https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.029



## 基于多接收稀有气体质谱 Argus VI 的激光 <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年方法及其地质应用

周 波<sup>1</sup>, 董云鹏<sup>1,2\*</sup>, 杨 钊<sup>1</sup>, Genser Johann<sup>3</sup>, 柳小明<sup>1</sup>

1. 西北大学大陆动力学国家重点实验室,陕西西安 710069

2. Department of Earth Sciences, Western University, Ontario N6A5B7, Canada

3. Department of Geography and Geology, University of Salzburg, Salzburg 5020, Australia

**摘 要:**单接收稀有气体质谱仪由于效率、测试精度相对较低,制约了高精度<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar测年的进一步发展.近年来,新一代多 接收稀有气体质谱仪在高精度<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar测年中显示出巨大的优势和潜力,并得到了日益广泛的应用.简要介绍了基于多接收 稀有气体质谱仪Argus VI的激光全熔/阶段加热<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar测年实验技术,并对空气氩同位素、标准样品FCs和YBCs以及东昆 仑开木其花岗岩体钾长石样品开展了测试研究.结果显示,连续4个月326次循环测试得到的空气氩同位素比值及对应的质 量歧视因子(MDF)十分一致,显示了仪器系统良好的稳定性;FCs与YBCs单颗粒全熔"模式年龄"结果表明,仪器在单颗粒、 微量样品测试中具有良好的测试精度,"模式年龄"精度可以达到1%。以下(不含衰变常数及标准样品年龄误差);FCs的单颗 粒全熔测试获得的J值及F值(<sup>40</sup>Ar<sup>\*</sup>/<sup>39</sup>Ar<sub>R</sub>)与萨尔茨堡大学ARGONAUT实验室结果具有相同的变化趋势,均反映了捷克 LVR-15反应堆中子通量的梯度变化;对YBCs单颗粒全熔测试获得YBCs与FCs之间的内部校正系数*R*<sup>YBCs</sup>=1.045 304± 0.000752(1σ),YBCs单颗粒全熔年龄为29.280±0.086(1σ),与前人结果在误差范围内一致.对东昆仑开木其花岗岩钾长石激 光阶段加热测试,得到其坪年龄为229.9±0.2 Ma(1σ,MSWD=1.59),反等时线年龄为229.8±0.4 Ma(1σ,MSWD=1.71).综 合区域内已有锆石U-Pb年代学及黑云母、钾长石<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar年代学研究成果,认为开木其岩体钾长石<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar年龄反映了东昆 仑晚三叠世的一次快速冷却一剥露过程.

关键词: Argus VI 质谱仪; YBCs; FCs; <sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar测年; 东昆仑; 地质年代学.
 中图分类号: P597 文章编号: 1000-2383(2020)03-804-11

收稿日期:2019-01-04

### Laser Fusion <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar Dating Method Using Multi-Collector Noble Gas Mass Spectrometer Argus VI and Its Geological Application

Zhou Bo<sup>1</sup>, Dong Yunpeng<sup>1,2\*</sup>, Yang Zhao<sup>1</sup>, Genser Johann<sup>3</sup>, Liu Xiaoming<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, China

- 2. Department of Earth Sciences, Western University, Ontario N6A5B7, Canada
- 3. Department of Geography and Geology, University of Salzburg, Salzburg 5020, Australia

**Abstract:** The single-collector noble gas mass spectrometer has constrained the further development of the high-precision  ${}^{40}Ar^{-39}Ar$  dating, owing to its relatively low efficiency and precision of measurement. However, the multi-collector noble gas mass spectrometer has been increasingly widely applied in the high-precision  ${}^{40}Ar^{-39}Ar$  dating in recent years, showing great advantage

基金项目:中国地质调查局项目(No. DD20160012);国家自然科学"创新群体"项目(No. 41421002).

作者简介:周波(1989-),男,博士研究生,主要从事构造地质学及年代学研究.ORCID:0000-0001-5876-6664.E-mail:zhoubo0787@163.com \*通讯作者:董云鹏,ORCID:0000-0002-5002-2123.E-mail:dongyp@nwu.edu.cn

**引用格式:**周波,董云鹏,杨钊,等,2020.基于多接收稀有气体质谱Argus VI的激光<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年方法及其地质应用.地球科学,45(3): 804-814.

and potentiality. The method of <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar dating by laser total fusion/stepwise heating using the multi-collector noble gas mass spectrometer Argus VI is reported briefly, and the measurements of air, standard mineral FCs and YBCs, and the K-feldspar from the Kaimuqi granitic pluton in the East Kunlun were performed. Concordant atmospheric <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar ratio and the corresponding mass discrimination factor (MDF) were obtained from 326 air argon analyses during four successive months, indicative of the stability of the machine system. The "model ages" calculated from the laser fusion <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar results of FCs and YBCs suggest that, the level of precision achievable using the Argus VI for single-grain or minor sample analysis is significantly high and is better than 1% (excluding the errors associated with the age of monitors and decay constants). J value and F value  $({}^{40}Ar^*/{}^{39}Ar_K)$  calculated from the total fusion results of the FCs show similar trend with those from ARGONAUT lab at the University of Salzburg, both suggesting a distinct gradient of the neutron flux of the LVR-15 reactor. The intercalibration factor between YBCs and FCs based on our total fusion analysis of YCs are calculated as:  $R_{FCs}^{YBCs}=1.045\ 304\pm0.000\ 752\ (1\sigma)$ , and the single-grain total fusion age of  $29.280 \pm 0.086$  (1 $\sigma$ ) for YBCs is obtained as well. The results are in good agreement with those of previous studies within the range of uncertainty. Stepwise heating analyses of the K-feldspar from the Kaimuqi granitic pluton in the East Kunlun yield a plateau age of  $229.9\pm0.2$  Ma (1 $\sigma$ , MSWD=1.59), and an inverse isochron age of  $229.8\pm0.4$  Ma, MSWD=1.71). In combination with published geochronology data of zircon U-Pb, and biotite and K-feldspar <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar in this area, it is suggested that the 40Ar-39Ar age of the K-feldspar from the Kaimuqi granitic pluton represents a rapid coolingexhumation event in the East Kunlun during Late Triassic.

