

稀有气体质谱 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年分析技术研究进展

李军杰, 刘汉彬, 张 佳, 金贵善, 张建锋,
韩 娟, 石 晓, 郭东侨, 徐 可, 郭冬发

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要:稀有气体质谱分析技术是获得高精度 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年数据的基本前提。本文对国内外稀有气体质谱分析技术的发展进行了综述,并分析了稀有气体质谱分析技术在 ^{40}Ar - ^{39}Ar 应用领域遇到的问题,提高多接收稀有气体质谱仪的灵敏度和分辨率依然是未来推动 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术进步的重要手段。同时,围绕稀有气体质谱仪,建立样品激光熔融气体提取和激光原位微区气体提取技术,组建极低本底、紧凑型气体纯化系统,对于发挥稀有气体质谱仪 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年样品测试的优势至关重要。这些措施都是 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术在定年精度、定年空间分辨率以及对极年轻样品定年实现突破的重要支撑。

关键词:稀有气体质谱仪; ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年;高灵敏度;高分辨率

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2021)05-0656-16

doi:10.7538/zpxb.2021.0116

Progress of the Rare Gas Mass Spectrometry Technique for ^{40}Ar - ^{39}Ar Dating

LI Jun-jie, LIU Han-bin, ZHANG Jia, JIN Gui-shan, ZHANG Jian-feng,

HAN Juan, SHI Xiao, GUO Dong-qiao, XU Ke, GUO Dong-fa

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Rare gas mass spectrometry is a basic prerequisite for obtaining high-precision ^{40}Ar - ^{39}Ar dating data. This paper reviewed the development of noble gas mass spectrometry technique at home and abroad. On this basis, the problems and bottlenecks encountered in the application of noble gas mass spectrometry in ^{40}Ar - ^{39}Ar dating were discussed. The development of multi-collector rare gas mass spectrometer with higher sensitivity and higher resolution is still an important means to promote the progress of ^{40}Ar - ^{39}Ar dating technique in the future. Meanwhile, it is essential to establish the gas extraction techniques by laser melting, coupled with the very compact gas purification system with extremely low background, for taking advantage of the noble gas mass spectrometer in ^{40}Ar - ^{39}Ar dating. These aspects are all important for the breakthrough of ^{40}Ar - ^{39}Ar dating technique in the field of dating for extremely young samples.

Key words: rare gas mass spectrometer; ^{40}Ar - ^{39}Ar dating; high sensitivity; high resolution

1948年,Aldrich和Nier首次公开报道⁴⁰K经过自然衰变可产生子体⁴⁰Ar^[1-4],由于此衰变体系具有较长的半衰期,且K在地壳含量丰富,是构成主要造岩矿物的常量元素,这使⁴⁰K和⁴⁰Ar在地质样品中均会有相当量的保留。因此,⁴⁰K-⁴⁰Ar定年技术成为同位素地质年代学的经典手段之一^[5-8]。但是,⁴⁰K-⁴⁰Ar定年法需要2份样品,1份样品采用原子吸收光谱仪测试K含量,另1份样品采用质谱仪测试⁴⁰Ar含量,这对样品量和样品的均一性都有较高的要求。此外,对于经历过后期地质热事件而被部分改造的地质样品,⁴⁰K-⁴⁰Ar法获得的全熔年龄结果通常缺乏实际的地质意义。

⁴⁰Ar-³⁹Ar定年法是在⁴⁰K-⁴⁰Ar定年法的基础上发展起来的。1965年,Merrihue和Turner在采用反应堆辐照技术对陨石样品进行I-Xe同位素法定年过程中,发现在³⁸Ar和⁴⁰Ar之间有1个微小的质谱峰,推测是样品中的³⁹K在辐照过程中产生了³⁹Ar,而自然界中⁴⁰K/³⁹K被认为是恒定的,因此建立了⁴⁰Ar-³⁹Ar定年法^[9-10]。相比于⁴⁰K-⁴⁰Ar定年法,⁴⁰Ar-³⁹Ar定年仅需1份样品,且全部测试工作由1台稀有气体质谱仪即可完成,显著提高了⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术的测试精度。另外,通过阶段升温⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术获得的年龄谱图,可以有效识别样品后期是否经历过地质活动改造,为反演后期地质热事件的发生过程提供了大量有效信息^[11-12],这些优势使得⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术在地质年代学乃至地球科学领域发挥的作用日益突出。

⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术的发展和應用很大程度上依赖于稀有气体质谱仪分析技术的突破和革新^[13-15]。近几年,随着高灵敏度质谱仪和高空间分辨率激光器的快速发展,⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术为地质工作者提供了更高的时间和空间分辨率、更精细的地质过程信息,其定年精度提升至±0.1%。⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术也被国际地时组织(Earth-time)列为定年精度最高的2个“金钉子”手段之一,为国际地质年代表的年龄框架标定提供了关键的技术支撑^[16-18]。本文主要以⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术为切入点,对促进其发展的稀有气体质谱仪分析技术进行回顾和总结,并展望其发展前景。

1 ⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术原理及测试方法

1.1 ⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术原理

⁴⁰Ar-³⁹Ar法是由⁴⁰K-⁴⁰Ar法发展而来的,⁴⁰K-⁴⁰Ar法定年的理论依据是自然界中⁴⁰K衰变为⁴⁰Ar这一同位素衰变体系:

$$^{40}\text{Ar} = (\lambda_{\text{Ar}}/\lambda_{\text{总}}) ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

其中, $\lambda_{\text{总}}$ 为⁴⁰K所有衰变分支总衰变常数, λ_{Ar} 为衰变子体为⁴⁰Ar分支的衰变常数。

由于自然界中⁴⁰K/³⁹K的值是一恒定常数,那么通过衰变方程(1)可得:

$$^{40}\text{Ar} = (\lambda_{\text{Ar}}/\lambda_{\text{总}}) C^{39}\text{K}(e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

³⁹K在核反应堆内经快中子反应堆照射产生³⁹Ar,产生³⁹Ar的量与样品的辐照参数J值有关,J值由样品的辐照时间、辐照孔道的中子通量和中子能谱特征决定。

$$^{39}\text{Ar}_{\text{K}} = J \times ^{39}\text{K} \quad (3)$$

由(2)和(3)可得⁴⁰Ar-³⁹Ar关系的定年体系方程:

$$^{40}\text{Ar} = (\lambda_{\text{Ar}}/\lambda_{\text{总}}) C(^{39}\text{Ar}_{\text{K}}/J)(e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$

J值的确定采用在同一批次照射样品中插入已知年龄的标准物质,按式(5)计算获得:

$$J = (e^{\lambda T} - 1)/(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}) \quad (5)$$

其中,T为已知标准物质的年龄。

因此,由式(4)和式(5)可知,在准确测定J值的前提下,采用稀有气体质谱仪测试样品⁴⁰Ar/³⁹Ar_K的同位素比,即可完成对样品年龄的准确测定。但是,样品在辐照过程中,有⁴⁰K(*n, p*)⁴⁰Ar、⁴⁰Ca(*n, nα*)³⁶Ar、⁴²Ca(*n, α*)³⁹Ar等3个主要的副反应发生,其中,副反应⁴⁰K(*n, p*)⁴⁰Ar会吸收反应堆内的热中子,产生非放射成因的⁴⁰Ar,需进行准确扣除,否则会影响样品放射成因⁴⁰Ar*的准确测定,采用的校正方法是辐照纯净的K盐,实现对非放射成因⁴⁰Ar的准确扣除;样品中的Ca辐照过程会发生副反应⁴⁰Ca(*n, nα*)³⁶Ar和⁴²Ca(*n, α*)³⁹Ar,⁴⁰Ca(*n, nα*)³⁶Ar产生的³⁶Ar会影响大气⁴⁰Ar的扣除,而⁴²Ca(*n, α*)³⁹Ar产生的³⁹Ar会影响样品中³⁹K产生的³⁹Ar的测定,采用的校正方法是辐照纯净的Ca盐,由于Ca是样品辐照过程中产生³⁷Ar的唯一来源,因此,通过测试Ca盐的校正因子(³⁶Ar/³⁷Ar)_{Ca}和(³⁹Ar/³⁷Ar)_{Ca}对样品中由Ca产生的³⁶Ar和³⁹Ar进行准确扣除。对于地球样品,³⁸Ar并不参与样品⁴⁰Ar-³⁹Ar年龄的计

算,但对于月岩、陨石等非地球样品,还需根据³⁸Ar/³⁶Ar的比值判别宇宙成因Ar和囚禁Ar。综上所述,需要准确测定氩的5个同位素,并在此基础上进行副反应的合理扣除,才能准确计算获得样品的⁴⁰Ar-³⁹Ar年龄。

1.2 ⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品测试方法

样品采用双真空加热炉或激光熔融提取气体,气体提取的方式主要有一次全熔法释气和阶段升温逐级释气两种方式,析出的气体进入纯化系统,依次经过液氮U型冷阱,吸气剂泵充分去除N₂、O₂、CO₂、H₂O等活性气体,然后,关闭稀有气体质谱仪真空泵阀门,打开纯化系统和质谱仪阀门,使稀有气体自由扩散至稀有气体质谱仪,平衡后关闭纯化系统和质谱仪阀门,在静态模式下对样品中Ar同位素组成进行测试。

