

热电离质谱(TIMS)测定Ca同位素时Sr干扰影响的实验评价

张晨蕾^{1,2}, 祝红丽¹, 刘峪菲^{1,2}, 刘芳^{1,2}, 张兆峰¹

(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: Ca和Sr属于碱土金属元素, 具有相似的化学性质, 在Ca的纯化富集过程中很难实现Ca和Sr的完全分离, 接取Ca的淋洗液中不可避免地会混入少量Sr。所以, 在使用热电离质谱(TIMS)进行Ca同位素测定时, $^{88}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{86}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{84}\text{Sr}^{2+}$ 可能会分别对 $^{44}\text{Ca}^+$ 、 $^{43}\text{Ca}^+$ 、 $^{42}\text{Ca}^+$ 的准确测定产生干扰。本工作通过设计实验来评估Sr使用Ta单带在TIMS测定Ca同位素过程中的影响: 以IAPSO大西洋标准海水为研究样品, 加入Sr元素单标溶液, 使得样品中Ca/Sr=5; 通过接取不同体积的Sr元素淋洗液, 以获得含有不同Ca/Sr比值的TIMS测试样品。实验结果表明, 含有不同Ca/Sr比值的测试样品与不含Sr元素的海水样品的Ca同位素组成在分析误差范围内一致。由此可以认为, 对地质样品(Ca/Sr>5)用Ta单带在TIMS上进行Ca同位素分析测试时, 在当前技术条件下, Sr对Ca同位素的影响有限, 可以忽略。另外, 在进行Ca化学分离时, 可以适当增加淋洗酸的浓度, 以获取好的峰型并提高效率。

关键词: Ca同位素; Sr干扰; Ta单带; Ca/Sr比值

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2017)05-0567-07

doi: 10.7538/zpzb.2016.0190

Experimental Assessing about Sr Interference Effect on Ca Isotope Measurements on Thermal Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Chen-lei^{1,2}, ZHU Hong-li¹, LIU Yu-fei^{1,2}, LIU Fang^{1,2}, ZHANG Zhao-feng¹

(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: Calcium and strontium are all alkaline earth metals. Because of their similar chemical properties, it is difficult to separate strontium from calcium completely during chemical separation processes. Thus, the calcium cut after chemistry usually contains some strontium. Besides, it is known that Sr double charges, such as $^{88}\text{Sr}^{2+}$, $^{86}\text{Sr}^{2+}$,

收稿日期: 2016-11-30; 修回日期: 2017-02-20

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(41490632); 国家自然科学基金重点项目(91328204); 国家自然科学基金面上项目(41373007); 同位素地球化学国家重点实验室项目(SKLIIG-JY-12-01, SKLIIG-JY-13-03, SKLIIG-KF-13-03)资助

作者简介: 张晨蕾(1993—), 女(汉族), 陕西人, 硕士研究生, 同位素地球化学专业。E-mail: zhangcl10@lzu.edu.cn

通信作者: 张兆峰(1973—), 男(汉族), 江苏人, 研究员, 从事同位素地球化学研究。E-mail: zfzhang@gig.ac.cn

网络出版时间: 2017-04-13; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20170413.0954.020.html>

$^{84}\text{Sr}^{2+}$, could be treated as interferences to $^{44}\text{Ca}^+$, $^{43}\text{Ca}^+$, $^{42}\text{Ca}^+$ respectively, during calcium isotope measurements on thermal ionization mass spectrometry (TIMS). To evaluate this interference effect, we designed an experiment and ran a series of samples on TIMS using single Ta filaments. IAPSO seawater standard was used in the experiment, and a certain amount of Sr standard solution was added in it to make the mixture has a Ca/Sr ratio about 5. The mixture was then divided into several equal solutions and pass through the calcium columns respectively. For each column, different percentage of Sr cut was collected together with whole Ca cut and calcium ratio was determined thereafter on TIMS using single Ta filaments. As the TIMS measurements' result, all of those samples, although having different Ca/Sr ratios, display unique calcium isotopic compositions with IAPSO seawater standards that our laboratory monitoring for a long time within error. Based on the results, we conclude that currently, for the most geology samples, that usually contain a Ca/Sr ratio >5 , Sr interference effect on Ca measurement on TIMS using single Ta filament is very limited, which could be neglected. Besides, the chemical separation procedure for Ca could be improved, through increasing the concentration of the leaching acid, better Ca peak shape and efficiency can be reached.

