

# 锆石 LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年 及微量元素的同时测定

王 岚<sup>1,2)</sup>, 杨理勤<sup>1)</sup>, 王亚平<sup>3)</sup>, 张 勇<sup>1)</sup>, 陈 雪<sup>1)</sup>, 冯 亮<sup>1)</sup>, 陈占生<sup>1)</sup>

1) 中国人民武装警察部队黄金地质研究所, 河北廊坊 065000;

2) 中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083;

3) 国家地质实验测试中心, 北京 100037

**摘 要:** 利用配有的 New Wave 213 nm 激光和 ThermoFisher X Series 2 四极杆等离子体质谱, 对年龄在 158 ~ 1065 Ma 之间的 5 个标准锆石进行了 U-Pb 同位素和微量元素的同时测定。测定结果显示, 在激光频率为 10 Hz, 斑束直径为 30  $\mu\text{m}$  下, 91500、GJ-1、TEMORA-1、Plešovice 和 Qinghu 标准锆石所获得的加权平均年龄分别为(1059 $\pm$ 11) Ma ( $2\sigma$ , n=21), (604.4 $\pm$ 4.7) Ma ( $2\sigma$ , n=25), (419.3 $\pm$ 3.4) Ma ( $2\sigma$ , n=14), (338.7 $\pm$ 2.4) Ma ( $2\sigma$ , n=23)和(158.9 $\pm$ 1.7) Ma ( $2\sigma$ , n=18), 年龄分析测定的单点相对偏差( $2\sigma$ )均小于 5.6%, 加权平均年龄的相对偏差( $2\sigma$ )均小于 1.08%。5 个标准锆石定年结果在误差范围内与前人报道的年龄值完全一致。在相同的测试条件下, 以 NIST610 为外标, 对上述标准锆石的微量元素进行了同时测定, Plešovice 除了 Nb 比文献给定的值偏高外, 其余微量元素和 91500 微量元素的测定结果都落在文献报道的范围之内, GJ-1 中的 Pb、Th 和 U 落在 TIMS 测定值的范围之内, TEMORA-1 中的 Th 和 U 落在 SHRIMP 测定的值之内, Qinghu 中的 Th 和 U 落在 SIMS 测定的值之内。从 5 个标准锆石的稀土元素球粒陨石标准化曲线可看出, 所获得的稀土元素的相对含量也准确。

**关键词:** LA-ICP-MS; 锆石; U-Pb 定年; 微量元素

中图分类号: P597; P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.05.07

## In Situ U-Pb Dating and Trace Element Simultaneity Determination of Zircon by LA-ICP-MS

WANG Lan<sup>1,2)</sup>, YANG Li-qin<sup>1)</sup>, WANG Ya-ping<sup>3)</sup>, ZHANG Yong<sup>1)</sup>, CHEN Xue<sup>1)</sup>,  
FENG Liang<sup>1)</sup>, CHEN Zhan-sheng<sup>1)</sup>

1) Institute of Gold Geology, Chinese Armed Police Force, Langfang, Hebei 065000;

2) Institute of Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083;

3) National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037

**Abstract:** Various reference zircons 158–1060 Ma in age and trace elements were analyzed simultaneously using New Wave 213 nm laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). The results showed that the weighted average ages of 91500, GJ-1, TEMORA-1, Plešovice and Qinghu standard zircons were (1059 $\pm$ 11) Ma ( $2\sigma$ , n=21), (604.4 $\pm$ 4.7) Ma ( $2\sigma$ , n=25), (419.3 $\pm$ 3.4) Ma ( $2\sigma$ , n=14), (338.7 $\pm$ 2.4) Ma ( $2\sigma$ , n=23) and (158.9 $\pm$ 1.7) Ma ( $2\sigma$ , n=18) respectively when the laser frequency was 10 Hz and laser ablation spot size was 30  $\mu\text{m}$ . The relative errors ( $2\sigma$ ) of a single point of age were all smaller than 5.6%, and the relative deviation ( $2\sigma$ ) of weighted average age were all smaller than 1.08%. The results agree with the ID-TIMS and SHRIMP data reported previously. Using NIST 610 as the reference material and <sup>29</sup>Si as the internal calibrate, the authors analyzed twenty trace and rare earth elements for these reference zircons under the same test condition. All the

本文由中国人民武装警察部队黄金指挥部博士后科研基金(编号: WH12-02)和黄金专项(编号: HKY2012-04)联合资助。

收稿日期: 2012-02-03; 改回日期: 2012-03-21。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 王岚, 女, 1977 生。博士。从事地球化学及同位素地球化学研究。通讯地址: 065000, 河北省廊坊市广阳道丰盛路 159 号。电话: 0316-5909519。E-mail: wanglan437@163.com。

other trace elements and the trace elements results of 91500 fall within the range of the reported literature except Nb in Plešovice which is higher than the reported value. Pb, Th and U of GJ-1 all fall in the region of reported TIMS data, while Th and U of TEMORA-1 fall within the range of reported SHRIMP data, and Th and U of Qinghu fall within the range of reported SIMS data. Chondrite-normalized REE distribution curves of these standard zircons show that the relative content of rare earth elements obtained is accurate.

