

实时在线氧校正²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U 稀释剂单颗粒锆石 ID-TIMS U-Pb 高精度年龄测定方法*

储著银^{1,2} 许俊杰^{1,2} 凌潇潇^{1,2} 张普³ 程海³ 郭敬辉^{1,2} 周新华^{1,2}

CHU ZhuYin^{1,2}, XU JunJie^{1,2}, LING XiaoXiao^{1,2}, ZHANG Pu³, CHENG Hai³, GUO JingHui^{1,2} and ZHOU XinHua^{1,2}

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. 中国科学院地球科学研究所, 北京 100029

3. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 712000

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

2. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

3. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 712000, China

2022-06-10 收稿, 2022-08-14 改回.

Chu ZY, Xu JJ, Ling XX, Zhang P, Cheng H, Guo JH and Zhou XH. 2022. Precise ID-TIMS U-Pb dating of single zircons using ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U tracers: Isobaric oxide corrections for UO₂⁺ with in-run measured ¹⁸O/¹⁶O. *Acta Petrologica Sinica*, 38(12):3695–3702, doi:10.18654/1000-0569/2022.12.09

Abstract Due to the interferences of ²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺ and ²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺ on ²³⁸U¹⁶O₂⁺, a ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁵U spike rather than a ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U spike is usually used for the single grain zircon CA-ID-TIMS U-Pb dating worldwide. In order to use the ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U spike for correcting the U isotope fractionation effect by the ²³³U-²³⁶U double spike, in this study, the impact of isobaric interferences of ²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺ and ²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺ on ²³⁸U¹⁶O₂⁺ for the TIMS U isotope analysis is thoroughly addressed. We found that it is critical to ensure the sample is not over-spiked using the ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U spike by controlling the amount of the spike to be added into the sample during the CA-ID-TIMS U-Pb analysis. Actually, when the ²³⁸U/²³⁶U ratio in the sample-spike mixture is not < 0.5, the effect of the interferences of ²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺ and ²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺ on ²³⁸U¹⁶O₂⁺ on the final U-Pb dating result is not significant. In addition, the importance of the correct setting of the dead-time of SEM (secondary electron multiplier) for the U and Pb isotope analyses for the CA-ID-TIMS U-Pb dating has also been fully addressed. Accordingly, a high precision CA-ID-TIMS U-Pb geochronology method for single zircons using ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U tracers with in-run measured ¹⁸O/¹⁶O for UO₂⁺ isobaric oxide corrections has been developed. Finally, a standard zircon-ZS was analyzed using the method, yielding a weighted mean ²⁰⁶Pb/²³⁸U age of 559.91 ± 0.25Ma (2σ, analytical error), which is consistent with the previously reported date within analytical error. Due to the use of ²³³U-²³⁶U double spike for internal correction of U isotope fractionation effect, the analytical precision for this standard zircon is better than 0.05% (2RSE), which is significantly better than that obtained by using the single ²⁰⁵Pb-²³⁵U tracer.

Key words CA-ID-TIMS; U-Pb dating; Zircon; Double spike

摘要 单颗粒锆石化学溶蚀同位素稀释热电质谱(CA-ID-TIMS)U-Pb法是目前精度最高的同位素地质年代学方法,由于存在²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺和²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺对²³⁸U¹⁶O₂⁺的干扰问题,目前国际上通用的U-Pb定年稀释剂是²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁵U而不采用²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U。针对该问题,本文详细探讨了热电质谱法(TIMs)测定U同位素过程中,²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺和²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺对²³⁸U¹⁶O₂⁺的干扰对U-Pb年龄测定结果的影响程度,指出ID-TIMS U-Pb分析过程中控制²³³U-²³⁶U稀释剂的加入量,保证样品-稀释剂²³⁸U/²³⁶U混合比>0.5,²³⁶U¹⁶O¹⁸O⁺和²³⁶U¹⁸O¹⁶O⁺对²³⁸U¹⁶O₂⁺的干扰对定年结果的影响并不显著。此外,详细探讨了热电质谱(TIMs)U、Pb同位素测定过程中二次电子倍增器(SEM)死时间的准确设定对高精度CA-ID-TIMS U-Pb定年的重要性。在此基础上,建立了在线氧校正²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U稀释剂CA-ID-TIMS单颗粒锆石U-Pb年龄高精度测定方法。最后,采用所建立

* 本文受国家自然科学基金项目(42073050,41673061)和国家重点研发计划项目(2020YFA0714803)联合资助。

第一作者简介: 储著银,男,1970年生,研究员,主要从事同位素地球化学研究工作,E-mail: zhychu@mail.iggcas.ac.cn

方法对标准锆石 ZS 进行了测定,获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 $559.91 \pm 0.25\text{Ma}$ (2σ , 仅分析误差),与文献报道值在误差范围内一致。由于采用了 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂内部校正 U 同位素分馏效应,该标样年龄测定精度达到 0.05%, 优于其 ^{205}Pb - ^{235}U 单稀释剂法年龄测定结果的精度。

