

# 国际标样 Durango 磷灰石 (U-Th)/He 年龄测定\*

吴林 王非 单竞男 张炜斌 师文贝 冯慧乐

WU Lin, WANG Fei, SHAN JingNan, ZHANG WeiBin, SHI WenBei and FENG HuiLe

中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室,北京 100029

State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2014-08-15 收稿, 2015-12-20 改回.

**Wu L, Wang F, Shan JN, Zhang WB, Shi WB and Feng HL. 2016. (U-Th)/He dating of international standard Durango apatite. *Acta Petrologica Sinica*, 32(6):1891–1900**

**Abstract** It has been more than 100 years since radioactive  $^4\text{He}$  was realized to date mineral age, but using U, Th rich minerals as (U-Th)/He geochronometer was developed as a new low temperature thermochronological method in recent 30 years. The low closure temperature of U-Th-He isotopic system (closure temperature for  $^4\text{He}$  in apatite is  $\sim 75^\circ\text{C}$ ) makes it expand the lower limit of medium-lower thermochronology (e. g.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and fission track). Therefore, (U-Th)/He isotopic dating has been widely used in geochronological studies for sub-surface geological processes. Durango apatite is a commonly used international standard for (U-Th)/He dating. Accurate determination of its age could verify the feasibility of the experimental protocol. (U-Th)/He dating laboratory of Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences (IGGCAS) was established in 2013. Four batches of a total 40 Durango apatite grains have been tested in this newly-built laboratory. All 40 age results are in the range of 28.95Ma to 34.11Ma and the peak of the age probability distribution is  $31.61 \pm 2.7\text{Ma}$ , which is consistent with the international calibrated ages. Moreover, Th/U ratios of the all 40 grains are in the range of 16.43 to 23.72, which were in agreement with results reported internationally. These results indicate that the experimental procedure we established is accurate and feasible.

**Key words** Durango apatite; International standard; (U-Th)/He dating

**摘要** 人们认识到可以用放射性成因 $^4\text{He}$ 对矿物进行定年已经有一百年的历史,但是利用富含U、Th的矿物进行(U-Th)/He定年是近三十年来快速发展的一种低温(热)年代学方法。由于U-Th-He同位素体系的封闭温度低(磷灰石 $^4\text{He}$ 的封闭温度为 $\sim 75^\circ\text{C}$ ),该方法极大的拓展了中低温热年代学研究(如 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ,裂变径迹等)的温度范围下限,已经被广泛应用于浅表地质过程的研究中。Durango磷灰石是国际上广泛使用的磷灰石(U-Th)/He定年的标准样品,准确测定其年龄可以对实验方法及流程的可靠性进行验证。中国科学院地质与地球物理研究所(U-Th)/He定年实验室建立于2013年,经过一年多的实验与摸索,我们建立了完整、可行的化学分析流程和仪器测试流程,并采用Durango国际标样进行了流程验证。重复测定了4批共40个Durango磷灰石颗粒,40个年龄结果分布在28.95~34.11Ma之间,全部年龄的概率分布峰值为 $31.61 \pm 2.7\text{Ma}$ ,与国际标定值在误差范围内一致;Th/U比范围为16.43~23.72,与国际报道值一致,表明我们所建立的实验流程准确可行,实验室已经可以稳定运行。

**关键词** Durango磷灰石;国际标样;(U-Th)/He定年

**中图法分类号** P597.1

\* 本文受国家重大专项项目(2011ZX05008-001)、国家自然科学基金项目(41503055,41025010,41221022)和中国科学院战略性先导科技专项(XDB03020203)联合资助。

第一作者简介:吴林,男,1984年生,工程师,主要从事同位素年代学研究,E-mail: jlwu198504@163.com

## 1 引言

(U-Th)/He 年代学是近几十年来快速发展起来的低温(热)年代学方法,由于其极低的封闭温度(磷灰石的 He 封闭温度 ~ 75°C, Wolf *et al.*, 1996)和 He 扩散的可模拟性(Farley, 2000),大大延伸了中低温热年代学(如<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar, FT 等)的温度下限。早在二十世纪初,随着放射性的发现,人们就意识到可以用放射性成因 He 对矿物进行定年(Strutt, 1908),并且对富含 U、Th 的矿物(如锆石, 榍石)开展了一些定年研究(Damon, 1957; Leventhal, 1975)。Zeitler *et al.* (1987)研究了磷灰石中 He 的扩散,指出磷灰石的 He 年龄可能记录了矿物冷却到大约 100°C 的时间,是最早提出磷灰石可以用于(U-Th)/He 定年的学者。之后,(U-Th)/He 年代学发展迅速,在火山岩定年(Tagami *et al.*, 2003),矿床的定年和保存(陈文等, 2010; McInnes *et al.*, 2005; Zeng *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014),造山带的后造山演化和冷却(Reiners *et al.*, 2003; 周祖翼等, 2003; 孙敬博等, 2015),断层的构造活化(Clark *et al.*, 2010),地质体的构造抬升和变形(Qiu *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2014),沉积盆地热史恢复(邱楠生等, 2009)以及地貌演化(Ehlers and Farley, 2003; Flowers and Farley, 2012)等多种地质过程中得到了广泛的应用。国际上相继建立起数家(U-Th)/He 定年实验室,并对该方法的实验流程进行了详细的研究(Evans *et al.*, 2005; Reiners and Nicolascu, 2006; Foeken *et al.*, 2006)。

(U-Th)/He 定年技术在我国起步较晚,但鉴于国际上多年的理论研究和实践经验,我们已经有了较好的理论基础和硬件条件。2007 年开始,中国科学院广州地球化学研究所开始自主研制激光加热(U-Th)/He 定年系统。中国地质科学院地质研究所也较早地开展了(U-Th)/He 定年方法的研究(陈文和张彦, 2010),建立了磷灰石的稀释法和非稀释法(U-Th)/He 定年方法(张彦和陈文, 2011; 张彦等, 2011; 孙敬博等, 2015)。之后,成都地质调查中心,中国石化无锡石油地质研究所(王杰和马亮帮, 2014),中国科学院地质与地球物理研究所(Wu *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016),中国地震局地质研究所等单位也相继建立起(U-Th)/He 实验室并逐步进行实验方法和流程的探索。

中国科学院地质与地球物理研究所(U-Th)/He 实验室建立于 2013 年,经过一年多的条件实验,目前实验室已可以稳定运行,其本底水平、测试精度、稳定性等指标已完全符合国际同类实验室的标准。本文报道了四批 40 个 Durango 磷灰石标准样品的测定结果,40 个年龄结果分布在 28.95 ~ 34.11Ma 之间,全部年龄的概率分布峰值为 31.61 ± 2.7Ma,与国际标定值在误差范围内一致;Th/U 比范围为 16.43 ~ 23.72,与国际报道值一致,表明我们所建立的实验流程准确可行,实验室已经可以稳定运行。

## 2 (U-Th)/He 定年原理及基本假设

(U-Th)/He 定年法与其他放射性同位素定年法的原理一样,都是利用母体同位素随时间的衰变和子体同位素随时间的积累来测定矿物的形成或冷却时间。子体同位素<sup>4</sup>He 是母体同位素<sup>238</sup>U、<sup>235</sup>U、<sup>232</sup>Th 和<sup>147</sup>Sm 经过一系列的放射性衰变积累的,其累积方程为:

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

其中<sup>4</sup>He、<sup>238</sup>U、<sup>235</sup>U、<sup>232</sup>Th、<sup>147</sup>Sm 为现今矿物中对应同位素的原子数, $\lambda_{238}$ 、 $\lambda_{235}$ 、 $\lambda_{232}$ 、 $\lambda_{147}$ 分别为<sup>238</sup>U、<sup>235</sup>U、<sup>232</sup>Th、<sup>147</sup>Sm 的衰变常数, $t$ 为累积时间,即矿物中 He 同位素体系封闭(Dodson, 1973)的时间。由于由<sup>147</sup>Sm 的半衰期较短,矿物中 Sm 的含量通常较低,因此<sup>147</sup>Sm 的<sup>4</sup>He 产率较低,其对年龄的贡献仅在矿物中的 U 含量小于  $5 \times 10^{-6}$  时才会大于 5% (Reiners and Nicolascu, 2006),所以许多实验室都不测量<sup>147</sup>Sm 的含量。各母体同位素的衰变常数是已知的,<sup>4</sup>He、<sup>238</sup>U、<sup>235</sup>U、<sup>232</sup>Th 的原子数通过质谱测试可以得到,通过公式(1)计算就可以得到年龄  $t$ 。

磷灰石中由 U 和 Th 的衰变产生的  $\alpha$  粒子有很高的动能(8MeV),它们从母体同位素中衰变出来以后会继续在矿物晶体中移动 17 ~ 22 $\mu\text{m}$  的距离之后才会停止(Farley *et al.*, 1996),这个距离称为  $\alpha$  粒子停止距离,通常因所在晶体的组分和介质的密度而变化(表 1)。因此,在矿物晶体边缘 17 ~ 22 $\mu\text{m}$  范围内的部分  $\alpha$  粒子可能会射出到晶体之外,即晶体不能完全保留放射性成因的子体同位素<sup>4</sup>He,需要根据晶体的形状和大小计算最终能保存在晶体内部的子体同位素,而对(U-Th)/He 年龄进行校正。Farley *et al.* (1996)强调了这个问题,并提出一种定量模型来根据颗粒的形状和大小来校正(U-Th)/He 年龄,即校正系数( $F_T$ )。通过公式(1)计算得到的年龄称为原始年龄(Age<sub>Raw</sub>),该年龄除以校正系数  $F_T$  之后即得到校正的年龄(Age<sub>Cor</sub> = Age<sub>Raw</sub>/ $F_T$ )。校正系数( $F_T$ )的计算基于以下两个基本假设:(1)从周围基质中射入磷灰石晶体的  $\alpha$  粒子可以忽略,只需要考虑从晶体中射出的  $\alpha$  粒子。大多数情况下用于定年的矿物是富集 U、Th 的,与定年矿物相比,基质产生的  $\alpha$  粒子可以忽略;(2)矿物晶体中 U、Th 均匀分布。鉴于通常用于定年分析的矿物颗粒的粒径

表 1 不同矿物中各母体同位素产生的  $\alpha$  粒子停止距离( $\mu\text{m}$ ) (据 Farley *et al.*, 1996)

Table 1  $\alpha$ -stopping distances ( $\mu\text{m}$ ) of parent isotopes in different minerals (after Farley *et al.*, 1996)

放射性同位素	磷灰石	榍石	锆石
<sup>238</sup> U	19.68	18.12	16.97
<sup>235</sup> U	22.83	21.01	19.64
<sup>232</sup> Th	22.46	20.68	19.32

只有  $\alpha$  粒子停止距离的几倍,所以通常情况下校正系数  $F_T$  会比较小( $F_T = 1$  时无需校正;当  $F_T < 0.5$  时,校正系数较小,校正年龄百分比大,认为年龄不可靠)。(U-Th)/He 年龄的  $\alpha$  粒子射出效应校正是建立在准确测量颗粒大小和假设晶体是理想的六方柱晶型的基础上。

如果假设条件(1)不能严格满足,待测的磷灰石颗粒周围有高 U、Th 含量的矿物相可以向磷灰石中射入  $\alpha$  粒子,就会导致矿物中存在无母体的  $^4\text{He}$  而使年龄偏老。Spencer *et al.* (2004)研究了缓慢冷却的陆块内部的 (U-Th)/He 年龄并比较了有问题的样品(磷灰石 (U-Th)/He 年龄 > AFT 年龄)和年龄看似正确(AFT 年龄 > 磷灰石 (U-Th)/He 年龄)的样品。有问题的样品来自于花岗质和片麻质的岩石,其中的磷灰石颗粒与锆石、楣石、绿帘石等高 U、Th 含量的矿物接触。相比之下,正常的样品来自于基性岩,与磷灰石接触的是长石,角闪石,黑云母和 Fe 氧化物等基本不含 U、Th 的矿物相。Spencer *et al.* (2004)的研究给予的启示是周围矿物向磷灰石颗粒中射入  $\alpha$  粒子会导致偏老的年龄。关于假设条件(2)U 和 Th 在晶体中均匀分布是做  $\alpha$  粒子射出效应校正时基本的假设。然而如果 U 和 Th 并不均匀,那么校正后就会得到错误的年龄。如果颗粒的核部富集 U、Th,尤其当大多数的 U、Th 原子距离颗粒边界大于平均停止距离( $\sim 20\mu\text{m}$ )时,停留在晶体内部的  $\alpha$  粒子会大于均匀分布假设的情况,此时利用  $F_T$  校正后的 (U-Th)/He 年龄大于“真实年龄”(过度校正)。如果颗粒的边部富集 U、Th,尤其当大多数的 U、Th 原子距离颗粒边界小于平均停止距离( $20\mu\text{m}$ )时,那么停留在晶体内部的  $\alpha$  粒子数会小于均匀分布时的  $\alpha$  粒子数,此时利用  $F_T$  校正后的 (U-Th)/He 年龄小于“真实年龄”(过低校正)。例如,等效半径为  $60\mu\text{m}$  的颗粒能保留 80% 的  $\alpha$  粒子( $F_T = 0.8$ ),此时校正因子为 1.25 ( $1/0.8$ )。然而如果颗粒中的 U、Th 分带,且所有的 U 和 Th 原子都在距离颗粒边界大于平均停止距离( $20\mu\text{m}$ )的范围内,那么所有的  $^4\text{He}$  都保留在晶体内部,而校正因子为 1(无需校正);如果所有的 U、Th 都在距离颗粒边界  $20\mu\text{m}$  的范围内,那么  $F_T = 0.65$ ,校正因子为 1.54 ( $1/0.65$ )。因此,在上述三种情况下 U、Th 分带的颗粒,校正因子最小为 1,最大为 1.54。而在假设 U、Th 均匀分布所用的校正因子为 1.25。换句话说,如果存在极端分带的情况,可能会因为 U、Th 是否均匀分布这一因素而得到 25% 的年龄差别。

由于  $^4\text{He}$  的易丢失性,矿物晶形的完整性是影响  $^4\text{He}$  测定结果的重要因素。模拟计算表明,对于圆柱体的晶型来说,当圆柱体半径大于  $50\mu\text{m}$  时,大约 70% 的  $^4\text{He}$  能够保存下来(即保留在晶体内部的  $^4\text{He}$  占 U、Th 放射产生的  $^4\text{He}$  的体积分数  $F_T > 70\%$ ),而  $F_T$  对于圆柱体的长度/半径比值 ( $L/R$ )并不敏感(Farley *et al.*, 1996; Farley and Stockli, 2002)。因此无论对于圆柱体晶型,还是六方柱晶型,只要晶体的宽度( $2R$ )大于  $100\mu\text{m}$  就可以保证超过 70% 的子体  $^4\text{He}$  保留在晶体内部,从而使得年龄的校正系数对年龄的精度影

表 2  $^4\text{He}$  本底测试结果Table 2 Measurement results of  $^4\text{He}$  blanks

冷本底	$^4\text{He}_{\text{ncc}}$	热本底	$^4\text{He}_{\text{ncc}}$
CB 022	0.0028	Pt HB 007	0.0028
CB 031	0.0025	Pt HB 008	0.0027
CB 032	0.0023	Pt HB 009	0.0028
CB036	0.0023	Pt HB 010	0.0025
CB041	0.0027	Pt HB011	0.0025
CB042	0.0025	Pt HB012	0.0024
CB043	0.0024	Pt HB013	0.0022
CB 060	0.0024	Pt HB 014	0.0025

