

魏雨秋, 胡雅婷, 周炼, 等. 动态多接收 TIMS 方法高精度测定岩石标准物质的锶同位素组成[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 944-956. doi: 10.15898/j.ykcs.202308020120.

WEI Yuqiu, HU Yating, ZHOU Lian, et al. High Precision Strontium Isotope Measurement of Rock Standard Materials by Multi-dynamic TIMS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 944-956. doi: 10.15898/j.ykcs.202308020120.

## 动态多接收 TIMS 方法高精度测定岩石标准物质的锶同位素组成

魏雨秋, 胡雅婷, 周炼, 胡兆初, 冯兰平\*

(中国地质大学(武汉), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 铷-锶(Rb-Sr)同位素体系的放射性同位素衰变规律可以用于分析成矿物质来源和确定成矿时代, 对于理解矿床的形成过程、确定矿床的成因以及对进一步找矿都具有十分重要的作用。多接收表面热电离质谱(MC-TIMS)是当前地质样品高精度锶同位素组成分析的首选技术, 但法拉第杯之间的杯系数差异严重制约了仪器测量的精确度和准确度。本文采用动态多接收校正方法开展了TIMS的高精度锶同位素分析, 通过蒙特卡洛模拟和实际测量论证了这一方法在提高锶同位素分析精确度和准确度方面的有效性。结果表明, 采用动态多接收校正方法能够有效地消除杯系数的影响, 不仅能确保测量的准确度, 还能提高2~3倍的测量精确度, 实现优于8ppm的仪器长期测试精度。地质样品的化学前处理采用AG 50W-X8树脂和Sr特效树脂两柱可以实现分离。淋洗曲线实验表明该分离流程具有很好的普适性, 全流程空白小于150pg, 锶回收率 $\geq 95\%$ 。采用本方法对13种具有不同岩性和锶含量的国家标准物质进行了高精度锶同位素分析测定, 其中9种为首次报道, 丰富了该系列标样的锶同位素数据库, 为更广泛的地质应用提供有力支撑。

**关键词:** 动态多接收; 多接收表面热电离质谱; 杯系数; 锶同位素; 国家标准物质

**要点:**

- (1) 采用动态多接收校正技术能有效地消除法拉第杯系数衰减的影响。
- (2) 采用动态多接收校正技术的锶同位素测试精度相比传统方法提高2~3倍。
- (3) 精确测定了13种国家标准物质的锶同位素组成, 为不同类型样品的锶同位素测量提供了参考标准。

中图分类号: O614.23; O657.63

文献标识码: A

铷-锶同位素体系是一种典型的同位素地球化学研究体系, 其放射性同位素衰变规律不仅可以用于分析成矿物质来源, 还可以用于确定成矿时代, 对于理解矿床的形成过程、确定矿床的成因以及对进一步找矿都具有十分重要的作用<sup>[1-2]</sup>。地质样品的锶同位素主要采用表面热电离质谱(TIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)进行测量。与MC-ICP-MS相比, TIMS具有很多优势, 例如较小的仪器分馏、较低的多原子干扰和双电荷离子产率、较低的记忆效应和超微量样品消耗<sup>[3-4]</sup>。Li等(2019)<sup>[3]</sup>提出采用一种新型的硅钨酸发射剂可将

锶同位素点样量降低至皮克级。此外, TIMS具有低温、高真空电离环境, 避免了载气Kr(<sup>84</sup>Kr对<sup>84</sup>Sr和<sup>86</sup>Kr对<sup>86</sup>Sr)的干扰, 还能控制灯丝温度烧掉部分铷干扰<sup>[5]</sup>。因此, TIMS一般作为地质样品的高精度锶同位素组成分析的首选技术。

随着质谱技术的发展, 特别是多接收TIMS的出现, 锶同位素的测量精度得到了极大改善, 长期测量精度一般优于20ppm<sup>[3-4, 6]</sup>。这主要是由于多接收模式下每个同位素的离子流都采用独立的法拉第杯接收, 消除了单接收模式存在的时间和分馏漂移<sup>[6-8]</sup>。然而, 接收杯之间的杯系数差异将严重影

收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-09-10; 接受日期: 2023-09-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903003)课题“战略性矿产微区原位分析技术及应用”

第一作者: 魏雨秋, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: yuqiuw98@163.com。

通信作者: 冯兰平, 博士, 副研究员, 主要从事非传统稳定同位素研究。E-mail: lanping@cug.edu.cn。

响比值的准确测量。Miyazaki 等(2016)<sup>[9]</sup>对锶同位素标准物质 NBS987 长期监测中发现,由于杯系数的衰减, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在两年多内从 0.71024 逐渐负偏至 0.71019。Krabbenhöft 等(2009)<sup>[10]</sup>发现锶同位素的测试存在阶段性变化,也与接收杯系数变化有关。Di 等(2021)<sup>[11]</sup>通过锶同位素测量结果推算出 TIMS 在 6 个月内发生高达 150ppm 的杯系数衰减。此外,在其他同位素体系的测量中也广泛发现了多接收杯的杯系数差异影响。例如 Nd、Pb、Ca 和 Ba 等同位素<sup>[7,12-13]</sup>。杯系数的衰减主要源于离子流长期轰击导致的石墨电极钝化,通常只有更换法拉第杯解决,但是操作复杂且价格昂贵。在 MC-ICP-MS 上还可以通过外标校正消除杯系数影响<sup>[14]</sup>,但这一方法并不适于 TIMS。因此,多接收杯之间的杯系数差异是当前制约 TIMS 锶同位素测量精度的重要因素之一。

除了仪器测量外,化学前处理过程也是高精度锶同位素分析的重要组成部分。锶同位素标准物质 NBS987(纯碳酸锶)与地质样品存在较大的基体差异,难以对包括化学前处理在内的全流程评估。为了评价实验室锶同位素测量方法的精确度和准确性,通常使用与地质样品基体相近的国际岩石标准物质作为地质样品测量的监控标准,例如美国地质调查局(USGS)的系列岩石标准物质<sup>[4,15-16]</sup>。但随着这些标准物质的售罄和不断消耗,新岩石标准物质的高精度锶同位素测量工作亟待开展。

本文采用动态多接收校正方法开展 TIMS 的高精度锶同位素分析方法研究,对动态多接收校正方法消除杯效应差异的原理和算法进行了详细的阐述,并通过理论模拟和实际测试系统地验证了这一方法的有效性。实验中还检验了基于 AG 50W-X8 树脂和锶特效树脂的两柱化学分离流程的有效性。最终利用这一个高精度的锶同位素分析流程测定 13 个国家岩石标准物质。这些标准物质的岩性、种类和锶含量分布广泛,丰富了现有标样数据库,可以作为今后实验室锶同位素测量方法开发和验证的参照。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

锶同位素分析所用仪器为 Triton TI 型表面热电离质谱仪(TIMs,德国 Finnigan MAT 公司)。实验所用的盐酸、硝酸和氢氟酸为上海国药公司生产的分析纯酸,均经过亚沸蒸馏器(DST-1000,美国

