

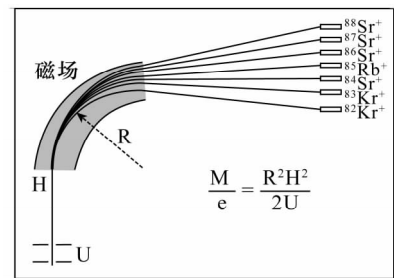
文章编号: 0254 - 5357(2014) 05 - 0615 - 10

微钻取样 - TIMS/MC - ICPMS 和 LA - MC - ICPMS 分析 矿物岩石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的技术比较

张乐^{1,2}, 任钟元^{1*}, 丁相礼^{1,2}, 吴亚东^{1,2}, 赖永旺^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 微区 Sr 同位素体系相对于传统全岩 Sr 同位素研究, 可以揭示样品自身存在的非均一性, 更好地反映样品经历的地质过程, 已被广泛应用于各种地质研究领域, 如研究壳幔相互作用、岩浆起源和演化、岩浆体系开放性研究、沉积盆地物源示踪及气候环境研究。准确测定 Rb - Sr 同位素比值是应用该同位素体系的前提。微钻取样 - 热电离质谱/多接收电感耦合等离子体质谱 (TIMS/MC - ICPMS) 和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱 (LA - MC - ICPMS) 作为分析地质样品微区 Sr 同位素组成的有效手段, 已经得到了较为广泛的应用。两种技术在样品制备、干扰校正和质谱测试等方面各具优势和不足。微钻取样 - TIMS/MC - ICPMS 的最大优势是可获得高精度的 Sr 同位素数据 (外精度优于 100×10^{-6} 2SD); 但由于需要进行化学处理, 流程繁琐耗时 (约 10 天), 实验周期较长, 同时需要严格控制化学流程空白, 且取样直径 (200 ~ 2000 μm) 和取样深度 (100 ~ 2000 μm) 较大, 空间分辨率较低, 但是该方法可以对高 Rb 样品 (如钾长石) 进行有效分析。LA - MC - ICPMS 的最大优势是样品制备简单, 数小时即可完成, 且分析效率高, 根据样品 Sr 含量的大小, 激光束斑直径多在 60 ~ 300 μm 之间变化, 其空间分辨率较前一种方法高, 可在短时间内对大量样品进行分析。但由于不能进行化学分离, 分析过程中存在多种干扰 (如 Rb、Ca、Kr 和 REEs 等), 影响了测试的精度 (约 200×10^{-6} 2SD) 和准确度 (约 150×10^{-6})。该方法目前只能对高 Sr 低 Rb 的样品 (如斜长石、磷灰石等) 进行有效分析, 而对于干扰元素含量较高的样品目前无法应用。本文认为, 对于微钻取样法, 应将改进化学流程作为重点研究方向, 提高化学处理效率, 同时改善微钻取样法的取样技术, 减小取样直径和深度以提高空间分辨率; 对于激光剥蚀法, 重点突破 Kr、Rb 和二价 REEs 等干扰校正问题, 提高干扰元素含量较高的样品的分析精度和准确度, 同时需要提高仪器灵敏度以满足低 Sr 含量样品的分析要求。



关键词: 锶同位素; 微区分析; 微钻; 热电离质谱/多接收电感耦合等离子体质谱; 激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱

中图分类号: O614.232; O657.63 文献标识码: A

Rb - Sr 同位素体系是同位素地球化学领域应用最广泛的同位素体系之一。 ^{87}Rb 通过 β 衰变转变为 ^{87}Sr , 半衰期为 4.89×10^{10} 年^[1]。Rb 和 Sr 均为不相容亲石元素, 但是 Rb 的不相容性较 Sr 更强, 在壳幔分异过程中, Rb 更容易进入地壳。这导致了伴随地质演化, 地壳的 Rb/Sr 比值越来越高, 同时受 Rb

衰变影响的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 相对于地幔的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值具有更快的增长速率^[2] (图 1)。Rb - Sr 同位素体系目前被广泛应用于地质年代学研究^[3-7]、壳幔相互作用、岩浆起源和演化^[8-12]、岩浆体系开放性研究^[13-17]、沉积盆地物源示踪^[18], 以及气候环境等方面的研究^[19-24]。准确测定 Rb - Sr 同位素比值是应

收稿日期: 2014 - 04 - 09; 修回日期: 2014 - 05 - 09; 接受日期: 2014 - 05 - 30

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目 (91214202)

作者简介: 张乐, 硕士研究生, 同位素地球化学。E-mail: zhangle - 001@qq.com。

通讯作者: 任钟元, 研究员, 主要从事火成岩岩石学和同位素原位分析研究。E-mail: zyren@gig.ac.cn。

用该同位素体系的前提。传统的分析方法是将岩石或矿物粉碎成粉末,然后通过化学方法分离出 Sr,运用热电离质谱(TIMS)或者多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)测试 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值。近十多年来随着仪器设备性能的提高以及测试方法的改进,不仅极大地改善了传统 Sr 同位素的测试精度,而且已发展到可以对地质样品进行微区 Sr 同位素的测试^[8,15,25-28]。相对于传统的将整个样品粉碎溶解的方法,微区技术可揭示样品本身内部存在的不均一性,为地质解释提供更全面的地球化学支持。针对目前常用的两种 Sr 同位素微区分析方法——微钻取样-TIMS/MC-ICPMS 和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICPMS),本文详细阐述了这两种方法的样品制备过程、样品预处理和质谱测试的流程,对比了各自的优势以及存在的不足,提出了未来的发展方向。

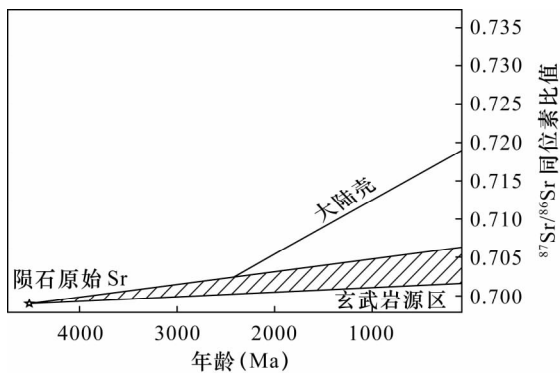


图1 地幔和地壳中 Sr 同位素的演化(据 Faure 和 Powell^[2])

