

# 激光焦平面变化对 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年准确度的影响\*

于超<sup>1</sup>, 杨志明<sup>1\*</sup>, 周利敏<sup>2\*\*</sup>, 张亮亮<sup>3</sup>, 李振清<sup>4</sup>, 赵苗<sup>4</sup>, 张佳钰<sup>1</sup>, 陈微言<sup>5</sup>, 索明石<sup>6</sup>

(1 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 3 中国地质大学科学研究院, 北京 100083; 4 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 5 上海凯来仪器有限公司, 上海 201306; 6 北京元中锐科集成检测技术有限公司, 北京 100098)

**摘要** 元素分馏是影响 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年准确度的重要因素之一, 通常利用标样进行校正。激光聚焦位置变化会引起剥蚀坑形貌及 U-Pb 分馏的改变, 标样和样品聚焦条件不一致将导致标样难以准确校正样品, 并最终影响定年结果的准确性, 但影响的程度、机制及可容忍范围目前尚不清楚。为此, 文章以 91500 为标样、GJ-1 为样品, 详细研究了聚焦偏离 30  $\mu\text{m}$  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。实验表明, 在距离锆石表面 30  $\mu\text{m}$  范围内, 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, 激光焦平面偏离所引起的样品年龄与 TIMS 推荐值的偏差小于 1%; 当二者聚焦不同步时, 标样与样品的 U-Pb 分馏差别显著, 年龄偏差最大可超过 3%。激光聚焦不同步导致的标样与样品剥蚀坑纵横比差异是引起年龄误差的根本原因, 激光焦平面偏离锆石表面超过 15  $\mu\text{m}$ , 剥蚀坑坑口明显变大, 纵横比减小, U-Pb 分馏形式及程度发生改变。通过预剥蚀锆石, 观察剥蚀坑轮廓, 使激光焦平面在距离锆石样品表面 15  $\mu\text{m}$  范围内, 可确保标样与样品剥蚀坑形貌及 U-Pb 分馏状态一致, 提高 LA-ICPMS 定年的准确度。

**关键词** 地球化学; LA-ICPMS; 锆石 U-Pb 年代学; 准确度; 激光焦平面; 剥蚀坑形貌

中图分类号: P597

文献标志码: A

## Impact of laser focus on accuracy of U-Pb dating of zircons by LA-ICPMS

YU Chao<sup>1</sup>, YANG ZhiMing<sup>1</sup>, ZHOU LiMin<sup>2</sup>, ZHANG LiangLiang<sup>3</sup>, LI ZhenQing<sup>4</sup>, ZHAO Miao<sup>4</sup>,  
ZHANG JiaYu<sup>1</sup>, CHEN WeiYan<sup>5</sup> and SUO MingShi<sup>6</sup>

(1 Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China; 3 Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 5 Shanghai Chemlab Instrument Co., Ltd, Shanghai 201306, China; 6 Reco System Integration Co., Ltd, Beijing 100098, China)

### Abstract

U-Pb zircon geochronology by LA-ICPMS has been widely applied in the geological field due to its relatively high spatial resolution, high efficiency and low cost. Accordingly, there is growing considerations on the accuracy of the method. The fractionation between U and Pb during laser ablation is the predominant factor affecting the accuracy. The analysis parameters such as laser wavelength, pulse width, energy density, carrier gas and the oxygen content

\* 本文得到重点研发计划项目(编号: 2016YFC0600305)和国家自然科学基金项目(编号: 41825005, 41473041)联合资助

第一作者简介 于超, 男, 1992年生, 硕士研究生, 矿床学专业, 从事矿物化学微区分析技术方法及应用研究。Chao.yu-LA@hotmail.com

\*\* 通讯作者 杨志明, 男, 1978年生, 博士, 研究员/博导, 矿床学专业, 主要从事斑岩铜矿及侵入体有关金矿床研究。Email: zm.yang@hotmail.com; 周利敏, 男, 1983年生, 博士, 助理研究员, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 主要从事同位素分析技术方法及应用研究。Email: lim-it711@163.com

收稿日期 2019-01-04; 改回日期 2019-01-10。张绮玲编辑。

in the carrier gas create a complex fractionation mode. In addition, the inconsistent laser focusing states of reference material and sample, which has usually been neglected by the analyst, also have a significant impact on the pattern of U-Pb fractionation and eventually degrade the accuracy. It is still unclear in which way does the focusing inconsistency influence the accuracy. In this paper, Zircon 91500 and GJ-1 were analyzed as primary reference material and sample respectively under the different laser focusing conditions with focal plane deviating from the zircon surface in the range of 30  $\mu\text{m}$  below and above the zircon surface. The depth and size of craters were measured by the confocal laser scanning microscopy and field emission scanning electron microscope. The impact of laser focus on the geometry of the crater and the dating accuracy was systematically investigated. The results indicate that the U-Pb fractionating pattern and degree of reference material and samples agree well with each other when their laser focal planes deviate from the zircon surface at the same level. In this case, the age bias was less than 1%. Conversely, U-Pb fractionating states of reference material and sample significantly differ from each other when their laser focal plane deviate at different level. The resulting age bias was more than 3%. The age bias are fundamentally attributed to the aspect ratio inconsistency between reference material and sample ablation crater. When the laser focal plane deviated from the zircon surface more than 15  $\mu\text{m}$ , the crater size increased, the aspect ratio decreased and the pattern and degree of fractionation changed significantly. Focusing the laser properly could be achieved by observing the morphology of the pre-ablation crater. The pre-ablation crater should be clear and even when the laser focal plane is within 15  $\mu\text{m}$  near the zircon surface. This can make the U-Pb fractionation mode of reference material and sample be the same and thus improve the dating accuracy.

