

SIMS原位同位素分析技术要点

李秋立: <u>liqiuli@mail.iggcas.ac.cn</u>

中国科学院地质与地球物理研究所













微区分析

使用聚焦的具有一定能量的电子、 离子、激光或其他微粒子作为激 发源来激发样品的微区而产生各 种信息,并对这些信息加以探测、 收集、甄别从而得到样品微区成 份、结构及形貌等特征

常见的激发源:

电子束——电子探针、扫描电镜、 透射电镜等 -激光剥蚀+ICP+MS、 激光束—— 激光拉曼、原子探针等 离子束—— -离子探针、质子探针、 粒子激发X射线仪等 (玉兔载荷:²⁴⁴Cm)

为什么做微区分析:

- 1.复杂 全分析引起混合
 2.量少 样品太少,还想获得更多数据
- 3. 省事 不用做繁琐的化学流程

微区分析做什么

1. 图像	成份/结构特征
2. 主微量	元素成份、比值
3. 同位素	指纹信息
4. 年代学	年龄信息









内层电子跃迁 特征X射线 XRF,EMPA



外层电子跃迁 特征光谱

AES, AAS





质核比

**MS







质子数相同,中子数不同,需要根据原子核重量来区分

1. 离子探针简介





Thompson, 1910 发现一次离子轰击样品表面产生二次离子

Herzog and Viehböck, 1949 首次与质谱联系起来



Qualitative

Castaing and Slodzian, 1962

离子显微镜模式

CAMECA IMS 300, 3f, 4f



Quantitative

Liebl and Herzog, 1963

离子探针模式

IMS 101, ARL, LT-1, AEL



"阿波罗" 计划

提供研究机遇



稀有材料



1969 "阿波罗" 11号月岩样品的返回, 激发地质研究热情

1972 Andersen and Hinthorne via ARL (USA) 质量分辨400

月岩样品测试U、Th、REE、Pb同位素组成、年龄

1978 中国科学院科学仪器厂 LT-1型离子探针

1979 Hinton and Long AEI (England) 质量分辨率可达10000 剔除了Pb的干扰,首次以²⁰⁴Pb扣除普通Pb

提高了分辨,降低了灵敏度

如何保证高质量分辨下提高灵敏度?



澳大利亚国立大学 ➡ 商品化后ASI公司

➡ 敦仪(北京)科技发展有限公司

1979 SHRIMP I; 1992 SHRIMP II

目前产品: SHRIMP SI, RG, V





Sensitive High Resolution Ion Micro Probe

中国: 2001年引入第一台SHRIMP II, 2006年购置第二台SHRIMP lie/MC

法国CAMECA 公司 (被AMETEK收购)

- 1970's— IMS 3/4/5/6/7f系列
- 1990' s IMS 1270 / NanoSIMS 50

目前产品: IMS 1300; NanoSIMS 50L



中国: 2007年引入 IMS 1280, 2010年 NanoSIMS 2013年 IMS 1280 HR, 2021年 IMS 1300

法国CAMECA 公司 (被AMETEK收购)

- 1970's— IMS 3/4/5/6/7f系列
- 1990' s IMS 1270 / NanoSIMS 50

目前产品: IMS 1300; NanoSIMS 50L





我国地学大型离子探针仪器现状

- 2001年 第一台 SHRIMP II
- 2006年 SHRIMP IIe-MC
- 2007年 CAMECA IMS 1280
- 2010年 CAMECA NanoSIMS 50L
- 2013年 CAMECA IMS 1280HR
- 2014年 CAMECA IMS 1280HR
- 2015年 CAMECA IMS 1280HR
- 2018年 CAMECA NanoSIMS 50L
- 2020年 CAMECA IMS 1300 南 CAMECA NanoSIMS 50L 天 CAMECA NanoSIMS 50L 中 CAMECA NanoSIMS 50L 中
- 北京离子探针中心 北京离子探针中心 中科院地质地球所 中科院地质地球所 中科院地质地球所 中科院广州地化所 核工业第三地质研究所 中科院广州地化所 南京大学
 - 天津大学
 - 中科院地化所
 - 中国地质大学 (武汉)





李秋立 (现任主任)



李献华(首届主任)



刘 宇 (高工)



唐国强(高工)

凌潇潇 (高工)

李 娇(实验室) 马红霞

马红霞(技术员)

2007.9.18到货 → 2007.10.15 ~ 2008.1.30 安装、调试、培训、验收





CAMECA IMS-1280HR From 2013



CAMECA IMS-1280 From 2007



2. 离子探针工作原理



 CASIMS
 中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室

 Chinese Academy of Sciences SIMS

双离子源多接收器高灵敏度高分辨率二次离子质谱仪









简化工作原理图



1. 气体双等离子体离子源

提供气体离子 O^- 、 O_2^- , O_2^+ , 主要应用于正电性元素







(拆、换、洗、装、调)