Fig.1 The evolution of Sr isotope in mantle and crust (after Faure and Powell^[2])

1 微钻取样-TIMS/MC-ICPMS 微区 Sr 同位素测试技术

国内外已有多位研究者使用微钻取样技术研究了斜长石、钾长石和单斜辉石等单矿物的微区 Sr 同位素^[7,13,15,26,29]。该方法的基本流程是:使用微钻在样品目标位置取样;对钻取的样品进行化学溶解分离;使用 TIMS 或者 MC-ICPMS 进行同位素测试。

1.1 微钻取样

目前商业化的微钻取样系统已带有实时的光学成像系统,可十分便捷准确地选取样品目标位置。取样前将样品上下分别(岩石或者单矿物等)打磨抛光

成光洁的平面。使用超声波清洗器在去离子水(Milli-Q 水,电阻率 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)中清洗样品,去除可能的污染。然后将样品固定在微钻操作台上。通过显微成像系统选取取样位置,调整微钻倾角,设置好采样深度、钻进速度等工作参数后开始采样。文献中提到了两种不同的取样钻头。一种是空心钻头,可以从样品上钻取“微型岩心”^[5,7,29-30],取样直径约 0.5~2 mm,深度小于 2 mm。这种方式下对亚毫米级的结构可能无法进行准确取样。不过通过这种方法获取的“微型岩心”可以在双目镜下观察,去除包裹体等杂质。另一种是实心钻头(直径约 50 μm) 在样品的目标位置钻进形成取样粉末。取样直径约 0.2 mm,深度约 1 mm^[15,26]。Charlier 等^[26]描述了 Merchantek MicroMillTM使用这种实心钻头采用过程:取样前在样品目标位置滴一滴去离子水,用于冷却和润滑钻头,同时可直接吸收钻取出来的样品粉末,避免了样品粉末的喷溅。显然在 Charlier 等^[26]采用的取样方式下就无法通过双目镜观察去除样品中的杂质。微钻钻取完成后使用移液管将样品转移。

1.2 化学处理

样品中含有的 Ca 和 Rb 等元素对 Sr 同位素的测试会造成较严重的干扰。因此需要对微钻钻取的样品进行化学处理去除这些干扰元素的影响。不同的研究者采用的具体化学处理流程存在一些差异,但都是对样品先进行溶解,再使用离子交换树脂去除干扰^[5,26,31]。下面以 Charlier 等^[26]的方法为例,简要介绍化学处理过程(图 2)。

微钻钻取的样品直接转入溶样杯中,加入 200 μL 29 mol/L 氢氟酸和 10 μL 10 mol/L 硝酸,密封,然后在加热板上加热数小时。开盖后继续加热蒸发掉多余的氢氟酸和 SiF_4 。依次加入 200 μL 6 mol/L 盐酸,加热数小时,蒸干。再加入 10 mol/L 硝酸,加热数小时。最后蒸干后加入 200 μL 3 mol/L 硝酸。充分清洗用于化学分离的 Sr SpecTM树脂。使用 6 L 的 0.05 mol/L 硝酸、0.1 mol/L 硫酸和 6 mol/L 盐酸依次淋洗树脂柱。清洗完成后将树脂装入 50 mL 滴管,浸泡在去离子水中备用。过柱前使用 6 mol/L 盐酸淋洗数次树脂,再使用去离子水淋洗。最后用 200 μL 3 mol/L 硝酸过三次,使树脂处于硝酸介质中。装入溶于 200 μL 3 mol/L 硝酸的样品,使用 500 μL 3 mol/L 硝酸淋洗出 Rb 和 Ca。最后使用 300 μL 0.05 mol/L 硝酸淋洗下 Sr(图 3)。淋洗下来的 Sr 溶液蒸干,等待下一步用 TIMS 或者 MC-ICPMS 测试。由于微钻取样量非常小($<10\text{ ng}\sim 10\text{ mg}$),严格控制流

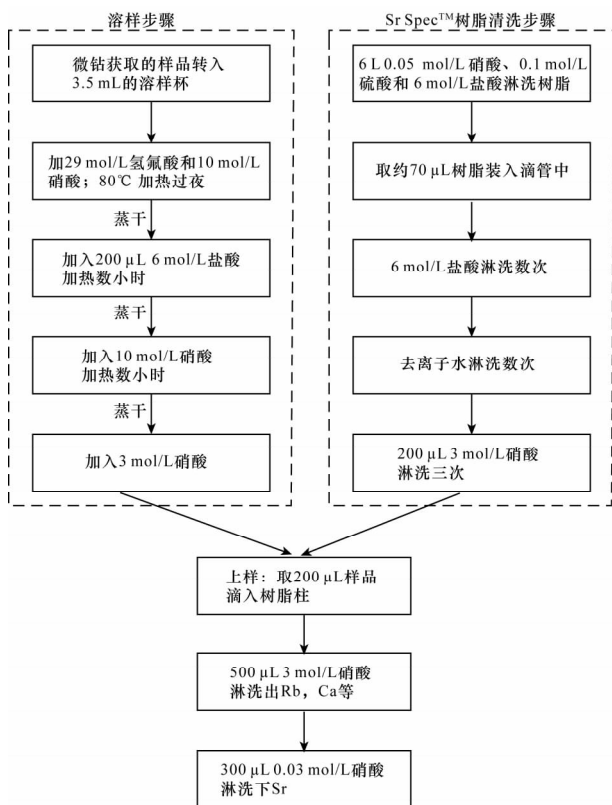


图 2 Sr 同位素化学分离流程(据参考文献[26])
Fig. 2 Sketch map of chemical separation for Sr isotope (after Reference [26])

