doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2022.04.012

萤石一次溶样连续分离Rb、Sr、Sm、Nd及Sr-Nd 同位素比值TIMS精确测定

张利国,杨 梅,杨红梅,张春红

ZHANG Li-Guo, YANG Mei, YANG Hong-Mei, ZHANG Chun-Hong

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 Wuhan Center, China Geological Survey (Central South China Innovation Center for Geosciences), Wuhan 430205, Hubei, China

摘要:地质样品中Rb-Sr和Sm-Nd同位素传统分析方法是采用两份样品分别进行Rb-Sr和Sm-Nd分离。本文针对王水溶解后的 萤石,采用Dowex50×8阳离子交换树脂和P507离子交换柱的组合,对同一份萤石样品直接溶样,连续分离Rb、Sr、Sm、Nd,并采 用该方法对国际标准样品BCR-2中的Rb、Sr、Sm、Nd元素进行分离,然后用表面热电离质谱法(TIMS)进行同位素组成测定。结 果表明经该方法连续分离后的样品元素含量及同位素比值测定结果与标样的参考值在误差范围内一致。该方法不仅可以减少 样品用量、缩短测试周期、节约成本,而且有效避免了样品的不均一性,对于矿物样品的同位素组成研究具有重要意义。 关键词:萤石;Rb、Sr、Sm、Nd同位素;一次溶样;连续分离;Sr-Nd比值TIMS测定 **中图分类号:**P597 **文献标识码:**A **文章编号:**2097-0013(2022)04-0701-07

Zhang L G, Yang M, Yang H M and Zhang C H. 2022. Continual Separation of Rb, Sr, Sm, Nd Elements from Dissolved Fluorite and Accurate Determination of Sr–Nd Isotope Ratio by TIMS. *South China Geology*, 38(4): 701–707.

Abstract: The traditional method of Rb-Sr and Sm-Nd isotope analysis in geological samples usually separates Rb, Sr, Sm and Nd elements from two solutions of the same sample respectively. This study, focused on fluorite dissolved in aqua regia, uses the combination of Dowex50 \times 8 Cation exchange resin and HDEHP ion exchange column, and successfully separates the Rb, Sr, Sm and Nd elements continually from the solution. This method has been used on the international standard sample BCR-2 and the isotopic composition of Rb, Sr, Sm and Nd elements is determined by surface thermal ionization mass spectrometry (TIMS). The results show that the element contents and the isotope composition from the samples through the continuous separation are consistent with the reference value of the standard sample within the error. This method not only requires less sample and reagent consumption, but also produces higher efficiency, meanwhile effectively avoiding the heterogeneity of samples, which is especially useful for the study of the isotopic composition of mineral samples.

Key words: fluorite; Rb-Sr isotope; Sm-Nd isotope; primary sample dissolution; continuous separation; TIMS

收稿日期:2022-8-31;修回日期:2022-10-9

基金项目:国家自然科学基金项目(41902053)、中国地质调查局项目(DD20221689)

第一作者:张利国(1979—),正高级工程师,从事Rb-Sr、Sm-Nd同位素研究,E-mail:zhzliguo@163.com

萤石是我国的战略性新兴矿产,也是欧美等发 达国家重点保障的关键性矿种(张福良等,2013;郭 佳等,2018),广泛应用于新能源、新材料等新兴产 业及国防、军事、核工业、化工、冶金、建材等领域 (Sai A V S L et al.,2019;李雪等,2019),具有不可 替代的战略地位。

