

地球学报
Acta Geoscientica Sinica
ISSN 1006-3021, CN 11-3474/P

《地球学报》网络首发论文

题目: 原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程建立与应用
作者: 李晨星, 常健, 邱楠生, 曹世纪, 张应麟, 郑立庆
收稿日期: 2023-11-12
网络首发日期: 2024-03-26
引用格式: 李晨星, 常健, 邱楠生, 曹世纪, 张应麟, 郑立庆. 原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程建立与应用[J/OL]. 地球学报.
<https://link.cnki.net/urlid/11.3474.P.20240322.0937.002>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹 实验流程建立与应用

李晨星^{1,2)}, 常健^{1,2)*}, 邱楠生^{1,2)}, 曹世纪^{1,2)},
张应麟^{1,3,4)}, 郑立庆^{1,3,4)}

1) 中国石油大学(北京)油气资源与工程国家重点实验室, 北京 102249;

2) 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;

3) 中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 广东深圳 518054;

4) 中海石油深海开发有限公司, 广东深圳 518054

摘要: 原位 LA-ICP-MS(激光剥蚀-电感耦合等离子质谱)磷灰石裂变径迹测试技术以其安全、高效的优势逐渐成为国内外热年代学实验室广泛使用的方法。在对比分析磷灰石裂变径迹定年使用的外探测器法和原位 LA-ICP-MS 法原理基础上, 本研究改进了磷灰石裂变径迹制样方式, 并介绍了中国石油大学(北京)热年代学实验室建立的 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程。利用新建立的测试流程分析磷灰石国际标样 Fish Canyon Tuff 和 Durango 得到其年龄分别为 (28.70 ± 2.70) Ma (2σ , MSWD=0.63)和 (32.01 ± 0.52) Ma (2σ , MSWD=0.91), 与其推荐年龄在误差范围内一致。采用 LA-ICP-MS 方法对延庆千家店盆地侏罗系样品进行分析, 7 个样品磷灰石裂变径迹年龄介于 91.18~74.28 Ma, 与前人使用外探测器法测年结果基本相同, 通过热史模拟揭示出燕山地区西段在侏罗纪以来经历了 140—130 Ma 和 100—0 Ma 两期冷却事件。研究表明实验室新建立的原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程可靠, 相比传统外探测器法有更广阔的应用前景。

关键词: 磷灰石; 裂变径迹定年; 原位 LA-ICP-MS 法; 实验流程; 国际标样; 构造-热演化

中图分类号: P584 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2024.032102

Development and Application of In-situ LA-ICP-MS Apatite Fission Track Experiment Procedure

LI Chenxing^{1,2)}, CHANG Jian^{1,2)*}, QIU Nansheng^{1,2)}, CAO Shiji^{1,2)},
ZHANG Yinglin^{1,3,4)}, ZHENG Liqing^{1,3,4)}

1) National Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249;

2) College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249;

3) Shenzhen Branch, CNOOC China Ltd., Shenzhen, Guangdong 518054;

4) CNOOC Deepwater Development Ltd., Shenzhen, Guangdong 518054

Abstract: The in-situ LA-ICP-MS (laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry) apatite fission track dating technique has gradually become widely used in thermochronology laboratories owing to its safety and efficiency advantages. Based on analysis of the principles of the external detector method and the in-situ LA-ICP-MS method, this study has improved the sample preparation procedures for apatite fission track dating and introduced the experimental protocols for in-situ LA-ICP-MS apatite fission track dating established in the thermochronology laboratory of China University of Petroleum (Beijing). Using the newly established testing procedure, the international reference samples Fish Canyon Tuff and Durango were analyzed, yielding ages of (28.70 ± 2.70) Ma (2σ , MSWD=0.63) and (32.01 ± 0.52) Ma (2σ , MSWD=0.91), respectively. These ages are

本文由国家自然科学基金项目(编号: 42272135; U19B6003)和国家重点研发计划项目(编号: 2021YFA0716003)联合资助。

收稿日期: 2023-11-12; 改回日期: 2024-02-04。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 李晨星, 男, 1998 年生。博士研究生。地质资源与地质工程专业。E-mail: lichenxing2020@163.com。

*通信作者: 常健, 男, 1982 年生。博士, 教授。主要从事沉积盆地热演化及油气成藏机理方面的研究。E-mail: changjian@cup.edu.cn。

consistent with the recommended ages within the error range. When applying the LA-ICP-MS method to analyze Jurassic samples from the Qianjiadian basin in Yanqing district, 7 apatite fission track ages ranged from 91.18 to 74.28 Ma, which are in good agreement with the results obtained using the external detector method by previous researchers. Through thermal history modeling, it was revealed that the western segment of the Yanshan region experienced two cooling events: 140–130 Ma and 100–0 Ma, since the Jurassic period. This study demonstrates that the newly established in-situ LA-ICP-MS apatite fission track dating experimental procedure in the laboratory is reliable and offers broader application prospects compared to traditional external detector methods.

Key words: apatite; fission track dating; in-situ LA-ICP-MS method; experiment procedure; international reference samples; tectono-thermal evolution

裂变径迹定年主要依据矿物裂变径迹的封闭温度和退火原理,通过裂变径迹年龄和长度分布及其分带模式的研究和分析,能有效反映古地温演化过程中温度和时间两方面的信息(Green et al., 1986)。结合裂变径迹古地温反演模型,该方法能够有效地重塑地壳上部 3~5 km 范围内的古地温演化过程,为解决沉积盆地构造演化、沉积物源分析、造山带构造隆升、断裂带活动及油气勘探等诸多方面的地质问题提供定量的年代学依据(Wagner, 1981; 周祖翼等, 2001; 李善鹏等, 2003; Kohn et al., 2005; 田云涛等, 2009)。与其它放射性同位素定年技术类似,矿物的裂变径迹年龄与母体同位素(^{238}U)含量和放射性衰变产物(自发径迹)数量有关(Gleadow et al., 1981)。自发径迹经过化学蚀刻后可直接在光学显微镜下观察统计,但 ^{238}U 含量测试较为困难。早期研究者提出了间接获取矿物 ^{238}U 含量的外探测器法,该方法需将云母片作为外探测器粘贴在抛光过的矿物表面,在核反应堆中利用中子照射样品,诱发矿物中的 ^{235}U 发生裂变在矿物和云母片中形成径迹(诱发径迹)。经过中子照射后,对云母片进行蚀刻,在矿物和云母片的对应位置统计自发径迹和诱发径迹数量,并根据 ^{238}U 和 ^{235}U 浓度已知的标准玻璃校准裂变径迹密度,即可得到矿物的 ^{238}U 含量(Gleadow, 1981)。由于外探测器法能保证自发径迹和诱发径迹的统计区域完全重合,避免矿物中铀元素分带特性对年龄结果产生影响;同时该方法中引入了校正因子 ξ ,能有效地回避分析测试过程中自发裂变衰变常数、核反应堆照射效率和中子剂量等不确定性因素的影响(Hurford, 1990)。但由于外探测器法要求在核反应堆中处理样品,造成该方法存在安全风险,且经过辐照后的样品需长时间放置等待其辐射剂量降低至无害标准。近些年由于安全、环境和经济等多方面因素影响,寻找安全高效的核反应堆变得愈发困难,限制了外探测器法的进一步发展。

随着国内外对于磷灰石裂变径迹的基础研究日趋深入,并伴随着原位微区元素分析仪器测试精度不断提高,一种新的裂变径迹测试分析方法——原位 LA-ICP-MS(激光剥蚀-电感耦合等离子质谱)

法被逐渐推广(Hasebe et al., 2009, 2013; Pang et al., 2017; Vermeesch, 2017; Cogné et al., 2020; Chew et al., 2021; Mansour et al., 2021)。该方法能够摆脱热中子辐照对裂变径迹定年的限制,测试结果准确度及可再现性高,有可能成为未来裂变径迹热年代学分析的主流方法(Chew et al., 2012; Cogné et al., 2021)。截至目前,国内外研究者已在原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹测试方法的探索研究中取得较为可靠的理论基础(Hasebe et al., 2004; Chew et al., 2012; Pang et al., 2017)。本研究在分析外探测器法和原位 LA-ICP-MS 法实验流程差异的基础上,在中国石油大学(北京)热年代学实验室建立了完整的 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程,对国际标样磷灰石 Fish Canyon Tuff 和 Durango 测试,结果与推荐年龄在误差范围内一致。采集延庆千家店盆地侏罗系样品进行原位 LA-ICP-MS 裂变径迹测试,得到未知样品年龄测试结果与外探测器法测试结果基本相同。本研究成果不仅表明实验室新建立的原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹方法实验结果满足地质分析要求,相比外探测器法更具有发展潜力,而且能为更多的实验室建立裂变径迹测试流程提供实践经验方面的参考。

