

# 大别—苏鲁超高压榴辉岩中 Pb 同位素分析的实验技术研究

王林森<sup>1</sup>, 张利<sup>1</sup>, 贾望鲁<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640)

**摘要:** 通过对大别—苏鲁超高压榴辉岩样品的分析, 详细报道了铅质量分数较低样品的制备、质谱分析以及发射剂的配制等实验技术。标准样 NBS981 测定的内部精度小于  $0.25 \times 10^{-3}$ , 外部精度小于  $0.4 \times 10^{-3}$ , 与证书推荐值的相对误差在  $0.1 \times 10^{-3} \sim 0.9 \times 10^{-3}$  之间, 榴辉岩样品的分析精度均小于  $0.25 \times 10^{-3}$ 。文中对发射剂的作用机理、干扰元素的影响进行了探讨。

**关键词:** 榴辉岩; Pb 同位素; 实验技术。

中图分类号: P618 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)02-0137-06

**作者简介:** 王林森(1942—), 男, 高级工程师, 1967 年毕业于成都地质学院放射性地球物理专业, 长期从事同位素地球化学研究。E-mail: WLS\_352@hotmail.com

Pb 同位素以其独特的地球化学特性被广泛应用于同位素定年、构造分区及地球化学示踪等研究中<sup>[1]</sup>, 由于不能用类似 Sr、Nd 同位素分馏校正的方法对 Pb 同位素分馏进行正常化校正, 从而增大了 Pb 同位素质谱分析的难度<sup>[2]</sup>。大别—苏鲁造山带由于超高压榴辉岩的出露已成为国际地质研究的热点<sup>[3~8]</sup>, 该地区的超高压榴辉岩由于 Pb 质量分数较低, 大多只有  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  数量级, 使得样品制备的难度也大大增加。本文以大别—苏鲁超高压榴辉岩的分析测试为例, 详细介绍了样品制备、发射剂配制、质谱分析等在 Pb 同位素组成分析实验中至关重要的实验技术。

## 1 样品制备

### 1.1 实验室条件

样品制备过程中, Pb 的污染是直接影响其同位素测定结果准确度的主要原因之一。污染主要来自样品的前期处理、实验室环境、所使用的各种器具、水和化学试剂及实验人员带入的污染。为降低空白污染, 样品化学制备工作全部在超净化实验室内进

行, 所用试剂和水均经纯化; 实验室空气经初效、高效过滤器过滤后, 净化度达到 10 000 级, 样品分离工作在净化度为 100 级的超净化工作台内进行; 所用试剂均用优级纯 HCl、HNO<sub>3</sub>、HBr、HClO<sub>4</sub> 通过亚沸腾蒸馏器进一步纯化, 纯化后的试剂用稀释法测定, Pb 空白为  $10^{-12}$  数量级。高纯水的制备采用去离子水通过 4 Module E-Pure 高纯水制备装置(美国 Barnstead 公司制造), 使其电阻率达到 18 MΩ。为进一步降低 Pb 空白, 再通过用高纯石英制的亚沸腾蒸馏器进一步纯化, 经测定 Pb 空白达到  $10^{-12}$  数量级。采取以上措施后, 在制样过程中多次测定全流程 Pb 空白, 结果均小于  $10^{-10}$  数量级。

### 1.2 样品称取量的确定

榴辉岩中 Pb 的质量分数较低, 如果按常规称取样品量, 会使最后用于质谱分析的样品量过少而不能获得高精度的测定结果; 而称样量过多又会给分离工作造成困难, 因此, 必须合理选择称样量。综合质谱仪器的性能、样品分离过程的回收率、涂样时的损失以及制样时全流程 Pb 空白等各种因素, 经多次实验, 样品的称样量选择 0.3~0.5 g 左右为宜。如果已知样品中 Pb 的质量分数较高或更低, 可适当减少或增加称样量。

