

专题: 微束分析技术及其在地球科学中的应用

论文

# LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的准确度: 多实验室对比分析

李献华<sup>①\*</sup>, 柳小明<sup>②</sup>, 刘勇胜<sup>③</sup>, 苏犁<sup>④</sup>, 孙卫东<sup>⑤</sup>, HUANG HuiQing<sup>⑥</sup>, YI Keewook<sup>⑦</sup>

① 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

② 西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069;

③ 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

④ 中国地质大学地球科学研究所, 北京 100083;

⑤ 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

⑥ NSW Institute of Frontiers Geoscience, School of Environmental and Life Sciences, University of Newcastle, University Drive, Callaghan NSW 2308, Australia;

⑦ Korea Basic Science Institute, Cheongwon, Chungbuk 363-883, Korea

\* E-mail: lixh@gig.ac.cn

收稿日期: 2014-07-16; 接受日期: 2015-04-17; 网络版发表日期: 2015-08-25

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2012CB416702)资助

**摘要** 近 10 多年来 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年技术得到迅速发展和应用, 其特点是成本低、分析速度快, U-Pb 定年的内部精度可以优于 1%, 但其外部重现性(准确度)则相对较差. 为了定量评估 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的准确性, 本文在多个 SIMS 和 LA-ICPMS 实验室对一个中生代闪长质暗色包体的锆石样品(FS06)和一个新元古代闪长岩的锆石样品(WC09-32)进行对比分析. 三台 SIMS 对 FS06 和 WC09-32 锆石的 U-Pb 分析获得了在误差范围一致的定年结果, 其最佳形成年龄分别为 132.2 和 760.5 Ma (不确定度~1%, 2RSD). 6 个 LA-ICPMS 实验室获得的 FS06 锆石的 U-Pb 年龄结果范围为 (128.3±1.0)~(135.0±0.9) Ma(2SE), WC09-32 锆石的 U-Pb 年龄结果范围为 (742.9±3.1)~(777.8±4.7) Ma(2SE), 外部误差达到~4%(2RSD). LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的误差来源包括单点同位素比值测定时引入的误差、用标样计算分馏因子时引入的误差、普通铅校正造成的年龄误差和标准样品推荐值的误差以及数据处理及相关软件的使用. 本文的结果客观地反映了目前的 LA-ICPMS 分析技术对锆石 U-Pb 定年的不确定度水平在~4%(2RSD). 因此, 在对 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年结果的解释和应用时, 必须考虑该方法的不确定度水平.

**关键词**

锆石 U-Pb 定年  
激光剥蚀-等离子  
体质谱(LA-ICPMS)  
二次离子质谱(SIMS)  
准确度  
精确度

锆石(ZrSiO<sub>4</sub>)广泛存在于各类岩石中, 物理化学性质稳定, 富U和Th, 普通Pb含量极低, 非常适合

U-Pb同位素定年, 是同位素地质年代学研究中最重要的矿物. 目前主要有3种锆石U-Pb定年方法: (1) 同

中文引用格式: 李献华, 柳小明, 刘勇胜, 苏犁, 孙卫东, Huang H Q, Yi K. 2015. LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的准确度: 多实验室对比分析. 中国科学: 地球科学, 45: 1294-1303

英文引用格式: Li X H, Liu X M, Liu Y S, Su L, Sun W D, Huang H Q, Yi K. 2015. Accuracy of LA-ICPMS zircon U-Pb age determination: An inter-laboratory comparison. Science China: Earth Sciences, 58: 1722-1730, doi: 10.1007/s11430-015-5110-x

位素稀释-热电质谱法(ID-TIMS); (2) 二次离子质谱(SIMS)法; (3) 激光剥蚀-等离子体质谱(LA-ICPMS)法. ID-TIMS方法是用 $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 将锆石分解, 通过离子交换提纯U和Pb, 然后在TIMS上进行Pb和U同位素分析. ID-TIMS方法是同位素分析基准方法, 对单颗锆石做“整体”分析, 其特点是超净(目前国际先进实验室的Pb本底 $<1\text{ pg}$ )、U-Pb定年精度超高(优于0.1% RSD, Schmitz和Kuiper, 2013); 该方法需要加入 $^{205}\text{Pb}$ ,  $^{233}\text{U}$ (或 $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ )同位素稀释剂, 技术难度高且耗时, 中国目前还没有达到相应水平的实验室. 澳大利亚国立大学20世纪70年代末发展的SHRIMP开创了大型磁式SIMS锆石U-Pb定年技术(Froude等, 1983), 目前的SIMS技术可以在直径5~20和1~2  $\mu\text{m}$ 深度的三维取样空间尺度(相当于分析了0.2~3 ng锆石)测定锆石U-Pb年龄, 近似于“无损”表面分析. SIMS锆石U-Pb定年分析的外部精度可以达到1%, 分析速度较快(一个点分析约10~15 min), 但高昂的仪器价格在一定程度上限制了SIMS的广泛应用. 自20世纪90年代起, LA-ICPMS锆石U-Pb定年技术得到迅速发展(见Kořler和Sylvester, 2003综述), 并随着ICP-MS技术的成熟和多样化(四极杆、高分辨率和多接收器ICP-MS)以及激光剥蚀系统从早期的1064 nm的红外激光到193 nm的深紫外激光的快速进步而日趋完善. 目前, 大多数实验室使用的是紫外激光剥蚀系统和四极杆ICP-MS联用技术, 在直径30~40  $\mu\text{m}$ 、深度20~30  $\mu\text{m}$ 的三维取样空间尺度(相当于分析了50~200 ng锆石)测定锆石U-Pb年龄. 该技术的特点是成本低、分析速度快(一个点分析约2 min)、U-Pb定年的内部精度也可以达到~1%或更好. 正是基于这些技术特点, 近十余年来LA-ICPMS锆石U-Pb定年技术在中国地质学界得到快速发展和应用, 发表了大量的数据资料, 同时也出现了一些岩体报道的多个LA-ICPMS锆石U-Pb年龄在误差范围内不一致等问题, 如张爱梅等(2010)对闽西南玮埔岩体两个样品进行了LA-ICPMS锆石U-Pb测年, 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为(430 $\pm$ 3)和(446 $\pm$ 4) Ma, 两者相差16 Myr; 而Li Z X等(2010)获得的该岩体SHRIMP锆石U-Pb定年结果为(433 $\pm$ 5) Ma. 黄圭成等(2013)对鄂东南铜绿山斑岩体进行了LA-ICPMS锆石U-Pb年龄, 获得了150, 145和140 Ma三组年龄, 认为该斑岩体有三期岩浆活动, 而Li X H等(2010)报道的该斑岩SIMS锆石U-Pb年龄为

