

尉鹏飞, 耿科, 刘建辉, 等. 第五代 SHRIMP 锆石微区原位氧同位素分析测试方法[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 723–733. DOI: 10.15898/j.ykcs.202403130041.

WEI Pengfei, GENG Ke, LIU Jianhui, et al. Oxygen Isotope *In Situ* Microanalysis of Zircon by SHRIMP V [J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 723–733. DOI: 10.15898/j.ykcs.202403130041.

第五代 SHRIMP 锆石微区原位氧同位素分析测试方法

尉鹏飞¹, 耿科^{1*}, 刘建辉², 张岩¹, 李大鹏¹, 蔡娜¹, 张超¹, 刘强¹, 谢伟¹

- (1. 山东省地质科学研究所, 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 自然资源部金矿成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013;
2. 中国地质科学院地质研究所北京离子探针中心, 北京 100037)

摘要: 氧同位素分析能够为岩石、热液及矿床形成演化提供重要的成因信息, 是岩石学与矿床学研究的强有力工具。二次离子质谱仪 (SIMS) 以其独特的微区原位优势, 广泛应用于锆石等矿物氧同位素分析, 往代型号 SHRIMP 存在三维机械样品台在移动过程中发热甚至放气破坏样品腔真空的风险。为了维持样品腔稳定的高真空, 保证氧同位素测试精度, 本次研究首次利用升级压电陶瓷驱动高真空样品台的第五代高灵敏度、高分辨率二次离子质谱仪 (SHRIMP V), 建立了氧同位素微区原位分析测试方法。在一次离子强度为 3nA, 电子枪能量为 -1.9keV, 束斑大小为 25 μ m, 入射狭缝宽度为 120 μ m, ¹⁸O⁻和¹⁶O⁻两个接收器狭缝宽度均为 300 μ m 的条件下, 用锆石标样 Temora 2 和 Qinghu 对系统进行调试, 获得¹⁶O 信号强度约为 1.2 $\times 10^9$ cps, 并对标样 R33、FC1 和 Tanz 进行了测试。结果表明, 标样氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果与其参考值在误差范围内一致, $\delta^{18}\text{O}$ 单点内在分析精度优于 0.30‰(2SE), 外在精度优于 0.50‰(2SD), 测试精度整体与国内外原有 SHRIMP 相当, 验证了仪器准确度、精密度和稳定性。升级高真空样品台后, SHRIMP V 样品腔真空度优于 2.5 $\times 10^{-8}$ torr(原有 SHRIMP 为 4.0 $\times 10^{-8}$ torr), 进一步提高了极限真空及重复定位能力和分辨力, 更有利于氧等稳定同位素分析, 并为今后传统无水矿物水含量的测试提供了可能。

关键词: 氧同位素; SHRIMP V; 高真空样品台; 锆石; 微区原位分析方法

要点:

- (1) 利用 SHRIMP V 建立了锆石微区原位氧同位素分析方法, 可应用于月球、行星等珍贵样品研究。
- (2) 通过升级压电陶瓷驱动的高真空样品台, 进一步提高了 SHRIMP V 样品腔真空极限及重复定位能力和分辨力。
- (3) Temora 2 等锆石标样测试结果验证了 SHRIMP V 的准确度、精密度和稳定性。

中图分类号: O657.63; P597.2

文献标识码: A

氧元素是地球上最丰富的元素, 在地球和生命演化中扮演着重要的角色。矿物和岩石的氧同位素组成能够为岩石、热液及矿床形成演化提供重要的成因信息, 是岩石学与矿床学研究的一个强有力工具^[1-4]。SHRIMP 和 CAMECA IMS 系列二次离子

质谱仪 (简称 SIMS) 自 20 世纪 70 年代问世以来以其高分辨率、样品无需复杂化学前处理和近乎无损 (~1 μ m 剥蚀深度)^[5] 的优越性能, 促进了锆石和磷灰石等地质样品的微区原位氧同位素分析技术发展及应用。目前 SIMS 系列仪器氧同位素分析精度有了

收稿日期: 2024-03-13; 修回日期: 2024-08-02; 接受日期: 2024-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF0704905, 2023YFC2906905); 国家自然科学基金项目 (42272104, 42172094); 山东省重点研发计划项目 (2022CXPT047, 2023CXGC011001)

第一作者: 尉鹏飞, 博士, 高级工程师, 主要从事金和稀土成矿作用研究。E-mail: pfeiwei@126.com。

通信作者: 耿科, 博士, 正高级工程师, 主要从事胶东金矿研究。E-mail: gengke@126.com。

很大提高,从 $\pm 1\%$ (2SD)提高到了 $\pm 0.3\%$ (2SD)^[6-8]。近些年,随着中国航天技术飞跃发展,SIMS微区原位技术在地球和行星科学研究中需求和重要性日益凸显^[9-10]。SHRIMP系列仪器面临的新挑战在于,一方面,小束斑样品测试要求样品台具有很高的重复定位能力和分辨力;另一方面,该类仪器在超高真空条件下可以确保得到样品表层的真实信息^[11],稳定的超高真空是保证样品氧同位素高精度测试的必要条件。因此,有必要对SHRIMP测试方法进行诸多改进,以更好地推进微区原位氧同位素分析应用与发展。

与传统方法相比较,SIMS技术具有样品无需繁琐的化学处理和近无损的优势,广泛应用于发育环带结构的锆石等矿物颗粒不均一性精细研究^[11-12],使地质学家们对地球和月球形成及早期演化、岩石成因和矿床成因等方面的认识逐渐加深^[6-8, 13-14]。在测试方法体系方面,除了已有的锆石和橄榄石氧同位素分析方法外,国内外离子探针实验室先后建立了人类牙齿、珊瑚、石笋、牙形石和耳石等SIMS氧同位素分析方法^[15-18],并应用于考古学、古气候、古海水温度和现代青海湖裸鲤繁殖研究等领域。基体效应是影响SIMS同位素精确分析的重要因素,是SIMS同位素技术发展的瓶颈^[5]。用基体匹配的标准物质或者标准样品进行标准化,是克服基体效应、获得准确分析结果的关键^[19]。近年来,国家一级微区分析标准物质实现了零的突破,氧同位素分析主要有Penglai锆石Hf-O同位素(GBW04482)、Oka方解石C-O同位素(GBW04481)。在标准样品方面,李献华等^[19]研发了Qinghu(清湖)锆石微区U-Pb年龄和Hf-O同位素工作标样,其推荐的氧同位素值 $\delta^{18}\text{O}=5.4\%\pm 0.2\%$ (2SD)。仪器质量分馏是影响SIMS测试精度的另一重要因素,是指测试过程中产生的元素分馏效应,可通过锆石标样进行校正。SIMS测试精度除了受到仪器质量分馏和基体效应影响^[20]外,还受到“X-Y效应”^[21-22]、“边缘效应”^[23]等诸多因素的影响。Treble等^[21]在CAMECA IMS 1270和Kita等^[22]在CAMECA IMS 1280进行氧同位素分析时均发现不同位置分析点的氧同位素值有较大变化范围,提出了“X-Y效应”。Ickert等^[23]利用SHRIMP II进行氧同位素分析时发现在距离靶边缘4mm内的分析点分析误差增大,提出了“边缘效应”。龙涛等^[24]利用SRIMP II e(第二代)详细分析了“边缘效应”和“X-Y效应”对氧同位素分析精度影响,认为通过限制分析点位

