

· 方法与应用 ·

# LA-MC-ICPMS 电气石及白云母原位硼同位素 测试方法及应用

徐 洁, 张贵宾, 李 楠, 蔺 梦, 王佳兴

(北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘 要:** 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)与激光剥蚀系统(laser ablation)的联用,为通过单矿物微米尺度的信息示踪地质过程提供了有利工具。作为非传统稳定同位素之一,硼同位素的应用受到地质界日益广泛的关注。本文利用 LA-MC-ICPMS 的分析优势建立了原位高精度分析高硼矿物电气石和低硼矿物白云母硼同位素的方法,分别使用电气石标准样品和玻璃标准样品对未知样品的测试结果进行了质量歧视校正,并对2个西南天山的实际地质样品进行了微区硼同位素测试应用。测试结果表明,仪器状态可以保持长期稳定,可以采用最小10  $\mu\text{m}$  的束斑对实际地质样品中电气石的硼同位素组成进行准确测定,也可对硼含量高于  $20 \times 10^{-6}$  的白云母进行原位硼同位素的准确测定;标定的实验室内部电气石标准样品 T-PKU 的推荐值为  $-13.07\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$  (2SD,  $n=66$ )。天山泥质片岩及脉体中的电气石和白云母的原位硼同位素特征为示踪与矿物平衡共生的流体来源提供了有效信息。

**关键词:** LA-MC-ICPMS; 硼同位素; 电气石; 白云母

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)03-0323-12

## In situ boron isotope analysis method for tourmaline and muscovite by LA-MC-ICPMS and its applications

XU Jie, ZHANG Gui-bin, LI Nan, LIN Meng and WANG Jia-xing

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The combination of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) and laser ablation provides a useful tool for tracing the geological process by analyzing minerals under microscales. As one of the non-traditional stable isotopes, boron isotope has attracted more and more attention. In this study, the authors developed an in-situ method for high-precision analysis of B isotope in tourmaline with high-content boron and muscovite with low-content boron. Tourmaline and glass reference materials were applied to correcting the mass fractionation respectively, and in-situ B isotopes of two natural samples from southwestern Tianshan were also tested. In addition, the boron isotope of the in-house standard T-PKU was calibrated as  $-13.07\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$  (2SD,  $n=66$ ). The above testing results reveal that the condition of LA-MC-ICPMS is stable for a long term and suitable to producing high quality data about tourmaline with minimum spot size of 10  $\mu\text{m}$  and muscovite with  $> 20 \times 10^{-6}$  B concentration. The B isotopes of tourmaline and paragonite in Tianshan samples are helpful for tracing fluids sources.

**Key words:** LA-MC-ICPMS; boron isotope; tourmaline; muscovite

收稿日期: 2019-09-20; 接受日期: 2020-02-15; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41972056, 41622202, 91755206); 国家重点研发计划项目(2017YFC0601302)

作者简介: 徐 洁(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向同位素地球化学, E-mail: jjexu@pku.edu.cn; 通讯作者: 张贵宾(1979-), 男, 副教授, 主要从事变质岩和同位素地球化学研究, E-mail: gbzhang@pku.edu.cn.

**Fund support:** National Natural Sciences Foundation of China (41972056, 41622202, 91755206); National Key Research and Development Program (2017YFC0601302)

硼是具有中等程度挥发性的亲石、不相容元素,在自然界的沉积岩、海水、盐湖等中分布广泛(Foster *et al.*, 2016; Marschall and Foster, 2018)。硼有 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 两个稳定同位素,自然丰度分别为19.9%和80.1%。作为低质量稳定同位素,硼同位素的分馏主要受到外界温度和pH值的影响(Mottl and Holland, 1978),在地质过程中容易发生分馏(Barth, 1993; Palmer and Swihart, 2002)。低温条件下,硼同位素分馏主要取决于环境的pH值的变化,因此利用生物成因碳酸盐的硼同位素组成可以反演古海水pH值(Hemming and Hanson, 1992; Palmer *et al.*, 1998; Pelejero *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2009)。由于硼元素在地壳中较富集,且其同位素在沉积物、海水、大陆地壳及地幔中的组成差异较大(Marschall and Jiang, 2011; 肖军等, 2012),使得硼同位素经常被用来示踪风化作用(Lemarchand *et al.*, 2007)及海洋-地壳-地幔演化等过程(Jackson *et al.*, 2007; Bebout *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2019)。此外,在天体化学研究中,硼同位素也被用来研究太阳早期混合过程及冷凝、吸积过程时间等(Krombel and Wiedenbeck, 1988; Liu *et al.*, 2010)。

目前,对地质样品硼同位素的测定主要有全岩硼同位素分析和高精度原位微区硼同位素分析。全岩硼同位素的测定可通过TIMS(Bièvre and Debus, 1969)和MC-ICPMS(Guerrot *et al.*, 2011)实现,但两者都需要复杂的化学前处理,且后者在测试过程中会存在严重的记忆效应(Aggarwal and You, 2017),导致硼同位素信息的获取较复杂而不便利。然而,使用LA-MC-ICPMS进行微米尺度硼同位素原位分析可以很好地解决上述问题,并且由于自然样品硼同位素组成具有不均一性(Palmer and Swihart, 2002),微米尺度硼同位素原位分析还可以获取更为丰富、精准的信息,具有分析速度快、简单易操作等优势(侯可军等, 2010; Bebout *et al.*, 2013)。电气石和白云母作为重要的含硼矿物,研究其硼同位素组成对反演熔流体活动及源区的信息(Farber *et al.*, 2015)、研究元素的循环(Sievers *et al.*, 2017)及限定地质过程中的温度变化(Codeço *et al.*, 2019)等都具有重要的研究意义。

本文主要对富硼硅酸盐矿物电气石及少量含硼

矿物白云母进行原位微区硼同位素测试,选择合适的标准样品对测试结果进行质量歧视校正,以实现电气石及白云母原位硼同位素的准确测试,同时标定出实验室内测试用电气石标准样品。

## 1 实验过程

### 1.1 仪器及数据获取

硼同位素测试在北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室的激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱实验室(LA-MC-ICPMS)完成,相关参数设定见表1。激光剥蚀系统(LA)是德国Coherent公司的Geolas HD,波长为193 nm,输出功率范围为0~20 J,输出频率为0~20 Hz,束斑直径大小包括5、10、16、24、32、44、60、90、120、160  $\mu\text{m}$ 。多接收等离子体质谱仪(MC-ICPMS)为英国Nu Instrument公司的Nu Plasma II,配备16个法拉第杯和6个离子计数器,法拉第杯L5和H8用于同时接收测定电气石过程中的两个稳定同位素(L5:  $^{10}\text{B}$ ; H8:  $^{11}\text{B}$ ),离子计数器IC0和IC5经过校正后用于同时接收测定白云母过程中的两个稳定同位素(IC0:  $^{10}\text{B}$ ; IC5:  $^{11}\text{B}$ ),实验过程中使用低分辨率,

表1 激光剥蚀系统和多接收电感耦合等离子体质谱仪器参数

Table 1 Laser ablation system and MC-ICPMS operational settings

|             | 名称      | 具体描述  |
|-------------|---------|---|
| 激光剥蚀系统      | 仪器型号    | Coherent Geolas HD, 193 nm  |
|             | 能量密度    | 5~10 J/cm <sup>2</sup>  |
|             | 束斑大小    | 5~20 $\mu\text{m}$  |
|             | 载气及流速   | He, ~0.6 L/min  |
|             | 剥蚀频率    | 2~10 Hz   |
| MC-ICPMS 仪器 | 仪器型号    | Nu Plasma II  |
|             | 高频发射器功率 | 1 290 W   |
|             | 冷却气(氦气) | 13 L/min  |
|             | 辅助气(氦气) | 0.81 L/min  |
|             | 样品气(氦气) | ~0.85 L/min   |
|             | 锥       | 镍锥  |
| 离子计数器设置     | 接收器     | 法拉第杯: L5: $^{10}\text{B}$ ; H8: $^{11}\text{B}$ ;<br>离子计数器: IC0: $^{10}\text{B}$ ; IC5: $^{11}\text{B}$ ; |
|             | IC0 电压  | -2 200 V  |
|             | IC5 电压  | -1 800 V  |

