

激光原位 LA-MC-ICP-MS 测定地质样品 Sm-Nd 同位素方法新进展

杨岳衡, 杨进辉, 吴福元, 谢烈文, 黄超

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

摘要:本文综述了近 10 年来激光原位 LA-MC-ICP-MS 测定地质样品 Sm-Nd 同位素测试技术的最新进展,着重介绍了同质异位素干扰校正的关键技术难点及校正方案。LA-MC-ICP-MS 技术对轻稀土富集矿物可以获得可靠的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,是当前进行地质样品激光原位 Sm-Nd 同位素测定的主要技术,配合矿物微区 U-Th-Pb 年龄测定和微量元素分析,可以对矿物的成因演化提供重要的制约参数。多元同位素体系(Sr-Nd-Hf 同位素、U-Th-Pb 年龄和微量元素)的原位微区联合测定,低含量地质样品(小于 500 $\mu\text{g/g}$)和高 Sm/Nd 值矿物(如磷钇矿 Sm/Nd 远远大于 1,有时甚至达到 10)的 Sm-Nd 同位素组成的准确测定是未来 LA-MC-ICP-MS 激光原位 Sm-Nd 同位素测定的主要发展方向之一,具有广阔的应用前景。

关键词:激光原位;Sm-Nd 同位素;地质样品;综述

中图分类号:P597 文章编号:1007-2802(2016)03-0422-10 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2016.03.003

New Progresses in Analytical Methods of *in situ* Sm-Nd Isotope Measurement of Natural Geological Samples by Laser Ablation Multi-Collector ICP Mass Spectrometry

YANG Yue-heng, YANG Jin-hui, WU Fu-yuan, XIE Lie-wen, HUANG Chao

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

Abstract: The new progresses in analytical methods of *in situ* Sm-Nd isotope measurement of natural geological samples by using laser ablation multi-collector ICP mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) since 2006 have been reviewed in this paper. The review is focused on description of analytical protocol for isobaric interference correction of *in situ* Sm-Nd isotopic measurement by using LA-MC-ICP-MS. As it suggested, the reliable $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ data of light REE enriched accessory minerals can be obtained by using LA-MC-ICP-MS. This is a primary technique for the *in situ* Sm-Nd isotopic measurement of geological samples at present. Combining with U-Th-Pb dating and trace element analysis of accessory minerals, some important geochemical constraint parameters on the genetic evolution of those accessory minerals could be obtained. It is prospective that the combined *in situ* measurement technique for analyzing multiple isotopic systems (such as Sr-Nd-Hf isotopes), dating U-Th-Pb ages, analyzing trace elements of low contents geological samples (<500 ppm), and measuring precisely the Sm-Nd isotopic compositions of minerals with high Sm/Nd ratios (such as the Sm/Nd ratio of xenotime is much higher than 1, even up to 10) will be one of the major development directions for the *in situ* Sm-Nd isotopic measurement by using LA-MC-ICP-MS in the near future.

Key words: laser probe; Sm-Nd isotope; natural geological samples; review

自 20 世纪 70 年代以来,Sm-Nd 同位素体系在同位素地球化学和同位素地质年代学中有广泛的运用,经典的热电离质谱(TIMS)一直是 Sm-Nd 同

位素质谱测定的基准技术。随着质谱技术的快速发展,特别是 20 世纪 90 年代中期多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的问世,显著提高了

收稿日期:2016-02-04 收到,2016-04-06 改回

基金项目:国家自然科学基金项目(41525012,41273021)

第一作者简介:杨岳衡(1970-),男,正高级工程师,研究方向:MC-ICP-MS 实验方法研究. E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn.

Sm-Nd 同位素的分析效率,使得 MC-ICP-MS 成为经典的 TIMS 技术的重要补充。一方面是溶液方式,样品溶解后通过传统的化学分离方法,纯净的 Sm 和 Nd 组分可以快速进行质谱测定,相对传统的 TIMS 技术,效率大大提高(Walder and Freedman, 1992; Walder *et al.*, 1993; Luais *et al.*, 1997; 梁细荣等, 2003; 杨岳衡等, 2007; Yang *et al.*, 2010a, 2010b, 2011)。另一方面,激光取样(LA)与 MC-ICP-MS 联机技术测定轻稀土富集地质样品(如磷灰石、独居石、褐帘石等)中的 Sm-Nd 同位素,由于该方法具有较高的空间分辨率(约 10 ~ 100 μm),可以原位(*in situ*)获取矿物内部 Sm-Nd 同位素组成的空间变化信息,而且对样品的制备要求大大降低,测试速度大大加快,特别是配合微区矿物的 U-Th-Pb 年龄测定和微量元素分析,可以对矿物的成因演化提供重要的制约参数(Foster and Vance, 2006; Foster *et al.*, 2007; Foster and Carter, 2007; McFarlane and McCulloch, 2007, 2008; Yang *et al.*, 2008, 2009a; Gregory *et al.*, 2009; Henderson *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2010a, 2010b, 2010c, 2011, 2013a, 2013b; Fisher *et al.*, 2011; Iizuka *et al.*, 2011a, 2011b; Mitchell *et al.*, 2011; Donnelly *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2012; 侯可军等, 2013; Kimura *et al.*, 2013; Goudie *et al.*, 2014; Hammerli *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2015), LA-MC-ICP-MS 已经成为开展原位微区 Sm-Nd 同位素研究的重要研究手段,这恰恰是经典的 TIMS 技术所不能或者难以实现的。

自第 1 篇(Foster and Vance, 2006) LA-MC-ICP-MS 测定磷灰石、榍石 Sm-Nd 同位素的文章发表以来,过去 10 年,先后有英国、澳大利亚、中国、加拿大、日本等研究小组开展了相关的实验方法研究,并取得了一系列应用研究成果,这些研究成果发表在 *Geology*, *JP*, *EPSL*, *CG*, *Lithos*, *JAAS*, *CSB* 等权威刊物上,充分显示了 LA-MC-ICP-MS 测定 Sm-Nd 同位素技术对相关学科的巨大推动作用。本文主要针对近 10 年来国内外 LA-MC-ICP-MS 激光原位地质样品 Sm-Nd 同位素测定方法进行综合评述。

1 基本测定方法介绍

激光原位 Sm-Nd 同位素测定时,样品的制备加工过程与锆石激光原位 U-Pb 定年相似,将挑选出的具有代表性的矿物晶体用环氧树脂固定,经过抛光、光学和背散射或阴极发光照相后,放入激光剥蚀系统的样品剥蚀池中,根据样品选择合适的激光

能量和束斑大小,对样品进行微区原位剥蚀。也可以把标准薄片直接放入剥蚀池进行分析测定。

LA-MC-ICP-MS 技术的基本原理是聚焦的激光作用于平整的样品表面,由于激光与样品相互作用,被激光剥蚀出来的样品气溶胶颗粒被载气带到离子源 ICP,样品离子化后,进入 MC-ICP-MS 质谱进行同位素比值测定。载气早期是使用氦气,后来发现氦气具有灵敏度高、样品气溶胶沉积少等优点而被更加广泛采用,最近研究表明,气溶胶在进入 ICP 之前,混合少量氮气能够提高灵敏度 2~3 倍(Xu *et al.*, 2015),充分显示了该技术在低含量样品和高空间分辨率方面的潜在优势和应用前景。随着科学技术的快速发展,激光本身已经从 20 世纪 90 年代初的长波长的红外激光(1064 nm)逐步发展到现在广泛使用的短波长的紫外激光(213 nm, 193 nm),其显著的优点是激光剥蚀的样品气溶胶颗粒更加细小、均匀,热效应小,元素之间分馏小(如 U/Pb)。目前,广泛使用的激光主要是 213 nm 和 193 nm 2 种类型,尤其是 193 nm 的使用更加广泛和普及,而最新发展的飞秒激光则具有更加广阔的应用前景,有关激光的详细介绍参见文献(Wu *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2012; Kimura *et al.*, 2013)。

