

激光探针—质谱联用技术在同位素地球化学中的研究进展*

刘 驰** 穆治国 黄宝玲
(北京大学地质学系 北京 100871)

[摘要] 本文综述激光探针—质谱联用技术在同位素地球化学中的最新进展。激光探针—质谱测定的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年结果表明,利用超净、超灵敏度的质谱计,可以进行高精度的同位素微区分析。

关键词: 激光探针 质谱计 $\delta^{18}\text{O}$ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年

同位素地球化学分析是现代地质学研究中发展最迅速、最有效的手段之一,可用于揭示各种岩石及矿物成因、蚀变作用、地质体的演化历史、形成时代,以及构造环境和构造作用过程等。进入八十年代中、后期以来,各种微量分析技术广泛地应用于地球化学的元素浓度、同位素比值测定中^[1-4]。其中稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 和放射性同位素 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年激光探针技术的建立与应用使微量分析技术取得了某种突破性的进展,成为最新的前沿技术之一。激光探针技术与高灵敏度的质谱计相结合,可以对各种地质样品进行快速、准确地分析,并可对岩石切片中的各种矿物质在几十到几百微米(μm)区域内,无须分选而进行直接的微区测定(in situ analysis)。本文就 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的激光探针—质谱联用技术作一综述。

1 激光探针的 $\delta^{18}\text{O}$ 技术

1.1 激光氟化(LF)系统

激光氟化法是结合常规的氧同位素分析方法^[5],用激光束将样品在含氟的气氛中(BrF_3 或 ClF_3)对样品加热,使含氧的矿物分解生成 O_2 。随后在高温的石墨棒作用下,将 O_2 转化为 CO_2 ,并对 CO_2 作同位素质谱分析(图1)。质谱计可用有微量进样器的VG Isotech PRISM型^[6]。操作过程中的本底几乎可忽略不计,一般 $<0.02\mu\text{molO}_2$ 。

图1中的激光器采用20W的 CO_2 激光器(可以分别以脉冲或连续激光方式),激光束焦距为12.7cm,另配有一个同轴的He-Ne定位激光器。与其它激光器相比, CO_2 激光器的优点在于它的辐射波长(10.6 μm)可以被所有的含氧化合物所吸收,因此,所有的硅酸盐和氧化物矿物均可迅速地被加热到高温阶段,整个反应时间为30~240s,微区分析

1993年11月27日收

* 国家自然科学基金会资助项目

** 通讯联系人

约需 1s。

激光器放置于样品室上部的移动平台上,可在控制下水平移动寻找目标。这种设计极大地简化了高真空系统的结构。

1.2 样品室

样品室由不锈钢管制成,上部窗口可使激光通过,下部法兰盘易于拆卸,侧面有一观察窗口(图 2)。上部激光通过的窗口为 BaF₂ 材料,这种材料在可见光与红外区域是透明的,并且不与氟发生反应。侧视窗口由蓝宝石制成,它在低温下不被氟侵蚀,也不被激光辐射穿过。两个窗口都由软质聚四氟乙烯(Teflon)“O”形圈密封。样品放置于一个表面有 19 个