**Key words:** LA-ICP-MS; zircon; U-Pb age; trace element

自 20 世纪 80 年代, Gray 等人(1985)开创了激光和电感耦合等离子体联用技术以来, LA-ICP-MS 以其原位、实时、快速、高分辨率和高灵敏度、多元素同时测定及可提供同位素比值的信息等, 在微区微量元素及同位素定年的研究中发挥了非常重要的作用(Guzmics et al., 2008; Günther et al., 2005; Jackson et al., 2003)。虽然二次离子探针(SIMS)是目前微区原位测定中最重要的手段, 但 LA-ICP-MS 相比 SIMS 而言, 它以其特有的优势, 如制样流程简单、分析时间短、仪器购置和运行成本低等, 尤其是近年来分析精度的提高, 已成为矿物微区分析及地质年代学研究中的重要工具(Dirk et al., 2009; Yuan et al., 2004; 柳小明等, 2007; Johnston et al., 2009)。而在微区同位素年代学的研究中, 锆石由于具有能持久保持矿物形成时的物理和化学(特别是元素和同位素)特征, 普通铅含量低, 富含 U、Th 等放射性元素, 离子扩散速率低, 封闭温度高等特点, 近些年来, 已成为 U-Pb 法定年的最理想对象(李长民, 2009; 王秀丽等, 2005; 王璐等, 1994; 宋彪, 1994)。

本文利用中国人民武装警察部队黄金地质研究所新配置的 ThermoFisher X Series 2 型四极杆等离子体质谱及与之配套的 New Wave UP 213 Nd: YAG 激光剥蚀系统, 建立了锆石微区 U-Pb 定年及微量元素成分的同时原位测试方法, 并利用该方法对目前经常使用的 5 个锆石标样进行了测定, 获得了理想的测定结果。

## 1 分析方法

### 1.1 样品准备

锆石的制备和相关文献报道的都基本相同(宋彪等, 2002), 即将待测定的标准锆石样品和人工合成的硅酸盐玻璃 NIST SRM 610, SRM 612 和 SRM 614 分别用双面胶粘在载玻片上, 放上 PVC 环, 然后将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入 PVC 环中, 待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离, 并对其抛光, 直到样品露出一个光洁的平面。样品测定之前用酒精轻擦样品表面, 以除去可能的

污染。

### 1.2 仪器设备

ICP-MS为美国ThermoFisher X Series 2 型四极杆等离子体质谱, 该仪器使用等离子体屏蔽技术(PlasmaScreen Plus)来增强灵敏度, 使用Xs接口并配合半导体制冷雾室。在标准模式下, 采用 1.0~1.2 mL/min的标准石英雾化器和标准石英锥形撞击球雾室,  $^{115}\text{In}$ 的信号为  $7 \times 10^7$  cps( $\mu\text{g/g}$ )。在激光剥蚀进样条件下, 当激光束斑直径为 30  $\mu\text{m}$ , 频率为 10 Hz, 激光能量密度为 18 J/cm<sup>2</sup>, 输出能量为 0.132 mJ时, 对于 1  $\mu\text{g/g}$ 的U,  $^{238}\text{U}$ 的每秒计数(CPS)为 2728, 质量稳定性优于 0.05 amu/24 h。

激光剥蚀系统为美国 New Wave 公司的 UP 213 Nd: YAG 固体激光器, 该系统斑束直径可从 4~120  $\mu\text{m}$ 逐档变化, 脉冲输出能量最高为 5 mJ, 脉冲频率从 1~20 Hz 连续可调, 能量密度最高可达 33 J/cm<sup>2</sup>。该系统对于透明和不透明物质剥蚀时可打出平底坑穴, 产生较细小的颗粒, 有利于提高传输效率, 可明显改善分析灵敏度。实验中对所有锆石都采用斑点直径为 30  $\mu\text{m}$ , 能量密度为 10~12 J/cm<sup>2</sup>。

### 1.3 实验方法

首先采用溶液雾化方式, 通过改变不同的参数, 以代表全质量范围的调试液, 即包含 1 ng/g的 $^7\text{Li}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{115}\text{In}$ 和 $^{238}\text{U}$ 调试液进行调试, 使之信号最大而变异系数最小。然后连接激光系统, 剥蚀NIST610 玻璃标样再进行调节, 获得LA-ICP-MS的最佳化参数(见表 1)。

激光束斑直径为 30  $\mu\text{m}$ , 频率 10 Hz, 输出能量 0.122 mJ。由于采用高纯度的Ar和He气,  $^{204}\text{Pb}$ 和 $^{202}\text{Hg}$ 的背景大多小于 100 cps。ICP-MS数据选用一个质量峰采集一点的跳峰方式, 单点停留时间分别设定为 6 ms(Si和Ca)、15 ms( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}$ )和 10 ms(Ti、Nb、Ta、Zr、REE、 $^{232}\text{Th}$ 和 $^{238}\text{U}$ )。锆石年龄采用 91500 或GJ-1 为外标, 元素含量采用NIST 610 为外标, Si为内标。每测定 5 个样品点测定一个锆石标样和一个NIST SRM 610, 即测试时采用 NIST 610+标准+标准+5 个样品+标准+标准

表 1 LA-ICP-MS 工作参数  
Table 1 LA-ICP-MS operating conditions

ICP-MS 工作参数			
仪器型号	ThermoFisher X Series 2	提取透镜电压	-690 V
RF 射频功率	1400 W	聚焦透镜	16.9 V
雾化气流速	0.89 mL/min	偏转透镜 D1	-41.6 V
辅助气流速	0.80 mL/min	偏转透镜 D2	-143 V
冷却气流速	13.0 mL/min	偏转透镜 DA	-41.6 V
锥	镍锥	六极杆偏压	-1.2 V
灵敏度	$^{115}\text{In}$ 信号: $7 \times 10^7$ cps( $\mu\text{g/g}$ )	四极杆偏压	-2.5 V
激光剥蚀系统参数			
仪器型号	New Wave UP 213	斑束直径	30 $\mu\text{m}$
载气及流速	He: 0.65 L/min	激光频率	10 Hz
能量密度	10 ~ 12 J/cm <sup>2</sup>		