**Key words:** geochemistry, LA-ICPMS, U-Pb zircon geochronology, accuracy, laser focal plane, crater morphology

自Fryer等(1993)首次报道使用1064 nm激光开展LA-ICPMS锆石U-Pb定年以来,历经20余年的发展,该技术以其较高的空间分辨率、相对较低的成本、快速高效等特点广泛应用于地球科学领域(Chang et al., 2006)。其准确度水平及影响因素也受到越来越多的关注(Klötzi et al., 2009)。剥蚀过程中的U-Pb分馏是影响LA-ICPMS锆石U-Pb定年准确度的重要因素之一。随着剥蚀的进行,剥蚀坑深度逐渐加大,U-Pb分馏程度加剧,同时其分馏形式发生改变(Paton et al., 2010)。激光波长(Horn et al., 2001)、脉宽(Fernández et al., 2007; Kimura et al., 2015)、能量密度(Marillo-Sialer et al., 2014; Thompson et al., 2018)、载气种类(Eggins et al., 1998)、载气中氧含量(Košler et al., 2014)等因素共同作用,产生了复杂的分馏形式。目前,LA-ICPMS锆石U-Pb定年通常采用外标法进行U-Pb分馏及仪器灵敏度漂移校正,前提条件是标样和样品基体匹配,分馏形式一致。但样品池的位置效应(Loewen et al., 2012)、锆石所积累的放射性辐射剂量差异(Allen et al., 2012; Thompson et al., 2018)、激光焦平面位置不一致(Marillo-Sialer et al., 2014)等因素将引起二者分馏行为的差异。使用双体积样品池(Muller et al., 2009;

Loewen et al., 2012)、对锆石进行热退火处理(Allen et al., 2012; Marillo-Sialer et al., 2016)、采用低能量密度(Marillo-Sialer et al., 2014; Thompson et al., 2018)可以减小标样与样品间分馏形式差异,在一定程度上提高了LA-ICPMS锆石U-Pb定年准确度。

除此之外,激光焦平面位置的微小改变会引起剥蚀坑形貌发生轻微变化,进而导致元素分馏程度和形式的变化。但受显微镜镜头分辨率、操作人员主观视觉差异等因素的影响,仅通过成像虚实判断激光是否准确聚焦的难度较大,微小的聚焦差异也容易被操作人员忽视。当标样和样品的激光聚焦状态不一致时,有可能因为元素分馏状态的不同,导致标样无法准确校正样品。目前,关于标样与样品间激光焦平面差异对LA-ICPMS锆石U-Pb定年准确度的影响程度、机制及可接受的焦平面变化范围尚无系统研究。

本次实验,在距离锆石表面30  $\mu\text{m}$ 范围内,逐步改变激光焦平面偏离锆石表面的程度,在不同聚焦条件下剥蚀锆石,并采集U-Pb定年数据。利用激光共聚焦显微镜、场发射扫描电镜详细分析了不同焦平面位置形成的剥蚀坑深度及大小,系统研究了激光焦平面变化对剥蚀坑形貌及LA-ICPMS锆石U-Pb

定年准确度的影响。结合 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值随剥蚀时间的变化,探讨焦平面变化影响 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年准确度的机制,并提出了判断激光是否准确对焦的方法。

## 2 实验设计和分析方法

### 2.1 实验方案

在不同激光聚焦条件下,以 91500 为标样,测定 GJ-1 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄。分 2 种情况设置实验系列:① 标样与样品锆石的聚焦偏离程度同步变化,从 $-30\ \mu\text{m}$ 到 $30\ \mu\text{m}$ ,间隔 $10\ \mu\text{m}$ ,共设置 7 组,分别对应 A~G 组;② 标样锆石准确聚焦,样品锆石的聚焦偏离程度在 $\pm 30\ \mu\text{m}$ 范围内变化,命名为 H 组。各组实验在同一聚焦条件下各剥蚀 5~10 个点,计算其年龄、剥蚀坑深度和直径均值。为减小锆石成分空间变化及表面平整度对测量的影响,集中布置分析点,相邻分析点间隔 $40\ \mu\text{m}$ ,以避免溅射物的影响。91500 和 GJ-1 的分析区大小分别为 $0.8\ \text{mm}\times 0.8\ \text{mm}$ 和 $0.4\ \text{mm}\times 1.6\ \text{mm}$ 。为减轻样品池的位置效应,将 91500 和 GJ-1 固定在同一锆石靶上。

### 2.2 激光焦平面位置确定

使激光准确聚焦在锆石表面上是对比实验的基础。采用的具体方法是,在视域清晰的基础上,以 $5\ \mu\text{m}$ 为间隔升降物镜(激光焦平面与锆石表面重合为 0,前者高于后者为+,低于后者为-),采用能量密度 $2\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、直径 $35\ \mu\text{m}$ 的激光条件剥蚀样品 5 个

