

地质样品中 Pb 同位素分析的高效酸淋洗流程

张锦丽^{1,2,3}, 袁洪林^{2,3}, 高山^{1,2,3}, 宗春蕾², 戴梦宁², 柯霖¹, 贾先巧¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

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

3. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 针对地质样品的 Pb 同位素分析提出了一种简化淋洗法, 以去除样品碎样过程引起的污染。相对前人的淋洗法而言, 简化淋洗法不仅能够得到地质样品中准确的 Pb 同位素组成, 而且降低了全流程本底并提高了样品处理效率。利用多接收等离子体质谱分析了 5 个美国地质调查局(USGS)国际标准参考物质(AGV-1、AGV-2、BHVO-2、BCR-2 和 G-2)中的 Pb 同位素组成, 结合前人的研究, 结果表明第一、二代 USGS 参考物质在制样过程中均受到不同程度的污染。第一代标准在碎样过程受到的污染比碎样环境造成的普通铅污染严重, 而第二代则相反。淋洗后各种参考物质分别具有相近且均一的 Pb 同位素组成, 表明对岩石粉末样进行溶样前的淋洗有助于获得样品真实的 Pb 同位素组成。

关键词: Pb 同位素; 淋洗; USGS 参考物质; MC-ICP-MS。

中图分类号: P591; P597

文章编号: 1000-2383(2008)01-0046-11

收稿日期: 2007-06-28

Efficient Acid Leaching of Geological Samples for Lead Isotope Analysis

ZHANG Jin-li^{1,2,3}, YUAN Hong-lin^{2,3}, GAO Shan^{1,2,3}, ZONG Chun-lei²,
DAI Meng-ning², KE Lin¹, JIA Xian-qiao¹

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

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

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

Abstract: We present a simplified acid leaching method for lead isotope analysis of geological samples using multiple-collector inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (MC-ICP-MS), to remove any contamination during sample preparation. The method is featured with higher throughput, and lower lead background using one step of weak hydrochloric acid leaching. Lead isotopic compositions of five United States Geological Survey (USGS) reference materials (AGV-1, AGV-2, BHVO-2, BCR-2, and G-2) were measured. The results show that both generations of USGS standards were contaminated during sample preparation. The grinding procedure and crushing environment were the dominating sources of contamination for the first and the second generations, respectively. The homogeneous lead isotopic compositions of these standards demonstrate that the one-step weak acid leaching is efficient and necessary for obtaining reliable lead isotope compositions in geological samples.

Key words: lead isotope; leaching; USGS reference material; multiple collector ICP-MS.

Pb 同位素具有高的分辨率(Pb 同位素有 3 个以上的同位素比值对)、同位素质量差相对较小(任何物理化学条件引起的 Pb 同位素分馏均可忽略不计)等优势,因而在示踪源区、指示矿床成因、区分构造单元以及环境评价等研究中得到广泛应用,是地球化学的主要研究和应用领域之一(李献华等,

基金项目: 教育部创新团队研究计划项目(Nos. IRT0441, 306021); 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金项目(No. 40521001); 高等学校学科创新引智计划(No. B07039); 国家自然科学基金项目(No. 40672029); 研究生学术探索与创新基金(No. CUGYJS0714)。

作者简介: 张锦丽(1982—), 女, 硕士研究生, 从事岩石圈地球化学研究。E-mail: zhjili30@sohu.com

1987; 张理刚, 1995; Ling *et al.*, 1997; Wu and Boyle, 1997; Zhang *et al.*, 1997; 朱炳泉, 1998; 李曙光等, 2001; 张宏飞等, 2001; 张本仁等, 2002; Li and Yang, 2003; 常向阳等, 2004; 陈江峰等, 2004; Gagnevin *et al.*, 2005; Romer and Xiao, 2005; 李全忠等, 2006; Bolhar *et al.*, 2007; 朱炳泉, 2007). 然而, Pb 同位素极易受到污染, 通常包括两个方面: (1) 后期蚀变以及捕虏体被捕获上升过程中受到围岩甚至寄主岩石矿物的交代等. Pb 和 U 均是活动元素, 具有高的水/岩分配系数 (Rudnick and Gao, 2003), 在蚀变过程中 Pb 同位素也可能发生改造; (2) 样品采集、运输、碎样等过程中人为或环境对样品造成的污染. 不淋洗而直接分析样品 Pb 同位素的方法虽简单, 但所得到的铅同位素结果一般重现性较差 (Nobre *et al.*, 2005). 因此对 Pb 同位素样品是否淋洗以及如何淋洗, 一直是地质样品 Pb 同位素分析中令人关注的一个重要问题.

国内外用于地质样品中 Pb 同位素分析的样品前处理方法主要有 2 种. 一种方法是在溶样前淋洗 (leaching) 样品以去除潜在的污染, 主要包括 3 种淋洗方案: (1) 用 6 mol/L HCl 淋洗 (Rudnick and Goldstein, 1990; Kersting and Arculus, 1995; Hemming *et al.*, 1996; Abouchami *et al.*, 2000; Holm, 2002; Bakera *et al.*, 2004; Doucet *et al.*, 2004; Weis *et al.*, 2005, 2006; Debaille *et al.*, 2006; Gurenko *et al.*, 2006); (2) 用热 6 mol/L HCl 和浓 HF 淋洗 (McDonough and Chauvel, 1991; Hemming *et al.*, 1996); (3) 用 1 mol/L HCl 或 6 mol/L HCl 和水依次淋洗钾长石单矿物 (Zhang *et al.*, 1997; Bolhar *et al.*, 2007). 其中用热 6 mol/L HCl 淋洗被大多数学者所采用 (Weis and Frey, 1996; White *et al.*, 2000; Blichert-Toft *et al.*, 2003). 另一种方法是在溶样前不淋洗样品, 直接挑选新鲜块样细碎后化学溶解分离测试, 从“大尺度”上通过 Pb 同位素比值进行物源示踪 (Pedersen and Furnes, 2001; Liu *et al.*, 2004; 侯增谦等, 2005; 任康绪等, 2005; 张利等, 2005a, 2005b; 张宏飞等, 2006), 这种方法国内学者使用较多.

随着实验技术的进步, 特别是 MC-ICP-MS 的出现, 在满足准确度和精密度的前提下, Pb 同位素测试的速度相比传统的热电离质谱 (TIMS) 有很大提高 (Rehkämper and Halliday, 1998; White *et*

al., 2000; Agranier *et al.*, 2005; Weis *et al.*, 2006), 化学制样步骤成为整个分析流程中最耗时的一步, 因而有必要对样品前处理过程进行系统研究, 以得到快速、有效的前处理方法.

本文在前人研究的基础上, 通过对 USGS 国际标准参考物质进行系统的淋洗实验, 提出了一种简化的适合地质样品中 Pb 同位素准确分析的简化淋洗方案.

1 实验

1.1 淋洗实验

前人在淋洗实验方面做过许多工作 (McDonough and Chauvel, 1991; Kersting and Arculus, 1995; Holm, 2002; Weis *et al.*, 2005a, 2006b). 本研究选择其中 2 种国际上广泛采用的具有代表性的淋洗流程与本研究提出的简化淋洗方案进行对比 (表 1).