至于激光原位测定 Sm-Nd 同位素的质谱仪器主要是 Thermo Fisher Scientific 的 Neptune 和 Neptune Plus MC-ICP-MS,少有采用 Nu MC-ICP-MS 仪器(表 1 只见 1 篇文献)。因此,在后面的介绍中将重点以 Thermo Fisher Scientific Neptune MC-ICP-MS 为例。Neptune MC-ICP-MS 由 TRITON(TIMS)和 ELEMENT2(ICP-MS) 2 部分组成,在离子光学通路上采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计,并采用动态变焦(zoom)将质量色散扩大至 17%。Neptune MC-ICP-MS 上配有 9 个法拉第杯接收器和一个离子计数器。除了中心杯和离子计数器外,其余 8 个法拉第杯配置在中心杯的两侧,并以马达驱动进行精确的位置调节。另外,Neptune MC-ICP-MS 采用虚拟放大器专利技术,在每个探测器同时采集完一个 Block 后,运用软件自动轮流更换其后的放大器电路,在采集九个 Block 后,各放大器电路与原探测器恢复一致。该技术可有效地消除因各法拉第杯接收器后的放大器的增益不同所造成的同位素比值的误差,从而提高测定的精度。

而激光原位 Sm-Nd 同位素测定的主要对象是轻稀土元素富集的矿物,例如磷灰石、独居石、褐帘石、榍石、钛锆钽矿、钙钛矿、异性石、氟碳铈矿、铁

表 1 过去十年激光原位测定地质样品 Sm-Nd 同位素的测定对象和主要文献

Table 1 Accessory minerals and reference materials used for *in situ* Sm-Nd isotopic measurement by using LA-MC-ICP-MS in last decade

激光器类型 (生产厂商)	能量密度 [载气]	激光束斑 工作频率	地质样品	质谱仪器	采取数据参数	分析时间	研究单位
ArF Excimer 193 nm (New Wave)	6~8 J/cm ² [He+N ₂]	90~180 μm 4 and 20 Hz	磷灰石, 榍石, 铁锰结核, 钙钛矿	Neptune MC-ICP-MS	50 ratios 2 s 50 ratios 4 s	2.5~5 min	英国布里斯托大学
ArF excimer 193 nm (Lambda Physik COMPex)	~10 J/cm ² [He+N ₂]	16~50 μm 3~6 Hz	独居石, 褐帘石, 榍石, 合成独居石	Neptune MC-ICP-MS	50 cycles 2 s	100 s	澳大利亚国立大学
ArF Excimer 193 nm (Lambda Physik COMPex)	~15 J/cm ² [He]	10~100 μm 3~10 Hz	磷灰石, 榍石, 独居石, 钙钛矿族, 异性石, 烧绿石, 钙钛钍矿, 氟碳铈矿	Neptune MC-ICP-MS	200 cycles 0.131 s	30 s	中国科学院地质与地球物理所
ArF Excimer 193 nm (Lambda Physik COMPex)	~6(J/cm ²) He	20~150 μm 4~6 Hz	磷灰石, 榍石, 褐帘石, 独居石, 合成玻璃	Neptune MC-ICP-MS	65 cycles 2 s	130 s	加拿大纽芬兰纪念大学
213 nm (New Wave)	~2.5(J/cm ²) He	40~55 μm 5 Hz	钙钛矿, 磷灰石	Nu MC-ICP-MS		140 s	澳大利亚 GEMOC
ArF Excimer 193 nm (Lambda Physik COMPex)	~5~20 J/cm ² [He+N ₂]	30~200 μm 4~6 Hz	磷灰石, 榍石, 独居石, 基质	Neptune MC-ICP-MS	25 cycles 8 s	200 s	日本海洋地球科学和技术研究所
OK FS-2000 femotosecond (OK Laboratory, in house)	~6 J/cm ² [He+N ₂]	20 μm 10 Hz					
213 nm (New Wave)	15 J/cm ² [He]	65 μm, 80 μm 20 Hz	磷灰石	Neptune MC-ICP-MS	200 cycles 0.131 s	30 s	中国地科院矿产资源研究所
ArF Excimer 193 nm (Lambda Physik COMPex)	5 J/cm ² [He+N ₂]	30~120 μm 3 or 8 Hz	磷灰石, 榍石, 独居石, 合成玻璃	Neptune Plus MC-ICP-MS	80 cycles 1 s	80 s	中国地质大学(武汉)
ArF Excimer 193 nm (Lambda Physik COMPex)	5~6 J/cm ² [He+N ₂]	16~90 μm 4 Hz	磷灰石, 独居石	Neptune MC-ICP-MS	60 cycles 1 s	60 s	澳大利亚詹姆斯库克大学

锰结核、烧绿石等 (Foster and Vance, 2006; Foster *et al.*, 2007; McFarlane and McCulloch, 2007, 2008; Yang *et al.*, 2008, 2009a; Gregory *et al.*, 2009; 段瑞春等, 2009; Wu *et al.*, 2010a, 2010b, 2010c, 2011, 2013a, 2013b; Fisher *et al.*, 2011; Iizuka *et al.*, 2011a, 2011b; Mitchell *et al.*, 2011; Donnelly *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2012; 侯可军等, 2013; Kimura *et al.*, 2013; Goudie *et al.*, 2014; Hammerli *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2015)。

2 关键技术问题

如前所述, 上个世纪 90 年代中期, 商业化的 MC-ICP-MS 出现使其成为经典 TIMS 测定 Sm-Nd 同位素技术的重要补充, 但是, 运用 Sm-Nd 同位素质谱测定的绝大多数 MC-ICP-MS 只是采用溶液进样方式, 并没有充分发挥 MC-ICP-MS 与 LA 联机在微区原位同位素测定方面的优势和长处。与原位微区 Sm-Nd 同位素不同, 1995 年商业化 MC-ICP-MS 刚出现, 原位微区 Sr 同位素 (斜长石) 和 Hf 同位素 (锆石) 的研究成果就发表在 *EPSL* 和 *Chemical Geology*, 充分显示了 LA-MC-ICP-MS 微区原位同位素测定的应用前景和优势 (Christensen *et al.*, 1995;

Thirlwall and Walder, 1995)。但原位微区 Sm-Nd 同位素测定技术的突破比微区 Sr 同位素和 Hf 同位素晚了整整 10 年, 直到 2006 年才有第一篇 LA-MC-ICP-MS 测定磷灰石、榍石 Nd 同位素的文章发表, 这其中的关键技术难点在于同质异位素干扰的校正。

在 Sm-Nd 同位素地球化学和同位素地质年代学中, 通常需要同时准确测定 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 和 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 值, 然后根据公式 (1) 计算得到初始的 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 值:

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right) = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_i + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right) \times (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

