

**ПРЕЦИЗИОННЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗА  
МЕТОДОМ HR ICP-MS: НА ПРИМЕРЕ ГРАНИТОВ РАПАКИВИ  
БЕРДЯУШСКОГО МАССИВА, ЮЖНЫЙ УРАЛ**

**Ю.Л. Ронкин, С.В. Голик, О.П. Лепихина, А.В. Маслов, О.Ю. Попова**

**Введение.** Вот уже полвека активное изучение изотопных вариаций таких природных элементов, как водород, углерод, азот, кислород и сера спровоцировано тем, что именно изотопы этих элементов обнаруживают наиболее существенное фракционирование, обязанное многим геологическим процессам. Исследования вариаций стабильных изотопов вышеобозначенных элементов позволяют успешно решать многие проблемы планетарной геологии, эволюции коры и мантии, происхождения и развития жизни, климатических возмущений и т.д. и т.п. Изу-

чению же изотопного состава так называемых «нетрадиционных стабильных изотопов» Ti [Zhu et al., 2002], Cr [Ellis et al., 2002], Fe [Ронкин и др., 2004; Anbar et al., 2000; Beard & Johnson, 1999; Johnson et al., 2003; Christopher et al., 2002], Cu – Zn [Marechal et al., 1999; Taylor et al., 1992; Walczyk, 1997], Ge [Galy et al., 2002, 2003], Mo [McManus et al., 2002; Siebert et al., 2003, Barling et al., 2001], Se [Johnson et al., 2000; Rouxel et al., 2002], Cd, Sb [Rouxel et al., 2003], Tl, Hg [Hintelmann et al., 2003; Lauretta et al., 2001] уделялось гораздо меньше внимания, что

в известной степени было продиктовано значительными аналитическими проблемами. Дело в том, что природное фракционирование основано на различии масс различных стабильных изотопов, и чем значительнее эта разница, тем аналитически проще выявить это различие. При существовавших ранее аппаратурных возможностях удавалось фиксировать изотопные вариации только для элементов с атомной массой менее 40 (легче чем Ca). Но даже из этого списка 40 элементов в геохимии стабильных изотопов реально использовались только водород, углерод, азот, кислород и сера, поскольку величина их фракционирования могла быть реально измерена с определенной достоверностью. С появлением прецизионной, высокоразрешающей техники эти ограничения были в известной степени сняты и появилась возможность относительно точного изучения чрезвычайно малых изотопных вариаций значительно большего количества элементов периодической системы, и в частности железа (рис. 1).

**Общие положения.** Как известно, процесс разделения стабильных изотопов, базирующийся на различии их масс, именуется изотопным фракционированием и обычно осуществляется в природе несколькими способами, главными из которых являются: изотопные обменные реакции – в этом случае изотопное фракционирование контролируется силой химических связей в соответствии с правилом – более легкие изотопы обладают менее сильными связями по сравнению с тяжелыми; кинетические процессы – отражающие готовность конкретного изотопа к реагированию на какой-либо фактор; физико-химические процессы, такие как эвапоритизация и конденсация, плавление и кристаллизация, а также диффузия. Для ре-

шения большинства геологических задач достаточно знания разности абсолютных значений изотопных отношений для двух веществ. Кроме того, это значение разности можно измерить намного точнее, чем абсолютные значения отношений, поэтому вариации изотопного состава элементов принято выражать величиной  $\delta$ , которая в случае анализа изотопного состава железа описывается следующим выражением:

$$\delta^{56/54}Fe = \left[ \frac{\frac{^{56}Fe}{^{54}Fe_{образец}}}{\frac{^{56}Fe}{^{54}Fe_{стандарт}}} - 1 \right] \cdot 10^3$$