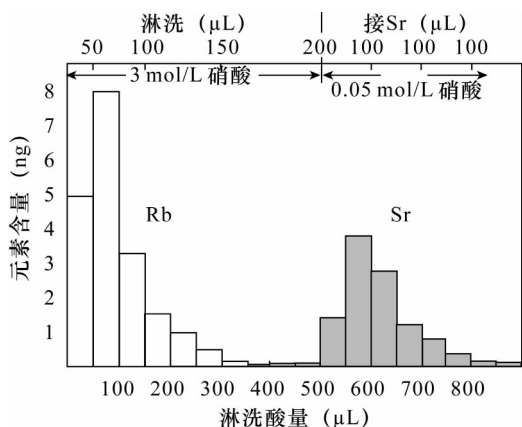


图 3 Rb 和 Sr 淋洗曲线示意图(转自参考文献[26] 图 3)
Fig. 3 Schematic diagram of elution of Rb and Sr (from Reference [26], Fig. 3)

程空白对于准确获取 Sr 同位素组成至关重要。目前文献报道的 Sr 的流程空白在 12 pg ~ 0.3 ng 之间变化^[5 26 29]。值得注意的是,如果样品在溶解前加入 ⁸⁷Rb 和 ⁸⁴Sr 稀释剂,就可以测得样品的 Rb 和 Sr 含量。整个化学处理流程周期约两个星期。

1.3 TIMS/MC - ICPMS 测试

TIMS 测试采用单带结构测试,其测试过程包括:点样 - 上样抽真空 - 测试分析^[32]。点样:取 1 μL 的样品点在 Ta 带中央,在约 0.5 A 的电流下缓慢蒸干。缓慢加大电流,注意观察灯丝变至暗红,持续 5 ~ 10 s,然后迅速将电流调到 0,取出样品装于样品盒中。上样抽真空:将样品盒中已经点好的样品按顺序装进仪器的样品轮上。大概需要 5 ~ 6 h 以上的时间待真空变好后才可以进行测试。测试分析:在关闭分析门的状态下逐渐升高 Ta 带上的电流至温度达到 1100℃ 左右时,若真空达到要求值,可以打开分析门,观察信号。调节仪器相关参数,使样品信号达到最大即可开始采集数据。整个测试过程约 1 h。

MC - ICPMS 测试:使用 MC - ICPMS 测试较 TIMS 测试简单一些。将分离好的样品稀释到合适的浓度(约 150 ng/g),就可以直接上机测试。整个过程不到 20 min。

2 LA - MC - ICPMS 微区 Sr 同位素测试技术

近十多年来随着激光剥蚀技术(LA)和多接收电感耦合等离子体质谱(MC - ICPMS)的迅猛发展,使用 LA - MC - ICPMS 技术对样品进行微区多种同位素研究得到了广泛应用^[33 - 38]。国内外研究者使用该技术对多种地质样品如斜长石^[16 27 - 28 39 - 40]、单斜辉石^[28 41 - 42]、珊瑚^[43]、磷灰石^[25 40 44]、钙钛矿^[45 - 46]、碳酸盐^[25 28 47]、生物壳体^[27 48]以及玄武质玻璃^[8]等的微区 Sr 同位素进行了研究。使用激光剥蚀技术分析 Sr 同位素的最大特点是样品不需要做化学前处理,样品制备比较简单。但同时正因为没有做化学分离,测试过程中不可避免地将会受到各种干扰。因此使用激光剥蚀技术分析 Sr 同位素的重点是如何扣除这些干扰。

2.1 样品制备

首先从粉碎的样品中挑选出要分析的部分(如斜长石和磷灰石等单矿物、珊瑚样品),用双面胶将挑选好的样品颗粒粘在玻璃板上。然后放上模具,灌入树脂。待树脂固结后将样品靶从模具上取下。使用磨抛机打磨抛光样品,直至样品颗粒露出光洁的平面。测试前使用超声波清洗器在去离子水中清洗样品,去除可能的污染。约 2 ~ 3 h 可完成样品制备。

2.2 干扰校正

由于没有进行化学分离,使用激光剥蚀技术分析 Sr 同位素的过程中会受到多种干扰。最主要的干扰来自 Kr 和 Rb 的同质异位素干扰。对于那些富集稀土元素(REEs)的样品(如磷灰石),二价的 Er 和 Yb 可能也会造成显著的影响。同时部分双原子 Ca 的聚合物和 CaAr 聚合物,Fe 氧化物,Ga 氧化物和 Zn 氧化物与 Sr 同位素质量数重合,可能也会对 Sr 同位素比值测试产生影响。

2.2.1 同质异位素干扰

(1) Kr 干扰校正

Kr 主要来自于激光剥蚀系统的载气 He 气和等离子体质谱的样品气 Ar 气。两个 Kr 的同位素⁸⁴Kr 和⁸⁶Kr 分别干扰⁸⁴Sr 和⁸⁶Sr。前人给出了多种不同方法来扣除 Kr 的干扰。Christensen 等^[27]通过测试获得的⁸³Kr 的信号结合 Kr 的天然同位素比值计算出⁸⁴Kr 和⁸⁶Kr 的信号强度,再将其扣除。这种方法一般没有考虑 Kr 的质量分馏。更多的研究者采用气体空白来扣除 Kr 的干扰^[16 25 28 41]。具体的方法是在激光剥蚀前,先收集一段时间的气体背景中的 Kr 的信号,然后将其平均值从激光剥蚀段的信号中减去。Jackson 等^[8]采用了另一种方法,从⁸⁴Sr 的信号中扣除一定量的⁸⁴Kr,使⁸⁴Sr/⁸⁸Sr 比值与推荐值(0.00675476)一致。然而如果存在除过 Kr 以外其他一些与 84、86 和 88 重合的干扰,该方法将无能为力。