脉冲,获得一系列剥蚀坑。当激光焦平面位于样品表面时,剥蚀坑最为清晰、均匀,向两侧剥蚀坑形态对称变化,当偏离超过 $15\ \mu\text{m}$ 时,剥蚀坑边缘模糊,椭圆化明显(图 1)。用该方法分别在 91500 和 GJ-1 待剥蚀区域内确定 0 位置。

### 2.3 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年

锆石 U-Pb 定年在中国地质科学院地质研究所矿物/包裹体微区分析实验室采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)完成。激光剥蚀平台采用 NWR193<sup>UC</sup>型 $193\ \text{nm}$ 深紫外激光剥蚀进样系统(Elemental Scientific Lasers, 美国),配备双体积样品池(Two Volume 2)。质谱仪采用 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(Agilent, 美国)。分析前,采用外置能量计测量到达样品池的实际能量,以保证其与预设能量密度相一致。

放入样品后,以大于 $5\ \text{L}/\text{min}$ 的氦气吹扫样品池 20 分钟,点燃等离子体。为清除进样系统中空气的影响,在与分析过程相同的气流条件下,稳定仪器 6 小时,使 $\text{ArO}^+(m/z\ 56)$ 信号降低到 $10^5\ \text{cps}$ 以下。采用直径 $50\ \mu\text{m}$ 、能量密度 $3.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ 的激光条件,以 $3\ \mu\text{m}/\text{s}$ 的速度线扫描剥蚀 NIST 612,调谐优化仪器工作条件,以获得最高灵敏度( $^{238}\text{U}$ : $\sim 5\times 10^5\ \text{cps}$ ),低的氧化物产率( $\text{ThO}/\text{Th} < 0.2\%$ ),仪器参数见表 1。在此基础上,采用直径 $100\ \mu\text{m}$ 、能量密度 $10\ \text{J}/\text{cm}^2$ 的激光条件,以 $3\ \mu\text{m}/\text{s}$ 的速度线扫描剥蚀 NIST 610,对质谱仪进行脉冲/模拟模式转换调谐。

锆石颗粒固定在环氧树脂靶上,依次用 2000

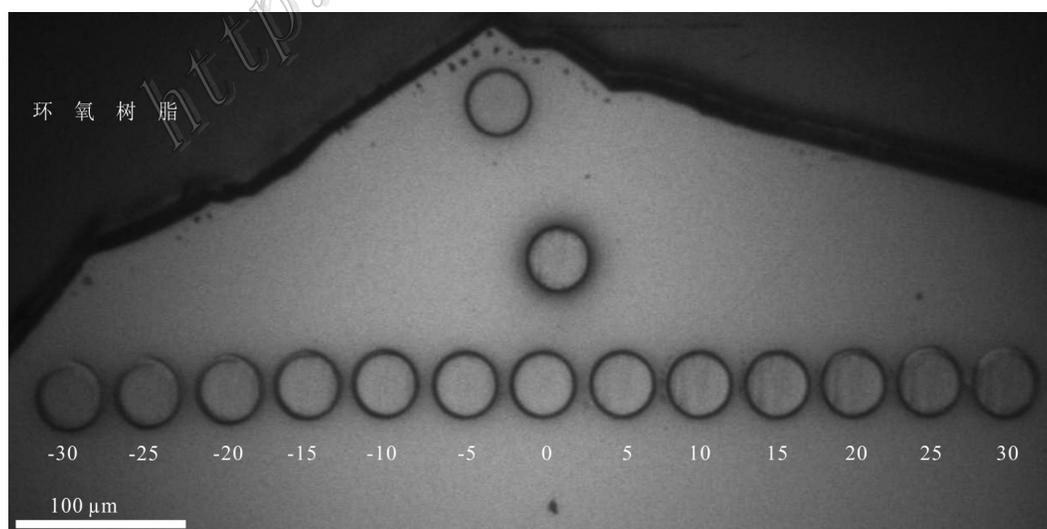


图 1 依据剥蚀坑形态变化确定 91500 锆石的激光准确聚焦位置

Fig. 1 Locate the accurate focal panel of the laser according to the morphology of craters on the zircon 91500

表1 LA-ICPMS 仪器参数

Table 1 Operating parameters for LA-ICPMS

激光剥蚀系统		ICPMS	
仪器型号	NWR193 <sup>UC</sup>	仪器型号	Agilent 7900
光源	Coherent ExciStar 200	射频功率	1550 W
波长	193 nm	冷却气流量	15 L/min
脉宽	5 ns	辅助气流量	1 L/min
能量密度	2 J/cm <sup>2</sup>	载气流量	0.68 L/min
剥蚀频率	5 Hz	采样深度	4.4 mm
束斑直径	35 μm	提取透镜1电压	1.6 V
剥蚀池	Two Volume 2	提取透镜2电压	-130 V
有效体积	~1 cm <sup>3</sup>		
氦气流量	0.8 L/min		
氮气流量	3 mL/min		

注:检测元素:<sup>56</sup>Fe、<sup>91</sup>Zr、<sup>178</sup>Hf、<sup>202</sup>Hg、<sup>204</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb、<sup>232</sup>Th、<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>U。积分时间:<sup>56</sup>Fe、<sup>91</sup>Zr、<sup>178</sup>Hf:2ms;<sup>202</sup>Hg、<sup>204</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb、<sup>232</sup>Th、<sup>235</sup>U:10 ms;<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>238</sup>U:20 ms。

