

文章编号: 0254 - 5357(2012)04 - 0597 - 05

## SHRIMP 锆石铀 - 铅同位素定年中普通铅<sup>204</sup>Pb对实验结果的影响

刘建辉

(中国地质科学院地质研究所, 北京离子探针中心, 北京 100037)

**摘要:** 在 SHRIMP 锆石 U - Pb 同位素定年中, 常用实测的<sup>204</sup>Pb 校正普通铅, 然后求得<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 等同位素比值及年龄。本文主要论述了普通铅<sup>204</sup>Pb 校正的原理、来源、测定方法及其对实验结果的影响。通过实验得出普通铅<sup>204</sup>Pb 测定结果不准确, 会使数据在谐和图中的投影点偏离谐和线, 使年龄结果偏离真实值。影响普通铅<sup>204</sup>Pb 的因素有很多, 主要有测试位置是否有包体或裂纹、锆石表面的清洁程度、普通铅<sup>204</sup>Pb 的峰位置是否正确等; 此外, 一次离子束强度、密度均匀性、束斑形状、清洗时间也可能有影响。由于大多锆石样品中普通铅<sup>204</sup>Pb 含量很低, 在扫描普通铅<sup>204</sup>Pb 峰中心时, 最好在高铀锆石包体、裂隙处, 或在长石等含普通铅<sup>204</sup>Pb 较高的矿物上进行, 同时为了避免受质量数 204 左侧峰拖尾叠加的影响, 通常把<sup>204</sup>Pb 峰位置设定在峰中心稍偏右处。

**关键词:** SHRIMP; U - Pb 同位素定年; 普通铅; <sup>204</sup>Pb; 校正

**中图分类号:** P597.3; O614.433 **文献标识码:** A

## SHRIMP Zircon U-Pb Dating: Effects of Common <sup>204</sup>Pb on the Result

LIU Jian-hui

(Beijing SHRIMP Center, Institute of Geology, Chinese Academy of Geosciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** When performing SHRIMP Zircon U-Pb Dating, <sup>204</sup>Pb is often used to make common Pb correction to obtain the zircon <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U and <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ages. This paper mainly discusses theory of <sup>204</sup>Pb correction, sources and measuring method of <sup>204</sup>Pb, and effect of <sup>204</sup>Pb on the result. The study test indicates that the inaccurate measurement of <sup>204</sup>Pb can drift age spots from the concordant line, making the average age higher or lower. Many factors will influence measurements of <sup>204</sup>Pb, mainly: fractures and inclusions on the testing points, cleanliness level of the zircon mount surface and peak position of <sup>204</sup>Pb. In addition, the intensity of the primary beam, uniformity, shape of the beam spot, and raster time may also affect the measurement of common Pb. Due to the low content of <sup>204</sup>Pb in most zircon samples, is more beneficial to scan the <sup>204</sup>Pb peak at the fractures, the inclusions on high-uranium zircon, or the <sup>204</sup>Pb-rich minerals, like feldspar. The peak position of <sup>204</sup>Pb is usually slightly offset to the right of the peak center in order to avoid peak interference.

**Key words:** SHRIMP; U-Pb isotope dating; common Pb; <sup>204</sup>Pb; correction

在使用 SHRIMP 进行锆石 U - Pb 同位素定年时, 最常用的是根据<sup>204</sup>Pb 实测值结合一定的普通铅组成来校正<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U、<sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 年龄。普通铅是指锆石在结晶时带入的铅, 对于大多数锆石样品, 普通铅含量很低甚至近于 0。但在实际锆

石测年过程中, 由于分析位置可能存在包体、裂隙、表面清洗不干净, 或者普通铅<sup>204</sup>Pb 峰位置的设置不当等原因, 会导致测定的普通铅含量比实际含量偏高或偏低, 最终影响实验数据偏离真实值。本文主要介绍锆石 U - Pb 同位素测年过程中, 普通铅<sup>204</sup>Pb

收稿日期: 2011 - 06 - 03; 接受日期: 2012 - 02 - 20

基金项目: 中国地质科学院地质研究所基本科研业务费项目(J1006)

