

中国岩矿分析测试研究进展与展望(2011—2020)

刘勇胜¹ 屈文俊² 漆亮³ 袁洪林⁴ 黄方⁵ 杨岳衡⁶ 胡兆初¹ 朱振利⁷ 张文¹

1. 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室 武汉 430074; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 3. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550081; 4. 西北大学 地质学系 大陆动力学国家重点实验室 西安 710069; 5. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院 合肥 230026; 6. 中国科学院 地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室 北京 100029; 7. 中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室 武汉 430074

摘要: 本文回顾并综述了2011—2020年间我国在岩石与矿物分析测试领域的主要研究进展,包括元素含量分析、放射性成因同位素和非传统稳定同位素分析、地质样品前处理技术、岩矿标准物质研制和定值、主流分析仪器及关键部件研发等。近十年来,我国学者在上述领域取得了大量原创性研究成果,开发出部分达到国际领先水平的岩矿分析新技术和新方法,极大地推动了我国地球科学研究。现代地球科学研究领域不断拓展,国家对自然资源开发的需求和人类保护生存环境的责任共同对岩矿分析测试工作提出新的要求,本文据此对未来岩矿分析测试领域的发展进行了展望。

关键词: 元素定量分析; 同位素组成分析; 地质样品前处理; 岩矿标准物质; 仪器及关键部件

中图分类号: P579; P589 文章编号: 1007-2802(2021)03-0515-25 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.045

Advances and Perspectives of Researches on Rock and Mineral Analyses in China(2011–2020)

LIU Yong-sheng¹, QU Wen-jun², QI Liang³, YUAN Hong-lin⁴, HUANG Fang⁵, YANG Yue-heng⁶,
HU Zhao-chu¹, ZHU Zhen-li⁷, ZHANG Wen¹

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4. State Key Laboratory Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University Xi'an 710069, China; 5. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 6. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100029, China; 7. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract: Major advances of researches, in China during 2011–2020, on rock and mineral analyses, including the major and trace element analysis, radiogenic isotopic analysis, non-traditional stable isotopic analysis, geological sample preparation methods, development and determination of geological reference materials, research and development of mainstream analytical instruments and key components, have been reviewed and summarized in this paper. Over the past decade, domestic scholars have obtained a large number of original research results in these fields, and developed a portion of new techniques and methods for rock and mineral analyses at internationally advanced level. These excellent works have greatly promoted the development of researches on earth sciences in China. New requirements for the rock and mineral analyses are motivated due to the expanding of research fields of modern earth sciences, the China's demand for the development of natural resources, and the responsibility for protecting living environment of human beings. Therefore, we have provided perspectives for the development of researches on rock and mineral analyses in the future.

Key words: element quantitative analysis; isotopic composition analysis; geological sample preparation methods; geological reference materials; instruments and key components

收稿编号: 2020-180 2020-10-26 收到 2020-12-31 改回

第一作者简介: 刘勇胜(1971–) 教授 博士生导师 研究方向: 微量元素地球化学 LA-ICP-MS 元素和同位素分析技术 壳-幔物质交换以及地球深部碳循环作用. E-mail: yshliu@hotmail.com.

0 引言

岩石、土壤、沉积物或矿物等地质样品的元素含量、元素形态和同位素比值等可以为研究地球演化、环境变化、矿床成因、矿产资源分布等重大地球科学问题提供重要信息。岩矿分析测试是获取上述地球化学资料的重要技术手段。在 2011—2020 年,我国的岩矿分析测试技术呈现出快速的多维度的发展趋势,在元素定量和同位素比值分析方面建立了大量新技术新方法,在地质样品前处理、参考物质研制和定值、分析仪器和关键部件研制等多个方面取得了众多原创性成果。本文基于我国岩矿分析测试技术 10 年的发展历程,梳理出岩矿分析测试的七个重要研究方向,并对各方向的进展进行了回顾和综述,同时指出这些研究方向所面临的问题,以期为国内同行深入了解我国这一领域的研究现状提供参考。现代地球科学研究的发展方向,国家对自然资源开发的需求和人类保护生存环境的责任共同对岩矿分析测试工作提出新的要求,本文据此对未来岩矿分析测试领域的发展进行了展望。

1 主量元素分析

硅酸盐岩石的全分析通常是指包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 MnO 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 在内的 10 种主量元素和 H_2O^- 、 H_2O^+ 、 CO_2 共 14 项组分的测定。有时还要求分析 F、Cl 和 S 等组分。经典的硅酸盐岩石分析方法《岩石矿物分析》编委会(2011)是建立在完善的沉淀分离系统和重量法基础之上的具有较高准确度的方法。然而,复杂的分离流程和繁冗的重量法难以适应日益增长的硅酸盐岩石分析试样的需求。随着科技的发展,岩石主量元素含量的分析工作是以大型仪器为主。此外,岩石中的 H_2O^- 、 H_2O^+ 、 CO_2 及 FeO 的测定,依然离不开化学分析法。在矿石样品的全分析中,除了 10 种主量元素的常规分析,往往还会有其他含量较高的元素需要关注,如天青石中的锶和钡、铅锌矿中的铅、铜矿石中的铜等。这些矿石样品中高含量元素的准确测定,也是近十年来研究的热点。

1.1 X 射线荧光光谱分析

X 射线荧光光谱(XRF)作为一种成熟的分析技术被广泛应用于硅酸盐等样品的常规分析,其主量元素测定的准确度可与化学法媲美(吉昂,2012)。用于 XRF 分析的常用制样方法主要有粉末压片法

和熔融法。由于普通的粉末压片法受到粒度效应和矿物效应的限制,超细地质样品分析就成为研究人员的关注点(王晓红等,2010;张莉娟等,2014;李小莉等,2015;曾江萍等,2015a,2015b)。熔融法能消除样品的粒度效应和矿物效应,还可以用纯氧化物或在已有标准样品中加入氧化物来扩大元素的含量范围。李国会和李小莉(2015)对 XRF 分析的熔融法制样进行了系统总结,给出了氧化物、碳酸盐、硫化物、铁合金、石墨材料、铜精矿等几种典型样品熔融制备玻璃片的方法。

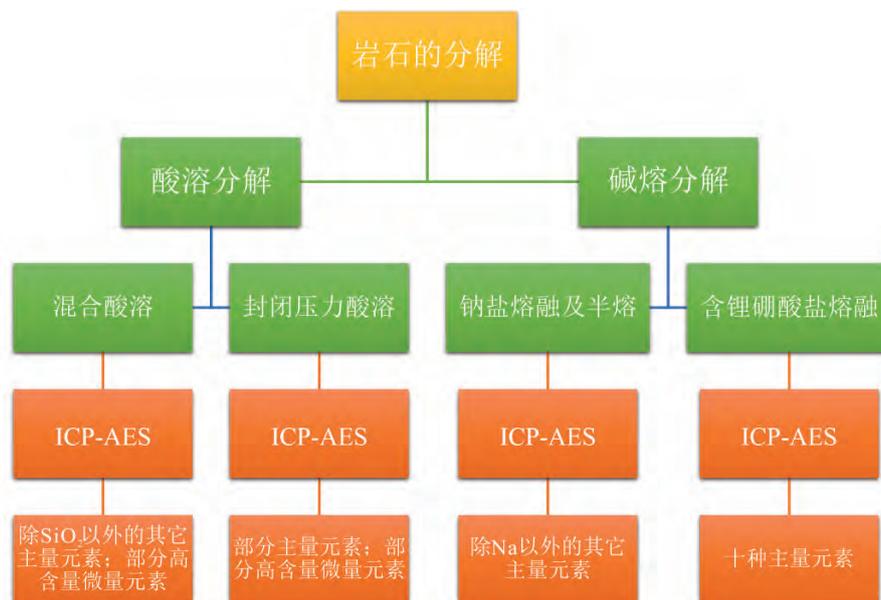
2010 年我国建立了利用 XRF 分析硅酸盐样品中 16 种主微量元素含量的国家标准方法(中华人民共和国国土资源部,2011),该方法适用于岩石、土壤和水系沉积物等。以 XRF 测定为主,结合其他测定方法的化探样品分析方案(安徽省质量技术监督局,2014)已在国内广泛应用,取得了显著的经济和社会效益。XRF 还被广泛应用于分析硅酸盐单矿物、有色、黑色、稀有以及非金属矿物矿石等(刘玉纯等,2019)。近年来,便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)被用于在野外现场对岩石、矿石和化探样品进行多元素快速分析(张广玉等,2017)。

1.2 电感耦合等离子光谱分析

电感耦合等离子光谱(ICP-AES)是对地质样品中主量元素快速准确分析的重要手段(图 1)。偏硼酸锂熔矿-超声提取-ICP-AES 同时测定硅酸盐岩石样品中的 10 种主量元素的方法是分析硅酸盐样品效率较高的方法。该方法具有简单快速、试剂加入量少、空白低、分析结果重现性好、污染小等特点。该方法在改进后被用于测定矿石中的高含量元素(魏灵巧,2012)。采用混合酸溶解-ICP-AES 测定样品中的高含量元素,有独特的优势,如工作温度低、操作简便,而且不加入任何金属离子,方法检出限低,能准确分析除 SiO_2 以外的其他主量元素和多种微量元素。也有研究人员直接将封闭混合酸溶后的样品,使用耐氢氟酸进样系统的 ICP-AES 测定矿石中的高含量的铋、钽、钨等元素(王蕾等,2014;马生凤等,2016)。

1.3 其他仪器方法

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)是固体微区分析的前沿技术。目前,LA-ICP-MS 不仅被用于需要高空间分辨的微区元素和同位素组成分析,也被用来对岩石和土壤样品进行整体组分分析,以获得精密度和准确度与电子微探针相当的主量元素含量(Liu et al., 2013; Zhu et al., 2013; 陈春飞等,2014)。激光取样量较小可能会带来样品



据李冰等(2011)

图1 ICP-AES在造岩元素分析中的应用

Fig. 1 The application of ICP-AES for the determination of rock-forming elements in geological samples

代表性不足的问题,通过将初始粉末进一步细粒化以提升样品均匀性的方法可以解决这一问题。元素分析仪、高频红外分析仪等已被逐渐用于地质样品中碳-硫、碳-氢-氮或者碳-氢-氮-硫的分析。

2 微量元素分析

准确测定地质样品中的微量元素含量,对理解各种地质过程非常关键。地质样品的微量元素分析主要包括全岩/全矿物溶液 ICP-MS/ICP-AES 分析和微区原位分析。用于微量元素微区原位分析的仪器主要有电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱及二次离子质谱等。近十年来,微量元素分析在化学前处理和仪器分析方法方面都取得了重要进展。

2.1 全岩样品溶液 ICP-MS/ICP-AES 分析

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法已成为全岩微量元素分析测试的主流技术,但针对不同基体的样品,往往需采取差别的前处理方法,以获得更加准确的分析结果。近十年来,化学前处理方法取得了长足进步。Zhang 等(2012b)重新评估了经典的 HF-HNO₃ 密闭溶样法,发现 HNO₃ 的加入抑制了 HF 分解难溶硅酸盐矿物的能力,提出只使用 HF 进行第一步酸溶,在样品粉末颗粒足够细小(比如<30 μm)和样品量足够少(<100 mg)时,可避免出现氟化物沉淀。针对长英质岩石难溶矿物如锆石等分解不完全的问题,Zhang 等(2012a)采用氟

化氢铵代替敞口式消解法中的氢氟酸,提高消解温度,有效分解了难溶矿物,提高了 Zr、Hf 和 HREE 等元素的回收率,且大大缩短了溶样时间;在常压消解环境下,避免了难溶氟化物 AlF₃ 的形成,特别适合富铝样品如铝土矿的微量元素分析(张文等,2015)。Chen 等(2017)认为难溶氟化物沉淀可以通过加入 1 mL 逆王水和 0.5 mL 氢氟酸,在 190 °C 条件下密闭消解 2 h,便可完全溶解。张彦辉等(2018)自行设计加工了电加热增压消解装置,在同一消解罐中先微波消解(180 °C,60 min)再增压消解(200~220 °C,40~50 min),实现了难溶矿物(含铌钽铀矿物、锆石等)岩石样品的完全溶解。Wang 等(2015)对比了不同的溶样装置对微量元素含量测定的影响,发现密闭溶样杯消解能准确测定挥发性元素 S、Se 和 Te,但是 W 的空白较高,而高压消解仪较密闭溶样杯 Ba、Bi、Tl 的空白相对较高。

精确测定地质样品中低含量的铂族元素及 Re-Os 同位素是一项艰难工作,近年来我国在这一领域的样品消解过程取得较好的研究成果。卡洛斯管消解法是常用的铂族元素分析前处理方法,它采用密闭溶样,在加热过程中容易导致卡洛斯管爆炸。Qi 等(2010)在自行设计的分解装置中用 HNO₃ 预先分解硫化物,再进行封管密闭溶解,此方法大大降低了爆炸的可能性,120 mL 的卡洛斯管可以满足 3 g 黄铁矿的溶解。一些新的消解装置被研发以提高铂族元素消解效率或者简化实验流程,比如新设

计的大型(120 mL)特氟龙内衬密闭溶样器结合 HF+HNO₃ 被用于代替卡洛斯管消解 Ni-Cu 硫化物、超基性岩和基性岩,显著提高消解效率(特别是硅酸盐矿物)并避免了卡洛斯管爆炸的风险(Qi et al., 2011),不足之处是无法分析具有挥发性的 Os。传统的卡洛斯管一次性使用,无法清洗,实验成本较高,Qi 等(2013)设计了一种新型的、可重复使用的大容量(200 mL)卡洛斯管,并配备了可拆卸的玻璃+Teflon 塞子和不锈钢密封套件,通过设定合适的溶样条件,该卡洛斯管可以用于低含量地质样品的 PGE 和 Re-Os 同位素分析。Li 等(2014a)建立了同位素稀释法 ICP-MS 和 N-TIMS 同时测定 PGE、Re 和 Os 同位素的分析流程,样品逆王水溶解后,CCl₄ 萃取 Os,残余溶液经阳离子树脂(AG50W-X8),获得含 Re、PGE 和干扰元素 Mo、Zr、Hf 的溶液,再经 N-苯甲酰基苯基羟胺(BPHA)树脂将 PGE-Re 与 Mo、Zr、Hf 等基体元素分开。Wang 和 Becker(2014)实现了同一化学分析流程同时测定全岩样品中硫属元素(S、Se、Te)和高度亲铁元素的含量,并指出这些元素在岩石粉末中存在不同尺度的异质性。另外,针对感兴趣的一些特殊元素(如 Ge、In、Te 等三稀元素)(程秀花等,2013;陈波等,2014;孙朝阳等,2016)或贵金属元素(如 Au、Ag 和 PGE 等)(杨林等,2013;李志伟等,2015),ICP-MS 准确测定还需要采用不同的溶样条件和干扰元素扣除方法。

2.2 矿物样品电子探针分析

电子探针(EPMA)常用于分析矿物的主量元素和部分微量元素含量。尽管 EPMA 具有较高的检测限,但由于其具有高空间分辨率、无损分析及低基体效应等优点而被用于测定矿物中的一些高含量微量元素。近些年,EPMA 在分析石英、橄榄石、金红石、磁铁矿等矿物的微量元素方面取得了一定进展(张迪等,2019)。

合适的空白校正方法对于电子探针微量元素分析至关重要。为了降低石英微量元素分析的检测限,Cui 等(2019)考察了石英微量元素分析时电子束束斑、电流与 X 射线信号强度的关系,发现 Al-K α 和 Ti-K α 的样品峰信号和背景信号强度在高电流和小束斑的情况下均发生明显变化。为了避免信号波动,对石英进行微量元素分析最好采用大束斑(比如大于 20 μm)和较高电流(500 nA)。研究表明采用多点背景校正方法可以明显提高 Al 含量分析的准确度,而对 Ti 含量分析无影响,而且通过多点校正方法获得的石英样品微量元素背景信号强度可以直接用于其他未知石英样品,节约了分析

