) * [\exp(\lambda_{238}t) - 1] + (7/138.88) * [\exp(\lambda_{235}t) - 1] * U + 6 * [\exp(\lambda_{232}t) - 1] * Th \}$$

式中: k 为未知变量, 可以通过测定一系列已知 U-Th/He 年龄的标样获得, 其他参数与前述相同。

3 原位 U-Th/He 同位素定年技术适用矿物

理论上, 如果矿物颗粒内含有足够的放射性元素, 其在衰变过程中可产生相应数量的⁴He, 那么相应的矿物即可用于 U-Th/He 同位素定年。然而, 由于不同矿物内⁴He同位素扩散机制及保存能力的认识存在不足, 导致多数矿物的 U-Th/He 定年机制尚不明确。随着对 He 同位素在不同矿物内扩散行为及其封闭温度研究的深入, 多种矿物已被证明适于 U-Th/He 同位素定年。主要有: ①硅酸盐矿物, 如锆石^[53]、榍石^[54]、石榴子石^[55]、褐帘石^[3]等; ②磷酸盐矿物, 如磷灰石^[49,56]、磷钇矿^[57-58]、独居石^[59]等; ③含钙矿物, 如萤石^[20,60]、方解石^[61-62]等; ④钛铁氧化物, 如金红石^[63-64]、针铁矿^[65]、赤铁矿^[66]、磁铁矿^[4]等; ⑤自然元素金属矿物, 如自然金^[21,67-68]等。目前, 应用最多的矿物是磷灰石, 由于其封闭温度, 多用于区域/盆地热史演化、构造隆

升剥蚀史、沉积物源追踪等涉及低温事件的研究领域。如邱楠生等^[6]和 Qiu 等^[12]采用磷灰石 U-Th/He 同位素定年结果对塔里木盆地构造-热演化历史进行研究, 很好揭示了沉积盆地的热历史, 为缺乏常规古温标的塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩层系所经受热史的恢复提供了新的思路。此外, 锆石、独居石、金红石、磁铁矿等矿物因具较高的封闭温度也越来越受到重视, 在地质体定年、矿床形成过程等研究领域取得较为成功的应用。尤其值得注意的是, 自然金属矿物的 U-Th/He 同位素定年正在引起关注, 如自然金 U-Th/He 定年^[21,67-68], 其定年结果对于约束金属矿床尤其是低温矿床的形成时代具有重要意义。

然而, 目前仅少数富 U-Th 的矿物开展了原位 U-Th/He 定年技术研究, 如独居石^[27-28]、锆石^[29-31,33]、磷灰石^[29]和榍石^[34]。其中, 独居石和锆石原位 U-Th/He 定年的实验流程较为成熟, 并开展过相关案例研究^[28]。整体而言, 目前多数研究仍仍以典型标准矿物为研究对象展开, 而针对未知矿物的应用研究偏少, 作者曾对湘中锡矿床强蚀变围岩内的锆石开展了原位 U-Th/He 同位素定年研究, 然而结果并不理想。究其原因, 除了原位 U-Th/He 定年技术自身原因之外(见第4节讨论), 该技术对目标矿物的要求也可能是导致其未能获得普遍应用的原因。由于在测试过程中需避开颗粒边缘约 20 μm 范围内受 α 粒子射出效应影响的部分, 通常要求矿物颗粒的最小粒径不小于 100 μm , 而实际上多数适用于 U-Th/He 同位素定年的自然矿物粒径难以满足这一要求, 如作者获得的锡矿床内的锆石粒径多小于 70 μm ; 其次, 对 U、Th 等母体同位素含量偏低 ($< 1 \mu\text{g/g}$) 的矿物或年轻 ($< 1 \text{ Ma}$) 的样品, 常难以积累足够的由衰变过程产生的⁴He, 加上激光束斑大小的限制, 导致在激光剥蚀过程中释放的⁴He 过少而难以实现准确测量, 获得的年龄因范围过大而失去其地质意义。总体来说, 适于原位 U-Th/He 同位素定年的矿物需要具备两个基本条件, 即: 目标矿物粒径需足够大 ($> 100 \mu\text{m}$); 具有较高的 U、Th 等母体同位素含量。

4 原位 U-Th/He 同位素定年技术难点

相对于传统单颗粒方法, 原位测试技术具有明显的优势^[27,31-34], 主要表现在: ①效率更高。单位时间内可分析更多的样品, 无需耗时费力的溶解过程(超过 72 h); 同时, 可以在单颗粒内对多点进行

分析,增加了分析结果的可再现性;②测试精度更高。可有效避免包体、裂隙、U-Th 母体同位素分布不均匀及富 U-Th 主岩等对定年结果的影响,使定年精度更高;③无需进行 α 粒子射出效应校正。由于 α 粒子射出效应校正需要精确测定矿物形态参数,如矿物颗粒的体积/表面积比值等,而这一过程中往往存在较大误差,其误差又传递于年龄校正系数(F_T)计算使误差进一步增加,进而导致定年结果误差较大;④对测定的对象要求降低。如无需选择自形、透明、无裂隙的矿物颗粒,降低了样品制备的难度;⑤能同时获得 U-Pb、U-Th/He 年龄和微量元素含量。