新引进的RF氧离子源(Radio Frequency)



(h)



Fig. 4. The current density plot. Filled circles are ${}^{16}O^{-}$ beams at different intensities; the filled square is a 5 nA ${}^{16}O_2^{-}$ beam. The black and gray solid lines represent the CAMECA-guaranteed ${}^{16}O^{-}$ current densities of 100 mA cm⁻² and 10 mA cm⁻², respectively, for the Hyperion and duoplasmatron (Peres 2017, pers. comm.). The dashed lines are 10 mA cm⁻² and 4 mA cm⁻² for the Hyperion (solid) and duoplasmatron (dashed) ${}^{16}O_2^{-}$ beams.

10nA φ ~ 4×3 μm φ ~ 15×10 μm ______5μm

Fig. 2. An ion probe crater sputtered with a 10 nA for 1 h to enhance the pit geometry. The real spot size is around $4\times3\,\mu m$, consistent with the assessment by using ion imaging. The much larger spot size (${\sim}15\times10\,\mu m$) on the surface is due to extended sputtering.

相同束斑,大幅提高离子强度 相同束流,大幅降低束斑大小

Liu et al., 2018

2. 铯(Cs⁺)离子源

分析负电性元素 (C-H-O-S)







自动电荷补偿的电子枪









一次离子的聚焦 (束斑大小)











以常规锆石定年为例:

- 一次**0**2⁻离子强度: 6 nA 总剥蚀时间: 12 分钟 = 720 s 束斑大小: 20 μm* 30 μm, 对应面积 π*10*15 μm² 测量深度:~1.2 µm 体积:~500 µm³ 质量:~2 ng
 - 平均剥蚀速率O₂⁻: 0.1 µm³/nA/s







以常规锆石氧同位素为例:

- ¹³³Cs⁺离子强度: 1.6 nA
 - 总剥蚀时间: 3分钟 = 180 s
 - 剥蚀区域: 10 μm (束斑) + 10 μm 对应面积 ~20*20 μm²
 - 测量深度:~0.7 μm
 - 体积:~200 µm³
 - 质量:~1ng
 - 平均剥蚀速率: 0.7 µm³/nA/s






















主要功能特点:

- 1、消耗少,一般1-3 ng样品量
- 2、可分析从H到U
- 3、元素检出限可低到ppb级别
- 4、同位素比值可优于0.5%-0.01%
- 5、元素含量或同位素比值的图像分析
- 6、深度分析,逐层的图像分析

主要局限性:

- 1. 同质异位素干扰 (高分辩率!)
- 2. 离子溅射过程没有理论基础
- 3. 元素的灵敏度因基体成分和
 - 一次离子种类不同而差异巨大
 - 基体效应(相同组成的标准样品!)
- 4. 真空要求高





3.1 样品靶





1 inch=2.54 cm



浇筑







因与树脂硬度差 异,矿物一般都 是正突起



CL/BSE 图像 投影图 所看到的边部 实际是斜坡

Kita et al., 2009



左右边缘影响大 上下边缘影响小





Fig. 3 Plot of measured δ^{18} O values against beam centering parameter DTCA-X in session 1. For rim spots, the measured δ^{18} O values are highly correlated with DTCA-X.

Tang et al., 2015, JAAS

双面胶制靶带来的污染

J. Hiess et al. / Chemical Geology 247 (2008) 323-338



胶带中Ti含量很高!









TM4000 15kV 6.6mm X250 BSE H 05/25/2018 11:35





200µm

加热气动压平装置, 专利号: ZL 2016 1 0248068.0

去除吸附介质,用静电力吸附颗粒,再进行浇筑



基于静电力的矿物样品靶及其制作方法 (ZL 2017 1 1126022.2)

3.2 基体效应 (matrix effect)



标准样品

化学成分

晶体结构

分馏规律



氧同位素

Kita et al., 2007





100

100

Sio et al., 2013, GCA

橄榄石Fe同位素分析基体效应

Fo#

3.3 光轴效应

常规方法检测均一,而不同晶 面上离子探针测试得到的数据不 一致。(这种性质的矿物很少)

3.4 位置效应

Kita et al., 2009

规律不重现,应与靶表面平整度有关

空间效应?

