

多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素方法研究

何学贤 朱祥坤 李世珍 唐索寒

(中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

摘要: 采用“样品-标准”交叉技术, 以纯 Mg 试剂、水样和矿物岩石样品作为实验材料, 尝试建立高精度多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素方法。应用质谱仪上窄的进样狭缝, 将来自 Ar 载气、空气和酸中的 C_2^+ 、 C_2H^+ 、 $C_2H_2^+$ 、 CN^+ 、 NaH^+ 等分子对 Mg 同位素的影响减至最小。当标准 Mg 浓度为 3×10^{-6} 时, 保持样品与标准的浓度比在 0.5~2 之间, 对 Mg 同位素比值测量没有影响。大量实验表明, 不同基质的行为各异: Na、Fe 和 Al 的基质效应使 $\delta^{25}Mg$ 和 $\delta^{26}Mg$ 偏负; Ca 的基质效应使 $\delta^{25}Mg$ 和 $\delta^{26}Mg$ 偏正; Cr 的基质效应使 $\delta^{25}Mg$ 和 $\delta^{26}Mg$ 波动。控制 [元素]/[Mg] 的浓度比在 0.05 范围内, 可以忽略同质异位素的干扰和基质效应。通过对本实验室的两个工作标准 CAGS1-Mg 和 CAGS2-Mg 的长期测量, 估计出 Mg 同位素测量的外精度(2SD)对于 $\delta^{26}Mg$ 可达 0.180‰, 对于 $\delta^{25}Mg$ 可达 0.090‰。在 $^{25}Mg/^{24}Mg$ 对 $^{26}Mg/^{24}Mg$ 的同位素比值图上, 所有样品的 Mg 同位素值都落在斜率约 0.5 的质量分馏线上, 意味着建立的 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素方法既精确又无干扰。相对于 DSM3 国际标准, 样品的 Mg 同位素组成大致变化范围是 $\delta^{26}Mg$ 值为 2.790‰, $\delta^{25}Mg$ 值为 1.282‰。其中, CAGS1-Mg 的 $\delta^{26}Mg$ 值最大, 为 0.399‰, 来自新疆喀纳斯湖水的 $\delta^{26}Mg$ 值最小, 为 -2.091‰。

关键词: 多接收器等离子体质谱; Mg 同位素; 基质效应

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0441-08

High-precision measurement of magnesium isotopes using MC-ICPMS

HE Xue-xian, ZHU Xiang-kun, LI Shi-zhen and TANG Suo-han

(Key Laboratory of Isotopic Geology, MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for Mg isotope measurement using MC-ICP-MS has been set up. The authors tried to make a high-precision analysis of magnesium isotopes by MC-ICP-MS for Mg reagent, waters and minerals. The “sample-standard” bracketing technique was used to correct spectrometer mass-dependent fractionation. By arranging narrow entry slit on MC-ICP-MS, the interferences of such molecules as C_2^+ , C_2H^+ , $C_2H_2^+$, CN^+ and NaH^+ from Ar gas, air and acid can be decreased to the minimum. Keeping the concentration of samples the same as that of the standard is a good way to obtain high-precision Mg measurement. Through a lot of experiments on matrix element interference, matrix effects on Mg measurement can be realized. Keeping [element]/[Mg] concentration ratio lower than 0.05 can minimize isobaric interference and matrix effects. External repeatability (2SD) of Mg isotope measurement estimated by the authors' laboratory standard CAGS1-Mg relative to CAGS2-Mg is 0.180‰ for $\delta^{26}Mg$ and 0.090‰ for $\delta^{25}Mg$ in a long period. The data in three $^{25}Mg/^{24}Mg$ versus $^{26}Mg/^{24}Mg$ plots all fall on the mass-dependent fractionation line with a slope of ~0.5. This means the method put forward by the authors is of high precision and suffers no interference. Relative to DSM3, Mg isotope composition of samples changes at 2.790‰ for $\delta^{26}Mg$ and 1.282‰ for $\delta^{25}Mg$. 0.399‰ of $\delta^{26}Mg$ from CAGS1-Mg is the maximum, whereas -2.091‰ of $\delta^{26}Mg$ from Kanansi lake water is the minimum.

Key words: MC-ICP-MS; Mg isotope; matrix effects

收稿日期: 2008-08-01; 修订日期: 2008-08-20

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40331005), 国家自然科学基金资助项目(40473039, 40673047)

作者简介: 何学贤(1964-), 男, 副研究员, 地球化学专业, E-mail: hexuexian@cags.net.cn

Mg 是地球上的常量元素,几乎参与了地球上的所有地球化学过程。Mg 有 3 种稳定同位素: ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 相对丰度分别为 78.99%、10.00%和 11.01%。Mg 同位素体系可以应用在地球科学很多方面(Galy *et al.*, 2001, 2002, 2003; Young *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2003, 2004; Young and Galy, 2004; de Villiers *et al.*, 2005; Feillet-Coudray and Coudray, 2005; Black *et al.*, 2006; Pearson *et al.*, 2006; Tipper *et al.*, 2006; Teng *et al.*, 2007)。以前,由于测试手段所限,测试精度不高,导致地球样品的 Mg 同位素组成变化不能被观察到, Mg 同位素仅少量应用在陨石研究上(Lee *et al.*, 1976),几乎没有应用在地球样品上。Catanzaro 和 Murphy (1966)认为地球样品的 Mg 同位素变化小于热电离质谱的测量精度, Mg 同位素组成基本一致。但现在,多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的应用,使 Mg 同位素测定精度大幅度提高,使地球样品的 Mg 同位素组成变化能被观察到。Galy 等(2001)第一次用多接收等离子体质谱仪测量 Mg 同位素,样品 Mg 溶液的 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 和 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比值相对于标准 SRM980Mg 的长期重现性,在 95% 的置信区间分别是 0.12‰和 0.06‰。这种 MC-ICP-MS 新方法提高的精度至少比热电离质谱技术高 1 个数量级,并估计自然界 Mg 同位素质量分馏只要达到 0.3‰~0.6‰之间就可以被测量到。MC-ICP-MS 新方法的成功,使得 Mg 同位素体系在地球样品中也有了用武之地(何学贤等, 2008)。

为什么用 MC-ICP-MS 测量 Mg 同位素就能提高测量精度?在测量过程中还需要解决哪些问题?本研究利用本实验室多接收器等离子体质谱仪(英国 Nu Instruments 生产的 MC-ICP-MS,型号 Nu Plasma HR),以国际标准 DSM3、Aldrich Romil 和本实验室标准 CAGS1-Mg、CAGS2-Mg 以及一些地质样品作为实验对象,分析和探讨建立高精度 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素的方法。

1 实验准备

1.1 样品准备

用于本次研究的试剂有国际标准 DSM3、Aldrich 和 Romil(它们都是 HNO_3 介质)以及本实验室的工作标准 CAGS1-Mg 和 CAGS2-Mg。CAGS1-Mg 由中国钢铁研究院制备,编号为 GSB G 62005-90, 5% HCl 介质,上质谱前经多次蒸干转型,转变为 HNO_3 介质; CAGS2-Mg 由中国有色金属研究院制备,编号为 GSB 04-1735-2004, 1 M HNO_3 介质,它们都是中国的 Mg 元素标准试剂。以上试剂都是纯 Mg 溶液,不需要进行纯化处理。上质谱前,用 1% HNO_3 稀释到合适的浓度即可。

地质样品包括岩石标准 GBW 07105、矿物和天然水样。岩石标准 GBW 07105 是张家口橄榄玄武岩,由中国地球物理地球化学勘查研究所制备。

地质样品用 AG50W-X12 树脂的离子交换柱分离,方法

类似 Chang 等(2003),也用大小 2 个离子交换柱子。大柱子内径为 3.9 mm,装 1.25 mL AG50W-X12 树脂,用来分离 Mg、Na 与 Ca;小柱子内径也为 3.9 mm,装 0.25 mL AG50W-X12 树脂,用来分离 Mg 和 Na。第 1 次用大柱子,用 2 N HCl 淋洗解析,将 Mg 和 Na 同其他阳离子分离,第 2 次用小柱子,用 0.4 N HCl 洗去 Na,用 6 N HCl 解析 Mg,分离 Mg 和 Na。收集纯化好的 Mg 洗液,蒸干转型,转成 HNO_3 介质。引入 MC-ICP-MS 分析前,用 0.1 N HNO_3 稀释到合适的浓度。通过 2 个柱子, Mg 的产率仍达到 >99.99%。

地质样品在上离子交换柱分离前,水样先草测 Mg 含量,取大约 50 μg 的 Mg 水样,水样体积为 0.5~8 mL,用离心机分离,取清液,加 1 滴强亚沸 HNO_3 酸化,蒸干,矿物岩石样品也取大约 50 μg 的 Mg 样品,强酸溶解,并用氨水调 pH 值,进行 Fe 和 Al 共沉淀,用离心机分离,取清液,蒸干。

1.2 质谱安排

英国 Nu 公司的 Nu Plasma HR 型离子体质谱仪是双聚焦磁质谱仪器,接收装置有 12 个固定的法拉第杯和 3 个离子计数器,用其中的 3 个法拉第杯测定 Mg 同位素,安排 ^{24}Mg 在低端, ^{25}Mg 在中间, ^{26}Mg 在高端。采用多接收同时测量 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 模式。

将 Mg 溶解在 1% 的 HNO_3 的溶液中,通过 DSN-100 型膜去溶引入质谱仪,膜去溶内部温度在 105℃ 左右。该装置能有效去除样品中的挥发性成分,提高信号灵敏度。

质谱数据采集上,每组(block)数据采集 20 个数据点,每点的积分时间为 20 s,每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定。

2 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素方法

2.1 用“样品-标准”交叉技术解决仪器自身的质量分馏

众所周知,质谱仪测定同位素时总存在质量分馏,MC-ICP-MS 也不例外。MC-ICP-MS 质谱仪器自身的质量分馏大,足以掩盖地球样品的天然 Mg 同位素组成,因此必须要通过校正,获得样品真值。

笔者观察实验室工作标准 CAGS1-Mg 和 CAGS2-Mg 的长达 7 h 的连续测量情况, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比值测量值变化见图 1。溶液的浓度相同,测量在两个标准之间交替进行。从图 1 中可以看出,同一标准 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比值测量值是随时间变化的,这表明仪器的分馏不是恒定不变的,而两个实验室工作标准的 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比值测量值变化趋势一致,这说明测量两个实验室工作标准时,所受到的仪器质量分馏影响是相似的,两个标准之间的 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 差值基本保持一致,不随时间变化,说明 MC-ICP-MS 仪器自身的质量分馏问题是可以采用“样品-标准”交叉技术(“sample-standard” bracketing technique)解决。

与 O、C 和 N 等气体稳定同位素比值质谱测量方法一样,“样品-标准”交叉技术是通过测量 2 次已知标准夹 1 次未知样品,假定已知标准和未知样品的仪器质量分馏是一样的,用已知标准来进行仪器的质量分馏校正,这种方法也称为外标

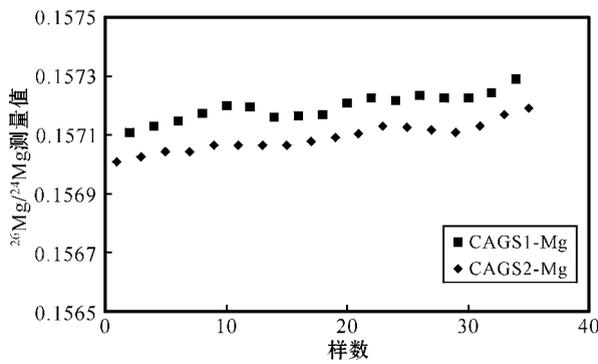


图 1 实验室工作标准 CAGS1-Mg 和 CAGS2-Mg 溶液的 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 测量值变化

Fig. 1 Variation of $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ measuring values of CAGS1-Mg and CAGS2-Mg

法。用外标法进行仪器自身的质量分馏校正获得的 Mg 同位素值被表达为 δ 值, 单位是‰, 公式如下: $\delta^{26}\text{Mg} = [(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{样品}} / (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$, $\delta^{25}\text{Mg} = [(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{样品}} / (^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$ 。 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 和 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 是 MC-ICP-MS 测量得到的 Mg 同位素比值。目前 δ 值一般表达为相对于国际标准 DSM3 的值。

采用“样品-标准”交叉技术, 需要经常在标准与样品之间转换, 为防止样品与标准相互污染, 需要用酸液清洗干净进样系统。酸清洗时间不能太短, 否则进样系统不干净, 也不宜太长, 防止标准与样品所受到的仪器分馏不一样。需要找到既清洗干净进样系统用时最短, 又交叉污染程度最低的最佳点。我们的系统在测量 3×10^{-6} Mg 溶液时, 用 10% 的亚沸蒸馏 HNO_3 清洗进样系统 3 min, 再用 1% 的亚沸蒸馏 HNO_3 清洗进样系统 3 min, 最为合适。

2.2 用窄进样狭缝减少来自空气、氦气和硝酸的干扰

MC-ICP-MS 质谱测量 Mg 同位素时, 总存在 Mg 同位素谱峰干扰信号(表 1)。干扰信号来自两方面: 一是来自空气、氦气和纯净硝酸中, 它们主要是 C_2^+ 、 C_2H^+ 、 C_2H_2^+ 、 CN^+ 等分子; 二是来自化学提取 Mg 时带入的基质, 如 NaH^+ 、 Ca^{++} 、 Ti^{++} 、 Cr^{++} 等。来自空气、氦气和纯净硝酸中的干扰信号强度可以用质谱测量到。在仪器处于高灵敏度状态时, 通常用 300×10^{-9} 的 Mg 溶液, 产生的 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 离子流信号强度分别可达 12×10^{-11} 、 1.6×10^{-11} 和 1.9×10^{-11} A, 而此时, 如果测量空气, 质量数 24、25 和 26 的干扰离子流强度分别达到 4.2×10^{-14} 、 0.5×10^{-14} 和 1.2×10^{-14} A, 干扰来源可能来自空气和氦气, 如果测量 1% 的纯净 HNO_3 溶液, 质量数 24、25 和 26 的干扰离子流强度分别达到 6.2×10^{-14} 、 0.8×10^{-14} 和 1.5×10^{-14} A, 干扰来源可能来自空气、氦气和纯净硝酸溶液。1% 的纯净 HNO_3 溶液中的干扰信号, 质量数 24、25 和 26 的贡献分别达到 0.5‰、0.5‰ 和 0.8‰, 很明显, 干扰离子流强度过大, 已影响到测量精度。显然这些来自空

气、氦气和硝酸的干扰分子, 是不能用化学方法处理掉的, 因为仪器工作时, 空气分子会进入, 氦气是载气, 氦气分子会进入, 硝酸是载液, 硝酸分子会进入。这些分子会在等离子体源中电离为各种干扰分子。但为了提高测量精度, 这些干扰强度又必须被降低, 某些质谱技术可以派上用场。

表 1 潜在的 Mg 同位素谱峰干扰信号
Table 1 Some potential isobaric interferences on Mg isotope signals

同位素	干扰信号
$^{24}\text{Mg}^+$	$[\text{C}^{12}\text{C}^{12}]^+$ $[\text{Na}^{23}\text{H}]^+$ $[\text{Ca}^{48}]^{++}$ $[\text{Ti}^{48}]^{++}$
$^{25}\text{Mg}^+$	$[\text{C}^{12}\text{C}^{13}]^+$ $[\text{C}^{12}\text{CH}]^+$ $[\text{Ti}^{50}]^{++}$ $[\text{Cr}^{50}]^{++}$
$^{26}\text{Mg}^+$	$[\text{C}^{12}\text{C}^{14}\text{N}]^+$ $[\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{CH}]^+$ $[\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{CHH}]^+$ $[\text{Ar}^{40}\text{C}^{12}]^{++}$, $[\text{K}^{40}\text{C}^{12}]^{++}$ $[\text{Cr}^{52}]^{++}$

能否牺牲灵敏度, 在降低样品 Mg 信号强度的同时, 也降低这些来自空气、氦气和硝酸的干扰强度? Nu Plasma HR 型离子体质谱仪提供了肯定的答案。Nu Plasma HR 型离子体质谱仪提供了 3 种进样狭缝, 目的是为了实现高、中和低 3 种分辨率测量。低分辨率测量时, 选择宽进样狭缝, 灵敏度高; 高分辨率测量时, 选择窄进样狭缝, 灵敏度低。使用不同类型的进样狭缝, 在改变离子流强度的同时, 也改变干扰信号强度。在其他测量条件不变的情况下, 用窄的进样狭缝, 得到的在空气中和在 1% 的 HNO_3 溶液中的干扰是一样的, 质量数 24、25 和 26 的干扰离子流强度都分别为 0.4×10^{-14} 、 0.05×10^{-14} 和 0.1×10^{-14} A, 相对于宽的进样狭缝, 干扰减少了 1 个数量级。虽然我们的仪器可以进行高分辨率测量, 理论上可以像 Fe 同位素测定一样(朱祥坤等, 2008) 区别出 Mg 与干扰离子, 但实际上进行高分辨率测量, 除了使用窄的进样狭缝, 还需要调整 α 狭缝等来进一步减少干扰分子信号强度, 此时干扰信号强度接近法拉第杯的检测限, 因而并不能真正确定干扰分子的种类。用窄进样狭缝来测量 Mg 同位素时, 为了补偿 Mg 离子流信号损失, 需要加大样品的 Mg 浓度, ^{24}Mg 离子流达到 $(12 \sim 13) \times 10^{-11}$ A 的 Mg 溶液浓度通常在 3×10^{-6} 左右。因此, 我们配置待测样品的 Mg 浓度一般选择在 3×10^{-6} 左右。

2.3 样品溶液和标准溶液的 Mg 浓度差异影响

MC-ICP-MS 质谱测量 Mg 同位素时, 要求保持样品和标准溶液的 Mg 浓度相同, 不能有太大差异。Mg 浓度差异过大会对 Mg 同位素比值测量有影响, 这可以用实验观察到。我们准备 3×10^{-6} 的 CAGS2-Mg 做标准溶液, 再准备其他一系列不同 Mg 浓度的 CAGS2-Mg 溶液作为样品溶液, 用“样品-标准”交叉技术测定 Mg 同位素比值变化。理论上, 因为是同一种 CAGS2-Mg 样品, Mg 同位素比值应该是相同的, 即 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值应该是 0, 但实际测量结果(图 2) 却显示, 当样品与标准溶液的浓度比在 0.5~2 之间时, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 值在 0 附近, 误差也正常, 超过这个范围, $\delta^{26}\text{Mg}$ 值和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 值就有了显著变化。样品与标准溶液的浓度比小于 0.5 时, $\delta^{26}\text{Mg}$

值和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 值不确定,波动加大,误差也加大,样品与标准溶液的浓度比大于 2 时 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 值变负,超过 -1% ,显然它不是真值。在此实验条件下,样品与标准溶液的浓度比在 0.5~2 之间对 Mg 同位素比值测量影响小,超过上述范

围,会对 Mg 同位素比值测量产生影响。了解了样品与标准溶液的浓度差异的影响,在测定实际未知样品的 Mg 同位素前,先草测一下溶液的 Mg 浓度,然后进行配样,尽可能保持样品和标准之间的 Mg 浓度差异最小。

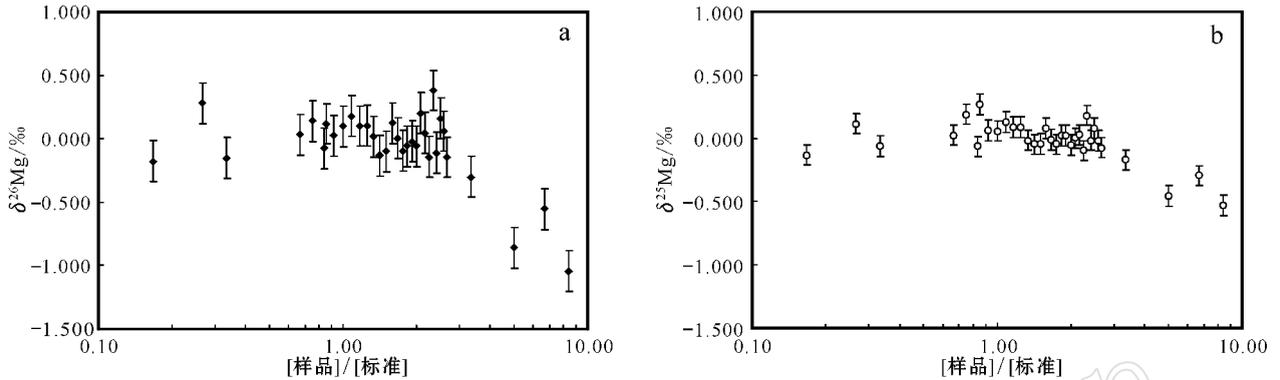


图 2 样品和标准之间的 Mg 浓度差异对 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 值影响

Fig. 2 Effects of Mg concentration on $\delta^{26}\text{Mg}$ and $\delta^{25}\text{Mg}$ values

2.4 基质干扰

用化学方法纯化和提取样品 Mg 时,总会带入少量其他元素,这些非 Mg 的其他元素称之为基质(matrix)元素。当用 MC-ICP-MS 测量 Mg 同位素时,这些基质元素会产生同质异位素干扰和基质效应。一方面,基质元素会产生同质异位素干扰(表 1)除了来自空气、氙气和硝酸的干扰分子外,还有来自基质元素的潜在同质异位素;另一方面,基质元素会产生基质效应,基质的存在可以降低 Mg 的离子化效率,产生不可预期的质量分馏(Chang *et al.*, 2003)。为了认识基质的影响程度,我们设计了一系列基质实验,在 Mg 标准溶液中添加各种基质元素,再进行测量,观察 δ 值前后变化情况。理论上,如果没有同质异位素干扰和基质效应,添加基质元素前后的 δ 值应该为 0 值。

基质元素种类很多,我们选择自然界含量丰富的 Na、Ca、

岩石中含量丰富的 Fe、Al 以及会带来双电荷离子干扰的 Cr 等。在 3×10^{-6} CAGSI-Mg 溶液中,加入一定比例的这些基质元素,以没有基质的 3×10^{-6} CAGSI-Mg 做标准,进行了一系列基质效应实验,测量结果见图 3 至图 7。其中 a 图是基质浓度对 $\delta^x\text{Mg}$ 值影响图,可以反映基质作用的程度;b 图是 Mg 的 3 种同位素比值图,有助于判别影响是同质异位素干扰还是基质效应。

对于 Na 基质,当 $[\text{Na}]/[\text{Mg}] \leq 1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值在 0 附近,说明同质异位素干扰和基质效应几乎没有或很小;当 $[\text{Na}]/[\text{Mg}] > 1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值明显偏负,且随基质浓度增大而偏差越大,甚至超过 Mg 在自然界的同位素分馏(图 3a)。Na 基质可以形成 $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ 同质异位素,对 $^{24}\text{Mg}^+$ 造成干扰,而对 $^{25}\text{Mg}^+$ 和 $^{26}\text{Mg}^+$ 没有同质异位素干扰,理论上随 Na 浓度增大 $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ 同质异位素干扰增大,导致 $\delta^{25}\text{Mg}$

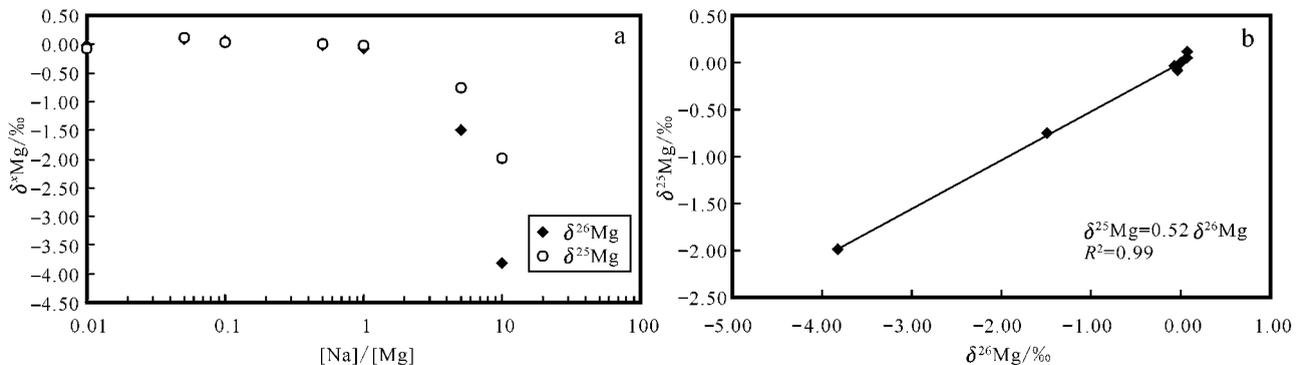


图 3 溶液中 Na 基质浓度对 δMg 测量值的影响

Fig. 3 Effects of Na concentration on δMg values

和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值越来越偏负。但上面观察到的 $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值偏负的原因,究竟是 $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ 同质异位素干扰引起的,还是 Na 基质效应导致的?将上述测量结果放在图 3b 上,得到线性拟合方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.52 \delta^{26}\text{Mg}$,且拟合很好 ($R^2 = 0.99$)斜率为 0.52,位于大约 0.5 斜率的质量分馏线上。由于基质效应会引起质量分馏,而同质异位素干扰不会引起质量分馏,因此可以判别出 $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值偏负的原因是基质效应引起的,而不是 $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ 同质异位素对 $^{24}\text{Mg}^+$ 干扰引起的,因为如果是 $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ 同质异位素对 $^{24}\text{Mg}^+$ 干扰引起的,则拟合方程的斜率不可能为 ~ 0.5 。

对于 Ca 基质,当 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] \leq 0.05$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值在 0 附近;当 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] > 0.05$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值开始偏正,且随基质浓度增大而偏差越大;当 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] > 1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 又开始偏负(图 4a)。将测量结果放在图 4b 上,线性拟合得到方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.35 \delta^{26}\text{Mg}$ ($R^2 = 0.41$),不在 ~ 0.5 斜率的质量分馏线上,说明存在同质异位素干扰。将 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] \geq 1$ 的测量数据点去掉,重新线性拟合得到方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.48 \delta^{26}\text{Mg}$ ($R^2 = 0.99$),在 ~ 0.5 斜率的质量分馏线附近(图 4c),说明当 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] < 1$ 时,基质效应作用为主。Ca 与 Na 的基质行为不一样。Ca 基质主要形成 $^{48}\text{Ca}^{++}$ 同质异位素对 $^{24}\text{Mg}^+$ 干扰。在 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] < 1$ 时,基质效应为主,Ca 基质效应导致 $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值偏正 $[\text{Ca}]/[\text{Mg}] \geq 1$ 时 $^{48}\text{Ca}^{++}$ 干扰才明显。需要说明的是,分离纯化 Mg 的化学流程,同时是为了分离纯化 Ca 做准备的,样品纯化后的 Mg 溶液中的 Ca 浓度很小,不会产生基质效应和同质异位素干扰。

对于 Al 基质,当 $[\text{Al}]/[\text{Mg}] \leq 0.1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值在 0 附近;当 $[\text{Al}]/[\text{Mg}] > 0.1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值开始偏负,且随基质浓度增大而偏差越大(图 5a)。在图 5b 中,线性拟合得到方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.48 \delta^{26}\text{Mg}$ ($R^2 = 0.99$),在 ~ 0.5 斜率的质量分馏线上。Al 基质对 Mg 没有同质异位素干扰, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值偏负是基质效应引起的。

对于 Fe 基质,当 $[\text{Fe}]/[\text{Mg}] \leq 0.1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值在 0 附近;当 $[\text{Fe}]/[\text{Mg}] > 0.1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值开始偏负,且随 Fe 基质浓度增大而偏差越大(图 6a)。在图 6b 中,线性拟合得到方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.51 \delta^{26}\text{Mg}$ ($R^2 = 0.99$),在 ~ 0.5 斜率的质量分馏线上。Fe 基质对 Mg 没有同质异位素干扰, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值偏负是基质效应引起的。

由于纯化 Mg 的通用离子交换柱子不能显著去除 Al 和 Fe,会有少量的 Al 和 Fe 存在,这对 MC-ICP-MS 质谱测量 Mg 同位素不利。对于含 Al 和 Fe 丰富的火成岩和变质岩,需要特别处理,即在用离子交换柱子分离纯化 Mg 前,用共沉淀方法去掉大部分 Al 和 Fe。

对于 Cr 基质,当 $[\text{Cr}]/[\text{Mg}] \leq 0.05$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值在 0 附近;当 $[\text{Cr}]/[\text{Mg}] > 0.1$ 时, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值开始偏负,随 Cr 基质浓度增大, $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值波动(图 7a)。将测量结果放在图 7b 中,线性拟合得到方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.53$

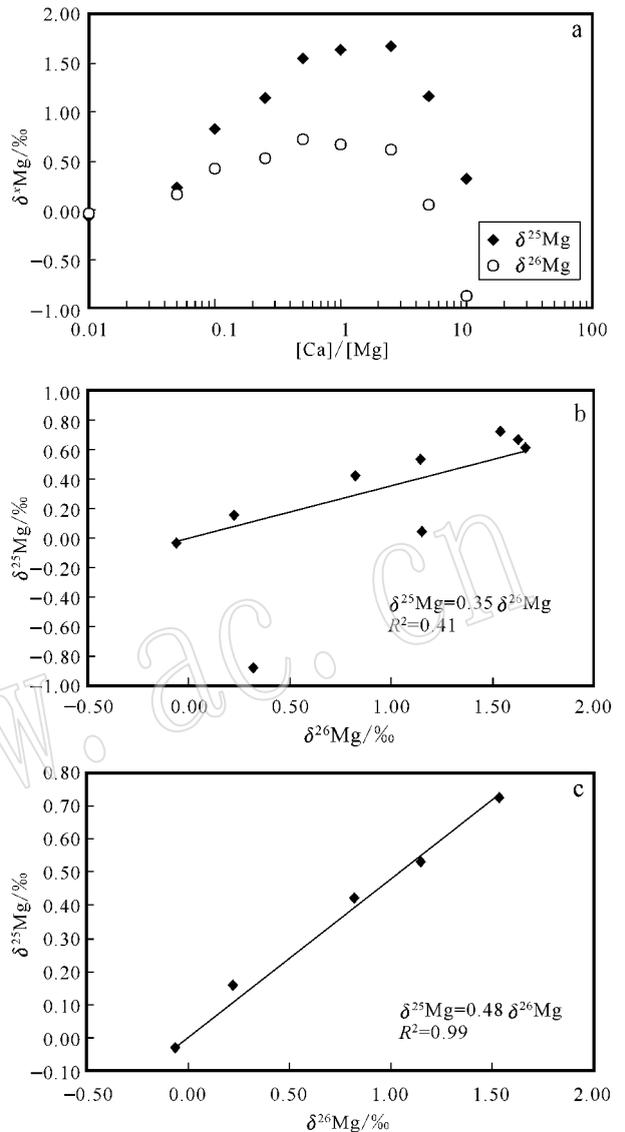


图 4 溶液中 Ca 基质浓度对 δMg 测量值的影响

Fig. 4 Effects of Ca concentration on δMg values

$\delta^{26}\text{Mg}$ ($R^2 = 0.99$) 在 ~ 0.5 斜率的质量分馏线附近,且拟合很好,说明尽管存在同质异位素干扰,但使 $\delta^{25}\text{Mg}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值发生偏差的主要原因是基质效应引起的,而不是同质异位素干扰引起的。Cr 与 Na 和 Ca 的基质行为不一样。Cr 基质对 Mg 有 2 个同质异位素 $^{50}\text{Cr}^{++}$ 干扰 ^{25}Mg $^{52}\text{Cr}^{++}$ 干扰 ^{26}Mg 。 ^{52}Cr 是丰度最大的同位素,理论上应该能形成一定量的 $^{52}\text{Cr}^{++}$ 同质异位素干扰,但结果不是,可能我们用的仪器不容易形成 $^{50}\text{Cr}^{++}$ 和 $^{52}\text{Cr}^{++}$ 双电荷电子。

综上所述,一般当 $[\text{元素}]/[\text{Mg}] \leq 0.05$ 时,基质效应可以控制在误差范围内,对 Mg 同位素测量没有或很少影响,这与 Chang 等(2003)的实验结果是一样的。这个结论就要求化学提取 Mg 的方法必须能控制 $[\text{元素}]/[\text{Mg}]$ 浓度比在 0.05 范围内。

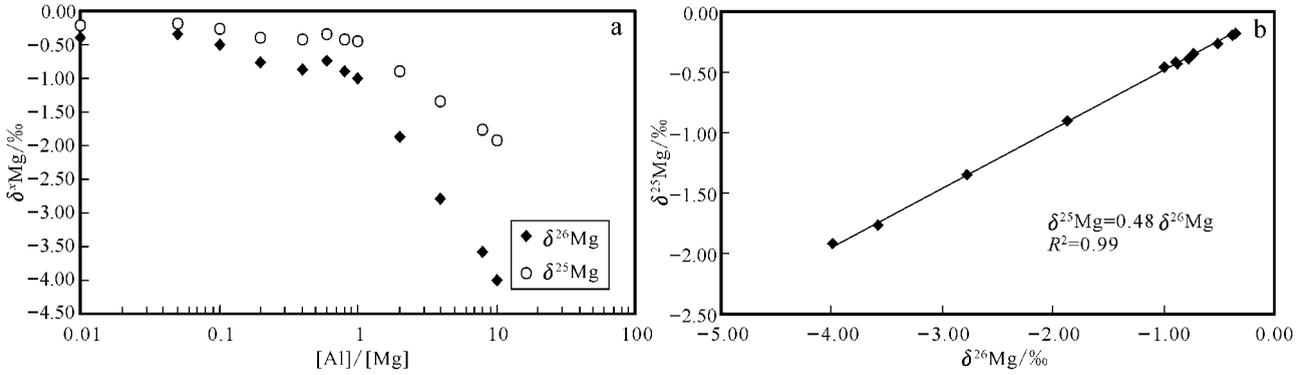


图 5 溶液中 Al 基质浓度对 δ_{Mg} 测量值的影响

Fig. 5 Effects of Al concentration on δ_{Mg} values

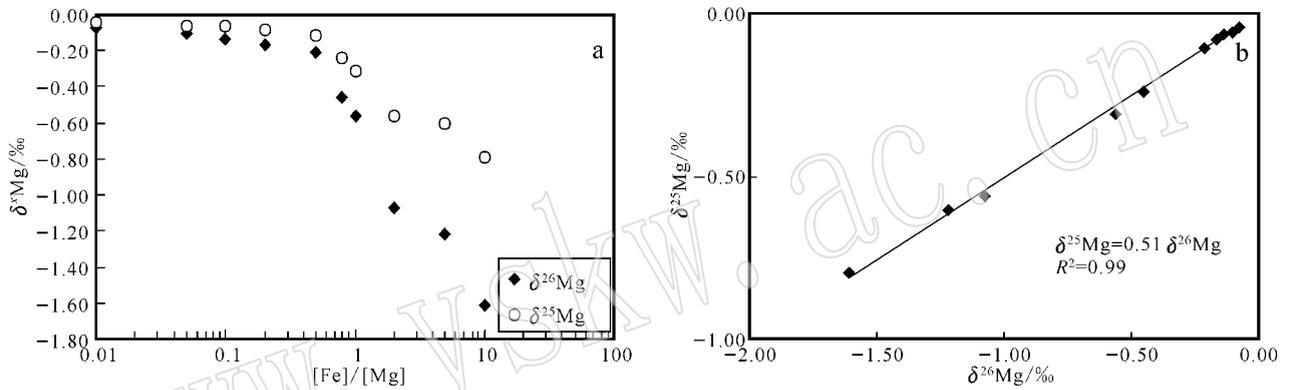


图 6 溶液中 Fe 基质浓度对 δ_{Mg} 测量值的影响

Fig. 6 Effects of Fe concentration on δ_{Mg} values

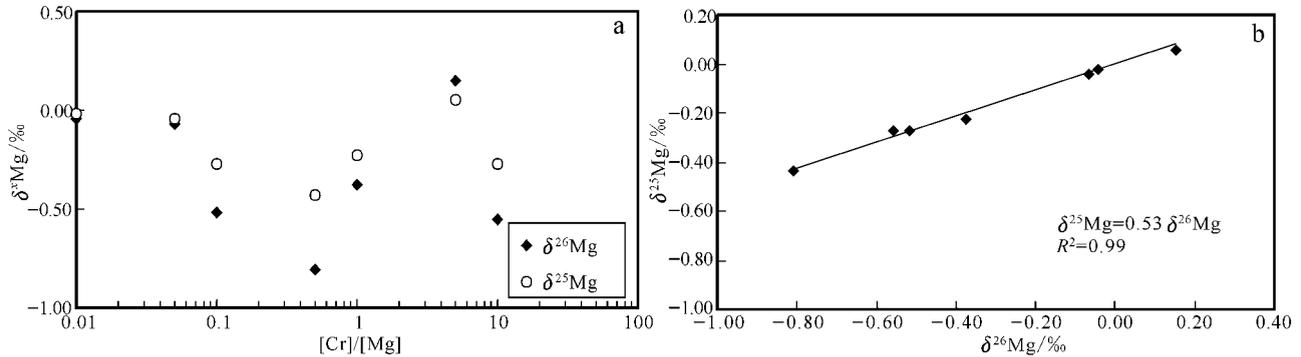


图 7 溶液中 Cr 基质浓度对 δ_{Mg} 测量值的影响

Fig. 7 Effects of Cr concentration on δ_{Mg} values

2.5 MC-ICP-MS 分析 Mg 同位素的重现性估计

通过长期反复测量两个工作标准 CAGS1-Mg 和 CAGS2-Mg 来估计 MC-ICP-MS 分析 Mg 同位素的重现性。超过 2 年、分析次数达 33 的测量结果 (图 8) 显示, 相对于 CAGS2-Mg 标准, CAGS1-Mg 的同位素平均值为 $\delta^{26}Mg = 0.610\text{‰} \pm 0.180\text{‰}$ (2SD, $n = 33$), $\delta^{25}Mg = 0.320\text{‰} \pm 0.090\text{‰}$ (2SD, n

$= 33$)。本研究的长期重现性即外精度, 在 95% 的置信区间内, 对于 $\delta^{26}Mg$ 为 0.180‰ , 对于 $\delta^{25}Mg$ 为 0.090‰ 。

3 结果与讨论

应用 MC-ICP-MS 质谱分析技术, 测定了纯 Mg 试剂、水

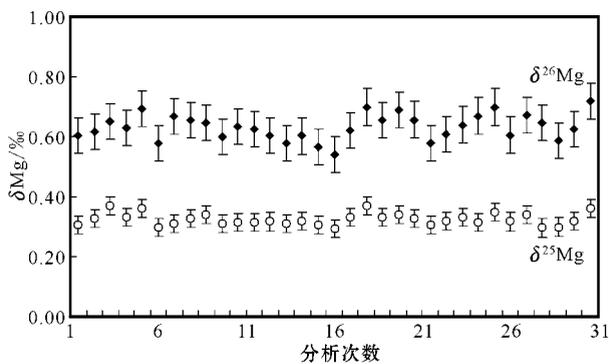


图 8 实验室工作标准 CAGS1-Mg 的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $\delta^{25}\text{Mg}$ Mg 测量的长期重现性 (相对于 CAGS2-Mg 标准)

Fig. 8 Repeatability of $\delta^{26}\text{Mg}$ and $\delta^{25}\text{Mg}$ ratio measurements in a long period

表 2 纯 Mg 试剂、水样和矿物岩石样品测试结果

Table 2 Mg isotope measuring results of Mg reagent, waters and rocks, relative to DSM3 reference standard

样品	样品说明	$\delta^{26}\text{Mg}/\text{‰}$	$\pm 2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}/\text{‰}$	$\pm 2\sigma$	统计数
DSM3	试剂	0.060	0.080	0.030	0.040	10
Aldrich	试剂	-0.765	0.180	-0.404	0.090	5
Romil	试剂	-0.977	0.180	-0.509	0.080	5
CAGS1-Mg	试剂	0.399	0.100	0.200	0.050	10
CAGS2-Mg	试剂	-0.270	0.100	-0.150	0.050	10
QD-SW	青岛附近海水	-0.843	0.210	-0.428	0.105	1
HLD-SW	葫芦岛附近海水	-0.847	0.180	-0.436	0.080	1
DY-SW	黄河入海口海水	-1.000	0.137	-0.547	0.054	1
Pcf-SW	太平洋海水	-0.860	0.100	-0.410	0.060	1
MNS-LW	喀纳斯湖水	-2.091	0.090	-1.082	0.070	1
TC-LW	天池湖水	-1.816	0.180	-0.911	0.070	1
BTH-LW	碧塔海湖水	-1.062	0.180	-0.528	0.080	1
GH-LW	杂海湖水	-0.680	0.180	-0.370	0.080	1
HTX-DXS	虎跳峡(白云岩中)地下水	-1.405	0.178	-0.752	0.067	1
GBW07105	玄武岩	-1.480	0.180	-0.735	0.090	4

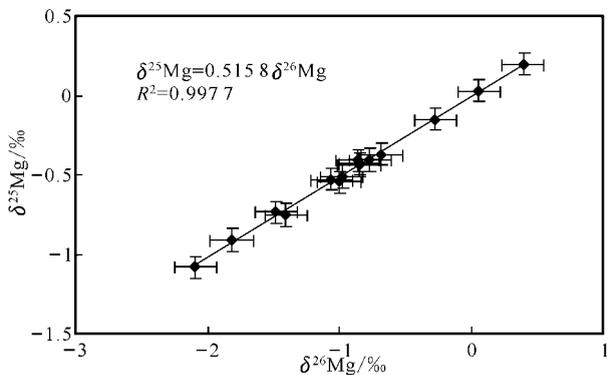


图 9 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg} - ^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 图

Fig. 9 A three-isotope plot for Mg from samples

对于水样,海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 在 $-0.843\text{‰} \sim -1.000\text{‰}$, 与 Tipper 等(2006)的测定结果在测定误差范围内一致。湖水比

样和矿物岩石样品,相对于 DSM3 标准的测定结果见表 2。相对于 DSM3 标准,样品的 Mg 同位素组成大致变化范围是 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 2.790‰ , $\delta^{25}\text{Mg}$ 为 1.282‰ 。

将纯 Mg 试剂、水样和矿物岩石样品的测定结果放在 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg} - ^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比值图(图 9)上,线性拟合得到方程为 $\delta^{25}\text{Mg} = 0.5158 \delta^{26}\text{Mg}$, 斜率为 0.5158。所有 Mg 同位素测量值在实验误差内都位于 ~ 0.5 斜率的质量分馏线上,进一步说明质谱测量过程中,受到的外界干扰影响很小,从而实现了 Mg 同位素的高精度测量。

对于纯 Mg 试剂,本文测定的 Aldrich、Romil 的 Mg 同位素组成,通过文献 Young 和 Galy(2004)的换算公式,换算结果与文献 Galy 等(2001)和 Chang 等(2003)的数据是一样的。本实验室工作标准物质 CAGS1-Mg 的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 0.399‰ , 是已测定的样品中 Mg 同位素最重的。

海水的 Mg 重同位素偏亏损, $\delta^{26}\text{Mg}$ 在 $-0.680\text{‰} \sim -2.091\text{‰}$, 变化范围比海水大。新疆喀纳斯湖水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 -2.091‰ , 是测到的最轻的 Mg 同位素组成样品。云南长江虎跳峡的白云岩中地下水 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -1.405‰ , 也偏 Mg 重同位素亏损。水样的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 范围在 -0.680‰ 到 -2.091‰ 变化,说明 Mg 同位素在水体中的分馏是普遍存在的。

GBW07105 是矿物岩石样品, $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 -1.480‰ 。

4 结论

利用国土资源部同位素地质重点实验室的 Nu Plasma HR 型的等离子体质谱仪和超净化学实验室,以纯 Mg 试剂、水样和矿物岩石样品为研究材料,建立了高精度 MC-ICP-MS 测量 Mg 同位素方法。用“样品-标准”交叉技术,解决 MC-ICP-MS 仪器自身的质量分馏;应用窄进样狭缝,减少来自空

气、氦气和酸中的分子对 Mg 的干扰贡献,确定了合适的样品与标准浓度比,保证 Mg 的同位素比值测量时没有浓度影响;做了大量的基质条件实验,认识清楚了不同基质的影响。长期测量本实验室的两个工作标准 CAGS1- Mg 和 CAGS2- Mg , 估计出 Mg 同位素测量的外精度 (2SD) 对于 $\delta^{26}Mg$ 为 0.180‰, 对于 $\delta^{25}Mg$ 为 0.090‰。在 $^{25}Mg/^{24}Mg$ 对 $^{26}Mg/^{24}Mg$ 的比值图上,所有样品的 Mg 同位素测量值都落在斜率约 0.5 的质量分馏线上,这意味着已建立的 MC-ICP-MS 测量 Mg 同位素方法既精确又没有干扰,有良好的应用前景。

References

- Black J R, Yin Q Z and Casey W H. 2006. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 : 4 072~4 079.
- Catanzaro E J and Murphy T J. 1966. Magnesium isotope ratios in natural samples [J]. *J. Geophys. Res.*, 71 : 1 271~1 274.
- Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, *et al.* 2003. Purification of Mg from low Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 : 296~301.
- Chang V T C, Williams R, Makishima A, *et al.* 2004. Mg and Ca isotope fractionation during $CaCO_3$ biomineralisation [J]. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 323 : 79~85.
- de Villiers S, Dickson J and Ellam R. 2005. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes [J]. *Chem. Geol.*, 216 (1-2): 133~142.
- Feillet-Coudray C and Coudray C. 2005. the stable isotope use in the exploration of bioavailability and metabolism of magnesium [J]. *Current Nutrition and Food Science*, 1 : 63~70.
- Galy A, Belshaw N B, Halicz L, *et al.* 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Int. J. Mass Spec.*, 208 : 89~98.
- Galy A, Nar-Matthews M, Halicz L, *et al.* 2002. Mg isotopic composition of carbonate : insight from speleothem formation [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200 : 105~115.
- Galy A, Yoffe O, Janney P, *et al.* 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (11): 1 352~1 356.
- He Xuexian, Li Shizhen and Tang Suohan. 2008. Advances in the study of Mg isotopes application [J]. *Petrologica et Mineralogica*, 27 (5): 472~476 (in Chinese with English abstract).
- Lee T, Papanastassiou D A and Wasserburg G J. 1976. Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 3 : 41~44.
- Pearson N J, Griffin W L, Alard O, *et al.* 2006. The isotopic composition of magnesium in mantle olivine : records of depletion and metasomatism [J]. *Chem. Geol.*, 226 : 115~133.
- Teng Fangzhen, Wadhwa M and Helz R T. 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation : Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261 : 84~92.
- Tipper E T, Galy A and Bickle M J. 2006. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents : implications for the oceanic Ca cycle [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 247 (3-4): 267~279.
- Young E, Ash R, Galy A, *et al.* 2002. Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (4): 683~698.
- Young E D and Galy A. 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium [A]. Johnson C M, Beard B L and Albarde F. *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry* [C]. Washington D C : Mineralogical Society of America, 197~230.
- Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Zhao Xinmiao, *et al.* 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27 (4): 263~278 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 何学贤,李世珍,唐索寒. 2008. Mg 同位素应用研究进展 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27 (5): 472~476.
- 朱祥坤,李志红,赵新苗,等. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27 (4): 263~278.