

李为用, 齐泽秋, 贺剑峰, 等. 高性能、低本底的 TaF_5 发射剂溶液制备与微量样品 Sr 同位素测量[J]. 地球科学与环境学报, 2023, 45(2): 256-265.

LI Wei-yong, QI Ze-qiu, HE Jian-feng, et al. A Preparation Method of the TaF_5 Emitter Solution with High Ionization Efficiency and Low Sr Blank for the Sr Isotopic Measurement of Micro-samples[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(2): 256-265.

DOI: 10.19814/j.jese.2022.06051

•《地球科学与环境学报》更名二十周年纪念专辑•

高性能、低本底的 TaF_5 发射剂溶液制备与 微量样品 Sr 同位素测量

李为用, 齐泽秋, 贺剑峰, 赵静欣, 王智毅, 肖平, 何俊*

(中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 热电离质谱计为精确测量地质样品的同位素组成提供了前提, 然而低的离子化效率常常难以获得低含量样品或微量样品的高精度同位素组成, 严重影响测量精度和准确度。发射剂可以有效降低元素的电离电位, 提高热电离质谱计的离子化效率, 但未纯化的发射剂不可避免引入本底, 影响测量结果的准确度。鉴于此, 通过制备高效、低本底 TaF_5 发射剂溶液, 提高 Sr 元素的电离效率, 为微量样品 Sr 同位素组成精确测量提供技术支撑。制备的发射剂溶液经过纯化后, 通过测量不同 Sr 用量的标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)和标准岩石粉末(BCR-2 和 BHVO-2 玄武岩)同位素组成验证其效果和本底。实验结果表明: 纯化的 TaF_5 发射剂溶液具有极低的 Sr 本底(平均值约为 $0.02 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$), 仅需使用 $1 \sim 2 \mu\text{L}$ 发射剂就能有效提高 Sr 离子化效率, 且在测量过程中保持稳定的离子信号强度; 微量的标准 Sr 溶液和标准岩石粉末 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的测量结果均落在推荐值范围内, 满足纳克/亚纳克级样品 Sr 同位素测量的精度和准确度要求。这一高效、低本底 TaF_5 发射剂溶液可应用于亚纳克级超微量样品 Sr 同位素组成测量, 能够进一步拓展 Sr 同位素地球化学应用前景。

关键词: Sr 同位素; TaF_5 发射剂; 热电离质谱计; 低 Sr 本底; 高电离效率; 放射性成因同位素; 同位素地质年代学; 标准岩石粉末

中图分类号: P597+.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6561(2023)02-0256-10

A Preparation Method of the TaF_5 Emitter Solution with High Ionization Efficiency and Low Sr Blank for the Sr Isotopic Measurement of Micro-samples

LI Wei-yong, QI Ze-qiu, HE Jian-feng, ZHAO Jing-xin, WANG Zhi-yi,
XIAO Ping, HE Jun*

(School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract: Thermal ionization mass spectrometers can provide the precondition for high-precision measurement of isotopic composition of geological samples, but it is normally difficult to obtain accurate isotopic composition of the samples having low elemental contents or very small volume

收稿日期: 2022-06-30; 修回日期: 2022-09-16 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金项目(42202069, 42172051)

作者简介: 李为用(1998-), 男, 安徽池州人, 理学博士研究生, E-mail: weiyongli@mail.ustc.edu.cn.

* 通讯作者: 何俊(1989-), 男, 陕西汉中, 特任副研究员, 理学博士, E-mail: luenshen500@126.com.

or quantity, due to low ionization efficiency of elements. Therefore, efficiently improving the ionization efficiency is one of the key ways to measure isotopic composition of the micro-samples. The emitter can effectively decrease the ionization potential of elements and improve the ionization efficiency during the measurement using the thermal ionization mass spectrometer (TIMS), but unpurified emitter will inevitably introduce more blank and reduce the accuracy of measurement results. A preparation method to produce TaF₅ emitter solution for the Sr isotopic measurements on micro-samples was provided by the TIMS technique. This emitter solution is characterized by very low Sr blank and high efficiency to aid Sr ionization on the basis of the measurements on the standard Sr solution (NIST SRM 987) and the standard rock powders (BCR-2 and BHVO-2 basalts). The experimental results show that TaF₅ emitter solution after the purification has a very low Sr blank with a mean value of about $0.02 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$. Only $1-2 \mu\text{L}$ of the emitter solution used for each sample can effectively improve Sr ionization efficiency, and maintain high and stable signal intensity of Sr isotopes during the measurements. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values measured on the micro-samples of the standard Sr solution and standard rock powders fall in the ranges of their reference values, meeting requirements in the precision and accuracy for the measurement of Sr isotope for nanogram even sub-nanogram samples. This high-efficiency and low-blank TaF₅ emitter solution can apply to the measurements of Sr isotopic composition of low-content samples, ensuring more applications of the Sr isotope geochemistry.

Key words: Sr isotope; TaF₅ emitter; thermal ionization mass spectrometer; low Sr blank; high ionization efficiency; radiogenic isotope; isotopic geochronology; standard rock powder

0 引言

放射性成因同位素作为地球科学和环境科学研究的重要工具,主要通过同位素地质定年和示踪厘定地质体年龄或地质事件时代以及示踪物质来源,广泛地应用于岩浆作用、变质-构造事件、成矿作用、古气候等研究领域^[1-9]。近年来,同位素定年有两个发展趋势,即高空间分辨率和高时间分辨率。高空间分辨率依靠各种原位取样手段,如微钻、激光剥蚀或一次离子激发,可以有效应用于矿物的生长环带^[10-13];高时间分辨率是以高灵敏度质谱计(通常是热电离质谱计,简称 TIMS)为基础,通过高测量精度获得更精确的年龄^[14-15]。这些发展趋势对微量样品同位素组成的准确测量提出了更高要求。微量样品 Sr 同位素测试是相较于传统 Sr 同位素测试技术使用常量样品而言,测试对象主要是指单颗粒矿物、低 Sr 含量样品、Sr 用量极低的样品或珍贵样品等。开展单颗粒矿物或微量样品 Sr 同位素定年和示踪具有很多优点:①最大限度保证等时线定年原则。等时线定年需要遵循同时、同源、平衡和封闭的原则,微量样品/单颗粒矿物可以在很小的空间范围内取样,既可以有效保证参与定年的各个样品达到定年的基本原则,又利用不同样品中包含流体包裹体

