激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪新分析模式及其在地球科学中的应用

冯彦同, 张文*, 胡兆初, 刘勇胜, 罗涛, 何焘, 刘宏, 喻昆

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

* 通讯作者, E-mail: tuyaken@hotmail.com

收稿日期: 2021-02-26; 收修改稿日期: 2021-07-15; 接受日期: 2021-08-06; 网络版发表日期: 2021-11-04

国家自然科学基金项目(批准号: 41973013、41730211)、湖北省自然科学基金项目(编号: 2020CFA045)和地质过程与矿产资源国家重点实验室专项项目(编号: MSFGPMR04、MSFGPMR08)资助

摘要 本研究提出了一种新的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析模式, 即采用短时间、高频率的激光剥蚀方式产生峰形信号, 并结合线性回归校正策略来计算元素含量或同位素比值. 为了评估该分析模式在地球科学中的应用范围, 我们对高空间分辨率($10\mu\text{m}$)下元素定量分析、锆石快速U-Pb定年及快速Sr-Hf同位素测定进行了系统的研究. 结果表明, 采用全新的短时间、高频率的激光剥蚀方式($10\mu\text{m}$ 、20Hz和100脉冲), 可将25个常见元素的检出限降低至 $0.005\sim 0.16\mu\text{g g}^{-1}$, 仅为前人报道值的2~20%. 同时, 通过对5个硅酸盐玻璃国际参考物质的分析表明, 25个微量元素(含量为 $0.17\sim 683\mu\text{g g}^{-1}$)测定值的重现性和相对偏差分别优于16%和15%. 此外, 新分析模式可提高锆石U-Pb定年及地质样品的Sr-Hf同位素分析效率, 在确保分析精度和准确度的前提下, 可将测试效率提升至每小时250点U-Pb定年分析、144点Sr同位素分析和120点Hf同位素分析. 结果表明, 本研究提出的新型激光分析模式在地球科学领域具有良好的应用潜力.

关键词 LA-ICP-MS, 新分析模式, 微量元素分析, 快速U-Pb定年, Sr-Hf同位素分析

1 引言

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)因其样品制备简单和微区原位分析的优势, 已被广泛应用于各种固体样品的直接分析(Longerich等, 1996; Günther等, 2000; Petrelli等, 2007; Yuan等, 2008; Yang等, 2018). 自从Gray(1985)首次使用该技术以来,

LA-ICP-MS已成功应用于地球科学研究的各个领域, 如主、微量元素定量分析(Liu等, 2008; Jochum等, 2014), 副矿物U-Th-Pb年代学研究(Yuan等, 2008; Liu等, 2010; Xia等, 2004, 2011; Luo等, 2018; Yang等, 2018)及样品元素和同位素成像(Woodhead等, 2007; Paul等, 2014). 而激光剥蚀系统与多接收杯电感耦合等离子体质谱(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)相结合, 则可以实

中文引用格式: 冯彦同, 张文, 胡兆初, 刘勇胜, 罗涛, 何焘, 刘宏, 喻昆. 2022. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪新分析模式及其在地球科学中的应用. 中国科学: 地球科学, 52(1): 98–112, doi: [10.1360/N072021-0057](https://doi.org/10.1360/N072021-0057)

英文引用格式: Feng Y, Zhang W, Hu Z, Liu Y, Luo T, He T, Liu H, Yu K. 2022. A new analytical mode and application of the laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer in the earth sciences. Science China Earth Sciences, 65(1): 182–196, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9827-2>

现高精度的地质样品稳定及放射性成因同位素分析 (Hu等, 2012; Yuan等, 2018; Zhang等, 2019; Zhao等, 2020).

近30年以来, 众多基于LA-ICP-MS的新技术快速发展, 这极大地提升了LA-ICP-MS的分析性能. 例如, 为了降低在激光剥蚀过程中产生的热效应、基体效应和质量分馏效应, 激光剥蚀系统的波长从早期的红外发展至如今广泛采用的深紫外 (Gonzalez等, 2002)、激光脉宽也实现了从纳秒向飞秒的升级 (Ohta等, 2014). 新一代的ICP-MS可以提供更高的仪器灵敏度、更好的稳定性和更宽的线性动态范围. 而在ICP-MS中引入碰撞-反应池则使其能够克服光谱重叠干扰 (Bolea-Fernandez等, 2017). 此外, 激光剥蚀系统、质谱操作和专业数据处理软件的开发提高了LA-ICP-MS的效率 (Sforna和Lugli, 2017; Managh和Reid, 2019; Zhang等, 2020). 但是近几十年来LA-ICP-MS的基本分析模式和数据处理方法并没有明显的变化. 通过对早期技术和现今LA-ICP-MS元素定量、U-Pb定年和同位素分析方法的总结, 激光分析的基本工作流程可以归纳如下: 首先, 在ICP-MS中创建一个约100s的分析文件来收集数据; 其次, 在最初的10~20s, ICP-MS在关闭激光的情况下收集气体背景中的元素信号; 然后开始约30~60s的激光脉冲剥蚀固体样品过程, ICP-MS同时收集气溶胶产生的元素信号; 最后控制10~20s的清洗过程. 为了利用基本的激光分析模式成功地获得可靠的数据, 需要匹配几个关键条件: (1) 严格控制剥蚀深度/束斑直径, 以减轻剥蚀深度(down-hole)分馏效应 (Heinrich等, 2003). 由于不同样品的剥蚀深度分馏行为存在差异, 特别是在U-Pb定年分析中, 建议采用基体匹配的参考物质对质量分馏进行校正. (2) 首选离子信号稳定的区间以提高分析精度 (Günther等, 2000; Pettke等, 2011). (3) 采用点对点(point-by-point)的算法进行数据处理时, 需要较长的剥蚀时间以保证有足够的信号满足分析测试精密度的要求. 需要说明的是, 上述基本激光分析模式的时间区间可能不完全适用于所有的LA-ICP-MS分析中, 但不会影响常规激光分析模式的基本原理和要点.

在某些特殊情况下, 如在对矿物斑晶中的流体和熔体包裹体 (Pettke等, 2011; Pettke等, 2012; Albrecht等, 2014) 或内部结构复杂的矿物 (Petrelli等, 2007; Petrelli等, 2016; Wu等, 2020) 进行高空间分辨率分析时,

很难使用LA-ICP-MS获得分析时长足够且稳定的离子信号强度区间. 在高空间分辨率分析中, 如果激光束斑直径控制在 $\leq 10\mu\text{m}$, 在激光剥蚀过程中可以快速形成锥形剥蚀坑, 从而形成峰形的信号轮廓. 此外, 在快速U-Pb定年分析($<10\text{s}$)中常用到瞬时信号, 如最近的研究将碎屑锆石U-Pb定年的分析时间(包括气体空白和激光剥蚀)缩短到 $<10\text{s}$ (Cottle等, 2012; Chew等, 2019; Sundell等, 2021). 在这种情况下, 传统的点对点信号校正策略会由于信号变化快或有效数据不足而产生较大的不确定性. 因此, 点对点校正方法不适用于处理峰形信号或瞬时信号.