目、5000目砂纸和0.3 μm金刚石粉抛光后用超纯水超声清洗,分析前用甲醇(分析纯)擦拭表面。在直径35 μm、频率5 Hz、能量密度2 J/cm<sup>2</sup>的激光条件下剥蚀样品。分析前,使用5个脉冲进行预剥蚀(深度约0.3 μm),去除可能的表面污染。以锆石91500为标样,GJ-1为样品,每隔5个样品点分析2次91500。采集20 s气体空白,35~40 s样品信号。使用Iolite程序处理数据,以指数方式校正深度分馏(Paton et al., 2010)。测试完成后,用甲醇(分析纯)擦拭,去除样品表面溅射层,以便开展形貌分析。

### 2.4 锆石剥蚀坑形貌分析

剥蚀坑形态在国家地质实验测试中心使用Zeiss SIGMA 500型场发射扫描电镜观察,加压10 kV,工作距离7.5 mm,放大倍数1500倍,局部2500倍。将SEM实验获得的照片导入到CoreIDRAW软件中,测量剥蚀坑坑口的长短轴,按照等面积法换算出圆形直径。

锆石剥蚀坑深度测量在奥林巴斯工业显微镜实验室使用OLS5000型激光共聚焦显微镜完成,激光波长405 nm,物镜20倍(图2)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 激光焦平面变化对剥蚀坑形貌的影响

结果表明,A~H组GJ-1和91500剥蚀坑深度分别为~13 μm和~12.6 μm,对应的剥蚀率分别为~56 nm/脉冲和~55 nm/脉冲(表2),与Thompson等

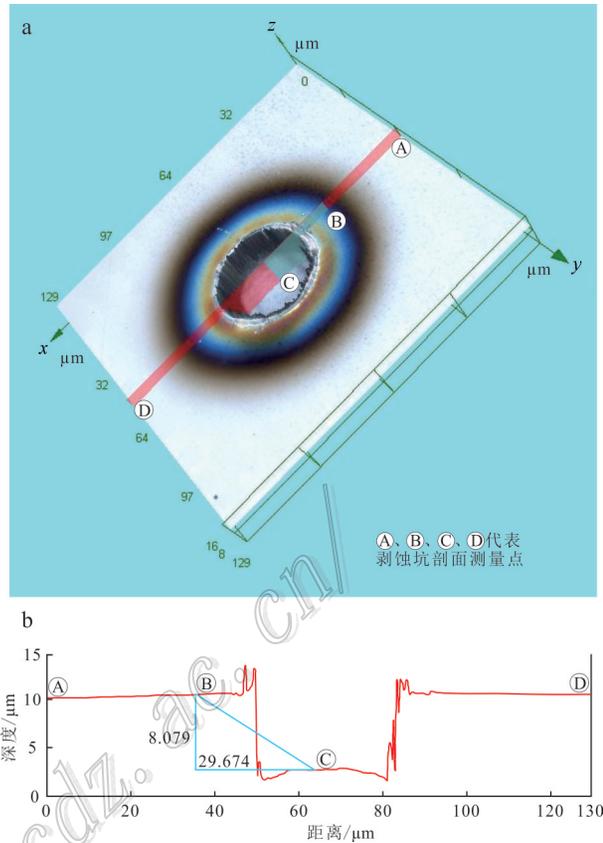


图2 激光共聚焦显微镜测量剥蚀坑深度

a. 采用2 J/cm<sup>2</sup>能量密度,在91500表面剥蚀150脉冲形成的剥蚀坑三维形貌图,剥蚀坑周围分布~20 μm宽的溅射层;

b. 剥蚀坑深度剖面图

Fig. 2 Measuring the crater depth by confocal laser scanning microscopy

a. 3D morphology view of the crater obtained after ablation of 91500 using 150 laser pulses at 2 J/cm<sup>2</sup>. Note the width of the jet layer is around 20 μm; b. Cross-section profile of the ablation crater

(2018)用白光干涉仪获得的数据一致。A~G组,激光聚焦位置在±10 μm范围内,GJ-1和91500的剥蚀坑形态均较规则,直径36 μm。当偏离超过10 μm时,剥蚀坑形态轻微变化,坑口变为椭圆形,经等面积法转换获得的直径为37~39 μm,且同一组别,GJ-1和91500的剥蚀坑直径相近(图3,表2)。H组,在-5 μm至15 μm范围内,GJ-1剥蚀坑形态规则,直径36 μm,其他聚焦条件下的剥蚀坑直径为36.5~41.4 μm(表2)。

激光焦平面位置变化时,剥蚀坑深度的变化不明显,但坑口形状和直径都有显著改变。其原因是该款激光器的出口光斑呈矩形,经透镜转换为圆形光斑,当激光焦平面偏离样品表面时,激光光束发散,光斑椭圆化,焦平面偏离越多,光束发散越严重,

