

doi:10.3969/j.issn.0253-4967.2019.05.016

# 国际标样 Fish Canyon Tuff 锆石的 (U-Th)/He 年龄测定

王 英<sup>1)</sup> 郑德文<sup>2)</sup> 李又娟<sup>1)</sup> 武 颖<sup>1)</sup>

1) 中国地震局地质研究所, 地震动力学国家重点实验室, 北京 100029

2) 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

**摘 要** 锆石是(U-Th)/He 测年体系中最常用的富含 U、Th 的副矿物之一。相对于磷灰石而言, 锆石的 He 封闭温度较高(约 190℃), 在解决沉积盆地物源和热史恢复方面更具优势。但锆石晶体内的 U、Th 分带普遍发育, 浓度差异明显, 即使是国际普遍使用的(U-Th)/He 测年标样 FCT(Fish Canyon Tuff)的年龄值分散度也可约达 10%。文中依托中国地震局地质研究所新建立的(U-Th)/He 年代学实验室, 利用配备的 Alphachron He 同位素质谱仪对一批 FCT 锆石单颗粒采用激光加热萃取后进行<sup>4</sup>He 含量测定, 并应用自动进样的安捷伦 7900 ICP-MS 和同位素稀释剂法测定母体同位素 U、Th 的含量, 得到 FCT 锆石的年龄范围为 26.61~31.91Ma, 加权平均年龄为(28.8±3.1)Ma(2SD, n=10), 该年龄值与国际上多个实验室所获得的平均年龄((28.3±3.1)Ma, 2σ, n=127; (28.29±2.6)Ma, 2σ 外部误差, 9.3%, n=114)在误差范围内一致; Th/U 比值范围是 0.52~0.67, 与国际报道值一致, 说明本实验室所建立的锆石单颗粒(U-Th)/He 测年实验流程可靠。

**关键词** (U-Th)/He 定年 FCT 锆石 激光熔融法 同位素稀释剂法

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 0253-4967(2019)05-1302-14

## 0 引言

(U-Th)/He 定年是目前低温年代学领域最常使用的定年手段之一, 可用于确定地形地貌及山体的隆升剥蚀时间和速率(House *et al.*, 1997; Spotila *et al.*, 1998; Reiners *et al.*, 2000)、沉积盆地热历史研究(House *et al.*, 1999)以及矿石沉淀时间和热液过程(McInnes *et al.*, 1999)的厘定。同时, 其可结合其它热年代学手段, 如裂变径迹(Ketcham *et al.*, 2018; Collett *et al.*, 2019; Jess *et al.*, 2019)、<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar(Wu *et al.*, 2018; Yin *et al.*, 2018)或 U-Pb(Danišík *et al.*, 2017; Canada *et al.*, 2019)进行地质体演化和热史模拟。在(U-Th)/He 定年技术发展的初期, 人们主要关注磷灰石、楣石、赤铁矿和独居石等副矿物的年龄测定, 直到 2002 年, Reiners 等(2002)开始关注 U、Th 含量更高的锆石。相对于封闭温度较低的磷灰石(40~70℃), 锆石的封闭温度更高(约 190℃), 在地表和搬运过程中具有更好的稳定性, 对于沉积盆地物源分析和热史研究具有非常重要的作用(Reiners *et al.*, 2002)。由于锆石难溶, U、Th 含量高(通常高于磷灰石 2~3 个数量级), 辐射损伤程度相对较大且 U、Th 元素分带发育, 锆石的(U-Th)/He

[收稿日期] 2019-07-09 收稿, 2019-08-23 改回。

[基金项目] 中国地震局地质研究所基本科研业务专项(ICCEA1918)资助。

测年流程相对于磷灰石更为复杂, 而年龄值的分散程度可达 10% 甚至更高 (Reiners *et al.*, 2002; Tagami *et al.*, 2003; Reiners, 2005; Dobson *et al.*, 2008)。

锆石的 (U-Th)/He 定年技术在中国的应用起步较晚。近年来, 随着国内 (U-Th)/He 年代学实验室的相继建立, 一些实验室已经开始进行锆石的 (U-Th)/He 定年研究, 例如中国科学院地质与地球物理研究所热年代学实验室、中国地质科学院地质研究所年代学实验室和中国地震局地壳应力研究所热年代学实验室等。中国地震局地质研究所的 (U-Th)/He 年代学实验室建立于 2015 年, 之后已成功地建立了磷灰石和锆石的 (U-Th)/He 定年方法, 并于 2017 年对蓬莱锆石进行定年, 所得的 18 个蓬莱锆石的加权平均年龄为  $(4.06 \pm 0.35) \text{ Ma}$  ( $MSWD = 1.79$ ) (Li *et al.*, 2017)。这 18 个样品的年龄具有很好的一致性, 表明蓬莱锆石可能是 1 个潜在的 (U-Th)/He 定年标样。本文对 11 个国际通用的鱼谷凝灰岩中的锆石标样 (FCT 锆石) 进行了单颗粒 (U-Th)/He 测年工作, 详细描述了本实验室建立的锆石单颗粒 (U-Th)/He 定年流程, 所得结果除 1 个异常老的年龄值外, 剩余年龄的加权平均值为  $(28.8 \pm 3.1) \text{ Ma}$  ( $2SD, n = 10$ )。该年龄结果与前人所获得的 FCT  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年龄  $(28.13 \pm 0.47) \text{ Ma}$  (黑云母) (Dazé *et al.*, 2003)、U-Pb 年龄  $(28.498 \pm 0.035) \text{ Ma}$  ( $2\sigma, MSWD = 1.03$ ) (Schmitz *et al.*, 2001) 及 FCT 锆石的 (U-Th)/He 平均年龄  $(28.3 \pm 3.1) \text{ Ma}$  ( $2\sigma, n = 127$ ) (Dobson *et al.*, 2008) 或  $(28.29 \pm 2.6) \text{ Ma}$  ( $2\sigma$  外部误差,  $n = 114$ ) (Reiners *et al.*, 2006) 在误差范围内均一致, 表明本实验室所建立的实验流程可靠。

## 1 锆石 (U-Th)/He 定年的基本原理

(U-Th)/He 定年遵从放射性衰变原理。母体同位素  $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  和  $^{147}\text{Sm}$  经过放射性衰变产生子体同位素  $^4\text{He}$ , 衰变方程和对应的衰变常数为

$$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8\alpha(^4\text{He}) + \beta^- + E_{238} \quad \lambda_{238} = 1.551 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1} \quad (1)$$

$$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7\alpha(^4\text{He}) + 4\beta^- + E_{235} \quad \lambda_{235} = 9.848 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1} \quad (2)$$

$$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6\alpha(^4\text{He}) + 4\beta^- + E_{232} \quad \lambda_{232} = 4.947 \times 10^{-11} \text{ y}^{-1} \quad (3)$$

$$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd} + \alpha(^4\text{He}) + E_{147} \quad \lambda_{147} = 6.538 \times 10^{-12} \text{ y}^{-1} \quad (4)$$

合并公式 (1)、(2)、(3) 和 (4), 得到子体同位素随时间的累积量与母体同位素当前含量的关系为

$$^4\text{He} = 8^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1) + ^{147}\text{Sm}(e^{\lambda_{147}t} - 1) \quad (5)$$