小范围的相对位置

锆石标样的测试位置与测试结果

大别山双河花岗片麻岩中锆石

只分析锆石边部的结果: 216 ± 2 Ma

先打核再分析边部的结果: 201-244 Ma

离子轰击

激光剥蚀

а

Enlarged domain Whole specimen b Single cluster С Pb Y and Pb nu 20 8 20 nm 206Ph 100 nm ,023 Pb 8 m 20 原子探针数据

Valley et al., 2014

基质成分不均一, 取样比例不一致

Chaussidon et al., 2017, RMG

数据准确与否取决于:

未知样与标样的一致程度

1. 化学成分

2. 晶体结构

3. 分析点形貌

4. 分析点位置

5. 仪器状态

6.....

4. 微区分析问题举例

Li 同位素

Si 同位素

Mg同位素

4.1 Li 同位素

⁶Li:~7.5%; ⁷Li:~92.5%; 相对质量差~17%

$$\delta^{7}Li(\%o) = \begin{bmatrix} \binom{7Li}{6}_{Li} & -\binom{7Li}{6}_{Li} \\ \frac{7Li}{6}_{Li} \\ \frac{7Li}{6}_{Li} \\ \frac{7Li}{6}_{Li} \\ \frac{7Li}{6}_{Li} \\ \frac{7Li}{6}_{Li} \end{bmatrix}_{\text{standard}} \times 10^{3}$$

Behavior of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites

Sylvie Decitre

CRPG-CNRS, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

Now at Département de Géosciences, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray 25030 Besançon Cedex, France (sylvie.decitre@univ-fcomte.fr)

Etienne Deloule and Laurie Reisberg

CRPG-CNR8, 15 rue Notre-Dame des Pawvres, 54501 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France (deloule@crpg.cnrs-nancy.fr; reisberg@crpg.cnrs-nancy.fr)

Rachael James

Department of Earth Sciences, The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, MK7 6AA, England (R.H.James@open.ac.uk)

Pierre Agrinier

Laboratoire de Geochimie des Isotopes Stables - IPGP and Universite Denis Diderot (Paris 7), 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05 France (piag@ccr.jussieu.fr)

Catherine Mével

Laboratoire de Petrologie - CNRS UPRES A 7058 Universite Pierre et Marie Curie, Case 110 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 France (mevel@ccr.jussieu.fr)

David R. Bell^{a,b,*}, Richard L. Hervig^b, Peter R. Buseck^{a,b}, Sonja Aulbach^{c,1}

基体效应

Earth and Planetary Science Letters 272 (2008) 666-676

Contents lists available at ScienceDirect Earth and Planetary Science Letters EARTH ETANKAN

Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust

Takayuki Ushikubo ^{a,*}, Noriko T. Kita ^a, Aaron J. Cavosie ^b, Simon A. Wilde ^c, Roberta L. Rudnick ^d, John W. Valley ^a

冥古宙风化作用?

8

8

45

16

46

50

Further characterization of M257 zircon standard: A working reference for SIMS analysis of Li isotopes[†]

Xian-Hua Li,* Qiu-Li Li, Yu Liu and Guo-Qiang Tang

PAPER

Zircon M257 - a Homogeneous Natural Reference Material for the Ion Microprobe U-Pb Analysis of Zircon

微量元素变化 2%以内 U-Pb年龄: 561.3 +/- 0.3 Ma Th/U = 0.27, U ~ 840 ppm (U+Th)/He : 420 +/- 9 Ma

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN Extreme lithium isotopic fractionation in three zircon standards (Plešovice, Qinghu and Temora)

Received: 27 August 2015 Accepted: 21 October 2015 Published: 23 November 2015

> Yu-Ya Gao^{1,2,3}, Xian-Hua Li¹, William L. Griffin², Yan-Jie Tang¹, Norman J. Pearson², Yu Liu^{1,3}, Mei-Fei Chu^{2,4}, Qiu-Li Li¹, Guo-Qiang Tang¹ & Suzanne Y. O'Reilly²

锆石100微米宽 的Li扩散环带

|长岩(清湖)

X position(µm)

直径小于200微米的锆石难以保存原始Li特征

RESEARCH ARTICLES

17 FEBRUARY 2012 VOL 335 SCIENCE www.sciencemag.org

Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater: Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering

Sambuddha Misra¹*† and Philip N. Froelich²

低温环境下样品的Li同位素特征或可保存

²⁸Si: 92.23%
²⁹Si: 4.68%
³⁰Si: 3.09%

$$\delta^{30} \text{Si}(\%) = \left(\frac{{}^{30} \text{Si}/{}^{28} \text{Si}_{\text{sample}}}{{}^{30} \text{Si}/{}^{28} \text{Si}_{\text{standard}}} - 1\right) \times 1000$$

