

文章编号: 0254-5357(2006)02-0151-08

地质样品中镨-钬同位素体系的化学分离与质谱测试新进展

杨岳衡^{1,2}, 张宏福¹, 谢烈文¹, 吴福元¹

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 对自1980年以来地质样品中Lu-Hf同位素体系的化学分离方法与质谱测试技术的最新进展进行了综述。着重介绍热电离质谱、热二次离子质谱和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)在测定Lu-Hf同位素时, 针对不同类型的仪器、不同的样品所采用的各种化学分离方法和质谱测试技术。主要参考文献46篇。通过文献综述表明, MC-ICP-MS技术是当前进行Lu-Hf同位素测试的主要技术, Eichrom Ln-Spec树脂是一次进行Lu-Hf同位素体系化学分离的有效手段, 和其他成熟的同位素体系(Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb)结合, 成为今后具有很大发展空间的研究方向之一。

关键词: Lu-Hf同位素; 化学分离; 质谱; 综述

中图分类号: O611.7; O652.6; O657.63

文献标识码: A

Progresses in Chemical Separation and Mass Spectrometric Measurement for Lu-Hf Isotopic System in Natural Geological Samples

YANG Yue-heng^{1,2}, ZHANG Hong-fu¹, XIE Lie-wen¹, WU Fu-yuan¹

(1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The progresses in chemical separation and mass spectrometric measurement for Lu-Hf isotopic system in geological samples since 1980 have been reviewed in this paper. Three measurement systems of TIMS, hot-SIMS and MC-ICP-MS with their sample treatments and instrumental determinations have been discussed. The review suggests that MC-ICP-MS is the prospective technique for Lu-Hf isotopic system and Eichrom Ln-Spec resin is an effective medium for chemical separation and Lu-Hf isotopic system will provide an important tool in research on geological chronology. 46 references are also cited.

Key words: Lu-Hf isotope; chemical separation; mass spectrometric technique; review

20世纪80年代以来, 随着质谱技术的发展, 地质样品中Lu-Hf同位素的研究越来越多, 特别是多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)出现后, Lu-Hf同位素研究发展更加迅速^[1]。目前主要采用

两种方法获得Lu-Hf同位素数据。一是采用激光烧蚀(LA)-MC-ICP-MS技术测定高Hf含量地质样品(如锆石、斜锆石)中Lu-Hf同位素, 由于该方法具有较高的空间分辨率(约32~64 μm), 可以原位

收稿日期: 2005-09-13; 修订日期: 2005-12-12

基金项目: 国家自然科学基金委大陆动力学重点项目(40534022)

作者简介: 杨岳衡(1970-), 男, 湖南衡山人, 在职博士生, 从事多接收电感耦合等离子体质谱分析研究工作。

E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn.

(*in situ*)获取锆石内部 Hf 同位素组成空间变化信息,而且对样品的制备要求大大降低,测试速度大大加快,特别是配合微区的锆石 U-Pb 年龄测定和微量元素分析,可以对锆石的成因演化提供重要的制约参数^[2]。有关这方面的工作总结及其地质学应用参见文献^[3],但是该方法对低 Hf 含量样品则无能为力;二是采用传统的化学处理方法,样品溶解后通过分离手段,得到浓缩的纯净 Lu 和 Hf 组分,用质谱进行测试。该方法对高、低含量的地质样品则显得非常有效,但仍然无法得到 Hf 同位素空间变化的信息。本文主要针对近 20 多年来国内外地质样品中 Lu-Hf 同位素体系的质谱测试技术及其化学分离方法进行综合评述。

1 Lu-Hf 同位素体系简述

Lu 是周期表中镧系最后一个元素,属于重稀土元素,其化合价为 +3。Hf 位于周期表第 IVB 族,化合价为 +4,与相邻的 Zr、Nb、Ta 性质非常相似,地球化学上同属高场强元素。在自然界中, Lu 有两个同位素:¹⁷⁵Lu 和¹⁷⁶Lu; Hf 有 6 个同位素:¹⁷⁴Hf、¹⁷⁶Hf、¹⁷⁷Hf、¹⁷⁸Hf、¹⁷⁹Hf 和¹⁸⁰Hf。在这些 Hf 同位素中,部分¹⁷⁶Hf 是由¹⁷⁶Lu 经过 β 衰变生成,其半衰期为 359 亿年^[4],这对于大量的母体同位素¹⁷⁶Lu 仍然存在的现今太阳系而言,半衰期是足够长的,而且子体同位素¹⁷⁶Hf 也产生了足够的变化。这样用稳定的¹⁷⁷Hf 同位素标准化可获得样品的¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf(同位素比,全文同)与¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值,从而使 Lu-Hf 同位素体系成为与通常 Rb-Sr 和 Sm-Nd 同位素体系相同的同位素定年工具,可以对古老的天体和地质样品进行定年。同时,其¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值通过时间校正后,可对岩石的成因提供重要信息。因此,在地质定年事件和理解行星增生过程、地核的形成和地壳-地幔分异等过程中, Lu-Hf 同位素体系是一个非常有用且重要的工具。