3 种方法的不同之处在于 McDonough and Chauvel (1991) (简称 MC 法) 的方法用热 6 mol/L HCl 及热 6 mol/L HCl+浓 HF 淋洗岩石粉末样品各 1 次; Weis and Frey (1991, 1996) (简称 WF 法) 的方法用热 6 mol/L HCl 洗样 6~7 次; 而本研究的简化法仅用 6 mol/L HCl 和 Milli-Q 水各洗样 1 次, 是 3 种方法中用酸量最少, 最易实现的.

1.2 分析方法

本研究分析的 USGS 标准参考物质包括 AGV-1、AGV-2、BHVO-2、BCR-2 和 G-2. BCR-1、BHVO-1 分析结果引自 Weis *et al.* (2005) 和 Weis *et al.* (2006).

样品处理的所有化学流程均在西北大学大陆动力学国家重点实验室超净 Pb 化学间中的净化台 (10 级) 完成. 化学方法采用高温高压溶样弹溶样法. 称取 USGS 标准样品约 0.3~0.4 g, 按上述 3 种方法分别进行淋洗, 然后转移样品至高温高压溶样弹中, 加入 1.5 mL HNO_3 + 1.5 mL HF + 0.03 mL HClO_4 , 加热至 190 °C 并保持 48 h, 以充分溶解样品. 冷却并蒸干后, 将介质转换为 1.0 mol/L HBr, 利用含 0.1 mL BioRad AG1-X8 (200~400 mesh) 树脂的交换柱进行 Pb 的分离 (分离流程见表 2). 提纯后的 Pb 同位素样品蒸干并转化为 0.2 mol/L 的 HNO_3 介质, 待上机测试.

Pb 同位素测试在西北大学大陆动力学国家重

表 1 3 种代表性的淋洗流程对比

Table 1 Comparison of three stepwise leaching schemes for lead separation

代表性淋洗流程 ^① (以下简称 MC 方法)	代表性淋洗流程 ^② (以下简称 WF 方法)	本研究采用的简化淋洗方案 (以下简称简化法)
1. 称约 0.3~0.4 g 样于 15 mL Savillex Beaker 中;	1. 称约 0.3~0.4 g 样于 15 mL Savillex beaker 中;	1. 称约 0.3~0.4 g 样于 15 mL Savillex beaker 中;
2. 加 10 mL 6 mol/L 高纯 HCl;	2. 加 10 mL 6 mol/L 高纯 HCl;	2. 加 5 mL 6 mol/L 高纯 HCl;
3. 加盖于 130 ℃电热板上,在沸腾状态保持 2 h;	3. 超声 20 min;	3. 超声 30 min(≤40 ℃),离心 10 min;弃去上清液;
4. 弃去上清液;	4. 弃去上清液;	4. 加 5 mL 经亚沸蒸馏的 Milli-Q 水;
5. 用 2 mL 6 mol/L HCl+2 mL HF 重复上述 2~4 步,待气泡出现,立即移离电热板(约 30 min);	5. 重复 2~4 步 5~6 次,直至上清液透亮(淡黄至无色);	5. 超声 10 min,离心 10 min,弃去上清液;
6. 快速倒出上清液后,加入 10 mL Milli-Q 水,清洗残渣(residues)≥4 次;	6. 用 10 mL Milli-Q 水重复 2~4 步 2 次,以洗去残留 HCl;	6. 将残留样于 120 ℃蒸干;
7. 将残留样于 120 ℃蒸干;	7. 将残留样于 120 ℃蒸干;	7. 冷却称重.
8. 冷却称重.	8. 冷却称重.	

①McDonough and Chauvel(1991);②Weis and Frey(1991, 1996).

表 2 地质样品中 Pb 分离化学流程

Table 2 Chemical procedure for lead separation of geological samples

步骤	分离过程	作用
1	加 2 mL 6.0 mol/L HCl	清洗
2	加 2 mL Milli-Q H ₂ O	清洗
3	加 2 mL 6.0 mol/L HCl	清洗
4	加 2 mL Milli-Q H ₂ O	清洗
5	加 1 mL 1 mol/L HBr	初始化树脂
6	加样品(介质 1 mol/L HBr)	加样
7	加 1 mL mol/L HBr 5 次	分离基体元素
8	加 1.5 mL 6 mol/L HCl	接 Pb
9	清洗并弃去树脂及交换柱	

点实验室用 Nu Plasma HR MC-ICP-MS(Nu Instruments Ltd., UK)上完成. 该仪器具有 12 个法拉第杯和 3 个 FTP 离子计数器,并配有 Big-80 机械泵以提高灵敏度. 本研究和分析过程采用静态法测试(static mode). 仪器进样系统由 PFA 耐腐蚀微流量雾化器(Microflow Nebulizer)及膜去溶(DSN 100, Nu instruments)组成,样品提升量为 0.1 mL/min. Pb 同位素分馏校正采用 NBS 997 Tl 标准溶液以指数法则进行(²⁰⁵Ti/²⁰³Ti=2.387 5)(Rehkämper *et al.*, 2002; Kamenov *et al.*, 2004). 在样品测试期间,NBS981 的平均值(*n*=19)为²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=16.938 5±44(2SD);²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb=15.495 5±36(2SD);²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=36.718 2±92(2SD).

研究中所用的水经 Milli-Q Element 纯化(18.2 MΩ)后在用亚沸蒸馏器提纯,所有的酸均是优级纯

再经亚沸蒸馏纯化 2 次,Pb 的全流程本底 <100 pg.

2 结果与讨论

2.1 淋洗对 Pb 同位素体系的影响

对第一代 USGS 标准参考物质(AGV-1、BCR-1、BHVO-1)和第二代 USGS 标准参考物质(AGV-2、BCR-2、BHVO-2)分别进行淋洗和不淋洗的 Pb 同位素组成见图 1. 由图 1 可见,第一代和第二代标准参考物质的同位素组成差异较大,即使同一代同一批标准参考物质 Pb 同位素组成也有细微差别;未淋洗条件下,第一代整体比第二代富放射性 Pb;第一代标准参考物质的淋洗液(leachate)比第二代的淋洗液富放射性 Pb,但淋洗后的标准参考物质(residue)的 Pb 同位素分析结果在误差范围内一致,并与前人的研究结果吻合(Weis *et al.*, 2005, 2006). 以上结果表明,第一、二代 USGS 标准参考物质在制样过程中均受到了放射性 Pb 污染,且第一代遭受的污染比第二代严重(Woodhead and Hergt, 2000; Weis *et al.*, 2005).