Key words: calcium isotope; Sr interference effect; Ta single filament; Ca/Sr ratio

Ca 是主要的造岩元素,也是生命活动不可缺少的元素。Ca 具有 6 个稳定同位素 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 以及 ^{48}Ca , 丰度分别为 96.941%、0.647%、0.135%、2.086%、0.004%、0.187%^[1]。由于 Ca 的不同同位素之间的相对质量差 ($\Delta m/m$) 可高达 20%, 因此, 在实验分析过程中很容易发生同位素分馏。如果不能将该过程中发生的 Ca 同位素分馏进行有效地校正, 会影响对于实验样品本身具有的 Ca 同位素组成的正确认识。Russell 等^[2] 使用 ^{42}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂有效地校正了实验过程中所引起的同位素分馏, 同时还将分析测试精度提升到 0.5‰, 从而观测到了样品之间存在的 Ca 同位素分馏。

分析技术的发展使得 Ca 同位素具有广阔的地质应用前景, 如示踪地幔中再循环的古老海相沉积碳酸盐岩^[3-4]、限定矿床成因^[5]、重建古气候变化^[6-7]、反演古海水变化^[8-11] 及探讨天体成因^[12-15] 等。因此, Ca 同位素的准确测定成为研究者们关注的重点。

目前, 测定 Ca 同位素的仪器主要有热电离质谱仪 (TIMS) 和多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 两种。虽然 MC-ICP-MS 具有较高的分析效率, 且样品的制备过程较简单, 但由于测试过程中采用 ^{40}Ar 作为载气, 会

对 ^{40}Ca 的测定产生干扰, 因此只能选择测定其他丰度较低的 Ca 同位素。为了保证测试过程中 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 的信号强度, 溶液中 Ca 浓度需维持在 5~10 $\mu\text{g/g}$, 那么样品的一次测定至少需要 5~30 μg 的 Ca 元素^[16], 这就大大提高了样品的制备量。长时间测试如此高浓度的样品, 会给仪器带来记忆效应, 需要消耗较长的清洗时间, 而且进样过程中 CaO 在截取锥上的残留将改变仪器的灵敏度。另外, MC-ICP-MS 的电离效率高, 容易产生干扰元素, 影响 Ca 同位素的分析测定。MC-ICP-MS 测试时使用样品-标样间插法 (SSB) 可校正仪器分馏, 却无法校正化学分离时发生的同位素分馏, 因此在化学分离时, 既要实现 Ca 元素的 100% 回收率, 也要达到与其他元素较好的分离。此外, MC-ICP-MS 在长时间的测试过程中不易维持较好的稳定性。TIMS 测定 Ca 同位素时, 虽然样品的准备过程较为复杂, 而且单个样品的测试时间也较长, 但是采用双稀释剂分析技术能够较好地校正样品在化学分离以及分析测试过程中发生的同位素分馏, 从而得到样品真实的 Ca 同位素组成。此外, 与 MC-ICP-MS 相比, TIMS 的电离效率较低, 少量干扰元素的存在可能对 Ca 同位素的测定影响有限。使用 TIMS 对 Ca 同位素进行测定

