

飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱准确分析地质样品中的铅同位素组成

袁洪林*, 陈开运, 包志安, 宗春蕾, 戴梦宁, 范超, 殷琮

西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069

* 联系人, E-mail: sklcd@nwu.edu.cn

2013-01-11 收稿, 2013-02-18 接受, 2013-08-21 网络版发表

国家自然科学基金(40973011)和科技部国家重点实验室自主研究重点课题(CJ11070)资助

摘要 开发了利用飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱(fLA-MC-ICPMS)微区原位分析以铜为基体的金属、硅酸盐玻璃及长石等中的铅同位素组成的方法. 研究发现中国国家标准物质研究中心研制的以铜为基体的标准样品 GBW02137(青铜)中 Pb 同位素组成均一 ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.9661\pm 0.0005$ (2 s), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.5770\pm 0.0002$ (2 s), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.7462\pm 0.0002$ (2 s)), 可作为原位微区分析黄铜矿、古钱币等含铜基体样品中 Pb 同位素组成的外部标准物质和监控样品(QC), 为矿床成因研究提供原位微区的 Pb 同位素地球化学制约, 亦可为利用古钱币、青铜器等中的 Pb 同位素来研究矿料来源、古代工艺、文化交流等. 利用本研究建立的方法对 NIST(NIST SRM 610, 612, 614), USGS(BHVO-2G, BCR-2G, GSD-1G)和 MPI-DING (GOR132-G, KL2-G, T1-G, StHs60/80-G))标准玻璃中 Pb 同位素组成进行了准确测定, 结果与参考值在 2 s 误差范围内完全一致. 此外, 利用本研究的方法对高温炉合成的长石熔融玻璃进行了 Pb 同位素微区分析, 结果与化学法在误差范围内吻合.

关键词

铅同位素
飞秒激光剥蚀
多接收等离子体质谱
硅酸盐玻璃
长石
铜基体样品

铅同位素组成在地球科学、环境科学等诸多研究中具有重要的示踪意义^[1~5]. 传统的铅同位素组成分析方法是采用化学法整体溶样后利用热电离质谱(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)分析得到全岩样品或矿物总体的铅同位素组成. 多接收等离子体质谱(multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICPMS)是继热电离质谱后可以进行同位素准确快速分析的技术^[6~9]. 除继承了 TIMS 的多接收检测器同时分析特性以外, 还具有等离子体(ICP)的高温高电离效率特性, 因而该技术同时具有 TIMS 的多同位素同时检测能力和 ICP 在普通大气环境下高电离效率, 即可以实现在大气环境中通过溶液进样或固体样品直接进样(如激光剥蚀

技术)对同位素的高精度快速分析^[10]. 而 MC-ICPMS 对 Pb 同位素测定的质量分馏效应则可通过与 Pb 质量数接近的 Tl 来校正, 这种校正结果与利用同位素稀释法 TIMS 得到的结果误差范围内一致^[7,8,11~18].

基于激光剥蚀技术实现微区采样后输送剥蚀的气溶胶至 MC-ICPMS 进行原位分析的 LA-MC-ICPMS 技术近年来受到了广泛关注和应用. 然而, 该技术受到激光剥蚀和传输过程的元素分馏效应及质谱分析中的质量歧视效应的影响而难以直接得到准确的 Pb 同位素组成, 对激光参数(波长、脉冲宽度、频率、能量等)、载气(He/Ar 及微量 N₂)、ICP-MS 等的条件优化可有效降低元素分馏效应, 而质谱的质量歧视效应可引入 Tl 干气溶胶校正. 尽管

引用格式: 袁洪林, 陈开运, 包志安, 等. 飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱准确分析地质样品中的铅同位素组成. 科学通报, 2013, 58: 3440-3449

英文版见: Yuan H L, Chen K Y, Bao Z A, et al. Determination of lead isotope compositions of geological samples using femtosecond laser ablation MC-ICPMS. Chin Sci Bull, 2013, 58: 3914-3921, doi: 10.1007/s11434-013-5804-4

MC-ICPMS 对 Tl 与 Pb 的质量歧视程度不同, 即同时进入质谱的 Tl 和 Pb 的质量歧视因子有轻微的差别, 但在同一次分析中二者的质量歧视因子基本不变^[7,8,11], 因而进一步校正 Tl 和 Pb 质量歧视因子后得到的 Pb 同位素比值与同位素稀释法 TIMS 结果吻合. 飞秒激光剥蚀技术是近年来激光剥蚀技术发展的最新进展, 已有研究表明该技术可有效降低激光剥蚀过程产生的元素分馏效应和基体效应, 已将该技术用于包裹体、矿物、玻璃、合金等样品的 Pb 同位素组成分析^[3,10,19-30].

本研究探讨了利用飞秒激光剥蚀技术 (fLA) 与 MC-ICPMS 及膜去溶装置联机进行原位微区准确分析矿物 Pb 同位素组成. 研究内容包括激光剥蚀的条件、载气、质量分馏校正方法等. 并对部分中国国家标准物质研究中心研制的以铜为基体的标准样品进行了分析, 寻找可用于分析硫化物矿物、金属样品等中 Pb 同位素组成的外部标准物质; 利用所建立方法对国际上常用的硅酸盐标准玻璃(包括 NIST, USGS, MPI-DING, CGSG 玻璃)^[7,31-35] 进行了 Pb 同位素组成分析; 并利用高温炉合成了长石玻璃以作为长石中 Pb 同位素组成分析的外标准物质和分析数据质量监控样品.

1 实验部分

1.1 试剂与样品

实验用水是 $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ 的高纯水 (Millipore Element, Millipore Corporation, USA); HCl, HNO₃, HBr, HF 是优级纯酸经过亚沸蒸馏 2 次后得到; Pb 同位素标准溶液是 NIST SRM981, Tl 同位素标准溶液是 NIST SRM997. Ar 和 He 气均是高纯气体(纯度优于 99.9995%).

