

微量萤石样品消解技术及其 Sm-Nd 同位素 高精度热离子质谱法测试

刘文刚, 李国占, 刘 卉, 陈 印, 肖志斌,
周红英, 张 健, 涂家润, 李惠民

中国地质调查局天津地质矿产研究所, 天津 300170

摘 要: Sm-Nd 同位素被广泛地应用于萤石样品的定年和示踪。萤石样品 Sm-Nd 同位素测试的化学分离中, 一般采用酸溶解样品, 但氢氟酸和硝酸与萤石反应不完全, 由于萤石(CaF_2)特殊化学结构导致氟离子会和稀土元素离子形成难溶稀土氟化物, 易导致 Sm-Nd 亏损, 因而对于 Sm、Nd 含量较低的萤石样品, Sm-Nd 同位素测试需要较大样品用量(100~200 mg)。本研究建立了一种利用 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶解萤石样品的消解方法, 在萤石溶解过程中加入 H_3BO_3 可有效提高 Sm-Nd 回收率。实验表明, 利用 5 mL 浓硝酸和 0.015 mL 高氯酸溶解萤石样品过程中加入 1 mL 0.49 mol/L H_3BO_3 效果最佳, 结合高灵敏度热电离子质谱仪(Triton)可实现微量萤石样品高精度 Sm-Nd 同位素测试。较先前已有的溶解方法, 本方法大大降低萤石样品用量。

关键词: 萤石; Sm-Nd; 硼酸; 微量样品; TIMS

中图分类号: P578.31; O614.33; O657.63 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2017.122701

Micro-fluorite Sample Digestion Technology and High Precision Thermionic Mass Spectrometry Determination for Sm-Nd Isotopes

LIU Wen-gang, LI Guo-zhan, LIU Hui, CHEN Yin, XIAO Zhi-bin,
ZHOU Hong-ying, ZHANG Jian, TU Jia-run, LI Hui-min

Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Tianjin 300170

Abstract: The Sm-Nd isotopic system is widely used in the isotopic dating and tracing of fluorite. In the process of chemical separations for the Sm-Nd isotope analysis, fluorite is dissolved by acid regularly, but it does not react with the hydrofluoric acid and nitric acid. Additionally, the special chemical structure of fluorite (CaF_2) often leads to the insoluble rare earth fluoride produced by fluoride ion and rare earth ion, which results in the loss of Sm and Nd in the sample. Therefore, a large sample dosage (100~200 mg) is usually designed to meet the demands of the Sm-Nd isotope analysis in the fluoride with low content of Sm and Nd. In this study, the authors established a new experimental method to dissolve fluoride by using the $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{H}_3\text{BO}_3$ solvent system. In this system, the application of H_3BO_3 is effective in improving the recovery of Sm and Nd in the fluoride. Furthermore, the experiments also show that adding 1 mL 0.49 mol/L H_3BO_3 in the mixed system of 5 mL concentrated nitric acid and 0.015 mL perchloric acid has the best effect on the dissolution of fluoride. Combined with high sensitive thermal ionization mass spectrometer (Triton), the high accuracy Sm-Nd isotopic analysis of fluoride micro-samples could be realized. Compared with the conventional method, this method can reduce the dosage of fluoride sample obviously.

Key words: fluorite; Sm-Nd; boric acid; micro-samples; TIMS

本文由国家自然科学基金面上项目(编号: 41373053)、中国地质调查局地质调查项目(编号: 12120115013501)、国家青年自然科学基金项目(编号: 41502195; 41602200)和国家重点基础研究发展计划(973 计划)(编号: 2015CB453000)联合资助。

收稿日期: 2017-06-22; 改回日期: 2017-07-27; 网络首发日期: 2017-12-28。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 刘文刚, 男, 1988 年生。硕士, 工程师。主要从事 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素地球化学研究工作。通讯地址: 300170, 天津市河东区大直沽八号路 4 号。E-mail: liuwg1988@163.com。

