

中国地质科学院

宜昌地质矿产研究所所刊

第 13 号

地质出版社

中 国 地 质 科 学 院

宜昌地质矿产研究所所刊

第 13 号

地 质 出 版 社

中国地质科学院
宜昌地质矿产研究所所刊
第13号

*

责任编辑：孙旭荣 徐 涛

地质出版社出版发行

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

*

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：10.5 铜版页：4 页 字数：246,000

1988年9月北京第一版·1988年9月北京第一次印刷

印数：1—1110册 国内定价：3.50元

ISBN 7-116-00262-6/P·236

目 录

钐-铈法实验条件研究和地质应用	李志昌 万建华 杜国民 (1)
初论地应力在新滩复式滑坡中的作用	唐贵智 陶明 (25)
广西、湖南吉微特期双壳类生活习性及其沉积环境	张仁杰 (41)
鄂西早志留世介形类化石	孙全英 (61)
粤西云浮-罗定推覆构造带的确定及其意义	袁正新 黄富强 朱应华 (73)
南岭中段方解石的变形特征及其意义	杨杰华 李劲松 张萍 (81)
粤西北卫片地质解译及控岩构造体系的初步分析	陶硕仁 吴江 何素梅 (93)
中国蓝石棉的矿床类型及找矿方向	汪仁勇 (107)
南岭地区燕山期两类花岗岩中磷灰石的稀土元素地球化学特征	高艳君 高善继 翟丽娜 应兰 (117)
江西黄沙花岗岩的基本特征及其稀土演化	于国梁 (129)
磷酸法制备碳酸盐氧同位素样品中的分馏效应及其校正计算	韩友科 (143)
碳酸盐岩中微体化石分离的初步研究	封伯英 (149)
·简讯·	
“南岭地区有色、稀有金属矿床的控矿条件、成矿机理、分布规律及成矿预 测”项目简介	陶谋镇 (155)
国际末前寒武系及寒武系地质讨论会在宜昌举行	汪啸风 (161)

钐-钕法实验条件研究和地质应用

李志昌 万建华 杜国民

〔内容提要〕 通过大量的Sm-Nd法实验,确定了本实验室的Sm、Nd化学分离和质谱分析的最佳实验条件。应用这些条件测定Ndβ标准溶液的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 $0.511904 \pm 0.000013 (2\sigma)$, 标准样BCR-1的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 $0.512671 \pm 0.000020 (2\sigma)$ 。实验全流程本底为Nd: 0.16ng, Sm: 0.05ng。

测定河南舞阳地区晚太古代太华群赵寨庄组超镁铁质岩的Sm-Nd等时线年龄为 $2556 \pm 244\text{Ma} (2\sigma)$, $\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{t}}(T) = +3.5$; 江西西华山钨矿中黑钨矿-长石-石英脉中萤石的Sm-Nd等时线年龄为 $158 \pm 10\text{Ma} (2\sigma)$, $\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{t}}(T) = -17.8$; 此外, 还通过测定桂北四堡期本洞和三防两个花岗岩类侵入体的Nd同位素组成, 得出了关于它们成因问题的新认识。

一、引言

在同位素地球化学领域内, Sm-Nd法的建立和发展只是近十几年的事。其实, 这个方法早在1942年W. Wahl^[1]就提出来了。他认为, 利用Sm的 α 衰变可以测定地质年代古老的褐帘石, 磷灰石和榍石等矿物的年龄。但是, 由于这个方法对实验技术要求很高, Sm、Nd的化学分离和高精度的质谱分析等困难一时不能解决, 因此长时间来使它一直处于假设阶段。进入70年代后, 野津宪治^[2]首先用 ^{147}Sm - ^{143}Nd 等时线法对榴辉岩和玄武质无球粒陨石做了探索性测定。随后, G. W. Lugmair^[3]和D. J. Depaolo^[4,5]等对测试技术做了进一步改进, 使Sm-Nd法最后完善地建立了起来, 并且又系统地提出了这个方法地质应用之理论基础。

Sm-Nd法的原理是, Sm的一个同位素 ^{147}Sm 通过一次 α 衰变变成Nd的一个同位素 ^{143}Nd , 我们利用这个衰变规律测定岩石或矿物的年龄和研究它们的成因。由于Sm和Nd都是镧系元素的一员, 其化学和地球化学性质十分相似, 因此造成它们化学分离上的困难, 除此之外, 更重要的是造成自然界中Sm-Nd之间的分馏作用很小, 即无论是在不同的地质体之间还是在不同的岩石或矿物之间, Sm/Nd比值的变化很小。此外, ^{147}Sm 的半衰期很长($T_{1/2} = 1.06 \times 10^{11}\text{a}$), 这又使得虽然是在漫长的地质时间里, 放射成因Nd的增长却不明显。以地球为例, 在它形成的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的初始比值为0.506684, 现在全球的平均值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$, 在4560Ma的时间里 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值仅增加了1.18%。对于 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值的微小变化只有借助于高精度的质谱计才能加以鉴别。这些就是Sm-Nd法的困难所在。但是, 也由于Sm和Nd的地球化学行为相似, 所以Sm-Nd系统的封闭性比Rb-Sr、U-Pb等系统强, 也就是说, 它抗变质, 蚀变作用干扰的能力大。应用Sm-Nd法能得到更接近地质真实的形成年龄, 亦能更好地追踪岩石或矿石来源区特征。Sm-Nd法还适宜测定超镁铁质岩类, 这正好弥补了Rb-Sr或U-Pb法的不足。这些就是Sm-Nd法令人青睐之处。

当前, Sm-Nd法的发展概况是: 在国外, 用等时线法精确测出的最小年龄值是

$21.5 \pm 1.8\text{Ma}$ (2σ) (超镁铁岩^[6]) 和 $167 \pm 12\text{Ma}$ (云英岩型黑钨矿脉^[7]); 在 Nd 同位素地球化学领域, 是通过火成岩、变质岩、沉积岩、海水、风成尘埃、热泉水、古生物化石等的测定, 研究岩石、矿石的成因, 大陆壳形成和演化以及地幔组成等。高水平的实验室集中在美、英、法和澳大利亚等国家的少数几个大学内。我所于 1978 年开始搜集和综合这方面的资料, 1980 年着手实验室建设, 1983 年基本上完成 Sm、Nd 化学分离的条件实验。目前国内, 除我所外, 还有五、六个研究所或院校已先后建起了这个方法的实验室, 发表了相应的研究成果。另外还有一些研究所或院校已经引进了先进的质谱计, 为建立这个方法准备了必要的条件。