其中,  $^4\text{He}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  和  $^{147}\text{Sm}$  均是当前的原子数量,  $t$  为放射性累积时间。测量以上母、子体同位素的原子数量, 并根据公式 (5) 即可求取时间  $t$ 。由于矿物中的 Sm 含量通常较低, 且  $^{147}\text{Sm}$  只占 Sm 总含量的 15%, 半衰期较长, 因此  $^{147}\text{Sm}$  对  $^4\text{He}$  的贡献率通常  $< 1\%$  (Farley, 2002)。绝大多数情况下, 只有当矿物中的 U 含量  $< 5 \text{ ppm}$  时,  $^{147}\text{Sm}$  对  $^4\text{He}$  的贡献率才会  $> 5\%$ , 而大部分磷灰石和锆石的 U 含量均  $> 5 \text{ ppm}$  (Reiners *et al.*, 2006), 故大多数实验室在测量母体同位素的浓度时不测量  $^{147}\text{Sm}$  的含量。根据恒定的自然界 U 同位素比值  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1/137.88$ , 公式 (5) 可简化为

$$^4\text{He} = 8^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7 \left[ \frac{1}{137.88} \right] ^{238}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad (6)$$

上述各公式中,  $E_x$  ( $x=238、235、232、147$ , MeV) 为衰变过程中产生的能量。U、Th 衰变过程中产生的  $\alpha$  粒子(即 $^4\text{He}$ 原子)因核反冲而具有一定的动能, 其以生成时所处的位置为起点, 随机向各个方向射出, 经过一定的距离最终静止, 该移动距离被称为停止距离, 简称  $S$ 。受初始动能、矿物组成及密度的影响, 不同衰变过程产生的  $\alpha$  粒子在同种矿物相中的  $S$  不同, 如在磷灰石中,  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  和  $^{235}\text{U}$  产生的  $\alpha$  粒子初始动能依次增加,  $S$  依次增大; 而相同的衰变过程产生的  $\alpha$  粒子在不同的矿物相中的  $S$  也不同, 如  $^{238}\text{U}$  衰变产生的  $\alpha$  粒子在磷灰石和锆石中的  $S$  值分别为  $19.68\mu\text{m}$  和  $16.65\mu\text{m}$  (Farley, 2002)。在晶体边缘的  $\alpha$  粒子容易射出晶体表面, 最后获得的 (U-Th)/He 年龄会因子体同位素 $^4\text{He}$  丢失而偏年轻。定义残留在晶体中的 $^4\text{He}$  与总放射性成因 $^4\text{He}$  的比值为  $Ft$ , 如果晶体内的 U、Th 等母体元素均匀分布, 那么  $Ft$  与晶体的几何形状、 $S$  等参数相关 (Farley *et al.*, 1996)。

$$Ft = 1 + a\beta + b\beta^2 \quad (7)$$

公式(7)中,  $a$  和  $b$  是与矿物密度和  $S$  相关的拟合参数, 矿物种类或几何形状不同则该值不同 (Farley, 2002),  $\beta$  是晶体的表面积与体积之比。

由于  $\alpha$  粒子的射出效应, 与晶体边缘的距离  $< 20\mu\text{m}$  的区域对 $^4\text{He}$  的保存能力比内部(与晶体边缘的距离  $> 20\mu\text{m}$ ) 弱, 边缘部分 He 的丢失率可高达 50% (Farley, 2000), 因此  $Ft$  参数对因  $\alpha$  粒子射出导致的子体同位素丢失的校正准确性影响较大。对于极端边缘环带或内部 U、Th 分带发育的晶体颗粒, 无法满足 U、Th 均匀分布的假设条件, He 的丢失量往往会被过高或过低估计,  $Ft$  参数相应偏小或偏大, 进而影响校正后的最终年龄。因此, 在实际测量地质样品的 (U-Th)/He 年龄之前, 除应尽量挑选晶型完好的颗粒并准确测量其长宽尺寸外, 如能对其颗粒中 U、Th 的分布情况进行详细研究, 可为后期对年龄结果进行合理分析和解译提供极大帮助。

## 2 样品描述及实验流程

### 2.1 样品描述

锆石单颗粒 (U-Th)/He 测年样品的准备过程与磷灰石单颗粒类似 (王英等, 2017)。本文选用国际通用标样鱼谷凝灰岩锆石 (Fish Canyon Tuff Zircon, 简称 FCT 锆石) 作为研究对象。FCT 锆石是美国科罗拉多州西南部的圣胡安山脉中心火山群中拉加里塔火山口喷出后快速冷却结晶的产物 (Whitney *et al.*, 1985)。

前人对该凝灰岩中不同的定年矿物进行了年龄测定, 包括磷灰石和锆石(裂变径迹)、榍石 ((U-Th)/He) 以及黑云母和长石 ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ), 得出这些矿物的喷发年龄为  $26.8 \sim 30.1\text{Ma}$  (Hurford *et al.*, 1985; Carpena *et al.*, 1987; Renne *et al.*, 1994; House *et al.*, 2000)。在此基础上, Reiners 等 (2002) 对 FCT 锆石单颗粒进行了 (U-Th)/He 测年, 并对不同粒径的颗粒样品进行阶段升温 He 扩散实验, 获得的平均年龄是  $(27.3 \pm 2.1)\text{Ma}$  (8%,  $2\sigma$ ), 并且认为 8% 的年龄误差可能与 Durango 磷灰石的情况类似, 均来自于单颗粒内部母体同位素 U 和 Th 分带导致的  $Ft$  系数校正误差 (Farley *et al.*, 1996)。此后, 众多地学研究者对 FCT 锆石进行了 (U-Th)/He 测年, 获得了大量年龄数据 (Tagami *et al.*, 2003; Reiners *et al.*, 2005, 2006; McInnes *et al.*, 2009; Gleadow *et al.*, 2015; 孙敬博等, 2017; Wu *et al.*, 2018; 喻顺等, 2019), 这些结果各自的平均年龄分布于  $27.2 \sim 28.8\text{Ma}$ , 与其它测年方法获得的年龄基本一致。由此可见, (U-Th)/He 测

年法能对快速冷却的国际通用 FCT 锆石标样进行准确测年。

## 2.2 $^4\text{He}$ 的提取、纯化与分析

将 Nb 囊包裹的锆石单颗粒放入 Alphachron He 同位素质谱仪的激光样品室, 用二极管激光对准 Nb 囊(纯度 99.95%)加热 10min, 电流强度为 12A。待释放的 $^4\text{He}$ 与稀释剂 $^3\text{He}$ 混合均匀, 先后用高温(约 350℃)和室温工作的 2 组 SAES AP10N MK3 锆铝泵纯化约 2min, 以除去  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等活性气体, 纯化后的气体用 QMG 220 四级杆质谱仪进行 $^4\text{He}/^3\text{He}$ 比值的测量。对每个样品均进行 2 次或多次 $^4\text{He}$ 提取实验, 直至最后一步的 $^4\text{He}$ 释放量小于总释放量的 1%。多次测量结果显示, 几乎全部的锆石样品在 1 次加热 10min 的过程中即释放超过 99% 的 $^4\text{He}$ 气体, 第二次的释气量几乎等同于冷、热本底水平。冷本底(Cold Blank, 简称 CB), 即不用激光加热时相同流程下管线中的 $^4\text{He}$ 含量, 平均为 0.001 8ncc; 热本底(Hot Blank, 简称 HB), 即用激光加热空 Nb 囊时相同流程下管线中的 $^4\text{He}$ 含量, 平均为 0.001 9ncc。 $^4\text{He}$ 含量的测定使用同位素稀释法。稀释剂(Spike)为纯净的 $^3\text{He}$ ,  $Q$ -tank 中的标准气体( $Q$  standard)为纯净的 $^4\text{He}$ , 2 种气体均取 1 pipette(约 0.3cc)混合后, 下一步处理与测量流程完全一致, 测试得到 $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{Spiked } Q \text{ standard}}$ (记为  $Q$  值)。一般每测试 2 个样品后测试 1 个冷本底和  $Q$  值。之后根据同位素稀释法, 用测量获得的  $Q$  值、样品 $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{Spiked sample}}$ 比值和 $^4\text{He}_{Q \text{ standard}}$ 含量求取未知样品中的 $^4\text{He}$ 含量。1 pipette 中 $^4\text{He}_{Q \text{ standard}}$ 绝对含量的计算公式为

$$^4\text{He}_{Q \text{ standard}} = ^3\text{He}_{\text{Spike}} \times (^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{Spiked } Q \text{ standard}} \quad (8)$$