采用静态同时接收对数据进行采集,样品采集时的积分时间为0.130 s,共采集300组数据,单点分析共需约39 s。使用激光对NIST SRM 610进行线扫描,以提供稳定信号对质谱进行调谐及套峰(图1),实现L5和H8对 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 的同时稳定接收,并通过调整磁场中心位置避免 $\text{Ar}^{40+}$ 对 $^{10}\text{B}$ 的低质量信号部分的干扰。考虑离子计数器的量程,实现IC0和IC5对 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 的接收过程中,调整激光参数以降低 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 的信号强度进行调谐和套峰。

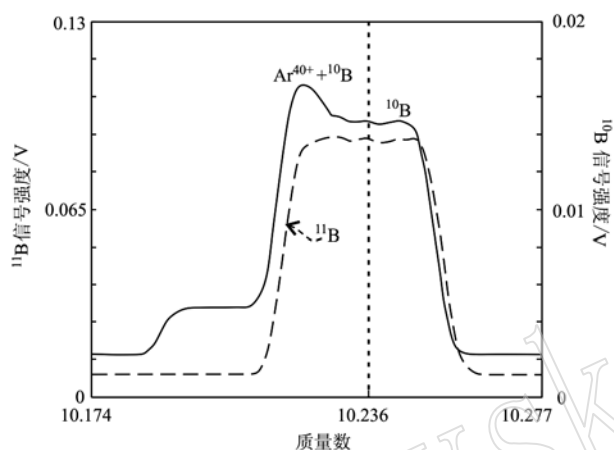


图1 法拉第杯同时接收 $^{10}\text{B}$ 及 $^{11}\text{B}$ 示意图

Fig. 1 Overlap and shape of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  obtained by Faraday cups

## 1.2 标准样品

类似于其他稳定同位素,硼同位素一般被表示为: $\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = [ (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样品}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{NIST SRM 951}} - 1 ] \times 1000$ ,其中,NIST SRM 951为美国国家标准技术研究所的标准硼酸样品。不同实验室提出的 $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{NIST SRM 951}}$ 在误差范围内一致,比如 $4.04362 \pm 0.0079$ (Tonarini *et al.*, 2003)、 $4.05003$ (侯可军等, 2010)和 $4.0545 \pm 0.0007$ (Kasemann *et al.*, 2001)。

本文共选取6个电气石标准样品(IAEA B4、IMR RB1、IMR RB2、Dravite、Elbaite、Schorl)和3个玻璃标准样品(GOR128-G、GOR132-G、NIST SRM 612)分别对未知电气石和白云母的硼同位素测试值进行质量歧视校正,并对校正结果的准确性进行监控。不同实验室提出的标准样品参考值在误差范围内基本一致(表2),其中,IAEA B4采用的参考值为Tonarini等(2003)使用P-TIMS测试得到的推荐值 $-8.62\text{‰} \pm 0.17\text{‰}$ ;IMR RB1、IMR RB2采用的参考值为分别使用LA-MC-ICPMS测试得到的推荐值

$-12.96\text{‰} \pm 0.97\text{‰}$ 和 $-12.53\text{‰} \pm 0.57\text{‰}$ (侯可军等, 2010); Dravite、Elbaite、Schorl采用的参考值分别为使用P-TIMS测试得到的推荐值 $-6.60\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ 、 $-10.5\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$ 和 $-12.53\text{‰} \pm 0.57\text{‰}$ (Dyar *et al.*, 2001),NIST SRM 612采用的参考值为使用TIMS测试得到的推荐值 $-1.07\text{‰} \pm 1.7\text{‰}$ (Kasemann *et al.*, 2001),GOR128-G、GOR132-G采用的参考值为使用P-TIMS测试得到的推荐值 $13.55\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$ 和 $7.11\text{‰} \pm 0.97\text{‰}$ (Rosner and Meixner, 2004)。

此外,为便于实验室仪器调试和日常测试,我们另外标定了实验室内部电气石标准样品T-PKU。T-PKU为生长于流体脉中的大颗粒电气石( $\sim 10\text{ cm}$ ),沿电气石颗粒不同轴面随机进行了主量成分测试,结果表明其主量成分组成均一(表3)。

## 1.3 干扰校正

### 1.3.1 背景值扣除

使用溶液法测定全岩硼同位素过程中会发生严重记忆效应干扰(Hirata, 2000; Sun *et al.*, 2000; Wei *et al.*, 2014),即当含硼样品进入测试仪器后会在进样系统中出现硼残留的情况,经过2%  $\text{HNO}_3$ 清洗后,初始背景浓度很难恢复,这样会影响下一个样品的数据采集。但是在使用激光剥蚀进行原位硼同位素测定过程中,却未检测到明显的记忆效应干扰。为确保测试结果的准确性,相邻采集信号过程间隔50 s,计算过程中对平均后的背景值进行直接扣除。

### 1.3.2 质量歧视校正

由于 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 之间存在10%的质量差异,测试硼同位素过程中会产生较大的同位素分馏,即质量歧视(Millot *et al.*, 2004)。质量歧视可以发生在激光剥蚀、传输以及ICP离子化过程中(蔺洁, 2017)。轻质量离子更容易受到排斥偏离中心从而使最终到达接收器的比例发生变化(Andre *et al.*, 2004; Yang, 2009),进而导致同位素测试结果高于真实值,因此必须对得到的测试结果进行有效的质量歧视校正。

笔者发现在硼同位素测试过程中,测试值和真实值之间存在约13%的质量歧视,因此需要采用样品-标准样品交叉法(sample-standard bracketing standard, SSB)对其进行校正,即同等测试条件下在测试样品前后各插入两个标准样品,用标准样品的平均质量歧视对测试样品的测试结果进行校正(公式1、2)。