萤石广泛用于氟化工、冶金、陶瓷等领域,在自然界中既可以以独立矿床产出,也可以在许多金属和非金属矿床中以脉石矿物产出,是一种具有战略意义的非金属矿产资源(许成等, 2001; 邹灏等, 2012)。近些年对于萤石在化学组成、稀土元素、包裹体等方面均取得了大量研究成果,其对探寻萤石矿床,研究矿床成因和成矿流体的性质具有重要意义(Deans and Powell, 1968; Ekambram et al., 1986; Li and Wang, 1996; Sallit et al., 2005; 聂凤军等, 2009; 裴秋明等, 2016)。限定萤石矿的形成年龄和物质来源,对于探讨矿床成因具有重要的意义,Sm-Nd 同位素是萤石矿定年的重要同位素计时器。Sm-Nd 同位素体系在地球科学的应用最早可追溯至 20 世纪 70 年代初,目前 Sm-Nd 同位素已作为一种经典的同位素体系广泛被应用于地质样品的同位素定年和示踪领域(Hooker et al., 1975; 李惠民等, 2005; Li et al., 2007)。研究表明,稀土元素在萤石中主要是以置换晶格中 Ca^{2+} 的形式存在,由于萤石中 Sm、Nd 含量变化范围较大,且具有较宽 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 变化范围,使其成为一种有效的用于萤石定年的方法(Deans and Powell, 1968; 李志昌等, 1987; Chesley et al., 1991; Sallet et al., 2000; 彭建堂等, 2006)。此外,萤石 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值结合 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值在示踪流体来源或矿质源区方面亦有重要意义(彭建堂等, 2003; 赵葵东等, 2005)。尽管萤石中 Sm/Nd 变化较大,但是大部分萤石样品的 Sm、Nd 含量较低,有些小于 $2\text{ }\mu\text{g/g}$,因此,为获取高精度的 Sm-Nd 同位素数据,通常样品用量较大。

热液成因的天然萤石样品尽管是纯度较高的氟化钙,但生长过程中不可避免地包裹了少量硅质组分,采用传统($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$)溶解样品的方法,不仅对萤石溶解不完全,还会将微量硅质岩组分中 Sm、Nd 溶解出来,影响萤石样品的 Sm-Nd 测定结果,不利于构建等时线。单纯利用 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 溶解萤石样品效果亦不理想,需要较大萤石样品量(100~200 mg),或者进行多次富集浓缩才能满足后续 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测定的样品需求量(Chesley et al., 1994)。日常实验测试过程中发现有些萤石样品由于采样量较少(<100 mg),导致无法获得高精度萤石 Sm-Nd 同位素测试结果。Chu 等(2014)发现对于超基性岩这类 Sm、Nd 含量极低的样品,在利用常规 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 溶解样品后加入 H_3BO_3 可以避免残余 F 与 REE 形成稀土氟化物从而提高 Sm、Nd 回收率。Liao 等(2000, 2001)在研究 Cyanex 923 萃取分离氟碳铈矿溶液时为防止萃取过程中产生稀土氟化物沉淀,通过向氟碳铈矿浸