但原位 U-Th/He 同位素定年技术仍存在一些技术难点,主要表现以下几个方面。

4.1 侧向加热效应

激光剥蚀去气过程中,所释放的⁴He并非全部来自剥蚀掉的部分,剥蚀坑周边部分也会在激光剥蚀过程中释放一定量的⁴He,进而影响⁴He浓度的测定。激光侧向加热影响的区域称为热影响区(heat affecting zone, HAZ),其形态和大小被认为是激光剥蚀脉冲宽度(laser pulse width)的函数^[69]。在激光剥蚀去气过程中,侧向加热影响的深度(L_D)则与目标矿物的热扩散系数和激光脉冲宽度有关,其关系为:

$$L_D = (k * t_i)^{1/2} \quad [70]$$

式中: k 为目标矿物的热扩散系数; t_i 为激光脉冲宽度。

van Soest 等^[71]以杜兰戈氟磷灰石(Durango fluorapatite)为例开展了相关研究,假设其热扩散系数为 $2.0 \times 10^{-7} \sim 7.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$,采用 UP193X 准分子激光,脉冲宽度小于 5 ns。在单次激光剥蚀深度为 124 nm 时,HAZ 一般小于 63 nm。每次脉冲的间隔为 0.2 s,这个时间间隔足以使上一次激光脉冲产生的等离子体完全从剥蚀坑周边逸散,HAZ 重新获得与周边物质的热平衡,因而多次脉冲并不会显著增加 HAZ 的深度。因此,理论上每 50 次激光脉冲剥蚀所产生的 HAZ 应小于 100 nm。这一结论也与 Kelly 等^[52]的实验研究结果基本一致。然而,目前仅磷酸盐矿物热扩散系数的研究比较成熟^[72-73],其他矿物如锆石、独居石、榍石等适于原位 U-Th/He 同位素定年的矿物,其热扩散系数尚未开展深入的研究,难以有效评估侧向加热效应对定年结果的影响,进而限制了定年结果的准确度。

4.2 剥蚀坑体积的精确测定

剥蚀坑体积的测定是影响原位 U-Th/He 定年

技术准确度的另一个关键因素。在测定剥蚀坑体积时,通常假设剥蚀坑是一个规则的圆柱体,使用光学干涉显微镜等设备进行剥蚀坑体积的测定。然而,在实际测试过程中,剥蚀坑体积往往是不规则的,剥蚀深度与形态之间存在一种演化关系^[74]。van Soest 等^[71]对杜兰戈氟磷灰石的激光剥蚀坑体积变化进行了系统研究,采用 UP193X 准分子激光,单次脉冲剥蚀深度为 124 nm,剥蚀理论体积为 V_{theor} ,光学测定体积为 V_{meas} ,实际有效体积为 V_{eff} 。单次脉冲剥蚀深度为 124 nm 时,剥蚀坑形态较为规则,具有光滑平直的坑壁和较为平整的坑底,此时 $V_{\text{theor}} \approx V_{\text{meas}} \approx V_{\text{eff}}$ (图 2a);随着脉冲次数和深度的增加,剥蚀坑的形态趋于复杂,相应的, $V_{\text{theor}} < V_{\text{meas}} < V_{\text{eff}}$ (图 2b)。因此,剥蚀深度越大,体积测定误差就越大。Evans 等^[33]在进行原位 U-Th/He 定年过程中也发现,剥蚀深度较小时,剥蚀坑形态较为规则(图 2c),有利于精确测定其体积;而当剥蚀深度较大时($> 7 \mu\text{m}$),剥蚀坑形态变得较为复杂(图 2d),此时剥蚀坑体积的测定精度则会明显降低。已有的研究表明,剥蚀坑形态的变化可能与矿物表面的显微构造有关^[75-76],如微裂隙,导致激光光束发散或聚集而在剥蚀过程出现剥蚀速率不一致的现象,经多次脉冲剥蚀后形成不规则状的剥蚀坑。

van Soest 等^[71]试图通过建立经验公式来校正剥蚀坑体积测定误差所导致的⁴He 浓度误差,其校正公式为:

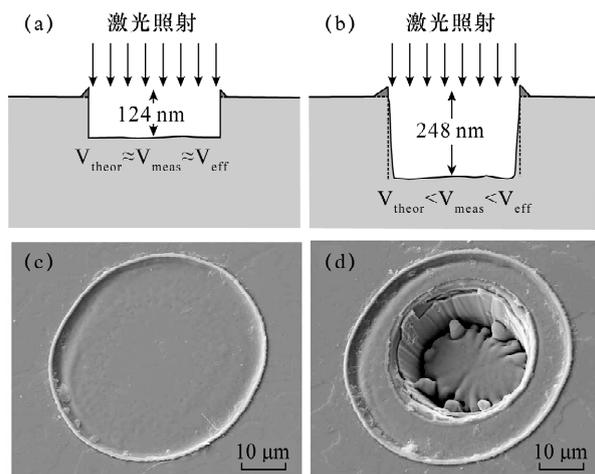
$$({}^4\text{He}_{\text{corr}})_z = \Phi_z * {}^4\text{He}_z$$

式中: $\Phi = ({}^4\text{He}/\text{pulse})_{\text{expected}} / ({}^4\text{He}/\text{pulse})_{\text{measured}}$, Φ_z 为剥蚀深度为 z 时的 Φ 值,pulse 为脉冲剥蚀次数, ${}^4\text{He}_{\text{corr}}$ 为校正后的⁴He 浓度。

然而,该校正公式有一个基本前提,即⁴He 在矿物颗粒内是均匀分布的,而事实上多数矿物无法满足上述条件。此外, V_{eff} 取决于目标矿物的光学和物理性质等,不同矿物之间的差异(可达数量级)也增加了上述校正的难度。因此,如何精确测定剥蚀坑体积也是制约原位 U-Th/He 定年技术应用的重要因素之一。

4.3 缺少标样

原位 U-Th/He 定年技术能同时完成 U-Th/He 和 U-Pb 年龄的测定,在这个过程中标样与未知样品在同等的条件(如激光类型、剥蚀次数等)进行分析,用来校正未知样品的定年结果。标样需要满足以下基本条件:①年龄已知;②具有足



