

# 用于多接收器等离子质谱 Mg 同位素测定的 分离方法研究

李世珍<sup>1</sup> 朱祥坤<sup>1</sup> 何学贤<sup>1</sup> 杨 淳<sup>1</sup> 赵新苗<sup>2</sup> 唐索寒<sup>1</sup>

(1. 中国地质科学院地质所 国土资源部同位素重点实验室, 北京 100037; 2. 中国科学院  
地质与地球物理研究所, 北京 100029)

**摘要:** 利用多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行同位素组成的准确测定, 必须首先对待测样品中元素进行分离纯化。目前, 用于分离 Mg 的主要方法为阳离子树脂交换方法。然而, 利用阳离子树脂不能有效除去 Mg 接收液中的 Fe、Al, 而溶液中 Fe、Al 会明显干扰样品中 Mg 同位素组成的测定。本研究结合离子交换法和共沉淀法, 探讨了针对不同种类样品的 Mg 分离纯化方法, 分离提取了实际样品中 Mg 并进行了同位素组成的测定。实验结果显示: ① 对于  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \leq 1$  的样品, 经过 AG50W-X12 树脂一次交换分离, 即可用于 Mg 同位素组成的测定; ② 对于  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) > 1$  的样品, 利用 AG50W-X12 树脂二次交换分离, 可以满足 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的要求; ③ 对于含有  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \leq 1$  的样品, 可先利用稀释 50 倍的稀氨水沉淀除去样品中的 Fe、Al 后, 再经过 AG50W-X12 树脂一次交换分离, 可以满足 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的要求; ④ 对于含有  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) > 1$  的样品, 可先利用稀释 50 倍的稀氨水滴定沉淀除去样品中的 Fe、Al 后, 再经过 AG50W-X12 树脂二次交换分离, 可以满足 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的要求; ⑤ 运用所建立方法对海水和地幔样品进行了 Mg 的分离和同位素组成的测定, 其中, 青岛附近海水的同位素组成为:  $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.43\text{‰}$ ,  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.84\text{‰}$ , 葫芦岛附近海水的同位素组成为:  $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.44\text{‰}$ ,  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.85\text{‰}$ 。

**关键词:** MC-ICP-MS; Mg 同位素组成; 分离纯化; 共沉淀方法

中图分类号: P597.2;

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0449-08

## Separation of Mg for isotope determination by MC-ICP-MS

LI Shi-zhen<sup>1</sup>, ZHU Xiang-kun<sup>1</sup>, HE Xue-xian<sup>1</sup>, YANG Chun<sup>1</sup>, ZHAO Xin-miao<sup>2</sup> and TANG Suo-han<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China; 2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Accurate determination of Mg isotopes using MC-ICP-MS requires an adequate separation of elements from bulk samples. Cation exchange chromatography has been used to separate Mg from the matrix elements. However, the removal of Fe and Al from Mg solution is not effective, and Fe and Al do affect the accurate determination of Mg isotope by MC-ICP-MS. Methods for different kinds of samples were investigated based on exchange chromatography using AG50W-X12 and coprecipitation of Fe and Al using diluted  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and Mg isotope composition of natural sample was determined after purification. The results show that ① It is enough to separate Mg from the bulk samples using the resin column one time when  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$  and  $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \leq 1$  in solution; ② It is enough to separate Mg from the bulk samples using the resin column two times when  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$  and  $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) > 1$  in solution; ③ It is essential to obtain Mg solution using

收稿日期: 2008-07-20; 修订日期: 2008-08-20

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40331005), 国家自然科学基金资助项目(40473039, 40673047)

作者简介: 李世珍(1977-), 女, 助理研究员, 地球化学专业, E-mail: blueocean@yahoo.com.cn; 通讯作者 朱祥坤, E-mail: xiangkun@

coprecipitation of Fe and Al by  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and separation of Mg by cation exchange chromatography one time when  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$  and  $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \leq 1$  in solution; ④ It is essential to obtain Mg solution using coprecipitation of Fe and Al by  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and separation of Mg by cation exchange chromatography two times when  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$  and  $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) > 1$  in solution; ⑤ The Mg isotopic compositions of the sea water around Qingdao City are  $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -0.43\%$  and  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -0.84\%$ ; The Mg isotopic compositions of the sea water around HLD are  $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -0.44\%$  and  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -0.85\%$ .

**Key words:** MC-ICP-MS; Mg isotope composition; separation and purification; coprecipitation

Mg 是成岩元素中含量仅次于 O 的元素,在海洋、水圈和生物圈中有着非常重要的作用,因此, Mg 同位素体系在地球科学中具有广泛的应用(Galy *et al.*, 2001, 2002, 2003; Young *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2003, 2004; Young and Galy, 2004; Villiers *et al.*, 2005; Black *et al.*, 2006; Pearson *et al.*, 2006; Tipper *et al.*, 2006; Teng *et al.*, 2007)。然而, Mg 同位素的应用受到仪器测定条件的限制,最早仅应用在天体学科中(Lee and Papanastassiou, 1974)。随着多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的出现, Mg 同位素的高精度测定成为可能。Galy 等(2000, 2001, 2002)首次利用 MC-ICP-MS 测定了自然样品中的 Mg 同位素组成,发现了自然界中 Mg 同位素的分馏现象。但是在仪器测试过程中,所测得的 Mg 同位素比值受基质(如 Fe、Al)的影响较大(Galy *et al.*, 2001; 何学贤等, 2008),因此,在利用 MC-ICP-MS 测定同位素前,必须分离纯化样品中的 Mg。目前,用于分离样品中的 Mg 的方法主要为阳离子树脂交换法。Lee 和 Papanastassiou(1974)利用 AG50W 分离了样品中 Mg,但实验目标为关注  $^{26}\text{Mg}$  过剩的问题,不需要 Mg 的全回收。对于研究自然界 Mg 同位素组成而言, Mg 的完全回收则非常重要(Russel and Papanastassiou, 1978; Makishima *et al.*, 2002)。对样品中 Mg 的分离提取不但要保证 Mg 的回收率,也要保证样品的纯化程度达到质谱测定的要求。

迄今为止,对样品中 Mg 的分离提取有很多方法。一些高纯金属、氧化镁及菱镁矿,样品不经过化学分离,溶解后就可以直接测定其同位素比值(Galy *et al.*, 2001); Chang 等(2003)利用 AG50W-X12 树脂分离提取了低 Mg 含量、生物成因碳酸盐矿物中的 Mg; Teng 等(2007)直接利用 AG50W-X8 阳离子树脂以 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  为介质 2~3 次交换分离样品中的 Mg; Schiller 等(2007)采用四柱分离纯化样品中的 Mg。也就是说,到目前为止,针对不同种类样品中 Mg 的分离提取,往往需要各种树脂的数次分离才能符合等离子体质谱测定 Mg 同位素的要求。这种情况就要求实验室针对不同的样品种类,配备有不同的实验设备和实验流程,不但增加了实验过程的复杂程度,也浪费了实验资源。

本研究以 Chang 等(2003)的方法为基础,研究了在实验条件下 Mg、Na 等元素的淋洗实验,详细讨论了树脂对样品的分离效果。由于 Fe、Al 的存在严重影响样品中 Mg 同位素组成的测定,本文探讨了利用共沉淀除去 Fe、Al 的方法,并详细研究了沉淀效果及其对 Mg 同位素组成的影响。结合

AG50W-X12 阳离子树脂和共沉淀除去 Fe、Al 的方法完成了对天然样品中 Mg 的分离提取,并测定了其 Mg 同位素组成。

## 1 实验方法

利用 MC-ICP-MS 测定样品中 Mg 同位素组成,必须首先分离纯化样品中 Mg。为了保证实验方法的可靠性,根据实验需要,本研究配制了单元素标准混合溶液,以配制的混合溶液为样品,利用 AG50W-X12 阳离子树脂和共沉淀 Fe、Al 方法分离提取其中的 Mg,以纯 Mg 溶液为标准,进行同位素组成的测定。由于单元素混合溶液中 Mg 和标准 Mg 来源于同一溶液,同位素组成是相同的,因此可以用样品和标准的同位素组成变化检测实验方法是否会影响样品中 Mg 同位素组成,对 Mg 收集液中基体元素的检测验证实验方法分离纯化的效果。以下详细介绍了单元素标准溶液的配制方法、样品的消解方法、离子交换方法和滴定共沉淀除去 Fe、Al 的方法。

实验所用树脂为 AG50W-X12 阳离子树脂(美国, BIO-RAD 公司);实验所用  $\text{H}_2\text{O}$  经 Milli-Q 系统纯化,电阻为 18.2 M $\Omega$   $\text{H}_2\text{O}$ (MOS 中国);  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、HCl 和  $\text{HNO}_3$  为国产优级纯,经亚沸蒸馏纯化后使用,所有试剂均在超净化学实验室配制,实验所用的模拟混合溶液由 GSB Mg、GSB Fe、GSB Al、GSB Ca、GSB Na、GSB Cr、GSB K、GSB Mn、GSB Ni、GSB Sr、GSB Zn(国家单元素标准溶液,北京钢铁研究总院)配制。

### 1.1 溶液的配制

根据实验设置,利用 GSB 单元素标准溶液 Al、Ca、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、Sr、Zn 配制了 A、B、C、D 4 种标准混合溶液,它们的元素含量如表 1。

A 溶液为单元素标准溶液 Na、Mg、Ca 配制的混合溶液,共配制 10 份(A1~A10), A1~A6 用于检测离子交换对 Mg 同位素组成的影响, A7~A8 和 A9~A10 分别用于 AG50W-X12 阳离子树脂一次离子交换和二次离子交换的淋洗实验。将单元素标准溶液混合后,蒸干,加入浓 HCl 蒸干,反复 3 次,确保为 HCl 介质,溶入 1 mL 2 mol/L HCl,待进行离子交换分离。

B 溶液为单元素标准溶液 Na、Mg、Ca、Al 等配制的混合溶液,共配制 4 份(B1~B4),其中 B1~B2 和 B3~B4 分别用于检测 AG50W-X12 阳离子树脂一次离子交换和二次离子交换对 Mg 元素的分离效果。将溶液混合,蒸干,加入浓 HCl 蒸干,反复 3 次,确保为 HCl 介质,溶入 1 mL 2 mol/L HCl,待进行离子交换分离。

C、D 溶液为单元素标准溶液 Fe、Al、Mg 配制的混合溶液，共配制 3 份 C 溶液(C1~C3)、17 份 D 溶液(D1~D17)，C1~C3、D1~D3 和 D4~D17 分别用于共沉淀实验 1 和实验 2 (详述如下)。溶液混合后，蒸干，溶于 1 mL 0.1 mol/L 稀 HNO<sub>3</sub> 酸中，加入 2~3 滴 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $K_{spFe(OH)_3}$  较大，保证溶液中 Fe 以 Fe<sup>3+</sup> 形式存在，更易于除去溶液中 Fe)，待进行沉淀实验。

表 1 配制的混合溶液各元素含量

Table 1 Concentration of elements in artificial solution

元素	$w_B/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$		$w_B/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	
	A	B	C	D
Al		106.6	1.5	3
Ca	50	1 432.5		
Cr		0.113		
Fe		14.3	1.5	3
K		10.0		
Mg	10	31.4	3	1.5
Mn		0.225		
Na	20	1.725		
Sr		0.825		
Zn		0.075		

1.2 样品的消解方法

本研究涉及的样品有海水、橄榄石、斜方辉石、单斜辉石。海水样品的处理方法为：取 50  $\mu\text{L}$  海水，蒸干，加入浓 HNO<sub>3</sub> 蒸干，反复 3 次，加入浓 HCl 蒸干，反复 3 次，溶于 2 mol/L HCl 待分离交换提取 Mg。对橄榄石、斜方辉石、单斜辉石样品，溶解方法如下：准确称取 10 mg 样品放入干净 Teflon 溶样杯中，加入 5 mL V(HNO<sub>3</sub>):V(HF)=1:5 的酸，密闭，电热板加热(150℃)。将溶解好的样品蒸干，加入浓 HNO<sub>3</sub> 蒸干(用于赶走 HF)，反复 3 次，加入浓 HCl 蒸干，反复 3 次，转化为 HCl 介质，溶于 2 mol/L HCl 待分离交换提取样品中 Mg。

1.3 离子交换分离

使用 AG50W-X12 阳离子树脂分离 Mg 时，需要使用 2 个树脂柱。第 1 个树脂柱用来分开 Na、Mg 和其他基体元素，第 2 个树脂柱用来分开 Na 和 Mg。实验所用溶液为上述配制好的单元素标准混合溶液，实验设计如图 1 所示。

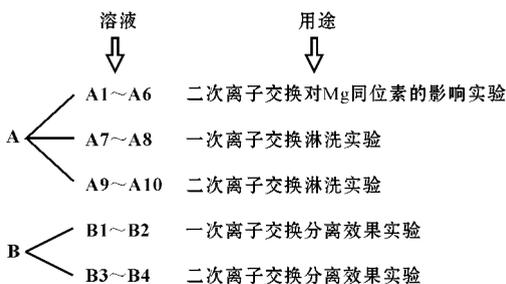


图 1 离子交换分离实验设计示意图

Fig. 1 The experiment on Mg purification by cation-exchange

1.3.1 第 1 柱分离

采用聚乙烯材料做交换柱，AG50W-X12 阳离子树脂首次使用前先以 Milli-Q 水浸泡，弃去上浮颗粒，湿法装柱(大柱 1.25 mL 树脂，内径 3.9 mm)，装好的树脂使用前，先以 0.5 mL 0.5 mol/L HF 和 Milli-Q 水交替洗 3 次，再以 2 mL 6 mol/L HCl 清洗树脂，以 2.5 mL 2 mol/L HCl 平衡树脂，具体步骤如表 2。

表 2 一次离子交换淋洗流程

Table 2 Flow chart of Mg purification by the first cation-exchange

淋洗流程	体积/mL	用途
2 mol/L HCl	2.5	平衡树脂
2 mol/L HCl	0.3	上样
2 mol/L HCl	1	清洗基质
2 mol/L HCl	6	接收 Mg

将上述配制好的 2 mol/L HCl 为介质的溶液，上样，按照表 2 方法淋洗并收集 Mg 接收液。其中，将仅含 Na、Mg、Ca 的 A 种溶液上样后，A1~A6 和 A9~A10 溶液直接收集 Mg 淋洗液 6 mL，将样品蒸干，转化为 0.4 mol/L HCl 介质，待进行第 2 次离子交换分离，被称为 A1-次~A6-次和 A9-次~A10-次；A7~A8 按照样品淋洗方法，每次 0.5 mL 依次淋洗，淋洗液(部分接收液经稀释)的元素浓度在国家地质实验测试中心的 IR IS Adrantage 型 ICP-AES 上测定。B 种溶液，上样，按照淋洗方法收集 Mg 接收液，蒸干，B1~B2 和 B3~B4 分别溶于 0.2 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 0.4 mol/L HCl 溶液中，被称为 B1-次~B2-次和 B3-次~B4-次，B1-次~B2-次用作检测大柱 AG50W-X12 阳离子树脂对样品交换分离效果，B3-次~B4-次用于第 2 次离子交换。

1.3.2 第 2 柱分离

第 2 次离子交换树脂依然是 AG50W-X12 阳离子树脂，只是树脂使用体积减少(小柱 0.25 mL 树脂，内径 3.9 mm)，树脂装柱前的处理和装柱后的清洗方法同上，上样前以 2 mL 0.4 mol/L HCl 平衡树脂，淋洗方法如表 3。

表 3 二次离子交换淋洗流程

Table 3 Flow chart of Mg purification by the second cation-exchange

淋洗流程	体积/mL	用途
0.4 mol/L HCl	2	平衡树脂
0.4 mol/L HCl	0.2	上样
0.4 mol/L HCl	12	清洗基质
6 mol/L HCl	3	接收 Mg

将 A、B 溶液经过一次离子交换的 Mg 接收液(称为 A-次、B-次)，转化为 0.4 mol/L HCl 介质，A1-次~A6-次溶

液,收集 Mg 接收液,蒸干,转化为 0.2 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质,用于同位素组成的测定;A9-次~A10-次溶液,每次 0.5 mL 依次淋洗,接收液(部分接收液经稀释)的元素质量浓度在国家地质实验测试中心的 IR IS Adrantage 型 ICP-AES 上测定。B3-次~B4-次收集 Mg 接收液,蒸干,转化为 0.2 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质,用作检测 AG50W-X12 阳离子树脂对样品的分离效果。

#### 1.4 共沉淀除去溶液中 Fe、Al

##### 1.4.1 除去 Fe、Al 的必要性

何学贤等(2008)研究表明当溶液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$  时,就会影响 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素比值的准确测定。但地质样品中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})$  一般为 0.1~3(如在原始地幔样品中约为 0.3,地壳中约为 3),  $m(\text{Al})/m(\text{Mg})$  一般为 0.05~3(如在原始地幔样品中约为 0.05,地壳中约为 3)。

##### 1.4.2 Fe、Al 的共沉淀原理及实验设计

由于 Mg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub> 的溶度积有很大的差别( $K_{\text{SPMg(OH)}_2} = 1.8 \times 10^{-11}$ 、 $K_{\text{SPAl(OH)}_3} = 4.57 \times 10^{-33}$ 、 $K_{\text{SPFe(OH)}_3} = 4.0 \times 10^{-38}$ ),在溶液中 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 含量一定时,Mg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub> 开始沉淀时对 pH 值的要求有比较大的差别。假定滴定体积为 1 mL,以 Mg、Fe、Al 总量分别为 1、10、10 μg 计算,溶液中 Mg 浓度为 1.0 μg/mL(约 0.000 04 mol/L)、Fe 浓度为 10 μg/mL(约 0.000 2 mol/L)、Al 浓度为 10 μg/mL(约 0.000 4 mol/L),根据各自的溶度积计算,开始产生 Mg(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀时 pH 值分别为 10.8、2.8 和 4.4;由于沉淀实验只要求沉淀溶液中 Fe、Al,因此,假定沉淀实验不影响溶液中 Mg 浓度变化(忽略滴定体积的变化),当溶液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) = 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) = 0.2$  时,即溶液中 Fe 浓度为 0.1 μg/mL(约 0.000 002 mol/L)、Al 浓度为 0.2 μg/mL(约 0.000 008 mol/L),此时要求溶液 pH 值分别为 4.4 和 4.9,即在该实验条件下,当沉淀到溶液中 Mg 达到质谱测定要求时 [ $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$ ],溶液中的 Mg 还没有开始沉淀。

同上方法计算,假定滴定体积为 1 mL,以 Mg、Fe、Al 总量分别为 1 000、10、10 μg 计算,开始产生 Mg(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀时 pH 值分别为 9.3、2.8 和 4.4;忽略滴定体积变化,当溶液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) = 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) = 0.2$  时,此时要求溶液 pH 值分别为 4.4 和 4.9,即在该实验条件下,当沉淀到溶液中 Mg 达到质谱测定要求时 [ $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$ ],溶液中的 Mg 还没有开始沉淀。

因此,不管溶液中 Mg 含量是大于还是小于 Fe、Al 含量,理论上可以根据 Mg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub> 的溶度积差别,利用沉淀法除去溶液中 Fe、Al。由上文计算可知,在溶液中 Mg 浓度为 1.0~1 000 μg/mL(0.000 04~0.04 mol/L)时,

开始产生 Mg(OH)<sub>2</sub> 沉淀的 pH 值为 10.8~9.3;Fe 浓度为 10~0.1 μg/mL(0.000 2~0.000 002 mol/L)时,产生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀的 pH 值为 2.8~4.4;Al 浓度为 10~0.2 μg/mL(0.000 2~0.000 008 mol/L)时,产生 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀的 pH 值为 4.4~4.9。也就是说,溶液中 Mg 浓度 1.0~1 000 μg/mL、Fe 浓度 10~0.1 μg/mL、Al 浓度 10~0.2 μg/mL 范围内,滴定时保证溶液的 pH 值范围约在 5~9 之间,理论上就可除去溶液中 Fe、Al,而不沉淀溶液中 Mg。但是为了易控制溶液 pH 值变化,本研究选取 7.5 为最终滴定 pH 值,此时产生 Mg(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀要求  $[\text{Mg}^{2+}] = 180 \text{ mol/L} = 432 000 \text{ μg/mL}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \times 10^{-18.5} \text{ mol/L} = 2.2 \times 10^{-13.5} \text{ μg/mL}$ ,  $[\text{Al}^{3+}] = 4.6 \times 10^{-13.5} \text{ mol/L} = 1.2 \times 10^{-8.5} \text{ μg/mL}$ ,也就是说,当滴定到溶液 pH=7.5 时,如果有 Mg(OH)<sub>2</sub> 沉淀产生,则必须有极高的 Mg 浓度(432 000 μg/mL),但实际取样量一般约含 Mg 50 μg(1 mL 滴定体积计算  $[\text{Mg}^{2+}] = 50 \text{ μg/mL}$ ),此时只有 pH 值约为 10 时,才可以产生 Mg(OH)<sub>2</sub>。因此,选取 pH 值 7.5 为滴定终点共沉淀除去溶液 Fe、Al 是切实可行的。如果利用强碱 NaOH 进行滴定,滴定瞬间溶液局部可能会有较强的 pH 值(滴定瞬间局部 pH>10),引起 Mg(OH)<sub>2</sub> 局部沉淀,从而改变溶液样品 Mg 同位素组成,因而本研究选取稀释约 50 倍(利用 milli-Q 水稀释)的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为滴定剂。

取适量样品,消解,蒸干,溶于 1 mL 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中,加入 2~3 滴 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,静置约 10 h,用稀释 50 倍的稀氨水滴定,具体滴定方法见下文。

##### 1.4.3 Fe、Al 的滴定沉淀实验设计及方法

由于沉淀 Fe(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 可能对 Mg 产生表面吸附,或者滴定过程中,溶液 pH 值不均匀,引起 Mg(OH)<sub>2</sub> 共沉淀或者局部沉淀,影响溶液中 Mg 同位素组成。因此,设计两种实验检测沉淀法分离 Fe、Al 和 Mg 的可行性。实验 1 的目的为检测溶液中不同  $m(\text{Fe}) : m(\text{Al}) : m(\text{Mg})$  的比值是否会导致不同的滴定沉淀实验结果,并探讨 Fe(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀表面是否会吸附溶液中的 Mg,从而导致溶液中 Mg 同位素组成变化。实验 2 的目的为检测滴定过程是否有 Mg(OH)<sub>2</sub> 局部沉淀或者共沉淀现象,如果有这些现象存在,溶液和沉淀物中 Mg 同位素组成是否可以达到平衡。实验设计如图 2,具体实验方法描述如下:

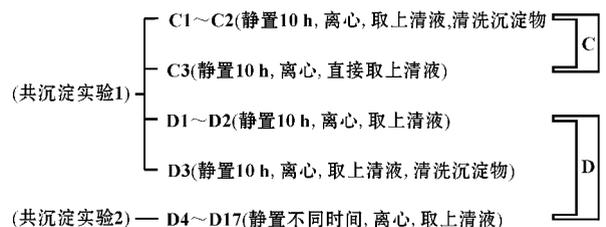


图 2 Fe、Al 共沉淀实验设计示意图

Fig. 2 Flow chart of Mg purification by coprecipitation of Fe and Al

### (1) 实验 1

利用上述配制的含单元素标准溶液  $m(\text{Fe}):m(\text{Al}):m(\text{Mg})=2:2:1$  ( $\text{Mg}$  浓度共  $1.5 \text{ mg/mL}$ ) 和  $m(\text{Fe}):m(\text{Al}):m(\text{Mg})=1:1:2$  ( $\text{Mg}$  浓度共  $3 \text{ mg/mL}$ ) 的 C、D 混合溶液, 蒸干, 溶于  $1 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  溶液, 加入  $2\sim 3$  滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 静置约  $10 \text{ h}$ , 用稀释 50 倍的稀氨水滴定, 边滴边摇, 同时利用 pH 试纸检测溶液 pH 值变化, 滴定至  $\text{pH}\approx 7.5$ , 停止滴定, 密闭, 静置  $10 \text{ h}$ 。其中, C3 和 D1~D2 溶液滴定离心后, 仅取上清液, 蒸干, 转化为  $0.2 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  中, 用于 Mg 同位素组成测定; C1~C2 和 D3 溶液滴定离心后, 取上清液后, 再用超纯水清洗沉淀物 3 次, 超声波清洗, 离心, 再取上清液和总清液混合, 蒸干, 转化  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  介质, 用于 Mg 同位素组成测定。

