

# 采用氧化物方式高精度测量 微量样品钕同位素比值

李潮峰<sup>1, 2</sup>, 陈福坤<sup>1</sup>, 王芳<sup>1, 2</sup>

1. 中国科学院地质与地球物理所岩石圈重点实验室, 北京 100029

2. 中国科学院研究生院地球科学学院, 北京 100039

**摘要:** 微量样品 Nd 同位素比值的高精度测定在地球科学和环境科学研究中具有重要的意义, 同时也是同位素测定的难点。对 1 ng 以下的国际标准样品进行了高精度质谱测试。采用新一代高精度热电离质谱计 (IsoProbe-T) 分别运用  $\text{Nd}^+$  和  $\text{NdO}^+$  测试方法, 多次测量常量 ( $\geq 200$  ng) 和超微量 (0.25 ng、0.5 ng 和 1 ng) Nd 标准物质 (Ames、JMC 和 Jndi-1) 和实验室内部标准 LRIG-Nd 溶液。质谱计同位素比值测量均采用静态多接收模式。 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值测量的内部精度均优于 0.003%。与传统的  $\text{Nd}^+$  测量方式相比,  $\text{NdO}^+$  测量方式具有显著的优势, 即有极高的灵敏度, 是  $\text{Nd}^+$  分析灵敏度的 100 倍左右。

**关键词:** 微量样品; Nd 同位素; 氧化物; 氧校正。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2008)02-0243-08

收稿日期: 2007-06-08

## Precise Measurement of Nd Isotopic Ratio of Micro-Samples Using $\text{NdO}^+$ Method

LI Chao-feng<sup>1, 2</sup>, CHEN Fu-kun<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1, 2</sup>

1. Laboratory for Radiogenic Isotope Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. School of Earth Sciences, Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract** Precise measurement of Nd isotopic ratio of micro-samples, being one of the most difficult tasks in measurements of isotopic ratios, plays an important role in research fields of earth and environmental sciences. This study reports the results of precise measurements of Nd isotopic ratios on the solutions of international standard material using less 1 ng samples. Applying the  $\text{Nd}^+$  and  $\text{NdO}^+$  measurement methods, solutions of the standard material (Ames, JMC, and Jndi-1) and the laboratory-own reference material (LRIG-Nd), which contain  $\geq 200$  ng to 0.25 ng Nd samples, were measured by a new thermal ionization mass spectrometer (IsoProbe-T). Data acquisition during the isotopic measurement was done by using a static mode with a multiple-receiver configuration. Internal and external precisions obtained for all the measurements of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio were better than 0.003%. Compared with the  $\text{Nd}^+$  method, Nd isotopic measurement using the  $\text{NdO}^+$  method distinguishably displays an advantage in high sensibility of measurement, being about 100 times higher than that by using the  $\text{Nd}^+$  method.

**Key words:** micro-sample; Nd isotope; oxide; correction of oxygen interference.

稀土元素钕 (Nd) 由于其显著的地球化学性质, 使得它的元素地球化学特征和同位素地球化学特征具有独特的研究意义 (Depaolo and Wasserberg, 1976; Allegre *et al.*, 1996; Murphy and Nance, 2002; Dickin, 2004; Faure, 2005)。而多接收热电离质谱计 (TIMS) 测试技术的不断发展, 无

疑是推动 Nd 同位素探针在地球科学领域得以广泛应用的基础。对于常规岩石矿物样品的 Nd 同位素比值( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ )的测量通常采用  $\text{Nd}^+$  分析方式,而对微量 Nd 样品( $< 30 \text{ ng}$ )的测量,  $\text{Nd}^+$  分析方式难以胜任,获得的测量精度较差,往往大于  $0.01\%$ 。因此,这一测量方法无法满足高分辨的同位素地球化学和地质年代学的要求,将极大地限制 Sm-Nd 同位素体系在地质研究领域的应用。

