

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.117>



## 地质样品卤族元素分析进展

何 焘<sup>1</sup>, 汪在聪<sup>2</sup>, 胡兆初<sup>1</sup>

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430078
2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 地质样品中卤素是反演与流体和挥发分相关的地质过程的重要示踪元素。由于卤素含量低和强挥发性, 准确测定地质样品中卤素一直是分析地球化学的难点。近年来, 针对地质样品卤素的样品前处理技术的开发开展了大量工作。高温热解法、碱熔(溶)法、酸性消解法和碱性提取法能够满足土壤、沉积物和岩石中高含量卤素的分析要求。针对低含量卤素, 仅有中子活化法和稀有气体质谱法能够准确定量。随着分析地球化学的发展, 地质样品卤素分析技术逐渐向更高效的消解方法、更简便的操作以及更高灵敏度和高精度的分析方向改进。总结了近年来国内外在地质样品卤素分析方面所取得的成果, 对比了各类方法的优缺点, 展望了地质样品卤素分析方法的发展前景。

**关键词:** 卤族元素; 地质样品; 样品前处理; 分析方法; 地球化学。

中图分类号: P599

文章编号: 1000-2383(2021)12-4452-18

收稿日期: 2021-06-18

## Advances in Analysis for Halogens in Geological Materials

He Tao<sup>1</sup>, Wang Zaicong<sup>2</sup>, Hu Zhaochu<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China
2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Halogen in geological materials is the key tracer for the fluid/volatile related geological processes. Due to low concentration of halogens and high volatility, it is a challenge for the analysis of halogens in geological materials. Many studies on sample preparation for the analysis of halogens in geological materials have been reported in the last decade. Pyrohydrolysis, alkali fusion, acid digestion and alkali extraction are suitable for the high concentrations of halogens in soils, sediments and most of rocks. Only neutron activation analysis and noble gas technique can be utilized to analyze the low concentrations of halogens in geological materials. With the development of earth science and the analytical geochemistry, the future analysis of halogens will be more effective, more convenient and with higher sensitivity and precision are the future of the analysis of halogens. In this study, we reviewed the development of analysis techniques for halogens and compares the advantages and drawbacks between different methods. Finally, a perspective of the development of analytical method for halogens in geological materials are given.

**Key words:** halogen; geological material; sample preparation; analytical method; geochemistry.

## 0 引言

卤族元素(简称卤素)主要包含位于元素周期表第 VII 主族的氟、氯、溴和碘 4 种元素。在自然界

中, 没有卤素单质存在。卤素通常以负离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )形式存在于蒸发盐、矿物、熔体或流体中。卤素是中度不相容性元素, 倾向富集于岩浆中,

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No.41873029)。

作者简介: 何焘(1992-), 男, 博士后, 主要从事分析地球化学研究。ORCID: 0000-0002-1074-2089. E-mail: taohe1992@sina.com

引用格式: 何焘, 汪在聪, 胡兆初, 2021. 地质样品卤族元素分析进展. 地球科学, 46(12):4452-4469.

而且具有强烈的流体迁移性和挥发性(Kendrick *et al.*, 2012a). 通过影响熔体、流体和矿物的物理和化学性质, 卤素在岩浆作用、交代作用、成矿作用和火山作用过程中发挥着关键作用, 其中卤素在示踪成矿物质来源的研究中应用最为广泛.

卤素是金属离子的主要配体和成矿流体的重要组成部分, 地质样品中卤素含量及比值信息对金属矿产的形成机理、分布规律、矿产勘查等研究有着至关重要的指示作用(Yardley, 2005; Weis *et al.*, 2012; Frenzel *et al.*, 2020; 胡荣国等, 2020; Qiu *et al.*, 2021). 大多数热液矿床形成有关的流体主要受控于含氯流体. 向流体中添加卤素可以改变热液的压力、体积、温度等特性, 从而改变金属在流体和熔体之间的分配模式和沉积机制(Zajacz *et al.*, 2011; Mei *et al.*, 2013; Tian *et al.*, 2014). 相对于无卤流体, 卤素的加入为金属离子提供了阴离子配体, 有效地改变 Fe、Cu、Zn、Mn 和 Pb 等金属离子的溶解能力, 同时也增强了这些金属在热液流体中迁移能力(Yardley, 2005; Migdisov *et al.*, 2011; Migdisov and Williams-Jones, 2014). 因此, 卤素直接影响着金属离子的迁移和后期成矿. 由于卤素的不相容性和流体迁移性, 不同来源的流体具有截然不同的卤素比值(Br/Cl 和 I/Cl), 如图 1 利用矿物和流体中卤素特征可以示踪流体的来源和成矿流体的物质组成(Lecumberri-Sanchez and Bodnar, 2018).

近年来, 卤素在认识行星挥发性元素起源和宜居环境也受到越来越多的关注(Read *et al.*, 2008; Clay *et al.*, 2017; Broadley *et al.*, 2018). 火山将岩浆挥发分释放到大气中会导致气候变化和严重的环境退化(如酸雨、海洋酸化和臭氧消耗), 可能导致生物圈的崩溃(Read *et al.*, 2008; von Glasow, 2008; Broadley *et al.*, 2018). 熔体、流体和矿物中卤素信息为从部分熔融到火山喷发的岩浆过程提供了重要的地球化学信息和见解. Broadley *et al.* (2018) 分析了西伯利亚大火成岩省形成前后的大陆岩石圈地幔捕虏体的卤素含量, 发现岩石圈中高达 70% 的卤素在喷发期间被释放到大气中, 提出了地幔柱—岩石圈相互作用是控制大火成岩省形成释放的挥发性物质含量和环境危机程度的关键过程. 此外, 碘长期以来被认为是一种氧化还原敏感和亲生物的元素, 主要以碘酸盐的形式存在海水中, 在缺氧条件下碘酸盐转化为碘化物, 实验表明碘酸根( $\text{IO}_3^-$ )可以进入碳酸盐晶格而碘离子( $\text{I}^-$ )不能进入. Lu

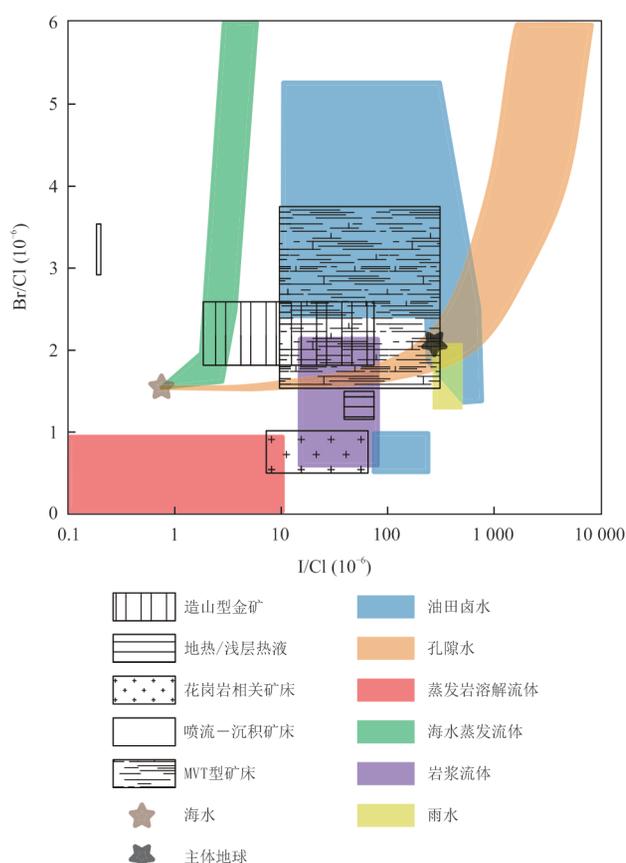


图 1 地球上不同卤素储库的 Br/Cl 和 I/Cl 比值与不同矿床类型流体的 Br/Cl 和 I/Cl 比值(改自 Lecumberri-Sanchez and Bodnar, 2018)

Fig.1 Characteristic Br/Cl and I/Cl ratios of the different halogen reservoirs on the Earth and fluids in different ore deposit types(revised from Lecumberri-Sanchez and Bodnar, 2018)

*et al.* (2010) 提出了 I/Ca 作为一种新的地球化学指标指示海水氧化还原变化, 对早期海洋缺氧事件期间在浅水中形成的碳酸盐中 I/Ca 进行分析, 提出了 I/Ca 作为指标能够反映海水中碘酸盐/碘化物比值变化, 从而反演古海洋缺氧事件.

卤素地球化学的研究热度逐渐增长, 卤素在解决行星起源及演化、地幔演化、壳幔物质循环(特别是流体相关物质循环)、古气候与古环境重建、关键金属元素多圈层循环与超常富集机理等一系列重大地质问题中发挥着独特的作用(Lu *et al.*, 2010; Kendrick *et al.*, 2012b; Clay *et al.*, 2017; Broadley *et al.*, 2018; Parker *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). 各类卤素储库的含量见表 1, 卤素在不同地质体中的含量差异较为巨大, 由于卤素的不相容性、流体活动性和挥发性, 它们主要富集在地球的生表圈层.

表 1 地球各个储库的卤素丰度  
Table 1 Abundances of halogens on Earth

储库类型	储库总质量( $10^{21}$ kg)	F( $\mu\text{g/g}$ )	Cl( $\mu\text{g/g}$ )	Br( $\mu\text{g/g}$ )	I( $\mu\text{g/g}$ )
海水	$1.4 \pm 0.7$	$1.30 \pm 0.07$	$19\,300 \pm 970$	$66 \pm 3.3$	$0.058 \pm 0.006$
蒸发盐	$0.030 \pm 0.005$	$10 \pm 10$	$550\,000 \pm 50\,000$	$150 \pm 100$	$1 \pm 1$
海洋沉积物	$0.5 \pm 0.1$	$1\,000 \pm 300$	$4\,000 \pm 3\,000$	$40 \pm 20$	$30 \pm 15$
沉积岩	$1.5 \pm 0.3$	$550 \pm 100$	$700 \pm 400$	$4 \pm 3$	$1.5 \pm 1.0$
地壳卤水	$0.06 \pm 0.03$	$20 \pm 15$	$100\,000 \pm 50\,000$	$600 \pm 400$	$15 \pm 10$
地壳	$26 \pm 3$	$550 \pm 100$	$300 \pm 100$	$0.60 \pm 0.25$	$0.018 \pm 0.009$
地幔	$2\,800 \pm 800$	$12 \pm 2$	$5 \pm 2$	$0.013 \pm 0.006$	$0.000\,3 \pm 0.000\,01$
原始地幔	4 040	$17 \pm 6$	$26 \pm 8$	$76 \pm 25$	$0.007 \pm 0.004$

注:数据引自 Kendrick *et al.*(2017).

