

氟碳铈矿 U-Pb 定年技术研究

涂家润, 肖志斌, 曲凯, 李国占, 周红英, 李惠民, 耿建珍,
崔玉荣, 郝爽, 刘文刚

中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170

摘要: 本文以稀土矿床中的常见副矿物氟碳铈矿为研究对象, 通过优化实验条件和仪器参数, 分别采用激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法(LA-MC-ICP-MS)和同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)对氟碳铈矿样品 SAM 进行 U-Pb 定年技术研究, 并将此两种方法得到的结果进行对比。LA-MC-ICP-MS 得到的 U-Pb 年龄为 (409 ± 18) Ma ($N=27$, $MSWD=4.5$), ID-TIMS 得到的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ U-Pb 年龄为 (407.8 ± 3.3) Ma ($N=3$, $MSWD=0.029$), 两种方法得到的 U-Pb 年龄结果在误差范围内一致。通过比较两种方法的实验流程和结果, 总结了各自的优缺点, 为氟碳铈矿 U-Pb 定年方法选择提供了参考依据。

关键词: 氟碳铈矿; ID-TIMS; LA-MC-ICP-MS; U-Pb; 稀土矿床

中图分类号: P578.47; P597 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2017.06.09

A Study of U-Pb Dating Technology of Bastnaesite

TU Jia-run, XIAO Zhi-bin, QU Kai, LI Guo-zhan, ZHOU Hong-ying, LI Hui-min, GENG Jian-zhen,
CUI Yu-rong, HAO Shuang, LIU Wen-gang

Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170

Abstract: In order to solve the problem of lack of suitable minerals for U-Pb dating in rare earth elements (REE) ore deposits, the authors chose the common accessory mineral bastnaesite as the research object in the paper. With the optimization of the experimental conditions and instrumental parameters, U-Pb dating of bastnaesite SAM was carried out by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). The U-Pb ages of bastnaesite SAM obtained by LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS are (409 ± 18) Ma ($N=27$, $MSWD=4.5$) and (407.8 ± 3.3) Ma ($N=3$, $MSWD=0.029$), respectively. The consistent U-Pb dating results within error suggest that the proposed methods for in situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb dating of bastnaesite are effective.

Key words: bastnaesite; ID-TIMS; LA-MC-ICP-MS; U-Pb; REE ore deposits

U-Pb 定年技术是研究矿床成矿时代以及成矿机理非常重要的一种辅助手段。相比于其他同位素定年技术, U-Pb 定年技术可以同时利用 ^{238}U - ^{206}Pb 和 ^{235}U - ^{207}Pb 两个同位素衰变系列进行测年, 获得三个独立的同位素年龄, 即 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄, 三个年龄之间可以进行内部验证和校正, 所得定年结果更加准确可靠(李惠民等, 2012)。目前应用比较广泛的 U-Pb 定

年技术主要有激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)、二次离子质谱法(SIMS)和热电离质谱法(TIMS)(宋彪等, 2002; 侯可军等, 2009; 储著银等, 2016)。三种技术应用的前提均需筛选出合适的 U-Pb 定年矿物。目前最常用且最理想的 U-Pb 定年矿物是锆石, 有时也用斜锆石(李惠民等, 2007; 李艳广等, 2015)、磷灰石(Thomson et al., 2012; 周红英等, 2012)、独居石(万渝生等, 2004; 崔玉荣等,

本文由国家自然科学基金面上项目(编号: 41373053)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)(编号: 2015CB453000)、中国地质调查局地质调查项目(编号: 12120115013501)和国家自然科学基金青年基金(编号: 41503052; 41403045)联合资助。

收稿日期: 2017-06-16; 改回日期: 2017-08-10。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 涂家润, 男, 1986 年生。博士, 工程师。主要从事同位素地球化学研究工作。通讯地址: 300170, 天津市河东区大直沽八号路 4 号天津地质矿产研究所。电话: 022-58711260。E-mail: jrta@mail.nankai.edu.cn。

2012; 汪双双, 2016)、金红石(李秋立等, 2013; 周红英等, 2013)、榍石(孙金凤等, 2012; 袁继海等, 2016)和锡石(Yuan et al., 2011; 郝爽等, 2016)等含铀矿物。基于目前已建立的技术方法, 这些矿物均可称为合适的 U-Pb 定年矿物。

然而, 在大部分的稀土矿床中, 尤其是在碱性岩浆岩和碳酸岩中, 常面临缺乏合适的 U-Pb 定年矿物的难题(Yang et al., 2014)。因此, 寻找并研究以常见稀土矿物为测定对象的 U-Pb 定年方法更具实用价值。在稀土矿床中, 氟碳铈矿是一种常见的副矿物, 其化学式可简写为(Ce,...)CO₃F, 颜色有黄色、棕色、黄褐色、红褐色, 广泛分布于碱性花岗岩及其派生的碱性伟晶岩、碳酸岩等脉岩中, 在表生状态下常交代早期形成的稀土矿物, 呈浸染状、团块状、斑块状、斑点状及单一的氟碳铈矿细脉产出, 构成多种稀土矿石类型(施泽民等, 1993; 罗明标等, 2007)。氟碳铈矿本身含有较高含量的 U 和 Th, 因而具备成为一种理想的 U-Pb 定年的矿物的潜质(Sal'nikova et al., 2010)。

