

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

串联柱固相萃取系统研制

彭德义, 徐进勇, 王彤*

成都理工大学 地球科学学院 材料与化学化工学院, 成都 610059

样品分离富集是金属同位素准确测定的关键环节, 离子交换柱分离是主要的手段; 复杂样品通常需要进行多次离子交换柱分离。本文针对多级离子交换柱分离应用特点, 研发了串联多级固相萃取柱装置。其包括试剂存储单元、注射泵单元、样品加载单元、多级萃取柱单元、缓冲管单元、收集单元以及自动控制单元。该固相萃取系统具有多个同时工作的平行通道, 各通道相互独立; 该系统可对溶液(淋洗液、样品溶液)进行在线的化学处理(包括调节 pH、调节

溶液介质、沉淀反应等); 该系统可根据实验需求串联多级固相萃取柱。该系统的样品加载管、固相萃取柱以及缓冲管等, 都设置为规格型号可调节。

该固相萃取系统与流体接触部件均由耐腐蚀的高分子材料制作; 系统具备耐强化学腐蚀的能力, 无暴露于腐蚀性气体氛围的金属部件; 同时具有超微量金属杂质, 避免了样品处理过程中的污染问题。整个系统实现了高度自动化, 明显提高了样品前处理的效率。

基金项目: 国家自然科学基金(41873014)

第一作者简介: 彭德义(1996-), 硕士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: 215447139@qq.com

*通信作者简介: 王彤(1972-), 实验师. E-mail: 747117490@qq.com

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

DS-MC-ICP-MS 法高精度测定地质标准样品的 稳定 Sr 同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)

陈栩琦^{1*}, 曾振², 于慧敏^{1,3}, 孙楠¹, 黄方^{1,3}

1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;
2. 中国科学院南京土壤研究所 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008;
3. 中国科学院比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

近年来, 得益于高精度稳定 Sr 同位素分析方法的发展, 稳定 Sr 同位素在同位素地球化学领域越来越受到重视, 在表生地球化学、地球内生作用及陨石等方面的研究都取得了重要成果。本研究应用双稀释剂法在多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 上建立了 Sr 同位素 ($\delta^{88/86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 分析方法, 并报道了 19 个地质标准样品的稳定 Sr 同位素数据。在化学流程方面, 采用阳离子树脂 (AG50W-X12, 200~400 目) 对样品进行两柱分离, Sr 的回收率高于 99%。在质谱分析方面, 应用 ^{84}Sr - ^{87}Sr 双稀释剂对仪器测试过程中产生的质量相关分馏进行校正, 并通过对比实验对基质元素、双稀释剂用量、背景信号积累以及样品和标样之间 Sr 浓度匹配的潜在影响进行了评估。

我们通过测量两种合成溶液及 3 个 USGS 岩石学

标样来评估分析方法的准确度和精确度。两个合成溶液的测量值分别为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710237 \pm 0.000016$ (2SD, $n = 6$)、 $\delta^{88/86}\text{Sr} = -0.01\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ (2SD, $n = 16$) 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710243 \pm 0.000014$ (2SD, $n = 5$)、 $\delta^{88/86}\text{Sr} = -0.02\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ (2SD, $n = 14$), 与理论值一致。玄武岩标样 BHVO-2、安山岩标样 AGV-2 和花岗岩标样 G-2 的 Sr 同位素数据皆与前人的结果一致。我们还将一种纯 Sr 溶液 USTC-Sr 作为实验室内标进行了长达两年的测量, 其长期重现性为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708652 \pm 0.000019$ (2SD, $n = 23$)、 $\delta^{88/86}\text{Sr} = 0.11\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ (2SD, $n = 279$)。基于我们建立的方法, 我们报道了包括 8 个岩浆岩、1 个变质岩、3 个沉积岩和 7 个土壤在内的 19 个地质标准样品的 Sr 同位素组成。这些样品中 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 的变化高达 0.23‰, 说明稳定 Sr 同位素在研究岩浆过程和表生地球化学过程中存在重要潜力。

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

一套 (3 个) 新的微区元素和同位素分析标准物质

吴石头*, 杨岳衡, 王浩, 黄超, 许蕾, 谢烈文, 杨进辉

中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

标准物质在 LA-ICP-MS 分析过程中扮演着重要角色, 如定量校准、质量监控、调试仪器等, 因此标准物质研制是该技术的重要研究内容。当前用于 LA-ICP-MS 的标准物质绝大多数为国外研制, 如美国国家标准局 NIST SRM 610, -612, -614 系列, 德国马普协会的 MPI-DING 系列, 美国地质调查局 USGS 系列等。我们国家在这一方面起步较晚、基础薄弱, 国家地质实验测试中心于 2011 年研制了一套 CGSG 玻璃标准物质, 目前正在协作定值中。

LA-ICP-MS 微区元素分析标准物质主要分为地质样品玻璃和人工合成玻璃。地质样品玻璃与未知样品基体匹配良好, 但由于其天然成分的原因, 某些元素含量很低, 不适合用作定量校准, 因此地质样品玻璃多用于质量监控。人工合成玻璃是采用化学物质按配方配制而成, 如 NIST 系列和 USGS GS 系列, 其微量元素可呈梯度变化, 常常用于定量分析校准。最常用的 NIST 系列有一定的缺陷, 如主量成分基体不匹配、挥发分元素不均一等, 而 USGS GS 系列标准物质已不在 USGS 网站上出售。基于此, 我们研制了

一套 (3 个) 安山岩微区分析标准物质, 该标准物质为安山岩主量成分, 不同于 NIST 系列 (非地质基体) 和 USGS GS 系列 (玄武岩基体), 丰富了人工合成微区标准物质的基体类别。

本套安山岩微区标准物质共有三个微量元素梯度, 分别为 500, 50 和 5 $\mu\text{g/g}$, 对应名称为 ARM-1, -2 和 -3。三个标准物质均包含了稀土元素在内的 53 种元素, 可以满足绝大多数应用需求。该套标准物质采用超纯化学试剂为原料, 在高温 1600 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融并搅拌制备而成。高温 1600 $^{\circ}\text{C}$ 和搅拌浆搅拌可能会导致易挥发元素的损失, 但该技术可有效保证样品的均匀性。本文将详细介绍该套标准物质的原材料来源与制备工艺、均匀性检验和实验室联合定值结果。

近年来, 微区同位素分析和铁价态 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) 分析受到广泛关注, 为此我们系统标定了其测定了 Li-B-Si-O-Mg-Sr-Nd-Hf-Pb 同位素比值和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值。该套标准物质是非常好的同位素和铁价态微区分析标准物质。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

铌铁矿族矿物 MC-ICP-MS Lu-Hf 同位素分析研究

汤志敏¹, 车旭东^{1*}, 杨岳衡^{2*}, 吴福元², 王汝成¹, 杨进辉²

1. 南京大学 地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

铌钽成矿尤其是钽成矿的最主要成矿类型是花岗伟晶岩型及稀有金属花岗岩型, 铌铁矿族矿物 [(Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆] 是铌钽一类主要矿石矿物, 具有富 Hf ($100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$), 相对贫 Yb, Lu 等特征, 使其非常适合作为 Lu-Hf 同位素示踪的对象。其本身也是铌钽主要经济矿物, 能够直接获得铌钽成矿的物源信息。因此, 准确测定铌铁矿族矿物的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值显得尤为重要。

本研究通过测定不同 Ta/Hf 比例的 Ta-Hf 混合标准溶液, 表明大量 Ta 存在严重影响 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值测定, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值随着 Ta 量的升高而增大。为了 MC-ICP-MS 准确测定铌铁矿族矿物的 Lu-Hf 同位素, 我们建立了两次离子交换柱 (Ln Spec 和 AG1-X8) 的分离流程, 实现了主量 Ta 与微量 Hf 之间的有效分离; 同时, 我们也建立了激光原位 (LA-MC-ICP-MS) 测定铌铁矿族矿物 Hf 同位素的新方法, 由于 ^{180}Ta 强峰严重拖尾, 影响到 ^{180}Hf 和 ^{179}Hf 同位素测定, 首次提出了 Hf 质量歧视因子采用 $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 1.4672$ 校正, 而不是传统的 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$, 该新校正可以得到准确的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值, 并得到溶液方法的验证。

利用上述方法我们对来自中国和非洲的 4 个铌

铁矿族矿物样品进行了溶液和激光原位分析: 来自南平伟晶岩铌铁矿 NP-2, 其 $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb})=0.34$, 年龄为 $\sim 387 \text{ Ma}$, 溶液获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -12.9 ± 1.1 ($n=4$), 激光获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -12.5 ± 3.9 ($n=21$), 该结果也与该伟晶岩已发表的锆石 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值 $-13.81 \sim -11.60$ (Tang et al., 2017) 完全一致; 来自非洲铌锰矿 U-1, 其 $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb})=0.46$, 年龄为 $\sim 971 \text{ Ma}$, 溶液获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -11.3 ± 1.4 ($n=3$), 激光获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -8.6 ± 5.6 ($n=29$); 来自非洲的铌铁矿 U-3, 其 $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb})=0.32$, 年龄为 $\sim 966 \text{ Ma}$, 溶液获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -16.5 ± 0.9 ($n=4$), 激光获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -14.9 ± 1.4 ($n=22$); 来自非洲马达加斯加的铌铁矿 Coltan139, 其 $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb})$ 比值为 0.11, 年龄为 $\sim 505 \text{ Ma}$, 溶液获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -17.7 ± 0.2 ($n=3$), 激光获得的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -18.4 ± 3.5 ($n=20$)。激光与溶液的结果在误差范围内一致, 这充分说明我们的方法对于准确测定铌铁矿族矿物的 Lu-Hf 同位素是可靠的。结合铌铁矿族矿物的 U-Pb 年龄, 该方法在示踪稀有金属矿床物源信息具有广阔的应用前景。

我们的方法论文作为封面文章发表于 JAAS 第 8 期 (J. Anal. At. Spectrom., 2021, 36, 1643-1656)。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (91855209, 41525012, 41672065), 中科院地质与地球物理研究所重点部署项目 (IGGCAS-201902)

第一作者简介: 汤志敏 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 成岩成矿矿物学. E-mail: zmintang@163.com

*通信作者简介: 车旭东, 副教授, 研究方向: 稀有金属成矿. E-mail: xdche@nju.edu.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

微区褐帘石 U-Th-Pb 年龄与 Sm-Nd 同位素标准物质研究

杨明^{1,2}, 杨岳衡^{1,2*}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049

Allanite is a common accessory mineral that preferentially incorporates considerable amounts of Th, U and light rare earth elements (LREE) in its structure, making it a useful mineral for in situ U-Th-Pb dating and Sm-Nd isotope analysis. Here, we present in situ U-Th-Pb ages and Sm-Nd isotopic compositions for nine allanite samples considered as potential standard candidates (CAPb, Tara, Daibosatsu, LE40010, LE2808, A007, A011, A012, SQ-51), with ages ranging from ~2650 Ma to ~12 Ma. Our study indicates that Daibosatsu and LE40010 have a relatively homogeneous Sm-Nd isotopic

composition and, thus, can serve as primary reference materials for Sm-Nd microanalysis. Instead, CAPb, Tara, LE2808, A007, A011, A012 all show homogeneous initial Nd isotopic composition and can be used as secondary reference materials for Sm-Nd micro analysis. CAPb allanite can serve as ideal primary reference materials for in situ Th-Pb dating. CAPb, LE2808, LE40010, A007, A011, A012 can serve as good secondary reference materials for in situ U-Pb dating. Daibosatsu is suitable as secondary reference material for Cenozoic Th-Pb dating to monitor data reproducibility.

第一作者简介: 杨明(1993-), 博士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: ansonyoung_ym@163.com

*通信作者简介: 杨岳衡, 正高级工程师, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

An improved procedure for the determination of trace elements in silicate rocks using NH_4HF_2 digestion

张晨, 张文*, 胡兆初, 何焘

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

Knowledge of the elemental compositions in geological samples is of high significance to research in earth science. For whole-rock elemental analysis, the sample complete digestion is essential to obtain accurate analytical results. In recent years, the NH_4HF_2 digestion has been proposed as for geological samples dissolution. However, the NH_4HF_2 digestion requires 3 hours of sample evaporation and 6 hours of residues re-dissolution. In this study, a PTFE beaker which can withstand 300 °C was designed to increase the evaporation temperature, shorting the evaporation time to 15 minutes. Further investigations found that the insoluble fluoride residues

would form in the high temperature evaporation stage and significantly influenced the recoveries of Sc, Y, rare earth elements and Th. Among the tested strategies to suppress the formation of fluorides, the microwave heating method was the most efficient and robust. The optimized NH_4HF_2 digestion shortened the sample evaporation and re-dissolution times from 9 hours to 21 minutes, significantly reducing the time consumed for sample evaporation by a factor of ~26. A suite of silicate rock reference materials was analyzed. The results of most elements were in agreement with the reference values with a measurement bias of < 10 %.