(2) Rb 干扰校正

Rb 的两个同位素中⁸⁵Rb 为稳定同位素,⁸⁷Rb 具放射性,其通过 β 衰变形成⁸⁷Sr。由于质量数相同,⁸⁷Rb 对⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 的测试具有强烈的干扰。使用化学方法可以通过离子交换树脂分离掉 Rb 来避免⁸⁷Rb 的干扰。然而,在使用激光剥蚀技术时,从样品激发出的所有元素被传输进了质谱。目前所有使用 LA-MC-ICPMS 分析 Sr 同位素的方法都是通过监测⁸⁵Rb 的信号结合⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 的天然同位素比值来进行⁸⁷Rb 干扰校正的。然而不同的研究者采用的⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 存在一些差异,尽管这些差异比较小。例如,Paton 等^[45]和 Woodhead 等^[47]采用的⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 比值为 2.5934, Jackson 等^[8]采用的比值为 2.5874,而 Copeland 等^[48]采用的比值为 2.5970。对于含有较高 Rb 的样品,这些比值的差异将引入较大的误差。Kimura 等^[39]发现使用 MC-ICPMS 在溶液状态下测得的⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 比值与 IUPAC 的推荐值存在 -4.64% 的偏差。同时由于 Rb 的质量歧视很难检测,大多数研究采用 Sr 的质量歧视来校正

Rb 的质量歧视。这种方法对于低 Rb 的样品可以获得较理想的结果,而一旦样品的 Rb 含量较高,这种方法将无法准确扣除 Rb 的干扰。Jackson 等^[8]在测试熔体包裹体 Sr 同位素组成时采用了“标样-样品-标样”交叉的方法来校正 Rb 的质量歧视,在被测样品前后测试与样品成分相似的玻璃标样的⁸⁵Rb/⁸⁷Rb 比值来校正样品的比值。本文认为,阻碍准确扣除 Rb 对 Sr 干扰的主要原因是 Rb 和 Sr 的物理化学性质存在巨大差异,质谱分析过程中存在较强的非质量歧视引起的分馏。未来需重点探讨研究 Rb 和 Sr 的分馏机制,从而准确扣除 Rb 对 Sr 同位素分析的干扰影响。

2.2.2 Er²⁺ 和 Yb²⁺ 干扰校正

含有高稀土元素(REEs)的样品(如磷灰石)可能需要考虑 Er²⁺ 和 Yb²⁺ 的影响。比较重要的潜在二价 REEs 干扰包括¹⁶⁸Er²⁺ 和¹⁶⁸Yb²⁺、¹⁷²Yb²⁺ 和¹⁷⁴Yb, 分别对⁸⁴Sr、⁸⁶Sr 和⁸⁷Sr 构成干扰。前人采用无干扰的¹⁶⁷Er²⁺ (83.5)、¹⁷⁰Er²⁺ (85.5) 和¹⁷³Yb²⁺ (86.5) 较成功地扣除了二价 REEs 的干扰^[28 40 44]。对于 REEs 含量较低的样品(如碳酸盐矿物、斜长石、单斜辉石等),二价稀土元素对 Sr 同位素测试产生的影响有限,可不予考虑^[16 27 42 47]。

2.2.3 Ca 双原子聚合物和 CaAr 聚合物干扰校正

Woodhead 等^[47]测试碳酸盐矿物的 Sr 同位素组成时发现 Ca 双原子聚合物(如⁴³Ca⁴⁴Ca⁺) 和 CaAr 聚合物(如⁴⁴Ca⁴⁰Ar⁺) 对 Sr 同位素测试会产生影响。他们通过在质量数 82 检测⁴²Ca⁴⁰Ar 和⁴²Ca⁴⁰Ca 的信号,从 84、86 和 88 的信号中扣除一定比例的干扰。不过其他一些研究则指出双原子 Ca 聚合物和 CaAr 聚合物对 Sr 同位素干扰是十分有限的,在这些研究中没有进行这类干扰的校正^[28 40 49]。

其他一些干扰如 Fe 双氧化物(⁵⁴Fe¹⁶O₂)、Ga 和 Zn 的氧化物(⁷¹Ga¹⁶O 和⁶⁸Zn¹⁶O),虽然与 Sr 同位素的质量数重合,然而其对⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值的影响有限。大多数研究没有考虑这些氧化物可能造成的干扰^[8 16 27-28 47]。

2.3 LA-MC-ICPMS 测试

测试样品前,使用超声波清洗器在去离子水中清洗样品靶,去除样品表面可能存在的污染。将激光剥蚀系统与多接收等离子体质谱联机。设置好激光剥蚀束斑大小、频率、剥蚀方式(点剥蚀或者线扫描)以及剥蚀时间等工作参数后,就可以开始选取样品需要分析的位置,开始激光剥蚀。在点剥蚀的方式下,激光始终在同一个位置上采样,而采用线扫

描的方式,激光将沿着预设的路径采样。激光剥蚀激发出来的样品微粒在 He 气的携带下直接进入质谱的等离子体部分被离子化。离子在经过静电场和磁场后进入接收器部分被检测分析。单点分析时间一般不到 3 min。根据样品 Sr 含量,已有的研究采用的激光束斑直径多在 60 ~ 200 μm 之间变化^[8, 25, 39, 45]。获得的数据一般采用离线方式进行干扰校正和质量歧视校正。

2.4 质量歧视校正

目前无论是使用微钻取样技术还是激光剥蚀技术,绝大多数研究都是采用下面的指数法则来校正仪器的质量歧视效应。

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{true}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{measured}} \times \left(\frac{87}{86}\right)^{\beta} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \beta &= \ln \left[\left(\frac{{}^{86}\text{Sr}}{{}^{88}\text{Sr}}\right)_{\text{true}} / \left(\frac{{}^{86}\text{Sr}}{{}^{88}\text{Sr}}\right)_{\text{measured}} \right] / \ln \left(\frac{86}{88}\right) \\ &= \ln \left[0.1194 / \left(\frac{{}^{86}\text{Sr}}{{}^{88}\text{Sr}}\right)_{\text{measured}} \right] / \ln \left(\frac{86}{88}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

首先根据式(2)计算出质量歧视因子 β,再将 β 代入式(1)中对测试的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 进行质量歧视校正。在准确扣除各种干扰的前提下,该方法可以获得较满意的结果。Kimura 等^[39]采用了一种新的方法进行质量歧视校正。使用上述校正方法他们测试的斜长石的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值比溶液法获得的结果高出 100 × 10⁻⁶ ~ 300 × 10⁻⁶。认为是 ²³Na⁶⁰Ni 的干扰造成 Kr 扣除不准确所引起的。他们利用 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和 ⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 的相关关系建立了线性校正方程,对经过指数法则校正后的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值再次进行校正,较好地改善了分析的准确度(与 TIMS 测试结果的偏差小于 50 × 10⁻⁶)。然而该方法损失了 ⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 比值,在其他研究中 ⁸⁴Sr/⁸⁶Sr 比值经常被用来评价 Sr 同位素质量歧视校正的准确性。

