

锆石 SIMS 原位微区 U-Th 不平衡定年： 以云南腾冲火山岩为例

李 玲^{1,2}, 夏小平^{1*}, 杨 晴¹, 李如操^{1,2}

(1. 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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 报道了利用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的 CAMECA IMS 1280-HR 型二次离子质谱仪(SIMS)建立的锆石原位微区 U-Th 不平衡定年方法。一次离子为 $^{16}\text{O}^-$, 束斑大小约 25 μm , 质量分辨率设定为约 6000, 使用单接收系统 EM 跳峰方式接收各相关质量峰。每个点经 35 次循环测量, 共耗时约 27 min。使用 Plesovice 为外标, 对处于久期平衡状态的 U-Pb 定年标准锆石 91500 和 Qinghu 进行 $(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$ 分析测试, 得到两个标准锆石 $(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$ 重现性分别为 2.3% 和 1.3%, 准确度分别为 98.1% 和 98.6%, 测试精密度和准确度都达到了国际上其他实验室的水平。对云南腾冲地区已知 U-Th 年龄的打鹰山、马鞍山第四纪火山岩的年轻锆石进行了 U-Th 定年, 得到马鞍山锆石样品 U-Th 等时线年龄为 (84.1 ± 9.2) ka (2σ , MSWD = 2.9); 打鹰山锆石样品 U-Th 等时线年龄为 (85.6 ± 7.6) ka (2σ , MSWD = 2.1), 在误差范围内与前人报道一致, 表明我们建立的 SIMS 原位微区 U-Th 定年方法准确可靠。

关键词: 二次离子质谱; U-Th 不平衡定年; 原位微区; 腾冲火山岩

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2016)04-0398-09

In-situ U-Th dating of zircons by secondary ion mass spectrometry: A case study of the volcanic rocks from Tengchong, Yunnan Province

LI Ling^{1,2}, XIA Xiao-ping^{1*}, YANG Qing¹ and LI Ru-cao^{1,2}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: This paper reports a method of *in-situ* U-Th dating of Quaternary zircons by a CAMECA IMS 1280-HR Secondary Ion Mass Spectrometer installed at the State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Analytical settings included mass-filtered $^{16}\text{O}^-$ beam, ~ 25 μm diameter spot size, and ~ 6000 mass resolution. A single electron multiplier collector was used to collect the related mass peaks with peak-jumping mode. Each analysis was consisted of 35 cycles and a total analytical time was about 27 minutes. Using zircon Plesovice as an external standard, the measured ratios of $(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$ for standard zircon 91500 and Qinghu in this study showed a reproducibility of 2.3% and 1.3% and an accuracy of 98.1% and 98.6%, respectively, which stand at a level of what was reported previously. Quaternary zircon crystals separated from the Dayingshan and Maanshan volcanic rocks at Tengchong, Southwest China, were analyzed in this study and yielded the isochron ages of (84.1 ± 9.2) ka (2σ , MSWD = 2.9) and (85.6 ± 7.6) ka (2σ , MSWD = 2.1), respectively. These results show an excellent agreement with previous data, and indicate that the method is successfully established.

Key words: SIMS; U-Th disequilibrium dating; *in-situ* micro-analysis; Tengchong volcanic rock

收稿日期(Received): 2016-04-03; 改回日期(Revised): 2016-05-27; 接受日期(Accepted): 2016-06-16

基金项目: 广州市科技计划项目(二次离子质谱原位微区分析技术开发与应用)(201607020029); 国家自然科学基金(41173007)

作者简介: 李玲(1990-), 女, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: lilin19900602@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): XIA Xiao-ping, E-mail: xpia@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85292137

0 引言

铀系不平衡定年法是第四纪研究最重要的定年方法之一。运用该方法原则上可获得小于 600 ka^[1] 的珊瑚化石^[2-4]、古人类、古动物骨骼化石^[5-9]、洞穴堆积物^[10-11]、风化产物^[12]、岩浆副矿物^[13-18]等年轻体系的年代学信息,为古海洋重建、古人类起源与演化、古气候环境变化以及地下岩浆演化等提供时间制约。传统的 U-Th 定年方法如 ID-TIMS 可给出非常高的测试精度,但空间分辨率差,只适用于取样部位内部微观年龄较一致的样品。而对于内部本身不均匀,可能存在多个年龄信息的样品,如经历了多期岩浆演化的锆石等副矿物来说,溶解单颗或多颗锆石得到的年龄有可能是多期或多成因组分混合的结果,不具有明确的地质意义。对于此类样品,原位微区分析成为解析其复杂演化历史的必要手段^[19]。

二次离子质谱仪(Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)也叫离子探针(Ion Microprobe),具有高灵敏度高空间分辨率,非常适合原位微区铀系不平衡定年。SIMS 原位微区铀系不平衡定年技术在国外有的实验室已有研究。美国加利福尼亚大学洛杉矶分校离子探针实验室于 1997 年率先利用 CAMECA IMS 1270 型离子探针建立了该方法,并于 2010 年首次成功将浅层剖面法应用于第四纪锆石 U-Th 不平衡年龄研究^[20]。美国地质调查局-斯坦福大学联合实验室亦利用 SHRIMP-RG 研究建立了该方法,并对新西兰陶波火山带成功展开了一系列研究^[15,16,21-23]。但我国目前尚未有利用离子探针进行铀系定年的相关报道。鉴于此,我们在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利用一台 CAMECA IMS 1280-HR 型离子探针建立了 U-Th 定年方法,并利用目前国内外广泛使用的几个处于久期平衡状态的 U-Pb 定年锆石标样 Plesovice、Qinghu 和 91500 检验了该方法(²³⁰Th)/(²³⁸U)比值(括号表示放射性比值,下同)的重现性和准确度;对已知年龄的云南腾冲地区打鹰山、马鞍山第四纪火山岩的年轻锆石进行 U-Th 定年,取得了和文献报道值一致的分析结果,表明方法准确可靠。