关键词 同位素稀释热电质谱法;铀-铅定年;锆石;双稀释剂

中图分类号 P597

锆石 ID-TIMS U-Pb 法 (ID-TIMS, Isotope dilution-Thermal Ionization Mass Spectrometry; 同位素稀释热电质谱法) 是目前精度最高的同位素地质年代学方法 (Schmitz and Kuiper, 2013; Schoene, 2014; 杨江海和殷鸿福, 2014)。由于实验技术的进步,国际上 ID-TIMS U-Pb 法 Pb 流程本底已降低至 0.3pg 以下,定年精度可以达到 0.03% (Schmitz and Kuiper, 2013),采用 10^{13} 高阻放大器测定 U、Pb 同位素,甚至可以达到 0.01% (Wotzlaw *et al.*, 2017)。近年来,国内实验室也相继开展了单颗粒锆石高精度 ID-TIMS U-Pb 定年方法研究 (Tu *et al.*, 2019; Zhong *et al.*, 2017; 储著银等, 2016), Pb 流程本底已降低至 1~3pg。尽管与国际实验室仍存在差距,但是随着地时中国计划的实施,国内越来越多的实验室将加入到进一步推动国内 ID-TIMS U-Pb 方法的发展之中,该方法在我国有望取得进一步的突破 (李献华等, 2022)。

ID-TIMS U-Pb 高精度定年工作中,除 Pb 同位素测定要求达到高精度外 ($^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ 优于 0.03%), 对同位素稀释法 U 含量测定的精度同样要求很高。例如,若 U 含量测定误差达到 0.05%, 根据误差传递计算,将导致 Pb/U 年龄结果产生约 0.04%~0.05% 的误差。由于 U 质谱测定过程中同位素分馏效应的存在,为提高用于同位素稀释计算的 U 同位素比值的测定精度,最好采用 U 双稀释剂校正 U 同位素分馏效应 (Roddick *et al.*, 1987)。

目前国际上 ID-TIMS U-Pb 通用的稀释剂是 EARTHTIME ^{205}Pb - ^{233}U - ^{235}U 稀释剂 (Condon *et al.*, 2015; McLean *et al.*, 2015), 其中 ^{233}U - ^{235}U 双稀释剂用于 U 同位素分馏校正 (Roddick *et al.*, 1987)。实际上,由于自然界中地质样品基本不含有 ^{233}U 、 ^{236}U (Verbruggen *et al.*, 2008), 而含有 ^{235}U (~0.72%) (Hiess *et al.*, 2012), 因此理论上采用 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂进行分馏校正较 ^{233}U - ^{235}U 双稀释剂效果应该更好。国际上主流 ID-TIMS U-Pb 年代学实验室之所以采用 ^{233}U - ^{235}U 双稀释剂, 主要是因为 TIMS 一般是通过测定 UO_2^+ 离子进行 U 同位素的测定: (1) 若采用 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂, 质谱测定过程中 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 会对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 产生干扰, 若 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 混合比 < 0.4, 该干扰扣除可能会带来额外的分析误差 (Condon *et al.*, 2015; Huyskens *et al.*, 2016); (2) 若采用 ^{233}U - ^{235}U 稀释剂, 仅主要存在 $^{233}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{233}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的干扰, 由于 EARTHTIME 稀释剂 $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ 接近 1, $^{233}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{233}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 的干扰仅 ~0.41%, 干扰扣除误差并不显著 (Condon *et al.*, 2015; McLean *et al.*, 2015)。EARTHTIME 稀释剂存在数量有限, 不能满足全球 ID-TIMS U-Pb 年代学实验室需求的问题, 国内

ID-TIMS U-Pb 实验室目前仍主要采用 ^{235}U 单稀释剂, U 同位素分馏效应只能采用外部校正法进行校正 (Tu *et al.*, 2019; 储著银等, 2016; 王伟等, 2020)。国际上目前仅澳大利亚国立大学 (ANU) (Huyskens *et al.*, 2016) 及加州大学戴维斯分校 (UC Davis) (Zhong *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2019) 采用 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂用于单颗粒锆石 U-Pb 年龄测定, 但倾向于采用配备 10^{12} 高阻放大器的 MC-ICP-MS 测定 U 同位素 (Zhong *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2019)。

近年来, 尽管相继报道采用氧化石墨烯发射剂 (Zhang *et al.*, 2019)、灯丝真空镀膜 (Sturm *et al.*, 2016), 甚至改变离子源灯丝组件结构 (Trinquier *et al.*, 2019) 等技术提高 TIMS 测定过程中 U^+ 离子发射效率, 从而可以采用 TIMS 技术直接测定金属 U^+ 离子, 避免 UO_2^+ 测定方法的氧化物干扰校正问题。但是, 上述方法要么发射剂制备方法复杂 (Zhang *et al.*, 2019)、要么需要改动仪器组件结构 (Trinquier *et al.*, 2019), 因而难以推广。

针对上述问题, 本工作采用 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 稀释剂, 采用实时在线氧校正方法, 建立了 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 稀释剂 ID-TIMS U-Pb 高精度测定方法, 并对标准锆石 ZS (Ling *et al.*, 2022) 进行了测定, 获得了与参考值一致的 U-Pb 年龄结果。

1 实验

1.1 锆石分解与 U-Pb 化学分离

采用标准的 CA-ID-TIMS 流程 (CA: Chemical Abrasion, 化学溶蚀) (Krogh, 1973; Mattinson, 2005; Mundil *et al.*, 2004) 在中国科学院地质与地球物理研究所 U-Pb 超净实验室进行锆石样品的分解、U-Pb 化学分离。本工作除采用 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 稀释剂外, 其具体实验步骤同储著银等 (2016) 及王伟等 (2020), 简述如下:

(1) 在显微镜下挑选合适的锆石颗粒, 转入石英玻璃皿中, 放入马弗炉中, 900°C 高温淬火 60h, 对锆石进行放射性损伤愈合; (2) 采用 22mol/L HF 180°C 对锆石预溶 12h, 溶解锆石中遭受铅丢失部分; (3) 将经过化学溶蚀的锆石, 采用 3.5mol/L HNO_3 、6mol/L HCl 反复 120°C 回流、超声清洗及 Milli-Q H_2O 反复洗涤; (4) 加 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 同位素稀释剂, 采用 22mol/L HF 220°C 加热 48h 以上, 使锆石彻底溶解; (5) 采用 6mol/L HCl 消解 12h, 将样品转化为氯化物; (6) 采用 50 μL Eichrom 1-X8 阴离子交换柱进行 U-Pb 化学分离 (Krogh, 1973)。Pb 和 U 承接于同一 Teflon 样品杯中, 往样品溶液中加入 5~10 μL 0.035mol/L H_3PO_4 , 蒸干样品, 待质

表 1 U 同位素测定数据采集参数

Table 1 Data acquisition parameters for U isotope ratio measurement

质量数 (amu)	265	267	268	270	272
主同位素	²³³ U ¹⁶ O ₂	²³⁵ U ¹⁶ O ₂	²³⁶ U ¹⁶ O ₂	²³⁸ U ¹⁶ O ₂	²³⁸ U ¹⁶ O ¹⁸ O、 ²³⁸ U ¹⁸ O ¹⁶ O
积分时间 (s)	4	4	4	4	8
跳扫等待时间 (s)	2	1	1	1	1

表 2 ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U 稀释剂 Pb、U 同位素比值

Table 2 Pb, U isotope compositions for the ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U spike

同位素比值	²⁰⁵ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²³⁵ U/ ²³⁶ U	²³⁸ U/ ²³⁶ U
平均值 (n = 5)	2456	0.151	1.053	2.011	0.0000637	0.0002768
标准差	33	0.008	0.068	0.009	0.0000086	0.0000079

表 3 ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U 稀释剂²⁰⁵Pb、²³³U 和²³⁶U 浓度

Table 3 ²⁰⁵Pb, ²³³U and ²³⁶U concentration for the ²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U spike

分析次数	²³³ U	²³⁶ U	²⁰⁵ Pb	²³⁶ U/ ²⁰⁵ Pb
	(pmol/g)			
1	361.70	354.94	10.540	33.71
2	361.81	355.04	10.541	33.72
3	361.95	355.18	10.540	33.73
4	361.67	354.90	10.552	33.67
5	362.25	355.48	10.548	33.73
平均值	361.88	355.11	10.544	33.71
相对误差 (%)	0.058	0.058	0.048	0.073

为在线氧校正。完成氧校正后, U 同位素分馏效应采用 ²³³U/²³⁶U = 1.01906 (Verbruggen *et al.*, 2008) 进行校正。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂标定

采用²⁰⁵Pb 稀释剂与 IRMM3636 ²³³U-²³⁶U 双稀释剂, 配制²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U 混合稀释剂 (~3mol/L HCl 介质)。点样 5 份, 并扣除点样本底的影响 (Pb: ~0.3pg, U: ~0.1pg), 确定混合稀释剂 Pb、U 同位素比值。

采用 GBW 04025 U₃O₈ 国家标准物质通过重量法准确配制 U 标准溶液, 并逐级稀释得到 U 浓度为 60.88 × 10⁻⁹ 的标准工作溶液; 采用美国标准技术研究院标准物质 NIST 981Pb 通过重量法准确配制 Pb 标准溶液, 并逐级稀释得到 Pb 浓度为 54.03 × 10⁻⁹ 的标准工作溶液。准确称取适量²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁶U 混合稀释剂及适量 U、Pb 标准工作溶液于 Teflon 小溶样杯中, 混合, 密闭, 放电热板上 100℃, 回流 24h 以上, 使之充分达到同位素平衡, 平行 5 份, 以稀释法测定稀释剂 ²⁰⁵Pb 及 ²³³U、²³⁶U 浓度。

稀释剂 Pb、U 同位素比值及²⁰⁵Pb、²³³U、²³⁶U 浓度标定结果分别列于表 2、表 3。

2.2 流程本底

由于²³⁶U¹⁶O¹⁸O 和²³⁶U¹⁸O¹⁶O 对²³⁸U¹⁶O₂ 存在干扰, 流程本底采用²⁰⁵Pb-²³⁵U 稀释剂测定。目前实验室流程点样本底 Pb: 0.2 ~ 0.5pg, U: 0.1 ~ 0.2pg, 全流程本底 Pb: 1 ~ 4pg, U: 0.4 ~ 0.7pg。例如, 表 4 为 2022 年 4 月测得的全流程 Pb、U 本底数据。本底 Pb 同位素比值约为: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 18.46 ± 0.52 (1σ), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15.53 ± 0.34 (1σ)。

2.3 SEM 检测器死时间

当同位素比值偏离 1 较多时, SEM 死时间 (Deadtime) 的设置, 对同位素比值测定结果会产生显著影响, 因此准确测

谱测试。

1.2 质谱测定

Pb、U 同位素质谱测定 往 U-Pb 样品中加入 3μL 硅胶, 将样品加载于高纯铯带上, 采用 Thermo-Scientific TRITON Plus 热电质谱仪依次测定 Pb、U 同位素。本工作除采用新配硅胶 (Si-gel) 发射剂 (Pb⁺ 离子产率 (ion yield) > 5%; UO₂⁺ ion yield > 0.1%), Pb⁺、UO₂⁺ 发射温度稍高 (Pb⁺: ~1200℃; UO₂⁺: ~1300℃), 以及 U 数据采集参数有所不同外, 其测定方法同储著银等 (2016) 及王伟等 (2020), 即首先在 1150 ~ 1250℃ 条件下测定 Pb 同位素, 然后继续升温至 1250 ~ 1350℃, 以 UO₂⁺ 方式测定 U 同位素。

