

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.285



多离子计数器动态多接收方式锆石 Pb 同位素比值高精度测定方法

王 伟^{1,2,3}, 储著银^{1,3*}, 李潮峰^{1,3}, 刘文贵⁴, 许俊杰^{1,3,5}, 郭敬辉^{1,3}

1. 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
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029
4. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074
5. 中国地质大学海洋学院, 北京 100083

摘要: 采用装配多离子计数器系统的 TRITON Plus 热电离质谱仪 (thermal ionization mass spectrometer, TIMS), 建立了多离子计数器动态多接收锆石 Pb 同位素 (以 ²⁰⁵Pb 为稀释剂) 测定方法. 相对多离子计数器静态多接收方法, 该方法完全消除了不同离子计数器间增益差异对锆石 Pb 同位素测定的影响. 相对传统的单个二次电子倍增器 (secondary electron multiplier, SEM) 五次跳峰的锆石 Pb 同位素测定方法, 该方法两次跳峰即可测定全部 Pb 同位素比值, Pb 同位素离子流接收效率提高 2.5 倍, 同时, 降低了离子流稳定性对 Pb 同位素分析结果的影响. 为验证方法的可靠性, 对加入 ²⁰⁵Pb 稀释剂的 NIST981 Pb 标准和标准锆石清湖 (Qinghu) 进行了测定. 对 5×10^{-11} g ²⁰⁵Pb-NIST981 Pb 混标, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 测定精度达到 0.079% (2RSD, $n=20$); 对清湖标准锆石, 获得的年龄结果为 159.51 ± 0.11 Ma (2SE, $n=7$; MSWD=1.1), 与文献报道值在误差范围内一致.

关键词: 同位素稀释—热电离质谱法; 多离子计数器; 锆石; Pb 同位素分析; ²⁰⁵Pb 稀释剂; 地球化学.

中图分类号: P597+.3

文章编号: 1000-2383(2020)06-1977-09

收稿日期: 2019-10-28

High-Precision Pb Isotope Ratio Determination of Zircon By Multi-Ion Counter TIMS with Multi-Dynamic Collection Method

Wang Wei^{1,2,3}, Chu Zhuyin^{1,3*}, Li Chaofeng^{1,3}, Liu Wengui⁴, Xu Junjie^{1,3,5}, Guo Jinghui^{1,3}

1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
4. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
5. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: A high precision zircon Pb isotope ratio measurement method (using ²⁰⁵Pb as spike) was developed with a TRITON Plus thermal ionization mass spectrometer (TIMS) equipped with a multiple ion-counting (MIC) system. With the method, the Pb isotopes were measured with multi-ion counters using a multi-dynamic ion collection method. Compared to the traditional static

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 41673061); 中国科学院仪器设备功能开发项目 (No. IGG201803).

作者简介: 王伟 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事 CA-ID-TIMS U-Pb 年代学工作. ORCID: 0000-0003-1382-1564. E-mail: wangwei178@mails.ucas.ac.cn

* **通讯作者:** 储著银, E-mail: zhychu@mail.igcas.ac.cn

引用格式: 王伟, 储著银, 李潮峰, 等, 2020. 多离子计数器动态多接收方式锆石 Pb 同位素比值高精度测定方法. 地球科学, 45(6): 1977-1985.

multi-collection MIC method, the multi-dynamic MIC method can completely eliminate the influence of gain bias between different ion counters on the Pb isotope analytical results. Compared to the traditional zircon ID-TIMS Pb isotopic measurement method using a single secondary electron multiplier (SEM) with five peak jumps, the multi-dynamic MIC method can determine all the Pb isotope ratios of zircon in two peak jumps. Thus, the ion collection efficiency for the Pb isotopes were improved by 2.5 folds. In the meantime, the influences of ion beam stability on the analytical results of Pb isotopes was also reduced. To verify the reliability of the method, NIST981 Pb standards doped with ^{205}Pb spike and Qinghu standard zircons were measured. The analytical precision of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for 5×10^{-11} g of ^{205}Pb -NIST981 Pb mixture can achieve 0.079% (2RSD, $n=20$). The analytical $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age result for Qinghu standard zircon was 159.51 ± 0.11 Ma (2SE, $n=7$; MSWD=1.1), which was consistent with the previously reported values within analytical error.

Key words: ID-TIMS U-Pb; multiple ion-counters(MIC); zircon; Pb isotope analysis; ^{205}Pb spike; geochemistry.

0 引言

新型热电离质谱仪(thermal ionization mass spectrometer, TIMS)和多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)一般配备多离子计数器系统(multi-ion counting, MIC),可应用于超微量样品(亚 pg 量级)的 Pb、Th、U、Os 等同位素分析(陈福坤等, 2005; Wieser and Schwieters, 2005). 王秀丽等(2006)采用配备多离子计数器系统的 TIMS,建立了单颗粒锆石蒸发法 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄测定方法. 侯可军等(2009)、耿建珍等(2012)、Hattori *et al.* (2017)和 Xie *et al.* (2017)相继采用配备多离子计数器系统的 MC-ICP-MS 与激光剥蚀系统(LA)联机,建立了 LA-MC-ICP-MS 小束斑锆石微区 U-Pb 年龄测定方法,其中 Hg、Pb、Th、U 等同位素采用多离子计数器或多离子计数器与法拉第杯组合测定. 最近, Zhu *et al.* (2019)采用 LA 与配备多离子计数器的 MC-ICP-MS 联机,建立了硫化物原位微区 Os 同位素测定方法,Os 同位素采用多离子计数器测定.

