

激光熔蚀微量氧同位素分析方法及其地质应用

高建飞¹⁾; 丁悌平^{1,2)}

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 2) 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京, 100037

内容提要: 研究小尺度或微区的同位素组成变化已成为地球化学分析技术发展的重要方向之一。在研制 CO₂ 激光熔蚀氧同位素制样装置的基础上, 通过该装置与 MAT-253 质谱计联机实现了硅酸盐和氧化物矿物的氧同位素在线分析。所测样品包括 NBS-28 石英标样、石英玻璃, 以及天然的石榴子石、锆石、橄榄石等一些难熔矿物。该装置分析的颗粒样品氧同位素分析精度为 ±0.22‰, 最低样品量为 8 μmol 的 O₂; 石英玻璃原位分析的氧同位素分析精度为 ±0.35‰, 最低样品量为 7 μmol 的 O₂。这种装置和分析方法具备速度快, 熔样温度高的特点, 尤其适于难熔矿物。该装置可采用脉冲激光实现石英玻璃的微区原位分析, 可应用于单个矿物生成环带的氧同位素研究。

关键词: 激光熔蚀; BrF₅ 法氧同位素分析; 硅酸盐和氧化物

人们已发现, 在海底锰结核的沉积条带、溶洞里石钟乳的微小区域和各种单颗粒矿物的不同环带内都存在着同位素组成上的波动(丁悌平, 2003), 常规的样品分析方法难以获得这样微小范围内的变化信息。因此, 随着稳定同位素分析技术和测试仪器的不断改进, 针对微区和小样品量的岩石和矿物样品的激光探针同位素分析方法就应运而生。

对硅酸盐和氧化物矿物的氧同位素组成分析来讲, 常规的 BrF₅ 法(Clayton, 1963)虽然精度高, 但样品用量大, 达不到微观尺度的分析需求; 而激光熔蚀法不仅空间分辨率高, 而且样品用量少, 特别对某些难熔矿物(如石榴石、锆石、橄榄石等)效果更令人满意。

激光熔蚀法的氧同位素分析最早报道在 1989 年(Sharp, 1989; Smalley, 1989), 近年来国际上广泛应用(Sharp, 1992; Elseheimer, 1993; Jean-Pierre Girard, 1997; Wiechert, 2001; Crespin, 2005; Anne, 2006; Passey, 2006; Perkins, 2006)。在我国, 西南石油学院(强子同, 1996; 何道清, 2003)和中国科技大学(龚冰, 2001, 2003)都先后做过这方面的工作, 取得一定进展。我们在自行研制采用国产的 CO₂ 激光器的制样装置的基础上, 经过多年探索, 取得了实验的成功。本文从工作原理、实验装置、分析流程、地质应用方面进行介绍。

1 原理

CO₂ 激光束在同轴安装的红色 He—Ne 激光指引下经聚焦后, 激光光斑打在反应器底部的样品上, 加热样品, 样品熔融后与预先通入的 BrF₅ 反应生成 O₂, 然后 O₂ 经过 CO₂ 转化炉, 与碳棒反应生成 CO₂。最后将 CO₂ 直接引入质谱计, 进行氧同位素比值测定。

2 实验装置

激光制样装置由 4 部分组成: 1) 激光—BrF₅ 反应器; 2) 样品转化和纯化系统; 3) 气体同位素质谱计; 4) 监视系统。图 1 展示了这套激光制样装置。

2.1 激光—BrF₅ 反应器:

激光—BrF₅ 反应器由两部分组成: 一是激光器, 一是反应器。

2.1.1 激光器

根据所研究样品的需要和现有设备条件, 我们使用的是红外激光器。红外激光的缺点是波长较长, 聚焦性能较差, 光斑直径偏大(≥100 μm), 所以空间分辨率较低。优点是功率一般较大, 而且能够很好的被硅酸盐矿物和金属氧化物矿物吸收, 适用于透明与不透明矿物。象石英、方解石等透明矿物, 对常见紫外激光透光性强, 几乎不反应。而这些矿物对 CO₂ 红外激光吸收性好, 特别适合 CO₂ 红外激光熔样。