研究中共分析了 14 种国际标准玻璃样品(包括 NIST 玻璃(SRM 610, 612, 614)、USGS 玻璃(BHVO-2G, BCR-2G, GSD-1G)、MPI-DING 玻璃(GOR132-G, KL2-G, T1-G, StHs60/80-G)和 CGSG 玻璃(CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4, CGSG-5)), 15 种中国国家标准物质研究中心研制的以铜为基体的标准样品(包括黄铜 (BY1902-4, GBW(E)020012, GBW(E)020014a, BYG1902-3, GBW(E)020013)、青铜(GBW-02137, GBW02138, GBW02139, GBW02140)、铝青铜(GBW02118, GBW02117)、锌白铜 (GBW(E)020032)、锡青铜(QZSn3-12-5)及铅黄铜(GBW02116,

ZBY9031)), 以及 1 件采自河北秦皇岛钾长石矿新鲜钾长石.

样品靶按照如下步骤制备: 将样品待分析的一面粘于贴与载玻片上的双面胶带上, 以一直径为 16 mm 的 PVC 环(高度 8 mm, 内径 16 mm)套于样品四周并粘在双面胶带上, 倒入按一定比例混好固化剂和树脂的环氧树脂, 置于电热板或烘箱中直至固化. 后去除载玻片并抛光样品表面, 最后利用酒精、高纯水、2% HNO₃ 清洗整个样品靶以去除可能存在的污染.

1.2 分析仪器

本研究所有实验是在西北大学大陆动力学国家重点实验室进行. 同位素分析采用多接收等离子体质谱 (Nu Plasma II MC-ICPMS), 该设备是 Nu Instrument 公司的最新一代双聚焦多接收等离子体质谱仪, 具有 16 个法拉第杯 (Faraday Cup) 和 5 个全尺寸不连续打拿级电子倍增器 (FTP, 其中 2 路具有阻滞过滤器 RPQ). 其专有的 zoom 电子光学透镜系统可实现在不同同位素之间分析时快速切换(只需改变电场而无需改变检测器位置). 膜去溶系统是 Cetac 公司 Aridus IITM, 干气溶胶模式灵敏度的提升 >10 倍, 同时氧化物产率维持在极低的水平 ($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 0.03\%$).

激光剥蚀系统是 ESI 公司的 NWR UP Femto, 该系统是由 Quantronix 公司的钛宝石激光器 Integra-He 和 ESI 公司的飞秒激光传输光路及样品池和观察系统组成. 激光波长是初始激光 795 nm 经过 3 倍频后得到的 263.5 nm, 激光脉冲宽度为 ~130 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), 激光器出口能量 >600 μJ (250 Hz), 样品表面的能量密度可达 10 J/cm^2 . 该系统有 13 个可调的剥蚀斑束 (1~65 μm), 样品池系统是目前主流的双室系统, 其内室体积约为 1.6 cm^3 , 本实验中将其进一步改造成锥形(上表面盖有 0.3 mm 厚的玻璃窗)使得其有效体积 < 0.5 cm^3 , 以进一步提高激光剥蚀气溶胶的搬运速度和减少样品间污染的可能性. 所有仪器参数见表 1.

1.3 分析方法

飞秒激光分析之前需经过 >1 h 的稳定时间, 并提前装载好样品靶(样品池可同时装载 15 个靶), 经过抽真空后 3 次后充入载气(高纯 He 气)并保持 1 L/min 的流速冲洗样品池和所有气路通道. 为维持

表1 飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱仪参数

物理量	参数
多接收等离子体质谱: Nu Plasma II MC-ICPMS	
冷却气	17 L/min Ar
辅助气	0.8 L/min Ar
雾化气	0.25 L/min Ar
RF 功率	1300 W
加速电压	6010 V
锥	Ni, 1.1 mm 采样锥, 0.8 mm 截取锥
灵敏度	干等离子体 600 V/ppm(Pb _{total})
积分时间 ^{a)}	SN: 30 s 空白+500 s 信号, 静态模式 LA: 0.2 s/点, 30 s 空白+50 s 信号, TRA
膜去溶: Aridus II Desolvation Nebulizer System	
膜温度	160°C
雾室温度	110°C
吹扫气	3.25 L/min Ar
热气流	25 psi Ar
样品提升流速	100 μL/min, PFA 雾化器
飞秒激光剥蚀系统: ESI UP Femto 266 nm fs laser system	
激光型号	Quantrunix Integra-HE Ti: sapphire 3rd harmonic
输出波长	266 nm
激光束轮廓	>95% fit to Gaussian
光束直径	1.0 mm
激光脉冲宽度	130 fs @800 nm
输出能量	>600 μJ
能量密度	6 J/cm ²
剥蚀斑束	1~65 μm
激光频率	1~50, 125, 250 Hz
样品池	双室设计, 小室体积<0.5 cm ³
载气	He, 0.9 L/min

a) SN, 溶液雾化进样; LA, 激光剥蚀进样; TRA, 瞬时信号分析

飞秒激光光路中的光学镜片, 系统中 24 h 通入 2 L/min 的 N₂ 气. 激光剥蚀中的能量设置为 6 J/cm². NIST SRM 610 和青铜的激光剥蚀坑见图 1. 激光斑束在小斑径时激光束发生了严重的变形, 如 2 μm 的斑束成了椭圆形, 短轴为 2 μm, 而长轴为 5 μm(图 1(a)); 5 μm 的斑束仍旧为椭圆形, 但基本接近预设尺寸, 长短轴分别为 8 和 5 μm(图 1(b)); 当激光斑束大于 10 μm 时, 束斑质量基本为圆形, 45 μm 的斑束基本为圆形, 形变仅为 4.4%(图 1(c)), 且样品剥蚀坑中央部位有少量物质没有被剥蚀. 可能与仪器的光路设计将剥蚀焦面设于焦点下方所致; 而飞秒激光对于金属样品则能够有效剥蚀(图 1(d)). 采用小斑束时的变形是由激光衍射引起, 而斑束大于 10 μm 时则与光阑系统中光圈的制作质量有关. 实际应用中激光