基于以上测试方法,获得高质量⁴⁰Ar-³⁹Ar定年数据需满足以下4个条件:1) 分析全流程系统有极低静态释气率和热本底;2) 气体提取和纯化系统设计尽量紧凑,内部体积尽量小,保证大部分气体扩散至质谱仪;3) 质谱仪要具备高灵敏度、高分辨和高丰度灵敏度;4) 由于测试过程的复杂性,最好能实现自动化分析测试,减少人为误差。

2 稀有气体质谱⁴⁰Ar-³⁹Ar测试技术

样品进入质谱仪测试前,气体的有效提取和纯化是准确获得⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果的基本前提。稀有气体质谱仪采用静态模式测试,即所有真空泵阀门均关闭,氩气从提取和纯化系统扩散至稀有气体质谱仪,达到平衡后进行测试,这要求气体提取和纯化系统设计内部的体积应尽量小,以使更多得到纯化的气体扩散至质谱仪,提高分析方法的灵敏度。此外,提取及纯化系统的静态本底,尤其是样品熔融过程的静态热本底,也是气体提取纯化系统必须考虑的因素之一,否则会对年轻样品或低钾样品的定年结果造成较大影响。

2.1 样品中氩气提取技术

气体提取系统的作用是将样品中气体有效提取以待纯化,双真空加热炉和激光加热器熔融样品是对其中的气体进行提取的2种主要技术手段,而在气体提取过程中,提取系统产生热

本底效应和样品加热的均匀性问题则是影响⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果的2个主要因素。

20世纪90年代以前,广泛使用双真空加热炉阶段升温提取样品中的气体,样品在超高真空条件下导入钽坩埚内,采用放置于中高真空环境内的石墨或者耐高温金属(钽、钨等)作为加热元件,利用含多组PID控制加热功率的温控表控制升温速率,可以实现样品在不同温度条件下气体的有效提取。双真空加热炉极限温度可以达到1800℃,且温度可精确控制,对样品加热非常均匀,是一种经典的样品气体提取方法^[19-21]。然而,它却存在以下几个劣势:1) 热本底较高,为了延长使用寿命,炉芯的钽坩埚通常较厚,钽坩埚质量较大,坩埚材料在加热过程中释放出大量气体,尤其是在高温阶段(>1300℃),释气率往往会快速上升,示于图1,导致加热过程坩埚热本底显著;2) 不同温度段的热本底难以准确扣除,坩埚热本底在不同温度的变化缺乏规律,即使在进样前可以对每个温阶的空白热本底进行测试,但在熔融样品过程中,产生的热本底与没有样品熔融时产生的热本底并不一致,这对于大气氩含量较低的年轻样品,可能会造成等时线或反等时线的初始氩异常,影响样品中是否存在过剩氩情况的判定;3) 坩埚内样品的加热温度与坩埚外加热元件的温度存在延滞效应,尤其是在分析了数个样品后,形成的残渣堆积在坩埚后,接下来待分析样品的受热温度需要更长的时间才能与加热元件温度达到平衡,平衡时间的延长会增加系统的静

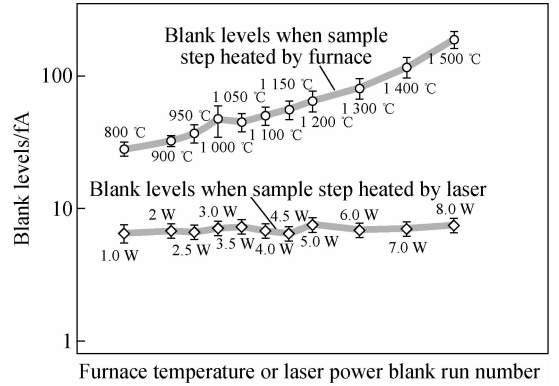


图1 炉子和激光熔融样品的⁴⁰Ar空白值比较
Fig. 1 Comparison of ⁴⁰Ar blank levels between furnace and laser

态本底。这些问题制约了双真空加热炉在高精度 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术的应用,尤其对于贫钾样品或极年轻样品,双真空加热炉高的热本底对样品中 Ar 同位素的测试影响更严重。

激光加热技术正成为一种主流的样品气体提取方法,样品被放置于激光池,在超高真空条件下,激光透过激光窗对样品进行加热,将气体释放。激光加热技术热本底极低,且不随激光加热功率的上升而有明显变化,示于图1,可在较短时间内完成样品的释气。1973年,Merge等^[22-26]首次采用脉冲激光熔样测定了月岩角砾岩样品的全熔年龄,随后欧美多家实验室相继开展了以脉冲激光技术为基础的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年方法,在测定陨石、月岩和流体包裹体等全熔年龄方面发挥了重要作用。然而,脉冲激光技术的局限在于很难适用于阶段升温法获得理想的坪年龄。直到1981年,York等^[27]首次采用连续激光技术获得了第1个与双真空加热炉阶段升温法较一致的年龄谱。1988年,Dalrymple^[28]报道了连续激光技术 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年法的研究成果,尤其在极年轻样品定年、月壤等贫钾样品定年的研究领域发挥的作用更加突出。Renne等^[29]对公元前79年意大利Vesuvius火山喷发的透长石采用连续激光技术进行了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定,获得了等时线年龄 $1.925\pm 0.094\text{ Ka}$,与历史记载的此次火山喷发时间在误差范围内一致;Preece等^[30]采用连续激光技术获得Ascension Island火山熔岩的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 等时线年龄 $0.51\pm 0.18\text{ Ka}$,将 ^{40}Ar - ^{39}Ar 的定年时限扩展到人类历史记录范畴;Culler等^[31]采用连续激光技术对Apollo 14号带回的155颗撞击成因的玻璃质样品进行了系统 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定,经过统计分析,探讨了月球陨石撞击历史。

在所有可产生连续激光的激光器中, CO_2 激光器应用最普遍,其波长较长(10 600 nm),可被大部分岩石矿物吸收,在对于单颗粒极年轻样品的高精度 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年方面, CO_2 激光发挥了至关重要的作用^[32-34]。然而, CO_2 激光器由于激光光束截面能量呈高斯特征分布,难以保证对粒径大于光束直径的单颗粒样品加热均匀。此外,当样品量较大,在激光池的样品孔堆积一定厚度时,样品颗粒间的自屏蔽效应会使样品在纵深方向的加热均匀性受到影响^[35],

这对后期遭受过地质热事件的样品可能会获得混合而掩盖实际地质意义的年龄谱图。半导体激光器(diode laser)为解决样品阶段加热的不均匀性问题提供了新的手段,其较短的激光波长(810~1 060 nm)可被大部分金属材料吸收而产生热量,利用耐高温金属材料(钽箔等)包裹样品后放入激光池,高温金属材料吸收激光能量而加热样品,可使样品均匀受热释气,这对于样品量较大的多颗粒样品的阶段升温 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年优势非常明显^[36]。

激光气体提取技术在 ^{40}Ar - ^{39}Ar 原位微区定年中同样发挥着重要作用,原位微区定年需要激光器具有较高的空间分辨率和较低的热边缘效应,目前使用最多的是可见光激光、近红外激光和紫外激光器,但是,可见光和近红外激光器光束的最小束斑不小于 $50\text{ }\mu\text{m}$,使其空间分辨率受到限制。而且,石英、长石等透明矿物对可见光和近红外光的吸收特性较差,光束对这些矿物的反射和折射作用会将光束能量扩散至周围其他相邻矿物,使目标分析区域的微观时间信息被掩盖。紫外激光技术($<266\text{ nm}$)光斑直径仅为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右,使其在空间分辨率上具有很大的优势,此外,与可见或近红外激光不同,矿物对紫外激光的吸收与矿物内的元素组成没有关系,其对相邻矿物的热边缘效应几乎可以忽略不计,这使得紫外激光技术更加广泛地用于原位微区定年领域,使 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术的应用从宏观走向微观,可以在微米尺度的空间分辨率上揭示常规分析中掩盖的微观信息,在厘定多期次地质构造活动、多期次油气充填时间、月球样品多期次撞击事件研究等领域发挥了重要作用^[37-48],是今后在 ^{40}Ar - ^{39}Ar 微区定年技术领域的有力工具。

2.2 样品中氦气纯化技术

气体纯化系统的主要目的是移除稀有气体以外的活性气体(N_2 、 O_2 、 H_2 、 C_xH_y 等),获得纯净的稀有气体以备测试。纯化系统各真空部件及管道均需要全金属材料制成,可在高温条件下($>200\text{ }^\circ\text{C}$)持续烘烤去气以达到超高真空,进而降低系统的静态本底。理想的纯化系统应满足以下3个条件:1)纯化效率高,保证较短时间内充分移除活性气体,降低系统静态本底释气量;2)内部体积小,以使更

