

V 和 Ba 同位素分析方法综述

黄方, 南晓云, 吴非

中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

摘要: 随着多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的应用, 金属稳定同位素的分析方法不断得到改善和突破, 这使得金属稳定同位素地球化学成为国际上新兴的地球科学方向。本文以 V 和 Ba 同位素为代表, 详述了这两个体系近年来分析方法的进展。重点介绍了中国科学技术大学金属稳定同位素实验室建立的高精度的 V 同位素分析方法 [$\delta^{51}V_{AA}$ 的长期外部测量精度好于 $\pm 0.1\%$ (2SD)], 以及将 SRM3104a 作为基准标样的 Ba 同位素分析方法 [$\delta^{137/134}Ba_{SRM3104a}$ 长期外部测量精度优于 $\pm 0.05\%$ (2SD)]。

关键词: V 同位素; Ba 同位素; MC-ICP-MS; 分析方法

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2016)03-0413-09 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.03.002

A Review for V and Ba Isotope Analytical Methods

HUANG Fang, NAN Xiao-yun, WU Fei

CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: With the wide application of MC-ICP-MS, analytical methods for metal stable isotopes have been tremendously improved. Therefore, the metal stable isotope geochemistry has become a new field of earth sciences. Taking V and Ba isotopes as examples, this paper has reviewed recent progresses of analytical techniques of metal stable isotopes, especially introduced the high precision analytical methods, for analyzing V isotope [with a long term external precision of $\delta^{51}V_{AA}$ better than $\pm 0.1\%$ (2SD)] and Ba isotope with SRM3104a as basic reference material (with a long term external precision of $\delta^{137/134}Ba_{SRM3104a}$ better than $\pm 0.05\%$ (2SD)), newly established by the Metal Stable Isotope Laboratory of the China University of Science and Technology.

Key words: V isotope; Ba isotope; MC-ICP-MS; analytical method

近 20 年来,随着高灵敏度多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的广泛应用,高精度的金属稳定同位素的分析方法得到了快速发展,使得金属稳定同位素地球化学成为研究地质过程的新工具(如 Anbar *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2000; Albarède and Beard, 2004; Dauphas *et al.*, 2009)。中国多个科研院所购置了 MC-ICP-MS,建立了 Fe、Cu、Mg、Zn 等分析方法(An *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014; He *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2016),并且在岩石地球化学、矿床、环境等领域的研究中得到很好的应用(如 Huang *et al.*, 2015a, 2015b; Zhang *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2015)。相比而言,无论是在国际上还是国内,V 和

Ba 同位素的发展较为滞后。虽然这两个体系均有良好的应用前景,但是由于质谱分析和化学流程存在一些挑战,直到最近几年来,国际上才有高质量的同位素数据发表。中国科学技术大学的金属稳定同位素实验室自 2013 年 9 月安装 MC-ICP-MS (Neptune plus)以来,经过艰苦努力,建成了 V 和 Ba 同位素分析方法,数据质量达到国际一流。本文总结了高精度 V 和 Ba 同位素分析方法的研究进展,重点综述质谱分析和化学流程的难点,希望能够引起国内的同行们更多的关注,能够运用新的地球化学示踪剂开展研究,促进金属稳定同位素地球化学在中国的发展。

收稿日期:2016-02-02 收到,2016-02-23 改回

基金项目:国家自然科学基金杰出青年基金项目(41325011)

第一作者简介:黄方(1978-),教授,博导,研究方向:实验岩石学、轴系不平衡和非传统稳定同位素地球化学. E-mail: fhuang@ustc.edu.cn.

1 V 同位素分析方法

1.1 V 的元素和同位素地球化学

要开展 V 的同位素地球化学研究,需要了解 V 元素的性质。V 在自然界中是一个多价态(+5、+4、+3 和+2 价)的过渡金属元素。玄武岩和橄榄岩中不同价态 V 的比例和系统的氧逸度密切相关(如 Papike *et al.*, 2005),而水溶液中 V 的存在形式和溶解度受到环境的 pH 和 Eh 的控制(如 Baes and Mesmer, 1976; Takeno, 2005; Zhou *et al.*, 2011)。因此,V 可以用来反演地质过程的氧化还原条件变化(Huang *et al.*, 2015c 及其中引用文献)。例如,地幔及幔源岩浆岩 V 的含量及其与其他非变价元素之间比值可以用来指示地幔的氧化还原条件的变化(如 Canil, 2002; Lee *et al.*, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009)。V 在富碳沉积岩中高度富集(高达 0.01)(Breitand Wanty, 1991),可以用来指示大洋的氧化还原状态(如 Morford and Emerson, 1999; Algeo and Maynard, 2004)。另外,V 也会富集在原油中,且其中的 V/(V+Ni)常被用来指示原油的等级(如 Curiale, 1991)。

V 有 2 个稳定同位素,分别是 ^{50}V (0.24%) 和 ^{51}V (99.76%)(Shore *et al.*, 2010)。随着高精度 V 同位素分析方法的建立,地球化学过程产生的 V 同位素分馏已经可以被观测到(Nielsen *et al.*, 2011, 2015; Prytulak *et al.*, 2011; 黄方和吴非, 2015; Wu *et al.*, 2016)。目前使用的 V 同位素标准 AA 标准溶液是由 Nielsen 等(2011)建立的,V 同位素组成可以表示为: $\delta^{51}\text{V}(\text{‰}) = [({}^{51}\text{V}/{}^{50}\text{V})_{\text{sample}}/({}^{51}\text{V}/{}^{50}\text{V})_{\text{AA}} - 1] \times 1000$ 。通过对地幔橄榄岩和幔源岩浆岩的 V 同位素测量,前人对全硅酸盐地球的 V 同位素组成进行了制约,显示地幔熔融可以产生 V 同位素分馏(Prytulak *et al.*, 2013)。Wu 等(2016)测量了火成岩标样的 V 同位素,发现火成岩的 V 同位素组成和样品的 SiO_2 含量存在正相关关系,这一结果显示高温岩浆过程可能存在 V 同位素分馏。硅酸盐地球相对于球粒陨石富集重的 V 同位素,大约偏重 0.8‰(Nielsen *et al.*, 2014)。近年来,在原油中观察到了近 1.5‰的 V 同位素分馏,表明 V 同位素可能可以制约 V 的生物地球化学循环,以及原油的形成和保存(Ventura *et al.*, 2015)。而第一性原理计算表明溶液中不同价态的 V 的种型之间存在显著的同位素分馏,且矿物吸附作用也会造成 V 同位素的分馏(Wu *et al.*, 2015)。这些工作显示了利用 V 同位素研究地质过程氧化还原条件变化的巨大潜力。