Savillex 公司)进行二次纯化。实验所用高纯水来自 Millipore 系统,电阻率为 18.2M $\Omega$ ·cm。发射剂配制所用的五氯化钽(99.9%)和超纯正磷酸均为美国 Merck 公司生产。样品分离纯化采用 AG 50W-X8 阳离子交换树脂(200~400 目,美国 Bio-Rad 公司)和 Sr 特效树脂(50~100 $\mu\text{m}$ ,美国 Eichrom 公司)。灯丝采用美国 H.Cross 公司生产的高纯钨带(99.95%),经过 5A 电流加热 1h 去除杂质。

### 1.2 样品消解

为确保样品粉末完全消解,本研究采用“密闭高压”方法消解样品。称取大约 50mg 样品粉末至聚四氟乙烯溶样弹中,先后加入 1mL 硝酸和 2mL 氢氟酸,置于高温高压反应釜内在高温烘箱中用 190 $^{\circ}\text{C}$  加热 48h,冷却后在电热板上 120 $^{\circ}\text{C}$  蒸干。加入 1mL 硝酸继续蒸干,并重复 2 次以彻底去除氢氟酸,避免生成氟化物沉淀。加入 1mL 硝酸和 1mL 水后,再次置于反应釜中在烘箱 190 $^{\circ}\text{C}$  加热 12h 至完全溶解。将样品消解液蒸干后,用 0.5mL 盐酸反复溶解-蒸干样品,使样品转化为盐酸介质。最后将样品溶解在 1mL 2.5mol/L 盐酸中等待过柱。

### 1.3 化学纯化

本研究中锶同位素的化学纯化采用两柱法以满足各种复杂基体样品。具体流程如表 1 所示,将预先清洗好的 AG 50W-X8 树脂(第一柱)填入约 4.7mL(内径 8mm,长 95mm)树脂床的石英柱中,分别使用 30mL 6mol/L 盐酸和 10mL 高纯水清洗树脂。加入 5mL 2.5mol/L 盐酸调节树脂环境,使树脂介质为 2.5mol/L 盐酸介质。样品于 1mL 2.5mol/L 盐酸中上柱后,用 1mL 2.5mol/L 盐酸洗脱可能附着在柱壁上的样品溶液。用 2.5mol/L 盐酸分 4 次,每次 4mL 洗脱杂质元素,最后用 16mL 2.5mol/L 盐酸收集锶。将收集的锶溶液蒸干,重溶于 0.2mL 3.0mol/L 硝酸,进行第二柱纯化。第二柱采用自制聚四氟乙烯微柱,装载 0.2mL Sr 特效树脂柱。先分别用 1mL 3mol/L 硝酸和高纯水交替清洗 3 次,再用 1mL 3mol/L 硝酸调节树脂环境。上样后用 0.4mL 3mol/L 硝酸淋洗柱壁上可能附着的样品,随后分 3 次用 1mL 3mol/L 淋洗杂质元素,之后用 2mL 高纯水收集锶。最后,将收集的锶溶液蒸干后等待点样。

### 1.4 质谱测量

#### 1.4.1 点样方法

样品的锶同位素点样方法采用经典的“三明治”点样方法,所用五氧化钽发射剂由 Birck 等(1986)<sup>[17]</sup>推荐的比例混合五氯化钽、磷酸、硝酸、氢氟酸和高

表 1 锶同位素的两柱化学纯化流程

Table 1 Two-stage chemical separation of strontium isotope.

离子交换树脂	淋洗步骤	淋洗液类型	淋洗液体积 (mL)
第一柱 (AG 50W-X8)	洗柱	6mol/L 盐酸	30
	洗柱	高纯水	10
	平衡柱	2.5mol/L 盐酸	5
	上样	2.5mol/L 盐酸	1
	淋洗样品	2.5mol/L 盐酸	1
	淋洗杂质元素	2.5mol/L 盐酸	4×4
	收集锶	2.5mol/L 盐酸	15
第二柱 (Sr 特效树脂)	洗柱	3mol/L 硝酸	1×3
	洗柱	高纯水	1×3
	平衡柱	3mol/L 硝酸	1
	上样	3mol/L 硝酸	0.2
	淋洗样品	3mol/L 硝酸	0.4
	淋洗杂质元素	3mol/L 硝酸	1×3
	收集锶	高纯水	2

纯水配制而成。点样前先在钨灯丝中间部位用 PARAFILM® M 封口膜烧制一个约 2mm 宽的“大坝”限制溶液的扩散,以减少“多储库效应”影响 [13]。将 1μL 发射剂涂在灯丝上,用 1A 电流蒸干。将样品溶于 1μL 5% 盐酸后涂在灯丝上,用 1A 电流蒸干。在蒸干的样品上再涂一层 1μL 发射剂,用 1A 电流蒸干后,缓慢升高电流至 1.8A 左右将保鲜膜烧掉,继续升温至灯丝暗红,保持 2~3s 去气完全后快速关闭电流。最后将灯丝置于样品盘上,放入质谱仪,待真空抽至低于 3×10<sup>-7</sup>mbar 后开始测样。测试期间使用液氮辅助改善离子源真空,真空度一般优于 1×10<sup>-7</sup>mbar,避免离子源中杂质离子的干扰或碰撞风险。

1.4.2 质谱参数

锶同位素组成在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室采用 Triton TI 型表面热电离质谱仪进行测定。该仪器具有 8 个可以移动的

法拉第杯和 1 个固定的法拉第杯,分别连接 9 个 10<sup>11</sup>Ω 高阻放大器,通过虚拟放大器功能消除高阻放大器之间的差异。锶同位素采用动态多接收模式,分 3 次跳峰进行测试,<sup>84</sup>Sr、<sup>86</sup>Sr、<sup>87</sup>Sr、<sup>88</sup>Sr 和 <sup>85</sup>Rb 信号分别在 3 组子杯结构中用不同法拉第杯接收(表 2)。样品的升温和数据采集由程序自动完成。先用 500mA/min 的升温速率将灯丝加热至 1000℃,打开隔离阀后用<sup>88</sup>Sr 信号进行离子流聚焦,以 50mA/min 速率升温至<sup>88</sup>Sr 信号为 0.5V,再次聚焦后以 30mA/min 速率升温至<sup>88</sup>Sr 为 2V,用 10mA/min 速率升温至<sup>88</sup>Sr 为 5V 后启动数据采集程序。每组子杯结构积分时间为 4.19s,死时间为 3s。每个样品重复测定 7 组,每组重复 10 个循环,每两组进行一次离子流聚焦和基线校正,采样开始进行一次峰中心校正。为了消除放大器间的放大系数差异,采样时勾选了放大器旋转功能。

1.4.3 多动态校正方法

仪器测试过程中的质量分馏采用内标法进行校正,假定样品 <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值的真值为 8.375209,利用指数率可以对<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值进行分馏校正:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{测}} \cdot \left[ \frac{8.375209}{^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{测}}} \right]^{\alpha} \quad (1)$$

式中: <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>测</sub> 和 <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>测</sub> 分别代表 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 和 <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的测试值,而 α 为两组同位素比值的相对原子质量的对数比,为固定值 0.50359。

