

激光探针等离子体质谱用于锆石 Pb-Pb 定年的分析和校正方法的进一步探讨*

徐 平^① 关 鸿^{② 1)} 孙 敏^② 袁 超^②
周新华^① J. Malpas^②

(^① 中国科学院地质研究所 北京 100029)

(^② 香港大学地球科学系 香港薄扶林道)

摘 要 激光探针等离子体质谱可对锆石进行快速准确的 Pb-Pb 同位素定年。本文进一步探讨了该方法应用中的几个问题。对不同样品采用不同的聚焦方式可以对 U/Pb 分异有一定的控制作用。在一定的条件下,不连续和连续采样模式都可以得到较高精度和准确度的结果。连续采样模式还可以得到同位素计数的深度剖面。不同的测量滞留时间会影响测量结果的精度。20 ms 为适合锆石 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 分析的最佳测量滞留时间。在对测定结果进行校正时,可以采用玻璃标样 NIST610 和锆石标样两种不同的校正方法。

关键词 激光探针 等离子体质谱 锆石 地质年代学

分类号 P597/P575

0 引 言

激光探针等离子体质谱(LP-ICPMS)分析是一种发展时间不长,但很有应用前景的分析方法。激光进样技术与等离子体质谱技术相结合,能够进行固体样品的微区微量元素和同位素的分析,具有灵敏度高、简便、快速的特点^[1,2]。由于它能够测定同位素比值,因而在矿物同位素组成特征的研究和同位素定年的应用上有着广阔的发展前景。在锆石 U-Pb 定年的几种方法中,常规的锆石 U-Pb 同位素定年需要先进行复杂的化学处理,然后用热电离质谱(TIMS)进行同位素测定^[3,4]。其优点是具有高精度(0.1%)和高准确度,但费时,需要熟练的分析操作技术。第二种方法是高灵敏度离子探针(SHRIMP)^[5],其特点是具有微区分析的能力(20~30 μm),比常规的 TIMS 方法精度略低(1%~2%),快速,但仪器昂贵,运行成本高。目前,世界上只有少数几个实验室拥有这种仪器。第三种方法是单颗粒锆石蒸发法^[6],它通过逐层蒸发单颗粒锆石,用电离质谱测量,能够获得 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 年龄。近来的研究表明^[7-9],激光探针等离子体质谱同样具有在同位素定年上的潜力。Fryer *et al.*^[7] 和 Feng *et al.*^[8] 采用红外激光系统,得到 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 比值和年龄,分

第一作者简介:徐 平 男 1965 年 9 月生 工程师 矿物岩石学

* 香港大学研究和会议资助委员会(CRCC)、香港研究资助局(RGC)和国家自然科学基金(编号:49573176)资助项目

1) 本文联系作者

收稿日期 1998-04-13, 改回日期 1998-11-26

析精度为 0.5% ~ 6%, Pb/U 比值的重复性差, 没有给出相应的数据, 激光轰击样品产生的熔蚀坑直径一般为 30 ~ 80 μm 。Hirata *et al.* [9] 采用紫外激光系统, 利用动态聚焦技术减小 U、Pb 之间的分馏作用, 从而得到了 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值具有前述的精度, Pb/U 年龄的精度在 3% ~ 20% 之间, 激光束斑可小至 10 ~ 15 μm 。由于激光采样的特性, 许多因素都会影响到分析结果的精度和准确度, 以上学者采用了不尽相同的仪器参数、采样方式和校正方法。本文将进一步探讨这些影响因素。

1 原理

1.1 激光进样技术

工作参数见表 1。分析采用的是 Q-switch 模式 Nd: YAG 紫外激光系统, 波长是 266 nm。通过对激光能量和激光栅栏的调节控制激光束斑的大小, 最小的束斑直径可以达到约 10 μm 。特别适合微区分析。安装在仪器上的光学显微镜可以观察样品, 调节激光焦距。在测试样品时, 高能量的激光使样品被轰击部分高温蒸发并离子化。由于样品是放在密封的样品室中的, 样品室有一个进气孔, 一个出气孔, 这样, 蒸发的样品将被不断流通的氦气运送, 通过约 1 m 的管道带至等离子炬中电离, 再通过透镜系统, 由四极杆质谱进行同位素的测量。参照 Jackson *et al.* [10] 的经验, 为了减小 U、Pb 之间的分异, 我们对样品室进行了改进, 使进气孔的氦气直接对着激光熔蚀样品的位置点。