1.2 分析方法现状

早期研究者利用热电离质谱(TIMS)来测量 V 同位素,但分析精度较低(>1‰),无法分辨自然界的 V 同位素分馏(Balsiger *et al.*, 1969, 1976; Pelly *et al.*, 1970)。直到最近 MC-ICP-MS 的应用,高精度的 V 同位素分析方法才得以建立(Nielsen *et al.*, 2011; Prytulak *et al.*, 2011)。相对于其他同位素体系,V 同位素的分析难度很大,需要克服以下难题:

(1) ^{51}V 和 ^{50}V 的自然丰度差别很大, $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ 值高达 400,而正常情况下 MC-ICP-MS 配置的接收器的量程不超过 50 V。因此若在保证合适的 ^{51}V 的信号强度,进行 ^{50}V 的强度最高只能 0.1 V 左右,无法获得稳定的同位素数据;

(2) 由于 V 只有 2 个稳定同位素,因此无法使用双稀释剂方法来校正仪器分馏,而只能通过“样品-标样间插法”进行 V 同位素测量。此时要求将样品中的 V 和其他基质元素分离干净,同时保证提纯过程中 V 的回收率接近 100%,因此对化学流程的要求很高;

(3) 同质异位素(^{50}Ti 和 ^{50}Cr)的干扰会严重影响 ^{50}V 的测量。V 在自然样品中是微量元素,而 Ti 和 Cr 在自然样品中为主量或者次要元素,且 ^{50}V 仅占 V 总量的 0.25%,因此自然样品中 ^{50}Ti 和 ^{50}Cr 的含量往往比 ^{50}V 高几个数量级。需要建立合适的化学提纯方法尽可能的将 Cr 和 Ti 分离完全;

(4) 利用 MC-ICP-MS 进行 V 同位素测量时,多原子分子的干扰会对目标同位素产生干扰,影响最终测量的精度和准确度,需要想办法予以避免。

一般利用离子交换树脂对不同的元素进行分离。在稀酸环境下, V^{5+} 和 H_2O_2 强烈的络合,并吸附在阴离子树脂上,因此可以利用阴离子树脂将 V 与其他基质元素分离(Fukasawa and Yamane, 1977; Kiriya and Kuroda, 1983)。基于此,Nielsen 等(2011)和 Prytulak 等(2011)设计了一套化学流程,将样品溶解在 0.01 mol/L HCl 和 1%(V/V) H_2O_2 混合溶液介质之中,再用阴离子树脂提纯 V。由于样品中的 Fe 会分解溶液中 H_2O_2 而影响 V 的分离,因此他们首先通过阴离子树脂除去样品中的 Fe。再用 TRU 特效树脂除去 Ti,以保证样品能够完全溶解在 0.01 mol/L HCl 中。但是,一般的样品在除掉 Fe 和 Ti 之后还有大量基质元素,仍然很难溶解在 0.01 mol/L HCl 中。因此,在实际处理样品时,需要用浓酸结合多步稀释和蒸发的方式实现样品的完全溶解。为了完全分离 Cr 和 Ti,他们又利用少量阴离子树脂(100 μL)对样品分离 1~4 遍。5~7 遍

柱流程可以将 V 与 Cr、Ti 和其他基质元素完全分离,达到 MC-ICP-MS 的测试要求。

为了同时测量⁵¹V 和⁵⁰V, Nielsen 等(2011)和 Prytulak 等(2011)在测量⁵¹V 信号的法拉第杯上配置了 10⁹ Ω 的电阻,而⁵⁰V 在配置 10¹¹ Ω 的法拉第杯上测量。此时,⁵¹V 信号的强度可以降低 100 倍,可以在得到理想⁵⁰V 信号的同时,保证⁵¹V 的信号不会超过仪器测量量程。测量时还同时监测⁴⁹Ti、⁵²Cr 和⁵³Cr,用来扣除微量的⁵⁰Cr 和⁵⁰Ti 对⁵⁰V 的影响。他们通过膜去溶(DSN)干气溶胶进样,在低分辨率模式下进行同位素测量,以获得更高的离子传输效率,提高测量的灵敏度,并采用“样品-标样间插法”来校正仪器测量过程产生的同位素分馏,长期外部精度可达到±0.15‰(2SD)。

为了提高仪器测量时的灵敏度,以降低样品消耗量,实现对低 V 样品的同位素测量, Nielsen 等(2015)对 V 同位素测量方法进行了改进,在配置了 10¹⁰ Ω 电阻法拉第杯上测量⁵¹V,在配置了 10¹² Ω 电阻法拉第杯上测量⁵⁰V,灵敏度大大提高。他们采用仪器的中分辨模式去掉多原子分子产生的同质异位素干扰,在降低样品用量的情况下,对纯 V 标准溶液测量的长期外部精度为±0.15‰(2SD),和其之前方法的分析精度一致。