和矿物包裹体的差异有效增大同位素母/子体比值(Rb/Sr 和 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)的变化,进而提高等时线质量,获得高质量年龄数据。②扩展 Sr 同位素定年适用范围。中低温地质作用,如热液成矿作用和中低级变质作用,常低于 U-Pb 体系的封闭温度,故常使用 Rb-Sr 同位素外部/内部等时线定年,定年矿物常使用石英、闪锌矿、黄铁矿、热液矿物(如云母和钾长石)、变质矿物(如多硅白云母)等。③厘定和示踪多期地质活动。很多地质作用都存在多期活动,如岩浆作用、热液成矿作用和构造活动等,导致定年矿物存在多期生长,如黄铁矿、石英、白云母等^[14,16]。传统常量样品 Rb-Sr 同位素定年方式由于所需样品量较大,可能会将不同期次矿物混合使用,导致所得年龄较为接近,甚至在误差范围内一致,无法区分不同期次地质活动^[14]。微量样品/单颗粒矿物 Sr 同位素定年可以有效识别出不同期次的地质事件。微量样品同位素测量也可以应用于珍贵样品,例如文物、古生物、古人类标本、月球和陨石样品等^[17-20],损耗极少的样品量就可以获得精确的数据,有利于同位素地球化学在更广阔领域的应用。

相较于常量样品,微量样品因其中待测的元素含量更低,实验本底和仪器背景噪音的干扰更为明显,在质谱测试过程中会严重影响测试精度。因此,

降低实验本底以及提高仪器的灵敏度和离子化效率是微量样品 Sr 同位素测量的必要条件。高精度热电离质谱计,因其高灵敏度,可以非常有效地测试微量样品中 Sr 同位素组成^[14]。但热电离质谱计加热的离子化方式由于受灯丝材料熔点的限制导致发射效率较低^[21],使得微量样品中原本就含量较低的 Sr 元素在较低的离子化效率下存在测试困难。使用发射剂可以有效提高待测元素的离子化效率,如硅胶测试 Pb,石墨测试 U、Ta₂O₅ 以及 TaF₅ 测试 NdO 和 Sr 等^[21]。但发射剂的加入无疑会引入更多的本底,因此,制作高效、低本底发射剂溶液是微量样品 Sr 同位素准确测量的重要前提。前人已有纯化 TaF₅ 发射剂溶液制备方法的描述,如将 Ta₂O₅ 粉末溶解在 HF 中,加入氨水溶液,离心后去除上清液,重复进行溶解沉淀离心操作,最后在沉淀物 Ta(OH)₅ 中加入适量 HF、H₃PO₄ 和 3 mol·L⁻¹ 的 HNO₃,纯化水溶解,等待平衡后即完成纯化 TaF₅ 发射剂溶液的制备^[22]。本文通过使用 TaCl₅ 与 HF 来制备 TaF₅ 溶液并纯化,获得高效、低本底的发射剂,在不引入更多本底的基础上,有效地提升微量样品 Sr 元素离子化效率,提高信噪比,从而为微量样品 Sr 同位素组成的准确测量提供了保障。

1 TaF₅ 发射剂溶液制备和纯化方法

1.1 发射剂溶液制备

准确称取 1.2 g 高纯 TaCl₅ 粉末(上海迈瑞尔 Meryer 公司,纯度 99.9%),溶解于 0.6 g 纯化 22 mol·L⁻¹ 的 HF 溶液中。完全溶解后,准确加入 1.8 g 纯化 14 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液,加入适量纯化 100% 的 H₃PO₄ 溶液,最后加入纯化水至溶液体积 60 mL,混合均匀。

1.2 发射剂溶液纯化

采用装有 Sr-Spec 特效离子交换树脂(法国 TRISKEM 公司)的交换柱进行过滤,得到初次纯化发射剂溶液。随后,吸取适量的洗净 Sr-Spec 特效树脂,加入到已初次纯化的发射剂溶液中。将溶液静置数天后,去除离子交换树脂,获得二次纯化的发射剂溶液,即纯化 TaF₅ 发射剂溶液。

2 简要的 Sr 元素分离-纯化和同位素测量方法

岩石标准粉末样品 Sr 元素分离-纯化在中国科学技术大学放射性成因同位素地球化学实验室完成。热电离质谱计采用 Thermo Fisher Scientific

公司 TRITON Plus 型仪器,分辨率不低于 450,质荷比(m/z)测量范围为 3~310,配备有 10¹² Ω 放大器,法拉第杯峰平坦度超过 400×10⁻⁶ 时优于 50×10⁻⁶。测量由标准岩石粉末(BCR-2 玄武岩、BH-VO-2 玄武岩)和标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)的同位素比值组成。准确称取适量的粉末样品置于 7 mL 的 Teflon 闷罐中,滴入纯化高浓度 HClO₄ 溶液数滴,摇匀后,加入 1 mL 纯化 22 mol·L⁻¹ 的 HF 溶液,混合均匀后密闭加热 7 d 左右,以充分溶解样品。样品 Sr 元素在装有 80 μL 左右 Sr-Spec 特效树脂(200~400 目)交换柱中纯化,有效去除 Rb 元素的干扰叠加。常量样品分析的全流程 Sr 本底低于 200 pg;微量样品分析的全流程本底为 40~80 pg。Sr 同位素比值测量采用单带结构的钨金属灯丝,首先将 1 μL 纯化的 TaF₅ 发射剂溶液点到灯丝上,常温晾干,再将样品溶液点到灯丝上,缓慢升温至灯丝显暗红色为止。测得的 Sr 同位素比值采用 ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr 值为 0.119 4 进行质量分馏效应校正。相似的同位素分析流程可以参见文献[23]~[25]。

