

谭细娟, 郭超, 凤永刚, 等. 激光剥蚀系统气体流速变化对 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 定年精度的影响[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 554 - 563.

TAN Xijuan, GUO Chao, FENG Yonggang, et al. Effect of Gas Flow Rates in Laser Ablation System on Accuracy and Precision of Zircon U - Pb Dating Analysis by LA - ICP - MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 554 - 563.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202110020140】

激光剥蚀系统气体流速变化对 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 定年精度的影响

谭细娟^{1,2}, 郭超^{1,2}, 凤永刚^{1,2}, 周义^{1,2}, 梁婷^{1,2*}

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054;

2. 长安大学成矿作用及其动力学实验室, 陕西 西安 710054)

摘要: 锆石 U - Pb 定年精度一直是激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱(LA - ICP - MS)分析方法的研究重点, 激光剥蚀系统气体流速变化影响 ICP - MS 信号稳定性而影响锆石 U - Pb 定年精度, 但影响程度和机制尚不清楚。本文以锆石标样 91500 及 Plešovice 为研究对象, 采用 LA - ICP - MS 开展了载气和补偿气流速变化对锆石 U - Pb 定年结果准确度和精密度的影响的研究工作。实验结果表明: 固定补偿气 Ar 流速为 1.0 L/min, 而增大载气 He 流速(0.2 ~ 1.2 L/min), 锆石标样 91500 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄增大($1002.0 \pm 10.4\text{Ma} \sim 1083.0 \pm 6.8\text{Ma}$, 1σ), 即样品气溶胶运输效率影响锆石 U - Pb 定年分析准确度, 但 He 流速高于 0.8 L/min 时由于大颗粒气溶胶引入使 ICP - MS 信号波动性和氧化物增加, 导致锆石 U - Pb 定年分析精度降低。进一步以 Plešovice 锆石为例分析发现, Ar/He 流速组合为 0.95/0.8、0.8/0.8 和 0.8/0.6 L/min 时 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄无显著性差异, 但 Ar/He 流速均为 0.8 L/min 时 1σ 单点分析相对偏差最小(1.4%), 即通过控制载气和补偿气流速组合, 优化样品气溶胶运输效率可提高 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 定年精度。在本实验条件下, 0.8 L/min 为载气和补偿气流速最佳取值。

关键词: 载气(He)流速; 补偿气(Ar)流速; 气溶胶运输效率; 锆石 U - Pb 定年; 分析精度; LA - ICP - MS

要点: (1) 分析了载气(He)和补偿气(Ar)流速变化对 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 定年结果的影响。

(2) He 和 Ar 流速比值为 1 时得到的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄谱和度值最高(91% ~ 96%), 本实验条件下 He、Ar 最佳流速为 0.8 L/min。

(3) 优化气溶胶运输效率可使锆石定年准确度提高 6% 及精确度提高 3.4 倍。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

锆石是自然界广泛存在于岩浆岩、变质岩和沉积岩的一种副矿物^[1-2], 也是目前已知矿物同位素

体系封闭温度最高的地质体系^[3], 常应用于地质年龄厘定、源岩示踪和成岩成矿时代等研究^[4-5]。

收稿日期: 2021 - 10 - 02; 修回日期: 2022 - 04 - 20; 接受日期: 2022 - 04 - 30

基金项目: 国家重点研发计划项目“深地资源勘查开采”专项“东秦岭锂铍铌钽成矿规律及找矿前景研究”项目所属课题“锂、铍等战略性金属矿产资源成矿规律与预测评价”(2019YFC0605202), “锂能源金属矿产基地深部探测技术示范”项目所属课题“我国锂能源金属成矿规律、靶区优选及异常查证”(2017YFC0602701); 国家自然科学基金青年科学基金项目“锂辉石原位 Li 同位素 fsLA - MC - ICPMS 原位分析方法开发及在西昆仑大红柳滩花岗伟晶岩型锂矿床成因研究中的应用”(4210030145)

第一作者: 谭细娟, 博士, 讲师, 从事无机质谱分析测试技术方法研究。E - mail: tanxijuan@hotmail.com。

通信作者: 梁婷, 博士, 教授, 从事矿床地质学、宝石学的教学与研究。E - mail: liangt@chd.edu.cn。

传统的锆石 U-Pb 同位素定年分析方法主要是热电质谱法(TIMS),但该方法无法给出具有多期年龄锆石的细节信息^[6]。采用微区原位分析技术如二次离子探针(SIMS)和高分辨二次离子探针(SHRIMP)^[7-8],既可避免复杂的样品前处理,又能获取样品微纳米尺度的信息,尤其对于复杂结构的锆石的年龄分析具有很大优势。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)样品制备相对简单,仅需2min就能完成40多种元素含量的测定,自Fryer等^[9]首次报道使用1064nm波长的激光剥蚀系统联合ICP-MS开展锆石U-Pb定年分析研究,LA-ICP-MS已成为继SIMS和SHRIMP应用于锆石U-Pb同位素定年研究的主要微区分析技术^[10-11]。

尽管LA-ICP-MS经过不断发展,应用于锆石U-Pb定年分析结果与TIMS和离子探针分析结果相当^[12-13],但基体效应^[14-15]和元素分馏效应等^[16-17]使得如何获得高精度年龄结果一直是LA-ICP-MS锆石U-Pb定年分析方法研究的重点。例如,周亮亮等^[18]通过优化组合激光能量密度、剥蚀频率及ICP-MS采样深度等工作参数建立了U-Pb定年LA-ICP-MS分析方法,锆石标样91500、GJ-1和Plešovice测试结果准确度和精密度均在1%范围内。于超等^[19]研究了激光聚焦位置偏离30 μm 范围内剥蚀标样与样品锆石的剥蚀坑形貌变化,以及由此导致的U-Pb定年误差,结果显示当标样和样品焦平面同步变化时,二者U-Pb分馏形式及程度基本一致,得到年龄结果与推荐值偏差<1%;当标样和样品焦平面变化不同步时,二者U-Pb分馏差别显著,年龄结果误差>3%,提出要保证标样和样品U-Pb分馏状态一致,需使激光焦平面距离锆石样品表面15 μm 范围内。

