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 Liang-liang, WEI Jun-qi, WANG Fang, et al. Optimizationof 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.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201701160007】

LA – ICP – MS 工作参数优化及在锆石 U – Pb 定年分析中的应用

周亮亮, 魏均启, 王芳, 仇秀梅

(湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034)

摘要: 将激光器(LA)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP – MS)联用避免了溶液分析繁琐、耗时的前处理操作,减少了样品制备过程中可能带来的污染,同时又具备分析成本低、测试速度快、分析数据精度高等优势。本文将 LA 与 ICP – MS 联接使用,通过激光能量密度和剥蚀频率组合来讨论较低的元素分馏效应,同时匹配 RF 功率、采样深度、载气及 He 气流速等主要工作参数以获得较高的元素信号灵敏度和稳定性,从而得到仪器最优工作参数组合,建立了可靠的锆石 U – Pb 定年方法。通过对锆石标样 91500、GJ – 1 及 Plešovic 互测结果表明,其$^{206}Pb/^{238}U$ 加权平均年龄分别为 1063.9 ±6.0 Ma(2σ, n = 20)、600.3 ±2.6 Ma(2σ, n = 27)及 337.6 ±1.7 Ma(2σ, n = 20),测试结果准确度和精度均在 1% 范围内,与前人报道的误差范围一致。使用优化后的仪器参数对来自鄂东南铜绿山矿区石英正长闪长玢岩岩体中的实际锆石样品进行测试,获得其$^{206}Pb/^{238}U$ 年龄与前人研究结果基本一致,表明本法能准确地对锆石进行定年分析。

关键词: 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; 参数优化; 元素分馏指数; 信号灵敏度; 信号稳定性; $^{206}Pb/^{238}U$ 加权平均年龄

中图分类号: O657.63; P597.3 **文献标识码:** A

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA – ICP – MS)是由 Gray(1985 年)、Houk(1987 年)、Arrowsmith(1987 年)等在 ICP – MS 的基础上使用激光器进样的方式,实现了样品固体分析技术[1]。与传统的溶液进样相比,使用 LA – ICP – MS 仪器进行测试分析不需要繁琐的前处理操作,这样减少了样品制备过程中可能造成的污染及损耗,同时又具备快速高效、分析数据准确、成本低等优点,近年来被广泛应用于地质和环境等研究领域。在地质领域的应用包括富铀副矿物的 U – Pb 定年、流体包裹体成分分析、单矿物微区原位分析及同位素组成分析(LA – MC – ICP – MS)等[1-10]。在微区年代学的研究中,由于锆石具有低普通铅,高 U、Th,低离子扩散率,高封闭温度等特点,成为 U – Pb 定年法中最理想的测试对象[11]。

采用 LA – ICP – MS 对锆石 U – Pb 定年,其精确测量的关健在于保证被分析元素具有足够高的灵敏度、进样信号稳定性(RSD 低值),以及对激光剥蚀锆石行为过程中产生的元素分馏效应进行有效控制和校正。涉及的相关技术有两个:一是采用有效的方法对元素分馏效应、质量漂移进行校正;二是寻找适合锆石定年测试的仪器参数,以降低剥蚀过程中产生的分馏效应,同时又要保证被分析元素具有足够高的灵敏度和足够低的 RSD 值。对元素分馏效应和质量漂移的校正是通过 ICPMSDataCal 10.1 程序处理软件以及测试序列首

收稿日期: 2017 – 01 – 16; **修回日期:** 2017 – 07 – 19; **接受日期:** 2017 – 07 – 24

基金项目: 湖北省国土资源厅行业科研专项——LA – ICP – MS 锆石 U – Pb 定年技术在鄂东南多金属矿床成因中的应用研究(ETZ2016A12)

作者简介: 周亮亮,助理工程师,地质学专业。E-mail: 704276326@qq.com。

尾的两组标样来实现。本文着重对激光器的能量密度、剥蚀频率、He 气流速以及质谱仪的 RF 功率、采样深度、载气(Ar 气)流速等主要工作参数进行优化,实验采用激光能量密度和剥蚀频率组合来讨论元素分馏效应,通过 ICP – MS 工作参数的调谐及载气(Ar 气)和 He 气的匹配来提高分析信号灵敏度及稳定性,并将之应用于锆石 U – Pb 定年,所得结果令人满意。

1　实验部分

1.1　实验设计

1.1.1　ICP – MS 工作参数优化

本次对 ICP – MS 仪器参数优化的主要目的是为了提高元素分析灵敏度、降低氧化物和双电荷产率的干扰,具体操作如下:质谱仪点火成功并稳定 30 min 后,蠕动泵以 0.15 r/s 的转速引入 1 μg/L 的 Agilent 调谐液,对仪器主要的工作参数(RF 线圈功率、RF 匹配、采样深度及载气流速等)进行自定义调谐,使低、中、高质量数的灵敏度(通过监控 $^{7}Li^{+}$、$^{89}Y^{+}$、$^{205}Tl^{+}$元素来实现)以及氧化物、双电荷产率(通过监控 CeO^{+}/Ce^{+} 和 Ce^{2+}/Ce^{+} 来实现)信号达到最优状态。

1.1.2　LA 参数优化

首先固定激光束斑大小及 He 气流量,对激光能量密度和剥蚀频率进行组合实验,综合比对 $^{206}Pb – ^{238}U$ 元素分馏程度、^{238}U 的信号灵敏度及 RSD 值,确定该条件下最优的能量密度和剥蚀频率组合;然后固定激光束斑大小、能量密度及剥蚀频率,调整 He 气流速,再次对比 $^{206}Pb – ^{238}U$ 元素分馏程度、^{238}U 的信号灵敏度及 RSD 值,得到该条件下的最优 He 流量。