где значок «образец» обозначает исследуемый образец, а «стандарт» относится к метрологически аттестованному стандартному образцу, относительно которого ведутся вычисления. Величина  $\delta$  выраженная в частях на 1000 имеет размерность промилле (‰), т.е значение  $\delta$ , равное +10 будет обозначать, что образец обогащен изотопом  $^{56}Fe$  по отношению к стандарту на 1%. В качестве стандарта при измерении вариаций изотопного состава железа разные авторы используют разные материалы, однако наиболее употребляемыми в настоящее время являются IRMM-014, характеризующийся изотопными распространенностями  $^{54}Fe=5.845 \pm 0.023$ ,  $^{56}Fe=91.754 \pm 0.024$ ,  $^{57}Fe=2.119 \pm 0.0065$ ,  $^{58}Fe=0.2819 \pm 0.0027$  [Taylor et al., 1992], и «bulk Earth-Moon», в котором  $^{54}Fe/^{56}Fe=0.063683 \pm 0.000017$ ,  $^{57}Fe/^{56}Fe=0.023087 \pm 0.000007$  и  $^{58}Fe/^{56}Fe=0.0030614 \pm 0.000008$  [Beard & Johnson, 1999].

Fe имеет четыре изотопа с массовыми числами 54, 56, 57, 58, с атомными распространенностями 5.84%, 91.76%, 2.12%, 0.28% соот-

Рис. 1. «Нетрадиционные» стабильные изотопы, активно изучаемых последнее время.

Ti [Zhu et al., 2002], Cr [Ellis et al., 2002], Fe [смотри текст], Cu, Zn [Marechal et al., 1999], Ge [Galy et al., 2002, 2003], Se [Johnson et al., 2000; Rouxel et al., 2002], Mo [McManus et al., 2002; Siebert et al., 2003; Barling et al., 2001], Sb [Rouxel et al., 2003], Tl [Rouxel et al., 2003], Hg [Hintelmann et al., 2003; Lauretta et al., 2001].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Ni	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uuq		Uuh			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				



ветственно [Taylor et al., 1992]. Имеющиеся на сегодня немногочисленные данные [Johnson et al., 2003] по диапазону значений  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  (‰) некоторых геологических объектов приведены на рисунке 2, отражающем относительно узкий интервал вариаций изотопов железа изученного вещества  $-2.5 + 1.3$ , размах около  $3 \text{ ‰}$  или  $0.3\%$  (!), в связи с чем проблема точного измерения изотопного состава железа приобретает первостепенное значение для получения достоверной информации.

Первые результаты по измерению изотопного состава Fe были получены на статических масс-спектрометрах, оборудованных источником ионов с электронным ударом, затем с помощью твердофазной [Volkening & Papanastassiou, 1989] техники (TIMS). На первых порах анализ с помощью TIMS определялся погрешностями  $1-3 \text{ ‰}$ , что было явно недостаточно. Основными проблемами при анализе TIMS являются изотопное фракционирование при производстве масс-спектрометрического измерения и низкий коэффициент ионизации  $\text{Fe}^+$ . Регистрация молекулярных соединений Fe с помощью «negative» твердофазной масс-спектрометрии (N-TIMS) позволяет существенно уменьшить влияние фракционирования [Walczyk, 1997]. Реализация двойного изотоп-

Рис. 2. Вариации изотопного состава железа в различных объектах (после [Anbar, 2004]).

Относительно узкий интервал вариаций изотопов железа требует достаточно точного измерения изотопного состава железа.

ного разбавления [Beard & Johnson, 1999] позволила достичь  $2\sigma$  неопределенности  $\pm 0.6 \text{ ‰}$ , что в принципе уже позволяет производить эффективное изучение природного фракционирования изотопов Fe на должном уровне.

