

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2023.09.008

高精度铅同位素比值 MC-ICP-MS 测试方法及岩石标样铅同位素组成

卢山松^{1,2,3}, 童喜润^{1,2,3}, 谭娟娟^{1,2,3}, 邱啸飞^{1,2,3}, 杨红梅^{1,2,3}LU Shansong^{1,2,3}, TONG Xirun^{1,2,3}, TAN Juanjuan^{1,2,3}, QIU Xiaofei^{1,2,3}, YANG Hongmei^{1,2,3}

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205;

2. 古生物与地质环境演化湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430205;

3. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心, 湖北 武汉 430205

1. Wuhan Center, China Geological Survey(Geosciences Innovation Center of Central South China), Wuhan 430205, Hubei, China;

2. Hubei Key Laboratory of Paleontology and Geological Environment Evolution, Wuhan 430205, Hubei, China;

3. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China

摘要:利用多接收电感耦合等离子体质谱仪(Neptune plus)建立了高精度铅同位素比值 MC-ICP-MS 测试方法。建立该方法的过程中,重点评估了加入的 Tl 标准溶液对铅同位素比值测试结果的影响,并最终确定 Tl 标准溶液的浓度为 25 ng/mL,同时样品溶液 Pb 的浓度应该大于 25 ng/mL(即 Pb/Tl 浓度比应大于 1)。利用该方法对铅同位素标准物质 SRM 981 进行了长期监控(2020 年 7 月—2021 年 6 月),测试结果为: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9415 \pm 0.0010$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4985 \pm 0.0009$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7204 \pm 0.0023$,与统计的文献报道值一致。长期监控的全流程空白均小于 0.25 ng,能满足地质样品高精度铅同位素比值测试的需要。同时运用该方法,对 4 个元素含量标样(BCR-2、AGV-2、BHVO-2 和 BIR-1a)进行了铅同位素比值测试,测试结果与文献报道的测试结果和精度一致,表明建立的方法是准确、可靠的。

关键词:铅同位素;MC-ICP-MS;USGS 标准物质;岩石标样

中图分类号:P597+.3;P58 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2023)09-1516-15

Lu S S, Tong X R, Tan J J, Qiu X F, Yang H M. High-precision analysis of Pb isotope ratios using MC-ICP-MS and the Pb isotope compositions of rock standard samples. *Geological Bulletin of China*, 2023, 42(9): 1516–1530

Abstract: A method for high-precision analysis of Pb isotope using MC-ICP-MS(Neptune plus) was established in Wuhan Centre, China Geological Survey. This study has focused on the influence of Tl standard solution of various concentration on the test results of Pb isotope ratio, and the optimal concentration of Tl standard solution has been determined to be 25 ng/mL, and the Pb concentration in the sample solution should be higher than 25 ng/mL(i.e. the Pb/Tl concentration ratio should be higher than 1). The Pb isotope reference material SRM 981 has been tested with this method for 11 months(July 2020~June 2021). The isotope ratios for SRM 981 are $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9415 \pm 0.0010$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4985 \pm 0.0009$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7204 \pm 0.0023$, which are identical to the

收稿日期:2022-01-10;修订日期:2022-06-10

资助项目:国家自然科学基金项目《北大别始太古代基底岩系的组成、地球化学特征及其对早期地壳演化的制约》(批准号:42272229)、国家自然科学基金青年基金项目《MC-ICP-MS 高效准确测定 Pb 同位素标准参考物质绝对比值的分析方法研究》(批准号:42003017)、原国土资源部公益性行业专项《同位素地质样品分析方法行业标准(DZ/T 0184.1~22—1997)修订》(编号:201411075)、古生物与地质环境演化湖北省重点实验室开放研究基金项目《鄂西神农架群碎屑锆石年龄特征及其对扬子北缘演化的制约》(编号:PEL-202205)、中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金项目《磷灰石矿物包裹体微区原位 Sr 同位素组成精确测定及其对扬子克拉通太古宙花岗岩成因的制约》(编号:PM202302)

作者简介:卢山松(1986-),男,硕士,高级工程师,从事同位素分析测试和地球化学示踪研究。E-mail:lushansong@mail.cgs.gov.cn

published data. The blank of long-term monitoring is less than 0.25 ng, which can meet the needs of high-precision lead isotope ratio test of geological samples. Meanwhile, we determined the Pb isotope composition of four trace element standard samples (BCR-2、AGV-2、BHVO-2 and BIR-1a) by using the same procedure. The results are consistent with the published data, hence this method is accurate and reliable.

Key words: Pb isotope; MC-ICP-MS; USGS reference materials; rock standard samples

铅同位素被广泛应用于同位素定年 (Connelly et al., 2009; Li et al., 2021)、成矿物质来源研究 (Standish et al., 2014; Fetter et al., 2019; 辛末等, 2022)、火山岩成因研究 (Rose-Koga et al., 2012; Mougél et al., 2014; 牛得草等, 2021)、环境污染研究 (Lee et al., 2016; Cartró-Sabaté et al., 2019)、考古学 (Sun et al., 2016; Liu et al., 2018) 等各领域。因而, 准确测试铅同位素比值显得尤为重要。

目前高精度铅同位素比值测试仪器主要有 2 种, 分别是表面热电离质谱仪 (TIMS) 和多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)。过去, 表面热电离质谱仪是铅同位素比值测试的主要仪器, 但是由于铅只有 ^{204}Pb 是非放射成因同位素, 无法与 Sr、Nd 同位素测试一样利用稳定同位素比值 (如 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) 进行内部质量分馏校正, 因而数据的准确度和重现性都较差。TIMS 的质量分馏校正方法主要为: ①利用标样 SRM 981 的测试值和推荐值计算分馏校正系数, 再将分馏校正系数应用到未知样品中; ②利用双稀释剂法或三稀释剂法校正同位素分馏, 并提高测试的精度和准确度。但 2 种方法都存在不足: 第①种是假定未知样品与标样在仪器上的分馏特性完全一致, 但在实际测试过程中由于样品和标样的基质成分不一样, 二者的分馏也不一致; 第②种则对全流程空白提出高要求, 同时昂贵的稀释剂、2 次质谱测试及复杂的数据处理, 都使该方法的普及存在难度。

近年来, 多接收电感耦合等离子体质谱测试技术得到了快速发展。使用 MC-ICP-MS 测试铅同位素比值的过程中, 样品溶液中加入了解标准溶液, 利用解标准同位素比值对铅同位素比值进行质量分馏校正。相比于 TIMS, MC-ICP-MS 测试方法更方便快捷, 同时也能获得媲美 TIMS 的高精度数据。

本文报道了利用中国地质调查局武汉地质调查中心配置的多接收电感耦合等离子体质谱仪 Neptune plus 建立的高精度铅同位素比值测试方法, 并利用该方法测试了岩石元素含量标样 BCR-2、

AGV-2、BIR-1a 和 BHVO-2 的铅同位素组成, 取得了理想的结果。

1 仪器与主要试剂

1.1 仪器设备

本次实验均在中国地质调查局武汉地质调查中心实验测试室 (同位素地球化学研究中心) 完成。化学实验室均为千级净化实验室和百级净化操作台, 仪器实验室为万级净化实验室。实验室使用的 MC-ICP-MS 为美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Neptune plus 多接收电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 实验材料

(1) 酸及其他试剂

实验用到的盐酸、硝酸、氢氟酸为国药集团化学试剂有限公司生产的 CMOS 级产品, 氢溴酸为德国默克公司 (MERCK) 生产的产品。其中, 盐酸和硝酸都需要经过 2 次亚沸蒸馏 (美国 Saville 公司, DST-1000), 氢氟酸经过 1 次亚沸蒸馏后使用。水为纯化系统 (艾柯, advantage-II) 制备的高纯水, 电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ 。

(2) 树脂及制备

实验使用的树脂为 AG-1 $\times$ 8 阴离子交换树脂 (100~200 目, 美国 Bio-Rad 公司)。使用前需用 6 mol/L 盐酸和超纯水交替清洗数次, 最后保存在 6 mol/L 盐酸中。

(3) 器皿及其他材料

器皿均为聚四氟乙烯 (PFA) 材质, 包括试剂瓶和溶样罐。离子交换柱为 Poly-Prep 型聚丙烯柱 (0.8 cm $\times$ 4 cm, 美国 Bio-Rad 公司)。离心管为 10 mL 聚丙烯材质。移液器和枪头均为德国 eppendorf 公司生产的产品。

(4) 标准物质

铅同位素标准物质为美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standards and Technology) 研制的 SRM 981 和 SRM 982。Tl 标准溶液为