1.3 中国科学技术大学金属稳定同位素实验室的工作

为了进一步提高数据质量,降低样品消耗量,中国科学技术大学(以下简称中国科大)金属稳定同位素实验室在前人工作基础上,建立了一套新的

V 同位素分析方法(Wu *et al.*, 2016),提高了化学流程的分离效率和普适性,同时大大改善了 V 同位素的测量精度。

笔者联合使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂来实现自然样品中 V 的化学纯化(表 1)。为了尽可能去掉基质阳离子,先采用 Bio-Rad AG50W-X12 阳离子树脂进行第一步 V 的纯化。阳离子树脂纯化步骤的淋洗曲线见图 1。将溶解在 1 mL 1 mol/L HNO₃ 溶液中的样品载入 2 mL 阳离子树脂中,利用 1 mol/L HNO₃ +0.1 mol/L HF 淋洗,可将样品中的 Ti 和 Al 洗脱下来。之后用 1.2 mol/L HNO₃ 淋洗,可以将 V 洗脱并收集,此时大量基质元素仍残留在树脂上(如 Fe、Ca、大部分 Mn 和 Cr),因此可以有效地分离基质元素。阳离子树脂纯化步骤进行 2 次,以保证样品中的 Fe 和 Ti 被完全除去。此后,残留的主要基质元素仅剩 K、Na 和 Mg,样品很容易完全溶解在稀 HCl(小于 0.01 mol/L; pH 值为 2~3)当中,可以保证阴离子树脂步骤高效地完成。笔者采用类似于 Nielsen 等(2011)中的 Column 3 的阴离子树脂步骤,将残余的基质元素除去。

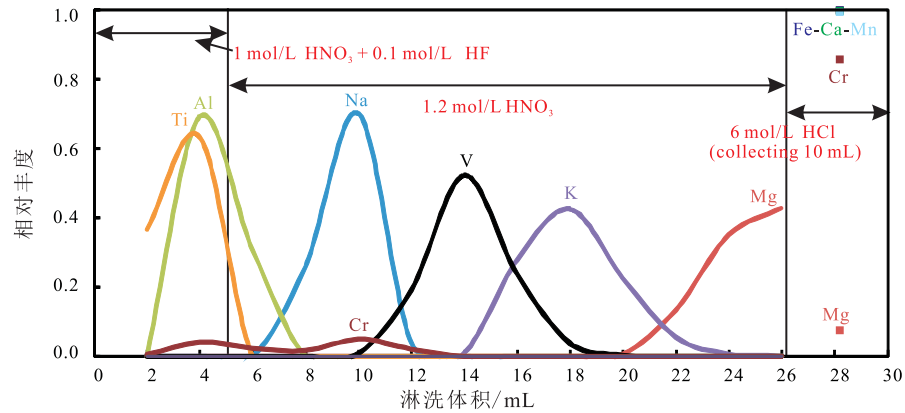
V 同位素的测量在中国科学技术大学的 Neptune Plus MC-ICP-MS 上进行,采用“样品-标样间插法”来校正仪器的分馏。为了提高 V 同位素测量时的灵敏度,降低多原子分子对 V 同位素测量的干扰,用 Aridus II 膜去溶系统干等离子体法进样,选择 Jet 样品锥和 X 截取锥进行 V 同位素分析。测量在中分辨率模式下进行。⁵¹V 在连接了 10¹⁰ Ω 电

表 1 V 的化学纯化流程

Table 1 V purification scheme

树脂	淋洗酸	体积/mL	注释
2 mL AG50W-X12(200~400 mesh)*	1 mol/L HNO ₃	3(×2)	平衡树脂
	Load sample in 1 mol/L HNO ₃	1	
	1 mol/L HNO ₃ +0.1 mol/L HNO ₃	4	洗脱 Ti, Al
	1.2 mol/L HNO ₃	1 ^a	收集洗脱液
	1.2 mol/L HNO ₃	19	收集 V
	1.2 mol/L HNO ₃	1 ^a	收集洗脱液
1.4 mL AG1-X8(200~400 mesh)	0.01 mol/L HCl +1% H ₂ O ₂ (V/V)	3(×2)	平衡树脂
	Load sample in 0.01 mol/L HCl +1% H ₂ O ₂ (V/V)	1	
	0.01 mol/L HCl +1% H ₂ O ₂ (V/V)	15	洗脱基质元素
	1 mol/L HCl	17	收集 V
	6 mol/L HCl	3	收集 V
0.1 mL AG1-X8(200~400 mesh)	0.01 mol/L HCl +1% H ₂ O ₂ (V/V)	0.5(×2)	平衡树脂
	Load sample in 0.01 mol/L HCl +1% H ₂ O ₂ (V/V)	1	
	0.01 mol/L HCl +1% H ₂ O ₂ (V/V)	2	洗脱基质元素
	1 mol/L HCl	1.7	收集 V
	6 mol/L HCl	0.3	收集 V

注: * 阳离子树脂纯化步骤进行两次; a 这部分洗脱液收集起来用来检测是否有 V 的丢失。



V 和基质元素的淋洗曲线由岩石学标样 BIR-1 溶液得到

图 1 在 AG50W-X12 树脂上建立的纯化流程

Fig.1 Elution curves for V and matrix elements of the solution of the reference material BIR-1 using AG50W-X12 resin column

阻的法拉第杯上测量,其他法拉第杯均连接 $10^{11} \Omega$ 。笔者对 BDH 纯 V 标准溶液进行了长期测量,相对于 AA 溶液的平均值为 $-1.23‰ \pm 0.08‰$ (2SD, $n = 197$),和 Nielsen 等 (2011) 的结果在误差范围内一致 ($-1.19‰ \pm 0.12‰$)。根据对纯溶液和合成标样的长期反复测量,可以确定实验室的 V 同位素分析方法的外部精度要好于 $\pm 0.1‰$ (2SD)。

在此基础上,笔者测量了 10 个火成岩和 2 个锰结核标样的 V 同位素(表 2)。在这些结果中,BIR-1、BHVO-2 和 GSP-2 的 $\delta^{51}V$ 测量值和 Prytulak 等 (2011) 报道的 V 同位素组成在误差范围内一致 (BIR-1 的值为 $-0.94‰ \pm 0.15‰$; BHVO-2 的值为 $-0.89‰ \pm 0.08‰$; GSP-2 的值为 $-0.63‰ \pm 0.10‰$),