CO₂ 红外激光器是北京光电研究所根据我们要求研制的。该激光器特点为:① 激光器与反应器都是固定的,激光光斑在 X 轴、Y 轴的位置通过激光器前端的控制装置调节(最小移动距离为 0.1mm),Z 轴方向(焦距方向)通过手动旋钮调节。② 激光器可脉冲与连续两用,脉冲时间可设为 0.1s、0.3s、0.5s 和 1s,超过 1s 时可采用多次激发。③ 最大功率可达到 50W,连续可调,能够满足大部分矿物(包括难熔矿物)的熔样要求。④ 最小聚焦光斑直径为 100 μ m,并可以对分析样品准确预定位。

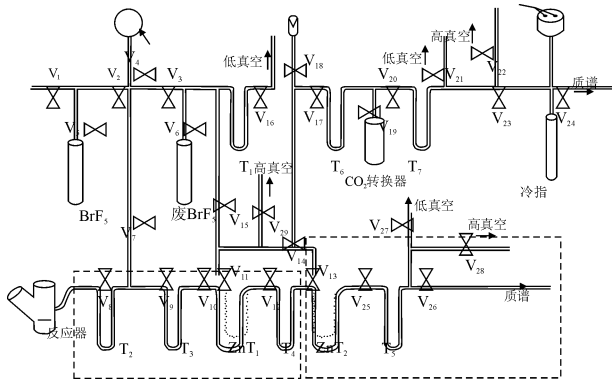


图 1 激光微量氧同位素提取和纯化系统

Fig. 1 The diagram of laser microprobe extraction and purification system for oxygen isotope

左侧虚线框为氧、硅共用部分,右侧虚线框为硅提取纯化部分
the left broken line rectangle is the common part of oxygen and silicon, and the right broken line rectangle is the silicon extraction and purification line

2.1.2 反应器

使用的反应器参照了 Sharp(1990)的造型,采用不锈钢腔体,有两个窗口,激光入射窗口材料为氟化钡晶体,这是由于对硅酸盐和氧化物进行硅、氧同位素分析时,反应器中要用五氟化溴作为氟化剂;氟化钡不会与五氟化溴反应,且对红外光的透光性能好。另一个是观察窗口,采用海蓝宝石。两个窗口都用氟橡胶“O”型圈密封。

反应器底部为一个直径 15mm 样品台,原位分析时,将外径 10mm~15mm、厚度 1~2 mm 的光片或光薄片直接置于样品台;如果样品为矿物的单颗粒或粉末,自行设计加工了一个具 24 个圆孔的镍盘,孔径 2mm,孔深 1mm,制样时样品直接放入孔中即可。

2.2 样品制备和纯化装置:

样品制备和纯化装置如图 1 所示,除二氧化碳

转化器外,全部由金属部件构成。它包括冷阱、金属阀门、二氧化碳转化器、锌粒管、压力表、薄膜压力计、热偶与电离真空计、机械泵和涡轮分子泵,与常规氧同位素分析制样装置基本相同(Ding, 2004)。但为了满足样品量更少的要求,该激光装置比常规装置更小、气密性更好。

2.3 气体同位素质谱计:

使用的气体同位素质谱计为 MAT-253,在我们分析的气体量下具有足够的灵敏度与分析精确度。

2.4 监视系统:

监视系统由双筒实体显微镜、摄像头和计算机组成。能够现场监控反应情况,并同时采集和存储分析的图像。

3 分析流程

3.1 试剂纯化

采用 BrF₅ 作为氧化剂与矿物反应。目前销售的 BrF₅ 均含有大量的杂质,特别是 SiF₄、CF₄ 和 SF₆,如图 2 所示(丁梯平,1987;Ding, 2004)。为获得高精度的测量结果,需要对 BrF₅ 试剂预先进行纯化。如同在常规分析中所作的那样,采用在 -70 $^{\circ}$ C(用液氮+乙醇调制)或 -80 $^{\circ}$ C(干冰+丙酮)温度下用低温蒸发的方法除去 SiF₄、CF₄ 和 SF₆。对于微量样品氧同位素分析而言,五氟化溴纯化 10 次左右即可达到制样的要求。

3.2 抽真空去气

装样时整个反应器暴露大气,装样后需要对整个系统抽真空去气。先利用机械泵抽低真空,然后通过涡轮分子泵抽高真空,达 $n \times 10^{-4}$ Pa。

3.3 氟化预处理

样品反应前需进行氟化预处理,尽可能除去反应器和样品中所吸附的水分和其他易与 BrF₅ 反应的物质。这一步骤对氧同位素分析非常重要,因为在氟化预处理不充分的情况下,残留水分与 BrF₅ 反应产生的氧会直接混入由样品产生的氧,严重的影响样品的氧同位素测量结果。在我们的实验中,采用多次氟化,使残留水分的水平降至不影响测量的结果。由于氟化预处理是在室温下进行,没有发现矿物与 BrF₅ 反应的迹象。