出液中加入硼酸以抑制氟的干扰,并且通过研究萃取机理发现 H_3BO_3 只和 F 产生络合物,并不影响稀土元素离子萃取分离。吴磊等(2014)研究发现利用电感耦合等离子体质谱仪测定萤石矿样中稀土元素含量时在溶解样品过程中加入 H_3BO_3 有助于提高萤石矿样中稀土的回收率。在前人研究成果的基础上,本文尝试探讨 H_3BO_3 对于萤石样品中 Sm、Nd 回收率影响的相关实验。由于萤石标准物质没有稀土元素的标准值(吴磊等, 2014),本文中选取 5 件 Sm、Nd 含量差异较大的实际萤石样品为例,采用 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶解方式,探寻 H_3BO_3 的最佳加入量,并结合高精度热电离质谱仪(Triton)测试技术探寻微量萤石样品的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值的精确测试。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Sm、Nd 化学分离和同位素测试均在中国地质调查局天津地质矿产研究所实验室进行,Sm、Nd 同位素测试时所用的质谱仪为 Triton 型热电离质谱仪(Thermo Electron 公司)。实验过程中所用的化学试剂均为电子纯级,其中 HF、HCl、 HNO_3 均通过美国 Saville 公司的 PFA 亚沸蒸馏器纯化 3 次。同位素测试及样品溶解、化学分离中所使用的水均经过 MilliQ Element 纯水器纯化,电导率优于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。磷酸采用 P_2O_5 (99.999%)粉末与高纯水配制成饱和磷酸溶液,最终稀释至 0.15 mol/L 。 H_3BO_3 购于 Sigma Aldrich,纯度为 99.999%,利用高纯水配制成 0.49 mol/L 的硼酸溶液。质谱测试所用灯丝为美国 H.Cross 公司生产的高纯 Re 带(Re 纯度为 99.98%,灯丝规格为 $9.0\text{ mm}\times 0.75\text{ mm}\times 0.020\text{ mm}$), ^{149}Sm 和 ^{146}Nd 稀释剂购自美国橡树岭国家实验室。化学分离所用的阳离子交换树脂为 AG50W $\times 12$ (Bio-Rad, 200~400 目)和 P507(2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯)萃淋树脂(100~200 目);标样采用美国地质调查局研制的玄武岩标样 BCR-2 和实验室内部 Nd 标样 LRIG。

1.2 样品溶解

准确称量(100 ± 1) mg 萤石样品粉末(100~200 目)于聚四氟乙烯溶样器,加入适量 ^{149}Sm - ^{146}Nd 混合稀释剂,之后加入 5 mL 浓硝酸、0.015 mL 高氯酸(注:本文所有实验的萤石样品溶解过程中浓硝酸加入量均为 5 mL、高氯酸加入量均为 0.015 mL)和 1 mL 0.49 mol/L H_3BO_3 置于 150°C 的电热板上保温一周,之后蒸干样品,加入 2 mL 6 mol/L HCl 溶解样品并蒸干,最终采用 1 mL 2.5 mol/L HCl 溶解样品准备化学分离。对于测定萤石 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值的

样品溶解方法同上, 只是不需加入 ^{149}Sm - ^{146}Nd 混合稀释剂。岩石标样 BCR-2 为玄武岩, 因此溶解方式略有区别, 采用 2.5 mL 浓氢氟酸、0.5 mL 浓硝酸和 0.015 mL 高氯酸进行溶解样品, 其余流程和萤石样品溶解方法相同。

1.3 Sm、Nd 化学分离

目前岩石样品 Sm-Nd 分离技术已经非常成熟, 最常用的流程是两步阳离子离子树脂交换技术, 首先, 将溶解好的萤石样品转移到 1.5 mL 离心管中, 在 4 000 r/min 转速下离心 10 min, 吸取 1 mL 上清液加到预平衡好的阳离子交换树脂 AG50W×12 分离出稀土族元素(REE), 然后, 将分离得到 REE 溶液蒸干并用盐酸重新溶解, 通过 P507 萃淋树脂或 LN 树脂分离出高纯的 Sm 和 Nd。本文中分离流程采用传统 AG50W×12 和 P507 树脂的分离流程, 具体流程详见相关文献(王银喜等, 1988; 张宗清等, 1994; 张宗清等, 2001; 李潮峰等, 2011)。

1.4 质谱测定

Sm、Nd 同位素测试均采用热电离质谱法, Triton 质谱仪离子源和分析室真空条件分别优于 1×10^{-7} mbar 和 4×10^{-9} mbar, 加速电压 10 kV, 接收模式为多接收静态模式, 测定 Sm、Nd 含量和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值相应的法拉第杯结构图见表 1。

Triton 质谱仪采用双灯丝结构测试, 在 Re 带灯丝上先点 1 μL 0.15 mol/L H_3PO_4 溶液蒸干, 然后用 1 μL 0.75 mol/L HNO_3 溶解样品, 点在 Re 带上, 蒸干样品后, 升高灯丝电流至灯丝微红保持 2~3 s 将电流归零。