注:CB 为冷本底,Pt HB 为 Pt 囊的热本底

表 3 Durango 磷灰石和同批测量的冷、热本底中 U、Th、 $^4\text{He}$  含量测试结果Table 3 U, Th,  $^4\text{He}$  content in Durango apatites and related Cold blanks, Hot blank

样品	$^{238}\text{U}$ (mol)	$^{232}\text{Th}$ (mol)	$^4\text{He}$ (mol)
Dur 24	$4.48 \times 10^{-13}$	$9.54 \times 10^{-12}$	$1.10 \times 10^{-13}$
Dur 25	$6.57 \times 10^{-13}$	$1.28 \times 10^{-11}$	$1.38 \times 10^{-13}$
Pt 20 (热本底)	$7.49 \times 10^{-15}$	$5.48 \times 10^{-18}$	$6.72 \times 10^{-17}$
CB 052 (冷本底)	—	—	$5.36 \times 10^{-17}$
CB 053 (冷本底)	—	—	$6.37 \times 10^{-17}$

响较小。

实验室测试用的标准样品 Durango 磷灰石是较大的晶体去除了  $20\mu\text{m}$  的外表面之后破碎而得到的碎片 (fragments),因此不需要对颗粒的 (U-Th)/He 年龄进行  $F_T$  校正。但是对于地质样品,磷灰石颗粒的粒径通常较小,在通过测量母体和子体同位素含量以后计算出的年龄需要根据颗粒的形状和大小进行  $F_T$  校正。

### 3 实验流程与仪器分析

双目镜下挑选自形、不含包裹体和裂隙、以及晶体宽度大于  $70\mu\text{m}$  的磷灰石颗粒,用 Pt 囊包裹,这样做的好处就是避免了将加热提取  $^4\text{He}$  后的颗粒进行二次转移过程中可能发生的颗粒丢失(因为加热的过程可能会导致磷灰石晶体破碎)以及防止 U、Th 在加热的过程中发生蒸发。另外 Pt 囊有较高的熔点( $1768^\circ\text{C}$ )和良好的热传导性,可以高效传输激光的能量。Pt 具有极低的  $^4\text{He}$ 、U、Th 的本底,测试表明 Pt 的  $^4\text{He}$  本底 ( $0.0022 \sim 0.0028\text{ncc}$ ) 接近冷本底值 ( $0.0023 \sim 0.0028\text{ncc}$ ,表 2),而酸溶的过程证实 Pt 囊在溶解的过程中几乎不含 U、Th(表 3)。

磷灰石  $^4\text{He}$  的提取的温度约为  $900^\circ\text{C}$ ,在此温度下可以完全提取出 He 气又不会使磷灰石晶体中的 U、Th 发生蒸

发。提取完 $^4\text{He}$ 后,完整的颗粒连同 Pt 囊一同转移至 PFA 溶样瓶中,在超净化学实验室里进行溶解,溶解好的溶液最终到等离子质谱(ICP-MS)上进行 U、Th 含量的分析。

### 3.1 $^4\text{He}$ 的提取与分析

$^4\text{He}$  的提取与同位素分析是在 Alphachron He 同位素质谱仪上完成的。该质谱仪为澳大利亚科学仪器公司(Australian Scientific Instruments Pty Limited,简称 ASI)产品,是一套专门用于提取和测量矿物单颗粒或多颗粒中 $^4\text{He}$ 的同位素质量分析装置。Alphachron 由激光器、气体纯化装置、四级杆质量分析器三个主要的单元组成,Labview 软件控制,全自动运行。主要的部件包括:

(1)二极管激光器。该激光器包括 970nm 的二极管激光光以及相应的透镜聚焦系统和电源,以及能容纳 25 个样品的激光样品室和蓝宝石窗口。

(2) $^4\text{He}$  气体瓶和 $^3\text{He}$  稀释剂瓶。提取出的样品中的 $^4\text{He}$  与一定量的 $^3\text{He}$  混合之后通过四级杆质谱测量 $^4\text{He}/^3\text{He}$  同位素比值,再通过测量标准 $^4\text{He}$  气体瓶中释放到气体小管(pipette)中的 $^4\text{He}$  与相同体积的 $^3\text{He}$  混合后的 $^4\text{He}/^3\text{He}$  比值相比较,得到样品中 $^4\text{He}$  的含量,详细的计算过程在后面会进一步描述。

(3)高真空气体纯化系统。由机械泵、涡轮分子泵、离子泵和锆铝泵(Getter)组成的三级真空系统,最高的真空水平

低于  $1 \times 10^{-9}$  mbar。该系统具有很低的可重复的本底水平。

(4)四级杆质量分析器(Quadrupole Mass Spectrometer,简称 QMS)。质量测试范围为  $1 \sim 100\text{amu}$ ,配置了一个法拉第杯和一个轴向倍增器,在日常测试中只用倍增器就可以满足要求。

将挑选好的纯净的 Durango 磷灰石颗粒转移到直径约为 0.7mm,长度为 1mm 的 Pt 囊中包好。之后将包好样品的 Pt 囊放入激光样品室中加热提取 $^4\text{He}$ 。每批测试的样品中加入 1~2 个空 Pt 囊以监测 Pt 中的 $^4\text{He}$ (热本底)。多次测试表明 Pt 的 $^4\text{He}$  热本底与真空系统的冷本底无差别(即 Pt 囊中不含 $^4\text{He}$ )。激光的工作电流设置为 10A( $\sim 900^\circ\text{C}$ ),加热时间为 5min。每个样品都进行两次提取以保证可以使样品中的 $^4\text{He}$  完全释放。Durango 磷灰石的多次测量结果显示 10A 电流加热 5min 足以提取 99.9% 以上的 $^4\text{He}$ 。在第二次提取时如果释放大于 0.1% (或者高于热本底)的 $^4\text{He}$ ,说明该颗粒中可能富含 U、Th 的难溶包裹体(如锆石)。提取出的 $^4\text{He}$  与稀释剂 $^3\text{He}$  混合后,经过 SAES AP10N 锆铝泵纯化 5min,以除去  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等活性气体。锆铝泵的工作电压为 35V,温度约为  $350^\circ\text{C}$ 。纯化后的气体引入四级杆质谱进行同位素分析,最终用 $^4\text{He}/^3\text{He}$  比值来计算样品中 $^4\text{He}$  的含量。 $^4\text{He}$  含量的测定采用同位素稀释法,稀释剂(Spike)为纯净的 $^3\text{He}$ ,置于纯化系统中的固定装置(图 1)。在实际测量过程中 $^4\text{He}$  标准气体(Q Standard  $^4\text{He}$  Tank)使用