时间,并减少了样品损伤(Cui et al., 2019)。

除了空白校正,针对样品选择合适的仪器分析条件,也可提高分析的准确度和精度。王娟等(2017)用 CAMECA SXFive 电子探针对金红石标样 R10 进行了微量元素 Al、Si、Ti、Fe、Cr、Zr、V、Nb 和 Ta 的分析,他们通过调整加速电压和电流、背景和峰值积分时间以及干扰谱峰处理等提高了微量元素的分析精度和准确度。V 和 Fe 元素的数据波动范围在 5%以内,而其他元素在 10%以内,Zr、Nb、V、Fe 和 Cr 的分析结果与二次离子质谱(SIMS)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)的推荐值在误差范围内一致。与前人电子探针分析结果相比,V、Nb 和 Fe 的测试精度有较大提高。对于磁铁矿的微量元素分析,不同的研究者也采用了不同的仪器分析条件,以达到更低的检测限。Hu 等(2014, 2015)采用大电流(100 nA)和长积分时间(120~400 s)降低了磁铁矿微量元素分析的检测限,Mg、Al、Si、Ca 的检测限低于 20 $\mu\text{g/g}$,Ti、V 和 Cr 的检测限低于 30 $\mu\text{g/g}$,Mn、Co、Ni 和 Zn 的检测限低于 90 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3 矿物及流体包裹体 LA-ICP-MS 原位微量元素分析

利用 LA-ICP-MS 进行矿物微区原位微量元素分析近十年也取得了重要进展。国内学者成功建立了碳酸盐矿物(Chen et al., 2011)、含水硅酸盐矿物(如角闪石、绿帘石、电气石和透闪石)(陈春飞等,2014)、石英(蓝廷广等,2017)、磷灰石(Mao et al., 2016; She et al., 2016)、磁铁矿(张德贤等,2012; Gao et al., 2013; Huang et al., 2013; 孟郁苗等,2016)等矿物的 LA-ICP-MS 微量元素分析方法。对硫化物中的一些铂族元素含量也实现了 LA-ICP-MS 分析(Chen et al., 2014)。其中,对碳酸盐矿物、含水硅酸盐矿物和磁铁矿微量元素的分析(Chen et al., 2011; Huang et al., 2013; 陈春飞等,2014; 孟郁苗等,2016),多采用 Liu 等(2008)提出的无内标-多外标校正方法,即设定分析矿物中所有元素的氧化物含量之和为 100%。无内标-多外标校正方法的优点是无需知道内标元素的准确含量,可直接利用 LA-ICP-MS 分析矿物中所有主量和微量元素的含量,该方法省去了 EPMA 测试内标元素含量的步骤,节约了时间和成本,为了使分析结果更加准确,需分析尽可能多的元素。外部标样多为人工合成硅酸盐玻璃或者硫化物。另外一种校正方法是单内标-(单或多)外标校正方法(Norman et al., 1996)需预先用 EPMA 准确测定内标元素的含量,且需考

虑外标的基体匹配问题。以磁铁矿微量元素分析为例,当以 Fe 为内标元素时,需要较大束斑($>25\ \mu\text{m}$)和 Fe 含量相对较高的硅酸盐玻璃(如 GSE-1G)作为外部校正标样才能获得准确的结果(张德贤等, 2012)。除了各类型矿物,近些年也实现了透明和半透明矿物单个流体包裹体的 LA-ICP-MS 成分分析(蓝廷广等, 2017)。蓝廷广等(2017)通过人工合成石英 $\text{NaCl-H}_2\text{O-Rb-Cs}$ 和 $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O-Rb-Cs}$ 流体包裹体,使用显微测温 NaCl 等效盐度(电价平衡方法)为内标,以 NIST610 为外标,建立了针对流体包裹体成分的 LA-ICP-MS 分析方法。南京大学实验室在国内首次实现显微红外与单个包裹体 LA-ICP-MS 技术联用,目前可以对大部分透明和不透明矿物中的单个包裹体开展成分分析,其中不透明矿物包括:黑钨矿、铬铁矿、铁闪锌矿、硫砷铜矿、黄铁矿、车轮矿、辉锑矿(Pan et al., 2019)。

2.4 传统的样品制备和前处理方法与 LA-ICP-MS 的结合

传统的样品制备方法与 LA-ICP-MS 分析相结合已成为全岩样品微量元素分析的一个重要手段。全岩粉末熔融玻璃与 LA-ICP-MS 结合可以用于测定不同岩石样品的主、微量元素含量(朱律运等, 2011)。针对熔融制样过程中挥发性元素 Pb 和 Zn 等容易发生丢失问题,朱律运等(2011)设计了一种双铈带高温炉,用该装置熔样可以有效抑制挥发性元素的丢失,但造成了不同程度 Cr、Ni 和 Cu 损失。Zhu 等(2013)设计了一种新的样品粉末熔融装置,由碳化硼干锅和钨加热条构成,无需加入助熔剂便可以合成非常均一的硅酸盐玻璃。He 等(2016)采用钨纸包裹硅酸盐粉末样品置于石墨管中进行高温熔融,实现了无助熔剂的硅酸盐玻璃制备方法。岩石或矿物粉末压饼方法,也常用于制作标样,直接用于 LA-ICP-MS 的主量和微量元素分析,但是压饼法常存在样品不均一的问题。Zhang 等(2017a)通过对岩石粉末用氟化氢铵进行预溶解,并在 $400\ \text{C}$ 条件下蒸干,得到非常均一的岩石粉末($<8.5\ \mu\text{m}$)后压饼,实现了硅酸盐样品 LA-ICP-MS 元素含量的准确测定。最近,Liao 等(2019)使用 LA-ICP-MS 对硅酸盐样品溶液直接进行分析,该方法改变了溶液样品传统雾化器进样的方式,有效地将与水有关的质谱干扰降低了 $1\sim 2$ 个数量级。而且溶液的基体效应不明显,不同的稀释倍数(80~2000 倍)和不同浓度(2%~30% HNO_3) 酸介质均获得相似的结果。与固体 LA-ICP-MS 分析相比,元素的灵敏度提高了 70~250 倍,大多数元素的检测限

降低了 2 个数量级,且与时间分辨有关的元素分馏可以忽略。与传统雾化器进样相比,在化学前处理过程酸和超纯水的用量减少了 20~100 倍,节约了分析成本,并减少了环境污染。由于该方法很好地解决了 ICP-MS 测试时的基体效应问题,可用于直接分析具有复杂基体的样品溶液,比如海水、高盐度卤水及饮料等(Liao et al., 2020)。

2.5 矿物微区面扫描技术

矿物微区面扫描技术的发展大大提高了矿物微量元素及其同位素的空间分辨率(Zhu et al., 2016c; 汪方跃等, 2017; 范宏瑞等, 2018; 周伶俐等, 2019)。Zhu 等(2016c)利用 LA-ICP-MS 对含磁铁矿、黄铁矿和菱铁矿样品进行了面扫描,发现用 Fe 作为内标元素比用 S 能够获得更加准确的结果,且磁铁矿和菱铁矿之间的基体效应可以忽略。汪方跃等(2017)建立了 LA-ICP-MS 面扫描分析技术并利用 Matlab 软件开发了一套数据处理程序,利用该技术可以在 2 h 内分析 $3\text{mm}\times 3\text{mm}$ 区域,并同时给出单个元素或元素对比值在二维平面的分布特征。

3 放射成因同位素分析

同位素地球化学以地球以及宇宙天体中同位素的形成、丰度以及自然变化过程中的分馏、演化规律为理论基础,开展地质样品或天体样品的计时、示踪和测温等研究。同位素地球化学按照应用研究可分为同位素示踪和同位素年代学两部分,按照同位素成因可分为稳定同位素地球化学和天然放射成因同位素地球化学。后者主要研究天然放射性同位素母体-子体的同位素比值及其规律和应用,如 $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ca}-^{40}\text{Ar}$ 、 $^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$ 、 $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ 、 $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$ 、 $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ 、 $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$ 、 $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ 和 ^{14}C 等同位素体系。下面重点对我国学者在 U-Th-Pb、Rb-Sr、Sm-Nd、Lu-Hf 和 Re-Os 五个放射性同位素体系研究中所取得的进展进行评述。

3.1 U-Th-Pb 同位素

U-Th-Pb 体系是最早使用的同位素地质年代学体系,锆石形成时富含 U 和 Th 而几乎不含 Pb,是理想的 U-Th-Pb 定年矿物。LA-ICP-MS 运用在锆石 U-Pb 年代学研究中的进展显著。Xie 等(2017)在束斑为 $5.8\sim 7.4\ \mu\text{m}$ 下获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值的准确度优于 1%。Hu 等(2012)研制了国内首个解决“激光信号脉冲效应”的信号匀化装置,解决了 LA-ICP-MS 固有的激光信号脉冲效应问题,成功地建立了横向空间分辨率 $10\sim 16\ \mu\text{m}$ 、纵向亚微米的高精度锆石 U-Pb 定年技术。此外,其它副矿物定年也取得重要

进展。Yang 等(2014)建立了氟碳铈矿、钛榴石 U-Pb 定年方法。Luo 等(2019)以锆石 91500 为外标对黑钨矿进行校正,在剥蚀池前加入水蒸气,获得的年龄与 ID-TIMS(isotope dilution thermal ionisation mass spectrometry,同位素稀释剂热电离质谱)年龄一致。Huang 等(2020b)利用准分子激光和 MC-ICP-MS 联用,实现了轻稀土富集的副矿物如独居石、榍石、钙钛矿的 U-Pb 年龄和 Sm-Nd 同位素同时分析。SIMS 在 U-Th-Pb 年代学方面也取得进展,如氧源离子束技术实现显生宙斜锆石 U-Pb、Pb-Pb 精确定年方法(Li et al., 2010),模拟高斯离子束技术在小于 5 μm 束斑尺度下获得的 U-Pb 年龄的精密度和准确度为 1%~2%(Liu et al., 2011),动态多接收器法拉第杯技术准确测定显生宙锆石的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄(Liu et al., 2015),并建立了氟碳铈矿和锆石 Th-Pb 定年方法(Ling et al., 2016; Li et al., 2018d)。Yang 等(2012)利用 NanoSIMS(nano-scale secondary ion mass spectrometry,纳米级二次离子质谱)分析锆石和斜锆石 U-Pb 和 Pb-Pb 年龄,锆石分析束斑 5 μm ,斜锆石分析束斑 2 μm ,分析精度为 2%~3%。

3.2 Rb-Sr 同位素

Rb-Sr 同位素体系广泛应用于地球科学、环境科学、考古学等领域。传统的 Rb-Sr 同位素体系常用 TIMS 和 MC-ICP-MS。全岩样品的 Rb-Sr 同位素分析方法费时耗力,对操作人员有很高的要求。另外,岩石矿物颗粒可能存在包裹体和环带,也可能形成于不同期次,这样获得的 Rb-Sr 同位素比值和年龄可能不具有地质意义,甚至误导我们的研究,因此需要发展更精细的 Rb-Sr 同位素年代学方法。在微区原位 Rb-Sr 同位素和定年方面,Huang 等(2015)利用 LA-MC-ICP-MS 气溶胶分束技术同时分析矿物中两种同位素体系,如 Rb-Sr 和 Sm-Nd 或 Sm-Nd 和 Lu-Hf 同位素。Tong 等(2016)详细调查 LA-MC-ICP-MS 分析过程中 Sr 同位素的干扰来源,通过合理的校正策略,建立了低 Sr 含量单斜辉石的 Sr 同位素分析技术。Liu 等(2020b)对高 Rb/Sr 值的地质样品采用氟化物共沉淀法与阳离子交换树脂相结合的方法对 Sr 进行分离,实现了 Sr 同位素比值的高精度测定。

3.3 Sm-Nd 同位素

Sm-Nd 同位素体系是地球化学和地质年代学的重要组成部分,是探讨岩石成因和壳幔演化最重要的示踪手段之一。目前广泛采用的 Nd 同位素测定方法需要先通过化学方法使样品溶解,进行至少 2

次离子交换分离纯化使得 Sm 与 Nd 彻底分开,最后用 TIMS 对得到的纯净 Nd 组分进行质谱测试,从而获得研究对象的 Nd 同位素组成。对于一些 Sm 和 Nd 含量极低的超基性岩如橄榄岩,一般还需要先利用氢氧化铁共沉淀方法将稀土元素预富集。Yang 等(2011)利用 $^{149}\text{Sm}-^{150}\text{Nd}$ 稀释剂,用 MC-ICP-MS 测试了 USGS 系列岩石粉末标样的 Nd 同位素,长期精度优于 15×10^{-6} 。Chu 等(2014)首次报道了无需预富集处理的超基性岩 Nd 同位素的测试方法。Yang 等(2019)首次报道了氟碳铈矿的 Sm-Nd 同位素原位分析结果。Xu 等(2015, 2018)使用 Neptune 的 X 加 Jet 锥,同时在气路中通入微量 N_2 ,Nd 的信号可以提高 2.5~3 倍。

3.4 Lu-Hf 同位素

Lu-Hf 同位素是近年来发展最为迅速的同位素定年和地球化学示踪技术之一。锆石中含有很高含量 Hf 和较低含量的 Lu 元素,其 Hf 元素的含量可达 0.5%~2% 甚至更高,又由于其较高的封闭温度使锆石成为 Hf 同位素测定的理想矿物。锆石中由于 Lu/Hf 值较低($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 值通常小于 0.002),因而由 ^{176}Lu 衰变生成的 ^{176}Hf 极少。因此,锆石 Hf 同位素比值可以代表锆石形成时的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值,从而为讨论其成因提供重要信息。Yang 等(2010)开发同一份溶液样品先后分离 Lu-Hf、Rb-Sr 和 Sm-Nd 同位素,解决了取样不同造成的同位素体系脱耦问题。Ma 等(2019b)通过加入 $^{176}\text{Lu}-^{180}\text{Hf}$ 混合稀释剂,采用 Ln 树脂进行化学纯化,可准确测定 Lu、Hf 含量及 Hf 同位素比值,方法空白低、灵敏度高,拓展了 Lu-Hf 同位素在地球化学、宇宙化学和环境科学等进一步应用。Yang 等(2020a)利用 MC-ICP-MS 测定了 13 种中国地球化学岩石标准参考物质,其 Lu、Hf 含量及 Hf 同位素组成均一,表明这些标准物质可在 Lu-Hf 同位素分析中作为岩石标准参考物质。Lin 等(2020)首次采用线性回归方法对 Hf 同位素稀释剂的同位素组成进行精准标定,得到的 Hf 同位素稀释剂的测试结果在测试精度、准确度和稳定性三个方面均优于 SSB 和 C-SSBIN 校正方法。随着 Hf 稀释剂同位素组成的测试精度的提高, Lu-Hf 等时线年龄的测定精度也随之提高。该方法同样可以应用到其他同位素稀释剂的准确标定中。

3.5 Re-Os 同位素

Re 和 Os 是具有亲铁性、亲硫性、亲铜性和亲有机质的元素,在铂族矿物、硫化物、超基性岩中的丰度相对较高(ng 量级),可以富集在黑色页岩中。利用 Re-Os 放射性同位素体系可以对金属硫化物、陨

石、超基性岩石以及富含有机质样品进行 Re-Os 定年,这对研究岩石和金属矿床的成矿时代、地幔演化、沉积地层的绝对时代、天体地球化学、岩石成因以及油气成藏时代等都有重要意义。

Carius 管溶样法是目前 Re-Os 同位素分析的主要样品制备方法。Qi 等(2010)采用改进的卡洛斯管原位蒸馏分离 Os,缩短了流程,提高了工作效率。Zhu 等(2016b)尝试了超细硫化物粉末压片 Os 同位素原位分析,并于 2019 年进行了改进(Zhu et al., 2019),采用全离子计数配置,对 $^{187}\text{Os} + ^{187}\text{Re}$ 和 ^{188}Os 以及 ^{185}Re 进行静态并发测量,引入 Au 标准溶液交叉校准不同离子计数器的检测效率,采用标准-样品交叉法(SSB)校正,当 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 小于 0.055 时, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的测试精度优于 0.8%。因此,LA-MC-ICP-MS 的 Re-Os 分析方法和应用是 Re-Os 同位素分析的一个重要发展方面。

4 非传统稳定同位素分析

非传统稳定同位素体系是相对传统稳定同位素体系(即 H、C、N、O 和 S 体系)而言,主要包括金属元素(如 Li、Mg、Ca、Ti、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Ba、V 等)、类金属元素(如 B、Si、Ge、Sb 等)和一些非金属元素(如 Cl、Se、Br 等)的同位素体系(Teng et al., 2019)。在稳定同位素地球化学诞生后的将近 50 年内,由于传统的热电离质谱较弱的离子化效率和显著变化的仪器质量分馏,使得非传统稳定同位素测量的精确度和准确度受到极大的限制。自上世纪末至本世纪初以来,随着质谱技术的发展,人们能够利用 MC-ICP-MS 和新一代 TIMS 准确测定大量的非传统稳定同位素体系,由此诞生了非传统稳定同位素地球化学这一新兴学科。过去 20 年来,稳定同位素体系在天体化学(Zhu et al., 2001; Burkhardt et al., 2014; Bourdon et al., 2018)、地幔演化(Zhu et al., 2002; Tang et al., 2007; Li et al., 2016b)、地壳形成(Foden et al., 2015; Yang et al., 2016; Greber et al., 2017)和矿床成因(Graham et al., 2004; Wilkinson et al., 2005; Rouxel et al., 2008)等领域已经得到了广泛而深入的应用,越来越得到人们的重视,已然成为地球科学领域最具活力的学科之一,而高质量的分析技术是开展稳定同位素地球化学研究的前提和基础。

