https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.136



改进的法拉第杯结构及其在富稀土元素磷 灰石激光原位 Sr 同位素分析中的应用

童喜润^{1,2},李小丹^{1,2},邱啸飞^{1,2},蔺 洁³,卢山松^{1,2}

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心,湖北武汉 430205

2. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心,湖北武汉 430205

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

摘 要:稀土元素二价离子(REE²⁺)干扰校正是激光原位Sr同位素分析的难点.本研究将一种改进的MC-ICP-MS法拉第 杯结构(能同步接收REE²⁺)与常规的干扰信号扣除法(RPSM)相结合,创新性实现了REE²⁺干扰的准确校正.系统评估了 改进的法拉第杯结构(IFCC)对REE²⁺信号同步性以及比值(r:^{166,168,170}Er²⁺/¹⁶⁷Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺/¹⁷³Yb²⁺)的影响.在 IFCC上没有观察到REE²⁺信号之间的脱耦现象,表明IFCC适合与RPSM结合用于REE²⁺干扰校正;REE²⁺信号比值(r)与 Er和Yb的天然同位素丰度比值(R:^{166,168,170}Er/¹⁶⁷Er和^{170,172,174,176}Yb)近似相等(r/R≈1),指示在一定条件下可以使用 R和测量的¹⁶⁷Er²⁺和¹⁷³Yb²⁺信号准确计算出^{166,168,170}Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺信号强度,进而实现REE²⁺干扰校正.加标溶液的 Sr同位素SN-MC-ICP-MS分析结果表明,与IFCC结合,常规的干扰信号扣除法(RPSM,使用R做干扰校正系数)可有效 校正Sr/Er≥3样品中的REE²⁺干扰,而增强的干扰信号扣除法(EPSM,使用测量的REE²⁺信号比值做干扰校正系数)可有效 校正Sr/Er≥1样品中的REE²⁺干扰.应用IFCC,使用LA-MC-ICP-MS对两个富稀土元素磷灰石标准物质Durango(Sr/ Er=7.4)和UWA-1(Sr/Er=2.8)进行了Sr同位素组成分析,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的测定值分别为0.706 27±0.000 14(2SD, n=19)和 0.704 76±0.000 19 (2SD, n=20),与报道的TIMS或MC-ICP-MS测定值在误差范围内一致,证实了该方法的可靠性. **关键词:**Sr;同位素;LA-MC-ICP-MS;稀土元素二价离子;磷灰石;地球化学.

中图分类号: P597 **文章编号:** 1000-2383(2024)11-3904-13 **收稿日期:** 2023-05-23

An Improved Faraday Cup Configuration and Its Applying in Sr Isotopic Analysis of Rich-REE Apatite by LA-MC-ICP-MS

Tong Xirun^{1,2}, Li Xiaodan^{1,2}, Qiu Xiaofei^{1,2}, Lin Jie³, Lu Shansong^{1,2}

- 1. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China
- 2. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, Wuhan 430205, China
- 3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: It is still difficult to accurately correct the interferences of REE²⁺ in Sr isotopic analysis by LA-MC-ICP-MS. In this

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 42272229);中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金项目(Nos. PMGR202017, PM202302);中国地质调查局武汉地质调查中心"潜龙计划"青年拔尖人才项目(No.QL2022-02).

作者简介:童喜润(1975-),男,高级工程师,博士,主要从事分析地球化学研究.ORCID:0000-0001-5774-0921. E-mail: tongxirun@mail.cgs.gov.cn

引用格式:童喜润,李小丹,邱啸飞,蔺洁,卢山松,2024.改进的法拉第杯结构及其在富稀土元素磷灰石激光原位Sr同位素分析中的应用.地球 科学,49(11):3904-3916.

Citation: Tong Xirun, Li Xiaodan, Qiu Xiaofei, Lin Jie, Lu Shansong, 2024. An Improved Faraday Cup Configuration and Its Applying in Sr Isotopic Analysis of Rich-REE Apatite by LA-MC-ICP-MS.*Earth Science*, 49(11): 3904–3916.

study, we corrected the interferences of REE²⁺ by RPSM (Routine Peak Stripping Method) combining use of an improved cup configuration of MC-ICP-MS allowing for synchronic detection of REE²⁺ signals. The effectiveness of IFCC (Improved Faraday Cup Configuration) was evaluated with respect to both the synchrony and the ratios of REE²⁺ signals. With IFCC, no decoupling of REE²⁺ signals was observed. This finding indicates that IFCC is well suited for RPSM to correct the interferences of REE²⁺. The ratios of REE²⁺ signals (r: ^{166, 168, 170}Er²⁺/¹⁶⁷Er²⁺ #I ^{170, 172, 174, 176}Yb²⁺/¹⁷³Yb²⁺) are approximately equal to ($r/R \approx 1$) the natural isotopic abundant ratios of Er an Yb (R: ^{166, 168, 170}Er/¹⁶⁷Er #I ^{170, 172, 174, 176}Yb/¹⁷³Yb). This property cause IFCC to be well suited to correct interferences of REE²⁺ with the *R* and the measured signals of ¹⁶⁷Er²⁺ and ¹⁷³Yb²⁺. We also determined the Sr isotopic compositions of the Er and Yb-spiked 0.1 μ g/g NBS987 Sr solutions by SN-MC-ICP-MS with IFCC, and the results attest that the interferences of REE²⁺ in the solutions with Sr/Er \geq 3 can be corrected using the RPSM (Enhanced Peak Stripping Method, measured *r* as the interference correction factor). Sr isotopic compositions of two rich-REE reference materials (Durango with Sr/Er=7.4, and UWA-1 with Sr/Er=2.8) were determined by LA-MC-ICP-MS with IFCC, and the determined ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of the two reference materials are 0.706 27 \pm 0.000 14 (2SD, n=19) and 0.704 76 \pm 0.000 19 (2SD, n=20), respectively, both of which agree with previously published values (determined by TIMS or MC-ICP-MS) within uncertainties.

Key words: Sr; isotopes; LA-MC-ICP-MS; double-charged ions of rare earth elements (REE²⁺); apatite; geochemistry.

0 引言

岩石或矿物的 Sr 同位素组成是经典的同位素 地球化学研究对象,被广泛应用于年代学、同位素 示踪等方面的研究.针对Sr同位素组成的分析方 法,目前主要包括热电离质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS) (Charlier et al., 2006; Lin et al., 2015)、多接收电感耦合等离子 体质谱法(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)以及激光剥 蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法(laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-MC-ICP-MS) (Christensen et al., 1995; Bizzarro et al., 2003; 宗克清等, 2007). 相较于前两者,LA-MC-ICP-MS方法(一种激光原 位Sr同位素分析方法)具有空间分辨率高、分析速 度快等优点(Christensen et al., 1995).但是,由于 其分析过程中没有化学分离,Sr的同质异位素和 多原子离子干扰可能影响其结果准确性(Waight et al., 2002).因此,消除(或降低)干扰的影响,是 激光原位 Sr 同位素分析方法研究的关键问题.