公式(1)中测试比值为一对同位素的测试信号强度比,其中包含了杯效应导致的信号衰减。若某一同位素的真实信号强度为 V<sub>同位素名</sub>,对应接收杯的杯系数为 C<sub>杯名</sub>,则该同位素的测试信号强度为 V<sub>同位素名</sub> · C<sub>杯名</sub>。以子杯结构 1 为例,<sup>86</sup>Sr、<sup>87</sup>Sr 和 <sup>88</sup>Sr 分别由 H1、H2 和 H3 杯同时接收,将杯系数代入公式(1)可得:

$$\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\# \text{line}1} = \left( \frac{V_{^{87}\text{Sr}}}{V_{^{86}\text{Sr}}} \right)_{\# \text{line}1} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}2}}{C_{\text{H}1}} \right) \cdot \left[ \frac{8.375209}{\left( \frac{V_{^{88}\text{Sr}}}{V_{^{86}\text{Sr}}} \right)_{\# \text{line}1} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}3}}{C_{\text{H}1}} \right)} \right]^{\alpha} \quad (2)$$

表 2 锶同位素分析采用的动态多接收杯结构

Table 2 Multi-dynamic cup configuration used for strontium isotope analysis in this study.

法拉第杯	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	聚焦电压 (V)	色散电压 (V)
子杯结构 1	-	-	<sup>84</sup> Sr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr	-2	8
子杯结构 2	-	<sup>84</sup> Sr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr	-	0	0
子杯结构 3	<sup>84</sup> Sr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr	-	-	2	-8

注:表中“-”表示对应杯中不接收任何同位素信息。

公式(2)即为传统静态多接收模式的校正原理。很显然,只有每组测试比值的接收杯系数相等时对校正结果无影响。然而,在 TIMS 长期的使用中,法拉第杯损伤是不可避免的,杯系数衰减程度也是不可控的。因此,传统静态多接收模式无法消除杯系数差异的影响。

在动态多接收模式下,同一信号在跳峰中由不同法拉第杯接收,通过数学模型可以消除杯效应差异的影响<sup>[11-12]</sup>。例如,利用两组子杯结构 1 和 2 的测试比值即可有效地消除杯效应差异,原理如公示

$$\begin{aligned} \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{MD}\#1,\#2} &= \sqrt{\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{测}\#\text{line}1} \cdot \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{测}\#\text{line}2}} \cdot \left[ \frac{8.375209}{\left( {}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{测}\#\text{line}2}} \right]^{\alpha} \\ &= \sqrt{\left( \frac{V_{87}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}1} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}2}}{C_{\text{H}1}} \right) \cdot \left( \frac{V_{87}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}2} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}1}}{C_{\text{C}}} \right)} \cdot \left[ \frac{8.375209}{\left( \frac{V_{88}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}2} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}2}}{C_{\text{C}}} \right)} \right]^{\alpha} \\ &= \sqrt{\left( \frac{V_{87}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}1} \cdot \left( \frac{V_{87}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}2}} \cdot \left[ \frac{8.375209}{\left( \frac{V_{88}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}2}} \right]^{\alpha} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}2}}{C_{\text{C}}} \right)^{0.5-\alpha} \end{aligned} \quad (3\text{a})$$

$$\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{MD}\#2,\#3} = \sqrt{\left( \frac{V_{87}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}2} \cdot \left( \frac{V_{87}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}3}} \cdot \left[ \frac{8.375209}{\left( \frac{V_{88}\text{Sr}}{V_{86}\text{Sr}} \right)_{\#\text{line}3}} \right]^{\alpha} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}1}}{C_{\text{L}1}} \right)^{0.5-\alpha} \quad (3\text{b})$$

为了进一步消除杯效应影响,最后<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr的校正结果取两组动态多接收校正值的几何平均数:

$$\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{MD}} = \sqrt{\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{MD}\#1,\#2} \cdot \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{MD}\#2,\#3}} \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 锶同位素淋洗曲线

样品中的杂质元素在同位素测量过程中可能产生干扰,必须通过化学分离的方式去除。高精度的同位素测试要求化学分离流程必须同时具备高回收率、高纯度以及低本底的特点。天然地质样品具有复杂的基体组成,因此分离流程还必须具有普适性,才能满足不同类型地质样品的分析需要。虽然 TIMS 不如 MC-ICP-MS 对样品基体要求严苛,但微量残留的铷也能影响测量结果,而钾、钙、铁等主量元素的残留也会抑制锶的电离并影响离子流的稳定性<sup>[18-20]</sup>。因此,有效的化学分离流程,仍然是 TIMS 准确测定锶同位素的重要保证。

阳离子交换树脂技术是分离提纯锶的最经典方

(3a)所示:

式中: $\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{MD}\#1,\#2}$ 为子杯结构 1 和 2 联立所得的多动态<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr校正结果, $\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{测}\#\text{line}1}$ 代表子杯结构 1 的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr测试值, $\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{测}\#\text{line}2}$ 和 $\left( {}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{\text{测}\#\text{line}2}$ 分别代表子杯结构 2 的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr和<sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr测试值。由于 $\alpha=0.50359$ ,杯系数影响仅剩 $-0.00359$ ,即 99.64%的杯系数差异被消除。同理,根据公式(3b),也可以得到由子杯结构 2 和 3 组合的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr动态多接收校正结果:

法,一般使用盐酸作为淋洗液,采用分段淋洗的方式洗脱杂质并回收锶<sup>[21-22]</sup>。然而,国内外许多研究者发现这一方法并不能有效地去除干扰元素,例如,经过提纯的样品中仍然会残留 Ca、Rb 和 HREE 等杂质元素<sup>[20,23]</sup>。Sr 特效树脂技术也是目前富集锶同位素常用的一种方法。Horwitz 等(1991)<sup>[24]</sup>首次报道了 Sr 特效树脂对 Sr 的选择吸附特性,相比传统阳离子交换方法,Sr 特效树脂分离技术具有流程简单、耗酸少、普适性较强等优点<sup>[1,25-26]</sup>。但是 Sr 特效树脂技术也具有其局限性。例如,韦刚健等(2004)<sup>[1]</sup>发现对于高 Rb/Sr 的样品,经过一次分离并不能完全消除 Rb 的影响。此外,许多研究表明 Sr 特效树脂具有较强的记忆效应<sup>[23,27-29]</sup>,不适合反复使用,并且 Sr 特效树脂十分昂贵,样品分离成本较高。本研究结合了两种分离技术的优势,采用阳离子树脂“大柱”+Sr 特效树脂“微柱”组合进行地质样品的锶富集,同时满足了大批量样品处理需要的高纯度和低成本要求(表 1)。

为了验证流程的可靠性,本研究选用两种典型的岩石标准物质 BCR-2 和 BHVO-2 进行了阳离子

树脂的淋洗曲线实验。如图1所示,两种样品的曲线具有很好的一致性,都显示在2.5mol/L盐酸淋洗介质中,锶与绝大部分干扰元素有效分离,但与钙有一定的重叠。这是因为锶和钙同属碱土金属元素,具有相同的化合价和相似的离子半径,很难通过阳离子树脂一柱分离<sup>[30]</sup>。为了达到锶的完全回收,实验中收集了16mL 2.5mol/L盐酸淋洗液,其中分别包含了7.7%和10.6%的钙,以及1.7%和2.7%的铷。