作者简介: 刘建辉, 助理研究员, 主要从事 SHRIMP 锆石铀 - 铅同位素定年。E-mail: liujianhui0571@163.com。

的校正原理、影响普通铅的因素、普通铅的测定方法,以及用实例说明普通铅测定结果偏高或偏低对最终实验结果的影响。

## 1 普通铅的校正原理

锆石富含 U、Th 等放射性元素,衰变最终产生  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  三种铅的稳定同位素。通过测定锆石样品中母体 U、Th 及其衰变产生的子体 Pb 同位素含量,根据放射性衰变定律计算出锆石经历的时间,即锆石形成以来的年龄。

经变换,等时线方程为<sup>[1-2]</sup>:

$$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U} = e^{\lambda_{238}t} - 1$$

$$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U} = e^{\lambda_{235}t} - 1$$

式中,带 \* 的表示放射性成因铅, $\lambda_{238}$  和  $\lambda_{235}$  分别为  $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  的衰变常数。

在使用上述公式计算锆石年龄时,需要先测得某一种铅同位素的全部含量(如  $^{206}\text{Pb}_i$ ),然后扣除在锆石形成时带入的初始铅含量(即普通铅  $^{206}\text{Pb}_o$ ),相减后计算出放射性成因铅含量(即  $^{206}\text{Pb}^*$ )。由于锆石中普通铅很低,在 SHRIMP 锆石 U-Pb 同位素测定中,最常用的是根据实测  $^{204}\text{Pb}$  及 Stacey-Kramers 模式铅成分,进行普通铅校正<sup>[3]</sup>。因此,在 SHRIMP 锆石 U-Pb 同位素定年中提到的普通铅通常是指  $^{204}\text{Pb}$ 。具体校正方法如下<sup>[4-6]</sup>。

如果  $t$  定义为初始普通铅在测定全铅中所占的比例,公式如下:

$$t = ^{206}\text{Pb}_o / ^{206}\text{Pb}_i$$

把测定的  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  代入公式,转换成:

$$t = (^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_i / (^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_o$$

上式中,分子( $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ )<sub>i</sub> 就是实际测定的比值,而 ( $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ )<sub>o</sub> 比值可以通过测定同源的富含普通铅的长石等矿物得到,或通过 Stacey-Kramers<sup>[7]</sup> 普通铅演化模式计算得到,然后根据下面公式即可计算出放射成因铅与铀的比值:

$$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U} = (1-t) ^{206}\text{Pb}_i / ^{238}\text{U}_i$$

同理,可以计算出  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  的比值。

假设待测锆石样品在形成后其 U-Pb 同位素体系是完全封闭的,并且对其中的普通铅做了合适的修正,则应该得到  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  和  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  一致的年龄。如果以  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  为横坐标,  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  为纵坐标作图,所有的锆石年龄点都将落在谐和线<sup>[1]</sup>上。

## 2 普通铅 $^{204}\text{Pb}$ 的来源

尽管大多锆石样品在结晶时带入的普通铅是很少量的,但是要想得到准确的锆石年龄,普通铅的准确测定不容忽视,尤其是对于那些放射性成因铅很少的锆石样品,如低铀或年轻锆石,普通铅对它们的结果影响更大。

在测定普通铅  $^{204}\text{Pb}$  的过程中,除了锆石形成时存在的普通铅外,可能还有其他  $^{204}\text{Pb}$  来源,如锆石在后期地质事件中加入的普通铅,锆石裂纹或包体中的普通铅,实验室污染(抛光、清洗、镀金等)带入的普通铅等<sup>[6]</sup>。

此外,在调试 SHRIMP 仪器的实践中发现,一次离子的强度、密度、束斑形状,以及采集数据前的 Raster 清洗时间,有时也会影响普通铅的准确测定。如果一次离子强度过低,或一次离子束密度不均一,或束斑形状不规则,或清洗时间不够,都有可能引起普通铅  $^{204}\text{Pb}$  的测定值偏高。