目前的工作均采用多离子计数器系统以静态多接收方式进行锆石 U-Pb 等同位素测定,由于不同离子计数器增益存在差异且各离子计数器的增益稳定性一般较差,测样过程中一般需要采用 SSB (sample-standard-bracketing) 方式,通过测定标准样品或标准溶液以校正不同离子计数器之间的增益差异对同位素测定结果的影响. 采用 SSB 方法,一般每测定一个样品,就需要测定一次标样进行增益和同位素分馏效应校正,因此比较耗时. 同时,由于离子计数器增益稳定性一般较差,即使采用 SSB 方法,同位素测定结果外精度一般仍然相对较差(王秀丽等, 2006; Hoffmann, 2008; 侯可军等, 2009; 耿建珍等, 2012; Hattori *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2019). 因此,目前未见多离子计数器系统

应用于单颗粒锆石 ID-TIMS(同位素稀释-热电离质谱法)高精度 U-Pb 定年的报道.

随着 TRITON Plus 等仪器 10^{13} 高阻法拉第杯放大器的应用,采用法拉第杯精确测量超微量样品成为可能. Quadt *et al.* (2016)、Wotzlaw *et al.* (2017)等采用配备 10^{13} 高阻法拉第杯放大器的 TIMS,建立了单颗粒锆石 ID-TIMS U-Pb 定年方法. 其中:测定 Pb 同位素时,采用 10^{13} 高阻法拉第杯 L1、H1、H2、H3、H4 分别接收 ^{202}Pb 、 ^{205}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 的信号,用中心通道二次电子倍增器(secondary electron multiplier, SEM)接收 ^{204}Pb 的信号;测定 U 同位素时,采用 L3、L2、L1、中心通道法拉第杯或中心通道 SEM 分别接收 $^{265}\text{UO}_2$ 、 $^{267}\text{UO}_2$ 、 $^{270}\text{UO}_2$ 、 $^{272}\text{UO}_2$ 的信号. 但是,使用 10^{13} 高阻法拉第杯,一般要求离子流信号强度超过 10^4 cps,实际锆石样品测试过程中 ^{204}Pb 信号极低,该方法直接测定 ^{204}Pb 存在困难, ^{204}Pb 仍需要采用 SEM 测定;同时, $^{272}\text{UO}_2$ 一般也需要采用 SEM 测定. 因此该方法测定 U、Pb 同位素过程中均需要跳峰一次,以法拉第杯和 SEM 测定同一同位素信号,以校正 SEM 和法拉第杯的增益差异. 同时, 10^{13} 高阻法拉第杯存在放大器衰减时间较长、增益校正比较复杂并且基线测定比较耗时等问题. 此外, Sarkar *et al.* (2015)报道,对 $< 1 \times 10^{-11}$ g 的 Pb 同位素测定,SEM 方法仍较高阻放大器法拉第杯测定方法具有优势,而锆石,特别是经过化学溶蚀(Mattinson, 2005)的单颗粒锆石, Pb 含量往往小于 1×10^{-11} g (Chu *et al.*, 2016).

鉴于上述,目前国际上 ID-TIMS U-Pb 法仍主要采用中心通道电子倍增器(SEM)跳峰的方式测定锆石 Pb 同位素. 但是该方法采用一个 SEM 检测器,需要通过改变磁场,跳峰 5 次,依次测定 ^{204}Pb 、 ^{205}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb , 离子流接收效率低,样品测定时间长. 为达到高精度,每样测定时间需要 3~

4 h,而且单离子计数器跳峰方法,离子流稳定性对同位素测定结果影响相对较大。

针对上述问题,本文利用TRITON Plus配备的多离子计数器系统,利用其中的三个SEM计数器和一个CDD计数器(compact discrete dynode,压缩型分离式打拿极电子倍增器),通过巧妙设计多离子计数器跳扫及数据处理方法,建立了多离子计数器两次跳峰的锆石Pb同位素高精度分析方法(以 ^{205}Pb 为稀释剂),消除了不同离子计数器增益差别以及降低了离子流涨落对Pb同位素测定结果的影响,离子流接收效率提高2.5倍。对 ^{205}Pb -NIST981混合溶液及标准锆石Qinghu获得了高精度的Pb同位素比值和年龄测定结果。

1 实验部分

1.1 锆石溶解及化学分离

样品处理流程采用标准的CA-ID-TIMS(CA, chemical abrasion, 化学溶蚀)流程(Mattinson, 2005),详细过程可参见文献(储著银等,2016)。在双目镜下挑选锆石颗粒,置入马弗炉中900℃高温淬火60 h,对锆石进行放射性损伤愈合;淬火完成后将锆石颗粒转入溶样器中,采用HF180℃溶样12 h进行化学溶蚀,溶解遭受铅丢失部分;将经过化学溶蚀的锆石通过3.5 mol/L HNO_3 120℃回流、6 mol/L HCl 120℃回流、超声清洗等方式进行洗涤,洗净后转入溶样杯中并加入4滴22 M HF和适量 ^{205}Pb - ^{235}U 稀释剂,220℃恒温溶解48 h,使锆石完全溶解;在80℃电热板上蒸干溶解的样品,加入4滴6 mol/L HCl,再次置入溶样器中180℃溶样12 h,将样品转化为氯化物;采用50 μL 阴离子交换柱(AG1-X8, 200~400目)进行U-Pb化学分离,将Pb和U承接于同一Teflon样品杯中,向样品溶液中加入10 μL 0.037 5 mol/L H_3PO_4 ,蒸干样品,待质谱测试。

