

激光探针: 稳定同位素分析的新式‘武器’^{*}

I: 发展历史、工作原理和装置构成

肖 益 林 郑 永 飞

(中国科学技术大学地球与空间科学系, 合肥 230026)

关键词 激光探针 稳定同位素分析 发展历史 工作原理 装置

稳定同位素地球化学的发展与同位素分析方法的不断改进和完善密不可分。McCrea^[1]建立的碳氧同位素分析磷酸法, 使碳酸盐中稳定同位素研究得到迅速发展。自Clayton和Mayeda^[2]建立硅酸盐等矿物氧同位素分析的五氟化溴法以来, 氧同位素地球化学研究得到广泛开展。

目前, 国际上分析和探测手段正向微区化和用样微量化, 以及对样品所处特定空间和时间范围的研究方向发展。迄今已发展了多种确定自然界矿物稳定同位素组成的分析方法, 包括气态提取物的动态或静态质谱^[3, 4]、“原位”二次离子质谱(SIMS)^[5]、共振离子质谱(RIMS)^[6]及无损激光喇曼能谱^[7]分析等, 后二者目前尚不能应用于自然含量水平上的稳定同位素分析。“原位”二次离子质谱虽然已成功地用于人工富集样品的同位素分带测定^[8, 9], 但精度明显低于传统的BrF₅方法。尽管它有非常高的空间分辨率且用样非常少($< 10^{-12}$ g)^[10], 但其 $\delta^{18}\text{O}$ 值的误差 $\geq \pm 1\%$, 而且基质的影响也非常显著^[11]。因此, 现代稳定同位素地球化学分析方法中, 分析时需大量样品及具相对较低的空间分辨率的缺点并没有得到根本解决。

90年代稳定同位素激光探针分析技术的出现^[12~14], 使稳定同位素分析技术出现了革命性的变化。应用该方法已取得大量的地质成果。本文主要是对激光探针方法的发展历史、目前国际上主要类型激光探针的工作原理和装置构成及工作流程、不同类型装置的优缺点作一系统介绍。

1 激光探针的发展历史

常规氧同位素分析方法^[2]在实际应用中存在以下几方面的缺点:

(1) 分析时所需样品的量较多(一般均需5~15 mg);

收稿日期: 1997-1-14 修改稿: 1997-1-30

第一作者简介: 肖益林 男 1962年生 讲师 同位素地球化学和岩石学

* 国家自然科学基金和中国科学院专项基金资助项目

(2) 空间分辨率很低, 因而不可能在特定的空间位置上作特定的分析。尽管由于传统的碳酸盐提取技术的改进, 对于方解石和石墨的空间分辨率有时可达 $10\text{ }\mu\text{m}$, 其所用样品量也可减少到约 $10\text{ }\mu\text{g}^{[15]}$, 却极耗时间且只能应用于少数几个矿物。而对硫化物、硅酸盐及氧化物而言, 传统方法的空间分辨率仍停留在毫米级的水平。

(3) 某些难熔矿物(如石榴石、蓝晶石、橄榄石等)传统的氧同位素分析需较高温度和较长时间的熔样, 从而容易引起高温下的同位素分馏, 影响了测定结果的准确性。

(4) 传统方法采用外部加热“弹”的技术, 很容易导致 NiF_2 的产生, 极大地影响了样品同位素组成的测定。

80 年代末期以来, 离子探针的出现, 为样品量的减少和空间分辨率的提高带来了梦寐以求的变化。最新一代的离子探针的空间分辨率^[16]高达 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。但这一方法存在着致命的弱点: 首先, 其分析精度仅传统方法的五至十分之一。对于导电性矿物如黄铁矿和方铅矿的硫同位素比值现今报道的最好结果是 $\pm 0.3\text{‰}\sim \pm 0.5\text{‰}$ (1σ)^[17], 对磁铁矿和针铁矿氧同位素比值是 $\pm 1\text{‰}$ (1σ)^[17]。而且, 即使 $\pm 1\text{‰}$ 的精度, 对于非导电矿物如硅酸盐等也达不到, 除非采用长时间采集^[18] (如 8.5 小时/点)。其次, 该方法测定的仅是样品表面微区内的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。因此, 该方法的应用受到非常大的限制。

