

微量原位分析仪器 SHRIMP 的产生与 锆石同位素地质年代学

宋 彪, 张玉海, 刘敦一

(北京离子探针中心, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要:本文对 SHRIMP 的产生基础进行了分析, 对 SHRIMP 产生过程及设计思想、技术特征进行了介绍, 阐述了 SHRIMP 在同位素地质学、尤其是锆石同位素地质年代学的应用和贡献。

关键词:SHRIMP 原位分析; 微量; 仪器; 同位素地质年代学

中图分类号:O614.412; O615.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2002)01-0058-05

1 SHRIMP 简介

SHRIMP 为 Sensitive High Resolution Ion MicroProbe 的缩写, 译成汉语为“高灵敏度高分辨率离子微探针”。由于 SHRIMP 的整机外型象一只虾, 故其发明者几经修改被命名为“SHRIMP”。

SHRIMP 专门为同位素地质学和地球化学(包括宇宙同位素年代学、宇宙地球化学)设计, 可以进行 20 微米范围内的原位(in-situ)同位素分析。它同时具备高分辨、高灵敏、高精度和微量及原位微区分析的特点, 不必经过复杂且成本较高的化学分离过程, 不仅消除了实验废物(尽管很微量)对环境的污染, 又能保持测定对象原有的性质。

SHRIMP 能够精确测定锆石晶体(一般为数十至 400 微米大小)不同部位的年龄, 能够测定地球物质和太阳系物质的硫、铅、钍、铪、镁等具有成因示踪意义的同位素, 以及矿物中稀土元素、微量元素等。

由于 SHRIMP 在性能上有较大提高, SHRIMP 诞生后, 人们常将其它型号离子探

针质谱计称为“常规离子探针质谱计”。

2 SHRIMP 产生的基础

微量分析、特别是微量原位分析是仪器制造专家追求的目标, 也是使用者的需求。

天然样品(诸如岩石、矿物)中的元素及其同位素组成的不均一性普遍存在, 特别是有些同位素还存在放射性衰变的叠加。人们在进行天然物质成分分析时, 所获得的实际是所测定对象一定范围内的混合信息。在对事物认识的初期, 样品的不均一性或许对结论的正确性没有太大的影响, 但在进行精细研究时, 样品的不均匀性的影响就不可忽略了。这样, 促使人们不断发明性能更好的微量分析仪器。

在进行微量分析的时候, 遇到的一个问题就是怎样避免微量样品被污染。为减少污染, 就得降低本底, 包括采用高纯试剂和净化空气, 这样不仅使成本提高而且要求操作非常小心谨慎。对于有些天然样品, 难以通过化学或物理手段将很微细的部分剥离开来单独分析。如果能有一种仪器, 在不对样品进行化学预处理而直接在样品原位进行测定就很理想了——对于物理学家和地

收稿日期: 2002-02-01

作者简介: 宋彪(1962~), 男(汉族), 副研, 同位素分析专业

质年代学家而言,就是拥有一种用于解决同位素地质学问题的微区原位分析仪器。

3 SHRIMP 的产生过程及设计思想

人们对微量原位分析仪器的研制已经很久,其中包括电子探针和常规离子探针的出现。人们在不同的时期,不同程度上曾使用已有的原位分析仪器,尝试用于同位素分析研究。

大概是从 1960 年开始,人们就开始利用电子微探针(the electron microprobe)进行元素原位分析,并用其结果来解释共生矿物之间的地球化学关系。但是,由于 X 射线的背景值高,以及轻元素(the light elements)的特征 X 射线能量很低,使电子微探针在微量元素测定方面的利用受到了限制。另外,电子微探针不能测定元素的同位素组成,因而它不能直接给出原位年龄值(Compston, 1996)。

