

肖志斌, 耿建珍, 涂家润, 等. 砂岩型铀矿微区原位 U - Pb 同位素定年技术方法研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 262 - 273.
XIAO Zhi - bin, GENG Jian - zhen, TU Jia - run, et al. *In situ* U - Pb Isotope Dating Techniques for Sandstone - type Uranium Deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 262 - 273. [DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201908120129]

砂岩型铀矿微区原位 U - Pb 同位素定年技术方法研究

肖志斌^{1,2}, 耿建珍^{1,2*}, 涂家润^{1,2}, 张然^{1,2}, 叶丽娟^{1,2}, 毕君辉^{1,2}, 周红英^{1,2}

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;

2. 中国地质调查局铀矿地质重点实验室, 天津 300170)

摘要: 铀矿物定年一直是成矿年代学中的难点, 随着微区原位 U - Pb 同位素定年技术的发展, 可以直接针对矿石矿物(铀矿物)进行同位素定年; 但是其中的砂岩型铀矿由于其存在状态复杂, 在原位定年中剥蚀要求高, 也缺乏合适的外部校正标准物质, 所以定年准确度有待提高。本文研究了两种微区原位 U - Pb 同位素测年的方法, 对砂岩型铀矿定年进行了尝试, 试图解决铀矿测年中的无基体匹配问题并提高砂岩型铀矿定年水平。一是建立了一种激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪联合电子探针进行微区原位 U - Pb 同位素测年的技术(LA - MC - ICP - MS & EMPA)。通过优化实验方法, 对秦岭陈家庄花岗岩型铀矿进行了测试, 获得与同位素稀释热电离质谱法(ID - TIMS)一致的年龄结果, 证明了微区原位 U - Pb 同位素测年无基体匹配标准物质分析的可行性; 并利用此法获得鄂尔多斯盆地红庆河和塔然高勒砂岩型铀矿的微区原位 U - Pb 同位素年龄信息。二是尝试了利用飞秒激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法(fsLA - MC - ICP - MS)对红庆河和宁夏宁东砂岩型铀矿样品进行微区原位 U - Pb 同位素定年, 并获得了微区原位 U - Pb 同位素年龄, 表明飞秒激光剥蚀技术在砂岩型铀矿定年中有很好的应用前景。本文提出, 比较单一且年龄偏老的单矿物样品可以选择 LA - MC - ICP - MS & EMPA 联合法进行分析, 需要高空间分辨率的样品建议使用 fsLA - MC - ICP - MS 法。

关键词: 砂岩型铀矿; U - Pb 同位素定年; 飞秒激光; 微区原位分析; LA - ICP - MS; EMPA; 无基体匹配要点:

- (1) 建立了一种无需基体匹配标准物质的微区原位 U - Pb 同位素定年的技术方法。
- (2) 飞秒激光剥蚀技术在砂岩型铀矿微区原位定年中有很好的应用前景。
- (3) 报道了鄂尔多斯盆地周边多个砂岩型铀矿的微区原位 U - Pb 同位素年龄。

中图分类号: O628; P619. 14; O657. 63

文献标识码: A

在各种矿床成因理论和模式研究过程中, 同位素地质年代学和同位素示踪是最重要的研究内容之一, 而且这也是目前矿床学的前沿领域, 制约着铀矿床时空格架研究的精细化^[1-4]。

对铀矿物的 U - Pb 同位素年代学研究, 先后经历了不同阶段。先期一般利用与铀矿体有地质关系的地质体(如地层、岩体等)间接推测铀矿床的成矿年龄或者全岩的同位素模式年龄。后期发展到利用与

铀矿物共生的脉石矿物、热液蚀变矿物及含铀副矿物年龄来确定铀矿床的成矿时代。随着分析技术的进步和研究程度的深入, 开始直接针对矿石矿物(铀矿物)进行同位素定年^[5-14]。对于铀矿床而言, 其本身矿石矿物铀含量极高(高达 50% 以上)的特殊性, 因此对于即使年轻的铀矿物, 放射性成因铅也很容易满足 U - Pb 同位素定年的条件。但这些研究很少涉及砂岩型铀矿的微区原位定年, 我国西北大学吴柏林

收稿日期: 2019 - 08 - 12; 修回日期: 2019 - 09 - 12; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 国家重点研发计划“深部矿产资源勘查增储应用示范”重点专项项目(2018YFC0604200); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2015CB453000); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190121 - 13)

作者简介: 肖志斌, 硕士, 工程师, 地球化学专业, 主要从事同位素地质年代学研究。E - mail: zhibin_xiao@163. com。

通信作者: 耿建珍, 硕士, 高级工程师, 应用化学专业, 主要从事同位素地质年代学研究。E - mail: mumu1270@163. com。

等^[15-16]进行了一些尝试,实验方案和数据结果不甚理想,而且没有使用基体匹配的标准物质进行校正。

砂岩型铀矿矿石矿物以沥青铀矿、铀石为主,赋存状态比较复杂^[17],另外由于铀元素化学性质活泼,在流体存在的情况下容易迁移,易造成 U、Pb 元素丢失,这些因素都会使传统的 U-Pb 同位素微区原位定年技术应用于测定砂岩型铀矿时代有困难。这也是研究砂岩型铀矿矿床演化规律、示踪成岩成矿流体和成矿物质来源亟需解决的重要技术难题。

本项目组一直在致力于解决这一难题,并开展了大量的相关工作,针对砂岩型铀矿的特点,建立了激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)与电子探针(EMPA)联合法^[18]和飞秒激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法(fsLA-MC-ICP-MS)两种方法,对砂岩型铀矿矿石矿物进行了微区原位 U-Pb 同位素定年尝试和研究,旨在解决微区原位定年标准物质匮乏的问题。

1 实验部分

1.1 实验样品

本文实验所涉及的样品有:热电离质谱法(TIMMS)定年使用的沥青铀矿铀铅同位素年龄国家标准物质(GBW04420)^[19],秦岭陈家庄花岗伟晶岩型铀矿床中挑选出的晶型完好的晶质铀矿颗粒(CJZH)^[20],鄂尔多斯盆地北缘伊金霍洛旗红庆河砂岩型铀矿样品(HQH-1、HQH-2),鄂尔多斯盆地北缘杭锦旗塔然高勒砂岩型铀矿样品(TRGL),鄂尔多斯盆地西缘灵武市宁东砂岩型铀矿样品(ND),以及锆石 U-Pb 定年通用参考标准物质(GJ-1)^[21]。

其中 GBW04420 和 GJ-1 主要用来进行方法建立、调试和优化;CJZH 用来进行方法验证;TRGL、HQH、ND 作为实际样品用来进行方法测试和应用。本文所分析的砂岩型铀矿样品主要为沥青铀矿和铀石。

1.2 LA-MC-ICP-MS & EMPA 法 U-Pb 同位素测年

1.2.1 方法建立

日本学者在 1991 年利用电子探针对独居石、锆石和磷钇矿进行了 U-Pb 年代学研究。随后,这一方法迅速被国内外学者采用,特别是在独居石定年方面,采用这一技术获得了很多研究成果^[22-25]。我国张昭明早在 1982 年就提出了将电子探针应用于铀矿年代学测定,葛祥坤^[26]论述了电子探针化学法在铀矿测年方面的应用前景。其基本原理是将矿物