质谱测试技术严重制约着 Lu-Hf 化学分离方法的应用。本文首先叙述质谱测试技术,然后针对不同类型仪器,讨论化学分离方法。

2 Lu-Hf 同位素质谱测试技术发展

地质样品中 Lu-Hf 同位素的质谱测试技术和化

学分离方法的发展大致经历了三个阶段,下面分别介绍。

2.1 热电离质谱阶段

尽管早在上世纪 70 年代,人们就已认识到 Lu-Hf 同位素体系的存在及其方法潜在的地质应用价值,但 Lu、Hf 化学分离上的困难及 Hf 元素高的电离温度严重阻碍了该方法的快速发展。直到 1980 年,在 Lu-Hf 同位素体系的元素分离和纯化技术方面实现了突破后, Lu-Hf 同位素方法才开始在真正意义上进入了地质应用领域^[5]。

热电离质谱(TIMS)测量 Lu 和 Hf 时,通常使用双铯带或三铯带技术^[5-9]。测量 Lu 时,把化学分离的 Lu 以溶液的形式点滴到双铯灯丝上,通常中心铯带的加热温度达 2000 °C,由于少量的 Yb 在 Lu 测量前的 30 min 已被烧尽^[10],并且实际测量时,通过¹⁷⁴Yb 监控 Yb 的干扰而进行扣除,因此少量的 Yb 不影响 Lu 的测定。Lu 的分馏是通过标准溶液来进行外部校正的。测量 Hf 时,则使用三铯带技术,中心带(Re)通常加热至 2300 °C,以保证足够的 Hf 离子流强度。中心铯带温度越高,则 Hf 的离子化效率越高。在上述条件下,1 μ g Hf 能够维持 Hf 离子流强度(0.5×10^{-11} A)在 3 ~ 5 h,精度在 0.01% ~ 0.04%。Hf 的分馏是通过同位素比值¹⁷⁹Hf/¹⁷⁷Hf = 0.7325^[5-9]或者¹⁷⁷Hf/¹⁷⁸Hf = 0.6816^[10]实现内部校正。为了得到更高更稳定的 Hf 离子流强度,Corfu 等^[10]则进一步发展了使用 Ir-Mo-C 混合物点样单铯带技术。

尽管 TIMS 在测定 Rb-Sr 和 Sm-Nd 同位素体系时,表现出独有的低分馏效应(约 0.1%)和高的离子化效率,但是对 Lu-Hf 同位素而言, Hf 的第一电离能较高,使得 Hf 的离子化效率大大降低。因此 TIMS 分析 Hf 时需要相当高的灯丝电流,同时要求样品分析量大[$m(\text{Hf}) > 1 \mu\text{g}$]。然而大多数地质样品中 Hf 含量低,同时,在 TIMS 分析 Hf 时, Ti、Zr、Hf 共同发生电离(第一电离能分别为 6.82、6.84 和 7.0 eV),显著地抑制了 Hf 的电离。为了确保 TIMS 的分析质量, Ti、Zr、Hf 必须彻底分离干净。因此在这一阶段, Hf 含量高的样品(如锆石等)成为研究的重点。

2.2 热二次离子质谱阶段

Lu-Hf 同位素测量质谱技术发展历史上的第二个重要阶段是以使用热二次离子质谱(hot-SIMS)为标志^[11-12]。hot-SIMS 测量 Hf, 加入 H_3PO_4 和石墨的混合溶液可避免 Hf 在低温下挥发电离。在 hot-SIMS 测量过程中, 样品在高温下(1700~1900℃)用一次离子束(能量为 15 kV 的 Ar^+)对脱离灯丝的 Hf 进行轰击, 离子化效率达 1:500(每 500 个原子产生 1 个离子), 较 cold-SIMS 离子化效率提高了 3 个数量级, 而传统的 TIMS 离子化效率是 1:40000, 因此 Hf 的电离效率得到了显著的提高, 从而可以减少需要处理的样品量。而且样品处在高温气氛中, 大大减少了分子离子的形成, 同时由于在 Hf 质谱测量中氯化物的校正很困难, 高温也有效地消除了氯化物或氯化物副产物的校正。该方法仅仅需要 50 ng Hf 就可以进行高精度的 Hf 同位素测定(精度高达 0.007%~0.015%), 并且第一次成功地测定了橄榄石中 Hf 的同位素组成^[12]。

尽管 Salters^[11]的努力导致了 Hf 离子化效率在数量上标志性增长, 但是自从 1980 年 Patchett 等开拓 Lu-Hf 的化学分离和质谱测试以来, Lu-Hf 的化学分离技术繁琐、费时, 与 TIMS 技术一样, 仍然必须实现 Zr 和 Hf 的分离, 而且 Ti、Zr、Hf 之间的分离要求程度甚至比 TIMS 还严格, 同时 SIMS 昂贵的价格使得该技术的推广应用受到阻碍。