1 U-Th 不平衡定年简介

²³⁸U 具有放射性,在形成最终的稳定子体同位素 ²⁰⁶Pb 之前,会形成一系列包括 ²³⁰Th 在内也具有

放射性的短寿命同位素子体。一个含 U 体系如果在一个较长的时间范围内(一般认为大约 8 倍于 ²³⁰Th 半衰期的时间即 600 ka)没有地质事件扰动造成 U-Th 分馏的话,²³⁸U 的放射性强度将会等于 ²³⁰Th 的放射性强度,即 $\lambda_{238}^{238}\text{U} = \lambda_{230}^{230}\text{Th}$ (λ 为衰变常数,²³⁸U、²³⁰Th 为相应的原子数)或(²³⁰Th)/(²³⁸U)=1。此时地质体处于 U-Th 平衡状态,在此之前的状态称为 U-Th 不平衡状态。显然 U-Th 不平衡的程度(即 $\lambda_{230}^{230}\text{Th}/\lambda_{238}^{238}\text{U}$ 比值)是时间的函数。U-Th 不平衡定年就是利用 ²³⁸U 和其子体同位素 ²³⁰Th 之间的不平衡程度来确定最近一次导致 U-Th 分馏的地质事件的年代,也称作 ²³⁰Th 定年。

对本文研究的火成岩中的锆石样品来说,当其满足:(1)火山岩的全岩和其中矿物是同源的;(2)结晶后体系保持封闭,没有发生铀钍同位素迁出或迁入;其年代可由以下等时线方程来确定^[24-26]:

$$\left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}}\right) = \left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}}\right)_0 \times e^{-\lambda_{230}t} + \left(\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{232}\text{Th}}\right) \left(1 - e^{-\lambda_{230}t}\right) \quad (1)$$

式(1)中:(²³⁰Th/²³²Th)和(²³⁸U/²³²Th)是样品实测的放射性比值;(²³⁰Th/²³²Th)₀是样品形成时的初始放射性比值; t 为待测年龄。用 3 个及 3 个以上矿物和全岩作以(²³⁰Th/²³²Th)和(²³⁸U/²³²Th)为坐标的等时线图,则(²³⁰Th/²³²Th)₀×e^{-λ₂₃₀t}为等时线图的截距,(1-e^{-λ₂₃₀t})为等时线图的斜率。知道了等时线的斜率就可通过如下方程得到年龄值 t_0 。

$$t = -[\ln(1-m)]/\lambda_{230} \quad (2)$$

式(2)中: t 为待测年龄; λ_{230} 是 ²³⁰Th 的衰变常数; m 是等时线的斜率。

2 分析方法

野外采集的云南腾冲马鞍山和打鹰山地区的新鲜岩石样品经机械破碎、淘洗、磁选后,每个样分离出约 200 粒到 1000 粒锆石。在双目镜下每个样随机挑选两百粒,按从左至右从大到小的顺序在载玻片上分别粘成平行长条状,然后注入混合好的环氧树脂与固化剂制成样品靶,放入烘箱中干燥后进行打磨抛光。为避免 Th-O-C 结合形成 ²³²Th₂¹⁶O¹²C²⁺ 干扰待测目标信号峰 ²³⁰ThO⁺,样品靶只能镀金,不能镀碳,并且注意样品表面清除待测位置的树脂残余^[27]。镀完金的样品靶放入前级样品室中静置一晚再进行分析测试,以尽可能提高分析室真空,消除

干扰杂质。

测试使用的是最新型的 CAMECA IMS 1280-HR 型离子探针。其基本工作原理为：带有高能量的一次离子束轰击固体样品，通过一系列复杂的级联碰撞将部分能量传导给样品表面原子，使其结构发生破坏并溅射出带有样品信息的二次离子。二次离子在高压加速后进入质谱仪按照荷质比分离，最后被接收器接收测量^[19,28,29]。我们在分析过程中采用带有高能量的 $^{16}\text{O}^+$ 作为一次离子束，溅射出的带有样品信息的二次离子有 U^+ 、 Th^+ 及其氧化物如 UO^+ 、 ThO^+ 等。在这些二次离子中，金属氧化物离子产率（如 $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ ）大约为其金属离子（如 $^{230}\text{Th}^+$ ）产率的 2~10 倍^[30]，因此为获得更高的离子信号强度，我们主要分析的二次离子为 $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 以代替 $^{230}\text{Th}^+$ 、 $^{232}\text{Th}^+$ 、 $^{238}\text{U}^+$ 。单点剥蚀直径约 25 μm ，质量分辨率为 6000，以单接收系统 EM 跳峰方式循环测量所需信号（表 1）。每个点经 35 次循环（cycles）测量，共耗时约 27 min。背景信号值 244.038 ($^{232}\text{Th}^{12}\text{C}^+$) 主要是为了监测样品分析区域是否有树脂残留。当一次束流轰击到了分析区域的残留树脂时可能产生干扰离子 $^{232}\text{Th}_2^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{2+}$ ，该离子只有在质量分辨率达到 40000 以上时才能将其与 $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ 区分开来。背景值 246.300 则主要记录 EM 暗噪音和分散在 $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ 峰附近的其他离子信号^[27]。对于背景信号值的处理，我们采用 Schmitt *et al.*^[27] 的方法，取两者平均值进行计算。由于 $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ 离子计数相对较低，难以确定峰位置，测试过程中我们采用先对 $^{90}\text{Zr}^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}_4^+$ (245.789) 峰进行精确定位，然后根据它与 $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ (246.028) 的固定质量差 (0.239) 计

算出相对应的磁场差进行磁场偏转的方式来定位， $^{204}\text{Pb}^+$ 采用同样的方法进行峰对中。第四纪锆石样品测试过程中每四个样品点前后插入两个标样点。

在二次离子激发过程中， ThO^+ 与 UO^+ 具有不同的离子化效率，因此需要对仪器测得的 $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 比值进行校正，即需要确定 Th/U 相对灵敏度因子 RSF (Relative sensitivity factor)。在 U-Th-Pb 体系保持封闭的锆石中，放射成因的 $^{208}\text{Pb}^* / ^{206}\text{Pb}^*$ (*代表放射成因，下同) 和 Th/U 之间存在如下关系^[20, 31]：

$$\frac{^{208}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*} = \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \times \frac{e^{\lambda_{232}\text{Th}t} - 1}{e^{\lambda_{238}\text{U}t} - 1} \quad (3)$$

对于已知结晶年龄的标准锆石，比如 Plesovice ($t = (337.13 \pm 0.37) \text{ Ma}$)^[32]，则上式可变为：

$$\frac{^{208}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*} = 0.3133 \times \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \quad (4)$$