微区 U、Th、Pb 化学成分定量测定与 U、Th 放射性衰变理论相结合,经过公式计算,得到样品的 U-Th-Pb 年龄。由于测量的是微米尺度的样品组成信息,测试束斑可以小至 1~2 μm ,因此可以说该方法是无损分析^[27-28]。国内外学者先后用电子探针测定了一些晶质铀矿和沥青铀矿的化学法年龄,并根据放射性原理提出了一系列经验公式,但是测试年龄结果大多偏老(大于 200Ma)。在铀矿物中,由于其铀含量高达 50% 以上,随着仪器设备检出限的进步,经过几个百万年放射成因铅的积累就可达到仪器检出限,并据此测出了约 18Ma 的铀矿年龄^[29-32]。电子探针化学法测年的前提条件是矿物形成时初始普通铅可以忽略不计,形成以后体系封闭。对于高铀的铀矿物而言,通常存在一定程度的放射成因铅丢失,这也限制了该方法在铀矿测年方面的应用。电子探针由于只能测定 Pb 的总量而不能识别 Pb 的 3 种同位素,也就无法通过 Pb 同位素比值校正体系的准确年龄值或鉴别表面年龄是否谐和。

LA-ICP-MS 法 U-Pb 定年是近十几年来广泛开展的微区原位同位素定年方法,具有样品处理简单、测试快速、操作简便等特点^[33-36]。由于该方法需要基体匹配的标准物质,在铀矿床 U-Pb 定年方面受到了很大限制,国内外利用该技术对铀矿定年成功的报道不多,国际上只有 Chipley 等^[7]利用 LA-ICP-MS 进行了铀矿年龄的详细报道,他们利用一台 213nm 固体激光器与一台高分辨电感耦合等离子体质谱仪联用,以锆石标准 91500 为外标,对澳大利亚北部 4 个铀矿床样品进行了测定,虽然得到了与前人同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)一致的上交点年龄值,但是其数据误差很大,不能说明锆石和铀矿样品具有相同的 U、Pb 分馏行为。在我国,邹东风等^[10]参考 Chipley 等^[7]的方法进行了 LA-ICP-MS 法的尝试,同样以锆石标准 91500 为外标,剥蚀束斑达 32 μm ,没有具体实验指标参数的描述,而且结果误差较大。而精确地进行铀矿定年,就需要基体匹配的铀矿物标准物质,但标准物质的缺乏限制了对 U-Pb 同位素分馏进行精确的校正。

基于以上两种方法的局限性,本文试图解决电子探针化学法中缺少同位素信息和传统的 LA-ICP-MS 法缺少标准物质的难题,建立了 LA-MC-ICP-MS 与 EMPA 联合法^[18]。

自然界中²³⁸U/²³⁵U = 137.88 为常数,而²³⁴U 自然丰度只有 0.005%,在 U-Pb 定年中可以忽略不计。铅同位素主要有²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 四种同

位素, LA-MC-ICP-MS法无需基体匹配外标即可获得满足精度要求的 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 组成数据。而电子探针可以准确地测得U、Th、Pb的含量,进而获得样品中 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{238}U 、 ^{235}U 七个核素的含量,从而获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 四个比值,得到U-Pb同位素年龄。

1.2.2 仪器设备

LA-MC-ICP-MS仪器由美国ThermoFisher公司生产的Neptune与ESI公司生产的NewWave 193nm FX ArF准分子激光剥蚀系统组成。Neptune配有9个法拉第杯接收器和4个离子计数器接收器,除了中心杯和离子计数器外,其余8个法拉第杯配置在中心杯的两侧,并以马达驱动进行精确的位置调节。NewWave 193nm FX ArF准分子激光剥蚀系统,其波长193nm,脉冲宽度小于4ns,束斑直径2~150 μm 可调,脉冲频率1~200Hz连续可调,激光输出功率最高为15J/cm²[34,36-37]。

电子探针为EMPA-1600(日本岛津公司),采用钨丝热发射电子枪,分光晶体采用Johanson型全聚焦分光晶体,加速电压0.2~30kV(可调步长 $\leq 0.5\text{kV}$),电子束流 10^{-12} ~ 10^{-5}A ,束斑直径1~5 μm ,修正方法为ZAF,连续可调,测定误差优于10%。

1.2.3 测试方法

利用透射光和反射光照片,配合背散射(BSE)和阴极发光(CL)照片,在样品CJZH制好的树脂靶上选取合适位置进行电子探针分析(束斑直径为5 μm);之后,在相同位置采用相同束斑进行LA-MC-ICP-MS同位素分析。对此样品也进行了ID-TIMS单颗粒定年,方法见Tu等[38]。

采用该方法对实际砂岩型铀矿样品HQH-1和TRGL进行了测试。利用BSE和SE照片,在样品HQH-1和TRGL的探针片上选取合适位置进行电子探针分析(束斑直径为5 μm);之后,在相同位置采用相同束斑进行LA-MC-ICP-MS同位素分析。其中样品HQH-1是在同一个矿物上进行分析,样品TRGL是在不同颗粒上进行分析。

1.3 fsLA-MC-ICP-MS法U-Pb同位素测年

1.3.1 方法建立

基体效应和同位素分馏是微区原位同位素测试过程需要解决的最关键问题。目前解决这两个问题的主要方式是选择基体匹配的标准物质,然后通过优化仪器参数降低气溶胶在剥蚀、传输和离子化过程中的分馏效应,最后通过合适的校正方案进行数

据处理[37,39-40]。激光剥蚀是微区原位测试的起点,也是基体效应和分馏效应的源头。飞秒激光的发展,为解决基体效应和分馏效应提供了一个新的思路。飞秒激光极高的脉冲峰值功率、极低的热效应,使其在剥蚀过程中基本上不存在热效应,样品极少发生熔融,能够最大限度地减少热效应造成的分馏[41-42]。飞秒激光和纳秒激光剥蚀物质的对比表明,飞秒激光的剥蚀物质均匀分布在纳米范围内,较少微米级颗粒,气溶胶颗粒与样品化学组成偏离较少,而纳秒激光较多微米级颗粒,且剥蚀物质由于热效应较多沉淀在剥蚀坑附近,使飞秒激光显著减小了气溶胶运输中的分馏。

已有学者采用飞秒激光和质谱仪联用对地质样品中的微量元素和Cu、Fe、Mg、Si、Pb、Sr、B等同位素进行了尝试。Yang等[43]采用785nm飞秒激光剥蚀系统测定Sr同位素,测试内精度与溶液法接近,外精度比纳秒激光好2倍。Shaheen等[44]采用785nm飞秒激光器对SRM610、SRM612进行了Pb同位素测试,结果显示飞秒激光可显著提高灵敏度,减小质量歧视效应[43]。袁洪林等[45]用266nm紫外飞秒激光剥蚀系统测定硫化物中的Pb同位素,结果表明飞秒激光在不同的斑束下剥蚀的气溶胶不会造成Pb同位素的分馏,利用飞秒激光器可以实现多数天然样品中Pb同位素测定。Horn等[46]利用飞秒激光器进行了铁同位素测试,Schuessler等[47]测定了Si同位素,结果均表明采用飞秒激光无基体效应,可以实现非基体匹配校正。

那么依据前人的研究,在铀矿年代学研究中,使用飞秒激光剥蚀系统与MC-ICP-MS联用,能否实现U-Pb同位素年代学的非基体匹配校正,来解决无合适的外部标准问题?