置和靶面平整度,可提高氧同位素分析精度。目前,SIMS氧同位素分析精度基本达到了仪器的极限。但是,随着嫦娥五号月球样品研究不断取得新进展^[9-10],小束斑样品(直径小于 $5\mu\text{m}$)测试需求不断增加。然而,由于聚焦模式和样品台最小步距的限制,目前SHRIMP II(第二代)和SHRIMP SI(第四代)能够分析最小束斑直径为 $6\mu\text{m}$ ^[25-26],而对直径小于 $5\mu\text{m}$ 的微区域,如几个微米的锆石结晶环带和增生边,以及月壤等特殊样品,则分析难度很大。另一方面,SHRIMP II真空电机在真空腔体内存在发热及绝缘材料放气引起样品腔真空破坏的问题^[27],这会造成样品腔真空下降,破坏真空稳定性,同时摩擦增大会导致样品台移动卡顿、丢步等问题,影响重复定位能力,从而对稳定同位素测试精度造成一定影响。

第五代高灵敏度、高分辨率二次离子质谱仪(简称SHRIMP V)是由澳大利亚科学仪器公司研发,主要针对轻同位素特别设计,对一次离子和二次离子光学系统、样品腔、样品台以及多接收器部分进行了升级改造,进一步提高了一次离子聚焦技术和二次离子传输效率、样品台重复定位能力和分辨力以及样品腔真空度。将SHRIMP V样品腔由一整块不锈钢通过CNC技术加工而成和升级压电陶瓷驱动高真空样品台,解决了原有SHRIMP存在样品台在运动过程中发热放气带来样品腔真空破坏问题,从而维持了测试过程中样品腔稳定的高真空度,进一步保证了氧同位素测试精度。本文首次利用第五代高灵敏度、高分辨率二次离子质谱仪(SHRIMP V)建立了锆石氧同位素微区原位分析方法,并利用该方法对锆石标样Temora 2、R33、FC1、Qinghu和Tanz进行了测试,以验证仪器的准确度、精密度和稳定性。

1 实验部分

1.1 分析仪器

本次实验是在山东省地质科学研究院山东离子探针中心最新装备的SHRIMP V上完成。该仪器为双聚焦磁质谱仪,配备双离子源和多接收器系统,其中多接收器配备有5个可移动检测器,可实现对Li、C、O、S、Si等同位素的测定。

1.1.1 一次和二次离子束系统与样品台

与以往型号SHRIMP相比,SHRIMP V在一次离子束和二次离子束系统中增加了多组偏转板和离子透镜,进一步提高了一次离子聚焦能力和二次离

子传输效率,并能够实现二次离子成像和深度剖面新功能。此外,SHRIMP V 在原来科勒聚焦模式(Kohler illumination)基础上,增加了高斯聚焦模式(Critical illumination)(图1),可以满足月岩等微小样品(直径约 $5\mu\text{m}$)的测试要求。两种聚焦模式可通过调节一次离子束系统的透镜组合进行切换。为了提高样品腔真空度,SHRIMP V 样品腔由一整块不锈钢通过 CNC 技术加工而成。同时,为了减少传统机械样品台运动过程中发热放气带来的真空破坏,将原样品台升级为压电陶瓷驱动高真空样品台,提高了重复定位能力(小于 $1\mu\text{m}$)和分辨力(最小步长为 $0.5\mu\text{m}$),样品腔真空稳定维持在 $2.5\times 10^{-8}\text{torr}$ 以内(除了换样过程中真空受到短暂破坏外)(表1),保证样品靶表面在高真空条件下移动平滑、顺畅、无振颤。稳定的高真空极限更有利于氧等稳定同位素分析,并为以后传统无水矿物水含量的测试提供了可能。

1.1.2 离子源与电子枪

双离子源是指仪器离子源系统配有氧源(Duoplasmatron)和碱金属铯离子源(型号为 Kimball Physics IGS-4),以满足 U-Pb 定年和稳定同位素两种测试方法需求,两者可通过一个标准 CF 接口法兰互换。本次实验氧同位素测试采用碱金属铯离子源。铯离子源通过 5kV 高压热电离产生一次离子流,进入一次离子系统经 10kV 加速电场和离子透镜加速并被聚集成直径为 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的离子束流,以 45° 入射角轰击到样品表面,溅射产生二次离子,二次离子经过垂直于样品靶表面的二次提取透镜进入质量分析器。一次离子束强度可通过调节 Cs 离子源灯丝电流大小改变,束斑直径大小可直接调节科勒孔径大小。在二次提取透镜另一侧安装有 Kimball Physics ELG-5 型号电子枪,与一次离子束呈 90° 夹角。电子枪使用难熔的金属阴极产生低能量

($0\sim -2\text{keV}$)的电子束,电子束强度可通过调节金属阴极电流的大小来改变。电子枪末端与样品靶表面距离为 20mm 。由于一次离子长时间轰击,在样品表面 $20\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 区域会产生一定的电荷积累,因此,通过电子枪产生的电子束来中和样品靶表面的正电荷,以消除样品表面的电荷积累。

1.1.3 质量分析器与接收器

SHRIMP V 采用双聚焦系统,利用静电分析器和磁分析器分别完成能量聚焦和质量聚焦,通过大尺寸静电分析器和磁分析器实现 SHRIMP 高质量分辨率的要求。多接收系统配有 5 个可移动的接收器,一个位于中心,可垂直方向移动,另外 4 个均分置在中心两侧,水平垂直方向均可移动。5 个接收器均配备法拉第杯和电子倍增器,通过高真空电极连接一个低噪声的 Keithley 642 静电计,实现对同位素离子信号测定。样品分析室腔体的上下各安装一组赫尔姆霍茨线圈,目的是消除地球磁场对二次离子从样品表面到入射狭缝(Source slit)过程中产生的质量色散而引起仪器质量分馏的影响^[8]。