表 2 实验设置及结果

Table 2 Experiment settings and results

实验组别	焦平面位置/ $\mu\text{m}$	剥蚀坑形貌特征				$\Delta(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄/Ma	与推荐值偏差		
		深度/ $\mu\text{m}$	直径/ $\mu\text{m}$	纵横比	样品/标样纵横比比值					
A	91500 GJ-1	-30	12.68	39.25	0.32	1.04	603.4 $\pm$ 3.8	0.26%		
			13.20	39.18	0.34					
B	91500 GJ-1	-20	12.64	37.71	0.34	1.02	602.6 $\pm$ 2.9	0.12%		
			12.95	37.86	0.34					
C	91500 GJ-1	-10	12.68	36.14	0.35	1.02	602.2 $\pm$ 4.1	0.06%		
			12.98	36.16	0.36					
D	91500 GJ-1	0	12.59	35.98	0.35	1.03	603.7 $\pm$ 1.5	0.31%		
			12.93	36.02	0.36					
E	91500 GJ-1	10	12.52	36.07	0.35	1.02	597.3 $\pm$ 1.5	-0.76%		
			12.82	36.05	0.36					
F	91500 GJ-1	20	12.52	36.92	0.34	1.03	596.3 $\pm$ 1.5	-0.92%		
			12.94	37.18	0.35					
G	91500 GJ-1	30	12.51	37.75	0.33	1.04	596.4 $\pm$ 2.2	-0.91%		
			12.96	37.75	0.34					
H	91500 GJ-1	0	12.62	36.02	0.35	0.90	-3.00%	574.0 $\pm$ 3.7	-4.63%	
			-35	13.07	41.4					0.32
			-25	13.09	38.98					0.34
			-15	13.12	36.98					0.35
			-5	12.93	35.98					0.36
			5	12.91	36.04					0.36
			15	12.82	36.03					0.36
25	12.94	36.52	0.35	1.01	-0.29%	596.6 $\pm$ 2.0	-0.87%			

光斑变形越强烈,所形成的剥蚀坑坑口越大。Liu等(2000)利用较高能量密度的 213 nm 激光( $\sim 50 \text{ J/cm}^2$ ),以 mm 级梯度改变激光焦平面位置,剥蚀 NIST 610,所得到的剥蚀坑形貌变化趋势与本次实验一致,激光焦平面偏离样品表面将导致坑口变大。但 Marillo-Sialer 等(2014)采用 193 nm 激光以与本文相同的能量密度( $2 \text{ J/cm}^2$ ),在激光焦平面 $\pm 30 \mu\text{m}$  范围内剥蚀 Plešovice 锆石,得到激光焦平面偏离样品表面将导致剥蚀深度增大,剥蚀坑形态不发生变化的结论。Marillo-Sialer 等(2014)在使用激光共聚焦显微镜测量剥蚀坑深度时未擦除溅射层,溅射层和锆石表面的起伏都会引起  $\mu\text{m}$  级的误差(如图 2b 及图 3a~d、h),在深度测量时应充分考虑。同时,激光共聚焦显微镜放大倍率较低,无法反映坑口形状和直径的细微变化。理论上,坑口变大会使激光能量密度降低,进而导致剥蚀坑深度减小。但 A~H 组剥蚀坑深度相近,可能的原因是激光焦平面位置微米级变化引起的剥蚀坑面积变化很小,特别是在低能量密度下( $2 \text{ J/cm}^2$ )所引起的能量密度差异很小,造成的深度变化容易被样品表面和坑底的微小起伏掩盖。综上所述,本次实验发现,激光焦平面的微米级变化,

对剥蚀坑深度的影响不明显,但会导致坑口形状和直径的显著变化,进而改变剥蚀坑的纵横比。

剥蚀坑形貌数据还显示,在相同焦平面条件下,样品 GJ-1A~G 组与 H 组剥蚀坑直径存在差异(表 2)。利用激光共聚焦显微镜重新检查锆石表面形貌发现,H 组位于矩形分析区域的最下方,因样品抛光不平,该部分相对 A~G 组所处位置高约  $5 \mu\text{m}$ ,因此 H 组 GJ-1 样品激光焦平面实际位置相对理论位置偏低约  $5 \mu\text{m}$ ,焦平面的真实变化范围是 $-35 \mu\text{m}$ 到  $25 \mu\text{m}$ 。

### 3.2 激光焦平面变化对 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年准确度的影响

当标样与样品的激光聚焦位置同步变化时(A~G 组),所得 GJ-1 的  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  平均年龄为 596.4~603.7 Ma,相对于推荐值的最大偏差仅为 $-0.92\%$ (表 2)。由于聚焦状态相近,标样和样品的剥蚀坑形貌变化趋势基本保持一致,两者的剥蚀坑纵横比之比稳定在 1.02~1.04。

当激光准确聚焦标样表面,剥蚀样品的激光焦平面上下变化时(H 组),所得 GJ-1 的  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  平均年龄为 574.0~605.0 Ma,相对于推荐值的最大偏差高达 $-4.63\%$ 。大体呈现出激光焦平面偏离样品