多的气体扩散至质谱,提高分析方法的灵敏度;3) 全流程自动化控制,减小人为因素引起的系统误差。

利用钛升华泵和非挥发性吸气剂泵(NEG)可实现对活性气体的高效移除,其基本原理是在真空条件下,活性气体分子高速撞击吸气剂表面,在此过程中,活性气体化学键被破坏形成相应的原子,与吸气剂的金属材料结合形成稳定的化学键,进而实现对活性气体的吸附。但是,钛升华泵在较高温度条件下(>900 ℃)才能实现活性气体的高效吸附,而且,钛升华泵需要安装较大的真空腔体,导致纯化系统的内部体积较大。NEG 是以 Zr-Al 合金材料烧结压制而成的,其不仅具有较大的吸附容量,而且在较低的温度下(<450 ℃)就可高效吸附活性气体。近几年,意大利 SAES 公司相继研发了新型的活性气体吸附材料,从较早的 st101 型 Zr-Al 合金,到 st172 型 Zr-V-Fe 合金,以及最新型的 ZAO 系列 Zr-V-Ti-Al 合金,这些新型吸附材料使 NEG 在吸附容量和吸附效率上都有明

显提升^[49-51],列于表 1。最新推出的 ZAO 系列吸气剂的吸附温度仅 200 ℃左右,可直接放入真空管道,仅利用管道外壁缠绕的加热带就可达到其吸附温度,并不需要额外的真空腔体来放置配有加热炉的吸气剂材料,这使纯化系统的内部体积大幅降低,保证尽可能多的氦气进入质谱进行分析,显著提高了分析方法的灵敏度。需要指出的是,NEG 对于有机杂质的吸附效果并不是很理想,具体原因尚不清楚,可能是因为 C—H 键能较大,难以被吸附剂材料破坏^[52]。有机杂质气体不仅会污染系统管道,而且会在质谱测试过程中形成多种碎片离子,现阶段稀有气体质谱的分辨能力很难将这些碎片峰与 Ar 同位素峰分开,这对 Ar 同位素的测试造成严重干扰。对于富含有机杂质气体的纯化,目前普遍采用的方法是在气体提取系统和气体纯化系统之间设计混有 Pd 催化剂的 CuO 炉,在 CuO 炉的另一端设计 NEG 泵,使有机杂质气体经过高温 CuO 炉而被氧化成 H₂O 和 CO₂,进而被 NEG 吸附。

表 1 几种吸气剂泵吸附活性气体性能参数

Table 1 Active gas adsorption parameters of several kinds of getter pumps

吸气剂泵 Getter pump	吸气剂材料 Getter material	工作温度 Operating temperature/℃	吸气容量 Inspiratory capacity/ (×10 ⁻⁵ mol)	CO 吸气速率 Inspiratory speed of CO/(L/s)	H ₂ 吸气速率 Inspiratory speed of H ₂ /(L/s)
CapaciTorr Z100	ZAO	200	0.35	65	150
CapaciTorr D100	st172	300	0.25	60	100
NP10	st101	450	0.11	20	70

注:活性气体指稀有气体以外的气体,表中以 CO 和 H₂ 为代表对不同材料吸气剂的吸气速率进行比较

气体纯化过程中的全流程自动化控制可有效减小氦同位素测试过程中人为因素造成的系统误差。在样品纯化测试前,需严格按照与样品一致的纯化流程对纯化系统的静态本底进行测定,系统的静态本底与各纯化步骤的时间直接相关,而全流程自动化控制可保证样品与本底在纯化时间上的高度一致,确保样品测试过程中纯化系统静态本底扣除的准确性,这对于贫钾样品和极年轻样品 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 的准确测定非常重要。纯化系统自动化控制的重要性还体现在对质谱仪测试时“零点时间”的(time-zero)确定,不同于动态模式测试的质谱仪,稀有气体质谱仪为静态模式测试,纯化后的氦气在质谱

仪的真空泵阀门关闭后,由纯化系统扩散至质谱仪,扩散平衡后关闭纯化系统与质谱仪之间的阀门开始测试。质谱仪在对氦同位素循环测试的过程中,离子源灯丝的不断消耗以及离子之间的相互碰撞会使氦同位素的信号强度规律性地衰减,为了获得氦同位素刚进入质谱时的真实信号强度,需要将逐步衰减的测试信号进行“零点时间”回归。对于手动的纯化系统,质谱仪测试的“零点时间”是从气体扩散至质谱仪并达到平衡后,手动关闭纯化系统与质谱仪之间的阀门后开始计时的。事实上,气体从纯化系统扩散到质谱仪后就开始消耗,如果不考虑扩散平衡的这段时间,会对氦同位素组成测定

的准确度造成影响,尤其对于在静态测试过程中质量歧视效应变化较大的质谱仪,这种影响会更加明显,示于图 2。自动化控制的纯化系统可实现“零点时间”气体从纯化系统扩散至质谱仪时开始计时,这主要是基于其控制软件与质谱仪操作软件的有效协调功能,尤其是最近几年,多家仪器公司的质谱仪操作软件都提供了多个硬件控制扩展接口,用户可利用质谱仪自身操作软件的编程环境,增加基于自主设计纯化系统的硬件控制程序,使纯化系统控制和仪器测试控制可在同一编程环境下全流程自动化测试,样品纯化和测试过程中静态本底可以被准确扣除,也可以准确确定“零点时间”,为提高氩同位素的准确测试提供了有力支撑。

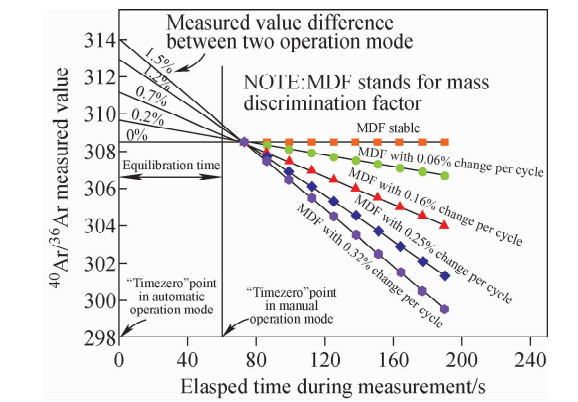


图 2 零点时间的确定对⁴⁰Ar/³⁶Ar 同位素比值的影响

Fig. 2 Effect of time zero point determination on the measured value of ⁴⁰Ar/³⁶Ar

2.3 稀有气体质谱仪测试氩同位素技术

2.3.1 氩同位素测试技术回顾 20 世纪 40 年代,Nier 开发了单聚焦磁场质谱仪,这是稀有气体质谱仪的基础,不仅准确测定现代大气氩同位素比值,也为 K-Ar 定年法的创立做出了开拓性贡献^[53-55]。但是,由于其采用的是动态模式测试,即气体测试过程中,大部分气体被泵抽走,仅有少部分气体被电离,使样品中较低含量的氩同位素分析受到限制。1956 年,加州大学 Berkeley 分校物理学院的 Reynold 教授自主设计组建了第一台静态测试质谱仪,质谱仪飞行管道基本上采用 Pyrex 玻璃焊接而成,并开创性地使用静态测试模式,对样品中 Ar 同位素进行测试^[56]。静态测试模式保证了有

效电离更大比例的气体,可分析样品量比 Nier 开发的动态测试质谱仪减少了 3 个数量级。此后,稀有气体质谱仪基本均采用静态测试模式,以最大程度地提高质谱仪的分析灵敏度。然而,在静态模式条件下,分析管道内壁释放的气体会不断累积而无法被及时抽走,这是系统本底的主要来源。因此,稀有气体质谱仪的分析管道需具备可达到超高真空度和极低静态释气率的基本要求。20 世纪 60 年代,采用经过特殊内壁抛光技术处理的无磁不锈钢(316L)制造的全金属稀有气体质谱仪问世,这种材料具有极低的气体渗透率和释气率,且可以耐高温烘烤去气,使稀有气体质谱仪的静态本底更低,满足极小样品信号强度的测试要求。Turner 于 1966 年研发了 MS1 金属分析管道的稀有气体质谱仪,建立了氩同位素定年技术,并于 1969 年获得了 Apollo 11 号登月任务采回月壤样品的第 1 个⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄数据。新技术的不断涌现,使 MS1 不断改造升级,现在只有磁铁和飞行管道为最原始的元件,但如今 MS1 还可以正常运行,依然能够提供高质量的数据以支持相关地球科学研究。20 世纪 70 年代末,Baur 和 Signer 发明了新型的 EI 源,这种离子源具有近乎 100% 的离子传输率,且离子化效率不受气体压力的影响,显著提高了稀有气体质谱仪的灵敏度,这是稀有气体质谱仪发展史上又一个里程碑式的突破^[57]。此后,一直到 20 世纪 90 年代末,商业化稀有气体质谱仪如 MM3000、MM1200、VG5400 和 VG3600(英国 micromass 公司产品)和 MAP-215(英国 Mass Analyzer Products 公司产品)开始不断出现,质谱仪在分辨率、灵敏度、稳定性等性能方面均有显著提高,一定程度上促进了⁴⁰Ar-³⁹Ar 定年技术在地球和行星科学中的应用。然而,这段时间并没有新的突破性技术的出现。直到 2004 年,Helix 和 Argus 质谱仪(原英国 GV Instrument 公司,现美国 Thermo Scientific 公司)以及 Noblesse 质谱仪(英国 Nu Instruments 公司)被推向市场,尽管这些仪器仍以 Nier 源以及 Reynolds 质谱仪为基础而研制,但技术指标都有明显提升,而且多接收检测器可同时检测氩的 5 个同位素,测试准确度得到了显著提高^[58-64],在对灵敏度要求不是特别苛刻的前提