4.1 分析方法

4.1.1 质谱仪稳定性 高温地球化学过程产生的稳定同位素分馏尺度往往较小,因此对同位素数据的精度也要求特别高。为此,我们需要精心维护仪

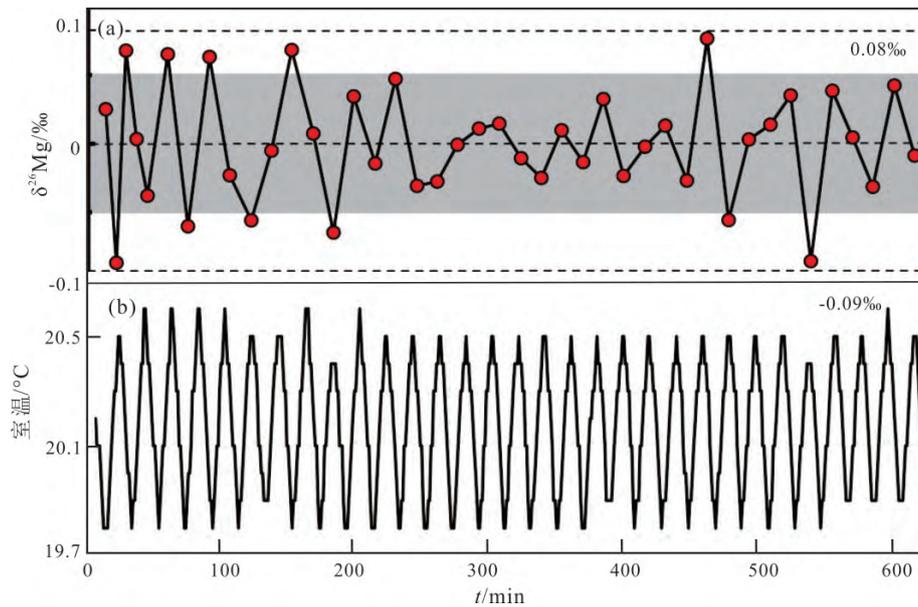
器,保持仪器状态稳定可靠。MC-ICP-MS 的稳定性比较容易受到诸多因素的干扰,如仪器参数、酸度、浓度不匹配、基体效应以及环境温度等(Yang, 2009; Zhang et al., 2018a)。如 Mg 同位素,图 2 揭示了仪器间温度变化对同位素测量的显著影响。对近几年测量的纯溶液国际标样(DSM-3)的 Mg 同位素组成结果的统计表明,如果温度不稳定,标准溶液的 Mg 同位素测定误差(2SD)可高达 0.08‰,这个精度不足以研究高温下的 Mg 同位素分馏。

4.1.2 化学提纯流程 因为 MC-ICP-MS 对溶液性质非常敏感,为获得稳定的仪器状态和进行精确的仪器质量分馏校正,自然样品在质谱测量前都必须经过高质量的化学提纯流程,以减少杂质(如基体元素、目标元素的干扰元素以及有机质等)的干扰。这些化学流程需要在超净实验室进行。此外,化学提纯过程中,为了避免同位素在离子树脂上可能产生的质量分馏,要求回收率尽可能达到 100%,或者可利用双稀释剂法校正产生的质量分馏。同样以 Mg 为例,图 3 揭示了化学提纯过程中选用不同浓度酸淋洗液时 Mg 与基体元素的分离效果。

4.1.3 质谱测量 为确保自然样品稳定同位素组成数据的准确性和精确性,在质谱测量过程中需要监测基准标样,校正基质效应和仪器测定过程中的质量歧视,严格控制数据质量。常见的同位素基准标样有: Mg, DSM-3; Si, NBS-28; Ca, SRM915a; Fe, IRMM-014; Cu, NIST976 等。除了国际基准标样,还需要对不同类型的岩石标样进行对比,例如 USGS 的橄榄岩标样(PCC-1 和 DTS-2)及玄武岩标样(BCR-2、BHVO-2 和 BIR-1)等。

样品-标样间插法和双稀释剂法是最常见的仪器质量分馏校正方法。样品-标样间插法假设标样和样品具有相同的质量分馏效应,因此可以用已知同位素组成的基准标样来校正未知样品的同位素数据(Albarède and Beard, 2004)。如果某一元素的稳定同位素数量不达到 4 个,那么该方法几乎是唯一的校正方法。如果某元素的稳定同位素数量达到 4 个,则可以利用双稀释剂法对仪器测量和化学提纯过程中产生的质量分馏进行校正(Johnson and Beard, 1999; Siebert et al., 2001)。在质谱分析时或在化学流程前,在样品中混入合适比例、已知同位素组成的双稀释剂,该方法可以一定程度上降低对回收率的要求。此外,元素添加法也可以用来校正仪器质量分馏,例如利用 Cu 和 Zn 相互校正(Maréchal et al., 1999; Yang et al., 2018a)。

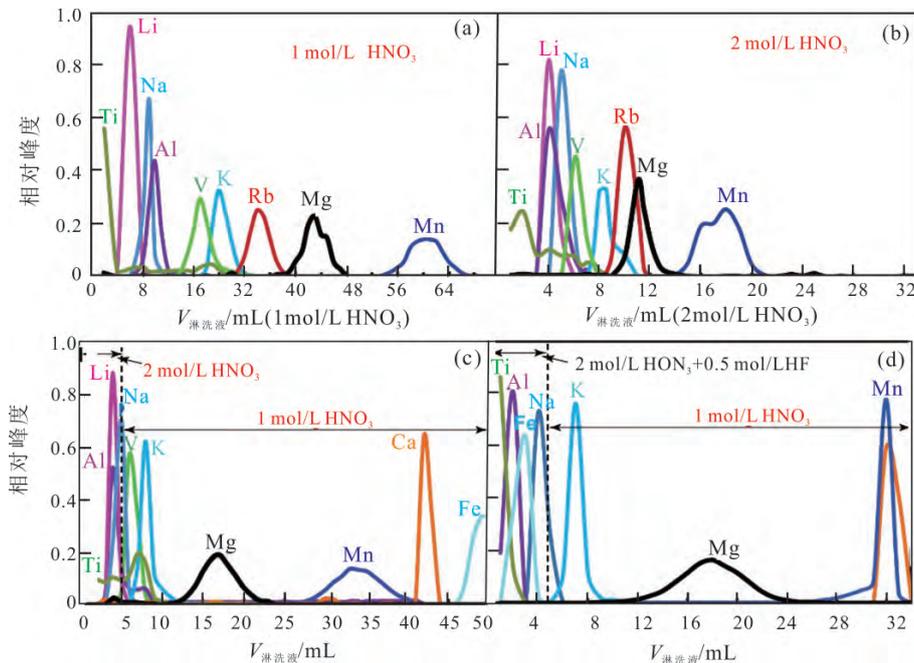
按照实验室数据质量的控制规范,需要通过空



红色圆圈代表 DSM-3 相对于自己的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 测量值。当室温在 10 min 内变化 $0.7\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的测量值有较大的离散程度, 平均 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 $(0.00 \pm 0.08)\text{ }‰$ ($2\text{SD } n = 42$)。图中灰色区域代表中国科学技术大学金属稳定同位素实验室 $\delta^{26}\text{Mg}$ 测量的长期精度 ($2\text{SD} \leq 0.05\text{ }‰$)

图 2 (a) 振荡室温下 Mg 同位素测试数据图及 (b) 对应的室温记录

Fig. 2 (a) The isotopic ratios of Mg with the periodic change of lab's temperatures;
(b) The periodic change of lab's temperatures



据 An 等(2014)

图 3 不同浓度淋洗酸条件下 Mg 的化学分离效果图

Fig. 3 The effect of chemical separation and purification of Mg under conditions of different acid concentrations

白样监控化学全流程的本底, 通过重复样监控分析结果的精度, 以及用岩石标样监控分析结果的质量。通过测量已知成分的合成标样(即可以用单一元素标样和不同基质元素的混合得到), 可以检查

本实验室数据的准确性和精确性。人们通常用样品与标准的同位素比值的相对千分差($‰$)来表示稳定同位素组成(即 δ 值), 定义式如下: $\delta^X\text{M} = 1000 \times [({}^X\text{M}/{}^Y\text{M})_{\text{样品}} / ({}^X\text{M}/{}^Y\text{M})_{\text{标准}} - 1]$ ($‰$) (${}^X\text{M}/{}^Y\text{M}$

指的是元素 M 的质量数分别为 X 和 Y 的同位素的摩尔比值)。目前数据的误差一般用两倍标准偏差 (2SD) 表示, 如果用两倍标准误差 (2SE), 一定要给出测量次数 (n), 还要考虑转换参数 Student's T ($2SE = 2\text{Student's } T \times \text{SD} / \sqrt{n}$)。内部测量精度可以反映仪器性能, 必须小于外部测量精度。对超出数据质量控制限的测试结果要检查原因, 做相应改进后重新分析。对于分馏较大的样品, 最好重复测量, 确保观察结果无误。

4.2 近期我国非传统稳定同位素分析方法进展

(1) Li 同位素: Lin 等 (2016) 在利用 MC-ICP-MS 测量 Li 同位素组成的过程中, 通过使用 5% NaCl 溶液冲洗显著降低了 Li 的仪器本底和记忆效应, 无需严格的基体匹配便能够准确测定 Li 同位素组成。Lin 等 (2017) 利用 LA-MC-ICP-MS, 通过优化信号强度、同位素稳定性和强度匹配, 改进了硅酸盐原位 Li 同位素分析方法。Lin 等 (2019) 利用 MC-ICP-MS 测定了 11 种碳酸盐岩标准物质的 Li 同位素组成, 精度可达 0.4‰, 拓宽了 Li 同位素在古气候和古环境领域的进一步应用。

(2) Mg 同位素: An 等 (2014) 针对低 Mg 地质样品 (MgO 质量分数小于 1%) 建立了优化的 Mg 化学分离流程, 通过 HNO₃+HF 的结合有效去除了基质元素。利用 MC-ICP-MS 测量获得多个岩石学标样高精度的 Mg 同位素组成, $\delta^{26}\text{Mg}$ 的长期测量精度好于 0.05‰ (2SD)。Bao 等 (2019) 针对高 K 低 Mg 样品, 在阳离子交换树脂两柱分离 Mg 之前加入沉淀的步骤, 利用氢氧化钠置换法形成氢氧化镁沉淀, 进行初步的 K 的分离。Bao 等 (2020a) 利用两柱分离法对生物和岩石样品中的 Ca 和 Mg 进行同时提纯, 首先用 DGA 树脂分离出 Ca, 再用 AG50W-X12 树脂分离出 Mg。

(3) Si 同位素: Zhang 等 (2015) 利用 MC-ICP-MS 测定稳定 Si 同位素组成, 分析了 C、N、O、H 等多原子以及进样气流、与 Cl-基质等因素对测试的影响, 通过样品标样间插法校正获得的 $\delta^{29}\text{Si}$ 和 $\delta^{30}\text{Si}$ 的长期精度分别为 0.06‰ ~ 0.08‰ 和 0.06‰ ~ 0.10‰。Yuan 等 (2016a) 采用 Mg 同位素作为内标校正并结合样品标样间插法进行 Si 同位素测试, 降低了质谱及实验条件稳定性对测定结果准确度和精密度的影响, 获得标样 Si 同位素组成在误差范围内与推荐值一致, 而 $\delta^{30}\text{Si}$ 测试精度优于 0.05‰ (2SD)。

(4) K 同位素: Li 等 (2016b) 提出了以氩气

(D₂) 作为碰撞反应气体消除 ArH⁺ 对 ⁴¹K⁺ 的干扰, 在 IsoProbe MC-ICP-MS 上实现了高精度的 K 同位素分析, 对 ⁴¹K/³⁹K 值的测量达到了优于 0.07‰ (2SE) 的内部精度和优于 0.21‰ (2SD) 的外部重现性。使得自然界细微的低温 K 同位素平衡分馏也得以识别。

(5) Ca 同位素: Feng 等 (2018) 利用 DGA 树脂一柱分离的方法建立了一个简单快速分离 Ca 的化学流程, 通过三步提纯和只用硝酸和去离子水的方式实现了节时、高回收率、低本底的化学分离。Li 等 (2018c) 首次在 Nu Plasma 1700 MC-ICP-MS 上建立高精度的 Ca 同位素分析方法, 通过在法拉第杯 (L7) 旁设计一个模拟处理器 (dummy bucket), 用来接收 ⁴⁰Ar⁺ 和 ⁴⁰Ca⁺, 以去除它们对 ⁴²Ca 的干扰, 提高 Ca 同位素测量的准确度。利用样品标样间插法, 获得 12 个国际标准物质和纯 Ca 溶液的 Ca 同位素组成, $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 长期测量精度好于 0.07‰。He 等 (2019a) 针对碳酸盐样品, 建立一个不需要化学分离流程的 Ca 同位素分析方法。利用 MC-ICP-MS 进行测量, 通过有效的校正 ⁴⁰Ar¹H²⁺ 和 Sr²⁺ 的干扰, 获得高精度的 Ca 同位素数据。Ca 同位素的长期测量精度优于 0.08‰ (2SD)。

(6) Ti 同位素: He 等 (2020) 采用 Ln-spec 树脂结合 AG50W-X12 树脂的方法提纯 Ti, 高效节时并且保证极高的 Ti 回收率。利用该方法测量 Ti 同位素组成, 发现岩石标样和石英二长岩中一组单矿物中存在重要的 Ti 同位素变化, 表明 Ti 同位素是示踪地质过程的潜在工具。

(7) V 同位素: Wu 等 (2016) 优化了 V 的化学纯化流程和质谱分析技术。采用阳离子树脂和阴离子树脂四柱纯化, 在 MC-ICP-MS 上利用 10¹⁰ Ω 放大器测量 ⁵¹V, 10¹¹ Ω 放大器测量其他同位素, V 同位素长期外部精度优于 0.08‰ (2SD)。

(8) Cr 同位素: Zhu 等 (2018b) 改进了双稀释剂 MC-ICP-MS 高精度测定 Cr 同位素的 Cr 纯化方法。通过三步色谱分离 Cr, 灵活, 易操作, 解决了低 Cr、高基质元素样品 Cr 提纯困难的问题, 改进后的纯化流程适用于多种地质、环境样品高精度 Cr 同位素分析。

(9) Fe 同位素: Liu 等 (2014) 利用 AG-MP-1M 阴离子树脂一柱分离 Fe 和 Cu, 有助于高效利用 Fe-Cu 同位素研究地质问题。He 等 (2015b) 报道了硅酸盐、碳酸岩等常见岩浆岩及变质岩标样的高精度 Fe 同位素数据, 并首次报道了页岩、碳酸盐及黏土等沉积岩标样的 Fe 同位素组成, 精度优于 0.03‰,

有助于实验室之间的对比。Zhu 等(2018a)利用样品标样间插法、镍掺杂样品标样间插法、 ^{57}Fe - ^{58}Fe 双稀释剂样品间插法,分别独立校正了 Fe 同位素分析过程中的仪器质量分馏,获得的纯 Fe 溶液及标准物质测试精度都优于 0.05‰,并首次给出了 NIST SRM3126a 的推荐值。

(10) Zn 同位素: Chen 等(2016)用 MC-ICP-MS 建立了高精度 Zn 同位素分析方法。发现 NIST SRM 683 锌块 Zn 同位素组成非常均一,可成为很好的 Zn 同位素国际标样,同时测定了 17 种常见岩石标样的 Zn 同位素组成。 $\delta^{66}\text{Zn}$ 长期测试外精度优于 0.05‰。Yang 等(2018c)使用双稀释剂法在三个实验室的 MC-ICP-MS 上分别测定了 7 块 NIST SRM 683 锌块共 363 个数据点的 Zn 同位素组成,结果表明 NIST SRM 683 锌块具有高度均一的 Zn 同位素组成。 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{MC-Lyon}} = 0.12\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$,非常接近全硅酸盐地球的平均锌同位素组成。推荐 NIST SRM 683 作为新一代的锌同位素国际标准物质。