### 1.3 样品制备

榴辉岩样品溶解较为困难, 目前大多采用高压

釜溶样。由于常规使用的溶样高压釜容积较小,不适合称量样量较大的样品制备,本研究采用容积为 15 mL 的 F46 塑料溶样坩埚。选用密封性能好的坩埚,在坩埚内称取 0.4 g 左右粉碎至 200 目以下的榴辉岩样品,加入几滴高氯酸和 6 mL 氢氟酸,拧紧坩埚盖。为使榴辉岩中的锆石、金红石、石榴石等难溶矿物完全溶解,在 200 °C 高温的电热板上溶样 2 周以上并每天摇晃坩埚 2 次。经检查溶样效果很好,样品中的所有成份可以完全溶解。样品完全溶解后,开盖蒸干样液,再加入几滴高氯酸,以破坏可能生成的氟化物,蒸干样液。加入 5 mL 浓度为 2 mol/L 的重蒸 HCl 和 2 mL 浓度为 1 mol/L 的氢溴酸,溶解已分解、蒸干的样品,静置 48 h,上部澄清的样液用于上柱分离。

由于样液中 Pb 的质量分数很低,样液中的杂质会使分离样品的树脂很快饱和,从而使样液中的 Pb 大量流失。为此,采用对样液分 2 次上柱、淋洗的方法。每次淋洗用 15 mL 浓度为 1 mol/L 的氢溴酸,分 3 次加入分离柱中淋洗树脂,最后用 5 mL 浓度为 6 mol/L 的 HCl 解析 Pb,解析液蒸干供质谱分析。为避免记忆效应,树脂使用一次即倒掉。

## 2 质谱分析

质谱分析全部在中国地质大学壳幔开放实验室的 Finnigan MAT261 型质谱仪上完成,采用单带源加发射剂的方法测定铅同位素比值。

### 2.1 发射剂的配制

自 1957 年 Akishin 等<sup>[9]</sup>发表了在表面热电离质谱计上使用锆硅胶作发射剂,测定 Pb 同位素样品以来,很多学者研制了各种成份和比例的发射剂配方<sup>[8~11]</sup>,如硅胶、锆硅胶、硼硅胶以及采用发射剂的不同加载方法等,发射剂必须符合 2 个条件,即对 Pb 离子有高的发射效率和非常低的 Pb 本底。笔者在硼硅胶的基础上加以改进,在硼硅胶中加入葡萄糖使得 Pb 同位素分析的灵敏度和精度有了很大提高。配制方法:(a)将 10 g 硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )溶于高纯水,配制成 5% 的溶液,通过 AG1×8 的阴离子树脂柱,以降低 Pb 的本底。加入 10 mL 体积分数为 10% 高纯硝酸析出硅胶,滤去上部清液,将硅胶在低温下蒸至近干。用 10% 硝酸及高纯水反复洗涤。(b)在经过充分洗涤纯化的硅胶中加入 5 mL 经过纯化的硼砂饱和溶液和 10 mL 经过纯化的体积

分数为 10% 的磷酸。(c)将 100 mL 体积分数为 5% 的医用葡萄糖注射液相继通过 AG50×8 的阳离子树脂柱和 AG1×8 的阴离子树脂柱,以降低 Pb 和其他杂质的本底。在低温下浓缩至 15 mL。(d)将浓缩的葡萄糖与硅胶+硼砂+磷酸混合,配制成大约 30 mL 发射剂。在超声波振荡器中加热振荡 2 h,使其混合均匀。经测定本发射剂 Pb 的空白低于  $10^{-12}$  数量级。

### 2.2 涂样及样带升温

涂样是质谱分析成败的关键,过程如下:在经过加热去气的样带中部点上一小滴发射剂,将电流升至 1 A 烘烤,使发射剂浓缩成很薄的一层,待发射剂尚处微湿状态时停止烘烤,如果烘烤过于干燥,发射剂容易开裂脱落。用 2 滴高纯水或浓度为 0.5 mol/L 的 HCl 溶解小烧杯中制备好的样品,将一小滴样品溶液点到发射剂上,待样品溶液和发射剂混合成乳胶状时将电流调至 1 A,完全烘干发射剂和样品后,再点上一小滴发射剂,重复上述操作 2 次。最后一次涂样时把小烧杯中的样液全部点上去,至此样品带上共涂 3 次的发射剂和 3 次样品。将电流缓慢升至 2 A,此时样品开始冒白烟,待白烟冒尽后将电流迅速升至 2.5 A 使样液带微红,持续数秒钟,然后将电流降为零,完成涂样过程。

