

陈玺贇, 吕开来, 王平, 等. 大样本量(large-*n*)碎屑锆石 U-Pb 年代学分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 920-934.
CHEN Xiyun, LYU Kailai, WANG Ping, et al. A Review of Research Progress on the Analytical Method of Large-*n* Detrital Zircon U-Pb Geochronology[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 920-934. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112260209]

大样本量(large-*n*)碎屑锆石 U-Pb 年代学分析技术研究进展

陈玺贇^{1,2}, 吕开来¹, 王平^{1,2,3*}, 黄湘通⁴, 孔兴功^{1,3}

1. 南京师范大学地理科学学院, 江苏 南京 210023;
2. 南京师范大学江苏省大型科学仪器开放实验室, 江苏 南京 210023;
3. 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 江苏 南京 210023;
4. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 碎屑锆石 U-Pb 年代学是识别沉积物来源和确定地层最大沉积年龄的重要工具。利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)进行物源分析的碎屑锆石测试数量为 60~120 颗, 在这个范围内, 年龄组分通常不能从样本中识别出来。近年来, 为提高物源分析的可靠性, LA-ICP-MS 测试要求有更多数量的锆石颗粒($n \geq 300$), 甚至大于 1000 颗的大样本量(large-*n*)试验。大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学的出现对数据测试方法、处理和评估都提出了挑战。本文通过对国内外大样本量文献进行梳理, 总结了大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学在测试方法、数据处理以及数据评估方面的进展。首先, 单颗粒测试需要对 U、Pb 同位素信号进行快速获取, 这可以通过改进气溶胶传输效率实现, “峰值”信号模式代替“平顶”信号接收也可实现快速测试。其次, 大样本量产生的数据, 需要高效的数据处理协议和强大的软件(如 Iolite)进行处理, 以减少实验室间比较的误差; 针对 U-Pb 数据处理流程, 介绍了同位素分馏校正以及不确定度传播等方面的方法优化; 此外, 还引入了累积计数法和线性回归校正法两种处理方法专门处理“峰形”信号。在数据评估方面, 新的 U-Pb 和 Pb-Pb 年龄不谐和度计算方法的提出, 如采用 Aitchison 谐和距离, 使数据过滤更加合理。基于上述新进展, 对仪器和处理软件的选取进行了讨论, 并对未来大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学分析的自动化、规范化提出了展望。基于已有研究, 未来大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学的发展具有广阔前景, 在物源示踪及确定地层年代等研究中将发挥更大的作用。

关键词: 碎屑锆石 U-Pb 年代学; 大样本量; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法; 快速 U-Pb 定年; 不谐和度

- 要点:**
- (1) 提升气溶胶传输效率和引入“峰形”信号接收可大大缩短 LA-ICP-MS 测试时间。
 - (2) 规范的 LA-ICP-MS 数据处理流程和适合的数据处理方法是保障年龄数据准确和精确的关键。
 - (3) 谐和年龄和 Aitchison 谐和距离不谐和度过滤能提高 U-Pb 年代学数据的可靠性。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

碎屑锆石 U-Pb 年龄是母岩源区良好的指示标志^[1-4], 通过锆石颗粒年龄统计获得的年龄组分, 被广泛应用于碎屑岩的物质来源^[5-6]、大陆物质的循环演化^[7-8]等研究。同时, 碎屑锆石最小年龄组分还常用于约束地层的沉积时代(即最大沉积年龄, MDA),

能够帮助解决哑地层的年代问题^[9-10]。因此, 获得可靠的碎屑锆石 U-Pb 年代年龄组分分布, 对于判别沉积物的源区、确定地层年代等均具有重要意义^[11-15]。

然而, 作为一种基于统计学的抽样调查, 碎屑锆石 U-Pb 年龄组分能否代表样品的真正来源, 在很

收稿日期: 2021-12-26; 修回日期: 2022-07-14; 接受日期: 2022-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572154); 江苏省自然科学基金项目(BK20211270)

第一作者: 陈玺贇, 硕士研究生, 从事碎屑锆石 U-Pb 年代学物源示踪方法学研究。E-mail: xiyunchen1999@outlook.com。

通信作者: 王平, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事沉积学、构造地貌学研究。E-mail: tigerwp@njnu.edu.cn。

大程度上取决于样本量,即锆石的测试数量。通常,采用检测失败率(p)来衡量测试数量是否达标, p 值表示某一年龄组分无法被检测到的概率^[16]。Dodson 等^[17]认为只需要测试 60 个碎屑锆石颗粒,可以使 $p < 5\%$,就能够反映样品的年龄分布。但是, p 值与真实的年龄组分数(m)相关。Vermeesch^[16]认为当 m 增加到 20 时,则需要测试 $n = 117$ 颗碎屑锆石,才能确保 $p < 5\%$ 。Andersen^[18]进一步考虑了年龄组分比例不同的情况,通过统计发现,想要使占比小于 2% 的年龄组分的检测失败率降到 1% 以下,则需要测试数量满足 $n \geq 300$ 。对于年龄占比更小的情况,只有当年龄组分获得的颗粒数 $n \geq 3$ 时,才能确定年龄组分的真实性^[19]。

在对碎屑锆石的抽样调查中,增加样本量,如将测试数量增加至 1000 个颗粒,显然是提升可靠度的最直接方法。国外文献通常采用“large- n ”特指测试数量 $n > 1000$ 颗的碎屑锆石 U-Pb 年代学研究,本文将其称为“大样本量”。近期的一些研究充分表明,大样本量($n > 1000$)的测试不仅可以识别出占比很低(2%)的年龄组分,也可以提升各年龄组分估计的准确度。例如, Saylor 等^[20]利用 K-S 检验和 Kuiper 检验的相似性量化方法评估年龄组分估计的可靠性,发现在大样本量($n > 1000$)的情况下,年龄谱组分估计的准确度大大提高。在 MDA 和年轻锆石组分的研究中,大样本量($n > 1000$)测试的优势明显^[21]。例如, Coutts 等^[22]采用主成分分析法比较了不同样品量对 MDA 估计的准确性和重现性的影响,结果表明当测试数量达到 $n \approx 1000$ 时,MDA 结果的准确度最高,误差最小。

尽管大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学具有更可靠的结果,但其相关的研究才刚刚起步。更为重要的是,测试数量的提升带来的不仅仅是分析成本的增加,而是对测试方法与仪器、数据处理和分析能力提出了全方位的挑战。首先,需要对实验仪器和技术进行改进,以便更快速、连续地获取 U、Pb 同位素信号。其次,样本量和数据量的激增使得传统的人工处理异常困难,需要更为高效的处理流程、更加规范的数据处理软件。最后,由于单颗粒锆石受到 Pb 过剩或丢失以及仪器导致的偏差等影响,需要对 U-Pb 比值数据进行高效地评估,并选择合适的数据过滤策略和最佳年龄计算方法。针对上述问题,本文从测试方法、数据处理以及数据评估等方面对大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学实验研究的最新进展进行综述,并对其未来发展趋势作了展望。

1 大样本量碎屑锆石 U-Pb 同位素测试方法

传统的锆石 U-Pb 同位素测试方法,包括化学消解-热电离质谱(ID-TIMS)、二次离子探针(SIMS)以及激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)。ID-TIMS、SIMS 精度高,但是仪器运行成本较高,操作复杂,不适用于碎屑锆石的同位素数据的测试。自 1985 年 LA-ICP-MS 首次被应用于固体样品微量元素分析以来^[23],由于其运行成本低、数据获取效率高等特点,被广泛应用于碎屑锆石 U-Pb 年代的测定。

采用 LA-ICP-MS 测试单颗粒锆石 U-Pb 同位素时,通常先进行一段时间(10~20s)背景空白的测量,然后以相对较高的剥蚀重复频率(>5Hz)进行 30~60s 的持续剥蚀,再进行 10~20s 的吹扫。得到的同位素信号在时间-计数图上可分为三段,即“上升”段(开始剥蚀)、“平顶”段(持续剥蚀)和“下降”段(吹扫)。其中 U-Pb 同位素比值的计算所采用的是“平顶”段,又称为“平顶”信号接收。受早期仪器设计的限制,测试效率较低,每小时测试的锆石颗粒数仅为 30~40 个。最近的研究表明,通过提升气溶胶的传输效率、缩短剥蚀时间,甚至引入更为快速的“峰形”信号接收方法,可以极大地缩短碎屑锆石 U-Pb 同位素测试时间^[24-26]。