Key words: Argus VI mass spectrometer; YBCs; FCs; <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar dating; East Kunlun; geochronology.

40Ar-39Ar测年方法是众多同位素测年方法中最 为重要和成熟的手段之一,可以用于各类含钾矿物 (如钾长石、云母、斜长石等)及岩石年龄的测定,其 测年适用范围从太阳系形成(4.56 Ga; Jourdan et al., 2014)至几个千年(Renne et al., 1997; Hicks et al., 2012),被广泛地应用于造山过程、沉积物源、火 山作用、成矿及油气成藏等地球科学研究的各个领 域 (Hodges, 2005; Jiang et al., 2012; Verati and Jourdan, 2014; Wang et al., 2014b; 毕丽莎等, 2018; Hu et al., 2018; Wang et al., 2018; Dong et al., 2019; 邱华宁和白秀娟, 2019). 而<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年实验 技术的核心仪器是稀有气体质谱仪,目前,应用 于<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年的稀有气体质谱仪根据其接收方式 可以分为单接收和多接收2种.而多接收方式较 单接收方式具有明显的优势,不仅可以大幅缩短 检测的时间,降低了静态测量时来自仪器本底氩 同位素的影响,同时避免在跳峰过程中由改变磁 场时磁滞效应产生的测量误差;此外,采用多接收 方法可以针对地质样品氩同位素信号强度的差 别,对不同的接收器配备不同的高阻放大器,大大 提高了测量的准确性.近些年来,以英国Nu Instrument 公司生产的 Noblesse 和美国 Thermo Fisher公司生产的 Argus VI 为代表的新一代多接 收稀有气体质谱仪,已经在高精度<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年 中显示出其巨大的潜力(Krummen et al., 2009; Mark et al., 2009; 邱华宁等, 2015; Jicha et al., 2016; Phillips et al., 2017; Bai et al., 2018).

本文以西北大学大陆动力学国家重点实验 室<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar年代学实验室为例,简要介绍了基于多 接收稀有气体质谱仪Argus VI的激光全熔/阶段加 热<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年实验技术,并讨论了仪器系统的稳 定性、单颗粒激光全熔<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年的精度,以及标 准样品YBCs单颗粒激光全熔和东昆仑开木其花岗 岩体钾长石激光阶段加热的测试结果.

#### 1 实验技术

#### 1.1 仪器

Ar同位素分析采用的是多接收稀有气体质谱 仪Argus VI,该设备是美国 Thermo Fisher公司专为 微量样品氩同位素分析而设计的磁质谱仪,仪器及 其配套系统主要参数见表1.Argus VI拥有非常小的 内部体积,约710 mL.质谱仪的接收器组合包含了5 个法拉第检测器,按位置依次记为H2、H1、AX、L1 和L2(图1),可以实现质量数40、39、38、37、36的离 子流的同时接收.根据地质样品Ar同位素丰度的特 点,在H2上配置10<sup>11</sup>Ω高阻,在H1~L2配置10<sup>12</sup>Ω 高阻.此外,在L3位置还配置一电子倍增器 (CDD),当样品信号较低时,进行跳峰测量或与法 拉第杯混合使用进行测量.

气体纯化系统同样是由美国 Thermo Fisher 公司设计生产,其结构如图 1 所示.总容积为 328 mL,该系统设计可接 2 支不同的进样装置(如激光、加热炉等),而在实际实验中使用容积更小,如在空气氩同位素测试中使用的容积约为 181.4 mL,而采用激

Table 1 Key parameters of the multi-collector noble gas mass spectrometer and its peripheral apparatus					
系统	物理量	参数			
多接收稀有气体质谱仪	加速电压	4.5 kV			
	捕获电压	15.14 V			
	捕获电流	200 μΑ			
	推斥电压	-3.43 V			
	电离电压	80 eV			
	分辨率	200			
	灵敏度	0.001 A/Torr(对于Ar,捕获电流为200 μA时)			
	背景值	<sup>36</sup> Ar<500 cps			
	静态真空上升率	小于 1.5 fA/min			
	积分时间	4.19 s			
	磁静置时间	5 000 ms			
	总容积	328 mL			
	分子泵组型号	PreifferHiCube 80 ECO			
气体前处理系统	离子泵型号	Varian StarCell 20 L/s			
	Zr-Al纯化泵型号	SAES NP10			
	储气罐容积	2.1 L			
	取气管容积	0.1 mL			
二氧化碳激光加热系统	激光型号	ESIMIR10-30			
	输出波长	10.6 µm			
	最大功率	30 W			
	光斑直径	$180 \ \mu m \sim 3 \ mm$			
	样品池	ZnS窗口,直径48mm			
	样品盘	铜制,直径40mm,厚8mm;116孔,孔径1.5mm,深4mm			







光进行测试时使用的容积约为254.7 mL(即图1 中黄色填充部分及其连接的阀门、纯化泵、真空 规总体积).纯化系统包含4个SAES NP10 Zr-Al 纯化泵,用于消除样品释出气体中的杂质气体, 每个纯化泵的温度可以单独控制,可根据需要将 其温度分别设置为室温和450 °C.通过控制纯化 系统各气动阀的"开关"状态及该状态的保持时 间,便可以实现控制气体流向以及平衡和纯化时 间、将纯化后的稀有气体导入质谱测试以及抽取 系统中残余气体等实验操作.