经过锶特效树脂柱的进一步纯化可以有效地去除残留杂质元素。测试结果显示样品中<sup>85</sup>Rb信号几乎与背景相当,仅在2个灯丝上发现显著信号(<0.6mV),通过干扰校正也能被有效地去除。这表明两柱分离流程能够有效地去除包括Rb在内的所有干扰元素。全流程的锶回收率≥95%,消除了分离中Sr同位素分馏的可能。通过稀释法测得全流程空白小于150pg,相对于上样量可忽略不计。

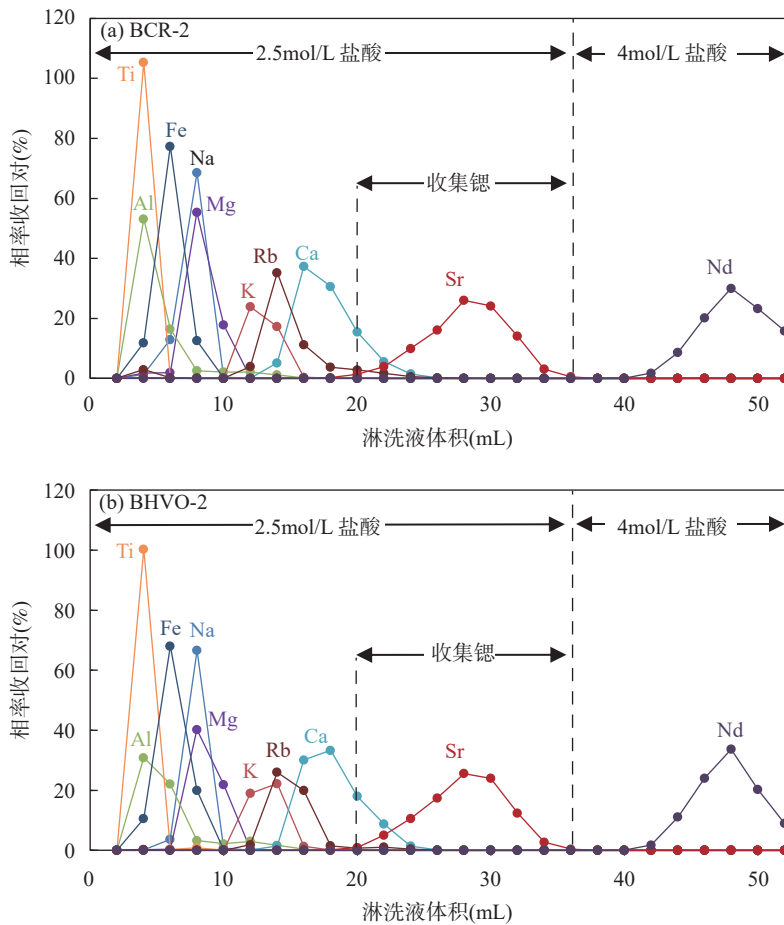


图1 BCR-2 (a)和BHVO-2 (b)的阳离子树脂(AG 50W-X8)淋洗曲线(锶的回收率分别为99.16%和98.91%)

Fig. 1 The elution curves of BCR-2 (a) and BHVO-2 (b) on cation resin (AG 50W-X8). The recovery rate of Sr was 99.16% and 98.91%, respectively.

## 2.2 动态多接收模式与静态多接收模式比较

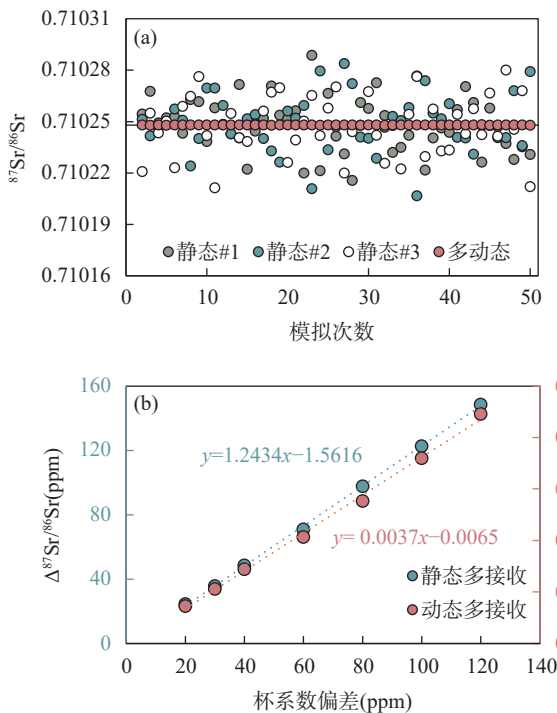
现有的研究都表明杯系数差异会显著影响同位素测量结果的精确度和准确度,特别是对于绝对值的测量,而采用动态多接收校正能有效地消除这一影响。Ludwig等(1997)<sup>[31]</sup>通过理论计算证明,动态多接收模式下锶同位素具有更好的测试精密性。Thirlwall等(2004)<sup>[7]</sup>通过长期实验证明动态多接收模式下铷和铅同位素测试精度分别得到2倍和2.5倍的提高。Di等(2021)<sup>[6,11]</sup>发现杯系数在6个

月的锶同位素测试中发生高达150ppm衰减,但在动态多接收模式下仍能获得高达5ppm的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr同位素测量精度。为了获取高精度锶同位素结果,本研究也采用前人动态多接收校正方法<sup>[11-12]</sup>,并分别通过理论模拟和实际测量比较了动态多接收和静态多接收两种模式对锶同位素测量结果的影响。

### 2.2.1 蒙特卡洛理论模拟结果对比

本文采用蒙特卡洛方法模拟了两种模式下<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr校正结果。理论计算模型中假定所有接收

杯的杯系数平均值为 1, 每次测量各接收杯的杯系数随机变化, 且服从正态分布。同时, 假定样品的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  真值为 0.710248,  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  真值为 8.375209, 而测试过程分馏因子为 1%。采用上述实验部分的杯结构(表 2)和算法(公式 1、2、3、4), 在不同杯系数偏差(相对标准偏差 1RSD)下进行了蒙特卡洛模拟实验。如图 2 所示, 理论计算结果显示动态多接收模式下  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  具有更收敛的结果(图 2a), 即使杯系数偏差高达 120ppm 时, 测试值的偏差也仅为 0.45ppm, 而相对应的静态多接收的偏差高达 148ppm(图 2b)。预测模型显示静态多接收模式下  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  测试偏差与杯系数偏差具有约 1 : 1.2 的正相关关系(图 2b), 这表明静态多接收校正模式下杯系数偏差对锶同位素测量的影响不可忽视。相比之下, 动态多接收可以消除 99.70% 的杯效应偏差影响, 与公式(3)中理论值(99.64%)基本一致, 证实了这一方法的有效性。



a—模拟了杯系数偏差为 20ppm 时 50 组  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  理论预测值; b—模拟了  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值测试偏差随着杯系数偏差变化情况。  
a—Simulates 50 groups of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  theoretical predictions when the cup efficiency deviation is 20ppm. b—Simulates the variation of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio with cup efficiency deviation.