长期以来,很多研究者对 Pb 同位素质谱分析的机理进行了探讨,总结出很多具有规律性的认识<sup>[8,12]</sup>,但至今仍主要依靠分析者本人的经验来控制分析过程。笔者根据多年从事 Pb 同位素分析所积累的经验,总结了温度、时间、离子信号强度与同位素分馏效应之间的关系,确定了一套有效的升温方法,具体如下:质谱仪分析室的真空达到  $10^{-6}$  Pa 后开始升温,将样品带电流升至 0.5 A 左右,预热 10 min,主要作用是去气。缓慢升高电流,待有离子信号出现时停止升温,双波距标准高温计上显示出此时温度大约为 900~950 °C,这时离子信号迅速上升,但很快又衰减下去,甚至衰减为零。耐心等待 5~10 min,不管是否有离子信号都开始缓慢升温,大约每 5 min 增加 0.1 A 电流,这时会看到离子信号再次出现上升—衰减的过程,但比上次衰减速度明显减慢。再次耐心等待,直至离子信号稳定,再缓慢升高电流,使<sup>208</sup>Pb 的信号强度达到 1 V 以上停止升温,此时离子信号会缓慢而稳定增加,反复仔细调节离子透镜系统,把离子流调到最佳聚焦状态,当<sup>208</sup>Pb 的信号强度达到 2 V 以上时,稳定大约几 min

表 1 不同批次样品 NBS981 质谱分析结果

Table 1 Analysis results of NBS981 in different times

序号	测定次数	$w(^{208}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma/10^{-3}$	$K_{\text{校正}}$	$w(^{207}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma/10^{-3}$	$K_{\text{校正}}$	$w(^{206}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma/10^{-3}$	$K_{\text{校正}}$
1	10	36.716	14	1.000 2	15.462	5	0.999 7	16.933	5	1.000 2
2	8	36.719	15	1.000 1	15.452	4	0.999 7	16.933	5	1.000 2
3	6	36.710	13	1.000 3	15.465	3	0.999 5	16.921	4	1.000 9
4	8	36.728	8	0.999 8	15.461	4	0.999 5	16.934	5	1.000 2
5	6	36.726	7	0.999 9	15.462	3	0.999 7	16.921	4	1.000 9
6	8	36.712	14	1.000 3	15.459	4	0.999 9	16.925	4	1.000 7
7	8	36.731	11	0.999 8	15.465	6	0.999 5	16.923	6	1.000 8
8	6	36.724	12	0.999 5	15.467	5	0.999 4	16.924	6	1.000 8
9	8	36.732	13	0.999 7	15.458	4	0.999 8	16.932	5	1.000 2

NBS981 证书推荐值为:  $w(^{208}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})=36.722\pm 0.027$ ;  $w(^{207}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})=15.457\pm 0.065$ ;  $w(^{206}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})=16.937\pm 0.059$ .

即可开始采集数据,此时样品带温度为 1 100 ~ 1 200 °C. 离子信号强度通常可稳定 1 h 以上,可采集到足够多的高精确度的数据. 采集数据过程中,当离子信号出现衰减时,可略微增加温度,以保持足够的信号强度. 但必须注意,温度不要超过 1 300 °C,否则会明显增大同位素分馏效应.

### 2.3 分析结果

**2.3.1 标准物质 NBS981 质谱分析结果** NBS981 是美国国家标准局颁布的 Pb 同位素质谱分析标准物质. 为保证标准样与地质样品化学状态及浓度尽可能相近,用浓度为 2.5 mol/L 的重蒸 HCl 把 NBS981 配制成质量浓度为 0.023 μg/mL 的标准溶液,涂样时用微量移液器,在样带上加载 1 μL 样品溶液,这时带上大约有 23 ng NBS981 样品. 通过对 NBS981 的测定来监测仪器的工作状态并对同位素分馏效应进行校正,校正系数定义为:  $K_{\text{校正}} = R_{\text{真值}}/R_{\text{测定}}$ . 在质谱分析过程中,由于分馏效应随温度、时间等因素而变化,用 NBS981 求得的  $K_{\text{校正}}$  只代表测定 NBS981 那段时间的校正系数,理论上只能用来校正同一时间段测定的未知样品,实际上这是无法做到的. 因此,在测量未知样品前后,多次测定标准物质,求出平均值,以近似满足校正公式的要求. 同时,为使标准物质和未知样品在分析过程中所产生的分馏效应尽可能相近,标准样品与未知样品的涂样及升温等实验条件必须尽可能做到一致. 表 1 列出了几批榴辉岩样品质谱分析前后多次测定 NBS981 的平均值及同位素分馏校正系数  $K_{\text{校正}}$ .

