

doi:10.6053/j.issn.1001-1412.2014.03.017

锆石微区原位同位素和微量元素测定的新进展

郭碧莹,赵志强,孔 华,张 强

(中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室,地球科学与信息物理学院,长沙 410083)

摘要: 文章简述了二次离子探针质谱(SIMS)、激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)和激光剥蚀多接受等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)等 3 种锆石微区原位同位素和微量元素测定方法的原理和优缺点;针对 U-Pb 定年、钍同位素、铀同位素、多种元素的同时测定,以及仪器改进、测试方法创新、标样研发等方面的新进展进行了评述。

关键词: 锆石微区原位;U-Pb 定年;钍同位素;铀同位素

中图分类号: P597.3 **文献标识码:** A

0 引言

锆石是自然界中常见的具有高度稳定性的副矿物,普遍存在于沉积岩、岩浆岩和变质岩中,其记录了最为完整的地质演化信息^[1-2]。对锆石进行微区原位 U-Pb 年龄、钍同位素和微量元素地球化学组成等的测定,可以从中提取这些地质演化信息,揭示岩石的形成年龄、成因和演化过程。

1 锆石微区原位测定的常用方法

目前,国内外常用于锆石同位素微区原位分析的测试方法主要有:二次离子探针质谱(SIMS)、激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)和激光剥蚀多接受等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)。

1.1 二次离子探针质谱

二次离子探针质谱(SIMS)是原位微区分析中应用最广泛的一种方法,其原理是通过高能一次离子轰击样品靶产生的二次离子,对样品的同位素组成进行分析^[3],包括 SHRIMP 和 CAMECA 两种仪器。SIMS 是目前微区原位分析最精确的技术,具有较高的空间分辨率、分析测试灵敏度及对样品破坏小等优点,可对锆石进行原位微区高精度定年,已

成为研究复杂锆石年龄的主要手段;但由于仪器造价昂贵且数量有限,测试成本高,测试时间较长,标准样品缺乏,制约了其发展^[4]。

1.2 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱

随着激光技术的快速发展,激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)已成为国内外在锆石的微区原位分析研究中最常用的测试方法之一。其原理是用激光束对所测矿物选定的微区进行烧蚀,被烧蚀出来的物质在 Ar 等离子体中发生电离后,对被电离的物质进行同位素比值的测定。LA-ICP-MS 具有测试方便简捷,没有严格的标样限制,很少或不需要样品的前期处理,质量歧视校正比较简单,测试成本低等优点。但 LA-ICP-MS 测试要求样品数量较多,对样品破坏大,同质异位素的干扰很难完全校正,背景的干扰需要经过很好的监控,空间分辨率和分析精度一般较低^[5-8]。LA-ICP-MS 多适用于元素含量较高的矿物分析,特定元素含量较高的副矿物相的分析可以通过四极杆质谱仪实现^[7-8]。

1.3 激光剥蚀多接受等离子体质谱

激光剥蚀多接受等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)的取样方式与 LA-ICP-MS 一样,为激光剥蚀,它具有与 LA-ICP-MS 近似的优缺点,测试速度快,样品制备要求低,不需要严格的矿物标准样品,但干扰较大,难校正,对样品的破坏性大。此外,LA-

收稿日期: 2013-07-31; 责任编辑: 赵庆

作者简介: 郭碧莹(1988-),女,硕士研究生,主要从事地球化学方面的工作。通信地址:湖南省长沙市岳麓区,中南大学校本部地球科学与信息物理学院 423 室;邮政编码:410083;E-mail:guoby2013@sina.com

MC-ICP-MS 测试的取样量相对于 LA-ICP-MS 较少,分辨率较 LA-ICP-MS 高。MC-ICP-MS 上配备有离子计数器,精确度和灵敏度高,低信号的同位素也可以达到 SIMS 的分析精度^[9]。