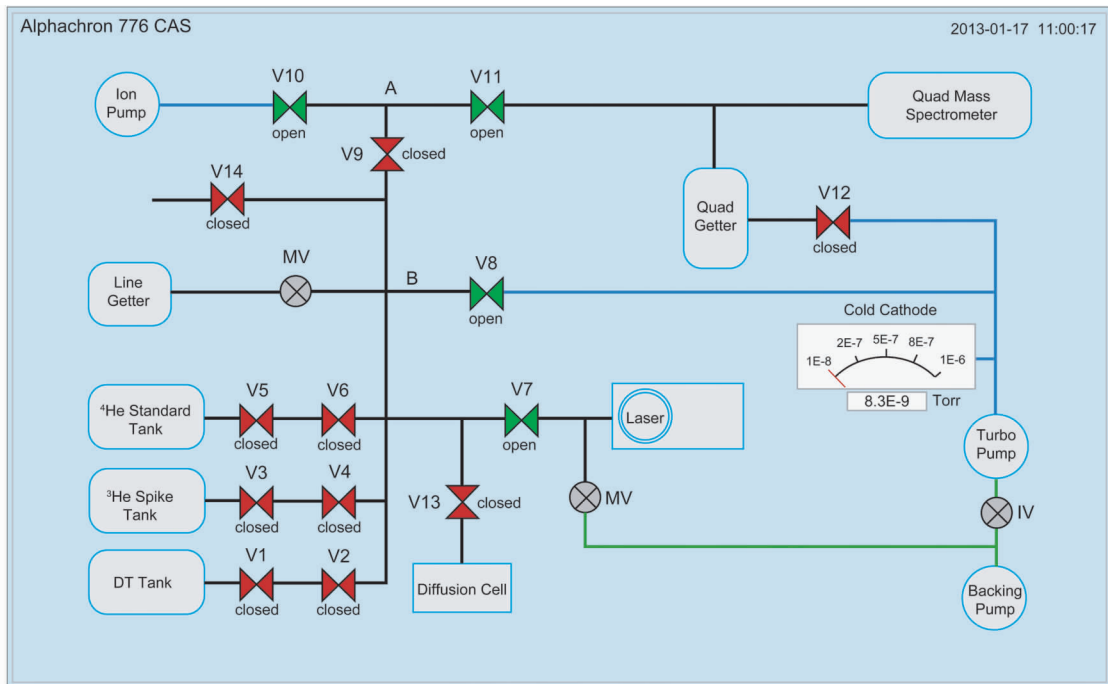


图 1 Alphachron TM. MK II 工作原理示意图

V1-V11: 气动阀门,绿色代表打开,红色代表关闭;MV: 手动阀门. V1 和 V2, V3 和 V4, V5 和 V6 之间为气体小管(Pipette)

Fig. 1 Schematic diagram of Alphachron TM. MK II

V1-V11: Air operated valves, green means open, red means closed. MV: Manual valves. Pipelines between V1 and V2, V3 and V4, V5 and V6 are called gas pipettes

频率较高,因而随着使用次数增加,该标准气体瓶的压力将逐渐下降,因此每次注入到 Pipette 中的气体绝对含量也是不断减少,需要定期校准。为此仪器配置了<sup>4</sup>He 校准气体瓶 (DT Tank, 图 1), 用来校准随使用次数变化的<sup>4</sup>He 标准气体的绝对含量。校准通过以下的公式进行 (Desmond Patterson, Personal communication):

$$Q_{N+1} = Q_N \times (V_{\text{Tank}}/V_{\text{Tank} + \text{Pipette}}) \quad (2)$$

其中, $Q_{N+1}$ 为第  $N+1$  次使用, $Q_N$ 为第  $N$  次使用, $V_{\text{Tank}}$ 为  $Q$  Standard <sup>4</sup>He 气瓶的体积, $V_{\text{Pipette}}$ 为每次使用的<sup>4</sup>He 标准气体的体积。在 Alphachron 系统中, $V_{\text{Tank}} \approx 3300\text{cc}$ ,而  $V_{\text{Tank} + \text{Pipette}} \approx 0.3\text{cc}$ ,所以  $V_{\text{Tank}}/V_{\text{Tank} + \text{Pipette}} = 3300/3300.3 = 0.999909$ ,该系数称为消耗因子 (Depletion Factor, 即 DF)。假设最初从  $Q$  Tank 中放到 Pipette 中的气体体积为  $Q_1$ ,那么第  $N$  次释放的体积为:

$$Q_N = Q_1 \times \text{DF}^{(N-1)} \quad (3)$$

标准气体中的<sup>4</sup>He 可以由公式(3)计算出,而标准气体和<sup>3</sup>He 混合后:

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

同理,样品中的<sup>4</sup>He 和<sup>3</sup>He 混合:

$${}^4\text{He}_{\text{Sample}} = {}^3\text{He}_{\text{Spike}} \times ({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{Spiked Sample}} \quad (5)$$

联合方程(4)和(5)可以得到样品中的<sup>4</sup>He:

$${}^4\text{He}_{\text{Sample}} = {}^4\text{He}_{\text{Qstandard}} \times [ ({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{Spiked Sample}} / ({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{Spiked Qstandard}} ] \quad (6)$$

以上计算过程是基于两次测量过程中<sup>3</sup>He Spike 的量相同的前提。 ${}^4\text{He}_{\text{Qstandard}}$ 、 $({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{Spiked Sample}}$ 、 $({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{Spiked Qstandard}}$  的误差最终传递到 ${}^4\text{He}_{\text{Sample}}$ 中,传递到样品中<sup>4</sup>He 的测量误差一般小于 1.5%。

最终用理想气体状态方程 ( $PV = nRT$ ) 将获得气体的体积数 (ncc) 转化成摩尔数,其中  $T$  取室温  $20^\circ\text{C}$  ( $293\text{K}$ ), 压强  $P$  用一个标准大气压,  $R$  为理想气体常数 ( $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

## 3.2 U、Th 的测试

将提取完<sup>4</sup>He 的磷灰石颗粒同 Pt 囊一起放入溶解瓶中,加入  $25\mu\text{L}$  稀释剂 (存放于  $7\text{mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  中)。我们所用的稀释剂 U、Th 的浓度分别为  $\sim 15\text{ng/mL}$  和  $\sim 5\text{ng/mL}$ , 稀释剂中的同位素比值为  ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U} = 838 \pm 7$ ,  ${}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th} = 10.45 \pm 0.05$ 。将加入稀释剂的溶样瓶放入超声池中超声震荡  $15\text{min}$ , 这样做可以使酸容易进入 Pt 囊并一定程度上加热样品,促进磷灰石颗粒完全溶解,而又不会使 Pt 发生溶解。超声后的溶液放在室温下静置  $4\text{h}$ , 保证磷灰石颗粒完全溶解,之后加入 Milli-Q 制备的二次水,最终稀释到  $350\mu\text{L}$ , 这时的溶液就可以用 ICP-MS 进行 U、Th 的测试了。

一般情况下,每批进行 ICP-MS 的样品都加入 1 个试剂空白 (存放稀释剂的溶剂,  $7\text{mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$ ),  $1 \sim 2$  个 Pt 筒空白 (稀释剂 + 空 Pt 囊 + 水),  $2 \sim 4$  个加入稀释剂的标准溶液 (溶液中 U、Th 的浓度为标定好的,都是  $25\text{ng/mL}$ , 基质溶剂

为  $1\text{M/L}$  的硝酸)。测试标准溶液的目的是用标准溶液计算稀释剂中<sup>238</sup>U 和<sup>232</sup>Th 的原子数,从而计算未知样品中的 U 和 Th 的含量。

U、Th 的测试在 Thermal Fisher 公司生产的 X-Series II ICP-MS 上进行。通过测试质量数为 230、232、235 和 238 的同位素的计数来计算 230/232 和 235/238 的比值,并且监测质量数 234 的同位素来对<sup>195</sup>Pt<sup>40</sup>Ar (干扰<sup>235</sup>U) 和<sup>198</sup>Pt<sup>40</sup>Ar (干扰<sup>238</sup>U) 的干扰进行校正。

U、Th 含量的计算方法如下 (Evans *et al.*, 2005):

标准溶液中 U 和 Th 的浓度都为  $25\text{ng/mL}$ , 因此取出的  $25\mu\text{L}$  的标准溶液中<sup>238</sup>U 的含量为:

$${}^{238}\text{U}_{\text{std}} = \frac{\text{U}_{\text{cst}}/238 \times \text{U}_{\text{Vst}} \times 10^{-3} \times ({}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U})_{\text{std}}}{({}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U})_{\text{std}} + 1} \quad (7)$$

标准溶液和稀释剂混合之后,利用标准溶液作为稀释剂,可以用同位素稀释法通过下面的公式计算稀释剂里面<sup>238</sup>U 的含量:

$${}^{238}\text{U}_{\text{sp}} = {}^{238}\text{U}_{\text{std}} \times \frac{\text{RU}_{\text{st}} - \text{RU}_{\text{sst}}}{\text{RU}_{\text{sst}} - \text{RU}_{\text{sp}}} \quad (8)$$