基于以上现状, 本研究提出了LA-(MC)-ICP-MS的新分析模式. 该模式采用高频激光剥蚀产生峰形信号, 结合线性回归校正(linear regression calibration, LRC)方法对峰形信号进行数据处理. 我们系统地研究了新型激光分析模式在元素定量分析($10\mu\text{m}$)、锆石快速U-Pb定年和地质样品的准确Sr-Hf同位素分析中的可行性, 并对元素定量公式进行了总结. 新的数据采集方法可以在 $10\mu\text{m}$ 空间分辨率下, 将元素定量的检出限(limit of detection, LOD)降低至 ng g^{-1} 水平. 新分析模式的锆石快速U-Pb定年及地质样品的Sr-Hf同位素分析可以实现每小时250点、144点和120点的分析效率.

2 高频剥蚀新模式结合LRC策略

在LA-ICP-MS分析中, 通常采用浅剥蚀方式来防止随着剥蚀深度的加深而出现的剥蚀深度分馏行为 (Ver Hoeve等, 2018). 剥蚀深度一般由激光脉冲数和剥蚀速率决定, 而剥蚀速率则取决于激光能量密度和样品本身的物理化学性质. 在激光能量密度固定的情况下分析具体样品时, 剥蚀深度仅受激光脉冲数的控制. 因此在传统的高空间分辨率分析中, 可利用较低的剥蚀频率来获得较浅的剥蚀深度. 被分析的物质被缓慢剥蚀并转移至ICP-MS, 产生一个长的、平稳的元素信号模式 (图1a). 这种平滑的信号有利于利用传统的点对点方法处理并获得较好的分析精度. 但在不改变激光脉冲总数的前提下, 提高剥蚀频率可以在短时间内将相同量的样品引入到ICP-MS中, 此时元素信号模式由平滑转变为峰形. 如图1所示, 在固定总脉冲数的情况下, 使用213nm激光系统对NIST SRM 612参考玻璃进行分析时, 峰形模式($10\mu\text{m}$,

图1 在不同激光参数下的元素信号特征及高频剥蚀新模式下 $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 的线性回归图

(a) 在固定总脉冲数(100次)的情况下, 采用不同激光参数剥蚀NIST SRM 612所得的 ^{88}Sr 信号强度图; (b) 在20Hz条件下, NIST SRM 612中 ^{88}Sr 的信号强度及其 $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 比值(比值由点对点方法计算); (c) 利用LRC法所得的 $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 回归图

20Hz)的Sr最大信号强度是低频平滑模式(10 μm , 5Hz)的4.2倍。当剥蚀脉冲数固定时(如图1所示为100个脉冲), 高频激光剥蚀模式在单位时间内提高了达到ICP的物质质量。因此, 与平滑信号模式相比, 高频模式对低含量元素具有更好的检测能力。然而, 传统的点对点方法不适用于处理峰形信号。图1b显示了采用点对点法处理 $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 元素信号比值的结果(数据来自图

1a), 该方法得到的 $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 比值的精度(relative standard deviation, RSD)为54%。这样的比值精密密度无法应用于实际样品分析, 表明点对点法在处理峰形信号时的乏力。

本研究提出采用LRC法对峰形信号数据进行处理。Fietzke等(2008)曾将LRC方法应用于LA-MC-ICP-MS的Sr同位素数据计算。此外, 该方法在其他仪器中也有着较为广泛的应用, 如气相色谱(Sanabria-Ortega等, 2012; Bouchet等, 2018)、液相色谱(Gourgiotis等, 2017)和毛细管电泳(Martelat等, 2018)与MC-ICP-MS联用测试同位素的组成。LRC方法通过比较两个元素或者两个同位素的原始信号, 利用线性回归方式对这些信号进行拟合, 获得的最佳拟合直线的斜率即是元素比值或同位素比值。该方法适用于瞬时信号的数据处理, 相比于点对点法, 可为峰形信号提供更好的比值及相关不确定度的估算。当用LRC方法对图1b中的相同数据进行拟合时, Si和Sr的信号数据表现出良好的相关性($R^2=0.9863$)(图1c)。最佳拟合直线的斜率代表了 $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 比值。利用Microsoft Excel中的线性回归(LINEST)函数计算回归线统计数据, $^{88}\text{Sr}/^{29}\text{Si}$ 的不确定度为1.4%(RSD), 相比于点对点法估算的不确定度54%, LRC方法提供了更好的比值不确定度估算。

我们认为可以利用高频激光剥蚀策略来人为获取峰形信号, 再结合LRC方法对峰形信号进行数据处理, 计算元素或同位素比值。高频剥蚀可以增加单位时间内进入ICP的气溶胶数量, 从而提高对微量元素信息的识别能力, 即降低LOD。而且尽量缩短激光剥蚀时间, 以避免形成深剥蚀坑, 减少剥蚀深度分馏的可能性。高频率、短时间的剥蚀方式和LRC的数据处理方法, 这种新的激光分析模式有望为LA-(MC)-ICP-MS分析提供新的应用案例。为了评估这些潜在应用的可行性, 本次研究利用高频激光剥蚀结合LRC法进行了高空间分辨率的微量多元素定量、锆石快速U-Pb定年和高精度Sr-Hf同位素等分析, 均取得了较好的测试结果。

3 实验部分

3.1 仪器

本研究的所有实验均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。微量元素定量

分析实验采用固态Nd:YAG激光($\lambda=213\text{nm}$)(New Wave Research, USA)和Element XR扇形磁场质谱仪ICP-MS(SF-ICP-MS, Thermo Fisher Scientific, Germany)联用完成. 其中, 激光剥蚀在氦气氛围下进行, 剥蚀池体积为 $\sim 40\text{cm}^3$, 氦气入口喷嘴直径 0.5mm 、氦气出口宽 1.5mm . 在剥蚀池的出口下游, 少量氦气($\sim 6\text{mL min}^{-1}$)经Y形接头与氦气混合后一起通向ICP(Hu等, 2008). 在线扫描模式下, 通过剥蚀NIST SRM 610优化ICP-MS的灵敏度和稳定性, 同时通过调整载气流速、炬管位置和辅助气体流速, 在镧元素(La)信号强度最大的情况下保证 $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.3\%$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^+ < 0.4\%$. 详细的LA-ICP-MS仪器操作条件和测试参数见网络版附表S1(<http://earthcn.scichina.com>).

原位锆石快速U-Pb定年和Sr-Hf同位素分析使用NEPTUNE Plus MC-ICP-MS(Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)与NWR Femto^{UC}飞秒激光剥蚀系统(New Wave Research, Fremont, CA, USA)联用完成. NEPTUNE Plus具有双聚焦系统、7个固定电子倍增器IC和9个装有 $10^{11}\Omega$ 电阻的法拉第杯. 所有实验均采用高灵敏度X截取锥和Jet采样锥相结合, 并在低质量分辨率模式下工作. NWR Femto^{UC}飞秒激光剥蚀系统由300fs的Yb:KGW激光放大器组成(PHAROS, Light Conversion Ltd., Vilnius, Lithuania), 波长为 257nm . 激光剥蚀池为双体积剥蚀池TV-2, 其激光剥蚀位置与气溶胶提取位置之间的距离可以保持恒定. 激光剥蚀在氦气氛围下进行. 为了提升同位素比值测试的精密性, 快速U-Pb定年和Sr-Hf同位素比值分析都使用了信号平滑装置(Hu等, 2015). 利用信号平滑装置可以获得更多的数据, 有利于提高回归线的质量, 降低斜率的不确定性. 关于LA-MC-ICP-MS的具体仪器操作条件和测试参数详见网络版附表S1.