1.2 质谱测试

采用硅胶发射剂(Gerstenberger and Haase, 1997),将样品点在高纯Re单带(灯丝规格:0.77 mm

宽 \times 0.038 mm厚;纯度:99.999%)上,具体点样方法参见文献(储著银等,2016)。Pb、U同位素测试在中国科学院地质与地球物理研究所TRITON Plus热电离质谱仪上进行,该仪器配备多离子计数器系统(MIC),包括3个电子倍增器(SEM)与2个CDD离子计数器(图1),其中离子计数器IC5捆绑在L4法拉第杯上,离子计数器IC2和IC4捆绑在L5法拉第杯上。各离子计数器暗电流(dark noise)均小于5 cps/min。

1.2.1 Pb同位素测定 Pb同位素采用多离子计数器系统,以多接收动态跳扫模式进行测定,本文多离子计数器动态方法使用其中3个SEM计数器及1个CDD离子计数器,多离子计数器配置见表1。经过2次跳峰,对Pb同位素的不同质量数进行接收。其中第一次跳峰中心杯(C)的质量数设置为222.93,离子计数器IC5(CDD)接收 ^{208}Pb 的信号,IC1 B(SEM)接收 ^{207}Pb 的信号,IC2(SEM)接收 ^{206}Pb 的信号,IC3 A(SEM)接收 ^{205}Pb 的信号;第二次跳峰中心杯(C)的质量数设置为221.86,离子计数器IC5(CDD)接收 ^{207}Pb 信号,IC1 B(SEM)接收 ^{206}Pb 的信号,IC2(SEM)接收 ^{205}Pb 的信号,IC3A(SEM)接收 ^{204}Pb 的信号。每次跳扫积分时间(integration time)4s,跳峰等待时间(idle time)1 s。通过调节L4杯位置微调IC5接收峰位置,并通过调节两跳的Zoom Dispersion参数,使得两跳均获得良好的套峰。

每次测定时,缓慢升高灯丝温度至1 000℃左右,开始调节、聚焦Pb同位素信号,对NIST981标样,一般监测 ^{208}Pb 信号,对标准锆石样品,一般监测 ^{206}Pb 信号。待离子流达到设定值(NIST981一般 ^{208}Pb 信号强度10~20万cps),开始采集数据。每个数据块(block)采集25组(cycles)数据,一般测定12~20个数据块。每测定4个数据块,第一跳和第二跳分别采用IC2-L5和IC1-B以 ^{206}Pb 信号对离子流进行峰对中1次,并采用IC2-L5以 ^{206}Pb 信号对离子流聚焦1次。每样测定时间~50~90 min。

1.2.2 U同位素测定 对锆石样品,Pb同位素测定完

表1 TRITON PLUS热电离质谱仪多离子计数器Pb同位素分析接收器配置

Table 1 TRITON PLUS TIMS MIC configuration for Pb isotopic measurement

	Center Mass	IC3 A (SEM)	IC2 L5 (SEM)	RPQ/IC1 B (SEM)	IC5 (CDD)	Integration Time(s)	Idle Time(s)
Main	222.93	^{205}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	4	1
Second	221.86	^{204}Pb	^{205}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	4	1

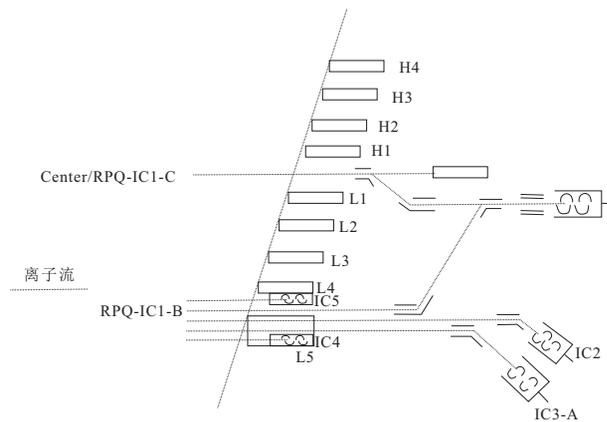


图1 TRITON PLUS 热电离质谱仪多离子计数器系统配置示意

Fig.1 Schematic diagram of multi-ion counter array for TRITON PLUS TIMS

成后继续升高灯丝温度至 1 200~1 300 °C,测定 U 同位素组成(测定 UO_2^+)。U 同位素分析采用中心通道 SEM(IC1 C)单离子计数器跳峰测定。一般监测 $^{238}\text{UO}_2$ 信号,待离子流达到设定值,开始采集数据。每个数据块(block)采集 20 组(cycles)数据,共测定 6 个数据块。

1.2.3 数据处理方法 数据测定过程中,利用仪器软件,对 Pb 同位素数据按如下方法处理。

(1) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 直接用 IC1-B(SEM)第一跳测定的 ^{207}Pb 和第二跳测定的 ^{206}Pb 的比值;

(2) $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 直接用 IC5(CDD)第一跳测定的 ^{208}Pb 与第二跳测定的 ^{207}Pb 的比值;

(3) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 通过公式 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = ^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \times ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 计算得到;

(4) $^{205}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 直接用 IC2-L5(SEM)第二跳测定的 ^{205}Pb 和第一跳测定的 ^{206}Pb 的比值;

