

海水中钕同位素的测定及其在水团混合中的指示意义

车宏¹ 张劲^{* 1 2} 赵志琦³ 何会军¹

¹(中国海洋大学化学化工学院海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266061)

²(日本国立富山大学理学部生物圈环境科学科, 日本 富山 9308555)

³(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘 要 海水中的钕(Nd) 同位素性质稳定, 被广泛用于海洋学过程的研究。由于海水中 Nd 含量很低, 且在测定过程中易受钐(Sm) 的影响, 因此富集和纯化成为海水中 Nd 同位素分析的必要步骤。传统的分离方法通常是利用氢氧化铁共沉淀法富集海水中的稀土元素(REEs), 再用 LN-C50-A 树脂对 Nd 进行分离纯化。但富集过程较为耗时。本研究采用 NOBIAS 螯合树脂对海水中的稀土元素进行富集, 优化了上样 pH 值、NOBIAS PA1 螯合树脂淋洗酸浓度、LN-C50-A 树脂淋洗酸体积等实验条件。结果表明, 当 pH = 4.7 时, NOBIAS PA1 螯合树脂对钕的回收效率大于 99%; LN-C50-A 树脂对钕分离纯化的回收效率大于 93%。本方法重现性好(RSD < 1.5% n = 3), 且系统误差对钕同位素的测定无显著影响(RSD < 5% n = 5), 能满足海水中钕及其同位素分析精度的要求。

关键词 海水; 钕同位素; LN-C50-A 树脂; NOBIAS 螯合树脂; 影响因素

1 引言

¹⁴³Nd(钕) 是由 ¹⁴⁷Sm(钐) 衰变形成的放射性同位素。钕同位素的组成在自然科学中有重要意义, 一般用 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 或 ϵ_{Nd} 表示, 其中 $\epsilon_{Nd} = [(^{143}Nd / ^{144}Nd)_{\text{样品}} / (^{143}Nd / ^{144}Nd)_{\text{CHUR}} - 1] \times 10000$, (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)_{样品} 是样品测量值, Nd_{CHUR} 是球粒陨石均匀库(Chondritic uniform reservoir) 中钕同位素数值 0.512638^[1]。钕同位素是重要的海洋过程示踪剂, 不受蒸发或清除作用的影响, 并且可以完整地保留海水的原始信号^[2-4], 在研究陆海相互作用、海洋过程和水团混合过程中具有重要的示踪价值^[5-7]。在海洋中改变 Nd 同位素信号的过程只有不同来源的海水间的混合和外部的输入^[8,9]。因此, 钕同位素经常被用于测定海洋中水团的来源以及探索洋流的演化过程^[10-14]。岩石的类型和地表风化是影响水体钕同位素值变化的关键因素, 如由于受到欧洲古大陆的影响, 大西洋海水中钕同位素值普遍低于其它大洋; 太平洋周边的大陆年轻并伴有大量的活火山, 这使得太平洋海水中钕同位素的值相对较高^[15,16]。然而, 钕是一种微量元素, 在海水中的浓度普遍较低^[17], 因此钕的分析技术成为限制其应用的瓶颈。

为了准确测定海水中的钕, 首先需要进行富集。目前常用的富集方法有氢氧化铁共沉淀法、固相萃取(C₁₈ 色谱柱) 和锰氧化法^[18-22]。氢氧化铁共沉淀法尽管被广泛应用, 但耗时长^[19,22]。2011 年 Persson 等^[23] 建立了应用 NOBIAS 螯合树脂(简称 NOBIAS 树脂) 的富集方法, 推动了钕同位素分析技术的发展。然而仅用 NOBIAS 树脂富集近海海水中的钕元素并不能达到最佳的分析精度, 因此需要对 NOBIAS 树脂富集的样品进行纯化, 以提高钕同位素的分析精度。纯化方法多使用 LN-C50-A 树脂, 回收率可达到 90%^[24,25]。

本研究采用 NOBIAS 树脂对海水样品进行富集, 再利用 LN-C50-A 树脂对样品进行纯化, 并探索了最优的富集与纯化的条件, 优化了陆架边缘海水中钕同位素的分析方法。本方法缩短了富集时间, 提高了纯化效率。采用本方法成功测定了东海海水中的钕同位素。

2017-08-26 收稿; 2018-06-26 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 41530965, 41276071) 资助

