

# Fe同位素的MC-ICP-MS测试方法

侯可军, 秦燕, 李延河

中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037

**摘要:** 过渡族元素同位素研究是新兴的研究领域和国际研究前沿, 是同位素地球化学研究的热点。本研究利用 Neptune 型多接收等离子质谱(MC-ICP-MS), 采用标准-样品-标准交叉校正和以 Cu 为内标的方法对仪器的质量歧视进行校正, 对浓度效应、基质效应、干扰元素扣除和测试的长期重现性进行了检验, 建立了高精度的 Fe 同位素测试技术。这两种校正方法对实验室标准 HSP I Fe 在一段时间内  $\delta^{56}\text{Fe}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}$  的测试结果分别为 0.08‰(2SD)和 0.14‰(2SD)分析精度达到国际同类实验室水平, 测试结果在误差范围内与文献值完全一致。

**关键词:** Fe 同位素; MC-ICP-MS; 质量歧视; 基质效应

中图分类号: P578.12; O657.63 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.06.06

## High-precision Measurements of Fe Isotopes Using MC-ICP-MS

HOU Ke-jun, QIN Yan, LI Yan-he

*MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources,  
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037*

**Abstract:** Transitional metal isotope is now a new highly focused research point of isotope geochemistry, but analytical techniques have become the main constraint on its development in recent years. Techniques for high-precision measurements of Fe isotope ratios using Neptune MC-ICP-MS have been reported in details, which include correction of instrument mass bias, assessments of matrix effects, concentration effects and long-term reproducibility. The reproducibilities of the in-house Fe standard HSP I in one month under two different mass bias correct modes (SSB, standard-sample-bracketing and Cu-doped SSB) are  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=0.52\text{‰}\pm 0.07\text{‰}$  (2SD, N=19),  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=0.80\text{‰}\pm 0.14\text{‰}$  (2SD, N=19) and  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=0.54\text{‰}\pm 0.08\text{‰}$  (2SD, N=29),  $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=0.84\text{‰}\pm 0.13\text{‰}$  (2SD, N=29), respectively. The resulting Fe isotope ratios for the reference materials show an excellent agreement with the previously reported data.

**Key words:** Fe isotope; MC-ICP-MS; mass bias; matrix effects

Fe 属过渡族金属元素, 是地壳中含量居第二的金属元素, 也是重要的成矿元素。Fe 有 4 个同位素  $^{54}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Fe}$  和  $^{58}\text{Fe}$ , 它们在自然界的丰度分别为 5.845%、91.754%、2.119%和 30.282%(Taylor et al., 1992)。Fe 的同位素组成的表示方法与传统同位素组成相同:

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[ \left( \frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{样品}} / \left( \frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left[ \left( \frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{样品}} / \left( \frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000$$

其中 Fe 同位素测定以 IRMM-014 Fe 作为标准。

Fe 在自然界中广泛分布于各类矿物、岩石、流体和生物体中, 并广泛参与成岩、成矿作用、热液活动和生命活动过程。在自然界中 Fe 同位素具有相当的变化, 因而 Fe 等元素同位素组成变化的研究对于揭示自然界中各类地质作用和生物作用过程具有巨大的潜力, 是同位素地球化学研究的热点之一, 多接收等离子体质谱测试技术的出现极大地推动了包括 Fe 同位素在内的非传统稳定同位素地球化学研究的发展(Beard et al., 1999, 2003; Zhu et al.,

2000b, 2001, 2002a; Rouxel et al., 2005; Archer et al., 2006; Dauphas et al., 2007; Whitehouse et al., 2007; Anbar et al., 2007; Johnson et al., 2008; Schoenberg et al., 2005; 李津等, 2010; 何学贤等, 2005, 2007; 李世珍等, 2005; 王世霞等, 2012)。Belshaw 等(2000)和 Zhu 等(2002a)率先建立了 Fe 同位素的 MC-ICP-MS 测定方法, 分析精度达 0.1‰ 以内。随后, 基于 MC-ICP-MS 的 Fe 同位素测定不同方法先后建立起来, 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; 朱祥坤等, 2008)、激光进样 MC-ICP-MS (Horn et al., 2006)等, 这些方法的建立, 带来了 Fe 同位素成分研究的蓬勃发展。

本文报道 Fe 同位素分析的化学处理流程及基于 Neptune 型 MC-ICP-MS 的铁同位素高精度测定方法, 以及运用所建立的方法对国际地质标准物质 BCR-2 玄武岩 Fe 同位素的测定结果。