研究报告应用四极杆ICP-MS联合激光剥蚀系统分析样品时,激光脉冲式样品采集方式易使质谱实时信号强度波动,即“signal beat”或“spectral skew”现象^[20-21],尤其采用低分散性的气溶胶运输系统时,激光各脉冲产生的样品气溶胶颗粒被独立运输到质谱仪使得该现象显著而导致分析结果误差增大^[22-24]。为提高样品气溶胶颗粒的分散度,通常在激光剥蚀池后安装信号平滑器。Tunheng等^[25]报道了“baffled-type”和“cyclone-type”两种信号平滑器,可有效地降低2Hz激光频率下的实时信号波动;Müller等^[26]专为低分散、双体积的激光剥蚀池设计了“squid”信号平滑器;Hu等^[27]利用“wire-

type”信号平滑器实现了1~2Hz激光频率的高分辨U-Pb定年分析。尽管使用信号平滑器可以提高样品气溶胶的分散性,从而改善分析元素实时信号曲线的平滑度和减小分析结果的误差,但不能彻底地消除分析元素实时信号强度的波动^[28]。

本实验室在锆石U-Pb定年LA-ICP-MS分析方法研究工作中发现,在使用“squid”信号平滑器的基础上,激光剥蚀系统气体即载气He和补偿气Ar流速变化与分析元素实时信号曲线的平滑程度存在显著相关性。为明确激光剥蚀系统载气和补偿气的组合与实时信号曲线平滑度的相互关系及对锆石U-Pb定年分析结果的影响程度,本文工作以国际锆石标样91500和Plešovice为研究对象,详细探讨了LA-ICP-MS中载气和补偿气的流速设定对锆石U-Pb定年分析精度的影响,以及分析了激光剥蚀系统气体流速影响U-Pb定年分析精度的机理。

1 实验部分

1.1 仪器

本实验工作使用的激光剥蚀系统为美国PhotonMachines公司生产的Analyte Excite 193nm气态准分子纳秒激光剥蚀系统。该系统配备的激光剥蚀池为HeIEx II双体积双气路涡流样品池,激光束斑直径1~155 μm 可调,激光频率最大300Hz,低频率下单脉冲激光能量最大达12mJ,最大平均功率为2W,经光学系统匀光和聚焦,最大能量密度可达15J/cm²。

ICP-MS仪器为美国Agilent公司生产的7700x四极杆电感耦合等离子体质谱仪,该仪器配备Pt屏蔽片和石英屏蔽炬,可明显提高灵敏度,对于1 $\mu\text{g/g}$ 的U,当激光频率为5Hz,束斑直径为40 μm 时²³⁸U每秒计数为2500。

1.2 样品制备

首先将待测Harvard 91500锆石标样(产自加拿大安大略省的Renfrew地区)、Plešovice锆石标样(产自捷克波西米亚山丘的富钾麻粒岩)和人工合成的NIST SRM 610硅酸盐玻璃标样,分别用双面胶粘在载玻片上,放上聚氯乙烯PVC环(2.54cm内径),将充分混合的环氧树脂和固化剂混合物缓慢注入PVC环中,待树脂完全固化后将样品座从载玻片上剥离,并分别采用5000目和7000目的碳化硼砂纸进行粗抛和细抛,直至表面光洁,再用1 μm 抛光液对样品表面进行抛光得到光滑的平面,先后以

无水乙醇(优级纯, 99.7%)和超纯水(Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, USA)浸没样品进行超声清洗去除样品表面可能的污染。LA-ICP-MS分析测试前,所有待分析样品均用低尘纸浸润无水乙醇再次擦拭表面。

1.3 分析方法

本实验在长安大学成矿作用及其动力学实验室采用 Agilent 7700x ICP-MS 联合 PhotonMachines Analyte Excite 193nm 准分子激光剥蚀系统完成,具体仪器工作参数见表1。锆石 U-Pb 定年分析前,首先通过连续剥蚀 NIST SRM 610 玻璃标样对 LA-ICP-MS 参数进行优化以获得低中高质量数相对较高的灵敏度。当仪器稳定约 1h 后,以束斑 40 μm 、频率 5Hz 激光束采用线扫描模式剥蚀 NIST SRM 610 玻璃标样,通过调整气体流速、采样深度、离子镜电压等参数以获得较高的⁷Li、²⁷Al、¹³⁹La、²⁰⁸Pb、²³²Th、²³⁸U 信号强度。除灵敏度外,同时控制²³⁸U/²³²Th 信号强度比值小于 1.3, ThO⁺/Th⁺ 氧化物比值不超过 0.5%。本实验中使用高纯度 Ar (纯度 99.996%) 和 He (纯度 99.999%), ²⁰⁴Pb 和 ²⁰²Hg 气体背景值均小于 100cps。

表1 LA-ICP-MS 工作条件

Table 1 Working conditions for LA-ICP-MS

ICP-MS 工作条件		LA 工作条件	
仪器型号	Agilent 7700x	仪器型号	Analyte Excite 193
RF 功率	1450W	波长	193nm
等离子体气(Ar)流速	15L/min	脉冲宽度	5ns
辅助气(Ar)流速	1.0L/min	频率	5Hz
补偿气(Ar)流速	0.8L/min	激光能量密度	5.9J/cm ²
检测器模式	双模式	束斑直径	35 μm
采样锥/截取锥	镍锥, 1.0/0.45mm	采样模式	单点剥蚀
采样深度	5.0mm	脉冲数/单点	200
积分时间	40s	载气(He)	Main cell; 0.6L/min
数据采集模式	TRA	流速	Inner cup; 0.2L/min

注:载气和补偿气流速值为默认值,条件优化时可调整。

锆石样品分析采用单点剥蚀模式,在激光束斑直径为 35 μm 、频率为 5Hz 条件下剥蚀样品产生气溶胶。由于 He 作为激光剥蚀池载气可以减小样品气溶胶颗粒的表面沉积性及提高其分散性^[29],本研究采用 He 为载气,并以 Ar 为激光剥蚀系统的补偿气,即由 He 作为载气将样品气溶胶运输出剥蚀池,再经过“squid”信号平滑器,最后与补偿气 Ar 混合后到达 ICP 离子化。ICP-MS 数据采集选用跳峰模式,信号采集驻留时间²⁹Si、⁴⁹Ti、⁹¹Zr、⁹³Nb、¹⁸¹Ta 为 10ms, ²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 为 50ms, ²³²Th、²³⁸U 为

