

献给: 2004 年全国岩石学与地球动力学研讨会

Lu-Hf 同位素体系 及其岩石学应用

中国科学院地质与地球物理研究所 MC-ICP-MS 实验室
(吴福元 徐平 杨进辉 谢烈文 杨岳衡)

中国科学院广州地球化学研究所 MC-ICP-MS 实验室
(李献华 梁细荣 刘颖)

西北大学地质学系 MC-ICP-MS 实验室
(高山 袁洪林 柳小明)

中国科学技术大学化学地球动力学实验室
(郑永飞 吴元保 赵子福)

2004 年 11 月

Lu-Hf 同位素体系及其岩石学应用

近半个世纪以来,同位素地质学在岩石学领域得到了广泛的应用,所获得的年代学与地球化学数据为确定岩石的形成时间、演化及其地球动力学背景提供了重要参数。可以说,现代岩石学在很大程度上已经离不开同位素地质学的研究。在上一世纪 60-80 年代 Sr、Nd、Pb 等同位素地质理论蓬勃发展并逐渐成熟的形势下,Re-Os、Lu-Hf 等新的同位素体系也在快速发展。但和 Re-Os 同位素体系相比,Lu-Hf 同位素体系的发展由于受技术上的限制而显得较慢(Patchett, 1983)。近年来,多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术的出现使得 Lu-Hf 同位素体系的发展步伐大大加快,所获得的资料为解决与岩石成因有关的一系列重要地质问题提供了新的途径(Blichert-Toft, 2001)。本文拟对上述进展作一系统介绍,但由于受作者知识积累和学术水平的限制,本文的介绍可能有挂一漏万和不对之处,敬请读者指正。

1. Lu-Hf 同位素体系概述及发展简史

Lu是最重的稀土元素,其化合价为+3,离子半径为0.93Å;Hf是与Ti、Zr相同的高场强元素,化合价为+4,离子半径为0.71 Å。从相容性角度来看,Lu为弱-中等不相容元素,而Hf为中等不相容元素。在自然界中,Lu有两个同位素, ^{175}Lu 和 ^{176}Lu ;Hf有6个同位素, ^{174}Hf , ^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf 与 ^{180}Hf 。它们各自的同位素丰度如表1所示。

表 1 Lu、Hf 元素的同位素组成

元素	同位素	丰度(%)
Lu	^{175}Lu	97.416
	^{176}Lu	2.584
Hf	^{174}Hf	0.162
	^{176}Hf	5.206
	^{177}Hf	18.606
	^{178}Hf	27.297
	^{179}Hf	13.629
	^{180}Hf	35.100
^{176}Lu ^{176}Hf		

在上述 Hf 同位素中,部分 ^{176}Hf 可由 ^{176}Lu 衰变而来,这样用稳定的 ^{177}Hf 同位素标准化可获得样品的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 与 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值,从而使 Lu-Hf 体系成为与通常 Rb-Sr 和 Sm-Nd 体系相同的同位素定

年工具。同时，其 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值通过时间校正后，可对岩石的成因提供重要信息。

虽然早在 1922 年人类就分离出了 Hf 元素，但直到 70 年代人们才领会到 Lu-Hf 体系在地质学上可能的应用前景 (Boudin and Deutsch, 1970)，并在 80 年代才开始其真正意义上的地质应用研究。根据目前的资料总结，Lu-Hf 同位素体系的发展大致可分为以下三个阶段：

(1) TIMS 阶段 (又称 Patchett era)：1980 年，人类第一次成功地研发出了 Lu、Hf 的化学分离方法，并用 TIMS (热电离质谱) 获得了一定精度 (0.01-0.03%) 的测定数据 (Patchett and Tatsumoto, 1980a)。运用这一方法获得的数据，对若干体系的定年和地质作用过程开展了研究 (Patchett and Tatsumoto, 1980b, 1980c; Pettingill and Patchett, 1980; Patchett et al., 1981, 1984; Patchett, 1983; Stille et al., 1983, 1986; Unruh et al., 1984; White and Patchett, 1984; White et al., 1986)。虽然在 1980 年以后，实验技术有某种程度的改进 (Gruau et al., 1988; Salters and Hart, 1991; Corfu and Noble, 1992; Corfu and Stott, 1993; Barovich et al., 1995)，但 TIMS 方法难以对 Hf 实现有效的电离，从而使得实验过程中样品量较大 (μg 级 Hf 含量)。而这又使高质量的纯化 (特别是 Zr、Hf 的分离) 难以进行，并限制了低 Hf 含量样品的分析。在这一阶段，锆石由于具有较高的 Hf 含量成为研究的重点。但总体来讲，所获得的部分数据质量并不令人满意，从而使得对某些问题的讨论不能定论和深入。

(2) Hot-SIMS 阶段 (又称 Salters era)：Hf 同位素发展历史上的第二个重要阶段是以使用 hot-SIMS (离子质谱) 为标志的 (Salters, 1994; Salters and Zindler, 1995)。该方法是采用离子束对脱离灯丝的 Hf 进行轰击，其电离效率比 TIMS 高几个数量级，样品用量较 TIMS 明显减少。大约 50 ng 的 Hf 样品，就可实现高精度的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值测定。但这一方法的化学分离程序更加复杂，Zr、Hf 的有效分离仍困扰着 Hf 同位素的发展。