在测量过程中,  $\text{NdO}^+$  方式较  $\text{Nd}^+$  方式,电离温度低,且有着更高的灵敏度。早在 20 世纪 70 年代, Lugmair(1975)首次提出  $\text{NdO}^+$  测量方法。  $\text{NdO}^+$  分析需要采集多个同位素来进行氧校正和同量异位素的精确扣除,由于当时 TIMS 条件和测量技术的限制,即单接收器动态跳扫测量方式,得到的同位素比值精度较差(误差通常  $\geq 50 \times 10^{-6}$ );90 年代以来,随着多接收器 TIMS 的问世,极大地推动了同位素测试技术的发展,灵敏度和数据精度都得到了显著改善。对于微量 Nd 的同位素测试, Thirlwall (1991)采用  $\text{NdO}^+$  方式完成了  $30 \text{ ng}$  Nd 样品的高精度测试( $\leq 20 \times 10^{-6}$ ),标志着  $\text{NdO}^+$  分析方式的成熟。在此之后,不断有学者对  $\text{NdO}^+$  分析技术进行改进,实现了  $1 \sim 5 \text{ ng}$  样品的 Nd 同位素比值的高精度测量(Griselin *et al.*, 2001)。本文采用  $\text{NdO}^+$  方式在高精度 IsoProbe-T 质谱计上测量小于  $1 \text{ ng}$  样品的 Nd 同位素组成,测量精度优于  $15 \times 10^{-6}$ 。

## 1 实验部分

(1)仪器与试剂。同位素测量仪器使用英国 GV 公司 IsoProbe-T 质谱计和德国 Finnigan 公司 MAT-262 质谱计。使用 JMC、Ames 和 Jndi-1 国际标准物质,分别配制成浓度  $1 \times 10^{-6}$ 、 $0.5 \times 10^{-6}$  和  $0.25 \times 10^{-6}$  溶液。其他试剂有实验室内部标准溶液 LRIG-Nd、 $^{150}\text{Nd}$  高纯稀释剂(美国 Dak Ridge 国家实验室)和纯化的磷酸、硝酸、盐酸和硅胶。 $^{150}\text{Nd}$  稀

释剂的进一步纯化采用 Eichrom 公司 LN 树脂。

(2)点样方式。对于  $\text{Nd}^+$  分析方式的样品,用微量移液器移取  $2 \mu\text{L}$   $1\%$  磷酸溶液,点在铼灯丝表面中央。缓慢调节灯丝电流至  $1 \text{ A}$ ,将磷酸溶液蒸干。然后将样品溶液点在灯丝中央,缓慢蒸干后,调节电流至灯丝红化。对于  $\text{NdO}^+$  分析方式的样品,用微量移液器移取  $5 \mu\text{L}$  硅胶和磷酸的混合溶液,分次点在钨灯丝表面中央。缓慢调节灯丝电流至  $1 \text{ A}$ ,蒸干发射剂溶液之后,将样品溶液点在已蒸干的发射剂上面,低温蒸干后,再加  $5 \mu\text{L}$  磷酸和硅胶混合溶液于灯丝上。完全蒸干后,缓慢调节电流至灯丝暗红。按此涂样,样品的离子化效率高,离子流稳定。

(3)质谱计参数。采用 IsoProbe-T 质谱计进行  $\text{NdO}^+$  方式测量时,加速电压是  $8 \text{ kV}$ ,离子源真空 ( $5 \sim 5.5$ )  $\times 10^{-5} \text{ Pa}$ ,分析室真空优于  $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ,采用单钨带结构电离,9 杯静态接收模式进行  $\text{NdO}^+$  分析。测量时,首先打开并调节给氧装置(Gas Bleeding)的针阀输入高纯氧气,调整至离子源真空为  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  左右。缓慢调高灯丝温度时,灯丝表面的样品逐渐蒸发电离,也会释放出微量气体,导致离子源真空压力在升温过程中出现较大波动。因此,样品测试时,应观察离子源压力变化,控制氧压并保持近似恒定在  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。氧压的波动将会显著地影响氧校正的准确性。对于  $\text{Nd}^+$  方式测量, IsoProbe-T 质谱计的加速电压为  $8 \text{ kV}$ ,离子源真空为  $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ,分析室真空优于  $7 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。采用三铼带结构电离,8 杯静态接收模式; MAT-262 质谱计加速电压为  $10 \text{ kV}$ ,离子源真空优于  $1.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ,分析室真空优于  $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。采用双铼带结构电离,5 杯静态接收模式分析。  $\text{NdO}^+$  和  $\text{Nd}^+$  方式分析时所采用的法拉第(Faraday)接收器结构见表 1。

## 2 结果与讨论

采用  $\text{NdO}^+$  和  $\text{Nd}^+$  方式分析了 4 个标准物质

表 1 不同测量方式所需的质谱计接收器的排列方式

Table 1 Collector arrangement scheme for different measurement techniques

IsoProbe-T	L2	AX	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
$\text{NdO}^+$	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$	$^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}$
MAT-262	C2	C3	C4	C5	C6				
$\text{Nd}^+$	$^{143}\text{Nd}$	$^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}$	$^{149}\text{Sm}$	$^{150}\text{Nd}$				

