

# 地质样品 Sr 同位素激光原位等离子体质谱 (LA-MC-ICP-MS) 测定\*

杨岳衡 吴福元 谢烈文 杨进辉 张艳斌

YANG YueHeng, WU FuYuan, XIE LieWen, YANG JinHui and ZHANG YanBin

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

State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2009-6-13 收稿, 2009-10-13 改回.

Yang YH, Wu FY, Xie LW, Yang JH and Zhang YB. 2009. In-situ Sr isotopic measurement of natural geological samples by LA-MC-ICP-MS. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (12) :3431 – 3441

**Abstract** Strontium (Sr) isotopes are important indicators and tracers in deciphering the sources and evolution of magmas. Since the development of multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), in-situ Sr isotopic analyses in high spatial resolution have become widely available and feasible for minerals with high Sr concentrations. We developed in-situ Sr analytical procedure on Neptune MC-ICP-MS coupled with 193 nm excimer laser, based on systematical analysis of porites coral, plagioclase, apatite and perovskite. It is shown that the interferences of Kr, Rb and REEs can be reasonably corrected, and that the interferences of Ca argide/dimmer species are limited in our Neptune instrument. Analysis with spot size of 63, 94 and 127  $\mu\text{m}$  and different repetition rates shows that the larger pit size produces the higher signal intensity, hence higher precision of Sr isotopic data, however, the repetition rate does not have a significant influence on the precision.

**Key words** Sr isotopes; Porites coral; Plagioclase; Apatite; Perovskite; LA-MC-ICP-MS

**摘要** Sr 同位素在研究岩浆演化及其源区具有重要的示踪作用。MC-ICP-MS 的出现为具有高 Sr 含量地质样品的激光原位 Sr 同位素测定变成了现实。本文利用 Neptune MC-ICP-MS 和 193nm 准分子激光联机, 通过滨珊瑚、斜长石、磷灰石和钙钛矿等系列实验, 建立了激光原位 Sr 同位素测定方法。实验结果表明, 激光 Sr 同位素测定中 Kr、Rb 和稀土元素二价离子的干扰能够有效扣除, 而钙聚合物的干扰在 Neptune 型 MC-ICP-MS 并不显著。不同激光参数的实验表明, 大激光束斑产生更高信号强度, 因而 Sr 同位素精度更高, 同一激光束斑大小, 激光脉冲频率对 Sr 同位素精度无明显影响。

**关键词** Sr 同位素; 滨珊瑚; 斜长石; 磷灰石; 钙钛矿; LA-MC-ICP-MS

中图法分类号 P597

Sr 同位素是同位素地质学领域中一个重要组成部分, 是 Rb-Sr 同位素地质年代学、壳幔物质演化及地质环境变化研究的重要内容。自然界中, Sr 有四个同位素, 即<sup>84</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, <sup>87</sup>Sr 和 <sup>88</sup>Sr, 其中部分<sup>87</sup>Sr 还可通过<sup>87</sup>Rb 的  $\beta$  衰变而来。地质样品的 Sr 同位素组成, 特别是<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值, 是讨论其形成和演化的重要地球化学参数 (Faure and Mensing, 2005)。但在实际讨论地质问题时, 我们需要知道地质样品形成时的初始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值。

目前一般是通过获得地质样品的<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr 和<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr

比值, 再扣除后来的放射成因 Sr, 从而得到初始的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值。该方法以获得准确的<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值和形成年龄为前提。但在实际工作过程中, 部分地质样品的年龄非常难以准确地确定。如<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr > 10 的地质样品, 当其年龄误差在 10 Ma 左右时, 所获得的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值便与其真实的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值存在较大的差异, 从而影响地质问题的讨论。如对于<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr = 1 的样品而言, 100 Ma 的年龄误差所产生的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值差别是 0.00142; 而对于<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr = 0.1 的样品而言, 100 Ma 的年龄误差所产生的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值差别

\* 本文受国家自然科学基金项目(40773008 和 40325006)资助。

第一作者简介: 杨岳衡, 男, 1970 年生, 博士, 同位素地球化学专业, E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

仅为 0.00014。这样,对于 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} < 1$  的样品来说,所获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值大体代表了样品的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值(Wu *et al.*, 2002)。另有部分地质样品,如碱性花岗岩,即使我们可以获得准确的年龄,但质谱测定过程中 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  的误差,也可能使获得的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值失去意义。因此,获得准确的地质样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值成为目前分析测定过程中的一个重要难题(Wu *et al.*, 2002)。

解决上述问题的最佳方法是测定低 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  比值样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值。 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  比值越低,所获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值与样品的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值越接近。因此,对低 Rb、高 Sr 样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值进行准确测定是获得样品形成时初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值的重要途径。但在自然界中,天然岩石大多并不具有上述所述的低 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  比值,而只有像斜长石、磷灰石等矿物才具有这种特征。目前,常用的方法是将上述矿物进行分选,即从岩石中挑选一定数量的单矿物,然后把它溶解并进行离子交换化学分离纯化,最后进行质谱测定。

显然,上述工作是假设斜长石、磷灰石等矿物 Sr 同位素组成分布是平衡的、均一的,然而事实并非如此。由于地质体本身形成过程中及其形成后所经历的地质历史过程的复杂性,不同的单矿物颗粒可能由于成因不同或者不平衡而具有不同的同位素组成。即使是同一单矿物颗粒内部也同样存在不同的同位素组成(Davidson *et al.*, 2007a)。最近的研究表明,斜长石、磷灰石的确存在从核部到边部 Sr 同位素组成分布的不均一性(Davidson *et al.*, 2001; Bizzarro *et al.*, 2003)。因此,我们通常采用矿物分选的整体分析(bulk analysis)获得的结果是不同成因或组成端元混合的平均值,可能并不具有实际地质意义,特别是该方法无法得到其内部 Sr 同位素变化的空间信息,进而给研究者以误导,甚至错误的信息(Milton and Chenery, 2003)。此外,整体分析还涉及低本底的样品溶解和特殊的化学分离纯化环境等费时、繁琐的步骤,也在一定程度上制约了它的普遍推广。

微区原位(in situ) Sr 同位素分析是解决上述问题的有效途径。随着分析技术的发展和进步,人们不仅可以对单个矿物颗粒(the grain scale),同时也能对矿物颗粒内部(the subgrain scale)不同部位(如边、核等)进行 Sr 同位素分析,并取得很好的研究成果(Geist *et al.*, 1988; Sisson and Grove, 1993; Tilling and Arth, 1994; Cioni *et al.*, 1995; Harlou *et al.*, 2005; Ramos *et al.*, 2005; Charlier *et al.*, 2006; Davidson *et al.*, 2007b)。当前,开展微区原位 Sr 同位素分析的技术主要包括基于微钻(Micromill)取样的 TIMS 分析、二次离子探针(SIMS)分析和基于激光剥蚀取样的多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)分析(Davidson *et al.*, 2007a)。

## 1 原位微区 Sr 同位素分析方法进展

目前,原位微区 Sr 同位素分析方法主要有三种。其一

是微钻取样 TIMS 分析方法。经典的 TIMS 技术已经在同位素地球化学和同位素地质年代学中有广泛的应用。微钻(Micromill)作为一种取样设备,随着技术的发展进步,它的空间分辨率可以达到几百个微米甚至是几十个微米(Feldstein *et al.*, 1994; Waight *et al.*, 2000; Gagnevin *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2005)。尽管如此,该技术的分辨率还是有限(Christensen *et al.*, 1995),而且它同样也需要低本底甚至是超低本底的化学环境(通常, Sr 过程空白  $< 10\text{pg}$ ),进而进行 TIMS 测试,由于该技术样品的获取量少,因此无论从样品制备过程、还是质谱测试技术都提出了严格的要求(李秋立等, 2006)。

第二种微区原位 Sr 同位素测试技术-SIMS,近年来,它作为锆石微区原位 U-Pb 定年的重要技术,人们也逐渐熟悉。由于同质异位素( $^{87}\text{Rb}$  干扰 $^{87}\text{Sr}$ )干扰校正问题,它在微区原位 Sr 同位素分析测试精度有限(ca. 0.2%)(Davidson *et al.*, 2007a),无法和经典的 TIMS 技术相比(Exley, 1983; Exley and Jones, 1983; Kennedy *et al.*, 1990),而且该仪器购置和维护的昂贵费用也阻碍了它的推广和普及。