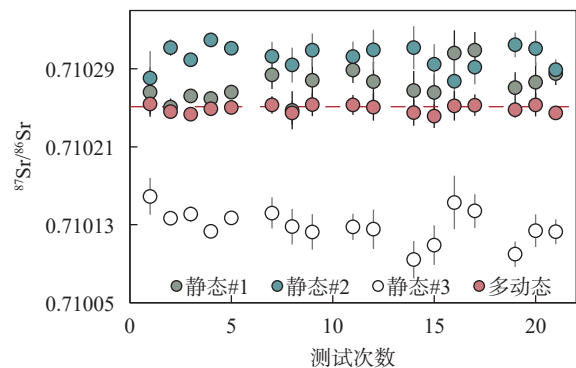
图2 蒙特卡洛模拟不同接收模式下  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  校正结果。

Fig. 2 Monte Carlo simulation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  correction results under different collection modes.

### 2.2.2 锶标样 NBS987 实测值

在地质样品的分析中, 每盘样品会随机装载

1 ~ 2 个锶同位素国际参考标样 NBS987 以监控仪器运行状态。样品和标样采用表 2 所示杯结构进行测试, 利用公式(1)分别计算每组子杯结构的静态多接收校正值, 利用公式(3)和(4)计算动态多接收校正值。经过 8 个月的长期测量获得如图 3 所示结果。其中, 采用静态多接收校正的子杯结构 1 的长期测试结果为  $0.710274 \pm 0.000034$  (2SD,  $n=17$ ), 子杯结构 2 的长期测试结果为  $0.710302 \pm 0.000024$  (2SD,  $n=17$ ), 子杯结构 3 的长期测试结果为  $0.710129 \pm 0.000035$  (2SD,  $n=17$ )。这一结果表明本实验室 TIMS 的法拉第杯存在不同程度地衰减, 这可能与大量的钙同位素分析有关。研究表明钙离子流轰击对法拉第杯石墨片的“毒化”作用更显著, 将导致杯系数显著衰减 [13, 32-33]。本实验发现子杯结构 1 的结果更接近参考值(偏正 23ppm), 而子杯结构 2 和 3 的结果相对参考值分别偏正 51ppm 和偏负 122ppm。这可能与中心杯显著的杯系数衰减有关。模拟计算显示当中心杯系数衰减 160ppm 时, 子杯结构 2 预测值偏正 53ppm, 子杯结构 3 预测值偏负 117ppm, 与实测值趋势几乎一致。而子杯结构 1 不使用中心杯, 存在的 23ppm 正偏可能与其他杯的杯系数衰减有关。



红色虚线为 NBS987 的报道参考值 [6]。

The red dashed line is the reported reference value of NBS987 [6].

图3 不同校正方法下 Sr 标样 NBS987 测定结果

Fig. 3 The measured values of Sr standard material under NBS987 different correction modes.

另一方面, 采用动态多接收校正的长期测试结果为  $0.710249 \pm 0.000008$  (2SD,  $n=17$ ) 与 Di 等 (2021) [6] 报道值  $0.710251 \pm 0.000004$  非常一致, 进一步证明了动态多接收校正能够有效地消除杯系数衰减的影响。总体而言, 采用动态多接收校正比静态多接收校正的长期测试精度高 2 ~ 3 倍, 并具有更

准确的测量结果,为本研究中岩石标准物质的高精度锶同位素组成研究奠定坚实基础。

### 2.3 方法准确性和精确性检验

锶同位素全流程的准确性和精确性通过对两个常用岩石标准物质 BCR-2(玄武岩)和 GBW04411(钾长石)的反复测量进行评估。这两个岩石标准物质与样品一同经过化学前处理和仪器测试。测量结果显示 BCR-2 的 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  分析结果为  $0.705023 \pm 0.000018$  ( $n=10$ , 2SD), 与 前 人 报 道 值 范 围  $0.705019 \sim 0.705029$  一致<sup>[21,34]</sup>。GBW04411(钾长石)的 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  分析结果为  $0.760008 \pm 0.000020$  ( $n=7$ , 2SD), 与 证 书 推 荐 值  $0.75999 \pm 0.00020$  在 误 差 范 围 内 一 致。这一结果表明本研究采用的化学流程准确,仪器测试方法可靠。同时,岩石标准物质的长期测试精度(18~20ppm)显著低于未过柱的 NBS987 的长期测试精度(8ppm),可能是由于样品粉末的不均一或是化学前处理过程的误差贡献。综合岩石标准物质的测量结果表明本研究采用的测试方法能够准确测定地质样品的锶同位素组成,长期测试精度优于 20ppm。

### 2.4 国家标准物质的锶同位素组成测定

国家标准物质(GBW)系列岩石标样具有较好的研究基础,前人对其元素含量和同位素组成测定开展了大量细致的研究工作<sup>[15,35-40]</sup>。但是对这些标准物质的锶同位素研究相对薄弱,仅有少数学者对其中十分有限的类型(GBW07103、GBW07104、GBW07105、GBW07106 和 GBW07108)进行了报道,并且主要集中于火成岩<sup>[4,15,38-41]</sup>。数据的匮乏制约了该系列标准物质在锶同位素分析领域的广泛应用。

针对这一问题,本研究选取了 13 种国家标准物质,涵盖了丰富的岩石类型和锶含量范围(表 3),包括岩浆岩地质标样 4 种:安山岩(GBW07104)、玄武岩(GBW07105)、辉长岩(GBW07112)、峨眉山玄武岩(GBW07727),对应的 Sr 含量变化范围为 271~1100 $\mu\text{g/g}$ ;沉积岩地质标样 6 种:石英砂岩(GBW07106)、页岩(GBW07107)、泥质灰岩(GBW07108)、白云岩(GBW07114)、石灰岩(GBW07120)、含铀砂岩(GBW07725),对应的 Sr 含量变化范围为 27~913 $\mu\text{g/g}$ ;变质岩地质标样 2 种:二辉斜长麻粒岩(GBW07726)、花岗片麻岩(GBW07121),对应的 Sr 含量分别为 818 $\mu\text{g/g}$ 、690 $\mu\text{g/g}$ ;地幔辉石橄榄岩(GBW07728)标样 1 种,其 Sr 含量为 38 $\mu\text{g/g}$ 。