地幔和地壳岩石中卤素,特别是重卤素(Br和I),含量极低.目前,国内外大部分地质标准物质都具有准确的氟和氯报道值,但是缺乏溴和碘的报道值,尤其缺乏岩石标准物质中溴和碘的报道值.图2统计了目前国内土壤(GSS系列)和沉积物(GSD系列)标准物质和国际岩石标准物质(玄武岩BHVO-2、安山岩AGV-2、花岗岩GS-N和橄榄岩JP-1)中Br和I的测定值.大部分土壤和沉积物中标准物质中Br和I的含量高于 $1\ \mu\text{g/g}$ ,土壤和沉积物标准物质中溴和碘报道值较为稳定.但是国际岩石标准物质中Br和I含量大致在 $\sim 0.001\sim 0.300\ \mu\text{g/g}$ ,不同分析方法获得的测定值变化较大.例如,橄榄岩标准物质JP-1中Br和I的测定值变化超过了两个数量级.准确测定地幔和地壳岩石中卤素含量一直以来是地质分析的难点,这类岩石的卤素数据的缺乏直接限制了卤素在地球化学研究中的应用.Webster *et al.*(2018)统计了玄武质到安山质岩浆中的卤素,利用水热实验和热力学模型研究了卤素对熔融和结晶行为、蒸汽/盐水液体的出溶、含水矿物的热稳定性、熔体中的粘度和扩散以及熔融流体的分配的影响,但是发现这些岩石中F和Cl分别有2 275和4 710个数据,但Br和I仅有175和92个数据.此外,Cl、Br和I由于其高挥发性和不相容性是行星增生过程的关键示踪剂,但无法准确测定大多数陨石中低含量的卤素,从而限制卤素在天体化学中的应用(Clay *et al.*, 2017).

近30年来,国内外学者在环境、生物、食品等样品的卤素分析方法的开发取得了诸多进展,并对卤素前处理(刘崑等, 2008; Oliveira *et al.*, 2010; Sholor and Dasgupta, 2011; Mello *et al.*, 2013; Mesko *et al.*, 2016)及仪器分析方面(Tjabadi and Mketi, 2019; Flores *et al.*, 2020; Gubal *et al.*, 2021)进行了

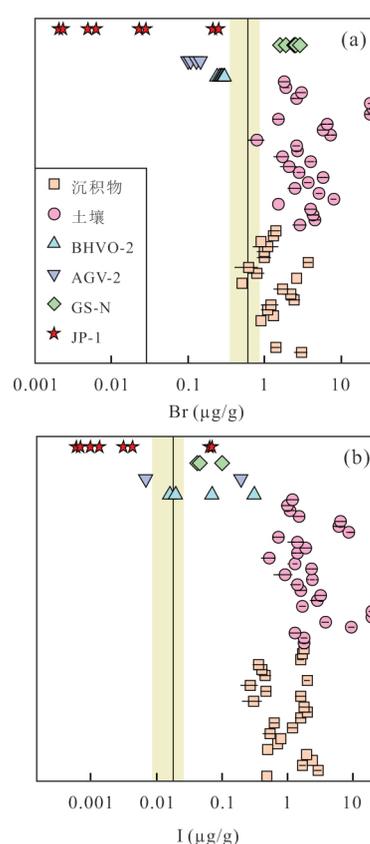


图2 国内土壤(GSS系列)和沉积物(GSD系列)标准物质和国际岩石标准物质(玄武岩BHVO-2、安山岩AGV-2、花岗岩GS-N和橄榄岩JP-1)中Br(a)和I(b)的测定值

Fig.2 The measured values of Br (a) and I (b) in reference standard materials including soils (GSS series), sediments (GSD series) and rocks (basalt BHVO-2, andesite AGV-2, granite GS-N and peridotite JP-1)

详尽的综述.但是,不同于这些样品,目前实现准确测定岩石样品中卤素元素含量,特别是溴和碘,还存在极大的困难.难点主要来源于3方面:(1)卤素

具有高度的不相容性和较强的挥发性,导致了在地幔岩石(如橄榄岩、科马提岩)和一般火成岩(如玄武岩、安山岩)中卤素含量低,尤其是溴和碘的含量远低于  $1 \mu\text{g/g}$ ,这对分析仪器的卤素检出能力提出了较高的要求;(2)由于卤素具有较强的挥发性,在传统的地质样品消解过程中时常发生卤素的挥发性丢失,从而导致无法准确测定地质样品中卤素含量;(3)除了地质样品本身含量低等问题外,实验室大量使用含卤酸(如盐酸、氢溴酸等),造成实验室卤素本底水平不容易控制.这也是造成不能准确测定地质样品中低含量卤素的重要因素.本文主要对地质样品卤素分析技术(包括样品前处理和仪器分析技术)的研究进展进行了综述,以期对卤素元素分析方法开发和广泛应用提供帮助.

## 1 样品前处理

地质样品消解是分析测试地质样品中卤素的关键,直接影响着卤素的测定结果.地质样品中的卤素含量主要难点在于避免样品前处理过程中卤素的丢失.目前应用于地质样品卤素分析的样品前处理方法主要有:高温热解法、碱熔(溶)法、酸性消解法和碱性提取法.

### 1.1 高温热解法

高温热解法是现今最为常用的同时也是最经典的卤素样品前处理方法.国内外学者对此方法开发和应用做了大量的工作(Langenauer *et al.*, 1992; Schnetger and Muramatsu, 1996; Michel and Villemant, 2003; Chai and Muramatsu, 2007; Balcone-Boissard *et al.*, 2009; Peng and Wu, 2013; Shimizu *et al.*, 2015; 宋萍和温宏利, 2016; 刘霞等, 2018).该方法的主要原理是利用高温将地质样品中的卤素释放出来,再进行捕集和测定,其具体做法如图 3 所示:将地质样品粉末与助熔剂混合放进瓷舟中,放置在一个管式炉中加热,通入载气带出加热过程中样品释放出来的卤素,采用一定量的吸收液收集气体带出的卤素.

在高温热解过程中,吸收液、热解温度、助熔剂是影响卤素的回收率最主要的 3 个因素.为了防止卤素的损失,吸收液的选择至关重要.目前常见的吸收液主要是碱性溶液,包括  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液、 $\text{NaHCO}_3$ - $\text{NaCO}_3$  溶液、 $\text{NaOH}$  溶液和四甲基氢氧化铵(TMAH, tetramethyl ammonium hydroxide)等. Schnetger and Muramatsu (1996) 发现采用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、

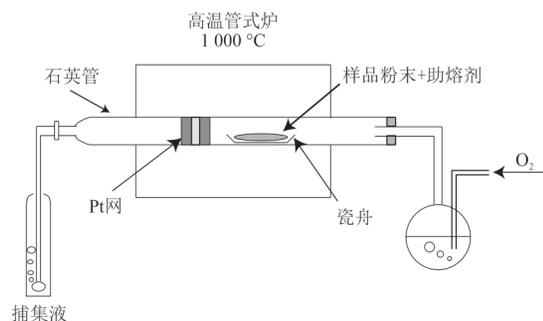


图 3 高温热解法装置(改自 Chai and Muramatsu, 2007)

Fig.3 The schematic diagram of pyrohydrolysis (revised from Chai and Muramatsu, 2007)

$\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaHCO}_3$ - $\text{NaCO}_3$  溶液作为吸收溶液对土壤中卤素回收率影响不大,其回收率分别为 97%、99% 和 91%. Peng *et al.* (2012) 采用离子色谱测定煤炭中卤素过程中对比了不同钠盐作为吸收液,认为  $\text{NaHCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合液 (pH=10.3) 在离子色谱中基体效应较小,作为吸收液较为适合. Taflik *et al.* (2012) 采用高温热解法分析磷酸岩和土壤过程中发现仅使用 10 mL 纯水即可捕集氟,而对于溴和碘,仍需使用  $\text{NaHCO}_3$ - $\text{NaCO}_3$  溶液进行捕集.为了消除大量阳离子引入对分析结果造成影响,TMAH 作为一种常规的碱性有机提取剂广泛用于提取生物样品中卤素(Tagami *et al.*, 2006),也被作为常用的吸收液收集热解岩石样品中释放出来的卤素. Chai and Muramatsu (2007) 采用混合溶液 (0.005% m/v  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ +0.5% m/v TMAH) 作为吸收液测定了 23 种地质样品(岩石、土壤和沉积物)的 Br 和 I. 宋萍和温宏利 (2016) 认为这类钠盐吸收液引入的大量钠离子不利于 ICP-MS 进行卤素的分析测试,采用了液氮冷凝吸收代替常规碱液吸收提取地质样品中的 Br 和 I 用于 ICP-MS 测定,该方法减少了碱液的引入,降低了基体空白,提高了准确度.

在地质样品中不同的卤素元素赋存状态会有些差异,部分卤素甚至可能是溶解态存在于包裹体中(Fusswinkel *et al.*, 2018). 在土壤和沉积物中卤素大部分以有机物存在(Yamada *et al.*, 2002; Takeda *et al.*, 2018),少量的卤素存在于部分矿物中(Cortizas *et al.*, 2016). 在热解土壤和沉积物时需要的热解温度较低,而岩石中卤素绝大部分赋存在矿物(如磷灰石、云母、角闪石等)(Adam and Green, 2006; Kendrick *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017),需要较高的热解温度(Schnetger and Muramatsu, 1996).

目前,在热解地质样品(岩石、土壤和沉积物等)时,管式炉温度通常在 900~1 200 °C. 但为了加速样品热解,提高热解效率,通常会加入一些助熔剂. 助熔剂一般都是一些金属(U、V、Al、W)氧化物及其盐类,其中  $V_2O_5$  具有较低的熔点,常作为助熔剂被用于热解各类地质基体. Schnetger and Muramatsu (1996)发现在高温热解过程中助熔剂  $V_2O_5$  加入与否不会造成引起岩石和土壤中碘的测定值的变化,但是会引起岩石和沉积物中氟、氯和溴的测定值波动. 由于碘的离子半径远大于  $OH^-$ , 岩石和土壤中大部分碘不能进入矿物种格,相对于其他赋存状态下的卤素,碘的挥发温度较低,因此,助熔剂的加入对于碘的回收率没有影响. 但是在分析有机质含量较高的样品(如砂岩和煤)时, Muramatsu and Wedepohl (1998)发现加入助熔剂  $V_2O_5$  会提高有机物含量较高的样品(砂岩和煤)中碘的回收率. Peng *et al.* (2012)发现不加入助熔剂也可以准确分析含碳量较高的地质样品中卤素. 助熔剂对不同基质的地质样品中卤素的回收率影响不同,主要是由于卤素在各类地质样品中赋存状态的差异性. 通常对于含碳量较少的地质样品(如岩石),助熔剂的加入可以促进岩石中卤素的释放;对于含碳量较高的地质样品(如煤和石油),高温热解过程中不用添加助熔剂. 此外,为了避免  $V_2O_5$  可能引入的污染和干扰, Pereira *et al.* (2018b)采用燃烧-热解方式用于分析有机质含量较高的土壤样品.

高温热解法的优点是能够实现卤素与基体分离、卤素回收简单、流程空白值较低. 但此方法的回收率不够稳定. Pagé *et al.* (2016)研究发现采用高温热解法分析 4 种国际岩石标准物质(BCR-2、JB-1、JB-3 和 MRG-1)获得了卤素回收率范围为 66%~156%. Sekimoto and Ebihara (2013, 2017)对比了放射化学中子活化法(radiochemical neutron activation analysis, RNAA)与高温热解法测定的地质样品中卤素含量,发现采用高温热解法获得的玄武岩、安山岩、沉积岩中卤素测定值系统偏低低于 RNAA 的测定结果,可能原因是在高温热解法过程中部分卤素发生丢失或者卤素未释放完全. 此外,在高温热解过程中,每个样品之间需要清洗热解石英管,操作繁琐,耗时较长,不利于处理大量样品.