1 裂变径迹定年原理及计算公式

裂变径迹定年是建立在矿物 ^{238}U 自发裂变辐射损伤效应基础上的一种同位素测年方法。20 世纪 60 年代 Fleischer et al.(1975)最早总结并建立了矿物裂变径迹年龄计算公式:

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \frac{\lambda_D}{\lambda_f} \frac{\rho_s}{[^{238}\text{U}]} R \eta \right) \quad (1)$$

式中, λ_D 为 ^{238}U 的总衰变常数; λ_f 是 ^{238}U 的自发裂变常数; $[^{238}\text{U}]$ 是矿物 ^{238}U 浓度; ρ_s 是矿物内表面自发径迹密度; R 为可蚀刻径迹长度,是矿物未退火情况下平均封闭径迹长度的一半; η 是实验效率因子,它受到矿物类型、蚀刻条件和测试条件的影响。

由于仪器测试条件限制,早期实验中无法直接测定矿物中 ^{238}U 含量。Gleadow(1981)提出了利用自发径迹和诱发径迹间的关系计算矿物中 ^{238}U 含量的

方法, 由于在实验中需要使用白云母作为监测物质记录中子照射过程中 ^{235}U 形成的诱发径迹, 该方法被称为外探测器法。20 世纪 90 年代基于 ζ 校正的外探测器法计算公式被建立(Hurford, 1990):

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln(1 + \lambda_D \zeta \frac{\rho_s}{\rho_i} \rho_d) \quad (2)$$

式中, ρ_d 、 ρ_s 和 ρ_i 分别是标准玻璃的诱发径迹、矿物自发径迹和诱发径迹的密度。 ζ 为校正参数, 其计算公式为:

$$\zeta = \frac{e^{\lambda_D t_{\text{std}}} - 1}{\lambda_D (\rho_s / \rho_i)_{\text{std}} \rho_d} \quad (3)$$

式中, t_{std} 为标准样品裂变径迹年龄, 在测试中使用相同的实验条件处理标准样品和未知样品, 根据标准样品实验结果计算得到的 ζ 可用于同一批次未知样品的裂变径迹年龄计算。

随着原位微区元素分析仪器精度不断提高, 利用 LA-ICP-MS 测试技术可直接测定磷灰石、锆石和榍石等矿物的 ^{238}U 含量, 为获取矿物裂变径迹年龄提供了新的思路。在原位 LA-ICP-MS 裂变径迹实验中, 使用内标法确定矿物的 ^{238}U 含量, 内标元素(IS)需要与待测 ^{238}U 元素在等离子体中行为相似且其含量容易确定, 通常分别使用 ^{29}Si 和 ^{43}Ca 作为锆石和磷灰石的内标(Hasebe et al., 2004), 矿物中 ^{238}U 浓度计算公式如下:

$$^{238}\text{U}_{\text{sample}} = a IS_{\text{sample}} U_{\text{extst}} \left(\frac{^{238}\text{U}}{IS} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{238}\text{U}}{IS} \right)_{\text{extst}} \quad (4)$$

式中, a 为校正因子, 用于消除样品和外标物质基体不匹配所产生的影响。 U_{extst} 为外标物质中铀元素浓度, 括号中的数据是质谱仪采集信号强度。得到 ^{238}U 含量后, 矿物裂变径迹年龄可由以下公式计算:

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln(1 + \frac{\rho_s \lambda_D M}{\lambda_T N_A ^{238}\text{U} 10^{-6} d R \eta}) \quad (5)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数, d 为磷灰石的密度 (3.19 g/cm^3), M 为 ^{238}U 的质量。蚀刻过程会影响裂变径迹密度, 以磷灰石为例, 蚀刻径迹的长度 R 取值为封闭径迹长度的一半 $7.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, 在计算中将实验效率因子 η 设置为 1。由于测试中实验条件发生变化会影响实验效率因子, 因此与外探测器法类似, 在实验中引入校正因子 ζ_{ICP} , 同步测定标准样品(Hasebe et al., 2013), 利用标准样品年龄计算校正因子 ζ_{ICP} :

$$\zeta_{\text{ICP}} = \frac{e^{\lambda_D t_{\text{std}}} - 1}{\lambda_D (\rho_s / ^{238}\text{U})_{\text{std}}} \quad (6)$$

式中, ρ_s 和 ^{238}U 为标准样品的自发径迹密度和 U 元素含量。得到校正因子 ζ_{ICP} 后, 即可计算同一批次未知样品的裂变径迹年龄, 计算公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln(1 + \lambda_D \zeta_{\text{ICP}} \frac{\rho_s}{^{238}\text{U}}) \quad (7)$$

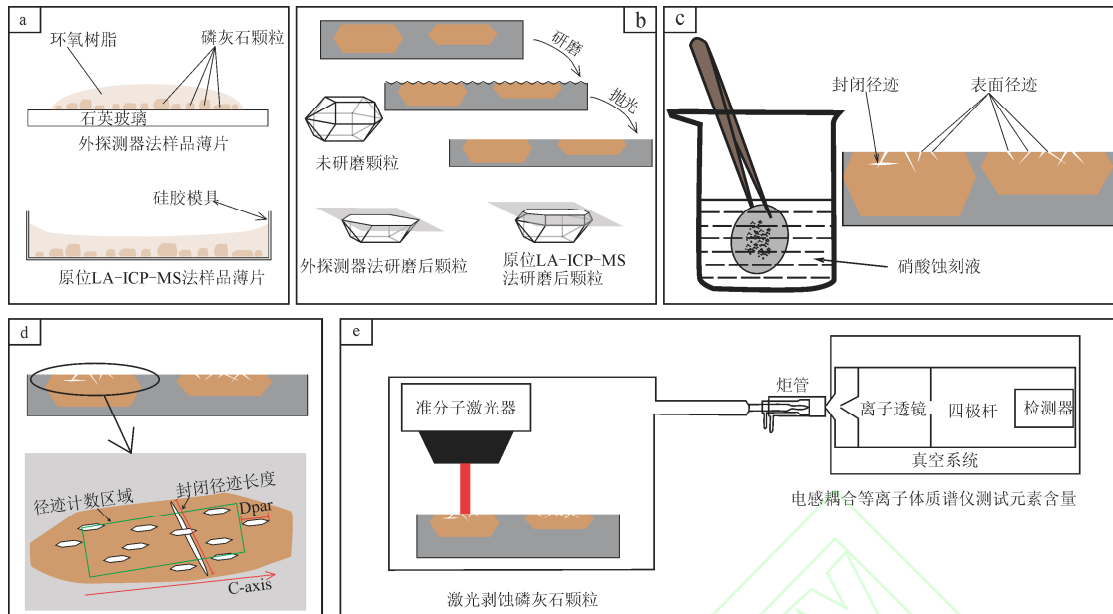
2 原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程

野外采集岩石样品经重液分离可得到干净的磷灰石晶体。由于不同岩性岩石样品中磷灰石含量有明显差异, 而裂变径迹分析通常需晶体颗粒数大于 1 000 粒, 通常采集岩石样品量大于 2 kg。原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程分为样品制备(颗粒制靶、研磨抛光、样品蚀刻)、径迹统计和元素含量测试等步骤(图 1)。与外探测器法相比, 原位 LA-ICP-MS 法省去了中子辐照和氢氟酸蚀刻白云母步骤, 增加了激光剥蚀和元素含量分析等步骤。基于两种方法实验流程的差异, 本研究改进了磷灰石裂变径迹制样方法, 能有效提高磷灰石裂变径迹年龄测试成功率。

2.1 裂变径迹样品制备

样品制备是磷灰石裂变径迹实验的关键步骤, 磷灰石颗粒的镶嵌方式、研磨抛光效果及蚀刻程度将直接影响裂变径迹镜下观察和元素含量测试。早期研究者依据外探测器法实验原理在磷灰石裂变径迹样品制备方面做了大量尝试(Donelick et al., 2005), 提出了在不同实验条件下应选取最合适的颗粒研磨标准和化学蚀刻参数。对于外探测器法裂变径迹实验, 通常使用环氧树脂将磷灰石颗粒镶嵌在石英玻璃基座上(图 1a)。此种处理方式有利于云母片紧贴矿物表面并保证中子照射穿过多层样品时能量衰减量稳定, 能有效提高热中子辐照的效率。对于原位 LA-ICP-MS 裂变径迹实验, 早期的研究者使用的制样方式与外探测器法基本相同, 虽然该方式制备的磷灰石薄片能完成裂变径迹年龄测试的后续步骤, 但由于激光剥蚀过程中颗粒易发生脱落造成实验成功率较低, 而且对于体积较小的磷灰石颗粒, 制样难度较大。因此笔者推荐只采用环氧树脂镶嵌磷灰石颗粒(图 1a)。此镶嵌方式可以有效提高研磨抛光效率, 并且厚度较大的树脂基座可以重复研磨、抛光, 对于同一个颗粒可以测试其晶体内部不同内表面处的元素含量。

镶嵌完成的磷灰石颗粒需进行研磨抛光操作暴露出晶体的内表面。外探测器法和原位 LA-ICP-MS 法在研磨抛光程度要求上也存在差异。在外探测器法实验中, 为了增加颗粒与云母片的接触面积, 通常将晶体颗粒研磨超过一半, 以提高诱发径迹记录效率(图 1b)。但将晶体研磨超过 1/2 时, 蚀刻液易流入颗粒与树脂接触面, 造成颗粒侧面与树脂黏着力下降, 在激光接触颗粒时易出现颗粒



a—镶嵌磷灰石颗粒; b—研磨抛光磷灰石颗粒; c—蚀刻径迹; d—观察、统计径迹; e—激光剥蚀磷灰石颗粒并测试其元素含量。

a—embedded apatite grains; b—ground and polished apatite grains; c—etched fission tracks; d—observed and counted tracks; e—laser ablation of apatite grains and elemental content testing.

