

同一岩石试样的 Lu-Hf 和 Sm-Nd 快速分离及国家岩石标准物质的 Hf-Nd 同位素比值精确测定*

李献华^{1,2} 刘颖¹ 杨岳衡^{2,3} 陈福坤² 涂湘林¹ 祁昌实^{1,3}

LI XianHua^{1,2}, LIU Ying¹, YANG YueHeng^{2,3}, CHEN FuKun², TU XiangLin¹ and QI ChangShi^{1,3}

1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈国家重点实验室, 北京 100029

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039

1. CAS Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

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

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

2006-08-15 收稿, 2006-12-21 改回.

LI XH, Liu Y, Yang YH, Chen FK, Tu XL and Qi CS. 2007. Rapid separation of Lu-Hf and Sm-Nd from a single rock dissolution and precise measurement of Hf-Nd isotopic ratios for national rock standards. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2):221-226

Abstract We present in this study an improved chemical separation method for Lu-Hf and Sm-Nd from a single rock dissolution. Rock samples were digested using $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion in order to complete decomposition of refractory accessory minerals. Separation of Sm-Nd-Lu-Hf was carried out using a combination of either Dowex AC50W-X8 and HDEHP chromatographic columns or Eichrom RE and HDEHP columns. Analytical reproducibilities of Nd and Hf isotopic ratios were demonstrated for USGS rock standards BHVO-2 and GSP-2 and GSJ rock standard JB-1 and reproducibilities of Lu/Hf and Sm/Nd were demonstrated for BHVO-2, JB-1 and JB-3. Our results show overall good agreement with the recommended values. In addition, we conducted duplicated analyses on national rock standards GBW07109, GBW07110 and GBW07113, and reported for the first time their Nd and Hf isotopic ratios.

Key words Chemical separation of Lu-Hf-Sm-Nd, Nd-Hf isotopic ratio, Rock standards

摘要 本文报道基于 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融样品、采用 AC50W-X8 和 HDEHP 组合或 RE 和 HDEHP 组合色谱交换柱, 对同一岩石试样快速分离 Sm-Nd-Lu-Hf 的方法。用这两种方法对国际岩石标准 BHVO-2、GSP-2 和 JB-1 进行了 Lu-Hf、Sm-Nd 分离和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 、 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 测定, 并测定了 BHVO-2、JB-1 和 JB-3 的 Lu/Hf 和 Sm/Nd 比值, 获得的结果在误差范围内与这些样品的参考值一致。同时, 我们对国家岩石标准物质 GBW07109、GBW07110 和 GBW07113 进行了多次平行分析, 首次获得了这些岩石标准的 Nd-Hf 同位素结果。