1.2 实验样品

为了评估 SHRIMP V 氧同位素分析性能,包括精密度、准确度和稳定性,本次研究对国内外实验室广泛使用的铅石标样 Temora 2、R33、FC1、Qinghu 和 Tanz 进行了氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)测量。铅石标样 Temora 2 由澳大利亚地质调查局提供,氧同位素推荐值 $\delta^{18}\text{O}=8.20\text{‰}\pm 0.02\text{‰}(2\text{SD})$ ^[1]; R33 氧同位素推荐值 $\delta^{18}\text{O}=5.55\text{‰}\pm 0.08\text{‰}(2\text{SD})$ ^[1]; FC1 氧同位素推荐值 $\delta^{18}\text{O}=5.61\text{‰}\pm 0.14\text{‰}(2\text{SD})$ ^[28]; Qinghu 氧同位素推荐值 $\delta^{18}\text{O}=5.40\text{‰}\pm 0.20\text{‰}(2\text{SD})$ ^[19]; Tanz 氧同位素推荐值 $\delta^{18}\text{O}=6.52\text{‰}\pm 0.28\text{‰}(2\text{SD})$ ^[29]。

本次研究测试了 2 个环氧树脂靶,其中第 1 号靶粘有标样 Temora 2、R33 和 FC1,第 2 号靶粘有标

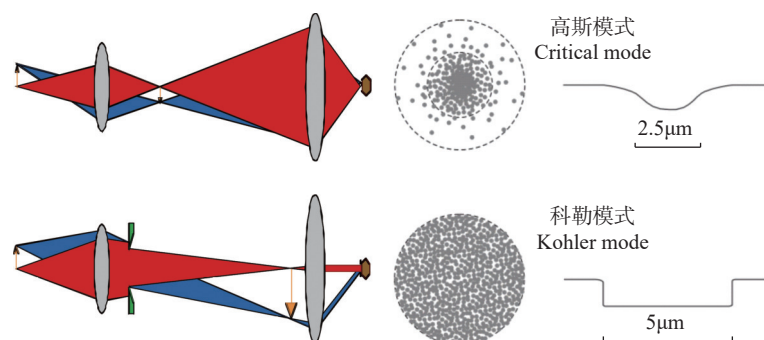


图1 高斯聚焦和科勒聚焦模式示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of Critical and Kohler illumination modes.

表 1 SHRIMP V 样品腔真空统计

Table 1 The vacuum statistics of SHRIMP V sample chamber.

SHRIMP V 运行时间	样品腔真空 ($\times 10^{-8}$ torr)	SHRIMP V 运行时间	样品腔真空 ($\times 10^{-8}$ torr)
202306	2.1 ~ 2.5	202401	1.5 ~ 1.7
202307	1.9 ~ 2.4	202402	1.5 ~ 2.1
202308	1.8 ~ 2.3	202403	1.2 ~ 2.5
202309	1.7 ~ 2.6	202404	1.2 ~ 2.7
202310	1.8 ~ 2.3	202405	1.5 ~ 2.1
202311	1.7 ~ 2.6	202406	1.6 ~ 2.2
202312	1.6 ~ 2.6	202407	1.2 ~ 2.6
		202408	1.4 ~ 2.7

样 Qinghu 和 Tanz。样品靶抛光后,在放入样品腔前进行了仔细清洗,具体清洗操作方法见周丽芹等^[17]。将清洗完毕后的样品靶置于烘箱 (60℃) 中烘烤 12 ~ 24h, 去除水汽,降低测试背景值。干燥后,经过 Cressington 108CA 离子溅射仪镀金,使表面电阻 <25Ω,装入样品腔,抽真空待测试。

1.3 样品测试方法

SHRIMP V 原位微区氧同位素测试时采用强度约 3nA 的 Cs⁺离子束,通过 10kV 加速电场和离子透镜加速,采用 Kohler 聚焦模式聚焦轰击到样品表面,聚焦溅射约 20μm×30μm 的区域。使用入射狭缝宽度为 120μm。电子以-1.9keV 能量通过电子枪斜 45° 入射到样品表面,并均匀覆盖在直径约 200μm 范围来中和样品表面荷电效应。二次离子经 10kV 加速电压提取,先后通过静电分析器和扇形磁场进行能量聚集和质量分离,使用配置法拉第杯的高质量数 (H1) 和低质量数 (L2) 两个接收器分别同时接收¹⁸O⁻和¹⁶O⁻,以避免因时间效应引起的误差。将测量¹⁶O⁻和¹⁸O⁻的静电计分别设置为 10¹¹Ω 和 10¹¹Ω。两个接

收器狭缝宽度均为 300μm。在上述实验条件下,使用锆石标样 Temora 2 和 Qinghu 进行仪器调试,最终获得的¹⁶O 信号强度约为 1.2×10⁹cps(图 2)。1% 峰高的质量分辨率 ($m/\Delta m$)>2300。

本次测试以 Temora 2 和 Qinghu 为标样, R33、FC1 和 Tanz 为未知样品,测定未知样品 δ¹⁸O 值。测试时按照“标样+未知样 1+未知样 2+标样+未知样 1+未知样 2...”顺序进行测试,检验测试精度和校正准确度。本次测试对第 1 号靶进行了两组测试,第一组测试 Temora 2、R33 和 FC1 各 15 测点,第二组测试 Temora 2、R33 和 FC1 各 20 测点;对第 2 号靶进行了一组测试,每组测试 Qinghu 和 Tanz 各 20 测点。为了避免边缘效应和几何效应-(X-Y 效应) 对分析精度影响^[8],测试点位选择位于样品靶中间直径 10mm 范围内的锆石。每个样品点采集 6 组数据,每组数据采集时间 20s,加上 90s 前置预剥蚀时间、二次离子自动调节/调谐、对峰时间和收集 EISIE(电子诱导二次离子发射) 计数时间,单个样品点总耗时约 7.5min。数据采用 SHRIMP 自带的 POXI 程序 (ver 2020-03-18) 预处理,投图采用 ISOPLLOT(ver 3.76)。测定结果使用 V-SMOW 标准值 ¹⁸O/¹⁶O=0.0020052 进行校正。

2 结果与讨论

2.1 锆石标样分析结果

本次开展锆石 Temora 2、R33、FC1、Qinghu 和 Tanz 氧同位素测试,δ¹⁸O 测定值见表 2。结果显示,锆石 δ¹⁸O 单点内在分析精度优于±0.30‰(2SE)。在外在精度方面,除了第 1 号靶第二组 R33 大于 0.50‰(95% 置信区间) 外,其余所有样品均优于

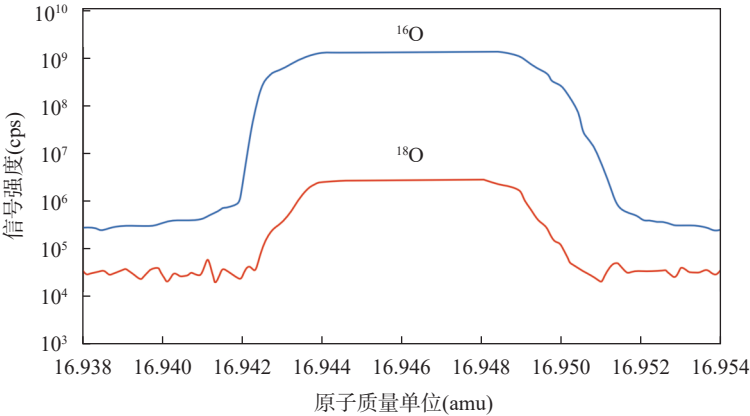


图2 ¹⁶O 和¹⁸O 同时质量扫描图谱

Fig. 2 Simultaneous mass scanning spectra of ¹⁶O and ¹⁸O.