3 TaF₅ 发射剂溶液的 Sr 本底测量

吸取 100 μL 纯化的 TaF₅ 发射剂溶液,加入适量浓度已知的高纯的 ⁸⁴Sr 稀释剂(⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 值大于 180),将混合溶液静置数天,以期达到稀释剂和发射剂之间的 Sr 同位素平衡。吸取 1~2 μL 混合溶液,转移至已去气干净的钨金属灯丝上,缓慢加热灯丝至灯丝显暗红色,采用热电离质谱计测量混合溶液的 Sr 同位素组成。根据测得的 ⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 值计算得到每微升 TaF₅ 发射剂溶液的 Sr 本底。

Sr 本底的测量结果列于表 1 中。从 8 次测量结果可以观察到,二次纯化和初次纯化的发射剂溶液本底基本一致。除了一次测量结果的本底偏大外,可能在点样中存在轻微污染,其余 7 次测量的 Sr 本底平均值为 0.02 pg·μL⁻¹。在样品测量时,发射剂溶液使用量仅需 1~2 μL,因此,来自发射剂溶液的本底不会显著地影响全流程的 Sr 本底。

4 微量样品 Sr 同位素测量结果

4.1 标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)测量结果

为了检验制备的 TaF₅ 发射剂溶液对 Sr 同位素组成测量的效果,本文首先采用标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)开展条件实验。测量时,Sr 用量分为常量(纯 Sr 用量为 200 ng)和微量(纯 Sr 用量为 2.50、1.00、0.50、0.25 和 0.10 ng)两类,测量结

表 1 TaF₅ 发射剂溶液 Sr 本底的测量结果

Table 1 Measurement Results of Sr Blank of TaF₅

Emitter Solution				
编号	发射剂溶液	混合溶液	⁸⁴ Sr/ ⁸⁶ Sr 测量值	Sr 本底/(pg·μL ⁻¹)
1	初次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	56.86	0.018
2	初次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	55.73	0.019
3	初次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	38.22	0.035
4	初次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	53.90	0.020
5	二次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	17.56	0.094
6	二次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	50.50	0.022
7	二次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	51.90	0.021
8	二次纯化	发射剂 100 μL+ ⁸⁴ Sr 稀释剂 2 μL	52.77	0.021

注:Sr本底平均值为 0.031 pg·μL⁻¹;剔除编号 5 后的 Sr 本底平均值为 0.022 pg·μL⁻¹。

果见表 2 和图 1。

4.1.1 常量样品

常量样品 Sr 测量时,取 1 μL 200×10⁻⁶ 的 NIST SRM 987 标准 Sr 溶液,即用量为纯 Sr 200 ng。4 次重复测量得到的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值为0.710 236±0.000 014~0.710 256±0.000 005,在测量误差范围内与其推荐值(0.710 248±0.000 030)范围一致。在测量过程中,⁸⁸Sr 离子信号强度高且稳定,信号强度显平稳上升趋势。另外,当钨金属灯丝的电 流强度升至 3 500~3 800 mA 范围时,即达到常规样品 Sr 测量温度,⁸⁸Sr 离子信号强度通常高于 15 V,甚至超过法拉第接收器的 50 V 量程。为保护接收器,测量时降低灯丝加热温度,将⁸⁸Sr 离子信号强度控制在 10 V 以下。

4.1.2 微量样品

在条件实验之前,配制好 2×10⁻⁶ 和 1×10⁻⁶ 的标准 Sr 溶液(NIST SRM 987),按 2.50、1.00、0.50、0.25 和 0.10 ng 纯 Sr 样品用量吸取相应体积,进行重复测量。在测量过程中可以观察到,两份 2.50 ng 纯 Sr 用量样品在加热钨金属灯丝到电流强度 3 500 mA 时,⁸⁸Sr 离子信号强度可以到达 8.4 V 和 3.5 V。在数据采集过程中,信号强度下降较明显,可能与测量温度高有关,但依然能获得很好的测量结果,测得的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值为0.710 265±0.000 001 和 0.710 244±0.000 012,均在推荐值范围内。对于纯 Sr 用量更低的样品(1.00、0.50和0.25 ng),大部分样品的⁸⁸Sr离子信号强度均可保持在1 V以上,且能保持较为稳定的信号强度,23 份样品重复测量得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值落在 0.710 204±0.000 026~

表 2 标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)Sr 同位素

比值测量结果

Table 2 Measurement Results of Sr Isotope Ratios of the Standard Sr Solution (NIST SRM 987)

样品编号	纯 Sr 用量/ng	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 值	⁸⁸ Sr 离子信号强度/V
1	200.00	0.710 256±0.000 005	5.3
2	200.00	0.710 249±0.000 006	5.0
3	200.00	0.710 255±0.000 008	2.8
4	200.00	0.710 236±0.000 014	3.0
5	2.50	0.710 265±0.000 001	3.0~8.4
6	2.50	0.710 244±0.000 012	1.0~3.5
7	1.00	0.710 274±0.000 008	1.2~2.5
8	1.00	0.710 260±0.000 015	0.3~0.5
9	1.00	0.710 266±0.000 036	0.3~0.5
10	1.00	0.710 237±0.000 009	1.1~1.2
11	1.00	0.710 290±0.000 012	0.9~1.0
12	0.50	0.710 278±0.000 034	0.8~1.5
13	0.50	0.710 211±0.000 010	0.7~1.9
14	0.50	0.710 274±0.000 004	2.2~2.4
15	0.50	0.710 224±0.000 021	1.4~2.6
16	0.50	0.710 232±0.000 011	1.0~1.2
17	0.50	0.710 288±0.000 017	0.3~0.7
18	0.50	0.710 210±0.000 025	0.5~0.7
19	0.50	0.710 289±0.000 023	0.6~0.9
20	0.50	0.710 283±0.000 020	0.6~0.7
21	0.50	0.710 260±0.000 022	1.5~1.7
22	0.50	0.710 219±0.000 031	0.4~0.5
23	0.50	0.710 272±0.000 024	1.2~1.4
24	0.25	0.710 224±0.000 012	1.0~1.2
25	0.25	0.710 275±0.000 031	1.0~1.4
26	0.25	0.710 215±0.000 031	0.4~0.5
27	0.25	0.710 204±0.000 026	0.5~0.7
28	0.25	0.710 279±0.000 014	0.8~1.1
29	0.25	0.710 230±0.000 012	0.9~1.2
30	0.10	0.710 204±0.000 019	0.9~1.1
31	0.10	0.710 278±0.000 014	0.7~1.0
32	0.10	0.710 236±0.000 018	0.7~0.9
33	0.10	0.710 250±0.000 052	0.3~0.4
34	0.10	0.710 247±0.000 022	0.6~0.8
35	0.10	0.710 256±0.000 028	0.5~0.6
36	0.10	0.710 243±0.000 022	0.7~0.9
37	0.10	0.710 313±0.000 060	0.5~0.7
38	0.10	0.710 298±0.000 021	0.3~0.4
39	0.10	0.710 277±0.000 033	0.3~0.4