+NIST610 的测试流程。每个分析点的气体背景采集时间为 30 s, 激光预热时间为 10 s, 激光预剥蚀时间为 2 s, 信号采集时间为 60 s。用测试过程前后 4 个标准对仪器的质量歧视和漂移进行校正, 样品的同位素比值和元素含量计算采用 ICPMSDataCal(Liu et al., 2008)程序, 该程序详细的同位素比值分馏校正见文献(侯可军等, 2009)。加权平均年龄计算及谐和图的绘制采用 Isoplot 3.0(Ludwig, 2003)完成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 锆石年龄的测试结果

本文在激光斑径为 30  $\mu\text{m}$ , 频率为 10 Hz 的条件下, 对标准锆石 91500、GJ-1、TEMORA-1、Plešovice和Qinghu进行了系统测定, 由于测定时这些标准锆石的 $^{204}\text{Pb}$ 的计数接近背景值, 所以未对普通Pb进行校正, 测定年龄的谐和图及加权平均年龄图见图 1。分析所获得的 5 个标准锆石年龄单点相对偏差( $2\sigma$ )分别为 4.5%~5.6%、3.3%~4.8%、3.5%~4.9%、2.3%~4.1%和 2.9%~4.0%, 加权年龄的相对偏差分别为( $2\sigma$ )1.03%、0.78%、1.08%、0.71%和 0.81%。虽然LA-ICP-MS同时测定锆石年龄和微量元素时, 年龄分析精密度会比单独测定年龄时精密度降低, 但在本实验室设定的条件下, 对于锆石U-Pb年龄和微量元素同时测定时, 除了91500 年龄测定的相对标准偏差稍微偏大外, 其余标准锆石测定年龄的相对标准偏差和Jackson等(2004)单独测定U-Pb年龄时所建议的几乎在同一范围内。

#### 2.1.1 91500 锆石

91500 锆石是目前多数激光微区最常用的标准锆石之一。Wiedenbeck等(1995)运用TIMS测定表明,

该锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄分别为(1062.4 $\pm$ 0.8) Ma和(1065.4 $\pm$ 0.6) Ma。其他研究者获得的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄有(1066.6 $\pm$ 1.4) Ma (Lopez et al., 2001)、(1066.5 $\pm$ 1.1) Ma (Paquette et al., 2001)和(1065.5 $\pm$ 0.5) Ma (Amelin et al., 2002)。因此, 目前以1065 Ma作为 91500 的形成年龄。而Yuan等(2004)用LA-ICP-MS在 30  $\mu\text{m}$ 斑束直径下测定表明, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为(1075 $\pm$ 16) Ma、(1063.3 $\pm$ 8.7) Ma。

本文以GJ-1为外标, 对91500的21个测试点测定结果表明, 其U-Pb数据点都基本位于谐和线上(图 1),  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为(1059 $\pm$ 11) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=21$ ), 与前人报道的TIMS和LA-ICP-MS测定的年龄吻合。

#### 2.1.2 GJ-1 锆石

Jackson等(2004)报道该锆石的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄为(608.5 $\pm$ 0.4) Ma, 但显示一定的不谐和, 从而导致其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄在 596.2~602.7 Ma间变化, 但原作者在进行LA-ICP-MS测定显示其年龄是谐和的。Elhlou等报道的LA-ICP-MS法确定的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(610.0 $\pm$ 1.7) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=46$ )(Elhlou et al., 2006)。国内柳小明等(2007)、谢烈文等(2008)和侯可军等(2009)的LA-ICP-MS测定也显示其极为谐和, 且其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为(603.2 $\pm$ 2.4) Ma ( $n=15$ )、(613 $\pm$ 6) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=20$ )和(607.0 $\pm$ 2.8) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=20$ )。

本文以91500为外标, 获得的25个U-Pb数据点都基本位于谐和线上, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的加权平均年龄为(604.4 $\pm$ 4.7) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=25$ )(图 1), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