样品 Sm、Nd 含量以及 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值测试: 分别采集 $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ 和 $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ 数据各 120 组,

^{149}Sm 、 ^{147}Sm 、 ^{146}Nd 、 ^{145}Nd 各个峰的积分时间为 4 s, 测得 $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ 和 $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ 比值的内精度优于 0.05%, 由稀释法原理计算得出 Sm、Nd 含量和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值。

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值测定: 将 ^{143}Nd 信号强度调整为 1~2 V, 利用 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.721\ 9$ 进行质量分馏校正, 采集数据 150 组数据。LRIG-Nd 内部标样用于监控仪器状态, 测定结果为 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512\ 202\pm 12(2\sigma)$, 岩石标样 BCR-2 用于监控分析方法的可靠性, BCR-2 测定结果为 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512\ 643\pm 11(2\sigma)$, 结果与文献值在误差范围内一致(Yang et al., 2010; Li et al., 2012), 测量过程中 $^{149}\text{Sm}/^{146}\text{Nd}$ 均小于 3.9×10^{-6} , 表明 ^{144}Sm 对于 ^{144}Nd 干扰可以忽略。本次实验全流程空白: Nd 小于 81 pg, Sm 小于 74 pg。

2 结果与讨论

2.1 H_3BO_3 对萤石样品 Sm、Nd 回收率的影响

为验证实验流程稳定性, 选用岩石标样 BCR-2 监测整个实验流程, 测定结果为 Nd 含量为 28.80 $\mu\text{g/g}$; Sm 含量为 6.542 $\mu\text{g/g}$; $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 为 0.137 3, 结果与文献值在误差范围内一致(Li et al., 2012), 说明实验分离流程稳定可靠。本次实验选取 5 个 Sm、Nd 含量差异较大的萤石样品(Y-1、Y-2、Y-3、Y-4、Y-5)进行溶样测试比较研究。对 5 个萤石样品采用 3 种不同溶解样品的方式: $\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$ 溶样、 $\text{HClO}_4+\text{HNO}_3+1\ \text{mL}\ 0.49\ \text{mol/L}\ \text{H}_3\text{BO}_3$ 溶样、 $\text{HClO}_4+\text{HNO}_3+2\ \text{mL}\ 0.49\ \text{mol/L}\ \text{H}_3\text{BO}_3$ 溶样。结果显示(表 2)在溶解样品过程中加入 H_3BO_3 对五种萤石样品均显著提高了回收率。在此基础上,

表 1 静态多接收模式接收杯结构

Table 1 Cup setting of static multi-collector mode

接收杯(Cup)	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
Sm+Nd	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{149}Sm
Nd	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{149}Sm

表 2 不同溶样方式对 Sm、Nd 含量($\mu\text{g/g}$)测定的影响

Table 2 The effect of different digestion methods on the determination of Sm and Nd($\mu\text{g/g}$)

样品	$\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$	$\text{HClO}_4+\text{HNO}_3+1\text{mL}\ \text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{HClO}_4+\text{HNO}_3+2\text{mL}\ \text{H}_3\text{BO}_3$
Y-1-Nd	1.640	2.611	2.608
Y-2-Nd	3.415	5.132	5.084
Y-3-Nd	8.572	16.540	15.820
Y-4-Nd	11.710	21.610	21.410
Y-5-Nd	18.030	28.780	29.510
Y-1-Sm	0.957 9	1.540	1.536
Y-2-Sm	2.153	3.240	3.218
Y-3-Sm	2.838	5.508	5.288
Y-4-Sm	3.197	5.790	5.744
Y-5-Sm	6.362	10.720	10.800

表 3 不同加入量的 0.49 mol/L H₃BO₃ 溶液对 Sm、Nd 含量测定的影响

Table 3 The effect of different concentrations of H₃BO₃ on the determination of Sm and Nd