萤石是一种常见矿物,世界各地均有产出,它 的成因多样,主要有热液型、淋积型和沉积型 (Samson et al., 2004; Chakhmouradian and Wall, 2012; Gysi and Williams, 2013)。大部分萤石是热液 作用形成的(钟温等,2020;林长谦等,2021),常以 伴生方式赋存于钨多金属、锡多金属、铅锌硫化物、 铁锰、稀土等矿床中(方贵聪等,2020)。自Halliday et al.(1990)、Chesley et al.(1991)报道了萤石 Sm-Nd 同位素定年研究成果以来,该矿物的Sm-Nd同位 素体系得到了广泛的研究:一方面人们利用 Sm-Nd 等时线年龄来获取热液矿床的形成时代 (李志昌等,1987),另一方面,利用萤石的初始Nd 同位素值,单独或与Sr同位素联合来示踪流体来 源或矿质源区(Chesley et al.1994; Galindo et al., 1997; Kempe et al., 2001; Munoz et al., 2005)。因此, 萤石成为热液矿床Sm-Nd同位素定年中应用最为 广泛的含钙矿物(彭建堂等,2006),研究所涉及的 矿种包括锡矿、钨矿(李华芹等,1992)、MVT型铅 锌矿、萤石—(重晶石)矿(韩文彬等,1991)、锑矿 (彭建堂等,2003)等。同时,萤石Sr、Nd同位素组成 也是示踪成矿流体来源的有效方法,利用Sr、Nd同 位素组成还可定量估算出成矿流体不同端元所占 的比例(许成等,2003)。但由于萤石Sr、Nd同位素 初始值存在不均一性和受次生干扰的影响,可能导 致Sr、Nd同位素的异常响应。

为了提高工作效率和避免样品不均一性等问题,目前很多学者的研究实现了一次溶样连续分离得到Lu、Hf、Rb、Sr、Sm、Nd元素(Yang Y H et al., 2010)或者一次溶样分离得到Pb、Sr、Nd元素(宗春 蕾等,2012)。虽然这些方法准确测定了Hf、Sr、Nd、Pb的同位素比值,但没有得到相匹配的元素含量及Rb/Sr、Sm/Nd比值。

本文对同一份萤石试样进行一次溶样连续分离 Rb、Sr、Sm、Nd,并利用 TIMS 进行了其含量和

比值的精确测定。该方法能有效溶解萤石,实现一次溶样准确测定元素含量及其同位素比值,有效避免了样品不均一性的影响。同时用该方法对美国联邦地质调查所(USGS)玄武岩样品 BCR-2进行了不同年度的多次分析,结果表明:该方法能有效分离样品中的 Rb、Sr 和稀土,得到的 Rb、Sr、Sm、Nd 同位素数据与其推荐值在误差范围内基本一致。

1实验过程

1.1 仪器及主要试剂

同位素比值测定采用固体热表面电离质谱仪 (TRITON XT,美国 Thermo公司)。该仪器配置10 个法拉第杯和5个电子倍增器(Secondary Electron Multiplier,SEM)。磁扇半径为23 cm,加速电压10 kV,可测质量范围为3~320 amu,分辨率大于450, 放大器噪音小于0.2 fArms(积分时间4 s)。具有放 大器虚拟矩阵功能,该功能可以实现由各个法拉第 杯与不同放大器的依次连接所构成的离子流接收 通道,在对其所接收的数据进行统计计算时,最大 限度地消除由各个放大器增益系数误差导致的测 量数据系统偏差,提高同位素比值测定的准确度。

实验器皿:聚四氟乙烯坩埚、密封溶样罐及高 压溶样弹,石英玻璃交换柱。器皿在使用前,均先用 去污粉或洗涤剂将其洗至内、外表面不挂水珠或仅 有少量细小水珠,再用一次去离子水(经Milli-Q水 纯化系统纯化)冲洗,装入干净的大烧杯中,依次用 王水、硝酸、二次去离子水(一次去离子水再次经过 水纯化系统纯化)在电炉上煮至沸腾后保持其微沸 4~6h,于超净化实验室风干待用。

试剂:盐酸、硝酸、氢氟酸,均为MOS级,经亚 沸蒸馏纯化。

1.2 分析流程

样品分析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 学分析均在100级超净化工作台内完成。分析过程 用美国联邦地质调查所(USGS)玄武岩样品BCR-2 和标准物质GSW04-3258-2015、NBS987分别对全 流程和仪器进行监控。