#### 2.1.3 TEMORA-1 锆石

该锆石被认为是锆石中 U-Pb 比非常均一的标

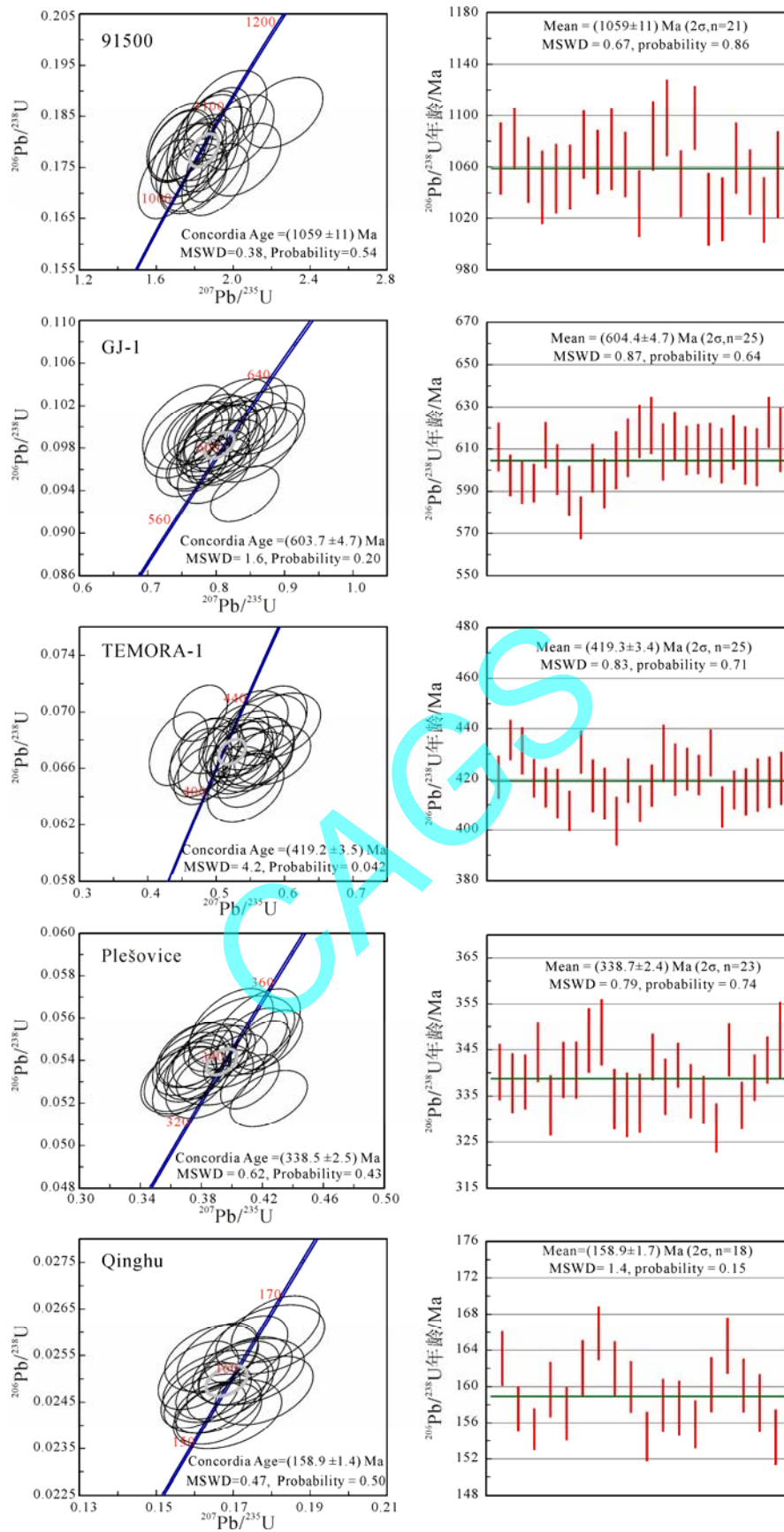


图1 不同类型锆石标准 U-Pb 年龄及谐和图

Fig. 1 U-Pb age and concordia diagram of different zircon standards



准锆石。Black等通过TIMS方法测定表明,其U-Pb年龄谱和,并两次取样分别用TIMS和SHRIMP获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为分别为(416.75±0.24) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=21$ )和(416.6±1.0) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=53$ ) (Black et al., 2003a, b), 结果极为相似。谢烈文等(2008)通过LA-ICP-MS获得的年龄为(416±5) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=20$ )。

本文以GJ-1为外标,获得的25个U-Pb数据点都基本位于谐和线上,其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的加权平均年龄为(419.3±3.4) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=25$ ) (图1), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

#### 2.1.4 Plešovice 锆石

Sláma等(Sláma et al., 2008)运用TIMS方法测定表明,其U-Pb年龄基本谐和, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(337±0.37) Ma ( $2\sigma$ )。3个不同实验室LA-ICP-MS测定的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为(338±1) Ma ( $2\sigma$ , 61)、(336±1) Ma ( $2\sigma$ , 48)和(338±1) Ma ( $2\sigma$ , 42)。国内侯可军等(侯可军等, 2009)LA-ICP-MS测定的数据也显示基本谐和, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(337.3±0.9) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=18$ )。

本文以GJ-1为外标,获得的23个U-Pb数据年龄都基本位于谐和线上,其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的加权平均年龄为(338.7±2.4) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=23$ ) (图1), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

#### 2.1.5 Qinghu 锆石

该锆石是中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室的内部标准。SIMS测得其 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为(158.9±7.6/8.7) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=30$ )、(159.45±0.97/0.98) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=30$ )和(159.56±0.69/0.71) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=30$ ), 与TIMS方法测定的结果极为一致, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权年龄分别为(159.68±0.22) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=30$ )和(159.38±0.12) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=30$ ), 且年龄显示谐和(Li et al., 2009; 李献华等, 2009)。侯可军等(侯可军等, 2009)用LA-ICP-MS测定的数据也显示基本谐和, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(159.7±0.5) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=24$ )。

本文以GJ-1为外标,获得该锆石的18个U-Pb数据年龄都基本位于谐和线上,其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的加权平均年龄为(158.9±1.7) Ma ( $2\sigma$ ,  $n=18$ ) (图1), 与前人报道的结果在误差范围内完全一致。

### 2.2 锆石微量元素的测试结果

考虑到天然锆石中微量元素分布的不均匀性,对锆石微量元素的测定结果不能很好反映和对比所用分析方法对微量元素分析的精密度和准确度,且每个样品的检出限都在变化,很难说明实验室的检出限水平。本文在同一测试条件对国际硅酸盐玻璃

标准物质 NIST610 连续测试了 12 次,采用 Longerich 对检出限的定义获得的检出限为该方法的检出限 (Longerich et al., 1996), 并分别对 NIST612、NIST614 进行了 8 次测定,以检验本研究方法对微量元素测定的精密度和准确度。各元素的检出限及 NIST612、NIST614 和标准锆石微量元素的数据见表 2, 锆石稀土元素测定值球粒陨石标准化分布模式图见图 2。