U 同位素质谱测定参数 采用二次电子倍增器 (SEM, secondary electron multiplier) 跳峰测定 UO₂⁺ 同位素, 数据采集参数见表 1, 每次测定采集 100 组数据 (4block, 25cycles/block)。其中, 测定质量数 m/z 272 (²³⁸U¹⁶O¹⁸O⁺ + ²³⁸U¹⁸O¹⁶O⁺) 离子峰是为了实时在线测定¹⁸O/¹⁶O 比值, 用于在线 (in-run; on-line) (Chu *et al.*, 2015) 以等概率模型 (孙卫东等, 1997) 通过逐步剥氧法 (高洪涛等, 1999; 郑磊等, 2004) 扣除¹⁸O 相关 UO₂⁺ 弱离子峰对¹⁶O₂⁺ 主离子峰的干扰, 简称

表4 全流程 Pb、U 本底

Table 4 Procedural blanks for Pb and U

分析次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准差
Pb (pg)	3.7	2.4	4.0	3.4	2.2	3.1	1.3	2.6	1.9	2.1	2.7	0.8
U (pg)	0.66	0.47	0.59	0.90	0.57	0.60	0.41	0.56	0.68	0.56	0.60	0.13

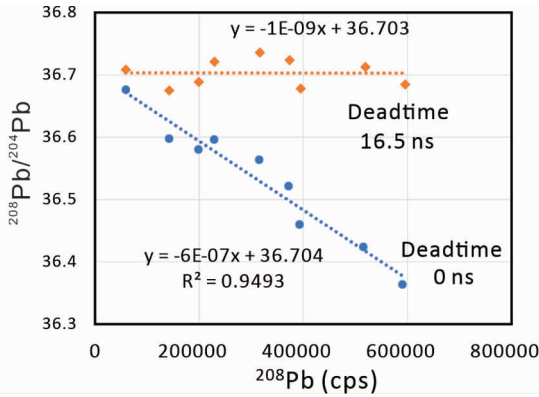


图1 SEM Pb 死时间

蓝线:死时间设置为0时测定结果(即未校正数据);橙线:死时间设置为16.5ns时测定结果

Fig. 1 SEM deadtime for Pb

Blue line for deadtime = 0ns (i. e., uncorrected data); Orange line for deadtime = 16.5ns

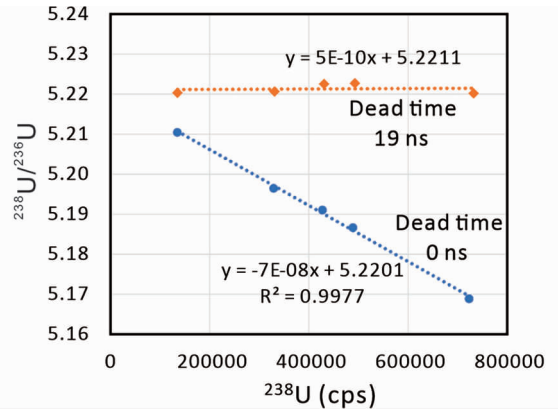


图2 SEM U 死时间

蓝线:死时间设置为0时测定结果(即未校正数据);橙线:死时间设置为19ns时测定结果

Fig. 2 SEM deadtime for U

Blue line for deadtime = 0ns (i. e., uncorrected data); Orange line for deadtime = 19ns

定和设置 SEM 的死时间对 ID-TIMS U-Pb 高精度年龄测定非常重要。此外,为降低 SEM 死时间对 ID-TIMS U-Pb 测定结果的影响,实验过程中,应适当控制稀释剂加入量,使得 $^{205}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 及 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 混合比尽量不要偏离 1 过多。SEM 死时间可能会随所测定元素不同而有所差异 (Vanhaecke *et al.*, 1998),因此,本工作分别对 SEM 测定 Pb^+ 、 UO_2^+ 的死时间进行了测定。

2.3.1 SEM 测定 Pb^+ 死时间

采用 NIST 982 标样,进行 SEM Pb 死时间测定 (Connelly *et al.*, 2012),测定前,充分预热和烧除样品中杂质。然后,调节 ^{208}Pb 离子流强度,在不同计数强度下 (5 万 cps 至 60 万 cps),分别测定 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值,采用 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1.00016$ (Baker *et al.*, 2004) 进行同位素分馏效应校正。每个离子流强度条件下采集 50 组数据 (2blocks, 25cycles/block),取平均值用于死时间计算。采用 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 进行分馏校正是因为该比值接近 1, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测定结果基本不受死时间影响。通过该方法,确定 Pb 同位素的死时间约 16.5ns (图 1)。对 NIST 982 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 测定,在 ^{208}Pb 50 万 cps 条件下,若死时间分别设置为 16ns 与 17ns,得到的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值测定结果相差可达 0.05%,由此可见 SEM 死时间的准确设置对高精度 Pb 同位素比值测定的重要性。

2.3.2 SEM 测定 UO_2^+ 死时间

采用普通 U 与 ^{233}U 、 ^{236}U 双稀释剂配成混标,配制的混标 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} \sim 5.2$,进行 SEM U 死时间测定。同样,测定前,

充分预热和烧除样品中杂质,然后在 ^{238}U 不同计数强度下 (10 万 cps 至 70 万 cps),分别测定 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 比值,采用 $^{233}\text{U}/^{236}\text{U} = 1.01906$ (Verbruggen *et al.*, 2008) 进行同位素分馏效应校正。每个离子流强度条件下采集 50 组数据 (2blocks, 25cycles/block),取平均值用于死时间计算。通过该方法,确定 SEM 测定 U 同位素的死时间约 19ns (图 2)。同样地,在 ^{238}U 50 万 cps 条件下,若死时间设置为 18ns 和 20ns,该混标 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 比值测定结果相差可达 0.07%,表明了 SEM 死时间的准确设置对高精度 U 同位素比值测定的重要性。