(5) $^{204}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$: 直接用 IC3(SEM)第二跳测定的 ^{204}Pb 和第一跳测定的 ^{205}Pb 的比值;

(6) $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 通过公式 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = ^{205}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \times ^{204}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 计算得到。

其中,离子流稳定性对各同位素比值测定结果的影响均采用线性内插法校正。

依据上述处理方法获得的 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{205}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值,均相当于采用同一离子计数器跳峰测定的同位素比值结果,因此完全消除了不同离子计数器增益差异对 Pb 同位素测定结果的影响。

最后,对 Pb 和 U 同位素分析数据进行脱机处理。采用 Tripoli 软件读取从 TRITON Plus 质谱仪

导出的 Pb 同位素数据,选取 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 达到最高且平稳的一段数据(至少 80 组数据)进行进一步统计处理。对 UO_2 同位素测定结果采用 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.000\ 39$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.002\ 05$ 校正 $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 的干扰 (Condon *et al.*, 2015; Quadt *et al.*, 2016)。

对锆石样品, Pb 同位素分馏效应采用 ^{205}Pb -NIST981 混合标液 Pb 同位素测定结果外标校正 (Pb 分馏系数: $0.16 \pm 0.08\%$, 2σ)。U 同位素分馏效应采用 U 500 测定结果外标校正 (U 分馏系数: $0.058 \pm 0.028\%$, 2σ)。将最终 U、Pb 同位素计算结果输入到锆石 U-Pb Excel 计算文件中,对测定结果进行稀释剂扣除、本底扣除,然后计算 Pb 和 U 含量、Pb 同位素比值、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比值、U-Pb 年龄及其误差。其中,误差计算综合考虑了仪器同位素比值测定误差、分馏校正误差以及本底扣除误差等主要误差来源对最终同位素比值及年龄测定结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 离子计数器效率

使用多离子计数器系统进行同位素测试,需要对每个离子计数器进行 Yield 测试,必要时需要调节倍增器高压值,确保每个计数器相对法拉第杯的效率大于 90%。测定方法:调节 ^{208}Pb 离子流至 5~10 mV,根据表 2 所列测试方法测定 IC5-L4、RPQ IC1 B、IC2-L5、IC3A、IC4-L5 接收的 ^{208}Pb 与中心法拉第杯(C)接收的 ^{208}Pb 的比值,获得每个计数器相对中心法拉第杯的效率值(yield)。每个数据块采集 25 组数据,共测定 2 个数据块。本工作期间,IC1B (RPQ)、IC2-L5、IC3A、IC4-L5 和 IC5-L4 的 Yield 分别约为 97%、95%、96%、98% 和 95%。

2.2 死时间测定

使用多离子计数器系统进行同位素测试,需要对每个离子计数器进行死时间测定。测定方法:对各离子计数器,测定 NIST981 标准,测定过程中依次升高 ^{208}Pb 信号强度从 1 mV 变化至 10 mV,在不同信号强度下,分别测定 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值,通过监测 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值测定结果随信号强度的变化情况,确定各离子计数器的死时间。经多次测试,确定 RPQ IC1 B(SEM)、IC2-L5(SEM)、IC3A(SEM)、IC4-L5(CDD)、IC5-L4(CDD)的死时间分别为 16 ns、15 ns、15 ns、55 ns 和 60 ns。

表 2 多离子计数器 Yield 测试接收器配置

Table 2 MICC on figuration for Yield test of multiple ion counters

Line	IC4-L5	IC3 A	IC2 L5	RPQ/IC1 B	IC5 L4	C	Integration Time(s)	Idle Time(s)
1						²⁰⁸ Pb	4	3
2			²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb		224.00	4	3
3			²⁰⁸ Pb			225.08	4	3
4		²⁰⁸ Pb				226.13	4	3
5	²⁰⁸ Pb					227.20	4	3
6	²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	222.93	4	3

2.3 ²⁰⁵Pb-NSIT981 混合溶液测定结果

由于本文设计的多离子计数器动态多接收跳扫方法,需要通过²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb=²⁰⁵Pb/²⁰⁶Pb×²⁰⁴Pb/²⁰⁵Pb 计算得到²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb,因此需要²⁰⁵Pb信号.本文首先对 NSIT981 标准溶液和²⁰⁵Pb 稀释剂的混合溶液进行了 Pb 同位素测定,考察分析方法的精密度和准确度.²⁰⁵Pb-NSIT981 混合溶液按如下方法配制:取²⁰⁵Pb-²³⁵U 稀释剂(²⁰⁵Pb 浓度 9.22 nmol/g)500 μL 与 50 μL 290 ng/g 的 NBS981 标准溶液置于 3 mL Teflon PFA 杯中进行混匀,置于电热板上 80 °C 密闭

回流至少一周,确保 Pb 同位素达到平衡.每次点该混合溶液 2 μL (~5×10⁻¹¹ g Pb),进行质谱测定.混合溶液测定结果经过稀释剂扣除计算后,得到 NIST981 的²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 和²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 测定结果(表 3).对 5×10⁻¹¹ g Pb,该方法²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 测定精度可达 0.079% (2RSD, n=20)(表 3、图 2).