淋洗后第一、二代标准参考物质具有相近且均一的 Pb 同位素组成(图 1). 表明淋洗对获得样品中准确的 Pb 同位素组成是十分必要的. 在所研究的 3 种标准样品中,BCR-1/2 在淋洗后,Pb 同位素组成均一性优于 AGV-1/2 和 BHVO-1/2. BHVO-1/2 在淋洗后,²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 比值在 18.615 0~18.661 1 范围内变化,表明该样品受到的污染最为严重,这可能与该标

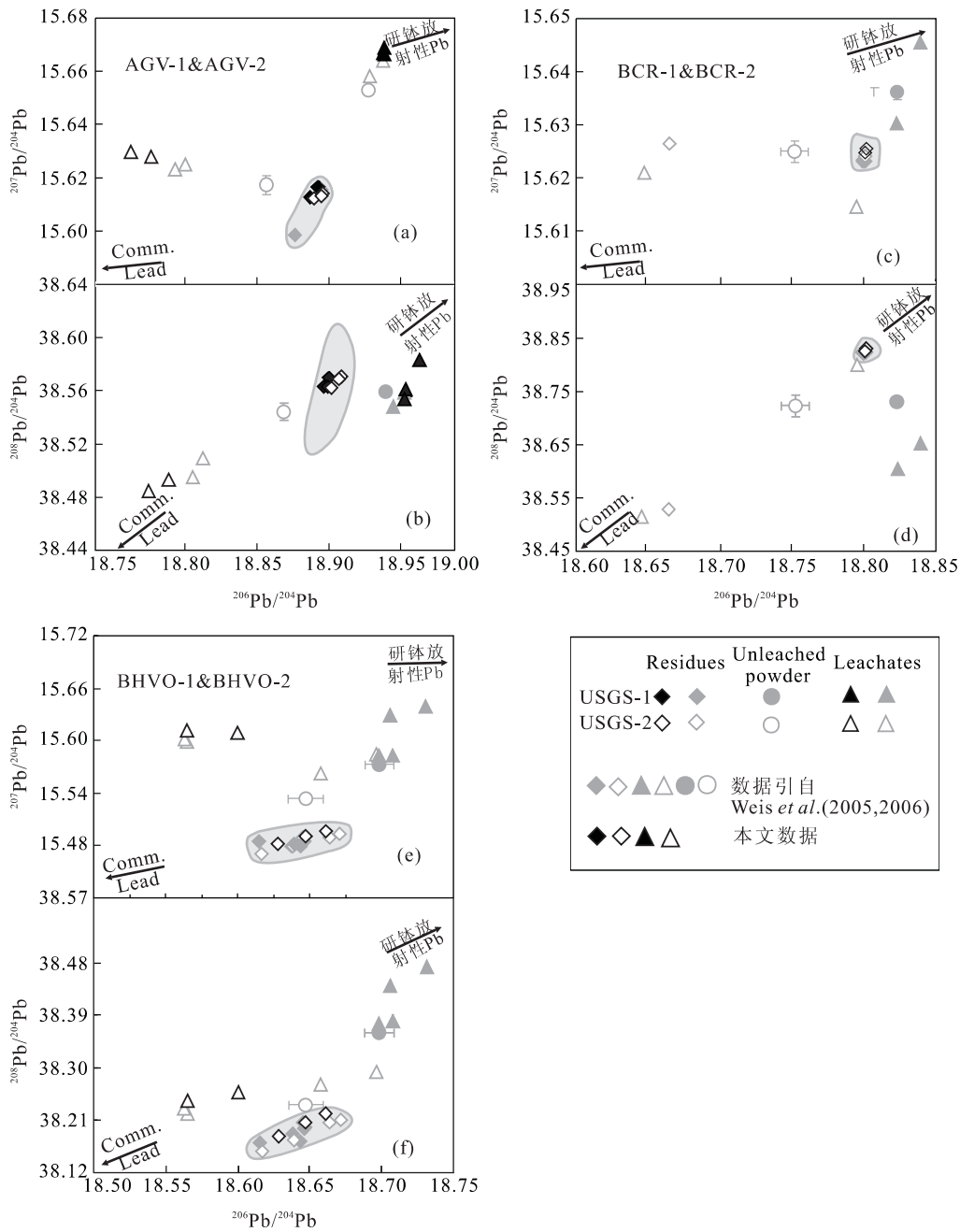


图 1 淋洗实验对第一代(AGV-1、BCR-1、BHVO-1)和第二代(AGV-2、BCR-2、BHVO-2)USGS 标准参考物质中 Pb 同位素组成的影响

Fig. 1 Effect of the leaching experiments on lead isotopic compositions of two generations of USGS reference materials
实心标记为第一代标准参考物质,空心标记为第二代标准参考物质.圆形、菱形和三角形分别表示未淋洗样品、淋洗后的残渣和样品淋洗后的淋洗液.黑色点为本文数据;灰色点数据引自 Weis *et al.* (2005, 2006).图中误差为 2σ ,未标误差范围的分析点表明实际误差小于相应的分析点

准样品中 Pb 含量较低(BHVO-2 含量仅为 $1.6\text{ }\mu\text{g/g}$ (Jochum, 2007)),因而易受外界干扰有关.

两代 USGS 参考物质从同一地点采集,不同之处在于第一代 USGS 参考物质在粗碎中使用了因金属器具而使得样品遭到污染(Flanagan, 1967; Woodhead and Hergt, 2000). Weis *et al.* (2005)指

出研杵和研钵(研杵 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.1410\pm31(2\text{SD})$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.5871\pm28(2\text{SD})$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.6692\pm95(2\text{SD})$;研钵 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=19.1954\pm16(2\text{SD})$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.6937\pm15(2\text{SD})$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.8687\pm31(2\text{SD})$)本身的 Pb 同位素组成比以上 3 种 USGS 标准参考物质

表 3 采用不同淋洗方法分析 7 种标准参考物质的 Pb 同位素组成

Table 3 Pb isotopic compositions of seven USGS reference materials using different leaching methods