2.4 U 同位素测定精度与氧校正误差

UO_2^+ 同位素测定结果可根据等概率模型 (孙卫东等, 1997) 采用逐步剥氧法 (高洪涛等, 1999; 郑磊等, 2004) 换算成 U 同位素比值。具体计算公式如下:

$$^{233}\text{U}^{16}\text{O}_2 = ^{265}\text{I} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} ^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2 &= ^{267}\text{I} - ^{233}\text{U}^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{233}\text{U}^{18}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{233}\text{U}^{17}\text{O}_2 \\ &= ^{267}\text{I} - 2 \times ^{233}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times ^{18}\text{O}/^{16}\text{O} - ^{233}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times \\ &\quad (^{17}\text{O}/^{16}\text{O})^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} ^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2 &= ^{268}\text{I} - ^{235}\text{U}^{16}\text{O} - ^{17}\text{O} - ^{235}\text{U}^{17}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{233}\text{U}^{17}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{233}\text{U}^{18}\text{O} - ^{17}\text{O} \\ &= ^{268}\text{I} - 2 \times ^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times ^{17}\text{O}/^{16}\text{O} - 2 \times ^{233}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times ^{17}\text{O}/ \\ &\quad ^{16}\text{O} \times ^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \end{aligned} \quad (3)$$

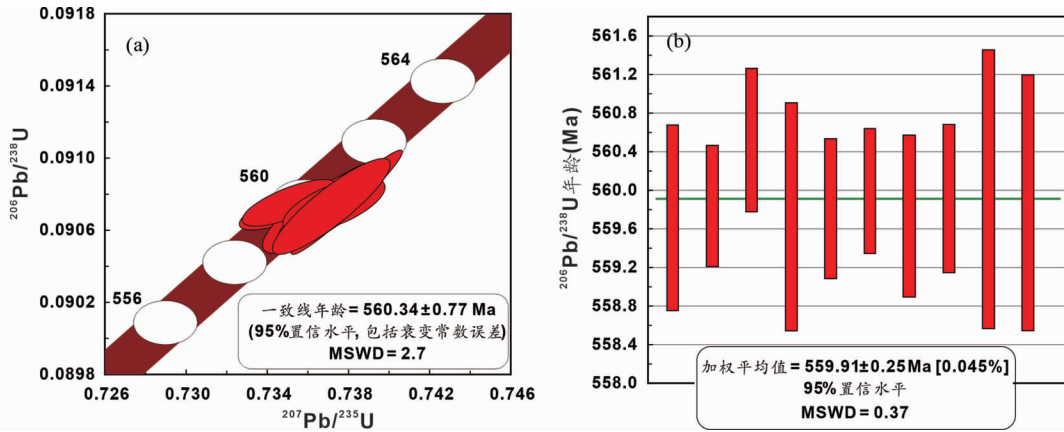


图3 ZS 锆石 U-Pb 谐和图(a)和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值(b) 数据点椭圆(a)及误差棒(b)均为 2σ 误差范围

Fig. 3 Concordia and Weighted mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages for ZS zircon

Data point error ellipses in (a) and box heights in (b) are in 2σ

表5 不同 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 混合比条件下 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 干扰程度及氧校正误差

Table 5 The interferences of $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ on $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ and oxide correction errors for different $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ mixed ratios

$^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$	干扰	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 误差	氧校正误差
2	0.20%	5%	0.010%
1	0.41%	5%	0.020%
0.5	0.82%	5%	0.041%
0.4	1.0%	5%	0.051%
0.1	4.1%	5%	0.20%

和 $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 产生的干扰,由于自然界样品 ^{17}O 及 ^{235}U 的丰度均很低(^{17}O 丰度仅约0.038%; ^{235}U 丰度仅约0.72%),该项干扰扣除产生的误差非常小。例如,若假设 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} = 10$,则 $^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$ 约为0.0725,由式(3)可见, $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 与 $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 的干扰 $<0.006\%$ 。因此, ^{17}O 相关 UO_2^+ 同位素的干扰扣除误差可以忽略, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 无需在线测定。

采用 ^{233}U - ^{236}U 稀释剂,一般测定 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 用于同位素稀释(ID) 计算,存在的主要氧化物干扰为 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 的干扰。表5 给出了 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 误差5%及不同 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 混合比条件下,氧校正对 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 测定结果的影响程度。由表可见,当 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} > 1$ 时, $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 的干扰 $<0.41\%$,此时,即使 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 误差达到5%,氧校正导致 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 的误差 $<0.0205\%$ 。但是,当 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} < 0.4$ 时,则 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 的干扰达到 $>1\%$,若 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 误差达到5%,氧校正导致 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 的误差达到 $>0.05\%$ 。由于报道 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值变化范围可达0.00200~0.00214 (Condon *et al.*, 2015; Harvey and Baxter, 2009; Luguet *et al.*, 2008; Wasserburg *et al.*, 1981),即达到7%的变化范围, $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} \sim 0.4$ 条件下,可导致 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 产生 $\sim 0.07\%$ 的变化。因此,理论上采用在线氧校正方法可获得更准确可靠的U 同位素测定结果。尽管如此,本文实际样品U 测定结果表明,采用 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00205$ 与采用实时在线测定的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值计算得到的 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 结果差别甚微(一般 $<0.01\%$)。

