

锆石 Hf 同位素的 LA-MC-ICP-MS 分析方法

侯可军^{1,2}, 李延河^{1,2}, 谢桂青^{1,2}

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 2. 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京, 100037)

LA-MC-ICP-MS Technique for Hf Isotope Microanalysis of Zircon

HOU Ke-jun^{1,2}, LI Yan-he^{1,2}, XIE Gui-qing^{1,2}

(1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Key Laboratory of Isotope Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Two international and one laboratory zircon standard were investigated using a Neptune MC-ICP-MS, with a Newwave UP 213 nm laser ablation system. The obtained $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios are $0.282\,700 \pm 64$ (2SD, $n=22$) for TEMORA, $0.282\,008 \pm 25$ (2SD, $n=26$) for GJ1, and $0.282\,967 \pm 44$ (2SD, $n=27$) for FM02. The resulting present $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotope ratio shows an excellent agreement with the previously reported data.

Key words: zircon; Hf isotope; MC-ICP-MS

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-26-03

1 仪器介绍

本测试是在中国地质科学院矿产资源研究所新引进的 Finnigan Neptune 型多接收等离子质谱上进行的, 激光剥蚀系统为 Newwave UP 213. Neptune 多接收等离子质谱采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)光路设计, 采用动态变焦(zoom)技术可以将质量色散扩大至 17%, 配有 1 个固定在中心的法拉第杯, 在低质量数和高质量数各有四个马达驱动的法拉第杯。在中心杯后装有一个电子倍增器, 在最低质量数杯外侧装有 4 个离子计数器。激光剥蚀系统能够产生 213 nm 的紫外激光, 经过激光匀化将能量聚焦在样品表面, 激光剥蚀光斑的直径可在 10~150 μm 之间调节。激光的输出能量可以调节, 最大实际输出功率可达 $35\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2 分析方法

采用 200 ppb 的 JMC475 Hf 标准溶液来检验 Neptune MC-ICP-MS 仪器的稳定性和分析数据的重现性。测试采用的接收器配置和进样系统参数见表 1。测试采用静态信号采集模式, 运用 Neptune MC-ICP-MS 的虚拟放大器技术, 分析器同时采集完一组数据后, 软件自动依次更换其后的放大器电路, 采集 9 组数据后, 各放大器电路与原分析器恢复一致。该技术可有效地消除因各法拉第杯接收器的增益不同所造成的同位素比值误差, 提高同位素比值测定的精度。JMC475 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值采用 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.732\,5$ 的指数归一化质量歧视校正, 在连续六个月内的测试结果为 $0.282\,171 \pm 8$ (2SD, $n=24$)。该测定值与文献报道的值在误差范围内完全一致^[4]。此种测试方法耗时较长, 不适合锆石激光剥蚀进样测试。Xu 等^[6]在未使用 Neptune 虚拟放大器的情况下, 采用 0.131 s 的积分时间对 JMC475 溶液进行了比较测量, 分析精度虽然有所下降, 但是两种不同实验方法获得的 Hf 同位素组成极为一致。因此, 本工作在激光剥蚀测试时采用 0.131 s 的积分时间。

表 1 Hf 同位素比值测定（溶液进样和激光剥蚀进样）采用的接收器配置表及进样系统参数

Table 1 Operating conditions of the MC-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS for Hf measurement V·ppm ⁻¹								
L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
¹⁷² Yb	¹⁷³ Yb	¹⁷⁵ Lu	¹⁷⁶ (Hf+Yb+Lu)	¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁸ Hf	¹⁷⁹ Hf	¹⁸⁰ Hf	¹⁸² W
氩气流量		溶液进样			激光进样			
冷却气体		~15 L·min ⁻¹			~15 L·min ⁻¹			
辅助气体		~0.6 L·min ⁻¹			~0.6 L·min ⁻¹			
载气		~1.15 L·min ⁻¹			~1.20 L·min ⁻¹			
雾化器类型		Menhard 雾化器(50 μL·min ⁻¹)						
RF 功率		1200 W						
RF 反射功率		3 W						
分析器真空		4~8×10 ⁻⁹ Pa						
提取电压		1600 V						
Hf 灵敏度		30 V·ppm ⁻¹						
取样时间		15 min (9 组×10 次)				27 s (0.131 s×200 组)		
激光剥蚀系统		Newwave UP 213						

¹⁷⁶Hf 有两个同质异位素 ¹⁷⁶Lu 和 ¹⁷⁶Yb，在进行 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值测定时，必须对这两个同质异位素进行精确的扣除。对 Yb 和 Lu 的干扰进行扣除通常采用如下方程：

$$^{176}\text{Hf} = ^{176}\text{Hf}_m - [^{175}\text{Lu}_m \times (^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_t (M_{176}/M_{175})^{\beta(\text{Lu})} + ^{172}\text{Yb}_m \times (^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb})_t (M_{176}/M_{172})^{\beta(\text{Yb})}]$$
$$\beta = \ln(R_m/R_t) / \ln (M_A/M_B)$$