第三种微区原位 Sr 同位素测试方法是近年来快速发展的 LA-MC-ICP-MS 技术,尤其是近十年来,商业化的 MC-ICP-MS 出现后(Halliday *et al.*, 1998; Rehkamper *et al.*, 2001; Albarede *et al.*, 2004),LA-MC-ICP-MS 成为微区原位 Sr 同位素分析的新生力量(Christensen *et al.*, 1995)。尽管它从诞生到现在只有短短的十余年时间(Christensen *et al.*, 1995),它在斜长石(Christensen *et al.*, 1995; Davidson *et al.*, 2001; Waight *et al.*, 2002; Ramos *et al.*, 2004)、磷灰石(Waight *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; 宗克清等, 2007)、单斜辉石(Schmidberger *et al.*, 2003; Ramos *et al.*, 2004)、碳酸盐(Christensen *et al.*, 1995; Ehrlich *et al.*, 2001; Outridge *et al.*, 2002; Waight *et al.*, 2002; 韦刚健等, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Ramos *et al.*, 2004; Adams *et al.*, 2005; Woodhead *et al.*, 2005)、钙钛矿(Paton *et al.*, 2006, 2007a, b; Yang *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2009)和玄武岩基质及熔体包裹体(Ramos *et al.*, 2004; Jackson and Hart, 2006)等方面都有了成功的应用。由于这些对象都具有低 Rb、高 Sr 的特征,而无需年龄校正,LA-MC-ICP-MS 测定的 Sr 同位素,基本代表了样品的初始 Sr 同位素组成。同时,该技术因其样品处理简单、快速、有效、无需繁琐化学分离等优点,从而显示了它极为广阔的应用潜力和前景。

与国外如火如荼的形势相比,我国激光原位 Sr 同位素研究工作则处于起步阶段。韦刚健等(2002)首次报道了滨珊瑚的激光 Sr 同位素测定。随后,宗克清等(2007)报道了 CCSD 榴辉岩中磷灰石的 Sr 同位素组成研究。我们也在进行激光原位 Sr 同位素测定工作(Yang *et al.*, 2007, 2009; Wu *et al.*, 2009)。本文对滨珊瑚、斜长石和磷灰石等天然矿物进行了原位 Sr 同位素测定,获得了理想的测定结果。

表 1 Sr 同位素等离子质谱(MC-ICP-MS)测定仪器参数

Table 1 Typical operating parameters during Sr isotope measurement

Neptune MC-ICP-MS	
RF forward power	1299W
RF reflected power	3W
Cooling gas	16. 2l/min
Auxiliary gas	0. 6l/min
Sample gas	~1. 1l/min (optimized daily)
X-position	~0. 1mm (optimized daily)
Y-position	~1. 5mm (optimized daily)
Z-position	~1. 1mm (optimized daily)
Extraction	- 1998V
Focus	- 654V
Detection system	Nine Faraday collectors
Acceleration voltage	10kV
Interface cones	Nickel
Spray chamber	Glass cyclonic
Nebulizer type	Micromist PFA nebulizer
Sample uptake rate	50 $\mu$ l/min
Uptake mode	Free aspiration
Instrument Resolution	~400 (Low)
Mass analyzer pressure	4 - 8 $\times 10^{-9}$ mbar
Typical sensitivity on $^{88}\text{Sr}$	~40 V/ppm (10 $^{-11}$ $\Omega$ resistors)
Sampling mode	One run = 9 $\times$ 10cycles for solution One run = 1 $\times$ 50 cycles for laser
Integration time	4 sec for solution 1 sec for laser
Baseline determination	ca. 1 min on peak in 2% HNO <sub>3</sub>
Laser ablation system	
Lambda Physik Compex UV 193nm ArF excimer	
Laser energy	~80mJ
Spot size	63, 94 and 127 $\mu$ m
Pulse rate	4 ~ 10Hz
He gas to cell	0. 8 to 0. 9l/min (optimized daily)

## 2 原位微区 Sr 同位素 LA-MC-ICP-MS 分析方法

### 2.1 仪器简介

本文所报道的原位微区 Sr 同位素分析方法是在中国科学院地质与地球物理研究所引进的 Neptune MC-ICP-MS 和 193 nm 准分子激光系统上进行的。有关 Neptune MC-ICP-MS 仪器已在相关文献中作过详细介绍(徐平等, 2004; Wu *et al.*, 2006), 本文不再赘述。Geolas 193nm 准分子激光取样系统, 采用德国 Lamda Physic 公司制造的 193nm 准分子激光发生器产生 193nm 的深紫外激光, 经过 Geolas 公司设计制造的激光匀化光路将能量均匀的高能激光聚焦于样品的表面。样品观察和样品池的驱动系统及操作软件也由该公司设计制造。激光匀化器的透镜矩阵为 18  $\times$  18, 激光束斑的大

小可从 10 ~ 150 $\mu$ m 之间连续变化, 每档间隔为 10 $\mu$ m。激光的最大实际输出功率经过实测可达 45J/cm<sup>2</sup> (谢烈文等, 2008)。

### 2.2 实验方法

本文天然矿物 Sr 同位素分析的样品制备方法与锆石 U-Pb 年龄、微量元素的样品制备基本相同(谢烈文等, 2008)。将待测定的天然矿物样品用双面胶粘在载玻片上, 放上 PVC 环, 然后将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入 PVC 环中, 待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离, 并对其抛光, 直到样品露出一个光洁的平面。而大颗粒的样品, 则直接放入样品池, 样品测定之前用酒精轻擦样品表面后用稀硝酸超声清洗, 以除去可能的污染。

本实验中激光能量约为 80mJ, 能量密度约为 15J/cm<sup>2</sup>。激光 Sr 同位素分析的法拉第杯结构和仪器参数见表 1 和表 2。激光剥蚀的斑束直径为 63、94 和 127 $\mu$ m, 频率为 4 ~ 10Hz, 采样方式为单点剥蚀。以 He 作为剥蚀物质的载气。激光剥蚀的物质送入 Neptune MC-ICP-MS 进行 Sr 同位素测定。

### 2.3 标准溶液的测定

NBS987 是 Sr 同位素分析最常用的国际标准。进行激光 Sr 同位素测定之前, 我们采用 200  $\times 10^{-9}$  的 NBS987 标准溶液来检验 Neptune MC-ICP-MS 仪器的稳定性和分析数据的重现性, 其  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值采用  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0. 1194$  进行指数法则标准化。近两年来, Neptune MC-ICP-MS 对该标准的测试结果  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0. 710251 \pm 21$  (2SD, N = 68) (图 1a), 与经典的高精度 TIMS 测量值:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0. 710241 \pm 12$  (0. 002%) (Thirlwall, 1991) 和其他 MC-ICP-MS 的测试结果在误差范围内完全一致 (Ehrlich *et al.*, 2001; 韦刚健等, 2002; Outridge *et al.*, 2002; Waight *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Ramos *et al.*, 2004; Adams *et al.*, 2005)。在 Sr 同位素的 MC-ICP-MS 测定中, 稳定的同位素  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值也是衡量数据质量的重要指标 (Waight *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Ramos *et al.*, 2004), 相应地, 我们的  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0. 05649 \pm 10$  (2SD, N = 68) (图 1b), 与其理论值 0. 0565, 在误差范围内完全一致。其具体测定过程是先用 3% HNO<sub>3</sub> 清洗进样系统 5 分钟, 然后才开始样品测定, 每个样品测量时间约为 10 分钟。

与常规溶液进样方式不同的是, 在 LA-MC-ICP-MS 测定过程中, 激光剥蚀出来的物质, 随着时间延长, 剥蚀深度逐渐增加, 气溶胶物质被载气带走的很快减少, 因此, 首先要确定激光测定 Sr 同位素的最佳数据采集时间, 时间太长不适合激光, 而时间太短有效信号有损失。经验表明, 通常 1 分钟左右是理想的数据采集时间 (Wu *et al.*, 2006; 谢烈文等, 2008)。我们在 NBS987 的 45 次测量中未使用 Neptune 的虚拟放大器, 而是采用 1 秒的积分时间获得 50 组数据, 总的测