注:每个样品的测量采集60~75次扫描;每次扫描采集时间为 4 s,静置 1 s;测量信号强度范围为测量开始和结束时的⁸⁸Sr 离子信号强度;标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 推荐值为 0.710 248±0.000 030;误差类型为 1σ。

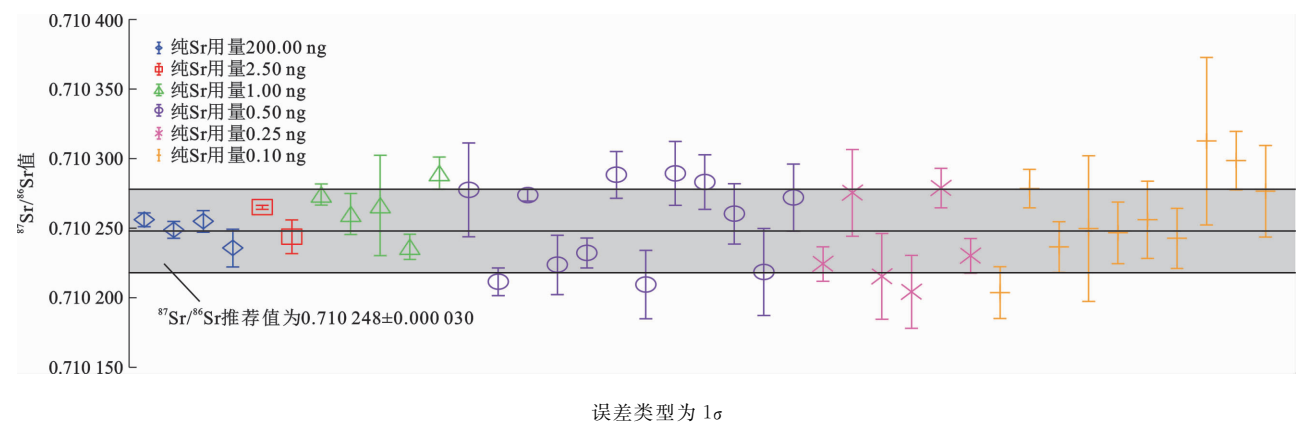


图 1 标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)Sr 同位素比值测量结果分布

Fig. 1 Distribution of Measurement Results of Sr Isotope Ratios of the Standard Sr Solution (NIST SRM 987)

0.710 290±0.000 012,平均值为0.710 252。所有样品的测量值在误差范围内均与推荐值范围重合,但仍有少数样品略微偏离推荐值或精度较低,如表2中编号为11、17、18、22和26的样品。这5件样品的数据结果较差,可能与点样的情况有关,如样品溶液在钨金属灯丝上较为分散。对于纯Sr用量为0.10 ng的样品而言,在测量过程中,⁸⁸Sr离子信号强度在1 V附近能够保持长时间的稳定。10份样品重复测量得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值落在0.710 204±0.000 019~0.710 313±0.000 060,平均值为0.710 260,除个别样品精度低或偏离推荐值较大外,其余接近或在推荐值范围内。

4.2 标准岩石粉末测量结果

本文采用两件标准岩石粉末(BCR-2玄武岩和BHVO-2玄武岩)开展条件实验,进一步检验TaF₅发射剂溶液对实际地质岩石样品Sr同位素组成测量的效果。与标准Sr溶液测量过程类似,测量的Sr用量分为常量(纯Sr用量为200 ng)和微量(纯Sr用量为2和1 ng)两类,测量结果见表3和图2、3。同时,为了检验离子交换树脂进行元素分离-纯化过程的流程本底对微量样品Sr同位素组成的叠加影响程度,设计了不同的粉末样品用量、不同的消解-纯化-稀释方式(表3)。在分离-纯化Sr元素后,参照标准岩石粉末Sr含量推荐值、称样质量和90%分离-纯化Sr元素回收率,估算稀释比,相应地将纯Sr溶液样品稀释配制成200×10⁻⁶、2.00×10⁻⁶和1.00×10⁻⁶溶液,然后分别吸取1 μL溶液点样进行热电离质谱计同位素比值测量(对应纯Sr用量为200、2和1 ng)。

4.2.1 常量样品

在纯Sr用量200 ng样品的测量过程中,控制加热钨金属灯丝的电流强度,使得标准岩石粉末

BCR-2和BHVO-2玄武岩的⁸⁸Sr离子信号强度分别稳定在5 V和8 V左右。5份BCR-2玄武岩重复测量得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值落在0.704 990±0.000 004~0.705 021±0.000 006,均落入GeoReM数据库推荐值(0.704 920±0.000 550)范围内,且测量精度较高。4份BHVO-2玄武岩重复测量得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值落在0.703 455±0.000 007~0.703 478±0.000 005,同样在推荐值(0.703 400~0.703 500)范围内,测量精度较高。