2.4 多离子计数器动态、单离子计数器跳峰、多离子计数器静态方法测定结果对比

笔者曾尝试采用 TRITON Plus 多离子计数器系统以静态多接收方式测定 NIST981 Pb 同位素比

表 3 MIC 动态多接收²⁰⁵Pb-NSIT981 混合溶液 Pb 同位素比值测定结果

Table 3 Analytical results for Pb isotope ratio of ²⁰⁵Pb-NSIT981 mixed solution using MIC multi-dynamic method

跳峰接收方式	MIC 两次跳峰动态接收						
	Sample	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2RSE(%)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2RSE(%)	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2RSE(%)
1		0.913 54	0.046	2.162 4	0.048	0.059 14	0.075
2		0.913 60	0.031	2.160 8	0.034	0.058 85	0.053
3		0.913 93	0.052	2.161 6	0.052	0.059 15	0.093
4		0.913 35	0.036	2.162 6	0.039	0.058 90	0.063
5		0.912 97	0.031	2.160 9	0.032	0.058 94	0.045
6		0.913 07	0.028	2.150 7	0.030	0.059 11	0.051
7		0.913 94	0.048	2.155 8	0.050	0.059 11	0.070
8		0.913 50	0.036	2.154 9	0.037	0.059 16	0.058
9		0.913 32	0.038	2.155 1	0.041	0.059 15	0.073
10		0.913 72	0.039	2.156 0	0.042	0.059 18	0.065
11		0.913 99	0.043	2.156 1	0.044	0.059 13	0.070
12		0.914 04	0.042	2.159 1	0.045	0.059 13	0.062
13		0.913 19	0.059	2.157 7	0.061	0.059 17	0.079
14		0.913 30	0.061	2.152 0	0.063	0.059 24	0.094
15		0.912 86	0.026	2.157 3	0.027	0.058 99	0.044
16		0.912 98	0.025	2.160 0	0.027	0.059 00	0.039
17		0.913 31	0.049	2.152 8	0.051	0.059 14	0.074
18		0.913 81	0.042	2.156 8	0.043	0.059 06	0.076
19		0.913 50	0.045	2.156 4	0.046	0.059 09	0.068
20		0.913 66	0.045	2.150 9	0.046	0.059 09	0.070
Mean		0.913 48 ± 0.000 72(2SD)		2.157 0 ± 0.007 3(2SD)		0.059 09 ± 0.000 20(2SD)	

注:RSE: 相对标准误差;SD: 标准偏差,下同;(RSE: relative standard error;SD: standard deviation, the same below).

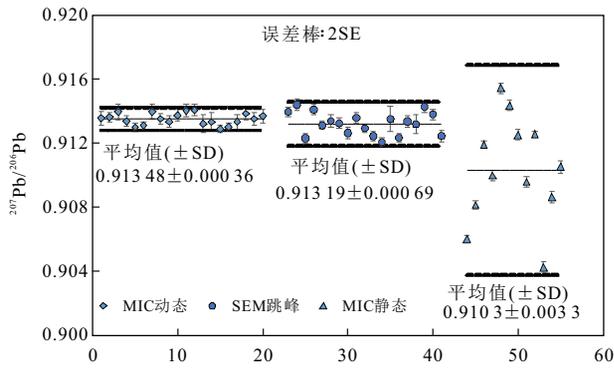


图 2 TRITON PLUS 离子计数器系统不同测定方式 NIST981 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测定结果对比

Fig.2 Comparison of analytical results for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of NIST981 with different measurement methods using TRITON PLUS TIMS MIC system

*图中实线代表平均值,虚线代表平均值 \pm 2SD的范围

值,其中,以 IC4-L5 CDD 接收 ^{204}Pb 、IC2-L5 SEM 接收 ^{206}Pb 、RPQ/IC1B SEM 接收 ^{207}Pb 、IC5-L4 CDD 接收 ^{208}Pb . 每次测定点样量 $\sim 5 \times 10^{-11}\text{g Pb}$,测定过程中调节 ^{208}Pb 离子流强度 10~20 万 cps. 每个数据块 (block) 采集 25 组 (cycles) 数据,每个 cycle 积分时间 4s,共测定 20 个数据块,每样测定时间 $\sim 40\text{min}$. 结果表明 (图 2),采用该方法测定 Pb 同位素比值,尽管 Pb 同位素测定结果内精度较好,但不同次点样的测定结果外精度较差,仅约 0.72% (2RSD, $n=12$). 正因为如此,尽管多离子计数器静态方法无需跳扫,离子流接收效率高,测定结果不受离子流稳定性的影响,但目前未见该方法应用于 ID-TIMS U-Pb 定年的报道. 相对而言,采用多接收动态方法,

由于该方法相当于采用同一离子计数器进行 Pb 同位素比值的测定,完全消除了计数器增益对同位素测定结果的影响,因而同位素测定精度远远优于多离子计数器静态方法 (图 2). 目前,多离子计数器静态方法 Pb 同位素分析外精度较差的原因尚不清楚,可能与离子计数器增益稳定性较差有关.

本实验期间采用单离子计数器 (SEM) 跳峰方式对 NIST981 Pb $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的测定精度约 0.15% (2RSD, $n=19$) (图 2). 其中:每次测定 Pb 点样量 $\sim 5 \times 10^{-11}\text{g}$,样品测定过程中,调节 ^{208}Pb 信号强度约 (10~20) 万 cps,跳峰测定 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 四个同位素,每次跳扫积分时间 4s,跳扫等待时间 (idle time) 1s,每个 block 采集 25 组数据,共采集 6~12 个 block;每样测定时间 $\sim 50\sim 100\text{min}$. 采用该方法,为达到更高的测定精度,则需要进一步延长测定时间,不利于超微量样品测定.