当样品中的 $^4\text{He}$ 与 1 pipette  $^3\text{He}$ 混合后, 样品中 $^4\text{He}_{\text{sample}}$ 绝对含量的计算公式为

$$^4\text{He}_{\text{sample}} = ^3\text{He}_{\text{Spike}} \times (^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{Spiked sample}} \quad (9)$$

联合方程(8)和(9)可以得到样品中 $^4\text{He}_{\text{sample}}$ 的绝对含量为

$$^4\text{He}_{\text{sample}} = ^4\text{He}_{Q \text{ standard}} \times [ (^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{Spiked sample}} / (^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{Spiked } Q \text{ standard}} ] \quad (10)$$

式中, $^4\text{He}/^3\text{He}$ 值可通过仪器测量获得, $^4\text{He}_{Q \text{ standard}}$ 为第  $N$  次充入 pipette 中 $^4\text{He}$ 气体的绝对含量, 简称  $Q_N$ 。从标准 $^4\text{He}$ 气体瓶( $V_{Q\text{-tank}} \approx 3 \text{ 300cc}$ )每取出 1 pipette( $V_{\text{pipette}} \approx 0.3\text{cc}$ )气体, 瓶中剩余的 $^4\text{He}$ 的绝对含量相应减少, 减少程度与气体瓶和 pipette 体积有关, 定义减少系数为  $DF$ (Depletion Factor), 则  $DF = V_{Q\text{-tank}} / (V_{Q\text{-tank}} + V_{\text{pipette}})$ , 因此  $Q_N = Q_I \times DF^{N-I}$ , 其中  $N$  和  $I$  均是  $Q$  的测量次数,  $DF$  的准确数值通过 2 个标准 $^4\text{He}$ 气体瓶(即  $Q$ -tank 和  $T$ -tank)相互校正得出。最终用理想气体状态方程( $PV = nRT$ )将获得的气体的绝对体积(ncc)转化成摩尔数, 其中  $T$  取室温 20℃(293K), 压强  $P$  为 1 个标准大气压,  $R$  为理想气体常数( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

## 2.3 U、Th 分析

锆石母体同位素 U 和 Th 的测试流程与前期实验(Li *et al.*, 2017)的描述基本一致, 可概括为以下几步: 1) 将萃取过 He 的样品放入 PFA(特氟龙)溶样小瓶中, 加入 25 $\mu\text{L}$  稀释剂( $^{235}\text{U}$ : 约 15ng/mL;  $^{230}\text{Th}$ : 约 5ng/mL)和 300 $\mu\text{L}$  氢氟酸; 空 Nb 囊加硝酸作为本底, 25 $\mu\text{L}$  标准溶液( $^{235}\text{U}$  和  $^{230}\text{Th}$  浓度约 24.08 ng/mL,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.007 \text{ 252}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 0$ )同样需要加入相同体积的稀释剂溶液。标准溶液和稀释剂的混合液简称 SP-ST。2) 将样品放入高压釜内衬, 并加入 10ml 氢氟酸和 400 $\mu\text{L}$  硝酸。3) 将内衬放入不锈钢高压釜(Parr 4748)中, 在 220℃ 的烘箱中加热 48h。4) 待高压釜冷却后, 取出 PFA 溶样小瓶放置于 80℃ 的加热板上, 蒸干溶液。5) 向所有溶样小瓶中加入 300 $\mu\text{L}$  盐酸, 向内衬中加入 9ml 盐酸。6) 在 200℃ 的烘箱中加热 24h。7) 待高

压釜冷却后,取出溶样小瓶放在 75℃ 的加热板上,当溶液蒸发至剩余约 100 $\mu$ L 时,加超纯水至 1ml,最后用电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry,简称 ICP-MS)Agilent 7900 进行测试。

扣除本底后获得  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  和  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  比值,结合 SP-ST 相应比值,根据同位素稀释法计算出锆石样品中  $^{238}\text{U}$  和  $^{232}\text{Th}$  的摩尔数。具体计算方法可参见文献(Evans *et al.*, 2005; 郑德文等, 2016; 王英等, 2017)。

## 2.4 年龄的计算

用测得的  $^4\text{He}$ 、U ( $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ ) 和 Th ( $^{232}\text{Th}$ ) 的摩尔数计算得到初始年龄  $Age_{\text{raw}}$  (Ma)。FCT 锆石均为结晶的微小单颗粒(长 185~344 $\mu\text{m}$ , 宽 85~177 $\mu\text{m}$ ),需根据颗粒尺寸进行  $\alpha$  粒子射出效应校正,以求取  $Ft$  参数。最后用初始年龄除以  $Ft$  值即得到校正后的年龄  $Age_{Ft}$ , 公式为  $Age_{Ft} = Age_{\text{raw}}/Ft$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 本底分析

本文测量  $^4\text{He}$  时的冷、热本底值如表 1 所示。表 1 的数据表明,冷本底平均值为  $7.65 \times 10^{-17}$  mol,热本底平均值为  $8.04 \times 10^{-17}$  mol。2 种本底值基本相同,FCT 锆石样品中  $^4\text{He}$  的平均含量为  $(1.88 \sim 8.82) \times 10^{-13}$  mol。FCT 锆石样品的  $^4\text{He}$  含量是热本底值的 1 000~10 000 倍以上,因此本底对于样品的  $^4\text{He}$  含量测试基本无影响。

样品 U 和 Th 元素本底的扣除是指在流程相同的前提下,用锆石样品测得的 U 和 Th cps 计数减去空 Nb 囊和酸试剂共同产生的 U 和 Th 的 cps 计数。 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  的本底 cps 计数如表 2 所示,其平均值分别为 18cps、431cps、5cps 和 176cps,而锆石样品相应的同位素平均 cps 计数分别为以上本底计数的 1 000 倍、100 倍、100 000 倍和 1 000 倍以上。因此,U 和 Th 的本底值可以忽略不计,对样品值几乎无影响。

### 3.2 年龄结果

利用经本底校正后的 U、Th 和 He 元素含量计算得到初始(U-Th)/He 年龄值,经  $Ft$  校正后,得到 11 个 FCT 锆石年龄值(表 3)。

FCT002 的年龄值为  $(34.16 \pm 0.61)$  Ma,明显偏老,可能是受到锆石极端 U、Th 分带的影响。这种异常的年龄结果在已发表的文章中也曾出现,如  $(36.5 \pm 2.3)$  Ma ( $2\sigma$ ) (Gleadow *et al.*, 2015)。有时也会出现异常年轻的值,如 19.1Ma 和 16.6Ma (Tagami *et al.*, 2003; Dobson, 2006)。这种极端异常值出现的概率比较小,有可能是受极端 U、Th 成分环带,流体包裹体等因素的影响,但真正的原因尚不清楚,仍需进一步的研究工作。其余 10 个 FCT 锆石的年龄范围是 26.61~31.91Ma,加权平均年龄是  $(28.8 \pm 3.1)$  Ma ( $2SD$ )。前人对 FCT 锆石做过大量

表 1  $^4\text{He}$  测量时的冷、热本底值  
Table 1 The cold and hot blanks of  $^4\text{He}$