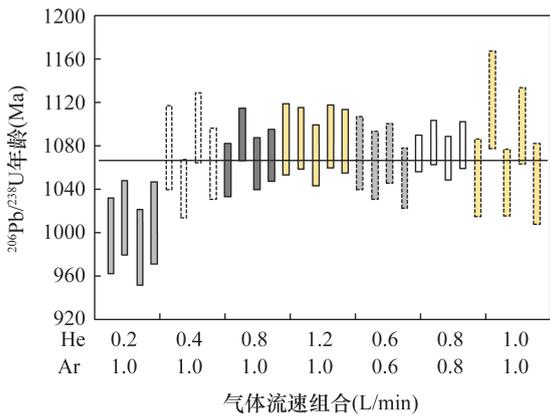
20ms。分析测定次序按照 1 个 NIST SRM 610 玻璃标样、2 个锆石 91500 标样、4~5 个样品、1 个 NIST SRM 610 玻璃标样和 2 个锆石 91500 标样进行。每个剥蚀分析点的气体背景采集时间为 15s,信号采集时间为 40s,数据处理采用 ICPMSDataCal 程序^[30]离线处理,年龄计算采用 91500 锆石为外标进行同位素比值分馏校正。锆石加权平均年龄计算采用 Isoplot 3.7^[31]完成。

2 结果与讨论

2.1 载气 He 和补偿气 Ar 流速大小对锆石年龄分析准确度的影响

Horn 等^[32]报道了 193nm 波长激光的样品剥蚀性能(例如气溶胶颗粒分布和运输效率等)受载气类型和流速影响。本实验工作首先比较了激光剥蚀系统载气 He 和补偿气 Ar 在不同流速比例条件下测得锆石标样 91500 的年龄结果(表2)。由表2可知,设定 Ar 流速为 1.0L/min,随着 He 流速的增加,计算得到的²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄值(1 σ)呈增大趋势,即在 He 流速 0.2、0.4、0.8 和 1.2L/min 条件下,²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄分别为 1002.0 \pm 10.4Ma、1069.9 \pm 20.5Ma、1070.8 \pm 12.3Ma 和 1083.0 \pm 6.8Ma,相对应的谐和度值分别为 90%~94%、90%~98%、94%~99% 和 91%~99%。由以上结果可知,补偿气和载气的流速比值越接近于 1,谐和度平均值越大。但当 He 流速大于 0.8L/min 时,尽管谐和度平均值大于 95%,获得的²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄较 Wiedenbeck 等^[33]报道的参考值(1065.4 \pm 0.6Ma, 2 σ)存在高达 18Ma 的正偏差。

图1给出了不同气体流速组合下锆石 91500 的 U-Pb 加权平均年龄分析结果,由图可知固定补偿气流速为 1.0L/min,载气流速为 0.8L/min 时获得²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄分析结果的重复性最好,平均值 1070.8 \pm 12.3Ma(1 σ)与参考值无显著性差异。基于以上实验结果,进一步比较了当固定激光剥蚀系统 Ar/He 气体流速比值为 1, Ar 和 He 流速均为 0.6、0.8 和 1.0L/min 条件下获得锆石标样 91500 的 U-Pb 年龄结果(表3)。由表3可知, Ar 和 He 流速均为 0.8L/min 时,²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄为 1076.7 \pm 5.7Ma(1 σ),谐和度值为 96%~97%;而 Ar 和 He 流速均为 0.6L/min 和 1.0L/min 时,²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄分别为 1065.0 \pm 9.3Ma(1 σ)和 1078.1 \pm 33.3Ma(1 σ),对应的谐和度值为 74%~96%和 90%~99%。尽管三种载气和补偿



灰色实线、白色虚线、深灰色实线、黄色实线、灰色虚线、白色实线和黄色虚线分别为 Ar/He 流速组合为 1.0/0.2、1.0/0.4、1.0/0.8、1.0/1.2、0.6/0.6、0.8/0.8 和 1.0/1.0L/min 得到的年龄结果。

图 1 不同气体流速条件下 91500 锆石 U-Pb 加权平均年龄分析结果

Fig. 1 Weighted average U-Pb ages of zircon 91500 under different gas flow rates. The Ar/He gas flow rate settings for the gray-solid, white-dash, deep gray-solid, yellow-solid, gray-dash, white-dash and yellow-dash are 1.0/0.2, 1.0/0.4, 1.0/0.8, 1.0/1.2, 0.6/0.6, 0.8/0.8 and 1.0/1.0L/min, respectively

气流速比值为 1 的 Ar/He 流速组合获得的²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄无显著性差异,但 U-Pb 加权平均年龄分析结果(图 1)显示 He 和 Ar 流速为 0.8L/min 时重复性最好,与上述结论一致。以上锆石 91500 年龄测试结果讨论显示,较之于 1.0/0.2 L/min 的 Ar/He 气体流速组合,He 和 Ar 流速均为 0.8L/min 时²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄的相对偏差绝对值降低到 1.1%,分析准确度提高了近 6%,表明该气体流速组合为最佳。

为进一步验证 0.8L/min 为载气和补偿气最优取值,本实验工作也详细对比了 Ar/He 流速为 0.95/0.8、0.8/0.8 和 0.8/0.6L/min 分析条件下获得的挪威卑尔根大学地球科学系实验室天然标准锆石 Plešovice^[34]U-Pb 年龄结果(表 4)。从表 4 可知²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄与参考值 337.13 ± 0.37 Ma(2σ)无显著性差异,但 Ar 和 He 流速均为 0.8 L/min 即 Ar/He 流速比值为 1 时得到的年龄谐和度值最高,为 91%~96%。

2.2 载气 He 和补偿气 Ar 流速大小对锆石年龄分析精密度的影响

由上述分析结果可知,载气 He 和补偿气 Ar 流速比值和流速大小的选择影响锆石 U-Pb 定年分

表 2 补偿气 Ar 和载气 He 不同流速条件下锆石 91500 年龄 LA-ICP-MS 分析结果

Table 2 Results of zircon 91500 by LA-ICP-MS under different flow rates of make-up gas Ar and carrier gas He