激光原位 Sr 同位素分析中的主要潜在干扰包括^{84.86}Kr⁺、⁸⁷Rb⁺、钙氩二聚物离子(CaCa⁺/CaAr⁺)、 ⁴⁰Ca³¹P¹⁶O⁺和稀土元素二价离子(REE²⁺)(Ramos et al., 2004).其中,^{84.86}Kr⁺干扰来源于电感耦合等离 子体(ICP)工作气体氩气(Ar)和激光系统的样品载 气氦气(He),一般用扣背景的方法可予以校正 (Zhu et al., 2020);而质谱检测到的⁸⁷Rb⁺信号强度

一般通过检测的⁸⁵Rb⁺信号强度结合 Rb 同位素天然 丰度比值(⁸⁷Rb/⁸⁵Rb=0.38571)计算得到并予以扣 除(假设Rb的仪器质量分馏与Sr相同)(Ehrlich et al., 2001; Vroon et al., 2008);对于CaCa⁺/CaAr⁺ 干扰,前人的研究结果表明,它们主要影响⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 的分析结果 (Ramos et al., 2004), 而对⁸⁷Sr/⁸⁶Sr分 析结果的影响可以忽略,一般不需要校正.Simonetti et al. (2008)最先提出⁴⁰Ca³¹P¹⁶O⁺干扰问题.Horstwood et al. (2008)建议利用系列参考物质⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 分析结果偏差与其⁸⁸Sr⁺信号的负相关关系构建校 正曲线来校正待测磷灰石样品的4°Ca³¹P¹⁶O⁺干扰. 但是,由于该方法需要一系列参考物质,且参考物 质的分析误差会通过校正曲线传递,导致待测样品 的分析精度降低,因而在实际应用中受到了限制 (Lewis et al., 2014).Müller and Anczkiewicz(2016) 的研究表明,当LA-MC-ICP-MS氧化物产率(用 ThO⁺/Th⁺表示)被控制在0.2%以内时,⁴⁰Ca³¹P¹⁶O⁺ 干扰对 Sr 同位素组成分析几乎没有影响, LA-MC-ICP-MS 可准确分析 Sr 含量大于 150 µg/g 的生 物质磷灰石样品(不含或含微量稀土元素).

REE²⁺干扰主要是指 Er²⁺和 Yb²⁺中的^{166, 168, 170}Er ²⁺和^{170, 172, 174, 176}Yb²⁺对激光原位 Sr 同位素分析的干 扰(Vroon *et al.*, 2008).虽然 MC-ICP-MS 的高分辨 $(m/\Delta m > 3\ 000)$ 模式(Waight *et al.*, 2002)通常可以 完全消除 REE²⁺干扰的影响,但其也会使 Sr 在 MC-ICP-MS 上灵敏度大幅下降,导致 Sr 同位素分析精 度无法满足研究的需要.而在 MC-ICP-MS 低分辨

 $(m/\Delta m \approx 400)$ 模式下,Hart et al.(2005)的实验研究 表明,当样品中Sr/Er<130时,REE²⁺干扰将导致激 光原位 Sr 同位素组成测定值明显偏离 TIMS 测定 值. 部分学者提出通过监测"⁸⁹Y⁺"信号来评估 REE^{2+} 干扰的影响 (Bizzarro *et al.*, 2003; Woodhead et al., 2005). 但是, 由于它只是一个间接指标, 无法实现准确的REE²⁺干扰校正.干扰信号扣除法 (Peak Stripping Method, PSM)是电感耦合等离子 体质谱(ICP-MS)分析中常用的干扰校正方法,它 利用可直接检测的离子信号与干扰信号之间的耦 合关系(一般是同位素丰度关系)计算出干扰信号 强度并加以扣除,从而实现干扰校正.当前被学者 广泛用来校正Sr同位素分析中REE²⁺干扰的干扰 信号扣除法(Routine Peak Stripping Method, RPSM)由 Ramos et al. (2004)提出. 该方法认为在 ICP中的¹⁶⁶⁻¹⁷⁰Er²⁺(或¹⁷⁰⁻¹⁷⁶Yb²⁺)离子丰度仍然具有 其天然 Er(或 Yb)同位素丰度特征,因此质谱检测 到的 REE²⁺ 信 号 比 值 ($r = \frac{166, 168, 170}{100} Er^{2+} / \frac{167}{107} Er^{2+}$ 和^{170, 172, 174, 176}Yb²⁺/¹⁷³Yb²⁺)与Er(和Yb)元素的天然 同位素丰度比值(R=166, 168, 170 Er/167 Er 和 170, 172, 174, 176 Yb/173Yb)可认为近似相等(不考虑仪器质量分馏效 应),使用 R 以及测量的¹⁶⁷Er²⁺和¹⁷³Yb²⁺信号计算 出^{166, 168, 170}Er²⁺和^{170, 172, 174, 176}Yb²⁺信号强度,然后加以 扣除就可实现REE²⁺干扰校正.然而实践证明,该方 法可有效校正一般地质样品中 REE²⁺干扰(Ramos et al., 2004; Paton et al., 2007), 但对于富稀土元 素样品(Sr/Er<100,如磷灰石和萤石),其经过校正 的Sr同位素组成分析结果仍然会因为REE²⁺干扰 而准确度和精度降低(Yang et al., 2011, 2014b).

Yang *et al.*(2014a)观察到 REE²⁺在使用常规 法 拉 第 杯 结构(Routine Faraday Cup Configuration, RFCC) MC-ICP-MS 上的接收情况有着显 著差异,它们可分为两类:(1)不能被法拉第杯完 全接收的^{166,168,170}Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺;(2)可以 被法拉第杯完全接收的¹⁶⁷Er²⁺和¹⁷³Yb²⁺.因此,被 法拉第杯检测到的 REE²⁺ 聿度不再具有 Er 和 Yb 的天然同位素丰度特征(REE²⁺信号比值*r* 明显 小于*R*),使用 RPSM 校正 REE²⁺干扰会导致"过 校正".与此同时, MC-ICP-MS 对 REE²⁺的差异化 接收是否会引起 REE²⁺信号不同步(脱耦)也是 采用 RPSM 校正 REE²⁺干扰需要考虑的问题.

本文采用了一种改进的法拉第杯结构(Improved Faraday Cup Configuration, IFCC),可有效 使 REE²⁺信号保持同步(耦合),因此通过¹⁶⁷Er²⁺和¹⁷³Yb²⁺信号可准确计算出^{166,168,170}Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺信号强度,从而实现 REE²⁺干扰的准确校正.本研究首先评估了IFCC对 REE²⁺信号同步性及比值的影响,然后使用 SN-MC-ICP-MS (Solution Nebulizer - Multi - Collector - Inductively Coupling Plasma-Mass Spectrometry)方法测定了一系列加标 NBS987溶液(混合有 Er 和 Yb 金属离子)的 Sr 同位素组成,定量评价了结合了IFCC 的 RPSM 校正效果,最后使用该方法测定了两个富稀土元素磷灰石标准物质的 Sr 同位素组成.

1 实验部分

1.1 试剂和标准物质

2%(质量分数)稀硝酸溶液:用经过亚沸蒸馏 的超纯硝酸与超纯水按重量比例配制.

0.6 μg/g的 Er标准溶液:用1 000 μg/g金属 Er 标准溶液与2%稀硝酸溶液配制.

0.6 μg/g的 Yb标准溶液:用1000 μg/g金属 Yb 标准溶液与2%稀硝酸溶液配制.

NBS987标准溶液: Sr含量为0.1 μg/g,使用 NBS987标准物质与2%稀硝酸溶液配制.