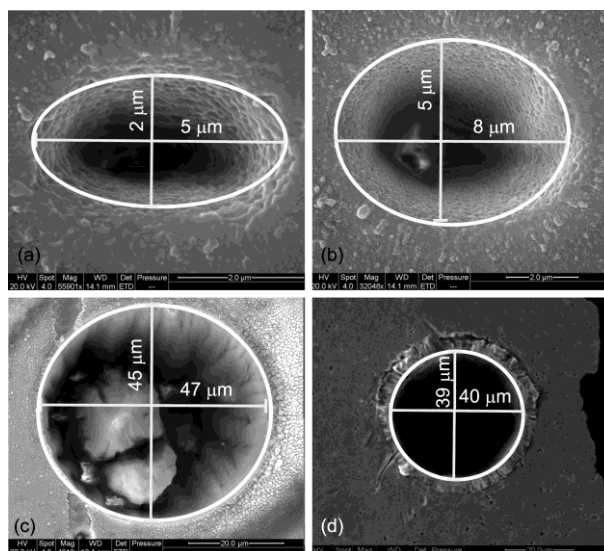


图1 激光剥蚀坑的扫描电子显微镜图像

(a)~(c) NIST SRM610, 预设剥蚀斑束分别为 2, 5, 45 μm; (d) 青铜, 预设剥蚀斑束为 40 μm

的剥蚀斑束通常均大于 10 μm(钻石的 U-Pb 定年通常 20~30 μm, 矿物的微区分析则通常大于 30 μm). 因此, 此种情况下激光光阑的影响不大, 但对于高空间分辨率的分析时(小于 10 μm 的环带分析或包裹体分析)则需要注意激光剥蚀坑的实际形状, 以免激光剥蚀位置与预设值存在偏差.

多接收等离子体质谱开机点火后稳定 30 min, 然后利用膜去溶 Aridus II PFA 微量雾化器(100 μL/min)通入 Pb 标准溶液(NIST SRM981)和 Tl 标准溶液(NIST SRM997)调试仪器. 仪器的连接示意图见图 2. 分析中采集的同位素分别为 ²⁰²Hg, ²⁰³Tl, ²⁰⁴Pb+Hg, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb, 法拉第杯前置放大器电阻为 10¹¹ Ω, 杯结构安排见表 2. 研究中 Pb 和 Hg(²⁰⁴Hg 为同量异位素, 会干扰 ²⁰⁴Pb 而影响 Pb 同位素组成的准确测定, 可通过监控 ²⁰²Hg 扣除 Hg 在 204 质量数处的干扰: ²⁰⁴Hg/²⁰²Hg=0.229883)的背景分别为 10 ng/L 和 20 pg/L, 均在法拉第杯的背景值范围内, 不影响样品中微克级别 Pb 同位素的测定. Pb 的质量歧视效应则通过与 Pb 同时分析的 Tl(利用 Aridus 加入, 在进入炬管前与激光剥蚀的气溶胶混合). 仪器按照灵敏度高、氧化物产率低、二价离子产率低、同位素比值准确且稳定的目标优化完成后, 关闭截取锥后的隔离阀, 进行前置放大器的校正. 在整个分析过程中 Tl 溶液持续通过 Aridus 进样, 即使在扫描空

表 2 MC-ICPMS 分析 Hg-Tl-Pb 同位素的法拉第杯杯结构^{a)}

法拉第杯	F13	F12	F11	F10	F9	F8	F7	F6	F5
相对位置	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
质量数	200	201	202	203	204	205	206	207	208
同位素	²⁰⁰ Hg	²⁰¹ Hg	²⁰² Hg	²⁰³ Tl	²⁰⁴ Hg+ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb

a) 位置 0 处为中心杯

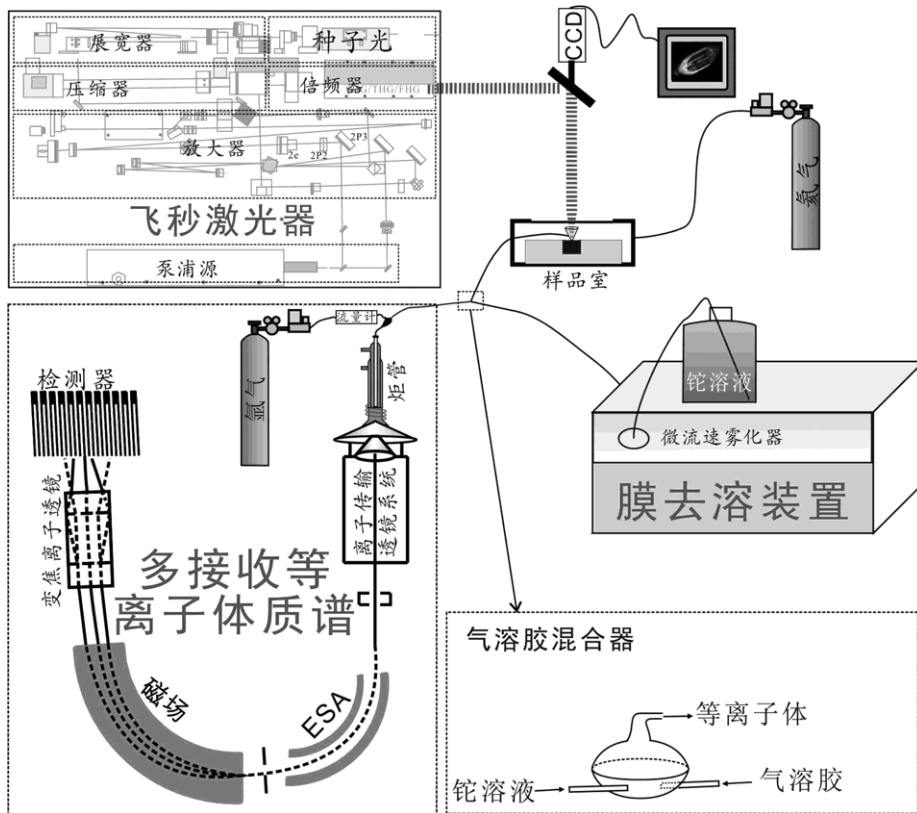


图 2 飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱及膜去溶装置的仪器连接示意图

激光剥蚀的气溶胶与通过 Aridus 引入的 Tl 干气溶胶在进入炬管前经过混合匀化装置(自制)混匀后进入 ICP

白信号时也是如此, 以避免 Aridus 在 Tl 溶液和洗液中来回切换时导致信号不稳定和降低效率(Tl 溶液的切换将使得分析效率降低 3 倍. 将 Tl 信号用洗液洗至背景约耗费 60~100 s, 而将 Tl 溶液引入至稳定信号样需要 60~100 s, 而分析信号的总时间是 30 s 空白+40~60 s 样品测定). 此外, 激光气溶胶进入 ICP 时导致仪器信号(Tl 的灵敏度)降低^[10], 这种信号的降低是由于 ICP 的负载突然变化引起, 对 Tl 的同位素比值没有影响^[36].

MC-ICPMS 的数据采集采用 TRA 模式 (time-resolved analysis), 积分时间为 0.2 s, 激光在 5 μm/s 的线扫描模式下工作, 每次分析需要 50 s 的剥蚀时间,

即样品分析区域可为一条~200 μm×30 μm 的区域, 或者~80 μm×80 μm 的方块区域. 实际分析中 TRA 信号由 30 s 的信号空白+50 s 样品剥蚀信号组成. Pb 和 Hg 的激光剥蚀信号扣除对应的背景信号, Tl 则需要扣除在分析前采集的实际空白信号. 每间隔 5 个样品分析点分析一次 NIST SRM 610, 以监控分析结果的可靠性.

2 结果与讨论

2.1 校正方法

本研究尝试了 5 种不同的校正方法: (1) 标准-样品交叉法 (standard-sample bracketing technique, SSB),

NIST SRM612 为标准); (2) 依据幂定律以 Tl 的分馏因子来校正 Pb 的分馏因子(假设 $\alpha_{Tl}=\alpha_{Pb}$); (3) 依据幂定律以 Tl 的分馏因子来校正 Pb 的分馏因子(考虑 Tl 和 Pb 的质量分馏差异); (4) 依据指数定律以 Tl 的分馏因子来校正 Pb 的分馏因子(假设 $\alpha_{Tl}=\alpha_{Pb}$); (5) 依据指数定律以 Tl 的分馏因子来校正 Pb 的分馏因子(与方法(3)类似考虑 Tl 和 Pb 的质量分馏差异). 研究表明方法(3)和(5)得到的结果与文献报道的标准样品的值一致, 且方法(3)得到的结果与 GeoRem 参考值^[37]和同位素稀释法 TIMS 分析的结果^[7]在误差范围内吻合(图 3). 因此本文选用方法(3)进行校正. 详细的校正方法讨论见文献[36].

2.2 激光剥蚀条件

激光能量密度对激光剥蚀气溶胶的信号强度有明显的影响, 但由于飞秒激光在传输过程中产生衍射效应, 导致斑束超过 20 μm 时中间部位的能量密度偏低而不能对激光斑束中间部位的样品有效剥蚀, 单点剥蚀时会在剥蚀坑的中央部位形成一个小岛(图 1(c)), 因此能量密度的增大并不能使得分析信号强度持续增强. 我们的研究表明当激光能量密度 > 8 J/cm^2 时, Pb 的信号强度不再增加, 而不同的激光能量密度得到的 Pb 同位素比值与参考值在 2σ 误差范围内完全一致. 同时, 仪器信号的增强使得 Pb 同位素的分析精密度减小. 此外, 激光的频率对 Pb 信号的强度也有着明显的影响, 频率增大(2~250 Hz)时, 剥蚀物质量明显增多, 比值的准确度误差范围内一致, 但比值的精密度则随着频率的增加而减小. 气溶胶的载气选用了 Ar 和 He, 结果表明不同的载气对 MC-ICPMS 仪器的质量歧视效应有明显的影响(20%), He 环境使得仪器的质量歧视因子(exponential law)从 $-1.604(\beta_{Tl, Ar})$ 和 $-1.632(\beta_{Pb, Ar})$ 变为 $-1.337(\beta_{Tl, He})$ 和 $-1.346(\beta_{Pb, He})$, 使得分析结果更加接近于真值. 详细的仪器条件实验讨论部分参考文献[36].