1.2　样品前处理

首先将待测锆石标样 91500、GJ – 1(或 Plešovic)和 NIST 610 分别胶粘在载玻片上,放上 PVC 环,然后将环氧树脂和固化剂充分混合后注入 PVC 环内,待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离,在 3000 目、5000 目、7000 目的碳化硼砂纸上画“8”字分别对靶进行粗抛和细抛,直至样品露出光洁的表面,再用 1 μm 抛光水对样品表面进行抛光。在样品测试前用无水乙醇擦拭样品表面,避免样品表面可能存在的污染。

1.3　仪器测量条件及分析

测试仪器采用美国 Coherent Inc 公司生产的 GeoLasPro 全自动版 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统(LA)和美国 Agilent 公司生产的 7700X 型电感耦合等离子质谱仪(ICP – MS)联用构成的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析系统(LA – ICP – MS),优化后的仪器测量参数见表 1。

本次实验是在湖北省地质实验测试中心激光剥蚀实验室完成。

表 1　LA – ICP – MS 主要工作参数

Table 1　Main working parameters of LA-ICP-MS

激光剥蚀系统(LA)		电感耦合等离子体质谱仪(ICP – MS)	
分析参数	工作条件	分析参数	工作条件
单脉冲能量(mJ)	80	RF 功率(W)	1450
能量密度(J/cm^2)	6	RF 匹配(V)	1.80
剥蚀频率(Hz)	7	采样深度(mm)	6.0
束斑直径(μm)	32	载气流速(L/min)	1.10
He 气流速(mL/min)	750	信号采集模式	TRA

锆石定年测试分析采用点剥蚀的方式,以 91500 为外标,GJ – 1 或 Plešovic 为监控标样。每测定 5 个样品点测定一组锆石标样(“2 个主标 + 1 个监控标样”为一组),即测试时采用“一组标准 + 5 个样品 + 一组标准”的测试流程。背景采集时间 10 s,样品剥蚀时间 40 s,管路吹扫时间 10 s,信号采集时间总共60 s。在整个测试过程中,列表首尾两组标准对仪器的质量歧视和漂移进行校正[11],样品的同位素比值和元素含量采用 ICPMSDataCal 10.1 进行处理分析,加权平均年龄的计算及锆石年龄谐和图的绘制采用 Isoplot 3.0 软件来完成。

2　结果与讨论

2.1　Squid 匀化器

LA 和 ICP – MS 联用测试样品时,由于激光器规律的剥蚀使得样品的瞬间进样量突然增大,导致 ICP – MS 检测过程中信号出现明显的跳峰。激光剥蚀系统进样器造成的样品粉末不均匀传输,导致 ICP – MS 分析信号不稳定,对测试结果的精度会造成影响,故本实验室在 LA 和 ICP – MS 间联接 Squid 匀化器装置以达到稳定分析信号的目的。该匀化器研制于澳大利亚国立大学,由 10 根长度不同的细 PV 管组成,能有效降低由激光剥蚀样品而产生的信号波动,达到平滑信号的作用[12 – 13]。

经测试研究表明(图 1):在无匀化器条件下,激光器对样品进行剥蚀,随着剥蚀频率的增加,样品信号的波动有减缓的趋势,但分析信号仍可见明显的波谷波峰;加装 Squid 匀化器进样较无匀化器进样