目前, 氟碳铈矿 U-Pb 定年研究较少, Yang 等(2014)利用 LA-ICP-MS 仪器做了初步探索, 建立了微区原位的分析方法, Ling 等(2016)则采用 SIMS 从 Th-Pb 定年的角度做了进一步的研究。而国内的文献中尚未见到氟碳铈矿 U-Pb 定年方法研究的相关报道。本文通过优化实验参数和仪器条件, 拟采用激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)与同位素稀释热电离质谱(ID-TIMS)相结合, 对氟碳铈矿 U-Pb 定年技术做进一步的研究, 建立氟碳铈矿 ID-TIMS 分析流程, 并且将两种方法得到的结果相互对比验证, 为氟碳铈矿 U-Pb 定年提供了一种可行的技术手段。

1 LA-MC-ICP-MS 微区原位 U-Pb 定年

LA-(MC)-ICP-MS U-Pb 定年技术是目前最常用的矿物微区原位 U-Pb 定年方法之一。该技术具有分析速度快, 能实现微区原位分析的优点。同时该方法还可以直接原位测定探针片上含铀矿物的 U-Pb 年龄, 结合矿物学分析能更好地揭示测年矿物与地质事件的联系。笔者利用天津地质矿产研究所的 LA-MC-ICP-MS 对氟碳铈矿样品进行了 U-Pb 年龄测定。该仪器由激光剥蚀进样系统和质谱检测系统两部分组成。其中, 激光剥蚀进样系统的激光器采用经过升级改造后的美国 ESI 公司生产的 New Wave 193 nm FX ArF 准分子激光器, 质谱检测系统为美国 Thermo Fisher 公司生产的 Neptune。仪器配置参数的详细描述见参考文献(郝爽等, 2016)。在对氟碳铈矿进行 U-Pb 测定时, 9 个法拉第杯的杯结构

设置如下: L4 接收 ²⁰⁴Pb, L3 接收 ²⁰⁶Pb, L2 接收 ²⁰⁷Pb, L1 接收 ²⁰⁸Pb, 中心杯 C 设置一个虚拟质量数 219.26, H2 接收 ²³²Th, H4 接收 ²³⁸U, H1 和 H3 空置。

采用 LA-MC-ICP-MS 进行 U-Pb 测定之前, 需要将氟碳铈矿晶体制成直径一英寸的环氧树脂样品靶。样品靶制备在天津地质矿产研究所实验室完成, 其简要步骤见参考文献(涂家润等, 2016)。在测定氟碳铈矿未知样品之前, 依次用标准玻璃 NIST610、标准锆石 GJ-1 以及氟碳铈矿标样 K-9, 对仪器的激光系统以及质谱系统相关参数进行优化。优化的原则为检测信号强度尽可能大且平稳, 同时标准样品同位素比值的测量值与文献给出的参考值一致。经过多次优化后的仪器参数见表 1。为减小基体效应的影响, 氟碳铈矿样品测年时采用氟碳铈矿 K-9 标样((118±1) Ma, MSWD=0.05)作为外部校正标样(Sal'nikova et al., 2010)。数据处理时, 采用 ICPMSDataCal 软件(Liu et al., 2010)来选择积分区间和采用 Isoplot(Ludwig, 2000)作 U-Pb 谐和图及计算 U-Pb 年龄。

2 ID-TIMS U-Pb 定年

为了验证 LA-MC-ICP-MS 测定结果的准确性, 对该氟碳铈矿样品进行了 ID-TIMS 分析。根据氟碳铈矿的矿物成分和地球化学性质, 经过多次实验研究, 建立以下分析流程(实验中所使用的酸均经过三次亚沸蒸馏纯化):

(1) 样品溶解

首先在双目显微镜下挑选出色泽光亮、无明显裂纹和包裹体的氟碳铈矿样品颗粒, 然后依次采用高纯无水乙醇、2% HNO₃、高纯水浸泡清洗三次, 每次浸泡时间半小时, 除去颗粒表面吸附的有机物及无机离子等杂质。称量 10 mg 左右的清洗完毕并烘干了的氟碳铈矿颗粒样品, 置于 Teflon 焖罐(Bomb)溶样器中, 加入 2 mL 浓 HNO₃ 和 1 mL 浓 HCl, 置于 195℃烘箱中 48 h, 确保氟碳铈矿样品颗粒全部溶解。将溶解后的氟碳铈矿样品溶液分成两份, 其中一份约 2/3, 用于 Pb 同位素比值测定, 另一份约 1/3, 用于 U、Pb 含量测定。准确称量两份溶

表 1 优化后的 LA-MC-ICP-MS 仪器 U-Pb 测定参数
Table 1 Optimized parameters for U-Pb analysis on LA-MC-ICP-MS

质谱仪参数	数值	激光剥蚀参数	数值
冷却气(Ar)	15.0 L/min	激光波长	193 nm
辅助气(Ar)	0.73 L/min	激光频率	7 Hz
载气(Ar)	0.58 L/min	剥蚀斑径	50 μm
载气(He)	1.27 L/min	脉冲长度	15 ns
RF功率	1 378 W	激光能量密度	5.0 J/cm ²
积分时间	0.131 s	样品信号采集时间	60 s

液的质量, 对于后者, 加入 100 μL 左右的 ^{208}Pb - ^{235}U 混合稀释剂并准确称量所加稀释剂的质量。然后将溶液蒸干, 最后加入约 1 mL 混合酸(1 mol/L HBr 和 2 mol/L HCl 按照 1:1 混合均匀), 充分溶解后待分离纯化。