从表 2 可见,稀土元素的检出限大部分在 86~9 ng·g<sup>-1</sup>间, Ti、Nd、Pb 和 Dy 的检出限较高, 分别为 283、86 和 44 和 41 ng·g<sup>-1</sup>, Ta、U 和 Lu 的检出限最低, 分别为 7、9 和 9 ng·g<sup>-1</sup>。NIST612 的 8 次测定相对标准偏差在 1.34%~5.68%间, 测定值与推荐值 (Jochum et al., 2008) 之间的相对误差均在 ±10% 范围内。虽然 NIST614 中微量元素除了 Ti 和 Pb 外, 含量都低于 0.8 μg·g<sup>-1</sup>, 但 8 次测定的相对标准偏差除 Ti、Nd、La 和 Ce 外, 其他元素均在 ±10% 范围内。而测定平均值和推荐值 (Jochum et al., 2008) 之间的误差除 Cd 为 -12.0% 外, 其余元素均在 ±10% 范围内。可见, 本实验室在本次方法的条件下, 可对均一的硅酸盐玻璃获得高质量的分析结果。同时, 也可间接地说明本方法可较准确地测定硅酸盐样品。

从表 2 中可看出, 各标准锆石的微量元素变化范围都较大, 主要是由于天然锆石中微量元素分布不均匀所致。91500 和 Plešovice 平均值都基本落在文献报道的含量变化之内, GJ-1 中的 Pb、Th 和 U 落在 TIMS 测定的值之内, TEMORA-1 中的 Th 和 U 落在 SHRIMP 测定的值之内, Qinghu 中的 Th 和 U 落在 SIMS 测定的值之内。从各标准锆石的稀土元素球粒陨石 (数据自 Taylor et al., 1985) 化标准曲线分布图图 2 可看出, 5 个锆石都具有不同的分布模式, 91500 出现了弱的 Eu 负异常, GJ-1 与 Zeh 等人 (2007) 报道的溶液测定结果一致, 其稀土元素含量较为均一, 且不具有 Eu 的负异常。而 TEMORA-1、Plešovice 和 Qinghu 锆石都出现了明显的 Eu 负异常, 且 3 个锆石的元素含量变化相对较大。但对于同一锆石样品, 虽然稀土元素总量有所变化, 但稀土元素球粒陨石标准化曲线的分布形式都相同。

### 3 结论

本文利用本实验室新配的 ThermoFisher X Series 2 型四极杆等离子体质谱结合 New Wave 213 nm 激光在激光斑束直径为 30 μm 的条件下, 对标准锆石 91500、GJ-1、TEMORA-1、Plešovice 和 Qinghu

表2 标准锆石的微量元素含量测定结果  
Table 2 Trace element analyses for zircon standard

分析号	微量元素含量/( $\mu\text{g/g}$ )																				
	Ti	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Pb	Th	U	
元素检出限	0.283	0.033	0.023	0.022	0.013	0.086	0.022	0.034	0.041	0.010	0.053	0.013	0.040	0.013	0.053	0.009	0.007	0.044	0.018	0.009	
91500																					
最高值	14.6	0.862	0.046	2.86	0.046	0.566	0.791	0.337	2.95	0.985	13.2	5.33	30.2	7.46	87.5	15.0	0.574	15.6	31.4	93.1	
最低值	1.39	0.565		2.15	0.008	0.139	0.252	0.069	1.64	0.561	9.55	3.89	20.8	5.34	60.7	10.6	0.312	10.5	25.2	73.1	
平均值(21)	7.44	0.734		2.44	0.026	0.372	0.491	0.232	2.28	0.847	11.3	4.57	24.8	6.32	72.7	12.4	0.444	12.7	27.9	82.0	
最高值 (Yuan et al., 2008)	9.9	0.924	0.0028	2.89	0.026	0.28	0.628	0.294	3.71	0.924	17.4	7.06	36.9	10.5	109	14	0.718	18	40.6	87.4	
最低值 (Yuan et al., 2008)	4.4	0.682	0.0007	2.19	0.01	0.181	0.387	0.188	1.78	0.651	9.59	3.49	17.4	5.59	73	7.47	0.441	10.8	18.3	61.9	
GJ-1																					
最高值	10.6	1.59	0.021	15.3	0.051	0.816	1.63	1.07	7.35	2.02	21.8	7.07	32.3	6.84	77.9	12.8	0.496	36.0	11.8	333	
最低值	0.22	1.25		11.5	0.015	0.334	1.08	0.702	4.97	1.53	16.9	5.28	27.1	5.65	66.3	10.4	0.406	23.1	7.50	202	
平均值(25)	3.87	1.41		13.9	0.028	0.598	1.36	0.883	6.27	1.82	20.4	6.47	30.7	6.35	72.6	11.8	0.446	29.3	9.86	282	
最高值 (Jackson et al., 2004)																		37.4	12.7	422	
最低值 (Jackson et al., 2004)																		19.3	6.26	212	
TEMORA-1																					
最高值	15.4	1.07	0.345	5.40	0.384	4.79	10.0	2.32	64.6	23.4	276	99.3	436	85.8	791	124	0.495	90.6	146	316	
最低值	2.96	0.23		2.29	0.014	0.650	0.878	0.196	5.70	2.53	34.7	13.8	68.9	16.6	168	28.8	0.172	22.2	30.6	97.2	
平均值(25)	10.2	0.507		3.21	0.145	2.39	4.23	0.887	22.5	8.05	103	37.6	181	37.7	390	62.2	0.256	35.5	79.3	177	
最高值 (Black et al., 2003a)																				534	846
最低值 (Black et al., 2003a)																			23	71	
Plešovice																					
最高值	92.0	5.13	0.128	2.37	0.255	3.25	5.53	1.60	20.3	7.82	78.8	22.1	77.5	13.8	106	12.1	3.39	41.6	76.4	650	