表 2 采用  $\text{Nd}^+$  和  $\text{NdO}^+$  测量方式测定标准物质  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  同位素比值  
Table 2  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotopic ratios of standard material with  $\text{Nd}^+$  technique and  $\text{NdO}^+$  technique

标准物质	样品用量	测试方式	测试次数	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	误差
JMC	200 ng	$\text{Nd}^+$	20	0.511 979	$\pm 0.000 023$
LRIG-Nd	500 ng	$\text{Nd}^+$	12	0.512 197	$\pm 0.000 010$
Ames	200 ng	$\text{NdO}^+$	10	0.512 138	$\pm 0.000 017$
Jndi-1	200 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 113	$\pm 0.000 025$
Jndi-1	1 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 123	$\pm 0.000 025$
Jndi-1	0.5 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 122	$\pm 0.000 006$
Jndi-1	0.25 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 121	$\pm 0.000 014$
平均值				0.512 120	$\pm 0.000 020$
JMC	10 ng	$\text{NdO}^+$	1	0.511 982	$\pm 0.000 010$
JMC	1 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.511 992	$\pm 0.000 025$
JMC	0.5 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.511 982	$\pm 0.000 027$
JMC	0.25 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.511 986	$\pm 0.000 018$
平均值				0.511 986	$\pm 0.000 022$
LRIG-Nd	1 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 210	$\pm 0.000 012$
LRIG-Nd	0.5 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 210	$\pm 0.000 037$
LRIG-Nd	0.25 ng	$\text{NdO}^+$	5	0.512 189	$\pm 0.000 011$
平均值				0.512 203	$\pm 0.000 028$

注: 标准物质 LRIG-Nd 为实验室内部参考物质; Nd 同位素的标准值采用  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 。

溶液样品, 不同样品量的测试结果的平均值列于表 2 中。图 1 显示所有测试结果及精度。对于  $\text{NdO}^+$  和  $\text{Nd}^+$  方式分析的比较, 最好是采用同一台质谱计完成, 这样可以更好地进行数据类比, 同时消除由不同仪器所引入的系统误差和不确定度。而本次研究的类比实验是分别在 Isoprobe-T 和 MAT262 两台质谱计上完成, 这是由于本实验室的新型 Isoprobe-T 质谱计主要用于微量 Rb-Sr 和 Os 同位素的分析, 而常规的钕同位素分析所用的电离带和蒸发带的最佳灯丝材料是 Re 灯丝。Re 灯丝的引入会导致“仪器的记忆效应”(Keiko *et al.*, 1998), 对 Os 的测试造成极大的干扰。

氧校正是采用  $\text{NdO}^+$  方式测试的关键, 因此, 用于氧校正的氧同位素组成或  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  和  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值必须精确地确定。从表 3 可以观察到不同学者采用的氧校正结果差异比较显著, 最大差异可达 7%。造成这一差别主要有 3 个原因(Keiko *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 1998): (1) 不同仪器的系统分析误差不同, 以及不同氧分馏效应; (2) 测试时所用的灯丝材料和点样方法不同; (3) 采用输氧方式来进行测试时, 所用的高纯氧气本身存在着微弱的氧同位素组成差别。在离子源内氧压不稳定可以造成分馏变异。这些因素共同影响氧同位素组成, 导致较大的氧校正系数差异。

本文通过比较输氧和不输氧两种方法, 发现在同等的样品使用量和点样方法的情况下, 前者较后

者的电离效率有着显著的改善, 效率提高 25% ~ 30%。因此, 本研究工作采用输氧方式进行  $\text{NdO}^+$  分析。测试时, 在保持稳定的输氧压力和大致相同的测量温度条件下, 可以保证较稳定的氧分馏, 进而可以获得准确的氧校正。本次研究采用 Griselin(Griselin *et al.*, 2001)报道的方法确定氧校正系数, 选择  $^{150}\text{Nd}$  高纯稀释剂(99.8%)来进行氧校正系数的测定。为了防止微量 Sm 的干扰, 采用 LN 树脂进一步的纯化高纯稀释剂。纯化后的稀释剂和 5  $\mu\text{L}$  硅胶-磷酸混合溶液点在钨灯丝上, 加热蒸干后装入质谱计。测量过程中, 输入高纯氧气, 离子源氧压控制在  $(5 \sim 5.5) \times 10^{-5} \text{ Pa}$ , 灯丝温度在 1 170 ~ 1 230  $^{\circ}\text{C}$  之间, 在  $^{150}\text{Nd}$  信号强度大于 7V 条件下采集 300 个扫描数据。氧同位素组成的测试结果见表 3,  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值的精度分别优于 1% 和 0.3%, 与 Griselin(Griselin *et al.*, 2001)报道的精度相近。

Ta、Re、W 灯丝为 TIMS 测试最为常用的 3 种灯丝材料, 三者均具有较高的熔点和功函数。为了类比 3 种灯丝对于  $\text{NdO}^+$  分析的测试效果, 笔者使用同样的点样方法和点样量, 在同样的输氧压力条件下观察信号的强度和可以持续的时间。以 5 ng 的点样量为参考, 158 ( $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ ) 的信号强度在以 W 灯丝为载体的条件下最高, 可以达到 2 000 mV 左右, 而同等条件下在 Re 灯丝上可以达到 1 500 mV 左右, 在此强度下二者均可保持较长的时间(90min

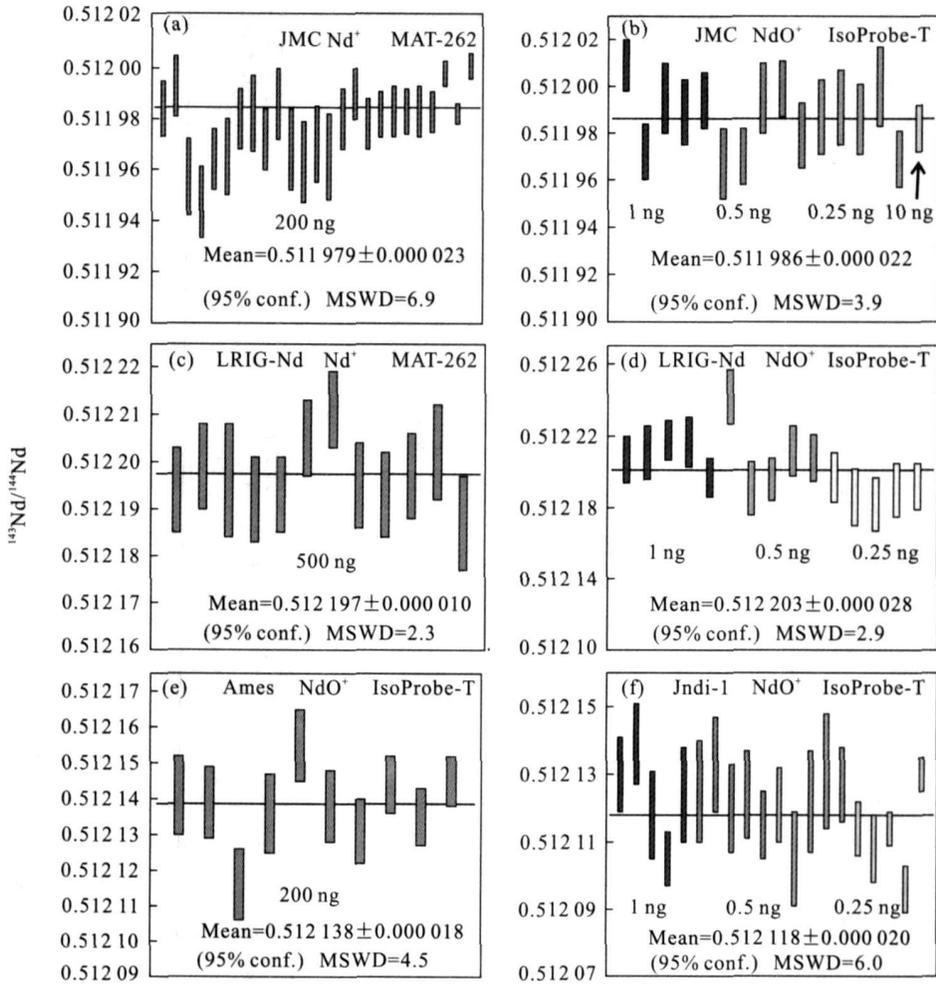


图 1 采用 Nd<sup>+</sup> 和 NdO<sup>+</sup> 测量方式测定标准物质  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  同位素比值

Fig. 1  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotopic ratios of standard material with Nd<sup>+</sup> technique and NdO<sup>+</sup> technique  
表 3 报道的氧同位素组成对比

