

# Cr-Ca 化学分离方法研究

汪子辰<sup>1,2</sup>, 孙 剑<sup>1</sup>, 李世珍<sup>1</sup>, 马健雄<sup>1</sup>, 李小伟<sup>2</sup>

(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), 北京 100083)

**摘要:** 多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定 Ca 同位素比值时, Cr 元素产生的基质效应会使 Ca 同位素测试值偏离真实值。利用稀 HCl 介质和强酸性阳离子交换树脂的传统方法可实现绝大多数元素和 Ca 的高效分离, 但 Cr 分离率约为 90%, 分离效果不理想。对于超基性岩等高 Cr 地质样品, Cr/Ca 值可高达 10。针对这类特殊地质样品的 Ca 同位素测试, 我们研究了 Cr-Ca 在浓 HCl 介质中基于 AG50W-X12 (200-400 mesh) 强酸性阳离子交换树脂的淋洗行为。研究结果表明, 利用 10 mol/L HCl 可实现 Cr-Ca 的高效快速分离, Cr 的分离率 >99.9%, Ca 元素回收率接近 100%, 同时该方法也可实现 K、Mg、Al 等元素与 Ca 的高效快速分离。应用该方法对过往 Ca 单元素溶液和高 Cr 橄榄岩标样进行 Ca 同位素测试, 其 Ca 同位素组成( $\delta^{44/42}\text{Ca}$ )在测试误差范围内与参考值一致, 表明该方法适用于高 Cr 样品的 Ca 元素分离提纯及同位素测试。

**关键词:** Ca 同位素; Cr; 化学分离; MC-ICPMS

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-1066-07

## A study on methods for chemical separation of Cr from Ca

WANG Zi-chen<sup>1,2</sup>, SUN Jian<sup>1</sup>, LI Shi-zhen<sup>1</sup>, MA Jian-xiong<sup>1</sup> and LI Xiao-wei<sup>2</sup>

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; MNR Key Laboratory of Isotope Geology; MNR Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics, Beijing 100037, China; 2. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The determination of Ca isotope ratios by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) is sensitive to the matrix effect, especially that is generated by Cr elements, which leads to a deviation in Ca isotope compositions. Traditional methods using dilute HCl medium and strong acid cation exchange resin can achieve high-efficiency separation of most matrix elements and Ca, except Cr, where nearly 10% of Cr cannot be removed from Ca elution. For geological samples with high Cr, such as ultramafic rocks, the Cr/Ca ratio can be as high as 10. To achieve Ca isotope analysis of these special geological samples, here we studied the elution of Cr-Ca in concentrated HCl medium based on AG50W-X12 (200-400 mesh) strong acid cation exchange resin. The results showed that efficient and rapid separation of Cr-Ca can be achieved when using 10 mol/L HCl, with a Cr separation rate >99.9%. Moreover, this method can achieve efficient and rapid separation of elements such as K, Mg and Al from Ca. To test the validation of this method for Ca isotope analysis,  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  of the Ca single-element solution after column separation was determined using MC-ICPMS, with the results consistent with the theoretical value within the analytical error. This indicates that this method is efficient for Ca element purification and valid for

收稿日期: 2023-08-01; 接受日期: 2024-05-17; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0708604-01); 国家自然科学基金项目(42273051); 中国地质科学院基本科研业务费(JKYQN202322, J2206)

作者简介: 汪子辰(2001-), 男, 硕士研究生, 地球化学专业, E-mail: wangzichen@email.cugb.edu.cn; 通讯作者: 孙 剑(1986-), 男, 副研究员, 主要从事同位素地球化学研究, E-mail: sunjian@163.com。

Ca isotope analysis for those high Cr samples.

**Key words:** Ca isotopes; Cr; chemical separation; MC-ICPMS

**Fund support:** National Key Research and Development Program of China (2019YFA0708604-01); National Natural Science Foundation of China (42273051); Basic Research Fund of the Chinese Academy of Geological Sciences (JKYQN202322, J2206)