测点	Ar 气流速 (L/min)	He 气流速 (L/min)	同位素比值						同位素年龄 (Ma)						谐和度 (%)
			²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ	
91500-1	1.0	0.2	0.08354	0.00524	1.94219	0.12703	0.16736	0.00628	1283.34	122.22	1095.75	43.87	997.54	34.66	90
91500-2			0.08302	0.00489	1.95625	0.11654	0.17032	0.00623	1270.05	115.28	1100.60	40.05	1013.88	34.29	91
91500-3			0.07787	0.00486	1.81532	0.13351	0.16550	0.00628	1143.53	124.08	1051.00	48.19	987.26	34.73	93
91500-4			0.07936	0.00529	1.87112	0.12704	0.16947	0.00686	1181.17	133.33	1070.93	44.96	1009.21	37.84	94
91500-5	1.0	0.4	0.07405	0.00490	1.83186	0.12146	0.18207	0.00705	1042.60	134.42	1056.95	43.58	1078.27	38.43	98
91500-6			0.06808	0.00403	1.65237	0.10058	0.17523	0.00489	872.22	124.07	990.46	38.52	1040.86	26.84	95
91500-7			0.06937	0.00411	1.81117	0.11908	0.18546	0.00591	909.26	122.22	1049.50	43.04	1096.76	32.16	95
91500-8			0.06601	0.00440	1.59587	0.10133	0.17940	0.00600	805.56	139.65	968.60	39.66	1063.68	32.82	90
91500-9	1.0	0.8	0.07678	0.00369	1.87797	0.09634	0.17835	0.00451	1116.67	96.30	1073.35	34.00	1057.94	24.69	98
91500-10			0.07621	0.00372	1.92174	0.09133	0.18429	0.00442	1101.85	97.84	1088.67	31.75	1090.38	24.05	99
91500-11			0.07568	0.00352	1.88231	0.09385	0.17939	0.00435	1087.04	93.06	1074.88	33.07	1063.67	23.80	98
91500-12			0.06916	0.00352	1.72129	0.08920	0.18076	0.00437	903.39	105.56	1016.51	33.29	1071.11	23.84	94
91500-26	1.0	1.2	0.06804	0.00370	1.72687	0.10170	0.18349	0.00602	870.05	117.59	1018.58	37.89	1086.02	32.79	93
91500-27			0.07337	0.00383	1.85591	0.10418	0.18368	0.00513	1033.34	106.64	1065.53	37.06	1087.03	27.95	98
91500-28			0.07600	0.00419	1.88984	0.10714	0.18083	0.00516	1094.45	143.06	1077.53	37.66	1071.53	28.19	99
91500-29			0.07631	0.00404	1.91539	0.09830	0.18400	0.00526	1103.39	105.56	1086.46	34.25	1088.81	28.66	99
91500-30			0.06574	0.00360	1.67245	0.09916	0.18323	0.00533	798.15	114.81	998.12	37.69	1084.62	29.06	91

表3 补偿气 Ar 和载气 He 相同流速条件下锆石 91500 年龄 LA-ICP-MS 分析结果

Table 3 Results of zircon 91500 by LA-ICP-MS under equal flow rates of make-up Ar and carrier gas He

测点	Ar 气流速 (L/min)	He 气流速 (L/min)	同位素比值						同位素年龄 (Ma)						谐和度 (%)
			$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		
91500-17	0.6	0.6	0.08128	0.00847	2.00782	0.20392	0.18118	0.00618	1227.78	205.56	1118.16	68.95	1073.43	33.74	95
91500-18			0.06985	0.00686	1.67127	0.16873	0.17916	0.00576	924.07	206.48	997.67	64.22	1062.36	31.50	93
91500-19			0.08061	0.00751	1.97547	0.19369	0.18117	0.00497	1212.96	184.11	1107.17	66.19	1073.35	27.15	96
91500-20			0.05234	0.00585	1.22046	0.14060	0.17705	0.00510	301.91	283.30	809.99	64.38	1050.84	27.92	74
91500-13	0.8	0.8	0.07169	0.00400	1.80023	0.10036	0.18115	0.00310	977.47	114.05	1045.54	36.41	1073.27	16.94	97
91500-14			0.07139	0.00371	1.78865	0.08726	0.18297	0.00374	968.52	106.64	1041.33	31.78	1083.18	20.41	96
91500-15			0.07282	0.00442	1.78181	0.09366	0.18039	0.00364	1009.26	124.08	1038.84	34.20	1069.09	19.87	97
91500-16			0.07160	0.00464	1.78184	0.10613	0.18258	0.00390	975.93	132.57	1038.85	38.76	1081.06	21.27	96
91500-21	1.0	1.0	0.07806	0.00412	1.89970	0.10648	0.17703	0.00655	1150.01	105.09	1080.99	37.30	1050.70	35.88	97
91500-22			0.07359	0.00397	1.92183	0.11762	0.19014	0.00823	1031.49	113.89	1088.70	40.90	1122.11	44.55	96
91500-23			0.07296	0.00362	1.76294	0.08237	0.17623	0.00554	1012.96	100.46	1031.93	30.28	1046.36	30.36	98
91500-24			0.06455	0.00350	1.67356	0.09517	0.18578	0.00648	761.12	113.72	998.54	36.16	1098.49	35.23	90
91500-25			0.07517	0.00432	1.82203	0.10655	0.17604	0.00674	1072.23	115.28	1053.41	38.35	1045.30	36.93	99

表4 补偿气 Ar 和载气 He 不同流速组合条件下 Plešovice 锆石年龄 LA-ICP-MS 分析结果

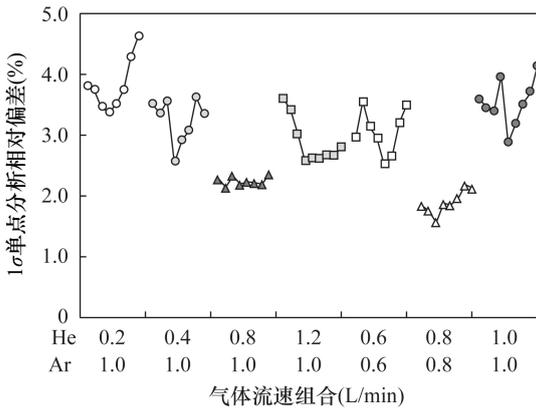
Table 4 Results of Plešovice by LA-ICP-MS under different flow rate settings of make-up gas Ar and carrier gas He