1.1 提升气溶胶的传输效率

由“平顶”信号接收方法的原理可知,通过增加剥蚀频率,以及减少背景接收时间和吹扫时间,可以提高测试效率。然而,剥蚀频率的增加意味着单位时间内产生的剥蚀产物(微粒)的数量增加,这就需要相应地提升气溶胶的传输效率。Matthews 等^[24]基于 ASI Resochron Excimer 193nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7700 四极杆质谱,使用 Laurin Technic M-50 双体积剥蚀池解决了池内气溶胶传输效率问题,实现了测试效率的提升。双体积剥蚀池的设计思路是,在原有的大样品池中放置一个“杯”型的小样品池(1~2cm³),剥蚀生成气溶胶被迅速吹入“杯”中,这种设计可以提升吹扫效率并降低剥蚀后的物质滞留。配合 10Hz 的激光剥蚀频率,可以保证较高的质谱信号灵敏度,同时还可以平滑信号强度随时间的波动。对单颗粒进行测试时,首先进行 8s 的背景信号接收,紧接着开始 15s 的剥蚀,最后进行吹扫使信号值降至背景水平,并移动到下一个剥蚀位置,每次测量持续 28s。完成整个碎屑锆石样品 358 次分析(300 个样品和 58 个标样),

用时 2.75h,对比表明年龄结果的精度并没有降低,而速度比传统测试方法提高了近 2 倍。

在另一项研究中,Chew 等^[25]通过使用气溶胶快速引入系统(Aerosol Rapid Introduction System, ARIS)改进传输管路,实现了更大剥蚀频率(53~65Hz)的快速“平顶”信号获取剥蚀。作者基于配备双体积剥蚀池的 Analyte Excite 193nm 激光剥蚀系统,与 Agilent 7900 质谱通过 ARIS 输送管连接。ARIS 的优势是可以将气溶胶以层流形式快速传送到质谱的炬管内^[27](图 1)。研究表明,传统的硅胶材料传输管是剥蚀物质损失、影响气溶胶扩散的主要因素^[28],ARIS 采用聚醚醚酮树脂(PEEK)材料的传输管,可以有效地减少传输物质在剥蚀池或传输管壁上的滞留。Chew 等使用了长 1.5m、内径为 1mm 的 PEEK 管,并采用了 53~65Hz 的剥蚀频率和 250~300 的单点剥蚀次数,实现了气溶胶信号的快速响应(35ms),有效地将“平顶”信号接收时间限制在 4.2~5.7s 之间。如果加上 2.5s 的背景值测量和 0.5s 的吹扫时间,每个锆石颗粒的总耗时共约 8s,每小时可以进行 450 次分析,速度相比传统测试方法提高了近 10 倍。

1.2 缩短剥蚀时间

虽然双体积剥蚀池和 ARIS 传输管的使用可以有效地减少“平顶”信号接收方法中的吹扫时间和背景测量时间,但“平顶”剥蚀过程仍然耗时较长,而且剥蚀频率的增高也会加剧对锆石颗粒的破坏,并增大由剥蚀深度增加引起的同位素分馏效应。最近的一些研究开始尝试通过缩短剥蚀时间、减少

剥蚀次数,甚至采用激光单脉冲剥蚀的方法,进行“峰形”信号接收^[19,29-31]。

“峰形”信号接收方法的实现大都基于多接收质谱和激光剥蚀器的组合。例如,Sundell 等^[26]使用带有双体积剥蚀池的 Analyte G2 193nm 激光器剥蚀器,通过 ARIS 传输管连接到 Nu 高分辨率多接收质谱仪,采用法拉第杯和离子计数器联合接收。其中,法拉第杯接收²³⁸U、²³²Th、²⁰⁸Pb、²⁰⁷Pb 和²⁰⁶Pb,离子计数器接收²⁰⁴Pb、²⁰⁴Hg 和²⁰²Hg。Sundell 等通过设置不同的分析时间,在一小时内分别可以完成 120、300、600 和 1200 次分析(图 2),信号接收时间越短,剥蚀时间占比越大,信号形态也趋向“峰形”。通过将四种方法应用于碎屑锆石样品,结果表明,每小时 120 次分析的测试结果的不确定度为 0.58% (1 σ),而每小时 1200 次分析的不确定度升高至 3.2%;每小时 300~600 次分析的不确定度介于两者之间。虽然每小时 1200 次分析的方法会让年龄结果产生较大的不确定度,但在最大沉积年龄等研究中具有很大的优势。例如,首先对大样本量碎屑锆石颗粒进行快速分析,以识别最年轻的锆石颗粒,再使用慢速分析重新分析该年龄组分,可以大大节省实验时间和研究成本。

最近,很多学者都开始尝试缩短剥蚀时间条件下的“峰形”信号测试方式。例如,冯彦同等^[31]将 NEPTURE Plus 多接收质谱与 NWR FemtoUC 飞秒激光剥蚀系统联用,采用 5Hz 的剥蚀频率对单颗粒锆石进行 15s 的测试分析,包括背景测试时间 3s、剥蚀时间 7s 和冲洗时间 5s,每小时可以测试 250 个

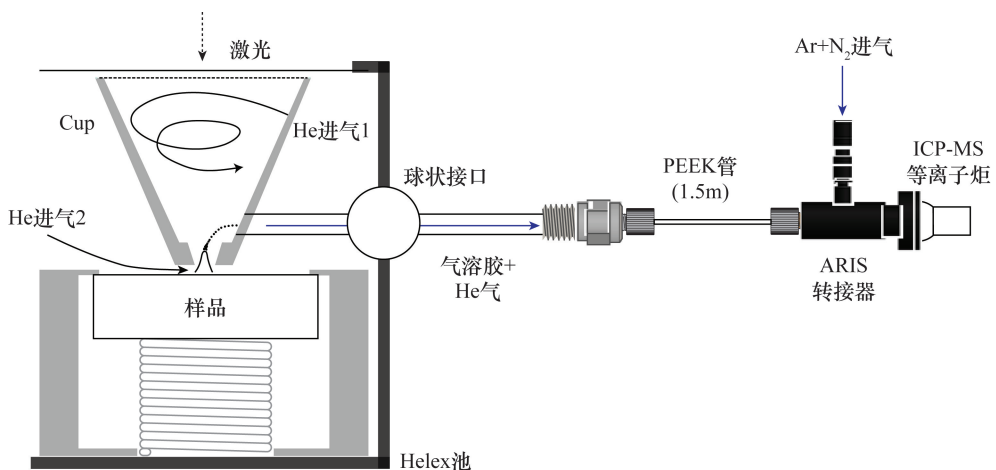


图 1 气溶胶快速引入系统(Aerosol Rapid Introduction System, ARIS)与激光和 ICP-MS 连接示意图:激光端与 PEEK 管相接,并通过 ARIS 转接器将气溶胶传输至 ICP-MS(据文献[25])

Fig. 1 Diagram of aerosol rapid introduction system connected with both laser and ICP-MS: The port of laser is connected with the PEEK tube, and the aerosol is transmitted to ICP-MS through the ARIS adapter (Modified from Reference[25])