### (2) 实验 2

利用上述配制  $m(\text{Fe}):m(\text{Al}):m(\text{Mg})=2:2:1$  的 D 混合溶液, 用稀氨水滴定至  $\text{pH}\approx 7.5$  后(方法同上), 密闭, 静置, 离心, 取其上清液, 蒸干, 转化为  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  介质, 用于 Mg 同位素组成的测定。

### 1.5 质谱测定方法

Mg 样品和标准溶液均以  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  为介质, 以高纯 Ar 气为进样和等离子载气, 通过自动进样器和膜去溶 DSN-100(dry-plasma) 进入等离子体火炬离子化。样品之间用酸清洗  $5 \text{ min}$ , 直至信号低于  $5\times 10^{-5} \text{ V}$  工作背景后进行下一样品的测定, 以避免样品间的交叉污染。

数据采集采用牛津大学地球科学系 Nick S. Belshaw 博士提供的操作系统自动进行, 每组(block)数据采集 10 个数

据点, 每点的积分时间为  $10 \text{ s}$ , 每组数据采集之前进行  $20 \text{ s}$  的背景测定。每个样品共测 3 组, 结果取平均值。

仪器质量歧视采用标样-样品交叉法校正。长期重复测定表明, Mg 同位素测定的外部精度优于  $0.1\%$  ( $2\text{sd}$ )  $\text{amu}^{-1}$  (何学贤等 2008)。样品的同位素组成以相对于标样的千分偏差表示:  $\delta^x\text{Mg}=[(^x\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{样品}}/(^x\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{标准}}-1]\times 1000$  ( $x=25, 26$ ), 其中 Mg 同位素标准物质为 DSM3 Mg (Dead sea Magnesium Ltd., Israel)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淋洗曲线与离子交换分离效果

将单元素标准溶液 Na、Mg、Ca 配制好的混合溶液, 利用上述方法, 经过大小柱的树脂, 每次  $0.5 \text{ mL}$ , 依次接收淋洗液。淋洗液成分用 ICP-AES 法测定(图 3)。测定结果表明: ①经过一次交换分离后, AG50W-X12 阳离子交换树脂可将混合标准溶液中 Na、Mg 和 Ca 进行清晰的分离, 但 Na 和 Mg 的洗脱峰部分重叠, 为了保证 Mg 的回收率, 样品中的 Na 基本全部存在于 Mg 接收液中, 但 Na 的存在对 Mg 同位素测定影响不大(何学贤等 2008),  $m(\text{Na})/m(\text{Mg})\leq 1$  时, 可以获得准确的 Mg 同位素组成; ②对于  $m(\text{Na})/m(\text{Mg})\leq 1$  的样品, 可以只分离 1 次即可用于 MC-ICP-MS 同位素组成的测定; ③对于  $m(\text{Na})/m(\text{Mg})>1$  的样品, 为了保证测定结果的准确性, 需要用 AG50W-X12 阳离子交换树脂 2 次交换分离样品中 Mg。

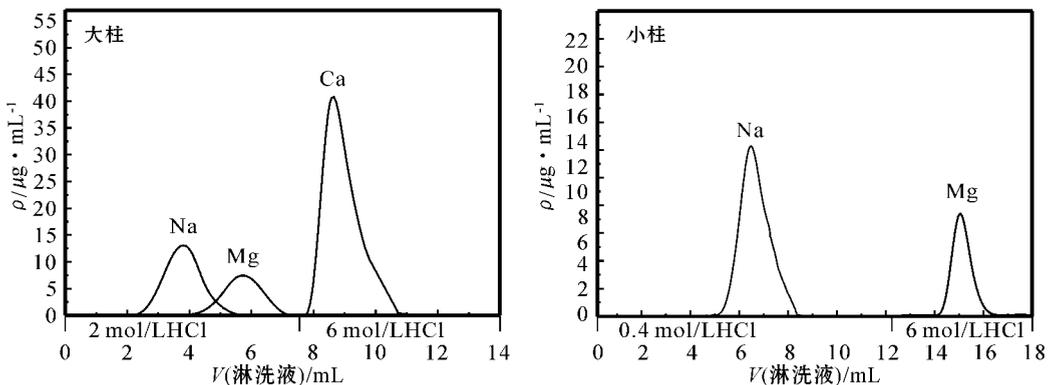


图 3 Mg 淋洗曲线

Fig. 3 Elution curves of Mg

为了检验 AG50W-X12 阳离子树脂对样品中 Mg 的分离效果, 将上述已配制好的含 GSB 单元素标准溶液 Na、Mg、Ca、Al、Fe 等元素的混合溶液, 蒸干, 加入浓 HCl 蒸干, 反复 3 次, 确保为 HCl 介质, 溶于  $2 \text{ mol/L}$  HCl, 阳离子树脂离子交换, 收集 Mg 接收液, 蒸干, 转化为质谱测定所需介质, 取出一部分, 稀释, 用于各基体元素含量的测定。原液和 Mg 接收液中的元素含量均用 ICP-AES 测定(图 4)。图 4a、4b、4c 分别

为混合标液原液、过大柱后 Mg 接收液、过大小柱后 Mg 接收液的基体元素分离效果图。由图 4a、4b 可知: ①经过 AG50W-X12 阳离子树脂一次交换分离后, Mg 接收液中 K、Ca 等元素已基本除去; ②大柱后 Mg 接收液中的 Na 含量基本没有减少, 这和上述淋洗曲线所显示的结果是一致的。原液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})\approx 0.8$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg})\approx 2.5$ , 经过大柱交换分离 1 次后, Mg 接收液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})\approx 0.3$ ,

$m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \approx 1.0$ , 表明经过大柱 AG50W-X12 阳离子树脂 1 次交换后, 可以除去样品中一部分 Fe、Al (大柱对 Fe 除去率约为原液的 60%, Al 除去率约为原液的 60%), 但无法完全分开 Mg 和 Na、Fe、Al。比较图 4b、4c 可知: ① 经过 AG50W-X12 阳离子树脂 2 次交换分离后, 样品中 Na 和 Mg 已完全分开; ② 经过小柱 AG50W-X12 阳离子树脂第 2 次交换后, Mg 接收液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \approx 0.3$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg})$

$\approx 0.5$  表明第 2 次阳离子交换不能除去溶液中的 Fe, 能除去溶液中约 50% 的 Al。综合树脂 1 次交换和 2 次交换对样品的分离效果表明: ① 1 次交换无法除去样品中 Na, 2 次交换就可将样品中 Na 和 Mg 完全分开; ② 利用 AG50W-X12 阳离子树脂两次交换, Fe 除去率约为原液的 60%, Al 除去率约为原液的 80%, 即 Mg 接收液中 Fe 约为原液的 40%, Al 约为原液的 20%。

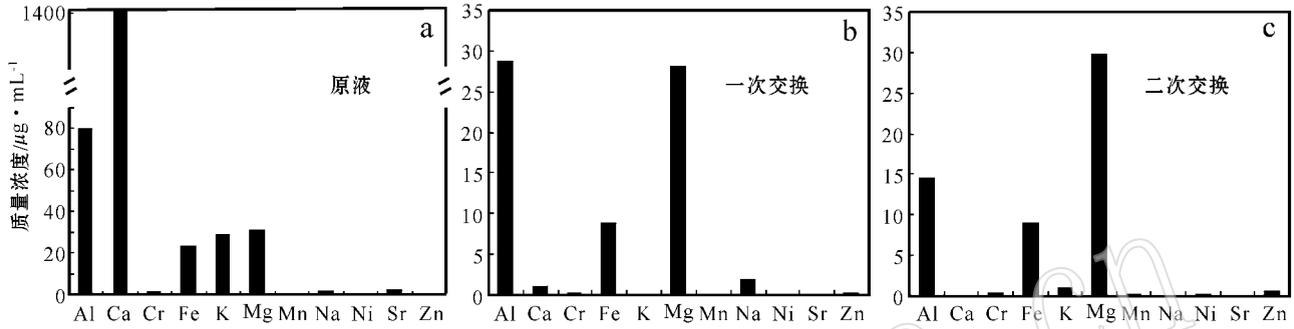


图 4 混合溶液样品 Mg 分离效果

Fig. 4 Separation of Mg from matrix elements in artificial solution

## 2.2 流程空白实验与样品的回收率

依照样品的分离方法, 进行了流程空白实验和回收率的检验。利用 ICP-AES 测定 Mg 接收液中元素的含量。结果表明, 化学分离和质谱测定整个流程空白约为  $0.01 \mu\text{g}$ , 小于样品量的 0.1%。对于 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素可以忽略。分离方法对 Mg 回收率接近于 100%。

## 2.3 离子交换对 Mg 同位素的影响

将配制好的含 Na、Mg、Ca 混合标准溶液以 AG50W-X12 阳离子树脂分离, 所得 Mg 接收液作为样品, 未经分离的 Mg (单元素) 标液溶液作为标准, 采用标准-样品交叉法进行同位素测定, MC-ICP-MS 测定结果(表 4)表明, 经 AG50W-X12 阳离子树脂分离后的混合标准溶液与原始标准溶液相比, 同位素组成变化在质谱测试精度范围内, 表明 Mg 同位素没有分馏, 证明分离方法是可靠的。

## 2.4 共沉淀 Fe、Al 对 Mg 同位素的影响

根据上文描述的树脂对样品中 Fe、Al 的除去效果(Fe 去

表 4 离子交换分离前后 Mg 同位素组成变化 %。

Table 4 Isotope variations of Mg after ion-exchange separation

平行柱	$\delta^{25}\text{Mg}$	$\delta^{26}\text{Mg}$
柱 1	-0.09	-0.22
柱 2	-0.02	-0.08
柱 3	-0.09	-0.12
柱 4	-0.08	-0.06
柱 5	-0.01	-0.07
柱 6	0.02	0.01
平均值	-0.04	-0.09

除率约为原液的 60%, Al 去除率约为原液的 80%) 根据 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的分离要求计算  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$  (何学贤等, 2008), 当样品中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.25$ ,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 1$  时, 仅利用 AG50W-X12 树脂分离样品, 不能满足 MC-ICP-MS 对样品中 Mg 同位素测定要求。

按照上述滴定方法, 将  $m(\text{Fe}):m(\text{Al}):m(\text{Mg})=2:2:1$  和  $m(\text{Fe}):m(\text{Al}):m(\text{Mg})=1:1:2$  的 C、D 混合溶液, 蒸干, 溶入 1 mL 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  滴定至  $\text{pH} \approx 7.5$ , 静置, 离心, 取上清液(其中在共沉淀实验 1 中对滴定后 C1、C2 和 D3 溶液, 将固、液分离后, 再清洗沉淀物 3 次, 取上清液和总清液混合)取所有滴定后的上清液, 蒸干, 转化 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质, 以稀释后上清液为样品, 以纯 Mg 标液作为标准, 利用 MC-ICP-MS 进行 Mg 同位素比值的测定。