本次实验对每种标准物质都进行了多次取样,并进行独立的消解、分离和测试,以检验其锶同位素

的均一性。这批标准物质的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值测量结果从 0.704078 变化至 0.807402,可能与样品源区 Rb/Sr 比值和样品年龄有关。除 GBW07106 和 GBW07120 外,所有样品的测试精度都符合全流程长期重现性,表明该系列粉末岩石参考物质具有均一的锶同位素组成。本次研究对 GBW07104 的测量结果  $0.704918 \pm 2(2\text{SD}, n=3)$  在前人报道的  $0.704914 \sim 0.704931$  测量范围内<sup>[4,15,38]</sup>,对 GBW07105 的测量结果  $0.704078 \pm 5(2\text{SD}, n=4)$  也符合前人报道范围  $0.704076 \sim 0.704093$ <sup>[15,38-40]</sup>。此外,本实验测量的 GBW07106 和 GBW07108 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值分别为  $0.719925 \pm 50(2\text{SD}, n=4)$  和  $0.708393 \pm 24(2\text{SD}, n=4)$ ,与 Chen 等(2022)<sup>[38]</sup> 报道的  $0.719936 \pm 52$  和  $0.708406 \pm 60$  在误差范围内一致。这些数据充分证实了本实验室全流程的可靠性。此外,本研究首次报道了 9 种国家标准物质的高精度锶同位素测量结果,包括 GBW07107、GBW07112、GBW07114、GBW07120、GBW07121、GBW07725、GBW07726、GBW07727 和 GBW07728,进一步丰富了现有国家标准物质数据库。

## 3 结论

TIMS 在锶同位素分析方面具有不可替代的优势,但测量精度与法拉第杯系数的变化线性相关(1:1.2)。因此,杯系数衰减严重制约了 TIMS 的高精度锶同位素测量。本文系统论证了一种多动态校正算法,在 TIMS 的锶同位素分析中可以消除约 99.6% 的杯系数影响,相比传统方法获得 2~3 倍的测试精度提升,长期测量精度高达 8ppm。本实验在高温高压反应釜中消解样品,利用 AG 50W-X8 树脂和 DGA 树脂两柱方法进行纯化,通过新仪器测量方法对 13 种不同岩性的国家标准物质的锶同位素组成进行高精度标定。

本文报道的岩石标准物质中 GBW07104、GBW07105、GBW07106 和 GBW07108 与 前 人 报 道 值 一 致,其 他 9 种 标 准 物 质 包 括 GBW07107、GBW07112、GBW07114、GBW07120、GBW07121、GBW07725、GBW07726、GBW07727 和 GBW07728 为首次报道。综合本次研究和前人报道的结果表明该批次国家标准物质具有较为均一的锶同位素组成,可以作为地质样品的锶同位素分析参考标准物质。这一成果丰富了目前国家标准物质的锶同位素数据库,涵盖了不同岩性和锶含量的样品,可以为今后实验室开展更广泛的锶同位素研究提供参考依据。

表 3 13 种国家标准物质的锶同位素组成

Table 3 Strontium isotope composition of 13 Chinese geological reference materials.

标准物质编号	岩性	Sr 含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	不确定度*	测量仪器	文献来源
GBW07104 (GSR-2)	安山岩	790	0.704917	0.000011	—	—
			0.704918	0.000011	—	—
			0.704919	0.000014	—	—
			<b>0.704918</b>	<b>0.000002</b>	TIMS	本文
			0.704929	0.000012	TIMS	Guo 等(2023) [15]
			0.704931	0.000032	MC-ICP-MS	Chen 等(2022) [38]
			0.704914	0.000030	TIMS	Yang 等(2020) [4]
GBW07105 (GSR-3)	玄武岩	1100	0.704079	0.000013	—	—
			0.704080	0.000011	—	—
			0.704076	0.000013	—	—
			0.704076	0.000012	—	—
			<b>0.704078</b>	<b>0.000005</b>	TIMS	本文
			0.704076	0.000036	TIMS	Fourny 等(2016) [39]
			0.704093	0.000010	TIMS	Guo 等(2023) [15]
			0.704081	0.000016	MC-ICP-MS	Chen 等(2022) [38]
			0.704090	0.000016	MC-ICP-MS	Wu 等(2021) [40]
GBW07106 (GSR-4)	石英砂岩	58	0.719944	0.000012	—	—
			0.719948	0.000015	—	—
			0.719909	0.000011	—	—
			0.719898	0.000030	—	—
			<b>0.719925</b>	<b>0.000050</b>	TIMS	本文
			0.719936	0.000052	MC-ICP-MS	Chen 等(2022) [38]
GBW07107 (GSR-5)	页岩	90	0.807405	0.000011	—	—
			0.807413	0.000016	—	—
			0.807390	0.000014	—	—
			0.807399	0.000016	—	—
			<b>0.807402</b>	<b>0.000019</b>	TIMS	本文
GBW07108 (GSR-6)	泥质灰岩	913	0.708383	0.000012	—	—
			0.708407	0.000013	—	—
			0.708382	0.000011	—	—
			0.708399	0.000012	—	—
			<b>0.708393</b>	<b>0.000024</b>	TIMS	本文
			0.708406	0.000060	MC-ICP-MS	Chen 等(2022) [38]
GBW07112 (GSR-10)	辉长岩	612	0.704383	0.000011	—	—
			0.704382	0.000012	—	—
			0.704371	0.000010	—	—
			<b>0.704379</b>	<b>0.000014</b>	TIMS	本文
GBW07114 (GSR-12)	白云岩	27	0.708334	0.000013	—	—
			0.708327	0.000018	—	—
			0.708348	0.000051	—	—
			<b>0.708336</b>	<b>0.000022</b>	TIMS	本文
GBW07120 (GSR-13)	石灰岩	107	0.709394	0.000013	—	—
			0.709430	0.000012	—	—
			0.709416	0.000012	—	—
			<b>0.709414</b>	<b>0.000036</b>	TIMS	本文
GBW07121 (GSR-14)	花岗片麻岩	690	0.709400	0.000012	—	—
			0.709401	0.000013	—	—
			0.709396	0.000012	—	—
			<b>0.709399</b>	<b>0.000005</b>	TIMS	本文
GBW07725 (GSR-16)	含铀砂岩	252	0.726437	0.000012	—	—
			0.726436	0.000013	—	—
			<b>0.726437</b>	<b>0.000001</b>	TIMS	本文



(续表 3)

标准物质编号	岩性	Sr 含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	不确定度*	测量仪器	文献来源
GBW07726 (GSR-17)	二辉斜长麻粒岩	818	0.704278	0.000016	—	—
			0.704297	0.000011	—	—
			0.704294	0.000013	—	—
			<b>0.704289</b>	<b>0.000021</b>	TIMS	本文
GBW07727 (GSR-18)	峨眉山玄武岩	271	0.705919	0.000014	—	—
			0.705922	0.000013	—	—
			0.705920	0.000011	—	—
			<b>0.705921</b>	<b>0.000003</b>	TIMS	本文
GBW07728 (GSR-19)	辉石橄榄岩	38	0.708531	0.000012	—	—
			0.708519	0.000014	—	—
			0.708529	0.000014	—	—
			0.708509	0.000017	—	—
			<b>0.708522</b>	<b>0.000020</b>	TIMS	本文

注：表中“—”代表本实验 TIMS 的地质标样的单次测试结果；“\*”示意表中不确定度的表示方法有两种情况，单次测试结果的不确定度为 2SE（带“-”符号），多次测试平均结果的不确定度为 2SD（粗体），文献报道值的不确定度也为 2SD。