1.3.2 仪器设备

此法采用由美国ThermoFisher公司生产的Neptune(见1.2.2节描述)与ESI公司生产的NWR Femto UC双波长飞秒激光剥蚀系统组成的LA-MC-ICP-MS进行实验。该激光剥蚀系统是中国地质调查局天津地质调查中心2019年引进的设备,配有Pharos HE双波长激光器(257nm和1028nm),重复频率为1~1000Hz,紫外激光能量密度 $> 3\text{J}/\text{cm}^2$,激光脉冲宽度 $< 300\text{fs}$,配置无极光斑调节装置,光斑尺寸在1~65 μm 范围内连续可调。

1.3.3 测试方法

飞秒激光剥蚀系统采用线扫描模式,利用锆石标准GJ-1[21]和沥青铀矿标准GBW04420[19]进行

了条件试验:飞秒激光器设置能量密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$,频率 3Hz ,分别以剥蚀斑径 $50\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 对GJ-1进行测试,以 $20\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 对GBW04420进行测试。

以锆石标准GJ-1作为校正标准,对沥青铀矿标准GBW04420进行了测试:线扫描模式,剥蚀斑径 $15\mu\text{m}$,能量密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$,频率 3Hz ,扫描速率 $1\mu\text{m}/\text{s}$,采集时间 30s ,其中前 10s 为空白,积分时间 0.066s 。

以沥青铀矿标准GBW04420作为校正标准,对

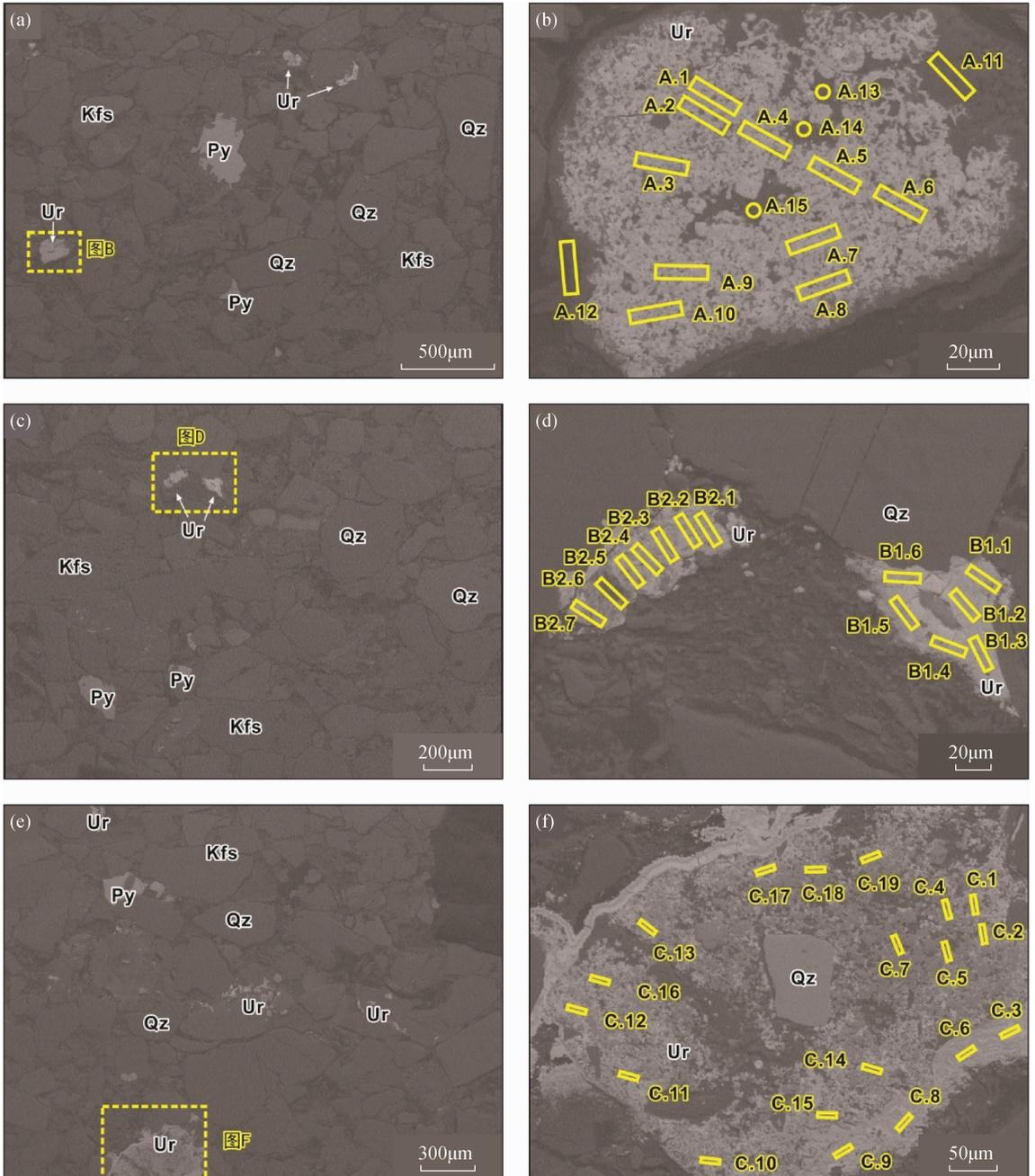
样品HQH-2和ND进行了测试:线扫描模式,剥蚀斑径 $5\mu\text{m}$,能量密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$,频率 3Hz ,扫描速率 $1\mu\text{m}/\text{s}$ 。HQH-2测试位置如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 LA-MC-ICP-MS & EMPA 法分析结果

2.1.1 样品CJZH分析结果

样品CJZH获得了50组有效数据,利用Isoplot作图,得到交点年龄为 $398 \pm 7\text{Ma}$ (图2a),这与采用



Ur—铀矿物, Qz—石英, Py—黄铁矿, Kfs—长石。

图1 HQH-2 样品测试位置(BSE 图像)

Fig. 1 Test positons of sample HQH-2 (backscattering images)

ID-TIMS 法获得的年龄 $406.8 \pm 0.5\text{Ma}$ ^[20] (图 2b) 在误差范围内基本一致,验证了该方法的可靠性。

2.1.2 样品 HQH-1 分析结果

对样品 HQH-1 共完成 9 个测点的测试(分析点位见图 3a),由于样品非常年轻,放射成因铅积累较少,仅获得 4 个有效数据。4 个点利用 Isoplot 投图获得下交点年龄为 $9.6 \pm 3.3\text{Ma}$ (图 3b)。结果误差较大,这是由于电子探针在测试 Pb 含量时误差较大。同时,为保证和电子探针测试位置一致,激光剥

蚀束斑选择 $5\mu\text{m}$ 点剥蚀,剥蚀物质偏少,导致铅同位素比值测试误差也较大。

2.1.3 样品 TRGL 分析结果

样品 TRGL 测试结果见图 4。数据表明该样品体系可能处于开放状态,既有由于体系开放造成的放射成因铅丢失,又存在严重的普通铅干扰。因此,该结果仅能显示样品成矿时代可能小于 10Ma ,以现有的技术水平和仪器条件难以获得准确的年龄结果。