紫外激光系统和红外激光系统相比, 后者在锆石样品测试时, 由于束斑大、能量高, 激光束剥蚀样品的速率很快, 因此在分析时, 往往需要较大的锆石颗粒。较小的锆石经常得不到充分的分析就已消耗完, 得不到精度高的数据。而紫外激光束斑小、剥蚀速率慢, 能够分析较小的样品, 获得充分的数据, 保证了一定的高精度。

1.2 等离子体质谱及仪器的调节

等离子体质谱是 Fisons 仪器公司的 VG PQ3 + ICP 质谱。该代产品增加了附件 (S-option), 与 PQ2 相比, 真空度提高了一个数量级, 仪器的灵敏度和分析数据的精度得到了提高。可以测量 Pb 含量较低的锆石。仪器首先用标准溶液进行调节, 达到溶液分析的优化状态。由于适合溶液测试的仪器状态参数并不完全与激光进样测试系统一致, 所以, 需要在此基础上再进行调节。本实验室是用美国标准与技术研究所合成玻璃标样

表 1 激光探针等离子体质谱操作参数

Table 1 LP-ICPMS operating conditions

激光探针	
激光模式	Q-switched
频率	10 Hz
激光束	紫外激光 (266 nm, 四倍频 Nd: YAG)
激光能量	每个脉冲 2 mJ
脉冲宽度	3 ~ 5 ns
坑径	约 20 ~ 50 μm
等离子体质谱	
RF 功率	1 350 W
雾化气速率	1.14 L/min
冷却气速率	14.0 L/min
辅助气速率	1.00 L/min
Extraction lens	6.1 V
Collector lens	-258 V
L1	-14.4 V
L2	-6.3 V
L3	0.5 V
L4	-42.7 V
质量分辨率	0.8 u 峰宽
扫描模式	Peak Jump (跳峰扫描)

NIST610 做每天的仪器调节, 需要调节的参数主要是等离子炬的位置和各组透镜的电压值。一般是用 ^{206}Pb 调节信号, 以达到最高的灵敏度和最低的背景值。

1.3 数据的采集和处理方法

由于激光的高能量和不稳定性, 采用了跳峰模式进行数据的采集。分析的同位素包括 ^{202}Hg 、 ^{203}Tl 、 $^{204}(\text{Hg} + \text{Pb})$ 、 ^{205}Tl 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{238}U 。条件试验中测定的标准样品为 NIST610 和锆石标样 CN-92-1^[8], 该锆石标样采自加拿大格伦维尔省的一个夕卡岩矿床中。

第一种方法是不连续采样方法。将激光束聚焦在待测样品表面, 设置预熔蚀时间 5 ms。每次采集数据的时间设定为 30 s, 在一个位置点, 共采集 6 次左右数据。每个样品用同样的方法分析 6 个点。在进行数据计算时, 首先每个点取 6 次的平均值, 然后再将 6 个点的平均值进行权重平均, 所得到的平均值和标准偏差作为这个样品的最后结果。在进行年龄计算时, 用 ISOPLOT 软件^[11]。

第二种方法是连续采样方法 (time-resolved mode)。也就是对于每一个点, 激光连续轰击样品, 质谱连续地采集数据, 这样, 每一个采样点, 都可以得到一个随时间连续变化的信号计数。随着激光轰击剥蚀, 熔蚀坑的深度越来越深, 从而得到了一个信号计数随深度变化的剖面。在该种测试方法中, 一般设置采样时间为 120 s。未设置预熔蚀时间, 而是在计算时扣除初始的一段数据, 通常为 5 ~ 10 ms。试验中选择了 5 ms、10 ms、20 ms、30 ms、50 ms 几种不同的测量滞留时间 (dwell time), 以确定最佳的参数。