表 2 第 1 号靶和第 2 号靶 SHRIMP V 锆石氧同位素分析结果

Table 2 Results of zircon oxygen isotope analysis on target No.1 and No.2 by SHRIMP V.

第 1 号靶第一组								
测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)	测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)	测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)
Temora 2-1	8.38	0.26	R33-1	5.78	0.27	FC1-1	5.51	0.18
Temora 2-2	8.21	0.31	R33-2	5.71	0.11	FC1-2	5.67	0.22
Temora 2-3	8.01	0.13	R33-3	5.39	0.12	FC1-3	5.71	0.26
Temora 2-4	7.83	0.32	R33-4	5.84	0.23	FC1-4	5.86	0.27
Temora 2-5	8.21	0.16	R33-5	5.48	0.09	FC1-5	5.65	0.32
Temora 2-6	8.48	0.20	R33-6	5.57	0.29	FC1-6	5.83	0.28
Temora 2-7	8.18	0.25	R33-7	5.61	0.14	FC1-7	5.61	0.17
Temora 2-8	8.39	0.29	R33-8	5.54	0.10	FC1-8	5.65	0.25
Temora 2-9	8.00	0.27	R33-9	4.74	0.26	FC1-9	5.77	0.20
Temora 2-10	8.12	0.20	R33-10	5.95	0.18	FC1-10	5.68	0.24
Temora 2-11	8.24	0.12	R33-11	5.87	0.20	FC1-11	5.61	0.18
Temora 2-12	8.51	0.18	R33-12	5.62	0.23	FC1-12	5.87	0.25
Temora 2-13	8.21	0.23	R33-13	5.37	0.24	FC1-13	5.78	0.24
Temora 2-14	8.01	0.24	R33-14	6.15	0.32	FC1-14	5.59	0.26
Temora 2-15	8.02	0.18	R33-15	5.63	0.26	FC1-15	5.81	0.32
第 1 号靶第二组								
测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)	测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)	测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)
Temora 2-1	8.09	0.22	R33-1	5.81	0.33	FC1-1	5.85	0.23
Temora 2-2	8.40	0.33	R33-2	5.29	0.22	FC1-2	5.73	0.26
Temora 2-3	8.08	0.22	R33-3	5.57	0.15	FC1-3	5.77	0.16
Temora 2-4	8.62	0.27	R33-4	5.31	0.20	FC1-4	6.21	0.41
Temora 2-5	8.30	0.19	R33-5	5.20	0.19	FC1-5	5.98	0.11
Temora 2-6	7.93	0.14	R33-6	5.22	0.23	FC1-6	5.94	0.19
Temora 2-7	8.19	0.17	R33-7	5.24	0.22	FC1-7	5.62	0.09
Temora 2-8	7.97	0.32	R33-8	5.40	0.26	FC1-8	5.48	0.14
Temora 2-9	8.31	0.13	R33-9	5.55	0.07	FC1-9	5.82	0.19
Temora 2-10	8.14	0.19	R33-10	5.09	0.17	FC1-10	5.86	0.14
Temora 2-11	8.00	0.32	R33-11	5.47	0.18	FC1-11	5.57	0.26
Temora 2-12	8.29	0.17	R33-12	5.68	0.26	FC1-12	5.72	0.17
Temora 2-13	8.65	0.35	R33-13	5.89	0.18	FC1-13	5.58	0.12
Temora 2-14	8.24	0.21	R33-14	5.74	0.10	FC1-14	5.65	0.25
Temora 2-15	8.40	0.18	R33-15	5.21	0.17	FC1-15	5.85	0.25
Temora 2-16	8.50	0.12	R33-16	6.02	0.20	FC1-16	5.92	0.25
Temora 2-17	8.41	0.14	R33-17	5.83	0.13	FC1-17	5.59	0.14
Temora 2-18	7.91	0.15	R33-18	5.83	0.31	FC1-18	5.88	0.22
Temora 2-19	7.81	0.07	R33-19	5.99	0.23	FC1-19	5.55	0.14
Temora 2-20	8.33	0.27	R33-20	5.64	0.10	FC1-20	5.53	0.23
第 2 号靶								
测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)	测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)	测试点号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2SE (‰)
Qinghu-1	5.68	0.15	Qinghu-15	5.55	0.23	Tanz-9	6.37	0.11
Qinghu-2	5.20	0.08	Qinghu-16	5.52	0.25	Tanz-10	6.63	0.29
Qinghu-3	5.20	0.12	Qinghu-17	5.52	0.22	Tanz-11	6.37	0.08
Qinghu-4	5.77	0.28	Qinghu-18	5.62	0.32	Tanz-12	6.42	0.16
Qinghu-5	5.63	0.13	Qinghu-19	5.43	0.14	Tanz-13	6.47	0.17
Qinghu-6	5.15	0.24	Qinghu-20	5.26	0.07	Tanz-14	6.55	0.11
Qinghu-7	5.39	0.13	Tanz-1	6.63	0.11	Tanz-15	6.56	0.19
Qinghu-8	5.50	0.15	Tanz-2	6.49	0.23	Tanz-16	6.68	0.32
Qinghu-9	5.40	0.27	Tanz-3	6.60	0.16	Tanz-17	6.52	0.12
Qinghu-10	5.24	0.26	Tanz-4	6.38	0.21	Tanz-18	6.33	0.12
Qinghu-11	5.20	0.11	Tanz-5	6.18	0.12	Tanz-19	6.75	0.20
Qinghu-12	5.49	0.18	Tanz-6	6.32	0.50	Tanz-20	6.72	0.20
Qinghu-13	5.30	0.16	Tanz-7	6.56	0.29			
Qinghu-14	5.69	0.15	Tanz-8	6.73	0.22			

注: $\delta^{18}\text{O}=[(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{Sample}})/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}})-1]\times 1000\text{‰}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}=0.0020052$ 。

0.50‰(95% 置信区间)。

2.1.1 第1号靶第一组分析结果

锆石初始标样 Temora 2 第一组 15 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 7.83‰ ~ 8.51‰(图 3a), 单点误差介于 0.12‰ ~ 0.32‰, 平均值为 0.22‰(2SE)。所有测点无明显的孤立值, $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $8.20\text{‰} \pm 0.37\text{‰}$ (2SD)。