1.2.1 样品溶解

准确称取一定量萤石样品(粉碎至200目),加 入王水(3体积盐酸混合1体积硝酸),密封于200℃ 溶样一周,加入少许高氯酸蒸干,用1mL热浓盐酸 提取,待冷却后将提取液稀释至1 mol/L进行离心, 取清液定容。准确量取1/4体积溶液加入145Nd+ ¹⁴⁹Sm混合稀释剂和⁸⁵Rb+⁸⁴Sr混合稀释剂,剩余溶液 直接上柱分离Nd。

玄武岩样品BCR-2采用FH+HNO3+HClO4溶 解,蒸干后流程与萤石处理方法一致。

1.2.2 Rb、Sr、Sm、Nd的分离

采用Dowex50×8阳离子交换树脂,将加入了 混合稀释剂的盐酸提取液上柱,待溶液流干,加入 14 mL1 mol/L盐酸冲洗交换柱盛液管内壁,待盐 酸滴干,加入6mL1 mol/L盐酸解吸Rb,收集解吸 液,得到Rb试样;随后用2.5 mol/L盐酸6 mL淋洗 Ca、Mg、Fe等元素,然后加入6mL 2.5 mol/L 盐酸 解吸Sr,收集解吸液,得到Sr试样;最后用15mL6 mol/L盐酸解吸稀土,收集解吸液,得到Sm、Nd混 Nd、Rb、Sr同位素组成值,其杯结构如表1所示。

合试样。将上述收集的解吸液蒸干,待质谱测定,分 别计算Rb、Sr、Sm、Nd元素含量和⁸⁷Rb/⁸⁷Sr、¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 比值。

703

1.2.3 Nd、Sm的分离

未加稀释剂的溶液,用于Nd比值的测定。先 通过1.2.2的方法获得稀土混合试样,再用P507 树脂(2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯)分离提 取Nd。

溶液先通过1.2.2步骤的分离,保留稀土解析 液,其余部分弃去。待稀土解析液蒸干后,用0.1 mol/L盐酸提取,上柱;待提取液滴完,再加入0.1 mol/L 盐酸 15 mL 淋洗 La 和 Ce, 用 0.1 mol/L 盐酸 10 mL解吸Nd,收集解析液,蒸干,得到Nd试样。待 质谱测定¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd值。

1.2.4 质谱分析

使用美国 Thermo 公司热表面电离质谱仪 TRI-TON XT 进行样品同位素组成测定,在静态模式 下,多接收法拉第杯测量离子流强度,得到Sm、

表1 静态多接收质谱仪(TRITON XT)杯结构

法拉第杯	Н5	H4	Н3	H2	H1	С	L1	L2	L3
质量数	150	149	148	147	146	145	144	143	142
同位素	¹⁵⁰ Nd	¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁸ Nd	$^{147}Nd+^{147}Sm$	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁵ Nd	$^{144}Nd+^{144}Sm$	¹⁴³ Nd	^{142}Nd
质量数			88	87	86	85	84		
同位素			⁸⁸ Sr	87Rb+88Sr	⁸⁶ Sr	⁸⁵ Rb	⁸⁴ Sr		

Table 1 Cup structure of the static multi-collectors mass spectrometer(TRITON XT)

本文同位素组成分析采用双灯丝(金属铼)加 热,待测试样均加在蒸发带上,另一根灯丝为电离 带。先进行 Sm、Nd 同位素组成分析,测试完成后, 加上Sr试样,测定Sr同位素组成,最后进行Rb同 位素组成测定。