## 1 质谱仪器介绍

测试工作是在中国地质科学院矿产资源研究所新引进的 Neptune 型高分辨多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)上进行的。该仪器由 Thermo Finnigan 公司制造, 离子的光学通路采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计, 并采用动态变焦(zoom)专利技术可以将质量色散扩大至 17%(图 1)。在本实验室的 Neptune MC-ICP-MS 上配有 9 个法拉第杯接收器和 5 个离子计数器接收器, 除了中心杯外, 其余 8 个法拉第杯配置在中心杯的两侧, 并以马达驱动进行精确的位置调节。在中心杯后装有一个电子倍增器, 在最低质量数杯外侧装有 4 个离子计数器。进行 Fe 同位素测定时的杯结构及仪器参数如表 1。

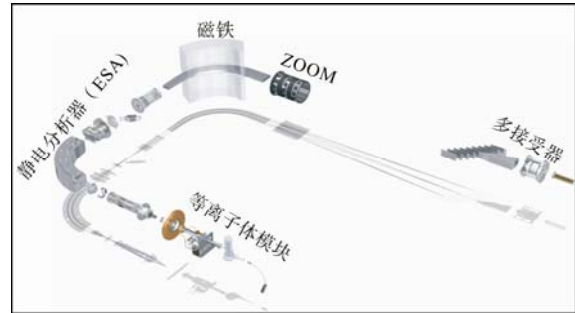


图 1 Neptune MC-ICP-MS 结构示意图  
Fig. 1 The configuration of Neptune MC-ICP-MS

## 2 分析方法

### 2.1 标准和试剂

Fe 同位素测定以国际标准物质 IRMM-014 为标准, 中国地质科学院地质研究所实验室标准 CAGS Fe<sub>3</sub> 和美国威斯康星大学的 HSP I Fe 被用作实验室标准, 将这些参考物质进行了重现性和准确度对比测试。实验所用 HNO<sub>3</sub>、HCl、HF 是经北京化学试剂研究所生产的电子纯(MOS 级)HNO<sub>3</sub>、HCl、HF 经双瓶蒸馏纯化, H<sub>2</sub>O 经 Millipore 水纯化系统纯化, 电阻为 18.2 MΩ。

### 2.2 样品纯化与进样方式

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 2)。这些同质异位素干扰大致可以分为两类: 一类与样品本身有关, 如 [ <sup>40</sup>Ar<sup>14</sup>N ]<sup>+</sup> 对 <sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>、和 [ <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O ]<sup>+</sup> 对 <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 的干扰; 另一类与样品的成分有关, 如 <sup>54</sup>Cr<sup>+</sup> 和 [ <sup>40</sup>Ca<sup>14</sup>N ]<sup>+</sup> 对 <sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> 的干扰, 这类干扰可以通过化学分离加以去除。此外, 样品中其他元素的存在可能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., 2002a)。因此, 在运用

表 1 Fe 同位素测定时的杯结构及仪器参数

Table 1 Operating conditions and cup configuration of the MC-ICP-MS for Fe isotope measurements

法拉第杯结构	L4	L2	L1	C	H1	H2
标准-样品-标准交叉法(SSB)	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>58</sup> Fe
内标法(Cu-adoped SSB)	Cycle 1	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe
	Cycle 2		<sup>63</sup> Cu		<sup>65</sup> Cu	
冷却气体(Ar)	约 15 L/min					
辅助气体(Ar)	约 0.6 L/min					
样品气(Ar)	约 1.15 L/min					
雾化器类型	Menhard 雾化器(50 μL/min)					
RF 功率	1200 W					
RF 反射功率	3 W					
分析器真空	4×10 <sup>-9</sup> ~8×10 <sup>-9</sup> Pa					
提取电压	1600 V					
灵敏度	<sup>56</sup> Fe 6 V/(1×10 <sup>-6</sup> )					
取样时间	约 380 s (9 组×10 次)					

表 2 某些潜在的 Fe 同位素谱峰干扰信号  
Table 2 Some potential isobaric interferences on Fe isotope signals

质量数	目标同位素	同质异位素	多原子离子
54	$^{54}\text{Fe}^+$	$^{54}\text{Cr}^+$	$[\text{}^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ , $[\text{}^{27}\text{Al}^{27}\text{Al}]^+$ , $[\text{}^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}]^+$ , $[\text{}^{42}\text{Ca}^{12}\text{C}]^+$
56	$^{56}\text{Fe}^+$		$[\text{}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ , $[\text{}^{42}\text{Ca}^{14}\text{N}]^+$ , $[\text{}^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}]^+$
57	$^{57}\text{Fe}^+$		$[\text{}^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}]^+$
58	$^{58}\text{Fe}^+$	$^{58}\text{Ni}^+$	$^{58}\text{Ni}^+$ , $[\text{}^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}]^+$

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。实验室结合前人的方法 (Maréchal et al., 1999; 唐索寒等, 2006), 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 2 mol/L HCl、7 mol/L HCl、0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 为介质, 可进行 Cu、Fe、Zn 元素的高纯度分离(图 2), Fe 元素的回收率可达 99%~102%, Fe 的流程空白仅有 0.026 μg, 远小于样品量的 0.1%, 不对测试结果产生影响。