2 锆石微区原位同位素和微量元素测定的新进展

锆石微区原位测定对象多为锆石中的微量和稀土元素。目前,国内外对锆石微区原位同位素和微量元素测定的研究主要集中在 U-Pb 定年、钍同位素、铀同位素和多种元素的同时测定等方面。

2.1 锆石 U-Pb 定年

锆石具有对化学作用及机械作用都很稳定,且普通铅含量低,富含 U, Th, 扩散率很低,封闭温度高等特征,锆石 U-Pb 法一直是地质学者讨论地质事件时代的重要方法之一^[10]。

目前, SIMS 技术已较为成熟,是目前微区原位分析最精确的技术,锆石 U-Pb 年龄的精度可达 1%,空间分辨率为 10~30 μm ,最新技术发展已将空间分辨率提高至 $<5 \mu\text{m}$ 。刘宇等^[11]利用 Cameca SIMS-1280 离子探针,采用一次离子光路的高斯照明模式,控制一次离子束能量呈高斯分布,获得了直径 $<5 \mu\text{m}$ 的离子束,并优化了二次离子光路,精度和准确度达到 1%~2%。杨蔚等^[12]利用新引进 Cameca Nano SIMS 50L 型纳米离子探针,成功实现区域 $<5 \mu\text{m}$ 的 U-Pb 定年和区域 $<2 \mu\text{m}$ 的 Pb-Pb 定年,精度和准确度 2%~3%。该方法的研发不仅为更精细的锆石年代学研究提供重要分析手段,而且拓展了纳米离子探针的应用领域。由于含铀的副矿物极其缺乏,标准样品难以获取,严重限制了 SIMS 原位微区 U-Pb 定年。

鉴于 LA-ICP-MS 和 LA-MC-ICP-MS 测试的成本较低,且没有严格的标样限制,许多研究者选用激光作为开发副矿物原位微区 U-Pb 定年方法的工具。目前,这 2 项技术主要围绕锆石 U-Pb 定年在测量精度和准确度的提高、定量校准方法与干扰等方面进行相关研究。侯可军等^[13]利用 Neptune 型 LA-ICP-MS,使得不同质量数的同位素信号可同时被静态接收,锆石 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 值的测试精度均在 2% 左右 (2σ),定年精度和准确度在 1% 左右 (2σ)。Kuhn 等^[14]详细研究了 193 nm 激光剥蚀锆石 91500 和 NIST610 玻璃标样 Pb/U 剥蚀行为的差异,以期探讨纳秒激光器、非基体匹

配 U-Pb 年龄校正的方法。尽管 LA-ICP-MS U-Pb 和 LA-MC-ICP-MS 定年成本低,速度快,但 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法的缺陷明显,测试过程中 ^{204}Hg 的干扰不可避免,普通铅的校正成问题^[6]。

此外,在锆石微区原位 U-Pb 定年的研究方面,标样研发、匹配锆石年龄标准物质同样是近年来许多地质工作者的研究重点。

Orihashi 等^[15]用 NIST 610 玻璃态硅酸盐标准样品替代天然锆石标准样品,发现只有准确测定校正因子时 NIST 标样才能适用于锆石 U-Pb 定年。李献华^[16]等对海南蓬莱 (Penglai) 玄武岩中的锆石巨晶进行了 U-Pb 年龄测定,测得的年龄十分年轻 ($4.4 \pm 0.1 \text{ Ma}$),且因其普通 Pb 含量变化较大,不适合作为锆石 U-Pb 年龄标准,但可作为年轻锆石 U-Pb 年龄测定和分析的外部监控参考。

2.2 锆石钍同位素

Lu-Hf 同位素研究是近几年来发展最为迅速的同位素定年技术之一。锆石 Hf 含量较高, Lu 元素含量较少, Lu/Hf 比值低,且由 ^{176}Lu 衰变产生的 ^{176}Hf 极少,锆石中的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值基本代表形成时体系的钍同位素组成,因而锆石是钍同位素分析的理想矿物^[17]。