样品	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	数据来源	淋洗流程
AGV-1								
ZWR(1)	18.899 7	0.000 7	15.612 9	0.000 6	38.570 3	0.001 8	本文	WF
ZMR(1)	18.916 3	0.006 2	15.626 4	0.005 3	38.677 2	0.013 8	本文	MC
ZZR(1)	18.905 1	0.000 6	15.616 3	0.000 5	38.574 5	0.001 4	本文	简化法
ZZR(2)	18.896 7	0.002 9	15.614 2	0.002 5	38.563 4	0.006 5	本文	简化法
ZZR(3)	18.899 5	0.001 8	15.613 3	0.001 8	38.563 7	0.004 5	本文	简化法
WWR(1)	18.906 0	0.000 6	15.616 4	0.000 5	38.598 5	0.001 5	W2006	WF
WWR(2)	18.904 7	0.000 7	15.616 5	0.000 6	38.576 5	0.001 5	W2006	WF
WWR(3)	18.889 4	0.001 0	15.598 4	0.001 1	38.518 1	0.003 7	W2006	WF
ZWL(1)	18.953 7	0.000 8	15.669 8	0.000 7	38.561 6	0.001 9	本文	WF
ZZL(1)	18.952 5	0.000 6	15.670 0	0.000 5	38.553 8	0.001 4	本文	简化法
ZZL(2)	18.953 4	0.001 2	15.671 7	0.001 0	38.560 4	0.002 6	本文	简化法
WWL(3)	18.963 0	0.000 9	15.682 5	0.000 8	38.583 0	0.002 0	本文	简化法
WWL(3)	18.952 5	0.000 5	15.667 0	0.000 4	38.558 7	0.001 1	W2006	WF
WWL(1)	18.944 3	0.000 6	15.658 4	0.000 5	38.548 0	0.001 5	W2006	WF
ZZLR(1)	18.954 6	0.001 4	15.671 0	0.001 3	38.559 7	0.003 0	本文	简化法
ZWLR(1)	18.914 2	0.000 7	15.628 4	0.000 6	38.567 0	0.001 6	本文	WF
Mean(<i>n</i> =5)	18.939 9	0.006 3	15.653 1	0.003 8	38.559 9	0.009 6	W2006	不淋洗
AGV-2								
ZWR(1)	18.902 0	0.000 8	15.612 3	0.000 7	38.562 0	0.002 2	本文	WF
ZMR(1)	18.922 5	0.009 3	15.582 7	0.007 4	38.510 4	0.018 1	本文	MC
ZZR(1)	18.908 5	0.000 6	15.614 1	0.000 5	38.570 6	0.001 4	本文	简化法
ZZR(2)	18.907 2	0.000 6	15.613 1	0.000 5	38.568 6	0.001 3	本文	简化法
WWR(1)	18.906 7	0.000 5	15.613 7	0.000 5	38.569 2	0.001 4	W2006	WF
WWR(2)	18.907 8	0.000 5	15.615 7	0.000 4	38.576 4	0.001 3	W2006	WF
ZZL(1)	18.788 6	0.001 1	15.628 0	0.001 0	38.493 4	0.002 9	本文	简化法
ZZL(2)	18.774 9	0.000 9	15.629 8	0.000 7	38.484 4	0.001 9	本文	简化法
WWL(2)	18.805 5	0.000 6	15.623 2	0.000 6	38.495 1	0.001 7	W2006	WF
WWL(1)	18.812 6	0.000 7	15.625 1	0.001 2	38.508 9	0.001 8	W2006	WF
ZZLR(1)	18.806 6	0.003 8	15.637 9	0.003 3	38.526 6	0.008 5	本文	简化法
Mean(<i>n</i> =7)	18.868 8	0.006 3	15.617 3	0.007 1	38.544 3	0.013 5	W2006	不淋洗
BCR-1								
WWR(1)	18.799 5	0.000 9	15.623 4	0.000 8	38.821 9	0.002 2	W2006	WF
WWR(2)	18.801 3	0.000 6	15.623 0	0.000 6	38.822 8	0.001 8	W2006	WF
WWL(1)	18.823 2	0.000 6	15.630 2	0.000 5	38.604 7	0.001 4	W2006	WF
WWL(2)	18.839 0	0.000 9	15.646 9	0.000 8	38.651 8	0.002 0	W2006	WF
Mean(<i>n</i> =4)	18.822 5	0.003 1	15.636 3	0.003 3	38.732 1	0.007 3	W2006	不淋洗
BCR-2								
ZWR(1)	18.801 7	0.001 0	15.625 4	0.000 9	38.829 8	0.002 4	本文	WF
ZMR(1)	18.401 2	0.008 7	15.613 6	0.007 6	38.458 2	0.018 9	本文	MC
ZZR(1)	18.801 0	0.000 5	15.624 8	0.000 5	38.827 0	0.001 4	本文	简化法
WWR(1)	18.800 7	0.000 7	15.624 1	0.000 6	38.825 6	0.001 9	W2006	WF
WWR(2)	18.799 3	0.001 0	15.623 0	0.000 9	38.823 2	0.002 9	W2006	WF
WWR(3)	18.664 6	0.001 0	15.626 5	0.000 9	38.527 9	0.002 5	W2006	WF
WWL(1)	18.647 3	0.000 9	15.620 9	0.000 7	38.495 5	0.002 0	W2006	WF
WWL(3)	18.795 1	0.000 6	15.614 6	0.000 7	38.799 6	0.002 4	W2006	WF
Mean(<i>n</i> =11)	18.752 0	0.019 5	15.624 9	0.004 0	38.723 7	0.040 5	W2006	不淋洗
BHVO-1								
WWR(1)	18.646 0	0.000 7	15.485 2	0.000 6	38.195 4	0.001 7	W2006	WF
WWR(2)	18.643 5	0.001 0	15.478 6	0.000 8	38.173 3	0.002 5	W2006	WF
WWR(3)	18.615 0	0.001 3	15.484 7	0.000 7	38.172 3	0.001 8	W2006	WF
WMR(1)	18.521 7	0.054 4	15.481 3	0.046 8	38.073 0	0.117 4	W2005	MC

续表 3

样品	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	数据来源	淋洗流程
WMR(2)	18.639 2	0.002 3	15.482 5	0.020 0	38.186 9	0.005 1	W2005	MC
WWR*	18.646 6	0.000 6	15.485 6	0.000 6	38.197 5	0.002 1	W2005	WF
WWL(1)	18.706 1	0.000 7	15.629 1	0.000 8	38.439 3	0.002 1	W2006	WF
WWL(3)	18.731 1	0.000 6	15.639 0	0.000 5	38.472 1	0.001 5	W2006	WF
WML(1)	18.698 2	0.001 5	15.582 5	0.001 3	38.375 7	0.003 4	W2005	MC
WML(2)	18.707 6	0.001 3	15.583 6	0.001 2	38.379 9	0.003 4	W2005	MC
Mean(n=4)	18.698 5	0.019 7	15.573 5	0.005 5	38.360 8	0.017 1	W2006	不淋洗
BHVO-2								
ZWR(1)	18.628 1	0.004 0	15.482 5	0.003 6	38.183 4	0.009 8	本文	WF
ZWR(2)	18.646 9	0.002 7	15.490 4	0.002 3	38.206 6	0.005 3	本文	WF
ZMR(1)	18.548 9	0.031 3	15.400 3	0.025 8	37.991 5	0.061 2	本文	MC
ZZR(1)	18.661 1	0.002 3	15.496 4	0.002 1	38.221 9	0.004 7	本文	简化法
WWR(1)	18.645 5	0.000 9	15.489 2	0.001 1	38.205 5	0.003 4	W2006	WF
WWR(2)	18.637 8	0.000 8	15.478 9	0.000 9	38.188 1	0.002 7	W2006	WF
WWR(3)	18.638 7	0.000 6	15.479 7	0.000 7	38.176 7	0.002 1	W2006	WF
WMR(1)	18.663 8	0.001 3	15.489 9	0.001 2	38.206 0	0.003 3	W2005	MC
WMR(2)	18.671 4	0.004 7	15.494 0	0.004 1	38.211 3	0.012 6	W2005	MC
WWR*	18.616 7	0.001 5	15.470 2	0.001 3	38.156 7	0.003 6	W2005	WF
ZWL(1)	18.564 9	0.002 5	15.611 5	0.002 2	38.243 9	0.005 8	本文	WF
ZWL(2)	18.600 0	0.001 7	15.609 4	0.001 5	38.258 3	0.003 6	本文	WF
WWL(2)	18.564 9	0.000 8	15.598 7	0.000 7	38.221 3	0.002 2	W2006	WF
WWL(3)	18.562 8	0.001 0	15.601 5	0.000 8	38.230 7	0.002 0	W2006	WF
WML(1)	18.696 3	0.000 7	15.584 4	0.000 6	38.293 7	0.001 7	W2005	MC
WML(2)	18.657 6	0.000 9	15.562 8	0.000 8	38.272 4	0.003 5	W2005	MC
ZWLR(1)	18.580 9	0.005 2	15.495 4	0.004 5	38.138 3	0.011 5	本文	WF
ZWLR(2)	18.587 1	0.005 7	15.483 3	0.004 8	38.130 1	0.012 1	本文	WF
Mean(n=5)	18.647 4	0.024 2	15.533 4	0.009 4	38.236 7	0.018 2	W2006	不淋洗
G-2								
ZWR(1)	18.316 0	0.001 2	15.629 5	0.001 1	38.240 0	0.003 1	本文	WF
ZZR(1)	18.283 3	0.000 7	15.627 4	0.000 6	38.256 3	0.001 3	本文	简化法
ZMR(1)	63.468 2	0.228 0	17.827 4	0.060 0	61.342 2	0.216 0	本文	MC
ZML(1)	18.393 7	0.000 6	15.635 5	0.000 5	38.890 6	0.001 4	本文	MC
ZMR(2)	26.769 0	0.040 6	15.831 5	0.023 8	42.280 7	0.062 9	本文	MC
ZML(2)	18.387 7	0.000 6	15.634 6	0.000 5	38.888 1	0.001 4	本文	MC
ZMLR(1)	18.576 6	0.001 6	15.644 5	0.001 4	38.988 8	0.003 4	本文	MC
ZMLR(2)	18.666 8	0.002 2	15.651 5	0.001 7	39.026 3	0.004 3	本文	MC

