

文章编号: 0254-5357(2012)02-0218-07

玄武岩标准样品铁铜锌同位素组成

唐索寒, 闫斌, 朱祥坤, 李津, 李世珍

(中国地质科学院地质研究所, 国土资源部同位素地质重点实验室, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037)

摘要: 报道了三种玄武岩标准样品(BCR-2、BIR-1a 和 GBW 07105)的铁铜锌同位素数据。实验使用 HNO₃-HF 混合酸消解玄武岩标准样品; AGMP-1 阴离子交换树脂分离提纯样品中的铜铁锌, 利用多接收等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定铁铜锌同位素比值, 分析过程中使用样品-标准-样品交叉法校正仪器的质量分馏。实验得到 BCR-2、BIR-1a 和 GBW 07105 标准样品的高精度铁铜锌同位素组成(95% 置信水平的不确定度)分别为: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{BCR-2-IRMM014}} = 0.070\text{‰} \pm 0.018\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BCR-2-SRM976}} = 0.16\text{‰} \pm 0.04\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BCR-2-IRMM3702}} = -0.072\text{‰} \pm 0.020\text{‰} (2\text{SD})$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{BIR-1a-IRMM014}} = 0.044\text{‰} \pm 0.026\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BIR-1a-SRM976}} = 0.027\text{‰} \pm 0.019\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BIR-1a-IRMM3702}} = 0.085\text{‰} \pm 0.032\text{‰} (2\text{SD})$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{GBW 07105-IRMM014}} = 0.126\text{‰} \pm 0.039\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{GBW 07105-SRM976}} = 0.12\text{‰} \pm 0.01\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{GBW 07105-IRMM3702}} = 0.22\text{‰} \pm 0.03\text{‰} (2\text{SD})$ 。这些数据在误差(不确定度)范围内与国际上已发表的数据是一致的。三个玄武岩标准样品的铁铜锌同位素组成数据的发表为铁铜锌同位素研究提供了统一的标准, 使地质样品的铁铜锌同位素数据的质量监控成为可能。

关键词: 玄武岩标准样品; 铁铜锌同位素; 多接收等离子体质谱法

中图分类号: P588.145; O628.21; O657.63 文献标识码: A

Iron, Copper and Zinc Isotopic Compositions of Basaltic Standard Reference Materials

TANG Suo-han, YAN Bin, ZHU Xiang-Kun, LI Jin, LI Shi-zhen

(State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Key Laboratory of Isotopic Geology, The Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Fe, Cu and Zn isotopic compositions of 3 basaltic standard reference materials of BCR-2, BIR-1a and GBW 07105 were reported in this paper. The basaltic samples were digested with HNO₃-HF mixed acids. Anion exchange resin AGMP-1 was used in the separation of Fe, Cu and Zn from other elements. Fe, Cu and Zn isotopic ratios were determined by Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (MC-ICPMS), and isotopic mass fractionation was calibrated by Standard-Sample bracketing. The Fe, Cu and Zn isotopic composition of 3 basaltic standard reference materials (at 95% confidence level) were as follows: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{BCR-2-IRMM014}} = 0.070\text{‰} \pm 0.018\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BCR-2-SRM976}} = 0.16\text{‰} \pm 0.04\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BCR-2-IRMM3702}} = -0.072\text{‰} \pm 0.020\text{‰} (2\text{SD})$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{BIR-1a-IRMM014}} = 0.044\text{‰} \pm 0.026\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BIR-1a-SRM976}} = 0.027\text{‰} \pm 0.019\text{‰} (2\text{SD})$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BIR-1a-IRMM3702}} =$

收稿日期: 2011-12-09; 接受日期: 2012-02-20

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(200911043-17); 中国地质大调查项目(1212011120295)

作者简介: 唐索寒, 研究员, 从事同位素地球化学研究。E-mail: tangsuohan@yahoo.com.cn.

$0.085‰ \pm 0.032‰$ (2SD); $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{GBW 07105-IRMM014}} = 0.126‰ \pm 0.039‰$ (2SD), $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{GBW 07105-SRM976}} = 0.12‰ \pm 0.01‰$ (2SD), $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{GBW 07105-IRMM3702}} = 0.22‰ \pm 0.03‰$ (2SD). These data were in good agreement with published data within uncertainties. The Fe, Cu and Zn isotopic data of basaltic reference materials provide a new standard for relevant research, and a method for evaluation of the quality of the whole process of sample preparation and isotope measurement.