基金项目: 国家自然科学基金(41973013)

第一作者简介: 张晨(1992-), 硕士研究生, 研究方向: 分析地球化学.

*通信作者简介: 张文(1985-), 副研究员, 研究方向: 分析地球化学. E-mail: tuyaken@hotmail.com

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

Determination of the isotopic composition of an enriched hafnium spike by MC-ICP-MS using a regression model

Lin Ran^{1,2}, Lin Jie^{1,2*}, Zong Ke-qing^{1,2}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

For the samples of Hf-Yb mixture, the isobaric interference and mass bias calibrated by the accepted Yb isotopic ratios, which leads to a significant lack of correction for ¹⁷⁶Hf, which is proportional to the ratio of Yb/Hf. The range of the accepted values for isotopic ratios within the Yb isotopic system is wide and incorrect, which all obtained with modern mass spectrometers, likely lies with the equally large range in normalizing ratios used. In this study, we report the first independent measurements of ytterbium isotopic composition using multi-collector ICPMS in three commercial Yb materials. The regression model was used to correct for the instrumental isotopic fractionation (mass bias) using NIST SRM 989 isotopic rhenium as the primary calibrator. The regression model is based on a short 15-min measurement sessions at

varying ICP plasma power.

In this vein, corrections to mass bias and isobaric interference are necessary. The aim of this study was to provide the first calibrated isotopic composition determination of ytterbium by MC-ICP-MS using the regression mass bias correction model and NIST SRM 989 isotopic rhenium as a primary standard, without assuming the identical mass bias for the Yb and Re. Additionally, five new certified reference materials (BW, GSB, NCS, Alfa Yb and GBW Yb Standard Solutions) for Yb isotopic composition is produced which can be used not only as a mass bias correction primary standard but also for Yb isotopic ratio measurements in geological, environmental, and medical sciences. Especially for the analysis of Hf isotope composition in zircon.

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

基于钒钛磁铁矿尾矿的元素光化学蒸气发生及其应用

曝浩琳, 余莹, 高英

成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059

光化学蒸气发生法 (photochemical vapor generation, PVG) 作为一种新型样品引入技术, 继承了传统 CVG 的进样效率高的优点。该方法利用低分子质量有机酸 (low molecular weight organic acids, LMWOAs) 光分解产生的自由基或电子将溶液中目标分析物转化为挥发、半挥发性物质。相比于传统的 CVG, PVG 更简单、绿色环保。但是某些元素的 PVG 效率很低, 需在体系中加入光催化剂, 以提高元素光化学发生效率, 从而实现痕量-超痕量元素的准确分析。常用的光催化剂包括过渡金属离子和纳米半导体材料等。含铁氧化物或者天然的含铁矿物材料作为催化剂已成功应用于有机污染物光降解中。我国钒钛磁铁矿资源丰富, 开采后残留有大量的尾矿。这些尾矿由于其品位低而无法有效利用, 但仍然含有大量过渡金属元素以及与矿物相同的物质组分及结构。迄今为止, 基于天然矿物材料的化学蒸气发生还未见相关的报道。

本文以 As(III) 为例, 建立了基于 nano-Fe₃O₄ 和钒钛磁铁矿尾矿辅助 As 的光化学蒸气发生法。考察了可能影响 As 的光化学蒸气发生的条件, 包括低分子质量有机酸的种类及其浓度、钒钛磁铁矿尾矿的用量、光照时间、载气流速。实验结果表明, 在最佳实验条件下, 方法的检出限为 0.01 ng/mL, 连续测定 7 次 1 ng/mL As 标准溶液, RSD 为 2.9%, 精密度良好。与 nano-Fe₃O₄ 的体系相比, 钒钛磁铁矿尾矿体系的灵敏度提高了约 4 倍, 但由于天然矿物中 As 的含量较高, 导致空白值较高, 方法检出限偏高。论文对可能机理进行了考察, 通过 GC-MS 对产生的挥发性物质进行定性分析, 发现挥发性物质主要为三甲基砷 [As(CH₃)₃]; 通过 EPR 检测 PVG 介质光化学反应中产生的自由, 发现主要为 •CO、•CH₃。相关的研究对开发新型光催化材料, 了解钒钛磁铁矿尾矿的环境效应及综合利用提供新的思路。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

一种基于 1M HCl 淋滤相态提取的沉积物主、微量元素分析方法

徐娟, 郭玉龙, 杨守业

同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

自然界中元素的活动性、迁移及与生物相关的地球化学过程, 主要取决于其化学相态, 即赋存形态, 而不是总量, 因此化学相态分析是元素地球化学研究的关键之一。由于自然样品化学相态的复杂性, 近几十年来, 中外不少研究学者对元素赋存形态的研究一直在不断改进和完善。其中, 1 M HCl 淋滤提取法是一种比较常见的方案, 在河流沉积物、海洋沉积物和黄土沉积物中得到了广泛的应用。沉积物经 1 M HCl 淋滤后的酸溶相(上清液)代表的是悬浮沉积物中较为活性的部分, 酸不溶组分(残渣态)代表比较稳定的硅酸盐为主的碎屑组分, 可以较好地指示物源。其中 SiO_2 含量的数据在深入研究矿物分选作用和粒度分异作用等地球化学过程时, 具有非常重要的作用。但残渣态在用 HF-HNO_3 消解时, Si 会以 SiF_4 的形式挥发损失掉。虽然 SiO_2 含量可以通过碱熔法得到, 但碱熔法步骤繁琐、流程较长, 使用助熔剂时又容易引起污染和损失, 且消耗的样品量较多, 通常需 0.5~3g 的干燥粉末样品。由于钻孔等样品的层位样品

量非常有限, 在实际分析过程中要想得到包括 Si 在内的所有常用主、微量元素, 利用目前通用的实验方法, 面临很大的困难。

本文建立了一种简单、快速的计算方法, 在分析地质样品的上清液和残渣态元素组成时, 通过计算同时获得 SiO_2 含量, 不仅节约了人力和时间成本, 还有效降低了样品的消耗量。采用浓度 1 M 高纯盐酸对~0.3g 样品进行淋滤, 得到酸溶态与残渣态。然后根据归一化的方法, 由酸溶态和残渣态的主、微量元素含量占比, 来计算出 SiO_2 含量和全岩中各主、微量元素含量。实现了一份样品, 一个流程, 同时得到上清液, 残渣态及全岩样品中所有主量、微量元素含量。对 5 个地质样品 GSR4, GSR5, GSR6, GSD9 和 GSD10 分别进行了测定和计算, 与推荐值相比, 计算所得 SiO_2 含量精度优于 0.67% ($1\sigma, n \geq 3$), 准确度好于 2.2% ($1 \text{ RSD}, n \geq 3$)。对全岩含量的计算结果表明, 除个别低含量元素, 主、微量元素的结果与推荐值相比均优于 15% ($1 \text{ RSD}, n \geq 3$)。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

改进的碱熔方法用于辉钼矿 Re-Os 同位素定年

黄小文¹, 漆亮^{1,2*}, 高剑峰¹, 胡静¹, 黄艳¹

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069

金属矿物的 Re-Os 同位素体系是金属矿床直接定年和示踪的重要手段(蒋少涌等, 2000), 辉钼矿具有较高 Re 含量(ppm 级别)且基本不含普通 Os, 是最理想的定年对象(杜安道等, 1994; Stein et al., 2001)。目前常用的辉钼矿 Re-Os 同位素分析方法是卡洛斯管密闭酸溶法(Shirey and Walker, 1995; 屈文俊和杜安道, 2003; 李杰等, 2009; Sun et al., 2010; Qi et al., 2010), 该方法具有空白低的优点, 但是流程相对复杂且卡洛斯管有发生爆炸的危险, 需要专业人士操作, 且分析成本较高。

传统的碱熔法具有较高的过程空白和复杂的操作流程而很少使用(Markey et al., 1998; 杜安道等, 2002)。其流程为: 首先称量合适的 Re 和 Os 稀释剂置于 35 mL 锆坩埚中, 在电热板上 50°C 蒸干。将辉钼矿样品、1 gNaOH、1 mL 水加入坩埚, 在电热板上蒸干。然后加入 3.3 gNaOH, 在马弗炉中加热到 350°C, 在 1 h 的熔融过程, 每 20 min 将坩埚取出一次, 摇匀, 且进行两次升温, 增量为 25°C, 达到 400°C。待熔融结束坩埚冷却后, 加入 4 克 Na₂O₂, 加热到 550°C, 在 1 min 的熔融过程, 需要升温两次, 每次升高 25°C, 直至达到 600°C。后续经过 Os 蒸馏和 Re 的阴离子交换, 将两者分离, 用 NTIMS 进行同位素

组成测定。该分析流程自 90 年代建立以后, 由于碱熔过程相对复杂, 并没有得到推广使用。

本次研究对传统的碱熔法进行了改进(Huang et al., 2021): 采用 NaOH 一步溶样, 省去了 Na₂O₂, 只需 1 mL 50% NaOH 可以熔融 20~50 mg 辉钼矿; 采用逆向思维将食用面粉作为还原剂首次引入 Re-Os 同位素分析, 而不采用 Na₂O₂ 作为氧化剂, 实现了样品和稀释剂的同位素平衡; 采用离心管内阴离子交换树脂动力吸附 Re 替代交换柱, 节约了树脂, 避免了交叉污染。

改进的方法较传统的碱熔法使用较少的试剂而降低了流程空白, Os 的流程空白大约为 2 pg, 明显低于传统碱熔法(10~30 pg), 与 Carius 管法和高压灰化法接近(0.7~5 pg)。Re 的空白为 62 pg, 略低于传统碱熔法(100~700 pg), 高于 Carius 管法和高压灰化法(2~20 pg), 但是该空白水平对于 ppm 级别 Re 的辉钼矿来说可以忽略不计。利用该方法对辉钼矿标样 JDC 样品进行了多次分析, 结果与推荐值一致, 验证了方法可靠性。我们的方法简化了流程、节约了溶样时间(~2h), 适合大批量辉钼矿样品的快速分析。还原剂食用面粉易获取、成本低, 相对于使用过氧化钠作为氧化剂而更安全、更绿色。

基金项目: 中国科学院创新类人才计划项目(Y9CJ034000); 中科院战略先导项目(XDB18000000); 国家自然科学基金项目(41673050, 41373064)

第一作者简介: 黄小文(1985-), 研究员, 研究方向: 成因矿物学及 Re-Os 同位素年代学研究. E-mail: huangxiaowen@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 漆亮, 研究员, 研究方向: 元素及同位素分析方法研究. E-mail: qiliang@mail.gyig.ac.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

基于 ^{57}Fe - ^{58}Fe 双稀释剂技术的高精度铁同位素分析方法

李欣, 汪洋, 孙媛滢, 杨如意, 王沛杰, 吴洪杰, 何永胜, 柯珊

中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

铁(Fe)作为主量、变价和生命必须元素,其同位素已在地球科学各领域中得到广泛应用。研发高精度 Fe 同位素分析技术是开展相关示踪应用研究的前提和基础。双稀试剂技术理论上可提供最优的 Fe 同位素分析精度。然而,受限于 Ni 干扰校正等问题,在实际工作中应用该技术实现 Fe 同位素高精度分析的报道十分有限。本文报道基于 ^{57}Fe - ^{58}Fe 双稀释剂技术在多接收杯电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)实现高精度 Fe 同位素常态化分析的流程。本文通过使用 1010 的高阻和提高分析测试的信号强度,抑制纯化样品中微量 Ni 干扰带来的误差。纯铁溶液(IRMM 014、GSB Fe 和 NIST 3126a)的

$\delta^{56}\text{Fe}$ 长期(9 个月)监测值为 $0.000\text{‰} \pm 0.013\text{‰}$ (2SD, N=20), $0.729\text{‰} \pm 0.013\text{‰}$ (2SD, n=69) 和 $0.367\text{‰} \pm 0.012\text{‰}$ (2SD, n=21), 地质标准物质(GSP-2、BHVO-2、W-2a、JP-1 和 COQ-1)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 长期(9 个月)监测值为 $0.155\text{‰} \pm 0.018\text{‰}$ (2SD, n=14)、 $0.109\text{‰} \pm 0.017\text{‰}$ (2SD, n=30)、 $0.051\text{‰} \pm 0.024\text{‰}$ (2SD, n=11)、 $0.022\text{‰} \pm 0.018\text{‰}$ (2SD, n=10) 和 $-0.066\text{‰} \pm 0.026\text{‰}$ (2SD, n=13), 表明新方法的分析精度可优于 0.02‰, 小称样量溶样时,部分岩石标样存在一定的不均一性。相较于传统方法($\delta^{56}\text{Fe}$ 分析精度最优为 $\leq 0.03\text{‰}$), 新方法的建立将显著提高对高温样品中有限同位素分馏信号的分辨能力。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