近几年来,国内在锆石 LA-ICP-MS Lu-Hf 同位素测定方面的研究主要集中在标样的测定与校正、标样的合成等方面。

侯可军等^[18]利用 Neptune MC-ICP-MS 和 Newwave UP213 激光剥蚀系统,对标准锆石 TEMORA, GJ-1 和 FM 02 的钍同位素进行了测定和校正,测得的 TEMORA, GJ1 和 FM02 锆石标准的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值分别为: $0.282\,700 \pm 64 (2\text{SD}, N=22)$, $0.282\,008 \pm 25 (2\text{SD}, N=26)$ 和 $0.282\,967 \pm 44 (2\text{SD}, N=27)$,测定结果在误差范围内与文献报道值完全一致;再对 FM02 锆石标准采用不同的剥蚀直径进行了对比测定,最后得出 GJ 1 和 FM 02 的钍同位素比值变化范围较小,钍同位素 LA-MC-ICP-MS 测试的理想标准锆石的结论。耿建珍等^[19]利用 Neptune MC-ICP-MS 和氟化氙准分子激光器联用技术,对标准锆石 GJ-1, TEMORA, 91500 和 Mud Tank 的钍同位素组成进行测试,提出了 4 种标准锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 推荐值。

陈开运等^[17]利用氧化锆和硅酸锂为原料,并加入 Hf, Lu, U, Th, Pb 等元素人工合成锆石。合成的锆石具有完美的晶体结构和与锆石标型完全一致的激光拉曼谱图,其 Lu, Yb, U, Th, Pb 等微量元素

含量不均一,但 Hf 的含量和 Lu-Hf 同位素组成均一性很好,有望可作为新的锆石 Lu-Hf 同位素比值分析测试的标样。李献华^[16]等通过对海南蓬莱(Penglai)玄武岩中的锆石巨晶的大量 O-Hf 同位素均一性检验分析,测得 Penglai 锆石具体 O-Hf 同位素组成为 $^{18}\text{O} = (5.31 \pm 0.1) \times 10^{-3}$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282\,906 \pm 0.000\,010$,O-Hf 同位素组成相当均一,证明其可作为锆石微区原位 O-Hf 同位素分析标样,且由于该锆石储量非常大,可供国际上的实验室使用很多年。

2.3 锂同位素

锂是自然界相对质量差异最大的金属元素,在各种地质过程中易产生较大的同位素分馏,并广泛分布于各种岩石、矿物和流体中。因此,对锂同位素组成变化的研究能够为揭示各种地质作用提供重要线索和证据^[20]。

近年来,改进仪器设备和测量方法,提高检测灵敏仍是地质工作者对锆石锂同位素定年的努力方向。苏媛娜等^[21]在 Neptune MC-ICP-MS 上,以不同浓度 Li 元素标准样品和 K,Ca,Na 等单元素标准样品的混合溶液为研究对象,测得标样 AGV-2、BHVO-2、NKT-1 和 IRMM-016 的 $\delta(^7\text{Li})$ 值分别为 $(5.13 \pm 0.94) \times 10^{-3}$ ($2\sigma, n=10$), $(4.8 \pm 0.60) \times 10^{-3}$ ($2\sigma, n=4$) 和 $(0.038 \pm 0.73) \times 10^{-3}$ ($2\sigma, n=10$), 与前人分析结果吻合;对比同种岩石矿物样品的马里兰大学同位素实验室的分析结果,在误差范围内一致,证明了其方法的可行,且分析精度与国际同类实验室水平相当。此外,还给出了美国地质调查局提供的准标样 NKT-1 霞石岩(相对于 IRMM-016)的定值($\delta(^7\text{Li}) = (8.71 \pm 0.46) \times 10^{-3}$ ($2\sigma, n=4$))。