测点	Ar 气流速 (L/min)	He 气流速 (L/min)	同位素比值						同位素年龄 (Ma)						谐和度 (%)
			$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		
PL-1	0.95	0.8	0.05495	0.00228	0.40140	0.01711	0.05284	0.00099	409.31	89.81	342.67	12.40	331.93	6.07	96
PL-2			0.05182	0.00189	0.38639	0.01529	0.05384	0.00104	275.99	87.95	331.73	11.20	338.06	6.38	98
PL-3			0.05536	0.00229	0.40526	0.01687	0.05312	0.00100	427.83	92.58	345.46	12.19	333.63	6.12	96
PL-4			0.06113	0.00219	0.47801	0.01731	0.05690	0.00112	642.61	77.77	396.71	11.89	356.77	6.83	89
PL-5			0.05457	0.00214	0.41876	0.01747	0.05560	0.00112	394.50	87.03	355.16	12.51	348.79	6.86	98
PL-6	0.8	0.8	0.05565	0.00257	0.41391	0.01841	0.05350	0.00075	438.94	103.69	351.69	13.22	335.95	4.56	95
PL-7			0.05852	0.00252	0.45879	0.01993	0.05630	0.00082	550.04	92.58	383.42	13.87	353.08	5.01	91
PL-8			0.05507	0.00234	0.40524	0.01615	0.05316	0.00071	416.72	94.44	345.44	11.67	333.88	4.33	96
PL-9			0.05542	0.00234	0.40653	0.01682	0.05283	0.00077	427.83	94.44	346.37	12.14	331.85	4.68	95
PL-10	0.8	0.6	0.06033	0.00260	0.46339	0.02002	0.05556	0.00095	616.69	92.58	386.61	13.89	348.55	5.82	89
PL-11			0.05084	0.00254	0.37078	0.01836	0.05296	0.00092	235.25	112.02	320.23	13.60	332.66	5.62	96
PL-12			0.04740	0.00259	0.35224	0.01939	0.05397	0.00092	77.87	116.66	306.41	14.56	338.83	5.64	89
PL-13			0.04869	0.00248	0.36907	0.01863	0.05526	0.00084	131.57	123.13	318.97	13.82	346.73	5.13	91

析结果的准确性^[35]。进一步分析锆石标样 91500 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄结果的单点相对偏差,发现当 Ar/He 流速比值为 5、2.5、1.25 和 0.83 时,1 σ 单点分析相对偏差的平均值分别为 3.5%、3.0%、2.2% 和 2.7%,对应的加权平均年龄的相对标准偏差(RSD, $n \geq 4$) 分别为 1.0%、1.9%、1.1% 和 0.6%,即载气和补偿气流速差异越小,1 σ 单点分析相对偏差越小、年龄分析结果的精密度越高^[36]。同时本工作对 Ar/He 流速比值为 1 即气体组合为 0.6/0.6、0.8/0.8 和 1.0/1.0L/min 实验条件下获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄的 1 σ 单点分析相对偏差和 RSD 值进行了比较,发现 He 和 Ar 流速均为 0.6L/min 时 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄的 1 σ 单点分析相对偏差为 2.8%,RSD 值为 0.9% ($n \geq 4$);

He 和 Ar 流速均为 1.0L/min 时 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄的 1 σ 单点分析相对偏差为 3.4%,RSD 值为 2.8% ($n \geq 4$),均较 He 和 Ar 流速均为 0.8L/min 得到的年龄结果的 1 σ 单点分析相对偏差(1.8%)和 RSD(0.5%, $n \geq 4$) 高。显然,较之于 1.0/0.2L/min 的 Ar/He 气体流速组合,当补偿气和载气流速均为 0.8L/min 时锆石 U-Pb 定年分析结果的精密度提高了近 3.4 倍。

图 2 展示了不同 Ar/He 流速组合(即 1.0/0.2、1.0/0.4、1.0/0.8、1.0/1.2、0.6/0.6、0.8/0.8、1.0/1.0L/min)实验条件下,一个完整的分析序列,即锆石标样 91500 作为未知样和同位素比值分馏校正外标对应的加权平均年龄的 1 σ 单点分析相对偏差结果。由图 2 可知,固定补偿气流速为 1.0L/min,



每组均为一个完整分析次序对应加权平均年龄的 1σ 单点分析相对偏差,即 2 个 91500 锆石外标,4~5 个作为未知样的 91500 锆石和 2 个 91500 锆石外标加权平均年龄的 1σ 单点分析相对偏差。

图2 气体流速对 91500 锆石 U-Pb 加权平均年龄的单点分析误差影响

Fig. 2 Effect of gas flow rate on the analytical deviation for U-Pb age of zircon 91500. The 1σ analytical deviations of each group are from a complete assay sequence, which includes 4-5 zircon 91500 as unknown samples bracketed by 2 zircon 91500 as the external calibration standards

载气和补偿气流速越接近,标样和未知样的加权平均年龄的 1σ 单点分析相对偏差越接近,且随着 Ar/He 流速差异减小 1σ 单点分析相对偏差值也越小,当 Ar 和 He 流速均为 0.8 L/min 时达到最小。然而,当 Ar 和 He 流速均降低到 0.6 L/min 或升高到 1.0 L/min 时 1σ 单点分析相对偏差明显升高,表明 Ar/He 流速比值为 1 是应用 LA-ICP-MS 分析技术获得高精度锆石 U-Pb 定年结果的必要条件。进一步以锆石 Plešovice U-Pb 定年分析为例,发现 Ar/He 气体流速组合为 0.95/0.8、0.8/0.8 和 0.8/0.6 L/min 实验条件下获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄的 1σ 单点分析相对偏差平均值分别为 1.9%、1.4% 和 1.6%,再次表明补偿气和载气流速均为 0.8 L/min 是本实验当前仪器配置进行锆石 U-Pb 定年分析的最佳流速值。

2.3 载气 He 和补偿气 Ar 流速影响锆石 U-Pb 定年分析精度的机理

从以上讨论可知,补偿气 Ar 和载气 He 流速的大小影响 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年分析的准确度和精密度。通过对比待分析元素实时信号发现,在使用专配的“squid”信号平滑器条件下,固定补偿气流速为 1.0 L/min,当与载气流速差异越大 ($\Delta_{\text{Ar-He}}$: $\pm 0.2 \sim 0.8$ L/min),分析元素的实时信号

强度值波动越明显,获得的年龄结果精密度和准确度均降低。为考察补偿气和载气流速差异可能造成的元素分馏,本文采用元素分馏指数 (Fractionation)^[37] 衡量了不同 Ar/He 气体流速组合条件下 $^{206}\text{Pb}-^{238}\text{U}$ 的元素分馏程度。以 Fractionation = $(R_1 - R_2)/R_{\text{total}} \times 100\%$ (R_1 为前 1/2 剥蚀时间采集的所有相应同位素比值的平均值, R_2 为后 1/2 剥蚀时间采集的所有相应同位素比值的平均值, R_{total} 为总剥蚀时间内采集的所有相应同位素比值的平均值) 计算得到 He 流速为 0.2、0.4、0.8 和 1.2 L/min (Ar 流速为 1.0 L/min) 时对应的分馏指数数值分别为 3.06%、7.35%、2.61%、1.69% 和 1.36%,可见随着载气流速增加分馏指数整体呈降低趋势,理论上对锆石年龄分析结果的准确性影响越小。但当 He 流速为 1.2 L/min ($\Delta_{\text{Ar-He}}$: -0.2 L/min),锆石 91500 测得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄与参考值存在 18 Ma 的正偏差,显然与上述 Ar/He 气体流速组合对锆石 U-Pb 定年结果影响趋势不一致,推测当前元素分馏效应不是锆石 U-Pb 年龄分析结果的准确度和精密度的主要影响因素^[38]。