一种新型自动同位素样品分离提纯装置

周飞杨^{1,2}, 何栋¹, 朱振利^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430078;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430078

近年来,金属同位素的分析已在地球科学和环境科学中得到越来越广泛的应用(Wiederhold, 2015)。因此,对金属同位素样品分析的需求迅速增加。目前的同位素质谱仪(MC-ICPMS)一般都具有自动化的样品分析过程,可以实现相对高效和快速的样品分析,但是高精度同位素分析需要进行化学分离和分析物的纯化(Cloquet et al., 2005)。同位素的分离纯化十分耗时,并且需要经验丰富的高素质实验室人员进行操作,这极大地限制了当前的同位素分析的效率。因此,迫切需要自动化的高通量的样品纯化方法提高样品处理的通量和效率来进一步开发和利用金属同位素。

基于此,本文开发了一款新型同位素样品自动柱色谱分离提纯的装置。不同于其他采用蠕动泵或注射泵等作为动力的自动色谱分离装置(Retzmann et al., 2017, Metzger et al., 2018),该装置以重力为淋洗液的驱动力,根据红外液滴计数实现淋洗液的定量控制,具有结构简单、造价低廉,易于移植等优势。我们考

察了不同种类和浓度的淋洗液、液面落差高度对单颗液滴质量的影响,发现通过控制液滴的数量可以实现淋洗液的精确滴加。此外,我们用该装置建立了 Cd 和 Sr 样品的淋洗曲线,两个平行 Cd 样品的回收率分别为 97.4% 和 95.0%, Sr 的回收率分别为 87.6%和 90.3%,该实验结果满足了 MC-ICP-MS 进行 Cd 和 Sr 同位素比值分析的要求。最后我们使用该装置对 NIST 3108、NIST 2711a、Nod-A-1 和 SRM 987、BCR-2、BHVO-2 等标准物质分别进行 Cd 和 Sr 的同位素分离纯化,结果发现 5 次平行实验的 Cd 或 Sr 同位素测试结果在误差范围内均与其参考值一致,实验结果验证了该装置的稳定性。

这些结果表明我们搭建的自动柱色谱分离装置能够有效、可靠的实现多个样品的自动色谱分离,可以替代冗长的手动洗脱过程。而且该装置具有很好的移植性,实验室内建立的流程可以快速的采用该自动柱色谱分离装置来实现。

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0801202)

第一作者简介: 周飞杨(1995-), 硕士研究生, 研究方向: Cd 同位素分馏行为研究. E-mail: 20151002701@cug.edu.cn

*通信作者简介: 朱振利(1981-), 教授, 研究方向: 基于等离子体技术的元素、同位素分析方法与特色仪器的研究. Email: zlzhu@cug.edu.cn

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

利用 fsLA-MC-ICP-MS 非基体匹配测定 含铜矿物的 Cu 同位素组成

吕楠, 包志安, 陈开运, 袁洪林*

西北大学地质系 西安市 710069

利用 206nm 深紫外飞秒激光剥蚀 MC-ICP-MS 对富铜矿物的 Cu 同位素进行原位微区的分析技术开发。分别使用纯铜 NWU-Cu-B 和天然黄铜矿 TC1725 作为外部标准样品进行校正, 在干等离子体条件下, 使用基体匹配的标样校正天然样品的 Cu 同位素组成结果与溶液测定的结果在误差范围内一致, 而非基体匹配的标样校正的结果则受到严重的基体效应影响, 偏差最大可达 1.42‰。因此使用深紫外 fsLA-MC-ICP-MS 进行 Cu 同位素测试时需要严格基体匹配的标准样品校正, 可得到长期精度 0.07‰ 内的 Cu 同位素结果。此外, 激光剥蚀的频率和能量密度也会影响 Cu 同位素的测试结果可靠性, 最佳的测试条件为激光能量密度小于 1 J/cm², 频率 6~15Hz 之间。引入 Ga 做为内标校正不能降低由基体效应产生的偏差, 但分析精度(2SD)略有提高。而在气路中加入 8.6 μL/min 的水汽和 2 mL/min 的氮气可以明显抑制基体效应, 纯铜基体的标样 NWU-Cu-B 校正黄铜矿 TC1725 的 δ⁶⁵Cu 偏差从干等离子体法的 0.99‰ 降到了 0.03‰。在加入水汽和 N₂ 的条件下, 使用 SSB 结合

内标 Ga 校正方法, 用纯铜 NWU-Cu-B 校正黄铜矿 TC1725, 长达 6 个月的 Cu 同位素分析结果 δ⁶⁵Cu 为 -0.07‰±0.10‰ (2SD, n=100), 与其参考值(-0.06‰±0.03‰) 在误差范围内一致。对 12 个天然富铜矿物进行原位微区非基体匹配的 Cu 同位素分析结果表明, 在湿等离子体条件下, 无论使用纯铜 NWU-Cu-B 或黄铜矿 TC1725 作为间插标样进行 SSB 结合 Ga 内标校正, 非基体匹配测得的含铜硫化物样品(黄铜矿 CPY-1、CPY-SG, 蓝辉铜矿 DIG, 铜蓝 COV, 黝铜矿 TET-G, 斑铜矿 BOR-Q), 碳酸盐富铜矿物(孔雀石 MAL-1、MAL-2), 氧化物赤铜矿(CUP-G)的 δ⁶⁵Cu 值均与溶液值在误差范围内一致, 其偏差范围为 0.03‰~0.13‰。除了氯铜矿(ATA-SG)的结果相对溶液值偏差为 0.25‰, 蓝铜矿(AZU)结果相对溶液值偏差为 0.17‰, 主要是由于不均一导致偏差稍大, 其余样品在湿等离子体条件下 Cu 同位素测试值与溶液值误差范围内完全一致, 偏差小于 0.13‰。以上均表明在湿等离子体条件下无论使用黄铜矿还是纯铜作为标样, 非基体匹配校正的结果均有明显的优化效果。

基金项目: 同位素地球化学(41825007)

第一作者简介: 吕楠, 博士后, 研究方向: 分析地球化学, E-mail: 563303494@qq.com

*通信作者简介: 袁洪林, 教授, 研究方向: 分析地球化学, E-mail: yhlslcd@126.com

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

REE 矿物钒钇硅酸盐 $[YAlV^{4+}(SiO_4)O_2(OH)_2]$ 精确的电子探针定量分析

张文兰¹, 胡欢¹, 刘鹏²,

1. 内生金属矿床成矿作用研究国家重点实验室, 南京, 210036;

2. 西北大学 地质系, 西安, 710069

稀土元素由 15 个镧系 ($^{57}La\sim^{71}Lu$) 和 2 个钷组 ($^{39}Y\text{-}^{21}Sc$) 共 17 种元素组成。由于镧系收缩, 使之这些元素的原子半径接近, 从而导致这些元素的化学性质相近。在电子探针分析过程使之, 当高压电子束打到含有稀土元素、尤其是含有 HREE 元素的矿物时, 被激发出来的特征 X 射线不但线系繁多, 线系之间非常密集, 且线系之间相互重叠现象极为严重, 这为电子探针定量带来极大的挑战。

REE 矿物钒钇硅酸盐 $[YAlV^{4+}(SiO_4)O_2(OH)_2]$ 产自广东省梅州市的玉水铜多金属矿床, 与之共生的矿物主要有黑钨铁矿、黄铜矿和斑铜矿。钒钇硅酸盐 $[YAlV^{4+}(SiO_4)O_2(OH)_2]$ 在化学成分上是一种不但含有 MREE-HREE 元素, 而且还含有 V、Ti 这两种易相互干扰线系的元素, 在电子探针分析过程中属于非常复杂、难以测准的样品。

本研究首先利用 15kV 加速电压, 大束流 (100nA)、长的驻留时间 (500ms), 在五道谱仪上选

择了五块能够覆盖所有能测的元素范围分光晶体, 进行了全元素扫描, 并获得该矿物中所含有的 17 种元素。

对这 17 种元素要测的线系、特征峰、以及上下背景值的选择, 是关系本研究成功与否的最大挑战。因此, 在对分析线系、特征峰的选择时, 既要考虑线系的计数强度, 还要考虑计数强度大的峰位上是否有重叠峰; 在上下背景值选择时, 既要考虑尽量在峰位两侧的近处选择, 也要避免其它元素次级峰的干扰。总之, 在考虑了这些因素之后, 17 个元素 Si, Al, F, Fe, Ti, V 分析线系为 K, Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb 分析线系为 L, Ho, Lu 分析线系为 L, 各自的上下背景值有的为 0.n, 最终获得了该矿物定量分析的理想数据, 见下表。

该矿物属于一种新矿物, 并已经向国际新矿物命名委员会提交了申请新矿物的信息和名称: 景文矿 Jingwenite (Y)。

表 1 REE 矿物钒钇硅酸盐矿物定量分析数据

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V ₂ O ₅	27.25	27.68	28.94	30.17	28.50	27.42	28.68	27.48	29.02	32.47
Al ₂ O ₃	12.09	11.41	11.41	10.60	12.20	12.97	12.42	13.02	12.02	10.35
SiO ₂	16.47	16.21	16.11	16.14	16.54	16.44	16.38	16.30	16.11	16.22
FeO	0.33	0.60	0.45	0.58	1.31	0.81	1.51	1.68	1.12	0.79
TiO ₂	2.94	3.35	2.26	1.80	1.06	1.29	0.67	0.31	0.06	0.08
Y ₂ O ₃	23.06	24.36	23.30	23.35	26.24	25.55	27.05	24.76	22.02	25.46
Nd ₂ O ₃	0.01	0.06	0.05	0.04	0.04	0.02	0.04	0.00	0.04	0.04
Sm ₂ O ₃	0.04	0.06	0.13	0.13	0.12	0.09	0.08	0.05	0.08	0.07
Gd ₂ O ₃	0.58	0.72	0.73	0.74	0.65	0.64	0.60	0.58	0.45	0.99
Tb ₂ O ₃	0.24	0.40	0.34	0.39	0.26	0.24	0.29	0.34	0.23	0.22
Dy ₂ O ₃	3.28	3.39	3.61	3.50	2.53	2.88	2.65	3.73	3.33	3.28
Ho ₂ O ₃	0.74	0.86	0.82	0.86	0.68	0.74	0.71	0.99	0.95	0.69
Er ₂ O ₃	4.08	3.53	3.47	3.98	2.94	3.28	2.76	3.67	4.38	2.69
Tm ₂ O ₃	0.71	0.65	0.62	0.59	0.55	0.52	0.38	0.58	0.87	0.43
Yb ₂ O ₃	5.05	3.83	4.05	4.32	3.47	3.75	2.82	3.45	5.87	2.95
Lu ₂ O ₃	1.64	2.81	1.27	3.11	2.54	2.65	1.94	2.57	4.02	1.85
F	0.13	0.09	0.00	0.08	0.16	0.16	0.20	0.28	0.10	0.14
Total	98.55	99.97	97.55	100.34	99.72	99.38	99.09	99.66	100.61	98.66

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

二次离子质谱高精度 O、Zr 同位素测试

何升^{1*}, 李扬²

1. 核工业北京地质研究院, 中国核工业集团公司, 北京 100029;

2. 岩石圈演化国家重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

二次离子质谱稳定同位素测试过程中存在时间漂移、位置、形貌高差等效应, 这些效应制约着高精度 O、Zr 等稳定同位素测试的实现。为控制位置效应, 靶件制作时需将样品包埋在距离靶件中心一定范围内; 为降低形貌高差效应, 要求靶件具有较好的平整度; 测量过程中需同时测量参考标样, 以监控全过程的仪器状态并评估时间漂移的影响。