(140 $\pm$ 1) Ma. LA-ICPMS锆石U-Pb定年的准确度已经引起了越来越多的关注(Klötzli等, 2009; Luigi等, 2010). 本文采用多个实验室的紫外激光剥蚀系统和四极杆ICP-MS联用系统对2个锆石样品进行U-Pb定年, 结合离子探针定年的结果, 对LA-ICPMS锆石U-Pb年龄测定的不确定度(准确度)进行评估.

## 1 锆石样品特征

样品FS06采自北京房山岩体西南部花岗闪长岩中的一个闪长质暗色包体, 该样品大多数锆石为短柱状晶体, 长100~200  $\mu\text{m}$ , 长宽比主要介于1:1.5~1:2, 少数锆石呈长柱状, 长宽比达1:4. 阴极发光(CL)图像显示大多数锆石具有宽的震荡结晶或不规则结晶环带, 部分锆石具有明显高U和Th含量特征的暗色CL环带或结晶域(图1(a)~(f)). Sun等(2010)用SIMS和LA-ICPMS两种方法测定该包体(07FS06)的锆石U-Pb年龄分别为(134 $\pm$ 1)和(134 $\pm$ 2) Ma, 与其寄主花岗闪长岩的SIMS和LA-ICPMS锆石U-Pb年龄(133 $\pm$ 1)和(132 $\pm$ 2) Ma在误差范围内一致.

样品WC09-32采自四川北部旺苍闪长岩, 其中锆石为短柱状晶体, 长150~300  $\mu\text{m}$ , 长宽比约1:1~1:2, 大多数锆石的CL图像显示出很好的结晶环带(图1(g)~(l)).

## 2 分析方法

### 2.1 SIMS 分析方法

锆石的SIMS分析分别用中国科学院地质与地球物理研究所Cameca IMS-1280, Cameca IMS-1280HR和韩国基础科学研究所的SHRIMP IIe/MC三台离子探针(SIMS)上进行.

在中国科学院地质与地球物理研究所用Cameca IMS-1280/1280HR离子探针测定锆石U-Pb年龄的分析方法与Li等(2009)报道的方法相同. 用~8 nA一次 $\text{O}_2^+$ 离子束轰击样品表面, 离子束直径约20  $\mu\text{m}$ (由于一次离子束为倾斜入射, 样品表面被轰击成~20  $\mu\text{m}\times$ 30  $\mu\text{m}$ 的椭圆形束斑), U-Pb同位素组成和含量用标准锆石91500 (Wiedenbeck等, 1995)校正获得. 以长期监测标准样品获得的标准偏差(1SD=1.5%, Li Q L等, 2010)和单点测试内部精度共同传递得到样品点的分

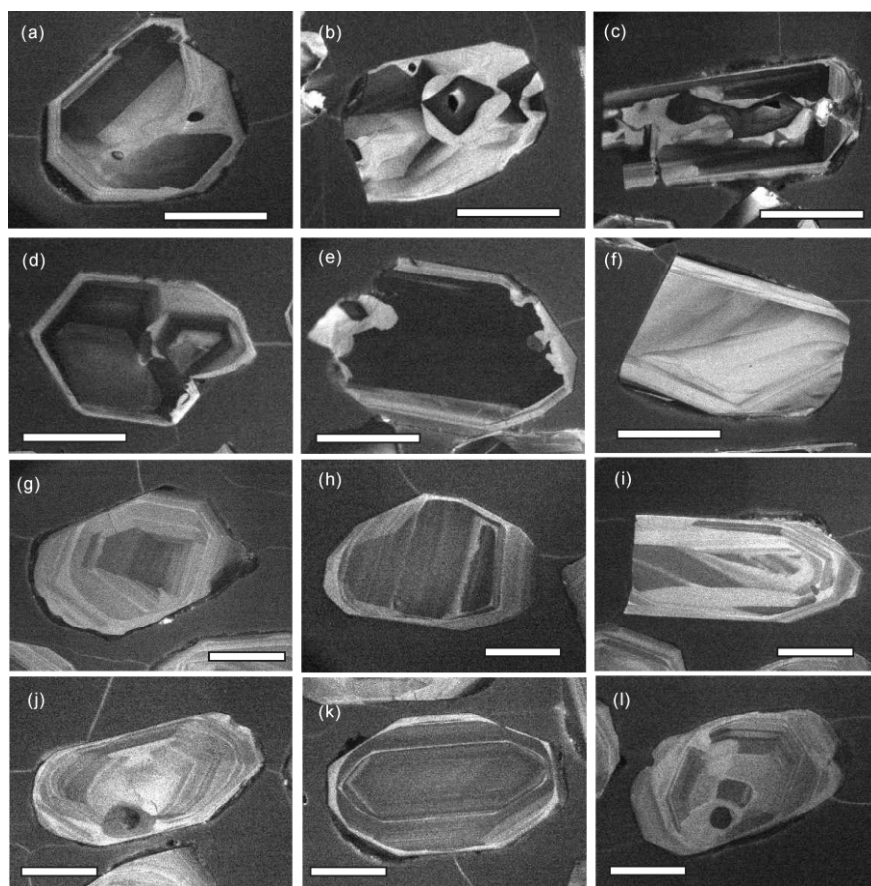


图1 代表性锆石阴极发光图像

(a)~(f) 北京房山岩体闪长质包体 FS06; (g)~(l) 旺苍闪长岩 WC09-32. 白色比例尺为 100  $\mu\text{m}$

析误差. 采用实测 $^{204}\text{Pb}$ 值校正普通Pb, 以现代地壳的平均Pb同位素组成(Stacey和Kramers, 1975)作为普通Pb组成做校正, 采用Isoplot 2.49软件(Ludwig, 2001)进行U-Pb同位素数据处理和计算.