系列加标 NBS987 溶液(Sr/Er 分别为1、2、 3、6、12、25):系列溶液中的Sr 含量均为0.1 µg/g,Er 和 Yb 在溶液中的含量相等,溶液使用 NBS987标准物质、Er 和 Yb 标准溶液以及2% 稀硝酸溶液按重量比例配制.

0.2 μg/g REE 混合溶液(0.2 μg/g Er+
0.2 μg/g Yb):用含量均为1 000 μg/g的金属Er
和 Yb标准溶液与2%稀硝酸溶液配制.

Durango和UWA-1磷灰石标准物质(表1) 分别由中国科学院地质与地球物理研究所和 武汉上谱分析实验室提供.两个磷灰石标准物 质分别被制成环氧树脂靶,在进行激光分析 前,用酒精擦试样品表面以去除污染.

1.2 仪器

所有实验在中国地质调查局武汉地质调查中 心同位素地球化学实验室完成.实验中使用了一台 Neptune *Plus* 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (Thermo Fisher Scientific, Bremen,Germany,缩写 为 MC-ICP-MS)和一台 193 nm 激光剥蚀系统 (RESOlution, Applied Spectra,USA,缩写为LA). Neptune *Plus* 是新一代的双聚焦多接收电感耦合等

Table 1 The chemical and Sr isotopic compositions of apatite reference materials									
+¥ 日	CaO P ₂ O ₅		Rb	Sr Er		Yb	S. / F.	${}^{87}{ m Sr}/{}^{86}{ m Sr}(\pm 2{ m SD})$	
作于 日日	(%)			(µg	/g)	SI/LI			
Durango	53.94	42.25	0.12	476	64	47	7.40	$0.706\;328 \!\pm\! 0.000\;023$	
UWA-1	53.67	40.12	0.15	1 186	421	311	2.82	$0.704\ 748 {\pm}\ 0.000\ 017$	

表1 磁灰石标准物质元素含量和 Sr 同位素组成

注: Durango和UWA-1的化学成分和Sr同位素组成数据均来自Yang et al. (2014b)的文献报道.

		Table 2	The Improve	d Faraday Cu	p Configurati	on (IFCC) of	MC-ICP-MS		
质量数(AMU)		L4	L3	L2	L1	Center	H1	H2	H3
法拉第杯(M ⁺)		82.906	83.407	83.907	84.909	85.909	86.410	86.910	87.912
	с ⁺			83.913		85.909		86.909	87.906
	Sr			$({}^{84}{ m Sr}^+)$		$({}^{86}{ m Sr}^+)$		$({}^{87}{ m Sr}^+)$	$({}^{88}{ m Sr}^+)$
	 +	82.914		83.912		85.911			
	Kr	$({}^{83}{ m Kr}^+)$		$({}^{84}{ m Kr}^+)$		$({}^{86}{ m Kr}^+)$			
待测离子	D1 ±				84.912			86.909	
$(N^{2+} {\mathfrak N} N^+)$	KD				$({}^{85}\text{Rb}^+)$			$({}^{87}\text{Rb}^+)$	
	D ²⁺	82.965	83.466	83.966	84.968				
	Er	$({}^{166}{ m Er}{}^{2+})$	$(^{167}{ m Er}^{2+})$	$({}^{168}{ m Er}{}^{2+})$	$(^{170}{ m Er}^{2+})$				
	371 2+				84.967	85.968	86.469	86.969	87.971
	Yb ²				$({}^{170}\mathrm{Yb}{}^{2+})$	$(^{172}{ m Yb}^{2+})$	$({}^{173}{ m Yb}{}^{2+})$	$({}^{174}{ m Yb}{}^{2+})$	$({}^{176}\mathrm{Yb}{}^{2+})$
		待	测离子与法拉	第杯检测质量	数的偏差(AM)	$U)=N^{+}(g N^{2+})$)-M ⁺		
$\Delta \mathrm{Sr}^+$				0.006		0		-0.001	-0.006
$\Delta \mathrm{Kr}^+$		0.008		0.005		0.002			
$\Delta { m Rb}^+$					0.003			-0.001	
$\Delta \mathrm{Er}^{2+}$		0.059	0.059	0.059	0.059				
$\Delta Y b^{2+}$					0.059	0.059	0.059	0.059	0.059

表2 改进的MC-ICP-MS法拉第杯结构(IFCC)

注:待测离子的质荷比根据文献(de Laeter et al., 2003)报道的同位素原子质量计算.

离子体质谱仪,配备8个位置可移动的法拉第杯 和一个位置固定的中心法拉第杯,以及5个离子 计数器.它有3种分辨模式,本研究中使用的是 低分辨模式,分辨率 $(m/\Delta m)$ 约为400.激光剥蚀 系统采用德国 Lamda Physik 公司的 Compex PRO 102 ArF 准分子激光器(波长 193 nm)、Laurin Technic 的 S155 样品池和 Geostar 软件. 该系统激 光斑束直径可从 4~380 µm 逐档变化,激光器出 口的激光单脉冲能量达到 200 mJ,最高频率 20 Hz,经光学系统聚焦,到达样品表面的能量密 度最高可达 30 J/cm².S155 为双体积大容积样品 池,可一次容纳20个直径1英寸圆形样品,或4 个1×2英寸薄片.激光剥蚀系统操作软件Geo-Star 可将激光剥蚀系统与 Neptune Plus 联机,在 外部触发装置介入下,实现无人值守自动分析.

1.3 改进的法拉第杯结构(IFCC)

实验中Neptune Plus 采用了 IFCC(表2),8个

法拉第杯中心位置对应的质量数与REE²⁺的质量数 相差均为0.059 AMU(Atomic Mass Unit)(如中心 杯检测的质量数为85.909,而¹⁷²Yb²⁺的质量数为 85.968, 二者相差 0.059), 保证了 REE²⁺被等比例同 步接收.同时,8个法拉第杯中心位置对应的质量数 与^{83,84,86}Kr⁺、^{85,87}Rb+和^{84,86,87,88}Sr⁺质量数相差不超 过 0.008 AMU,因此 8个法拉第杯仍然可以 100% 接收到^{83,84,86}Kr⁺、^{85,87}Rb⁺和^{84,86,87,88}Sr⁺.NBS987 $(Sr=0.1 \mu g/g)$ 溶液和REE(Er=Yb=0.2 \mu g/g)混 合溶液在MC-ICP-MS上的质量扫描图如图1所示, ^{84,86,87,88}Sr⁺的质谱峰近似重合,而¹⁶⁷Er²⁺、¹⁷³Yb²⁺、 ^{166, 168, 170}Er²⁺、^{170, 172, 174, 176}Yb²⁺质谱峰则完全重合.

1.4 SN-MC-ICP-MS分析

本文测定了一系列加标 NBS987 溶液的 Sr 同 位素组成,定量评估了在 IFCC 上应用 RPSM 的效 果.每个加标溶液分析采集40次数据,每次采集数 据的积分时间为4.92 s.加标溶液分析前对NBS987





Fig.1 Mass scan illustration of NBS987 (Sr= $0.1 \,\mu g/g$) and REE mixture solution (Er=Yb= $0.2 \,\mu g/g$)

(Sr=0.1 µg/g)溶液样品进行了多次 Sr 同位素分 析,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 测定值分别为0.710 270± $0.000\ 035\ (2SD, n=6)$ 和 $0.056\ 468\pm0.000\ 068$ (2SD, n=6),与前人文献报道的MC-ICP-MS测试 值在误差范围内一致(Waight et al., 2002;杨岳 衡等,2009),它们将作为评价Er和Yb干扰影响 及校正效果的参考.在每一个加标溶液分析之 前,对空白溶液进行测量,以获得空白的平均离 子流信号,用于Kr干扰和仪器记忆效应的校正.