(a)和(b)据文献[75];(c)和(d)据文献[33]。

图 2 剥蚀坑形态与剥蚀深度的关系示意图

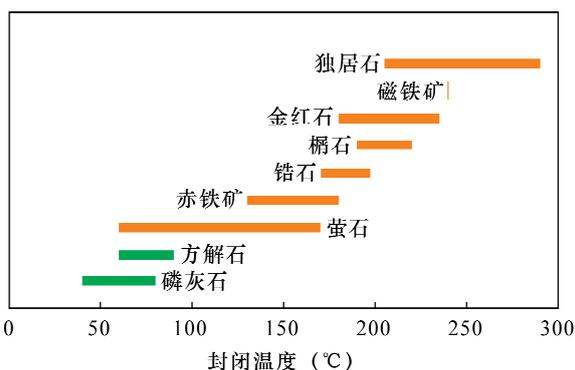
Fig. 2 Schematic diagrams for evolution of ablation pit topology with increasing depth (a and b are from Reference [75]; c and d are from Reference[33])

够高U-Th等母体同位素的含量和较为理想的分布特征;③标样与未知矿物具有相同的激光剥蚀速率。然而,很少有自然样品能完全满足上述条件。以条件③为例,因为不同矿物的激光剥蚀速率差异较大,如榍石和锆石的激光剥蚀速率可相差2~3个数量级^[34],那么在相同剥蚀次数的条件下,不同矿物的剥蚀深度不同,会导致其释放的⁴He量和计算出的⁴He浓度也存在明显差异;此外,同种矿物受化学组成、显微结构的不同等影响,激光剥蚀速率也存在明显差异。因此,标样的选择对于原位U-Th/He同位素定年技术至关重要,然而目前这方面的研究尚未获得明显进展。

5 原位 U-Th/He 同位素定年技术在低温矿床学研究领域的应用前景

5.1 在低温矿床年代学研究中的适用性

由于不同矿物 He 的封闭温度存在明显差异(图 3),其相应的 U-Th/He 年龄的意义也有所不同。如锆石、萤石、榍石、独居石、金红石等矿物 U-Th/He 同位素体系的封闭温度相对较高,与低温矿床的成矿温度大致相当,低温成矿事件可完全重置上述矿物的 U-Th/He 同位素体系,其 U-Th/He 年龄往往记录的是成矿事件发生的年龄或相应成矿体系冷却至相应矿物封闭温度时的年龄;而磷灰石、方解石等矿物 U-Th/He 同位素体系的封闭温度偏低(一般低于成矿温度),其 U-Th/He 年龄通常被



各矿物数据来源文献:磷灰石^[77];锆石^[78];萤石^[20,60,79];榍石^[54];金红石^[63,80-82];独居石^[59,83];方解石^[61];赤铁矿^[66];磁铁矿^[4]。

图 3 不同矿物的 U-Th/He 同位素体系封闭温度

Fig. 3 Close temperatures of U-Th/He isotope system for different minerals

认为是成矿后的改造(如抬升剥蚀)年龄。综合运用不同封闭温度的矿物进行 U-Th/He 同位素定年,不仅能够获得所测定矿物的时间信息,同时也可获得其所经历的温度信息及其相应的形成深度,从而对成矿过程及后期改造情况进行制约。目前,采用不同封闭温度的矿物进行 U-Th/He 同位素定年在制约斑岩型铜矿床的形成过程、矿化持续时间及成矿后的剥蚀抬升速度和保存情况取得了较好的效果^[22,84-90]。相对于传统放射性同位素定年体系,U-Th/He同位素体系对温度更为敏感,其封闭温度更低,在低温成矿作用过程中可被重置进而记录低温成矿作用发生的时间;其次,前述适用于 U-Th/He 矿物如锆石、磷灰石、独居石等在低温矿床的蚀变围岩中十分常见,这些矿物的 U-Th/He 同位素体系受到成矿作用的影响而发生重置并记录成矿的发生时间;而萤石、方解石等矿物则是低温矿床中常见的脉石,其 U-Th/He 同位素年龄能够对低温成矿矿床的成矿时代进行有效约束。

5.2 在低温矿床定年中的应用前景

低温矿床的年代学研究一直是矿床学领域的难题,其原因在于低温矿床缺少适合传统放射性同位素定年的矿物^[91]。U-Th/He 同位素定年技术发展和成熟为解决上述问题提供了一种新的思路。前人已经采用 U-Th/He 同位素定年技术对低温矿床的成矿过程、矿化时间及后期改造和保存情况进行了研究^[84,87,92]。然而,采用该技术对低温矿床直接定年的研究仍然较少^[20-21],主要是由于对低温矿床的主要矿石矿物(以硫化物为主)内的⁴He扩散行为和保存能力研究不够深入,难以明确相关矿物

U-Th/He年龄的地质意义。如早期科学家们曾尝试采用自然金进行U-Th/He同位素定年^[93-96],但是由于对⁴He在自然金内的扩散机制和保存能力及后期捕获⁴He(如流体包裹体的⁴He)所导致的过量⁴He等问题研究不足,因此自然金U-Th/He同位素定年的理论基础、年龄意义等尚不清楚。近年来,Shukolyukov等^[67,97]对自然金内He赋存状态、保存能力及年龄意义进行了系统的研究,认为自然金内⁴He主要赋存在矿物晶格内(如点缺陷、空位等),对⁴He具有极强的保存能力,加热至950~1000℃时(接近自然金的熔点)才会大量释放⁴He。因此,自然金内⁴He含量即为其结晶沉淀后放射性元素衰变过程所产生的量,其U-Th/He年龄代表了自然金的沉淀年龄。随着分阶段加热技术(step-heating technique)的发展和成熟,可以有效排除富U、Th流体包裹体对自然金U-Th/He定年的结果影响。Cabral等^[21]和Yakubovich等^[68]采用自然金U-Th/He同位素定年技术成功完成了金矿床的年代学研究,表明自然金U-Th/He同位素定年技术是一种解决低温成矿定年的有效手段。尤其是金矿床,如卡林型金矿床,由于缺少适合传统放射性同位素定年的矿物对其年代学研究带来了极大的难度,而自然金U-Th/He同位素定年技术为解决上述问题提供了一种新的思路。