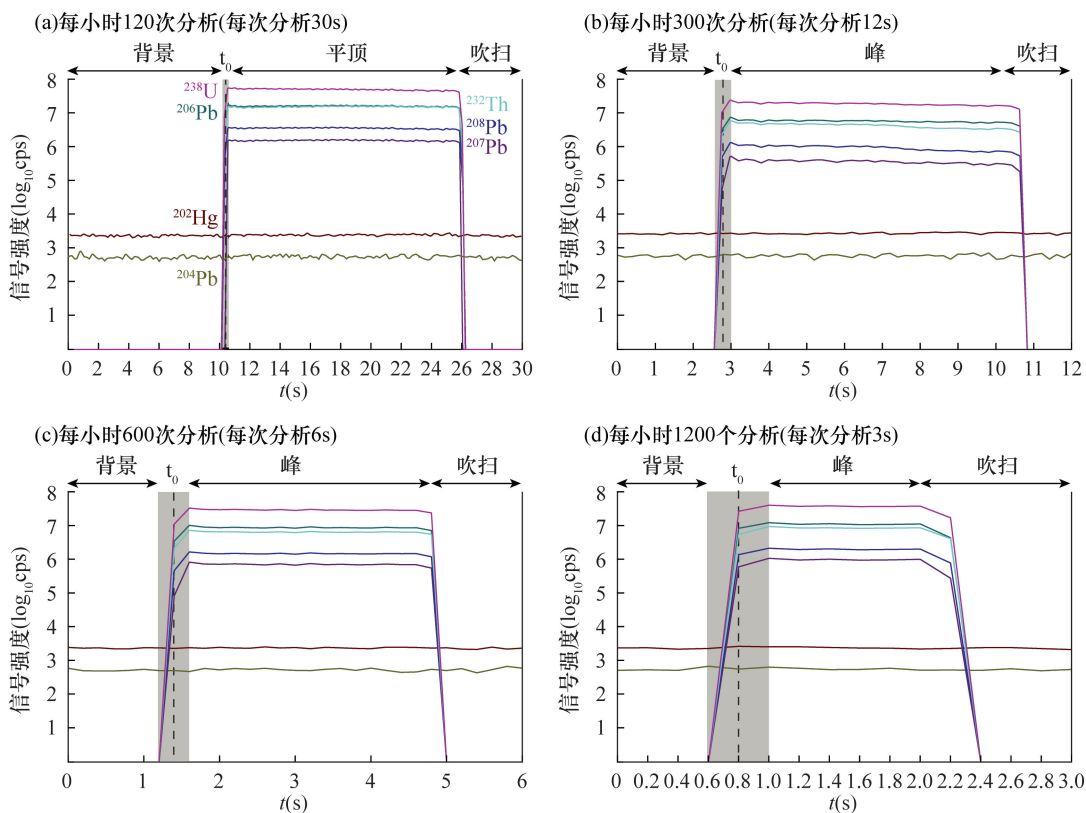


图 2 单颗粒分析时间分别为 30s (a)、12s (b)、6s (c) 和 3s (d) 条件下的信号特征。信号强度以对数坐标呈现, 不同颜色的线条分别表示不同同位素的信号强度 (据文献 [26])

Fig. 2 Signal characteristics under the condition of single grain analysis time of 30s (a), 12s (b), 6s (c) and 3s (d). The signal intensity is presented in logarithmic coordinates, and the lines of different colors represent the intensity of different isotopes (Modified from Reference [26])

点。在气溶胶进入质谱炬管的前端, 加装了信号平滑装置, 降低结果的不确定度。对 GJ-1、91500、Rak-17 和 Mud Tank 这 4 种锆石标样的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄进行了分析, 都与其参考年龄呈现较好的一致性, 分析误差为 1.4%~2.3%。

通过缩短剥蚀时间, 还可以完成传统方法难以获得的锆石变质“边”的 U-Pb 年龄测试。例如, Cottle 等 [29] 采用激光单脉冲剥蚀方法, 利用 Nu Plasma 多接收质谱获取了单颗粒锆石的“峰形”信号, 每小时可以完成 300 次分析。这种测试方法单次剥蚀的深度仅为 $\sim 0.1\ \mu\text{m}$, 将其用于未抛光的锆石, 可以获得锆石边部最晚期变质事件的年龄信息。

2 大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学数据处理

U-Pb 年代学数据处理是将质谱仪器接收的信号转换为 U、Pb 等同位素比值和年龄的过程。常规数据处理流程是通过人为选择“平顶”信号区间, 计

算同位素比值, 并通过一系列校正 (如分馏校正), 利用同步分析的外标将同位素比值转化为年龄, 同时还要计算结果的不确定度或误差。由于步骤较多, 数据处理量大, 整个过程通常由专业软件协助完成, 常用的软件有 Glitter [32] 和 Iolite [33] 等。传统处理流程中的背景扣除、同位素比值计算、仪器漂移校正、普通 Pb 校正 [34] 的处理方法变化不大, 一些最新的进展主要体现在同位素分馏校正、不确定度传播, 以及针对短剥蚀时间的“峰形”信号处理等几个方面。

2.1 同位素分馏校正

所谓“同位素分馏”, 是指仪器获得的同位素信号强度偏离样品的真实值, 随时间发生变化的现象。LA-ICP-MS 分析过程中的同位素分馏主要发生在激光剥蚀、样品传输和 ICP 离子化三个环节 [35], 显著影响了数据的准确度和精度。在激光剥蚀环节, 由于碎屑锆石 U-Pb 年代学多采用单点分析, 随着激光剥蚀的加深, 激光产生的微小颗粒聚集在剥蚀坑壁, 越来越难被载气抽取出来, 信号强度逐渐衰

减,但易挥发的轻元素 Pb 优先被释放,从而导致 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 比值随时间增加^[36],称为激光诱导元素分馏(Laser-induced Elemental Fractionation, LIEF)或钻孔分馏效应(Down-hole Fractionation)^[37]。另外,大多数激光器在剥蚀时,焦点位于样品表面且固定不变,随着剥蚀的加深,聚焦位置偏离样品表面,导致剥蚀能量降低,产生的微小颗粒越来越少,也会影响信号强度。前人通过使用较短的激光波长^[38-39](如193nm)、较低的能量密度^[40-41]、大束斑^[42]以及He气和Ar气流量的匹配^[43]等方法来减小分馏,但是仍然无法从根本上消除这种效应。

为此,一些学者提出了针对激光诱导元素分馏的校正策略。Horn等^[44]注意到同位素比值与剥蚀深度(时间)呈线性关系,而且在剥蚀开始时同位素的分馏最小,可以通过标样的同位素比值与剥蚀深度(时间)的关系求线性函数对分馏进行校正(图3a)。Košler等^[45]进一步提出使用最小二乘法求解线性函数线(图3b),但对于剥蚀时间较长的情况,线性函数校正方式可能会产生较大的偏差。为了减小这种偏差,Jackson等^[46]通过划分时间段的方式进行分段线性校正(图3c),在每段上应用不同的线性函数,可以降低校正的偏差。Paton等^[37]首次引入了指数函数($y = a + b \times e^{-cx}$)对同位素比值随深度(时间)的变化进行拟合(图3d),应用于样品的分馏校正,并且提供了误差统计直方图对校正结果进行评估,以获得最佳的分馏校正效果。当前,这种分馏校正方法已被植入到Iolite软件中,能够对大样本量的U-Pb同位素数据进行批量、快速处理。

2.2 不确定度传播

LA-ICP-MS测试结果的不确定度包含了不同来源的所有误差的总和,如同位素信号(比值)的误差、分馏校正的误差、仪器漂移校正的误差以及系统误差等。与岩浆锆石可以采用多个颗粒加权平均降低测量误差的方式相比,碎屑锆石的多源特性决定了其单颗粒年龄无法进行统计平均。因此,正确处理并传播LA-ICP-MS测试的不确定度对于大样本量碎屑锆石U-Pb年代学至关重要。

不同的数据处理软件都遵循各自的不确定度传播协议,会对同一组原始数据产生不同的年龄结果;不同实验室,甚至不同实验序列由于仪器及其运行状态的差异,也会导致年龄偏差。Horstwood等^[47]规范了不确定度传播协议,并将LA-ICP-MS U-Pb

数据处理的不确定度传播分为以下三级。

(1)单颗粒同位素比值数据的第一级不确定度:比值平均值的标准误差 s_m 。

(2)在仪器漂移校正、钻孔分馏校正和质量倚倚校正时,由于标样的重复测量产生了方差(ε^2),将其加入到 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的不确定度中,得到单颗粒分析第二级不确定度 s_x :

$$s_x = \sqrt{s_m^2 + \varepsilon^2} \quad (1)$$

该级别的不确定度可用于同一组实验序列的单颗粒U-Pb数据谐和图的绘制。

(3)将其他系统不确定度以正交方式添加到每一个单颗粒数据中,得到第三级不确定度 s_{total} :

$$s_{\text{total}} = \sqrt{s_x^2 + s_y^2 + \lambda^2 + \gamma^2} \quad (2)$$

式中: λ 是 ^{238}U 和 ^{235}U 的同位素衰变常数的不确定度,分别为0.16%和0.21%^[48]; s_y 是标样同位素比值的不确定度; γ 是普通Pb成分的可变性引起的平均不确定度。

在实际的数据处理过程中,只有对同位素比值进行了不确定度传播后,才能将其用于最终的年龄值及其不确定度的计算。采用统一、规范的不确定度传播协议,可以使不同研究者将同一地区样品的碎屑锆石U-Pb年代学数据进行整合分析,更为精确地限定沉积物来源。

2.3 “峰形”信号处理

在针对大样本量碎屑锆石U-Pb年代学的研究中,为了缩短剥蚀时间而使用单点脉冲剥蚀,产生“峰形”信号或瞬时信号。由于缺少连续、平稳的信号点,传统的“点对点”式的同位素比值计算方法会产生较大的误差。针对“峰形”信号,最近的学者提出了两种新的处理方法:即累积计数法^[29,49](Total Integrated Counts, TIC)和线性回归校正法^[31](Linear Regression Calibration),可以有效地降低同位素比值计算的误差。