具体实验过程为:先将步骤1.2.2中所得Sm、 Nd混合试样用10 µL去离子水转移到预处理好的 铼灯丝上(杨红梅等,2005)(装入仪器蒸发带位 置),装入质谱仪离子源启动仪器。待质谱仪的离子 源真空达到要求(n×10⁻⁷ Pa)后,打开通往分析管道 的隔离阀,给电离带灯丝加上电流,缓慢升温,当灯丝 温度达到1800℃后(Sm、Nd可同时电离),再缓慢加 热蒸发带灯丝,同时分别采集¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm和¹⁴⁵Nd/¹⁴⁶Nd 的同位素比值数据(张利国等,2014)。分析完成后, 取出蒸发带,再加入Sr试样,灯丝温度升至1200℃ 时,待离子流信号稳定后,分别采集⁸⁸Sr/⁸⁶Sr,⁸⁷Sr/ 86Sr, 84Sr/86Sr, 85Rb/86Sr(监测 87Rb/86Sr对 87Sr/86Sr的影 响)比值。数据采集完成后,取出蒸发带,最后加入 Rb试样,灯丝温度升至500℃左右,待离子流信号 稳定后,采集⁸⁵Rb/⁸⁷Rb比值。

未加稀释剂的Nd试样,单独测定143Nd/144Nd比 值(另取蒸发带)。分析过程与Sm、Nd混合试样实 验过程相同:待电离带升温至1800℃后,再缓慢加 热蒸发带灯丝,同时分别采集¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Sm(Nd)、

¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd、¹⁴⁵Nd/¹⁴⁴Nd、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd的同位素比值。 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Sm(Nd)信号监控¹⁴⁴Sm对¹⁴⁴Nd的影响,采 用¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd做内标校正,经过校正的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比 值即为最后结果。

Nd比值及Sr同位素组成分析中质量分馏分别 采用¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219,⁸⁸Sr/⁸⁶Sr=8.37521 按幂定律 进行归一化校正。仪器分析过程中,使用标准物质 GSW04-3258-2015、NBS987监控仪器运行状态。 1.2.5 数据处理

加入稀释剂的试样用稀释法原理分别计算 未加稀释剂的试样直接测定¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd值。

2 实验结果

实验全流程Nd、Sm、Sr、Rb空白(8次测量)分 别小于6×10⁻¹⁰g,1×10⁻¹⁰g,3×10⁻⁹g和4×10⁻¹⁰g。仪器标 样 GSW 的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd=0.512430±5(2σ), 与其推荐 值[0.512438±6(2σ)]在误差范围内完全一致。 NBS987的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值测定值为 0.71028±0.00001 (2σ),与其证书值0.71034±0.00026(2σ)在误差范围 内一致;用上述分析流程对萤石样品进行测定,分 Sm、Nd、Rb、Sr含量及*7Sr/*Sr比值(张自超,1981), 析结果列于表2;USGS岩石样品BCR-2的分析结 果见表3。

	表2 萤石 $Rb-Sr$ 、 $Sm-Nd$ 同位素分析结果
Table 2	Analysis results of Rb-Sr and Sm-Nd isotopes of fluorite