每次测定样品时, 一般在测定样品之前、之中和之后进行背景值和标准参考物质的测定。背景值的测定方法是, 不开激光, 仅仅测试氦气通过时的各同位素值。 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 的背景值分别为 $90 \sim 180 \text{ s}^{-1}$ 和 $90 \sim 150 \text{ s}^{-1}$, ^{238}U 的背景值为 $7 \sim 15 \text{ s}^{-1}$ 。而 Pb 和 U 的灵敏度一般为 $1\,000 \times 10^{-6} \sim 3\,000 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

在所测试的几个同位素中, 由于 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 有干扰, 我们通过测定 ^{202}Hg , 利用 ^{202}Hg 与 ^{204}Hg 的比值为常数来扣除 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 的干扰, 本文锆石的测试表明, 一般 ^{204}Pb 的信号计数与背景相当, 而 ^{206}Pb 的计数在几万到一二十万或更高, 因此在将 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值转换成年龄时, 均无需进行普通 Pb 校正。

在连续采样模式中, 分别测定了 NIST610 和锆石标样 (CN-92-1)。每次通常测定 12 个点, 取这 12 个点的平均值为该样品的最后结果, 其标准偏差为最后结果的标准偏差。

1.4 样品的选择和制备

锆石样品用常规的方法分选出来。将待测的锆石样品用环氧树脂粘在载玻片上, 然后, 小心地抛磨。使锆石颗粒露出一个平面, 许多锆石颗粒已被磨至一半左右, 露出核部, 然后抛光, 并且用超声波清洗样品。一般待测的锆石颗粒粒径都在 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ 到大于 $100 \mu\text{m}$ 。

2 实验结果和讨论

2.1 固定聚焦和动态聚焦方式用于标准玻璃和锆石的深度剖面测试

Feng *et al.*^[8] 的研究表明, 在激光对样品的熔蚀过程中, ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 同步变化, 可以

得到稳定的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值。Hirata *et al.*^[9]通过对 NIST610 的分析比较,发现利用动态聚焦技术可以减小 U、Pb 之间的分馏,提高 Pb/U 分析的精度。我们利用固定聚焦和动态聚焦方式分别对 NIST610 和标准锆石进行了分析比较。参考仪器公司提供的实验数据,我们选定样品台抬升速率为 $2\ \mu\text{m}/\text{s}$ 。结果表明,两种方式都可以获得稳定的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值。但 U、Pb 之间的变化较为复杂。图 1 和图 2 为相应的 Pb/U 同位素比值随时间变化的曲线。从对 NIST610(图 1)的分析看出,本文的分析结果与 Hirata *et al.*^[9]的结果一致,即随着熔蚀坑的加深,激光束逐渐地不再聚焦在样品表面,导致 U 相对与 Pb 产生分异。但从对标准锆石(图 2)的分析结果看,固定聚焦方式下,Pb 与 U 的分异并没有 NIST610 那样明显,反而在动态聚焦方式下,两者之间的分异更显著。通过对大量不同特性的锆石样品的分析发现,在同样的仪器测试条件下,同样的激光能量对不同特性的锆石样品的熔蚀速率不完全相同,因而在实际的测试过程中,很难精确地估计适合每个不同样品的熔

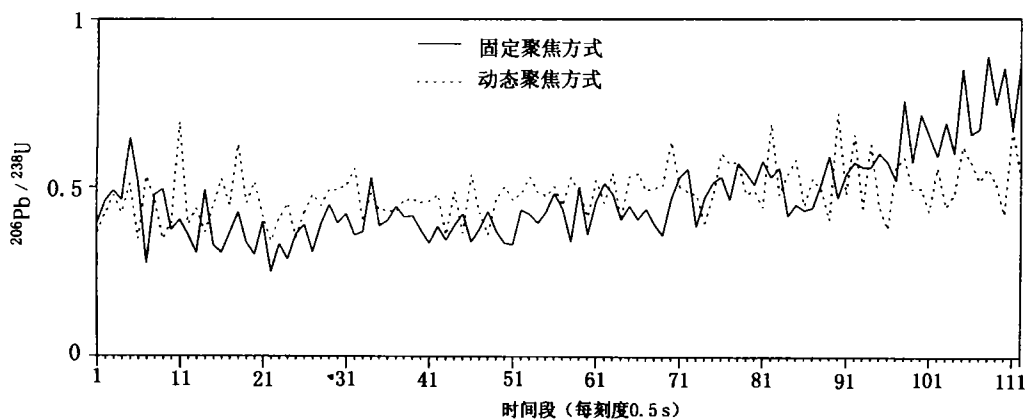


图 1 固定和动态聚焦方式下标准参考样品 NIST610 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值随剥蚀时间的变化