SRM 997。

岩石标样为美国地质调查局(USGS)研制的玄武岩标样 BCR-2、BIR-1a、BHVO-2 和安山岩标样 AGV-2。

2 化学分离流程和同位素质谱测试条件

2.1 器皿清洗及树脂柱准备

PFA 溶样罐使用前需使用 50% 的王水煮 72 h 以上,每天需煮沸 1 次,待煮沸后将电热板降低至 170℃保持温度。王水煮完后用高纯水清洗 3 次,并用高纯水煮沸。煮沸后再用高纯水清洗 3 次后,烘干备用。

取 1 mL 树脂充填于树脂柱中,用 6 mol/L 盐酸和高纯水交替淋洗 3 次。上样前,用混合酸(1 mol/L 氢溴酸+2 mol/L 盐酸)平衡树脂柱。树脂为一次性使用,每次用完需充填新的树脂。

2.2 样品制备及树脂柱分离

岩石样品依据 Pb 含量不同称取 50~100 mg 于聚四氟乙烯杯,加入 1 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,在 180℃条件下密闭溶解样品 72 h 后开盖蒸干。蒸干后加入 1 mL 盐酸和 1 mL 硝酸,再次于 180℃条件下溶样 48 h 后蒸干。样品蒸干后,加入 1.5 mL 6 mol/L 盐酸溶解,再次蒸干(重复操作 1 次)。随后加入 4 mL 混合酸(1 mol/L 氢溴酸+2 mol/L 盐酸)并于 60~70℃溶解,并将其转入离心管中离心。将上层清液加入 AG-1×8 阴离子树脂柱,用 8 mL 0.3 mol/L 氢溴酸淋洗杂质 2 次,3 mL 0.5 mol/L 盐酸转换体系,再用 7 mL 6 mol/L 盐酸解吸铅(具体流程见表 1),解析的样品蒸干后加入 0.5 mL 7 mol/L 硝酸并蒸干。蒸干后再加入 4 mL 2%~5% 硝酸溶液,并加入 10 μL 10 μg/mL Tl 标准溶液作为内标。待溶液混合均匀后,上机测试。

表 1 样品的化学分离流程

Table 1 Chemical procedure for lead separation

步骤	用量	备注
6 mol/L HCl 和超纯水交替淋洗	每次各 10 mL,3 次	清洗树脂
1mol/L HBr+2 mol/L HCl	2 mL	平衡树脂
1mol/L HBr+2 mol/L HCl	4 mL	上样
0.3 mol/L HBr	8 mL,2 次	淋洗杂质
0.5 mol/L HCl	3mL	转换体系
6 mol/L HCl	7 mL	解吸 Pb

2.3 质谱测试

Neptune plus 配置了 9 个法拉第杯,Pb 同位素测试使用其中的 7 个法拉第杯(L3-H3),具体的杯结构和仪器参数见表 2。样品和标样均以 2%~5% 硝酸溶液为介质,使用氦气作为载气和进样气,经由 PFA-100 雾化器(90~150 μL/min)进入仪器测试。

每次采集数据前,均校正一次峰中心(Peak Centering),每个测试结果均采集 7 组数据(block),每组数据扫描 10 次,每次扫描的积分时间为 4.194 s。每测 5~8 件样品测 1 次标样(SRM 981)。测试过程中,使用²⁰³Tl/²⁰⁵Tl 值(Tl 标准溶液)对铅同位素比值进行在线质量分馏校正,校正法则为幂定律法则。相邻样品之间用 2%~5% 硝酸溶液清洗系统,清洗时间一般为 3~5 min。对于清洗时间需要特别注意的是,若前一个样品含量较高时(一般为²⁰⁸Pb 信号大于 20 V),通常需要增加清洗时间,只有当 Pb 和 Tl 各同位素离子流信号强度稳定并小于 1 mV 时才能判断为清洗干净。

3 条件实验

3.1 ²⁰⁴Hg 干扰校正

氦气作为载气,通常含有微量的汞,其中²⁰⁴Hg 会对²⁰⁴Pb 造成干扰。因此,通过汞同位素天然丰度比值(²⁰²Hg/²⁰⁴Hg=4.350370)和检测到的²⁰²Hg 信号扣除²⁰⁴Hg 对²⁰⁴Pb 的影响。

通过长期监测(2018 年 11 月—2019 年 10 月),²⁰²Hg 信号强度稳定保持在约 0.02 mV 的水平,

表 2 MC-ICP-MS 的仪器参数设置

Table 2 MC-ICP-MS operation conditions

名 称	具体描述
仪器型号	Thermo Fisher Scientific, Neptune plus
高频发生器功率	约 1200 W
冷却气	16 L/min
辅助气	0.8 L/min
样品气	约 1 L/min
分辨率	低分辨
锥	Ni 锥(标准采样锥+H 截取锥)
接收器	法拉第杯;L3(²⁰² Hg),L2(²⁰³ Tl),L1(²⁰⁴ Pb), C(²⁰⁵ Tl),H1(²⁰⁶ Pb),H2(²⁰⁷ Pb),H3(²⁰⁸ Pb)
灵敏度	²⁰⁸ Pb;10~12 V(Pb 标准溶液的浓度为 200 ng/mL)

在进行 ^{204}Hg 干扰校正后,校正前和校正后的铅同位素比值差别很小,即 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 的影响可忽略不计。为保证数据的准确,每个数据仍然会进行 ^{204}Hg 干扰校正。

3.2 质量分馏校正

铅同位素比值测试过程中,加入了 Tl 标准溶液作为内标,通过 Tl 同位素的天然丰度比值计算质量分馏系数,并利用该分馏系数对铅同位素进行质量分馏校正。

前人研究表明,不同元素的同位素质量分馏系数并不完全相等,存在不可忽视的差别(William et al., 2000),因而直接利用 Tl 同位素的质量分馏系数对铅同位素进行分馏校正会带来一定的偏差,需要分别计算铊同位素和铅同位素分馏系数,并建立二者的相关关系,再对铅同位素进行质量分馏校正。然而该方法很繁琐,需要大量的实验和计算过程。

为简化实验操作的流程,并达到高效、准确的测试目的,实验过程中并不使用铊同位素的天然丰度比值来进行质量分馏校正,而是通过调整该比值(即人为给定铊标准溶液的“真值”)的方式使铅同位素标准物质(SRM 982)的测试值与推荐值一致。使用该方法不需要建立铊同位素分馏系数与铅同位素分馏系数之间的关系,最终确定的 Tl 标准溶液“真值”已经包含了二者分馏系数的差异。

2018 年 11 月—2019 年 5 月,经过多次测试得到的铊标准溶液的 $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ “真值”为 0.418652。使用该比值对铅同位素标准物质(SRM 981)进行了长期的测试,测试结果与推荐值和文献报道值一致,具体的数据及分析见后文(3.4 小节)。

3.3 Tl 标准溶液对铅同位素比值测试的影响

^{204}Pb 在普通铅中的丰度(约 1.4%)很低,地质应用中用到的同位素比值通常含有 ^{204}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)。因而,准确测试 ^{204}Pb 决定了铅同位素比值的精度和准确度。前人的研究表明,Tl 溶液中的 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 会由于拖尾效应对 ^{204}Pb 产生干扰,但对于影响大小不同的学者结论不尽相同(Rehkämper et al., 2000; Collerson et al., 2002; Li et al., 2003; 何学贤等, 2005)。例如 Li et al. (2003)认为,测试溶液中 $\text{Pb}/\text{Tl}>5$ (浓度比值),才能获得可靠的铅同位素数据;何学贤等(2005)则认为,不同的 Tl/Pb 值(0.02~10)对铅同位素影响较小,加入与样品溶液 Pb 浓度相当的 Tl 就可以了。

为了评估 Tl 的加入量对铅同位素比值测试的影响,在铅同位素标准物质 SRM 981 中添加了不同浓度的 Tl 标准溶液,并测试 SRM 981 的比值。实验方案如下:①首先配制了不同浓度的 SRM 981 溶液,浓度约为 5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、300 ng/mL;②依据不同的 Pb/Tl 值(浓度比约为 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20)和 Pb 浓度,向 SRM 981 溶液中添加相对应浓度的 Tl 标准溶液(除 Tl 浓度大于 500 ng/mL 样品无法测试),共获得 50 件待测样品,表 3 为所有样品的测试结果。