样品号Sm(×10*)Nd(×10*) ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd误差(2σ)Rb(×10*)Sr(×10*)*7Sr/*Sr误差(2σ)KMTC1-11.554.780.5120820.0000080.20248.10.709570.00001KMTC1-1*1.424.530.5120620.0000071.18206.50.709710.00001KMTC2-11.323.900.5120710.0000031.30199.30.709500.00002KMTC2-21.283.880.5120610.0000040.02260.70.709520.00002KMTC2-31.636.220.5118640.0000080.08292.00.709520.00001KMTC3-11.323.940.5120440.0000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.0000040.046342.90.710050.00001KB-11.776.550.5119870.0000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000040.042341.80.710070.00001KB-31.796.480.5119320.000060.048342.30.710080.00001KB-41.836.710.5120400.0000050.055342.00.710090.00001KB-51.786.310.5120400.0000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC1-11.554.780.5120820.0000080.20248.10.709570.00001KMTC1-1*1.424.530.5120620.0000071.18206.50.709710.00001KMTC2-11.323.900.5120710.0000031.30199.30.709500.00002KMTC2-21.283.880.5120610.0000040.02260.70.709520.00002KMTC2-31.636.220.5118640.0000080.08292.00.709520.00001KMTC3-11.323.940.5120440.0000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000050.034339.70.710050.00001KB-31.796.480.5119320.000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5119750.000060.048342.30.710080.00001KB-5*1.786.310.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC1-1*1.424.530.5120620.000071.18206.50.709710.00001KMTC2-11.323.900.5120710.000031.30199.30.709500.00002KMTC2-21.283.880.5120610.000040.02260.70.709520.00002KMTC2-31.636.220.5118640.0000080.08292.00.709520.00001KMTC3-11.323.940.5120440.000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.000050.034339.70.710050.00001KB-31.796.480.5119320.000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC2-11.323.900.5120710.000031.30199.30.709500.0002KMTC2-21.283.880.5120610.000040.02260.70.709520.00002KMTC2-31.636.220.5118640.0000080.08292.00.709520.00001KMTC3-11.323.940.5120440.0000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.000050.034339.70.710050.00001KB-31.796.480.5119320.000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.786.310.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC2-21.283.880.5120610.0000040.02260.70.709520.00002KMTC2-31.636.220.5118640.0000080.08292.00.709520.00001KMTC3-11.323.940.5120440.0000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.0000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.0000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000050.034339.70.710050.00001KB-31.796.480.5119320.0000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.786.310.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC2-31.636.220.5118640.0000080.08292.00.709520.00001KMTC3-11.323.940.5120440.0000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000050.034339.70.710050.00002KB-31.796.480.5119320.0000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.786.310.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC3-11.323.940.5120440.0000040.02208.30.709550.00001KMTC3-21.235.480.5117900.000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.0000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000050.034339.70.710050.00002KB-31.796.480.5119320.0000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5119750.000060.048342.30.710080.00001KB-51.786.310.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KMTC3-21.235.480.5117900.0000030.72128.90.709200.00003KB-11.776.550.5119870.0000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000050.034339.70.710050.00002KB-31.796.480.5119320.000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5119750.000060.048342.30.710080.00001KB-51.786.310.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KB-11.776.550.5119870.0000040.046342.90.710050.00001KB-21.836.820.5119170.0000050.034339.70.710050.00002KB-31.796.480.5119320.0000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5119750.0000060.048342.30.710080.00001KB-51.786.310.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KB-21.836.820.5119170.000050.034339.70.710050.00002KB-31.796.480.5119320.000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5119750.000060.048342.30.710080.00001KB-51.786.310.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KB-31.796.480.5119320.0000040.042341.80.710070.00001KB-41.836.710.5119750.0000060.048342.30.710080.00001KB-51.786.310.5120400.0000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KB-41.836.710.5119750.0000060.048342.30.710080.00001KB-51.786.310.5120400.000050.055342.00.710090.00001KB-5*1.806.660.5120360.000080.054343.10.710040.00001
KB-5 1.78 6.31 0.512040 0.000005 0.055 342.0 0.71009 0.00001 KB-5* 1.80 6.66 0.512036 0.000008 0.054 343.1 0.71004 0.00001
KB-5* 1.80 6.66 0.512036 0.00008 0.054 343.1 0.71004 0.00001
XBH-1 2.62 9.36 0.511930 0.000007 0.26 264.1 0.71025 0.00001
XBH-2 2.60 9.45 0.511919 0.000006 0.13 293.2 0.71015 0.00001
XBH-4 6.84 23.50 0.512123 0.000005 0.040 362.3 0.71072 0.00001
XBH-5 3.26 11.88 0.512039 0.000005 0.18 367.8 0.71025 0.00001
XBH-6 2.98 10.68 0.512052 0.000005 0.16 398.7 0.71023 0.00001
XBH-7 3.94 14.15 0.512071 0.000007 0.21 374.6 0.71036 0.00001

注:"表示重复样.