混合了稀释剂的样品中的<sup>238</sup>U 的含量可以通过下面公式计算出:

$${}^{238}\text{U}_{\text{sample}} = {}^{238}\text{U}_{\text{sp}} \times \frac{\text{RU}_{\text{ss}} - \text{RU}_{\text{sp}}}{\text{RU}_{\text{mineral}} - \text{RU}_{\text{ss}}} \quad (9)$$

其中  $\text{U}_{\text{cst}}$  为经过校正的标准溶液中 U 的浓度,单位为  $\text{ng/mL}$ ;  $\text{U}_{\text{Vst}}$  为加入的标准溶液的体积,其值通过 20 次  $25\mu\text{L}$  的移液器转移纯净水后称重测量平均值得到;  $({}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U})_{\text{std}} = 137.88$ , 是标准溶液中<sup>238</sup>U 和<sup>235</sup>U 的原子数之比;  $\text{RU}_{\text{st}}$  是标准溶液中<sup>235</sup>U 和<sup>238</sup>U 的原子数之比;  $\text{RU}_{\text{sst}}$  是加入稀释剂的标准溶液中的<sup>235</sup>U 和<sup>238</sup>U 的原子数之比,此值通过 ICP-MS 测量得出;  $\text{RU}_{\text{sp}}$  为 Spike 中的<sup>235</sup>U 和<sup>238</sup>U 的原子数之比,由澳大利亚 ASI 公司标定,为  $838 \pm 7$ ;  $\text{RU}_{\text{mineral}}$  为自然界中的<sup>235</sup>U 和<sup>238</sup>U 的原子数之比,为  $1/137.88$ ;  $\text{RU}_{\text{ss}}$  为加入稀释剂的样品中<sup>235</sup>U 和<sup>238</sup>U 的原子数之比,此值通过 ICP-MS 测量得到,这些参数的误差都传递到最终的 U、Th 含量中, U、Th 的最终误差小于 2%。

<sup>232</sup>Th 的计算方法同理可以得到。最后将<sup>4</sup>He, <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th 代入公式(1)可以计算出年龄。

## 4 结果与讨论

### 4.1 <sup>4</sup>He 本底

表 3 给出了实验期间<sup>4</sup>He 冷本底和热本底的测试结果。可以看出,<sup>4</sup>He 的静态冷本底在实验期间可以维持在  $\sim 0.0025\text{ncc}$ , 而单颗粒 Durango 磷灰石的<sup>4</sup>He 在  $0.80 \sim 6.48\text{ncc}$ , 大多数颗粒中的<sup>4</sup>He 都大于  $1\text{ncc}$ , 约是本底的  $320 \sim 2500$  倍, 并且 Pt 囊的本底 (加热条件和样品一致, 均为  $10\text{A}$  加热  $5\text{min}$ ) 和冷本底没有差别, 因此可以保证本底的校正对于测试精度的影响非常小。

表4 HNO<sub>3</sub> 试剂本底的计数值Table 4 Counts per second (cps) for HNO<sub>3</sub> reagent blanks

批次	试剂	<sup>230</sup> Th (cps)	<sup>232</sup> Th (cps)	<sup>235</sup> U (cps)	<sup>238</sup> U (cps)
1	HNO <sub>3</sub>	0.51	3.95	0.62	47.70
	Milli-Q 纯水	0.16	1.30	0.11	30.57
2	HNO <sub>3</sub>	2.56	23.06	0.73	18.40
	Milli-Q 纯水	1.00	4.36	0.69	7.03
3	HNO <sub>3</sub>	1.83	36.58	0.13	19.33
	Milli-Q 纯水	0.14	3.27	0.12	12.48
4	HNO <sub>3</sub>	0.54	19.29	0.21	49.75
	Milli-Q 纯水	0.10	1.45	0.09	16.89

表5 标准溶液和稀释剂的标定结果

Table 5 Calibration results for the standard solution and spike

批次	计算得到 spike 中的 <sup>235</sup> U ( $\times 10^{-9}$ )	计算得到 spike 中的 <sup>230</sup> Th ( $\times 10^{-9}$ )
1	5.508	15.553
2	5.632	15.700
3	5.509	15.273
4	5.540	15.411

#### 4.2 U、Th 本底

U、Th 的本底主要由两部分组成:试剂(存放稀释剂的硝酸)本底和 Pt 囊的本底。Pt 囊的本底表 2 中已经给出,<sup>238</sup>U 的本底是样品的 1%,而<sup>232</sup>Th 的本底相对于样品来说可以忽略。而试剂本底是通过取 25 $\mu$ L 的 HNO<sub>3</sub> (与存放稀释剂的 HNO<sub>3</sub> 相同)加 Milli-Q 水稀释到 350 $\mu$ L 后,测量各同位素的计数,最后样品的测试结果扣除该计数得到校正后的计数值。

表 4 给出了 HNO<sub>3</sub> 试剂本底和稀释溶液用的 Milli-Q 纯水本底的测定值。通常样品和稀释剂混合后各同位素的计数值都大于几万 cps,因此试剂本底和 Milli-Q 纯水对最终结果影响很小。

#### 4.3 标准溶液和稀释剂相互标定

澳大利亚 ASI 公司提供的稀释剂标定浓度为<sup>235</sup>U 含量约  $15 \times 10^{-9}$ ,<sup>230</sup>Th 含量约  $5 \times 10^{-9}$ 。在章节 3.2 中提到过计算样品中 U、Th 含量的第二步就是用标准溶液( $25 \times 10^{-9}$  的 U 和 Th)和稀释剂混合,计算稀释剂中的 U、Th 含量。表 5 为四批样品通过公式(7)和(8)计算得到的稀释剂中的<sup>235</sup>U 和<sup>230</sup>Th 含量的结果。结果显示通过计算得到的稀释剂的浓度和 ASI 的推荐值一致,表明实验方法和计算过程可靠。

#### 4.4 Durango 磷灰石标样的年龄结果

40 个 Durango 磷灰石颗粒的<sup>4</sup>He、U、Th 同位素分析结果及年龄和 Th/U 比值列于表 6 中。

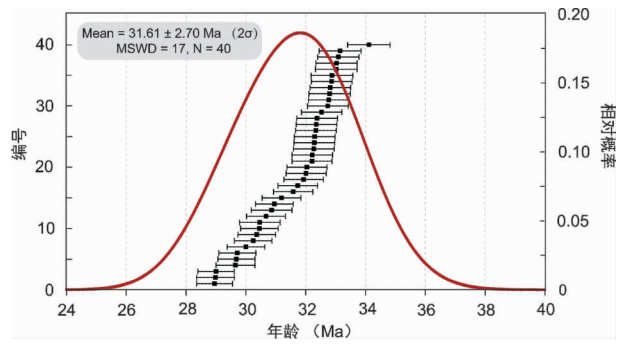


图2 40 个 Durango 磷灰石颗粒测定结果概率分布图

Fig. 2 Probability distribution diagram for ages of 40 Durango apatite grains

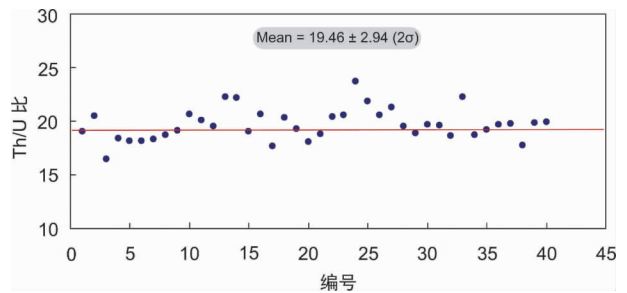


图3 40 个 Durango 磷灰石颗粒的 Th/U 比值分布图

Fig. 3 Th/U ratio distribution for 40 Durango apatite grains

40 个颗粒中有 36 个的<sup>238</sup>U 含量分布在  $3.0 \times 10^{-13}$  和  $8.5 \times 10^{-13}$  mol 之间,<sup>232</sup>Th 分布在  $5.0 \times 10^{-12}$  和  $1.7 \times 10^{-11}$  mol 之间;40 个颗粒中有 34 个<sup>4</sup>He 含量分布在  $6.0 \times 10^{-14}$  和  $1.4 \times 10^{-13}$  mol 之间。在实验条件相同的情况下,U、Th、He 的含量取决于矿物颗粒大小。这些数据表明作为标准样品的 Durango 磷灰石,矿物颗粒的大小、形状也有无法控制的差异,但是这些差异及其所造成的 U、Th、He 含量的变化对最终的年龄结果没有影响。