3.2 样品

在微量元素定量分析中, 采用中国科学院地质与地球物理研究所合成的安山岩参考物质(ARM-1、ARM-2和ARM-3)(Wu等, 2019)、美国国家标准与技术研究所的硅酸盐玻璃(NIST SRM 610、612和614)和美国地质调查局的硅酸盐样品(GSE-1G和GSD-1G)为外标. 此外, 对德国马克斯·普朗克所的MPI-DING玻璃ATHO-G(流纹岩)、ML3B-G(玄武岩)、StHs6/80-G(安山岩)和美国地质调查局的玄武岩玻璃(BCR-2G和

BHVO-2G)进行了分析, 以验证所开发方法的有效性. 上述样品的微量元素参考值来自GeoReM网站(Jochum等, 2005).

采用GJ-1、91500、Rak-17、Mud Tank和Plešovice等5种锆石国际标准物质进行快速U-Pb定年分析. Plešovice被作为外部标准使用, 其 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的参考值分别为 $0.3940 \pm 0.0007(2\text{SD})$ 和 $0.0537 \pm 0.0001(2\text{SD})$ (Sláma等, 2008). 以GJ-1和Plešovice为未知样品进行Hf同位素分析. GJ-1和Plešovice中 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的参考值分别为 $0.282009 \pm 0.000020(2\text{SD})$ 和 $0.282478 \pm 0.000016(2\text{SD})$ (Zhang和Hu, 2020). 我们还采用天然磷灰石MAD($\text{Sr}=1650\mu\text{g g}^{-1}$)和美国地质调查局的合成碳酸盐MACS-3压片样($\text{Sr}=6260\sim 8012\mu\text{g g}^{-1}$)进行Sr同位素分析. MAD和MACS-3的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素组成分别为 $0.711800 \pm 0.000030(2\text{SD})$ 和 $0.707541 \pm 0.000007(2\text{SE})$ (Yang等, 2014; Weber等, 2018).

3.3 数据获取与处理

(i) 微量元素定量分析. 我们所使用的New Wave Research 213nm激光剥蚀系统最大剥蚀频率为 20Hz . 考虑到剥蚀深度与束斑直径的比例, 激光脉冲数和剥蚀时间分别设定为100和5s. 对于每次LA-ICP-MS分析, 首先开始约15s的气体背景信号采集, 然后开始5s的激光剥蚀和样品信号采集. 所有背景数据和样品数据均被用于LRC数据处理. 每10个样品分析后间插进行NIST SRM 610测试, 用于校正仪器的元素比值漂移. 由于Element XR每次的磁场变化都需要一定的静置时间, 其质量扫描速度慢于四极杆型的ICP-MS. 本次研究中每次数据分析仅测试25个同位素, 一次顺序采集的总时间大约为 400ms , 其中磁场静置时间约 150ms , 同位素信号采集时间约 250ms , 数据采集效率约为63%. 在激光剥蚀时间为5s, 清洗时间为 $\sim 2\text{s}$ 的情况下, 每次单点分析可以采集到有效信号点的数量约为20个. 对采集到的数据采用新的Plume数据处理软件进行处理. 该软件是本实验室自主开发的LA-MC-ICP-MS专业同位素数据处理软件IsoCompass的新版本(Zhang等, 2020), 其中增加了利用LRC方法处理元素定量和同位素比值计算的新模块.

元素定量策略采用Longerich等(1996)开发的内标校正方法, 其校正公式如下(公式(1), 以Sr和Si为例, 其中Si为内标元素):

$$\frac{I_{\text{Sr}}^{\text{sam}}}{C_{\text{Sr}}^{\text{sam}}} = \frac{I_{\text{Sr}}^{\text{std}}}{C_{\text{Sr}}^{\text{std}}} \times \left(\frac{I_{\text{Si}}^{\text{sam}}}{I_{\text{Si}}^{\text{std}}} \times \frac{C_{\text{Si}}^{\text{std}}}{C_{\text{Si}}^{\text{sam}}} \right), \quad (1)$$

式中, I 、 C 分别为元素的信号强度和含量; sam和std分别为待分析样品和参考物质. 据此, 公式(1)可以转化为

$$\frac{\left(\frac{I_{\text{Sr}}^{\text{sam}}}{I_{\text{Si}}^{\text{sam}}} \right)}{\left(\frac{C_{\text{Sr}}^{\text{sam}}}{C_{\text{Si}}^{\text{sam}}} \right)} = \frac{\left(\frac{I_{\text{Sr}}^{\text{std}}}{I_{\text{Si}}^{\text{std}}} \right)}{\left(\frac{C_{\text{Sr}}^{\text{std}}}{C_{\text{Si}}^{\text{std}}} \right)}. \quad (2)$$

公式(2)左右两边的分子分别是待分析样品和参考物质中的待测元素(Sr)与内标元素(Si)的信号比, 该信号比值可以通过LRC方法计算. 如图1c所示, 以待测元素Sr的信号强度作为Y轴, 内标元素Si的信号强度作为X轴进行作图, 其线性拟合后得到的斜率即是Sr/Si的信号比值. 公式(2)右侧的分母是参考物质的待测元素和内标元素的含量比. 在一次分析序列中, 可以连续测量多个标准物质, 然后以右侧分子(信号比)为Y轴, 右侧分母(含量比)为X轴作图, 得到图2.

图2中显示了在一次分析测试中国际参考物质NIST SRM 610、NIST SRM 612、NIST SRM 614、GSE-1G、GSD-1G、ARM-1、ARM-2和ARM-3的 ^{88}Sr 和 ^{29}Si 信号比值和含量比的关系, 其线性拟合直线的斜率即为公式(2)右侧的结果, 该拟合直线可称为“校正曲线”. 本次研究中将图1c中获得的线性拟合直线斜率称为“元素信号比斜率(slop the elemental signal intensity ratio, SESR)”, 图2中所示的线性拟合直线斜率称为“校正曲线斜率(slope of the calibration curve, SCC)”. 因此, 可以将公式(2)转化为公式(3):

$$C_{\text{Sr}}^{\text{sam}} = \frac{\text{SESR}}{\text{SCC}} \times C_{\text{Si}}^{\text{sam}}. \quad (3)$$

公式(3)是本研究最终使用的定量校对方程. 在使用公式(3)进行量分析时, 需注意以下要求: (1) 待测元素的信号强度与内标元素的信号强度应具有良好的相关性; (2) 待分析样品与参考物质尽可能基体匹配; (3) 应分析不同含量梯度参考物质, 以优化校正曲线(图2); (4) 参考物质中待测元素的含量范围应覆盖待分析样品的含量范围.