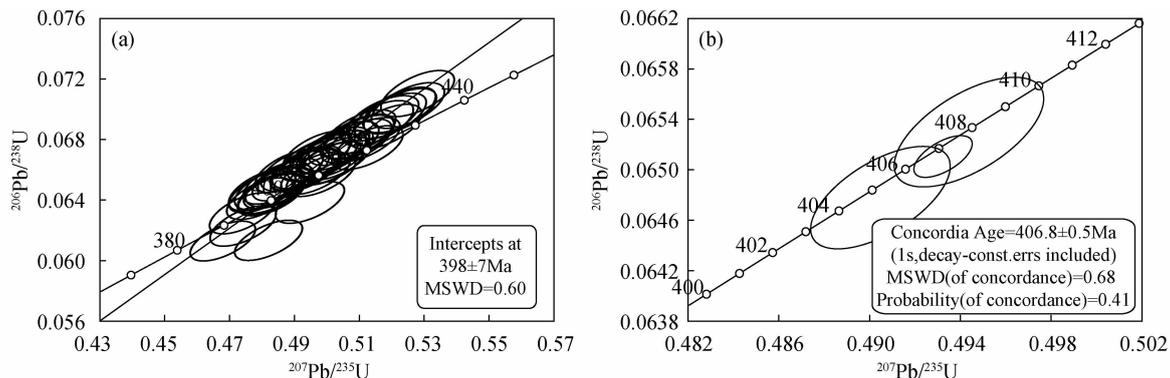


图2 CJZH 样品 U-Pb 年龄谐和图(a—LA-MC-ICP-MS & EMPA 法,b—ID-TIMS 法)

Fig. 2 U-Pb age diagrams of sample CJZH (a—LA-MC-ICP-MS & EMPA; b—ID-TIMS)

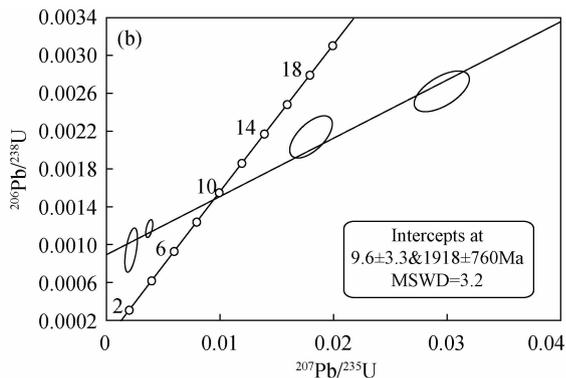
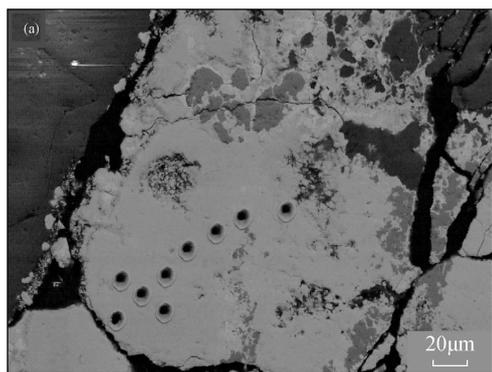


图3 HQH-1 样品 LA-MC-ICP-MS & EMPA 测试位置(a)和 U-Pb 年龄谐和图(b)

Fig. 3 Test positions (a) and U-Pb age diagrams (b) of sample HQH-1 measured by LA-MC-ICP-MS & EMPA

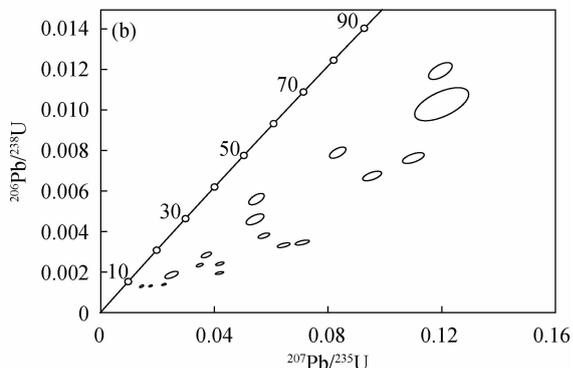
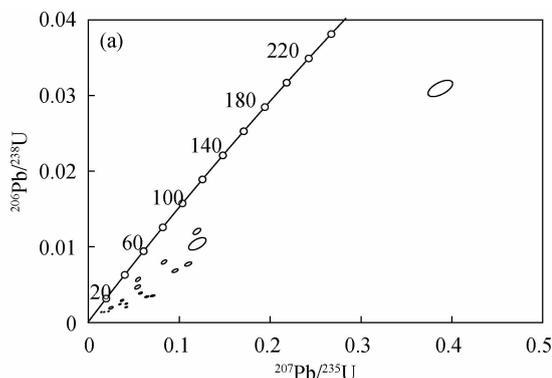


图4 TRGL 样品 LA-MC-ICP-MS & EMPA 测试 U-Pb 年龄谐和图

Fig. 4 U-Pb age diagrams of sample TRGL measured by LA-MC-ICP-MS & EMPA

2.1.4 LA-MC-ICP-MS & EMPA 联合应用情况

采用 LA-MC-ICP-MS & EMPA 相结合的方式对砂岩型铀矿测年,既解决了电子探针无法测定铅同位素比值的问题,又解决了 LA-ICP-MS 需要与基体相匹配的标准物质的问题,理论上讲,对砂岩型铀矿采用该技术进行定年,是解决其年代学问题的一个可行性方案。样品 CJZH 验证了该方法的可靠性。对样品 HQH-1 和 TRGL 进行测试, HQH-1 样品 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄为 6~17.8Ma 不等,与 U-Pb 一致线下交点年龄为 $9.8 \pm 3.3\text{Ma}$,而 TRGL 样品 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄分布较散,9~80Ma 均有分布,集中分布在 9~30Ma 之间,与向伟东等^[48]对东胜地区铀石 ID-TIMS 测试结果基本一致:鄂尔多斯盆地东胜铀矿成矿时代集中在 9.8~22.2Ma。由于电子探针只能测试 Pb 含量较高的样品,含量低于 0.01% 即不能测出,低于 1% 含量的测试精度大大降低;对于年轻样品,放射成因铅积累不够,而鄂尔多斯盆地砂岩型铀矿物普遍年龄较小,造成该方法很难有效解决问题。该方法更适合测试年龄在几十 Ma 以上的样品。而且实际操作中要注意 EMPA 分析点和激光剥蚀点的位置必须高度对应。

2.2 fsLA-MC-ICP-MS 法分析结果

2.2.1 标准样品条件实验结果

标准样品条件实验结果见表 1。从表中的数据可以看出,线扫描模式下不同剥蚀斑束之间

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值变化范围很小,数据基本一致,单点误差随剥蚀斑径增大而减小,将锆石的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值校正至标准值,校正系数(K)为 10.9%,而铀矿校正系数约 8.34%,两者相差 2.47%,即使用锆石标准校正铀矿样品,基体效应可能缩小到 3% 以内,在一定程度上实现了非基体匹配外标校正。

2.2.2 沥青铀矿标准物质 GBW04420 分析结果

对沥青铀矿标准物质 GBW04420 进行了 50 次测试,其中 45 组数据集中在 70Ma 附近(图 5b), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 $71.9 \pm 0.6\text{Ma}$ ($n=45$),这与 Tu 等^[38]采用 ID-TIMS 法对该标准物质测试获得的结果一致。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄与推荐值相差 2.71%,这与宗克清等^[11]认为的基体效应有 17% 并不一致。采用飞秒激光对样品进行非基体匹配外标校正,校正结果与样品真实值误差在 5% 以内,这对于体系难以封闭、颗粒细小,且与多种矿物共生或胶结在一起的砂岩型铀矿物来说,是完全可以接受的。对于沥青铀矿标准物质 GBW04420,需要有选择性地使用,即选择年龄相对集中的颗粒作为外标使用,以便获得更准确的结果。