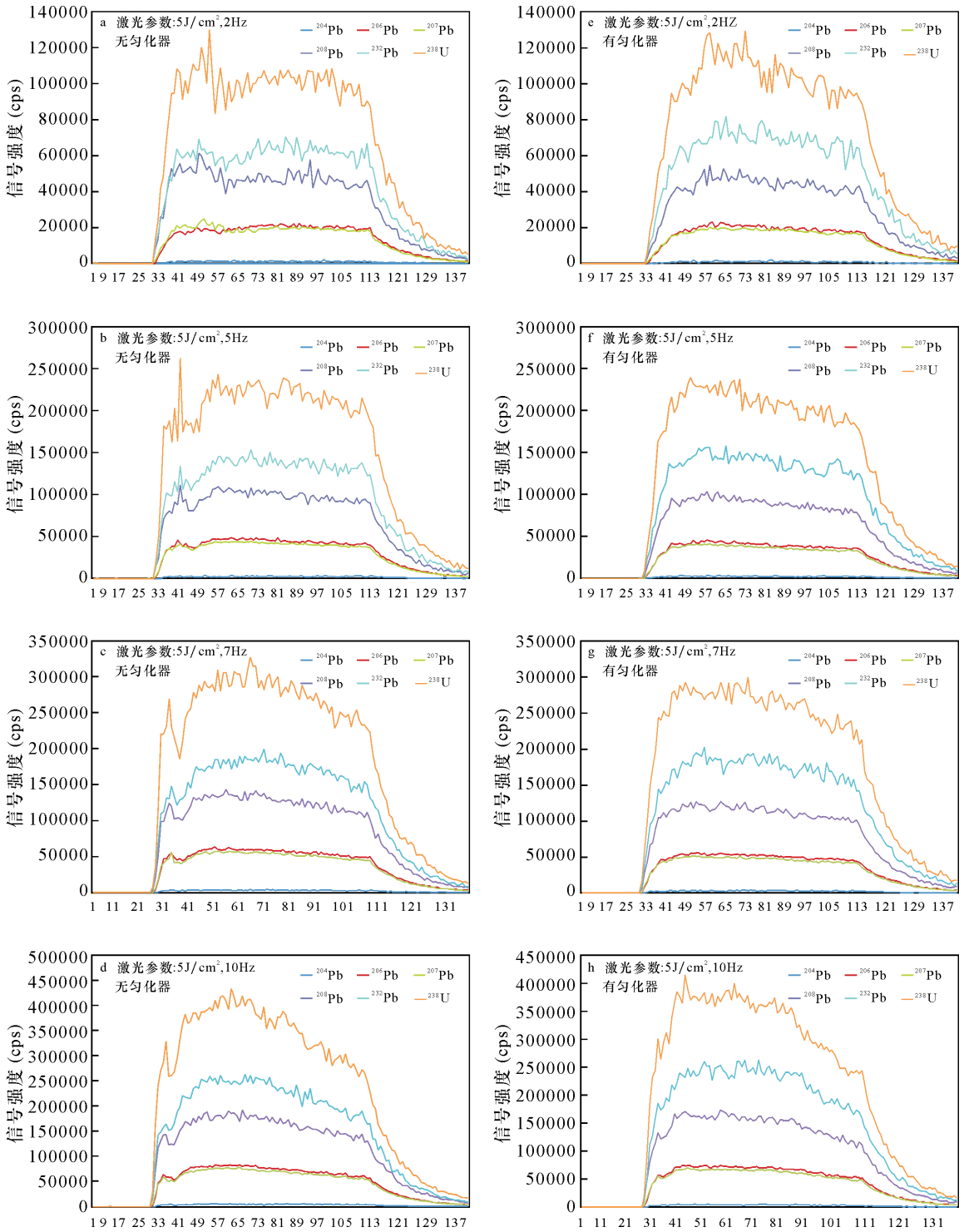


图 1　有无匀化器装置进样信号稳定性对比

Fig. 1　A comparison of signal stability with and without smoothing unit

时的信号更稳定,且分析信号波动的幅度有所减小,有明显匀化作用;并且在中频的剥蚀条件下对样品进行剥蚀的匀化效果最佳,而在低频及高频的剥蚀条件下对样品剥蚀信号的匀化效果相对就不理想。本实验室推荐当 Squid 匀化器与相干公司激光剥蚀系统原装剥蚀池搭配使用时,使用中频条件对样品进行剥蚀可以较好地发挥其匀化性能。

2.2　激光剥蚀方式及束斑大小

在应用研究中,希望使用尽可能小的剥蚀束斑;而在分析技术中,希望使用尽可能大的剥蚀束斑。

在实际锆石定年测试中可见岩浆岩锆石晶形一般较好,颗粒也相对较大;碎屑岩锆石晶形最差,颗粒相对较小,并且常有裂隙发育;而变质岩锆石常常介于两者之间。本文遵循保证足够的信号灵敏度并尽可能选择小的束斑大小的原则[14-15],结合定年测试中可能遇到的各类锆石样品,最终选定采用点剥蚀方式和直径为 32 μm 的剥蚀束斑。

2.3　激光剥蚀频率和能量密度

激光器剥蚀频率及能量密度的变化和样品实时剥蚀量的变化紧密相关,若激光剥蚀频率或能量密度过低,都将导致元素信号灵敏度降低,精密度变差;反之,若激光剥蚀频率或能量密度过高,则会对样品的剥蚀深度迅速加深,导致明显的元素分馏效应[16]。本实验根据锆石颗粒的实际大小,考虑到过高的剥蚀频率或能量密度都有可能将锆石击穿,导致不能采集到足够的信号数据,从而影响定年精确度,故实验设计选取合适的频率(1 ~ 10 Hz)和能量密度(1 ~ 10 J/cm^2)对元素分馏效应、信号灵敏度及稳定性 RSD 进行优化实验。

实验采用的元素分馏指数(F)来衡量不同激光剥蚀条件下^{206}Pb – ^{238}U 元素分馏程度[17-18]:

$$F = (r_1 - r_2)/R_{total} \times 100\%$$

式中:R_{total}指在总剥蚀时间区间内,采集的所有相应同位素比值的平均值;r_1指在前 1/2 剥蚀时间区间内,采集的所有相应同位素比值的平均值;r_2指在后 1/2 剥蚀时间区间内,采集的所有相应同位素比值的平均值。

实验测试对象选用均匀的玻璃标样 NIST 610,固定选取激光剥蚀束斑直径为 32 μm,He 气流量为 800 mL/min,变换激光能量密度(1 ~ 10 J/cm^2)和剥蚀频率(1 ~ 10 Hz)对玻璃标样 NIST 610 进行剥蚀。由图 2 数据可知:根据较低的^{206}Pb – ^{238}U 元素分馏指数(< 2%)及较高^{238}U 信号灵敏度(计数 > 850000 cps)的选取原则,符合条件的激光能量密度和剥蚀频率的参数组合有 6 J/cm^2 ×6 Hz、6 J/cm^2 ×7 Hz、6 J/cm^2 ×8 Hz、7 J/cm^2 ×9 Hz、10 J/cm^2 ×8 Hz,单独对这五组参数组合进行进样信号稳定性对比实验,其 RSD 值分别为 1.53%、1.65%、1.84%、2.57% 和 5.85%。

实验目的是为了降低激光在样品剥蚀过程中产生的元素分馏效应,同时又要保证有足够高的灵敏度及稳定性。综上对比,当能量密度为6 J/cm^2,剥蚀频率为 7 Hz 时,锆石样品不易被打穿并且保证其^{206}Pb – ^{238}U 元素分馏程度和 RSD 值足够低,同时该参数条件还能保证有足够高的元素灵敏度。