## 1.2 碱熔法

碱熔法是常用的地质样品消解技术,利用碱性试剂(偏硼酸锂、过氧化钠、碳酸钠等)在高温下

(600~1 200 °C)能够有效地将各类岩石样品中难熔矿物分解完全(Hu and Qi, 2014). 由于在熔融过程中样品处于碱性环境,可以有效地阻止岩石分解过程中卤素的挥发,因此碱熔法也被广泛应用于分析地质样品中卤素(Huang and Johns, 1967; Bodkin, 1977; Date and Stuart, 1988; 钟展环等, 1990; 刘江潮, 1993; Anazawa *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2002; Shimizu *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2010).

碱熔法可以分为全熔法和半熔法. 全熔法主要采用偏硼酸锂或者过氧化钠作为熔剂. Bodkin (1977)采用了 0.8 g 偏硼酸锂在 1 050 °C 下熔融了 0.2 g 岩石粉末,之后采用离子选择电极测定了岩石样品中的氟. Blackwell *et al.* (1997)采用了过氧化钠与岩石样品(1:5)混合后,置于锆坩埚内加热至 650~700 °C,冷却后进行稀释过柱,最后采用离子色谱测定氯和溴,其方法检出限分别为 36 mg/kg 和 3 mg/kg. Anazawa *et al.* (2001)采用过氧化钠碱熔法测定氟和氯时,发现溶液中 Al 含量会影响卤素的测定. 当溶液中 Al 的含量为 100  $\mu\text{g/g}$  时, Al 与 F 可能形成沉淀导致氟的回收率仅为 5%~11%. 为了避免 Al、碳酸根、氢氧根对氟测定的影响,需要提高溶液的 pH 保持在 8~10.

相对比全熔法,半熔法更常用于分析地质样品中卤素含量(Li *et al.*, 2002; Shimizu *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2010). 半熔法是在铝坩埚或瓷坩埚中将样品和艾斯卡试剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$ )混合均匀,高温半熔,用热水浸出熔饼,采用阳离子树脂分离金属离子和碳酸根离子,再进行卤素分析定量. Shell and Craig (1954)首次采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$  对氟硅酸盐中的氟和硅进行了定量分析,获得了良好的回收率.  $\text{ZnO}$  与 Al 和 Si 在熔融过程中形成三元合金无法溶解,从而解决了全熔法中大量 Si、Al 对后期卤素分析的影响(Shell and Craig, 1954; Huang and Johns, 1967). Date and Stuart (1988)采用无水碳酸钠+氧化锌(1:9)作为熔剂分析了 NIST SRM 1648 城市颗粒物中卤素, Cl、Br 和 I 定量限分别 979  $\mu\text{g/g}$ 、14  $\mu\text{g/g}$  和 2.3  $\mu\text{g/g}$ . 然而引入大量的钠盐(2 170  $\mu\text{g/mL Na}$ )会给 ICP-MS 分析中造成严重的基体效应. 刘江潮(1993)采用无水碳酸钠-氧化锌(3:2)在 800 °C 下熔融 30 min,热水浸取,过柱后联用离子色谱分析了岩石、土壤、水系沉积物等样品中卤素, Cl、Br 和 I 的检出限分别 1.03  $\mu\text{g/g}$ 、0.012  $\mu\text{g/g}$  和 0.014  $\mu\text{g/g}$ . 李冰等(2001a, 2001b)和

Li *et al.* (2002) 也采用艾斯卡试剂半熔法分析了土壤和沉积物中的 Br 和 I, 该方法利用了强酸性阳离子交换树脂对熔剂引入的大量阳离子进行分离, 降低稀释倍数, 提高了分析灵敏度和分析效率, Br 和 I 的方法检出限分别为 0.15  $\mu\text{g/g}$  和 0.03  $\mu\text{g/g}$ 。但是 Wang *et al.* (2010) 在使用半熔法过程中发现氟和氯的回收率随熔融时间增加而降低, 在 900  $^{\circ}\text{C}$  条件下采用半熔法测定日本玄武岩标准物质 JB-3 中氟和氯分别为 84% 和 83%。总体而言, 半熔法可以有效消解岩石、沉积物和土壤等地质样品, 实现卤素完全提取, 但是提取过程繁琐, 大量的熔剂和阳离子交换树脂都造成较高的流程背景, 导致较差的检出限, 不适用于测定具有低含量卤素的地质样品 (如隕石、橄榄岩)。

### 1.3 酸性消解法

氢氟酸与其他强酸 (如硝酸、盐酸) 已经成为常规的消解试剂, 被广泛应用于消解土壤、沉积物、硅酸岩等地质样品 (Hu and Qi, 2014; Zhang and Hu, 2019)。在分析地质样品中常规金属微量元素酸性消解法展现出了强大的生命力, 但很少用于卤素分析测定。这是由于在酸性消解过程中卤素在酸性介质中会形成挥发性物质, 导致卤素发生部分或全部丢失。早期的研究报道采用酸性消解法会导致卤素回收率产生较大的波动 (Jones *et al.*, 1979; Sun and Julshamn, 1987; Wifladt *et al.*, 1989)。但部分学者发现采用密闭容器进行消解可以阻止挥发性元素的丢失 (Claret *et al.*, 2010; He *et al.*, 2018)。Claret *et al.* (2010) 将消解温度降低至 90  $^{\circ}\text{C}$ , 把粘土样品与硝酸置于密闭的 PAF 罐中进行过夜消解, 采用 ICP-MS 分析了粘土中总碘含量。对于易溶的碳酸岩, Lu *et al.* (2010) 在常压常温状态下使用 3% 稀硝酸直接溶解了碳酸岩, 离心后在上清液中加入一定量的 3% 叔胺稳定碘元素, 最后加入 MQ 水稀释后采用 ICP-MS 分析了碳酸岩中碘的含量。然而碘在 0.5% 硝酸 + 0.5% 叔胺介质中易挥发, 因此该方法的样品不能长期保存, 需要在两天内完成样品的分析。He *et al.* (2018) 系统地研究了传统的聚四氟乙烯钢套密闭酸性消解法中的酸试剂、消解温度、消解时间对土壤和沉积物中溴和碘回收率的影响。实验结果表明溴和碘的回收率主要受控于消解温度: 在高温 190  $^{\circ}\text{C}$  条件下, 仅消解 15 min 就观察到溴和碘的丢失; 当消解温度降低 140  $^{\circ}\text{C}$  时, 采用 1 mL  $\text{HNO}_3$  + 1 mL HF 消解 0.25~6.00 h 即可完全回收土壤和沉

积物中的溴和碘。He *et al.* (2018) 在 140  $^{\circ}\text{C}$  条件下采用 1 mL  $\text{HNO}_3$  + 1 mL HF 消解 15 min, 成功地分析了 53 种中国土壤和沉积物标准物质, Br 和 I 的检出限分别为 0.11  $\mu\text{g/g}$  和 0.017  $\mu\text{g/g}$ 。

相对于传统的聚四氟乙烯钢套密闭消解, 改变加热方式的微波辅助酸消解法可以提高消解能力, 降低消解时间, 减少样品之间的交叉污染, 有利于保留挥发性卤素, 主要用于分析土壤、沉积物中卤素 (Gao *et al.*, 2007; Gao *et al.*, 2010; Gómez-Guzmán *et al.*, 2011; Ohata and Miura, 2014; Pereira *et al.*, 2018a)。高云川等 (Gao *et al.*, 2007; Gao *et al.*, 2010) 采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢混合酸体系结合高温密闭微波消解技术测定了不同国家的煤、焦样品中的 Br 和 I。该方法简便快捷, 方法检出限较低 (0.1~5.0  $\mu\text{g/g}$ )。Gómez-Guzmán *et al.* (2011) 使用硝酸作为氧化剂采用微波密闭消解提取土壤 (NIST 2711) 和沉积物 (IAEA SL-1) 中的碘。针对有机物含量较高的土壤样品, Pereira *et al.* (2018a) 在高压密闭微波消解罐中加入 5 mL 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液在 200~270  $^{\circ}\text{C}$  条件下提取了 25~50 mg 土壤中的卤素, 氯、溴和碘的检出限分别为 132  $\mu\text{g/g}$ 、0.06  $\mu\text{g/g}$  和 0.03  $\mu\text{g/g}$ 。此外, Pereira *et al.* (2017) 采用微波诱导燃烧法代替传统的氧弹燃烧法测定了土壤中的卤素, 该方法的定量限在 0.06~60.00  $\mu\text{g/g}$ 。该方法被广泛用于分析煤、原油中卤素 (Gao *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2009; Barbosa *et al.*, 2013; La Rosa Novo *et al.*, 2019)。

传统的密闭酸溶法还是微波消解法主要提取有机态或吸附态的卤素, 因此这类方法仅适用于土壤和沉积物等卤素含量较高的地质样品。由于这些短时间的酸性消解法和微波消解法无法破坏硅酸盐晶格, 因此这些方法无法用于岩石样品中卤素的分析测试。近些年, 新型的消解试剂氟化氢铵被应用于地质样品消解 (Zhang *et al.*, 2012; O'Hara *et al.*, 2017; He *et al.*, 2019; Zhang and Hu, 2019)。在加热过程中, 氟化氢铵可以分解产生 HF 和氨气, 因此氟化氢铵可以代替 HF 有效地提取矿石和岩石中的微量元素。He *et al.* (2019) 提出了氟化氢铵消解法用于分析硅酸岩中卤素, 消解机理如图 4 所示, 在高温下氟化氢铵能够分解产生氢氟酸和氨气, 氢氟酸在高温条件下可以快速破坏硅酸岩矿物结构释放出岩石样品中的卤素, 而分解产生的氨气可以与岩石释放的卤素形成稳定的铵盐 (如氯化铵), 防止了卤

素在消解过程中的挥发性损失.基于氟化氢铵消解机理,He *et al.* (2019)优化了消解温度和消解时间,将氟化氢铵消解法应用于地质样品(尤其是岩石)中卤素定量分析.该方法仅需在 220 °C 下采用 400 mg 氟化氢铵与 100 mg 地质样品消解 2 h,即可准确分析样品中氯、溴和碘的含量.该方法的 Cl、Br 和 I 的定量限分别为 5  $\mu\text{g/g}$ 、0.015  $\mu\text{g/g}$  和 0.005  $\mu\text{g/g}$ ,能够满足玄武岩、安山岩、花岗岩、页岩、土壤、和沉积物中卤素含量分析要求.该方法具有简单、快速、经济等特点,适用于不同基体的地质样品,且易于在传统的地质分析实验室推广.