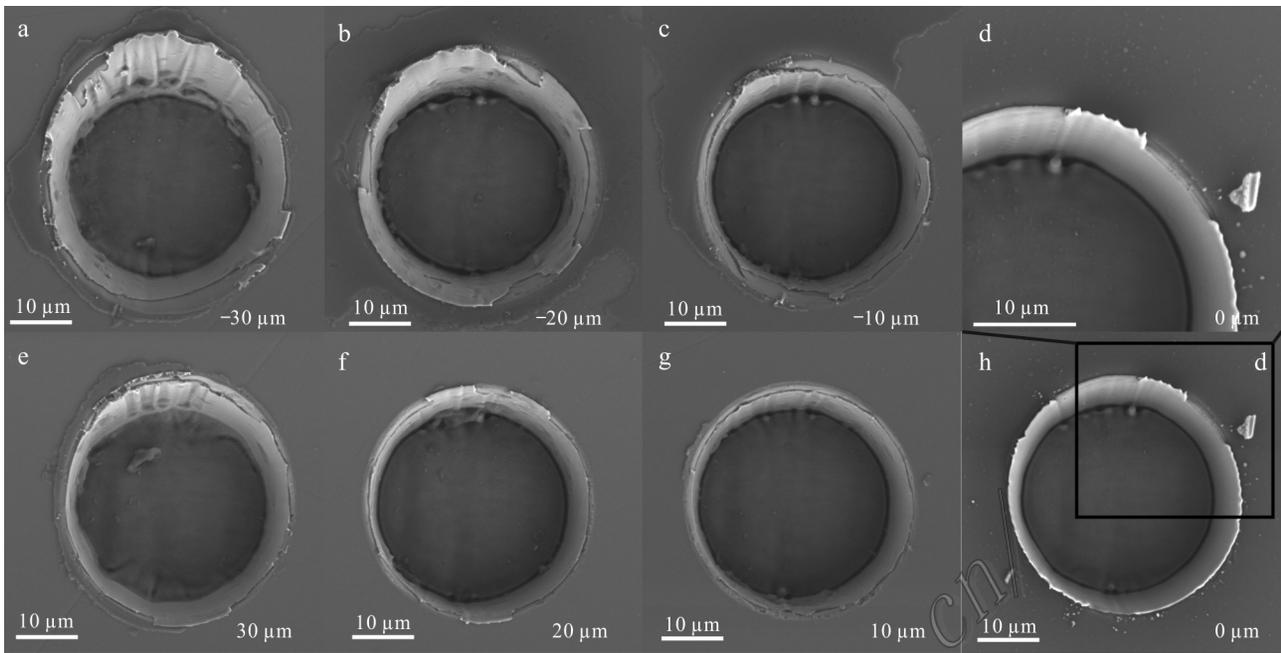


图3 不同聚焦条件下91500的剥蚀坑SEM图像  
 右下角标注代表激光焦平面位置,d为h的局部放大图,展示溅射层细节

Fig. 3 SEM image of the ablation crater of 91500 under different focal settings

Footnote represent the position of the focal plane. d is the local magnification of h. d shows the detail of the jet layer

表面越多,样品与标样的剥蚀坑形貌差异越大,两者剥蚀坑纵横比之比越小,<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U年龄与推荐值偏差越大的趋势(表2,图4a)。

LA-ICPMS 锆石U-Pb年龄测定目前普遍采用外标法校正U、Pb信号灵敏度漂移和分馏,量化U、Pb含量及比值,计算U-Pb年龄。该方法假定样品和标

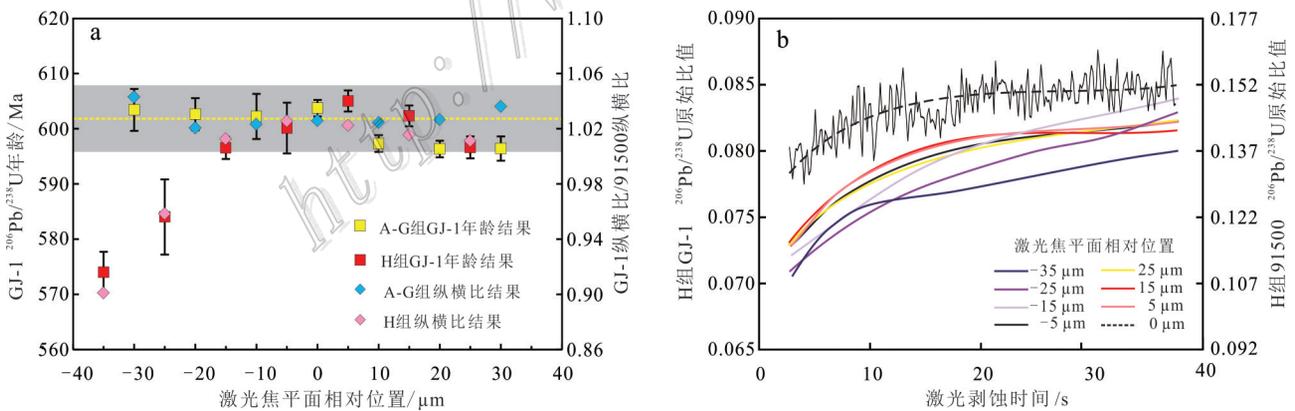


图4 激光焦平面变化对GJ-1 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U年龄的影响

a. 不同聚焦条件下GJ-1的<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U年龄和剥蚀坑纵横比,黄色虚线和灰色区域分别代表GJ-1的<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U年龄推荐值(601.86±0.37)Ma (Horstwood et al., 2016),及其±1%误差范围;b. H组91500和GJ-1 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比值随时间变化曲线(原始比值曲线经平滑化处理),折线和虚曲线分别代表91500的<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U原始比值和平滑化曲线

Fig. 4 Impact of laser focus on <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U age of GJ-1

a. <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U age of GJ-1 and aspect ratio of the ablation crater under different laser focal settings. Yellow dashed line and grey region represent the TIMS reference value of <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U age of GJ-1 and ±1% error range respectively; b. <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U fractionation curve of GJ-1 and 91500 of group H. Raw curve has been smoothed. Folded line and dashed curve represent the raw and smoothed <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U fractionation curve of 91500