根据公式(3)可知, 校正后含量的不确定度来自三个因素: SESR(图1c)、SCC(图2)和内标元素含量. 本研究中采用Si作为内标, 大多数参考物质中Si含量的

图2 国际参考物质NIST SRM 610、NIST SRM 612、NIST SRM 614、GSE-1G、GSD-1G、ARM-1、ARM-2和ARM-3中 ^{88}Sr 和 ^{29}Si 的信号强度比和含量比的关系

不确定度(从BHVO-2G的0.20%到GSE-1G的2.79%)较小, 在此处予以忽略. 因此公式(3)校正后的元素含量的不确定度可通过以下公式传递:

$$\sigma^i \approx C^i \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{SESR}}^i}{\text{slop}_{\text{SESR}}^i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{SCC}}^i}{\text{slop}_{\text{SCC}}^i} \right)^2}. \quad (4)$$

C^i 和 σ^i 分别是待测元素*i*的含量测试值和不确定度. $\text{slop}_{\text{SESR}}$ 和 slop_{SCC} 分别是待测元素*i*的SESR和SCC. σ_{SESR}^i 和 σ_{SCC}^i 分别是SESR和SCC的不确定度, 可以采用Microsoft Excel中的线性回归函数得出, 函数具体公式列于网络版附录A. 低含量元素的信号强度接近气体背景, 会导致高的 σ_{SESR}^i ; 而通常校准曲线的含量梯度较大, 不受元素含量的影响, 使得 σ_{SCC}^i 较低. 本研究中的 σ_{SCC}^i 平均值和最大值分别为 $2.08 \pm 1.76\%$ (SD, $K=2$)和3.84%. 因此, 当元素*i*的含量高于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 总不确定度由 σ_{SCC}^i 控制; 当含量为 $1 \sim 10 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 由 σ_{SESR}^i 和 σ_{SCC}^i 结合控制; 当含量低于 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 仅由 σ_{SESR}^i 控制. 在空间分辨率为 $10 \mu\text{m}$ 时, 对于含量高于 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 的元素, 大部分的 σ 值都小于5%. 某些低含量($< 1 \mu\text{g g}^{-1}$)元素的 σ 值较高, 为3~9%.

(ii) 锆石快速U-Pb定年. 采用LA-MC-ICP-MS进行了锆石快速U-Pb定年分析. 在LA-MC-ICP-MS中, 使用离子计数器采集 ^{202}Hg 、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 的离子束; ^{232}Th 和 ^{238}U 用法拉第杯接收. 在每次分析之

前, 使用Neptune操作软件中的PCL脚本确定每个离子计数器的电子噪声和工作电压. 通过NBS 981 Pb标准溶液计算各离子计数器的产率(离子计数器的检测效率). 随后, Neptune Plus被调整为激光剥蚀模式. 在低质量分辨率模式下, 经激光剥蚀NIST SRM 612来优化仪器参数, 包括氦气和氩气流速、炬管位置、射频功率和离子透镜电压. 在该快速U-Pb定年方法中, 所采用的激光束斑为20~30 μm , 剥蚀频率为5Hz, 总剥蚀脉冲为35次, 可产生~3.5 μm 的剥蚀坑. 单点分析时间约为15s(气体背景时间3s、剥蚀时间7s、冲洗时间5s), 每小时分析效率可达到~250点. 在进行传统的LA-ICP-MS分析测试时, 每个单点分析数据由质谱仪存储在一个单独的文件中. 在一次分析完成后, 质谱仪需要一定的时间来保存数据文件, 然后打开新的数据文件进行下一次分析. 而在本研究中, 我们将所有分析数据存储在一个文件中. 利用Plume软件, 可以准确提取全数据文件中的每一个单点分析数据. 这种全数据保存方法减少了在LA-MC-ICP-MS自动分析过程中保存文件和创建新文件所消耗的时间. 图3a展示了利用LA-MC-ICP-MS对91500、Rak-17和Plešovice进行1109s的U-Pb定年的信号图. 每个数据单元(cycle)的积分时间为0.263s, 在样品和标准之间的切换上用了少量的时间. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值采用LRC法计算(图3). 锆石标准Plešovice作为外标, 每20个样品点间插分析2次外标. 我们采用了样品-标样间插法(sample-standard bracketing, SSB)对仪器漂移和同位素分馏进行校正, 其中外标Plešovice(约1%)的不确定度和 ^{238}U (Jaffey等, 1971)的衰变常数不确定度被传递到样品的不确定度中. 由于我们未进行普通铅校正, 因此未传递普通铅校正的不确定度, 具体的不确定度传递列于网络版附录B.

(iii) 原位Sr同位素分析. 磷灰石MAD用于优化仪器参数, 以获得最大灵敏度和最佳峰形. 数据采集的一个数组(block)包括了50个数据单元(每个数据单元积分时间0.524s), 整个分析时间仅为~25s. 采用65 μm 激光束斑、20Hz高频率和10s的剥蚀时间对样品进行了采样. 图4a为MAD分析得到的Sr同位素信号图. 利用Plume软件进行数据提取和处理. 首先扣除气体背景Kr干扰, 接下来校正方案为: (1) 根据实测的 $^{167}\text{Er}^{++}$ 、 $^{173}\text{Yb}^{++}$ 、 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr 和 ^{85}Rb 的信号强度以及Er和Yb的天然同位素丰度比值, 将 $^{168}\text{Er}^{++}$ 对 ^{84}Sr 、 $^{170}\text{Er}^{++}$ 和

$^{170}\text{Yb}^{++}$ 对 ^{85}Rb 、 $^{172}\text{Yb}^{++}$ 对 ^{86}Sr 和 $^{174}\text{Yb}^{++}$ 对 ^{87}Sr 的干扰进行了校正; (2) 通过测定已知 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的高Rb样品(如BCR-2G), 经指数法计算出具体 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比值; 通过监测 ^{85}Rb 信号强度, 结合具体的 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比值经指数法得到 ^{87}Rb , 进而对 ^{87}Sr 的同位素进行干扰扣除. 通过LRC法得到测定的 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(图4b), 假设 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.375209$, 应用指数法则可计算得Sr的质量分馏因子(Zhang等, 2018). 再通过LRC方法(图4b)结合质量分馏进行校正, 最终得到 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值.

(iv) 原位Hf同位素测量. 通过激光剥蚀GJ-1以优化仪器参数. 数据采集的一个数组包括了60个数据单元(每个数据单元积分时间>0.524s), 整个分析时间为~30s(40 μm 激光束斑、10Hz频率和10s). 图5a展示了分析GJ-1时的同位素信号模式. 然后利用Plume软件进行数据提取和处理. 首先, 进行如下的干扰校正: (1) 利用LRC方法得到测定的 $^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ 比值(图5b); (2) 通过假设 $^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}=1.13017$, 应用指数法算出Yb的质量分馏因子(Hu等, 2012). 同时, 假设Lu的质量分馏因子与Yb的质量分馏因子一致; (3) 通过监测 ^{173}Yb 和 ^{175}Lu 信号强度, 分别用 $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}=0.79381$ 和 $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}=0.02656$ 经指数法对 ^{176}Hf 进行干扰校正. 经过干扰校正后, 通过LRC方法得到实测的 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值(图5b). 最后, 通过假设 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.7325$ 并用指数法计算Hf的质量分馏因子(Hu等, 2012). 通过LRC方法(图5b), 经质量分馏进行校正进一步得到 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的比值.

