

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2020.4.7

# 非传统稳定同位素分析技术要点

白江昊<sup>1,2</sup>, 刘芳<sup>1,\*</sup>, 张兆峰<sup>1</sup>, 安亚军<sup>1</sup>, 李欣<sup>1</sup>, 薛永丽<sup>1,2</sup>, 徐玉明<sup>1,2</sup>

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

BAI Jianghao<sup>1,2</sup>, LIU Fang<sup>1,\*</sup>, ZHANG Zhaofeng<sup>1</sup>, AN Yajun<sup>1</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, XUE Yongli<sup>1,2</sup>, XU Yuming<sup>1,2</sup>

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

BAI Jianghao, LIU Fang, ZHANG Zhaofeng, et al. Key aspects of non-traditional isotope analysis. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 001-013

**Abstract:** High-precision and high-quality analytical technique is the foundation of exploring applications of non-traditional stable isotope geochemistry. Actually, isotopic analysis is a process that the real isotopic information concealed in the sample is continuously being extracted, consisting of four basic steps, namely, sample preparation, chemical separation, mass spectrometry and data processing. In the process of isotopic analysis, each step could possibly introduce blank or contamination, and occur isotopic fractionation, which will result into mistaken information. In order to obtain the true isotopic composition of the sample, it is important to avoid contamination effectively and correct interference accurately. In this paper, on the basis of previous works, we take calcium isotope as an example, to discuss the key aspects involved in the four steps. We hope that this paper will help researchers to establish analytical methods in new isotopic systems, and also provide support in reservoir prospecting, mechanism deduction and geological applications.

**Keywords:** analytical technique; sample preparation; chemical separation; mass spectrometry; data processing; Ca isotopes

**摘要:**高精度高质量的同位素分析技术是开展非传统稳定同位素地球化学工作的前提。同位素分析是不断提取样品真实信息的过程,包括样品制备、化学分离、质谱测定和数据处理 4 个基本步骤。在同位素分析过程中,每一环节都有可能引入空白或者污染,或造成同位素分馏,引发信息“失真”。为了准确获得样品的真实同位素组成,必须有效避免污染并精准校正正在分析过程中可能的干扰。以 Ca 同位素为例,在总结前人工作的基础上,探讨了各个步骤所涉及的分析要点,为建立其他同位素体系的分析方法提供参考,为后续储库探讨、机理解析及应用研究提供技术支持。

**关键词:**分析技术;样品制备;化学分离;质谱测定;数据计算;Ca 同位素

中图分类号:P597.2 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2020)03-0001-13

## 0 引言

传统稳定同位素是指 C、H、O、N 和 S 等轻元素

的同位素,通常由气体质谱仪测定。由于同位素分馏的尺度随质量数增加而减小<sup>[1]</sup>,传统质谱仪的分析精度不能满足重元素同位素的测定要求,所以过去普遍认为重元素同位素在自然过程中不存在同位

收稿日期:2019-12-04;修回日期:2020-04-14

基金项目:中国科学院 B 类先导科技专项培育项目(XDPB11)

作者简介:白江昊(1993—),男,硕士研究生,地质工程专业,主要从事 Ca 同位素研究。E-mail: baijianghao@gig.ac.cn

\* 通信作者简介:刘芳(1990—),女,博士后,主要从事非传统稳定同位素地球化学研究。E-mail: fangliu@gig.ac.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2020,27(3)

素分馏<sup>[2]</sup>。近年来,得益于质谱技术的快速发展,分析精度获得了大幅的提升,使得鉴别重元素同位素的微小分馏成为现实,如 Fe、Ca、Mg、Ba 和 V 等。相对于传统稳定同位素而言,这些新兴的稳定同位素体系被称为非传统稳定同位素,亦被简称为金属稳定同位素<sup>[3]</sup>。

非传统稳定同位素具有独特的地球化学特征:

(1)既可以是主量元素(如 Ca、Mg 和 Fe 等)也可以是微量元素(如 Zn、V 和 Cu 等);(2)从挥发性元素(如 K 和 Zn 等)到难熔元素(如 Ti 和 Ba 等);(3)部分元素具有氧化还原性(如 Cr 和 U 等);(4)部分元素是生物地球化学的敏感指示剂(如 Mg、Hg 和 Se 等);(5)具有明显不同于传统稳定同位素体系的化学键环境;(6)具有较大的原子序数且多数具有 2 个以上的稳定同位素<sup>[4]</sup>。正因如此,非传统稳定同位素已被广泛应用于天体地球化学(Fe 族、Ca、Si、Cu 和 K 等)、岩石圈地幔演化(Fe、Cu、Ca、Li、Zn 和 Ba 等)、矿床学(Fe、Cu、Zn 和 B 等)和环境科学(B、Ga、Zn 和 Hg 等)等领域<sup>[5-31]</sup>,显示出强大的生命力。

非传统稳定同位素的分析方法分为原位法和溶液法。原位法具有高空间分辨率、高效率以及无化学分离等优点,但缺陷是干扰多和标样-样品匹配难,使得测试精度不高<sup>[32]</sup>。例如,Zhang 等<sup>[33]</sup>原位测定  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  的长期外部精度为 0.30‰,这样的精度不足以完全满足 Ca 同位素地球化学研究的要求,特别是在高温地质过程方面。相比之下,溶液法的测试精度更高,如 TIMS 测定 Ca 同位素的分析精度优于 0.12‰<sup>[34-36]</sup>,符合 Ca 同位素示踪地质过程的条件。测试精度不高的情况下难以获得准确的结果,因此本文将对精度佳的溶液法进行探讨,希望能为新同位素体系分析技术的搭建起到参考作用。

溶液法的基本思路是将样品用化学纯化的手段转化为质谱仪器测定的形式,包含样品制备、化学分离、质谱测定和数据处理 4 个步骤。在分析过程中,任一环节处置不当都可能会造成转化后的形式与初始样品同位素组成不一致<sup>[35]</sup>。样品制备不当会引入空白或污染,化学分离和质谱测定过程中存在同位素分馏,错误的数据处理方式对解读数据造成误导。这些情况的存在将直接体现在测试数据的结果上,如国际岩石标样 W-2 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  从 0.70‰ 变化到 0.94‰<sup>[34,37-38]</sup>、NOP-A-1 的  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  从 -1.20‰ 变化到 -0.67‰<sup>[39]</sup> 和 BHVO-1 的  $\delta^{26/24}\text{Mg}$  从 -0.59‰ 变化到 -0.09‰<sup>[40]</sup> 等,掩盖了同位素组成的真实变

化和蕴藏的科学价值。为获取自然界不同物质源区和地球化学过程记录的真实同位素信息,必须采用高精度高质量的分析方法有效避免分析过程中的干扰或予以校正。本文主要以 Ca 同位素分析为代表,阐述了溶液法的分析要点,以期抛砖引玉,吸引更多学者的关注,共同促进分析技术不断完善。

## 1 样品制备

样品制备的核心是在处理样品过程中保持初始的同位素信息。从野外采集样品到室内处理样品(包括选样、磨样和溶样等),中间任一环节都有可能引入污染,从而影响样品的真实同位素比值。为避免这一情况发生,需要考虑样品的代表性、是否淋洗和消解方法等问题。

样品的代表性取决于科学问题。针对不同的科学问题,选择的样品往往不同。譬如,利用放射性成因  $^{40}\text{Ca}$  的手段来查明岩浆岩源区,应该选择古老的、高 K/Ca 比的岩石进行研究。如果想要了解全岩的同位素组成,需要考虑样品量的多少;如果为了探讨源区,需要考虑样品的新鲜程度及起源。

假如样品需要淋洗,那么该如何确保淋洗过程中不干扰样品的真实信息?研究者应该根据不同的样品、不同的科学问题来选择合适的淋洗液。例如,对顽火辉石球粒陨石而言,采用 Milli-Q 水清洗会溶解其中的 CaS,因此淋洗过程会改造 Ca 和 S 同位素组成<sup>[41]</sup>,但是对 Mg 或 Fe 等同位素测试无影响。为了检验淋洗过程是否对目标元素造成干扰,可分别测定纯淋洗液、洗脱液、未经淋洗样品和淋洗样品的同位素组成,若洗脱液中不含目标元素且淋洗前后样品的同位素组成一致,则证明淋洗过程的影响忽略不计;反之,淋洗过程有影响。

消解方法与岩性直接相关。(1)碳酸盐类,利用稀 HCl、稀 HNO<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 溶解<sup>[42]</sup>,若含有有机质,采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 HNO<sub>3</sub> 混合酸<sup>[43]</sup> 抑或 Milli-Q 水与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行超声溶解<sup>[44-46]</sup>;(2)磷酸盐类,先使用 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 除去富含 Sr 的方解石,然后溶于 HCl 中<sup>[47]</sup>;(3)硫酸盐类,直接溶于稀 HCl 即可;(4)硅酸盐类,采用体积比为 3:1 的浓 HF 与 HNO<sub>3</sub> 混合酸破坏 Si—O 键,置于电热板 100 °C 加热放置 7 d(视情况而定),之后反复加稀 HCl 驱赶 F,若含难溶矿物(如石榴子石),可采用 HF—HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 的高压釜溶样法<sup>[34-35]</sup>;(5)含有机质多的土壤和水系沉积物,

首先在 650 °C 条件下焙烧 3 h, 再采取硅酸盐类的消解方法。特别注意的一点是, 无论选择哪一种消解方法, 务必检验所用试剂的本底以保证样品不受污染。

溶样是否完全是样品消解过程中最常见的问题。溶样不完全可能会导致目标元素丢失, 引发同位素比值“失真”。但是, 如果未溶矿物中不含目标元素, 溶解不完全对同位素的影响可忽略不计。例如, 在橄榄岩消解过程中, 尖晶石是不含 Ca 元素的难溶矿物, 即便尖晶石没有溶解彻底, 也不会对 Ca 同位素组成造成影响。当然, 在多数情况下, 溶样完全是化学分离的必要条件, 其判断标准是溶液澄清透亮, 且静置几天没有出现溶液分层或难溶物。

## 2 化学分离

化学分离是溶液法获取高质量数据的重要一环, 是除去基体元素并提纯目标元素的一个必要过程。由于基体元素的存在会干扰目标元素的测试, 因此化学分离的好坏直接关系到测定结果的准确度和精确度。不同元素的化学分离方案存在明显的差异<sup>[36, 48-51]</sup>, 但基本是围绕淋洗曲线的建立和评估影响化学分离的因素两个方面开展的。

### 2.1 淋洗曲线的建立

淋洗曲线是以淋洗液体积为横坐标, 各元素的相对浓度或强度为纵坐标的二维图形, 直观展示了目标元素和基体元素的分离效果。淋洗曲线应满足两个要求: (1) 基体元素与目标元素尽可能完全分离; (2) 目标元素的回收率尽量接近 100%, 受控于离子交换树脂、交换柱、淋洗酸、岩性和空白等<sup>[48, 50-53]</sup>。

#### 2.1.1 离子交换树脂与交换柱的选择

离子交换树脂是具有网状结构的有机高分子聚合物, 在网格各处分布着许多可被交换的活性基团, 根据吸附离子类型划分为阴离子和阳离子交换树脂。阴离子交换树脂的活性基团用于交换溶液中的阴离子, 如强碱型活性基团,  $R-N^+(CH_3)_3$ ; 反之, 阳离子交换树脂的活性基团用于交换溶液中的阳离子, 如强酸型活性基团,  $R-SO_3H$ 。离子交换树脂的选择是由目标元素决定的, 如电荷多、半径小的过渡元素在 HCl 溶液中更多以络合物(如  $FeCl_4^-$ )形式存在, 故可以选择阴离子树脂(如 AG1-X8)进行纯化<sup>[54]</sup>; 电荷少、半径大的碱金属元素通常以离子形式(如  $Ca^{2+}$ )存在, 故可选择阳离子树脂(如 AG

50W-12、AG MP-50 或 DGA) 进行纯化<sup>[34, 36-37, 55]</sup>。针对某些特定的元素优先考虑特效树脂, 如分离 Sr 优先选择 Sr 特效树脂进行纯化<sup>[56]</sup>。即使同一类型的树脂也因交联度和离子亲和力的不同, 分离效果也有所差异。研究者应综合考虑元素的化学性质、树脂特性和淋洗酸等各个因素来确定合适的树脂。

树脂的体积也影响各元素的分离情况。一般而言, 树脂体积越大, 元素淋洗所需的时间越长, 同时也会增加实验的成本和空白等。因此, 在分离效果足够好的前提下, 优先选择树脂体积较小的分离方案。

除离子交换树脂外, 离子交换柱也影响元素的分离效果。离子交换柱的内径、高度和材质等客观条件影响溶液的流速, 进而改变树脂与离子的交换能力。例如, 在树脂类型、体积和上样量相同的情况下, 刘峪菲等<sup>[49]</sup>发现 Ca 元素在 Savillex PFA 微柱上的分离效果好于 Bio-rad Poly-Prep 聚丙烯层析柱。因此, 在选择离子交换柱时, 笔者推荐使用更易清洗的 Savillex PFA 材质。

#### 2.1.2 淋洗酸和岩性的影响

淋洗酸对各元素的峰型和淋洗区间影响显著。刘峪菲等<sup>[49]</sup>的调查表明, Ca 对  $HNO_3$  浓度的变化十分灵敏,  $HNO_3$  的浓度每变化 0.1 mol/L 就会引起 Ca 峰型的明显漂移。在 Mg 同位素的化学分离中, An 等<sup>[48]</sup>向  $HNO_3$  中加入少量 HF 便可以快速洗脱 Ti、Al 等干扰元素, 实现 Mg 的分离提纯。类似的方法也被用于 V 同位素的化学分离<sup>[53]</sup>。

岩性对淋洗曲线具有一定的普适性。在相同上样量条件下, 刘峪菲等<sup>[49]</sup>选用硅酸盐类和碳酸盐类不同的岩性进行化学分离, 发现 Ca 的接取区间几乎无变化。同样地, An 等<sup>[48]</sup>选定花岗岩和流纹岩进行 Mg 同位素化学分离, 没有观察到 Mg 元素峰型的漂移。然而, 地质样品类型丰富多样, 不同岩石类型的元素含量差异巨大, 当基体/目标元素的比值超出一定值时, 树脂可能出现过载现象致使元素的接取区间发生变化, 从而影响质谱的测试结果。Huang 等<sup>[57]</sup>探讨了 11 个国际岩石标样的 Mg 同位素组成, 结果表明, 低 Mg 含量的花岗岩外部精度(0.20‰)比高 Mg 含量样品的外部精度(0.11‰)低一倍。因此, 针对超低目标元素含量样品, 可能需要多次过柱<sup>[58]</sup>抑或对淋洗曲线进行修正<sup>[48]</sup>。

### 2.2 查明化学分离的影响因素

建立化学分离方案之后, 还应详细查明化学分

离过程中的同位素分馏、树脂上元素的残留以及空白的贡献等因素的影响, 以此保证方案的可靠性。

### 2.2.1 化学分离过程中的同位素分馏

早在 1954 年, Lindner<sup>[59]</sup> 发现 Ca 同位素在化学分离过程中会发生显著的同位素分馏。随后, 在其他非传统稳定同位素体系 (如 Fe、Mg 和 Nd 等) 中也观察到类似的现象<sup>[60-63]</sup>。这一现象说明, 当回收率低于 100% 时, 质谱测定的结果可能掩盖样品的真实同位素比值。Zhu 等<sup>[35]</sup> 调查发现, 当回收率为 20% 时, APSO 海水的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  (0‰ ~ 4‰) 严重偏离了真值 ( $\delta^{44/40}\text{Ca} = 1.82\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ )。如果要对在化学分离过程中的同位素分馏进行精确校正, 就必须正确认识 Ca 在化学分离过程中的分馏行为。Russell 等<sup>[64]</sup> 认为 Ca 在化学分离过程中遵循指数分馏定律, 但缺乏实验数据的支撑。Zhu 等<sup>[35]</sup> 首次从实验角度查明了 Ca 在化学分离过程中分馏特征, 采取的做法是截取 5 等份未加稀释剂的 IAPSO 海水样品用于质谱测定, 所得数据做  $\ln(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}) - \ln(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$  图解 (图 1)<sup>[35]</sup>, 确认了 Ca 在化学分离过程中的分馏更符合指数分馏定律。对其他同位素体系亦是如此, 只有在充分了解同位素分馏行为的基础上, 才能采用适宜的理论计算方式校正数据。双稀释剂法 (Double Spike, DS) 是目前校正化学分离过程中同位素分馏最有效的一种方式 (详见 3.2.3)。如果使用标样-样品间插法 (Standard Sample Bracketing, SSB) 或元素添加法 (Element Doping, ED) 测定时, 可采用与样品等量的、已知同位素组成的标准溶液进行相同的化学流程, 或者使用同样的溶液进行多次化学分离来判断交换柱上的同位素分馏情况<sup>[48]</sup>。

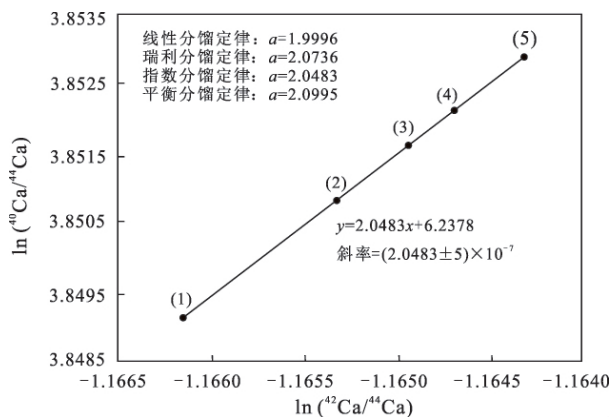


图 1  $\ln(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}) - \ln(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$

(据文献<sup>[35]</sup>修改)

Fig.1 The  $\ln(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}) - \ln(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$  diagram. Modified from <sup>[35]</sup>.

### 2.2.2 树脂上元素的残留

基体元素残留影响树脂活性, 而目标元素残留影响回收率。例如, 如果仅采用 HCl 作为淋洗酸, Ba 元素在树脂上极难被洗脱而逐渐积累, 加大了淋洗曲线漂移的风险<sup>[49]</sup>。此外, 为了降低实验成本, 树脂经常被重复利用, 但树脂上元素的残留, 增加了样品交叉污染的可能性。针对此类问题, 需要依据元素的分配系数合理调整淋洗酸的种类和浓度, 有目的地除去基体元素, 以此消除残留元素的影响。对于土壤、水系沉积物等基体复杂的样品, 残留元素可能难以被清洗干净, 可考虑树脂一次性使用。

为评估基体元素的残留对测试结果的影响, 从同一母液中取两份相同的子溶液, 一份在化学分离前加入双稀释剂, 混合均匀后的溶液进行化学分离, 另一份在化学分离后的溶液中加入双稀释剂, 两份溶液分别进行质谱测定。如图 2<sup>[65]</sup> 所示, 4 种样品的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值在精度范围内一致, 说明了元素在树脂上的残留可忽略不计。

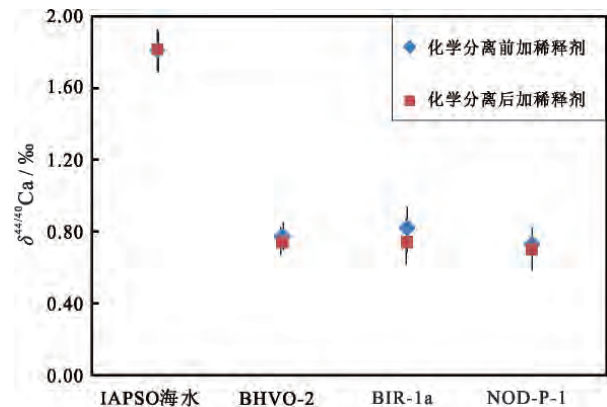


图 2 化学分离前加入双稀释剂和化学分离后加入稀释剂结果对比  
(原始数据来源于<sup>[65]</sup>)

Fig.2 Comparison of  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values as result of double-spike addition before and after chemical separation. Original data adapted from <sup>[65]</sup>.

### 2.2.3 空白的贡献

空白是指在化学分析过程中从外界环境引入的、不属于样品的物质。空白的主要来源有实验器皿、试剂、实验室环境以及实验人员。其中, 实验人员是实验室最大的污染源, 所以务必要求实验人员规范操作, 尽可能避免不必要的污染<sup>[49, 66]</sup>。空白对结果的影响体现在空白的量和空白的同位素组成两个方面, 空白的量越多, 空白的同位素组成与样品同位素组成差异越大, 对结果的影响越显著<sup>[35]</sup>。由此可见, 要确保同位素测试结果的准确性, 有效控制实

实验过程中空白的引入十分关键。一般认为, 引入空白的含量小于上样量的千分之一时, 空白对测试值的影响可忽略不计。刘峪菲等<sup>[49]</sup>建立的 Ca 分离方案, 全流程空白 20~70 ng, 上样量 50~100 μg, 符合实验室中对空白的要求。

综上所述, 获得高质量化学分离流程的基本原则归纳如下: (1) 高回收率或分馏可精确校正; (2) 目标元素与干扰元素分离效果好; (3) 空白引入少。

### 3 质谱测定

质谱测定是获得高质量数据的关键环节, 主要包括仪器干扰评估和质量歧视效应的校正两个方面。针对 MC-ICP-MS 和 TIMS 两种仪器, 采用的具体方法有所差异。

#### 3.1 MC-ICP-MS

##### 3.1.1 干扰评估

干扰 MC-ICP-MS 稳定性的因素分为两类: 外部环境和仪器特性。外部环境是仪器稳定运行的基础, 涉及仪器的安放位置、通风、洁净度和空调等硬件设施。硬件设施在实验室中往往不易更改, 如空调在实验室建设初期就已明确, 一旦购置不易更换。如果前期购置的空调对温度变化的响应不够灵敏, 就会对温度要求高的同位素体系测试产生显著影响<sup>[67]</sup>。对于这一难题, 中国科学技术大学金属稳定同位素实验室给出了很好的解决办法, 设置气体混合间对温控系统进行改进, 提高了 Mg 同位素测试精度(改进前的 0.08‰ 至改进后的 0.02‰)<sup>[67]</sup>。

在仪器上引起的干扰划分为光谱干扰和非光谱干扰。光谱干扰又分为多原子离子干扰(如<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sup>+</sup>和<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>对<sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>)、双电荷离子干扰(如<sup>88</sup>Sr<sup>2+</sup>对<sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>)和同质异位素干扰(如<sup>40</sup>K 对<sup>40</sup>Ca 和<sup>48</sup>Ti 对<sup>48</sup>Ca)。其中, 多原子离子干扰是最复杂的, 受仪器参数(如膜去溶和高分辨等)显著影响。Halicz 等<sup>[46]</sup>利用膜去溶装置干法状态下进样, 减少了空气和水分的进样量, 降低了<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>对<sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>和 ArH<sub>2</sub><sup>+</sup>对<sup>42</sup>Ca<sup>+</sup>的干扰。笔者所在实验室在 Nu 1700 MC-ICP-MS 上采用高分辨模式测定 Fe 同位素, 极大地缓冲了<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>对<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>的干扰(图 3), 达到了国际一流水准的测试精度。Sr 元素容易对 Ca 产生双电荷离子干扰, 特别是高同位素丰度<sup>88</sup>Sr<sup>2+</sup>(约 83%)对低同位素丰度<sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>(约 2%)。只要混有少量 Sr 就会对 Ca 同位素测试产生影响。Sime 等<sup>[68]</sup>

评估了 Sr 对 Ca 的影响程度, 实验证明, 当 Sr/Ca > 4 × 10<sup>-5</sup> 将造成 δ<sup>44/42</sup>Ca 的变化超出 0.10‰。要避免 Sr 对 Ca 测试带来的影响, 其重要前提是在化学分离尽可能将 Sr 与 Ca 彻底分离, 且设置法拉第杯进行监控。MC-ICP-MS 是以 Ar 作为载气, 从而导致<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>对<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>产生严重的同质异位素干扰。Fietzke 等<sup>[69]</sup>采用了冷等离子体将<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>信号降低至<sup>40</sup>Ca 信号的 1/500, 实现了 MC-ICP-MS 直接测定 δ<sup>44/40</sup>Ca 的可能, 并报道了与 TIMS 相媲美的外部精度 0.14‰, 但同时也增加了<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>和<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>+</sup>的含量, 影响了<sup>46</sup>Ca 和<sup>48</sup>Ca 的准确测定。<sup>40</sup>K 和<sup>48</sup>Ti 分别是<sup>40</sup>Ca 和<sup>48</sup>Ca 的同质异位素, 它们的干扰在目前质谱仪器上无法分辨, 但是 K 和 Ti 与 Ca 在离子交换树脂上的分配系数存在差异, 这意味着在化学分离阶段就可以很好地将它们除去<sup>[36-37, 49]</sup>。除此之外, 还可以监测<sup>39</sup>K 和<sup>47</sup>Ti 信号分别对<sup>40</sup>K 和<sup>48</sup>Ti 加以扣除。值得一提的是, He 等<sup>[70]</sup>通过优化仪器参数设置, 准确测定了未经化学分离的碳酸盐类 Ca 同位素组成。

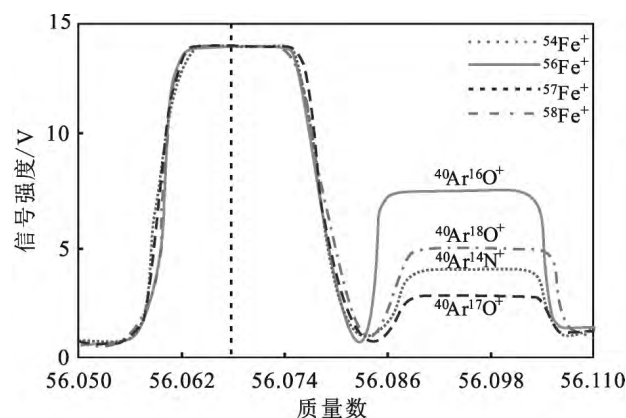


图 3 在 Nu 1700 上的 Fe 同位素与干扰分离情况

Fig.3 Iron isotopic peak shape and isobaric signals measured by Nu 1700

非光谱干扰是已经分辨开的信号但因杂质的存在而对测试结果产生的干扰, 包含样品-标样之间的成分、浓度和酸度等。在利用 MC-ICP-MS 测试之前, 首先务必保证溶液中基体元素的含量符合测定要求, 否则测试结果将出现偏差, 影响数据的准确性, 如 Galy 等<sup>[71]</sup>发现 Ca/Mg 比值超过 0.05 会对 Mg 同位素测试造成干扰。其次, 样品-标样之间浓度不匹配也会明显影响 Mg 同位素测量, 如 Huang 等<sup>[57]</sup>调查表明随着样品浓度的增加, Mg 同位素组成也相应增加。此外, 酸度对分析测试也至关重要, An 等<sup>[48]</sup>对不同酸度 HNO<sub>3</sub> 稀释的标准溶液分析

时,发现酸度的差异引起了 Mg 同位素的分馏。与光谱干扰相比,非光谱干扰机理更加复杂,不同的仪器型号、参数设置,干扰因素的影响有所不同。

### 3.1.2 质量歧视效应的校正

校正质量歧视效应的方法主要是标样-样品间插法、元素添加法和双稀释剂法(详见 3.2.3)。

标样-样品间插法是指标样与样品的交替测量,其理论基础是仪器参数(气流和矩管的位置等)不变情况下,样品可以稳定的进入质量分析器,而且 MC-ICP-MS 的漂移随时间的变化很小,由此认为测试过程中标样与样品的质量歧视效应相同,这样就可以利用样品前后的两个标样值来校正仪器的分馏。但是,该方法的薄弱之处在于只能校正仪器上的同位素分馏,这就要求化学分离尽量达到 100% 的回收。另外,标样-样品间插法还容易导致样品与标样的交叉污染,一般采用 2%  $\text{HNO}_3$  冲洗进样系统使强度值降低至背景值以下。最近,He 等<sup>[72]</sup>研究发现 0.6 mg/g NaF 比 2%  $\text{HNO}_3$  更有效消减 B 同位素的记忆效应且清洗时长短。

元素添加法是向待分析的样品中添加已知同位素组成的元素作为外标来校正仪器的质量歧视,其基本原理是假定添加的元素与目标元素具有相同的分馏行为,再利用两者间关系求得仪器分馏系数进而获得样品的真实同位素组成,如利用 Tl 校正 Pb 同位素<sup>[73]</sup>、Cu 校正 Zn 同位素<sup>[74]</sup>。有时,也将元素添加法与标样-样品间插法联用,Tipper 等<sup>[75]</sup>对混有 SRM 915a 的海水进行 Ca 同位素组成分析时,结合了这两种校正方法,取得了与双稀释剂法相当的外部精度 0.12‰。

## 3.2 TIMS

### 3.2.1 测定条件

不同的同位素体系具有不同的测定程序,包括点样方式、金属带的材质与种类、激发剂和法拉第杯的结构等<sup>[65,76]</sup>。其中,点样方式划分为“三明治”和“覆盖式”两种。在测定 Ca 同位素时,Heuser 等<sup>[77]</sup>采用了激发剂( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )-样品-激发剂的“三明治”点样方式,发现信号比较稳定;祝红丽<sup>[65]</sup>使用样品-激发剂(10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )的“覆盖式”,该方式的优点是利于  $\text{Ca}^+$  快速发射。金属带有 Ta、Re 和 W 带等多种材质。Ta 带更易损耗进而导致信号不稳定,但由于使用  $^{42}\text{Ca}$ - $^{43}\text{Ca}$  双稀释剂组合的测量时间短,也被多数研究者使用<sup>[35,78]</sup>。考虑调峰或其他双稀释剂组合的测试时间长,Re 带因电势电位高更具优势<sup>[36,79]</sup>。

金属带的结构有单带、双带和三带,单带的优点是操作较简单、方便,适用于电离碱金属元素,但缺点在于样品消耗快;双带既可以减少样品的消耗又可以降低蒸发时的分馏效应,但准备时间长;三带是在两条蒸发带上点样,在中间垂直带加电流以降低 K 元素的干扰。选择法拉第杯结构时,首先确定测定的同位素数目,特别考虑干扰校正的同位素(如设置 $^{41}\text{K}$  扣除 $^{40}\text{K}$ ),再从低质量数到高质量数排列,最后对法拉第杯的结构进行调试。最新型的 Triton Plus 配备了 10 个法拉第杯,藉此能够实现一次性接收 Ca 的所有同位素。

### 3.2.2 干扰评估

MC-ICP-MS 上对 Ca 同位素的干扰同样适用于 TIMS,但又存在差别。TIMS 测定 Ca 同位素时,金属带表面温度只有 1 450 K 左右,所以多原子离子的产率很低,需要重点评估同质异位素干扰和双电荷离子干扰。TIMS 上同质异位素的扣除方式与 MC-ICP-MS 相同,包括化学分离阶段将其彻底剔除和设置监控信号两个方面。对于 TIMS 上的双电荷离子干扰,Zhu 和 Macdougall<sup>[80]</sup>认为 Ca 同位素不受 Sr 元素的影响,但没有提供确切的实验性证据。针对这一情况,张晨蕾等<sup>[81]</sup>向化学分离后的 IAPSO 海水中加入不同含量 Sr 的标准溶液进行质谱测定,取得了与长期测定海水值( $(1.82 \pm 0.12)\%$ , 2 SD)基本一致的结果(图 4a)<sup>[81]</sup>。另外,祝红丽<sup>[65]</sup>选择了 3 个珊瑚样品进一步验证,将只接取 Ca 与 Ca+Sr 一并接取的淋洗液分别进行测试,发现两者的测试结果在精度范围内相同(图 4b)<sup>[65]</sup>,肯定了 Sr 元素不对 Ca 同位素测试产生影响。基体元素的存在并未引起 Ca 同位素组成的变化,这可能与 TIMS 特性有关,即在特定的温度和激发剂下,特定的元素才会被电离。为此,Liu 等<sup>[82]</sup>选择了 10 种富 Ca 样品分别经过化学分离与未经化学分离进行对比,得到了在精度范围内基本一致的  $\Delta\delta^{44/40}\text{Ca}$  值( $-0.04\%$ ~ $0.07\%$ )。这一研究,证实了存在少量基体元素几乎不影响 Ca 同位素的测试,对理解高 Ca 含量样品的化学分离有着重要的意义,在一定程度上节约了 Ca 同位素分析的时间和成本。类似地,在不经化学分离的前提下,其他同位素体系能否获得准确同位素比值有待研究。

### 3.2.3 质量歧视效应的校正

不同质量数的同位素所需要的激发能量不同,轻质量数的同位素所需的能量少优先激发,即轻与

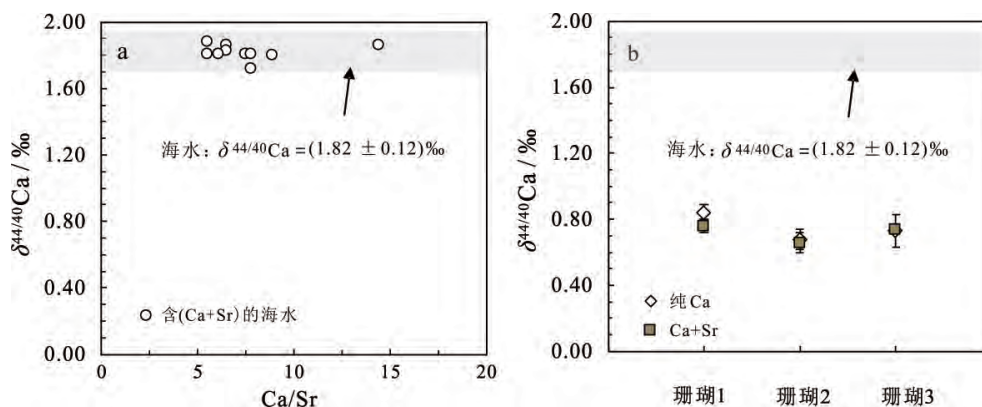
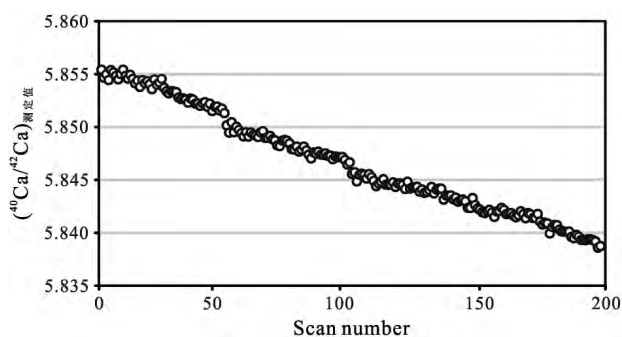


图4 Sr对Ca同位素测试结果的影响

(原始数据来源于[65,81])

Fig.4 Sr-doping experiments to test matrix effect on  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  analyses. Original data adapted from [65,81].

重质量数的比值随着时间的增加而降低(图5),从而引起同位素分馏<sup>[83]</sup>。在实际测试过程中这种负相关性不总是存在,可能的原因是多个信号混合造成的,即测试过程中不是均一的储库激发信号,而是多个储库共同发射信号,这种现象被命名为多储库效应<sup>[84]</sup>。各个储库之间的信号时间、分馏速率和分馏程度不完全相同,当各个信号混合时就会导致结果出现偏差。前人研究发现不同的储库共同发射信号时,仪器的分馏可能偏离指数分馏定律,但如果初始值遵循指数分馏定律,经过分馏校正的测定值与真值相同;反之,误差随着仪器分馏程度的增加而增加,且不同的分馏定律之间存在差别<sup>[35,83]</sup>。基于这样的认识,Zhu等<sup>[35]</sup>提出了质谱单次测定质量判定模式,保障了获取Ca同位素数据的准确性。

图5 在TIMS上测定过程中<sup>40</sup>Ca/<sup>42</sup>Ca比值的变化Fig.5 Variation of  $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$  ratios during TIMS measurements

双稀释剂法是质谱测试过程中校正同位素分馏的可靠方法<sup>[77,85]</sup>,适用于4个及4个以上的稳定同位素体系。该技术首先是选择两个已知组成的同位素与自然样品进行混合,再对混合样品进行化学分离和质谱测定,最后利用数学算法反复迭代至剥离出

样品真实同位素比值。双稀释剂技术由Dodson<sup>[86]</sup>提出,起初应用于放射性同位素体系(如Pb<sup>[87]</sup>),随后在非传统稳定同位素领域也得到了广泛应用,如Ca<sup>[64]</sup>和Fe<sup>[88]</sup>等。同时,双稀释剂优化模型也在不断发展和完善,为同位素准确测定创造条件。Rudge等<sup>[89]</sup>建立了双稀释剂的成分、与样品间的配比和误差之间的数学模型,并据此模型计算了Ca、Fe和Mg等33个元素的最优稀释剂组合。之后,Ryu等<sup>[90]</sup>采用<sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca和<sup>48</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca两个双稀释剂组合分别校正<sup>44</sup>Ca/<sup>40</sup>Ca和<sup>44</sup>Ca/<sup>42</sup>Ca的值,获得了好于0.07‰的实验室外部精度。此外,Lehn等<sup>[78]</sup>又将积分时间纳入双稀释剂<sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca的优化范畴,开发了外部精度达0.04‰的分析方法,这一结果是目目前Ca同位素数据分析精度的最高值。国内学者Wang等<sup>[91]</sup>采用<sup>43</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca双稀释剂、配备最新型Triton plus,获得的外部精度优于0.10‰。冯兰平<sup>[79]</sup>选择<sup>42</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca双稀释剂组合并结合跳峰模式优化仪器参数,取得的长期外部重现性为0.14‰。综合操作性、双稀释剂的平均质量数和成本3个方面,笔者所在实验室选择了<sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca稀释剂组合<sup>[85]</sup>,对Ca同位素国际参考物质NIST SRM 915a和IAPSO海水的长期测试结果分别为 $(0.01 \pm 0.12)\%$  (2 SD)和 $(1.82 \pm 0.12)\%$  (2 SD),与国际水平相当。

如果化学分离和质谱测定过程中同位素分馏特征一致,则双稀释剂技术可同时校正化学分离和质谱测定过程中的同位素分馏<sup>[64,77,85]</sup>。也就是说,化学分离过程中仅接取Ca峰中央部分的溶液用于质谱测定,并不会对结果造成影响。因此,Amini等<sup>[38]</sup>对超基性岩的Ca同位素组成进行分析时,回收率降低至80%却没有干扰样品真实的同位素比值。

基于上述认识, Zhu 等<sup>[92]</sup>提出了“峰截取”的概念, 改进了分析技术方法。不过, 其他非传统稳定同位素是否也适用于“峰截取”的理念, 有待于实验求证。

## 4 数据处理

数据处理是获得高质量数据的“最后一公里”。不管利用何种仪器测定同位素比值, 数据处理的原则是一致的。以笔者所在实验室处理 Ca 同位素数据为例, 主要包括双稀释剂迭代计算、数据表达方式和数据质量检测与异常点剔除。

### 4.1 双稀释剂迭代计算

双稀释剂  $^{42}\text{Ca}$ – $^{43}\text{Ca}$  校正原理的空间模型见图 6<sup>[77]</sup>, 其具体实施步骤是首先求得双稀释剂的分馏因子  $\beta$ , 再利用  $\beta$  校正混合物的测量值, 最后利用混合物校正值得对样品予以校正, 重复交互迭代至  $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$  的计算值与其真值相差  $10^{-6}$ 。

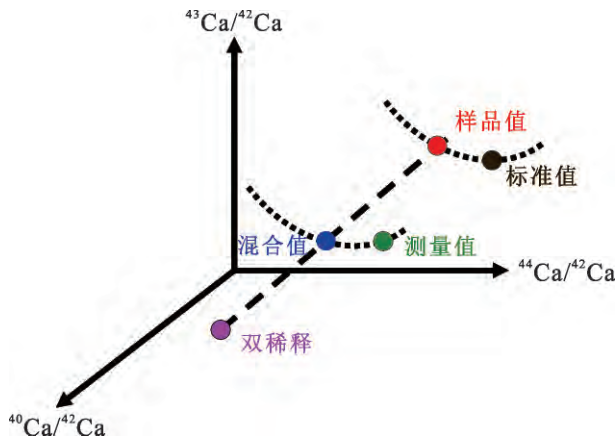


图 6 Ca 同位素双稀释剂校正三维模型图  
(据文献[77]修改)

Fig.6 Schematic 3D illustration of Ca isotope measurement using double spike correction. Modified from [77].

$S_a$  代表样品;  $S_p$  代表双稀释剂;  $M$  为样品和双稀释的混合物;  $f$  为双稀释剂占混合物的比例;  $m_i$  为  $i$  ( $i = 40, 42, 43$  和  $44$ ) 的质量数;  $Q = (M - S_p) / (S_a - M)$ 。依据同位素混合方程, 混合物必落在样品和稀释剂的直线上, 但实际测试过程中仪器分馏的存在使它们偏离同一直线, 需要运用迭代算法进行校正。第一次校正使用 SRM 915a 的真值代表样品的同位素比值, 之后则使用计算后的样品值。按  $Q$  定义, 经过化简  $Q_{42(44)}$  为以下形式:

$$Q_{42(44)} = \frac{(1-f) \times (^{42}\text{Ca})_{S_a}}{f \times (^{42}\text{Ca})_{S_p}} \quad (1)$$

利用  $Q_{42(44)} = Q_{42(43)}$ , 计算双稀释剂  $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$  的值:

$$\left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{S_p\text{-calc}} = \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_M - Q_{42(44)} \left[ \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{S_a} - \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_M \right] \quad (2)$$

利用双稀释剂的计算值与真值的差异求得分馏因子  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\ln \left[ \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{S_p\text{-calc}} / \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{S_p} \right]}{\ln [m_{43} / m_{42}]} \quad (3)$$

再利用  $\beta$  对混合物的测量值进行校正, 得到混合物校正值的  $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ :

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{M\text{-calc}} = \frac{\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{M\text{-calc}}}{\left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{M\text{-calc}}} \quad (4)$$

最后利用混合物校正值的  $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$  对样品的  $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$  进行校正:

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{S_a\text{-calc}} = \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{M\text{-calc}} + \frac{\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{M\text{-calc}} - \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{S_p}}{Q_{44}} \quad (5)$$

当  $\text{abs} \left( \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{S_p\text{-calc}} - \left(\frac{^{43}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}}\right)_{S_p} \right) < 10^{-6}$  时, 迭代结束

### 4.2 数据表达方式

数据表达方式是由测量值和相应误差构成的。Ca 同位素的表达方式有  $\delta$ 、 $\epsilon$  和  $\mu$  3 种形式, 分别代表稳定同位素分馏、放射性成因  $^{40}\text{Ca}$  和核体积效应引起的变化。其中,  $\delta$  是非传统稳定同位素变化的通用表达字母, 即千分差:

$$\delta^{A/B} R = \left[ \frac{(^A R / ^B R)_{S_a}}{(^A R / ^B R)_{S_t}} - 1 \right] \times 1000 \quad (6)$$

式中:  $R$  代表元素;  $A$  和  $B$  是  $R$  的质量数, 通常  $A$  大于  $B$ ;  $S_a$  代表样品;  $S_t$  代表参考标准。将 Ca 同位素数值代入公式(6), 得到常用的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  和  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  两种表示方式。  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  和  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  之间利用公式可以相互转换, 但有 3 个问题需要说明: (1) 两者的计算关系取决于所遵循的分馏定律。假如遵循指数分馏定律:

$$\delta^{44/40}\text{Ca} \approx (^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}) \times \frac{\ln(m_{44}/m_{40})}{\ln(m_{44}/m_{42})} \quad (7)$$

如果遵循平衡分馏定律, 则:

$$\delta^{44/40}\text{Ca} \approx (^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}) \times \frac{1/m_{44} - 1/m_{40}}{1/m_{44} - 1/m_{42}} \quad (8)$$

假设  $\delta^{44/42}\text{Ca} = 1.0\text{‰}$ , 采用指数和平衡分馏定律计算  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  的结果相差  $0.50\text{‰}$ 。尽管分馏定律不同引起的误差在当前的分析精度范围内, 但也应该考虑这方面的影响。(2)  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  与  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  之间不是



线性关系,但近似线性在当前的分析精度范围内。(3) $^{40}\text{Ca}$ 的变化可由 $^{40}\text{K}$ 衰变引起,即 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 是质量相关分馏和放射性成因 $^{40}\text{Ca}$ 的混合。因此,如果 $^{40}\text{K}$ 衰变的影响程度超出了仪器的检测限和分馏机理不确定性引起的误差,则应该同时测定 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 的值。

报道 $\delta$ 值还应明确具体的参考标准。目前, $\text{Ca}$ 同位素的参考标准有SRM 915a、SRM 915b、IAPSO海水、 $\text{CaF}_2$ 和BSE等。为方便各实验室进行数据对比,需要通过以下公式实现转换<sup>[93]</sup>:

$$\delta_{\text{Sa/St2}} = \frac{\delta_{\text{Sa/St1}} \times \delta_{\text{St1/St2}}}{1000} + \delta_{\text{St1/St2}} + \delta_{\text{Sa/St1}} \quad (9)$$

式中: $\delta_{\text{Sa/St1}}$ 和 $\delta_{\text{Sa/St2}}$ 分别表示样品相对于参考标准1和2的 $\delta$ 值; $\delta_{\text{St1/St2}}$ 表示参考标准1相对于2的 $\delta$ 值。 $\delta_{\text{St1/St2}}$ 与 $\delta_{\text{Sa/St1}}$ 的乘积小于10时,近似为

$$\delta_{\text{Sa/St2}} \approx \delta_{\text{St1/St2}} + \delta_{\text{Sa/St1}} \quad (10)$$

相应的误差常用SD(标准方差)和SE(标准误差)表示。它们的计算过程和应遵循的规则已有详细论述,如Li<sup>[94]</sup>系统介绍了误差传递和有效位数等方面的工作。不过,这里需要强调的是,SD和SE的统计学意义不同,SD描述数据的离散程度,代表下一次测量值出现的范围,由于仪器造成的误差是稳定的,所以SD值与测量次数无关;SE描述的是数据平均值的范围,随着测试次数越来越多,样本量越来越大,多次测试的平均值也就越接近样品的真

值,因此SE会随着测试次数的增多而减小。大量重复测试的参考物质,可以采用2SE报道数据。对于有限测量次数的实际样品,采用2SD或者长期测定标样的2SD报道数据更具有实际意义<sup>[93]</sup>。

#### 4.3 数据质量检测与异常点剔除

国际参考物质是开展同位素分析工作的基准,也是保障数据可信性的重要依据。通常,各实验室长期测定国际参考物质的同位素组成对实际样品的测试进行监控,如笔者所在实验室对NIST SRM 915a和IAPSO海水进行了反复测试,测定结果如图7<sup>[82]</sup>所示。要增加数据的可信性,除准确测定参考物质外,还需要对与样品相同类型的、已知同位素组成的国际地质标准样品进行相同的实验步骤。当前,国际地质标准样品的 $\text{Ca}$ 同位素组成已相对明确<sup>[34,36-37]</sup>,这就有利于各实验室进行数据比对和质量检测。在标准物质测量结果准确的前提下,样品的测量结果才可能具有可信性。

在测试过程中的异常值可以剔除,但应该具备充足的理由。根据监控样品剔除,标样的测试结果不准确、平行样的测试结果不一致和全流程空白的结果远大于上样量的千分之一;根据信号剔除数据,是因为样品与标样不匹配会引起信号波动;根据温度剔除,是因为短期温度变化大对温度敏感的同位素测试造成影响,等等;反之,如果所有外部条件正常但数据出现异常,此时慎重考虑。关于数据,本文

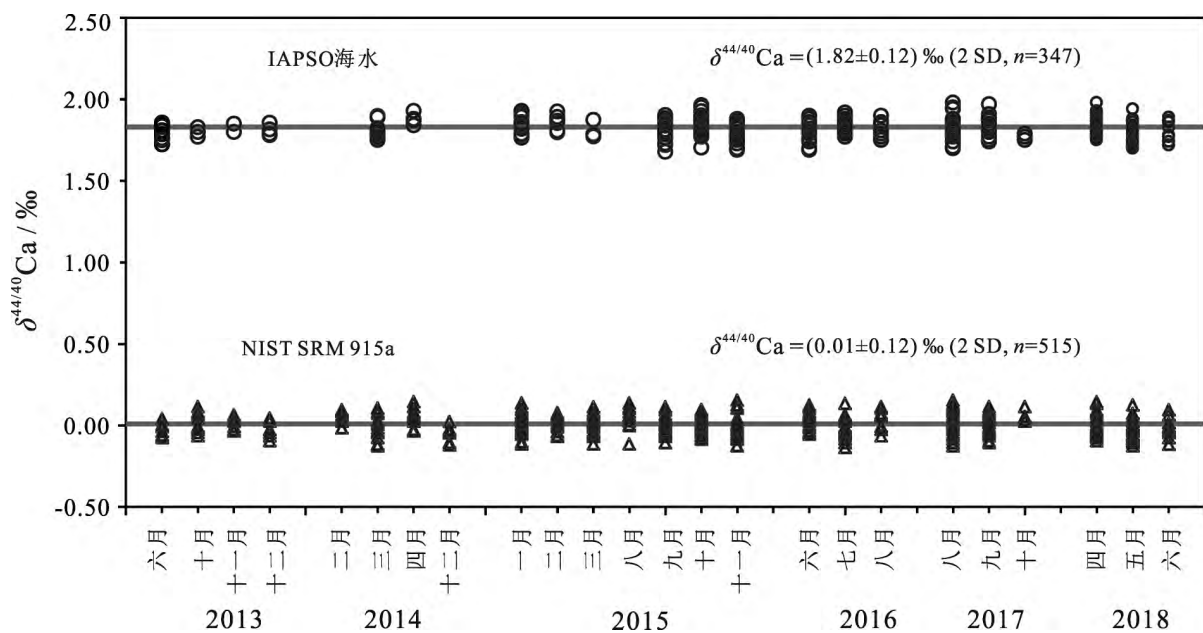


图7 NIST SRM 915a和IAPSO海水的长期(六年来)测定结果  
(据文献<sup>[82]</sup>修改)

Fig.7 Long-term (6 years)  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values of NIST SRM 915a and IAPSO seawaters. Modified from <sup>[82]</sup>.

强调不欺骗数据或是被数据欺骗; 尊重事实, 不把想法强加给数据。

## 5 结论

(1) 样品制备涉及样品的代表性、是否淋洗和消解方法等诸多问题, 核心在于保证样品的真实信息不被干扰。

(2) 淋洗曲线勾画了各元素的分离效果, 与离子交换树脂、交换柱、淋洗酸和岩性等密切相关。在化学分离过程中, 需要详细查明同位素的分馏、树脂上元素的残留和空白的贡献等影响。

(3) 在质谱测定过程中, 不但需要评估潜在的干扰并加以扣除, 而且需要适宜的校正方法。干扰评估应尽可能找出所有影响目标同位素测试的因素, 包括光谱干扰和非光谱干扰。校正仪器的分馏首先必须正确认识目标元素在质谱测试过程中的分馏行为, 再针对性选择双稀释剂法、标样-样品间插法或元素添加法进行质量歧视效应的校正。

(4) 数据处理的重点是理解双稀释迭代计算的原理以及对数据质量进行监控。

## 参考文献

- [1] UREY H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Quarterly Journal of the Chemical Society of London, 1947; 562-581.
- [2] WALKER E C, CUTTITTA F, SENFTLE F E. Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1958, 15(3): 183-194.
- [3] 黄方, 田笙谕. 若干金属稳定同位素体系的研究进展: 以中国科大实验室为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2018, 37(5): 793-811.
- [4] TENG F Z, DAUPHAS N, WATKINS J M. Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2017, 82(1): 1-26.
- [5] CHEN C F, DAI W, WANG Z C, et al. Calcium isotope fractionation during magmatic processes in the upper mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 249: 121-137.
- [6] HUANG S C, FARKAS J, JACOBSEN S B. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 4987-4997.
- [7] KANG J T, IONOV D A, LIU F, et al. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 474(15): 128-137.
- [8] KANG J T, ZHU H L, LIU Y F, et al. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from eastern China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 174: 335-344.
- [9] LI J X, DEPAOLO D J, WANG Y X, et al. Calcium isotope fractionation in a silicate dominated Cenozoic aquifer system[J]. Journal of Hydrology, 2018, 559: 523-533.
- [10] LIU F, LI X, WANG G Q, et al. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan plateau: evidence from magnesium and calcium isotopes[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2017, 122(12): 9729-9744.
- [11] ZHANG H M, LI S G. Deep carbon recycling and isotope tracing: review and prospect[J]. Science China Earth Sciences, 2012, 55(12): 1929-1941.
- [12] ZHAO X M, ZHANG Z F, HUANG S C, et al. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 208: 368-380.
- [13] HUANG J, HUANG F, WANG Z C, et al. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano zone, Italian alps[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 211: 48-63.
- [14] AN Y J, HUANG J X, GRIFFIN W L, et al. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 200: 167-185.
- [15] HUANG J, ACKERMAN L, ZHANG X C, et al. Mantle Zn isotopic heterogeneity caused by melt-rock reaction: evidence from Fe-rich peridotites and pyroxenites from the Bohemian massif, central Europe[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2019, 124(4): 3588-3604.
- [16] HUANG J, CHEN S, ZHANG X C, et al. Effects of melt percolation on Zn isotope heterogeneity in the mantle: constraints from peridotite massifs in Ivrea-Verbano zone, Italian alps[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018, 123(4): 2706-2722.
- [17] HUANG J, GUO S, JIN Q Z, et al. Iron and magnesium isotopic compositions of subduction-zone fluids and implications for arc volcanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 278: 376-391.
- [18] HUANG J, LIU J, ZHANG Y, et al. Cr isotopic composition of the Laobao cherts during the Ediacaran-Cambrian transition in south China[J]. Chemical Geology, 2018, 482: 121-130.
- [19] XUE Y L, LI C H, QI Y H, et al. The vanadium isotopic

- composition of L ordinary chondrites[J]. *Acta Geochimica*, 2018, 37(4): 501-508.
- [20] ZHAO X M, CAO H H, MI X, et al. Combined iron and magnesium isotope geochemistry of pyroxenite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: implications for mantle metasomatism[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172(6): 40.
- [21] HUANG F, LUNDSTROM C C, SIGURDSSON H, et al. U-series disequilibria in Kick'em Jenny submarine volcano lavas: a new view of time-scales of magmatism in convergent margins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 195-212.
- [22] HUANG F, SØRENSEN E V, HOLM P M, et al. U-series disequilibria of trachyandesites from minor volcanic centers in the central Andes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 215: 92-104.
- [23] HUANG F, ZHANG Z F, LUNDSTROM C C, et al. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from eastern China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 3318-3334.
- [24] LIU X H, QI Y H, ZHENG D Y, et al. Diffusion coefficients of Mg isotopes in MgSiO<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> melts calculated by first-principles molecular dynamics simulations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 223: 364-376.
- [25] LIU Y, LI X H, ZENG Z, et al. Annually-resolved coral skeletal  $\delta^{138/134}\text{Ba}$  records: a new proxy for oceanic Ba cycling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 247(15): 27-39.
- [26] NAN X Y, YU H M, RUDNICK R L, et al. Barium isotopic composition of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 233: 33-49.
- [27] WU F, QI Y H, PERFIT M R, et al. Vanadium isotope compositions of mid-ocean ridge lavas and altered oceanic crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 493: 128-139.
- [28] XIA Y, LI S Q, HUANG F. Iron and zinc isotope fractionation during magmatism in the continental crust: evidence from bimodal volcanic rocks from Hailar basin, NE China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 35-46.
- [29] 薛永丽, 刘芳, 夏志鹏, 等. 地外样品的钙同位素组成及其在天体化学领域中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(5): 859-869.
- [30] LIU S A, LIU P P, LV Y W, et al. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: implications for oceanic Cu and Zn cycles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 257(15): 191-205.
- [31] HE Y S, MENG X N, KE S, et al. A nephelinitic component with unusual  $\delta^{56}\text{Fe}$  in Cenozoic basalts from eastern China and its implications for deep oxygen cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 512: 175-183.
- [32] TACAIL T, TELOUK P, BALTER V. Precise analysis of calcium stable isotope variations in biological apatites using laser ablation MC-ICPMS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 152-162.
- [33] ZHANG W, HU Z C, LIU Y S, et al. In situ calcium isotopic ratio determination in calcium carbonate materials and calcium phosphate materials using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2019, 522: 16-25.
- [34] LIU F, ZHU H L, LI X, et al. Calcium isotopic fractionation and compositions of geochemical reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(4): 675-688.
- [35] ZHU H L, ZHANG Z F, WANG G Q, et al. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(2): 185-194.
- [36] HE Y S, WANG Y, ZHU C W, et al. Mass-independent and mass-dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by thermal ionisation mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(2): 283-302.
- [37] FENG L P, ZHOU L, YANG L, et al. Calcium isotopic compositions of sixteen USGS reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(1): 93-106.
- [38] AMINI M, EISENHAEUER A, BOHM F, et al. Calcium isotope ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: evidence for Ca isotope fractionation in the terrestrial silicates[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33: 231-247.
- [39] ZHAO P P, LI J, ZHANG L, et al. Molybdenum mass fractions and isotopic compositions of international geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(2): 217-226.
- [40] TENG F Z, LI W Y, KE S, et al. Magnesium isotopic compositions of international geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(3): 329-339.
- [41] HUANG S C, JACOBSEN S B. Calcium isotopic compositions of chondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 201: 364-376.
- [42] BLÄTLER C L, MILLER N R, HIGGINS J A. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 419: 32-42.
- [43] HIPPLER D, EISENHAEUER A, NÄGLER T F. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140 ka[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,

- 2006, 70: 90-100.
- [44] HEUSER A, EISENHAEUER A, BÖHM F, et al. Calcium isotope ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) variations of neogene planktonic foraminifera[J]. *Paleoceanography*, 2005, 20(2).
- [45] FANTLE M S, DEPAOLO D J. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: the  $\text{Ca}^{2+}$  (aq)-calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 2524-2546.
- [46] HALICZ L, GALY A, BELSHAW N S, et al. High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14: 1835-1838.
- [47] COBERT F, SCHMITT A D, CALVARUSO C, et al. Biotic and abiotic experimental identification of bacterial influence on calcium isotopic signatures[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(19): 2760-2768.
- [48] AN Y J, WU F, XIANG Y X, et al. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2014, 390: 9-21.
- [49] 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 等. 钙同位素化学分离方法研究[J]. *地球化学*, 2015, 44(5): 469-476.
- [50] MA J L, WEI G J, LIU Y, et al. Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(12): 1926-1931.
- [51] NAN X Y, WU F, ZHANG Z F, et al. High-precision barium isotope measurements by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(11): 2307-2315.
- [52] TENG F Z, YANG W. Comparison of factors affecting the accuracy of high-precision magnesium isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2014, 28(1): 19-24.
- [53] WU F, QI Y H, YU H M, et al. Vanadium isotope measurement by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 17-25.
- [54] HE Y S, 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.
- [55] HUANG S C, FARKAS J, JACOBSEN S B. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 292: 337-344.
- [56] MA J L, WEI G J, LIU Y, et al. Precise measurement of stable  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  and radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) strontium isotope ratios in geological standard reference materials using MC-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(25): 3111-3118.
- [57] HUANG F, GLESSNER J, IANNO A, et al. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(1/2): 15-23.
- [58] LI W Y, TENG F Z, KE S, et al. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6867-6884.
- [59] LINDNER R. Versuch der trennung von Calcium isotope durch radio metrische adsorptions analyse[J]. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1954, 9(9): 798-798.
- [60] ANBAR A D, ROE J E, BARLING J, et al. Nonbiological fraction of iron isotopes[J]. *Science*, 2000, 288: 126-128.
- [61] OHNO T, HIRATA T. Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical sample by Multiple Collector-ICP-Mass Spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2007, 23: 1275-1280.
- [62] CHANG V T C, MAKISHIMA A, BELSHAW N S, et al. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(4): 296-301.
- [63] WAKAKI S, TANAKA T. Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 323: 45-54.
- [64] RUSSELL W A, PAPANASTASSIOU D A, TOMBRELLO T A. Ca isotope fractionation on the Earth system materials and other solar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 1075-1090.
- [65] 祝红丽. 钙同位素分析方法及应用[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2016: 46-53.
- [66] 祝红丽, 张兆峰, 刘峪菲, 等. 钙同位素地球化学综述[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 44-53.
- [67] ZHANG X C, ZHANG A Y, ZHANG Z F, et al. Influence of room temperature on magnesium isotope measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, 32(13): 1026-1030.
- [68] SIME N G, DE LA ROCHA C L, GALY A. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 232: 51-66.
- [69] FIETZKE J, EISENHAEUER A, GUSSONE N, et al. Direct measurement of  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(1): 11-20.
- [70] HE D, ZHU Z L, ZHAO L Y, et al. A practical method for measuring high precision calcium isotope ratios without chemical purification for calcium carbonate samples by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry

- [J]. *Chemical Geology*, 2019, 514: 105-111.
- [71] GALY A, BELSHAW N S, HALICZ L, et al. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208: 89-98.
- [72] HE M Y, DENG L, LU H, et al. Elimination of the boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(5): 1026-1032.
- [73] LONGERICH H P, FRYER B J, STRONG D F. Determination of lead isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 1987, 42(1): 39-48.
- [74] MARÉCHAL C N, TÉLOUK P, ALBARÈDE F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 251-273.
- [75] TIPPER E T, LOUVAT P, CAPMAS F, et al. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1): 65-75.
- [76] 童铄云, 冯兰平, 刘金存, 等. 钙同位素分析测试技术进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(3): 487-496.
- [77] HEUSER A, EISENHAUER A, GUSSONE N, et al. Measurement of calcium isotopes ( $\delta^{44}\text{Ca}$ ) using a multicollector TIMS technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 220: 385-397.
- [78] LEHN G O, JACOBSON A D, HOLMDEN C. Precise analysis of Ca isotope ratios ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) using an optimized  $^{43}\text{Ca}$ - $^{42}\text{Ca}$  double-spike MC-TIMS method[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 351: 69-75.
- [79] 冯兰平. Ca 同位素的精确测定及其地质应用[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2016: 23-33.
- [80] ZHU P, MACDOUGALL J D. Calcium isotopes in the marine environment and oceanic calcium cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1691-1698.
- [81] 张晨蕾, 祝红丽, 刘峪菲, 等. 热电质谱(TIMS)测定 Ca 同位素时 Sr 干扰影响的实验评价[J]. *质谱学报*, 2017, 38(5): 567-573.
- [82] LIU F, LI X, AN Y J, et al. Calcium isotope ratio ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) measurements of Ca-dominated minerals and rocks without column chemistry using the double spike technique and thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019, 43(3): 509-517.
- [83] FANTLE M S, BULLEN T D. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(2): 50-64.
- [84] HART S R, ALAN Z. Isotope fractionation laws: a test using calcium[J]. *International Journal of Mass Spectrometry & Ion Processes*, 1989, 89(3): 287-301.
- [85] 刘芳, 祝红丽, 谭德灿, 等. 热电质谱测定钙同位素过程中双稀释剂的选择[J]. *质谱学报*, 2016, 37(4): 310-318.
- [86] DODSON M H. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: part I-general first-order algebraic solutions [J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1963, 40(6): 289-295.
- [87] COOPER J, REYNOLDS P, RICHARDS J. Double-spike calibration of the broken hill standard lead[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 6(6): 467-478.
- [88] JOHNSON C M, BEARD B L. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 193(1): 87-99.
- [89] RUDGE J F, REYNOLDS B C, BOURDON B. The double spike toolbox[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3): 420-431.
- [90] RYU J S, JACOBSON A D, HOLMDEN C, et al. The major ion,  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{44/42}\text{Ca}$ , and  $\delta^{26/24}\text{Mg}$  geochemistry of granite weathering at pH = 1 and  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ : power-law processes and the relative reactivity of minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 6004-6026.
- [91] WANG Y, HE Y S, WU H J, et al. Calcium isotope fractionation during crustal melting and magma differentiation: granitoid and mineral-pair perspectives[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 259: 37-52.
- [92] ZHU H L, LIU F, LI X, et al. A "peak cut" procedure of column separation for calcium isotope measurement using the double spike technique and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(4): 547-554.
- [93] GAUSSONNE N, SCHMITT A D, HEUSER A, et al. Calcium stable isotope geochemistry [M]. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2016: 1-269.
- [94] LI C H. Statistics matters in interpretations of non-traditional stable isotopic data[J]. *Acta Geochimica*, 2020, 39(2): 271-279.