(2) 分离纯化

将 Teflon 离子交换柱用高纯水内外冲洗干净, 然后装入约 5 mL AG1 \times 8 强碱型阴离子交换树脂, 并用 6 mol/L HCl 和高纯水交替清洗 3~4 次, 再采用混合酸淋洗一次, 加入样品溶液, 依次采用 0.1 mol/L HBr 和 0.5 mol/L HCl 溶液先后淋洗树脂, 洗掉矿物中包含的一些干扰杂质。接着对吸附在柱子中的 U、Pb 进行洗脱, 先采用 6 mol/L HCl 淋洗离子交换柱来洗脱 Pb, 再采用 7 mol/L HNO₃ 淋洗离子交换柱来洗脱 U(洗脱 U 时只需淋洗含有稀释剂的样品所在的柱子, 不加稀释剂的那份样品是不需要淋洗 U 的)。加热蒸干之前, 往洗脱液中各加入 100 μL 左右的 H₃PO₄(1 mol/L), 目的是使溶液蒸干时样品能在杯子底部汇聚成团, 而不是分散在整个杯子底部, 以便涂样时更容易找到样品。最后将 Pb、U 洗脱液在 125 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上加热 3 h, 蒸干后待质谱测定。

(3) 质谱测定

质谱测定之前需要将样品以及发射剂(硅胶-磷酸)转移到灯丝上。由于在蒸干样品前已提前加入磷酸, 只需往分离纯化后的 Pb 和 U 样品加入硅胶溶液, 充分搅匀后加载到已去气的金属铯灯丝上, 低温(点样机电流小于 2 A)烤干, 然后将灯丝放入热电质谱仪(Triton)中待测。该质谱仪由美国 Thermo Fisher 公司生产, 与上述的 LA-MC-ICP-MS 类似, 同样配置了 9 个法拉第杯接收器和 4 个离子计数器接收器。测定时, 先进行 Pb 同位素测定, 其杯结构设置为中心杯 C 接收 ^{204}Pb , H1 接收 ^{206}Pb , H2 接收 ^{207}Pb , H3 接收 ^{208}Pb ; 然后再进行 U 同位素测定(测定其氧化物 UO₂), 由于 U 的信号强度较小, 需要采用中心杯 C 的离子计数器分别对 $^{235}\text{UO}_2$ 和 $^{238}\text{UO}_2$ 进行跳峰接收。在测定样品之前, 需要采用标样对仪器进行监测, 确保仪器处于正常的工作状态。Pb 标样和 U 标样分别为 NBS982 和 U-T, 其 U、Pb 同位素参考比值见表 2。

表 2 标准物质 U、Pb 同位素参考比值
Table 2 Isotopic reference ratios for U and Pb standard materials

标准物质	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
NBS982	0.027 219	0.467 07	1.000 16	-
U-T	-	-	-	0.791 59

注: 引自中华人民共和国地质矿产部, 2002。

测定过程中, Pb 的最佳发射电流为 2 400~3 000 mA(1 300~1 500 $^{\circ}\text{C}$), U 的最佳发射电流为 2 700~3 300 mA(1400~1600 $^{\circ}\text{C}$)。其中, 全流程的 Pb 空白为 0.08~0.15 ng, U 空白为 0.01~0.02 ng。数据处理采用 Ludwig 博士编写的 PBDAT(Ludwig, 1988) 和 Isoplot(Ludwig, 2000) 软件进行, 普通铅扣除时普通铅的组成由 Stacey-Kramers 模式(Stacey and Kramers, 1975)给出。

3 结果与讨论

采用 LA-MC-ICP-MS 方法对氟碳铈矿样品进行测定, 数据见表 3。表中 K-9 为氟碳铈矿的工作标样, SAM 为待测的氟碳铈矿样品。测得工作标样 K-9 的 9 个 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 (118.2 \pm 1.4) Ma(MSWD=1.4), 与推荐值(118 \pm 1) Ma (Sal'nikova et al., 2010)吻合, 表明仪器参数调节合理, 仪器工作状态正常。氟碳铈矿样品测定共 27 个数据点, 由表 3 中的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 以及 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄可知, 三个年龄并不一致, 直接投影到谐和图中将会偏离谐和线。这说明该氟碳铈矿样品包含有非放射成因普通铅, 导致 U-Pb 年龄不谐和, 需要进行普通铅校正才能获得正确的矿物形成年龄。

矿物微区原位 U-Pb 定年技术的普通铅校正方法(Andersen, 2002; Storey et al., 2006; Zack et al., 2011; 杨亚楠等, 2014)主要有三种: 第一种为 ^{204}Pb 校正, ^{204}Pb 为非放射性成因铅, 因而仪器测得的 ^{204}Pb 全部为普通铅 ^{204}Pb 。然而, 由于 ^{204}Pb 丰度低, 采用 LA-MC-ICP-MS 测量时信号很小, 并且所使用的载气(氦气)中往往含有 ^{204}Hg , 对 ^{204}Pb 信号产生干扰。因此, ^{204}Pb 信号很难测准, 故本研究不采用 ^{204}Pb 校正方法。第二种为 ^{208}Pb 校正, ^{208}Pb 校正方法假定了样品中 U-Th-Pb 体系一直保持封闭状态, 而实际上, Th-Pb 体系比 U-Pb 体系更容易开放, 导致 ^{208}Pb 比 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 更容易丢失, 造成计算结果不准确。因此, ^{208}Pb 校正仅仅适用于 Th/U 比值比较低的样品。对于氟碳铈矿样品, Th/U 比值通常比较大, 不适合采用 ^{208}Pb 校正方法。第三种方法为 ^{207}Pb 校正。 ^{207}Pb 校正方法适用于年轻样品, 其中一种校正方法为 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图图解法。在 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图中, 样品的普通铅含量越大, 其数据偏离谐和线越远。对于同源且 U-Pb 体系保持封闭的样品, 理论上这些数据将构成一条直线, 称为不一致线。该不一致线与谐和线的上交点为样品的普通铅组成, 与谐和线的下交点即为进行普通铅校正后样品的结晶年龄。根据氟碳铈矿样品元素含量及同位素比值情况, 本研究采用