4 LA-ICP-MS高空间分辨率微量元素定量分析($\leq 10\mu\text{m}$)

在常见的空间分辨率30~160 μm 条件下, LA-ICP-MS的LOD可达到次 ng g^{-1} (ppb)级别, 这使得其在地质样品微量元素测定中获得了广泛的运用(Hu等, 2009; Jochum等, 2012; Jochum等, 2014). 如果需要<20 μm 的更高空间分辨率, 可以考虑采用电子探针(electron probe microanalysis, EPMA)或二次离子质谱(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)等微区分析方法. 然而, EPMA通常不适合低于 $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm)微量元素的分析. 例如, Batanova等(2015)报道了一种新的用于高精度测定橄榄石中的10种微量元素(Ni、Mn、Ca、Al、Cr、Co、Ti、Zn、P和Na)的EPMA分析方法, 其LOD

图3 新分析模式下快速U-Pb定年图解

(a) 在同一个数据文件中, 连续采集68个分析点的信号图; (b) Plešovice外标快速U-Pb定年的信号轮廓(单点分析时间约为15s); (c) 采用LRC法计算的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的比值

图4 新分析模式下原位Sr同位素分析的峰形信号图(a)和经LRC法计算 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值图解(b)

范围为 $4\sim 10\mu\text{g g}^{-1}$, 空间分辨率为 $7\mu\text{m}$. Audétat等(2015)使用EPMA在 $7\sim 10\mu\text{m}$ 的空间分辨率下, 报道了天然石英晶体中Ti和Al的微量元素含量, 该方法的LOD为 $6\sim 9\mu\text{g g}^{-1}$. SIMS也应用于地质领域的微量元素分析中. 例如, 用于测定矿物和熔体之间的微量元素分配系数(Green等, 2000; Rubatto, 2002; Thomas等,

2002)、矿物中熔体包裹体的微量元素组成(Cooper等, 2020)以及锆石中钛元素的分布(Hofmann等, 2014). 一般来说, SIMS可以实现 $10\sim 40\mu\text{m}$ 的空间分辨率下ppb水平的微量元素测定(Lin等, 2013; Reich等, 2013; Evans等, 2020). 然而, SIMS设备昂贵、分析效率低, 很难成为一种普及度高、应用范围广的方法.

图5 新分析模式下原位Hf同位素分析的峰形信号图(a)和经LRC法计算 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 、 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的比值图解(b)

近年来, 人们也对LA-ICP-MS的高空间分辨率分析进行了研究. Petrelli等(2016)在 $10\mu\text{m}$ 条件下, 对BCR-2G硅酸盐玻璃中的27种微量元素($0.5\sim 1770\mu\text{g g}^{-1}$)进行了测定, 结果表明大部分元素的分析准确度和精密度均优于15%. He等(2018)在 $16\mu\text{m}$ 的空间分辨率下成功测定了碳酸盐和硅酸盐玻璃中的稀土元素($0.25\sim 11.2\mu\text{g g}^{-1}$).

本研究基于LA-ICP-MS建立了新的激光剥蚀模式与元素定量策略, 并对激光剥蚀参数和质谱采集参数进行了详细的研究和优化.

4.1 LOD

在LA-ICP-MS中, LOD是利用仪器背景信号的标准偏差和每个元素的灵敏度计算得到(Longerich等, 1996). LOD取决于元素的各种性质, 如质量相关的仪器灵敏度、所选同位素的丰度和气体背景信号. 我们在 $10\mu\text{m}$ 束斑和不同剥蚀频率(5和20Hz)条件下, 对NIST SRM 612中的25种常见造岩元素的LOD进行了计算, LOD的计算公式列于网络版附录C. LOD分析结果列于图6, 在5和20Hz的剥蚀频率下, LOD分别在 $0.01\sim 0.98\mu\text{g g}^{-1}$ 和 $0.005\sim 0.16\mu\text{g g}^{-1}$ 之间变化. 与低频平滑信号模式相比, 高频激光剥蚀模式的LOD改善了约5倍. 此外, 我们还发现低频平滑信号模式的LOD与前人在高空间分辨率($10\sim 12\mu\text{m}$)条件下的研究结果表现一致. 然而, 采用高频激光剥蚀模式(20Hz)所获得的LOD仅为前人的研究结果的2~20%(Petrelli等, 2007; Pearce等, 2011; Petrelli等, 2016). 需要注意的是, 我们所采用的激光系统最大剥蚀频率为20Hz, 如果将本方法应用于更高频的激光剥蚀系统, 可以进一步降低LOD.

图6 在 $10\mu\text{m}$ 、不同频率(5和20Hz)条件下所得NIST SRM 612中25个元素的LOD及前人研究中所报道的对应元素的LOD值

4.2 高空间分辨率下对参考物质的分析

本文以Si作为内标元素, 选取NIST SRM 610、NIST SRM 612、NIST SRM 614、GSE-2G、GSD-2G、ARM-1、ARM-2、ARM-3作为外标建立校准曲线. 采用高频激光剥蚀模式结合LRC法对5种国际标准物质ATHO-G、ML3B-G、StHs6/80-G、BCR-2G和BHVO-2G进行了微量元素分析. 在 $10\mu\text{m}$ 、20Hz和100个脉冲的条件下, 分别对上述样品的25种微量元素进行了测定, 元素含量范围为 $0.17\sim 683\mu\text{g g}^{-1}$.

对5种标准物质的分析结果见网络版附表S2和图7. 大多数微量元素的分析精度(相对标准偏差, RSD%)小于16%(网络版附表S2). 分析准确度以实测值与参考值的相对偏差((实测值/参考值-1)×100, %)表示. 除BHVO-2G中的Pr(-16.8%)和Tm(-25.5%)、ATHO-G

图7 采用本研究开发的高频剥蚀(激光束斑 $10\mu\text{m}$ 、剥蚀频率 20Hz 和脉冲数 100 次)模式结合LRC方法对国际标样BHVO-2G、BCR-2G、ATHO-G、StHs6/80-G和ML3B-G的微量元素分析精度

中的Hf(18.6%)、StHs6/80-G中的Zr(17.8%)和ML3B-G中的Pr(-20.7%)外,其余元素的相对偏差值均优于15%。测试结果没有观察到系统性偏差,表明当选择合适的内标元素时,待测元素在本研究所采用的一系列玻璃之间没有基体效应。而在 $10\mu\text{m}$ 的小空间尺度上,少数元素的相对偏差较大,可能是由于其分布不均匀造成。结果表明,在高空间分辨率($10\mu\text{m}$)下,采用高频激光剥蚀与LRC相结合的方法可以准确地定量分析含量低至 $\sim 0.01\mu\text{g g}^{-1}$ 的微量元素,分析精度可达16%。

5 锆石的快速U-Pb定年

碎屑锆石研究常用于溯源各种地球演化过程,如沉积物物源的追溯、古地理环境的重建、早期地球演化模拟和构造环境判别(Sun等, 2009; Cawood等, 2012)。通常碎屑锆石的LA-ICP-MS U-Pb年代学研究需要对每个样品进行50~200个点的分析,以提供一个可靠的年龄分布估计。近年来,国外学者围绕快速U-Pb定年做了较多工作,目前分析效率可到达每小时100~300点(Chew等, 2019; Sundell等, 2021)。在本研究中,高频激光剥蚀模式与LRC相结合的新方法可以显著缩短分析时间,从而提高分析效率。为探讨该方法锆石U-Pb快速定年的可行性,我们以锆石标样Plešovice为外标,对4个国际标准物质(GJ-1、91500、Rak-17和Mud Tank)进行了分析。所有分析的锆石样品数据见图8和网络版附表S3。谐和图及加权平均年龄的计算使用了Isoplot 3.75(Ludwig, 2012)。

(1) GJ-1: Jackson等(2004)报道了GJ-1锆石的ID-TIMS加权平均 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄为 $(608.53 \pm 0.37)\text{Ma}$ 。本研究中GJ-1的所有年龄数据均采用上述快速分析方法重复20次分析获得。所有分析点计算得出的谐和年龄平均值为 $(602.5 \pm 3.0)\text{Ma}$ (2σ ; 图8a),与ID-TIMS年龄误差在1%以内。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比值的分析精度(2σ)分别为2.3%和5.9%。

(2) 91500: Wiedenbeck等(1995)报告的91500锆石ID-TIMS的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄分别为 (1062.4 ± 0.8) 和 $(1065.4 \pm 0.6)\text{Ma}$ 。本方法测得91500加权平均年龄为 $(1064.3 \pm 2.8)\text{Ma}$ (2σ ; 图8b),在误差范围内与ID-TIMS年龄一致。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 分析精度(2σ)分别为1.4%和1.5%。