尽管 Megrue^[19] 使用过激光探针来提取陨石样品中的隋性气体, 但激光探针真正成功应用于稳定同位素分析是在 90 年代初^[12~14, 20]。象传统方法一样, 激光探针也应用氟气或氟化物来提取 O_2 。激光熔样技术最大的优点是所需样品量极少(可高达 0.1 mg), 从而可以调查微小的岩石区域或单矿物晶体中的同位素分布^[21, 22]。另一优点是由于激光氟化技术可以达到非常高的温度(据 Sharp 估计 $> 2\text{ }000\text{ K}$), 因此一些难熔矿物可以很容易进行氧同位素分析^[23, 24]。

Sharp^[12] 报道了使用带 BrF_5 的 CO_2 激光系统作氧同位素激光探针分析的技术。它可用于样品量仅至 0.1 mg 的单矿物粉末或全岩样品, 且精度可与传统方法相比拟 ($\pm 0.1\text{‰}$, 1σ)。这意味着样品量仅传统方法的 $1/100$; 同时单晶矿物的“原位”(in situ) 分析已较大地提高了空间分辨率 ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$)。此外, 难熔矿物的分析亦取得了满意的效果。

Crowe^[20] 及 Elsenheimer 和 Valley^[13] 报道了使用 Nd:YAG (钕钇铝石榴石) 激光探针进行硫和氧同位素分析的结果。该方法最大的改进是较 CO_2 激光探针进一步提高了空间分辨率 ($< 10\text{ }\mu\text{m}$)。

Wiechert 和 Hoefs^[14] 报道了使用 KrF-激发式激光探针进行硅酸盐和氧化物的氧同位素分析技术。该方法特别适用于“难熔”矿物稳定同位素测定。同时研究了 CO_2 激光探针和 Nd:YAG 激光探针可能引起的同位素分馏, 并采取了改进措施。

目前, 激光探针研究已被广泛应用于硫化物^[20, 25]、碳酸盐^[20, 26] 以及硅酸盐和氧化物^[12, 27] 的稳定同位素分析。

2 主要类型激光探针的工作原理与装置

目前国际上所用的激光探针均基于同一原理: 在一种富氟的氛围中使用激光探针对样品上的一个点加热到熔化, 由此析出的被分析元素转换成适当的气体, 后送气体质谱测定。该方法与传统方法相比主要改进是在使用激光加热技术及样品的放置上。

样品被 CO_2 或 Nd:YAG 激光照射, 其大部分的光子能将转换为晶格的振荡能(声子), 振荡的加速或晶格的加热会使被照射的物质熔化。总的看来, CO_2 和 Nd:YAG 氧同位素

激光探针分析方法具有与传统方法相同的化学原理, 样品被加热并开始在某一特定温度下与氧化剂反应: $\text{MeSiO}_3 + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{MeF}_2 + \text{SiF}_4 + 1.5\text{O}_2$ 。

激发式激光探针的熔样则完全不同于 CO_2 或 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 激光探针。以橄榄石为例, 在其能量密度低于 $3\sim 4\text{ J/cm}^2$ (熔样阈值) 时, 不会有任何表面的破坏。在高于阈值时, 每次脉冲的熔样深度从 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ (5 J/cm^2) 增加到 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ (35 J/cm^2)。因此, 激发式激光的熔样只是在其能量通量高于有关矿物的熔样阈值时才产生。Wiechert 和 Hoefs^[14] 的研究表明, 激发式激光熔样时没有或只有可忽略不计的对周边物质加热的痕迹。熔融洞更象钻孔而不是象在 CO_2 或 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 激光探针熔样时形成的“火山口”, 在其周边物质中既没有径向的玻璃也没有中心式的断口, 这说明热效应引起的升温是非常小的。

所有的激光探针均由激光器、样品装置及所需的真空处理系统构成, 主要差别是激光器和样品装置。下面简单介绍 CO_2 、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 及 KrF -激发式 3 种目前国际上最主要的激光探针的上述 3 个方面。

2.1 激光器

CO_2 激光探针使用的激光器为一 20 W 的 CO_2 激光发射器(图 1), 以 Sharp^[12] 在瑞士洛桑大学安装的为例。 CO_2 激光器发射波长有 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 和 $9.6\text{ }\mu\text{m}$, 正好位于红外区域, 可以很好地被含氧或硫的化合物吸收。功率可以在 $0\sim 100\%$ 之间调节。由于其体积小、分量轻, 可以安装在垂直样品室上方的一个可移动的操作台上, 而不必通过反射, 这极大地简化了样品室的真空结构。此外, 还配置有一可调能力为 10 kHz 、聚焦长度为 12.7 cm 的激光传递系统。为对被分析点进行预定位, 同时安装有一个同轴的氮-氦激光定位装置。