激光器为 ESI 公司生产的 MIR10-30 二氧化 碳激光器,激光器输出功率可调,最大功率为 30 W,波长为 10.6 µm,位于红外区域,光斑直径 可调为 180 µm~3 mm.激光超高真空样品室由 高度透明的硫化锌玻璃镶嵌在 CF63 不锈钢法 兰盘上制成,窗口直径 48 mm,并通过波纹管、 阀门与纯化系统相连.铜制样品盘直径为 40 mm,厚度为 8 mm,盘上有 116个样品孔用于 矿物颗粒的熔蚀,孔径为 1.5 mm,深 4 mm.每次 加装完样品后,样品室通过定制加热底座在 150℃下进行烘烤,以达到良好的真空状态.

#### 1.2 测试样品

笔者对同一照射批次同一样品管中8个不同 位置的 FCs(Fish Canyon Tuff sanidine)标样、1个 YBCs(Yabachi sanidine)标样以及1件采自东昆仑 开木其二长花岗岩岩体中的钾长石样品(16KL-70) 进行了测试. 其中, FCs 是近些年来全球众 多40Ar-39Ar年代学实验室中使用最多的标准样品 之一,该样品具有良好的单颗粒年龄重复性,并且 非放射性成因 Ar 含量极低. 采用 K-Ar 法和  ${}^{40}Ar {}^{-39}Ar$ 法得到的FCs年龄的建议值在27.54 $\pm$ 0.29~28.39±0.19 Ma 之间 (Renne et al., 1998, 2010, 2011; Spell and McDougall, 2003; Kuiper et al., 2008; Hall, 2014). 而 YBCs 是新提出的<sup>40</sup>Ar -39Ar测年标准样品,该标样分选自青藏高原中部 羌塘地区鱼鳞山组碱性火山岩,其在单颗粒尺度上 具有较好的均一性,年龄为29.286 $\pm$ 0.022 Ma(1 $\sigma$ , 不含衰变常数误差; Wang et al., 2014a).

#### 1.3 实验流程

1.3.1 空气氩同位素实验流程 纯化系统是由2个 2.1 L储气罐及0.1 mL取气管组成的空气氩标定系 统(图1),可以为空气氩同位素的测定提供充足稳 定的气源.使用储气罐1直接采集实验室空气,并通 过取气管取0.1 mL空气,对这部分气体纯化24 h后 再引入储气罐2中完成空气氩气源的制备.测试时, 通过取气管从储气罐2取0.1 mL空气,并通过纯化 系统2个纯化泵(1个处于室温,1个为450℃)进行 进一步纯化,然后将空气引入质谱仪并达到平衡 后,关闭质谱仪进样阀(该时刻设置为零时刻),开 始测量;空气氩同位素采用全法拉第杯的接收方 式进行测量,即40Ar、38Ar和36Ar分别由H2、AX及 L2位置的法拉第杯接收.质谱测量时积分时间为 4.19 s,每次进气为10个测试循环.测试从空白样 品开始,每隔5个空气样品加测1次本底.本底测 试的工作流程除没有取气管取气过程外,其余与 空气氩的工作流程完全一致.

1.3.2 激光全熔/阶段加热实验流程 单矿物样品 用铝箔包裹成薄饼状,置于内径为5mm的石英玻 璃质样品管中,每隔4~6个样品放置1个标准样 品,以监测样品管中的中子通量梯度.装样后对样 品管进行密封,并在捷克共和国Rez核能研究所 的LVR-15反应堆完成照射,该反应堆为轻水堆, 最大运行功率为10MW,最大中子通量密度为 10<sup>14</sup> n•cm<sup>-2</sup>•s<sup>-1</sup>.该反应堆每次开堆运行时间约 21 d,然后停堆10~14 d以进行维护和核燃料的重 新装载,本次样品照射时间为15 h.

将照射后的待测样品装入样品室后,需通过 加热带及加热底座对管道以及样品室进行隔夜烘 烤去气,然后停止加热并冷却至室温.用系统真空 泵抽取真空至10<sup>-7</sup> Pa或更优,并检查仪器系统本 底及静态真空上升率,满足实验要求后方可进行 样品测试.对样品进行激光加热时,使用的束斑大 小为1.6 mm,略大于样品孔孔径,以使样品均匀 受热.为防止样品孔内样品在加热时溅出,将激光 输出功率升至设定值的时间(ramp up time)设置 为20s,激光输出功率达到设定值后,继续加热样 品 60 s. 在进行阶段加热时, 一般从激光输出功率 为1.6%~2%开始,以0.1%的步长逐渐增加输出 功率,直至矿物完全熔融.样品加热释放的气体通 过纯化系统3个锆铝泵(2个处于室温,1个处于 450 ℃)进行纯化,时间为600 s(包含激光加热时 间).纯化后的气体进入质谱仪测量,对于信号量 较高的<sup>40</sup>Ar 和<sup>39</sup>Ar 使用法拉第杯(分别为H1 和 AX)进行接收;而信号量较低的<sup>37</sup>Ar和<sup>36</sup>Ar在电 子倍增器 CDD 上进行测量, 仅需进行一次跳峰. 每次进气为10个测试循环,积分时间为4.19 s.完 成一次全熔测试或一个阶段测试用时约为 16 min.测试中每隔1~2个阶段加测1次本底,以 对样品信号进行本底校正.