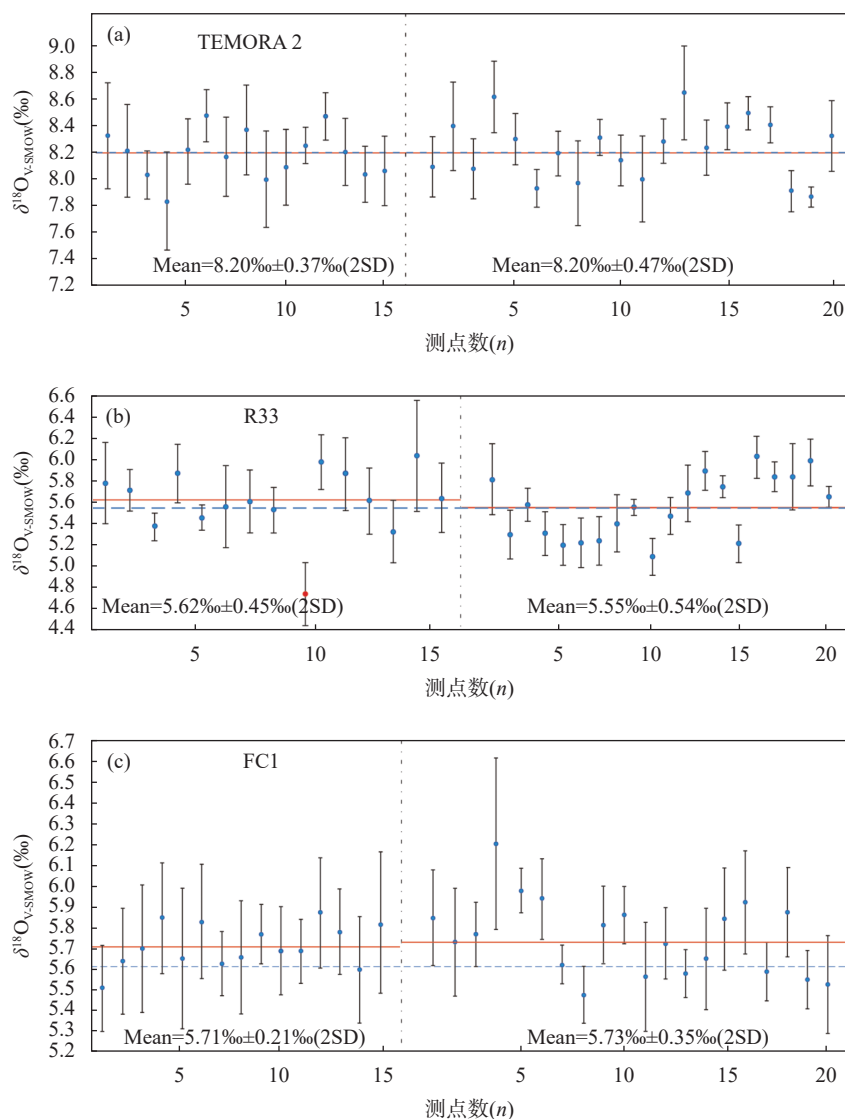
锆石 R33 第一组 15 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 4.74‰ ~ 6.15‰(图 3b), 单点误差介于 0.09‰ ~ 0.32‰, 平均值为 0.20‰(2SE)。其中测点 9 分析结果为一孤立值, 明显低于其他分析值。通过锆石的阴极发光图像发现在该测点处有一微小裂缝, 点 ^{16}O 信号比其他测点要低, 因此本研究分析测点 9 可能

受裂隙影响, 因此将该测点排除。其余 14 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $5.62\text{‰} \pm 0.45\text{‰}$ (2SD)。

锆石 FC1 第一组 15 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 5.51‰ ~ 5.87‰(图 3c), 单点误差介于 0.17‰ ~ 0.32‰, 平均值为 0.24‰(2SE), 所有测点无明显的异常值或孤立值。15 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $5.71\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$ (2SD)。

2.1.2 第1号靶第二组分析结果

锆石初始标样 Temora 2 第二组 20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 7.81‰ ~ 8.65‰(图 3a), 单点误差介于 0.07‰ ~ 0.35‰, 平均值为 0.21‰(2SE)。所有测点无明显的孤立值, $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $8.20\text{‰} \pm 0.47\text{‰}$ (2SD)。



红色实线代表该组平均值, 蓝色虚线代表标样推荐值。红色点不在计算范围。蓝色实心圆代表测点 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 误差棒为 2SE。

图3 锆石标样 Temora 2、R33 和 FC1 的氧同位素分析结果

Fig. 3 Results of oxygen isotope analysis on zircon standard samples Temora 2, R33 and FC1.

锆石 R33 第二组 20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 5.09‰ ~ 6.02‰(图 3b), 单点误差介于 0.07‰ ~ 0.33‰, 平均值为 0.19‰(2SE)。20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $5.55\text{‰} \pm 0.54\text{‰}$ (2SD)。

锆石 FC1 第二组 20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 5.53‰ ~ 6.21‰(图 3c), 单点误差介于 0.09‰ ~ 0.41‰, 平均值为 0.18‰(2SE), 所有测点无明显的异常值或孤立值。20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $5.73\text{‰} \pm 0.35\text{‰}$ (2SD)。

2.1.3 第 2 号靶分析结果

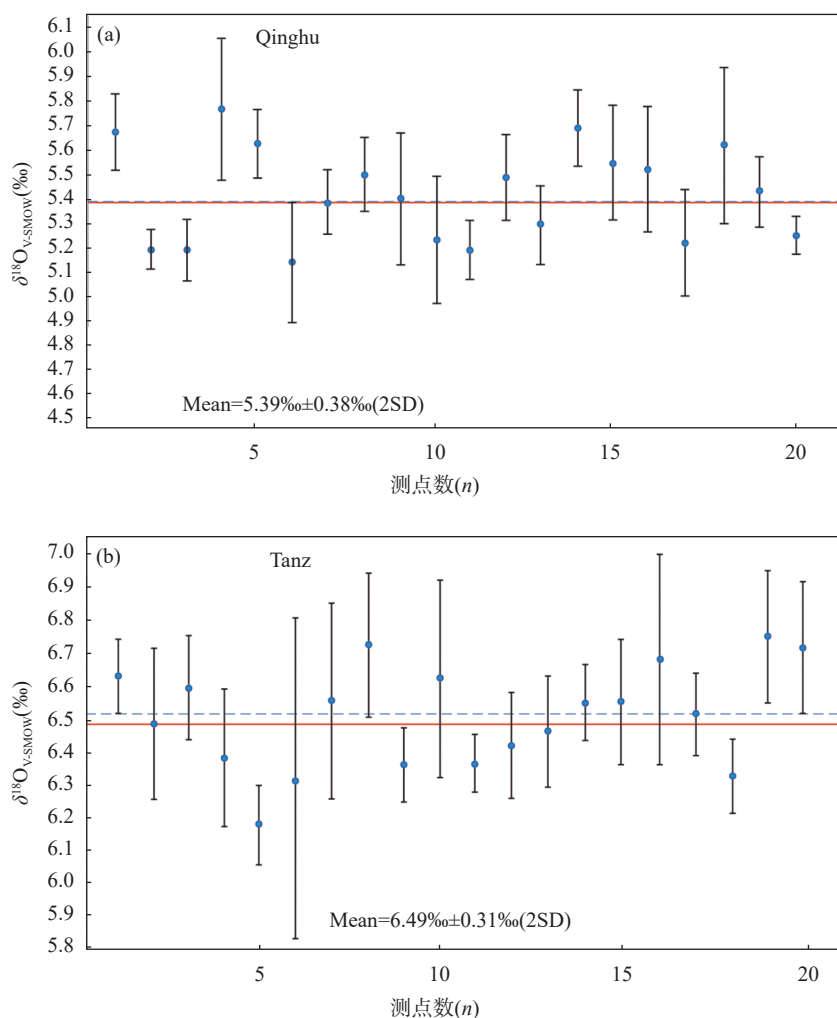
锆石初始标样 Qinghu 的 20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 5.15‰ ~ 5.77‰(图 4a), 单点误差介于 0.07‰ ~ 0.32‰, 平均值为 0.18‰(2SE)。所有测点无明显的孤立值, 20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值 $5.39\text{‰} \pm 0.38\text{‰}$ (2SD)。