关键词 Lu-Hf-Sm-Nd 化学分离; Nd-Hf 同位素比值; 岩石标样

中图分类号 P597.3

* 国家自然科学基金委创新研究群体项目(40421303)和中国科学院广州地球化学研究所前沿领域项目(GIGCX-0306)资助。

第一作者简介: 李献华, 男, 1961 年生, 研究员, 同位素年代学和地球化学专业, E-mail: lixh@gig.ac.cn

1 引言

Sm-Nd 和 Lu-Hf 同位素体系在壳-幔分异和岩浆形成演化过程中通常具有非常相似的行为,使得大多数岩石的 Nd-Hf 同位素有很好的相关性(如 Patchett, 1983),因此 Nd-Hf 同位素体系的综合示踪对研究岩石成因和壳幔演化具有重要的意义。Sm-Nd 同位素体系研究始于 1970 年代中期(如 DePaolo and Wasserburg, 1976),并在随后的几年里 Sm-Nd 化学分离和热电离质谱(TIMS)分析技术很快得到完善;与此相反, Lu-Hf 同位素体系研究虽然始于 1980 年代初(如 Patchett and Tatsumoto, 1980),但是由于 Hf 具有很高的电离能(6.65eV),使得 Hf 同位素的 TIMS 分析非常困难,直到 1990 年代中期以后多接收器等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的发展,才实现了高电离能元素的高精度同位素分析(如 Halliday *et al.*, 1998),推动了 Lu-Hf 化学分离、MC-ICPMS 分析技术和应用研究的迅速发展。目前,岩石样品的 Lu-Hf 化学分离已经从早期的三次、甚至四次离子交换色谱方法(如 Patchett and Tatsumoto, 1980; Salters, 1994)发展到两次离子交换色谱法和单次提取色谱法(如 Blichert-Toft *et al.*, 1997; David *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 1999; Yang and Pin, 1999; Le Fevre and Pin, 2001; Münker *et al.*, 2001; Kleinhanns *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Ulfbeck *et al.*, 2003; Lapen *et al.*, 2004; 李献华等, 2005; 韩宝福等, 2006)。为了提高工作效率和避免样品不均一性等问题,一些研究人员开始尝试对同一份岩石试样进行 Lu-Hf 和 Sm-Nd 同时分离(如 Kleinhanns *et al.*, 2002; Le Fevre and Pin, 2005)。值得指出的是,为了使 Hf 与样品中大量 Ti 分离,上述分离方法均使用了一定浓度的 H₂O₂,对树脂造成不可逆的损伤,使树脂消耗量大,也使得流程不稳定。Connelly (2006) 首次在无 H₂O₂ 的条件下,综合采用离子交换色谱法和提取色谱法实现 Lu-Hf 化学分离。

本文报道基于 Li₂B₄O₇ 熔融样品,采用两种不同树脂组合对同一岩石试样快速分离 Sm-Nd-Lu-Hf 的方法。该方法具有副矿物溶解完全、快速并能避免样品不均一性等优点,而且不使用强氧化性 H₂O₂,树脂可长时间再生使用,化学分离流程经济稳定、一次分离可获得满足同一样品 Sm-Nd 和 Lu-Hf 同位素测定的需要。我们用这两种分离方法对美国联邦地质调查所(USGS)、日本地质调查所(GSJ)和我国岩石标样的 Lu-Hf 和 Sm-Nd 成功地进行了分离,并对其¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 和¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值进行了准确测定。

2 分析方法

2.1 试剂

Li₂B₄O₇: 上海硅酸盐所提供的高纯 Li₂B₄O₇。

H₂O: Milli-Q 系统制备的电阻率为 18.2MΩ 超纯 H₂O。

HCl: 市售优级纯 HCl 经亚沸蒸馏纯化制备。

HF: 市售优级纯试剂 HF 经亚沸蒸馏纯化制备。

HNO₃: 北京试剂研究所电子 BVIII 级试剂 HNO₃。

Lu 同位素稀释剂: 美国 Oak Ridge 国家实验室的¹⁷⁶Lu, 丰度为 42.86%。

Hf 同位素稀释剂: 美国 Oak Ridge 国家实验室的¹⁸⁰Hf, 丰度为 98.26%。

2.2 样品分解

方法一: 称取 1g 样品与 2g Li₂B₄O₇ 混匀,用 Rigaku 高频熔样机在 1250℃ 熔融样品 15 分钟,称取 0.3g 玻璃样品加 6ml 2M HCl,超声波快速溶解样品,离心,清液备用 AG50W-X8 阳离子树脂与有机萃取树脂二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)组合分离 Sm-Nd 和 Lu-Hf。

方法二: 称取 1g 样品与 2g Li₂B₄O₇ 混匀,用 Rigaku 高频熔样机在 1250℃ 熔融样品 15 分钟,称取 0.3g 玻璃样品加 8ml 3M HNO₃,超声波快速溶解样品,离心,清液备用 Eichrom 公司的轻稀土特效有机萃取树脂 RE 与 HDEHP 组合分离 Hf 和 Nd。

2.3 色谱分离柱

AG50W-X8 离子交换色谱分离柱: 采用 Bio-Rad 7mm 内径的玻璃交换柱,内充 110mm 高度的 Dowex AG50W-X8 200-400 目强酸性阳离子交换树脂。

Eichrom RE 提取色谱分离柱: 采用 Eichrom 2ml 塑料交换柱,内充 25mm 高度的 Eichrom RE 50-100 目 CMPO 萃淋树脂。

HDEHP 提取色谱分离柱: 采用 Eichrom 2ml 塑料交换柱,内充 1mm 高度的 ~200 目二(2-乙基己基)磷酸萃淋树脂。

2.4 Sm-Nd 和 Lu-Hf 化学分离

采用 Li₂B₄O₇ 溶解样品时,样品中的 Ti、Hf、REE 等元素均以阳离子形式存在于 HCl 或 HNO₃ 提取液中。图 1、图 2 和图 3 分别展示了岩石试样的 Sm-Nd 和 Lu-Hf 在不同色谱分离柱上的行为。