分析号	微量元素含量/( $\mu\text{g/g}$ )																			
	Ti	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Pb	Th	U
Plešovice																				
最低值	27.2	2.73		1.31	0.068	0.75	1.46	0.379	5.72	2.90	32.1	8.99	32.8	5.99	41.1	5.01	1.89	27.5	40.0	430
平均值(23)	62.9	4.21		1.99	0.155	2.03	3.36	0.868	12.1	4.71	50.6	13.9	45.6	8.94	69.0	7.78	2.64	51.8	65.2	717
最高值 (Sláma et al., 2008)		3.2	1.5	9.8	1.7	11.9	11.7	3.1	32	11.2	121	35	1123	24	185	23		55	183	1106
最低值 (Sláma et al., 2008)		0.17	0.18	0.93	0.13	0.97	2.1	0.26	7	2.6	28	8	27	5	38	4.6		21	44	465
Qinghu																				
最高值	27.3	6.64	65.4	144	15.1	59.5	13.7	2.24	44.1	16.5	185	61.7	267	57.2	562	85.3	4.81	33.7	833	615
最低值	4.20	3.67	0.017	9.52	0.053	0.87	1.67	0.187	7.42	3.23	39.9	14.9	70.8	17.2	184	29.0	2.69	21.4	282	770
平均值(18)	10.8	5.27	0.052	24.6	1.54	7.42	4.50	0.636	16.8	6.04	70.2	24.9	113	26.2	266	40.9	3.99	25.8	408	780
最高值 (李献华等, 2009)																			635	1045
最低值 (李献华等, 2009)																			220	507
NIST614																				
平均值(n=8)	3.47	0.74	0.70	0.78	0.77	0.78	0.76	0.74	0.66	0.67	0.75	0.71	0.70	0.67	0.74	0.67	0.73	2.34	0.75	0.81
推荐值 (Jochum et al., 2008)	3.4	0.81	0.72	0.81	0.76	0.74	0.75	0.76	0.75	0.73	0.74	0.74	0.74	0.73	0.77	0.73	0.79	2.32	0.748	0.823
相对误差/%	2.1	-8.6	-2.8	-3.7	1.3	5.4	-1.3	-2.6	-12.0	-8.2	1.4	-4.0	-5.4	-8.9	-3.9	-8.2	-7.6	0.86	0.26	-1.6
相对标准偏差/%	12.3	14.5	11.5	14.9	4.8	7.82	4.49	7.65	9.7	5.96	6.21	7.97	9.58	9.03	8.65	10.9	5.44	9.09	6.14	6.03
NIST612																				
平均值(n=8)	41.5	35.8	38.6	38.7	38.4	36.3	38.2	36.2	36.7	36.1	34.9	37.4	36.3	34.8	36.7	34.7	37.9	35.9	38.7	35.0
推荐值 (Jochum et al., 2008)	44	40	35.8	38.7	37.2	35.9	38.1	35	36.7	36	36	38	38	38	39.2	36.9	40	38.57	37.79	37.38
相对误差/%	-6.02	-10.5	7.8	0.0	3.2	1.1	0.26	3.4	0.01	0.28	-3.0	-4.5	-1.6	-8.4	-6.4	-5.96	-5.25	-6.92	2.4	-6.3
相对标准偏差/%	4.85	2.09	3.27	2.46	2.09	5.62	2.37	1.83	5.58	1.92	2.29	2.95	2.84	2.91	4.13	1.62	1.50	3.25	1.34	2.78

