

DISS. ETH NO. 23153

Fundamental Studies on Effects of Carrier Gas Mixtures on Elemental Fractionation in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
STEFFEN ALLNER

MSc. ETH in Chemistry, ETH Zurich

born on 09.11.1986

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Detlef Günther, examiner
Prof. Dr. Thomas Lippert, co-examiner
Dr. Joachim Koch, co-examiner

2015

Abstract

In recent years, geochronology, the science of assigning an age to a geological object, has become an important application of laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). Advantages such as high sensitivity, high sample throughput and high spatial resolution on the sample have contributed to its wide use, which also includes the analysis of zircon (ZrSiO_4). Because of the high U^{4+} and low Pb^{2+} inclusion into the crystal lattice during crystallisation, zircons often allow single grain U-Pb age determination.

Besides these advantages of LA-ICPMS, there are also some remaining challenges. One of them is matrix matching for calibration leading to accurate results, but finding zircons for perfect matrix matching is not trivial. The reason is a phenomenon termed *down-hole fractionation*, *i.e.* the change of Pb/U ratio over the ablation process, which is not identical for all zircons.

To investigate the influence of the laser ablation (LA) process on the result of the measurement, a separation of the fractionation originating from the variation in the ablation conditions and from the ICPMS was performed. In this work, this was realised using a gas exchange device (GED). This device facilitates an exchange of carrier gas (e.g. $\text{He} \rightarrow \text{Ar}$) and, therefore, experiments with different conditions in the ablation process while maintaining

constant conditions at the ICPMS site and vice versa. The conditions were altered by mixing N_2 , O_2 , H_2 , and H_2O to the carrier gas, thus changing the gas composition present in the system. The gases were added in two different amounts for each gas and three different reference materials were measured: NIST SRM 610 glass standard (NIST 610), and two natural zircon reference materials 91500 and Plešovice. In the setup, two different laser systems were employed to investigate the effect on nanosecond (ns) and femtosecond (fs) ablation using an ArF excimer system operating at a wavelength of 193 nm and a Yb:KGW solid state system at 257 nm. These systems were coupled with a GED, which was in turn connected to a quadrupole ICPMS.

A two-fold strategy was used for the analysis of the transient $^{206}Pb/^{238}U$ signals. First, the acquired signals were integrated over the ablation time and the resulting ratios were compared. In a second step, a linear regression was applied to the transient signals of all measurements and the intercept was interpreted as a measure for mass bias in the ICP, and the slope as a measure for the laser-induced down-hole fractionation during the ablation.

When using ns-LA, the general influence of diatomic gases in the carrier gas mixture was predominantly on the ICP site. For example, the $^{206}Pb/^{238}U$ ratio for the addition of 10 mL/min O_2 resulted in a decrease of approximately 35 %, 25 %, and 20 % of NIST 610, 91500, and Plešovice, respectively, regardless of whether the gases were introduced before the ablation chamber or directly before the ICP. When the gases were added before the ablation chamber and exchanged via GED, such deviation was not observed. For the slope, on the other hand, a difference from the He-only conditions could be seen for the addition of H_2O to the carrier gas. The slope was lowered and eventually turned negative. Thus, it can be concluded that the addition of H_2O can change the fractionation behaviour.

The age of Plešovice, determined with 91500 as reference and conventional signal inte-

gration, showed no reduction in deviation from the accepted age in most cases, regardless of the type of gas addition. Therefore, no systematic improvement by changing the ablation or plasma condition was observed.

Under corresponding conditions, the experiments with fs-LA produced signals that were less stable when compared to ns-LA. While it was possible to apply 600 shots on a spot with 24 μm diameter using the ns-LA, only 200 to 300 shots could be applied with the fs-LA before the overall signal declined to background level. The addition of H_2O in this case reduced the down-hole fractionation at the LA, but also increased the fractionation, when added before the ICP. The resulting ages were by trend approximately 10 Ma (3 %) older than with ns-LA and showed a larger variation (-3 % to +19 %). Fs-LA was found to be less robust to gas impurities than ns-LA.

Besides the well established U-Pb decay system, other decay systems are investigated by geochemists to provide an additional way to cross-validate the age of a rock, or to unlock other minerals for radiometric dating purposes. One of these systems with potential application for lanthanide rich minerals is the La-Ba decay system ($^{138}\text{La} \rightarrow ^{138}\text{Ba}$). To enable the analysis by LA-ICPMS, an online separation procedure for ^{138}La and ^{138}Ba has to be developed. Here, O_2 was mixed into the carrier gas to enable a separation by selective oxidation of La. This allowed a reduction of ^{138}La vs. ^{138}Ba down to 0.1 % at a concentration ratio of La:Ba of 1000:1, which equals to a suppression factor of approximately 1000. These results were achieved by introducing desolvated aerosol into a quadrupole ICPMS and reproduced on a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). Furthermore, different detector configurations for the MC-ICPMS were tested and evaluated with the La-Ba system. This proof of concept is the foundation for analysis of La-Ba ages with LA-ICPMS.

Zusammenfassung

Geochronologie, die Wissenschaft einem geologischen Objekt ein Alter zuzuweisen, ist in den letzten Jahren zu einer wichtigen Anwendung von Laserablation in Kombination mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICPMS) geworden. Vorteile wie hohe Sensitivität, schneller Probendurchsatz und hoher Ortsauflösung auf der Probenoberfläche haben zu der weiten Anwendbarkeit beigetragen, zu der auch die Analyse von Zirkonen (ZrSiO_4) gehört. Aufgrund des Einschlusses von U^{4+} und des Ausschlusses von Pb^{2+} während der Kristallisation ist es bei Zirkonen oft möglich, mittels U-Pb Datierung das Alter einzelner Kristalle zu bestimmen.