下,还可以选择高质量分辨率(>2 000)模式,有效分离碳氢化合物及氯化氢碎片的干扰,质谱分离不同干扰杂峰所需分辨率列于表 2,成为对极年轻样品 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄准确测定的有力工具,有效拓展了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术的定年时限。可以说,高分辨能力和多接收同时检测技术是稀有气体质谱仪发展的又一次飞跃,引领了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术向更高精度、更年轻的定年时限方向发展。

表 2 氩同位素分析的主要干扰离子^[14]
Table 2 Main interferences
for the Argon isotopes analysis^[14]

干扰离子 Interfering ion (<i>m/z</i>)	被干扰氩同位素 Interfered Argon isotope (<i>m/z</i>)	分辨干扰离子 所需分辨率 Resolution required to resolve interfering ion
$^{12}\text{C}_3^+$ (36. 00000)	^{36}Ar (35. 96755)	1110
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ (35. 97668)		3940
$^1\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ (37. 97373)	^{38}Ar (37. 96273)	3450
$^{12}\text{C}_3\text{H}_2$ (38. 01565)		720
$^{12}\text{C}_3\text{H}_4$ (40. 03130)	^{40}Ar (39. 96238)	580

2.3.2 氩同位素测试技术的发展方向 进入 21 世纪,稀有气体质谱仪在硬件提升、性能稳定性、技术指标等方面都有了新的发展。尤其是多接收检测技术的成熟,显著提高了样品中氩同位素的测试精度, ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术水平实现了新突破,其定年精度可以媲美稀释剂法 U-Pb 定年,并可以与轨道协调年龄相互校正^[65-66]。但是, ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术对于极年轻、贫钾富钙等类型样品的定年依然存在挑战,提高稀有气体质谱仪在灵敏度、分辨率及测试稳定性等是应对这些挑战的关键因素。

有效提升仪器灵敏度是未来稀有气体质谱仪的重点研究工作之一。目前,对于年轻样品,尤其是含钾量较低的年轻样品, ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术的定年精度难以令人满意。主要原因是此类样品中放射成因 ^{40}Ar 含量极低,现有仪器的灵敏度指标很难使其产生合适的信号强度以进行氩同位素的准确测试。离子源的性能和参数是决定质谱仪灵敏度的主要因素,氩气在离子源内的离子化效率以及离子束的传输率是离子

源影响质谱仪灵敏度的直接表现形式。因此,所有进入质谱仪的气体都能被电离并被有效传输给分析器检测是离子源的最终目标。目前,所有的稀有气体质谱仪均采用电子轰击离子源(EI),而 Nier 型 EI 源是稀有气体质谱仪中使用最广泛的离子源,它具有较高的分辨率和稳定的质量歧视效应,但是,其离子化效率和离子束传输率并不理想。为提高离子化效率,在与电子流重叠的方向上施加磁场,以改变电子流的飞行路径,提高其与气体分子碰撞的概率,进而提高离子化效率,但磁场会导致不同质荷比的同位素离子从电离区到出口狭缝的轨迹出现微妙差异,导致质量歧视效应。Nier 型离子源的离子传输率不高,净传输率仅约 20%。近几年,在原有 Nier 源的基础上,多家商业化质谱仪公司通过离子光学透镜技术改进了离子传输率,Thermo 公司的新型 Helix MC plus 在离子源处增加了多极透镜(multipole lens),有效提高了离子传输率,Noblesse 公司在原有 Nier 源的基础上,采用光学透镜技术,将离子束变细而减少与狭缝的碰撞,离子束的传输效率提高到 65%。这些新技术的不断更新,使 Nier 源成为稀有气体质谱仪上使用最普遍的一种 EI 源。Baur-Signer 离子源是一种相对新型的 EI 源,由 1 个小环形灯丝产生电子,并通过电离室底部的 1 个孔被引入电离室形成锥形电子流,由于电子流的形状和电离室中的电场是以离子束出口方向为轴心的圆柱形对称,所以在电离室中产生的几乎所有离子都能被抽出电离室,离子传输率可以达到 100%。因此,可以获得比 Nier 源更高的灵敏度。此外,几乎没有离子能被打入电离室内壁,离子源的记忆效应很小。但是,Baur-Signer 源离开出口狭缝的离子角度分散很大,所以不能获得高分辨率,同时,离子在电离室中的停留时间较长,使离子在电离室中与电子再次发生相互作用的概率增加,因此,容易产生多电荷离子的问题。最近,东京大学 Hirochika Sumino 在前人研究基础上,设计加工了 1 种新型 Giese 型 EI 源,其使用 2 套静电场四极透镜,将从电离室中抽出的离子束聚焦成 1 个窄缝,该窄缝不在与磁场平行的方向上延伸,不使用出口狭缝。他们用此离子源替换了 VG5400 质谱仪原有的 Nier 型离子源,灵敏

度提高了1个数量级。为获得较高的分辨率,在离子室设计了1个额外的狭缝,但离子传输率有所下降,目前,他们正在进一步改进提高离子传输率,以使质谱仪获得更高的灵敏度。大阪大学 Matsumoto 教授对稀有气体质谱仪进行了创新性地改造,在分析管道上连接1个涡轮分子泵,分子泵的抽气口连接检测器,而排气口连接离子源,利用分子泵将气体向离子源方向压缩,实现了对氩同位素分析灵敏度2倍的提高^[67];瑞士联邦理工学院 Tom Dooley 教授设计的质谱仪也是采用分子泵将气体压缩至离子源进而使灵敏度提高了2个数量级^[68]。但是,由于所使用的涡轮分子泵是市售商业产品,轴承油绵含有的碳氢化合物会对氩同位素的干扰产生影响,因此,他们并没有将此技术用于氩同位素分析。随着磁悬浮轴承无油分子泵技术的成熟,利用分子泵压缩技术分析氩同位素成为可能,而且氩比氦质量更重,更容易被压缩,理论上提高的分析灵敏度更显著。总之,对所有扩散到质谱仪的气体都能实现电离并有效传输至检测器并被准确测试,是稀有气体质谱仪未来发展的方向之一。

近几年,稀有气体质谱仪在多接收检测技术和高分辨技术方面获得显著发展,利用静电分析器(ESA)聚焦和大曲率半径的电磁铁分析器的离子分散技术,稀有气体质谱仪的分辨率可以达到700以上,足以满足大部分常规样品⁴⁰Ar-³⁹Ar定年的要求。如果再辅以降低检测器的人射狭缝宽度,质谱仪的分辨率可达到

2 000~3 000,可以有效扣除影响³⁶Ar准确测试的H³⁵Cl+C₃干扰,对于年轻样品中极低含量的放射成因⁴⁰Ar的校正非常必要。对于传统的单接收器“跳峰”检测方式,检测氩的5个同位素需要较长时间,这可能使信号强度较低的氩同位素(主要是³⁶Ar)被离子源灯丝不断消耗,最终无法准确测试;而多接收检测技术可以同时检测⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品中的5个氩同位素,显著缩短测试时间,使离子束强度较低的氩同位素也能够被快速准确检测。多接收检测技术和高分辨技术的发展,使⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术在定年精度上获得了质的飞跃。自2005年以来,国际上加入地时计划的几个著名⁴⁰Ar-³⁹Ar实验室,先后对Alder Creek流纹岩中的透长石标样ACs-2进行了⁴⁰Ar-³⁹Ar年龄测定,采用多接收质谱仪(Argus VI和Noblesee)获得的年龄比采用单接收质谱仪(MAP)获得的年龄更年轻,定年精度明显提高,凸显了多接收检测技术在⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术的优越性,示于图3。

Argus是较早的专门为⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品测定而设计的多接收稀有气体质谱仪,其配备了5个法拉第杯,可实现同时测定氩的5个同位素。而Argus VI在Argus配备5个法拉第杯的基础上,增加了1个二次电子倍增器,并在6个检测器前分别设计独立的静电场,利用电场偏转技术使经过磁铁而分开的5个氩同位素离子束整体向低质量检测器发生偏离,结果被4个法拉第杯和1个电子倍增器同时接收,这种技术不仅满足氩同位素的同时测定,而且实