表3 氟碳铈矿标准样品(K-9)和未知样品(SAM)的 LA-MC-ICP-MS U-Pb 同位素数据
Table 3 LA-MC-ICP-MS U-Pb isotopic data of bastnaesite standard (K-9) and unknown sample (SAM)

点号	同位素比值($\pm 1\sigma$)			表面年龄/Ma($\pm 1\sigma$)		
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
K-9						
1	0.018 50 \pm 0.000 21	0.123 2 \pm 0.003 9	0.048 3 \pm 0.001 3	118.2 \pm 1.4	118.0 \pm 3.7	114 \pm 64
2	0.018 59 \pm 0.000 21	0.123 8 \pm 0.003 8	0.048 3 \pm 0.001 3	118.7 \pm 1.3	118.5 \pm 3.6	115 \pm 64
3	0.018 41 \pm 0.000 22	0.122 6 \pm 0.003 8	0.048 3 \pm 0.001 3	117.6 \pm 1.3	117.4 \pm 3.6	113 \pm 65
4	0.018 59 \pm 0.000 22	0.122 6 \pm 0.003 9	0.047 8 \pm 0.001 3	118.8 \pm 1.4	117.4 \pm 3.7	91 \pm 63
5	0.018 41 \pm 0.000 22	0.123 8 \pm 0.003 5	0.048 8 \pm 0.001 2	117.6 \pm 1.4	118.5 \pm 3.4	137 \pm 57
6	0.018 58 \pm 0.000 21	0.123 5 \pm 0.003 8	0.048 2 \pm 0.001 3	118.7 \pm 1.4	118.2 \pm 3.6	109 \pm 63
7	0.018 42 \pm 0.000 21	0.122 9 \pm 0.003 4	0.048 4 \pm 0.001 2	117.7 \pm 1.3	117.7 \pm 3.3	119 \pm 58
8	0.018 31 \pm 0.000 21	0.118 5 \pm 0.003 3	0.046 9 \pm 0.001 1	116.9 \pm 1.3	113.7 \pm 3.1	46 \pm 58
9	0.018 69 \pm 0.000 21	0.127 9 \pm 0.003 5	0.049 6 \pm 0.001 2	119.4 \pm 1.3	122.2 \pm 3.3	178 \pm 56
SAM						
1	0.070 97 \pm 0.000 82	0.695 \pm 0.031	0.071 0 \pm 0.003 0	442.0 \pm 5.1	536 \pm 23	958 \pm 85
2	0.071 90 \pm 0.000 87	0.791 \pm 0.041	0.079 8 \pm 0.003 9	447.6 \pm 5.4	592 \pm 30	1 192 \pm 96
3	0.074 62 \pm 0.000 92	0.721 \pm 0.040	0.070 0 \pm 0.003 7	463.9 \pm 5.7	551 \pm 30	929 \pm 109
4	0.073 29 \pm 0.000 89	0.870 \pm 0.044	0.086 1 \pm 0.004 2	455.9 \pm 5.7	635 \pm 32	1 339 \pm 94
5	0.075 02 \pm 0.000 89	0.986 \pm 0.044	0.095 3 \pm 0.004 1	466.3 \pm 5.5	697 \pm 31	1 535 \pm 80
6	0.067 40 \pm 0.000 93	0.640 \pm 0.053	0.068 9 \pm 0.005 6	420.5 \pm 5.8	502 \pm 42	895 \pm 168
7	0.067 27 \pm 0.000 81	0.806 \pm 0.042	0.086 9 \pm 0.004 4	419.7 \pm 5.0	600 \pm 31	1 359 \pm 98
8	0.067 05 \pm 0.000 90	0.748 \pm 0.047	0.080 9 \pm 0.005 1	418.4 \pm 5.6	567 \pm 36	1 219 \pm 123
9	0.071 38 \pm 0.000 85	0.891 \pm 0.038	0.090 6 \pm 0.003 6	444.5 \pm 5.3	647 \pm 28	1 438 \pm 76
10	0.072 78 \pm 0.000 98	0.987 \pm 0.057	0.098 3 \pm 0.005 1	452.9 \pm 6.1	697 \pm 40	1 593 \pm 96
11	0.071 74 \pm 0.000 85	0.754 \pm 0.040	0.076 2 \pm 0.003 9	446.6 \pm 5.3	570 \pm 30	1 100 \pm 103
12	0.071 92 \pm 0.000 91	0.923 \pm 0.045	0.093 1 \pm 0.004 3	447.7 \pm 5.4	664 \pm 32	1 489 \pm 87
13	0.071 33 \pm 0.000 91	1.030 \pm 0.046	0.104 7 \pm 0.004 4	444.1 \pm 5.7	719 \pm 32	1 710 \pm 78
14	0.075 16 \pm 0.001 02	1.091 \pm 0.069	0.105 3 \pm 0.005 9	467.2 \pm 6.3	749 \pm 47	1 719 \pm 102
15	0.072 46 \pm 0.000 90	0.839 \pm 0.045	0.084 0 \pm 0.004 3	450.9 \pm 5.6	619 \pm 33	1 293 \pm 100
16	0.071 50 \pm 0.001 02	0.732 \pm 0.057	0.074 2 \pm 0.005 6	445.2 \pm 6.4	558 \pm 44	1 048 \pm 152
17	0.073 01 \pm 0.000 99	1.155 \pm 0.051	0.114 8 \pm 0.004 6	454.2 \pm 6.2	780 \pm 34	1 877 \pm 71
18	0.073 27 \pm 0.000 91	0.715 \pm 0.045	0.070 8 \pm 0.004 3	455.8 \pm 5.7	548 \pm 34	951 \pm 124
19	0.073 60 \pm 0.000 92	1.015 \pm 0.044	0.100 0 \pm 0.004 0	457.8 \pm 5.7	711 \pm 31	1 624 \pm 74
20	0.080 07 \pm 0.001 07	1.249 \pm 0.059	0.113 1 \pm 0.004 4	496.5 \pm 6.6	823 \pm 38	1 850 \pm 70
21	0.075 52 \pm 0.000 93	1.097 \pm 0.043	0.105 4 \pm 0.003 7	469.3 \pm 5.8	752 \pm 29	1 721 \pm 64
22	0.075 58 \pm 0.000 93	1.038 \pm 0.045	0.099 6 \pm 0.003 9	469.7 \pm 5.9	723 \pm 31	1 617 \pm 74
23	0.077 02 \pm 0.000 97	0.973 \pm 0.052	0.091 6 \pm 0.004 9	478.3 \pm 6.0	690 \pm 37	1 460 \pm 101
24	0.075 00 \pm 0.001 06	1.101 \pm 0.062	0.106 5 \pm 0.005 8	466.2 \pm 6.6	754 \pm 42	1 740 \pm 100
25	0.078 12 \pm 0.000 92	0.933 \pm 0.034	0.086 6 \pm 0.003 0	484.9 \pm 5.7	669 \pm 24	1 352 \pm 66
26	0.074 45 \pm 0.000 87	0.911 \pm 0.028	0.088 7 \pm 0.002 4	462.9 \pm 5.4	657 \pm 20	1 398 \pm 52
27	0.077 35 \pm 0.000 97	0.987 \pm 0.044	0.092 5 \pm 0.004 0	480.3 \pm 6.0	697 \pm 31	1 479 \pm 83