根据上述色谱分离柱对有关元素的淋洗曲线,我们制定了 Sm-Nd-Lu-Hf 分离和 Nd-Hf 分离两种方法。

方法一: 先用 AG50W-X8 柱 2M HCl 收集 Lu 和 Yb 混合液,3M HCl 收集 Hf、Sm 和 Nd 混合液;然后分离 Lu 和 Yb。该方法适合同一样品的 Nd、Hf 同位素比值的分离及同位素稀释法 Sm-Nd 和 Lu-Hf 定量测定。具体分离流程见表 1。

方法二: 先用 Eichrom RE 柱 1.2M HNO₃ 淋洗主量及干扰元素,0.02M HNO₃ 收集 LREE,0.5M HF 收集 Hf(另一种单柱分离 Hf 的方法);再经 HDEHP 分离 Nd。该方法适合同一样品中 Nd、Hf 同位素比值的快速分离测定。具体分离流程见表 1。

表 1 岩石试样的 Sm-Nd-Lu-Hf 化学分离流程

Table 1 Chemical separation procedures of Sm-Nd-Lu-Hf in rock dissolution

方法一	方法二
A 柱: AG50W-X8	A 柱: Eichrom RE
0.3g 玻璃样品/6ml 2M HCl 上样	0.3g 玻璃样品/8ml 3M HNO ₃ 上样
65ml 2M HCl 淋洗 主量元素 + Ti、Ta、W	1.2M HCl 80ml 淋洗主量元素 + Ti、Lu、Yb
48ml 2M HCl 接 Lu、Yb 蒸干备 Lu、Yb 分离用	5ml 3M HNO ₃ 淋洗
48ml 3M HCl 接 REE Hf (Zr) 蒸干备分离 Sm、Nd、Hf 用	15ml 0.02M HNO ₃ 接 LREE
	10ml 0.5M HF 接 Hf (Zr)
B 柱: HDEHP	B 柱: HDEHP
0.8ml 0.17M HCl 提取样品上样	0.8ml 样品(0.17M HCl 介质)
9ml 0.17M HCl 淋洗	9ml 0.17M HCl 淋洗
12ml 0.17M HCl 接 Nd	12ml 0.17M HCl 接 Nd
4ml 0.5M HCl 接 Sm(不加稀释剂省略此步)	
10ml 0.3M HF 接 Hf	
(不加稀释剂省略以下步骤)	
5ml 1M HF 5 次淋洗	
2M HCl 0.5ml 提取 Lu、Yb 样品, 上样	
2.5M HCl 30ml 淋洗 Yb	
2.5M HCl 25ml 接 Lu	

注: 两种方法的全流程本底 Sm、Nd < 30pg, Lu、Hf < 10pg。

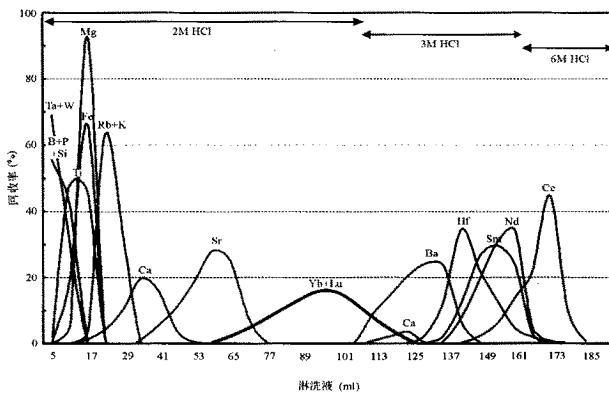


图 1 AG50W-X8 离子交换柱对岩石试样相关元素的淋洗曲线

Fig. 1 Elution scheme for separation of major and trace elements in rock dissolution using AG50W-X8 ion exchange column