2.2.3 样品 HQH-2 分析结果

样品 HQH-2 测试结果见图 6。铀矿物 A(图 1b)、B1(图 1d)、B2(图 1d)共测试 23 组数据,全部为有效数据;C(图 1f)共测试 19 组数据,只有 10 组为有效数据,从背散射图片可以看出,颗粒 C 为铀

表 1 线扫描模式下不同剥蚀斑束 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值变化

Table 1 Variation of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio of different spot sizes under line scanning mode

剥蚀半径 (μm)	锆石 GJ-1			沥青铀矿 GBW04420		
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值	误差 (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 平均值	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值	误差 (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 平均值
2	-	-	-	0.009915	1.42	0.010071
	-	-	-	0.010227	1.37	
5	-	-	-	0.010066	1.39	0.009991
	-	-	-	0.009916	1.61	
10	0.08578	1.58	0.08678	0.010046	1.14	0.009956
	0.08778	1.79		0.009865	0.98	
15	0.08588	1.45	0.08716	0.009875	0.76	0.009956
	0.08844	1.37		0.010037	0.88	
20	0.08743	0.88	0.08686	0.010017	0.65	0.009977
	0.08629	0.67		0.009938	0.68	
30	0.08766	0.46	0.08762	-	-	-
	0.08758	0.37		-	-	
40	0.08671	0.28	0.08699	-	-	-
	0.08727	0.31		-	-	
50	0.08617	0.29	0.08603	-	-	-
	0.08589	0.32		-	-	

注:锆石难以分析到 10 μm 以下的颗粒,而铀矿难以分析到 20 μm 以上的颗粒,“-”代表没有此组分析和数据。

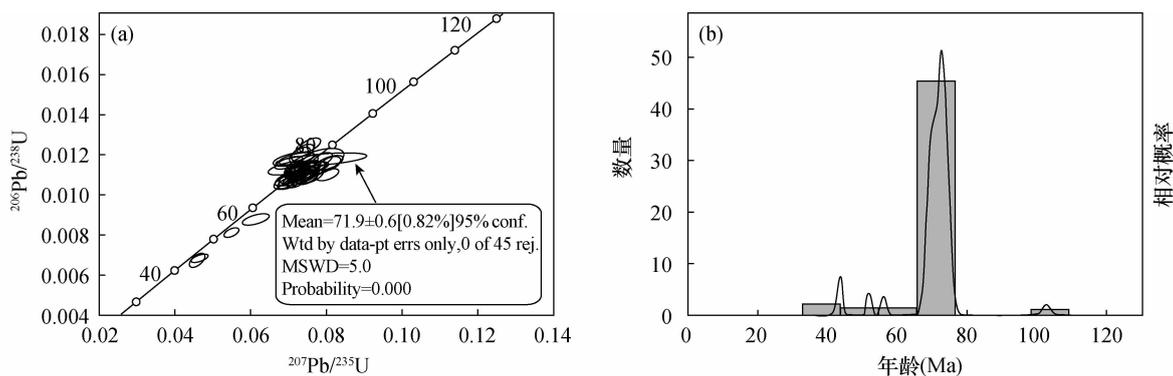


图5 fsLA - MC - ICP - MS 测定沥青铀矿 GBW04420 结果

Fig. 5 Analytical results for GBW04420 measured by fsLA - MC - ICP - MS

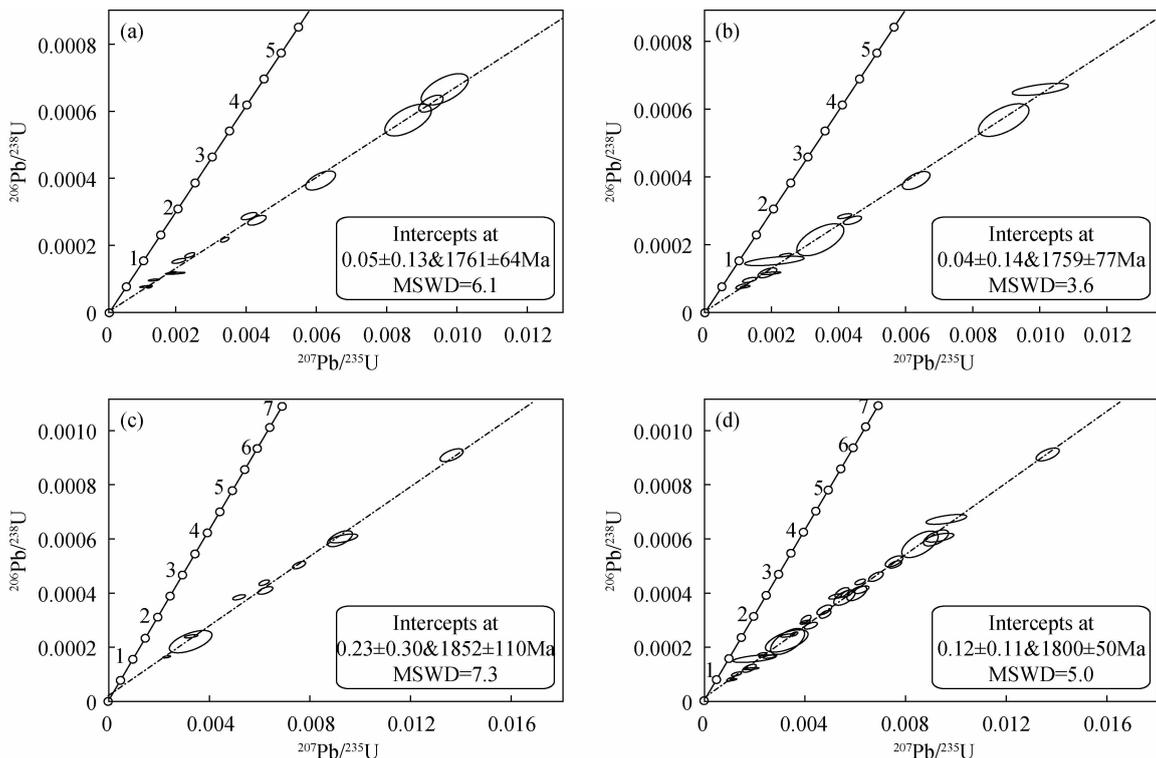
矿物集合体,形态分散附着在其他矿物表面,呈皮壳状,测试时很有可能无法对其进行有效剥蚀。分别对 A、B1 和 B2、C 作图,三组数据(图 6a、b、c)均呈现良好的线性关系,上交点年龄均为 1800Ma 左右,下交点小于 1Ma,将 3 个颗粒获得的 33 组数据统一计算(图 6d),获得上交点 $1800 \pm 50\text{Ma}$,下交点 $0.12 \pm 0.11\text{Ma}$,与 4 个颗粒分别计算获得数据基本一致,这说明 4 个颗粒发生了不同程度的放射成因铅丢失,但是并未受到普通铅的影响。

2.2.4 样品 ND 分析结果

样品 ND 测试结果见图 7,1~27 号点测试结果比较理想,共获得 24 组有效数据,Tera - Wasserberg 图解年龄为 $5.66 \pm 0.12\text{Ma}$ ($n = 24$, MSWD = 5.5)。而被裂隙隔开的 28~34 号点可能受到普通铅或胶结物的影响,未获得有效数据。