注: 测得的 SAM 数据在 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图中的投影见图 1, 由数据拟合的不一致线与谐和线给出的下交点年龄为 (409 \pm 18) Ma, 此年龄即为氟碳铈矿的形成年龄。

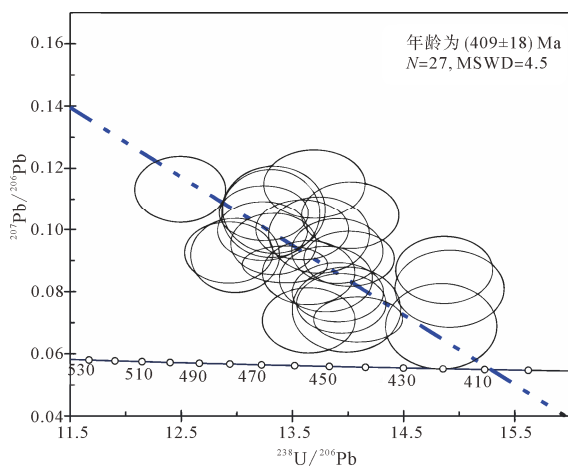


图1 氟碳铈矿 SAM 的 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图
Fig. 1 Tera-Wasserburg concordia diagram of bastnaesite SAM

Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图来进行普通铅校正。

为了验证 LA-MC-ICP-MS 结果的准确性, 笔者对该氟碳铈矿样品进行了 ID-TIMS 分析。与 LA-MC-ICP-MS 相比, ID-TIMS 方法不需要相应的矿物标样, 所获得的年龄精度更高, 准确性更好。用 ID-TIMS 法共测得 SAM 的 3 个数据(表 4, 图 2), 其 U 含量依次为 13 $\mu\text{g/g}$ 、13 $\mu\text{g/g}$ 、14 $\mu\text{g/g}$, 其 Pb 含量依次为 47 $\mu\text{g/g}$ 、48 $\mu\text{g/g}$ 、48 $\mu\text{g/g}$ 。从上述 U、Pb 含量值可以看出, 该样品的普通铅含量较高, 放射成因铅偏低, 故 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值较小。此外, ID-TIMS 测得的单个 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的误差远小于 LA-MC-ICP-MS 的误差, 这主要是前者采用化学前处理方法进行 U、Pb 分离后的信号更加平稳, 同样

表 4 氟碳铈矿 SAM 的 ID-TIMS U-Pb 定年分析结果
Table 4 ID-TIMS U-Pb dating results of bastnaesite SAM

点号	同位素比值($\pm 1\sigma$)				年龄($\pm 1\sigma$)		
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age/Ma	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ age/Ma	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age/Ma
1	62.29 \pm 0.03	0.065 39 \pm 0.000 52	0.507 5 \pm 0.007 0	0.056 28 \pm 0.000 60	408.4 \pm 3.3	416.8 \pm 5.7	463.6 \pm 4.9
2	58.63 \pm 0.02	0.065 23 \pm 0.000 42	0.495 9 \pm 0.006 9	0.055 14 \pm 0.000 65	407.4 \pm 2.6	408.9 \pm 5.7	417.8 \pm 4.9
3	68.31 \pm 0.02	0.065 33 \pm 0.000 45	0.503 1 \pm 0.006 0	0.055 85 \pm 0.000 52	408.0 \pm 2.8	413.8 \pm 4.9	446.4 \pm 4.1

注: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为实测值, 未对实验空白和稀释剂进行校正; 其它比值中的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 均为对实验空白和稀释剂及样品的普通铅进行校正后的放射成因铅。