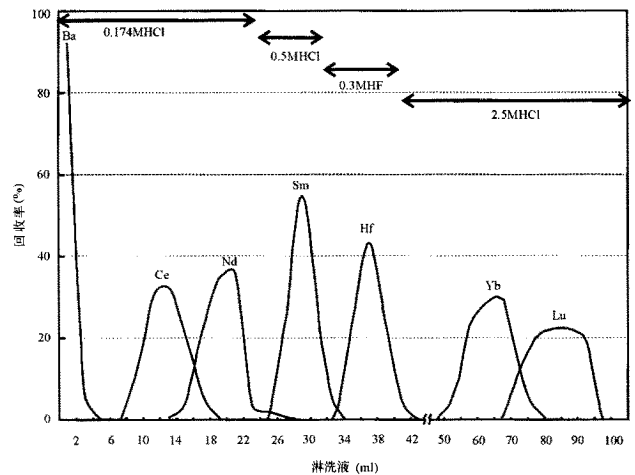


图 3 提取色谱分离柱 HDEHP 对岩石试样相关元素的淋洗曲线

Fig. 3 Elution scheme for separation of Ba, REE and Hf in rock dissolution using HDEHP extraction chromatography column

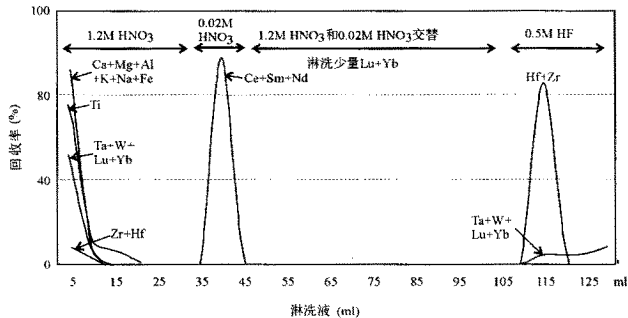


图 2 RE 提取色谱分离柱对岩石试样相关元素的淋洗曲线

Fig. 2 Elution scheme for separation of major and trace elements in rock dissolution using RE extraction chromatography column

3 分析结果

用上述两种方法对 USGS 岩石标样 BHVO-2、GSP-2、GSJ 岩石标样 JB-1 和我国国家岩石标样 GBW07109、GBW07110、GBW07113 的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 、 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 进行测定, 分析结果列于表 2。用方法一获得的部分岩石标样的 Lu-Hf 同位素稀释法定量测定结果列于表 3。

表2 岩石标样的¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd、¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 分析结果*Table 2 Analytical results of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf for rock standards*

	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	(2σ _m)	参考值**	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	(2σ _m)	参考值**
方法一						
BHVO-2	0.512990	11	0.512970	0.283100	6	0.283116
	0.512973	10		0.283100	3	
GSP-2	0.511399	12	0.511353	0.281945	4	
	0.511361	11		0.281954	3	
JB-1	0.512806	11	0.512782	0.282979	7	0.282965
	0.512778	11		0.282980	6	
GBW07109	0.511834	9		0.282306	2	
	0.511832	11		0.282325	9	
GBW07110	0.512187	11		0.282488	4	
	0.512164	9		0.282489	2	
GBW07113	0.512364	10		0.282693	4	
	0.512400	10		0.282695	3	
方法二						
BHVO-2	0.512989	11	0.512970	0.283098	6	0.283116
	0.512992	10		0.283128	2	
GSP-2	0.511376	9	0.511353	0.281945	3	
	0.511342	10		0.281956	5	
JB-1	0.512793	9	0.512782	0.282993	6	0.282965
	0.512796	12		0.283023	4	
GSP-2	0.511376	9	0.511353	0.281945	3	
	0.511342	10		0.281956	5	
GBW07109	0.511826	9		0.282309	2	
	0.511818	11		0.282314	4	
GBW07110	0.512187	10		0.282496	3	
	0.512170	11		0.282514	2	
GBW07113	0.512412	10		0.282701	3	
	0.512412	10		0.282721	6	
国家岩石标样平均值						
GBW07109	0.511820	10		0.282309	6	
GBW07110	0.512176	10		0.282499	21	
GBW07113	0.512397	36		0.282699	14	

* ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 在中国科学院地质与地球物理研究所的 IsoProbe-T 型 TIMS 上测定;

¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 在该所的 Finnigan Neptune 型 MC-ICPMS 上测定。