二、化学分离程序

分离 Sm 和 Nd 是件相当困难的工作。在 Gd-Sm、Sm-Nd 和 Nd-Ce 等元素对之间不仅化学性质相似而且还存在同质异位素, 因此虽然困难也必须将它们彻底分开。对 Sm-Nd 来说, 现在常用的化学分离方法是液相色谱法中的 α -HIBA 法和 HDEHP 法。我们这次采用了 α -HIBA 法。

1. 样品分解

50—200mg 粉末样品放在密封的聚四氟乙烯坩埚中用 $\text{HF} + \text{HClO}_4$ 混合酸分解 (磷灰石样品用 HCl)。坩埚放在电热板上加热, 板上的表面温度保持在 80°C 左右, 大约 60 个小时后, 样品可完全溶解 (难溶的超镁铁质岩石也不例外)。与铂皿溶矿相比, 此方法减少了 HF 的用量, 比较节省人力。

测定比值和浓度的分样是在一次称样和溶样之后, 将样品溶液大致按 2:1 的比例, 用十万分之一精度的天平进行分样。

全部溶矿过程都在垂直层流净化工作台中进行, 电热板被聚四氟乙烯布严密包裹。整个实验室的空气经过高效过滤器净化。所用试剂绝大部分都是高纯或优级纯, 并且除 HF 外, 又都经过进一步纯化。实验中所用的水是二次蒸馏水又经过两级离子交换, 最后从 Milli-Q 试剂水纯化装置的终端流出的水其电阻率达到 $17-18\text{M}\Omega$ 。所用器皿都是聚四氟乙烯、石英或 F4 器皿 (下同)。

Sm、Nd 的化学分离分两步进行。首先将总稀土与常量元素等分开, 然后再将 Sm 和 Nd 单独分开。

2. 总稀土元素的分离

我们采用 200—400 目 Dowex50 $\times$ 8 的阳离子树脂交换柱 (树脂床高 190mm, 直径 101mm) 分离总稀土元素。通过大量的条件实验, 我们得出的最佳分离条件是: 先用 85ml 2.5mol HCl 淋洗, 洗到 Sr 的尾部。此时, 保留在柱上的 Mg、Fe、Al 等都小于 $0.1\mu\text{g/ml}$, $\text{Ca} < 1\mu\text{g/ml}$ 。然后用 25ml 6.2mol HCl 淋洗, 以进一步洗去 Ca、Fe 等和一部分重稀土元素。最后用 20ml 6.2mol HCl 淋洗, 搜集这部分淋洗液, 小心蒸干, 待进一步分离。用等离子光谱检测的稀土元素的淋洗曲线列于图 1。图中列出了不同岩性和不同 Sm、Nd 浓度的分离情况。从图中可见, 采用上述程序分离总稀土元素是比较理想的, 多次测定的淋洗曲线稳定, Sm、Nd 的回收率达到 90%。但是, 今后如果要在一个流程中同时分离出 Rb

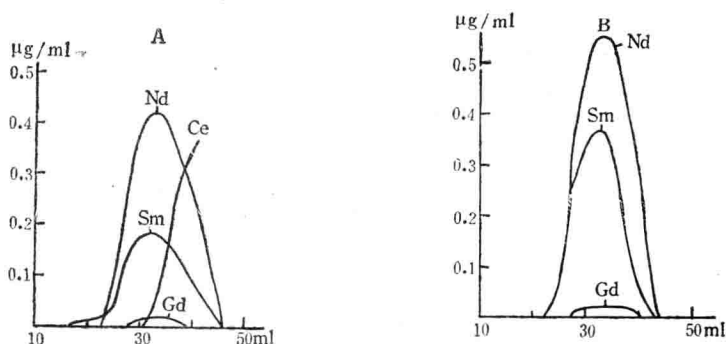


图 1 总稀土元素的淋洗曲线图

A—试样为100mg的角闪橄榄岩加4.86 μg 的 Nd_2O_3 和2.60 μg 的 Sm_2O_3 ; B—试样为100mg的角闪斜长片麻岩加8.84 μg 的 Nd_2O_3 和5.19 μg 的 Sm_2O_3

Fig. 1 The separation curve of REE

A—Experimental sample is 100 mg hornblende + 4.86 μg Nd_2O_3 + 2.6 μg Sm_2O_3 ; B—Experimental sample is 100 mg hornblende plagioclase gneiss + 8.84 μg Nd_2O_3 + 5.19 μg Sm_2O_3

和Sr, 2.5mol HCl的浓度则偏大。这个问题留待以后解决。此外, Ba峰几乎与Sm、Nd峰同时出现, 由于 BaO^+ 或 BaF^+ 的存在, 在某些情况下对Sm、Nd同位素分析有干扰, 亦有待今后改进。

3. Sm、Nd 分离

为了从总稀土元素中单独地分出Sm和Nd, 我们采用了另一种类型的交换柱, 并在树脂的粒度、淋洗液 α -羟基异丁酸(α -HIBA)浓度、酸碱度和淋洗速度等方面完成了一系列条件实验。鉴于条件限制, 在检测分离效果时没有采用同位素示踪法, 而是首先用铈试剂Ⅲ比色法, 随后用等离子光谱检测, 最后在MAT 261质谱计上用倍增器做谱峰的扫描。现将实验结果分述如下。

1) 交换柱结构 通过实验比较, 我们最后采用的是不带套筒的毛细管型交换柱, 柱长380mm, 内径 $2 \pm 0.2\text{mm}$, 上端是12ml的容器, 下端被拉成尖嘴, 400目的氟塑料筛板塞在其中, 取树脂床高度是350mm。交换柱所用树脂是Dowex50 $\times$ 8阳离子树脂。

2) 树脂的预处理 Dowex50 $\times$ 8阳离子树脂的粒度和均匀性对Sm-Nd的分离效果具有明显影响。我们的实验表明, 直接使用国外进口的200—400目Dowex50 $\times$ 8阳离子树脂, 其Sm-Nd分离度仅有1.83, 其效果是不理想的(图2)。这是因为从国外进口的200—400目Dowex50 $\times$ 8阳离子树脂, 实际上还包含有相当数量的100目和600目树脂。相反, 使用均匀的400目树脂, 则分离效果非常好; 而且, 诸如淋洗液浓度、酸碱度等条件均可放宽, 而不影响淋洗曲线的重现性。因此, 树脂预处理的第一步是将国外进口的Dowex50 $\times$ 8的200—400目树脂精选为均匀的400目树脂。然后, 取均匀的400目Dowex50 $\times$ 8树脂, 按6mol的HCl $\rightarrow$ 乙醇 $\rightarrow$ 6mol HCl依次浸泡后, 将它们装入一根专用大型交换柱中($\Phi 35 \times 380\text{mm}$), 用20倍于树脂体积的6mol HCl淋洗, 再用水淋洗至中性(用 AgNO_3 检查, 直至