上世纪 60 年代晚期,应用研究实验室(the Applied Research Laboratories)的物理—化学家 C Andersen 利用 H Liebl 设计的小型离子微探针,成功地对许多元素进行了原位含量测定;1972 年,他与人合作,利用同样的仪器对月岩(lunar rocks)中的细粒高铀矿物(fine-grained U-rich minerals)的年龄进行了测定(Andersen et al., 1972),测定结果遭到了当时某些同位素地球化学家的嘲笑,但是利用仪器进行原位分析的可能性吸引了一些人建立超净实验室,以及使化学分离流程规模很小,以便分析很小量的月岩样品(Compston, 1996)。

1970~1973 年,物理学家 W Compston 教授认为作为锆石的日常分析的离子探针应该具有高质量分辨率,且至少要达到 5000,以便足够分开锆石中几乎所有不想要的同质异位素(isobars)。Compston 和他的学生 Clement 注意到 AEI 和其他公司(如 Micromass, Cameca)正在开发的小型商用质谱计,难以获得有实用价值的 U—Pb 年龄测定,因为当分辨率高时灵敏度显得太低;虽然 MS7 的分辨率可以达到 5000 毫无疑问,但也要象其他所有的小型质量分析仪器一样,必须使离子源和接收器的狭缝同时很小时才能达到——离子源狭缝窄小会降低二次离子的传输效率,因而降低微量元素检测灵敏度;接收器狭缝狭小,会将质量谱峰(mass spectral peaks)的“平顶(flat-top)”消失,而这个平顶对

于热离子质谱计准确的定量分析是至关重要的。这样,就必须兼顾灵敏度和高分辨率,即高灵敏度和高分辨率同时达到才有意义,其性能的兼顾需要一个平衡点。

Clement 曾经在他的博士论文研究中应用的离子流传输理论(the field of beam transport theory),关系到质谱计离子光学系统的设计——显然,为了在保持高质量分辨率时能够得到高灵敏度,需要使用较宽的离子源狭缝,需要非常大的磁铁,即加大磁分析器的半径——远远超出目前质谱计厂家使用的。质谱计厂商的目光集中于生产小型仪器,并努力降低价格和减小体积。所以,Compston 认为,按照客户要求设计的离子探针更好(Compston, 1996)。在经过调查论证后,1973 年,澳大利亚国立大学地球科学研究院(The Australian National University, Research School of Earth Sciences)决定自己研制用于同位素地质年代学的离子探针质谱计。最初确定的工作组人员为 W Compston, S Clement, F Burden, N Schram, D Millar, 后三人分别是机械、电子学和技术负责人;1974 年 G Newstead 教授加入到工作组,负责设计磁铁;1975 年 D Kerr 加入,进行计算机控制设计。工作组自 1975 年起,每个月聚会一次,进行信息沟通,并向研究院工作会议汇报。

SHRIMP 的核心部件为质量分析器,它要求同时具备高分辨率和高灵敏度,需要一种使离子光学系统中不可避免出现的、复杂的图像失真(the complex image-aberrations)减到最小的设计,以及采用圆柱形的而不是环形的静电分析器(electrostatic analyzer)看来是可以做得到的。Matsuda(1974)精确地给出了这些条件。由于材料的缺陷,实际情形和理论要求的差距等,使得在具体制造中遇到了好多麻烦事,其中包括很大磁铁的设计(Compston, 1996)。

如果将 SHRIMP 用于锆石的 U—Pb 定年中,需要得到每个测定点有实用意义的放射成因的 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$,以便能够在谐和图上表示出来。

注:谐和图是锆石同位素地质年代学最常用的图解,它是以 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 为坐标, t 为参数的超越方程($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = e^{\lambda t} - 1$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = e^{\lambda' t} - 1$,其中 λ' 和 λ 分别是 ^{235}U 和 ^{238}U 的衰变常数)的轨迹——谐和线。在谐和线上的

点具有一致年龄,即 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 三个表面年龄相等,表明被测对象自形成以来,同位素母体—子体一直处于封闭体系中。