在韩国基础科学研究所用SHRIMP IIe/MC离子探针测定锆石U-Pb年龄的方法与Williams(1998)和Williams等(2009)报道的流程相同. 用2.0~3.4 nA一次 $\text{O}_2$ 离子束轰击样品表面, 分析点的直径~25  $\mu\text{m}$ .  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值用Temora锆石标准(Black等, 2004)校正, U和Th含量用标准锆石91500校正. 锆石U-Pb分析数据用SQUID 2.50软件(Ludwig, 2009)处理, U-Pb年龄计算用Isoplot 3.6软件(Ludwig, 2008).  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的最终结果用 $^{207}\text{Pb}$ -方法校正普通Pb的获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄进行加权平均.

离子探针锆石U-Pb定年结果列于网络版附录1(<http://earth.scichina.com>).

## 2.2 LA-ICPMS 分析方法

LA-ICPMS锆石U-Pb定年分别在西北大学、中国地质大学(武汉)、中国地质大学(北京)、中国科学院广州地球化学研究所、中国科学院地质与地球物理研究所和澳大利亚纽卡斯尔大学的实验室进行. 各实验室所用LA型号, 斑束, 频率以及ICP-MS型号列于表1中. U-Pb比值计算中除澳大利亚纽卡斯尔大学实验室采用GJ-1作外标外, 其他实验室均采用91500作外标. LA-ICPMS锆石U-Pb定年结果列于网络版附录2.

## 3 结果

### 3.1 SIMS 定年分析结果

#### 3.1.1 Cameca 1280/1280HR 的结果

我们用Cameca 1280和1280HR两台SIMS分别对

表1 参加锆石 LA-ICPMS 定年的实验室所用仪器和激光型号及参数

实验室	LA型号、斑束、频率	ICP-MS型号	参考文献
西北大学	GeoLas200M, 30 μm, 6 Hz	Agilent7500a	Liu等(2007)
中国地质大学(武汉)	GeoLas Pro, 32 μm, 6 Hz	Agilent 7700x	Liu等(2008, 2010a, 2010b)
中国地质大学(北京)	UP 193 SS, 30 μm, 6 Hz	Agilent7500a	Song等(2010)
中国科学院广州地球化学研究所	RESOLution M-50, 33 μm, 8 Hz	Agilent7500a	涂湘林等(2011)
中国科学院地质与地球化学研究所	GeoLas Pro, 32 μm, 6 Hz	Agilent7500a	Xie等(2008)
澳大利亚纽卡斯尔大学	NWR UP-213, 40 μm, 5 Hz	Agilent 7700x	Paton等(2010)

15颗和13颗FS06的锆石样品进行了U-Pb定年, 结果显示该锆石U和Th含量变化范围很大, 分别为131~1852和90~2646 ppm、Th/U=0.16~2.11; 普通Pb含量很低( $f_{206}<0.9\%$ ), 所有分析点在误差范围内具有谐和的U-Pb同位素组成(图2),  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值分别为(131.6±1.0) Ma(2SE, MSWD=0.85)和(132.4±1.1) Ma(2SE, MSWD=0.92).

用Cameca 1280和1280HR离子探针分别对15颗和16颗WC09-32锆石进行了分析, 其U和Th分别为52~141和32~157 ppm, Th/U=0.52~1.11; 普通Pb含量低( $f_{206}<0.5\%$ ). 所有分析点在误差范围内具有谐和的U-Pb同位素组成(图2),  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值

分别为(762.4±5.5) Ma (2SE, MSWD=0.61)和(758.6±5.3) Ma (2SE, MSWD=0.32).

### 3.1.2 SHRIMP IIe/MC 结果

对FS06锆石样品16个颗粒分析结果显示, 该锆石U和Th含量变化范围很大, 分别为135~2848和74~8313 ppm,  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}=0.53\sim3.01$ ; 13号分析点普通Pb含量较高( $f_{206}=4.37\%$ ), 其余15个分析点的普通Pb含量低( $f_{206}<1\%$ ). 除5号分析点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(139±1.4) Ma(1σ)明显偏高外, 其余15个分析点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄在误差范围内一致(图2), 加权平均值为(132.1±1.2) Ma (2SE)(MSWD=1.9).