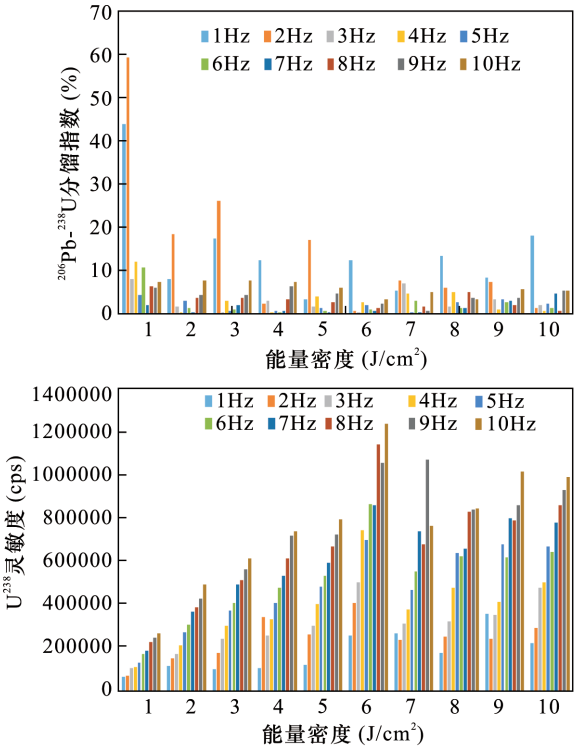


图 2　不同激光参数条件剥蚀 NIST 610 的^{206}Pb – ^{238}U 分馏指数和^{238}U 灵敏度

Fig. 2　^{206}Pb-^{238}U fractional index and ^{238}U sensitivity of NIST 610 denudated under different laser parameters

2.4　He 气流速

由前人的研究表明,使用 He 气作为激光剥蚀系统的载气能有效地减少样品在管壁上的沉积[19],降低整个质量范围内的背景强度[20],以及提高传输过程的效率,从而降低检出限,提高灵敏度。故本实验采用 He 气作为激光剥蚀系统的载气。通常开机后待 ICP – MS 点火成功并稳定一段时间后再缓慢提高 He 气流速、过低的 He 气流速会导致进样慢,测试效率低;过高的 He 气流速又会导致进样信号不稳定以及灵敏度下降等问题,故为了选择合适的 He 气流速,本实验室设计了 He 气流速范围在 700 ~ 900 mL/min,增量为 50 mL/min 的对比实验,观察不同 He 气流速条件下对应的^{238}U 的信号灵敏度以及完全进样后的 RSD 值。

从图 3 数据可知:随着 He 气流速的增大,^{238}U 的灵敏度和 RSD 值随之变小。综合分析不同 He 气流速条件下^{238}U 的计数值及 RSD 值,750 mL/min 的 He 气流速相对较优,该条件下既能保证高灵敏度(^{238}U 计数≈30000 cps,元素采集时间 30 ms),又能得到较低的 RSD 值(<4%)。

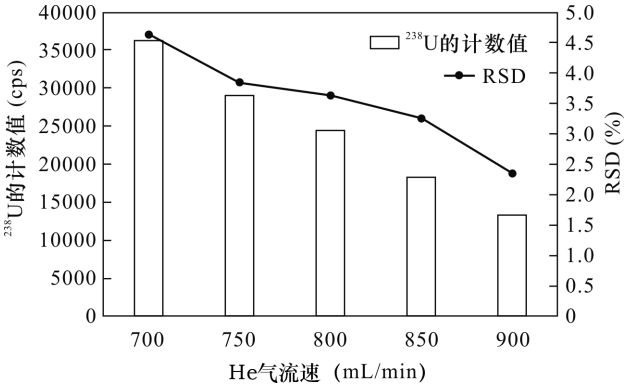


图 3　不同 He 气流速条件对应的^{238}U 的计数值及 RSD 值

Fig. 3　The ^{238}U count and RSD value in different He gas velocity conditions

3　锆石年龄标准物质和实际锆石样品分析

3.1　锆石年龄标准物质分析

锆石年龄标准物质通常需要具有均匀的、谐和的放射性 Pb/U 比值,低^{204}Pb 含量,中等 U 含量,虽然此前也有研究者尝试用合成锆石来代替天然锆石年龄标准物质,但是由于 Pb 无法进入锆石结构以及晶格应力作用使得这项尝试失败[21]。因此,天然锆石年龄标准物质在 LA - ICP - MS 锆石定年中起着举足轻重的作用,本实验室配备的锆石年龄标准物质有 91500、GJ - 1 及 Plešovic 三种,用其中两种锆石年龄标准物质分别作为主标和监控标样,剩余的一种锆石年龄标准物质作为未知样品来检验优化后的仪器参数条件下定年的准确度。

(1)91500 锆石:呈褐色,产自加拿大安大略省的 Renfrew,该地区的主要岩石是变质正长片麻岩,并有正长伟晶岩侵入,是目前世界上应用最广泛的 U - Pb、Lu - Hf 和氧同位素固体标准[22-23]。Wiedenbeck 等[22-23]报道的 91500 锆石的^{206}Pb/^{238}U 和 ^{207}Pb/^{206}Pb 的同位素稀释 - 热电离质谱(ID - TIMS)年龄分别为 1062.4 ±0.8 Ma 和 1065.4 ±0.6 Ma,该锆石年龄基本谐和。此外报道的 TIMS 测定 91500 锆石的^{207}Pb/^{206}Pb 年龄有 1066.5 ± 1.4 Ma[24]、1065.5 ± 1.1 Ma[25]、1065.5 ± 0.5 Ma[26]、1065.6 ±2.2 Ma[27]以及 1065.4 ±0.6 Ma[28]。