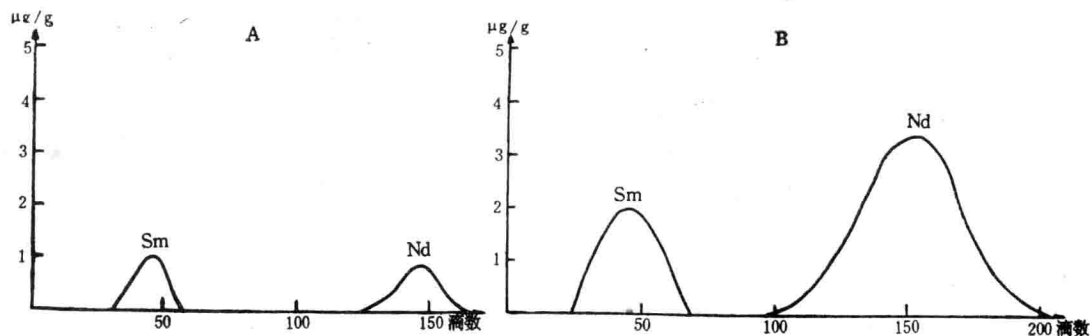


图 2 在 α -HIBA的浓度为0.24mol, pH=4.60, 流速为1滴/55 $\pm$ 1s条件下, 200—400目的Dowex50 $\times$ 8阳离子树脂的Sm-Nd淋洗曲线。分离度(R_s)为1.83

A—试样为1ml Nd加1ml Sm的标准溶液; B—试样为3ml Nd加3ml Sm的标准溶液。标准溶液浓度: Nd₂O₃, 4.42 μ g/ml; Sm₂O₃, 5.19 μ g/ml

Fig. 2 The separation curves of Sm and Nd on the Dewex 50 $\times$ 8 (200—400 mesh) ion exchange column by using 0.24 mol α -HIBA at pH=4.60 and $V=1$ drop/55 $\pm$ 1s. The separability (R_s) is 1.83.

A—Experimental sample; normal solutions of 1 ml Nd and 1 ml Sm; B—Experimental sample; normal solutions of 3 ml Nd and 3 ml Sm

洗出液中无Cl⁻)。最后用预先配制好的20倍于树脂体积的0.40mol, pH=4.60的 α -HIBA溶液淋洗。洗完后用长滴管吸去顶端受杂质污染的部分, 再用水洗去多余的 α -HIBA。将处理好的树脂转入石英三角瓶中备用。

3) α -HIBA的纯化和最佳浓度 由于Sm和Nd的离子交换势差别很小, 因此不可能用无机酸的淋洗将它们分离开, 而必须采用络合淋洗剂, α -HIBA是当前常用的一种。

由于从国内市场买回的 α -HIBA, 仅有化学纯, 因此使用前必须进行纯化。在权衡了各种纯化方法的利弊之后, 我们采用了离子交换法。取一根专用的石英柱($\Phi 10 \times 60$ mm), 内装经过预处理的200—400目Dowex50 $\times$ 8树脂。树脂在被水淋洗成中性不含Cl⁻后, 加入1:1浓度的氨水使其铵化。将溶解好的既定浓度的 α -HIBA溶液过柱。先纯化, 后调它们的pH值。

为了求得最佳的Sm、Nd分离效果, 我们做了0.28、0.26、0.25、0.24和0.23mol等不同浓度的淋洗实验。用于实验的样品除了标准溶液外, 还有辉橄岩、片麻岩等。从实验结果的比较中我们得出, 与淋洗液 α -HIBA的浓度为0.28mol时, Sm-Nd之间的分离度仅有1.33—1.58(图3)。用0.26mol时, Sm-Nd的分离度已增高到3.27—4.00, 但是Gd-Sm之间的分离度仍比较低(图4)。用0.25—0.23mol时, 除Sm-Nd的分离度继续有所提高外(最高达到5.22), Gd-Sm的分离度也有提高(1.71), Nd-Ce之间的分离度则达到6.00以上。Sm-Nd的回收率超过80%, 而且多次实验的重现性好(图5—7)。以上关于最佳浓度的实验都是在树脂粒度、淋洗液的酸碱度等条件大体相同的情况下进行的, 所以我们确定, 对于分离Sm和Nd及Nd和Ce来说, α -HIBA的浓度以0.25—0.23mol为佳。

4) 流速的选择 在实验中我们发现淋洗速度对分离效果有严重影响。图6和图8表

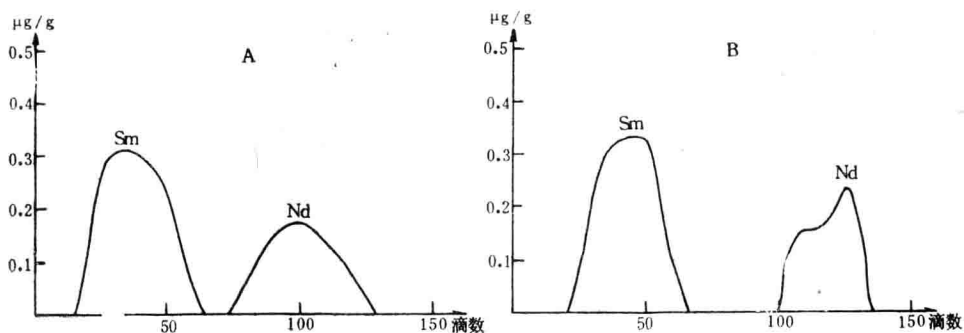


图 3 在400目Dowex50×8阳离子树脂, α -HIBA的浓度为0.28mol, pH = 4.60条件下的 Sm-Nd 淋洗曲线

A—淋洗液流速为 1 滴/10 ± 1 s 时, $R_s = 1.33$; B—淋洗液流速为 1 滴/40 ± 4 s 时, $R_s = 1.58$

Fig. 3 The separation curves of Sm and Nd on the Dowex 50×8 (400 mesh)

ion exchange column by using 0.28 mol α -HIBA at pH = 4.60

A—Flow velocity of the eluant is 1 drop/10 ± 1s, $R_s = 1.33$; B—Flow velocity of the eluant is 1 drop/40 ± 4s, $R_s = 1.58$