由图 2 可见,尽管三种测定方法测定条件不完全一致,基本可以得出以下认识:(1)相对多离子计数器静态测定方法,由于多离子计数器 (MIC) 动态测定方法可以完全消除离子计数器增益差别对 Pb 同位素测定结果的影响,因此,其 Pb 同位素测定精度远优于静态多接收方法;(2)相对单离子计数器跳峰方法,多离子计数器动态方法提高了 Pb 同位素离子流接收效率 ~ 2.5 倍,同时仅两次跳峰即可以完成一次同位素测试,降低了离子流涨落对 Pb 同位素测定结果的影响. 在基本相同的总测定时间下,该方法可以获得更多的测试数据,因而可以获得更高的同位素测定精度.

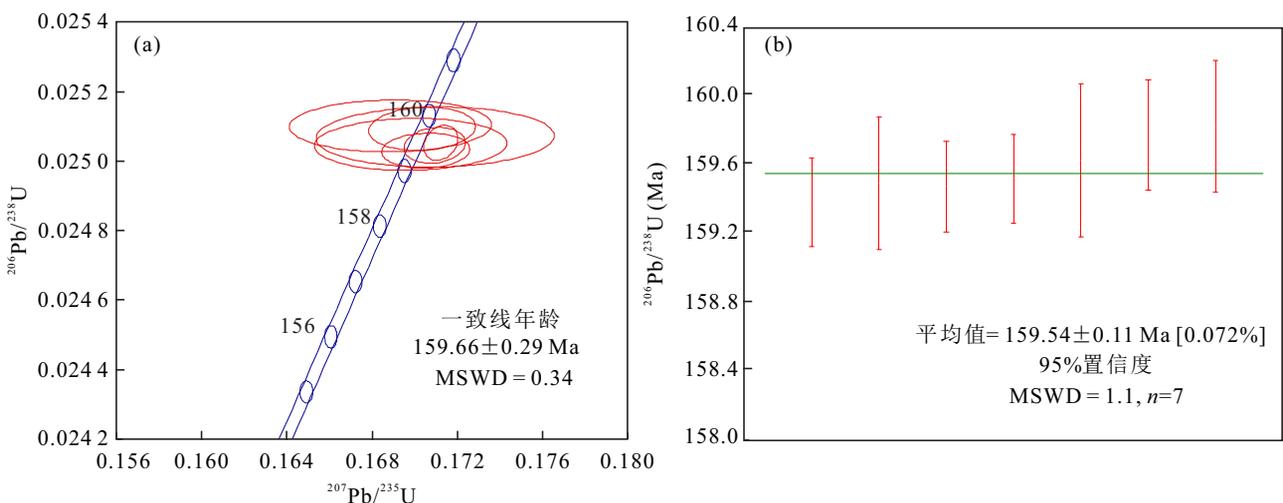


图 3 清湖锆石 U-Pb 年龄测定结果

Fig.3 Analytical results of U-Pb date for Qinghu zircon

表 4 清湖锆石年龄测定结果

Table 4 Analytical results for Qinghu standard zircon

分析 点	Pbc (pg)	Pb*/ Pbc	Th/ U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	同位素比值						年龄				相关 误差	
						²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
QH-1	5.5	13.1	0.40	812	0.170 4	0.025 03	0.16	0.170 5	1.0	0.049 43	0.23	159.37	0.16	159.86	0.92	168	0.08
QH-2	6.6	5.7	0.38	364	0.216 9	0.025 05	0.24	0.169 8	2.2	0.049 19	0.22	159.48	0.24	159.3	2.0	157	0.05
QH-3	5.2	19.5	0.48	1 173	0.183 3	0.025 04	0.17	0.170 94	0.69	0.049 52	0.12	159.46	0.17	160.23	0.64	173	0.15
QH-4	3.3	41.9	0.42	2 551	0.146 3	0.025 05	0.16	0.171 22	0.38	0.049 59	0.13	159.51	0.16	160.47	0.35	176	0.23
QH-5	5.0	4.7	0.44	300	0.256 1	0.025 07	0.28	0.171 0	2.7	0.049 48	0.36	159.61	0.28	160.3	2.5	171	0.05
QH-6	4.3	10.6	0.41	660	0.184 2	0.025 09	0.20	0.170 4	1.2	0.049 26	0.21	159.76	0.20	159.7	1.1	160	0.11
QH-7	3.6	5.6	0.35	361	0.210 8	0.025 10	0.24	0.168 9	2.3	0.048 81	0.61	159.81	0.24	158.4	2.1	139	0.04

注:(1)Pbc代表普通铅,本文认为其来自实验室本底,*Pb代表放射性成因铅;(2)采用实验室长期Pb本底同位素比值测定结果: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.78\pm 0.50(2\sigma)$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.31\pm 0.34(2\sigma)$,进行本底扣除计算;(3) ^{205}Pb - ^{235}U 稀释剂采用NIST981 Pb及GBW04205 U_3O_8 配制的标准溶液标定,稀释剂U/Pb比标定误差 $\sim 0.18\%(2\text{RSE})$.