考虑到二次离子质谱仪对 Pb 同位素 (^{208}Pb 和 ^{206}Pb) 之间的质量分馏可以忽略不计^[19, 33]，我们将实测的 $^{208}\text{Pb}^* / ^{206}\text{Pb}^*$ 比值与 $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 比值作图（图 1），得到其斜率如图 1 所示为 0.3414 ± 0.0047 ，将其与理论斜率 0.3133 做比，即可得该测试流程中标样 Plesovice 的 Th/U 相对灵敏度因子为 1.090 ± 0.015 (2σ)。该方法的优点在于它绕开了标样锆石需要 Th/U 原子比非常均一的要求。因为对于大部分 U-Pb 定年标准锆石来说，其 Th/U 比都是不均一的。

标准样品的 (^{230}Th) / (^{238}U) 加权平均值计算与图表绘制，以及腾冲第四纪火山岩样品的表面等时线年龄计算和图表绘制采用 Isoplot 3.75^[34] 完成。

表 1 Cameca IMS1280-HR 锆石 U-Th 定年信号测量顺序表

Table 1 Run table for zircon U-Th analysis by Cameca IMS 1280-HR

编号	质量 (u)	待测目标	等待时间 (s)	计数时间 (s)
1	203.806	$^{94}\text{Zr}_2^{16}\text{O}^+$, $^{204}\text{Pb}^+$ 的参考峰	2	1
2	203.973	$^{204}\text{Pb}^+$	1	2
3	205.974	$^{206}\text{Pb}^+$	1	1
4	207.977	$^{208}\text{Pb}^+$	1	4
5	243.789	$^{90}\text{Zr}_2^{16}\text{O}_4^+$, 基体信号	4	1
6	244.038	背景信号	1	2
7	245.789	$^{90}\text{Zr}^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}_4^+$, $^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ 的参考峰	1	1
8	246.028	$^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$	1	10
9	246.300	背景信号	1	2
10	248.033	$^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$	1	1
11	254.046	$^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$	1	1

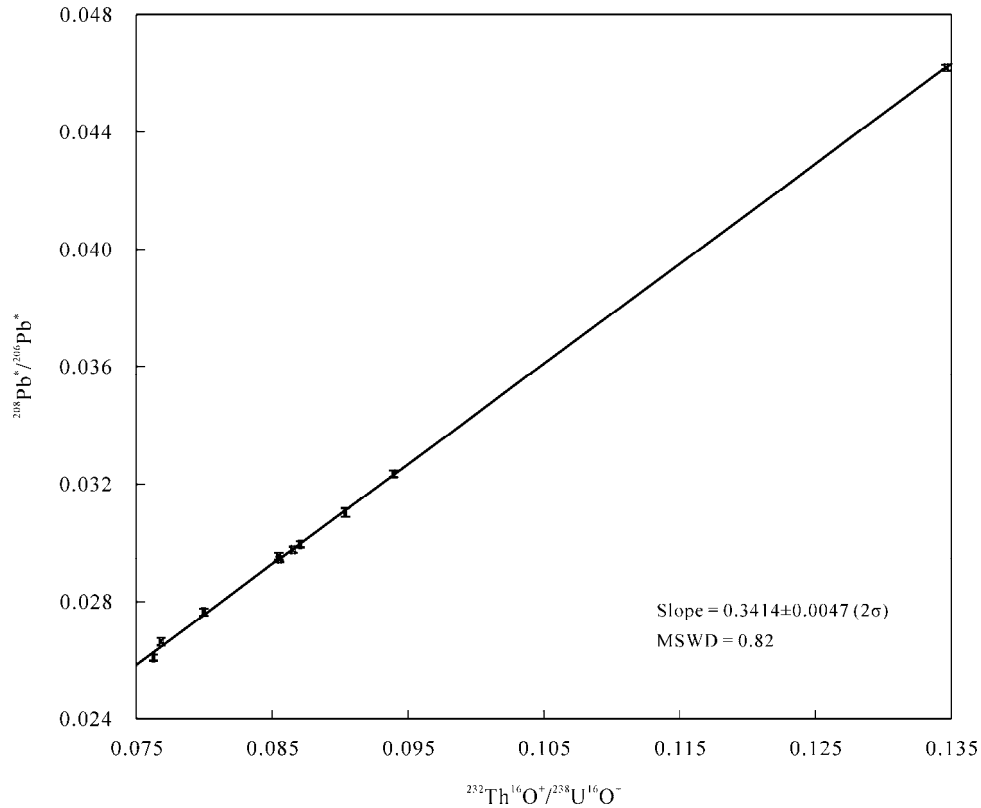


图 1 标准锆石 Plesovice $^{206}\text{Pb}^*/^{208}\text{Pb}^*$ - $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+/^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 比值图
 Fig.1 Plot of $^{206}\text{Pb}^*/^{208}\text{Pb}^*$ versus $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+/^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ in zircon standard Plesovice

3 测试结果

3.1 U-Pb 定年标准锆石(^{230}Th)/(^{238}U)测试结果

本文采用的标准锆石是目前世界上主要的 U-Pb 定年实验室采用的几个 U-Pb 定年标样 Plesovice、91500 和 Qinghu。它们都具有谐和的 U-Pb 年龄, 表明矿物结晶后 U-Th-Pb 体系一直处于

封闭状态。它们所有铀系同位素都处于久期平衡状态, 故(^{230}Th)/(^{238}U)理论值为 1, 因此是检验我们分析方法测试(^{230}Th)/(^{238}U)比值准确度和精密度的良好对象。本文利用 SIMS 在约 50 nA 一次束流条件下, 以锆石 Plesovice 为外标获得仪器 Th/U 相对灵敏度因子, 然后对 Qinghu 和 91500 锆石标准进行了分析, 分析结果如下(详细数据见表 2)。