Table 3 Compilation of the oxygen isotope ratios published in the literature

资源来源	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	备注
本文工作	0.000 389 6	0.002 059	多接收, W 灯丝, 离子源补氧
Nier(1950)	0.000 370 8	0.002 045	气体质谱计
Wasserburg <i>et al.</i> (1981)	0.000 396	0.002 16	离子源补氧
Wasserburg <i>et al.</i> (1981)	0.000 387	0.002 11	单接收, 离子源补氧
Reisberg and Zindler(1986)	0.000 365	0.002 012	离子源补氧
Thirlwall(1991)	0.000 392	0.002 114	多接收, Re 灯丝
Chavagnac(1998)	0.000 386	0.002 07	单接收, 离子源补氧
Liu <i>et al.</i> (1998)	0.000 393 6	0.002 117	多接收, Pt 灯丝, 离子源补氧
Griselin <i>et al.</i> (2001)	0.000 386	0.002 04	多接收, W 灯丝
IUPAC(1991)	0.000 380 9	0.002 005	气体质谱计

左右)。而 Ta 灯丝的效果最差, 强度仅 200 mV 左右, 且衰减极快。据此, 可以认为 Ta 灯丝不适合氧化物分析, 而 W 和 Re 灯丝均适合作氧化物分析的材料, 但 W 灯丝更理想。主要表现在 2 个方面: (1)

具有更高的氧化钨离子产额, 显著高于 Re 灯丝; (2) 由于不引入 ReO 干扰, 不会造成“仪器的记忆效应”(Keiko *et al.*, 1998), 可以满足在同一台 TIMS 完成 Nd, Os 同位素分析的需要。

表 4 标准物质 Jndi-1 测量数据采用不同方法校正  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值的对比

Table 4 Comparison with different mass fraction calibration laws for Jndi-1 standard material

校正方法	幂方式	线性方式	指数方式	瑞利方式
同位素比值	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
Jndi-1	0.512 124	0.512 112	0.512 114	0.512 174
Jndi-1	0.512 140	0.512 129	0.512 131	0.512 190
Jndi-1	0.512 139	0.512 129	0.512 118	0.512 187
Jndi-1	0.512 134	0.512 133	0.512 133	0.512 171
Jndi-1	0.512 118	0.512 089	0.512 095	0.512 186
Jndi-1	0.512 139	0.512 129	0.512 130	0.512 186
Jndi-1	0.512 125	0.512 123	0.512 124	0.512 163
Jndi-1	0.512 132	0.512 120	0.512 121	0.512 183
Jndi-1	0.512 123	0.512 101	0.512 105	0.512 185
Jndi-1	0.512 136	0.512 109	0.512 115	0.512 202
Jndi-1	0.512 113	0.512 090	0.512 095	0.512 173
Jndi-1	0.512 135	0.512 108	0.512 114	0.512 200
Jndi-1	0.512 148	0.512 119	0.512 125	0.512 215
Jndi-1	0.512 165	0.512 148	0.512 139	0.512 219
Jndi-1	0.512 133	0.512 127	0.512 127	0.512 178
Jndi-1	0.512 103	0.512 095	0.512 096	0.512 148
Jndi-1	0.512 130	0.512 127	0.512 124	0.512 173
Jndi-1	0.512 134	0.512 123	0.512 121	0.512 176
Jndi-1	0.512 142	0.512 127	0.512 130	0.512 194
平均值	0.512 130	0.512 116	0.512 119	0.512 183
标准偏差	0.000 015	0.000 018	0.000 018	0.000 018

氧校正系数: 采用  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.000\ 389\ 6$  和  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0.002\ 059$  氧组成校正; Nd 同位素的标准值采用  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.721\ 9$ .

质量歧视效应或分馏效应是导致质谱计在测量同位素比值时产生系统偏差的主要原因, 这是由于样品在离子源内蒸发和电离过程中发生分馏引起的. 研究者根据测试经验, 对于在 TIMS 同位素测试过程中所产生的质量分馏效应提出了多种校正方法 (Thirlwall, 1991; Habfast, 1998), 主要有幂校正、线性校正、瑞利校正和指数校正等 4 种常用的校正方法. 本文采用 4 种质量分馏校正方法对标准物质溶液 Jndi-1 的 20 次测量结果分别进行质量分馏校正(表 4). 结果表明, 采用指数校正和线性校正方法获得的结果与参考值接近, 差别小于  $3 \times 10^{-6}$ , 而采用瑞利校正和幂校正方法获得的结果与参考值相比偏差较大.