В последнее время опубликован ряд работ, в которых для измерения изотопного состава железа используются тандемные масс-спектрометры высокого разрешения (HR) с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS), имеющие как один приемник ионов (первое поколение), так и более продвинутое – мультиколлекторные (MC). Рассматривая необходимость применения анализаторов с двойной фокусировкой, следует отметить тот факт, что с самого начала существования ICP-MS наиболее уязвимым моментом этого метода анализа вещества было наличие большого количества спектроскопических интерференций возникающих вследствие способа ионизации пробы, что лимитировало аналитические возможности на начальном этапе. Возникающие при анализе ICP-MS спектроскопические интерференции могут быть подразделены на изобарные атомные ионы, многозарядные ионы, взаимную суперпозицию больших сигналов на малые и, наконец, полиатомные ионы различного происхождения. И хотя почти для каждого элемента, за исключением индия, может быть найден, по крайней мере, один изотоп, свободный от интенсивного изобарного наложения, проблема заключается в том, что чаще всего эти изотопы не являются наиболее интенсивными. Многозарядные ионы располагаются в масс-спектре в соответствии со значением отношения масс к заряду ( $m/z$ ). Вклад в масс-спектр дают главным образом двухзарядные ионы основных компонентов матрицы и многозарядные ионы, образующиеся в процессах перезарядки с участием аргона. Сигналы соседних ионов с очень большой интенсивностью, например, происходящих от элементов матрицы, вносят значительные искажения в полезный аналитический сигнал за счет наложения «хвостов» на соседние пики тогда, когда изотопическая чувствительность

недостаточна для их разделения. Полиатомные ионы могут состоять из атомов аргона и его примесей плюс компоненты растворителя и матрицы. Из всех этих различных групп спектроскопических интерференций полиатомные ионы создают наиболее серьезные проблемы. Интерференции полиатомных ионов могут генерироваться самой анализируемой пробой. Например, оксиды могут остаться неразрушенными после прохождения через горячую зону плазмы вследствие того, что энергия разрыва их связей очень велика. Определенную опасность представляет и возможная контаминация анализируемого образца ксеногенным материалом на стадии химической подготовки пробы к масс-спектрометрическому окончанию.

При ICP масс-спектрометрическом анализе изотопного состава железа можно наблюдать целый ряд спектральных интерференций (табл. 1).

Из приведенной таблицы следует, что точному измерению  $^{56}\text{Fe}$  в основном препятствуют наложения полиатомных ионов  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$  и  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , образующегося в свою очередь вследствие взаимодействия Ar с кислородом. Разумеется, в качестве альтернативы для измерения железа можно воспользоваться изотопами  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{58}\text{Fe}$ , однако здесь следует учитывать интерференции  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$  и  $^{58}\text{Ni}$ , что наталкивает на альтернативный выбор измерения  $^{57}\text{Fe}$ . Ситуация осложняется тем, что природная распространенность  $^{57}\text{Fe}$  всего лишь 2.12 % и предел обнаружения для данного элемента по этому изотопу при использовании прибора низкого разрешения очень мал. Удобноваримое решение образовавшейся проблемы может быть достигнуто при измерении  $^{56}\text{Fe}$  с аналитическим разрешением около 2500, достаточным для того, чтобы отделить спектраль-

ные интерференции от анализируемого изотопа на массе 56.

Таким образом, резюмируя, следует признать, что единственным радикальным способом преодоления ограничений, связанных с дифференцированием наложений при анализе изотопного состава Fe методом ICP-MS, является использование масс-спектрометров высокого разрешения HR (**H**igh **R**esolution). Эти приборы, признанные, по общему мнению, «золотым стандартом» для элементного и изотопного анализов представляют собой тандемные масс-спектрометры с двойной фокусировкой, имеющие магнитный и электростатический анализаторы. Этим и определяется их основное принципиальное отличие от приборов низкого разрешения, реализованных на базе более дешевых и, как следствие, простых квадрупольных анализаторов.

В настоящей работе рассматривается сравнительный опыт измерения изотопного состава железа с применением одноколлекторного HR ICP-MS Element2 (Finnigan) анализатора с двойной фокусировкой.