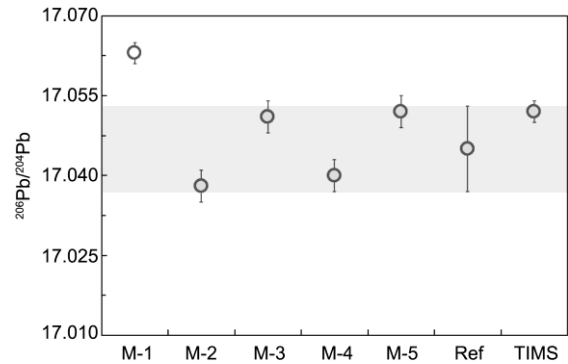


图 3 不同校正方法得到的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值与参考值对比图 M-1~M-5 为不同校正方法; Ref, 参考值引自文献[37]; TIMS, 参考值引自文献[7]

2.3 铜基体样品的分析结果

选购的标准样品主要以铜为主要基体的标准物质(铜含量为 60%~85%), 并含有不同含量的 Pb(0.017%~17.62%). 选购的 15 种候选样品中有黄铜、青铜、铝青铜、锌白铜、锡青铜、铅黄铜六大类(见表 3), 由于所购样品均为碎屑状和颗粒状, 故样品需按照上文所述方法制靶.

对表 3 中的所有样品均采用 40 μm 的剥蚀斑束, 5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 的线扫描, 5 Hz 的激光剥蚀频率分析 4 个点, 4 组数据的相对精密度(RSD)比较见图 4. RSD 较小的样品即 Pb 同位素组成均一的样品分别为青铜(CUPB12, 13, 15, 14)、锡青铜(CUPB9)、铅黄铜(CUPB6, 7)和黄铜(CUPB1). 其中 RSD 最小的样品为 CUPB12 号, 即 GBW02137. 为得到准确的 Pb 同位素组成, 并验证激光剥蚀微区分析得到的 Pb 同位素组成的准确性, 本研究采用化学方法对 CUPB12~15 样品进行了分析, 化学流程采用高温高压溶样弹溶样 48 h, 后通过离子交换树脂(AG1-X8, BioRad, 200~400 mesh)分离纯化 Pb^[38,39]. 与样品同时分析的还有部分 USGS 标准样品, Pb 同位素组成见表 4. 国际常用的标准样品 NIST 981 和 NOD-A-1 的分析值与

表 3 本研究选购的以铜为基体的标准样品名称及编号

实验编号	标样名称	标样编号	实验编号	标样名称	标样编号	实验编号	标样名称	标样编号
CUPB01	黄铜	BY1902-4	CUPB06	铅黄铜	GBW02116	CUPB11	锌白铜	GBW(E)020032
CUPB02	黄铜	GBW(E)020012	CUPB07	铅黄铜 3#	ZBY9031	CUPB12	青铜	GBW02137
CUPB03	黄铜	GBW(E)020014a	CUPB08	铝青铜	GBW02118	CUPB13	青铜	GBW02138
CUPB04	黄铜	BYG1902-3	CUPB09	锡青铜	ZQSn3-12-5	CUPB14	青铜	GBW02139
CUPB05	黄铜	GBW(E)020013	CUPB10	铝青铜	GBW02117	CUPB15	青铜	GBW02140

表 4 利用化学方法溶样 MC-ICPMS 测定的国际标准样品和铜基体样品中的 Pb 同位素组成^{a)}

	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	
	比值	2 s	比值	2 s	比值	2 s
NIST981	36.7260	0.0007	15.4993	0.0003	16.9456	0.0003
Ref*	36.7265	0.0019	15.5000	0.0006	16.9418	0.0006
AGV-2	38.565	0.001	15.6204	0.0004	18.8826	0.0005
Ref*	38.552	0.010	15.621	0.003	18.873	0.005
NOD-A-1	38.9594	0.0005	15.6859	0.0002	18.9649	0.0002
Ref*	38.956	0.003	15.685	0.001	18.964	0.001
CUPB12	37.9661	0.0005	15.5770	0.0002	17.7462	0.0002
CUPB13	38.1042	0.0008	15.5842	0.0003	17.8452	0.0003
CUPB14	38.1245	0.0005	15.5836	0.0002	17.8739	0.0002
CUPB15	38.2250	0.0006	15.5894	0.0002	17.9513	0.0003

a) T1 校正参数: $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.38890^{[13]}$. *, 参考值引自文献[7]

参考值在误差范围内完全吻合, 而 AGV-2 的测定值却与 Baker 等人^[7]的参考值略有偏差, 但 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的测定值与参考值的相对误差均小于 0.05%.

利用飞秒激光剥蚀原位微区分析铜基体的金属样品得到的 Pb 同位素组成结果见表 5. NIST SRM610 的分析结果与同位素稀释法-TIMS 参考值^[40]在误差范围内一致. 激光原位单点分析得到的结果误差比化学法的误差明显要大近 10 倍, 但准确度不受影响. 对初步选出的 CUPB12~15 样品也进行了详细的 Pb 同位素组成分析, 其中 CUPB12 号样品的激光剥蚀原位分析结果与化学法整体分析的结果误差范围内完全吻合, 进一步检验该样品的均一性, 共进行了 112 次单独分析, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

的加权平均值(表 4)与化学法得到的结果在不确定度(置信度 95.5%)范围内一致. 以 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为例, 4 个样品 CUPB12, 13, 14 和 15 的激光剥蚀分析值与化学法结果的相对误差(RE%)分别为 0.014, 0.024, 0.015 和 0.041, 表明 CUPB12 和 14 样品均具有较为稳定且均一的 Pb 同位素组成, CUPB13 样品均一性略差, 而 CUPB15 的 Pb 同位素组成在化学整体法和微区分析法之间具有较大的差异. 在所有选择的 15 个铜基体样品中, CUPB12(GBW02137)为首选的分析铜为基体的样品中的 Pb 同位素组成的参考物质和质量控制(QC)样品. 另外 CUPB13(GBW02138)也具有较为均一的 Pb 同位素组成, 亦可作为候选的质量控制样品.