NBS981 单次实际测定值的精度均小于  $0.25 \times 10^{-3}$ . 表 1 中的  $2\sigma$  为若干次 NBS981 测定值的不确定度. 从  $K_{\text{校正}}$  值可看出同位素分馏效应引起的相对偏差在  $0.1 \times 10^{-3} \sim 0.9 \times 10^{-3}$  之间(表 1).

表 2 大别—苏鲁地区部分超高压榴辉岩样品分析结果

Table 2 Pb isotopic ratios for Dabie-Sulu eclogite

实验编号	$w(\text{Pb})/w(^{208}\text{Pb})/10^{-6}$	$w(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma/10^{-3}$	$w(^{207}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})/10^{-3}$	$2\sigma/10^{-3}$	$w(^{206}\text{Pb})/w(^{204}\text{Pb})/10^{-3}$	$2\sigma/10^{-3}$
02-1-1	5.99	38.020	3	15.452	1	17.761	1
02-1-2	2.46	38.274	3	15.572	1	18.047	1
02-1-3	9.29	37.723	4	15.392	2	17.381	2
02-1-4	7.99	37.808	4	15.393	1	17.308	1
02-1-5	7.73	38.015	7	15.532	3	17.830	3
02-1-6	13.90	38.010	3	15.450	1	17.587	1
02-1-7	28.70	37.869	3	15.371	1	17.225	1
02-1-8	14.70	37.590	2	15.400	1	17.193	1
02-1-9	4.97	39.701	8	15.322	3	17.896	3
02-1-10	5.35	38.373	7	15.287	3	17.288	4
02-1-11	13.20	37.490	4	15.369	1	17.268	2
02-1-12	15.35	37.784	3	15.341	1	17.051	1
02-1-13	3.83	38.406	4	15.327	2	17.251	2
02-1-14	8.64	38.028	7	15.443	3	17.418	3
02-1-15	6.12	38.005	5	15.353	2	17.023	2
02-1-16	6.16	37.731	9	15.347	4	17.142	4
02-1-17	8.30	37.968	7	15.465	3	17.599	3
02-1-18	4.03	38.524	9	15.608	3	18.197	3
02-1-19	9.55	38.001	9	15.471	3	17.515	3
02-1-20	2.94	38.460	6	15.525	3	18.235	3
02-1-21	6.67	37.870	6	15.462	2	17.411	2
02-1-22	5.65	38.178	9	15.496	4	17.768	4

表中数据已根据 NBS981 进行了同位素分馏校正. 从表中数据可看出,分析精度均小于  $0.25 \times 10^{-3} (2\sigma)$ . Pb 数据由国土资源部壳幔实验室利用 ICP-MS 测定.

### 2.3.2 榴辉岩样品分析结果 见表 2.

**2.3.3 本实验方法测定结果与双稀释法分析结果比较** 为检查样品分析结果的重现性,对 DBY-33 号样品相隔 2 个月再次分析并用同位素双稀释法对其进行了测定(表 3),2 种方法的测定结果非常一致.

表 3 DBY-33 两种分析方法测定结果比较

Table 3 Analysis results of two means DBY-33

样品号	$\omega(^{208}\text{Pb})/\omega(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma$	$\omega(^{207}\text{Pb})/\omega(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma$	$\omega(^{206}\text{Pb})/\omega(^{204}\text{Pb})$	$2\sigma$
①	37.096	0.008	15.351	0.003	16.833	0.004
②	37.164	0.005	15.368	0.002	16.847	0.002
③	37.130		15.360		16.840	
④	37.141	0.005	15.361	0.004	16.851	0.004