图 1 为标准物质 SRM 981 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的测试结果,为了评价数据的准确性,以文献报道数据平均值为参考值,两倍标准偏差为上下限(文献数据平均值结果见表 4)。结果显示:①当 $\text{Pb}/\text{Tl}>1$,且溶液中 Pb 浓度大于 20 ng/mL 时,Tl 浓度的变化对 Pb 同位素比值精度和准确度的影响有限;②当 $\text{Pb}/\text{Tl}<1$ 时,无论溶液中 Pb 的浓度为多少,测试比值均低于文献报道数据平均值两倍标准偏差的范围;③需要特别注意的是,当 $\text{Pb}/\text{Tl}=1$ 时,无论 Pb 的浓度为多少,测试数据均在文献报道数据平均值两倍标准偏差的下限附近,指示 Pb 的量不能低于 Tl 标准溶液的加入量;④当溶液中 Pb 的浓度小于 20 ng/mL 时,测试比值的精度及准确度都较差;⑤当 Tl 的浓度低于 10 ng/mL 时,测试数据的精度会增大,表明低浓度的 Tl 对于铅同位素比值的测试精度是有一定的影响的,即铊同位素比值是否准确测得是影响铅同位素比值测试精度的一个重要因素。

综合以上结果,建议样品中 Pb/Tl 值应大于 1 且 Pb 的浓度不低于 25 ng/mL,Tl 的浓度固定为 25 ng/mL。Pb 的浓度不低于 25 ng/mL,保证了测试精度与其他实验室数据相当。同时 Tl 的浓度固定为 25 ng/mL,既保证了“测准”Tl 同位素比值,也保证 Pb/Tl 浓度比大于 1,降低 Tl 对 ^{204}Pb 的影响。

3.4 标准物质 SRM 981 测试值及重现性

表 5 统计了本实验 2020 年 7 月—2021 年 6 月 SRM 981 的数据,本实验 SRM 981 长期测试平均值为: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=16.9415\pm0.0010(2\sigma)$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.4985\pm0.0009(2\sigma)$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=36.7204\pm0.0023(2\sigma)$ 。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的测试值与推荐值在误差范围内一致。

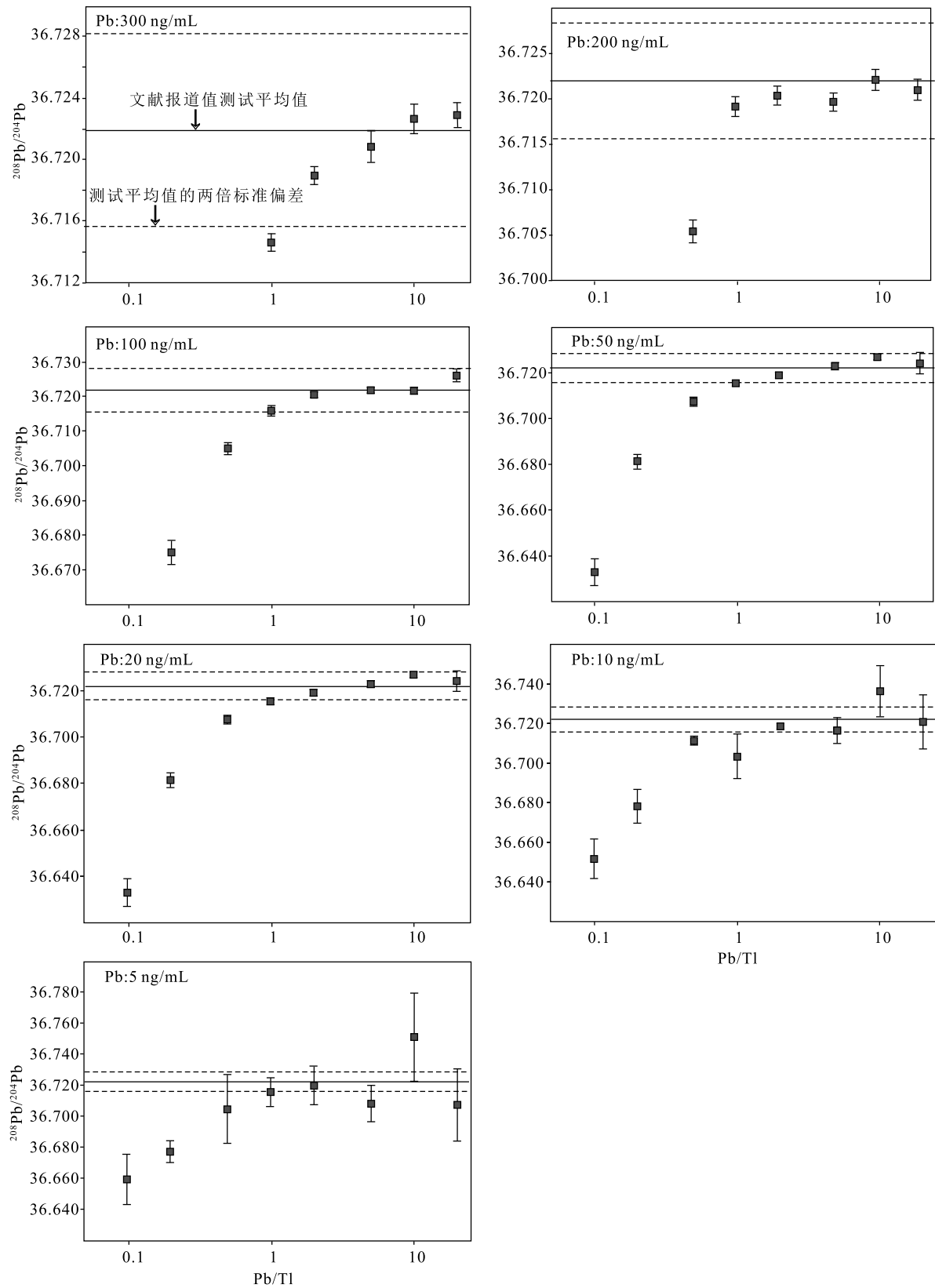


图1 标准物质 SRM 981(不同浓度 Tl 标准溶液及不同 Pb/Tl 值)铅同位素比值测试结果
(图中实线为统计的文献报道值测试平均值,虚线为测试平均值两倍标准偏差的上限和下限)

Fig. 1 Pb isotope ratios of SRM 981 with different concentrations of Tl standard solution and Pb/Tl ratio

表 3 标准物质 SRM 981(不同浓度 Tl 标准溶液及不同 Pb/Tl 值) 铅同位素比值测试结果
Table 3 Pb isotope ratios of SRM 981 with different concentrations of Tl standard solution and Pb/Tl ratio

Tl/(ng · mL ⁻¹)	Pb/(ng · mL ⁻¹)	Pb/Tl	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ
15	300	20	16.9418	0.0002	15.4992	0.0003	36.7229	0.0008
30	300	10	16.9416	0.0002	15.4991	0.0005	36.7227	0.0010
60	300	5	16.9408	0.0003	15.4984	0.0003	36.7208	0.0010
150	300	2	16.9398	0.0002	15.4976	0.0002	36.7190	0.0006
300	300	1	16.9379	0.0003	15.4958	0.0003	36.7146	0.0006
10	200	20	16.9410	0.0003	15.4988	0.0003	36.7210	0.0012
20	200	10	16.9417	0.0005	15.4990	0.0004	36.7221	0.0011
40	200	5	16.9406	0.0003	15.4981	0.0002	36.7196	0.0010
100	200	2	16.9405	0.0004	15.4981	0.0005	36.7204	0.0010
200	200	1	16.9400	0.0005	15.4977	0.0004	36.7192	0.0011
400	200	0.5	16.9341	0.0005	15.4918	0.0005	36.7054	0.0012
5	100	20	16.9427	0.0006	15.5006	0.0006	36.7261	0.0019
10	100	10	16.9414	0.0007	15.4993	0.0007	36.7217	0.0010
20	100	5	16.9412	0.0002	15.4991	0.0003	36.7218	0.0006
50	100	2	16.9404	0.0005	15.4979	0.0004	36.7206	0.0008
100	100	1	16.9386	0.0009	15.4963	0.0007	36.7160	0.0016
200	100	0.5	16.9337	0.0008	15.4915	0.0006	36.7050	0.0017
500	100	0.2	16.9204	0.0016	15.4789	0.0015	36.6751	0.0035
2.5	50	20	16.9419	0.0010	15.4996	0.0015	36.7242	0.0046
5	50	10	16.9425	0.0006	15.5003	0.0006	36.7269	0.0014
10	50	5	16.9416	0.0005	15.4993	0.0005	36.7229	0.0017
25	50	2	16.9405	0.0006	15.4980	0.0006	36.7191	0.0014
50	50	1	16.9386	0.0008	15.4962	0.0007	36.7155	0.0016
100	50	0.5	16.9351	0.0008	15.4930	0.0007	36.7075	0.0020
250	50	0.2	16.9231	0.0015	15.4816	0.0016	36.6813	0.0033
500	50	0.1	16.9012	0.0029	15.4614	0.0027	36.6330	0.0060
1	20	20	16.9417	0.0033	15.5003	0.0035	36.7267	0.0098
2	20	10	16.9428	0.0024	15.5009	0.0023	36.7263	0.0071
4	20	5	16.9422	0.0030	15.4998	0.0030	36.7245	0.0079
10	20	2	16.9376	0.0011	15.4950	0.0011	36.7139	0.0030
20	20	1	16.9371	0.0025	15.4949	0.0024	36.7122	0.0056
40	20	0.5	16.9341	0.0032	15.4923	0.0028	36.7048	0.0067
100	20	0.2	16.9233	0.0035	15.4813	0.0035	36.6816	0.0084
200	20	0.1	16.9028	0.0035	15.4630	0.0029	36.6369	0.0073
0.5	10	20	16.9357	0.0014	15.4980	0.0047	36.7209	0.0137
1	10	10	16.9434	0.0049	15.5034	0.0048	36.7363	0.0128
2	10	5	16.9374	0.0021	15.4970	0.0022	36.7164	0.0067
5	10	2	16.9394	0.0005	15.4957	0.0010	36.7185	0.0011