表2 所用标准样品的硼同位素参考值

Table 2 Reference material values for B isotopes

| 标准样品         | $w(B)/10^{-6}$ | $\delta^{11}B/\text{‰}$              | 测试仪器        | 参考来源                    |
|--------------|----------------|--------------------------------------|-------------|-------------------------|
| IAEA B4      | 28 700         | $-8.62 \pm 0.17$ (2SD, $n=5$ ) (粉末)  | P-TIMS      | Tonarini 等(2003)        |
| IAEA B4      | 28 700         | $-8.85 \pm 0.33$ (2SD, $n=6$ ) (碎片)  | P-TIMS      | Tonarini 等(2003)        |
| IAEA B4      | 31 400         | $-8.71 \pm 0.18$ (SD, $n=3$ ) (平均值)  | P-TIMS      | Gonfiantini 等(2003)     |
| IAEA B4      | 31 400         | $-10.50 \pm 3.90$ (SD, $n=2$ ) (平均值) | ICP-MS      | Gonfiantini 等(2003)     |
| IAEA B4      | 31 400         | $-14.66 \pm 0.18$ (SD, $n=3$ )       | MC-ICPMS    | Gonfiantini 等(2003)     |
| IAEA B4      | 31 400         | $-8.41 \pm 0.43$ (2SD, $n=53$ )      | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| IMR RB1      |                | $-12.22 \pm 1.10$ (2SD, $n=8$ )      | P-TIMS      | 侯可军等(2010)              |
| IMR RB1      |                | $-12.96 \pm 0.97$ (2SD, $n=57$ )     | LA-MC-ICPMS | 侯可军等(2010)              |
| IMR RB1      | 32 430         | $-13.01 \pm 0.35$ (2SD, $n=23$ )     | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| IMR RB2      |                | $-12.10 \pm 0.78$ (2SD, $n=5$ )      | P-TIMS      | 侯可军等(2010)              |
| IMR RB2      |                | $-12.53 \pm 0.57$ (2SD, $n=21$ )     | LA-MC-ICPMS | 侯可军等(2010)              |
| Dravite      | 34 284         | $-6.60 \pm 0.10$ (SD, $n=2$ )        | P-TIMS      | Dyar 等(2001)            |
| Dravite      | 32 457         | $-6.51 \pm 0.33$ (2SD, $n=38$ )      | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| Elbaite      | 26 106         | $-10.50 \pm 0.20$ (SD, $n=2$ )       | P-TIMS      | Dyar 等(2001)            |
| Elbaite      | 26 085         | $-10.66 \pm 0.26$ (2SD, $n=33$ )     | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| Schorl       | 35 856         | $-12.50 \pm 0.05$ (SD, $n=2$ )       | P-TIMS      | Dyar 等(2001)            |
| Schorl       | 35 828         | $-12.47 \pm 0.31$ (2SD, $n=26$ )     | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| GOR128-G     | 22.7           | $13.55 \pm 0.21$ (2SD, $n=2$ )       | P-TIMS      | Rosner 和 Meixner(2004)  |
| GOR128-G     | 26.1           | $14.5 \pm 2.8$ (2SD, $n=8$ )         | LA-MC-ICPMS | Tiepolo 等(2006)         |
| GOR128-G     | 26.1           | $13.5 \pm 1.6$ (2SD, $n=8$ )         | LA-MC-ICPMS | Tiepolo 等(2006)         |
| GOR128-G     |                | $13.5 \pm 0.3$ (2SD)                 | TIMS        | Jochum 等(2011)          |
| GOR128-G     | 22.7           | $13.85 \pm 2.09$ (2SD, $n=71$ )      | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| GOR132-G     | 15.6           | $7.11 \pm 0.97$ (SD, $n=3$ )         | P-TIMS      | Rosner 和 Meixner (2004) |
| GOR132-G     | 17.8           | $6.8 \pm 3.0$ (2SD, $n=9$ )          | LA-MC-ICPMS | Tiepolo 等(2006)         |
| GOR132-G     | 17.8           | $8.94 \pm 2.79$ (2SD, $n=67$ )       | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| NIST SRM 612 | 35             | $-1.07 \pm 1.70$ (SD, $n=7$ )        | TIMS        | Kasemann 等(2001)        |
| NIST SRM 612 |                | $-0.29 \pm 0.37$ (2SD)               | MC-ICPMS    | Le Roux 等(2004)         |
| NIST SRM 612 |                | $-0.80 \pm 0.12$ (2SD)               | MC-ICPMS    | Le Roux 等(2004)         |
| NIST SRM 612 |                | $-0.56 \pm 0.49$ (SD, $n=20$ )       | LA-MC-ICPMS | Fietzke 等(2010)         |
| NIST SRM 612 | $34.4 \pm 1.7$ | $0.1 \pm 0.4$ (2SD, $n=5$ )          | TIMS        | Jochum 等(2011)          |
| NIST SRM 612 |                | $0.041 \pm 1.500$ (2SD, $n=47$ )     | LA-MC-ICPMS | Lin 等(2014)             |
| NIST SRM 612 | $39.0 \pm 0.7$ | $-1.46 \pm 0.35$ (SD)                | MC-ICPMS    | Kaczmarek 等(2015)       |

表3 实验室内部标准电气石样品 T-PKU 的主量元素分析结果

 $w_B/\%$ 

Table 3 Major element compositions of the in-house tourmaline standard T-PKU

| 测试次数                           | $n=5$   |           | $n=10$  |           | $n=10$  |           | $n=5$   |           | $n=5$   |           | $n=5$   |           |
|--------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|                                | T-PKU-1 | $1\sigma$ | T-PKU-2 | $1\sigma$ | T-PKU-3 | $1\sigma$ | T-PKU-4 | $1\sigma$ | T-PKU-5 | $1\sigma$ | T-PKU-6 | $1\sigma$ |
| SiO <sub>2</sub>               | 10.02   | 0.08      | 9.99    | 0.13      | 9.98    | 0.23      | 9.97    | 0.17      | 9.86    | 0.25      | 10.04   | 0.13      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.28    | 0.02      | 0.27    | 0.03      | 0.27    | 0.04      | 0.28    | 0.03      | 0.28    | 0.03      | 0.29    | 0.04      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33.15   | 0.37      | 32.93   | 0.23      | 32.87   | 0.24      | 33.02   | 0.09      | 32.66   | 0.22      | 32.77   | 0.13      |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.65   | 0.28      | 35.37   | 1.06      | 35.16   | 1.05      | 35.53   | 0.05      | 35.03   | 1.23      | 35.51   | 0.34      |
| FeO                            | 5.07    | 0.17      | 5.07    | 0.11      | 5.01    | 0.19      | 5.03    | 0.09      | 5.02    | 0.12      | 5.10    | 0.10      |
| MnO                            | 0.26    | 0.06      | 0.24    | 0.05      | 0.25    | 0.05      | 0.28    | 0.06      | 0.28    | 0.03      | 0.25    | 0.02      |
| MgO                            | 0.02    | 0.02      | 0.01    | 0.01      | 0.01    | 0.01      | 0.01    | 0.01      | 0.02    | 0.02      | 0.01    | 0.01      |
| NiO                            | 0.01    | 0.02      | 0.01    | 0.02      | 0.01    | 0.03      | 0.02    | 0.03      | 0.01    | 0.01      | 0.02    | 0.02      |
| CaO                            | 0.35    | 0.05      | 0.36    | 0.02      | 0.37    | 0.03      | 0.36    | 0.02      | 0.35    | 0.02      | 0.35    | 0.03      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.05    | 0.01      | 0.05    | 0.02      | 0.05    | 0.02      | 0.05    | 0.01      | 0.06    | 0.01      | 0.06    | 0.02      |
| K <sub>2</sub> O               | 2.36    | 0.09      | 2.33    | 0.11      | 2.30    | 0.06      | 2.38    | 0.15      | 2.32    | 0.16      | 2.37    | 0.08      |
| Total                          | 87.21   | 0.53      | 86.62   | 1.08      | 86.29   | 1.24      | 86.93   | 0.37      | 85.88   | 1.80      | 86.78   | 0.38      |



$$\alpha = 1/2 \left[ \left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{标准样品}}^{\text{测试值1}} + \left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{标准样品}}^{\text{测试值2}} \right] \times \frac{1}{\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{标准样品}}^{\text{参考值}}} \quad (1)$$

$$\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{未知样品}}^{\text{校正后值}} = \left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{未知样品}}^{\text{测试值}} / \alpha \quad (2)$$

其中,  $\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{标准样品}}^{\text{测试值1}}$  为样品测试前的标准样品测试值,  $\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{标准样品}}^{\text{测试值2}}$  为样品测试后的标准样品测试值,  $\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{未知样品}}^{\text{测试值}}$  为样品实际测试值,  $\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{未知样品}}^{\text{校正后值}}$  为未知样品校正后的准确值,  $\alpha$  为分馏系数。使用 SSB 的方法进行质量歧视校正的准确性主要受到标准样品和未知样品之间的元素含量的影响, 因此, 7 个电气石标准样品均可被用于未知电气石样品测试过程中的质量歧视校正, 也可以有效地避免基质效应的影响。另外, 玻璃标准样品和白云母平均硼含量相近 (Marschall and Foster, 2018), 并且前人在使用玻璃标准样品校正过程中未发现基质效应的干扰 (Tiepolo *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2015), 所以使用玻璃标准样品可以实现对白云母测试过程中产生的质量歧视的准确校正。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 测试结果影响因素分析

#### 2.1.1 激光参数的影响

在保持激光的能量密度  $10 \text{ J/cm}^2$ 、频率  $8 \text{ Hz}$ 、单

点剥蚀次数  $300 \text{ pulse}$  不变的前提下, 分别采用  $10$ 、 $16$ 、 $24$ 、 $32$ 、 $44$ 、 $60$ 、 $90$  和  $120 \mu\text{m}$  的剥蚀直径对 IMR RB1 进行了测试, 并使用 IAEA B4 作为标准样品对测试结果进行了质量歧视校正, 结果 (图 2a) 表明, 相同激光能量密度条件下, 剥蚀直径的变化对所获得校正后的  $\delta^{11}\text{B}$  值几乎不产生影响, 它们在误差范围内基本一致, 也与前人使用 LA-MC-ICPMS 获得的结果  $-12.96\text{‰} \pm 0.97\text{‰}$  ( $n = 57$ ) (侯可军等, 2010) 在误差范围内一致, 证明校正后获得的  $\delta^{11}\text{B}$  值不受剥蚀直径变化的影响。但是, 当剥蚀直径大于  $44 \mu\text{m}$  时, 随着信号强度的增强, 内精度反而由  $0.03\text{‰}$  增加至  $0.08\text{‰}$  (图 2a), 且  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  测试值也随之增大 (图 2b)。这些变化应该是由束斑变大后分馏程度增高所导致的。