2.4 部分国际标准玻璃中 Pb 同位素分析

利用本研究建立的 fLA-MC-ICPMS 原位微区 Pb 同位素分析方法分析了 10 个 Pb 含量从 1.7 μg/g 到 413 μg/g 的标准玻璃 NIST(SRM610, 612, 614), USGS(BHVO-2G, BCR-2G, GSD-1G), MPI-DING (KL2-G, T1-G, GOR132-G, StHs68/80-G)中的 Pb 同位素组成, 结果表明, 本方法结果与参考值在 2 s 误差范围内吻合, 线性拟合系数 R^2 均 ≥ 0.99 (图 5). 利用本方法对 CGSG 玻璃(CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4, CGSG-5)的研究表明, 这些标准玻璃相互之间 Pb 同位素组成差异较大(图 6), 但同一玻璃中的 Pb 同位素组成均一, 可作为硅酸盐玻璃中 Pb 同位素原位微区分析的外部标准和监控样品^[36].

2.5 人工合成长石玻璃中的 Pb 同位素组成

长石是常见的造岩矿物之一, U-Th 含量极低, 新

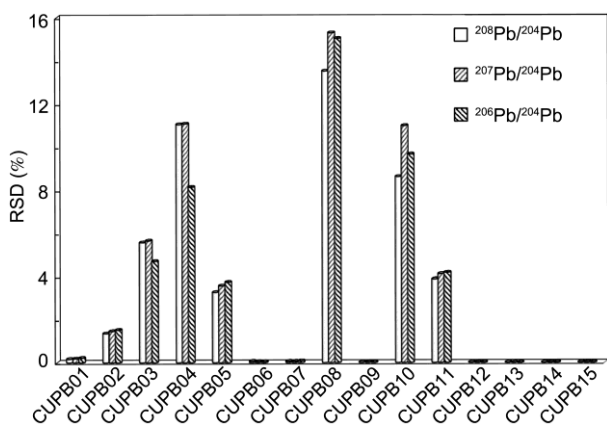


图 4 15 个以铜为基体的标准候选样品中 Pb 同位素比值的相对标准偏差

每个样品分别分析 4 次, 激光剥蚀斑束 40 μm, 线扫描模式(5 μm/s)

表5 利用 fsLA-MC-ICPMS 分析铜基体样品的 Pb 同位素组成^{a)}

	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	
	比值	2 s	比值	2 s	比值	2 s
CUPB12 [♀]	37.9664	0.0004	15.5791	0.0002	17.7466	0.0002
CUPB13	38.107	0.006	15.588	0.002	17.849	0.002
CUPB14	38.123	0.005	15.586	0.002	17.877	0.002
CUPB15	38.115	0.004	15.583	0.001	17.875	0.002
NIST610	36.968	0.007	15.512	0.003	17.051	0.003
Ref*	36.964	0.022	15.504	0.009	17.045	0.008

a) T1 校正参数: ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl = 2.38890. *, NIST SRM 610 参考值引自文献[7,40]. ♀: n = 112

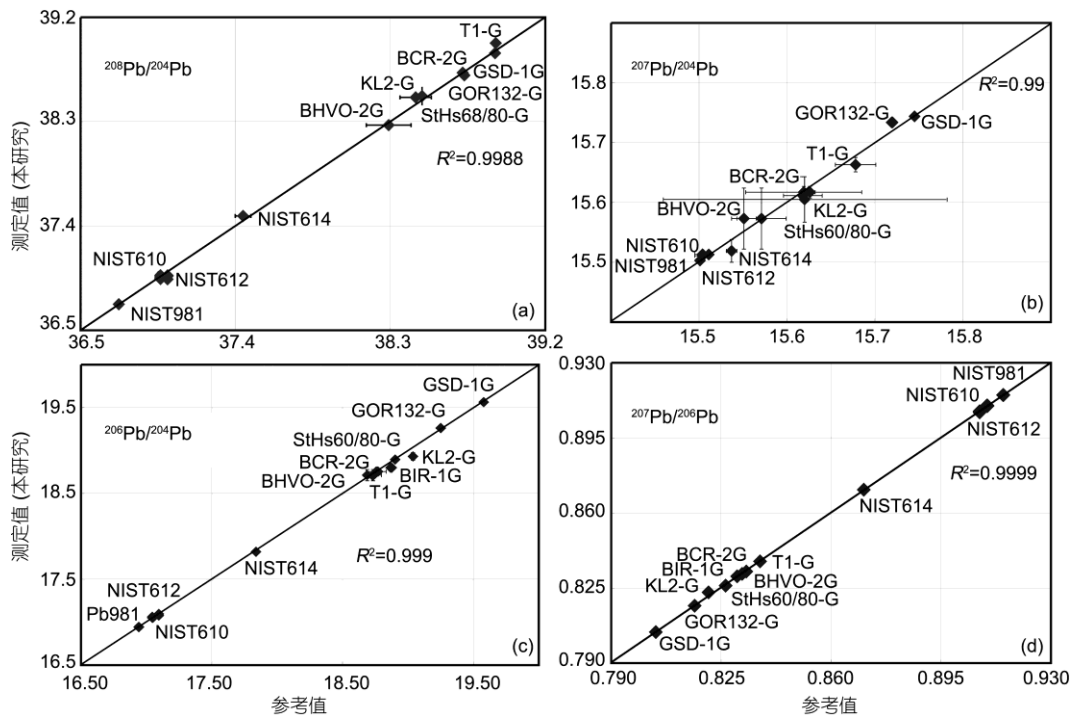


图5 本研究方法分析的部分微区分析国际标准玻璃中的 Pb 同位素比值与参考值线性拟合图
NIST(SRM 610, 612, 614)的 Pb 同位素参考比值引自文献[37], 其他标准玻璃的 Pb 同位素参考值引自 GeoRem 推荐值^[37]