表中①、②为采用本研究方法相隔两个月测定结果;③为①、②的平均值;④为采用同位素双稀释法测定结果。

## 3 讨论

### 3.1 发射剂作用机理

Pb 样品在金属带上直接蒸发时, Pb 离子产率非常低。这是由于 Pb 原子的蒸发温度较低, 在 700~800 °C 时就开始大量蒸发, 而 Pb 原子的电离温度必须在 1 000 °C 以上, Pb 原子在获得足够的能量而电离之前, 样品就已因大量蒸发而损失掉了, 因此不可能形成稳定的、有足够强度的离子流。

使用发射剂后, 在涂样后将电流升至 2.0 A 时, 样品带的温度大约为 800 °C 左右, 发射剂中的硼砂和硅胶开始形成微小的玻璃质颗粒, 将部分 Pb 样品包裹在其中, 阻止了样品的大量蒸发。分析样品时, 带温逐渐升至 900~950 °C 过程中, 部分游离的 Pb 样品蒸发并电离, 此时离子信号迅速上升但又很快衰减, 同时硼砂和硅胶形成大量玻璃体, 将 Pb 样品包裹在其中。在玻璃体的保护下, Pb 样品缓慢蒸发、电离, 离子信号缓慢增涨。当温度达到 1 100~1 200 °C 时, 玻璃体开始液化、蒸发, Pb 样品也随之大量稳定蒸发、电离, 形成稳定的离子流。此时样品的电离效率最高, 如果保持温度不变, 离子流可以保持很长时间, 从而获得很好的测定结果。当温度超过 1 300 °C 时, 玻璃体快速蒸发, Pb 样品也随之过量蒸发, 离子信号迅速衰减, 无法采集到稳定的数据。

发射剂只有在形成玻璃体后才能发挥作用, 样品量过大或杂质过多会影响玻璃体的形成。因此, 样品分离要非常纯净, 样品的加载量要适当。样品与发射剂的量大致为 1:3。发射剂过多会使分析温度提高, 造成分馏效应增大。

Fenner<sup>[13]</sup>认为, 用于分析样品的金属带中, 不可避免会存在 K、Na 等碱金属, 碱金属的存在会降低金属带的功函数, 从而影响了样品的电离, 发射剂中的硼砂可以和这些碱金属起化学反应, 生成  $\text{Na}_2\text{BO}_2$  和  $\text{KNaBO}_2$  的离子而蒸发、耗尽, 从而大大

提高了样品电离效率。在所使用的 Re 带中, 确实存在 K、Na 等元素, 在真空中加热到 2 000 °C, 持续很长时间也不能完全烧掉。笔者认为, 这种提高功函数而增加离子发射与形成玻璃体所起的作用中, 可能同时存在。

### 3.2 葡萄糖在离子发射过程中的作用

笔者在硼硅胶发射剂中加入了葡萄糖, 葡萄糖为 C、H、O 有机化合物, 在高温下分解, 留下纯净的碳, 碳在分析过程中, 作用之一是起还原作用, 从而提高了铅的金属离子产率。有学者在分析中使用苯、甘油、蔗糖等碳化<sup>[9~11]</sup>, 认为在碳化过程中使样品形成了耐高温的化合物, 这些化合物在高温下仍保留在样品带上而未被蒸发, 从而提高了离子产额。Cameron 等<sup>[10]</sup>认为, 碳化过程中在用于分析样品的铼带表面形成了一层氧化铼, 氧化铼可提高了样品带表面的功函数, 从而提高了样品的电离效率。

### 3.3 干扰元素的影响

样品中 Ba、Tl 质量分数较高时, 仅通过 AG1×8 阴离子树脂柱不能把它们完全分离掉, Ba、Tl 的存在会对分析结果造成影响。Tl 有 2 个同位素,  $^{203}\text{Tl}$  和  $^{205}\text{Tl}$ , Tl 的离子发射很不稳定, 当 Tl 的离子信号较强时会对  $^{204}\text{Pb}$  的信号强度和稳定性造成影响, 从而影响分析结果的精度和准确度。但 Tl 的电离温度较低, 在 1 100 °C 以上即可烧掉。发现样品中有 Tl 存在时, 只要等待足够长的时间, Tl 就可衰减到可以忽略不计。涂样过程中 Ba 和磷酸反应可生成  $\text{BaPO}_2$ , 它有  $^{138}\text{Ba}^{31}\text{P}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$  和  $^{137}\text{Ba}^{31}\text{P}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  2 种质量数为  $^{204}\text{M}$  的分子, 它们会直接叠加到  $^{204}\text{Pb}$  上, 严重影响分析结果的准确性。判断是否有 Ba 的存在, 可检查离子信号中是否有  $^{201}\text{M}$  和  $^{202}\text{M}$ , 它们也是不同质量数的 Ba 的同位素和磷酸反应生成的磷酸盐, 如果有, 则说明样品中有 Ba 存在。BaPO<sub>2</sub> 是无法烧掉的, 此时样品必须通过 AG50 阳离子树脂柱, 把 Ba 分离掉。