(3) Rak-17: 该样品由7个同位素稀释热电离质谱实验室测定其年龄信息。IAG(international association of geoanalysts, The Proficiency Testing Scheme, G-Chron)网站报道该样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $(295.56 \pm 0.21)\text{Ma}$ 。由于Rak-17的U、Pb含量较低,实验中采用了 $30\mu\text{m}$ 的大束斑测试。使用本方法,重复35次分析测试所得Rak-17的加权平均年龄为 $(299.99 \pm 0.83)\text{Ma}$ (2σ ; 图8c),与ID-TIMS年龄误差在1.5%以内。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 的分析精度(2σ)分别为1.4%和1.7%。

(4) Mud Tank: Black和Gulson (1978)报告了Mud Tank锆石的U-Pb上交点年龄为 $(732 \pm 5)\text{Ma}$ 。本研究对Mud Tank锆石进行了35次快速分析,其年龄为 $(731.1 \pm 1.8)\text{Ma}$ (2σ ; 图8d),在ID-TIMS年龄的误差范围内。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比值的分析精度(2σ)分别为1.5%

图 8 采用新分析模式对GJ-1 (a)、91500 (b)、Rak-17 (c)和Mud Tank (d)锆石快速U-Pb定年结果

和2.3%。

通过对4种锆石标准样品的分析结果表明, 采用LRC峰形信号校正策略可以快速、准确地测定锆石样品的年龄。测量年龄与报道年龄的相对偏差小于1.5%。

4种锆石标准中 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 的分析精度范围分别为1.4~2.3%和1.5~2.3%。GJ-1的分析精度($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比值为5.9%)略高于91500锆石。GJ-1锆石是目前应用最广泛的锆石标准物质, 其同位素均一性已得到证实。这种相对较差的测试精度很可能是由于样品制备中表面受到了少量的铅污染。因此, 在分析之前, 最好使用乙醇和去离子水进行超声浴清洗或采取预剥蚀手段去除表面的铅污染。

6 快速Sr-Hf同位素分析

LA-MC-ICP-MS可以获得高精度的Sr和Hf同位素比值, Sr同位素比值为追踪古人类和动物迁移及物源示踪提供参考依据, Hf同位素比值可以为地球地壳和地幔的演化提供重要信息。Fietzke等(2008)在使用LA-MC-ICP-MS测定碳酸盐岩的Sr同位素组成时, 发现采用LRC法处理数据可以获得 1.9×10^{-6} 的分析测试精密度。但是由于研究中使用了较长的激光剥蚀时间(剥蚀时间30~50s, 清洗时间120~150s, 积分时间为6s), 并未体现出LRC方法的优势。在本节中, 我们使用高频激光剥蚀模式结合LRC法分析磷灰石和碳酸盐中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 以及锆石中的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位素组成。

6.1 Sr同位素分析结果

Sr同位素的单点分析为25s(包括气体背景和激光剥蚀时间). 采用LRC方法获得了峰形信号中的 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值. 经过干扰校正和质量分馏校正后得到的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值如图9和网络版附表S4所示. 磷灰石MAD (0.711818 ± 0.000091 , 2SD, $n=30$)和碳酸盐MACS-3(0.707529 ± 0.000069 , 2SD, $n=30$)的测试结果与推荐值在误差范围内一致, 进一步验证了本方法的可靠性. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值单点精度(2SE)在0.000045~0.000074之间, 足以区分地质样品中Sr同位素组成的微小变化. 采用全数据文件的数据采集方法结合LA-MC-ICP-MS的自动分析策略, 可实现每小时144点的快速分析.

6.2 Hf同位素分析结果

锆石中Hf采用了10Hz的剥蚀频率进行Hf同位素分析. 单点分析的整个分析时间约为30s(包括背景时间和剥蚀时间). 采用LRC方法得到了峰值信号中的 $^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ 、 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值. 经过 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 的干扰校正和质量分馏校正后, 两个锆石标样中校正后的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值如图10和网络版附表S4所示. Plešovice(0.282482 ± 0.000024 , 2SD, $n=21$)和GJ-1(0.282019 ± 0.000027 , 2SD, $n=19$)得到的测试结果与推荐值基本一致. 单点测试 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的精度(2SE)为0.000018~0.000030, 具有良好的分析准确度和精密度, 表明峰形信号结合LRC方法分析Hf同位素的可靠性. 此外, 采用全数据文件的数据采集方法结合LA-MC-ICP-MS的自动分析策略, 可以实现每小时120点

图9 采用新分析模式对磷灰石MAD和碳酸盐MACS-3中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的分析结果
误差棒表示内精度(2SE)

图10 采用新分析模式对锆石Plešovice和GJ-1中 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的分析结果
误差棒表示内精度(2SE)

的快速分析.

7 结论

传统的LA-ICP-MS激光分析模式不适用于某些特殊的地学研究对象. 为此, 我们使用高频率、短时间剥蚀来人为地获取峰形信号, 并结合LRC方法进行数据处理. 这种新型激光分析模式在高空间分辨率分析和快速分析方面有较好的应用前景.

该研究采用高频率、短时间的激光剥蚀模式在高空间分辨率(10 μm)条件下对超痕量元素进行了测定, 同时建立了完整的LRC法定量公式和不确定传递的公式. 与传统方法相比, 该方法极大地提高了仪器对元素的检出能力, LOD降低至前人报道值的2~20%. 通过对5种硅酸盐玻璃标准物质的定量分析表明, 25种微量元素(含量范围为0.17~683 $\mu\text{g g}^{-1}$)的测试精度和准确度分别优于16%和15%. 结果表明, 在10 μm 的空间尺度上, LA-ICP-MS可准确定量~0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$ 的微量元素. 该方法可用于地质样品中微小熔体包裹体中微量元素的分析, 也可用于内部结构复杂的矿物的分析. 例如, 锆石往往表现出复杂的生长历史, 表现为单一颗粒中具有复杂的分带. 因此, 需要采用高空间分辨率的分析方法对内部结构复杂的锆石进行微量元素含量的准确测定. 一般情况下, 天然矿物中包裹体、杂质或生长带的信号特征可以在时间分辨信号剖面中观察到, 也可以在回归线中反映出来. 然而, 高频剥蚀模式可能会掩盖一些较弱的异常信号, 导致LRC方法无法识别、排除和校正异常信息. 因此, 在进行LA-ICP-MS分析之前, 应仔细选择其他显微观察技术对样品进行区域分析, 如扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、阴极发光(cathodoluminescence, CL)图像等. 这些技术可以帮助我们识别核-边结构、包裹体和生长环带. 避开这些不利的位置可以使我们的分析结果更加可靠和具有代表性. 此外, 高频剥蚀模式也不能像传统剥蚀方法那样提供深度分析. 因为剥蚀气溶胶会快速混合, 在三维空间中产生混合的化学信息.