3 两种微区 Sr 同位素分析方法对比

表 1 列出了分别使用微钻取样 - TIMS/MC - ICPMS 和 LA - MC - ICPMS 技术测试微区 Sr 同位素的流程、取样参数、对样品 Rb 和 Sr 含量的要求以及获得的数据的精度和准确度。

表 1 两种微区 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素分析方法对比

Table 1 A comparison of two methods for in-situ Sr isotope measurement

分析技术	化学处理	样品准备	质谱测试/样品(单点)	采用直径(μm)	采样深度(μm)	Sr 含量	Rb/Sr	精度(2SD)	准确度	参考文献
微钻取样 - TIMS/MC - ICPMS	是	约 10 天	1 h(TIMS) / 10 min ^[18]	200 ~ 2000	100 ~ 2000	> 50 × 10 ⁻⁶	不受限	< 50 × 10 ⁻⁶ ~ 100 × 10 ⁻⁶	< 50 × 10 ⁻⁶	[5, 15, 26, 29]
LA - MC - ICPMS	否	几小时	3 min	60 ~ 300	50 ~ 200	> 300 × 10 ⁻⁶	< 0.02	50 × 10 ⁻⁶ ~ 250 × 10 ⁻⁶	50 × 10 ⁻⁶ ~ 250 × 10 ⁻⁶	[16, 25, 28, 39, 40, 43]

3.1 测样时间

两种方法一个最显著区别是微钻取样法需要进行化学处理,而激光剥蚀法不需要进行化学处理。这导致了微钻法测样周期要显著长于激光剥蚀法。就样品准备而言,微钻取样法需要约十天的时间来溶解分离样品,而激光剥蚀法大概只需数小时即可完成样品靶的准备。同时在测试阶段,激光剥蚀法单点所需的测试时间也显著小于微钻取样法在溶液状态下所需的测样时间。因此从分析效率的角度上来看,激光剥蚀法具有显著的优势。

3.2 空间分辨率

空间分辨率方面, Siebel 等^[5]采用的空心钻头取样直径为 0.5 ~ 2 mm,深度小于 2 mm。而 Charlier 等^[26]采用的实心钻头取样直径可小至 200 μm 以内,深度可控制到 100 μm。总体来说,微钻取

样法的空间分辨率不高,还无法分析小于约 100 ~ 500 μm 的矿物结构。目前大多数激光剥蚀法采用的束斑直径约 60 ~ 300 μm,剥蚀深度 50 ~ 200 μm,其主要受控于样品 Sr 的含量。对于高 Sr 含量的样品(如珊瑚、磷灰石)可使用较小的束斑,而对于 Sr 含量较低的样品(如玄武质玻璃、单斜辉石)必须采用较大的束斑,才能获得足够高的样品测试信号。总体而言,激光剥蚀法的空间分辨率要优于微钻取样法。

3.3 分析精度和准确度

微钻取样法通过化学处理可分离浓缩样品的 Sr,因此该方法对样品的 Sr 含量的要求比较低,而且对于 Rb 含量较高的样品经过化学分离后也可以获得可信的 Sr 同位素数据。激光剥蚀法的采样量比较小,需要样品具有较高的 Sr 含量(> 300 × 10⁻⁶)以保证

足够高的信号。同时由于不能进行化学分离,目前的方法大多局限于 Rb/Sr 比值小于 0.02 的样品,对于高 Rb 样品(如钾长石)目前还没有建立有效的校正方法。微钻取样法通过化学处理,可分离掉 Sr 同位素分析时的干扰元素(如 Rb 和 Ca),因此该方法可获得较好的数据精度和准确度。而激光剥蚀法不仅不能通过化学处理分离掉样品自身的干扰,还会受到来自工作气体中 Kr 的干扰影响。只有对于那些干扰元素含量较低的样品(如珊瑚、碳酸盐矿物)可获得较好的精度($<50 \times 10^{-6}$)。而那些 Sr 含量不高又含有一定干扰的样品(如斜长石、单斜辉石、熔体包裹体)分析误差最大超过 200×10^{-6} ,且与溶液法获得的结果偏差可达到 200×10^{-6} 。

通过以上对比可知,微钻取样法是获取高精度微区 Sr 同位素的首选方法。然而如果需要对大量样品进行测试,同时 $100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 的分析误差可以满足分析需求,激光剥蚀法是最省时的方法。前面提到的两种方法的局限性也即是未来需要深入探索的问题。例如如何在不影响流程空白、分离效率的前提下提高化学处理效率。改进微钻取样技术,减小取样直径和深度以提高空间分辨率。对于激光剥蚀法需要提高仪器灵敏度以满足低 Sr 含量样品的分析,继续探索 Kr、Rb 和二价 REEs 等干扰校正问题,提高干扰元素含量较高样品的分析精度和准确度。

4 两种微区技术分析 Sr 同位素的应用

4.1 地质年代学方面的应用

Rb - Sr 体系作为最经典的同位素体系之一,被广泛应用于岩浆岩和变质岩的年代学研究。Zhu 等^[7]采用微钻取样 - TIMS 方法对分选自河南合峪花岗岩体中的钾长石进行了 Rb - Sr 年代学研究。图 4 是该研究对来自样品 08HN56 中的一颗钾长石斑晶的定年结果。可以看到,在这个钾长石晶体内 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 具有较大的变化范围(约 0.8 ~ 2.3)。因此,经过长时间的同位素衰变,该钾长石的不同部位现今的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 也具有较大变化范围(约 0.7083 ~ 0.7107)。这些不同部位的同位素比值展现出较好的线性关系,构成了一条 Rb - Sr 同位素等时线。等时线年龄为 $(123 \pm 8) \text{Ma}$ 。Zhu 等^[7]同时对合峪花岗岩体进行了锆石 U - Pb 定年,给出了两期年龄(约 150 Ma 和约 140 Ma)。钾长石 Rb - Sr 等时线获得的年龄略小于锆石 U - Pb 法获得的年龄,这可