Fig. 1 Comparison of variations of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio vs. ablation time between fixed-focus-mode and active-focus-mode for NIST610

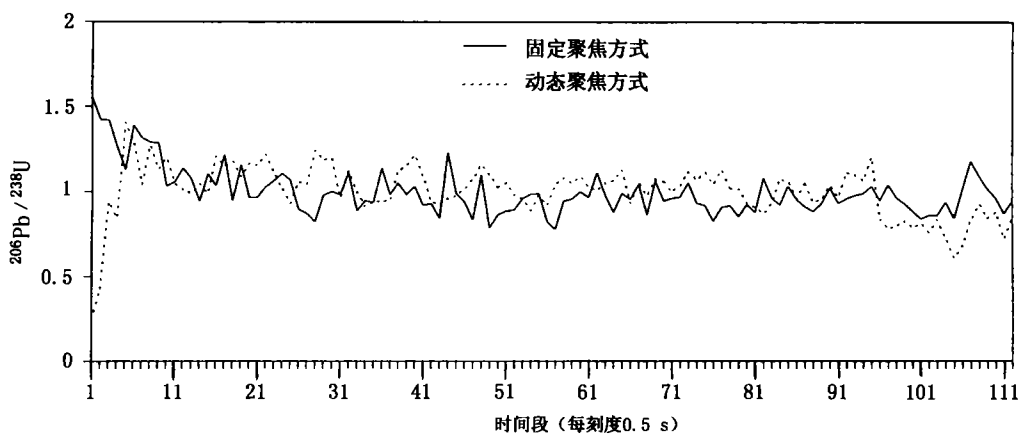


图 2 固定和动态聚焦方式下标准锆石样品 CN-92-1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值随剥蚀时间的变化

Fig. 2 Comparison of variations of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio vs. ablation time between fixed-focus-mode and active-focus-mode for standard zircon CN-92-1

蚀速率,就不易选择与熔蚀速率匹配的样品台的抬升速率。从而对 U 和 Pb 的分异产生了不同程度的影响,通过不匹配的抬升速率来动态聚焦未必能够得到比固定聚焦方式更好的效果。用两种聚焦方式分别对 NIST610 和标准锆石的 Pb/U 进行了 12 次分析,其精度在 4.5% ~ 7.6% 之间。

2.2 连续采样和不连续采样方式的比较

在已有的分析方法中,有两种类似但不尽相同的数据采集方法。第一种是不连续采样方法,如 Feng *et al.*^[8]和 Hirata *et al.*^[9];第二种是连续采样方法,如 Fryer *et al.*^[7]。两种方法的具体操作见上文所述及相应的参考文献。作为对比,表 2 列出了不连续采样方法对标准玻璃 NIST610、标准锆石 CN-92-1 测定的结果。5 次 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的分析结果精度为 0.63% ~ 1.44%。表明该方法可以得到较高精度的数据,校正后的锆石分析结果也具有很好的准确度。从以下的结果(表 3 ~ 5)将会看到,连续采样方式的精度与不连续采样方式的精度相当。从分析的精度看,两种方法都可行,特别是对于均匀的、粒径较大的样品。但我们倾向于采用连续采样方法测定未知样品,特别是具有复杂结构的锆石。因为,该模式能提供更多的信息,特别是深度剖面,对于揭示锆石内部的复杂结构和多期演化历史更有意义。