表2 Sr同位素测定的法拉第杯结构和常见同质异位素干扰

Table 2 Potential interferences and collector configuration for Sr isotopic measurement

Cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4		
Mass	82	83	83.5	84	85	85.5	86	86.5	87	88	89
Sr				$^{84}\text{Sr}$			$^{86}\text{Sr}$		$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$	
Kr	$^{82}\text{Kr}$	$^{83}\text{Kr}$		$^{84}\text{Kr}$			$^{86}\text{Kr}$				
Rb					$^{85}\text{Rb}$				$^{87}\text{Rb}$		
Ca	$^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ $^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$	$^{43}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ $^{43}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$		$^{44}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ $^{44}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$ $^{42}\text{Ca}^{42}\text{Ca}$	$^{43}\text{Ca}^{42}\text{Ca}$		$^{46}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ $^{48}\text{Ca}^{38}\text{Ar}$ $^{46}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$ $^{44}\text{Ca}^{42}\text{Ca}$ $^{43}\text{Ca}^{43}\text{Ca}$		$^{44}\text{Ca}^{43}\text{Ca}$	$^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ $^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$ $^{46}\text{Ca}^{42}\text{Ca}$ $^{44}\text{Ca}^{44}\text{Ca}$	
REE	$^{166}\text{Er}$	$^{167}\text{Er}$	$^{168}\text{Er}$	$^{170}\text{Er}$ $^{168}\text{Yb}$	$^{170}\text{Yb}$	$^{171}\text{Yb}$	$^{172}\text{Yb}$	$^{174}\text{Hf}$ $^{173}\text{Yb}$	$^{176}\text{Hf}$ $^{174}\text{Yb}$	$^{176}\text{Yb}$ $^{176}\text{Lu}$	$^{89}\text{Y}$
Oxide				$^{68}\text{Zn}^{16}\text{O}$			$^{54}\text{Fe}^{32}\text{O}$		$^{71}\text{Ga}^{16}\text{O}$	$^{56}\text{Fe}^{32}\text{O}$	

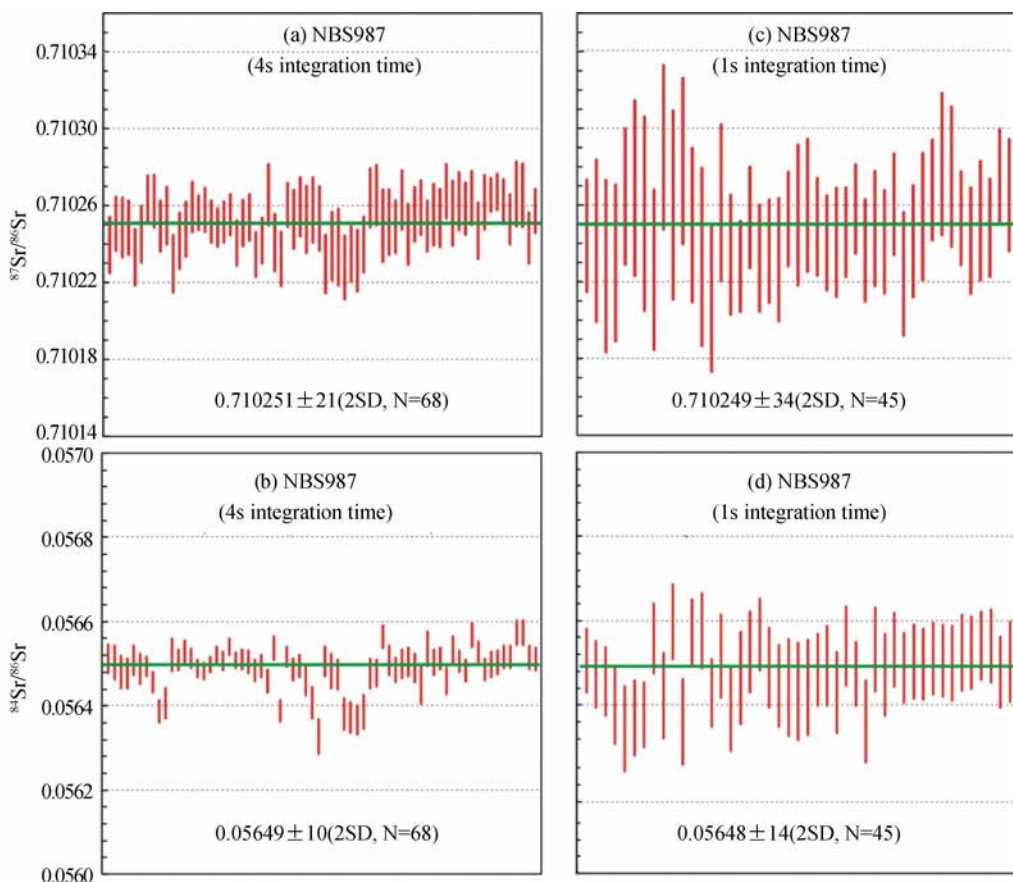


图1 不同积分时间(4秒和1秒)测定标准溶液NBS987的Sr同位素

Fig. 1 Sr isotopic measurements of standard NBS987 with integration times of 4 seconds and 1 second, respectively

量时间约为50秒。45次测量获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.710249 ± 34(2SE, N=45)(图1c)。该情形下单次测量的精度,对于快速激光原位的Sr同位素分析已经满足要求。同样,稳定同位素比值: $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.05648 \pm 13(2\text{SD}, N =$

45)(图1d),与其理论值0.0565,在误差范围内完全一致。上述实验表明,两种不同实验方法获得的Sr同位素组成极为一致,即所获得数据的质量基本与积分模式无关。因此,我们将在后面的激光原位Sr同位素分析中采用1秒的积分时间。

## 2.4 同质异位素的干扰校正

LA-MC-ICP-MS 进行 Sr 同位素测定时,由于没有进行化学分离和纯化,通常会有多种干扰因素的存在(表 1)。如何有效地消除它们的干扰是必须克服的技术难题,也是准确进行 LA-MC-ICP-MS 测定 Sr 同位素的关键所在。与溶液 Sr 同位素测定一样,为考察激光 Sr 同位素的干扰是否准确扣除,本文也可以通过稳定的<sup>84</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值(Waight *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Ramos *et al.*, 2004; Woodhead *et al.*, 2005; Vroon *et al.*, 2008)来检验实验结果。在后文中将会看到,本文校正后的<sup>84</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值与其 TIMS 推荐值在误差范围内基本一致,从而证明了该校正方法的可行性。以下逐一进行讨论。

### 2.4.1 Kr 的干扰

Ar 是 MC-ICP-MS 的等离子体发生气,同时,为了减少激光剥蚀出来的气溶胶颗粒在样品池和管路的沉积,提高信号灵敏度,主要使用 He(或 He 与 Ar 混合)作为激光剥蚀物质的载气(Eggins *et al.*, 1998; Gunther and Heinrich 1999),尽管早期有人仅使用 Ar 作为激光剥蚀的载气(Christensen *et al.*, 1995),但是它们都不可避免含有杂质 Kr,因此,同质异位素<sup>84</sup>Kr、<sup>86</sup>Kr 的存在,必然影响到 Sr 同位素的准确测定(表 1)。

在早期的工作中,通常使用<sup>86</sup>Kr/<sup>83</sup>Kr = 1.53 or 1.52 这一天然比值来对 Kr 进行校正(Christensen *et al.*, 1995),但是该校正方法没有考虑到 Kr 的分馏行为,当然,当 Ar 中 Kr 含量较低时,不考虑 Kr 的分馏是可以的,但是,当 Kr 的含量较高时,必须考虑 Kr 分馏行为的影响,否则该校正方法往往会出现较大偏差。因此,当前主要是采用 Zeros On Peak(OPZ)的办法,将 Kr 作为背景加以扣除(Waight *et al.*, 2002; Vroon *et al.*, 2008)。显然,Kr 在分析过程中是否稳定是这一方法是否适用的重要条件。