时,通常采用钽、铽、钨等带材质,测试时有单带、双带及三带之分,本课题组所建立的 Ca 同位素分析方法^[17-18]是此次研究的实验基础。

Ca、Sr 属于碱土金属元素,Sr 常以类质同象的形式存在于含钙矿物中,在化学分离过程中很难完全分离。以往研究者重点关注 Ca 和 K 的分离,采用 TIMS 对 Ca 同位素进行测定时,主要的干扰离子为 $^{40}\text{K}^+$ 。然而 Ca 和 Sr 的分离却容易被忽略, $^{88}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{86}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{84}\text{Sr}^{2+}$ 分别会对 $^{44}\text{Ca}^+$ 、 $^{43}\text{Ca}^+$ 、 $^{42}\text{Ca}^+$ 的测定产生干扰^[19]。Sime 等^[20]在化学分离过程中,为保证 Ca 元素的高回收率,在接收 Ca 元素的同时也接取了含量不足 1% 的 Sr 元素,并认为混在 Ca 里面的 Sr 对 Ca 同位素的测定没有明显影响。Heuser 等^[21]使用 TIMS 对 Ca 同位素进行测试时,未检测到 $^{88}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{86}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{84}\text{Sr}^{2+}$ 信号。Ta 带是 Ca 同位素测试时经常使用的载带,本实验采用了单 Ta 带。在点样加热过程中,Ta 可与空气中的 O_2 发生化学反应生成 Ta_2O_5 , Ta_2O_5 通常是 Sr 的激发剂,样品中一定量的 Sr 可能对 Ca 同位素的准确测定带来影响。然而,目前并未见有专门的实验研究来探讨 Ca 和 Sr 不同的化学分离情况是否会对 TIMS 进行 Ca 同位素的测定产生影响。为此,本工作将通过设计一系列实验探究在 TIMS 上使用单 Ta 带对样品 Ca 同位素进行测试时,样品中不同 Ca/Sr 比值对测试结果的影响。

1 实验部分

1.1 实验样品制备

本实验所选用的样品是 IAPSO 大西洋标准海水(以下简称“海水”)。因为海水是广泛使用的标准样品,并且本实验室长期监控海水的 Ca 同位素组成,有准确的 Ca 同位素值范围,便于进行对比研究。海水中 Ca/Sr 比值(根据已知的 IAPSO 大西洋海水中 Ca、Sr 的浓度分别为 $412\ \mu\text{g/g}$ 、 $7.9\ \mu\text{g/g}$)为 52。为研究不同 Ca/Sr 比值对 TIMS 进行 Ca 同位素测试结果的影响,需要在化学分离前添加一定量的 Sr 元素单标溶液(在 ICP-AES 上测试其中的 Ca 元素含量,结果显示,该溶液中的 Ca 元素含量很少,可以忽略不计)。

分别提取 13 份含有 $50\ \mu\text{g}$ Ca 元素的海水

于 Savillex 公司生产的 7 mL 杯子中,然后分别添加 0.904 mL 浓度为 $10\ \mu\text{g/g}$ 的 Sr 单标溶液,使得样品中的 Ca/Sr 比值为 5。在化学分离前,向每份样品中分别添加 0.3 g ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂,然后置于 $110\ ^\circ\text{C}$ 电热板上蒸干,以备化学分离。

为了监控整个分析过程中的杂质引入,在 Savillex 公司生产的 7 mL 杯子中添加 0.05 g ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂作为空白样品,与其他样品一起进行化学分离。

因为要在化学分离过程中获取不同 Ca/Sr 比值的样品,首先需要标定 Sr 的淋洗曲线,根据刘峪菲等^[17]建立的 Ca 元素化学分离流程,采用装有 1 mL AG MP-50(100~200 目)树脂的 Savillex PFA 微柱作为离子交换柱,样品上柱后,用 1.6 mol/L HCl 淋洗,其中 Ca 元素的接收区间为 18~44 mL。接取 Ca 元素后,再使用 34 mL 3.0 mol/L HCl 进行 Sr 元素的淋洗。在整个淋洗过程中,淋洗溶液每 1 mL 接取 1 次,然后使用 ICP-AES 标定该淋洗曲线,示于图 1。