实际测量磷灰石 O 及锆石 Zr 同位素的过程中, 间插的 Nist610 O 同位素的外精度为 0.15‰~0.30‰ (2 SD), 未观察到明显的时间漂移现象。但我们仍发现磷灰石的 O 同位素组成同 Y 方向上的位置及 DTFA-X 具有单调强相关变化关系, 不同于呈“V”型的位置效应 (Kita et al., 2009; Tang et al., 2015), 相关性 R^2 可达 0.76–0.80, 同 X 方向上的位置的相关关系较弱, O 同位素极差值小于 1.5‰, 外精度为 0.57‰ (2 SD, $n = 264$), 需要说明的是树脂靶上磷灰石在 Y 方向上的分布范围约为 1.4 cm, 大于一般 O 同位素测试树脂靶件 (Li et al., 2021)。锆石 Zr 同位素测试明显受到形貌高差效应的影响, 以 Penglai 锆石为例, 其 Zr 同位素外精度可实现 0.04‰、0.07‰、0.07‰ (2SD, $n = 33-75$), 对应的形貌高差分别为~1 μm 、

~3 μm 、~4.5 μm (He et al., 2021)。因此, 样品平整度可能是制约磷灰石 O、锆石 Zr 同位素实现高精度测试的关键因素。

样品抛磨一般经过磨和抛两个过程, 主要区别在于抛磨剂的粗细, 一般情况下, 树脂靶制作先采用 10000 目或更粗的砂纸打磨靶件表面, 而后选用更细的金刚石研磨膏消除样品表面的划痕, 样品平整度主要受控于抛的过程 (Kita et al., 2009)。为获得较好的平整度, 我们只对磷灰石的树脂靶进行了磨的过程, 未进行抛的过程, 样品表面划痕较多。SIMS 测试结果表明, 磷灰石 O 同位素的外精度可达到 0.22‰ (2 SD, $n = 241$), 未观察到 O 同位素值同 Y 方向上的位置的相关关系, 实现了高精度 O 同位素分析。这也表明, 若观察到 O 同位素值同 Y 方向位置的单调强相关关系, 可利用 DTFA-X 对 O 同位素分析数据进行校正, 校准后的 O 同位素数据外精度可达 0.25‰ (2 SD, $n = 264$) (Li et al., 2021)。锆石 Zr 同位素的分析精度亦受到形貌效应的影响, 91500 锆石 Zr 同位素未校准的分析外精度为 0.12‰ (2 SD, $n = 27$), 利用 DTCA-X 校准后的分析精度则为 0.09‰ (2 SD, $n = 27$) (He et al., 2021)。

基金项目: 中核集团青年英才项目 (测 QNYC2019-2)

第一通信作者简介: 何升 (1991-), 工程师 (在读博士研究生), 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: hesheng@briug.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

基于同位素双稀释剂-标准加入法的水中钼同位素的快速测定

李璐瑶, 朱建明*, 卢凯特

中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

钼是氧化还原敏感元素, 在示踪沉积古环境、古海洋的氧化还原状态和古大气氧逸度的变化方面发挥了巨大的作用。全球海水、河流与湖泊中 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的变化范围分别是 1.97‰~2.25‰, -0.4‰~2.05‰和 0.65‰~1.55‰。由于河流与湖泊中钼同位素比值变化范围较大, 建立快速准确测定水体中钼同位素的测试方法便尤为重要。现有水样中钼同位素的纯化流程普遍存在步骤繁琐、耗时较长等问题; 而 Feng 等 (Lanping Feng 等, 2020) 新开发的、步骤简单的 TRU 树脂纯化方法无法彻底消除 Fe 的干扰。此外, 低钼水样所取样品的体积较大, 预处理时间较长, 严重阻碍了水样中钼同位素的高效分析。本文介绍了一种快速、高精度测定水样中钼同位素组成的新方法, 在降低样品上样量的同时又保证了测量结果的准确度, 实现了水中钼同位素的高效测试。

本方法根据同位素双稀释剂-标准加入法的理论模型, 首先配置了 $^{100}\text{Mo}_{\text{spk}}/^{98}\text{Mo}_{\text{spl}}=4.030$ 的 NIST 3134 标准溶液。该标准溶液的钼同位素组成与最优比 $^{100}\text{Mo}_{\text{spk}}/^{98}\text{Mo}_{\text{spl}}=2.750$ 时的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值无显著差异, 均在 $0.00\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$ 的波动范围内。然后以样品中 Mo 含量为基准, 加入 2 倍于样品钼量的标液(不用考虑标液中的 Mo 稀释剂量), 保持样品与 Mo 总量的比

例约为 1:3, 个别样品约为 1:5。这样可以使实际样品的 Mo 上样量降低到 5~10ng, 大大减少了取样体积, 节省了水样消解预处理等所需的时间。使用已报道的 TRU 树脂纯化方案 (Lanping Feng 等, 2020) 进行首次纯化, 同时为了消除高灵敏度测试条件下 Fe 的干扰, 进行了阳离子树脂柱 (AG50W-X8) 的二次纯化。整个前处理流程的回收率 >90%, 空白 <0.1ng, 时间不超过 24h (以取水样 70mL, 0.15ng/mL Mo 估算), 实现了当天处理当天即测。利用 0.5 和 1mL 的大西洋海水标样 (IPASO: 取该体积时加标), 南海海水和贵州喀斯特三岔河流域水样, 在 Neptune Plus 型 MC-ICP-MS 上使用 Mo 同位素双稀释剂方法进行了加标和非加标的对比分析, 加标测试结果经二端元混合与误差模型计算后, 加标 IPASO 标样和南海海水样的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 分别为 $2.07\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$ 和 $2.12\text{‰}\pm 0.03\text{‰}$ (2SD, $n=3$), 与非加标海水值一致, 且同 Goldberg 等 (2013)、Zhao 等 (2015)、Skierszkan 等 (2015) 报道的海水值 $2.09\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$ 、 $2.04\text{‰}\pm 0.07\text{‰}$ 和 $2.13\text{‰}\pm 0.04\text{‰}$ 完全吻合, 说明本方法具有良好的准确度和可靠性。该方法的开发成功将极大促进我国不同流域 Mo 生物地球化学的综合对比研究, 并将对其他地学与环境领域的钼同位素研究也有一定的推进作用。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1612441, 41973018)

第一作者简介: 李璐瑶 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: liluyao@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 朱建明 (1969-), 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

同位素双稀释剂-标准加入法的理论与应用

朱建明^{1*}, 卢卓¹, 谭德灿², 王相力³

1. 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京, 100083;
2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
3. 中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境实验室, 北京, 100029

随着多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的快速发展和技术不断革新, 非传统稳定同位素的高精度准确测试也在本世纪初迎来了崭新的发展阶段, 元素周期表上几乎所有含有两个及以上稳定同位素的元素大都实现了同位素组成的精确测定。然而, 非原位单矿物与超低含量样品中痕量元素的同位素分析仍面临着巨大的挑战。归咎其原因, 主要受到前处理纯化流程空白和仪器测试灵敏度的制约。前者决定着纯化时的最低上样量; 后者影响着仪器测试时的最低进样浓度。进样系统和仪器硬件(如高阻的使用)的技术更新, 都能够保证仪器灵敏度的大幅提升, 但纯化样品时的流程空白低至一定程度后, 便演变为一个无法攻克的堡垒, 使现有的标准-样品间插法(standard-sample bracketing)、元素外标法(element doping)和同位素双稀释剂技术(double spike)等都无法向纵深方向发展 and 延伸。

鉴于上述问题, 我们提出了新的分析方法理论, 即同位素双稀释剂-标准加入法。该技术的理论核心是: 在选择和标定双稀释剂组成后, 其任一单稀释剂(spike)与样品(sample)的最优比范围符合 U 型分布, 最优范围称作 normalspike, 该范围内测定同位素比值的准确度和精度都最佳。低于和高于临界值的范围称为 under 和 overspike。选择 normal 接近 overspike 临界值附近的值来配置标准溶液, 再将高 spike/sample 比值的标准溶液与样品混合, 并确保混合样品仍在 normalspike 范围内。如 Cd 同位素双稀释剂

方法中, $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}$ 的优化范围是 0.8~6, 最优值 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}=2$, 选择临界值下 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}=4, 5$ 或 6 时, 利用双稀释剂迭代程序校正的标液或样品同位素组成并无显著差异, 并且可以获得新配置标液和样品-标液混合样中准确的 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}$ 比值, 据此计算出两端元的准确混合分数(f)。如配置标液 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}=5$, 与不同量的样品混合后, 可以初步控制 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}$ 比落在 normalspike 范围的 2 至 5 之间。如果样品量越低, 实际比例将越接近 5; 反之将越接近 0。这样, 当混入样品量为 1/5(20%)或 3/5(60%)时, 可获得 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}\approx 4$ 或 2 附近的准确比值和混合液的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值。根据标液、标液-样品混合液的 $^{111}\text{Cd}_{\text{spike}}/^{112}\text{Cd}_{\text{sample}}$ 比和 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值, 可得到混合样品中标准液与样品的占比(准确度达到万分位), 然后利用二端元混合模型求得样品的准确同位素比值。误差模型计算表明, 当双稀释剂-标准加入法中的样品占比在 15%~80%时, 均可获得已报道方法的精度和准确值。利用实际上样量 10ng 的 Cd(加标 20ng), Mo(加标 20ng)和 50ng 的 Cr(加标 150ng)加标后纯化, 标样 NIST 2711a、JSD-2 和 BHVO-2 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值; BCR-2、NOD-A-1 和 NOD-P-1 的 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 值以及 $\delta^{53/52}\text{Cr}$ 值均与报道值均一致, 确认了该方法的可靠性和实际可操作性, 表明该技术可以推广至周期表中可用于双稀释剂方法的所有元素同位素组成的准确测定。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

伟晶岩中铌钽铁矿拉曼光谱分析及其蜕晶质化研究

郝媛媛¹, 凤永刚^{1,2*}, 梁婷¹, 鞠明辉¹

1. 长安大学 成矿作用及其动力学实验室, 西安 710054;

2. 长安大学 地球科学与资源学院, 西安 710054

本研究对中国新疆东天山镜儿泉 1 号伟晶岩, 阿勒泰地区大喀拉苏 1 号伟晶岩以及卡鲁安 K802、K803 号伟晶岩中铌钽铁矿进行了系统的拉曼光谱研究, 利用铌钽铁矿化学成分及 U-Pb 同位素组成计算其蜕晶质程度, 并探讨了铌钽铁矿关键的拉曼光谱参数与蜕晶质化程度之间的相关性。铌钽铁矿等含 U-Th 矿物的蜕晶质化程度可用 α 衰变剂量 (D) 和每单位原子位移量 (dpa) 两项参数进行定量研究 (Lumpkin and Ewing, 1988; Lumpkin, 1992; Nasdala et al., 2005; Lumpkin et al., 2012), 根据前人及本研究所得 LA-ICP-MS 数据以及电子探针数据 (Feng et al., 2019; Feng et al., 2020) 计算得出镜儿泉 1 号以及卡鲁安 802 和 803 号伟晶岩中铌钽铁矿的 α 衰变剂量 (D) (以铌钽铁矿中 α 衰变径迹平均寿

命 $\tau_a=200\text{Ma}$ 进行矫正) 分别为 0.638×10^{15} , 0.169×10^{15} , $0.268 \times 10^{15} \alpha\text{-events} \times \text{mg}^{-1}$, 这表明铌钽铁矿仍处于完全结晶状态, 未发生蜕晶质化; 大喀拉苏 1 号伟晶岩中两件铌钽铁矿样品 DKLS107 和 DKLS108 的铌钽铁矿的 α 衰变剂量 (D) 分别为 3.119×10^{15} 和 $2.748 \times 10^{15} \alpha\text{-events} \times \text{mg}^{-1}$, 表明铌钽铁矿正处于从结晶状态向完全蜕晶质化的过渡阶段。将 α 衰变剂量 (D) 与最强拉曼峰的峰位和半高宽进行相关性分析, 得出以下结论:

(1) 铌钽铁矿的拉曼光谱特征峰的峰位随着铌钽铁矿蜕晶质化程度的增加而往低波数段偏移 (拉曼光谱偏移量 cm^{-1} 减小);

(2) 最强峰的半高宽数值随着蜕晶质化程度增加会系统性增大。

表 1 铌钽铁矿 α 衰变剂量、每单位原子位移量与拉曼峰对应关系表

样品编号	拉曼光谱分析点数 N	D ($\times 10^{15}$)	sd	dpa	sd	p (cm^{-1})	sd	w (cm^{-1})	sd
K802	35	0.169	0.077	0.017	0.008	874.9	1.2	16.6	1.9
K803	21	0.268	0.166	0.028	0.017	857.3	1.6	18.5	3.1
DKLS107	20	3.119	0.371	0.355	0.042	862.1	3.5	38.8	6.4
DKLS108	20	2.748	0.435	0.281	2.311	860.5	2.3	40.1	4.3
JR	61	0.638	0.115	0.066	0.006	869.9	1.5	25.1	2.4

注: D 的单位为 $\alpha\text{-events} \times \text{mg}^{-1}$; dpa 表示每次 α 衰变导致的原子位移量

基金项目: 科技部重大研发计划项目 (2019YFC060520); 国家自然科学基金 (41902073); 陕西省科技计划项目 (2020JM-215)

第一作者简介: 郝媛媛 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学研究. E-mail: 3446704416@qq.com

*通信作者简介: 凤永刚 (1984-), 副教授, 理学博士, 博士后. E-mail: ygfeng@chd.edu.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

A high-performance method for the accurate and precise determination of zinc isotopic ratios in zinc-rich minerals using MC-ICP-MS

Nie Xiao-juan, Bao Zhian, Liang Peng, Chen Kai-yun,
Zong Chun-lei, Yuan Hong-lin *

State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract: In this study, an efficient method for direct determination of zinc isotopes in zinc rich minerals by multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) without column chromatography is proposed. Comparative experiments (with or without column chromatography) were conducted to evaluate whether unbiased zinc isotope ratios can be obtained directly by MC-ICP-MS. For zinc isotopes not determined by column chromatography, use the standard sample bracket (SSB) with copper as the internal standard to correct the mass deviation of the instrument. Compared with the

minerals determined by column chromatography, the content of zinc rich minerals not determined by column chromatography is higher $\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{67}\text{Zn}$ value has little drift, while $\Delta^{66}\text{Zn}$ was not determined by column chromatography – ranging from -0.04‰ to $+0.01\text{‰}$, $\Delta^{67}\text{Zn}$ ranges from -0.06‰ to $+0.01\text{‰}$. These results show that due to the low content of unnecessary matrix elements, the zinc isotope ratio in zinc rich minerals can be achieved without deviation without column chromatography. In the wet plasma mode, the effects of acidity and concentration mismatch and matrix effect were strictly evaluated.