本组实验采用 LA - ICP - MS 优化后的参数组合对 91500 锆石年龄标准物质进行剥蚀,以锆石 GJ - 1为外标,对 20 个 U - Pb 数据点进行分析,发现数据点基本位于谐和线上(图 4a),测试的^{206}Pb/^{238}U加权平均年龄为 1063.9 ±6.0 Ma(2σ,n = 20)(图 4b),与前人报道的 1065 Ma 年龄推荐值基本吻合。^{206}Pb/^{238}U 定年准确度为 0.70%,精度为 0.56%。

(2)GJ - 1 锆石:该锆石呈无色 - 褐色,产地不明,推测可能来自东非的伟晶岩[29],阴极发光图像显示其不具有明显的环带,为澳大利亚 MacQuarie 大学大陆地球化学与成矿作用研究中心实验室的 U - Pb测定标准锆石。Jackson 等[30]报道^{207}Pb/^{206}Pb 的 TIMS 精确年龄为 608.5 ±0.4 Ma,^{207}Pb/^{235}U 平均比值为 0.8093 ±0.0009,^{206}Pb/^{238}U 平均比值为 0.09761 ±0.00011,对应的^{207}Pb/^{235}U 和^{206}Pb/^{238}U 年龄分别为 601.6 ±1.3 Ma 和 599.8 ±1.7 Ma,TIMS 年龄结果显示不谐和,但其 LA - ICP - MS 分析结果显示谐和。

本组实验采用 LA - ICP - MS 优化后的参数组合对 GJ - 1 锆石年龄标准物质进行剥蚀,以锆石 91500 为外标,对 20 个 U - Pb 数据点进行分析,发现数据点基本位于谐和线上(图 4c),测试的^{206}Pb/^{238}U 加权平均年龄为 600.3 ±2.6 Ma(2σ,n = 27)(图 4d),定年准确度为 0.45%,精度为 0.43%。

(3)Plešovic 锆石:该锆石呈浅粉色至褐色,产自捷克波希米亚山丘南部的富钾麻粒岩,阴极发光图像显示其具有明显的环带,为挪威卑尔根大学地球科学系实验室 U - Pb 测定标准。Sláma 等[31]报道该锆石 U - Pb 年龄谐和,^{206}Pb/^{238}U 的 ID - TIMS 年龄为 337.13 ±0.37 Ma(95% 的置信度),SIMS 年龄为 341.4 ±1.3 Ma(2σ,n = 61)。此外,卑尔根大学、纽芬兰纪念大学以及德国歌德大学三个不同的 LA - ICP - MS实验室对其测定的^{206}Pb/^{238}U 年龄分别为 338 ± 1 Ma(2σ, n = 61)、336 ± 1 Ma(2σ, n = 48)和 338 ± 1 Ma(2σ,n = 48)。

本组实验采用 LA - ICP - MS 优化后的参数组合对 Plešovic 锆石年龄标准物质进行剥蚀,以锆石 91500 为外标,对 20 个 U - Pb 数据点进行分析,发现数据点基本位于谐和线上(图 4e),测试的^{206}Pb/^{238}U 加权平均年龄为 337.6 ±1.7 Ma(2σ,n = 20)(图 4f),定年准确度为 0.50%,精度为 0.49%。

3.2　鄂东南铜绿山石英正长闪长玢岩锆石分析

锆石样品 ZK6 采自鄂东南地区矽卡岩型铜铁金矿床中的石英正长闪长玢岩岩体,本次用于定年的锆石为深褐色、透明 - 半透明,呈自形 - 半自形长柱状,粒度较大,长轴约 150 ~ 250 μm 不等,长宽比在 3∶1 至 1∶1 之间。阴极发光图像显示大多数锆石内部结构都具有分区特征,即具有黑色的核心和清晰的环带。