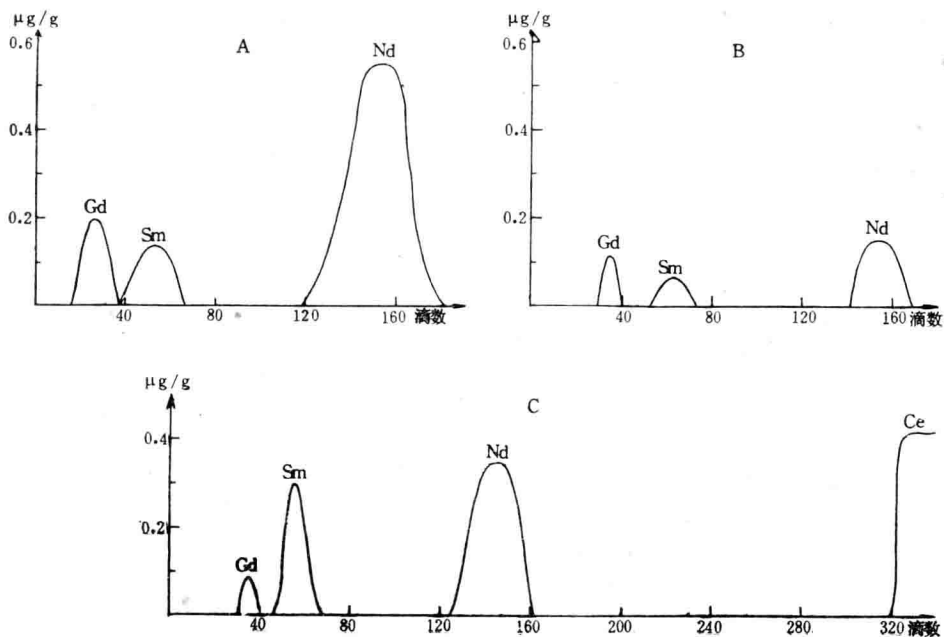


图 4 0.26mol α -HIBA的 Sm、Nd 淋洗曲线。其他实验条件: 400目Dowex 50×8阳离子树脂, pH = 4.80, 淋洗液流速为 1 滴/55 ± 3s

A—试样为斜长角闪片麻岩, R_s : Sm-Nd = 3.64, Gd-Sm = 1.33; B—试样为橄辉岩, R_s : Sm-Nd = 4.00,

Gd-Sm = 2.00; C—试样为标准溶液, R_s : Sm-Nd = 3.27, Gd-Sm = 1.33, Nd-Ce = 6.15

Fig. 4 The separation curves of Sm and Nd by using 0.26 mol α -HIBA at pH = 4.60 and $V = 1$ drop/55 ± 3s

A—Experimental sample, plagioclase hornblende gneiss; B—Experimental sample, olivine pyroxenolite; C—Experimental sample, normal solution

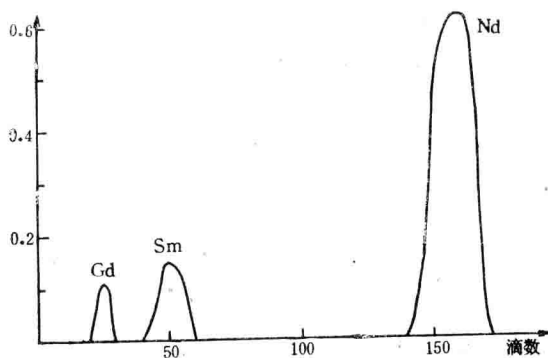


图 5 0.25 mol α -HIBA ($\text{pH} = 4.61$, $V = 1 \text{ drop}/90 \text{ s}$) 的 Sm-Nd 淋洗曲线。Rs: Sm-Nd, 5.22; Gd-Sm, 1.56

Fig. 5 The separation curve of Sm and Nd by using 0.25 mol α -HIBA at $\text{pH} = 4.60$ and $V = 1 \text{ drop}/90 \text{ s}$. Rs: 5.22 for Sm-Nd, 1.56 for Gd-Sm

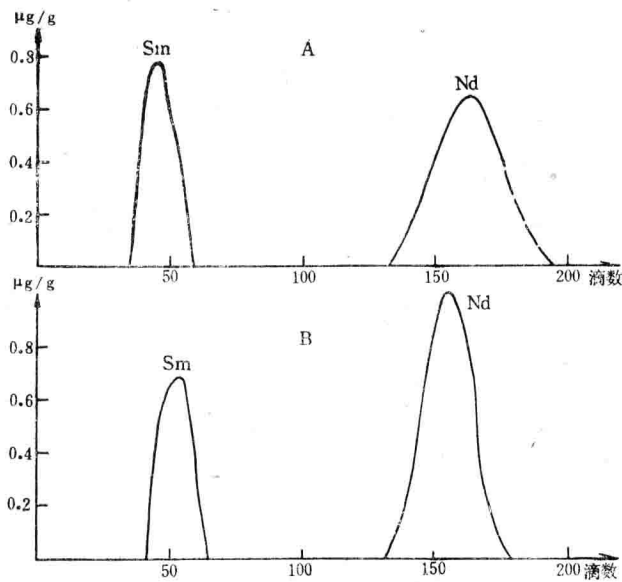


图 6 0.24 mol α -HIBA ($\text{pH} = 4.60$) 的 Sm、Nd 淋洗曲线
A—淋洗液流速为 1 滴/41s, Rs 为 3.43; B—淋洗液流速为 1 滴/55 $\pm$ 5s, Rs 为 4.00

Fig. 6 The separation curves of Sm and Nd by using 0.24 mol α -HIBA at $\text{pH} = 4.60$

A—Flow velocity of the eluant is 1 drop/41s, Rs = 3.43, B—Flow velocity of the eluant is 1 drop/55 $\pm$ 5s, Rs = 4.00

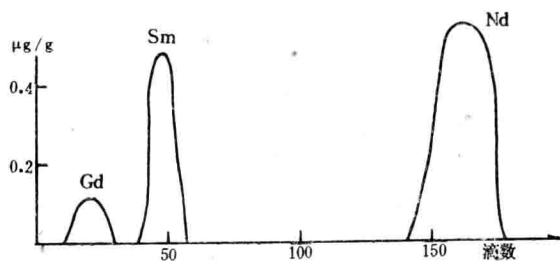


图 7 0.23 mol α -HIBA的Sm-Nd淋洗曲线, 其它实验条件: 400目Dowex 50 $\times$ 8阳离子树脂, pH=4.60, 淋洗液流速为1滴/55 $\pm$ 5s, R_s : Sm-Nd, 5.00; Gd-Sm, 1.71
Fig. 7 The separation curve of Sm and Nd by using 0.23 mol α -HIBA at pH=4.60, $V=1$ drop/55 $\pm$ 5s. R_s : 5.00 for Sm-Nd, 1.71 for Gd-Sm

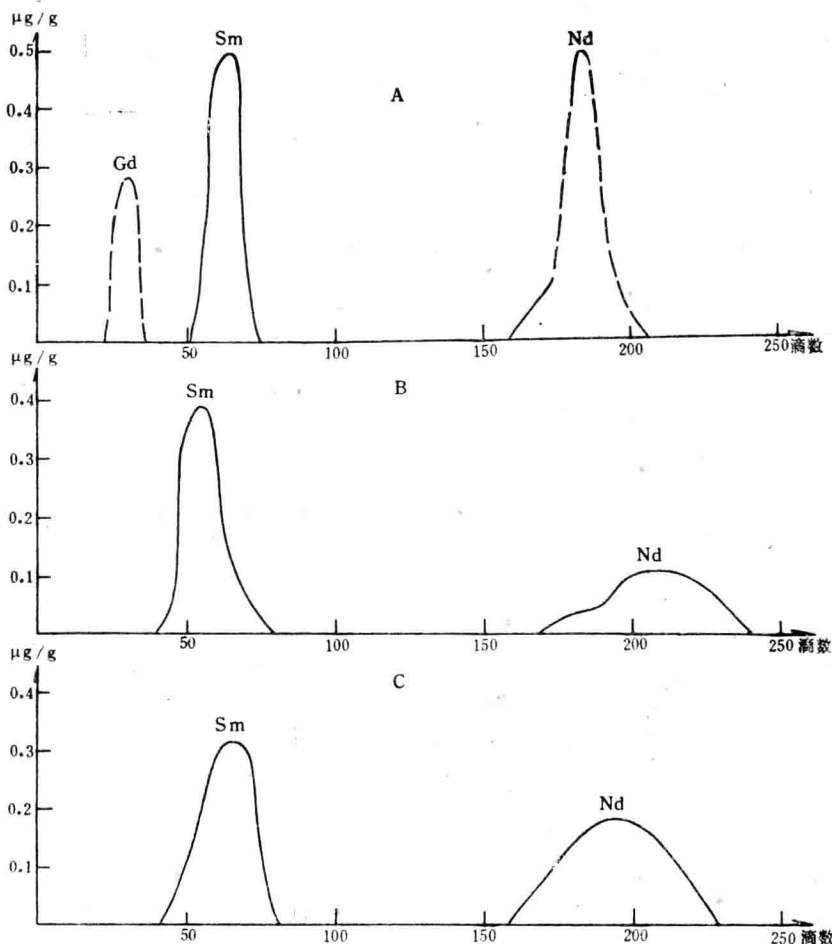


图 8 流速为每32—36秒1滴时的Sm-Nd淋洗曲线。淋洗液为0.24mol的 α -HIBA, pH=4.60
A— $V=1$ 滴/36s, $R_s=4.80$; B— $V=1$ 滴/33s, $R_s=4.00$; C— $V=1$ 滴/32s, $R_s=2.89$

Fig. 8 The separation curves of Sm-Nd by using 0.24 mol α -HIBA at pH=4.60 and $V=1$ drop/32—36s

A—Flow velocity of the eluant is 1 drop/36s, $R_s=4.80$; B—Flow velocity of the eluant is 1 drop/33s, $R_s=4.00$; C—Flow velocity of the eluant is 1 drop/32s, $R_s=2.89$

明,当其它条件相同时,流速为每 32—36s 一滴的 Sm、Nd 的洗出峰比每 55 ± 5 s 一滴者几乎向后推迟了 50 滴。图 6 和图 8 还表明,流速增快虽然对分离度无明显影响,但峰形明显变差,峰底增宽。另外,当流速为 90 秒钟一滴时,分离效果和峰形最好的(图 5),但是工作效率低。为此,我们选择最佳流速是由 55 ± 5 s 一滴。为了达到这个流速我们通过 N_2 加压,并在另一根支管上调节进气的压力。工业 N_2 气在进入交换柱前,先经过一个净化装置。

通过一系列条件实验,我们最后选定的分离条件是:400 目均匀的 Dowex 50 $\times$ 8 阳离子树脂, α -HIBA 溶液的浓度是 0.24mol, $pH=4.60$,流速为每 55 ± 5 s 一滴。

采用这个条件,在第 41—60 滴时收集 Sm,第 146—165 滴时收集 Nd。数字计滴器计数。把这两部分 Sm、Nd 分样放在 MAT261 上使用倍增器扫描,并分别用质量数 146 和 147 做监测。长时期的检查证明,Sm-Nd 的分离效果极好。对绝大部分样品来说(包括后来的地质样品),在测 Nd 时,147 的峰完全不出现,147/144 的比值为负,同样,在测 Sm 时,完全没有 146 峰,146/144 的比值为负。

三、质 谱 分 析

Sm-Nd 法对质谱分析提出了前所未有的高精度要求,限于条件,我们的全部质谱分析工作是分别在单接收的 MAT261、多接收的 MAT261 和 VG354 三种型号的质谱计上完成的。这三种质谱计的操作程序大同小异。

1. 烧带

我们采用双带源、Re 带,带宽 0.8mm,厚 0.035mm。装样前先烧带,电离带和蒸发带的加热电流分别大于 4.5A 和 2.5A,加热时间 20min。我们注意到,烧带后双带是否能保持严格平行,对获得稳定离子流十分重要。

2. 装样

为了解决样品以何种形式上带为好的问题,我们做了三种实验。1) 不破坏 α -HIBA, Sm、Nd 收集液在蒸干后,用 50 μ l 的稀 HCl 溶解后上带;2) 用 $HClO_4$ 完全破坏 α -HIBA,用少许稀 HCl 溶解,以氧化物形式上带;3) 在样品以氯化物形式装上带后,再加 1 μ l 5% 的 H_3PO_4 ,将样品覆盖。通过比较我们认为,在 MAT 261 的具体情况下,样品以氯化物形式上带为好,特别是在覆盖了一层 H_3PO_4 后更能得到稳定的离子流。我们的加样量控制在 Nd 0.3—2 μ g。为了使样品能集中在带上的一个小点上,我们注意带的温度不能过高,升温不宜过快。待样品全部上去缓慢蒸干后,再升高电流至 1.5A 去气。

3. 分析

1) 去气 样品装进离子源后抽真空。在离子源真空度高于 10^{-7} 托后,开始预热去气 1 h。

2) 带温控制 在离子源真空高于 5×10^{-8} 托,分析室真空高于 1×10^{-8} 托时,再依次缓慢升高电离带和蒸发带的电流。我们的样品当蒸发带电流加至 1.6A 后, $^{142}Nd^+$ 离子流强度可达到 1—3V,维持 3—5h。我们力争在这样的条件下取数据。

3) 重叠峰的鉴别 测量前先用倍增器检查有无杂质峰存在,测 Nd 时用 140 和 147 峰做

监测, 测Sm时间146峰和154峰做监测。

4) 数据采集 我们测定的是Nd⁺和Sm⁺离子流。测Nd时以142做引导峰, 与144做比较; 测Sm时则以149做引导峰, 与152或149做比较。在使用多接收器时, 一般记录10个数据块。