表 2 不连续采样方法对 NIST610、CN-92-1 的分析结果

Table 2 Results of single point method for NIST610 and CN-92-1

样 品 点	NIST610	CN-92-1	
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (1)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2)
No. 1	0.907 6	0.077 61	0.077 33
No. 2	0.899 6	0.077 89	0.077 62
No. 3	0.913 2	0.077 19	0.076 92
No. 4	0.910 8	0.077 43	0.077 16
No. 5	0.913 2	0.079 98	0.079 70
平均值	0.908 9	0.078 02	0.077 75
标准偏差	0.005 7	0.001 13	0.001 12
相对标准偏差(%)	0.627	1.44	1.44
TIMS	0.909 5		0.077 84

注:(1)该比值是没有进行质量歧视校正的结果;(2)该比值是用相同条件下分析 NIST610 所得到的校正系数进行质量校正后的结果。

因此,在未知样品的测试中,本文均采用连续采样模式。首先作出各个同位素计数随时间/剥蚀深度的连续变化曲线,观察是否有异常值,比如包裹体等因素可导致同位素计数在某个区间出现异常值。如果存在异常,就将它们从计算中剔除。由于变质岩中锆石的复杂性,随着激光的熔蚀深度的加大,锆石可能已不是同一期的产物,或者锆石颗粒边部会存在强烈的 Pb 丢失,所以,通过观察各信号的变化情况,选取相适宜的区间计算,而不是每个样品都取同样的、固定的区间。

2.3 不同测量滞留时间的比较

由于对每一个待测的同位素,不同的测量滞留时间会影响测试的结果,所以选取了

一组不同的测量滞留时间对标准玻璃和锆石标样进行测试比较。结果见表 3 和表 4。从分析结果看(表 3),对于 NIST610,从 5 ms 到 50 ms 的不同的测量滞留时间, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的相对标准偏差在 0.04% ~ 2.33% 之间,与参考值(0.909 5)的相对误差为 0.01% ~ 0.60%。不同的试验条件,结果的准确度都较高。用同样的一组条件,对锆石标样(CN-92-1)的测定结果见表 4。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值相对标准偏差在不同测量滞留时间条件下

表 3 连续采样方法不同测量滞留时间对标准参考物质 NIST610 的分析结果

Table 3 Results of depth-profiling method with different dwell time for NIST610

	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	标准偏差(1 σ)	相对标准偏差(%)	相对误差 ⁽¹⁾	点数
5 ms(a)	0.909 9	0.007 4	0.81	0.04	12
5 ms(b)	0.911 1	0.007 0	0.70	0.18	11
10 ms(a)	0.910 2	0.013 7	1.50	0.08	12
10 ms(b)	0.912 6	0.005 9	0.65	0.34	12
20 ms(a)	0.910 7	0.021 2	2.33	0.13	12
20 ms(b)	0.908 7	0.010 1	1.11	-0.09	12
30 ms	0.904 1	0.006 1	0.67	-0.60	12
50 ms	0.906 3	0.005 8	0.64	-0.36	12
20 ms(c)	0.907 7	0.005 4	0.60	-0.20	4
20 ms(d)	0.909 4	0.006 2	0.68	-0.01	5
20 ms(e)	0.910 5	0.003 7	0.41	0.11	5
20 ms(f)	0.911 5	0.007 4	0.81	0.22	13
20 ms(g)	0.909 8	0.000 4	0.04	0.03	2
20 ms(h)	0.904 1	0.010 8	1.19	-0.60	2
平均值(20 ms) ⁽²⁾	0.909 0	0.006 3	0.69	-0.05	
TIMS	0.909 5	0.000 5(σ)			

注: (1) 该栏表示分析值与 TIMS 结果的相对误差, NIST610 的 TIMS 结果采用 $0.909 5 \pm 0.001(2\sigma)$ (据文献[12]);

(2) 所有 20 ms 测量滞留时间条件下分析结果的平均值。第一栏括号中字母表示在同样的采样滞留时间条件下不同日期对样品的测试,如 5 ms(a) 和 5 ms(b) 表示 5 ms 条件下不同的两天的测试,其余类推。

表 4 连续采样方法不同测量滞留时间对标准锆石样品 CN-92-1 的分析结果

Table 4 Results of depth-profiling method with different dwell time for standard zircon CN-92-1