作为快速发展的新兴同位素地球化学方法,锆石锂同位素研究最大的制约是适合微区分析的锆石锂同位素标样的缺乏。得益于李献华等^[22]的研究,这个制约有望得到解决。李献华等^[22]采用 Cameca IMS 1280 离子探针进行了大量的锂同位素均一性分析检验,确定 M 257 锆石年龄标样具有均一的锂同位素组成和含量, $\delta(^7\text{Li}) = (2.1 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ (2SD), $w(\text{Li}) = (0.86 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ (2SD)。将 M257 锆石发展成为微区原位锂同位素分析标样,为锆石微区原位锂同位素研究奠定了基础。

2.4 锆石多元素同时测定

除了 U,Pb,Hf,Li 等同位素之外,锆石还有多种微量元素,锆石微量元素分析可为判定其形成环境及形成方式提供重要的信息,能够有效地帮助年

龄的解释。在锆石同一点位进行一次分析同时获得多种同位素和微量元素成分数据,是现今锆石研究的重要课题。

近几年,王岚等^[23]利用 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,在激光斑径为 30 μm 、频率为 10 Hz 的条件下,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 个锆石标样进行测定,获得了理想的测定结果。柳小明等^[24]对锆石标准进行 U-Pb 年龄和 20 个微量元素的同时测定,测得锆石样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值的相对偏差 (2σ) 均 $< 0.8\%$,微量元素测定值与文献一致。谢烈文等^[25]将激光剥蚀物质以不同比例送入 Q-ICP-MS 和 MC-ICP-MS,对 Phalaborwa, 91500, GJ-1, TE-MORA-1 和 SK10-2 等标准锆石同时测定 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素、微量元素成分,所获微量元素成分与目前文献的报道值一致。Hu^[26]等在前人研究的基础上,通过对比不同基体 LA-ICP-MS 分析的元素分馏效应,认为用 Si 作内标校正 Pb,Zr 作内标校正其他元素,是锆石微量元素校正最合适的内标选择。

3 结语

锆石是地质信息获取的重要矿物,是地质研究中一种强有力的工具^[2]。近年来,锆石微区原位的研究已取得很大的进展。对锆石微区原位同位素和微量元素测定的研究使测试方法和技术得到改进,精度、准确度和分辨率得到提高,标样合成和研发成果明显,锆石微区多种元素的同时测量已成为可能。尽管锆石微区原位同位素和微量元素测定技术已有较大发展,但仍不完善,还存在不少制约和不足。例如 ICP-MS 分析测试中干扰较大、分辨率不高、SIMS 标样缺乏、测试时间长,等等。因而减少测试中的干扰、提高精度和准确度、研发和测定新的标样仍会是未来锆石微区原位研究的重要内容。

参考文献:

- [1] 李长民. 锆石成因矿物学与锆石微区定年综述[J]. 地质调查与研究, 2009, 33(3): 161-174.
- [2] 穆根旺. 锆石成因矿物学研究[J]. 中国水运: 下半月, 2008, 8(6): 259-260.
- [3] 谢桂青, 胡瑞忠, 蒋国豪, 等. 锆石的成因和 U-Pb 同位素定年的某些进展[J]. 地质地球化学, 2001, 29(4): 64-70.
- [4] 倪涛, 陈道公, 靳平. 大别山变质岩锆石微区稀土元素和 Th,

