

MC-ICPMS 及其在海洋学中的应用*

陈志刚^① 祁昌实^{②,③}

(^①厦门大学海洋学系, 厦门 361005; ^②中国科学院广州地球化学研究所同位素地质年代学和地球化学重点实验室, 广州 510640; ^③中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: MC-ICPMS 是 20 世纪 90 年代初发展起来的主要用于高精度同位素测量的技术。15 年来, 该技术给同位素地球化学研究领域带来了革命性的发展。它的主要特点是可测量元素范围广、测量精度高、测量过程快速简便。本文全面地介绍了 MC-ICPMS 的仪器结构、测量技术、测量性能, 同时也对 LA-MC-ICPMS 技术做了简要介绍。最后回顾了部分用 MC-ICPMS 测量的元素 (Fe、Cu、Zn、Mo、Mg、Ce、Sb) 的同位素在海洋学研究中的应用现状。

关键词: MC-ICPMS; 同位素测定; 海洋学; 同位素分馏

MC-ICPMS 是 multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry 的简写, 中文一般称为“多接收器电感耦合等离子体质谱”。它是 20 世纪 90 年代初发展的一种给质谱 (MS) 配备 ICP 离子源和多个法拉第接收杯 (Faraday cup) 的技术, 主要是用于同位素比值及元素浓度的 ID-MS (同位素稀释质谱法) 高精度测定。其 Ar-ICP 源有约 6000-8000 K 的高温, 一次电离能 < 10 eV 的元素可被电离到 75% 或更高的程度, 这使得 MC-ICPMS 的测量范围远大于热电离质谱 (thermal ionization mass spectrometry, 简写 TIMS)^[1]; 而多个法拉第接收杯允许 MC-ICPMS 能够静态且同时检测限定质量数范围内所有相关离子峰, 使得它的测量精度远高于 ICP-MS。该技术的出现使得众多高电离能元素 (例如 Hf、W 和 Fe 等) 的同位素比值高精度测量成为可能, 同时对于那些 TIMS 能测量的低电离能元素的同位素比值测定, 该技术操作相对 TIMS 大为简化, 测量速度大增, 而数据的精度仍可以和 TIMS 媲美。因此自从 MC-ICPMS 出现以来, 就立即引起了各国科学家极大的兴趣, 且被誉为“高精度同位素分析的最热的方法”^[2]。可以说它的出现对同位素地球化学研究领域具有里程碑意义。

第一台 MC-ICPMS 是 VG Elemental 公司在 1990 年制造的, 型号为 Plasma 54。MC-ICPMS 同位素比值测量的第一篇报道是 Walder 和 Freedman^[3] 用 Plasma 54 测量了 U、Pb 及 Sr 的同位素比值, U、Pb 数据精度和 TIMS 类似, 而 Sr 精度优于 TIMS。目前商业化的 MC-ICPMS 有 4 种型号: Axiom (VG)、Neptune (Finnigan Mat)、Nu Plasma (Nu 仪器公司) 和 IsoProbe (Micromass)。这四种型号共同点在于均装置 ICP 离子源和多个法拉第接收杯; 不同之处在于 Axiom、Neptune 和 Nu 仪器采用双聚焦设计, 包括静电场和扇形磁场, 而 IsoProbe 则采用单聚焦设计, 采用气体碰撞室 (Hexapole) 中气体与离子化后粒子碰撞, 以降低粒子能量并获取合适的信号。

我国现在拥有上述全部 4 种型号 MC-ICPMS: VG Axiom 型 MC-ICPMS (北京大学); Neptune 型 MC-ICPMS (中国科学院地质与地球物理研究所); Nu Plasma HR 高分辨率 MC-ICPMS (西北大学, 中国地质科学院地质研究所); IsoProbe 型 MC-ICPMS (中国科学院广州地球化学研究所), 它们都分布在固体地球科学相关研究单位。主要是进行分离纯化后的 Pb、Nd、Hf 溶液的同位素比值测定^[4-7] 及高 Hf 含量矿物 (锆石和斜锆石等) 的原位 Hf 同位素比值测定 (与激光剥蚀系统联用)^[8,9]。此外, 朱祥坤研究组已开展 Fe、Mg、Cu 和 Zn 等金属元素的分离、同位素比值测定和应用研究^[10-13]。但整体上, 国内在 MC-ICPMS 的应用上尚处于起步阶段, 与国外先进水平尚有较大差距。

海洋学家, 特别是海洋化学家的主要研究目标之一就是探索海洋中不同物质的来源、它们在海洋中的相互作用及最后归宿。同位素具有比分子及元素更强的示踪作用, 它已被广泛地应用于海洋学研究中。然而海洋样品很多元素含量都很低, 传统测试手段一般都需要富集大体积海水, 这种方法显然阻碍了同位素

* 国家自然科学基金 (40376021) 及厦门大学自选课题 (批准号: 2002xjkt018) 资助项目。

技术对海洋进行大时空、尺度的研究。MC-ICPMS 一个主要特点是检出限低，需要样品量很少，这对于元素含量低、深海采样难的海洋学研究来说无疑是具有难以比拟的优势，具有十分大的应用潜力。鉴于 MC-ICPMS 同位素比值测量及其应用方面的研究在国内外尚处于起步阶段，在海洋学研究方面的应用则更少，本文拟对 MC-ICPMS 的仪器结构、测量技术、测量性能及其在海洋学研究中的应用现状加以介绍。

1 MC-ICPMS 基本结构

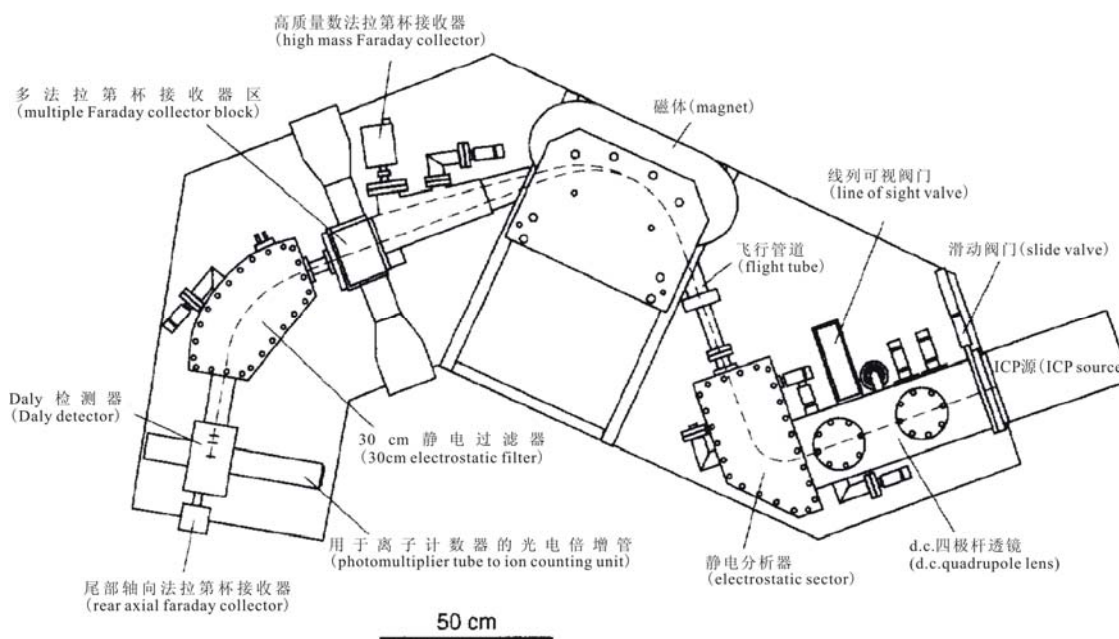


图 1 VG Elemental Plasma 54 MC-ICPMS 的结构示意图 (引自文献[2])