β 为质量歧视校正系数， R_m 为实际测量比值， R_t 为真实比值， M 为同位素质量数。采用 ¹⁷⁹Hf/¹⁷⁷Hf=0.732 5 对 Hf 同位素比值进行指数归一化质量歧视校正，采用 ¹⁷³Yb/¹⁷²Yb=1.352 74 对 Yb 同位素比值进行指数归一化质量歧视校正。由于锆石中 ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf 比值通常小于 0.002，因此锆石中 ¹⁷⁶Hf 的同质异位素的干扰主要来自 ¹⁷⁶Yb。在锆石激光剥蚀过程中直接测定 Yb 信号，计算出 β_{Yb} 值，然后用剥蚀过程中 β_{Yb} 的平均值来进行干扰校正^[1]。

由于激光对锆石的剥蚀速度较快，大多数锆石分析信号稳定持续时间不超过 1 min。因此，在进行激光原位取样分析时采用静态测定模式，不使用 Neptune 的虚拟放大器。干扰校正采用上述方法。为了与文献值相比较，所有标准锆石测试结果以 JMC475 的 Hf 同位素比值 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf=0.282 160 进行标准化校正^[4]，样品测定以国际标准锆石 GJ1 作为外标。

3 分析结果

对两个国际锆石标准和一个实验室锆石标准在一段时间内进行了系统的测定。TEMORA、GJ1 和 FM02 锆石标准的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值分别为：0.282 700±64 (2SD, $n=22$)、0.282 008±25 (2SD, $n=26$) 和 0.282 967±44 (2SD, $n=27$)，该结果在误差范围内与文献报道值完全一致。从分析结果来看，GJ1 和 FM02 的 Hf 同位素比值变化范围较小，是 Hf 同位素 LA-MC-ICP-MS 测试的理想标准锆石。

表 2 标准锆石 Hf 同位素分析结果比较

Table 2 Results of Hf isotopic analysis for zircon samples by MC-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS				
锆石名	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf (2SD)	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf (2SD)	分析方法	资料来源
TEMORA	0.001 09	0.282 686±7	MC-ICP-MS	文献[5]
TEMORA		0.282 684±66	LA-MC-ICP-MS	文献[6]
TEMORA		0.282 684±36	LA-MC-ICP-MS	文献[1]
TEMORA		0.282 687±24	LA-MC-ICP-MS	文献[3]
TEMORA	0.001 0±7	0.282 700±64	LA-MC-ICP-MS	本研究
GJ1	0.000 28±2	0.281 998±7	MC-ICP-MS	文献[2]
GJ1		0.282 003±18	LA-MC-ICP-MS	文献[2]
GJ1		0.282 008±25	LA-MC-ICP-MS	本研究
FM02		0.282 967±44	LA-MC-ICP-MS	本研究

参考文献：

- [1] IIZUKA T, HIRATA T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique[J]. Chem Geol, 2005, 220: 121-137.
- [2] GERDES A, ZEH A. Combined U-Pb and Hf isotope LA-(MC-)ICP-MS analyses of detrital zircons: Comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 249:47-61.
- [3] HAWKESWORTH C, KEMP T. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution[J]. Chem Geol, 2006, 226:144-160.
- [4] NOWELL G M, KEMPTON P D, NOBLE S R, et al. High precision Hf isotope measurements of MORB and OIB by thermal ionisation mass spectrometry: insights into the depleted mantle[J]. Chem Geol, 1998, 149:211-233.
- [5] WOODHEAD J, HERGT J, SHELLEY M, et al. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries, and concomitant age estimation[J]. Chem Geol, 1998, 209:121-135.
- [6] XU P, WU F Y, XIE L W, et al. Hf isotopic compositions of the standard zircons for U-Pb dating[J]. Chin Sci Bull, 2004, 49:1 642-1 648.

(上接第 13 页)

从表 1 中可以看出, 采用积分法测量和数据处理, 方法给出的 R_{09} 相对标准偏差比较小, 与 ^{239}Pu 同位素标准物质的标称值 ($R_{09}=0.058\ 12$) 相比较, 其相对标准不确定度也较小。

表 1 积分法数据处理方法与传统数据处理方法的比较

Table 1 Comparison of the integration processing method and the traditional data processing

	1 号样品	2 号样品	3 号样品	平均值	标准不确定度	与标称值的偏差/ δ
传统数据处理 R_{09}	0.059 02	0.057 85	0.058 52	0.058 46	1.0%	0.58%
积分法数据处理 R_{09}	0.058 13	0.057 50	0.058 45	0.058 03	0.83%	0.15%

积分法数据处理方法是建立在全蒸发技术之上的一种方法, 该方法可以消除质谱分析中出现的同位素分馏效应, 测量的同位素比值准确可靠, 不需要同位素标准物质进行同位素比值校正。

同位素丰度比值测量的不确定度除了钚同位素离子总数测量产生的标准偏差外, 主要贡献是 B 类标准不确定度, 其中主要来源于仪器的本底干扰, 对本底干扰进行监测和扣除才能保证数据的准确性。这部分工作正在开展中。

参考文献：

- [1] 龙开明, 付中华, 毛欣根, 等. 痕量铀钚样品中同位素比值测定[J]. 质谱学报, 2000 21 (3/4): 163-164.
- [2] 龙开明, 汤 磊, 贾宝亭, 等. 亚皮克量级钚的质谱分析技术[J]. 质谱学报, 2005, 26(增刊): 67-68.