

Ti 同位素分析方法及应用研究进展

何昕悦^{1,2}, 马金龙^{1*}, 韦刚健¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 基于 Ti 元素难熔、难迁移的地球化学特征, Ti 同位素能够对太阳系早期演化过程、样品源区组成进行制约。本文详细介绍了近年来有关基于溶液进样和微区原位 Ti 同位素的各种分析技术, 并对其优缺点进行了点评; 简要介绍了本课题组在溶液进样上做出的改进和对地球样品的初步研究结果, 综述了目前已有的 Ti 同位素应用研究进展, 并对其在地球深部地质过程与表生地质过程研究中的应用前景进行了展望。

关键词: 钛同位素; 分析测试方法; 质量分馏; 地质样品

中图分类号: P597^{+.2} 文章编号: 1007-2802(2018)05-0870-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.106

Advances in Titanium Isotope Analytical Methods and Their Applications in Geological Studies

HE Xin-yue^{1,2}, MA Jin-long^{1*}, WEI Gang-jian¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Because titanium has the refractory and fluid immobile characteristics, titanium isotopes have been used to constrain the early evolution process of the solar system and the composition of source of the sample. In this paper, we have made detailed introduction of recently developed various analytical methods on the basis of solution injection and in-situ microanalysis for analyzing Ti isotopes, made brief comments on the advantages and disadvantages of all those methods, briefly introduced the improvement on the device for solution injection and presented some primary analytical results of geological samples by our research group, comprehensively reviewed the advances in the applications of Ti isotope, and finally made a prospective view on the application prospect of Ti isotopes in the researches of Earth interior and supergene geological processes.

Key words: titanium isotope composition; titanium isotope anomaly; mass fractionation; geological samples

随着二次离子质谱(SIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术的革新,元素周期表中各种元素的同位素分析,尤其是非传统稳定同位素的微区原位分析和常规溶液进样分析技术突飞猛进,取得重大进展。如 Li 同位素(Chaussidon and Robert, 1999; Tomascak *et al.*, 2000)、Mg 同位素(Galy *et al.*, 2001; Kita *et al.*, 2008)、V 同位素(Nielsen *et al.*, 2011; Prytulak *et al.*, 2011)、Cr 同位素(Zink *et al.*, 2010)、Fe 同位素(Anbar *et al.*, 2000; Walczyk and Von Blanckenburg, 2002)、Cu 同位素

(Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000)、Zn 同位素(Archer *et al.*, 2004)和 Mo 同位素(Anbar *et al.*, 2001; King *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018)等等。这些同位素体系的研究对于相关的地球化学、宇宙化学和生物地球化学的发展均起到了极大的推动作用。相比于上述同位素体系, Ti 同位素的研究相对薄弱,虽然在宇宙化学上的应用研究发展迅猛,但在地质过程中 Ti 同位素行为的研究还处于起步阶段。Ti 在岩浆作用过程中属难熔元素且为中等不相容,在表生环境中难溶于水且化学性质相对稳

收稿编号: 2018-154 2018-07-27 收到 2018-07-28 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41573003)

第一作者简介: 何昕悦(1994-),女,博士研究生,研究方向: 稳定同位素地球化学。E-mail: hexinyue@gig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 马金龙(1976-),男,研究员,博导,研究方向: 非传统稳定同位素新技术研发,关键带的元素同位素地球化学。E-mail: jlma@gig.ac.cn.

定,受后期地质作用的影响较小,因此 Ti 同位素可以准确的反映样品的初始组成,这使得 Ti 同位素具有较其它同位素体系的特殊优势,存在巨大的应用潜力(Greber *et al.*, 2017a)。

然而,受分析精度的制约,目前 Ti 同位素的研究主要关注地外物质的 Ti 同位素异常(Heydegger *et al.*, 1979; Niederer *et al.*, 1981; Ireland *et al.*, 1985; Zinner *et al.*, 1986; Niemeyer, 1988; Leya *et al.*, 2008, 2009; Zhang *et al.*, 2011; Williams *et al.*, 2014, 2016; Kööp *et al.*, 2016, 2018; Davis *et al.*, 2018), 对于地球样品 Ti 同位素的研究寥寥无几(Millet *et al.*, 2016; Greber *et al.*, 2017a)。为更全面了解 Ti 同位素的研究现状,本文结合 Ti 同位素分析技术发展和作者所在实验室的工作,对近年来 Ti 同位素在地外物质与地球样品的应用方面进行总结回顾,以期 Ti 同位素在更多领域发挥作用。

1 钛元素及其同位素

钛(Ti)在第4周期第IVB族,具有+2、+3和+4价态,在自然界的大多数矿物中通常以+4价存在。Ti属于过渡族高场强元素;在岩浆作用过程中难熔,属中等不相容元素;在表生地质过程中具有非水溶性特征,是典型的保守性元素。大陆地壳中TiO₂的平均含量约为0.72%(Rudnick and Gao, 2014),整体地球Ti含量约为810 μg/g(McDonough, 2003)。Ti主要赋存于金红石、钛铁矿和钙钛矿等难熔矿物中。在深部地质作用过程中,Ti是一个很好的指示岩浆作用过程的元素,比如锆石的钛地质温度计可估算火成岩形成温度(Watson *et al.*, 2006)。在表生地质过程中,由于Ti具有强不活动性,通常将其作为参照标准来衡量其他元素的相对活动性(Nesbitt *et al.*, 1980)。

钛有5个天然稳定同位素:⁴⁶Ti、⁴⁷Ti、⁴⁸Ti、⁴⁹Ti和⁵⁰Ti,相对丰度分别为8.25%、7.44%、73.72%、5.41%和5.18%(Meija *et al.*, 2016)。钛的各个稳定同位素比值在地质样品中存在质量分馏与非质量分馏效应(钛同位素异常)。质量分馏通常表示为: $\delta^j\text{Ti} (\%) = [({}^j\text{Ti}/{}^i\text{Ti})_{\text{样品}} / ({}^j\text{Ti}/{}^i\text{Ti})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$,或 $\epsilon^j\text{Ti} = [({}^j\text{Ti}/{}^i\text{Ti})_{\text{样品}} / ({}^j\text{Ti}/{}^i\text{Ti})_{\text{标样}} - 1] \times 10000$ (其中*i*为质量数46或47,*j*为质量数46、47、48、49或50,*i*≠*j*)(Zhu *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2011),上述同位素比值均是质谱测量时仅扣除了同质异位素干扰后的原始值。从目前有限的Ti同位素分析数据来看,地球样品几乎不存在明显的Ti

同位素异常(Heydegger *et al.*, 1982; Millet *et al.*, 2016),因此其Ti同位素研究往往只关注质量分馏效应。而对于地外陨石类样品,Ti同位素的异常受到广泛关注(Heydegger *et al.*, 1979; Niemeyer and Lugmair, 1981; Leya *et al.*, 2008; Trinquier *et al.*, 2009; Williams *et al.*, 2016; Kööp *et al.*, 2016; Gerber *et al.*, 2017)。钛同位素异常的表达方式与上述质量分馏的表达相似: $\epsilon^j\text{Ti}^* (\%) = [({}^j\text{Ti}/{}^i\text{Ti})_{\text{样品}}^* / ({}^j\text{Ti}/{}^i\text{Ti})_{\text{标样}} - 1] \times 10000$ (其中*i*代表质量数47、48或49,*j*代表质量数46、47、48、49或50,*i*≠*j*),但该式中各个同位素比值均是在仪器测试时通过选择一个固定的Ti同位素比值对其他比值进行标准化后的结果,相当于已经扣除了地质过程、样品化学处理及仪器测试过程中可能产生的同位素质量分馏。一般用于标准化的固定同位素比值有:⁴⁶Ti/⁴⁸Ti或⁴⁹Ti/⁴⁷Ti和⁴⁸Ti/⁴⁷Ti(Niederer *et al.*, 1981; Leya *et al.*, 2007; Larsen *et al.*, 2018)。对地外样品的研究发现,Ti同位素的异常主要表现为 $\epsilon^{50}\text{Ti}$ 和 $\epsilon^{46}\text{Ti}$ 的异常(Trinquier *et al.*, 2009; Davis *et al.*, 2018)。

2 钛同位素分析方法进展

钛同位素具有特殊的宇宙化学和地球化学特征,因而针对陨石样品和地球样品的钛同位素分析的要求有所不同。目前根据样品量、测量精度和空间分辨率需求的不同,钛同位素分析方法主要分为溶液法分析和微区原位分析。

2.1 溶液法

2.1.1 样品溶解与化学纯化 目前样品的消解方法主要包括酸溶法和碱熔法。

酸溶法:固体粉末样品采用HF+HNO₃混合酸溶解的方法。与传统的Sr-Nd-Pb等同位素的溶解方法类似,即将一定量的粉末样品溶解于HF+HNO₃混合酸后,再用HNO₃或一定比例的王水驱赶HF。最后依据所使用的柱化学的需求,样品会被重新溶解于不同种类的酸中。比如过AG1阴离子树脂,由于Ti、Zr和Hf等高场强元素容易与F⁻形成络合物而具有更高的溶解度和稳定性并有效吸附于阴离子交换树脂上,因此在过阴离子交换树脂前样品会被溶解在HF中。然而F⁻易与Ca²⁺、Al³⁺等离子形成CaF₂、CaAlF₅等氟化物沉淀(Makishima *et al.*, 2002),从而引起潜在的Ti同位素分馏。为避免这一情况发生,Zhang等(2011)用HNO₃提取样品,用TODGA树脂来纯化分离Ti并有效去除易和HF形成沉淀的Ca、Mg和Al及其他的基本元素等,然后

用 HF 再次提取样品,最后用 AG1 阴离子树脂二次纯化分离富集 Ti(Zhang *et al.* 2011)。

碱熔法: 样品中加入大量助熔剂(LiBO_2 或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 后在高温(1100 $^\circ\text{C}$) 下熔融的方法。高温碱融法几乎能把岩石样品中所有难熔组分,如锆石等副矿物完全熔解。碱熔法没有任何氢氟酸的加入,避免了氢氟酸残留引起的不溶氟化物可能导致的钛同位素的分馏(Greber *et al.* ,2017b)。碱熔法制成的玻璃片可以采用不同酸度的 HNO_3 或者 HCl 提取,以备不同方法的柱化学分离。但该方法需要的样品量相对较大,本底也略高,同时助熔剂引入了大量的 Li 和 B,可能增加柱化学分离的负担。

目前的 Ti 的柱化学分离方法主要包括: Makishima 等(2002) 用 AG1- \times 8 阴离子树脂结合 U-TEVA 树脂,通过三柱分离法完成对样品的 Ti 分离,首次实现大于 95% 的 Ti 回收率。AG1- \times 8 阴离子交换树脂能除去大部分基体元素如 Fe、Al、Mg、Ca、V 和 Cr 等,但树脂对 Al 和 Ca 的记忆效应较强,一柱通常很难将这些元素去除干净。U-TEVA 树脂能有效去除 Zr、Hf 等高场强元素和稀土元素,但其淋洗液中有 AsPO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 残留。实验证明,过高的 P 残留会影响 Ti 同位素分析的精度,因此需要再次经过 AG1- \times 8 树脂处理(Makishima *et al.* 2002; Zhu *et al.* 2002)。

由于上述柱化学流程过长, Leya 等(2007) 对此做出了改进,用两步的 AG1- \times 8(200~400 目) 阴离子树脂完成了 Ti 的纯化(Schönbächler *et al.* ,2004;

Leya *et al.* 2007)。但对于 Zr 含量较高的样品, AG1- \times 8 不能有效去除,而质谱测量时 Zr 的双电荷会对部分 Ti 同位素产生干扰。另外, AG1- \times 8 树脂上样用 2 mol/L HF 或 4 mol/L HF 提取样品,会产生明显的沉淀,很可能导致 Ti 同位素发生分馏。针对这一问题, Zhang 等(2011) 用 TODGA(100~300 目) 树脂结合 AG1- \times 8 树脂来分离纯化样品中的 Ti。第一柱采用 TODGA 树脂, HNO_3 提取样品上样,整个过程中不使用 HF 并且有效的除去了大量的基体元素包括 Ca、Al、Fe、Zr 和 Hf 等,解决了 Ca 和 Al 等元素在 HF 中形成沉淀的问题并获得大于 95% 的 Ti 回收率。

此外,王樵珊等(2018) 利用 AG1- \times 8(200~400 目) 树脂和 Ln(200~400 目) 树脂联合实现了有效的 Ti 纯化分离,不过由于第一柱仍然使用 HF 提取样品上样,因此 Ti 同位素的化学分馏和回收率也难以确定,后期的实验也证明, HF 提取样品时沉淀生成的时间长短会对 Ti 同位素的分馏有明显影响。Larsen 等(2018) 为了提高珍贵和微量样品(如陨石难熔包裹体) 的利用率,提出用多步离子交换树脂(Ti: AG50 W+AG1+DGA+AG50 W; Mg: AG50 W/DGA-N+AG50 W+Ni-spec+AG50 W; Cr: AG50 W+AG50 W+AG50 W) 分离纯化同一份样品,以同时连续获得多个高纯的单元素(Ti、Mg 和 Cr 等) 溶液,此方法获得的 Ti 回收率大于 97% 对于珍贵样品进行多同位素同步分析具有借鉴意义。详细的分析方法对比见表 1。

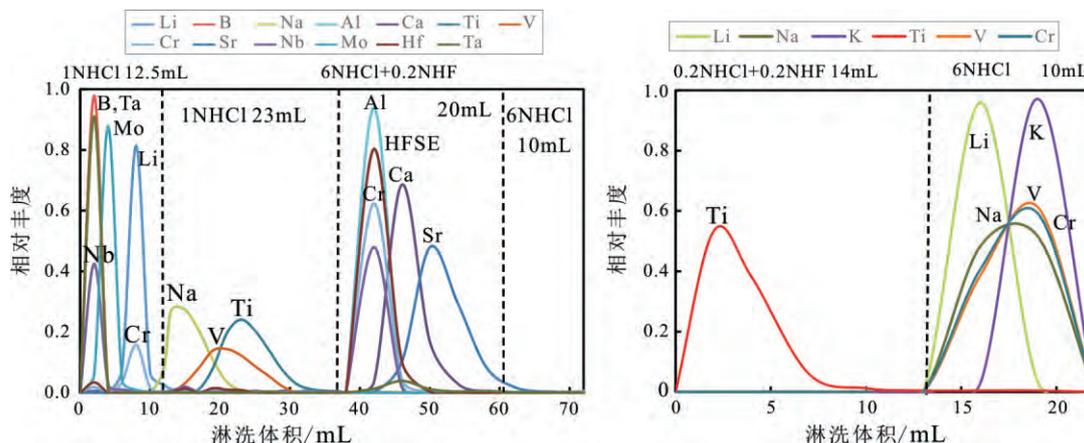
表 1 溶液法分析方法对比
Table 1 The comparison of various analytical methods

仪器	仪器分馏校正方法	分母	校正标准物质	精度 2SD	树脂	参考文献
Nu Plasma MC-ICP-MS	SSB	46	NIST SRM 3162a	$\epsilon^{47}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 0.4 ϵ $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 0.6 ϵ $\epsilon^{49}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 0.7 ϵ $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 0.8 ϵ	AG1- \times 8+ U-TEVA +AG1- \times 8	Zhu 等(2002)
Nu 1700 MC-ICP-MS	内部校正	47	terrestrial standard $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}=0.749\ 766$	$\epsilon^{46}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.28 ϵ $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.34 ϵ $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.28 ϵ	AG1- \times 8+ AG1- \times 8	Leya 等(2007)
Neptune MC-ICP-MS	内部校正	47	Alfa Aesar Ti solution $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}=0.749\ 766$	$\epsilon^{46}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.98 ϵ $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.22 ϵ $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.14 ϵ	TODGA+AG1- \times 8	Zhang(2011)
Neptune MC-ICP-MS	^{47}Ti - ^{49}Ti 稀释剂	47	OL-Ti $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}=0.749\ 766$	$\epsilon^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.20 ϵ	TODGA+AG1- \times 8	Millet 和 Dauphas(2014)
Neptune Plus MC-ICP-MS	SSB 内部校正	47	OL-Ti $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}=0.749\ 766$ $^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}=10.070\ 565$	$\epsilon^{46}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.11 ϵ $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.088 ϵ $\epsilon^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.18 ϵ $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 0.12 ϵ	AG50 W- \times 8/DGA +AG1w- \times 8 +DGA +AG50 W- \times 8	Larsen 等(2018)

近一年来,笔者进行了更深入的 Ti 同位素分析方法的研发。首先开展了用碱熔法熔融岩石样品, AG50 W-×12(200~400 目) 阳离子交换树脂通过两步纯化实现了完全的 Ti 分离纯化: 第一步用 1 mol/L HCl 淋洗大部分的 Li、B、Na 等基体元素, 之后用 1 mol/L HCl 淋洗 Ti, 最后用 6 mol/L HCl+0.2 mol/L HF 淋洗其他 HFSE、Ca、Al、Fe 和稀土元素等。碱熔法没有引入 HF 实现了第一柱中 Ti 与其他 HFSE 的完全分离, 且分离了 95% 以上的其他基体元素。将第一步的洗脱液蒸干后用 1 mol/L HCl 提取样品后再次过同一树脂, 用 0.2 mol/L HCl+0.2 mol/L HF 混合酸收集 Ti, 并再次分离残留的 Cr、V 等杂质。整个化学分离纯化过程无沉淀生成, 避免了可能的 Ti 化学分离纯化时可能引起的化学分馏。另外, 全流程仅使用极少量的 HF 样品回收率可达 98% 以上, 详细的实验步骤及淋洗曲线见表 2 及图 1。

表 2 Ti 的化学纯化流程

树脂	淋洗酸	体积/mL	注释
2.8 mL AG50 W-×12(200~400 mesh)	6 mol/L HCl	4(*2)	预清洗
	1 mol/L HCl	4	平衡树脂
	1 mol/L HCl	0.1	上样
	1 mol/L HCl	11.5	洗脱基质元素
	1 mol/L HCl	1	收集洗脱液
	1 mol/L HCl	23	洗脱 Ti
	1 mol/L HCl	1	收集洗脱液
	6 mol/L HCl+0.2 mol/L HF	20	洗脱 HFSE 等
	6 mol/L HCl	10	洗脱基质元素
	2.8 mL AG50 W-×12(200~400 mesh)	6 mol/L HCl	4(*2)
Milli-Q		4	平衡树脂
1 mol/L HCl		0.5	上样
0.2 mol/L HCl+0.2 mol/L HF		14	洗脱 Ti
0.2 mol/L HF		14	洗脱 Ti
6 mol/L HCl		10	洗脱 Cr、V



(a) AG50 W-×12 一柱去掉了大部分基体元素, 淋滤出的含 Ti 溶液蒸干后全部提取上二柱;
(b) AG50 W-×12 二柱经过一柱的样品溶液再次分离提纯的淋滤曲线

图 1 AG50 W-×12 树脂(200~400 目) 两柱分离 Ti 的淋滤曲线

Fig.1 Elution curves of the Ti purification by using two-columns of AG50 W-×12 resin (200~400 mesh)

2.1.2 质谱分析 早期的研究者利用热电离质谱(TIMS)进行 Ti 同位素测试, 获得的 Ti 离子化产率极低(Niederer *et al.*, 1981) 这就需要较大的样品量才能满足较高精度的 Ti 同位素测试。于是, 部分学者测量产率更高的 TiO⁺ 后再用 O 同位素校正得到 Ti 同位素组成, 但由于引入不同质量数的 O 同位素的影响, 如 ⁴⁷Ti¹⁷O⁺、⁴⁶Ti¹⁸O⁺ 和 ⁴⁸Ti¹⁶O⁺ 难以辨别(Heydegger *et al.*, 1982) 使得 TIMS 测量 Ti 同位素的分析精度均较低(约 0.3‰), 无法分辨地球样品的 Ti 同位素组成的差异。多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)可以极大地提高 Ti 的离子化产率和同位素的分析精度, 目前是溶液进样 Ti 同位素分析的最有效仪器。

Ti 同位素的变化大小是相对于一个给定的 Ti 同位素标准给出的, 但到目前为止, 国际上还没有一个统一的 Ti 同位素标准物质。不同的研究团队选择了不同的工作标准, 分别有溶液标准 NIST SRM 3162a(Zhu *et al.*, 2002)、Alfa Aesar Ti solution(Zhang *et al.*, 2011) 和 OL-Ti(Millet and Dauphas, 2014; Millet *et al.*, 2016; Greber *et al.*, 2017a, 2017b; Larsen *et al.*, 2018; Deng *et al.*, 2018); 固体标准 USNM 83191(Williams *et al.*, 2016) 和人工合成 TiC(Nguyen *et al.*, 2018) 等。Zhang 等(2011)认为, NIST SRM 3162a Ti 标准溶液不适用于研究 Ti 同位素的异常, 因为 Ti 各个同位素的分馏不完全符合指数分馏定律, 尤其是 ⁵⁰Ti, 因此应用 SRM3162a Ti 标

准会使样品引入人为的 Ti 同位素异常; 而 Alfa Aesar Ti 标准溶液库存有限, 目前几乎使用殆尽, 不利于在各个实验室推广应用。Millet 等(2016)溶解的高纯金属钛丝(OL-Ti), 经长期测试结果显示其具有均一的钛同位素组成, 且未发现有⁵⁰Ti 异常, 因此相较其他标准而言更适合作为微区原位和溶液 Ti 同位素的分析标准, 目前正被同行推荐使用 (Millet and Dauphas, 2014; Zhang *et al.*, 2011)。尽管 NIST SRM3162a Ti 标准溶液可能存在⁵⁰Ti 的异常, 但用作主要关注 Ti 同位素质量分馏的地球样品研究仍然有效, 且其与 OL-Ti 钛同位素标准的 $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 差值保持恒定, 两者可以相互转换, 方便数据统一和对比: $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{OL-Ti}} = \delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{SRM3162a}} + 1.056\text{‰}$ (Greber *et al.*, 2017b)。

在 Ti 同位素质谱测试期间, 分析同位素异常的样品有 3 种方式对仪器分馏进行内部校正: ①将数据校正到 $^{46}\text{Ti}/^{48}\text{Ti} = 0.108\ 548$ (Niederer *et al.*, 1981); ②将数据校正到 $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti} = 0.749\ 766$ (Zhang *et al.*, 2011); ③将数据校正到 $^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti} = 10.070\ 565$ (Larsen *et al.*, 2018)。经过内部校正获得的同位素比值去除了所有的质量分馏影响, 包括样品本身的质量分馏、化学纯化分离导致的质量分馏和仪器分馏, 获得的分析精度相对较高。Leya 等(2007)测试了一系列的岩石标准样品包括 BIR、ATHO、BTHO 等, 经内部校正后 $\epsilon^{46}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 、 $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 和 $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 外部精度可以分别达到 0.28、0.34 和 0.28 (2SD)。

对于地球样品等, 需要考虑同位素质量分馏进行仪器分馏校正的方法有两种: ①标准样品间插法 (SSB) (Zhu *et al.*, 2002)。该方法是假设同位素标准物质与样品之间存在相同的仪器分馏系数, 在样品之间插标样实现动态监控, 并要求经化学处理的样品全回收, 尽可能排除人为造成的质量分馏。朱祥坤等 (Zhu *et al.*, 2002) 用这一方法实现了钛同位素的高精度测量, $\epsilon^{47}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 、 $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 、 $\epsilon^{49}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 和 $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{46}\text{Ti}$ 外部精度分别可达 0.4、0.6、0.7 和 0.8 (2SD)。②双稀释剂法。在进行离子交换树脂之前

加入稀释剂, 不要求 Ti 严格全回收。该方法的误差来源于原始数据的误差通过计算传递, 误差的比例与稀释剂组成、样品与稀释剂的比有关, 最佳稀释剂组成需根据实际单稀释剂组成计算 (Millet and Dauphas, 2014; Rudge *et al.*, 2009)。Millet 和 Dauphas (2014) 在 Zhang 等(2011)的化学分离基础上加入了⁴⁷Ti-⁴⁹Ti 双稀释剂校正, 取代了以前的样品-标准交叉法 (SSB) 这样可以剔除人为引起的分馏同时将外部精度提高到 $0.20(\epsilon^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{OL-Ti}} \pm 2\text{SD})$ 。

仪器测试过程中均须进行校正, 正是获得高精度 Ti 同位素组成的前提。干扰因素(表 3)主要来源于: ①仪器本身引起的干扰, 如载气带入的多原子离子的干扰, 如 $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 对 $^{50}\text{Ti}^+$, $^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{46}\text{Ti}^+$ (Millet and Dauphas, 2014) 等。这类干扰目前多采用提高仪器的分辨率来减少影响, 如采用中分辨和高分辨进行 Ti 同位素的测试。提高仪器的分辨率可大大降低这些干扰, 但同时样品的引入量会大大提高。Millet 和 Dauphas (2014) 通过对高分辨与中分辨率的 Ti 同位素测试结果的比较, 认为二者在分析精度内完全相同, 因此推荐使用中分辨进行 Ti 同位素测试; ②样品化学纯化过程中微量的残留元素如 $^{46}\text{Ca}^+$ 、 $^{48}\text{Ca}^+$ 、 $^{50}\text{V}^+$ 和 $^{50}\text{Cr}^+$ 等分别对 $^{46}\text{Ti}^+$ 、 $^{48}\text{Ti}^+$ 以及 $^{50}\text{Ti}^+$ 的干扰 (Zhu *et al.*, 2002; 唐索寒等 2011; Zhang *et al.*, 2011) 对于此类干扰, 常利用离子交换树脂尽可能地完全分离 Ti 与其它干扰元素, 当分离纯化的 Ti 元素中不含其它干扰杂质时, 同质异位素对 Ti 同位素的影响在分析精度内可忽略不计 (Zhu *et al.*, 2002)。

但大多数的地质样品在分离纯化后都会有微量 Ca 或 V 和 Cr 残留, 因此更多的研究者根据实际情况选择性地对同质异位素进行了校正。Leya 等 (2007) 监测 $^{44}\text{Ca}^+$ 、 $^{51}\text{V}^+$ 和 $^{53}\text{Cr}^+$, 用来分别扣除 $^{46}\text{Ca}^+$ 对 $^{46}\text{Ti}^+$ 、 $^{48}\text{Ca}^+$ 对 $^{48}\text{Ti}^+$ 、 $^{50}\text{V}^+$ 和 $^{50}\text{Cr}^+$ 对 $^{50}\text{Ti}^+$ 的干扰。因为质谱检测质量偏差最大约为 17%, 考虑到部分法拉第杯同时绑定了离子计数器, 实际的可分辨的质量偏差远小于此值, 因此无法用一组法拉第杯同时接收 Ti 的各个质量数和其它的同质异位素。Leya

表 3 Ti 同位素测定中可能存在的干扰(据 Zhu *et al.*, 2002 修改)

Table 3 Possible interferences in the Ti isotope measurement(modified from Zhu *et al.*, 2002)

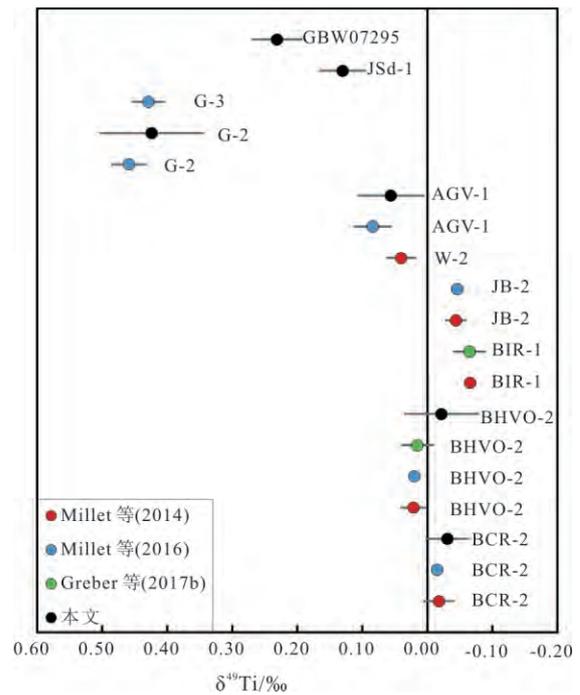
干扰	⁴⁶ Ti ⁺	⁴⁷ Ti ⁺	⁴⁸ Ti ⁺	⁴⁹ Ti ⁺	⁵⁰ Ti ⁺
单电荷离子	⁴⁶ Ca ⁺		⁴⁸ Ca ⁺		⁵⁰ V ⁺ , ⁵⁰ Cr ⁺
双电荷离子	⁹² Zr ²⁺ , ⁹² Mo ²⁺	⁹⁴ Zr ²⁺ , ⁹⁴ Mo ²⁺	⁹⁶ Zr ²⁺ , ⁹⁶ Mo ²⁺	⁹⁸ Mo ²⁺	¹⁰⁰ Mo ²⁺
多原子离子	³⁴ S ¹² C ⁺ , ³² S ¹⁴ N ⁺ , ²⁸ Si ¹⁸ O ⁺ , ³¹ P ¹⁵ N ⁺ , ²⁷ Al ¹⁹ F ⁺	³¹ P ¹⁶ O ⁺ , ¹¹ B ³⁶ Cl ⁺ , ²⁸ Si ¹⁹ F ⁺	³⁴ S ¹⁴ N ⁺	¹⁴ N ³⁵ Cl ⁺ , ¹⁸ O ³¹ P ⁺	¹⁵ N ³⁵ Cl ⁺
氩结合物	⁶ Li ⁴⁰ Ar ⁺ , ¹⁰ B ³⁶ Ar ⁺	⁷ Li ⁴⁰ Ar ⁺ , ¹¹ B ³⁶ Ar ⁺	¹⁰ B ³⁸ Ar ⁺ , ¹² C ³⁶ Ar ⁺	¹¹ B ³⁸ Ar ⁺	¹⁴ N ³⁶ Ar ⁺ , ¹² C ³⁸ Ar ⁺

等(2007)应用两组杯结构(第一轮质量数:44~49;第二轮质量数:47~53),这样可有效扣除Ca、V和Cr同位素对相应Ti同位素的影响。Zhang等(2011)认为,当纯化后的Ti溶液中Ca、V和Cr含量较高时,校正过程中各同位素在仪器中的质量分馏系数可能存在 $\beta_{Ca} \neq \beta_V \neq \beta_{Cr} \neq \beta_{Ti}$,因此需要测量一系列含有Ca、V和Cr的Ti同位素标准溶液来更精确的进行扣除,而当上述元素的含量较低时可直接用于校正。笔者所在的中国科学院广州地球化学研究所同位素国家重点实验室采用Neptune Plus MC-ICP-MS在中分辨率条件下同时检测 $^{46}Ti^+$ 、 $^{47}Ti^+$ 、 $^{48}Ti^+$ 、 $^{49}Ti^+$ 、 $^{50}Ti^+$ 和 $^{52}Cr^+$,由于仪器的法拉第杯的高杯和低杯同时绑定了离子计数器,因此不能有效监测 $^{44}Ca^+$ 和 $^{53}Cr^+$,只能通过监测 $^{52}Cr^+$ 来扣除 $^{50}Cr^+$ 对 $^{50}Ti^+$ 的干扰。在钛同位素数据的表达上推荐使用 ^{47}Ti 为分母,相对于46、48和50质量数而言47和49受到的同质异位素干扰更小。笔者采用SSB法对仪器的质量分馏进行校正,其中标准溶液采用NIST SRM 3162a,为方便与已发表的国际标准岩石样品进行对比,利用 $\delta^{49}Ti/^{47}Ti_{OL-Ti} = \delta^{49}Ti/^{47}Ti_{SRM3162a} + 1.056\%$ (Greber *et al.*, 2017b)公式将 $\delta^{49}Ti/^{47}Ti$ 统一校正至OL-Ti标准。笔者对玄武岩样品、安山岩样品、花岗岩样品、沉积岩样品和锰结壳等标准物质的Ti同位素进行了测量,其结果为:BCR-2($-0.031\% \pm 0.033\%$, $n=8$)、BHVO-2($-0.022\% \pm 0.057\%$, $n=9$)、AGV-2($0.056\% \pm 0.051\%$, $n=7$)、G-2($0.424\% \pm 0.080\%$, $n=6$)、JSd-1($0.130\% \pm 0.036\%$, $n=4$)和GBW07295($0.231\% \pm 0.039\%$, $n=3$),在误差范围内与前人数据一致(图2)。

2.2 原位微区分析

球粒陨石内部难熔包裹体(包括CAIs和黑铝钙钛矿等)和前太阳系颗粒(presolar grains)是很好的研究太阳系早期核合成、S过程和蒸发冷凝过程的载体。这些物质中的Ti含量相对较高,可直接用微区原位分析其Ti同位素异常(Zinner *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2014; Simon *et al.*, 2017; Kööp *et al.*, 2016)。目前钛同位素组成的微区原位分析方法包括二次离子质谱(SIMS)和激光剥蚀多接收器电感耦合等离子体质谱仪两种(LA-MC-ICP-MS)(表4)。

在利用SIMS与LA-MC-ICP-MS测试Ti同位素比值时,由于样品本身不能进行前期的Ti与基体元素的分离,因此各种干扰元素的扣除相比于溶液MC-ICP-MS要更复杂。最早Hutcheon等(1983)和Ireland等(1985)用束斑直径为25 μm的SIMS对



标准为OL-Ti Standard,其中BCR-2、BHVO-2、BIR-1、JB-2为玄武岩标准样品,W-2为辉绿岩标准样品,AGV-1为安山岩标准样品,G-2、G-3为花岗岩标准样品,JSd-1为沉积岩标准样品,GBW07295为铁锰结壳标准样品

图2 岩石标准样品的Ti同位素组成($\delta^{49}Ti/^{47}Ti_{OL-Ti}$)

Fig.2 Ti isotope compositions($\delta^{49}Ti/^{47}Ti_{OL-Ti}$) of various rock standards

Murchison 陨石内部的黑铝钛钙石包裹体($d=40\sim 75\mu m$)进行原位钛同位素组成测定。在测量的同时监控了 ^{44}Ca 、 ^{51}V 和 ^{52}Cr 信号用来扣除 ^{46}Ca 、 ^{50}V 和 ^{50}Cr 对相应Ti同位素的影响,分析的外部精度约为 0.3% ($\delta^{50}Ti/^{48}Ti_{terrestrial\ sample}, 2SD$)(Hutcheon *et al.*, 1983; Ireland *et al.*, 1985)。而针对SiC和 Si_3N_4 颗粒(粒径 $0.2\sim 0.5\mu m$)这类特殊样品,Zinner等(2007)首次使用Nano SIMS进行Ti同位素测试,其束斑直径可达50 nm,高空间分辨率较高,外部精度可达 12% ($\delta^{50}Ti/^{48}Ti_{terrestrial\ perovskite}, 2SD$)。测试过程中使用了3组杯结构:第一组 $^{40}Ca^+$ 、 $^{44}Ca^+$ 、 $^{47}Ti^+$ 和 $^{50}Ti^+$;第二组 $^{28}Si^+$ 、 $^{48}Ti^+$ 和 $^{51}V^+$;第三组 $^{46}Ti^+$ 、 $^{49}Ti^+$ 和 $^{52}Cr^+$ 。其中,Ca和V只是用来检测评估其对Ti同位素的影响,通常其干扰低于3%时,在Nano SIMS精度范围内不用校正(Zinner *et al.*, 2007)。Nguyen等(2018)用Carnegie Cameca NanoSIMS 50 L进行测试,因配备有7个法拉第杯可同时监测 ^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 、 ^{49}Ti 、 ^{50}Ti 、 ^{28}Si 和 ^{52}Cr ,分析精度好于 30% ($\delta^{50}Ti/^{48}Ti_{人工合成TiC}, 2SD$)(Nguyen *et al.*, 2018)。SIMS所测Ti同位素组成的表达与MC类似,其内部

表 4 微区原位分析方法对比

Table 4 The comparison of various in-situ microanalysis methods

方法技术	最新参考文献	样品量	精度(2SD)	应用对象	应用对象范围
NanoSIMS 50 L	Nguyen 等(2018)	$d = 600 \text{ nm}$ $\text{depths} = 1 \text{ }\mu\text{m}$	$\pm 25\%$	陨石内原太阳系颗粒 $\text{SiC Si}_3\text{N}_4$	$\delta^{50}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}_{\text{合成TiC}} = -146\% \sim 346\%$
LA-MC-ICP-MS	Simon 等(2017)	$d = 28 \sim 172 \text{ }\mu\text{m}$ $\text{Depths} = 25 \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$	1.70ϵ	陨石内部富钙铝包裹体(CAIs)	$\epsilon^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{USNM 83191}} = 6 \sim 13\epsilon$
MC-ICP-MS	Davis 等(2018)	$d = 500 \text{ }\mu\text{m}$ $\text{depths} = 250 \text{ }\mu\text{m}$ $M = 100 \sim 200 \text{ }\mu\text{g}$	0.20ϵ	CAIs	$\epsilon^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{OL-Ti}} = -4 \sim 4\epsilon$

校正校正到 $^{46}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}$ 、 $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 之外,部分研究者将数据校正到主流颗粒相关线(mainstream correlation lines): $\delta^{47}\text{Ti}/^{48}\text{Ti} = (-10 \pm 2) + (0.54 \pm 0.04) \times \delta^{46}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}$; $\delta^{49}\text{Ti}/^{48}\text{Ti} = (29 \pm 6) + (1.03 \pm 0.09) \times \delta^{46}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}$; $\delta^{50}\text{Ti}/^{48}\text{Ti} = (43 \pm 12) + (1.94 \pm 0.18) \times \delta^{46}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}$ (Zinner *et al.*, 2007)。

LA-MC-ICP-MS 通常也采用多个杯结构实现同位素干扰校正。Chen 等(2009)首先发展了 LA-MC-ICP-MS 研究原位 CAIs 的钛同位素组成,该方法设定 3 组测试(第一组:46~50;第二组:50~54;第三组:44~48)来监控 ^{44}Ca 、 ^{51}V 和 ^{53}Cr ,设置束斑直径为 $30 \text{ }\mu\text{m}$,外部精度可达 $1.5 \sim 3 (\epsilon^{46}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}$ 、 $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}$ 和 $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}$),经过 $^{47}\text{Ti}/^{49}\text{Ti} = 1.33375$ 内部校正(2SD)相较于 SIMS 其精度要好一个数量级(Chen *et al.*, 2009)。事实上,简单假设仪器分馏系数一致并不能满足校正要求。为了更精准地校正 Ca、V 和 Cr 干扰元素的影响,Williams 等(2016)用 Ti 同位素测量偏差与干扰杂质丰度的线性经验公式如 $\Delta^{50}\text{Ti}_{\text{合成玻璃}}$ 与 $^{53}\text{Cr}/^{49}\text{Ti}$ 的线性关系,将实测样品的基体与其匹配进行校正,获得 $\epsilon^{46}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 、 $\epsilon^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 和 $\epsilon^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 的外部精度分别为 ± 0.4 、 ± 0.5 和 ± 1.8 (2SD),进一步提高了分析精度(Williams *et al.*, 2016)。而 Simon 等(2017)只测量了 $^{47}\text{Ti}^+$ 、 $^{49}\text{Ti}^+$ 、 $^{50}\text{Ti}^+$ 、 $^{51}\text{V}^+$ 和 $^{52}\text{Cr}^+$ 等同位素,其中 $^{51}\text{V}^+$ 和 $^{52}\text{Cr}^+$ 用来扣除 $^{50}\text{V}^+$ 和 $^{50}\text{Cr}^+$ 对 ^{50}Ti 干扰,回避 CAIs 中含量较高的 Ca 对 ^{46}Ti 和 ^{48}Ti 的影响,仅讨论 $^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 的质量分馏,外部精度 $\sim 0.3\%$ ($\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{USNM 83191}}$ 2SD) (Simon *et al.*, 2017)。为了在获得高的分析精度的同时获取一定空间分辨率的分析数据,Davis 等(2018)用由数控微钻系统对陨石中的 CAIs 取样,束斑直径为 $500 \text{ }\mu\text{m}$,后经过离子交换树脂纯化后在 MC-ICP-MS 上测量,实现了对 CAIs 样品的微量高精度的钛同位素组成测量,精度可达 $0.20 (\epsilon^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 2SD)。

3 钛同位素应用及展望

钛同位素分析方法的发展伴随着对宇宙起源

及演化过程的探索,包括核合成作用、混合均一化和太阳星云蒸发冷凝过程。钛的 5 个稳定同位素的宇宙成因各不相同(Zinner *et al.*, 2007),因此不同的核素异常能够约束元素经历的核合成过程。早期人们在 Allende 陨石的 CAIs 中发现 ^{50}Ti 存在异常($\delta^{50}\text{Ti}_{\text{terrestrial sample}}$ 均值为 1%) (Heydegger *et al.*, 1979),推测可能与慢中子捕捉过程(s-process)有关,同时异常样品的尺度代表了太阳系的混合均一化的程度。早期研究者认为这是陨石内部极异常的颗粒如黑铝钙石($\delta^{50}\text{Ti}_{\text{terrestrial sample}} = -42\% \sim 8\%$,外部精度 $\pm 0.3\%$ 2SD)和 SiC ($\delta^{50}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}_{\text{terrestrial perovskite}} = -66\% \sim 408\%$,外部精度 $\pm 12\%$ 2SD)等导致了陨石全岩的同位素组成异常(Hutcheon *et al.*, 1983; Ireland *et al.*, 1985; Zinner *et al.*, 2007)。然而,Trinquier 等(2009)发现陨石全岩中的 ^{46}Ti 与 ^{50}Ti 异常耦合。因为 ^{46}Ti 和 ^{50}Ti 有不同的核合成起源,这一线性关系表示太阳系最早的固体物质形成时可能经过了充分的混合,但在随后的过程中在行星尺度上也有同位素的异常,这改变了人们对太阳系在行星尺度上均一的认识(Trinquier *et al.*, 2009)。但是最近,一些研究者在少数的 CO 和 CV 球粒陨石中发现有 ^{46}Ti 与 ^{50}Ti 的耦合异常 CAIs (Kööp *et al.*, 2018; Davis *et al.*, 2018),提出同位素异常的载体和太阳系混合均一的程度仍需要进一步的探索。除了同位素异常之外,研究者认为蒸发-冷凝过程也可导致陨石中的难熔元素 Ca、Ti 同位素的质量分馏,从而约束太阳星云形成的热力学过程(Zhang *et al.*, 2014; Simon *et al.*, 2017; Kööp *et al.*, 2018; Davis *et al.*, 2018)。

相比于地外样品 Ti 同位素异常的研究,地球样品钛同位素的研究大多是分析其质量分馏,用于制约地球深部不同的地质作用过程(Millet *et al.*, 2016)。目前分析的 Ti 同位素质量分馏范围较窄, $\delta^{49}\text{Ti}_{\text{OL-Ti}}$ 为 $-0.05\% \sim 0.55\%$ 。地球初始玄武岩样品、地幔样品和榴辉岩样品的钛同位素组成($\delta^{49}\text{Ti}_{\text{OL-Ti}} = 0.005 \pm 0.005$, 95% c.i., $n = 29$) 在误差

范围内基本一致。钛同位素的分馏机制与岩浆分异有关,部分熔融和大洋俯冲板块的脱水可能并不会导致 Ti 同位素的分馏(Millet *et al.*, 2016)。分异岩浆的 Ti 稳定同位素的分馏与 SiO₂ 含量有很好的线性关系, Millet 等(2016)认为,这是因为富含轻 Ti 同位素的 Fe-Ti 氧化物的分离结晶(分馏系数 $\Delta^{49}\text{Ti}_{\text{oxide-melt}} = -0.23\% \times 10^6 / T^2$, T 为开式温度)导致残余岩浆中重 Ti 同位素随着 SiO₂ 含量增加而富集(Millet *et al.*, 2016; Greber *et al.*, 2017b)。利用 Ti 同位素的这一特性,可根据 Ti 同位素组成对于难辨识原岩的变质岩或沉积岩进行源区示踪。Greber 等(2017)用页岩的 Ti 同位素组成作为指标重建了早期受风化剥蚀的地壳的化学组成,推测 35 亿年前的暴露地壳为长英质, SiO₂ 含量较高具有现代大陆地壳特征,因此板块构造运动的开始可能要早于 35 亿年前(Greber *et al.*, 2017a)。

结合目前已有的 Ti 同位素在分离结晶、部分熔融和大洋俯冲板块脱水的分馏机制, Ti 同位素联合其他同位素分馏特征可能指示一些复杂矿体(如钒钛磁铁矿)的成矿机理和物质来源。表生过程中钛同位素组成受风化作用的影响很小,页岩中的 Ti 同位素可以反映原岩组成,而化学沉积如铁锰结壳中 Ti 同位素存在分馏,但其意义与机制仍待讨论。从有限的地球样品的 Ti 同位素数据可以发现,目前对地球岩浆作用深部钛同位素的研究仍然比较匮乏,而涉及表生过程的 Ti 同位素组成还未涉及,因此无论是深部还是浅部 Ti 的示踪都将是亟待开展的方向,期望其特殊的化学性质在深部地质演化与表生元素迁移示踪中发挥作用。

4 结语

Ti 同位素分析方法各有优缺点,溶液进样法分析适用于样品量大、分馏小、对于分析精度要求高的样品。微区原位分析适用于样品量少、分馏大、对空间分辨率要求较高的样品。随着 Ti 同位素分析精度的逐步提高,人们的目光逐渐投向分馏较小的质量分馏。目前地球样品 Ti 同位素的地质储库建立刚刚开始,初步研究表明, Ti 同位素分馏机制与铁钛氧化物的分离结晶相关,但是 Ti 同位素在地质上的应用仍需要进一步探索。

致谢:感谢刘颖高级工程师、涂湘林高级工程师、张乐博士和王樵珊同学对本文流程标定和仪器测试工作的支持。

参考文献(References):

- Anbar A D, Knab K A, Barling J. 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 73(7): 1425-1431
- Anbar A D, Roe J E, Barling J, Neelson K H. 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science*, 288(5463): 126-128
- Archer C, Vance D, Butler I. 2004. Abiotic Zn isotope fractionations associated with ZnS precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11): A325
- Chaussidon M, Robert F. 1999. Lithium nucleosynthesis in the Sun inferred from the solar-wind ⁷Li/⁶Li ratio. *Nature*, 402(6759): 270-273
- Chen H W, Lee T, Lee D C, Iizuka Y. 2009. In situ Ti isotopic measurements by laser ablation MC-ICP-MS. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 20(5): 703
- Davis A M, Zhang J J, Greber N D, Hu J Y, Tissot F L H, Dauphas N. 2018. Titanium isotopes and rare earth patterns in CAIs: Evidence for thermal processing and gas-dust decoupling in the protoplanetary disk. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 221: 275-295
- Deng Z B, Moynier F, Van Zuilen K, Sossi P A, Pringle E A, Chaussidon M. 2018. Lack of resolvable titanium stable isotopic variations in bulk chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi: 10.1016/j.gca.2018.06.016
- Galy A, Belshaw N S, Halicz L, O'Nions R K. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 208(1-3): 89-98
- Gerber S, Burkhardt C, Budde G, Metzler K, Kleine T. 2017. Mixing and transport of dust in the early solar nebula as inferred from titanium isotope variations among chondrules. *The Astrophysical Journal Letters*, 841(1): L17
- Greber N D, Dauphas N, Bekker A, Ptáček M P, Bindeman I N, Hofmann A. 2017a. Titanium isotopic evidence for felsic crust and plate tectonics 3.5 billion years ago. *Science*, 357(6357): 1271-1274
- Greber N D, Dauphas N, Puchtel I S, Hofmann B A, Arndt N T. 2017b. Titanium stable isotopic variations in chondrites, achondrites and lunar rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213: 534-552
- Heydegger H R, Foster J J, Compston W. 1979. Evidence of a new isotopic anomaly from titanium isotopic ratios in meteoric materials. *Nature*, 278(5706): 704-707
- Heydegger H R, Foster J J, Compston W. 1982. Terrestrial, meteoritic, and lunar titanium isotopic ratios reevaluated: Evidence for correlated variations. *Earth and Planetary Science Letters*, 58(3): 406-418
- Hutcheon I D, Steele I M, Wachel D E S, Macdougall J D, Phinney D. 1983. Extreme Mg fractionation and evidence of Ti isotopic variations in Murchison refractory inclusions. In: *Lunar and Planetary Science Conference*, 14: 339-340
- Ireland T R, Compston W, Heydegger H R. 1985. Titanium isotopic anomalies in hibonites from the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1989-1993
- King E K, Perakis S S, Pett-Ridge J C. 2018. Molybdenum isotope fractionation during adsorption to organic matter. *Geochimica et Cosmo-*

- chimica Acta ,222: 584–598
- Kita N T , Ushikubo T , Fournelle J , Knight K B , Mendybaev R A , Davis A M , Richter F M. 2008. Internal isochron of CAI using high precision SIMS Mg isotope analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 72(12) : A477–A477
- Kööp L , Davis A M , Krot A N , Nagashima K , Simon S B. 2018. Calcium and titanium isotopes in refractory inclusions from CM , CO , and CR chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* , 489: 179–190
- Kööp L , Nakashima D , Heck P R , Kita N T , Tenner T J , Krot A N , Nagashima K , Park C , Davis A M. 2016. New constraints on the relationship between ^{26}Al and oxygen , calcium , and titanium isotopic variation in the early Solar System from a multielement isotopic study of spinel–hibonite inclusions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* , 184: 151–172
- Larsen K K , Wielandt D , Bizzarro M. 2018. Multi–element ion–exchange chromatography and high–precision MC–ICP–MS isotope analysis of Mg and Ti from sub–mm–sized meteorite inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 33(4) : 613–628
- Leya I , Schönbächler M , Krähenbühl U , Halliday A N. 2009. New titanium isotope data for Allende and Efremovka CAIs. *The Astrophysical Journal* , 702(2) : 1118–1126
- Leya I , Schönbächler M , Wiechert U , Krähenbühl U , Halliday A N. 2007. High precision titanium isotope measurements on geological samples by high resolution MC–ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* , 262(3) : 247–255
- Leya I , Schönbächler M , Wiechert U , Krähenbühl U , Halliday A N. 2008. Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth and Planetary Science Letters* , 266(3–4) : 233–244
- Makishima A , Zhu X K , Belshaw N S , O’Nions R K. 2002. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP–MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 17(10) : 1290–1294
- Maréchal C N , Télouk P , Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma–source mass spectrometry. *Chemical Geology* , 156(1–4) : 251–273
- McDonough W F. 2003. Compositional Model for the Earth’s Core. In: Carlson R W. ed. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier , 547–568
- Meija J , Coplen T B , Berglund M , Brand W A , De Bièvre P , Gröning M , Holden N E , Irgheer J , Loss R D , Walczyk T , Prohaska T. 2016. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) . *Pure and Applied Chemistry* , 88(3) : 293–306
- Millet M A , Dauphas N , Greber N D , Burton K W , Dale C W , Debret B , Macpherson C G , Nowell G M , Williams H M. 2016. Titanium stable isotope investigation of magmatic processes on the Earth and Moon. *Earth and Planetary Science Letters* , 449: 197–205
- Millet M A , Dauphas N. 2014. Ultra–precise titanium stable isotope measurements by double–spike high resolution MC–ICP–MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 29(8) : 1444–1458
- Nesbitt H W , Markovics G , Price R C. 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 44(11) : 1659–1666
- Nguyen A N , Nittler L R , Alexander C M O’D , Hoppe P. 2018. Titanium isotopic compositions of rare presolar SiC grain types from the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 221: 162–181
- Niederer F R , Papanastassiou D A , Wasserburg G J. 1981. The isotopic composition of titanium in the Allende and Leoville meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 45(7) : 1017–1031
- Nielsen S G , Prytulak J , Halliday A N. 2011. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by MC–ICP–MS , Part 1: Chemical separation of vanadium and mass spectrometric protocols. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 35(3) : 293–306
- Niemeyer S , Lugmair G W. 1981. Ubiquitous isotopic anomalies in Ti from normal Allende inclusions. *Earth and Planetary Science Letters* , 53(2) : 211–225
- Niemeyer S. 1988. Titanium isotopic anomalies in chondrules from carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 52(2) : 309–318
- Prytulak J , Nielsen S G , Halliday A N. 2011. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by multi–collector ICP–MS , Part 2: Isotopic composition of six reference materials plus the allende chondrite and verification tests. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 35(3) : 307–318
- Rudge J F , Reynolds B C , Bourdon B. 2009. The double spike toolbox. *Chemical Geology* , 265(3–4) : 420–431
- Rudnick R , Gao S. 2014. Composition of the continental crust. In: Holland H D , Turekian K K , eds. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier: 1–51
- Schönbächler M , Rehkämper M , Lee D C , Halliday A N. 2004. Ion exchange chromatography and high precision isotopic measurements of zirconium by MC–ICP–MS. *The Analyst* , 129(1) : 32–37
- Simon J I , Jordan M K , Tappa M J , Schauble E A , Kohl I E , Young E D. 2017. Calcium and titanium isotope fractionation in refractory inclusions: Tracers of condensation and inheritance in the early solar protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters* , 472: 277–288
- Tomascek P B , Ryan J G , Defant M J. 2000. Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle. *Geology* , 28(6) : 507–510
- Trinquier A , Elliott T , Ulfbeck D , Coath C , Krot A N , Bizzarro M. 2009. Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* , 324(5925) : 374–376
- Walczyk T , Von Blanckenburg F. 2002. Natural iron isotope variations in human blood. *Science* , 295(5562) : 2065–2066
- Wang Z B , Ma J L , Li J , Wei G J , Zeng T , Li L , Zhang L , Deng W F , Xie L H , Liu Z F. 2018. Fe (hydro) oxide controls Mo isotope fractionation during the weathering of granite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 226: 1–17
- Watson E B , Wark D A , Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 151(4) : 413–433
- Williams C D , Janney P E , Hines R R , Wadhwa M. 2016. Precise titanium isotope compositions of refractory inclusions in the Allende CV3 chondrite by LA–MC–ICPMS. *Chemical Geology* , 436: 1–10

- Williams N H, Schönbacher M, Fehr M A, Akram W M, Parkinson I J. 2014. Different heterogeneously distributed titanium isotope components in solar system materials and mass-dependent titanium isotope variations. In: 45th Lunar and Planetary Science Conference. Woodlands, Texas, 45
- Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, Pourmand A. 2011. A new method for MC-ICP MS measurement of titanium isotopic composition: Identification of correlated isotope anomalies in meteorites. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(11): 2197-2205
- Zhang J J, Huang S C, Davis A M, Dauphas N, Hashimoto A, Jacobsen S B. 2014. Calcium and titanium isotopic fractionations during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 365-380
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, Belshaw N S, O'Nions R K. 2002. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220(1): 21-29
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Belshaw N S, Rickard D. 2000. Determination of natural Cu - isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1-4): 139-149
- Zink S, Schoenberg R, Staubwasser M. 2010. Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5729-5745
- Zinner E K, Fahey A J, Goswami J N, Ireland T R, McKeegan K D. 1986. Large Ca-48 anomalies are associated with Ti-50 anomalies in Murchison and Murray hibonites. *Astrophysical Journal*, 311(2): L103-L107
- Zinner E, Amari S, Guinness R, Jennings C, Mertz A F, Nguyen A N, Gallino R, Hoppe P, Lugaro M, Nittler L R, Lewis R S. 2007. NanoSIMS isotopic analysis of small presolar grains: Search for Si³N⁴ grains from AGB stars and Al and Ti isotopic compositions of rare presolar SiC grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(19): 4786-4813
- 唐索寒, 朱祥坤, 赵新苗, 李津, 闫斌. 2011. 离子交换分离和多接收等离子体质谱法高精度测定钛同位素的组成. *分析化学*, 39(12): 1830-1835
- 王樵珊, 马金龙, 张乐, 韦刚健. 2018. 利用 MC-ICP MS 高精度测定地质样品的 Ti 同位素组成的方法研究. *地球化学(待发表)*

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)

• 招聘信息 •

博士后招聘信息:

1. 山东大学环境研究院招聘博士后启事, 详情请参阅:
<http://www.hj.sdu.edu.cn/info/1018/1558.htm>
2. 兰州大学资源环境学院博士后招聘启事. 详见:
<http://ldrsc.lzu.edu.cn/lzupage/2018/08/30/N20180830160957.html>
3. 中国科学院深海科学与工程研究所深海极端环境模拟研究实验室博士后招聘启事, 详情请参阅:
http://www.idsse.ac.cn/rcdw2015/rczp2015/201808/t20180823_5058400.html

教学/科研岗位招聘信息:

1. 中国科学院国家空间科学中心 2019 年应届毕业生招聘公告, 详情请参阅:
http://www.nssc.cas.cn/jrwm2015/201809/t20180912_5076774.html
2. 淮阴工学院 2018 年公开招聘教学/科研岗位(第二批)启事, 详情请参阅:
http://jshrss.jiangsu.gov.cn/art/2018/9/18/art_44465_7818526.html
3. 内蒙古农业大学(本部)关于 2018 年度第二次公开招聘专任教师的招聘启事, 详情请参阅:
<http://rsc.imau.edu.cn/info/1016/1905.htm?from=timeline>
4. 南京林业大学 2018 年教学科研岗公开招聘(第二批)启事, 详情请参阅:
http://jshrss.jiangsu.gov.cn/art/2018/8/1/art_44465_7767065.html
5. 盐城师范学院 2018 年下半年公开招聘专业技术人员启事, 详情请参阅:
http://jshrss.jiangsu.gov.cn/art/2018/7/20/art_44465_7751232.html

非教学/科研岗位招聘信息:

- 厦门大学海洋与地球学院招聘科研助理启事, 详情请参阅:
<http://ships.xmu.edu.cn/NewsShow.aspx?Id=14820>

(杨志军 辑)