表 2 岩石标样的 V 同位素组成

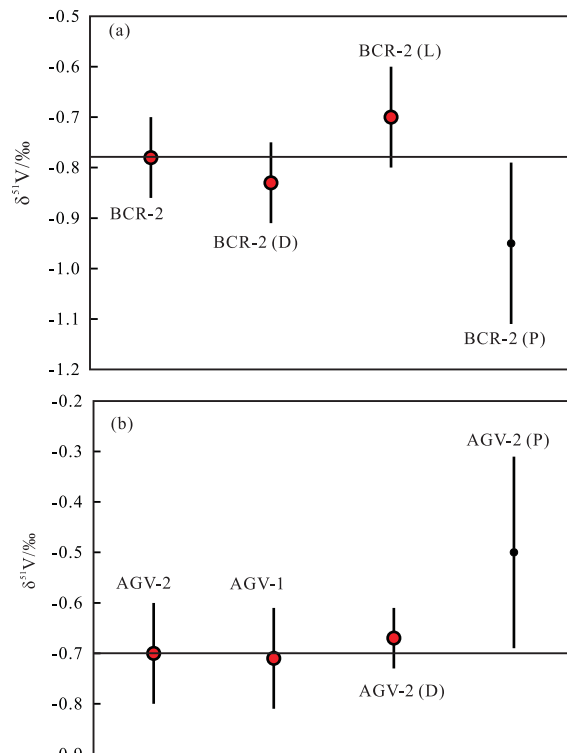
Table 2 V isotopic composition of rock standards

标样	描述	$\delta^{51}V/‰$	2SD	n	参考文献
BIR-1	玄武岩	-0.92	0.09	52	Wu 等 (2016)
		-0.94	0.15	52	Prytulak 等 (2011)
BHVO-2	玄武岩	-0.83	0.09	22	Wu 等 (2016)
		-0.89	0.08	9	Prytulak 等 (2011)
BCR-2	玄武岩	-0.78	0.08	36	Wu 等 (2016)
		-0.95	0.16	27	Prytulak 等 (2011)
JB-2	玄武岩	-0.87	0.06	20	Wu 等 (2016)
W-2	辉绿岩	-0.94	0.08	15	Wu 等 (2016)
AGV-1	安山岩	-0.71	0.10	6	Wu 等 (2016)
		-0.70	0.10	37	Wu 等 (2016)
AGV-2	安山岩	-0.50	0.19	4	Prytulak 等 (2011)
		-0.80	0.07	13	Wu 等 (2016)
GSP-2	花岗闪长岩	-0.62	0.07	26	Wu 等 (2016)
		-0.63	0.10	6	Prytulak 等 (2011)
QLO-1	石英安粗盐	-0.61	0.03	3	Wu 等 (2016)
NOD-P	锰结核	-1.65	0.06	10	Wu 等 (2016)
NOD-A	锰结核	-0.99	0.10	19	Wu 等 (2016)

注: 2SD= n 次测量结果的二次标准偏差。

而 BCR-2 和 AGV-2 的 $\delta^{51}V$ 测量值和 Prytulak 等 (2011) 的结果则存在一些偏差 (BCR-2 的值为 $-0.95‰ \pm 0.16‰$; AGV-2 的值为 $-0.50‰ \pm 0.19‰$)。

为查清造成差别的原因,首先确定 BCR-2 和 AGV-2 是否存在 V 同位素的不均一性。因此,对中国地质大学(北京)的刘盛邀和芝加哥大学的 Nicolas Dauphas 提供的 BCR-2 和 AGV-2 标样粉末



D 为 Dauphas 提供的标样粉末,L 为刘盛邀提供的标样粉末,P 为 Prytulak 等 (2011) 的测量结果

图 2 不同实验室提供的 BCR-2 (a) 和 AGV (b) 标样的 $\delta^{51}V$ 测量结果

Fig.2 $\delta^{51}V$ values of the reference materials BCR-2 (a) and AGV (b) measured by different labs

的 V 同位素进行了测量,测量结果(图 2)显示,来自不同实验室的 BCR-2 和 AGV-2 粉末的 V 同位素组成在误差范围内一致。另外,AGV-1 和 AGV-2 的 $\delta^{51}\text{V}$ 测量结果同样在误差范围内一致。因此,笔者测量所得的 BCR-2 和 AGV-2 的 $\delta^{51}\text{V}$ 和文献报道值的差别不能用样品的不均一性来表示。目前无法更好的解释这一差别的原因,未来随着测量数据的积累和改进,对于国际标样的 $\delta^{51}\text{V}$ 组成会有更好的理解。

1.4 V 同位素分析方法的展望

目前国内外仅有少数实验室可以进行自然样品的高精度 V 同位素测量,为了更好的发展 V 同位素地球化学,在分析方法上面还需要得到改进:

进一步提高测量的精确度和准确度。尽管目前 V 同位素的分析精度已达 $\pm 0.1\text{‰}$ (2SD),但由于高温下的同位素分馏比较有限,要更好的利用 V 同位素来研究高温过程,还需要进一步提高 V 同位素测量的精确度和准确度。例如,可以尝试在仪器测量时采用外标法,利用纯 Fe 标样来校正仪器分馏。

更多岩石标样的 V 同位素测量。由前文可知,目前不同实验室之间用来对比的岩石学标样数据还很有限,且部分岩石标样的测量结果存在较大出入。因此,需要更多的实验室参与进来,并积累更多的岩石标样数据。

不同类型样品的 V 同位素分析方法。例如,海水是一个重要的 V 储库(Huang *et al.*, 2015c),目前仍然没有合适的方法对其 V 同位素组成进行分析。另外对于 V 含量很低的样品的分析仍然存在化学处理困难、测量精度低等问题。因此,需要对分析流程进行进一步改进,以实现对海水和其他低 V 样品的 V 同位素测量。

