

利用 MC-ICPMS 高精度测定地质样品的 钛同位素组成的方法研究

王樵珊^{1,2}, 马金龙^{1*}, 张 乐¹, 韦刚健¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 由于高场强元素(HFSEs: Ti, Nb, Ta, Zr, Hf 和 W 等)与 HF 有良好的亲和性, 因此采用 AG1-X8 强阴离子树脂及 HF 淋洗可以实现地质样品中 Ti、Nb、Ta、Zr、Hf 和 W 等高场强元素与 Ca、Cr、Mo 和 V 等基体元素的分离; 再利用 Ln 特效树脂可以分离 Ti 与其他的 HFSEs, 最后通过 AG1-X8 强阴离子树脂及 HF 淋洗可进一步对 Ti 与残留的 Ca、Mg 等进行分离, 从而实现地质样品中 Ti 与基体元素的最大程度分离, 并且可以获得近 100% 的 Ti 回收率。分离好的 Ti 溶液在多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICPMS)上采用标准-样品-标准(SSB)的方法测量 Ti 同位素比值。利用样品相对于前后测量标准(NIST 3162a Ti solution)的万分偏差, 获得地质标准样品相对于 NIST 3162a 的钛同位素组成($\epsilon^{49}\text{Ti}$)。玄武岩标准物质 BHVO-2 的 $\epsilon^{49}\text{Ti}$ 的外部精度可达到 0.5 ϵ , 此结果与双稀释获得的精度相当。利用上述方法我们对一些地质标准物质的钛同位素组成进行了高精度的测试, 结果显示地幔玄武岩具有较为均一的钛同位素组成, 而较为演化的花岗岩钛同位素组成偏高, 不同表生成因的锰结核与沉积物样品的钛同位素组成也有差异, 但均介于地幔玄武岩与花岗岩之间。由此可见, 不同地质过程会产生明显的钛同位素的分馏, 这为我们利用钛同位素组成示踪不同地质过程的作用提供了可能。

关键词: 钛同位素; MC-ICPMS; 外部校正; 地质标准物质

中图分类号: P599; P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)06-0604-08

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2018.06.002

High-precision Ti isotope measurement of geological reference materials using MC-ICPMS

WANG Qiao-shan^{1,2}, MA Jin-long^{1*}, ZHANG Le¹ and WEI Gang-jian¹

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

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

Abstract: Here, we present a new three-stage Ti separation procedure using AG1-X8 and Ln resins. Ti isotopes of a number of geological reference materials were measured using MC-ICPMS calibrated by the standard-sample-standard bracketing method. Through the AG1-X8 resin, Ti and other high-field-strength elements (HFSEs), such as Nb, Ta, Zr, Hf, and W, could be effectively separated from matrix elements, such as Ca, V, Mo, Cr, and other major elements. Ti could be separated from other HFSEs by Ln resin. The Ti recovery rate was close to 100%, which was satisfactory to measure Ti isotopes using MC-ICPMS. The extra precision of $\epsilon^{49}\text{Ti}$ for BHVO-2 (basalt reference materials) was 0.5 ϵ for the past 12 months, which is close to that of the double-spike method. Ti isotopes of a number of geological reference materials were measured based on the above method. Basalts showed uniform Ti isotopes, whereas more evolved granites had higher Ti isotopes. The Ti isotopes of Fe-Mn nodules were between those of basalts and granites. The significant variation in Ti isotopes in different geological backgrounds provided a good proxy to trace the different geological processes.

Key words: Ti isotope; MC-ICPMS; extra correction; geological standard materials

收稿日期(Received): 2017-05-04; 改回日期(Revised): 2017-09-08; 接受日期(Accepted): 2017-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(41573003); 中国科学院关键技术人才基金项目(29 科发人函字[2015]93 号)

作者简介: 王樵珊(1991-), 女, 硕士研究生, 同位素地球化学专业。E-mail: wangqiaoshan123@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): MA Jin-long, E-mail: jlma@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290116

0 引言

Ti 是一个非水溶性、难熔的过渡族金属元素, 是主要的造岩元素之一, 在深部地质过程中具有非常广泛的应用, 而在低温及表生地球化学过程中相对稳定, 因此主要被用作标准来衡量其他元素的相对活动性^[1]。相比于 Ti 元素在地球科学中的应用, 其同位素研究相对较少。Ti 有 5 个天然同位素, 分别为 ⁴⁶Ti (8.25%)、⁴⁷Ti (7.44%)、⁴⁸Ti (73.72%)、⁴⁹Ti (5.41%) 和 ⁵⁰Ti (5.18%)。目前钛同位素研究主要集中在地外物质, 通过运用固定的钛同位素比值(如 ⁴⁹Ti/⁴⁷Ti = 0.749766)^[2]进行仪器测试与柱化学分离 Ti 时与质量有关的分馏标准化后得到地外物质的钛同位素异常(⁵⁰Ti 和 ⁴⁶Ti), 以此获得早期太阳系的起源与演化的重要信息^[2-17]。已有的地球样品钛同位素组成显示, 钛同位素在地球演化过程中遵循质量分馏, 无钛同位素异常特征^[18-21]。由于 Ti 化学纯化比较困难, 而且钛同位素的仪器测试中存在诸多干扰, 精确测定地质样品的钛同位素组成难度较大, 使得目前对地球样品的钛同位素研究还非常薄弱, 亟待我们去探索。

高精度的溶液钛同位素分析的前提是化学前处理过程尽可能的获得回收率比较高, 比较纯的单一 Ti 元素, 这就要求对复杂的地质样品进行 Ti 与干扰元素以及基体元素最大程度的分离。目前应用较多的是采用 AG-1 强阴离子交换树脂^[18]或其与 U-TEVA 树脂联合^[19-21], 或者与 TODGA 树脂联合^[14,22,23]进行 Ti 的纯化, 上述方法均可获得较高的 Ti 回收率并有效去除钛同位素在测试过程中的同质异位素的干扰, 比如 ⁴⁶Ca 对 ⁴⁶Ti, ⁴⁸Ca 对 ⁴⁸Ti 以及 ⁵⁰V 和 ⁵⁰Cr 对 ⁵⁰Ti 等。但是单纯的 AG-1 树脂几乎不能有效的去除 Zr^[18,24], 而 Zr 的二次电荷将会对钛同位素的测试有直接的影响, 比如 ⁹²Zr⁺⁺对 ⁴⁶Ti, ⁹⁴Zr⁺⁺对 ⁴⁷Ti 等。AG-1 与 U-TEVA 树脂的联合可以有效的去除基体元素与同质异位素干扰, 但仍然有少量的 Zr 的残留, 因此对于 Zr 含量高的样品需要进一步的处理。AG-1 与 TODGA 树脂联合可实现 Ti 与几乎所有元素的分离, 不过由于此方法用到较高浓度的硝酸和双氧水(12 mol/L HNO₃ + 1% H₂O₂), 使得柱化学过程中必然会产生大量的气泡, 而且此方法中的回收率只能达到 95%^[14]。Ti 的不完全回收对于用内部固定比值校正化学柱上的质量分馏后的钛同位素结果无任何影响, 但对于获得真正的自然样品的钛同位素的分馏将有较大的影

响, 消除这一影响的方法有两种, 一是采用双稀释法, 另外一种就是使用 SSB 方法时需要保证样品 Ti 的回收率接近 100%。

由于 Ti 具有较高的第一电离能, 在热电离质谱(TIMS)中电离的效率非常低下, 同时 TIMS 上 Ti 的本底偏高, 很难获得高精度的钛同位素组成^[6,8]。多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICPMS)具有极高的电离温度(约 10000 °C 的电离温度), 几乎可以有效电离所有的元素, 目前是高精度钛同位素组成测试的主要手段。质谱测试钛同位素组成时主要有三种方法: 一种是选定一个钛同位素固定的比值对自然样品可能存在的质量分馏进行校正后(如 ⁴⁹Ti/⁴⁷Ti)^[2,14], 再计算出与选定的 Ti 标准溶液的相对值(δ^x Ti, 或者 ϵ^x Ti), 由于此方法校正了样品本身的钛同位素质量分馏, 所以主要应用于地外物质(比如各种陨石样品)的钛同位素异常的研究(ϵ^{46} Ti 和 ϵ^{50} Ti)^[2-17]。另外一种方法加入双稀释剂(⁴⁷Ti-⁴⁹Ti)来校正柱化学与仪器测试时的质量分馏, 然后获得样品钛同位素组成^[22-23]。第三种方法直接采用标准-样品-标准的外部校正法(SSB)获得样品的钛同位素组成^[19-21]。由于后两种方法未校正样品本身的同位素质量分馏, 因此可用来探索钛同位素在各种地质作用过程中的组成变化。本文中我们利用 AG1-X8 和 Ln (HDEHP)特效树脂联合对多个地质标准样品进行 Ti 的纯化分离, 在 MC-ICPMS 上采用标准-样品-标准(相对于 NIST Ti 3162a)的外部校正法给出这些地质标准物质的钛同位素组成, 并期待借助于这些标准物质的不同钛同位素组成为各种地质过程的示踪提供可能的信息。

1 实验方法

1.1 试剂

本文中用到的各种试剂以及详细的纯化过程如下。

超纯水: 美国 Milli-Pore 纯水系统生产的电阻率为 18.2 MΩ·cm 的水(Milli-Q 水)。

纯化 HF: 市售优级 HF 试剂经过美国 DST-1000 PFA 型亚沸蒸馏器二次纯化后获得大约 24 mol/L 的 HF 或者 BVIII 的电子级 HF 经过一次亚沸蒸馏后的 HF; 其他级别的含 HF 的试剂均由此酸和 Milli-Q 水配制而成。

纯化 HNO₃: 市售优级 HNO₃ 经过 DST-1000 PFA 亚沸蒸馏器二次纯化后获得大约 15 mol/L HNO₃。

纯化 HCl: 市售优级 HCl 先用 Milli-Q 水配置成约 9 mol/L HCl, 再经过 DST-1000 PFA 亚沸蒸馏器二次纯化后获得大约 9 mol/L HCl; 其他不同浓度的 HCl 均由此试剂和 Milli-Q 水稀释配制而成。

1.2 样品溶解

称取约 20 mg 的地质标准物质于干净的 PFA 溶样罐中, 加入 2 mL 24 mol/L HF 和 1 mL 7.5 mol/L HNO₃ 混合酸后加盖密封在 120 °C 电热板上保温 7 d 以上, 样品充分溶解后开盖蒸干, 然后加入 1 mL 高纯浓 HNO₃ 溶解样品并再次蒸干, 之后再次加入 1 mL 高纯浓 HNO₃ 封盖后在 120 °C 电热板上保温 4 min 以上。将保温后的样品再次蒸干, 加入 1 mL 6 mol/L HCl 保温, 此时样品为清澈透明的黄色溶液。将此溶液再次蒸干后, 加入 1 mL 2 mol/L HF, 蒸干此溶液后再次加入 1 mL 2 mol/L HF 再溶解样品, 加盖子并在 120 °C 电热板上保温以用于离子交换纯化处理。此时样品中由于含有不同含量的 Ca、Mg 等元素, 因此会有不同程度的白色氟化物沉淀产生(多为 CaF₂ 和 MgF₂)。

1.3 Ti 化学纯化

岩石标准物质的 Ti 纯化是经过三个柱子完成的, 首先是将 0.5 ml 200~400 目(粒径约 38~75 μm)

AG1-X8 阴离子树脂装于 0.5 cm 内径 4 cm 高的 Bio-rad 微柱子中, 以 6 mol/L HCl + 0.5 mol/L HF 混合酸洗树脂, 再用 Milli-Q 水淋洗后加 2 mol/L HF 洗柱并平衡树脂后备上样。待上样的地质样品, 由于有不同程度的沉淀产生, 离心后取澄清液上样。具体的树脂淋洗流程与 Ti 纯化如下表 1 详述, Ti 的分离曲线见图 1(以国际岩石标准物质 BHVO-2 为例)。

值得说明的是接收的含 Ti 溶液中同时含有其他高场强元素(Nb、Ta、Zr、Hf 和 W)。考虑到上述文献中采用的 U-TEVA 树脂在分离 Ti 时存在一定量的 Zr 残余, 而 TODGA 树脂用高浓度的 HNO₃ 和双氧水混合溶液时极易在树脂中产生气泡可能导致 Ti 的回收率降低, 因此本文中分离 Ti 与其他高场强元素

表 1 AG1-X8 树脂分离 Ti 淋洗流程

Table 1 Ti separation on AG1-X8 resin

步骤	试剂	试剂用量 (mL)
预洗树脂	6 mol/L HCl + 0.5 mol/L HF	10
	Milli-Q	4
淋洗与平衡树脂	2 mol/L HF	6
上样	2 mol/L HF	0.9
淋洗基体元素	2 mol/L HF	10
淋洗 V	0.2 mol/L HCl + 0.5 mol/L HF	10
接收 Ti(Zr-Hf 等)	6 mol/L HCl + 0.5 mol/L HF	6

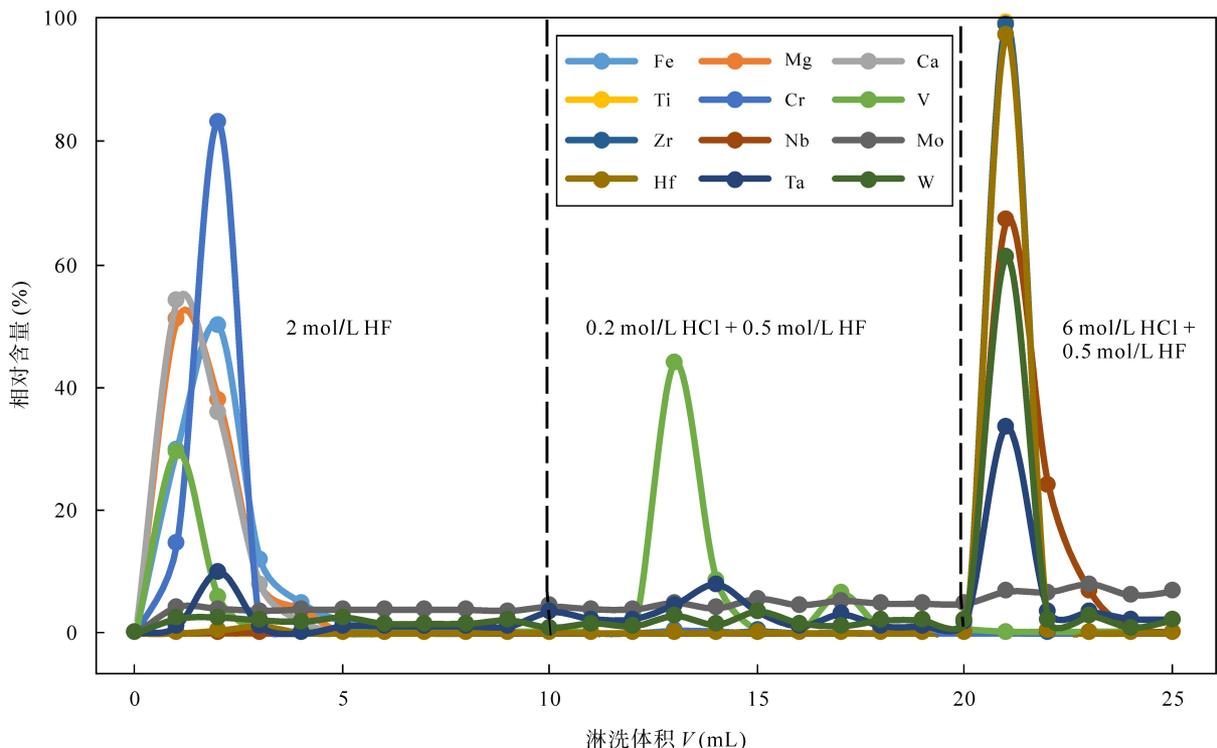


图 1 AG1-X8 树脂分离高场强元素及其他主元素和微量元素

Fig.1 High-field-strength elements (HFSEs) separation from other elements on AG1-X8 resin

选择了 Ln (HDEHP) 的特效树脂。将第一根柱子接收下来的含 Ti 溶液蒸干后加入 1 mL 高纯浓 HNO₃ 并蒸干, 反复 2~3 次后加入 6 mol/L HCl, 再次蒸干此溶液, 此时绝大部分 Ti 的氟化物会被转化成 Ti 的氯化物, 再用 2.5 mol/L HCl 溶解样品, 此时可见澄清的溶液, 离心后准备上 Ln 树脂进一步分离纯化 Ti。

将 1 mL 100~200 目(粒径约 75~150 μm) Ln 树脂装于与上述同样型号的微柱中, 将已经备好的 Ti 溶液上于淋洗干净的树脂中分离 Ti 与其他高场强元素, 具体的淋洗步骤如下表 2, Ti 的分离曲线见图 2。

在实验过程中我们发现, 经过上述两次过柱后, 样品中仍残留少量的 Ca、Mg 等基体元素, 影响钛同位素的质谱测定。因此, 还要将上述分离好的 Ti 溶液重新过一次 AG1-X8 树脂, 去除 Ca、Mg 等元素, 该步骤与第一步流程相同。接收的 Ti 溶液在 120 °C 电热板上蒸干, 然后加几滴浓 HNO₃ 将 Ti 的 HCl 介质转换成 HNO₃ 介质以利于钛同位素在 MC-ICPMS 上的测试, 此步骤重复 3 次, 最后用 0.5 mL 1% HNO₃ + 0.01% HF 提取样品, 用于钛同位素的测量。

1.4 钛同位素比值的 MC-ICPMS 测定

钛同位素的分析测试是在中国科学院广州地球

表 2 Ln (HDEHP) 树脂分离 Ti 淋洗流程

Table 2 Ti separation on Ln (HDEHP) resin

步骤	试剂	试剂用量 (mL)
预洗树脂	6 mol/L HCl + 0.5 mol/L HF	10
	Milli-Q	5
平衡树脂	2.5 mol/L HCl	6
上样	2.5 mol/L HCl	1
接收 Ti	4 mol/L HCl + 0.1% H ₂ O ₂	5
淋洗其他 HFSEs	2 mol/L HF	3

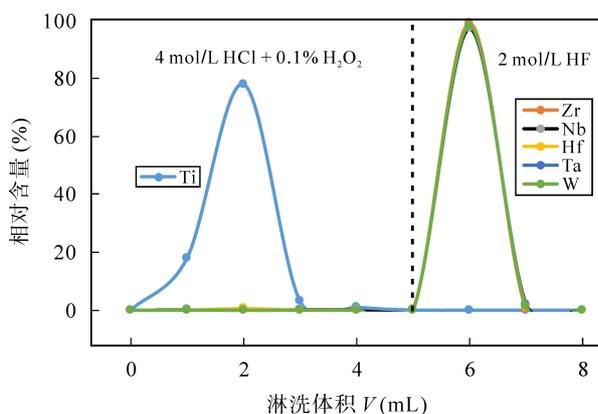


图 2 Ln 树脂分离 Ti 与其他高场强元素

Fig.2 Ti separation from other high-field-strength elements (HFSEs) on Ln resin

化学研究所同位素地球化学国家重点实验室 Neptune Plus MC-ICPMS 上完成。此仪器配制了 9 个法拉第杯, 中心杯设置为 ⁴⁸Ti, 此仪器可以检测到的理论最大质量偏差达到 17%, 但是两个法拉第高杯同时挂有离子计数器, 在一次静态测量过程中我们无法将可能存在干扰的 Ca、V 和 Cr 的同位素和 Ti 的各个同位素同时进行测量, 考虑到我们的样品均是过了 3 次的化学柱, 获得的 Ti 溶液经 ICP-MS 测试不含任何 Ca 与 V (⁵⁰V 只占到 V 总丰度的 0.25%)。因此在接收杯配制上只监控了 Cr, 用于扣除可能的 ⁵⁰Cr 对 ⁵⁰Ti 的干扰。样品引入等离子体时, 选择了 ESI 公司的 PFA 50 μl/ml 的雾化器和石英雾化室。经过柱化学分离纯化后的岩石标准物质的 Ti 浓度均大于 10 μg/mL, 在引入等离子体时均需要进行稀释, 考虑到在提取样品时加入了少量的 HF, 因此在经过石英雾化室时会溶解出部分的 Si, Si 的各种同位素与氧同位素的结合会对钛同位素产生干扰, 比如 ²⁹Si¹⁸O 对 ⁴⁷Ti, 因此我们稀释样品时直接采用了 1% HNO₃ + 0.01% HF 混合溶液, 测试过程中的样品稀释倍数均大于 10 倍, HF 的含量则低于 0.0024 mol/L, 所以几乎不会对石英雾化室产生影响, 质量扫描 Si 的各个质量数时, 高丰度的 ²⁸Si 同位素的信号约为 0.2 V, 然而对于含 HF (1% HNO₃ + 0.01% HF) 的洗液进行分析时, Ti 的各个质量数的信号强度均低于 0.6 mV, 远低于 Ti 测试时的信号强度, 因此 HF 的引入并不会产生有效的 SiO⁺ 离子对钛同位素的干扰。为了避开或降低更多同位素的干扰, 在测试钛同位素时我们选择了中分辨率, 此时 400 ng/mL 的 Ti 溶液, ⁴⁸Ti 信号强度约为 8 V, 所有样品稀释的 Ti 浓度均与标准样品 NIST 3162a 一致。钛同位素测试时的具体仪器参数见表 3, 样品测试的结果以 εⁱTi 表示: εⁱTi = ((ⁱTi/⁴⁷Ti)_{样品} / (ⁱTi/⁴⁷Ti)_{标准} - 1) × 10000; (i=46, 48, 49, 50)。

整个化学流程的 Ti 空白低于 0.5 ng, 而样品的 Ti 含量均高于 10000 ng, 所以不会对样品的钛同位素组成测试有任何影响。另外, 仪器测试时的各个钛同位素信号值在清洗后均低于 0.6 mV, 样品测试过程中的钛同位素样品信号/本底信号比值均大于 1000, 所以无需再扣除本底。

1.5 Ti 回收率测试

在本文中我们使用标准-样品-标准校正仪器的质量分馏。因此所使用的化学分离方法要求 Ti 的回收率接近 100%。实验中, 在 NIST3162a Ti 标准溶液

表3 MC-ICPMS 测试钛同位素时的主要工作参数
Table 3 The typical instrumental parameters during Ti isotope measurement with MC-ICPMS

参数	数值	参数	数值	参数	数值
RF 前期功率	1310 W	炬管设置		雾化器	ESI PFA
冷却气	15 L/min	X-pos	-3.310 mm	样品进样速度	100 μ L/min
辅助气	0.45 L/min	Y-pos	-3.850 mm	分辨率	中
样品载气	0.938 L/min	Z-pos	-0.240 mm	积分时间	4.194 s
检测系统	法拉第杯	截面锥	镍锥	死时间	3 s
加速电压	10 kV	雾化室	Glass cyclonic		

中加入 Ca、Al、Mg、Na、Cr、V 和 Zr 配制成 1 mL 的混合溶液, 其中所有元素含量均为 10 μ g/g, 然后过上述化学柱, 获得的 Ti 溶液经 ICP-MS 检测的 Ti 溶液的浓度为(9.8 \pm 0.3) μ g/g, 可见整个化学流程中并没有明显 Ti 的丢失, 同时纯化后的 NIST 3162a Ti 标准溶液的钛同位素组成与原始标准溶液的钛同位素组成一致($\epsilon^{49}\text{Ti} = 0.05\pm 0.02$), 说明整个化学流程中并未产生可测的钛同位素分馏。

2 分析结果与讨论

2.1 同质异位素与基体效应的干扰

同质异位素是影响钛同位素准确测定的直接因素, 这些同位素包括单元素同质异位素, 比如 $^{46}\text{Ca}^+$ 对 $^{46}\text{Ti}^+$, $^{48}\text{Ca}^+$ 对 $^{48}\text{Ti}^+$, $^{50}(\text{V} \text{ 和 } \text{Cr})^+$ 对 $^{50}\text{Ti}^+$, 以及双电荷离子, 如 $^{92}(\text{Zr} \text{ 和 } \text{Mo})^{++}$, $^{94}(\text{Zr} \text{ 和 } \text{Mo})^{++}$ 和 $^{96}(\text{Zr} \text{ 和 } \text{Mo})^{++}$ 分别对 $^{46}\text{Ti}^+$ 、 $^{47}\text{Ti}^+$ 和 $^{48}\text{Ti}^+$ 的影响, 以及 $^{98}\text{Mo}^{++}$ 和 $^{100}\text{Mo}^{++}$ 对 $^{49}\text{Ti}^+$ 和 $^{50}\text{Ti}^+$ 的影响。另外, 多原子结合干扰以及其他基体效应也对钛同位素准确测定有明显的影响。有效消除以上因素是获得高精度钛同位素结果的前提。

化学柱的纯化分离是最直接有效的去除同位素干扰的方法, 在此文中利用 AG1-X8 树脂对地质样品进行了二次纯化, 使得基本的干扰元素如 Mg、Ca、V 和 Cr 都降低到了 MC-ICPMS 基本不能检测到的程度^[19-21], 因此无需继续进行相应的干扰同位素的扣除。双电荷离子, 如 Zr 和 Mo, 我们通过 Ln 特效树脂进行纯化。即使是 Zr 和 Mo 含量较高的花岗岩, 分离后的 Ti 溶液在钛同位素比值前测定前, 扫描 Zr 和 Mo, 均未检测到任何 Zr 和 Mo 的信号, 因此其二次电荷效应可完全消除。对于一些可能存在的载气, 如氦气以及试剂中的 C、H、O 等经等离子化后可能与 Si 或者其他离子形成多原子离子, 这将对相应的同质量数钛同位素产生影响, 因此在本实

验中我们通过提高分辨率来降低或者消除。在中分辨率的条件下, 所有 Ti 的信号强度在本底测试中均低于 0.6 mV, 远低于我们样品的实际信号强度, 这足以保证我们获得高精度的钛同位素分析结果。

2.2 地质标准物质的钛同位素组成

目前报道的地质样品的钛同位素组成还非常有限, 已有的结果显示地质样品的钛同位素均遵守质量分馏定律, 本文获得的各个同位素比值均落在质量分馏线上(图 3a 和 3b), 也支持上述结论。因此对于实际的地质样品只需报道一组有效的钛同位素组成即可, 尽管通常的地质样品经过二次或者三次的化学柱分离纯化, 仍然可能存在极少量的干扰元素影响钛同位素的准确测定, 比如上文提及的 $^{46}\text{Ca}^+$ 对 $^{46}\text{Ti}^+$, $^{48}\text{Ca}^+$ 对 $^{48}\text{Ti}^+$, $^{50}(\text{V} \text{ 和 } \text{Cr})^+$ 对 $^{50}\text{Ti}^+$, 综合考虑各个同质异位素对钛同位素的影响大小, 本文认为在 Ti 的多同位素中 ^{47}Ti 和 ^{49}Ti 的干扰相对最少且比较容易去除, 因此推荐直接报道 $\epsilon^{49}\text{Ti}$ 更加有效, 这也是 2014 和 2016 年 Millet *et al.*^[22-23] 采用双稀释法测定钛同位素时所推荐的。

本文对包括玄武岩、花岗岩、沉积物和铁锰结核等标准物质的钛同位素进行了测量, 数据见表 4 和图 4。从结果我们可以明显看到, 地幔玄武岩样品具有较为均一的钛同位素组成, 这与 Millet *et al.* 利用双稀释测量的地幔样品的钛同位素具有均一值的结论相吻合^[23]。他们^[23]应用了 OL-Ti 的标准溶液, 结果显示地幔岩石的钛同位素组成比较均一, 接近于 0。我们报道的一个花岗闪长岩 GSP-1 的钛同位素组成明显高于地幔值, 这与 Millet *et al.*^[22] 报道的花岗岩具有较高的钛同位素组成一致, 他们认为花岗岩在分异演化过程中, 具有低的钛同位素组成的含钛氧化物(钛铁矿等)分离结晶的结果^[22]。本文中报道的铁锰结核的钛同位素组成介于玄武岩与花岗岩之间, 这些铁锰结核形成在低温氧化环境中,

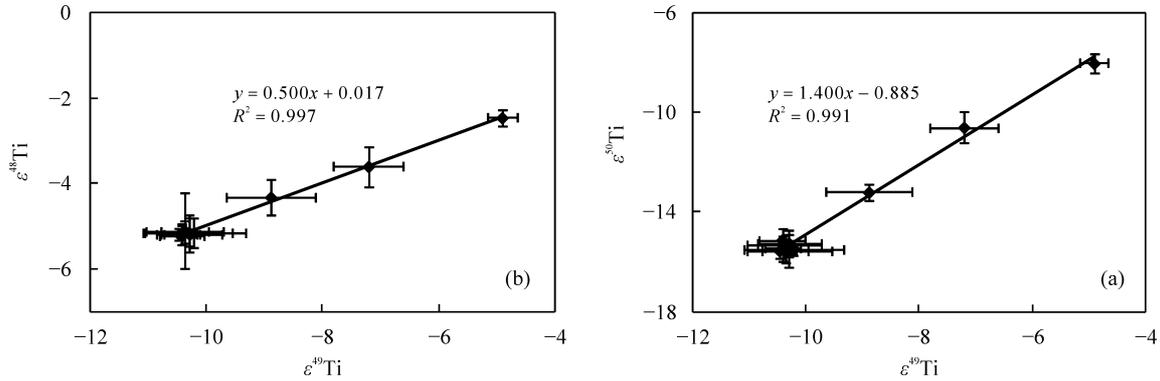
图 3 钛同位素的质量分馏线(误差为 2σ 的值)Fig.3 The mass-dependent fractionation line of Ti isotopes (error is 2σ)

表 4 地质标准物质的钛同位素组成

Table 4 Ti isotope compositions of geological standard materials

样号	$\epsilon^{46}\text{Ti}$	$2\sigma^*$	$\epsilon^{48}\text{Ti}$	2σ	$\epsilon^{49}\text{Ti}$	2σ	$\epsilon^{50}\text{Ti}$	2σ
玄武岩								
BIR	4.94	0.39	-5.21	0.25	-10.41	0.49	-15.46	0.31
BCR-2	5.00	0.10	-5.19	0.14	-10.47	0.28	-15.54	0.31
JB-3	5.09	0.61	-5.15	0.32	-10.30	0.65	-15.55	0.75
BHVO-2	5.17	0.38	-5.19	0.43	-10.29	0.50	-15.27	0.57
辉绿岩								
W-2	5.11	0.31	-5.14	0.26	-10.37	0.26	-15.33	0.66
苏长岩								
SARM-4	5.21	0.23	-5.21	0.23	-10.42	0.45	-15.11	0.39
安山岩								
AGV-1	4.56	0.52	-4.36	0.36	-8.89	0.24	-13.48	0.88
花岗闪长岩								
GSP-1	2.53	0.31	-2.46	0.19	-4.92	0.39	-7.42	0.26
水系沉积物								
JSD-1	4.09	0.41	-4.12	0.38	-8.06	0.45	-13.07	0.41
铁锰结核								
GBW07249	4.06	0.40	-4.32	0.40	-8.89	0.34	-13.19	0.76
GBW07296	3.27	0.22	-3.60	0.47	-7.22	0.63	-10.59	0.61

注: $2\sigma^*$, BHVO-2 是测试 12 次分析结果的 2 倍标准偏差, 其他地质标准物质是 4 次分析结果的 2 倍标准偏差, 这些样品均是经过 2 批化学处理和仪器测试。

可见低温化学反应过程中的 Ti 迁移也会引起明显的钛同位素的分馏。而另外一个低温水系沉积物的钛同位素组成也高于地幔值, 这可能是由于水系沉积物主要是地幔来源的母岩的物理风化搬运, 其同位素组成可能代表了母岩的特征, 也可能表生风化过程中 Ti 的迁移会引起钛同位素组成的变化, 这需要进一步的工作去探讨。这些地质标准物质的不同钛同位素组成可以为我们将来应用钛同位素组成来理解深部与表生过程中的 Ti 迁移, 提供不同地质过程的 Ti 分馏机制以及对于地球演化的示踪等均可提

供可能的信息。

3 结 论

本文利用三柱化学分离对于一些地质标准物质进行了 Ti 的纯化分离, 实验可获得接近 100% 的 Ti 化学回收率, 且可以将干扰及基体元素几乎全部去除; 利用标准-样品-标准的外部校正法在 MC-ICPMS 上获得了高精度的地质标准物质的钛同位素组成, 结果显示地幔来源的样品具有均一的钛

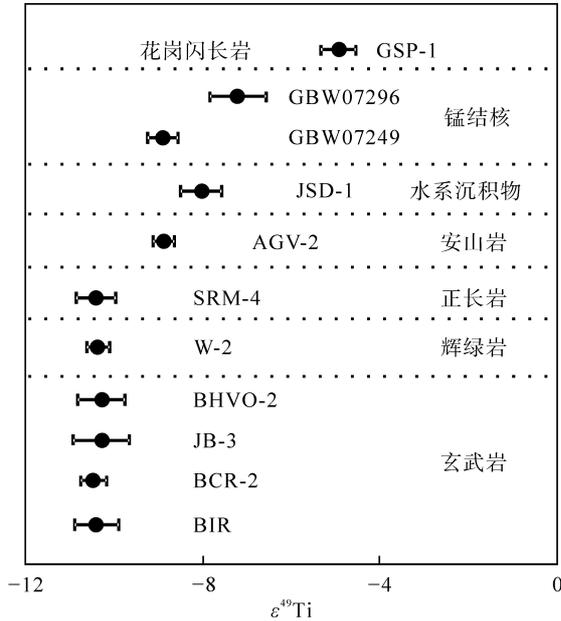


图4 岩石标准物质的钛同位素组成

Fig.4 Ti isotope compositions of geological standard materials

同位素组成, 而演化较高的花岗岩则表现为较高的钛同位素组成; 此外低温的化学过程也会引起明显的钛同位素分馏, 这将为以后利用钛同位素在地球科学中的应用提供信息。

中国科学院广州地球化学研究所刘颖高级工程师、涂湘林高级工程师以及孙胜玲博士在本实验的流程标定以及元素测试工作中给予了诸多帮助, 特表示感谢。本文的工作由国家自然科学基金(41573003)和中国科学院关键技术人才基金项目(29 科发人函字[2015]93号)资助。

参考文献(References):

- Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. Nature, 1982, 299(5885): 715-717.
- Trinquier A, Bizzarro M. Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk [J]. Science, 2009, 324(5925): 374-376.
- Leya I, Schönbachler M, Wiechert U, Krähenbühl U, Halliday A N. Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system [J]. Earth Planet Sci Lett, 2008, 266(3/4): 233-244.
- Leya I, Schönbachler M, Krähenbühl U, Halliday A N. New titanium isotope data for Allende and Efremovka CAIs [J]. Astrophys J, 2009, 702(2): 1118.
- Niederer F R, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Endemic isotopic anomalies in titanium [J]. 1980, 240(1): L73-L77.
- Niederer F R, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. The isotopic composition of titanium in the Allende and Leoville meteorites [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45(7): 1017-1031.
- Niederer F R, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Absolute isotopic abundances of Ti in meteorites [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49(3): 835-851.
- Niemeyer S, Lugmair G W. Ubiquitous isotopic anomalies in Ti from normal Allende inclusions [J]. Earth Planet Sci Lett, 1981, 53(2): 211-225.
- Niemeyer S, Lugmair G W. Titanium isotopic anomalies in meteorites [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48(7): 1401-1416.
- Niemeyer S. Systematics of Ti isotopes in carbonaceous chondrite whole-rock samples [J]. Geophys Res Lett, 1985, 12(10): 733-736.
- Niemeyer S. Isotopic diversity in nebular dust: The distribution of Ti isotopic anomalies in carbonaceous chondrites [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52(12): 2941-2954.
- Niemeyer S. Titanium isotopic anomalies in chondrules from carbonaceous chondrites [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52(2): 309-318.
- Papanastassiou D A, Brigham C A. The identification of meteorite inclusions with isotope anomalies [J]. Astrophys J, 1989, 338(1): L37-L40.
- Zhang J, Dauphas N, Davis A M, Pourmand A. A new method for MC-ICPMS measurement of titanium isotopic composition: Identification of correlated isotope anomalies in meteorites [J]. J Anal Atom Spect, 2011, 26(11): 2197-2205.
- Zhang J, Dauphas N, Davis A M, Leya I, Fedkin A. The proto-Earth as a significant source of lunar material [J]. Nature Geosci, 2012, 5(4): 251-255.
- Zhang J, Huang S, Davis A M, Dauphas N, Hashimoto A, Jacobsen S B. Calcium and titanium isotopic fractionations during evaporation [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2014, 140: 365-380.
- Zinner E K, Fahey A J, Mckeegan K D, Goswami J N, Ireland T R. Large Ca-48 anomalies are associated with Ti-50 anomalies in Murchison and Murray hibonites [J]. Astrophys J, 1986, 311(2): L103-L107.
- Leya I, Schönbachler M, Wiechert U, Krähenbühl U, Halliday A N. High precision titanium isotope measurements on geological samples by high resolution MC-ICPMS [J]. Int J Mass Spect, 2007, 262(3): 247-255.
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, Belshaw N S, O'Nions R K. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry [J]. Int J Mass Spect, 2002, 220(1): 21-29.
- Makishima A, Zhu X K, Belshaw N S, O'Nions R K. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP-MS [J]. J Anal Atom Spect, 2002, 17(10): 1290-1294.
- 唐索寒, 朱祥坤, 赵新苗, 李津, 闫斌. 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[J]. 分析化学, 2011, 39(12): 1830-1835.

Tang Suo-han, Zhu Xiang-kun, Zhao Xin-miao, Li Jin, Yan Bin. Ion exchange chromatography and multi collector induc-

- tively coupled plasma mass spectrometry for high precision isotopic measurements of titanium isotope ratio [J]. Chinese J Anal Chem, 2011, 39(12): 1830–1835 (in Chinese with English abstract).
- [22] Millet M-A, Dauphas N. Ultra-precise titanium stable isotope measurements by double-spike high resolution MC-ICP-MS [J]. J Anal Atom Spect, 2014, 29(8): 1444–1458.
- [23] Millet M-A, Dauphas N, Greber N D, Greber N D, Burton K W, Dale C W, Debret B, Macpherson C G, Nowell G M, Williams H M. Titanium stable isotope investigation of magmatic processes on the Earth and Moon [J]. Earth Planet Sci Lett, 2016, 449: 197–205.
- [24] Schönbacher M, Rehkämper M, Lee D C, Halliday A N. Ion exchange chromatography and high precision isotopic measurements of zirconium by MC-ICP-MS [J]. Analyst, 2004, 129(1): 32–37.