3.4 激光制样

每次激光制样时,将放在冷阱 T₂ 中的 BrF₅ 化冻,使扩散到反应器中,达到饱和浓度。然后启动激光器,开始反应。

在对石英玻璃片和其它光片进行原位分析时,

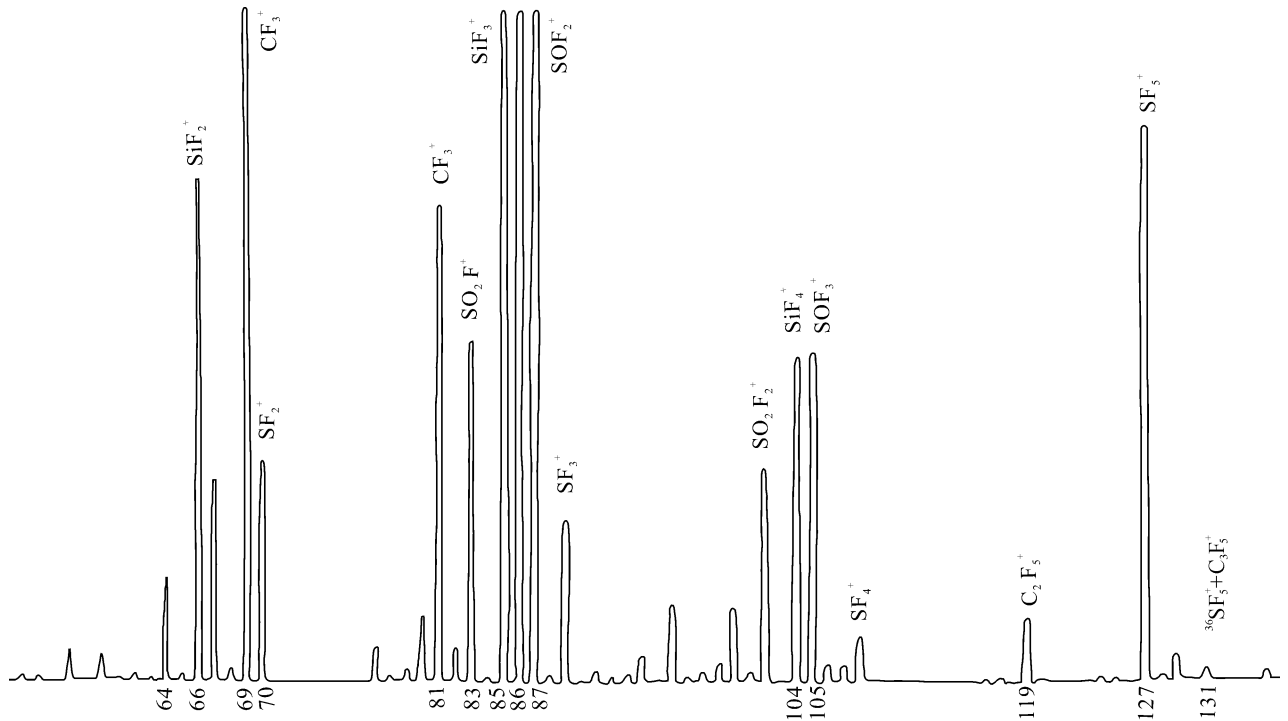


图 2 购买的试剂中所含的不能被干冰+丙酮冷冻液冻结的杂质气体

Fig. 2 mass-scanning diagram showing the impurities in the BrF_5 agent, which can be frozen by liquid N_2 but not by dry ice—acetone

采用脉冲式激光。使用的激光能量为 20W, 每样点击发 10 次, 每次激发 1s。在对矿物颗粒和粉末进行激光制样时, 采用连续式激光。将激光位置对准圆孔里样品, 缓慢加大激光能量至样品融化与 BrF_5 反应, 直至反应完成, 再将激光关闭。在实验中, CO_2 激光的能量与加热方式随样品的不同而异, 对于石英和石榴石颗粒, 采用的激光能量为 12 W; 对于橄榄石与锆石颗粒, 采用的激光能量为 14 W。

3.5 生成的 O_2 气体的提取与转化

反应完毕后, 将冷阱 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_6 套上液氮杯, 冻好后让氧气依次通过 T_2 、 T_3 、 ZT_1 (第一段锌粒管)、 T_4 后进入 CO_2 转化炉。让氧气通过 T_2 、 T_3 的目的是与 BrF_5 、 SiF_4 和其他可被液氮冷冻的杂质气体分开。让氧气通过锌粒管的目的是除去 O_2 气中夹带的微量氟气和氟化氢杂质。在 Sharp 所用的装置中使用氯化钠阱除去 O_2 气中夹带的微量氟气和氟化氢杂质, 但我们的实验表明用锌粒能达到同样效果, 且操作更为简便。在 CO_2 转化炉中将 O_2 气转化为 CO_2 。转化炉为石英玻璃制成, 内装石墨棒。石墨棒经氯铂酸铵浸泡后烘干, 用铂丝缠绕。工作时用电阻丝炉加热到 700°C 。

一般在 10~15min 后, 反应生成的 O_2 全部转化为 CO_2 , 用液氮冻结在冷阱 T_6 , 关闭 CO_2 转化炉阀门 V_{19} 和阀门 V_{17} , 打开 V_{22} 抽高真空 1min。将 T_6 用水浴解冻, 关闭 V_{22} , CO_2 转移到套有液氮杯的冷阱 T_7 , 4min 后打开 V_{22} 抽高真空 1min。关闭 V_{20} 和 V_{22} , 打开 V_{23} , 水浴化冻 T_7 , CO_2 转移到套有液氮杯的金属冷指, 5min 后打开 V_{22} 抽高真空 1min; 然后水浴金属冷指, 将 CO_2 转入薄膜压力计读取压力数以计算产率。读数后用液氮将 CO_2 转入质谱玻璃冷指待测量。

3.6 质谱测量

制备并纯化好的 CO_2 直接在线分析, CO_2 经液氮冻入进样口的冷指, 化冻后扩散进入储气瓶, 进行质谱测定。

4 实验结果与讨论

本研究分别对石英砂 (NBS-28)、石英玻璃片、石英玻璃单颗粒、石榴石颗粒 (40~60 目)、石榴石单颗粒、锆石单颗粒和橄榄石单颗粒等 7 个样品进行了激光探针氧同位素分析, 结果分别列于表 1。