* E-mail: jzhang.ouc@ouc.edu.cn

2 样品采集与实验方法

2.1 样品采集与保存

2015 年 8 月,长江的月平均径流量约为 900 km^3 (中华人民共和国水力资源部 <http://www.mwr.gov.cn/>)。大量淡水涌入东海,使得长江口表层海水中盐度变化较大(0.0~30.1)。相比表层海水,底层海水的盐度变化较小(27.1~34.1)。形成了东海陆架区底层水高盐、表层水低盐的现象。黑潮是东海唯一的外海水系,其分支台湾暖流、对马暖流和黄海暖流是东海诸多水文现象的直接参与者,并在夏季达到鼎盛。

2015 年夏季(7~8 月)搭载科学调查船,在长江口海域用球阀采水器(Go-flo,美国 General Oceanics 公司)分层采集水样,同时获得温度、盐度等水文参数(图 1)。除 DH17 和 DH19 外,所有采样点均采集了表层和底层水样。取 500 mL 滤液于样品瓶中,用于溶解态铈的测定;其余滤液收集于样品瓶中,用于铈同位素的测定。滤液均用超纯浓 HCl 调节至 $\text{pH}<2$,于室温保存待测。

条件实验所用海水均采集于青岛近海,海水的过滤过程在洁净实验室内完成,取 500 mL 滤液于样品瓶中,用于溶解态铈的测定;5 L 滤液收集于样品瓶中,用于铈同位素的测定。滤液均用超纯浓 HCl 调节至 $\text{pH}<2$,于室温保存待测;空白实验与条件实验处理过程一致。

本实验用水均为 Milli-Q 超纯水。

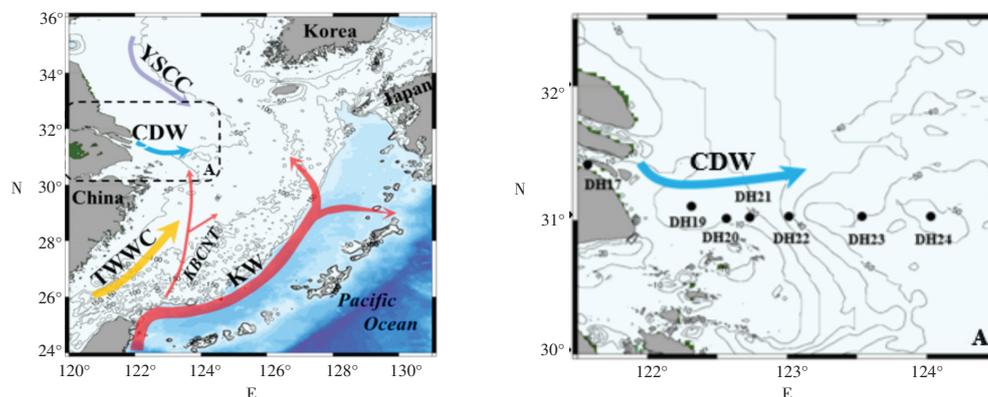


图 1 采样点位及区域水文(CDW: 长江冲淡水; YSCC: 黄海沿岸流; TWWC: 台湾暖流; KW: 黑潮; KBCNT: 黑潮北分支)

Fig.1 Sampling sites and the local hydrological processes (CDW: Changjiang Diluted Water; YSCC: Yellow Sea Coastal Current; TWWC: Taiwan Warm Current; KW: Kuroshio Water; KBCNT: Kuroshio Branch Current to the North of Taiwan)

2.2 试剂与仪器

NOBIAS 树脂(日本 Hitachi High-Technologies 公司); LN-C50-A 树脂(美国 Eichrom technologies LLC 公司)。聚碳酸酯膜(Nuclepore Polycarbonate, 0.4 μm , 111707-Whatman)用 HCl(1:1000, V/V)浸泡 24 h,再用超纯水冲洗至中性,备用。HDPE 材质的样品瓶依次用 2% 王水和 2% HCl 分别浸泡 24 h 后,用超纯水冲洗至中性,晾干备用。氨水和冰醋酸(Fisher Scientific)用于调节水样的 pH 值。浓 HNO_3 (68%~70%, Fisher Scientific 公司)和浓 HCl(30%, Merck 公司)用于配制不同的洗脱液。标准溶液为稀土混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Inorganic Ventures 公司),铈同位素标准品为 JNdi-1 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512115$)^[26]。其余试剂均为超级纯。铈的富集、纯化与测定和铈同位素的分析均在千级洁净实验室内完成。