(11) Rb 同位素: Zhang 等(2018b)采用一根 Sr-Spec 树脂实现了 Rb、K、Ba、Sr 与基体元素的有效分离,并利用 MC-ICP-MS 对 Rb 同位素组成进行了精确测定。

(12) Mo 同位素: Li 等(2014b)提出采用一种新的树脂,即将 N-苯甲酰-N-苯基羟胺负载于聚甲基丙烯酸型大孔聚合物 CG-71 树脂上制成小体积的 BPHA-CG-71 树脂进行 Mo 的化学提纯。这种方法具有较高的元素分离效率和回收率。Liu 等(2016)则使用阴阳离子交换树脂柱双柱法对低 Mo 样品进行化学提纯,采用样品标样间插法和双稀释剂法分别进行仪器的质量分馏校正,获得了一系列地质标准物质的 Mo 同位素组成。NIST SRM 3134 长期外部精度优于 0.03‰(2SD),低 Mo 地质样品的精度优于 0.04‰(2SD)。Feng 等(2020b)使用 TRU 特效树脂进行快速、快速高效的一柱分离方法进行 Mo 的化学提纯。

(13) Cd 同位素: Li 等(2018a)利用 MC-ICP-MS 测定了 5 种 Cd 标准溶液和 7 种地质标准物质(土壤、沉积物、铁锰结核)的 Cd 同位素组成。为今后的实验室间校准提供了新的推荐值。Tan 等(2020)提出一种改进的 Cd 分离流程,加入了 ^{111}Cd - ^{113}Cd 双稀释剂,采用 AGMP-1 树脂进行两柱的分离纯化,有效去除干扰元素,空白低、回收率高,可准确测定低 Cd 含量和复杂基质的地质和环境样品。Cd 同位素的高灵敏度测定拓展了在全球镉循环、壳幔演化和人、动物体内镉代谢过程等方面的应用。

(14) Ba 同位素: Nan 等(2015)采用阳离子树脂分离提纯 Ba,首次在国内利用样品-标样间插法获得高精度的 Ba 同位素数据;Zeng 等(2019)针对珊瑚等高 Ca、Sr 低 Ba 含量样品,开发了石英柱分离提纯碳酸盐 Ba 的方法;Tian 等(2019)针对难溶的重晶石样品,建立了碳酸钠置换法-双稀释剂法测量 Ba 同位素。

5 地质样品前处理技术

现代主流的地质样品元素及同位素测试设备(如 ICP-MS 和 MC-ICP-MS 等质谱仪)都以溶液进样为主,通常需要将地质样品处理成均匀的、澄清的溶液样品,这一过程被称为消解过程。地质样品前处理是元素和同位素分析的关键步骤,极大地影响了分析测试的数据质量、生产效率、工作成本和环境安全等(Hu and Qi 2014)。我国学者近年来在地质样品前处理方面开展大量研究工作,取得了一系列原创性成果。

Zhang 等(2012a)和 Hu 等(2013)建立了新型氟化氢铵和氟化铵地质样品前处理方法。这是近半个世纪以来首次在国际上提出可取代氢氟酸消解硅酸盐矿物的新型无机试剂。氟化氢铵和氟化铵具有较高的沸点(238 °C 和 250 °C),可以在常压条件下快速消解各类硅酸盐矿物(1~2 h),包括锆石等。氟化氢铵和氟化铵消解法在常压下工作不易形成难溶的氟化铝沉淀,避免了难溶氟化物导致微量元素丢失的问题,确保富铝地质样品(如铝土矿、风化壳、富铝沉积岩和冰碛岩等)中微量元素的准确测试(Hu et al. 2010; Zhang et al. 2012a; Hu et al. 2013; Zhang et al. 2016c)。氟化氢铵和氟化铵消解法具有高效、安全、低成本、灵活和工作量小等优点,是建立地质样品的绿色地球化学分析的一个重要创新,具有非常强的应用前景。目前 NH_4HF_2 消解法已经在测定富铝且富难溶副矿物的大陆地壳样品中的微量元素显示了极好的应用效果,比如 Gaschnig 等(2016)利用 NH_4HF_2 消解法测试了不同历史时期冰碛岩的微量元素含量,用于估算大陆上地壳的化学组成。此外,国际原子能机构近年来开展核物质野外快速检测, NH_4HF_2 消解法凭借高效、灵活和安全等优点,被推荐应用于核爆炸物、核废弃物或者核常规检测等野外现场检测中(Hubley et al. 2016; Mason et al. 2017)。

近年来,卤素在行星演化、壳幔分异、矿床形成、环境演变等研究中表现出巨大的应用前景(Weis et al. 2012; Clay et al. 2017)。卤素分析的

主要难点在于如何消除样品前处理过程中卤素的挥发性丢失。He 等(2018)开发了密闭快速酸消解法,将土壤、沉积物等样品置于混酸溶液(1 mL HNO_3 + 1 mL HF)中于 140 °C 下消解 15 min,利用氨水稀释样品以避免卤素挥发,经过离心后,溴和碘被完全回收于上清液中,可以用 ICP-MS 进行准确测定。但是该方法无法消解硅酸盐矿物,He 等(2019b)改进技术,选择氟化氢铵试剂在敞口式消解器中消解岩石粉末,高沸点的氟化氢铵在分解岩石时会释放出氨气,岩石释放的卤素与氨气结合可以形成高沸点的铵盐,从而抑制了卤素的挥发性丢失。再利用氨水稀释和离心之后,可利用 ICP-MS 准确测试上清液中的氯、溴和碘。该方法具有简单、快速、高效、经济等特点,是目前国际上效率最高的地质样品卤素分析方法。此外,Li 等(2016c)利用粉末压饼技术和 XRF 直接分析地质样品中卤素含量,适用于分析一些卤素含量较高的土壤和沉积物样品。

传统溶液全岩地质样品分析技术要消耗大量的强酸、强碱试剂,排放的大量有害气体和废液将对环境造成严重污染,新型绿色环保的分析测试技术受到越来越多的关注。LA-ICP-MS 具有快速高效、无酸试剂消耗和较低多原子离子干扰等优点,成为最具潜力的“绿色”分析技术之一。但地质样品 LA-ICP-MS 整体分析长期受限于样品前处理过程,因为 LA-ICP-MS 每次分析取样量仅数百纳克,取样量太小将无法代表基体复杂的地质样品的实际化学组成。提高样品的均一性(代表性)是从根本上解决这些问题的唯一途径。Zhu 等(2013)自行研制了快速熔融设备,配合氮化硼坩埚实现火山岩快速无助熔剂熔融。Zhang 等(2016a)采用高温红外激光熔融岩石粉末,实现基性火山岩到中酸性花岗闪长岩无助溶剂熔融玻璃的快速制备(图 4)。

Bao 等(2016)和 He 等(2016)分别选择将岩石粉末放置于氮化硼坩埚或 Mo 金属腔和石墨管组成的容器中,利用高温马弗炉可以将岩石粉末快速熔融为硅酸盐玻璃。对于熔点更高的橄榄岩(1725 ~ 1850 °C)(图 4),Zhang 等(2019a)提出利用钠长石(1450 °C)作为助熔剂,制备橄榄岩-钠长石玻璃。这些硅酸盐玻璃可以被 LA-ICP-MS 直接分析,同时报道超过 40 个主量元素和微量元素组成。相对于以上高温熔融玻璃制备技术,Zhang 等(2017a)提出利用化学手段(氟化氢铵消解)实现地质样品纳米级细粒化和均匀化,结合粉末压片技术,实现对基性火山岩到中酸性花岗闪长岩 10 个主量元素和 34 个微量元素同时测定。这些新型地质样品处理技术具有高效、无试剂或弱试剂消耗、大幅降低劳动强度等优势,成为未来 LA-ICP-MS 地质样品整体分析广泛推广的重要技术支撑。

6 岩矿标准物质研制和定值

近十年来,我国学者在岩矿标准物质研制方面取得了诸多可喜的成绩。一是积极参加国际间实验数据的比对工作,参与国际同行的标准物质研发,作为合作者发表研究论文;二是国内同行之间的密切合作与深入交流日益加强,发挥各实验室各自的特色与专长,合作开展标准物质的研发与研究;三是开始独立自主地研发标准物质,逐步开启使用“中国标样”的新时代。我们正在逐步摆脱过度依赖欧、美、日等国标准物质的被动与不利局面,走向自立自强的喜人局面。这些岩矿标样的研究工作成果发表在 *Analytical Chemistry*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *Chemical Geology*, *Geostandards & Geoanalytical Research*, *Analytical Methods*, *International Journal of Mass Spectrometry*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*,

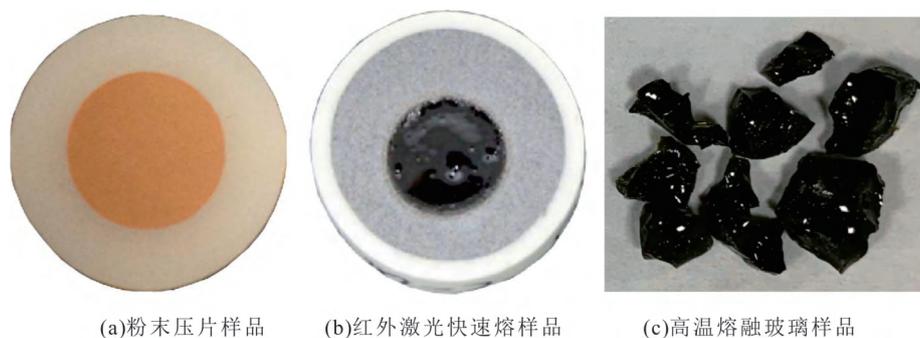


图 4 三种不同类型的 LA-ICP-MS 全岩分析前处理方法最终样品类型

Fig. 4 The final prepared samples treated by using three sample preparation methods for the whole rock analysis using LA-ICP-MS

《岩石学报》《岩矿测试》等分析地球化学权威刊物上。上述工作表明,我国的工作不但得到国际同行的认可与肯定,也充分展示出我们的实力与自信,为我国从地质大国走向地质强国迈出了关键而坚实的一步。

6.1 微区原位同位素分析标准物质研发

近十年来,我国在微区原位分析的相关标准物质研发方面做了诸多创新性的工作:(1)增加了锆石、独居石、钙钛矿、金红石、磷灰石、榍石、钙铁榴石、钛榴石和文石等副矿物放射性成因 Sr-Nd-Hf-U-Th-Pb 同位素标准物质数量与种类,丰富与完善了副矿物标准物质数据库,让国内外同行有了更多的

选择;(2) 矿石矿物 U-Pb 年代学标准物质的研发是近年来关键金属成矿年代学研究的热点与亮点,国际上也没有可供选择的标准物质,我国学者研发出了与成矿相关的矿石矿物 U-Pb 年代学标样(沥青铀矿、黑钨矿、锡石、铌钽矿、氟碳铈矿),为我国矿石矿物 U-Pb 成矿年代学研究提供了关键的技术支撑;(3) 研发了稳定同位素标准物质,如锆石 Li-O 同位素、独居石 O 同位素、方解石 C-O 同位素、橄榄石和辉石系列 Li-O 同位素、磷灰石 O 同位素、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿 S 同位素、Ca-Si 同位素、Zr 同位素、锆石和橄榄石系列 H₂O 含量。此部分研究成果及参考文献请参见表 1。

表 1 天然矿物及人工合成的元素/同位素参考物质汇总

Table 1 The summary of natural and synthetic reference materials for the elemental or isotopic determination

天然矿物/标准溶液/人工合成	同位素/主/微量元素	标样名称	参考文献
锆石	U-Pb-Hf-Zr-Li-O-H ₂ O	PL	Li 等(2011, 2013); Xia 等(2019); Huang 等(2020a)
		QH	
		SA-01	
独居石	U-Th-Pb-Nd-O	M1	Liu 等(2012); Ling 等(2017); Wu 等(2019e)
		M2	
		M3	
		M4	
		RW-1	
钙钛矿	U-Th-Pb-Nd-Sr	AFK	Wu 等(2013)
金红石	U-Pb-Hf	JDX	Zhang 等(2020a)
		RMJG	
磷灰石	U-Pb/U-Th-He-O	MK-1	Wu 等(2019b); Yang 等(2020b)
榍石	U-Pb-Nd	Ontario	Ma 等(2019a)
		YQ82	
		T3	
文石	Sr-O	Pakistan	GBW04704
		GBW04704	
黑钨矿	U-Pb	MTM	Deng 等(2019); Luo 等(2019); Tang 等(2020b)
		LB	
锡石	U-Pb	AY-4	Yuan 等(2011)
铌钽矿	U-Pb	Coltan 139	Che 等(2015)
氟碳铈矿	U-Th-Pb-Nd-Sr	K-9	Yang 等(2014, 2019); Ling 等(2016)
		LZ1384	
		MAD809	
钙铁榴石	U-Pb	QC04	Yang 等(2018b)
		WS20	
方解石	C-O	GBW04481	Tang 等(2020a)
橄榄石和辉石	O		Su 等(2015); Tang 等(2019)
黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿	S		Bao 等(2017); Li 等(2019b, 2020b)
标准溶液	Cu	SRM3114	Liu 等(2014); Hou 等(2016); Yuan 等(2017)
		NWU-Cu-A	
		NWU-Cu-B	
标准溶液	Ba	SRM 3104a	Nan 等(2015); Tian 等(2019); Zeng 等(2019)

续表1

天然矿物/标准溶液/人工合成	同位素/主/微量元素	标样名称	参考文献
标准溶液	Ga	SRM 994 SRM 3119a	Yuan 等(2016b); Zhang 等(2016b); Feng 等(2019)
标准溶液	Mg-Nd	GSB-Mg GSB 04-3258-2015	Li 等(2017a); Bao 等(2020b)
标准溶液	Mo	SRM 3134	Wen 等(2010); Li 等(2014b); Li 等(2016a); Feng 等(2020b)
标准溶液	Zr	SRM 3169	Feng 等(2020a)
人工合成玻璃	同位素/主量/微量	CGSG JB GSR-2 ARM	Hu 等(2011); 包志安 等(2011); 宋佳瑶 等(2011); Wu 等(2019d)
人工合成矿物	Sr	CPX05G	Tong 等(2016)
人工合成黄铁矿与黄铜矿	Re-Os	CR-1P CO-1PF COR-1F	Zhu 等(2016b)
人工合成硫化物	PGE-Au-Pb	10th-01 10th-02 10th-03	Feng 等(2018)
人工合成白钨矿	同位素/主量/微量	CaW-1 CaW-2	Ke 等(2020)

6.2 岩石地球化学标准物质的同位素组成定值

我国的岩石地球化学标准物质的同位素组成得到了国内外同行越来越多的关注与认可。尽管我国上世纪80年代末就开始推出了系列岩石(GSR系列)、土壤(GSS系列)和水系沉积物(GSD系列)的标准物质(GBW),并对其主、微量元素组成进行了标定,但其同位素组成却极少有报道。近十年来,我国学者对这些GBW的放射性、非传统同位素、Re-Os同位素和铂族元素开展了系统的定值,例如Li同位素(Lin et al., 2019)、B同位素(He et al., 2011, 2013a, 2013b, 2015a; Wei et al., 2014)、Mg同位素(An et al., 2014; Bao et al., 2020b)、Ca同位素(Feng et al., 2015, 2017, 2018; Zhu et al., 2016a; He et al., 2017; Li et al., 2018c; Liu et al., 2019b; Zhang et al., 2019b)、V同位素(Wu et al., 2016)、Cr同位素(Zhu et al., 2018b; Liu et al., 2019a; Wu et al., 2020)、Fe同位素(Liu et al., 2014; He et al., 2015b; Zhu et al., 2018a, 2020)、Ni同位素(GBW04481)(Wu et al., 2019a; Li et al., 2020c); Cu同位素(SRM3114)(Liu et al., 2014; Hou et al., 2016; Yuan et al., 2017)、Zn同位素(NIST SRM 683)(Chen et al., 2016; Yang et al., 2018c)、Ga同位素(Yuan et al., 2016b; Zhang et al., 2016b; Feng et al., 2019)、Rb同位素(Zhang et al., 2018b)、Nd同位素(Ma et al., 2013)、Zr同位素(Feng et al.,

2020a; Zhang et al., 2019c)、Mo同位素(Wen et al., 2010; Liu et al., 2016; Feng et al., 2020b)、Cd同位素(Li et al., 2018a; Liu et al., 2020a; Tan et al., 2020)、Ba同位素(NIST SRM 3104a)(Nan et al., 2015; Tian et al., 2019; Zeng et al., 2019)、W同位素(Mei et al., 2018)。这使得我们不再过度依赖美国地质调查局的USGS和日本地质调查局的GSJ岩石标准物质,同时GBW的国际使用与参考也在逐步推进,使GBW在国际分析地球化学界占有了一席之地,而且岩石标样的同位素标定与定值也逐步向低含量的岩石样品拓展,扩展了其应用范围,充分展示了我国技术水平与能力的显著提升。