Neben den Vorteilen der LA-ICPMS existieren auch noch offene Herausforderungen: Matrixanpassung ist die bevorzugte Methode um eine korrekte Kalibration und entsprechend richtige Alter zu erhalten. Allerdings ist es nicht trivial, eine genau angepasste Zirkonmatrix zu finden. Die Fraktionierung im Ablationskrater, also die Veränderung des Pb/U Verhältnisses über den Ablationsprozess, ist nicht identisch für alle Zirkone.

Um den Einfluss des Ablationsprozesses auf das Messresultat zu untersuchen, ist eine Differenzierung der Fraktionierung nach Herkunft, also entweder LA oder ICPMS, erforderlich. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem Gasaustauscher (GED) untersucht. Der GED erlaubt den Austausch des Trägergases nach der Ablationszelle, beispielsweise

He \rightarrow Ar, und somit die Messung unter wechselnden Bedingungen für den LA-Prozess bei konstanten Bedingungen im ICPMS und umgekehrt. Die Bedingungen wurden in den Experimenten durch das Hinzufügen von N₂, O₂, H₂ und H₂O zum Trägergas verändert. Die Zugabe erfolgte jeweils in zwei verschiedenen Konzentrationen. Gemessen wurden drei verschiedene Referenzmaterialien (Glasstandard NIST SRM 610 und zwei natürliche Zirkonreferenzmaterialien 91500 und Plešovice). Der experimentelle Aufbau bestand aus einem Agilent 7500cs Quadrupole-ICPMS, welches mit einem GED verbunden war. Um sowohl die Effekte bei Nanosekunden- und Femtosekundenablation zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Lasersysteme eingesetzt: ein ArF Excimersystem mit einer Wellenlänge von 193 nm und ein Yb:KGW Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 257 nm.

Die transienten Signale wurden auf zwei Wegen analysiert: 1. Die Signale wurden über einen gewissen Zeitraum integriert und danach ihre Verhältnisse verglichen. 2. Auf die transienten Daten wurde eine lineare Regression angewandt, wobei der erhaltene Ordinatenabschnitt als Maß für die Massendiskriminierung im ICP und die Steigung als Maß für die vom Laser induzierte Fraktionierung über den Ablationsprozess interpretiert wurde.

Bei der Verwendung des ns-Lasers zeigte sich der Einfluss der zweiatomigen Gase vor allem im ICP. Zum Beispiel resultierte die Zugabe von 10 mL/min O₂ in einer Verringerung des ²⁰⁶Pb/²³⁸U-Verhältnisses um 35 % für NIST 610, 25 % für 91500, und 20 % für Plešovice, unabhängig davon, ob die Zugabe vor der Ablationszelle oder erst direkt vor dem ICP erfolgte. Wurde das Trägergasgemisch nach der Zelle durch den Gasaustauscher ersetzt, zeigte sich keine Veränderung. Bei der Steigung wurde ein Unterschied nur bei der Addition von H₂ festgestellt. Da sich die Steigung verringerte und sogar ins negative veränderte, kann man darauf schließen, dass H₂ die Fraktionierung beeinflusst.

Bei dem bestimmten Alter von Plešovice, mit 91500 als Referenz, konnte keine Reduktion

in der Abweichung vom akzeptierten Alter festgestellt werden, und somit auch keine Verbesserung durch Veränderungen der Ablations- oder Plasmabedingungen.

Die Experimente mit dem fs-Laser sind nur schwer direkt mit den ns Experimenten vergleichbar, da die Signalstabilität grundverschieden war. Während es mit dem ns-Laser möglich war 600 Schüsse bei 24 µm Kraterdurchmesser zu ablatieren, konnten mit dem fs-Laser nur 200-300 Schüsse appliziert werden, bevor das Signal aller Isotope aus Mangel an ablatiertem Material abnahm.

Neben dem etablierten U-Pb-System werden in der Geochemie auch andere Zerfallssysteme untersucht, um entweder eine Kreuzvalidierung des Alters zu ermöglichen, oder um bisher schwer zugängliche Minerale auch für die Altersbestimmung zu erschließen. Eines dieser Systeme ist das La-Ba-System ($^{138}\text{La} \rightarrow ^{138}\text{Ba}$), welches vorteilhaft für Minerale mit hohem Lanthanidenanteil ist. Um eine Analyse mittels LA-ICPMS zu ermöglichen, muss allerdings eine *in-situ* Trennung von ^{138}La und ^{138}Ba erfolgen.

Um eine Trennung mittels selektive Oxidation von La zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit O_2 zu dem Trägergas hinzugefügt. Damit wurde eine Reduktion von ^{138}La auf ^{138}Ba auf 0.1 % bei einem Konzentrationsverhältnis von La:Ba von 1000:1 erreicht. Dies entspricht einer Abschwächung um einen Faktor 1000. Diese Ergebnisse konnten mittels Eintrag von desolvatisiertem Aerosol in das Agilent 7500cs (Quadrupole-ICPMS) erreicht werden und waren auf einem NuPlasma Multikollektor-ICPMS (MC-ICPMS) reproduzierbar. Weiterhin wurden verschiedene Detektorkonfigurationen auf dem NuPlasma für die Benutzung mit dem La-Ba-System evaluiert.