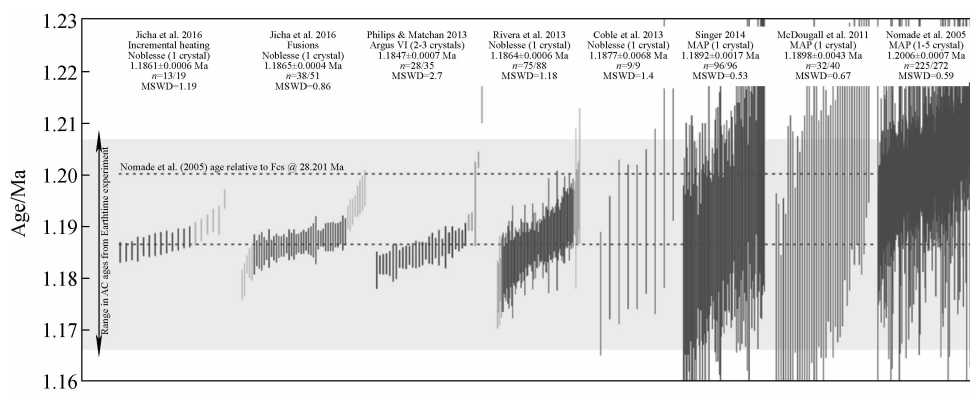


图3 不同实验室采用不同配置的检测器质谱仪对透长石标准 ACs-2 的⁴⁰Ar-³⁹Ar定年结果^[61]

Fig. 3 ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating results of sanidine standard ACs-2 measured by mass spectrometers with different detectors configuration in different labs^[61]

现了信号较低的³⁶Ar被准确测定^[69-71]。Argus VI稀有气体质谱仪依靠独特的多接收器检测技术和较高的测试稳定性,目前依然是⁴⁰Ar-³⁹Ar定年领域应用最广泛的稀有气体质谱仪之一,但其存在较大的局限性,如对于年龄较大的贫钾样品,样品累计放射成因的⁴⁰Ar可能会比辐照产生的³⁹Ar高出数个数量级,而法拉第杯的测试范围一般为5个数量级,且在测试范围的下限,法拉第杯噪音值的影响会特别突出。因此,很难在使用法拉第杯测试大信号强度⁴⁰Ar的同时,采用相邻的法拉第杯对小信号强度的³⁹Ar进行准确测试,而只能采用“跳峰”的方式,在用法拉第杯测试⁴⁰Ar后,再用噪音值更低的电子倍增器测试³⁹Ar,这就使 Argus VI 的多接收器检测技术的优势失去了意义。Thermo 公司新型的 Helix MC plus 稀有气体质谱仪上设计的 MiniDual 检测器有效地解决了这个弊端,它同时集成了1个法拉第杯、1个转换电极和1个单通道倍增器,检测器可根据信号强度大小利用转换电极在法拉第杯和单通道倍增器进行自动切换,每个位置的 Minidual 检测器均能够实现宽范围信号强度的准确测定^[72],示于图4,这就使多接收器检测技术面对相邻同位素丰度差异较大的样品,依然可以实现同时准确测试。但是,Minidual 检测器中单通道倍增器内部体积较大,使质谱仪分析管道的总体积变大,降低了质谱仪的分析灵敏度。日本滨松光电公司研制了超薄紧凑型二次电子倍增器(compact discrete

dynode, CDD),设计在 Minidual 检测器内取代了单通道倍增器,有效地降低了分析管道体积,保证了质谱仪的分析灵敏度。Noblesse 型稀有气体质谱仪配备了多检测器系统,类似于 Minidual 检测器,在每个检测器的位置设计了法拉第杯和电子倍增器的检测器组合,可根据离子束强度大小切换使用检测器的类型。不同的是,这种切换是通过在磁场和检测器组之间安装一套独特的变焦镜头透镜系统来实现的,离子束进入每个检测器组合的入射狭缝后,改变离子束运行轨迹,完成检测器类型的切换。这是一种静电透镜,聚焦能力几乎可以瞬间切换,具有高度的可重复性,使任意位置的检测器组合具有较宽的测试范围,实现氩同位素的多接收同时检测^[73-74],示于图5。最近,英国 ISOTOPX 公司研制了一种新型的 ATONA 法拉第杯放大器,不同于传统的高阻放大器,ATONA 是一种新型的电容放大器,与传统电荷模式放大器不同,ATONA 测量跨阻放大器输出电压的变化率,从而测量累积电荷的变化率,具有极低的噪音值(1.0×10^{-18} A)和宽达10个数量级信号强度的测试范围。为保证测试的准确度,以最小信噪比大于100来计算,ATONA 放大器可实现 $10^{-16} \sim 10^{-9}$ A 强度范围离子束的准确测定^[75]。ISOTOPX 公司研制的 NGX-600 稀有气体质谱仪配备了5个 ATONA 放大器的法拉第杯和1个二次电子倍增器,基本上能满足⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品5个氩同位素的同时准确检

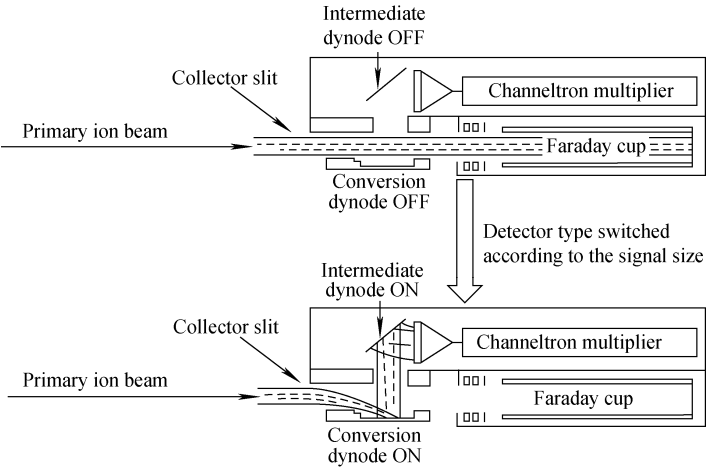
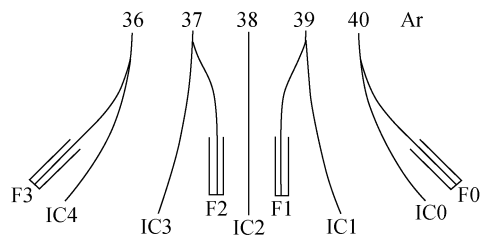


图4 Minidual 检测器工作原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the operating principle of Minidual detector

测,对于信号低于 10^{-16} fA 的³⁶Ar离子束,采用与 Argus VI 相同的电场偏转技术实现氩同位素的同时测定。配备 ATONA 放大器的法拉第杯相对于 Minidual 检测器组合和透镜技术切换的检测器组合,结构更加简单,接收器部分的腔体体积更小,可以获得更高的灵敏度。由此可见,多接收器同时检测技术的应用是以检测器本身技术革新为基础的,研制极低噪音值、宽测试范围、良好线性稳定性的检测器依然是稀有气体质谱仪的重要发展方向之一。



注:F表示法拉第杯;IC表示离子计数器

图5 光学透镜变焦技术检测器组合示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the operating principle of detector with optical zoom technique

3 我国稀有气体质谱⁴⁰Ar-³⁹Ar定年测试技术发展

我国⁴⁰K-⁴⁰Ar定年技术发展较晚,1958年,中国科学院地质研究所成立了我国第一个同位素年龄研究组,开始与北京玻璃厂合作,吹制K-Ar法所需的真空活塞和玻璃系统,研制为年龄测定专用的质谱计,但是因分辨率及精度所限未能投入使用,虽然未获成功,但这是我国着手建立⁴⁰K-⁴⁰Ar定年技术的标志。1959年,二机部三所(现核工业北京地质研究院)从苏联引进MIИ-1301质谱仪,这是我国地质系统使用的首台质谱仪^[76],李杰元等迅速投入仪器调试并初步建立了⁴⁰K-⁴⁰Ar定年技术。1960年,中科院地质研究所引进了更先进的MIИ-1305质谱计,李璞先生创建了我国第一个同位素地质研究室,并在1963年正式发表了我国第一批自测的⁴⁰K-⁴⁰Ar定年数据,对内蒙和南岭地区某些伟晶岩和花岗岩的绝对年龄进行了测定^[77],标志着我国⁴⁰K-⁴⁰Ar同位素年代学的正式起步。