目前,广泛使用的玻璃标准是美国地质调查局的USGS玻璃、美国标准技术局的NIST玻璃和德国马普所的MPI-DING系列玻璃。国内地质标准玻璃物质的研究刚起步,与美国和德国玻璃标准相比,我们尽管也制备了一些玻璃标样,但其同位素定值仍然是一项长期的工作,需要进一步的工作,才能使得这些玻璃标准得到越来越多国内外同行的使用和认可(表1)。

7 岩矿分析仪器及关键部件研发

“工欲善其事,必先利其器”,地球科学的进步离不开各种现代分析仪器的快速发展。目前我国分析仪器的研发和制造整体上落后于美国、德国和

日本等科技强国,我国地球化学领域很多高端分析仪器还需要进口,但近年来我国分析仪器自主创新能力不断增强,在光谱、质谱分析仪器及关键部件研发方面取得了显著进展(肖元芳等,2015;邓勃,2017;杭乐等,2019)。

7.1 光谱仪器

7.1.1 原子吸收光谱(AAS)仪器 原子吸收光谱分析的应用几乎涵盖了国民经济的各个领域,包括地质、冶金、轻工、石化、机械、环保、食品和医药等,已成为实验室必备的分析检测手段之一。相对于其它类型的分析仪器而言,我国AAS国产化程度较高,起步较早。近十年的进展主要体现在可靠性、稳定性、自动化程度、专用型仪器研制等方面有了进一步提高。

(1) 仪器自动化和一体化程度不断提高。我国多个仪器公司在火焰石墨炉一体式设计方面取得进步,实现了由PC机控制软件程序切换单光束火焰与石墨炉自动切换(上海仪电科学仪器股份),自动切换单光束和双光束(安徽皖仪科技股份有限公司),首创了交直流塞曼背景同时校正技术(上海光谱仪器有限公司)。

(2) 便携式、专用型原子吸收光谱研制取得进展。2010年北分瑞利分析仪器公司成功研发了便携式AAS仪器,推出属国际首创的WFX-910便携式原子吸收光谱仪(图5)。通过电热钨丝作为原子化器使其功耗仅为石墨炉原子化器的6%,具有重量轻、体积小、能耗低等优势,可用于野外现场水体分析检测,获得国产原子吸收光谱仪器BCEIA金奖。2014年上海光谱仪器有限公司推出了SP-3882型AAS铅镉专用仪器,采用了小型化电热原子化器和固定波长技术,通过单光束强光光路和塞曼效应

背景校正实现了铅、镉两种元素同时灵敏检测(郑国经,2017)。

7.1.2 原子发射光谱仪器 原子发射光谱是研究最早、应用最为广泛的光谱分析技术,在地球科学、环境科学、材料科学、生命科学、军工生产等领域都有重要作用,主要包括火花/电弧放电光谱(Spark/Arc-AES)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、激光诱导击穿光谱(LIBS)以及目前尚处于实验室研究阶段的微等离子体发射光谱(micro-plasma AES)等。

Spark-AES近年在小型台式和便携式直读仪器上有较多进展,是适用于现场快捷分析的仪器,主要类型有聚光科技M5000 CCD全谱火花直读光谱仪、E5000电弧直读光谱仪、钢研纳克推出的全谱火花直读光谱仪SparkCCD 6000和SparkCCD 7000全谱火花直读光谱仪、江苏天瑞仪器的直读光谱仪OES8000s、北分瑞利分析推出的AES-7200地质专用发射光谱仪,这些仪器在钢铁、地质行业等都有较好的应用。

ICP-AES电感耦合等离子体发射光谱仪近年来国产化仪器不断涌现。聚光科技ICP-5000是国内率先实现商品化的ICP全谱型仪器。钢研纳克的Plasma 3000双向观测ICP光谱仪获得国产仪器BCEIA金奖。江苏天瑞仪器ICP-3200采用多元高斯拟合算法大大减少干扰对待定元素谱线的误判,ICP-2060T(石化专用)以突破性的油品直接进样技术,实现了汽油中硅含量的准确测定。

LIBS激光诱导击穿光谱仪具有操作便捷,无需繁琐样品前处理,且能适应现场、高温、恶劣环境下远程分析的特点。近年来国内在LIBS仪器研究上取得了显著进展。例如,中国科学院的Sun等



图5 WFX-910 便携式原子吸收光谱仪

Fig. 5 The portable atomic absorption spectrometer WFX-910

(2015, 2018) 研制出了多台套便携式 LIBS 样机, 并成功实现了对钢水、选矿、有色冶金、钢铁等领域的现场分析检测。四川大学的段忆翔等(2017) 发布了能量输出达到 100 mJ 以上的高能手持式 LIBS, 能量强度优于国外同类产品(图 6)。LIBS-拉曼组合仪器 LIBRAS 可以实现同一个样品点上原子光谱和分子光谱的分析检测。2013 年北京纳克公司推出了 LIBS-OPA100 商品仪器, 这属于国际首创, 它由高功率 Nd: YAG 脉冲激光器光源结合多道直读光谱仪, 并配备大范围进行二位扫描装置, 可以对元素成分及状态进行统计分布分析。此外, 也有学者开发了 LIBS 在地质分析中的应用, 例如对页岩剖面进行 LIBS 化学成像分析; 通过 LIBS 光谱实现天然矿物的高精度分类, 等等, 这些都初步表明 LIBS 在地质方面的应用前景巨大。

微等离子体发射光谱仪(micro-plasma AES) 采用小尺寸、低功耗的微等离子体激发源, 具有重量轻、功耗和气耗低、易于制造、操作简单、灵敏分析等特点, 在现场原位、实时分析等方面有潜在优势, 目前大多数还处于实验室研发阶段, 其中国内学者也做出了许多有特色的工作。例如, 中国地质大学朱振利团队(Yang et al., 2017) 报道了便携式常压辉光放电原子发射(APGD-AES) 重金属光谱仪样机, 其整机重量小于 10 kg, 整机功耗约为 40 W, 结合氢化物发生进样可用于多种重金属元素 As、Sb、Pb、Hg 等的检测, 检出限可达 $\mu\text{g/L}$ 级(图 7a)。哈尔滨工业大学的姜杰团队(Li et al., 2017b) 报道了便携式介质阻挡放电发射光谱(DBD-AES) 仪器样机, 其重量仅 4.5 kg, 由电热蒸发引入样品, 可以实现 Zn、Pb、Ag、Cd、Au、Cu、Mn、Fe、Cr、As 等多种元素



据林庆宇和段忆翔(2017)

图 6 高能手提式 LIBS 仪器

Fig. 6 The high-energy portable LIBS instrument

检测, 检出限为 0.16~11.65 $\mu\text{g/L}$ (图 7b)。中国科学院硅酸盐研究所的汪正团队(Peng et al., 2019) 报道了液体阴极辉光放电发射光谱(SCGD-AES) 仪器样机, 可实现 Cd、Hg、Pb 等元素的检测, 连续进样模式检出限可达 7~22 $\mu\text{g/L}$ 。四川大学的侯贤灯团队(Li et al., 2019a) 报道了尖端放电发射光谱(PD-AES) 仪器研制的工作, 他们采用 3D 打印技术制造零部件(气液分离器) 及固定结构, 实现了快速、批量、低成本制造, 通过氢化物发生进样可实现 As、Bi、Ge、Hg、Pb 等元素的检测, 检出限可达 $\mu\text{g/L}$ 级。

7.1.3 原子荧光仪器 原子荧光仪器是我国具有自主知识产权的特色仪器, 在研发和生产上一直处于国际领先地位。近十年来, 在形态分析、自动化、灯漂移校正、进样系统简化、原子化器温度控制、固

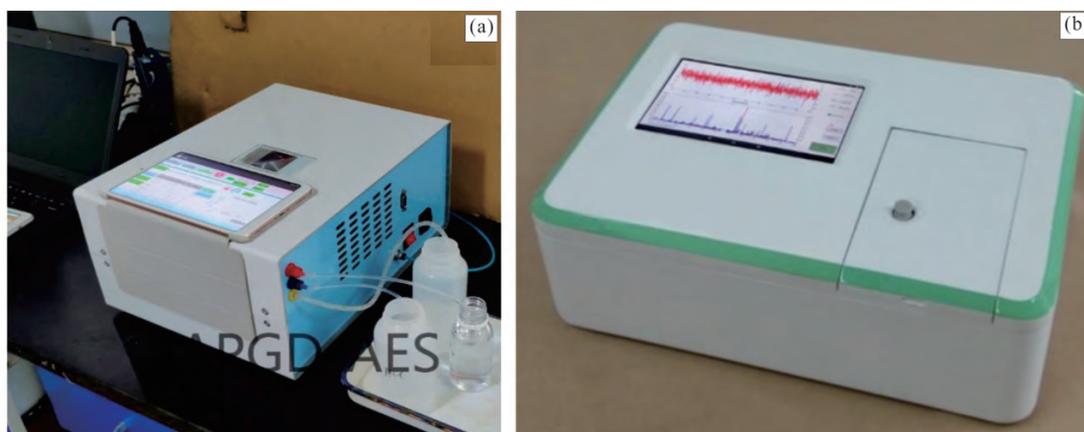


图 7 (a) 常压辉光放电微等离子体发射光谱仪; (b) 介质阻挡放电发射光谱仪

Fig. 7 (a) Atmospheric pressure glow discharge microplasma emission spectrometer;
(b) Dielectric barrier discharge atomic emission spectrometer

体样品分析等方面取得了一定进展。目前国内很多仪器厂商都改进或推出了与高效液相色谱联用的原子荧光形态分析仪器。北京海光仪器公司在原产品基础上,进一步研发形态仪接口技术,有效解决了交叉污染,2015年推出了新一代的 LC-AFS9560 仪器,并荣获 BCEIA 金奖。其他技术,如北京瑞利分析仪器有限公司推出了首台便携式原子荧光光谱仪器 PAF-1100;2012年北京吉天仪器推出了固体进样-在线捕集的 DCMA-200 直接进样汞镉测试仪器;北京宝德仪器有限公司采用倾斜式光学系统,显著提高了灵敏度,降低了散射光干扰,推出了 BAF-400 全自动四道原子荧光分析仪器;2016年金索坤推出的 SK-880 火焰原子荧光光谱仪,可专用于测金;2018年海光仪器公司推出的 HGA-100 直接测汞仪,实现了固体、液体直接分析,通过催化捕集实现不同样品的汞快速分析。

7.2 质谱仪器

7.2.1 电感耦合等离子质谱仪器 近年来,随着国家对科学仪器设备研发的重视和支持,国内仪器厂商在“国家重大科学仪器设备开发专项”的资助下,先后推出了国产化的 ICP-MS。主要产品有江苏天瑞公司的 ICPMS2000,钢研纳克公司的 Plasma MS300 聚光科技公司的 Expec7000 和北京博辉公司的 SOLATIONE® ICP-MS 等,这些都是四级杆质谱,基本指标可以满足常规微量元素的检测。此外,北京东西分析仪器有限公司2013年收购了澳大利亚 GBC 公司,具备了 ICP-TOFMS 的生产和研发能力。需要指出的是虽然国产的 ICPMS 在分析性能方面与国外仪器厂商的先进型号仪器性能还有一定差距,稳定性也可能存在一定问题,但这些国产 ICPMS 的研发,有望打破进口 ICPMS 垄断中国市场的局面。

7.2.2 二次离子质谱(SIMS)仪器 二次离子质谱(SIMS)于19世纪60年代诞生,现已广泛应用于半导体、微电子、冶金、陶瓷、地球和空间科学以及医学等领域。中国地质科学院团队研发出的首批国产飞行时间二次质谱(TOF-SIMS),可用于稀土元素分析(TOF-SIMS-REE)和稳定同位素分析(TOF-SIMS-SI),TOF-SIMS-REE 空间分辨率可达 $5\ \mu\text{m}$,质量分辨率超过 20 000,对矿物稀土元素分析精度可达 10%;TOF-SIMS-SI 空间分辨率可达 $0.5\ \mu\text{m}$,质量分辨率超过 13 000(地科院地质所,2016)。

中国科学院海洋所张鑫近十年来研制了以世界首台耐高温原位拉曼光谱探针为代表的系列深海装备,构建了面向深海地球化学的原位定量探测

和采样技术体系,并使用自研设备首次在南海发现裸露在海底的可燃冰,在深海热液区发现自然状态下存在超临界二氧化碳和气态水,发现全球深海沉积物中甲烷被低估 20 倍等成果(Zhang et al., 2020b, 2011, 2017b; Li et al., 2018b, 2020a)。

此外,近年来我国在质谱关键部件生产方面也有显著突破,比如,中国工程物理研究院等单位逐步攻克了高精度四级杆质量分析器的研制技术,具备了批量化制造能力;清华大学、北京大学、东华大学、中国医学科学院等单位开发了介质阻挡放电(DBDI)等系列常压开放离子源,这有利于国产仪器的研发及产业化。四级杆、离子阱、飞行时间原理的气相色谱质谱不断涌现,如北京东西电子、杭州聚光等仪器公司还研发了车载或者便携式气相色谱质谱(GC-MS)。另外,广州禾信仪器公司,基于国际领先的单颗粒气溶胶飞行时间质谱技术研发了 $\text{PM}_{2.5}$ 在线源解析质谱,有助于解决大气污染防治工作的开展。清浦科技等单位研制的基于常压离子源的便携式的小型化质谱,杭州聚光科技、北京普析通用仪器公司研发的液相色谱-三重四级杆质谱联用仪器,在公共卫生、食品药品等领域都具有广泛的应用前景。

8 展望

在元素定量分析领域,现代仪器分析在微量元素分析中已占据主导地位,ICP-MS 分析方法已成为微量元素分析的主流技术。未来元素分析发展热点主要在于微区和原位分析。在 EPMA 分析微量元素方面,监测标样开发任重道远,微量元素含量较高的硅酸盐矿物、硫化物和玻璃样品是亟待优先开发的监测标样。此外,电子探针已经可以准确测定轻元素(如 Li、Be、B 等)的含量,这为关键金属研究提供了技术支持。矿物原位微量元素 LA-ICP-MS 分析方法方面,尽管无内标-多外标校正方法在很大程度上解决了基体效应问题,但是基体匹配的外部标样对于测试一些复杂样品如富稀土元素矿物仍然重要。因此,标样的制备仍然是值得重视的方向。传统的样品制备方法(如熔融玻璃、压片法)和化学前处理方法(酸溶)与 LA-ICP-MS 分析相结合,融合了各自的优点,可以更加准确地分析复杂基体样品的微量元素,是未来 LA-ICP-MS 元素分析的重要发展趋势。

在同位素组成分析测试技术领域,传统的放射性同位素分析方法已经成熟(Sr-Nd-Hf-Pb),未来研究更多应趋向于更高的分析测试精密度和准确度,

更少的样品量和更高效、环保的化学纯化流程。金属稳定同位素蓬勃发展,从样品前处理流程到仪器分析测试都有大量亟待解决的问题,比如,针对复杂的地质样品类型,化学纯化流程尚未建立可应用于所有样品类型的普适性分离纯化方法;仪器分析过程中的基体效应、质谱干扰、仪器灵敏度和稳定性、分析测试效率等问题依然需要深入研究。针对全岩同位素分析测试复杂的化学前处理流程,探索优化分离富集策略、提升生产效率、降低劳动强度等已逐渐成为新的方向,包括预先共沉淀技术、串联离子柱技术和自动化分离纯化设备研制等。微区原位同位素分析测试技术是未来同位素分析领域的重要研究方向,包括 SIMS 和 LA-MC-ICP-MS。但是,固体同位素参考物质的缺乏是制约 SIMS 和 LA-MC-ICP-MS 开展广泛微区原位同位素分析的关键因素。尽管近年来国内学者在固体参考物质开发方面取得一定进展,但远远满足不了实际需求。LA-MC-ICP-MS 在解决基体效应问题方面已经有部分研究成果,未来对非基体匹配分析的突破将有助于 LA-MC-ICP-MS 扩大可分析样品范围。