LA-MC-ICP-MS 在 Sm-Nd 同位素测定时, 由于没有 Sm-Nd 的分离与纯化, 质谱测试过程中 ¹⁴⁴Sm 干扰 ¹⁴⁴Nd, ¹⁴⁸Sm 干扰 ¹⁴⁸Nd, ¹⁵⁰Sm 干扰 ¹⁵⁰Nd (表 2), 而其他复合离子 (Ba 氧化物和氮化物) 也可能有干扰, 但已有工作证明其影响有限 (Foster and Vance, 2006; McFarlane and McCulloch, 2007, 2008; Yang *et al.*, 2008; 侯可军等, 2013; Xu *et al.*, 2015), 通常可以改变 MC-ICP-MS 的仪器条件参数来降低或消除影响; 本文重点讨论激光原位 Sm-Nd 同位素测定的关键技术难点: 同质异位素的干扰校正 (Foster

表 2 激光原位 Sm-Nd 同位素测定的干扰和法拉第杯结构参数 (Neptune MC-ICP-MS)

Table 2 Parameters of isobaric interferences and Faraday cup configuration for in situ Sm-Nd isotopic measurement by using LA-MC-ICP-MS

Faraday cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Mass	142	143	144	145	146	147	148	149	150
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Sm	Nd	Sm	Nd
Ce	Ce								
Sm			Sm			Sm	Sm	Sm	Sm
BaO					¹³⁰ Ba ¹⁶ O		¹³² Ba ¹⁶ O		¹³⁴ Ba ¹⁶ O
BaN			¹³⁰ Ba ¹⁴ N		¹³² Ba ¹⁴ N		¹³⁴ Ba ¹⁴ N		¹³⁶ Ba ¹⁴ N

and Vance, 2006; McFarlane and McCulloch, 2007, 2008; Yang *et al.*, 2008; 侯可军等, 2013; Xu *et al.*, 2015)。

自 2006 年以来,目前有 9 家实验室先后开展了激光原位 Sm-Nd 同位素测定工作,基本上都是采用下面的思路和数据处理步骤来进行在线或者离线数据处理(公式 2~8)。首先计算 Sm 同位素分馏系数(β_{Sm})(无质谱干扰的 ¹⁴⁷Sm 和 ¹⁴⁹Sm,其比值不同实验室稍微有差别,后面会详细讨论),根据同位素丰度(经验值或文献推荐值)依次计算出 ¹⁴⁴Sm 测定值,计算出 ¹⁴⁴Nd 测定值。然后计算 Nd 同位素分馏系数(β_{Nd})(¹⁴⁶Nd 和 ¹⁴⁴Nd),最后计算 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 和 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 值。这里需要特别说明的是,激光原位 Sm-Nd 同位素与 Sr 同位素和 Hf 同位素不同,激光原位测定的 Sr 同位素和 Hf 同位素测定值基本代表其初始的 Sr 同位素(Rb/Sr 值低,如斜长石和磷灰石等)和 Hf 同位素(Lu/Hf 值低,如锆石和斜锆石等)(Wu *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2009a)。从公式 1 不难看出,需要准确获得其 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 值,才能得到初始的 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 值。同时,为了检验干扰校正的有效性,激光原位 Nd 同位素测定时,通常会列出相应的稳定同位素 ¹⁴⁵Nd/¹⁴⁴Nd 值(推荐值为 0.348 415, Wasserburg *et al.*, 1981)。计算公式如下:

$$\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{\text{ref.}} = \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{\text{mea.}} * \left(\frac{^{147}\text{M}_{\text{Sm}}}{^{149}\text{M}_{\text{Sm}}}\right)^{\beta_{\text{Sm}}} \Leftrightarrow \beta_{\text{Sm}} = \frac{\text{LN} \left[\frac{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{\text{ref.}}}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{\text{mea.}}} \right]}{\text{LN} \left(\frac{^{147}\text{M}_{\text{Sm}}}{^{149}\text{M}_{\text{Sm}}} \right)} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}}\right)_{\text{ref.}} &= \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}}\right)_{\text{mea.}} * \left(\frac{^{147}\text{M}_{\text{Sm}}}{^{144}\text{M}_{\text{Sm}}}\right)^{\beta_{\text{Sm}}} \Leftrightarrow ^{144}\text{Sm}_{\text{mea.}} \\ &= \frac{^{147}\text{Sm}_{\text{mea.}}}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}}\right)_{\text{ref.}}} * \left(\frac{^{147}\text{M}_{\text{Sm}}}{^{144}\text{M}_{\text{Sm}}}\right)^{\beta_{\text{Sm}}} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} ^{144}\text{Nd}_{\text{mea.}} &= ^{144}(\text{Nd}+\text{Sm})_{\text{mea.}} - ^{144}\text{Sm}_{\text{mea.}} \\ &= ^{144}(\text{Nd}+\text{Sm})_{\text{mea.}} - \frac{^{147}\text{Sm}_{\text{mea.}}}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Sm}}\right)_{\text{ref.}}} * \left(\frac{^{147}\text{M}_{\text{Sm}}}{^{144}\text{M}_{\text{Sm}}}\right)^{\beta_{\text{Sm}}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\left(\frac{^{146}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{ref.}} = \left(\frac{^{146}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{mea.}} * \left(\frac{^{146}\text{M}_{\text{Nd}}}{^{144}\text{M}_{\text{Nd}}}\right)^{\beta_{\text{Nd}}} \Leftrightarrow \beta_{\text{Nd}} = \frac{\text{LN} \left[\frac{\left(\frac{^{146}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{ref.}}}{\left(\frac{^{146}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{mea.}}} \right]}{\text{LN} \left(\frac{^{146}\text{M}_{\text{Nd}}}{^{144}\text{M}_{\text{Nd}}} \right)} \quad (5)$$

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{ref.}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{mea.}} * \left(\frac{^{143}\text{M}_{\text{Nd}}}{^{144}\text{M}_{\text{Nd}}}\right)^{\beta_{\text{Nd}}} \quad (6)$$

$$\left(\frac{^{145}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{ref.}} = \left(\frac{^{145}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{mea.}} * \left(\frac{^{145}\text{M}_{\text{Nd}}}{^{144}\text{M}_{\text{Nd}}}\right)^{\beta_{\text{Nd}}} \quad (7)$$

$$\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{ref.}} = \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{mea.}} * \left(\frac{^{147}\text{M}_{\text{Sm}}}{^{144}\text{M}_{\text{Nd}}}\right)^{\beta_{\text{Sm}}} \quad (8)$$

3 方法进展

如前所述,尽管第 1 篇激光原位 Sm-Nd 同位素测定文章的发表比 MC-ICP-MS 的诞生晚了整整 10 年,也比第 1 篇激光原位 Sr 同位素和 Hf 同位素文章发表晚了 10 年,但自 MC-ICP-MS 诞生之初,1992 年发表的第 1 篇 MC-ICP-MS 文章就已经尝试使用标准 Sm-Nd 混合溶液来检验其同质异位素干扰扣除能力其实验结果显示了 MC-ICP-MS 新技术的潜在优势和应用前景。1997 年,Luais 等(1997)尝试了用第一代 MC-ICP-MS P54 对没有 Sm-Nd 分离的稀土样品溶液直接进行高精度的 Nd 同位素测量,作者通过测定 ¹⁴⁷Sm 的强度和自然界中 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Sm 值,扣除 ¹⁴⁴Sm 对 ¹⁴⁴Nd 的干扰。在质量分馏校正中,为避免因 ¹⁴⁴Sm 对 ¹⁴⁴Nd 的干扰而影响同位素的精度,Luais 等(1997)采用了 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁵Nd=2.071943,而不是通常采用的 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219 对样品的 Nd 同位素测量值进行分馏校正,尽管两组比值都是引

自 Wasserburg 等 (1981) 发表的 Nd 稳定同位素组成。Luais 等 (1997) 研究的初衷是简化 Nd 同位素分析过程中的样品化学分离制备流程, 即溶解后的样品溶液只需要过一次标准阳离子交换树脂后得到的稀土混合样品溶液后, 直接进行 Nd 同位素质谱测试, 提高 Nd 同位素分析效率, 但他采用的分馏校正稳定同位素比值不为大家所常用, 这无疑大大限制了该方法的应用和进一步推广。尽管如此, 这一研究思路无疑为后来开展激光原位 Sm-Nd 同位素测定提供很好的启示和借鉴意义。

2006 年, 英国 Bristol 大学研究小组 Foster 和 Vance 报道了磷灰石、榍石和铁锰结核的激光原位测定 Sm-Nd 同位素数据结果, 首次证明了 LA-MC-ICP-MS 测定 Nd 同位素的可行性和可靠性, 他们采用迭代的算法来对 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 反复迭代, 直到 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 收敛, 作者指出 Sm/Nd 值不同的对象, 需要迭代的次数不同, 少则 2~3 次, 多则 10 次。随后, 作者对采自喜马拉雅造山带和全新世河砂样品中的碎屑磷灰石进行了裂变径迹定年和微区原位 Sm-Nd 同位素分析, 以确定河床沉积物的各主要源区及其剥蚀量, 显示了该技术在定量确定各构造单元隆升速率在造山带演化历史的研究中的重要意义, 同时他们也通过铁锰结核的 Nd 同位素研究来研究北冰洋中深海 Nd 同位素的变化, 充分显示了该方法的巨大应用前景 (Foster and Vance, 2006; Foster *et al.*, 2007; Henderson *et al.*, 2010)。

2007 年, 澳大利亚国立大学的研究小组首次对独居石、磷灰石和褐帘石开展了激光原位 Sm-Nd 同位素的工作, 为校正 ^{147}Sm 对 ^{144}Nd 的干扰, McFarlane 等首次采用没有干扰的 $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ 值来获得 Sm 的分馏因子, 但是, 他们采用的 Sm 同位素是他们实验室的经验值, 即通过对实验室的 Sm 标准溶液的测量, McFarlane 等 (2008) 采用 $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 1.06119$, $^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 0.2103$, 再用经过干扰校正的 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 进行 Nd 同位素分馏校正, 最终获得 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 其测试精度小于 20×10^{-6} 。通过向 JNdi-1 Nd 标准溶液中加入不同比例的 Sm 溶液的方法对上述干扰和质量校正过程进行验证, 表明 Sm/Nd 值小于 0.3 的混合溶液, 获得 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值与 Nd 标准溶液的推荐值在仪器分析误差范围内一致。通过对比 $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ 值和 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值的相关性, McFarlane 等观察到 Sm 和 Nd 的分馏行为的差异性。而且发现获得 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值, 总是比 TIMS 的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 推荐值低了 $(70 \sim 80) \times 10^{-6}$, 作者把这个差异归咎于 MC-ICP-MS 的分馏行为比 TIMS 大了一

个数量级。随后, 他们运用建立的方法对澳大利亚南部 Challenger 金矿寄主围岩 2 件样品 (W1 和 MT-1) 中的独居石进行微区原位 Sm-Nd 同位素分析, W1 样品的 27 次 Sm-Nd 原位分析, 获得了的结果与前人应用全岩 Sm-Nd 同位素研究获得的结果相符, 且获得的所有测量点的 Sm-Nd 同位素组成均沿着 2450 Ma (Shrimp 年龄) 参考等时线分布, 说明样品自形成以来其 Sm-Nd 同位素体系保持封闭, 说明独居石晶体的重熔和再结晶作用并未导致其 Sm-Nd 同位素体系的开放 (McFarlane and McCulloch, 2007, 2008; Gregory *et al.*, 2009; Iizuka *et al.*, 2011a, 2011b)。

2008 年, 杨岳衡等 (2009) 开展了钙钛矿、独居石、榍石和磷灰石等激光原位 Nd 同位素测定, 所采用的是没有干扰的 $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ 值来获得 Sm 的分馏因子, 与澳大利亚国立大学同行不同的是, 他们提出了标准化的参考值 ($^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 1.08680$, $^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 0.22332$, Dubois *et al.*, 1992; Isnard *et al.*, 2005) 来校正 Sm 同位素分馏, 而不是实验室的经验值, 同时作者激光原位 Sm-Nd 同位素的磷灰石、钙钛矿测定结果也得到了检验, 证明了该技术的可行性和可靠性。如图 1 所示, 他们对标准玻璃 NIST610 ($\text{Sm}/\text{Nd} = 1$, Sm, Nd = 500 $\mu\text{g}/\text{g}$), 采用作者提出的校正参数, 获得 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值与 TIMS 的测定值在误差范围完全一致, 说明对轻稀土富集的地质样品, 激光原位技术可以获得可信的 Sm-Nd 同位素结果。随后, 他们对山东蒙阴地区金伯利岩中的钙钛矿开展了激光原位 Sr-Nd 同位素工作, 对金伯利岩的初始岩浆源区的同位素进行了很好的制约, 为国际同行开展金伯利岩研究提供了重要的研究手段。随后该研究小组在激光原位 Sr-Nd-Hf 同位素的副矿物 (磷灰石、榍石、独居石、钙钛矿、异性石、烧绿石、钙钛钍矿和氟碳铈矿等) 标样研发和应用方面开展了一系列的工作, 大大拓宽了激光原位 Sr-Nd-Hf 同位素的研究对象和应用范围。Wu 等 (2010) 首次开展了异性石和钙钛钍矿的激光原位 Nd 同位素的研究, 为含有该类矿物的同位素地球化学研究开辟了新领域。Yang 等 (2014) 首次系统对目前常用的磷灰石年代学标样开展 Sr-Nd 同位素的准确定值, 探讨了不同矿物基体之间对激光原位 Nd 同位素测定的影响, 为国内外同行开展磷灰石激光原位 Sr-Nd 同位素的工作奠定了基础。相关工作详见参考文献 (Yang *et al.*, 2008, 2009a; Wu *et al.*, 2010a, 2010b, 2010c, 2011, 2013a, 2013b; Mitchell *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012; Huang *et al.*,