2 Ba 同位素分析方法

2.1 Ba 元素和同位素地球化学

Ba 是非常活泼的碱土金属元素。Ba 在球粒陨石中的平均含量约为 $2.41 \mu\text{g/g}$,在硅酸盐地球中的含量约为 $6.60 \mu\text{g/g}$ (McDonough and Sun, 1995)。由于 Ba 在地幔部分熔融过程是不相容元素,因此地幔 Ba 含量远低于上地壳(约 $628 \mu\text{g/g}$, Sun and McDonough, 1989)和沉积物(约 $768 \mu\text{g/g}$, Plank and Langmuir, 1998)。Ba 是流体活动性元素,在板块俯冲过程大量的 Ba 会随着流体释放,添加到地幔楔(Kogiso *et al.*, 1997)。因此,Ba 含量可以用来示踪岛弧岩浆中与俯冲有关的流体活动(Hawkesworth and Norry, 1983)和俯冲物质再循环

(如 Murphy *et al.*, 2002; Kuritani *et al.*, 2011)。

Ba 有 7 个稳定同位素: ^{130}Ba (0.1058%)、 ^{132}Ba (0.1042%)、 ^{134}Ba (2.417%)、 ^{135}Ba (6.592%)、 ^{136}Ba (7.853%)、 ^{137}Ba (11.232%)和 ^{138}Ba (71.699%)。目前国际上还没有通用的 Ba 同位素组成的表达方式,使用较多的为 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 或 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ ($\delta^{X/134}\text{Ba} = [({}^{X/134}\text{Ba})_{\text{样品}} / ({}^{X/134}\text{Ba})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$, X 为 137 或 138)。根据稳定同位素分馏理论,地表低温环境中同位素的平衡分馏尺度要大于地幔高温环境中的分馏。前人研究表明,其他碱土金属如 Mg、Ca、Sr 的稳定同位素组成在低温地质过程中可以发生较大的变化,例如,风化过程中的矿物溶解、沉淀和吸附作用等都会产生同位素分馏(如: Halicz *et al.*, 2008; 朱祥坤等, 2013; Fantle and Tipper, 2014)。作为同族的 Ba,其同位素在低温环境地质过程中也可能发生显著的分馏。

目前已有实验研究发现低温沉淀过程高达 0.3‰ ($\delta^{137/134}\text{Ba}$) 的 Ba 同位素分馏(von Allmen *et al.*, 2010; Böttcher *et al.*, 2012)。Horner 等(2015)对海水的研究发现浅层海水的 Ba 同位素组成比较重($\delta^{137/134}\text{Ba}$ 约为 0.45‰),随深度增加,Ba 同位素组成变轻($\delta^{137/134}\text{Ba}$ 约为 0.22‰),这可能是浅层海水中生物吸附或者 BaSO_4 沉淀造成的。Cao 等(2016)也发现,不同海域的海水样品都呈现随深度增加 Ba 同位素组成变轻的趋势;Pretet 等(2015)测定出珊瑚与海水间存在较大的 Ba 同位素分馏($\Delta^{137/134}\text{Ba}_{\text{珊瑚-海水}} \approx -0.26\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$)。另外,考虑到壳幔之间 Ba 含量的差异,当高 Ba 含量的地表物质俯冲进入地幔时,会改变地幔的 Ba 同位素组成,因此,Ba 同位素将有望成为示踪地表物质俯冲再循环和壳幔相互作用的新工具。以上研究都预示着 Ba 同位素应用于低温和高温地球化学过程的良好前景。但是,这些都建立在高精度的 Ba 同位素数据基础之上。

2.2 Ba 同位素分析方法现状

相对于 Li、Mg、Fe 等非传统稳定同位素,Ba 同位素的分析方法发展相对滞后。自 Nier(1938)确定了 Ba 的同位素组成后,Ba 同位素开始被用于陨石和自然裂变反应堆的研究(Eugster *et al.*, 1969; McCulloch and Wasserburg, 1978; Hidaka *et al.*, 1993, 2003; Ranen and Jacobsen, 2006; Andreasen and Sharma, 2007; Hidaka and Gauthier-Lafaye, 2008),但目前为止对于地球样品的 Ba 同位素研究还非常有限(Horner *et al.*, 2015; Nan *et al.*, 2015; Pretet *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2016; Bullen and Chad-

wick, 2016), 对于地球各个储库的 Ba 同位素组成几乎一无所知。在早期的研究中, Ba 同位素组成主要是由 TIMS 测定的, 由于技术和方法的限制, 当时的精度并不高。在 Eugster 等(1969)的研究中第一次使用了双稀释剂法, 测量精度达到了 1‰。直到 MC-ICP-MS 的发展和应用, Ba 同位素的分析方法和分析精度得到了迅速提升。von Allmen 等(2010)首次应用 MC-ICP-MS 结合双稀释剂校正的方法, 将 Ba 同位素的测量精度提高到 $\pm 0.15\text{‰}$ ($\delta^{137/134}\text{Ba}$, 2SD)。此后, Miyazaki 等(2014)对仪器测量过程中的同质异位素干扰进行了更有效的扣除, 将 Ba 同位素的分析精度进一步提高至 0.03‰ ($\delta^{137/134}\text{Ba}$, 2SD)。最近几年多个实验室建立了 Ba 同位素测量方法。但是, 目前仍然存在 2 个主要问题: ①由于缺乏统一的国际标样, 实验室之间样品数据无法进行对比。von Allmen 等(2010)和 Miyazaki 等(2014)采用的是来自 Fluka Aldrich 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, Cao 等(2016)采用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。这些标样没有共享, 因此尚不能对比各实验室之间 Ba 同位素数据; ②同质异位素 ^{134}Xe 和 ^{136}Xe 的干扰。MC-ICP-MS 同位素测量使用的 Ar 不纯, 杂质 Xe 对 Ba 同位素的影响不可避免, 需要精确校正。

2.3 中国科大金属稳定同位素实验室的工作

前人工作的一个重要问题是, 各个实验室并没有找到一个合适的国际基准标样, 因此无法对不同实验室的数据进行对比, 而且缺乏对硅酸盐样品的化学提纯流程。因此, 笔者建立了新的 Ba 同位素分析方法(Nan *et al.*, 2015)。与前人工作相比, 笔者和 Horner 等(2015)分别独立提出了 NIST SRM3104a 作为间插标样, 并且首次报道了多个岩石标样的 Ba 同位素组成。