事实上,多数金属矿物都含有一定量的He,适于U-Th/He同位素定年,如黄铁矿、毒砂等硫化物和磁铁矿、赤铁矿和针铁矿等铁氧化物等,而这些矿物则是低温热液矿床中较为常见的矿石矿物,如果能直接测定这些矿物的沉淀年龄,则其沉淀年龄可视为矿床的形成年龄。目前针铁矿、磁铁矿、赤铁矿等U-Th/He同位素定年技术近年来取得了显著的进展,并已在较多的相关研究中进行了成功应用^[65,98-100]。硫化物U-Th/He同位素定年研究则鲜有报道,其可能的原因是低温热液矿床中的硫化物往往具有多阶段成因的特征,且对⁴He在硫化物的扩散机制、封闭温度等缺少足够的研究。已有研究表明,热液成因的硫化物具有⁴He很低的扩散系数,能很好地保存⁴He^[101-102],为采用硫化物U-Th/He同位素体系进行定年提供了可能。因此,随着对热液硫化物内⁴He同位素扩散机制、封闭温度等研究的深入以及测试技术的进步,直接采用低温矿床的内热液成因硫化物U-Th/He同位素定年应是未来解决低温矿床成矿年代学极为重要的手段之一。

6 存在问题和发展方向

近年来原位U-Th/He同位素定年技术在其理论基础、实验流程及适用矿物等方面取得了较多进展,但仍然存在较多问题,如侧向加热效应、剥蚀坑体积的精确测定以及标准物质的选取等。其中前两者属于纯技术问题,随着相关设备的改进和测试技术的进步能得到较好的解决。如采用高频短波激光进行⁴He提取时,侧向加热效应的影响可忽略不计^[52,71];当剥蚀深度较小时,剥蚀坑体积的测试误差也将大幅降低^[33,71]。标准物质的选取则是尚未很好解决的问题,其主要的难点在于同时满足年龄已知、具有足够高U-Th等母体同位素的含量和较为理想的分布特征以及与未知矿物具有相同的激光剥蚀速率等条件,且难以通过人工合成的方法获得。

目前,原位U-Th/He同位素定年技术的测试对象主要是锆石、独居石等高U、Th含量的矿物,而对于低U、Th含量的矿物尚未取得显著进展,其主要原因是在激光剥蚀提取⁴He时,在激光束斑范围内难以获得足够⁴He,难以有效测定所释放的⁴He量,进而影响定年结果。随着⁴He测试技术的进步,当⁴He检测限足够低时,采用低U、Th含量的矿物进行原位U-Th/He同位素定年研究应是未来该领域重要的发展趋势之一。金属矿物U-Th/He同位素定年已显示出良好的应用前景,其U-Th/He年龄能较好地代表相应金属矿物沉淀的年龄,进而制约金属矿床的形成时代。因此,金属矿物尤其是对⁴He具有较强保存能力的硫矿物,如黄铁矿,应是未来开展原位U-Th/He同位素定年研究较为理想的矿物之一,该技术的发展和应用于制约低温矿床年代学具有重要的意义。

7 参考文献

- [1] Hurley P M. Alpha ionization damage as a cause of low helium ratios [J]. Transactions American Geophysical Union, 1952, 33(2): 174-183.
- [2] Hurley P M, Larsen Jr E S, Gottfried D. Comparison of radiogenic helium and lead in zircon [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, 9(1-2): 98-102.
- [3] Cox S E, Farley K A, Hemming S R. Insights into the age of the Mono Lake Excursion and magmatic crystal residence time from (U-Th)/He and ²³⁰Th dating of volcanic allanite [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 319-320: 178-184.
- [4] Blackburn T J, Stockli D F, Walker J D. Magnetite (U-Th)/He dating and its application the geochronology of