我们分析结果表明,不同批次的液氦和 He 气中杂质 Kr 的确不完全一致。可以通过如下方式进行观察:用标准溶液把仪器优化后,在溶液进样方式时,不进任何样品,很快就可以看到液氦中<sup>83</sup>Kr、<sup>84</sup>Kr 和<sup>86</sup>Kr 的信号强度,并记录下来,然后引入 2% HNO<sub>3</sub> 溶液,则<sup>83</sup>Kr、<sup>84</sup>Kr 和<sup>86</sup>Kr 的信号强度迅速降低。相应地,在激光进样方式下,仪器最佳化后,激光不工作,同样可以观察到来自液氦和 He 中的杂质<sup>83</sup>Kr、<sup>84</sup>Kr 和<sup>86</sup>Kr,并收集采集数据记录(图 2)。结果表明,每天工作时,杂质 Kr 都比较稳定,因此,LA-MC-ICP-MS 分析 Sr 同位素时,在分析样品前,先收集 30 秒气体空白,来作为 Kr 的背景,进行 Kr 的扣除(Davidson *et al.*, 2001; Schmidberger *et al.*, 2003; Bizzarro *et al.*, 2003; Ramos *et al.*, 2004; Adams *et al.*, 2005; Woodhead *et al.*, 2005)。从我们后面对现代滨珊瑚 Sr 同位素的测试结果,<sup>84</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 与理论值(0.00565)的偏差程度也充分证明了该扣除方法是完全可行的,也是非常有效的。

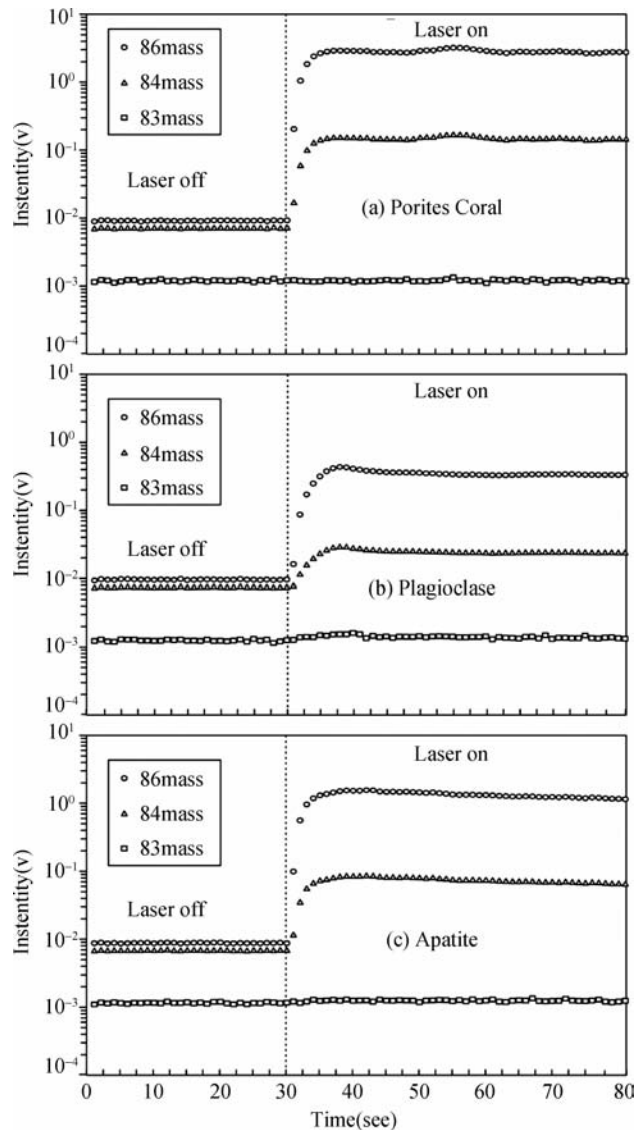


图 2 Kr 对 Sr 同位素测定的干扰

Fig. 2 Interference of Kr on Sr isotopes

### 2.4.2 Rb 的干扰

激光 Sr 同位素测定过程中的另一个重要问题是<sup>87</sup>Rb 对<sup>87</sup>Sr 的干扰(表 1)。由于 Rb 只有两个同位素(<sup>85</sup>Rb 和<sup>87</sup>Rb),通常的内标法无法对这一干扰进行校正。在溶液进样方式时,由于 Rb、Sr 经过离子交换柱进行分离,通常能够较好的分开。而在激光进样方式时,尽管在大多数珊瑚、斜长石和磷灰石等样品中,Rb 的含量极低,但部分样品中微量 Rb 的存在也会明显使获得的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值失真。因此,一般仍采用<sup>85</sup>Rb/<sup>87</sup>Rb = 2.593(或<sup>87</sup>Rb/<sup>85</sup>Rb = 0.3856)这一天然比值来对此进行校正,并假设其质量偏移与 Sr 相同(Ehrlich *et al.*, 2001; Fortunato *et al.*, 2004; Vroon *et al.*, 2008)。图 3 是 Neptune MC-ICP-MS 对 NBS987 溶液中加入不同量 Rb 的实验测定结果。这表明该校正方法对低 Rb、高 Sr 地质样品(Rb/Sr < 0.01)的直接分析是完全可行的。

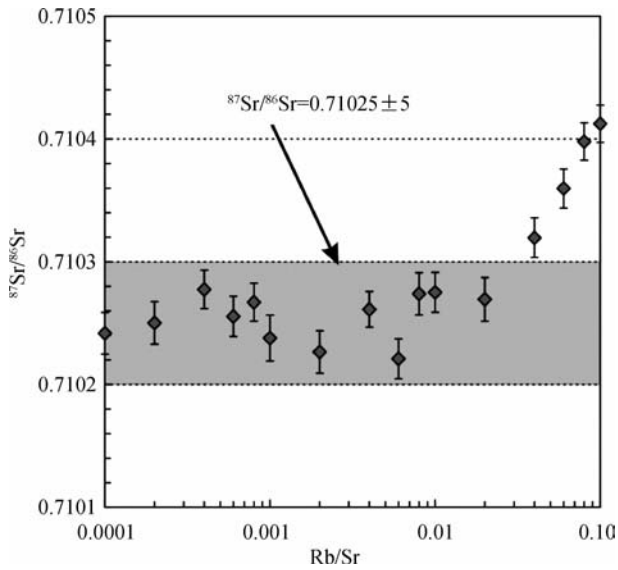


图3 Rb对Sr同位素测定的干扰

Fig. 3 Interference of Rb on Sr isotopes

#### 2.4.3 Ca聚合物的干扰

目前,适用 LA-MC-ICP-MS 测定 Sr 同位素的样品主要有碳酸盐、斜长石和磷灰石等,它们均具有较高的 Ca 含量,并在激光剥蚀过程中可能产生 Ca 的聚合物(表 1),进而影响 Sr 同位素的准确测定(Waight *et al.*, 2002; Woodhead *et al.*, 2005)。Waight *et al.* (2002)的斜长石实验中, $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  偏离理论值(0.0565)是这一干扰存在的有力证据。在这一干扰中, $^{44}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$  对 $^{84}\text{Sr}$ 的干扰最为显著,并由此影响 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值。其次是 $^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$ 、 $^{46}\text{Ca}^{42}\text{Ca}$  和 $^{44}\text{Ca}^{44}\text{Ca}$ 、对 $^{88}\text{Sr}$ 的干扰,并由此影响 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  比值,使通常确定的质量分馏系数失真。然而,也有不少研究者认为这一干扰在大多数情况下可能极为有限(Ehrlich *et al.*, 2001; Fortunato *et al.*, 2004; Ramos *et*

*al.*, 2004),由于这方面的研究还相当有限,我们大多只能依据经过 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ 校正后的 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  比值(分别为 0.0565 和 0.00675)来对这一影响进行估计,但 Woodhead *et al.* (2005)提出可通过测量质量数 82 ( $^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$  和 $^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ca}$ )的信号来扣除其对 $^{84}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}$  和 $^{88}\text{Sr}$  的影响。实际测定显示,这一方法非常有效。

我们从两个方面检验了 Ca 聚合物对 MC-ICP-MS 测试 Sr 的影响。一是溶液进样方式,溶解后的两份现代滨珊瑚,一份进行化学分离纯化,另一份则直接进行测定, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值结果分别为(图 4): $0.710174 \pm 15$  (2SD,  $N = 31$ ),  $0.710178 \pm 16$  (2SD,  $N = 33$ ),  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值结果分别为: $0.05650 \pm 6$  (2SD,  $N = 31$ ),  $0.05651 \pm 5$  (2SD,  $N = 33$ )。这说明了 Ca 的存在对 Neptune MC-ICP-MS 测定 Sr 同位素的影响非常有限,在我们后面现代滨珊瑚的激光测定中也可以看到,其 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值与理论值(0.0565)的偏差程度(图 4),不难看出 Ca 聚合物的形成在我们的 Neptune MC-ICP-MS 是非常有限的。