类似地, 在激光的能量密度  $5 \text{ J/cm}^2$ 、频率  $2 \text{ Hz}$ 、单点剥蚀次数  $60 \text{ pulse}$  不变的测试条件下, 分别采用  $44$ 、 $60$  及  $90 \mu\text{m}$  的剥蚀直径对 GOR 128-G 进行了测试, 并使用 NIST SRM 612 作为标准样品对测试结果进行质量歧视校正。由图 2c 可以看出, 随着束斑的增大, 所获得校正后的  $\delta^{11}\text{B}$  值基本一致, 也与前人使用 P-TIMS 获得的  $13.55\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$  ( $n = 2$ ) (Rosner and Meixner, 2004) 在误差范围内一致。

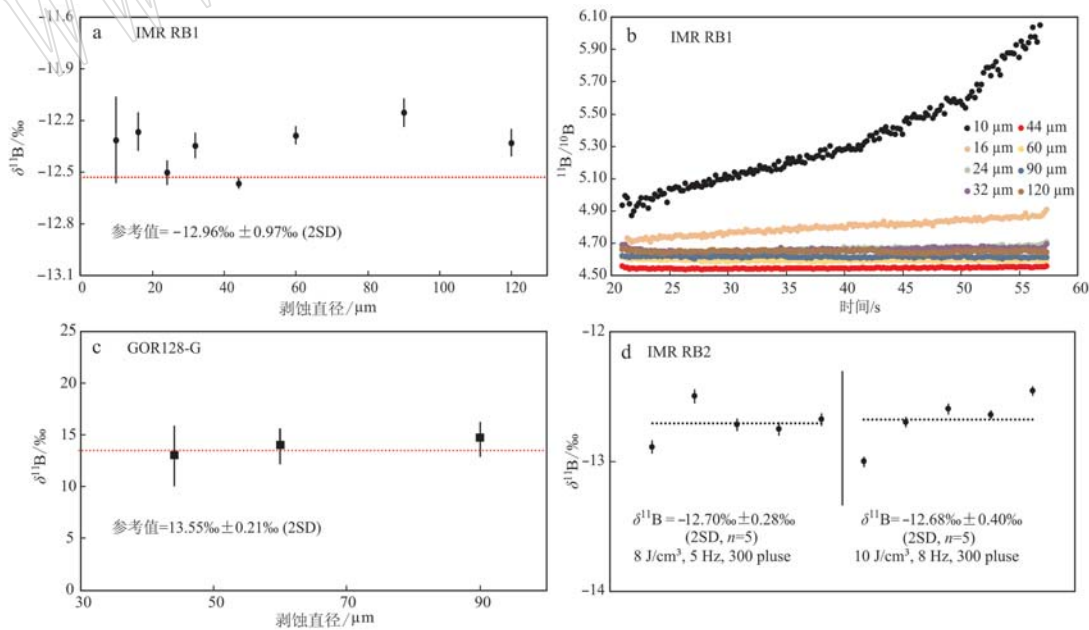


图 2 束斑直径、能量密度对测试结果的影响

Fig. 2 Effect of spot size and energy density on testing results

a—电气石标准样品 IMR RB1 束斑直径与  $\delta^{11}\text{B}$  校正后结果的关系; b—电气石标准样品 IMR RB1 测试值随时间的变化; c—玻璃标准样品 GOR128-G 束斑直径与  $\delta^{11}\text{B}$  校正后结果的关系; d—电气石标准样品 IMR RB2 能量密度与  $\delta^{11}\text{B}$  校正后结果的关系  
a—correlations between spot size with  $\delta^{11}\text{B}$  of standard sample IMR RB1; b—the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  variation of IMB RB1 with time; c—correlations between spot size with  $\delta^{11}\text{B}$  of standard sample GOR128-G; d—correlations between energy density with  $\delta^{11}\text{B}$  of IMB RB2

在剥蚀直径为 44  $\mu\text{m}$  的测试条件下,又分别采用 8  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、5 Hz 和 10  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、8 Hz 的能量密度及频率对 IMB RB2 进行测试,使用 IEAE B4 作为标准样品对测试结果进行质量歧视校正。结果(图 2d)显示,不同能量密度及频率条件下所获得的  $\delta^{11}\text{B}$  值基本一致,与前人使用 LA-MC-ICPMS 获得的结果  $-12.53\text{‰} \pm 0.57\text{‰}$  ( $n = 21$ ) (侯可军等, 2010) 在误差范围内一致。据此可以推断能量密度及频率的变化对校正后  $\delta^{11}\text{B}$  结果的影响不明显。

### 2.1.2 外标选用的影响

为了确定标准样品的选择对质量歧视校正后结果产生的误差,在束斑直径为 44  $\mu\text{m}$ 、能量密度为 10  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为 8 Hz、单点测试次数为 240 pulse 的测试条件下,对标准样品 IAEA B4、IMR RB1、IMR RB2 进行了 20 组测试并分别使用 IAEA B4 和 IMR RB1 作为标准样品对 IMR RB2 的测试值进行了质量歧视校正,结果表明使用 IAEA B4 对 IMR RB2 的测试值进行质量歧视校正后的结果 ( $-12.48\text{‰} \pm 0.25\text{‰}$ , 2SD,  $n = 20$ ) 和使用 IMR RB1 对 IMR RB2 的测试值进行质量歧视校正后的结果 ( $-12.24\text{‰} \pm 0.19\text{‰}$ , 2SD,  $n = 20$ ) 在误差范围内一致(图 3a)。

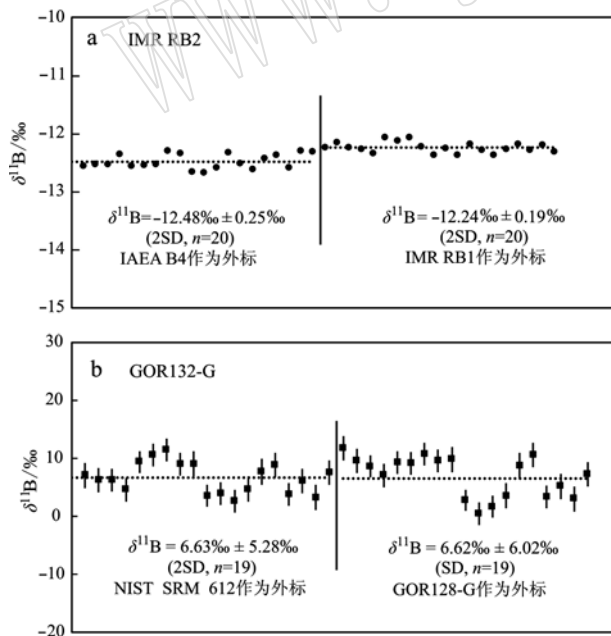


图 3 不同标准对 IMR RB2 及 GOR132-G 质量歧视校正结果对比

Fig. 3 Comparisons for  $\delta^{11}\text{B}$  values of IMR RB2 and GOR132-G calibrated by different standard samples

在束斑直径为 60  $\mu\text{m}$ 、能量密度为 5  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为 2 Hz、单点测试次数为 60 pulse 的测试条件下,对标准样品 NIST SRM612、GOR128-G 及 GOR132-G 进行了 19 组测试并分别使用 NIST SRM 612 和 GOR128-G 作为标准样品对 GOR132-G 的测试值进行了质量歧视校正,结果显示使用 NIST SRM 612 对 GOR132-G 的测试值校正后的结果 ( $6.63\text{‰} \pm 5.28\text{‰}$ , 2SD,  $n = 19$ ) 和使用 GOR128-G 对 GOR132-G 的测试值校正后的结果 ( $6.62\text{‰} \pm 6.02\text{‰}$ , SD,  $n = 19$ ) 在误差范围内保持一致(图 3b)。但是,使用 GOR132-G 校正后结果的稳定性小于使用 NIST SRM 612 校正后的结果,可能是受到 NIST SRM 612 中的 B 含量高于 GOR132-G(表 2) 的影响所致。因此,选择不同标准样品进行质量歧视校正对校正后结果产生的误差可忽略不计。