- intermediate to mafic volcanic rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 259(3-4): 360-371.
- [5] Blackburn T J, Stockli D F, Carlson R W, et al. (U-Th)/He dating of kimberlites—A case study from North-Eastern Kansas [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 275(1-2): 111-120.
- [6] 邱楠生, Reiners P W, 梅庆华, 等. (U-Th)/He 年龄在沉积盆地构造-热演化研究中的应用——以塔里木盆地 KQ1 井为例 [J]. *地球物理学报*, 2009, 52(7): 1825-1835.
Qiu N S, Reiners P W, Mei Q H, et al. Application of the (U-Th)/He thermochronometry to the tectono-thermal evolution of sedimentary basin—A case history of Well KQ1 in the Tarim Basin [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2009, 52(7): 1825-1835.
- [7] 俞顺, 陈文, 吕修祥, 等. (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 [J]. *地球物理学报*, 2014, 57(1): 62-74.
Yu S, Chen W, Lü X X, et al. (U-Th)/He thermochronometry constraints on the Mesozoic-Cenozoic tectono-thermal evolution of Kuqa Basin: A case study of well TZ2 [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57(1): 62-74.
- [8] 孙敬博, 孙腾飞, 陈文, 等. 新疆东天山红云滩地区构造-热演化探讨: 来自 Ar-Ar 和 (U-Th)/He 热年代学的约束 [J]. *岩石学报*, 2015, 31(12): 3732-3742.
Sun J B, Sun T F, Chen W, et al. Thermo-tectono evolution history of Hongyuntan area, Eastern Tianshan, Xinjiang: Constrained from Ar-Ar and (U-Th)/He dating [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31: 3732-3742.
- [9] Dai J G, Wang C S, Hourigan J, et al. Multi-stage tectono-magmatic events of the Eastern Kunlun Range, Northern Tibet: Insights from U-Pb geochronology and (U-Th)/He thermochronology [J]. *Tectonophysics*, 2013, 599: 97-106.
- [10] Wolff R, Dunkl I, Lange J M, et al. Superposition of burial and hydrothermal events: Post-Variscan thermal evolution of the Erzgebirge, Germany [J]. *Terra Nova*, 2015, 27(4): 292-299.
- [11] 周祖翼, 许长海, Reiners P W, 等. 大别山天堂寨地区晚白垩世以来剥露历史的 (U-Th)/He 和裂变径迹分析证据 [J]. *科学通报*, 2003, 48(6): 598-602.
Zhou Z Y, Xu C H, Reiners P W, et al. Evidence of (U-Th)/He & fission track analysis on denudation history after Late Cretaceous in the Tiantangzhai area of the Dabieshan Mountain [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(6): 598-602.
- [12] Qiu N S, Jiang G, Mei Q H, et al. The Paleozoic tectonothermal evolution of the Bachu Uplift of the Tarim Basin, NW China: Constraints from (U-Th)/He ages, apatite fission track and vitrinite reflectance data [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 41(6): 551-563.
- [13] Wang E, Kirby E, Furlong K P, et al. Two-phase growth of high topography in eastern Tibet during the Cenozoic [J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5: 640-645.
- [14] Yu S, Chen W, Evans N J, et al. Cenozoic uplift, exhumation and deformation in the north Kuqa Depression, China as constrained by (U-Th)/He thermochronometry [J]. *Tectonophysics*, 2014, 630: 166-182.
- [15] Sobczyk A, Danisik M, Aleksandrowski P, et al. Post-Variscan cooling history of the central Western Sudetes (NE Bohemian Massif, Poland) constrained by apatite fission-track and zircon (U-Th)/He thermochronology [J]. *Tectonophysics*, 2015, 649: 47-57.
- [16] Ehlers T A, Farley K A. Apatite (U-Th)/He thermochronometry: Methods and applications to problems in tectonic and surface processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 206(1-2): 1-14.
- [17] Ehlers T A, Farley K A, Rusmore M E. Apatite (U-Th)/He signal of large-magnitude accelerated glacial erosion, Southwest British Columbia [J]. *Geology*, 2006, 34(9): 765-768.
- [18] Campbell I H, Reiners P W, Allen C M, et al. He-Pb double dating of detrital zircons from the Ganges and Indus Rivers: Implications for quantifying sediments recycling and provenance studies [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3-4): 402-432.
- [19] Rahl J M, Ehlers T A, van der Pluijm B A. Quantifying transient erosion of orogens with detrital thermochronology from syntectonic basin deposits [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256(1-2): 147-161.
- [20] Pi T, Sole J, Taran Y. (U-Th)/He dating of fluorite: Application to the La Azul fluorite deposit in the Taxco mining district, Mexico [J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 39(8): 976-982.
- [21] Cabral A R, Eugster O, Brauns M, et al. Direct dating of gold by radiogenic helium: Testing the method on gold from Diamantina, Minas Gerais, Brazil [J]. *Geology*, 2013, 41(2): 163-166.
- [22] Wolff R, Dunkl I, Kempe U, et al. The age of the latest thermal overprint of tin and polymetallic deposits in the Erzgebirge, Germany: Constraints from fluorite (U-Th)