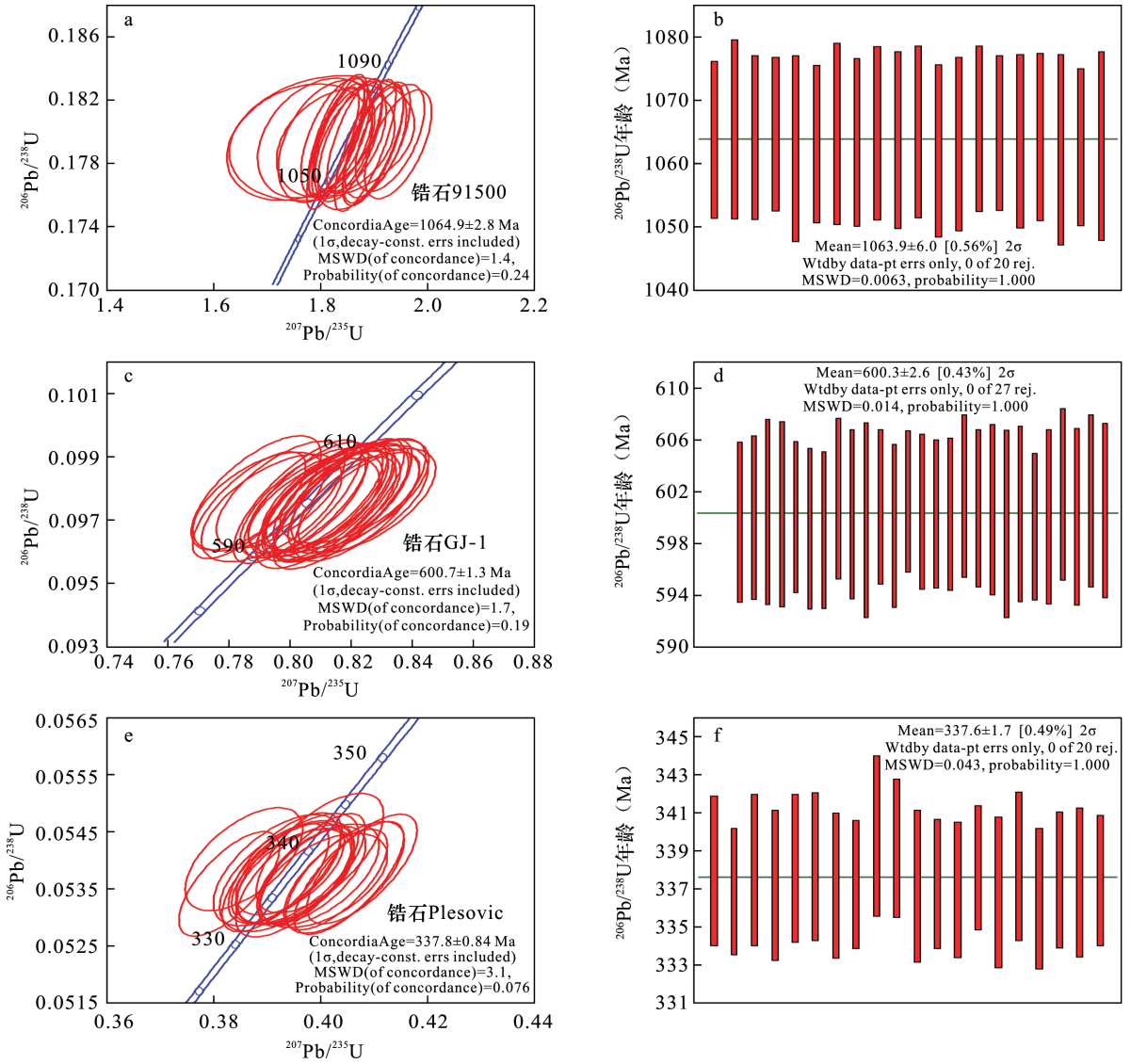


图 4　系列锆石标样的$^{206}Pb/^{238}U$ 谐和图及加权平均年龄

Fig. 4　The $^{206}Pb/^{238}U$ harmonic diagrams and weighted average ages of series of zircon samples

本次测试采用 LA－ICP－MS 方法，在 32 μm 束斑大小、7 Hz 剥蚀频率、6 J/cm^2 激光能量密度及 750 mL/min 的 He 气流速条件下，使用 1540 W 的 RF 功率、1.80 V 的 RF 匹配、6.0 mm 采样深度及 1.10 L/min 载气流速（Ar 气）等工作参数对清晰环带部分随机测试 17 个点，获得$^{206}Pb/^{238}U$ 的加权平均年龄（图 5b）为 140.6±1.0 Ma（2σ，$n=20$），与黄圭成等应用 LA－ICP－MS 法所测得的铜绿山矿区石英正长闪长玢岩 140±2 Ma 的年龄[32] 基本吻合，与 Li 等（2010）[33] 和 Xie 等（2011）[34] 所报道的样品位置和年龄数值一致，说明利用本法所测数据可靠。样品中部分数据点偏离谐和线（图 5a），可能是由于样品中的^{207}Pb 信号太低，从而使接收信号波动性大，导致测量结果的标准偏差较大[35]。

4　结论

本文通过使用 1 μg/L Agilent 调谐液和 NIST 610 标样分别对 ICP－MS 和 LA 的主要工作参数进行调试优化，使激光在剥蚀锆石行为中产生的元素分馏效应、信号灵敏度及稳定性得到优化，建立了相应的锆石 U－Pb 定年方法。

使用本法对 91500、GJ－1 和 Plešovic 锆石标样进行测试分析，获得其$^{206}Pb/^{238}U$ 年龄分别为 1063.9±6.0 Ma（2σ，$n=20$）、600.3±2.6 Ma（2σ，$n=27$）及 337.6±1.7 Ma（2σ，$n=20$），与文献报道的年龄值基本一致，测定误差在 1.1～7 Ma 之间（相对误差小于 1%），定年结果在误差范围内与前人报道值基本一致，测试精度达到了我国同等实验室先进水平。使用优化后的仪器参数对来自鄂东南铜绿山矿

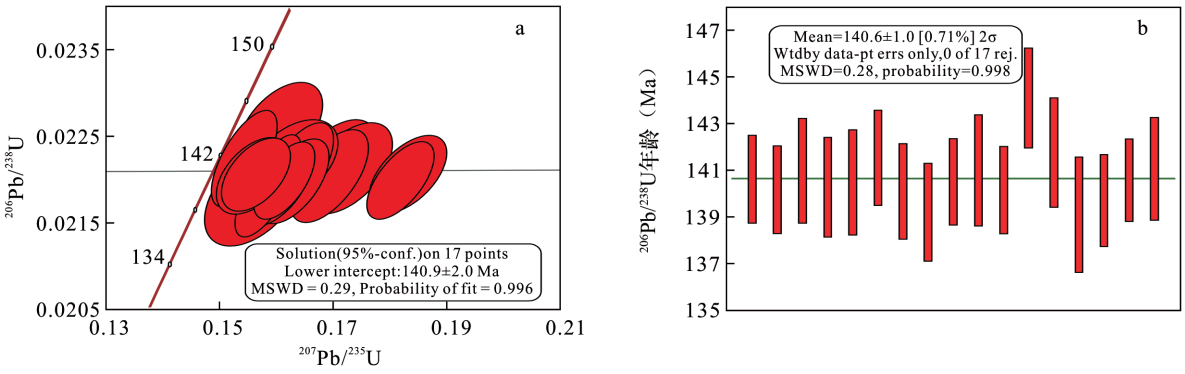


图 5　铜绿山矿区石英正长闪长玢岩锆石样品的$^{206}Pb/^{238}U$ 谐和图及加权平均年龄

Fig. 5　The $^{206}Pb/^{238}U$ harmonic diagrams and weighted average ages of zircon samples in the quartz-orthoclase diorite porphyrite from the Tonglushan Orefield