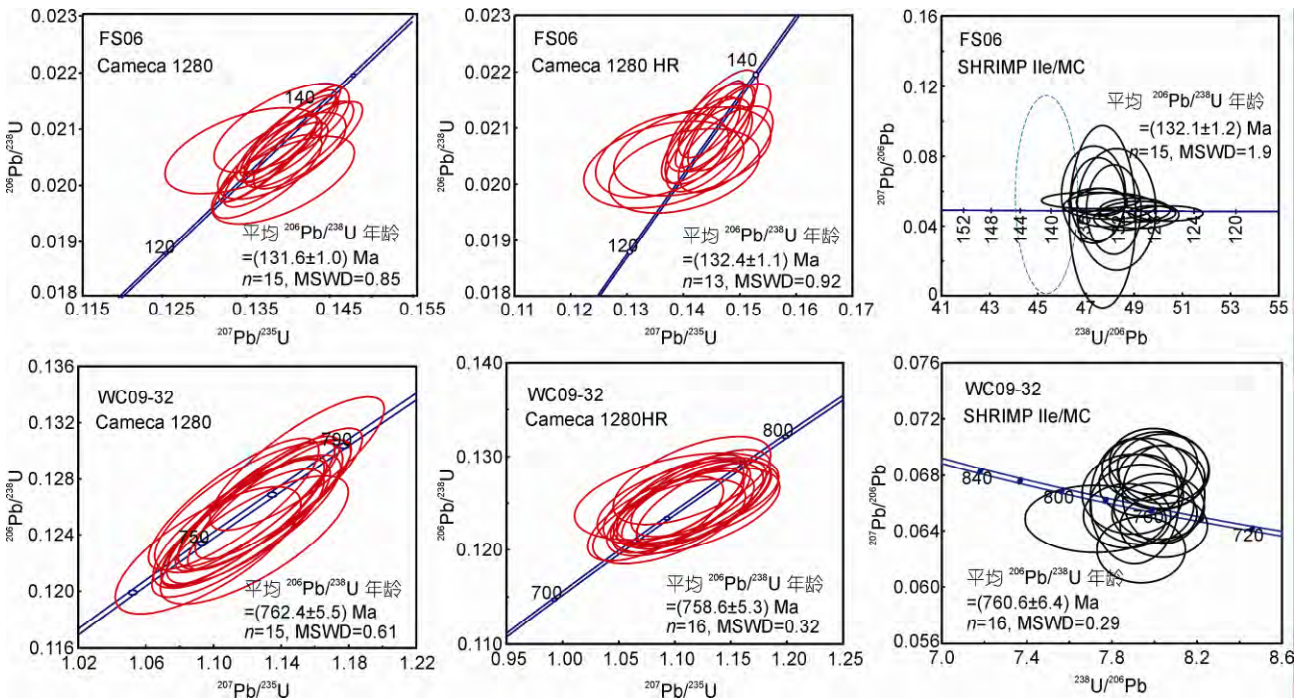


图2 离子探针锆石 U-Pb 定年结果

对WC09-32锆石进行了16个颗粒的分析,其U和Th含量较低,分别为69~141和20~52 ppm,  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}=0.49\sim 0.72$ ; 普通Pb含量低( $f_{206}<0.4\%$ ). 所有分析点在误差范围内具有一致的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄(图2), 加权平均值为 $(760.6\pm 6.4)$  Ma (2SE) (MSWD=0.29).

### 3.2 LA-ICPMS 定年分析结果

6个LA-ICPMS实验室获得的FS06锆石的U-Pb年龄结果范围为 $(128.3\pm 1.0)\sim (135.0\pm 0.9)$  Ma(2SE)(图3), WC09-32锆石的U-Pb年龄结果范围为 $(742.9\pm 3.1)\sim (777.8\pm 4.7)$  Ma(2SE)(图4). 由于各个实验室对每个锆石样品测定的数目( $n$ )有较大差异(FS06锆石:  $n=14\sim 52$ ; WC09-32锆石:  $n=22\sim 75$ ), 所获得年龄的内部精度(2SE)也相差较大(FS06锆石: 2SE=0.7~1.6 Ma; WC09-32锆石: 2SE=2.9~7.0 Ma). 为了对比不同数据处理软件和人员对年龄处理结果的影响, 相同的原始数据分别由一人采用Glitter而另一人采用ICPMSDataCal进行了处理. 两人的处理结果和各实验室提交的结果对比见图5. 除实验室2对WC09-32的处理结果与再次处理结果之间存较大差异外, 其他的数据处理结果在误差范围之内无明显差异, 因此, 本文中的讨论仍然采用实验室提交的结果.

## 4 讨论

### 4.1 FS06 和 WC09-32 锆石的结晶年龄

本研究用Cameca 1280, 1280HR和SHRIMP IIe/MC三台离子探针获得的房山闪长质包体FS06锆石U-Pb定年结果非常一致. 所有45个离子探针分析点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄呈正态分布(图6(a)), 剔除一个最高和一个最低的年龄值, 43个 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值为 $(132.2\pm 0.6)$  Ma(2SE, MSWD=1.00), 代表了该样品的最佳结晶年龄. 需要说明的是, 该锆石和Sun等(2010)的报告的07FS06锆石为同一闪长质包体分选出来的锆石, 但本研究的定年结果比Sun等(2010)报道的SIMS定年结果 $(134\pm 1)$  Ma(2SE)略年轻. 我们注意到Sun等(2010)报道的数据中大多数锆石的U>1200 ppm, 测定的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄与U含量呈明显的正相关关系, 显示出明显“高U效应”(如Williams和Hergt, 2000; White和Ireland, 2012; Li等, 2013; Gao等, 2014), 其中U<1000 ppm的6个锆石分析点给出的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 $(132.2\pm 2.1)$  Ma(2SE), 与本研究的结果一致. 旺苍闪长岩WC09-32锆石样品的3个离子探针定年结果非常一致, 所有47个分析点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄呈正态分布(图6(b)), 加权平均值为