四、稀释剂浓度的标定

准确地标定稀释剂溶液的浓度, 是Sm-Nd法实验的又一个关键。这方面的困难在于用什么标准试剂来进行标定。如果用Sm、Nd的氧化物, 即使是超纯级的, 也不可避免地含有难以计量的CO₂和H₂O, 从而给标定结果带来较大的误差。根据G. J. Wasserburg等^[8]的资料, 由于这一原因造成的稀释剂浓度的标定误差可高达11%, 由此而使被测陨石的Sm/Nd比值偏低1.3%, 修正已发表的年龄值达60Ma。为解决这一问题, 最好是使用超纯金属Sm和金属Nd, 但它们又很不容易得到。

我们标定稀释剂用的是美国加州理工学院G. J. Wasserburg教授配制的Smβ/Ndβ混合标准溶液^[8]。Ndβ和Smβ都是超纯金属。由于使用的是混合标准溶液, 因此我们的标定程序与一般的有所不同。首先是将Sm、Nd稀释剂溶液按所需浓度分别配好, 在两者混合之后按最佳稀释度加入混合标准溶液, 然后通过离子交换达到Sm、Nd分离, 最后再上质谱计测同位素组成。测定金属(普通)的Sm、Nd同位素组成, 亦要将标准溶液先经过Sm、Nd分离。由此可见, 如果Sm、Nd的化学分离这一步做不好, 稀释剂浓度的标定工作肯定是做不好的。

1. 稀释剂溶液的配制

我们这次使用的是分别富集¹⁴⁹Sm和¹⁴⁵Nd的Sm、Nd稀释剂。在Sm和Nd的稀释剂中杂质Nd或Sm的含量小于500ppm, 其它阳离子杂质的含量在100—500ppm之间。在综合考虑Sm、Nd在地壳中的平均含量和一般样品的称重等因素之后, 我们首先用重量法配制出Sm₂O₃浓度为4.967ppm, Nd₂O₃浓度为4.462ppm的混合稀释剂溶液。

2. Smβ/Ndβ混合标准溶液的浓度

由于我们所有的Wasserburg的Smβ/Ndβ混合标准溶液数量很少, 也因为原始浓度较大, 所以在使用前我们先把它做了稀释。原始溶液的浓度是Sm: 141.140 ppm; Nd: 434.070ppm。取原始溶液1.48883g, 用2.5mol HCl稀释至22.58647g。最后的工作浓度是Sm: 9.30351 ppm; Nd: 28.61255ppm; ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁵Nd=0.5219(原子比)。溶液称重用的是联邦德国产Sartorius天平, 精度是±0.01mg, 使用前用标准砝码做了检验。

3. Ndβ、Smβ和稀释剂的同位素组成

标准溶液中Ndβ、Smβ和Sm、Nd稀释剂的同位素组成测定是由天津地质矿产研究所黄承义同志在VCT354质谱计上帮助完成。测定结果列于表1—4。Ndβ共测了九次, 其中七个样品(ST1—5)是从混合标准溶液中分出, 另两个是单质Ndβ标准溶液(Ndβ3.5)。所有比值都采用¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219和准线性定律做分馏效应校正。从表1可见, 质谱分析的精度是很高的, 其中特别是¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd和¹⁴⁵Nd/¹⁴⁴Nd这两组比值。每一次测定的相对偏差绝大部分是在4×10⁻⁶—1×10⁻⁵之间, 而九次平行测定的相对偏差也仅有2.5×10⁻⁵

表 1 Sm β /Nd β 混合标准溶液中Nd β 的同位素组成测定值Table 1 The isotopic composition measured on Nd β in mixed Sm β /Nd β normal solution

样 号	$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
ST1-3	1.141898 $\pm$ 5	0.511921 $\pm$ 2	0.348439 $\pm$ 1	$\equiv$ 0.7219	0.242425 $\pm$ 12	0.237623 $\pm$ 17
ST2-4	1.142246 $\pm$ 11	0.511917 $\pm$ 5	0.348431 $\pm$ 3		0.242412 $\pm$ 50	0.237760 $\pm$ 57
ST3-3	1.142068 $\pm$ 34	0.511900 $\pm$ 15	0.348445 $\pm$ 7		0.241539 $\pm$ 10	0.236409 $\pm$ 9
ST3-4	1.142071 $\pm$ 23	0.511886 $\pm$ 5	0.348452 $\pm$ 7		0.242571 $\pm$ 7	0.237860 $\pm$ 7
ST4-3	1.141777 $\pm$ 6	0.511905 $\pm$ 2	0.348434 $\pm$ 2		0.242769 $\pm$ 10	0.238141 $\pm$ 10
ST5-3	1.141815 $\pm$ 3	0.511902 $\pm$ 2	0.348440 $\pm$ 1		0.241205 $\pm$ 12	0.236049 $\pm$ 21
ST5-4	1.142631 $\pm$ 80	0.511893 $\pm$ 10	0.348440 $\pm$ 7		0.242401 $\pm$ 15	0.237617 $\pm$ 14
Nd β -3	1.142115 $\pm$ 11	0.511890 $\pm$ 5	0.348431 $\pm$ 3		0.242455 $\pm$ 10	0.237760 $\pm$ 10
Nd β -5	1.142388 $\pm$ 11	0.511922 $\pm$ 5	0.348449 $\pm$ 3		0.241552 $\pm$ 5	0.236541 $\pm$ 19
平 均 值	1.142112 $\pm$ 277	0.511904 $\pm$ 13	0.348440 $\pm$ 7		0.242148 $\pm$ 557	0.237307 $\pm$ 757

同位素丰度

^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
27.168491	12.177141	23.787939	8.288669	17.172513	5.760202	5.645044

Nd 原子量: 144.241455 (同位素的质量根据[10])

工作浓度: Nd = 198.365622 nmol/g; ^{145}Nd = 16.441870 nmol/g表 2 Sm β /Nd β 混合标准溶液中Sm β 的同位素组成测定值Table 2 The isotopic composition measured on Sm β in mixed Sm β /Nd β normal solution