### 2.2 测试结果的稳定性及可靠性

为了对测试硼同位素过程中仪器的稳定性和可靠性进行评估,从 2018 年 3 月 17 日至 2019 年 4 月 18 日,利用本文建立的 LA-MC-ICPMS 硼同位素测试方法并在相同的激光条件下,笔者不断地对 10 个标准样品进行了硼同位素测定。其中,在束斑直径为 44  $\mu\text{m}$ 、能量密度为 10  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为 8 Hz 的激光参数下,测定标准样品 IMR RB1、IMR RB2、IAEA B4 及 T-PKU 的硼同位素组成;在束斑直径为 16  $\mu\text{m}$ 、能量密度为 10  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为 5 Hz 的激光参数下,测定标准样品 IAEA B4、Dravite、Elbaite 及 Schorl 的硼同位素组成;在束斑直径为 60  $\mu\text{m}$ 、能量密度为 5  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为 2 Hz 的激光参数下,测定标准样品 GOR128-G、GOR132-G 及 NIST SRM 612 的硼同位素组成。随后,对于电气石标准样品,使用 IAEA B4 作为标准样品对 IMR RB1、IMR RB2、Dravite、Elbaite、Schorl 及实验室内标 T-PKU 的测试值进行了质量歧视校正,使用 IMR RB1 作为外标对测试束斑直径为 44  $\mu\text{m}$  的 IAEA B4 的测试值进行了质量歧视校正。同样,对于玻璃标准样品,使用 NIST SRM 612 作为标准样品对另外两个玻璃标准样品的测试值进行了质量歧视校正,使用 GOR128-G 作为标准样品对 NIST SRM 612 的测试值进行质量歧视校正。最后,对上述 10 个标准样品得到的校正后  $\delta^{11}\text{B}$  值进行了汇总(图 4、图 5)。

实验室内部电气石标准样品 T-PKU 的主量元素成分及硼同位素组成均一,说明它可以作为理想的硼同位素的标准样品参与质量歧视校正和测试结果

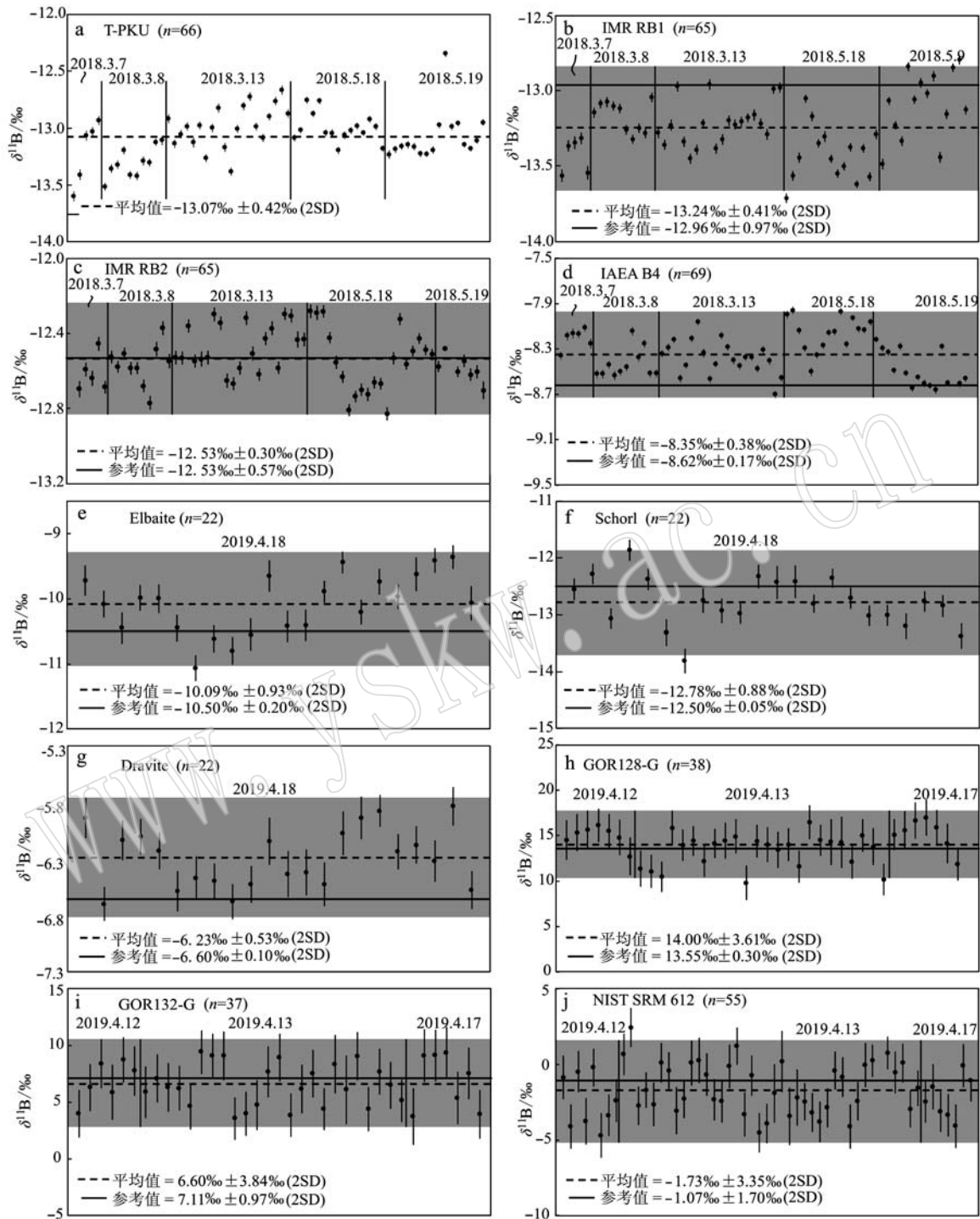


图4 10个标准样品的硼同位素测试值

Fig. 4 The determined  $\delta^{11}\text{B}$  values of ten reference materials

每组数据中水平虚线和灰色区域分别代表本文测试的  $\delta^{11}\text{B}$  值及其  $2\sigma$  误差区间,粗线代表了标准样品的推荐参考值

The horizontal dash line and gray area in each panel represent the determined average  $\delta^{11}\text{B}$  values and its  $2\sigma$  error in this study, respectively, the thick horizontal lines represent the recommended values from literatures

监控,其  $\delta^{11}\text{B}$  推荐值为  $-13.07\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$  ( $2\text{SD}$ ,  $n=66$ ) (图4a)。将电气石标准样品的校正后硼同

位素平均值与前人推荐值进行对比发现,电气石标准样品 IMR RB1 ( $-13.24\text{‰} \pm 0.41\text{‰}$ ,  $2\text{SD}$ ,  $n=65$ ,

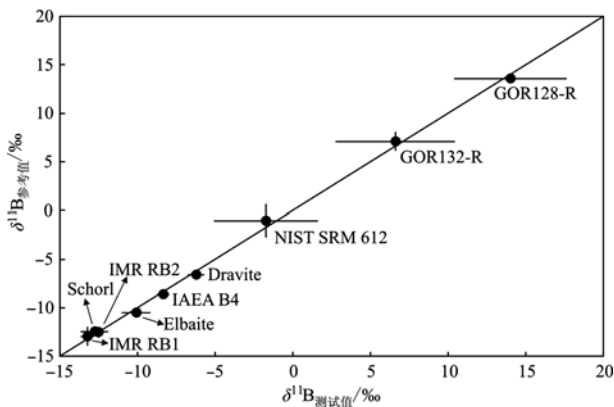


图5 标准样品硼同位素本文测试值与推荐参考值比较

Fig. 5 Comparison between boron isotope compositions measured in this study and recommended values