实验获得的数据除J值及F值(即<sup>40</sup>Ar<sup>\*</sup>/<sup>39</sup>Ar<sub>K</sub>) 的回归拟合采用数学统计应用软件R(https:// www.r-project.org)进行处理之外,其余均使用 ArArCALC软件(Koppers, 2002)处理;对同样品 一起照射的钾盐和钙盐进行测试得到K、Ca干扰 同位素校正参数,分别为( ${}^{40}Ar/{}^{39}Ar$ )<sub>K</sub> = 0.008 8± 0.001 2, ( ${}^{39}Ar/{}^{37}Ar$ )<sub>Ca</sub> = 0.000 551±0.000 060, ( ${}^{36}Ar/{}^{37}Ar$ )<sub>Ca</sub> = 0.000 198±0.000 017. 年龄计算 中  ${}^{40}K$ 的衰变常数取 Steiger and Jäger (1977) 的推荐值.

2 结果与讨论

#### 2.1 仪器系统的稳定性及质量歧视校正

空气氩同位素测量是<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar测年方法不可或 缺的重要部分,不仅可以获得质谱仪质量歧视校正 因子,对测试样品各Ar同位素信号强度进行校正, 还可以用于仪器状态及稳定性的检测和调试.实验 室于2018年3~6月共进行了326次空气氩同位素 的循环测定,测试数据采用ArArCALC软件处理, 得到氩同位素比值以及质量歧视校正因子MDF (MDF的计算采用线性定律).测得的空气<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar 比值及其1 $\sigma$ 误差如图2所示(仅作本底校正),空 气<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比值十分稳定,其加权平均值分别为 308.18±0.04、308.07±0.03、308.08±0.06 和 308.21±0.05,对应的质量歧视因子在误差范围内 完全一致,分别为0.989 69±0.000 10、0.989 79± 0.000 11、0.989 78±0.000 15和0.989 67±0.000 17, 显示了仪器系统良好的稳定性.

在进行样品测试时,在同一天样品测试前 及结束后都进行空气氩同位素的测定,以更加 准确地校正质量歧视效应,校正方法如下式所 示(Koppers, 2002):

$${}^{m}\operatorname{Ar}_{\operatorname{cor}} = {}^{m}\operatorname{Ar}\left(\frac{C}{M} - C + 1\right),\tag{1}$$

其中, *m*为Ar同位素质量数, "Ar<sub>cor</sub>为质量歧视校正 后Ar同位素信号强度, "Ar为未经校正的Ar同位素 信号强度, *C*为相对<sup>40</sup>Ar的质量差(即40-*m*), *M*为 质量歧视校正因子(MDF).

#### 2.2 单颗粒激光全熔<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年的精度

对同一样品管中8个不同位置FCs(F1~F8)及 同一位置YBCs的单颗粒激光全熔测试结果,分别 采用FCs和YBCs年龄推荐值进行标准化用以显示 测试的精度.标准化方法同Phillips and Matchan (2013),即由同一照射位置不同颗粒F值的加权平 均值及标准样品的年龄推荐值计算得到各位置样 品的J值,由J值计算得到单颗粒全熔年龄;该年龄 不具有实际意义(这里称之为"模式年龄"),但可以 显示测试的精度.在"模式年龄"误差计算中,未包 含衰变常数误差,FCs年龄推荐值取 28.02± 0.16 Ma(1\sigma;Renne *et al.*, 1998),YBCs年龄推荐值 取 29.286±0.022 Ma(1\sigma;Wang *et al.*, 2014a),标准 化结果见表2及图 3.

FCs和YBCs单颗粒激光全熔加热实验结果表 明2个标准样品均具有良好的单颗粒年龄重复性 (图3a、3b),与前人的研究一致(Renne *et al.*, 1998; Spell and McDougall, 2003; Phillips and Matchan, 2013; Wang *et al.*, 2014a). 当"模式年龄"中包含 FCs及YBCs年龄推荐值误差时(图3a),F1~F8样 品单颗粒全熔"模式年龄"相对误差为0.26%~  $0.42\%(1\sigma);$ 而YBCs样品由于其年龄推荐值本身



Fig. 2 Results of the air argon isotope measurement

	Table 2 The single-grain laser fusion <sup>40</sup> Ar- <sup>39</sup> Ar "model ages" of the FCs and YBCs									
实验室编号	样品编号	模式年龄	$\frac{0}{1}\sigma^{a}$	$\% 1\sigma^{\rm b}$	模式年龄加权平均值(Ma)	$\frac{0}{1}\sigma^{a}$	$1 \sigma^{\rm b}$			
18NW0330M3	F1	27.992	0.591	0.154	28.017	0.34	0.09			
18NW0331M2	F1	28.041	0.587	0.134						
18NW0331M5	F1	28.018	0.593	0.161						
18NW0331M1	F2	28.010	0.591	0.153	28.025	0.42	0.12			
18NW0331M7	F2	28.040	0.604	0.196						
18NW0331M6	F3	27.997	0.585	0.128	28.019	0.34	0.07			
18NW0331M3	F3	28.029	0.585	0.129						
18NW0331M4	F3	28.030	0.582	0.115						
18NW0408M1	F4	28.008	0.587	0.135	28.020	0.42	0.10			
18NW0408M2	F4	28.033	0.588	0.138						
18NW0329L	F5	27.917	0.586	0.133						
18NW0330L	F5	28.028	0.597	0.174						
18NW0330M2	F5	28.047	0.642	0.294	28.024	0.27	0.07			
18NW0402M5	F5	28.045	0.586	0.130						
18NW0402M6	F5	28.086	0.586	0.131						
18NW0402M1	F6	27.991	0.585	0.129	28.022	0.26	0.06			
18NW0402M2	F6	28.031	0.585	0.127						
18NW0402M3	F6	28.012	0.585	0.128						
18NW0402M4	F6	28.045	0.585	0.128						
18NW0331M8	F8	28.031	0.586	0.131						
18NW0402M7	F8	27.958	0.594	0.164	28.014	0.29	0.07			
18NW0402M8	F8	28.031	0.585	0.127						
18NW0402M9	F8	28.033	0.586	0.129						
18NW0402M10	F7	_	_	_	—	—	_			
18NW0402M11	YBCs	29.276	0.171	0.152						
18NW0403M1	YBCs	29.254	0.184	0.167	29.286	0.09	0.08			
18NW0403M2	YBCs	29.338	0.181	0.164						
18NW0403M3	YBCs	29.280	0.151	0.130						