锆石 Tanz 的 20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 6.18‰ ~ 6.75‰(图 4b), 单点误差介于 0.11‰ ~ 0.50‰, 平均值为 0.20‰(2SE), 所有测点无明显的异常值或孤立值。20 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $6.49\text{‰} \pm 0.31\text{‰}$ (2SD)。

2.2 测试结果准确性分析

2.2.1 锆石标样 $\delta^{18}\text{O}$ 值准确性

第 1 号靶锆石 R33 第一组 15 个和第二组 20 个测点结果显示 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值分别为 $5.62\text{‰} \pm 0.45\text{‰}$ (2SD) 和 $5.55\text{‰} \pm 0.54\text{‰}$ (2SD), 与 Valley 等^[1]推荐值 ($\delta^{18}\text{O}=5.55\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$) 在 2SD 误差范围内一致。Avila 等^[26]使用 SHRIMP SI 对锆石标样 R33 进行了测试, $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $5.61\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$ (2SD, $n=25$)、 $5.67\text{‰} \pm 0.28\text{‰}$ (2SD, $n=20$) 和 $5.52\text{‰} \pm 0.34\text{‰}$ (2SD, $n=20$)。通过对比发现, 本次测试 R33 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均



红色实线代表该组平均值, 蓝色虚线代表标样推荐值。蓝色实心圆代表测点 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 误差棒为 2SE。

图4 锆石标样 Qinghu 和 Tanz 的氧同位素分析结果

Fig. 4 Results of oxygen isotope analysis on zircon standard samples Qinghu and Tanz.

值介于 Avila 测试 5.52‰和 5.67‰之间,表明本次测试的 R33 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是准确的。

第 1 号靶锆石 FC1 第一组 15 个和第二组 20 个测点结果显示 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值分别为 5.71‰ $\pm$ 0.21‰(2SD) 和 5.73‰ $\pm$ 0.35‰(2SD), 与 Fu 等^[28] 推荐值 ($\delta^{18}\text{O}$ =5.61‰ $\pm$ 0.14‰) 在 2SD 误差范围内一致。Avila 等^[26] 使用 SHRIMP SI 对锆石标样 FC1 进行了测试, $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 5.83‰ $\pm$ 0.66‰(2SD, n =34)、5.57‰ $\pm$ 0.36‰(2SD, n =40)、5.61‰ $\pm$ 0.31‰(2SD, n =20)、5.69‰ $\pm$ 0.47‰(2SD, n =22)、5.73‰ $\pm$ 0.48‰(2SD, n =93) 和 5.56‰ $\pm$ 0.29‰(2SD, n =25)。通过对比发现,本次测试 FC1 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值介于 Avila 测试 5.56‰和 5.73‰之间,表明本次测试的 FC1 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是准确的。

第 2 号靶锆石 Tanz 的 20 个测点结果显示 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 6.49‰ $\pm$ 0.31‰(2SD), 与 Hu 等^[29] 推荐值 ($\delta^{18}\text{O}$ =6.52‰ $\pm$ 0.28‰) 在 2SD 误差范围内一致。Hu 等^[29] 使用 CAMECA IMS-1280 对锆石标样 Tanz (T32、T132、T142 和 T366) 分别在中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室和中国科学院广州地球化学研究所进行了测试。中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室测试的 T32、T132、T142 和 T366 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值分别为 6.65‰ $\pm$ 0.32‰(2SD, n =50)、6.40‰ $\pm$ 0.28‰(2SD, n =29)、6.56‰ $\pm$ 0.25‰(2SD, n =30) 和 6.56‰ $\pm$ 0.33‰(2SD, n =30)。中国科学院广州地球化学研究所测试的 T32、T132、T142 和 T366 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值分别为 6.57‰ $\pm$ 0.35‰(2SD, n =52)、6.60‰ $\pm$ 0.22‰(2SD, n =49)、6.69‰ $\pm$ 0.42‰(2SD, n =64) 和 6.66‰ $\pm$ 0.36‰(2SD, n =45)。通过对比发现,本次测试 Tanz 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值介于 Hu 等^[29] 测试值 6.40‰和 6.69‰之间,表明本次测试 Tanz 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是准确的。

2.2.2 内在和外在精度对比

在测试精度方面,本次测试锆石样品 Temora 2、R33、FC1、Qinghu 和 Tanz 结果表明,锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 单点内在分析精度优于 0.30‰(2SE), 外在精度优于 0.50‰(95% 置信区间)。夏小平等^[30] 使用 Cameca IMS 1280-HR 仪器对标准锆石 91500、Qinghu、Temora 2 进行测试, $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度达到 0.30‰(2SD)

以内。龙涛等^[24] 使用 SHRIMP IIe 对锆石 91500、Temora 2 进行测试, 获得 $\delta^{18}\text{O}$ 单点内在精度优于 0.15‰(1SD), 外在精度优于 0.50‰(95% 的置信区)。Avila 等^[26] 使用 SHRIMP SI 对锆石标样 Temora 2、FC1、R33、QGNG 和 Plešovice 进行测试, $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度优于 0.40‰(2SD)。综合对比分析认为,本次在 SHRIMP V 开展锆石氧同位素测试精度整体可以媲美美国内外原有 SHRIMP IIe 和 SHRIMP SI 仪器。