注:ZWR,ZWL,ZWLR 分别为本研究利用 WF 淋洗方法处理的淋洗样品(Residue)、淋洗液(Leachate)和淋洗液中过滤出的样品残渣的分析结果;ZZR,ZZL,ZZLR 分别为本研究利用简化淋洗法处理的淋洗样品、淋洗液和淋洗液中残渣的分析结果;ZMR,ZML,ZMLR 分别为本研究利用 MC 的淋洗方法处理的淋洗样品、淋洗液及淋洗液中过滤的样品残渣的分析结果;WWR*,为 Weis *et al.* (2005)的分析结果;WF,MC 和简化法,分别为 Weis and Frey(1991, 1996),McDonough and Chauvel(1991)和本研究提出的简化淋洗法的分析方法。(1)、(2)和(3)表示 3 次重复样;W2005 和 W2006,分别指 Weis *et al.* (2005)和 Weis *et al.* (2006)。

(AGV、BCR、BHVO)具有更高的放射性,尤其是研钵的放射性同位素²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 比两代 USGS 标准参考物质的同位素比值都高。而第一代标准在粗碎过程中使用了研锤和研钵碎样,因而遭受了更多污染。

与普通铅同位素组成(²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 16.940 5,²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15.496 3,²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 36.721 9;Galer and Abouchami, 1998)相比,USGS 标准参考物质具明显放射性²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 组成。从图 1 可以看出,第一代和第二代 USGS 参考物质的淋洗液中 Pb 同位素组成多数分别落在相应未淋洗样品的左侧和右侧。因而,第一代 USGS 参考物质在碎样过程中遭到的污染要大于环境中普通铅对它的污染,而第二代参考物质则相反,这可能与后者的碎样技术改进有关。淋洗后两代 USGS 标准参考物质的 Pb 同位素组成趋于一致(图 1),表明在溶样之前进行一定程度的淋洗能够有效去除碎样过程甚至天

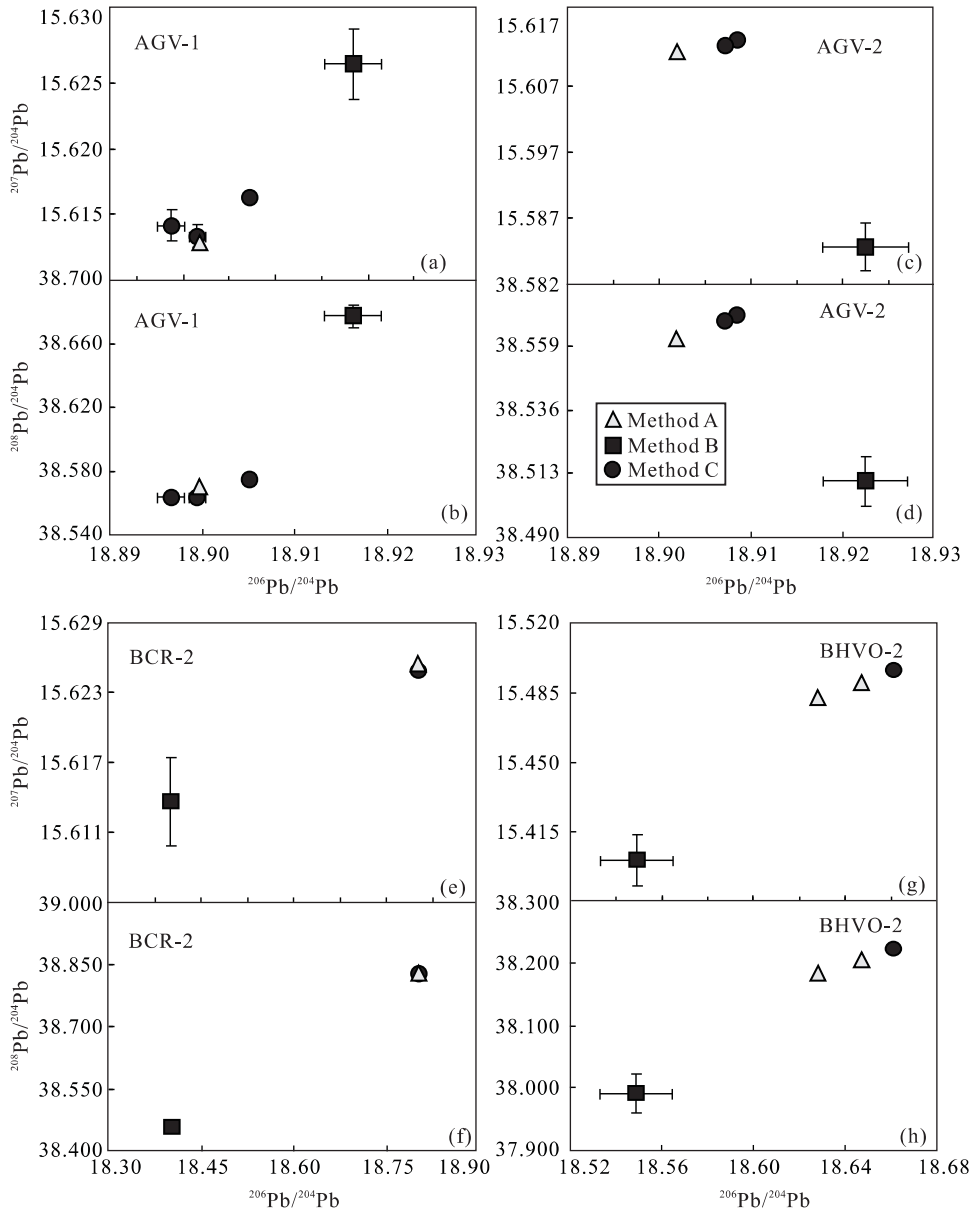


图 2 不同淋洗方法分析 AGV-1、AGV-2、BCR-2、BHVO-2 中 Pb 同位素结果

Fig. 2 Pb isotopic compositions of residues of AGV-1, AGV-2, BCR-2, BHVO-2 with different leaching procedures