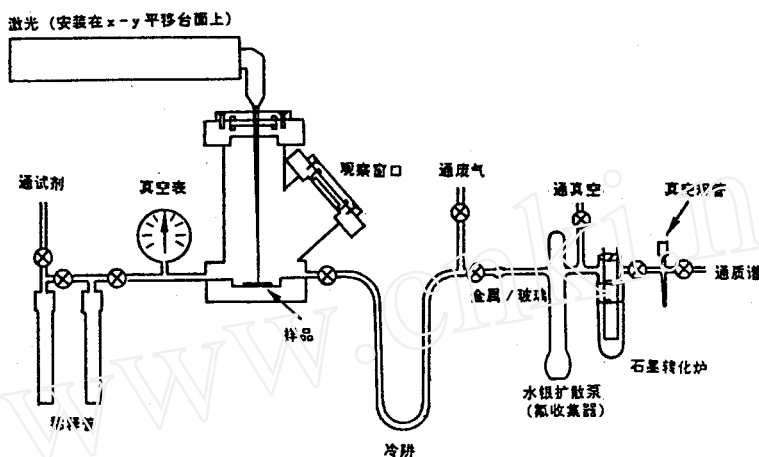


图 1 激光氟化系统示意图⁽⁷⁾

个小坑的镍质底座上,每个小坑中可放一个粉末或岩石碎片样品,这样可同时进行 19 个样品的安装和去气。类似地也可做单个晶体抛光后的岩石薄片微区分析。

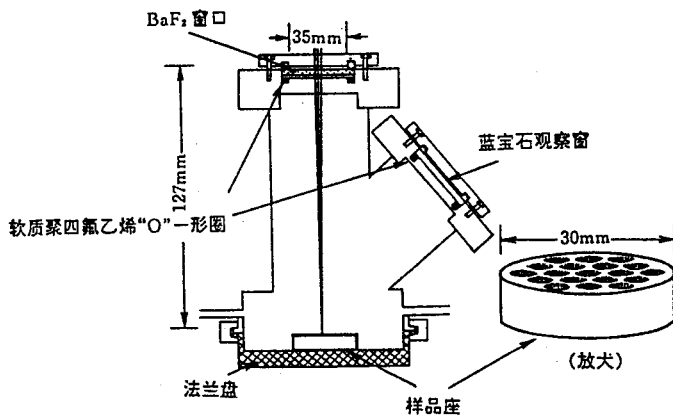


图 2 样品反应室示意图

表1 激光氟化法的同位素数据

矿物	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	样品量 (mg)	μmolCO_2	
	测定值	接受值		得到值	期望值
石英	9.7	9.6	0.5	9.5	8.3
	9.6	9.6	<0.1	1.4	1.4
钾长石	11.9	11.9	0.6	8.0	8.6
	11.9	11.9	1.6	17.0	22.9
蓝晶石	11.5	n.d	1.6	19.0	24.5
	11.7	n.d	2.5	36.7	38.7
橄榄石	5.6	5.7	3.2	39.5	43.5
	5.7	5.7	0.7	8.1	9.5
透辉石	18.6	18.6	1.7	24.5	24.9
	18.5	18.6	0.3	3.5	4.1
石榴石	5.9	5.9	1.9	23.0	28.0
	6.0	5.9	1.3	20.5	19.2
白云母	12.1	12.3	1.8	n.d	n.d
黑云母	4.9	5.1	2.7	30.6	31.9
	5.1	5.1	2.7	31.2	31.2
全岩	7.9	8.1	2.2	32.0	~53
	8.0	8.1	2.7	39.8	~41

1 常规氟化法测定值(下同),n.d 为未检出。

1.3 各种矿物质的 $\delta^{18}\text{O}$ 测定

Sharp^[7]用激光氟化法对多种矿物和全岩样品进行了测定,结果与常规方法非常一致(表1)。与常规方法相比,样品用量由几十毫克减少到2~3毫克以下,反应时间也大大缩短,并且包括了某些难熔矿物的分析(如蓝晶石)。尽管产率通常小于100%,但并不影响 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定值,甚至对含有多种矿物质的全岩样品也是如此。对橄榄石、石英及磁铁矿的微区分析(表2)也取得了与常规方法一致的结果。

表2 单矿物测定的微区同位素数据

矿物	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	μmolCO_2 得到值
	测定值	接受值	
橄榄石	6.0	5.7	4.0
	5.7	5.7	2.0
磁铁矿	2.2	2.0	2.2
	1.6	2.0	4.5
石英	9.9	10.1	5.0

Mattey^[6]采用了60W连续Nd:YAG激光器,波长为近红外区的1.06 μm ,用He-Ne激光器寻位。激光的物镜焦距为7cm,最小直径约为~50 μm 。透过激光的窗口材料改用石英或蓝宝石材料,这两种材料在近红外区域透光性很好,因此不发生窗口表面被激光侵蚀或“雾化”现象。Mattey认为,氟化作用的产率与激光能量、激光束直径、样品室氟(BrF_3 或 ClF_3)的数量以及激光束的光栅速度有关,对这些条件加以选择可以使具有不同熔融温度和熔化特性的矿物获得 $100\pm 2\%$ 的产率。当氟化产率大于95%时, $\delta^{18}\text{O}$ 分析数据的

再现性可优于 $\pm 0.1\%$ (1σ)。

2 激光探针的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术

2.1 激光探针—质谱系统

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法年龄测定是将含钾矿物用快中子照射,使发生 $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ 反应。通过质谱测定 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值,并扣除大气和其它中子反应(来自Ca和K)的Ar同位素干扰,计算出地质样品的年龄^[8]:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(1 + J \times ^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})$$

其中 λ 为 ^{40}K 的衰变常数($=5.534 \pm 10^{-10} \text{y}^{-1}$), J 值为一转换参数,可通过同时照射一个年龄已知的样品(通量监视器)和待测样品来确定。

连续激光探针的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年系统最早是由York等人^[9,10]完成的,而有关使用脉冲激光探针做单个晶体微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 全熔年龄测定的报道,则早于York等人的工作^[11,12]。随后美、法、日、前苏联等国也先后建起了相似的定年系统,并开展了与之相应的实际应用研究。

美国地调所设计的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 连续激光系统如图3所示^[13]。图中配置的激光器为5W的氩离子激光器,主要波长为488nm和514nm,输出从25mW到7.5W连续可调。一个实体显微镜及闭路电视摄像系统用于帮助观察、控制样品和激光束。