图1 磷灰石裂变径迹实验操作流程

Fig. 1 Apatite fission track experiment procedures

脱落现象。Cogné et al.(2020)指出使用石英玻璃作为基座镶嵌磷灰石,样品薄片过半数颗粒可能在激光剥蚀过程中发生脱落。因此在使用原位LA-ICP-MS法时,笔者推荐在研磨抛光过程中只去除晶体总体积的1/3左右(图1b),可以有效提高元素含量测试成功率,并且有利于样品颗粒重复研磨抛光。

矿物中存在裂变径迹(即辐射损伤区)时会造成其耐腐蚀性降低,将磷灰石颗粒在酸溶液中浸泡可使辐射损伤部位被溶蚀同时其它部分不受影响。蚀刻后矿物的辐射损伤区会形成微米级的孔隙,在光学显微镜下可直接观察(Fleischer et al., 1964)。本实验室蚀刻磷灰石样品时使用浓度为5.5 N的HNO₃溶液,在酸溶液温度为(21±0.5)℃条件下将样品浸泡(20±1) s(图1c)。蚀刻后的样品需立即用清水清洗去除酸溶液防止蚀刻过度。

2.2 径迹观察统计及元素含量测试

使用墨尔本大学和Auto Scan System公司联合开发的裂变径迹自动测试系统,在ZEISS Axio Imager M2m光学显微镜将磷灰石矿物放大1 000倍可进行裂变径迹观察与统计(图1d)。在镜下挑选抛光痕迹较浅、径迹蚀刻坑与颗粒C轴平行、表面径迹分布均匀的磷灰石颗粒进行测试(Donelick et al., 2005)。受到铀元素分布不均匀、颗粒中含有包裹体、研磨表面与颗粒长轴不平行等因素的影响,会造成样品中部分颗粒无法用于裂变径迹测试(Cogné et al., 2021)。

元素含量测试使用实验室配备的由NWR 193 nm激光剥蚀系统和Agilent 7900电感耦合等离子体质谱仪联机组成的LA-ICP-MS测试仪器(图1e)。NWR 193 nm激光剥蚀系统配备Corhent激光器和显微激光剥蚀平台。激光波长为193 nm,输出最大能量密度为11 J/cm²。光斑直径在1~150 μm范围内可调节,可形成圆形和矩形光斑,并具有点剥蚀、线扫描和面扫描等多种剥蚀方式。Agilent 7900是安捷伦公司推出的灵活的单四极杆电感耦合等离子体质谱仪,配有新型正交检测系统,可以检测至10⁻⁹级别的同位素含量,可同时进行多种元素测试。该质谱仪适用新型的接口设计并优化了扩展级真空系统,极大提高了离子传输效率。

在激光剥蚀线扫描模式下对LA-ICP-MS系统进行调谐,用NIST 612标准玻璃作为参考物质,确保仪器运行中氧化物产率小于0.2%、双电荷产率小于0.3%、同时保证²³²Th和²³⁸U的比值尽量接近100%、²³⁸U的信号强度达到7×10⁵ cps。在测试磷灰石颗粒元素含量时,需确保激光剥蚀区域与裂变径迹统计区域重合。在测试中将磷灰石标准样品(Durango)、标准玻璃(NIST612, ²³⁸U=(37.38±0.4)×10⁻⁶)和待测磷灰石样品交叉分析,每完成5个待测磷灰石颗粒时测定2次磷灰石标样(包括校准标样和监测标样)和2次标准玻璃。同位素信号采集在跳峰模式下进行,每个样品点的分析时间为75 s,包括15 s背景信号收集、45 s样品信号收集和15 s吹扫时间,仪器详细参数设置见表1。元素含量计算在

Iolite v4.0(Panton et al., 2011)软件中完成, ICP-MS 元素信号数据和激光运行记录在 Iolite 中可同步, 用于确定元素含量计算积分区间。使用 IsoplotR 程序(Vermeesch, 2018)计算校正参数 ζ_{ICP} 及待测

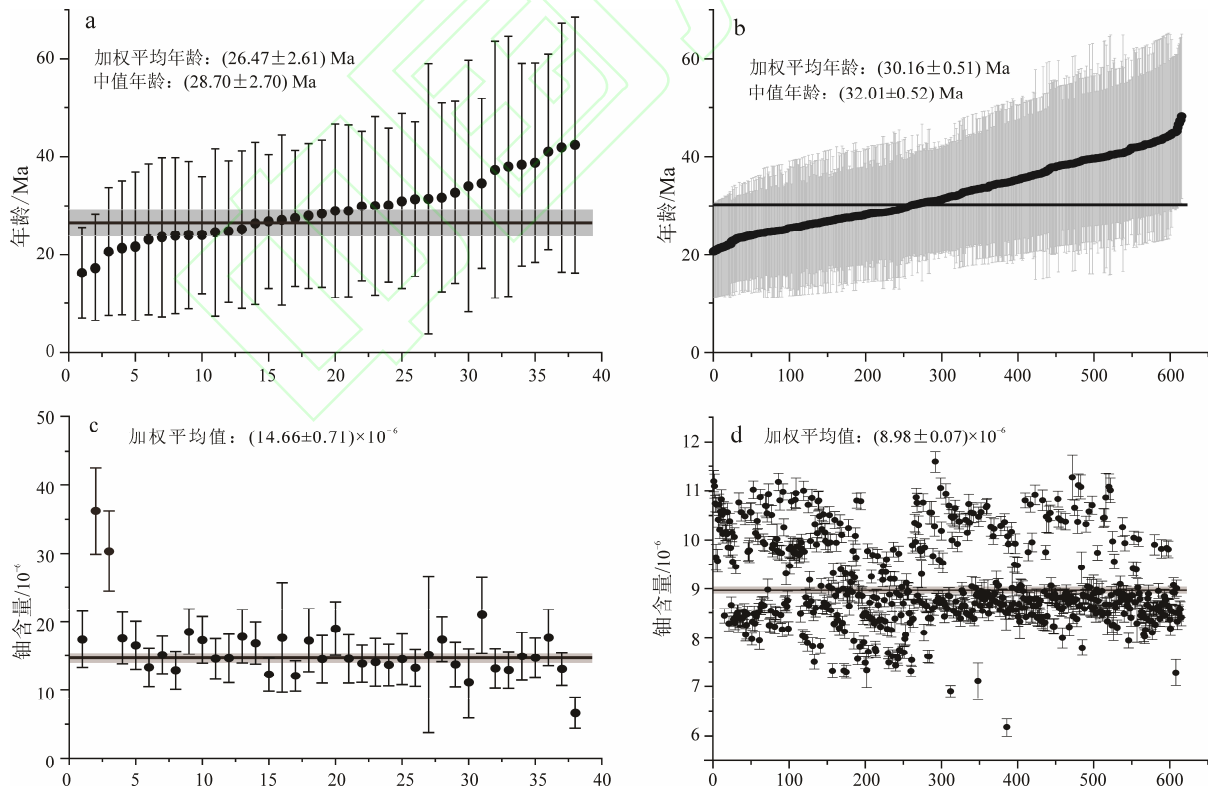
表 1 磷灰石铀含量测试 LA-ICP-MS 系统参数设置
Table 1 LA-ICP-MS system parameters for apatite uranium content testing

激光剥蚀系统(LA)	
型号	NWR 193nm Excimer
激光波长	193 nm
剥蚀方式	点剥蚀
激光频率	5 Hz
能量密度	2.5 J/m ²
束斑直径	25 μm
载气流速(氦气)	900 mL/min
载气流速(氮气)	3 mL/min
电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)	
型号	Agilent 7900
射频功率	1 550 W
射频功率	1 W
采样深度	4.0 mm
等离子气流速	15 L/min
载气流速(氦气)	900 mL/min
辅助气流速(氦气)	650 mL/min
采集元素	⁴³ Ca, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U