本底	$^4\text{He}/\text{ncc}$	$^4\text{He}/\text{mol}$
CB-1	0.001 6	$6.79 \times 10^{-17}$
Nb HB-1	0.001 7	$7.24 \times 10^{-17}$
CB-2	0.001 9	$8.10 \times 10^{-17}$
Nb HB-2	0.002 0	$8.35 \times 10^{-17}$
CB-3	0.001 8	$7.60 \times 10^{-17}$
Nb HB-3	0.001 9	$7.74 \times 10^{-17}$
CB-4	0.001 9	$8.00 \times 10^{-17}$
Nb HB-4	0.002 0	$8.34 \times 10^{-17}$
CB-5	0.001 9	$7.75 \times 10^{-17}$
Nb HB-5	0.002 1	$8.53 \times 10^{-17}$

(U-Th)/He 年龄的测试工作, 所得的平均年龄也较为一致, 分别为  $(28.18 \pm 0.51) \text{ Ma}$  ( $1\sigma$ ) (孙敬博等, 2017)、 $(27.2 \pm 0.35) \text{ Ma}$  ( $2\sigma$ ) (McInnes *et al.*, 2009)、 $(28.3 \pm 0.4) \text{ Ma}$  ( $2\sigma$ ) (Gleadow *et al.*, 2015)、 $(28.6 \pm 1.4) \text{ Ma}$  ( $1\sigma$ ) (Tagami *et al.*, 2003)、 $(27.3 \pm 2.1) \text{ Ma}$  ( $2\sigma$ ) (Reiner *et al.*, 2002)、 $(28.3 \pm 2.6) \text{ Ma}$  ( $2\sigma$ ) (Reiners, 2005)、 $(28.29 \pm 2.6) \text{ Ma}$  ( $2\sigma$  外部误差) (Reiner *et al.*, 2006)、 $(28.4 \pm 0.3) \text{ Ma}$  (*SE*, 即标准误差) (喻顺等, 2019) 和  $(28.8 \pm 2.6) (1SD)$  (Wu *et al.*, 2018)。图 1 显示本文所获得的 FCT 年龄与文献中多个实验室获得的年龄是一致的, 表明本文所述的实验室流程可以得到可靠的锆石 (U-Th)/He 年龄。结合本文数据和前人已发表的数据进行分析, 本文共统计 FCT 锆石 (U-Th)/He 年龄数据 205 个 (图 1), 不考虑文献中被作者认为是异常的年龄值 (5 个) 及本文工作得到的  $34.46 \text{ Ma}$  的数据点, 剩余 199 个数据点的 FCT 锆石加权平均 (U-Th)/He 年龄值为  $(28.35 \pm 3.77) \text{ Ma}$

( $2\sigma_{199}$ , 13.2%,  $n=199$ ), 且满足正态分布曲线 (图 2)。前人通过统计同一实验室或不同实验室数据得到的 FCT 锆石年龄参考值有  $(28.29 \pm 2.6) \text{ Ma}$  ( $2\sigma_{114}$ , 9.3%,  $n=114$ ) (Reiners *et al.*, 2006) 和  $(28.3 \pm 3.1) \text{ Ma}$  ( $2\sigma_{127}$ , 10.9%,  $n=127$ ) (Dobson *et al.*, 2008)。3 种统计结果所得的加权平均年龄值非常接近, 为  $28.29 \sim 28.35 \text{ Ma}$ , 在图 1 中以实线表示, 但均表现出较大的离散度 (约 10% 及以上)。年龄值的分散程度高, 除了与可能存在的 FCT 锆石本身强烈的 U、Th 分带因素 (Reiners *et al.*, 2002; Dobson *et al.*, 2008) 相关外, 还可能与不同实验室之间使用的 FCT 锆石的采样位置不同有关。

本文参与 (U-Th)/He 平均年龄计算的 10 个 FCT 锆石的 Th/U 比值范围是  $0.52 \sim 0.67$  (表 3)。通过统计已发表结果的 189 个 FCT 锆石的 Th/U 比值, 发现仅有 3 个 Th/U 比值较高, 分别为  $1.12$  (Wu *et al.*, 2018)、 $1.16$  (喻顺等, 2019) 和  $1.5$  (Dobson, 2006), 其余 186 个 (占比 >98%) 的 Th/U 比值均 <1, 分布于  $0.27 \sim 1.00$  范围内且满足正态分布。本文所测量的 10 个 Th/U 比值在正常范围内, 结合前人的结果, 共有 196 个 FCT 锆石的 Th/U 比值正态分布于  $0.27 \sim 1.00$  (图 3), 其平均比值为  $0.56$  ( $n=196$ )。

表 2 超纯水、空 Nb 囊+酸液的 U、Th 本底值

Table 2 U, Th backgrounds of Mill-Q water, empty Nb capsules plus acid solutions

本底	$^{230}\text{Th}/\text{cps}$	$^{232}\text{Th}/\text{cps}$	$^{235}\text{U}/\text{cps}$	$^{238}\text{U}/\text{cps}$
H <sub>2</sub> O-1	0.33	16.40	1.00	9.67
H <sub>2</sub> O-2	0	6.00	1.32	35.26
H <sub>2</sub> O-3	0.33	4.67	2.67	9.67
H <sub>2</sub> O-4	0	1.00	0	1.00
H <sub>2</sub> O-5	0	0.67	0	4.00
H <sub>2</sub> O-6	0	0.33	0	1.33
H <sub>2</sub> O-7	0	0.33	0	2.33
H <sub>2</sub> O-8	2.00	12.00	0.33	7.00
H <sub>2</sub> O-9	0	0.67	0	2.00
H <sub>2</sub> O-10	0	1.00	0.67	1.33
Nb+酸试剂-1	18.67	553.42	11.26	211.78
Nb+酸试剂-2	14.33	372.05	8.93	208.11
Nb+酸试剂-3	16.67	439.40	5.65	261.89
Nb+酸试剂-4	9.00	403.73	4.92	174.37
Nb+酸试剂-5	9.67	419.73	1.20	152.59
Nb+酸试剂-6	7.33	351.05	4.27	128.17
Nb+酸试剂-7	8.67	542.75	3.29	168.99
Nb+酸试剂-8	56.67	276.71	1.99	51.60
Nb+酸试剂-9	11.67	285.04	2.28	177.25
Nb+酸试剂-10	28.00	661.77	2.23	223.82

表3 FCT 锆石 U、Th、He 含量及  $F_t$  校正后的 (U-Th)/He 年龄值Table 3 The concentrations of U, Th, He and  $F_t$  corrected (U-Th)/He ages for FCT zircons