年龄概率分布曲线(图 2)显示了年龄值的分布趋势。40 个年龄结果分布在 28.95 ~ 34.11Ma 之间,其中 32 个分布在 30.0 ~ 33.0Ma 之间,曲线峰值为  $31.61 \pm 2.7$ Ma( $1\sigma$ )(图 2)。

图 3 显示了 Th/U 比值分布及平均值。和绝对含量相比,Th/U 比值不随矿物颗粒大小的变化而变化,因而是重要的指标值,可作为不同实验室之间的对比指标。40 个 Th/U 比值分布在 16.43 ~ 23.72,加权平均值为  $19.68 \pm 1.47$ ( $1\sigma$ )

Reiners and Nicolescu (2006) 分析了 169 颗 Durango 磷灰石颗粒,得到了  $31.9 \pm 2.2$ Ma( $2\sigma$ ) 的平均年龄,所有颗粒 Th/U 比的范围为 16 ~ 27。Evans *et al.* (2005) 得到 70 个 Durango 磷灰石颗粒的平均年龄为  $31.5 \pm 1.6$ Ma( $2\sigma$ )。McDowell *et al.* (2005) 测试了 24 个 Durango 磷灰石颗粒,得到了  $31.02 \pm 1.01$ Ma( $1\sigma$ ) 的平均 (U-Th-Sm)/He 年龄,他们

表 6 中国科学院地质与地球物理研究所 (U-Th)/He 实验室 Durango 磷灰石定年结果

Table 6 Age results for Durango apatites tested in (U-Th)/He laboratory of Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences

批次	样品号	<sup>238</sup> U (mol)	<sup>232</sup> Th (mol)	<sup>4</sup> He (mol)	年龄 (Ma)	± 2σ (Ma)	Th/U
1	Dur 15	4.0036E-13	8.1686E-12	9.0782E-14	30.86	0.68	20.40
	Dur 16	4.0838E-13	8.4097E-12	8.7594E-14	28.98	0.63	20.59
	Dur 18	2.9387E-13	6.9692E-12	7.2593E-14	29.65	0.65	23.72
	Dur 19	1.6676E-13	3.6503E-12	3.9560E-14	30.46	0.68	21.89
2	Dur 22	4.7305E-13	9.7164E-12	1.0134E-13	29.00	0.61	20.54
	Dur 24	4.4761E-13	9.5436E-12	1.0988E-13	32.22	0.68	21.32
	Dur 25	6.5690E-13	1.2812E-11	1.3804E-13	29.68	0.62	19.50
	Dur 26	7.5524E-13	1.4234E-11	1.7093E-13	32.87	0.68	18.85
	Dur 27	2.7714E-13	5.4635E-12	6.3872E-14	32.27	0.68	19.71
	Dur 28	5.0427E-13	9.8624E-12	1.1524E-13	32.21	0.67	19.56
	Dur 29	4.4148E-13	8.2381E-12	9.1543E-14	30.36	0.63	18.66
3	Dur 23	3.3676E-13	7.5081E-12	8.1693E-14	30.67	0.65	22.29
	Dur 32	2.9066E-13	5.9156E-12	7.0075E-14	32.88	0.7	20.35
	Dur 33	5.3223E-13	1.0267E-11	1.0811E-13	28.95	0.6	19.29
	Dur 34	4.7403E-13	8.5770E-12	1.0430E-13	33.03	0.69	18.09
	Dur 37	6.5609E-13	1.2337E-11	1.4060E-13	31.19	0.65	18.80
	Dur 38	5.8311E-13	1.0915E-11	1.2666E-13	31.73	0.66	18.72
	Dur 39	4.5884E-13	8.7991E-12	1.0347E-13	32.29	0.68	19.18
	Dur 40	3.9958E-13	7.8539E-12	9.1136E-14	32.01	0.67	19.66
	Dur 44	5.7000E-13	1.1271E-11	1.3206E-13	32.36	0.68	19.77
	Dur 45	3.1966E-13	5.6719E-12	6.8686E-14	32.77	0.68	17.74
	Dur 46	4.8760E-13	9.6698E-12	1.0498E-13	30	0.63	19.83
	Dur 47	6.1531E-13	1.2244E-11	1.4405E-13	32.53	0.68	19.90
	Dur 48	6.7303E-13	1.3130E-11	1.5604E-13	32.74	0.68	19.51
	Dur 49	3.6639E-13	8.1457E-12	9.5844E-14	33.15	0.7	22.23
	Dur 50	7.6169E-13	1.6889E-11	1.9804E-13	33.02	0.7	22.17
	Dur 51	8.4028E-13	1.5972E-11	1.9120E-13	32.82	0.68	19.01
	Dur 52	3.7527E-13	7.7543E-12	9.0111E-14	32.34	0.68	20.66
	Dur 53	6.2645E-13	1.1072E-11	1.3549E-13	33.09	0.69	17.67
	Dur 54	6.6814E-13	1.2226E-11	1.5323E-13	34.11	0.71	18.30
	Dur 55	4.3176E-13	8.0925E-12	9.3463E-14	31.58	0.66	18.74
Dur 56	5.6333E-13	1.0746E-11	1.2848E-13	32.8	0.69	19.08	
Dur 57	7.5765E-13	1.5612E-11	1.7983E-13	32.04	0.67	20.61	
Dur 58	2.3941E-13	4.8071E-12	5.6201E-14	32.38	0.68	20.08	
4	Dur 04	1.0979E-12	2.0909E-11	2.4343E-13	31.93	0.66	19.05
	Dur 05	6.4115E-13	1.3157E-11	1.4059E-13	29.71	0.62	20.52
	Dur 06	1.4130E-12	2.3220E-11	2.6975E-13	30.95	0.63	16.43
	Dur 59	4.3533E-13	7.9943E-12	9.4786E-14	32.3	0.68	18.36
	Dur 60	4.8294E-13	8.7527E-12	9.7399E-14	30.24	0.63	18.12
	Dur 61	6.6398E-13	1.2051E-11	1.3501E-13	30.45	0.63	18.15

还通过测试 Durango 磷灰石产出层位相邻的地层中透长石的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年龄, 将 Durango 磷灰石的形成年龄限定在  $31.44 \pm 0.18\text{Ma}$ 。这些标定结果和和本次研究中的分析结果在误差范围内一致, 表明我们新建立的实验流程、仪器分析流程准确可行。

和 U/Pb 及 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  等“金钉子”定年手段相比, (U-Th)/He 方法的稳定性较差, 导致其年龄较为分散、误差较大。通过对火成岩中的磷灰石和锆石 (U-Th)/He 定年总结发现, 同一样品的不同颗粒常出现 6% 的标准偏差, 许多情况下还会大于 10% (Reiners and Nicolescu, 2006; Fitzgerald *et al.*, 2006)。尽管采用同位素稀释法测定的 $^4\text{He}$  和 U、Th 含量具有较高的精度 ( $<2\%$ ), 但由于 He 在自然界中易扩散丢失 (因为封闭温度低)、分布均匀性差、易受包裹体影响等因素, 使得 $^4\text{He}$  在矿物中的分布不均一。和其它惰性气体元素相比, $^4\text{He}$  由于半径小而更易迁移, 也易于被矿物中的微裂隙、晶格缺陷、空穴等捕获。在实验室的加热过程中, 这些在不同部位的 $^4\text{He}$  可能具有不同的释放机制。而即便是同一样品的矿物颗粒也可能具有不同的晶体格架, 导致不同的 $^4\text{He}$  分布状态。