样品年龄, 并绘制放射图及年龄分布直方图进行裂变径迹年龄分析。

2.3 国际标样测试结果

为检验原位 LA-ICP-MS 实验测试流程的准确性, 本研究对国际标样磷灰石 Fish canyon tuff 和 Durango 进行了裂变径迹年龄测试。Fish Canyon Tuff 是位于美国科罗拉多州南部一处体积巨大的火山凝灰岩体, 在距今约 28 Ma 的短期火山喷发事件中形成。Fish Canyon Tuff 是理想的定年标准样品, 在其中分选出的斜长石、闪长岩、黑云母、角闪石、钛矿、磷灰石和锆石等矿物晶体粒度均匀、透明度高, 均可用作同位素定年标准矿物。Gleadow et al.(2015)测定 Fish Canyon Tuff 磷灰石(U-Th)/He 年龄为 (28.4 ± 0.2) Ma, 裂变径迹年龄为 (28.8 ± 0.8) Ma。本文得出 38 颗 FCT 磷灰石颗粒元素含量及裂变径迹年龄数据, 其元素含量介于 $6.66 \times 10^{-6} \sim 36.18 \times 10^{-6}$ 之间, 加权平均值为 $(14.66 \pm 0.71) \times 10^{-6}$ (图 2c); 裂变径迹年龄介于 17.31~42.44 Ma 之间, 加权平均值为 (26.47 ± 2.61) Ma (MSWD=0.63, $P(\chi^2) = 0.96$), 中值年龄为 (28.70 ± 2.70) Ma (MSWD=0.60, $P(\chi^2) = 0.97$) (图 2a)。磷灰石标准样品 FCT 的年龄测试结果与推荐值 28 Ma 在误差范围内基本一致。



a—Fish Canyon Tuff 磷灰石裂变径迹年龄; b—Durango 磷灰石裂变径迹年龄;

c—Fish Canyon Tuff 磷灰石铀元素含量; d—Durango 磷灰石铀元素含量。

a—Fish Canyon Tuff apatite fission track age; b—Durango apatite fission track age;

c—Fish Canyon Tuff apatite uranium content; d—Durango apatite uranium content.

图 2 国际标样裂变径迹年龄及铀含量测试结果

Fig. 2 Apatite fission track ages and uranium elemental content testing results of international reference samples

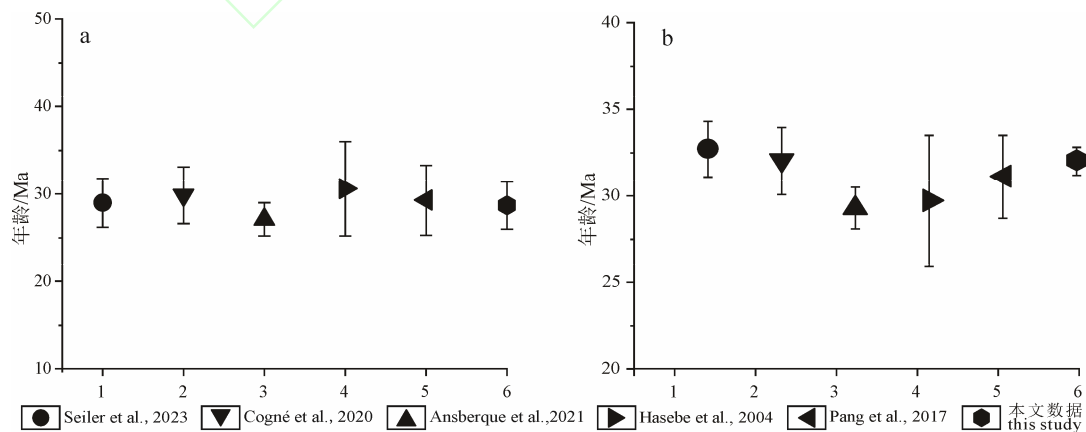
Durango 磷灰石是国际上广泛使用的磷灰石定年的标准样品,为黄绿色巨晶颗粒,产于墨西哥 Cerro de Mercado 的铁矿山中。Durango 样品围岩 K-Ar 定年及透长石 Ar-Ar 定年结果确定其形成年龄为 $31.0\sim 31.6$ Ma, 与磷灰石 Ar-Ar 年龄 (31.44 ± 0.18) Ma 及 (U-Th)/He 年龄 (31.02 ± 2.02) Ma 在误差范围内基本一致(McDowell et al., 2005)。Chew et al.(2011)利用 LA-ICP-MS 获得 Durango 磷灰石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 (30.6 ± 2.3) Ma, $^{208}\text{Pb}-^{232}\text{Th}$ 年龄为 (32.5 ± 1.2) Ma。本研究统计分析了实验室长期使用的作为监测标样的 615 个 Durango 磷灰石碎片的元素含量及裂变径迹年龄,得到其元素含量介于 $(6.18\sim 11.59)\times 10^{-6}$ 之间,加权平均值为 $(8.98 \pm 0.07)\times 10^{-6}$ (图 2d); 其裂变径迹年龄介于 $20.63\sim 48.08$ Ma 之间,加权平均年龄为 (30.16 ± 0.51) Ma (MSWD=0.91, $P(\chi^2) = 0.95$), 中值年龄为 (32.01 ± 0.52) Ma (MSWD=0.94, $P(\chi^2) = 0.87$) (图 2b)。磷灰石标准样品 Durango 的年龄测试结果与推荐值 (31.4 ± 0.2) Ma 在误差范围内基本一致。本实验室标样测试结果与其它热年代学实验室基本一致(图 3), 认为新建立的实验流程较为可靠。

3 原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹方法应用实例

利用裂变径迹数据研究地质体构造-热演化史是该方法的重要应用领域之一。本研究选取北京延庆千家店盆地侏罗系样品,利用原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程进行测试分析,以揭示该地区侏罗纪以来的构造-热演化史。千家店盆地以发育侏罗系硅化木群而闻名,在构造位置上处于燕山构造带西段。盆地基底由太古界变质结晶岩体组成,

盖层主要为元古界沉积岩及中生界侏罗系沉积层 (Shi et al., 2019)(图 4)。前人研究认为千家店盆地具有伸展性质的裂陷盆地。晚侏罗世至早白垩世盆地形成早期火山活动强烈,在本区堆积了厚度介于 $2\,000\sim 4\,000$ m 的中性火山岩层,随后紫红色和杂色河流相碎屑物质快速沉积,研究区侏罗系火山岩样品 Rb-Sr 测年结果为 (162.8 ± 11.4) Ma (汪洋等, 2003)。千家店盆地及周缘地区岩浆活动强烈、褶皱变形作用明显,是研究侏罗纪至白垩纪燕山造山带区域构造演化历史的有利区。

早期研究者对千家店盆地及周缘地区开展了构造-热演化研究工作,吴珍汉等(2000)对延庆八达岭花岗岩体进行磷灰石裂变径迹分析,结果显示 6 Ma 至今八达岭花岗岩快速隆升至地表;翟鹏济等(2003)对房山花岗岩体磷灰石裂变径迹分析,认为 10 Ma 以来房山岩体经历快速冷却过程;李建锋等(2010)等对千家店地区侏罗系样品进行磷灰石裂变径迹分析,认为 ~ 120 Ma 侏罗系达到最大埋藏温度, $120\sim 6$ Ma 期间盆地整体缓慢隆升, $6\sim 0$ Ma 千家店地区经历快速隆升,侏罗系抬升暴露遭受剥蚀。早期研究中皆采用外探测器法得到磷灰石裂变径迹年龄数据,而本次研究将采用实验室新建立的原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹方法,将新方法得到的磷灰石裂变径迹年龄与前人研究成果进行对比,分析 LA-ICP-MS 方法的可靠性,并明确千家店盆地侏罗系磷灰石裂变径迹数据的地质意义。同时为提高两种测试方法得到的年龄的可对比性,本研究采样位置与前人采样位置较接近(图 4),样品所在层位、岩性及海拔与前人研究基本一致,确保样品经历了相似热演化史。用于磷灰石裂变径迹分析的 7 个样品均来自千家店盆地上侏罗统,其中 GHM1、GHM2、GHM3 和 XSW3 为凝灰岩, QJD1、QJD2



a—Fish Canyon Tuff 磷灰石裂变径迹年龄; b—Durango 磷灰石裂变径迹年龄。

a—Fish Canyon Tuff apatite fission track age; b—Durango apatite fission track age.