## 3 普通铅 $^{204}\text{Pb}$ 的测定方法

为了测得  $^{204}\text{Pb}$  的含量,需要在质量数 204 附近找到  $^{204}\text{Pb}$  质量峰的正确位置,然后通过接收器在对应位置上接收离子数量。由于大多数锆石样品中普通铅  $^{204}\text{Pb}$  含量很低,所以其峰形不明显或者没有峰(见图 1),很多时候计数为零,难以确定峰中心。为了得到较好的峰形,可以选择普通铅含量较高的长石<sup>[6]</sup>,或高铀锆石裂隙,或在包体比较发育的部位扫描,有利于找到正确的  $^{204}\text{Pb}$  峰位置(见图 2)。

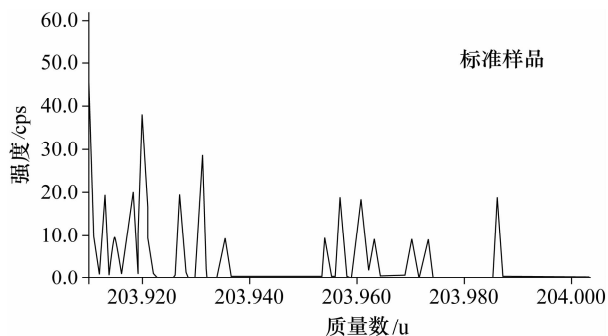


图 1 标准样品 TEM 上扫描的  $^{204}\text{Pb}$  峰位置

Fig. 1 Mass spectrum of mass 204 from TEM standard zircon

需要注意的是,在普通铅  $^{204}\text{Pb}$  附近有稀土元素原子团或离子团的干扰峰<sup>[8]</sup>。Ireland 等<sup>[9]</sup> 提出了锆石定年分析中  $^{204}\text{Pb}$  存在干扰峰; Ireland 等<sup>[9]</sup> 在分析独居石的实验中,提出了  $^{204}\text{Pb}$  受  $\text{ThNdO}_2$  干扰峰

的影响。为了防止<sup>204</sup>Pb受左侧峰拖尾叠加的影响,当实验中扫出普通铅<sup>204</sup>Pb的峰中心(图2 垂直实线)后,需要人为地将<sup>204</sup>Pb的峰设在中心稍偏右的位置(图2 垂直虚线),可以有效地防止普通铅测定值偏高的结果。

#### 4 普通铅<sup>204</sup>Pb对实验结果的影响

在使用SHRIMP进行锆石U-Pb年龄测定过程中,对于U-Pb同位素体系封闭的锆石样品,如果普通铅<sup>204</sup>Pb测定不准确,会导致数据投影点偏离谐和线,如果实测值偏高,就会将放射性成因铅<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb过量扣除,导致数据投影点落在谐和线左侧,反之,数据点会落在谐和线右侧。显然,这样就致使年龄值偏高或偏低。下面用实例来说明。

从锆石样品S1中,选择12个锆石颗粒进行年龄测定,每颗锆石测定一个位置点,每个点扫描5组数据,对应的普通铅<sup>204</sup>Pb计数列于表1(其他数据文中未列出)。

表1 锆石样品S1测定U-Pb同位素年龄的普通铅<sup>204</sup>Pb计数

Table 1 <sup>204</sup>Pb counts of sample S1 zircon U-Pb dating

测定点	<sup>204</sup> Pb计数(10 s 积分时间)				
1.1	5	0	1	1	1
2.1	2	1	1	0	4
3.1	1	3	2	0	0
4.1	3	1	3	1	1
5.1	2	2	2	1	0
6.1	2	2	2	1	2
7.1	3	5	1	2	0
8.1	2	3	1	1	2
9.1	1	1	1	2	1
10.1	3	2	3	1	0
11.1	1	1	1	3	2
12.1	5	0	1	3	2