近年来,Ca 同位素成为地球化学示踪的重要手段之一,开始逐渐应用于高温地球化学领域(Halicz *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 2010; Gussone *et al.*, 2016; He *et al.*, 2017; Kang *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019; Antonelli and Simon, 2020)。由于 Ca 同位素在高温地质过程中的分馏相对较小,高精度的同位素分析测试是应用 Ca 同位素的前提。而 Ca 元素的化学分离纯化是实现 Ca 同位素高精度测试的关键(Russell and Papanastassiou, 1978; Zhu *et al.*, 2016)。针对一般地质样品,前人已建立了一些 Ca 的化学分离方法(Wieser *et al.*, 2004; Amini *et al.*, 2009; 刘峪菲等, 2015; Sun *et al.*, 2021)。但对于高 Cr 地质样品(如地幔橄榄岩等),Cr/Ca 质量比可达 10,目前还缺乏专门的化学分离方法。

关于 Ca 同位素测试的化学分离方法,目前主流的方法基于 AG50W 阳离子树脂和 DGA 特效树脂将基质元素与 Ca 分离,但目前所发表的方法很少报道 Cr 的分离效果(Chu *et al.*, 2006; He *et al.*, 2017; Li and Han, 2021; Sun *et al.*, 2021)。Sun 等(2021)基于 AG50W-X12 强酸性阳离子交换树脂,通过稀 HCl (2 mol/L)淋洗收集 Ca 并分离 Sr、REE 等绝大多数基质元素,但发现 Cr 元素仍然无法有效分离,Cr 的分离率大概为 90%。我们曾尝试加长树脂或使用浓度更低的 HCl 进行 Ca 的化学分离,但 Cr 的分离效果没有得到显著提升,流程时间反而更长。在 Ca 同位素的 MC-ICPMS 测试中,Cr 元素的存在可以产生明显的基质效应,使 Ca 同位素测试值偏离真实值。为避免 Cr 元素的基质效应,需要使化学分离后的 Ca 溶液 Cr/Ca 质量分数比值低于 0.000 1(Sun *et al.*, 2021)。因此,对于高 Cr 地质样品,需要建立更高效的化学分离方法。

前人对 HCl 介质中元素与 AG50W 阳离子树脂吸附性的研究表明,Ca 元素在稀 HCl 和浓 HCl 介质中有较强的吸附性,在中等酸度 HCl 中吸附性弱;Cr(Ⅲ)在稀 HCl 介质中有较强的吸附性,浓 HCl 介质中吸附性弱;Cr(Ⅵ)在稀 HCl 介质中吸附性弱,

浓 HCl 介质中吸附性强(Saito, 1984)。而在酸性条件下( $\text{pH} < 1$ ),Cr 主要以 Cr(Ⅲ)形式存在,并可能与 HCl 形成 Cr-Cl 络合物(Larsen *et al.*, 2016)。因此理论上,在浓 HCl 介质中,Ca 被 AG50W 阳离子树脂吸附,而 Cr 不被吸附,由此可实现 Ca-Cr 的有效分离。Zhu 等(2018)报道了基于 AG50W-X8 (200-400 mesh)树脂,使用 10.5 mol/L 浓 HCl 分离 Cr 与 Ca、Fe,用于 Cr 同位素分析的化学分离方法。因此,基于 AG50W 阳离子树脂,使用浓 HCl 有可能高效分离 Ca 和 Cr 元素。

本文研究 AG50W-X12 (200-400 mesh)强酸性阳离子交换树脂中,使用浓 HCl 进行 Ca-Cr 分离的效果,建立适用于高 Cr 样品 Ca 同位素测试的 Ca 元素分离提纯方法。

## 1 实验方法

为验证浓 HCl 条件下 AG50W-X12 阳离子树脂能否有效分离 Ca-Cr、对比不同 HCl 酸度下的分离效果,我们设计了 4 组实验。分别采用标准元素混合溶液和高 Cr 地质样品进行上样,使用 10 mol/L 和 8.5 mol/L HCl 淋洗 Cr 和基质元素,使用 6 mol/L 和 2 mol/L HCl 接收 Ca 溶液。具体描述如下。

### 1.1 化学试剂与材料

实验所需的化学试剂有盐酸、硝酸、超纯水。所用 10 mol/L、8.5 mol/L 的盐酸为优级纯试剂,6 mol/L、2 mol/L 的盐酸和硝酸经双瓶亚沸蒸馏纯化所得。超纯水 ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) 由 Milli-Q 纯水系统制备。树脂使用 AG50W-X12 (200-400 mesh)强酸性阳离子交换树脂。树脂柱子为 Bio-Rad 聚丙烯柱。一次性 7 mL 平底塑料管用于接收淋洗液。实验所需存放酸的 Teflon 材质器皿用酒精将内外擦拭干净后,用 5 mol/L  $\text{HNO}_3$  于  $100^\circ\text{C}$  下浸泡 6 小时以上,用纯水 ( $\approx 15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) 冲洗 3 遍,随后用 1.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  在  $100^\circ\text{C}$  下浸泡 6 小时以上,用超纯水冲洗 3 遍,最后每个 Teflon 杯子里加入约为 1 mL 的浓硝酸或浓盐酸在  $100^\circ\text{C}$  下加热 1 小时以上,用超纯水冲洗