三角、方块和圆分别表示样品淋洗采用 WF、MC 和本文的简化法

然岩石样品后期所遭受的蚀变。常规实验室对碎样过程的控制一般没有 USGS 制作标准样品严格,所以会受到类似的甚至更严重的污染问题,因而对天然样品进行溶样前的淋洗是十分必要的。

2.2 3 种淋洗方案对比

对 USGS 标准样品 AGV-1、AGV-2、BCR-2、BHVO-2 采用 3 种不同淋洗方案得出的 Pb 同位素结果见表 3 和图 2。

利用 3 种方法淋洗 USGS 标准样品后的回收率(回收率(%))=淋洗后残渣质量/原样品称样量×

100%)见图 3。用本研究的简化淋洗方法回收率达 93%~96%,WF 的方法回收率为 56%~85%,而 MC 的方法由于加入热浓 HF 酸,回收率<23%,可见该方法使得样品的主体部分被当作污染而淋洗。同样,WF 的方法回收率虽高于 56%,但低于 85%,表明淋洗后样品 15%~44%的易溶组分已经被废弃。尽管天然样品可能会遭受到一定程度的污染,但在样品新鲜的前提下,污染即使存在,也应是小范围。因而 MC 和 WF 的方法均可能存在过度淋洗的缺陷。

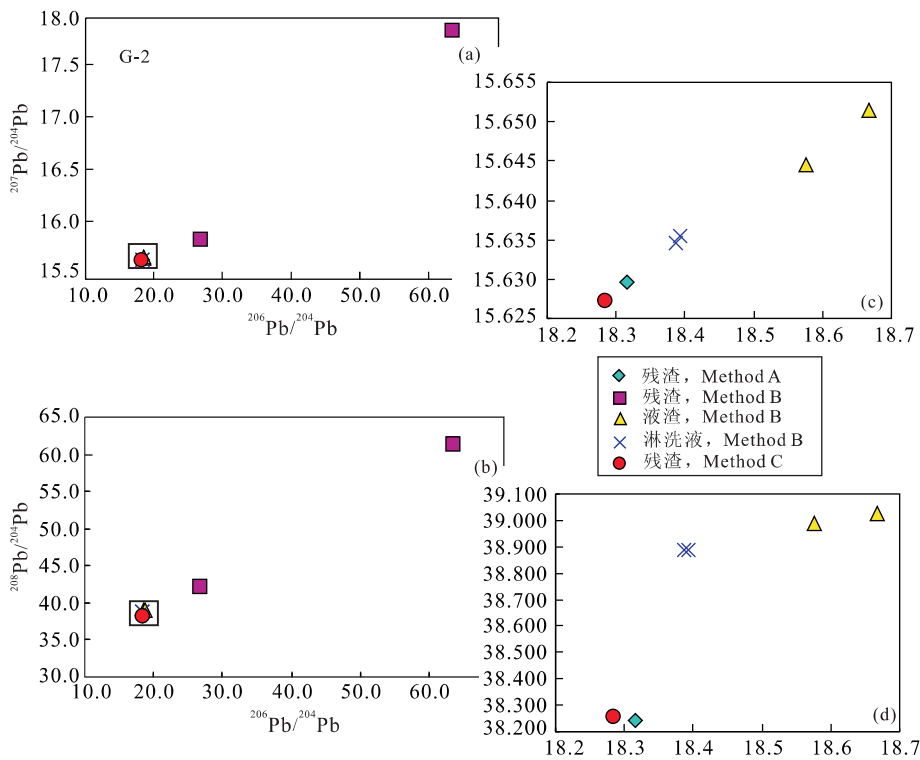


图 4 不同淋洗方法分析 G-2 中 Pb 同位素结果

Fig. 4 Pb isotopic compositions of residues of G-2 with different leaching procedures

A, B 和 C 分别代表 WF, MC 和本文的简化法. 液渣表示淋洗液中的残渣; (c), (d) 分别表示 (a), (b) 中方框部分

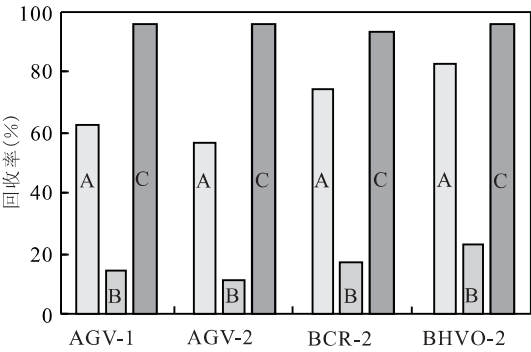


图 3 不同淋洗方案淋洗 USGS 参考物质的回收率

Fig. 3 Recovery of the USGS reference materials after different leaching methods

A, B 和 C 分别代表 WF, MC 和本文的简化法

笔者使用 MC 的方法淋洗并分析了 USGS 标准样品 G-2(花岗岩性), 两组结果分别为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 63.47 \pm 23$ (2SD), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.827 \pm 60$ (2SD), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 61.34 \pm 22$ (2SD) 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 26.769 \pm 41$ (2SD), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.832 \pm 24$ (2SD), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 42.281 \pm 63$ (2SD). 淋洗液中的 Pb 同位素组成为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.3937 \pm 6$ (2SD), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.6355 \pm 5$ (2SD),

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.8906 \pm 14$ (2SD). 而使用 WF 和本文的方法对 G-2 的分析结果分别为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.3160 \pm 12$ (2SD), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.6295 \pm 11$ (2SD), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.2400 \pm 31$ (2SD) 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.2833 \pm 7$ (2SD), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.6274 \pm 6$ (2SD), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.2563 \pm 13$ (2SD), 二者结果接近, 且与 MC 方法中的淋洗液结果相近(图 4). Chen *et al.* (2002) 报道了高 U 含量的矿物(如锆石)由于放射性衰变产生的能量造成晶格破坏而导致其中的 Pb 容易被 HF 酸淋洗出. 因此, MC 方法中 HF 酸的加入已将样品中的 Pb 淋洗了下来, 从而导致淋洗后难熔组份的 Pb 同位素组成已不能代表原岩的成分.