然而,由二次离子溅射在质量分析器观察到的 Pb^+/U^+ 要比靶中已知年龄锆石的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 大三倍,将同样年龄的锆石重复分析,得到的结果仅仅存在 10% 的变化(Compston, 1996)。Andersen & Hinthorne(1973)的工作,即将所得到的离子探针的数据与经过化学方法得到的含量对比,给 SHRIMP 设计者们以启示——结合自己的经验,他们通过热离子作用规一化(thermal ionization of normalization)到某一固定的值来修正这种歧视现象;他们发现, Pb^+/U^+ 的观察值与 UO^+/U^+ 观察的值之间存在线性关系,通过将 UO^+/U^+ 的观察值规一化到一个固定的值,相应地调整 Pb^+/U^+ 值,用校正后的 Pb^+/U^+ ,同时测定的已知年龄的锆石作为对比标准(comparison—standard),这样就解决了问题(Compston et al, 1981)。

1980 年,第一台 SHRIMP 研制成功——用 Ar^+ 为一次离子源,对澳大利亚的 Broken Hill 地区的方铅矿进行了硫和铅的微区同位素分析,测定时离子流稳定,结果精度高;用 PbS^- 和 PbS_2^- 负离子测定了 Mississippi Valley 的硫化物,这标志着 SHRIMP 新技术的诞生(Coles et al, 1980)。

4 SHRIMP 的技术特征

考虑到 SHRIMP 的专门用途,如天然物质具有复杂的物质组成,相近质量峰的干扰等。

二次离子垂直样品表面溅射,以便能够限定分馏效应。采用三阶四极杆离子透镜,保证有最大的离子传输系数。静电分析器半径 1272 mm,磁铁半径为 1000 mm,能够获得高质量色散。可调、旋转式入口狭缝,宽度 5~150 μm 。高稳定、低磁滞效应的电磁场,使得不同质量数之间的转换快速。分辨本领可以达到 5000(1%峰高),灵敏度对 ^{206}Pb 为 18 CPS/ppm,精度标准锆石(SL13)的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄误差小于 1%。

5 锆石同位素地质年代学与 SHRIMP 的贡献

5.1 锆石同位素地质年代学(Zircon Isotope Geochronology)

同位素地质学以近、现代物理学、化学、地质学理论为主要依据,以现代技术为主要手段的一门边缘学科,其主要研究对象为地球物质及月岩、陨石等宇宙物质,地球科学是主要应用领域。

同位素地质年代学是同位素地质学的主要部分,其基础为放射性衰变定律。通过测定母体及其衰变产生的子体同位素(同位素计时体系)的含量,依据衰变定律计算测定对象自形成以来所经历的时间,即同位素年龄。具母体—子体衰变关系的一对同位素体系,理论上都可以成为同位素计时体系,但由于其母体和子体在测定对象中的含量、化学性质,以及元素的地球化学行为的差异,使得只有部分的同位素计时体系具有实用价值。目前主要的同位素计时体系有 U—Pb 法、Sm—Nd 法、Ar/Ar 法、Rb—Sr 法、Re—Os 法、U 系不平衡法、 ^{14}C 法等。后两种方法主要用于测定年轻样品的年龄。

锆石(zircon)化学成分为 ZrSiO_4 ,属四方晶系,是岛状硅酸盐类,其颜色为玫瑰色、紫色、黄色、近于无色、棕色,具有金刚光泽。在自然界的三大岩类(岩浆岩、沉积岩和变质岩)中广泛产出,其形成原因和演化历史复杂多变。很多元素以类质同象的形式存在于锆石晶格中,或以微细的矿物颗粒在锆石结晶时被包裹在晶体中呈包裹体。锆石中主要以类质同象存在的微量元素 U、Th 衰变成 Pb 的 U—Th—Pb 体系,是锆石同位素地质年代学的基础。

锆石地质年代学(Zircon Geochronology)是同位素地质年代学的极其重要的分支,在地球科学中扮演着重要角色,特别是在地球和太阳系早期的形成和演化历史的研究中,具有不可替代的作用;在年轻的地球物质的年代学研究中,锆石亦占有极其重要的作用,故已形成了所谓的锆石学(Zirconology)。