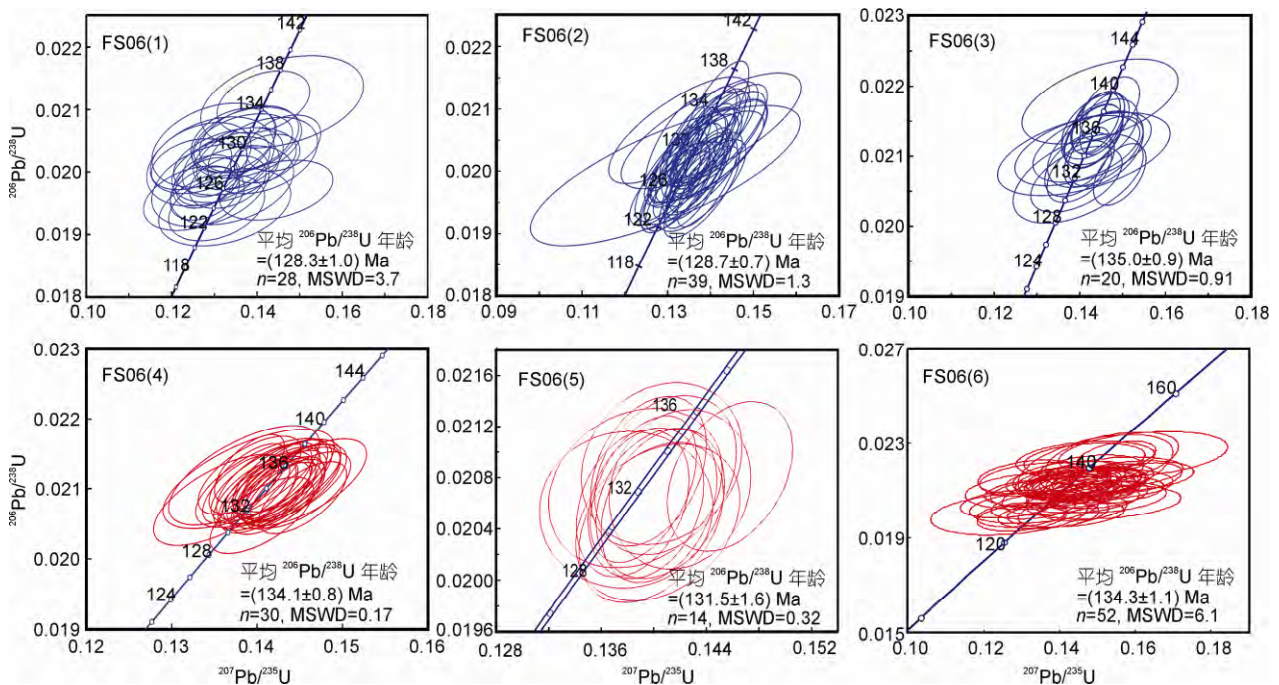


图3 FS06 锆石 LA-ICPMS U-Pb 定年结果

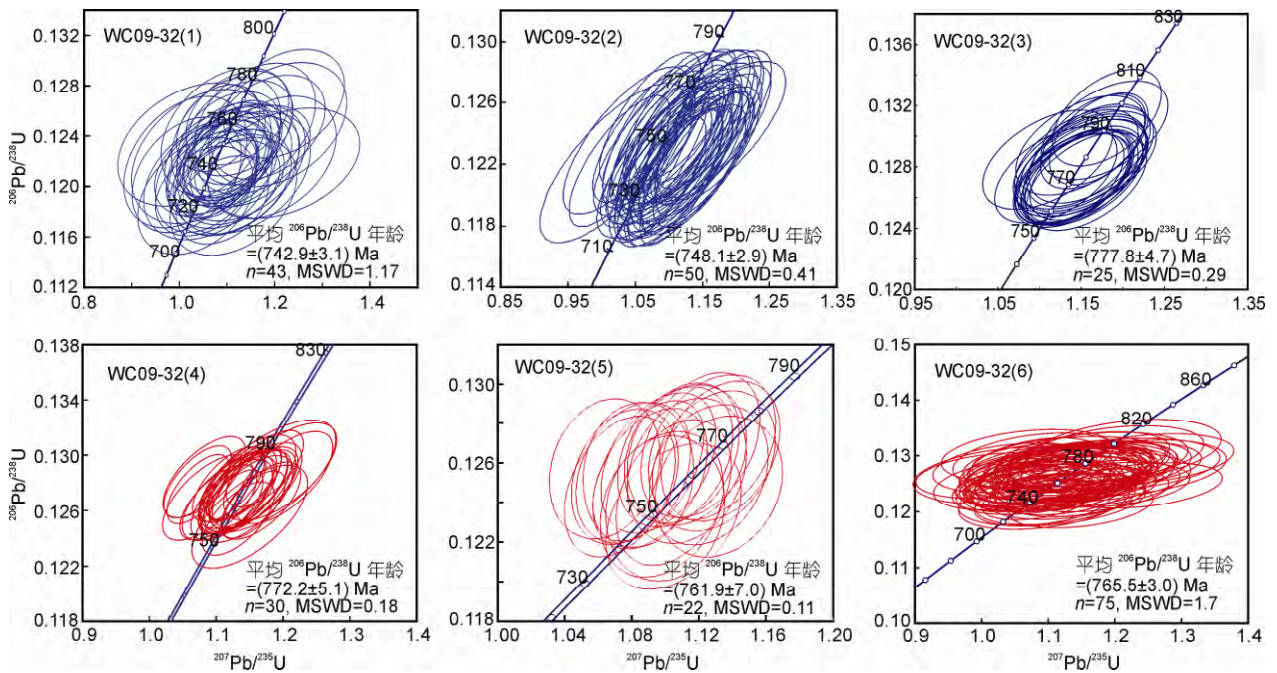


图4 WC09-32 锆石 LA-ICPMS U-Pb 定年结果

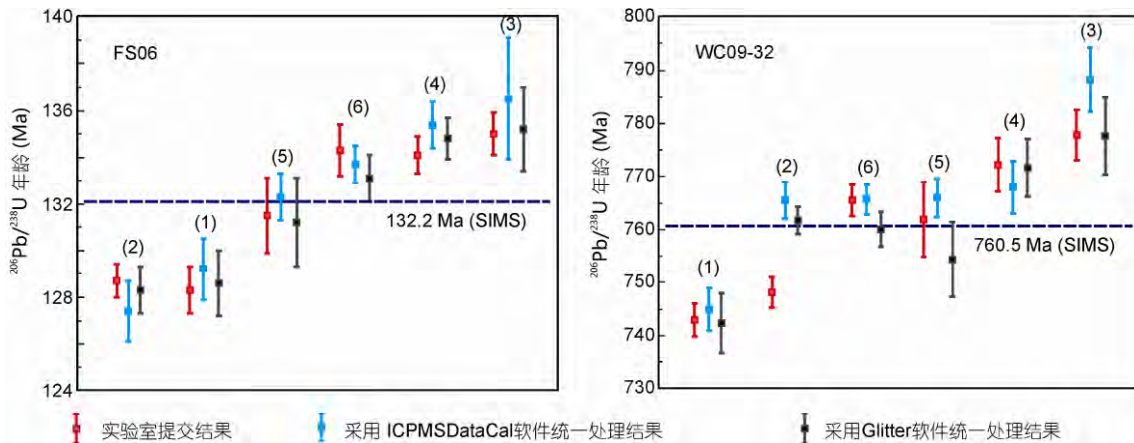


图5 6个实验室提交的定年结果与不同软件处理结果对比图

(760.5±3.3) Ma(2SE, MSWD=0.40), 代表了该样品的最佳结晶年龄。

需要说明的是, 本研究给出的定年结果误差为仪器分析的内部精度(2RSE=0.4%~0.5%)小于离子探针锆石U-Pb定年的外部误差(2RSD ≈ 1%)(Ireland和Williams, 2003; 杨亚楠等, 2014)。因此, 我们取离子探针定年的外部误差1%作为两个锆石样品年龄的不确定度, 即FS06和WC09-32锆石的定年结果及不确定度分别应为(132.2±1.3)和(760.5±7.6) Ma。

#### 4.2 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的准确性评估

图7列出了6个LA-ICPMS实验室的FS06和WC09-32两个锆石样品的定年结果及其和离子探针结果的对比, 可以看出, FS06锆石的LA-ICPMS定年结果变化范围较大(128.3~135.0 Ma), 在分析误差(内部精度)范围内6个年龄结果不能重现, 但其平均值为(132.0±5.9) Ma(2SD), 与离子探针结果在误差范围内一致。WC09-32锆石的LA-ICPMS定年结果也有类似的情况, 年龄结果的变化范围为742.9~777.8 Ma, 在

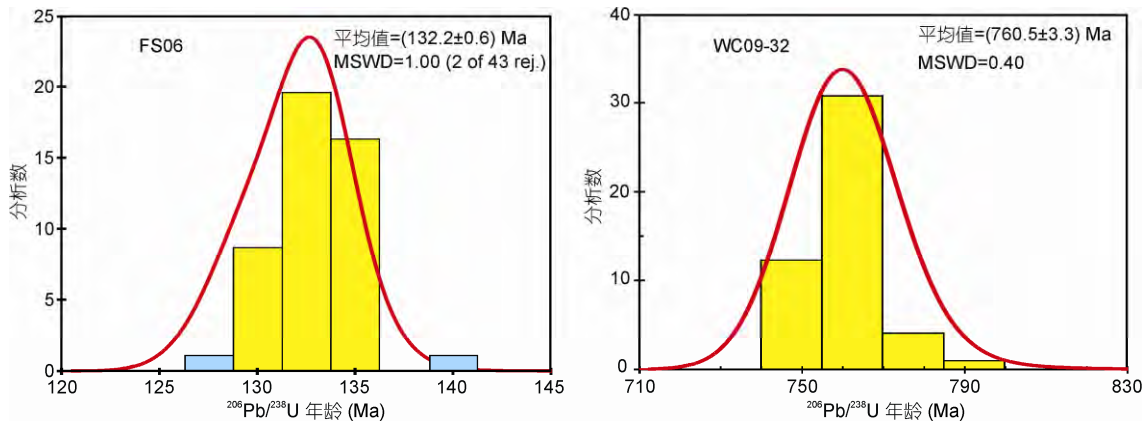


图 6 锆石 FS06(a)和 WC09-32(b)的 SIMS  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄柱状统计图