4.2.2 微量样品

两种标准岩石粉末BCR-2和BHVO-2玄武岩都采用不同的样品消解-纯化-稀释方式,以期获取不同含量的纯Sr溶液(表3)。通过实验结果可以观察到:不同方式获得的BCR-2玄武岩Sr溶液样品在测试过程中⁸⁸Sr离子信号强度大多数超过1 V,且在测试过程中能够保持稳定的离子信号强度,仅有个别样品信号强度略低,如表3中编号6和22的样品。28份BCR-2玄武岩重复测量得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值落在0.704 923±0.000 025~0.705 125±0.000 019,平均值为0.705 036,均在推荐值(0.704 920±0.000 550)范围内。纯Sr用量2和1 ng样品的测量结果基本一致,但纯Sr用量1 ng样品的测量结果较为离散,且测量精度较低。BHVO-2玄武岩的测量情况与BCR-2玄武岩类似(图3和表3),大部分样品的⁸⁸Sr离子信号强度高于或接近1 V,且在测量过程中⁸⁸Sr离子信号强度较为稳定。25份BHVO-2玄武岩重复测量得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值落在0.703 407±0.000 026~0.703 569±0.000 018,平均值为0.703 473。除3份样品(表3中编号为43、54和55的样品)测量结果略高于推荐值之外,其余样品测量结果基本均在推荐值(0.703 400~0.703 500)范围内。

表 3 标准岩石粉末 Sr 同位素比值测量结果

Table 3 Measurement Results of Sr Isotope Ratios of the Standard Rock Powders

样品 编号	标准岩石 粉末	粉末溶样、Sr 分离-纯化方案	纯 Sr 用量/ng	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 测量值	⁸⁸ Sr 离子信号 强度/V
1	BCR-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.704 990±0.000 004	5.0
2	BCR-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.705 021±0.000 006	4.0
3	BCR-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.705 020±0.000 007	4.0
4	BCR-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.705 006±0.000 006	5.0
5	BCR-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.704 997±0.000 007	5.0
6	BCR-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.704 923±0.000 025	0.5~0.7
7	BCR-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 086±0.000 012	0.9~1.6
8	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 025±0.000 013	1.6~2.4
9	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 018±0.000 013	2.1~1.7
10	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 033±0.000 019	2.9~1.4
11	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 018±0.000 015	2.8~2.6
12	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 086±0.000 017	2.9~1.9
13	BCR-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 027±0.000 023	1.5~1.4
14	BCR-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 029±0.000 017	2.0~2.3
15	BCR-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 015±0.000 015	1.7~1.4
16	BCR-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 012±0.000 012	1.9~2.6
17	BCR-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 082±0.000 018	1.4~1.1
18	BCR-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.704 988±0.000 016	1.7~1.4
19	BCR-2	10 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.705 044±0.000 015	1.0~1.3
20	BCR-2	10 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.704 990±0.000 014	2.1~2.4
21	BCR-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 086±0.000 027	1.6~0.5
22	BCR-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 051±0.000 023	0.7~0.8
23	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 093±0.000 012	2.7~1.4
24	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 096±0.000 020	1.7~1.2
25	BCR-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 106±0.000 019	1.6~1.6
26	BCR-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 007±0.000 020	1.9~1.0
27	BCR-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 070±0.000 018	1.5~1.3
28	BCR-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.704 942±0.000 020	1.0~1.1
29	BCR-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 054±0.000 016	1.2~1.5
30	BCR-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705021±0.000 027	1.2~0.7
31	BCR-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.705 125±0.000 019	1.1~1.0
32	BCR-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.704 997±0.000 015	1.1~1.3
33	BCR-2	10 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.704 982±0.000 022	1.2~1.0
34	BHVO-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.703 455±0.000 007	4.0
35	BHVO-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.703 468±0.000 006	5.0
36	BHVO-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.703 469±0.000 004	8.0
37	BHVO-2	约 100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 200×10 ⁻⁶	200	0.703 478±0.000 005	8.0
38	BHVO-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 472±0.000 015	1.0~1.8
39	BHVO-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 456±0.000 016	1.6~2.3
40	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 506±0.000 015	2.0~2.3
41	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 474±0.000 018	2.4~1.3
42	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 506±0.000 017	2.2~2.4
43	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 540±0.000 015	2.5~2.7
44	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 499±0.000 010	3.7~3.2

续表 3

样品 编号	标准岩石 粉末	粉末溶样、Sr 分离-纯化方案	纯 Sr 用 量/ng	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 测量值	⁸⁸ Sr 离子信号 强度/V
45	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 486±0.000 011	3.8~1.9
46	BHVO-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 469±0.000 028	0.9~0.7
47	BHVO-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 454±0.000 024	0.9~1.0
48	BHVO-2	30 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 424±0.000 027	0.6~0.7
49	BHVO-2	30 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 407±0.000 026	1.6~0.5
50	BHVO-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 413±0.000 046	0.7~0.2
51	BHVO-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 2×10 ⁻⁶	2	0.703 461±0.000 012	4.7~2.0
52	BHVO-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 447±0.000 023	1.0~0.9
53	BHVO-2	100 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 440±0.000 016	1.2~1.8
54	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 569±0.000 018	1.7~1.0
55	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 555±0.000 019	1.4~1.7
56	BHVO-2	100 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 508±0.000 016	2.2~1.2
57	BHVO-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 443±0.000 029	0.7~1.0
58	BHVO-2	90 mg 溶样,取 1/3 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 412±0.000 031	1.7~0.4
59	BHVO-2	50 mg 溶样,取 1/5 分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 487±0.000 029	0.8~1.0
60	BHVO-2	30 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 436±0.000 021	1.4~0.9
61	BHVO-2	30 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 494±0.000 018	1.8~1.5
62	BHVO-2	20 mg 溶样,分离-纯化 Sr,稀释至 1×10 ⁻⁶	1	0.703 455±0.000 033	0.9~0.6

注:每个样品的测量采集 60~75 次扫描;每次扫描采集时间为 4 s,静置 1 s;测量信号强度为测量开始和结束时⁸⁸Sr 离子信号强度变化情况;标准岩石粉末 BCR-2 玄武岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 推荐值为 0.704 920±0.000 550;标准岩石粉末 BHVO-2 玄武岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 推荐值为 0.703 4~0.703 5;误差类型为 1σ。