	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ⁽¹⁾	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ⁽²⁾	标准偏差(1 σ)	相对标准偏差(%)	相对误差 ⁽³⁾	相对误差 ⁽⁴⁾	点数	t ⁽⁵⁾ (Ma)	1 σ (Ma)
5 ms	0.084 51	0.083 48	0.002 4	2.84	8.57	7.24	12	1 281	55
10 ms	0.082 78	0.081 77	0.001 9	2.32	6.34	5.04	12	1 240	46
20 ms(a)	0.079 31	0.077 80	0.001 6	2.05	1.89	-0.05	12	1 142	41
30 ms	0.078 14	0.076 78	0.000 9	1.20	0.38	-1.37	12	1 115	24
50 ms	0.080 46	0.079 60	0.001 7	2.13	3.37	2.27	12	1 187	42
20 ms(b)	0.077 40	0.077 44	0.000 2	0.26	-0.57	-0.52	2	1 132	5
20 ms(c)	0.079 52	0.079 35	0.000 6	0.71	2.16	1.94	5	1 181	14
20 ms(d)	0.077 51	0.077 52	0.001 1	1.45	-0.42	-0.42	12	1 135	29
20 ms(e)	0.078 04	0.078 31	0.000 1	0.07	0.25	0.61	2	1 155	1
20 ms(f)	0.078 63	0.079 29	0.002 7	3.44	1.02	1.86	2	1 179	68
平均值 ⁽⁶⁾	0.078 40	0.078 44	0.000 4	0.50	0.72	0.39		1 150	10
TIMS	0.077 84		0.000 06					1 143	2

注: (1) 该栏比值未经质量歧视校正; (2) 该栏比值是用相同条件下分析 NIST610 时得到的校正系数进行质量歧视校正的结果; (3) 该栏表示未校正值与 TIMS 结果的相对误差, CN-92-1 的 TIMS 结果采用 $0.077 84 \pm 0.000 06(1\sigma)$ (据文献[8]); (4) 该栏表示校正值与 TIMS 结果的相对误差; (5) 计算 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄时没有进行普通铅校正; (6) 所有 20 ms 测量滞留时间条件下的平均值。第一栏括号内字母的含义同表 3。

为 0.07% ~ 3.44%, 与参考值(TIMS 结果:0.077 84)的相对误差是 0.05% ~ 7.2%。5 ms 和 10 ms 测量滞留时间条件下误差较大,20 ms 测量滞留时间条件下得到最高的准确度。通过对以上数据的分析,我们选择了相对与参考值误差最小的条件 20 ms 作为测定未知样品的测量滞留时间。

2.4 用标准玻璃和锆石校正的比较

由于所有的分析方法都存在质量歧视和质量漂移作用的影响,在条件试验和未知样品的测试中,用标准参考物质 NIST610 和锆石标准样品进行了控制。在 NIST610 的测定中,同时测定了 Tl 的两个同位素 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 。由于 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 在自然界中是一个常数,可以用此比值进行质量歧视校正。采用 Walder *et al.* ^[12] 的处理方法, $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 比值采用 2.378 1,校正系数用以下方程得到:

$$R_{\text{真值}} = R_{\text{测量值}} \times (1 + C)^{\delta_m}$$

其中 $R_{\text{真值}}$ 为真实的同位素比值, $R_{\text{测量值}}$ 为同位素比值的测量值, C 为质量校正系数, δ_m 为所测同位素的质量数差值。所有的信号计数在计算前都扣除了相应的背景值。