3讨论

3.1 元素 Rb、Sr 和稀土的分离

对⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值的测定会产生直接的干扰。通过监

测¹⁴⁷Sm、⁸⁵Rb特征峰的信号,分别观察¹⁴⁴Sm对 ¹⁴⁴Nd、⁸⁷Rb对⁸⁷Sr的影响。

本文Rb、Sr和稀土的分离采用Dowex 50×8阳 离子交换树脂。一次上柱,分步淋洗,分别得到试样 质谱测定过程中,¹⁴⁴Sm对¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比值、⁸⁷Rb Rb、Sr和稀土。本实验流程Rb、Sr和稀土淋洗曲线 见图 la。

Tuble 5 Isotope unurysis results of Dex 2								
BCR-2	Sm(×10 ⁻⁶)	Nd(×10 ⁻⁶)	143Nd/144Nd	误差(2σ)	Rb(×10 ⁻⁶)	Sr(×10 ⁻⁶)	${}^{87}{ m Sr}/{}^{86}{ m Sr}$	误差(2σ)
参考值(据Raczek et al., 2001)	6.57	28.7	0.512635	0.000029	46.02	337.4	0.70492	0.00055
2020年 测定	6.558	28.69	0.512648	0.000004	48.30	342.1	0.70484	0.00001
	6.619	28.98	0.512640	0.000004	47.28	340.4	0.70496	0.00002
	6.617	28.89	0.512651	0.000005	47.38	342.9	0.70493	0.00003
	6.572	28.75	0.512627	0.000004	45.82	341.1	0.70508	0.00001
2022年 测定	6.537	28.70	0.512638	0.000009	46.00	342.0	0.70503	0.00001
	6.595	28.74	0.512615	0.000009	46.46	342.0	0.70500	0.00002
	6.580	28.92	0.512623	0.000005	46.39	339.3	0.70478	0.00003
	6.638	28.92	0.512646	0.000008	47.38	341.1	0.70481	0.00003

	表	3	BCR-2同位素分析结果
Tabla	3	Ice	otono analysis results of BCR_2

结果表明:Dowex 50×8阳离子交换树脂能有效分离Rb、Sr和稀土,且Rb、Sr和稀土回收率均大于90%(见图1a中淋洗曲线不同接收峰值)。

3.2 P507 对 Nd 和 Sm 的分离

图 1b 为 P507 对 Nd 和 Sm 的淋洗曲线,实验结 果表明:该流程能有效分离 Nd 和 Sm,最大限度地 消除了¹⁴⁴Sm 对¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比值的影响。

3.3 矿物样品的不均一性

表2中,编号KMTC1-1、KB-5的试样经过两次 平行分析。两组平行样品的Sm、Nd含量及Nd同位素 比值在误差范围内基本一致;KB-5的Rb、Sr含量及 Sr同位素比值有较好的重现性,而编号KMTC1-1样 品的两次分析Rb、Sr含量存在较大的差别,笔者认 为,两份样品中矿物成分的不均一是主要原因。



Fig. 1 Washing curve of Rb, Sr and rare earth in BCR-2 separated by Dowex 50×8(a) and Leaching curve of Nd and Sm in BCR-2 separated by P507 resin (b)

4 结论

(1)本文介绍了一次溶样连续分离,能准确测 定萤石中的元素 Rb、Sr、Sm、Nd 含量及⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比值的方法;通过该方法得到的玄武岩 标准样品BCR-2的Rb、Sr、Sm、Nd含量及⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比值与其参考值在误差范围内一致,可以应用于绝大多数样品的分析。

(2)该方法可以节省样品用量,对于珍贵样品 (如挑选的矿物等)Rb-Sr、Sm-Nd体系同位素的分 析具有重要意义,同时,节省了实验过程中试剂及 706

耗材用量。

(3)该方法能有效避免样品不均一(矿物样品 尤为明显)对^{\$7}Sr/⁸⁶Sr比值、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd比值的影响。