表 5 为不同比例的 Fe、Al、Mg 混合溶液沉淀实验中上清液的 Mg 同位素组成数据, 测定结果表明: ① 利用稀  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  滴定沉淀溶液中  $m(\text{Fe}):m(\text{Al})$ , 滴定沉淀的效果不受溶液中 Fe:Al:Mg 比例的影响; ② 不管是否再次清洗  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物, 均不影响混合溶液中 Mg 同位素组成。一般来说, 在不影响实验结果的前提下, 为了简化实验步骤, 直接取滴定后的上清液。相对于纯 Mg 标液, 测定结果在仪器长期重现性范围内 ( $0.09\text{‰}$ ,  $\text{amu}^{-1}$ , 2sd), 说明滴定后的混合溶液上清液部分 Mg 同位素组成没有变化。表 6 为滴定后放置不同时间的  $m(\text{Fe}):m(\text{Al}):m(\text{Mg})=2:2:1$  混合溶液滴定沉淀实验数据, 直接取其上清液的 Mg 同位素组成, 结果表明: ① 滴定除去 Fe、Al 后, 相对于纯 Mg 标液, 溶液中 Mg 同位素组成没有变化, 测定结果在仪器长期误差范围

表 5 Fe、Al、Mg 混合溶液沉淀实验中上清液的 Mg 同位素组成 %

Table 5 Mg isotope compositions of the supernate of different ratios of Fe/Al/Mg (m) after coprecipitation

$m(\text{Fe}) : m(\text{Al}) : m(\text{Mg})$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$\delta^{26}\text{Mg}$
2:2:1(2 平行样)	-0.04 -0.05	-0.07 -0.12
2:2:1(清洗)	-0.05	-0.16
1:1:2	-0.1	-0.26
1:1:2(清洗 2 平行样)	0.01 -0.01	-0.02 -0.05
平均值	$-0.04 \pm 0.08(2\text{sd})$	$-0.11 \pm 0.18(2\text{sd})$

表 6 放置不同时间的  $m(\text{Fe}) : m(\text{Al}) : m(\text{Mg}) = 2 : 2 : 1$  混合溶液滴定沉淀实验中上清液的 Mg 同位素组成 %

Table 6 Mg isotope compositions of the supernate of  $m(\text{Fe}) : m(\text{Al}) : m(\text{Mg}) = 2 : 2 : 1$  that stayed for different time spans after coprecipitation

沉淀后停留时间/h	$\delta^{25}\text{Mg}$ 平均	$\delta^{26}\text{Mg}$ 平均
0	0.09	0.17
2(2 平行样)	-0.03 0.02	-0.02 0.03
5(2 平行样)	-0.05 0.10	-0.12 0.16
8(3 平行样)	-0.08 0.05 0.01	-0.13 0.09 0.02
16(2 平行样)	0.00 -0.03 0.05	0.03 -0.03 0.06
24(4 平行样)	0.09 0.07 0.04	0.14 0.12 0.07
平均值	0.02	0.04

内,说明滴定沉淀实验中  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  没有吸附溶液中 Mg,没有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的共沉淀及局部沉淀现象,或者被吸附的 Mg 和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀中的 Mg 和溶液中同位素组成是一致的;②滴定沉淀 Fe、Al 的实验中,溶液中 Mg 同位素组成不受放置时间影响,在实验范围的 0~24 h 内,上清液的 Mg 同位素组成没有变化,相对于纯 Mg 标液,所有测定结果测定结果在仪器长期重现性范围内( $0.09\text{‰}$ ,  $\text{amu}^{-1}$ , 2sd)(何学贤等, 2008)。

进一步对清液中 Fe、Al、Mg 的含量进行测定,发现所有清液中  $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.01$ ,  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.01$ 。这表明,滴定除去 Fe、Al 比较彻底,结合上述清液中 Mg 同位素组成的测定,可以认为利用稀  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  滴定沉淀溶液中 Fe、Al,能有效地纯化样品 Mg 溶液,达到 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素组成对 Fe、Al 的要求。

2.5 实际样品的测定

按照上述溶样和离子交换方法,分离提取了海水、橄榄石、斜方辉石和单斜辉石样品中 Mg 并进行了同位素组成的

测定。其中,海水中  $m(\text{Al})/m(\text{Mg})$  和  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})$  约为 0.000 002,均远远小于 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素组成对  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg})$  比值的限制要求,而  $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \approx 8$ ,因此需要利用 AG50W-X12 阳离子树脂二次分离除去样品中 Na。取 50  $\mu\text{L}$  海水,蒸干,加入浓  $\text{HNO}_3$  蒸干,反复 3 次,加入浓 HCl 蒸干,反复 3 次,转化为 2 mol/L HCl,离子交换,收集 Mg 接收液,蒸干,转化为 0.4 mol/L HCl,离子交换,收集 Mg 接收液,蒸干,转化为 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素组成(表 7)。Young 和 Galy(2004)报道了海水 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}}$  为  $-0.86\text{‰} \sim -0.8\text{‰}$ ,Carder 等(2004)和 Villiers 等(2005)报道了海水 Mg 同位素组成  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}}$  为  $-0.82\text{‰}$ ,这些研究结果和本研究结果是一致的,说明本实验条件下 AG50W-X12 阳离子树脂交换分离 Mg 方法是可靠的。

表 7 地质样品的 Mg 同位素组成 %

Table 7 Isotope composition of Mg of geological samples

样号	样品	$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSMB}}$	$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}}$
QD-SW	青岛附近海水	-0.43	-0.84
HLD-SW	葫芦岛附近海水	-0.44	-0.85
Ol 1	橄榄石	-0.09	-0.19
Ol 2	橄榄石	-0.10	-0.20
Ol 3	橄榄石	-0.11	-0.22
Opx1	斜方辉石	0.07	0.15
Opx2	斜方辉石	-0.10	-0.21
Opx3	斜方辉石	-0.05	-0.12
Cpx1	单斜辉石	-0.20	-0.38
Cpx2	单斜辉石	-0.25	-0.44
Cpx3	单斜辉石	-0.19	-0.39

地幔样品中的橄榄石、斜方辉石、单斜辉石中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})$  分别约为 0.26、0.24 和 0.23,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg})$  分别为 0、0.12 和 0.36。根据 AG50W-X12 阳离子交换树脂对样品 Fe、Al 的去除效果计算(上文,Fe 去除率约为原液的 50%,Al 去除率约为原液的 60%)经过树脂交换分离后, Mg 接收液中  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg})$  分别约为 0.13、0.12 和 0.12,  $m(\text{Al})/m(\text{Mg})$  分别约为 0、0.05 和 0.14,也就是说假如不先除去这些样品中的 Fe、Al,仅利用树脂交换分离, Mg 接收液仍会含有 Fe、Al,不符合 MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素组成的要求。