鲜长石中的 Pb 同位素组成可以代表其形成时岩浆中的普通 Pb 同位素组成, 因此开展长石及其他类似特征的矿物中 Pb 同位素组成研究对于示踪岩石和矿床的形成历史, 乃至地球的 Pb 同位素演化均具有重要意义. 由于长石易受后期地质活动的改造, 使得传统

的整体分析方法难以获得有意义的 Pb 同位素组成, 因此, 本研究利用高温炉在 1650 °C 下对研磨至 3000 目且加入不同量 PbSiO₃ 的长石粉末直接熔融后淬火, 得到长石熔融玻璃, 利用激光剥蚀和化学法(同上)分别分析长石玻璃中的 Pb 同位素组成, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb,

表6 人工合成玻璃的 Pb 同位素组成

	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	
	比值	2 s	比值	2 s	比值	2 s
SN	39.8699	0.0006	15.8764	0.0002	20.9090	0.0002
fLA(n=31)	39.8770	0.0016	15.8753	0.0005	20.9066	0.0011

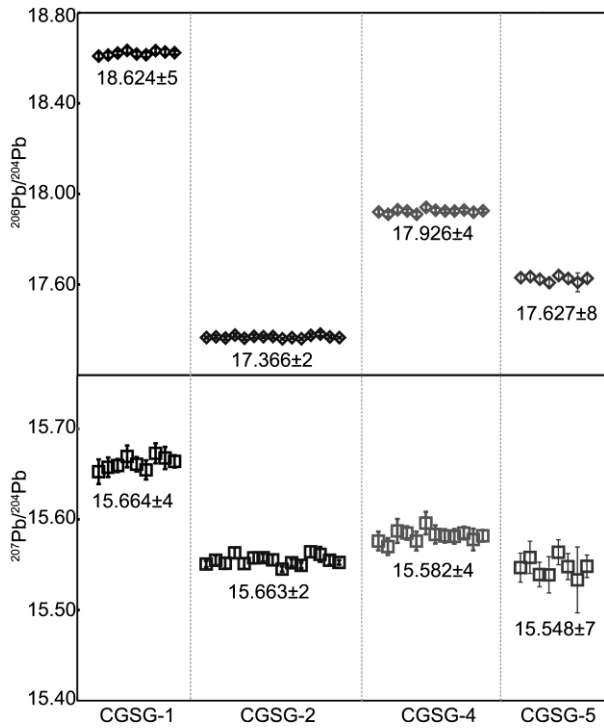


图 6 CGSG 标准玻璃的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 同位素比值分布图
图中误差为 2 s

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的加权平均值(表 6)与化学法结果的相对误差(RE%)分别为 0.018, 0.007 和 0.012. 表明本研究得到的长石玻璃可用于实际分析中的实验室标准以监控长石矿物中的 Pb 同位素组成测定的分析数据质量.

3 结论

利用 fLA-MC-ICPMS 微区分析技术及依据幂定律以 Tl 的分馏因子来校正 Pb 的分馏因子(考虑 Tl 和 Pb 的质量分馏差异)的分析方法可以获得不同基体样品中的 Pb 同位素组成. 利用本方法对 14 个常用的国际标准玻璃中的 Pb 同位素进行了分析, 结果与参考值在 2 s 误差范围内完全吻合, 表明本研究的方法较为可靠. 在 15 个青铜、黄铜等标准物质中发现 GBW02137(青铜)的 Pb 同位素组成均一($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.9661\pm 0.0005(2\text{ s})$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.5770\pm 0.0002(2\text{ s})$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.7462\pm 0.0002(2\text{ s})$), 可以作为实验室标准进行黄铜矿等中 Pb 同位素分析的外部标准样品和分析质量监控样品. 此外, 还人工合成了长石标准玻璃以作为长石矿物中 Pb 同位素组成分析的实验室标准并用来监控分析数据的质量, 可准确获取长石中的 Pb 同位素组成.

致谢 感谢德国马普化学研究所 Jochum K P 博士和国家地质实验测试中心詹秀春博士提供的 MPI-DING 和 CGSG 标准玻璃样品.

参考文献

- Gagnevin D, Daly J S, Waight T E, et al. Pb isotopic zoning of K-feldspar megacrysts determined by Laser Ablation Multi-Collector ICP-MS: Insights into granite petrogenesis. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 1899–1915
- Tyrrell S, Haughton P D W, Daly J S. Drainage reorganization during breakup of Pangea revealed by *in-situ* Pb isotopic analysis of detrital K-feldspar. *Geology*, 2007, 35: 971–974
- Tyrrell S, Haughton P D W, Souders A K, et al. Large-scale, linked drainage systems in the NW European Triassic: Insights from the Pb isotopic composition of detrital K-feldspar. *J Geol Soc London*, 2012, 169: 279–295
- Aleinikoff J N, Muhs D R, Bettis E A, et al. Isotopic evidence for the diversity of late Quaternary loess in Nebraska: Glaciogenic and nonglaciogenic sources. *Geol Soc Am Bull*, 2008, 120: 1362–1377
- Burnett A, Kurtz A C, Brabander D, et al. Dendrochemical record of historical lead contamination sources, wells G&H superfund site, woburn, massachusetts. *J Environ Qual*, 2007, 36: 1488–1494
- Albarede F, Beard B. Analytical methods for Non-traditional Isotopes. In: Rosso J J, ed. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry: Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes*. Washington DC: The Mineralogical Society of America, 2004. 133–152
- Baker J, Peate D, Waight T, et al. Pb isotopic analysis of standards and samples using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS. *Chem Geol*, 2004, 211: 275–303
- Hirata T. Lead isotopic analyses of NIST standard reference materials using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with a modified external correction method for mass discrimination effect. *Analyst*, 1996, 121: 1407–1411