#### 1.4 碱性提取法

相对于高温热解法、碱熔法和酸性消解法,碱性提取法是一种相对简单的易操作的样品前处理方法.碱性提取法的主要原理是卤素与碱性溶液之间的相互作用大于卤素与样品基质之间的相互作用,在加热条件下样品中卤素可以通过解析、扩散和增溶过程进入碱性溶液.Yamada *et al.* (1996, 1999, 2002)采用 5 mL 5% THMA 在 70 °C 条件下加热 3 h 即可完全回收土壤样品中碘.THMA 提取法被广泛应用提取土壤和环境样品中卤素(Tagami *et al.*, 2006; Shtangeeva *et al.*, 2017).Li *et al.* (2004)提出了非常实用的稀氨水提取法,即在 185 °C 下采用 10% 氨水密闭提取了土壤和沉积物样品中的碘,碘的检出限为 0.003 ng/mL.马新荣等(2003)进一步采用该方法准确测定了土壤、水系沉积物标准物质中的 Br 和 I,方法检出限分别为 0.04  $\mu\text{g/g}$ 、0.01  $\mu\text{g/g}$ .稀氨水提取法具有简单、快速、试剂用量少、空白值低等优点,但是不适合分析岩石样品中的溴、碘(马新荣等, 2003; 刘崴等, 2008).卡洛斯管法是采用密封的厚壁玻璃管作为消解容器的密闭

消解法,目前主要用于地质样品中铂族元素、Re-Os 定年分析.李杰等(2006)将样品用 10% 氨水密封于卡洛斯管中,在 150 °C 提取 4 h,溶液适当稀释后离心,采用标准加入电感耦合等离子质谱法测定了土壤样品中碘含量,碘的检出限 0.02  $\mu\text{g/g}$ .卡洛斯管法很好解决了碘的挥发性损失的问题,管内的高温高压条件有利于样品的分解,提高了提取效率.此外,一次性使用的卡洛斯管避免了交叉污染,降低了流程空白.碱性提取法具有方便、快捷、安全等特点,但是碱性提取法中提取效率与卤素回收率受限于碱性试剂的物理化学性质.由于碱性试剂(如氨水、TMHA 等)无法破坏硅酸盐矿物结构,因此,目前碱性提取法仅适用于土壤、沉积物、煤和石油等地质样品中以有机物形式存在的卤素,无法用于岩石样品中卤素的定量分析.

## 2 测试方法

卤素在地质样品中含量低,其中岩石中的溴和碘含量通常在 ng/g 级别,因此高精度的分析测试技术对地质样品卤素分析显得更为重要.在 2000 年以前,容量法、分光光度法、电化学法等都被广泛用于生物、环境、食品、材料中卤素分析,现今这些分析方法的灵敏度和检出限已经无法满足固体地质样品的卤素分析要求.随着近代分析技术的快速发展,离子色谱法、中子活化法、等离子体质谱法具有更高的灵敏度和更低的检出限,已经取代了传统的分析技术,成为了目前地质样品卤素分析的主要检测手段.

### 2.1 离子色谱法

离子色谱主要利用离子与固定相之间的离子交换能力不同实现分析物的分离,自 1975 年问世以来,已经成为无机阴离子(卤素、碳酸根、硫酸根、硝酸根)分析的重要方法.离子色谱法的检测器主要为电导检测器,在卤素分析中利用卤素离子在溶液中发生电离,通过测定电离产生的电导测定卤素含量.离子色谱法具有快速、多种离子连续检测、灵敏度高、检出限低等特点,能够同时分析多种卤素离子.目前,离子色谱的检出能力还不能实现低含量的溴和碘,一般用于地质样品中氟和氯的分析(Wang *et al.*, 2010; 张媛媛等, 2015).虽然离子色谱法测定卤素具有显著优势,但是离子色谱对样品的基质较为敏感,需要选择合适的样品前处理技术与之匹配.例如采用碱熔法作为样品前处理方法时,

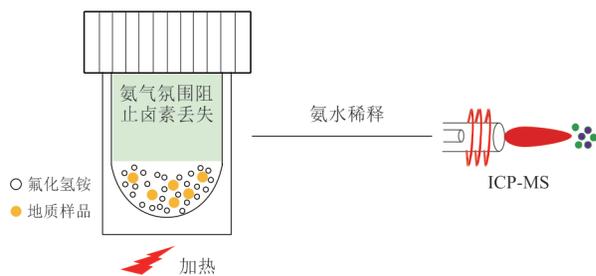


图 4 氟化氢铵消解卤素分析方法机理图(改自 He *et al.*, 2019)

Fig.4 The decomposition mechanism of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  digestion for halogen analysis (revised from He *et al.*, 2019)

大量基体元素的引入会影响离子色谱分析中 F 和 Cl 的峰高、峰面积和保留时间 (Shimizu *et al.*, 2006). Anazawa *et al.* (2001) 将碱熔法消解产物通常需要进行过柱分离, 消除  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  对离子色谱分析过程中的影响. Shimizu *et al.* (2006) 则通过对碱熔法的产物进行不同程度的稀释, 将碳酸钠浓度控制在  $<24 \text{ mmol/L}$  从而减小氟的色谱峰拖尾的影响, 氟和氯的定量检出限为  $4 \mu\text{g/g}$ . 为了避免基体干扰, Balcone-Boissard *et al.* (2009) 采用高温热解法实现卤素与基体分离, 使用氢氧化钠作为捕集液避免了  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  对测试影响, 利用离子色谱测定 6 种地质参考物质中氟和氯, 氟和氯的方法检出限为  $10 \mu\text{g/g}$ . 如何消除离子色谱干扰、提高其检测的灵敏度, 仍需开发新的方法技术使离子色谱获得地质样品卤素数据的准确度和精密度得以提升.

## 2.2 中子活化法

在 20 世纪 40 年代中子源的出现后, 中子活化法逐渐开始应用于地质样品中微量元素的分析测试. 在中子辐射下, 地质样品中卤素通过放射性化学反应转化为新的核素 ( $^{20}\text{F}$ 、 $^{38}\text{Cl}$ 、 $^{82}\text{Br}$  和  $^{127}\text{I}$ ), 新的核素在短时间内会发生衰变, 通过检测衰变产生的  $\gamma$  射线强度进行卤素定量分析. 由于  $^{20}\text{F}$  的半衰期仅为 11 s, 中子活化分析一般不能应用于检测元素氟. 中子活化法可以看作是一种绝对定量分析, 其定量结果取决于衰变率、反应概率和中子通量. 虽然中子活化技术可以同时测定地质样品中卤素元素含量, 但是由于一般的实验室中不具备中子活化所需要的反应堆, 因此该方法的推广较为有限.

中子活化法可以分为仪器中子活化法、放射性化学中子活化法和中子活化稀有气体质谱法. 仪器中子活化法不需要对样品进行前处理, 可以直接测定样品中的卤素. 然而中子活化过程对于元素是无差异的, 即只要核素经过中子辐射即会放生放射性化学反应. 地质样品中几乎涵盖了自然界中所有的元素, 其中部分元素 (Na、Mg、Al、Ti、V、Mn、Dy、Ho 和 U) 经放射性化学反应后会产生核素与卤素产生的核素具有相似半衰期或射线能量 (Hou *et al.*, 1997). 这些元素在中子活化过程中增加了总放射性活度, 增强散色背景, 会降低卤素的探测效率与测量精度, 这些干扰因素在仪器中子活化分析较为显著. 童纯菡等 (1986) 采用超热中子活化技术, 通过优化照射时间、冷却时间、测量时间减少其他元素对卤素测定的干扰, 测定了 18 种中国岩石、土壤和

沉积物标准物质中氯、溴和碘含量.

为了避免其他元素对于卤素的影响, 放射化学中子活化分析被开发, 即通过分离富集获得纯净的卤盐 ( $\text{PdI}_2$ 、 $\text{AgCl}$  和  $\text{AgBr}$ ), 消除了其他元素干扰. Unni and Schilling (1977, 1978) 在辐照后的样品中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 将氯和溴转换成纯净的  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$  后再进行检测, 该方法获得氯和溴检出限分别为  $100 \mu\text{g/g}$  和  $0.1 \mu\text{g/g}$ . Ebihara *et al.* (1997) 在放射性化学纯化过程中首次引入  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  分别将氯、溴和碘转化为  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$  和  $\text{PdI}_2$  沉淀. Sekimoto and Ebihara (2013, 2017) 采用该纯化流程测定了 9 个日本地质调查局 (GSJ) 的标准物质和 12 个美国地质调查局 (USGS) 的标准物质中的氯、溴和碘, 获得氯、溴和碘的检出限分别为  $0.092 \mu\text{g}$ 、 $0.002 \mu\text{g}$  和  $0.002 \mu\text{g}$ . 但是值得注意的是, 放射化学中子活化法的分离纯化较为复杂, 存在污染引入的危险.

在传统中子活化法基础上, 卤素转化的新核素经过  $\beta$  衰变可以生成稀有气体, 通过稀有气体质谱仪检测稀有气体的含量即可得出样品中卤素元素含量, 即中子活化联用稀有气体质谱法 (IN-NGMS) (Kendrick, 2012; Ruzié-Hamilton *et al.*, 2016; Kendrick *et al.*, 2018). IN-NGMS 技术的理论基础如图 5 所示, 以  $^{79}\text{Br}$  为例, 当  $^{79}\text{Br}$  原子核捕获中子后会形成处于亚稳态的  $^{80}\text{Br}$  和处于基态的  $^{80}\text{Br}$ , 这一过程会有释放出  $\gamma$  射线. 随后处于基态的  $^{80}\text{Br}$  会经过衰变产生  $^{80}\text{Kr}$  和  $^{80}\text{Se}$ , 产率分别为 91.7% 和 8.3%. 由于在放射化学反应中,  $^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{Ca}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{130}\text{Ba}$  和  $^{130}\text{Te}$  会形成与卤素产物相关的稀有气体核素, 从而影响了 Cl、Br 和 I 的分析测定, 在实际操作中需要进行数学校正消除这类元素的影响 (Kendrick, 2012). 由于该技术无需繁琐的化学纯化过程, 能够

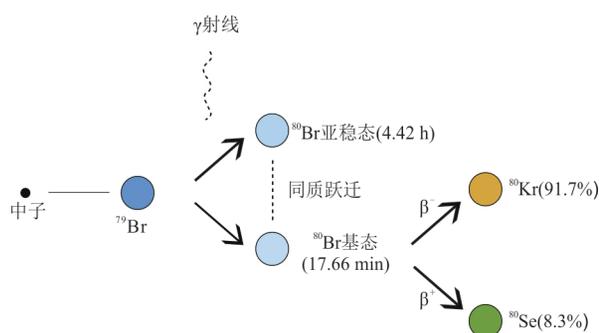


图 5  $^{79}\text{Br}$  中子活化过程示意 (改自 Ruzié-Hamilton *et al.*, 2016)

Fig.5 The schematic of neutron irradiation for  $^{79}\text{Br}$  (revised from Ruzié-Hamilton *et al.*, 2016)

检出数个 ng/g 的卤素,该技术已经被成功应用于分析各类地质样品(玻璃、岩石、陨石、包裹体)(Kendrick *et al.*, 2001; Sumino *et al.*, 2010; Kendrick *et al.*, 2012a; Clay *et al.*, 2017).