- Sm)/He thermochronology [J]. *Economic Geology*, 2015, 110(8):2025-2040.
- [23] 保增宽,袁万明,王世成,等. 磷灰石(U-Th)/He 定年技术及应用简介[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(2):126-132.
- Bao Z K, Yuan W M, Wang S C, et al. Apatite (U-Th)/He dating and its application [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2005, 24(2):126-132.
- [24] 陈文,何学贤,张彦,等. 金属矿床年龄测定新技术——(U-Th)/He 同位素定年方法[J]. *矿床地质*, 2010, 29(增刊):821-822.
- Chen W, He X X, Zhang Y, et al. A new dating technique for metallic mineral deposit—(U-Th)/He isotopic dating [J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(Supplement):821-822.
- [25] 蒋毅,常宏. 磷灰石(U-Th)/He 定年方法综述[J]. *岩石矿物学杂志*, 2012, 31(5):757-766.
- Jiang Y, Chang H. Apatite (U-Th)/He dating: A review [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2012, 31(5):757-766.
- [26] Evans N J, Byrne J, Keegan J, et al. Determination of uranium and thorium in zircon, apatite, and fluorite: Application to laser (U-Th)/He thermochronology [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 60(12):1159-1165.
- [27] Boyce J W, Hodges K V, Olszewski W J, et al. Laser microprobe (U-Th)/He geochronology [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(12):3031-3039.
- [28] Boyce J W, Hodges K V, King D, et al. Improved confidence in (U-Th)/He thermochronology using the laser microprobe: An example from a Pleistocene leucogranite, Nanga Parbat, Pakistan [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2009, 10(9):1-13.
- [29] van Soest M C, Monteleone B D, Boyce J W, et al. Advances in laser microprobe (U-Th)/He geochronology [R]. American Geophysical Union (Fall Meeting), 2008.
- [30] Tripathy-Lang A, Monteleone B D, van Soest M C, et al. In situ detrital zircon (U-Th)/He thermochronology [R]. American Geophysical Union (Fall Meeting), 2010.
- [31] Tripathy-Lang A, Hodges K V, Monteleone B D, et al. Laser (U-Th)/He thermochronology of detrital zircons as a tool for studying surface processes in modern catchments [J]. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 2013, 118(3):1333-1341.
- [32] Vermeesch P, Sherlock S C, Roberts N M W, et al. A simple method for in-situ U-Th-He dating [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 79:140-147.
- [33] Evans N J, McInnes B I A, McDonald B, et al. An in situ technique for (U-Th-Sm)/He and U-Pb double dating [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30:1636-1645.
- [34] Horne A M, van Soest M C, Hodges K V, et al. Integrated single crystal ablation U/Pb and (U-Th)/He dating of detrital accessory minerals—proof-of-concept studies of titanites and zircons from the Fish Canyon Tuff [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 178:106-123.
- [35] Farley K A. (U-Th)/He dating: Techniques, calibrations, and applications [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 47(1):819-844.
- [36] 吴玺红,刘厚昌. (U-Th)/He 定年——低温热年代学研究的一种新技术 [J]. *地球科学进展*, 2002, 17(1):126-131.
- Wu Q H, Liu H C. (U-Th)/He dating—A new method of low-temperature thermochronometry [J]. *Advance in Earth Sciences*, 2002, 17(1):126-131.
- [37] Boyce J W, Hodges K V. U and Th zoning in Cerro de Mercado (Durango, Mexico) fluorapatite: Insights regarding the impact of recoil redistribution of radiogenic ⁴He on (U-Th)/He thermochronology [J]. *Chemical Geology*, 2005, 219(1-4):261-274.
- [38] Dobson K J, Stuart F M, Dempster T J, et al. U and Th zonation in Fish Canyon Tuff zircons: Implications for a zircon (U-Th)/He standard [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(19):4745-4755.
- [39] Ault A K, Flowers R M. Is apatite U-Th zonation information necessary for accurate interpretation of apatite (U-Th)/He thermochronometry data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 79:60-78.
- [40] Farley K A, Shuster D L, Ketcham R A. U and Th zonation in apatite observed by laser ablation ICPMS, and implications for the (U-Th)/He system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(16):4515-4530.
- [41] Hourigan J K, Reiners P W, Brandon M T. U-Th zonation-dependent alpha-ejection in (U-Th)/He chronometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(13):3349-3365.
- [42] Farley K A, Wolf R A, Fallick A E. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21):4223-4229.
- [43] Ketcham R A, Gautheron C, Tassan-Got L. Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U-Th-

- Sm)/He geochronology: Refinement of the baseline case [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(24): 7779 – 7791.
- [44] Gautheron C, Tassan-Got L, Ketchum R R A, et al. Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U-Th-Sm)/He geochronology: 3D modeling of diffusion, zoning, implantation, and abrasion [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 96: 44 – 56.
- [45] Meesters A G C A, Dunai T J. Solving the production-diffusion equation for finite diffusion domains of various shapes Part II. Application to cases with α -ejection and nonhomogeneous distribution of the source [J]. *Chemical Geology*, 2002, 186(3–4): 57 – 73.
- [46] Bargnesi E A, Stockli D F, Hourigan J K, et al. Improved accuracy of zircon (U-Th)/He ages by rectifying parent nuclide zonation with practical methods [J]. *Chemical Geology*, 2016, 426: 158 – 169.
- [47] Zeitler P K, Herczeg A L, McDougall I, et al. U-Th-He dating of apatite—A potential thermochronometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(10): 2865 – 2868.
- [48] Lippolt H J, Leitz M, Wernicke R S, et al. (Uranium + thorium)/helium dating of apatite: Experience with samples from different geochemical environments [J]. *Chemical Geology*, 1994, 112(1–2): 179 – 191.
- [49] Wolf R A, Farley K A, Silver L T. Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 4231 – 4240.
- [50] House M A, Farley K A, Stockli D F. Helium chronometry of apatite and titanite using Nd-YAG laser heating [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 183(3–4): 365 – 368.
- [51] Foeken J P, Stuart F M, Dobson K J, et al. A diode laser system for heating minerals for (U-Th)/He chronometry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(4): 1 – 9.
- [52] Kelly S P, Cherniak D J, Farley K A, et al. Testing the limits to high spatial resolution laser analysis of noble gases in natural and experimental samples [J]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2009: A636.
- [53] Reiners P W. Zircon (U-Th)/He thermochronometry [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2005, 58(1): 151 – 179.
- [54] Stockli D F, Farley K A. Empirical constraints on the titanite (U-Th)/He partial retention zone from the KTB drill hole [J]. *Chemical Geology*, 2004, 207(3–4): 223 – 236.
- [55] Aciego A, Kennedy B M, DePaolo D J, et al. U-Th/He age of phenocrystic garnet from the 79AD eruption of Mt. Vesuvius [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 219(1–2): 209 – 219.
- [56] Farley K A, Stockli D F. (U-Th)/He dating of phosphates: Apatite, monazite, and xenotime [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 559 – 577.
- [57] Min K, Farley K A, Renne P R, et al. Single grain (U-Th)/He ages from phosphates in Acapulco meteorite and implications for thermal history [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 209(3–4): 323 – 336.
- [58] Min K, Reiners P W, Shuster D L. (U-Th)/He ages of phosphates from St. S verin LL6 chondrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 100: 282 – 296.
- [59] Boyce J W, Hodges K V, Olszewski W J, et al. He diffusion in monazite: Implications for (U-Th)/He thermochronometry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6(12): 1 – 12.
- [60] Evans N J, Wilson N S F, Cline J S, et al. Fluorite (U-Th)/He thermochronology: Constraints on the low temperature history of Yucca Mountain, Nevada [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(6): 1099 – 1105.
- [61] Copeland P, Watson E B, Urizar S C, et al. Alpha thermochronology of carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(18): 4488 – 4511.
- [62] Cros A, Gautheron C, Pagel M, et al. ^4He behavior in calcite filling viewed by (U-Th)/He dating, ^4He diffusion and crystallographic studies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125: 414 – 432.
- [63] Stockli D F, Wolfe M R, Blackburn T J, et al. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of rutile [J]. *American Geophysical Union Fall Meeting*, 2007: 1548.
- [64] Meinhold G. Rutile and its applications in earth sciences [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 102(1–2): 1 – 28.
- [65] Shuster D L, Vasconcelos P M, Heim J A, et al. Weathering geochronology by U-Th/He dating of goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(3): 659 – 673.
- [66] Wernicke R S, Lippolt H J. (U-Th)-He evidence of Jurassic continuous hydrothermal activity in the Schwarzwald basement, Germany [J]. *Chemical Geology*, 1997, 138(3–4): 273 – 285.
- [67] Shukolyukov Y A, Yakubovich O V, Rytsk Y A. About possibility of isotope dating of native gold by the (U-Th)/He method [J]. *Doklady Earth Sciences*, 2010, 430(1): 90 – 94.