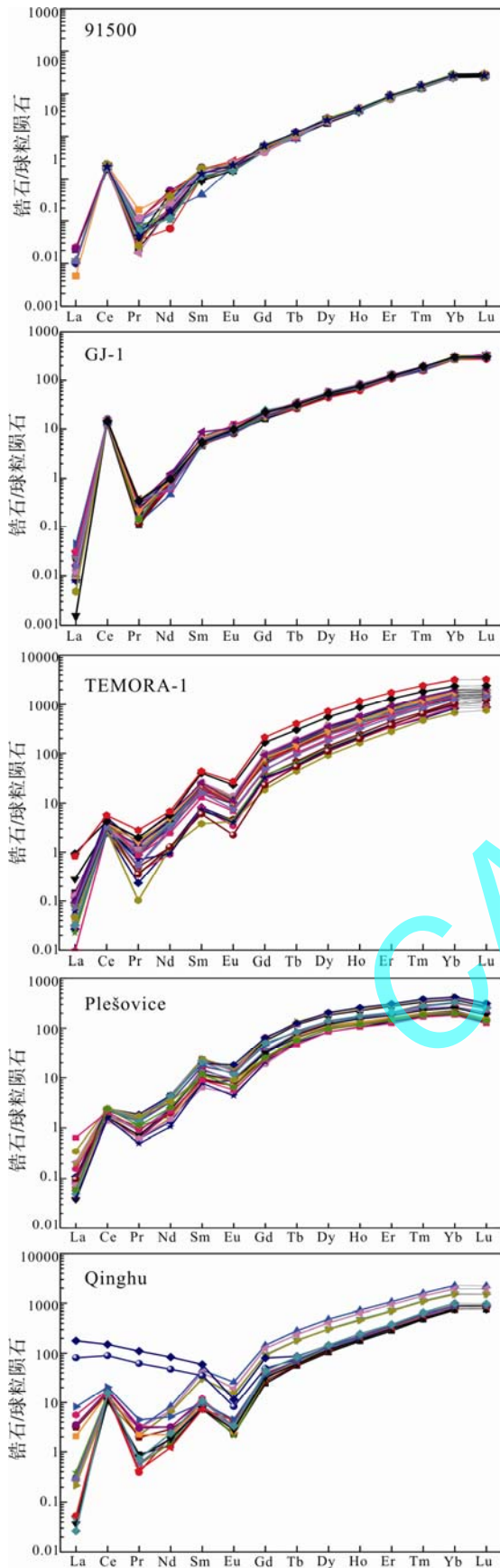


图2 球粒陨石标准化锆石样品稀土元素的分配模式  
(据 Taylor et al., 1985)

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns for zircon standard (after Taylor et al., 1985)

样品进行U-Pb同位素和微量元素的的同时测定。获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄测定的单点相对偏差( $2\sigma$ )均小于5.6%,加权平均年龄的相对偏差均小于( $2\sigma$ )均小于1.08%,所分析的这5个标准锆石的加权平均年龄在误差范围内与前人报道的年龄值完全一致。同时,获得的各锆石的微量元素含量中,Plešovice除了Nb外,其余微量元素和91500的微量元素测定结果都落在文献报道的范围之内,GJ-1中的Pb、Th和U落在TIMS测定的值之内,TEMORA-1中的Th和U落在SHRIMP测定的值之内,Qinghu中的Th和U落在SIMS测定的值之内。各锆石的稀土元素球粒陨石标准化分布模式虽然表现出不同的差异,但与目前文献报道的结果一致。表明本次研究建立的方法对锆石U-Pb定年及微量元素同时原位测定的数据精度可信。

致谢:感谢University of Bergen的Jiří Sláma博士、中国科学院地质与地球物理研究所的李献华研究员、国家地质实验测试中心的詹秀春研究员、中国地质科学院地质研究所的曾令森研究员和中国地质科学院矿产资源研究所的侯可军博士提供的Plešovice、Qinghu、91500和TEMORA-1标准锆石,感谢中国地质大学(武汉)的刘勇胜教授在ICPMSData数据处理程序中提供的帮助。

### 参考文献:

- 侯可军,李延河,田有荣. 2009. LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位U-Pb定年技术[J]. 矿床地质, 28(4): 481-492.
- 李长民. 2009. 锆石成因矿物学与锆石微区定年综述[J]. 地质调查与研究, 33(3): 161-174.
- 李献华,李武显,王选策,李秋立,刘宇,唐国强. 2009. 幔源岩浆在南岭燕山早期花岗岩形成中的作用: 锆石原位Hf-O同位素制约[J]. 中国科学(D辑): 地球科学, 39(7): 872-887.
- 柳小明,高山,第五春容,袁洪林,胡兆初. 2007. 单颗粒锆石的20  $\mu\text{m}$ 小斑束原位微区LA-ICP-MS U-Pb年龄和微量元素的同位素测定[J]. 科学通报, 52(2): 228-235.
- 宋彪. 1994. 质谱计逐级蒸发-沉积测定单颗粒锆石年龄原理及可靠性的证明——兼论锆石同位素地质年代学的适用性[J]. 地球学报, 15(1-2): 206-217.
- 宋彪,张玉海,万俞生,简平. 2002. 锆石SHRIMP样品靶制作、年龄测定及有关现象讨论[J]. 地质论评, 5(增刊): 26-30.
- 王璐,刘顺生. 1994. 锆石裂变径迹年龄和逐层蒸发法铅年龄测定对比研究[J]. 地球学报, 15(1-2): 226-231.
- 王秀丽,李向辉,李秋立,陈福冲. 2005. 应用新型固体质谱计



IsoProbe-T 高精度地测定单颗粒锆石年龄[J]. 地球学报, 26(S1): 24-25.

谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 孙金凤, 吴福元. 2008. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定[J]. 科学通报, 53(2): 220-228.