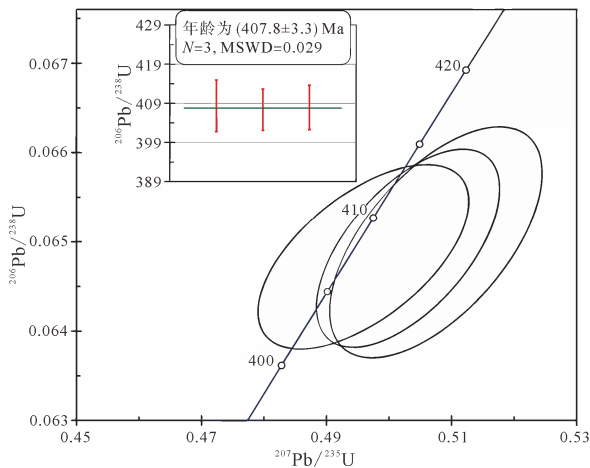


图 2 氟碳铈矿 SAM 的 ID-TIMS U-Pb 谐和图
Fig. 2 ID-TIMS U-Pb concordia diagram of bastnaesite SAM

地, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄与 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄也更接近。这三个数据的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 (407.8 \pm 3.3) Ma, MSWD=0.029。

综上所述, 本文对氟碳铈矿样品采用了两种方法进行定年分析, 并建立了可供参照的 ID-TIMS 分析流程。采用 LA-MC-ICP-MS 得到的年龄为 (409 \pm 18) Ma, 采用 ID-TIMS 得到的年龄为 (407.8 \pm 3.3) Ma, 两种方法得到的结果在误差范围内一致。然而, LA-MC-ICP-MS 定年结果与 ID-TIMS 定年结果相比误差较大, 并且由于普通铅与同位素分馏效应的影响, LA-MC-ICP-MS 直接测得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄并不谐和, 需要采用 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图来进行校正。对比整个分析过程与分析结果, 可以得到以下结论: (1) LA-MC-ICP-MS 分析速度快, 能实现微区原位分析, 而 ID-TIMS 前处理的化学流程比较繁琐, 费时费力, 效率较低, 不利于大批量样品的快速测定; (2) LA-MC-ICP-MS 需要相应的矿物标样来减小基体效应的影响, 而 ID-TIMS 不需要矿物的标样, 只需要稀释剂即可进行年龄计算, 避免了寻找理想的矿物标样的难题; (3) LA-MC-ICP-MS 定年结果误差相对较大, 而 ID-TIMS 定年结果精度更高, 准确度更好; (4) LA-MC-ICP-MS 由于无法准确测定 ^{204}Pb ,

在进行普通铅校正时, 根据样品情况选取合适的普通铅校正方法方能获得准确可信的定年结果。因此, 以上两种方法均有优缺点, 在进行样品年龄测定时, 可以根据实际需要, 选择合适的方法来完成样品的分析。

作为稀土矿床的主要矿物, 氟碳铈矿在确定稀土成矿年代方面具有重要作用。相对于氟碳铈矿的其它定年方法, 包括文献(Ling et al., 2016)中提到的 Th-Pb 定年方法, 氟碳铈矿 U-Pb 定年分析的优势在于可以同时得到三个年龄 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 以及 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 这三个年龄可以相互验证和校正, 所得结果比较可靠。然而, 当氟碳铈矿的 Th/U 比非常高(大于 100)并且年龄非常年轻(小于 100 Ma)时, 直接采用 U-Pb 法测定的年龄将会出现较大的误差。这是因为当氟碳铈矿年龄非常年轻时, ^{238}U 衰变产生的子体 ^{206}Pb 含量较低, 而由于 Th/U 比非常高, 过剩的 ^{230}Th 衰变产生的子体 ^{206}Pb 达到不能忽略不计的程度。此时, 需要采用 Th-Pb 法对年龄进行校正(Schärer, 1984; Ling et al., 2016), 扣除掉由过剩的 ^{230}Th 衰变产生的子体 ^{206}Pb 。因此, U-Pb 定年分析方法更适合年龄相对较老(大于 100 Ma)并且 Th/U 比值相对较低(小于 100)的氟碳铈矿样品, 而 Th-Pb 定年分析方法更适合年龄相对较年轻(小于 100 Ma)并且 Th/U 比值相对较大(大于 100)的氟碳铈矿样品。

4 结论

本文利用天津地质矿产研究所的超净实验室以及激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(NEPTUNE 型号)和热电离质谱(TRITON 型号)两台仪器, 通过优化实验条件和仪器参数, 建立了氟碳铈矿微区原位以及 ID-TIMS 的 U-Pb 定年分析的方法, 并给出了详细的 ID-TIMS 化学前处理流程。该方法为稀土矿床的同位素年代学分析提供了一种新的技术手段, 一方面可以解决部分稀土矿床缺少合适的 U-Pb 定年矿物时面临的同位素年代学难题, 另一方面当稀土矿床中还含有其他合适的 U-Pb 定年矿物存在时, 可以与其它矿物的定年结果相互对

比验证, 获得更加全面和准确的地质年代学信息, 为更加深入地认识稀土矿床的生成和演化历史提供更丰富的数据。

Acknowledgements:

This study was supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (Nos. 41373053, 41503052 and 41403045), National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (No. 2015CB453000), China Geological Survey (No. 12120115013501).

