

激光探针硫同位素分析方法及应用

The laser microprobe sulfur isotope measurement and applications

杨宝菊^{1,2,3}, 曾志刚^{1,2}, 陈 帅^{1,2}, 殷学博^{1,2}, 王晓媛^{1,2}, 黄 鑫^{1,2,3}, 马 瑶^{1,2,3}, 荣坤波^{1,2,3}

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

中图分类号: P736.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2015)07-0124-06
doi: 10.11759/hyxx20130817001

硫同位素已被广泛应用于示踪火成岩、沉积物、热液和生物过程的研究中^[1]。在硫同位素的分析方法中, 传统的全岩分析方法应用广泛。但是硫化物矿床中矿物交互生长的特点, 使得矿物分离非常困难, 因此容易造成硫同位素分析结果均一化。为了取代复杂的矿物分离过程, 人们开始尝试各种原位分析技术。其中, 传统显微钻孔技术在早期得到了发展, 但是钻孔直径超过 1 mm^[2], 这使得该技术的空间分辨率不高。较低的空间分辨率不能准确描述矿物中记录了大量环境条件演化信息, 厚度仅几十微米的带状显微结构。随着微区原位分析技术的发展, 使得高空间分辨率的稳定同位素研究成为可能。

目前微区原位稳定同位素分析方法主要有两种, 一种是离子探针, 一种是激光探针。19 世纪 80 年代兴起的离子探针分析技术^[3-6], 空间分辨率可达到 2~30 μm, 但分析精度只有±1.0 ‰(1σ), 比传统分析方法低一个数量级。19 世纪 90 年代逐渐兴起的激光探针微区稳定同位素分析方法虽然分辨率没有离子探针高, 但是费用低, 分析精度可与传统方法相媲美, 因此被广泛应用于 C, O, S 等轻同位素的研究中。

尽管激光探针技术首先在碳酸盐的碳、氧同位素分析^[7-8]中得到应用, 但是具有高质量、可重复性分析特点的技术, 首先在硫同位素的研究中报道过^[9]。威斯康星大学^[10]和苏格兰大学研究和反应堆中心^[11]首先对这种技术进行了研究。两个实验室的测试结果都具有很高的空间分辨率(100~200 μm)和分析精度(0.2 ‰~0.5 ‰)。1992 年, 在塔斯马尼亚大学也开展了硫同位素的激光探针研究^[12]。

激光探针硫同位素分析方法有两种, 一种是 SO₂ 法, 一种是 SF₆ 法。Crowe 等 1990 年^[10]将 SO₂ 法应用于激光探针硫同位素的研究; Rumble 在 1990 年^[13]首次将 SF₆ 法应用于激光探针硫同位素的研究。激光探针 SO₂ 法精度高达 0.15 ‰(1σ), 但空间分辨率不及离子探针, 也会有同位素分馏效应^[10-11, 14]。Rumble 等通过激光探针 SF₆ 法, 对若干硫化物进行了硫同位素分析, 获得了与传统全岩方法类似精度和准确度的分析结果。与传统全岩 SF₆ 法相比, 激光探针 SF₆ 法的速度大大加快; 与激光探针 SO₂ 法相比, 激光探针 SF₆ 法不会产生同位素分馏^[15]。

1 工作原理及实验装置

激光探针的工作原理是: 激光探针与传统气体质谱计连用, 利用高能量的激光对样品加热使其熔融形成气体, 经纯化后将气体送入质谱计分析其同位素组成。该方法与传统方法的不同在于激光加热技术以及样品的放置。

目前国际上最主要的激光探针有 CO₂, Nd : YAG(镀钕钇铝石榴石)和 KrF 激发式三种。所有激光探针均由激光器、样品装置及所需的真空处理系统组

收稿日期: 2013-08-17; 修回日期: 2013-12-02
基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2013CB429700); 国家大洋重大专项课题(DY125-11-R-05, DY125-12-R-02); 山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ200913); 国家自然科学基金项目(40830849, 40976027)
作者简介: 杨宝菊(1986-), 女, 山东淄博人, 博士研究生, 主要从事海洋地球化学研究。电话: 15908961935, E-mail: haichenxiang@163.com; 曾志刚, 通信作者, E-mail: zgzheng@ms.qdio.ac.cn

成, 主要差别是激光器和样品装置。肖益林等也详细描述了三种激光探针装置的结构和优缺点^[16]。

Nd : YAG 激光探针质谱计主要由四部分组成: Nd : YAG 激光探针、经改装的偏光/反光显微镜、

低温提取及分离系统、气体同位素质谱计(图 1)。KrF 和 CO₂ 激光系统也由四部分组成: 激光器、真空管路、供气体系纯化的气相色谱计(GC)和质谱计(图 2)。

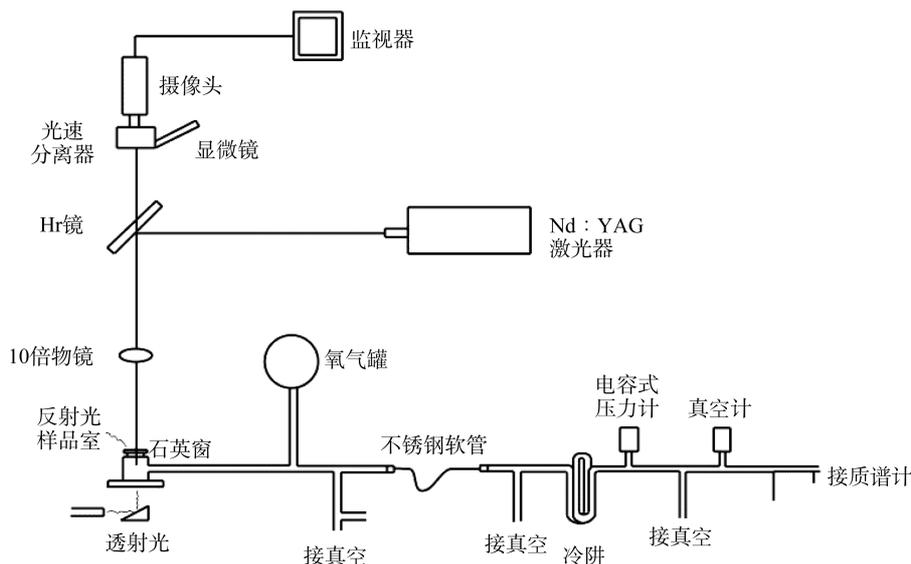


图 1 Nd : YAG 激光探针系统结构示意图(据文献[10], 有修改)

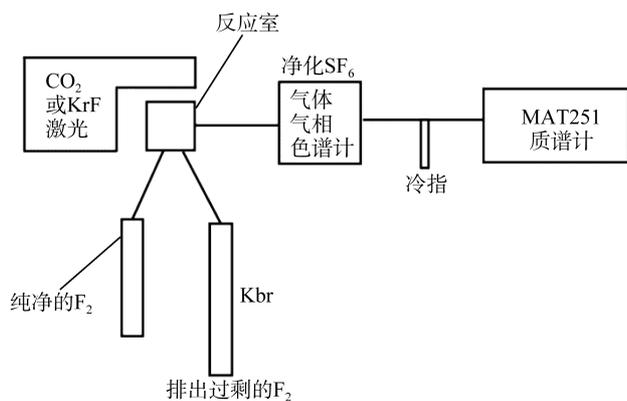


图 2 KrF 激光探针系统结构示意图(据文献[17], 有修改)

2 分析过程

原位分析时根据不同探针系统对不同样品气体的测试需求量, 磨制不同的光薄片。激光探针 SO₂ 法, 一般需要将样品磨成 150~300 μm 厚, 横截面 <10 cm² 的光薄片^[9]; 激光探针 SF₆ 法, 工作气体 SF₆ 的测试需求量不小于 1 μmol, 因此一般会在样品上剥蚀 600 μm 厚, 600 μm×800 μm 的激光坑^[17]。光薄片可一面抛光方便镜下观察显微结构及矿物交生情况。将光薄片分别放入去离子水和丙酮中, 用超声波清洗, 然后在 110℃ 的烘箱中烘干 12 h。

首先在样品上选取要进行激光熔样的点, 然后用激光对该点剥蚀 1~3 s。产生的 SO₂ 和过剩的 O₂ 气体被引入自动纯净系统。分别将水和 SO₂ 放入 -100℃ 和 -190℃ 的冷阱中冷冻 7.5 min。在冷冻期间, O₂ 以及其他非压缩气体将从冷阱中抽走。然后 SO₂ 被低温转移到质谱计中进行分析。对样品气体的捕获和分析都是自动进行的。整个过程从熔样到分析只需要 30~40 min, 而实验操作员只需要在整个实验过程前 5 min 进行操作即可^[9]。

在对 SO₂ 气体分析之前, 首先要将 SO₂ 气体从 O₂ 中分离出来。分离 SO₂ 有两种不同的技术: (1) 在冷阱中静态冷冻 SO₂, 然后抽走过剩的 O₂ (静态收集); (2) SO₂ 在冷阱中冷冻过程中缓慢吹走 O₂ (动态收集)。第一种方法只能收集到 60%~70% 的 SO₂。而第二种方法能够收集到 90%~95% 的 SO₂^[9]。

激光探针 SF₆ 法分析过程较为复杂, 每一次进行激光熔样之前, 都要先向样品室通入 2 000 Pa 氟化剂 (F₂) 10 min, 重复 3 次。然后将激光能量调至 7~13 J/cm², 激光以 2 000~10 000 次/s 的激发速度在样品上进行剥蚀 10~20 s, 即可得到足够的 SF₆ 气体 (1 μmol)。将产生的 SF₆ 气体压缩通入液氮冷阱中。转移 SF₆ 气体的速度要足够快, 防止光化学作用导致同位素分馏。对样品彻底的氟化之后, 将过剩的 F₂ 与 KBr

反应,从而消除 F_2 。然后将液氮冷阱中的工作气体 SF_6 与反应过程中产生的杂质气体 C-O-F-S 一同导入气相色谱计(GC),将工作气体 SF_6 与杂质气体自动分离,从而达到纯化的目的。最后将 SF_6 气体通过冷指输入质谱计进行测试。

3 分析精度和再现性

传统的硫同位素分析方法有 SO_2 法和 SF_6 法。这两种方法都要挑选单矿物,费时费力,同时样品量也较大。 SO_2 法测试流程简单,应用广泛。但是该方法存在两个明显的缺陷:一是由于 SO_2 气体粘滞性较强,容易粘在仪器内壁上造成记忆效应,使测试结果均一化;二是由于氧有三个同位素(^{16}O , ^{17}O , ^{18}O),会对硫同位素测试结果造成干扰^[18]。 SO_2 法的分析精度在 $\pm 2\%$ 左右,分析误差较大。随着硫同位素测试技术的研究, SF_6 法应运而生。Rees^[18]对 SO_2 法和 SF_6 法进行了对比分析,丁梯平等^[19]也首先在国内建立了一套 SF_6 法分析设备。虽然 SF_6 法的测试流程相对复杂,但是一方面由于 F 只有一个同位素(^{19}F),不存在 F 对硫同位素测试的干扰,另一方面 SF_6 对仪器内壁的粘滞性小,记忆效应可忽略不计。以上优点使得 SF_6 法的灵敏度好,分析精度比 SO_2 法提高一倍。丁梯平等对 10 组硫化物样品进行了测试, $\delta^{33}S$ 和 $\delta^{34}S$ 的分析精度都高于 0.08% ^[19]。

随着人们对硫同位素的深入研究,微区原位同位素分析成为当今硫同位素研究的前沿领域。激光探针 SF_6 法的应用,解决了原位分析的问题,同时也继承了传统 SF_6 法分析技术的优点,分析精度可以与之相当。最早 Rumble 等^[15]对黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物粉末样品的 $\delta^{33}S_{CDT}$ 和 $\delta^{34}S_{CDT}$ 进行重复分析,分析精度都在 $0.1\% \sim 0.2\%$ 之间;不同实验室之间对比分析,准确度在 $0.1\% \sim 0.8\%$ 之间。为了验证原位分析的精确度,Rumble 等^[15]在均一的硫化物上进行原位分析的同时也进行了肩并肩的显微钻孔分析,结果显示两种方法的测试结果非常一致。Hu 等^[17]在 Rumble 的研究基础之上,分别利用 KrF 激光器对硫化物样品进行了原位的 $\delta^{33}S_{CDT}$ 和 $\delta^{34}S_{CDT}$ 分析,同时在测试分析的激光坑附近也进行了肩并肩的显微钻孔取样,粉末样品用 CO_2 激光器进行分析。两种激光器的分析精度都在 0.2% (1σ) 之内,说明激光探针 SF_6 法的分析精度较好。Ono 等^[20]利用同位素比值监测气相色谱质谱计(irm-GCMS),使用 SF_6 技术对硫的四个稳定同位素进行了测定。为

了保证测试结果的精确性和准确度,原位测试的同时与传统的测试方法进行了交叉对比。对 ^{33}S 和 ^{36}S 的分析精度分别为 0.1% 和 0.5% (2σ)。

激光探针硫同位素的分析技术,不仅可以进行原位分析,也可以对粉末样品进行分析。由于 KrF 激光器能量太高,会造成粉末样品的飞溅,因此对粉末样品的测试多采用 CO_2 激光器。在利用激光探针进行原位分析时,为了检验测试技术的再现性,利用 CO_2 激光系统对硫化物的粉末标样进行了大量重复性的测试。

Rumble 等^[15]对相同的硫化物粉末样品进行了两次激光探针分析。第一次分析得到的工作气体 SF_6 没有经过纯化,直接通入质谱计测试,结果显示 $\delta^{33}S_{CDT}$ 和 $\delta^{34}S_{CDT}$ 的分析精度为 $0.1\% \sim 0.2\%$ 。之后 Rumble 又对同样的样品进行了第二次测试,与第一次不同的是对分析得到的工作气体 SF_6 进行了气相色谱纯化后再通入质谱测试,结果显示 $\delta^{33}S$ 和 $\delta^{34}S$ 的分析精度分别高达 0.05% 和 0.09% 。重复测试的结果说明分析精度很大程度上受到了激光氟化反应的控制。

为了检验激光探针 SF_6 法测试结果重复性的好坏,Rumble^[15]也对不同实验室之间分别利用激光探针 SF_6 法和传统 SO_2 法对相同的硫化物标准样品的测试结果进行了对比分析。结果显示几家实验室激光探针 SF_6 法的测试精度都在 0.1% 左右,但是其中一个实验室的测试结果显示激光探针 SF_6 法和传统 SO_2 法的测试结果不一致,差别将近 0.8% 。造成两种方法测试结果不一致的原因可能很多,如传统方法的测试精度不够高,或者样品同位素可能不均一等。因此还需要加强传统方法与激光探针方法的对比,以提高激光探针方法的准确度。

4 存在的问题

激光探针 SO_2 法也继承了传统 SO_2 法中 O 同位素干扰的问题,因此测试结果必须要校正。已经有很多作者研究过不同矿物的校正系数。不仅不同矿物之间校正系数不同,相同矿物不同实验室间的校正系数也不尽相同。Huston 等^[9]在实验中将原始数据转化为真实 $\delta^{34}S$ 值,校正系数为 $0.19\% \sim 6.75\%$ 。该校正系数比 Crowe 等^[10]以及 Kelley 和 Fallick^[11]的校正系数要大。实验分析说明,很有可能是激光能量, SO_2 收集方法的不同导致不同实验室间校正系数的不同。其中激光能量和类型的不同是导致不同实验室校正系数不同的主要原因,另外样品的抛光质量

也会影响校正系数。

激光探针 SF₆ 法由于 F 只有一个同位素, 因此测试结果基本不需要校正, 但是该方法分析过程较为复杂, 测试步骤极为精细, 影响测试结果的因素较多。首先, 岩石薄片某些矿物, 如碱性长石、方解石、黏土矿物等易与 F₂ 发生自动氟化反应, 产生 HF 和 O₂。这些气体在硫化物被激光剥蚀的同时, 会形成 SOF₂、SO₂F₂ 等气体混杂在 SF₆ 气体中, 多余的硫会造成同位素分馏从而影响测试结果。对于这类矿物可以通过重复氟化的方式进行排除, 但是实验证明榴辉岩样品不适合进行原位氟化分析^[15, 17]。

激光探针在进行原位熔样时由于激光系统能量的不同会产生不同的同位素分馏效应。CO₂ 和 Nd:YAG 激光探针在进行激光熔样时会产生类似火山口的熔样坑, 在“火山口”周围, 硫出现了不同程度的扩散和亏损, 而在远离小坑的地方没有成分和结构的变化。硫的亏损可能会造成同位素分馏, 最终影响测试结果^[10]。研究表明, 激发式 KrF 激光探针在熔样时没有产生明显的“火山口”, 也没有造成明显的同位素分馏^[17]。

5 发展及应用

Crowe 等^[10]1990 年首次对激光探针 SO₂ 法的测试系统稳定性进行了评估, 对测试过程中激光熔样产生的硫同位素分馏问题进行了探讨, 对地质样品的测试证实了在 < 1 mm 尺度内硫同位素的不均一性, 并呈环带状展布的趋势。激光探针技术能够获得微区环境硫同位素的变化, 而这种信息是无法通过传统硫同位素测试方法获取的^[10]。

随着硫同位素测试技术的发展, Rumble^[13]首次将 SF₆ 法应用于激光探针硫同位素的研究。随后完成了激光氟化粉末样品的实验。为了进一步检验激光探针 SF₆ 法再现性的好坏, 分别利用传统方法和激光探针方法对粉末样品和光薄片样品进行了实验室内部和不同实验室之间的重复测试, 再现性较好, 另外也对影响测试结果的因素进行了总结^[15]。

随着对硫同位素的深入研究, 硫同位素的非质量相关分馏(³³S≠0)成为当今硫同位素研究的前沿领域。鉴于很多珍贵样品量少, 难以挑选单矿物, 因此对³³S 和³⁶S 高精度原位测量的分析技术成为研究硫同位素非质量相关分馏的必要手段。随着前人对激光探针 SF₆ 法的研究和完善^[17, 21], Hu^[17]利用 KrF 激光探针对于澳大利亚 Pilbara 克拉通北极地区的

太古代样品和南非 Lokamonna 建造的黑页岩样品中硫化物矿物进行了原位分析, 证实³³S 值存在异常(³³S≠0)。这个结果表明, 结合高精度和高空间分辨率的研究可以原位分析寄主矿物的硫同位素非质量相关的异常。

为了进一步降低原位测试所需要的样品量(1 μmol), Ono 等^[20]利用同位素比值监测气相色谱质谱计(irm-GCMS)SF₆ 技术对硫的四个稳定同位素进行了原位测定。该方法最大的优点就是极大的缩小了样品量, 纳摩尔级别(100~200 nmol)的样品量即可满足测试需求, 极大的提高了原位分析的空间分辨率。

Ono 等^[21]利用高精度的激光氟化技术分析了显生宙的沉积物以及国际标准物质的³³S 和³⁶S 值, 发现³³S 和³⁶S 都偏离了理想的同位素质量相关关系。该研究为硫同位素的生物化学循环过程提供新的思路, 并对海洋硫酸盐通量以及硫化物的沉积过程进行限制。研究中还发现显生宙样品的³³S 和³⁶S 的值与太古代岩石以及实验室光解作用过程测定的值不同。因此, 同位素质量相关分馏导致的小级别的非零³³S 和³⁶S 值与太古代岩石和星外物质中的非质量同位素分馏导致的³³S 和³⁶S 值可以通过高精度的激光探针 SF₆ 法进行区别。

近年来, 随着人们对激光探针技术的深入研究, 也出现了激光系统与 MC-ICP-MS 结合的新型全岩及原位硫同位素的分析技术^[22-24], 该技术使得激光探针技术系统因基体效应造成的仪器分析误差得到了改善。

激光探针稳定同位素分析技术在国内的发展起步较晚, 但也取得了较优异的成果。由中国地质科学院床产资源研究所的丁梯平研究员首先在国内进行了激光探针微区稳定同位素分析方法的研究, 研发配备了激光熔样 O、Si 同位素分析设备, 建立了激光探针 O、Si 分析方法。对 O、Si 同位素的分析精度为 0.2‰, 达到国际先进水平。同时研制了石英玻璃和锰铝榴石 O、Si 同位素分析标准物质。高建飞等在自主建设的激光熔蚀氧同位素设备的基础上, 对石英标样、石英玻璃、天然石榴子石等进行了颗粒样品和原位激光探针分析的初步尝试, 并获得了有意义的分析结果^[25]。但是目前国内对激光探针硫同位素的研究尚属于空白。

6 结语

传统硫同位素分析方法具有操作简单、数据稳

定的特点。但其用量大(约 10 mg), 不具备“原位”分析的功能。矿物交互生长的特点也使得单矿物分离非常困难, 样品处理复杂。微区原位同位素分析技术的发展使得高空间分辨率的稳定同位素研究成为可能。激光探针是硫同位素微区分析的重要手段。与传统方法相比, 具有样品用量少, 空间分辨率高, 可进行原位分析的特点。高精度、高空间分辨率的激光探针硫同位素分析技术的建立, 为深入研究矿物显微结构中硫同位素组成的变化、微区稳定同位素地质温度计、非质量同位素分馏效应等奠定了基础。

另外加强与完善激光探针系统与多种质谱系统的联用, 必会在分析精度、分辨率等方面有较好的提升。相信这一新的微区测试技术的发展一定会为硫以及其他同位素的微区测定提供强有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] Ohmoto H, Goldhaber M B. Sulfur and carbon isotopes. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[M]. New York: John Wiley, 1997: 517-611.
- [2] Prezbindowski D. Microsampling Technique for Stable Isotopic Analyses of Carbonates[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1980, 50(2): 643-644.
- [3] Chaussidon M, Lorand J P. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariege (North-Eastern Pyrenees, France): An ion microprobe study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2835-2846.
- [4] Deloule E, Allegre C J, Doe B R. Lead and Sulfur Isotope Microstratigraphy in Galena Crystals from Mississippi Valley-Type Deposits[J]. *Economic Geology*, 1986, 81(6): 1307-1321.
- [5] Mckibben M A, Eldridge C S. Sulfur Isotopic Variations among Minerals and Aqueous Species in the Salton-Sea Geothermal System: a Shrimp Ion Microprobe and Conventional Study of Active Ore Genesis in a Sediment-Hosted Environment[J]. *American Journal of Science*, 1989, 289(6): 661-707.
- [6] Valley J W, Graham C M. Ion Microprobe Analysis of Oxygen Isotope Ratios in Granulite Facies Magnetites: Diffusive Exchange as a Guide to Cooling History[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 109(1): 38-52.
- [7] Franchi I A, Wright I P, Gibson E K, et al. The Laser Microprobe: a Technique for Extracting Carbon, Nitrogen, and Oxygen from Solid Samples for Isotopic Measurements[J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 1986, 91(B4): D514-D524.
- [8] Jones L M, Taylor A R, Winter D L, et al. The use of the laser microprobe for sample preparation in stable isotope mass spectrometry[J]. *Terra Cognita*, 1987, 6: 263(Abstract).
- [9] Huston D L, Power M, Gemmell J B, et al. Design, calibration and geological application of the first operational Australian laser ablation sulphur isotope microprobe[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1995, 42(6): 549-555.
- [10] Crowe D E, Valley J W, Baker K L. Micro-analysis of sulfur-isotope ratios and zonation by laser microprobe [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(7): 2075-2092.
- [11] Kelley S P, Fallick A E. High precision spatially resolved analysis of $\delta^{34}\text{S}$ in sulphides using a laser extraction technique[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 883-888.
- [12] Huston D L, Power M, Large R R. Laser ablation sulphur isotope analysis at the University of Tasmania—preliminary results from a new technique with research and exploration applications[J]. *Geological Survey of Tasmania Bulletin*, 1992, 70: 93-95.
- [13] Rumble D, Palin J M, Hoering T C. Laser fluorination sulfide minerals[J]. *Washington Yearbk: Camegie Inst*, 1990, 91: 30-34.
- [14] Fallick A E, McConville P, Boyce A J, et al. Laser microprobe stable isotope measurements on geological materials: Some experimental considerations (with special reference to $\delta^{34}\text{S}$ in sulphides)[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1992, 101(1-2): 53-61.
- [15] Rumble D, Hoering T C, Palin J M. Preparation of SF_6 for sulfur isotope analysis by laser heating sulfide minerals in the presence of F_2 gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(18): 4499-4512.
- [16] 肖益林, 郑永飞. 激光探针: 稳定同位素分析的新式

- “武器” : 不同类型激光探针的分析流程与优缺点比较[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(04): 22-26.
- [17] Hu G, Rumble D, Wang P-l. An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(17): 3101-3118.
- [18] Rees C E. Sulphur isotope measurements using SO₂ and SF₆[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(4): 383-389.
- [19] 地质矿产部矿床地质研究所同位素地质研究室. 稳定同位素分析方法研究进展[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1992: 9-25.
- [20] Ono S, Wing B, Rumble D, et al. High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(1-2): 30-39.
- [21] Ono S, Wing B, Johnston D, et al. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(9): 2238-2252.
- [22] Ridley W, Pribil M, Koenig A, et al. Advances in the measurement of sulfur isotopes using laser ablation MC-ICP-MS[C]//AGU. AGU Spring Meeting Abstracts (1).USA: AGU, 2008: 3.
- [23] Craddock P R, Rouxel O J, Ball L A, et al. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2008, 253(3-4): 102-113.
- [24] Bühn B, Santos R V, Dardenne M A, et al. Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2012, 312-313(0): 163-176.
- [25] 高建飞, 丁梯平. 激光熔蚀微量氧同位素分析方法及其地质应用[J]. *地质论评*, 2008, 54(1): 139-144.

(本文编辑: 刘珊珊)