此外, 还有其他因素造成 (U-Th)/He 年龄分散。Reiners and Nicolescu (2006) 将造成 (U-Th)/He 年龄分散的可能原因归纳为下面几种情况: (1) He 在不同的颗粒中有不同的扩散性质; (2) 在普通的双目镜下无法识别的包裹体妨碍提取 $^4\text{He}$  之后的 U-Th-Sm 完整的测量 (例如如果磷灰石中有锆石的包裹体, $^4\text{He}$  提取的过程完全提取 $^4\text{He}$ , 而磷灰石的溶解过程难以将包裹体锆石中的 U、Th、Sm 完全溶解, 导致有过剩的 $^4\text{He}$ , 从而造成年龄偏老。而年龄偏离的程度则因磷灰石颗粒中包裹体的大小和 U、Th 含量而不同); (3) 定年所选取的磷灰石颗粒周围富含 U、Th 的矿物向磷灰石颗粒中注入 $^4\text{He}$ ; (4) 待测磷灰石周围矿物相中 He 的分配系数差别以及由于 He 不同的扩散性导致 He 的保存性存在差异; (5)  $\alpha$  粒子射出效应的校正所引起的不确定性。Fitzgerald *et al.* (2006) 更为详细地总结了导致单颗粒间 (U-Th)/He 年龄分散的原因, 除了上述的原因外, 还包括冷却速率、粒径大小 (Brown *et al.*, 2013)、辐射损伤 (Shuster *et al.*, 2006; Flowers *et al.*, 2007, 2009; Flowers, 2009) 等因素的影响。实际上除了地质样品以外, 作为国际通用的 (U-Th)/He 定年标样的 Durango 磷灰石, 同样存在仅用分析误差难以解释的年龄分散 (Boyce and Hodges, 2005)。Boyce and Hodges (2005) 利用激光原位剥蚀法得到 Durango 磷灰石在单颗粒尺度上的 U、Th 分布是不均匀的, 数学模拟结果显示这种不均匀的分布可以导致 Durango 磷灰石的碎块 (fragments) 年龄 (通常用于定年的 Durango 磷灰石是较大晶体破碎而成的碎块) 大约 8% 的分散。因此, 要得到标准样品和地质样品准确年龄的有效方法是用激光微区剥蚀法先得到待测样品的 U、Th 分布, 或者利用惰性气体质谱和固体同位素质谱联用, 同时测定微区样品的 $^4\text{He}$  含量和 U、Th 含量, 进行微区原位

(U-Th)/He 定年 (Boyce *et al.*, 2006, 2009; Johnstone *et al.*, 2013; Tripathy-Lang *et al.*, 2013; Evans *et al.*, 2015; Horne *et al.*, 2016), 进而消除因颗粒尺度上 U、Th 分布不均匀所导致的颗粒间的年龄差异, 这也是 (U-Th)/He 定年法未来的发展方向。

**致谢** 感谢 Desmond Patterson 博士在实验室建立之初给予的指导和帮助。审稿人对本文的初稿提出了宝贵的修改意见, 在此表示衷心的感谢。

## References

- Boyce JW and Hodges KV. 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. *Chemical Geology*, 219(1-4): 261-274
- Boyce JW, Hodges KV, Olszewski WJ, Jercinovic MJ, Carpenter BD and Reiners PW. 2006. Laser microprobe (U-Th)/He geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(12): 3031-3039
- Boyce JW, Hodges KV, King D, Crowley JL, Jercinovic M, Chatterjee N, Bowring SA and Searle M. 2009. Improved confidence in (U-Th)/He thermochronology using the laser microprobe: An example from a Pleistocene leucogranite, Nanga Parbat, Pakistan. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(9): Q0AA01
- Brown RW, Beucher R, Roper S, Persano C, Stuart F and Fitzgerald P. 2013. Natural age dispersion arising from the analysis of broken crystals. Part I: Theoretical basis and implications for the apatite (U-Th)/He thermochronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 122: 478-497
- Chen W and Zhang Y. 2010. Build up of (U-Th)/He isotopic dating laboratory in China Geological Survey. *Geology in China*, 37(3): 840 (in Chinese)
- Chen W, He XX, Zhang Y, Li J, Chen Y and Liu XY. 2010. New technology of metalliferous deposit dating: (U-Th)/He isotopic dating method. *Mineral Deposits*, 29 (Suppl.): 821-822 (in Chinese)
- Clark MK, Farley KA, Zheng D, Wang Z and Duvall AR. 2010. Early Cenozoic faulting of the northern Tibetan Plateau margin from apatite (U-Th)/He ages. *Earth and Planetary Science Letters*, 296: 78-88
- Damon PE. 1957. Determination of radiogenic helium in zircon by stable isotope dilution technique. *Transactions, American Geophysical Union*, 38(6): 945-953
- Dodson MH. 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40(3): 259-279
- Ehlers TA and Farley KA. 2003. Apatite (U-Th)/He thermochronometry: Methods and applications to problems in tectonic and surface processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 206(1-2): 1-14
- Evans NJ, Byrne JP, Keegan JT and Dotter LE. 2005. Determination of uranium and thorium in zircon, apatite, and fluorite: Application to laser (U-Th)/He thermochronology. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(12): 1159-1165
- Evans NJ, McInnes BIA, McDonald B, Danišik M, Becker T, Vermeesch P, Shelley M, Marillo-Sialer E and Patterson DB. 2015. An in situ technique for (U-Th-Sm)/He and U-Pb double dating. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(7): 1636-1645
- Farley KA, Wolf RA and Silver LT. 1996. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4223-4229
- Farley KA. 2000. Helium diffusion from apatite: General behavior as