20世纪80年代初,有国内学者正式发表⁴⁰Ar-³⁹Ar定年数据^[78-79],但这些数据大多数在

澳大利亚国立大学、美国地调所等科研单位的实验室完成。在引进苏联的MIИ-1305质谱计后,我国学者不仅仿制出了高性能的ZHT-1305质谱计,而且中科院系统、高校系统也相继引进了当时国际较为先进的质谱计^[80],保证了⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术的开展。1985年,王松山等首次对中国科学院原子能所(现中国原子能科学研究院)的49-2反应堆辐照⁴⁰Ar-³⁹Ar定年样品的可行性和辐照条件进行分析,并证实其可以用于⁴⁰Ar-³⁹Ar样品的辐照。此后,报道了大量基于我国实验室测试的⁴⁰Ar-³⁹Ar年龄数据及相关的应用成果。近几年,我国⁴⁰Ar-³⁹Ar实验室在提高定年精度、标准物质研制^[81-82]、流体包裹体⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术^[83-84]、脆性断层构造年代学^[85]等方面取得了一系列成果。2013年,成立了地时-中国组织(EarthTime-CN),通过与国际上⁴⁰Ar-³⁹Ar实验室合作,相互标定,使我国实验室在提高地质事件⁴⁰Ar-³⁹Ar定年的准确性和精度有了新的突破^[86]。截至目前,我国至少建设了包括中科院、高校、地科院及核工业地质系统在内的10余个⁴⁰Ar-³⁹Ar年代学实验室,相继引进了20多套高、精、尖的稀有气体质谱仪。但是,我国在定年精度、原位微区定年、极年轻样品定年等方面依然存在较大差距,这与我国⁴⁰Ar-³⁹Ar年代学实验室的基础能力建设不匹配。先进质谱仪的引进并不能直接转化为⁴⁰Ar-³⁹Ar定年水平的提高,而在具体科学问题的引领和推动下,围绕先进的质谱仪研发新的分析技术才是提升⁴⁰Ar-³⁹Ar定年水平的根本途径。以自生伊利石⁴⁰Ar-³⁹Ar定年为例,它已被证明在精确厘定地质构造活动时间、油气成藏事件等领域具有巨大潜力,但是样品辐照过程的核反冲作用会导致³⁹Ar的“逃逸”现象^[87-91],必须建立超高真空熔封系统将样品在辐照前进行真空熔封,才能保证辐照过程中逃逸的³⁹Ar也能被收集并进行分析。但是,目前国内没有实验室能够建立超高真空熔封系统。再比如,紫外原位微区⁴⁰Ar-³⁹Ar定年技术在国内外非常成熟^[92-96],在地质年代学的应用已有40余年的历史,但我国实验室仍停留在尝试阶段,仅有少数相关的研究报道^[97-98],在微观定年领域有“突破性”的成果并不多。主要原因是传统商业化较大体积的纯化系统和通用型质谱仪检

测器的配置,难以满足如此小气体量测试灵敏度的要求,需要实验室自行研制紧凑型纯化系统,并谨慎选择配置合适的检测器类型,以实现整个测试流程的全自动化控制,保证测试结果的准确性。对于极年轻样品的精确定年,同样需要研制极低静态本底、极小内部体积的气体提取和纯化系统,以满足样品极低气体信号量准确测试的要求,获得更准确的年龄数据。因此,国内 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室的发展不能仅满足于购买商业化的仪器,而是需要在此基础上,以具体科学问题为指引,聚焦前沿技术,自主创新发展新方法手段,为我国与地质年代学有关的地球科学研究提供强有力的工具。

4 展望

可以预期,未来 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术的发展方向依然是在原位微区的高精度年龄测定。从这个角度来说,稀有气体质谱仪在高灵敏、高分辨和高稳定性等方面的发展将永不过时,对极低信号强度的高准确度测试,亟需质谱仪在灵敏度方面有所突破。质谱仪的高分辨能力非常重要,以往容易忽略的碳氢化合物、氯化氢对氩同位素的干扰问题,现在证实对于高精度 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年的影响越来越明显,尤其是对于极年轻样品的定年,可能会导致错误的年龄信息。遗憾的是,对于仪器分辨率和灵敏度这2个重要的技术指标,目前依然是此消彼长的关系。利用光学透镜等先进技术提高离子源传输率,或开发其他形式的离子源提高气体的离子化率,在不降低分辨率的情况下提高灵敏度,可能是未来稀有气体质谱仪发展的方向,也是 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代学在原位微区实现高精度定年的基础。

围绕高灵敏度稀有气体质谱仪自主设计研发包括样品提取和纯化的前处理系统,并能与质谱仪联用,实现氩同位素全流程自动化测试,是提高 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术精度的又一重要发展方向。商业化的气体提取及纯化系统具有普适性,但通常缺乏特色,针对特殊样品的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年一般很难将稀有气体质谱仪的性能发挥到极致。比如,紫外激光原位微区定年、极年轻样品定年等要求前处理系统具有较低的热本底和较小的内部体积,与油气相关样品的定年则需要具备高效的有机杂质吸附能力等,这些

都是实验室有效提升 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术水平、拓展 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年应用范围的关键因素。在国外很多一流 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室,气体的提取和纯化系统基本都是围绕实验室的发展方向自主设计的,但这却是我国 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室短板,也是今后我们努力的方向。

参考文献:

- [1] STEIGER R H, JAGER E. Subcommission on geochronology: conventions on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 1977, 26: 359-362.
- [2] MCDOUGALL I, HARRISON T M. Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method[M]. New York: Oxford University Press, 1999.
- [3] DALRYMPLE G B, LANPHERE M A. Potassium-argon dating[M]. San Francisco: W. H. Freeman, 1969.
- [4] ALDRICH L T, NIER A O. Argon-40 in potassium minerals[J]. *Physical Review*, 1949, 74: 876-877.
- [5] BIRD M I, CHIVAS A R, MCDOUGALL I. A reconnaissance isotopic study of surficial alunite in Australia. 2. Potassium-argon geochronology [J]. *Chemical Geology*, 1990, 80: 133-145.
- [6] DODSON M H, REX D C. Potassium-argon ages of slates and phyllites from south-west England[J]. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 1971, 126: 465-498.
- [7] BUCHAN K L, BERGERG W, MCWILLIAMS M O, YORK D, DUNLOP D J. Thermal overprinting of natural remanent magnetization and K/Ar ages in metamorphic rocks[J]. *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, 1977, 29: 401-410.
- [8] CLAUER N. The K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ methods revisited for dating fine-grained K-bearing clay minerals[J]. *Chemical Geology*, 2013, 354: 163-185.
- [9] MERRIHUE C, TURNER G. Potassium-argon dating by activation with fast neutrons[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1966, 71: 2 852-2 857.
- [10] DALRYMPLE G B, ALEXSANDER E C, LANPHERE M A, KRAKER G P. Irradiation

- of samples for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating using the Geological Survey TRIGA reactor[M]. Washington: United States Government Printing Office, 1981.
- [11] DALRYMPLE G B, LANPHERE M A. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique of K-Ar dating: a comparison with the conventional technique[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1971, 12(3): 300-308.
- [12] DALRYMPLE G B, LANPHERE M A. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra of some undisturbed terrestrial samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(5): 715-738.
- [13] VERMEESCH P. Revised error propagation of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data, including covariances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 325-337.
- [14] HIROCHIKA S. History and current status of noble gas mass spectrometry to develop new ideas based on study of the past[J]. *Journal of Mass Spectrometry Society of Japan*, 2015(63): 1-30.
- [15] PHILLIPS D, MATCHAN E L, HONDA M, KUIPER K F. Astronomical calibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ reference minerals using high-precision, multi-collector (ARGUS V) mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 351-369.
- [16] 王非, 师文贝, 朱日祥. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学中几个重要问题讨论[J]. *岩石学报*, 2014, 30(2): 326-340.
- WANG Fei, SHI Wenbei, ZHU Rixiang. Problems of modern $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology reviews[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(2): 326-340(in Chinese).
- [17] KUIPER K F, DEINO A, HILGEN F J, KRJGSMAN W, RENNE P, WIJBRANS J R. Synchronizing rock clocks of earth history[J]. *Science*, 2008, 320(5875): 500-504.
- [18] RENNE P R, MUNDIL R, BALCO G, MIN K, LUDWIG K R. Joint determination of ^{40}K decay constants and $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(18): 5349-5367.
- [19] PFANDER J A, SPERNER B, RATSCHBACHER L, FISCHER A, MEYER M, LEISTNER M, SCHAE BEN H. High-resolution $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating using a mechanical sample transfer system combined with a high-temperature cell for step heating experiments and a multi collector ARGUS noble gas mass spectrometer[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2014, 15: 2713-2726.
- [20] ZIMMERMANN L, GUILLAUME A, BLARD P H, MARTY B, EVELYN F, BURNARD P G. A new all-metal induction furnace for noble gas extraction[J]. *Chemical Geology*, 2017, 480: 86-92.
- [21] STANISLAW H. Low-blank crucible for argon extraction from minerals at temperatures up to 1550 °C[J]. *Geochronometria*, 2007, 27: 1-3.
- [22] MEGRUE G H. Spatial distribution of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages in lunar breccia 14301[J]. *Journal of Geophysics Reviews*, 1973, 78: 3216-3221.
- [23] TURNER G. Thermal histories of meteorites by the ^{39}Ar - ^{40}Ar method[J]. *Meteorite Research*, 1969: 407-417.
- [24] TUENER G. Thermal histories of meteorites[J]. *Paleogeophysics*, 1970: 491-502.
- [25] TUENER G. ^{40}Ar - ^{39}Ar age determination of lunar rock 12013[J]. *Earth and Planet Science Letters*, 1970, 9: 177-180.
- [26] TURNER G. Argon-40/argon-39 dating of lunar rock samples[J]. *Science*, 1970, 167: 466-468.
- [27] YORK D, HALL C M, YANASE Y, HANES J A, KENYON W J. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of terrestrial minerals with a continuous laser[J]. *Geophysical Research Letters*, 1981, 8: 1136-1138.
- [28] PAT S, CRISS E. New frontiers in stable isotopic research: laser probes, ion probes, and small-sample analysis[C]. *US Geological Survey Bulletin*, 1988.
- [29] RENNE P R, SHORP W D, DEINO A L. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating into the Historical Realm: calibration against pliny the younger[J]. *Science*, 1997, 277: 1279-1280.
- [30] CULLER T S, BECKER T A, MULLER R A, RENNE P R. Lunar impact history from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of glass spherules[J]. *Science*, 2000, 287: 1785-1788.
- [31] PREECE K, MARK D F, BARCLAY J, COHEN B E, CHAMBERLAIN K J, JOWITT C, VYE-BROWN C, BROWN R J, HAMILTON S. Bridging the gap: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of volcanic eruptions from the 'Age of Discovery'[J]. *Geol-*