本研究中溶解态铈分析所使用的仪器为 Thermo Fisher iCAP Qc ICP-MS,铈浓度的测定在中国海洋大学海洋化学与理论工程重点实验室完成,仪器操作条件是通过稀土元素以及一些其它元素(Ba 等)的氧化物的检测来进行优化。主要操作条件如表 1 所示。

研究中铈同位素的测定在中国科学院贵阳地球化学研究所国家重点实验室完成,测定仪器为 MC-

ICP-MS(Nu plasma I ,II) 。主要仪器参数见表 1。

表 1 ICP-MS 和 MC-ICP-MS 工作参数

Table 1 Parameters for inductively coupled plasmon-mass spectrometry (ICP-MS) and multicollection inductively coupled plasmon-mass spectrometry (MC-ICP-MS)

ICP-MS	操作条件 Operating condition	MC-ICP-MS	仪器操作条件 Operating condition
功率 RF power	1550 W	功率 RF power	1300 W
冷却气流量 Cool flow	14.0 L/min	冷却气流量 Cool flow	13.0 L/min
辅助气流量 Auxilliary flow	0.80 L/min	辅助气流量 Auxilliary flow	0.80 L/min
雾化器流量 Nebulizer flow	1.06 L/min	DSN 进样模式 DSN mode	
保护气流量 CCT1 flow	4.0 mL/min	雾化器压力 Pulverization chamber pressue	27.3 psi
检测模式 Measurement mode	KED	热空气流速 Hot air flow	0.2 L/min
停留时间 Dwell time	0.02 s	膜上空气流速 Air flow on membrane	3.2 L/min
扫描时间 Sweep time	0.001 s	雾化室温度 Pulverization chamber temperature	106°C
蠕动泵转速 Peristaltic pump speed	Analysis: 30 r/mih Wash: 70 r/min		
样品间隔冲洗时间 Wash time	30 s		

2.3 实验方法

考虑到陆架边缘海区水环境的复杂性,本研究分两步对海水中进行分离与纯化:先用 NOBIAS 树脂富集海水中的钆,然后用 LN-C50-A 树脂对 NOBIAS 树脂富集的样品进行纯化。条件实验所用海水采集于青岛近海,采用加标回收的方法确定海水中钆的回收率;条件实验重点考察了 pH 值、洗脱液浓度和用量对富集与分离效率的影响,并探索了最优的实验条件。

取 5 L 海水样品,用氨水和冰醋酸调节至不同的 pH 值,用 NOBIAS 树脂进行富集,并用不同浓度的洗脱液对样品进行洗脱。富集时泵速为 10 mL/min,洗脱时泵速为 1 mL/min。为获得 LN-C50-A 树脂最佳的洗脱体积,用 13 mL 0.25 mol/L HCl(每次 1 mL)对 LN-C50-A 树脂柱上的 Sm 与 Nd 进行洗脱,洗脱时泵速为 1 mL/min。最终根据 Sm 与 Nd 洗脱效率确定最佳的洗脱体积。

3 结果与讨论

3.1 实验条件的优化

3.1.1 pH 值对 NOBIAS 树脂回收效率的影响 NOBIAS 树脂是一种含有亲水甲基丙烯酸酯的聚合物,对金属离子具有很强的吸附性能和很高的洗脱效率,在海水中微量元素的富集过程中得到了广泛应用^[27]。NOBIAS 树脂对海水中的痕量金属有很好的富集效率^[28]。梁杰等^[29]的实验表明 pH 值在 4.5~4.8 时,NOBIAS 树脂对海水中钆的富集效率均在 94% 以上;而 Presson 等^[23]的研究表明,pH=6 时,NOBIAS 树脂对钆的富集最高可达到 99%。为进一步确定及优化 pH 值条件,研究了 pH=3.5~6.0 时,NOBIAS 树脂对海水中钆的富集效率的影响。如图 2 所示,固定 HNO₃ 洗脱液的用量和浓度分别为