图4b)及IMR RB2 ( $-12.53‰ \pm 0.30‰$ , 2SD,  $n=65$ ,图4c)的校正后硼同位素平均值与侯可军等(2010)使用LA-MC-ICPM的推荐值( $-12.96‰ \pm 0.97‰$ , 2SD,  $n=57$ )误差范围内一致。电气石标准样品IAEA B4 ( $-8.35‰ \pm 0.38‰$ , 2SD,  $n=69$ ,图4d)、Dravite ( $-6.23‰ \pm 0.53‰$ , 2SD,  $n=22$ ,图4g)、Elbaite ( $-10.09‰ \pm 0.93‰$ , 2SD,  $n=22$ ,图4e)、Schorl ( $-12.78‰ \pm 0.88‰$ , 2SD,  $n=22$ ,图4f)的校正后硼同位素平均值与前人普遍推荐的P-TIMS参考值(Dyar *et al.*, 2001; Tonarini *et al.*, 2003)在误差范围内一致。玻璃标准样品GOR128-G ( $14.00‰ \pm 3.61‰$ , 2SD,  $n=38$ ,图4h)、GOR132-G ( $6.60‰ \pm 3.84‰$ , 2SD,  $n=37$ ,图4i)及NIST SRM 612 ( $-1.73‰ \pm 3.35‰$ , 2SD,  $n=55$ ,图4j)的校正后硼同位素平均值和前人使用离子计数器测试低B含量的玻璃标准样品得到的推荐值在误差范围内也一致(Kasemann *et al.*, 2001; Tiepolo *et al.*, 2006)。总之,从长期的结果来看,10个标准样品的 $\delta^{11}\text{B}$ 值稳定可靠(图4、图5),因此可以保证仪器在测定未知样品硼同位素组成过程中的准确及稳定性。

### 3 实际地质应用

#### 3.1 样品及测试结果

利用建立的硼同位素原位测试方法,以中国西南天山(超)高压变质带中泥质片岩为研究对象,对这些岩石中发育的脉体中的电气石及基质中的大颗粒钠云母进行了硼同位素测试。脉体主要由绿泥石、电气石、钠长石、方解石、石英组成,也含有白云

母、锆石、榍石、磷灰石、黄铁矿等副矿物。电气石发育明显的环带(图6a、6b),  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ 值自核部到边部有逐渐升高的特征(图6c)。泥质片岩中主要组成矿物包括石榴石、多硅白云母、石英、钠长石、钠云母、蓝闪石及黝帘石,副矿物包括电气石、榍石及金红石,其中发育的大颗粒钠云母沿长轴方向约1~3 cm长(图6d、6e)。

为了研究脉体岩石中发育环带的电气石硼同位素组成特征,使用10  $\mu\text{m}$ 的束斑直径、能量密度为10  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为8 Hz、剥蚀次数为240 pulse的激光参数,以IAEA B4作为标准样品对实际样品、IMR RB1、IMR RB2的测试结果进行了质量歧视校正,用IMR RB1、IMR RB2来监控校正结果的准确性。结果显示,IMR RB1、IMR RB2校正后硼同位素组成和推荐值保持一致(表4),实际样品中电气石硼同位素组成同样具有环带特征,从核部到边部硼同位素组成呈现降低的趋势( $-4‰ \sim -7‰$ ),边部的硼同位素组成比核部低约3‰(图6c),并且硼同位素从核部到边部的变化特征和 $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ 值的变化特征呈现相反的变化趋势。电气石中硼同位素环带特征的准确测试有助于示踪流体来源及进一步揭示电气石生长过程中流体的变化。

对于泥质片岩中大颗粒的钠云母进行硼同位素测试时使用束斑直径为60  $\mu\text{m}$ 、能量密度为5  $\text{J}/\text{cm}^2$ 、频率为2 Hz、剥蚀次数为60 pulse的激光参数,以NIST SRM 612作为标准样品对实际样品、GOR128-G、GOR132-G的测试结果进行了质量歧视校正,用GOR128-G、GOR132-G监控校正结果的准确性,并得到了准确的测试结果。实际样品结果显示其钠云母 $\delta^{11}\text{B}$ 平均值为 $-10.81‰ \pm 4.81‰$ (2SD,  $n=27$ )(图6f)。

#### 3.2 地质意义

针对泥质片岩中的流体脉,镜下研究表明电气石、钠长石、白云母及石英互相之间存在交切关系,应为同一期流体活动的产物;由矿物成分推断该期流体富B和Na,且流体充足促进大颗粒矿物的生长。根据此区域的岩相学研究,榴辉岩和泥质片岩在折返过程中存在一期流体活动,在此过程中硬玉分解( $p=1.8\text{ GPa}$ ,  $t=480^\circ\text{C}$ , Lü *et al.*, 2012)可以解释上述的富Na流体成因。

实验岩石学研究(Meyer *et al.*, 2008)表明电气石和流体之间的硼同位素分馏主要取决于温度,在400~700 $^\circ\text{C}$ 温度范围内,电气石和流体之间的分馏