表2 FCs和YBCs单颗粒激光全熔"模式年龄"

注:a误差计算中包含标准样品年龄误差、样品F值分析误差,不包含衰变常数误差;b误差计算中仅包含样品F值分析误差.

具有较高的精度,其单颗粒全熔"模式年龄"相对误差可以达到 0.09%(1 $\sigma$ ).当不考虑标准样品年龄推荐值误差时,"模式年龄"则主要反映仪器对于F值的测试精度,此时FCs及 YBCs"模式年龄"精度均可以达到 1‰以下(图 3b),如F6(n=4)和F8(n=4) 单颗粒"模式年龄"加权平均值为 28.022±0.016 Ma (0.06%,1 $\sigma$ )和 28.019±0.019 Ma(0.07%,1 $\sigma$ ).上述 结果显示多接收质谱仪 Argus VI在单颗粒、微量样品测试中具有良好的分析精度,同时也验证了标准样品年龄的精度是影响<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar测年精度的重要因素之一(王非等,2014).

#### 2.3 J值及F值结果及其回归拟合

为进行对比研究,标准样品F1~F8同时在奥地 利萨尔茨堡大学ARGONAUT实验室进行了多颗 粒(一般为2~5个)激光全熔加热测试;奥地利萨尔 茨堡大学ARGONAUT实验室所使用的激光器为 MERCHANTEK公司产25W二氧化碳激光器,并 配备VG-ISOTECH NG3600稀有气体同位素质谱 仪及超高真空前处理系统,其测试方式详见Handler et al. (2004)、Rieser et al. (2006)和Dong et al. (2011).2个实验室对FCs的测试结果见附表1.对 标准样品FCs测试所得的J值及F值,笔者在软件R 中使用lm函数和loess函数对数据分别进行了简单 线性、二次和三次多项式以及局部加权等不同类型 的回归拟合;并采用predict函数分别对不同拟合模 型下各位置的J值和F值进行预测,给出预测值的 标准误差,比较不同模型预测结果剩余标准偏差, 选择最佳的拟合模型.最终回归预测结果如图4所





Fig. 3 The single-grain laser fusion <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar "model ages" of the FCs, YBCs and their precision

"模式年龄"的计算方法同Phillips and Matchan (2013),用以说明测试精度,年龄误差水平为1σ.图 a 中年龄误差包含测试F值误差及年龄推荐 值误差;图 b 中年龄误差仅包含测试F值误差

示.可以看出,2个实验室得到的J值及F值具有一 致的变化趋势,均显示LVR-15反应堆中子通量具 有明显的梯度变化,且越接近样品管底部,中子通 量的梯度变化越明显.本实验所得F值结果较AR-GONAUT实验室结果略微偏低(平均约0.6%),从 而使得J值结果略微偏高(平均约0.3%),这可能与 ARGONAUT实验室由于未配备空气氩标定系统 而未进行质量歧视校正有关.由于FCs空气氩含量 极低,所以上述偏差主要是由<sup>39</sup>Ar的质量歧视效应 引起;根据本实验室所使用的质量歧视校正因子



Fig. 4 J values and F values of the FCs and their regression results 圆点大小代表<sup>39</sup>Ar相对信号强度; 阴影部分代表了拟合预测值的 1*0*误差

(0.989 60~0.989 80),据式(1)得到<sup>39</sup>Ar的校正系数 约为1.01,从而使得F值与未经校正值相比偏小(约 1%),与实际测试结果偏差(平均约0.6%)基本符 合.所以2个实验室所得J值及F值结果基本一致, 其间的偏差主要与质量歧视效应有关.

# 2.4 内部校正系数 *R*<sup>YBCs</sup><sub>FCs</sub> 及 YBCs 单颗粒全 熔年龄

<sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar年龄的获得是建立在年龄已知的标准 样品的基础之上,为使采用不同标准样品得到的年 龄之间可以直接进行比较,必须对年龄进行内部校 正(Renne *et al.*, 1998; Jourdan *et al.*, 2006; Jourdan and Renne, 2007; Phillips and Matchan, 2013), 而不同标准样品之间的内部校正系数是进行内部 校正的关键.根据Renne *et al.*(1998)的定义,内部 校正系数 $R_j^i$ 为样品(可以是标准样品也可以是待测 样品)i与j的F值(<sup>40</sup>Ar<sup>\*</sup>/<sup>39</sup>Ar<sub>K</sub>)之比,即:

$$R_j^i = F_i / F_j, \tag{2}$$

根据上述定义,<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar年龄的计算公式可写为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + \left( e^{\lambda_s} - 1 \right) R_s^u \right], \tag{3}$$

式中,u和s分别代表待测样品和标准样品,t<sub>s</sub>为已知的标准样品年龄.