续表 3-1

Tl/(ng·mL ⁻¹)	Pb/(ng·mL ⁻¹)	Pb/Tl	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ
10	10	1	16.9329	0.0045	15.4906	0.0045	36.7033	0.0113
20	10	0.5	16.9354	0.0008	15.4943	0.0008	36.7112	0.0023
50	10	0.2	16.9214	0.0037	15.4793	0.0032	36.6783	0.0087
100	10	0.1	16.9108	0.0049	15.4694	0.0046	36.6518	0.0099
0.25	5	20	16.9370	0.0089	15.4921	0.0087	36.7070	0.0234
0.5	5	10	16.9544	0.0105	15.5105	0.0108	36.7508	0.0286
1	5	5	16.9376	0.0052	15.4940	0.0049	36.7079	0.0118
2.5	5	2	16.9410	0.0060	15.4976	0.0059	36.7197	0.0125
5	5	1	16.9408	0.0048	15.4966	0.0040	36.7155	0.0093
10	5	0.5	16.9340	0.0100	15.4913	0.0094	36.7043	0.0222
25	5	0.2	16.9211	0.0038	15.4786	0.0032	36.6769	0.0074
50	5	0.1	16.9150	0.0069	15.4737	0.0068	36.6591	0.0162
Tl/(ng·mL ⁻¹)	Pb/(ng·mL ⁻¹)	Pb/Tl	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ
15	300	20	2.16757	0.00003	0.914848	0.000008	0.059025	0.000001
30	300	10	2.16762	0.00002	0.914873	0.000004	0.059026	0.000001
60	300	5	2.16758	0.00003	0.914858	0.000003	0.059029	0.000001
150	300	2	2.16760	0.00002	0.914865	0.000007	0.059032	0.000001
300	300	1	2.16760	0.00002	0.914861	0.000001	0.059039	0.000001
10	200	20	2.16754	0.00005	0.914855	0.000005	0.059028	0.000001
20	200	10	2.16756	0.00002	0.914852	0.000007	0.059026	0.000002
40	200	5	2.16753	0.00002	0.914849	0.000007	0.059030	0.000001
100	200	2	2.16761	0.00002	0.914858	0.000007	0.059030	0.000002
200	200	1	2.16761	0.00002	0.914860	0.000005	0.059032	0.000002
400	200	0.5	2.16757	0.00002	0.914847	0.000004	0.059052	0.000002
5	100	20	2.16757	0.00001	0.914860	0.000008	0.059023	0.000002
10	100	10	2.16763	0.00006	0.914854	0.000015	0.059027	0.000003
20	100	5	2.16761	0.00003	0.914866	0.000007	0.059028	0.000001
50	100	2	2.16763	0.00005	0.914863	0.000009	0.059031	0.000002
100	100	1	2.16763	0.00002	0.914855	0.000007	0.059037	0.000003
200	100	0.5	2.16758	0.00002	0.914843	0.000006	0.059054	0.000003
500	100	0.2	2.16751	0.00001	0.914824	0.000009	0.059100	0.000006
2.5	50	20	2.16751	0.00009	0.914837	0.000017	0.059025	0.000004
5	50	10	2.16773	0.00002	0.914875	0.000005	0.059023	0.000002
10	50	5	2.16759	0.00004	0.914876	0.000010	0.059026	0.000002
25	50	2	2.16757	0.00004	0.914841	0.000010	0.059030	0.000002

续表 3-2

Tl/(ng · mL ⁻¹)	Pb/(ng · mL ⁻¹)	Pb/Tl	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ
50	50	1	2.16759	0.00003	0.914856	0.000013	0.059037	0.000003
100	50	0.5	2.16758	0.00003	0.914850	0.000009	0.059049	0.000003
250	50	0.2	2.16752	0.00001	0.914827	0.000009	0.059091	0.000005
500	50	0.1	2.16745	0.00002	0.914795	0.000016	0.059167	0.000010
1	20	20	2.16779	0.00016	0.914909	0.000035	0.059026	0.000011
2	20	10	2.16763	0.00012	0.914871	0.000037	0.059022	0.000008
4	20	5	2.16766	0.00008	0.914857	0.000016	0.059024	0.000010
10	20	2	2.16764	0.00006	0.914846	0.000019	0.059040	0.000004
20	20	1	2.16758	0.00004	0.914873	0.000026	0.059042	0.000009
40	20	0.5	2.16757	0.00002	0.914851	0.000021	0.059053	0.000011
100	20	0.2	2.16751	0.00002	0.914806	0.000013	0.059090	0.000012
200	20	0.1	2.16745	0.00003	0.914794	0.000016	0.059162	0.000012
0.5	10	20	2.16756	0.00034	0.914829	0.000087	0.059047	0.000005
1	10	10	2.16792	0.00022	0.914894	0.000047	0.059020	0.000017
2	10	5	2.16789	0.00015	0.914916	0.000035	0.059041	0.000007
5	10	2	2.16757	0.00007	0.914849	0.000020	0.059034	0.000002
10	10	1	2.16757	0.00007	0.914904	0.000024	0.059057	0.000016
20	10	0.5	2.16758	0.00002	0.914892	0.000023	0.059048	0.000003
50	10	0.2	2.16755	0.00006	0.914799	0.000029	0.059097	0.000013
100	10	0.1	2.16746	0.00004	0.914762	0.000019	0.059134	0.000017
0.25	5	20	2.16709	0.00081	0.914668	0.000179	0.059043	0.000031
0.5	5	10	2.16775	0.00037	0.914836	0.000097	0.058982	0.000037
1	5	5	2.16724	0.00023	0.914781	0.000053	0.059041	0.000018
2.5	5	2	2.16755	0.00015	0.914834	0.000045	0.059029	0.000021
5	5	1	2.16746	0.00008	0.914793	0.000019	0.059029	0.000017
10	5	0.5	2.16749	0.00009	0.914806	0.000042	0.059053	0.000035
25	5	0.2	2.16731	0.00003	0.914729	0.000039	0.059098	0.000013
50	5	0.1	2.16729	0.00005	0.914801	0.000051	0.059120	0.000024

由于 SRM 981 推荐值的范围较大,在实际测试过程中标样的测试值波动范围较小,为更准确地评估测试数据的质量,本文统计了文献中报道的不同实验室 SRM 981 的铅同位素比值测试结果并进行了比对(表 5)。结果显示,本实验室的测试结果,与国内外学者长期统计结果一致(Taylor et al., 2015; Yuan et al., 2016),尤其与 TIMS 双(或三)稀释剂法的测试结果基本一致(Galer et al., 1998; Thirlwall, 2002; Kuritani et al., 2003; Baker et al., 2004; Amelin et al., 2006; Makishima et al., 2007; 2010; Hoernle et al., 2011; 刘希军等, 2013)。最后,本次计算了文献

报道的所有数据的平均值和两倍标准偏差,本实验室的结果在测试平均值的两倍标准偏差范围内(图 2)。

3.5 全流程空白

铅同位素比值测试过程中,试剂及环境中 Pb 的本底的高低是影响测试数据质量的重要因素,因而需要评估和监控全流程空白。本实验室利用同位素稀释法计算全流程空白,使用的稀释剂是²⁰⁸Pb 稀释剂(溶液浓度为 19.028 μg/mL, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb = 1136),每次称取 10~20 mg 稀释剂溶液,化学分离流程与岩石样品一致,最后通过测试空白样品的 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值计算全流程空白。