2.2.5 fsLA - MC - ICP - MS 法应用情况

采用 fsLA - MC - ICP - MS 进行 U - Pb 同位素测试,从对锆石和铀矿不同束斑线扫描的研究来看,



a—铀矿物 A 测试 U - Pb 年龄谐和图;b—铀矿物 B1、B2 测试 U - Pb 年龄谐和图;c—铀矿物 C 测试 U - Pb 年龄谐和图;d—铀矿物 A、B1、B2、C 汇总 U - Pb 年龄谐和图。

图6 fsLA - MC - ICP - MS 测试样品 HQH - 2 的 U - Pb 年龄谐和图

Fig. 6 U - Pb age diagrams of sample HQH - 2 measured by fsLA - MC - ICP - MS

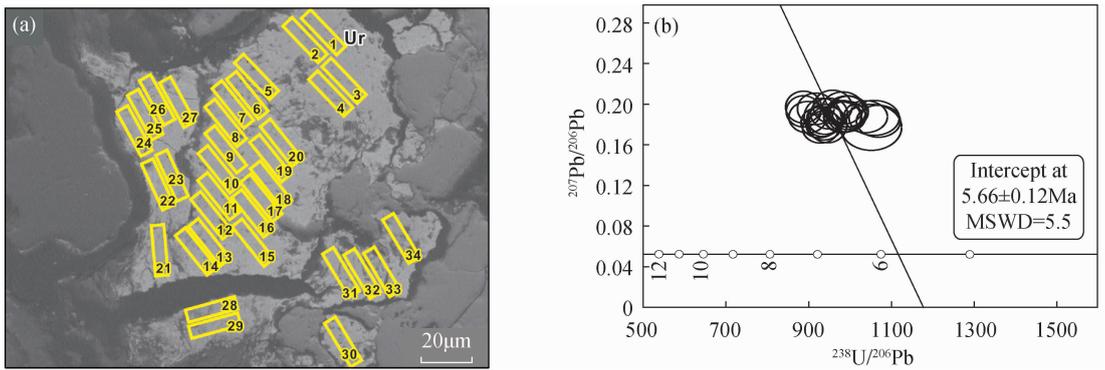


图7 样品ND的fsLA-MC-ICP-MS测试位置(a)和U-Pb年龄谱和图(b)

Fig. 7 Test positions (a) and U-Pb age diagrams (b) of sample ND measured by fsLA-MC-ICP-MS

在剥蚀频率、激光器能量、扫描速率不变的情况下,仅改变斑束大小,获得的结果除单点误差变化较大外,在获得足够信号强度的前提下,同位素比值基本在误差范围内变化。采用锆石标准GJ-1作为外标对铀矿标准物质GBW04420的测试表明,该样品存在颗粒间年龄不均一的情况;绝大多数颗粒的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 表面年龄在70Ma左右,加权平均值为 $71.9 \pm 0.6\text{Ma}$ ($n=45$),与推荐值仅差2.71%。说明采用飞秒激光器进行线扫描模式的微区原位测年,能够有效校正基体效应的影响,部分实现非基体匹配U-Pb测年。样品HQH-2的测试结果中,三组数据均呈现良好的线性关系,三组数据统一计算与各自单独数据基本一致,这说明这几个颗粒同源、同时,而且在一定范围内体系是封闭的,并未受到外来因素的干扰。样品ND的Tera-Wasserberg图解年龄为 $5.66 \pm 0.12\text{Ma}$,数据质量较高。这些数据展示了fsLA-MC-ICP-MS进行砂岩型铀矿的微区原位U-Pb同位素定年的巨大潜力。为获得足够有效的测试数据(100组,积分时间0.066s),该法在进行砂岩型铀矿U-Pb测年时,数据采集时间需要大于7s,即选择实际样品时,矿物粒径至少要在 $7\mu\text{m}$ 以上。

3 结论

LA-MC-ICP-MS & EMPA 联合法进行铀矿物微区原位U-Pb定年分析,无需基体匹配的标准物质,但是在砂岩型铀矿U-Pb定年时,电子探针铅含量测试的影响直接决定了该方法的精确度,所以年龄偏老的样品实际效果会更好。

fsLA-MC-ICP-MS法(线扫描模式)可以将铀矿物U-Pb定年的基体效应降低到3%以内,在一定程度上实现了非基体匹配外标校正,获得了较

优的砂岩型铀矿定年数据,具有很好的应用前景。此方法还具有较高的空间分辨率,可以满足空间上受限制的样品。

本文建立的两种方法可以在一定程度上解决标准物质缺乏的问题,根据样品的实际情况进行无基体匹配的分析。鉴于砂岩型铀矿样品的复杂性,在具体样品进行分析研究时需要注意选择合适的方法和设计科学合理的实验方案^[3,49]。本文在这方面做了有益的尝试,当然彻底地解决砂岩型铀矿定年问题还需要进一步的深入研究。

4 参考文献

- [1] 胡瑞忠,温汉捷,苏文超,等. 矿床地球化学近十年若干研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(2): 127-144.
Hu R Z, Wen H J, Su W C, et al. Some advances in ore deposit geochemistry in last decade [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(2): 127-144.
- [2] Hu R Z, Fu S L, Huang Y, et al. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 137: 9-34.
- [3] 周红英,涂家润,李国占,等. 砂岩型铀矿中铀矿物U-Pb年代学研究现状及研究方向[J]. 地学前缘, 2018, 25(6): 290-295.
Zhou H Y, Tu J R, Li G Z, et al. Research on the current status and future of U-Pb chronology study of uranium minerals from the sand [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(6): 290-295.
- [4] 骆金诚,石少华,陈佑纬,等. 铀矿床定年研究进展评述[J]. 岩石学报, 2019, 35(2): 589-605.
Luo J C, Shi S H, Chen Y W, et al. Review on dating of uranium mineralization [J]. Acta Geoscientia Sinica,