- U 特征[J]. 高校地质学报, 2006, 12(2): 249 - 258.
- [5] 钟玉芳, 马昌前, 余振兵. 锆石地球化学特征及地质应用研究综述[J]. 地质科技情报, 2006, 25(1): 27 - 34.
- [6] 孙金凤, 杨进辉. 含 U 副矿物的原位微区 U-Pb 定年方法[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2009, 39(4): 630 - 649.
- [7] Davidson J P, Morgan D J, Charlier B L A, et al. Microsampling and isotopic analysis of igneous rocks: Implications for the study of magmatic systems[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2007, 35: 273 - 311.
- [8] Davidson J P, Morgan D J, Charlier B L A. Isotopic micro-sampling of magmatic rocks[J]. Elements, 2007, 3(4): 253 - 259.
- [9] Simonetti A, Heaman L M, Chacko T, et al. In situ petrographic thin section U-Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation-MC-ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2006, 253: 87 - 97.
- [10] Poitrasson F, Hancher J M, Schaltegger U. The current state and future of accessory mineral research [J]. Chemical Geology, 2002, 191: 3 - 24.
- [11] Liu Y, Li X H, Li Q L, et al. Precise U-Pb zircon dating at a scale of < 5 micron by the CAMECA 1280 SIMS using a Gaussian illumination probe[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26: 845 - 851.
- [12] Yang W, Lin Y T, Zhang J C, et al. Precise micrometre-sized Pb-Pb and U-Pb dating with NanoSIMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(3): 479 - 487.
- [13] 侯可军, 李延河, 田有荣. LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位 U-Pb 定年技术[J]. 矿床地质, 2009, 28(4): 481 - 492.
- [14] Kuhn B K, Birbaum K, Luo Y, et al. Fundamental studies on the ablation behavior of Pb/U in NIST 610 and Zircon 91500 using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to geochronology[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25: 21 - 27.
- [15] Orihashi Y, Nakai S, Hirata T. U-Pb age determination for seven standard zircons using inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with frequency quintupled Nd-YAG ($\lambda = 213$ nm) laser ablation system; comparison with LA-ICP-MS zircon analyses with a NIST glass reference material[J]. Resource Geology, 2008, 58(2): 101 - 123.
- [16] Li X H, Long W G, Li Q L, et al. Penglai zircon megacrysts: a potential new working reference for microbeam Determination of Hf-O isotopes and U-Pb age[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2010, 34(2): 117 - 134.
- [17] 陈开运, 袁洪林, 包志安, 等. 人工合成锆石 Lu-Hf 同位素标样方法研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2012, 31(2): 279 - 288.
- [18] 侯可军, 李延河, 邹天人, 等. LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素的分析方法及地质应用[J]. 岩石学报, 2007, 23(10): 2595 - 2604.
- [19] 耿建珍, 李怀坤, 张健, 等. 锆石 Hf 同位素组成的 LA-MC-ICP-MS 测定[J]. 地质通报, 2011, 30(10): 1508 - 1513.
- [20] 卿德林, 马海州, 李斌凯. 锂同位素及其地质应用研究进展[J]. 盐湖研究, 2011, 19(4): 64 - 72.
- [21] 苏媛娜, 田世洪, 李真真, 等. MC-ICP-MS 高精度测定 Li 同位素分析方法[J]. 地学前缘: 中国地质大学(北京)北京大学, 2011, 18(2): 304 - 314.
- [22] Li X H, Li Q L, Liu Y, et al. Further characterization of M257 zircon standard: A working reference for SIMS analysis of Li isotopes[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26: 352 - 358.
- [23] 王岚, 杨理勤, 王亚平, 等. 锆石 LA-ICP-MS 原位微区 U-Pb 定年及微量元素的同时测定[J]. 地球学报, 2012, 33(5): 763 - 772.
- [24] 柳小明, 高山, 第五春容, 等. 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时测定[J]. 科学通报, 2007, 52(2): 228 - 235.
- [25] 谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 等. 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, 2008, 53(2): 220 - 228.
- [26] Hu Z C, Liu Y S, Chen L, et al. Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26: 425 - 430.

Progress in in-situ isotopes and trace elements determination of zircon

GUO Biying, ZHAO Zhiqiang, KONG Hua, ZHANG Qiang

(Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Principle and merits and shortcomings of three methods, secondary ion microprobe mass spectroscopy (SIMS), laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) and laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) used in in-situ isotopes and trace elements determination of zircons are briefly described in this paper. And the progress of the three methods, such as the improvement of instrument and test method, the research and development of synthetic in recent years are also presented from the aspects of U-Pb dating, Hf isotopes, Li isotopes and trace element simultaneity determination of zircons.

Key Words: in-situ zircon; U-Pb dating; Hf isotopes; Li isotopes