表 4 不同实验室标准物质 SRM 981 铅同位素比值测试结果比对
Table 4 Comparison of Pb isotope ratios of SRM 981 with different methods in different laboratories

数据来源	测试方法	测试仪器	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ
推荐值			16.9371		15.4913		36.7213		0.91464	0.00033	2.1681	0.0008
何学贤等,2005	TI 内标	MC-ICP-MS	16.9402	0.0007	15.4966	0.0030	36.7155	0.0012	0.91478	0.00018	2.1674	0.0004
Taylor et al.,2015	长期统计结果		16.9412		15.4988		36.7233					
Yuan et al.,2016	长期统计结果		16.9406	0.0003	15.4957	0.0002	36.7184	0.0007				
Galeret al.,1998	三稀释剂	TIMS	16.9405	0.0015	15.4963	0.0016	36.7219	0.0044	0.91475	0.00004	2.16771	0.00010
Thirlwall,2002	双稀释剂	TIMS	16.9408	0.0021	15.4980	0.0025	36.7220	0.0080	0.91483	0.00007	2.16767	0.00041
Thirlwall,2002	双稀释剂	MC-ICP-MS	16.9417	0.0029	15.4996	0.0031	36.7240	0.0080	0.91488	0.00008	2.16770	0.00024
Kuritani et al.,2003	双稀释剂	TIMS	16.9414	0.0028	15.4992	0.0029	36.7230	0.0075	0.91487	0.00005	2.16765	0.00018
Bakeet al.,2004	双稀释剂	MC-ICP-MS	16.9416	0.0013	15.5000	0.0015	36.7262	0.0031	0.91491	0.00004	2.16781	0.00012
Amelin et al.,2006	双稀释剂	TIMS	16.9408	0.0012	15.4987	0.0011	36.7278	0.0029	0.91483	0.00005	2.16741	0.00016
Makishimaet al.,2007	双稀释剂	MC-ICP-MS	16.9417	0.0024	15.4988	0.0025	36.7196	0.0066	0.91483	0.00005	2.16741	0.00016
Makishimaet al.,2010	双稀释剂	MC-ICP-MS	16.9415	0.0030	15.4991	0.0034	36.7233	0.0077	0.91486	0.00005	2.16766	0.00019
Hoernleet al.,2011	双稀释剂	TIMS	16.9416	0.0024	15.4998	0.0024	36.7231	0.0063	0.91490	0.00005	2.16763	0.00019
刘希君等,2013	双稀释剂	TIMS	16.9408	0.0034	15.4953	0.0046	36.7178	0.0100				
本文	TI 内标	MC-ICP-MS	16.9415	0.0010	15.4985	0.0009	36.7204	0.0023	0.914829	0.000023	2.16749	0.00008
测试平均值			16.9411	0.0010	15.4981	0.0032	36.7220	0.0068	0.914844	0.000102	2.16761	0.00029

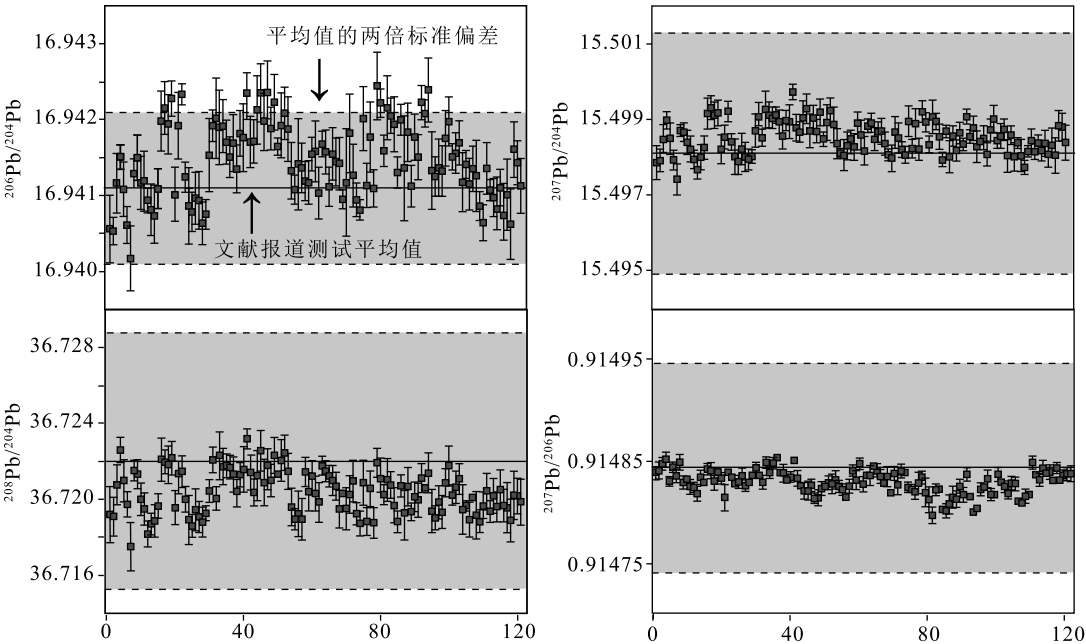


图 2 标准物质 SRM 981 铅同位素比值长期测试结果(2020 年 7 月—2021 年 6 月)
(图中实线为统计的文献报道值测试平均值,虚线为测试平均值两倍标准偏差的上限和下限)
Fig. 2 Pb isotope ratios of reference material SRM 981 from July 2020 to June 2021

表 5 2020 年 7 月—2021 年 6 月标准物质 SRM 981 铅同位素比值测试结果
Table 5 Pb isotope ratios of reference material SRM 981 from July 2020 to June 2021

序号	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ
1	16.9406	0.0005	15.4979	0.0004	36.7192	0.0015	2.16752	0.00003	0.914839	0.000007
2	16.9405	0.0002	15.4979	0.0003	36.7191	0.0010	2.16753	0.00002	0.914841	0.000009
3	16.9412	0.0004	15.4985	0.0004	36.7207	0.0011	2.16755	0.00002	0.914847	0.000006
4	16.9415	0.0002	15.4990	0.0002	36.7226	0.0007	2.16760	0.00002	0.914852	0.000007
5	16.9411	0.0004	15.4985	0.0004	36.7210	0.0011	2.16754	0.00002	0.914831	0.000005
6	16.9406	0.0002	15.4979	0.0003	36.7197	0.0007	2.16755	0.00002	0.914844	0.000005
7	16.9402	0.0004	15.4974	0.0004	36.7175	0.0013	2.16750	0.00003	0.914836	0.000007
8	16.9413	0.0002	15.4987	0.0002	36.7215	0.0005	2.16758	0.00002	0.914849	0.000008
9	16.9415	0.0003	15.4987	0.0003	36.7213	0.0008	2.16752	0.00003	0.914829	0.000006
10	16.9412	0.0004	15.4984	0.0003	36.7200	0.0009	2.16747	0.00001	0.914832	0.000004
11	16.9412	0.0004	15.4982	0.0003	36.7195	0.0009	2.16747	0.00001	0.914825	0.000007
12	16.9409	0.0002	15.4979	0.0002	36.7181	0.0007	2.16746	0.00003	0.914824	0.000005
13	16.9408	0.0003	15.4977	0.0002	36.7187	0.0006	2.16747	0.00001	0.914818	0.000007
14	16.9407	0.0004	15.4980	0.0003	36.7188	0.0009	2.16749	0.00003	0.914834	0.000007
15	16.9411	0.0003	15.4983	0.0003	36.7196	0.0006	2.16749	0.00002	0.914829	0.000004
16	16.9420	0.0004	15.4992	0.0004	36.7221	0.0011	2.16752	0.00003	0.914842	0.000006
17	16.9422	0.0004	15.4993	0.0003	36.7220	0.0006	2.16751	0.00002	0.914841	0.000008
18	16.9419	0.0004	15.4991	0.0003	36.7218	0.0010	2.16750	0.00002	0.914831	0.000009
19	16.9423	0.0002	15.4992	0.0003	36.7222	0.0009	2.16749	0.00002	0.914839	0.000003
20	16.9410	0.0004	15.4982	0.0004	36.7195	0.0009	2.16751	0.00002	0.914834	0.000006
21	16.9419	0.0004	15.4985	0.0003	36.7213	0.0011	2.16745	0.00004	0.914814	0.000013
22	16.9423	0.0001	15.4992	0.0003	36.7214	0.0008	2.16749	0.00002	0.914839	0.000004
23	16.9412	0.0002	15.4984	0.0002	36.7200	0.0007	2.16749	0.00002	0.914834	0.000003
24	16.9409	0.0005	15.4980	0.0005	36.7189	0.0013	2.16747	0.00002	0.914828	0.000004
25	16.9408	0.0003	15.4979	0.0003	36.7186	0.0006	2.16750	0.00002	0.914830	0.000006
26	16.9410	0.0003	15.4982	0.0004	36.7194	0.0011	2.16752	0.00002	0.914836	0.000010
27	16.9409	0.0004	15.4980	0.0004	36.7191	0.0008	2.16747	0.00001	0.914826	0.000006
28	16.9406	0.0003	15.4979	0.0003	36.7188	0.0008	2.16750	0.00003	0.914829	0.000005
29	16.9408	0.0002	15.4980	0.0002	36.7193	0.0004	2.16749	0.00001	0.914836	0.000003
30	16.9415	0.0005	15.4987	0.0004	36.7204	0.0006	2.16753	0.00001	0.914844	0.000005
31	16.9419	0.0002	15.4991	0.0002	36.7221	0.0007	2.16751	0.00001	0.914836	0.000005
32	16.9420	0.0005	15.4985	0.0002	36.7200	0.0006	2.16747	0.00001	0.914830	0.000007
33	16.9419	0.0005	15.4993	0.0005	36.7223	0.0013	2.16755	0.00002	0.914849	0.000005
34	16.9419	0.0003	15.4991	0.0003	36.7217	0.0010	2.16751	0.00002	0.914839	0.000006
35	16.9417	0.0003	15.4990	0.0003	36.7218	0.0006	2.16755	0.00002	0.914848	0.000006
36	16.9415	0.0003	15.4991	0.0002	36.7217	0.0006	2.16753	0.00001	0.914854	0.000003
37	16.9417	0.0004	15.4989	0.0003	36.7213	0.0009	2.16752	0.00002	0.914839	0.000004
38	16.9414	0.0003	15.4986	0.0003	36.7204	0.0008	2.16748	0.00002	0.914838	0.000009
39	16.9418	0.0003	15.4990	0.0003	36.7213	0.0007	2.16749	0.00002	0.914832	0.000005
40	16.9418	0.0004	15.4989	0.0005	36.7216	0.0012	2.16752	0.00002	0.914834	0.000005