在对锆石样品进行测试和数据处理时,可以采取两种方法进行校正。第一种方法,由于锆石中 Tl 含量过低而无法测定锆石的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 比值,就采用相同条件下测定 NIST610 时得到的质量校正系数,去校正锆石的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值。第二种方法,在测定未知样品时,同时测定锆石标准样品,将每次测试的标准样品的测量值与参考值相比得到的系数作为该次测试的校正系数。NIST610 的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 实际测量的平均值为 2.402 6,相应的校正系数等于 0.005 1,变化范围一般在 4.9×10^{-5} 和 0.008 9 之间,极少数大于 0.01。通过多次的对比测试发现,用两种方法校正一般都得到一致的结果。表 5 列出了用两种方法对地质矿产部天津地质矿产研究所同位素实验室所用的标样锆石 (lhm-zircon) 进行测试校正的结果。图 3 是该样品 13 次分析的结果及平均值。可以看出,LP-ICPMS 方法可以得到与 TIMS 和 SHRIMP 相当的结果。试验中还发现,当从 NIST610 得到的校正系数较大时,两种方法校正的结果会有一定程度的偏差。考虑到基体效应的因素,在这种情况下,我们认为选取锆石标样的校正更合理。

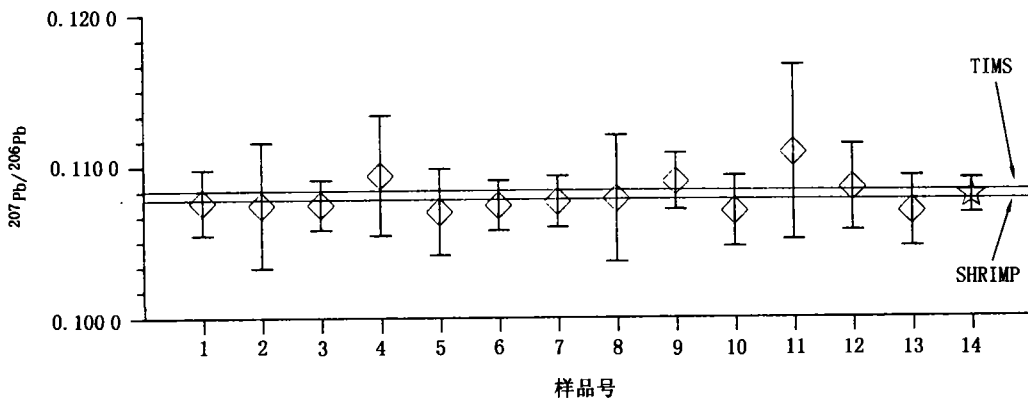


图 3 连续采样方式 20 ms 测量滞留时间条件下对标准锆石样品 lhm-zircon 的分析结果

Fig. 3 Diagram showing the results of depth-profiling method with dwell time of 20 ms for standard zircon lhm-zircon 样品号表示不同的颗粒;14 为 13 个颗粒的平均值;两条直线 ($\gamma=0.1078$, $\gamma=0.1084$)代表 SHRIMP 和 TIMS 的分析结果。

表 5 连续采样方法 20 ms 采样滞留时间对标准锆石样品 lhm-zircon 的分析结果

Table 5 Results of depth-profiling method with dwell time of 20 ms for standard zircon lhm-zircon

样品号	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{(1)}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{(2)}$	$t(\text{Ma})$
1	0.107 6	0.107 7	1 760
2	0.108 7	0.108 8	1 778
3	0.107 7	0.107 7	1 760
4	0.108 7	0.108 8	1 778
5	0.108 1	0.108 2	1 768
6	0.107 7	0.107 8	1 761
7	0.107 7	0.107 7	1 761
8	0.107 8	0.107 8	1 762
9	0.109 0	0.109 1	1 783
10	0.107 5	0.107 5	1 757
11	0.109 2	0.109 3	1 786
12	0.107 5	0.107 6	1 758
13	0.107 5	0.107 5	1 757
平均值	0.108 1	0.108 1	1 767
标准偏差 (1σ)	0.000 6	0.000 6	11
相对标准偏差 (%)	0.59	0.59	
TIMS ⁽³⁾	0.108 4		1 772 ± 2
SHRIMP	0.107 8		1 762

注: (1) 该栏比值是经过相同条件下分析 NIST610 得到的校正系数进行质量校正后的结果; (2) 该栏比值是经过相同条件下分析标准锆石 CN-92-1 进行质量校正后的结果; (3) 6 个颗粒热电质谱法分析结果的平均值; 6 个颗粒的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值在 0.107 5 ~ 0.108 4 之间, 相对应的年龄在 1 758 ~ 1 772 Ma 之间。