样锆石的基体特征相似,剥蚀过程中U和Pb的灵敏度、分馏及其变化趋势相近。如果两者之间存在差异,就会影响所得年龄的准确度。为直观展示激光焦平面改变后,标样和样品锆石的U、Pb信号特征,使用Iolite软件提取出H组标样和样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 原始比值数据,平滑处理后,绘制比值随剥蚀时间的变化曲线图(图4b)。如图所示,标样和样品锆石的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值均呈现出随时间逐渐上升的趋势。在 $-5\ \mu\text{m}$ 激光焦平面条件下,GJ-1虽因年龄较91500年轻, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值相对较低,但基本平行于 $0\ \mu\text{m}$ 条件下91500的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值曲线,表明激光剥蚀过程中,标样和样品的U、Pb分馏行为大体一致,所得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 平均年龄与推荐值的偏差也相对较小( $-0.29\%$ )。当激光焦平面远离样品表面时, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值曲线形式出现明显差异。

为量化这种差异对 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的影响,将样品 $-5\ \mu\text{m}$ 条件下 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值曲线近似作为标样分馏曲线,采用式(1)计算不同焦平面条件下 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值曲线的偏离程度。

$$\Delta_{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}} = \sum_{i=1}^{238} \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{i_{\text{Foc}}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{i_{\text{Ref}}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{i_{\text{Ref}}}} / 238 \quad (1)$$

式中, $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{i_{\text{Foc}}}$ 代表相同焦平面条件下第*i*个数

据点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值的多点测量平均值, $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{i_{\text{Ref}}}$ 代表 $-5\ \mu\text{m}$ 条件下第*i*个数据点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值的多点测量平均值,共有238个数据点。

计算结果显示,在 $-25\ \mu\text{m}$ 、 $-35\ \mu\text{m}$ 位置的 $\Delta_{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}}$ 最大( $-2.2\%$ 和 $-3\%$ ),样品和标样的剥蚀坑纵横比之比最小(0.96和0.90),所得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄与推荐值的偏差越大( $-2.97\%$ 和 $-4.63\%$ )。这证明由于标样和样品的激光聚焦状态不同,导致剥蚀坑形态产生明显差异,样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值呈现出显著区别于标样的变化趋势,标样已无法有效校正样品数据,导致年龄准确度下降。如果标样和样品的激光焦平面位置相同,即使激光没有准确聚焦在锆石表面,但因为所产生剥蚀坑的形态相似,标样和样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值变化趋势相近,所以标样依然可以有效校正样品数据,获得相对准确的年龄(表2,图4b)。

H组实验,不同焦平面条件下所得剥蚀坑深度

近一致。在剥蚀深度一定的条件下,对Liu等(2000)公式(1)进行求导,得到式(2)。

$$\frac{S_{\text{wall}}}{S_{\text{bottom}}} = \frac{h(2R - h \times \tan\theta)}{\cos\theta(R - h \times \tan\theta)^2} \quad (1)$$

$$\left(\frac{S_{\text{wall}}}{S_{\text{bottom}}}\right)' = -\frac{2h}{\cos\theta} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{h \times \tan\theta}{r^3}\right) \quad (2)$$

式中 $S_{\text{wall}}$ 代表剥蚀坑侧壁面积, $S_{\text{bottom}}$ 代表剥蚀坑坑底面积, $h$ 为剥蚀坑深度, $\theta$ 为锥形剥蚀坑锥角, $r$ 为剥蚀坑坑底半径, $R$ 为剥蚀坑坑口半径。在 $h$ 、 $\theta$ 为定值的条件下,式(2)的值始终小于0。式(3)为剥蚀坑坑口半径和坑底半径换算关系。

$$r = R - h \times \tan\theta \quad (3)$$

公式(1)为单调递减函数,随剥蚀坑坑口直径增大,剥蚀坑侧壁面积/剥蚀坑坑底面积比值减小(Liu et al., 2000)。剥蚀坑侧壁、坑底的主要成分分别是斜锆石、隐晶质锆石(Košler et al., 2014),斜锆石的存在导致与Zr具有亲和性的U残留在斜锆石中,加剧U-Pb深度分馏效应。侧壁比例减小将相对减轻斜锆石对U-Pb深度分馏效应的影响,降低 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值(图4b)。

### 3.3 准确聚焦的方法

在实际操作中,样品和标样不在同一锆石靶上,过度抛光导致锆石样品表面高于环氧树脂基,样品池中锆石靶支架放置不当,视域清晰时对应的激光焦平面位置不在样品表面等原因很容易导致激光焦平面不同程度地偏离标样与样品表面。因此,应避免过度抛光导致锆石表面高于环氧树脂基;使用带有固定装置的锆石靶支架,确保锆石靶水平放置;尽可能调整光路,使视野焦平面和激光焦平面相重合;减小室温波动,减轻温度变化对激光焦平面的影响。