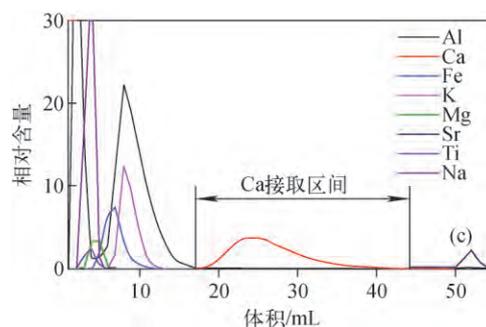


图 1 Ca 与 Sr 化学分离的淋洗曲线图

Fig. 1 Elution curves of chemical separation for Ca and Sr

1.2 不同 Ca/Sr 比值样品的制备

为了获取不同 Ca/Sr 比值的样品,选取 10 份准备好的海水样品进行化学分离,依次编号为 Z-1、Z-2、Z-3……Z-10。根据所获得的淋洗曲线,在接取 Ca 元素后,再分别接取不同体积的含 Sr 淋洗溶液。为了准确地确定样品中 Ca/Sr 比值,取出约 1/3 体积的淋洗溶液进行 ICP-AES 测定,样品中 Ca/Sr 比值列于表 1。

表1 实验样品的 Ca/Sr 比值及其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 测试结果Table 1 Ca/Sr ratios and $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values of the samples

样品编号 Sample No.	Ca/Sr 比值 Ca/Sr ratios	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	样品编号 Sample No.	Ca/Sr 比值 Ca/Sr ratios	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	样品编号 Sample No.	Ca/Sr 比值 Ca/Sr ratios	$\delta^{44/40}\text{Ca}$
Z-1	14.4	1.86	Z-6	7.8	1.81	Z-11	—	1.87
Z-2	8.9	1.80	Z-7	6.5	1.83	Z-12	—	1.77
Z-3	7.8	1.72	Z-8	6.1	1.81	Z-13	—	1.72
Z-4	7.5	1.81	Z-9	5.5	1.81			
Z-5	6.5	1.86	Z-10	5.5	1.88			

注:1) 由于实验存在系统误差,表中给出的 Ca/Sr 比值只是近似值;

2) Z-1、Z-2、Z-3……Z-10 是在接取了 Ca 淋洗液后分别接取不同用量的 Sr 淋洗液;Z-11、Z-12、Z-13 是只接取 Ca 淋洗液,因而不列出淋洗液中的 Ca/Sr 比值;

3) 本实验全流程空白测试结果中的 Ca 含量为 65 ng;

4) 本实验数据是以 NIST SRM 915a 为标准物质换算而得的

其余溶液在 110 °C 电热板上蒸干,用于 TIMS 进行 Ca 同位素的测试。为了与上述 10 份样品对比,其他 3 份样品在化学分离时只接取 Ca 的淋洗溶液,依次编号为 Z-11、Z-12、Z-13。

1.3 质谱测定

本实验测试是在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的热电离质谱(Triton TIMS)上进行的。

实验所使用的单 Ta 带(纯度为 99.995%)先用去气装置进行去气(4.5 A, 30 min),以减少 Ca 同位素分析过程中可能存在的干扰元素背景值。每次测试 Ca 的上样量为 5~10 μg ,在点样时,向每个样品上添加 1 μL 10% H_3PO_4 作为激发剂以增强测试过程中信号的稳定程度,从而实现 Ca 同位素的稳定测定。

TIMS 测试 Ca 同位素时设置了 1 个杯结构系列: ^{40}Ca 、 ^{41}K 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 以及 ^{44}Ca ,能够在同一时间内对不同的 Ca 同位素进行测定。设置积分时间和死时间均为 4 s,设定 16 个 block, 13 个 cycle。另外,在每组测定完成后轮流交换法拉第杯之间的放大器以减少增益效应^[18]。