对石英砂 (NBS-28) 样品相同条件下同一天进行了 11 次激光氧同位素分析。每次取样量为 1

mg, 得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 9.1‰~9.9‰ 范围内变化, 平均值 9.6‰。标准偏差为 $\pm 0.22\%$, 与常规方法的精度相当。

对于石英玻璃用两种方法分别进行了氧同位素分析试验。首先我们进行了石英玻璃单颗粒的分析试验, 即将石英玻璃片破碎, 选取质量为 0.5mg 的单颗粒为分析对象, 同一天连续做 8 次, 得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 -1.1~-1.6‰ 范围内变化, 平均 -1.39‰, 标准偏差 $\pm 0.21\%$ 。

随后我们对石英玻璃进行了原位分析试验。前人对红外激光氟化法进行原位分析已做过大量的研究工作, 提出原位分析存在的问题 (Sharp, 1991; Elsenheimer, 1992; Wiechert, 1995)。最主要的问题是原位分析的样品在加热时, 容易发生喷溅现象, 且受热中心边缘反应不完全而引起同位素分馏。目前国际上多用变频后的紫外激光进行原位分析。紫外激光的空间分辨率高于红外激光, 能够对采样位置准确定位。紫外激光与红外激光的反应机理也不同, 是将样品直接气化后与氟化试剂反应, 不发生喷溅现象, 更适合原位分析。

我们对石英玻璃片进行了原位分析时, 采用脉冲激光, 时间 0.1s, 脉冲次数 10 次, 连续分析 7 次, 每次样品量在 0.4mg 左右, 得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 -1.1‰~-2.1‰ 范围内变化, 平均值 -1.39‰, 标准偏差为 $\pm 0.35\%$ 。这一精度比对石英颗粒进行分析的精度稍差, 证实了原位分析过程中存在的同位素分馏问题。但同时也表明, 对石英等矿物进行原位氧同位素分析在一定误差范围内还是有希望的。鉴于原位分析比颗粒分析在定位方面有更大的意义, 今后还有必要进行进一步的探索。

用采自福建某伟晶岩的锰铝石榴子石进行了试验, 对石榴石样品先是采用 40~60 目粒级的数粒集合体做氧同位素分析 (约十几粒), 总重量约 0.5mg。

同一天做了 11 次分析, 得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 3.6~4.4‰ 范围内变化, 平均 4.0‰, 标准偏差 $\pm 0.24\%$, 得到了较好的精度。接着分析了石榴石单颗粒, 每颗重 0.5mg, 同一天做了 6 次分析, 得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 3.8~4.2‰ 范围内变化, 平均 4.0‰, 标准偏差 $\pm 0.15\%$ 。实验结果说明单颗粒样品更容易被激光直接击中, 不易打飞, 反应更完全。而且, 单颗粒样品的挑选减少了挑样中复杂过程、避免人为污染。

通过将激光探针分析方法与常规分析方法得到的石英玻璃和石榴石的氧同位素结果进行对比发现, 用激光探针方法制样, 用 NBS-28 做标准样品, 得出的石英玻璃的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 -1.39‰, 但常规方法得到的值为 -1.9‰, 二者之间的差别 0.51‰, 说明微量样品与常规样品的方法不同, $\delta^{18}\text{O}$ 值存在差异。因此, 激光探针得到的石英氧同位素数据需要校正, 并准确确定校正系数, 最终得到与常规方法一致的值。同样, 石榴子石样品用激光探针方法制样, 用 NBS-28 做标准得到的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 3.96‰, 而常规方法得到的值为 3.07‰, 二者相差 0.89‰。这一差值较石英玻璃的差值约大 0.3‰, 造成更大差值的原因除了激光熔蚀方法本身的影响外, 还与石榴石在常规分析方法中存在的问题有关。在常规分析中, 石榴石很难完全反应, 氧产率偏低, 得出的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能偏低。在测定石榴石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值时, 应当考虑到这一因素。因此, 在深入探索的基础上, 研制激光探针分析方法自己的石英和石榴石标准物质是十分必要的。

