

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

朱祥坤¹ 李志红¹ 赵新苗^{1,2} 唐索寒¹ 何学贤¹ Nick S. Belshaw³

(1. 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; 2. 中国科学院 地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029; 3. Department of Earth Sciences, University of Oxford, Oxford, OX1 3PR, UK)

摘要:详细报道了在低分辨和高分辨模式下运用 MC-ICP-MS 进行 Fe 同位素比值高精度测试的方法,对 Fe 同位素测定过程中谱峰干扰、基质效应、浓度效应、仪器测试的长期重现性等问题进行了评估,并对两种运行模式的测试结果进行了对比。在 95% 的可信度范围内,所建方法的外部精度优于 $0.5 \text{ } \epsilon/\text{amu}$,达到国际同类实验室的先进水平,并且低分辨和高分辨两种模式下获得的 Fe 同位素测试结果是一致的。在此基础上对国家地质标准物质 GBW 07105(玄武岩)和 GBW 07111(花岗闪长岩)进行了 Fe 同位素测定。相对于 Fe 同位素国际标样 IRMM-014,GBW 07105 的 Fe 同位素成分为: $\epsilon^{57}\text{Fe} = 1.9 \pm 0.3(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe} = 1.3 \pm 0.2(2\sigma)$, $\epsilon^{57/56}\text{Fe} = 0.6 \pm 0.1(2\sigma)$; GBW 07111 的 Fe 同位素成分为: $\epsilon^{57}\text{Fe} = 1.8 \pm 0.4(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe} = 1.2 \pm 0.2(2\sigma)$, $\epsilon^{57/56}\text{Fe} = 0.6 \pm 0.1(2\sigma)$ 。

关键词: MC-ICP-MS; Fe 同位素; 谱峰干扰; 基质效应; 浓度效应; 地质标准物质

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0263-10

High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials

ZHU Xiang-kun¹, LI Zhi-hong¹, ZHAO Xin-miao^{1,2}, TANG Suo-han¹,
HE Xue-xian¹ and Nick S. Belshaw³

(1. Institute of Geology, CAGS, Laboratory of Isotope Geology, MLR, Beijing 100037, China; 2. Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China; 3. Department of Earth Sciences, Oxford University, Oxford, OX1 3PR, UK)

Abstract: Techniques for high-precision measurements of Fe isotope ratios using MC-ICP-MS at both low- and high-resolution modes have been reported in detail, which includes assessments of isobaric interferences, matrix effects, concentration effects and long-term repeatability. The external precision for the methods established at both low- and high-resolution modes are better than $0.5 \text{ } \epsilon/\text{amu}$, and the results obtained under the two modes are consistent with each other. Using the techniques developed, the Fe isotope compositions of national geological reference materials GBW 07105 (basalt powder) and GBW 07111 (grano-diorite powder) have been measured. Relative to IRMM-14, the Fe composition for GBW 07105 is: $\epsilon^{57}\text{Fe} = 1.9 \pm 0.3(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe} = 1.3 \pm 0.2(2\sigma)$, $\epsilon^{57/56}\text{Fe} = 0.6 \pm 0.1(2\sigma)$; and $\epsilon^{57}\text{Fe} = 1.8 \pm 0.4(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe} = 1.2 \pm 0.2(2\sigma)$, $\epsilon^{57/56}\text{Fe} = 0.6 \pm 0.1(2\sigma)$ for GBW 07111.

Key words: MC-ICP-MS; Fe isotopes; isobaric interferences; matrix effects; concentration effects; geological reference materials

近年来,随着多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)同位素测试技术的发展,非传统稳定同位素研究成为重要的国际地质前沿之一,其中铁同位素的发展尤其令人关注(Beard *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000, 2001, 2002a; Rouxel *et al.*, 2005; Archer *et al.*, 2006; Dauphas *et al.*, 2007; Whitehouse *et al.*, 2007; Johnson *et al.*, 2008)。这是因为,铁不仅是地

收稿日期: 2008-05-15; 修订日期: 2008-05-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005) 国家自然科学基金杰出青年基金项目(40325008)

作者简介: 朱祥坤(1961-),男,研究员,地球化学专业, E-mail: xiangkun@cags.net.cn

球和类地行星的主要元素之一,还具有特殊的地球化学、天体化学和生物化学性质。例如,在地球化学方面,铁不仅是重要的成矿元素,还是地球上最主要的变价元素之一,对铁同位素组成的研究有可能为成矿作用、氧化-还原条件等重大理论与应用问题提供新的认识。在天体化学方面,铁也是中等程度的挥发性元素,另一个具有特殊意义的特点是铁有多个同位素(^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 、 ^{58}Fe)。陨石物质中铁同位素组成的研究不仅可以提供太阳系星云演化过程中挥发-冷凝作用对其化学成分变化影响的信息,还可以对元素的核合成理论和太阳系初始物质的化学均一化程度提供制约。在生物化学方面,铁是生物利用最早的元素之一,同时又是海洋中生物生产力的主要制约元素,通过铁同位素组成的研究不仅有可能为生物的早期演化提供信息,还可能对地圈-生物圈-全球变化等相互作用的关系提供制约。

最早的铁同位素分析采用热电离质谱法(TIMS)进行(Taylor *et al.*, 1992)。但与铷、钆等放射成因同位素的测试不同,TIMS 进行铁稳定同位素测定时无法用内标法进行仪器的质量分馏校正,测试误差较大。加之与氧、硫等同位素相比,铁同位素组成在自然界中的变化相对较小,传统的 TIMS 测试方法难以满足地质工作的需要。直到 20 世纪末双稀释剂 TIMS 铁同位素测定方法的建立,使铁同位素测定精度有了较大提高, $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比值的测试精度达到 0.5‰ 左右(Beard *et al.*, 1999),才开启了真正意义上的铁同位素地球化学研究。但该测定方法的操作相对复杂。

MC-ICP-MS 的诞生带来了同位素分析技术的革命性进展。Belshaw 等(2000)和 Zhu 等(2002)率先建立了铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法。与双稀释剂 TIMS 方法相比,该方法将测试精度提高了 5 倍以上,显示了 MC-ICP-MS 在铁同位素测定方面的巨大潜力。随后,多个基于 MC-ICP-MS 的铁同位素测定方法先后建立起来,包括冷等离子体(cold plasma)MC-ICP-MS(Kehm *et al.*, 2003)、高分辨 MC-ICP-MS(Weyer *et al.*, 2003)、激光进样 MC-ICP-MS(Horn *et al.*, 2006)等。这些方法的建立,带来了铁同位素地球化学研究的蓬勃发展。

在国内,铁同位素研究刚刚起步。本文报道基于 Nu Plasma HR 型 MC-ICP-MS 的铁同位素高精度测定方法和运用所建立的方法对部分地质标准物质铁同位素的测定结果。

1 仪器构型与原理

1.1 仪器基本构型

实验所用仪器为 Nu-Instruments 公司生产的双聚焦多接收器等离子体质谱仪 Nu Plasma HR(图 1)。该仪器主要由离子源、扇形静电分析器(electrostatic analyser, ESA)、扇形磁场分析器(magnetic sector analyser, MSA)和信号检测器组成。ESA 的中心半径为 35 cm,扇形片理化磁铁的中心半径为 25 cm。即使在高质量数快速扫描时,磁场产生的热量也很低,

所以该磁铁无需冷却系统。信号接收器由 12 个法拉第杯和 3 个打拿极离子计数器构成。接收器的位置固定,可以两种组合方式排列。该仪器具有高、中、低分辨率 3 种分析模式和变焦装置,可同时测定的同位素的最大质量差为 15%。

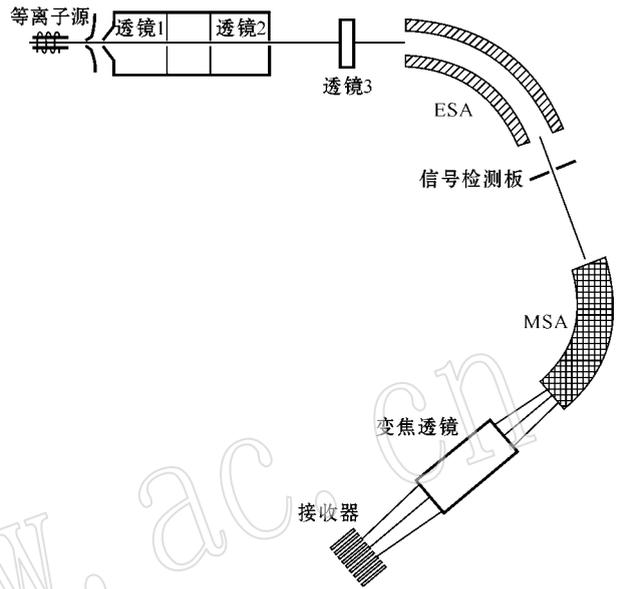


图 1 Nu Plasma HR 的基本结构

Fig. 1 The configuration of Nu Plasma HR

1.2 离子源与接口区

仪器以电感耦合等离子体为离子源。等离子体炬管为 Fassel 型,由 3 个石英同心管组成,即外管、中间管和样品注入管。炬管的位置可以进行 X、Y、Z 3 个方向调动。炬管水平放置在感应线圈中央。RF 发生器的频率为 40.68 MHz,最大功率为 2 kW。正常工作状态下,炬管内等离子体的温度约为 6 000~7 000 K。在此高温下,所有元素都发生高度电离。离子化的样品在 Ar 等离子体载气的作用下通过接口区进入仪器内部。

接口区由水冷却的采样锥和截取锥组成。采样锥由水冷却,载有 6 kV 工作电压。通过截取锥的离子,经过 3 组离子透镜聚焦整形,从进样狭缝进入 ESA。通过调解进样狭缝的大小可获得低、中、高 3 种分辨率。

1.3 双聚焦

双聚焦是指对离子进行能量聚焦和方向聚焦,使具有不同能量和方向的离子在同一点聚焦。离子的双聚焦可通过 ESA 和 MSA 的有机组合实现(图 2)。

ESA 由两片曲线形导电板组成,两片板上加上不同电压产生静电场。ESA 的实质是一种能量过滤器,其原理是依据离子动能的不同进行离子分离。由于等离子体源产生的离子的初始能量发散较大,进入分析器的离子具有不同的能量。也就是说,相同质荷比的离子具有不同的速度。这不仅

使相同质荷比的离子经过 MSA 不能很好共聚焦,还会影响不同质荷比离子的有效分离。通过调节 ESA 两导电板的电位差,速度过快和过慢的离子分别被外板和内板吸收,只有具有合适能量的离子才能通过,这就是所谓的能量过滤。

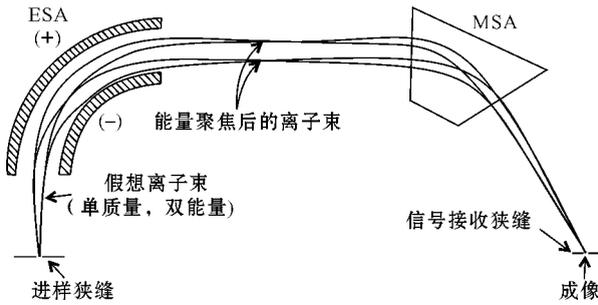


图 2 Nier-Johnson 型质谱仪双聚焦原理示意图

Fig. 2 A schematic drawing showing the principle of double focusing for Nier-Johnson type mass spectrometer

同时,由于静电场是扇形的,具有相同能量但不同方向的离子在 ESA 内经过的路径的长短不同。在一定的静电场作用下,它们在 ESA 后聚焦在一起。这就是所谓的能量聚焦。如图 2 所示,设两束具有相同质荷比的离子以不同方向进入 ESA,每束离子分别具有高、低两组能量。尽管具有相同能量的离子进入 ESA 的方向不同,但它们经过 ESA 后实现了能量聚焦,高能量离子聚焦在外侧,低能量离子聚焦在内侧。

经能量过滤和聚焦后的离子以不同角度和位置进入 MSA。由于具有相同速度、不同质荷比的离子在磁场中的运动轨迹不同,从而把不同质荷比的离子分离。同时,如图 2 所示,由于磁场是扇形的,通过 ESA 与 MSA 的合理匹配,实现能量与方向的共聚焦,使不同能量和不同方向的同种(具有相同质荷比)离子又聚焦在一起。这样,从同一焦点(进样狭缝)发散出的具有不同能量、不同方向的相同质荷比的离子,经过 ESA 和 MSA 两次聚焦之后重新聚焦在一起。这就是所谓的双聚焦。

1.4 变焦透镜与信号接收器

与传统的多接收器质谱仪不同,Nu Plasma HR 的接收器位置是固定的。仪器在磁铁与接收器之间配置了 2 对四极杆透镜。它们的作用相当于变焦透镜,通过改变透镜的电压,可以将离子束自动聚焦到接收器上。

Nu Plasma HR 具有 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器。法拉第杯接收器是对大信号的测量,其输出的微弱电流信号被直流放大器放大,然后经 V/F 转换器转换成一系列连续的脉冲信号输出,用法拉第杯能直接测量 10^{-15} A (10^4 个离子/s) 以上的电流。电子倍增器由阴极、打拿极和接收极组成,其工作原理与光电倍增管相似。当具有一定动能的离子进入电子倍增器的阴极上时,由于碰撞作用从阴极逐出二次电子,这些电子被加速撞击打拿极产生二次电子发射,经过与多个打拿极连续碰撞之后,电子被增值的数额已经非常大,然后由接

收极形成一个输出脉冲。离子计数器的离子计数不能超过 10^6 个离子/s。多接收器的主要优点在于可同时接收不同的同位素离子,同位素比值测定不受粒子束强度波动的影响,从而使同位素比值测定精度大大提高;并且由于同时测量多个同位素,可以减少测量时间。

1.5 仪器控制

仪器的检测和显示通过外接 PC 计算机控制。计算机通过智能控制器与仪器连接,可以对进样系统、离子源、冷却系统、真空状况、背景值测量、信号接收系统等进行实时(real-time)检测与调节。仪器的运行可以通过 Nu Instruments 公司提供的基于 Windows 操作系统的控制软件和牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix(Linux)操作系统的控制软件进行。两套软件都能实现仪器的自动化运行,但基于 Unix(Linux)操作系统的控制软件具有更大的灵活性。本文所报道的结果是用基于 Unix(Linux)操作系统的控制软件获得的。

2 分析方法

2.1 样品纯化与进样方式

由于大多数天然样品具有复杂的化学成分,进行同位素分析时它们可能会产生 Fe 同位素信号的谱峰干扰(表 1),或导致测试过程中仪器质量歧视的变化,即所谓的基质效应(Zhu *et al.*, 2000, 2002b)。因此,在运用 MC-ICP-MS 进行高精度同位素分析之前,大多数天然样品需进行化学纯化。通过对前人的方法加以改进,实验室建立了适合多接收器等离子体质谱 Fe 同位素比值高精度分析的化学分离方法。该方法以聚乙烯材料做交换柱,以 AG MP-1 大孔隙阴离子树脂为交换体,以 7 M HCl 为介质,可进行 Fe 元素的高纯度分离(唐索寒等 2006a, 2006b)。

表 1 某些潜在的 Fe 同位素谱峰干扰信号

Table 1 Some potential isobaric interferences on Fe isotope signals

同位素	干扰信号
$^{54}\text{Fe}^+$	$^{54}\text{Cr}^+$ [$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ [$^{27}\text{Al}^{27}\text{Al}]^+$ [$^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}]^+$ [$^{42}\text{Ca}^{12}\text{C}]^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	[$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ [$^{42}\text{Ca}^{14}\text{N}]^+$ [$^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}]^+$
$^{57}\text{Fe}^+$	[$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}]^+$ [$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}]^+$
$^{58}\text{Fe}^+$	$^{58}\text{Ni}^+$ [$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}]^+$

标准溶液和纯化后的样品通过 Nu-Instruments 公司生产的 DSN-100 型膜去溶进入等离子体。该装置不仅可以提高仪器的灵敏度,还可以大大减少等离子体中 H_2O 、 N_2 、 CO_2 等的进入量,进而降低可能的同位素干扰信号。在低分辨率和高分辨两种运行模式下,进样浓度均为 10×10^{-6} 左右,介质为 1% HNO_3 , 样品与标样之间分别用 10% HNO_3 和 1% HNO_3 清洗 3 min 和 2 min。实验所用 HNO_3 经双瓶蒸馏纯化, H_2O 经

Millipore 水纯化系统纯化,电阻为 18.2 M Ω 。

2.2 数据采集与仪器质量分馏校正

Fe 有 4 个同位素,分别为 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe 。由于 ^{58}Fe 的天然丰度很低,不具有地质意义,因此,本实验未予测定。为了确保接收的 ^{54}Fe 信号没有 ^{54}Cr 的干扰,分析过程中对 ^{53}Cr 信号进行了实时检测。为了检测试剂和样品的纯净程度,实验对 ^{55}Mn 信号也进行了实时检测。质量数为 53、54、55(Mn)、56 和 57 的信号用 5 个法拉第杯同时接收。与法拉第接收器相联的电阻为 $5 \times 10^{10} \Omega$,法拉第接收器可接收的信号强度为 0~40 V。如有 ^{53}Cr 信号,将按自然界中 Cr 的同位素丰度从质量数为 54 的信号中扣除 ^{54}Cr 的贡献,获取 ^{54}Fe 信号。在本研究所用的标准试剂和纯化后的地质样品中,均未检测到 ^{53}Cr 信号。

信号采集在计算机的控制下自动进行。每组(block)数据采集 20 个数据点,每个数据点的积分时间为 10 s。每组数据采集前进行 20 s 的背景值测量。测试过程中,计算机自动将背景值扣除。

在所工作条件下,Fe 同位素的仪器质量歧视约为 3%/amu(amu:每原子质量单位)。进行稳定同位素测定时,仪器的质量歧视可以采用双稀释剂法、元素外标法(element-doping)、样品-标样交叉法(sample-standard bracketing)等方法进行校正。根据先前的研究经验(Belshaw *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2000, 2002a),本研究采用样品-标样交叉法进行 Fe 同位素测定的仪器质量歧视校正。

3 实验结果与讨论

Fe 同位素比值的测定结果以样品相对于标样的万分偏差表示:

$$\epsilon^x\text{Fe} = ({}^xR_{\text{样品}}/{}^xR_{\text{标样}} - 1) \times 10\ 000 \quad (1)$$

其中 ${}^xR_{\text{样品}}$ 和 ${}^xR_{\text{标样}}$ 分别为样品和标样的 ${}^x\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 测量值, $x = 56, 57$ 。

3.1 低分辨率模式下同质异位素干扰的评估

运用 MC-ICP-MS 进行 Fe 同位素比值测定时可能存在一系列的谱峰干扰信号(表 1)。概略地讲,这些同质异位素干扰可以分为两类:一类与样品的成分有关,如 $^{54}\text{Cr}^+$ 和 $[^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}]^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 的干扰;另一类与分析方法本身有关,如 $[^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 和 $[^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ 的干扰。

样品中可能产生同质异位素干扰的元素可以通过化学纯化予以解决。尽管样品都经过了化学纯化,为了确保进行 Fe 同位素分析时测得的质量数为 54 的信号中没有 $^{54}\text{Cr}^+$ 、 $[^{27}\text{Al}^{27}\text{Al}]^+$ 和 $[^{40}\text{Ca}^{14}\text{O}]^+$ 的叠加,在进行 Fe 同位素分析之前对纯化后的样品溶液进行 ^{44}Ca 和 ^{27}Al 信号测量,在进行 Fe 同位素分析时对 $^{53}\text{Cr}^+$ 信号进行实时检测。结果表明,在所用的标准溶液和纯化后的样品溶液中, Ca、Al 和 Cr 的含量非常低,由它们带来的质量数为 54 的干扰可忽略不计。

样品经过化学纯化之后,低分辨率模式下进行高精度 Fe 同

位素测定的关键在于排除 MC-ICP-MS 方法本身带来的干扰信号。由于在工作过程中等离子炬管处于与大气开放的环境中,当仪器以 Ar 气为等离子载体运行时,不可避免地会产生 $[^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ 、 $[^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ 、 $[^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}]^+$ 等 Fe 同位素干扰信号。理论上,这些干扰信号可以通过以其他气体(如 He)为等离子体载气予以解决,但由于高纯度 He 气成本昂贵,在仪器的日常运行中以 He 气为等离子体载气是不实际的。我们通过如下技术操作解决低分辨率模式下进行 Fe 分析时氩氧化物的干扰问题:①改变 RF 输出功率。实验发现,干扰信号的强度随 RF 功率的改变而改变。为了最大限度地降低干扰信号的强度,在低分辨率模式下运行时,需要在 1 100~1 600 W 间寻找 RF 的最佳输出功率。②降低仪器灵敏度。离子信号通过特制的低灵敏度进样锥进入质谱仪。在降低信号强度的同时,该进样锥可有效地抑制 $[^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ 、 $[^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ 和 $[^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}]^+$ 等干扰信号的产生。③增加样品浓度。在降低仪器灵敏度的同时,增大样品浓度,提升信号与干扰比,从而降低干扰信号的影响。④扣除干扰信号。经过上述操作后对仍存在的干扰信号的大小进行评估,在测得的离子信号中扣除相应的干扰信号。⑤样品与标样的浓度匹配。如上所述,仪器的质量歧视校正通过样品-标样交叉法进行,Fe 同位素比值的测定结果以样品相对于标样的万分偏差表示(公式 1)或千分偏差表示。因此,在理想状态下(即干扰信号的波动可以忽略不计),如果标样与样品的浓度完全相同,通过与标样的归一化,干扰信号的影响将被抵消。

有效地排除谱峰干扰是进行 Fe 同位素精确测定的关键。为此,在进行了上述操作之后,本研究通过 3 种途径对干扰信号的大小和干扰信号的稳定性进行了详细评估:①对进样系统进行长时间清洗后,测定 1% HNO₃ 中 Fe 同位素的谱峰干扰信号;②测空气中 Fe 同位素的谱峰干扰信号;③以特定浓度的 Fe 溶液为标样,以不同浓度的 Fe 溶液为样品进行 Fe 同位素测定,根据所测的同位素结果对谱峰干扰信号进行评估。

对 1% HNO₃ 和空气的测定结果表明,在优化的工作条件下,氩的氧化物对 $^{56}\text{Fe}^+$ 和 $^{57}\text{Fe}^+$ 的谱峰干扰可忽略不计,对 $^{54}\text{Fe}^+$ 的干扰信号约为 0.000 8 V。尽管 $^{54}\text{Fe}^+$ 的谱峰干扰信号在不同的氩气运行期次间有一定变化,但在同一次仪器运行过程中是基本稳定的。如在一次长达 23 h 的仪器连续运行过程中, $^{54}\text{Fe}^+$ 的谱峰干扰信号为 0.000 792~0.000 763 V。在 Fe 同位素测量过程中, $^{54}\text{Fe}^+$ 的信号强度约为 1.5 V。也就是说,相对于 $^{54}\text{Fe}^+$ 的信号强度,干扰信号波动小于万分之一。因此,在标样与样品的浓度匹配后进行 Fe 同位素测量时,由质量数为 54 的谱峰干扰信号的扣除带来的误差可忽略不计。

3.2 浓度匹配与干扰值确定

上述研究结果定性地表明运用 MC-ICP-MS 进行同位素测定是可行的。为了定量地研究 $[^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 的贡献,精确确定需扣除的干扰值,详细查明在所用工作条件下进行标样与样品浓度匹配时样品浓度允许的变化范围,我们在固

定标样浓度的情况下,对样品 Fe 同位素测量值随样品浓度的变化进行了实验研究。

理论上讲,当谱峰干扰值一定时,若样品与标样的浓度相同,则通过与标样的归一化,干扰信号的影响将被抵消,可以获得样品的同位素真值。当样品与标样浓度不一致时,干扰信号对样品与标样同位素比值的影响程度不同,干扰信号的影响不能通过与标样的归一化完全抵消。样品 Fe 同位素的测量值与真值将存在差异。根据上述研究,在低分辨模式下谱峰干扰信号对 $^{56}\text{Fe}^+$ 和 $^{57}\text{Fe}^+$ 的影响可以忽略不计,主要影响在于 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 的干扰。设 k 为样品溶液与标样溶液的 Fe 浓度比值, f 为一定浓度的 Fe 同位素标样中干扰信号强度与 $^{54}\text{Fe}^+$ 信号强度的比值。为了简化模拟计算,假定样品和标样的 Fe 同位素真值相同,不难获得:

$$\Delta\epsilon^{57}\text{Fe} = f \frac{k-1}{k+f} \times 10\,000 \quad (2)$$

$$\Delta\epsilon^{56}\text{Fe} = f \frac{k-1}{k+f} \times 10\,000 \quad (3)$$

其中 $\Delta\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\Delta\epsilon^{56}\text{Fe}$ 为样品的铁同位素测量值与标准值的偏差。

由公式(2)和公式(3)可以看出:①当 $k=1$,即样品与标样的浓度相等时,无论干扰信号的影响多大,Fe 同位素的测量值均为样品的真值;②当 $k<1$,即样品浓度小于标样浓度时,Fe 同位素的测量值小于真值;③当 $k>1$,即样品浓度大于标样浓度时,Fe 同位素的测量值大于真值;④在实际测量过程中可允许的样品浓度相对于标样浓度的变化范围,取决于干扰信号 f 参数的大小和仪器的测试精度;⑤质量数为 54 的干扰信号对 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测量值的影响是等同的,也就是说,在无质量数为 56 和 57 的谱峰干扰的情况下,质量数为 54 的谱峰干扰将使 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测量值偏离质量分馏曲线。当 f 值分别为 0.000 2(虚线)和 0.000 3 时(实线)的模拟结果如图 3 所示。图中 $C_{\text{样品}}/C_{\text{标样}}$ 即为 k 值。由图 3 可以看出,在样品与标样的浓度相差较大时,即使干扰信号很小(干扰信号强度只相当于标样中 ^{54}Fe 信号强度的万分之一时),Fe 同位素的测量值也能与真值有较大偏差。

在上述思想的指导下,以 10×10^{-6} 的北京钢铁研究院研制的 GBS Fe 单元标准溶液为标样,对不同浓度的同种 Fe 标准溶液进行了系列测定,测试结果如图 4 所示。

3.3 高分辨率模式下谱峰干扰的分离

如前所述,Nu Plasma HR 具有高、中、低分辨率 3 种分析模式,通过调节进样狭缝的大小,可使仪器在不同模式下运行。 ArN 、 ArO 的质量数分别为 53.965 45 和 55.957 29, ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 的质量数分别为 53.939 61 和 55.934 94,将这些同质异位素进行有效质谱分离所需的分辨率应大于 2 503。实验室拥有的 Nu Plasma HR 的最高分辨率为 7 000~8 000,完全可以达到 Fe 同位素与这些多原子干扰有效分离的要求。图 5 显示了在高分辨模式下将多原子干扰信号与真正样品信号分开的图解,其中左边标有 54、56、57 的为样品的 Fe 信号,而中间 3 条线重叠处为干扰信号与样品信号的叠加,右边为干

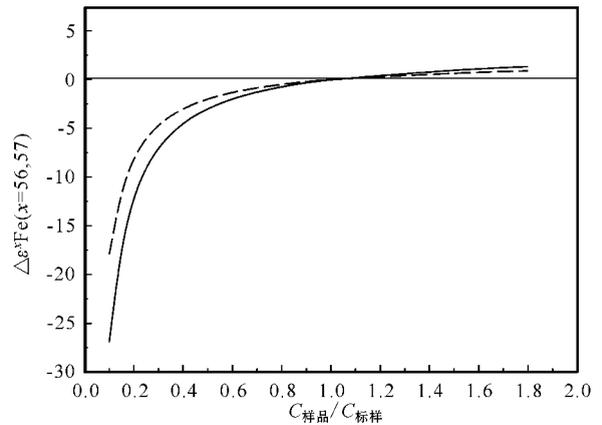


图 3 质量数为 54 的干扰信号对 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测量值影响的理论模拟

Fig. 3 Modeling of the effect of an interfering signal (such as $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$) as mass 54 on the measured $\epsilon^{57}\text{Fe}$ and $\epsilon^{56}\text{Fe}$ of a sample

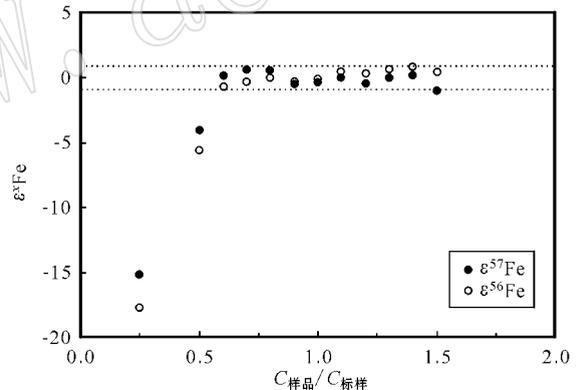


图 4 低分辨模式下 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测量值与样品浓度关系图

Fig. 4 Measured results of $\epsilon^{57}\text{Fe}$ and $\epsilon^{56}\text{Fe}$ values of a sample as a function of concentration from that of standard at low mass resolution mode

扰信号。取无干扰处的 Fe 信号就可得到样品真正的 Fe 信号,从而有效地将干扰去除。与低分辨模式相比,仪器在高分辨模式下运行时,信号损失约为 90%。但在高分辨模式下,采用正常的进样锥,所用样品浓度与低分辨模式下相近。

3.4 Cr 含量对 Fe 同位素测定的影响

Cr 有 4 个同位素,分别为 ^{50}Cr (4.345 2%)、 ^{52}Cr (83.789 5%)、 ^{53}Cr (9.500 6%)、 ^{54}Cr (2.364 7%)。其中 ^{54}Cr 对 ^{54}Fe 形成同质异位素干扰。由于 ^{54}Cr 的质量数(53.938 882)与 ^{54}Fe 的质量数(53.939 612)非常接近,将该同质异位素进行有效质谱分离所需的分辨率至少为 73 890。在保持平顶峰的情况下,实验室拥有的 NuPlasmaHR 的最高分

分辨率为 7 000~8 000, 远远达不到进行 ^{54}Cr 与 ^{54}Fe 有效分离的要求。因此, ^{54}Cr 对 ^{54}Fe 干扰的排除,将主要依赖于样品的化学纯化方法。若纯化后的样品中仍存在有少量的 Cr,可通过测试过程中对 ^{53}Cr 的实时检测,按比例扣除 ^{54}Cr 的贡献。当 Cr 含量达到一定程度时,该扣除方法可能带来额外误差。这是因为 ^{54}Cr 的扣除是按自然界中 ^{54}Cr 与 ^{53}Cr 的平均丰度比进行的。但由于同位素分馏的存在,实际样品中的 Cr 同位素成分可能不同于自然界的平均值。

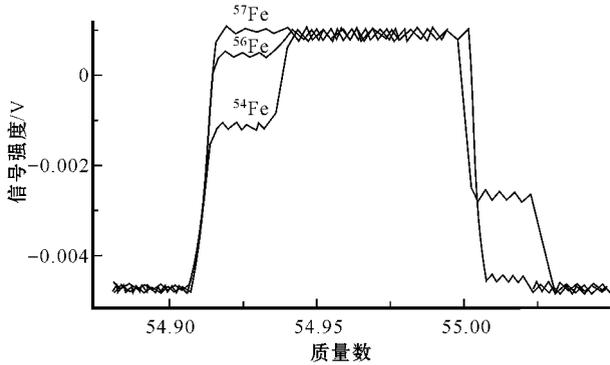


图 5 高分辨模式下 Fe 同位素与干扰峰的分离

Fig. 5 Resolving the peaks of Fe isotopes and interfering signals at high-resolution mode

为了检测 ^{54}Cr 的扣除可能带来的误差,以北京钢铁研究院生产的 GSB Fe 和 GSB Cr 单元素溶液为母液,配制了 $m(\text{Cr})/m(\text{Fe})$ 分别为 0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1% 和 2% 的混合溶液,以原始的 Fe 标准溶液为标样,在低分辨模式下进行了混合溶液的 Fe 同位素测定。在不考虑仪器

质量分馏的情况下,按自然界中 ^{54}Cr 与 ^{53}Cr 的平均丰度比进行 ^{54}Cr 扣除后的测试结果如图 6a 所示;若假定 Cr 的仪器质量分馏与 Fe 的仪器质量分馏(约为 3% 每个质量数)相似,进行 ^{54}Cr 扣除后的结果如图 6b 所示。

由图 6 所示的结果可以得到以下几点认识:①在不考虑仪器质量分馏的情况下,当 Cr 的含量不大于 Fe 含量的 0.5% 时,由 ^{54}Cr 扣除带来的误差可以忽略不计。②在不考虑仪器质量分馏的情况下,混合溶液 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测试值总体上随 Cr 含量的增大而减小,而 $\epsilon^{57/56}\text{Fe}$ 测试值在误差范围内为 0,不随 Cr 含量的变化而变化(图 3a),这表明 ^{54}Cr 对 ^{54}Fe 的干扰没有完全扣除,并且 Cr 的加入没有导致仪器质量分馏的变化。③在考虑 Cr 同位素仪器质量分馏(3% 每个质量数)的情况下,扣除 ^{54}Cr 干扰后获得的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 在误差范围内均为 0(图 3b),说明在所测定的范围内,此种扣除方法带来的误差可以忽略不计。

实验室所建立的样品化学纯化方法能将 Cr 与 Fe 进行很好的分离(唐索寒等,2006a,2006b)。在对地质样品的测试过程中发现,即使 Cr 含量很高的样品(如铬尖晶石),纯化后 Cr 含量不超过 Fe 含量的 0.1%。因此,实验室建立的样品化学处理纯化方法满足 Fe 同位素测试的需要。

3.5 基质效应

运用标样-样品交叉法(standard-sample bracketing)进行仪器质量分馏校正的前提是,在测试过程中仪器的质量分馏对于样品和标样是相同的。如果在测试过程中因样品与标样化学成分的不同而导致仪器质量分馏的变化,将会使运用标样-样品交叉法进行仪器质量校正后的数据偏离真值,这就是所谓的基质效应(matrix effects)。在先前的 MC-ICP-MS 同

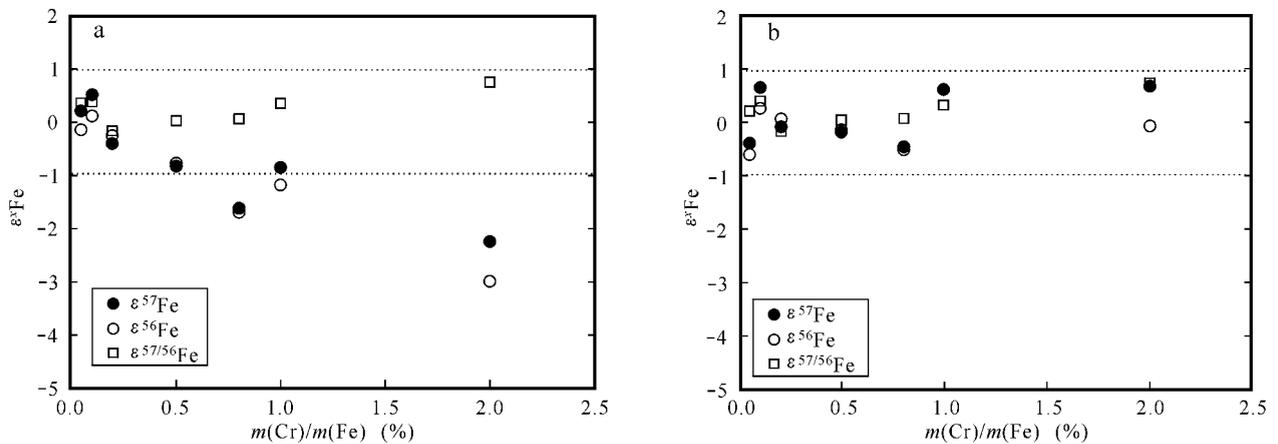


图 6 低分辨模式下 Cr 含量对 Fe 同位素测定的影响

Fig. 6 The effect of Cr contents in sample solution on Fe isotope measurement at low mass resolution mode
a—不 ^{54}Cr 同位素仪器质量分馏时的校正结果;b—考虑 ^{54}Cr 同位素仪器质量分馏时的校正结果
a—correction of ^{54}Cr interference on ^{54}Fe without taking in account of instrumental mass fractionation;
b—correction of ^{54}Cr interference on ^{54}Fe taking in account of instrumental mass fractionation

位素测定研究中已有关于基质效应的报道 (Zhu *et al.*, 2002b)。因此,在进行 MC-ICP-MS 同位素测定时,基质效应是个值得重视的问题。

尽管实验室建立的样品处理方法能对 Fe 进行很好的纯化(唐素寒等 2006a, 2006b),但纯化后的样品与标样间微小的化学成分差异总是存在的。上一节已述及,样品中少量 Cr 的存在不会导致基质效应。下面将着重讨论 Al 对 Fe 同位素测定的影响问题。

在多数地质样品中 Al 是主量元素。由于离子交换层析法进行元素分离时大峰的拖尾效应,富 Al 样品化学纯化后的 Fe 接收液中仍可能含有少量 Al。为了检查 Al 对 Fe 同位素测定的可能影响,我们以北京钢院生产的国家标准试剂 GSB Fe 和 GBS Al 单元素溶液为母液,配制了 $m(\text{Al})/m(\text{Fe})$ 分别为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、4%、6%、8%、10% 和 20% 的混合溶液,以原始的 Fe 标准溶液为标样,分别在低分辨和高分辨两种模式下进行了混合溶液的 Fe 同位素测定。结果表明,两种模式下获得的结果类似,其中低分辨下获得的实验结果如图 7 所示。可以看出, $m(\text{Al})/m(\text{Fe}) \leq 2\%$ 时,混合溶液的同位素成分与原始 GSB Fe 标准溶液的同位素成分在误差范围内一致,表明在此含量范围内 Al 对 Fe 同位素测定无明显影响;当 $m(\text{Al})/m(\text{Fe}) > 2\%$ 时,混合溶液的 Fe 同位素测试值随 Al 含量的增大而增大,说明在此含量范围内 Al 的存在对 Fe 同位素测定有明显影响。

需要说明的是,溶液中 Al 的存在,除了可能导致基质效应外,还可能形成双原子离子,构成对 ^{54}Fe 信号的干扰(表 1)。那么,实验中观察到 Al 对 Fe 同位素测定的影响(图 7)究竟是基质效应,还是 $[^{27}\text{Al}^{27}\text{Al}]^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 的干扰呢?或者是二者共同作用的结果?一般来说,在等离子条件下形成双原子离子的数量比单原子离子的数量小 3 个数量级以上 (Zhu *et al.*, 2000)。因此,上述混合溶液中 Al 双原子离子对 ^{54}Fe

的干扰信号至多为 ^{54}Fe 信号的万分之一左右,在目前的测试精度内不会对 Fe 同位素的测定造成明显影响。这一推断得到实验结果的证实:①如果在测试精度内 Al 双原子离子对 ^{54}Fe 信号造成干扰,将会导致混合溶液中 $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 测定值变小,而实验结果与此相反。这说明,与 Al 对 Fe 同位素测定的基质效应相比,即使 Al 双原子离子的干扰存在,其影响也是第二位的。②当混合溶液中的 $m(\text{Al})/m(\text{Fe}) > 2\%$ 时, $\epsilon^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 值随 Al 含量的增大而增大。这一现象无法用 Al 双原子离子的干扰解释,因为 Al 双原子离子只对 ^{54}Fe 信号产生干扰。③Fe 同位素成分测定值 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 、 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 三者之间的关系符合质量分馏规律。这说明,混合溶液中 Fe 同位素测试值的变化是由测试过程中仪器的质量分馏导致,Al 双原子离子的干扰可忽略不计。

综上所述,我们得到以下结论:①在所用实验条件下,当样品中 Al 的含量不大于 Fe 含量的 2% 时,Al 不会对 Fe 同位素测定产生基质效应。②当样品中 Al 的含量大于 Fe 含量的 2% 时,Al 对 Fe 同位素测定产生基质效应,并且 Fe 同位素测试值大于真值。③即使样品中 Al 的含量达 Fe 含量的 20% 时,Al 双原子离子对 ^{54}Fe 信号的干扰仍不超过目前的测试精度(万分之一)。也就是说,在所用实验条件下,等离子体中 Al 双原子离子的数量小于 Al 单原子离子数量的 3 个数量级以上。

大量的样品测试表明,即使花岗质样品,经实验室建立的化学处理方法纯化后,Al 的含量也远小于 Fe 含量的 1%,满足 Fe 同位素测试要求。对于粘土、铝土矿等极富 Al 样品的化学处理,有待于进一步工作检验。如有必要,可进行二次过柱对样品进一步纯化。

3.6 浓度效应

这里所说的浓度效应是指仪器的质量歧视随样品中待测元素的浓度而变化的现象。这种现象在运用 MC-ICP-MS 进行 Ti 同位素测定时首先发现 (Zhu *et al.*, 2002b),在运用 MC-ICP-MS 进行 Cu 同位素测定时得到了进一步证实 (蔡俊军等 2006)。

在 3.2 节中讨论了如何通过改变标样与样品间 Fe 的浓度差异进行干扰信号评估的方法(图 3、图 4)。与之相关的一个值得进一步讨论的问题是,Fe 浓度的改变是否会导致仪器质量分馏的变化。对比图 3 与图 4 可以发现,尽管实际测定结果与理论模拟结果非常相似,但仍有值得注意的不同之处:当样品浓度大于标样浓度时,理论模拟显示 $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 测量值应随样品浓度的增大而增大(图 3),而实际测量结果则趋于平缓(图 4)。类似现象在以前的研究中也曾观测到 (Belshaw *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2002a)。那么,这种实际测定与理论模拟间的差异是否是谱峰干扰和浓度效应叠加的双重结果呢?为了对该问题进行检验,实验以 10×10^{-6} GSB Fe 为标样,以一系列不同浓度的同种 GSB Fe 为样品,分别以 0.1 M HNO_3 和 0.1 M HCl 为进样介质,在高分辨模式下进行了 Fe 同位素测定。两种介质条件下的测定结果类似,

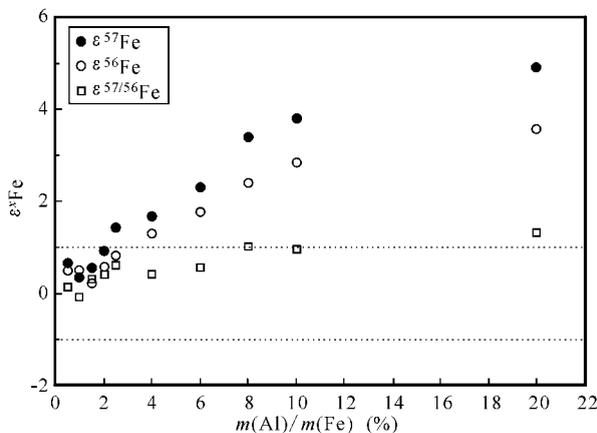


图 7 低分辨模式下 Al 含量对 Fe 同位素测定的影响
Fig. 7 The effects of Al content in sample solution on Fe isotope measurement at low mass resolution mode

图 8 为以 0.1 M HCl 为进样介质的测定结果,其中横坐标为样品与标样的浓度比值,纵坐标为样品的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 、 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测定结果。

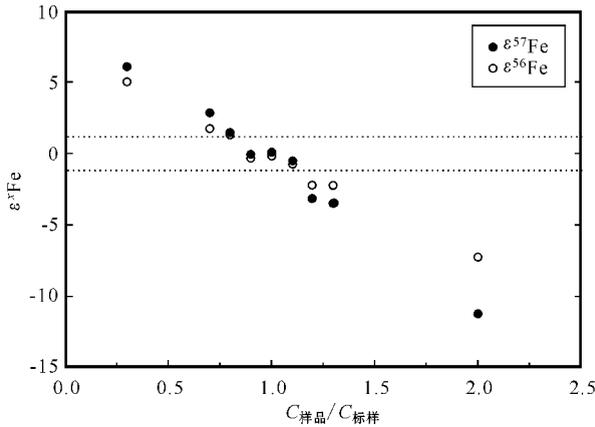


图 8 高分辨模式下不同浓度 GSB Fe 的测定结果

Fig. 8 Effect of Fe concentration on Fe isotope ratio measurements at high-resolution mode

实验所用“样品”和标样均由同种 GSB Fe 标准溶液配制,因此,相对于实验所用标准,所有“样品”的真值均为 0。由图 8 可以看出:①总体上 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 、 $\epsilon^{56}\text{Fe}$ 测定值随样品浓度的增大而减小,并且符合质量分馏关系,说明测试值与真值的偏离是由于仪器质量歧视的变化而不是谱峰干扰造成的;②当样品相对于标样的浓度变化不大于 15% 时,测试值与真值在误差范围内一致,也就是说,在所用实验条件下,只有保持样品相对与标样的浓度变化在 15% 以内,才能获得准确可靠的测试结果。

上述结果表明,在运用 MC-ICP-MS 进行 Fe 同位素测定过程中确实存在浓度效应。浓度效应可以认为是一种特殊的基质效应。尽管目前对浓度效应的机理还不清楚,但概略地讲,这可能是由于待测元素浓度的变化在一定程度上影响了等离子体的工作条件,从而引起了测量过程中样品与标样间的仪器质量歧视的差异,破坏了运用样品-标样交叉法进行仪器质量分馏校正的前提。

考虑到在对 Ti 和 Cu 同位素测定过程中也存在浓度效应 (Zhu *et al.*, 2002b; 蔡俊军等, 2006), 运用 MC-ICP-MS 进行稳定同位素测定时浓度效应可能是个比较普遍的现象,必须引起足够的重视。

3.7 测试结果的长期重现性

仪器的稳定性评估通过对不同标准溶液的 Fe 同位素比值的重复测定进行。实验以国际标准 IRMM-014 为标样,分别在低分辨和高分辨模式下对实验室的内部标样 CAGS-Fe (由多瓶北京钢铁研究院生产的 GSB Fe 单元素标准溶液混合而成) 和 CAGS-Fe α (由北京有色金属研究所为本实验室特制的 Fe 同位素组成进行了充分测定。图 9 为低分辨模式下为期 12 个月的对 CAGS-FeI 的测试结果: $\epsilon^{57}\text{Fe} = 11.5 \pm 1.0$

(2SD), $\epsilon^{56}\text{Fe} = 7.7 \pm 0.8$ (2SD)。图 10 为高分辨模式下为期 16 个月的对 CAGS-Fe3 的测试结果: $\epsilon^{57}\text{Fe} = 12.3 \pm 1.1$ (2SD), $\epsilon^{56}\text{Fe} = 8.3 \pm 0.8$ (2SD)。这些测试结果表明,在 95% 的可信度内,两种模式下 Fe 同位素比值测定的重现性,即外部精度,均优于 0.5 ϵ/amu , 达到国际上同类实验室的先进水平。

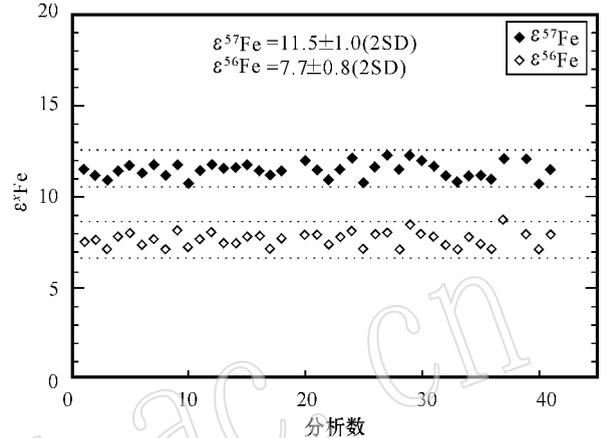


图 9 低分辨模式下 Fe 同位素测试结果的长期重现性

Fig. 9 Long-term repeatability of Fe isotope ratio measurements at low-resolution mode

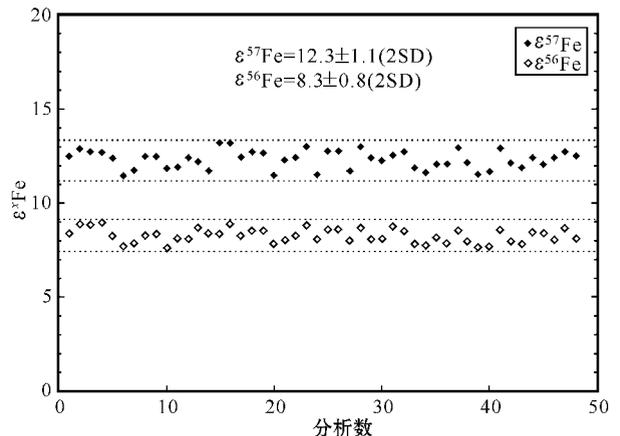


图 10 高分辨模式下 Fe 同位素测试结果的长期重现性

Fig. 10 Long-term repeatability of Fe isotope ratio measurements at high-resolution mode

3.8 两种运行模式下 Fe 同位素测定结果的比较

上一节的研究结果显示,低分辨和高分辨两种运行模式对 Fe 同位素测定的精度相似。为了进一步对比两种运行模式的测定结果,我们以 IRMM-014 为标样,分别在高分辨和低分辨模式下对实验室的内部标样 CAGS-FeI 进行了测定,获得了一致的结果(表 2),表明两种运行模式下获得的 Fe 同位素测定结果是等效的。

表 2 CAGS-FeI 相对于 IRMM-014 的同位素组成

Table 2 Fe isotope composition of CAGS-FeI relative to IRMM-014

分辨模式	$\epsilon^{57}\text{Fe}$	2sd	2 σ	$\epsilon^{56}\text{Fe}$	2sd	2 σ	$\epsilon^{57/56}\text{Fe}$	2sd	2 σ	n(次数)
高分辨	11.4	1.0	0.4	7.6	0.7	0.3	3.8	0.4	0.2	8
低分辨	11.5	1.0	0.2	7.7	0.8	0.1	3.8	0.4	0.1	40

3.9 地质标准物质的 Fe 同位素测定

运用所建方法,在低分辨模式下对国家地质岩石化学成分标准物质 GBW 07105(玄武岩粉末)和 GBW 07111(花岗闪长岩粉末)进行了 Fe 同位素成分测定。样品以 HF + HNO₃ 混合酸溶解。从玄武岩粉末中取出的 1 份样品,溶解后分成 4 份,用 4 个离子交换柱分离,每份纯化后的样品进行 4 次重复测定。从同一样品瓶中称取的 3 份花岗闪长岩粉末样品,溶解后,每份样品分别用 2 个离子交换柱分离,对经每个交换柱分离后的样品进行 2 次重复测定。实验所用酸经双瓶纯化, H₂O 经 Millipore 水纯化系统处理。分离方法如文献报道(唐索寒等, 2006a, 2006b)。实验结果见表 3 和表 4。

表 3 国家地质标样 GBW 07105 的 Fe 同位素组成(相对于 IRMM-014)

Table 3 Fe isotope composition of basaltic standard reference material GBW 07105 relative to IRMM-014

柱子号	分析	$\epsilon^{57}\text{Fe}$	$\epsilon^{56}\text{Fe}$	$\epsilon^{57/56}\text{Fe}$
#5	#1	1.3	0.9	0.5
	#2	1.5	1.2	0.3
	#3	2.2	1.5	0.7
	#4	2.4	1.8	0.6
	平均	1.9	1.4	0.5
#6	#1	2.9	2.0	0.9
	#2	2.5	1.6	0.9
	#3	1.4	1.1	0.3
	#4	2.0	1.1	0.9
	平均	2.2	1.4	0.7
#7	#1	1.1	0.8	0.3
	#2	1.5	0.7	0.8
	#3	2.1	1.4	0.7
	#4	2.5	1.6	0.9
	平均	1.8	1.1	0.6
#8	#1	2.8	1.9	0.8
	#2	1.1	0.5	0.6
	#3	1.0	0.7	0.2
	#4	2.4	1.6	0.8
	平均	1.8	1.3	0.6
总平均	1.9±0.3(2 σ)	1.3±0.3(2 σ)	0.6±0.1(2 σ)	

实验结果显示,测试数据在 0.5 ϵ 值每质量数的外部精度范围内一致,表明仪器的分析测试和各离子交换柱均具有很好的重现性。相对于 Fe 同位素国际标准物质 IRMM-014,玄武岩标样 GBW 07105 的 Fe 同位素平均成分为 $\epsilon^{57}\text{Fe}=1.9\pm 0.3(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe}=1.3\pm 0.3(2\sigma)$, $\epsilon^{57/56}\text{Fe}=0.6\pm 0.1(2\sigma)$ 。花岗

表 4 国家地质标样 GBW 07111 的 Fe 同位素组成(相对于 IRMM-014)

Table 4 Fe isotope composition of granitic standard reference material GBW 07111 relative to IRMM-014

样品	交换号	分析	$\epsilon^{57}\text{Fe}$	$\epsilon^{56}\text{Fe}$	$\epsilon^{57/56}\text{Fe}$
GBW 07111-a	#3	Anal. 1	2.8	1.8	0.9
		Anal. 2	2.3	1.5	0.7
	#4	Anal. 1	1.9	1.2	0.7
		Anal. 2	2.3	1.7	0.8
GBW 07111-b	#5	Anal. 1	1.5	1.2	0.3
		Anal. 2	3.0	2.1	0.8
	#6	Anal. 1	1.0	0.6	0.4
		Anal. 2	2.1	1.2	0.8
GBW 07111-c	#7	Anal. 1	1.5	0.9	0.5
		Anal. 2	1.2	1.2	0.6
	#8	Anal. 1	0.7	0.5	0.2
		Anal. 2	1.4	1.0	0.4
总平均			1.8±0.4(2 σ)	1.2±0.3(2 σ)	0.6±0.1(2 σ)

闪长岩 GBW 07111 的 Fe 同位素平均成分为 $\epsilon^{57}\text{Fe}=1.8\pm 0.4(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe}=1.2\pm 0.3(2\sigma)$, $\epsilon^{57/56}\text{Fe}=0.6\pm 0.1(2\sigma)$ 。这里所引用的误差为在 95% 可信度范围内平均值的误差。单组数据的精度由仪器测试的重现性估测,在 95% 的信度范围内的单组数据的外部精度约为 0.5 ϵ 值每质量数(表 2)。

应当指出,GBW 07105(玄武岩粉末)和 GBW 07111(花岗闪长岩粉末)是用于岩矿样品化学分析的国家标样,而不是同位素标准物质,并且本研究没有按国家一级标准的要求对它们进行 Fe 同位素均一性检验。但本实验室开展的另外一项研究按国家一级标准的要求,在高分辨模式下对 GBW 07105 进行了严格的同位素均一性和稳定性检验(唐索寒等, 2008),获得了与本研究一致的结果 $\epsilon^{57}\text{Fe}=1.9\pm 0.3(2\sigma)$, $\epsilon^{56}\text{Fe}=1.2\pm 0.3(2\sigma)$ 。这不仅为 GBW 07105 标准物质 Fe 同位素的均一性提供了进一步佐证,同时进一步验证了本研究所建的低分辨和高分辨 2 种 Fe 同位素测定方法的等效性。

References

Archer C and Vance D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction[J]. *Geology*, 34: 153~156.

Beard B L, Johnson C M, Cox L, et al. 1999. Iron isotope biosigna-

- tures[J]. *Science*, 285(11~12): 1889~1892.
- Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y L, *et al.* 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197: 191~195.
- Cai Junjun, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2006. Assessment of interferences in Cu isotope ratio measurements using multiple-collector inductively coupled Plasma source mass spectrometry[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 392~397 (in Chinese with English abstract).
- Dauphas N, Zuilen M, Busigny V, *et al.* 2007. Iron isotope, major and trace element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland: Protolith identification and metamorphic overprint[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 4745~4770.
- Horn I, von Blanckenburg F, Schoenberg R, *et al.* 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3677~3688.
- Johnson C M, Beard B L, Klein C, *et al.* 2008. Iron isopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 151~169.
- Kehm K, Hauri E H, Alexander C M O 'D, *et al.* 2003. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICPMS[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 2879~2891.
- Rouxel O, Bekker A and Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state[J]. *Science*, 307: 1088~1091.
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8 (in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398~403 (in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Li Jin, *et al.* 2008. Preparation of reference material for Cu, Fe and Zn isotope measurement of geological samples[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 279~284 (in Chinese with English abstract).
- Taylor P D P, Maeck R and De Bièvre P. 1992. Determination of the absolute isotopic composition and Atomic Weight of a reference sample of natural iron[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 121: 111~125.
- Whitehouse M J and Fedo C M. 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland[J]. *Geology*, 35: 719~722.
- Weyer S and Schwieters J B. 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226: 355~368.
- Zhu X K, Guo Y L, Williams R J P, *et al.* 2002a. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200: 47~62.
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, *et al.* 2002b. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220: 321~329.
- Zhu X K, Guo Y L, O'Nions R K, *et al.* 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula[J]. *Nature*, 412: 311~313.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L, *et al.* 2000. Secular variation of iron isotopes in north Atlantic Deep Water[J]. *Science*, 287: 2000~2002.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 163: 139~149.

附中文参考文献

- 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2006. 多接收电感耦合等离子体 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. *高校地质学报*, 12(3): 392~397.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AG MPO1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. *高校地质学报*, 12(3): 398~403.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006a. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 25(1): 5~8.
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 等. 2008. 地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 279~284.