能是钾长石封闭温度没有锆石的封闭温度高造成的。显然如果将这颗钾长石全部粉碎,用传统方法进行测试只能获得一个同位素比值,也就无法反映出晶体内的不均一性,也就无法对单个钾长石构建 Rb - Sr 等时线。

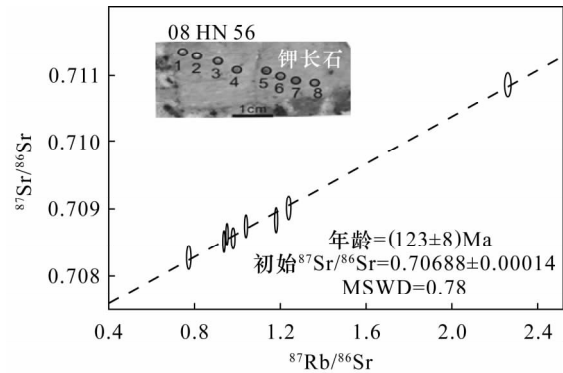


图 4 钾长石 Rb - Sr 等时线(转自参考文献 [7] 的图 6)

Fig. 4 Rb-Sr isochron diagram of a single K-feldspar crystal (from Reference [7], Fig. 6)

4.2 开放岩浆体系研究

示踪岩石等的物质来源,研究岩浆体系的演化是 Sr 同位素研究的另一个重要方面。Ramos 等^[50]使用 LA - MC - ICPMS 方法分析了 Columbia River 玄武岩中的斜长石斑晶和基质的 Sr 同位素组成。结果显示大多数斜长石斑晶都具有 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的环带,且其 Sr 同位素组成与基质的存在较大差异(图 5)。

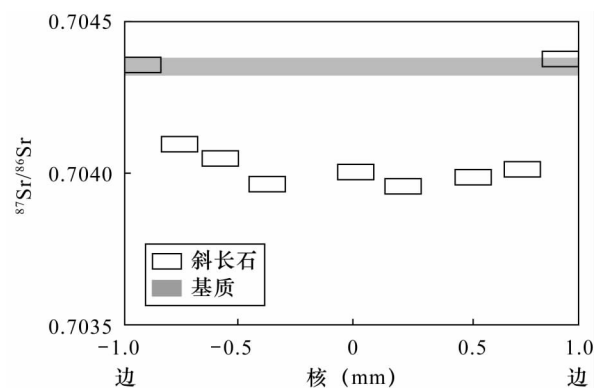


图 5 Columbia River 玄武岩中的斜长石斑晶和基质的 Sr 同位素组成(修改自参考文献 [50] 的图 2)

Fig. 5 The Sr isotopic composition of a plagioclase crystal and its host groundmass in Columbia River basalt (modified from Reference [50], Fig. 2)

Sr 同位素的不平衡暗示了岩浆在上升过程中可能受到了地壳物质的混染。一维扩散模拟表明在岩浆体系下这种 Sr 同位素不平衡现象最多只能维持 5~50 年, 暗示地壳混染发生在岩浆喷发前的短时间内。而对于 Columbia River 玄武岩(熔体 + 斜长石)而言, 只记录了岩浆在喷发前或者喷发时的地球化学特征, 是岩浆演化过程中各种地质过程(如分离结晶、岩浆混合和地壳混染等)的综合结果。显然, 仅仅分析全岩地球化学是很难识别这些地质过程的。

5 结语

微钻取样 - TIMS/MC - ICPMS 和 LA - MC - ICPMS 作为分析地质样品微区 Sr 同位素组成的有效手段已得到了较为广泛的应用。相对于传统全岩 Sr 同位素研究, 微区 Sr 同位素可以揭示样品自身存在的不均一性, 更好地反映样品经历的地质过程。然而目前的微区 Sr 同位素分析方法还存在许多不足, 还有很大的改善空间。对于微钻取样法而言, 未来应将改进化学流程作为重点研究方向, 提高化学处理效率。同时需要改善微钻取样法的取样技术, 减小取样直径和深度以提高空间分辨率。对于激光剥蚀法而言, 应重点突破 Kr、Rb 和二价 REEs 等干扰校正问题, 提高干扰元素含量较高的样品的分析精度和准确度。同时需要提高仪器灵敏度以满足低 Sr 含量样品的分析。

6 参考文献

- [1] Steiger R H, Jäger E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 36(3): 359 - 362.
- [2] Faure G, Powell J L. *Strontium Isotope Geology* [M]. Springer-Verlag, 1972: 1 - 188.
- [3] Christensen J N, Halliday A N, Leigh K E, Randell R N, Kesler S E. Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5191 - 5197.
- [4] Glodny J, Ring U, Kühn A, Gleissner P, Franz G. Crystallization and very rapid exhumation of the youngest Alpine eclogites (Tauern Window, Eastern Alps) from Rb/Sr mineral assemblage analysis [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 149(6): 699 - 712.
- [5] Siebel W, Reitter E, Wenzel T, Blaha U. Sr isotope systematics of K-feldspars in plutonic rocks revealed by the Rb-Sr microdrilling technique [J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(3): 183 - 199.
- [6] Gimenez Filho A, De Assis Janasi V, Da Cruz Campanha G A, Teixeira W, Junior L E T. U-Pb dating and Rb-Sr isotope geochemistry of the eastern portion of the trees córregos batholith, Ribeira Fold Belt São Paulo [J]. *Brazilian Journal of Geology*, 2008, 30(1): 045 - 050.
- [7] Zhu X Y, Chen F, Liu B X, Siebel W. Zircon U-Pb and K-feldspar megacryst Rb-Sr isotopic ages and Sr-Hf isotopic composition of the Mesozoic Heyu pluton, eastern Qingling orogen, China [J]. *Lithos*, 2013, 156: 31 - 40.
- [8] Jackson M G, Hart S R. Strontium isotopes in melt inclusions from Samoan basalts: Implications for heterogeneity in the Samoan plume [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245(1): 260 - 277.
- [9] Tepley Iii F J, Davidson J P. Mineral-scale Sr-isotope constraints on magma evolution and chamber dynamics in the Rum layered intrusion, Scotland [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 145(5): 628 - 641.
- [10] Zhang H F, Sun M, Zhou X H, Fan W M, Zhai M G, Yin J F. Mesozoic lithosphere destruction beneath the North China Craton: Evidence from major-, trace-element and Sr-Nd-Pb isotope studies of Fangcheng basalts [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(2): 241 - 254.
- [11] Ren Z Y, Hanyu T, Miyazaki T, Chang Q, Kawabata H, Takahashi T, Hirahara Y, Nichols A R, Tatsumi Y. Geochemical differences of the Hawaiian shield lavas: Implications for melting process in the heterogeneous Hawaiian plume [J]. *Journal of Petrology*, 2009, 50(8): 1553 - 1573.
- [12] Christensen J N, Depaolo D J. Time scales of large volume silicic magma systems: Sr isotopic systematics of phenocrysts and glass from the Bishop Tuff, Long Valley, California [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 113(1): 100 - 114.
- [13] Charlier B L, Wilson C J, Davidson J P. Rapid open-system assembly of a large silicic magma body: Time-resolved evidence from cored plagioclase crystals in the Oruanui eruption deposits, New Zealand [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, 156(6): 799 - 813.
- [14] Font L, Davidson J, Pearson D, Nowell G, Jerram D, Ottley C. Sr and Pb isotope micro-analysis of plagioclase crystals from Skye lavas: An insight into open-system