实验使用了标准样品TEM(417 Ma)<sup>[10]</sup>,普通铅由上面实测的<sup>204</sup>Pb校正,数据处理、年龄计算采用SQUID<sup>[11]</sup>及ISOPLOT程序<sup>[12]</sup>,锆石U-Pb谐和图和年龄值见图3。<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U的加权平均年龄为(150.6 ± 1.9) Ma, MSWD = 0.40。从表1可以看出,此样品的12个点在测试过程中,存在少量的普通铅,用<sup>204</sup>Pb校正后,所有数据投影点都落于谐和线或接近谐和线,说明普通铅<sup>204</sup>Pb计数是合理的,同时,也可认为没有额外普通铅混入。

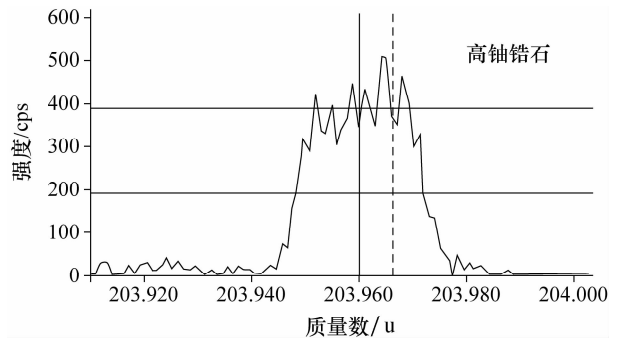


图2 高铀锆石上扫描的<sup>204</sup>Pb峰位置

Fig. 2 Mass spectrum of mass 204 from high uranium zircon

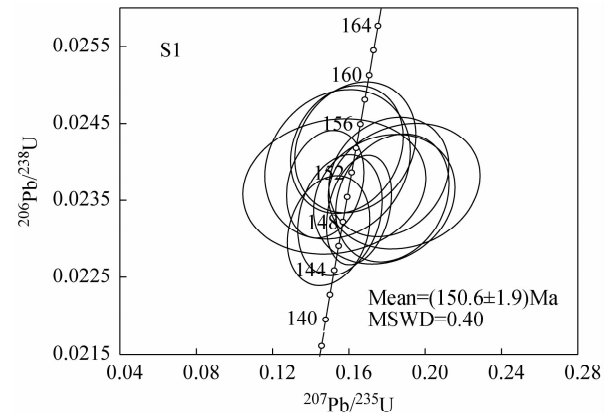


图3 合理普通铅校正后的锆石U-Pb谐和图

Fig. 3 Zircon U-Pb concordia diagram corrected by reasonable common <sup>204</sup>Pb

为了说明普通铅测定值偏高对锆石年龄的影响,修改表1中所有普通铅计数为原来的2倍,保持其他数据(本文未列出)不变,修改后的普通铅<sup>204</sup>Pb计数列于表2。

表2 两倍表1中的普通铅计数

Table 2 Double <sup>204</sup>Pb counts of Table 1

测定点	<sup>204</sup> Pb计数(10 s 积分时间)				
1.1	10	0	2	2	2
2.1	4	2	2	0	8
3.1	2	6	4	0	0
4.1	6	2	6	2	2
5.1	4	4	4	2	0
6.1	4	4	4	2	4
7.1	6	10	2	4	0
8.1	4	6	2	2	4
9.1	2	2	2	4	2
10.1	6	4	6	2	0
11.1	2	2	2	6	4
12.1	10	0	2	6	4

修改后,用同样的标准样品进行<sup>204</sup>Pb校正,得到结果见图4a。

<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 年龄加权平均值为 (148.0 ± 2.0) Ma, MSWD = 0.3。很明显,当普通铅<sup>204</sup>Pb 的值增大至2倍后,所有的数据投影点偏离谐和线往左移动(如图4a),并且<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 年龄结果也比(150.6 ± 1.9) Ma小;当<sup>204</sup>Pb 计数增大至表1的3倍后(文中未列出),所有的数据投影点都偏离谐和线(如图4b),落于谐和线左侧。显然,这是由于计算过程中扣除了过量的普通铅造成的。