样品号	U/mol	$1\sigma$	Th/mol	$1\sigma$	Th/U	He/mol	$1\sigma$	初始年龄 /Ma	$1\sigma$	eU/ppm	长度 / $\mu\text{m}$	宽度1 / $\mu\text{m}$	宽度2 / $\mu\text{m}$	$F_t$ 质量 / $\mu\text{g}$	$F_t$ 校正年龄 /Ma	$1\sigma$	
																	$1\sigma$
FCT001	$2.36 \times 10^{-11}$	$4.19 \times 10^{-13}$	$1.41 \times 10^{-11}$	$2.51 \times 10^{-13}$	0.60	$8.82 \times 10^{-13}$	$8.85 \times 10^{-15}$	25.52	0.47	251.96	311.2	175.0	154.9	0.876	25.3	29.13	0.54
FCT002	$4.74 \times 10^{-12}$	$8.24 \times 10^{-14}$	$3.73 \times 10^{-12}$	$6.85 \times 10^{-14}$	0.79	$2.01 \times 10^{-13}$	$2.02 \times 10^{-15}$	27.91	0.50	211.44	185.8	85.5	85.0	0.817	6.3	34.16	0.61
FCT003	$1.49 \times 10^{-11}$	$2.46 \times 10^{-13}$	$9.98 \times 10^{-12}$	$1.15 \times 10^{-13}$	0.67	$5.61 \times 10^{-13}$	$5.64 \times 10^{-15}$	25.43	0.45	234.19	312.5	121.1	98.7	0.856	17.4	29.71	0.53
FCT004	$1.40 \times 10^{-11}$	$2.15 \times 10^{-13}$	$8.95 \times 10^{-12}$	$1.07 \times 10^{-13}$	0.64	$4.85 \times 10^{-13}$	$4.85 \times 10^{-15}$	23.40	0.39	253.08	344.0	98.3	96.0	0.840	15.1	27.86	0.46
FCT005	$9.04 \times 10^{-12}$	$1.31 \times 10^{-13}$	$5.22 \times 10^{-12}$	$6.46 \times 10^{-14}$	0.58	$3.54 \times 10^{-13}$	$3.56 \times 10^{-15}$	26.93	0.44	240.76	216.0	111.3	90.3	0.844	10.1	31.91	0.52
FCT006	$1.36 \times 10^{-11}$	$2.15 \times 10^{-13}$	$7.77 \times 10^{-12}$	$1.00 \times 10^{-13}$	0.57	$5.10 \times 10^{-13}$	$5.15 \times 10^{-15}$	25.87	0.45	204.14	239.8	140.0	114.2	0.875	17.8	29.57	0.51
FCT007	$9.74 \times 10^{-12}$	$1.59 \times 10^{-13}$	$5.54 \times 10^{-12}$	$7.45 \times 10^{-14}$	0.57	$3.27 \times 10^{-13}$	$3.29 \times 10^{-15}$	23.09	0.41	153.40	298.2	123.1	99.8	0.859	17.0	26.88	0.48
FCT008	$6.11 \times 10^{-12}$	$9.91 \times 10^{-14}$	$3.23 \times 10^{-12}$	$4.00 \times 10^{-14}$	0.53	$2.11 \times 10^{-13}$	$2.12 \times 10^{-15}$	23.93	0.42	220.75	199.3	89.3	89.1	0.827	7.4	28.94	0.51
FCT009	$2.22 \times 10^{-11}$	$3.78 \times 10^{-13}$	$1.17 \times 10^{-11}$	$1.27 \times 10^{-13}$	0.52	$8.32 \times 10^{-13}$	$8.27 \times 10^{-15}$	25.96	0.47	169.59	302.3	177.4	173.4	0.883	34.9	29.40	0.53
FCT010	$1.06 \times 10^{-11}$	$1.69 \times 10^{-13}$	$6.00 \times 10^{-12}$	$7.18 \times 10^{-14}$	0.57	$3.95 \times 10^{-13}$	$3.99 \times 10^{-15}$	25.68	0.45	144.78	221.6	161.2	118.1	0.885	19.6	29.02	0.51
FCT011	$5.77 \times 10^{-12}$	$1.10 \times 10^{-13}$	$3.44 \times 10^{-12}$	$6.25 \times 10^{-14}$	0.60	$1.88 \times 10^{-13}$	$1.90 \times 10^{-15}$	22.35	0.44	188.95	188.4	97.5	96.5	0.840	8.2	26.61	0.52

### 3.3 讨论

本文中所有样品在用激光提取子体同位素 He 时, 都会提取 2 次或 2 次以上来确保 He 完全释放, 因此可以避免  $^4\text{He}$  的不完全提取导致锆石年龄偏年轻的影响。而在多次提取的过程中, 锆石颗粒是否会因加热温度过高使得 U 和 Th 扩散丢失也是需要关注的问题。图 4 显示, 本文所有锆石的 Th/U 比值和 (U-Th)/He 年龄值之间不存在明显的线性关系, 这充分证明了 He 提取过程中激光加热的的时间和能量刚好合适, 没有因过度加热或者不完全加热使年龄偏老或偏年轻 (Reiners *et al.*, 1999)。

FCT 锆石的 (U-Th)/He 年龄结果较为分散, 分散度约达 10% (Reiners *et al.*, 2006; Dobson *et al.*, 2008), 这可能源于流体和矿物包裹体, U、Th 分带及晶体的几何形状等。挑选样品时应尽量剔除含有包裹体的颗粒, 如果包裹体  $< 2\mu\text{m}$ , 则包裹体本身产生的  $^4\text{He}$  含量非常小, 不足以对年龄结果产生影响 (Reiners, 2005); 如果包裹体是  $< 17\mu\text{m}$  的磷灰石, 一般也不会影响年龄结果 (Dobson, 2006)。不同实验室所获得的 FCT 锆石包裹体种类可能不同, 有的 FCT 锆石中主要的包裹体矿物是碱性长石和石英 (Reiners *et al.*, 2001), 而有的主要是磷灰石 (Lanphere *et al.*, 2001; Dobson, 2006)。不同的包裹体种类和特征可能代表这些 FCT 锆石来自不同的采样地点。FCT 锆石一般不含富 U、Th 的矿物相, 因此极少量的矿物包裹体对于 FCT 锆石的 (U-Th)/He 年龄影响很小, 但流体包裹体的组分较复杂, 会使最终的年龄因缺乏母体同位素来源而在不同程度上偏老, 因此应尽量去除含有流体包裹体的颗粒 (Dobson, 2006)。我们在正交偏光显微镜下尽量挑选无包裹体的单颗粒, 但受显微镜本身分辨率的限制, 不能完全排除极微小包裹体、尤其是流体

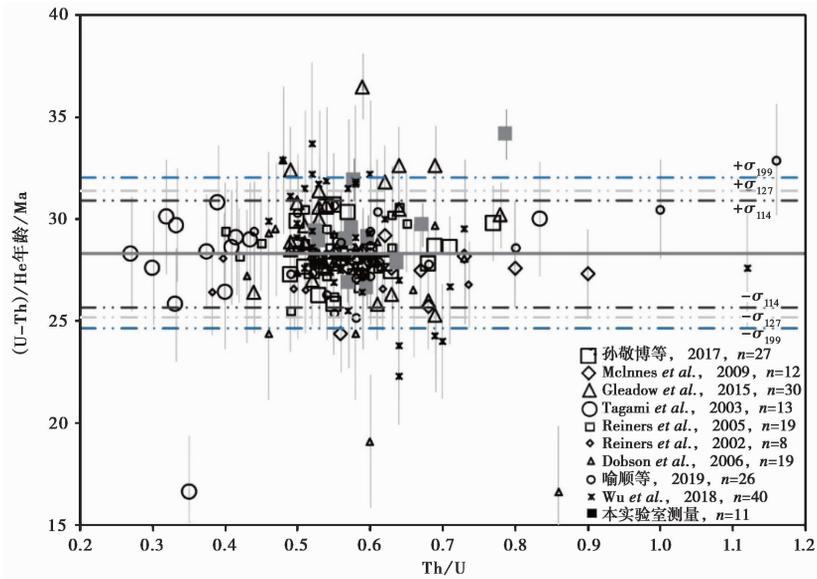


图 1 205 个 FCT 锆石 (U-Th)/He 年龄与 Th/U 比值关系图

Fig. 1 (U-Th)/He age versus Th/U ratio of 205 FCT zircons.

实线代表 3 个不同的加权平均年龄值

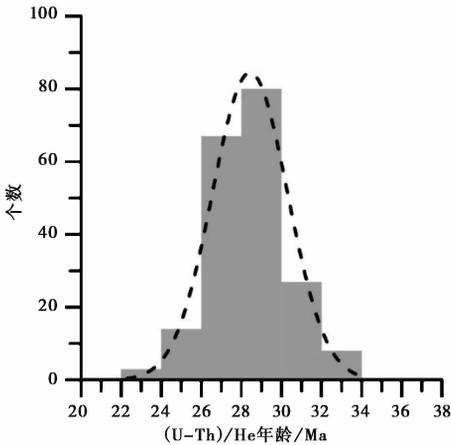


图 2 199 个 FCT 锆石的 (U-Th)/He 年龄概率分布图, 数据来自本实验室和国内外其它实验室已发表的测量结果

Fig. 2 Probability distribution for (U-Th)/He ages of 199 FCT zircon grains based on the data of this work and published results measured in other laboratories.