对 AGV-1、AGV-2、BCR-2、BHVO-2 的分析结果(图 3)表明, 采用 MC 的方法淋洗后, $>77\%$ 的样品被溶解在淋洗液中, 造成淋洗后的剩余样品量降低了近 5 倍, 导致了较大的仪器分析误差(表 3). 而采用 WF 和本文的方法, 在同样称样量下, 淋洗过程中溶解的样品量只占总样品量的 $<10\% \sim 44\%$. 且后两种方法的分析结果与前人研究在误差范围内一致(表 3). 表明使用 6 mol/L 的 HCl 进行淋洗, 在

去掉了污染的同时,仍能得到样品的准确 Pb 同位素比值。

与 WF 的方法相比,本研究的简化淋洗方法仅需一次酸洗(6 mol/L HCl)加一次水洗即可,不仅简化了样品前处理过程,提高了分析效率,而且减少了酸的用量。

3 结论

本文研究了不同的淋洗方法对 USGS 标准参考物质中的 Pb 同位素组成的影响,提出简化淋洗法,获得的 Pb 同位素数据与参考值在 2σ 范围内吻合。主要得到如下结论:

(1)岩石粉末样品在溶样前需要进行淋洗,以去除碎样过程引起的污染,并获得准确的 Pb 同位素组成。

(2)本研究提出了仅用 1 次酸洗(6 mol/L HCl)加 1 次 Milli-Q 水洗的简化淋洗方法,相比前人淋洗方法(McDonough and Chauvel (1991),Weis and Frey (1991,1996))而言,不仅能够得到岩石粉末样品准确的 Pb 同位素组成,而且简化了淋洗流程、减少了酸的用量从而降低了酸对 Pb 本底的贡献、提高了分析效率。

(3)第一代和第二代 USGS 标准参考物质在制样过程中均受到了不同程度污染,其中,第一代参考物质主要受到碎样设备高放射性 Pb 的污染,而第二代则主要受环境普通 Pb 的影响。

致谢:衷心感谢英国哥伦比亚大学 Dominique Weis 博士的指导。感谢西北大学大陆动力学国家重点实验室柳小明、王建其、刘晔和第五春荣老师在样品处理和测试方面给予的帮助。感谢审稿人的宝贵意见和建议。

References

- Abouchami, W., Galer, S. J. G., Hofmann, A. W., 2000. High precision lead isotope systematics of lavas from the Hawaiian scientific drilling project. *Chemical Geology*, 169: 187–209.
- Agranier, A., Blichert-Toft, J., Debaille, V., et al., 2005. The spectra of isotopic heterogeneities along the mid-Atlantic ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 238: 96–109.
- Bakera, J., Peate, D., Waight, T., et al., 2004. Pb isotopic analysis of standards and samples using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 211: 275–303.
- Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C., et al., 2003. Hawaiian hot spot dynamics as inferred from the Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8704, doi:10.1029/2002GC000340.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Collerson, K. D., 2007. U-Th-Pb fractionation in Archean lower continental crust: Implications for terrestrial Pb isotope systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 254: 127–145.
- Chang, X. Y., Chen, L. Z., Hu, S. X., et al., 2004. Pb-Pb isotope dating of the Chengjiang fauna-bearing beds. *Acta Geoscientia Sinica*, 25(2): 181–184 (in Chinese with English abstract).
- Chen, F. K., Siebel, W., Satir, M., 2002. Zircon U-Pb and Pb-isotope fractionation during stepwise HF acid leaching and geochronological implications. *Chemical Geology*, 191: 155–164.
- Chen, J. F., Yu, G., Xue, C. J., et al., 2005. Pb isotope geochemistry of lead, zinc, gold and silver deposit clustered region, Liaodong rift zone, northeastern China. *Science in China (Ser. D)*, 48(4): 467–476.
- Debaille, V., Blichert-Toft, J., Agranier, A., et al., 2006. Geochemical component relationships in MORB from the mid-Atlantic ridge, 22–358N. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241: 844–862.
- Doucet, S., Weis, D., Scoates, J. S., et al., 2004. Geochemical and Hf-Pb-Sr-Nd isotopic constraints on the origin of the Amsterdam-St. Paul (Indian Ocean) hotspot basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 218: 179–195.
- Flanagan, F. J., 1967. USGS silicate rock standards. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: 289–308.
- Gagnevin, D., Daly, J. S., Waight, T. E. et al., 2005. Pb isotopic zoning of K-feldspar megacrysts determined by laser ablation multi-collector ICP-MS: Insights into granite petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(7): 1899–1915.
- Galer, S. J. G., Abouchami, W., 1998. Practical applications of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineralogical Magazine*, 62A: 491–492.
- Gurenko, A. A., Hoernle, K. A., Hauff, F., et al., 2006. Major, trace element and Nd-Sr-Pb-O-He-Ar isotope signatures of shield stage lavas from the central and western Canary islands: Insights into mantle and crustal processes. *Chemical Geology*, 233: 75–112.
- Hemming, S. R., McDaniel, D. K., McLennan, M., et al., 1996. Pb isotope constraints on the provenance and diagenesis of detrital feldspars from the Sudbury basin, Canada. *Earth*

Planet. Sci. Lett., 142:501—512.

- Hou, Z. Q., Lu, J. R., Lin, S. Z., 2005. The axial zone consisting of pyrolite and eclogite in the Emei mantle plume: Major, trace element and Sr-Nd-Pb isotope evidence. *Acta Geologica Sinica*, 79(2): 200—219 (in Chinese with English abstract).
- Holm, P. M., 2002. Sr, Nd and Pb isotopic composition of in situ lower crust at the southwest Indian ridge: Results from ODP Leg 176. *Chemical Geology*, 184:195—216.
- Jochum, K. P., 2007. GeoReM, A database for reference materials of geological and environmental interest. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>.
- Kamenov, G. D., Mueller, P. A., Perfit, M. R., 2004. Optimization of mixed Pb-Tl solutions for high precision isotopic analyses by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19:1262—1267.
- Kersting, A. B., Arculus, R. J., 1995. Pb isotope composition of Klyuchevskoy volcano, Kamchatka and North Pacific sediments: Implications for magma genesis and crustal recycling in the Kamchatkan arc. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 136:133—148.
- Li, Q. Z., Xie, Z., Chen, J. F., et al., 2006. Pb isotopic compositions and evolution of garnet from Bixiling eclogite by a stepwise-leaching technique. *Geological Journal of China Universities*, 12(3):353—364 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. G., Huang, F., Zhou, H. Y., et al., 2003. U-Pb compositions of the ultrahigh pressure metamorphic (UHPM) rocks from Shuanghe and gneisses from northern Dabie zone in the Dabie Mountains, Central China: Constraint on the exhumation mechanism of UHPM rocks. *Science in China (Ser. D)*, 46(3):200—209.
- Li, S. G., Yang, W., 2003. Decoupling of surface and subsurface sutures in the Dabie orogen and a continent-collisional lithospheric-wedging model: Sr-Nd-Pb isotopic evidences of Mesozoic igneous rocks in eastern China. *Chinese Science Bulletin*, 48(8):831—838.
- Li, X. H., Gui, X. T., Liu, J. Y., 1987. Three-component mixing model of Pb and Sr isotopic compositions for the origin of Quxu batholith, Xizang. *Geochimica*, 16(1):60—66 (in Chinese with English abstract).
- Ling, H. F., Burton, K. W., O'Nions, R. K., et al., 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 146:1—12.
- Liu, Y. S., Gao, S., Yuan, H. L., et al., 2004. U-Pb zircon ages and Nd, Sr, and Pb isotopes of lower crustal xenoliths from North China craton: Insights on evolution of lower continental crust. *Chemical Geology*, 211:87—109.
- McDonough, W. F., Chauvel, C., 1991. Sample contamination explains the Pb isotopic composition of some Rurutu island and Sasha seamount basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 105:397—404.
- Nobre Silver, I. G., Weis, D., Scoates, J. S., 2005. Reproducibility of Pb isotopic compositions of ocean island basalts: From leaching to analysis. AGU fall meeting, San Francisco, CA, V41D—1482.
- Pedersen, R. B., Furnes, H., 2001. Nd— and Pb— isotopic variations through the upper oceanic crust in DSDP/ODP Hole 504B, Costa Rica rift. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 189:221—235.
- Rehkämper, M., Halliday, A. N., 1998. Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181:123—133.
- Rehkämper, M., Frank, M., Hein, J. R., et al., 2002. Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 197:65—81.
- Ren, K. X., Yan, G. H., Mu, B. L., et al., 2005. Geochemistry and Nd, Sr, Pb isotopic characteristics of the alkali rich intrusive rocks in Alxa fault block, western Inner Mongolia and their implications. *Earth Science Frontiers*, 12(2):292—302 (in Chinese with English abstract).
- Romer, R. L., Xiao, Y. L., 2005. Initial Pb-Sr(-Nd) isotopic heterogeneity in a single allanite-epidote crystal: Implications of reaction history for the dating of minerals with low parent-to-daughter ratios. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148:662—674.
- Rudnick, R. L., Goldstein, S. L., 1990. The Pb isotopic compositions of lower crustal xenoliths and the evolution of lower crustal Pb. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 98:192—207.
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Rudnick, R. L., ed., *Treatise on geochemistry*, v. 3, The crust. Elsevier, Amsterdam, 1—64.
- Weis, D., Frey, F. A., 1991. Isotope geochemistry of Ninetyeast Ridge basalts: Sr, Nd, and Pb evidence for the involvement of the Kerguelen hot spot. In: Weissel, J., Perierce, J., Tavior, E., et al., eds, *Proceeding of the ocean drilling program, science reach*, 121. Ocean Drilling Programm, College Stations, Texas, 591—610.
- Weis, D., Frey, F. A., 1996. Role of the Kerguelen plume in generating the eastern Indian Ocean seafloor. *Journal*