因此,采用 ^{233}U - ^{236}U 稀释剂,实验过程中应尽量控制稀释剂加入量,不要加入稀释剂过多(over-spiked),确保 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U} > 0.5$ (Condon *et al.*, 2015),从而降低 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 干扰的影响。同时也不宜加入过少,导致 $^{233}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 、 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 信号强度较低,影响分馏校正的准

$$^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2 = {}^{270}\text{I} - ({}^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{236}\text{U}^{17}\text{O}_2 + {}^{235}\text{U}^{17}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{235}\text{U}^{18}\text{O}^{17}\text{O}) = {}^{270}\text{I} - 2 \times {}^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times {}^{18}\text{O}/^{16}\text{O} - {}^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times ({}^{17}\text{O}/^{16}\text{O})^2 - 2 \times {}^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times {}^{17}\text{O}/^{16}\text{O} \times {}^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \quad (4)$$

$$^{238}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{238}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O} = 2 \times {}^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times {}^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = {}^{272}\text{I} - {}^{236}\text{U}^{18}\text{O}_2 = {}^{272}\text{I} - {}^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times ({}^{18}\text{O}/^{16}\text{O})^2 \quad (5)$$

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = [({}^{272}\text{I} - {}^{236}\text{U}^{16}\text{O}_2 \times ({}^{18}\text{O}/^{16}\text{O})^2) / {}^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2] / 2 \quad (6)$$

式中, ^mI 指质量数 m 处的总离子流强度。

氧校正计算时,可以先采用 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00205$ (Condon *et al.*, 2015; Huyskens *et al.*, 2016) 根据式(1)~(4) 计算扣除 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{236}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 离子流强度的贡献,然后根据 m/z 272 ($^{238}\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{238}\text{U}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) 离子流强度以式(6) 计算,获得实时在线(in-run; on-line) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位素比值。之后采用该在线 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 测定结果,根据式(1)~(4) 计算得到各 $\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 主同位素离子流强度,进而计算U 同位素比值。一般无需进行迭代计算。

由式(2)~(4) 可见, ^{17}O 相关的干扰主要为 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$

表6 标准锆石 ZS U-Pb 年龄测定结果

Table 6 Analytical results for ZS standard zircon

测点号	同位素比值										年龄 (Ma)						
	$\frac{Pb^*}{Pb_c}$ (a)	Th/U (b)	$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$ (c)	$\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb}$ (d)	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$ (d)	2RSE (%)	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$ (d)	2RSE (%)	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$ (d)	2RSE (%)	相关 系数 (e)	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$ (e)	2SE	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$ (e)	2SE		
ZS-1	63	2.70	4121	0.0678	0.05891	0.23	0.7368	0.32	0.09070	0.18	0.72	563.9	5.0	560.5	1.4	559.70	0.94
ZS-2	69	3.04	4500	0.0689	0.05876	0.19	0.7351	0.26	0.09072	0.11	0.74	558.3	4.2	559.5	1.1	559.82	0.61
ZS-3	117	3.71	7423	0.0959	0.058910	0.12	0.7378	0.22	0.09084	0.14	0.87	563.8	2.6	561.13	0.94	560.48	0.72
ZS-4	46	5.15	3030	0.0664	0.05891	0.19	0.7367	0.32	0.09070	0.22	0.81	563.7	4.2	560.5	1.4	559.7	1.2
ZS-5	102	3.45	6708	0.0622	0.058926	0.13	0.7371	0.22	0.09072	0.13	0.86	564.4	2.8	560.7	1.0	559.79	0.71
ZS-6	60	4.36	3801	0.0970	0.05876	0.19	0.7352	0.26	0.09075	0.12	0.73	558.0	4.2	559.6	1.1	559.97	0.63
ZS-7	47	5.68	3061	0.0644	0.058920	0.15	0.7369	0.25	0.09071	0.15	0.84	564.2	3.3	560.6	1.1	559.71	0.82
ZS-8	101	6.01	6588	0.0638	0.05894	0.22	0.7373	0.28	0.09074	0.14	0.65	564.8	4.7	560.9	1.2	559.89	0.75
ZS-9	128	3.72	8156	0.0938	0.058976	0.083	0.7380	0.30	0.09075	0.26	0.97	566.2	1.8	561.2	1.3	560.0	1.4
ZS-10	50	4.38	3235	0.0913	0.058931	0.16	0.7372	0.32	0.09073	0.24	0.88	564.5	3.4	560.8	1.4	559.8	1.3

注: (a) Pb^* 和 Pb_c 分别代表放射成因铅和普通铅; (b) 根据 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{207}Pb/^{235}U$ 年龄计算得到 Th/U 比值; (c) 扣除稀释剂和分馏后 $^{206}Pb/^{238}U$ 比值; (d) 扣除稀释剂和分馏后 $^{206}Pb/^{238}U$ 比值; (e) 衰变常数采用 Jaffey *et al.* (1971); $^{206}Pb/^{238}U$ 和 $^{207}Pb/^{235}U$ 年龄经过 ^{230}Th 校正 (假定岩浆 Th/U = 3)

确度。

需要指出的是,实际工作中,努力改进发射剂效果,以及改进分离流程以提高 U 纯度,从而提高锆石 U-Pb TIMS 测定过程中 UO_2^+ 发射效率 (UO_2^+ 离子产率应至少优于 0.1%),保证足够的 $^{233}U^{16}O_2^+$ 、 $^{236}U^{16}O_2^+$ 、 $^{238}U^{16}O_2^+$ 及 m/z 272 ($^{238}U^{16}O^{18}O^+ + ^{238}U^{18}O^{16}O^+$) 离子流强度,是获得高精度 U 同位素测定结果的前提。