图 3 不同实验室原位 LA-ICP-MS 裂变径迹方法标样测试结果

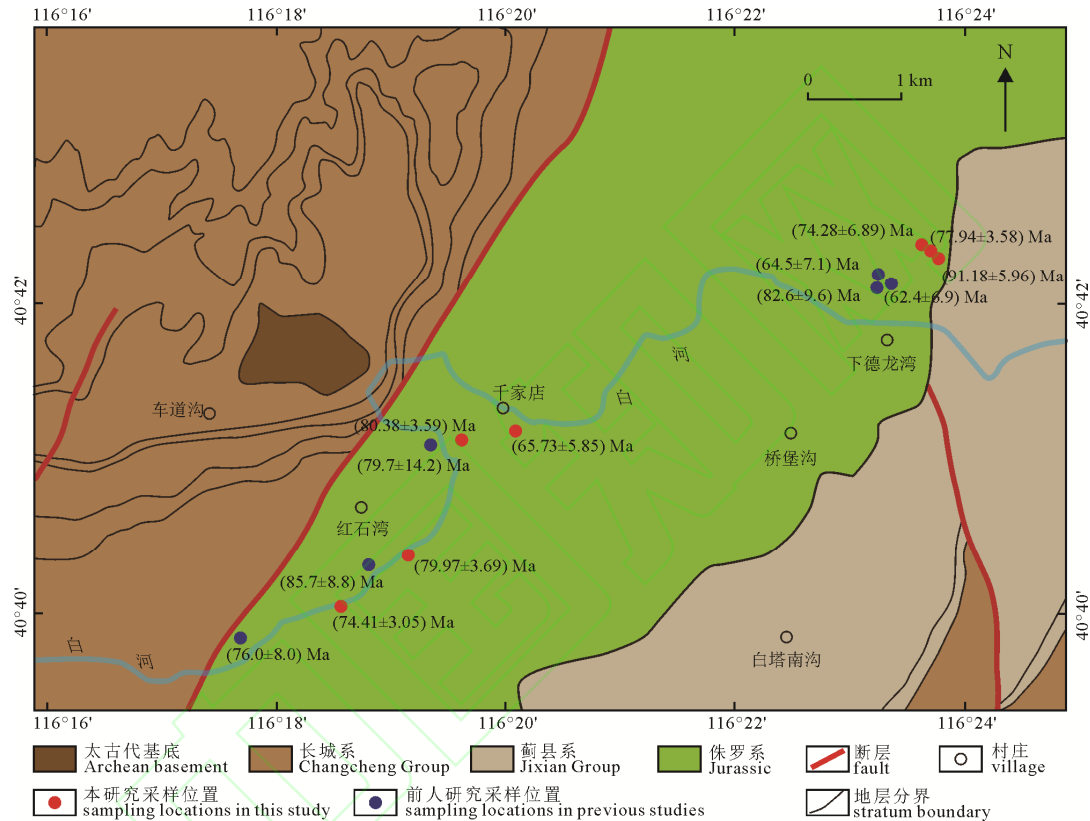
Fig. 3 Testing results of international reference samples using in-situ LA-ICP-MS fission track methods at different laboratories

和 XSW2 为凝灰质砂岩(图 4, 表 2)。受到岩性影响, 本研究采集的岩石样品分选得到磷灰石体积较小, 在测试中需选择径迹清楚且直径满足激光剥蚀要求的磷灰石颗粒, 造成个别样品测试磷灰石颗粒数较少。

土城子组下段样品 GHM1、GHM2 和 GHM3 磷灰石裂变径迹年龄介于 91.18~74.28 Ma 之间, 封闭径迹长度介于 14.0~9.3 μm 之间, 由于 GHM1 和 GHM3 样品封闭径迹数量相对较少, GHM2 样品的封闭径迹测试结果更具有代表性, 其平均值为 $(12.0\pm1.9) \mu\text{m}$ (1σ), 直方图呈单峰分布特征(图 5)。

土城子组上段 QJD1、QJD2、XSW2 和 XSW3 样品磷灰石裂变径迹年龄介于 80.38~65.73 Ma 之间, 封闭径迹长度介于 12.2~10.8 μm 之间, 封闭径迹直方图呈现不对称单峰分布特征(图 5)。7 个样品的磷灰石裂变径迹年龄均小于地层沉积年龄, 平均封闭径迹长度小于磷灰石初始裂变径迹长度(16.3 μm), 表明这些样品均经历了不同程度的退火过程。

李建锋等(2010)在千家店盆地采集侏罗系样品并利用外探测器法得到其磷灰石裂变径迹年龄介于 85.7~62.4 Ma 之间。本研究在前人采样点相邻位置



红色点为 LA-ICP-MS 法测试样品; 蓝色点为外探测器法测试样品(李建锋等, 2010)。

Red dots represent samples tested using the LA-ICP-MS method; blue dots represent samples tested using the external detector method, adapted from LI et al.(2010).

图 4 千家店盆地侏罗系样品位置及裂变径迹年龄测试结果

Fig. 4 Locations and fission track dating results of Jurassic samples from the Qianjiadian basin

表 2 千家店盆地侏罗系样品磷灰石裂变径迹测试结果

Table 2 Apatite fission track testing results of Jurassic samples from the Qianjiadian basin

样品号	采样坐标	岩性	颗粒数量	$^{238}\text{U}/10^{-6}$	$\rho_s(10^5/\text{cm}^2)$ (N_s)	$L(\pm 1\sigma)/\mu\text{m}$ (n)	$D_{\text{par}}(\pm 1\sigma)/\mu\text{m}$	$P/\%$	$t/\text{Ma}(\pm 1\sigma)$
GHM1	40°42'21.8"N 116°23'40"E	岩屑凝灰岩	15	23.48	3.987 (180)	14.0±1.3 (2)	1.98±0.41	70	74.28±6.89
GHM2	40°42'20.6"N 116°23'42.3"E	晶屑凝灰岩	27	18.13	10.379 (1116)	12.0±1.9 (102)	1.98±0.27	19	77.94±3.58
GHM3	40°42'10.1"N 116°23'44"E	玻屑凝灰岩	21	4.89	3.274 (338)	9.3±1.6 (3)	2.05±0.35	60	91.18±5.96
QJD1	40°41'10.1"N 116°20'5.9"E	凝灰质砂岩	8	10.41	10.206 (174)	12.1±2.5 (6)	1.82±0.42	42	65.73±5.85
QJD2	40°41'8.8"N 116°19'37.3"E	凝灰质砂岩	18	22.44	12.444 (989)	10.8±2.2 (18)	1.89±0.23	27	80.38±3.59
XSW2	40°40'2.3"N 116°18'34.4"E	凝灰质砂岩	25	41.52	21.342 (1229)	12.2±1.7 (111)	1.89±0.25	25	74.41±3.05
XSW3	40°40'22.5"N 116°19'9.9"E	岩屑凝灰岩	20	34.72	17.627 (857)	11.3±2.1 (42)	1.79±0.23	77	79.97±3.69

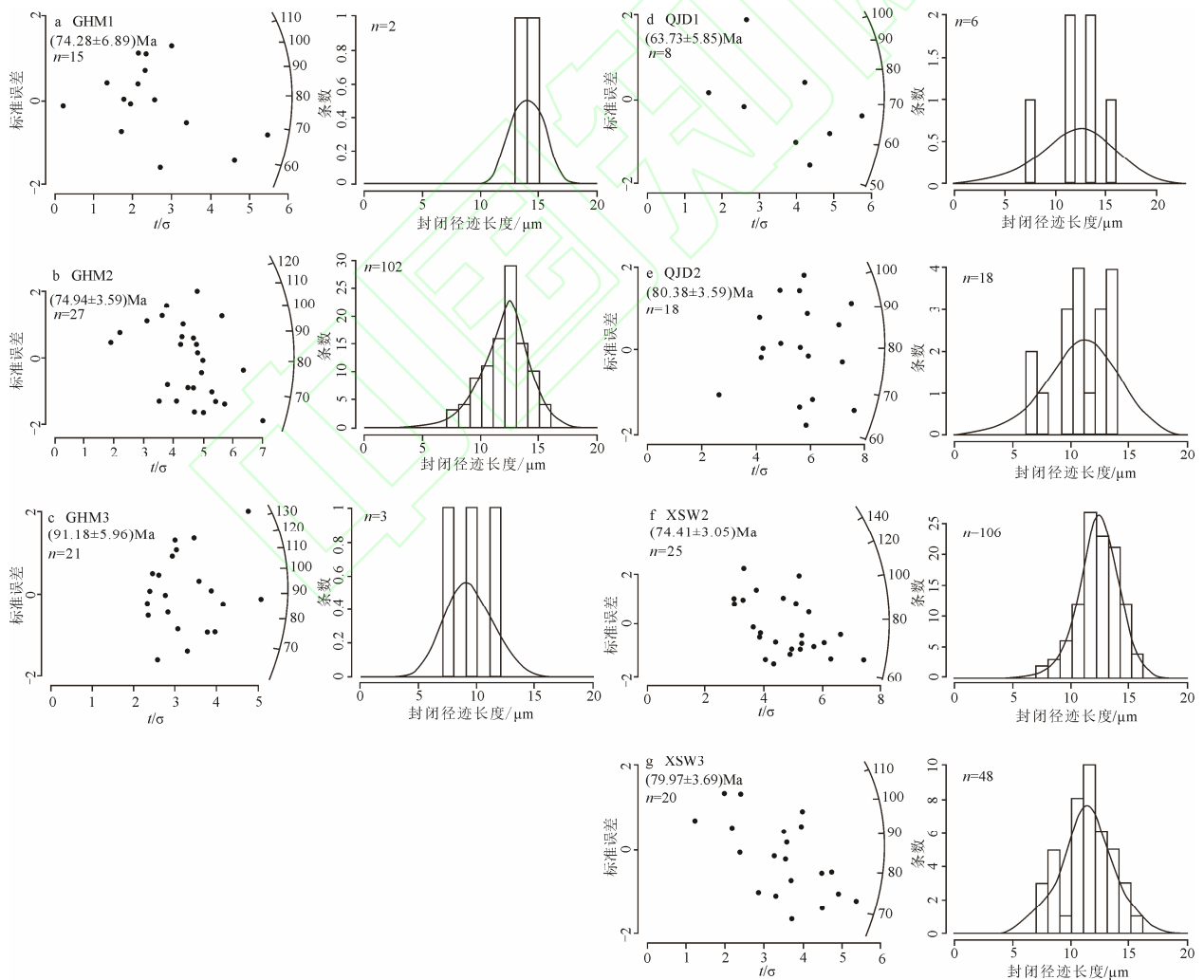
注: ρ_s 为磷灰石裂变径迹密度, N_s 为自发径迹数目, L 为封闭径迹长度, n 为封闭径迹个数, D_{par} 代表与抛光面相交径迹的蚀刻像直径。