#### 2.4.4 稀土元素二价离子的干扰

在激光 Sr 测定的样品中,磷灰石含有较高的稀土元素,这些元素中的二价离子(Er, Yb, Lu, )也会对所获得的 Sr 同位素信号形成干扰(表 1)。实践表明,稀土元素的二价离子的确会使得 Sr 同位素分析出现较大偏差(Waight *et al.*, 2002)。有人提出通过 $^{89}\text{Y}$ 来监控稀土元素干扰的幅度(Waight *et al.*, 2002; Schmidberger *et al.*, 2003; Bizzarro *et al.*, 2003; Woodhead *et al.*, 2005)。由于它只是一个间接的指标,要实现准确的稀土元素干扰扣除则难以进行。而采用接收无干扰的 $^{167}\text{Er}^{2+}$  (83.5)、 $^{170}\text{Er}^{2+}$  (85.5)、 $^{173}\text{Yb}^{2+}$  (86.5)信号来记录稀土元素二价离子的行为(表 1),进而进行干扰校正切实可行的(Ramos *et al.*, 2004; Paton *et al.*, 2007a, b; Vroon *et al.*, 2008)。

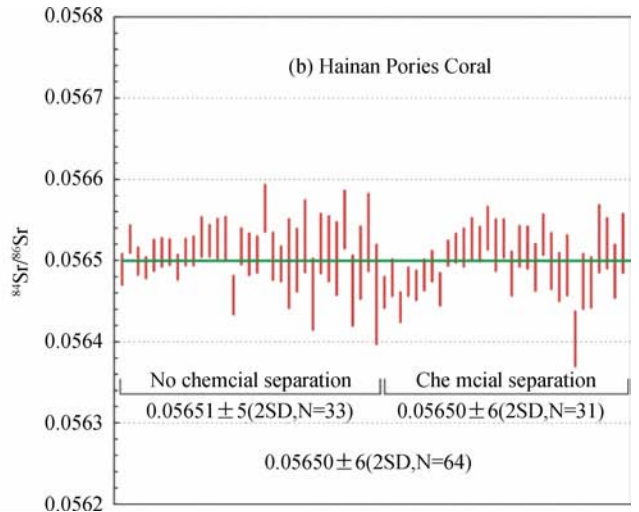
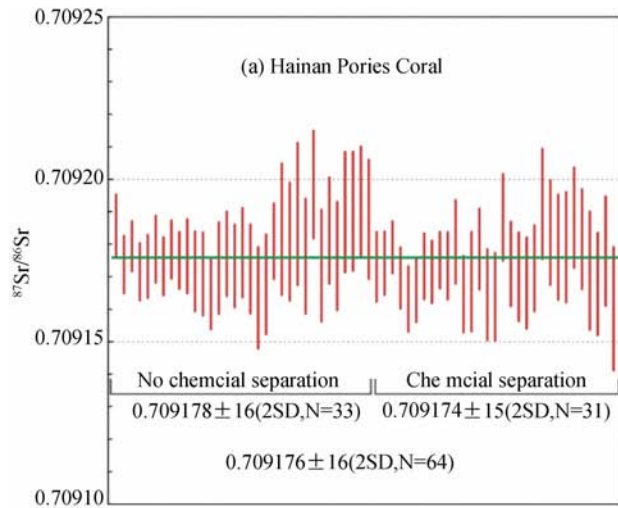


图4 不同方式测定溶解后现代滨珊瑚 Sr 同位素

Fig. 4 Sr isotopic analyses of modern Porites coral by solution method

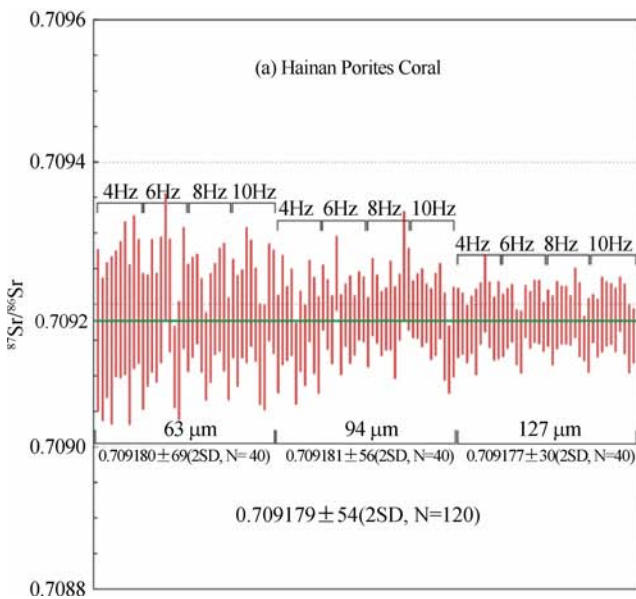
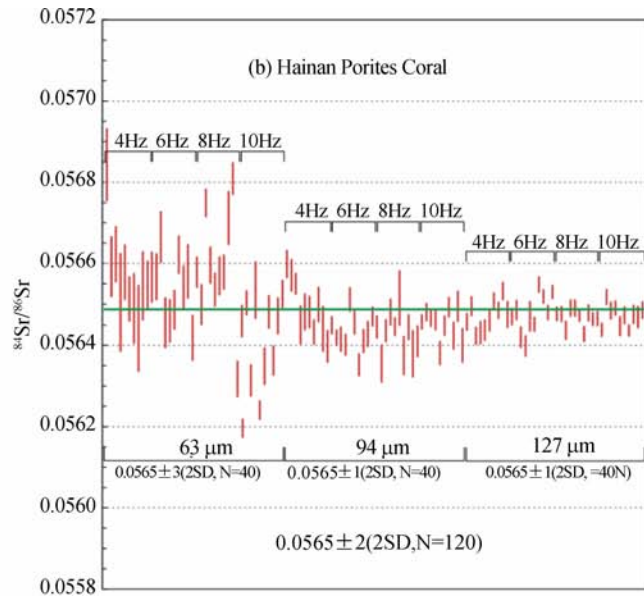


图5 不同激光参数测定现代海水滨珊瑚 Sr 同位素

Fig. 5 Sr isotopic analyses of modern Porites coral with different spot sizes and pulse rates



除上述情况外, Ga 和 Zn 的氧化物 ( $^{71}\text{Ga}^{16}\text{O}$  和  $^{68}\text{Zn}^{16}\text{O}$ ) 也可能对激光 Sr 同位素数据形成干扰, 但庆幸的是, 大多数地质样品中, 此两个元素的含量较低。而且, Romos *et al.* (2004) 通过实验已证明, 这一干扰十分有限。

经过上述仪器标定和干扰方法的确定后, 我们开始对滨珊瑚、斜长石和磷灰石进行了 Sr 同位素激光测定。

### 3 实际样品激光 Sr 同位素测定

#### 3.1 现代海水滨珊瑚

珊瑚具有非常纯净且高 Sr 含量 ( $> 1000 \times 10^{-6}$ ), 均一、稳定的 Sr 同位素组成, 与现代海水 Sr 同位素组成完全一致,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值介于 0.709135 ~ 0.709215 之间 (McArthur, 1994) 等优点, 通常成为 LA-MC-ICP-MS 分析 Sr 同位素的固体标准 (韦刚健等, 2002; Waight *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003)。