2.3 多接收电感耦合等离子体质谱阶段

在经历了近 10 年的 TIMS 和 5 年的 hot-SIMS 阶段以后, Hf 同位素的发展出现了重大变化, 这一变化来自于多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术的出现^[13-16]。1990 年英国 VG 公司生产第一台 MC-ICP-MS 仪器 Plasma 54(P54), 接着其他公司相继推出了 Isoprobe(Micromass)、Nu(Nu Instrument)、Axiom(VG)和 Neptune(ThermoFinnigan)等仪器。这些不同厂家的 MC-ICP-MS 仪器主要区别在于接收器的设置(移动法拉第杯或者改变离子光学而固定法拉第杯)和处理能量色散的方式不同[使用 ESA 的双聚焦方式, 如 P54、Nu、Axiom、Neptune 或者利用六极杆(Hexapole)碰撞反应池技术消除能量色散和克服多原子分子离子干扰, 如 Isoprobe], 这些仪器共有的特征是都用 ICP 作为离子源^[1]。

尽管 ICP-MS 技术从上世纪 80 年代初开始渐渐为人们所熟悉, 但是 MC-ICP-MS 的出现则是近 10 年的事情。该仪器的最主要特点是: 具备磁式质谱计多接收器构架的同时兼有高温高效的离子源——ICP。ICP 离子源温度可达 8000℃, 使得以前采用 TIMS 技术在 2000℃左右不能电离的 Hf 元素完全电离, 因此元素的离子化效率显著得到改善。正是该优点使得样品用量降至 10 ng, 甚至更低, 且测试数据的精密度显著提高。同时, 该仪器对样品制备的要求大大降低, 与 TIMS 和 hot-SIMS 技术明显的不同在于, MC-ICP-MS 不再需要 Zr、Hf 分离, 而这恰恰是 Hf 化学分离最艰难的部分。实验表明, Zr/Hf 的质量比达到 120^[17]甚至是 800^[18]对 Hf 的测定没有显著的影响, 从而大大减少了样品分离的工作量。即使 Ti/Hf 的质量比达到 30^[18], 也没有观察到对 Hf 同位素测试有明显的影响。当然由于 Ti 容易在取样锥上堆积, 大大降低了 Zr、Hf 的传输效率, 造成仪器系统严重漂移^[19], 因此 Lu-Hf 同位素体系的化学分离方法中 Ti 仍然必须与 Zr、Hf 分离, 但是它对 Ti 的允许含量远远比 TIMS 和 hot-SIMS 要高得多。样品分析速度也大大提高, 每分析一个样品平均大约 20 min, 而 TIMS 和 hot-SIMS 则需要几小时。

对于 MC-ICP-MS 测试 Hf 而言, 由于 Hf 存在天然的稳定同位素, 通常用 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.7325$ 进行质量分馏校正, 而对于 Lu, 只有两个同位素。1995 年以前, Lu 的同位素分析只能由 TIMS 来完成。MC-ICP-MS 出现后, 由于其分馏效应是 TIMS 近 10 倍, 必须进行质量分馏校正, 通常采用外标法或者通过相邻的元素进行校正, 如用 Tl 校正 Pb、Zn 校正 Cu。Blichert-Toft 等^[19]首次使用 $^{172}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}=1.5264$ 进行质量分馏校正。同时 Blichert-Toft 也尝试了使用没有干扰的 Er 和 W 进行 Lu 的质量校正, 结果变化较大, Blichert-Toft 认为这是由于相对于 Yb 与 Lu 而言, Er 和 W 与 Lu 的质量数相差太大的缘故。随后有人相继使用 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ ^[20]、 $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ ^[21]、 $^{172}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ ^[22]、 $^{174}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ ^[23]、 $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$ ^[24]进行 Lu 的质量分馏校正。Vervoort 等^[25]同样使用 Yb 来校正 Lu, 而且指出 Yb 和 Lu 的分馏行为并不完全相同, 使得 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 的精度达到 $\pm 0.2\%$ 。

3 样品的溶解和分离方法

3.1 酸溶法

TIMS 测试 Lu-Hf 同位素主要是对高 Hf 含量的地质样品,因此通常采用酸溶方法处理。Patchett 等^[5]采用混合酸溶解样品,通过三次离子交换进行元素分离。首先,用阳离子交换树脂把高场强元素与稀土元素分离,收集前半部分含少量 Yb 的 Lu 组分直接测定 Lu;然后,用阴离子交换树脂,使用不同浓度的 HF 把 Zr、Hf、Ti 与大量基体元素如 Cr、P、Al 分离;最后,通过阳离子交换树脂用 H_2O_2 、柠檬酸和草酸分别络合 Ti、Zr、Hf,从而实现 Ti、Zr、Hf 与基体元素的彻底分离。树脂的再生多次反复使用了浓 HF(浓度高达 25 ~ 29 mol/L)。值得注意的是,在第三步过柱之前,由于 Hf 极易与 F^- 形成络合物,因此必须彻底赶尽 HF,否则严重影响 Hf 的回收率。