** 参考值引自 GeoRem (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)

4 讨论

4.1 酸度对 Eichrom RE 树脂性能的影响

Eichrom 公司的 RE 树脂在 1M HNO₃-3M HNO₃ 酸度范围对轻-中稀土元素 La-Eu 由较强的吸附力。本次实验分别采用 1.2M HNO₃ 及 3M HNO₃ 对 RE 树脂进行稀土元素的富集分离实验, 相关元素的解吸率列于表 4。实验结果表明当 HNO₃ 浓度为 3M 时, Nd 会以 10ng/ml 的固定淋洗量被淋洗, 从而造成不同 Nd 含量的样品回收率不同。当所取样品 Nd 量低于 1μg 时, 回收率小于 60%; 而在 1.2M HNO₃ 中 Nd 吸附牢固几乎不被洗脱, Nd 回收率高达 90% 以上。酸度不仅对 REE 的吸附率有影响, 随着酸度的增加, 树脂对 Fe 的吸附率明显增大, 3M HNO₃ 分离 REE, 所得轻稀土里面至少有

10000μg Fe 的残留量, 给 HDEHP 继续分离 Nd 带来困难。用 1.2M HNO₃ 分离轻稀土, 所得轻稀土里面 Fe 的残留量小于 10μg。

4.2 HDEHP 分离 Nd Sm Yb Lu Hf 条件的选择

HDEHP 是分离单个稀土的常用树脂, 该树脂在 0.16M-0.5M HCl 条件下可以分离 Nd 和 Sm; 在 2.5M-6M HCl 条件下可以分离 Yb 和 Lu (Kleinhanns *et al.*, 2002; Münker *et al.*, 2001)。此外, HDEHP 还具有强力吸附高场强 (HFSE) 阳离子元素的特性, 利用 HCl-HF 可以将 Hf 与 Lu、Yb 分离 (Münker *et al.*, 2001; 李献华等, 2005)

根据 HDEHP 的上述特性, 本文设计了两套方案做 Nd、Sm、Yb、Lu、Hf 的分离试验。

表3 岩石标样的 Lu-Hf 同位素稀释法分析结果*

Table 3 Lu and Hf concentrations of rock standards determined by isotope dilution method

	Lu (ppm)	参考值**	Hf (ppm)	参考值**
BHVO-2	0.290	0.28	4.423	4.31
	0.282		4.370	
	0.286		4.336	
JB-1	0.321	0.31	3.512	3.37
	0.317		3.501	
	0.321		3.484	
JB-3	0.330	0.39	2.692	2.67
	0.389		2.686	
	0.398		2.792	
GSR-3	0.164	0.178	6.223	6.673
	0.158		6.069	
	0.163		6.111	

* 在中国科学院地质与地球物理研究所的 Finnigan Neptune 型 MC-ICPMS 上测定;

** 参考值引自 GeoRem (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)

表4 酸度对 Eichrom RE 树脂解吸率的影响 单位: %

Table 4 Effect of HNO₃ acidity on desorption yield of different elements using Eichrom RE resin

元素	1.2M HNO ₃ 淋洗 0.02M HNO ₃		3M HNO ₃ 淋洗 0.02M HNO ₃	
	淋洗液	回收液	淋洗液	回收液
Mg	100	0	97	2
Al	100	0	97	1
P	79	12	66	23
Ca	99	0	98	1
Ti	100	0	100	1
Fe	100	0	79	20
Ce	3	97	18	81
Nd	7	93	20	74
Sm	8	92	16	80
Yb	83	18	90	7
Lu	83	17	84	5

方案1: 0.174M HCl + 0.01M HF 提取 AG50W-X8 分离获得的岩石 Nd + Sm + Yb + Lu + Hf(Zr) 混合试样(由方法一 A 柱分离获得的岩石 Yb + Lu 接收液与 Sm + Nd + Hf(Zr) 接收液合并所得, 见表1), 0.174M HCl 分离 Nd, 0.5M HCl 分离 Sm, 2.5M HCl 分离 Yb Lu, 3M HCl + 1M HF 淋洗 Hf;

方案2: 0.174M HCl + 0.01M HF 提取 AG50W-X8 分离获得的岩石 Sm + Nd + Hf(Zr) 混合试样(由方法一 A 柱分离

获得的岩石 Sm + Nd + Hf(Zr) 接收液), 用 0.174M HCl 分离 Nd, 0.5M HCl 分离 Sm, 0.5M HF 淋洗 Hf; 再用 2M HCl 提取岩石 Yb + Lu 混合样(由方法一 A 柱分离获得的岩石 Yb + Lu 接收液), 加入同一 HDEHP 柱, 2.5M HCl 分离 Yb 和 Lu。

实验结果如图4所示, 可以看出采用方案1的 Nd + Sm + Yb + Lu + Hf(Zr) 混合试样, 在 0.174M HCl-0.5M HCl 条件下 Nd 和 Sm 得到分离, 3M HCl 可以使大量 Yb 与 Lu 分离, 但 3M HCl 继续淋洗 Lu 时, 有部分 Hf 已经被淋洗, 改用 3M HCl-1M HF 淋洗 Hf, Hf 中也含有一定量的 Lu, 无法获得符合 MC-ICPMS 测定的 Lu 和 Hf。

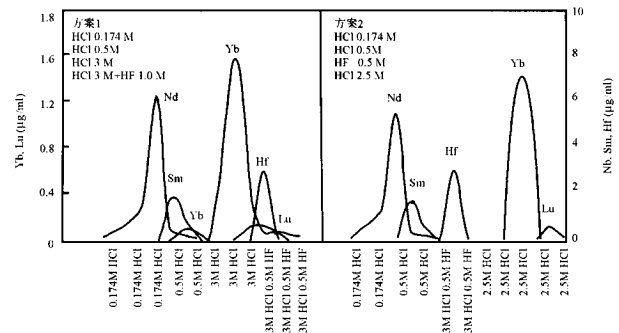


图4 HDEHP 分离 Nd Sm Yb Lu Hf 的条件选择

Fig. 4 Elution schemes for separation of Nd-Sm-Lu-Hf using HDEHP extraction chromatography column

方案2 采用两次上样, 先将 Sm + Nd + Hf(Zr) 混合试样加到 HDEHP 柱上, 在 0.174M HCl-0.5M HCl 条件下分离 Nd, Sm 后, 改用 0.3M HF 淋洗 Hf, 在这个酸度下 Yb 和 Lu 洗脱率变小, 因此可以对 Sm, Nd, Hf(Zr) 混合样品中残留的少量 Yb, Lu 进行进一步的分离, 使获得的 Hf 符合 MC-ICPMS 测定要求。然后再将 Yb + Lu 的混合试样加入同一 HDEHP 树脂柱, 用 2.5M HCl 继续分离 Lu 和 Yb。我们认为方案2 是 HDEHP 分离同一岩石试样 Nd-Sm-Lu-Hf(Zr) 的最佳方法。

4.3 Ce 与 Nd 的有效分离

用 MC-ICPMS 测定 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 时, 溶液中残留 Ce 产生的空间电荷效应将影响到 Nd 同位素分析的准确度。实验结果表明, 当 Ce/Nd < 0.1 时, 残留 Ce 的影响才能忽略不计并获得可靠的 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素分析结果(梁细荣等, 2003)。在常规的 AG50W-X8 阳离子树脂分离 REE 时, 大多使用 4M-6M HCl。本研究使用 3M HCl 淋洗回收 Hf 和 REE, Hf 的回收率高达 90% 以上, 而 Nd 回收率控制在 80% 时, 70~80% 的 Ce 保留在柱上(见图1), Hf, REE 混合样品再经 HDEHP 分离 Ce 和 Nd, 获得的 Nd 溶液中均能达到 Ce/Nd < 0.1 的要求。

用 RE 柱分离轻稀土获得的样品有较高的 Ce/Nd, 在 HDEHP 分离 Nd 时, 采用推后接 Nd 的方法降低样品中的 Ce/Nd(个别样品需要二次分离纯化 Nd)。