**Образцы.** В пределах данного исследования были использованы серые и розовые граниты-рапакиви, отобранные авторами в результате полевых работ 1997-2004 гг. и прошедшие стандартную процедуру дробления и дальнейшего истирания до пудры.

**Подготовка исходных образцов.** С целью избавления от большинства матричных элементов (и в частности от Cr и Ni, таблица 1) проводилась предварительная химическая подготовка. Для анализа образцов гранитов-рапакиви и стандарта BCR2 были взяты навески 20-50 мг в расчете конечного выделения (для масс-спектрометрического анализа) приблизительно 3 мг Fe. Разложение исходных образцов и стан-

Таблица 1  
Основные элементы, мешающие интерференции и требуемое разрешение при ICP-MS анализе изотопного состава Fe

Изотоп	Распространенность (ат. %)	Интерференции (требуемое разрешение)
$^{54}\text{Fe}^+$	5.85	$^{54}\text{Cr}^+$ (73900), $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ (2090)
$^{56}\text{Fe}^+$	91.75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ (2500), $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ (2480)
$^{57}\text{Fe}^+$	2.12	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ (1920), $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ (1900)
$^{58}\text{Fe}^+$	0.28	$^{58}\text{Ni}^+$ (28000), $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ (2050), $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ (2040), $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ (2860)

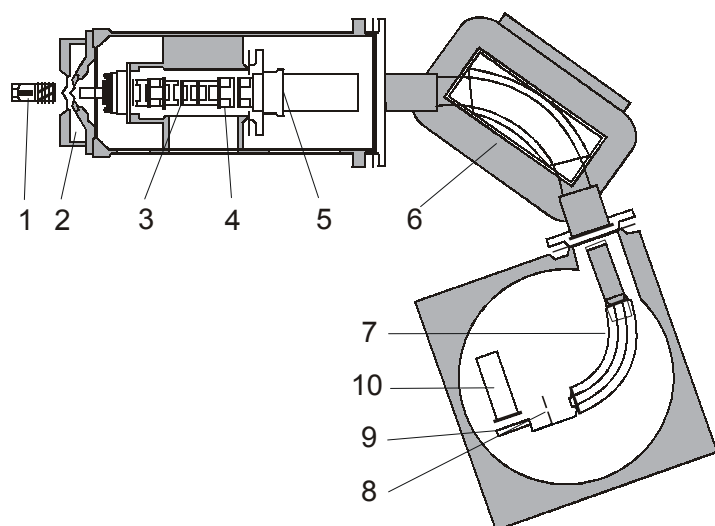


Рис. 3. Упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT2.

1 – ИСП источник ионов; 2 – интерфейс с конусом образца и скиммерным конусом; 3 – передающая и фокусирующая оптика; 4 – фокусировка пучка ионов и ускорение; 5 – входная щель; 6 – электромагнит; 7 – электростатический сектор; 8 – выходная щель; 9 – конверсионный диод; 10 – электронный умножитель

дартга проводилось в тefлоновых автоклавах, армированных снаружи металлическими кожухами, смесью HF – HNO<sub>3</sub> (соотношение 5:1) при температуре 180° С. Разложенный и отогнанный досуха образец обрабатывался 8 N HCl с добавлением 1 капли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для окисления Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>. Отделение Fe от матричных элементов осуществлялось с помощью анионита Bio-Rad AG-2 100-200 меш [Strelow, 1980; van der Walt et al., 1985]. 2 мл ионита вносились в ионообменную колонку размерами 150x5 мм, а затем последовательно промывались 5 мл 0.5 N HNO<sub>3</sub>, 5 мл H<sub>2</sub>O, 5 мл 0.12 N HCl соответственно, после чего колонка приводилась в равновесие 6.2 N HCl. Образец вносился в колонку в 1.5 мл 6.2 N HCl и после пропускания 10 мл 6.2 N HCl железо элюировалось 5 мл 0.12 N HCl. Очищенный таким образом элюат Fe выпаривался, растворялся в 0.5 N HNO<sub>3</sub>, после чего производился масс-спектрометрический анализ. Поскольку изотопы Fe могут в течение хроматографии фракционировать [Anbar, 2000], изо-

топный состав Fe образцов контролировался до и после хроматографической процедуры.