根据本次 FCs 和 YBCs 单颗粒激光全熔加热实验结果(附表 2 和附表 3),由 8 个不同位置 FCs 实测 F 值回归拟合得到 YBCs 位置处的  $F_{FCs}$ 值.由式(2) 计算得到 YBCs 与 FCs 间的内部校正系数  $R_{FCs}^{YBCs}$ = 1.045 304±0.000 752(1 $\sigma$ ),与 Wang *et al.*(2014a) 给出的内部校正系数(1.044 296±0.003 968,1 $\sigma$ )在 误差范围内一致.采用 Renne *et al.*(1998)基于一级



Fig. 5 The single-grain total fusion <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar age of YBCs 图中空心数据点为前人 YBCs 年龄测试结果,均已进行内部校正(据 Wang *et al.*, 2014a);括号内为年龄测试中所采用的标准样品,虚线 为 YBCs 推荐值,误差水平为  $1\sigma$ 

标准样品(primary standard)GA1550进行内部校正 后的FCs年龄(28.02±0.16 Ma),由式(3)计算得 到内部校正后的YBCs单颗粒年龄在29.247~ 29.331 Ma之间,加权平均值为29.280±0.086 (1 $\sigma$ ),与推荐值(29.286±0.022, 1 $\sigma$ ; Wang *et al.*, 2014a)在误差范围内一致(图5).

#### 2.5 东昆仑开木其岩体激光阶段加热<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测 年及其地质意义

笔者对选自东昆仑西段开木其花岗岩中的钾 长石样品(16KL-70)进行了15个阶段的激光加热 实验(附表4),除第1个阶段外,其余14个阶段构成了 非常平坦的年龄谱(图6a),坪年龄为229.9±0.2 Ma (1σ, MSWD=1.59).在<sup>36</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar反等时 线图(图6b)中,由于样品中空气<sup>40</sup>Ar含量较低,数据 点多集中于等时线右端,得到反等时线年龄为 229.8±0.4 Ma(MSWD=1.71),与坪年龄一致,对应



Fig. 6 <sup>40</sup>Ar<sup>-39</sup>Ar age spectrum (a) and inverse isochron (b) for the K-feldspar from the Kaimuqi granite in East Kunlun

的<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar初始比值为 301.7±23.4,表明无明显的 过剩氩影响. 钾长石的封闭温度一般认为在150~ 350 ℃之间,缓慢冷却的钾长石多呈独特的单调上升 的特征(Lovera et al., 1989, 1991; 王非等, 2014); 而 开木其岩体钾长石样品呈现出十分平坦的年龄谱,可 能反映了快速的冷却过程,且未受到后期热事件的扰 动.前人得到开木其花岗岩体锆石U-Pb年龄的测定 结果在 226.9±2.3~242.6±3.4 Ma之间,代表了该 岩体的形成时代(陈静等,2013;王秉璋等,2014).钾 长石坪年龄与上述锆石 U-Pb年龄较为接近,同样反 映了该岩体晚三叠世的快速冷却过程.在开木其岩体 以东格尔木及诺木洪一带的花岗质岩体中也均记录 了这一时期的黑云母及钾长石<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 坪年龄 (Mock et al., 1999; Wang et al., 2016), 这些年龄并不 随样品高程不同而变化,指示了快速的冷却一剥露过 程(Wang et al., 2016).因此,开木其花岗岩体钾长 石<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 年龄反映了东昆仑晚三叠世(220~ 230 Ma)的一次快速冷却一剥露过程.

#### 3 结论

(1)空气氩同位素测定获得了十分稳定 的空气<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比值及 MDF值,表明多接收 稀有气体质谱仪 Argus VI及其前处理系统具 有良好的稳定性.

(2)对 FCs 的单颗粒全熔测试所得 J 值及 F 值 与萨尔茨堡大学 ARGONAUT 实验室结果基本一 致;FCs 与 YBCs 单颗粒全熔"模式年龄"的精度可 以达到 1‰以下(不含衰变常数及标准样品年龄误 差),显示出良好的测试精度;对 YBCs 单颗粒全熔 测试得到内部校正系数 R<sup>YBCs</sup>=1.045 304± 0.000 752(1σ), YBCs 单颗粒全熔年龄为 29.280± 0.086(1o),与前人结果一致.

(3)对东昆仑开木其花岗岩钾长石进行激光阶段加热测试,得到其坪年龄为229.9±0.2 Ma
(1σ),反映了东昆仑晚三叠世(220~230 Ma)的一次快速冷却一剥露过程.

(4)本实验室已建立了基于多接收稀有气体质谱仪Argus VI的激光全熔/阶段加热 <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar测年分析方法,为高精度<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar年代 学研究提供了良好的平台.

附表见本刊官网(http://www.earth-science.net).