- processes in a flood basalt province [J]. *Journal of Petrology*, 2008, 49(8): 1449 – 1471.
- [15] Francalanci L, Davies G R, Lustenhouwer W, Tommasini S, Mason P R, Conticelli S. Intra-grain Sr isotope evidence for crystal recycling and multiple magma reservoirs in the recent activity of Stromboli volcano, southern Italy [J]. *Journal of Petrology*, 2005, 46(10): 1997 – 2021.
- [16] Davidson J, Tepley I F, Palacz Z, Meffan-Main S. Magma recharge, contamination and residence times revealed by in situ laser ablation isotopic analysis of feldspar in volcanic rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 184(2): 427 – 442.
- [17] Gao J F, Zhou M F. Magma mixing in the genesis of the Kalatongke dioritic intrusion: Implications for the tectonic switch from subduction to post-collision, Chinese Altay, NW China [J]. *Lithos*, 2013, 162 – 163: 236 – 250.
- [18] Hemming S R, Broecker W S, Sharp W D, Bond G C, Gwiazda R H, McManus J F, Klas M, Hajdas I. Provenance of Heinrich layers in core V28 – 82, northeastern Atlantic: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of ice-rafted hornblende, Pb isotopes in feldspar grains, and Nd-Sr-Pb isotopes in the fine sediment fraction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 164(1 – 2): 317 – 333.
- [19] Wei G J, Ma J L, Liu Y, Xie L H, Lu W J, Deng W F, Ren Z Y, Zeng T, Yang Y H. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering [J]. *Chemical Geology*, 2013, 343: 67 – 75.
- [20] Hori M, Ishikawa T, Nagaishi K, Lin K, Wang B S, You C F, Shen C C, Kano A. Prior calcite precipitation and source mixing process influence Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of a stalagmite developed in southwestern Japan during 18.0 – 4.5 ka [J]. *Chemical Geology*, 2013, 347: 190 – 198.
- [21] Belli R, Frisia S, Borsato A, Drysdale R, Maas R, Hellstrom J. Evidence for Complex Early Holocene Climate Variability in the Northern Mediterranean Region from Stalagmite SV1, Savi Cave (ne Italy) [C]. American Geophysical Union Fall Meeting Abstracts. 2011: 1893.
- [22] Laya J C, Tucker M E, Gröcke D R, Perez-Huerta A. Carbon, oxygen and strontium isotopic composition of low-latitude Permian carbonates (Venezuelan Andes): Climate proxies of tropical Pangea [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2013, 376(1): 367 – 385.
- [23] Piotrowski A M, Goldstein S L, Hemming S R, Fairbanks R G. Temporal relationships of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries [J]. *Science*, 2005, 307(5717): 1933 – 1938.
- [24] Cohen A S, Coe A L. The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr- and Os-isotope evolution of seawater [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 244(1 – 4): 374 – 390.
- [25] Bizzarro M, Simonetti A, Stevenson R, Kurszlaukis S. In situ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ investigation of igneous apatites and carbonates using laser-ablation MC-ICP-MS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(2): 289 – 302.
- [26] Charlier B, Ginibre C, Morgan D, Nowell G, Pearson D, Davidson J, Ottley C. Methods for the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(3): 114 – 133.
- [27] Christensen J N, Halliday A N, Lee D C, Hall C M. In situ Sr isotopic analysis by laser ablation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 136(1): 79 – 85.
- [28] Ramos F C, Wolff J A, Tollstrup D L. Measuring $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(1): 135 – 158.
- [29] Gagnevin D, Daly J, Poli G, Morgan D. Microchemical and Sr isotopic investigation of zoned K-feldspar megacrysts: Insights into the petrogenesis of a granitic system and disequilibrium crystal growth [J]. *Journal of Petrology*, 2005, 46(8): 1689 – 1724.
- [30] 祝禧艳, 陈福坤, 杨一增, 胡蓉. 微区-微量样品 Rb-Sr 同位素分析技术及其应用前景 [J]. *岩石学报*, 2010, 26(1): 325 – 332.
- [31] Halama R, Waight T, Markl G. Geochemical and isotopic zoning patterns of plagioclase megacrysts in gabbroic dykes from the Gardar Province, South Greenland: Implications for crystallisation processes in anorthositic magmas [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(1): 109 – 127.
- [32] 李晓彪. 热电离质谱(TIMS)的 Sr-Nd-Pb 同位素标准测定 [J]. *矿物学报*, 2009(增刊): 609 – 610.
- [33] Foster G L, Vance D. In situ Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(3): 288 – 296.