基金项目: 同位素地球化学 (41825007)

第一作者简介: 聂晓娟 (2000-), 硕士研究生, 研究方向: 分析地球化学. E-mail: 740867698@qq.com

*通信作者简介: 袁洪林 (1974-), 教授, 研究方向: 分析地球化学. E-mail: hlyuan@nwu.edu.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

LA-ICP-MS 原位微区分析技术浅析

张铎

西北大学 地质学系 西安 710069

微量元素定量分析是分析化学研究的热点,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)避免了耗时的化学前处理过程、效率高、污染小,广泛应用于地质样品的微区分析中。激光剥蚀-电感耦合等离

子体质谱(LA-ICP-MS)技术是目前最常用的分析矿物岩石样品和岩石同位素年龄测定的方法之一。该方法能够对单颗粒锆石内部年龄差异实现快速、准确的原位微区分析。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

超轻元素铍的原位定量分析方法探究

吴润秋, 饶灿*

浙江大学 地球科学学院浙江省地学大数据与地球深部资源重点实验室, 杭州 310027

Be 被誉为“战略性关键矿产资源”(Gulley et al., 2018), 具有重要的科学研究意义和应用价值, 但其原位定量分析是地球科学领域的挑战。超轻元素 Be 产生的特征 X 射线具有波长长, 能量低的特点, 利用 EPMA 分析时会遇到以下难点: (1) 其它低能 X 射线和高阶 X 射线的干扰; (2) 相对于标样, 未知样的峰位置/形状可能存在差异, 缺乏合适的标准参考材料; (3) 与其它元素相比, 原始辐射衰减很大, 特征 X 射线强度和峰背比低 (Xavier Llovet et al., 2020; 赵同新等, 2020)。

本文利用 Shimadzu EPMA-1720H 对各类铍矿物进

行状态分析, 获得了其最佳分析条件: 1) 电压 10 kV; 2) 电流可在 50~300 nA 之间; 3) 束斑尺寸可以选择 5~10 μm ; 4) 选择脉冲高度分析器 (PHA) 过滤其它元素高次线干扰; 5) 不同种类铍矿物中铍峰位不同且峰强度与含量不成正比, 应尽可能选择相同或相似的标样。另外, 蒙特卡洛模拟进一步验证了分析条件的准确性。利用上述最佳分析条件, 我们定量分析了各类铍矿物 (绿柱石、日光榴石、孟宪民石、塔菲石), 测得了较理想的定量分析结果。超轻元素 Be 的 EPMA 原位定量分析的实验方法突破, 能够为解决 Be 的赋存形式, 揭示 Be 的成矿过程和成矿规律奠定分析测试基础。

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划之重点项目 (92062212)

第一作者简介: 吴润秋 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 超轻元素的原位定量分析. E-mail: 12038002@zju.edu.cn

*通信作者简介: 饶灿 (1978-), 教授, 研究方向: 关键金属成矿矿物学. E-mail: canrao@zju.edu.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

黄铁矿 Re-Os 定年在矿床定年中的应用

孙鹏程^{1,2,3}, 李超^{1,2*}, 李延河³, 屈文俊^{1,2}, 孟会明³, 周利敏^{1,2},
孙豪⁴, 李欣尉^{1,2}, 赵鸿^{1,2}, 杜安道^{1,2}

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

2. 中国地质调查局 Re-Os 同位素地球化学重点实验室, 北京 100037

3. 昆明理工大学国土资源工程学院地球科学系, 昆明 650093

4. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

^{187}Re 可通过 β 衰变, 生成其子体 ^{187}Os , 因而被广大地质学家应用于厘定金属矿床的形成时代。其中以辉钼矿 Re-Os 定年应用最广泛, 而其他硫化物矿物(黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿及黄铜矿等)相对较少。但在有些金属矿床中很难发现与矿体同期形成的辉钼矿, 因而黄铁矿等硫化物成为限定其矿床形成时代的首选对象。

迄今为止, 黄铁矿 Re-Os 定年已成功的应用于造山型金矿、斑岩型矿床、沉积喷流型和 MVT 型矿床(e.g., Stein et al., 2000; Morelli et al., 2004; Lawley et al., 2013; Hnatyshin et al., 2015; Zhang et al., 2016)。但有部分研究者发现, 黄铁矿 Re-Os 年龄不能有效的代表其矿床的形成时代(e.g., Liu et al., 2004; Hnatyshin et al., 2016; Jiang et al., 2017)。可能主要有以下两点因素制约了黄铁矿 Re-Os 年龄: 1) 黄铁矿中含有辉钼矿等矿物包体; 2) 后期热液蚀变、变质及黄铁矿晶格的变形。

1 黄铁矿 Re-Os 定年

前人研究表明, 黄铁矿的 Re-Os 体系即使在经历了高级变质作用, 依旧可以保持封闭(Selby et al., 2009; Huang et al., 2013b)。使得黄铁矿 Re-Os 已成功的应用于厘定矿床的形成时代(e.g., Stein et al., 2000; Morelli et al., 2004; Lawley et al., 2013; Hnatyshin et al., 2015; Zhang et al., 2016)。其初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 可用于示踪成矿金属来源(Mathur et al., 2000, 2002; Morgan et al., 2000)。此外, Re-Os 体系还可用于研究是否有流体的作用(e.g. Mathur et al., 2012; Spry et al., 2013)。未蚀变的黄铁矿样品是保证 Re-Os 定年的关键。

2 失败的实例

前人 (Barra et al., 2003; Selby et al., 2009;

Lawley et al., 2013) 研究发现, 在一些黄铁矿、黄铜矿和毒砂中, 含有较高的放射成因 Os 及 Re/Os。辉钼矿通常以高 Re、Os 含量及不含有普通 Os 为特征, 这些高放射成因 Os 及 Re/Os 的硫化物矿物可能说明其局部含有小颗粒的辉钼矿包体, 这类硫化物矿物的 Re-Os 等时线年龄/模式年龄可能不能有效的反应矿床及黄铁矿的形成时代, 而只反应辉钼矿包体的形成时代(Liu et al., 2004; Hnatyshin et al., 2016; Ding et al., 2016; Jiang et al., 2017)。

Re, Os 在氧化性的热液流体中具有一定的迁移能力, 但前人(Xiong and Wood, 1999)通过实验发现, 在氧化性的流体中 Re 的迁移能力是 Os 的 1000 倍左右, 使得其在氧化性的流体中具有很高的 Re/Os 值。因此, 氧化性热液流体在一定程度上可使得 Re-Os 封闭性受到影响, 从而制约了矿床形成时代的准确厘定。

3 黄铁矿中 Re-Os 赋存状态

Re, Os 具有亲硫、亲铁的地球化学性质, 通常在硫化物矿物中含量较高。理论上来说, Re 和 Os 可进入黄铁矿晶格。但有部分研究者发现, 在少数情况下可吸附在黄铁矿的表面(Vorlicek et al., 2004; Helz et al., 2014)。或在黄铁矿的边部及裂隙中充填(Hnatyshin et al., 2020)。

4 送样过程应该注意的事项

前期的采样及送样过程避免样品的交叉污染等步骤是保证实验成功的关键, 要获得一个有意义的黄铁矿 Re-Os 等时线, 在送样过程要考虑以下因素:

1. 黄铁矿等硫化物通常含有环带结构, 可能反应了其受到后期热液的改造或多起热液流体的叠加。
2. 辉钼矿 Re, Os 含量很高, 与辉钼矿伴生的黄铁矿其 Re-Os 体系易受影响。

3. 是否存在多期成矿事件, 通过矿物学识别出主成矿事件, 要有目的性的采样。

因此, 像黄铁矿等 Re、Os 含量低的矿物, 要得到一个可靠的 Re-Os 年龄, 在送样过程应该注意以下的事项。

a、采样过程避免采到与辉钼矿伴生的黄铁矿。

b、在送样前, 对于大颗粒的黄铁矿尽可能的做 BSE、Mapping 等, 确保黄铁矿未被蚀变及环带不是多期成矿作用叠加。

结论

黄铁矿 Re-Os 定年, 前期的采样、矿物学及镜下等对黄铁矿的识别具有极其重要的意义。是保证实验成功的关键。

本研究为国家自然科学基金项目(41873065)和科技部重点研发计划项目(2020YFA0714800)联合资助的成果。

参考文献

- STEIN H J, MORGAN J W, SCHERSTEN A., 2000. Re-Os dating of Low-Level Highly Radiogenic (LLHR) sulfides: the Harnäs gold deposit, southwest Sweden, records continentalscale tectonic events. *Econ. Geol.* 95, 1657-1671.
- MORELLI R M, CREASER R A, SELBY D, et al., 2004. Re-Os sulfide geochronology of the red dog sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposit, Brooks Range, Alaska. *Econ. Geol.* 99, 1569-1576.
- LAWLEY C, SELBY D, IMBER J., 2013. Re-Os molybdenite, pyrite, and chalcopyrite geo chronology, Lupa goldfield, southwestern Tanzania: tracing metallogenic time scales at midcrustal shear zones hosting orogenic Au deposits. *Econ. Geol.* 108 (7), 1591-1613.
- HNATYSHIN D, CREASER R A, WILLKINSON J J, et al., 2015. Re-Os dating of pyrite confirms an early diagenetic onset and extended duration of mineralization in the Irish Zn-Pb ore field. *Geology* 43 (2), 143-146.
- ZHANG P, HUANG X W, CUI B, et al., 2016. Re-Os isotopic and trace element compositions of pyrite and origin of the Cretaceous Jinchang porphyry Cu-Au deposit, Heilongjiang Province, NE China. *J. Asian Earth Sci.* 129, 67-80.
- LIU Y, YANG G, CHEN J, et al., 2004. Re-Os dating of pyrite from giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit. *Chin. Sci. Bull.* 49 (24), 2627-2631.
- JIANG S H, BAGAS L, LIANG Q L., 2017. Pyrite Re-Os isotope systematics at the Zijinshan deposit of SW Fujian, China: constraints on the timing and source of Cu-Au miner alization. *Ore Geol. Rev.* 80, 612-622.
- SELBY D, KELLEY K D, HITZMAN M W, et al., 2009. Re-Os sulfide (bornite, chalco pyrite, and pyrite) systematics of the carbonate-hosted copper deposits at Ruby Creek, southern Brooks Range, Alaska. *Econ. Geol.* 104 (3), 437-444.
- HUANG X W, ZHAO X F, QI L, et al., 2013b. Re-Os and S isotopic constraints on the origins of two mineralization events at the Tangdan sedimentary rock-hosted stratiform Cu deposit, SW China. *Chem. Geol.* 347, 9-19.
- MATHUR R, RUIZ J, MUNIZAGA F., 2000. Relationship between copper tonnage of Chilean base-metal porphyry deposits and Os isotope ratios. *Geology* 28, 555-558.
- MATHUR R, MARSCHIK R, RUIZ J, et al., 2002. Age of mineralization of the Candelaria Fe oxide Cu-Au deposit and the origin of the Chilean iron belt, based on Re-Os isotopes. *Econ. Geol.* 97, 59-71.
- MATHUR R, GAUERT C, RUIZ J, et al., 2012. Evidence for mixing of Re-Os isotopes at 2.7 Ga and support of a remobilized placermodel in Witwatersrand sulfides and native Au. *Lithos* 164-167, 65-73.
- MORGAN J W, STEIN H J, HANNAH J L, et al., 2000. Re-Os study of Fe-Ti-V oxide and Fe-Cu-Ni sulfide deposits, Suwalki Anorthosite Massif, northeast Poland. *Mineral. Deposita* 35, 391-401.
- SPRY P G, MATHUR R D, BONSALE T A, et al., 2013. Re-Os isotope evidence for mixed source components in carbonate-replacement Pb-Zn-Ag deposits in the Lavrion district, Attica, Greece. *Mineral. Petrol.*
- BARRA F, RUIZ J, MATHUR R, et al., 2003. A Re-Os study of sulfide minerals from the Bagdad porphyry Cu-Mo deposit, northern Arizona, USA. *Mineral. Deposita* 38 (5), 585-596.
- DING C, NIE F, BAGAS L, et al., 2016. Pyrite Re-Os and zircon U-Pb dating of the Tugurige gold deposit in the western part of the Xing'an-Mongolia Orogenic Belt, China and its geological significance. *Ore Geology Reviews* 72, 669-681.
- XIONG Y, WOOD S A., 1999. Experimental determination of the solubility of ReO₂ and the dominant oxidation state of rhenium in hydrothermal solutions. *Chem. Geol.* 158, 245-256.
- VORLICEK T P, KAHN M D, KASUYA Y, et al., 2004. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides. 1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (3), 547-556.
- HELZ G R, ERICKSON B E, VORLICEK T P., 2014. Stabilities of thiomolybdate complexes of iron; implications for retention of essential trace elements (Fe, Cu, Mo) in sulfidic waters. *Metallomics* 6 (6), 1131-1140.
- HNATYSHIN D, CREASER R A, MEFFRE S, et al., 2020. Understanding the microscale spatial distribution and mineralogical residency of Re in pyrite: Examples from carbonate-hosted Zn-Pb ores and implications for pyrite Re-Os geochronology. *Chemical Geology*, 533, 119427.