标准溶液和纯化后的样品雾化后进入 Thermo Finnigan 公司生产的稳定进样系统(stable introduction system, SIS), 这种稳定进样系统是气旋和斯科特雾化器的结合。这种稳定进样系统可以提供更为稳定的信号和更短的清洗时间, 进样时采用 1%的硝酸为介质, 进样时 Fe 的浓度为  $3 \times 10^{-6}$ , 样品与标样之间分别用 5% HNO<sub>3</sub> 清洗 3 min 和 1% HNO<sub>3</sub> 清洗 1 min, 数据采集方式见 2.3。

### 2.3 仪器质量歧视校正

MC-ICP-MS 同位素分析可以产生较大的质量歧视, 仪器对 Fe 的质量歧视可达 3%/amu, 所以必须对仪器的质量歧视进行准确校正。目前对仪器质量歧视的校正方法主要有 3 种: 1) 标准-样品-标准交叉法(SSB, standard-sample-bracketing; Belshaw et al., 2000; Zhu et al., 2000a; Schoenberg et al., 2005; 朱祥坤等, 2008), 用该方法进行质量歧视校正的前提是,

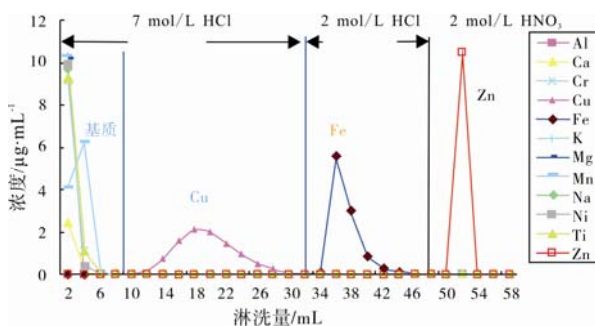


图 2 Fe 与基质的化学分离淋洗曲线  
Fig. 2 Elution curve for Fe element separation

在测试过程中仪器的质量歧视对于样品和标样是相同的; 用仪器对样品前后两个已知同位素组成标准的质量歧视来校正仪器对样品的质量歧视; 2) 内标法(Cu-doped SSB; Maréchal et al., 1999; Arnold et al., 2004; Schoenberg et al., 2005; 侯可军等, 2008), 向所有样品和标准中加入一种与被测元素质量数相似的元素(如测 Fe 同位素是加入 Cu), 通过测量仪器对该元素同位素的质量歧视因子, 来校正仪器对被测元素同位素的质量歧视; 3) 双稀释剂法(double spike technique; Dideriksen et al., 2006)。本研究对前两种质量歧视校正方法进行了比较测试, MC-ICP-MS 质量歧视以指数法则进行校正(Woodhead, 2002), 在以 Cu 为内标进行质量歧视校正时 Fe:Cu 浓度为 5:3。采用 SSB 方法校正时, 采用 Fe 同位素信号同时静态接收方式, 采集 90 组数据, 每组积分时间 4.194 s, 总共需要分析时间约 380 s; 采用内标法时采用跳峰方式, 第一个循环同时采集 Fe 同位素信号, 第二个循环同时采集 Cu 同位素信号, 每个循环积分时间为 2.097 s, 采集 90 组数据共需约 380 s。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 干扰扣除、基质效应和浓度效应

#### 3.1.1 高分辨率模式下的多接收测试

如前所述,  $[\text{}^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}]^+$ 、 $[\text{}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}]^+$ 、 $[\text{}^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}]^+$  这些同质异位素无法通过化学分离去除, 这些同质异位素与目标同位素  $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$  分开需要至少 2500 的分辨率, Neptune 型多接收等离子质谱通过调节离子入射狭缝宽度, 中分辨模式下分辨率能够达到约 8000 的分辨率, 而高分辨率模式下分辨率可达 10000~12000, 能够将干扰元素离子团和目标同位素分开, 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(图 3)。

#### 3.1.2 Cr 含量对 Fe 同位素测定的影响

Cr 有 4 个同位素, 分别为  $^{50}\text{Cr}$ (4.3452%)、 $^{52}\text{Cr}$ (83.7895)、 $^{53}\text{Cr}$ (9.5006)、 $^{54}\text{Cr}$ (2.3647)。其中  $^{54}\text{Cr}$  对  $^{54}\text{Fe}$  形成同质异位素干扰。由于  $^{54}\text{Cr}$  的质量数(53.938882)与  $^{54}\text{Fe}$  的质量数(53.939612)非常接近, 要将二者完全分开需要仪器分辨率达到 74000,

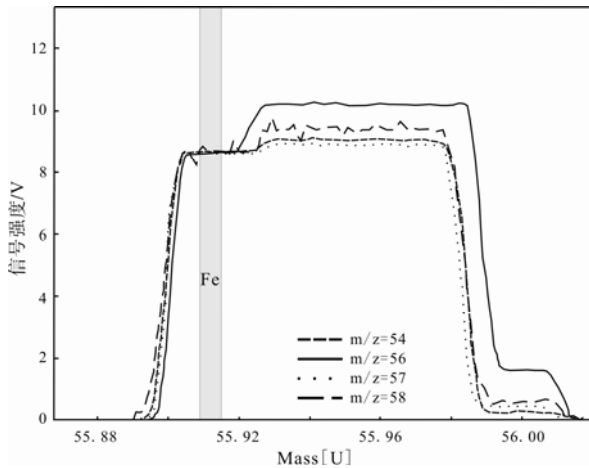


图3 高分辨下 Fe 同位素与干扰峰的谱峰  
(所有谱峰放大到  $^{56}\text{Fe}$  水平)

Fig. 3 Peak shape of Fe isotopes and interfering signals at high-resolution mode (all the signals normalized to  $^{56}\text{Fe}$ )

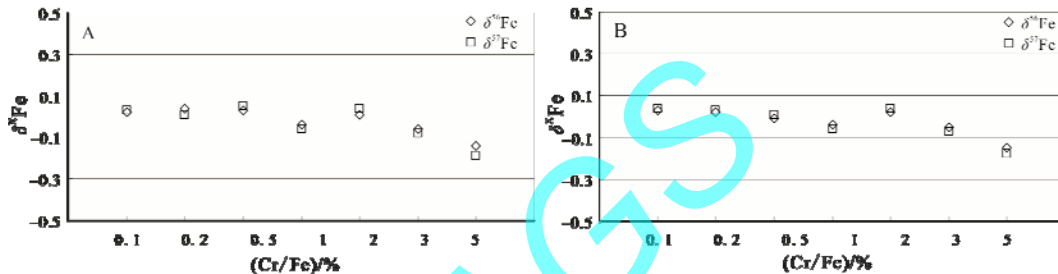


图4 两种质量歧视校正模式下 Cr 含量对 Fe 同位素测定的影响

Fig. 4 The effect of Cr content in sample solution on Fe isotope measurement under different mass bias correct mode

A-Cu 做内标; B-标准-样品-标准交叉校正

A-Cu-doped Standard-Sample Bracketing (SSB); B-SSB

由图4结果可以看出,不论在那种质量歧视校正模式下,当Cr:Fe<3%时,Cr的存在对Fe同位素测定没有影响,而在Cr:Fe>5%时,Cr的存在对Fe同位素测定有明显的影响。朱祥坤等(2008)对考虑和不考虑Cr同位素仪器质量歧视两种条件下Cr的存在对Fe同位素测定的影响,认为在对Cr同位素质量歧视校正的条件下,Cr同位素的干扰可以精确扣除,对Fe同位素测定结果无影响。一般地质样品经过化学分离后Fe溶液中Cr含量远小于Fe含量的1%,不论在何种校正模式下采取何种扣除方法,均能够满足Fe同位素测试的要求。

### 3.1.3 基质效应

基质效应是指在给定的工作条件下,如果样品和标样的基质成分不同,可以导致同位素比值测定过程中质量分馏(Zhu et al., 2002b; Eiler et al., 1997)。解决这个问题的关键是化学纯化分离。针对地质样品的特点和实验室建立的化学分析方法,本实验着重研究了Al对Fe同位素测定的影响。

地壳中Al(8.0%)的丰度与Fe的丰度(约5.8%)

Neptune型多接收等离子质谱分辨率最高只能达到12000左右,远达不到进行 $^{54}\text{Cr}$ 与 $^{54}\text{Fe}$ 有效分离的要求。因此, $^{54}\text{Cr}$ 对 $^{54}\text{Fe}$ 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 $^{53}\text{Cr}$ 的实时检测,按比例扣除 $^{54}\text{Cr}$ 的贡献。

为了检测 $^{54}\text{Cr}$ 的扣除可能带来的误差,我们以IRMM-014 Fe和北京钢铁研究院生产的GSB Cr单元溶液配制了Cr:Fe分别为0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、3%和5%的混合溶液(Fe浓度为 $3\times 10^{-6}$ ),以IRMM-014 Fe(Fe浓度为 $3\times 10^{-6}$ )标准溶液为标样,假定仪器对Cr的质量歧视与Fe相同,分别在两种质量歧视校正模式下进行了测试,结果如图4所示。

相当。因此,经化学纯化后的样品仍可能含有少量的Al,为了检验Al对Fe同位素测定的影响。朱祥坤等(2008)采用Nu plasma型MC-ICP-MS对Al的存在对Fe同位素测定影响进行了评估,认为二价Al离子的存在不足以对测定结果产生影响,而在Al:Fe>2%时会对测定结果产生影响。我们以IRMM-014 Fe( $3\times 10^{-6}$ )和北京钢铁研究院生产的GSB Cr单元溶液配制了Al:Fe分别为1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%和6%的混合溶液,以IRMM-014 Fe( $3\times 10^{-6}$ )标准溶液为标样,在两种质量歧视校正模式下进行了基质效应的评估(图5)。

由上图可以看出,在标准-样品-标准校正模式下,Al:Fe<3%时,对Fe同位素测试结果无明显影响,在Al:Fe>3%时,会对测定结果产生明显影响,这与朱祥坤等(2008)的实验结果基本一致;而在Cu做内标校正模式下,Al:Fe<6%时,对Fe同位素测试结果仍无明显影响。这可能是由于以Cu为内标时,基质效应对Cu和对Fe的影响相同,在计算时这种影响



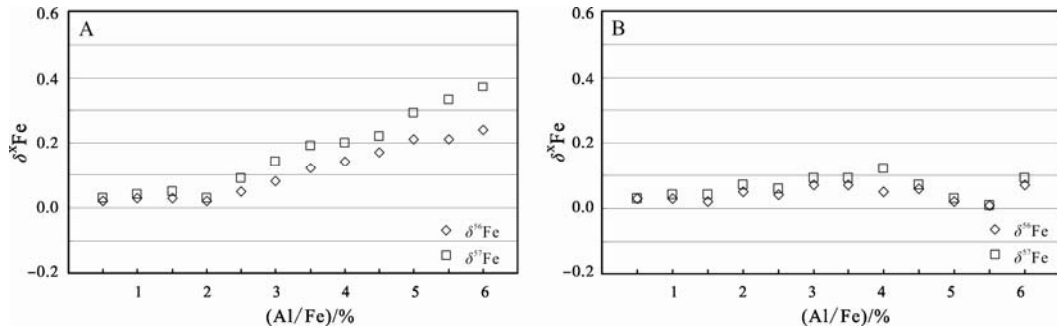


图 5 两种质量歧视校正模式下 Al 含量对 Fe 同位素测定的影响

Fig. 5 The effects of Al content in sample solution on Fe isotope measurement under different mass bias correct modes

A-标准-样品-标准交叉校正; B-Cu 做内标  
A-SSB; B-Cu-doped SSB

相互抵消。而一般地质样品经化学分离后 Al 的含量远小于 Fe 含量的 1%，满足 Fe 同位素测试要求。

### 3.1.4 浓度效应

浓度效应是指仪器的质量歧视随样品和标准中待测元素的浓度不同而发生变化的现象。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), 为了检验浓度效应对 Fe 同位素测定结果的影响, 我们以同一个配置了  $C_{\text{样品}}/C_{\text{标准}}$  ( $C_{\text{样品}}$  和  $C_{\text{标准}}$  分别为样品和标准的浓度) 从 0.1~2.0 不同比值的样品溶液在两种质量歧视校正方法下进行了测试, 其中样品和标准均为 JMC Fe 溶液, 标准的浓度为  $3 \times 10^{-6}$ 。由图 6 可以看出: 1) 采用 SSB 校正模式下与朱祥坤等(2008)获得结果相同,  $\delta^{56}\text{Fe}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}$  随样品浓度的增大而增大, 并且  $\delta^{56}\text{Fe}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}$  符合质量分馏, 测定结果不可能是干扰谱峰的更影响, 当样品相对于标样的浓度变化不大于 20% 时, 测试值与真值在误差范围内一致; 2) 在 Cu 做内标校正模式下,  $0.5 < C_{\text{样品}}/C_{\text{标准}} < 2$  时, 测试值与真值在误差范围内一致, 这可能是因为在 Cu 为内标时, 样品中 Fe 与 Cu 的浓度比始终为 5:3, 测试时仪器对 Cu 和 Fe 的质量歧视近乎相同, 因而在计算时这种影响相互

抵消,  $C_{\text{样品}}/C_{\text{标准}} < 0.5$  时, 可能是由于分析信号太低, 难以获得准确的测定结果。因而在进行样品测试时要选取合适的浓度, 并使样品和标准的浓度尽可能接近。

### 3.2 Fe 同位素测定的重现性和准确性

Fe 同位素比值的重现性测试基于对 Fe 同位素标准溶液的重复测量来进行评估的, 所采用的方案与其它研究小组相同 (Maréchal, 1999; Zhu, 2000a; 侯可军等, 2008)。在一定时期内对威斯康星大学实验室标准 HSP I 进行了测试, 两种质量歧视校正模式下获得的  $\delta^{56}\text{Fe}$  测试精度都达到 0.08‰(2SD),  $\delta^{57}\text{Fe}$  的测试精度达到 0.14‰(2SD), 如图 7 所示。

Fe 同位素比值的准确性测试是通过同一参考物质 HSP I Fe、CAGS Fe3 以及对经过化学分离的国际标准 BCR-2 玄武岩粉末在不同实验室不同仪器上采用不同质量歧视校正方法所得测试结果的比较来实现的。由表 3 可以看出本实验室测试结果与其他实验室测试结果在误差范围内完全一致。对国际标准 BCR-2 玄武岩粉末的测试结果也表明本实验室建立的 Fe 同位素分析化学分离流程的可靠性。

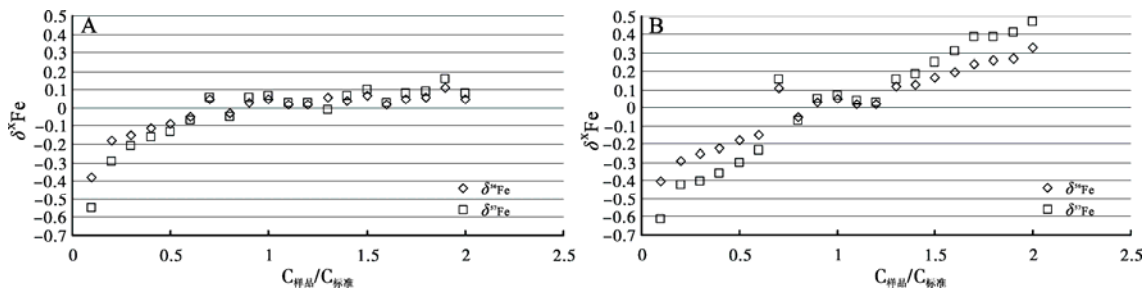


图 6 高分辨模式两种质量歧视校正条件下的浓度效应(标样浓度为  $3 \times 10^{-6}$ )

Fig. 6 The effect of Fe concentration on Fe isotope ratio measurements under different mass bias correct modes (the standard content is  $3 \times 10^{-6}$ )

A-标准-样品-标准交叉校正; B-Cu 做内标  
A-SSB; B-Cu-doped SSB

表3 标准物质 Fe 同位素分析结果  
Table 3 Iron isotope analytical results of several standards

标准物质	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$	2SD	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$	2SD	测试次数	参考文献
CAGS Fe3	0.81	0.10	1.19	0.18	8	本研究(SSB)
CAGS Fe3	0.82	0.10	1.23	0.11	22	李志红, 2007
BCR-2	0.02	0.09	0.03	0.14	9	本研究(SSB)
BCR-2	0.077	0.126	0.135	0.215		Sharma et al, 2001
HPS I	0.49	0.14	0.75	0.15	47	Beard et al., 2004
HPS I	0.54	0.07	0.84	0.14	29	本研究(Cu-adoped SSB)
HPS I	0.52	0.08	0.80	0.13	19	本研究(SSB)

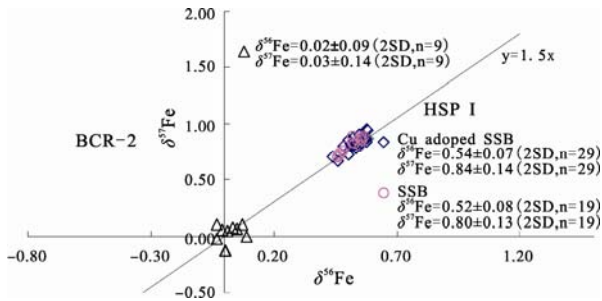


图7 Fe 同位素测试结果的长期重现性  
Fig. 7 Long-term repeatability of Fe isotope ratio measurements

## 4 结论

本研究建立的化学分离流程能够将 Fe 元素与其他基质元素彻底分开, 采用高分辨模式, 使用两种方法对仪器的质量歧视进行了校正。两种方法均可以对低含量的 Cr 进行精确扣除; 以 Cu 为内标的校正方法可以在基质含量较高的情况下获得准确的测试结果, 而标准-样品-标准交叉校正方法无需定量加入内标, 操作步骤简单。这两种校正方法对标准溶液和标准物质的测试准确度和测试精度相当, 均达到国际同类实验室水平, 方法的建立为开展 Fe 同位素相关地质研究提供了有力的支撑。

## 参考文献:

- 何学贤, 唐索寒, 朱祥坤, 王进辉. 2007. 多接收器等离子体质谱(MC-ICPMS)高精度测定 Nd 同位素方法[J]. 地球学报, 28(4): 405-410.
- 何学贤, 朱祥坤, 杨淳, 唐索寒. 2005. 多接收等离子质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素初步研究[J]. 地球学报, 26(S1): 15-18.
- 侯可军, 李延河, 田有荣, 秦燕, 谢桂青. 2008. MC-ICP-MS 高精度 Cu、Zn 同位素测试技术. 矿床地质, 27(6): 774-781.
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2010. 钼同位素的 MC-ICP-MS 测定方法研究[J]. 地球学报, 31(2): 251-257.
- 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 蔡俊军, 何学贤. 2005. 多接收器等

离子体质谱仪 Zn 同位素测定方法研究[J]. 地球学报, 26(S1): 30-32.

李志红. 2007. 辽宁省鞍山—本溪地区条带状含铁建造的 Fe 同位素地球化学研究[D]. 北京: 中国地质科学院.

唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 李世珍, 何学贤, 王进辉. 2006. 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.

王世霞, 朱祥坤, 宋谢炎, 陈列锰. 2012. 四川攀枝花钒钛磁铁矿床 Fe 同位素特征及其成因指示意义[J]. 地球学报, 33(6): 995-1004.

朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 唐索寒, 何学贤, BESHAW N S. 2008. 铁同位素的 MC-ICPMS 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): 263-272.

## References:

- ANBAR A D, ROUXEL O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 35: 717-746.
- ARCHER C, VANCE D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction[J]. Geology, 34(3): 153-156.
- ARNOLD G L, WEYER S, ANBAR A D. 2004. Fe isotope variations in natural materials measured using high mass resolution multiple collector ICPMS[J]. Analytical Chemistry, 76(2): 322-327.
- BEARD B L, JOHNSON C M, COX L, SUN H, NEALSON K H, AGUILAR C. 1999. Iron isotope biosignatures[J]. Science, 285(5435): 1889-1892.
- BEARD B L, JOHNSON C M, SKULAN J L, NEALSON K H, COX L, SUN H. 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. Chemical Geology, 195(1-4): 87-117.
- BELSHAW N S, ZHU X K, GUO Y, O'NIONS R K. 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 197(1-3): 191-195.

- DAUPHAS N, VAN ZUILEN M, BUSIGNY V, LEPLAND A, WADHWA M, JANNEY P E. 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(19): 4745-4770.
- DIDERIKSEN K, BALKE J A, STIPP S L S. 2006. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a  $^{58}\text{Fe}$ - $^{54}\text{Fe}$  double spike[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1): 118-132.
- EILER J M, GRAHAM C, VALLEY J W. 1997. SIMS analysis of oxygen isotopes: matrix effects in complex minerals and glasses[J]. *Chemical Geology*, 138(3-4): 221-224.
- HE Xue-xian, TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, WANG Jing-hui. 2007. Precise Measurement of Nd Isotopic Ratios by Means of Multi-collector Magnetic Sector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 28(4): 405-410(in Chinese with English abstract)
- HE Xue-xian, ZHU Xiang-kun, YANG Chun, TANG Suo-han. 2005. Primary Study on High-precision Measurement of Magnesium Isotopes Using MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26(S1): 15-18(in Chinese with English abstract).
- HORN I, VON BLANCKENBURG F, SCHOENBERG R, STEINHOEFEL G, MARKL G. 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(14): 3677-3688.
- HOU Ke-jun, LI Yan-he, TIAN You-rong, QIN Yan, XIE Gui-qing. 2008. High precision Cu, Zn isotope measurements by multi-collector ICP-MS[J]. *Mineral Deposits*, 27(6): 774-781(in Chinese with English abstract).
- JOHNSON C M, BEARD B L, KLEIN C, BEUKES N J, RODEN E E. 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 151-169.
- KEHM K, HAURI EH, ALEXANDER C M O D, CARLSON R W. 2003. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15): 2879-2891.
- LI Jin, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han. 2010. High-Precision Measurements of Mo Isotopes Using MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 31(2): 251-257(in Chinese with English abstract).
- LI Shi-zhen, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han, CAI Jun-jun, HE Xue-xian. 2005. High-Precision Measurement of Zn Isotope Ratios Using MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26(S1): 30-32(in Chinese with English abstract).
- LI Zhi-hong. 2007. Iron isotope geochemistry of banded iron formations from Anshan-Benxi area, NE China[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese with English abstract).
- MARÉCHAL C N, TÉLOUK P, ALBARÈDE F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 156(1-4): 251-273.
- ROUXEL O J, BEKKER A, EDWARDS K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state[J]. *Science*, 307(5712): 1088-1091.
- SCHOENBERG R, VON BLANCKENBURG F. 2005. 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*, 242(2-3): 257-272.
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, CAI Jun-jun, LI Shi-zhen, HE Xue-xian, WANG Jin-hui. 2006. 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).
- TAYLOR P D P, MAECK R, DE BIÈVRE P. 1992. Determination of the Absolute Isotopic Composition and Atomic Weight of a Reference Sample of Natural Iron[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 121(1-2): 111-125.
- WANG Shi-xia, ZHU Xiang-kun, SONG Xie-yan, CHEN Lie-meng. 2012. Fe Isotopic Characteristics of V-Ti Magnetite Deposit in Panzhihua Area of Sichuan Province and Their Genetic Implications[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 995-1004(in Chinese with English abstract).
- WEYER S, SCHWIETERS J B. 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226(3): 355-368.
- WHITEHOUSE M J, FEDO C M. 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland[J]. *Geology*, 35(8): 719-722.
- WOODHEAD J. 2002. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(10): 1381-1385.
- ZHU X K, GUO Y, O'NIONS R K, YOUNG E D, ASH R D. 2001.

- Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula[J]. *Nature*, 412(6844): 311-313.
- ZHU X K, GUO Y, WILLIAMS R J P, O'NIONS R K, MATTHEWS A, BELSHAW N S, CANTERS G W, DE WAAL E C, WESER U, BURGESS B K, SALVATO B. 2002a. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2): 47-62.
- ZHU X K, MAKISHIMA A, GUO Y, BELSHAW N S, O'NIONS R K. 2002b. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220(1): 21-29.
- ZHU X K, O'NIONS R K, GUO Y L, REYNOLDS B C. 2000b. Secular variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water[J]. *Science*, 287(5460): 2000-2002.
- ZHU X K, O'NIONS R K, GUO Y, BELSHAW N S, RICHARD D. 2000a. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 163(1-4): 139-149.
- ZHU Xiang-kun, LI Zhi-hong, ZHAO Xin-miao, TANG Suo-han, HE Xue-xian, BELSHAW N S. 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): 263-272(in Chinese with English abstract).

## 1853 m 罗布莎科学钻探竣工，创青藏高原钻探孔深纪录

2012年10月9日上午，“深部探测技术与实验研究专项”罗布莎科学钻探竣工典礼在西藏山南地区海拔近4500m的罗布莎铬铁矿区举行。于2009年6月开钻的LSD01(1号孔)、LSD02(2号孔)钻历时3年，完成了1478.8m和1853m两个孔，首开高原科学钻探先河，而且创造了世界屋脊钻探孔深最新纪录。相关工作为进一步开展铬铁矿深部找矿提供了宝贵资料，并有望验证多项地质理论。

这两口位于世界屋脊的科学钻，从“特提斯喜马拉雅”穿过“雅鲁藏布江缝合带”直达“冈底斯岩浆带”，是深入认识印度/亚洲碰撞边界和过程、雅鲁藏布江蛇绿岩的形成于侵位机制的金钥匙。目前已经取得了一些理论上的突破，特别是提出了铬铁矿新的成因模式，通过全球对比，认为在中国存在发现大规模铬铁矿床的前景。

罗布莎，藏语意为聚宝盆，位于雅鲁藏布江南岸、西藏自治区曲松县北部，以该地名命名的罗布莎超基性岩体是我国含铬铁矿最好的超基性岩体。罗布莎铬铁矿床是我国目前唯一的大型铬铁矿床，是进一步开展深部找矿和解决我国铬铁矿资源匮乏和找矿突破的首选靶区，更是研究铬铁矿成因的关键地区。罗布莎科学钻的实施对评价罗布莎超镁铁岩体的资源潜力，为开展西藏雅鲁藏布江缝合带中超镁铁岩体的深井钻探和资源评价提供了难得的机遇。罗布莎科学深钻预导孔累计完成钻探工作量4104m，最大孔深1853m，提交岩芯3488.8m，岩芯采取率达90%；开展深部岩心钻探随钻研究，完成1号孔岩心的岩石学、矿物学分析及细化分层岩心剖面，沿雅鲁藏布江缝合带对比研究泽当、普兰和东坡等大型超镁铁岩体，提出蛇绿岩新类型和深源铬铁矿新成因模式，受到国际地学界高度关注；发表了20余篇高水平的学术论文，组织开展10余次重要国际学术交流活动。

罗布莎科学钻探的施工工程由功勋地质队山东省第三地质矿产勘查院承担。围绕深部岩心钻探关键技术，项目结合科学钻探预导孔施工开展随钻研究，在解决一系列深部钻探技术问题的同时，研发了智能化钻参仪、新一代绳索取心绞车、扭矩量化绳索取心钻杆拧卸装置、高效金刚石钻头等新机具，获得实用新型专利7项，公开发明专利3项等成果。

中国地质科学院副院长、深部探测与实验研究专项负责人、首席科学家董树文研究员介绍说，中国地质科学院组织实施的“深部探测技术与实验研究专项”先后启动了西藏罗布莎蛇绿岩、南岭矿集区、金川铜镍矿床、云南腾冲火山岩等6个科学钻探项目。罗布莎科学钻探是其中第一个竣工的项目。