采集了侏罗系样品,使用 LA-ICP-MS 方法得到其磷灰石裂变径迹年龄介于 91.18~65.73 Ma 之间,与早期研究中外探测法获取的侏罗系裂变径迹年龄数据特征基本一致(图 4)。值得注意的是,利用 LA-ICP-MS 方法得到的单颗粒磷灰石裂变径迹年龄数据相对分散,卡方检验值偏小(表 2,图 5),造成这一现象的原因将在下文中进一步讨论。

为明确磷灰石裂变径迹测试结果的地质意义,本研究选取测试颗粒个数及封闭径迹条数较多的两个样品 GHM2、XSW2 进行热史模拟,进一步分析千家店盆地侏罗纪以来的构造-热演化史。本次研究使用(Ketcham et al., 2007)提出的退火模型在 HeFTy 软件中完成热史模拟,模拟时需要输入所有颗粒裂变径迹年龄、Dpar 值和封闭径迹长度。热史模拟需要以研究区构造演化史为依据建立模拟的边界条件,热史路径的起始时间则依据侏罗系火山岩同位素定年结果设置为 160 Ma(汪洋等, 2003)。结合研究区

早白垩世和晚白垩世的构造活动(李伟等, 2010; Chang et al., 2019),分别在早白垩世初期和晚白垩世初期设置模拟约束框,同时参考已有热史模拟结果,认为进入喜山期后研究区构造活动变强(吴珍汉等, 2000),故在此阶段设置模拟约束框。在模拟过程中结合研究区地质背景和可能热史路径的分布情况调整模拟约束框,得到较符合地质认识的热历史。

本次研究对 GHM2、XSW2 样品分别反演模拟了 5 000 条热史路径。模拟结果中,绿色路径代表“可接受的”热史(拟合度 $GOF \geq 0.4$),紫色路径代表“好的”热史(拟合度 $GOF \geq 0.6$);封闭径迹长度分布直方图中,绿色曲线代表最优热历史模拟得到的径迹长度分布情况,曲线形态与实测封闭径迹长度直方图基本吻合(图 6)。热史模拟结果显示千家店盆地侏罗纪至今经历了两期冷却事件,时间分别为 140—135 Ma 和 100—0 Ma。早白垩世初期的冷却

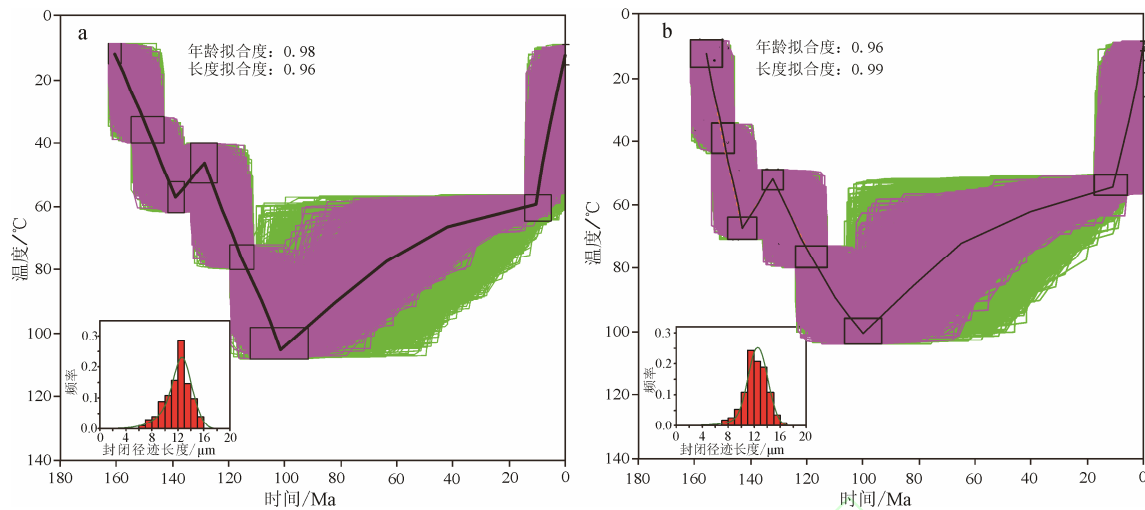


a—g—分别为样品 GHM1、GHM2、GHM3、QGD1、QGD2、XSW2 和 XSW3 的裂变径迹年龄和封闭径迹长度分布。

a—g shows the fission track age and confined fission track length distribution of samples GHM1, GHM2, GHM3, QGD1, QGD2, XSW2 and XSW3, respectively.

图 5 千家店盆地侏罗系磷灰石裂变径迹年龄放射图和长度分布直方图

Fig. 5 Apatite fission track age radial plot and length distribution histogram of Jurassic samples from the Qianjiadian basin



a—GHM2 样品反演模拟热史路径; b—XSW2 样品反演模拟热史路径。

a—simulated thermal history path of GHM2 samples; b—simulated thermal history path of XSW2 samples.

图 6 千家店盆地侏罗系样品热史模拟结果

Fig. 6 Thermal history simulation results of Jurassic samples from the Qianjiadian basin

事件与张家口地区同沉积构造活动时间 (139~135 Ma) 一致 (Liu et al., 2018), 该时期燕山地区受到伊邪那岐板块向北西俯冲作用的影响发生构造抬升 (李伟等, 2010)。晚白垩世以来库拉板块向北西方向俯冲至华北克拉通东缘之下, 同时伊邪那岐板块消失, 华北板块在挤压环境中经历差异隆升 (Chang et al., 2019)。赵越等 (2004) 认为从 113 Ma 开始燕山期岩石圈由于幔源岩浆的侵入而具有区域性的伸展, 本文热史模拟结果揭示的 100—10 Ma 的冷却过程与此相关, 20 m/Ma 的缓慢抬升速率可能是由于华北板块的差异隆起与区域性伸展综合影响的结果。中新世时期 (10 Ma) 延庆地区受到喜山期构造活动的影响, 千家店盆地与周围地块同时快速隆升, 上覆沉积层被剥蚀, 在燕山山脉西南地区形成以侏罗系为主的山地。

4 讨论及展望

4.1 原位 LA-ICP-MS 裂变径迹技术存在问题

相比广泛使用的外探测器法, 采用 LA-ICP-MS 方法测试裂变径迹年龄具有安全性高、实验周期短等显著优势, 并且能同时获取矿物的多种同位素数据。但由于矿物的非均质性及 LA-ICP-MS 测试方法的限制, 在实际应用中仍面临多种挑战。

上文中提到, LA-ICP-MS 法得到的磷灰石裂变径迹年龄 $P(\chi^2)$ 检验结果偏小, 单颗粒年龄分散性更强。造成这一现象的原因是 LA-ICP-MS 法测试对元素信号采集效率有较高的要求 (Ketcham et al., 2018), 而磷灰石晶体的大小、矿物的非均质性及仪器的稳定性等多方面因素均会造成信号波动, 从而影响磷灰石裂变径迹年龄。而且使用 LA-ICP-MS