H ₃ BO ₃ 加入量 /mL	Y-1-Nd /(μg/g)	Y-1-Sm /(μg/g)	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd Y-1	Y-2-Nd /(μg/g)	Y-2-Sm /(μg/g)	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd Y-2
0	1.640	0.957 9	0.353 1	3.415	2.153	0.381 2
0.2	2.076	1.216	0.354 2	3.676	2.317	0.381 1
0.5	2.262	1.324	0.353 8	4.750	3.012	0.383 4
0.8	2.596	1.525	0.355 1	5.030	3.189	0.383 2
1.0	2.611	1.540	0.356 5	5.132	3.240	0.381 6
1.2	2.619	1.537	0.354 9	5.081	3.214	0.382 4
1.5	2.627	1.534	0.352 9	5.069	3.216	0.383 5
2.0	2.608	1.536	0.356 0	5.084	3.218	0.382 7

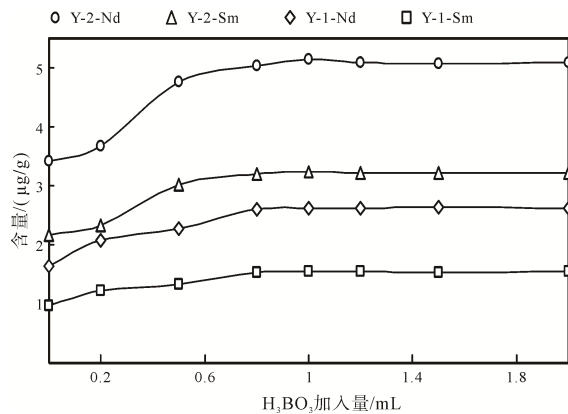


图 1 不同剂量 H₃BO₃ 对 Sm、Nd 含量测定的影响
Fig. 1 The effect of different concentrations of H₃BO₃ on the determination of Sm and Nd

进一步选取 Sm、Nd 含量相对较低的 Y-1 和 Y-2 两个萤石样品，详细研究溶样过程中不同剂量 H₃BO₃ 对萤石 Sm、Nd 回收率的影响，以探索最优化的 H₃BO₃ 剂量。表 3 表明，对于 Y-1 和 Y-2 两个萤石样品在溶解过程中分别加入 0 mL、0.2 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.5 mL、2.0 mL 的 0.49 mol/L H₃BO₃ 溶液，结果显示(图 1)萤石样品溶解过程中随着 H₃BO₃ 加入量的提高，Sm、Nd 回收率明显提高，当 H₃BO₃ 加入量在 1 mL 时 Sm、Nd 含量测定基本达到最大值，随后再增加 H₃BO₃ 的加入量对于 Sm、Nd 的回收率没有进一步改进，说明样品溶解过程中加入 1 mL 0.49 mol/L H₃BO₃ 溶液为最佳剂量。上述 H₃BO₃ 加入量的对比试验表明，尽管萤石样品溶解过程中 H₃BO₃ 加入量不同，但是对于萤石样品 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 同位素比值测定结果均保持稳定，说明在萤石样品溶解过程中加入 H₃BO₃ 不会对萤石样品 Sm、Nd 测定造成同位素分馏的影响。

2.2 微量萤石样品 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值的高精度测定

在实验测定中，热电离质谱仪对于 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值的测定具有精度高、质量分

馏小的优势，得到广泛应用和认可。一般对于常规岩石样品采用 Nd⁺测试方式，需求量至少需在 30 ng 以上，对于超微量 Nd 同位素分析则一般采用 NdO⁺才可以获得高精度测试数据(李潮峰等，2008)，但 NdO⁺分析方式技术比较复杂，需要精确测定氧校正系数和复杂的氧校正扣除，且对样品纯度要求非常苛刻，需要实现 Ce-Nd 和 Pr-Nd 的分离。对于 Nd 含量较低的单矿物样品，需要通过加大称样量达到仪器测试的最低需求量。低含量萤石样品同样面临这个问题，例如 Y-1 萤石样品，采用常规溶样方式由于样品溶解不充分，往往需要 100~130 mg 左右样品量才能获得满意的测试效果。本次研究发现 H₃BO₃ 可以显著改善萤石的溶样效果，从而大幅提高萤石样品 Sm、Nd 回收率，因而降低了萤石样品用量。对于萤石样品的 Sm-Nd 同位素测试具有重要应用价值。本次实验中对于 Y-1 和 Y-2 萤石样品分别称取 25 mg、50 mg、75 mg，每份样品均称取两份平行样，采用 HClO₄+HNO₃+1 mL 0.49 mol/L H₃BO₃ 溶解样品，分离并测试，分析结果见表 4。