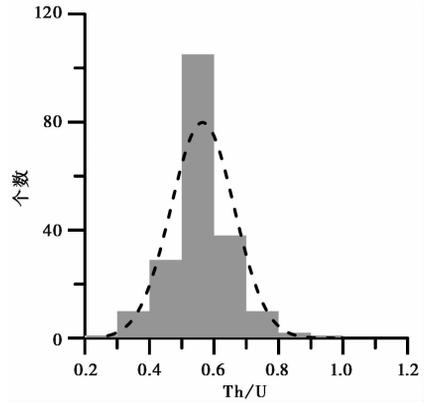


图 3 196 个 FCT 锆石的 Th/U 比值概率分布, 数据来自本实验室和国内外其它实验室已发表的测量结果

Fig. 3 Probability distribution for Th/U ratios of 196 FCT zircon grains based on the data of this work and published results measured in other laboratories.

包裹体依然存在的可能性。

经测量后计算的 FCT 锆石初始年龄都需要进行  $\alpha$  粒子反冲校正, 而晶体的几何形状与  $\alpha$  反冲校正有关 (Farley, 2002)。实际锆石样品的几何形状多样, 除了需准确测量颗粒的长、宽尺寸, 还需选择合适的模型计算表面积和体积比值, 进而获得  $\alpha$  反冲校正参数。为了尽量减小

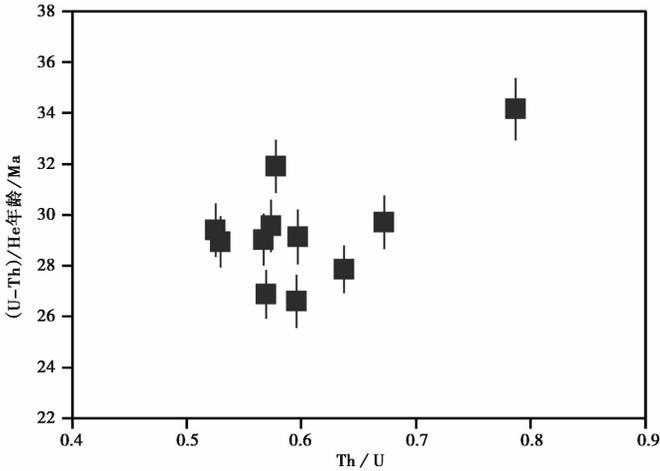


图 4 本文测量的 FCT 锆石 (U-Th)/He 年龄 (实心正方形) 与 Th/U 比值的关系图

Fig. 4 The relationship between FCT zircon (U-Th)/He age (solid square) and Th/U ratio measured in this study.

误差, 本文中的所有样品都是形状比较完整的颗粒, 并经多次测量长、宽以求取平均值。U、Th 分带一般被认为是导致 FCT 锆石年龄分散的主要原因。 $\alpha$  反冲校正的假设条件是颗粒内部的 U、Th 均匀分布, 然而锆石本身 U、Th 分带却普遍发育 (Hanchar *et al.*, 2003)。因此, U、Th 分布均匀的假设条件会导致  $\alpha$  粒子反冲丢失的部分被严重高估或者低估, 极端情况下会使年龄值被低估 50% (Dobson, 2006)。U、Th 分带将破坏晶体中的 He 浓度梯度, 对部分扩散损失有显著影响, 在缓慢冷却过程中尤为明显。高 U、Th 分带会使因  $\alpha$  粒子辐射产生的晶格缺陷 (辐射损伤) 密度变大, 进而导致动力学扩散行为发生改变。晶格辐射损伤可用等效  $eU$  (即  $eU = U + 0.235Th$ ) 来衡量, 晶格遭受过辐射损伤, 可能导致内部的 U、Th 分布不均匀, 使得年龄值与  $eU$  线性相关, 但对于快速冷却的样品而言这种线性关系不明显 (Guenther *et al.*, 2014; 孙敬博等, 2017)。本文所测量的 FCT 锆石均经历了快速冷却历史,  $eU$  值和年龄值未见明显的线性关系 (图 5), 由此可知本文测量的锆石样品受辐射损伤的影响较小。

以往的锆石阴极发光图谱和背散射电子图像均显示晶体内存在大量明显的 U、Th 分带, 这些 U、Th 的不均匀分布会导致  $Ft$  校正误差变大 (Dobson, 2006), 这种情况在以往对磷灰石成分分带的研究中得到验证。研究表明, 对于磷灰石单颗粒, U、Th 的含量从核部到边缘增长 50 倍的极端分带现象会直接导致  $Ft$  系数的校正误差达到 12%, 而这一结论也有可能解释 FCT 锆石年龄达 8% 的离散度 (Farley *et al.*, 1996; Reiners *et al.*, 2002)。

Boyce 等 (2005) 主要采用了建模的方式对 U、Th 分带比较普遍的 Durango 磷灰石标样碎片年龄离散度大 (8%) 的成因进行探讨, 用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (Laser Ablation Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry, 简称 LA-ICP-MS) 测量了分带剖面的 U、Th 含量, 结果为: U, 10.1~15.0ppm; Th, 203~329ppm; U 的浓度变化为 50%, 而 Th 约 60%。我们用 X 射线元素图谱 (X-ray elemental mapping, 简称 XRE) 对单颗粒 Durango 磷灰石进行成分分析, 绘制出成分图像。在背散射电子 (Backscattered Electron, 简称 BSE) 图像中无法清晰地 (非常模糊, 仅可勉强分辨出来) 分辨出 U、Th 分带或环带, 因为在稀土元素 (Rare-earth Element, 简称

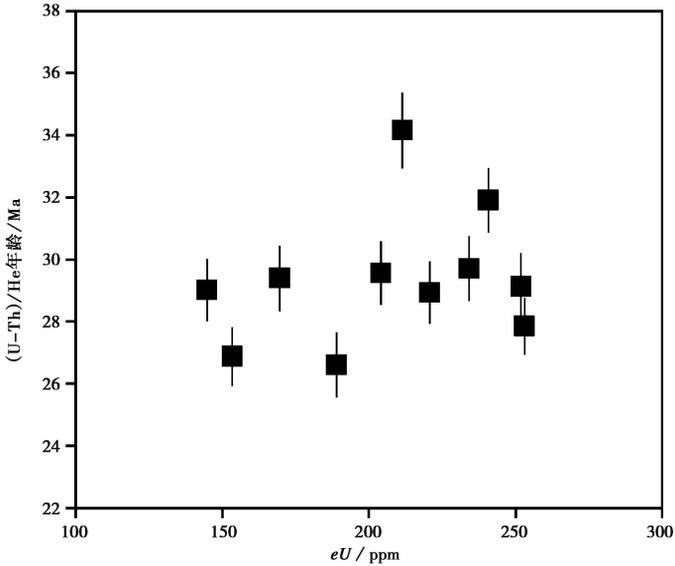


图 5 本文测量的 FCT 锆石年龄(实心正方形)与  $eU$  关系图

Fig. 5 The relationship between FCT zircon (U-Th)/He age (solid square) and  $eU$  measured in this study.