区石英正长闪长玢岩岩体中的实际锆石样品进行测试，获得其$^{206}Pb/^{238}U$ 年龄与前人研究结果基本一致，表明了本法能有效地降低元素分馏效应，准确地对锆石进行定年分析。

致谢：中国地质调查局西安地质调查中心实验测试中心微区同位素地球化学实验室主任李艳广、汪双双博士及靳梦琪在本文实验设计过程中给予了多方面指导和帮助。在此，作者对他们表示衷心的感谢！

5　参考文献

[1] Cook N, Ciobanu C L, George L, et al. Trace element analysis of minerals in magmatic-hydrothermal ores by laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: Approaches and opportunities [J]. Minerals, 2016, 6(4): 111.

[2] Norman M, Robinson P, Clark D. Major-and trace-element analysis of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international reference materials [J]. The Canadian Mineralogist, 2003, 41(2): 293 – 305.

[3] Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, et al. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2011, 11 (1): 51 – 60.

[4] Ding L, Yang G, Xia F, et al. A LA-ICP-MS sulphide calibration standard based on a chalcogenide glass[J]. Mineralogical Magazine, 2011, 75(2): 279 – 287.

[5] 吴石头，王亚平，许春雪. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区分析标准物质研究进展[J]. 岩矿测试，2015，34(5)：503 – 511.
Wu S T, Wang Y P, Xu C X. Research progress on reference materials for in situ elemental analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (5): 503 – 511.

[6] 肖志斌，柳小明，李正辉，等. 激光剥蚀 – 电感耦合等离子体质谱准确测定锆石中钛的含量[J]. 岩矿测试，2012，31(2)：229 – 233.
Xiao Z B, Liu X M, Li Z H, et al. Accurate determination of Ti in zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 229 – 233.

[7] 宗克清，陈金勇，胡兆初，等. 铀矿 fs – LA – ICP – MS 原位微区 U – Pb 定年[J]. 中国科学(地球科学)，2015，45(9)：1304 – 1315.
Zong K Q, Chen J Y, Hu Z C, et al. *In-situ* U-Pb dating of uraninite by fs-LA-ICP-MS[J]. Science China (Earth Sciences), 2015, 45(9): 1304 – 1315.

[8] 陈春飞，刘先国，胡兆初，等. LA – ICP – MS 微区原位准确分析含水硅酸盐矿物主量和微量元素[J]. 地球科学——中国地质大学学报，2014，39(5)：525 – 536.
Chen C F, Liu X G, Hu Z C, et al. In situ analysis of major and trace element compositions of hydrous silicate minerals by LA-ICP-MS[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2014, 39 (5): 525 – 536.

[9] 吴石头，王亚平，詹秀春，等. CGSG系列标准物质元

素分馏效应及主量微量元素单元内均匀性探究[J]. 岩矿测试,2016,35(6):612 – 620.
Wu S T, Wang Y P, Zhan X C, et al. Study on the elemental fractionation effect of CGSG reference materials and the related within-unit homogeneity of major and trace elements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6):612 – 620.

[10] 孟郁苗,黄小文,高剑峰,等. 无内标 – 多外标校正激光剥蚀等离子体质谱法测定磁铁矿微量元素组成[J]. 岩矿测试,2016,35(6):584 – 594.
Meng Y M, Huang X W, Gao J F, et al. Determination of trace elements in magnetite by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using multiple external standards without an internal standard calibration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6):584 – 594.

[11] 王岚,杨理勤,王亚平,等. 锆石 LA – ICP – MS 原位微区 U – Pb 定年及微量元素的同时测定[J]. 地球学报,2012,33(5):763 – 772.
Wang L, Yang L Q, Wang Y P, et al. In situ U-Pb dating and trace element simultaneity determination of zircon by LA-ICP-MS[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2012, 33(5): 763 – 772.

[12] 涂湘林,张红,邓文峰,等. RESOlution 激光剥蚀系统在微量元素原位微区分析中的应用[J]. 地球化学,2011,40(1):83 – 98.
Tu X L, Zhang H, Deng W F, et al. Application of resolution in-situ laser ablation ICP-MS in trace element analyses[J]. Geochimica, 2011, 40(1):83 – 98.

[13] 李凤春,侯明兰,栾日坚,等. 电感耦合等离子体质谱仪与激光器联用测量条件优化及其在锆石 U – Pb 定年中的应用[J]. 岩矿测试,2016,35(1):17 – 23.
Li F C, Hou M L, Luan R J, et al. Optimization of analytical conditions for LA-ICP-MS and its application to zircon U-Pb dating[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1):17 – 23.

[14] 吴石头,王亚平,许春雪,等. 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统高空间分辨率下元素分馏研究[J]. 分析化学,2016,44(7):1035 – 1041.
Wu S T, Wang Y P, Xu C X, et al. Elemental fractionation studies of 193nm ArF excimer laser ablation system at high space resolution mode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(7):1035 – 1041.