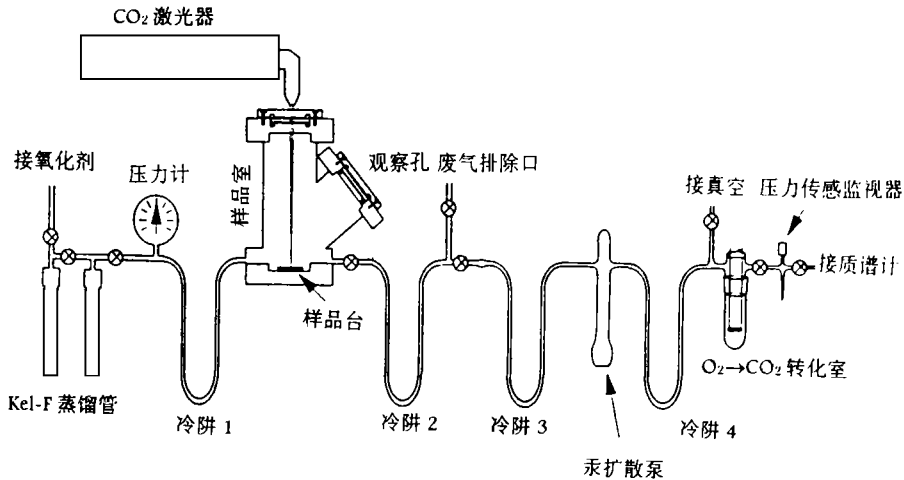


图 1 稳定同位素 CO_2 激光探针结构示意图

(据 Sharp, 1990)

$\text{Nd}:\text{YAG}$ 激光探针应用一个功率为 11 W 的 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 激光器(图 2), 以 Elsenheimer 和 Valley^[13] 在美国威斯康辛大学安装的为例。其发射波长为 $1.064\text{ }\mu\text{m}$, 由于相对分子量较重, 因此不能垂直安装在样品室上方, 而必须安装在旁边的一个可移动的操作台上, 再通过一个透镜系统的反射而进入样品室, 与激光器相匹配的是安装在其上的一台可调岩相显微镜和与此相连的一套摄像监视系统。

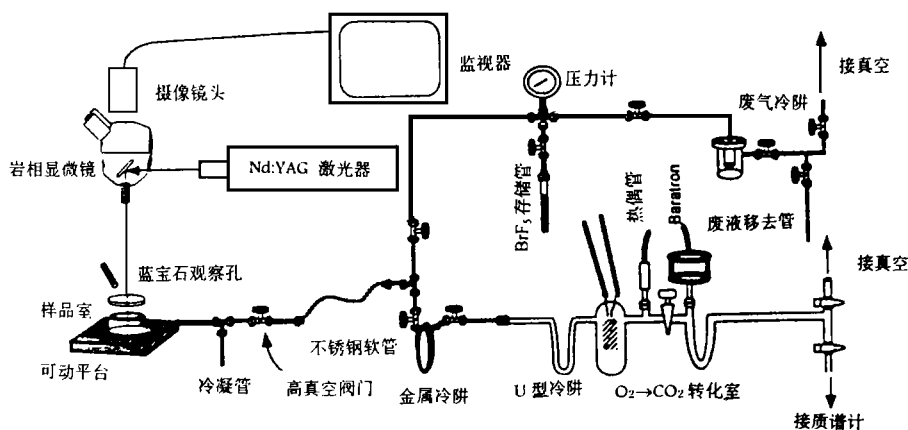


图2 稳定同位素 Nd:YAG 激光探针结构示意图

(据 Elsenheimer & Valley, 1992)

KrF-激发式激光探针应用一种脉冲长度为 14 ns、脉冲能量高达 650 MJ 的脉冲式气体激光器(图 3),以 Wiechert 和 Hoefs^[14] 安装在德国哥廷根大学的为例。其发射波长为 248 nm,重量大约为 400 kg,不能安装在可移动的操作台上。样品室上方激光束的位置是由一个独立的可移动透镜系统(悬空透镜)来控制,该系统移动激光束使其在三维空间聚焦。在样品室的上方,安装一个 CCD 摄像镜头和一套简单的透镜系统以便于熔样时的观察,同时通过安装在摄像机屏幕上的十字丝调节激光束和对样品表面进行分析区域选择。