净化系统由一个Zr-V-Fe吸气器、一个Zr-Al吸气器及一个液氮冷指(LN₂ finger)组成。Zr-V-Fe吸气器在室温下去除H₂,Zr-Al吸气器在450℃时可分解碳氢化物及去除其它活性气体,液氮冷指用于分离冷凝物。系统同时配有一个20L/s的离子泵和一个50L/s的分子泵。净化系统及样品室的体积共约175cm³。

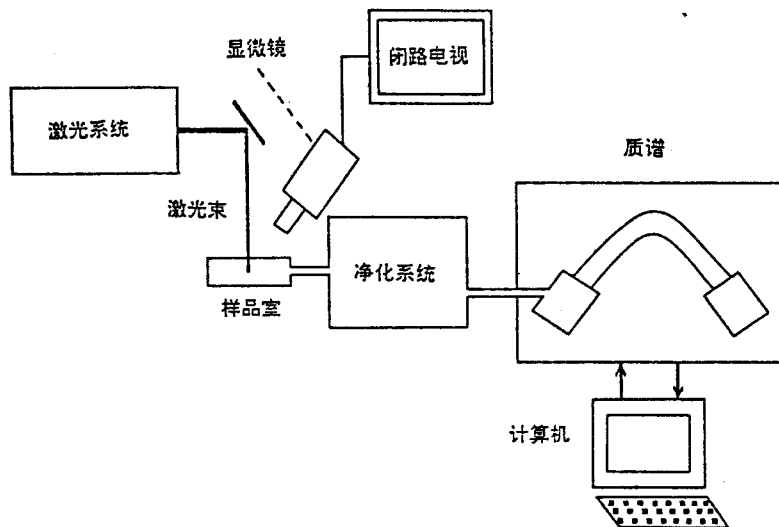


图3 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 激光颗粒矿物测定方框图

测定部分使用一台超低本底、超高灵敏度的稀有气体质谱计。整个装置不仅可同时进行

行全熔年龄和逐级加热年龄测定,而且 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄的精度也优于其它的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测定方法,样品量可小于 $1\mu\text{g}$ 。

2.2 质谱计

美国地调所使用的质谱计为 Mass Analyser Products 216 型, 90° 扇形聚焦,半径为 15cm,带有一个 Baur-Signer 离子源。质谱计配有一个 Zr-Al 吸气器和一个 30L/s 离子泵,可在 350°C 下烘烤。质谱分析器体积不大于 1500cm^3 。

质谱计串联有两个离子收集器:一个可更换的法拉第杯和一个固定的 18 级电子倍增器,每个收集器有独立的放大器,并被输出到一个集成数字电压表头上。通常情况下只使用电子倍增器。

质谱计的基本灵敏度为 $9.8 \times 10^{-3} \text{mA/Pa}$ (发射电流 $250\mu\text{A}$ 时)。电子倍增器的工作电压 2.25kV ,增益 4.2×10^4 ,在数字电压表头上可显示出的灵敏度约 $3.5 \times 10^{-14} \text{mol/V}$ 。数据系统的动态范围为 10^6 ,测量下限 $1 \times 10^{-5} \text{V}$ 。因此,即使对 Ar 同位素浓度小于 $1 \times 10^{-14} \text{mol}$ 的比值,测定误差也在 $\pm 0.1\%$ 以内。

质谱计的本底一般为 $m/z=36, 1.5 \times 10^{-18} \text{mol}$; $m/z=37, 1 \times 10^{-17} \text{mol}$; $m/z=39, 2 \times 10^{-18} \text{mol}$; $m/z=40, 1.5 \times 10^{-16} \text{mol}$ 。

北京大学地质学系^[12]于 1993 年 8 月建成了国内第一套 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 脉冲激光探针系统。该系统使用 Nd:YAG 脉冲激光器,出口能量为 $0.1 \sim 0.5 \text{J}$ 。质谱计为英国 VSS 公司 (Vacuum Scientific Services Ltd.) 生产的 RGA-10 型。单聚焦分析器,聚焦半径 50.8mm ,磁场偏转角为 180° 。离子加速电压 $20 \sim 2000 \text{V(d.c)}$ 。真空系统配有一台 50L/s 分子泵。由于未使用电子倍增器,质谱灵敏度相对国外同类方法要低些,在标准源条件下,对 N_2 的灵敏度为 $3.2 \times 10^{-4} \text{mA/Pa}$,检测限 $1 \times 10^{-9} \text{Pa}$ 。通过增加前级放大器的输入高阻 ($4.7 \times 10^{11} \Omega$),本底一般可达到 $m/z=36, 1 \times 10^{-14} \text{mol}$; $m/z=39, 1 \times 10^{-14} \text{mol}$; $m/z=40, 7 \times 10^{-14} \text{mol}$ 。