续表 5-1

序号	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ
41	16.9424	0.0003	15.4997	0.0002	36.7232	0.0005	2.16752	0.00001	0.914851	0.000004
42	16.9417	0.0003	15.4988	0.0004	36.7214	0.0009	2.16751	0.00003	0.914833	0.000007
43	16.9417	0.0003	15.4987	0.0003	36.7203	0.0007	2.16745	0.00002	0.914826	0.000003
44	16.9421	0.0004	15.4991	0.0004	36.7212	0.0013	2.16747	0.00004	0.914821	0.000008
45	16.9424	0.0004	15.4993	0.0004	36.7225	0.0011	2.16749	0.00002	0.914821	0.000009
46	16.9420	0.0004	15.4987	0.0004	36.7209	0.0012	2.16747	0.00002	0.914826	0.000006
47	16.9424	0.0004	15.4990	0.0003	36.7218	0.0009	2.16748	0.00002	0.914814	0.000005
48	16.9419	0.0003	15.4987	0.0003	36.7210	0.0008	2.16749	0.00002	0.914814	0.000008
49	16.9422	0.0004	15.4992	0.0004	36.7223	0.0009	2.16750	0.00002	0.914823	0.000007
50	16.9416	0.0001	15.4985	0.0002	36.7213	0.0003	2.16750	0.00002	0.914825	0.000004
51	16.9419	0.0004	15.4989	0.0005	36.7220	0.0011	2.16754	0.00002	0.914829	0.000007
52	16.9421	0.0003	15.4992	0.0003	36.7224	0.0009	2.16752	0.00003	0.914828	0.000009
53	16.9419	0.0004	15.4989	0.0005	36.7215	0.0009	2.16749	0.00002	0.914832	0.000009
54	16.9413	0.0004	15.4984	0.0004	36.7196	0.0010	2.16746	0.00002	0.914825	0.000006
55	16.9411	0.0002	15.4981	0.0001	36.7189	0.0006	2.16744	0.00001	0.914822	0.000006
56	16.9414	0.0006	15.4981	0.0004	36.7192	0.0012	2.16742	0.00002	0.914815	0.000003
57	16.9414	0.0003	15.4983	0.0004	36.7189	0.0011	2.16744	0.00002	0.914826	0.000007
58	16.9412	0.0003	15.4985	0.0002	36.7214	0.0008	2.16759	0.00001	0.914841	0.000005
59	16.9412	0.0003	15.4983	0.0003	36.7204	0.0010	2.16754	0.00003	0.914831	0.000009
60	16.9415	0.0002	15.4989	0.0003	36.7212	0.0008	2.16751	0.00003	0.914848	0.000006
61	16.9416	0.0004	15.4986	0.0004	36.7203	0.0009	2.16746	0.00001	0.914828	0.000008
62	16.9410	0.0003	15.4982	0.0004	36.7198	0.0011	2.16753	0.00002	0.914836	0.000002
63	16.9417	0.0002	15.4988	0.0002	36.7218	0.0005	2.16753	0.00003	0.914836	0.000010
64	16.9416	0.0003	15.4989	0.0003	36.7215	0.0005	2.16752	0.00001	0.914845	0.000004
65	16.9411	0.0003	15.4985	0.0003	36.7212	0.0006	2.16757	0.00002	0.914841	0.000007
66	16.9416	0.0003	15.4987	0.0003	36.7210	0.0008	2.16751	0.00002	0.914835	0.000007
67	16.9414	0.0003	15.4987	0.0003	36.7207	0.0007	2.16749	0.00001	0.914829	0.000004
68	16.9414	0.0003	15.4984	0.0003	36.7195	0.0010	2.16749	0.00003	0.914835	0.000010
69	16.9410	0.0001	15.4981	0.0002	36.7203	0.0002	2.16749	0.00002	0.914819	0.000004
70	16.9412	0.0007	15.4980	0.0004	36.7195	0.0011	2.16748	0.00002	0.914838	0.000006
71	16.9418	0.0005	15.4987	0.0004	36.7202	0.0010	2.16749	0.00002	0.914827	0.000010
72	16.9413	0.0004	15.4985	0.0004	36.7209	0.0011	2.16752	0.00002	0.914840	0.000007
73	16.9409	0.0002	15.4982	0.0002	36.7192	0.0006	2.16747	0.00001	0.914839	0.000004
74	16.9408	0.0001	15.4981	0.0002	36.7187	0.0007	2.16744	0.00002	0.914824	0.000005
75	16.9420	0.0004	15.4990	0.0004	36.7209	0.0012	2.16745	0.00002	0.914823	0.000005
76	16.9411	0.0003	15.4982	0.0002	36.7188	0.0007	2.16742	0.00002	0.914820	0.000007
77	16.9418	0.0005	15.4989	0.0004	36.7206	0.0009	2.16745	0.00004	0.914829	0.000010
78	16.9411	0.0002	15.4982	0.0003	36.7187	0.0008	2.16742	0.00002	0.914834	0.000006
79	16.9424	0.0004	15.4992	0.0003	36.7219	0.0008	2.16745	0.00002	0.914819	0.000014
80	16.9422	0.0002	15.4989	0.0003	36.7211	0.0007	2.16742	0.00003	0.914812	0.000013
81	16.9416	0.0002	15.4983	0.0002	36.7202	0.0005	2.16744	0.00003	0.914797	0.000008