### 2.3 等离子体质谱法

ICP-MS 具有低检出限、高灵敏度、宽动态范围和多元素同时测定等特点,是目前应用最广泛的痕量或超痕量元素分析技术.2000 年以来大量文献报道了关于 ICP-MS 测定地质、环境、食品等不同基体样品中卤素含量(Oliveira *et al.*, 2010; Mello *et al.*, 2013; Mesko *et al.*, 2016). 卤素的高电离能和多原子离子干扰是影响 ICP-MS 准确测定低含量卤素的主要因素.卤素的第一电离能较高导致了卤素在 ICP 中的电离度太低(如图 6),其中 F 的电离度最低.根据 Saha 方程计算,当 ICP 的电离温度为 7 500 K 时,氟的电离度为 0.000 9%,然而同等条件下 Na 的电离度为 100%(Niu and Houk, 1996).如此低的电离度直接限制了 ICP-MS 的卤素检出限.引入活性基体(氮气、氢气和有机试剂等)可以提升等离子体的热传导率、促进电荷转移反应,增强元素的离子化率在提高灵敏度,但在 ICP-MS 分析中卤素增敏研究的相关工作较少.刘崴等(2010)在样品溶液中加入 2% 的乙醇后,发现元素碘的信号强度可以增加 4 倍,方法检出限可以降低至 0.005  $\mu\text{g/g}$ .研究者较为关注如何解决 ICP-MS 分析中多原子离子对卤素的干扰问题,表 2 列出了质谱区分卤素与干扰离子所需的分辨率.

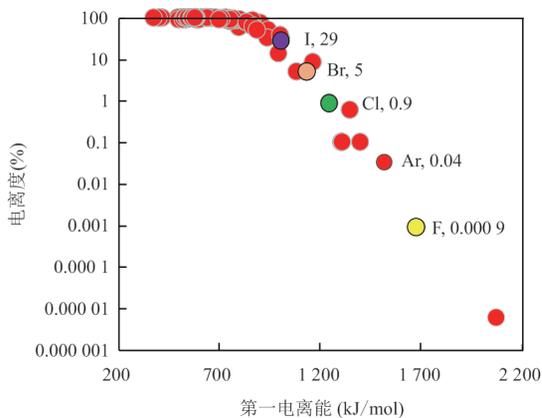


图 6 在电离温度  $T_{\text{ion}}=7\ 500\ \text{K}$  时,理论计算的各元素的电离程度

Fig.6 Calculated values for degree of ionization of various elements at  $T_{\text{ion}}=7\ 500\ \text{K}$

表 2 卤素的质谱干扰所需分辨率

Table 2 The resolution to resolve the spectral interferences on halogens

被测元素	干扰离子	所需分辨率(M/ $\Delta$ M)
$^{19}\text{F}^+$	$^{38}\text{Ar}^{2+}$	1 116
	$^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	1 160
$^{35}\text{Cl}^+$	$^{19}\text{F}^{16}\text{O}^+$	1 430
	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	1 059
$^{37}\text{Cl}^+$	$^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$	4 680
$^{79}\text{Br}^+$	$^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$	12 790
	$^{41}\text{K}^{38}\text{Ar}^+$	12 688
	$^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+$	10 184
	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	5 405
$^{81}\text{Br}^+$	$^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$	12 624
	$^{45}\text{Sc}^{36}\text{Ar}^+$	11 286
	$^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}^+$	10 217
	$^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}^+$	6 489
	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	4 965
$^{127}\text{I}^+$	$^{87}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^+$	3 822
	$^{87}\text{Rb}^{40}\text{Ar}^+$	3 854
	$^{111}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$	23 545

冷等离子体技术可以有效降低 ICP 的提取温度,遏制 Ar、O、N、H 等多原子离子的形成(Tanner, 1995),但是过低的提取温度同时抑制了卤素的电离,不利于卤素的分析.为了消除质谱干扰,Vickers *et al.*(1988)改造了四极杆质谱的检测模式,将传统的正离子检测模式改为负离子检测模式,可以有效避免正离子的干扰,同时可以提高卤素的分析灵敏度,F、Cl、Br 和 I 的检出限分别降至 400 ng/g、80 ng/g、10 ng/g 和 70 ng/g.随着仪器的发展,高分辨电感耦合等离子质谱仪的出现很好地解决了多原子离子对卤素的质谱干扰(Bu *et al.*, 2003; Zheng *et al.*, 2012),例如,Bu *et al.*(2003)在 HR-ICP-MS 的中分辨率( $R=4\ 000$ )和高分辨率( $R=10\ 000$ )条件下排除了绝大部分多原子离子对卤素的干扰,F、Cl、Br 和 I 的检出限分别为 5 ng/g、3 ng/g、0.08 ng/g 和 0.03  $\mu\text{g/g}$ .在 ICP-MS 分析中,碰撞池技术也被用于消除质谱干扰(Guo *et al.*, 2017, Jamari *et al.*, 2018).例如 Jamari *et al.*(2018)提出采用了碰撞反应池技术将  $^{19}\text{F}^+$  转变为  $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$  进行氟的检测.由于  $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$  依旧存在  $^{157}\text{Gd}^+$  和  $^{128}\text{Ba}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$  的质谱干扰,为了消除这些干扰, $\text{NH}_3$  作为反应气被引入 QQQ-ICP-MS,通过测定  $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^{(14}\text{N}^1\text{H}^3)_3^+$  实现 F 的测定(Guo *et al.*, 2017).Caulfield *et al.*(2020)发现碰撞池技术对  $^{79}\text{Br}$  信噪比没有改善,但可以提

高<sup>81</sup>Br的信噪比.Chew *et al.*(2014)尝试采用碰撞池技术降低<sup>35</sup>Cl的干扰,但是使用碰撞池后,氯的灵敏度降低了一个数量级,而氯的信噪比没有任何改善.除了质谱干扰,记忆效应也是影响ICP-MS测定卤素的另一个重要因素.记忆效应主要是由于雾化进行过程中卤素挥发或吸附在雾室内壁上引起的.在ICP-MS分析时,采用酸性溶液进样会导致Cl、Br和I产生严重的记忆效应,这是由于在酸性溶液中,卤素易形成挥发性物质,而在碱性溶液中,卤素较为稳定.目前主要通过选择合适的溶液介质(如氨水和TMAH)来消除记忆效应(de Gois *et al.*, 2016a; de Gois *et al.*, 2016b).

近些年,激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS)因其简单快速且无需样品前处理等优势得以快速发展,目前该技术也逐渐应用于地质样品卤素分析.但是由于卤素在ICP-MS中灵敏度较低,LA-ICP-MS目前只能测定一些卤素含量较高的地质样品.研究者们主要通过优化激光剥蚀参数(剥蚀频率和剥蚀束斑大小)以及质谱的停留时间(dwel time)来提高卤素的灵敏度.例如,Hammerli *et al.*(2013)采用了90 μm剥蚀束斑,但该方法中氯和溴检出限仍然高达500 μg/g和8 μg/g.在分析硅酸盐玻璃时,Kendrick *et al.*(2020)将剥蚀束斑提升到200 μm,可以将氯和溴的检出限分别降低至200 μg/g和1 μg/g.但是,较大的剥蚀束斑损失了LA-ICP-MS的高空间分辨率.Caulfield *et al.*(2020)则通过将剥蚀频率提升到25 Hz,停留时间增加到250 ms,来提高卤素灵敏度及信号稳定性,可以将剥蚀束斑减小至38 μm,氯、溴和碘的检出限分别为360 μg/g、8 μg/g和0.75 μg/g.由于受到分析仪器的局限性,仅通过简单的改变剥蚀条件及质谱采集参数其卤素灵敏度提升较为有限.LA-ICP-MS仍然无法在保证高空间分辨率的同时实现准确测定低含量卤素.虽然Boulyga and Heumann(2005)在测定沉积物粉末中卤素含量时,通过加入卤素同位素稀释剂提高了LA-ICP-MS分析过程中卤素的信号强度,氯、溴和碘的检出限分别为8 μg/g、1.7 μg/g和0.1 μg/g.但是由于卤素同位素稀释剂与矿物之间难以达到同位素平衡,该方法并未得到广泛应用.当激光剥蚀不含卤素的矿物或人工玻璃时,卤素的信号依旧会继续递增(Rottier and Audétat, 2019).研究者普遍认为这些“虚假”的卤素信号可能来源剥蚀池、气溶胶传输管道中污染物或者激光剥蚀过

程中剥蚀池内壁发生的光化学解离释放的卤素(Seo *et al.*, 2011, Rottier and Audétat, 2019).在实际样品分析时,需要对这些信号进行监控与校正.Marks *et al.*(2017)采用预剥蚀的方法,即在分析前剥蚀卤素含量极低的玄武质玻璃标准BHVO-2G方式监控卤素背景值,之后直接扣除剥蚀BHVO-2G所获得的卤素信号进行数学校正.Rottier and Audétat(2019)通过建立元素Si与Cl之间的二次函数关系对“虚假”氯信号进行校正,然而这方法会引入较大的不确定度,例如当矿物中氯浓度低于400 μg/g时,该方法产生的不确定度可以高达20%~50%.Kendrick *et al.*(2020)则认为这种“虚假”的卤素信号与样品的基体组成有关,在采用数学校正关系时需要确保标样与实际样品是基体匹配的.

目前,ICP-MS已经被认为是卤素测定的强有力工具,特别是对痕量和超痕量水平上的溴和碘.但它在卤素测定中的应用仍存在一些缺陷,如在常规条件下工作的氩等离子体中存在干扰或基体效应.另一方面,与溶液进样相比,LA-ICP-MS对卤素的检出能力还不够,目前只能检测一些卤素含量很高的矿物(Caulfield *et al.*, 2020)和包裹体(郭伟等, 2020),还无法准确测定卤素含量较低的岩石粉末样品.因此,还需要采取一些策略去提升LA-ICP-MS的检出能力.

### 3 总结与展望

由于地质样品中卤素含量较低,一般在ng/g到μg/g量级,且卤素具有强烈的挥发性,因此地质样品中卤素的准确分析一直是地质分析的难点之一.但是由于卤素具有高度的不相容性、较强的挥发性及较强的流体迁移能力,卤素在地球化学系统中扮演着重要角色,是主要的示踪元素,已经广泛应用于行星演化、壳幔演化、地质与环境相互作用等重大地质过程.随着卤素地球化学的不断发展,对地质样品卤素分析要求越来越高,要求更高效的样品处理方法和更低的检出限,近30年来,国内外分析工作者在地质样品卤素分析的样品前处理和仪器分析方面取得了系列进展.

在样品前处理方面,传统的高温热解法和碱熔法依旧是主流的卤素前处理技术.高温热解法消解能力强,检出限满足地质样品卤素分析要求,可以分析检测岩石、沉积物和土壤中卤素含量.但是不

稳定的回收率和较差的分析精度导致卤素分析结果的数据质量较差。相比于高温热解法,碱熔法能够获得较为稳定回收率和良好的分析精度。但是在碱熔法消解过程中熔剂的使用导致引入了较多的阳离子,消解之后需要采用阳离子交换树脂进行处理,操作繁琐。短时间的酸消解法和碱性提取法虽然能够提取一些土壤样品中的卤素,但由于其消解能力弱,无法真正应用于分析岩石样品中卤素。目前,高效率、低能耗、绿色环保的样品前处理是地球化学分析的发展趋势。最新开发的氟化氢铵消解卤素分析法满足现今地球化学分析的发展的要求,具有简单、快速、经济等特点,能够用于分析不同基体的地质样品中卤素,易于在传统的地质分析实验室推广。

在仪器测试方面,ICP-MS与离子色谱是目前分析卤素的主流仪器,都具备良好的卤素分析能力,能够准确测定样品浓度在 $\mu\text{g/g}$ 级别的卤素(F和Cl),但对于 $\text{ng/g}$ 级别的卤素(如Br和I),ICP-MS和离子色谱的精度还不足以实现对其准确的定量。此外,在ICP-MS与离子色谱在分析过程中,需要选择合适样品前处理方法和分析策略消除基体效应和质谱干扰对分析结果准确度的影响。中子活化法具有最低的检出限、最好的精密度,能够实现陨石、橄榄岩和单矿物中 $\text{ng/g}$ 级别的溴和碘。然而,中子活化法因为需要微型的反应堆导致其不能广泛的推广使用。近十年,固体直接分析技术(如LA-ICP-MS)从根源上解决样品前处理所带来的问题。但固体直接分析技术由于受到较高的检出限、严重的基体效应、标准物质的缺乏、方法校正、地质样品的不均一等问题的限制,仅仅只能用于分析地质样品(如流体包裹体、矿物、玻璃等)中含量较高(%,质量百分比)的卤素。

随着卤素在地球科学应用研究的深入,卤素分析技术将进一步发展,下一步发展可能是:(1)当前的样品前处理技术和分析测试方法已经能够准确分析卤素含量较高的地质样品,如土壤、沉积物及与流体相关的样品。但是对于一些卤素含量低的岩石样品(如陨石、橄榄岩及去气玄武岩等),仅有中子活化法—稀有气体质谱法能够实现准确分析这类样品中的卤素含量。如何提高仪器的分析灵敏度,以实现这类样品中低含量卤素的高精度分析是下一步卤素分析方法开发应该解决的问题;(2)样品前处理和分析测试技术需要结合。以应用需求为

导向,根据样品特性建立相应的样品前处理方法,构建相匹配的测试方法以满足卤素的应用要求;(3)开发固体直接分析技术将是卤素的分析工作开展的重点。相对全岩中卤素信息,微区局部的卤素信息可能能够提供更为精细的卤素变化,能够为研究地质事件提供独特的视野和证据。与此同时,原位微区分析技术也省略了繁琐的化学处理流程,避免了大量酸碱的使用,符合了绿色高效的分析地球化学发展要求。

## References

- Adam, J., Green, T., 2006. Trace Element Partitioning between Mica- and Amphibole-Bearing Garnet Lherzolite and Hydrous Basanitic Melt: 1. Experimental Results and the Investigation of Controls on Partitioning Behaviour. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(1): 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0085-4>
- Anazawa, K., Tomiyasu, T., Sakamoto, H., 2001. Simultaneous Determination of Fluorine and Chlorine in Rocks by Ion Chromatography in Combination with Alkali Fusion and Cation-Exchange Pretreatment. *Analytical Sciences*, 17(1): 217–219. <https://doi.org/10.2116/analsci.17.217>
- Balcone-Boissard, H., Michel, A., Villemant, B., 2009. Simultaneous Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine in Six Geochemical Reference Materials Using Pyrohydrolysis, Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(4): 477–485. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2009.00018.x>
- Barbosa, J.T.P., Santos, C.M.M., dos Santos Bispo, L., et al., 2013. Bromine, Chlorine, and Iodine Determination in Soybean and Its Products by ICP-MS after Digestion Using Microwave-Induced Combustion. *Food Analytical Methods*, 6(4): 1065–1070. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9511-6>
- Blackwell, P.A., Cave, M.R., Davis, A.E., et al., 1997. Determination of Chlorine and Bromine in Rocks by Alkaline Fusion with Ion Chromatography Detection. *Journal of Chromatography A*, 770(1–2): 93–98. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(97\)00028-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(97)00028-9)
- Bodkin, J.B., 1977. Determination of Fluorine in Silicates by Use of an Ion-Selective Electrode Following Fusion with Lithium Metaborate. *Analyst*, 102(1215): 409–413. <http://doi.org/10.1039/an9770200409>
- Boulyga, S.F., Heumann, K.G., 2005. Direct Determination of Halogens in Powdered Geological and Environmental Samples Using Isotope Dilution Laser Ablation ICP-MS.

- International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2–3): 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.10.028>
- Broadley, M. W., Barry, P. H., Ballentine, C. J., et al., 2018. End-Permian Extinction Amplified by Plume-Induced Release of Recycled Lithospheric Volatiles. *Nature Geoscience*, 11(9): 682–687. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0215-4>
- Bu, X. D., Wang, T. B., Hall, G., 2003. Determination of Halogens in Organic Compounds by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(12): 1443–1451. <https://doi.org/10.1039/b306570g>
- Caulfield, J. T., Tomlinson, E. L., Chew, D. M., et al., 2020. Microanalysis of Cl, Br and I in Apatite, Scapolite and Silicate Glass by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 557: 119854. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119854>
- Chai, J. Y., Muramatsu, Y., 2007. Determination of Bromine and Iodine in Twenty-Three Geochemical Reference Materials by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(2): 143–150. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2007.00856.x>
- Chew, D. M., Donelick, R. A., Donelick, M. B., et al., 2014. Apatite Chlorine Concentration Measurements by LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(1): 23–35. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00246.x>
- Claret, F., Lerouge, C., Laurieux, T., et al., 2010. Natural Iodine in a Clay Formation: Implications for Iodine Fate in Geological Disposals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1): 16–29. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.030>
- Clay, P. L., Burgess, R., Busemann, H., et al., 2017. Halogens in Chondritic Meteorites and Terrestrial Accretion. *Nature*, 551: 614–618. <https://doi.org/10.1038/nature24625>
- Cortizas, A. M., Vázquez, C. F., Kaal, J., et al., 2016. Bromine Accumulation in Acidic Black Colluvial Soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 143–155. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.11.013>
- Date, A. R., Stuart, M. E., 1988. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Simultaneous Determination of Chlorine, Bromine and Iodine in the National Bureau of Standards Standard Reference Material 1648 Urban Particulate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3(5): 659–665. <https://doi.org/10.1039/ja9880300659>
- de Gois, J. S., Costas-Rodríguez, M., Vallelonga, P., et al., 2016a. A Simple Method for High-Precision Isotopic Analysis of Chlorine via Pneumatic Nebulization Multi-Collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(2): 537–542. <https://doi.org/10.1039/c5ja00408j>
- de Gois, J. S., Vallelonga, P., Spolaor, A., et al., 2016b. Bromine Isotope Ratio Measurements in Seawater by Multi-Collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with a Conventional Sample Introduction System. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(2): 409–416. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8820-1>
- Ebihara, M., Ozaki, H., Kato, F., et al., 1997. Determination of Chlorine, Bromine and Iodine in Rock Samples by Radiochemical Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 216(1): 107–112. <https://doi.org/10.1007/bf02034504>
- Flores, E. M. M., Mello, P. A., Krzyzaniak, S. R., et al., 2020. Challenges and Trends for Halogen Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Review. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34:e8727. <https://doi.org/10.1002/rcm.8727>
- Frenzel, M., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., et al., 2020. Halogens in Hydrothermal Sphalerite Record Origin of Ore-Forming Fluids. *Geology*, 48(8): 766–770. <https://doi.org/10.1130/g47087.1>
- Fusswinkel, T., Giehl, C., Beermann, O., et al., 2018. Combined LA-ICP-MS Microanalysis of Iodine, Bromine and Chlorine in Fluid Inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(5): 768–783. <https://doi.org/10.1039/c7ja00415j>
- Gao, Y. C., Gao, Q. F., Sun, M. X., et al., 2007. Simultaneous Determination of Arsenic, Bromine, Iodine in Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 35(8): 1175–1178. [https://doi.org/10.1016/s1872-2040\(07\)60077-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2040(07)60077-2)
- Gao, Y. C., Sun, M. X., Wu, X. W., et al., 2010. Concentration Characteristics of Bromine and Iodine in Aerosols in Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 44(34): 4298–4302. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.047>
- Gómez-Guzmán, J. M., Enamorado-Báez, S. M., Pinto-Gómez, A. R., et al., 2011. Microwave-Based Digestion Method for Extraction of  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  from Solid Material for Measurements by AMS and ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 303(2–3): 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.01.006>
- Gubal, A., Chuchina, V., Sorokina, A., et al., 2021. Mass Spectrometry-Based Techniques for Direct Quantification of

- High Ionization Energy Elements in Solid Materials—Challenges and Perspectives. *Mass Spectrometry Reviews*, 40(4): 359–380. <https://doi.org/10.1002/mas.21643>
- Guo, W., Jin, L.L., Hu, S.H., et al., 2017. Method Development for the Determination of Total Fluorine in Foods by Tandem Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with a Mass-Shift Strategy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(16): 3407–3413. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00535>
- Guo, W., Liu, X., Hu, S.H., 2020. Advances in LA-ICP-MS Analysis for Individual Fluid Inclusions and Applications. *Earth Science*, 45(4): 1362–1374 (in Chinese with English abstract).
- Hammerli, J., Rusk, B., Spandler, C., et al., 2013. In Situ Quantification of Br and Cl in Minerals and Fluid Inclusions by LA-ICP-MS: A Powerful Tool to Identify Fluid Sources. *Chemical Geology*, 337–338: 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.12.002>
- He, T., Hu, Z.C., Zhang, W., et al., 2019. Determination of Cl, Br, and I in Geological Materials by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 91(13): 8109–8114. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00180>
- He, T., Xie, J.Y., Hu, Z.C., et al., 2018. A Rapid Acid Digestion Technique for the Simultaneous Determination of Bromine and Iodine in Fifty-Three Chinese Soils and Sediments by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(3): 309–318. <https://doi.org/10.1111/ggr.12212>
- Hou, X.L., Chai, C.F., Qian, Q.F., et al., 1997. Determination of Bromine and Iodine in Biological and Environmental Materials Using Epithermal Neutron Activation Analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357(8): 1106–1110. <https://doi.org/10.1007/s002160050314>
- Hu, R.G., Zhao, Y.L., Cai, Y.F., et al., 2020. Characteristics of Biotite in the Granite Porphyry and Its Significance for Petrogenesis and Mineralization of Dachang Sn-Polymetallic Ore Deposit, Guangxi. *Earth Science*, 45(4): 1213–1226 (in Chinese with English abstract).
- Hu, Z.C., Qi, L., 2014. Sample Digestion Methods. In: Turekian, K.K., ed. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Oxford, 87–109.
- Huang, W.H., Johns, W.D., 1967. Simultaneous Determination of Fluorine and Chlorine in Silicate Rocks by a Rapid Spectrophotometric Method. *Analytica Chimica Acta*, 37: 508–515. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)80714-5](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)80714-5)
- Jamari, N.L.A., Behrens, A., Raab, A., et al., 2018. Plasma Processes to Detect Fluorine with ICPMS/MS as  $[M-F]^+$ : An Argument for Building a Negative Mode ICPMS/MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(8): 1304–1309. <https://doi.org/10.1039/c8ja00050f>
- Jones, G.B., Belling, G.B., Buckley, R.A., 1979. Recovery of Iodine as Iodine-125 from Biological Materials Prior to Assay. *Analyst*, 104(1238): 469–471. <https://doi.org/10.1039/AN9790400469>
- Kendrick, M.A., 2012. High Precision Cl, Br and I Determinations in Mineral Standards Using the Noble Gas Method. *Chemical Geology*, 292–293: 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.021>
- Kendrick, M.A., Burgess, R., Patrick, R.A.D., et al., 2001. Fluid Inclusion Noble Gas and Halogen Evidence on the Origin of Cu-Porphyry Mineralising Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16): 2651–2668. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(01\)00618-4](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00618-4)
- Kendrick, M.A., Caulfield, J.T., Nguyen, A.D., et al., 2020. Halogen and Trace Element Analysis of Carbonate-Veins and Fe-Oxyhydroxide by LA-ICP-MS: Implications for Seafloor Alteration, Atlantis Bank, SW Indian Ridge. *Chemical Geology*, 547: 119668. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119668>
- Kendrick, M.A., D'Andres, J., Holden, P., et al., 2018. Halogens (F, Cl, Br, I) in Thirteen USGS, GSI and NIST International Rock and Glass Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(4): 499–511. <https://doi.org/10.1111/ggr.12229>
- Kendrick, M.A., Hémond, C., Kamenetsky, V.S., et al., 2017. Seawater Cycled throughout Earth's Mantle in Partially Serpentinized Lithosphere. *Nature Geoscience*, 10(3): 222–228. <http://doi.org/10.1038/ngeo2902>
- Kendrick, M.A., Honda, M., Vanko, D.A., 2015. Halogens and Noble Gases in Mathematician Ridge Meta-Gabbros, NE Pacific: Implications for Oceanic Hydrothermal Root Zones and Global Volatile Cycles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170: 43. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1192-x>
- Kendrick, M.A., Kamenetsky, V.S., Phillips, D., et al., 2012a. Halogen Systematics (Cl, Br, I) in Mid-Ocean Ridge Basalts: A Macquarie Island Case Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 81: 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.004>
- Kendrick, M.A., Woodhead, J.D., Kamenetsky, V.S., 2012b. Tracking Halogens through the Subduction Cycle. *Geology*, 40(12): 1075–1078. <http://doi.org/10.1130/>