- [68] Yakubovich O V, Shukolyukov Y A, Kotov A B, et al. U-Th-He dating of native gold: First results, problems and outlooks [J]. *Petrology*, 2014, 22(5): 429 - 437.
- [69] LeHarzic R, Valette S, Huot N, et al. TEM Investigations of Thermal Effects on Material Structure Induced by Femtosecond and Nanosecond Laser Processing [C]// Sugioka K, Gower M C, Haglund R F, et al. *Photon Processing in Microelectronics and Photonics; Proceedings of SPIE*, Vol. 4637. Bellingham, 2002: 148 - 158.
- [70] Yao Y L, Chen H Q, Zhang W W. Time scale effects in laser material removal: A review [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2005, 26(5): 598 - 608.
- [71] van Soest M C, Monteleone B D, Boyce J W, et al. Laser depth profiling studies of helium diffusion in Durango fluorapatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(9): 2409 - 2419.
- [72] Liu W L, Xia H R, Wang X Q, et al. Characterization of deuterated potassium dihydrogen phosphate single crystals grown by circulating method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 293(2): 387 - 393.
- [73] Santos E A F, Silva W F, de Araújo M T, et al. Quantum efficiencies and thermo-optical properties of Er^{3+} -, Nd^{3+} -, and P^{3+} -single doped lead-indium-phosphate glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: 1 - 6.
- [74] Hodapp T W, Fleming P R. Modeling topology formation during laser ablation [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(1): 577 - 583.
- [75] Usoskin A, Freyhardt H C, Krebs H U. Influence of light scattering on the development of laser-induced ridge-cone structures on target surfaces [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1999, 69: S823 - S826.
- [76] Woodhead J, Hergt J, Meffre S, et al. In situ Pb-isotope analysis of pyrite by laser ablation (multi-collector and quadrupole) ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 262(3 - 4): 344 - 354.
- [77] Wolf R A, Farley K A, Kass D M. Modeling of the temperature sensitivity of the apatite (U-Th)/He thermochronometer [J]. *Chemical Geology*, 1998, 148(1 - 2): 105 - 114.
- [78] Reiners P W, Spell T L, Nicolescu S, et al. Zircon (U-Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparisons with $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(8): 1857 - 1887.
- [79] Siebel W, Hann H P, Danisik M, et al. Age constraints on faulting and fault reactivation: A multi-chronological approach [J]. *International Journal of Earth Science*, 2010, 99(6): 1187 - 1197.
- [80] Crowhurst P, Farley K A, Ryan C, et al. Potential of rutile as a U-Th-He thermochronometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002(Supplement 1), 66: A158.
- [81] Stockli D F, Farley K A, Walker J D, et al. Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of monazite and rutile [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): A8.
- [82] Wolfe M R, Stockli D F, Shuster D L, et al. Assessment of the rutile (U-Th)/He thermochronometry on the KTB drill hole, Germany [R]. *American Geophysical Union (Fall Meeting)*, 2007.
- [83] Peterman E M, Hourigan J K, Grove M. Experimental and geologic evaluation of monazite (U-Th)/He thermochronometry: Catnip Sill, Catalina core complex, Tucson, AZ [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 403: 48 - 55.
- [84] McInnes B I A, Evans N J, Fu F Q, et al. Thermal History Analysis of Selected Chilean, Indonesian and Iranian Porphyry Cu-Mo-Au Deposits [M]//Porter T M. *Super Porphyry Copper & Gold Deposits: A Global Perspective*. Adelaide: PGC Publishing, 2005: 1 - 16.
- [85] McInnes B I A, Evans N J, Fu F Q, et al. Application of thermochronology to hydrothermal ore deposits [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2005, 58(1): 467 - 498.
- [86] Harris A, Dunlap W J, Reiners P W, et al. Multimillion year thermal history of a porphyry copper deposit: Application of U-Pb, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and (U-Th)/He chronometers, Bajo de la Alumbrera copper-gold deposit, Argentina [J]. *Mineralium Deposita*, 2008, 43(3): 295 - 314.
- [87] Betsi T B, Lentz D, McInnes B I A, et al. Emplacement ages and exhumation rates for intrusion-hosted Cu-Mo-Sb-Au mineral systems at Freegold Mountain (Yukon, Canada): Assessment from U-Pb, Ar-Ar, and (U-Th)/He geochronometer [J]. *Canada Journal of Earth Sciences*, 2012, 49(5): 653 - 670.
- [88] Li G M, Cao M J, Qin K Z, et al. Thermal-tectonic history of the Baogutu porphyry Cu deposit, West Junggar as constrained from zircon U-Pb, biotite Ar/Ar and zircon/apatite (U-Th)/He dating [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 79(Part B): 741 - 758.
- [89] Li J X, Qin K Z, Li G M, et al. Petrogenesis and thermal history of the Yulong porphyry copper deposit, Eastern Tibet: Insights from U-Pb and U-Th/He dating, and