3 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 激光探针系统的矿物测定

对一些典型矿物质的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测定结果表明(表 3),激光探针的样品用量极少,有很高的精度和准确度,在分析时间上也大为缩短。从本底扫描、熔样、净化,直到完成一个年龄值的测定,一般在 0.5 小时以内,而常规方法通常要 2 小时。

表3 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 激光探针全熔年龄测定值

激光方式	矿物 (颗粒大小)	样品 W_i (μg)	$^{40}\text{Ar}^*$		年龄 ² (Ma)
			10^{-14}mol	%	
连续激光源 ⁽¹³⁾	85G001 透长石 (180~250 μm)	100	2.07	98.4	28.17 \pm 0.32
		—	4.27	99.1	28.21 \pm 0.21
	—	190	4.53	99.0	28.4 \pm 0.21
	—	—	2.95	98.8	28.11 \pm 0.19
	MMHb-1 角闪石 (180~250 μm)	22	3.59	99.9	520.2 \pm 3.7
		72	7.77	99.8	515.5 \pm 2.9
	—	—	4.68	99.8	521.2 \pm 3.3
	—	35	5.70	99.9	521.7 \pm 3.1
	SB-3 黑云母 (180~250 μm)	15	2.81	98.5	164.3 \pm 1.5
		15	3.21	99.7	164.1 \pm 1.4
—	—	1.73	97.7	161.2 \pm 2.1	
—	—	17	3.69	97.5	163.0 \pm 1.3
脉冲激光源 ⁽¹⁴⁾	ZBH25 黑云母	$n \times D(\mu\text{m})^2$	$^{40}\text{Ar}^*$ %	年龄 (Ma)	
		50 \times 250	55.6	133.6 \pm 1.3	
	50 \times 250	53	134.7 \pm 1.4		
	ZBJ 角闪石	50 \times 250	71	127.3 \pm 3.8	
		50 \times 250	27.6	135.8 \pm 3.8	

1 由熔融玻璃相的直径估算出的重量。

2 衰变常数, $\lambda_{\text{e}}=0.581 \times 10^{-10}\text{yr}^{-1}$, $\lambda_{\text{b}}=4.692 \times 10^{-10}\text{yr}^{-1}$, 误差为 1σ 。

3 n 为脉冲次数, D 为激光坑的直径。

作为一般性的评价,脉冲激光源仅适于单颗粒或岩石薄片(约0.5mm厚)的微区分析,只可得到矿物的全熔年龄,而连续激光源在对单颗粒矿物分析上,既可得出样品全熔的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄值,也可获得常规 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 方法逐级加热的年龄谱图,对样品可能遭受过的热历史扰动作出解释。总之,微量、微区、快速的激光探针—质谱联用技术将是同位素地球化学实验的新的发展方向。

参 考 文 献

- 1 Compston W, Williams I. S. Meyer C. J Geophys Res, 1984, 89: 525—534
- 2 Deloule E, Allegre C J, Doe B. Econ Geol, 1986, 81: 1307—1321
- 3 Hickmott D D, Shimizu N, Spear F S *et al.* Geology, 1987, 15: 573—576
- 4 Karpenko M I, Ivanenko V V. International Geology Review, 1986, 28: 1357—1362
- 5 郑淑惠, 郑斯成, 莫志超. 稳定同位素地球化学分析, 1986. 198—207
- 6 Matthey D, Macpherson C. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1993, 105: 305—318
- 7 Sharp Z D, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 1353—1357
- 8 福尔 G. 同位素地质学原理, 1983. 131—134
- 9 York D, Hall C M, Yanase Y *et al.* Geophysical Research Letters, 1981, 8: 1136—1138.
- 10 York D, Hall, C. M. TERRA Cognita, 1986, 6: 117.

- 11 Megrue G H. *Journal of Geophysical Research* ,1973, 78: 3216—3221
- 12 Müller H W ,Plieninger T ,James O B *et al.* *Proceedings of the 8th Lunar Science Conference* , 1977,1489—1499
- 13 Dalrymple G B . *New Frontier in Stable Isotopic Research: Laser Probes, Ion probes, and small Sample Analysis*, 1988,89—96
- 14 穆治国等. 激光显微探针 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年系统. *科学通报*,1994,39(8):734.

The Research Development of Laser Probe Combined with Mass Spectrometer Techniques on Isotope Geochemistry

Liu Chi, Mu Zhiguo, Huang Baoling

(Department of Geology, Peking University ,Beijing 100871,China)

Received 1993-11-27

Abstract

It has been reviewed about the latest development of laser probe analyses combined with the mass spectrometers and the applications in the field of isotope geochemistry. The results of $\delta^{18}\text{O}$ and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ probe dating showed that a high precision isotope microanalysis in situ can be obtained with an ultraclean, ultrasensitive gas mass spectrometer.

Key Words: laser probe, mass spectrometer, $\delta^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating.