

地质样品中铬的化学分离及双稀释剂法 铬同位素测定

马健雄¹⁾, 李 津¹⁾, 陈岳龙²⁾, 朱祥坤^{1)*}

1) 中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室,
自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037;

2) 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083

摘 要: 本研究建立了适用于玄武岩、纯橄岩和页岩样品的阳离子树脂铬元素化学分离方法, 并采用双稀释剂校正化学分离和质谱仪测量过程中的质量分馏。在化学分离过程中铬有 3 个淋洗峰, 反映了盐酸体系中铬至少具有 3 种络合物。页岩样品中 Al、Ti 含量较高, 在淋洗过程中会有过载现象。采用了 SRM 979 对 ^{50}Cr - ^{54}Cr 双稀释剂进行了标定, 双稀释剂的铬同位素组成为 $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=41.66$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=22.28$ 。铬元素标准 NIST 3112a 相对于 SRM 979 的 $\delta^{53}\text{Cr} = -0.063 \pm 0.05\%$ (2SD, $N=22$)。玄武岩、纯橄岩等标准物质的结果与已发表数据在误差范围内一致, 精度达到国际同类实验室平均水平。

关键词: 铬同位素; 化学分离; 双稀释剂; 多接收器等离子体质谱

中图分类号: P597.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2020.071404

Chromium Separation and Chromium Isotope Determination of Geological Materials Using Double Spike MC-ICP-MS

MA Jian-xiong¹⁾, LI Jin¹⁾, CHEN Yue-long²⁾, ZHU Xiang-kun^{1)*}

1) MNR Key Laboratory of Isotope Geology, MNR Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics, Institute of Geology,
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

2) School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083

Abstract: A method for high-precision isotope measurement of Cr isotope compositions using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) was developed. The chromium has 3 elution peaks in the purification process, implying that there exist at least 3 kinds of complex in HCl solution. The Al and Ti have a risk of overloading but no effect on the precision of Cr isotope composition in shale samples. The composition of ^{50}Cr - ^{54}Cr double spike is determined by NIST SRM 979, $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=41.66$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=22.28$. The $\delta^{53}\text{Cr}$ of NIST 3112a is $-0.063 \pm 0.05\%$ (2SD, $N=22$). The Cr isotope composition of basalt, dunite and peridotite geological reference is in agreement with the published data.

Key words: chromium isotope; separation chemistry; double-spike; MC-ICP-MS

铬有四个同位素, ^{50}Cr 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 和 ^{54}Cr , 丰度分别为 4.35%、83.79%、9.50% 和 2.36% (Böhlke et al., 2005)。铬同位素在地表的氧化风化过程中产生明显的同位素分馏, 可以指示大气氧化还原状态的变化

(Frei et al., 2009; Planavsky et al., 2014; Cole et al., 2016)。灭绝核素 ^{53}Mn 衰变成 ^{53}Cr , 半衰期为 3.7 Ma, ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系可以进行短周期的精确定年, 对太阳系早期形成过程进行制约 (Honda and Imamura,

本文由国家自然科学基金项目(编号: 41873027; 41430104)、中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20190002)、自然资源部深地动力学重点实验室自主研究课题(编号: J1901-20-1)和国家重点研发计划项目(编号: 2019YFA0708404)联合资助。

收稿日期: 2020-05-15; 改回日期: 2020-07-07; 网络首发日期: 2020-07-16。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 马健雄, 男, 1987 年生。硕士, 助理研究员。主要从事金属稳定同位素地球化学研究工作。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。E-mail: majx@cags.ac.cn。

*通讯作者: 朱祥坤, 男, 1961 年生。博士, 研究员。主要从事同位素地球化学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

1971; Rotaru et al., 1992)。陨石中存在的 ^{54}Cr 异常可以为示踪天体物质来源提供直接的证据(Qin et al., 2010; 秦礼萍, 2015)。铬在自然界中常见的价态有 Cr(III)和 Cr(VI), Cr(III)主要赋存在岩石中, 毒性较小; Cr(VI)主要赋存在水体中, 具有强致癌性, 是铬污染检测和治理的主要研究对象(Ellis et al., 2002, 2004; Unceta et al., 2010)。铬同位素在 Cr(VI)的还原过程中会发生明显的分馏, 可以用于检测铬污染治理程度(Johnson and Bullen, 2004)。

铬同位素测定最早采用热电离质谱仪(TIMMS)(Ball and Bassett, 2000; Johnson and Bullen, 2004)。随着高分辨电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)的出现, 又发展出 MC-ICP-MS 测定铬同位素的方法(Schoenberg et al., 2008; Halicz et al., 2008)。TIMS 法采用双稀释剂校正分析过程中的质量分馏, MC-ICP-MS 法采用双稀释剂法或标准样品交叉法校正质量分馏(Halicz et al., 2008; Bonnand et al., 2011; Schoenberg et al., 2016)。铬与基质元素的分离主要采用阴离子树脂或阳离子树脂交换法。阴离子树脂法需要将 Cr(III)转化成 Cr(VI), 采用 AG1-X8 树脂进行分离(Götz and Heumann, 1988; Schoenberg et al., 2008); 阳离子树脂法要求铬保持 Cr(III), 通常采用 AG50W-X8 树脂分离(Birck and ALLèGRE, 1984; Trinquier et al., 2008)。酸性条件下 Cr(III)可以稳定存在于溶液中, 因此阳离子树脂法不需要额外添加氧化剂将 Cr(III)转化成 Cr(VI), 实验流程相对简单。不同岩性的地质样品中铬含量差距较大, 在化学分离的过程中可能会存在潜在的问题。前人采用多元素混合溶液和玄武岩标准物质溶液为样品进行阳离子树脂(AG50W-X8)淋洗实验, 绘制淋洗曲线(Bonnand et al., 2011; Liu et al., 2019)。已有的研究所采用的样品基质含量较少, 代表了高铬样品的淋洗曲线。在低铬含量样品的铬分离实验中, 大量基质元素加载到树脂中可能会产生不同情况的淋洗曲线, 影响铬元素的分离。本文对不同岩性地质样品在 AG50W-X8 树脂的淋洗特性和铬同位素双稀释剂测定方法进行了研究, 发现 Ti、Al 等元素的淋洗行为会由于元素含量的升高而发生变化, 但不会对铬同位素测定结果产生影响, 初步建立了玄武岩、纯橄岩和页岩铬的化学分离和铬同位素 MC-ICP-MS 测定方法。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

试剂: 优级纯 HF、 HNO_3 和 HCl 均经过 Savillex DST-1000 亚沸蒸馏器纯化, 超纯水由 ELGA 公司 Option-S 纯化装置制备, 电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

树脂: Bio-Rad AG50W-X8(200~400 mesh)型阳离子交换树脂。

元素标准溶液: 北京钢铁研究总院 Al、Ca、Fe、Mg、Co、Mn、Ni、V、Zn 元素标准溶液, 浓度 $1000 \mu\text{g/mL}$ 。英国 Alfa 公司 Cr 单元素标准溶液, 浓度为 $10000 \mu\text{g/mL}$ 。

岩石标准样品: 美国地质调查局: 页岩 Sco-1、纯橄岩 DTS-2b、玄武岩 BHVO-2、BIR-1a。日本地质调查局: 橄榄岩 JP-1。实验室黑色页岩标准 CAGS-BS。

树脂柱: 两种树脂柱, 一种由美国 Savillex 公司生产, 聚四氟乙烯(PFA)材质, 内径 0.64 cm , 长 30 cm , 另一种由 Bio-rad 公司生产, 聚乙烯(PP)材质, 平均内径约为 0.8 cm , 长 12 cm 。

仪器: 铬同位素分析采用 Nu Plasma HR 多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS, 英国 Nu Instruments 公司)。元素含量分析采用 PE8300 等离子体光谱(ICP-AES, 美国 PE 公司)。

1.2 双稀释剂的制备与标定

近些年来, 双稀释剂法在金属稳定同位素测定研究中得到了广泛应用(李津等, 2011; 刘芳等, 2016; 张洪铭, 2017; 唐索寒等, 2018; 朱建明等, 2018), 该方法不要求化学分离回收率达到 100% , 可以校正化学分离和仪器分析过程中产生的同位素质量分馏。双稀释剂法适用于至少有 4 个同位素的元素体系, 铬同位素分析通常选择用 ^{50}Cr 和 ^{54}Cr 合成双稀释剂。根据 Double Spike Tool Box 软件计算, 双稀释剂的最优组成约为 $^{50}\text{Cr}:^{54}\text{Cr} = 58.34:41.66$ (Rudge et al., 2009)。

取干净的 PFA 称样杯, 分别称取稀释剂 ^{50}Cr 0.01 g 、 ^{54}Cr 0.005 g , 并加入 5 mL 6 mol/L HCl, 放在加热板上, 120°C 反应 48 小时后, 杯中酸溶液变成深蓝色, 但杯底部仍有少量稀释剂未溶解。将 HCl 蒸干, 加入 5 mL 6 mol/L HNO_3 , 继续加热溶解。加入硝酸反应一段时间后, 发现仍有少量稀释剂未溶解, 蒸干后加入 0.2 mL HClO_4 , 150°C 加热至稀释剂全部溶解, 之后将 HClO_4 蒸干。转化成 HNO_3 介质, 并加 2 mL 1 mol/L HNO_3 溶解, 按照 $^{50}\text{Cr}:^{54}\text{Cr} = 58.34:42.66$ 的比例混合(Rudge et al., 2009), 加 0.2 mol/L HNO_3 稀释到 $6 \mu\text{g/g}$, 静置使溶液混合均匀。

双稀释剂在使用前需要进行标定得到精确组成。铬同位素标准物质 SRM 979 可以用于标定 ^{50}Cr - ^{54}Cr 双稀释剂。假定双稀释剂和 SRM 979 在 MC-ICP-MS 分析中分馏系数相同($f_{\text{SRM 979}}=f_{\text{DS}}$), 根据公式(1), 用已知同位素组成的 SRM 979 计算得到分馏系数, 再将双稀释剂的测定结果代入到公式

(2)中, 计算出双双稀释剂的组成。公式中 Mt 为双稀释剂的组成, $M1$ 、 $M2$ 为铬同位素质量, Ms 为 MC-ICP-MS 测量值。

$$f_{\text{SRM } 979} = \frac{\ln\left(\frac{Mt}{Ms}\right)}{\ln\left(\frac{M1}{M2}\right)} \quad (1)$$

$$Mt = Ms \times \left(\frac{M1}{M2}\right)^{f_{\text{DS}}} \quad (2)$$

经过标定后, 双稀释剂 $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=41.66$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=22.28$ 。

1.3 地质样品的溶解

岩石样品的化学处理在超净实验室中进行, 实验室室内洁净度为 1000 级, 超净台洁净度为 100 级。根据岩石标准物质的岩性及铬元素含量, 分别称取适量样品进行溶解。玄武岩标准 BIR-1a 和 BHVO-2 分别称取 0.05 g 和 0.07 g (铬净含量 20 μg), 放入 22 mL 聚四氟乙烯(PFA)溶样杯中, 加入 1 mL 14 mol/L HNO_3 和 5 mL 20 mol/L HF, 拧紧杯盖, 放在加热板上 130 $^{\circ}\text{C}$ 持续加热 48 小时。打开杯盖, 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热蒸干, 加入浓 HNO_3 除去残余 HF。

纯橄岩标准物质 DTS-2b 称取 0.05 g, 先加入 0.5 mL 14 mol/L HNO_3 和 2 mL 20 mol/L HF 溶解样品中部分氧化物及硅酸盐。预先称取 NaBrO_3 3 g, 加 10 mL 超纯水配置成 NaBrO_3 水溶液, 并将该溶液加入到 AG50W-X8 树脂柱中除去钠离子, 得到 HBrO_3 溶液(Chrastný et al., 2013)。在经过 HNO_3 和 HF 处理后的 DTS-2b 样品中加入 2 mL HBrO_3 并加热使纯橄岩中的铬铁矿溶解(Chrastný et al., 2013)。加热蒸干溶液, 加 5 mL 6 mol/L HCl, 再次溶解样品, 取 0.13 mL (含铬 20 μg) 进行下一步分析。样品溶解后, 按照样品与双稀释剂 2.5:1 加入双稀释剂, 蒸干后转成盐酸介质。加入 0.5 mL 6 mol/L HCl, 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 使双稀释剂与样品的铬元素混合均匀。

1.4 铬元素的化学分离

样品的铬元素化学分离实验在超净实验室中完成, 实验室的洁净度为 1000 级, 超净工作台洁净度为 100 级。铬元素采用两步离子交换的方法进行分离。第一步, 采用 AG50W-X8 阳离子交换树脂(200~400 目), Sallivex 树脂柱, 树脂高度 9 cm, 树脂量约 2.9 mL, 以 10 mL 1 mol/L HCl 分离铬元素并收集, 10 mL 6 mol/L HCl 洗掉树脂吸附的基质元素; 将收集到的含铬溶液蒸干, 加 1 mL 浓 HNO_3 蒸干转化成 HNO_3 介质, 加 2 mL 0.4 mol/L 溶液再次溶解样品。第二步分离实验同样采用 AG50W-X8 阳离子交换树脂(200~400 目), Bio-rad 树脂柱, 树脂量 0.5 mL, 采用 0.5 mol/L HF, 1 mol/L HCl 洗掉第一步

中未完全分离的 Al、V、Ti 等元素, 2 mol/L HCl 收集 Cr。具体流程见表 1。

1.5 铬同位素质谱测定

铬同位素测定采用 Nu 多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。Nu MC-ICP-MS 配有 DSN-100 型膜去溶, 采用 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 雾化器进样。样品在雾化器自提升作用下进入膜去溶, 脱去溶液相变成气溶胶, 在载气的推送下进入离子源, 经过电离形成等离子体。样品中不同核质比的离子在静电分析器(ESA)和扇形磁场分析器(MSA)的控制下同时进入到不同的法拉第杯中, 产生电流, 再经前置放大器放大后, 形成电压信号。仪器控制采用牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix(Linux)操作系统。在分析过程中, 法拉第杯组同时接收 ^{50}Cr 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 、 ^{54}Cr 、 ^{49}Ti 、 ^{51}V 、 ^{56}Fe , 通过 ^{49}Ti 、 ^{51}V 、 ^{56}Fe 扣除同质异位素对铬同位素结果的影响。样品双稀释剂质量分馏校正计算在线下完成。铬同位素分析所需的溶液浓度为 1.5, 数据积分时间为 5 s, 每次分析采集 10 组数据。进样系统在每次分析前, 使用 1 mol/L 和 0.3 mol/L 的 HNO_3 各清洗 150 s。所有测试均采用 NIST SRM979 作为标准, 以双稀释剂进行质量分馏校正。铬同位素比值测定结果以样品相对于标准的千分偏差表示:

$$\delta^{53}\text{Cr} = \left(\left(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} \right)_{\text{sample}} / \left(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} \right)_{\text{SRM } 979} - 1 \right) \times 1000$$

表 1 铬化学分离流程
Table 1 Purification process of Cr

步骤	淋洗溶液/mol/L	淋洗体积/mL
大柱: AG 50W-X8 200 ~ 400 mesh (2.9 mL)		
洗柱	6 mol/L HCl	10
洗柱	H_2O	10
平衡	1 mol/L HCl	10
上样	1 mol/L HCl	2.5
接收 Cr	1 mol/L HCl	2 $\times$ 5
洗柱, 淋洗基质	6 mol/L HCl	2 $\times$ 5
小柱: AG 50W-X8 200 ~ 400 mesh (0.5 mL)		
洗柱	6 mol/L HCl	10
洗柱	H_2O	10
平衡	1 mol/L HCl	5
平衡	H_2O	5
平衡	1 mol/L HCl	5
上样	0.4 mol/L HNO_3	1.5
淋洗 Al、Ti、V	0.5 mol/L HF	2
淋洗 Al、Ti、V	0.5 mol/L HF	2
淋洗 Na、V	1 mol/L HCl	5
淋洗 Na、V	1 mol/L HCl	4.5
接收 Cr	2 mol/L HCl	2 $\times$ 5

2 结果与讨论

2.1 化学处理过程中铬的回收率及空白

第一步化学分离中页岩标准物质 Sco-1 铬的回收率为 98%, 采用单元素标准溶液模拟纯橄岩成分配制的混合溶液回收率为 90%。第二步分离回收率为 98%。经过两步化学分离后铬元素与基质能够有效分离, 减少了仪器分析过程中的基质效应。化学分离过程中铬的空白为 5.7 ng。

2.2 纯橄岩和黑色页岩淋洗曲线对比

纯橄岩中 Fe、Mg 含量较高(5%、30%), Ti 含量较低($\sim 3 \mu\text{g/g}$), 同时常含有铬尖晶石或铬铁矿, 可

以代表高 Cr、高 Fe、Mg、低 Ti 样品; 页岩中 Al、Ti 含量较高(10%、0.59%), Cr 含量较低($\sim 90 \mu\text{g/g}$)(Rudnick and Gao, 2014), 可以代表高 Al、Ti, 低 Cr 样品。Mg、Fe、Al、Ti 在树脂中具有不同的淋洗行为, 可能会对铬的化学分离产生影响, 因此需要对元素组成差异较大的样品分别进行淋洗实验, 验证化学分离方法的可靠性及适用性。

对比页岩和模拟纯橄岩组成的多元素混合溶液淋洗曲线, 第一步化学分离淋洗实验结果如图 1 和图 2。上样后, 铬元素开始流出, 在淋洗过程中存在 3 个铬的淋洗峰。Larsen et al.(2016)研究了铬

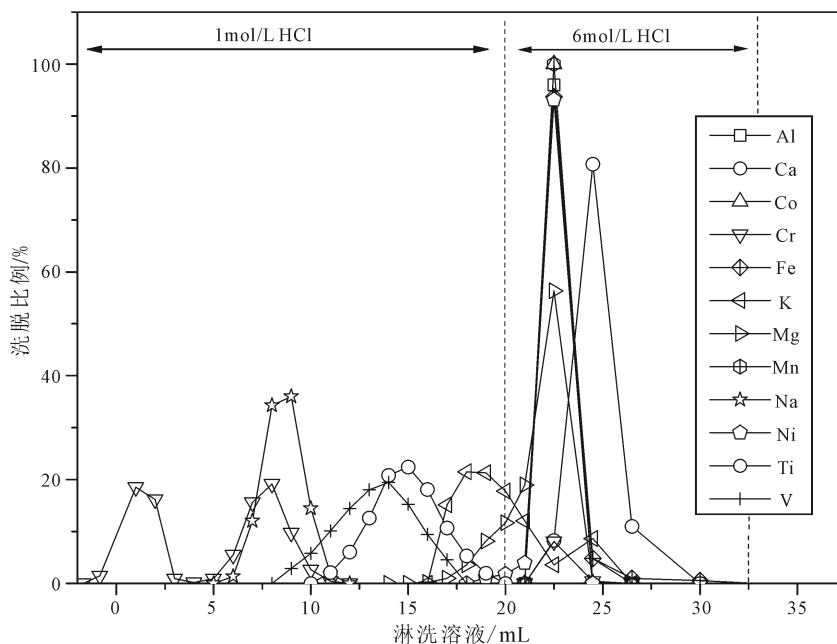


图 1 纯橄岩成分溶液淋洗曲线
Fig. 1 Elution curves of dunite key elements

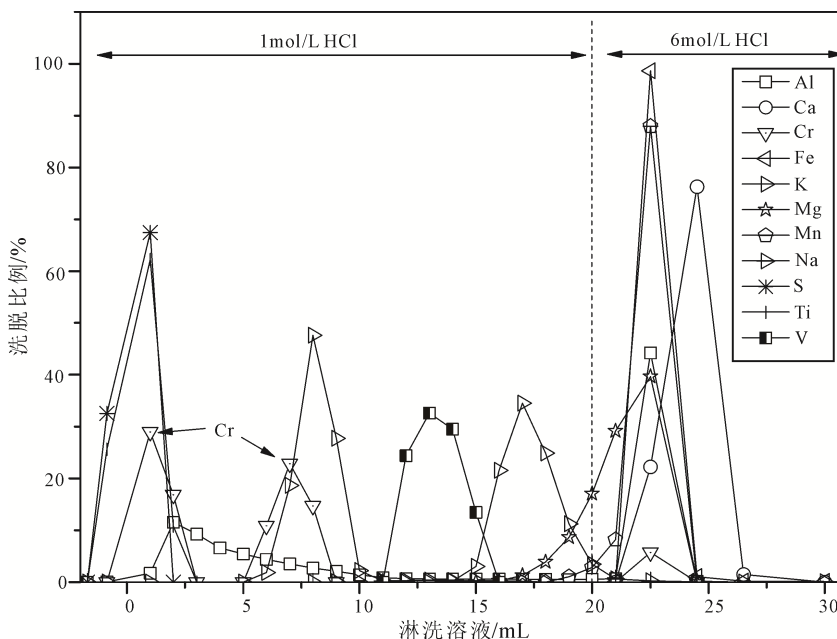


图 2 页岩溶液淋洗曲线
Fig. 2 Elution curves of shale key elements

元素在盐酸中的赋存状态,发现铬在盐酸中有 4 种络合物,分别为 $[\text{CrCl}_3]^0$, $[\text{CrCl}_2]^+$, $[\text{CrCl}]^+$, Cr^{3+} 。其中 $[\text{CrCl}_3]^0$ 为零价,无法吸附在阳离子树脂上。铬在第 1~10 mL 有两个淋洗峰,在第 20~25 mL 出现第三个淋洗峰,第三个峰占总量较少(2%~10%),且与 Fe、Ca 等主量元素重合,不易分离,因此实验过程只接取第一、第二个淋洗峰。纯橄岩成分溶液经过第一步化学分离后,可以将 Cr 与 Al、Ca、Co、Fe、K、Mg、Mn、Ni 完全分离,与 Na、V、Ti 不能彻底分离;页岩中 Cr 能够与 V、K、Zn、Fe 等元素分离,但与 S、Ti、Al 等元素不能完全分离。

在第二步分离实验中(图 3),溶液中的 $\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 在上样后直接流出;Na、Al、Ti、Fe 等元素在 0.5 mol/L HF 和 1 mol/L HCl 的淋洗下与 Cr 分离。第一步化学分离中与 Cr 难分离的元素可分为三类:一类为非金属元素,即 S,这些元素在溶液中形成阴离子酸根 SO_4^{2-} ,无法吸附在阳离子树脂上,由于第一步化学分离是在上样后直接接收淋洗溶液,在接收 Cr 的同时收集到了 S;第二类为与 Cr 化学吸附性质相似的元素,如 Na;第三类为过载元素,即 Al、Ti 等元素;在纯橄岩成分溶液中,铝、钛含量较低,可以和铬元素很好的分离,Ti 流出位置在 10~15 mL,Al 的流出位置在 20~25 mL。页岩样品淋洗曲线中 Al、Ti 两个元素的位置相对于纯橄岩淋洗曲线发生明显变化,即上样品后 Al、Ti 即开始流出,且 Al 贯穿了整个淋洗曲线,Ti 的流出位置提前至 0~2.5 mL。页岩中的 Al、Ti 含量要远大于纯橄岩,导致上样后 Al 发生超载提前流出,并在整个淋洗曲线中不断出现;页岩中 S 含量较高,在溶液中形成了硫

酸根,可与 Ti 形成了络合物 TiOSO_4 (陈寿椿,1982),导致 Ti 元素快速流出,而没有出现拖尾现象。

2.3 同质异位素对铬同位素测定的干扰

铬的同质异位素 ^{50}Ti 、 ^{50}V 、 ^{54}Fe 会对铬同位素测定产生影响。在化学分离过程中,大部分的 Ti、V、Fe 已与 Cr 充分分离,并在仪器分析过程中通过检测 ^{49}Ti 、 ^{51}V 、 ^{56}Fe ,进一步控制同质异位素产生