2.5 锆石标样 Qinghu 测定结果

锆石标样是 LA-ICP-MS 及 SIMS 定年的参照标准(万渝生等,2018;周喜文等,2018),清湖标样是我国研发的一个重要的锆石标样(Li *et al.*,2009;李献华等,2013),被用做 SIMS 和 LA-ICP-MS 年龄测定的监控标样.TIMS 测定其 U-Pb 加权平均年龄为 $159.45\pm 0.16\text{ Ma}(\pm 2\text{SE})$,近期美国麻省理工学院 ID-TIMS U-Pb 实验室对该标准锆石进行了 ID-TIMS 年龄测定, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $159.36\pm 0.06\text{ Ma}(\pm 2\text{SE})$.

本文对清湖锆石进行了 U-Pb 年龄测定,其中,Pb 同位素采用多离子计数器动态接收方法测定,U 同位素采用中心通道 SEM 跳峰测定. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 测定结果介于 300~3 000 之间(4), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $159.51\pm 0.11\text{ Ma}(2\text{SE}, n=7; \text{MSWD}=1.1)$ (图 3),与文献报道值(Li *et al.*,2009)在误差范围内一致.

3 结论

建立了多离子计数器两次跳峰的动态多接收方式 Pb 同位素测定方法,对 ^{205}Pb 稀释剂-NIST981 Pb 混标进行测定, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测定精度可达到 $0.079\%(2\text{RSD}, n=20)$.采用 ^{205}Pb - ^{235}U 稀释剂,对清湖标准锆石进行了测定,获得的年龄值为 $159.51\pm 0.11\text{ Ma}(2\text{SE}, n=7; \text{MSWD}=1.1)$,与文献报道值在误差范围内一致.上述 ^{205}Pb 稀释剂-NIST981 Pb 混合溶液高精度 Pb 同位素比值以及标准锆石高精度年龄测定结果表明,该方法对锆石 Pb 同位素分析

(以 ^{205}Pb 为稀释剂)可以获得准确的高精度同位素分析结果.相对多离子计数器静态方法,该方法可以完全消除多离子计数器增益差异对 Pb 同位素测定结果的影响,因而大大提高了同位素测定精度.相对传统的单离子计数器跳峰测定方式,该方法提高了 Pb 离子流的利用效率,并且降低了质谱测定过程中离子流稳定性对 Pb 同位素测定结果的影响,可以提高单位时间内锆石 Pb 同位素测试数据的精度.因此,该方法在单颗粒锆石 ID-TIMS 锆石 U-Pb 法(以 ^{205}Pb 为稀释剂)Pb 同位素测定方面具有应用潜力.

致谢:衷心感谢两名审稿专家提出了使本文水平获得显著提升的建设性意见.

References

- Chen, F.K., Li, Q.L., Li, C.F., et al., 2005. Prospect of High Precision Mass Spectrometer in Isotope Geochemistry. *Earth Science*, 30(6): 639–645(in Chinese with English abstract).
- Chu, Z. Y., He, H. Y., Ramezani, J., et al., 2016. High-Precision U-Pb Geochronology of the Jurassic Yanliao Biota from Jianchang (Western Liaoning Province, China): Age Constraints on the Rise of Feathered Dinosaurs and Eutherian Mammals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(10): 3983–3992. <https://doi.org/10.1002/2016gc006529>
- Chu, Z. Y., Xu, J. J., Chen, Z., et al., 2016. Ultra-Low Blank Analytical Procedure for High Precision CA-ID-TIMS U-Pb Dating of Single Grain Zircons. *Chinese Science Bulletin*, 61(10):1121–1129(in Chinese).