地质样品消解方法是开展全岩微量元素、同位素分析的基础。进一步优化酸碱消解流程,降低试剂用量、提升消解效率、克服元素丢失问题(比如不完全溶解、氟化物沉淀、挥发性丢失)将继续成为地质样品消解技术革新的方向。伴随着社会的发展,绿色环保地质样品前处理技术的概念逐渐受到重视,改革现有的强酸强碱消解技术是今后地质样品前处理的发展方向。地质样品消解属于重复性的劳动,引入自动化设备、提高工作效率更符合现代高科技社会的工作模式。

近十年我国分析仪器的研发实现了规模与研发实力的显著提高,在某些方面也有显著进展,如在中低端仪器方面已能够基本满足测试和分析需求,但对高端仪器的研发还明显不足,现有国产仪器与国外进口仪器在性能指标上还有差距,特别是同位素质谱分析仪器的研发基本上还是空白,仍需要增强积累,加大投入和人才培养。

参考文献 (References):

Albarède F, Beard B. 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 113–152

An Y J, Wu F, Xiang Y X, Nan X Y, Yu X, Yang J H, Yu H M, Xie L W, Huang F. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 390: 9–21

Bao Z A, Chen L, Zong C L, Yuan H L, Chen K Y, Dai M N. 2017. Development of pressed sulfide powder tablets for *in situ* sulfur and

lead isotope measurement using LA-MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 421: 255–262

Bao Z A, Huang K J, Huang T Z, Shen B, Zong C L, Chen K Y, Yuan H L. 2019. Precise magnesium isotope analyses of high-K and low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5): 940–953

Bao Z A, Huang K J, Xu J, Deng L, Yang S F, Zhang P, Yuan H L. 2020b. Preparation and characterization of a new reference standard GSB-Mg for Mg isotopic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(6): 1080–1086

Bao Z A, Zhang H F, Yuan H L, Liu Y, Chen K Y, Zong C L. 2016. Flux-free fusion technique using a boron nitride vessel and rapid acid digestion for determination of trace elements by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(11): 2261–2271

Bao Z A, Zong C L, Chen K Y, Lv N, Yuan H L. 2020a. Chromatographic purification of Ca and Mg from biological and geological samples for isotope analysis by MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 448: 116268

Bourdon B, Roskosz M, Hin R C. 2018. Isotope tracers of core formation. *Earth-Science Reviews*, 181: 61–81

Burkhardt C, Hin R C, Kleine T, Bourdon B. 2014. Evidence for Mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 391: 201–211

Che X D, Wu F Y, Wang R C, Gerdess A, Ji W Q, Zhao Z H, Yang J H, Zhu Z Y. 2015. *In situ* U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 65: 979–989

Chen L M, Song X Y, Danyushevsky L V, Wang Y S, Tian Y L, Xiao J F. 2014. A laser ablation ICP-MS study of platinum-group and chalcophile elements in base metal sulfide minerals of the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit, NW China. *Ore Geology Reviews*, 65: 955–967

Chen L, Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Zong K Q, Chen H H. 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology*, 284(3–4): 283–295

Chen S, Liu Y C, Hu J Y, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2016. Zinc isotopic compositions of NIST SRM 683 and whole-rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3): 417–432

Chen S, Wang X H, Niu Y L, Sun P, Duan M, Xiao Y Y, Guo P Y, Gong H M, Wang G D, Xue Q Q. 2017. Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS. *Science Bulletin*, 62(4): 277–289

Chu Z Y, Guo J H, Yang Y H, Qi L, Li C F. 2014. Precise determination of Sm and Nd concentrations and Nd isotopic compositions in highly depleted ultramafic reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(1): 61–72

Clay P L, Burgess R, Busemann H, Ruzié-Hamilton L, Joachim B, Day J M D, Ballentine C J. 2017. Halogens in chondritic meteorites and terrestrial accretion. *Nature*, 551(7682): 614–618

Cui J Q, Yang S Y, Jiang S Y, Xie J. 2019. Improved accuracy for trace element analysis of Al and Ti in quartz by electron probe microanalysis. *Microscopy and Microanalysis*, 25(1): 47–57

- Deng X D , Luo T , Li J W , Hu Z C . 2019. Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using in situ wolframite U-Pb chronology by laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology* , 515: 94-104
- Feng L P , Hu W F , Jiao Y , Zhou L , Zhang W , Hu Z C , Liu Y S . 2020a. High-precision stable zirconium isotope ratio measurements by double spike thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 35(4) : 736-745
- Feng L P , Zhou L , Hu W F , Zhang W , Li B C , Liu Y S , Hu Z C , Yang L . 2020b. A simple single-stage extraction method for Mo separation from geological samples for isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 35(1) : 145-154
- Feng L P , Zhou L , Liu J H , Hu Z C , Liu Y S . 2019. Determination of gallium isotopic compositions in reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 43(4) : 701-714
- Feng L P , Zhou L , Yang L , Donald J D , Tong S Y , Liu Y S , Thomas L O , Gao S . 2017. Calcium isotopic compositions of sixteen USGS reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 41(1) : 93-106
- Feng L P , Zhou L , Yang L , Tong S Y , Hu Z C , Gao S . 2015. Optimization of the double spike technique using peak jump collection by a Monte Carlo method: An example for the determination of Ca isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 30(12) : 2403-2411
- Feng L P , Zhou L , Yang L , Zhang W , Wang Q , Tong S Y , Hu Z C . 2018. A rapid and simple single-stage method for Ca separation from geological and biological samples for isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 33(3) : 413-421
- Foden J , Sossi P A , Wawryk C M . 2015. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A-, I- and S-type granite. *Lithos* , 212-215: 32-44
- Gao J F , Zhou M F , Lightfoot P C , Wang C Y , Qi L , Sun M . 2013. Sulfide saturation and magma emplacement in the formation of the Permian Huangshandong Ni-Cu sulfide deposit, Xinjiang, north-western China. *Economic Geology* , 108(8) : 1833-1848
- Gaschnig R M , Rudnick R L , McDonough W F , Kaufman A J , Valley J W , Hu Z C , Gao S , Beck M L . 2016. Compositional evolution of the upper continental crust through time, as constrained by ancient glacial diamictites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 186: 316-343
- Graham S , Pearson N , Jackson S , Griffin W , O'Reilly S Y . 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chemical Geology* , 207(3-4) : 147-169
- Greber N D , Dauphas N , Bekker A , Ptáček M P , Bindeman I N , Hofmann A . 2017. Titanium isotopic evidence for felsic crust and plate tectonics 3.5 billion years ago. *Science* , 357(6357) : 1271-1274
- He D , Zhu Z L , Zhao L Y , Belshaw N S , Zheng H T , Li X L , Hu S H . 2019a. A practical method for measuring high precision calcium isotope ratios without chemical purification for calcium carbonate samples by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology* , 514: 105-111
- He M Y , Jin Z D , Luo C G , Deng L , Xiao J , Zhang F . 2015a. Determination of boron isotope ratios in tooth enamel by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after matrix separation by ion exchange chromatography. *Journal of the Brazilian Chemical Society* , 26(5) : 949-954
- He M Y , Xiao Y K , Jin Z D , Liu W G , Ma Y Q , Zhang Y L , Luo C G . 2013a. Quantification of boron incorporation into synthetic calcite under controlled pH and temperature conditions using a differential solubility technique. *Chemical Geology* , 337-338: 67-74
- He M Y , Xiao Y K , Jin Z D , Ma Y Q , Xiao J , Zhang Y L , Luo C G , Zhang F . 2013b. Accurate and precise determination of boron isotopic ratios at low concentration by positive thermal ionization mass spectrometry using static multicollection of $\text{Cs}_2\text{BO}^{2+}$ ions. *Analytical Chemistry* , 85(15) : 6248-6253
- He M Y , Xiao Y K , Ma Y Q , Jin Z D , Xiao J . 2011. Effective elimination of organic matter interference in boron isotopic analysis by thermal ionization mass spectrometry of coral/foraminifera: Micro-sublimation technology combined with ion exchange. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* , 25(6) : 743-749
- He T , Hu Z C , Zhang W , Chen H H , Liu Y S , Wang Z C , Hu S H . 2019b. Determination of Cl , Br , and I in geological materials by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* , 91(13) : 8109-8114
- He T , Xie J Y , Hu Z C , Liu T , Zhang W , Chen H H , Liu Y S , Zong K Q , Li M . 2018. A rapid acid digestion technique for the simultaneous determination of bromine and iodine in fifty-three Chinese soils and sediments by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 42(3) : 309-318
- He X Y , Ma J L , Wei G J , Zhang L , Wang Z B , Wang Q S . 2020. A new procedure for titanium separation in geological samples for $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ ratio measurement by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 35(1) : 100-106
- He Y S , Ke S , Teng F Z , Wang T T , Wu H J , Lu Y H , Li S G . 2015b. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 39(3) : 341-356
- He Y S , Wang Y , Zhu C W , Huang S C , Liu S G . 2017. Mass-independent and mass-dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by thermal ionization mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 41(2) : 283-302
- He Z W , Huang F , Yu H M , Xiao Y L , Wang F Y , Li Q L , Xia Y , Zhang X C . 2016. A flux-free fusion technique for rapid determination of major and trace elements in silicate rocks by LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 40(1) : 5-21
- Hou Q H , Zhou L , Gao S , Zhang T , Feng L P , Yang L . 2016. Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 31(1) : 280-287
- Hu H , Lentz D , Li J W , McCarron T , Zhao X F , Hall D . 2015. Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits. *Economic Geology* , 110(1) : 1-8
- Hu H , Li J W , Lentz D , Ren Z , Zhao X F , Deng X D , Hall D . 2014. Dissolution-precipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for *in-situ*

- chemical analysis of magnetite. *Ore Geology Reviews*, 57: 393–405
- Hu M Y, Fan X T, Stoll B, Kuzmin D, Liu Y, Liu Y S, Sun W D, Wang G, Zhan X C, Jochum K P. 2011. Preliminary characterisation of new reference materials for microanalysis: Chinese geological standard glasses CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4 and CGSG-5. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(2): 235–251
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, Hu S H, Zhao L S, Li Y X, Wang Q. 2010. NH_4F assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(3): 408–413
- Hu Z C, Liu Y S, Gao S, Xiao S Q, Zhao L S, Günther D, Li M, Zhang W, Zong K Q. 2012. A “wire” signal smoothing device for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78: 50–57
- Hu Z C, Qi L. 2014. Sample digestion methods. In: Turekian H D H K (ed.). *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 87–109
- Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Chen H H, Gaschnig R M, Zong K Q, Li M, Gao S, Hu S H. 2013. Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH_4F) in open vessels at an elevated digestion temperature. *Chemical Geology*, 355: 144–152
- Huang C, Wang H, Yang J H, Ramezani J, Yang C, Zhang S B, Yang Y H, Xia X P, Feng L J, Lin J, Wang T T, Ma Q, He H Y, Xie L W, Wu S T. 2020a. SA01-A proposed zircon reference material for microbeam U-Pb Age and Hf-O isotopic determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 103–123
- Huang C, Yang Y H, Xie L W, Wu S T, Wang H, Yang J H, Wu F Y. 2020b. *In situ* sequential U-Pb age and Sm-Nd systematics measurements of natural LREE-enriched minerals using single laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(3): 510–517
- Huang C, Yang Y H, Yang J H, Xie L W. 2015. *In situ* simultaneous measurement of Rb-Sr/Sm-Nd or Sm-Nd/Lu-Hf isotopes in natural minerals using laser ablation multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(4): 994–1000
- Huang X W, Zhou M F, Qi L, Gao J F, Wang Y W. 2013. Re-Os isotopic ages of pyrite and chemical composition of magnetite from the Cihai magmatic-hydrothermal Fe deposit, NW China. *Mineralium Deposita*, 48(8): 925–946
- Hubley N, Brown J W N IV, Guthrie J, Robertson J D, Brockman J D. 2016. Development of ammonium bifluoride fusion method for rapid dissolution of trinitite samples and analysis by ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307: 1777–1780
- Johnson C M, Beard B L. 1999. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 193(1): 87–99
- Ke Y Q, Zhou J Z, Yi Z Q, Sun Y J, Shao J F, You S Y, Wang W, Tang Y Z, Tu C Y. 2020. Development of REE-doped CaW_4 single crystals as reference materials for *in situ* microanalysis of scheelite via LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(5): 886–895
- Li D D, Li M L, Liu W R, Qin Z Z, Liu S A. 2018a. Cadmium isotope ratios of standard solutions and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(4): 593–605
- Li J, Jiang X Y, Xu J F, Zhong L F, Wang X C, Wang G Q, Zhao P. 2014a. Determination of platinum-group elements and Re-Os isotopes using ID-ICP-MS and N-TIMS from a single digestion after two-stage column separation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(1): 37–50
- Li J, Liang X R, Zhong L F, Wang X C, Ren Z Y, Sun S L, Zhang Z F, Xu J F. 2014b. Measurement of the isotopic composition of molybdenum in geological samples by MC-ICP-MS using a novel chromatographic extraction technique. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3): 345–354
- Li J, Tang S H, Zhu X K, Pan C X. 2017a. Production and certification of the reference material GSB 04-3258-2015 as a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio reference. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2): 255–262
- Li J, Zhu X K, Tang S H, Zhang K. 2016a. High-precision measurement of molybdenum isotopic compositions of selected geochemical reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3): 405–415
- Li L F, Zhang X, Luan Z D, Du Z F, Xi S C, Wang B, Cao L, Lian C, Yan J. 2018b. *In situ* quantitative Raman detection of dissolved carbon dioxide and sulfate in deep-sea high-temperature hydrothermal vent fluids. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(6): 1809–1823
- Li L F, Zhang X, Luan Z D, Du Z F, Xi S C, Wang B, Lian C, Cao L, Yan J. 2020a. Hydrothermal vapor-phase fluids on the seafloor: Evidence from *in situ* observations. *Geophysical Research Letters*, 47(10): e2019GL085778
- Li M T, Li K, He L, Zheng X L, Wu X, Hou X D, Jiang X M. 2019a. Point discharge microplasma optical emission spectrometer: Hollow electrode for efficient volatile hydride/mercury sample introduction and 3D-printing for compact instrumentation. *Analytical Chemistry*, 91(11): 7001–7006
- Li M, Lei Y, Feng L P, Wang Z C, Belshaw N S, Hu Z C, Liu Y S, Zhou L, Chen H H, Chai X N. 2018c. High-precision Ca isotopic measurement using a large geometry high resolution MC-ICP-MS with a dummy bucket. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(10): 1707–1719
- Li N, Wu Z C, Wang Y Y, Zhang J, Zhang X N, Zhang H N, Wu W H, Gao J, Jiang J. 2017b. Portable dielectric barrier discharge-atomic emission spectrometer. *Analytical Chemistry*, 89(4): 2205–2210
- Li Q L, Li X H, Liu Y, Tang G Q, Yang J H, Zhu W G. 2010. Precise U-Pb and Pb-Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(7): 1107–1113
- Li Q L, Liu Y, Tang G Q, Wang K Y, Ling X X, Li J. 2018d. Zircon Th-Pb dating by secondary ion mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(9): 1536–1544
- Li R C, Xia X P, Chen H Y, Wu N P, Zhao T P, Lai C, Yang Q. 2020b. A potential new chalcopyrite reference material for secondary