样 号	$^{144}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$	$^{147}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$	$^{148}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$	$^{149}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$	$^{150}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$	$^{152}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$
ST1-2	0.13621 $\pm$ 4	0.65856 $\pm$ 10	$\equiv$ 0.49419	0.60741 $\pm$ 5	0.32449 $\pm$ 3	1.17466 $\pm$ 4
ST2-1	0.13510 $\pm$ 3	0.65893 $\pm$ 16		0.60747 $\pm$ 1	0.32447 $\pm$ 0	1.17447 $\pm$ 1
ST2-2	0.13533 $\pm$ 6	0.65911 $\pm$ 28		0.61367 $\pm$ 2	0.32428 $\pm$ 1	1.17453 $\pm$ 1
ST3-2	0.13523 $\pm$ 1	0.65903 $\pm$ 4		0.60746 $\pm$ 1	0.32447 $\pm$ 0	1.17471 $\pm$ 1
ST4-1	0.13526 $\pm$ 1	0.65915 $\pm$ 5		0.60709 $\pm$ 1	0.32424 $\pm$ 1	1.17407 $\pm$ 1
ST5-2	0.13525 $\pm$ 2	0.65903 $\pm$ 7		0.60742 $\pm$ 1	0.32443 $\pm$ 0	1.17474 $\pm$ 1
平 均 值	0.13524 $\pm$ 9	0.65908 $\pm$ 9		0.60744 $\pm$ 3	0.32447 $\pm$ 3	1.17453

同位素丰度:

^{144}Sm	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
3.0771	14.9964	11.2242	13.8214	7.3827	26.7246	22.7534

Sm 原子量: 150.3653 (同位素的质量根据[10])

工作浓度: Sm = 61.872736 nmol/g; ^{149}Sm = 8.551659 nmol/g

表 3 Nd稀释剂同位素组成测定值

Table 3 The isotopic composition measured on Nd tracer

样 号	$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
N-1	0.351102 ± 56	0.207022 ± 25	24.652596 ± 740	1.183514 ± 59	0.068486 ± 8	0.034971 ± 5
N-2	0.352249 ± 42	0.206493 ± 62	24.699095 ± 2964	1.188115 ± 131	0.069563 ± 26	0.035923 ± 14
N-3	0.350138 ± 77	0.206675 ± 29	24.657916 ± 740	1.184610 ± 60	0.069584 ± 23	0.035853 ± 22
N-4	0.353080 ± 60	0.207282 ± 29	24.654246 ± 740	1.187045 ± 47		
N-5	0.349991 ± 66	0.206714 ± 54	24.656195 ± 1726	1.182443 ± 95	0.069257 ± 9	0.035621 ± 7
N-6	0.347491 ± 31	0.206979 ± 10	24.652503 ± 493	1.183822 ± 24	0.069158 ± 37	0.035407 ± 38
N-7	0.351261 ± 130	0.206878 ± 19	24.655316 ± 493	1.182928 ± 35	0.068945 ± 10	0.035640 ± 10
N-8	0.346966 ± 10	0.206979 ± 14	24.655625 ± 493	1.183944 ± 24	0.069715 ± 49	0.035863 ± 40
N-9	0.369106 ± 428	0.206847 ± 50	24.666885 ± 1973	1.183973 ± 130	0.069938 ± 55	0.035954 ± 54
N-10	0.350717 ± 256	0.206867 ± 29	24.657362 ± 740	1.184769 ± 59	0.069906 ± 95	0.036049 ± 149
平均值	0.350333 ± 2012	0.206868 ± 217	24.656516 ± 4318	1.184516 ± 1775	0.069508 ± 358	0.035789 ± 213

同位素丰度

^{142}Nd ^{143}Nd ^{144}Nd ^{145}Nd ^{146}Nd ^{148}Nd ^{150}Nd
 1.273775 0.752151 3.635897 89.648551 4.306778 0.252724 0.130125

Nd 稀释剂中 Nd 原子量: 144.879995 (同位素质量根据[10])

表 4 Sm稀释剂同位素组成测定值

Table 4 The isotopic composition measured on Sm tracer

样 号	$^{144}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}$	$^{147}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}$	$^{149}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}$	$^{150}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}$	$^{152}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}$	$^{154}\text{Sm}/^{148}\text{Sm}$
S-1	0.033723 ± 113	0.47430 ± 24	126.64206 ± 633	0.72737 ± 6	0.50537 ± 3	0.22404 ± 7
S-2	0.037289 ± 59	0.47581 ± 11	126.67520 ± 760	0.72798 ± 8	0.50540 ± 6	0.22553 ± 10
S-3	0.036940 ± 120	0.47583 ± 16	126.69875 ± 760	0.72432 ± 11	0.50436 ± 5	0.22165 ± 9
S-4			126.58805 ± 633	0.72716 ± 12	0.50370 ± 7	0.22246 ± 12
S-5	0.038599 ± 85	0.47630 ± 17	126.67530 ± 507	0.72726 ± 9	0.50551 ± 4	0.22362 ± 13
平均值	0.03664 ± 207	0.47556 ± 87	126.65587 ± 4295	0.72682 ± 143	0.50487 ± 80	0.22346 ± 149

同位素丰度:

^{144}Sm ^{147}Sm ^{148}Sm ^{149}Sm ^{150}Sm ^{152}Sm ^{154}Sm
 0.02827 0.36688 0.77147 97.71080 0.56072 0.38949 0.17239

原子量: 148.92663 (同位素质量根据[10])

左右。Sm β 共测定了六次(ST1—5), 样品都是从混合标准溶液中分出, 采用 $^{148}\text{Sm}/^{154}\text{Sm} = 0.49419$ 做分馏效应校正。它们的测定精度也相当高。对于Nd β , 我们在自己的单接收MAT261上的测定结果是: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511884 \pm 6$ 。送南京大学和中国科学院贵阳地球化学研究所外检, 测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的比值分别是 0.511904 ± 5 和 0.511886 ± 3 。四家的测定结果十分一致。如果我们把这几家的测定值都改用 $^{146}\text{Nd}/^{142}\text{Nd} = 0.636151$ 做分馏效应校正, 则计算出 $\epsilon(143) = -14.3$, 此值与Wasserburg^[10]发表的Nd $\beta\epsilon(143) = -13.79 \pm 1.27$ —

13.97±0.35, 在误差范围内一致。表5是Wasserburg^[10]对Ndβ和Smβ的同位素组成的实际测定值。从对比中可见, 我们之间的测定值是基本吻合的。但是, 需要指出的是, 我们测定Ndβ的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd值与表5值不一致。这是因为表5中所列¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd之值, 不是Ndβ的实测值, 而是球粒陨石的平均值。另外, 在我们的测定值中, 一般有四组比值的精度较好, 另两组稍差。这是因为我们在分析过程中未采用峰跳程序所致。在以后进行浓度计算时我们考虑到了这个问题, 选择精度高的比值参加运算。

表6是¹⁴⁵Nd和¹⁴⁹Sm稀释剂同位素组成的证书值, 我们的实际测定值也与它们十分吻合。

表 5 标准Nd的同位素组成⁽⁸⁾

Table 5 The isotopic composition of normal Nd

¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd*	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁸ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁵⁰ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
1.141827	(0.512638)*	0.348417	≡0.7219	0.241578	0.236418
¹⁴⁴ Sm/ ¹⁵⁴ Sm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁵⁴ Sm	¹⁴⁸ Sm/ ¹⁵⁴ Sm	¹⁴⁹ Sm/ ¹⁵⁴ Sm	¹⁵⁰ Sm/ ¹⁵⁴ Sm	¹⁵² Sm/ ¹⁵⁴ Sm
0.13516	0.65918	≡0.49419	0.60750	0.32440	1.17537