我们的快速U-Pb定年方法可以将单点分析的分析时间缩短至15s. 采用LRC方法对峰形信号进行处理. 该新方法理论上每小时可以获得250个点的锆石U-Pb数据. 对GJ-1、91500、Rak-17和Mud Tank等4种锆石标准物质的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄进行了分

析, 结果与标准物质年龄具有较好的一致性. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 的分析误差(2σ)分别为1.4~2.3%和1.5~2.3%, 与LA-ICP-MS测得的U-Pb定年精度相当. 此外, 当整个剥蚀时间略微降至20~30s时, 利用LRC方法依旧可以获得高精度、精确的Sr和Hf同位素组成. 我们报道了磷灰石MAD和碳酸盐标样MACS-3的Sr同位素快速分析, 每小时分析144点; Hf同位素快速分析, 每小时分析120点. 分析样品的Sr-Hf同位素测定结果与参考值吻合得较好, 说明了新型激光分析模式在精确Sr-Hf同位素分析中应用的可行性.

参考文献

- Albrecht M, Derrey I T, Horn I, Schuth S, Weyer S. 2014. Quantification of trace element contents in frozen fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS analysis. *J Anal At Spectrom*, 29: 1034–1041
- Audétat A, Garbe-Schönberg D, Kronz A, Pettke T, Rusk B, Donovan J J, Lowers H A. 2015. Characterisation of a natural quartz crystal as a reference material for microanalytical determination of Ti, Al, Li, Fe, Mn, Ga and Ge. *Geostand Geoanal Res*, 39: 171–184
- Batanova V G, Sobolev A V, Kuzmin D V. 2015. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chem Geol*, 419: 149–157
- Black L P, Gulson B L. 1978. The age of the Mud Tank carbonatite, strangways range, northern territory. *BMR J Aust Geol Geophys*, 3: 227–232
- Bolea-Fernandez E, Balcaen L, Resano M, Vanhaecke F. 2017. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review. *J Anal At Spectrom*, 32: 1660–1679
- Bouchet S, Bérail S, Amouroux D. 2018. Hg compound-specific isotope analysis at ultratrace levels using an on line gas chromatographic preconcentration and separation strategy coupled to multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem*, 90: 7809–7816
- Cawood P A, Hawkesworth C J, Dhuime B. 2012. Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology*, 40: 875–878
- Chew D, Drost K, Petrus J A. 2019. Ultrafast, > 50 Hz LA-ICP-MS spot analysis applied to U-Pb dating of zircon and other U-bearing minerals. *Geostand Geoanal Res*, 43: 39–60
- Cooper G F, Macpherson C G, Blundy J D, Maunder B, Allen R W, Goes S, Collier J S, Bie L, Harmon N, Hicks S P, Iveson A A, Prytulak J, Rietbrock A, Rychert C A, Davidson J P, Cooper G F, Macpherson C G, Blundy J D, Maunder B, Allen R W, Goes S, Collier J S, Bie L, Harmon N, Hicks S P, Rietbrock A, Rychert C A,

- Davidson J P, Davy R G, Henstock T J, Kendall M J, Schlaphorst D, van Hunen J, Wilkinson J J, Wilson M. 2020. Variable water input controls evolution of the Lesser Antilles volcanic arc. *Nature*, 582: 525–529
- Cottle J M, Kylander-Clark A R, Vrijmoed J C. 2012. U-Th/Pb geochronology of detrital zircon and monazite by single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-LA-ICPMS). *Chem Geol*, 332–333: 136–147
- Evans G N, Tivey M K, Monteleone B, Shimizu N, Seewald J S, Rouxel O J. 2020. Trace element proxies of seafloor hydrothermal fluids based on secondary ion mass spectrometry (SIMS) of black smoker chimney linings. *Geochim Cosmochim Acta*, 269: 346–375
- Fietzke J, Liebetrau V, Günther D, Gürs K, Hametner K, Zumholz K, Hansteen T H, Eisenhauer A. 2008. An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates. *J Anal At Spectrom*, 23: 955–961
- Gonzalez J, Mao X L, Roy J, Mao S S, Russo R E. 2002. Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 17: 1108–1113
- Gourgiotis A, Manhès G, Martelat B, Isnard H. 2017. Deconvolution of the isotopic drift in LC-MC-ICPMS coupling: A new tool for studying isotope fractionation induced by sample introduction techniques. *J Anal At Spectrom*, 32: 1428–1434
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110: 551–556
- Green T H, Blundy J D, Adam J, Yaxley G M. 2000. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200°C. *Lithos*, 53: 165–187
- Günther D, Horn I, Hattendorf B. 2000. Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry. *Fresen J Anal Chem*, 368: 4–14
- He T, Ni Q, Miao Q, Li M. 2018. Effects of cone combinations on the signal enhancement by nitrogen in LA-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 33: 1021–1030
- Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, Aigner-Torres M, Audétat A, Günther D, Hattendorf B, Bleiner D, Guillong M, Horn I. 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 3473–3497
- Hofmann A E, Baker M B, Eiler J M. 2014. Sub-micron-scale trace-element distributions in natural zircons of known provenance: Implications for Ti-in-zircon thermometry. *Contrib Mineral Petrol*, 168: 1057
- Hu Z C, Liu Y S, Li M, Gao S, Zhao L S. 2009. Results for rarely determined elements in MPI-DING, USGS and NIST SRM glasses using laser ablation ICP-MS. *Geostandards Geoanal Res*, 33: 319–335
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, Hu S H, Chen H H, Yuan H L. 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *J Anal At Spectrom*, 23: 1093–1101
- Hu Z C, Liu Y S, Gao S, Liu W G, Zhang W, Tong X R, Lin L, Zong K Q, Li M, Chen H H, Zhou L, Yang L. 2012. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 27: 1391–1399
- Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Gao S, Li M, Zong K Q, Chen H H, Hu S H. 2015. “Wave” signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis. *Anal Chem*, 87: 1152–1157
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, Belousova E A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to *in situ* U-Pb zircon geochronology. *Chem Geol*, 211: 47–69
- Jaffey A H, Flynn K F, Glendenin L E, Bentley W C, Essling A M. 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of ²³⁵U and ²³⁸U. *Phys Rev C*, 4: 1889–1906
- Jochum K P, Nohl U, Herwig K, Lammel E, Stoll B, Hofmann A W. 2005. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostand Geoanal Res*, 29: 333–338
- Jochum K P, Scholz D, Stoll B, Weis U, Wilson S A, Yang Q, Schwalb A, Börner N, Jacob D E, Andreae M O. 2012. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chem Geol*, 318–319: 31–44
- Jochum K P, Stoll B, Weis U, Jacob D E, Mertz-Kraus R, Andreae M O. 2014. Non-matrix-matched calibration for the multi-element analysis of geological and environmental samples using 200 nm femtosecond LA-ICP-MS: A comparison with nanosecond lasers. *Geostand Geoanal Res*, 38: 265–292
- Lin Y T, Hu S, Miao B K, Xu L, Liu Y, Xie L W, Feng L, Yang J. 2013. Grove Mountains 020090 enriched Iherzolitic shergottite: A two-stage formation model. *Meteorit Planet Sci*, 48: 1572–1589
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem Geol*, 257: 34–43
- Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, Gao C G, Gao S, Xu J, Chen H H. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace

- element analyses by LA-ICP-MS. *Chin Sci Bull*, 55: 1535–1546
- Ludwig K R. 2012. User's Manual for Isoplot Version 3.75: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley: Berkeley Geochronological Center Special Publication. No.5
- Luo T, Hu Z, Zhang W, Liu Y, Zong K, Zhou L, Zhang J, Hu S H. 2018. 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. *Anal Chem*, 90: 9016–9024
- Longerich H P, Jackson S E, Günther D. 1996. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J Anal At Spectrom*, 11: 899–904
- Managh A J, Reid P. 2019. A new freeware tool for image processing and its application to high speed LA-ICP-MS imaging. *J Anal At Spectrom*, 34: 1369–1373
- Martelat B, Isnard H, Vio L, Dupuis E, Cornet T, Nonell A, Chartier F. 2018. Precise U and Pu isotope ratio measurements in nuclear samples by hyphenating capillary electrophoresis and MC-ICPMS. *Anal Chem*, 90: 8622–8628
- Ohata M, Tabersky D, Glaus R, Koch J, Hattendorf B, Günther D. 2014. Comparison of 795 nm and 265 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative multi-element analysis of glass materials. *J Anal At Spectrom*, 29: 1345–1353
- Paul B, Woodhead J D, Paton C, Hergt J M, Hellstrom J, Norris C A. 2014. Towards a method for quantitative LA-ICP-MS imaging of multi-phase assemblages: Mineral identification and analysis correction procedures. *Geostand Geoanal Res*, 38: 253–263
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Wade S C. 2011. Trace-element microanalysis by LA-ICP-MS: The quest for comprehensive chemical characterisation of single, sub-10 μm volcanic glass shards. *Quatern Int*, 246: 57–81
- Petrelli M, Caricchi L, Ulmer P. 2007. Application of high spatial resolution laser ablation ICP-MS to crystal-melt trace element partition coefficient determination. *Geostand Geoanal Res*, 31: 13–25
- Petrelli M, Laeger K, Perugini D. 2016. High spatial resolution trace element determination of geological samples by laser ablation quadrupole plasma mass spectrometry: Implications for glass analysis in volcanic products. *Geosci J*, 20: 851–863
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, Guillong M, Simon A C, Hanley J J, Klemm L M. 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geol Rev*, 44: 10–38
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, Wiechert U, Harris C R, Heinrich C A. 2011. Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions. *J Anal At Spectrom*, 26: 475–492
- Reich M, Deditius A, Chrysosoulis S, Li J W, Ma C Q, Parada M A, Barra F, Mittermayr F. 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochim Cosmochim Acta*, 104: 42–62
- Rubatto D. 2002. Zircon trace element geochemistry: Partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism. *Chem Geol*, 184: 123–138
- Sanabria-Ortega G, Péchéryran C, Bérail S, Donard O F X. 2012. Fast and precise method for Pb isotope ratio determination in complex matrices using GC-MC-ICPMS: Application to crude oil, kerogen, and asphaltene samples. *Anal Chem*, 84: 7874–7880
- Sforna M C, Lugli F. 2017. MapIT!: A simple and user-friendly MATLAB script to elaborate elemental distribution images from LA-ICP-MS data. *J Anal At Spectrom*, 32: 1035–1043
- Sláma J, Košler J, Condon D J, Crowley J L, Gerdes A, Hanchar J M, Horstwood M S A, Morris G A, Nasdala L, Norberg N, Schaltegger U, Schoene B, Tubrett M N, Whitehouse M J. 2008. Plešovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem Geol*, 249: 1–35
- Sun W H, Zhou M-F, Gao J F, Yang Y H, Zhao X F, Zhao J H. 2009. Detrital zircon U-Pb geochronological and Lu-Hf isotopic constraints on the Precambrian magmatic and crustal evolution of the western Yangtze Block, SW China. *Precambrian Res*, 172: 99–126
- Sundell K E, Gehrels G E, Pecha M E. 2021. Rapid U-Pb geochronology by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 45: 37–57
- Thomas J B, Bodnar R J, Shimizu N, Sinha A K. 2002. Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 2887–2901
- Ver Hoeve T J, Scoates J S, Wall C J, Weis D, Amini M. 2018. Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology. *Chem Geol*, 483: 201–217
- Weber M, Lugli F, Jochum K P, Cipriani A, Scholz D. 2018. Calcium carbonate and phosphate reference materials for monitoring bulk and microanalytical determination of Sr isotopes. *Geostand Geoanal Res*, 42: 77–89
- Wiedenbeck M, Allé P, Corfu F, Griffin W L, Meier M, Oberli F, Quadt A V, Roddick J C, Spiegel W. 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostand News*, 19: 1–23

- Woodhead J D, Hellstrom J, Hergt J M, Greig A, Maas R. 2007. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand Geoanal Res*, 31: 331–343
- Wu S T, Wörner G, Jochum K P, Stoll B, Simon K, Kronz A. 2019. The preparation and preliminary characterisation of three synthetic andesite reference glass materials (ARM-1, ARM-2, ARM-3) for *in situ* microanalysis. *Geostand Geoanal Res*, 43: 567–584
- Wu S T, Yang M, Yang Y H, Xie L W, Huang C, Wang H, Yang J H. 2020. Improved *in situ* zircon U-Pb dating at high spatial resolution (5–16 μm) by laser ablation-single collector-sector field-ICP-MS using Jet sample and X skimmer cones. *Int J Mass Spectrom*, 456: 116394
- Xia X P, Sun M, Zhao G-C, Li H M, Zhou M F. 2004. Spot zircon U-Pb isotope analysis by ICP-MS coupled with a frequency quintupled (213 nm) Nd-YAG laser system. *Geochem J*, 38: 191–200
- Xia X P, Sun M, Geng H Y, Sun Y L, Wang Y J, Zhao G C. 2011. Quasi-simultaneous determination of U-Pb and Hf isotope compositions of zircon by excimer laser-ablation multiple-collector ICPMS. *J Anal At Spectrom*, 26: 1868–1871
- Yang Y H, Wu F Y, Yang J H, Chew D M, Xie L W, Chu Z Y, Zhang Y B, Huang C. 2014. Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology. *Chem Geol*, 385: 35–55
- Yang Y H, Wu F Y, Yang J H, Mitchell R H, Zhao Z F, Xie L W, Huang C, Ma Q, Yang M, Zhao H. 2018. U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 33: 231–239
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, Zong C L, Günther D, Fontaine G H, Liu X M, Diwu C R. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS. *Chem Geol*, 247: 100–118
- Yuan H L, Liu X, Chen L, Bao Z A, Chen K Y, Zong C L, Li X C, Qiu W H. 2018. Simultaneous measurement of sulfur and lead isotopes in sulfides using nanosecond laser ablation coupled with two multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometers. *J Asian Earth Sci*, 154: 386–396
- Zhang W, Hu Z C. 2020. Estimation of isotopic reference values for pure materials and geological reference materials. *AtSpectrosc*, 41: 93–102
- Zhang W, Hu Z C, Liu Y S. 2020. Iso-Compass: New freeware software for isotopic data reduction of LA-MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 35: 1087–1096
- Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, Wu T, Deng X D, Guo J L, Zhao H. 2018. Improved *in situ* Sr isotopic analysis by a 257 nm femtosecond laser in combination with the addition of nitrogen for geological minerals. *Chem Geol*, 479: 10–21
- Zhang W, Wang Z C, Moynier F, Inglis E, Tian S Y, Li M, Liu Y S, Hu Z C. 2019. Determination of Zr isotopic ratios in zircons using laser-ablation multiple-collector inductively coupled-plasma mass-spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 34: 1800–1809
- Zhao H, Zhao X M, Le Roux P J, Zhang W, Wang H, Xie L W, Huang C, Wu S T, Yang J H, Wu F Y, Yang Y H. 2020. Natural clinopyroxene reference materials for *in situ* Sr isotopic analysis via LA-MC-ICP-MS. *Front Chem*, 8: 1131

(责任编辑: 杨岳衡)