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

多接收微波诱导等离子体质谱仪高精度准确测定 氧气中氧同位素组成

蔺洁, 刘勇胜*, 刘文贵*, 刘箴一, 姜昕, 陈力飞

地质过程与矿产资源国家重点实验室, 地球科学学院, 中国地质大学, 武汉 430074

氧是地壳和地幔岩石以及流体的主要组成部分, 是硅酸盐地球中丰度最高的元素。氧同位素被认为是研究许多地质作用过程的有效手段, 在大陆形成演化与地球早期历史、岩浆-热液过程与成矿作用、壳幔物质组成与相互作用、古海洋与古气候变化以及行星地质与天体演化等许多前沿科学研究领域得到了广泛应用。目前, 最常用的同位素组成测定方法是多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS), 然而该质谱仪的工作气体通常为氩气, 氩 (15.8 eV) 的第一电离能略高于氧 (13.6 eV) 的第一电离能。因此, 采用氩离子源时, 氧的电离率极低 (0.1%), 这将会使得氧的信号强度偏低并且氧同位素质量分馏较大。氦 (24.5 eV) 的第一电离能远高于氧的第一电离能。因此, 采用氦气作为工作气体对氧同位素进行测定可以大大提高氧的电离率, 但是, He-ICP 的使用会存在一系列问题: 首先, 工作气体改为 He 气时需要线圈、炬管以及射频电源等大量硬件进行改动; 此外, He 等离子体的使用会存在严重炬管腐蚀、严重界面放电以及等离子体难以形成和维持等缺点。此外, 由于暴露在空气中, 常压下的电感耦合等离子体还很容易受到空气中 O₂ 以及 H₂O、CO₂ 等含氧化合物的影

响, 导致其具有极高的背景从而使得 MC-ICP-MS 无法实现氧同位素的准确测定。

微波诱导等离子体是等离子体通过谐振腔内驻波的能量诱导转移而形成的, 并在位于谐振腔体内的石英管或者陶瓷管中维持的一种无电极系统。微波诱导等离子体的一个很大的优点是很容易实现 He 等离子体和 Ar 等离子体之间的转换, 然而, 目前与微波诱导等离子体相连接的通常是原子发射光谱仪、四级杆质谱仪和飞行时间质谱仪。

本研究首次实现了微波诱导等离子体与多接收杯质谱仪的连用, 并且在连接处采用真空泵将接口处抽至 0.2 mbar, 实现了低压等离子体, 不仅降低了大气中氧气和含氧化合物对待测氧气中氧同位素测定的干扰, 而且低压等离子体条件更加有助于提高氧气的电离度, 从而提高氧气的信号强度, 极大提高了氧同位素测定的精度和准确度。为了更好的实现氧同位素的高精度准确测定, 本研究对 He 流速、功率以及氧气流速对氧的信号强度以及背景的影响进行了详细的评估。采用本研究所建立的方法测定氧气的氧同位素组成精度高达 0.12‰ (2SD)。该方法的建立为后续实现地质样品中激光原位微区氧同位素的测定奠定了基础。

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目: 激光微区原位氧同位素分析及氧化物干扰消除系统 (批准号: 41927803)

第一作者简介: 蔺洁 (1989-), 女, 副研究员, 研究方向: 原位微区同位素测试方法开发. E-mail: linjie@cug.edu.cn

*通信作者简介: 刘勇胜 (1971-), 男, 教授, 研究方向: 微量元素地球化学、LA-ICP-MS 元素和同位素分析技术、壳-幔物质交换以及地球深部碳循环作用. E-mail: yshliu@cug.edu.cn; yshliu@hotmail.com

刘文贵 (1965-), 男, 教授, 研究方向: 同位素质谱仪及外围装置的研发, 应用, 维修与升级改造. E-mail: liuwg@cug.edu.cn

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

基于 Nu 1700 Sapphire MC-ICP-MS 的两种高精度 K 同位素分析方法

安诗超, 罗祥龙, 陈嘉阳, Samuele Boschi, 李伟强*

南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

K 作为绝大多数地质和生命体中的主量或者重要的微量元素, 在地壳中高度富集而在地幔中高度亏损, 在不同行星体中的含量也差别显著, 这使得 K 同位素成为研究地质过程、生命过程以及行星的形成、演化过程等问题的有力武器。广泛的 K 同位素应用需要高水平的分析技术, 使用多接收等离子质谱仪 (MC-ICP-MS) 进行 K 同位素分析, 是当前逐步兴起的获取高精度 K 同位素数据的主要手段。

本文介绍使用 Nu 1700 Sapphire 高分辨碰撞反应池多接收等离子质谱 (HR-CC-MC-ICP-MS) 的两种高精度 K 同位素分析方法。该仪器具有常规和碰撞反应池两种离子飞行通道。在常规高分辨模式下, 依赖于仪器超高的质量分辨能力 (Resolving Power: ~20000) 以及高分辨下依然保持的高的仪器灵敏度 (~30V/ppm), 我们采用常焰 (RF=1300w)、干法、不过分压制 $^{40}\text{ArH}^+$ 形成 ($^{40}\text{ArH}^+ / ^{41}\text{K}^+ = 1:1$), 在没有干扰的 $^{41}\text{K}^+$ “峰肩” 位置测试 K 同位素比值, 并使用样品-标样间插法校正仪器上的质量分馏, 获得 K 同位素比值的内部测试精度优于 0.05‰ (2RSE); 方法的外部重现性优于 0.07‰ (2SD, N=120); 测试 5 个国际地质标准样品的 K 同位素组成,

结果均与文献中已报道数据在误差范围内一致, 表明我们的分析结果是准确的。

在碰撞反应池路径下, 我们改进了前人报道的 K 同位素分析方法, 将碰撞反应池使用的反应气体从标准的氢气改为氖气, 极大地提高了 K 同位素比值对 Ca 污染的容忍度 (Ca/K 比要求从低于 1% 提高到 20%), 使碰撞反应池等离子质谱 (CC-MC-ICP-MS) 在测量 K 同位素时, 可充分发挥其高灵敏度的优势, 进行低 K 消耗的同位素比值分析, 从而对低 K 含量和珍贵样品的 K 同位素研究成为可能。方法的长期外部重现性优于 0.06‰ (2SD, N=182)。基于该方法, 我们测试了 7 个国际地质标准样品的 K 同位素组成, 结果均与文献中已报道数据在误差范围内一致。此外, 我们对嫦娥五号返回样品一个毫米尺度重约 17.8mg 的玄武岩岩屑进行了 K 同位素组成分析, 挑选出 6 个单矿物 (长石, 辉石) 颗粒, 其含 K 质量低至 400ng。结果显示, 长石的 K 同位素范围从 -0.60‰ 到 +0.03‰, 辉石的 K 同位素范围从 -0.37‰ 到 -0.18‰。这是国际上首次揭示了月球玄武岩存在显微尺度 K 同位素不均一性。

基金项目: 国家自然科学基金, 中央高校基本业务费, 中国航天局基金等。

第一作者简介: 安诗超 (1985-), 工程师, 研究方向: 金属稳定同位素分析技术与应用. E-mail: asch@nju.edu.cn

*通信作者简介: 李伟强, 教授。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

甾烷类化合物分子印迹聚合物组装体系优化及印迹位点推断

马荣^{1,2}, 原陇苗^{1,2}, 刘艳红¹, 刘艳¹, 吴应琴^{1*}

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院 油气中心, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

甾烷类化合物作为评价原油、烃源岩主要的常规生物标志化合物之一, 被广泛应用于油源对比等研究 (Moldowan, 2015)。然而深层-超深层原油、烃源岩热演化程度增高使得甾烷生标含量极低达不到其检测线, 不经前处理而直接测定会对分析结果造成影响。因此, 探索一种高效、快速、识别性强、干扰小的分析测试方法, 分离富集痕量甾烷类化合物, 为油气勘探提供可靠信息具有重要意义。分子印迹聚合物 (MIPs) 是一种合成的高分子材料, 对特定目标分析物及相关结构的化合物具有高亲和力 and 选择性, 其待测物检出限可达到 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ pg 级。因此, 为了实现甾烷的分离富集, 可将分子印迹技术引入痕量及超痕量生标化合物研究领域 (银珍红等, 2009; Wang, et al., 2021)。然而, 分子印迹技术的原理在于将预聚合混合物形成的结构有效地转化为聚合物基质, 其中模板分子与功能单体通过官能团的相互作用 (氢键、离子键、静电作用等) 发生预聚合反应, 使得 MIPs 的空穴含有与功能单体相互作用的特异性识别位点, 因此研究功能单体的种类及其与模板分子的配比, 对提高分子印迹聚合物的识别性能至关重要, 并会直接影响 MIPs 的后续应用。

对于结构简单的模板分子, 可以直接根据其酸碱度来选择合适的功能单体 (郭秀春等, 2017)。但是, 大多数模板分子结构比较复杂, 其分子结构上可能含有不同性质的基团 (如: 酸性、中性、碱性等基团), 而且结构复杂的模板分子基团也会对功能单体产生位阻, 因此不能直接采用经验式方法选择合适的功能单体, 必须通过实验方法确定。因此, 通过研究本文通过研究其紫外光谱性质的改变, 考察预组装体系模板分子与功能单体之间的相互作用, 对开发具有高吸附性能的 MIPs 具有重要意义。

研究结果取得了以下认识:

(1) 对制备虚拟胆固醇、 β -谷固醇、去氧胆酸分子印迹聚合物而言, 均选择丙烯酸 (AA) 作为功能单体最为合适。而且三种模板均与 AA 浓度比为 1:4 时 (图 1), 可以形成稳定且相互作用较强的预聚合物, 理论上得到的聚合物的识别性能最好。

(2) 在虚拟胆固醇、 β -谷固醇分子印迹聚合物中形成了胆固醇-1AA 型、 β -谷固醇-1AA 型配合物, 具有 1 个识别位点; 对于去氧胆酸虚拟分子印迹聚合物中形成了去氧胆酸-3AA 型配合物, 具有 9 个识别位点 (图 2), 其原因及机理有待进一步研究。