此外, 检测器的线性、噪声和稳定性也直接影响接收器采集同位素信号强度的准确性. 为消除不同接收器之间的差异, IsoProbe-T 质谱计采用恒流源 (CC Gain) 技术, 以中心杯 (A<sub>x</sub>) 为参考, 消除不同接收器之间的差异. 测试所用的 9 个通道的放大器噪声水平均小于  $2 \times 10^{-16}$  A. 同时, 为了消除温度漂移导致的前置放大器内电阻值的变化, IsoProbe-T 质谱计采用了高精度的恒温装置, 控温精度 0.01 °C,

将高阻增益控制在  $2 \times 10^{-6}$  水平 (Wieser and Schwieters, 2005). 与过去的 NdO<sup>+</sup> 方式测试所采用的单接收跳扫 (Lugmair, 1975, 1976) 和多接收跳扫 (Thirlwall, 1991; Grislin *et al.*, 2001) 相比, 本次采用 9 个接收器静态测量具显著优势, 即: (1) 大大缩短了测量时间; (2) 降低了同量异位素干扰峰扣除时所引入的不确定度. 单接收跳扫和多接收跳扫都不能实现干扰峰和待测峰的同时接收, 使得干扰峰扣除的不确定度增加. 多接收静态模式不会引入多接收跳扫模式所带入的检测器“记忆效应” (Thirlwall and Anczkiewicz, 2004). 尽管该“记忆效应”可以通过增加跳扫积分时间和等待时间来消除, 但由于样品用量低于 1 ng 时, 测量时间无法维持太长, 因此, 增加测量时间对于微量或超微量样品的高精度测量无疑是致命的.

本文采用 NdO<sup>+</sup> 方式测量标准物质溶液, 测试结果达到内外精度均优于 0.003%, 与采用传统的 Nd<sup>+</sup> 方式测试所达到的精度相当. 同时, 多次测量所获得的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  平均值与标准物质参考值差异小于  $25 \times 10^{-6}$ , (表 5), 表明本工作的微量样品 NdO<sup>+</sup> 方式的测试可以达到较高的准确度, 也说明

表 5 采用 NdO<sup>+</sup> 测量方式对标准物质测试结果与对比Table 5 Comparison of recommended value and determination results of standard material with NdO<sup>+</sup> technique

标准物质	测试次数	本次研究均值	外部精度	参考值
Jndi-1	20	0.512 118	±0.000 020	0.512 115
JMC	16	0.511 986	±0.000 022	0.511 978
Ames	10	0.512 138	±0.000 018	0.512 138
LRIG-Nd	15	0.512 203	±0.000 028	0.512 197

标准物质 Ames 和 Jndi-1 参考值分别引自 Schärer and Martin(2004)和 Tanaka *et al.* (2000). JMC 和 LRIG-Nd 的参考值为本文采用 Nd<sup>+</sup> 方式测量所得结果的均值.

了该方法的可靠性. 与传统的 Nd<sup>+</sup> 方式测量相比, NdO<sup>+</sup> 方式具有 2 个显著的优势: (1) 采用 NdO<sup>+</sup> 方式具有高灵敏度; (2) 采用单灯丝测试, 可以降低分析成本. 与碱金属族和碱土金属族元素(如 Rb 和 Sr)相比, Nd 电离电位较高, 相对较难电离, 离子产额低. 采用 Nd<sup>+</sup> 方式测量, 为了获得较好的测试结果, Nd 样品用量通常大于 100 ng. 当样品用量小于 50 ng 时测试精度较差, 通常精度在 0.01% ~ 0.02% 左右或更差. 因此, Nd<sup>+</sup> 方式测量的精度通常不能满足高分辨的 Nd 同位素地球化学示踪和地质年代学的需求. 本次工作获得的结果表明, 采用 NdO<sup>+</sup> 方式具有极高的灵敏度, 即使在样品用量仅有 250 pg 情况下, 依然可以获得高精度的 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值, 精度不低于 0.002% ~ 0.003%. 这一微量样品 NdO<sup>+</sup> 方式分析方法可以完成传统的 Nd<sup>+</sup> 方式分析所不能胜任的诸多研究领域的高精度 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值测量. 例如: 河流水和大洋水中的钕含量极低, 浓度仅是 ppt 级, 而通过测量不同水团的 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值可以示踪不同水团的来源, 从而了解水循环的过程机制; 通过研究深海锰结核中的 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值, 可以重建古海洋的演化史 (Abouchami *et al.*, 1999; Rutberg *et al.*, 2000; Bayon *et al.*, 2002); 作为早期壳幔演化研究的有效同位素指纹, <sup>142</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值的超高精度测试一直是质谱测试难点 (Caro *et al.*, 2006), 其主要原因是质谱计不能长时间地保持高强度且稳定的离子流, 而采用 NdO<sup>+</sup> 方式分析可以弥补这一不足, 较长时间地保持稳定的信号; 近年来, 随着微量取样器技术的发展, 在微区年代学研究领域开展了微米级单矿物 Rb-Sr 法定年研究 (Müller *et al.*, 2000; Charlier *et al.*, 2006) 而微区 Sm-Nd 分析方法的发展却相对滞后, 微量样品 NdO<sup>+</sup> 分析方法将有望推动微区/微量样品 Sm-Nd 定年技术.