在 Patchett 等^[5]采用的分离技术中,Lu 的产额只有 50% 左右,而且当 Lu 中 Yb 的含量过高时,在 TIMS 测量 Lu 之前烧掉 Yb 时,会引起大量 Lu 的损失。于是 Gruau 等^[26]在此基础上改进了 Lu 和 Yb 分离的方法。其中分离高场强元素和稀土元素的方法与 Patchett 等^[5]基本相同,所不同的是,用阴离子交换树脂,通过控制溶液 pH 3.8,用不同体积的 α -羟基异丁酸(α -HIBA)淋洗,将 Yb 和 Lu 彻底分离,从而大大提高了 Lu 的产额。之后 Salters 等^[9]发展了仅使用浓 HF 溶样,通过三次离子交换柱得到 Hf 组分,但由于反复使用浓 HF(28 mol/L)再生树脂,过程空白太高(500 ~ 1000 pg),结果不令人满意。Corfu 等^[10]在 Patchett 等研究的基础上稍加改进,发展了针对锆石的化学分离方法。而 Barovich 等^[27]在 Salters 等^[9]研究的基础上发展了非常适合高 Ti(如玄武岩)和高 Zr(如锆石)中 Hf 的分离方法,该方法以 H_2SO_4 络合 Hf,降低了最初的以 HF 为络合剂引起的 Hf 的损失。

Salters^[11]发展了应用 hot-SIMS 测定 Hf 同位素组成的化学分离方法。采用浓 HF 反复处理样品,使 Hf 全部进入溶液相,然后通过阴离子交换柱得到 Zr、Hf、Ti 混合组分。在 hot-SIMS 分析 Hf 同位素时,由于 Ti 的离子化效率是 Hf 的 10 多倍,而且 $^{48}Ti^{12}C_{11}$ 干扰 ^{180}Hf ,因此作者通过阳离子交换柱把 99.98% 的 Ti 和 Zr、Hf 分离开来,最后两次过阴离子交换柱将 99.7% 的 Zr 与 Hf 分离,使得 Hf 组分中 Zr 含量低于 0.2%、Ti 低于 0.01%。由此可

见,该方法对化学分离要求很高,而且离子交换柱再生与 TIMS 阶段一样需要反复使用浓 HF。

如果说 TIMS 和 hot-SIMS 阶段的 Lu-Hf 同位素体系的化学分离方法比较单一,那么可以说自从 MC-ICP-MS 的诞生,Lu-Hf 同位素体系就有了多种分离方法的坚实硬件基础。

用于 MC-ICP-MS 测量的 Lu-Hf 同位素体系的化学分离和测试技术是 Blichert-Toft 等^[19]首次发展的。① 样品溶解时必须实现样品与稀释剂的同位素达到完全平衡。由于元素性质的差异,Lu 易溶于 HCl,而难溶于 HF;Hf 则相反,易溶于 HF,而难溶于 HCl。由于溶样过程中加入了 Lu-Hf 混合稀释剂(相对单一稀释剂可减少 Lu、Hf 比值的测定误差),Lu、Hf 元素在同一酸介质中的矛盾行为可引起稀释剂潜在的不稳定性。实验表明^[1],在 1 mol/L HCl 介质中,当 $\alpha(HF) > 0.1$ mol/L 时,Lu 以不溶的氟络合物形式沉淀出来。因此,Lu-Hf 混合稀释剂的配制工作需十分仔细,配制好的稀释剂要经常进行浓度标定,以检查 Lu 在溶液中的稳定性。样品溶解中的另一个问题是,要达到样品与稀释剂的完全平衡,必须使样品彻底溶解。由于岩石中的 Hf 主要赋存在锆石、磷灰石等副矿物中,因此目前多采用将样品置于带金属外套的聚四氟乙烯高压釜(bomb)中溶解。采用 $\varphi(HF:HNO_3:HClO_4)$ 为 6:2:1 的混合酸,在 100 ~ 120℃ 下溶样约 24 ~ 48 h。② Lu-Hf 分离在已溶好、蒸干的样品中加入浓 HF,盖封并置于电热板上过夜,最大限度地使 Hf 进入溶液相,而稀土元素进入固相氟盐中。氟盐经离心分出,用 HF 重复提取 3 次。这一过程可使 90% 以上的 Hf 进入溶液相,部分基体元素和微量元素(如 Ti、Zr、Nb、Mo、Ta 等)也进入溶液相。全部稀土元素和大部分基体元素进入氟盐相。这一步骤使 REE 与 Hf 基本分离,减少了质谱测定过程中同量异位素 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 对 ^{176}Hf 的干扰。然后使用两次离子交换柱纯化 Hf,一次离子交换纯化 Lu,最后直接用于 MC-ICP-MS 进行质谱分析^[28]。

自此以后,随着研究对象的不同,Lu-Hf 化学分离方法不断改进,并出现了一次分离技术。同时,随着研究的需要,人们还在上述基础上开发出 Lu-Hf 与 Sm-Nd、U-Pb、REE 同时分批分离的化学方法,以便就一套样品提供尽可能多的信息。Xie 等^[29]运用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法(ID-ICP-MS),以 ^{91}Zr 、 ^{179}Hf 为示踪剂,对低含量的

太古代金伯利岩和国际标样(BIR-1、MG-1、BHVO-1、BCR-1)进行Zr、Hf的准确测定,精度比通常的外标法有明显的提高。McKelvey等^[30]采用螯合树脂(Chelex-100)萃取海水中的Zr、Hf,运用ID-ICP-MS(以⁹¹Zr、¹⁷⁷Hf为示踪剂)进行准确测定。David等^[31]在Barovich等^[27]的基础上进行稍微改进,完成了Ti、Zr和Hf的分离,采用了以H₂SO₄为淋洗介质,有效地实现Hf、Zr和Ti的分离,在TIMS(VG354)和MC-ICP-MS(P54)仪器上完成了测试。样品消耗大约2 g,过程空白达到400 pg。Yang^[32-33]针对高Al、Fe和Ti的地质样品运用Aliquat 336发展了提取色谱法,能够有效地实现Hf的分离。Amelin等^[34-35]在Corfu等^[10]的基础上发展了针对锆石的Lu-Hf、U-Pb同位素分析技术,使用Eichrom Ln-Spec树脂代替了HDEHP树脂。

尽管Blichert-Toft^[19]方法对大多数样品而言是非常有效的,但是对含钙、镁高的岩石和矿物而言,由于钙镁的氟盐沉淀吸附Hf使得Hf的回收率大大降低。对于碳酸盐而言,Michael^[36]首先用HCl处理碳酸盐,再用HF处理不溶残渣,然后采用常规Hf化学分离手段。Münker等^[20]采用酸溶解方法可以一次过柱Eichrom Ln-Spec树脂来有效地分离Lu和Hf。Weyer等^[37]通过逆王水溶解样品,应用ID-MC-ICP-MS测定超低含量的Nb、Ta、Zr和Hf。Lamont^[38]采用HF来反复处理样品,然后通过两次交换得到Hf组分。Barfod等^[23]根据磷灰石中Lu/Hf的比值较高的特点,把混合溶解的样品通过两次离子交换柱成功获得了有效的等时线年龄。Lapen等^[24]在Münker等^[20]的研究基础上,稍微改变柱子的内径和长度,而且采用Gruau等^[26]的方法进一步纯化Lu馏分,使得Lu的回收率从30%升高至80%以上。Yona等^[39]采用Eichrom Ln-Spec树脂溶解锆石,能够一次过柱分别得到U、Pb、Lu、Hf同位素信息。

3.2 碱熔法

采用混合酸溶方法难以保证Zr、Hf充分溶解(通常采用高温高压,如高压釜),尤其是对难溶样品(如石榴石等)情况更是如此,但采用碱熔方法可以有效避免上述问题,也避免了酸溶过程中需要

赶尽HF的繁琐步骤。当然,碱熔过程中所带来的更多的基体和流程空白则是大家所关心的。

Yang等^[33]采用LiBO₂碱熔、树脂分离的方法,指出BHPA和Aliquat 336树脂都能够有效实现Zr、Hf和其他基体元素的分离,但是无论在样品准备和分离方面,BHPA树脂都较简单和实用;Le Fèvre等^[40]用LiBO₂作熔剂,运用U-TEVA树脂有效分离Ti与Zr、Hf;Münker等^[20]则使用Li₂B₄O₇来溶解样品,然后采用Eichrom Ln-Spec树脂一次过柱来分离Lu、Hf;Kleinhanns等^[21]用Na₂O₂作熔剂一次完成Lu、Hf和Sm、Nd的分离;Bizzarro等^[22]和Ulfbeck等^[41]同样使用LiBO₂作熔剂,通过NH₃·H₂O共沉淀,有效去除基体元素,而且还可以进一步用于Sm、Nd同位素分析;Le Fèvre等^[42]用LiBO₂作熔剂,通过四次交换柱分别得到Sm、Nd、Lu、Hf信息,从而避免多次样品处理的繁琐步骤。

Lu-Hf同位素体系的化学分离方法比较见表1。

4 国内研究现状

尽管国外的Lu-Hf同位素的研究发展长达20多年之久,但是国内的Lu-Hf同位素研究则是在随着MC-ICP-MS的不断引进才逐步开始的,有关Lu-Hf同位素的报道也逐渐增多。李献华等^[43-44]利用国内引进的第一台碰撞反应池的单聚焦Isoprobe MC-ICP-MS,采用Eichrom Ln-Spec树脂发展了一个单柱的Hf同位素分离方法,通过Li₂B₄O₇熔解样品,用实际地质样品和一系列国际标样分别在Isoprobe和Neptune MC-ICP-MS上测定Hf同位素,取得了满意的结果。Yuan等^[45]采用高压釜混合酸溶样,然后用Eichrom Ln-Spec树脂,能够一次有效实现Lu-Hf分离,但是Eichrom Ln-Spec树脂在使用10次以后,严重失效,Hf的回收率从90%降至60%。祁昌实等^[17]和张磊^[46]建立了混合酸溶解锆石,通过阳离子交换柱,用HCl和微量HF淋洗Zr和Hf,从而实现Hf与同质异位素Yb、Lu分离,然后把溶液的测试结果与激光原位测试结果进行了对比。韩宝福等^①建立了采用高压釜混合酸溶解样品,通过三次阴、阳离子交换柱进行Lu-Hf分离,在Neptune和Axiom MC-ICP-MS上完成了测试,同样取得很好的效果。

① 个人交流资料,2005年5月。

表 1 Lu-Hf 同位素体系的化学分离方法比较

Table 1 Comparison of the chemical separation protocols for Lu-Hf isotopic system