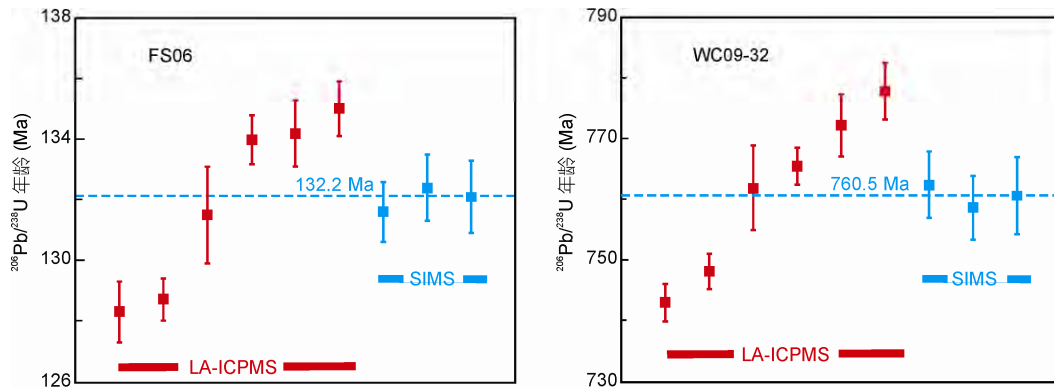


图 7 FS06(a)和 WC09-32(b)锆石 LA-ICPMS 与 SIMS  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄结果对比

分析误差范围内6个年龄结果不能重现,但其加权平均值(761.4±27.2) Ma(2SD)与离子探针结果在误差范围内一致。

本文6个实验室获得的LA-ICPMS锆石U-Pb定年结果的相对标准偏差分别为5.2%(FS06)和3.5%(WC09-32)(2RSD),代表了LA-ICPMS锆石U-Pb定年的外部误差(即不确定度)。Klötzi等(2009)在相同的实验条件下,在同一台LA-MC-ICPMS上采用多接收器模式对5个锆石标样(91500, M127, M257, Plesovice和VC#1-2)进行了U-Pb定年及准确度评估。根据这5个锆石标样的分析结果,作者认为LA-ICPMS锆石U-Pb和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄的外部误差应为3%~4%(2RSD)。本文两个锆石样品的LA-ICPMS定年结果的外部误差与Klötzi等(2009)的~4%(2RSD)结论相近。

### 4.3 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的误差来源分析

LA-ICPMS锆石U-Pb定年的误差主要有4个来源。

单点同位素比值测定时引入的误差、用标样计算分馏因子时引入的误差、普通铅校正造成的年龄误差和标准样品推荐值的误差。由于载气中含有Hg, 锆石 $^{204}\text{Pb}$ 无法准确测量,因此普通铅校正造成的误差无法准确估计。尽管可以采用Andersen(2002)的软件进行校正,但实际效果并不好。另外,由于标准样品的定值一般采用ID-TIMS方法,其误差远远小于其他过程引入的误差,因此也不予考虑。以下只讨论前两种误差对定年误差的影响。