采用阳离子交换树脂 Bio-Rad AG50W-X12 交换方法来提纯 Ba (图 3)。将 1 mL 溶解在 3 mol/L HCl 的样品载入装有 2 mL 树脂的柱子中, 利用 28 mL 3 mol/L HCl 淋洗出基质元素(如 Na、K、Ca、Mg、Al、Fe 和 Sr 等), 之后用 7 mL 4 mol/L HNO_3 接取 Ba 元素。淋滤曲线见图 4。由于 Ba 是微量元素, 为保证基质元素(尤其是主量元素)能够完全除干净, 需进行纯化 2 次。第二柱与第一柱化学流程类似(图 3), 采用 0.5 mL 的 AG50W-X12 树脂柱, 用 9 mL 3 mol/L HCl 淋洗出基质元素, 之后用 4 mL 4 mol/L HNO_3 接取 Ba 元素。接取的 Ba 蒸干后稀释到 2% (m/m) HNO_3 中溶解待测同位素组成。

Ba 同位素的测量在中国科学技术大学的

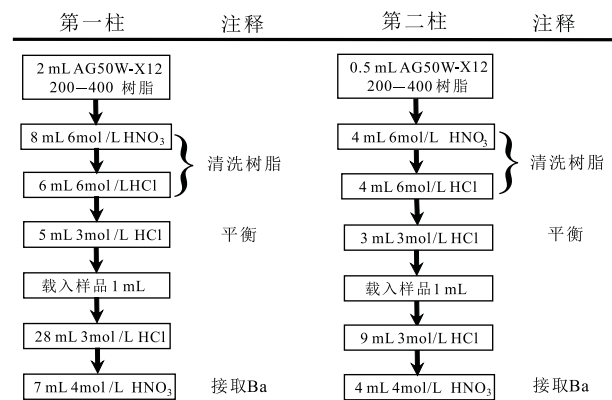


图 3 两柱分离提纯 Ba 的化学流程

Fig.3 Two-column chemical procedure for separating and purifying Ba from matrices

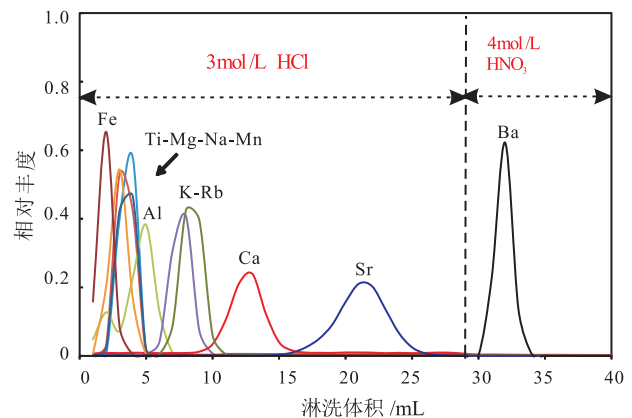


图 4 阳离子树脂分离提纯 Ba 的第一柱淋滤曲线

Fig.4 Elution curve of Ba purification procedure using AG50W-X12 in column one

Neptune Plus MC-ICP-MS 上进行。与多数实验室利用双稀释剂的方法不同(von Allmen *et al.*, 2010; Miyazaki *et al.*, 2014; Horner *et al.*, 2015; Pretet *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2016; Bullen and Chadwick, 2016), 该方法通过“样品-标样间插法”来校正仪器测量过程中产生的同位素分馏, 间插标样为 SRM3104a(Nan *et al.*, 2015)。为了提高 Ba 同位素测量时的灵敏度, 以及降低多原子分子对 Ba 同位素测量的干扰, 本实验室采用 Aridus II 膜去溶系统进样, 选择 Sampler 样品锥和 X 截取锥进行分析。氙气罐中的 Xe 对 Ba 同质异位素的干扰(如 ^{134}Xe 、 ^{136}Xe 对 ^{134}Ba 和 ^{136}Ba 的干扰)将严重影响 Ba 同位素的测量。因此, 在每个序列开始时, 先分析 2 min 2% (m/m) HNO_3 作为背景值, 并在随后的测量过程中将之扣除。同时, 进一步利用 ^{131}Xe 扣除 ^{134}Xe 、 ^{136}Xe 对 ^{134}Ba 和 ^{136}Ba 的干扰。添加了基质元素的合成标样测量结果为 $\delta^{137/134}\text{Ba}_{\text{SRM3104a}} = -0.005\text{‰} \pm$

0.047‰(2SD, $n = 36$), 其理想值应该为 0, 表明化学流程和仪器测量过程中不会产生人为的 Ba 同位素分馏。同时, 对国际 BaCO₃ 标样 IAEA-CO-9 ($\delta^{137/134}\text{Ba}_{\text{SRM3104a}} = 0.017\text{‰} \pm 0.049\text{‰}$, $n = 13$) 的监测确定了实验室 Ba 同位素测量的长期外部精度好于 $\pm 0.05\text{‰}$ (2SD)。检验回收率, 以及大量的条件实验, 包括基质元素的添加实验, 酸度、浓度匹配实验等, 来充分保证我们测量结果的可靠性。

利用该方法, 笔者对 USGS 和 GSJ 的 8 个岩石学标样进行 Ba 同位素分析, 结果见表 3。对比国际上同样使用 SRM3104a 作为间插标样的实验室(表 3), 笔者测得的 BHVO-2 的 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 与 Bullen 和 Chadwick(2016) 利用 TIMS 测得的结果完全一致。

表 3 以 SRM3104a 作为间插标样的标准样品的 Ba 同位素组成

Table 3 Ba isotopic composition of standard materials using SRM3104a as bracketing standard