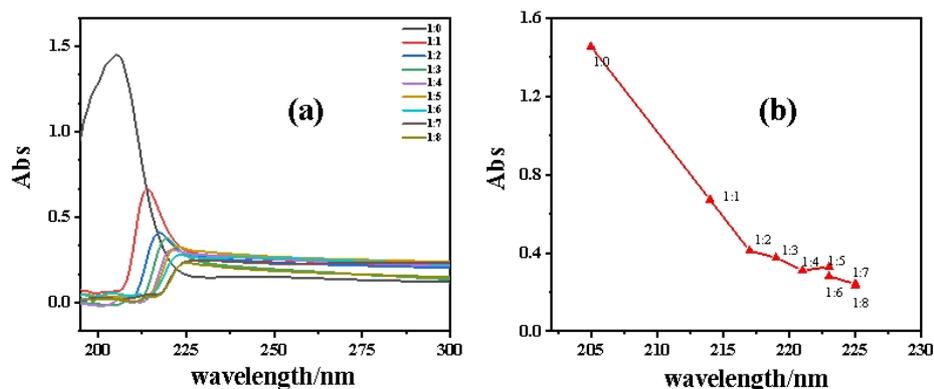


图 1 胆固醇乙腈溶液与不同比例的丙烯酸混合溶液的吸收光谱

基金项目: 地球化学 (42072180, 41772147)

第一作者简介: 马荣 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 油气地球化学. E-mail: marong@163.com

*通信作者简介: 吴应琴 (1971-), 研究员, 研究方向: 油气地球化学. E-mail: yingqinwu@lzb.ac.cn

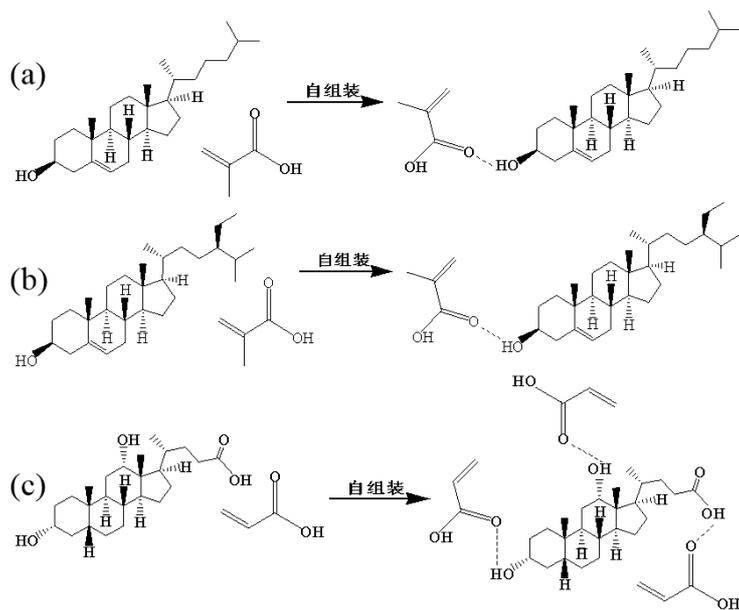


图 2 模板分子与 AA 可能形成的结合图

a. 胆固醇; b. β -谷固醇; c. 去氧胆酸

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

fs-LA-MC-ICP-MS 非基体匹配校正硫化物中的硫同位素组成

付佳丽¹, 胡兆初^{2*}

1. 东华理工大学, 南昌 330013;

2. 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

硫同位素是一种重要的地球化学示踪剂, 广泛应用于地球科学研究领域。随着地质研究不断趋于精细化与定量化, 亟需开发出能准确测定不同硫化物原位微区硫同位素的分析方法。自 Mason 等(2006)首次成功利用 ns-LA-MC-ICP-MS 对含硫物质进行硫同位素原位微区分析方法开发后, LA-MC-ICP-MS 凭借其制样简单、基体效应较弱等优势, 逐渐成为硫同位素原位分析方法的“主力军”。经过十几年的发展, 仪器的进步和优化, 使得 ns-LA-MC-ICP-MS 原位分析硫同位素的测试精度、准确度和空间分辨率显著提高(Chen et al., 2017; Fu et al., 2016)。尽管如此, ns-LA-MC-ICP-MS 硫同位素分析过程中基体效应问题依然十分显著。如何在高空间分辨率条件下降低甚至克服硫同位素分析过程中的基体效应, 实现非基体匹配校正仍然是研究的难点。

本研究采用飞秒激光并优化仪器条件(加入适量氮气、降低补偿气体流速)获得稳健的等离子体条件, 开发了非基体匹配校正硫化物中硫同位素的微区原位分析方法。实验通过详细对比纳秒和飞秒激光对不同基体硫化物的剥蚀能力, 发现相比纳秒

激光, 飞秒激光在剥蚀硫化物的过程中能有效提高硫同位素的信号强度(1.4-2.4 倍)和硫同位素比值的稳定性, 并能显著降低激光能量密度和不同基体引起的硫同位素分馏。根据扫描电镜观察纳秒和飞秒激光剥蚀硫化物的剥蚀坑和溅射出来的气溶胶颗粒形貌, 也印证了相比纳秒激光, 飞秒激光剥蚀硫化物具有较小的热效应, 且气溶胶粒径更细小。因此, 采用飞秒激光可以显著提升硫同位素的信号强度和测试精度, 并能有效降低基体效应。为了实现非基体匹配校正不同硫化物中的硫同位素组成, 本研究在加入适量 N₂ 的条件下进一步探讨了不同补偿气体流速对基体效应的影响。实验发现: 在最佳的补偿气体流速条件下(硫同位素信号强度最大), 采用飞秒激光仍然存在基体效应; 而在较低的补偿气体流速下, 可以显著降低/消除不同基体硫化物间的基体效应和质量负载效应。本实验最后通过分析不同基体硫化物参考物质的硫同位素组成, 发现其测试值与推荐值一致且都在质量相关的分馏线上, 验证了该方法可以获得高精度的硫同位素结果, 并实现非基体匹配校正。

基金项目: 激光原位微区分析硫同位素中的基体效应研究及硫酸盐标准物质研发(42003014)

第一作者简介: 付佳丽(1990-), 助理研究员, 研究方向: 分析地球化学. E-mail: 1132993269@qq.com

*通信作者简介: 胡兆初(1978-), 教授, 研究方向: 分析地球化学. E-mail: zchu@vip.sina.com

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

智能同位素样品固相萃取仪

徐进勇^{1*}, 李国庆¹, 贺新怡¹, 彭德义¹, 王彤²

1. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059;

2. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059

多接收电感耦合等离子体质谱仪较热电离质谱仪提高了同位素样品分析测试效率, 给同位素样品分析前处理提出新的挑战。传统人工分离纯化同位素样品劳动强度高, 繁琐耗时。自动化同位素样品分离纯化设备受到广泛关注, 已有这方面的研究报道, 但目前仍面临一些技术难题, 如样品处理效率低, 智能化程度较低。

本课题组针对同类设备存在的主要问题, 研究了智能化固相萃取仪, 还原同位素固相萃取人工操作原理和步骤: 每个样品对应一根独立萃取柱, 每个样品独立加载, 样品依赖重力进行淋洗和洗脱。其主要智能化特征为: (1) 模拟人工观察萃取柱内液面的原理, 智能观察每一根柱子的液面, 当萃取柱内液位到达设定位置以后, 系统自动添加淋洗 (洗脱试剂); (2) 智能化模拟人工, 自动配制各种浓度的淋洗 (洗脱) 试剂; (3) 智能化收集淋洗曲线各个组分, 可以根据需要以 0.5 mL (或 1.0 mL) 为单位, 逐份收集每一份溶液; (4) 模拟人工使用移液管的原理, 智能化吸取试剂, 且使用耐强化学腐蚀的高纯 PFA 材料作为量取试剂的器皿, 其精确度和准确度均达到分析化学

定量要求。

本智能化系统采用全并行式的方式处理每一根固相萃取, 即所有萃取柱同时进行样品处理, 因而处理所有萃取柱所需要的时间略大于处理一根萃取柱的时间。结果表明仪器自动操作得到的淋洗曲线几乎与人工操作完全一样。因而可以将文献报道的同位素样品的柱化学流程移植到该萃取仪中, 由仪器重现人工柱化学效果。

另一方面, 本系统采用 Do it Yourself (DIY) 式的 PFA 萃取柱, 彻底代替了昂贵的商业 PFA 柱; 本系统最多一次可以使用 20-50 根独立的 PFA 萃取柱。该 DIY 萃取柱具有“自动关断”萃取柱内液体的特性, 即当萃取柱内液面到达设定位置后, 液体自动停止流动, 直到再向柱子内加入液体后, 柱子立即开始流动。柱子自动关断液体后, 可以维持 24-48 小时仍能正常工作。本系统按照一次性使用柱的方式设计, 更换萃取柱比从人工盘式萃取柱架更换还方便、可靠。

通过实际样品应用表明: 本系统可替代放射性成因同位素和稳定金属同位素的人工分离纯化操作。

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

煤的铀同位素分析方法

盛佳儒^{1*}, 黄方^{1,2}, 明国栋¹

1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;

2. 中国科学院 比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

铀同位素 ($\delta^{238}\text{U}$) 是研究煤层中 U 的迁移富集过程和燃煤 U 排放特征的新型示踪剂。虽然 U 同位素被广泛应用于古海洋氧化还原条件、岩浆过程、铀成矿过程、高精度年代学的研究。但由于煤具有较高的有机质含量导致其难以消解, 目前缺乏对煤 U 同位素的系统性研究。在本研究中, 我们采用高温高压密闭消解法对煤进行处理, 分析了 7 种煤标准物质和一种飞灰标准物质的 U 同位素组成。标准物质的 $\delta^{238}\text{U}$ 分别为: SARM18 为 $-0.44\% \pm 0.05\%$, SARM19 为 $-0.69\% \pm 0.04\%$, SARM20 为 $-0.33\% \pm 0.07\%$, GBW11156 为 $-0.36\% \pm 0.04\%$, GBW11157 为 -0.38%

$\pm 0.07\%$, GBW11159 为 $-0.37\% \pm 0.04\%$, GBW11160 为 $-0.33\% \pm 0.02\%$, NISTSRM1633c 为 $-0.29\% \pm 0.03\%$ 。此外, 我们评估了灰化法对煤 U 同位素分析的影响, 结果表明: 灰化过程会造成煤中 U 发生不同程度的丢失, 但不会影响 U 同位素组成。来自同一燃煤电厂的飞灰、底灰与原煤具有相同的 U 同位素组成, 表明煤的燃烧过程不会产生 U 同位素分馏。因此, 飞灰、底灰可以很好的记录原煤的 U 同位素特征。本研究建立的煤 U 同位素分析方法为应用 U 同位素制约煤形成和燃烧过程中的铀元素行为提供了技术保证。

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 42103051)

*第一及通信作者简介: 盛佳儒 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 铀同位素地球化学. E-mail: shengjiaru@mail.ustc.edu.cn

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

铌钽矿 SN3: 一个新的 LA-ICP-MS U-Pb 定年标样

向路¹, 王汝成^{2*}, Rolf L. Romer³, 车旭东², 胡欢², 汤志敏²

1. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059;

2. 南京大学 地球科学与工程学院 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

3. 德国地学研究中心, 波茨坦 D-14473

铌钽矿 LA-ICP-MS U-Pb 定年作为一种快速有效的手段, 被广泛用于确定稀有金属矿床成矿年龄, 辅助鉴别铌钽矿重砂的来源。获得精确的铌钽矿 LA-ICP-MS U-Pb 年龄数据可能需要一系列基体匹配的标样。目前有限的标样 (Coltan 139) 限制了铌钽矿 LA-ICP-MS U-Pb 定年的广泛应用。我们对来自中国商南 (SN3)、仁里 (RL2)、黄泥洞 (HND) 等伟晶岩的三个铌钽矿样品用电子探针、ID-TIMS 和 LA-ICP-MS 等手段进行了详细的研究, 希望补充铌钽矿 LA-ICP-MS U-Pb 定年的标样物质, 同时检测铌钽矿化学成分对于 U-Pb 年龄精度的影响。

对于 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 同位素分析, 用 Coltan 139 和这三个具有不同化学成分的铌钽矿样品进行相互校正会得到近于一致的年龄结果。同时得到的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值与用 ID-TIMS 方法得到的年龄结果也相近。这表明在我们使用的 LA-ICP-MS 测试条件下, 基体效应导致的 U-Pb 分馏并不显著。样品 SN3 具有相对均一的 U-Pb 同位素成分 ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年

龄不均一度=4%) 和低的普通 Pb 含量 ($f_{206} < 1\%$), 在 LA-ICP-MS U-Pb 同位素分析过程中作为年龄标样去校正其他未知样品, 表现出了较好的潜力。

样品 RL2 和 HND 有蚀变的区域。相对于原生区域, 蚀变区域的分析结果, 具有更平坦的稀土配分曲线、偏老的表观年龄, 以及 Ce 的正异常, 可能指示蚀变区域具有隐伏的轻稀土矿物包裹体。蚀变区域的数据在 Tera-Wasserburg 图解上得到异常低的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 上交点, 也反映了后期次生过程对铌钽矿 U-Pb 体系的影响。样品 HND 的原生和次生区域无法通过背散射电子像区分, 不适合作铌钽矿 LA-ICP-MS U-Pb 定年的年龄标样。而样品 RL2 在背散射电子像下呈两阶段生长结构 (RL2-I 和 RL2-II), 原生区域 RL2-I 尽管具有变化的 Nb/Ta 比值, 得到的 LA-ICP-MS U-Pb 年龄变化范围较小。我们建议 RL2-I 可以与其他已知年龄的不同成分的铌钽矿样品一起, 作为监控标样来调试测试条件, 减小铌钽矿 U-Pb 同位素分析过程中可能存在的基体效应。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 42230809, 42272067, 42102092), 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放基金 (批准号: 2021-LAMD-K06)

第一作者简介: 向路 (1992-), 研究员, 研究方向: 稀有金属成矿作用. E-mail: xianglucc@163.com

*通信作者简介: 王汝成, 男, 教授, 研究方向: 稀有金属矿物学和成矿学. E-mail: rcwang@nju.edu.cn.