1.5 LA-MC-ICP-MS分析

离子信号强度(V)

4 0

3.0

2.0

磷灰石Sr同位素分析使用了激光剥蚀系统 与多接收电感耦合等离子体质谱联用装置(LA-MC-ICP-MS).为了提高灵敏度,激光剥蚀系统 用氦气(He)和氩气(Ar)的预混合气做载气将 样品气溶胶带出剥蚀池(Eggins et al., 1998; Guillong et al., 2003),同时6 mL/min 氮气(N₂) 被混入载气,以降低LA-MC-ICP-MS的氧化物 产率(Hu et al., 2008); LA 与 MC-ICP-MS 之间, 使用一个信号平滑器 Squid 连接,用于抑制气溶 胶样品输入造成 MC-ICP-MS 信号的瞬时波动. 磷灰石单点分析包括 30 s 的背景信号测量和 60 s 的样品信号测量,在背景测量过程中激光 处于待机状态.详细的仪器操作参数见表3.

1.6 数据处理

首先,使用扣空白的方法校正Kr干扰和消除仪 器记忆效应影响;然后用监测到的 167 Er²⁺和 173 Yb²⁺ 信号强度以及Er和Yb的天然同位素天然丰度比值 (R)或测量的REE²⁺信号比值(r)计算出^{166,168,170}Er²⁺ 和^{170,172,174,176}Yb²⁺离子流强度,并加以扣除;用经过 干扰校正的⁸⁵Rb⁺的离子流强度和经过反向质量分 馏校正的 Rb 同位素天然丰度比值计算出⁸⁷Rb⁺离子

 3 Yb²

86.00

Table 3 Operating conditions of the LA-MC-ICP-MS

仪器	操作参数					
MC-ICP-MS	Neptune <i>plus</i>					
RF功率	1 200 W					
加速电压	10 kV					
冷却气流速	16 L/min					
辅助气流速	0.8 L/min					
样品气流速	1.0 L/min					
取样锥	$Ni(\mathbf{\Phi}=1.2 \text{ mm})$					
截取锥	$H(\mathbf{\Phi}=0.78 \text{ mm})$					
屏蔽炬状态	ON					
分析管道真空	$1 \times 10^{-7}\mathrm{mbar}$					
分析室真空	3×10^{-8} mbar					
氧化物产率 (UO^+/U^+)	< 0.2%					
扫描积分时间	0.492 s					
扫描次数/点	160(60次背景测量+100次样品测量)					
LA	Resolution LR S155					
能量密度	4 J/cm^2					
频率	8 Hz					
剥蚀时间	60 s					
束斑直径	74 µm					
载气(He)	0.3 L/min					
辅助气(N ₂)	6 mL/min					

流强度,并加以扣除;最后使用指数法则(Russell et al., 1978) 对测量的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 进行质量分馏校正 (公式1). 所有的数据处理使用 excel 软件完成.

$${\mathop{|}}_{i} \left\{ \begin{array}{c} {}^{(87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{c}} = ({}^{(87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{m}} \times (M_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Sr}/M_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Sr})^{\beta} \\ {}^{(87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{m}} = \frac{I_{}^{\mathrm{sr}}\mathrm{(Sr+Rb)}}{I_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Sr}} - \frac{I_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Rb} \times ({}^{87}\mathrm{Rb}/{}^{85}\mathrm{Rb})}{I_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Sr} \times (M_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Rb}/M_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Rb})^{\beta}}, (1) \\ {}^{\beta} = (\ln \frac{8.375\ 209}{({}^{88}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{m}}}) / \ln(\frac{M_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Sr}}{M_{}^{\mathrm{ss}}\mathrm{Sr}}) \\ \end{array} \right)$$

式中:(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)。为经过质量分馏校正的样

品 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 测量值; (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_m为经过干扰校正 的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 测量值; β 为质量分馏因子; I 为离子 流信号强度; 8.375 209 为天然界中⁸⁸Sr 和 ⁸⁶Sr 的丰度比值 ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr (Jochum *et al.*, 2009); M为相对原子量; ⁸⁷Rb/⁸⁵Rb 为 Rb 的天然同位素 丰度比值 0.385 706 (Meija *et al.*, 2016).

2 结果与讨论

2.1 REE²⁺信号同步性

同步(耦合)的 REE²⁺信号是应用 RPSM 校正 REE²⁺干扰的前提条件.本研究分别用不含 Sr 的 Er(0.6 μg/g)和 Yb(0.6 μg/g)标准溶液对 SN-MC - ICP - MS 进样,通过测量的 REE²⁺信号评估 了^{166,168,170}Er²⁺与¹⁶⁷Er²⁺以及^{170,172,174,176}Yb²⁺与¹⁷³Yb²⁺信号之间的关系.每个标准溶液分析采集40次数据,每次采集数据的积分时间为4.92 s. 在实验开始前,用 0.1 μ g/g的 Sr标准溶液 (NBS987)对 SN-MC-ICP-MS 进行调谐优化.

在RFCC上(图 2a, 2b),¹⁶⁷Er²⁺与^{166,168,170}Er²⁺以及¹⁷³Yb²⁺与^{170,172,174,176}Yb²⁺信号之间相关系数均小 于 0.2,指示它们之间存在明显脱耦现象.而在 IF-CC上(图 2c,2d),¹⁷³Yb²⁺与¹⁷⁰Yb²⁺信号之间相关系 数相对较低(~0.71),这可能是由于¹⁷⁰Yb²⁺信号较 低(仅~2 mV)所致,除此以外,其他¹⁶⁷Er²⁺ 与^{166,168,170}Er²⁺以及¹⁷³Yb²⁺与^{172,174,176}Yb²⁺信号之间相



 $I_{Yb^{2+}}$: $I_{170_{yb}2+}$ or $I_{172_{yb}2+}$, $I_{174_{yb}2+}$, $I_{176_{yb}2+}$; $I_{Er^{2+}}$: $I_{166_{Er}2+}$ or $I_{168_{Er}2+}$, $I_{170_{Er}2+}$

Table 4 The measured ratios of REE^{2+} signals									
REE ²⁺ 信号比值	$^{166}{ m Er}^{2+}/$ $^{167}{ m Er}^{2+}$	2RSD(%)	$^{168}{ m Er}^{2+}$ / $^{167}{ m Er}^{2+}$	2RSD(%)	$^{170}{ m Er}^{2+}/$ $^{167}{ m Er}^{2+}$	2RSD(%)	$^{170}{\rm Yb^{2+}}/\\^{173}{\rm Yb^{2+}}$	2RSD(%)	
R	1.466		1.180		0.651		0.185		
r_1	1.309	1.5	0.921	2.7	0.541	2.4	0.142	2.2	
r_2	1.444	0.1	1.188	0.1	0.665	0.2	0.183	1.2	
r_1/R	0.893		0.781		0.830		0.765		
r_2/R	0.985		1.007		1.021		0.989		
REE ²⁺ 信号	$^{172}{ m Yb}^{2+}/$		$^{174}{ m Yb}^{2+}$ /		$^{176}{ m Yb}^{2+}$ /		$^{172}{ m Yb}^{2+}$ /	2RSD(%)	
比值	$^{173}{ m Yb}^{2+}$	$2RSD(\gamma_0)$	$^{173}{ m Yb}^{2+}$	2RSD(%)	$^{173}{ m Yb}^{2+}$	2RSD(%)	$^{173}{ m Yb}^{2+}$		
R	1.347		1.989		0.807		1.347		
r_1	0.940	2.9	1.291	3.1	0.520	3.0	0.940	2.9	
r_2	1.348	0.2	1.986	0.2	0.867	0.5	1.348	0.2	
r_1/R	0.698		0.649		0.644		0.698		
r_2/R	1.001		0.999		1.075		1.001		

表4 测量的REE²⁺信号比值

注:R为Er和Yb的天然同位素丰度比值.