测试裂变径迹年龄时, 单个样品测试磷灰石颗粒数通常大于外探测法 (20 颗), 造成偏离样本整体特征的年龄值出现概率增加, 年龄分散性增强 (McDannell et al., 2019)。但不能否认, 虽然 LA-ICP-MS 法得到的裂变径迹较为分散, 但测试过程更为客观, 结果能揭示样品整体年龄特征, 不易受人为因素干扰。而外探测器法测试中实验者会下意识地选取自发径迹和诱发径迹比值相近的颗粒, 人为地降低了年龄的分散性 (Donelick et al., 2005; Cogné et al., 2020)。

由于矿物晶体内部铀元素分布具有分带性特征, 传统外探测器法实验中, 矿物颗粒表面的自发径迹和白云母表面的诱发径迹图像特征能反映晶体表面的铀元素含量分布情况, 并且自发径迹计数区域与诱发径迹计数区域完全对应, 避免了裂变径迹年龄受到铀元素不均匀的影响。而 LA-ICP-MS 法实验中常采用单点剥蚀确定矿物铀元素含量, 激光剥蚀面积通常小于自发径迹统计区域面积, 当晶体中铀含量分布不均匀时, 可能造成铀含量测试结果与实际产生径迹的有效铀含量差异较大, 造成裂变径迹年龄误差增加。为解决这一问题, 部分学者提出了多点扫描、面扫描或加入误差校正因子的实验测试流程 (Cogné et al., 2020; Chew et al., 2021), 通过提高铀含量测试区域面积, 尽可能使测试区域与径迹统计区域一致, 可有效减小 LA-ICP-MS 法裂变径迹测年误差。

矿物晶体上的自发径迹密度受到铀元素含量和热演化共同影响。对于铀元素含量较高且演化时间长的矿物晶体, 其自发径迹密度较高, 在测试时易选取到自发径迹均匀分布的区域 (Cogné et al.,

2021)。而对于铀元素含量较低或演化时间较短的磷灰石晶体,其自发径迹密度很低,甚至可能出现自发径迹数为零的颗粒。对于自发径迹为零的样品,外探测器法是基于两个相互独立的变量(自发径迹和诱发径迹)进行数据统计的,可计算分析此类颗粒的裂变径迹年龄;而 LA-ICP-MS 法径迹数据基于泊松和(对数)正态分布变量的混合比,难以计算此类颗粒的裂变径迹年龄(Cogné et al., 2020)。Vermeesch(2017)提出将 $^{238}\text{U}/^{43}\text{Ca}$ 比值转换为诱发径迹数目当量,通过给自发径迹数目和诱发径迹数目当量同时加 0.5,从而计算其裂变径迹年龄,得到的零径迹颗粒的裂变径迹年龄亦可进行样品卡方检验。

4.2 裂变径迹年龄与多同位素数据联合分析前景

由于 ICP-MS 设备具有多元素同步分析的优势,在使用 LA-ICP-MS 方法获取磷灰石裂变径迹年龄时,可同时得到其它元素含量数据,基于这些数据可进行主微量元素、稀土元素(REE)和 U-Pb 年龄等方面地质研究。多角度的耦合分析将极大地拓宽裂变径迹方法的应用领域,同时对 LA-ICP-MS 裂变径迹实验方法也提出了更高的要求。以 LA-ICP-MS 微量元素测试分析为例,其研究结果不仅能判断元素在矿物中的赋存状态,约束岩石的形成时代和形成环境,探讨微量元素在地质事件不同阶段的活化迁移行为,从而反演成矿流体的演化,示踪成矿物质来源,阐明矿床成因(Ye et al., 2011; Wilkinson et al., 2015)。若能将微量元素数据与低温热年代学数据相结合,将进一步加强成矿地质体区域构造-热演化的认识。值得关注的是,磷灰石裂变径迹实验需要对矿物进行化学蚀刻,颗粒表面接触酸溶液后存在裂变径迹的部位会被腐蚀形成微米级的孔隙。Hasebe et al.(2009)指出化学蚀刻对磷灰石颗粒表面的 ^{238}U 浓度影响较小,不会影响裂变径迹年龄。但矿物中其它微量元素浓度在蚀刻的过程中是否会发生变化,利用蚀刻后的样品测试微量元素进行地质分析是否可靠还有待进一步验证。

稀土元素(REE)和 Cl 元素的含量对磷灰石裂变径迹退火行为有着重要的影响,准确测量其含量有利于更好地研究裂变径迹退火动力学模型(Pang et al., 2017)。同时稀土元素的特征记录了丰富的物源区信息,也是物源对比的重要指标。对于 Cl 元素,因其具有较高的电离能,LA-ICP-MS 测试中的高背景值和低信噪比易造成测试准确度不足(Chew et al., 2014)。为提高磷灰石裂变径迹实验中 Cl 元素含量同步测试准确度,一些研究者提出了建立 Cl 元素信号强度和含量之间的关系标准曲线、降低实验背景

值、提高激光能量和积分时间等手段(Chew et al., 2014),在实验操作中采用这些策略可有效提高 Cl 元素含量测试准确度。

同步测定磷灰石 U-Pb 年龄也是 LA-ICP-MS 裂变径迹方法重要的发展方向,将磷灰石 U-Pb 年龄(封闭温度介于 570~350 °C 之间)和低温热年代学方法相结合,可以构成中-低温连续的热年代学体系,可系统地反映地质体完整的构造热演化史,为解决地质问题提供丰富的信息(Chew et al., 2012; Hasebe et al., 2013)。但相比其它副矿物,磷灰石铀元素含量较低,普通 Pb 含量较高,造成其 U-Pb 年龄测试难度较大;采用 LA-ICP-MS 测试时元素分馏效应对同位素比值的影响也会造成 U-Pb 年龄准确性不足。针对这些问题,国内外研究者建立了多种基体近似匹配的标准样品,提出了不同的普通铅校正扣除方法,降低了数据处理难度,有效地提高了分析效率(Chew et al., 2021)。参考国内外磷灰石 U-Pb 年龄测试流程,在 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验中加入 U-Pb 测试步骤,选择基体匹配的标准样品及合适的普通铅校正方法,可实现同步获取多种热年代学数据,为多角度地质耦合分析提供数据支撑。

5 结论

原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹测试方法相比传统外探测器法更加安全高效。本研究改进样品制备方式并建立了完整的原位 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验测试流程。采用新建立 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹测试方法测试磷灰石国际标样 Fish Canyon Tuff 和 Durango,得到其年龄分别为 $(28.70 \pm 2.70) \text{ Ma}$ (2σ , MSWD=0.63)和 $(32.01 \pm 0.52) \text{ Ma}$ (2σ , MSWD=0.91),与推荐年龄在误差范围内一致。利用原位 LA-ICP-MS 方法对北京延庆千家店地区侏罗系样品进行分析,7 个样品磷灰石裂变径迹年龄介于 91.18~74.28 Ma 之间,与前人采用外探测器法得到的年龄基本相同,通过热史模拟揭示出燕山地区西段在侏罗纪以来经历了 140—130 Ma 和 100—0 Ma 两期冷却事件。研究表明实验室建立的 LA-ICP-MS 磷灰石裂变径迹实验流程可靠,基于 LA-ICP-MS 技术具备多元素同步分析能力,新建立的裂变径迹测试方法相比传统外探测器法有更广阔的应用前景。

致谢:感谢审稿专家对本文的审阅及提出的宝贵修改建议。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 42272135 and U19B6003), and National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA0716003).

参考文献:

- 李建锋, 汤文豪, 刘钊, 等, 2010. 北京千家店地区侏罗系后城组磷灰石裂变径迹分析及其地质意义[J]. 地球物理学报, 53(12): 2907-2917.
- 李善鹏, 邱楠生, 2003. 应用磷灰石裂变径迹分析(AFTA)方法研究沉积盆地古地温[J]. 新疆石油学院学报, 15(2): 13-17.
- 李伟, 吴智平, 赵文栋, 2010. 渤海湾盆地燕山期构造特征与盆地转型[J]. 地球物理学进展, 25(6): 2068-2077.
- 田云涛, 袁玉松, 胡圣标, 2009. 磷灰石裂变径迹分析新进展[J]. 地球物理学进展, 24(3): 909-920.
- 汪洋, 姬广义, 2003. 北京延庆白河堡地区后城组时代的初步探讨[J]. 北京地质, (4): 1-5.
- 吴珍汉, 崔盛芹, 吴淦国, 等, 2000. 燕山山脉隆升过程的热年代学分析[J]. 地质论评, 46(1): 49-57.
- 翟鹏济, 张峰, 赵云龙, 2003. 从裂变径迹分析探讨房山岩体地质热历史[J]. 地球化学, 32(2): 188-192.
- 赵越, 张拴宏, 徐刚, 等, 2004. 燕山板内变形带侏罗纪主要构造事件[J]. 地质通报, 23(Z2): 854-863.
- 周祖翼, DONELICK R, 2001. 基于磷灰石裂变径迹分析数据的时间-温度历史的多元动力学模拟[J]. 石油实验地质, 23(1): 97-102.