在距离样品表面 $\pm 30\ \mu\text{m}$ 范围内,由激光焦平面位置变化导致的剥蚀坑形态差异难以用普通光学显微镜观察到,容易被操作人员忽略。为解决这一问题,可以采用与分析方法相同的激光条件,在视域清晰的基础上,在分析区附近锆石表面剥蚀5个脉冲,观察剥蚀坑形貌。剥蚀坑轮廓清晰均匀,说明激光焦平面在距离样品表面 $15\ \mu\text{m}$ 以内,该范围内形成的剥蚀坑形貌一致,U-Pb分馏的形式及程度相一致。若剥蚀坑轮廓模糊,边缘存在月牙形的凹陷,说明激光焦平面偏离样品表面超过 $15\ \mu\text{m}$ (图1)。在这种情况下,以 $10\ \mu\text{m}$ 间隔升降物镜改变激光焦平面位置,每升降一次,用5个脉冲剥蚀分析区附近锆石,直至产生轮廓清晰的剥蚀坑,由此可以确定准确聚焦时的物镜高度。一般而言,在视域清晰的基础

上,升降物镜两次以内即可准确定位激光焦平面,超过2次仍无法形成清晰的剥蚀坑,表明视野焦平面严重偏离激光焦平面,需校正光路系统。

## 4 结 论

当激光焦平面偏离锆石表面超过 $\pm 15 \mu\text{m}$ 时,剥蚀坑形态发生明显变化,坑口变大,但深度变化不明显,导致剥蚀坑纵横比减小。纵横比的变化会引起剥蚀坑侧壁/坑底的面积比的变化,进而改变U-Pb分馏的程度和形式。在距离锆石表面 $30 \mu\text{m}$ 范围内,标样和样品的焦平面同步变化时,U-Pb分馏特征基本一致,激光焦平面偏离所引起的样品年龄与推荐值的偏差小于1%。但当标样和样品的激光聚焦状态不一致时影响标样对样品的准确校正,年龄偏差最大可超过3%。激光焦平面差异造成的标样与样品间剥蚀坑纵横比差异是引起年龄偏差的根本原因,通过预剥蚀锆石,观察剥蚀坑轮廓,确保激光焦平面位于距离锆石表面 $15 \mu\text{m}$ 范围内。产生形貌一致的剥蚀坑,可有效消除激光焦平面位置差异带来的影响,提高LA-ICPMS锆石U-Pb定年的准确度。

**致 谢** 澳大利亚塔斯马尼亚大学卓越矿床中心(CODES)Leonid Danyushevsky教授协助优化LA-ICPMS仪器参数,中国地质大学(北京)工程技术学院朱丽娜、吴昊协助完成白光干涉实验,Elemental Scientific Lasers(ESL)Jay Wilkins、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所吕深圳搜集了光学衍射相关文献,在此一并致谢。

## References

- Allen C M and Campbell I H. 2012. 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*, 332-333: 157-165.
- Chang Z S, Vervoort J D, McClelland W C and Charles K. 2006. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7: Q05009.
- Eggs S M, Kinsley L P J and Shelley J M G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS[J]. *Applied Surface Science*, 127-129: 278-286.
- Fernández B, Claverie F, Pécuyer C and Donard O F X. 2007. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 26: 951-966.
- Fryer B J, Jackson S E and Longrich H P. 1993. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U) - Pb geochronology[J]. *Chemical Geology*, 109: 1-8.
- Horn I, Guillong M and Günther D. 2001. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles-Implications for LA-ICP-MS[J]. *Applied Surface Science*, 18: 91-102.
- Horstwood M S A, Košler J, Gehrels G, Jackson S E, Mclean N M, Paton C, Pearson N J, Sircombe K, Sylvester P, Vermeesch P, Bowring J F, Condon D J and Schoene B. 2016. Community-derived standards for LA-ICP-MS U-(Th-)Pb geochronology-uncertainty propagation, age interpretation and data reporting[J]. *Geostands Geoanalytical Research*, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2016.00379.x.
- Kimura J I, Chang Q, Itano K, Lizuka T, Vaglarov B S and Tani K. 2015. An improved U-Pb age dating method for zircon and monazite using 200/266 nm femtosecond laser ablation and enhanced sensitivity multiple-Faraday collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30: 494-505.
- Klötzli U, Klötzli E, Günes Z and Košler J. 2009. Accuracy of laser ablation U-Pb zircon dating: Results from a test using five different reference zircons[J]. *Geostands Geoanalytical Research*, 33: 5-15.
- Košler J, Jackson S E, Yang Z P and Richard W. 2014. 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*, 29: 832-840.
- Liu H C, Borisov O V, Mao X L, Shuttleworth S and Russo R E. 2000. Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm Laser Ablation Sampling with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Applied Spectroscopy*, 54: 1435-1442.
- Loewen M W and Kent A J R. 2012. Sources of elemental fractionation and uncertainty during the analysis of semi-volatile metals in silicate glasses using LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27: 1502-1508.
- Marillo-Sialer E, Woodhead J, Hergt J, Greig A, Guillong M, Gleadow A, Evans N and Paton C. 2014. The zircon "matrix effect": Evidence for an ablation rate control on the accuracy of U-Pb age determinations by LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 981-989.
- Marillo-Sialer E, Woodhead J, Hancher J M, Reddy S M, Greig A, Hergt J and Kohn B. 2016. An investigation of the laser-induced zircon "matrix effect"[J]. *Chemical Geology*, 438: 11-24.
- Muller W, Shelley M, Miller P and Broude S. 2009. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24: 209-214.
- Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, Hergt J M, Greig A and Maas R. 2010. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11: Q0AA06.
- Thompson J, Meffre S and Danyushevsky L. 2018. Impact of air, laser pulse width and fluence on U-Pb dating of zircons by LA-ICPMS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, DOI: 10.1039/C7JA00357A.