此外, 本研究对山东某辉长岩中的锆石和河北汉诺坝玄武岩中镁橄榄石包体的单颗粒作了相应的氧同位素分析。对锆石单颗粒进行 6 次分析得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 5.7‰~6.9‰ 范围内变化, 平均值 6.53‰, 标准偏差为 $\pm 0.45\%$ 。对橄榄石单颗粒进

表 1 激光氧同位素分析结果

Table 1 Laser analysis results of oxygen isotope

样品名称	样品用量(mg)	测试次数	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (‰) (取平均值)	激光状态	备注
石英砂	1	11	9.60 \pm 0.22‰	连续激光 12W	国际标准 NBS-28
石英玻璃片	0.4	7	-1.39 \pm 0.35‰	脉冲激光 20W	原位分析
石英玻璃单颗粒	0.5	8	-1.39 \pm 0.21‰	连续激光 12W	
石榴石颗粒	0.5	11	4.00 \pm 0.24‰	连续激光 12W	40~60 目的数粒集合体
石榴石单颗粒	0.5	6	4.00 \pm 0.15‰	连续激光 12W	
锆石单颗粒	0.5	6	6.53 \pm 0.45‰	连续激光 12W	
橄榄石单颗粒	0.5	9	5.40 \pm 0.83‰	连续激光 12W	

行 9 次分析,得出的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 4.3‰~6.4‰ 范围内变化,平均值 5.4‰,标准偏差为 $\pm 0.83\%$ 。这两个样品的标准偏差都远远大于 $\pm 0.2\%$ 。在实验过程中,我们对石英、石榴子石、橄榄石、锆石等矿物反应的产率并进行了测定,表明样品均完全反应。因此,锆石和橄榄石样品多次测定值不一致的主要原因很可能是样品本身存在氧同位素不均一,锆石和橄榄石的单颗粒实验样品(0.5mg)都是由粗大矿物单颗粒破碎经挑选得到的,说明地质形成时间比较漫长,不同生长时期的氧同位素存在差别。为了确定锆石和橄榄石激光氧同位素方法的精确度,需要找到比较均匀的样品来进行试验。

5 地质应用与前景展望

氧化物和硅酸盐的激光微量氧同位素分析技术的建立获得了广泛应用(Sharp, 1990),包括石英和长石氧同位素组成的微小变化(Conrad, 1992; Elseheimer, 1993; Kirschner, 1997; Spicuzza, 1998; Fiebig, 1999),石榴石的氧同位素分带(Chamberlain, 1991, 1993; Young, 1993),锆石的氧同位素地球化学研究(Valley, 1994),玄武岩中斑晶的氧同位素变化(Eiler, 1997),生物成因的硅酸盐矿物的氧同位素研究(Crespin, 2005)。本研究对福建伟晶岩中的锰铝石榴石进行了较多的测定,发现在较短时间内生成的细粒石榴石的氧同位素组成相当均匀。相反,对汉诺坝玄武岩中的镁橄榄石包体进行了激光氧同位素分析发现单个颗粒的不同部分氧同位素组成有显著差别,反映其生成条件有显著变化。因此,此种方法对分析地质样品微小氧同位素变化和单颗粒矿物不同环带的氧同位素变化十分有效,从而为解释矿物的地质成因提供必须的同位素地球化学方面的信息。只有掌握氧同位素的微小分带上的氧同位素变化,才能对矿物形成条件、古海洋地质环境与古气候变化的研究更详细、更透彻。