- 9 Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, et al. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 919–940
- 10 Shaheen M, Fryer B J. Improving the analytical capabilities of femtosecond laser ablation multicollector ICP-MS for high precision Pb isotopic analysis: The role of hydrogen and nitrogen. *J Anal Atom Spectrom*, 2010, 25: 1006–1013
- 11 Longerich H P, Fryer B J, Strong D F. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochim Acta B*, 1987, 42: 39–48
- 12 Rehkämper M, Halliday A N. Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination. *Int J Mass Spectrom*, 1998, 181: 123–133
- 13 Thirlwall M F. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normalization. *Chem Geol*, 2002, 184: 255–279
- 14 White W M, Albarède F, Télouk P. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chem Geol*, 2000, 167: 257–270
- 15 Woodhead J. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom*, 2002, 17: 1381–1385
- 16 Rehkämper M, Mezger K. Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: Verification and application of optimized analytical protocols. *J Anal Atom Spectrom*, 2000, 15: 1451–1460
- 17 Belshaw N S, Freedman P A, O’Nions R K, et al. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *Int J Mass Spectrom*, 1998, 181: 51–58
- 18 Ortega G S, Pecheyran C, Berail S, et al. A fit-for purpose procedure for lead isotopic ratio determination in crude oil, asphaltene and kerogen samples by MC-ICPMS. *J Anal Atom Spectrom*, 2012, 27: 1447–1456
- 19 Fernández B, Claverie F, Pêcheyan C, et al. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2007, 26: 951–966
- 20 Koch J, Günther D. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Appl Spectrosc*, 2011, 65: 155–162
- 21 Russo R E, Mao X, Gonzalez J J, et al. Femtosecond laser ablation ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom*, 2002, 17: 1072–1075
- 22 Shaheen M, Gagnon J E, Yang Z, et al. Evaluation of the analytical performance of femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at 785 nm with glass reference materials. *J Anal Atom Spectrom*, 2008, 23: 1610–1621
- 23 Horn I, von Blanckenburg F, Schoenberg R, et al. *In situ* iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 3677–3688
- 24 Steinhöfel G, Horn I, von Blanckenburg F. Matrix-independent Fe isotope ratio determination in silicates using UV femtosecond laser ablation. *Chem Geol*, 2009, 268: 67–73
- 25 Jochum K P, Stoll B, Herwig K, et al. Lead isotope ratio measurements in geological glasses by laser ablation-sector field-ICP mass spectrometry (LA-SF-ICPMS). *Int J Mass Spectrom*, 2005, 242: 281–289
- 26 Pettke T, Oberli F, Audetat A, et al. Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions. *J Anal Atom Spectrom*, 2011, 26: 475–492
- 27 Fontaine G H, Hattendorf B, Bourdon B, et al. Effects of operating conditions and matrix on mass bias in MC-ICPMS. *J Anal Atom Spectrom*, 2009, 24: 637–648
- 28 Souders A K, Sylvester P J. Accuracy and precision of non-matrix-matched calibration for lead isotope ratio measurements of lead-poor minerals by LA-MC-ICPMS. *J Anal Atom Spectrom*, 2010, 25: 975–988
- 29 Resano M, Marzo M P, Alloza R, et al. Laser ablation single-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for lead isotopic analysis to investigate evolution of the Bilbilis mint. *Anal Chim Acta*, 2010, 677: 55–63
- 30 Kemp A I S, Foster G L, Scherstén A, et al. Concurrent Pb-Hf isotope analysis of zircon by laser ablation multi-collector ICP-MS, with implications for the crustal evolution of Greenland and the Himalayas. *Chem Geol*, 2009, 261: 244–260
- 31 Woodhead J D, Hergt J M. Strontium, neodymium and lead isotope analyses of NIST glass certified reference materials: SRM 610, 612, 614. *Geostandard Newslett*, 2001, 25: 261–266
- 32 Jochum K P, Wilson S A, Abouchami W, et al. GSD-1G and MPI-DING reference glasses for *in situ* and bulk isotopic determination. *Geostand Geoanal Res*, 2011, 35: 193–226
- 33 Jochum K P, Pfänder J, Woodhead J D, et al. MPI-DING glasses: New geological reference materials for *in situ* Pb isotope analysis. *Geochem Geophys Geosyst*, 2005, 6: Q10008

- 34 Jochum K P, Willbold M, Raczek I, et al. Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 2005, 29: 285–302
- 35 Hu M-Y, Fan X-T, Stoll B, et al. Preliminary characterisation of new reference materials for microanalysis: Chinese geological standard glasses CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4 and CGSG-5. *Geostand Geoanal Res*, 2011, 35: 235–251
- 36 Chen K Y, Yuan H L, Bao Z A, et al. Accurate and precise *in situ* determination of lead isotope ratios in NIST, USGS, MPI-DING and CGSG reference glasses using femtosecond laser ablation MC-ICPMS. *Geostand Geoanal Res*, 2013, doi: 10.1111/j.1751-908X.2013.00223.x
- 37 Jochum K P, Nohl U, Herwig K, et al. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostand Geoanal Res*, 2005, 29: 333–338
- 38 宗春蕾, 袁洪林, 戴梦宁. 一次溶样分离地质样品中 Pb-Sr-Nd 方法的可行性研究. *岩矿测试*, 2012, 31: 945–949
- 39 张锦丽, 袁洪林, 高山, 等. 地质样品中 Pb 同位素分析的高效酸淋洗流程. *地球科学*, 2008, 33: 46–56
- 40 Jochum K P, Brueckner S M. Reference materials in geoanalytical and environmental research — Review for 2006 and 2007. *Geostand Geoanal Res*, 2008, 32: 405–452