5.2 SHRIMP 对同位素地质学的贡献

SHRIMP 诞生二十年来,为地球科学做出了巨大贡献,促进了地球科学的进步,特别是在太阳系和地球形成及早期演化历史的研究,经历了复杂地质作用的地质年代学研究,具有成因和

示踪意义的微量元素、稀土元素和同位素研究等诸多方面具有不可取代的地位。例如:

(1) 地球物质中锆石年龄的精确测定, 特别是地球最古老物质的测定 (Froude et al., 1983; Compston et al., 1986; Mass et al., 1992; Simon et al., 2001; William et al., 2001)。

(2) 月岩锆石年龄和月岩长石初始铅同位素的测定 (Compston et al., 1983, 1984, 1988, 1991;)。

(3) 硫同位素的原位分析 (Eldridge et al., 1985, 1987)。

(4) Hf 同位素原位分析 (Compston et al., 1982; Kiani et al., 1991)。

(5) 陨石中 Ti 和 Mg 同位素的异常 (Ireland et al., 1985, 1987)。

6 SHRIMP 的发展前景

SHRIMP 技术在不断发展, 将来会更好和更便宜 (Compston, 1996)。

1. 正在研制新型号机器 SHRIMP-RG, 即将投放市场。其离子光学系统有所改变, 提高分辨率, 具多接收器, 离子源出口缝可调至很大, 有利于稳定同位素分析。

2. SHRIMP 与加速器质谱联用。

3. SHRIMP 与激光 ICP 质谱 (laser-sampling, inductively-coupled plasma ionization mass-spectrometer) 联用。

SHRIMP-RG 的新特点, 将会在下列新领域得到应用:

(1) 富 Ca 矿物的 Sr 同位素分析, 避免 $^{44}\text{Ca}^{43}\text{Ca}$ 对 ^{87}Sr 的干扰;

(2) 富 K 矿物的微区 $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ca}$ 定年, 测定 $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 时, 可避免 ^{40}K 的同位素干扰;

(3) 含水矿物定年, 可以消除 $^{206}\text{Pb}^1\text{H}$ 对 ^{207}Pb 的干扰;

(4) 很容易区分轻稀土氧化物与较重的稀土金属离子;

(5) 陨石同位素异常研究, 避免 ^{58}Ni 与 ^{58}Fe 之间的干扰。

附: 物理学家 W Compston 是澳大利亚国立大学地球科学院 (Research School Earth Sciences, The Australian National University) 教授, 英国皇家科学院院士, SHRIMP 主要由他和他的学生 S Clement 博士设计。

致谢: 本文中有关 SHRIMP 产生的过程主要参考了 W Compston 教授 (1996) 的文章 "SHRIMP: Origins, impact and continuing evolution", 在此致以谢意。

参考文献:

- [1] Anderson C A, Hinthorne J R. U, Th, Pb and REE Abundances and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Ages of Individual Minerals in Returned Lunar Material by Ion Microprobe Mass Analysis. *Earth & Planetary Science Letters*, 1972, 14:195~200.
- [2] Anderson C A, Hinthorne J R. Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ions in Mass Spectra. *Analytic Chemistry*, 1973, 45:1421~1438.
- [3] Coles J Compston W, Foster J J. Microanalysis of Pb and S Isotopes in Galena. *Research School Of Earth Sciences Annual Report*, 1980, 175~179.
- [4] Compston W, Foster J J, Williams I S, et al. Heydegger H R. Ti Isotopic Composition Using the Ion Microprobe. *Research School of Earth Sciences Annual Report*, 1981, 212~217.
- [5] Compston W, Pidgeon R T. Jack Hills Evidence of More Very Old Detrital Zircons in Western Australia. *Nature*, 1986, 321: 766~769.
- [6] Compston W, Williams I S, Froude D O, et al. Ion Microprobe (SHRIMP) Research and Development. *Research School of Earth Sciences Annual Report*, 1982: 110~116.
- [7] Compston W, Williams I S, Meyer C. Ages Determined on Lunar Zircon in Thin Section. *Research School of Earth Sciences Annual Report*, 1983: 116~119.
- [8] Compston W, Williams I S, Meyer C. U-Pb Geochronology of Zircon from Lunar Breccia 73217 Using a Sensitive High Mass-resolution Ion Microprobe. *Journal of Geophysical Research*, 89: Supplement 1984: B525~B534.
- [9] Compston W, Williams I S, Meyer C. A New Insight into the Early History of the Moon. *Research School of Earth Sciences Annual Report*, 1988: 73~74.
- [10] Compston W, Williams I S, Meyer C. Initial Pb Isotopic Composition of Lunar Granites as Determined by Ion Microprobe. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein* (eds. H P Taylor, J R O'Neil & I R Kaplan).