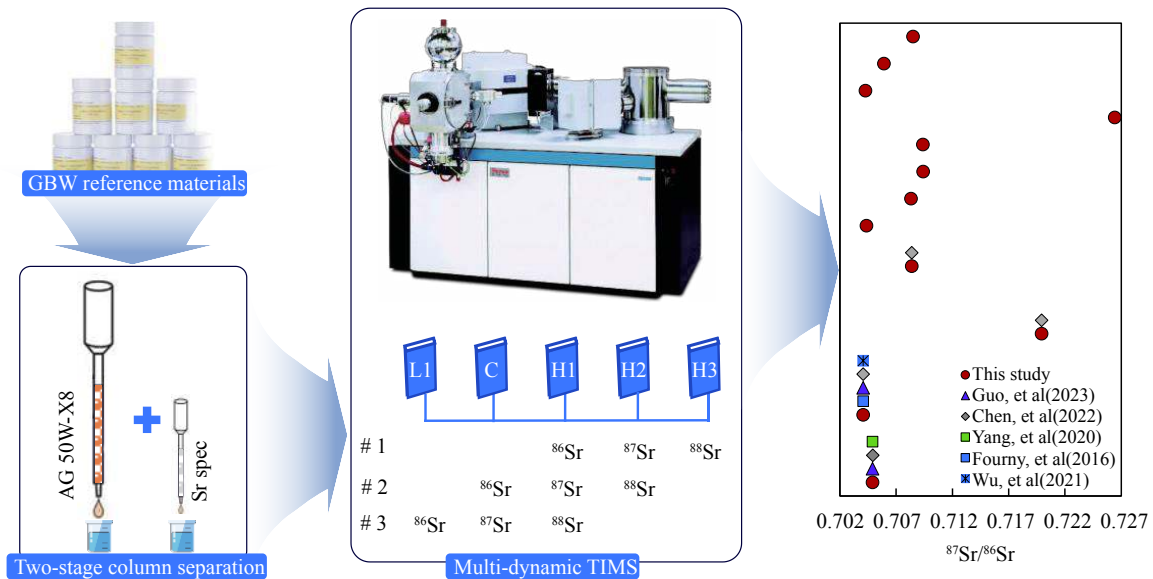
## High Precision Strontium Isotope Measurement of Rock Standard Materials by Multi-dynamic TIMS

WEI Yuqiu, HU Yating, ZHOU Lian, HU Zhaochu, FENG Lanping\*

(State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Using a multi-dynamic correction technique can effectively eliminate the attenuation of the Faraday cup coefficient.
- (2) The accuracy of Sr isotope analysis by TIMS is improved by 2 to 3 times, using a multi-dynamic correction method compared to traditional methods.
- (3) High-precision Sr isotope results have been reported for 13 GBW reference materials, which can serve as references for both quality assurance and interlaboratory comparisons for Sr isotopic studies.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Strontium isotopes are a powerful geochemical indicator for tracing the sources and ages of ore-forming materials. TIMS is internationally recognized as the “gold standard” for determining Sr isotopic compositions, however, its analysis accuracy is severely limited by the attenuation of Faraday cup efficiency. How to effectively eliminate the influence of Faraday cup efficiency change is the key to improving the accuracy of Sr isotopes measured by TIMS. In addition, matrix reference materials are crucial for validating measurements on geological samples. Therefore, it is necessary to calibrate the Sr isotope composition of new geological reference materials to replace the unavailable standards (e.g., USGS).

**OBJECTIVES:** To develop a high-precision Sr isotope analysis method using multi-dynamic TIMS and accurately calibrate a set of GBW reference materials with varying sample matrices.

**METHODS:** Samples were completely digested by the high-pressure bomb method. Complete separation of Sr from sample matrices was accomplished through a two-stage column separation method consisting of ion exchange resin (AG 50X-12) and extraction resin (Sr spec). Sr isotopes were measured using a multi-collector TIMS and collected in a three-lines cup configuration. The internal normalization method was used to correct for instrument mass bias, and the multi-dynamic collection method was employed to mitigate the effects of Faraday cup efficiency drift.

**RESULTS:** (1) Significant Faraday cup deterioration (up to  $160\mu\text{g/g}$  on C cup) was observed during an 8 months Sr isotope analytical session. Nevertheless, the results from the Monte Carlo simulation indicate that the multi-dynamic collection method can eliminate 99.6% of the cup coefficient effect. Moreover, long-term testing of NBS987 shows that employing the multi-dynamic collection method results in an instrumental precision of  $8\mu\text{g/g}$ , which is 2-3 times more accurate than traditional static collection methods. Overall, results from both theoretical predictions and practical testing confirmed that the multi-dynamic collection method can effectively eliminate the effects of the cup effect drift. (2) The Sr recovery of the leaching experiments for BCR-2 and BHVO-2 with AG 50W-X8 resin column were 99.16% and 98.91%, respectively. The total Sr recovery of the two-stage columns was as high as 95%, thus preventing any potential Sr isotope fractionation resulting from Sr losses during the column separation process.

Furthermore, the total blank throughout the entire procedure was no higher than 150pg for Sr, which was negligible compared to the large sample size. (3) High precision Sr isotope compositions were determined for 13 geological reference samples with various sample matrices, resulting in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio measurements ranging from 0.704078 to 0.807402. Among these results, GBW07104, GBW07105, GBW07106, and GBW07108 were found to be consistent with previously reported values within the uncertainties and the other nine reference materials were reported herein for the first time.

**CONCLUSIONS:** The cup effect can significantly impact the Sr isotope measured by MC-TIMS, but it can be effectively mitigated by using a multi-dynamic collection method. Furthermore, independent test results demonstrate the uniformity of the Sr isotope composition in these GBW standards, rendering them suitable for both quality control and interlaboratory comparison purposes.

**KEY WORDS:** multi-dynamic collection; MC-TIMS; cup efficiency; strontium isotope; GBW reference materials

## 参考文献

- [1] 韦刚健, 刘颖, 涂湘林, 等. 利用选择性特效树脂富集分离岩石样品中的锶和钍[J]. *岩矿测试*, 2004, 23(1): 11-14.  
Wei G J, Liu Y, Tu X L, et al. Separation of Sr, Sm and Nd in mineral and rock samples using selective specific resins[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2004, 23(1): 11-14.
- [2] 赵葵东, 蒋少涌. 金属矿床的同位素直接定年方法[J]. *地学前缘*, 2004, 11(2): 425-434.  
Zhao K D, Jiang S Y. Direct isotope dating for metallic ore deposits[J]. *Earth Science Frontiers*, 2004, 11(2): 425-434.
- [3] Li C F, Chu Z Y, Wang X C, et al. Sr isotope analysis of picogram-level samples by thermal ionization mass spectrometry using a highly sensitive silicotungstic acid emitter[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(11): 7288-7294.
- [4] Yang Y H, Yang M, Jochum K P, et al. High-precision Sr-Nd-Hf-Pb isotopic composition of Chinese geological standard glass reference materials CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4 and CGSG-5 by MC-ICP-MS and TIMS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(3): 567-579.
- [5] Luu T H, Gutiérrez P, Inglis E C, et al. High-precision Sr and Nd isotope measurements using a dynamic zoom lens-equipped thermal ionisation mass spectrometer[J]. *Chemical Geology*, 2022, 611: 121078.
- [6] Di Y, Krestianinov E, Zink S, et al. High-precision multidynamic Sr isotope analysis using thermal ionization mass spectrometer (TIMS) with correction of fractionation drift[J]. *Chemical Geology*, 2021, 582: 120411.
- [7] Thirlwall M F, Anczkiewicz R. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 235(1): 59-81.
- [8] Makishima A, Nakamura E. Calibration of Faraday cup efficiency in a multicollector mass spectrometer[J]. *Chemical Geology*, 1991, 94(2): 105-110.
- [9] Miyazaki T, Vaglarov B S, Kimura J I. Determination of relative Faraday cup efficiency factor using exponential law mass fractionation model for multiple collector thermal ionization mass spectrometry[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(5): 445-447.
- [10] Krabbenhöft A, Fietzke J, Eisenhauer A, et al. Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;  $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) by thermal ionization mass spectrometry applying an  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$  double spike[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(9): 1267.
- [11] Di Y, Li Z, Amelin Y. Monitoring and quantitative evaluation of Faraday cup deterioration in a thermal ionization mass spectrometer using multidynamic analyses of laboratory standards[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(7): 1489-1502.
- [12] Yobregat E, Fitoussi C, Bourdon B. A new method for TIMS high precision analysis of Ba and Sr isotopes for cosmochemical studies[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(7): 1388-1399.
- [13] Feng L, Zhou L, Yang L, et al. Optimization of double spike technique using peak jump collection by Monte