Key words: basaltic standard reference materials; iron, copper and zinc isotopic compositions; multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry

铁、铜、锌属于过渡族元素,广泛参与成岩成矿作用和生命活动过程。铁铜锌同位素组成,具有指示现在和古环境下生物和地球化学循环过程的潜力^[1-3],在地质学、环境科学及生命科学领域备受关注。尤其是近十年在地球科学方面,铁铜锌同位素已应用于示踪地表环境演化^[4-6]、地幔演化过程^[7-9]和矿床形成机理^[10-13]等方面的研究。铁铜锌同位素组成作为一种新的地球化学示踪手段,在地球科学和宇宙科学等研究领域均展现了很好的应用前景^[14-18]。

地球化学特别是非传统稳定同位素地球化学研究,首先要确定地质标准样品的同位素组成,通过地质标准样品可以监控化学分析和质谱测试流程;评估分析不确定度和稳定性;便于实验室数据比较。目前国际上通用的铜同位素标准物质是美国国家标准技术研究所(NIST)研制的金属铜 SRM-976,铁同位素标准物质是欧盟参考物质及测量研究所(IRMM)研制的金属铁 IRMM-014,锌同位素标准物质是欧盟参考物质及测量研究所(IRMM)研制的锌溶液 IRMM-3702。通常,研究人员将它们作为测定铁铜锌同位素的基准标准物质,但是精准分析铁铜锌同位素不仅需要—个基准点,还必须有另外一个标准样品,把这另外一个标准样品相对于基准标准物质的测定值作为—个标尺的刻度,只有当各实验室使用同一个基准并将标尺的刻度校正为—致时,不同实验室的数据才具有可比性。

同位素地球化学研究常用的玄武岩标准样品有 BCR-2、BIR-1a、BHVO-2 和 JB-2 等,它们都具有化学成分证书及某些传统同位素比值(如 Nd、Sr、Pb)的推荐值,我国玄武岩样品分析常采用 GBW 07105 作为标准样品。在 BCR-2、BIR-1a 和 GBW 07105 标准样品中,玄武岩 BCR-2 铁同位素组成报道较多,铜锌同位素数据较少;BIR-1a 和 GBW 07105 的铁铜锌同位素数据甚少。如果确定了它们的铁铜锌同位素组成,将便于各实验室使用,并有助于实验室间数据进行比较。

随着铁铜锌同位素研究的广泛和深入,高精度铁铜锌同位素的分析方法日臻完善,已有研究者深入探讨了不同地质样品的分离方法、取样量、测试溶液介质等问题^[19-21]。本文对 BCR-2、BIR-1a 和 GBW 07105 的分解、分离和质谱测试等环节进行详细说明,报道这 3 种标准样品的铁铜锌同位素数据,并与国外发表的数据进行比较,进一步证明本实验室的铁铜锌同位素分析方法的可靠性,同时为促进国内发展地质样品铁铜锌同位素研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器

Nu Plasma HR 型多接收器等离子体质谱仪(MC-ICPMS,英国 Nu-Instruments 公司),信号接收器由 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器(ioncounter)构成,法拉第杯测定范围为 0.001~20 V;样品通过 DSN-100 型膜去溶(英国 Nu-Instruments 公司)进入等离子体。

1.2 标准试剂

IRMM-014: Fe 同位素标准物质(铁丝,欧盟参考物质及测量研究所 IRMM)。

SRM 976: Cu 同位素标准物质(铜块,美国国家标准局 NIST)。

IRMM 3702: Zn 同位素标准溶液(欧盟参考物质及测量研究所 IRMM)。

CAGS-Fe: 实验室 Fe 同位素标准溶液($\mu\text{g/mL}$)。

CAGS-Cu: 实验室 Cu 同位素标准溶液($\mu\text{g/mL}$)。

CAGS-Zn: 实验室 Zn 同位素标准溶液($\mu\text{g/mL}$)。

1.3 岩石标准样品

BCR-2: 玄武岩标准样品(美国地质调查局 USGS),由美国地调局采自美国俄勒冈州波特兰以东地区的 Bridal Veil Flow 采石场,加工制备而成。

BIR-1a: 玄武岩标准样品(美国地质调查局 USGS),由北欧火山学研究所 Karl Gronwold 采集的间冰期熔岩流中的 Reykjavik 粗粒岩,它是一种粗粒橄榄拉斑玄武岩。