5 结论

本文用低比例的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融岩石样品,不仅可以保证样品中副矿物分解完全,同时也最大限度地降低了样品中基体元素的总量。根据岩石试样的 Sm、Nd、Lu、Hf 在 AG50W-X8、RE 和 HDEHP 色谱交换柱的淋洗特征,采用 AG50W-X8 和 HDEHP 色谱交换柱以及 RE 和 HDEHP 色谱交换柱两种组合方式,均可在不加 H_2O_2 的条件下,使 Hf 与 Ti 彻底分离,实现了同一份试样的 Nd、Hf 的快速分离,满足高精度 Nd-Hf 同位素比值测定的要求。用这两种分离方法,本文对 USGS 和 GSJ 岩石标准样品进行了 Nd、Hf 分离和 Nd-Hf 同位素比值测定,获得的结果在误差范围内与这些样品的参考值一致。同时,用这两种方法对国家岩石标准物质 GBW07109、GBW07110 和 GBW07113 进行了多次平行分析,首次获得了这些岩石标准的 Nd-Hf 同位素结果。

致谢 感谢吴福元研究员对本文工作的支持与鼓励。本研究得到国家自然科学基金委创新研究群体项目(40421303)及中国科学院广州地球化学研究所前沿领域项目(GIGCX-0306)的资助。

References

Bizzarro M, Baker J, Ulfbeck D. 2003. 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-ICPMS. *Geostand. Newsl.*, 27: 133–145

Blichert-Toft J, Chauvel C, Albarède F. 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICPMS. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127: 248–260

Connelly JN. 2006. Improved dissolution and chemical separation methods for Lu-Hf garnet chronometry. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7: Q04005, doi:10.1029/2005GC001082

David K, Bircck JL, Telouk P *et al.* 1999. 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-ICPMS). *Chem. Geol.*, 157: 1–12

DePaolo DJ, Wasserburg GJ. 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.*, 3: 249–252

Halliday AN, Lee D-C, Christensen JN *et al.* 1998. Applications of multiple collector ICPMS to cosmochemistry, geochemistry and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 919–940

Han BF, Zhang L, Gu LB *et al.* 2006. Separation of Hf from rock samples for isotope analysis by MC-ICP-MS using ion-exchange

chromatography method. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 513–516

Kleinhanns IC, Kreissig K, Kamber BS *et al.* 2002. 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 multicollector-ICPMS. *Anal. Chem.*, 74: 67–73

Lapen TJ, Mahlen NJ, Johnson CM *et al.* 2004. High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: a new approach. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 5: Q01010, doi:10.1029/2003GC000582

Lee D-C, Halliday AN, Hein JR *et al.* 1999. Hafnium isotope stratigraphy of ferromanganese crusts. *Science*, 285: 1052–1054

Le Fevre B, Pin C. 2001. An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using multiple collection ICP-mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 73: 2453–2460

Le Fevre B, Pin C. 2005. A straightforward separation scheme for concomitant Lu-Hf and Sm-Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Anal. Chim. Acta*, 543: 209–221

Li XH, Qi CS, Liu Y *et al.* 2005. Rapid separation of Hf from rock samples for isotope analysis by MC-ICPMS: A modified single-column extraction chromatography method. *Geochimica*, 34: 109–114

Liang XR, Wei GJ, Li XH *et al.* 2003. Precise measurement of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and Sm/Nd ratios using multiple-collectors inductively coupled plasma-mass spectrometer (MC-ICPMS). *Geochimica*, 32: 91–96

Münker C, Weyer S, Scherer E *et al.* 2001. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2: Art. No. 2001GC000183

Patchett PJ, Tatsumoto M. 1980. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75: 263–268

Patchett PJ. 1983. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 81–91

Salters VJM. 1994. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Anal. Chem.*, 66: 4186–4189

Ulfbeck D, Baker J, Waight T *et al.* 2003. Rapid sample digestion by fusion and chemical separation of Hf for isotope analysis by MC-ICPMS. *Talanta*, 59: 365–373

Yang XJ, Pin C. 1999. Separation of hafnium and zirconium from Ti- and Fe-rich geological materials by extraction chromatography. *Anal. Chem.*, 71: 1706–1711

附中文参考文献

李献华, 祁昌实, 刘颖等. 2005. 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. *地球化学*, 34: 109–114

韩宝福, 张磊, 古丽冰等. 2006. 岩石样品 Hf 化学分离及 MC-ICP-MS 同位素分析: 离子交换色谱法的应用. *岩石学报*, 22, 513–516

梁细荣, 韦刚健, 李献华等. 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: 91–96