根据上述分析,针对橄榄石、斜方辉石、单斜辉石样品,必须结合沉淀方法和树脂分离方法,才可以有效地分离提取样品中 Mg,达到质谱测定 Mg 同位素组成的要求。将溶解好的样品蒸干,溶入约 1 mL 0.1 mol/L 的稀酸溶液中,加入 2~3 滴 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,静置约 10 h,利用稀释约 50 倍的稀氨水滴定至 pH 值约为 7.5,3 800 r/min 速度离心,取上清液,蒸干,将上步骤蒸干后的样品转化为 2 mol/L HCl,离子交换分离,按照第 1 次淋洗流程收集 Mg 接收液,蒸干,转化为 0.4 mol/L HCl,第 2 次离子交换分离,收集 Mg 接收液,蒸干,转化为 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,MC-ICP-MS 测定 Mg 同位素组成(表 7)。先前的研究发现(Pearson et al., 2006; Teng et al., 2007;

Wiechert and Halliday, 2007) 发现地幔岩中橄榄石的  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}}$  变化范围为  $-3.01\text{‰} \sim 1.03\text{‰}$  和本研究所测定的同位素组成是一致的(斜方辉石和单斜辉石 Mg 同位素报道较少, 无法进行比较), 表明沉淀法和 AG50W-X12 阳离子树脂交换法相结合可有效地分离提取样品中 Mg。

### 3 结论

(1) 对于含有  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \leq 1$  的样品 经过 AG50W-X12 树脂 1 次交换分离样品中 Mg, 即可用于 Mg 同位素组成的测定;

(2) 对于含有  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) \leq 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) \leq 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) > 1$  的样品 利用 AG50W-X12 树脂 2 次交换分离样品中 Mg, 就可以满足 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的要求, 获得准确的 Mg 同位素组成;

(3) 对于含有  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) \leq 1$  的样品, 可先利用稀释 50 倍的稀氨水滴定沉淀除去样品中的 Fe、Al 后, 再经过 AG50W-X12 树脂 1 次交换分离样品中 Mg, 可以满足 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的要求, 获得准确的 Mg 同位素组成;

(4) 对于含有  $m(\text{Fe})/m(\text{Mg}) > 0.1$ 、 $m(\text{Al})/m(\text{Mg}) > 0.2$ 、 $m(\text{Na})/m(\text{Mg}) > 1$  的样品, 可先利用稀释 50 倍的稀氨水滴定沉淀除去样品中的 Fe、Al 后, 再经过 AG50W-X12 树脂 2 次交换分离样品中 Mg, 可以满足 MC-ICP-MS 对 Mg 同位素测定的要求, 获得准确的 Mg 同位素组成;

(5) 运用所建立方法对海水和地幔样品分离提取了 Mg 并进行了同位素组成的测定, 其中, 青岛附近海水的同位素组成为  $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.43\text{‰}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.84\text{‰}$ ; 葫芦岛附近海水的同位素组成为  $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.44\text{‰}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSMB}} = -0.85\text{‰}$ 。

### References

Black J R, Yin Q Z and Casey W H. 2006. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 : 4 072~4 079.

Carder E A, Galy A and Elderfield H. 2004. The magnesium isotopic composition of oceanic water masses[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 ( 11 ): A329.

Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, *et al.* 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS[ J ]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 : 296~301.

Chang V T C, Williams R, Makishima A, *et al.* 2004. Mg and Ca isotope fractionation during  $\text{CaCO}_3$  biomineralisation[ J ]. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 323 : 79~85.

Galy A, Belshaw N B, Halicz L, *et al.* 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[ J ]. *Int. J. Mass Spec.*, 208 : 89~98.

Galy A, Nar-Matthews M, Halicz L, *et al.* 2002. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200 : 105~115.

Galy A, Yoffe O, Janney P, *et al.* 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements[ J ]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 ( 11 ): 1 352~1 356.

Galy A, Young E D, Ash R D, *et al.* 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula[ J ]. *Science*, 290 : 1 751~1 753.

He Xuexian, Zhu Xiangkun, Li Shizhen, *et al.* 2008. High-precision measurement of magnesium isotopes using MC-ICP-MS[ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27 ( 5 ): 441~448 ( in Chinese with English abstract ).

Lee T and Papanastassiou D A. 1974. Mg isotope anomalies in the Allende meteorite and correlation with O and Sr effects[ J ]. *Geophys. Res. Lett.*, 1 : 225~228.

Makishima A, Zhu X K, Belshaw N S, *et al.* 2002. Separation of titanium from silicates for isotopic ratio determination using multiple collector ICP-MS[ J ]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 : 1 290~1 294.

Pearson N J, Griffin W L, Alard O, *et al.* 2006. The isotopic composition of magnesium in mantle olivine: records of depletion and metasomatism[ J ]. *Chem. Geol.*, 226 : 115~133.

Russell W A and Papanastassiou D A. 1978. Calcium Isotope Fractionation in Ion-Exchange Chromatography[ J ]. *Analytical Chemistry*, 50 ( 8 ): 1 151~1 154.

Schiller M, Bizzarro M and Baker J A. 2007. Development of precise and accurate magnesium isotope measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[ A ]. *Workshop on Chronology of meteorites[ C ]* 4 023.

Teng F Z, Wadhwa M and Helz R T. 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261 : 84~92.

Tipper E T, Galy A, Gaillardet J, *et al.* 2006. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 250 : 241~253.

Villiers S D, Dickson J and Ellam R. 2005. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes[ J ]. *Chem. Geol.*, 216 ( 1~2 ): 133~142.

Wiechert U and Halliday A N. 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 256 : 360~371.

Young E, Ash R, Galy A, *et al.* 2002. Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 ( 4 ): 683~698.

Young E D and Galy A. 2004. The isotope geochemistry and cosmo-chemistry of magnesium[ J ]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55 : 197~230.

### 附中文参考文献

何学贤, 朱祥坤, 李世珍, 等. 2008. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素方法研究[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 27 ( 5 ): 441~448.