杯子内壁,并蒸干。

1.2 样品的准备

多元溶液的准备:各取浓度为 100 μg/mL 的阿拉丁 S140185 多元混合标准溶液与浓度为 100 μg/mL 的阿拉丁 S140489 稀土元素混合溶液 2.5 mL,混合蒸干后加入 1 mL 10 mol/L HCl 静置备用,此时多元溶液中实验所需的单个元素浓度为 250 μg/mL。

岩石样品溶液的制备:取 1 mL Ca 含量为  $77\times10^{-6}$  的 DTS-2b (橄榄岩) 标样溶液,蒸干后加 1 mL 10 mol/L HCl 静置备用。另取 0.5 mL Ca 含量为  $667\times10^{-6}$  的 GSP-2 (花岗闪长岩) 标样溶液,蒸干加 1 mL 10 mol/L HCl 静置备用。两者混合装填作为代表超基性岩-花岗岩的样品。

Ca 单元溶液:使用 Alfa 公司生产的超纯  $\text{CaCO}_3$

粉末 (纯度>99.999%),溶解后配置成 Ca 溶液。

1.3 化学实验流程

取用 4 根 Bio-Rad 聚丙烯柱,在超纯水介质条件下均充填约 2 mL AG50W-X12 (200-400 mesh) 阳离子交换树脂,4 根柱子填充完成后同样使用 10 mL 6 mol/L  $\text{HNO}_3$ 、3 mL  $\text{H}_2\text{O}$  (18.2 MΩ·cm)、5 mL 6 mol/L HCl、5 mL 2 mol/L HCl 依次进行淋洗,重复两次。淋洗实验完成后,重复以上方法清洗树脂柱子。具体流程见表 1,详述如下。

柱子 A: 使用 5 mL 10 mol/L HCl 平衡树脂柱。样品为多元溶液,样品装填量为 2 mL,即单个元素 50 μg 元素量。样品装填后取 10 mol/L HCl 共 10 mL,分为 10 组,每组 1 mL 酸进行淋洗,这步是为了分离 Cr 及其他基质元素。随后取 10 mL 6 mol/L HCl 洗脱 Ca,分为 10 组,每组 1 mL 酸进行淋洗。HCl

表 1 Ca-Cr 化学分离流程  
Table 1 Eluting procedure for Ca-Cr separation

柱子 A			柱子 B		
试剂	接取数量/mL	备注	试剂	接取数量/mL	备注
10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子	10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子
3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子	3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子
5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子
5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子
5 mL 10 mol/L HCl		平衡柱子	5 mL 10 mol/L HCl		平衡柱子
多元溶液		装载样品	岩石样品溶液		装载样品
10 mL 10 mol/L HCl	1×10	淋洗	10 mL 10 mol/L HCl	1×10	淋洗
10 mL 6 mol/L HCl	1×10	淋洗	10 mL 6 mol/L HCl	1×10	淋洗
1 mL $\text{H}_2\text{O}$	1×1	淋洗	1 mL $\text{H}_2\text{O}$	1×1	淋洗
9 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$	1×9	淋洗	9 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$	1×9	淋洗
10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子	10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子
3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子	3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子
5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子
5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子
柱子 C			柱子 D		
试剂	接取数量/mL	备注	试剂	接取数量/mL	备注
10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子	10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子
3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子	3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子
5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子
5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子
5 mL 10 mol/L HCl		平衡柱子	5 mL 10 mol/L HCl		平衡柱子
多元溶液		装载样品	多元溶液		装载样品
5 mL 10 mol/L HCl	1×5	淋洗	10 mL 8.5 mol/L HCl	1×10	淋洗
25 mL 2 mol/L HCl	1×25	淋洗	10 mL 6 mol/L HCl	1×10	淋洗
10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子	10 mL 6 mol/L $\text{HNO}_3$		清洗柱子
3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子	3 mL $\text{H}_2\text{O}$		清洗柱子
5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 6 mol/L HCl		清洗柱子
5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子	5 mL 2 mol/L HCl		清洗柱子