#### References

- Bai, X. J., Qiu, H. N., Liu, W. G., et al., 2018. Automatic <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Techniques Using Multicollector AR-GUS VI Noble Gas Mass Spectrometer with Self-Made Peripheral Apparatus. *Journal of Earth Science*, 29(2): 408-415. https://doi.org/10.1007/s12583-017-0948-9
- Bi, L.S., Liang, X., Wang, G.H., et al., 2018. Metamorphism - Deformation Phases and Ar - Ar Chronological Constraints of the Lancang Group in the Middle and Southern Sections of the Lancangjiang Tectonic Belt, Western Yunnan. *Earth Science*, 43(9): 3252-3266 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J., Xie, Z. Y., Li, B., et al., 2013. Geological and Gechemical Characteristics of the Ore-Bearing Intrusions from the Lalingzaohuo Mo Polymetallic Deposit and Its Metallogenic Significance. *Geology and Exploration*, 49 (5):813-824 (in Chinese with English abstract).
- Dong, H. W., Meng, Y. K., Xu, Z. Q., et al., 2019. Timing of Displacement along the Yardoi Detachment Fault, Southern Tibet: Insights from Zircon U-Pb and Mica <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar Geochronology. *Journal of Earth Science*, 30(3): 535 – 548. https://doi.org/10.1007/s12583-019-1223-z

Dong, Y. P., Genser, J., Neubauer, F., et al., 2011. U-Pb

and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Geochronological Constraints on the Exhumation History of the North Qinling Terrane, China. *Gondwana Research*, 19(4): 881-893. https://doi.org/ 10.1016/j.gr.2010.09.007

- Hall, C. M., 2014. Direct Measurement of Recoil Effects on <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Standards. *Geological Society, London, Special Publications*, 378(1): 53 – 62. https://doi.org/ 10.1144/sp378.7
- Handler, R., Neubauer, F., Velichkova, S.H., et al., 2004.
   <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Age Constraints on the Timing of Magmatism and Postmagmatic Cooling in the Panagyurishte Region, Bulgaria. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 84, 119–132.
- Hicks, A., Barclay, J., Mark, D. F., et al., 2012. Tristan da Cunha: Constraining Eruptive Behavior Using the <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Technique. *Geology*, 40(8): 723-726. https://doi.org/10.1130/g33059.1
- Hodges, K. V., 2005.<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Thermochronology of Detrital Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58 (1): 239-257. https://doi.org/10.2138/rmg.2005.58.9
- Hu, R. G., Bai, X. J., Wijbrans, J., et al., 2018. Occurrence of Excess <sup>40</sup>Ar in Amphibole: Implications of <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating by Laser Stepwise Heating and in Vacuo Crushing. *Journal of Earth Science*, 29(2): 416-426. https:// doi.org/10.1007/s12583-017-0947-x
- Jiang, Y. D., Qiu, H. N., Xu, Y. G., 2012. Hydrothermal Fluids, Argon Isotopes and Mineralization Ages of the Fankou Pb-Zn Deposit in South China: Insights from Sphalerite <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Progressive Crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 369 – 379. https://doi.org/ 10.1016/j.gca.2012.01.044
- Jicha, B. R., Singer, B. S., Sobol, P., 2016. Re-Evaluation of the Ages of <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Sanidine Standards and Supereruptions in the Western U.S. Using a Noblesse Multi-Collector Mass Spectrometer. *Chemical Geology*, 431: 54-66. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.024
- Jourdan, F., Mark, D. F., Verati, C., 2014. Advances in <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating: From Archaeology to Planetary Sciences - Introduction. *Geological Society, London, Special Publications*, 378(1): 1 – 8. https://doi.org/ 10.1144/sp378.24
- Jourdan, F., Renne, P. R., 2007. Age Calibration of the Fish Canyon Sanidine <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Standard Using Primary K-Ar Standards. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 387-402. https://doi.org/10.1016/ j.gca.2006.09.002
- Jourdan, F., Verati, C., Féraud, G., 2006. Intercalibration of the Hb3gr <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Standard. *Chemical Geolo*-

gy, 231(3): 177 – 189. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.027

- Koppers, A. A. P., 2002. ArArCALC: Software for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Age Calculations. *Computers & Geosciences*, 28(5): 605 - 619. https://doi.org/10.1016/s0098-3004 (01)00095-4
- Krummen, M., Burgess, D.G., Wapelhorst, E., et al., 2009. Argon Isotope Ratio Measurements Using Different Detector Strategies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (13): A700.
- Kuiper, K. F., Deino, A., Hilgen, F. J., et al., 2008. Synchronizing Rock Clocks of Earth History. *Science*, 320(5875): 500-504. https://doi.org/10.1126/science.1154339
- Lovera, O. M., Richter, F. M., Harrison, T. M., 1989. The <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Thermochronometry for Slowly Cooled Samples Having a Distribution of Diffusion Domain Sizes. *Journal of Geophysical Research*, 94(B12): 17917 – 17935. https://doi.org/10.1029/jb094ib12p17917
- Lovera, O. M., Richter, F. M., Harrison, T. M., 1991. Diffusion Domains Determined by <sup>39</sup>Ar Released during Step Heating. *Journal of Geophysical Research*, 96(B2): 2057. https://doi.org/10.1029/90jb02217
- Mark, D. F., Barfod, D., Stuart, F. M., et al., 2009. The ARGUS Multicollector Noble Gas Mass Spectrometer: Performance for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Geochronology. *Geochemis*try, Geophysics, Geosystems, 10(10): Q0AA02. https:// doi.org/10.1029/2009gc002643
- Mock, C., Arnaud, N. O., Cantagrel, J. M., 1999. An Early Unroofing in Northeastern Tibet? Constraints from <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Thermochronology on Granitoids from the Eastern Kunlun Range (Qianghai, NW China). *Earth* and Planetary Science Letters, 171(1): 107 – 122. https://doi.org/10.1016/s0012-821x(99)00133-8
- Phillips, D., Matchan, E. L., 2013. Ultra High Precision <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Ages for Fish Canyon Tuff and Alder Creek Rhyolite Sanidine: New Dating Standards Required? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121: 229 – 239. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.003
- Phillips, D., Matchan, E. L., Honda, M., et al., 2017. Astronomical Calibration of <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Reference Minerals Using High-Precision, Multi-Collector (ARGUSVI) Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196: 351-369. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.027
- Qiu, H. N., Bai, X. J., 2019. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Technique of Fluid Inclusions and Its Application. *Earth Science*, 44 (3):685-697 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, H. N., Bai, X. J., Liu, W. G., et al., 2015. Automatic <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Technique Using Multicollector Argus-

VI MS with Home-Made Apparatus. *Geochimia*, 44(5): 477-484 (in Chinese with English abstract).