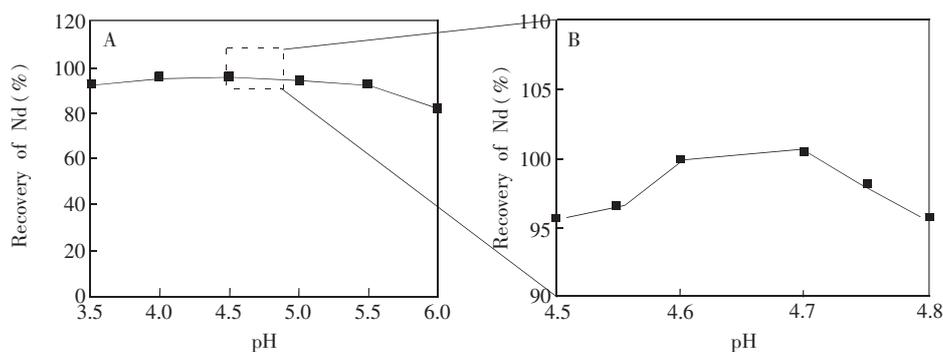


图 2 pH 值对 NOBIAS 树脂富集钆的影响

Fig.2 Influence of pH value on the extraction efficiency of Nd using NOBIAS resin

3 mL 和 3 mol/L, 讨论不同 pH 值条件下, NOBIAS 树脂对钕的富集效率的影响。结果表明, 在 pH = 4.6~4.7 时, 富集效率最大 (>99%; RSD<5%; n=3)。

3.1.2 洗脱液浓度和用量对 NOBIAS 树脂富集钕的影响 洗脱液的浓度和用量也是影响 NOBIAS 树脂富集效率的因素。实际上, 洗脱液浓度和用量对钕的富集效率主要受 pH 值控制。在 pH=4.6~4.7 和 pH=6.0 的条件下, 分别对比了 3 mL 3 mol/L 和 2 mL 1 mol/L 的 HNO₃ 洗脱液对钕的富集效率。在这两个常见条件下^[23-29] 洗脱液的浓度对回收率的影响不显著 ($p<0.05$, 表 2), 且回收率的 RSD<5%。

在 pH=4.6~4.7 的条件下, 用 4 mL 3 mol/L HNO₃ 分 8 次 (每次 0.5 mL) 对 NOBIAS 树脂柱上的钕进行洗脱, 用 ICP-MS 进行测定。结果表明, 60% 钕在前 1 mL 被洗脱, 此后的 4 次洗脱中, 钕的总回收率达到 99% 以上 (图 3)。因此, HNO₃ 洗脱液的体积选择 3~4 mL 为宜。

3.1.3 洗脱液用量对 LN-C50-A 树脂纯化钕的影响 用 3~4 mL 3 mol/L HNO₃ 洗脱富集在 NOBIAS 树脂柱上的稀土元素, 收集全部 HNO₃ 洗

脱液, 在低温条件下蒸干 (70℃), 再用 0.05 mol/L HNO₃ 进行溶解, 用于进一步探讨 HCl 洗脱液的用量对 LN-C50-A 树脂纯化钕的影响。LN-C50-A 树脂 (是由二(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP) 负载于惰性支持体上的聚合物, 曾成功地用于钕和钐等稀土元素的分离^[18])。本实验用 13 mL 0.25 mol/L HCl 分 13 次 (每次 1 mL) 对 LN-C50-A 树脂上的钕和钐进行分离, 用 ICP-MS 进行测定。如图 4 所示, 0.25 mol/L HCl 洗脱液对树脂柱中钕和钐的分离效果显著。随着 HCl 洗脱液体积的增加, 钕被逐渐从树脂柱中洗脱, 而 Sm 则保留在树脂中。在 13 次洗脱中, 钕的回收率可达到 97%。为最大程度去除 Sm 对测定结果的影响, 选择纯化 LN-C50-A 树脂柱中的钕的最佳洗脱步骤为: ①前 3 mL 0.25 mol/L HCl 去除干扰元素; ②收集之后的 8~9 mL 0.25 mol/L HCl 洗脱液 (回收率>93%; RSD<5%; n=6)。

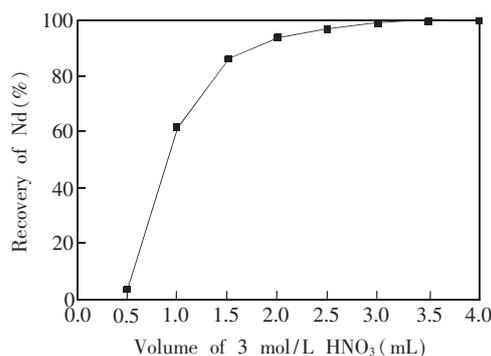


图 3 HNO₃ 洗脱液的用量对钕洗脱效率的影响
Fig.3 Influence of dosage of HNO₃ on the elution efficiency of Nd