(1) Qinghu 锆石: 该锆石为中国科学院地质与

表 2 标准锆石测试结果
 Table 2 Measured ratios of zircon U-Pb dating standards

样号及点号	$^{206}\text{Pb}^*/^{208}\text{Pb}^*$	1σ	$^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+/^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$	1σ	(^{230}Th)/(^{238}U)	1σ
Qinghu						
0801	0.14067	0.00044	0.40499	0.00041	1.01596	0.01904
0802	0.21103	0.00113	0.61218	0.00276	1.00521	0.02149
0803	0.13939	0.00038	0.40210	0.00021	1.05077	0.01822
0804	0.14117	0.00043	0.40692	0.00045	1.00065	0.01956
0805	0.16209	0.00085	0.46727	0.00182	1.03400	0.02060
0806	0.17868	0.00094	0.54139	0.00332	0.98559	0.02199
0807	0.23300	0.00056	0.67033	0.00060	0.98919	0.01791
0808	0.19439	0.00075	0.56029	0.00207	0.95842	0.01788
0809	0.15862	0.00072	0.45538	0.00116	1.00936	0.02525
1001	0.20878	0.00143	0.60244	0.00346	1.01735	0.03306

(续表 2)

样号及点号	$^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$	1σ	$^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^*/^{238}\text{U}^{16}\text{O}^*$	1σ	$(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$	1σ
Qinghu						
1002	0.15604	0.00074	0.44969	0.00286	1.00188	0.02705
1003	0.13994	0.00079	0.39974	0.00067	0.98438	0.03685
1004	0.17497	0.00134	0.49068	0.00379	0.99893	0.03370
1005	0.14404	0.00066	0.41553	0.00053	0.99447	0.03122
1101	0.13674	0.00068	0.39682	0.00039	1.03662	0.03361
1102	0.16271	0.00075	0.46457	0.00045	1.00178	0.03406
1103	0.10852	0.00060	0.32625	0.00037	0.99093	0.03347
1104	0.13759	0.00163	0.41403	0.00506	1.06163	0.03946
1105	0.17617	0.00092	0.50905	0.00039	1.06171	0.03716
1106	0.17308	0.00078	0.50223	0.00110	1.02184	0.02194
1107	0.15060	0.00093	0.43630	0.00094	1.00280	0.02857
1108	0.16354	0.00065	0.47356	0.00076	1.01878	0.02116
1109	0.17691	0.00070	0.51465	0.00040	1.04723	0.02130
1110	0.18561	0.00208	0.53390	0.00171	0.97521	0.04853
1111	0.25550	0.00071	0.74036	0.00045	1.07840	0.01853
1112	0.14800	0.00093	0.42749	0.00040	0.98061	0.02986
91500						
0801	0.10753	0.00055	0.32628	0.00046	1.03610	0.08031
0802	0.11040	0.00037	0.33309	0.00041	1.04968	0.05505
0803	0.10924	0.00041	0.32924	0.00039	0.98385	0.06059
0804	0.10880	0.00038	0.32918	0.00032	0.98993	0.05509
0805	0.10935	0.00039	0.33031	0.00033	0.97484	0.05562
0806	0.10815	0.00047	0.32634	0.00035	0.92374	0.05765
0807	0.10846	0.00048	0.32908	0.00042	0.91286	0.06337
0808	0.10373	0.00060	0.31048	0.00037	0.99907	0.08016
0809	0.10632	0.00058	0.32391	0.00036	0.89609	0.06656
0810	0.10856	0.00048	0.32909	0.00034	1.07464	0.06724
0811	0.10859	0.00048	0.32919	0.00034	1.05714	0.06756
0812	0.10869	0.00047	0.32569	0.00033	1.12695	0.06733
0813	0.10792	0.00040	0.32742	0.00034	0.98820	0.05706
0814	0.10502	0.00046	0.31581	0.00030	1.04909	0.06371
1401	0.10746	0.00051	0.32638	0.00060	0.98985	0.04908
1402	0.10966	0.00061	0.32939	0.00055	1.04973	0.05609
1403	0.10694	0.00061	0.32629	0.00051	1.02939	0.05616
1404	0.10747	0.00060	0.32805	0.00057	1.03829	0.05876
1405	0.11011	0.00054	0.33039	0.00057	1.03349	0.05178
1406	0.11001	0.00060	0.33651	0.00057	1.06723	0.05899
1407	0.10792	0.00071	0.32531	0.00064	1.01130	0.06728
1408	0.11051	0.00057	0.33258	0.00062	1.06412	0.05633
1409	0.10769	0.00058	0.32711	0.00061	1.03693	0.05641
1410	0.10641	0.00089	0.32505	0.00085	1.02352	0.07137
1411	0.10205	0.00069	0.30391	0.00065	1.07552	0.07083
1412	0.10812	0.00075	0.32822	0.00099	1.05131	0.05931
1413	0.10855	0.00064	0.32725	0.00138	0.99256	0.05516
1414	0.10347	0.00075	0.31339	0.00091	1.05219	0.07154

地球物理研究所离子探针实验室自主研发的 U-Pb 年龄、Hf-O 同位素标准锆石, U-Pb 年龄为(159.5±0.2) Ma, U、Th 含量较高, 且不均一^[35]。本研究对 Qinghu 锆石进行了 3 个测试流程的分析, 经过校正得到 26 个数据点(²³⁰Th)/(²³⁸U)加权平均值为 1.014±0.013 (2σ, MSWD = 1.7) (图 2a), 点到点重现性为 1.3%, 准确度(即测定的(²³⁰Th)/(²³⁸U)加权平均值与理论值 1 的比值, 下同)为 98.6%。

(2) 91500 锆石: 该标准锆石产自加拿大安大略省 Renfrew 地区, 结晶年龄 1065 Ma, U 含量为 81.2 μg/g, Th 含量为 28.61 μg/g^[32,36], U、Th 较均一。本研究对 91500 进行了 3 个测试流程的分析, 经过校正得到 28 个数据点的(²³⁰Th)/(²³⁸U)加权平均值为 1.019±0.023 (2σ, MSWD = 0.68) (图 2b), 点到点重现性为 2.3%, 准确度为 98.1%。

3.2 腾冲第四纪火山岩样品定年

我们利用上述方法在大约 15 nA 一次束流条件下, 以 Plesovice 为外标得到相对灵敏度因子 RSF 为 1.105±0.018, 对云南腾冲地区两个前人研究过的第四纪火山岩进行了原位微区锆石 U-Th 定年, 获得结果如下(详细分析结果见表 3)。