结果表明，对于不同用量的 Y-1 和 Y-2 萤石样品的 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值测试结果在误差范围内一致，均可以获得高精度测试结果，特别是 Y-1 和 Y-2 萤石样品用量降低至 25 mg 时，仍能满足热电离质谱仪的测试需要。该实验表明在萤石样品溶解过程中加入 H₃BO₃ 的溶样技术可显著减少萤石样品用量。

表 4 不同样品用量的 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值(2σ)结果
Table 4 The ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (2σ) isotopic ratios by different sample consuming quantities

样品	25 mg	50 mg	75 mg
Y-1-1	0.512 753±13	0.512 775±8	0.512 749±8
Y-1-2	0.512 747±16	0.512 786±10	0.512 783±5
Y-2-1	0.512 776±11	0.512 775±6	0.512 753±3
Y-2-2	0.512 772±12	0.512 756±4	0.512 768±4

注：表内 0.512 753±13，表示为 0.512 753±0.000 013。

3 结论

本文在研究萤石样品 Sm-Nd 同位素体系的前期样品溶解过程中通过加入 H_3BO_3 可以有效提高萤石样品中 Sm、Nd 的回收率, 通过对比实验确定了在萤石样品溶解过程中加入 0.49 mol/L H_3BO_3 溶液 1 mL 为最佳加入量。该实验方法不仅可以有效提高萤石样品中 Sm、Nd 的回收率, 而且相比较传统 ($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$) 溶解样品方法可以避免萤石样品中微量硅质岩组分溶出对于实验结果的影响, 对于采样量较少且 Sm、Nd 含量较低的萤石样品有重要应用价值。综上所述, 该实验方法应用于萤石样品 Sm-Nd 同位素定年和 Nd 同位素示踪领域可以有效提高 Sm、Nd 回收率, 结合热电离质谱仪实现了微量萤石样品高精度 Sm-Nd 同位素测试。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 41373053, 41502195 and 41602200), China Geological Survey (No. 12120115013501), and National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (No. 2015CB453000).

参考文献:

- 李潮峰, 陈福坤, 王芳. 2008. 采用氧化物方式高精度测量微量样品钕同位素比值[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 33(2): 243-250.
- 李潮峰, 李献华, 郭敬辉, 李向辉, 李怀坤, 周红英, 李国占. 2011. 微量岩石样品中 Rb-Sr 和 Pb 一步分离及高精度热电离质谱测试[J]. 地球化学, 40(5): 399-406.
- 李惠民, 王银喜, 杨杰东, 沈亚谦. 2005. 苏北榴辉岩 Sm-Nd 等时线同位素年龄及地质意义[J]. 地球学报, 26(Sup): 121-122.
- 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.
- 聂凤军, 许东青, 江思宏, 胡朋. 2009. 苏-查萤石矿区钾长花岗岩锆石 SHRIMP 年龄及其地质意义[J]. 地球学报, 30(6): 803-811.
- 裴秋明, 张寿庭, 曹华文, 王亮, 韩术合, 武宗林, 夏炳卫. 2016. 内蒙古林西地区小北沟萤石矿床地质特征及找矿潜力分析[J]. 桂林理工大学学报, 36(3): 426-434.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 蒋国豪. 2003. 萤石 Sm-Nd 同位素体系对靖隆锑矿床成矿时代和物源的制约[J]. 岩石学报, 19(4): 785-791.
- 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.
- 王银喜, 杨杰东, 陶仙聪, 李惠民. 1988. 化石、矿物和岩石样品的 Sm-Nd 同位素实验方法研究及其应用[J]. 南京大学学报(自然科学版), 24(2): 131-142.