6 结论

激光微量分析越来越成为稳定同位素分析的重要发展方向。在本研究中,颗粒样品氧同位素分析精度为 $\pm 0.22\%$,最低样品量为 $8\mu\text{mol}$ 的 O_2 ;石英玻璃原位分析的氧同位素分析精度为 $\pm 0.35\%$,最低样品量为 $7\mu\text{mol}$ 的 O_2 。本研究在利用激光氧同位素分析方法研究单颗粒矿物和石英玻璃片原位分析的同位素均匀性和变化方面进行了初步尝试,取

得有意义的成果,并准备在研究流体氧同位素演变方面进行新的探索。

致谢:感谢中国地质调查局和中国地质科学院对本项研究的支持。感谢本实验室同仁在仪器使用方面给予的方便。

参 考 文 献 / References

- 丁梯平. 2003. 激光探针稳定同位素分析技术的现状及发展前景. 地学前缘, 10 (2):263~268.
- 丁梯平,黎红,张国柄,等. 1987. 六氟化硫法测量 $\sim(33)\text{S}/\sim(32)\text{S}$ 、 $\sim(34)\text{S}/\sim(32)\text{S}$ 和 $\sim(36)\text{S}/\sim(32)\text{S}$ 的方法研究. 矿床地质, (4):83~95.
- 强子同,马德岩,顾大镛,等. 1996. 激光显微取样稳定同位素分析. 天然气工业, 16 (6):86~89.
- 何道清. 2003. 碳酸盐岩碳、氧同位素分析激光微取样技术. 西南石油学院学报, 25 (1):12~17.
- 龚冰,郑永飞,赵子福,等. 2001. 硅酸盐和金属氧化物矿物氧同位素组成的 CO_2 激光氟化分析. 矿物岩石地球化学通报, 20 (4):428~430.
- 龚冰,郑永飞. 2003. 硅酸盐矿物氧同位素组成的激光分析. 地学前缘, 10 (2):279~286.
- Anne Alexandre, Isabelle Basile-Doelsch, Corinne Sonzogni▲分清作者的姓与名, et al. 2006. Oxygen isotope analyses of fine silica grains using laser-extraction technique: comparison with oxygen isotope data obtained from ion microprobe analyses and application to quartzite and silcrete cement investigation. Geochim. Cosmochim. Acta, 70:2827~2835.
- Chamberlain C P, Conrad M E. 1991. Oxygen isotope zoning in garnet. Science, 254: 403~406.
- Chamberlain C P, Conrad M E. 1993. Oxygen isotope zoning in garnet, A record of volatile transport. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 2613~2629.
- Clayton R N, Mayeda T K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 27:43~52.
- Conrad M E and Chamberlain C P. 1992. Laser-based, in situ measurements of fine-scale variations in the $\delta^{18}\text{O}$ values of hydrothermal quartz. Geology, 20:812~816.
- Crespin J, Alexandre A, Sonzogni C, et al. 2005. A new protocol for oxygen isotope analysis of authigenic and biogenic fine silica grains using laser-extraction technique. Geochemical exploration, 88:423~426.
- Ding T. 2004. Analytical methods for silicon isotope determinations. In: De Groot P A. eds. Handbook of stable isotope analytical techniques, Volume-I. ▲ 出版地 ▲: Elsevier, 523~537.
- Eiler J M, Farley K A, Valley J W, et al. 1997. Oxygen isotope variations in ocean island basalt phenocrysts. Geochim. Cosmochim. Acta, 61: 2281~2293.
- Elseheimer D and Valley J W. 1993. Submillimeter scale zonation of ^{18}O in quartz and feldspar, Isle of Skye, Scotland. Geochim.