关系数均大于 0.95,这说明在 IFCC 上的 REE²⁺信号具有显著增强的同步性.

在 RFCC 上测量的 REE²⁺信号比值(r_1)均小 于 对应的 R, r_1/R 介于 0.644~0.893(表 4). 暗示 法 拉第杯阵列对^{166,168,170}Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺的 接收比例只有 64.4%~89.3%,这与 Ramos *et al.* (2004)观察到的实验现象一致,同时也表明, 法 拉第杯对^{166,168,170}Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺的不 完全接收原因导致了 r_1 小于R.而在 IFCC上测 量的 REE²⁺信号比值(r_2)与对应的 R接近, $r_2/$ R介于 0.985~1.075(表 4),指示 REE²⁺被等比 例接收.其中 $I_{1^{68}Er^{2+}}/I_{1^{67}Er}$ 和 $I_{1^{76}Yb^{2+}}$ 和 $I_{1^{76}Yb^{2+}}$ 人 $I_{1^{77}Yb^{2+}}$ 略大于 ¹⁶⁸Er/¹⁶⁷Er、¹⁷⁰Er/¹⁶⁷Er和 $I_{1^{77}Yb^{2+}}$ 则略小 于 ¹⁶⁶Er/¹⁶⁷Er、¹⁷⁰Yb/¹⁷³Yb和¹⁷²Yb/¹⁷³Yb,暗示仪器 质量分馏是 r₂偏离 R 的主要原因.

需要注意的是,在质谱分析过程中,MC-ICP-MS的磁场会波动,从而可能使检测器上的离子信号发生变化.图3解释了REE²⁺信号的这种变化情况.当MC-ICP-MS磁场从A变化到B时(质谱图上表现为质谱检测质量数的变化),在RFCC情况下(图3a),¹⁶⁷Er²⁺(或¹⁷³Yb²⁺)信号强度保持不变(*CA*=*DB*),而^{166,168,170}Er²⁺(或^{170,172,174,176}Yb²⁺)信号强度则从EA降到FB,因而^{166,168,170}Er²⁺/¹⁶⁷Er²⁺(或^{170,172,174,176}Yb²⁺)信号运度脱 磁场的波动会导致¹⁶⁷Er²⁺(或¹⁷³Yb²⁺)信号与^{166,168,170}Er²⁺/¹⁶⁷Er²⁺(或^{170,172,174,176}Yb²⁺)信号之间脱 耦.但是,在IFCC情况下(图3b),¹⁶⁷Er²⁺(或¹⁷³Yb²⁺) 信号强度将从CA降到DB,此时^{166,168,170}Er² (或^{170,172,174,176}Yb²⁺)信号也从EA降到FB,从几何上 可以证明 CA/EA = DB/FB,即^{166,168,170}Er²⁺/ ¹⁶⁷Er²⁺(或^{170,172,174,176}Yb²⁺/¹⁷³Yb²⁺)信号比值保 持不变,表明 IFCC 可以消除磁场波动对¹⁶⁷Er²⁺ (或¹⁷³Yb²⁺)信号与^{166,168,170}Er²⁺/¹⁶⁷Er²⁺(或^{170,170,172,174,176}Yb²⁺/¹⁷³Yb²⁺)信号同步性的影响.

从图 3a 中也可以观察到,在 RFCC上,波动的 MC-ICP-MS 磁场会导致 ^{166,168,170}Er²⁺/ ¹⁶⁷Er²⁺(或^{170,172,174,176}Yb²⁺/¹⁷³Yb²⁺)信号比值处 于变动之中,而在 IFCC上,上述比值却能始 终保持在 *CA/EA*,该比值代表全部 REE²⁺被 完全接收情况下的 REE²⁺信号比值,在不考 虑仪器质量分馏情况下,该比值与*R*相等.

以上的观察表明,在RFCC上使用RPSM无法准确校正REE²⁺干扰的原因主要有以下两个方面:其一是Er和Yb的天然同位素丰度比值大于对应的REE²⁺信号强度比值,使用R做干扰校正系数校正REE²⁺信号强度比值,使用R做干扰校正系数校正REE²⁺干扰会导致"过校正";二是质谱的磁场波动会引起REE²⁺信号脱耦,通过检测的¹⁶⁷Er²⁺和¹⁷³Yb²⁺信号无法准确的计算出^{166,168,170}Er²⁺和^{170,172,174,176}Yb²⁺信号强度.Yang *et al.*(2014a)曾提出使用测量的REE²⁺信号比值来校正REE²⁺干扰.本文的实验结果表明,该方法在一定程度上可以克服"过校正"问题,但由于它没有解决REE²⁺信号脱耦问题,因此,在RFCC上应用该方法仍然不能准确的校正REE²⁺干扰.

与 RFCC 比较, IFCC 有两大优势:(1)使 REE²⁺信号之间具有良好的耦合关系;(2)使 REE²⁺被等比例接收, REE²⁺信号比值与Er和Yb 的天然同位素比值近似相等.因此,当样品中稀 土元素含量不高时,使用 RPSM 可以有效校正 REE²⁺干扰.鉴于 IFCC 的优势,本文后面 Sr 同位 素分析所使用的 MC-ICP-MS 均采用了 IFCC.

2.2 加标溶液 Sr 同位素分析

6个加标溶液 Sr同位素组成分析表明,未进行 REE²⁺干扰校正的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr相对偏差(Δ^{87} Sr/⁸⁶Sr= 10⁶×(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_{Spike}-⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_{NBS})/(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_{NBS}))随溶 液中Er(和Yb)含量增加呈指数升高(图4a).利用 RPSM 对 REE²⁺干扰进行校正,有4个加标溶液 (Sr/Er≥3)⁸⁷Sr/⁸⁶Sr测定值的相对偏差介于-17× 10⁻⁶~40×10⁻⁶,其余2个加标溶液(1<Sr/Er<3) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 测定值的相对偏差小于-90×10⁻⁶(图 4c).导致加标溶液⁸⁷Sr/⁸⁶Sr结果出现偏差的可能原 因是用 R 不能准确地计算干扰的 REE²⁺信号,因为 它没有考虑到仪器质量分馏的影响.笔者尝试使 用增强的干扰信号扣除法(Enhanced Peak Stripping Method, EPSM) ——即利用测量Er和Yb标 准溶液获得的REE²⁺信号比值对REE²⁺干扰进行 校正(Yang *et al.*, 2014a),结果显示(图4c),6个加 标溶液⁸⁷Sr/⁸⁶Sr测定值的相对偏差介于一11× 10⁻⁶~21×10⁻⁶.无论是使用RPSM或是EPSM对 REE²⁺干扰进行校正,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr测定值的精度(2RSE) 都没有表现出与稀土元素含量(或Sr/Er)的相关性 (图4e仅显示了经过EPSM校正⁸⁷Sr/⁸⁶Sr测定值的 精度与Sr/Er的关系),表明⁸⁷Sr/⁸⁶Sr分析精度主要 受控于溶液中Sr含量,而与稀土元素含量无关.