GBW 07105:玄武岩岩石成分分析标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所),由采自中

国河北张家口地区的橄榄玄武岩加工制备而成。上述标准物品的相关化学组成见表1。

表1 BCR-2、BIR-1a 和 GBW 07105 玄武岩标准样品化学成分参考值^①

Table 1 Reference values of components in BCR-2, BIR-1a and GBW 07105

标准样品	$w_B/\%$							$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		质量比 $m(\text{Fe}):m(\text{Cu}):m(\text{Zn})$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TFe ₂ O ₃	Cu	Zn	
BCR-2	54.1	13.5	7.12	3.59	3.16	1.79	13.8	19	127	96600:9:127
BIR-1a	48.0	15.5	13.3	9.70	1.82	0.03	11.3	125	70	79100:125:70
GBW 07105	44.6	13.4	8.81	7.77	3.38	2.32	13.4	49	150	93800:49:150

① BCR-2 和 BIR-1a 参考值来自于美国地质调查局分析证书;GBW 07105 参考值来自于国家技术监督检验检疫局标准物质证书。

1.4 主要试剂

纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm),用 PURELAB Ultra 纯水装置(英国 Elga 公司)制备。

所用 HCl、HNO₃、HF 均用 DST-1000 亚沸蒸馏装置双瓶亚沸蒸馏器(美国 Savillex 公司)纯化。

HClO₄(纯度 99.999%,英国 Sigma-Aldrich 公司)。

H₂O₂(35%,美国 Alfa Aesar 公司)。

AG MP-1 阴离子交换树脂(74~147 μm,美国 Bio-Rad 公司)。

1.5 样品分解及化学分离

称取 0.1 g 样品于 15 mL 聚四氟杯中,加入 1 mL 10 mol/L HNO₃ 将样品完全浸湿后,再加入 6~8 mL 浓 HF,加盖在电热板上加热,待完全溶解后开盖蒸干。之后加入少量浓 HNO₃,反复蒸干将 HF 赶净后,再加入浓 HCl 蒸干将样品转换成氯盐,最后用 1.5~2 mL 6 mol/L HCl 溶解,待化学分离。

取适量上述溶液滴入离子交换柱中,按表 2 流程进行分离。由于 BCR-2 样品中 Fe 含量高,Cu 含量低,当质量比 $m(\text{Fe}):m(\text{Cu}) > 4000$,一次分离后 Cu 接收液中会有少量 Fe,可能影响 Cu 同位素的测定^[22],可以通过少上样,用两个柱分离,把两柱分离的 Cu 接收液合并,以满足质谱测试的量。

表3 MC-ICPMS 工作条件

Table 3 Working conditions of MC-ICPMS

元素	分析模式	接收质量	雾化器材料	测试液介质	标准试剂	测试液浓度
Fe	高分辨	53,54,56,57	聚四氟乙烯	0.1 mol/L HNO ₃	IRMM-014	5 μg/mL
Cu	低分辨	63,65	石英玻璃	0.1 mol/L HCl	SRM 976	0.2 μg/mL
Zn	低分辨	64,66,67,68	石英玻璃	0.1 mol/L HCl	IRMM-3702	0.2 μg/mL

1.6 质谱测试方法

进行稳定同位素测定时,仪器的质量歧视可以采用双稀释剂法、元素外标法、样品标准样品交叉法等方法进行校正。本研究采用样品标准样品交叉法进行同位素测定的仪器质量歧视校正。样品测试采用由牛津大学 NICK Belshaw 博士提供的基于 Unix (Linux)操作系统的控制软件进行。氦气作为载气,信号采集在计算机的控制下自动进行,每组(block)数据采集 10 个数据点,每个数据点的积分时间为 10 s。Fe、Cu、Zn 同位素质谱测定方法参考国内已有相关报道^[23-25]。本研究质谱测定的方法及测试条件归纳于表 3。