累积计数法(TIC)将峰形曲线上每个同位素信号值按照时间顺序进行累加,然后将累积值相比得到同位素比值。记 N_i 为每个同位素“峰形”信号数据点的累积计数, n_s 为峰上某数据点该同位素的信号强度, n_{bg} 为背景平均值, t_0 为信号值从背景开始上升的时间点, t_1 为信号值下降至背景的时间点,则 N_i 可以用以下公式计算:

$$N_i = \sum_{t_0}^{t_1} (n_s - n_{\text{bg}}) \quad (3)$$

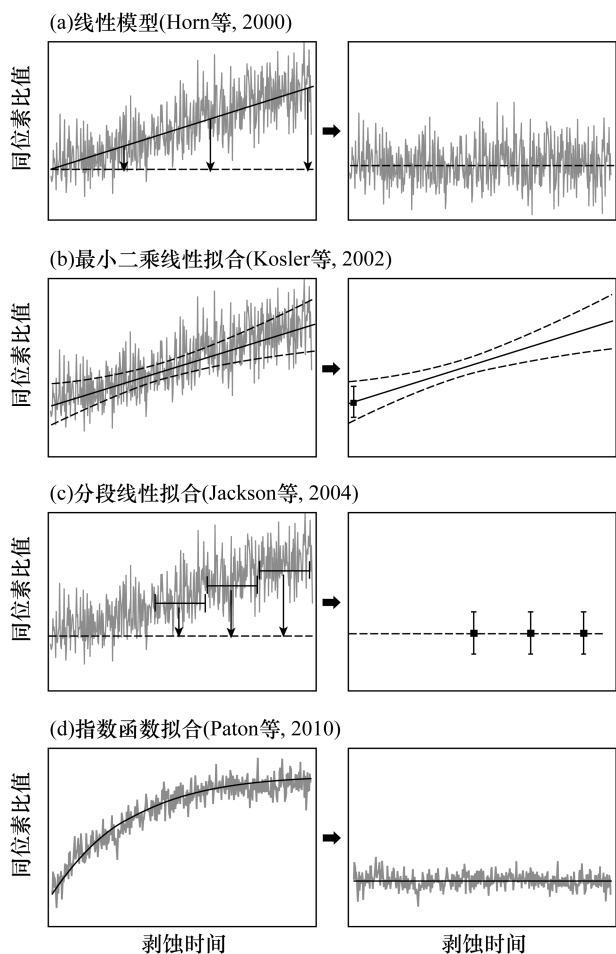


图 3 线性拟合 (a、b、c) 和指数函数拟合 (d) 的激光诱导元素分馏校正方法 (据文献 [37])

Fig. 3 Linear fitting (a, b, c) and exponential function fitting methods (d) for LIEF correction (Modified from Reference [37])

对峰形曲线上高于背景值的同位素信号值累加后, 相比即可得到同位素比值。该法无法通过传统同位素比值平均值的标准误差来确定第一级不确定度, 而是通过计算每个同位素的分析误差的比值来确定。每个同位素的分析误差 σ_N 通过以下公式计算:

$$\sigma_N = \sqrt{\sum_{i_0}^1 (\sigma_s^2 + \sigma_{bg}^2)} \quad (4)$$

式中: σ_s 是每个数据点的分析误差, 通过检测器的线性测试来确定其与 n_s 之间的具体关系式; σ_{bg} 是背景值的标准误差。

线性回归校正法 (LRC) 是利用线性回归的方法对变化的“峰形”信号点进行拟合, 获得的最佳拟合直线的斜率即是同位素比值^[50-51] (图 4)。假定 (x_i, y_i) 是一组质谱生成的 ^{238}U 、 ^{206}Pb 的信号数据, 回归

模型为 $\hat{y} = \hat{a}x + \hat{b}$, 设 SS_E 是数据 y_i 和直线 $\hat{y} = \hat{a}x + \hat{b}$ 间的误差平方和, 公式为:

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5)$$

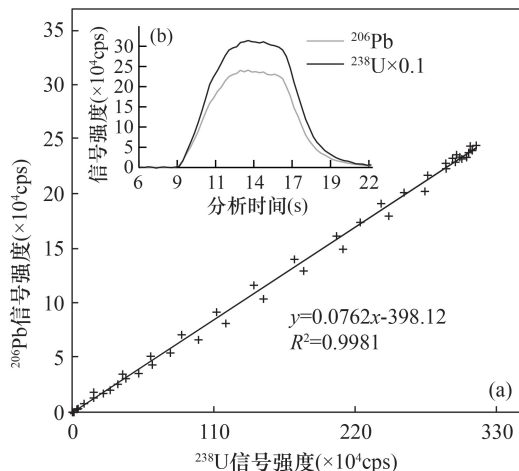


图 4 (a) 采用 LRC 法计算 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的比值;

(b) ^{206}Pb 和 ^{238}U 的“峰形”信号图 (据文献 [31])

Fig. 4 (a) Calculating $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio with LRC method;

(b) “Peak shape” signal diagram of ^{206}Pb and ^{238}U (Modified from Reference [31])

采用最小二乘估计法使 SS_E 最小化, 从而计算得到斜率 \hat{a} 及其标准偏差 S_a , 分别代表同位素比值及其分析误差, 公式为:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2}} \quad (6)$$

在不确定度传播时, S_a 相当于“平顶”信号模式下得到同位素比值平均值的标准误差 s_m 。

3 大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学数据评估

碎屑锆石 U-Pb 年代学数据中包括了三组同位素比值及其不确定度, 即 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 以及相对应的年龄及其不确定度, 但需要进行数据评估得到最终的单颗粒年龄, 包括选取最佳年龄和不谐和度过滤两个步骤。通常的数据评估可以借助 Wetherill 谐和图^[52] 或 Tera-Wasserburg (T-W) 谐和图^[53] 来完成。Wetherill 谐和图将 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 绘制在一起 (图 5a),

T-W 谐和图的 x 轴和 y 轴分别表示 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (图 5b)。在谐和图中,可以将三组年龄的误差以误差椭圆的形式绘制出来,且三个轴分别代表三组年龄的误差大小^[54] (图 5a)。区别于岩浆锆石可以采用谐和图进行多点的平均或拟合分析,碎屑锆石只能对单点进行不谐和度的分析,即分析三组年龄比值之间的差异程度^[55],从中选择最佳的年龄值作为锆石颗粒的年龄值。对于不谐和度较大的颗粒数据,还要进行数据的清洗或过滤。因此,最佳年龄的选择和不谐和度的计算直接影响到年龄结果和数据解释。

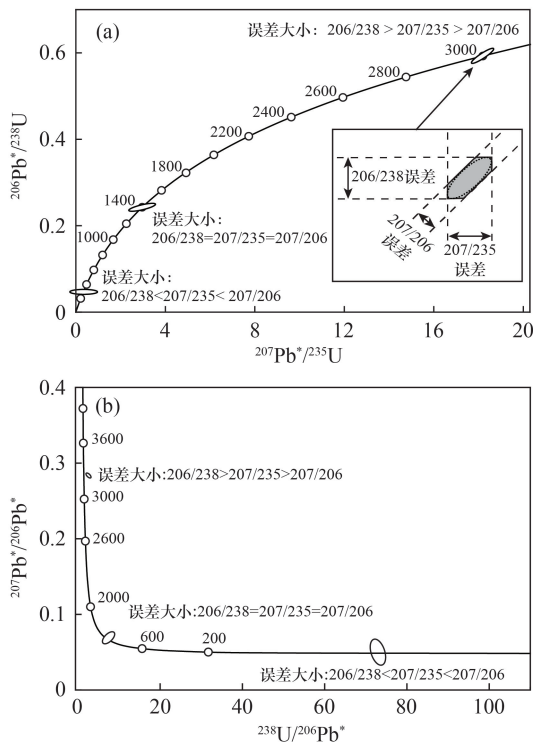


图 5 (a) Wetherill 谐和图示意图,误差椭圆三个方向分别表示三组比值的误差; (b) T-W 谐和图示意图

Fig. 5 (a) Wetherill concordia diagram, and the three directions of the error ellipse represent errors of three ratios, respectively; (b) T-W concordia diagram

3.1 最佳年龄的选择和不谐和度计算

在 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 三组年龄

中,选择哪组代表颗粒的年龄,需要对数据误差进行综合考虑。在 T-W 谐和图中不难看出,锆石颗粒的年龄值越小, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值越大且相对误差越小;反之,年龄值越大, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值越大且相对误差也小。Gehrels 等^[56]通过对 5200 个锆石数据的误差分析发现,对于年龄小于 1200Ma 的锆石, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的年龄误差较小,而当锆石年龄大于 1200Ma 时, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄误差较小。Spencer 等^[55]又对 38000 个锆石 U-Pb 年代学数据进行分析,认为年龄取舍的分界点应该在 1500Ma。而在实际应用中,最佳年龄的取舍缺乏统一的标准,从 900~1500Ma 都有报道。