#### Масс-спектрометрический анализ.

Одноколлекторный, тандемный, масс-спектрометр высокого разрешения HR ICP-MS Element2 (Finnigan) (рис. 3) представляет собой одну из самых чувствительных и компактных масс-спектрометрических систем, позволяющих достигнуть пределов обнаружения на уровне ppt [Giessmann & Greb, 1993]. По скорости сканирования этот прибор не уступает стандартным квадрупольным системам ICP-MS и значительно превосходит анализаторы, снабженные камерами соударений. Широчайший диапазон детектора позволяет в одной съемке образца анализировать матрицу и микропримеси, отличающиеся по концентрации друг от друга до 10 порядков. Великолепные, для своего класса, точностные характеристики FINNIGAN ELEMENT2 позволяют использовать его и для изотопного скрининга, причем точность определения изотопных отношений может достигать

Таблица 2

Инструментальные режимы HR ICP-MS Element2 при анализе изотопного состава железа стандарта и гранитов-рапакиви.

Параметр	Element2
Мощность генератора плазмы	1050 Вт
Охлаждающий поток аргона	16 л/мин
Плазмообразующий поток аргона	0.84 л/мин
Поток распыляющего аргона	0,85 л/мин
Разрешение по массам	4000-9000
Развертка по массам	Электростатическая
Временная задержка	25 ms
Сканируемые массы	53, 54, 56, 57, 58, 60
Общее время опыта	240 сек

сотых доли процента, что является немаловажным фактором при использовании прибора в случае анализа изотопного состава железа.

Инструментальные параметры HR ICP-MS Element2, устанавливаемые при анализе изотопного состава железа, приведены в таблице 2. Внешний контроль за точностью измерений осуществлялся путем многократного анализа изотопного состава железа международного стандарта базальта BCR-2. В результате комплекса методических приемов при анализе BCR-2 с помощью HR MC ICP-MS была получена длительно воспроизводимая погрешность менее  $\pm 0.3 \text{ ‰}$ , позволяющая адаптировать примененную методику для успешного изучения вариаций изотопного состава Fe природных объектов и в том числе гранитов-рапакиви Бердяушского массива.

**Стандартный образец.** В качестве стандартного вещества для сравнения был использован и BCR-2 (Basalt Columbia River) [Beard & Johnson, 1999] после соответствующего кислотного разложения и хроматографического обогащения на ионообменных смолах в условиях, подобных измеряемым образцам.

**Результаты.** Полученные результаты для изученных образцов гранитов-рапакиви в сравнении с опубликованными литературными данными по метеоритам и некоторым земным объектам приведены на рисунке 4. Ось абсцисс представлена в виде вариаций отношений  $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  (в промилле), а ось ординат отражает соответствующую частоту. Изотопный

состав железа гранитов рапакиви Бердяушского массива характеризуется относительно узким интервалом значений  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  от  $-0.26$  до  $+0.24$  (**К**), отражая средний состав земных изверженных пород. К сожалению, банк имеющихся на сегодня данных по изотопному составу железа гранитов-рапакиви не позволяет произвести сравнение с аналогичными породами из других мировых регионов, тем не менее по неко-

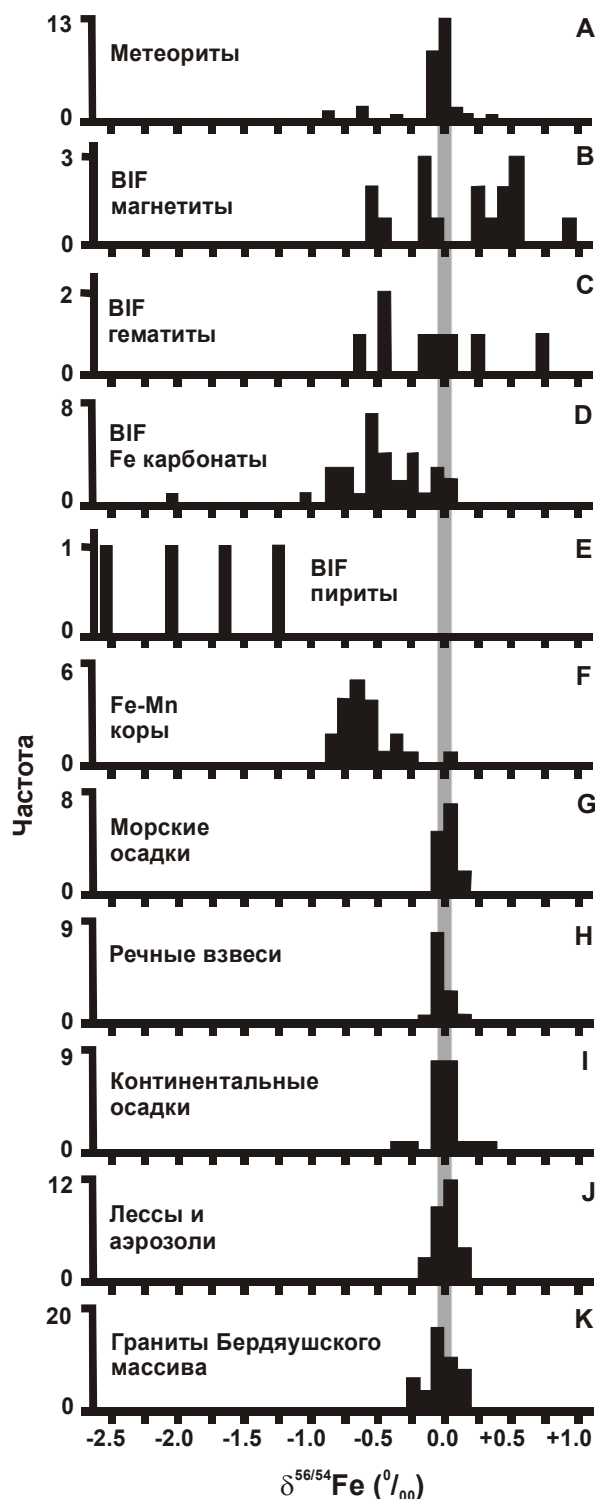


Рис. 4. Изотопный состав железа в различных объектах (после Johnson et. al., 2003).

Ось абсцисс представлена в виде вариаций отношений  $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  (в промилле) относительно среднего состава гранитов рапакиви Бердяушского массива, которые демонстрируют гомогенные значения  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  (**К**). Продукты выветривания современной коры (лессы, аэрозоли, континентальные и морские осадки, речные взвеси) локализируются вдоль вертикальной линии (шириной  $\pm 0.05 \text{ ‰}$ ), выявляя слабые вариации  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  относительно нулевого значения (**G-J**). Напротив, Fe-Mn коры определяются отрицательными значениями  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  (**F**). Значимо большими вариациями  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  отмечаются архейские и раннепротерозойские «banded iron formations» (BIF) (**B-E**).

торым другим объектам сопоставление возможно. К примеру, продукты выветривания современной коры (лессы, аэрозоли, континентальные и морские осадки, речные взвеси) локализируются вдоль вертикальной линии (шириной  $\pm 0.05^\circ_{\text{oo}}$ ), выявляя слабые вариации  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  относительно нулевого значения (**G-J**). Напротив, Fe-Mn коры определяются отрицательными значениями  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  (**F**). Значимо большими вариациями  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  отмечаются архейские и раннепротерозойские «banded iron formations» (BIF) (**B-E**). В целом из наблюдаемой картины видно, что диапазон наблюдаемых вариаций  $\delta^{56/54}\text{Fe}$  требует исключительно низких аналитических погрешностей при производстве изотопного анализа природного Fe.