表2 Fe、Cu、Zn 离子交换分离流程

Table 2 Protocols ion-exchange chromatographic conditions of Fe, Cu, Zn

离子交换分离步骤	淋洗液	淋洗体积 V/mL
上柱		1
淋洗	6 mol/L HCl + 0.001% H ₂ O ₂	5
收集 Cu		20
收集 Fe	2 mol/L HCl	22
淋洗	0.05 mol/L HNO ₃	2
收集 Zn		11

2 结果与讨论

2.1 铁铜锌同位素组成表示方法

Fe、Cu、Zn 同位素比值的测定结果以样品相对于标准样品的千分偏差 δ 表示,即:

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

($x = 56, 57$)

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{样品}}}{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

$$\delta^y\text{Zn} = \left[\frac{({}^y\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{样品}}}{({}^y\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

($y = 66, 67, 68$)

2.2 样品中铁铜锌同位素组成测定结果

实验室标准溶液 CAGS - Fe、CAGS - Cu、CAGS

- Zn 和玄武岩标准样品的 Fe、Cu、Zn 同位素比值的测定,分别是以 IRMM - 014、SRM 976 和 IRMM - 3702 作为标准。

2.3 实验室标准样品测定结果

测定样品之前,将仪器调至最佳工作状态下,先测定实验室标准溶液 CAGS 的同位素丰度比值,同位素比值的内精度小于 0.05‰,再按 SSB 法(标准 - 样品 - 标准),测定实验室标准相对于国际标准试剂的 δ 值,当实验室标准测定数据稳定在长期监测范围内,方可进行样品测试。

表 4 列出了本研究过程中实验室标准溶液 CAGS - Fe、CAGS - Cu 和 CAGS - Zn 的测定数据及实验室标准样品长期检测数据,两者在误差范围内一致。

表 4 实验室标准溶液 CAGS - Fe、CAGS - Cu、CAGS - Zn 铁铜锌同位素组成测定结果

Table 4 Analytical results of Fe, Cu, Zn isotope compositions of CAGS-Fe, CAGS-Cu, CAGS-Zn

实验	$\delta \pm 2\text{SD}/\text{‰}$				
	${}^{56}\text{Fe}$	${}^{57}\text{Fe}$	${}^{65}\text{Cu}$	${}^{66}\text{Zn}$	${}^{68}\text{Zn}$
长期	0.84 ± 0.03	1.23 ± 0.05	0.57 ± 0.05	-0.79 ± 0.08	-1.63 ± 0.15
本研究	0.80 ± 0.06	1.18 ± 0.08	0.50 ± 0.02	-0.79 ± 0.08	-1.60 ± 0.16

2.4 玄武岩标准样品测定结果

将 BCR - 2、BIR - 1a 和 GBW 07105 三种玄武岩标准样品各取 3 份,经过溶解、化学分离后得到纯的 Fe、Cu、Zn 接收液,加热蒸干后,分别转化成 HNO_3 和 HCl 介质,配制与标准溶液匹配浓度的测试液(见 1.5 节)。分别进行 Fe、Cu、Zn 同位素组成测定,结果列于表 5。在这个过程中需要注意的是:①Fe 的接收液加热蒸干时温度低于 110°C ,不能蒸得太干,以免接收物质转化成 Fe 的氧化物后很难再溶解;②接收液蒸干后,先以浓度较大的酸(浓度通常大于 2 mol/L)溶解,这样会比较容易溶解,再稀释至测试所需要的介质。

由表 5 可见,不同的玄武岩 Fe、Cu、Zn 同位素组成存在一定差异。BCR - 2 的 Fe 同位素组成与标准接近,Cu 同位素组成偏正,Zn 同位素组成则偏负;BIR - 1a 的 Fe、Cu、Zn 同位素组成与标准物质的组成很相似;GBW 07105 的 Fe、Cu、Zn 同位素组成相对于标准均偏正。