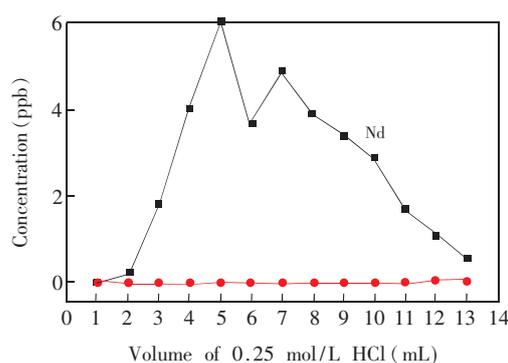


图 4 HCl 用量对 LN-C50-A 树脂中钕和钐的洗脱曲线
Fig.4 Elution curve of Nd and Sm from the LN-C50-A

3.1.4 MC-ICP-MS 测定样品中的 Nd 同位素 JNdI-1 标准品中 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 的标准值为 0.512115, 本实验中 MC-ICP-MS 对标准样品的测定结果为 0.512115 ± 0.000006 (2σ, n=17); 表 3 为 3 个实际海水平行样品中 Nd 同位素的测定结果 (RSD<1.5%, n=3), 显示了良好的方法重现性和稳定性。海水中

表 2 上样 pH 值和 HNO₃ 洗脱液浓度对钕回收率的影响

Table 2 Effect of pH and elution solution volume on the recovery of Nd

样品序号 Sample No.	pH 值 pH value	HNO ₃ 浓度 Concentration of HNO ₃ (mol/L)	回收率 Recovery (%, n=3)
1	~6.0	1	90
2	~6.0	3	89
3	~4.7	1	98
4	~4.7	3	99

表 3 实验样品中钕同位素的平行性 (RSD<1.5%, n=3)

Table 3 Control experiment in the water samples (RSD<1.5%, n=3)

海水样 Seawater sample	体积 Volume (L)	测量值 Measured value	误差 Error	ϵ_{Nd}
1	5	0.511893	2×10^{-5}	-14.5
2	5	0.511897	2×10^{-5}	-14.5
3	5	0.511902	2×10^{-5}	-14.4

钕的浓度是决定取样量的重要因素,本研究采用的海水中钕的浓度为 60.5 pmol/kg,结果表明 5 L 样品量可达到钕同位素分析的要求。测定结果显示空白对水体中钕元素及其同位素的测定均无显著影响 ($RSD < 5\%$, $n = 5$)。

3.1.5 影响钕分析的主要因素 条件实验表明,树脂在钕及其同位素分析中起关键作用,可以实现现场低钕含量样品的测定;其次是 pH 值,pH 值极大地影响了树脂的富集效率;在 pH 3.5~6.0 之间,NOBIAS 树脂对海水中钕的富集效率均在 80% 以上,并在 pH 4.6~4.7 之间达到最佳。另外,如前所述, ^{143}Nd 由 ^{147}Sm 衰变产生,其半衰期为 1.06×10^{11} a,因此 Sm 是影响 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 准确测定的主要干扰因素。经 LN-C50-A 树脂纯化后,可以实现样品中 Sm 的有效分离。树脂联用技术无疑对钕及其同位素的准确测定和地球化学过程的研究提供了技术支撑。

3.2 长江口海水钕的浓度及同位素值的分布

表层海水中溶解态钕浓度范围为 39.7~72.5 pmol/kg,随着盐度增加,总体上呈现先升高后降低的趋势,而在盐度为 25.4 的 DH21 站位表层水体中,溶解态钕的浓度高于其它点位 (72.5 pmol/kg) (图 5A)。底层海水中钕的浓度变化较小 (41.5~60.1 pmol/kg,图 5C),并在 DH22 底层海水中发现钕的高值。