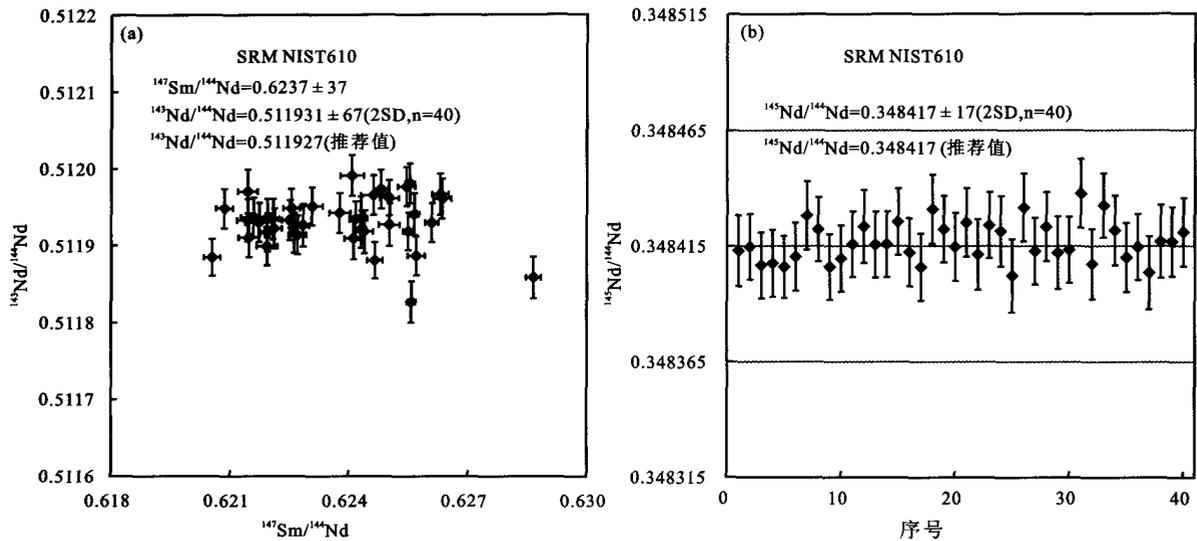


图1 激光原位测定 SRM NIST610 玻璃的 Nd 同位素结果(a)与 TIMS 结果(b) (据 Yang *et al.*, 2014)

Fig.1 The Nd isotopic compositions of the reference SRM NIST 610 by using LA-MC-ICP-MS (a) are consistent with those obtained by using TIMS(b) (after Yang *et al.*, 2014)

2015)。

自此以后,可以说激光原位 Nd 同位素测定已经基本成熟。澳大利亚 GEMOC 研究小组采用 213 nm 激光和 Nu MC-ICP-MS 联机对印度地区的金伯利岩中的钙钛矿开展了激光原位 Sr-Nd 同位素测定,来研究研究金伯利岩的初始岩浆同位素组成,为了避免 ^{144}Sm 对 ^{144}Nd 的干扰,作者采用了与 Luais 相同的校正方法,即用 $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ 来进行 Nd 同位素分馏校正 (Donnelly *et al.*, 2012)。加拿大纽芬兰纪念大学的研究小组合成了掺杂 Sm 的 JNd-1 的玻璃用于 LA-MC-ICP-MS 的方法研究,并且采用 NIST610 玻璃作外部校正获得 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值,他们也采用了杨岳衡等(2009)提出的校正方法。中国地质科学院矿产资源研究所 MC-ICP-MS 实验室采用相同的方法研发了磷灰石(PE)的 Sr-Nd 同位素实验室内部标准(侯可军等, 2013)。日本地球演化研究所的研究小组尝试用高阻放大器来测定低含量的 Nd 同位素组成的工作,充分地显示了该技术在低含量 Sm-Nd 同位素测定的有益尝试(Kimura *et al.*, 2013)。澳大利亚 James Cook 大学的研究小组对独居石、磷灰石的 Nd 同位素来研究地壳的演化(Hammerli *et al.*, 2014)。中国地质大学(武汉)矿产资源与地质过程国家重点实验室研究小组采用氮气增敏技术对测定磷灰石、独居石等 Nd 同位素,并以此探讨激光原位 Nd 同位素测定过程中的非质量分馏行为(Xu *et al.*, 2015)。

如前所述,激光原位 Nd 同位素测定的核心技术问题就是同质异位素干扰校正。从目前已有文

献来看,除了英国 Bristol 大学研究小组早期采用迭代算法外,其他实验室都是采用无干扰的 ^{147}Sm 和 ^{149}Sm 来获取 Sm 分馏因子,然后计算 ^{144}Sm 在 ^{144}M 的贡献。不同的是,不同实验室采用了不同 Sm 同位素值。最近 Fisher 等系统研究了不同 Sm 同位素组成对 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值测定的影响(图 2a)。相对其他校正参数相比,采用标准化的参数($^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 1.08680$, $^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm} = 0.22332$, Isnard *et al.*, 2005), 对不同 Sm/Nd 值,能够获得准确的 Nd 同位素结果,充分说明了该方法的有效性。这也是标准化 Sm 值能够被更多的国内外同类实验室使用的重要原因(Fisher *et al.*, 2011; 侯可军等, 2013; Hammerli *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2015)。最新的研究表明,英国 Bristol 大学实验室也开始采用标准化 Sm 的校正参数来研究金伯利中钙钛矿的 Nd 同位素,从而来探讨金伯利岩的初始岩浆同位素组成(Sarkar *et al.*, 2014)。激光原位 Nd 同位素测定的另外一个重要参数是 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值,如图 2b 所示,以 AP2 磷灰石为标准,磷灰石 MAD 能够获得准确的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, 但是,其他矿物材料的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值,明显偏离了其推荐值,而且 2 个独居石标准(Nama. 和 Mana.) 的偏差基本也是一致的,这都充分证明了激光原位 Nd 同位素测定时,需要用同种矿物材料作为标准,来有效地消除不同矿物之间的基体效应的影响(Yang *et al.*, 2014)。另外,笔者从 Sarkar 等(2014)文章也能看到激光原位与溶液方法获得的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值存在明显的系统偏差,揭示这种基体效应的存在。

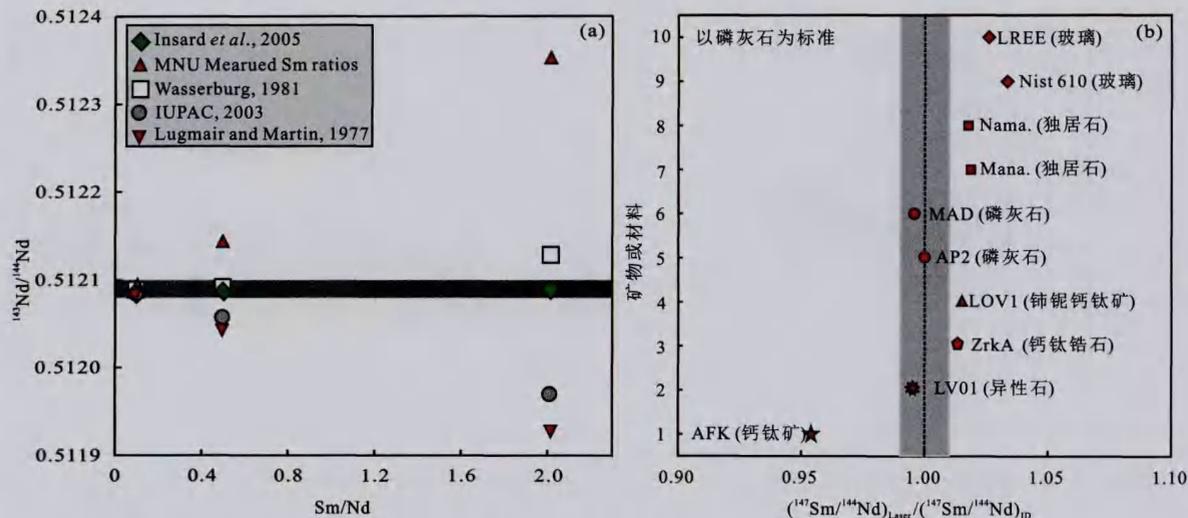


图2 不同 Sm 同位素组成对 Sm/Nd 值不同的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 结果比较 (a) (据 Fisher *et al.*, 2011) 和激光原位 Nd 同位素测定时,不同矿物材料对 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值影响 (b) (据 Yang *et al.*, 2014)

Fig.2 The comparison among $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of accessory minerals with various Sm/Nd ratios and different Sm isotopic compositions (after Fisher *et al.*, 2011) and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of different minerals obtained by using in situ LA-MC-ICP-MS through external calibration (after Yang *et al.*, 2014).