前人研究表明^[26-27],Fe、Cu、Zn 同位素比值数据应符合质量分馏规律的线性关系,如 $\delta^{57}\text{Fe}/\delta^{56}\text{Fe} \approx 3/2$, $\delta^{68}\text{Zn}/\delta^{66}\text{Zn} \approx 4/2$,当进行质谱测试时,通过测定标准样品的同位素数据可以初步判断是否存在

表 5 玄武岩标准样品 BCR - 2、BIR - 1a 和 GBW 07105 铁铜锌同位素组成测定结果

Table 5 Analytical results of Fe, Cu, Zn isotope composition of BCR-2, BIR-1a and GBW 07105

标准样品	测量次数	同位素组成测定值 $\delta/\text{‰}$				
		${}^{56}\text{Fe}$	${}^{57}\text{Fe}$	${}^{65}\text{Cu}$	${}^{66}\text{Zn}$	${}^{68}\text{Zn}$
BCR - 2	1	0.076	0.111	0.14	-0.072	-0.122
	2	0.060	0.106	0.18	-0.082	-0.138
	3	0.076	0.149	0.15	-0.062	-0.103
	平均值	0.070	0.122	0.16	-0.072	-0.121
	2SD	0.018	0.047	0.04	0.020	0.035
BIR - 1a	1	0.029	0.053	0.028	0.097	0.152
	2	0.048	0.074	0.017	0.082	0.145
	3	0.054	0.082	0.037	0.075	0.133
	平均值	0.044	0.070	0.027	0.085	0.143
	2SD	0.026	0.030	0.019	0.023	0.019
GBW 07105	1	0.115	0.180	0.12	0.20	0.39
	2	0.115	0.184	0.12	0.22	0.45
	3	0.149	0.211	0.11	0.23	0.39
	平均值	0.126	0.192	0.12	0.22	0.41
	2SD	0.039	0.034	0.01	0.03	0.07

载气或仪器系统的干扰,如果:①标准样品测定值与推荐值一致,说明化学分离和仪器正常,可以测试样品;②标准样品测定值与推荐值不一致但符合质量

分馏,可以首先排除仪器系统的谱峰干扰,有可能是基质效应的影响;③如果标准样品测定值既不符合质量分馏也与推荐值不同,说明化学过程或者化学和质谱测试都存在问题。

与 BCR - 2 和 BIR - 1a 不同,GBW 07105 的 Fe、Cu、Zn 同位素组成与国际同位素标准物质间存在明显差异,这将有利于运用同位素质量分馏规律判别测试过程中是否存在谱峰干扰。因此,GBW

07105 是用于监控实验流程的较为理想的参考物质。

3 铁铜锌同位素组成测定结果与国外实验室发表的数据比较

表 6 汇总了本实验室测定的数据和文献报道的 3 种玄武岩 Fe、Cu、Zn 同位素组成的测定值,它们在误差范围内都是相同的。

表 6 标准样品 Fe、Cu 和 Zn 同位素比值测定结果与文献发表数据的对比^①

Table 6 Comparison of Fe, Cu and Zn isotopic ratio in this study and reported values in literatures

标准样品	δ_{56}	$\pm 2\sigma$	δ_{57}	$\pm 2\sigma$	δ_{65}	$\pm 2\sigma$	$\delta_{66}^a_{IRMM}$	$\pm 2\sigma$	$\delta_{66}^b_{JMC}$	$\pm 2\sigma$	δ_{68}	$\pm 2\sigma$	参考文献
BCR - 2	0.070	0.018	0.122	0.047	0.16	0.04	-0.072	0.020			-0.121	0.035	本研究
	0.091	0.011	0.126	0.017									[28]
	0.054	0.077	0.159	0.212									[29]
	0.079	0.043											[30]
	0.091	0.025	0.133	0.031									[31]
				0.20	0.06	-0.11 ^c	0.08	0.22	0.08				[32]
						-0.08 ^c	0.02	0.25	0.02		-0.17	0.03	[33]
				0.19		-0.09		0.23					[34]
				0.18	0.09								[35]
BIR - 1	0.051	0.046	0.063	0.073									[28]
BIR - 1a	0.044	0.026	0.070	0.030	0.027	0.019	0.085	0.023			0.143	0.019	本研究
	0.053	0.015	0.087	0.023									[28]
GBW 07105	0.126	0.039	0.192	0.034	0.12	0.01	0.22	0.03			0.41	0.07	本研究
	0.154	0.022	0.232	0.028									[28]