由于⁸⁴Sr的天然丰度只有~0.56%,因此¹⁵⁸Er²⁺(33.61%)严重干扰⁸⁴Sr/⁸⁶Sr比值测定. 未进行REE²⁺干扰校正的⁸⁴Sr/⁸⁶Sr测定值偏差随溶液中Er(和Yb)含量增加呈指数升高(图4b),最大偏差达到32%.由于仪器质量分馏效应,REE²⁺信号比值偏离Er和Yb的天然同位素丰度比值(R),使用R和测量的¹⁶⁷Er²⁺和¹⁷³Yb²⁺信号对REE²⁺干扰进行校正,⁸⁴Sr/⁸⁶Sr测定值的偏差仍然较大(937×10⁻⁶~21 308×10⁻⁶).当使用EPSM对REE²⁺干扰进行校正后,6个加标溶液⁸⁴Sr/⁸⁶Sr测定值的相对偏差介于-500×10⁻⁶~3600×10⁻⁶(图4d).经过校正的⁸⁴Sr/⁸⁶Sr测定值 精度(2RSE)也没有表现出与稀土元素含量(或Sr/Er)的相关性(图4f仅显示了经过EPSM校 正⁸⁴Sr/⁸⁶Sr测定值的精度与Sr/Er的关系).

Ramos et al. (2004)的实验结果表明,采用了 RFCC的SN-MC-ICP-MS最低可以对Sr/Er= 12.5溶液样品中Sr进行准确同位素分析.而我们 的实验结果表明,当用RPSM对REE²⁺干扰进行 校正时,采用了IFCC的SN-MC-ICP-MC可以最 低对Sr/Er=3溶液样品中的Sr进行准确 的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值分析,证明IFCC能显著提升 RPSM校正效果.此外,当使用EPSM对REE²⁺干 扰进行校正时,SN-MC-ICP-MS可以最低对Sr/ Er=1溶液样品中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值进行准确的分析.

2.3 磷灰石标准物质分析

磷灰石(Ca₅(PO₄)₃(Cl,F,OH))是岩浆岩中广 泛存在的一种副矿物,由于贫 Rb富 Sr,使得放射成 因⁸⁷Sr随时间的累积极其微弱,其 Sr同位素组成能 代表其源区岩浆的 Sr同位素组成信息,因而是一种 理想的示踪岩浆源区和岩浆演化过程的矿物(孙金



 $\Delta^{8X} \mathrm{Sr}^{/86} \mathrm{Sr} = 10^6 \times ({}^{8X} \mathrm{Sr}^{/86} \mathrm{Sr}_{\mathrm{Suiked}} {}^{-8X} \mathrm{Sr}^{/86} \mathrm{Sr}_{\mathrm{NBS987}}) / {}^{8X} \mathrm{Sr}^{/86} \mathrm{Sr}_{\mathrm{NBS987}}, X = 7,4$

凤等,2009; Bruand et al., 2017; Sun et al., 2022). 然而,磷灰石也是一种富稀土元素矿物,其Sr同位 素 LA-MC-ICP-MS 分析受到了 REE²⁺干扰的限 制(Yang et al. 2014b; Munoz et al., 2016).

Durango和UWA-1除了被用作U-Pb、(U-Th)/ He和裂变径迹定年的标准物质,也被用作Sr同位素 组成分析的标准物质.与其他磷灰石标准物质相比 (包括AP1、AP2、MAD、Slyudyanka、Mud Tank),其 稀土元素含量均明显较高,尤其是UWA-1,其Er含 量高达421 µg/g,Sr/Er为2.8(Yang *et al.*, 2014b). 鉴于两个磷灰石标准物质中超高含量的稀土元素, 本研究使用EPSM对磷灰石激光原位Sr同位素分析 中REE²⁺干扰进行了校正.在磷灰石激光原位Sr同 位素分析前,使用Er和Yb的标准溶液对SN-MC-

表5 富稀土元素磷灰石标准物质Sr同位素LA-MC-ICP-MS分析结果

 Table 5
 The Sr isotopic compositions of rich-REE reference materials determined by LA-MC-ICP-MS with the improved Faraday cup configuration