参考文献:

- 储著银, 许俊杰, 陈知, 李潮峰, 李向辉, 贺怀宇, 李献华, 郭敬辉. 2016. 超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法[J]. 科学通报, 10: 1121-1129.
- 崔玉荣, 周红英, 耿建珍, 李怀坤, 李惠民. 2012. LA-MC-ICP-MS 独居石微区原位 U-Pb 同位素年龄测定[J]. 地球学报, 33(6): 865-876.
- 郝爽, 李惠民, 李国占, 耿建珍, 周红英, 肖志斌, 崔玉荣, 涂家润. 2016. LA-ICP-MS 测定锡石 U-Pb 同位素年龄时两种普通铅扣除方法的原理及适用性比较[J]. 地质通报, 35(4): 622-632.
- 侯可军, 李延河, 田有荣. 2009. LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位 U-Pb 定年技术[J]. 矿床地质, 28(4): 481-492.
- 李惠民, 李怀坤, 陈志宏, 相振群, 陆松年, 周红英, 宋彪. 2007. 基性岩斜锆石 U-Pb 同位素定年 3 种方法之比较[J]. 地质通报, 26(2): 128-135.
- 李秋立, 杨亚楠, 石永红, 林伟. 2013. 榴辉岩中金红石 U-Pb 定年: 对大陆碰撞造山带形成和演化的制约[J]. 科学通报, 58(23): 2279-2284.
- 李艳广, 汪双双, 刘民武, 孟恩, 魏小燕, 赵慧博. 2015. 斜锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法及应用[J]. 地质学报, 89(12): 2400-2418.
- 罗明标, 杨枝, 郭国林, 李伯平, 刘峰, 刘维. 2007. 白云鄂博铁矿中稀土的赋存状态研究[J]. 中国稀土学报, 25(增刊): 57-61.
- 施泽民, 叶幼兰. 1993. 四川耗牛坪稀土矿区的氟碳铈矿[J]. 矿物岩石, 13(3): 42-47.
- 宋彪, 张玉海, 刘敦一. 2002. 微量原位分析仪器 SHRIMP 的产生与锆石同位素地质年代学[J]. 质谱学报, 23(1): 58-62.
- 孙金凤, 杨进辉, 吴福元, 谢烈文, 杨岳衡, 刘志超, 李献华. 2012. 榴石原位微区 LA-ICPMS U-Pb 年龄测定[J]. 科学通报, 57(18): 1603-1615.
- 涂家润, 崔玉荣, 郝爽, 李惠民, 周红英, 耿建珍. 2016. 同位素稀释热电质谱法测定锡石 U-Pb 年龄探索[J]. 地球学报, 37(6): 779-783.
- 万渝生, 刘敦一, 简平. 2004. 独居石和锆石 SHRIMP U-Pb 定年对比[J]. 科学通报, 49(12): 1185-1190.
- 汪双双, 韩延兵, 李艳广, 魏小燕, 靳梦琪, 程秀花. 2016. 利用 LA-ICP-MS 在 16 μ m 和 10 μ m 激光束斑条件下测定独居石 U-Th-Pb 年龄[J]. 岩矿测试, 35(4): 349-357.

- 杨亚楠, 李秋立, 刘宇, 唐国强, 凌潇潇, 李献华. 2014. 离子探针锆石 U-Pb 定年[J]. 地学前缘, 21(2): 81-92.
- 袁继海, 孙冬阳, 赵令浩, 范晨子, 胡明月, 詹秀春. 2016. 榴石 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术研究[J]. 地质学报, 90(8): 2059-2069.
- 周红英, 耿建珍, 崔玉荣, 李怀坤, 李惠民. 2012. 磷灰石微区原位 LA-MC-ICP-MS 法 U-Pb 同位素定年[J]. 地球学报, 33(6): 857-864.
- 周红英, 李怀坤, 崔玉荣, 耿建珍, 张健, 李惠民. 2013. 金红石 U-Pb 同位素定年技术研究[J]. 地质学报, 87(9): 1439-1446.

References:

- ANDERSEN T. 2002. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ^{204}Pb [J]. *Chemical Geology*, 192(1-2): 59-79.
- CHU Zhu-yin, XU Jun-jie, CHEN Zhi, LI Chao-feng, LI Xiang-hui, HE Huai-yu, LI Xian-hua, GUO Jing-hui. 2016. Ultra-low blank analytical procedure for high precision CA-ID-TIMS U-Pb dating of single grain zircons[J]. *Chinese Science Bulletin*, 10: 1121-1129(in Chinese with English abstract).
- CUI Yu-rong, ZHOU Hong-ying, GENG Jian-zhen, LI Huai-kun, LI Hui-min. 2012. In Situ LA-MC-ICP-MS U-Pb Isotopic Dating of Monazite[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 865-876(in Chinese with English abstract).
- HAO Shuang, LI Hui-min, LI Guo-zhan, GENG Jian-zhen, ZHOU Hong-ying, XIAO Zhi-bin, CUI Yu-rong, TU Jia-run. 2016. The comparison of the principle and applicability between two methods of deducting the initial common lead for in situ LA-ICP-MS U-Pb isotope dating of cassiterite[J]. *Geological Bulletin of China*, 35(4): 622-632(in Chinese with English abstract).
- HOU Ke-jun, LI Yan-he, TIAN You-rong. 2009. In situ U-Pb zircon dating using laser ablation-multi ion counting-ICP-MS[J]. *Mineral Deposits*, 28(4): 481-492(in Chinese with English abstract).
- LI Hui-min, LI Huai-kun, CHEN Zhi-hong, XIANG Zhen-qun, LU Song-nian, ZHOU Hong-ying, SONG Biao. 2007. Comparison of three methods for baddeleyite U-Pb isotope dating of basic rocks[J]. *Geological Bulletin of China*, 26(2): 128-135(in Chinese with English abstract).
- LI Qiu-li, YANG Ya-nan, SHI Yong-hong, LIN Wei. 2013. Eclogite rutile U-Pb dating: constraint for formation and evolution of continental collisional orogen[J]. *Chinese Science Bulletin*, 58: 2279-2284(in Chinese with English abstract).
- LI Yan-guang, WANG Shuang-shuang, LIU Min-wu, MENG En, WEI Xiao-yan, ZHAO Hui-bo. 2015. U-Pb Dating Study of Baddeleyite by LA-ICP-MS: Technique and Application[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 89(12): 2400-2418(in Chinese with English abstract).
- LING Xiao-xiao, LI Qiu-li, LIU Yan, YANG Yue-heng, LIU Yu, TANG Guo-qiang, LI Xian-hua. 2016. In situ SIMS Th-Pb dating of bastnaesite: constraint on the mineralization time of