References:

- ANSBERQUE C, CHEW D M, DROST K, 2021. Apatite fission-track dating by LA-Q-ICP-MS imaging[J]. Chemical Geology, 560(9): 119977.
- CHANG Jian, QIU Nansheng, LIU Shuai, et al., 2019. Post-Triassic multiple exhumation of the Taihang Mountains revealed via low-T thermochronology: Implications for the paleo-geomorphologic reconstruction of the North China Craton[J]. Gondwana Research, 68(1): 34-49.
- CHEW D M, DONELICK R A, 2012. Combined apatite fission track and U-Pb dating by LA-ICPMS and its application in apatite provenance analysis[C]//SYLVESTER P W. Quantitative Mineralogy and Microanalysis of Sediments and Sedimentary Rocks. Mineralogical Association of Canada Short Course, 42: 219-247.
- CHEW D M, DONELICK R A, DONELICK M B, et al., 2014. Apatite chlorine concentration measurements by LA-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 38(1): 23-35.
- CHEW D, DROST K, MARSH J H, et al., 2021. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology[J]. Chemical Geology, 559: 119917.
- CHEW D M, SYLVESTER P J, TUBRETT M N, 2011. U-Pb and Th-Pb dating of apatite by LA-ICPMS[J]. Chemical Geology, 280: 200-216.

- COGNÉ N, CHEW D M, DONELICK R A, et al., 2020. LA-ICP-MS apatite fission track dating: A practical zeta-based approach[J]. Chemical Geology, 531: 119302.
- COGNÉ N, GALLAGHER K, 2021. Some comments on the effect of uranium zonation on fission track dating by LA-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 573: 120226.
- DONELICK R A, O'SULLIVAN P B, KETCHAM R A, 2005. Apatite fission-track analysis[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 58(1): 49-94.
- FLEISCHER R L, PRICE P B, 1964. Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragment tracks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 28(10): 1705-1714.
- FLEISCHER R L, PRICE P B, WALKER R M, 1975. Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications[M]. Berkeley: University of California Press.
- GLEADOW A J W, DUDDY I R, 1981. A natural long-term track annealing experiment for apatite[J]. Nuclear Tracks, 5(1-2): 169-174.
- GLEADOW A, HARRISON M, KOHN B, et al., 2015. The Fish Canyon Tuff: A new look at an old low-temperature thermochronology standard[J]. Earth and Planetary Science Letters, 424: 95-108.
- GLEADOW A J W, 1981. Fission-track dating methods: What are the real alternatives?[J]. Nuclear Tracks, 5(1-2): 3-14.
- GREEN P F, DUDDY I R, GLEADOW A J W, et al., 1986. Thermal annealing of fission tracks in apatite: 1. A qualitative description[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 59: 237-253.
- HASEBE N, BARBARAND J, JARVIS K, et al., 2004. Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS[J]. Chemical Geology, 207(3-4): 135-145.
- HASEBE N, CARTER A, HURFORD A J, et al., 2009. The effect of chemical etching on LA-ICP-MS analysis in determining uranium concentration for fission-track chronometry[J]. Geological Society, London, Special Publications, 324(1): 37-46.
- HASEBE N, TAMURA A, ARAI S, 2013. Zeta equivalent fission-track dating using LA-ICP-MS and examples with simultaneous U-Pb dating[J]. Island Arc, 22(3): 280-91.
- HURFORD A J, 1990. Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the Fission track working group of the I.U.G.S. subcommission on geochronology[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 80(2): 171-178.
- KETCHAM R A, CARTER A, DONELICK R A, et al., 2007. Improved modeling of fission-track annealing in apatite[J]. American Mineralogist, 92(5-6): 799-810.
- KETCHAM R A, BEEK P, BARBARAND J, et al., 2018. Reproducibility of thermal history reconstruction from apatite fission-track and (U-Th)/He Data[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 19(8): 2411-2436.

- KOHN B P, GLEADOW A J W, BROWN R W, et al., 2005. Visualizing Thermotectonic and Denudation Histories Using Apatite Fission Track Thermochronology[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58(1): 527-65.
- LI Jianfeng, TANG Wenhao, LIU Zhao, et al., 2010. Apatite fission track analysis of Upper Jurassic Houcheng Formation at Qianjiadian area, Beijing and its geological significance[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 53(12): 2907-2917(in Chinese with English abstract).
- LI Shanpeng, QIU Nansheng, 2003. Studying the paleo-geotemperature of sedimentary basin by the use of apatite fission track analysis[J]. *Journal of Xinjiang Petroleum Institute*, 15(2): 13-17(in Chinese).
- LI Wei, WU Zhiping, ZHAO Wendong, 2010. Structural characteristics and basin transformation in the area of Bohai bay basin in Yanshan era[J]. *Progress in Geophysics*, 25(6): 2068-2077(in Chinese with English abstract).
- LIU Shaofeng, LIN Chengfa, LIU Xiaobo, et al., 2018. Syn-tectonic sedimentation and its linkage to fold-thrusting in the region of Zhangjiakou, North Hebei, China[J]. *Science China Earth Sciences*, 61(6): 681-710.
- MANSOUR S, HASEBE N, AZAB E, et al., 2021. Combined Zircon/Apatite U-Pb and Fission-Track Dating by LA-ICP-MS and Its Geological Applications: An Example from the Egyptian Younger Granites[J]. *Minerals*, 11(12): 1341-1361.
- MCDOWELL F W, MCINTOSH W C, FARLEY K A, 2005. A precise ^{40}Ar - ^{39}Ar reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard[J]. *Chemical Geology*, 214(3): 249-263.
- MCDANNELL K T, ISSLER D R, O'SULLIVAN P B, 2019. Radiation-enhanced fission track annealing revisited and consequences for apatite thermochronometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 252: 213-239.
- PANG Jianzhang, ZHENG Dewen, MA Yan, et al., 2017. Combined apatite fission-track dating, chlorine and REE content analysis by LA-ICPMS[J]. *Science Bulletin*, 62(22): 1497-1500.
- PANTON C, HELLSTORM J, PAUL B, et al., 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12): 2508-2518.
- SEILER C, BOONE S C, KOHN B P, et al., 2023. A grain-by-grain comparison of apatite fission-track analysis by LA-ICP-MS and the External Detector Method[J]. *Chemical Geology*, 635: 121623.
- SHI Xiaofei, LIU Shaofeng, LIN Chengfa, 2019. Growth structures and growth strata of the Qianjiadian Basin in the western Yanshan fold and thrust belt, North China[J]. *Science China Earth Sciences*, 62(7): 1092-1109.
- TIAN YunTao, YUAN Yusong, HU Shengbiao, 2009. New progress in apatite fission track analysis[J]. *Progress in Geophysics*, 24(3): 909-920(in Chinese with English abstract).
- VERMEESCH P, 2017. Statistics for LA-ICP-MS based fission track dating[J]. *Chemical Geology*, 456: 19-27.
- VERMEESCH P, 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology[J]. *Geoscience Frontiers*, 9(5): 1479-1493.
- WAGNER G A, 1981. Fission-track ages and their geological interpretation[J]. *Nuclear Tracks*, 5(1): 15-25.
- WANG Yang, JI Guangyi, 2003. A preliminary discussion on the age of Houcheng Formation in Baihepu area, Yanqing County, Beijing[J]. *Beijing Geology*, (4): 1-5(in Chinese with English abstract).
- WILKINSON J J, CHANG Zhaoshan, COOKE D R, et al., 2015. The chlorite proximator: A new tool for detecting porphyry ore deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 152: 10-26.
- WU Zhenhan, CUI Shengqin, WU Ganguo, et al., 2000. Thermochronological analysis on the uplift process of the Yanshan mountain[J]. *Geological Review*, 46(1): 49-57(in Chinese with English abstract).
- YE Lin, COOK, N J, CIOBANU C L, et al., 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188-217.
- ZHAI Pengji, ZHANG Feng, ZHAO Yunlong, 2003. Thermal history of the Fangshan granodiorite intrusion, Beijing: Evidence from fission tracks of apatites and sphens[J]. *Geochimica*, 32(2): 188-192(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yue, ZHANG Shuanhong, XU Gang, et al., 2004. The Jurassic major tectonic events of the Yanshanian intraplate deformation belt[J]. *Geological Bulletin of China*, 23(Z2): 854-863(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Zuyi, DONELICK R, 2001. Multikinetik modelling for time-temperature history based on apatite fission track data[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 23(1): 97-102(in Chinese with English abstract).