在测定样品同位素比值的平均值时,由于ICP-MS的扫描速度快,目前在锆石U-Pb定年中可同时选择感兴趣的微量元素,一般40 s的激光剥蚀时间内可以得到~150组数据。如果去除前几秒样品表面可能有污染的数据,至少可以获得~100组数据。尽管这~100组数有较大的标准偏差(SD),但获得的标准误差SE较小[ $\text{SE}=\text{SD}/(n-1)^{1/2}$ ]。通常情况下 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 平均值的相对标准误差一般小于2%(2RSE)。

从标准样品获得恰当的元素分馏因子是获得精确定年的关键. 元素分馏包括静态分馏和动态分馏. 静态分馏是指在固定仪器条件下测定过程中同位素比值不随时间变化, 而动态分馏是指同位素比值在测定过程中随时间变化. 静态分馏可能是由仪器的质量歧视、不同元素的离子化效率差异等因素引起的(Eggins等, 1998, Outridge等, 1997). 相比而言, 动态分馏主要是由激光剥蚀过程引起的, 在激光剥蚀的过程中, 随着剥蚀坑深度/宽度比的增加, 剥蚀颗粒就会在坑壁上凝聚, 使易挥发元素(Pb)优先释放而导致 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 的比值随时间增加(Fryer等, 1993; Eggins等, 1998; Li等, 2001; Chang等, 2006). 由于标准样品和被测样品具有相同的剥蚀时间, 这种动态分馏可以用标样进行校正. 因此同位素比值一般采用剥蚀区间内两个同位素信号比值的平均值进行计算. 另外, 在一个较长的分析周期内, 由于仪器灵敏度漂移, 不同元素的同位素之间(如 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ )也可能存在随时间变化的分馏(Liu等, 2008). 因此, 在样品分析过程中, 插入的标准样品除了用于进行分馏校正之外, 还可对仪器漂移进行校正. 对这种随时间变化的分馏进行校正也会引入一定的误差. 一般标样在分馏因子计算时传递的相对标准误差小于3%(2RSE).

如果仅考虑以上两项的误差来源, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 单点分析的相对标准误差一般不会大于4%(2RSE). 这种误差传递对于单个锆石而言, 点对点的传递获得的误差是合理的. 但对于有成因联系的锆石, 如从同一岩浆中结晶的、记录了单一的一次岩浆事件的锆石, 在分析点数( $n$ )较大的情况下, 如果单点先传递分馏因子, 再计算加权平均值获得最终年龄的标准误差就会很小. 目前的数据处理方式大多采用这种计算方法. 有文献建议先计算无分馏因子传递的样品同位

素比值的加权平均值的标准偏差, 然后再传递标准样品单点测试的标准误差, 这样获得的年龄结果误差应更合理(Chang等, 2006). 目前可能还有一些影响分析误差的因素没有得到合理的考虑, 如被测锆石与标准锆石之间的基体差异可能导致的误差未能正确估计.

本次研究显示, 不同的处理软件和不同的处理者会对年龄的处理结果确实存在一定差异, 但这种差异不大, 分别处理的结果在误差范围内保持一致(图5). 值得指出的是, 实验室2提交的WC09-32的处理结果与两个再次处理结果之间存较大差异外, 可能在数据处理上存在人为失误的因素.

本研究对两个锆石样品FS06和WC09-32在6个LA-ICPMS实验室获得的定年结果进行了分析, 获得相对标准偏差分别为5.2%和3.5%(2RSD), 客观和真实地反映了目前该定年方法的不确定度水平, 这一水平会随样品的性质(如锆石的U含量和年龄等)有所变化, 但对于大多数样品, 目前LA-ICPMS锆石U-Pb定年的不确定度水平应大致为~4%(2RSD).

## 5 结论

本文对2个锆石样品的多个LA-ICPMS U-Pb定年分析结果显示, 虽然每个LA-ICPMS的定年结果的内部精度可以达到1%(2RSE)或更好, 但六个实验室的LA-ICPMS对同一个锆石U-Pb定年的外部误差为~4%(2RSD), 其定年的平均值与SIMS定年结果在误差范围内一致. 本文分析结果客观地反映了目前的LA-ICPMS分析技术对锆石U-Pb定年的准确度(或不确定度)水平在~4%(2RSD). 因此, 在对LA-ICPMS锆石U-Pb定年结果的解释和应用时, 必须考虑该方法的准确度水平.

**致谢** 孙金凤和凌文黎提供本文分析的锆石样品, 第五春荣、李明、李娇、钟林汐、杨进辉、张扬和李聪颖等协助LA-ICPMS锆石U-Pb分析, 凌潇潇协助离子探针锆石U-Pb分析; Cameca 1280/1280HR SIMS分析得到中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室支持, 纽卡斯尔大学的LA-ICPMS分析获得该校综合科学服务处分析与生物分子研究中心的资助; 审稿人对本文提出了许多建设性意见和建议, 在此一并致谢.