续表 5-2

序号	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ
82	16.9422	0.0004	15.4991	0.0004	36.7210	0.0011	2.16743	0.00002	0.914822	0.000006
83	16.9421	0.0002	15.4989	0.0002	36.7207	0.0007	2.16743	0.00002	0.914823	0.000003
84	16.9419	0.0004	15.4985	0.0003	36.7197	0.0009	2.16738	0.00002	0.914803	0.000005
85	16.9413	0.0002	15.4979	0.0002	36.7188	0.0006	2.16740	0.00003	0.914802	0.000007
86	16.9420	0.0002	15.4987	0.0002	36.7207	0.0006	2.16744	0.00002	0.914808	0.000009
87	16.9414	0.0007	15.4980	0.0004	36.7193	0.0014	2.16743	0.00003	0.914815	0.000011
88	16.9418	0.0004	15.4986	0.0003	36.7207	0.0010	2.16743	0.00002	0.914813	0.000008
89	16.9411	0.0003	15.4982	0.0003	36.7193	0.0005	2.16745	0.00001	0.914825	0.000007
90	16.9418	0.0003	15.4986	0.0003	36.7201	0.0008	2.16744	0.00002	0.914817	0.000007
91	16.9415	0.0003	15.4983	0.0002	36.7200	0.0009	2.16747	0.00003	0.914837	0.000006
92	16.9422	0.0002	15.4991	0.0002	36.7211	0.0008	2.16741	0.00002	0.914815	0.000004
93	16.9421	0.0002	15.4986	0.0002	36.7206	0.0002	2.16743	0.00001	0.914800	0.000003
94	16.9424	0.0004	15.4988	0.0003	36.7214	0.0011	2.16746	0.00002	0.914804	0.000005
95	16.9413	0.0005	15.4983	0.0004	36.7194	0.0011	2.16745	0.00003	0.914822	0.000006
96	16.9413	0.0003	15.4984	0.0001	36.7190	0.0006	2.16744	0.00001	0.914824	0.000002
97	16.9414	0.0004	15.4985	0.0003	36.7198	0.0009	2.16748	0.00002	0.914833	0.000009
98	16.9413	0.0003	15.4981	0.0003	36.7193	0.0009	2.16745	0.00002	0.914817	0.000006
99	16.9418	0.0004	15.4987	0.0003	36.7209	0.0007	2.16749	0.00002	0.914817	0.000004
100	16.9420	0.0003	15.4990	0.0004	36.7218	0.0010	2.16754	0.00002	0.914837	0.000007
101	16.9415	0.0002	15.4984	0.0002	36.7202	0.0005	2.16746	0.00001	0.914829	0.000004
102	16.9416	0.0003	15.4986	0.0003	36.7206	0.0009	2.16749	0.00001	0.914825	0.000005
103	16.9417	0.0003	15.4987	0.0003	36.7211	0.0008	2.16746	0.00001	0.914818	0.000005
104	16.9412	0.0004	15.4980	0.0004	36.7195	0.0013	2.16749	0.00003	0.914828	0.000007
105	16.9414	0.0002	15.4986	0.0003	36.7196	0.0003	2.16749	0.00002	0.914828	0.000007
106	16.9412	0.0003	15.4980	0.0004	36.7189	0.0009	2.16743	0.00002	0.914811	0.000005
107	16.9414	0.0003	15.4984	0.0001	36.7201	0.0001	2.16744	0.00002	0.914810	0.000003
108	16.9413	0.0005	15.4980	0.0004	36.7191	0.0012	2.16742	0.00001	0.914816	0.000007
109	16.9409	0.0002	15.4977	0.0002	36.7188	0.0006	2.16747	0.00002	0.914817	0.000004
110	16.9406	0.0002	15.4982	0.0001	36.7196	0.0006	2.16756	0.00003	0.914849	0.000006
111	16.9414	0.0003	15.4984	0.0003	36.7204	0.0009	2.16750	0.00001	0.914837	0.000004
112	16.9411	0.0001	15.4981	0.0002	36.7193	0.0006	2.16749	0.00002	0.914832	0.000006
113	16.9410	0.0003	15.4984	0.0002	36.7202	0.0009	2.16753	0.00004	0.914843	0.000008
114	16.9408	0.0003	15.4982	0.0003	36.7196	0.0008	2.16753	0.00001	0.914838	0.000004
115	16.9411	0.0002	15.4984	0.0003	36.7205	0.0010	2.16752	0.00003	0.914839	0.000007
116	16.9407	0.0003	15.4981	0.0003	36.7197	0.0009	2.16752	0.00002	0.914832	0.000003
117	16.9410	0.0005	15.4983	0.0005	36.7195	0.0013	2.16750	0.00002	0.914843	0.000005
118	16.9406	0.0005	15.4981	0.0005	36.7189	0.0011	2.16749	0.00001	0.914832	0.000005
119	16.9416	0.0004	15.4988	0.0004	36.7202	0.0013	2.16747	0.00003	0.914836	0.000005
120	16.9414	0.0003	15.4988	0.0004	36.7202	0.0009	2.16748	0.00003	0.914838	0.000007
121	16.9411	0.0004	15.4984	0.0005	36.7198	0.0012	2.16748	0.00002	0.914838	0.000008
平均值	16.9415	0.0010	15.4985	0.0009	36.7204	0.0023	2.16749	0.00008	0.914829	0.000023

2020 年 7 月—2021 年 11 月全流程空白的测试结果见表 6,本实验室铅同位素比值测试方法的全流程空白小于 0.25 ng(0.25~0.12 ng),样品测试时

表 6 2020 年 7 月—2021 年 11 月全流程空白的测试结果
Table 6 Blank results from July 2020 to November 2021

序号	稀释剂称重/g	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	全流程空白/ng
1	0.01951	1025	0.16
2	0.01950	1049	0.12
3	0.01894	1038	0.13
4	0.01772	1049	0.18
5	0.01825	957	0.25
6	0.01831	982	0.21
7	0.01757	971	0.22
8	0.01545	948	0.22
9	0.01917	1042	0.13
10	0.01816	955	0.25
11	0.01865	1034	0.13

Pb 的含量一般为 30~250 ng/mL,故此全流程空白水平下均可获得高质量的铅同位素比值。

4 岩石标样的测试结果

目前,由于缺乏铅同位素比值全流程标准样品,各个实验室在评判数据质量时缺乏统一的标准。为验证本实验室铅同位素比值测试方法在岩石样品中的应用效果,选取了美国地质调查局(USGS)研制的 4 个元素含量标样(BCR-2、AGV-2、BHVO-2 和 BIR-1a)进行铅同位素比值测试。同时,还收集了文献中 4 种标样的铅同位素比值并进行比对,以评估本实验室建立的方法的有效性。

表 7—表 10 列出了 BCR-2、AGV-2、BHVO-2 和 BIR-1a 的测试结果及不同实验室的比对。4 种标样中,BCR-2 和 AGV-2 具有相对高的含量水平(约 10×10⁻⁶),也通常被用作监控样来评估铅同位素测试流程。从比对结果看,本实验室的结果与文

表 7 元素含量标样 BCR-2 铅同位素比值测试结果及比对
Table 7 Comparison of Pb isotope ratios of BCR-2 in different laboratories

数据来源	测试方法	测试仪器	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	测试次数
Woodhead et al.,2000	双稀释剂	TIMS	18.750	0.011	15.615	0.003	38.691	0.021	4
Collerson et al.,2002	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.765	0.011	15.628	0.005	38.752	0.022	3
Li et al.,2003	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.757	0.012	15.624	0.009	38.723	0.018	11
Bake et al.,2004	双稀释剂	MC-ICP-MS	18.760	0.010	15.621	0.008	38.731	0.028	8
Weis et al.,2006	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.7529	0.0195	15.6249	0.0040	38.7237	0.0405	11
刘希君等,2013	双稀释剂	TIMS	18.752	0.011	15.619	0.005	38.723	0.020	\
李世珍等,2015	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.7574	0.0053	15.6234	0.0035	38.7305	0.0125	\
	测试平均值		18.757	0.009	15.624	0.006	38.725	0.025	
本文	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.7618	0.0060	15.6270	0.0014	38.7383	0.0110	18

表 8 元素含量标样 AGV-2 铅同位素比值测试结果及比对
Table 8 Comparison of Pb isotope ratios of AGV-2 in different laboratories

数据来源	测试方法	测试仪器	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	测试次数
Woodhead et al.,2000	双稀释剂	TIMS	18.864	0.007	15.609	0.006	38.511	0.020	4
Li et al.,2003	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.879	0.011	15.618	0.008	38.547	0.017	2
Bake et al.,2004	双稀释剂	MC-ICP-MS	18.873	0.005	15.621	0.003	38.552	0.010	5
Weis et al.,2006	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.8688	0.0063	15.6173	0.0071	38.5443	0.0135	7
刘希君等,2013	双稀释剂	TIMS	18.870	0.006	15.619	0.003	38.546	0.012	\
李世珍等,2015	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.866	0.001	15.621	0.001	38.530	0.002	\
	测试平均值		18.870	0.011	15.618	0.009	38.538	0.031	
本文	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.8725	0.0050	15.6201	0.0012	38.5445	0.0045	14

表 9 元素含量标样 BHVO-2 铅同位素比值测试结果及比对

Table 9 Comparison of Pb isotope ratios of BHVO-2 in different laboratories

数据来源	测试方法	测试仪器	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	测试次数
Woodhead et al.,2000	双稀释剂	TIMS	18.640	0.010	15.538	0.009	38.228	0.026	4
Collerson et al.,2002	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.679	0.002	15.562	0.002	38.285	0.004	2
Li et al.,2003	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.687	0.024	15.558	0.019	38.294	0.060	4
Bake et al.,2004	双稀释剂	MC-ICP-MS	18.649	0.019	15.540	0.015	38.249	0.022	5
Weis et al.,2006	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.6474	0.0242	15.5334	0.0094	38.2367	0.0182	5
测试平均值			18.660	0.042	15.546	0.026	38.259	0.059	
本文	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.6470	0.0078	15.5420	0.0087	38.2522	0.0143	3