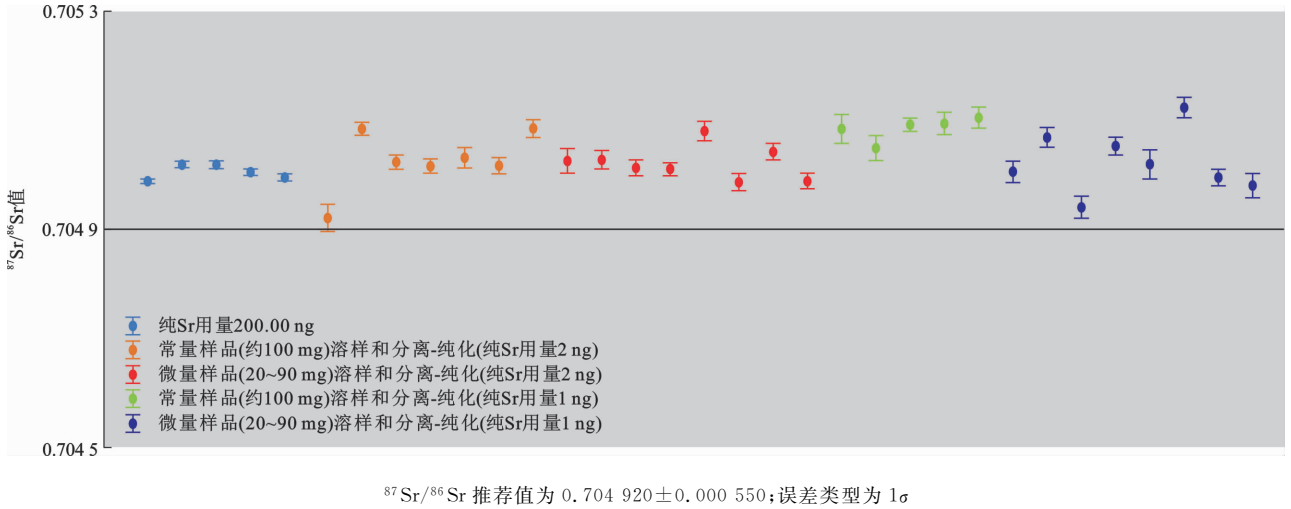


图 2 标准岩石粉末 (BCR-2 玄武岩)Sr 同位素比值测量结果分布

Fig. 2 Distribution of Measurement Results of Sr Isotope Ratios of the Standard Rock Powder (BCR-2 Basalt)

5 讨 论

在纯化制配的 TaF₅ 发射剂溶液和检测其 Sr 本底情况后,本文针对标准 Sr 溶液 (NIST SRM 987) 和标准岩石粉末 (BCR-2 玄武岩和 BHVO-2 玄武岩) 进行 Sr 同位素测量,检验发射剂溶液在 Sr 同位素测量过程中电离效率和离子信号强度稳定性。大量的重复测量结果表明,常量样品 (纯 Sr 用量为

200 ng) 和微量样品 (纯 Sr 用量为纳克/亚纳克级) 都能够获得较高的⁸⁸Sr 离子信号强度,并能在测量过程中保持离子信号强度稳定,甚至部分样品的离子信号强度在测试过程中呈现平稳的上升趋势,表明该发射剂溶液具有高效的辅助离子化作用。相较于常量样品测量,纳克/亚纳克级微量样品,无论是标准 Sr 溶液 (NIST SRM 987) 或是标准岩石粉末 (BCR-2 玄武岩和 BHVO-2 玄武岩),测量

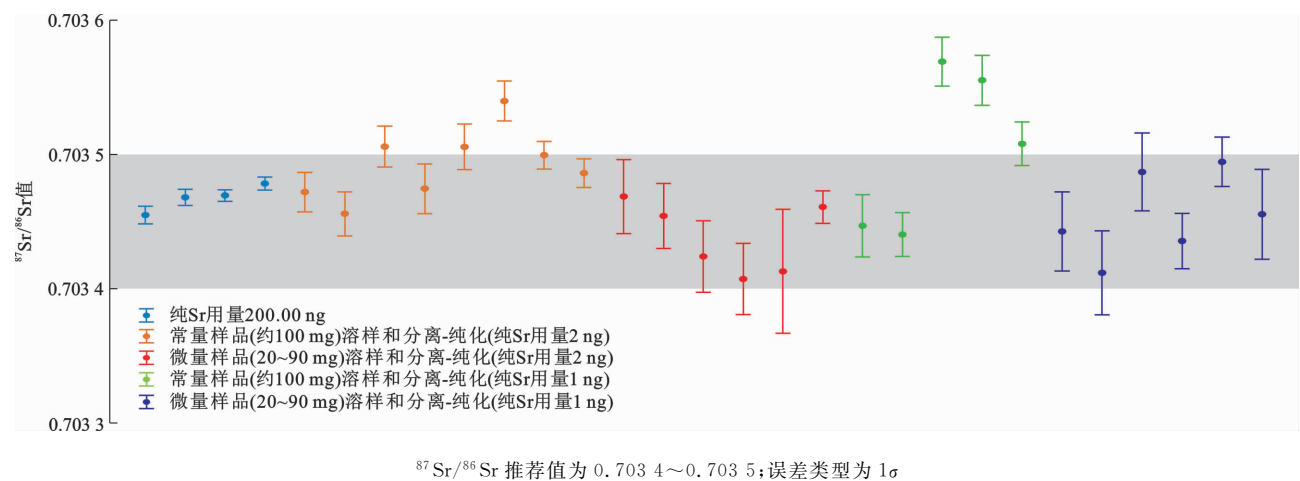


图 3 标准岩石粉末(BHVO-2 玄武岩)Sr 同位素比值测量结果分布

Fig. 3 Distribution of Measurement Results of Sr Isotopic Ratios of the Standard Rock Powder (BHVO-2 Basalt)