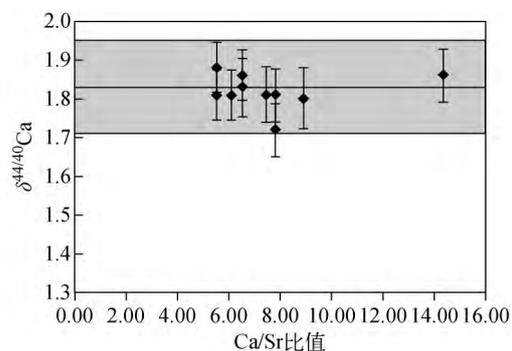
使用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂法对 Ca 同位素在化学分离以及仪器分析过程中产生的同位素分馏进行校正^[22],从而获取样品真实的 Ca 同位素组成信息。

2 结果与讨论

本实验的全流程空白 Ca 为 65 ng,占分析

总量的 1.3‰,认为对 Ca 同位素的测定结果在误差范围内没有影响。

TIMS 测定结果显示:Z-1、Z-2、Z-3、……Z-10 的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值从 1.72 变化至 1.88,平均值为 1.82 ± 0.09 ,且 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 Ca/Sr 比值之间不存在相关性,示于图 2;Z-11、Z-12 与 Z-13 的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值分别为 1.87、1.77、1.72,平均值为 1.79 ± 0.15 ,这与本实验室长期测定的 IAPSO 海水 Ca 同位素组成 (1.83 ± 0.12 (2SD, $n=85$)) 在误差范围内一致。TIMS 测定的不同 Ca/Sr 比值海水样品与不含 Sr 元素海水样品的 Ca 同



注:1) 本实验室长期以来对 IAPSO 海水的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 测试结果为 1.83 ± 0.12 (2SD, $n=85$),

图中阴影区域为测试结果的变化范围;

2) 图中给出的数据精度为实验测得的内精度

图2 不同 Ca/Sr 比值的海水样品的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 测试结果

Fig. 2 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ value of seawater samples containing different Ca/Sr ratios

位素组成在误差范围内一致。

实验结果表明,在 TIMS 测定过程中,当 $\text{Ca}/\text{Sr}>5$ 时, Sr 元素对 Ca 元素的干扰有限。虽然 $^{88}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{86}\text{Sr}^{2+}$ 、 $^{84}\text{Sr}^{2+}$ 分别对 $^{44}\text{Ca}^+$ 、 $^{43}\text{Ca}^+$ 、 $^{42}\text{Ca}^+$ 的测定产生干扰,但是使用单 Ta 带进行 TIMS 测定时, Sr 的激发温度约为 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$, 而 Ca 的激发温度约为 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 。因此可推断在 Ca 同位素测试过程中,大量 Sr 元素在前期升温过程中已经激发,从而对 Ca 同位素的干扰有限。使用单 Ta 带搭载样品进行 Ca 同位素测定时,在点样加热过程中, Ta 可与空气中的 O_2 发生化学反应生成 Ta_2O_5 , Ta_2O_5 通常是 Sr 的激发剂。在点样过程中,对于载有样品的 Ta 带在加热发红时,持续时间比较短(10~15 s),对 Sr 的激发作用有限。另外, TIMS 相比于 MC-ICP-MS 的电离效率低,进一步限制了 Sr 对 Ca 同位素测定的干扰。