(1) 马鞍山安山岩 13TC06E: 该样品产自云南腾冲马鞍山火山北坡距山顶约 500 m 处(GPS: 25°01.100'N, 98°26.109'E), 样品新鲜, 呈灰黑色, 气孔发育, 粒度很细, 可见 1 cm 大小的斜长石斑晶。锆石颗粒长度变化在 50~250 μm 之间, 个别颗粒长度超过 300 μm, 长宽比为 1:1 至 3.5:1。在镜下大部分呈无色透明, 偶尔出现淡黄色颗粒。我们对该样品分析了 19 个点, 所有数据形成一条等时线,

初始 ²³⁰Th/²³²Th 比值为 0.140, 表面等时线年龄为 (84.1±9.2) ka (2σ, MSWD = 2.9) (图 3), 跟 Zou *et al.*^[20]之前对该地区火山样品定年的结果 83.5^{+9.8}_{-9.0} ka (2σ, MSWD = 5.1)在误差范围内完全一致。

(2) 打鹰山安山岩 13TC12: 该样品产自云南腾冲打鹰山火山东南侧约 3 km 处(GPS: 25°07.252'N, 98°28.279'E), 样品呈灰白色, 气孔发育并被后期填充, 粒度小, 可见 1~1.5 cm 的斜长石斑晶。锆石颗粒长度变化于 60~200 μm 之间, 长宽比为 1:1 至 3.5:1, 无色透明, 少数呈淡棕色或粉红色。本研究得到了该样品 17 个点的 U-Th 分析结果, 这些数据大致沿着一条等时线分布, 初始 ²³⁰Th/²³²Th 比值为 0.124, 等时线年龄为(85.6±7.6) ka (2σ, MSWD = 2.1) (图 3)。与 Tucker *et al.*^[37]报道的该地区火山岩样品锆石等时线年龄(87.5±6.5) ka (MSWD = 3.7)在误差范围内一致。

4 讨论和结论

利用中国科学院广州地球化学研究所同位素国家重点实验室新引进的 CAMECA IMS 1280-HR 离子探针针对 U-Pb 定年标准锆石 Qinghu 和 91500 以及已知 U-Th 年龄的腾冲马鞍山、打鹰山安山岩样品中的锆石进行了 U-Th 分析, 得到处于 U-Th 平衡状态的 U-Pb 年龄标准锆石 Qinghu 和 91500 的(²³⁰Th)/(²³⁸U)重现性分别为 1.3%和 2.3%; 准确度分别为 98.6%和 98.1%, 与国外实验室报道的该比值重现性和准确度水平相当^[20,27,31,36,38-40]。对已知 U-Th 年龄的云南腾冲第四纪火山岩样品进行分析获得的等时线年

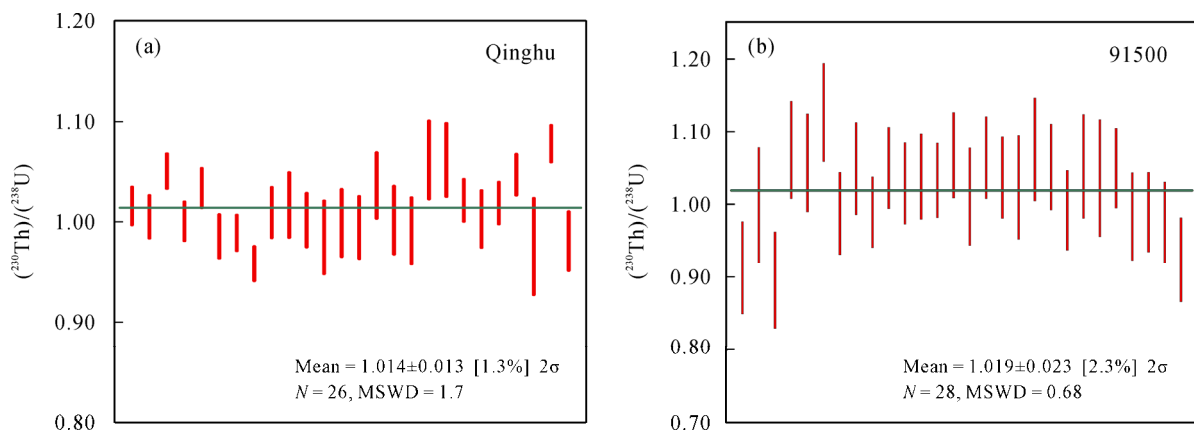


图 2 锆石 U-Pb 定年标样的(²³⁰Th)/(²³⁸U)测试(数据误差棒为 1σ)

Fig.2 Measured (²³⁰Th)/(²³⁸U) ratios of zircon U-Pb dating standards (data-point error symbols are 1σ)

表3 腾冲火山锆石 U-Th 同位素比值、含量与年龄测试结果
Table 3 U-Th isotope data, concentrations and ages for zircon from volcanoes in Tengchong