① a—以 JMC Zn3 - 0749L 为标准; b—以 IRMM - 3702 为标准; c—由 $\delta_{66}^b_{JMC}$ 推算出的 $\delta_{66}^a_{IRMM}$ 。

随着近年对岩石、矿物、土壤等不同样品 Fe、Cu、Zn 同位素研究的不断深入,报道的玄武岩标准样品的 Fe、Cu、Zn 同位素数据也逐渐增多,但是由于研究范围和研究对象的不同,玄武岩标准样品 Fe 同位素数据相对较多。

本研究的 3 个玄武岩中,关于 Fe、Cu、Zn 同位素组成,报道 BCR - 2 的数据最多;BIR - 1 和 GBW 07105 都只有 Fe 同位素数据报道。BIR - 1a 是在 BIR - 1 售罄后推出的,二者是同一物质,只是分装先后不同,其同位素组成应该是相同的,从早先发表的 BIR - 1 的 Fe 同位素数据与 BIR - 1a 数据比较也证实了这一点。

Zn 同位素组成原先是以 JMC Zn (批号 3 - 0749L) 为标准,此标准已用尽,正在逐步被 IRMM - 3702 取代,文献[36]报道了 IRMM - 3702 相对于 JMC 的 $\delta^{66}Zn$ 值 $0.32\% \pm 0.16\% (2\sigma)$,本实验室测定了 IRMM - 3702 相对于 JMC 的 $\delta^{66}Zn$ 值 $0.33\% \pm 0.02\% (2\sigma)$,JMC 相对于 IRMM - 3702 的 $\delta^{66}Zn$ 值 $-0.33\% \pm 0.02\% (2\sigma)$,利用下式可将以 JMC 为

标准测定的 $\delta^{66}Zn_{JMC}$ 换算为以 IRMM 3702 为标准的 $\delta^{66}Zn_{IRMM 3702}$:

$$\delta^{66}Zn_{IRMM 3702} \approx -0.33 + \left[\frac{(\frac{66}{64}Zn/\frac{64}{66}Zn)_{\text{样品}}}{(\frac{66}{64}Zn/\frac{64}{66}Zn)_{JMC}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

4 结语

BCR - 2、BCR - 1a 和 GBW 07105 是比较容易得到的玄武岩标准样品,作为检验硅酸盐岩 Fe、Cu、Zn 同位素组成分析过程的标准样品比较适宜,尤其是中国的玄武岩标准样品 GBW 07105,更利于判断分析过程中出现的问题。

由于样品铁铜锌同位素分析是需要经过样品消解、化学分离、质谱测试等过程,其间使用多种试剂和器皿,以及分析者的各项操作,这些环节都有可能

成数据,与国际上报道的结果一致,证明了本实验室的铁铜锌同位素分析方法是可靠的,为已经和正在准备开展铁、铜、锌同位素研究的科研人员提供了相同的标准,可用于检验化学和质谱测试过程以及被分析物最终结果的讨论判断。