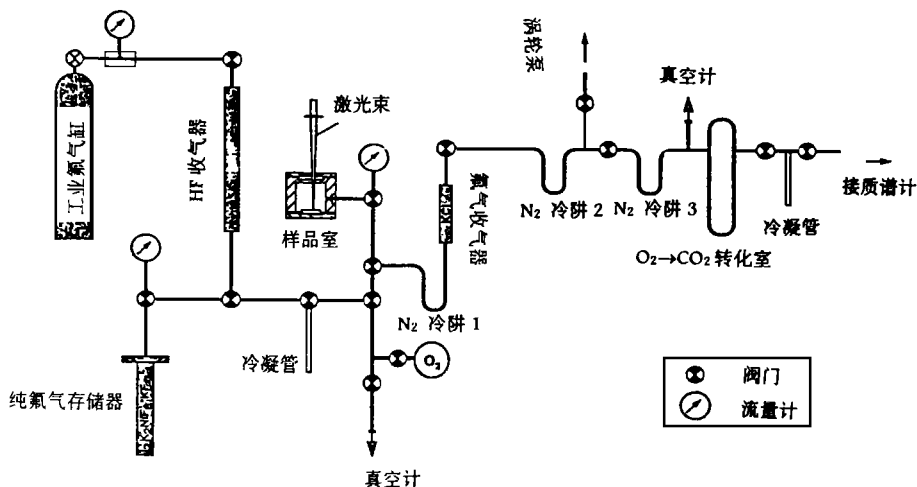


图3 稳定同位素激发式激光探针结构示意图

(据 Wiechert & Hoefs, 1995)

2.2 样品系统

CO₂ 激光探针样品系统由可让激光透过的 304 不锈钢圆筒、可快速断开的凸轮(用于样品的放入与移出)、横向的观察孔和样品放置台组成(图 1)。激光束透过的小洞用 BaF₂ 封闭, 横向观察孔由蓝宝石封闭, 两个小孔均再使用软的 Teflon 垫圈实行高真空密封。样品放置台由一镍制的上有 19 个圆锥形小洞的板制成。每一个圆锥形的小洞可放置一个样品, 样品可以是粉末或岩石薄片, 同时还可以使用抛光过的岩石厚片或较大的矿物单晶作“原位”分析。

Nd:YAG 和 KrF-激发式激光探针的样品系统类似于 CO₂ 激光探针的, 只是 Nd:YAG 激光探针中可让激光透过的窗口是由蓝宝石制成的而非 BaF₂ 材料, 而 KrF-激发式激光探针的窗口是用 MgF₂ 材料制成的, 这主要是考虑不同材料对不同激光的吸收性问题。这两种激光探针的样品室高度相对较小。

2.3 真空系统

CO₂ 激光探针的真空系统由抗氟部分和玻璃部分(无氟)组成。暴露于氟化剂的抗氟部分由 BrF₅(ClF₃) 罐、两个聚三氟氯乙烯(Kel-F) 制成的蒸馏管、布尔登(Bourdon) 压力计、样品室以及用于防止反应物进入玻璃部分钟的冷阱组成。玻璃部分由一个用于除去可能通过冷阱的残余 F₂ 的小型汞扩散泵、一个把 O₂ 转化成 CO₂ 的碳燃烧室和一个压力传感“监视仪”组成。整个系统直接与气体质谱仪相连接。

Nd:YAG 激光探针的真空系统是按标准设计的, 因此硅酸盐的提取管道也可以与硫化物和碳酸盐矿物的提取系统替换使用。只要大约 30 分钟的转换时间, 即可使用该激光系统进行不同目的的多项调查。当与硅酸盐提取管道相连时, 该系统与 Sharp^[12] 的 CO₂ 激光探针类似。其低温提取系统由传统的硅酸盐提取系统^[2] 改装, 由一个不锈钢冷阱、硼酸盐玻璃冷阱、石墨的 O₂ 转化成 CO₂ 的转换器和已知真空度的附加硼酸盐玻璃冷阱组成。产品量由安装在已知真空冷阱上的一个气压容量监视器测量。

在 KrF-激发式激光探针中, 一套专门设计的金属管道可用于气体的纯化和 O₂ 向 CO₂ 的转化。这一管道系统基本与 Buertschi 和 Silverman^[28] 描述的一样。但 O₂ 向 CO₂ 的转化是在一个小的铂坩锅中与“红热”的金刚石反应完成的, 然后 CO₂ 冻结在一个自行设计的小真空管中。