- ogy, 2018, 46(12): 1 035-1 038.
- [32] DRAKE R E, DEINO A L, CURTIS G H, SWISHER C S, TURRIN B, McCRORY M, BECKER T. Applications of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of single-crystals by laser fusion[J]. 1988, 69: 1 502.
- [33] KELLEY S P, TURNER G. Laser probe ^{40}Ar - ^{39}Ar measurements of loss profiles within individual hornblende grains from the Giants Range Granite, northern Minnesota, USA [J]. Earth and Planet Science Letters, 1991, 107: 634-648.
- [34] MCLINTOSH W C, HEIZLER M T. Applications of CO_2 laser heating in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[J]. US Geological Survey Circular, 1994, 1 107: 212.
- [35] BARFOD D N, MARK D F, TAIT A, DYMOCK A C, IMLACH J. Argon extraction from geological samples by CO_2 scanning laser step-heating[J]. Geological Society London Special Publications, 2014, 378: 79-90.
- [36] JOURDAN F, MARK D F, VERATI C. Advances in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating: from archaeology to planetary sciences[J]. Geological Society London Special Publication, 2014, doi: 10.1144/sp378.24.
- [37] MEGRUE G H. Spatial distribution of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages in lunar breccia 14301[J]. Journal of Geophysical Research, 1973, 78: 3 216-3 221.
- [38] KELLEY S P, TURNER G, BUTTERFIELD A W, SHEPHERD T J. The source and significance of argon in fluid inclusions from areas of mineralization[J]. Earth and Planet Science Letters, 1986, 79: 303-318.
- [39] MADDOCK R. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser probe investigation of a pseudotachylyte vein from the Moine Thrust Zone, Scotland[J]. Geology, 1994, 22: 443-446.
- [40] KRAMAR N, COSCA M A, HUNZIKER J C. Heterogeneous $^{40}\text{Ar}^*$ distributions in naturally deformed muscovite: in situ UV-laser ablation evidence for micro structurally controlled intra-grain diffusion[J]. Earth and Planet Science Letters, 2001, 192: 377-388.
- [41] ONSTOTT T C, MUELLER C, VROLIJK P J, PEVEAR D R. Laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ microprobe analyses of fine grained illite[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 3 851-3 861.
- [42] MULCH A, COSCA M A. Recrystallization or cooling ages: in situ UV-laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of muscovite in mylonitic rocks[J]. Journal of the Geological Society, 2004, 161: 573-582.
- [43] MULLER W, KELLEY S P, VILLA I M. Dating fault-generated pseudotachylytes: comparison of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise-heating, laser-ablation and Rb-Sr micro-sampling analyses[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2002, 144(1): 57-77.
- [44] 穆治国. 激光显微探针 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素定年 [J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 301-307.
- MU Zhiguo. The laser microprobe HE IASER MICROPROBE $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating method[J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(2): 301-307 (in Chinese).
- [45] 陈文, 罗修泉, 郑宝英, 张思红. 激光显微探针 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年方法研究[J]. 地球学报, 1994 (1/2): 197-205.
- CHEN Wen, LUO Xiuquan, ZHENG Baoying, ZHANG Sihong. Study on laser microprobe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating method[J]. Acta Geoscientia Sinica, 1994(1/2): 197-205(in Chinese).
- [46] WALTON E L, KELLEY S P, SPRAY J G. Shock implantation of Martian atmospheric argon in four basaltic shergottites: a laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ investigation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(2): 497-520.
- [47] MARK D F, PARNELL J, KELLEY S P, LEE M R, SHERLOCKS C. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of oil generation and migration at complex continental margins[J]. Geology, 2010, 38 (1): 75-78.
- [48] MARK D F, PARNELL J, KELLEY S P, LEE M R, SHERLOCKS C, ANDREW C. Dating of multistage fluid flow in sandstones[J]. Science, 2005, 309(5 743): 2 048-2 051.
- [49] SIVIEROA F, CARUSOA L, PORCELLIA T, MURAA M, MACCALLINIA E, MANINIA P, SARTORIB E, SIRAGUSAB M, DAYC C, SONATOB P. Characterization of ZAO sintered getter material for use in fusion applications[J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 146: 1 729-1 732.
- [50] HOBSON J P, CHAPMAN R. Pumping of methane by St707 at low temperatures[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1986,

- 4(3): 300-302.
- [51] MACCALLINI E, SIVIERO A F, BONUCCI A, CONTE A, SRIVASTAVA P, PAOLO M. Non evaporable getter (NEG) technology: a powerful tool for UHV-XHV systems[J]. AIP Conference Proceedings, 2012, 1 451: 22-27.
- [52] EMERSON L C, KNIZE R J, CECCHI L, AUCIELLO O. Dissociative pumping of alkanes using nonevaporable getters[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1986, 4(3): 297-299.
- [53] NIER A O. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements[J]. Review of Scientific Instruments, 1940, 11: 212-216.
- [54] NIER A O. A mass spectrometer for isotope and gas analysis[J]. Review of Scientific Instruments, 1947, 18: 398-411.
- [55] NIER A O. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium[J]. Physical Review, 1950, 77: 789-793.
- [56] REYNOLDS J H. High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis[J]. Review of Scientific Instruments, 1956, 27: 928-934.
- [57] BAUR H. Numerische simulation und praktische erprobung einer rotationssymmetrischen ionenquelle fuer gasmassenspektrometer[J]. Swiss Federal Institute of Technology, 1980: 93-94.
- [58] MARK D M, BARFOD D N, STUART F M, IMLACH J. The ARGUS multi-collector noble gas mass spectrometer: performance for ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2009, doi: 10.1029/2009GC002643.
- [59] MARK D M, STUART F M, de PODESTA M. New high-precision measurements of the isotopic composition of atmospheric argon[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 7 494-7 501.
- [60] COULIE E, QUIDELLEUR X, LEFEVRE J C, GILLOT P Y. Exploring the multicollection approach for the ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating technique[J]. Geochemistry Geophysics Geosystem, 2004, 5: 11 010.
- [61] JICHA B R, SINGER B S, SOBOL P. Re-evaluation of the ages of ⁴⁰Ar/³⁹Ar sanidine standards and super eruptions in the western U. S. using a noblesse multi-collector mass spectrometer[J]. Chemical Geology, 2016, 431: 54-66.
- [62] WIESER M E, SCHWIETERS J B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 242: 97-115.
- [63] ROSE J, KOPPERS A A P. Simplifying age progressions within the Cook-Austral Islands using ARGUS-VI high-resolution ⁴⁰Ar/³⁹Ar incremental heating ages[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2019, 20: 4 756-4 778.
- [64] MATCHAN E L, PHILLIPS D. High precision multi-collector ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of young basalts: Mount Rouse volcano (SE Australia) revisited[J]. Quaternary Geochronology, 2014, 22: 57-64.
- [65] PHILLIPS D, MATCHAN E L, HONDA M, KUIPER K F. Astronomical calibration of ⁴⁰Ar/³⁹Ar reference minerals using high-precision, multi-collector (ARGUS VI) mass spectrometry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 196: 351-369.
- [66] RENNE P R, DEINO A L, WALTER R C, TURRIN B D, SWISHER C C, BECKER T A, CURTIS G H, SHARP W D, JAOUNI A R. Intercalibration of astronomical and radioisotopic time[J]. Geology, 1994, 22: 783-786.
- [67] BAUR H. A noble-gas mass spectrometer compressor source with two orders of magnitude improvement in sensitivity[C]. American Geophysical Union, Fall meeting abstract, 1999: F1118.
- [68] MATSUMOTO T, MATSUDA J I, YATSEV-ICH I, OZIMA M. Noble gas mass spectrometry with a compressor driven recycling system for improved sensitivity[J]. Geochemical Journal, 2010, 44: 167-172.
- [69] 刘汉彬, 李军杰, 张佳, 金贵善, 张建锋, 韩娟, 石晓. Argus VI型多接收稀有气体质谱仪在⁴⁰Ar/³⁹Ar高精度定年的应用[J]. 质谱学报, 2018, 39(4): 407-415.
- LIU Hanbin, LI Junjie, ZHANG Jia, JIN Guishan, ZHANG Jianfeng, HAN Juan, SHI Xiao. Application of Argus VI multi-collector rare gas mass spectrometer in high precision ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(4): 407-415(in Chinese).
- [70] 李军杰, 刘汉彬, 张佳, 金贵善, 张建锋, 韩娟, 石晓. 高通量试验堆(HFETR)辐照定年样品条件