我们把取自海南省三亚湾南岸的一块现代滨珊瑚 (Porites coral) ( $0.8 \times 1.0 \times 0.6 \text{ cm}^3$ ) 作为实验室的内部标准, 进行了长期的实验。为了检验不同的激光工作参数是否影响 Sr 同位素测定, 我们使用不同的激光束斑大小 (63、94、127  $\mu\text{m}$ ) 和不同的激光工作频率 (4、6、8、10 Hz) 进行实验。在每个参数下, 连续测试 10 次, 然后取其平均值。现代滨珊瑚的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  介于 0.709164 ~ 0.709195 之间 (图 5, 表 3), 与现代海水 Sr 同位素组成基本一致, 表明不同的激光工作参数对 Sr 同位素测定没有影响, 除了在 63  $\mu\text{m}$ , 4 Hz 条件, 单次测量误差稍微大于  $100 \times 10^{-6}$  外 ( $86 \times 10^{-6} \sim 117 \times 10^{-6}$ ), 其他参数条件都小于  $100 \times 10^{-6}$ 。同时, 随着激光束斑的加大和频率的增加, 测试结果的稳定性和测试精度也明显改善 (图 5)。

表 3 不同激光参数测试海南滨珊瑚 Sr 同位素测试结果

Table 3 Sr isotopic analyses of Porites coral with different spot size and pulse rate

	63 $\mu\text{m}$	94 $\mu\text{m}$	127 $\mu\text{m}$	Average
4Hz	0.709177 $\pm$ 58	0.709164 $\pm$ 55	0.709177 $\pm$ 33	0.709172 $\pm$ 49
6Hz	0.709182 $\pm$ 96	0.709189 $\pm$ 49	0.709176 $\pm$ 31	0.709182 $\pm$ 64
8Hz	0.709178 $\pm$ 56	0.709195 $\pm$ 58	0.709177 $\pm$ 30	0.709183 $\pm$ 51
10Hz	0.709183 $\pm$ 67	0.709178 $\pm$ 50	0.709177 $\pm$ 30	0.709179 $\pm$ 50
Average	0.709180 $\pm$ 69	0.709181 $\pm$ 56	0.709177 $\pm$ 30	0.709179 $\pm$ 54

不同参数条件下数据精度稍有差别, 这主要是由于不同参数条件下激光剥蚀样品量不同所造成的。在实际应用中, 我们可以使用 63、94、127  $\mu\text{m}$  激光束斑在不同频率下进行原位 Sr 同位素组成测定。

#### 3.2 斜长石和磷灰石

斜长石是另一种钙含量较高的矿物, 在地壳岩石中具有较高的含量, 它的初始 Sr 同位素组成对岩石成因及岩浆来源具有重要的意义 (Christensen *et al.*, 1995; Davidson *et al.*, 2001; Waight *et al.*, 2002; Ramos *et al.*, 2004)。我们选择了辽东半岛早白垩世的万家岭花岗闪长岩 (JH-56) 中的斜长石进行了 Sr 同位素组成测定。该岩体全岩 Rb-Sr 同位素测定所获得的初始  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.7118-0.7120。JH-56 样品的激光测定获得的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.71216  $\pm$  20 (2SD, N = 52) (图 6a), 与溶液法获得的结果一致, 其  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.0562  $\pm$  4 (2SD, N = 52) (图 6b), 与理论值在误差范围内基本一致。同样, 在这些样品中也未发现钙的聚合物的干扰。

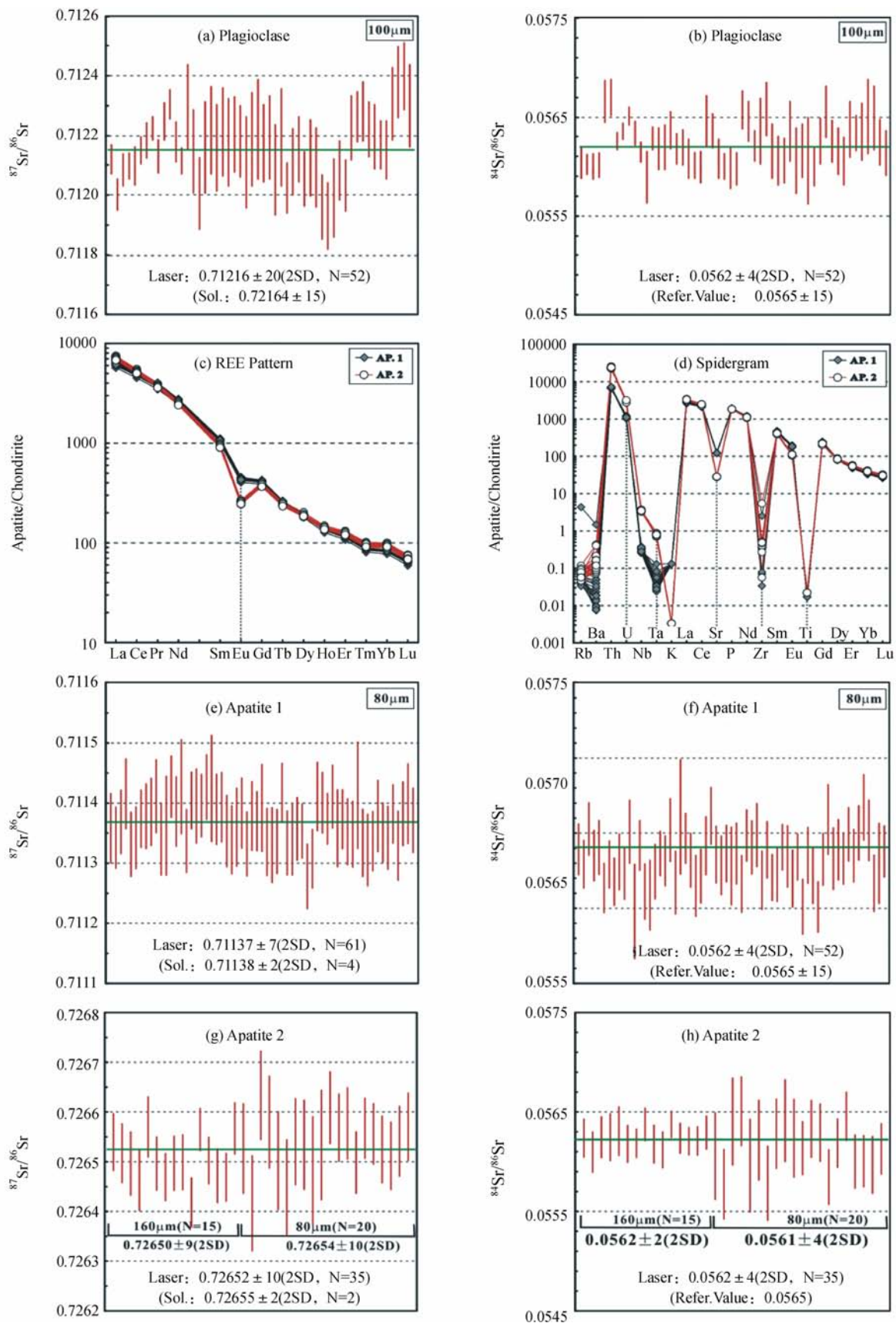


图6 激光测定斜长石和磷灰石 Sr 同位素

Fig. 6 Laser ablation analyses Sr isotope of plagioclase and apatites



表4 实验室内标准磷灰石的主量与微量元素组成

Table 4 Chemical compositions of the in-house standard apatites

	AP1	1SD	AP2	1SD
Major elements (wt%)				
Spot number	n = 20		n = 10	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42.117	0.373	40.474	0.256
SiO <sub>2</sub>	0.799	0.036	1.173	0.045
TiO <sub>2</sub>	0.004	0.010	0.005	0.010
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.004	0.003	0.005
FeO	0.007	0.013	0.012	0.014
NiO	0.008	0.011	0.017	0.020
MgO	0.003	0.006	0.006	0.007
CaO	57.336	0.371	57.011	0.225
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000
Na <sub>2</sub> O	0.039	0.014	0.033	0.020
K <sub>2</sub> O	0.004	0.006	0.000	0.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.004	0.010	0.004	0.008
Total	100.321	0.575	98.738	0.383
Trace and rare earth elements ( $\times 10^{-6}$ )				
Spot number	n = 20		n = 20	
Rb	0.17	0.61	0.04	0.01
Sr	2582	23	596	5
Ba	0.72	2.28	1.11	0.69
Nb	0.22	0.03	2.49	0.09
Ta	0.00	0.00	0.03	0.00
Zr	5.4	5.6	7.8	12.5
Hf	0.02	0.02	0.02	0.01
U	24	0.9	61	2.5
Th	587	19	2013	69
Pb	26	0.9	87	3.0
La	1971	73	2252	64
Ce	4026	158	4292	114
Pr	428	16	425	10
Nd	1581	43	1495	34
Sm	206	5	180	4
Eu	32	0.9	18	0.4
Gd	144	3.7	126	2.9
Tb	13	0.2	12	0.3
Dy	62	1.0	62	1.4
Ho	10	0.2	10	0.2
Er	24	0.4	26	0.7
Tm	2.8	0.1	3.1	0.1
Yb	17	0.4	20	0.5
Lu	2.1	0.1	2.3	0.1
Y	287	8	318	8