样号及点号 ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	1σ	($^{230}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	1σ	($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$)	1σ	246.3	1σ	^{230}Th	1σ	$\text{U}^{(1)}$ ($\mu\text{g/g}$)	$\text{Age}^{(2)}$ (ka)	(+)(ka)	(-)(ka)	
13TC06E														
01	1.420	0.023	0.979	0.078	0.688	0.056	0	0	5.290E-06	4.195E-07	200	105	60	40
02	3.186	0.052	1.740	0.043	0.546	0.016	0	0	9.470E-06	2.302E-07	2878	75	8.5	7.5
03	1.363	0.022	0.989	0.033	0.737	0.027	0	0	5.344E-06	1.757E-07	1046	120	28	23
04	1.594	0.026	1.115	0.072	0.699	0.046	0.053	0.029	6.117E-06	3.830E-07	312	112	47	35
05	1.072	0.018	0.755	0.051	0.705	0.049	0	0	4.077E-06	2.755E-07	271	100	57	41
06	1.425	0.024	0.941	0.048	0.656	0.035	0	0	5.082E-06	2.611E-07	497	93	27	25
07	1.409	0.024	0.998	0.065	0.708	0.048	0	0	5.520E-06	3.441E-07	317	113	52	36
08	0.898	0.015	0.610	0.067	0.678	0.075	0	0	3.294E-06	3.636E-07	123	78	80	56
09	1.181	0.020	0.722	0.060	0.656	0.057	0	0	3.903E-06	3.238E-07	275	69	40	32
10	1.363	0.023	0.952	0.029	0.704	0.024	0.070	0.033	5.226E-06	1.529E-07	1350	107	23	19
11	0.787	0.013	0.568	0.025	0.722	0.034	0	0	3.147E-06	1.332E-07	635	89	46	35
12	1.240	0.020	0.708	0.059	0.571	0.049	0	0	3.827E-06	3.201E-07	198	59	29	24
13	1.206	0.020	0.732	0.047	0.607	0.040	0.119	0.045	4.121E-06	2.434E-07	472	68	26	24
14	0.801	0.014	0.607	0.030	0.757	0.040	0	0	3.278E-06	1.633E-07	440	113	69	49
15	1.780	0.029	1.216	0.075	0.683	0.043	0	0	6.729E-06	3.984E-07	426	108	37	31
16	1.308	0.040	0.764	0.058	0.589	0.041	0	0	4.183E-06	3.092E-07	319	68	33	25
17	1.017	0.007	0.695	0.022	0.684	0.023	0	0	3.776E-06	1.204E-07	795	89	21	19
18	1.435	0.011	0.902	0.031	0.620	0.021	0.087	0.033	4.945E-06	1.658E-07	969	82	15	14
19	1.250	0.009	0.736	0.022	0.589	0.018	0	0	3.985E-06	1.189E-07	998	64	12	11
13TC12														
01	0.956	0.015	0.667	0.048	0.698	0.052	0	0	3.605E-06	2.615E-07	214	96	49	35
02	1.215	0.020	0.762	0.065	0.625	0.053	0	0	4.117E-06	3.497E-07	199	81	39	28
03	1.454	0.024	0.954	0.056	0.660	0.041	0	0	5.155E-06	3.025E-07	386	95	29	23
04	1.501	0.025	1.018	0.051	0.677	0.036	0	0	5.498E-06	2.777E-07	486	103	26	23
05	0.795	0.013	0.574	0.042	0.706	0.052	0	0	3.136E-06	2.217E-07	228	96	62	38
06	1.319	0.021	0.983	0.065	0.744	0.051	0	0	5.308E-06	3.523E-07	263	127	61	38
07	1.926	0.032	1.295	0.047	0.674	0.027	0	0	7.030E-06	2.522E-07	959	106	18	18
08	2.689	0.045	1.423	0.036	0.530	0.014	0.113	0.042	7.745E-06	1.928E-07	4871	71	7.8	6.9
09	2.065	0.035	1.204	0.086	0.584	0.044	0	0	6.504E-06	4.642E-07	288	80	28	21
10	1.361	0.023	0.897	0.051	0.660	0.039	0	0	4.846E-06	2.735E-07	411	94	27	23
11	1.524	0.025	0.892	0.112	0.590	0.075	0	0	4.820E-06	6.035E-07	138	75	46	34
12	0.722	0.014	0.516	0.032	0.718	0.047	0	0	2.787E-06	1.752E-07	291	87	47	35
13	1.199	0.019	0.817	0.050	0.682	0.043	0	0	4.413E-06	2.706E-07	314	98	34	29
14	0.889	0.014	0.631	0.034	0.710	0.040	0.088	0.036	3.507E-06	1.809E-07	433	97	39	28
15	2.248	0.036	1.332	0.036	0.592	0.018	0.194	0.054	7.307E-06	1.912E-07	2071	84	11	9.2
16	1.110	0.018	0.702	0.042	0.633	0.039	0	0	3.794E-06	2.271E-07	360	79	25	20
17	1.137	0.018	0.867	0.060	0.762	0.054	0	0	4.682E-06	3.231E-07	234	130	70	41
18	1.557	0.026	0.984	0.100	0.630	0.065	0	0	5.318E-06	5.400E-07	125	89	45	34

注: (1) 本研究采用计算一次实验中所有标准锆石测试点的 U 计数平均值对应一个统计的平均 U 含量(本研究中对标准样品 Plesovice 采用 800 $\mu\text{g/g}$ U 含量)的方法来估算未知样品每一点的 U 含量;

(2) 表中年龄为锆石-全岩两点模式年龄, 误差 1σ , 全岩数据分别引自文献 Zou *et al.*^[20]和 Tucker *et al.*^[37]。

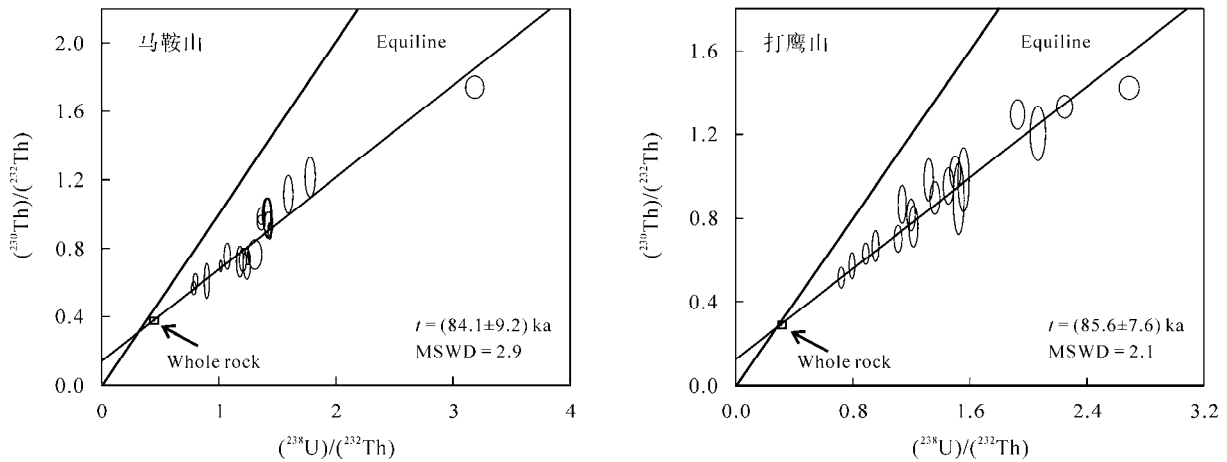


图3 腾冲火山锆石 U-Th 等时线年龄图

Fig.3 U-Th isochron for zircon from volcanoes in Tengchong
全岩数据分别引自文献 Zou *et al.*^[20]和 Tucker *et al.*^[37]。
Whole rock data sources: Zou *et al.*^[20]and Tucker *et al.*^[37]