3 结 论

在一定的条件下, 不连续采样模式和连续采样模式都可以得到较高精度和准确度的结果。而连续采样模式可以得到同位素计数的深度剖面, 更适宜用于对复杂锆石的研究。同时, 对每一个要测量的同位素, 不同的测量滞留时间会影响结果的精度。研究表明, 20 ms 为适合锆石 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的最佳测量滞留时间。分别采用玻璃标样 NIST610 和锆石标样的两种不同的校正方法在很大程度上可以得到一致的结果。但当校正系数较大时, 如果两种校正方法校正的不一致, 建议以锆石标样来校正。我们对天津地质矿产研究所锆石标样 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄的测试结果与该样品 TIMS 和 SHRIMP 结果完全相符。表明 LP-ICPMS 可对锆石进行快速准确的 Pb-Pb 定年。而由于 U/Pb 分异的影响, U-Pb 年龄目前还难以给出准确可靠的年龄值, 有待进一步研究解决。

感谢 R. Feng 和李惠民研究员提供了锆石样品(分别为 CN-92-1 和 lhm-zircon)及相应的 TIMS 和 SHRIMP 数据。

参 考 文 献

- 1 Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 1985, 110: 551 ~ 556
- 2 Arrowsmith P. Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem*, 1987, 59: 1 437 ~ 1 444

- 3 Krogh T E. A low contamination method for the hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic determinations. *Geochim Cosmochim Acta*, 1973, 37: 485 ~ 494
- 4 Krogh T E. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by selection of more concordant fractions using a high gradient magnetic separation technique. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46: 631 ~ 636
- 5 Compston W, Kinny P D, Wiliam I S *et al.* The age and Pb loss behaviour of zircons from the Isua supracrustal belt as determined by ion probe. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 80: 71 ~ 81
- 6 Kober B. Whole-grain evaporation for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. *Contrib Mineral Petrol*, 1986, 96: 63 ~ 71
- 7 Fryer B J, Jackson S E, Longerich H P. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to *in situ* (U)-Pb geochronology. *Chem Geol*, 1993, 109: 1 ~ 8
- 8 Feng R, Machado N, Ludden J. Lead geochronology of zircon by laser-inductively coupled plasma mass spectrometry (LP-ICPMS). *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 3 479 ~ 3 486
- 9 Hirata T, Nesbitt R W. U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2 491 ~ 2 500
- 10 Jackson S, Dunning G, Horn I *et al.* The application of laser ablation microprobe (LAM)-ICP-MS to *in situ* zircon and monazite U-Pb geochronology. Abstracts of GAC/MAC Annual Meeting, Ottawa'97, 1997, A - 73
- 11 Ludwig K R. ISOPLLOT—A plotting and regression program for radiogenic-isotope data. USGS Open-File Report. 91-445, 1992, 1 ~ 39
- 12 Walder A J, Abell I D, Platzner I. Lead isotope ratio measurement of NIST610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spect Acta B*, 1993, 48: 397 ~ 402

Further discussion on analytical methology and calibration strategies for Pb-Pb isotope analyses of zircon by LP-ICPMS

Xu Ping^① Guan Hong^② Sun Min^② Yuan Chao^② Zhou Xinhua^① J. Malpas^②

(① *Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*)

(② *Department of Earth Sciences, The University of Hong Kong, Hong Kong*)

Abstract

Laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry (LP-ICPMS) provides a rapid, precise and accurate technique for Pb-Pb zircon chronology. Different conditions affect mass fractionation during laser ablation. Fixed-focus-mode and active-focus-mode, focus-mode and defocus-mode, time-average mode (single point method) and time-resolved mode (depth profiling method), are compared. Both time-average mode and time-resolved mode can give relatively high precise, accurate results, and depth profile can only be obtained by time-resolved mode. Comparing the results of time-resolved mode using different dwell time, it is found that 20 ms is the best dwell time with highest precision and accuracy. It is shown that both NIST610 and Zircon Standard give satisfactory calibration results for zircon $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic age. Therefore, time resolved mode with dwell time of 20 ms is preferred for zircon analysis.

Key words: laser probe, ICP-MS, zircon, geochronology