- 吴磊, 曾江萍, 刘义博, 吴良英, 张莉娟, 郝爽, 王家松. 2014. 硼酸溶液敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定萤石中稀土元素[J]. 岩矿测试, 33(1): 20-24.
- 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.
- 张宗清, 唐索寒, 王进辉, 袁忠信, 白鸽. 1994. 白云鄂博稀土矿床形成年龄的新数据[J]. 地球学报, 15(1-2): 85-94.
- 张宗清, 唐索寒, 袁忠信, 白鸽, 王进辉. 2001. 白云鄂博矿床白云岩的 Sm-Nd、Rb-Sr 同位素体系[J]. 岩石学报, 17(4): 637-642.
- 赵葵东, 蒋少涌, 姜耀辉, 凌洪飞. 2005. 湖南芙蓉锡矿床中萤石的 Sr-Nd 同位素研究[J]. 地球学报, 26(S1): 171-173.
- 邹灏, 张寿庭, 方乙, 王光凯, 曹华文, 张鹏, 黄福喜. 2012. 中国萤石矿的研究现状及展望[J]. 国土资源科技管理, 29(5): 35-42.

References:

- 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.
- CHU Zhu-yin, GUO Jing-hui, YANG Yue-heng, QI Liang, LI Chao-feng. 2014. Precise determination of Sm and Nd concentrations and Nd isotopic compositions in highly depleted ultramafic reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 38(1): 61-72.
- DEANS T, POWELL J L. 1968. Trace elements and strontium isotopes in carbonatites, fluorites and limestones from India and Pakistan[J]. Nature, 218: 750-752.
- EKAMBARAM V, BROOKINS D G, ROSENBERG P E, EMANUELK M. 1986. Rare-earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in western Montana, U.S.A[J]. Chemical Geology, 54(3/4): 319-331.
- HOOKE P J, O'NIONS R K, PANKHURST R J. 1975. Determinations of rare-earth elements in USGS standard rocks by mixed-solvent ion exchange and mass-spectrometric isotope dilution[J]. Chemical Geology, 16(3): 189-196.
- LIAO Wu-ping, LI De-qian. 2000. Effect of boric acid on the extraction of bastnasite leaching liquor by Cyanex923[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 51(S1): 126-129.
- LIAO Wu-ping, YU Gui-hong, LI De-qian. 2001. Solvent extraction of cerium(IV) and fluorine(I) from sulphuric acid leaching of bastnasite by Cyanex923[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 19(2): 243-259.
- LI Chang-jiang, WANG Guo-wu. 1996. Isotopic geochemistry of Chinese fluorite deposits[J]. International Geology Review, 38(11): 1054-1067.
- LI Chao-feng, CHEN Fu-kun, LI Xiang-hui. 2007. Precise isotopic