样品测点		平	均离子信号引	虽度(V)	同位素比值				
	$^{167}{\rm Er}^{2+}$	⁸⁵ Rb ⁺	$^{173}{ m Yb}^{2+}$	$^{88}\mathrm{Sr}^+$	⁸⁵ Rb ⁺ _Corrected	⁸⁴ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
Durango-01	0.001 10	0.000 80	0.000 27	1.3	0.000 023	0.056 501	0.000 119	0.706 243	0.000 133
Durango-02	0.001 12	0.000 82	0.000 28	1.4	0.000 021	0.056 489	0.000 138	0.706 248	0.000 142
Durango-03	0.001 10	0.000 80	0.000 28	1.4	0.000 024	0.056 553	0.000 117	0.706 238	0.000 154
Durango-04	0.001 09	0.000 80	0.000 27	1.4	0.000 027	0.056 591	0.000 105	0.706 204	0.000 124
Durango-05	0.001 07	0.000 78	0.000 28	1.4	0.000 023	0.056 521	0.000 113	0.706 229	0.000 151
Durango-06	0.001 04	0.000 76	0.000 25	1.4	0.000 027	0.056 488	0.000 122	0.706 267	0.000 155
Durango-07	0.001 07	0.000 80	0.000 26	1.4	0.000 029	0.056 430	0.000 114	0.706 364	0.000 146
Durango-08	0.001 07	0.000 79	0.000 26	1.4	0.000 025	0.056 597	0.000 119	0.706 357	0.000 139
Durango-09	0.001 07	0.000 79	0.000 28	1.4	0.000 024	0.056 540	0.000 124	0.706 234	0.000 149
Durango-10	0.001 04	0.000 77	0.000 25	1.3	0.000 032	0.056 493	0.000 128	0.706 364	0.000 129
Durango-11	0.000 96	0.000 71	0.000 25	1.3	0.000 029	0.056 500	0.000 112	0.706 212	0.000 146
Durango-12	0.001 05	0.000 77	0.000 26	1.4	0.000 027	0.056 465	0.000 118	0.706 313	0.000 137
Durango-13	0.001 07	0.000 78	0.000 27	1.4	0.000 018	0.056 535	0.000 114	0.706 361	0.000 139
Durango-14	0.001 06	0.000 79	0.000 27	1.4	0.000 028	0.056 506	0.000 111	0.706 343	0.000 125
Durango-15	0.001 07	0.000 79	0.000 26	1.3	0.000 031	0.056 457	0.000 109	0.706 309	0.000 147
Durango-16	0.001 10	0.000 81	0.000 27	1.3	0.000 033	0.056 417	0.000 106	0.706 274	0.000 139
Durango-17	0.001 12	0.000 83	0.000 28	1.4	0.000 027	0.056 576	0.000 102	0.706 118	0.000 123
Durango-18	0.001 11	0.000 82	0.000 27	1.4	0.000 022	0.056 472	0.000 113	0.706 350	0.000 157
Durango-19	0.001 09	0.000 80	0.000 27	1.3	0.000 027	0.056 391	0.000 118	0.706 210	0.000 154
UWA-1-01	0.006 41	0.004 76	0.001 63	2.9	0.000 052	0.056 528	0.000 055	0.704 776	0.000 075
UWA-1-02	0.006 44	0.004 80	0.001 65	2.9	0.000 048	0.056 514	0.000 053	0.704 733	0.000 060
UWA-1-03	0.005 26	0.003 90	0.001 27	2.8	0.000 047	0.056 433	0.000 066	0.704 654	0.000 085
UWA-1-04	0.005 95	0.004 42	0.001 46	3.1	0.000 055	0.056 501	0.000 061	0.704 626	0.000 066
UWA-1-05	0.005 91	0.004 40	0.001 47	3.1	0.000 051	0.056 515	0.000 054	0.704 581	0.000 070
UWA-1-06	0.008 44	0.006 27	0.002 27	3.1	0.000 036	0.056 507	0.000 066	0.704 912	0.000 075
UWA-1-07	0.008 13	0.006 07	0.002 18	3.1	0.000 057	0.056 493	0.000 057	0.704 940	0.000 070
UWA-1-08	0.006 54	0.004 86	0.001 70	3.1	0.000 055	0.056 465	0.000 057	0.704 816	0.000 078
UWA-1-09	0.006 59	0.004 93	0.001 72	3.1	0.000 058	0.056 512	0.000 053	0.704 833	0.000 071
UWA-1-10	0.006 05	0.004 50	0.001 58	3.0	0.000 048	0.056 562	0.000 065	0.704 812	0.000 075
UWA-1-11	0.006 62	0.004 91	0.001 71	3.0	0.000 037	0.056 548	0.000 046	0.704 805	0.000 073
UWA-1-12	0.006 07	0.004 48	0.001 53	2.9	0.000 023	0.056 504	0.000 040	0.704 767	$0.000\ 074$
UWA-1-13	0.006 77	0.005 00	0.001 69	3.3	0.000 032	0.056 516	0.000 047	0.704 630	0.000 066
UWA-1-14	0.006 94	0.005 13	0.001 73	3.3	0.000 065	0.056 448	0.000 043	0.704 698	0.000 067
UWA-1-15	0.006 68	0.004 96	0.001 67	3.3	0.000 057	0.056 466	0.000 054	0.704 695	$0.000\ 074$
UWA-1-16	0.005 98	0.004 42	0.001 50	3.0	0.000 029	0.056 441	0.000 056	0.704 733	0.000 071
UWA-1-17	0.006 08	0.004 49	0.001 53	2.9	0.000 029	0.056 544	0.000 050	0.704 806	0.000 082
UWA-1-18	0.005 05	0.003 72	0.001 26	2.4	0.000 032	0.056 569	0.000 057	0.704 819	0.000 078
UWA-1-19	0.006 20	0.004 56	0.001 56	2.9	0.000 027	0.056 503	0.000 060	0.704 679	0.000 070
UWA-1-20	0.006 29	0.004 66	0.001 63	3.3	0.000 030	0.056 507	0.000 061	0.704 860	0.000 078

ICP-MS 进样,测量出REE²⁺信号比值.

本文使用了74 µm激光束斑直径对Durango和 UWA-1分别进行了Sr同位素组成分析,测试时的 仪器参数见表3.获得Durango的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr平均值为 0.706 27±0.000 14(2SD, *n*=19)(表 5, 图 5), 与前人使用 TIMS 对其的测定结果(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.706 328±0.000 023)在误差范围内一致(Yang *et al.*, 2014b).获得 UWA-1的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 平均值为



Fig.5 The Sr isotopic compositions of rich-REE reference materials determined by LA-MC-ICP-MS with the improved Faraday cup configuration

误差棒均为两倍标准误差(2SE)

0.704 76±0.000 19 (2SD, n=20),与 Yang et al. (2014b)使用 MC-ICP-MS 的测定结果(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr= 0.704 748±0.000 017)在误差范围内完全一致.获 得 Durango 和 UWA-1 的⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 平均值分别为 0.056 501±0.000 113 (2SD, n=19)和 0.056 504± 0.000 076 (2SD, n=20),均与天然的⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 比值 在误差范围内一致.值得注意的是,Yang et al. (2014b)曾使用LA-MC-ICP-MS尝试测量了UWA-1的Sr同位素组成,但未获得准确的结果,因而认为 UWA-1不适合用作激光原位Sr同位素分析的标准物 质.本文的结果表明,20个点的UWA-1的Sr同位素 组成分析结果具有一致性,说明UWA-1具有成为磷 灰石激光原位Sr同位素分析,尤其是高稀土元素含量 磷灰石激光原位Sr同位素分析标准物质的潜力.

3 结论

(1)改进的法拉第杯结构消除了 MC-ICP-MS 磁场波动造成的 REE²⁺信号脱耦,使 REE²⁺信号具有良好的同步性,有利于干扰 信号扣除法校正 REE²⁺干扰.

(2)采用了改进法拉第杯结构的LA-MC-ICP-MS可以准确分析富稀土元素磷灰石样品 (Sr/Er > 2.8)中的Sr同位素组成. (3)UWA-1的Sr同位素组成均一,具有成为 激光原位Sr同位素分析磷灰石标准物质的潜力.

致谢:陈璐老师和许蕾老师提供了本文分析的 磷灰石标准物质;LA-MC-ICP-MS分析得到武汉 地质调查中心同位素地球化学研究室的支持;文章 在审稿过程中承蒙三位匿名专家的详细审阅,并给 予了建设性的修改建议和意见,在此一并致谢!

References

- Bizzarro, M., Simonetti, A., Stevenson, R. K., et al., 2003. In Situ ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Investigation of Igneous Apatites and Carbonates Using Laser - Ablation MC - ICP - MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2): 289-302. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01048-7
- Bruand, E., Fowler, M., Storey, C., et al., 2017. Apatite Trace Element and Isotope Applications to Petrogenesis and Provenance. *American Mineralogist*, 102(1): 75– 84. https://doi.org/10.2138/am-2017-5744
- Charlier, B. L. A., Ginibre, C., Morgan, D., et al., 2006. Methods for the Microsampling and High - Precision Analysis of Strontium and Rubidium Isotopes at Single Crystal Scale for Petrological and Geochronological Applications. *Chemical Geology*, 232(3-4): 114-133. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.015

Christensen, J. N., Halliday, A. N., Lee, D. C., et al.,

1995. In Situ Sr Isotopic Analysis by Laser Ablation. *Earth and Planetary Science Letters*, 136(1): 79-85. https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00181-6