- Carlo method: An example for the determination of Ca isotope ratios[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(12): 2403–2411.
- [14] Yang L, Tong S, Zhou L, et al. A critical review on isotopic fractionation correction methods for accurate isotope amount ratio measurements by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(11): 1849–1861.
- [15] Guo K, Yu J, Fan D, et al. Precise determination of Sr and Nd isotopic compositions of Chinese standard reference samples GSR-1, GSR-2, GSR-3 and GBW07315 by TIMS[J]. *Geosystems and Geoenvironment*, 2023, 2(4): 100206.
- [16] 唐索寒, 李津, 潘辰旭, 等. 岩石铷-锶和钐-钕同位素标准物质的研制[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(2): 285–295.  
Tang S H, Li J, Pan C X, et al. Preparation of the reference materials for Rb-Sr and Sm-Nd isotope analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2): 285–295.
- [17] Birck J L. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology[J]. *Chemical Geology*, 1986, 56(1-2): 73–83.
- [18] Charlier B L A, Ginibre C, Morgan D, et al. 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(3-4): 114–133.
- [19] Meynadier L, Gorge C, Birck J L, et al. Automated separation of Sr from natural water samples or carbonate rocks by high performance ion chromatography[J]. *Chemical Geology*, 2006, 227(1-2): 26–36.
- [20] 贺茂勇, 逯海, 金章东, 等. 人牙齿中锶的特效树脂分离及其同位素测定[J]. *分析化学*, 2012, 40(7): 1109–1113.  
He M Y, Lu H, Jin Z D, et al. Separation and isotopic measurement of Sr in tooth samples using selective specific resins[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(7): 1109–1113.
- [21] Li C F, Li X H, Li Q L, et al. Rapid and precise determination of Sr and Nd isotopic ratios in geological samples from the same filament loading by thermal ionization mass spectrometry employing a single-step separation scheme[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 727: 54–60.
- [22] 刘文刚, 刘卉, 李国占, 等. 离子交换树脂在地质样品 Sr-Nd 同位素测定中的应用[J]. *地质学报*, 2017, 91(11): 2584–2592.  
Liu W G, Liu H, Li G Z, et al. The application of ion exchange resins in Sr-Nd isotopic assay of geological samples[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(11): 2584–2592.
- [23] Yang Y H, Wu F Y, Liu Z C, et al. Evaluation of Sr chemical purification technique for natural geological samples using common cation-exchange and Sr-specific extraction chromatographic resin prior to MC-ICP-MS or TIMS measurement[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(3): 516–522.
- [24] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(5): 522–525.
- [25] Pin C, Gannoun A, Dupont A. Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(10): 1858–1870.
- [26] 徐卓, 李力力, 朱留超, 等. Eichrom Sr 树脂用于铀矿浓缩物中铅锶的分离富集研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 55–61.  
Xu Z, Li L L, Zhu L C, et al. Application of Eichrom Sr resin to the separation and enrichment of lead and strontium in uranium ore concentrates[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 55–61.
- [27] Misawa K, Yamazaki F, Ihira N, et al. Separation of rare earth elements and strontium from chondritic meteorites by miniaturized extraction chromatography for elemental and isotopic analyses[J]. *Geochemical Journal*, 2000, 34(1): 11–21.
- [28] Smet I, Muynck D D, Vanhaecke F, et al. From volcanic rock powder to Sr and Pb isotope ratios: A fit-for-purpose procedure for multi-collector ICP-mass spectrometric analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(7): 1025–1032.
- [29] Li C F, Chu Z Y, Guo J H, et al. A rapid single column separation scheme for high-precision Sr-Nd-Pb isotopic analysis in geological samples using thermal ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(11): 4793–4802.
- [30] Wieser M E, Buhl D, Bouman C, et al. High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(7): 844–851.
- [31] Ludwig K R. Optimization of multicollector isotope-ratio measurement of strontium and neodymium[J].

- Chemical Geology*, 1997, 135(3-4): 325–334.
- [32] Holmden C, Bélanger N. Ca isotope cycling in a forested ecosystem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(3): 995–1015.
- [33] Wang Y, He Y, Wang Z N, et al. High-precision calcium isotope analysis on TIMS using a double spike technique: The instrumental drift and its correction[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2023, 44(1): 45–54.
- [34] Yang Y H, Zhang H F, Chu Z Y, et al. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using multi-collector ICP-MS and TIMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 290(2): 120–126.
- [35] 杨林, 石震, 于慧敏, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤等国家标准物质的硅同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 136–145.  
Yang L, Shi Z, Yu H M, et al. Determination of silicon isotopic compositions of rock and soil reference materials by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 136–145.
- [36] Liu F, Li X, Zhang Z, et al. Calcium isotope ratios ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) of thirty-four geological Chinese reference materials measured by thermal ionisation mass spectrometry (TIMS)[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2022, 46(2): 307–319.
- [37] Wu G, Zhu J M, Wang X, et al. High-sensitivity measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS at the 10ng level[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1): 1463–1469.
- [38] Chen X Q, Zeng Z, Yu H M, et al. Precise measurements of  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  for twenty geological reference materials by double-spike MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2022, 479: 116883.
- [39] Fourny A, Weis D, Scoates J S. Comprehensive Pb-Sr-Nd-Hf isotopic, trace element, and mineralogical characterization of mafic to ultramafic rock reference materials[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(3): 739–773.
- [40] Wu S, Yang Y, Jochum K P, et al. Isotopic compositions (Li-B-Si-O-Mg-Sr-Nd-Hf-Pb) and  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios of three synthetic andesite glass reference materials (ARM-1, ARM-2, ARM-3)[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2021, 45(4): 719–745.
- [41] Zhang Z, Ma J, Zhang L, et al. Rubidium purification via a single chemical column and its isotope measurement on geological standard materials by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(2): 322–328.