- g33265.1
- la Rosa Novo, D., Pereira, R.M., Henn, A.S., et al., 2019. Are There Feasible Strategies for Determining Bromine and Iodine in Human Hair Using Interference-Free Plasma Based-Techniques? *Analytica Chimica Acta*, 1060:45–52. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2019.01.032>
- Langenauer, M., Krahenbuhl, U., Furrer, V., et al., 1992. Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine in 7 Geochemical Reference Samples. *Geostandards Newsletter*, 16(1): 41–44. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.1992.tb00485.x>
- Lecumberri-Sanchez, P., Bodnar, R.J., 2018. Halogen Geochemistry of Ore Deposits: Contributions towards Understanding Sources and Processes. In: Harlov, D.E., Aranovich, L., eds., *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes: Surface, Crust, and Mantle*. Springer International Publishing, Cham, 261–305
- Li, B., He, H.L., Shi, S.Y., et al., 2002. Simultaneous Determination of Iodine, Bromine, Selenium and Arsenic in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(4):371–376. <https://doi.org/10.1039/b107161k>
- Li, B., He, H.L., Shi, S.Y., et al., 2001a. Determination of Trace Iodine, Bromine, Selenium and Arsenic in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry I. Signal Response of Different Anion Species in Mediums. *Rock and Mineral Analysis*, 20(3):161–166 (in Chinese with English abstract).
- Li, B., Ma, X.R., Han, L.R., et al., 2004. Pressurised Extraction Using Dilute Ammonia: A Simple Method for Determination of Iodine in Soil, Sediment and Biological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(2): 317–323. <http://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2004.tb00747.x>
- Li, B., Shi, S.Y., He, H.L., et al., 2001b. Determination of Trace Iodine, Bromine, Selenium and Arsenic in Geological Samples by ICP-MS with Half-Melting Sample Treatment II. Analysis of Soil and Sediment Standard Reference Materials. *Rock and Mineral Analysis*, 20(4): 241–246 (in Chinese with English abstract).
- Li, J., Zhong, L.F., Cui, X.J., et al., 2006. Precise Determination of Iodine in Soil Samples by ICP-MS with Carius Tube and Standard Addition Method. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1):19–21 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J.C., 1993. Determination Chlorine, Bromine, Iodine in the Samples of Rocks, Soils, Stream Sediments Using the Ion Exchange Chromatography Method. *Jilin Geology*, 12(4):82–90 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W., Yang, H.X., Li, B., 2008. Recent Development of Methods for Iodine Analysis. *Rock and Mineral Analysis*, 27(2):127–136 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W., Yang, H.X., Li, B., et al., 2010. Determination of Iodine Concentration in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ethanol as a Signal Enhancer. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 29(6):31–33 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X., Liu, J.Y., Ni, L.J., et al., 2018. Determination of Halogens in Coal by Ion Chromatography Coupled with High Temperature Pyrolysis Pretreatment. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 54(1):39–43 (in Chinese with English abstract).
- Lu, Z., Jenkyns, H.C., Rickaby, R.E.M., 2010. Iodine to Calcium Ratios in Marine Carbonate as a Paleo-Redox Proxy during Oceanic Anoxic Events. *Geology*, 38(12): 1107–1110. <http://doi.org/10.1130/g31145.1>
- Ma, X.R., Li, B., Han, L.R., 2003. Determination of Total Iodine and Bromine in Soil, Sediment and Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Dilute Ammonia Pressurizing Decomposition. *Rock and Mineral Analysis*, 22(3): 174–178 (in Chinese with English abstract).
- Marks, M.A.W., Kendrick, M.A., Eby, G.N., et al., 2017. The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM 612. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1): 107–122. <https://doi.org/10.1111/ggr.12128>
- Mei, Y., Sherman, D.M., Liu, W.H., et al., 2013. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation and Free Energy Exploration of Copper (I) Complexation by Chloride and Bisulfide in Hydrothermal Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102: 45–64. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.027>
- Mello, P.A., Barin, J.S., Duarte, F.A., et al., 2013. Analytical Methods for the Determination of Halogens in Bioanalytical Sciences: A Review. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 405(24): 7615–7642. <http://doi.org/10.1007/s00216-013-7077-9>
- Mesko, M.F., Costa, V.C., Picoloto, R.S., et al., 2016. Halogen Determination in Food and Biological Materials Using Plasma-Based Techniques: Challenges and Trends of Sample Preparation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(6): 1243–1261. <http://doi.org/10.1039/c5ja00488h>

- Michel, A., Villemant, B., 2003. Determination of Halogens (F, Cl, Br, I), Sulfur and Water in Seventeen Geological Reference Materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27(2): 163–171. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2003.tb00643.x>
- Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., 2014. Hydrothermal Transport and Deposition of the Rare Earth Elements by Fluorine-Bearing Aqueous Liquids. *Mineralium Deposita*, 49(8):987–997. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0554-z>
- Migdisov, A. A., Zevin, D., Williams-Jones, A. E., 2011. An Experimental Study of Cobalt (II) Complexation in Cl- and H<sub>2</sub>S-Bearing Hydrothermal Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(14): 4065–4079. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.003>
- Muramatsu, Y., Wedepohl, K.H., 1998. The Distribution of Iodine in the Earth's Crust. *Chemical Geology*, 147(3–4): 201–216. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(98\)00013-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(98)00013-8)
- Niu, H.S., Houk, R.S., 1996. Fundamental Aspects of Ion Extraction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51(8): 779–815. [http://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01506-6](http://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01506-6)
- O'Hara, M.J., Kellogg, C.M., Parker, C.M., et al., 2017. Decomposition of Diverse Solid Inorganic Matrices with Molten Ammonium Bifluoride Salt for Constituent Elemental Analysis. *Chemical Geology*, 466: 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
- Ohata, M., Miura, T., 2014. Accurate Determination and Certification of Bromine in Plastic by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 837: 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.023>
- Oliveira, A. A., Trevizan, L.C., Nóbrega, J.A., 2010. Review: Iodine Determination by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 45(6): 447–473. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.502207>
- Pagé, L., Hattori, K., de Hoog, J.C.M., et al., 2016. Halogen (F, Cl, Br, I) Behaviour in Subducting Slabs: A Study of Lawsonite Blueschists in Western Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, 442: 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.054>
- Parker, A. P., Clay, P. L., Burgess, R., et al., 2019. Halogen Cycling and Precious Metal Enrichment in Sub-Volcanic Magmatic Systems: Insights from the Rum Layered Intrusion, Scotland. *Earth and Planetary Science Letters*, 526:115769. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115769>
- Peng, B., Wu, D., Lai, J., et al., 2012. Simultaneous Determination of Halogens (F, Cl, Br, and I) in Coal Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. *Fuel*, 94: 629–631. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.011>
- Peng, B.X., Wu, D.S., 2013. Simultaneous Rapid Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41(10): 1499–1504. <https://doi.org/10.3724/sp.j.1096.2013.30374>
- Pereira, J.S.F., Mello, P.A., Duarte, F.A., et al., 2009. Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination. *Energy & Fuels*, 23(12): 6015–6019. <https://doi.org/10.1021/ef900707n>
- Pereira, L.S.F., Pedrotti, M.F., Enders, M.S.P., et al., 2017. Multitechnique Determination of Halogens in Soil after Selective Volatilization Using Microwave-Induced Combustion. *Analytical Chemistry*, 89(1): 980–987. <http://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04300>
- Pereira, L.S.F., Enders, M.S.P., Iop, G.D., et al., 2018a. Determination of Cl, Br and I in Soils by ICP-MS: Microwave-Assisted Wet Partial Digestion Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an Ultra-High Pressure System. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 649–657. <http://doi.org/10.1039/c7ja00365j>
- Pereira, L.S.F., Pedrotti, M.F., Vecchia, P.D., et al., 2018b. A Simple and Automated Sample Preparation System for Subsequent Halogens Determination: Combustion Followed by Pyrohydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 1010: 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.034>
- Qiu, Z.J., Fan, H.R., Tomkins, A., et al., 2021. Insights into Salty Metamorphic Fluid Evolution from Scapolite in the Trans-North China Orogen: Implication for Ore Genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293:256–276. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.10.030>
- Read, K.A., Mahajan, A.S., Carpenter, L.J., et al., 2008. Extensive Halogen-Mediated Ozone Destruction over the Tropical Atlantic Ocean. *Nature*, 453:1232–1235. <https://doi.org/10.1038/nature07035>
- Rottier, B., Audétat, A., 2019. In-Situ Quantification of Chlorine and Sulfur in Glasses, Minerals and Melt Inclusions by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 504:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.012>
- Ruzié-Hamilton, L., Clay, P.L., Burgess, R., et al., 2016. Determination of Halogen Abundances in Terrestrial and Extraterrestrial Samples by the Analysis of Noble Gases Produced by Neutron Irradiation. *Chemical Geology*, 437:

- 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.003>
- Schnetger, B., Muramatsu, Y., 1996. Determination of Halogens, with Special Reference to, Iodine, in Geological and Biological Samples Using Pyrohydrolysis for Preparation and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Ion Chromatography for Measurement. *Analyst*, 121(11): 1627–1631. <https://doi.org/10.1039/an9962101627>
- Sekimoto, S., Ebihara, M., 2013. Accurate Determination of Chlorine, Bromine, and Iodine in Sedimentary Rock Reference Samples by Radiochemical Neutron Activation Analysis and a Detailed Comparison with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Literature Data. *Analytical Chemistry*, 85(13): 6336–6341. <http://doi.org/10.1021/ac400637d>
- Sekimoto, S., Ebihara, M., 2017. Accurate Determination of Chlorine, Bromine and Iodine in U.S. Geological Survey Geochemical Reference Materials by Radiochemical Neutron Activation Analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2): 213–219. <http://doi.org/10.1111/ggr.12145>
- Seo, J.H., Guillong, M., Aerts, M., et al., 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in Fluid Inclusions by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 284(1–2): 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.003>
- Shell, H. R., Craig, R. L., 1954. Determination of Silica and Fluoride in Fluorosilicates. *Analytical Chemistry*, 26(6): 996–1001. <https://doi.org/10.1021/ac60090a012>
- Shelor, C. P., Dasgupta, P. K., 2011. Review of Analytical Methods for the Quantification of Iodine in Complex Matrices. *Analytica Chimica Acta*, 702(1): 16–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.05.039>
- Shimizu, K., Itai, T., Kusakabe, M., 2006. Ion Chromatographic Determination of Fluorine and Chlorine in Silicate Rocks Following Alkaline Fusion. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(2): 121–129. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2006.tb00919.x>
- Shimizu, K., Suzuki, K., Saitoh, M., et al., 2015. Simultaneous Determinations of Fluorine, Chlorine, and Sulfur in Rock Samples by Ion Chromatography Combined with Pyrohydrolysis. *Geochemical Journal*, 49(1): 113–124. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0338>
- Shtangeeva, I., Niemelä, M., Perämäki, P., et al., 2017. Phytoextraction of Bromine from Contaminated Soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 174: 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.03.012>
- Song, P., Wen, H.L., 2016. Determination of Bromine and Iodine in Rock, Soil, and Sediments by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Pyrohydrolysis with Liquid Nitrogen Trap. *Rock and Mineral Analysis*, 35(4): 384–388 (in Chinese with English abstract).
- Sumino, H., Burgess, R., Mizukami, T., et al., 2010. Seawater-Derived Noble Gases and Halogens Preserved in Exhumed Mantle Wedge Peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1–2): 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.029>
- Sun, F.S., Julshamn, K., 1987. An Indirect Determination of Iodine Using Hg in Complexes and Cold Vapour Atomic-Absorption Determination of Mercury. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 42(7): 889–894. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(87\)80099-x](https://doi.org/10.1016/0584-8547(87)80099-x)
- Taflik, T., Duarte, F.A., Flores, E.L.M., et al., 2012. Determination of Bromine, Fluorine and Iodine in Mineral Supplements Using Pyrohydrolysis for Sample Preparation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(3): 488–495. <https://doi.org/10.1590/s0103-50532012000300016>
- Tagami, K., Uchida, S., Hirai, I., et al., 2006. Determination of Chlorine, Bromine and Iodine in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry after Leaching with Tetramethyl Ammonium Hydroxide under a Mild Temperature Condition. *Analytica Chimica Acta*, 570(1): 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.011>
- Takeda, A., Nakao, A., Yamasaki, S.I., et al., 2018. Distribution and Speciation of Bromine and Iodine in Volcanic Ash Soil Profiles. *Soil Science Society of America Journal*, 82(4): 815–825. <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.01.0019>
- Tanner, S.D., 1995. Characterization of Ionization and Matrix Suppression in Inductively-Plasma Mass-Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10(11): 905–921. <https://doi.org/10.1039/ja9951000905>
- Tian, Y., Etschmann, B., Mei, Y., et al., 2014. Speciation and Thermodynamic Properties of Manganese (II) Chloride Complexes in Hydrothermal Fluids: In Situ XAS Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 129: 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.003>
- Tjabadi, E., Mketi, N., 2019. Recent Developments for Spectrometric, Chromatographic and Electroanalytical Determination of the Total Sulphur and Halogens in Various Matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118: 207–222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.033>
- Tong, C.H., Guan, H.G., Li, Y.N., 1987. INAA of Halogen in Geological Standards. *Journal of Chengdu College of Geology*, 13(8): 176–182 (in Chinese with English abstract).

- Unni, C.K., Schilling, J.G., 1977. Determination of Bromine in Silicate Rocks by Epithermal Neutron Activation Analysis. *Analytical Chemistry*, 49(13): 1998–2000. <https://doi.org/10.1021/ac50021a029>
- Unni, C.K., Schilling, J.G., 1978. Determination of Chlorine in Silicate Rocks by Neutron Activation Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 96(1): 107–115. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)93402-6](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)93402-6)
- Vickers, G.H., Wilson, D.A., Hieftje, G.M., 1988. Detection of Negative-Ions by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 60(17): 1808–1812. <https://doi.org/10.1021/ac00168a031>
- von Glasow, R., 2008. Atmospheric Chemistry: Sun, Sea and Ozone Destruction. *Nature*, 453: 1195–1196. <https://doi.org/10.1038/4531195a>
- Wang, L.C., Hu, W.X., Wang, X.L., et al., 2020. Halogens (Cl, Br, and I) Geochemistry in Middle Triassic Carbonates: Implications for Salinity and Diagenetic Alteration of I/(Ca+Mg) Ratios. *Chemical Geology*, 533: 119444. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119444>
- Wang, Q.Y., Makishima, A., Nakamura, E., 2010. Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(2): 175–183. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00043.x>
- Webster, J.D., Baker, D.R., Aiuppa, A., 2018. Halogens in Mafic and Intermediate-Silica Content Magmas. In: Harlov, D.E., Aranovich, L., eds., *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes: Surface, Crust, and Mantle*. Springer International Publishing, Cham, 307–430.
- Weis, P., Driesner, T., Heinrich, C.A., 2012. Porphyry-Copper Ore Shells Form at Stable Pressure-Temperature Fronts within Dynamic Fluid Plumes. *Science*, 338(6114): 1613–1616. <https://doi.org/10.1126/science.1225009>
- Wifladt, A.M., Lund, W., Bye, R., 1989. Determination of Iodine in Seaweed and Table Salt by an Indirect Atomic-Absorption Method. *Talanta*, 36(3): 395–399. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(89\)80207-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(89)80207-3)
- Yamada, H., Kiriya, T., Yonebayashi, K., 1996. Determination of Total Iodine in Soils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Soil Science and Plant Nutrition*, 42(4): 859–866. <https://doi.org/10.1080/00380768.1996.10416633>
- Yamada, H., Kiriya, T., Onagawa, Y., et al., 1999. Speciation of Iodine in Soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 45(3): 563–568. <https://doi.org/10.1080/00380768.1999.10415819>
- Yamada, H., Hisamori, I., Yonebayashi, K., 2002. Identification of Organically Bound Iodine in Soil Humic Substances by Size Exclusion Chromatography / Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (SEC/ICP-MS). *Soil Science and Plant Nutrition*, 48(3): 379–385. <https://doi.org/10.1080/00380768.2002.10409215>
- Yardley, B.W.D., 2005. 100th Anniversary Special Paper: Metal Concentrations in Crustal Fluids and Their Relationship to Ore Formation. *Economic Geology*, 100(4): 613–632. <http://doi.org/10.2113/100.4.613>
- Zajacz, Z., Seo, J.H., Candela, P.A., et al., 2011. The Solubility of Copper in High-Temperature Magmatic Vapors: A Quest for the Significance of Various Chloride and Sulfide Complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10): 2811–2827. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.029>
- Zhang, C., Wang, L.X., Marks, M.A.W., et al., 2017. Volatiles (CO<sub>2</sub>, S, F, Cl, Br) in the Dike-Gabbro Transition Zone at IODP Hole 1256D: Magmatic Imprint versus Hydrothermal Influence at Fast-Spreading Mid-Ocean Ridge. *Chemical Geology*, 459: 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.002>
- Zhang, W., Hu, Z.C., 2019. Recent Advances in Sample Preparation Methods for Elemental and Isotopic Analysis of Geological Samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 160: 105690. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105690>
- Zhang, W., Hu, Z.C., Liu, Y.S., et al., 2012. Total Rock Dissolution Using Ammonium Bifluoride (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) in Screw-Top Teflon Vials: A New Development in Open-Vessel Digestion. *Analytical Chemistry*, 84(24): 10686–10693. <https://doi.org/10.1021/ac302327g>
- Zhang, Y.Y., Lin, X.H., He, X.L., et al., 2015. Determination of Chlorine and Sulfur in Marine Sediment by Ion Chromatography. *Journal of Analytical Science*, 31(2): 249–252 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, J., Takata, H., Tagami, K., et al., 2012. Rapid Determination of Total Iodine in Japanese Coastal Seawater Using SF-ICP-MS. *Microchemical Journal*, 100: 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.08.007>
- Zhong, Z.H., Fang, R., She, X.L., 1990. Application of Ion Chromatography in Petrological, Mineralogical and Environmental Studies. *Rock and Mineral Analysis*, 9(1): 14–22 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

郭伟, 林贤, 胡圣虹, 2020. 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析

- 及应用进展.地球科学,45(4):1362—1374.
- 胡荣国,赵义来,蔡永丰,等,2020.广西大厂花岗斑岩黑云母成分特征及其成岩成矿意义.地球科学,45(4):1213—1226.
- 李冰,何红蓼,史世云,等,2001a.电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究I.不同介质及不同阴离子形态对测定信号的影响.岩矿测试,20(3):161—166.
- 李冰,史世云,何红蓼,等,2001b.电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究II.土壤及沉积物标准物质分析.岩矿测试,20(4):241—246.
- 李杰,钟立峰,崔学军,等,2006.Carius管溶样—标准加入电感耦合等离子体质谱法测定土壤中碘.岩矿测试,25(1):19—21.
- 刘江潮,1993.离子色谱法测定岩石、土壤、水系沉积物等样品中的氯、溴、碘.吉林地质,12(4):82—90.
- 刘焘,杨红霞,李冰,2008.碘分析方法研究进展.岩矿测试,27(2):127—136.
- 刘焘,杨红霞,李冰,等,2010.乙醇增强—电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中的痕量碘.分析试验室,29(6):31—33.
- 刘霞,刘建云,倪力军,等,2018.高温裂解—离子色谱法测定煤中卤素的含量.理化检验(化学分册),54(1):39—43.
- 马新荣,李冰,韩丽荣,2003.稀氨水密封溶解—电感耦合等离子体质谱测定土壤沉积物及生物样品中的碘溴.岩矿测试,22(3):174—178.
- 宋萍,温宏利,2016.液氮冷凝吸收热解—电感耦合等离子体质谱法测定岩石土壤沉积物中的溴碘.岩矿测试,35(4):384—388.
- 童纯菡,管和国,李幼宁,1986.地质标样中卤素元素的中子活化分析.成都地质学院学报,13(3):176—182.
- 张媛媛,林学辉,贺行良,等,2015.离子色谱法同时测定海洋沉积物中氯和硫.分析科学学报,31(2):249—252.
- 钟展环,方容,余小林,1990.离子色谱在岩石矿物、环境地质研究中的应用.岩矿测试,9(1):14—22.