[15] 刘勇胜,胡兆初,李明,等. LA – ICP – MS 在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报,2013,58(36):3753 – 3769.
Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. Chinese Science Bulltin, 2013, 58(36):3863 – 3878.

[16] 李凤春. LA – ICP – MS 联用条件优化及在锆石U – Pb 测年中的应用[D]. 成都:成都理工大学,2010.
Li F C. Optimization of Combined with Conditions of LA-ICP-MS and Its Application in the Zircon U-Pb Dating [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010.

[17] 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.

[18] 汪双双,韩延兵,李艳广,等. 利用 LA – ICP – MS 在 16μm 和 10μm 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 16μm and 10μm[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4):349 – 357.

[19] Eggins S M, Kinsley L P J, Shelley J M G. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS[J]. Applied Surface Science, 1998, 127:278 – 286.

[20] 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.

[21] 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.

[22] Wiedenbeck M, Alle 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.

[23] Wiedenbeck M, Hanchar J M, Peck W H, et al. Further characterisation of the 91500 zircon crystal [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004, 28(1): 9 – 39.

[24] Lopez R, Cameron K L, Jones N W. Evidence for Paleoproterozoic, Grenvillian, and Pan-African age Gondwanan crust beneath Northeastern Mexico[J]. Precambrian Research, 2001, 107(3):195 – 214.

[25] Paquette J L, Pin C. A new miniaturized extraction chromatography method for precise U-Pb zircon geochronology[J]. Chemical Geology, 2001, 176(1): 311 – 319.

[26] Amelin Y, Zaitsev A N. Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(13): 2399 – 2419.

[27] Chen F, Siebel W, Satir M. Zircon U-Pb and Pb-isotope fractionation during stepwise Hf acid leaching and geochronological implications[J]. Chemical Geology, 2002, 191(1): 155 – 164.

[28] Nebel-Jacobsen Y, Scherer E E, Münker C, et al. Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICPMS[J]. Chemical Geology, 2005, 220(1): 105 – 120.

[29] 侯可军,李延河,田有荣. LA – MC – ICP – MS 锆石微区原位 U – Pb 定年技术[J]. 矿床地质,2009,28(4): 481 – 492.
Hou K J, Li Y H, Tian Y R. In situ U-Pb zircon dating using laser ablation-multi ion counting-ICP-MS[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(4): 481 – 492.

[30] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology[J]. Chemical Geology, 2004, 211(1): 47 – 69.

[31] 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): 1 – 35.

[32] 黄圭成,夏金龙,丁丽雪,等. 鄂东南地区铜绿山岩体的侵入期次和物源:锆石 U – Pb 年龄和 Hf 同位素证据[J]. 中国地质,2013,40(5): 1392 – 1408.
Huang G C, Xia J L, Ding L X, et al. Stage division and origin of Tonglushan pluton in Southeast Hubei Province: Evidence from zircon U-Pb ages and Hf isotopes[J]. Geology in China, 2013, 40(5): 1392 – 1408.

[33] Li X H, Li W X, Wang X C, et al. SIMS U-Pb zircon geochronology of porphyry C-Au-(Mo) deposits in the Yangtze River Metallogenic Belt, Eastern China: Magmatic response to early Cretaceous lithospheric extension[J]. Lithos, 2010, 119: 427 – 438.

[34] Xie G, Mao J, Zhao H, et al. Timing of skarn deposit formation of the Tonglushan ore district, Southeastern Hubei Province, middle-lower Yangtze River Valley metallogenic belt and its implications[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 43(1): 62 – 77.

[35] Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2008, 247(1): 100 – 118.

Optimizationof the Working Parameters of LA-ICP-MS and Its Application to Zircon U-Pb Dating

ZHOU Liang-liang, *WEI Jun-qi*, *WANG Fang*, *QIU Xiu-mei*
(Geological Research Center of Hubei Province, Wuhan 430034, China)

Highlights

- By coupling LA with ICP-MS, the main working parameters of the instrument are optimized to obtain high signal sensitivity, stability and low element fractionation, and zircon U-Pb dating method is established. Then the standard age zircon samples and actual zircon samples were tested to verify the reliability of the method.
- The influence of fractionation effect was discussed by the combination of laser energy density and denudation frequency.
- When the sample is denuded by medium frequency, Squid has a better homogenization effect on the analysis signal.

Abstract: Laser Ablation (LA) combined with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) avoids cumbersome analysis of solution and time-consuming pre process, thus reducing possible pollution during sample preparation. Moreover, LA-ICP-MS has the advantages of low cost, rapid determination, and high precision of analysis data. The lower fractionation effect of elements is discussed by combing laser energy density and denudation frequency. Meanwhile, the main working parameters such as RF power, sampling depth, carrier gas and He gas flow rate are matched to obtain high sensitivity and stability of the signal. Based on these, the optimal parameters of the instrument are obtained and reliable zircon U-Pb dating method is established. By mutual determination of zircon age standard substance 91500, GJ-1, and Plešovic, the respective weighted average ages of $^{206}Pb/^{238}U$ were 1063.9 ± 6.0 Ma (2σ, $n = 20$), 600.3 ± 2.6 Ma (2σ, $n = 27$), and 337.6 ± 1.7 Ma (2σ, $n = 20$). The accuracy and precision are within 1%, consistent with previous studies. Using the optimized parameters of the instrument, the quartz-orthoclase diorite porphyrite from the Tonglushan Orefield in Southeast Hubei has the $^{206}Pb/^{238}U$ age of zircon, basically consistent with the previous results, indicating that this method can be used for zircon U-Pb dating.

Key words: Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; parameter optimization; element fractionation effect; signal sensitivity; signal stability; $^{206}Pb/^{238}U$ weighted average age