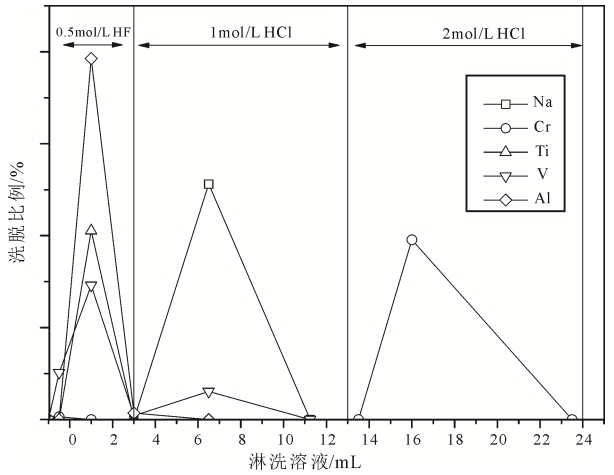


图 3 第二步化学分离淋洗曲线
Fig. 3 Elution curves of elements in column 2

表 2 标准物质经化学分离后的 Ti/Cr、V/Cr 和 Fe/Cr
Table 2 The Ti/Cr, V/Cr and Fe/Cr of geological standard after purification

样品	$m(\text{Ti})/m(\text{Cr})$	$m(\text{V})/m(\text{Cr})$	$m(\text{Fe})/m(\text{Cr})$
BIR-1a	5.3×10^{-4}	1.8×10^{-4}	4.1×10^{-4}
BHVO-2	8.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	4.9×10^{-4}
DTS-2b	8.1×10^{-4}	6.8×10^{-4}	8.1×10^{-4}
JP-1	5.3×10^{-5}	5.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}
CAGS-BS	6.6×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}

表 3 标准物质铬同位素测定结果
Table 3 Cr isotope composition of geological standard

样品	$(\delta^{53}\text{Cr} \pm 2\text{SD})/\text{‰}$	已发表结果 $\delta^{53}\text{Cr}/\text{‰}$
BIR-1a	-0.12 ± 0.06 $n=10$	-0.138 ± 0.086 (Schoenberg et al., 2016)
		-0.177 ± 0.048 (Li et al., 2016)
		-0.17 ± 0.07 (Xia et al., 2017)
		-0.13 ± 0.03 (D'Arcy et al., 2016)
BHVO-2	-0.12 ± 0.08 $n=15$	-0.178 ± 0.086 (Schoenberg et al., 2016)
		-0.126 ± 0.086 (Schoenberg et al., 2008)
		-0.155 (Li et al., 2016)
CAGS-BS	0.48 ± 0.03 $n=10$	-0.12 ± 0.06 (Cole et al., 2016)
DTS-2b	-0.06 ± 0.06 $n=6$	实验室标准
Nist3112a	-0.06 ± 0.06 $n=14$	-0.067 (Li et al., 2016)
JP-1	-0.05 ± 0.06 $n=8$	-0.045 (Li et al., 2016)
		-0.05 ± 0.06 (Zhu et al., 2018)

的干扰。Cr 元素溶液分别与 Ti、V、Fe 混合并进行 Cr 同位素测试, 结果显示当 $m(\text{Ti})/m(\text{Cr}) < 0.4\%$, $m(\text{V})/m(\text{Cr}) < 2\%$, $m(\text{Fe})/m(\text{Cr}) < 0.1\%$, Ti、V、Fe 所产生的同质异位素干扰经过校正后对铬同位素的测定不会产生明显影响。标准物质 BIR-1a、DTS-2b 等经过两部分分离后的 Ti、V、Fe 情况见表 2。经过化学分离后, 残余的 Ti、V、Fe 不会对 Cr 同位素测定产生影响。

2.4 铬同位素长期重现性

在 MC-ICP-MS 分析过程中, 每测 5 个样品插入一个混有双稀释剂的 NIST3112a 溶液样品检测仪器的的工作状态。在 10 个月的测试时间内, 累计测试 NIST3112a 结果为 $-0.063 \pm 0.05\%$ (2SD, $N=22$)。

2.5 地质标样的铬同位素测定结果

地质标准物质 $\delta^{53}\text{Cr}$ 的测定结果与已发表数据的对比见表 3。BIR-1a、BHVO-2 的测定结果与已发表结果一致, 外精度达到国际同类实验室的平均水平 (Ellis et al., 2002; Li et al., 2016; Schoenberg et al., 2016; D'Arcy et al., 2017; Xia et al., 2017)。实验室内部页岩标准 CAGS-BS $\delta^{53}\text{Cr}$ 结果为 $0.48\% \pm 0.03\%$ (2SD, $N=6$)。纯橄岩 (DTS-2b)、橄榄岩标准物质 (JP-1) 结果与不同时期铬铁矿 $\delta^{53}\text{Cr}$ 平均值在误差范围内一致 (Farkaš et al., 2013), 显示了纯橄岩和橄榄岩中 $\delta^{53}\text{Cr}$ 组成可能主要受样品中铬尖晶石或铬铁矿控制。