为进一步验证载气和补偿气流速变化引起的谱峰干扰可能对分析结果产生影响,本研究首先固定补偿气 Ar 流速为 1.0 L/min,使载气 He 流速分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、0.9 和 1.0 L/min,同时监测 NIST SRM 610 标样中 Th、U 等元素信号强度变化 (35 μm 激光束斑、5 Hz 剥蚀频率和 2 $\mu\text{m}/\text{s}$ 线扫描速度),以及氧化物 (ThO^+/Th^+)、双电荷 ($\text{Th}^{2+}/\text{Th}^+$) 和 $^{238}\text{U}^+ / ^{232}\text{Th}^+$ 比值。结果显示元素信号强度值虽然随 He 流速增加而增加,但变化值并未超过一个数量级。以 U 元素为例,He 流速为 0.2 L/min 和 1.0 L/min 时信号强度分别为 241343 cps 和 382617 cps。且发现对应的 ThO^+/Th^+ 比值分别为 0.137%、0.102%、0.161%、0.228%、0.210% 和 0.378%, $\text{Th}^{2+}/\text{Th}^+$ 双电荷比值未有明显变化,平均值为 $0.36\% \pm 0.039\%$, $^{238}\text{U}^+ / ^{232}\text{Th}^+$ 比值分别为 1.12、1.22、1.19、1.30、1.45 和 1.47。显然,随着载气流速增大,氧化物产生呈增加趋势,当 He 流速为 0.9 L/min 时, U^+/Th^+ 比值大于 1.3,高于 LA-ICP-MS 日常优化的最大允许值^[24]。降低补偿气流速为 0.8 L/min,设定 He 流速在 0.2~0.8 L/min 范围内变化,发现 ThO^+/Th^+ ($< 0.109\%$) 和 $^{238}\text{U}^+ / ^{232}\text{Th}^+$ (< 1.2) 比值均明显降低,而 $\text{Th}^{2+}/\text{Th}^+$ 比值略有增加,平均值为 $0.41\% \pm 0.02\%$ 。可见,针对本研究采用的 LA-ICP-MS 分析仪,当补偿气流速

$\leq 1.0\text{L}/\text{min}$ 和载气流速 $< 0.9\text{L}/\text{min}$,无明显氧化物和双电荷谱峰干扰。

综上所述,推测当固定补偿气流速时,由于载气流速影响激光剥蚀产生的样品气溶胶的运输效率导致锆石 U - Pb 年龄分析结果的准确度和精密度发生变化,即相同时间内,载气流速越低,虽然样品气溶胶的分散性提高,但是样品气溶胶易在剥蚀池内堆积而降低气溶胶运输效率,使得等离子体中分析元素的离子密度降低,信号灵敏度随之下降,同时与补偿气流速匹配程度越低,待分析元素信号强度不稳定性加剧,实时信号呈现不规律变化,从而使得锆石 U - Pb 加权平均年龄结果较参考值有明显偏差和 1σ 单点分析相对偏差增大。当载气流速为 $0.2\text{L}/\text{min}$ 时,锆石 91500 的 $^{206}\text{Pb} - ^{238}\text{U}$ 加权平均年龄值较参考值存在高达 63Ma 的负偏差;当载气流速大于 $0.8\text{L}/\text{min}$ 时,尽管分析信号灵敏度提高,但是高载气流速使得纳秒激光产生的大颗粒样品气溶胶被引入 ICP 导致实时信号强度值波动性增加^[28,39]和氧化物增多,使得锆石 U - Pb 年龄分析结果的准确度和精密度降低。设定载气和补偿气气体流速比值为 1、流速值均为 $0.8\text{L}/\text{min}$ 时,实时信号波动程度降低,锆石 U - Pb 年龄分析结果最佳。虽然在 $0.6\text{L}/\text{min}$ 与 $0.8\text{L}/\text{min}$ 条件下获得的锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄无显著性差异,但是在 $0.6\text{L}/\text{min}$ 条件下 1σ 单点分析相对偏差较高、和谐度较低,推测可能是由于当前仪器工作条件下,补偿气 Ar 和载气 He 流量均为 $0.8\text{L}/\text{min}$ 时样品气溶胶运输效率最优,使得等离子体温度和离子密度更稳定。

3 结论

本文详细研究了激光剥蚀系统的载气 He 和补偿气 Ar 的流速组合对 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 同位素定年结果准确度和精密度的影响,并对 He 和 Ar 流速变化对锆石 U - Pb 定年分析结果产生误差的机理作了深入探讨。实验结果表明样品气溶胶的运输效率是影响锆石 U - Pb 定年分析精度的主要因素。降低载气流速虽提高了样品气溶胶的分散性,但易使气溶胶在剥蚀池内堆积,降低运输效率从而引起等离子体中分析元素的离子密度降低、信号灵敏度下降,且载气流速越小与补偿气匹配度越低,元素信号强度不稳定性加剧、实时信号呈现不规律波动,导致锆石 U - Pb 定年分析精度降低。当载气 He 流速为 $0.2\text{L}/\text{min}$ 时锆石 U - Pb 定年分析精度达到最低;当 He 流速大于 $0.8\text{L}/\text{min}$ 时,高载气流

速降低了样品气溶胶分散性使得大颗粒气溶胶被引入 ICP,增加了实时信号强度值波动性和氧化物的产生,也导致锆石 U - Pb 年龄分析精度降低。当前实验条件下,补偿气 Ar 和载气 He 流速均为 $0.8\text{L}/\text{min}$ 为最佳气体流速组合,锆石 U - Pb 定年分析精度最佳,分析准确度提高了 6% ,精确度提高了 3.4 倍。

本研究工作得出激光剥蚀系统气体流速组合影响样品气溶胶运输效率,是 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 定年分析的一个重要因素,总体上载气 He 和补偿气 Ar 流速值差异越小,分析精度越高。实际分析中,综合考虑分析结果的准确度和精密度,He 和 Ar 具体的流速可依据使用的 LA 样品剥蚀系统和 ICP - MS 仪器配置而确定。该工作是本实验室进一步开展提高地质样品中的主微量元素 LA - ICP - MS 分析方法准确性和减小不确定度等研究工作的基础,也对相关实验室拟建立准确可靠的锆石 U - Pb 定年 LA - ICP - MS 分析方法具有参考意义。