导致<sup>204</sup>Pb 计数偏高原因有多种,需要仔细分析,如<sup>204</sup>Pb 峰位置不正确,有可能受到其他杂质峰的拖尾叠加,或者样品靶清洗不干净,有外界的<sup>204</sup>Pb 混入等,从而导致实测值偏高。

接下来,修改所有普通铅计数为0(表略),即假设锆石样品S1中不存在任何普通铅,用同样的标准样品进行<sup>204</sup>Pb校正,得到结果见图5。

计算得到的<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 年龄加权平均值变为(153.1 ± 1.8) Ma, MSWD = 0.55,可见人为消除所有的普通铅后,年龄比原来增大了2.5 Ma,所有的数据投影点都偏离谐和线,落在了谐和线右侧,这是由于锆石样品本身存在很少量的普通铅<sup>204</sup>Pb 含量,而处理过程中没有把这些普通铅扣除掉,才造成结果偏大。实际过程中如果出现此现象,很可能是因为普通铅<sup>204</sup>Pb 峰位置偏离正确位置较远,且设定的峰位置处又不存在任何质量峰,导致测得<sup>204</sup>Pb 计数比实际<sup>204</sup>Pb 计数偏低,在校正过程中普通铅扣除不够。这样就致使所有投影点都落在谐和线右侧,得到的年龄结果比锆石样品真实年龄偏大。

### 5 结语

对于U-Pb体系封闭的锆石样品,普通铅<sup>204</sup>Pb 测定不准确,会导致数据投影点偏离谐和线。尤其对于年轻或铀含量低的锆石样品,如果<sup>204</sup>Pb 测定值偏高,在数据处理中就会对放射性成因铅过量扣除,使得所有数据投影点会落在谐和线左侧,对应的年龄值偏低;反之,投影点会落在谐和线右侧,年龄值偏高。对于<sup>204</sup>Pb 计数测定异常时,可以使用<sup>208</sup>Pb 来校正实验数据。

在SHRIMP锆石测年过程中,普通铅能否准确测定,受很多因素的影响,主要有测试位置的包体或裂纹、锆石靶表面的清洁程度、普通铅的峰位置等;另外,仪器的一次离子束强度、密度均匀性、束斑形状、清洗时间也会影响普通铅的测定。

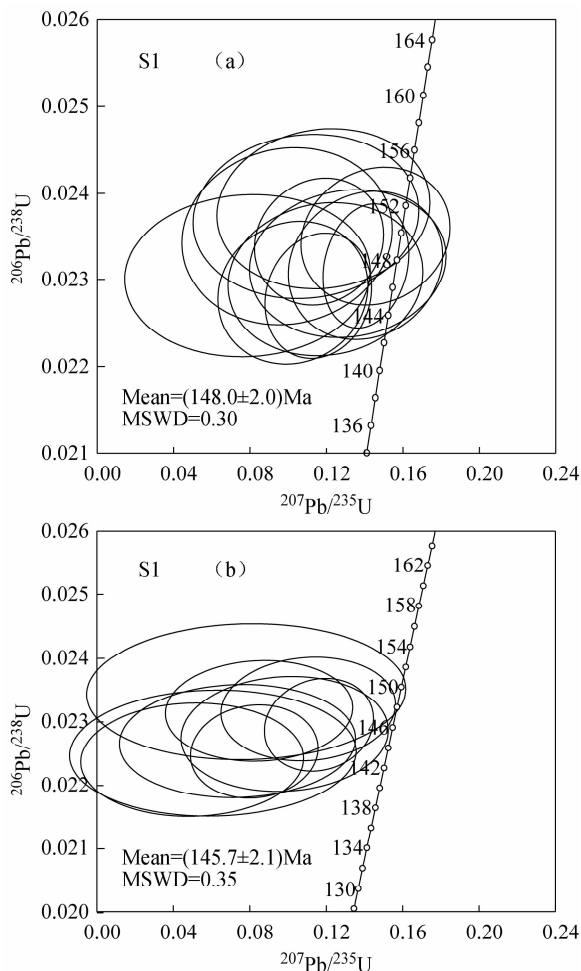


图4 两倍正常普通铅(a)、三倍正常普通铅(b)校正后的锆石U-Pb年龄谐和图

Fig. 4 Zircom U-Pb concordian diagrams corrected by two times (a) and three times (b) of <sup>204</sup>Pb