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

重晶石激光微区原位 S 同位素分析标准物质研制

田静¹, 包志安¹, 陈开运¹, 聂晓娟¹, 袁洪林^{1*}

1. 西北大学 地质学系 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069;

硫元素主要以硫化物、硫酸盐或单质的形式广泛存在于自然界中。由于硫同位素在地质过程中发生显著分馏, 导致在地球各圈层中具有不同的同位素组成, 因此, 硫同位素可以用来进行成矿物质来源和矿床成因等方面的分析研究, 至今已发展成为地球系统科学中一种重要的研究手段。重晶石(BaSO_4)是一种常见的硫酸盐矿物, 大部分的重晶石产于沉积岩型矿床和岩浆热液型矿床, 其资源丰富, 是记录矿床成因信息的有效载体。过去很多专家学者用气体质谱仪(GS-IRMS)和二次离子质谱(SIMS)分析重晶石中 S 的同位素比值, 其中 GS-IRMS 测试时需要一定量的粉末样品, 则无法查明单颗粒上的 S 同位素组成特征, 而 SIMS 分析 S 同位素时更是具有严重的基体效应。近年来, 激光剥蚀多接收电感耦合等离子质谱仪(LA-MC-

ICPMS)技术的进步使重晶石中 S 同位素的高精度分析成为可能, 现阶段 LA-MC-ICPMS 方法分析重晶石 S 同位素过程中存在明显的基体效应, 而解决基体效应最有效的方法就是研发与基体匹配的标准物质, 目前国际上暂无用于微区分析的重晶石标准物质, 则本次研究采用放电等离子体烧结技术(PAS)合成了基体匹配的重晶石标准物质(BRT)。将重晶石合成的标样(BRT)用 SN-MC-ICPMS、GS-IRMS 和 LA-ICPMS 三种不同的分析方法进行长期多次的测试, 得到的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 平均值分别为 $14.42\% \pm 0.32\%$ (2SD, $n=71$)、 $14.22\% \pm 0.29\%$ (2SD, $n=11$) 和 $14.22\% \pm 0.41\%$ (2SD, $n=1898$), 其测试结果在误差范围内一致, 外精度(2SD)均优于 0.41% , 表明合成的重晶石硫同位素组成较均一。因此 BRT 适合作为重晶石中硫同位素分析的标准物质。

基金项目: 41825007; 42130102; 42173033

第一作者简介: 田静 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 地球化学. E-mail: Tianjing9708@163.com

*通信作者简介: 袁洪林 (1974-), 教授, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: yhlsklcd@126.com

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

高分辨率 LA-MC-ICPMS U-Pb 定年在铌钽矿物复杂化学分带中的应用: 对 Nb-Ta 多期次分异富集的指示

杨双, 张亮亮*, 王瑞*

中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 科学研究院, 北京 100083

铌铁矿族矿物是铌(Nb)和钽(Ta)的主要赋存矿物, 其广泛存在于稀有金属花岗岩和伟晶岩中。由于其具有高 U 低普通 Pb 的特性, 被广泛应用于 LA-ICPMS U-Pb 定年, 该方法为约束铌钽多期次分异富集和成矿, 限定稀有金属矿床成矿时代提供了重要的解决方案。目前铌钽矿物 LA-ICPMS 分析方法采用的激光束斑直径多在 20~90 μm , 最常用的束斑直径为 33 μm , 即在该束斑范围内, 质谱可以得到稳定可靠的同位素信号。由于元素之间的等价替换及铌钽的多期次分异富集, 一些铌钽矿物常呈现出复杂的化学分带, 且分带类型多样, 部分分带宽度较窄 (<20 μm)。目前常用的激光束斑直径太大而无法准确限定分带铌钽矿物的多期次富集成矿, 因此, 在已有的铌钽矿物 U-Pb 定年方法基础上, 对分带铌钽矿物进行高分辨率激光原位精细定年至关重要。为此, 我们选取了新疆东天山造山带及阿尔泰造山带中的稀有金属伟晶岩矿床产出的铌钽矿物进行研究。首先采用 LA-MC-ICPMS 对未分带的均质铌钽矿物样品进行分析, 结果表明, 该方法在束斑直径为 15 μm 和 10 μm 时均能得到准确的 U-Pb 年龄, 镜儿泉 Li-Be-Nb-Ta 矿床所测样品 U-Pb 年龄为 (249 \pm 1)

Ma, 大喀拉苏 Li-Be-Nb-Ta 矿床样品 U-Pb 年龄为 (250 \pm 1) Ma, 与前人报道年龄在误差范围内保持一致。继而将该方法应用于镜儿泉矿床中具有复杂化学分带的铌钽矿物。采用背散射电子成像(BSE)技术对分带矿物进行直观观察, 利用电子探针对分带进行元素分析, 电子探针主量和 LA-ICPMS 微量 Mapping 分析显示出铌钽矿物明显的化学元素分带。在此基础上对分带铌钽矿物进行 LA-MC-ICPMS U-Pb 定年。结果显示, 化学分带的铌钽矿物, 出现三个期次的年龄, 分别为 (252 \pm 1) Ma, (272 \pm 1) Ma 及 (289 \pm 1) Ma。对该结果采用 LA-SF-SC-ICPMS U-Pb 定年法验证, 其年龄结果为 (253 \pm 1) Ma, (269 \pm 1) Ma 及 (291 \pm 1) Ma, 两种定年方法结果高度一致。研究结果证明了该区域铌钽的多期次分异富集, 铌钽成矿在岩浆期至岩浆-热液期均有分布。综上, 本次研究将铌钽矿物 U-Pb 定年法分辨率提高至 10 μm , 使得测试方法的样品适用范围更加广泛, 也可以对具有复杂化学分带的矿物进行激光原位年代学测试, 探讨多期次的铌钽成矿历史。同时在本次研究中发现, 位于新疆阿尔泰造山带中的大喀拉苏矿床所产出的铌钽矿物具有良好的均质性, 可以作为铌钽矿物 U-Pb 定年的潜在标样。

基金项目: 国家自然科学基金重大计划培育项目(92162104); 教育部、国家外国专家高等学校学科创新引智基地项目(B18048)

第一作者简介: 杨双(1997-), 博士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学。E-mail: yangs717@163.com

*通信作者简介: 张亮亮(1986-), 副研究员, 研究方向: 同位素地质年代学, LA-(MC-)ICPMS 元素和同位素分析技术。E-mail: changialight@163.com;

王瑞(1986-), 教授, 研究方向: 矿床学和地球化学。E-Mail: rw@cugb.edu.cn

• 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 •

基于双稀释剂技术的高精度 Mg 同位素分析方法

柯珊, 汪洋, 何永胜

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

影响 Mg 同位素测试精准度的主要因素是基质元素干扰和仪器质量歧视校正。对于仪器质量歧视校正, 多采用标样-样品交叉技术 (SSB, standard-sample-bracketing)。该方法假设样品和间插标样在测试时质量歧视效应是一致的, 这对样品和标样在浓度、酸度、纯度上的匹配, 仪器状态和实验室温度稳定性上均具有较高的要求。随着仪器的老化, 实验室稳定条件的降低以及未知的基质干扰, 会对分析精准度产生较大的影响。鉴于此, 本文开发了 Mg²⁵-Mg²⁶ 同位素双稀释剂 (DS, double spike) 高精度分析技术, 通过 ²⁵Mg-²⁶Mg 双稀释剂与样品溶液的混合比例 (q) 处于临界值从而使 $\partial f / \partial \beta = 0$, 消除同位素质量分馏的影响。该方法对样品-稀释剂的混合比有严苛的要求, 通过测试一系列 q 梯度的溶液建立 $\delta^{26}\text{Mg}-q$ 关系式, 放宽了对样品稀释溶液配置的严苛要求, 降低了混合溶液配置过程中人为误差的影响。使用该方法测得的橄榄岩标样 JP-1 ($-0.219\text{‰} \pm 0.031\text{‰}$, 2SD,

N=2) 和玄武岩标样 BHVO-2 ($-0.188\text{‰} \pm 0.024\text{‰}$, 2SD, N=29) 与 Hin et al. (2017)^[1] 报导的双稀释剂法测试结果在误差范围内一致。通过对不同 MgO 含量 (0.96% ~ 49.50%) 地质标样、海水和纯 Mg 标液的监测, 双稀释剂法 Mg 同位素长期分析精度优于 0.03‰, 显著高于传统的 SSB 方法 (0.05‰~0.11‰), 为识别高温岩浆过程和行星间微小的 Mg 同位素变化提供了关键的技术支撑。值得注意得是, 所有岩石标样的 DS 方法测试结果与 SSB 方法存在系统偏差 ($\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{DS-SSB}} = 0.076\text{‰} \pm 0.052\text{‰}$, 2SD, N=12), 可能是后者未能完全校正岩石样品中的基质效应, 具体的原因需要进一步研究。

参考文献

- [1] Hin R.C., Coath C.D., Carter P.J., et al., 2017. Magnesium isotope evidence that accretional vapour loss shapes planetary compositions. *Nature*, 549.

· 专题 23: 分析地球化学新技术和新方法研究进展 ·

LA-ICP-MS/MS 的 Rb-Sr 原位定年研究进展及其在岩浆岩和变质岩研究中的应用

汪程远¹, 刘勇胜²

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州

2. 中国地质大学, 武汉 430074

通过矿物的原位 Rb-Sr 测年来厘定岩石的年龄, 其优点是可以提供空间分辨率的分析, 而耗时较短, 但却受到 Rb 和 Sr 的同质异位素和其他干扰的影响。使用 N₂O 作为反应气体的 LA-ICP-MS/MS 可以通过分析 SrO⁺实现 ⁸⁷Rb 和 ⁸⁷Sr 的在线化学分离。在此, 作者对原位 Rb-Sr 的方法进行了优化, 并提供了对年龄从晚太古宙到 20Ma 的地质样品的适用性评价测试。

作者用 LA-ICP-MS/MS 分析了多种标样和地质样品的 Rb-Sr 同位素, 以评估该方法对整个地质记录中岩石的测年精度。研究表明, Sr 同位素数据的质量可以通过外标校正得到极大的改善。对于内标校正, 加入 H₂ 作为微量分子气体可以获得更好的准确性。在 LA-ICP-MS/MS 分析过程中, Rb 和 Sr 的元素分馏对于不同的标样是不同的。NIST SRM 610 的基

体使其不适合校正 ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr, Mica-Mg 标样则是校正云母 ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr 的首选, 尽管也显示出一定的 Rb-Sr 分馏。

作者对年龄从 20Ma 到中元古代的火成岩样品进行了原位 Rb-Sr 年龄的测定, 证实了该方法对不同年龄的样品的准确应用。用 Mica-Mg 校准 ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr 可以获得最准确的等时线年龄。应用于拉布拉多和芬兰的两块具有晚太古代原岩的变质片麻岩, 揭示了 1.66-1.70Ga 的热事件, 当时它们是沿 Laurentia-Baltica 南缘的一个大型古元古代活动大陆边缘的一部分。对 Rb-Sr 系统具有不同封闭温度的矿物所给出的结果揭示了其他定年系统没有记录的热事件, 表明这一技术不仅在准确测定样品的年龄方面具有巨大的潜力, 而且还可以提供以前无法获得的变质历史信息。