4 参考文献

- [1] Lee J, Williams I, Ellis D. Pb, U and Th diffusion in nature zircon[J]. Nature, 1997, 390: 159 - 162.
- [2] Wu Y B, Zheng Y F. Genesis of zircon and its constraints on interpretation of U - Pb age [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(15): 1554 - 1569.
- [3] Cherniak D J, Watson E B. Pb diffusion in zircon [J]. Chemical Geology, 2000, 172(1 - 2): 5 - 24.
- [4] Nardi L V S, Formoso M L L, Müller I F, et al. Zircon/rock partition coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb, and Ta in granitic rocks: Uses for provenance and mineral exploration purposes [J]. Chemical Geology, 2013, 335: 1 - 7.
- [5] 王先广, 刘战庆, 刘善宝, 等. 江西朱溪铜钨矿细粒花岗岩 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 定年和岩石地球化学研究 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 592 - 599.
Wang X G, Liu Z Q, Liu S B, et al. LA - ICP - MS zircon U - Pb dating and petrologic geochemistry of fine-grained granite from Zhuxi Cu - W deposit, Jiangxi Province and its geological significance [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5): 592 - 599.
- [6] Schaltegger U, Schmitt A K, Horstwood M S A. U - Th - Pb zircon geochronology by ID - TIMS, SIMS, and laser ablation ICP - MS: Recipes, interpretations, and opportunities [J]. Chemical Geology, 2015, 402: 89 - 110.
- [7] Kröner A, Wan Y S, Liu X M, et al. Dating of zircon from high-grade rocks: Which is the most reliable method?

- [J]. *Geoscience Frontiers*, 2014, 5(4): 515-523.
- [8] Liu Y, Li X H, Li Q L, et al. Precise U-Pb zircon dating at a scale of <5micron by the CAMECA 1280 SIMS using a Gaussian illumination probe [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(4): 845-851.
- [9] Fryer B J, Jackson S E, Longerich H P. The application of laser ablation microprobe - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to *in situ* (U) - Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 1993, 109(1-4): 1049-1064.
- [10] Klotzli U, Klotzli E, Gunes Z, et al. Accuracy of laser ablation U-Pb zircon dating: Results from a test using five different reference zircons [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2009, 33(1): 5-15.
- [11] 范晨子, 胡明月, 赵令浩, 等. 锆石铀-铅定年激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱原位微区分析进展[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 29-46.
- Fan C Z, Hu M Y, Zhao L H, et al. Advances in *in situ* microanalysis of U-Pb zircon geochronology using laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(1): 29-46.
- [12] Solari L A, Ortega - Obregón C, Bernal J P. U - Pb zircon geochronology by LA - ICPMS combined with thermal annealing: Achievements in precision and accuracy on dating standard and unknown samples [J]. *Chemical Geology*, 2015, 414: 109-123.
- [13] Li X H, Liu X M, Liu Y S, et al. Accuracy of LA - ICPMS zircon U - Pb age determination: An inter - laboratory comparison [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58(10): 1722-1730.
- [14] Allen C M, Campbell I H. Identification and elimination of a matrix - induced systematic error in LA - ICP - MS $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ dating of zircon [J]. *Chemical Geology*, 2012, 332-333: 157-165.
- [15] Luo T, Hu Z C, Zhang W, et al. Water vapor - assisted "universal" nonmatrix - matched analytical method for the *in situ* U - Pb dating of zircon, monazite, titanite, and xenotime by laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(15): 9016-9024.
- [16] Košler J, Jackson S, Yang Z, et al. Effect of oxygen in sample carrier gas on laser - induced elemental fractionation in U - Th - Pb zircon dating by laser ablation ICP - MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(5): 832-840.
- [17] 王辉, 汪方跃, 关炳庭, 等. 激光能量密度对 LA-ICP-MS 分析数据质量的影响研究 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 609-619.
- Wang H, Wang F Y, Guan B T, et al. Effect of laser energy density on data quality during LA - ICP - MS measurement [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 609-619.
- [18] 周亮亮, 魏均启, 王芳, 等. LA-ICP-MS 工作参数优化及在锆石 U-Pb 定年分析中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 350-359.
- Zhou L L, Wei J Q, Wang F, et al. Optimization of the working parameters of LA - ICP - MS and its application to zircon U - Pb dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4): 350-359.
- [19] 于超, 杨志明, 周利敏, 等. 激光焦平面变化对 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年准确度的影响 [J]. *矿床地质*, 2019, 38(1): 21-28.
- Yu C, Yang Z M, Zhou L M, et al. Impact of laser focus on accuracy of U - Pb dating of zircons by LA - ICPMS [J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(1): 21-28.
- [20] Günther D, Horn I, Hattendorf B. Recent trends and developments in laser ablation - ICP - mass spectrometry [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(1): 4-14.
- [21] Schilling G D, Andrade F J, Barnes J H, et al. Continuous simultaneous detection in mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(20): 7662-7668.
- [22] Hattendorf B, Hartfelder U, Günther D. Skip the beat: Minimizing aliasing error in LA - ICP - MS measurements [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(3): 591-602.
- [23] Norris C A, Danyushevsky L, Olin P, et al. Elimination of aliasing in LA - ICP - MS by alignment of laser and mass spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(4): 733-739.
- [24] Tan X J, Koch J, Günther D, et al. *In situ* element analysis of spodumenes by fs - LA - ICPMS with non - matrix - matched calibration: Signal beat and accuracy [J]. *Chemical Geology*, 2021, 583: 120463.
- [25] Tunheng A, Hirata T. Development of signal smoothing device for precise elemental analysis using laser ablation - ICP - mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(7): 932-934.
- [26] Müller W, Shelley M, Miller P, et al. Initial performance metrics of a new custom - designed ArF excimer LA - ICP - MS system coupled to a two - volume laser - ablation cell [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(2): 209-214.
- [27] Hu Z C, Liu Y S, Gao S, et al. A "wire" signal smoothing device for laser ablation inductively coupled