- Cosmochim. Acta, 57: 3669~3676.
- Elseimer D and Valley J W. 1992. In situ oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd: YAG laser microprobe. *Chemical Geology*, 101: 21~42.
- Fiebig J, Wiechert U, Rumble D III, et al. 1999. High-precision in situ oxygen isotope analysis of quartz using an ArF laser. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 687~702.
- ▲ Jean-Pierre Girard, Doris Razanadranoosoa and Philippe Freyssinet▲分清作者的姓与名. 1997. Laser oxygen isotope analysis of weathering goethite from the lateritic profile of Yaou, French Guiana: paleoweathering and paleoclimatic implications. *Applied Geochemistry* 12: 163~174.
- Kirschner D L and Sharp Z D. 1997. Oxygen isotope analyses of fine-grained minerals and rocks using the laser-extraction technique. *Chemical Geology including Isotope Geoscience*, 137:109~115.
- Passey Benjamin H and Cerling Thure E. ▲分清作者的姓与名 2006. In situ stable isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of very small teeth using laser ablation GC/IRMS. *Chemical Geology*, 235: 238~249.
- Perkins George B, Sharp Zachary D and Selverstone Jane. ▲分清作者的姓与名 2006. oxygen isotope evidence for subduction and rift-related mantle metasomatism beneath the Colorado Plateau - Rio Grande rift transition. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151: 633~650.
- Sharp Z D and O'Neil J R. 1988/89. A laser-based carbon reduction technique for oxygen isotope analysis of silicates and oxides. *Carnegie Inst. Washington, Yearbook*: 72~78.
- Sharp Zachary D. ▲分清作者的姓与名 1990. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:1353~1357.
- Sharp Z D. 1992. In situ laser microprobe techniques for stable isotope analysis. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 101:3~19.
- Smalley P C, Stijfhoorn D E, Raheim A, et al. 1989. The laser microprobe and its application to the study of C and O isotopes in calcite and aragonite. *Sediment. Geol.*, 65: 211~221.
- Spicuzza M J, Valley J W, Kohn M J, et al. 1998. The rapid heating, defocused beam technique: a CO_2 -laser-based method for highly precise and accurate determination of $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz. *Chemical Geology including Isotope Geoscience*, 144: 195~203.
- Valley J W, Chiarenzelli J R and McLelland J M. 1994. Oxygen isotope geochemistry of zircon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126 (4): 187~206.
- Wiechert U, Hoefs J. 1995. An excimer laser-based micro analytical preparation technique for in-situ oxygen isotope analysis of silicate and oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4093~4101.
- Wiechert U, Fiebig J 1, Przybilla R, et al. 2001. Excimer laser isotope-ratio-monitoring mass spectrometry for in situ oxygen isotope analysis. *Chemical Geology* 182:179~194.
- Young E D and Rumble D III. 1993. The origin of correlated variations in in-situ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and elemental concentrations in metamorphic garnet from southeastern Vermont, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2585~2597.

Laser Microprobe Oxygen Isotope Analysis Method and Geology Applications

GAO Jianfei¹⁾, DING Tiping^{1,2)}

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;*

2) *Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Beijing, 100037*

Abstract: The determination of isotopic composition in trace amount has become one of the major directions of development of isotopic measurements. A laser extraction system has been assembled successfully and combined with MAT-253 mass spectrometer to form a laser analytical system in this study. And the method of analyzing oxygen isotope of silicates and oxides was development. Research objects are some typical eutexia and refractory minerals, including international standard material NBS-28, quartz glass, garnet, zircon and olivine, focusing on the homogeneity and variation of oxygen isotopic composition in trace amount. The analytical precision of particle samples is $\pm 0.22\%$, and its oxygen contents for analysis are reduced to $8\mu\text{Mol}$. The analytical precision of in-situ quartz glass is $\pm 0.35\%$, and its oxygen contents for analysis are reduced to $7\mu\text{Mol}$. With this method, we can analyze very small amounts of materials with high spatial resolution, and it is also characterized by fast analytical rate and high melt temperature, especially for refractory minerals. The method can be used to investigate oxygen isotope zonation, trace amount variations on oxygen isotopic composition and oxygen isotope geochemistry in single mineral, and shows great applications about natural minerals, rocks and mantle inclusions

forming conditions and the origin.

Key words: microprobe analysis; oxygen isotope; silicates and oxides