of *Geophysical Research*, 101:13831—13849.

- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., et al., 2005. High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, Q02002, doi: 10. 1029/2004GC000852.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., et al., 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, Q08006, doi: 10. 1029/2006GC001283.
- White, W. M., Albarède, F., Teélouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167:257—270.
- Woodhead, J. D., Hergt, J. M., 2000. Pb-isotope analysis of USGS reference materials. *Geostand. NewsL.*, 24(1):33—38.
- Wu, J., Boyle, E. A., 1997. Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phase-out. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:3279—3283.
- Zhang, B. R., Gao, S., Zhang, H. F., et al., 2002. Geochemistry of Qinling orogenic belt. Science Press, Beijing, 1—187 (in Chinese).
- Zhang, H. F., Gao, S., Zhang, B. R., et al., 1997. Pb isotopes of granitoids suggest Devonian accretion of Yangtze (South China) craton to North China craton. *Geology*, 25:1015—1018.
- Zhang, H. F., Gao, S., Zhang, B. R., et al., 2001. Pb isotopic study on crustal structure of Dabie Mountains, Central China. *Geochimica*, 30(4):395—401 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H. F., Jin, L. L., Zhang, L., et al., 2006. Pb and Nd isotopic compositions of basement and granitoid in the Qilianshan: Constraints on tectonic affinity. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(1):57—65 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L., Zhong, Z. Q., Zhang, H. F., et al., 2005a. Pb isotope compositions of metamorphic rocks from high-pressure unit in Tongbai-Dabie orogenic belt. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(6):729—737 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L., Zhong, Z. Q., Zhang, H. F., et al., 2005b. Evolution on the Guanpo UHP metamorphic belt in the eastern Qinling in reference to the Pb isotopic compositions. *J. Mineral. Petrol.*, 25(2):60—63 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. G., 1995. Block-geology of eastern Asia lithosphere-isotope geochemistry and dynamics of upper mantle, basement and granite. Science Press, Beijing, 9—216 (in Chinese).

- Zhu, B. Q., 1998. Geochemical province and geochemical discordance zone. Science Press, Beijing, 1—118 (in Chinese).
- Zhu, B. Q., 2007. Pb-Sr-Nd isotopic systematics in mantle derived rocks. *Earth Science Frontiers*, 14(2):24—36 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常向阳, 陈良忠, 胡世学, 等, 2004. 含澄江动物群地层的 Pb-Pb 同位素定年. *地球学报*, 25(2):181—184.
- 陈江峰, 喻钢, 薛春纪, 等, 2004. 辽东裂谷带铅锌金银矿集区 Pb 同位素地球化学. *中国科学(D辑)*, 34(5):404—411.
- 侯增谦, 卢记仁, 林盛中, 2005. 峨嵋地幔柱轴部的榴辉岩—地幔岩源区主元素、痕量元素 Sr、Nd、Pb 同位素证据. *地质学报*, 79(2):200—219.
- 李全忠, 谢智, 陈江峰, 等, 2006. 分步淋洗方法研究碧溪岭榴辉岩 Pb 同位素组成及其演化. *高校地质学报*, 12(3):353—364.
- 李献华, 桂训唐, 刘菊英, 1987. 西藏曲水岩基的 Pb、Sr 同位素组成及其三元混合成因模式. *地球化学*, 16(1):60—66.
- 李曙光, 黄方, 周红英, 等, 2001. 大别山双河超高压变质岩及北部片麻岩的 U-Pb 同位素组成——对超高压岩石折返机制的制约. *中国科学(D辑)*, 31(12):977—984.
- 任康绪, 阎国翰, 牟保磊, 2005. 阿拉善断块富碱侵入岩岩石地球化学和 Nd、Sr、Pb 同位素特征及其意义. *地学前缘*, 12(2):292—302.
- 张本仁, 高山, 张宏飞, 等, 2002. 秦岭造山带地球化学. 北京: 科学出版社, 1—187.
- 张宏飞, 高山, 张本仁, 等, 2001. 大别山地壳结构的 Pb 同位素地球化学示踪. *地球化学*, 30(4):395—401.
- 张宏飞, 靳兰兰, 张利, 等, 2006. 基底岩系和花岗岩类 Pb-Nd 同位素组成限制祁连山带的构造属性. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(1):57—65.
- 张利, 钟增球, 张宏飞, 等, 2005a. 桐柏—大别造山带高压变质单元岩石 Pb 同位素组成. *地球科学——中国地质大学学报*, 30(6):729—737.
- 张利, 钟增球, 张宏飞, 等, 2005b. 从 Pb 同位素组成看东秦岭官坡超高压变质岩片的走势. *矿物岩石*, 25(2):60—63.
- 张理刚, 1995. 东南亚岩石圈块体性质—上地幔、基底和花岗岩同位素地球化学及其动力学. 北京: 科学出版社, 9—216.
- 朱炳泉, 1998. 地球化学省与地球化学急变带. 北京: 科学出版社, 1—118.
- 朱炳泉, 2007. 全球幔源岩 Pb-Sr-Nd 同位素体系. *地学前缘*, 14(2):24—36.