- measurements of sub-nanogram Nd of standard reference material by thermal ionization mass spectrometry using the NdO⁺ technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 266(1): 34-41.
- LI Chao-feng, CHEN Fu-kun, WANG Fang. 2008. Precise measurement of isotopic ratio of micro-samples using NdO⁺ method[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 33(2): 243-250(in Chinese with English abstract).
- LI Chao-feng, LI Xian-hua, GUO Jing-hui, LI Xiang-hui, LI Huai-kun, ZHOU Hong-ying, LI Guo-zhan. 2011. Single-step separation of Rb-Sr and Pb from minor rock samples and high precision determination using thermal ionization mass spectrometry[J]. *Geochimica*, 40(5): 399-406(in Chinese with English abstract).
- LI Chao-feng, LI Xian-hua, LI Qiu-li, GUO Jing-hui, LI Xiang-hui, FENG Lian-jun, CHU Zhu-yin. 2012. Simultaneous determination of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios and Sm-Nd contents from the same filament loaded with purified Sm-Nd aliquot from geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 84(14): 6040-6047.
- LI Hui-min, WANG Yin-xi, YANG Jie-dong, SHEN Ya-qian. 2005. Sm-Nd age of eclogite in Northern Jiangsu province and its geological significance[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 26(S1): 121-122(in Chinese with English abstract).
- LI Zhi-chang, WAN Jian-hua, DU Guo-min. 1987. Sm-Nd isochron of fluorites[J]. *Geol. Geochem*, 15(9): 9-13(in Chinese).
- NIE Feng-jun, XU Dong-qing, JIANG Si-hong, HU Peng. 2009. Zircon SHRIMP U-Pb dating of K-feldspar granite samples from the Aobaotu granite stock in the Su-Cha (Sumoqagan Obo) fluorite ore district, Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 30(6): 803-811(in Chinese with English abstract).
- PEI Qiu-ming, ZHANG Shou-ting, CAO Hua-wen, WANG Liang, HAN Shu-he, WU Zong-lin, XIA Bing-wei. 2016. Features and potential analysis of Xiaobeigou fluorite deposit in Linxi, Inner Mongolia[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 36(3): 426-434 (in Chinese with English abstract).
- PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, JIANG Guo-hao. 2003. Samarium-neodymium isotope system of fluorites from the Qinglong antimony deposit, Guizhou province: constraints on the mineralizing age and ore-forming materials' sources[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(4): 785-791(in Chinese with English abstract).
- PENG Jian-tang, FU Ya-zhou, YUAN Shun-da, SHEN Neng-ping, ZHANG Dong-liang. 2006. Sm-Nd isotope dating of some Ca-bearing minerals in hydrothermal deposits[J]. *Geological Review*, 52(5): 662-667(in Chinese with English abstract).
- SALLT R, MORITZ R, FONTIGNIE D. 2000. Fluorite ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and REE constraints on fluid-melt relations, crystallization time span and bulk DSr of evolved high-silica granites. Tabuleiro granites, Santa Catarina, Brazil[J]. *Chemical Geology*, 164(1): 81-92.
- SALLT R, MORITZ R, FONTIGNIE D. 2005. The use of vein fluorite as probe for paleofluid REE and Sr-Nd isotope geochemistry: The Santa Catarina fluorite district, Southern Brazil[J]. *Chemical Geology*, 223(4): 227-248.
- WANG Yin-xi, YANG Jie-dong, TAO Xian-cong, LI Hui-min. 1988. A study of the Sm-Nd method for fossil mineral rock and its application[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences edition)*, 24(2): 131-142(in Chinese with English abstract).
- WU Lei, ZENG Jiang-ping, LIU Yi-bo, WU Liang-ying, ZHANG Li-juan, HAO Shuang, WANG Jia-song. 2014. Determination of rare earth elements in fluorite samples by open boric acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 33(1): 20-24(in Chinese with English abstract).
- XU Cheng, HUANG Zhi-long, QI Liang, LI Wen-bo. 2001. Sr-Nd isotope geochemistry of fluorites- a review[J]. *Geology Geochemistry*, 29(4): 27-34(in Chinese with English abstract).
- YANG Yue-heng, ZHANG Hong-fu, CHU Zhu-yin, XIE Lie-wen, WU Fu-yuan. 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): 120-126.
- ZHANG Zong-qing, TANG Suo-han, WANG Jin-hui, YUAN Zhong-xin, BAI Ge. 1994. New data for Ore-forming age of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 15(1-2): 85-94(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Zong-qing, TANG Suo-han, YUAN Zhong-xin, BAI Ge, WANG Jin-hui. 2001. The Sm-Nd and Rb-Sr isotopic systems of the dolomites in the Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 17(4): 637-642(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Kui-dong, JIANG Shao-yong, JIANG Yao-hui, LING Hong-fei. 2005. Sr-Nd isotopic geochemistry of fluorites from the Furong tin deposit in Hunan province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 26(S1): 171-173(in Chinese with English abstract).
- ZOU Hao, ZHANG Shou-ting, FANG Yi, WANG Guang-kai, CAO Hua-wen, ZHANG Peng, HUANG Fu-xi. 2012. Current situation and prospect of fluorite deposit researches in China[J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 29(5): 35-42(in Chinese with English abstract).