值得指出的是, NdO<sup>+</sup> 分析得以广泛应用的前

提是建立在超低本底的化学分离技术上, 本文旨在报道高灵敏度 NdO<sup>+</sup> 分析方法, 在此谨对地球科学领域现行的主流 Nd 同位素化学分离方法做简单评述, 指出与 NdO<sup>+</sup> 分析方法相匹配的化学分离方法.

目前, 主流的 Nd 同位素分离方法均为两阶段化学分离法, 所获得的 Nd 全流程本底约 10 ~ 30 pg. 第一阶段, 去除样品溶液中的大量干扰基体, 获取比较干净的总稀土馏分. 通常采用强阳离子树脂, 如 Bio-Rad 公司的 AG50 树脂, Dowex 公司的 Dowex50 树脂或 Eichrom 公司的 TRU 树脂均可获得比较理想的效果. 第二阶段, 完成 Nd 同位素的剥离. 此阶段通常采用以下几类方法: A. 使用烷基磷酸脂类萃取剂 (HEHEHP 或 HDEHP), 再用低酸度的盐酸或硝酸完成反萃. 此类方法谓之反相色谱法 (Pin *et al.*, 1997). B. 使用高效液相色谱技术 (HPLC), 色谱柱填料为 Bio-Rad 公司的 A25 或 A27 阴离子树脂. 洗脱液为以甲醇和醋酸为主体的溶液 (Griselin *et al.*, 2001). C. 使用 Bio-Rad 公司的 AG50 阳离子树脂进行氫化处理, 再用  $\alpha$ -羟基异丁酸 (HIBA) 进行洗脱 (Makisima and Nakamura, 1991).

对于上述常用的两阶段分离方法, 笔者认为第一阶段所采用的几种树脂均适合去除样品基体, 来完成总稀土的富集. 而第二阶段的 3 种方法各有优缺点, 由于氧气的引入会产生大量潜在的干扰离子团 (Thirlwall, 1991) 使得干扰扣除复杂化, 所以对于 NdO<sup>+</sup> 分析技术尤其要求获取纯净的 Nd 馏分, 特别是 Pr-Nd 和 Ce-Nd 的完全分离, B、C 两类方法均可以提供优秀的回收率和分离效果. 但 B、C 类方法也存在一些问题. B 类方法所用以甲醇为主体的洗脱液, 具有易挥发和高毒性的特点, 尤其在超净实验室正压的工作环境, 排风效率相对逊于普通的化学实验室, 不利于甲醇的完全排放, 长期进行此类实验对分析人员健康危害极大. 此外, 加压的实验装置较为

复杂不易控制。C类方法所用的洗脱液为HIBA,相对于常规的无机酸不易纯化,而且配制时要精确的控制溶液的pH( $\pm 0.02$ ),由于HIBA易挥发,不适合长期储存,为避免流程发生较大变异,每次分离时都不得不标定一下HIBA溶液的浓度,这给实验工作带来较大不便。A类方法由于其简单快捷和良好的Sm-Nd效果,广泛地被用于进行Sm-Nd的分离,完全可满足Nd<sup>+</sup>分析技术,但对于Pr-Nd和Ce-Nd不能实现完全分离,尤其是Pr-Nd的分离效果欠佳,故其在NdO<sup>+</sup>分析技术的应用受到质疑。但由于NdO<sup>+</sup>分析技术超高的灵敏度,可以考虑适当降低A类方法的回收率来实现Pr-Nd的分离,从一定程度上弥补此方法的不足。

通过上述比较,笔者认为通过进一步的实验研究,A类方法有望满足NdO<sup>+</sup>分析技术的需要,具有更大的应用价值。

综上所述,NdO<sup>+</sup>分析技术的发展将拓展钕同位素在同位素示踪和年代学的研究领域。

### 3 结论

实验表明,对于采用NdO<sup>+</sup>方式测试钨灯丝是最佳的样品载体,与钽和铼灯丝相比,大大提高样品的电离效率并可保持稳定的离子流。选择一定量的硅胶和磷酸混合溶液作为电离增强剂,能够使样品在灯丝带上有强附着力,有助于样品电离发射和保持离子流的稳定。测量过程中,保持离子源氧压和电离温度的稳定至关重要,否则直接影响测量结果的准确度和精密度。

致谢:本研究工作得到科技部国家重点基础研究发展计划(No. 2006CB403505)和国家自然科学基金委员会(No. 40525007)的资助。感谢肖平和李向辉在实验分析过程的帮助。

### References

Allegre, C. J., Dupre, B., Negrel, P., et al., 1996. Sr-Nd-Pb isotope systematic in Amazon and Congo River System: Constraints about erosion processes. *Chem. Geol.*, 131 (1-4): 93-112.