- plasma mass spectrometry analysis [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2012, 78: 50 – 57.
- [28] Kon Y, Yokoyama T D, Ohata M. Analytical efficacy of a gas mixer and stabilizer for laser ablation ICP mass spectrometry [J]. *ACS Omega*, 2020, 5 (43): 28073 – 28079.
- [29] Günther D, Heinrich C A. Enhanced sensitivity in laser ablation – ICP mass spectrometry using helium – argon mixtures as aerosol carrier [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(9): 1363 – 1368.
- [30] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA – ICP – MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1 – 2): 34 – 43.
- [31] Ludwig K R. User's manual for Isoplot/Ex, version 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel [R]. Berkeley: Berkeley Geochronology Center, 2012: 1 – 75.
- [32] Horn I, Günther D. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation – induced aerosols: Implications for LA – ICP – MS [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 207(1 – 4): 144 – 157.
- [33] Wiedenbeck M, Allé P, Corfu F, et al. Three natural zircon standards for U – Th – Pb, Lu – Hf, trace element and REE analyses [J]. *Geostandards Newsletter*, 1995, 19(1): 1 – 23.
- [34] Sláma J, Košler J, Condon D J, et al. Plešovice zircon— A new natural reference material for U – Pb and Hf isotopic microanalysis [J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(1 – 2): 1 – 35.
- [35] Luo T, Hu Z C, Zhang W, et al. Reassessment of the influence of carrier gases He and Ar on signal intensities in 193nm excimer LA – ICP – MS analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(10): 1655 – 1663.
- [36] 栾燕, 何克, 谭细娟. LA – ICP – MS 标准锆石原位微区 U – Pb 定年及微量元素的分析测定 [J]. *地质通报*, 2019, 38(7): 1206 – 1218.
Luan Y, He K, Tan X J. *In situ* U – Pb dating and trace element determination of standard zircons by LA – ICP – MS [J]. *Geological Bulletin of China*, 2019, 38(7): 1206 – 1218.
- [37] 李艳广, 汪双双, 刘民武, 等. 斜锆石 LA – ICP – MS U – Pb 定年方法及应用 [J]. *地质学报*, 2015, 89(12): 2400 – 2418.
Li Y G, Wang S S, Liu M W, et al. U – Pb dating study of baddeleyite by LA – ICP – MS: Technique and application [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(12): 2400 – 2418.
- [38] 汪双双, 韩延兵, 李艳广, 等. 利用 LA – ICP – MS 在 16 μm 和 10 μm 激光束斑条件下测定独居石 U – Th – Pb 年龄 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35(4): 349 – 357.
Wang S S, Han Y B, Li Y G, et al. U – Th – Pb dating of monazite by LA – ICP – MS using ablation spot sizes of 16 μm and 10 μm [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 349 – 357.
- [39] Xiong D Y, Guo L F, Liu C X, et al. Analytical effect of stabilizer volume and shape on zircon U – Pb dating by nanosecond LA – ICP – QMS [J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2022, 13(13): 1 – 12.

Effect of Gas Flow Rates in Laser Ablation System on Accuracy and Precision of Zircon U – Pb Dating Analysis by LA – ICP – MS

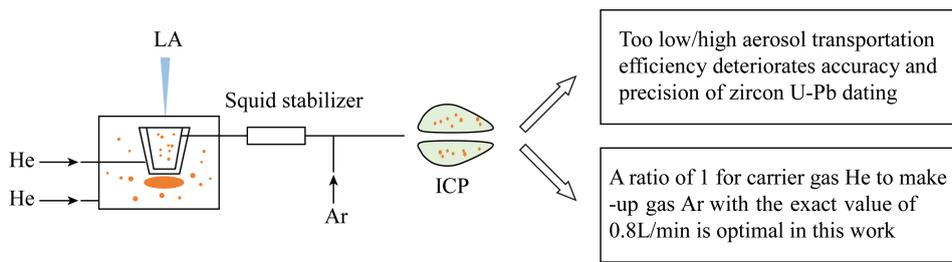
TAN Xijuan^{1,2}, GUO Chao^{1,2}, FENG Yonggang^{1,2}, ZHOU Yi^{1,2}, LIANG Ting^{1,2*}

(1. College of Earth Sciences and Land Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Laboratory of Mineralization and Dynamics, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The effect of carrier gas (He) and make-up gas (Ar) flow rate on zircon U – Pb dating analysis by LA – ICP – MS was studied.
- (2) A ratio of 1 for He to Ar with the exact value of 0.8L/min yielded the highest ²⁰⁶Pb/²³⁸U age concordance values (91% – 96%).
- (3) Zircon dating analysis can be improved *via* optimizing sample aerosol transportation efficiency, with accuracy enhanced by 6% and precision increased by 3.4 times.



ABSTRACT

BACKGROUND: Despite zircon U-Pb dating analysis by LA-ICP-MS receiving wide acceptance, it remains a challenge to obtain results with high accuracy and precision. It is known that gas flow rates of LA system can affect the signal stability of ICP-MS and thus result in impacts on analytical uncertainty of zircon U-Pb dating. However, the exact effects and mechanism of gas flow rates on zircon U-Pb dating analysis are still unclear.

OBJECTIVES: To thoroughly understand the influence of gas flow rates on the analytical uncertainty of zircon U-Pb dating, and to provide valuable information to propose a reliable and robust LA-ICP-MS approach for zircon U-Pb dating analysis.

METHODS: By applying zircon standard samples of Harvard 91500 and Plešovice as researching subjects, ICP-MS connected to a 193nm nanosecond laser ablation system was used to investigate the influence of gas flow rate settings on accuracy and precision of U-Pb dating analysis.

RESULTS: With fixed make-up gas (Ar) of 1.0L/min, the average $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages of Harvard 91500 were found to increase from $1002.0 \pm 10.4\text{Ma}$ (1σ) to $1083.0 \pm 6.8\text{Ma}$ (1σ) with increasing carrier gas (He) from 0.2 to 1.2L/min. Thus, it was clear that the sample aerosol transportation efficiency can greatly affect the analytical accuracy of zircon U-Pb dating. Furthermore, when the He flow rate was higher than 0.8L/min, the analytical accuracy and precision of zircon U-Pb dating decreased due to the increased signal intensity oscillations and formation of oxides from the introduction of large particles of sample aerosols. The comparison of the data of Plešovice obtained under 0.95/0.8, 0.80/0.8 and 0.8/0.6L/min for He/Ar gas flow rate patterns indicated that there were no significant differences in U/Pb weighted average age. However, the relative deviation of 1σ single-point analysis was the smallest (1.4%) when the Ar and He flow rates were both 0.8L/min.

CONCLUSIONS: The analytical accuracy and precision of zircon U-Pb dating by LA-ICP-MS can be improved by optimizing the gas flow rate setting of carrier gas and make-up gas, and highly recommending 0.8L/min of both Ar and He.

KEY WORDS: carrier gas (He) flow rate; make-up gas (Ar) flow rate; aerosol transportation efficiency; zircon U-Pb dating; analytical accuracy and precision; LA-ICP-MS