3 结论

本研究采用 AG50W-X8 阳离子树脂经过两步分离, 通过改变淋洗溶液和浓度, 实现了玄武岩、橄榄岩和页岩中铬的提纯富集。建立了双稀释剂法校正 MC-ICP-MS 的仪器质量分馏高精度测定 Cr 同位素的方法。采用本方法对玄武岩、纯橄岩、橄榄岩和页岩标准物质进行分析, 测定结果与已发表数据在误差范围内一致, 所建方法的外部精度为 0.05%, 达到国际同类实验室的平均水平。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 41873027 and 41430104), China Geological Survey (No. DD201900002), MNR Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics (No. J1901-20-1), and National Key Research & Development Program of China (No. 2019YFA0708404).

参考文献:

陈寿椿. 1982. 重要无机化学反应 (第二版) [M]. 上海: 上海科学技术出版社出版: 552.

李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2011. 钼同位素比值的双稀释剂测定方

法研究 [J]. 地球学报, 32(5): 601-609.

- 刘芳, 祝红丽, 谭德灿, 刘峪菲, 康晋霆, 朱建明, 王桂琴, 张兆峰. 2016. 热电离质谱测定钙同位素过程中双稀释剂的选择 [J]. 质谱学报, 37(4): 310-318.
- 秦礼萍. 2015. 金属元素同位素异常 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(4): 731-743.
- 唐索寒, 李津, 马建雄, 赵新苗, 朱祥坤. 2018. 地质样品中钼的化学分离及双稀释剂法钼同位素测定 [J]. 分析化学, 46(10): 1618-1627.
- 张洪铭, 黄士春, 李曙光. 2017. 高温 Ca 同位素地球化学研究进展与双稀释剂校正 [J]. 地学前缘, 24(5): 402-415.
- 朱建明, 谭德灿, 王静. 2018. 同位素双稀释剂技术的数值模拟与应用 [J]. 岩石学报, 34(2): 503-512.

References:

- BALL J W, BASSETT R. 2000. Ion exchange separation of chromium from natural water matrix for stable isotope mass spectrometric analysis [J]. Chemical Geology, 168(1): 123-134.
- BIRCK J L, ALLÈGRE C J. 1984. Chromium isotopic anomalies in Allende refractory inclusions [J]. Geophysical Research Letters, 11: 943-946.
- BÖHLKE J K, LAETER J R D, BIÈVRE P D, HIDAKA H, PEISER H S, ROSMAN K J R, TAYLOR P D P. 2005. Isotopic Compositions of the Elements, 2001 [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 34(1): 57-67.
- BONNAND P, PARKINSON I J, JAMES R H, KARJALAINEN A M, FEHR M A. 2011. Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26(3): 528-535.
- CHEN Shou-chun. 1982. Important inorganic chemical reactions (second edition) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers: 552 (in Chinese).
- CHRASTNÝ V, ROHOVEC J, ČADKOVÁ E, PAŠAVA J, FARKAŠ J, NOVÁK M. 2013. A New Method for Low Temperature Decomposition of Chromites and Dichromium Trioxide using Bromic Acid Evaluated by Chromium Isotope Measurements [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 38: 103-110.
- COLE D B, REINHARD C T, WANG X L, GUEGUEN B, HALVERSON G P, GIBSON T, MALCOLM S W H, MCKENZIE N R, LYONS T W, PLANAVSKY N J. 2016. A shale-hosted Cr isotope record of low atmospheric oxygen during the Proterozoic [J]. Geology, 44(7): 555-558.
- D'ARCY J, BABECHUK M G, DOSSING L N, GAUCHER C, FREI R. 2016. Processes controlling the chromium isotopic composition of river water: Constraints from basaltic river catchments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 186: 296-315.
- ELLIS A S, JOHNSON T M, BULLEN T D. 2002. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment [J]. Science, 295: 2060-2062.
- ELLIS A S, JOHNSON T M, BULLEN T D. 2004. Using Chromium Stable Isotope Ratios To Quantify Cr(VI) Reduction: Lack of Sorption Effects [J]. Environmental Science & Technology, 38(13): 3604-3607.
- FARKAŠ J, CHRASTNÝ V, NOVÁK M, ČADKOVA E, PAŠAVA J,