报道的石英微区分析Si同位素数据精度

Poitrasson, 2017, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82: 289-344

NBS-28 石英标样 (小颗粒) 2 SD = 0.31 ‰

大块平整的NIST610玻璃

2SD = 0.11‰, n = 80

形貌效应检测: DTCA-X Vs δ^{30} Si

增加形貌效应校 正后的NBS-28 石英标样数据

2 SD = 0.14 %

溶液法检验

+/- 0.1 ‰ 一致

Chemical Geology 479 (2018) 1-9

Silicon isotopic compositions of altered oceanic crust: Implications for Si isotope heterogeneity in the mantle

Hui-Min Yu^{a,*}, Yuan-Hong Li^a, Yong-Jun Gao^b, Jian Huang^a, Fang Huang^{a,*}

^a CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^b Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Houston, Houston, TX 77204, USA

²⁴Mg: ~78.99%
²⁵Mg: ~10.00%
²⁶Mg: ~11.01%

$$\delta^{25,26} Mg_{DSM3}^{x} = \left[\frac{\left({}^{25,26} Mg / {}^{24} Mg \right)_{x}}{\left({}^{25,26} Mg / {}^{24} Mg \right)_{DSM3}} - 1 \right] \times 1000$$

²⁶AI - ²⁶Mg 半衰期: 0.705 Myr

T.J. Tenner et al. / Geochimica et Cosmochimica Acta 260 (2019) 133-160

Fig. 1. (a) Representative isochrons for canonical CAIs (e.g. Jacobsen et al., 2008; MacPherson et al., 2010) and the ranges from Semarkona (LL3.01), Yamato 81020 (CO3.05), and Acfer 094 (ungr. C3.00) chondrite chondrules (Hutcheon and Hutchison, 1989; Kita et al., 2000; Kunihiro et al., 2004; Kurahashi et al., 2008a; Rudraswami et al., 2008; Hutcheon et al., 2009; Villeneuve et al., 2009; Ushikubo et al., 2013). $*\delta^{26}$ Mg is defined in Section 2.5.1 of the main text. Slopes of isochrons correspond to inferred (26 Al/ 27 Al)₀. (b) CR chondrite chondrule (26 Al/ 27 Al)₀ values (symbols) versus the range of chondrule (26 Al/ 27 Al)₀ from LL3, CO3, and Acfer 094 chondrites (gray shading and dashed lines). Relative ages are calculated using the canonical (26 Al/ 27 Al)₀ shown in (a), and a 26 Al half-life of 0.705 Myr (Norris et al., 1983). For CR chondrite chondrule data, references 1–4 correspond to Schrader et al. (2017), Nagashima et al. (2014), Hutcheon et al. (2009), and Kurahashi et al. (2008b), respectively. Closed and open symbols correspond to chondrules with and without resolvable excess 26 Mg, respectively. Three chondrules from Hutcheon et al. (2009) were re-measured by Nagashima et al. (2014); only the data from the latter study are shown. (26 Al/ 27 Al)₀ values and uncertainties from Hutcheon et al. (2009) were determined using Isoplot. Data from Kurahashi et al. (2008b) with unresolvable excess 26 Mg are only reported as (26 Al/ 27 Al)₀ upper limits (hence, no symbols are shown).




~25-40 μm 束斑 δ²⁶Mg 外精度 ± 0.2 ‰ (2SD)

分馏大 基体匹配好 保证重现性

Chaussidon and Deng 2017



Fukuda et al., 2020

很多实验无需实际操作做,草算即可知是否有可行性

计数统计(Counting Statistics)理论误差

$$\sigma_{M} = \sqrt{\frac{1}{M^{+} \& i + \&}} = \sqrt{\frac{1}{M \& \& \& X \& B > i \& S > i & S > i \& S > i &$$

单个信号强度变化大,但两个信号比值可能达到理论误差

1. 根据预期剥蚀坑计算样品重量 密度*体积 (1g/cm³ = 1pg/um³)
2. 计算某核素总原子数 质量/密度×6.02*10²³×含量×丰度
3. 计算可能电离总数 M总数×离子化效率 (暂且用1%)

SIMS同位素微区分析要点小结:

- 1. 标样齐备,基体匹配;
 - 2. 靶面平整, 合理设定;
 - 3. 精度有限,范围求变;

离子探针在非传统同位素应用方面:

1. 路漫漫其修远兮, 吾将上下而求索!

2. 长风破浪会有时,直挂云帆济沧海!

新一代仪器应有更优的性能 新一代的学生必有更光辉的未来



CAMECA IMS 1300 HR³

High Reproducibility at High spatial Resolution and High mass Resolution