一些常用的不同岩性地质标样中 Ca、Sr 元素含量以及相应的 Ca/Sr 比值列于附表 1,其中 Ca/Sr 最小值为 23.45,大于本实验中 Ca/Sr 最大值 14.4。Ca 是主量元素, Sr 是微量元素,通常地质样品中 Ca/Sr 比值都很高,即 Sr 相较于 Ca 含量很低,本实验设计的样品比常用的地质标样 Ca/Sr 比值低,说明 Sr 相对含量略高,理论上对 Ca 的测定影响更加明显。而本实验所设计的如上情况下(Sr 相对含量略高)的海水样品中的 Ca 同位素组成并没有明显变化。由此推测,对于大部分 $\text{Ca}/\text{Sr}>5$ 的地质样品,使用 Ta 单带在 TIMS 上进行 Ca 同位素分析测试时,即使没有实现 Ca 与 Sr 的完全分离,也不会影响 Ca 同位素的测定结果。此外,可以考虑优化 Ca 元素的化学分离流程,即在洗去 Ca 元素之前的 Mg、Fe、Al、K 等干扰元素之后,直接使用 $3.0\ \text{mol/L}$ HCl 淋洗,即使少量的 Sr 落入 Ca 的接收区间,在 TIMS 测定过程中仍可以获得样品真实的 Ca 同位素信息。

3 结论

使用 Ta 单带在 TIMS 上测试含有不同 Ca/Sr 比值的海水样品,其 Ca 同位素组成与本实验室长期以来对海水标样的 Ca 同位素测试结果的变化范围一致,且样品的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 Ca/Sr 比值之间不存在相关性。这说明在当前测

定条件下,即使 Ca 与 Sr 未能实现完全分离, Sr 对 Ca 同位素测定的干扰也是有限的,仍可以获得样品真实的 Ca 同位素组成。对于大多数 $\text{Ca}/\text{Sr}>5$ 的地质样品,在进行 Ca 元素的化学分离时,还可以考虑优化化学分离流程,即适当增加淋洗酸的浓度,从而改善峰型并且节省化学分离流程所需的时间。

致谢:感谢康晋霆、王希杰以及王桂琴老师在实验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 李亮,蒋少涌. 钙同位素地球化学研究进展[J]. 中国地质, 2008, 35(6): 1 088-1 100.
LI Liang, JIANG Shaoyong. Advance in calcium isotope geochemistry[J]. Geol China, 2008, 35(6): 1 088-1 100(in Chinese).
- [2] RUSSELL W A, PAPANASTASSIOU D A, TOMBRELLO T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(8): 1 075-1 090.
- [3] HUANG S C, FARKAS J, JACOBSEN S B. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(17): 4 987-4 997.
- [4] KANG J T, ZHU H L, LIU Y F, et al. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 174: 335-344.
- [5] ZHU H L, LING M X, ZHANG Z F, et al. Calcium isotopic constraints on the genesis of the Bayan Obo Deposit[C]. AGU Fall Meeting Abstracts, 2013.
- [6] DELARROCHA C L, DEPAOLO D J. Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic[J]. Science, 2000, 289(5 482): 1 176-1 178.
- [7] GRIFFITH E M, PAYTAN A, CALDEIRA K, et al. A dynamic marine calcium cycle during the past 28 million years[J]. Science, 2008, 322(5 908): 1 671-1 674.
- [8] FARKAŠ J, BÖHM F, WALLMANN K, et al. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: implications for chemical evolution of seawater