这里采用 VG Elemental Plasma 54 MC-ICPMS 进行 MC-ICPMS 的结构说明 (图 1)。顾名思义，MC-ICPMS 的结构主要部件是 MC+ICP+MS，MC 是检测、接收信号的部件，ICP 源是将样品进行离子化的部件，而 MS 是将 ICP 进入其中的离子根据其质量/电荷比不同，进行分离的部件。

ICP 和 MS 之间的接口必须要满足以下条件：

- (1) 磁场质量分析器为了获得好的峰形及高的丰度灵敏度 ($<10 \text{ ppm}$)，真空系统要达到 10^{-8} - 10^{-9} mbar；
- (2) 离子必须被加速进入质量分析器，以获得在离子源和探测器之间具有大的电势差 (5-10 kV)
- (3) ICP 源产生的宽的、圆形离子束必须被改变成适合矩形分析器入口狭缝的形状；
- (4) 等离子体产生的离子具有大的动能，必须使其降低一个数量级或运用静电分析器进行能量聚焦；

为了满足以上要求，MC-ICPMS 在结构设计上结合了 ICP-MS 和 TIMS 的优点，并做了重要改动。下面对主要部件及其作用作简要说明。

- (1) ICP 源 (ICP source) 最主要是将样品电离，真空度在 $\sim 1 \text{ mbar}$ ，通过电势差将带电粒子加速送入磁场，这种方式目前将离子从 ICP 源输入到磁场的传输效率很低 ($\leq 2\%$)。
- (2) DC 四极杆透镜系统 (d.c. quadrupole lens) 主要是负责将 ICP 源产生的离子束改变成适合矩形分析器入口狭缝的形状，这里真空度为 10^{-5} - 10^{-6} mbar。
- (3) 90 度静电分析器 (electrostatic sector) 最主要功能是将等离子体产生的大动能离子进行能量聚焦。
- (4) Plasma 54 的磁场和接收器部分和 TIMS 的类似。但质量散布范围 (离子经过磁场到达离子光学系统后两个离子束之间的距离) 大，以满足多个法拉第接收器的安放。质量分析器的焦平面安放了 8 个可调法拉第接收器，这样可以通过静态多接收对更多元素的同位素进行测量。在中间安放的是

固定轴向法拉第接收器 (fixed axial Faraday cup), 它可以下移, 以便低强度的离子束可以到达 Daly 检测器。轴侧向安放的可大距离活动的法拉第接收器可以允许测量质量相差大的同位素 (>10%, 如 ${}^7\text{Li}$ 和 ${}^6\text{Li}$)

- (5) Daly 检测器 (Daly detector) 配备脉冲计数, 以便测量低强度离子束。
- (6) Daly 检测器和多接收器之间的静电过滤器 (30 cm electrostatic filter) 是为了提高离子束进入 Daly 检测器的丰度灵敏度, 它可以将丰度灵敏度从法拉第杯处的~2ppm 提高到 Daly 检测器处的 <0.5ppm, 这样的灵敏度对分析比值非常小的同位素 (10^{-5} 级别, 如 ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th}$) 十分重要。

从上所述, 可以看出 MC-ICPMS 和 TIMS 的最大区别是它们的离子源不同, ICP 源相对于 TIMS 具有以下两个明显优势:

- (1) 等离子体约 6000K~8000K 的高温几乎可以有效电离(电离度>20%)元素周期表上的大部分元素(表 1) [14]; 这些包括难以被 TIMS 电离测量的高电离能元素, 如 Cu、Fe、Hf 和 W, 同时样品用量显著减小;
- (2) 相比 TIMS 瞬间电离过程, MC-ICPMS 的 ICP 稳态电离过程允许对同质异位素重叠进行校正, 以获得与 TIMS 相当或更高的分析精度。

MC-ICPMS与ICP-MS的主要不同是它采用了多接收器, 可以对多个同位素实行同时静态收集, 大大提高了分析精度。而ICP-MS采用的是单接收器对多个同位素实行逐个顺序测定, 可能出现的信号强度变化会大大降低分析精度, 加之其质量分析器峰顶形状差, 精度一般不好于~2% ($\pm 2\delta$), 通常情况下>5%。

表 1 一些元素电离能及其在 Ar 载气系统 ICP 中的电离度 (引自文献[14])

电离能 (eV)	电离度	元素
<7	≥95%	Li、Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、In、Cs、Ba、REE、Hf、Tl、Th、U
7-8	≥90%	Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ge、Mo、Ru、Rh、Ag、Sn、Sb、Ta、W、Re、Pb、Bi
8-9	~60-90%	B、Si、Pd、Cd、Os、Ir、Pt、Po
9-10	~30-75%	Be、Zn、As、Se、Te、Au
10-11	~15-40%	P、S、I、Hg
11-13	~5%	C、Br、Xe
>13	<1%	H、He、N、O、F、Ne、Cl、Ar、Kr

2 MC-ICPMS 测量技术

2.1 仪器质量偏倚 (Mass bias)

ICP 离子源质谱的一个显著问题是大的仪器质量偏倚, 这和重离子的优先提取及传输有关。其结果是质量数大的元素质量偏倚比较小, 质量数小的元素质量偏倚比较大。相比 TIMS, MC-ICPMS 的仪器质量偏倚要高一个数量级左右。要获得可靠的同位素比值, 必须对 MC-ICPMS 的同位素测量值进行质量偏倚校正。

2.2 质量偏倚的内标归一化校正 (Mass bias correction by internal normalization)

在 MC-ICPMS 测量重放射成因同位素比值时 (如 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 、 ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$), 有些元素具有至少三个同位素, 并且有两个同位素的比值是不变的 (非放射成因稳定同位素), 通过此不变值和测量值之间的关系, 可以获得质量分馏因子, 进而校正所需同位素比值的测量值, 来得到可靠同位素比值。目前的 Nd 同位素比值分析显示, MC-ICPMS 可以获得与 TIMS 相媲美的精度和准确度。

2.3 稳定同位素比值测量的质量偏倚校正

内标归一化校正法不能用于稳定同位素比值测定，因为无法区分仪器质量分馏和自然质量分馏（mass fractionations）。获得精确的稳定同位素比值测量相当困难，但等离子体源的以下两个特点有助于校正：ICP源能保持稳态工作状态，即质量分馏不随时间变化（TIMS不是这样），这有利于通过外标校正（external standardization）仪器质量偏倚；等离子体源质谱中的质量歧视（mass discrimination）显得只和质量数有关，是质量数的函数，因此可以认为质量数范围有重叠的元素具有几乎相等的质量偏倚。利用具有重叠质量数范围的两种元素的混合液，已知同位素组成的元素的质量歧视效应可以用来校正另外一个待测元素的质量歧视效应。

2.4 谱干扰（Spectral interferences）

对于ICP源质谱，分析谱干扰是一个重要问题。对于质量数小于30 amu的元素，尤为显著。谱干扰主要包括同质异位素重叠和多原子离子及氢（氧）化物谱线干扰，主要是源自样品基体（包括溶剂）、等离子体中产生的分子及难熔氢（氧）化物离子。同质异位素重叠干扰可“通过对干扰元素的一个同位素进行监控”来准确校正。测量之前对所测元素纯化、分离，可降低这种干扰。

对于多原子离子，如氢化物、氧化物、氮化物或氙化物（argides）的谱干扰校正比较麻烦，这种谱干扰一般是由于溶剂或载气造成的，因此可以通过选择合适的溶剂、去溶剂的雾化器（desolvating nebuliser）及激光剥蚀系统来解决。Ar⁺及各种氙化物对Ca和Fe的测量具有很大影响，如果选用合适的测量程序也可以获得精确的数据。

难熔氧化物（如REE的氧化物）及氢氧化物（hydroxide）的干扰对于MC-ICPMS测量通常问题不大，因为它们可以通过化学纯化、分离来排除，同时运用除溶剂的雾化器也可以大大减小氧化物的形成。通常四极杆ICP-MS采用的六极杆碰撞室也被用在MC-ICPMS（Micromass IsoProbe型号）中来减小这些多原子离子的干扰。

对于原位激光剥蚀取样系统来说，化学分离是不可能的，因此对于谱干扰的排除应引起十分重视。未来采用碰撞室或反应仓可能会对分析有很大帮助。目前最直接的方法是采用配备有大质量散布（即高的分辨率和大的磁场半径）的装置，这样既可以提供多接收法拉第杯高的质量分辨率（mass resolution），也可以获得平顶峰以满足高的精度。

2.5 基体效应（Matrix effects）

通过外标校正仪器质量偏倚要求仪器对样品和标准中的分析元素的质量歧视是相同的。同样用外标归一化法校正（external normalization）也假设在样品和同位素标准中，分析元素和参考元素的质量偏倚也是一样的。然而实际上，仪器质量歧视效应随分析物基体不同而变化，并且类似质量的两个元素对不同基体的反应也可能很不一样。这意味着精确测量自然界稳定同位素的分馏很容易受到基体效应而产生分析误差，因此应对待测元素进行纯化、分离。另外很有可能等离子体电离时产生的质量歧视可能会受测量物的浓度、酸的类型和浓度的影响。基体效应造成的质量歧视对不同元素和仪器可能很不一样。然而即使在有相当高浓度的别的元素存在情况下，采用内标归一化法校正的同位素比值测量结果显示，基体效应影响并不大。这说明内标归一化校正可以提供比较可靠的质量分馏校正。

2.6 其他因素

很多MC-ICPMS稳定同位素研究显示仪器的工作条件，如气流、聚焦透镜设置和加速透镜电压在分析过程中必须保持稳定，这些参数可能会影响仪器质量偏倚。

记忆效应在四极杆ICP-MS测量浓度时影响很大，但对于MC-ICPMS的同位素比值分析，记忆效应问题不那么严重，这是因为它们分析的是已经过分离的、且元素浓度接近的样品。MC-ICPMS同位素比值分析中记忆效应影响较大的只有部分元素（如B, Os），它们比较容易粘在进样系统壁上，可以通过直接进样雾化器和/或优化清洗程序来解决。

3 MC-ICPMS 测量性能

3.1 对放射性及放射成因同位素的测量性能

(1) 对铀系核素的测量

铀系是目前海洋学中研究最成熟、应用最广的天然放射系。铀系核素的测量方法很多，通常采用能谱或计数法（ α 谱、 γ 谱、 β 计数）和 TIMS 法。Goldstein 和 Stirling^[15]对于铀系核素的测量方法进行了详细的总结和对比，由图 2 和表 2 可以看出 MC-ICPMS 无论在检出限、精度和测量时间方面都和其他方法相当或优于其他方法。

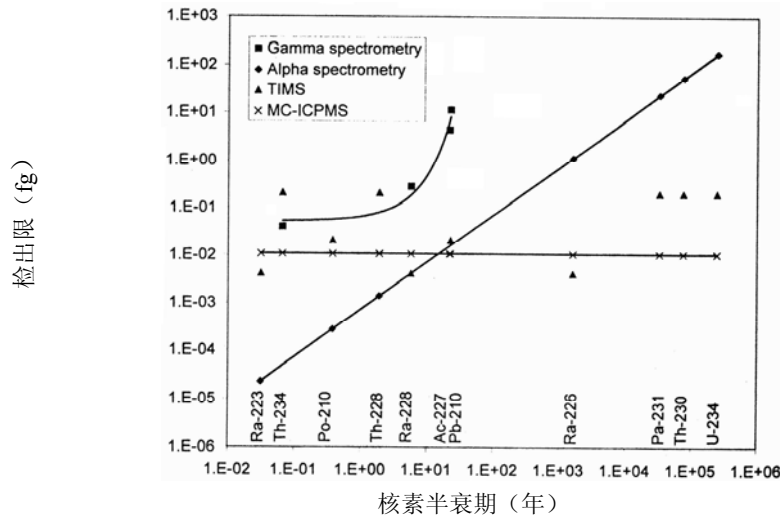


图 2 不同测量方法对 U 系、Th 系和 Ac 系部分核素的检出限（引自文献[15]）

表 2 铀系核素不同分析方法对比（引自文献[15]）

	α -谱	TIMS	MC-TIMS	ICP-MS	MC- ICP-MS	LA-ICP-MS	LA-MC- ICP-MS	SIMS	
样品量	U	1-100 μ g	100-2000ng	10-1000ng	10-450ng	10-450ng	1ng	1ng	-
	Th(硅酸盐)	1-100 μ g	100-2000ng	10-1000ng	10-600ng	10-600ng	1ng	1ng	10-100ng
	Pa	10-50pg	30-1000fg	-	10-1000fg	-	-	-	-
	Ra	10-20pg	1-1000fg	-	20-1000fg	10-3600fg	-	-	-
精度 (2 σ)	²³⁸ U	2-10%	0.1%	0.1%	0.1-5%	<0.1%	5%	<0.2%	-
	²³⁵ U/ ²³⁸ U	2-10%	0.5%	0.1%	0.5%	0.01%	4%	<0.2%	-
	²³⁴ U/ ²³⁸ U	2-10%	0.5%	0.1-0.2%	0.1-10%	0.05-0.2%	1-2%	0.4%	-
	²³² Th	2-10%	0.3%	0.3%	0.5-5%	<0.1%	10%	-	-
	²³⁰ Th/ ²³² Th	2-10%	0.5%	0.1-0.4%	0.5-10%	0.1-0.3%	1-12%	0.8%	0.5-1.0%
	²³¹ Pa/ ²³⁵ U	2-10%	0.3-1.0%	-	1-5%	-	-	-	-
²²⁶ Ra	2-10%	0.5-1.5%	-	2-6%	0.3%	-	-	-	
测量时间	U	1-28 天	4 小时	1-2 小时	1-10 分钟	15-30 分钟	1-5 分钟	5-10 分钟	-
	Th	1-28 天	4 小时	2 小时	1-10 分钟	15-60 分钟	1-5 分钟	5-10 分钟	1 小时
	Pa	1-28 天	3 小时	-	3 分钟	-	-	-	-
	Ra	1-28 天	3 小时	-	3 分钟	30 分钟	-	-	-
探测方式	U、Th、Pa、Ra	半导体	单离子计数	多法拉第+单或多离子计数	单离子计数	多法拉第+单或多离子计数	单离子计数	多法拉第+单或多离子计数	多法拉第+单离子计数

(2) 对长半衰期和母体已灭绝放射成因同位素的测量

长期以来, Sr 和 Nd 同位素比值测定研究最多, 这是因为用 TIMS 可以很精确的测定这些低电离能元素同位素组成。MC-ICPMS 的出现, 使得 Zr、Hf、W、Os 等元素的同位素可以得到准确测量 (表 3), 并逐渐用于地球科学的各个研究领域。

表 3 MC-ICPMS 对地质样品的长半衰期、母体已灭绝放射成因同位素及铀系同位素比值的测定 (引自文献[1])

元素	同位素比值	质量偏倚校正	精确度(±2σ)(ppm, 除非说明)	衰变系
Zr	⁹² Zr/ ⁹⁰ Zr; ⁹² Zr/ ⁹¹ Zr	内标归一化法	~50	⁹² Nb- ⁹² Zr(t _{1/2} =36Myr)
Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	内标归一化法	~50	¹⁴⁷ Sm- ¹⁴³ Nd(t _{1/2} =106Gyr)
Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	内标归一化法	~50	¹⁷⁶ Lu- ¹⁷⁶ Hf(t _{1/2} =36Gyr)
W	¹⁸² W/ ¹⁸⁴ W	内标归一化法	~50	¹⁸² Hf- ¹⁸² W(t _{1/2} =8Myr)
Os	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	内标归一化法	~50-100	¹⁸⁷ Re- ¹⁸⁷ Os(t _{1/2} =42Gyr)
Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	用 ²⁰⁵ Tl/ ²⁰³ Tl 外	~100-200	²³⁸ U- ²⁰⁶ Pb(t _{1/2} =4.5Gyr)
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	标归一化法	~100-200	²³⁵ U- ²⁰⁷ Pb(t _{1/2} =0.7Gyr)
	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb		~150-300	²³² Th- ²⁰⁸ Pb(t _{1/2} =14Gyr)
Th	²³⁰ Th/ ²³² Th	用 ²³⁵ U/ ²³⁸ U 外	~1.5‰	钍系核素
		标归一化法		
U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	内标归一化法	~1‰	铀系核素

3.2 对稳定同位素的测量

对于天然稳定同位素组成变化的研究长期以来都被限制在少数轻元素 (C、N、H、O、Li、B、S 等), 而重元素的稳定同位素变化是如此之小, 加之它们大多数具有高的电离能, 以致于普通质谱难以测量出来。由于重同位素也广泛参与各种生物地球化学循环, 并且这些过程会造成其同位素的质量分馏。因此重稳定同位素研究可能是揭开地球和自然界过去发生的事件和各种过程的一把新钥匙。而 MC-ICPMS 高的 ICP 电离效率及精确的同位素比值测量能力使得这一新钥匙的使用变为现实。

表 4 MC-ICPMS 对地质样品的稳定同位素比值测定 (引自文献[1])

元素	同位素比值	样品类型	质量偏倚校正方法	精确度(±2σ)(‰/amu)	文献报道的在陆地变化范围(‰/amu)
Li	⁷ Li/ ⁶ Li	岩浆岩、水	外标法	~1	~60
B	¹¹ B/ ¹⁰ B	水	外标法	~0.7	~90
Mg	²⁵ Mg/ ²⁴ Mg; ²⁶ Mg/ ²⁴ Mg	矿物(床)	外标法	0.1-0.2	≥2
Ca	⁴³ Ca/ ⁴² Ca; ⁴⁴ Ca/ ⁴² Ca	沉积岩	外标法	0.05-0.1	~0.5
Fe	⁵⁶ Fe/ ⁵⁴ Fe; ⁵⁷ Fe/ ⁵⁴ Fe	生物、矿物(床)、	外标法、外标	0.03-0.15	~1
		陨石、沉积岩	归一化法		
Cu	⁶⁵ Cu/ ⁶³ Cu	生物、矿物(床)、	外标法、外标	0.02-0.05	~5
		沉积岩	归一化法		
Zn	⁶⁶ Zn/ ⁶⁴ Zn	生物、矿物(床)、沉积岩	外标归一化法	~0.02	~0.5
Ge	⁷⁰ Ge/ ⁷³ Ge; ⁷² Ge/ ⁷³ Ge	陨石	外标归一化法	~0.1-0.5	(~2*)
Tl	²⁰⁵ Tl/ ²⁰³ Tl	岩浆岩、沉积岩	外标归一化法	~0.05	~0.5

*陨石中的变化

MC-ICPMS 分析 Li 和 B 同位素精度为~0.7-1‰/amu, 和 TIMS 的最好数据一样。对于 Fe 和 Ca, MC-ICPMS 和 TIMS 用双稀释剂技术 (0.2-0.3‰/amu, 2 δ) 获得的数据精度接近甚至更好 (表 4)。Mg、Cu、Zn、Ge 及 Tl 等同位素在 MC-ICPMS 出现之前甚至就没有研究。对于质量数大于 40 的元素, MC-ICPMS 可获得的精度优于 0.1‰/amu (2 δ), 这是因为这些元素的仪器质量分馏小 (<5‰/amu), 可以通过外部标准法或外部标准化进行准确校正。而对于质量数小于 40 的元素, 仪器的质量歧视校正比较困难, 这是因为轻元素质量偏倚随时间漂移幅度远大于重元素。对于轻稳定同位素, 也不适合外部标准化校正, 这是因为所选指标 (如用 Li 标准化 B) 对质量歧视变化的相关响应不很明显。现在对于轻元素的稳定同位素比值的精确测量通常采用样品和标准交替测量, 每个样品参考标准的平均值进行校正。

3.3 同位素稀释法元素浓度分析

MC-ICPMS 的同位素分析能力结合同位素稀释法及化学分离, 使得它可以精确地测定元素含量 (ppb 级)。相比 TIMS, 由于 ICP 高的电离效率, MC-ICPMS 可以在用样量少于 1ng 甚至更少的情况下, 提供高电离能元素的精确的浓度数据; 相比 ICP-MS, MC-ICPMS 同时接收不同质量数同位素的能力可以显著改善同位素比值分析精度, 改善的在线仪器偏倚校正使得同位素比值分析准确度提高, 这些优势无疑将有利于获得更高精确度的浓度数据。如对于铂族元素、亲硫元素及 Zr、Hf、Ta 等高场强元素的分析就是一个明显的例子 (表 5, 表 6)。

表 5 地质标准 SU-1a (萨德伯里矿石) 的 Re 和铂族元素浓度 (ppb) 的不同分析方法结果对比 (5g 样品) (1 σ) (引自文献[2])

元素	MC-ICPMS	推荐值	ICPMS
Ru	55.4 \pm 1.6		44 \pm 4
Pd	354 \pm 15	370 \pm 30	327 \pm 27
Re	40.9 \pm 1.4		14 \pm 6
Ir	31.3 \pm 0.7		24 \pm 2
Pt	370 \pm 41	410 \pm 60	367 \pm 40

表 6 岩石标准样 Cd、In、Te 浓度 (ppb) 的同位素稀释法的测量结果 (1 σ) (引自文献[2])

标准	Cd			In		Te	
	MC-ICPMS	TIMS	推荐值	MC-ICPMS	推荐值	MC-ICPMS	推荐值
AGV-1	61.1 \pm 0.6		69	44 \pm 1	41	1.6 \pm 0.2	1.9
BIR-1	96.5 \pm 0.9	97 \pm 2	80	55 \pm 2		5.7 \pm 0.2	7
G-2	14.8 \pm 0.2		16	26 \pm 1	30	5.2 \pm 0.2	5
PM-S	78.3 \pm 0.8		110	46 \pm 2	80	3.1 \pm 0.2	
W-2	73.2 \pm 1.0	77 \pm 3	104	61 \pm 2		1.84 \pm 0.05	2
WS-E	117 \pm 3			92 \pm 1		7.0 \pm 0.3	

4 LA-MC-ICPMS 技术

LA-MC-ICPMS 中的 LA 是 Laser Ablation (激光剥蚀) 的简写, 它是 20 世纪 90 年代发展起来的将激光高分辨原位取样优势和 MC-ICPMS 的强同位素分析优势结合起来的技术。采用激光技术最大优势是原位、高的空间分辨率、用样少、效率高。对于一些珍贵样品如陨石以及锰结核等这样生长速率很小的样品, 这种分析的优势不言而喻。因此大部分 MC-ICPMS 都配备有 LA 系统, 我国的 5 台都有配备。通过表 2 可以看出它的分析精度略差于 MC-ICPMS, 但仍好于 TIMS。该技术目前尚处于起始阶段, 主要是对一些单矿物 (锆石、长石和磷灰石) 标准样的 Hf、Sr、Pb、Nd 同位素测定。毫无疑问, 该技术具有很大的发展潜力。

5 MC-ICPMS 测定技术在海洋学研究中的应用

铀系核素和Sr、Nd同位素已成功地应用于海洋学研究中，MC-ICPMS技术的出现无非是使得其测量更容易、准确，使其用于大时、空尺度的海洋学研究变为可能。由于篇幅限制，本文拟着重介绍几种由于受传统测量方法限制，没有或很少被用于海洋学研究中的元素的同位素。

5.1 Fe

Fe 同位素研究可以说是MC-ICPMS技术出现后最受关注的同位素^[16,17]。这是因为Fe既是地球科学又是生命科学的核心元素。铁是地壳中第四大元素，它的活动性强烈受氧化还原环境影响，对于生命活动来说，铁是酶电子转移的媒介，也是一些微生物新陈代谢的电子接受或供给者。目前研究显示自然界Fe 同位素比值变化可达4‰，主要是发生在低温形成的矿物和流体中，而在各类火成岩中则相对均一（ $\delta^{56}\text{Fe}=0.00\pm 0.05\text{‰}$ ）。因此，Fe 稳定同位素是研究和评价铁循环过程的一个潜在工具^[16,18]。目前Fe同位素研究主要集中在它的分馏机理上，结果显示生物和非生物过程都可能造成比较大的分馏^[19-21]。海洋系统的铁同位素研究刚刚起步，下面就海洋中不同来源铁的同位素特征及铁同位素的古海洋研究作简要介绍。

5.1.1 海洋中不同来源铁的同位素特征

海洋铁的来源主要有陆源（包括河流和大气）、沉积物间隙水、有机配位体对岩屑的部分溶解、洋底热液源和洋底玄武岩被海水蚀变释放的铁。它们都具有低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。

Beard 等^[22]对海洋不同来源铁的同位素做了最全面的研究。结果显示土壤、气溶胶、黄土、元古代-显生宙页岩、河流悬浮颗粒物、现代海洋沉积物的铁同位素组成十分一致（在-0.01到+0.05‰之间， $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为+0.02‰±0.07‰），和岩浆岩十分接近。而热液具有小的 $\delta^{56}\text{Fe}$ （-0.38±0.12‰）。

Bergquist 和 Boyle^[18]对亚马逊河口的铁同位素进行了系统研究，这是目前唯一一篇关于现代海洋水体铁同位素研究的文章。结果显示在Macapá站（河口）和Solimões站（主干道）颗粒态和溶解态铁同位素组成类似（ ≈ -0.1 到 -0.3‰ ）。然而在富有机质的Negro河（支流），溶解态铁同位素比较重（+0.3‰），而悬浮颗粒物的比较轻（-0.9‰）。河口区大陆架的沉积物间隙水具有最轻的同位素组成（-1.3‰），在海水-河水混合实验中，混合产生的絮凝物的同位素较河水偏正，从而可能造成河水的同位素变的轻。浮游生物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为-0.24‰，不同粒级的浮游生物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化不大。

沉积物早期的成岩作用类型不同，也会造成铁同位素大的分馏。加州大陆边缘Monterey Canyon 站铁的异化还原作用强（dissimilatory iron reduction，简写DIR），而Santa Barbara站DIR弱，有大量硫化物（FeS和黄铁矿）形成。两个站点 $\delta^{56}\text{Fe}$ 总体在-3.0‰到+0.4‰之间变化。间隙水中Fe(II)_{aq}的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化最大，在表层达最小（-3.0‰），随深度增加有所增高。FeS的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 在-0.4‰到+0.4‰之间变化，而黄铁矿（FeS₂）的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化不大（均值为-0.8±0.2‰）。结果显示不同形态的铁在早期成岩作用过程中发生了同位素分馏。硫化物的形成会造成间隙水具有高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值，而如果Fe(III)氧化物出现并且DIR作为有机碳的氧化方式时，会造成间隙水具有低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值^[23]。

Sharma 等^[24]对沿Juan de Fuca Ridge热液（泉）铁同位素研究结果显示，海底热液Fe 同位素比岩浆岩富轻同位素。热液进入到氧化态水柱中后，在铁氧化并沉积过程中优先吸收重同位素，导致热液为深海一个具轻同位素特征的溶解态铁源。Rouxel 等^[21]对ODP 801C站点沉积物和玄武岩样品进行了铁同位素研究，结果显示深海沉积物具有较一致的 $\delta^{57}\text{Fe}$ ，和火成岩接近。然而玄武岩部分具有大的变化范围，高度蚀变的具有最高的 $\delta^{57}\text{Fe}$ （+2.3‰），而伴随的蚀变产物和热液沉积物具有低的 $\delta^{57}\text{Fe}$ （可达-2.49‰）。再生含铁矿物如绿磷石（celadonite）和皂石（saponite）具有大的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化，可能是玄武岩蚀变产生的Fe²⁺被氧化，以富含Fe³⁺的矿物形式沉淀造成的。

5.1.2 铁同位素的古海洋研究

目前铁同位素的古海洋研究主要集中在铁锰结壳和条带状铁建造（Banded iron formation，简称BIF）方面。BIF是一种富铁和贫铁层交替出现的海相沉积岩，它具有铁同位素组成的最大变化范围（-2.5‰到+1.0‰）^[25]。BIF大多数是在25亿年前形成的，当时大气还仍旧以氮气和CO₂为主。但它以氧化态含铁矿物

为主, 关于亚铁如何被氧化的还有很多争论。它几乎在每个大陆都有发现, 并且在寒武纪大部分时间里断续出现, 因此它是地球铁循环的一个重要事件。

Johnson 等^[25]对Transvaal Craton BIF的铁同位素及铁循环进行了详细的研究。他认为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶解度强烈的不同, 导致铁在地球氧化及缺氧环境中表现出十分不同的地球化学循环过程。铁在现代氧化环境海洋中具有十分短的停留时间 (<100年), 导致海水铁同位素组成对输入源的同位素变化十分敏感。因此可以推测在铁停留时间短的情况下, 从海水中沉积的矿物的铁同位素在短的时期内都有可能发生大的变化。化学沉淀的氧化性矿物的铁同位素很大程度可以反映溶液中三价铁的同位素特征。对于太古代缺氧海洋环境, 铁的停留时间很长 (10^6 年), 海洋中亚铁含量很高, 使得海洋铁同位素不能快速变化。如果温度和成岩作用对铁同位素分馏影响比较小, 可以推测在缺氧海洋环境沉淀形成的矿物的铁同位素比较均一。但由于反应不完全及系统质量平衡取决于流体部分, 因此想通过缺氧、富亚铁海洋环境形成的矿物的铁同位素推测当时海洋铁同位素组成还有很多困难^[25]。Rouxel 等^[26]通过对前寒武纪到晚白垩纪黑色页岩中硫化物矿物的铁同位素组成的研究结果显示, 在23亿年(大气氧气含量增高时间)之前, 硫化物矿物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 具有大的变化范围(0.5‰到-3.5‰), 而之后变正并比较稳定, 在18亿年前之后变的更稳定。因此也说明用沉积物中矿物的铁同位素推测当时海洋铁同位素组成可能会产生错误的结果。Rouxel 等^[26]认为沉积物中黄铁矿的铁同位素组成对溶解态 Fe(II) 的浓度敏感。当铁的氧化物被还原时, 可以产生富轻同位素特征的 Fe(II) 成岩流体, 但当这些 Fe(II) 全部形成黄铁矿时, 黄铁矿的铁同位素组成变化不大, 而当 Fe(II) 的浓度高时, 黄铁矿的铁同位素组成变化大。根据前寒武纪到晚白垩纪黑色页岩中硫化物矿物的铁同位素组成, 他将地球的演化分为3个阶段, 和硫、碳同位素及别的大气和海洋氧化还原指标得出的结论一致。

Zhu 等^[27]研究了北大西洋底一个铁锰结壳的铁同位素, 发现其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 从7Ma开始一直在增高。认为北大西洋底层水的铁同位素在过去6Ma期间发生了很大变化, 并且根据Fe和Pb的同位素组成变化具有强的相关性, 认为Fe同位素变化反映铁的陆源性质。但Levasseur 等^[28]对各大洋洋底大量铁锰结壳的铁同位素研究发现, 尽管铁同位素具有比较大的变化(-1.2‰到-0.1‰), 但各大洋的平均值接近。也没有发现铁同位素和Pb、Nd同位素之间的相关性, 不认为其反映陆源和热液源铁的混合作用, 而是一种局部现象。Chu 等^[29]发现尽管通过尘土进入海洋表层的铁通量发生了很大变化, 但中太平洋三个站位铁锰结壳的铁同位素10Ma年来变化很小, 说明深层水中铁的来源和路径和表层是不一样的。没有证据显示风运尘埃对中太平洋结壳铁的贡献。然而在西太平洋的Izu-Bonin(IB)大陆边缘弧后盆地, 两个结壳站位相距不到100km, 然而它们的铁同位素表现出很大的差别。一个 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化很大, $\delta^{56}\text{Fe}$ 的减小和热液输入增强及结壳生长速率增大相关。而另一个没有这种变化。说明现代海洋(氧化态)中铁同位素变化的区域性, 反映铁短的停留时间。

5.2 Zn、Cu

Marèchal 等^[30]用MC-ICPMS测量了硅酸盐、矿石、生物样品中的Zn和Cu同位素组成。首次发现树脂和洗脱液中存在Cu的同位素分馏。之后Marèchal 和Albarède^[31]对Cu和Zn进行了系统的同位素离子交换分馏实验, 认为Cu同位素在离子交换树脂中的分馏是一种平衡分馏, 说明其可能和低温无机环境或生命活动有关。而Zn同位素较Cu具有较小的分馏, 和自然界中Zn同位素变化较Cu小是一致的。

Marèchal 等^[32]用MC-ICPMS测量了Fe-Mn结核、沉积物捕集器样品、海底沉积物及生物样品中的Zn同位素组成。海洋粘土沉积物Zn同位素组成和陆地页岩、黄土及玄武岩的值相当一致。作者认为海洋悬浮颗粒物及Fe-Mn结核亏损轻Zn同位素是由于上层水柱中生物活动引起的。Fe-Mn结核中高的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 是和生物生产力的季节变化强度有关。

Pichat 等^[33]研究了赤道东太平洋的ODP 849 岩心中碳酸盐的Zn同位素。175ka以来, $\delta^{66}\text{Zn}$ 表现出好几个明显的峰及高度变化的特征。 $\delta^{66}\text{Zn}$ 总的变化幅度为1‰, 和由Fe-Mn结核得出的全球海洋值的范围一致。作者认为海水-碳酸盐之间的Zn同位素分馏是弱的, 并认为Zn同位素的变化多是由于海洋表层水中生物活动选择性吸收轻的Zn同位素造成的。

Zhu 等^[34]运用MC-ICPMS测量了陆地和海洋环境的自然铜、铜碳酸盐和铜硫化物的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$, 发现 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 的变化远超过仪器的测量不确定度(320倍), 暗示Cu同位素组成变化作为地球化学示踪剂的潜力。作者发现在低温水相环境下形成的样品即使在同一个地方也具有大的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 变化, 而和岩浆岩共生

的黄铜矿在全球都具有类似的Cu同位素组成。这暗示 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 变化主要是由于低温水相环境下的质量分馏，而不是源区不同。不同于大陆硫化物，洋底硫化物黑烟囱中的黄铜矿显示出大的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 变化。相对于活动的高温热液通道，老的已不活动的热液通道沉积物富集 ^{63}Cu ， $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 变化小。在同一个活动的热液黑烟囱中，从底向顶，轻Cu同位素逐渐富集。

Ehrlich 等^[35]通过在缺氧条件下，向 CuSO_4 溶液中加入 Na_2S 形成铜蓝（CuS），研究了Cu同位素在水相Cu(II)和Cu硫化物之间的分配。在20℃时， $\Delta^{65}\text{Cu}(\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{CuS})=3.06\pm 0.14\%$ 。通过对2℃、10℃、40℃进行实验，发现 $\Delta^{65}\text{Cu}(\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{CuS})$ 和温度平方成反相关关系。 $\Delta^{65}\text{Cu}(\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{CuS})$ （~3%）高于 $\Delta^{65}\text{Cu}(\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{孔雀石})$ （0.20-0.38±0.04%，30℃）结果。

5.3 Mo

Mo对固氮作用、反硝化作用及人的新陈代谢都有十分重要的作用。另外Mo对氧化还原条件也十分敏感，使得沉积物中的Mo同位素组成可以提供氧化还原条件的信息^[36]。

Anbar 等^[36]和Siebert 等(2001)^[37]建立了Mo同位素的MC-ICPMS测量方法。Barling 等^[38]首次报道了自然界Mo同位素组成。结果显示：缺氧环境下形成的沉积物的 $\delta^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 在1.02‰到1.52‰之间变化，铁锰结核的 $\delta^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 在-0.63‰到-0.42‰之间变化，太平洋海水的 $\delta^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}=1.48\%$ ，陆地矿石 $\delta^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 在-0.26‰到0.09‰之间变化。作者认为缺氧环境下形成的沉积物和铁锰结核的Mo同位素差别可能是由于锰氧化物在氧化环境下对海水中Mo的不完全清除引起Mo同位素分馏造成的。缺氧环境下形成的沉积物和海水Mo同位素组成接近，这和 H_2S 存在的缺氧环境下沉积物对Mo的完全清除现象一致。暗示海水的 $\delta^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 随海洋中缺氧和氧化沉积的相对比例的变化而变化，这种变化可能记录在缺氧沉积物中。

Mo含量对氧化还原条件敏感，同样Mo同位素也可以指示沉积物形成时的氧化还原条件。中元古代（18亿到10亿年前）有多少溶解氧在海洋中还存在很大争论。一种模型认为在23亿年前大气氧增加后海洋很快被氧化。而最近对中元古海洋沉积物中的 H_2S 研究显示，深层海洋在很长时间内仍保持缺氧状态。Arnold 等^[42]对现代和古代海洋沉积物的Mo同位素数据说明和现代海洋相比，中元古海洋大范围处于缺氧状态。

Nägler 等^[43]运用Mo同位素成功地示踪了黑海沉积物记录从更新世氧化湖相到缺氧海洋沉积环境的变化。氧化环境沉积物 $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{MOMO}}=-2.20\sim-1.95\%$ （MOMO，为平均海水的 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 值， $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{MOMO}}$ 表示是以MOMO作为参考），而缺氧环境沉积物为-1.00~-0.54%。Mo含量从氧化到缺氧环境也在增加。氧化环境Mo含量及Mo同位素组成与其陆源碎屑成因相符。缺氧环境沉积物Mo同位素说明其为海源Mo。

Siebert 等^[39]对各大洋海水、铁锰结壳、沉积物及岩浆岩的 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 进行了详细的研究。结果发现全球各大洋不同深度都表现出相当一致的 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比值（ $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{std}}=2.3\pm 0.1\%$ （2 σ ）），这和Mo具有长的停留时间（800 kyr）一致。通过对大西洋和太平洋的铁锰结壳的Mo同位素研究发现，60Myr以来，它们的铁锰结壳的 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 相对于平均海水 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 分别恒定地偏差-3.1和-2.9%，与远洋沉积物（ $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{MOMO}}=-2.7\sim-2.9\%$ ）和铁锰结壳表层（ $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{MOMO}}=-2.7\sim-3.1\%$ ）等现代Mo氧化沉降物接近。现代大洋缺氧Mo沉积具有大的同位素比值变化（ $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{MOMO}}=-0.7\sim-1.6\%$ ）。因此，海洋Mo输出可以分为氧化态的偏轻输出和缺氧条件下的偏重输出。铁锰结壳的 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 相对于平均海水 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ （MOMO）恒定偏差说明60Myr以来，海洋中氧化态和还原态Mo输出的相对量变化不超过10%。溶液中Mo分馏主要是在 MoO_4^{2-} （大量）和 $\text{Mo}(\text{OH})_6$ （少量）之间， $\text{Mo}(\text{OH})_6$ 优先被清除。2个花岗岩、7个火山岩和2个碎屑沉积岩的Mo在小范围内变化（-2.0~-2.3%），说明化学风化和岩浆过程对Mo的同位素分馏是微不足道的。此值代表溶解态输送到海洋及大陆地壳的Mo同位素比值。

Barling 和Anbar^[40]通过实验研究了氢氧化锰对Mo吸附造成的Mo同位素分馏。结果显示随pH的增高，Mo的吸附量下降。Mo的轻同位素优先被吸收。分馏因子不随时间和pH做系统变化。溶解态和吸附态Mo同位素的偏移和海水与铁锰结壳/结核之间的偏移接近。因此认为氢氧化锰对Mo的吸附是海洋Mo同位素分馏的一个重要因素。

McManus 等^[41]研究了一个还原环境沉积盆地的沉积物间隙水和洋中脊侧面低温热液系统流体的Mo同位素组成。这些流体的 $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 在0.8~3.5‰之间变化，证明沉积物中的反应可以引起Mo同位素的明显分馏。在沉积物上部3cm，锰氧化物的溶解产生比海水（ $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{std}}=2.3\pm 0.1\%$ ）具轻同位素特征的流

体 ($\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}_{\text{std}}=2.1 \pm 0.1\%$)。在6 cm以下, 自生矿物对Mo的吸收造成重同位素特征的流体(可达到3.5%), 说明还原环境下沉积物对溶解态Mo的轻同位素可能是一个净输出。而洋中脊侧面低温热液系统内循环的流体是海洋的一个轻同位素Mo源(0.8%)。

5.4 Mg

镁是所有自养生物光合叶绿素的必需元素。Galy 等^[44]建立了镁同位素MC-ICPMS的测量方法, 发现叶绿素a的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为1.96%, 而叶绿素b的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为1.06%。Ra 等^[45]建立了测量海洋浮游植物叶绿素的镁同位素的方法。结果发现不同植物种类及叶绿素a、b之间具有大的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 变化。Chang 等^[46]建立了低镁生物成因碳酸盐的镁同位素分析方法。测得阿拉伯海现代沉积物有孔虫的 $\delta^{26}\text{Mg}=-1.88 \pm 0.16\%$, $\delta^{25}\text{Mg}=-0.99 \pm 0.10\%$; 白云石的 $\delta^{26}\text{Mg}=1.64 \pm 0.04\%$, $\delta^{25}\text{Mg}=0.88 \pm 0.01\%$; 北大西洋海水的 $\delta^{26}\text{Mg}=2.59 \pm 0.04\%$, $\delta^{25}\text{Mg}=1.33 \pm 0.08\%$ 。Black 等^[47]通过测量蓝绿细菌叶绿素a及其培养液的镁同位素发现, 叶绿素a相对于培养液亏损重同位素。在生长早期, $\Delta^{26}\text{Mg}(\text{叶绿素a-培养液})=-0.71 \pm 0.35\%$, $\Delta^{25}\text{Mg}(\text{叶绿素a-培养液})=-0.37 \pm 0.18\%$; 在生长晚期, $\Delta^{26}\text{Mg}(\text{叶绿素a-培养液})=-0.53 \pm 0.20\%$, $\Delta^{25}\text{Mg}(\text{叶绿素a-培养液})=-0.26 \pm 0.11\%$ 。认为这种分馏是细胞内的螯合作用造成的。

5.5 Sb

Rouxel 等^[48]用MC-ICPMS精确地测量了海水、幔源岩石、环境样品、深海沉积物及深海热液硫化物的Sb同位素组成。用5ng样品可以测得高精度数据。分馏实验结果显示, 当Sb(V)还原成Sb(III)时会产生强的同位素分馏。大陆和洋壳 $\epsilon^{123}\text{Sb}$ 为 $2 \pm 1\epsilon$ 单位。海水 $\epsilon^{123}\text{Sb}$ 不随深度而变化, 为 $3.7 \pm 0.4\epsilon$ 单位。热液硫化物具有大的 $\epsilon^{123}\text{Sb}$ 变化范围(可达 18ϵ 单位)。这些变化不仅反映它们的源区不同(海水和火山岩), 也反映低温还原水环境海水源Sb(V)被还原过程中存在动力分馏。说明Sb同位素可以用来示踪自然过程及海洋的氧化还原环境。

5.6 Ce

Amakawa 等^[49]精确测量了大西洋和太平洋锰结核的Ce同位素组成($\epsilon^{138}\text{Ce}$ 在 $-0.6 \sim +1.1\epsilon$ 单位之间)。锰结核的Ce同位素组成被用来反映海水的Ce同位素组成。中太平洋 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ ($-0.6 \sim -0.2\epsilon$ 单位)比大西洋($+0.2 \sim +1.1\epsilon$ 单位)偏负。作者结合Nd同位素讨论了Ce源区以及Ce和Nd在海洋中的循环。