Abouchami, W., Galer, S. J. G., Koschinsky, A., 1999. Pb and Nd isotopes in NE Atlantic Fe-Mn crusts: Proxies for trace metal paleosources and paleocean circulation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 1489-1505.

Bayon, G., German, C. R., Boella, R. M., et al., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.*, 187: 179-199.

Chavagnac V., 1998. Behaviour of the Sm-Nd isotopic system during metamorphism: Examples from the HT-LP metamorphic terrane of the Limpopo belt, South Africa and the UHP metamorphic terrane of Dabieshan, Central China. These dedoctorat, Universite de Rennes, Rennes 405.

Caro, G., Bourdon, B., Birck, J. L., et al., 2006. High precision <sup>142</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the earth mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 164-191.

Charlier, B. L. A., Ginibre, C., Morgan, D., et al., 2006. Methods of the microsampling and high-precision analysis of strontium and rubidium isotopes at single crystal scale for petrological and geochronological applications. *Chem. Geol.*, 232: 114-133.

Depaolo, D. J., Wasserberg, G. J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenic models. *Geophys. Res. Lett.*, 3: 249-252.

Dickin, A. P., 2004. Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press.

Faure, G., 2005. Principles and applications. Third Edition. John Wiley & Sons Inc.

Griselin, M., Van Belle, J. C., Pomès Z. C., et al., 2001. An improved chromatographic separation technique of Nd with application to NdO isotope analysis. *Chem. Geol.*, 172(3-4): 347-359.

Habfast, K., 1998. Fraction correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 176: 33-148.

International Union of Pure and Applied Chemistry, 1991. Commission on atomic weights and isotopic abundances. *Pure Appl. Chem.*, 63: 991.

Keiko, H., James, T., Cole, S., et al., 1998. Negative ionization processes of Os for isotopic measurement. *Int. J. Mass Spectrom.*, 176: 189-201.

Lugmair, G. W., 1975. The lunar exterior. *Proc. Lunar Sci. Con.*, 6th, 1419-1429.

Lugmair, G. W., 1976. The lunar exterior. *Proc. Lunar Sci. Con.*, 7th, 2009-2033.

Liu, Y. Z., Huang, M., Masuda, A., et al., 1998. High precision determination of osmium and rhenium isotope ratios by in situ oxygen isotope ratio correction using negative thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass*

- Spectrom. Ion. Processes*, 173: 163—175.
- Makishima, A., Nakamura, E., 1991. Precise measurement of Ce isotope composition in rock sample. *Chemical Geology*, 94: 1—11.
- Müller, W., Mancktelow, N. S., Meier, M., 2000. Rb-Sr microchrons of synkinematic mica in mylonites: An example from the DAV fault of the Eastern Alps. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 180: 385—397.
- Murphy, J. B., Nance, R. D., 2002. Sm-Nd isotopic systematics as tectonic tracers: An example from West Avalonia in the Canadian Appalachians. *Earth Sci. Rev.*, 59: 77—100.
- Nier, A. O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.*, 789—793.
- Pin, C., Zalduendi, J. F. S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* 339: 79—89.
- Reisberg, L., Zindler, A., 1986. Extreme isotopic variations in the upper mantle: Evidence from Ronda. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 81: 29—45.
- Rutberg, R. L., Hemming, S. R., Goldstein, S. L., 2000. Reduced North Atlantic deep water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature*, 405: 935—938.
- Schärer, H. D., Martin, E. E., 2004. Circulation in the southern ocean during the Paleogene inferred from neodymium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 228: 391—405.
- Thirlwall, M. F., 1991. High-precision multicollector isotopic analysis of low levels of Nd as oxide. *Chemical Geology*, 94: 13—22.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., et al., 2000. JNd1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.*, 168: 279—281.
- Thirlwall, M. F., Anczkiewicz, R., 2004. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios. *Int. J. Mass Spectrom.*, 235: 59—81.
- Wasserburg, G. J., Jacobsen, S. B., DePaolo, D. J., et al., 1981. Precise determinations of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2311—2323.
- Wieser, M. E., Schwieters, J. B., 2005. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. *Int. J. Mass Spectrom.*, 242: 97—115.