



Plume: LA-MC-ICP-MS微区同位素数据处理和可视化软件

胡远¹, 胡兆初^{1*}, 张文^{1*}, 汪在聪¹, 曾显丽¹, 冯彦同², 贺俊辉¹

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 地质过程与成矿预测全国重点实验室, 武汉 430074

2. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃省西部矿产资源重点实验室, 兰州 730000

* 通讯作者, E-mail: zchu@vip.sina.com(胡兆初), tuyaken@hotmail.com(张文)

收稿日期: 2025-05-13; 收修改稿日期: 2025-08-30; 接受日期: 2025-09-10; 网络版发表日期: 2025-10-20

国家重点研发计划项目(2024YFF0808200)、国家自然科学基金项目(42330104、42473035)、湖北省自然科学基金项目(2025AFA005)和地质过程与成矿预测全国重点实验室专项经费项目(MSFGPMR04、MSFGPMR08)资助

摘要 激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)可以直接测定地质样品中微米尺度上同位素组成的微小变化。但是分析复杂矿物的同位素组成时, 来自样品自身的质谱干扰和分析过程中的同位素质量分馏需要被精准校正。对于LA-MC-ICP-MS实验室, 缺乏数据处理和可视化的专业软件成为了一个新的挑战。仪器的快速发展与微区分析技术的创新更需要专业数据处理软件完成复杂的校正流程并提升分析效率, 例如微区原位等时线定年技术和线性回归校正技术。针对LA-MC-ICP-MS同位素数据处理需求, 本文自主研发了免费软件Plume。该软件集成了基线校正、信号选择与积分、质谱干扰校正、同位素分馏校正、不确定度传递、 δ 值计算及实时数据处理等功能。支持LA-(MC)-ICP-MS/MS最新等时线定年, 涵盖同位素/元素比值校正、等时线绘图及多模型年龄计算。特别开发的线性回归计算单元, 可专业处理低信噪比或高空间分辨率分析数据。这些创新功能拓展了LA-MC-ICP-MS技术的应用范围, 并通过批量处理显著提升工作效率。

关键词 LA-MC-ICP-MS, 同位素分析, 数据处理, 软件, Rb-Sr等时线定年, 高空间分辨率分析

1 引言

激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)作为一种先进的微区同位素分析技术(Russo等, 2013; Zhang和Hu, 2020; Craig等, 2021), 已经被成功应用于超过20种元素的同位素比值测定。得益于最新的飞秒激光技术的热效应抑制与均匀气溶胶颗粒产物, 高精度的微区金属稳定同位素分析技术已经被广

泛建立, 包括铁、铜、钙、锌、钛、铅、钡、锡等(Lazarov和Horn, 2015; Oeser等, 2015; Huang等, 2022; Zhang等, 2022; Lu等, 2024)。

当前LA-MC-ICP-MS技术仍面临质谱干扰校正与仪器质量分馏校正等技术瓶颈, 需通过复杂数学校正才能获得准确的结果(Yang等, 2018; Zhang和Hu, 2020; Lu等, 2024)。此外, 当考虑干扰同位素的质量分馏行为时, 质谱干扰校正复杂度倍增。以锆石Hf同位素

中文引用格式: 胡远, 胡兆初, 张文, 汪在聪, 曾显丽, 冯彦同, 贺俊辉. 2025. Plume: LA-MC-ICP-MS微区同位素数据处理和可视化软件. 中国科学: 地球科学, 55(11): 3743–3754, doi: [10.1360/N072025-0206](https://doi.org/10.1360/N072025-0206)

英文引用格式: Hu Y, Hu Z, Zhang W, Wang Z, Zeng X, Feng Y, He J. 2025. Plume: A freeware to visualize and process LA-MC-ICP-MS data for *in situ* isotope analysis. Science China Earth Sciences, 68(11): 3605–3616, <https://doi.org/10.1007/s11430-025-1699-3>

比值分析为例, ^{176}Yb 对 ^{176}Hf 的干扰校正必须同步计算 ^{176}Yb 与 ^{173}Yb 之间的质量分馏(Hu等, 2012; Fisher等, 2014; Gu等, 2019). 因此, 研发专业数据处理软件对于提升校正流程效率与准确度具有重要的意义.

此外, LA-MC-ICP-MS的创新技术也在不断发展. 同位素比值的计算方法已由传统的逐点法(point-by-point)发展到同位素信号的线性回归方法. 研究表明, 利用高频激光剥蚀获取峰值信号, 并结合线性回归方法, 可以提高低信噪比(SNR)的分析精度(Fietzke等, 2008; 冯彦同等, 2022; Li等, 2023). 该技术实现了高空间分辨率同位素分析(5~10 μm). 此外, LA-(MC)-ICP-MS微区原位等时线定年技术快速发展, 在地质研究中取得了广泛应用. 比如云母Rb-Sr等时线定年(Craig等, 2021; Dauphas等, 2022)、石榴石和磷灰石Lu-Hf定年(Simpson等, 2021; Wu等, 2023)和辉钼矿Re-Os定年(Hogmalm等, 2019)等. 这些技术需要使用不同的外部标准同时计算样品的Sr同位素比值(或者Hf、Os同位素比值)和相应的Rb/Sr元素比值(或Lu/Hf、Re/Os比值).

缺乏合适的软件来满足不断增长的需求是LA-MC-ICP-MS面临的挑战之一, 例如处理复杂的计算和大型数据集, 以及快速更新以响应技术进步. 目前, 商业数据处理软件主要聚焦于LA-ICP-MS的元素定量分析和U-Pb定年, 如ICPDataCal和Iolite(Liu等, 2010; Patton等, 2011). 此外, 已经有超过40多个LA-ICP-MS成像的软件被开发(Weiskirchen等, 2019). 然而, 只有少数研究小组发布了免费软件或R语言代码来满足LA-MC-ICP-MS的部分需求. 例如, Iolite和ICPDataCal可以处理Hf和Sr同位素数据, 但它们都是付费软件. IsoFishR仅提供Sr同位素比值的数据处理功能(Willmes等, 2018). Iso-Compass虽然专门用于LA-MC-ICP-MS同位素比值分析, 包括放射性成因同位素和稳定同位

素, 但是缺乏等时线定年数据处理功能(Zhang等, 2020). 此外, 数学软件LASr可以处理LA-MC-ICP-MS的原位Rb-Sr等时线定年数据, 但不适合常规同位素分析(Dauphas等, 2022).

针对这些局限性, 本研究用C#语言开发了LA-MC-ICP-MS专业数据处理软件“Plume”. Plume不仅提供了传统的同位素数据处理功能(包括放射性成因同位素和金属稳定同位素), 还包括最新的等时线定年工作流程和同位素比值线性回归数据处理功能. 来自商用MC-ICP-MS仪器的原始数据可以直接导入Plume并通过直观可视化的界面进行批量处理. 该软件可以安装在仪器的计算机上, 通过监控数据生成文件夹实现数据实时处理. 用户能够立即观察到每个分析点的最终结果, 该交互设计使地质学家对样品科学判定的准确性和工作效率等方面得到显著提升.

2 实验部分

2.1 数据分析工作流程

Plume可以安装在仪器自带的电脑或个人电脑上. 用户在“www.plumekit.com”网站提交用户信息后, 可下载软件, 并免费使用. 在开始数据处理前, 用户首先创建一种同位素校正方法, 该方法可以保存和共享, 其他用户直接查看该方法的参数, 提高数据校正过程的透明度.

Plume的工作流程如图1所示. 来自商业MC-ICP-MS仪器(包括Neptune Plus、Neoma和Nu系列)和四极杆型ICP-MS/MS(例如安捷伦8900)的原始数据可以被直接读取. 原始信号通过时间分辨信号曲线的可视化方式展示, 并通过算法实现背景信号和激光剥蚀信号的自动识别.

针对不同的同位素, 需要设计不同的质谱干扰和

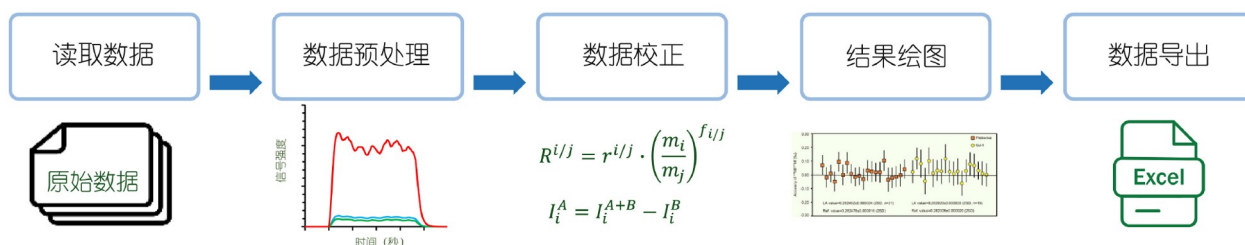


图1 Plume软件可视化和处理LA-MC-ICP-MS原始数据的工作流程

质量分馏校正方案. 常见的微区分析同位素校正策略可参考Zhang和Hu(2020)综述论文. 校正方案自动运行, 实现对大数据集的批量化处理.

Plume通过可视化功能展示处理后的数据, 实现数据质量评估. 对标准物质的重复测量结果利用可视化方式呈现, 包括数学统计方法计算后的平均值、标准偏差以及参考值的偏差.

数据质量验证工作完成后, 使用预先配置的报告模板将批处理数据导出为Excel文件. 如果一个分析序列的信号和同位素比值稳定, 数百个样本的数据处理可在几分钟内自动完成, 包括从原始仪器文件到Excel报告. 如果存在包裹体或表面裂隙导致样品的同位素比值出现异常, 用户需要手动调整信号积分区间, 会延长数据处理时间.

2.2 软件主要功能

2.2.1 可视化功能

Plume具备强大的数据可视化功能. 如图2所示, 当原始数据导入Plume系统后, 会以时间-信号曲线形式呈现, 并自动识别背景信号区与样品信号区. 然而, 自然样品中元素或同位素常存在分布不均现象, 其信号或同位素比值在激光剥蚀过程中会产生显著波动. 图2a展示了通过LA-ICP-MS/MS进行云母Rb-Sr定年分析的实例. 可以明显观察到 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在单点分析过程中呈现震荡, 这是由于样品中微小包裹体或Rb和Sr元素分布不均匀. 可视化图像清晰呈现了元素扰动特征, 有助于准确选择有效分析区域并规避干扰信号区.

2.2.2 同位素比值线性回归校正策略

图2b展示了使用 $8\mu\text{m}$ 小束斑进行硫同位素分析的典型案例. 传统小束斑技术无法提供足够的S同位素信号(图2b-1). 冯彦同等(2022)通过高频剥蚀与短时间剥蚀相结合的技术方案, 在 $8\mu\text{m}$ 光斑下获得信号增强后的峰型信号. 但传统逐点计算方法(图2b-2)计算峰型信号时会导致 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比值波动, 导致较大的不确定度. 然而将原始信号以 ^{32}S 信号为横坐标、 ^{34}S 信号为纵坐标进行重构时, 发现数据点呈明显线性相关, 其回归直线的斜率即同位素比值. 线性回归算法对峰形信号或低信噪比数据具有更好的稳健性. 后续章节将详细论述该技术在高空间分辨率同位素分析中的优势. 需要

特别指出的是, Plume是目前首款实现此项数据处理功能的专业软件.

2.2.3 批处理功能

样品信号选择后, Plume根据预设的校正方法文件自动完成全部数据校正流程. 软件对批量处理文件数量不作限制, 但实际处理速率取决于所采用校正公式的复杂性. 以放射性同位素分析为例(如Sr、Nd、Hf), 由于需要对Rb-Sr、Sm-Nd、Lu-Hf等同量异位素质谱干扰进行多级校正, 这类数据的处理复杂度较高, 在常规计算机配置下批处理容量为300~500个文件. 对于无需干扰校正的同位素体系(如Li、B、S、Si、Mg、Fe、Cu), 数据处理算法简单, 软件可同步处理>500个文件.

2.2.4 实时数据处理

Plume提供实用的实时数据处理功能. 通过实时监控仪器数据存储路径, 软件可在质谱仪生成数据的同时完成在线数据处理. 科研人员完成测定后, 可即时获得校正后的同位素组成. 该功能加强了研究人员对样品地球化学特征的理解, 为后续实验规划提供即时的数据支持. 需要特别指出的是, 此创新功能在当前主流商业软件中尚未实现.

2.3 仪器分析

2.3.1 LA-ICP-MS/MS和LA-MC-ICP-MS/MS的微区原位Rb-Sr定年

激光剥蚀微区原位Rb-Sr等时线定年技术近年来备受关注. 当前该领域主要采用安捷伦8800/8900系列质谱仪(Zack和Hogmalm, 2016; Tillberg等, 2020). 赛默飞世尔公司推出的Neoma系列MC-ICP-MS/MS搭载了碰撞/反应池(CRC)系统, 并成功建立了天然云母样品原位Rb-Sr定年新方法(Dauphas等, 2022). 针对上述技术发展现状, Plume集成了安捷伦8800/8900与Neoma仪器的原始数据解析模块, 实现了从数据采集到年龄校正的全流程数据处理功能. 本研究利用Plume软件处理了安捷伦8900与Neoma仪器的Rb-Sr定年数据, 各仪器的关键实验参数如下.

(1) LA-ICP-MS/MS微区原位Rb-Sr定年: 黑云母Rb-Sr定年实验在中国地质大学(武汉)地质过程与成矿预测国家重点实验室完成, 采用安捷伦8900 ICP-

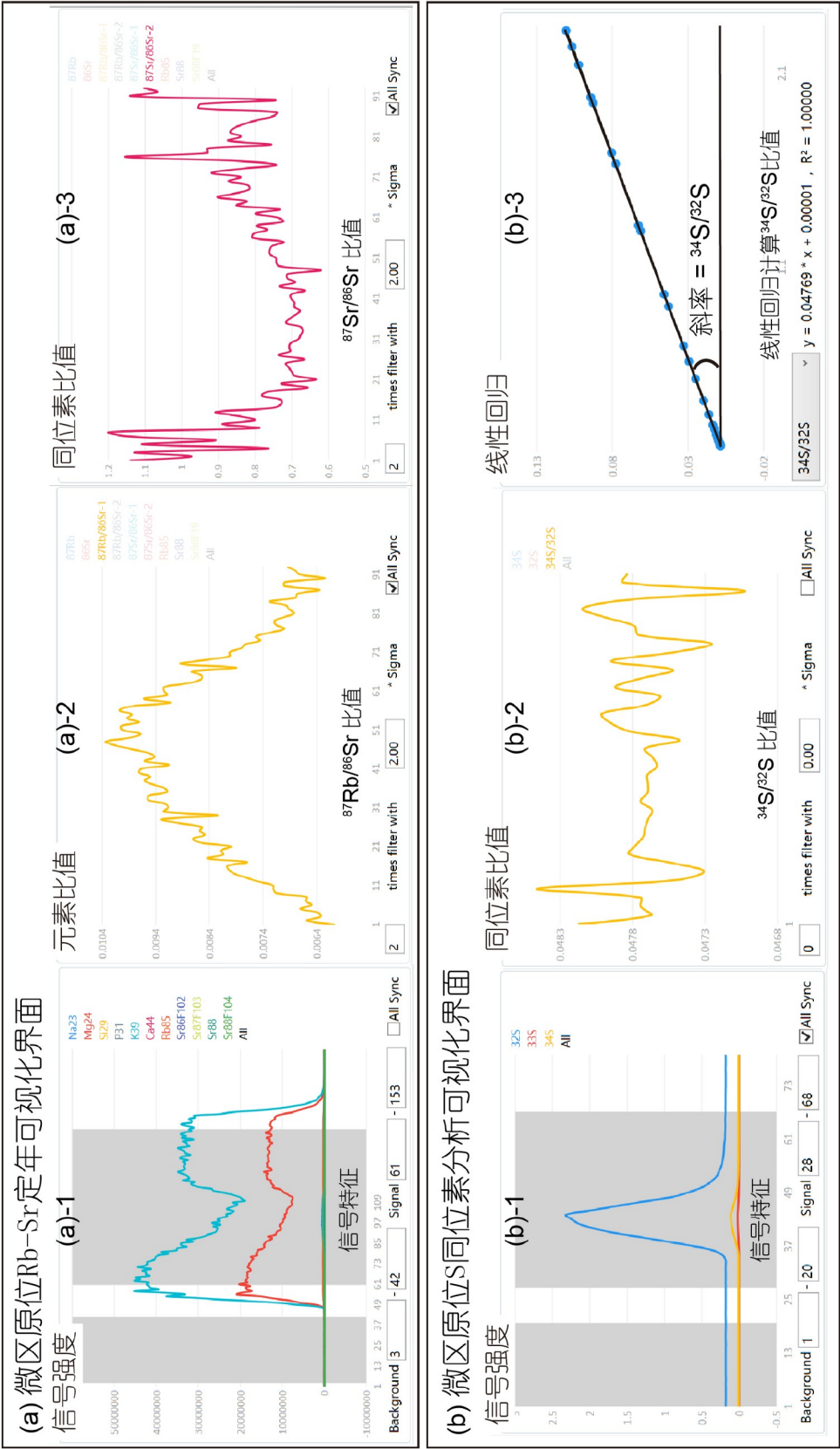


图 2 原位Rb-Sr测年(a)和S同位素测量结合线性回归(b)的可视化界面

MS/MS(日本安捷伦科技)联用193nm激光剥蚀系统(GeoLas HD, 美国相干公司). 该质谱仪配备预过滤系统和CRC, 其中预过滤系统可有效筛除Rb和Sr质量数外的干扰离子. 在碰撞反应池中通入N₂O反应气, 通过诱导Sr⁺氧化生成SrO⁺(*m/z* 103~109)同时保持Rb⁺(*m/z* 85和87)稳定, 实现在高Rb/Sr比样品中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值的精确测定. 实验采用氦气作为载气提升气溶胶传输效率, 单点剥蚀参数设置为: 束斑直径60μm、脉冲频率10Hz、激光能量密度约8J/cm².

⁸⁷Rb/⁸⁶Sr与⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的仪器质量分馏校正通过重复测定Mica-Mg-NP标准物质与NIST 610国际标样, 采用标准样品交叉法(SSB)进行质量分馏校正. 实验数据通过Plume软件进行处理. 为验证黑云母微区原位Rb-Sr定年的可靠性, 本研究选择K-Ar定年标样ZBH-25黑云母作为盲样进行方法验证(黄超等, 2023). 最终定年结果与等时线图解详见正文展示.

(2) LA-MC-ICP-MS/MS的微区原位Rb-Sr定年: 使用赛默飞世尔科技的Neoma型号MC-ICP-MS/MS联用美国New Wave Research公司NWR Femto^{UC}型号飞秒激光剥蚀系统. Neoma质谱仪配置了维恩过滤器(Wien filters)预过滤系统和CRC. 预过滤系统选择性过滤Rb-Sr质量数范围外的干扰离子; CRC中通入SF₆诱导Sr⁺发生氟化反应形成SrF⁺(*m/z* 103~109), 同时保持Rb⁺(*m/z* 85和87)不发生化学反应. 该组合方案解决了高Rb/Sr样品中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值的测定难题. Neoma实现Rb⁺与SrF⁺离子的静态同步接收, 信号通过法拉第杯和10¹¹Ω电阻的组合采集. 飞秒激光系统采用257nm波长的Yb:KGW激光放大器(脉宽300fs), 配合双体积剥蚀池(TV-2型)和氦气载气传输系统, 单点剥蚀参数设置为: 束斑直径60μm、脉冲频率10Hz、激光能量密度约2J/cm².

⁸⁷Rb/⁸⁶Sr和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的质量分馏通过交替测定Mica-Mg-NP和NIST 610, 结合SSB法进行校正, 数据处理使用Plume软件完成. 西扬子地块南部会理白钨矿矿床白云母样品Sch-14-2作为未知样品进行验证性分析. 同位素数据处理主界面如图3所示.

2.3.2 LA-MC-ICP-MS确定硫化物的δ³⁴S

实验在中国地质大学(武汉)地质过程与成矿预测国家重点实验室完成, 采用赛默飞世尔公司Neptune Plus多接收电感耦合等离子体质谱联用美国New

Wave Research公司NWR Femto^{UC}飞秒激光系统. 质谱仪配置9个10¹¹Ω高阻和法拉第杯, 以静态模式同步采集³²S、³³S和³⁴S信号(对应L4-C-L2杯结构). 4mL/min的氮气被注入到中心管, 抑制多原子离子干扰. 测试在中分辨率模式下完成(分辨率>5000, 以5%~95%峰宽定义). 激光系统采用氦气作为剥蚀池载气, 池后与氩气辅助气混合. 同位素分馏校正采用SSB, 以磁黄铁矿标样YP136(δ³⁴S_{V-CDT}=1.50‰±0.30‰)为外标进行校正(Li等, 2019). 选择硫化物标样PPP-1与LI-Po作为盲样验证方法准确性(Feng等, 2024).

传统激光微区硫同位素分析方法采用大束斑(40μm)、低频率(2~3Hz)、长剥蚀时间(25~35s)参数组合. 大的激光束斑可以提供足够的S元素信号, 因此传统的逐点积分算法可以获得δ³⁴S_{V-CDT}分析精度为0.2‰~0.3‰. 但束斑缩小至10μm以下时, SNR会显著影响测试精度. 本研究采用小束斑(8μm)、高频率(10Hz)、短剥蚀时间(5s)参数组合, 构建高信噪比峰形信号, 并通过线性回归算法计算同位素比值. 表1展示了三种方法对PPP-1与LI-Po标样δ³⁴S_{V-CDT}值的分析结果, 具体数据对比参见正文. 所有原始数据均通过Plume软件完成处理.

新方法在小束斑条件下展现出卓越性能, 本研究选取两个典型地质样品作为应用案例. 首例样品为西秦岭南亚热带拉尔玛金矿的天然黄铁矿. 黄铁矿显示了复杂的生长环带, 代表了多期矿化过程. 高空间分辨率下的硫同位素分析成功揭示不同环带的δ³⁴S_{V-CDT}值变化. 其次研究了嫦娥五号(CE-5)返回月壤样品中的年轻玄武岩颗粒包含的陨硫铁(FeS). 陨硫铁极其微小, 是一个展现高空间分辨率技术优势的优秀案例.

3 结果和讨论

3.1 黑云母ZBH-25微区原位Rb-Sr定年

LA-ICP-MS/MS的Rb-Sr定年数据处理工作流程中, 需要计算⁸⁷Sr/⁸⁶Sr与⁸⁷Rb/⁸⁶Sr比值, 且使用不同的外标进行质量分馏校正. 本研究对ZBH-25样品进行20次重复测定, 将获取的20组原始数据导入Plume软件进行信号检验与积分区间筛选(图2a). 确认信号积分区域准确后, 软件根据预置校正方案自动完成数据处理. 所有数据的⁸⁷Rb/⁸⁶Sr和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值计算结果列于补充材料A, 原始数据列于补充材料B.

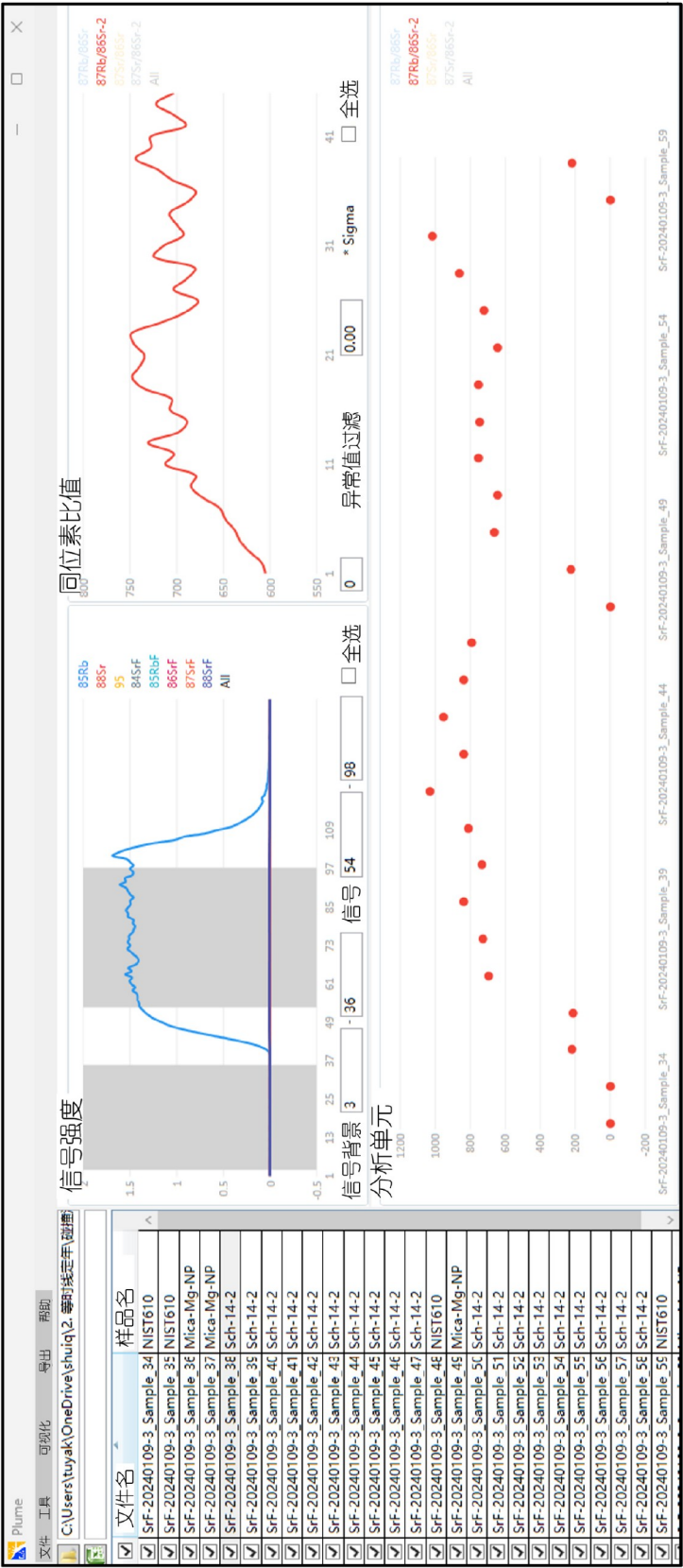


图 3 Plume中Rb-Sr定年数据处理主界面
数据资料来自LA-MC-ICP-MS/MS

表 1 硫化物PPP-1和LI-Po在不同激光参数和数据校正策略下的重复测试结果^{a)}

分析参数和方法	样品名	$\delta^{34/32}\text{S}_{\text{V-CDT}}$	2SE	样品名	$\delta^{34/32}\text{S}_{\text{V-CDT}}$	2SE
传统方法: 40μm, 3Hz, 35s, 逐点校正方法	PPP-1	5.47	0.07	LI-Po	6.14	0.11
	PPP-1	5.44	0.06	LI-Po	5.87	0.12
	PPP-1	5.41	0.06	LI-Po	6.17	0.10
	PPP-1	5.59	0.09	LI-Po	6.33	0.12
	PPP-1	5.44	0.08	LI-Po	6.22	0.11
	PPP-1	5.34	0.06	LI-Po	6.20	0.12
	PPP-1	5.37	0.09	LI-Po	6.01	0.10
	PPP-1	5.45	0.08	LI-Po	6.16	0.15
	PPP-1	5.64	0.06	LI-Po	6.25	0.09
	PPP-1	5.35	0.06	LI-Po	6.04	0.10
	平均值和2SD	5.45	0.19	平均值和2SD	6.14	0.25
传统方法: 8μm, 3Hz, 35s, 逐点校正方法	PPP-1	5.75	0.68	LI-Po	3.48	1.16
	PPP-1	4.61	0.83	LI-Po	6.49	1.08
	PPP-1	6.07	0.69	LI-Po	5.75	1.01
	PPP-1	6.33	0.76	LI-Po	7.50	1.12
	PPP-1	5.70	0.81	LI-Po	5.86	1.27
	PPP-1	5.13	0.75	LI-Po	6.33	1.24
	PPP-1	5.37	0.73	LI-Po	8.21	1.05
	PPP-1	3.53	0.95	LI-Po	6.52	1.16
	PPP-1	4.93	0.86	LI-Po	5.67	0.91
	PPP-1	3.91	0.67	LI-Po	5.78	1.06
	PPP-1	4.21	0.70	LI-Po	5.32	1.22
	PPP-1	4.66	0.76	LI-Po	6.41	1.20
	PPP-1	4.29	0.81	LI-Po	6.74	1.32
	PPP-1	4.11	0.68	LI-Po	4.79	0.90
	PPP-1	4.58	0.58	LI-Po	6.44	1.02
	平均值和2SD	4.88	1.60	平均值和2SD	6.09	2.13
新方法: 8μm, 10Hz, 5s, 线性回归方法	PPP-1	5.36	0.24	LI-Po	5.97	0.33
	PPP-1	5.51	0.25	LI-Po	5.66	0.35
	PPP-1	5.06	0.18	LI-Po	5.67	0.31
	PPP-1	4.79	0.24	LI-Po	6.13	0.30
	PPP-1	5.22	0.21	LI-Po	6.29	0.37
	PPP-1	5.43	0.20	LI-Po	5.83	0.39
	PPP-1	5.18	0.21	LI-Po	6.22	0.31
	PPP-1	4.95	0.26	LI-Po	6.06	0.31
	PPP-1	5.09	0.26	LI-Po	5.92	0.28
	PPP-1	5.35	0.22	LI-Po	5.97	0.34
	PPP-1	4.84	0.26	LI-Po	5.97	0.27
	PPP-1	5.29	0.23	LI-Po	6.24	0.39
	PPP-1	5.04	0.18	LI-Po	6.79	0.33
	PPP-1	5.32	0.24	LI-Po	6.13	0.32
	平均值和2SD	5.17	0.42	平均值和2SD	6.06	0.55
标样参考值	PPP-1	5.30	0.20	LI-Po	6.20	0.37

a) 两个标样的参考值引自Feng等(2024)

经处理的ZBH-25数据显示于图4a, 基于该数据组构建的Rb-Sr等时线如图4b所示, 同时通过四种数学模型计算的等时线年龄及不确定度如图4c所示. 该工作流程集成了众多灵活且创新的功能.

(1) 校正方法比对: 质量分馏校正可通过内标校正、外标校正或混合校正等多模式实现, 并灵活地支持多个外标同时参与质量分馏校正. Plume会基于不同校正组合生成数据处理结果(图4a), 用户可通过选择不同组合实时生成对应的Rb-Sr等时线(图4b), 为优选校正方案提供直观依据.

(2) 等时线质量快速评估: 通过图4a数据分布与图4b等时线联动分析, 可快速识别影响等时线质量的离散数据点. 用户可直接删除异常点后重绘等时线, 实现数据质量的动态优化.

(3) 四种年龄计算模型: 软件提供了四种模型计算等时线的斜率与不确定度. 目前常用的两个等时线年龄计算模型分别是最小二乘法模型(York等, 2004)和最大似然估计模型(Titterton和Halliday, 1979). 前人研究表明两种传统模型“计算结果具有良好的一致性”, 因此Plume仅提供York模型结果. 新增蒙特卡罗模型计算等时线斜率和不确定度(10万次模拟). 近年来, 岭回归模型和贝叶斯回归模型已经被应用于地质年代学研究, 因此Plume软件集成了两种先进模型的计算结果作为参考(Davis和Rochín-Bañaga, 2021; Mu等, 2025).

(4) 可扩展至其他同位素体系: 等时线定年的基本原理在不同的放射性同位素系统中是相同的, 用户仅需调整衰变常数即可将Plume应用于Lu-Hf、Sm-Nd、Re-Os等其他放射性同位素体系.

如图4c所示, 本研究使用四种模型计算ZBH-25样品等时线年龄分别为(129.1±3.0)Ma(York模型)、(130.5±3.4)Ma(蒙特卡罗模型)、(131.0±3.6)Ma(岭回归模型)和(130.7±3.6)Ma(贝叶斯回归模型), 与推荐值((132.9±1.3)Ma)的偏差在-1.4%~2.8%之间, 表明分析结果在误差范围内与推荐值保持一致, 验证了实验方法与Plume数据处理流程的可靠性.

基于Neoma质谱仪(MC-ICP-MS/MS)开展的等时线定年数据处理结果如图5所示. 通过对白云母Sch-14-2样品19次独立测试数据构建等时线, 采用四种模型计算最终年龄和不确定度. Sch-14-2测得年龄分别为: (887.5±18.0)Ma(York模型)、(825.6±21.0)Ma(蒙特卡罗模型)、(834.5±30.0)Ma(岭回归模型)、(829.4±29.9)Ma(贝叶斯回归模型). 其中后三种模型计算结果与锆石U-Pb年龄(826.0±17.0)Ma(Liu等, 2024)在误差范围内一致, 而York模型数据明显偏离U-Pb年龄. 我们推测York模型的偏差可能源自数据组在x轴(⁸⁷Rb/⁸⁶Sr)缺乏低Rb端元, 导致York模型线性回归产生偏移. 因此我们建议优先采用蒙特卡罗模型结果. 该方法通过10万次模拟(固定模拟次数)直接计算斜率和不

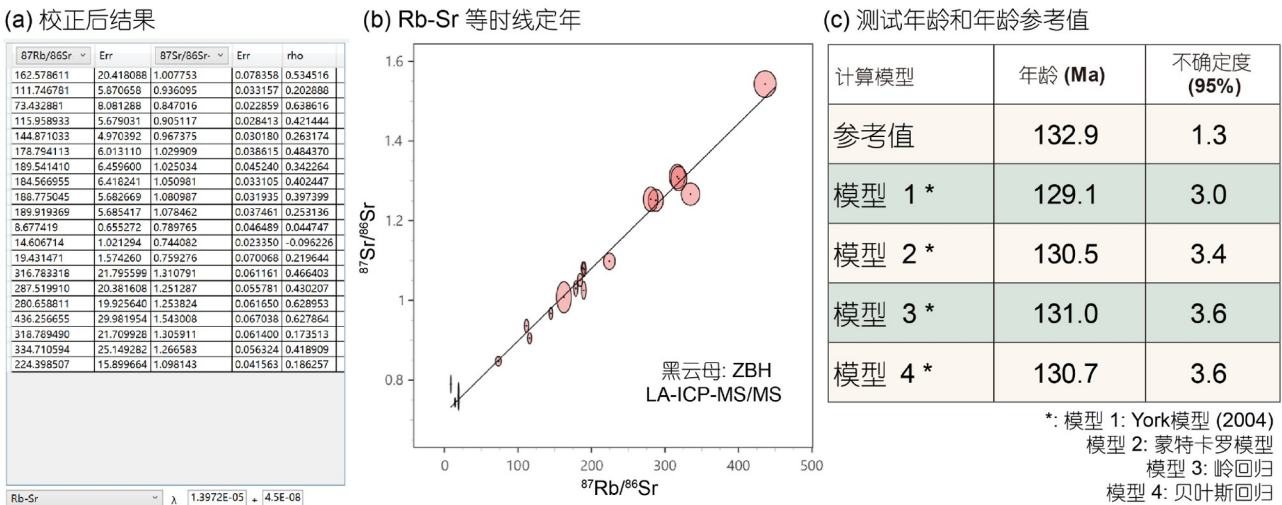


图 4 黑云母Rr-Sr定年数据处理结果和等时线计算

(a) ZBH-25黑云母经过数据处理后的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr与⁸⁷Rb/⁸⁶Sr比值数据; (b) 选定数据后软件绘制的Rb-Sr等时线; (c) 四种模型计算的Rb-Sr年龄和不确定度

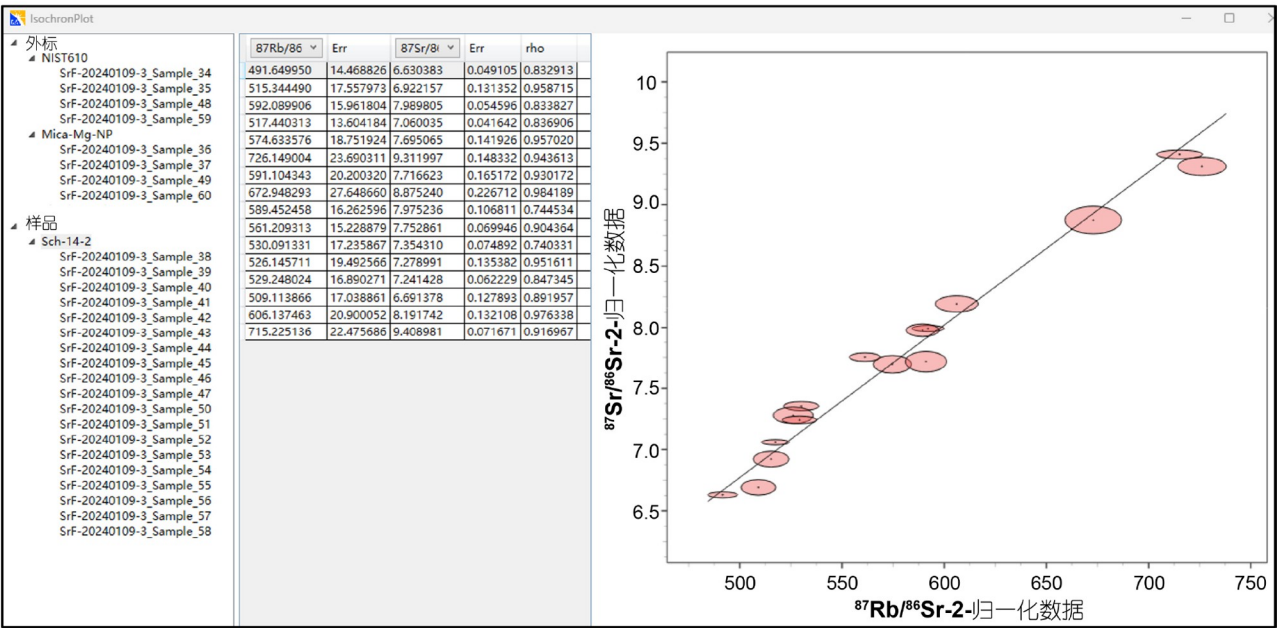


图 5 Neoma型MC-ICP-MS/MS的微区原位白云母Sch-14-2的Rb-Sr等时线定年结果

确定度，而其他三种数学模型可能会受到数据离散度的影响，特别是对于Rb/Sr比值变化范围有限的样品。结果也印证了多模型联合验证数据质量的优势。

3.2 高空间分辨率微区原位S同位素分析

高空间分辨率同位素测试技术是测定矿物复杂生长环带或者微小样品同位素组成不可或缺的技术。虽然纳米离子探针(Nano-SIMS)可实现10μm级原位硫同位素分析，但高昂成本与基体效应限制了其应用范围(Zhang等, 2014)。本次研究利用LA-MC-ICP-MS，结合高频剥蚀和线性回归校正策略，建立<10μm束斑的硫化物硫同位素分析方法。

对黄铁矿标样PPP-1与磁黄铁矿标样LI-Po分别进行常规模式(40μm, 3Hz)与小束斑模式(8μm)分析，其中小束斑模式设置3Hz与10Hz两种脉冲频率组合。常规模式与小束斑+3Hz模式采用传统逐点校正算法，而小束斑+10Hz模式采用线性回归算法，所有数据均通过Plume软件处理。线性回归数据的不确定计算公式参考补充材料C，原始数据列于补充材料B。

重复性分析结果如图6a与6b所示。小束斑+10Hz模式测试PPP-1和LI-Po获得的δ³⁴S_{V-CDT}值分别为5.17‰±0.42‰和6.06‰±0.55‰，与常规方法结果及推荐值保持一致(Gilbert等, 2014; Feng等, 2024)。相反，

小束斑+3Hz模式结合逐点校正法获得的δ³⁴S_{V-CDT}表现出较差的分析精度(2SD=1.6‰~2.1‰)。对标准物质的重复测试表明线性回归校正对于计算小束斑和高频剥蚀产生的峰形信号具有更强的稳健性。

新型分析技术结合Plume线性回归校正算法在高空间分辨率分析中展现出显著优势。该方法被应用于金矿床天然黄铁矿复杂生长环带硫同位素研究。如图6c所示，扫描电镜(SEM)成像揭示黄铁矿两个独立生长阶段(核部与边部)，传统分析模式的激光束斑大约40μm，难以区分两阶段的硫同位素差异(Fu等, 2016; Bao等, 2021; Dai等, 2024; Lv等, 2024; Xie等, 2024)，而本研究建立的小束斑技术成功获取核部与边部的硫同位素组成，为研究不同阶段成矿物质来源提供关键同位素证据。

另一应用案例为嫦娥五号返回样品中年轻玄武岩碎片包裹的微小陨硫铁(FeS)的δ³⁴S_{V-CDT}测定。如图6d所示，玄武岩基质中赋存粒径约10μm的陨硫铁颗粒。采用LA-MC-ICP-MS的新分析技术结合Plume线性回归校正，成功测得两颗陨硫铁δ³⁴S_{V-CDT}值为-0.6‰左右。

4 结论

本文开发了专用于LA-MC-ICP-MS的综合同位素

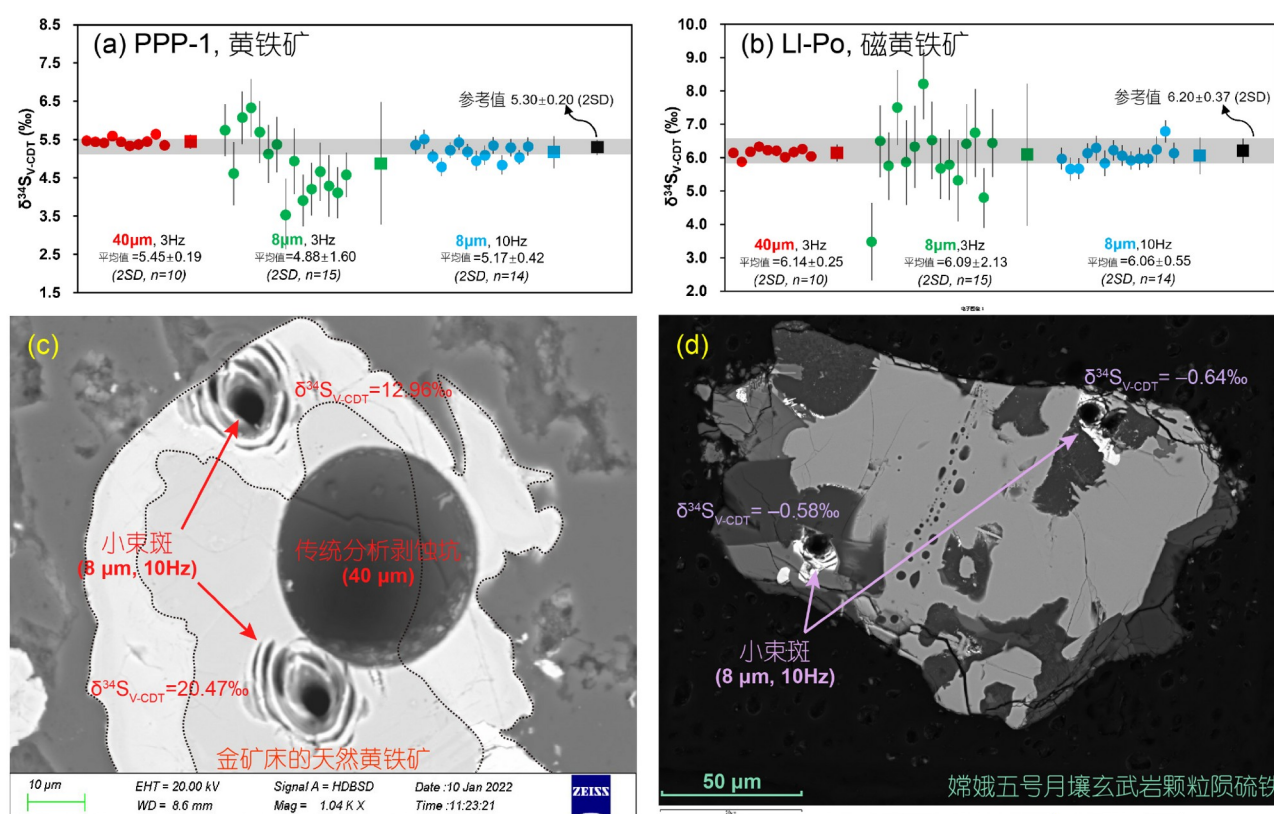


图6 标准样品重复性分析结果对比及地质应用展示

(a)和(b)为对比不同激光参数和数据处理方案获得的PPP-1(a)和LI-Po(b)的硫同位素分析结果, (c)和(d)为新的高空间分辨率S同位素分析方法被应用于金矿床中的天然黄铁矿(c)和嫦娥五号玄武岩碎片中的陨硫铁(d)

数据处理软件, 提供了人机交互和可视化功能, 可监测信号及同位素比值的微小波动。通过用户自定义校正公式体系、结合自动化信号选择和批处理能力实现大数据的快速批量处理。除了常规放射性成因同位素和金属稳定同位素的数据处理功能, 软件集成最新的LA-(MC)-ICP-MS/MS等时线数据处理功能。作为目前唯一支持同位素比值线性回归计算的软件, Plume为先进的高空间分辨率同位素分析技术提供了可靠和便捷的数据处理方案。

Plume是一款综合的、免费的、实时的微区同位素数据处理软件。伴随着微区分析技术在地质学领域的快速发展, 该软件将在未来微米级同位素变化研究中发挥不可或缺的技术支撑作用。

致谢 感谢责任编辑和两位审稿人对本文提出的宝贵意见。

补充材料 本文的补充材料见网络版<http://earthcn.sci-china.com>。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- 冯彦同, 张文, 胡兆初, 刘勇胜, 罗涛, 何焘, 刘宏, 喻昆. 2022. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪新分析模式及其在地球科学中的应用. 中国科学: 地球科学, 52: 98–112
- 黄超, 王浩, 师文贝, 孙金凤, 胡方决, 许蕾, 杨岳衡, 吴石头, 谢烈文, 杨进辉. 2023. 云母Rb-Sr等时线年龄原位微区LA-ICP-MS/MS测定. 中国科学: 地球科学, 53: 2648–2668
- Bao Z, Chen K, Zong C, Yuan H. 2021. TC1725: A proposed chalcopyrite reference material for LA-MC-ICP-MS sulfur isotope determination. *J Anal At Spectrom*, 36: 1657–1665
- Craig G, Wehrs H, Bevan D G, Pfeifer M, Lewis J, Coath C D, Elliott T, Huang C, Lloyd N S, Schwieters J B. 2021. Project Vienna: A novel pre-cell mass filter for collision/reaction cell MC-ICPMS/MS. *Anal*

- Chem, 93: 10519–10527
- Dai Z, Fu S, Liu Y, Meng Y, Bao Z, Hou K, Lan T. 2024. A potential stibnite reference material for sulfur isotope determination by LA-MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 39: 216–226
- Dauphas N, Hopp T, Craig G, Zhang Z J, Valdes M C, Heck P R, Charlier B L A, Bell E A, Harrison T M, Davis A M, Dussubieux L, Williams P R, Krawczynski M J, Bouman C, Lloyd N S, Tollstrup D, Schwieters J B. 2022. *In situ* ^{87}Rb - ^{87}Sr analyses of terrestrial and extraterrestrial samples by LA-MC-ICP-MS/MS with double Wien filter and collision cell technologies. *J Anal At Spectrom*, 37: 2420–2441
- Davis D W, Rochín-Bañaga H. 2021. A new Bayesian approach toward improved regression of low-count U-Pb geochronology data generated by LA-ICPMS. *Chem Geol*, 582: 120454
- Feng Y, Zhang W, Hu Z, Luo T, Li Q, Liu J. 2024. New potential sulfide reference materials for microbeam S-Fe-Cu isotope measurements. *Geostandard Geoanalytic Res*, 48: 227–244
- Fu J, Hu Z, Zhang W, Yang L, Liu Y, Li M, Zong K, Gao S, Hu S. 2016. *In situ* sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) analyses in sulfides and elemental sulfur using high sensitivity cones combined with the addition of nitrogen by laser ablation MC-ICP-MS. *Anal Chim Acta*, 911: 14–26
- Fietzke J, Liebetrau V, Günther D, Gürs K, Hametner K, Zumholz K, Hansteen T H, Eisenhauer A. 2008. An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates. *J Anal At Spectrom*, 23: 955–961
- Fisher C M, Vervoort J D, Hanchar J M. 2014. Guidelines for reporting zircon Hf isotopic data by LA-MC-ICPMS and potential pitfalls in the interpretation of these data. *Chem Geol*, 363: 125–133
- Gilbert S E, Danyushevsky L V, Rodemann T, Shimizu N, Gurenko A, Meffre S, Thomas H, Large R R, Death D. 2014. Optimisation of laser parameters for the analysis of sulphur isotopes in sulphide minerals by laser ablation ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 29: 1042–1051
- Gu H O, Sun H, Wang F, Ge C, Zhou T. 2019. A new practical isobaric interference correction model for the *in situ* Hf isotopic analysis using laser ablation-multi-collector-ICP-mass spectrometry of zircons with high Yb/Hf ratios. *J Anal At Spectrom*, 34: 1223–1232
- Hogmalm K J, Dahlgren I, Fridolfsson I, Zack T. 2019. First *in situ* Re-Os dating of molybdenite by LA-ICP-MS/MS. *Miner Depos*, 54: 821–828
- Hu Z, Liu Y, Gao S, Liu W, Zhang W, Tong X, Lin L, Zong K, Li M, Chen H, Zhou L, Yang L. 2012. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 27: 1391–1399
- Huang C, Wang H, Xie L, Nie N X, Yang Y, Zhao X, Li J, Tian H C, Wu S, Xu L, Yang J. 2022. *In situ* Ti isotopic analysis by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 37: 2165–2175
- Lazarov M, Horn I. 2015. Matrix and energy effects during *in-situ* determination of Cu isotope ratios by ultraviolet-femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 111: 64–73
- Li Q, Zhang W, Hu Z, Feng Y, Hu H, Luo T, Huang J, Zeng X. 2023. *In situ* S isotopic analysis in apatite using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chem Geol*, 636: 121651
- Li R, Xia X, Yang S, Chen H, Yang Q. 2019. Off-mount calibration and one new potential pyrrhotite reference material for sulfur isotope measurement by secondary ion mass spectrometry. *Geostandard Geoanalytic Res*, 43: 177–187
- Liu Y, Gao S, Hu Z, Gao C, Zong K, Wang D. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *J Petrol*, 51: 537–571
- Liu Z, Xiong F, Li H, Zhao H, Gong T, Gan J, Mu J, Zeng X. 2024. Neoproterozoic tungsten mineralization and associated granitic magmatism in the western Yangtze Block, South China: Mineralization age, petrogenesis and geodynamic implications. *Precambrian Res*, 410: 107496
- Lu X, Bai J, Ye F, Wei G. 2024. Progress and prospect of rare earth elements stable isotope analysis techniques. *J Earth Sci*, 35: 2129–2132
- Lv N, Bao Z, Nie X, Chen K, Zhang Y, Yuan H. 2024. Development of a matrix-matched barite reference material (NWU-Brt) for calibration of *in situ* S isotope measurements by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandard Geoanalytic Res*, 48: 411–421
- Mu Y, Ge C, Wang F, Li X, Sun H, Gu H, Yuan F. 2025. From error ellipse to Bayesian estimation: Strategies for optimizing T-W diagrams in U-Pb dating. *Geochemistry*, 85: 126286
- Oeser M, Dohmen R, Horn I, Schuth S, Weyer S. 2015. Processes and time scales of magmatic evolution as revealed by Fe-Mg chemical and isotopic zoning in natural olivines. *Geochim Cosmochim Acta*, 154: 130–150
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J, Hergt J. 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J Anal At Spectrom*, 26: 2508–2518
- Russo R E, Mao X, Gonzalez J J, Zorba V, Yoo J. 2013. Laser ablation

- in analytical chemistry. *Anal Chem*, 85: 6162–6177
- Simpson A, Gilbert S, Tamblyn R, Hand M, Spandler C, Gillespie J, Nixon A, Glorie S. 2021. *In-situ* Lu-Hf geochronology of garnet, apatite and xenotime by LA ICP MS/MS. *Chem Geol*, 577: 120299
- Tillberg M, Drake H, Zack T, Kooijman E, Whitehouse M J, Åström M E. 2020. *In situ* Rb-Sr dating of slickenfibres in deep crystalline basement faults. *Sci Rep*, 10: 562
- Titterton D M, Halliday A N. 1979. On the fitting of parallel isochrons and the method of maximum likelihood. *Chem Geol*, 26: 183–195
- Weiskirchen R, Weiskirchen S, Kim P, Winkler R. 2019. Software solutions for evaluation and visualization of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry imaging (LA-ICP-MSI) data: A short overview. *J Cheminform*, 11: 16
- Willmes M, Ransom K M, Lewis L S, Denney C T, Glessner J J G, Hobbs J A, Halcrow S E. 2018. IsoFishR: An application for reproducible data reduction and analysis of strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) obtained via laser-ablation MC-ICP-MS. *Plos one*, 13: e0204519
- Wu S, Wang H, Yang Y, Niu J, Lan Z, Zhang L, Huang C, Xie L, Xu L, Yang J, Wu F. 2023. *In situ* Lu-Hf geochronology with LA-ICP-MS/MS analysis. *J Anal At Spectrom*, 38: 1285–1300
- Xie L W, Fan H R, Yu H M, Huang C, Xu L, Yang Y H, Wu S T, Wang H. 2024. A potential natural chalcopyrite reference material for *in situ* copper, iron, and sulfur isotope measurements. *J Anal At Spectrom*, 39: 2207–2219
- Yang L, Tong S, Zhou L, Hu Z, Mester Z, Meija J. 2018. A critical review on isotopic fractionation correction methods for accurate isotope amount ratio measurements by MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 33: 1849–1861
- York D, Evensen N M, Martinez M L, De Basabe Delgado J. 2004. Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line. *Am J Phys*, 72: 367–375
- Zack T, Hogmalm K J. 2016. Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell. *Chem Geol*, 437: 120–133
- Zhang J, Lin Y, Yang W, Shen W, Hao J, Hu S, Cao M J. 2014. Improved precision and spatial resolution of sulfur isotope analysis using NanoSIMS. *J Anal At Spectrom*, 29: 1934–1943
- Zhang W, Hu Z. 2020. A critical review of isotopic fractionation and interference correction methods for isotope ratio measurements by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 171: 105929
- Zhang W, Hu Z, Liu Y. 2020. Iso-Compass: New freeware software for isotopic data reduction of LA-MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 35: 1087–1096
- Zhang W, Hu Z, Feng L, Wang Z, Liu Y, Feng Y, Liu H. 2022. Accurate determination of Zr isotopic ratio in zircons by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS with “Wet” plasma technique. *J Earth Sci*, 33: 67–75

(责任编辑: 杨岳衡)