长江口表层海水中钕同位素值随着盐度的增加而逐渐升高 (图 5B); 在内河口,钕同位素值为 $\epsilon_{\text{Nd}} = -12.0$; 而外河口钕同位素值为 $\epsilon_{\text{Nd}} = -11.6$ 。内河口区域底层海水中钕同位素值偏低 ($-12.0 \sim -12.9$),而在外河口底层海水中钕同位素值与表层相近 (-11.4 ,图 5D)。长江河漫滩沉积物中钕同位素的值为 $-12.1 \sim -13.0$ ^[30],与长江口水体中钕同位素值接近 ($-12.0 \sim -12.9$),说明长江口水体中的钕同位素受到较欧洲古大陆更为年轻的岩石风化作用的影响。

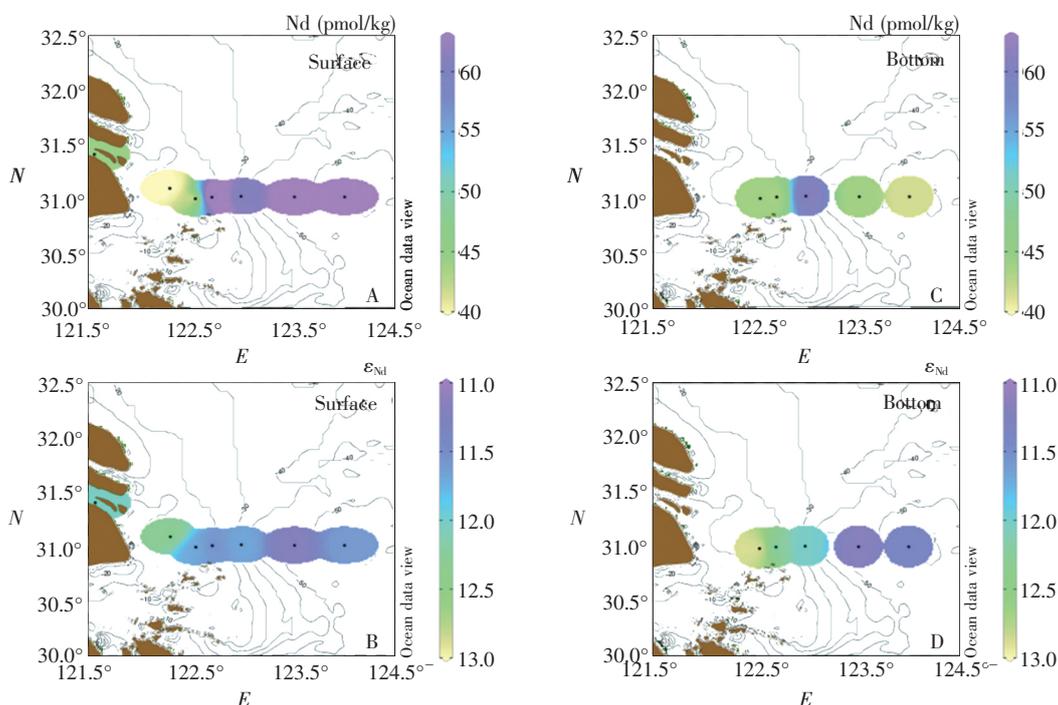


图 5 长江口表层与底层海水中溶解态钕浓度与其稳定同位素的分布。(A) 表层溶解态 Nd 的分布; (B) 表层 Nd 同位素比值的分布; (C) 底层溶解态 Nd 的分布; (D) 底层 Nd 同位素比值的分布(部分数据引自 Che and Zhang 2018^[31])。

Fig.5 Distribution of Nd and its isotope in the surface and bottom layer at Changjiang River Estuary. (A) Distribution of Nd in surface water; (B) Distribution of ϵ_{Nd} in surface water; (C) Distribution of Nd in bottom water; (D) Distribution of ϵ_{Nd} in bottom water (Partial data from Che and Zhang, 2018^[31])

水团的混合是引起区域钕同位素值改变的主要原因,根据温-盐(T-S)关系聚类分析(图 6),长江口底层海水受到冲淡水 and 东海深层水的影响。在研究区域东侧,底层水体中钕同位素值接近 -11.4 ,与表

层一致,这说明该区域表层水与底层水体为同一水团。实际上,东海底层水(T : 15.5~24.5 $^{\circ}\text{C}$, S : 33.4~34.4)形成于4~9月的季节性水团,其它月份与东海表层水混为一体^[32]。因此,表底层水团来源的一致是该区域钕同位素值相对稳定的主要原因。关于利用钕同位素解析东海水团的详细研究已发表^[32]。