- ion mass spectrometry sulfur isotope ratio analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(3): 485–500
- Li R C, Xia X P, Yang S H, Chen H Y, Yang Q. 2019b. Off-mount calibration and one new potential pyrrhotite reference material for sulfur isotope measurement by secondary ion mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 177–187
- Li W H, Zhu J M, Tan D C, Han G L, Zhao Z Q, Wu G L. 2020c. The $\delta^{60/58}\text{Ni}$ values of twenty-six selected geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(3): 523–535
- Li W Q, Beard B L, Li S L. 2016b. Precise measurement of stable potassium isotope ratios using a single focusing collision cell multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(4): 1023–1029
- Li X H, Li Q L, Liu Y, Tang G Q. 2011. Further characterization of M257 zircon standard: A working reference for SIMS analysis of Li isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2): 352–358
- Li X H, Tang G Q, Gong B, Yang Y H, Hou K J, Hu Z C, Li Q L, Liu Y, Li W X. 2013. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes. *Chinese Science Bulletin*, 58(36): 4647–4654
- Li X L, Wang Y M, Zhang Q. 2016c. Determination of halogen levels in marine geological samples. *Spectroscopy Letters*, 49(3): 151–154
- Liao X H, Hu Z C, Luo T, Zhang W, Liu Y S, Zong K Q, Zhou L, Zhang J F. 2019. Determination of major and trace elements in geological samples by laser ablation solution sampling-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6): 1126–1134
- Liao X H, Luo T, Zhang S H, Zhang W, Zong K Q, Liu Y S, Hu Z C. 2020. Direct and rapid multi-element analysis of wine samples in their natural liquid state by laser ablation ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(6): 1071–1079
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, Chen W, Zhang L, Chen H H. 2019. Accurate measurement of lithium isotopes in eleven carbonate reference materials by MC-ICP-MS with soft extraction mode and $10^{12}\ \Omega$ resistor high gain faraday amplifiers. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 277–289
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, Yang L, Chen K, Chen H H, Zong K Q, Gao S. 2016. Accurate determination of lithium isotope ratios by MC-ICP-MS without strict matrix-matching by using a novel washing method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(2): 390–397
- Lin J, Liu Y S, Tong X R, Zhu L Y, Zhang W, Hu Z C. 2017. Improved *in situ* Li isotopic ratio analysis of silicates by optimizing signal intensity, isotopic ratio stability and intensity matching using ns-LA-MCICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(4): 834–842
- Lin R, Lin J, Zong K Q, Chen K, Tong S Y, Feng L P, Zhang W, Li M, Liu Y S, Hu Z C, Zhou L. 2020. Determination of the isotopic composition of an enriched hafnium spike by MC-ICP-MS using a regression model. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(4): 753–762
- Ling X X, Huyskens M H, Li Q L, Yin Q Z, Werner R, Liu Y, Tang G Q, Yang Y N, Li X H. 2017. Monazite RW-1: A homogenous natural reference material for SIMS U-Pb and Th-Pb isotopic analysis. *Mineralogy and Petrology*, 111(2): 163–172
- Ling X X, Li Q L, Liu Y, Yang Y H, Liu Y, Tang G Q, Li X H. 2016. *In situ* SIMS Th-Pb dating of bastnaesite: Constraint on the mineralization time of the Himalayan Mianning-Dechang rare earth element deposits. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(8): 1680–1687
- Liu C Y, Xu L J, Liu C T, Liu J, Qin L P, Zhang Z D, Liu S A, Li S G. 2019a. High-precision measurement of stable Cr isotopes in geological reference materials by a double-spike TIMS method. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 647–661
- Liu F, Li X, An Y J, Li J, Zhang Z F. 2019b. Calcium isotope ratio ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) measurements of Ca-dominated minerals and rocks without column chemistry using the double-spike technique and thermal ionisation mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(3): 509–517
- Liu J, Wen H J, Zhang Y X, Fan H F, Zhu C W. 2016. Precise Mo isotope ratio measurements of low-Mo ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) geological samples using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(6): 1287–1297
- Liu M S, Zhang Q, Zhang Y, Zhang Z, Huang F, Yu H M. 2020a. High-precision Cd isotope measurements of soil and rock reference materials by MC-ICP-MS with double spike correction. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 169–182
- Liu S A, Li D D, Li S G, Teng F Z, Ke S, He Y S, Lu Y H. 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(1): 122–133
- Liu W G, Wei S, Zhang J, Ao C, Liu F T, Cai B, Zhou H Y, Yang J L, Li C F. 2020b. An improved separation scheme for Sr through fluoride coprecipitation combined with a cation-exchange resin from geological samples with high Rb/Sr ratios for high-precision determination of Sr isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(5): 953–960
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, Gao S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin*, 58(32): 3863–3878
- Liu Y, Li Q L, Tang G Q, Li X H, Yin Q Z. 2015. Towards higher precision SIMS U-Pb zircon geochronology via dynamic multi-collector analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(4): 979–985
- Liu Y, Li X H, Li Q L, Tang G Q, Yin Q Z. 2011. Precise U-Pb zircon dating at a scale of <5 micron by the CAMECA 1280 SIMS using a Gaussian illumination probe. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(4): 845–851
- Liu Z C, Wu F Y, Yang Y H, Yang J H, Wilde S A. 2012. Neodymium isotopic compositions of the standard monazites used in U-Th-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 334: 221–239

- Luo T, Deng X D, Li J W, Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Zhang J F. 2019. U-Pb geochronology of wolframite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(7): 1439-1446
- Ma J L, Wei G J, Liu Y, Ren Z Y, Xu Y G, Yang Y H. 2013. Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(12): 1926-1931
- Ma Q, Evans N J, Ling X X, Yang J H, Wu F Y, Zhao Z D, Yang Y H. 2019a. Natural titanite reference materials for *in situ* U-Pb and Sm-Nd isotopic measurements by LA-(MC)-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(3): 355-384
- Ma Q, Yang M, Zhao H, Evans N J, Chu Z Y, Xie L W, Huang C, Zhao Z D, Yang Y H. 2019b. Accurate and precise determination of Lu and Hf contents and Hf isotopic composition at the sub-nanogram level in geological samples using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6): 1256-1262
- Mao M, Rukhlov A S, Rowins S M, Spence J, Coogan L A. 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration. *Economic Geology*, 111(5): 1187-1222
- Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1-4): 251-273
- Mason C A, Hubble N T, Robertson J D, Wegge D L, Brockman J D. 2017. Sonication assisted dissolution of post-detonation nuclear debris using ammonium bifluoride. *Radiochimica Acta*, 105(12): 1059-1070
- Mei Q F, Yang J H, Yang Y H. 2018. An improved extraction chromatographic purification of tungsten from a silicate matrix for high precision isotopic measurements using MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 569-577
- Nan X Y, Wu F, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2015. High-precision barium isotope measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(11): 2307-2315
- Norman M D, Pearson N J, Sharma A, Griffin W L. 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 20(2): 247-261
- Pan J Y, Ni P, Wang R C. 2019. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *American Mineralogist*, 104(8): 1092-1116
- Peng X X, Guo X H, Ge F, Wang Z. 2019. Battery-operated portable high-throughput solution cathode glow discharge optical emission spectrometry for environmental metal detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(2): 394-400
- Qi L, Gao J F, Huang X W, Hu J, Zhou M F, Zhong H. 2011. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(9): 1900-1904
- Qi L, Gao J F, Zhou M F, Hu J. 2013. The design of Re-usable carius tubes for the determination of rhenium, osmium and platinum-group elements in geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3): 345-351
- Qi L, Zhou M F, Gao J F, Zhao Z. 2010. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(4): 585-589
- Rouxel O, Shanks W C III, Bach W, Edwards K J. 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9-10°N. *Chemical Geology*, 252(3-4): 214-227
- She Y W, Song X Y, Yu S Y, Chen L M, Zheng W Q. 2016. Apatite geochemistry of the Taihe layered intrusion, SW China: Implications for the magmatic differentiation and the origin of apatite-rich Fe-Ti oxide ores. *Ore Geology Reviews*, 78: 151-165
- Siebert C, Nögler T F, Kramers J D. 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(7): 1032
- Su B X, Gu X Y, Deloule E, Zhang H F, Li Q L, Li X H, Vigier N, Tang Y J, Tang G Q, Liu Y, Pang K N, Brewer A, Mao Q, Ma Y G. 2015. Potential orthopyroxene, clinopyroxene and olivine reference materials for *in situ* lithium isotope determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(3): 357-369
- Sun L X, Yu H B, Cong Z B, Lu H, Cao B, Zeng P, Dong W, Li Y. 2018. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in the aluminum electrolysis industry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 142: 29-36
- Sun L X, Yu H B, Cong Z B, Xin Y, Li Y, Qi L F. 2015. In situ analysis of steel melt by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with a Cassegrain telescope. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 112: 40-48
- Tan D C, Zhu J M, Wang X L, Han G L, Lu Z, Xu W P. 2020. High-sensitivity determination of Cd isotopes in low-Cd geological samples by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4): 713-727
- Tang G Q, Li X H, Li Q L, Liu Y, Ling X X. 2020a. A new Chinese national reference material (GBW04481) for calcite oxygen and carbon isotopic microanalysis. *Surface and Interface Analysis*, 52(5): 190-196
- Tang G Q, Su B X, Li Q L, Xia X P, Jing J J, Feng L J, Martin L, Yang Q, Li X H. 2019. High-Mg[#] olivine, clinopyroxene and orthopyroxene reference materials for *in situ* oxygen isotope determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 585-593
- Tang Y J, Zhang H F, Nakamura E, Moriguti T, Kobayashi K, Ying J F. 2007. Lithium isotopic systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17): 4327-4341
- Tang Y W, Cui K, Zheng Z, Gao J F, Han J J, Yang J H, Liu L. 2020b. LA-ICP-MS U-Pb geochronology of wolframite by combining NIST series and common lead-bearing MTM as the primary reference material: Implications for metallogenesis of South China. *Gondwana Research*, 83: 217-231

- Teng F Z, Wang S J, Frédéric M. 2019. Tracing the formation and differentiation of the Earth by non-traditional stable isotopes. *Science China Earth Sciences*, 62(11): 1702–1715
- Tian L L, Zeng Z, Nan X Y, Yu H M, Huang F. 2019. Determining Ba isotopes of barite using the Na_2CO_3 exchange reaction and double-spike method by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(7): 1459–1467
- Tong X R, Liu Y S, Hu Z C, Chen H H, Zhou L, Hu Q H, Xu R, Deng L X, Chen C F, Yang L, Gao S. 2016. Accurate determination of Sr isotopic compositions in clinopyroxene and silicate glasses by LA-MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(1): 85–99
- Wang Z C, Becker H, Wombacher F. 2015. Mass fractions of S, Cu, Se, Mo, Ag, Cd, In, Te, Ba, Sm, W, Tl and Bi in geological reference materials and selected carbonaceous chondrites determined by isotope dilution ICP-MS. *Geostandards Geoanalytical Research*, 39(2): 185–208
- Wang Z C, Becker H. 2014. Abundances of sulfur, selenium, tellurium, rhenium and platinum-group elements in eighteen reference materials by isotope dilution sector-field ICP-MS and negative TIMS. *Geostandards Geoanalytical Research*, 38(2): 189–209
- Wei H Z, Jiang S Y, Hemming N G, Yang J H, Yang T, Wu H P, Yang T L, Yan X, Pu W. 2014. An improved procedure for separation/purification of boron from complex matrices and High-precision measurement of boron isotopes by positive thermal ionization and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 123: 151–160
- Weis P, Driesner T, Heinrich C A. 2012. Porphyry-copper ore shells form at stable pressure-temperature fronts within dynamic fluid plumes. *Science*, 338(6114): 1613–1616
- Wen H J, Carignan J, Cloquet C, Zhu X K, Zhang Y X. 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(5): 716–721
- Wilkinson J J, Weiss D J, Mason T F D, Coles B J. 2005. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Economic Geology*, 100(3): 583–590
- Wu F Y, Arzamastsev A A, Mitchell R H, Li Q L, Sun J, Yang Y H, Wang R C. 2013. Emplacement age and Sr-Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Chemical Geology*, 353: 210–229
- Wu F, Qi Y H, Yu H M, Tian S Y, Hou Z H, Huang F. 2016. Vanadium isotope measurement by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 421: 17–25
- Wu G L, Zhu J M, Wang X L, Han G L, Tan D C, Wang S J. 2019a. A novel purification method for high precision measurement of Ni isotopes by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(8): 1639–1651
- Wu G L, Zhu J M, Wang X L, Thomas M J, Han G L. 2020. High-sensitivity measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS at the 10 ng level. *Analytical Chemistry*, 92(1): 1463–1469
- Wu L G, Li X H, Ling X X, Yang Y H, Li C F, Li Y L, Mao Q, Li Q L, Putlitz B. 2019c. Further characterization of the RW-1 monazite: A new working reference material for oxygen and neodymium isotopic microanalysis. *Minerals*, 9(10): 583
- Wu L, Shi G H, Danišik M, Zhang Z Y, Wang Y Z, Wang F. 2019b. MK-1 apatite: A new potential reference material for (U-Th)/He dating. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 301–315
- Wu S T, Wörner G, Jochum K P, Stoll B, Simon K, Kronz A. 2019d. The preparation and preliminary characterisation of three synthetic andesite reference glass materials (ARM-1, ARM-2, ARM-3) for *in situ* microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 567–584
- Xia X P, Cui Z X, Li W C, Zhang W F, Yang Q, Hui H Q, Lai C K. 2019. Zircon water content: Reference material development and simultaneous measurement of oxygen isotopes by SIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6): 1088–1097
- Xie L W, Yang J H, Yin Q Z, Yang Y H, Liu J B, Huang C. 2017. High spatial resolution *in situ* U-Pb dating using laser ablation multiple ion counting inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MIC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(5): 975–986
- Xu L, Hu Z C, Zhang W, Yang L, Liu Y S, Gao S, Luo T, Hu S H. 2015. *In situ* Nd isotope analyses in geological materials with signal enhancement and non-linear mass dependent fractionation reduction using laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(1): 232–244
- Xu L, Yang J H, Ni Q, Yang Y H, Hu Z C, Liu Y S, Wu Y B, Luo T, Hu S H. 2018. Determination of Sm-Nd isotopic compositions in fifteen geological materials using laser ablation MC-ICP-MS and application to monazite geochronology of metasedimentary rock in the North China Craton. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(3): 379–394
- Yang C, He D, Zhu Z L, Peng H, Liu Z F, Wen G J, Bai J H, Zheng H T, Hu S H, Wang Y X. 2017. Battery-operated atomic emission analyzer for waterborne arsenic based on atmospheric pressure glow discharge excitation source. *Analytical Chemistry*, 89(6): 3694–3701
- Yang L, Tong S Y, Zhou L, Hu Z C, Mester Z, Meija J. 2018a. A critical review on isotopic fractionation correction methods for accurate isotope amount ratio measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(11): 1849–1861
- Yang L. 2009. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28(6): 990–1011
- Yang M, Yang Y H, Evans N J, Xie L W, Huang C, Wu S T, Yang J H, Wu F Y. 2020a. Precise and accurate determination of Lu and Hf contents, and Hf isotopic compositions in Chinese rock reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(3): 553–565
- Yang Q, Xia X P, Zhang L, Zhang W F, Zhang Y Q, Chen L L, Yang Y N, He M H. 2020b. Oxygen isotope homogeneity assessment for apatite U-Th-Pb geochronology reference materials. *Surface and Interface Analyses*, 52(5): 197–213

- Yang W, Lin Y T, Zhang J C, Hao J L, Shen W J, Hu S. 2012. Precise micrometer-sized Pb-Pb and U-Pb dating with NanoSIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(3): 479-487
- Yang W, Teng F Z, Li W Y, Liu S A, Ke S, Liu Y S, Zhang H F, Gao S. 2016. Magnesium isotopic composition of the deep continental crust. *American Mineralogist*, 101(2): 243-252
- Yang Y H, Chu Z Y, Wu F Y, Xie L W, Yang J H. 2011. Precise and accurate determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions in geological samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(6): 1237-1244
- Yang Y H, Wu F Y, Li Q L, Rojas-Agramonte Y, Yang J H, Li Y, Ma Q, Xie L W, Huang C, Fan H R, Zhao Z F, Xu C. 2019. *In situ* U-Th-Pb dating and Sr-Nd isotope analysis of bastnäsite by LA-(MC)-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 543-565
- Yang Y H, Wu F Y, Li Y, Yang J H, Xie L W, Liu Y, Zhang Y B, Huang C. 2014. *In situ* U-Pb dating of bastnaesite by LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 1017-1023
- Yang Y H, Wu F Y, Yang J H, Mitchell R H, Zhao Z F, Xie L W, Huang C, Ma Q, Yang M, Zhao H. 2018b. U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2): 231-239
- Yang Y H, Zhang H F, Chu Z Y, Xie L W, Wu F Y. 2010. 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. *International Journal of Mass Spectrometry*, 290(2-3): 120-126
- Yang Y H, Zhang X C, Liu S A, Zhou T, Fan H F, Yu H M, Cheng W H, Huang F. 2018c. Calibrating NIST SRM 683 as a new international reference standard for Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(10): 1777-1783
- Yuan H L, Cheng C, Chen K Y, Bao Z A. 2016a. Standard-sample bracketing calibration method combined with Mg as an internal standard for silicon isotopic compositions using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acta Geochimica*, 35: 421-427
- Yuan H L, Yuan W T, Bao Z A, Chen K Y, Huang F, Liu S A. 2017. Development of two new copper isotope standard solutions and their copper isotopic compositions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1): 77-84
- Yuan S D, Peng J T, Hao S, Li H M, Geng J Z, Zhang D L. 2011. *In situ* LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 235-242
- Yuan W, Chen J B, Birck J L, Yin Z Y, Yuan S L, Cai H M, Wang Z W, Huang Q, Wang Z H. 2016b. Precise analysis of gallium isotopic composition by MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 88(19): 9606-9613
- Zeng Z, Li X H, Liu Y, Huang F, Yu H M. 2019. High-precision barium isotope measurements of carbonates by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 291-300
- Zhang A Y, Zhang J, Zhang R F, Xue Y. 2015. Determination of stable silicon isotopes using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43(9): 1353-1359
- Zhang C X, Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Zong K Q, Li M, Chen H H, Hu S H. 2016a. Green and fast laser fusion technique for bulk silicate rock analysis by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 88(20): 10088-10094
- Zhang L, Wu J L, Tu J R, Wu D, Li N, Xia X P, Ren Z Y. 2020a. RMJG Rutile: A new natural reference material for microbeam U-Pb dating and Hf isotopic analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 133-145
- Zhang S Y, Zhang H L, Hou Z H, Ionov D A, Huang F. 2019a. Rapid determination of trace element compositions in peridotites by LA-ICP-MS using an albite fusion method. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(1): 93-111
- Zhang T, Zhou L, Yang L, Wang Q, Feng L P, Liu Y S. 2016b. High precision measurements of gallium isotopic compositions in geological materials by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(8): 1673-1679
- Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, Chen H H, Gao S, Gaschnig R M. 2012a. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH_4HF_2) in screw-top Teflon vials: A new development in open-vessel digestion. *Analytical Chemistry*, 84(24): 10686-10693
- Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, Chen L, Chen H H, Li M, Zhao L S, Hu S H, Gao S. 2012b. Reassessment of HF/ HNO_3 decomposition capability in the high-pressure digestion of felsic rocks for multi-element determination by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(3): 271-289
- Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, Feng L P, Jiang H S. 2019b. *In situ* calcium isotopic ratio determination in calcium carbonate materials and calcium phosphate materials using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, 522: 16-25
- Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, Yang W W, Chen H H, Hu S H, Xiao H Y. 2017a. Quantitative analysis of major and trace elements in NH_4HF_2 -modified silicate rock powders by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 983: 149-159
- Zhang W, Qi L, Hu Z C, Zheng C J, Liu Y S, Chen H H, Gao S, Hu S H. 2016c. An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 195-216
- Zhang W, Wang Z C, Moynier F, Inglis E, Tian S Y, Li M, Liu Y S, Hu Z C. 2019c. Determination of Zr isotopic ratios in zircons using laser-ablation multiple-collector inductively coupled-plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(9): 1800-1809
- Zhang X C, Zhang A Y, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2018a. Influence of room temperature on magnesium isotope measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid*