龄跟前人研究结果在误差范围内也完全一致, 表明我们成功建立了 SIMS 原位微区 U-Th 定年方法。

野外和实验过程中得到了中国科学院广州地球化学研究所张兆峰研究员、张乐工程师、刘芳同学的支持和帮助, 在此一并表示感谢。同时感谢审稿人对本文提出的宝贵意见和建议。本研究受到广州市科技计划项目二次离子质谱原位微区分析技术开发与应用(201607020029)以及国家自然科学基金(41173007)资助。

参考文献(References):

- [1] Edwards R L, Gallup C D, Cheng H. Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2003, 52(1): 363–405.
- [2] McGregor H V, Hellstrom J, Fink D, Hua Q, Woodroffe C D. Rapid U-series dating of young fossil corals by laser ablation MC-ICPMS[J]. *Quatern Geochronol*, 2011, 6(2): 195–206.
- [3] Hoffmann D L, Spötl C, Mangini A. Micromill and in situ laser ablation sampling techniques for high spatial resolution MC-ICPMS U-Th dating of carbonates[J]. *Chem Geol*, 2009, 259(3): 253–261.
- [4] Potter E K, Stirling C H, Wiechert U H, Halliday A N, Spötl C. Uranium-series dating of corals in situ using laser-ablation MC-ICPMS[J]. *Int J Mass Spectr*, 2005, 240(1): 27–35.
- [5] Mijares A S, Detroit F, Piper P, Grün R, Bellwood P, Aubert M, Champion G, Cuevas N, Leon A D, Dizon E. New evidence for a 67, 000-year-old human presence at Callao Cave, Luzon, Philippines[J]. *J Human Evolut*, 2010, 59(1): 123–132.
- [6] Pike A W G, Eggins S, Grün R, Thackeray F. U-series dating of TP1, an almost complete human skeleton from Tuinplaas (Springbok Flats), South Africa[J]. *South Afr J Sci*, 2004, 100(7/8): 381–383.
- [7] Pike A W G, Eggins S, Grün R, Hedges R E M, Jacobi R M. U-series dating of the Late Pleistocene mammalian fauna from Wood Quarry (Steeley), Nottinghamshire, UK[J]. *J Quatern Sci*, 2005, 20(1): 59–65.
- [8] Price G J, Feng Y X, Zhao J X, Webb G E. Direct U-Th dating of vertebrate fossils with minimum sampling destruction and application to museum specimens[J]. *Quatern Geochronol*, 2013, 18: 1–8.
- [9] Grün R, Eggins S, Aubert M, Spooner N, Pike A W G, Müller W. ESR and U-series analyses of faunal material from Cuddie Springs, NSW, Australia: Implications for the timing of the extinction of the Australian megafauna[J]. *Quatern Sci Rev*, 2010, 29(5): 596–610.
- [10] Drysdale R N, Paul B T, Hellstrom J C, Couchoud I, Greig A, Bajo P, Zanchetta G, Isola I, Spötl C, Banerjee I, Regattieri E, Woodhead J D. Precise microsampling of poorly laminated speleothems for U-series dating[J]. *Quatern Geochronol*, 2012, 14(4): 38–47.
- [11] Paces J B, Neymark L A, Wooden J L, Persing H M. Improved spatial resolution for U-series dating of opal at Yucca Mountain, Nevada, USA, using ion-microprobe and microdigestion methods[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(7): 1591–1606.
- [12] Bernal J P, Eggins S M, McCulloch M T, Grün R, Eggleton R A. Dating of chemical weathering processes by in situ measurement of U-series disequilibria in supergene Fe-oxy/hydroxides using LA-MC-ICPMS[J]. *Chem Geol*, 2006, 235(1): 76–94.
- [13] Zou H B, Fan Q C, Zhang H F. Rapid development of the great Millennium eruption of Changbaishan (Tianchi) Volcano, China/North Korea: Evidence from U-Th zircon dating[J]. *Lithos*, 2010, 119(3/4): 289–296.
- [14] Zou H B, Fan Q C, Zhang H F, Schmitt A K. U-series zircon age constraints on the plumbing system and magma residence times of the Changbai volcano, China/North Korea border[J]. *Lithos*, 2014, 200/201: 169–180.
- [15] Wilson C J N, Charlier B L A. Rapid rates of magma generation at contemporaneous magma systems, Taupo Volcano, New Zealand: Insights from U-Th model-age spectra in zircons[J]. *J Petrol*, 2009, 50(5): 875–907.
- [16] Charlier B L A, Wilson C J N. Chronology and evolution of caldera-forming and post-caldera magma systems at Okataina Volcano, New Zealand from zircon U-Th model-age spectra[J]. *J Petrol*, 2010, 51(5): 1121–1141.
- [17] Schmitt A K. Laacher See revisited: High-spatial-resolution