## 参考文献

黄圭成, 夏金龙, 丁丽雪, 等. 2013. 鄂东南地区铜绿山岩体的侵入期次和物源: 锆石U-Pb年龄和Hf同位素证据. 中国地质, 40: 1392-1408



- 涂湘林, 张红, 邓文峰, 等. 2011. RESolution激光剥蚀系统在微量元素原位微区分析中的应用. 地球化学, 40: 83–98
- 张爱梅, 王岳军, 范蔚茗, 等. 2010. 闽西南清流地区加里东期花岗岩锆石U-Pb年代学及Hf同位素组成研究. 大地构造与成矿学, 34: 408–418
- 杨亚楠, 李秋立, 刘宇, 等. 2014. 离子探针锆石U-Pb定年. 地学前缘, 21: 81–92
- Andersen T. 2002. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report  $^{204}\text{Pb}$ . Chem Geol, 192: 59–79
- Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. 2004. Improved  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect: SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. Chem Geol, 205: 115–140
- Chang Z S, Vervoort J D, McClelland W C, et al. 2006. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. Geochem Geophys Geosyst, 7: Q05009
- Eggin S M, Kinsley L P J, Shelley J M M. 1998. Deposition and elemental fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICPMS. Appl Surf Sci, 127-129: 278–286
- Froude D O, Ireland T R, Kinny P D, et al. 1983. Ion microprobe identification of 4100–4200 Myr-old terrestrial zircons. Nature, 304: 616–618
- Fryer B J, Jackson S E, Longerich, H. 1993. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to *in situ* (U)-Pb geochronology. Chem Geol, 109: 1–8
- Gao Y Y, Li X H, Griffin W L, et al. 2014. Screening criteria for reliable U-Pb geochronology and oxygen isotope analysis in uranium-rich zircons: A case study from the Suzhou A-type granites, SE China. Lithos, 192–195: 180–191
- Ireland T R, Williams I S. 2003. Considerations in Zircon Geochronology by SIMS. Rev Mineral Geochem, 53: 215–241
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to *in situ* U-Pb zircon geochronology. Chem Geol, 211: 47–69
- Klötzli U, Klötzli E, Günes Z, et al. 2009. Accuracy of laser ablation U-Pb zircon dating: Results from a test using five different reference zircons. Geostand Geoanal Res, 33: 5–15
- Košler J, Sylvester P J. 2003. Present trends and the future of zircon in geochronology: Laser ablation ICPMS. Rev Mineral Geochem, 53: 243–274
- Li Q L, Li X H, Lan Z W, et al. 2013. Monazite and xenotime U-Th-Pb geochronology by ion microprobe: Dating highly fractionated granites at Xihuashan tungsten mine, SE China. Contrib Mineral Petrol, 166: 65–80
- Li Q L, Li X H, Liu Y, et al. 2010. Precise U-Pb and Pb-Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique. J Anal At Spectrom, 25: 1107–1113
- Li X H, Liang X, Sun M, et al. 2001. Precise  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  age determination on zircons by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry using continuous linear ablation. Chem Geol, 175: 209–219
- Li X H, Li W X, Wang X C, et al. 2010. SIMS U-Pb zircon geochronology of porphyry Cu-Au-(Mo) deposits in the Yangtze River Metallogenic Belt, eastern China: Magmatic response to early Cretaceous lithospheric extension. Lithos, 119: 427–438
- Li X H, Liu Y, Li Q L, et al. 2009. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization. Geochem Geophys Geosyst, 10: Q04010
- Li Z X, Li X H, Wartho J A, et al. 2010. Magmatic and metamorphic events during the early Paleozoic Wuyi-Yunkai orogeny, southeastern South China: New age constraints and pressure-temperature conditions. Geol Soc Am Bull, 122: 772–793
- Liu X M, Gao S, Diwu C R, et al. 2007. Simultaneous *in-situ* determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20  $\mu\text{m}$  spot size. Chin Sci Bull, 52: 1257–1264
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. Chem Geol, 257: 34–43
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, et al. 2010a. 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 of mantle xenoliths. J Petrol, 51: 537–571
- Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. 2010b. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. Chin Sci Bull, 55: 1535–1546
- Ludwig K R. 2001. Users' manual for Isoplot/Ex rev. 2.49. Berkeley: Berkeley Geochronology Center Special Publication. 56
- Ludwig K R. 2008. User's Manual for Isoplot 3.6: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley: Berkeley Geochronology Center Special Publication. 4
- Ludwig K R. 2009. SQUID 2: A User's Manual, rev. 12. Berkeley: Berkeley Geochronology Center Special Publication. 5
- Luigi A S, Gómez-Tuena A, Bernal J P, et al. 2010. U-Pb zircon geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: Achievements in precision and accuracy. Geostand Geoanal Res, 34: 5–18
- Outridge P M, Doherty W, Gregoire D C. 1997. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper.

- Spectrochim Acta B, 52: 2093–2102
- Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, et al. 2010. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochem Geophys Geosyst*, 11: Q0AA06
- Schmitz M D, Kuiper K.F. 2013. High-precision geochronology. *Elements*, 9: 25–30
- Song S G, Niu Y L, Wei C J, et al. 2010. Metamorphism, anatexis, zircon ages and tectonic evolution of the Gongshan block in the northern Indochina continent: An eastern extension of the Lhasa Block. *Lithos*, 120: 327–346
- Stacey J S, Kramers J D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet Sci Lett*, 26: 207–221
- Sun J F, Yang J H, Wu F Y, et al. 2010. Magma mixing controlling the origin of the Early Cretaceous Fangshan granitic pluton, North China Craton: *In situ* U-Pb age and Sr-, Nd-, Hf- and O-isotope evidence. *Lithos*, 120: 421–438
- White L T, Ireland T R. 2012. High-uranium matrix effect in zircon and its implications for SHRIMP U-Pb age determinations. *Chem Geol*, 306: 78–91
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, et al. 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace-element and REE analyses. *Geostand NewsL*, 19: 1–23
- Williams I S. 1998. U-Th-Pb geochronology by ion microprobe. *Rev Econ Geol*, 7: 1–35
- Williams I S, Cho D L, Kim S W. 2009. Geochronology, and geochemical and Nd-Sr isotopic characteristics, of Triassic plutonic rocks in the Gyeonggi Massif, South Korea: Constraints on Triassic post-collisional magmatism. *Lithos*, 107: 239–256
- Williams I S, Hergt J M. 2000. U-Pb dating of Tasmanian dolerites: A cautionary tale of SHRIMP analysis of high-U zircon. In: Woodhead J D, Hergt J M, Noble W P, eds. *Beyond 2000: New Frontiers in Isotope Geoscience*, Lorne, 2000. Abstracts and Proceedings. 185–188