很明显,最佳年龄在 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄之间“取舍”,可能会造成年龄谱的失真^[57],甚至会掩盖某些年龄段所代表的地质事件。Vermeesch^[58]在 Ludwig^[59]的基础上,定义了新的单颗粒谐和年龄,替代单一的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 或 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄,解决了年龄取舍的难题。谐和年龄 t_c 是通过 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值协方差进行优化,使其平方和 S 为最小时计算得出的。公式如(7)所示。式中: r_{86} 和 r_{76} 分别是 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值; $\sigma[r_{86}]^2$ 、 $\sigma[r_{76}]^2$ 和 $\sigma[r_{86}, r_{76}]$ 是它们的协方差; $R_{68}(t_c) = \exp(\lambda_{238}t_c - 1)$, $R_{75}(t_c) = \exp(\lambda_{235}t_c - 1)$, $R_{58} = ^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 。目前该算法被植入了 IsoplotR 中,通过与其他三组年龄的不确定度比较^[60],谐和年龄具有更高的精度。

3.2 不谐和度计算与年龄数据过滤

在理想的测试条件下,锆石的三组同位素年龄 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 应该趋于一致,即位于谐和图的谐和线之上。但实际测试结果中,由于非放射性成因铅、铅丢失、不同区域年龄的混合以及 U-Pb 衰变期间中间产物不平衡等因素的影响,单颗粒锆石的三组年龄很少出现完全一致的情况,它们之间的差异被称为不谐和度。目前常用的不确定度计算方法如表 1 所示。通过实际研究发现,相对年龄差异 d_r 往往会过滤掉 U-Pb 年龄谱中的年轻的年龄组分;绝对年龄差异 d_t 、年龄差异绝对值的较小值 D_{MS} 以及地幔演化模型得到的不谐和度

$$S = \begin{bmatrix} r_{86} - \frac{1}{R_{68}(t_c)} \\ r_{76} - \frac{R_{58}R_{75}(t_c)}{R_{68}(t_c)} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} \sigma[r_{86}]^2 & \sigma[r_{86}, r_{76}] \\ \sigma[r_{86}, r_{76}] & \sigma[r_{76}]^2 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} r_{86} - \frac{1}{R_{68}(t_c)} \\ r_{76} - \frac{R_{58}R_{75}(t_c)}{R_{68}(t_c)} \end{bmatrix} \quad (7)$$

表 1 不谐和度计算方法及特点

Table 1 Different definitions of discordance and their characteristics

参数	计算方法	表示公式	特点
d_r [61]	相对年龄差异	$d_r = 1 - t_{68} / t_{76}$	滤除年轻的年龄组分
d_t [57]	绝对年龄差异	$d_t = t_{76} - t_{68}$	滤除古老的年龄组分
d_p [55]	U-Pb 比值	$d_p = \text{Prob}(s > S \sim \chi_2^2)$	影响准确度和精度
d_{sk} [62]	地幔演化模型	$d_{sk} = 1 - [\frac{238}{206} \frac{U}{Pb}] / [\frac{238}{206} \frac{U}{Pb}]^*$	滤除年老组分
d_a [60]	Aitchison 距离	$d_a = dx(t_{68}) \sin[\arctan \frac{dy(t_{76})}{dx(t_{68})}]$	滤除 1000~2000Ma 的锆石颗粒
d_c [60]	Aitchison 谐和距离	$d_c = \text{sgn}(t_{76} - t_{68}) \sqrt{dx(t_c)^2 + dy(t_c)^2}$	最合理
D_{MS} [63]	年龄差异绝对值的较小值	$D_{MS} = \min(t_{68} - t_{75} , t_{76} - t_{75})$	滤除较老的年龄组分

d_{sk} 都容易过滤掉年轻的年龄组分, 而保留年轻的年龄组分; 根据 U、Pb 含量得到的不谐和度 d_p 取决于年龄误差大小, 有可能偏向误差较大的颗粒。

为此, Vermeesch [60] 定义了 Aitchison 距离 (d_a) 表示不谐和度。首先构建同位素比值谐和图 (T-W) 的对数空间, 计算数据点到谐和线的垂直距离 [$dx(t)$] 和水平距离 [$dy(t)$], 其中 $dx(t) = \log \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} - \log [e^{\lambda_{238}t} - 1]$, $dy(t) = \log \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} - \log [\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}]$ 。上述距离在对数谐和图上构成了一个三角几何区域 (图 6), 根据 $dx(t)$ 和 $dy(t)$ 就能计算出不谐和度 d_a 。与 d_r 、 d_t 、 d_{sk} 相比, d_a 的计算结果更为“公平”, 很年轻和很老的锆石都不易产生较大的不谐和度。但是 d_a 距离的计算过程中没有考虑同位素比值的误差, 因而重新定义了 d_c , 代表了数据点与计算的谐和年龄 (t_c) 之间的 Aitchison 距离:

角几何区域 (图 6), 根据 $dx(t)$ 和 $dy(t)$ 就能计算出

$$d_c = \text{sgn}(t_{76} - t_{68}) \sqrt{dx(t_c)^2 + dy(t_c)^2} \quad (8)$$

式中: $\text{sgn}(x)$ 表示 x 的正负号。若 $x < 0$, 则 $\text{sgn}(x) = -1$, 反之, 则为 1。Vermeesch [60] 采用谐和年龄 t_c 和不谐和度 d_c 对 70000 颗碎屑锆石年龄数据得到的年龄谱进行分析, 与其他不谐和度计算方法得到的年龄谱进行对比, 发现这种方法得到的年龄谱的失真度最低, 有效地保留了物源信息, 是更为合理的不谐和度计算方法。

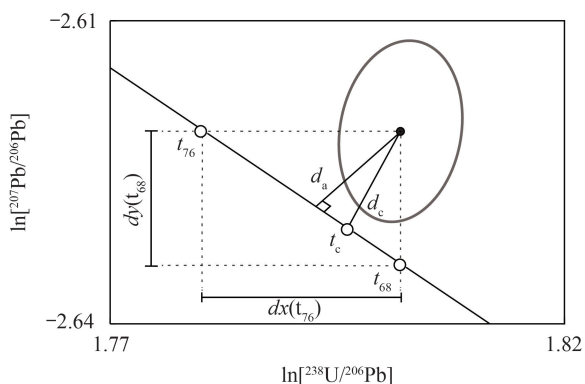


图 6 两个不谐和度对数比值距离的定义: d_a 表示数据点到谐和线的垂直 Aitchison 距离; d_c 表示数据点与计算的谐和年龄 (t_c) 之间的 Aitchison 距离 (据文献 [60])

Fig. 6 Illustration of the two log ratio distance definitions of discordance: d_a is the perpendicular Aitchison distance from the measured data to the concordia line; d_c is the Aitchison distance from the measured data to concordia age (t_c) (Modified from Reference [60])

4 适合于大样本量分析的仪器和数据处理工具的选择

4.1 测试仪器

对于大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学, 在满足测试精度的前提下, 提升测试效率至关重要。由前述可知, 决定测试效率的重要因素包括了激光剥蚀池、传输管路以及接收方法。

对于快速 LA-ICP-MS 分析而言, 激光剥蚀系统的设计需要更短的吹扫时间, 即信号从峰值降到背景的时间。在传统激光剥蚀系统中, 单次脉冲吹

扫响应时间为 500ms 到 1s^[28]。减少吹扫时间的方法可通过增大载气流量或使用小体积剥蚀池来限制气溶胶的扩散^[64] (plume)。最新的研究表明,低扩散激光剥蚀池可以产生小于 10ms 的响应时间^[65],也可以减小气溶胶运输过程中的稀释程度,提高信号的灵敏度。然而,这些小体积的剥蚀池无法容纳数个标样和样品,应用范畴十分有限。因此,在既满足样品盛放,又满足小体积剥蚀的条件下,开发了双体积剥蚀池(如 Laurin Technic M-50、Helex II 双体积剥蚀池),可以使吹扫响应大大缩短,并且已经成为大样本量碎屑锆石测试的标配装置。