- CHAKRABARTI R, JACOBSEN S B, ACKERMAN L, BULLEN T D. 2013. Chromium isotope variations ($\delta^{53/52}\text{Cr}$) in mantle-derived sources and their weathering products: Implications for environmental studies and the evolution of $\delta^{53/52}\text{Cr}$ in the Earth's mantle over geologic time[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123: 74-92.
- FREI R, GAUCHER C, POULTON S W, CANFIELD D E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes[J]. *Nature*, 461: 250-253.
- GÖTZ A, HEUMANN K G. 1988. Chromium trace determination in inorganic, organic and aqueous samples with isotope dilution mass spectrometry[J]. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 331(2): 123-128.
- HALICZ L, YANG L, TEPLYAKOV N, BURG A, STURGEON R, KOLODNY Y. 2008. High precision determination of chromium isotope ratios in geological samples by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12): 1622-1627.
- HONDA M, IMAMURA M. 1971. Half-Life of Mn^{53} [J]. *Physical Review C*, 4(4): 1182-1188.
- JOHNSON T M, BULLEN T D. 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 289-317.
- LARSEN K K, WIELANDT D, SCHILLER M, BIZZARRO M. 2016. Chromatographic speciation of Cr (III)-species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 1443: 162-174.
- LI C F, FENG L J, WANG X C, CHU Z Y, GUO J H, WILDE S A. 2016. Precise measurement of Cr isotope ratios using a highly sensitive Nb_2O_5 emitter by thermal ionization mass spectrometry and an improved procedure for separating Cr from geological materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31: 2375-2383.
- LIU C Y, XU L J, LIU C T, LIU J, QIN L P, ZHANG Z D, LIU S A, LI S G. 2019. High Precision Measurement of Stable Cr Isotopes in Geological Reference Materials by a Double Spike TIMS Method[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 647-661.
- LI Jin, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han. 2011. Mo isotope measurements using double spike techniques[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 32(5): 601-609(in Chinese with English abstract).
- LIU Fang, ZHU Hong-li, TANG De-can, LIU Yu-fei, KANG Jin-ting, ZHU Jian-ming, WANG Gui-qin, ZHANG Zhao-feng. 2016. Optimization of calcium double-spike on measuring calcium isotopic compositions by thermal ionization mass spectrometer (TIMS)[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry*, 37(4): 310-318(in Chinese with English abstract).
- PLANAVSKY N J, REINHARD C T, WANG X L, THOMSON D, MCGOLDRICK P, RAINBIRD R H, JOHNSON T, FISCHER W W. 2014. Earth history. Low mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals[J]. *Science*, 346: 635-638.
- QIN L P, ALEXANDER C M O, CARLSON R W, HORAN M F. 2010. Contributors to chromium isotope variation of meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3): 1122-1145.
- QIN Li-ping. 2015. Nucleosynthetic isotope anomalies[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology*, 34(4): 731-743(in Chinese with English abstract).
- ROTARU M, BIRCK J L, ALLÈGRE C J. 1992. Clues to early Solar System history from chromium isotopes in carbonaceous chondrites[J]. *Nature*, 358: 465-470.
- RUDGE J F, REYNOLDS B C, BOURDON B. 2009. The double spike toolbox[J]. *Chemical Geology*, 265: 420-431.
- RUDNICK R L, GAO S. 2014. Composition of the Continental Crust[M]//Treatise on Geochemistry, Elsevier, 4: 1-51.
- SCHOENBERG R, MERDIAN A, HOLMDEN C, KLEINHANN S I C, HASSLER K, WILLE M, REITTER E. 2016. The stable Cr isotopic compositions of chondrites and silicate planetary reservoirs[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 14-30.
- SCHOENBERG R, ZINK S, STAUBWASSER M, KLEINHANN I C, HASSLER K, WILLE M, REITTER E. 2008. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 249: 294-306.
- TANG Suo-han, LI Jin, MA Jian-xiong, ZHAO Xin-miao, ZHU Xiang-kun. 2018. Titanium Separation and Titanium Isotope Determination by Double-Spike Multicollector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 46(10): 1618-1627(in Chinese with English abstract).
- TRINQUIER A, BIRCK J L, ALLEGRE C J. 2008. High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 1565-1574.
- UNCETA N, SEBY F, MALHERBE J, DONARD O F X. 2010. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 397: 1097-1111.
- XIA J X, QIN L P, SHEN J, VON BLANCKENBURG F. 2017. Chromium isotope heterogeneity in the mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 464: 103-115.
- ZHANG Hong-ming, HUANG Shi-chun, LI Shu-guang. 2018. High temperature calcium isotope geochemistry in progress and double spike technique[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 402-415(in Chinese with English abstract).
- ZHU Jiang-ming, TAN De-can, WANG Jing. 2018. The numerical optimization of isotope double spike and its applications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(2): 503-512(in Chinese with English abstract).
- ZHU J M, WU G, WANG X, HAN G, ZHANG L. 2018. An improved method of Cr purification for high precision measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33: 809-821.
- ZHU Xiang-kun, LI Zhi-hong, ZHAO Xin-miao, TANG Suo-han, HE Xue-xian, BELSHAW N S. 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogical*, 27(4): 263-272(in Chinese with English abstract).