REE) 含量高的磷灰石样品中, 根据原子重量不同而成像的 BSE 图像无法将 U、Th 与 REE 等区分开, 故看到的多为 REE 分带。使用 BSE 对磷灰石样品进行成像, 只能看到非常模糊的同心环带。高分辨率的 X 射线元素图像 (X-ray elemental maps, 简称 XRE maps) 可以解决这个问题, 但磷灰石本身的 U、Th 含量很低, 可获得的成分信息非常有限, 仍然不能清楚地显示 U、Th 分带。研究表明 (Bea *et al.*, 1999), Y 可代替 U, Si 可代替 Th, 而在磷灰石中 Y 和 Si 的含量恰好很高, 可以很好地呈现因浓度变化而出现的元素分带。结合 LA-ICP-MS 和 XRE maps 结果, 并基于一定的假设进行建模, 所得结果显示, 当 Th 浓度变化程度增大 2 倍时, 最大年龄误差可增大 3 倍; 元素分带宽度变化对年龄误差影响 > 8%。由于晶内  $\alpha$  粒子反冲, U、Th 分带会导致  $^4\text{He}$  与 U、Th 的不均匀分布在空间上不能完全一一对应。颗粒内部小碎片的年龄将出现较大的离散度。

本文获得的 11 个 FCT 锆石的 (U-Th)/He 年龄值, 其中 1 个年龄偏老, 为  $(34.16 \pm 0.61) \text{ Ma}$  ( $1\sigma$ ), 这种偏老的 FCT 锆石年龄在其它文献中也有出现 (Dobson, 2006; Gleadow *et al.*, 2015), 该异常年龄值可能由流体包裹体, 极端 U、Th 分带等原因所致。其余 10 个 FCT 锆石的年龄范围是 26.61 ~ 31.91 Ma, 加权平均年龄是  $(28.8 \pm 3.1) \text{ Ma}$  ( $2SD$ )。该平均年龄与国际其它多个实验室所获得的年龄 (图 1) 在误差范围内一致, 说明本实验的锆石实验流程是可靠的, 获得的年龄是准确的。

## 4 结论

本文对国际标样 FCT 锆石进行 (U-Th)/He 年龄测试, 除 1 个异常偏老的年龄外, 其余年龄分布在 26.61 ~ 31.91 Ma 之间, 加权平均年龄是  $(28.8 \pm 3.1) \text{ Ma}$  ( $2SD$ )。该平均年龄与国际其它多个实验室所获得的年龄在误差范围内一致, 说明本文所采用的实验流程可靠。对于 U、Th

分带和浓度差异普遍存在的锆石样品,在进行(U-Th)/He实验之前,确定U、Th元素在晶体中的分布对于了解几何形状和元素分带对核反冲和扩散作用的影响以及(U-Th)/He年龄数据的解释至关重要。而借助微区原位分析手段避开环带及微小包裹体,对锆石颗粒内部U、Th分布均匀的部位直接进行剥蚀可能是解决年龄分散问题的可行方法,但由于微区剥蚀降低了信号量,故对仪器的灵敏度和测试精度又提出了更高的要求。

## 参 考 文 献

- 孙敬博, 陈文, 喻顺, 等. 2017. 锆石(U-Th)/He定年技术研究[J]. 岩石学报, 33(6): 1947—1956.
- SUN Jing-bo, CHEN Wen, YU Shun, *et al.* 2017. Study on zircon(U-Th)/He dating technique [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(6): 1947—1956(in Chinese).
- 王英, 郑德文, 武颖, 等. 2017. 磷灰石单颗粒(U-Th)/He测年实验流程的建立及验证[J]. 地震地质, 39(6): 1143—1157. doi: 10.3969/j.issn.0253-4967.2017.06.004.
- WANG Ying, ZHENG De-wen, WU Ying, *et al.* 2017. Measurement procedure of single-grain apatite(U-Th)/He dating and its validation by Durango apatite standard [J]. *Seismology and Geology*, 39(6): 1143—1157(in Chinese).
- 喻顺, 陈文, 孙敬博, 等. 2019. 锆石He扩散行为: FCT锆石扩散实验的制约[J]. 中国科学(D辑), 49(4): 656—670.
- YU Shun, CHEN Wen, SUN Jing-bo, *et al.* 2019. Diffusion of helium in FCT zircon [J]. *Science in China(Ser D)*, 49(4): 656—670(in Chinese).
- 郑德文, 武颖, 庞建章, 等. 2016. (U-Th)/He热年代学原理, 测试及应用[J]. 第四纪研究, 36(5): 1027—1036.
- ZHENG De-wen, WU Ying, PANG Jian-zhang, *et al.* 2016. Fundamentals, dating and application of(U-Th)/He thermochronology [J]. *Quaternary Sciences*, 36(5): 1027—1036(in Chinese).
- Bea F, Montero P. 1999. Behavior of accessory phases and redistribution of Zr, REE, Y, Th, and U during metamorphism and partial melting of metapelites in the lower crust: An example from the Kinzigite Formation of Ivrea-Verbano, NW Italy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7-8): 1133—1153.
- Boyce J W, Hodges K V. 2005. U and Th zoning in Cerro de Mercado(Durango, Mexico) fluorapatite: Insights regarding the impact of recoil redistribution of radiogenic  $^4\text{He}$  on(U-Th)/He thermochronology [J]. *Chemical Geology*, 219(1-4): 261—274.
- Canada A S, Cassel E J, Stockli D F, *et al.* 2019. Accelerating exhumation in the Eocene North American Cordilleran hinterland: Implications from detrital zircon(U-Th)/(He-Pb)double dating [J]. *Geological Society of America Bulletin*. In press. doi: <https://doi.org/10.1130/B35160.1>.
- Carpéna J, Mailhé D. 1987. Fission-track dating calibration of the Fish Canyon Tuff standard in French reactors [J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 66(1-2): 53—59.
- Collett C M, Duvall A R, Flowers R M, *et al.* 2019. The timing and style of oblique deformation within New Zealand's Kaikōura Ranges and Marlborough fault system based on low-temperature thermochronology [J]. *Tectonics*, 38(4): 1250—1272.
- Danišík M, Schmitt A K, Stockli D F, *et al.* 2017. Application of combined U-Th-disequilibrium/U-Pb and(U-Th)/He zircon dating to tephrochronology [J]. *Quaternary Geochronology*, 40:23—32.
- Dazé A, Lee J K W, Villeneuve M. 2003. An intercalibration study of the Fish Canyon sanidine and biotite  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