文献	仪器	样品处理	化学分离	m(空白)/pg	回收率/%	稀释剂
[5]	TIMS	混合酸溶 HF + HNO ₃ + HClO ₄	① AG50W-X8(cation) ② AG1-X8(anion) ③ AG50W-X8(cation)	Lu <200 Hf <200	Hf 90 Lu 50	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf
[11]	hot-SIMS	酸溶 HF	① AG1-X8(anion) ② AG50W-X8(cation) ③ HDEHP ④ HDEHP	Hf < 10	Hf 85	
[27]	TIMS	酸溶 HF (高钛样品和锆石)	① Dowex 1-X8(anion) ② Dowex 1-X8(anion) ③ AG1-X8(anion)	Hf <400	Hf 90	
[19]	MC-ICP-MS (P54)	混合酸溶 HF + HNO ₃ + HClO ₄ (浓 HF 共沉淀)	① AG1-X8(anion) ② AG50W-X8(cation) ③ AG50W-X12(cation)	Lu <20 Hf <150	Hf >85 Lu 100	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf
[31]	TIMS(VG354) MC-ICP-MS (P54)	混合酸溶 HF + HNO ₃	① AG1-X4 (anion) ② AG1-X8 (anion)	Hf 160 ~ 350 Zr 2. 4 ~ 6 ng	Hf 98 Zr 90	⁹⁶ Zr ¹⁷⁹ Hf
[34]	MC-ICP-MS (P54)	混合酸溶 HF + HNO ₃ (锆石)	① AG1-X8 (anion) ② Eichrom Ln-Spec	Lu 0. 2 ~ 0. 5 Hf 20 ~ 30		¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf ²⁰⁵ Pb ²³⁵ U
[32]	MC-ICP-MS (P54)	混合酸溶 HF + HNO ₃ + HClO ₄ (高 Al、Fe、Ti 样品)	① Aliquot 336 (或 TEVA Spec)		Hf >90 Zr >90	
[40]	MC-ICP-MS (P54)	碱熔 LiBO ₂ (1 : 3)	① U-TEVA Spec	Hf <55	Hf >90 Zr >90	
[20]	MC-ICP-MS (Isoprobe)	混合酸溶 HF + HNO ₃ + HClO ₄ 碱熔 Li ₂ B ₄ O ₇ (1 : 5)	① Eichrom Ln-Spec	Lu < 10 Hf < 100	Hf >95 Lu 20 ~ 30	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf
[37]	MC-ICP-MS (Isoprobe)	混合酸溶 HCl + HF + HClO ₄ + HNO ₃	① Eichrom Ln-Spec ② AG1-X8(anion) ③ Eichrom Ln-Spec	Nb 10 ~ 50 Zr 1000 ~ 2000 Hf 120 ~ 200	Ta 84 ~ 91 Nb 89 Zr 93 Hf 80 ~ 91	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf ¹⁸⁰ Ta ⁹⁴ Zr ¹⁸¹ Ta
[21]	MC-ICP-MS (Nu)	碱熔 Na ₂ O ₂ (6 : 1)	① Dowex AG1-X8 ② Dowex AG50W-X8 ③ Dowex AG50W-X8 ④ HDEHP	Hf 330 Nd 370	Hf >90 Lu 60 Sm 90 Nd 90	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf ¹⁴⁹ Sm ¹⁵⁰ Nd
[22]	MC-ICP-MS (Axiom)	碱熔 LiBO ₂ (1 : 2 或 1 : 4) (氨水共沉淀)	① AG50W-X8(cation) ② TEVA	Lu < 2 Hf < 100	Hf >90	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf
[23]	MC-ICP-MS (P54)	混合酸溶 HCl + HClO ₄ (磷酸盐)	① HDEHP (anion) ② AG1-X8(anion)	Lu < 3 Hf < 200		¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf
[25]	MC-ICP-MS (Isoprobe)	混合酸溶 HF + HNO ₃	① Eichrom Ln-Spec ② AG50W-X8(anion)	Lu <60 Hf < 100	Hf > 85 Lu 80 ~ 95	¹⁷⁶ Lu ¹⁷⁸ Hf
[43]	MC-ICP-MS (Isoprobe)	碱熔 Li ₂ B ₄ O ₇ (1 : 2)	① Eichrom Ln-Spec	Hf < 50	Hf >90	
[42]	MC-ICP-MS (P54)	碱熔 LiBO ₂ (1 : 3)	① U-TEVA Spec ② Dowex AG50W-X8 ③ Re-Spec ④ Eichrom Ln-Spec	Nd < 1500 Sm < 450 Lu < 150 Hf (57 ± 15)	>90	¹⁷⁶ Lu ¹⁷⁹ Hf ¹⁴⁹ Sm ¹⁵⁰ Nd
[39]	MC-ICP-MS (Isoprobe)	混合酸溶 HF + HNO ₃ (锆石)	① Eichrom Ln-Spec	U 1 Pb 4. 7 Lu <5 Hf <10	>91	¹⁷⁶ Lu ¹⁸⁰ Hf ²⁰⁵ Pb ²³³ U

5 结语

自上世纪 80 年代初,人类发展 Lu-Hf 同位素体系的化学分离方法和质谱测试技术以来,由于 MC-ICP-MS 的出现,地质样品中 Lu-Hf 同位素的化学分离和测试技术大大简化,分析时间明显缩短。MC-