4 结论

通过 NOBIAS 树脂和 LN-C50-A 树脂连用的方法对海水中的钕进行了富集和分离,结果表明,当 $\text{pH}=4.7$ 时,NOBIAS 树脂富集钕的回收率 $>99\%$,LN-C50-A 树脂纯化钕的回收率 $>93\%$ 。NOBIAS 树脂的最佳洗脱液和用量为 3 mL 3 mol/L HNO_3 。LN-C50-A 树脂纯化钕最佳的洗脱液和用量为 8~9 mL 0.25 mol/L HCl 。本方法重现性好($\text{RSD}<1.5\%$, $n=3$),且系统误差对水体中钕及其同位素的测定无显著影响($\text{RSD}<5\%$, $n=5$),满足近岸水体钕元素与同位素分析的精度要求。

致谢 感谢赵美训教授为本研究提供了航次机会支持;杨士凤、梁杰和麻洪良在样品采集和分析中给予的帮助;感谢中国科学院地球化学研究所的曾理和王静在样品分析中给予的帮助;感谢科学调查船全体成员在样品采集中给予的帮助。

References

- 1 Wasserburg G J, Jacobsen S B, de Paolo D J, Mcculloch M T, Wen T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45: 2311-2323
- 2 Jeandel C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1993**, 117(3-4): 581-591
- 3 Lacan F, Jeandel C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2001**, 186: 497-512
- 4 Goldstein S L, Hemming S R. *Treatise Geochem.*, **2013**, 453-489
- 5 Tachikawa K, Athias V, Jeandel C. *J. Geophys. Res. Oceans*, **2003**, 108(C8): 3254
- 6 Arsouze T, Dutay J C, Lacan F, Jeandel C. *Biogeosciences*, **2009**, 6(12): 2829-2846
- 7 Rempfer J, Stocker T F, Joos F, Dutay J C, Siddall M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2011**, 75: 5927-5950
- 8 Albarède F, Goldstein S L. *Geology*, **1992**, 20(8): 761-763
- 9 Rutberg R L, Hemming S R, Goldstein S L. *Nature*, **2000**, 405(6789): 935-938
- 10 Piepgras D J, Wasserburg G J. *Science*, **1982**, 217: 207-217
- 11 Piepgras D J, Wasserburg G J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1987**, 51: 1257-1271
- 12 Spivack A J, Wasserburg G J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1988**, 52: 2767-2773
- 13 Bertram C J, Elderfield H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1993**, 57: 1957-1986
- 14 Lacan F, Jeandel C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2005**, 232: 245-257
- 15 Cocherie A, Calvez J Y, Oudin-Dunlop E. *Mar. Geol.*, **1994**, 118(3-4): 291-302
- 16 Grandjean P, Cappetta H, Michard A, Albarede F. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1987**, 84(2-3): 181-196
- 17 Jeandel C, Bishop J K, Zindler A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59(3): 535-547
- 18 Pin C, Zalduegui J F S. *Anal. Chem.*, **1997**, 339: 79-89
- 19 Amakawa H, Alibo D S, Nozaki Y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64(10): 1715-1727
- 20 Lacan F, Jeandel C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2005**, 232(3-4): 245-257

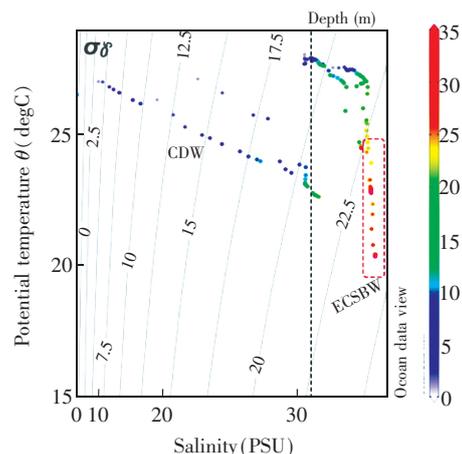


图 6 长江口温盐关系(T-S)图(CDW: 长江冲淡水; ECSBW: 东海深层水。图中盐度小于31.0的区域为长江冲淡水影响区域;红色虚线框内为东海深层水影响区域($T=15.5\sim 24.5^{\circ}\text{C}$, $S=33.4\sim 34.4$)

Fig.6 θ - T diagram of the Changjiang Estuary (CDW: Changjiang Diluted Water; ECSBW: East China Sea Bottom Water. the low salinity region (< 31.0) is influence by CDW; the red dotted arrow denotes the of ECSBW influence region ($T = 15.5 \sim 24.5^{\circ}\text{C}$, $S = 33.4 \sim 34.4$)

- 21 Zhang J , Nozaki Y. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **1996** , 60 , 4631–4644
- 22 van de Flierdt T , Pahnke K , GEOTRACES Intercalibration Participants. *Limnol. Oceanogr.-Meth.* , **2012** , 10: 234–251
- 23 Persson P O , Andersson P S , Zhang J , Don Porcelli. *Anal. Chem.* , **2011** , 83(4) : 1336
- 24 Garcia-Solsona E , Jeandel C , Labatut M , Lacan F , Vance D , Chavagnac V , Pradoux , C. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2014** , 125(1) : 351–372
- 25 Amakawa H , Sasaki K , Ebihara M. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2009** , 73(16) : 4705–4719
- 26 Tanaka T , Togashi S , Kamioka H , Amakawa H , Kagami H , Hamamoto T , Yuhara M , Orihashi Y , Yoneda S , Shimizu H , Kunimaru T , Takahashi K , Yanagi T , Nakano T , Fujimaki H , Shinjo R , Asahara Y , Tanimizu M , Dragusanu C. *Chem. Geol.* , **2000** , 168(3–4) : 279–281
- 27 Wang B S , Lee C P , Ho T Y. *Talanta* , **2014** , 128: 337
- 28 Biller D V , Bruland K W. *Mar. Chem.* , **2012** , 130–131(1) : 12–20
- 29 LIANG Jie , HE Hui-Jun , MA Hong-Liang , YANG Shi-Feng , ZHANG Jing. *Marine Sciences* , **2017** , 41(10) : 58–66
梁杰 , 何会军 , 麻洪良 , 杨士凤 , 张劲. *海洋科学* , **2017** , 41(10) : 58–66
- 30 YANG Shou-Ye , JIANG Shao-Yong , LING Hong-Fei , XIA Xiao-Ping , SUN Min , WANG De-Jie. *Sci. China: Earth Sci.* , **2007** , 37(5) : 682–690
杨守业 , 蒋少涌 , 凌洪飞 , 夏小平 , 孙敏 , 王德杰. *中国科学: 地球科学* , **2007** , 37(5) : 682–690
- 31 Che H , Zhang J. *Geophys. Res. Lett.* , **2018** , 45(5) : 2388–2395
- 32 Qi J , Yin B , Zhang Q , Yang D , Xu Z. *Chin. J. Oceanol. Limn.* , **2014** , 32(4) : 958–971

Measurement of Neodymium Isotope in Seawater and Its Significance in Mixing of Water Masses

CHE Hong¹ , ZHANG Jing^{* 1 2} , ZHAO Zhi-Qi³ , HE Hui-Jun¹

¹(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology , Ministry of Education , Ocean University of China , Qingdao 266061 , China)

²(Earth and Environmental System , Graduate School of Science and Engineering , University of Toyama , Toyama 9308555 , Japan)

³(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , China Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China)

Abstract Neodymium (Nd) isotopes are widely used for oceanographic processes because of its stable properties in nature. Due to the low concentration of Nd in the seawater , pre-separation and enrichment are necessary in the analysis of Nd isotopes. The traditional separation method usually uses co-precipitation with hydrous Fe(III) oxide to separate rare earth elements (REEs) , and LN resin to separate and purify Sm and Nd , respectively. But the concentration process is time-consuming. In this work , a concentration method for REEs in seawater was developed on the basis of NOBIAS resin. The experimental conditions of this method , such as the range of pH , elution acid concentration of NOBIAS resin , and elution acid volume for LN -C50-A resin were optimized. The results indicated that , at pH 4.7 , the recovery of Nd was about 99% when pre-concentrated with NOBIAS resin and the recovery of Nd was over 93% when purified with LN-C50-A resin. The method showed an excellent experimental reproducibility (RSD<1.5% ; n=3) and a very low systematic error (RSD<5% , n=5) in the determination of Nd and its isotope.

Keywords Seawater; Neodymium isotope; LN-C50-A resin; NOBIAS resin; Influencing factors

(Received 26 August 2017; accepted 26 June 2018)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41530965 , 41276071) .