时离子信号强度较低,但大多数⁸⁸Sr 离子信号强度达到 1 V 左右,甚至高于 1 V。个别样品的离子信号强度低且不稳定,可能与点样过程中样品溶液在钨金属灯丝表面上较为分散有关,导致灯丝加热时样品蒸发和电离效率不稳定或不均一。大部分情况下,微量样品 Sr 同位素比值的测量结果落在标准物质的推荐值范围内。个别样品测量存在数据分散,且测量精度低的现象,可能是由微量样品的低 Sr 用量更容易受到样品消解、Sr 元素化学分离-纯化甚至溶液稀释或点样过程中引入的本底影响,以及相对较低的信噪比更容易受到设备噪声的影响所致。

采用的两件玄武岩标准岩石粉末⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值较低,若本底 Sr 同位素组成与之有明显的差别,可以较好地观察到流程本底对微量样品 Sr 同位素比值的影响程度。从低 Sr 用量的测量结果可以看到,流程本底对微量样品的 Sr 同位素组成叠加程度不显著。个别测量值略高于推荐值,不排除受到本底的影响。因此,如果要求高准确度的纳克级微量样品或开展亚纳克级(几百皮克)微量样品的 Sr 同位素组成测量,就必须改善样品消解和分离-纯化方法,实现超低本底的化学分析流程和热电离质谱计测量。

上述的条件实验结果显示,虽然纳克/亚纳克级微量样品测量结果离散程度较大,测量精度也较低,但整体上落在标准物质的推荐值范围内,能够达到微量样品 Sr 同位素测量的要求。纯化后的发射剂溶液的 Sr 本底低至 0.02 pg · μL⁻¹,对全流程 Sr 本底的贡献微小。每次测量时,发射剂溶液用量仅需 1~2 μL,就能够有效地提高 Sr 离子信号强度和保持信号稳定,且测量精确度和准确度能够满足微量样品的测量要求。

6 结 语

实验制备的纯化 TaF₅ 发射剂溶液表明,经过一次纯化就已达到纯化标准,纯化后的 TaF₅ 发射剂溶液 Sr 本底平均值为 0.02 pg · μL⁻¹,来自发射剂溶液的本底不会显著影响全流程的 Sr 本底。使用该发射剂对标准 Sr 溶液(NIST SRM 987)和标准岩石粉末(BCR-2 玄武岩和 BHVO-2 玄武岩)的微量样品 Sr 同位素测量显示,测量结果基本落在推荐值范围之内,表明该发射剂具有较高的离子发射效率。综上所述,本文配制的 TaF₅ 发射剂能很好地实现微量样品 Sr 同位素测量的精度要求,为 Sr 同位素分析测试技术应用到更广阔的科研及应用领域提供了可能。

何 俊:热烈祝贺《地球科学与环境学报》更名二十周年!《地球科学与环境学报》聚焦地球科学与环境领域前沿进展,报道相关领域重要和创新性科研成果,服务国家科技强国战略,显著提升了期刊的发文质量和学术影响力。期待《地球科学与环境学报》未来报道更多重大科研成果,为新时代科技强国战略服务!此外,热电离质谱计 TRITON Plus 购置得到了教育部地球物理一流学科建设经费的部分支持,中国科学技术大学陈福坤教授对本次研究工作给予了指导和建议,在此一并表示感谢!

参考文献:

References :
[1] WICKMAN F E, ÅBERG G, LEVI B. Rb-Sr Dating of Alteration Events in Granitoids[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1983, 83(3): 358-362.
[2] 李秋立,陈福坤,王秀丽,等. 超低本底化学流程和单