- [34] Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, Yang J H, Xu P. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2006, 234(1): 105 - 126.
- [35] Souders A K, Sylvester P J. Improved in situ measurements of lead isotopes in silicate glasses by LA-MC-ICPMS using multiple ion counters [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(4): 535 - 543.
- [36] Stirling C H, Lee D C, Christensen J N, Halliday A N. High-precision *in situ* ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th isotopic analysis using laser ablation multiple-collector ICPMS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(21): 3737 - 3750.
- [37] Selby D, Creaser R A. Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS Re-Os isotopic analysis of molybdenite: Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(19): 3897 - 3908.
- [38] Fietzke J, Heinemann A, Taubner I, Böhm F, Erez J, Eisenhauer A. Boron isotope ratio determination in carbonates via LA-MC-ICP-MS using soda-lime glass standards as reference material [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(12): 1953 - 1957.
- [39] Kimura J I, Takahashi T, Chang Q. A new analytical bias correction for in situ Sr isotope analysis of plagioclase crystals using laser-ablation multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 945 - 957.
- [40] 杨岳衡, 吴福元, 谢烈文, 杨进辉, 张艳斌. 地质样品 Sr 同位素激光原位等离子体质谱(LA - MC - ICP - MS) 测定 [J]. 岩石学报, 2009, 25(12): 3431 - 3441.
- [41] Schmidberger S S, Simonetti A, Francis D. Small-scale Sr isotope investigation of clinopyroxenes from peridotite xenoliths by laser ablation MC-ICP-MS-Implications for mantle metasomatism [J]. *Chemical Geology*, 2003, 199(3-4): 317 - 329.
- [42] Xu R, Liu Y, Tong X, Hu Z, Zong K, Gao S. In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: Insights into Pacific slab subduction-related mantle modification [J]. *Chemical Geology*, 2013, 354: 107 - 123.
- [43] 韦刚健, 梁细荣, 李献华, 刘颖. (LP) MC - ICPMS 方法精确测定液体和固体样品的 Sr 同位素组成 [J]. 地球化学, 2002, 31(3): 295 - 299.
- [44] 侯可军, 秦燕, 李延河, 范昌福. 磷灰石 Sr - Nd 同位素的激光剥蚀 - 多收器电感耦合等离子体质谱微区分析 [J]. 矿床地质, 2013, 32(4): 547 - 554.
- [45] Paton C, Woodhead J D, Hergt J M, Phillips D, Shee S. Strontium isotope analysis of Kimberlitic Groundmass Perovskite via LA-MC-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(4): 321 - 330.
- [46] Yang Y H, Wu F Y, Wilde S A, Liu X M, Zhang Y B, Xie L W, Yang J H. In situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton [J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1): 24 - 42.
- [47] Woodhead J, Swearer S, Hergt J, Maas R. In situ Sr-isotope analysis of carbonates by LA-MC-ICP-MS: Interference corrections, high spatial resolution and an example from otolith studies [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20(1): 22 - 27.
- [48] Copeland S R, Sponheimer M, Lee-Thorp J A, Le Roux P J, De Ruiter D J, Richards M P. Strontium isotope ratios in fossil teeth from South Africa: Assessing laser ablation MC-ICP-MS analysis and the extent of diagenesis [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2010, 37(7): 1437 - 1446.
- [49] Fietzke J, Liebetrau V, Günther D, Gürs K, Hametner K, Zumbholz K, Hansteen T, Eisenhauer A. An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(7): 955 - 961.
- [50] Ramos F C, Wolff J A, Tollstrup D L. Sr isotope disequilibrium in Columbia River flood basalts: Evidence for rapid shallow-level open-system processes [J]. *Geology*, 2005, 33(6): 457 - 460.

A Comparison of Microdrilling-TIMS/MC-ICPMS and LA-MC-ICPMS for Micro-sample Sr Isotope Measurement

ZHANG Le^{1,2}, REN Zhong-yuan^{1*}, DING Xiang-ti^{1,2}, WU Ya-dong^{1,2}, LAI Yong-wang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Compared to the traditional strontium isotope analytical method, a micro-sample strontium isotope system study can reveal the heterogeneity of analyzed samples and is widely used in various fields of geology, such as crust-mantle interaction, genesis and evolution of magmas, open magma systems, tracing provenance of sedimentary basin and climate research. Accurate measurement of Rb-Sr isotopic ratios is the premise to apply Sr isotope in these research fields. Two detailed and widely used analysis methods for micro-sample Sr isotope measurement are microdrilling-TIMS/MC-ICPMS and LA-MC-ICPMS. These two methods have different advantages and disadvantages in sample preparation, interference correction and measurement in mass spectrometry. The greatest advantage of microdrilling-TIMS/MC-ICPMS is that this technique can acquire high quality data (external precision is better than 100×10^{-6} , 2SD). However the tedious chemical separation is very time-consuming (about 10 days) and the chemical procedure blank must be critical to low level. The large sampling depth (100–2000 μm) and diameter (200–2000 μm) reduce the spatial resolution. However, with chemical separation this method can effectively measure samples with high Rb content. Simple sample preparation and fast analysis are the most outstanding advantages of LA-MC-ICPMS which can analyze lots of samples in a much shorter time than that of microdrilling-TIMS/MC-ICPMS. The laser spot size is mainly from 60 to 300 μm . Based on Sr contents in samples, the method of LA-MC-ICPMS improved spatial resolution, compared to microdrilling-TIMS/MC-ICPMS technique. However, without chemical separation, many kinds of interferences (e. g. Rb, Ca, Kr and REEs) hinder this technique to obtain high quality data (external precision is about 200×10^{-6} , 2SD and accuracy is about 150×10^{-6}). LA-MC-ICPMS is only suitable for high Sr and low Rb samples, instead of samples with high content of interferences. Further studies are required for the microdrilling-TIMS/MC-ICPMS method to improve the efficiency of chemical separation, also microdrilling technology with increasing of spatial resolution by reducing spot diameter and depth. Meanwhile, a better solution for interferences of Kr, Rb and REEs is needed for LA-MC-ICPMS in order to improve precision and accuracy of high interference samples. Instrumental sensitivity improvement is also needed to satisfy Sr isotope measurement for samples with relative low Sr content.

Key words: Sr isotope; in-situ analysis; microdrilling; Thermal Ionization Mass Spectrometry/Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; multiple-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry