

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2021.04.024

利用 MC-ICP-MS 测定铁同位素方法综述

霍金晶¹, 韩延兵^{2*}

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国地质调查局西安地质调查中心, 西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710054)

摘要:多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的应用已在金属稳定同位素分析方法上取得重大突破,促进了金属稳定同位素地球化学的快速发展。铁同位素作为一种新的同位素示踪体系,已广泛应用于主要的地球科学及其分支学科的研究中。目前,MC-ICP-MS对铁同位素的日常测定精度可以达到 $\pm 0.03\%$,但化学纯化和仪器分馏引起的质量偏差很容易引起较大的分析误差。因此,准确获取天然样品的铁同位素组成数据仍然是一个挑战。笔者系统回顾了铁同位素分析技术的发展,详细描述了铁同位素分析过程,包括化学纯化过程、仪器质量歧视校正和基质效应的规避等。

关键词:铁同位素;多接收电感耦合等离子体质谱;质量歧视校正;同位素分馏;基质效应

中图分类号:P629

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2021)04-0280-10

A Review of MC-ICP-MS Fe Isotope Analytical Methods

HUO Jinjing¹, HAN Yanbing^{2*}

(1. School of Resources and Environmental engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2. Xi'an Center of China Geological Survey, Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: The use of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) paved the way in the stable isotope analysis of metals, promoting the rapid development of non-traditional stable isotope geochemistry, among which, Fe isotope has received the greatest attention. This surge of study has been fueled largely by the redox-sensitive nature of iron as well as its availability in life. The research on the distribution and isotopic compositions of iron has covered almost all sub-branches of earth science, ranging from biochemistry to geochemistry. The MC-ICP-MS instrument has been demonstrated to be very efficient in determining trace element compositions in a wide variety of applications. However, many questions, such as chemical purification, mass bias correction and efficiently avoid of matrix effects, remain challenging.

Keywords: Fe isotope; MC-ICP-MS; mass bias calibration; isotope fractionation; matrix effects

收稿日期:2021-01-15;修回日期:2021-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目“大别苏鲁造山带超高压变质大理岩及其包裹榴辉岩的 Mg 同位素地球化学”(41703006), 中央高校基本科研业务费专项项目“大陆风化过程中的 K 同位素地球化学行为研究”(JZ2019HGTB0071)。

作者简介:霍金晶(1990-),女,河北唐山人,理学硕士研究生。E-mail:huojinjing90@163.com。

* 通讯作者:韩延兵(1968-),男,本科,高级工程师。E-mail:1434136886@qq.com。

铁是类地行星中丰度最高的元素之一,占地球质量的 30%,是地核的主要组成元素,也是地幔和地壳的重要组成部分。铁通常以 0、+2 和 +3 这 3 种价态赋存于各类岩石、矿物、流体和生物体中,并广泛参与多种地球化学和生物化学过程。此外,铁还是一种重要的微量营养元素,海水中 3 价铁的低溶解度是微生物生产力的重要制约因素 (Craddock, et al., 2011)。

铁有 4 种稳定同位素,分别是 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 、 ^{58}Fe (丰度分别为 5.845%、91.754%、2.1191%、0.2919%) (Berglund, et al., 2011) 和一个放射性同位素 ^{60}Fe (半衰期 2.6 Ma)。对于灭绝核素 ^{60}Fe (半衰期 2.6 Ma, 衰变成稳定的 ^{60}Ni) 的研究主要用于宇宙化学中早期太阳系形成以及行星地核中可能的放射热源的研究 (Sahijpal, et al., 2007)。

在多接收电感耦合等离子体质谱 MC-ICP-MS (Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 出现之前,铁同位素组成的主要由热电离质谱 TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) 来测定。TIMS 具有相对较小的偏差,但是偏差十分不稳定并且不容易校正。相比而言,MC-ICP-MS 虽然相较于 TIMS 仪器的质量偏差更大,但是这种偏差更为稳定 (Dauphas, et al., 2009; Millet, et al., 2012),而且前者的测试精度和重现性更好。正因为如此,MC-ICP-MS 对铁同位素组成的精确测定使铁在地球化学和生物化学示踪领域得到了广泛应用。过去十几年的研究发现:火成岩石和矿物之间存在显著的铁同位素分馏,铁同位素可以更好的制约古海洋铁循环,现代海水铁同位素组成可以限定现代海洋铁循环等。与此同时,对静态和动态同位素分馏因素的实验研究为天然样品中铁同位素变化提供了可靠的解释 (Dauphas, et al., 2017)。

笔者对近年来铁同位素分析方法,特别是仪器质量分馏、化学纯化过程、基质效应等对铁同位素分析精度和准确度存在的潜在影响和应对策略作出简要综述。

1 分析方法

1.1 MC-ICP-MS 铁同位素测定

尽管相比而言,MC-ICP-MS 的仪器质量分馏更大(约为 3.5%~5.5% per amu; Dauphas, et

al., 2006),但 MC-ICP-MS 相对 TIMS 更为稳定。同时,目前可以对仪器质量分馏进行有效校正,从而获得更高的测试精度和良好的长期重现性。Belshaw 等 (2000) 首次将 Nu Instruments MC-ICP-MS 应用于铁同位素的研究,对自然样品中铁同位素的变化进行了测定,并将测试精度提高到 $<0.1\text{‰}$ 。随着分析技术的提高,MC-ICP-MS 技术目前可将铁同位素的测试精度控制在 $\pm 0.03\text{‰}$ (Dauphas, et al., 2009; Millet, et al., 2012)。同时,便捷的仪器操作、高效的样品处理、较少的样品消耗和较高的分析精度使得 MC-ICP-MS 成为铁同位素分析测试的首选 (Dauphas, et al., 2006)。

利用 MC-ICP-MS 进行铁同位素测定,尤其是采用溶液法进样时,不可避免的是来自氩基团的干扰。氩等离子体源在高温下会产生 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ 等基团,分别会对 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ 和 $^{58}\text{Fe}^+$ 构成直接干扰 (何永胜等, 2015)。使用标准离子源 (湿等离子体, wet plasma) 时多原子干扰可达铁离子束的 5%~50%,因此对于铁同位素在 0.1‰~1‰ 的天然样品会造成严重干扰 (Rouxel, et al., 2003)。为了应对同质异位素的干扰,早期学者采用了各种方法,如膜去溶技术 (Rouxel, et al., 2003)、碰撞池技术 (Dauphas, et al., 2004)、冷等离子体技术 (Williams, et al., 2005),和高分辨技术 (Dauphas, et al., 2009)。前 3 种方法主要通过抑制干扰基团的产生来提高信噪比,从而提升测试精度,但都不能彻底清除干扰,并存在诸如上样量大、信号损失大、引入其他干扰等问题。而高分辨 (high resolution, HR) 技术是通过将氩基团干扰信号与铁同位素信号的峰值部分或完全分开从而实现对 Fe 同位素组成的高精度测定,也是目前应用最多的技术 (Dauphas, et al., 2017)。目前提高分辨率的方法主要有 2 种:一种是通过加大磁场体积从而实现“真”分辨率,代表仪器为 Nu instrument 公司的 Nu Plasma 1700,其可以在保证高分辨的同时确保较高的离子传输效率 (Williams, et al., 2005),较为完整的分开铁和氩基团的主要峰 (图 1a);另一种技术是采用所谓“伪中、高分辨模式”,适当牺牲离子通过率以提高分辨率,代表仪器为 Nu Plasma II 和 ThermoFisher Neptune Plus,其工作中干扰基团并没有和待测同位素的峰值完全分开,而是显示在中间平稳的叠加

峰的肩膀处(图 1b),而目标同位素的比值则可以在低质量数的峰肩进行测定,这不同于在低分辨率模式下只有一个平顶峰的传统方法(Weyer, et al., 2003)。

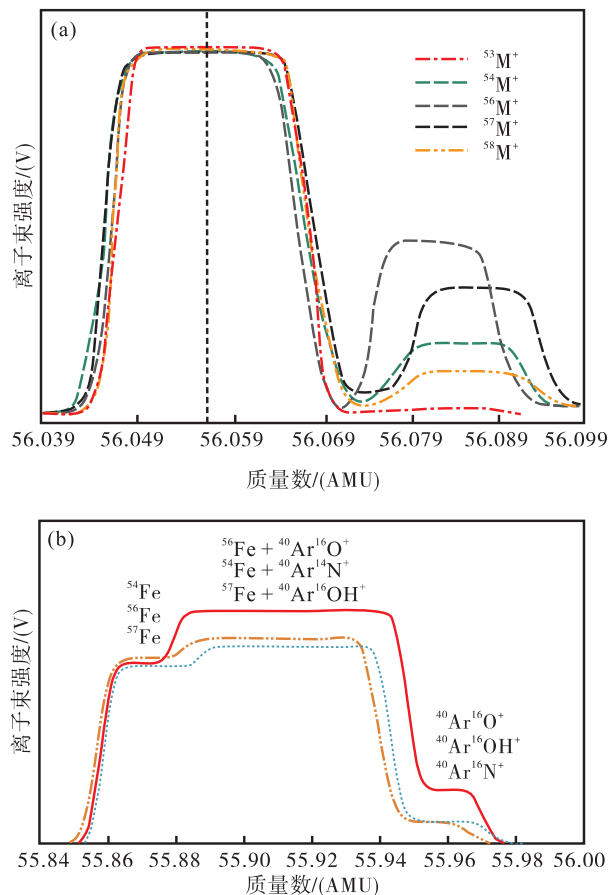


图 1 (a)质量数为 53、54、56、57 和 58 的峰值扫描图 (据 Schoenberg, et al., 2005); (b)质量数为 54、56 和 57 的峰值扫描图 (据 Dauphas, et al., 2017)

Fig. 1 (a) Peak scans of 53, 54, 56, 57, and 58 masses (After Schoenberg, et al., 2005); (b) Peak scans of 54, 56, and 57 masses (After Dauphas, et al., 2017)

1.2 铁同位素表示方法及标准物质

与大多数稳定同位素一样,铁同位素的变化一般也采用与标准物质的千分差来表示,计算公式如下: $\delta^x\text{Fe} = [\text{}^x\text{Fe}/\text{}^{54}\text{Fe}_{\text{样品}}/\text{}^x\text{Fe}/\text{}^{56}\text{Fe}_{\text{标准}} - 1] \times 1000$,其中 $x=56$ 或 57。

其中,标准物质通常是 IRMM-014 (由欧洲标准局签发的一种纯铁标准物质)。作为一种合成标准物质,其同位素组成和球粒陨石 ($\delta^{56}\text{Fe} = -0.005 \pm 0.006\text{‰}$) (Craddock, et al., 2011) 近乎相同。早期铁同位素的组成是以火成岩的平均值 (Beard, et

al., 1999) 作为标准进行测定,但随后的研究表明,火成岩也存在一定程度的铁同位素分馏 (Schoenberg, et al., 2005; Teng, et al., 2013),因此并不能与球粒陨石一样代表地幔的铁同位素组成。现有文献大部分是基于 IRMM-014 为标准物质的研究,二者的转换关系如下: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{ATIR}} + 0.09\text{‰}$ (何永胜等, 2015)。

1.3 样品消解与化学分离

铁是一种主量元素,其与基质元素的化学分离相对简单 (Dauphas, et al., 2004)。由于铁相对富集,只要保证容器的洁净以及消解试剂的纯净,流程空白 (通常可以控制在 20 ng 以下) 通常不会对数据结果产生影响。不同样品的溶样过程有所不同:对于岩石和固体样品,通常先将样品磨成粉末以确保所分析的样品能够代表全岩的成分,然后对粉末进行称样 (通常取 10 mg, 对于铁含量小于 1% m/m 的取 40 mg); 随后置于特氟龙烧杯中加入酸溶解,溶解用酸的成分取决于所研究样品的性质。硅酸盐加入 HF 和 HNO_3 的混合溶液; 铁氧化物和碳酸盐加入 6 N HCl; 有机物样品则加入 HNO_3 和 H_2O_2 的混合溶液进行微波消解 (Schoenberg, et al., 2005)。样品通常经历多次溶解和蒸干过程,以确保难溶氟化物被完全去除。为保证铁处于 3 价状态,通常加入硝酸、高氯酸、双氧水或是以上这些酸的混合溶液以维持氧化态 (Dauphas, et al., 2017)。溶样完成后加入 1~2 mL 6 N HCl, 准备上柱分离。

天然样品通常具有复杂的化学成分,在进行同位素分析时,需要将这些基质元素去除,避免其干扰铁同位素测定。前人对不同的 Fe 分离方法 (包括液体萃取、Fe 在各种介质中的沉淀和离子交换色谱法) 进行了测试 (谭德灿等, 2016; White, 2018), 在所有这些方法中,从产率、铁分离物的纯度和高铁空白率方面来讲,离子交换色谱法是最为可靠,也是目前分离提纯铁最普遍的方法。该方法基于 HCl 介质中 Fe(III) 与其他基质离子与树脂的亲性和不同而将其与之分离。Fe(III) 在阴离子树脂上的吸附程度随 HCl 浓度的增加而急剧增加 (Walton, 1962), 而在浓 HCl 中, Ni 和 Cr (Fe 分析测试中的直接干扰) 可被大量洗脱。

强碱性阴离子交换树脂在 HCl 介质中分离过渡金属元素的方法源自 Kraus, et al. (1953), 而将

这种方法应用到从硅酸岩样品中分离 Fe、Cu 和 Zn 的尝试源自 Koster (1973)。在 Strelow (1980) 之前,用于洗脱铁中的基质元素的 HCl 浓度都不超过 4 N (Kraus, et al., 1953; Schrenk, et al., 1961; Gerdes, et al., 1962)。Mazzucotelli 等 (1976) 用 12 N HCl 洗脱硅酸岩样品中的 Cu 和 Mn,但是并未对分离过程进行详细的记录。Strelow (1980) 首次用 8 N HCl 将 Fe 固定在阴离子交换树脂上,然后以低浓度 HCl (0.1 N) 洗脱,大大提高了 Fe 与 Cu 等基质元素的分离效果。后续研究都在此基础上对酸的浓度和用量进行调整,高浓度酸上样、低浓度酸洗脱成为了铁元素化学分离的经典模式 (Dauphas, et al., 2004)。

阴离子交换树脂性质各有不同,200~400 目的 AG1-X8 型阴离子交换树脂是最为常用的一种 (Dauphas, et al., 2009), AGMP1 次之,常用于需要对 Cu、Zn 等过渡金属进行回收和独立分析时使用 (Anbar, et al., 1961), 并广泛用于水溶液铁的分 离 (Borrok, et al., 2007; Conway, et al., 2013)。AG1-X8 型阴离子交换树脂参与的化学分离流程便捷且成本低,但缺点是不能做到将 Cu 和 Fe 完全分离,如需分离则需要在柱子中加入更多的基质洗脱酸 (Sossi, et al., 2015)。样品通常用浓 HCl (如 6 N HCl) 进行上柱。在浓 HCl 中, Fe(III) 被强烈的吸附在交换树脂上,除了 Cu 和 Mo, 大多数基质元素都会被洗脱 (Strelow, 1980)。随后通过加入适量的稀 HCl (如 0.2 N HCl) 将铁回收。

实际上铁的分离提纯不仅限于阴离子树脂,一些学者通过阳离子树脂也对铁进行了分离提纯。Dauphas 等 (2004) 比较了 2 种不同类型的树脂:阳离子树脂 (AG50W-X4 100-200 目) 和阴离子树脂 (AG1-X8 200-400 目) 对铁同位素的分离效果,并得出以下结论:由于铁在 HCl 溶液中对阳离子树脂的吸附性随酸的浓度的升高呈现出先升高后降低再升高的特征,而 Cr、Ni 等基质元素则随着酸的浓度的升高逐渐降低的特性,可以将 Fe 与基质元素分离开来,但回收率一般只有 92%~93%;而利用阴离子树脂进行分离的过程尽管会产生同位素分馏 (Anbar, et al., 2000), 但高回收率可以避免这一影响,加上操作的便捷性,阴离子交换树脂成为了大多数研究者的选择。然而最近 Zhu 等 (2020) 研发出一种更为便捷的阳离子树脂分离纯化 Fe 的

方法,他们采用 AGMP-50 阳离子树脂,将少量 0.2 N HCl+0.3 N HF 和 0.2N HCl+0.5N HF 作为淋洗酸一柱将 Fe 与基质元素分离开来,不仅降低 Fe 同位素分离成本,缩短实验时长,同时也适用于高铜含量的地质样品。

1.4 铁同位素测定

1.4.1 基本流程

经过化学分离的样品和标样用稀 HNO_3 (如 2%) 溶解并通过膜去溶雾化系统 (干等离子体, Dry Plasma) 或是标准雾化室 (湿等离子体, Wet Plasma) 引入质谱仪从而进行分析测得其同位素组成。测定通常在中高分辨模式下进行,此时铁同位素的信号峰值能够同干扰元素分开。由于 ^{54}Cr 与 ^{58}Ni 与 ^{54}Fe 和 ^{58}Fe 的质量数十分接近,不能用高分辨将其分开,少量残余也可能会对实验结果产生较大的影响,因此要对 ^{53}Cr 和 ^{60}Ni 进行检测并按自然界中的丰度扣除相应 ^{54}Cr 与 ^{58}Ni 的贡献 (Kraus, et al., 1953)。信号的采集在计算机的控制下自动完成,每组数据测定前对背景值进行测定并从样品和标样溶液中扣除 (Dauphas, et al., 2006)。为了避免样品之间的交叉污染,2 个样品测定的间隔用稀 HNO_3 进行清洗。而仪器的质量分馏则通过 SSB、元素内标法或是双稀释剂法进行校正。另外,为了避免样品经过化学纯化后残余基质元素与纯铁标准物质存在的微小差别导致的潜在基质效应,对于不同类型的地质样品还应采用相同类型的地质标样来进行长期监测和校正来确保数据的准确性良好的长期重现性。

1.4.2 仪器质量歧视校正

铁同位素分析的仪器质量歧视校正可以采用样品-标样交叉法 (sample-standard-bracketing, SSB)、元素内标法 (element doping) 以及双稀释剂法 (double spike, DS) 进行校正。

SSB 方法基于 MC-ICP-MS 较大但相对稳定的质量分馏,因此能够通过间插已知同位素组成的标样来校正仪器的漂移。该方法应用的前提是假定同一批测试的样品和标样的仪器质量分馏是相同的,这就要求仪器的稳定以及样品标样的匹配。样品和标样溶液基质不匹配则会产生基质效应,这会导致仪器质量分馏发生漂移,从而影响测试的准确性 (何永胜等, 2015)。为了获得精准的分析结果,首先需要将样品进行分离纯化;其次,样品和标样溶

液浓度差控制在 10% 以内;最后酸的浓度也要匹配,这可通过使用同一批酸进行溶样和纯化来实现。

在 SSB 基础上,向样品和标样中分别添加同一种已知同位素组成的元素来进行仪器质量分馏校正的方法称为元素内标法(element doping; Schoenberg, et al., 2005)。铁同位素分析常用的内标法有 Cu-doping 和 Ni-doping。由于铜与铁的分馏相对困难,并且 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的信号值需要跳峰测定,大大增加了实验时间,因此 Ni-doping 更具优势。尽管 ^{58}Ni 会对 ^{58}Fe 的信号产生干扰,但低丰度的 ^{58}Fe 不具地质意义,通常不予报道。相对 SSB,元素内标法能在一定程度上缓解溶液中残余基质元素对于仪器质量分馏的影响并且能更好地校正仪器的漂移,但是在实际操作中,二者往往都能够获得同样精准的数据(Dauphas, et al., 2017)。

Dideriksen 等(2006)首次将 DS 法应用于 MC-ICP-MS 铁同位素测定。该方法能够同时校正分离纯化和仪器的质量分馏并准确测定自然样品的同位素组成,从而可以获得精度极高的 Fe 同位素组成,因此对于痕量元素、难以分离提纯或是分离提纯回收率低的元素具有很大优势,但操作起来相对复杂,双稀释剂间以及稀释剂与样品间的最佳配比比较难确定,并且高纯度稀释剂价格昂贵(Mead, et al., 2010)。

总之,以上 3 种仪器质量分馏的校正方法各有所长,被广泛运用于实验室地质标样的铁同位素组成测定,大部分情况下,他们对同种标样或样品的测定可以给出在误差范围内一致的结果(Dauphas, et al., 2009; Craddock, et al., 2011; Millet, et al., 2012)。在保证仪器的短时稳定性和样品与标样基质匹配的前提下,单纯使用 SSB 法同样能够达到目前铁同位素分析精度的极限。因此,考虑到该方法操作的便捷性,目前已经成为了铁同位素测定的首选方法。

2 影响 Fe 同位素分析精度的主要因素

2.1 高纯度铁的获取以及回收率

由于质量差异引起的铁同位素在树脂中的平衡分配系数不同,通过阴离子交换树脂时,会产生显著的同位素分馏。最初的洗脱液中富集重铁同位素;而随着铁逐渐被洗脱,洗脱液中逐渐富集轻铁同位

素(Anbar, et al., 2000; Borrok, et al., 2007; Swainson, 2017)。因此,铁的回收率是保证测定结果准确性的第一步。除回收率外,上样量、树脂的承载量、柱子尺寸的选择以及洗脱酸和柱子的背景值都可能对结果产生影响,需要谨慎处理,比如上样量超过树脂的承载量会使铁的回收率显著下降。为了保证分离效果,树脂的离子交换位的使用率一般应不超过总量的 3%~5% (Korkisch J., 1988),可根据不同树脂的承载量和样品的浓度计算出所需树脂的用量。低上样量可以提高铁与基质的分离效果,但会加大酸和柱空白的影响。因此,为了监测在铁纯化过程中是否存在铁同位素分馏或其他分析误差,铁标准溶液应使用与样品相似的方法处理。由于铁是主量元素,流程空白(一般小于 20 ng)中铁大多可以忽略不计。但是,如果样品的铁含量较少(如海水和碳酸盐岩中的铁),那么空白的贡献就可能成为问题。因此,应使用双蒸馏酸、洁净的色谱柱和树脂来减少这些影响。

2.2 基质效应

2.2.1 基质元素对仪器分馏的影响

尽管化学纯化已消除大多数基质元素的影响,但色谱分离后,含 Fe 岩石样品中大量存在的某些过渡元素,例如在整个化学过程中跟随 Fe 的 Cu 仍然存在。这些元素会通过改变仪器的质量分馏和稳定性来影响同位素分析的准确性(Dauphas, et al., 2009)。Schoenberg 等(2005)分析了 Cu、Zn、Cd 和 Co 对铁同位素的影响发现,即使这些元素的浓度达到 Fe 浓度的 50%,在 0.06‰误差范围内并未观察到 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的显著偏差。Dauphas 等(2009)提高了基质元素的浓度,将 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 的 Fe 与 $0.0001 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 的 Co、Ni、Cr、Cu 进行混合,同样在 Neptune MC-ICP-MS 上用纯铁溶液进行交叉测定。所有掺杂基质的溶液的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值在 0.1‰误差范围内一致,直至约 10×10^{-6} 的基质浓度。即使 Cu 与 Fe 的浓度比达到 2 时, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的偏差仍不超过 0.1‰,相同的结论也被何永胜等(2015)所证实。因此,基质元素浓度在 10×10^{-6} 以内($C_{\text{基质元素}}/C_{\text{Fe}} < 2$)不会对测定结果的准确性产生影响。尽管高浓度的基质元素会对铁同位素测定产生影响,考虑到这些元素在淋洗过程中很容易被除去,即使有少量基质存在也不会影响最终测试结果(图 2)。

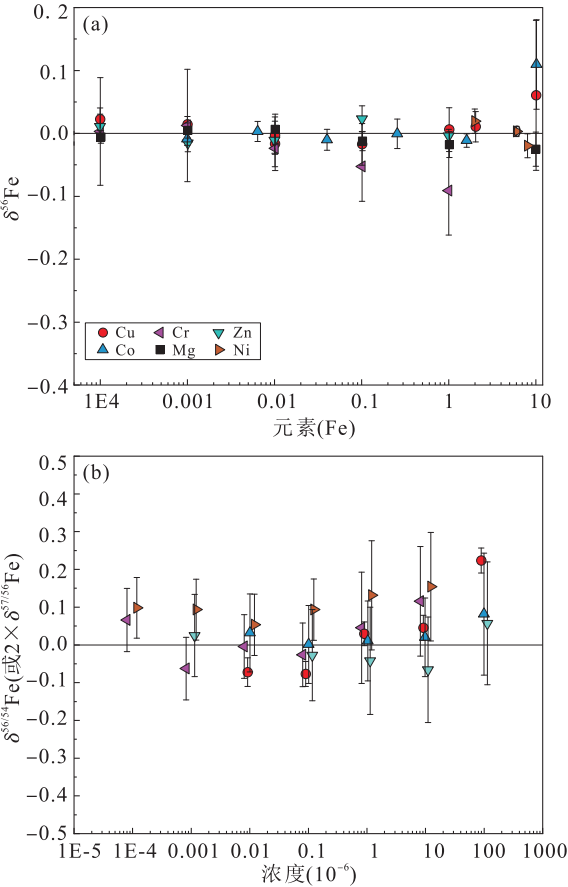


图 2 基质元素对测定结果的影响
(图 a 据 He et al. , 2015;图 b 据 Dauphas, et al. , 2009)
Fig. 2 Effects of matrix elements on Fe isotopic measurement

2.2.2 同质异位素的干扰

同质异位素的干扰包括单原子干扰和多原子干扰。多原子干扰借助 HR MC - ICP - MS 的中高分辨模式(分辨率 $>8\,000$)可以被轻易去除(Arnold, et al. , 2004),而 Ni 和 Cr 的单原子干扰则相对棘手。目前的化学纯化流程可以很容易地将 Ni 和 Cr 从 Fe 中分离出来,但在化学处理后可能会有少量的残留,这会影响 ^{54}Fe 和 ^{58}Fe 的测定。铁同位素分析过程中对 Ni 的存在尤其敏感,因为 ^{58}Fe 是含量最低的铁同位素(0.281 9%),而 ^{58}Ni 是含量最高的镍同位素(68.076 9%),即使在 HR 模式下,也无法从 Fe 中消除 Cr 和 Ni 干扰(He, et al. , 2015)。但是,这些干扰可以通过监测 ^{53}Cr 和 ^{60}Ni 的信号强度然后利用自然丰度进行扣除。为了测试该校正方案并评估其潜在局限性, Dauphas 等(2009)分析了与各种浓度 Cr 和 Ni 混合的 Fe 的同位素组成。当 $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$

Fe 值为 0.08‰至 0.04 时, $\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的值不受影响;当 $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$ 值达到 0.7 时,校正结果开始变得不理想($\delta^{56}/^{54}\text{Fe} \approx +0.6\text{‰}$)。而 $^{58}\text{Ni}/^{58}\text{Fe}$ 值保持在 0.05 以下时, $\delta^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 值在误差范围内一致。该结果与 Blanckenburg 等(2005)的研究一致,表明对于高达 0.001 和 0.3 的 $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$ 和 $^{58}\text{Ni}/^{58}\text{Fe}$ 值,铁同位素分析不受影响。何永胜等(2015)将 $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$ 值不影响测定结果的上限提高到了 40%。因此,通过扣除相应的单原子同质异位素的干扰,可保证日常测定精度在误差范围内。实际分析过程中,笔者发现经过离子交换柱分离过的样品一般 ^{53}Cr 和 ^{60}Ni 的信号都很低,大部分样品中 Cr、Ni 干扰不是影响 Fe 同位素分析精度的主要因素。

2.2.3 浓度匹配

Dauphas 等(2009)通过改变样品与标样进样浓度比来观察浓度匹配对分析结果产生的影响,研究表明样品和标样铁的浓度比为 0.5~2 时所测得的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的值在误差范围内结果基本一致。项媛馨(2018)发现当样品相对标样的浓度变化范围在 15%以内时,不会对铁同位素测试产生影响。因此,铁的浓度匹配在一定范围内的差异对测定结果的影响不大。在 MC - ICP - MS 中,样品与标样的浓度差通常可以控制在 5%~10%内,就能在 0.03‰精度范围内获得较为准确的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 分析结果(图 3)。

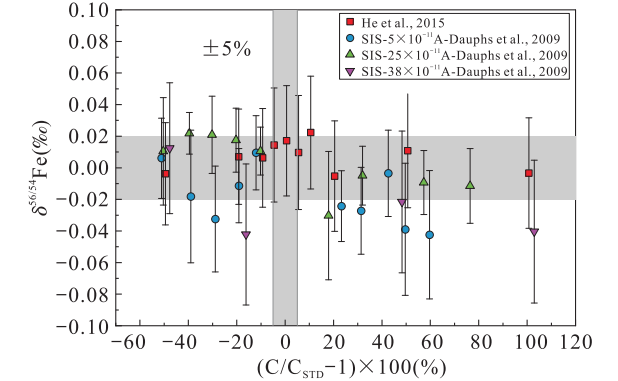


图 3 不同铁的浓度匹配对测定结果的影响
(据 Dauphas, et al. , 2009;何永胜等,2015)
Fig. 3 Effects of concentration matching on Fe isotopic measurement

2.2.4 酸度匹配

用于稀释样品的酸浓度会影响仪器对 Fe 的质量分馏(Malinovsky, et al. , 2003)。研究发现, $\delta^{56}\text{Fe}$ 的值与 HNO_3 浓度呈正相关,但如果用 Ni-do-

ping 来校正质量分馏,就能消除这种趋势。Dauphas 等(2009)使用 $0.15 \sim 0.9 \text{ N HNO}_3$ 与 0.3 N HNO_3 的对比研究表明,在 $\text{SIS}(5 \times 10^{-6} \text{ Fe})$ 和 $\text{Apex-Q} + \text{Spiro}(1 \times 10^{-6} \text{ Fe})$ 2 种进样条件下,随着酸的变化,同位素变化较大,不确定性也随酸浓度的增加而增大。所以保证样品和标准溶液的酸度匹配是关键。最好的方法是通过使用同一批酸稀释所有溶液,包括标准液(IRMM-014)和空白。此外,在样品制备和分析过程中,还必须努力消除样品制备过程中的蒸发损失,这可能会改变剩余溶液的浓度(图 4)。

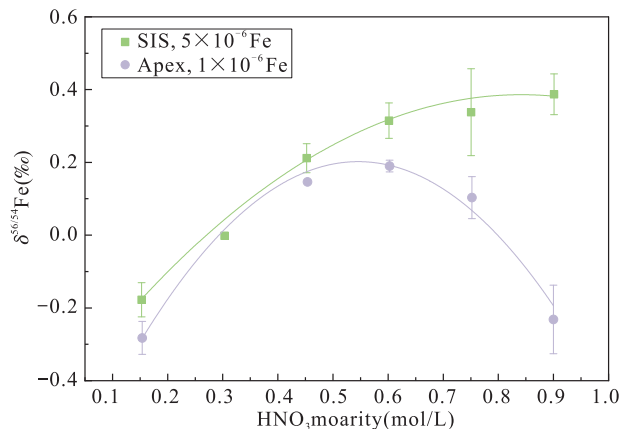


图 4 酸浓度匹配对铁同位素分析准确性的影响(据 Dauphas, et al., 2009)

Fig. 4 Effects of acid concentration matching on Fe isotopic measurement

3 铁同位素分馏在高低温地质过程等领域中的应用

铁是氧化还原敏感元素,铁的地球化学循环很大程度上受到氧化还原过程的影响,并经常与碳、氮、磷、硫和锰元素的地球化学循环耦合(Raiswell, et al., 2012)。因此,铁循环中的变化可能成为陆地系统和水系统中生物地球化学循环整体变化的重要探针(Wu, et al., 2019)。非氧化还原相关的分馏要相对小一些,例如,从 Fe(II) 中沉淀的碳酸盐岩中的铁的分馏约为 0.5‰ ,其中固相富集轻铁同位素(Wiesli, et al., 2004)。值得注意的是黄铁矿的形成例外,在此过程中可以产生很大的分馏(Wiesli, et al., 2004)。自 Beard 和 Johnson(1999)首次对铁同位素变化进行调查以来,对铁同位素变化的

研究呈指数增长。铁同位素分馏实验以及不同储库铁同位素组成的完善为铁同位素示踪各种地质过程以及铁的循环奠定了基础。图 5 总结了铁同位素在一些重要储库中的同位素变化。

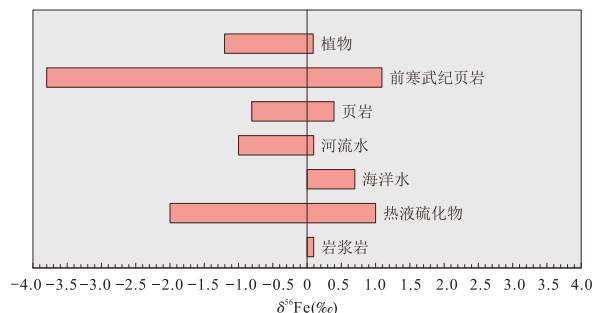


图 5 重要地质储库的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值(据 Hoefs, 2018)

Fig. 5 $\delta^{56}\text{Fe}$ values of important geological reservoirs

早期研究认为火成岩铁同位素组成是均一的,并可以用来作为国际标准化地质标样(Beard, et al., 1999)。随着仪器的分析精度的提高,火成岩中的铁同位素变化也随之被发现(Wiesli, et al., 2004; Poitrasson, et al., 2005; Teng, et al., 2011)。高温过程中一些质量数较大的元素也能产生仪器可测得的明显分馏的发现催生了很多新研究领域展开(Zhu, et al., 2001)。在这些重同位素系统中,铁作为行星储库中丰度最高的氧化还原敏感元素,受到了尤为广泛的关注。地球上火成岩系统中的氧逸度很大程度上受控于亚铁与 3 价铁形态的矿物之间平衡,而这一过程产生的同位素分馏已经被用来阐述岩浆房的演化机制(Schuessler, et al., 2009; Zambardi, et al., 2014)、花岗岩的形成模式(Poitrasson, et al., 2005; Heimann, et al., 2008)以及地幔氧化还原状态的演变(Weyer, et al., 2007; Dauphas, et al., 2010)。从行星学角度看,涉及到金属铁以及亚铁的同位素分馏过程被用来探寻行星核形成条件以及其对地幔组成的影响(Poitrasson, et al., 2009)。这些研究全都基于高温高压条件下各相之间的平衡分馏系数的确定(Johnson, et al., 2008; Poitrasson, et al., 2009)。

利用铁同位素示踪海水铁的来源成为了研究者关注的重点,这与铁同位素作为海水中重要的限制营养素以及输入海水的铁的通量尚无定论有着直接关系。大多数生物都会优先利用 2 价铁,而在富氧

环境下,2 价铁会很快被氧化形成 3 价铁,随后形成难溶的(氢)氧化物。因此,铁的缺乏是生态系统中生物生产力的重要制约因素。这种铁的限制在表层海水中尤为明显,如对藻类的影响(Wu, et al., 2019)。现代铁循环通过氧化还原进行的部分较小,而太古代则要高得多,这反映了 2 价铁和 3 价铁储库之间的相互作用(Johnson, et al., 2008)。尽管太古代以外的时代的铁同位素变化的关注度较低,也一些研究强调了利用元古宙以及显生宙沉积序列中的铁同位素示踪铁循环的意义。其中最重要的一项是用来示踪富铁沉积物中铁的来源。另外,铁同位素组成还可以用来判断是否存在部分铁氧化,从而作为当地氧化还原环境判断的参照(White, 2018)。

土壤和河流系统中的铁同位素分馏总体较小(一般小于 0.5%),轻铁同位素倾向于优先从原岩被淋取到溶解相中。土壤中的铁同位素分馏常常是非生物和生物过程共同作用的结果(Wu, et al., 2019)。与土壤植物系统由 3 价铁矿物相作为中间态到 2 价铁的释放为主导的模式不同,河流和湖泊水中铁的转化有着更明显的同位素分层。河流中的颗粒铁的总铁同位素组成变化范围较小,从 -0.1‰ ~ 0.1‰ ,与火成岩和平均大陆地壳的铁同位素组成相近(Fantle, et al., 2004)。相反,溶解铁的铁同位素组成变化范围较大,反映了不同的胶体组分,其中大部分来自铁的氢氧化物和/或与有机碳结合的铁(Ilina, et al., 2013)。土壤-水的反应、河流系统中悬浮载荷与溶解载荷的铁同位素研究能够为限制海水铁的通量提供线索(Wu, et al., 2019)。

铁同位素被广泛应用于示踪区域以及全球的生物地球化学铁循环。微生物在铁的氧化还原循环中起到了十分重要的作用,其中,异化铁还原细菌通过将 3 价铁轻易还原为 2 价铁的过程为铁的再循环创造了非常重要的条件(Craddock, et al., 2011)。铁能够维持生物体细胞内的稳态,并且在氧气和二氧化碳循环以及 DNA 和荷尔蒙合成过程所需要的酶的合成中起到至关重要的作用(Johnson, et al., 2008)。在植物体内,由酶介导的氧化还原反应以及铁硫蛋白的形成都要有铁的参与(Briat, et al., 1997)。尽管铁作为微生物生物标记仍存在很大争议,越来越多的研究发现高等生物,包括植物、动物和人体内的铁同位素分馏具有最大的变化范围

(Wu, et al., 2019)。目前一些研究正致力于铁同位素生物医学的研究,通过对体液内的铁同位素分析作为疾病治疗或是新陈代谢的研究依据(Albarède, 2015; Larner, 2016)。

4 结语

通过 MC-ICP-MS 获得的高质量铁同位素数据需要将基质与铁进行很好的分离,并通过对标准材料和未知样品进行足够的重复测量来证明其准确性和长期重现性。同时,应该避免分析中人为误差的引入,包括不完善的化学程序、标准溶液存储、污染问题以及基质效应等。尽管目前铁同位素在许多相关科学领域得到了广泛的应用,但将来仍需要加大低铁含量样品的准确测定、同位素分馏机理的完善以及各种类型地质标样的研发方面的工作。此外,随着测量精度的提高,仪器的灵敏度已经不再成为制约铁同位素地球化学发展的绊脚石,大多数地质过程中的铁同位素组成都可以通过目前仪器所能达到的测试精度进行测试和分析。因此,目前的研究重点已经转移到自然样品中铁同位素的变化以及这些变化背后的分馏机理。铁同位素地球化学在高温和低温以及生物和非生物过程的研究中将具有广阔的应用前景。

参考文献(References):

- 谭德灿,朱建明,王静,等. 同位素双稀释剂法的原理与应用 I: 原理部分[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(1), 138-145.
- TAN Decan, ZHU Jianming, WANG Jing, et al. The Principle and Application of Isotopic Double Spike Technique I: Principle[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(1): 138-145.
- 项媛馨. 华南灵山高分异花岗岩成因及钨钽成矿的 Fe-Mg 同位素制约[D]. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 2018.
- XIANG Yuanxin. Petrogenesis of highly fractionated granites and related Nb-Ta mineralization of Lingshan pluton in the Southeast China: constraints from Fe-Mg isotopes. [D]. Beijing: Institute of Geology and Geophysics Chinese Academy of Sciences, 2018.
- 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 地球科学中铁同位素研究进展

- [J]. 地学前缘, 2015, 22(5), 54-71.
- HE Yongsheng, HU Dongping, ZHU Chuanwei. Progress of iron isotope geochemistry in geosciences[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(5), 054-071.
- He, Y., Ke, S., Teng, F. Z., et al. High - Precision Iron Isotope Analysis of Geological Reference Materials by High - Resolution MC - ICP - MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39 (3), 341-356.
- Heimann, A., Beard, B. L., Johnson, C. M. The role of volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high⁵⁶Fe/⁵⁴Fe ratios in siliceous igneous rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72 (17), 4379-4396.
- Hoefs, J. Stable isotope geochemistry [M]. Springer, Cham, Switzerland; Springer International Publishing AG, 2018.
- Ian, P., & Swainson. From the series editor[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2017, 82(1), 1—iii.
- Ilina, S. M., Poitrasson, F., Lapitskiy, S. A., et al. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 101, 96-111.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Roden, E. E. The Iron Isotope Fingerprints of Redox and Biogeochemical Cycling in Modern and Ancient Earth [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2008, 36 (1), 457-493.
- Korkisch J, Worsfold P J. Handbook of ion exchange resins: their application to inorganic analytical chemistry [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.
- Kraus, K. A., Moore, G. E. Anion Exchange Studies. VI. 1, 2 The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid [J]. Journal of the American Chemical Society, 1953, 75 (6), 1460-1462.
- Larner, F. Can we use high precision metal isotope analysis to improve our understanding of cancer? [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (2), 345-349.
- Malinovsky, D., Stenberg, A., Rodushkin, I., et al. Performance of high resolution MC - ICP - MS for Fe isotope ratio measurements in sedimentary geological materials [J]. J. Anal. At. Spectrom, 2003, 18 (7), 687-695.
- Millet, M. A., Baker, J. A., Payne, C. E. Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a 57Fe-58Fe double spike [J]. Chemical Geology, 2012, 304-305, 18-25.
- Poitrasson, F., Freyrier, R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC - ICP - MS [J]. Chemical Geology, 2005, 222 (1-2), 132-147.
- Poitrasson, F., Roskosz, M., Corgne, A. No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion [J]. Earth and Planetary Science Letters 278, 2009, (3-4), 376-385.
- Raiswell, R., Canfield, D. E. The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present [J]. Geochemical Perspectives, 2012, 1 (1): 1-2.
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., et al. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration [J]. Chemical Geology, 2003, 202 (1-2): 155-182.
- Schoenberg, R., Blanckenburg, F. von. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP - MS [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 242 (2-3): 257-272.
- Schrenk, W. G., Graber, K., Johnson, R. Flame Photometric Determination of Copper in Mineral Mixes. Ion Exchange Technique for Sample Preparation [J]. Analytical Chemistry, 1961, 33 (1), 106-108.
- Schuessler, J. A., Schoenberg, R., Sigmarsson, O. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland — Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation [J]. Chemical Geology, 2009, 258 (1-2), 78-91.
- Sossi, P. A., Halverson, G. P., Nebel, O., et al., Combined Separation of Cu, Fe and Zn from Rock Matrices and Improved Analytical Protocols for Stable Isotope Determination [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39 (2), 129-149.
- Teng, F. Z., Dauphas, N., Helz, R. T., et al. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation in Hawaiian olivine [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 308 (3-4), 317-324.
- Teng, F. Z., Dauphas, N., Huang, S., et al. Iron isotopic systematics of oceanic basalts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 107:12-26.
- Walton, H. F. Ion Exchange. [J]. Science, 1962, 138 (3537):133-133.
- Weyer, S., Ionov, D. A. Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 259 (1-2): 119-133.
- Weyer, S., Schwieters, J. High precision Fe isotope meas-

- urements with high mass resolution MC-ICPMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 226 (3):355-368.
- White W M. *Encyclopedia of Geochemistry (A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth)* [J]. *Tantalum*. 2018, 263:1419-1421.
- Wiesli, R. A., Beard, B. L., Johnson, C. M. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211 (3-4):343-362.
- Williams, H., Peslier, A., Mccammon, C., et al. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235 (1-2):435-452.
- Wu, B., Amelung, W., Xing, Y., et al. Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 190: 323-352.
- Zambardi, T., Lundstrom, C. C., Li, X., et al. Fe and Si isotope variations at Cedar Butte volcano; insight into magmatic differentiation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 405:169-179.
- Zhu, X. K., Guo, Y., O'Nions, R. K., et al. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula [J]. *Geology*, 2001, 412 (6844):311-313.
- Albarède, F. Metal Stable Isotopes in the Human Body: A Tribute of Geochemistry to Medicine [J]. *Elements*, 2015, 11 (4):265-269.
- Anbar, A. D., Roe, J. E., Barling, J., et al. Nonbiological fractionation of iron isotopes [J]. *Science (New York, N. Y.)*, 2000, 288 (5463):126-128.
- Arnold, G. L., Anbar, A. D., Barling, J., et al. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans [J]. *Science*, 2004, 304 (5667):87-90.
- Berglund, M., Wieser, M. E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83 (2):397-410.
- Borrok, D. M., Wanty, R. B., Ridley, W. I., et al. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement [J]. *Chemical Geology*, 2007, 242 (3-4):400-414.
- Beard B L, Johnson C M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (11-12): 1653-1660.
- Briat, J., Lobreaux, S. Iron transport and storage in plants [J]. *Trends in Plant Science*, 1997, 2(5):187-193.
- Conway, T. M., Rosenberg, A. D., Adkins, J. F., et al. A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 793: 44-52.
- Craddock, P. R., Dauphas, N. Iron Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Chondrites [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35 (1):101-123.
- Dauphas, N., Janney, P. E., Mendybaev, R. A., et al. Chromatographic separation and multicollection-ICPMS analysis of iron. Investigating mass-dependent and-independent isotope effects [J]. *Analytical chemistry*, 2004, 76 (19):5855-5863.
- Dauphas, N., John, S. G., Rouxel, O. Iron Isotope Systematics [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82 (1):415-510.
- Dauphas, N., Pourmand, A., Teng, F. Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? [J]. *Chemical Geology*, 2009, 267 (3-4):175-184.
- Dauphas, N., Rouxel, O. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2006, 25 (4): 515-550.
- Dauphas, N., Teng, F. Z., Arndt, N. T. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (11): 3274-3291.
- Dideriksen, K., Baker, J. A., Stipp, S. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a⁵⁸Fe-⁵⁴Fe double spike [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (1): 118-132.
- Strelov F. Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid [J]. *Talanta*, 1980, 27(9):727-732.
- Fantle, M. S., DePaolo, D. J. Iron isotopic fractionation during continental weathering [J]. *Earth and Planetary-Science Letters*, 2004, 228(3-4): 547-562.
- Gerdes, W. H., Rieman, W. Analysis of brass by anion-exchange chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27, 113-118.