磷灰石不仅是激光原位 Nd 同位素测定的理想对象 (Foster and Vance, 2006; Foster and Carter, 2007; 杨岳衡等, 2008), 同时也是一种可获得精确岩石初始 Sr 同位素组成的矿物 (Waight *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; 宗克清等, 2007), 且该矿物较高的稀土元素含量成为我们确定其是否对 Sr 同位素比值测定产生干扰的良好对象。我们对产于阿富汗的两颗宝石级磷灰石进行了激光 Sr 同位素测定。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值分别为  $0.71137 \pm 7$  (2SD, N = 61),  $0.72652 \pm 10$  (2SD, N = 35) (图 6e, g), 该磷灰石的多次溶液结果为  $0.71138 \pm 4$  (2SD, N = 4),  $0.72655 \pm 5$  (2SD, N = 2), 与溶液法获得的结果基本一致, 其  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值分别为  $0.0564 \pm 3$  (2SD, N = 61),  $0.0562 \pm 4$  (2SD, N = 35) (图 6f, h), 与理论值在误差范围内基本一致。该磷灰石也是我们实验室发展的 Sr 和 Nd 同位素内部校准, 从它们稀土配分图和蛛网图 (图 6c, d) 可以看出, AP. 2 比 AP. 1 更加亏损 Eu, 其他稀土元素含量基本相当, AP. 1 和 AP. 2 的 Nd 含量分别为  $1581 \times 10^{-6}$  和  $1495 \times 10^{-6}$  (表 4), 因此, 我们也可以对其进行原位 Nd 同位素测定 (Yang *et al.*, 2008, 2009)。而 Sr 含量相差较大, AP. 1 的 Sr 含量为  $2582 \times 10^{-6}$ , AP. 2 只有  $596 \times 10^{-6}$  (表 4), 因此, 我们也用 AP. 2 来检验激光原位技术对低 Sr 含量样品 (约  $500 \times 10^{-6}$ ), 获得 Sr 同位素数据的可靠性与可行性, 我们使用不同激光束斑 (80  $\mu\text{m}$  和 160  $\mu\text{m}$ ) 进行了实验, 从图 6g 可以看出, 我们同样可以获得有意义的 Sr 同位素数据。

除上述对象适合激光原位 Sr 同位素测定外, 我们最近工作表明, 钙钛矿也是一种非常理想的激光 Sr 同位素测定对象 (Paton *et al.* 2006, 2007a, b; Yang *et al.*, 2009)。同时, 它也是激光原位 Nd 同位素测定的很好研究对象 (Yang *et al.*, 2008, 2009; Wu *et al.*, 2009)。由于钙钛矿是金伯利岩的基质矿物, 是金伯利岩岩浆早期结晶的产物 (董振信, 1994; 池际尚和路凤香, 1996; 郑建平, 1999), 对于金伯利岩的岩浆源区和成因研究具有重要的意义, 为研究其源区提供重要的 Sr、Nd 同位素信息。

## 4 结论

LA-MC-ICP-MS 能够快速有效的测定现代滨珊瑚、斜长石、磷灰石和钙钛矿 Sr 同位素组成。激光 Sr 同位素测定中 Kr、Rb 和稀土元素二价离子的干扰能够有效扣除, 而钙聚合物的干扰在 Neptune 型 MC-ICP-MS 并不显著。不同激光参数的实验表明, 大激光束斑产生更高信号强度, 因而 Sr 同位素精度更高, 同一激光束斑大小, 激光脉冲频率对 Sr 同位素精度无明显影响。

**致谢** 美国加利福尼亚大学地球科学系 Frank C Ramos 博士给予了实验指导和帮助。李献华研究员和丘志力教授分别提供了现代滨珊瑚和磷灰石样品, 两位审稿人评阅了论文, 并提出了具体的修改意见。在此一并致以诚挚的谢意。

## References

- Adams CJ, Campbell H J and Griffin WL. 2005. Isotopic microanalysis of seawater strontium in biogenic calcite to assess subsequent rehomogenisation during metamorphism. *Chemical Geology*, 220: 67-82

- Albarede F, Telouk P, Blichert-Toft J, Boyet M, Agrani A and Nelson B. 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 2725–2744
- Bizzarro M, Simonetti A, Stevenson RK and Kurszlaukis S. 2003. In situ  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  investigation of igneous apatites and carbonates using laser-ablation MC-ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 289–302
- Charlier BLA, Ginibre C, Morgan D, Nowell GM and Pearson DG. 2006. Methods for the microsampling and analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. *Chemical Geology*, 232: 114–33
- Chi JS and Lu FX. 1996. *Kimberlites and the Features of Paleozoic Lithospheric Mantle in North China Craton*. Beijing: Science Press, 1–292 (in Chinese with English Summary)
- Christensen JN, Halliday AN, Lee DC and Hall CM. 1995. In situ Sr isotopic analysis by laser ablation. *Earth and Planetary Science Letters*, 136: 79–85
- Cioni R, Civetta L, Marianelli P, Metrich N, Santacroce R and Sbrana A. 1995. Compositional layering and syn-eruptive mixing of a periodically refilled shallow magma chamber—the AD-79 Plinian eruption of Vesuvius. *Journal of Petrology*, 36: 739–76
- Davidson JP, Tepley III FJ, Palacz Z and Meffan-Main S. 2001. Magma recharge, contamination and residence times revealed by in situ laser ablation isotopic analysis of feldspar in volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 184: 427–442
- Davidson JP, Morgan DJ, Charlier BLA, Harlou R and Hora JM. 2007a. Microsampling and isotopic analysis of igneous rocks: Implications for the study of magmatic systems. *Annual Reviews Earth Planetary Science*, 30: 273–311
- Davidson JP, Font L, Charlier BLA and Tepley FJ III. 2007b. Mineral-scale Sr isotope variation in plutonic rocks—a tool for unraveling the evolution of magma systems. *Process R. Society Edinb*
- Dong ZX. 1994. *Kimberlites in China*. Beijing: Science Press, 318 (in Chinese with English abstract)
- Eggins SM, Kinsley LPJ and Shelley JM. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, 127–129: 278–286
- Ehrlich S, Gavioli I, Dor LB and Halicz L. 2001. Direct high-precision measurements of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  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: 1389–1392
- Exley RA and Jones AP. 1983.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in kimberlite carbonates by ion microprobe: Hydrothermal alteration, crustal contamination and relation to carbonatite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 83: 288–292
- Exley RA. 1983. Evaluation and application of the ion microprobe in the strontium isotope geochemistry of carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 65: 303–310
- Faure G and Mensing TM. 2005. *Isotopes: Principles and Applications* (3<sup>rd</sup> edition). New Jersey: John Wiley & Sons, 75–112, 436–451
- Feldstein SN, Halliday AN, Davies GR and Hall CM. 1994. Isotope and chemical microsampling: Constraints on the history of an S-type rhyolite, San Vincenzo, Tuscany, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 943–958
- Fortunato G, Mumic K, Wunderli S, Pillonel L, Bosset JO and Gremand G. 2004. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 227–234
- Foster GL and Vance D. 2006. In situ Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21: 288–296
- Foster GL and Carter A. 2007. Insights into the patterns and locations of erosion in the Himalaya — A combined fission-track and in situ Sm-Nd isotopic study of detrital apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, 257: 407–418
- Gagnevin D, Daly JS and Poli G. 2004. Petrographic, geochemical and isotopic constraints on magma dynamics and mixing in the Miocene Monte Capanne monzogranite (Elba Island, Italy). *Lithos*, 78: 157–195
- Geist DJ, Myers JD and Frost CD. 1988. Megacryst-bulk rock isotopic disequilibrium as an indicator of contamination process: The Edgumbe Volcanic Field, SE Alaska. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 99: 105–12
- Gunther D and Heinrich CA. 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 1363–1368
- Halliday AN, Lee DC, Christensen JN, Rehkamper M, Yi W, Luo X, Hall CM, Ballentine CJ, Pettke T and Stirling C. 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 919–940
- Harlou R, Pearson DG, Nowell GM, Davidson JP and Kent AJR. 2005. Sr isotope studies of melt inclusions by TIMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69/10S:A380 (Abstr.)
- Jackson MG and Hart SR. 2006. Strontium isotopes in melt inclusions from Samoan basalts: Implications for heterogeneity in the Samoan plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 245: 260–277
- Kennedy AK, Hutcheon ID, Wyllie PJ and Wasserburg GJ. 1990. Ion microprobe analysis of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in carbonates. *Geol. Soc. Australia Abstr.*, 27: 5419
- Li QL, Chen FK, Wang XL, Li XH and Li CF. 2006. Ultra-low procedural blank and the single-grain mica Rb-Sr isochron dating. *Chinese Science Bulletin*, 50: 2861–2865
- McArthur JM. 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova*, 6: 331–358
- Milton DA and Chenery SR. 2003. Movement patterns of the tropical shad hilsa (*Tenulosa ilisha*) inferred from transects of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios in their otoliths. *Can. Fish. Quat. Sci.*, 60: 1376–1385
- Outridge PM, Chenery SR, Babaluk JA and Reist JD. 2002. Analysis of geological Sr isotope markers in fish otoliths with subannual resolutions using laser ablation-multicollector-ICP-mass spectrometry. *Environmental Geology*, 42: 891–899
- Paton C, Hergt JM, Woodhead JD and Phillips D. 2006. Laser ablation analyses of Sr isotopes in kimberlitic perovskite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (supplements 1), Goldschmidt Conference Abstracts, A475
- Paton C, Hergt J, Phillips D, Woodhead J and Shee S. 2007a. New insights into the genesis of Indian kimberlites from the Dharwar Craton via in situ Sr isotope analysis of groundmass perovskite. *Geology*, 35: 1011–1014
- Paton C, Woodhead J, Hergt J, Phillips D and Shee S. 2007b. Sr isotope analysis of kimberlitic groundmass perovskite via LA-MCICPMS: Geostandards and Geoanalytical Research, 31: 321–320
- Ramos FC, Wolff JA and Tollstrup DL. 2004. Measuring  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Sr variation in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 211: 135–158
- Ramos FC, Wolff JA and Tollstrup DL. 2005. Sr isotope disequilibrium in Columbia River flood basalts: Evidence for rapid shallow-level open system processes. *Geology*, 33: 457–60
- Rehkamper M, Schonbachler M and Stirling CH. 2001. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25: 23–40
- Schmidberger SS, Simonetti A and Francis D. 2003. Small-scale Sr isotope investigation of clinopyroxenes from peridotite xenoliths by laser ablation MC-ICP-MS—implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology*, 199: 317–329
- Sisson T and Grove TL. 1993. Experimental investigations of the role of H<sub>2</sub>O in calcalkaline differentiation and subduction zone magmatism? *Contribution to Mineral and Petrology*, 113: 143–166
- Thirlwall M. 1991. Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd

- isotope ratio analyses. *Chemical Geology*, 94: 85 – 104
- Tilling RI and Arth JG. 1994. Sr and Nd isotopic compositions of sulfur-rich magmas of El Chich' on Volcano, Mexico. IAVCEI Congr., Middle East Tech. Univ. Dep. Geol. Eng., Spec. Publ., 2 (Abstr.)
- Vroon PZ, Wagt BVD, Koornneef JM and Davies GR. 2008. Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390: 465 – 476
- Waight T, Baker J and Peate D. 2002. Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICP-MS: Techniques, observations and pitfalls. *International Journal of Mass Spectrometry*, 221: 229 – 244
- Waight TE, Mass R and Nicholls IA. 2000. Fingerprinting feldspar phenocrysts using crystal isotopic composition stratigraphy: Implications for crystal transfer and magma mingling in S-type granites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 139: 227 – 239
- Weber PK, Bacon CR, Hutcheon ID, Ingram BL and Wooden JL. 2005. Ion microprobe measurement of strontium isotopes in calcium carbonate with application to salmon otoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1225 – 1239
- Wei GJ, Liang XR, Li XH and Liu Y. 2002. Precise determination of Sr isotope composition of liquid and solid base using (LP) MC-ICPMS. *Geochimica*, 31(3): 295 – 299 (in Chinese with English abstract)
- Woodhead J, Swearer S, Hergt J and Maas R. 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: 22 – 27
- Wu FY, Sun DY, Li HM, Jahn BM and Wilde SA. 2002. A-type granites in Northeastern China: Age and geochemical constraints on their petrogenesis. *Chemical Geology*, 187: 143 – 173
- Wu FY, Yang YH, Xie LW, Yang JH and Xu P. 2006. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 234: 105 – 126
- Wu FY, Yang YH, Mitchell RH and Zhang YB. 2009. In situ U-Pb age determination and Nd isotopic analyses of perovskites from kimberlites in southern Africa and Somerset Island, Canada. *Lithos*, In review
- Xie LW, Zhang YB, Zhang HH, Sun JF and Wu FY. 2008. In situ simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite. *Chinese Science Bulletin*, 53: 1565 – 1573
- Xu P, Wu FY, Xie LW and Yang YH. 2004. Hf isotopic compositions of the standard zircons for U-Pb dating. *Chinese Science Bulletin*, 49: 1642 – 1648
- Yang YH, Wu FY, Wilde SA, Liu XM, Zhang YB, Xie LW and Yang JH. 2007. In-situ Sr isotopic measurements of kimberlitic perovskite by laser ablation. 2007's National Symposium on Petrology and Geodynamics. Wuhan, 462
- Yang YH, Sun JF, Xie LW, Fan HR and Wu FY. 2008. In situ Nd isotopic measurement of natural geological materials by LA-MC-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 53(7): 1062 – 1070
- Yang YH, Wu FY, Wilde SA, Liu XM, Zhang YB, Xie LW and Yang JH. 2009. In situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on petrogenesis of the Mengyin kimberlites in the North China Craton. *Chemical Geology*, 264: 24 – 42
- Zheng JP. 1999. Mesozoic-Cenozoic Mantle Replacement and Lithospheric Thinning Beneath the Eastern China. Wuhan: China University of Geosciences Press, 126 (in Chinese with English abstract)
- Zong KQ, Liu YS, Gao CG, Yuan HL and Cheng HH. 2007. Spatial variations of trace element and Sr isotopic compositions of apatite in eclogite from the CCSG main hole. *Acta Petrologica Sinica*, 23(12): 3267 – 3274 (in Chinese with English abstract)

### 附中文参考文献

- 池际尚, 路风香. 1996. 华北地台金伯利岩及古生代岩石圈地幔特征. 北京: 科学出版社, 292
- 董振信. 1994. 中国金伯利岩. 北京: 科学出版社, 318
- 李秋立, 陈福坤, 王秀丽, 李向辉, 李潮峰. 2006. 超低温底化学流程和单颗粒云母 Rb-Sr 等时线定年. *科学通报*, 51: 321 – 325
- 韦刚健, 梁细荣, 李献华, 刘颖. 2002. (LP)MC-ICPMS 方法精确测定液体和固体样品的 Sr 同位素组成. *地球化学*, 31: 295 – 299
- 谢烈文, 张艳斌, 张辉煌, 孙金凤, 吴福元. 2008. 锆石/斜锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素以及微量元素成分的同时原位测定. *科学通报*, 53: 220 – 228
- 徐平, 吴福元, 谢烈文, 杨岳衡. 2004. U-Pb 同位素定年标准锆石的 Hf 同位素. *科学通报*, 49: 1403 – 1410
- 杨岳衡, 孙金凤, 谢烈文, 吴福元. 2008. 地质样品 Nd 同位素激光原位等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)测定. *科学通报*, 53(5): 568 – 576
- 郑建平. 1999. 中国东部中生代地幔置换作用与岩石圈减薄. 武汉: 中国地质大学出版社, 126
- 宗克清, 刘勇胜, 高长贵, 袁洪林, 陈海红. 2007. CCSG 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