全部流下后,加入 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ),清洗树脂中的  $\text{HCl}$ 。待  $\text{H}_2\text{O}$  流下后,取 9 mL 6 mol/L  $\text{HNO}_3$  接取样品剩余元素,分为 9 组,每组 1 mL 酸进行淋洗。使用一次性 7 mL 平底塑料管接收淋洗液,每组接收 1 mL 样品,共有 30 组样品。接收样品后加 6 mL 超纯水至 7 mL,摇匀后静置。

柱子 B: 使用 5 mL 10 mol/L  $\text{HCl}$  平衡树脂柱。样品为岩石样品溶液, DTS-2b(橄榄岩)标样溶液装填量为 260  $\mu\text{L}$ ,即 20  $\mu\text{g}$  Ca。GSP-2(花岗闪长岩)溶液装填量为 60  $\mu\text{L}$ ,即 20  $\mu\text{g}$  Ca。共 40  $\mu\text{g}$  Ca。流程与柱子 A 一致,样品装填后取 10 mol/L  $\text{HCl}$  共 10 mL,分为 10 组,每组 1 mL 酸进行淋洗,这一步是为分离 Cr 及其他基质元素。随后取 10 mL 6 mol/L  $\text{HCl}$  洗脱 Ca,分为 10 组,每组 1 mL 酸进行淋洗。浓盐酸全部流下后,加入 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ),清洗树脂中的盐酸。待  $\text{H}_2\text{O}$  流下后,取 9 mL 6 mol/L  $\text{HNO}_3$  接取样品剩余元素,分为 9 组,每组 1 mL 酸进行淋洗。使用 7 mL 平底塑料管接收淋洗液,每组接收 1 mL 样品,共有 30 组样品。接收样品后加 6 mL 超纯水至 7 mL,摇匀后静置。

柱子 C: 使用 5 mL 10 mol/L  $\text{HCl}$  平衡树脂柱。样品为多元素溶液,样品装填量为 2 mL,即单个元素 50  $\mu\text{g}$  元素量。样品装填后取 10 mol/L  $\text{HCl}$  共 5 mL 目的为洗脱 Cr,分为 5 组,每组 1 mL 酸进行淋洗。随后依照原有 Ca 化学分离流程取 25 mL 2 mol/L  $\text{HCl}$ ,分为 25 组,每组 1 mL 酸进行淋洗回收 Ca。使用 7 mL 平底塑料管接收淋洗液,每组接收 1 mL 样品,共有 30 组样品。接收样品后加 6 mL 超纯水至 7 mL,摇匀后静置。

柱子 D: 使用 5 mL 8.5 mol/L  $\text{HCl}$  平衡树脂柱。样品为多元素溶液,样品装填量为 2 mL,即单个元素 50  $\mu\text{g}$  元素量。在柱子 A 与柱子 B 实验设计的基础上降低盐酸浓度,样品装填后取 8.5 mol/L  $\text{HCl}$  共 10 mL,分为 10 组,每组 1 mL 酸进行淋洗,分离 Cr 及其他基质元素。随后取 10 mL 6 mol/L  $\text{HCl}$ ,分为 10 组,每组 1 mL 酸进行淋洗进行 Ca 的回收。使用 7 mL 平底塑料管接收淋洗液,每组接收 1 mL 样品,共有 20 组样品。接收样品后加 6 mL 超纯水至 7 mL,摇匀后静置。

Ca 同位素测试的化学分离流程: 分别取 50  $\mu\text{g}$  和 100  $\mu\text{g}$  Ca 单元素溶液(Alfa-Ca)以及 100  $\mu\text{g}$  橄榄岩标样(JP-1)溶液上柱,使用 6 mL 10 mol/L  $\text{HCl}$  进行淋洗,然后使用 10 mL 6 mol/L  $\text{HCl}$  接收 Ca 淋洗

液。其中橄榄岩标样(JP-1)的 Ca 接收液,按照 Sun 等(2021)流程,使用 2N  $\text{HCl}$  在 AG50W-X12 树脂二次过柱。将 Ca 接收液蒸干转成  $\text{HNO}_3$  介质,最后溶解配置到 0.3 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质,待测 Ca 同位素。