- Communications in Mass Spectrometry, 32(13): 1026–1030
- Zhang X, Du Z F, Zheng R, Luan Z D, Qi F J, Cheng K, Wang B, Ye W Q, Liu X R, Lian C, Chen C, Guo J J, Li Y and Yan J. 2017b. Development of a new deep-sea hybrid Raman insertion probe and its application to the geochemistry of hydrothermal vent and cold seep fluids. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 123: 1–12
- Zhang X, Hester K C, Ussler W, Walz P M, Peltzer E T, Brewer P G. 2011. In situ Raman-based measurements of high dissolved methane concentrations in hydrate-rich ocean sediments. Geophysical Research Letters, 38(8): L08605
- Zhang X, Li L F, Du Z F, Hao X L, Cao L, Luan Z D, Wang B, Xi S C, Lian C, Yan J, Sun W D. 2020b. Discovery of supercritical carbon dioxide in a hydrothermal system. Science Bulletin, 65(11): 958–964
- Zhang Z Y, Ma J L, Zhang L, Liu Y, Wei G J. 2018b. Rubidium purification via a single chemical column and its isotope measurement on geological standard materials by MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33(2): 322–328
- Zhu C W, Lu W N, He Y S, Ke S, Wu H J, Zhang L N. 2018a. Iron isotopic analyses of geological reference materials on MC-ICP-MS with instrumental mass bias corrected by three independent methods. Acta Geochimica, 37(5): 691–700
- Zhu G H, Ma J L, Wei G Y, An Y J. 2020. A novel procedure for separating iron from geological materials for isotopic analysis using MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 35(5): 873–877
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, Liu Y F, Liu F, Li X, Sun W D. 2016a. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination. Geostandards and Geoanalytical Research, 40(2): 185–194
- Zhu J M, Wu G L, Wang X L, Han G L, Zhang L X. 2018b. An improved method of Cr purification for high precision measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33(5): 809–821
- Zhu L Y, Liu Y S, Hu Z C, Hu Q H, Tong X R, Zong K Q, Chen H H, Gao S. 2013. Simultaneous determination of major and trace elements in fused volcanic rock powders using a hermetic vessel heater and LA-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research, 37(2): 207–229
- Zhu L Y, Liu Y S, Jiang S Y, Lin J. 2019. An improved *in situ* technique for the analysis of the Os isotope ratio in sulfides using laser ablation-multiple ion counter inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 34(8): 1546–1552
- Zhu L Y, Liu Y S, Ma T T, Lin J, Hu Z C, Wang C. 2016b. *In situ* measurement of Os isotopic ratios in sulfides calibrated against ultra-fine particle standards using LA-MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31(7): 1414–1422
- Zhu X K, Guo Y, O’Nions R K, Young E D, Ash R D. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. Nature, 412(6844): 311–313
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O’Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, De Waal E C, Weser U, Burgess B K, Salvato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 200(1–2): 47–62
- Zhu Z Y, Cook N J, Yang T, Ciobanu C L, Zhao K D, Jiang S Y. 2016c. Mapping of sulfur isotopes and trace elements in sulfides by LA-(MC)-ICP-MS: Potential analytical problems, improvements and implications. Minerals, 6(4): 110
- 安徽省质量技术监督局. 2014. DB34/T 2127. 2–2014 区域地球化学调查样品分析方法 第2部分: X射线荧光光谱法多元素含量的测定
- 包志安, 袁洪林, 陈开运, 宋佳瑶, 戴梦宁, 宗春蕾. 2011. 高温熔融研制安山岩玻璃标准物质初探. 岩矿测试, 30(5): 521–527
- 曾江萍, 李小莉, 张莉娟, 张楠, 徐铁民. 2015a. 超细粉末压片 X射线荧光光谱法分析铬铁矿中的多种元素. 矿物学报, 35(4): 545–549
- 曾江萍, 张莉娟, 李小莉, 张楠, 吴良英, 王力强. 2015b. 超细粉末压片-X射线荧光光谱法测定磷矿石中12种组分. 冶金分析, 35(7): 47–43
- 陈波, 刘洪青, 邢应香. 2014. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锗硒碲. 岩矿测试, 33(2): 192–196
- 陈春飞, 刘先国, 胡兆初, 宗克清, 刘勇胜. 2014. LA-ICP-MS微区原位准确分析含水硅酸盐矿物主量和微量元素. 地球科学-中国地质大学学报, 39(5): 525–536
- 程秀花, 唐南安, 张明祖, 黎卫亮, 王鹏, 陈陆洋. 2013. 稀有分散元素分析方法的研究进展. 理化检验: 化学分册, 49(6): 757–764
- 邓勃. 2017. 原子吸收光谱分析在我国发展历程的回顾. 现代科学仪器, (4): 10–19
- 地科院地质所. 2016. 地质所完成同位素地质学专用TOF-SIMS科学仪器的整机装配. 地质装备, 17(2): 8–9
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 陈蕾, 刘尚, 胡芳芳, 冯凯. 2018. LA-(MC)-ICPMS和(Nano)SIMS硫化物微量元素和硫同位素原位分析与矿床形成的精细过程. 岩石学报, 34(12): 3479–3496
- 杭乐, 徐周毅, 杭纬, 黄本立. 2019. 中国原子光谱技术及应用发展近况. 光谱学与光谱分析, 39(5): 1329–1339
- 吉昂. 2012. X射线荧光光谱三十年. 岩矿测试, 31(3): 383–398
- 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 毕献武, 唐燕文, 周丽, 毛伟, 陈应华. 2017. 流体包裹体及石英LA-ICP-MS分析方法的建立及其在矿床学中的应用. 岩石学报, 33(10): 3239–3262
- 李冰, 周剑雄, 詹秀春. 2011. 无机多元素现代仪器分析技术. 地质学报, 85(11): 1878–1916
- 李国会, 李小莉. 2015. X射线荧光光谱分析熔融法制样的系统研究. 冶金分析, 35(7): 1–9
- 李小莉, 安树清, 徐铁民, 刘义博, 张莉娟, 曾江萍, 王娜. 2015. 超细粉末压片制样X射线荧光光谱测定碳酸岩样品中多种元素及CO₂. 光谱学与光谱分析, 35(6): 1741–1745
- 李志伟, 高志军, 张明炜. 2015. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿单矿物中的金、银及铂族元素. 理化检验-化学分册, 51(1): 102–104
- 林庆宇, 段忆翔. 2017. 激光诱导击穿光谱: 从实验平台到现场仪器. 分析化学, 45(9): 1405–1414
- 刘玉纯, 林庆文, 马玲. 2019. X射线荧光光谱技术在地质分析中的

- 应用及发展动态. 化学分析计量, 28(4): 125-131
- 马生凤, 温宏利, 李冰, 王蕾, 朱云. 2016. 微波消解-耐氢氟酸系统电感耦合等离子体发射光谱法测定铈钼矿中的铈和钼. 岩矿测试, 35(3): 271-275
- 孟郁苗, 黄小文, 高剑峰, 戴智慧, 漆亮. 2016. 无内标-多外标校正激光剥蚀等离子体质谱法测定磁铁矿微量元素组成. 岩矿测试, 35(6): 585-594
- 宋佳瑶, 袁洪林, 包志安, 陈开运, 贺国芬, 范超. 2011. 高温熔融研制钾长石玻璃标准物质初探. 岩矿测试, 30(4): 406-411
- 孙朝阳, 董利明, 贺颖婷, 杨利华, 郑存江. 2016. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中钷镱镱镱时的干扰及其消除方法. 理化检验-化学分册, 52(9): 1026-1030
- 汪方跃, 葛燦, 宁思远, 聂利青, 钟国雄, White N C. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用. 岩石学报, 33(11): 3422-3436
- 王娟, 陈意, 毛騫, 李秋立, 马玉光, 石永红, 宋传中. 2017. 金红石微量元素电子探针分析. 岩石学报, 33(6): 1934-1946
- 王蕾, 张保科, 马生凤, 赵怀颖, 郭琳. 2014. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石中的钨. 岩矿测试, 33(5): 661-664
- 王晓红, 何红蓼, 王毅民, 孙德忠, 樊兴涛, 高玉淑, 温宏利, 夏月莲. 2010. 超细样品的地质分析应用. 分析测试学报, 29(6): 578-583
- 魏灵巧, 付胜波, 罗磊, 黄小华, 龙安应, 帅琴. 2012. 电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定铈矿石中铈铈铜铅锌. 岩矿测试, 31(6): 967-970
- 肖元芳, 王小华, 杭纬. 2015. 中国原子光谱发展近况概述. 光谱学与光谱分析, 35(9): 2377-2387
- 《岩石矿物分析》编委会. 2011. 岩石矿物分析. 4版. 北京: 地质出版社
- 杨林, 肖玉萍, 于珊. 2013. 低氧低分压环境下聚氨酯泡沫塑料富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中微量金. 理化检验-化学分册, 49(6): 747-748, 750
- 张德贤, 戴塔根, 胡毅. 2012. 磁铁矿中微量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析方法探讨. 岩矿测试, 31(1): 120-126
- 张迪, 陈意, 毛騫, 苏斌, 贾丽辉, 郭顺. 2019. 电子探针分析技术进展及面临的挑战. 岩石学报, 35(1): 261-274
- 张广玉, 赵世煌, 邓晃, 郭跃梅, 井德刚, 汪艳芸. 2017. 手持式X射线荧光光谱多点测试技术在地质岩心和岩石标本预研究中的应用. 岩矿测试, 36(5): 501-509
- 张莉娟, 刘义博, 李小莉, 徐铁民. 2014. 超细粉末压片法-X射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素. 岩矿测试, 33(4): 517-522
- 张文, 胡兆初, 漆亮, 刘勇胜, 高山. 2015. 氟化氢铵消解-电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿37个微量元素. 见: 中国地球科学联合学术年会论文集. 北京
- 张彦辉, 张良圣, 常阳, 范增伟, 郭冬发. 2018. 增压-微波消解电感耦合等离子体质谱法测定含难溶矿物岩石样品中的微量元素. 铀矿地质, 34(2): 105-111
- 郑国经. 2017. 原子发射光谱仪器的发展、现状及技术动向. 现代科学仪器, (4): 23-36, 41
- 中华人民共和国国土资源部. 2011. GB/T 14506.28-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第28部分: 16个主次成分量测定. 北京: 中国标准出版社
- 周伶俐, 曾庆栋, 孙国涛, 段晓侠, Bonnetti C, Riegler T, Long D G F, Kamber B. 2019. LA-ICPMS 原位微区扫描分析技术及其矿床学应用实例. 岩石学报, 35(7): 1964-1978
- 朱律运, 刘勇胜, 胡兆初, 高山, 王晓红, 田滔. 2011. 玄武岩全岩元素含量快速、准确分析新技术: 双钽带高温炉与 LA-ICP-MS 联用法. 地球化学, 40(5): 407-411

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)

特约主题信息

【编者按】从上世纪 80 年代起,我会就形成了依靠专业委员会及各学科专家,每十年对所属学科领域发展动向进行学术性回顾的传统。四十年来这一传统的坚持及发扬,对于帮助广大科技人员了解各分支学科研究进展、展望发展趋势和推进各学科领域发展起到了重要作用。这不仅是科学发展史研究的一个重要组成部分,也是学术团体的重要责任和义务。自我会成立至今,已相继编辑出版了 5 部有关学科十年进展的专著,共达三百余万字。进入 21 世纪以来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关领域的研究都已取得长足的进展,在一些领域还有重大突破。对这些进展及时总结,无疑将对学科发展有着十分重要的意义。为此,2019 年 4 月,我会第九届理事会第五次常务理事(扩大)会议讨论决定,以专业委员会为基础,启动《2011~2020 中国矿物学、岩石学、地球化学研究进展与展望》(暂定)文稿的编撰工作。接受写作任务的专业委员会和有关专家及科技人员积极努力、相互沟通,坚持不懈、克服困难,相继提交了文稿。现经专家评审,将陆续在会刊《矿物岩石地球化学通报》上刊出。我们可以期待,将向广大会员读者奉献一册高质量的新世纪第二个十年矿物学、岩石学与地球化学进展综述结集。它将与前四册十年进展文集一起,构成迈向中华民族伟大复兴及迎接两个百年的征程上学科建设的一片基石。本期将刊发岩矿分析测试专业委员会、气体地球化学专业委员会、大数据与数学地球科学专业委员会、实验矿物岩石地球化学专业委员会、成因矿物学找矿矿物学专业委员会和中国矿物岩石地球化学学会常务理事唐跃刚教授关于本学科领域近十年的主要研究进展文章,以飨读者。

特约作者简介



刘勇胜,教授,博士生导师,现任中国地质大学(武汉)副校长。1999 年获中国地质大学(武汉)地球化学专业博士学位。研究方向为微量元素地球化学、LA-ICP-MS 元素和同位素分析技术、壳-幔物质交换以及地球深部碳循环作用。

曾获国家自然科学基金二等奖、湖北省自然科学奖一等奖、第 12 届中国青年科技奖以及第 11 届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖等,2005 年入选“教育部新世纪优秀人才支持计划”,2011 年获得国家自然科学基金委杰出青年科学基金资助,2014 年入选国家“创新人才推进计划”中青年科技创新领军人才,2016 年入选第二批国家“万人计划”科技创新领军人才。以第一作者和通讯作者在 *Geology*、*EPSL*、*GCA*、《科学通报》《中国科学》等国内外重

要期刊发表论文 70 余篇,合作发表论文 180 余篇,文献总引用 18000 余次。



刘文汇,男,1957 年生于甘肃靖远,研究员,西北大学地质学系特聘教授,博士生导师。曾任中国石化高级专家、石油勘探开发研究院首席专家、无锡石油地质研究所所长等职,先后主持国家 973 项

目、国家科技攻关、国家自然科学基金重点项目、中科院重大基金和中国石化重大科研项目 50 余项。出版专著十多部,发表论文 200 余篇。曾获国家级科技奖励 2 项,省部级科技奖励 5 项。在天然气地质理论、油气形成演化和成因类型、稀有气体同位素地球化学、天然气地球化学示踪体系、中国海相系多元成烃理论、高含硫天然气成藏机理及分布规律