3 结论

利用第五代高灵敏度、高分辨率二次离子质谱仪 (SHRIMP V) 建立了锆石氧同位素微区原位分析方法。通过对锆石标准样品 Temora 2、R33、FC1、Qinghu 和 Tanz 测试结果表明,所获得的 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果与标样参考值在误差范围内一致,验证了仪器的准确度、精密度和稳定性。该方法可使锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 单点内在分析精度优于 0.30‰(2SE), 外在精度优于 0.50‰以内 (95% 置信区间), 测试精度整体上可以媲美美国内外原有 SHRIMP 系列仪器。

本次研究验证了通过升级压电陶瓷驱动的高真空样品台,可提高样品分析室的真空度 (稳定维持在 2.5×10^{-8} torr 以内), 进一步提高了其极限真空 (原有 SHRIMP 为 4.0×10^{-8} torr)、提高了重复定位能力 (小于 1 μm) 和分辨力 (最小步长 0.5 μm), 更有利于氧等稳定同位素分析精度提高,并为以后传统无水矿物水含量的测试提供了可能。但是,由于实验室锆石氧同位素标样种类受限原因,本次研究测试的锆石标样种类偏少,今后可以尝试开展更多锆石标样的样品测试,同时对测试条件进行优化,从而进一步挖掘 SHRIMP V 仪器潜能。

致谢: 在论文修改过程中,中国地质科学院地质研究所范润龙研究员和中国科学院地球化学研究所傅斌研究员给予了指导意见,SHRIMP V 安装调试得到了澳大利亚科学仪器公司 Ian Williams、John Hyder、John Foster 和 Peter Lanc 等专家,以及敦仪 (北京) 科技发展有限公司的帮助。论文的完善得益于匿名审稿专家细致的评阅,他们提出诸多宝贵修改意见和建议,谨此一并致谢!

Oxygen Isotope *In Situ* Microanalysis of Zircon by SHRIMP V

WEI Pengfei¹, GENG Ke^{1*}, LIU Jianhui², ZHANG Yan¹, LI Dapeng¹, CAI Na¹, ZHANG Chao¹, LIU Qiang¹, XIE Wei¹

- (1. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization, Ministry of Natural Resources; Shandong Provincial Key Laboratory of Metallogenic Geological Processes and Resource Utilization in Metallic Minerals, Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China;
2. Beijing SHRIMP Center, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) An *in situ* oxygen isotope analytical method for zircon was established by SHRIMP V, which can be applied to the study of precious samples from the moon and planets.
- (2) By upgrading the high vacuum sample platform driven by piezoceramics, the ultimate vacuum, repeat positioning ability and resolution of SHRIMP V were improved.
- (3) $\delta^{18}\text{O}$ testing results of Temora 2 and other zircon standard samples verified the accuracy, precision and stability of SHRIMP V, indicating that it runs well.

ABSTRACT: Oxygen isotope analysis can provide important genetic information for the formation and evolution of rocks, hydrothermal fluids, and mineral deposits. It is a powerful tool for petrology and mineral deposits research. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is widely used for oxygen isotopes analysis of accessory minerals such as zircon with its advantage of its unique *in situ* microanalysis. However, since the advent of SHRIMP, there has always been a problem of sample chamber vacuum damage caused by heating and deflation during the movement of the sample stage. In order to maintain a stable high level of vacuum in the sample chamber and ensure the accuracy of oxygen isotope testing, an *in situ* microanalytical method of oxygen isotopes in zircon was established by using the fifth generation of sensitive high resolution ion microprobe (SHRIMP V) with an upgraded piezoceramics driven high vacuum sample stage. The instrument conditions include: the primary ion intensity of 3nA, electron gun energy of -1.9keV, beam spot size of 25 μm , source slit width of 120 μm , and slit widths of both $^{18}\text{O}^-$ and $^{16}\text{O}^-$ receivers of 300 μm . The system was adjusted by using zircon standard samples Temora 2 and Qinghu, and the obtained signal intensity of ^{16}O was 1.2×10^9 cps. The standard samples R33, FC1 and Tanz were also tested. The results showed that the analysis values of $\delta^{18}\text{O}$ for zircon standard samples were consistent with the reference values within the error range. Internal analysis accuracy was better than 0.30‰ (2SE), and the external accuracy was better than 0.50‰ (2SD). The overall testing accuracy of zircon oxygen isotope analysis by SHRIMP V was comparable to that of existing SHRIMP series instruments in China and abroad, which verified the accuracy, precision and stability of SHRIMP V. After upgrading the high vacuum platform, the sample chamber vacuum stability of the SHRIMP V was maintained within 2.5×10^{-8} torr (original SHRIMP is 4.0×10^{-8} torr), which further improves the ultimate vacuum, repeat positioning ability and resolution. Besides, it is more conducive to the analysis of stable isotopes such as oxygen and provides the possibility for the future testing of water content in traditional anhydrous minerals.

KEY WORDS: oxygen isotopes; SHRIMP V; high vacuum sample stage; zircon; *in situ* microanalytical method