致谢: 在本文写作过程中, 黄奕普教授给予了很多鼓励及建设性修改意见, 作者表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 Rehkämper M, Schönbacher M, Stirling CH. Multiple collector ICP-MS: introduction to instrumentation. Measurement techniques and analytical capabilities. *Geostand News*, 2001, 25: 23—40
- 2 Halliday A N, Lee D C, Christensen J N et al. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 919—940
- 3 Walder A J and Freedman P A. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyzer with an inductively coupled plasma as an ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7: 571—575
- 4 梁细荣, 韦刚健, 李献华, 等. 利用MC-ICPMS精确测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和Sm/Nd比值. *地球化学*, 2003, 32(1): 91~96
- 5 谢烈文, 杨进辉, 杨岳衡, 等. MC-ICPMS高精度测定Pb同位素比值. *地球学报*, 2005, 26 (增刊): 23
- 6 李献华, 祁昌实, 刘颖, 等. 岩石样品快速Hf分离与MC-ICPMS同位素分析: 一个改进的单柱提取色谱方法. *地球化学*, 2005, 34: 109~114
- 7 祁昌实, 李献华, 梁细荣, 等. U-Pb定年锆石标准 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的多接收器电感耦合等离子体质谱测定. *质谱学报*, 2005, 26(3): 149~154
- 8 李献华, 梁细荣, 韦刚健, 等. 锆石Hf同位素组成的LAM-MC-ICPMS精确测定. *地球化学*, 2003, 32: 86~90

- 9 徐平, 吴福元, 谢烈文, 等. U-Pb同位素定年标准锆石的Hf同位素. 科学通报, 2004, 49: 1403~1410
- 10 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 多接收器等离子体质谱仪Zn同位素测定方法研究. 地球学报, 2005, 26(增刊): 30~32
- 11 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定Cu同位素. 地球学报, 2005, 26(增刊): 26~29
- 12 何学贤, 朱祥坤, 杨淳, 等. 多接收等离子质谱(MC-ICPMS)测定Mg同位素初步研究. 地球学报, 2005, 26(增刊): 15~18
- 13 唐索寒, 朱祥坤, 李世珍, 等. 花岗质岩石中铜铁锌的化学分离方法. 地球学报, 2005, 26 (增刊) : 53
- 14 Jarvis K E, Gray A L and Houk R S. Handbook of inductively coupled plasma-mass spectrometry. Blackie(London),1992
- 15 Goldstein S J and Stirling C H. Techniques for measuring Uranium-series nuclides: 1992-2002. in: Uranium-series geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 52:23—57
- 16 Anbar AD. Iron stable isotopes: beyond biosignatures. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 217: 223—236
- 17 Beard B L, Johnson C M, Skulan J L et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. Chemical Geology, 2003, 195:87—117
- 18 Bergquist B A, Boyle E A. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 248:54—68
- 19 Beard B L, Johnson C M, Cox L et al. Iron isotope biosignatures. Science, 1999, 285:1889—1892
- 20 Anbar A D, Roe J E, Barling J, Neelson K H. Nonbiological fractionation of iron isotopes. Science, 2000, 288: 126—128
- 21 Rouxel O, Dobbek N, Ludden J et al. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. Chemical Geology, 2003, 202:155—182
- 22 Beard B L, Johnson C M, Von Damm K L et al. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. Geology, 2003, 31(7):629—632
- 23 Severmann S, Johnson C M, Beard B L et al. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70:2006—2022
- 24 Sharma M, Polizzotto M, Anbar A D. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. Earth and Planetary Science Letters, 2001,194: 39—51
- 25 Johnson C M, Beard B L, Beukes N J et al. Ancient geochemical cycling in the earth as inferred from Fe isotope studies of banded Iron formations from the Transvaal Craton. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2003,144:523—547
- 26 Rouxel O J, Bekker A, Edwards K J. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. Science, 2005, 307:1088—1091
- 27 Zhu X K, ÖNions R K, Guo Y L et al. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water. Science, 2000, 287:2000—2002
- 28 Levasseur S, Frank M, Hein J R et al. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: implications for seawater chemistry. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 224 :91—105
- 29 Chu N C, Johnson C M, Beard BL et al. Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 245: 202—217
- 30 Marèchal C N, Tèlouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chemical Geology, 1999,156:251—273
- 31 Marèchal C N and Albarède F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(9): 1499—1509
- 32 Marèchal C N, Nicolas E, Douchet C et al. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer.

- Geochemistry Geophysics Geosystems. 2000, 1:1999GC-000029.
- 33 Pichat S, Douchet C, Albarède F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210:167–178
 - 34 Zhu X K, O’Nions R K, Guo Y et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 2000, 163:139–149
 - 35 Ehrlich S, Butler I, Halicz L et al. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology*, 2004, 209:259–269
 - 36 Anbar A D, Knab K A and Barling J. Precise Determination of Mass-Dependent Variations in the Isotopic Composition of Molybdenum Using MC-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(7): 1425–1431
 - 37 Siebert C, Nägler T F, Kramers J D. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2001, 2: 2000GC000124
 - 38 Barling J, Arnold G L, Anbar A D. Natural massdependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193:447–457
 - 39 Siebert C, Nägler T F, von Blankenburg F et al. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211:159–171
 - 40 Barling J, Anbar A D. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217: 315–329
 - 41 McManus J, Nägler T F, Siebert C et al. Oceanic molybdenum isotope fractionation: diagenesis and hydrothermal ridge flank alteration. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3: 2002GC000356
 - 42 Arnold G L, Anbar A D, Barling J et al. Molybdenum Isotope Evidence for Widespread Anoxia in Mid-Proterozoic Oceans. *Science*, 2004, 304:87–90
 - 43 Nägler T F, Siebert C, Lüschen H et al. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh–brackish water transition of the Black Sea. *Chemical Geology*, 2005, 219:283–295
 - 44 Galy A, Belshaw N S, Halicz L et al. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208:89–98
 - 45 Ra K T, Masuzawa T, Shiraiwa Y et al. Mg isotope ratios of chlorophylls of marine phytoplankton species. *Geochimica et Cosmochimica Acta (Supplement)*, 2003, 67(18):388
 - 46 Chang V T C, Makishima A, Belshaw N et al. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18:296–301
 - 47 Black J R, Yin Q Z, Casey W H. An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70:4072–4079
 - 48 Rouxel O, Ludden J, Fouquet Y. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 2003, 200:25–40
 - 49 Amakawa H, Nozaki Y and Masuda A. Precise determination of variations in the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of marine ferromanganese nodules. *Chemical Geology*, 1996, 131:183–195

MC-ICPMS and its applications to oceanography

Chen Zhigang^① and Qi Changshi^{②③}

(^①Department of oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005; ^②Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640; ^③Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: MC-ICPMS was developed in the nineties of 20th century, and mainly for the measurement of isotopic composition at high precision. This technique has made revolutionary development for the isotopic geochemistry in the last 15 years. The main merit of MC-ICPMS is wide range of measurable elements, high precision, high efficient and easy to use. This paper completely introduced the basic structure of the MC-ICPMS, its analytical techniques and performance. The technique of LA-MC-ICPMS was also briefly introduced. At last, the applications of some elements (e.g. Fe, Cu, Zn, Mo, Mg, Ce and Sb) measured by MC-ICPMS to oceanography were reviewed.

Keywords: MC-ICPMS, isotope measurement, oceanography, isotope fractionation

作者简介: 陈志刚, 男 (1975年生), 讲师, 博士生。2002年8月-现在, 在厦门大学海洋学系工作。研究方向: 同位素海洋学, e-mail: chzhg@xmu.edu.cn