传输管的类型及其参数也会对吹扫时间产生影响。传统传输管的管径较粗,面积大,传输效率很低且容易将气溶胶吸附在管壁上,影响信号结果。ARIS 气溶胶引入系统不仅使用了很细的 PEEK 材料管路,还配备了同轴混合装置^[66-67],取代传统 T 型或 Y 型接口,Ar 气(包括少量 N₂ 气)通过同心外管添加到气溶胶中,使 PEEK 管中传输来的紊流状态的气溶胶保持在稳定的层流状态^[68],提高气溶胶传输效率,在最近针对大样本量的碎屑锆石的实验过程中,都取得不错的效果^[25-26,69]。然而,快速吹扫会导致分析信号呈现周期性的锯齿状,导致测量值的相对偏差较大,可以通过添加缓冲装置^[70]、增大剥蚀频率来减缓这种波动,改善信号的稳定性。例如 Chew 等^[25]使用 >50Hz 的剥蚀频率和一个可变的缓冲管获得相对平稳的信号。

对于质谱而言,可选择的类型相对较多。目前用于 LA-ICP-MS 的质谱主要包括:四极杆电感耦合等离子体质谱(Q-ICP-MS)、多接收扇形磁场电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)以及飞行时间质谱(TOF-MS)。Q-ICP-MS 是最常用的质谱,如 Agilent 公司的 7500~7900 系列,它们价格相对较低、维护简单,但由于使用电子倍增器进行顺序分析,需要分配一段时间,即停留时间(dwelling time)对给定的质荷比 m/z 的同位素进行测量。在相同的剥蚀时间内,获得的信号与停留时间成反比,因此需要延长剥蚀时间来获得足够的信号数以提升测试精度。近期一些厂商研制出可以实现超快速积分的 Q-ICP-MS,例如 Agilent 8900,可以尽可能地缩短同位素停留时间(0.1ms),更加适合短剥蚀条件下的大样本量的碎屑锆石 U-Pb 年代学测试。

与 Q-ICP-MS 相比,MC-ICP-MS 的检测器由多个法拉第杯与一个电子倍增器组成,如 ThermoFisher 公司的 Neptune Plus,可以同时接收多

种质荷比的同位素信号,并具有高灵敏度、高分辨率等特点^[71],可大大提高 U-Pb 同位素信号的精度,适用于短时间剥蚀“峰形”信号的接收。但也存在价格昂贵、不同检测器信号间校正繁琐,且只能检测少量同位素无法获得更多的元素信号等问题,在碎屑锆石 U-Pb 年代学研究中的应用不及 Q-ICP-MS。

TOF-MS 擅长处理短剥蚀或瞬时信号,也能够同时检测多种同位素甚至全谱^[72-73],但是由于其灵敏度较低等^[74-75],同时需要额外的数据处理步骤来获得与其他 ICP-MS 类似格式的数据,因此没有被广泛应用于地球科学领域的研究^[76]。

4.2 数据处理软件

大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学产生的数据量大,数据处理往往可能比获取数据要花费更多的时间和精力。因此,选择功能强大、可以批量处理的专业数据处理软件也极为重要。

早期的 LA-ICP-MS 数据通常基于 Excel 表格形式进行处理,例如 LAMDATE^[77]、AgeCalc^[56]、ICPMSDataCal^[78]等,这些软件或工具包无法进行可视化分析,或者仅对单个分析进行可视化,很难对长时间序列上的数据集进行可视化分析。一些专业的软件,如 Iolite^[33]、Glitter^[32]等具备了较强的数据处理能力,可以根据谐和图进行信号调谐,被很多实验室广泛采用。Glitter 由澳大利亚麦考瑞大学基于 IDL 语言平台开发,为付费的商业软件。Iolite 最初由澳大利亚墨尔本大学基于 Igor 语言平台开发,2.5 版为免费软件,3.0 版之后开发者成立了相应的公司,开始变为付费软件,最新的版本是 4.6,已经脱离 Igor 平台而改为由 C 语言开发,但基本功能变化不大。

通过对 Iolite 2.5 和 Glitter 4.0 实际测试表明,前者更适合大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学的数据处理:①能将所有样品的信号以时间序列全部呈现,既可以选择单个样品进行处理,也可以多个样品同时处理,处理效率高;②在选择信号区间的同时,提供动态的 U-Pb 谐和图和不谐和度计算;③提供了多种激光诱导同位素分馏校正模型(如指数型);④提供了不确定度传播的计算模型,同时显示所有样品的同位素年龄和误差。

近年来,一些新的开源软件,如 ET_Redux^[79]、AgeCalcML^[26]等,在数据可视化、计算效率和兼容性等方面展现出较强的能力,同样适合于大样品量 U-Pb 数据的处理。ET_Redux 基于 Java 编写,可以

实时导入质谱的原始数据并计算初步的 U-Pb 同位素比值和年龄,对大样本量数据进行实时监控,保证数据质量。在数据处理完成后,可以将数据实时上传到 Geochron 数据库^[80],实现碎屑锆石 U-Pb 年代学数据的共享。AgeCalcML 是基于 MATLAB 开发的开源软件包,最大的优势是将数据处理、可视化分析、不谐和度过滤、结果展示等整合在一个界面中显示,实现大样本量数据的处理和展示。

此外,针对 MC-ICP-MS 生成的短剥蚀“峰形”信号数据,一些软件,如 Plume 软件提供了 LRC 法^[30],SLaPChron 软件提供了 TIC 法对其进行专门的处理、校正和同位素比值计算^[31]。随着大样本量碎屑锆石 U-Pb 年代学的发展,此类软件配合 MC-ICP-MS 也具有较广的应用前景。

5 结论与展望

基于近年来测试方法、数据处理和评估的最新进展,不难发现以下三个重要趋势:①新的仪器设备,如双体积剥蚀池、快速传输管路甚至多接收质谱的采用,都是大样本量测试方法对仪器设备提出的新要求;②在数据处理方面,有效的同位素分馏校正、规范的不确定度传播和专业的“峰形”信号处理方法是保证数据准确和精确的前提;③通过引入新的谐和年龄和不谐和度计算方法,对年龄进行评估和取舍,可以提高 U-Pb 年代学数据的可靠性和利用率。

虽然上述最新的技术已经在很大程度上促进了大样本量 U-Pb 年代学的发展,但仍然存在一些问题尚未解决。例如,在数据处理的过程中,为了保证同位素年龄的谐和度,都不可避免地需要人工选择或调整信号区间,增加数据处理的时间成本;不同的软件所使用的数据校正策略与不确定度传播方式也不尽相同,严格意义上无法实现不同实验室间的数据融合和对比。因此,未来需要进一步提升仪器和软件技术,实现从仪器接收到数据处理的全流程自动化,真正做到快速、准确地获得碎屑锆石 U-Pb 年代学数据;另外,数据校正策略、不确定度传播方式以及数据过滤方法需要进一步统一,提高大样本量数据甚至海量数据的利用效率,为大样本量的应用开辟更广阔的空间。

6 参考文献

[1] Fedo C M, Sircombe K N, Rainbird R H. Detrital zircon analysis of the sedimentary record [J]. *Reviews in*

Mineralogy and Geochemistry, *Geoscience World*, 2003, 53(1):277-303.

- [2] Shaulis B, Lapen T J, Toms A. Signal linearity of an extended range pulse counting detector: Applications to accurate and precise U-Pb dating of zircon by laser ablation quadrupole ICP-MS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(11):Q0AA11.
- [3] 徐杰,姜在兴. 碎屑岩物源研究进展与展望[J]. *古地理学报*, 2019, 21(3):379-396.
- Xu J, Jiang Z X. Provenance analysis of elastic rocks: Current research status and prospect [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2019, 21(3):379-396.
- [4] 杨仁超,李进步,樊爱萍,等. 陆源沉积岩物源分析研究进展与发展趋势[J]. *沉积学报*, 2013, 31(1):99-107.
- Yang R C, Li J B, Fan A P, et al. Research progress and development tendency of provenance analysis on terrigenous sedimentary rocks [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(1):99-107.
- [5] Moecher D P, Samson S D. Differential zircon fertility of source terranes and natural bias in the detrital zircon record: Implications for sedimentary provenance analysis [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 247(3):252-266.
- [6] Thomas W A. Detrital-zircon geochronology and sedimentary provenance [J]. *Lithosphere*, 2011, 3(4):304-308.
- [7] Andersen T, Kristoffersen M, Elburg M A. How far can we trust provenance and crustal evolution information from detrital zircons? A South African case study [J]. *Gondwana Research*, 2016, 34:129-148.
- [8] Hadlari T, Swindles G T, Galloway J M, et al. 1.8 billion years of detrital zircon recycling calibrates a refractory part of Earth's sedimentary cycle [J]. *PLOS ONE*, 2015, 10(12):e0144727.
- [9] Copeland P. On the use of geochronology of detrital grains in determining the time of deposition of clastic sedimentary strata [J]. *Basin Research*, *European Association of Geoscientists & Engineers*, 2020, 32(6):1532-1546.
- [10] Sharman G R, Malkowski M A. Needles in a haystack: Detrital zircon U-Pb ages and the maximum depositional age of modern global sediment [J]. *Earth - Science Reviews*, 2020, 203:103109.
- [11] Wang P, Zheng H, Wang Y, et al. Sedimentology, geochronology, and provenance of the late Cenozoic "Yangtze Gravel": Implications for lower Yangtze River reorganization and tectonic evolution in southeast China [J]. *GSA Bulletin*, 2022, 134(1-2):463-486.