参 考 文 献

- 1 McCrea J M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 1950, 18: 849~857
- 2 Clayton R N, Mayeda T K. The use of bromine penta-fluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27: 43~52
- 3 Nier A O. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Rev. Sci. Instrum.*, 1947, 18: 398~411
- 4 Fallick A E, Gradiner L R, Jull A J T et al. Instrumental effects in the application of static mass spectrometer to high sensitivity carbon isotope measurements. *Adv. Mass Spectrom.*, 1980, 8: 309~317
- 5 Lovering J F. Application of SIMS microanalysis techniques to trace element and isotopic studies in geochemistry and cosmochemistry. *Natl. Bur. Stand., Spec. Publ.*, 1975, 427: 135~178
- 6 Willis R D, Thonnard N, Cole D R. Resonance ionization spectroscopy and its potential application in geosciences. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1989, 1890: 117~128
- 7 Burruss R C, Ging T, Carlson D. Raman microprobe observations of carbon and oxygen stable isotopes in geological materials. In: Russell P E ed. *Microbeam Analysis*. 1989. 173~175

- 8 Giletti B J, Semet M P, Yund R A. Studies in diffusion, III. Oxygen in feldspars, an ion microprobe determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42 : 45~57
- 9 Freer R, Dennis P F. Oxygen diffusion studies, I. A preliminary ion microprobe investigation of oxygen diffusion in some rock-forming minerals. *Mineral. Mag.*, 1982, 45 : 179~192
- 10 Zinner E. Isotopic measurements with the ion microprobe. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1989, 1890 : 145~162
- 11 Giletti B J, Shimizu N. Use of the ion microprobe to measure natural abundances of oxygen isotopes in minerals. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1989, 1890 : 129~136
- 12 Sharp Z D. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54 : 1353~1357
- 13 Elsenheimer D, Valley J W. In situ oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd : YAG laser microprobe. *Chemical Geology*, 1992, 101 : 21~42
- 14 Wiechert U, Hoefs J. An excimer laser based microanalytical preparation technique for in-situ oxygen isotope analysis of silicate and oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 : 4093~4101
- 15 Wada H. Microscale isotopic zoning in calcite and graphite crystals in marble. *Nature (London)*, 1988, 331 : 61~63
- 16 Valley J W, Graham C M. Ion microprobe analysis of oxygen isotope ratios in granulite facies magnetites : diffusion exchange as guide to cooling history. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, 109 : 38~52
- 17 Graham C M, Valley J W. Sulfur isotope analysis of pyrites. *Chemical Geology*, 1992, 101 : 169~172
- 18 Lorin J C, Slodzian G, Dennebouy R et al. SIMS measurement of oxygen isotope ratios in meteorites and primitive solar system matter. In : Bemminghoven A, Evans C A et al eds. *Secondary ion mass spectrometry SIMS VII*. Wiley Chichester, 1990. 377~380
- 19 Megrue G H. Isotopic analysis of rare gases with a laser microprobe. *Science*, 1967, 157 : 1555~1556
- 20 Crowe D E, Valley J W, Baker K. Microanalysis of sulfur isotope ratios and zonation by laser microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54 : 2075~2092
- 21 Elsenheimer D, Valley J W. Submillimeter scale zonation of $\delta^{18}\text{O}$ in quartz and feldspar, Isle of Skye, Scotland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57 : 3669~3676
- 22 Sharp Z D, Moecher D P. O-isotope variations in aporphyroclastic metaanorthosite : diffusion effects and false isotherms. *Amer. Mineral.*, 1994, 79 : 951~959
- 23 Mathey D, MacPherson C. High-precision oxygen isotope microanalysis of ferromagnesian minerals by laser-fluorination. *Chemical Geology*, 1993, 105 : 305~318
- 24 Valley J W, Chiarenzelli J R, McLelland J M. Oxygen isotope geochemistry of zircon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, 126 : 187~206
- 25 Kelly S A, Fallick A E. High precision spatially resolved analysis of $\delta^{34}\text{S}$ in sulfides using a laser extraction technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54 : 883~888
- 26 Dickson J A D, Smalley P C, Raheim P C et al. Intracrystalline carbon and oxygen isotope variations in calcite revealed by laser microsampling. *Geology*, 1990, 18 : 809~811
- 27 Conrad M E, Chamberlain C P. Laser-based, in situ measurements of fine-scale variations in the $\delta^{18}\text{O}$ values of hydrothermal quartz. *Geology*, 1992, 20 : 812~816
- 28 Baertschi P, Silverman S R. The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1951, 1 : 317~328