5 参考文献

- [1] Beard B L, Johnson C M. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55: 319 – 357.
- [2] Dauphas N, Rouxel O J. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2006, 25: 515 – 550.
- [3] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, Nealon K H, Cox L, Sun H. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe [J]. *Chemical Geology*, 2003, 195: 87 – 117.
- [4] Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L, Belshaw N S, Rickard D. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163: 139 – 149.
- [5] Young S, Ruiz J. Inorganic controls of copper isotope fractionation in supergene environment [J]. *Geophysical Research Abstracts*, 2003, 5: 02045.
- [6] Song L T, Liu C Q, Wang Z L, Zhu X K, Teng Y G, Liang L L, Tang S H, Li J. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: Information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 280: 170 – 179.
- [7] Williams H M, Peslier A H, McCammon C, Halliday A N, Levasseur S, Teutsch N, Burg J P. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235: 435 – 452.
- [8] Dauphas N, Craddock P R, Asimow P D, Bennett V C, Nutman A P, Ohnenstetter D. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from archaic to present [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288: 255 – 267.
- [9] Zhao X M, Zhang, H F, Zhu X K, Tang S H, Yan B. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of Eastern China [J]. *Chemical Geology*, 2012, 292 – 293: 127 – 139.
- [10] Larson P B, Maher K, Ramos F C. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 337 – 350.
- [11] 李志红,朱祥坤,唐索寒,李延河. 绿片岩 – 低角闪岩相变质条件下磁铁矿与黄铁矿间的 Fe 同位素分馏 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 291 – 297.
- [12] 朱祥坤,李志红,唐索寒,李延河. 早前寒武纪硫铁矿矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 429 – 434.
- [13] Wang Y, Zhu X K, Mao J W, Li Z H, Cheng Y B. Iron isotope fractionation during skarn-type mineralization: A case study of Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit in the Middle-Lower Yangtze valley [J]. *Ore Geology Review*, 2011, 43: 194 – 202.
- [14] Malinovsky D, Stenberg A, Rodushkin I, Andrén H, Ingri J, Öhlander B, Baxter D C. Performance of high resolution MC-ICP-MS for Fe isotope ratio measurements in sedimentary geological materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18: 687 – 695.
- [15] Needham A W, Porcelli D, Russell S S. An Fe isotope study of ordinary chondrites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 7399 – 7413.
- [16] Poitrasson F, Freyrier R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2005, 222: 132 – 147.
- [17] Poitrasson F, Halliday A N, Lee D C, Levasseur S, Teutsch N. Iron isotope differences between earth, moon, mars and vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 223: 253 – 266.
- [18] Zhu X K, Guo Y L, O'Nions R K, Young E D, Ash R D. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula [J]. *Nature*, 2001, 412: 311 – 313.
- [19] 孙剑,朱祥坤,唐索寒,陈岳龙. AGMP-1 阴离子交换树脂元素分离方法再研究 [J]. *现代地质*, 2010, 24(5): 867 – 869.
- [20] 闫斌,朱祥坤,陈岳龙. 样品量的大小对铜锌同位素测定值的影响 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4): 400 – 405.
- [21] 李津,朱祥坤,唐索寒. 酸度对多接收器等离子体质谱法 Cu, Zn 同位素测定的影响 [J]. *分析化学*, 2008, 36(9): 1196 – 1200.
- [22] 唐索寒,朱祥坤,蔡俊军,李世珍,何学贤,王进辉. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 5 – 8.
- [23] 朱祥坤,李志红,赵新苗,唐索寒,何学贤. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同

- 位素组成[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(4): 263 - 272.
- [24] 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. 高校地质学报, 2006, 12(3): 392 - 397.
- [25] 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 何学贤, 蔡俊军. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(4): 273 - 278.
- [26] Herzog G F, Moynier F, Albarede F, Berezhnoy A A. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 5884 - 5904.
- [27] Marechal C M, Telouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 251 - 273.
- [28] Craddock P R, Dauphas N. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2010, 35: 101 - 123.
- [29] Dauphas N, Janney P E, Mendybaev R A, Wadhwa M, Richter F M, Davis A M, van Zuilen M, Hines R, Foley C N. Chromatographic separation and multi-collection-ICP-MS analysis of iron: Investigating mass-dependent and independent isotope effects [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76: 5855 - 5863.
- [30] Weyer S, Anbar A D, Brey G P, Münker C, Mezger K, Woodland A B. Iron isotope fractionation during planetary differentiation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240: 251 - 264.
- [31] Dauphas N, Pourmand A, Teng F Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICP-MS: How precise and how accurate? [J]. *Chemical Geology*, 2009, 267: 175 - 184.
- [32] Bigalke M. Copper and zinc stable isotope ratios as tracers of biogeochemical processes, sources and transport of Cu and Zn in soils [R]. 2010.
- [33] Moynier F, Paniello R C, Gounelle M, Albar de F, Beck P, Podosek F, Zanda B. Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 297 - 307.
- [34] Bigalke M, Weyer S, Kobza J, Wilcke W. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 6801 - 6813.
- [35] Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 3119 - 3134.
- [36] Cloquet C, Carignan J, Lehmann M F, Vanhaecke F. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390: 451 - 463.