- 2019,35(2):589-605.
- [5] Fayek M, Harrison T M, Grove M, et al. A rapid *in situ* method for determining the ages of uranium oxide minerals: Evolution of the Cigar Lake Deposit, Athabasca Basin [J]. *International Geology Review*, 2000, 42(2): 163-171.
- [6] Fayek M, Kyser T K, Riciputi L R. U and Pb isotope analysis of uranium minerals by ion microprobe and the geochronology of the McArthur River and Sue Zone uranium deposits, Saskatchewan, Canada [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2002, 40(6): 1553-1570.
- [7] Chipley D, Polito P A, Kyser T K. Measurement of U - Pb ages of uraninite and davidite by laser ablation - HR - ICP - MS [J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(11-12): 1925-1935.
- [8] Decrée S, Deloule É, De Putter T, et al. SIMS U - Pb dating of uranium mineralization in the Katanga Copperbelt: Constraints for the geodynamic context [J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 40(1): 81-89.
- [9] Eglinger A, Tarantola A, Durand C, et al. Uranium mobilization by fluids associated with Ca - Na metasomatism: A *P - T - t* record of fluid - rock interactions during Pan - African metamorphism (Western Zambian Copperbelt) [J]. *Chemical Geology*, 2014, 386: 218-237.
- [10] 邹东风, 李方林, 张爽, 等. 粤北下庄 335 矿床成矿时代的厘定——来自 LA - ICP - MS 沥青铀矿 U - Pb 年龄的制约 [J]. *矿床地质*, 2011, 30(5): 912-922.
- Zou D F, Li F L, Zhang S, et al. Timing of No. 335 ore deposit in Xiazhuang uranium orefield, Northern Guangdong Province: Evidence from LA - ICP - MS U - Pb dating of pitchblende [J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(5): 912-922.
- [11] 宗克清, 陈金勇, 胡兆初, 等. 铀矿 fs - LA - ICP - MS 原位微区 U - Pb 定年 [J]. *中国科学(地球科学)*, 2015, 45(9): 1304-1315.
- Zong K Q, Chen J Y, Hu Z C, et al. *In - situ* U - Pb dating of uraninite by fs - LA - ICP - MS [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2015, 45(9): 1304-1315.
- [12] 衣龙升, 范宏瑞, 翟明国, 等. 新疆白杨河铀矿床萤石 Sm - Nd 和沥青铀矿 U - Pb 年代学及其地质意义 [J]. *岩石学报*, 2016, 32(7): 2099-2110.
- Yi L S, Fan H R, Zhai M G, et al. Fluorite Sm - Nd isochron and pitchblende U - Pb dating in the Baiyanghe Be - U deposit, Xinjiang and their geological significances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(7): 2099-2110.
- [13] Bonnetti C, Liu X, Mercadier J, et al. The genesis of granite - related hydrothermal uranium deposits in the Xiazhuang and Zhuguang ore fields, North Guangdong Province, SE China: Insights from mineralogical, trace elements and U - Pb isotopes signatures of the U mineralisation [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 92: 588-612.
- [14] Martz P, Mercadier J, Perret J, et al. Post - crystallization alteration of natural uraninites: Implications for dating, tracing, and nuclear forensics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 249: 138-159.
- [15] 宋子升. 鄂尔多斯盆地杭锦旗砂岩型铀矿成矿年代学及其地质意义 [D]. 西安: 西北大学, 2013.
- Song Z S. *Metallogenic Chronology and Its Geological Significance in Hangjinqi Sandstone - type Uranium, Ordos Basin* [D]. Xi'an: Northwest University, 2013.
- [16] 寸小妮. 鄂尔多斯盆地北部纳岭沟地区砂岩型铀矿成矿年代学及其地质意义 [D]. 西安: 西北大学, 2016.
- Cun X N. *Metallogenic Chronology and Its Geological Significance in Nalinggou Sandstone - type Uranium, Ordos Basin* [D]. Xi'an: Northwest University, 2016.
- [17] 吴柏林, 张莹莹, 宋子升, 等. 鄂尔多斯盆地北部砂岩型铀矿铀矿物地质地球化学特征及其成因意义 [J]. *地质学报*, 2016, 90(12): 3393-3407.
- Wu B L, Zhang W Y, Song Z S, et al. Geological and geochemical characteristics of uranium minerals in the sandstone type uranium deposits in the north of Ordos Basin and their genetic significance [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3393-3407.
- [18] 叶丽娟, 肖志斌, 涂家润, 等. LA - ICPMS 与 EMPA 结合测定铀矿物微区原位 U - Pb 年龄 [J]. *地球学报*, 2019, 40(3): 479-482.
- Ye L J, Xiao Z B, Tu J R, et al. U - Pb isotopic dating *in situ* microanalysis of uranium minerals by EMPA and LA - ICPMS [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2019, 40(3): 479-482.
- [19] 赵溥云, 李喜斌, 营俊龙, 等. 沥青铀矿铀铅同位素年龄标准物质 [R]. 北京: 核工业北京地质研究所, 1995.
- Zhao P Y, Li X B, Ying J L, et al. Certified Reference Material for U - Pb Isotopic Dating (Pitchblende) [R]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 1995.
- [20] Yuan F, Jiang S, Liu J, et al. Geochronology and geochemistry of uraninite and coffinite: Insights into ore - forming process in the pegmatite - hosted uraniferous province, North Qinling, Central China [J]. *Minerals*, 2019, 552(9): 1-23.

- [21] 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(1-2): 47-69.
- [22] Suzuki K, Adachi M, Tanaka T. Middle precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, Central Japan: Th - U - total Pb evidence from an electron microprobe monazite study [J]. *Sedimentary Geology*, 1991, 75(1): 141-147.
- [23] 周剑雄, 陈振宇, 芮宗瑶. 独居石的电子探针钍 - 铀 - 铅化学测年[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(4): 241-246.
Zhou J X, Chen Z Y, Rui Z Y. Th - U - TPb chemical dating of monazite by electron probe [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(4): 241-246.
- [24] 张龙, 陈振宇, 田泽瑾, 等. 电子探针测年方法应用于粤北长江岩体的铀矿物年龄研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 98-107.
Zhang L, Chen Z Y, Tian Z J, et al. The application of electron microprobe dating method on uranium minerals in Changjiang Granite, Northern Guangdong [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(1): 98-107.
- [25] 徐争启, 欧阳鑫东, 张成江, 等. 电子探针化学测年在攀枝花大田晶质铀矿中的应用及其意义[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 641-648.
Xu Z Q, Ouyang Y D, Zhang C J, et al. Application of electron microprobe chemical dating to Datian uraninite in Panzhihua and its significance [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 641-648.
- [26] 葛祥坤. 电子探针 Th - U - Pb 微区测年方法及其在铀矿地质研究中的应用前景[J]. *铀矿地质*, 2008, 24(3): 175-180.
Ge X K. Th - U - Pb dating method of electron probe microanalysis and its application foreground in uranium geology research [J]. *Uranium Geology*, 2008, 24(3): 175-180.
- [27] 葛祥坤, 秦明宽, 范光. 电子探针化学测年法在晶质铀矿/沥青铀矿定年研究中的应用现状[J]. *世界核地质科学*, 2011, 28(1): 55-62.
Ge X K, Qin M K, Fan G. Review on the application of electron microprobe chemical dating method in the age research of uraninite/pitchblende [J]. *World Nuclear Geoscience*, 2011, 28(1): 55-62.
- [28] 葛祥坤. 电子探针定年技术在铀及含铀矿物测年中的开发与研究[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 2013.
Ge X K. Development and Research of EMPA Dating in Uranium Minerals and Other U - bearing Minerals [D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2013.
- [29] Kempe U. Precise electron microprobe age determination in altered uraninite: Consequences on the intrusion age and the metallogenic significance of the Kirchberg Granite (Erzgebirge, Germany) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 145(1): 107-118.
- [30] Jr Hurtado J M, Chatterjee N, Ramezani J, et al. Electron Microprobe Chemical Dating of Uraninite as a Reconnaissance Tool for Leucogranite Geochronology [C]//*Nature Preceedings*, 2007.
- [31] Škácha P, Goliáš V, Sejkora J, et al. Hydrothermal uranium - base metal mineralization of the Jánků Vein, Březové Hory, Příbram, Czech Republic: Lead isotopes and chemical dating of uraninite [J]. *Journal of Geosciences*, 2009, 54(1): 1-13.
- [32] Cross A, Jaireth S, Rapp R, et al. Reconnaissance - style EMPA chemical U - Th - Pb dating of uraninite [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2011, 58(6): 675-683.
- [33] Yuan H, Gao S, Dai M, et al. Simultaneous determinations of U - Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser - ablation quadrupole and multiple - collector ICP - MS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 247(1-2): 100-118.
- [34] 耿建珍, 张健, 李怀坤, 等. 10 μ m 尺度锆石 U - Pb 年龄的 LA - MC - ICP - MS 测定 [J]. *地球学报*, 2012, 33(6): 877-884.
Geng J Z, Zhang J, Li H K, et al. Ten - micron - sized zircon U - Pb dating using LA - MC - ICP - MS [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, 33(6): 877-884.
- [35] 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. LA - ICP - MS 在地质样品元素分析中的应用 [J]. *科学通报*, 2013, 58(36): 3753-3769.
Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA - ICP - MS in the elemental analyses of geological samples [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(36): 3753-3769.
- [36] 汪双双, 韩延兵, 李艳广, 等. 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*, 2016, 35(4): 349-357.
Wang S S, Han Y B, Li Y G, et al. U - Th - Pb dating of monazite by LA - ICP - MS using ablation spot sizes of 16 μ m and 10 μ m [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 349-357.
- [37] 孙金凤, 杨进辉, 吴福元, 等. 榍石原位微区 LA - ICPMS U - Pb 年龄测定 [J]. *科学通报*, 2012, 57(18): 1591-1615.
Sun J F, Yang J H, Wu F Y, et al. *In situ* U - Pb dating