- The Geochemistry Society Special Publication, 1991, 3:473~486.
- [11] Compston W. SHRIMP: Origins, Impact and Continuing Evolution. *Journal of Royal Society of Western Australia*, 1996, 79:109~117.
- [12] Eldridge C S, Compston W, Williams I S. Dear Sir or Madam: Determination of Sulphur Isotopic Composition by Ion Microprobe. *Research School of Earth Sciences Annual Report*, 1985: 83~84.
- [13] Eldridge C S, Compston W, Williams I S, et al. In Situ Microanalysis for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Ratios Using the Ion Microprobe SHRIMP. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Progress*, 1987, 76: 65~83.
- [14] Froude D O, Ireland T R, Kinny P D, et al. Ion Microprobe Identification of 4,100–4,200 Myr-old Terrestrial Zircon. *Nature*, 1983, 304:616~618.
- [15] Ireland T R, Compston W. Large Heterogeneous ^{26}Mg Excesses in a Hibonite from the Murchison Meteorite. *Nature*, 1987, 327:689~1993.
- [16] Ireland T R, Compston W, Heydegger H R. Titanium Isotopic Anomalies in Hibonites from the Murchison Carbonaceous Chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49:1989~1993.
- [17] Kinny P D, Compston W, Williams I S. A Reconnaissance Ion-probe Study of Hafnium Isotopes in Zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 849~859.
- [18] Maas R, Kinny P D, Williams I S, et al. The Earth's Oldest Crust: A Geochronological and Geochemical Study of 3900~4200 Ma Old Zircon from Mt Narryer and Jack Hills, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 54:2535~2547.
- [19] Matsuda H. Double Focussing Mass Spectrometers of Second Order. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1974, 14: 219~233.
- [20] Simon A Wilde, John W Valley, William H Peck, et al. Evidence from Detrital Zircons for the Existence of Continental Crust and Oceans on the Earth 4.4 Gyr Ago. *Nature*, 2001, 409: 175~178.
- [21] William H Peck, John W Valley, Simon A Wilde, et al. Oxygen Isotope Ratios and Rare Earth Elements in 3.3 to 4.4 Ga Zircon: Ion Microprobe Evidence for High $\delta^{18}\text{O}$ Continental Crust and Oceans in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (22): 4215~4229.

Introduction to the Naissance of SHRIMP and its Contribution to Isotope Geology

SONG Biao, ZHANG Yu-hai, LIU Dun-yi

(Laboratory of SHRIMP Beijing, Institute of Geology, Chinese
Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China)

Abstract: The authors explain why the SHRIMP, as an in-situ microanalysis machine, was invented by scientists more than twenty years ago. It is introduced that what thought was come into being in designing for the first SHRIMP, that the hardship course the inventors had experienced for making the machine, and that the properties SHRIMP possesses. The contributions of SHRIMP to Earth Sciences, especially to zircon isotope geochronology, are also shown.

Key words: SHRIMP; in-situ analysis; micro-instrument; isotope geochronology; zircon