- standards and some comments on the age of the Fish Canyon Tuff [J]. *Chemical Geology*, 199(1-2): 111—127.
- Dobson K J. 2006. The zircon (U-Th)/He thermochronometer: Development and application of thermochronometers in igneous provinces [D]. University of Glasgow, Glasgow: 279.
- Dobson K J, Stuart F M, Dempster T J. 2008. U and Th zonation in Fish Canyon Tuff zircons: Implications for a zircon (U-Th)/He standard [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19): 4745—4755.
- Evans N J, Byrne J P, Keegan J T, *et al.* 2005. Determination of uranium and thorium in zircon, apatite, and fluorite: Application to laser (U-Th)/He thermochronology [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(12): 1159—1165.
- Farley K A. 2000. Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B2): 2903—2914.
- Farley K A. 2002. (U-Th)/He dating: Techniques, calibrations, and applications [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 819—844.
- Farley K A, Wolf R A, Silver L T. 1996. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4223—4229.
- Gleadow A, Harrison M, Kohn B, *et al.* 2015. The Fish Canyon Tuff: A new look at an old low-temperature thermochronology standard [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 424:95—108.
- Guenther W R, Reiners P W, Tian Y T. 2014. Interpreting date-eU correlations in zircon (U-Th)/He datasets: A case study from the Longmen Shan, China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 43:328—339.
- Hanchar J M, Watson E B. 2003. Zircon saturation thermometry [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 89—112.
- House M A, Farley K A, Kohn B P. 1999. An empirical test of helium diffusion in apatite: Borehole data from the Otway Basin, Australia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(4): 463—474.
- House M A, Farley K A, Stockli D. 2000. Helium chronometry of apatite and titanite using Nd-YAG laser heating [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(3-4): 365—368.
- House M A, Wernicke B P, Farley K A, *et al.* 1997. Cenozoic thermal evolution of the central Sierra Nevada, California, from (U-Th)/He thermochronometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 151(3-4): 167—179.
- Hurford A J, Hammerschmidt K. 1985.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K/Ar dating of the Bishop and Fish Canyon Tuffs: Calibration ages for fission-track dating standards [J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 58(1-2): 23—32.
- Jess S, Stephenson R, Roberts D H, *et al.* 2019. Differential erosion of a Mesozoic rift flank: Establishing the source of topography across Karrat, central West Greenland [J]. *Geomorphology*, 334:138—150.
- Ketcham R A, Van Der Beek P, Barbarand J, *et al.* 2018. Reproducibility of thermal history reconstruction from apatite fission-track and (U-Th)/He data [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(8): 2411—2436.
- Lanphere M A, Baadsgaard H. 2001. Precise K-Ar,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , Rb-Sr and U/Pb mineral ages from the 27.5 Ma Fish Canyon Tuff reference standard [J]. *Chemical Geology*, 175(3-4): 653—671.
- Li Y J, Zheng D W, Wu Y, *et al.* 2017. A potential (U-Th)/He zircon reference material from Penglai zircon megacrysts [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(3): 359—365.
- McInnes B I A, Evans N J, McDonald B J, *et al.* 2009. Zircon U-Th-Pb-He double dating of the Merlin kimberlite field, Northern Territory, Australia [J]. *Lithos*, 112:592—599.
- McInnes B I A, Farley K A, Sillitoe R H, *et al.* 1999. Application of apatite (U-Th)/He thermochronometry to the determination of the sense and amount of vertical fault displacement at the Chuquicamata porphyry copper deposit, Chile [J]. *Economic Geology*, 94(6): 937—947.
- Reiners P W. 2005. Zircon (U-Th)/He thermochronometry [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58(1):

151—179.

- Reiners P W, Brady R, Farley K A, *et al.* 2000. Helium and argon thermochronometry of the Gold Butte block, south Virgin Mountains, Nevada [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 178(3-4): 315—326.
- Reiners P W, Campbell I H, Nicolescu S, *et al.* 2005. (U-Th)/(He-Pb) double dating of detrital zircons [J]. *American Journal of Science*, 305(4): 259—311.
- Reiners P W, Farley K A. 1999. Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3845—3859.
- Reiners P W, Farley K A. 2001. Influence of crystal size on apatite (U-Th)/He thermochronology: An example from the Bighorn Mountains, Wyoming [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(3-4): 413—420.
- Reiners P W, Farley K A, Hickes H J. 2002. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of zircon: Initial results from Fish Canyon Tuff and Gold Butte [J]. *Tectonophysics*, 349(1-4): 297—308.
- Reiners P W, Nicolescu S. 2006. Measurement of parent nuclides for (U-Th)/He chronometry by solution sector ICP-MS [R]. *Arizona Radiogenic Helium Dating Laboratory Report 1*: 33. <http://www.geo.arizona.edu/~reiners/arhdl/arhdl.htm>.
- Renne P R, Deino A L, Walter R C, *et al.* 1994. Intercalibration of astronomical and radioisotopic time [J]. *Geology*, 22(9): 783—786.
- Schmitz M D, Bowring S A. 2001. U-Pb zircon and titanite systematics of the Fish Canyon Tuff: An assessment of high-precision U-Pb geochronology and its application to young volcanic rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15): 2571—2587.
- Spotila J A, Farley K A, Sieh K. 1998. Uplift and erosion of the San Bernardino Mountains associated with transpression along the San Andreas Fault, California, as constrained by radiogenic helium thermochronometry [J]. *Tectonics*, 17(3): 360—378.
- Tagami T, Farley K A, Stockli D F. 2003. (U-Th)/He geochronology of single zircon grains of known Tertiary eruption age [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 207(1-4): 57—67.
- Whitney J A, Stormer Jr J C. 1985. Mineralogy, petrology, and magmatic conditions from the Fish Canyon Tuff, central San Juan volcanic field, Colorado [J]. *Journal of Petrology*, 26(3): 726—762.
- Wu L, Monié P, Wang F, *et al.* 2018. Multi-phase cooling of Early Cretaceous granites on the Jiaodong Peninsula, East China: Evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and (U-Th)/He thermochronology [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 334—347.
- Yin J, Chen W, Xiao W, *et al.* 2018. Tracking the multiple-stage exhumation history and magmatic-hydrothermal events of the West Junggar region, NW China: Evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and (U-Th)/He thermochronology [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 159: 130—141.

## (U-TH)/HE DATING OF INTERNATIONAL STANDARD FISH CANYON TUFF ZIRCON

WANG Ying<sup>1)</sup> ZHENG De-wen<sup>2)</sup> LI You-juan<sup>1)</sup> WU Ying<sup>1)</sup>

1) State Key Laboratory of Earthquake Dynamics, Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100029, China

2) State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

### Abstract

Zircon is one of the most commonly used accessory minerals rich in U and Th for (U-Th)/He dating system. Compared with apatite, zircon has a higher He closure temperature ( $\sim 190^{\circ}\text{C}$ ), which gives it more advantages in solving the problem of source material and thermal history reconstruction in sedimentary basins. However, the crystals of zircons often have U and Th zoning development, with obvious differences in concentration. Even the standard sample of FCT (Fish Canyon Tuff) zircon which is widely used in (U-Th)/He dating has an average age dispersion of about 10%. In this study, the Alphachron He isotope mass spectrometer is used for laser melting of a batch of single grains of FCT zircon (11 grains) to determine their  $^4\text{He}$  content. The contents of U and Th of parent isotopes are accurately determined by automatic injection of Agilent 7900 ICP-MS and isotope dilution method. The Th/U ratios of the 10 FCT zircons calculated with (U-Th)/He average age in this paper range from 0.52 to 0.67, which are consistent with the Th/U ratios of 186 reported so far. According to the Th/U ratios of 189 FCT zircons published in the statistical literature, we found that only three of them had high Th/U ratios, namely, 1.12, 1.16 and 1.5, the other 186 FCT zircons (occupy  $>98\%$ ) had a Th/U ratio less than 1. Based on previous results and the 10 Th/U ratios measured in this paper, 196 FCT zircons have a normal Th/U ratio ranging from 0.27 to 1.00, with an average ratio of 0.56 ( $n=196$ ). Excluding one abnormally old age, the (U-Th)/He ages of the remaining FCT zircons in this study range from 26.61 to 31.91 Ma, with a weighted mean age of  $(28.8\pm 3.1)\text{Ma}$  ( $2SD, n=10$ ), which is consistent with the mean age of  $(28.3\pm 3.1)\text{Ma}$ ,  $2\sigma, n=127$  or  $(28.29\pm 2.6)\text{Ma}$  ( $2\sigma$  external error, 9.3%,  $n=114$ ) obtained by several other international laboratories. This indicates that the zircon single particle (U-Th)/He dating process established by our laboratory is reliable. For the zircon samples with U, Th banding and concentration differences prevailing, determining the distribution of U, Th elements in the crystal prior to the (U-Th)/He experiment is essential for understanding effects of geometry and elemental zoning on nuclear recoil and diffusion and the interpretation of (U-Th)/He age data.

**Key words** (U-Th)/He dating, FCT zircon, laser melting, isotope dilution method

[作者简介] 王英, 女, 1984 年生, 2014 年于中国科学院地质与地球物理研究所获地球化学专业博士学位, 工程师, 主要从事 (U-Th)/He 低温热年代学研究, 电话: 010-62009091, E-mail: wangying@ies.ac.cn。