- 初探[J]. 地球科学, 2019, 44(3): 727-737.
- LI Junjie, LIU Hanbin, ZHANG Jia, JIN Guishan, ZHANG Jianfeng, HAN Juan, SHI Xiao. Primary research of high flux engineering test reactor (HFETR) for irradiation of ^{40}Ar - ^{39}Ar dating samples [J]. Journal of Earth Science, 2019, 44(3): 727-737 (in Chinese).
- [71] 李军杰, 刘汉彬, 张佳, 金贵善, 张建锋, 韩娟. 应用 Argus 多接收稀有气体质谱仪准确测量空气的 Ar 同位素组成[J]. 岩矿测试, 2016, 35(3): 229-235.
- LI Junjie, LIU Hanbin, ZHANG Jia, JIN Guishan, ZHANG Jianfeng, HAN Juan. Accurate measurement of argon isotope composition of air by Argus multi collector noble gas mass spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 229-235 (in Chinese).
- [72] HONDA M, ZHANG X D, PHILLIPS D, HAMILTON D, DEERBERG M, SCHWIETERS J B. Redetermination of the ^{21}Ne relative abundance of the atmosphere, using a high resolution, multi-collector noble gas mass spectrometer (HELI-X-MC Plus)[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, 387: 1-7.
- [73] KELLETT D, JOYCE N. Analytical details of single and multi-collection $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ measurements for conventional step-heating and total fusion age calculation using the Nu noblesse at geological survey of Canada[J]. Technical Note, 2014: 1-27.
- [74] COBLE M A, GROVE M, CALVERT A T. Calibration of Nu-instruments noblesse multi-collector mass spectrometers for argon isotopic measurements using a newly developed reference gas[J]. Chemical Geology, 2011, 290: 75-87.
- [75] COX S E, HEMMING S R, TOOTELL D. The isotopx NGX and ATONA Faraday amplifiers [J]. Geochronology, 2020, 2: 231-243.
- [76] 李子颖, 熊继祖. 核工业北京地质研究院发展史 (1959-2014) [M]. 北京: 中国原子能出版社, 2014.
- [77] 李璞, 戴樟漠, 邱纯一, 王联魁, 王俊文. 内蒙和南岭地区某些伟晶岩和花岗岩的钾-氩法绝对年龄测定[J]. 地质科学, 1963, 1: 1-9.
- LI Pu, DAI Tongmo, QIU Chunyi, WANG Liankui, WANG Junwen. The absolute K-Ar age of some pegmatites and granites in Inner Mongolia and Nanling district [J]. Scientia Geologica Sinica, 1963, 1: 1-9 (in Chinese).
- [78] 王松山. 应用 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术研究某些火山岩及陨石样品的受热历史[J]. 地质科学, 1982, 2: 226-234.
- WANG Songshan. The study of thermal history on some samples of terrestrial materials and meteorites by ^{40}Ar - ^{39}Ar dating technique [J]. Scientia Geologica Sinica, 1982, 2: 226-234 (in Chinese).
- [79] 陈道公. ^{40}Ar - ^{39}Ar 计时技术中和核反应堆照射有关的两个问题[J]. 中国科学技术大学学报, 1986, 16(1): 93-98.
- CHEN Daogong. Two problems on ^{40}Ar - ^{39}Ar dating technique in relation to sample irradiation [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 1986, 16(1): 93-98 (in Chinese).
- [80] 桑海清. RGA10 质谱计的改进及在 K-Ar、Ar-Ar 同位素定年中的应用[J]. 质谱学报, 2002, 23(4): 241-247.
- SANG Haiqing. The application of K-Ar and Ar-Ar isotopic dating technique in modification of RGA10 mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2002, 23(4): 241-247 (in Chinese).
- [81] 李洁, 陈文, 刘新宇, 张彦, 陈岳龙, 杨莉. 新生代透长石 SK01 作为 ^{39}Ar - ^{40}Ar 法定年标准物质的均匀性检验[J]. 岩矿测试, 2013, 23(2): 213-220.
- LI Jie, CHEN Wen, LIU Xinyu, ZHANG Yan, CHEN Yuelong, YANG Li. Homogeneity test of Cenozoic sanidine SK01 as national standard reference material for ^{40}Ar - ^{39}Ar dating [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 23(2): 213-220 (in Chinese).
- [82] WANG F, JOURDAN F, LO C, NOMADE S, GUILLOU H, ZHU R X, YANG L K, SHI W B, FENG H L, WU L, SANG S H. YBCs: a new standard for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating [J]. Chemical Geology, 2014, 388: 87-97.
- [83] 邱华宁, 白秀娟. 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术与应用[J]. 地球科学, 2019, 44(3): 685-697.
- QIU Huaning, BAI Xiujian. Fluid inclusion $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique and its applications [J]. Earth Science, 2019, 44(3): 685-697 (in Chinese).
- [84] XIAO M, QIU H N, JIANG Y D, CAI Y, BAI

- X J, ZHANG W F, LIU M, QIN C J. Gas release systematics of mineral-hosted fluid inclusions during stepwise crushing: implications for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of hydrothermal fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251: 36-55.
- [85] WANG Y, ZHOU L Y, ZWINGMANN H, CHING-HUA L, LI G W, HAO J H. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of cataclastic K-feldspar: a new approach for establishing the chronology of brittle deformation[J]. *Journal of Structural Geology*, 2020, 131: 103 948.
- [86] JICHA B R, SINGER B S, LI Y J. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laboratories in China, the USA and Russia for Emeishan volcanism and the Guadalupian-Lopingian boundary[J]. *National Science Review*, 2019, 6(4): 614-616.
- [87] CLAUER N. The K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ methods revisited for dating fine-grained K-bearing clay minerals[J]. *Chemical Geology*, 2013, 354: 163-185.
- [88] CLAUER N, ZWINGMANN H, LIEWIG N, WENDLING R. Comparative $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating of illite-type clay minerals: a tentative explanation for age identities and differences[J]. *Earth-Science Reviews*, 2012, 115: 76-96.
- [89] FOLAND K A, HUBACHER F A, AREHART G B. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of very fine-grained samples-an encapsulated-vial procedure to overcome the problem of ^{39}Ar recoil loss[J]. *Chemical Geology*, 1992, 102: 269-276.
- [90] van der PLUIJM B A, HALL C M, VROLIJK P J, PEVEAR D R, COVEY M C. The dating of shallow faults in the Earth's crust[J]. *Nature*, 2001, 412: 172-175.
- [91] YUN J B, SHI H S, ZHU J Z, ZHAO L H, QIU H N. Dating petroleum emplacement by illite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser stepwise heating[J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2010, 94: 759-771.
- [92] ALEXANDER B, STEPHANE S, NICOLAS M, LAURENT J, ROMAIN A. In situ and step-heating $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of white mica in low-temperature shear zones (Tenda Massif, Alpine Corsica, France)[J]. *Tectonics*, 2020, 39: 1-35.
- [93] WELLS M L, SPELL T L, HOISCH T D, ARRIOLA T, ZANETTI K A. Laser-probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of strain fringes: mid-cretaceous syn-convergent orogen-parallel extension in the interior of the Sevier orogen[J]. *Tectonics*, 2008, 27 (3): 1-20.
- [94] SMITH P E, EVENSEN N M, YORK D, ODIN G S. Single grain $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of glauconies: implications for the geologic time scale and global sea level variations[J]. *Science*, 1998, 279: 1 517-1 519.
- [95] VASCONCEIOS P M, BECKER T A, RENNE P R, BRIMHALL G H. Age and duration of weathering by $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis of potassium-manganese oxides[J]. *Science*, 1992, 258: 451-455.
- [96] CHEN Y, SMITH P, EVENSEN N, YORK D, LAJOIE K. The edge of time: dating young volcanic ash layers with the ^{40}Ar - ^{39}Ar laser probe [J]. *Science*, 1996, 274(5 290): 1 176-1 178.
- [97] 贺怀宇,王非,桑海清,王英兰,BOVEN A,朱日祥. 应用UV激光显微探针技术测定金云母的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄剖面[J]. *科学通报*, 2004, 49 (16):1 673-1 676.
- HE Huaiyu, WANG Fei, SANG Haiqing, WANG Yinglan, BOVEN A, ZHU Rixiang. Determination of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age profile of flogopite by UV laser microprobe technology[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(16): 1 673-1 676(in Chinese).
- [98] QIU H N, WIJBRANS J R, BROUWER F M, YUN J B, ZHAO L H, XU Y G. Amphibolite facies retrograde metamorphism of the Zhujia-chong eclogite, SE Dabieshan: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints from argon extraction using UV-laser microprobe, in vacuo crushing and stepwise heating[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2010, 28: 477-487.

(收稿日期:2021-07-06;修回日期:2021-07-22)