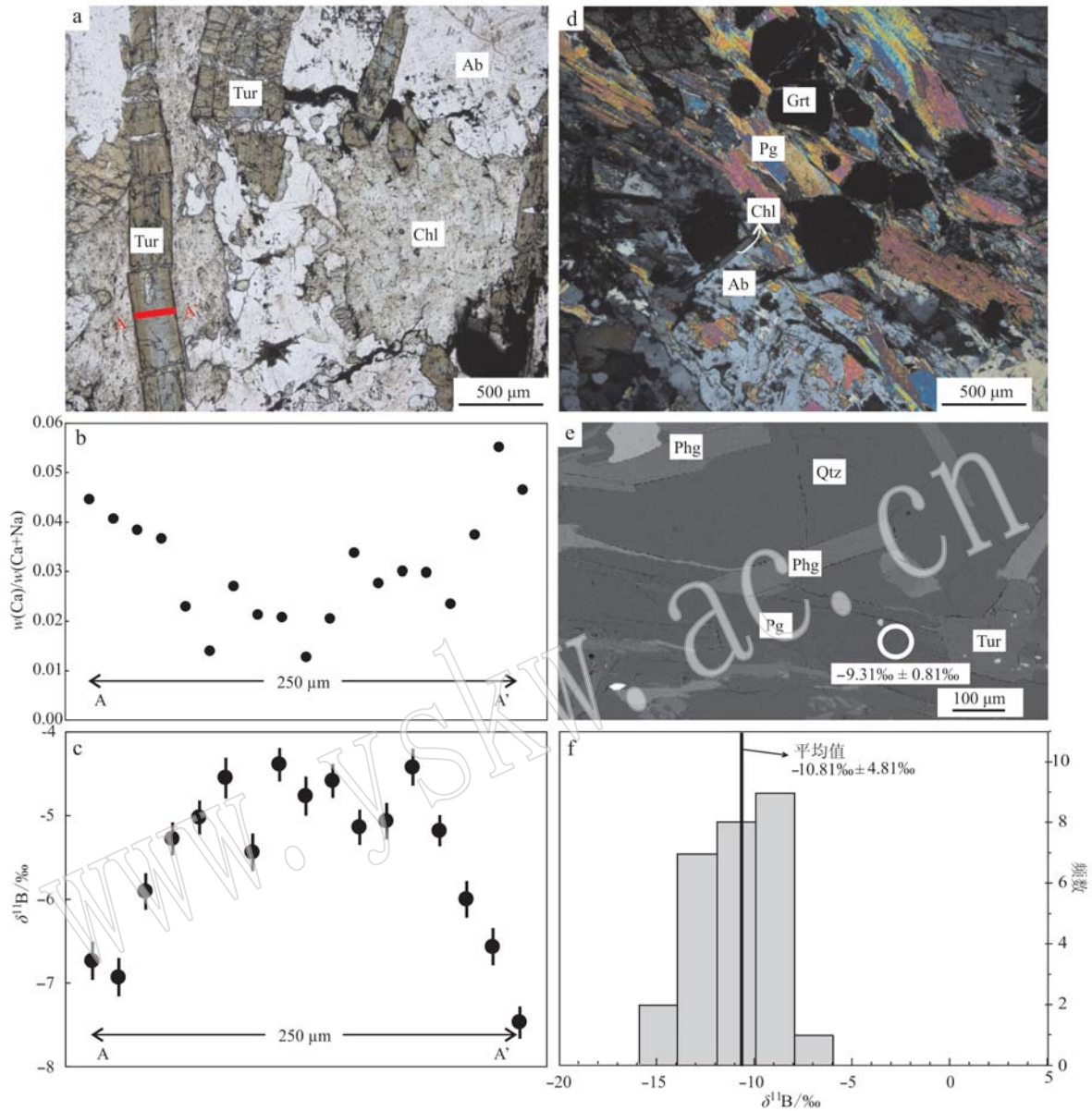


图6 泥质片岩中脉体及基质中电气石和白云母岩相学特征、主量元素以及硼同位素组成

Fig. 6 Photomicrographs, major element compositions, boron isotopes of tourmaline and muscovite in both veins and schist  
 a—泥质片岩中脉体的矿物组成及电气石的环带特征,单偏光; b—沿着电气石环带 Ca/(Ca + Na) 值的变化; c—沿着电气石环带硼同位素组成变化; d—泥质片岩的矿物组成,正交偏光; e—大颗粒钠云母原位硼同位素组成,背散射图; f—泥质片岩中钠云母硼同位素的统计结果; Tur—电气石; Chl—绿泥石; Ab—钠长石; Grt—石榴石; Pg—钠云母; Qtz—石英; phg—多硅白云母  
 a—mineral assemblage in the vein and tourmaline zonation, plainlight; b—Ca/(Ca + Na) variations along the tourmaline zonation; c—boron isotopes variation along tourmaline zonation; d—mineral assemblage in the schist, crossed nicols; e—in-situ boron isotope value of paragonite, BSE; f—statistic result of boron isotopes of muscovite in schist; Tur—tourmaline; Chl—chlorite; Ab—albite; Grt—garnet; Pg—paragonite; Qtz—quartz; Phg—phengite

表4 经 IEAE B4 校正后标准样品的测试结果

Table 4 Test results of external standard corrected by IEAE B4

| 标准样品 | ( <sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B) <sub>测试值</sub> | SE      | 分馏系数    | ( <sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B) <sub>校正后</sub> | δ <sup>11</sup> B / ‰ | SE   |
|------|--|---------|---------|--|-----------------------|------|
| RB1  | 4.492 6  | 0.001 0 | 1.126 1 | 3.989 6  | -13.35                | 0.21 |
| RB1  | 4.492 0  | 0.000 8 | 1.126 1 | 3.989 1  | -13.49                | 0.18 |
| RB2  | 4.498 4  | 0.001 1 | 1.126 1 | 3.994 8  | -12.07                | 0.25 |
| RB2  | 4.496 4  | 0.001 1 | 1.126 1 | 3.993 0  | -12.52                | 0.25 |

遵循:

$$\Delta^{11}B_{\text{电气石-流体}} = -4.2 \times 1000/T + 3.52, R^2 = 0.77 \quad (3)$$

其中,  $\Delta^{11}B_{\text{电气石-流体}}$  为共生电气石和流体之间的  $\delta^{11}B$  值差异,  $T$  为二者结晶过程中的温度(K)。基于这里计算的 480°C 温度条件下电气石与流体之间的分馏系数( ~2.06‰) 以及上述实验测得的电气石  $\delta^{11}B$



值(-4‰~ -7‰),可以计算出与电气石平衡的流体中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值约为-2‰~-5‰。这与变质泥质岩中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-3‰~15‰)(Gou *et al.*, 2017)近似,因此,可以推断这期流体活动主要和泥质岩流体作用相关,但也可能受到其他来源流体的影响。

钠云母作为泥质片岩中重要组成矿物,其生长往往和硬玉的分解具有密切的关系。钠云母的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-10.81\text{‰} \pm 4.81\text{‰}$  (SD,  $n = 27$ ) (图6f),结合实验岩石学研究(Wunder *et al.*, 2005),白云母和流体之间的平衡分馏受压力影响不大(Sanchez-Valle *et al.*, 2005),主要受温度控制,在25~1 000℃温度范围内,白云母和流体之间的分馏遵循:

$$\Delta^{11}\text{B}_{\text{云母-流体}} = -10.69 \times 1000/T + 3.88, R^2 = 0.992 \quad (4)$$

基于这里计算的480℃温度条件下白云母和流体之间的分馏系数( $\sim 10.32\text{‰}$ )以及上述实验测得的钠云母 $\delta^{11}\text{B}$ 值-6‰~-15.62‰,计算出与钠云母平衡的流体中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为+4.32‰~-5.30‰。因此,钠云母形成过程中除了受泥质岩来源的流体影响,很有可能还受到其他高 $\delta^{11}\text{B}$ 值来源流体的影响。

## 4 结论

本文利用LA-MC-ICPMS建立了硼同位素测试方法,并对10个硼同位素标准样品和实际地质样品的微区硼同位素组成进行了详细分析,采用样品-标准样品交叉法(SSB)对测试结果进行质量歧视校正,标准样品的校正后结果与前人文献报道的推荐值在误差范围内一致;电气石标准样品的测试精度均 $< 1\text{‰}$ ,玻璃标准样品的测试精度 $\sim 3.5\text{‰}$ ,达到国际同类实验室的测试水平。另外,通过随机测试主量成分及硼同位素组成验证了实验室内部标准样品T-PKU的均一性,推荐其 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-13.07\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$  (2SD,  $n = 66$ )。电气石作为高硼含量矿物,在测试过程中使用法拉第杯作为 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 的接收器,并实现束斑最小为10  $\mu\text{m}$ 的硼同位素原位分析,这有助于对实际样品中发育环带电气石的硼同位素变化进行精确测定,以揭示其生长过程中所记录的流体演化。白云母作为重要的低硼含量矿物,测试过程中使用离子计数器对较低的 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 信号进行接收,可以实现对硼含量在 $20 \times 10^{-6}$ 及以上的白云母硼同位素准确测试。在实际地质应用中,对西南天山泥质片岩中脉体中的电气石及基质中的钠云母

原位硼同位素进行准确测定,为示踪与矿物平衡共生的流体来源提供了有效的信息。

**致谢** 感谢侯可军博士提供的IAEA B4、IMR RB1、IMBRB2硼同位素标准样品,感谢马芳博士提供的NIST SRM 612玻璃标准样品,感谢Brigitte Stoll博士提供的GOR128-G以及GOR132-G硼同位素标准,感谢彭卫刚及杨鑫博士提供的天山泥质岩样品,感谢胡晗博士在撰写论文过程中提供的帮助,同时感谢两位匿名审稿人及编辑提出修改意见。

## References

- Aggarwal S K and You C F. 2017. A review on the determination of isotope ratios of boron with mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 36(4): 499~519.
- Andre N H, Rodushkin I, Stenberg A, *et al.* 2004. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector ICP-MS: Optimization of instrumental parameters based on experimental observations[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9): 1217~1224.
- Barth S. 1993. Boron isotope variations in nature: A synthesis[J]. *Geologische Rundschau*, 82(4): 640~651.
- Bebout G E, Agard P, Kobayashi K, *et al.* 2013. Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP suites[J]. *Chemical Geology*, 342(2): 1~20.
- Bièvre P J De and Debus G H. 1969. Absolute isotope ratio determination of a natural boron standard[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 2(1): 15~23.
- Codeço M S, Weis P, Trumbull R B, *et al.* 2019. Boron isotope muscovite-tourmaline geothermometry indicates fluid cooling during magmatic-hydrothermal W-Sn ore formation[J]. *Economic Geology*, 114(1): 153~163.
- Dyar M, Wiedenbeck M, Robertson D, *et al.* 2001. Reference minerals for the microanalysis of light elements[J]. *Geostandards Newsletter*, 25(2~3): 441~463.
- Farber K, Dziggel A, Trumbull R B, *et al.* 2015. Tourmaline B-isotopes as tracers of fluid sources in silicified Palaeoarchean oceanic crust of the Mendon Formation, Barberton greenstone belt, South Africa[J]. *Chemical Geology*, 417: 134~147.
- Fietzke J, Heinemann A, Taubner I, *et al.* 2010. Boron isotope ratio determination in carbonates via LA-MC-ICP-MS using soda-lime glass