- and its causative mechanisms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(21): 5 117-5 134.
- [9] FARKAŠ J, BUHL D, BLENKINSOP J, et al. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: evidence from $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of marine skeletal carbonates[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 253(1): 96-111.
- [10] GUSSONE N, EISENHAUER A, HEUSER A, et al. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (7): 1 375-1 382.
- [11] SCHMITT A D, CHABAUX F, STILLE P. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213 (3/4): 503-518.
- [12] HUANG S C, FARKAS J, YU G, et al. Calcium isotopic ratios and rare earth element abundances in refractory inclusions from the Allende CV3 chondrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77(1): 252-265.
- [13] SIMON J I, DEPAOLO D J. Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 289(3/4): 457-466.
- [14] SIMON J I, DEPAOLO D J, MOYNIER F. Calcium isotope composition of meteorites, Earth, and Mars[J]. *The Astrophysical Journal*, 2009, 702(1): 707-715.
- [15] VALDES M C, MOREIRA M, FORIEL J, et al. The nature of Earth's building blocks as revealed by calcium isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 394: 135-145.
- [16] FANTLE M S, TIPPER E T. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: implications for development of a Ca isotope proxy[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 129 (129): 148-177.
- [17] 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 等. 钙同位素化学分离方法研究[J]. *地球化学*, 2015, 44(5): 469-476. LIU Yufei, ZHU Hongli, LIU Fang, et al. Methodological study of chemical separation of calcium for TIMS measurements[J]. *Geochimica*, 2015, 44(5): 469-476(in Chinese).
- [18] ZHU H L, ZHANG Z F, WANG G Q, et al. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(2): 185-194.
- [19] HALICZ L, GALY A, BELSHAW N S, et al. High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(12): 1 835-1 838.
- [20] SIME N G, CHRISTINA L, GALY A. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 232(1/2): 51-66.
- [21] HEUSER A, EISENHAUER A, GUSSONE N, et al. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 220(3): 385-397.
- [22] 刘芳, 祝红丽, 谭德灿, 等. 钙同位素热电离质谱 (TIMS)测定过程中双稀释剂的选择[J]. *质谱学报*, 2016, 37(4): 310-318. LIU Fang, ZHU Hongli, TAN Decan, et al. Optimization of calcium double-spike on measuring calcium isotopic compositions by thermal ionisation mass spectrometry (TIMS)[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2016, 37 (4): 310-318(in Chinese).

附表 1 常用地质标样中Ca、Sr含量统计
Attached table 1 Content statistical of commonly used geological samples of Ca, Sr

标样 Standard sample	岩性 Lithology	Ca/($\mu\text{g/g}$)	Sr/($\mu\text{g/g}$)	Ca/Sr 比值 Ca/Sr ratios	标样 Standard sample	岩性 Lithology	Ca/($\mu\text{g/g}$)	Sr/($\mu\text{g/g}$)	Ca/Sr 比值 Ca/Sr ratios
AGV-1	安山岩	35286	660	53	NOD-P-1	锰结核	22400	649-678	33
AGV-2	安山岩	37143	661	56	NOD-A-1	锰结核	107750-114000	1467-2087	52
ATT-1	黏土矿物	12200	70	174	PCC-1	橄榄岩	3571-4007	0.32-1	3571
BCR-1	玄武岩	50857	334	152	QLO-1	安粗岩	21500-28071	321-358	60
BCR-2	玄武岩	50857	340	150	RGM-1	流纹岩	7929-9643	96.15-116	68
BHVO-1	玄武岩	81429	396	206	RGM-2	流纹岩	8929-9643	102-116	77
BHVO-2	玄武岩	81429	396	206	SBC-1	页岩	22643	164	138
COQ-1	碳酸盐岩	346786	12000	29	SCO-1	页岩	17277-19400	159-179	97
DTS-1	纯橄榄岩	857-1286	0-1	857	SDC-1	云母片岩	10214	171-186	55
DTS-2	纯橄榄岩	786	0.534	1471	SGR-1	页岩	57429	381-403	142
DTS-2B	纯橄榄岩	857	0.538	1593	SGR-1b	页岩	52070	413	126
G-1	花岗岩	9643	248	39	TLM-1	石英闪长岩	47643-47714	307-455	105
G-2	花岗岩	13500-14286	435-546	23	TLM	安粗岩	46214	782	59
GSP-1	花岗闪长岩	14429-14714	194-243	59	W-1	辉绿岩	78500	186	422
GSP-2	花岗闪长岩	11000-15000	209-259	42	W-2	辉绿岩	77571	196	396
MAG-1	海积淤泥	8929-13214	129-148	60	W-2A	辉绿岩	77000-79071	189-202	379

注: 1) 表中地质标样的Ca、Sr含量引自 <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>;
2) 当给出的含量在一定的变化范围时, 取Ca的最小值, Sr的最大值计算Ca/Sr比值