* 测定对象是NdO⁺的离子流

** 此值不是Ndβ或Ndα的实测值, 而是球粒陨石的平均值。

表 6 Nd、Sm 稀释剂同位素组成的证书值

Table 6 The certificated value of the isotopic composition Nd and Sm tracers

¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁸ Nd	¹⁵⁰ Nd
1.25±0.02	0.78±0.01	3.62±0.03	89.67±0.05	4.31±0.03	0.26±0.01	0.12±0.01
¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Sm	¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Sm	¹⁵² Sm	¹⁵⁴ Sm
0.03±0.01	0.37±0.03	0.77±0.05	97.72±0.10	0.55±0.05	0.38±0.03	0.17±0.03

关于分馏效应校正, 标准化值是采用¹⁴⁶Nd/¹⁴²Nd=0.636151, 还是采用¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219合适, 国际上目前有争论。根据我们的实践, 认为用¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219较好。我们的实验结果还说明, 在我们的实验条件下, 分馏系数都小于0.001。因此, 用准线性定律还是用幂定律校正效果都一样。表7列出的结果表明, 同一种比值用两种定律校正结果在误差范围内一致。

4. 最佳稀释度

为了提高稀释剂浓度的标定精度, 我们严格地根据最佳稀释公式来混合稀释剂与标准溶液, 并且重复了10次, 其中5次取稀释剂溶液重1g左右, 另5次重2g左右。然而, Sm、Nd都有七个同位素, 这就给选择最佳稀释比带来了困难。例如, 对Nd来说, 根据计算采用不同的比值(如¹⁴²Nd/¹⁴⁵Nd、¹⁴³Nd/¹⁴⁵Nd、¹⁴⁴Nd/¹⁴⁵Nd……)进行浓度计算, 最佳稀释

表 7 准线性定律和幂定律分馏效应校正结果的对比^①

Table 7 comparison of corrected results for mass fractionation by using linear law and power law

样 号	ST2-2	ST2-1	ST1-2	ST3-2	ST4-1	ST5-2
$^{144}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$ 测定值	0.137053	0.135913	0.138176	0.137096	0.136517	0.137080
准线性定律校正值	0.135334	0.135099	0.136210	0.135233	0.135261	0.135254
幂定律校正值	0.135338	0.135100	0.136215	0.135238	0.135263	0.135259

① 采用的标准化值： $^{148}\text{Sm}/^{154}\text{Sm} = 0.49419$

比 (t/N) 变化在 0.6—2.1 之间。为了兼顾六个比值, 我们取 $t/N = 1.41$ 作为我们加入标准溶液量的根据。同样, 对于 Sm 我们取的最佳稀释比是 3.15。还需要指出: 用混合标准溶液标定混合的 Sm-Nd 稀释剂, 在它们各自的 Sm/Nd 比都已固定下来的情况下, 很难使加入的标准溶液量既符合 Nd 的最佳稀释比又符合 Sm 的最佳稀释比。这在测地质样品时更为突出。考虑到我们今后要在一次测量中测定 Nd 的浓度和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值, 稀释剂溶液中 Nd 的浓度一定要标定准确, 为此, 我们首先保证 Nd 达到最佳稀释度。

5. 混合比的分馏效应校正

在标准溶液中, Sm、Nd 的同位素组成是正常的, 对于测量中所产生的分馏效应可以用标准化值 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$, $^{148}\text{Sm}/^{154}\text{Sm} = 0.49419$ 进行校正。但是, 在它们与稀释剂混合之后, 形成的各组混合比值, 就不是个正常值。在测定这些混合物的比值时, 其分馏效应不能用上述的标准值校正。至于每个混合样品中标准值是什么? 这是不能直接得到的。如果像当前 U-Pb 法和 Rb-Sr 法所做的一样, 对混合比的分馏效应不做校正, 那么标定精度则会受到明显影响。表 8 和表 9 是 Nd、Sm 的各组混合比的实测值, 它们分别是 9 次和 8 次平行测定。我们首先不对它们进行分馏效应的校正, 用实测值直接按①、②

$$C_t^{145\text{Nd}} = C_N^{145\text{Nd}} \cdot \frac{W_N}{W_t} \left[\left(\frac{i}{^{145}\text{Nd}} \right)_m - \left(\frac{i}{^{145}\text{Nd}} \right)_N / \left(\left(\frac{i}{^{145}\text{Nd}} \right)_t - \left(\frac{i}{^{145}\text{Nd}} \right)_m \right) \right] \quad ①$$

$$C_t^{149\text{Sm}} = C_N^{149\text{Sm}} \cdot \frac{W_N}{W_t} \left[\left(\frac{i}{^{149}\text{Sm}} \right)_m - \left(\frac{i}{^{149}\text{Sm}} \right)_N / \left(\left(\frac{i}{^{149}\text{Sm}} \right)_t - \left(\frac{i}{^{149}\text{Sm}} \right)_m \right) \right] \quad ②$$

公式计算。式中 $C_t^{145\text{Nd}}$ 与 $C_t^{149\text{Sm}}$ 为混合稀释剂溶液中 ^{145}Nd 和 ^{149}Sm 的浓度, 单位为 nmol/g, $C_N^{145\text{Nd}}$ 、 $C_N^{149\text{Sm}}$ 为混合标准溶液中 ^{145}Nd 和 ^{149}Sm 的浓度, 单位同上; W_N 和 W_t 为混合物中标准溶液与稀释剂溶液的重量, 单位 g; m、N、t 分别代表混合物、标准溶液和稀释剂, i 代表除 ^{145}Nd 、 ^{149}Sm 外的其它 Nd、Sm 的同位素。因为 Nd 和 Sm 都有七个同位素, 因此理论上可用六个比值代入这个公式进行计算。但是考虑到在实际测定中各组比值的精度不同, 在计算 Nd 稀释剂浓度时, 我们采用了 $^{143}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ 、 $^{144}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ 和 $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ 三组。最后计算出稀释剂溶液中 ^{145}Nd 的浓度分别是 20.6890 ± 0.0885 、 20.6742 ± 0.0406 和 20.7100 ± 0.0500 nmol/g, 相对偏差分别是 0.43%、0.20% 和 0.25%。同理, 在计算 ^{149}Sm 浓度时, 我们用了 $^{148}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ 、 $^{152}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ 和 $^{154}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$, 计算出的结果分别是