- [12] Zhang J, Zhang B, Zhao H. Timing of amalgamation of the Alxa Block and the North China Block: Constraints based on detrital zircon U-Pb ages and sedimentologic and structural evidence [J]. *Tectonophysics*, 2016, 668-669: 65-81.
- [13] Huang X, Song J, Yue W, et al. Detrital zircon U-Pb ages in the East China seas: Implications for provenance analysis and sediment budgeting [J]. *Minerals*, 2020, 10 (5): 398.
- [14] Iizuka T, Campbell I H, Allen C M, et al. Evolution of the African continental crust as recorded by U-Pb, Lu-Hf and O isotopes in detrital zircons from modern rivers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 96-120.
- [15] White C, Gehrels G E, Pecha M, et al. U-Pb and Hf isotope analysis of detrital zircons from Paleozoic strata of the southern Alexander terrane (southeast Alaska) [J]. *Lithosphere*, 2016, 8(1): 83-96.
- [16] Vermeesch P. How many grains are needed for a provenance study? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(3-4): 441-451.
- [17] Dodson M H, Compston W, Williams I S, et al. A search for ancient detrital zircons in Zimbabwean sediments [J]. *Journal of the Geological Society*, 1988, 145(6): 977-983.
- [18] Andersen T. Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: Limiting conditions from statistics and numerical simulation [J]. *Chemical Geology*, 2005, 216(3): 249-270.
- [19] Pullen A, Ibáñez-Mejía M, Gehrels G E, et al. What happens when $n = 1000$? Creating large - n geochronological datasets with LA-ICP-MS for geologic investigations [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 971-980.
- [20] Saylor J E, Sundell K E. Quantifying comparison of large detrital geochronology data sets [J]. *Geosphere*, 2016, 12(1): 203-220.
- [21] Pettit B S, Blum M, Pecha M, et al. Detrital-zircon U-Pb paleodrainage reconstruction and geochronology of the Campanian Blackhawk - Castlegate Succession, Wasatch Plateau and Book Cliffs, Utah, U. S. A. [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2019, 89(4): 273-292.
- [22] Coutts D S, Matthews W A, Hubbard S M. Assessment of widely used methods to derive depositional ages from detrital zircon populations [J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1421-1435.
- [23] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry [J]. *The Analyst*, 1985, 110(5): 551-556.
- [24] Matthews W A, Guest B. A practical approach for collecting large - n detrital zircon U - Pb data sets by quadrupole LA - ICP - MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(2): 161-180.
- [25] Chew D, Drost K, Petrus J A. Ultrafast, >50Hz LA-ICP-MS spot analysis applied to U-Pb dating of zircon and other U - bearing minerals [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019, 43(1): 39-60.
- [26] Sundell K E, Gehrels G E, Pecha M E. Rapid U-Pb geochronology by laser ablation multi-collector ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2021, 45(1): 37-57.
- [27] van Acker T, van Malderen S J M, van Heerden M, et al. High - resolution laser ablation - inductively coupled plasma-mass spectrometry imaging of cisplatin-induced nephrotoxic side effects [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 23-30.
- [28] van Malderen S J M, Managh A J, Sharp B L, et al. Recent developments in the design of rapid response cells for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and their impact on bioimaging applications [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(2): 423-439.
- [29] Cottle J M, Horstwood M S A, Parrish R R. A new approach to single shot laser ablation analysis and its application to *in situ* Pb/U geochronology [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(10): 1355-1363.
- [30] Cottle J M, Kylander-Clark A R, Vrijmoed J C. U-Th/Pb geochronology of detrital zircon and monazite by single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-LA-ICPMS) [J]. *Chemical Geology*, 2012, 332-333: 136-147.
- [31] 冯彦同, 张文, 胡兆初, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪新分析模式及其在地球科学中的应用 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2022, 52(1): 98-121.
- Feng Y T, Zhang W, Hu Z C, et al. A new analytical mode and application of the laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer in the Earth sciences [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2022, 65(1): 182-196.
- [32] Griffin W L. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS [M]// *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*. Mineralogical Association of Canada, 2008: 308-311.
- [33] Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,

- 2011,26(12):2508-2518.
- [34] Andersen T, Elburg M A, Magwaza B N. Sources of bias in detrital zircon geochronology: Discordance, concealed lead loss and common lead correction[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 197: 102899.
- [35] Garcia C, Lindner H, Niemax K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—Current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(1): 14-26.
- [36] 李献华, 柳小明, 刘勇胜, 等. LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的准确度: 多实验室对比分析[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(9): 1294-1303.
- Li X H, Liu X M, Liu Y S, et al. Accuracy of LA-ICPMS zircon U-Pb age determination: An inter-laboratory comparison [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58: 1722-1730.
- [37] Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, et al. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction: Improved laser ablation U-Pb geochronology [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(3): 1-36.
- [38] Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, et al. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3473-3497.
- [39] 罗涛. LA-ICP-MS 分析过程中元素分馏效应机理及其在副矿物 U-Pb 年代学中的应用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- Luo T. Further investigation of elemental fractionation in LA-ICP-MS: Implications for non-matrix-matched analysis of the *in situ* U-Pb dating of accessory minerals [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [40] LaHaye N L, Harilal S S, Diwakar P K, et al. The effect of ultrafast laser wavelength on ablation properties and implications on sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(2): 023103.
- [41] 王辉, 汪方跃, 关炳庭, 等. 激光能量密度对 LA-ICP-MS 分析数据质量的影响研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 609-619.
- Wang H, Wang F Y, Guan B T, et al. Effect of laser energy density on data quality during LA-ICP-MS measurement [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 609-619.
- [42] 侯振辉. 激光剥蚀束斑大小及深度对锆石 U-Pb 定年准确度的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(6): 1067-1076.
- Hou Z H. Assessing the effects of aperture and depth of hole ablated by laser beam on the accuracy of zircon U-Pb dating [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 39(6): 1067-1076.
- [43] 周亮亮, 魏均启, 王芳, 等. LA-ICP-MS 工作参数优化及在锆石 U-Pb 定年分析中的应用[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 350-359.
- Zhou L L, Wei J Q, Wang F, et al. Optimization of the working parameters of LA-ICP-MS and its application to zircon U-Pb dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4): 350-359.
- [44] Horn I, Rudnick R L, McDonough W F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: Application to U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2000, 164(3-4): 281-301.
- [45] Košler J, Longerich H P, Tubrett M N. Effect of oxygen on laser-induced elemental fractionation in LA-ICP-MS analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374(2): 251-254.
- [46] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to *in situ* U-Pb zircon geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(1): 47-69.
- [47] Horstwood M S A, Košler J, Gehrels G, et al. Community-derived standards for LA-ICP-MS U-(Th)-Pb geochronology—Uncertainty propagation, age interpretation and data reporting [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 311-332.
- [48] Jaffey A H, Flynn K F, Glendenin L E, et al. Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U [J]. *Physical Review C*, 1971, 4(5): 1889-1906.
- [49] Johnston S, Gehrels G, Valencia V, et al. Small-volume U-Pb zircon geochronology by laser ablation-multicollector-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(3): 218-229.
- [50] Fietzke J, Liebetrau V, Günther D, et al. An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(7): 955-961.
- [51] Bouchet S, Bérail S, Amouroux D. Hg compound-specific isotope analysis at ultratrace levels using an on line gas