ICP-MS 技术是当前进行 Lu-Hf 同位素测试的主要技术,Eichrom Ln-Spec 树脂是一次进行 Lu-Hf 同位素化学分离的有效载体,解决了以前需要多次离子交换的繁琐步骤,同时结合成熟的其他同位素体系 (Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb),使得一次溶样、测量能够获

得更多的同位素信息是今后的发展方向之一,具有很大的发展空间。

6 参考文献

- [1] Blichert-Toft J. On the Lu-Hf Isotope Geochemistry of Silicate Rocks[J]. *Geostand Newslett*, 2001, 25(1): 41 - 56.
- [2] 徐平, 吴福元, 谢烈文, 等. U - Pb 同位素定年标准锆石的 Hf 同位素[J]. *科学通报*, 2004, 49(15): 1403 - 1410.
- [3] 吴福元, 徐平, 杨进辉, 等. Lu-Hf 同位素体系及其岩石学应用//全国岩石学与地球动力学研讨会论文集[C], 2004.
- [4] Sguigna A P, Larabee A J Waddington. The Half-life of ^{176}Lu by a γ - γ Coincidence Measurement[J]. *Can J Phys*, 1982, 60: 361 - 364.
- [5] Patchett P J, Tatsumoto M. A Routine High-precision Method for Lu-Hf Isotope Geochemistry and Chronology[J]. *M Contrib Mineral Petrol*, 1980, 75: 263 - 267.
- [6] Patchett P J, Tatsumoto M. Lu-Hf Total-rock Isochron for the Eucrite Meteorites[J]. *Nature*, 1980, 288: 571 - 574.
- [7] Patchett P J, Tatsumoto M. Hafnium Isotope Variations in Oceanic Basalts[J]. *Geophys Res Lett*, 1980, 7: 1077 - 1080.
- [8] Patchett P J. Importance of the Lu-Hf Isotopic System in Studies of Planetary Chronology and Chemical Evolution[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 81 - 91.
- [9] Salters V J M, Hart S R. The Mantle Sources of Ocean Ridges, Islands and Arcs: the Hf Isotope Connection[J]. *Earth Plane Sci Lett*, 1991, 104: 364 - 380.
- [10] Corfu F, Noble S R. Genesis of Southern Abitibi Greenstone Belt, Superior Province, Canada: Evidence from Zircon Hf Isotope Analyses using a Single Filament Technique[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 2081 - 2097.
- [11] Salters V J M. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ Determination in Small Samples by a High-temperature SIMS Technique[J]. *Anal Chem*, 1994, 66: 4186 - 4189.
- [12] Salters V J M, Zindler A. Extreme $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in the Sub-oceanic Mantle[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 129: 13 - 30.
- [13] Halliday A N, Lee D-C, Christensen J N, et al. Recent Developments in Inductively Coupled Plasma Magnetic Sector Multiple Collector Mass Spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Proc*, 1995, 146/147: 21 - 33.
- [14] Halliday A N, Lee D-C, Christensen J N, et al. Applications of Multiple Collector-ICPMS to Cosmochemistry, Geochemistry, and Paleoceanography[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 919 - 940.
- [15] Rehkämper M, Schönächler M, Stirling C H. Multiple Collector ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities[J]. *Geostand Newslett*, 2001, 25: 23 - 40.
- [16] Albarede F, Telouk P, Blichert-Toft J, et al. Precise and Accurate Isotopic Measurements using Multiple-collector ICPMS[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 2725 - 2744.
- [17] 祁昌实, 李献华, 梁细荣, 等. U - Pb 定年标准锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的多接收器等离子体质谱测定[J]. *质谱学报*, 2005, 26(3): 149 - 154.
- [18] Goolaerts A, Mattielli N, Jong J, et al. Hf and Lu Isotopic Reference Values for the Zircon Standard 91500 by MC-ICP-MS[J]. *Chem Geol*, 2004, 206: 1 - 9.
- [19] Blichert-Toft J, Chauvel C, Albarede F. Separation of Hf and Lu for High-precision Isotope Analysis of Rock Samples by Magnetic Sector-multiple Collector ICP-MS[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 127: 248 - 260.
- [20] Münker C S, Weyer E, Scherer K Mezger. Separation of High Field Strength Elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from Rock Samples for MC-ICPMS Measurements[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2001, 2: 10. 1029/2001GC000183.
- [21] Kleinmanns I, Kreissig K, Kamber B S, et al. Combined Chemical Separation of Lu, Hf, Sm, Nd and REEs from a Single Rock Digest: Precise and Accurate Isotope Determinations of Lu-Hf and Sm-Nd using Multi-collector-ICP-MS[J]. *Anal Chem*, 2002, 74: 67 - 73.
- [22] Bizzarro M, Baker J A, Ulfbeck D. A New Digestion and Chemical Separation Technique for Rapid and Highly Reproducible Determination of Lu/Hf and Hf Isotope Ratios in Geological Materials by MC-ICP-MS[J]. *Geostand Newslett*, 2003, 27(2): 133 - 145.
- [23] Barfod G H, Otero O, Albarede F. Phosphate-Geochronology[J]. *Chem Geol*, 2003, 200: 241 - 253.
- [24] Lapen T J, Mahlen N J, Johnson C M, et al. High Precision Lu and Hf Isotope Analyses of both Spiked and Unspiked Samples: A New Approach[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2004, 5: Q01010, doi: 10. 1029/