## References:

- AMELIN Y, ZAITSEV A N. 2002. Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13): 2399-2419.
- BLACK L P, KAMO S L, ALLEN C M, ALEINIKOFF J N, DAVIS D W, KORSCH R J, FOUDOULIS C. 2003a. TEMORA 1: a new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology[J]. *Chemical Geology*, 200(1-2): 155-170.
- BLACK L P, KAMO S L, WILLIAMS I S, MUNDIL R, DAVIS D W, KORSCH R J, FOUDOULIS C. 2003b. The application of SHRIMP to Phanerozoic geochronology: A critical appraisal of four zircon standards[J]. *Chemical Geology*, 200(1-2): 171-188.
- DIRK F, AXEL G, FREI D, GERDES A. 2009. Precise and accurate *in situ* U-Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 261(3-4): 261-270.
- ELHOU S, BELOUSOVA E, GRIFFIN W L, PEARSON N J, OREILLY S Y. 2006. Trace element and isotopic composition of GJ-red zircon standard by laser ablation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): A158-A158.
- GRAY A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 110(5): 551-556.
- GÜNTHER D, HATTENDORF B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(3): 255-263.
- GUZMICS T, ZAJACZ Z, KODOLÁNYI J, HALTER W, SZABÓ C. 2008. LA-ICP-MS study of apatite- and K feldspar-hosted primary carbonatite melt inclusions in clinopyroxenite xenoliths from lamprophyres, Hungary: Implications for significance of carbonatite melts in the Earth's mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7): 1864-1886.
- HOU Ke-jun, LI Yan-he, TIAN You-rong. 2009. In situ U-Pb zircon dating using laser ablation-multiion counting-ICP-MS[J]. *Mineral Deposits*, 28(4): 481-492(in Chinese with English abstract).
- JACKSON S E, GÜNTHER D. 2003. The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(3): 205-212.
- JACKSON S E, PEARSON N J, GRIFFIN W L, BELOUSOVA E A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to in situ U-Pb zircon geochronology[J]. *Chemical Geology*, 211(1-2): 47-69.
- JOCHUM K P, STOLL B. 2008. Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: Successes and outstanding needs[C]//Sylvester P. *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences: Current practices and outstanding issues*. Vancouver, BC: Mineralogical Association of Canada Short Course 40: 147-168.
- JOHNSTON S, GEHRELS G, VALENCIA V, RUIZ J. 2009. Small-volume U-Pb zircon geochronology by laser ablation-multicollector-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 259(3-4): 218-229.
- LI Chang-min. 2009. A Review on the Minerageny and Situ Microanalytical Dating Techniques of Zircons[J]. *Geological Survey and Research*, 33(3): 161-174(in Chinese with English abstract).
- LI X H, LIU Y, LI Q L, GUO C H, CHAMBERLAIN K R. 2009. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10: Q04010, doi: 10.1029/2009GC002400.
- LI Xian-hua, LI Wu-xian, WANG Xuan-ce, LI Qiu-li, LIU Yu, TANG Guo-qiang. 2009. Role of mantle-derived magma in genesis of early Yanshanian granites in the Nanling Range, South China: in situ zircon Hf-O isotopic constraints[J]. *Science China (Sereis D)-Earth Science*, 39(7): 872-887(in Chinese with English abstract).
- LIU Xiao-ming, GAO Shan, DIWU Chun-rong, YUAN Hong-lin, HU Zhao-chu. 2007. Simultaneous in situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 $\mu$ m spot size[J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(7): 942-948(in Chinese with English abstract).

- nese).
- LIU Y S, HU Z C, GAO S, GUNTHER D, XU J, GAO C C, CHEN H H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- LONGERICH H P, JACKSON S E, GÜNETHER D. 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 899-904.
- LOPEZ R, CAMERON K L, JONES N W. 2001. Evidence for Paleoproterozoic, Grenvillian, and Pan-African age Gondwanan crust beneath northeastern Mexico[J]. *Precambrian Research*, 107(3-4): 195-214.
- LUDWIG K R. 2003. User's Manual for Isoplot 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley: Berkeley Geochronological Center: 1-71.
- PAQUETTE J L, PIN C. 2001. A new miniaturized extraction chromatography method for precise U-Pb zircon geochronology[J]. *Chemical Geology*, 176(1-4): 311-319.
- SLÁMA J, KOŠLER J, CONDON D J, CROWLEY J L, GERDES A, HANCHAR J M, HORSTWOOD M S A, MORRIS G A, NASDALA L, NORBERG N, SCHALTEGGER U, SCHOENE B, TUBRETT M N, WHITEHOUSE M J. 2008. Plešovice zircon-A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis[J]. *Chemical Geology*, 249(1-2): 1-35.
- SONG Biao, ZHANG Yu-hai, WAN Yu-sheng, JIAN Ping. 2002. Mount making and procedure of the SHRIMP dating[J]. *Geological Review*, 5(S1): 26-30(in Chinese with English abstract).
- SONG Biao. 1994. Principle of the single-zircon stepwise evaporation-deposition technique and the applications of zircon geochronology[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 15(1-2): 206-217(in Chinese with English abstract).
- TAYLOR S R, MCLENNAN S M. 1985. The continental crust: its compositions and evolution[M]. Oxford: Blackwell.
- WANG Lu, LIU Shun-sheng. 1994. A comparison of zircon fission-track age with zircon step-wise evaporation lead age[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 15(1-2): 226-231(in Chinese with English abstract).
- WANG Xiu-li, LI Xiang-hui, LI Qiu-li, CHEN Fu-kun. 2005. Precise Dating of Single Zircon Grain Using an IsoProbe-T Mass Spectrometer[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26(S1): 24-25(in Chinese with English abstract).
- WIEDENBECK M, ALLÉ P, CORFU F, GRIFFIN W L, MEIER M, OBERLI F, VON QUADT A, RODDIC J C, SPIEGEL W. 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses[J]. *Geostandards Newsletter*, 19(1): 1-23.
- XIE Lie-wen, ZHANG Yan-bin, ZHANG Hui-huang, SUN Jin-feng, WU Fu-yuan. 2008. In situ simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite[J]. *Chinese Science Bulletin*, 53(10): 1565-1573(in Chinese).
- YUAN H L, GAO S, DAI M N, ZONG C L, GUNTHER D, FONTAINE G H, LIU X M, DIWU C R. 2008. 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*, 247(1-2): 100-118.
- YUAN H L, GAO S, LIU X M, LIU X M, LI H M, GÜNTHER D, WU F Y. 2004. Accurate U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(3): 353-370.
- ZEH A, GERDES A, KLEMD R, BARTON J M J. 2007. Archaean to Proterozoic crustal evolution in the central zone of the Limpopo Belt (South Africa-Botswana): Constraints from combined U-Pb and Lu-Hf isotope analyses of zircon[J]. *Journal of Petrology*, 48(8): 1605-1639.