- the Himalayan Mianning-Dechang rare earth element deposits[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31: 1680-1687.
- LIU Yong-sheng, GAO Shan, HU Zhao-chu, GAO Chang-gui, ZONG Ke-qing, WANG Dong-bing. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths[J]. *Journal of Petrology*, 51(1-2): 537-571.
- LUDWIG K R. 1988. PBDAT for MS-DOS a computer program for IBM-PC compatibles for processing raw Pb-U-Th isotope data, version 1.00a[J]. *United States Geological Survey Open-File Report 88-542*: 1-37.
- LUDWIG K R. 2000. User's Manual for Isoplot/Ex(version 2.2): A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[J]. *Berkely Geochronology Center Special Publication*, 1a: 1-55.
- LUO Ming-biao, YANG Zhi, GUO guo-lin, LI Bo-ping, LIU Feng, LIU Wei. 2007. Research on occurrence state of REE in Bayan Obo iron ore[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 25(supplement): 57-61(in Chinese with English abstract).
- SAL'NIKOVA E B, YAKOVLEVA S Z, NIKIFOROV A V, KOTOV A B, YARMOLYUK V V, ANISIMOVA I V, SUGORAKOVA A M, PLOTKINA Y V. 2010. Bastnaesite: A Promising U-Pb Geochronological Tool[J]. *Doklady Earth Sciences*, 430: 134-136.
- SCHÄRER U. 1984. The effect of initial ^{230}Th disequilibrium on young U-Pb ages: the Makalu case, Himalaya[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2): 191-204.
- SHI Ze-min, YI You-lan. 1993. Bastnaesite from rare-earth mining area in Maoniuping, Sichuan province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 13(3): 42-47(in Chinese with English abstract).
- SONG Biao, ZHANG Yu-hai, LIU Dun-yi. 2002. Introduction to the Naissance of SHRIMP and its Contribution to Isotope Geology[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 23(1): 58-62(in Chinese with English abstract).
- STACEY J S, KRAMERS J D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2): 207-221.
- STOREY C D, JEFFRIES T E, SMITH M. 2006. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite[J]. *Chemical Geology*, 227(1): 37-52.
- SUN Jin-feng, YANG Jin-hui, WU Fu-yuan, XIE Lie-wen, YANG Yue-heng, LIU Zhi-chao, LI Xian-hua. 2012. In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 57(18): 1603-1615(in Chinese with English abstract).
- THOMSON S N, GEHRELS G E, RUIZ J, BUCHWALDT R. 2012. Routine low-damage apatite U-Pb dating using laser ablation-multicollector-ICPMS[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13(2): 259-262.
- TU Jia-run, CUI Yu-rong, HAO Shuang, LI Hui-min, ZHOU Hong-ying, GENG Jian-zhen. 2016. An Investigation of U-Pb Isotope Dating of Cassiterite with Isotope Dilution-thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 37(6): 779-783(in Chinese with English abstract).
- WAN Yu-sheng, LIU Dun-yi, JIAN Ping. 2004. Contrast of SHRIMP U-Pb dating between monazite and zircon[J]. *Chinese Science Bulletin*, 49(12): 1185-1190(in Chinese with English abstract).
- WANG Shuang-shuang, HAN Yan-bing, LI Yan-guang, WEI Xiao-yan, JIN Meng-qi, CHENG Xiu-hua. 2016. U-Th-Pb Dating of Monazite by LA-ICP-MS Using Ablation Spot Sizes of 16 μm and 10 μm [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 35(4): 349-357(in Chinese with English abstract).
- YANG Ya-nan, LI Qiu-li, LIU Yu, TANG Guo-qiang, LING Xiao-xiao, LI Xian-hua. 2014. Zircon U-Pb dating by Secondary Ion Mass Spectrometry[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(2): 81-92(in Chinese with English abstract).
- YANG Yue-heng, WU Fu-yuan, LI Yang, YANG Jin-hui, XIE Lie-wen, LIU Yan, ZHANG Yan-bin, HUANG Chao. 2014. In situ U-Pb dating of bastnaesite by LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 1017-1023.
- YUAN Ji-hai, SUN Dong-yang, ZHAO Ling-hao, FAN Chen-zi, HU Ming-yue, ZHAN Xiu-chun. 2016. In-situ U-Pb Dating of Titanite by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(LA-ICP-MS)[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(8): 2059-2069(in Chinese with English abstract).
- YUAN Shun-da, PENG Jian-tang, HAO Shuang, LI Hui-min, GENG Jian-zhen, ZHANG Dong-liang. 2011. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 43: 235-242.
- ZACK T, STOCKLI D F, LUVIZOTTO G L, BARTH M G, BELOUSOVA E, WOLFE M R, HINTON R W. 2011. In situ U-Pb rutile dating by LA-ICP-MS: ^{208}Pb correction and prospects for geological applications[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(3): 515-530.
- ZHOU Hong-ying, GENG Jian-zhen, CUI Yu-rong, LI Huai-kun, LI Hui-min. 2012. In Situ U-Pb Dating of Apatite Using LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 857-864(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Hong-ying, LI Huai-kun, CUI Yu-rong, GENG Jian-zhen, ZHANG Jian, LI Hui-min. 2013. Rutile U-Pb isotopic dating methodology[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1439-1446(in Chinese with English abstract).