- 2003GC000582.
- [25] Vervoort J D, Patchett P J, Söderlund U, et al. Isotopic Composition of Yb and the Determination of Lu Concentrations and Lu/Hf Ratios by Isotope Dilution using MC-ICP-MS[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2004, 5(11): Q11002, doi:10. 1029/2004GC000721.
- [26] Gruau G, Cornichet J, Le Coz-Bouhnik M. Improved Determination of Lu/Hf Ratio by Chemical Separation of Lu from Yb[J]. *Chem Geol*, 1988, 72:353 – 356.
- [27] Barovich K M, Beard B L, Cappel J B, et al. A Chemical Method for Hafnium Separation from High-Ti Whole-rock and Zircon Samples[J]. *Chem Geol*, 1995, 121:303 – 308.
- [28] 凌文黎,程建萍. 高精度 – 同位素测定的新技术与新方法[J]. *地质科技情报*, 1998, 17(3):85 – 90.
- [29] Xie Q, Kerrich R. Application of Isotope Dilution for Precise Measurement of Zr and Hf in Low-abundance Samples and International Reference Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Implications for Zr (Hf)/REE Fractionations in Komatites[J]. *Chem Geol*, 1995, 123:17 – 27.
- [30] McKelvey B A, Orians K J. The Determination of Dissolved Zirconium and Hafnium from Seawater using Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Marine Chem*, 1998, 60:245 – 255.
- [31] David K, Birck J L, Telouk P, et al. Application of Isotope Dilution for Precise Measurement of Zr/Hf and $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ Ratios by Mass Spectrometry(ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS) [J]. *Chem Geol*, 1999, 57:1 – 12.
- [32] Yang X J, Pin C. Separation of Hafnium and Zirconium from Ti- and Fe-rich Geological Materials by Extraction Chromatography[J]. *Anal Chem*, 1999, 71:1706 – 1711.
- [33] Yang X J, Pin C. Determination of Trace Zirconium and Hafnium in Basaltic Rocks by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Chemical Separation: An Evaluation of Two Methods Based on Extraction Chromatography[J]. *Analyst*, 2000, 125:453 – 457.
- [34] Amelin Y, Lee D-C, Halliday A N, et al. Nature of the Earth's Earliest Crust from Hafnium Isotopes in Single Detrital Zircons[J]. *Nature*, 1999, 399:252 – 255.
- [35] Amelin Y, Lee D C, Halliday A N. Early-middle Archean Crustal Evolution Deduced from Lu-Hf and U-Pb Isotopic Studies of Single Zircon Grains[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64:4205 – 4225.
- [36] Michael Bizimis. 2001 Geochemical Processes in The Upper Mantle: Evidence From Peridotites, Kimberlites and Carbonatites[D]. Ph. D Thesis, The Florida State University College of Arts and Sciences.
- [37] Weyer S, Munker C, Rehkamper M, et al. Determination of Ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf Concentrations and the Chondritic Zr/Hf and Nb/Ta Ratios by Isotope Dilution Analyses with Multiple Collector ICP-MS[J]. *Chem Geol*, 2002, 187:295 – 313.
- [38] Lamont. Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University[EB/OL]. Isotope Geochemistry Lab Handbook 2003(August 4). http: // www. ldeo. columbia. edu/isotopelab/.
- [39] Yona Nebel-Jacobsen, Erik E Scherer, Carsten Munker, et al. Separation of U, Pb, Lu, and Hf from Single Zircons for Combined U Pb Dating and Hf Isotope Measurements by TIMS and MC-ICPMS[J]. *Chem Geol*, 2005, 220:105 – 120.
- [40] Le Fèvre B, Pin C. An Extraction Chromatography Method for Hf Separation prior to Isotopic Analysis using Multiple Collection ICP-Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2001, 73, 2453 – 2460.
- [41] Ulfbeck D, Baker J A, Waight T, et al. Rapid Sample Digestion by Fusion and Chemical Separation of Hf for Isotopic Analysis by MC-ICP-MS[J]. *Talanta*, 2003, 59: 365 – 373.
- [42] Le Fèvre B, Pin C. A Straightforward Separation Scheme for Concomitant Lu-Hf and Sm-Nd Isotope Ratio and Isotope Dilution Analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 543:209-221.
- [43] 李献华,祁昌实,刘颖,等. 岩石样品快速 Hf 分离与 MC-ICPMS 同位素分析:一个改进的单柱提取色谱方法[J]. *地球化学*, 2005, 34:109 – 114.
- [44] 李献华,梁细荣,韦刚健,等. 锆石 Hf 同位素组成的 LAM-MC-ICPMS 精确测定[J]. *地球化学*, 2003, 32: 86 – 90.
- [45] Yuan Honglin, Gao Shan, Uwe N, et al. Tracking the Continental Foundering Process: Evidence from Hafnium Isotopic Compositions by Multiple Collector Inductively Coupled Plasmas Mass Spectrometry//全国岩石学与地球动力学研讨会论文集[C], 2004:344.
- [46] 张磊. 锆石 Hf 同位素分离与测试[D]. 北京大学学士学位论文, 2005.