- standards as reference material[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(12): 1953~1957.
- Foster G L, Lécuyer C and Marschall H R. 2016. *Encyclopedia of Geochemistry*[M]. Switzerland: Springer International Publishing A G, 121~256.
- Gonfiantini R, Tonarini S, Gröning M, *et al.* 2003. Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part II: Evaluation of results[J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 27(1): 41~57.
- Guerrot C, Millot R, Robert M, *et al.* 2011. Accurate and high-precision determination of boron isotopic ratios at low concentration by MC-ICP-MS (Neptune) [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 35(2): 275~284.
- Gou G N, Wang Q, Wyman D A, *et al.* 2017. In situ boron isotopic analyses of tourmalines from Neogene magmatic rocks in the northern and southern margins of Tibet: Evidence for melting of continental crust and sediment recycling[J]. *Solid Earth Sciences*, 2(2): 43~54.
- Hemming N G and Hanson G N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 537~543.
- Hirata T. 2000. Development of a flushing spray chamber for inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(11): 1447~1450.
- Hou Kejun, Li Yanhe, Xiao Yingkai, *et al.* 2010. In situ boron isotope measurements of natural geological materials by LA-MC-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(29): 3305~3311 (in Chinese with English version).
- Jackson M G, Hart S R, Koppers A A P, *et al.* 2007. The return of subducted continental crust in Samoan lavas[J]. *Nature*, 448(7154): 684~687.
- Jochum K P, Wilson S A, Abouchami W, *et al.* 2011. GSD-1G and MPI-DING reference glasses for in situ and bulk isotopic determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(2): 193~226.
- Kaczmarek K, Horn I, Nehrke G, *et al.* 2015. Simultaneous determination of  $\delta^{11}\text{B}$  and B/Ca ratio in marine biogenic carbonates at nanogram level[J]. *Chemical Geology*, 392: 32~42.
- Kasemann S, Meixner A, Rocholl A, *et al.* 2001. Boron and oxygen isotope composition of certified reference materials NIST SRM 610/612 and reference materials JB-2 and JR-2[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2~3): 405~416.
- Krombel K E and Wiedenbeck M E. 1988. Isotopic composition of cosmic-ray boron and nitrogen[J]. *Astrophysical Journal*, 328: 940~953.
- Lemarchand E, Schott J and Gaillardet J. 2007. How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 260(1~2): 1~296.
- Le Roux P J, Shirey S B, Benton L, *et al.* 2004. In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition ( $\delta^{11}\text{B}$ ) at the nanogram level[J]. *Chemical Geology*, 203(1~2): 1~138.
- Li H Q, Jian Q L, Shu G Z, *et al.* 2019. Chemical and boron isotopic compositions of tourmaline in the Longtoushan hydrothermal gold deposit, Guangxi, China: Implications for gold mineralization[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 38(2): 277~291.
- Lin Jie. 2017. Accurate Analysis of Lithium Isotopic Ratios in Geological Samples with High Precision[D]. China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Lin L, Hu Z, Yang L, *et al.* 2014. Determination of boron isotope compositions of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS using newly designed high sensitivity skimmer and sample cones [J]. *Chemical Geology*, 386: 22~30.
- Liu M C, Nittler L R, Conel M O D, *et al.* 2010. Lithium-beryllium-boron isotopic compositions in meteoritic hibonite: Implications for origin of  $^{10}\text{Be}$  and early solar system irradiation[J]. *Astrophysical Journal Letters*, 719(1): L99.
- Lü Z, Bucher K, Zhang L, *et al.* 2012. The Habutengsu metapelites and metagreywackes in western Tianshan, China: Metamorphic evolution and tectonic implications[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(9): 907~926.
- Marschall H R and Foster G. 2018. *Boron Isotopes*[M]. Switzerland: Springer International Publishing AG, 217~247.
- Marschall H R and Jiang S Y. 2011. Tourmaline isotopes: No element left behind[J]. *Elements*, 7(5): 313~319.
- Martin C, Ponzevera E and Harlow G. 2015. In situ Lithium and Boron isotope determinations in mica, pyroxene, and serpentine by LA-MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 412: 107~116.
- Meyer C, Wunder B, Meixner A, *et al.* 2008. Boron-isotope fractionation between tourmaline and fluid: An experimental reinvestigation[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(2): 259~267.
- Millot R, Guerrot C and Vigier N. 2004. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 153~159.
- Mottl M J and Holland H D. 1978. Chemical exchange during hydrother-

- mal alteration of basalt by seawater-I. Experimental results for major and minor components of seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8): 1 103 ~ 1 115.
- Palmer M R, Pearson P N and Cobb S J. 1998. Reconstructing past ocean pH-depth profiles[J]. *Science*, 282(5393): 1 468 ~ 1 471.
- Palmer M R and Swihart G H. 2002. Boron isotope geochemistry: An overview[J]. *Mineralogical Society of America*, 33: 709 ~ 744.
- Pelejero C, Calvo E, McCulloch M T, *et al.* 2005. Preindustrial to modern interdecadal variability in coral reef pH [ J ]. *Science*, 309 (5744): 2 204 ~ 2 207.
- Rosner M and Meixner A. 2004. Boron isotopic composition and concentration of ten geological reference materials [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(3): 431 ~ 441.
- Sanchez-Valle C, Reynard B, Daniel I, *et al.* 2005. Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: new insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17): 4 301 ~ 4 313.
- Sievers N E, Menold C A, Grove M, *et al.* 2017. White mica trace element and boron isotope evidence for distinctive infiltration events during exhumation of deeply subducted continental crust [ J ]. *International Geology Review*, 59(5 ~ 6): 621 ~ 638.
- Sun D, Ma R, McLeod C W, *et al.* 2000. Determination of boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect [ J ]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(3): 257 ~ 261.
- Tiepolo M, Bouman C, Vannucci R, *et al.* 2006. Laser ablation multicollector ICPMS determination of  $\delta^{11}\text{B}$  in geological samples [ J ]. *Applied Geochemistry*, 21(5): 788 ~ 801.
- Tonarini S, Pennisi M, Adorni-Braccesi A, *et al.* 2003. Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials [ J ]. *Geostandards Newsletter*, 27(1): 21 ~ 39.
- Wei H Z, Jiang S Y, Hemming N G, *et al.* 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 [ J ]. *Talanta*, 123(4): 151 ~ 160.
- Wei G, Mcculloch M T, Mortimer G, *et al.* 2009. Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8): 2 332 ~ 2 346.
- Wunder B, Meixner A, Romer R L, *et al.* 2005. The geochemical cycle of boron: Constraints from boron isotope partitioning experiments between mica and fluid [ J ]. *Lithos*, 84(3 ~ 4): 206 ~ 216.
- Xiao Jun, He Maoyong, Xiao Yingkai, *et al.* 2012. Advances in the application of boron isotope geochemistry [ J ]. *Marine Geology Frontiers*, 28(9): 24 ~ 37 (in Chinese with English abstract).
- Yang L. 2009. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review [ J ]. *Mass Spectrometry Reviews*, 28(6): 990 ~ 1 011.

### 附中文参考文献

- 侯可军, 李延河, 肖应凯, 等. 2010. LA-MC-ICP-MS 硼同位素微区原位测试技术 [ J ]. *科学通报*, 22: 47 ~ 53.
- 蔺洁. 2017. 地质样品中 Li 同位素高精度准确分析方法研究 [ D ]. 中国地质大学 ( 武汉 ).
- 肖军, 贺茂勇, 肖应凯, 等. 2012. 硼同位素地球化学应用研究进展 [ J ]. *海洋地质前沿*, 28(9): 24 ~ 37.