#### 1.4 元素分析

淋洗液采集完成后,在中国地质科学院地质研究所同位素实验室使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行测量,仪器型号为安捷伦 5100 ICP-OES。对安捷伦 5100 ICP-OES 进行测试采用径向测量方式,Al、Ca、Fe、K、Mg 等元素结果与标准样品推荐值一致,测试误差(RSD)小于 3.5%。仪器对 Cr 的检出限为  $1.799 \times 10^{-9}$ ,测定限为  $5.936 \times 10^{-9}$ 。

#### 1.5 Ca 同位素测试

Ca 同位素测试在中国地质科学院地质研究所同位素实验室使用多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICPMS)进行测量,仪器型号为 Nu HR。测试方法详见 Sun 等(2021)。使用低分辨模式测试 $^{42}\text{Ca}$ , $^{43}\text{Ca}$ 和 $^{44}\text{Ca}$ ,使用样品-标样交叉法(SSB)进行仪器的质量分馏校正。Ca 同位素( $\delta^{44/42}\text{Ca}$ )测试的精度为 0.05‰(2SD)。以千分偏差( $\delta$ )来表达 Ca 同位素的比值,即:

$$\delta^{44/42}\text{Ca} = 10^3 \left[ \left( \frac{{}^{44}\text{Ca}}{{}^{42}\text{Ca}} \right) - \left( \frac{{}^{44}\text{Ca}}{{}^{42}\text{Ca}} \right)_{\text{standard}} \right] / \left( \frac{{}^{44}\text{Ca}}{{}^{42}\text{Ca}} \right)_{\text{standard}}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓 $\text{HCl}$ 介质中的 Cr、Ca 等元素淋洗结果

为考察酸浓度对不同上样中 Cr、Ca 等基质元素淋洗行为的影响,本次实验分别使用多元素混合标准溶液和超基性岩-花岗岩混合地质样品进行上样,使用 10 mol/L 和 8.5 mol/L  $\text{HCl}$  淋洗 Cr 和基质元素,使用 6 mol/L 和 2 mol/L  $\text{HCl}$  接收 Ca 溶液,并将该实验结果与已报道的稀  $\text{HCl}$  条件下的淋洗结果(Sun *et al.*, 2021)对比,如图 1 所示。

采用多元素混合标准溶液和超基性岩-花岗岩混合地质样品分别上样,并使用 10 mol/L  $\text{HCl}$  淋洗 Cr 和基质元素的淋洗结果一致,结果如图 1b 所示。Cr 在前 5 mL 淋洗液中基本完全被洗脱,之后淋洗液中有 Cr 的拖尾,但 Cr 信号极低,直至低于检测限。由于实验采用了不同浓度和种类的酸(10 N  $\text{HCl}$ 、6 N  $\text{HCl}$ 、6 N  $\text{HNO}_3$ )以及水进行淋洗,理论上所有上样的 Cr 都会被洗脱。计算前 5 mL 淋洗液中 Cr 与全部淋洗液中 Cr 的比值,可得 Cr 分离率大于 99.9%。





( $\delta^{44/42}\text{Ca}_{915a} = 0\text{‰}$ ) 一致。过柱后的橄榄岩标样 (JP-1) 相对国际标准 SRM915a 的测试值  $\delta^{44/42}\text{Ca}_{915a}$  为  $0.55\text{‰}$  (表 2), 与使用 DS-TIMS 法的测试值 ( $\delta^{44/42}\text{Ca}_{915a} = 0.54\text{‰}$ , He *et al.*, 2017) 在误差范围内一致, 表明该化学分离流程适用于 Ca 同位素测试。

表 2 过柱后 Ca 单元素溶液及地幔橄榄岩标样的 Ca 同位素组成

Table 2 Ca isotope compositions of column-processed Ca pure solutions

样品号	$\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Alfa-Ca}}$ /‰	2SD/‰	$\delta^{44/42}\text{Ca}_{915a}$ /‰	2SD/‰
Alfa-Ca (100 $\mu\text{g}$ )	0.01	0.05		
Alfa-Ca (50 $\mu\text{g}$ )	0.01	0.05		
JP-1 (地幔橄榄岩)			0.55	0.05