- chromatographic preconcentration and separation strategy coupled to multicollector - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90 (13): 7809-7816.
- [52] Wetherill G W. Discordant uranium-lead ages, I [J]. *Eos*, 1956, 37 (3): 320-326.
- [53] Tera F, Wasserburg G J. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14 (3): 281-304.
- [54] 张凌, 王平, 陈玺赟, 等. 碎屑锆石 U-Pb 年代学数据获取、分析与比较 [J]. *地球科学进展*, 2020, 35 (4): 414-430.
- Zhang L, Wang P, Chen X Y, et al. Review in detrital zircon U - Pb geochronology: Data acquisition, analysis and comparison [J]. *Advances in Earth Science*, 2020, 35 (4): 414-430.
- [55] Spencer C J, Kirkland C L, Taylor R J M. Strategies towards statistically robust interpretations of *in situ* U-Pb zircon geochronology [J]. *Geoscience Frontiers*, 2016, 7 (4): 581-589.
- [56] Gehrels G E, Valencia V A, Ruiz J. Enhanced precision, accuracy, efficiency, and spatial resolution of U-Pb ages by laser ablation - multicollector - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9 (3): Q03017.
- [57] Puetz S J, Ganade C E, Zimmermann U, et al. Statistical analyses of global U-Pb database 2017 [J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9 (1): 121-145.
- [58] Vermeesch P. Isoplot R: A free and open toolbox for geochronology [J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9 (5): 1479-1493.
- [59] Ludwig K R. On the treatment of concordant uranium-lead ages [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62 (4): 665-676.
- [60] Vermeesch P. On the treatment of discordant detrital zircon U-Pb data [J]. *Geochronology*, 2021, 3 (1): 247-257.
- [61] Gehrels G. Detrital zircon U-Pb geochronology: Current methods and new opportunities [M] // *Tectonics of Sedimentary Basins: Recent Advances*, 2011: 45-62.
- [62] Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26 (2): 207-221.
- [63] Puetz S J, Spencer C J, Ganade C E. Analyses from a validated global U-Pb detrital zircon database: Enhanced methods for filtering discordant U-Pb zircon analyses and optimizing crystallization age estimates [J]. *Earth - Science Reviews*, 2021, 220: 103745.
- [64] Bleiner D, Bogaerts A. Computer simulations of sample chambers for laser ablation - inductively coupled plasma spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62 (2): 155-168.
- [65] Gundlach - Graham A, Günther D. Toward faster and higher resolution LA - ICPMS imaging: On the co - evolution of LA cell design and ICPMS instrumentation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408 (11): 2687-2695.
- [66] Lindner H, Autrique D, Garcia C C, et al. Optimized transport setup for high repetition rate pulse - separated analysis in laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry, American Chemical Society*, 2009, 81 (11): 4241-4248.
- [67] Halicz L, Günther D. Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19 (12): 1539-1545.
- [68] Gurevich E L, Hergenröder R. A simple laser ICP-MS ablation cell with wash-out time less than 100ms [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22 (9): 1043-1050.
- [69] Chew D, Drost K, Marsh J H, et al. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2021, 559: 119917.
- [70] 李凤春, 侯明兰, 栾日坚, 等. 电感耦合等离子体质谱仪与激光器联用测量条件优化及其在锆石 U-Pb 定年中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (1): 17-23.
- Li F C, Hou M L, Luan R J, et al. Optimization of analytical conditions for LA-ICP-MS and its application to zircon U-Pb dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (1): 17-23.
- [71] Jakubowski N, Prohaska T, Vanhaecke F, et al. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry Part II. Applications [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26 (4): 727-757.
- [72] Hendriks L, Gundlach - Graham A, Hattendorf B, et al. Characterization of a new ICP - TOFMS instrument with continuous and discrete introduction of solutions [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32 (3): 548-561.
- [73] Borovinskaya O, Gschwind S, Hattendorf B, et al. Simultaneous mass quantification of nanoparticles of different composition in a mixture by microdroplet generator - ICP-TOFMS [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86 (16): 8142-8148.
- [74] Tanner M, Günther D. In torch laser ablation sampling for inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry

- [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21 (9): 941–947.
- [75] Guilhaus M. Essential elements of time-of-flight mass spectrometry in combination with the inductively coupled plasma ion source [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(10): 1511–1525.
- [76] Thompson J M, Danyushevsky L V, Borovinskaya O, et al. Time-of-flight ICP-MS laser ablation zircon geochronology: Assessment and comparison against quadrupole ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(10): 2282–2297.
- [77] Košler J, Fonneland H, Sylvester P, et al. U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—A comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2): 605–618.
- [78] Liu Y, Hu Z, Zong K, et al. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(15): 1535–1546.
- [79] McLean N M, Bowring J F, Gehrels G. Algorithms and software for U-Pb geochronology by LA-ICPMS: U-Pb LA-ICPMS algorithms and software [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(7): 2480–2496.
- [80] Bowring J F, McLean N M, Bowring S A. Engineering cyber infrastructure for U-Pb geochronology: Tripoli and U-Pb redux [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2011, 12(6): Q0AA19.

A Review of Research Progress on the Analytical Method of Large-*n* Detrital Zircon U-Pb Geochronology

CHEN Xiyun^{1,2}, LYU Kailai¹, WANG Ping^{1,2,3*}, HUANG Xiangtong⁴, KONG Xingong^{1,3}

(1. School of Geography, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China;

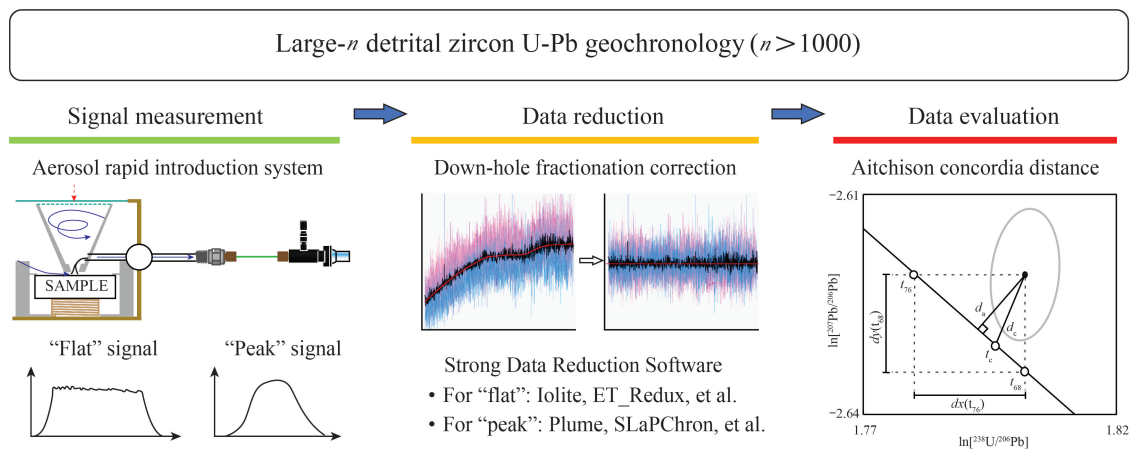
2. Jiangsu Open Laboratory of Major Scientific Instrument and Equipment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China;

3. Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China;

4. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Improving ablation efficiency and using “peak” signal reception mode can greatly reduce LA-ICP-MS measurement time.
- (2) A standard data processing flow and suitable data processing methods are key to the accuracy and precision of data.
- (3) Concordia age and the discordance filter of Aitchison concordia distance can improve the reliability of U-Pb chronological data.



ABSTRACT

BACKGROUND: Detrital zircon U-Pb geochronology is an important tool for identifying sedimentary provenance and determining the maximum depositional age. The numbers of grains for detrital zircon provenance investigations using laser-ablation inductively coupled-plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS) typically range from 60 to 120. In this range, age components are commonly not identified from the sample aliquot. In order to improve the reliability of provenance investigation, analysis of more grains ($n \geq 300$) or even the large- n aliquot with more than 1000 grains ($n > 1000$) are required. The emergence of large- n detrital zircon U-Pb geochronology is challenging the methods of data measurement, reduction and evaluation.

OBJECTIVES: To summarize the progress of measurement, data reduction and data evaluation of large- n detrital zircon U-Pb geochronology.

METHODS: By summarizing the method innovation of domestic and foreign literature.

RESULTS: Firstly, each measurement requires rapid acquisition of U and Pb isotope signals, which can be conducted by improving the transmission efficiency of aerosol. The "flat" signal acquisition time can be shortened or transformed to a "peak" signal mode for rapid measurement. Secondly, large- n data require efficient data reduction protocol or powerful software (e. g. iolite) to improve visualization and reduce the variability between inter-laboratory comparisons. For U-Pb data processing flow, several optimized methods are introduced for fractionation correction and propagating uncertainty. In addition, total integrated counts and linear regression correction are introduced to specially process "peak" signals. Thirdly, the new calculation method of U-Pb and Pb-Pb age discordance, such as using Aitchison concordia distance, makes data filtering more reasonable. Based on recent research progress, the future of automation and standardization of large- n detrital zircon U-Pb geochronology is discussed and advice on the selection of instruments and reduction software is provided.

CONCLUSIONS: In the future, the development of large- n detrital zircon U-Pb geochronology has great prospects, and will play a greater role in the study of provenance tracing and stratigraphic dating.

KEY WORDS: detrital zircon U-Pb geochronology; large- n ; laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry; rapid U-Pb dating; discordance