- Condon, D. J., Schoene, B., McLean, N. M., et al., 2015. Metrology and Traceability of U - Pb Isotope Dilution Geochronology (EARTHTIME Tracer Calibration Part I). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 464—480. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.05.026>
- Geng, J. Z., Zhang, J., Li, H. K., et al., 2012. Ten-Micron-Sized Zircon U-Pb Dating Using LA-MC-ICP-MS. *Acta Geoscientifica Sinica*, 33(6): 877—884 (in Chinese with English abstract).
- Gerstenberger, H., Haase, G., 1997. A Highly Effective Emitter Substance for Mass Spectrometric Pb Isotope Ratio Determinations. *Chemical Geology*, 136(3—4): 309—312. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(96\)00033-2](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(96)00033-2)
- Hattori, K., Sakata, S., Tanaka, M., et al., 2017. U-Pb Age Determination for Zircons Using Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry Equipped with Six Multiple-Ion Counting Detectors. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32: 88—95.
- Hoffmann, D. L., 2008. ^{230}Th Isotope Measurements of Femtogram Quantities for U-Series Dating Using Multi Ion Counting (MIC) MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 275(1—3): 75—79. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.05.033>
- Hou, K. J., Li, Y. H., Tian, Y. R., 2009. In Situ U-Pb Zircon Dating Using Laser Ablation-Multi Ion Counting-ICP-MS. *Mineral Deposits*, 28(4): 481—492 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. H., Liu, Y., Li, Q. L., et al., 2009. Precise Determination of Phanerozoic Zircon Pb/Pb Age by Multicollector SIMS without External Standardization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10: Q04010. <https://doi.org/10.1029/2009gc002400>
- Li, X. H., Tang, G. Q., Guo, B., et al., 2013. A Working Reference for Microbeam Analysis of U-Pb Age and Hf and O Isotopes. *Chinese Science Bulletin*, 58(36): 1954—1961 (in Chinese).
- Mattinson, J. M., 2005. Zircon U-Pb Chemical Abrasion (“CA-TIMS”) Method: Combined Annealing and Multi-Step Partial Dissolution Analysis for Improved Precision and Accuracy of Zircon Ages. *Chemical Geology*, 220(1—2): 47—66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.03.011>
- Quadt, A. V., Wotzlaw, J. F., Buret, Y., et al., 2016. High-Precision Zircon U-Pb Geochronology by ID-TIMS Using New 1 013 Ohm Resistors. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(3): 658—665. <https://doi.org/10.1039/c5ja00457h>
- Sarkar, C., Pearson, D. G., Heaman, L. M., et al., 2015. Precise Pb Isotope Ratio Determination of Picogram-Size Samples: A Comparison between Multiple Faraday Collectors Equipped with 1 012 Ω Amplifiers and Multiple Ion Counters. *Chemical Geology*, 395: 27—40. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.027>
- Wan, Y. S., Dong, C. Y., Xie, H. Q., et al., 2018. Formation Age of BIF-Bearing Anshan Group Supracrustal Rocks in Anshan-Benxi Area: New Evidence from SHRIMP U-Pb Zircon Dating. *Earth Science*, 43(1): 57—81 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. L., Li, X. H., Wang, F., et al., 2006. Single-Grain Zircon Evaporation $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Dating Method with Static Measurement Mode. *Rock and Mineral Analysis*, 25(3): 201—205 (in Chinese with English abstract).
- Wieser, M. E., Schwieters, J. B., 2005. The Development of Multiple Collector Mass Spectrometry for Isotope Ratio Measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2—3): 97—115. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.11.029>
- Wotzlaw, J. F., Buret, Y., Large, S. J. E., et al., 2017. ID-TIMS U-Pb Geochronology at the 0.1‰ Level Using $10^{13} \Omega$ Resistors and Simultaneous U and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotope Ratio Determination for Accurate UO_2 Interference Correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(3): 579—586. <https://doi.org/10.1039/c6ja00278a>
- Xie, L. W., Yang, J. H., Yin, Q. Z., et al., 2017. High Spatial Resolution In Situ U-Pb Dating by Laser Ablation Multiple Ion Counting Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-MIC-ICPMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(5): 975—986. <https://doi.org/10.1039/c6ja00387g>
- Zhou, X. W., Geng, Y. S., Zheng, C. Q., 2018. Zircon U-Pb Dating of Metamorphic Rock from Guanghua Group in Tonghua Area and Its Geological Significance. *Earth Science*, 43(1): 109—126 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, L. Y., Liu, Y. S., Jiang, S. Y., et al., 2019. An Improved In Situ Technique for the Analysis of the Os Isotope Ratio in Sulfides Using Laser Ablation-Multiple Ion Counter Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(8): 1546—1552. <https://doi.org/10.1039/c9ja00066f>

附中文参考文献

- 陈福坤, 李秋立, 李潮峰, 等, 2005. 高精度质谱计在同位素地球化学的应用前景. *地球科学*, 30(6): 639—645.
- 储著银, 许俊杰, 陈知, 等, 2016. 超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法. *科学通报*, 61(10): 1121—1129.
- 耿建珍, 张健, 李怀坤, 等, 2012. 10 μm 尺度锆石 U-Pb 年龄的

LA-MC-ICP-MS 测定.地球学报,33(6):877-884.
 侯可军,李延河,田有荣,2009.LA-MC-ICP-MS 锆石微区原位 U-Pb 定年技术.矿床地质,28(4):481-492.
 李献华,唐国强,龚冰等,2013.Qinghu(清湖)锆石:一个新的 U-Pb 年龄和 O, Hf 同位素微区分析工作标样.科学通报,58(36):1954-1961.
 万渝生,董春艳,颜颜强,等,2018.鞍山-本溪地区鞍山群含

BIF 表壳岩形成时代新证据:锆石 SHRIMP U-Pb 定年.地球科学,43(1):57-81.
 王秀丽,李向辉,王芳,等,2006.静态测量方式的单颗粒锆石蒸发铅同位素定年方法.岩矿测试,25(3):201-205.
 周喜文,耿元生,郑常青,2018.通化地区光华岩群变质岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义.地球科学,43(1):109-126.

《地球科学》

2020 年 7 月 第 45 卷 第 7 期 要目预告

从岩浆岩看青藏高原地壳的生长演化..... 莫宣学
 洋板块地质与川藏铁路工程地质关键区带..... 潘桂棠等
 福建白垩纪红层火山岩夹层时代及构造意义..... 陈淑华等
 渤海西部晚第四纪地层层序特征及沉积响应..... 陈晓辉等
 黑龙江省嫩江-黑河地区古、中生代洋陆转换的岩浆岩记录及相关的矿床类型..... 张 昱等
 内蒙古迪彦庙舜来可图侵入岩的年代学、Sr-Nd-Hf 同位素特征及其地质意义..... 范玉须等
 黑龙江黑河地区晚侏罗世岩浆弧的火成岩记录:与蒙古-鄂霍茨克洋关系探讨..... 贺国奇等
 东海东北部海域表层沉积物黏土矿物来源及输运..... 黄 龙等
 北山造山带公婆泉岩浆弧的组成、时代及其大地构造意义..... 李 敏等
 铜陵舒家店地区中生代中酸性侵入岩锆石 Hf 同位素特征及其地质意义..... 李名则等
 大兴安岭南段道伦达坝黑云母花岗岩成岩时代、锆石微量元素、Lu-Hf 同位素特征及地质意义..... 李 岩等