- of titanite by LA – ICPMS [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(18): 1591 – 1615.
- [38] Tu J, Xiao Z, Zhou H, et al. U – Pb dating of single – grain uraninite by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 109: 407 – 412.
- [39] Cenki – Tok B, Darling J R, Rolland Y, et al. Direct dating of mid – crustal shear zones with synkinematic allanite: New *in situ* U – Th – Pb geochronological approaches applied to the Mont Blanc massif [J]. Terra Nova, 2014, 26(1): 29 – 37.
- [40] 崔玉荣, 周红英, 耿建珍, 等. 氧化物型含铀矿物 LA – ICP – MS U – Pb 年龄测定中的基体效应及其校正方法 [J]. 地质通报, 2015, 34(12): 2325 – 2333.
Cui Y R, Zhou H Y, Geng J Z, et al. The matrix effects in oxide – type U – bearing mineral LA – ICP – MS U – Pb isotopic dating and their correction methods [J]. Geological Bulletin of China, 2015, 34(12): 2325 – 2333.
- [41] Liu C, Mao X L, Mao S S, et al. Nanosecond and femto – second laser ablation of brass: Particulate and ICPMS measurements [J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(2): 379 – 383.
- [42] 杨文武, 史光宇, 商琦, 等. 飞秒激光剥蚀电感耦合等离子体质谱在地球科学中的应用进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2192 – 2198.
Yang W W, Shi G Y, Shang Q, et al. Applications of femtosecond (fs) laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry in Earth sciences [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2192 – 2198.
- [43] Yang Z, Fryer B J, Longerich H P, et al. 785 nm femtosecond laser ablation for improved precision and reduction of interferences in Sr isotope analyses using MC – ICP – MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(2): 341 – 351.
- [44] Shaheen M, Fryer B J. Improving the analytical capabilities of femtosecond laser ablation multicollector ICP – MS for high precision Pb isotopic analysis: The role of hydrogen and nitrogen [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(7): 1006.
- [45] 袁洪林, 殷琮, 刘旭, 等. 飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱分析硫化物中 Pb 同位素组成研究 [J]. 中国科学(地球科学), 2015, 45(9): 1285 – 1293.
Yuan H L, Yin C, Liu X, et al. High precision *in situ* Pb isotopic analysis of sulfide minerals by femtosecond laser ablation multi – collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Science China (Earth Sciences), 2015, 45(9): 1285 – 1293.
- [46] Horn I, von Blanckenburg F, Schoenberg R, et al. *In situ* iron isotope ratio determination using UV – femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(14): 3677 – 3688.
- [47] Schuessler J A, von Blanckenburg F. Testing the limits of micro – scale analyses of Si stable isotopes by femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry with application to rock weathering [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 98: 1 – 18.
- [48] 向伟东, 方锡珩, 李田港, 等. 鄂尔多斯盆地东胜铀矿床成矿特征与成矿模式 [J]. 铀矿地质, 2006, 22(5): 257 – 266.
Xiang W D, Fang X H, Li T G, et al. Metallogenic characteristics and model of Dongsheng uranium deposit in Ordos Basin, North China [J]. Uranium Geology, 2006, 22(5): 257 – 266.
- [49] 肖志斌, 李惠民, 耿建珍, 等. 铀矿的铀铅同位素年代学研究方法简介 [J]. 地质学报, 2015, 89(增刊): 215 – 216.
Xiao Z B, Li H M, Geng J Z, et al. Introduction to U – Pb isotope chronology of uranium mineral [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(Supplement): 215 – 216.

In situ U – Pb Isotope Dating Techniques for Sandstone – type Uranium Deposits

XIAO Zhi – bin^{1,2}, GENG Jian – zhen^{1,2*}, TU Jia – run^{1,2}, ZHANG Ran^{1,2}, YE Li – juan^{1,2},
BI Jun – hui^{1,2}, ZHOU Hong – ying^{1,2}

(1. Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. Key Laboratory of Uranium Geology, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A technique has been developed for *in situ* U – Pb isotope dating without matrix – matching reference materials.
- (2) fsLA has a good application prospect for *in situ* U – Pb dating of sandstone – type uranium deposits.
- (3) *in situ* U – Pb ages of several sandstone – type uranium deposits from Ordos basin were reported.

ABSTRACT

BACKGROUND: Uranium mineral dating has been difficult to ascertain in mineralization chronology. With the development of *in situ* U – Pb isotope dating technology, it is possible to directly date ore minerals (uranium minerals). However, due to complex occurrences of sandstone – type U deposits, high requirements for laser ablation during *in situ* dating, and the lack of suitable external calibration standards, the dating accuracy needs to be improved.

OBJECTIVES: To solve the problem of shortage of reference materials for *in situ* U – Pb dating of sandstone – type uranium deposit.

METHODS: Two micro *in situ* U – Pb isotope dating methods are used for sandstone – type uranium deposits, attempting to solve the problem of no matrix – matched standards and improve the dating technology of sandstone – type uranium deposits. A laser ablation multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometer combined with an electron probe for micro – area *in situ* U – Pb isotope dating technology was established (LA – MC – ICP – MS & EMPA).

RESULTS: By optimizing the analytical technique, the Chenjiazhuang granite – type uranium deposit in Qinling was tested, and the ages were consistent with those determined by the isotope dilution – thermoionization mass spectrometry (ID – TIMS), which demonstrated the feasibility of non – matrix matched reference materials for isotope dating. This method was used to data Hongqinghe and Tarangalle sandstone – type uranium deposits in the Ordos Basin. At the same time, *in situ* U – Pb isotope dating of Hongqinghe and Ningdong sandstone – type uranium samples was carried out by fs – laser ablation multiple – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry (fsLA – MC – ICP – MS). *In situ* U – Pb isotope ages were obtained for these two deposits, indicating that femtosecond laser ablation technology had a good application prospect in the dating of sandstone – type uranium deposits.

CONCLUSIONS: Combined LA – MC – ICP – MS and EMPA method can be selected for analysis of simple – texture and relatively old minerals, whereas fsLA – MC – ICP – MS method is recommended for samples requiring high spatial resolution.

KEY WORDS: sandstone – type uranium deposits; U – Pb dating; femtosecond laser; *in situ* analysis; LA – ICP – MS; EMPA; free matrix – matching