#### Список литературы

- Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Попова О.Ю. Прецизионный анализ изотопного состава железа методом HR ICP-MS // Тезисы XVII Симпозиума по геохимии изотопов. Москва, 2004. С. 222-224.
- Anbar A.D., Roe J.E., Barling J., Neelson K.H. Non-biological fractionation of iron isotopes // Science. 2000. 288. P. 126-128.
- Barling J., Arnold G.L., Anbar A.D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. 193. P. 447-457.
- Beard B.L., Johnson C.M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. 63. P. 1653-1660.
- Christopher I., Langford N., Harvey L. et al. Development of a high-resolution ICP-MS method, suitable for the measurement of iron and iron isotope ratios in acid digests of faecal samples from a human nutrition study // J. Anal. At. Spectrom. 2002. 17. P. 1498-1501.
- Ellis A.S., Johnson T.M., Bullen T.D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment // Science. 2002. 295. P. 2060-2062.
- Galy A., Pokrovsky O.S., Schott J. Ge-isotopic fractionation during its sorption on goethite: an experimental study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. 66. A259.
- Galy A., Pomies C., Day J.A. et al. High precision measurement of germanium isotope ratio variations by multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2003. 18. P. 115-119.
- Giessmann U., Greb U. A new concept for elemental mass spectrometry // Paper presented at the 2nd Regensburg Symposium on Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse. Paper DV1, 1993.
- Hintelmann H., Lu S.Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // Analyst. 2003. 128. P. 635-639.
- Johnson C.M., Beard B.L., Beukes N.J., O'Nelly J.M. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from Transvaal Craton // Contrib. Mineral. Petrol. 2003. 144. P. 523-547.
- Johnson T.M., Bullen T.D., Zawislanski P.T. Selenium stable isotope ratios as indicators of sources and cycling of selenium: Results from the northern reach of San Francisco Bay // Environ. Sci. Technol. 2000. 34. P. 2075-2079.
- Lauretta D.S., Klaue B., Blum J.D., Buseck P.R. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison CM and Allende CV carbonaceous chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. 65. P. 2807-2818.
- Marechal C.N., Telouk P., Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic composition by plasma-source mass spectrometry // Chem. Geol. 1999. 156. P. 251-273.
- McManus J., Nagler T., Siebert C. et al. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge flank alteration // Geochim. Geophys. Geosyst. 2002. 3. P. 1078.
- Rouxel O., Ludden J., Carignan J. et al. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. 66. P. 3191-3199.
- Rouxel O., Ludden L., Fouquet Y. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers // Chem. Geol. 2003. 200. P. 25-40.
- Siebert C., Nagler T.F., von Blanckenburg F., Kramers J.D. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. 211. P. 159-171.
- Strelow F.W.E. Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid // Talanta. 1980. 27. P. 727-732.
- Taylor P.D.P., Maeck R., Debievre P. Determination of the absolute isotopic composition and atomic-weight of a reference sample of natural iron // Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc. 1992. 121. P. 111-125.
- Valley G.E., Anderson H.H. A comparison of the abundance ratios of the isotopes of terrestrial and meteoritic iron // J. Chem. Soc. 1947. 69. P. 1871-1875.
- van der Walt T.N., Strelow F.W.E., Verheij R. The influence of crosslinking on the distribution coefficients and anion exchange behaviour of some elements in hydrochloric acid // Solvent Extr. Ion. Exch. 1985. 3. P. 723-740.
- Walczyk T. Iron isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry using  $\text{FeF}_4^-$  molecular ions // Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc. 1997. 161. P. 217-227.
- Zhu X.K., Makishima A., Quo Y. et al. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. 2002. 220. P. 21-29.