- 颗粒云母 Rb-Sr 等时线定年[J]. 科学通报, 2006, 51(3): 321-325.
- LI Qiu-li, CHEN Fu-kun, WANG Xiu-li, et al. Ultra-low Procedural Blank and the Single-grain Mica Rb-Sr Isochron Dating[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(3): 321-325.
- [3] 佟景贵, 李胜荣, 李向辉, 等. 单颗有孔虫化石 Sr 同位素测定及定年[J]. 科学通报, 2006, 51(15): 1817-1820.
- TONG Jing-gui, LI Sheng-rong, LI Xiang-hui, et al. Determination on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratio and Stratigraphic Dating of Single-grain Foraminifera[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(15): 1817-1820.
- [4] 韩以贵, 李向辉, 张世红, 等. 豫西祁雨沟金矿单颗粒和碎裂状黄铁矿 Rb-Sr 等时线定年[J]. 科学通报, 2007, 52(11): 1307-1311.
- HAN Yi-gui, LI Xiang-hui, ZHANG Shi-hong, et al. Single Grain Rb-Sr Dating of Euhedral and Cataclastic Pyrite from the Qiyugou Gold Deposit in Western Henan, Central China[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(11): 1307-1311.
- [5] LI Q L, CHEN F K, YANG J H, et al. Single Grain Pyrite Rb-Sr Dating of the Linglong Gold Deposit, Eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 2008, 34(3): 263-270.
- [6] 祁进平, 宋要武, 李双庆, 等. 河南省栾川县西沟铅锌银矿床单矿物铷-锶同位素组成特征[J]. 岩石学报, 2009, 25(11): 2843-2854.
- QI Jin-ping, SONG Yao-wu, LI Shuang-qing, et al. Single-grain Rb-Sr Isotopic Composition of the Xigou Pb-Zn-Ag Deposit, Luanchuan, Henan Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(11): 2843-2854.
- [7] HU Q Q, WANG Y T, MAO J W, et al. Timing of the Formation of the Changba-Lijiagou Pb-Zn Ore Deposit, Gansu Province, China: Evidence from Rb-Sr Isotopic Dating of Sulfides[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2015, 103: 350-359.
- [8] TICHOMIROVA M, KÄBNER A, SPERNER B, et al. Dating Multiply Overprinted Granites: The Effect of Protracted Magmatism and Fluid Flow on Dating Systems (Zircon U-Pb; SHRIMP/SIMS, LA-ICP-MS, CA-ID-TIMS; and Rb-Sr, Ar-Ar): Granites from the Western Erzgebirge(Bohemian Massif, Germany)[J]. Chemical Geology, 2019, 519: 11-38.
- [9] XIONG S F, JIANG S Y, CHEN Z H, et al. A Mississippi Valley-type Zn-Pb Mineralizing System in South China Constrained by *In-situ* U-Pb Dating of Carbonates and Barite and *In-situ* S-Sr-Pb Isotopes[J]. GSA Bulletin, 2022, 134(11/12): 2880-2890.
- [10] 梁细荣, 李献华, 刘永康, 等. 激光探针等离子体质谱同时测定锆石微区铷-铅年龄及微量元素[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 253-258.
- LIANG Xi-rong, LI Xian-hua, LIU Yong-kang, et al. Simultaneous Determination of U-Pb Ages and Trace Elements in Single Zircon by Using LAM-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 1999, 18(4): 253-258.
- [11] 袁洪林, 吴福元, 高山, 等. 东北地区新生代侵入体的锆石激光探针 U-Pb 年龄测定与稀土元素成分分析[J]. 科学通报, 2003, 48(14): 1511-1520.
- YUAN Hong-lin, WU Fu-yuan, GAO Shan, et al. Determination of U-Pb Age and Rare Earth Element Concentrations of Zircons from Cenozoic Intrusions in Northeastern China by Laser Ablation ICP-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(14): 1511-1520.
- [12] TANG Y W, HAN J J, LAN T G, et al. Two Reliable Calibration Methods for Accurate *In-situ* U-Pb Dating of Scheelite[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(2): 358-368.
- [13] WEI Q D, YANG M, ROMER R L, et al. *In-situ* U-Pb Geochronology of Vesuvianite by LA-SF-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(1): 69-81.
- [14] 陈福坤, 李秋立, 李潮峰, 等. 高精度质谱计在同位素地球化学的应用前景[J]. 地球科学, 2005, 30(6): 639-645.
- CHEN Fu-kun, LI Qiu-li, LI Chao-feng, et al. Prospect of High Precision Mass Spectrometer in Isotope Geochemistry[J]. Earth Science, 2005, 30(6): 639-645.
- [15] 储著银, 许俊杰, 陈 知, 等. 超低本底单颗粒锆石 CA-ID-TIMS U-Pb 高精度定年方法[J]. 科学通报, 2016, 61(10): 1121-1129.
- CHU Zhu-yin, XU Jun-jie, CHEN Zhi, et al. Ultra-low Blank Analytical Procedure for High Precision CA-ID-TIMS U-Pb Dating of Single Grain Zircons[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(10): 1121-1129.
- [16] LI S G, JAGOUTZ E, CHEN Y Z, et al. Sm-Nd and Rb-Sr Isotopic Chronology and Cooling History of Ultrahigh Pressure Metamorphic Rocks and Their Country Rocks at Shuanghe in the Dabie Mountains, Central China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(6): 1077-1093.
- [17] 沈冠军, 顾德隆, GAHLEB B, 等. 高精度热电离质谱铷系法测定北京猿人遗址年代初步结果[J]. 人类学

- 学报,1996,15(3):210-217.
- SHEN Guan-jun, GU De-long, GAHLEB B, et al. Preliminary Results on U-serise Dating of Peking Man Site with High Precision TIMS[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 1996, 15(3): 210-217.
- [18] 张兴香, 李 雍, 吴晓桐, 等. 黄河流域出土龙山时期扬子鳄骨板的多种同位素分析[J]. *人类学学报*, 2021, 40(1): 75-86.
- ZHANG Xing-xiang, LI Yong, WU Xiao-tong, et al. Multi-isotope Analysis on the Yangtze Alligator Osteoderm Unearthed from Yellow River Valley During the Longshan Period[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 2021, 40(1): 75-86.
- [19] 李潮峰, 李献华, 郭敬辉, 等. 微量岩石样品中 Rb-Sr 和 Pb 一步分离及高精度热电离质谱测试[J]. *地球化学*, 2011, 40(5): 399-406.
- LI Chao-feng, LI Xian-hua, GUO Jing-hui, et al. Single-step Separation of Rb-Sr and Pb from Minor Rock Samples and High Precision Determination Using Thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. *Geochimica*, 2011, 40(5): 399-406.
- [20] 彭 丽, 王桂琴, 江小英, 等. 高精度热电离质谱(TIMS)在南极陨石研究中的应用前景[J]. *极地研究*, 2013, 25(4): 425-435.
- PENG Li, WANG Gui-qin, JIANG Xiao-ying, et al. The Prospect of High-precision Thermal Ionization Mass Spectrometry(TIMS) Applications in Antarctic Meteorites[J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2013, 25(4): 425-435.
- [21] 王 松, 王 军, 宋盼淑, 等. 全蒸发-热电离质谱法的原理、技术和应用[J]. *质谱学报*, 2019, 40(5): 434-446.
- WANG Song, WANG Jun, SONG Pan-shu, et al. Principle, Technology and Application of Total Evaporation Thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2019, 40(5): 434-446.
- [22] CHARLIER B L A, GINIBRE C, MORGAN D, et al. Methods for the Microsampling and High-precision Analysis of Strontium and Rubidium Isotopes at Single Crystal Scale for Petrological and Geochronological Applications[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(3/4): 114-133.
- [23] CHEN F K, HEGNER E, TODT W. Zircon Ages and Nd Isotopic and Chemical Compositions of Orthogneisses from the Black Forest, Germany; Evidence for a Cambrian Magmatic Arc[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2000, 88(4): 791-802.
- [24] CHEN F K, LI X H, WANG X L, et al. Zircon Age and Nd-Hf Isotopic Composition of the Yunnan Tethyan Belt, Southwestern China [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2007, 96(6): 1179-1194.
- [25] CHEN F K, ZHU X Y, WANG W, et al. Single-grain Detrital Muscovite Rb-Sr Isotopic Composition as an Indicator of Provenance for the Carboniferous Sedimentary Rocks in Northern Dabie, China [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(4): 257-273.