参考文献

- [1] Valley J W. Oxygen isotopes in zircon[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53: 343–385.
- [2] 李铁军. 氧同位素在岩石成因研究的新进展[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(6): 841–849.
Li T J. Progress in the application of oxygen isotopes in the study of petrogenesis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(6): 841–849.
- [3] 张建锋, 刘汉彬, 石晓, 等. 五氟化溴法测定硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成的影响因素研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 45–54.
Zhang J F, Liu H B, Shi X, et al. Study on influence factors for determination of oxygen isotopic composition of silicates and oxide minerals by BrF₅ method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 45–54.
- [4] Wang X L, Tang M, Moyon J, et al. The onset of deep recycling of supracrustal materials at the Paleo-Mesoarchean boundary[J]. *National Science Review*, 2022, 3: 009.
- [5] 陈意, 胡兆初, 贾丽辉, 等. 微束分析测试技术十年(2011~2020)进展与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(1): 1–35, 253.
Chen Y, Hu Z C, Jia L H, et al. Progress of microbeam analytical technologies in the past decade (2011—2020) and prospect[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(1): 1–35, 253.
- [6] 李献华, 李武显, 王选策, 等. 幔源岩浆在南岭燕山早期花岗岩形成中的作用: 锆石原位 Hf-O 同位素制约[J]. *中国科学: 地球科学*, 2009, 39(7): 872–887.
Li X H, Li W X, Wang X C, et al. Role of mantle-derived magma in genesis of early Yanshanian granites in the Nanling Range, South China: *In situ* zircon Hf-O isotopic constraints[J]. *Science China Series D-Earth Science*, 2009, 39(7): 872–887.
- [7] Whitehouse M J, Nemchin A A. High precision, high accuracy measurement of oxygen isotopes in a large Lunar zircon by SIMS[J]. *Chemical Geology*, 2009, 261(1-2): 32–42.
- [8] 董春艳, 万渝生, 龙涛, 等. 华北克拉通大青山—集宁地区古元古代变质沉积岩的锆石氧同位素组成: SHRIMP 微区原位分析[J]. *岩石学报*, 2016, 32(3): 659–681.
Dong C Y, Wan Y S, Long T, et al. Oxygen isotopic compositions of zircons from Paleoproterozoic metasedimentary rocks in the Daqingshan—Jining area, North China Craton: *In situ* SHRIMP analysis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(3): 659–681.
- [9] Che X C, Nemchin A, Liu D Y, et al. Age and composition of young basalts on the Moon, measured from samples returned by Chang'e-5[J]. *Science*, 2021, 374: 887–890.
- [10] Li Q L, Zhou Q, Liu Y, et al. Two-billion-year-old volcanism on the Moon from Chang'e-5 basalts[J]. *Nature*, 2021, 600: 54–58.
- [11] 周强, 李金英, 梁汉东, 等. 二次离子质谱 (SIMS) 分析技术及应用进展[J]. *质谱学报*, 2004, 25(2): 113–120.
Zhou Q, Li J Y, Liang H D, et al. Recent developments on secondary ion mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(2): 113–120.
- [12] 宋彪, 张玉海, 刘敦一. 微量原位分析仪器 SHRIMP 的产生与锆石同位素地质年代学[J]. *质谱学报*, 2002, 23(1): 58–62.
Song B, Zhang Y H, Liu D Y. Introduction to the naissance of SHRIMP and its contribution to isotope geology[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2002, 23(1): 58–62.
- [13] 吕畅, 王浩, 杨进辉, 等. 华北克拉通始太古代演化——来自冀东 38 亿年片麻岩锆石 Hf-O 同位素的记录[J]. *岩石学报*, 2024, 40(3): 689–701.
Lyu C, Wang H, Yang J H, et al. Eoarchean evolution of the North China Craton: Zircon Hf-O isotopic evidence of the ca. 3.8Ga gneiss from Eastern Hebei Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2024, 40(3): 689–701.
- [14] 李秋耘, 杨志明, 王瑞, 等. 西藏驱龙矿区中新世侵入岩锆石微量和 Hf-O 同位素研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2021, 40(6): 1023–1048.
Li Q G, Yang Z M, Wang R, et al. Zircon trace elemental and Hf-O isotopic compositions of the Miocene magmatic suite in the giant Qulong porphyry copper deposit, Southern Tibet[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2021, 40(6): 1023–1048.
- [15] Aubert M, Williams I S, Boljkovac K, et al. *In situ* oxygen isotope micro-analysis of faunal material and human teeth using a SHRIMP II: A new tool for palaeoecology and archaeology[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2012, 39(10): 3184–3194.
- [16] 刘浴辉, 唐国强, 凌潇潇, 等. 二次离子质谱技术在季节分辨石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 分析中的应用[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(9): 1316–1323.
Liu Y H, Tang G Q, Ling X X, et al. Speleothem annual layers revealed by seasonal SIMS $\delta^{18}\text{O}$ measurements[J]. *Science China Earth Sciences*, 2015, 45(9): 1316–1323.
- [17] 周丽芹, Williams I S, 刘建辉, 等. 牙形石 SHRIMP 微区原位氧同位素分析方法[J]. *地质学报*, 2012, 86(4):

- 611–618.
- Zhou L Q, Williams I S, Liu J H, et al. Methodology of SHRIMP *in-situ* O isotopes analysis on conodont[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(4): 611–618.
- [18] 周玲, 千琳勃, 赵素梅, 等. 基于耳石核心氧同位素 SHRIMP 分析研究青海湖裸鲤繁殖特征[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(3): 464–477.
- Zhou L, Qian L B, Zhao S M, et al. Analyzing the reproductive characteristics of the Naked Carp *Gymnocypis Przewalskii* (Kessler) based on the oxygen isotopes of otolith core using SHRIMP[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(3): 464–477.
- [19] 李献华, 唐国强, 龚冰, 等. Qinghu(清湖) 锆石: 一个新的 U-Pb 年龄和 O, Hf 同位素微区分析工作标样[J]. *科学通报*, 2013, 58: 1954–1961.
- Li X H, Tang G Q, Guo B, et al. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58: 1954–1961.
- [20] 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 等. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(3): 310–327.
- Li Q L, Yang W, Liu Y, et al. Ion microprobe microanalytical techniques and their applications in Earth sciences[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(3): 310–327.
- [21] Treble P C, Schmitt A K, Edwards R L, et al. High resolution secondary ionisation mass spectrometry (SIMS) $\delta^{18}\text{O}$ analyses of Hulu Cave speleothem at the time of Heinrich Event 1[J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(3–4): 197–212.
- [22] Kita N T, Ushikubo T, Fu B, et al. High precision SIMS oxygen isotope analysis and the effect of sample topography[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1–4): 43–57.
- [23] Ickert R B, Hiess J, Williams I S, et al. Determining high precision, *in situ*, oxygen isotope ratios with a SHRIMP II: Analyses of MPI-DING silicate-glass reference materials and zircon from contrasting granites[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1–2): 114–128.
- [24] 龙涛, 石坚, 包泽民, 等. 边缘效应和几何效应对 SHRIMP IIe MC 氧同位素分析精度影响[J]. *分析化学*, 2015, 43(12): 1888–1894.
- Long T, Shi J, Bao Z M, et al. Influence of edge effect and X-Y effect on measurement precision in sensitive high resolution ion microprobe IIe MC oxygen isotopes analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(12): 1888–1894.
- [25] 刘敦一, 王晨. 国家科技基础条件平台——北京离子探针中心[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4): 753–756.
- Liu D Y, Wang C. The Beijing SHRIMP Centre, National Science and Technology Infrastructure[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(4): 753–756.
- [26] Avila J N, Ireland T R, Holden P, et al. High-precision, high-accuracy oxygen isotope measurements of zircon reference materials with the SHRIMP-SI[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(1): 85–102.
- [27] 杨之青, 刘敦一, 房建国, 等. 高分辨二次离子质谱超高真空样品台的研制[J]. *质谱学报*, 2016, 37(5): 408–413.
- Yang Z Q, Liu D Y, Fang J G, et al. Innovative high resolution 3D sample stage in ultra-high vacuum for SIMS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2016, 37(5): 408–413.
- [28] Fu B, Bröcker M, Ireland T, et al. Zircon U-Pb, O, and Hf isotopic constraints on Mesozoic magmatism in the Cyclades, Aegean Sea, Greece[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2015, 104: 75–87.
- [29] Hu Z C, Li X H, Luo T, et al. Tanz zircon megacrysts: A new zircon reference material for the microbeam determination of U-Pb ages and Zr-O isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 2715–2734.
- [30] 夏小平, 雷斌, 杨晴, 等. 锆石 SIMS 氧同位素测试进展[J]. *地质学报*, 2015, 89(S1): 88–89.
- Xia X P, Lei B, Yang Q, et al. Progress in zircon SIMS oxygen isotope testing[J]. *Acta Geological Sinica*, 2015, 89(S1): 88–89.