4 方法展望

近 10 年来,激光原位测定地质样品 Sm-Nd 同位素方法快速发展,同时也带动和促进了 Sm-Nd 同位素质谱测试的发展。首先改变了传统的 Sm-Nd 同位素质谱测定方式。MC-ICP-MS 可以直接测定只经过标准阳离子交换树脂的稀土混合溶液,采用激光原位 Nd 同位素相同的数据处理方式,同样可以获得高精度的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,减少了化学分离流程,提高了质谱测试效率 (Yang *et al.*, 2010a)。在此基础上,有人把样品溶液经过一次化学分离来保证稀土元素 100% 回收,直接进行质谱测定,通过一次 MC-ICP-MS 质谱测定来同时获得 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,实现了无需稀释剂加入,一次质谱测定来快速获得 Sm-Nd 同位素数据的报道 (Yang *et al.*, 2013; Sánchez-Lorda *et al.*, 2013)。其次,改变了经典的 TIMS 的 Sm-Nd 同位素质谱测试方式。最近的研究表明,运用相似的处理方式,进行同质异位素扣除,经典的 TIMS 技术同样可以直接测定经过标准阳离子交换树脂的稀土混合溶液,这在以前是不可能的,也是难以想象的 (Li *et al.*, 2011b)。在此基础上, Li 等 (Li *et al.*, 2011a, 2011b, 2012a, 2012b, 2014) 通过优化稀释剂组合,采用 ^{148}Nd - ^{152}Sm 混合稀释剂替代传统的 ^{150}Nd - ^{149}Sm 混合稀释剂,成功尝试将纯化后的 Sm 和 Nd 组分加载到同一灯丝上,通过一次 TIMS 质谱测定,同时获得系列岩石标样的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值结果,证明了此方

法的可行性和可靠性,其分析效率较 TIMS 提高了 1 倍。

目前报道的激光原位 Nd 同位素的研究都是轻稀土富集样品,也就是 Sm/Nd 值远小于 1,如图 3a 所示, ^{144}Sm 的干扰只占 $^{144}(\text{Sm}+\text{Nd})$ 的 1%~6% (对应 Sm/Nd 比为 0.1~0.5),即使 Sm/Nd=1 的 NIST 610 玻璃, ^{144}Sm 的干扰只占 $^{144}(\text{Sm}+\text{Nd})$ 的 10%,已有的工作已经很好地证明了目前采用的标准化 Sm 参数,可以有效扣除同质异位素干扰,从而获得可靠的 Nd 同位素数据 (图 4b)。但是,自然界中也有 Sm/Nd 大于 1 的矿物,如图 3b 所示,磷钇矿是重稀土富集的矿物,同时也是具有低 Pb 特征的 U-Pb 定年对象,其 Sm/Nd>1,其变化范围也大,介于 3~9 之间,如何进行干扰校正是目前还没有攻克的技术难关 (图 4b)。如果能够实现磷钇矿的原位 Nd 同位素测定,无论对磷钇矿的同位素地球化学研究,还是激光原位 Nd 同位素测定技术本身都具有非常重要的研究意义。

目前,激光原位 Nd 同位素测定对象绝大多数都是 Nd 含量比较高的地质样品。已有文献研究表明,当 Nd 含量大于 500 $\mu\text{g}/\text{g}$,激光原位技术可以获得可信的 Nd 同位素数据,这无疑大大限制了激光原位 Nd 同位素技术的应用范围,因为自然界大多数地质样品 Nd 含量小于 500 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。最新研究表明,日本地球演化研究所的研究小组采用飞秒激光和高阻放大器,尝试对 23 $\mu\text{g}/\text{g}$ 玄武岩基质进行 Nd 同位素测定研究 (Kimura *et al.*, 2013)。可以预见,随着技术的快发

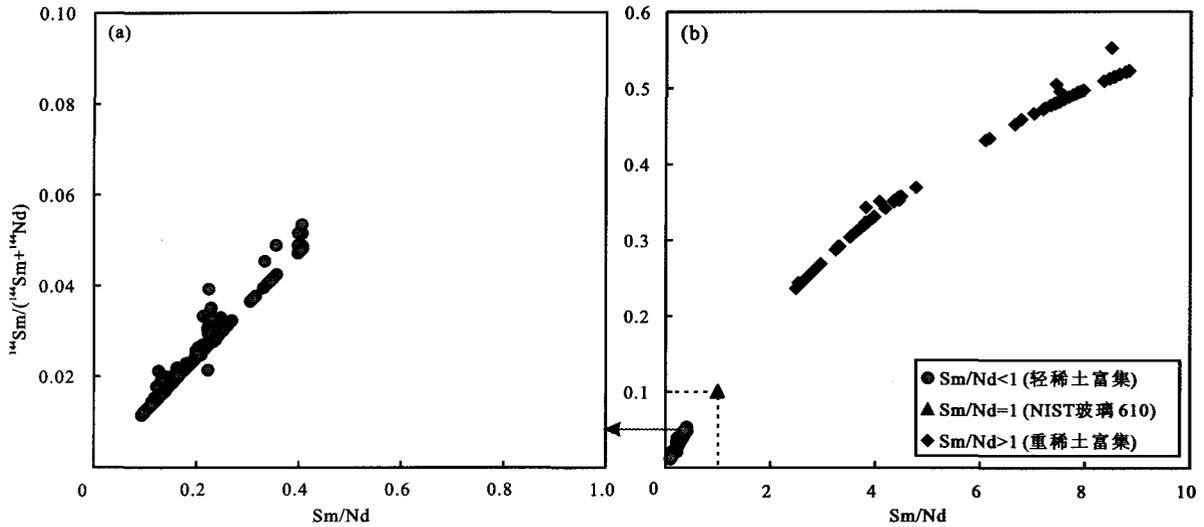


图 3 激光原位测定地质样品 Nd 同位素时 Sm/Nd 与 $^{144}\text{Sm}/(^{144}\text{Sm} + ^{144}\text{Nd})$ 关系图

Fig.3 The relationship between Sm/Nd and $^{144}\text{Sm}/(^{144}\text{Sm} + ^{144}\text{Nd})$ ratios of geological samples obtained by using in situ Sm-Nd using LA-MC-ICP-MS