钟增球教授、高山教授为本实验研究提供了所需榴辉岩样品, 在此表示感谢。

### 参考文献:

- [1] 朱炳泉. 地球科学中同位素体系理论与应用——兼论中国大陆壳幔演化[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 152.  
ZHU B Q. Theory and applications of isotope systematics in geosciences: evolution of continental crust and mantle in China [M]. Beijing: Science Press, 1998.

- 152.
- [2] Foelling P G, Zartman R E, Frimmel H E. A novel approach to double-spike Pb-Pb dating of carbonate rocks; examples from Neoproterozoic sequences in Southern Africa [J]. *Chemical Geology*, 2000, 171: 1-2, 97-122.
- [3] 林柏林, 王清晨. 大别山—苏鲁超高压变质研究的最新进展[J]. *科学通报*, 1999, 44(11): 1127-1141.  
CONG B L, WANG Q C. Recent doretopments of the Dabie-Sulu ultrahigh-pressure metamorphism research [M]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(11): 1127-1141.
- [4] 贾望鲁. 大别—苏鲁超高压变质带榴辉岩微量元素和铅同位素地球化学研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 1999. 30.  
JIA W L. Trace element and Pb isotope geochemistry of eclogites from Dabie-Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belt [D]. Wuhan: China Univeristy of Geoscience, 1999. 30.
- [5] 张宏飞, 高山, 张本仁, 等. 大别山地壳结构的 Pb 同位素地球化学示踪[J]. *地球化学*, 2001, 30: 395-401.  
ZHANG H F, GAO S, ZHANG B R, et al. Pb isotope study on crust structure of Dabie Mountains, central China [J]. *Geochimica*, 2001, 30: 395-401.
- [6] 索书田, 钟增球, 张宏飞, 等. 桐柏山高压变质带及其区域构造型式 [J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2001, 27(6): 551-557.  
SUO S T, ZHONG Z Q, ZHANG H F, et al. High-Pressure metamorphic belt and its tectonic pattern in Tongbai Mountains [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2001, 27(6): 551-557.
- [7] 金振民, 张军锋, Green H W, 等. 大别山超高压榴辉岩流变强度——来自高温高压实验的证据[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2001, 27(6): 574-580.  
JIN Z M, ZHANG J F, Green H W, et al. Rheological strength of UHP eclogite from Dabieshan: evidences from high  $p$ - $T$  experiments [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2001, 27(6): 574-580.
- [8] 刘墩一, 赵敦敏, 李柏, 等. 毫微克级铅同位素质谱高精度分析[R]. 中国地质科学院地质研究所, 1984. 12.  
LIU D Y, ZHAO D M, LI B, et al. Accurate determination of Pb isotope in samples with ng Pb in mass spectrometry analysis [R]. Beijing: Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, 1984. 12.
- [9] Akishin P A, Nikitin O T, Panchenkov G M. A new effeteion emittor for the isotopic lead analyics [J]. *Geochemistry (USSR)*, 1957, 5: 500.
- [10] Cameron A E, Smith D H, Walker R L. Mass spectrometry of nanogramsize samples of lead [J]. *Analytical Chemistry*, 41(3): 1969.
- [11] Martin H, Studier Eric N Sloth, et al. Chemistry of uranium in surface ionization sources [J]. *J Phys Chem*, 1962, 66: 133.
- [12] 刘炳寰. 质谱学方法与同位素分析[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 197-278.  
LIU B H. Technique for mass spectrometry and isotopic analysis [M]. Beijing: Science Press, 1983. 197-278.
- [13] Fenner N C. A method of increasing the production of uranium ions in a mass spetrometer source [J]. *J Sci Instrum*, 1964, 41(1): 48.