感谢湖北省地质实验测试中心童铄云博士对 本文研究工作的帮助和支持。

参考文献:

- 方贵聪, 王登红, 陈毓川, 黄凡, 王岩, 吴家旭, 胡世辅. 2020. 南岭萤石矿床成矿规律及成因 [J]. 地质学报, 94 (1):161-178.
- 郭佳,易继宁,王慧. 2018. 全球主要战略性矿产名录评价 因素对比研究 [J]. 现代矿业, 34(12):1-5.
- 韩文彬,张文育,黄文明,葛广福,马承安,王玉荣. 1991. 萤 石矿床地质及地球化学特征——以浙江武义矿田为 例 [M].北京:地质出版社.
- 李华芹, 刘家齐, 杜国民, 魏林. 1992. 内生金属矿床成矿作 用年代学研究——以西华山钨矿为例 [J]. 科学通报, 37(12):1109-1112.
- 李 雪, 章子源, 谢建强. 2019. 含氟环氧树脂的研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 28(4):48-53.
- 李志昌, 万建华, 杜国民. 1987. 萤石 Sm-Nd 等时线 [J]. 地质 地球化学, 15(9):67-68.
- 林长谦,陈炜,陈长江,龙桃成,何秀红,季亚旗. 2021. 十堰 市郧阳区冀家沟地区萤石矿地质特征及找矿方向 [J]. 资源环境与工程, 35(2):162-166.
- 彭建堂, 符亚洲, 袁顺达, 沈能平, 张东亮. 2006. 热液矿床中 含钙矿物的 Sm-Nd 同位素定年 [J]. 地质论评, 52(5): 662-667.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 蒋国豪. 2003. 萤石 Sm-Nd 同位素体系对晴 隆锑矿床成矿时代和物源的制约 [J]. 岩石学报, 19 (4): 785-791.
- 许成,黄智龙,漆亮,李文博. 2001. 萤石 Sr、Nd 同位素地球 化学研究评述 [J]. 地质地球化学, 29(4):27-34.
- 杨红梅, 路远发, 段桂玲, 吕 红, 刘 焰, 章丽娟, 梅玉萍, 马丽 艳. 2005. 茶叶中铅同位素比值的测定方法 [J]. 地球化 学, 34(4):373-378.
- 宗春蕾, 袁洪林, 戴梦宁. 2012. 一次溶样分离地质样品中 Pb-Sr-Nd 方法的可行性研究 [J]. 岩矿测试, 31(6): 945-949.
- 张福良,何贤杰,杜轶伦,王珍珍,雷晓力,方一平,胡永达.
 2013.关于我国战略性新兴矿产几个重要问题的思考[J].中国矿业,22(10):7-11.