除 Cr 外, 传统方法中, Al、U、Cs、Ga、Rb 的分离效果也不理想。本实验结果表明, Al 元素在前 5 mL 基本完全洗脱, 即可实现 Al 和 Ca 的高效分离。此外, 本实验并无检测淋洗液中的 U、Cs、Ga、Rb 元素含量, 但由前人的研究结果 (Saito, 1984) 可知, U、Cs、Ga、Rb 在 AG50W 树脂的盐酸介质中淋洗行为与 Cr(III) 相似, 浓盐酸 ( $>9\text{ mol/L}$ ) 介质中基本不被 AG50W 强酸性阳离子树脂吸附。因此, 结合浓 HCl 分离法和稀 HCl 分离法, 可实现自然界中几乎所有基质元素和 Ca 元素的分离, 实现 Ca 元素的高纯度提纯。

### 3 结论

基于 AG50W-X12 (200-400mesh) 强酸性阳离子交换树脂, 利用  $10\text{ mol/L}$  HCl, 可实现 Cr-Ca 的高效快速分离, Cr 的分离率  $>99.9\%$ 。同时该方法也可实现 Al、K、Mg 等元素与 Ca 的高效快速分离。过柱后 Ca 单元素溶液和橄榄岩标样 (JP-1) 的 Ca 同位素组成 ( $\delta^{44/42}\text{Ca}$ ) 在测试误差范围内与参考值一致。该方法适用于高 Cr 样品的 Ca 元素分离提纯及同位素测试。

**致谢** 感谢中国科学院深海科学与工程研究所何源博士在化学实验上的帮助, 感谢中国地质大学 (北京) 刘春阳、吴广亮博士及牛津大学 Jane Barling 博士的有益讨论。

### References

- Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, *et al.* 2009. Calcium isotopes ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: Evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2): 231~247.
- Antonelli M A and Simon J I. 2020. Calcium isotopes in high-temperature terrestrial processes[J]. *Chemical Geology*, 548: 119651.
- Chen C F, Dai W, Wang Z C, *et al.* 2019. Calcium isotope fractionation during magmatic processes in the upper mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 121~137.
- Chu N C, Henderson G M, Belshaw N S, *et al.* 2006. Establishing the potential of Ca isotopes as proxy for consumption of dairy products [J]. *Applied Geochemistry*, 21(10): 1 656~1 667.
- Gussone N, Schmitt A, Heuser A, *et al.* 2016. Calcium stable isotope geochemistry[C]//Advances in Isotope Geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Halicz L, Galy A, S Belshaw N, *et al.* 1999. High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(12): 1 835~1 838.
- He Y S, Wang Y, Zhu C W, *et al.* 2017. Mass-independent and mass-dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2): 283~302.
- Huang F, Zhou C, Wang W Z, *et al.* 2019. First-principles calculations of equilibrium Ca isotope fractionation: Implications for oldhamite formation and evolution of lunar magma ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 510: 153~160.
- Huang S C, Farkaš J and Jacobsen S B. 2010. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 292(3~4): 337~344.
- Kang J T, Ionov D A, Liu F, *et al.* 2017. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 474: 128~137.
- Larsen K K, Wielandt D, Schiller M, *et al.* 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*, 1 443: 162~174.
- Li X Q and Han G L. 2021. One-step chromatographic purification of K, Ca, and Sr from geological samples for high precision stable and radiogenic isotope analysis by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(3): 676~684.
- Liu Yufei, Zhu Hongli, Liu Fang, *et al.* 2015. Methodological study of chemical separation of calcium for TIMS measurements [J]. *Geochimica*, 44(5): 469~476 (in Chinese with English abstract).
- Russell W A and Papanastassiou D A. 1978. Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 50(8): 1 151~1 154.
- Saito N. 1984. Selected data on ion exchange separations in radioanalytical chemistry[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 56(4): 523~539.
- Sun J, Zhu X K, Belshaw N S, *et al.* 2021. Ca isotope systematics of carbonatites: Insights into carbonatite source and evolution[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 17: 11~15.
- Wieser M E, Buhl D, Bouman C, *et al.* 2004. High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(7): 844~851.
- Zhao X M, Zhang Z F, Huang S C, *et al.* 2017. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 368~380.
- Zhu H L, Liu F, Li X, *et al.* 2018. Calcium isotopic compositions of normal mid-ocean ridge basalts from the southern Juan de Fuca ridge[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(2): 1 303~1 313.
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, *et al.* 2016. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 185~194.
- Zhu J M, Wu G L, Wang X L, *et al.* 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(5): 809~821.

#### 附中文参考文献

- 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 等. 2015. 钙同位素化学分离方法研究[J]. *地球化学*, 44(5): 469~476.