2.5 标准锆石测定结果

采用 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 稀释剂对标准锆石 ZS (Ling *et al.*, 2022) 进行了测定,测定结果见表 6 及图 3。其中, $^{206}Pb/^{238}U$ 年龄加权平均值为 559.91 ± 0.25 Ma (2SE, n = 10), 年龄相对误差 (2RSE) 为 0.045%, 该年龄结果与 Ling *et al.* (2022) 采用 ID-TIMS U-Pb 方法测定的结果 560.1 ± 0.4 Ma (2SE, n = 11) 在误差范围内一致。本工作 $^{206}Pb/^{238}U$ 年龄加权平均值测定精度达到 0.05%, 明显优于 Ling *et al.* (2022) ^{205}Pb - ^{235}U 单稀释剂 ID-TIMS 年龄测定精度 (2RSE: ~0.07%)。因此,由于 U 测定精度和准确度对 ID-TIMS 锆石 Pb/U 年龄精度影响较大,采用 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂内部校正法较 ^{235}U 单稀释剂外标法校正 U 同位素分馏具有明显的优势。

3 结论

建立了在线氧校正 ^{205}Pb - ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂单颗粒锆石 ID-TIMS U-Pb 年龄测定方法,由于采用了 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂,可内部校正 U 同位素分馏效应,进一步提高了 ID-TIMS U-Pb 定年精度。但是采用 ^{233}U - ^{236}U 双稀释剂需适当控制稀释剂加入量,从而在确保质谱测定过程中获得足够的 $^{233}U^{16}O_2^+$ 和 $^{236}U^{16}O_2^+$ 离子流强度前提下,不过量加入稀释剂,保证 $^{238}U/^{236}U$ 混合比 > 0.5,从而降低 $^{236}U^{16}O^{18}O$ 和 $^{236}U^{18}O^{16}O$ 对 $^{238}U^{16}O_2$ 的干扰。

谨以此文祝贺周新华研究员 80 寿辰暨从事地质工作 60 周年,第一作者对恩师谨致崇高的敬意和衷心的感谢!

致谢 感谢三位审稿专家对本文提出的宝贵修改意见!

References

- Baker J, Peate D, Waight T and Meyzen C. 2004. Pb isotopic analysis of standards and samples using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 211(3-4): 275-303
- Chu ZY, Li CF, Chen Z, Xu JJ, Di YK and Guo JH. 2015. High-precision measurement of $^{186}Os/^{188}Os$ and $^{187}Os/^{188}Os$: Isobaric oxide corrections with in-run measured oxygen isotope ratios. *Analytical Chemistry*, 87(17): 8765-8771
- Chu ZY, Xu JJ, Chen Z, Li CF, Li XH, He HY, Li XH and Guo JH.