- 张利国,段桂玲,杨红梅,杨梅,谭娟娟,段瑞春,邱啸飞,刘 重芃. 2014. 玄武岩分相 Sm-Nd内部等时线定年方法流 程 [J]. 岩矿测试, 33(5):640-648.
- 张自超. 1981. 用铷锶等时线法测定年龄时样品中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值的计算方法 [J]. 中国地质科学院宜昌地质矿产研 究所所刊, (4):107-110.
- 钟温, 尹近, 王艺霖, 陈卓, 杜胜. 2020. 湖北通城鸡笼山萤 石矿地质特征及其成因分析 [J]. 资源环境与工程, 34 (4):525-528.
- Bharadwaj A V S L S, Singh M, Niju S, Begum K M M, Anantharaman N. 2019. Optimization and modeling of biodiesel production using fluorite as a heterogeneous catalyst [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 41(15):1862-1878.
- Chakhmouradian A R, Wall F. 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) [J]. Elements, 8 (5):333-340.
- Chesley J T, Halliday A N, Scrivener R C. 1991. Samarium-Neodymium direct dating of fluorite mineralization [J]. Science, 252: 949-951.
- Chesley J T, Halliday A N, Kyser T K, Spry P G. 1994. Direct dating of mississippi valley-type mineralization: Use of Sm-Nd in fluorite [J]. Economic Geology, 89(5): 1192-1199.
- Galindo C, Pankhurst R J, Casquet C, Coniglio J, Baldo E, Rapela C W, Saavedra J. 1997. Age, Sr- and Nd-Isotope Systematics, and Origin of Two Fluorite Lodes, Sierras Pampeanas, Argentina [J]. International Geology Review, 39(10): 948-954.
- Gysi A P, Williams-Jones A E. 2013. Hydrothermal mobilization of pegmatite-hosted REE and Zr at Strange Lake, Canada: A reation path model [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 122(1):324-352.
- Halliday A N, Shepherd T J, Dicken A P Chesley J T. 1990. Sm-Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley Type ore deposit [J]. Nature, 344(6261): 54-56.
- Kempe U, Belyatsky B V, Krymsky R S, Kremenetsky A A, Ivanov P A. 2001. Sm-Nd and Sr isotope systematics of scheelite from the giant Au(-W) deposit Muruntau (Uzbekistan): implications for the age and sources of Au mineralization[J]. Mineralium Deposita, 36(5): 379-392.
- Munoz M, Premo W R, Courjault-Radé P. 2005. Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France [J]. Mineralium

Deposita, 39(8): 970-975.

- Raczek I, Stoll B, Hofmann A W, Jochum K P. 2001. High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 25(1): 77-86.
- Samson I M, Wood S A, Finucane K. 2004. Fluid Inclusion Characteristics and Genesis of the Fluorite-parisite Min-

eralization in the Snowbird Deposit, Montana [J]. Economic Geology, 99(8): 1727-1744.

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 [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 290(2-3): 120-126.

《华南地质》参考文献著录格式

自2022年起,《华南地质》参考文献的著录格 式改为著者-出版年制。引用格式举例:"在当前复 杂的国际国内形势下,关键金属矿产成矿作用的 研究成为固体地球科学领域研究热点(翟明国 等,2019;毛景文等,2019;蒋少涌等,2019)。""高 山和金振民(1997)最早将'拆沉作用'的概念引入 国内。"

文后参考文献著录格式如下:

1 普通图书

作者(全部列出). 出版年. 书名 [M]. 版次(第 1版不写). 出版地:出版者. 起止页码. 例如:

史明魁,傅必勤,靳西祥,周雪昌.1993.湘中锑 矿[M].长沙:湖南科学技术出版社,56-67.

2 普通图书、会议论文集等中析出的文献

作者(全部列出).题名[文献类型标识]//原文 献编者(全部列出).原文献题名.版次(第1版不 写).出版地:出版者,出版年:起止页码.

例如:陈丕基,万晓樵,曹流,李罡.2008.中国 陆相白垩系富饶阶研究进展[M]//见:王泽九,黄枝 高.中国主要断代地层建阶研究报告(2001-2005). 北京:地质出版社.65-73.

3 连续出版物中析出的文献

论文作者(全部列出). 出版年. 题名[J]. 连续出版物名,卷号(期号): 起止页码. 例如:

翟明国,吴福元,胡瑞忠,蒋少涌,李文昌,王汝 成,王登红,齐涛,秦克章,温汉捷.2019. 战略性关 键金属矿产资源:现状与问题[J]. 中国科学基金,33 (2):106-111.

4 学位论文

作者. 年份. 题名[D]. 学位授予单位+学位类 型, 例如:

刘锐.2009.华夏地块前海西期地壳深熔作 用[D].中国地质大学博士学位论文,65-69.

5 参考文献类型及其标识

文献类型	普通图书	会议论文集	报纸文章	期刊文章
类型标识	М	С	Ν	J
文献类型	学位论文	报告	汇编	档案
类型标识	D	R	G	В
文献类型	标准	专利	参考工具	其他
类型标识	S	Р	K	Z