表 10 元素含量标样 BIR-1a 铅同位素比值测试结果及比对

Table 10 Comparison of Pb isotope ratios of BIR-1a in different laboratories

数据来源	测试方法	测试仪器	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	测试次数
Li et al.,2003	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.8471	0.0004	15.6407	0.0012	38.4493	0.0022	3
Bake et al.,2004	双稀释剂	MC-ICP-MS	18.851	0.005	15.662	0.001	38.501	0.006	3
测试平均值			18.849	0.006	15.651	0.030	38.475	0.073	
本文	Tl 内标	MC-ICP-MS	18.8511	0.0084	15.6597	0.0011	38.4918	0.0075	4

献报道的测试平均值在误差范围内一致。相对于前 2 种标准样品,BHVO-2 和 BIR-1a 的 Pb 含量只有约 1×10^{-6} ,其测试结果可代表低含量样品的测试效果。从比对结果看,由于 Pb 含量较低及文献数据来源较少的缘故,各实验室测试数据的离散程度明显增大,指示低含量样品的“测准”存在一定的难度。但同样,本实验室的结果与多家实验室的测试平均值在误差范围内一致。

从岩石标样比对结果可以看出,本实验建立的高精度铅同位素比值 MC-ICP-MS 测试方法可以获得高质量的测试数据,尤其对低含量的样品,其测试结果依然是可靠的。

5 结 论

本文利用 MC-ICP-MS 建立了高精度铅同位素比值测试方法,并对 4 个岩石标样的铅同位素组成进行了测试。其结果表明:①Tl 标准溶液的加入会影响²⁰⁴Pb 测试的准确度,应保证 Tl 标准溶液加入量不大于 25 ng/mL,且样品溶液中 Pb/Tl 浓度比应大于 1(即样品溶液中 Pb 含量不低于 25 ng/mL);②采用铊同位素对铅同位素比值进行质量分馏校正可获得满意的结果,本实验室标准样品 SRM 981 的测试结果与推荐值及前人文献报道值在误差范

围内一致;③长期监控的全流程空白均低于 0.25 ng,满足地质样品中高精度铅同位素比值测试需要;④4 个岩石标样(BCR-2、AGV-2、BHVO-2 和 BIR-1a)的测试结果也与前人文献报道值在误差范围内一致,表明该方法适用于岩石样品,尤其是低含量样品的测试。

致谢:感谢湖北省地质实验测试中心童烁云博士在实验方法建立过程中给予的建议和指导,感谢审稿专家对本文提出的修改意见。

参考文献

Amelin Y,Davis W J.Isotopic analysis of lead in sub-nanogram quantities by TIMS using a ²⁰²Pb-²⁰⁵Pb spike[J].Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2006,21(10): 1053-1061.

Baker J,Peata D,Waight T,et al.Pb isotopic analysis of standards and samples using a ²⁰⁷Pb-²⁰⁴Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS[J].Chemical Geology,2004,211: 275-303.

Cartró-Sabaté M,Mayor P,Orta-Martínez M,et al.Anthropogenic lead in Amazonian wildlife[J].Nature Sustainability,2019,2: 702-709.

Collerson K D,Kamber B S,Schoenberg R.Applications of accurate,high-precision Pb isotope ratio measurement by multi-collector ICP-MS[J].Chemical Geology,2002,188(1/2): 65-83.

Connelly J N,Bizzarro M.Pb-Pb dating of chondrules from CV chondrites by progressive dissolution[J].Chemical Geology,2009,259(3/4): 143-151.

- Fetter N, Blichert-Toft J, Ludden J, et al. Lead isotopes as tracers of crude oil migration within deep crustal fluid systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 525: 115747.
- Galer S J G, Abououchami W. Practical Application of Lead Triple Spiking for Correction of Instrumental Mass Discrimination[J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62A: 491-492.
- Hoernle K, Hauff F, Kokfelt T F, et al. On - and off - axis chemical heterogeneities along the South Atlantic Mid - Ocean - Ridge (5 - 11° S): Shallow or deep recycling of ocean crust and/or intraplate volcanism? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 36(1/2): 86-97.
- Kuritani T, Nakamura E. Highly precise and accurate isotopic analysis of small amounts of Pb using ^{205}Pb - ^{204}Pb and ^{207}Pb - ^{204}Pb , two double spikes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18: 1464-1470.
- Li H K, Niu Y L. Multi-collector ICP-MS Analysis of Pb Isotope Ratios in Rocks: Data, Procedure and Caution [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2003, 77(1): 44-58.
- Lee P K, Yu S, Chang H J, et al. Lead chromate detected as a source of atmospheric Pb and Cr(VI) pollution [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1-10.
- Liu R L, Rawson J, Pollard A M. Beyond ritual bronzes: identifying multiple sources of highly radiogenic lead across Chinese history [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 1-7.
- Li Q L, Zhou Q, Liu Y, et al. Two-billion-year-old volcanism on the Moon from Chang'e-5 basalts[J]. *Nature*, 2021, 600: 54-58.
- Makishima A, Nagender N B, Nakamura E. Precise determination of Pb isotope ratios by simple double spike MC-ICP-MS technique without Tl addition[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(4): 407-410.
- Makishima A, Nakamura E. Precise isotopic determination of Hf and Pb at sub-nano gram levels by MC-ICP-MS employing a newly designed sample cone and a pre-amplifier with a $10^{12}\Omega$ register[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 1712-1716.
- Mougel B, Agranier A, Hemond C, et al. A highly unradiogenic lead isotopic signature revealed by volcanic rocks from the East Pacific Rise[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 1-7.
- Rehkämper M, Mezger K. Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: verification and application of optimized analytical protocols [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15: 1451-1460.
- Rose-Koga E F, Koga K T, Schiano P, et al. Mantle source heterogeneity for South Tyrrhenian magmas revealed by Pb isotopes and halogen contents of olivine-hosted melt inclusions[J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 266-279.
- Standish C D, Dhuime B, Chapman R J, et al. The genesis of gold mineralisation hosted by orogenic belts: A lead isotope investigation of Irish gold deposits[J]. *Chemical Geology*, 2014, 378(1): 40-51.
- Sun W D, Zhang L P, Guo J, et al. Origin of the mysterious Yin-Shang bronzes in China indicated by lead isotopes[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1-8.
- Thirlwall M F. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normalization[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184: 255-279.
- Taylor N R, Ishizuka O, Michalik A, et al. Evaluating the precision of Pb isotope measurement by mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30: 198-213.
- White W M, Francis Albarède, Philippe Télouk. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167: 257-270.
- Woodhead J D, Hergt J M. Pb - Isotope Analyses of USGS Reference Materials[J]. *Geostandards Newsletter*, 2000, 24(1): 33-38.
- Weis D, Kieffer B, Maerschalk C, et al. High - precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, 7(8): 139-149.
- Yuan H L, Yuan W T, Cheng C, et al. Evaluation of lead isotope compositions of NIST NBS 981 measured by thermal ionization mass spectrometer and multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. *Solid Earth Sciences*, 2016, 1(2): 74-78.
- 何学贤, 朱祥坤, 杨淳, 等. 多接收器等离子体质谱 (MC-ICP-MS) Pb 同位素高精度研究[J]. *地球学报*, 2005, 26(增刊): 19-22.
- 刘希军, 王桂琴, Castillo P R, 等. 高精度铅同位素 ^{207}Pb - ^{204}Pb 双稀释剂 TIMS 测试方法[J]. *地球化学*, 2013, 42(2): 103-115.
- 李世珍, 马健雄, 朱祥坤, 等. 离子交换分离过程中铅同位素分馏评估及针对 MC-ICP-MS 铅同位素测定的分离纯化方法的修正[J]. *岩石矿物学杂志*, 2015, 34(5): 785-792.
- 牛得草, 张志平, 董瀚, 等. 西藏乃东县扎嘎当 O 型埃达克岩成因——来自地球化学和 Sr-Nd-Pb 同位素的制约[J]. *地质通报*, 2021, 40(8): 1369-1379.
- 辛末, 孟元库, 许志河, 等. 哀牢山成矿带长安金矿床成因——地质特征、流体包裹体测温 and H-O-S-Pb 同位素制约[J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2022, 52(5): 1610-1625.