- zircon dating indicates rapid formation of a zoned magma chamber[J]. *Geology*, 2006, 34(7): 597–600.
- [18] Schmitt A K, Wetzel F, Cooper K M, Zou H, Worner G. Magmatic longevity of Laacher See Volcano (Eifel, Germany) indicated by U-Th dating of intrusive carbonatites[J]. *J Petrol*, 2010, 51(5): 1053–1085.
- [19] 杨亚楠, 李秋立, 刘宇, 唐国强, 凌潇潇, 李献华. 离子探针锆石 U-Pb 定年[J]. *地学前缘*, 2014, 21(2): 81–92.
Yang Ya-nan, Li Qiu-li, Liu Yu, Tang Guo-qiang, Ling Xiao-xiao, Li Xian-hua. Zircon U-Pb dating by secondary ion mass spectrometry[J]. *Earth Sci Front*, 2014, 21(2): 81–92 (in Chinese with English abstract).
- [20] Zou H B, Fan Q C, Schmitt A K, Sui J L. U-Th dating of zircons from Holocene potassic andesites (Maanshan volcano, Tengchong, SE Tibetan Plateau) by depth profiling: Time scales and nature of magma storage[J]. *Lithos*, 2010, 118(1/2): 202–210.
- [21] Barker S J, Wilson C J N, Smith E G C, Charlier B L A, Wooden J L, Hiess J, Ireland T R. Post-supereruption magmatic reconstruction of Taupo Volcano (New Zealand), as reflected in zircon ages and trace elements[J]. *J Petrol*, 2014, 55(8): 1511–1533.
- [22] Charlier B L A, Peate D W, Wilson C J N, Lowenstern J B, Storey M, Brown S J A. Crystallisation ages in coeval silicic magma bodies: ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium evidence from the Rotoiti and earthquake flat eruption deposits, Taupo Volcanic Zone, New Zealand[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 206(3/4): 441–457.
- [23] Lowenstern J B, Persing H M, Wooden J L, Lanphere M, Donnelly-Nolan J, Grove T L. U-Th dating of single zircons from young granitoid xenoliths: New tools for understanding volcanic processes[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 183(1/2): 291–302.
- [24] 何学贤, 杨淳, 刘敦一. 第四纪年代学的利器: 热电离质谱铀系定年技术[J]. *地学前缘*, 2003, 10(2): 335–340.
He Xue-xian, Yang Chun, Liu Dun-yi. The important technique of dating Quaternary: Uranium series dating technique by Thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. *Earth Sci Front*, 2003, 10(2): 335–340 (in Chinese with English abstract).
- [25] 梁卓成, 周秀云. 铀系等时线法测定腾冲地区火山岩的年龄[J]. *地球化学*, 1985, 14(3): 227–235.
Liang Zhuo-cheng, Zhou Xiu-yun. Uranium series dating of young volcanic rocks from Tengchong, Southwestern China[J]. *Geochimica*, 1985, 14(3): 227–235 (in Chinese with English abstract).
- [26] 王非, 陈文寄, 彭子成, 张仲禄, 胡玉台. 腾冲、长白山年轻火山岩铀系不平衡热电离质谱法年代学研究[J]. *地质论评*, 1999, 45(增刊): 914–925.
Wang Fei, Chen Wen-ji, Peng Zi-cheng, Zhang Zhong-lu, Hu Yu-tai. Chronology of young volcanic rocks of Changbaishan Tianchi and Tengchong, China, by using the uranium-series TIMS method[J]. *Geol Rev*, 1999, 45(suppl): 914–925 (in Chinese with English abstract).
- [27] Schmitt A K, Stockli D F, Hausback B P. Eruption and magma crystallization ages of Las Tres Virgenes (Baja California) constrained by combined $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and (U-Th)/He dating of zircon[J]. *J Volcanol Geotherm Res*, 2006, 158(3/4): 281–295.
- [28] 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 唐国强, 郝佳龙, 张建超, 胡森, 赵旭晁, 陈雅丽, 储雪蕾, 王英, 蒋云, 张爱铨, 徐伟彪, 林杨挺, 李献华. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013(3): 310–327.
Li Qiu-li, Yang Wei, Liu Yu, Tang Guo-qiang, Hao Jia-long, Zhang Jian-chao, Hu Sen, Zhao Xu-chao, Chen Ya-li, Chu Xue-lei, Wang Ying, Jiang Yun, Zhang Ai-cheng, Xu Wei-biao, Lin Yang-ting, Li Xian-hua. Ion microprobe microanalytical techniques and their applications in the earth sciences[J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2013(3): 310–327 (in Chinese with English abstract).
- [29] 徐伟彪. 离子探针测试方法及其在矿物微区微量元素和同位素分析中的应用[J]. *高校地质学报*, 2005, 11(2): 239–252.
Xu Wei-biao. Ion microprobe: Techniques and applications in cosmochemistry and geochemistry[J]. *Geol J China Univ*, 2005, 11(2): 239–252 (in Chinese with English abstract).
- [30] Schmitt A K. Quaternary geochronology by SIMS[M]//Fayek M. Secondary Ion Spectrometry in the Earth Sciences: Gleaning the Big Picture from a Small Spot. Toronto: Mineralogical Association of Canada, 2009: 109–131.
- [31] Reid M R, Coath C D, Harrison T M, Mckeegan K D. Prolonged residence times for the youngest rhyolites associated with Long Valley Caldera: ^{230}Th - ^{238}U ion microprobe dating of young zircons[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 150(1/2): 27–39.
- [32] Sláma J, Košler J, Condon D J, Crowley J L, Gerdes A, Hancher J M, Horstwood M S A, Morris G A, Nasdala L, Norberg N, Schaltegger U, Schoene B, Tubrett M N, Whitehouse M J. Plešovice zircon — A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis[J]. *Chem Geol*, 2008, 249(1/2): 1–35.
- [33] Ireland T R, Williams I S. Considerations in zircon geochronology by SIMS[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2003, 53(1): 215–241.
- [34] Ludwig K R. User's manual for isoplot 3.75: A geochronological toolkit for microsoft excel[R]. Berkley: Berkeley Geochronological Center Special Publication, 2012: 1–75.
- [35] Li X H, Tang G Q, Gong B, Yang Y H, Hou K J, Hu Z C, Li Q L, Liu Y, Li W X. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes[J]. *Chinese Sci Bull*, 2013, 58(36): 4647–4654.
- [36] Schmitt A K, Danišik M, Evans N J, Siebel W, Kiemele E, Aydin F, Harvey J C. Acigöl rhyolite field, Central Anatolia (part 1): High-resolution dating of eruption episodes and zircon growth rates[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2011, 162(6): 1215–1231.
- [37] Tucker R T, Zou H B, Fan Q C, Schmitt A K. Ion microprobe dating of zircons from active Dayingshan volcano, Tengchong, SE Tibetan Plateau: Time scales and nature of magma chamber storage[J]. *Lithos*, 2013, 172–173: 214–221.
- [38] Gebauer S K, Schmitt A K, Pappalardo L, Stockli D F, Lovera O M. Crystallization and eruption ages of Breccia Museo (Campi Flegrei caldera, Italy) plutonic clasts and their relation to the Campanian ignimbrite[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2014, 167(1): 1–18.
- [39] Storm S, Shane P, Schmitt A K, Lindsay J M. Contrasting punctuated zircon growth in two syn-erupted rhyolite magmas from Tarawera volcano: Insights to crystal diversity in magmatic systems[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 301(3/4): 511–520.
- [40] Schmitt A K. Letter: Ion microprobe analysis of (^{231}Pa)/(^{235}U) and an appraisal of protactinium partitioning in igneous zircon[J]. *Am Mineral*, 2007, 92(4): 691–694.