- Renne, P. R., Balco, G., Ludwig, K. R., et al., 2011. Response to the Comment by W. H. Schwarz et al. on "Joint Determination of <sup>40</sup>K Decay Constants and <sup>40</sup>Ar /<sup>40</sup>K for the Fish Canyon Sanidine Standard, and Improved Accuracy for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Geochronology" by P.R. Renne et al. 2010. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 5097 – 5100. https://doi. org/10.1016/j. gca.2011.06.021
- Renne, P. R., Mundil, R., Balco, G., et al., 2010. Joint Determination of <sup>40</sup>K Decay Constants and <sup>40</sup>Ar /<sup>40</sup>K for the Fish Canyon Sanidine Standard, and Improved Accuracy for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18): 5349 – 5367. https://doi.org/ 10.1016/j.gca.2010.06.017
- Renne, P. R., Sharp, W. D., Deino, A. L., et al., 1997. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating into the Historical Realm: Calibration against Pliny the Younger. *Science*, 277(5330): 1279 – 1280. https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1279
- Renne, P. R., Swisher, C.C., Deino, A.L., et al., 1998. Intercalibration of Standards, Absolute Ages and Uncertainties in <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating. *Chemical Geology*, 145 (1-2):117-152. https://doi.org/10.1016/s0009-2541 (97)00159-9
- Rieser, A. B., Liu, Y., Genser, J., et al., 2006. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Ages of Detrital White Mica Constrain the Cenozoic Development of the Intracontinental Qaidam Basin, China. *Geological Society of America Bulletin*, 118(11-12): 1522-1534. https://doi.org/10.1130/b25962.1
- Spell, T. L., McDougall, I., 2003. Characterization and Calibration of <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating Standards. *Chemical Geolo*gy, 198(3 - 4): 189 - 211. https://doi.org/10.1016/ s0009-2541(03)00005-6
- Steiger, R. H., Jäger, E., 1977. Subcommission on Geochronology: Convention on the Use of Decay Constants in Geo- and Cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36(3): 359-362. https://doi.org/10.1016/ 0012-821x(77)90060-7
- Verati, C., Jourdan, F., 2014. Modelling Effect of Sericitization of Plagioclase on the <sup>40</sup>K/<sup>40</sup>Ar and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Chronometers: Implication for Dating Basaltic Rocks and Mineral Deposits. *Geological Society, London, Special Publications*, 378(1): 155 – 174. https://doi. org/ 10.1144/sp378.14

- Wang, B. Z., Chen, J., Luo, Z. H., et al., 2014. Spatial and Temporal Distribution of Late Permian-Early Jurassic Intrusion Assemblages in Eastern Qimantag, East Kunlun, and Their Tectonic Settings. *Acta Petrologica Sinica*, 30 (11):3213-3228 (in Chinese with English abstract).
- Wang, F., Feng, H. L., Shi, W. B., et al., 2016. Relief History and Denudation Evolution of the Northern Tibet Margin: Constraints from <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and (U-Th)/He Dating and Implications for Far-Field Effect of Rising Plateau. *Tectonophysics*, 675: 196 – 208. https://doi.org/ 10.1016/j.tecto.2016.03.001
- Wang, F., Jourdan, F., Lo, C. H., et al., 2014a. YBCs Sanidine: A New Standard for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating. *Chemical Geology*, 388: 87-97. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.09.003
- Wang, F., Zhu, R. X., Hou, Q. L., et al., 2014b. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Thermochronology on Central China Orogen: Cooling, Uplift and Implications for Orogeny Dynamics. *Geological Society, London, Special Publications*, 378(1): 189– 206. https://doi.org/10.1144/sp378.3
- Wang, F., Shi, W.B., Zhu, R.X., 2014. Problems of Modern <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Geochronology: Reviews. Acta Petrologica Sinica, 30(2): 326-340 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L. Z., Wang, L. Y., Peng, P. G., et al., 2018. A Thermal Event in the Ordos Basin: Insights from Illite <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Dating with Regression Analysis. *Journal of Earth Science*, 29(3): 629 – 638. https://doi. org/ 10.1007/s12583-017-0903-7

#### 附中文参考文献

- 毕丽莎,梁晓,王根厚,等,2018. 滇西澜沧江构造带中一南 段澜沧群变质变形期次及Ar-Ar年代学约束. 地球科 学,43(9):3252-3266.
- 陈静,谢智勇,李彬,等,2013.东昆仑拉陵灶火钼多金属矿床 含矿岩体地质地球化学特征及其成矿意义.地质与勘 探,49(5):813-824.
- 邱华宁,白秀娟,2019. 流体包裹体<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年技术与应 用. 地球科学,44(3):685-697.
- 邱华宁, 白秀娟, 刘文贵, 等, 2015. 自动化<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年设 备研制. 地球化学, 44(5): 477-484.
- 王秉璋,陈静,罗照华,等,2014.东昆仑祁漫塔格东段晚二叠 世一早侏罗世侵入岩岩石组合时空分布、构造环境的 讨论.岩石学报,30(11):3213-3228.
- 王非,师文贝,朱日祥,2014.<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年代学中几个重要 问题的讨论.岩石学报,30(2):326-340.