- zircon Hf isotopes and trace element analysis [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2012, 105(3): 201 – 221.
- [90] Liu X, Fan H R, Evans N J, et al. Cooling and exhumation of the mid-Jurassic porphyry copper systems in Dexing City, SE China: Insights from geo- and thermochronology [J]. *Mineralium Deposita*, 2014, 49(7): 809 – 819.
- [91] Arehart G B, Chakurian A M, Tertbar D R, et al. Evaluation of radioisotope dating of Carlin-type deposits in the Great Basin, Western North America, and implications for deposit genesis [J]. *Economic Geology*, 2003, 98(2): 235 – 248.
- [92] Zeng Q T, Evans N J, McInnes B I A, et al. Geological and thermochronological studies of the Dashui gold deposit, West Qinling Orogen, Central China [J]. *Mineralium Deposita*, 2013, 48(3): 397 – 412.
- [93] Eugster O, Hofmann B, Krahenbuhl U, et al. Noble gases in alpine gold: U/Th-He dating and excesses of radiogenic He and Ar [J]. *Meteoritics*, 1992, 27(3): 219 – 220.
- [94] Eugster O, Niedermann S, Thalmann C, et al. Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(B12): 24677 – 24689.
- [95] Niedermann S, Eugster O, Frei R, et al. Formation of alpine Au ~ 30Ma ago: Further results of the development of a dating method for native Au [J]. *Meteoritics*, 1993, 28(3): 411 – 412.
- [96] Pettke T, Frei R, Kramers J D, et al. Isotope systematics in vein gold from Brusson, Vald' Ayas (NW Italy): 2. (U + Th)/He and K/Ar in native Au and its fluid inclusions [J]. *Chemical Geology*, 1997, 135(3 – 4): 173 – 187.
- [97] Shukolyukov Y A, Yakubovich O V, Yakovleva S Z, et al. Geothermochronology based on noble gases: III. Migration of radiogenic He in the crystal structure of native metals with applications to their isotopic dating [J]. *Petrology*, 2012, 20(1): 1 – 20.
- [98] Heim J A, Vasconcelos P M, Shuster D L, et al. Dating paleochannel iron ore by (U-Th)/He analysis of supergene goethite, Hamersley Province, Australia [J]. *Geology*, 2006, 34(3): 173 – 176.
- [99] Farley K A, Flowers R M. (U-Th)/Ne and multidomain (U-Th)/He systematics of a hydrothermal hematite from Eastern Grand Canyon [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 359 – 360: 131 – 140.
- [100] Danisik M, Evans N J, Ramanaidou E R, et al. (U-Th)/He chronology of the Robe River channel iron deposits, Hamersley Province, Western Australia [J]. *Chemical Geology*, 2013, 354: 150 – 162.
- [101] Burnard P G, Polya D A. Importance of mantle derived fluids during granite associated hydrothermal circulation: He and Ar isotopes of ore minerals from Panasqueira [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(7): 1607 – 1615.
- [102] Jean-Baptiste P H, Fouquet Y. Abundance and isotopic composition of helium in hydrothermal sulfides from the East Pacific Rise at 13° N [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(1): 87 – 93.

Progress of *in situ* U-Th/He Isotopic Dating Technique and Its Application to Low Temperature Deposits

FU Shan-ling, ZHAO Cheng-hai

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Highlights:

- The principles and analytical processes of the *in situ* U-Th/He isotopic dating are presented.
- The *in situ* U-Th/He isotopic dating can be applied in silicates, phosphates and Fe-Ti oxides.
- Technical issues of the *in situ* U-Th/He isotopic dating are analyzed.
- The U-Th/He isotopic dating on hydrothermal sulfides will be a better choice for determination of the low-temperature mineralization age.

Abstract: The traditional single-grain U-Th/He isotopic dating method uses time-consuming acid dissolution, correction for α -ejection and more requirements on target minerals (euhedral, transparent, no cracks or inclusions). *in situ* U-Th/He isotopic dating is a newly developed dating technique, which uses extracted ^4He from target mineral by laser ablation system and analyzes the ^4He and U, Th and other parent isotopes *via* the Noble Gas Mass Spectrum (Alphachron) coupled with laser system and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The U-Th/He age of the deposits can be acquired by an age calculation formula using the analytical results of ^4He , U, and Th isotopes. The principles, analytical processes, and minerals suitable for dating, technique difficulty and application prospect in low-temperature mineral deposits, are presented in this paper. *In situ* U-Th/He dating technique solved two key problems compared to traditional single-grain method: (1) Correction of α -ejection is unnecessary, improving the reliability and accuracy of dating results, and (2) Overcoming the bias from heterogeneous distribution of parent isotopes (U, Th), enlarging the range of U-Th/He isotopic dating. Although the *in situ* U-Th/He isotopic dating technique still needs to address issues such as collateral heating, precise measurement of pit volume and standard materials, it has shown itself to be a promising prospect for silicates, phosphates and Fe-Ti oxides. With the improvement of the *in situ* U-Th/He isotopic dating technique, particularly the U-Th/He isotopic dating of hydrothermal sulfides, this technique will provide a better way to date low-temperature mineralization.

Key words: *in situ* U-Th/He dating technique; single-grain U-Th/He dating technique; *in situ* analytical technique; chronology of low-temperature ore deposits