- de Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., et al., 2003. Atomic Weights of the Elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 75(6): 683-800. https://doi.org/10.1351/pac200375060683
- Eggins, S. M., Kinsley, L. P. J., Shelley, J. M. G., 1998. Deposition and Element Fractionation Processes during Atmospheric Pressure Laser Sampling for Analysis by ICP - MS. *Applied Surface Science*, 127: 278-286. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00643-0
- Ehrlich, S., Gavrieli, I., Dor, L. B., et al., 2001. Direct High - Precision Measurements of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Isotope Ratio in Natural Water, Carbonates and Related Materials by Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16(12): 1389-1392. https:// doi.org/10.1039/b107996b
- Guillong, M., Horn, I., Günther, D., 2003. A Comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm Produced from a Single Solid State Nd: YAG Laser for Laser Ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(10): 1224-1230. https://doi.org/10.1039/B305434A
- Hart, S., Ball, L., Jackson, M., 2005. Sr Isotope by Laser Ablation PIMMS: Application to Cpx from Samoan Peridotite Xenoliths. WHOI Plasma Facility Open File Technical Report.
- Horstwood, M. S. A., Evans, J. A., Montgomery, J., 2008. Determination of Sr Isotopes in Calcium Phosphates Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Their Application to Archaeological Tooth Enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(23): 5659-5674. https://doi.org/10.1016/j. gca.2008.08.016
- Hu, Z. C., Gao, S., Liu, Y. S., et al., 2008. Signal Enhancement in Laser Ablation ICP-MS by Addition of Nitrogen in the Central Channel Gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(8): 1093-1101. https://doi.org/10.1039/B804760J
- Jochum, K. P., Stoll, B., Weis, U., et al., 2009. In Situ Sr Isotopic Analysis of Low Sr Silicates Using LA-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24(9): 1237-1243. https://doi.org/10.1039/B905045K
- Lewis, J., Coath, C. D., Pike, A. W. G., 2014. An Improved Protocol for ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr by Laser Ablation Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Oxide Reduction and a Customised Plasma In-

terface. *Chemical Geology*, 390: 173-181. https://doi. org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.021

- Lin, J., Liu, Y. S., Chen, H. H., et al., 2015. Review of High-Precision Sr Isotope Analyses of Low-Sr Geological Samples. *Journal of Earth Science*, 26(5): 763-774. https://doi.org/10.1007/s12583-015-0593-0
- Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., et al., 2016. Isotopic Compositions of the Elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3): 293-306. https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503
- Müller, W., Anczkiewicz, R., 2016. Accuracy of Laser-Ablation (LA)-MC-ICPMS Sr Isotope Analysis of (Bio) Apatite: A Problem Reassessed. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(1): 259-269. https://doi. org/10.1039/c5ja00311c
- Munoz, P. M., Alves, A., Azzone, R. G., et al., 2016. In Situ Sr Isotope Analyses by LA-MC-ICP-MS of Igneous Apatite and Plagioclase from Magmatic Rocks at the CPGeo-USP. *Brazilian Journal of Geology*, 46 (suppl. 1): 227-243.
- Paton, C., Woodhead, J. D., Hergt, J. M., et al., 2007. Strontium Isotope Analysis of Kimberlitic Groundmass Perovskite via LA - MC - ICP - MS. Geostandards and Geoanalytical Research, 31(4): 321-330. https://doi. org/10.1111/j.1751-908x.2007.00131.x
- Ramos, F. C., Wolff, J. A., Tollstrup, D. L., 2004. Measuring ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Variations in Minerals and Groundmass from Basalts Using LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 211(1-2): 135-158. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2004.06.025
- Russell, W. A., Papanastassiou, D. A., Tombrello, T. A., 1978. Ca Isotope Fractionation on the Earth and Other Solar System Materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8): 1075-1090. https://doi. org/10.1016/ 0016-7037(78)90105-9
- Simonetti, A., Buzon, M. R., Creaser, R. A., 2008. In-Situ Elemental and Sr Isotope Investigation of Human Tooth Enamel by Laser Ablation-(MC)-ICP-MS: Successes and Pitfalls. *Archaeometry*, 50(2): 371-385. https:// doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00351.x
- Sun, C. Y., Cawood, P. A., Xu, W. L., et al., 2022. In Situ Geochemical Composition of Apatite in Granitoids from the Eastern Central Asian Orogenic Belt: A Window into Petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 317: 552-573. https://doi.org/10.1016/j. gca.2021.10.028
- Sun, J.F., Yang, J.H., Wu, F.Y., 2009. Application of In-Situ Isotopic Analysis to Granite Genesis. *Earth*

Science Frontiers, 16(2): 129–139 (in Chinese with English abstract).

- Vroon, P. Z., van der Wagt, B., Koornneef, J. M., et al., 2008. Problems in Obtaining Precise and Accurate Sr Isotope Analysis from Geological Materials Using Laser Ablation MC - ICPMS. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390(2): 465-476. https://doi.org/10.1007/ s00216-007-1742-9
- Waight, T., Baker, J., Peate, D., 2002. Sr Isotope Ratio Measurements by Double-Focusing MC-ICPMS: Techniques, Observations and Pitfalls. *International Journal* of Mass Spectrometry, 221(3): 229-244. https://doi. org/10.1016/S1387-3806(02)01016-3
- Woodhead, J., Swearer, S., Hergt, J., et al., 2005. In Situ Sr-Isotope Analysis of Carbonates by LA-MC-ICP-MS: Interference Corrections, High Spatial Resolution and an Example from Otolith Studies. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20(1): 22-27. https://doi.org/ 10.1039/B412730G
- Yang, Y. H., Wu, F. Y., Xie, L. W., et al., 2014a. Re-Evaluation of Interferences of Doubly Charged Ions of Heavy Rare Earth Elements on Sr Isotopic Analysis Using Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 97: 118-123. https://doi.org/10.1016/j. sab.2014.05.006
- Yang, Y. H., Wu, F. Y., Yang, J. H., et al., 2014b. Sr and Nd Isotopic Compositions of Apatite Reference Materials Used in U-Th-Pb Geochronology. *Chemical Geolo*gy, 385: 35-55. https://doi. org/10.1016/j. chemgeo.2014.07.012

- Yang, Y.H., Wu, F.Y., Xie, L.W., et al., 2009. In-Situ Sr Isotopic Measurement of Natural Geological Samples by LA-MC-ICP-MS. Acta Petrologica Sinica, 25(12): 3431-3441 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. P., Fryer, B. J., Longerich, H. P., et al., 2011.785 nm Femtosecond Laser Ablation for Improved Precision and Reduction of Interferences in Sr Isotope Analyses Using MC - ICP - MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2): 341-351. https://doi.org/ 10.1039/C0JA00131G
- Zhu, L., Zhang, G. L., Liu, Y. S., et al., 2020. Improved In-Situ Determination of Sr Isotope Ratio in Silicate Samples Using LA-MC-ICP-MS and Its Wider Application for Fused Rock Powder. *Journal of Earth Science*, 31(2): 262-270. https://doi.org/ 10.1007/s12583-019-1214-0
- Zong, K.Q., Liu, Y.S., Gao, C.G., et al., 2007. Spatial Variations of Trace Element and Sr Isotopic Compositions of Apatite in Eclogite from the CCSD Main Hole. Acta Petrologica Sinica, 23(12): 3267-3274 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 孙金凤,杨进辉,吴福元,2009.原位微区同位素分析在花 岗岩成因研究中的应用.地学前缘,16(2):129-139.
- 杨岳衡, 吴福元, 谢烈文, 等, 2009. 地质样品 Sr 同位素激 光原位等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)测定. 岩石学 报, 25(12): 3431-3441.
- 宗克清,刘勇胜,高长贵,等,2007. CCSD 主孔榴辉岩中磷 灰石微区微量元素和 Sr 同位素组成研究.岩石学报, 23(12): 3267-3274.