- illustrated by Durango fluorapatite. *Journal of Geophysical Research*, 105(B2): 2903–2914
- Farley KA and Stockli DF. 2002. (U-Th)/He dating of phosphates: Apatite, monazite, and xenotime. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 559–577
- Fitzgerald PG, Baldwin SL, Webb LE and O'Sullivan PB. 2006. Interpretation of (U-Th)/He single grain ages from slowly cooled crustal terranes: A case study from the Transantarctic Mountains of southern Victoria Land. *Chemical Geology*, 225(1–2): 91–120
- Flowers RM, Shuster DL, Wernicke BP and Farley KA. 2007. Radiation damage control on apatite (U-Th)/He dates from the Grand Canyon region, Colorado Plateau. *Geology*, 35(5): 447–450
- Flowers RM. 2009. Exploiting radiation damage control on apatite (U-Th)/He dates in cratonic regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1–2): 148–155
- Flowers RM, Ketcham RA, Shuster DL and Farley KA. 2009. Apatite (U-Th)/He thermochronometry using a radiation damage accumulation and annealing model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8): 2347–2365
- Flowers RM and Farley KA. 2012. Apatite  $^4\text{He}/^3\text{He}$  and (U-Th)/He evidence for an ancient Grand Canyon. *Science*, 338(6114): 1616–1619
- Focken JPT, Stuart FM, Dobson KJ, Persano C and Vilbert D. 2006. A diode laser system for heating minerals for (U-Th)/He chronometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(4), doi: 10.1029/2005GC001190
- Horne AM, van Soest MC, Hodges KV, Tripathy-Lang A and Hourigan JK. 2016. Integrated single crystal laser ablation U/Pb and (U-Th)/He dating of detrital accessory minerals—proof-of-concept studies of titanites and zircons from the Fish Canyon tuff. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178: 106–123
- Johnstone S, Hourigan J and Gallagher C. 2013. LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite; Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109: 143–161
- Leventhal JS. 1975. An evaluation of the Uranium-thorium-helium method for dating young basalts. *Journal of Geophysical Research*, 80(14): 1911–1914
- Li GM, Cao MJ, Qin KZ, Evans NJ, McInnes BIA and Liu YS. 2014. Thermal-tectonic history of the Baogutu porphyry Cu deposit, West Junggar as constrained from zircon U-Pb, biotite Ar/Ar and zircon/apatite (U-Th)/He dating. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79: 741–758
- Liu X, Fan HR, Evans NJ, Batt GE, McInnes BIA, Yang KF and Qin KZ. 2014. Cooling and exhumation of the mid-Jurassic porphyry copper systems in Dexing City, SE China: Insights from geo- and thermochronology. *Mineralium Deposita*, 49(7): 809–819
- McDowell FW, McIntosh WC and Farley KA. 2005. A precise  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard. *Chemical Geology*, 214(3–4): 249–263
- McInnes BIA, Evans NJ, Fu FQ and Garwin S. 2005. Application of the thermochronology to hydrothermal ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58(1): 467–498
- Qiu NS, Reiners P, Mei QH, Jiang G, Stefan N and Tao C. 2009. Application of the (U-Th)/He thermochronometry to the tectono-thermal evolution of sedimentary basin: A case history of Well KQ1 in the Tarim Basin. *Chinese Journal of Geophysics*, 52(7): 1825–1835 (in Chinese with English abstract)
- Qiu NS, Jiang G, Mei QH, Chang J, Wang SJ and Wang JY. 2011. The Paleozoic tectono-thermal evolution of the Bachu Uplift of the Tarim Basin, NW China: Constraints from (U-Th)/He ages, apatite fission track and vitrinite reflectance data. *Journal of Asian Earth Sciences*, 41(6): 551–563
- Reiners PW, Zhou ZY, Ehlers TA, Xu CH, Brandon MT, Donelick RA and Nicolescu S. 2003. Post-orogenic evolution of the Dabie Shan, eastern China, from (U-Th)/He and fission track thermochronology. *American Journal of Sciences*, 303(6): 489–518
- Reiners PW and Nicolescu S. 2006. Measurement of parent nuclides for (U-Th)/He chronometry by solution sector ICP-MS. ARHDL Report 1, <http://www.geo.arizona.edu/~reiners/arhdl/arhdl.htm>
- Shuster DL, Flowers RM and Farley KA. 2006. The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3–4): 148–161
- Spencer AS, Kohn BP, Gleadow AJW, Norman M, Belton DX and Carter TJ. 2004. The importance of residing in a good neighbourhood: Rechecking the rules of the game for apatite (U-Th)/He thermochronology. In: Andressien P (ed.). *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Fission track Dating Conference*. Amsterdam, 20
- Strutt RJ. 1908. On the accumulation of helium in geological time. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 81(547): 272–277
- Sun JB, Sun TF, Chen W, Yu S, Yin JY, Li C, Zhang Y and Liu XY. 2015. Thermo-tectonic evolution history of Hongyuntan area, eastern Tianshan, Xinjiang: Constrained from Ar-Ar and (U-Th)/He dating. *Acta Petrologica Sinica*, 31(12): 3732–3742 (in Chinese with English abstract)
- Tagami T, Farley KA and Stockli DF. 2003. (U-Th)/He geochronology of single zircon grains for known Tertiary eruption age. *Earth and Planetary Science Letters*, 207(1–4): 57–67
- Tripathy-Lang A, Hodges KV, Monteleone BD and van Soest MC. 2013. Laser (U-Th)/He thermochronology of detrital zircons as a tool for studying surface processes in modern catchments. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 118(3): 1333–1341
- Wang F, Feng HL, Shi WB, Zhang WB, Wu L, Yang LK, Wang YZ, Zhang ZG and Zhu RX. 2016. Relief history and denudation evolution of the northern Tibet margin: Constraints from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and (U-Th)/He dating and implications for far-field effect of rising plateau. *Tectonophysics*, 675: 196–208
- Wang J and Mang LB. 2014. Experimental geological technique of Wuxi Petroleum Geology Research Institute of Sinopec, (U-Th)/He dating technique of single grain apatite and zircon. *Petroleum Geology and Experiment*, 36(3): 999 (in Chinese)
- Wolf RA, Farley KA and Silver LT. 1996. Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4231–4240
- Wu L, Monié P, Wang F, Lin W, Ji WB, Bonno M, Münch P and Wang QC. 2016. Cenozoic exhumation history of Sulu terrane: Implications from (U-Th)/He thermochronology. *Tectonophysics*, 672–673: 1–15
- Yu S, Chen W, Evans NJ, McInnes BIA, Yin JY, Sun JB, Li J and Zhang B. 2014. Cenozoic uplift, exhumation and deformation in the north Kuqa Depression, China as constrained by (U-Th)/He thermochronometry. *Tectonophysics*, 630: 166–182
- Zeitler PK, Herczeg AL, McDougall I and Honda M. 1987. U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10): 2865–2868
- Zeng QT, Evans NJ, McInnes BIA, Batt GE, McCuaig CT, Bagas L and Tohver E. 2013. Geological and thermochronological studies of the Dashui gold deposit, West Qinling Orogen, Central China. *Mineralium Deposita*, 48(3): 397–412
- Zhang Y and Chen W. 2011. Study on the  $^4\text{He}$  content measurement. *Geological Review*, 57(2): 300–304 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Y, Chen W and Hu MY. 2011. Determination of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{147}\text{Sm}$  isotopes in apatites by inductively coupled plasma-mass spectrometry with non-spike method. *Rock and Mineral Analysis*, 30(6): 727–731 (in Chinese with English abstract)
- Zhou ZY, Xu CH, Reiners PW, Yang FL and Donelick RA. 2003. Late Cretaceous-Cenozoic exhumation history of Tiantangzhai region of Dabieshan Orogen: Constraints from (U-Th)/He and fission track analysis. *Chinese Science Bulletin*, 48(11): 1151–1156

#### 附中文参考文献

陈文, 张彦. 2010. (U-Th)/He 同位素定年实验室在中国地质调查

- 局系统内建成. 中国地质, 37(3): 840
- 陈文, 何学贤, 张彦, 李洁, 陈越, 刘新宇. 2010. 金属矿床年龄测定新技术——(U-Th)/He 同位素定年方法. 矿床地质, 29(增刊): 821–822
- 邱楠生, Reiners P, 梅庆华, 姜光, Stefan N, 陶成. 2009. (U-Th)/He 年龄在沉积盆地构造-热演化研究中的应用——以塔里木盆地 KQ1 井为例. 地球物理学报, 52(7): 1825–1835
- 孙敬博, 孙腾飞, 陈文, 喻顺, 尹继元, 李超, 张彦, 刘新宇. 2015. 新疆东天山红云滩地区构造-热演化探讨: 来自 Ar-Ar 和 (U-Th)/He 热年代学的约束. 岩石学报, 31(2): 3732–3742
- 王杰, 马亮帮. 2014. 中国石化无锡石油地质研究所实验地质技术之单矿物颗粒磷灰石、锆石 U-Th/He 定年分析技术. 石油实验地质, 36(3): 999
- 张彦, 陈文. 2011.  $^4\text{He}$  同位素含量测试技术研究. 地质论评, 57(2): 300–304
- 张彦, 陈文, 胡明月. 2011. 非稀释剂法电感耦合等离子体质谱测定磷灰石中铀钍钷同位素的含量. 岩矿测试, 30(6): 727–731
- 周祖翼, 许长海, Reiners PW, 杨凤丽, Donelick RA. 2003. 大别山天堂寨地区晚白垩世以来剥露历史的 (U-Th)/He 和裂变径迹分析证据. 科学通报, 48(6): 598–602