## Pb Isotopic Analysis Technique of Eclogite from Dabie-Sulu Orogenic Belt

WANG Lin-sen<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, JIA Wang-lu<sup>2</sup>

(1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Pb isotopes have been comprehensively applied to isotopic geochronology, geochemical tracing and division of tectonic zones. Due to the difficulty for calibration of Pb isotopic fractionation in thermal ionization mass spectrometry (TIMS) analysis, the accurate determination of Pb isotopic ratios, especially for low-Pb samples, is generally difficult. This paper reports the preparation of samples with low-Pb contents, process of TIMS analysis and confect of emission reagent for accurate Pb isotope analysis. The role of emission reagent and affect of interferential elements on the Pb isotope analysis are also

discussed. Some typical eclogites from Dabie-Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belt are analyzed with this method. During the whole analysis process, the interior precision and exterior precision for the standard sample NBS981 are better than  $0.25 \times 10^{-3}$  and  $0.4 \times 10^{-3}$  respectively, and the relative error is  $0.1 \times 10^{-3}$  to  $0.9 \times 10^{-3}$  compared with the recommended values. The precision for eclogite Pb isotopic analysis is better than  $0.25 \times 10^{-3}$ .

**Key words:** eclogite; Pb isotope analysis; experimental technique.

\*\*\*\*\*

(上接 136 页)  
点一致的结论。

在本项研究中,笔者采用严密的实验方案,对保存在中国地质大学博物馆中采自黑龙江省晚更新世晚期真猛犸象下颌骨进行了古 DNA 提取工作,成功地从中获取了 124 bp 长度线粒体细胞色素 b 基因的内源 DNA 片段: ATGTTGCGTCCAATGTGTGTGTATAGGCAGAGGAAGAAAATAGATGCTCCGTTTGAGTGTAGCTGCCGAATAATTCAGCCGTAGTTGACATCTCGGCAAATATGGGATATAGATGAAAATGCAG. 通过 Genebank 的在线软件 Blast 分析查询,和已报道的采于阿拉斯加和西伯利亚 1 万 3 千年前的真猛犸象 (*Mammuthus primigenius*) 序列<sup>[6]</sup>的同源序列有 95% 相似率,有 4 个碱基发生转换突变,1 个碱基发生颠换突变. 该序列可以和已发表的其他象类的序列对比分析. 该研究成果将为在分子遗传水平上研究猛犸象和现代象之间的亲缘关系,以及世界不同地点猛犸象间的亲缘关系提供重要的依据. 此外,本研究的猛犸象标本采集于中国东北地区,属于冻土地带,该古 DNA 提取的成功,同时证明在低温保存环境下更有利于古 DNA 的提取. 目前,本研究正在进行的下一步工作是分析该样品的全长细胞色素 b 基因,

在不同实验室进行可重复性实验、样品绝对年龄的测定,并进行分支系统分析。

**参考文献:**

[1] 湖南医学院. 长沙马王堆一号汉墓古尸研究[M]. 北京: 文物出版社,1980. 184—187.  
 [2] Higuchi R, Bowman B, Freiberger M, et al. DNA sequences from the quagga, an extinct member of the horse family [J]. Nature, 1984, 312:282—284.  
 [3] Lindahl T. Facts and artifacts of ancient DNA [J]. Cell,1997, 90:1—3.  
 [4] Stuart A J, Sulerzhitsky L D, Orlova L A, et al. The latest woolly mammoths (*Mammuthus primigenius* Blumenbach) in Europe and Asia: a review of the current evidence [J]. Quaternary Science Review, 2002, 21 (14—15): 1559—1569.  
 [5] Yang H, Golenberg E M, Shoshani J. Phylogenetic resolution within the Elephantidae using fossil DNA sequence from the American mastodon (*Mammuthus americanus*) as an outgroup [J]. Proc Natl Acad Sci, 1996, 93: 1190—1194.  
 [6] Greenwood A D, Capelli C, Possnert G, et al. Nuclear DNA sequences from late Pleistocene megafauna [J]. Mol Biol Evol, 1999, 16(11): 1466—1473.