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 DJ, Schoene B, McLean NM, Bowring SA and Parrish RR. 2015. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology (EARTHTIME Tracer Calibration Part I). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 464–480
- Connelly JN, Bizzarro M, Krot AN, Nordlund Å, Wielandt D and Ivanova MA. 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*, 338(6107): 651–655
- Gao HT, Zhao DM, Du AD, Qu WJ and Liu DY. 1999. Study on Os-Os dating method. *Rock and Mineral Analysis*, 18(3): 176–181 (in Chinese with English abstract)
- Harvey J and Baxter EF. 2009. An improved method for TIMS high precision neodymium isotope analysis of very small aliquots (1–10ng). *Chemical Geology*, 258(3–4): 251–257
- Hiess J, Condon DJ, McLean N and Noble SR. 2012. ²³⁸U/²³⁵U systematics in terrestrial uranium-bearing minerals. *Science*, 335(6076): 1610–1614
- Huyskens MH, Zink S and Amelin Y. 2016. Evaluation of temperature-time conditions for the chemical abrasion treatment of single zircons for U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 438: 25–35
- Jaffey AH, Flynn KF, Glendenin LE, Bentley WC and Essling AM. 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of ²³⁵U and ²³⁸U. *Physical Review C*, 4(5): 1889–1906
- Krogh TE. 1973. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3): 485–494
- Li XH, Li Y, Li QL, Wu LG, Wang H, Yang C, Wei GJ and Zhang WF. 2022. Progress and prospects of radiometric geochronology. *Acta Geologica Sinica*, 96(1): 104–122 (in Chinese with English abstract)
- Ling XX, Li QL, Yang CA, Chu ZY, Feng LJ, Huang C, Huang LL, Zhang H, Hou ZH, Xu JJ, Liu Y, Tang GQ, Li J and Li XH. 2022. Zircon ZS: A homogenous natural reference material for U-Pb age and O-Hf isotope microanalyses. *Atomic Spectroscopy*, 43(2): 134–144
- Luguet A, Nowell GM and Pearson DG. 2008. ¹⁸⁴Os/¹⁸⁸Os and ¹⁸⁶Os/¹⁸⁸Os measurements by Negative Thermal Ionisation Mass Spectrometry (N-TIMS): Effects of interfering element and mass fractionation corrections on data accuracy and precision. *Chemical Geology*, 248(3–4): 342–362
- Mattinson JM. 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
- McLean NM, Condon DJ, Schoene B and Bowring SA. 2015. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers (EARTHTIME Tracer Calibration Part II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 481–501
- Mundil R, Ludwig KR, Metcalfe I and Renne PR. 2004. Age and timing of the Permian mass extinctions; U/Pb dating of closed-system zircons. *Science*, 305(5691): 1760–1763
- Roddick JC, Loveridge WD and Parrish RR. 1987. Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level. *Chemical Geology*, 66(1–2): 111–121
- Schmitz MD and Kuiper KF. 2013. High-precision geochronology. *Elements*, 9(1): 25–30
- Schoene B. 2014. U-Th-Pb geochronology. In: Holland HD and Turekian KK (eds.). *Treatise on Geochemistry*. 2nd Edition. Oxford: Elsevier, 4: 341–378
- Sturm M, Richter S, Aregbe Y, Wellum R and Prohaska T. 2016. Optimized chemical separation and measurement by TE TIMS using carburized filaments for uranium isotope ratio measurements applied to plutonium chronometry. *Analytical Chemistry*, 88(12): 6223–6230
- Sun WD, Peng ZC and Wang ZR. 1997. Oxygen corrections in negative thermal ionization mass spectrometry determination of Rhenium and Osmium. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 18(3): 1–6 (in Chinese with English abstract)
- Trinquier A, Maden C, Fauré AL, Hubert A, Pointurier F, Bourdon B and Schönbächler M. 2019. More than five percent ionization efficiency by cavity source thermal ionization mass spectrometry for uranium subnanogram amounts. *Analytical Chemistry*, 91(9): 6190–6199
- Tu JR, Xiao ZB, Zhou HY, An SQ, Li GZ, Cui YR, Liu WG and Li HM. 2019. U-Pb dating of single-grain uraninite by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Ore Geology Reviews*, 109: 407–412
- Vanhaecke F, de Wannemacker G, Moens L, Dams R, Latkoczy C, Prohaska T and Stingeder G. 1998. Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(6): 567–571
- Verbruggen A, Alonso A, Eykens R, Kehoe F, Kühn H, Richter S and Aregbe Y. 2008. Preparation and certification of IRMM-3636, IRMM-3636a and IRMM-3636b. JRC Scientific and Technical Reports. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements
- Wang W, Zhou MZ, Chu ZY, Xu JJ, Li CF, Luo TY and Guo JH. 2020. Constraints on the Ediacaran-Cambrian boundary in deep-water realm in South China: Evidence from zircon CA-ID-TIMS U-Pb ages from the topmost Liuchapo Formation. *Science China (Earth Sciences)*, 63(8): 1176–1187
- Wasserburg GJ, Jacobsen SB, Depaolo DJ, McCulloch MT and Wen T. 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12): 2311–2323
- Wotzlaw JF, Buret Y, Large SJE, Szymanski D and von Quadt A. 2017. ID-TIMS U-Pb geochronology at the 0.1‰ level using 10¹³Ω resistors and simultaneous U and ¹⁸O/¹⁶O isotope ratio determination for accurate UO₂ interference correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(3): 579–586
- Yang JH and Yin HF. 2014. One-decade development of high-precision zircon U-Pb dating: Chances and challenges for Chinese scientists. *Earth Science Frontiers*, 21(2): 93–101
- Zhang L, Xiong PH, Zhang HL, Chen LM, Xu J, Wu HX and Qin Z. 2019. Graphene oxide carburization enhanced ionization efficiency for TIMS isotope ratio analysis of uranium at trace level. *Analytical Chemistry*, 91(11): 7215–7225
- Zheng L, Zhi XC and Jin YB. 2004. Mass fractionation correction of Osmium isotopic compositions in negative thermal ionization mass spectrometric measurement. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 25(4): 193–197 (in Chinese with English abstract)
- Zhong YT, Mundil R, Xu YG, Wang GQ, Zhang ZF and Ma JL. 2017. Development of CA-ID-TIMS zircon U-Pb dating technique at Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. *Solid Earth Sciences*, 2(2): 55–61
- Zhong YT, Huyskens MH, Yin QZ, Wang YQ, Ma Q and Xu YG. 2021. High-precision geochronological constraints on the duration of ‘Dinosaur Pompeii’ and the Yixian Formation. *National Science Review*, 8(6): nwab063, doi: 10.1093/nsr/nwab063
- Zhou CM, Huyskens MH, Lang XG, Xiao SH and Yin QZ. 2019. Calibrating the terminations of Cryogenian global glaciations. *Geology*, 47(3): 251–254

附中文参考文献

- 储著银, 许俊杰, 陈知, 李潮峰, 李向辉, 贺怀宇, 李献华, 郭敬辉. 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
- 高洪涛, 赵敦敏, 杜安道, 屈文俊, 刘敦一. 1999. 俄-俄测年方法研究. 岩矿测试, 18(3): 176 - 181
- 李献华, 李扬, 李秋立, 吴黎光, 王浩, 杨传, 韦刚健, 张万峰. 2022. 同位素地质年代学新进展与发展趋势. 地质学报, 96(1): 104 - 122

- 孙卫东, 彭子成, 王兆荣. 1997. 铼-钨负热电离质谱测定中的氧同位素校正. 质谱学报, 18(3): 1 - 6
- 王伟, 周明忠, 储著银, 许俊杰, 李潮峰, 罗泰义, 郭敬辉. 2020. 华南深水区埃迪卡拉系-寒武系界线制约: 来自留茶坡组顶部锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 年龄证据. 中国科学(地球科学), 50(6): 819 - 831
- 杨江海, 殷鸿福. 2014. 高精度锆石 U-Pb 年代学 10 年发展: 浅谈中国科学家的机遇和挑战. 地学前缘, 21(2): 93 - 101
- 郑磊, 支霞臣, 靳永斌. 2004. 负热电离质谱法测量 Os 同位素组成的质量分馏校正. 质谱学报, 25(4): 193 - 197