标样	描述	$\delta^{137/134}\text{Ba}/\text{‰}$	2SD	n	参考文献
JCp-1	珊瑚	0.218 *	0.030	7	Horner 等(2015)
IAEA-CO-9	碳酸 Ba	0.017	0.049	13	Nan 等(2015)
JB-2	玄武岩	0.085	0.035	19	Nan 等(2015)
JA-2	安山岩	0.038	0.048	17	Nan 等(2015)
BCR-2	玄武岩	0.050	0.039	13	Nan 等(2015)
AGV-1	安山岩	0.047	0.040	11	Nan 等(2015)
W-2	辉绿岩	0.035	0.022	11	Nan 等(2015)
GSP-2	花岗闪长岩	0.013	0.046	15	Nan 等(2015)
RGM-1	流纹岩	0.142	0.030	15	Nan 等(2015)
BHVO-2	玄武岩	0.047	0.028	22	Nan 等(2015)
BHVO-2	玄武岩	0.045 *	0.04	6	Bullen 等(2016)

注: * $\delta^{138/134}\text{Ba} \approx 1.33 \times \delta^{137/134}\text{Ba}$ 转换而来(Horner *et al.*, 2015)。

2.4 Ba 同位素分析方法展望

随着 MC-ICP-MS 分析技术的发展, 目前国际上已经有多个实验室可以进行高精度的 Ba 同位素测量。目前的研究已经显示 Ba 同位素在高温和低温地质过程中会产生较大的分馏, 表明 Ba 同位素地球化学的应用前景将日趋广泛。但是, Ba 同位素分析方法仍需要完善。

统一国际间插标样。统一的国际间插标样有助于各个实验室之间进行数据的比较, 判定测量结果的准确性。Horner 等(2015) 和 Nan 等(2015) 提出的 SRM3104a 是美国国家标准与技术研究院生产的 Ba 元素标准物质易获得, 而且和火成岩的同位素组成很接近, 因此推荐作为 Ba 同位素的国际基准标样。

测量更多的标准样品。目前 Ba 同位素岩石标

样测量数据还很有限, 尤其是通过不同的间插标样所得, 不利于各个实验室之间的比较。大量标准样品数据的积累仍是重要的工作。

低 Ba 含量样品的测量。目前地幔橄榄岩和隕石等低 Ba 含量样品的 Ba 同位素报道几乎没有, 这类样品的化学处理和同位素测量相当困难。因此, 未来仍需进一步改进分析方法, 以实现低 Ba 样品的 Ba 同位素测量。

3 结论

目前中国科大的金属稳定同位素实验室已经建立高精度的 V 和 Ba 同位素分析方法。通过优化化学纯化流程和质谱分析技术, 建立了更简单普适的 V 同位素分析方法。笔者推荐 SRM3104a 作为 Ba 同位素分析的国际基准标样, 并测量了一系列的岩石标准样品的 Ba 同位素数据。为了更好的发展 V 和 Ba 同位素地球化学, 分析方法仍有需要改进的地方, 包括大量岩石标样的数据积累、提升测量精度, 以及测量低 V 和 Ba 含量样品等等。

致谢: 感谢刘勇胜教授和审稿人对本文的建议。

参考文献 (References):

Albarède F, Beard B. 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 113-152

Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3-4): 289-318

An Y J, Wu F, Xiang Y X, Nan X Y, Yu X, Yang J H, Yu H M, Xie L W, Huang F. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 390: 9-21

Anbar A D, Roe J E, Barling J, Neelson K H. 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science*, 288(5463): 126-128

Andreasen R, Sharma M. 2007. Mixing and homogenization in the early solar system: Clues from Sr, Ba, Nd, and Sm isotopes in meteorites. *The Astrophysical Journal*, 665(1): 874-883

Baes CF, Mesmer RE. 1976. *The hydrolysis of cations*. New York: Wiley

Balsiger H, Geiss J, Lipschutz ME. 1969. Vanadium isotopic composition in meteoritic and terrestrial matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 6(2): 117-122

Balsiger H, Mendia MD, Pelly IZ, Lipschutz ME. 1976. Vanadium isotopic composition and contents in gas-rich meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 28(3): 379-384

Böttcher M E, Geprägs P, Neubert N, Von Allmen K, Pretet C, Samankassou E, Nägler T F. 2012. Barium isotope fractionation during experimental formation of the double carbonate BaMn[CO₃]₂ at ambient temperature. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48(3): 457-463