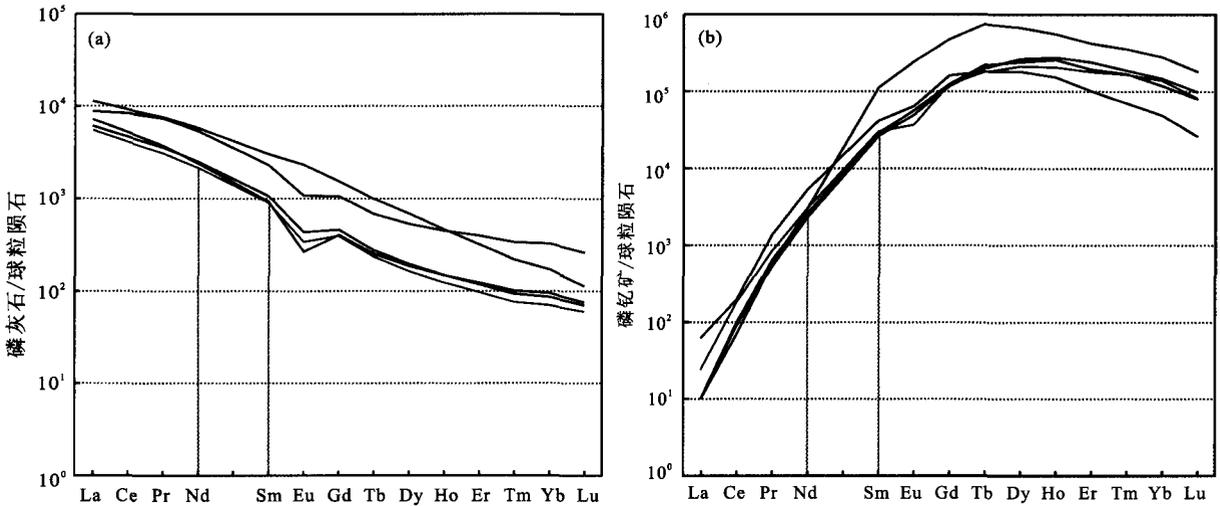


图 4 轻稀土富集(a)和重稀土富集(b)的地质样品稀土配分模式图

Fig.4 REE distribution patterns for geological samples with enriched light rare earth elements (a) and heavy rare earth elements (b)

展,采用高阻技术、Jet Cone 和 X cone 技术,还有氮气增敏技术手段,不久的将来,激光原位 Nd 同位素的测定对象和应用范围必将大大拓宽。

5 结论

近 10 年来,激光原位测定地质样品 Sm-Nd 同位素技术获得了快速的发展。LA-MC-ICP-MS 技术对轻稀土富集矿物可以获得可靠的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值,是当前进行激光原位 Sm-Nd 同位素测定的主要技术,配合矿物微区 U-Th-Pb 年龄测定和微量元素分析,可以对矿物的成因演化提供重要的制约参数。多元同位素体系(Sr-Nd-Hf 同位素、

U-Th-Pb 定年和微量元素)的联合测定,Nd 含量低地质样品(小于 $500 \mu\text{g/g}$)和高 Sm/Nd 值矿物(如磷灰矿 Sm/Nd 远远大于 1,有时甚至达到 10)的 Sm-Nd 同位素组成的准确测定是未来激光原位 Sm-Nd 同位素测定需要进一步拓宽的应用领域,具有很大的发展空间和广阔的应用前景。

致谢:刘勇胜教授积极组稿分析地球化学新进展专栏,为此付出了辛勤的劳动,审稿人对论文初稿提出了很多很好的意见和建议,进一步完善和提高了论文质量,在此一并致以诚挚的谢意。

参考文献 (References):

- Christensen J N, Halliday A N, Lee D C, Hall C M. 1995. In situ Sr isotopic analysis by laser ablation. *Earth and Planetary Science Letters*, 136(1-2): 79-85
- Donnelly C L, Griffin W L, Yang J H, O'Reilly S Y, Li Q L, Pearson N J, Li X H. 2012. *In situ* U-Pb dating and Sr-Nd isotopic analysis of perovskite: Constraints on the age and Petrogenesis of the Kuruman kimberlite province, Kaapvaal craton, south Africa. *Journal of Petrology*, 53(12): 2497-2522
- Dubois J C, Retali G, Cesario J. 1992. Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 120(3): 163-177
- Fisher C M, McFarlane C R M, Hanchar J M, Schmitz M D, Sylvester P J, Lam R, Longerich H P. 2011. Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: Methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chemical Geology*, 284(1-2): 1-20
- Foster G L, Vance D. 2006. *In situ* Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(3): 288-296
- Foster G L, Carter A. 2007. Insights into the patterns and locations of erosion in the Himalaya—a combined fission-track and *in situ* Sm-Nd isotopic study of detrital apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(3-4): 407-418
- Foster G L, Vance D, Prytulak J. 2007. No change in the neodymium isotope composition of deep water exported from the North Atlantic on glacial-interglacial time scales. *Geology*, 35(1): 37-40
- Goudie D J, Fisher C M, Hanchar J M, Crowley J L, Ayers J C. 2014. Simultaneous *in situ* determination of U-Pb and Sm-Nd isotopes in monazite by laser ablation ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 15(6): 2575-2600, doi: 10.1002/2014GC005431
- Gregory C J, McFarlane C R M, Hermann J, Rubatto D. 2009. Tracing the evolution of calc-alkaline magmas: In-situ Sm-Nd isotope studies of accessory minerals in the Bergell igneous complex, Italy. *Chemical Geology*, 260(1-2): 73-86
- Hammerli J, Kemp A I S, Spandler C. 2014. Neodymium isotope equilibration during crustal metamorphism revealed by *in situ* microanalysis of REE-rich accessory minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 133-142
- Henderson A L, Foster G L, Najaman Y. 2010. Testing the application of *in situ* Sm-Nd isotopic analysis on detrital apatites: A provenance tool for constraining the timing of India-Eurasia collision. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1-2): 42-49
- Hu Z C, Liu Y S, Gao S, Liu W G, Zhang W, Tong X R, Lin L, Zong K Q, Li M, Cheng H H, Zhou L, Yang L. 2012. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 27(9): 1391-1399
- Huang C, Yang Y H, Yang J H, Xie L W. 2015. *In situ* simultaneous measurement of Rb-Sr/Sm-Nd or Sm-Nd/Lu-Hf isotopes in natural minerals by using laser ablation multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(4): 994-1000
- Iizuka T, Nebel O, McCulloch M T. 2011a. Tracing the provenance and recrystallization processes of the Earth's oldest detritus at Mt. Narryer and Jack Hills, Western Australia: An *in situ* Sm-Nd isotopic study of monazite. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3-4): 350-358
- Iizuka T, Eggins S M, McCulloch M T, Kinsley L P J, Mortimer G E. 2011b. Precise and accurate determination of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in monazite using laser ablation-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 282(1-2): 45-57
- Isnard H, Brennetot R, Caussignac C, Caussignac N, Chartier F. 2005. Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *Internal of Journal of Mass Spectrometry*, 246(1-3): 66-73
- Kimura J I, Chang Q, Kawabata H. 2013. Standardless determination of Nd isotope ratios in glasses and minerals using laser-ablation multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a low-oxide molecular yield interface setup. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(9): 1522-1529
- Li C F, Li X H, Li Q L, Guo J H, Li X H, Liu T. 2011a. An evaluation of a single-step extraction chromatography separation method for Sm-Nd isotope analysis of micro-samples of silicate rocks by high-sensitivity thermal ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 706(2): 297-304
- Li C F, Li X H, Li Q L, Guo J H, Li X H. 2011b. Directly determining $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios using thermal ionization mass spectrometry for geological samples without separation of Sm-Nd. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(10): 2012-2022
- Li C F, Li X H, Li Q L, Guo J H, Li X H, Feng L J, Chu Z Y. 2012a. Simultaneous determination of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ contents from the same filament loaded with purified Sm-Nd aliquot from geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(14): 6040-6047
- Li C F, Li X H, Li Q L, Guo J H, Li X H, Yang Y H. 2012b. Rapid and precise determination of Sr and Nd isotopic ratios in geological samples from the same filament loading by thermal ionization mass spectrometry employing a single-step separation scheme. *Analytica Chimica Acta*, 727: 54-60
- Li C F, Guo J H, Yang Y H, Chu Z Y, Wang X C. 2014. Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr-Nd-Hf in silicate materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(8): 1467-1476
- Liu Z C, Wu F Y, Yang Y H, Yang J H, Wilde S A. 2012c. Neodymium isotopic compositions of the standard monazites used in U-Th-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 334: 221-239
- Luais B, Telouk P, Albarède F. 1997. Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22): 4847-4854
- McFarlane C R M, McCulloch M T. 2007. Coupling of *in-situ* Sm-Nd systematics and U-Pb dating of monazite and allanite with applications to crustal evolution studies. *Chemical Geology*, 245(1-2): 45-60
- McFarlane C R M, McCulloch M T. 2008. Sm-Nd and Sr isotope systematics in LREE-rich accessory minerals using LA-MC-ICP-MS. In: Sylvester P (ed.). *Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: Current practices and outstanding issues*. Vancouver B C, Mineralogical association of Canada, 40: 117-134

- Mitchell R H, Wu F Y, Yang Y H. 2011. *In situ* U-Pb, Sr and Nd isotopic analysis of loparite by LA - (MC) - ICP-MS. *Chemical Geology*, 280(1-2): 191-199
- Sánchez-Lorda M E, García de Madinabeitia S, Pin C, Gil Ibarguchi J I. 2013. Concomitant measurement of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios without isotope dilution in geological samples: An assessment of MC-ICP-MS capabilities. *International Journal of Mass Spectrometry*, 333: 34-43
- Sarkar C, Storey C D, Hawkesworth C J. 2014. Using perovskite to determine the pre-shallow level contamination magma characteristics of kimberlite. *Chemical Geology*, 363: 76-90
- Thirlwall M F, Walder A J. 1995. *In situ* hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Chemical Geology*, 122(1-4): 241-247
- Walder A J, Freedman P A. 1992. Communication. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with inductively coupled plasma as an ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7(3): 571-575
- Walder A J, Platzner I, Freedman P A. 1993. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with a double focusing multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8(1): 19-23
- Wasserburg G J, Jacobsen S B, DePaolo D J, McCulloch M T, Wen T. 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12): 2311-2323
- Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, Yang J H, Xu P. 2006. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 234(1-2): 105-206
- Wu F Y, Yang Y H, Mitchell R H, Bellatreccia F, Li Q L, Zhao Z F. 2010a. *In situ* U-Pb and Nd-Hf-(Sr) isotopic investigations of zirconolite and calzirtite. *Chemical Geology*, 277(1-2): 178-195
- Wu F Y, Yang Y H, Marks M A W, Liu Z C, Zhou Q, Ge W C, Yang J S, Zhao Z F, Mitchell R H, Markl G. 2010b. *In situ* U-Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-(MC)-ICP-MS. *Chemical Geology*, 273(1-2): 8-34
- Wu F Y, Yang Y H, Mitchell R H, Li Q L, Yang J H, Zhang Y B. 2010c. *In situ* U-Pb age determination and Nd isotopic analysis of perovskites from kimberlites in southern Africa and Somerset Island, Canada. *Lithos*, 115(1-4): 205-222
- Wu F Y, Yang Y H, Li Q L, Mitchell R H, Dawson J B, Brandl G, Yuhara M. 2011. *In situ* determination of U-Pb ages and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on the petrogenesis of the Phalaborwa carbonatite Complex, South Africa. *Lithos*, 127(1-2): 309-322
- Wu F Y, Arzamastsev A A, Mitchell R H, Li Q L, Sun J, Yang Y H, Wang R C. 2013a. Emplacement age and Sr-Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Chemical Geology*, 353: 210-229
- Wu F Y, Mitchell R H, Li Q L, Sun J, Liu C Z, Yang Y H. 2013b. *In situ* U-Pb age determination and Sr-Nd isotopic analysis of perovskite from the Premier (Cullinan) kimberlite, South Africa. *Chemical Geology*, 353: 83-95
- Xu L, Hu Z C, Zhang W, Yang L, Liu Y S, Gao S, Luo T, Hu S H. 2015. *In situ* Nd isotope analyses in geological materials with signal enhancement and non-linear mass dependent fractionation reduction using laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(1): 232-244
- Yang Y H, Sun J F, Xie L W, Fan H R, Wu F Y. 2008. *In situ* Nd isotopic measurement of natural geological materials by LA-MC-ICPMS. *Chinese Science Bulletin*, 53(7): 1062-1070
- Yang Y H, Wu F Y, Xie L W, Zhang Y B. 2010a. High-precision measurements of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio in certified reference materials without Nd and Sm separation by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Letters*, 43(1): 142-150
- Yang Y H, Wu F Y, Wilde S A, Liu X M, Zhang Y B, Xie L W, Yang J H. 2009a. *In situ* perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton. *Chemical Geology*, 264(1-4): 24-42
- Yang Y H, Zhang H F, Chu Z Y, Xie L W, Wu F Y. 2010b. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using multi-collector ICP-MS and TIMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 290(2-3): 120-126
- Yang Y H, Chu Z Y, Wu F Y, Xie L W, Yang J H. 2011. Precise and accurate determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions in geological samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(6): 1237-1244
- Yang Y H, Wu F Y, Chu Z Y, Xie L W, Yang J H. 2013. High-precision simultaneous determination of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in Sm-Nd mixtures using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and its comparison to isotope dilution analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79-80: 82-87
- Yang Y H, Wu F Y, Yang J H, David M Chew, Xie L W, Chu Z Y, Zhang Y B, Huang C. 2014. Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 385(14): 35-55
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, Zong C L, Günther D, Fontaine G H, Liu X M, Diwu C R. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 247(1-2): 100-118
- 段瑞春, 白晓, 凌文黎, 刘永胜. 2009. 微区原位 Sm-Nd 同位素体系分析技术及其地质应用. *地质科技情报*, 28(4): 7-14
- 侯可军, 秦燕, 李延河, 范昌福. 2013. 磷灰石 Sr-Nd 同位素的激光剥蚀-多接收器电感耦合等离子体质谱微区分析. *岩矿测试*, 32(4): 547-554
- 梁细荣, 韦刚健, 李献华, 刘颖. 2003. 利用 MC-ICPMS 精确测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和 Sm/Nd 比值. *地球化学*, 32(1): 91-96
- 杨岳衡, 张宏福, 谢烈文, 吴福元. 2007. 多接收器电感耦合等离子体质谱精确测定钽同位素组成. *分析化学*, 35(1): 71-74
- 杨岳衡, 吴福元, 谢烈文, 杨进辉, 张艳斌. 2009. 地质样品 Sr 同位素激光原位等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)测定. *岩石学报*, 25(12): 3431-3441