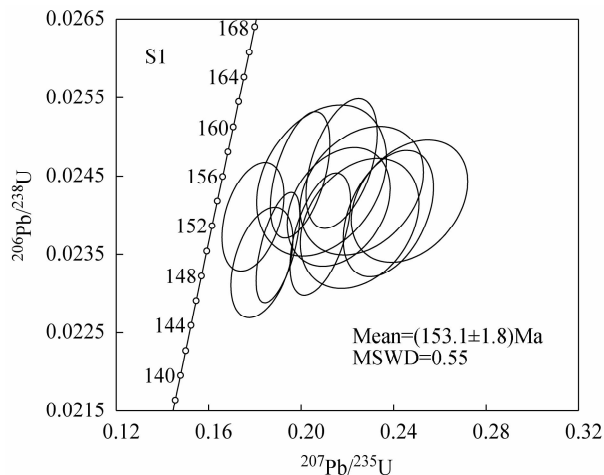


图5 消除所有正常普通铅校正后的锆石U-Pb年龄谐和图

Fig. 5 Zircom U-Pb concordian diagram corrected by removing all the normal common <sup>204</sup>Pb

在仪器调试过程中,为了找到正确的<sup>204</sup>Pb峰位置,建议在高铀锆石上包体、裂隙较多的位置,或者选择普通铅含量较高的长石晶体进行扫描。此外,为了防止<sup>204</sup>Pb受左侧干扰峰拖尾叠加的影响,建议将<sup>204</sup>Pb的峰位置设定在峰中心稍偏右位置。

**致谢:**衷心感谢中国地质科学院地质研究所北京离子探针中心宋彪研究员对本文提出的宝贵修改意见。

## 6 参考文献

- [1] Wetherill G W. Discordant uranium-lead ages, I [J]. *American Geophysical Union Transactions*, 1956, 37 (3): 320-326.
- [2] G. 福尔, 著. 潘曙兰, 乔广生, 译. 同位素地质学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 161-180.
- [3] Williams I S. Response of detrital zircon and monazite, and their U-Pb isotopic systems, to regional metamorphism and host-rock partial melting, Cooma complex, Southeastern Australia [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2001, 48: 557-580.
- [4] 简平, 刘敦一, 张旗, 张福勤, 石玉若, 施光海, 张履桥, 陶华. 蛇绿岩及蛇绿岩中浅色岩的 SHRIMP U-Pb 测年 [J]. *地学前缘*, 2003, 10(4): 439-455.
- [5] Williams I S. U-Th-Pb geochronology by ion microprobe [J]. *Reviews in Economic Geology*, 1998, 7: 1-35.
- [6] Ireland T R, Williams I S. Considerations in zircon geochronology by SIMS [M]//Hancher J M, Hoskin P W O, eds. *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53. Washington, D C: Mineralogical Society of America, 2003: 215-241.
- [7] Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26: 207-221.
- [8] 万渝生, 刘敦一, 简平. 独居石和锆石 SHRIMP U-Pb 定年对比 [J]. *科学通报*, 2004, 49(12): 1185-1190.
- [9] Ireland T R, Wooden J L, Persing H M, Ito B. Geological applications and analytical development of the SHRIMP-RG [J]. *Transactions of the American Geophysical Union*, 1999, 80: F1117.
- [10] Black L P, Kamo S L, Allen C M, Aleinikoff J N, Davis D W, Korsch R J, Foudoulis C. TEMORA 1: A new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2000, 2003: 155-170.
- [11] Ludwig K R. SQUID 1.02. A User's Manual [R]. Berkeley Geochronology Center Special Publication 2, 2455 Ridge Road, Berkeley, CA 94709, USA, 2001.
- [12] Ludwig K R. Users Manual for Isoplot/Ex (rev. 2.49): A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel [R]. Berkeley Geochronology Center Special Publication, 2001: 1-55.