Breit G N, Wanty R B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous

- rocks—a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, 91(2): 83–97
- Bullen T, Chadwick O. 2016. Ca, Sr and Ba stable isotopes reveal the fate of soil nutrients along a tropical climosequence in Hawaii. *Chemical Geology*, 422: 25–45
- Canil D. 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments; Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1–2): 75–90
- Cao Z M, Siebert C, Hathorne E C, Dai M H, Frank M. 2016. Constraining the oceanic barium cycle with stable barium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 434: 1–9
- Chen S, Liu Y C, Hu J Y, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2016. Zinc Isotopic Compositions of NIST SRM 683 and Whole-Rock Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, doi: 10.1111/j.1751-908X.2015.00377.x
- Curiale JA. 1991. The petroleum geochemistry of Canadian Beaufort Tertiary “non-marine” oils. *Chemical Geology*, 93(1–2): 21–45
- Dauphas N, Craddock PR, Asimow PD, Bennett VC, Nutman AP, Ohnenstetter D. 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1–2): 255–267
- Eugster O, Tera F, Wasserburg G J. 1969. Isotopic analyses of barium in meteorites and in terrestrial samples. *Journal of Geophysical Research*, 74(15): 3897–3908
- Fantle MS, Tipper ET. 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews*, 129: 148–177
- Fukasawa T, Yamane T. 1977. Determination of trace vanadium in natural waters by a combined ion exchange—Catalytic photometric method. *Analytica Chimica Acta*, 88(1): 147–153
- Halicz L, Segal I, Fruchter N, Stein M, Lazar B. 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments?. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1–2): 406–411
- Hawkesworth CJ, Norry M J. 1983. Continental basalts and mantle xenoliths. Cambridge: Shiva Pub
- He Y S, Ke S, Teng F Z, Wang T T, Wu H J, Lu Y H, Li S G. 2015. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(3): 341–356
- Hidaka H, Holliger P, Masuda A. 1993. Evidence of fissionogenic Cs estimated from Ba isotopic deviations in an Oklo natural reactor zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(2–3): 391–396
- Hidaka H, Ohta Y, Yoneda S. 2003. Nucleosynthetic components of the early solar system inferred from Ba isotopic compositions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(3–4): 455–466
- Hidaka H, Gauthier-Lafaye F. 2008. Ba isotopic signature for early differentiation between Cs and Ba in natural fission reactors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16): 4123–4135
- Horner T J, Kinsley C W, Nielsen S G. 2015. Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 511–522
- Huang J H, Huang F, Evans L, Glasauer S. 2015a. Vanadium: Global (bio) geochemistry. *Chemical Geology*, 417: 68–89
- Huang J, Ke S, Gao Y J, Xiao Y L, Li S G. 2015b. Magnesium isotopic compositions of altered oceanic basalts and gabbros from IODP site 1256 at the East Pacific Rise. *Lithos*, 231: 53–61
- Huang J, Li S G, Xiao Y L, Ke S, Li W Y, Tian Y. 2015c. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 298–317
- Kiriyama T, Kuroda R. 1983. Anion-exchange separation and spectrophotometric determination of vanadium in silicate rocks. *Talanta*, 30(4): 261–264
- Kogiso T, Tatsumi Y, Nakano S. 1997. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1): 193–205
- Kuritani T, Ohtani E, Kimura J I. 2011. Intensive hydration of the mantle transition zone beneath China caused by ancient slab stagnation. *Nature Geoscience*, 4(10): 713–716
- Lee C A, Leeman W P, Canil D, Li Z X A. 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. *Journal of Petrology*, 46(11): 2313–2336
- Liu S A, Li D D, Li S G, Teng F Z, Ke S, He Y S, Lu Y H. 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(1): 122–133
- Mallmann G, O'Neill H S C. 2009. The Crystal/Melt Partitioning of V during Mantle Melting as a Function of Oxygen Fugacity Compared with some other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50(9): 1765–1794
- McCulloch M T, Wasserburg G J. 1978. Barium and neodymium isotopic anomalies in the Allende meteorite. *The Astrophysical Journal*, 220: L15–L19
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Miyazaki T, Kimura J I, Chang Q. 2014. Analysis of stable isotope ratios of Ba by double-spike standard-sample bracketing using multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3): 483–490
- Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11–12): 1735–1750
- Murphy D T, Collerson K D, Kamber B S. 2002. Lamproites from Gausberg, Antarctica: Possible transition zone melts of Archean subducted sediments. *Journal of Petrology*, 43(6): 981–1001
- Nan X, Wu F, Zhang Z, Hou Z, Huang F, Yu H. 2015. High-precision barium isotope measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(11): 2307–2315
- Nielsen S G, Owens J D, Horner T J. 2015. Analysis of high-precision vanadium isotope ratios by medium resolution MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(2): 531–536
- 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
- Nielsen S G, Prytulak J, Wood B J, Halliday A N. 2014. Vanadium isotopic difference between the silicate Earth and meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 389: 167-175
- Nier A O. 1938. The isotopic constitution of strontium, barium, bismuth, thallium and mercury. *Physical Review*, 54(4): 275-278
- Papike J J, Karner J M, Shearer C K. 2005. Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts. *American Mineralogist*, 90(2-3): 277-290
- Pelly I Z, Lipschutz M E, Balsiger H. 1970. Vanadium isotopic composition and contents in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(9): 1033-1036
- Plank T, Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145(3-4): 325-394
- Pretet C, van Zuilen K, Nägler T F, Reynaud S, Böttcher M E, Samankassou E. 2015. Constraints on barium isotope fractionation during aragonite precipitation by corals. *The Depositional Record*, 1(2): 118-129
- 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
- Prytulak J, Nielsen S G, Ionov D A, Halliday A N, Harvey J, Kelley K A, Niu Y L, Peate D W, Shimizu K, Sims K W W. 2013. The stable vanadium isotope composition of the mantle and mafic lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 365: 177-189
- Ranen M C, Jacobsen S B. 2006. Barium isotopes in chondritic meteorites: Implications for planetary reservoir models. *Science*, 314(5800): 809-812
- Shore A, Fritsch A, Heim M, Schuh A, Thoennessen M. 2010. Discovery of the vanadium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 96(4): 351-357
- Sun S S, McDonough W. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders AD, Norry M J, eds. *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313-345
- Takeno N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Geological Survey of Japan Open File Report, 102
- Ventura G T, Gall L, Siebert C, Prytulak J, Szatmari P, Hürlimann M, Halliday A N. 2015. The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Applied Geochemistry*, 59: 104-117
- von Allmen K, Böttcher M E, Samankassou E, Nägler T F. 2010. Barium isotope fractionation in the global barium cycle: First evidence from barium minerals and precipitation experiments. *Chemical Geology*, 277(1-2): 70-77
- Wu F, Qin T, Li X F, Liu Y, Huang J H, Wu Z Q, Huang F. 2015. First-principles investigation of vanadium isotope fractionation in solution and during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters*, 426: 216-224
- Wu F, Qi Y H, Yu H M, Tian S Y, Hou Z H, Huang F. 2016. Vanadium isotope measurement by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 421: 17-25
- Zhang F F, Zhu X K, Yan B, Kendall B, Peng X, Li J, Algeo T J, Romaniello S. 2015. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 429: 11-19
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Zhu B, Cao H H. 2015. Effects of melt percolation on iron isotopic variation in peridotites from Yangyuan, North China Craton. *Chemical Geology*, 401: 96-110
- Zhou X J, Wei C, Li M T, Qiu S, Li X B. 2011. Thermodynamics of vanadium-sulfur-water systems at 298 K. *Hydrometallurgy*, 106(1-2): 104-112
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Reynolds B C. 2000. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water. *Science*, 287(5460): 2000-2002
- 黄方, 吴非. 2015. 钒同位素地球化学综述. *地学前缘*, 22(5): 94-101
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651-688

(本文责任编辑:刘莹)