(3) MC-ICP-MS 阶段：在经历差不多 10 年的 TIMS 和 5 年的 hot-SIMS 阶段以后，Hf 同位素的发展出现了重大变化，这一变化来自于 MC-ICP-MS (多接收等离子体质谱) 技术的发展 (Halliday, 1998; Albarede et al., 2004)。该仪器的最主要特点是它的等离子体源具有达到 8000°C 的温度，可以使以前采用 TIMS 方法在 2000°C 左右不能电离的 Hf 元素基本完全电离。该方法的另一优点是使样品用量降至 10ng 及其以下，且测试数据的精度显著提高。同时，该方法对样品制备的要求大大降低而不需要 Zr、Hf 的完全分离，完成单个样品测试仅需 20 分钟左右，远远短于 TIMS 和 hot-SIMS 所需要的小时级的测量时间。

自从 90 年代中期 Plasma 54 型 MC-ICP-MS 出现以来 (Walder et al., 1993; Halliday et al., 1998)，目前已有多种类型的 MC-ICP-MS 仪器进入商业化市场，如 Micromass Isoprobe、Nu Instrument、VG Axiom 和 Finnigan Neptune 等 (Albarede et al., 2004)，从而使 MC-ICP-MS 成为现今 Hf 同位素测定的常规仪器。在这种背景下，Hf 同位素方面的研究成果大量涌现。据不完全统计，近 10 年来有关 Hf 同位素方面的国际杂志文章急剧上升 (图 1)，这些成果使得我们对以前很难触及问题的讨论变得现实。

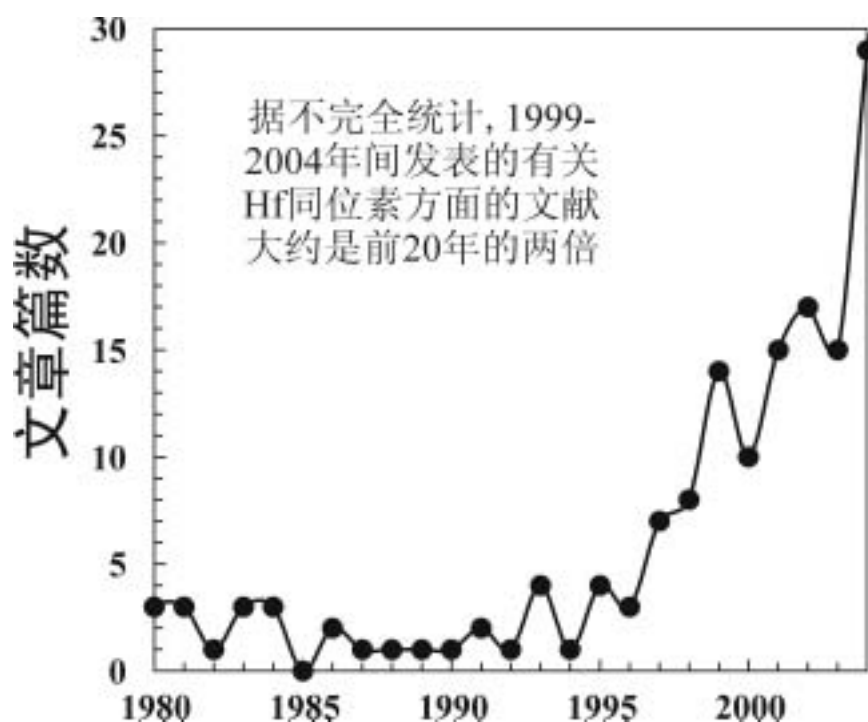


图1 1980年以来国际杂志发表的Hf同位素地球化学文献大致情况(未包含会议摘要)

2. Lu-Hf 同位素的化学分离与质谱测定

尽管早在30年前,人们就已认识到Lu-Hf同位素体系的存在及其可能的地质应用价值。但Lu、Hf化学处理上的困难及Hf元素高的电离温度阻碍了该方法的快速发展。直到1980年, [Patchett and Tatsumoto \(1980a\)](#) 在Lu-Hf 同位素的分离和纯化实验技术方面实现了突破后, Lu-Hf 同位素方法才开始在真正意义上进入了地质应用领域。这一时期的Lu-Hf 同位素方法在样品的化学制备方面应用了Hf 元素三次离子交换技术,而在Lu、Hf同位素的质谱测定技术上采用三带灯丝。进入90年代以后,上述化学分离和质谱测定技术又得到了极大改进。这一方面的进展情况可参见[凌文黎和程建萍 \(1998\)](#) 的综述文章。

2.1 Lu-Hf化学分离

(1) 样品溶解 溶样的关键在于使样品与稀释剂的同位素达到完全平衡。由于元素性质的差异, Lu易溶于HCl 而难溶于HF 中; Hf则相反, 易溶于HF 中, 而难溶于HCl 中。由于溶样过程中加入了Lu-Hf混合稀释剂〔相对单一稀释剂可减少Lu、Hf 比值的测定误差〕, Lu、Hf 元素在同一酸介质中的矛盾行为可引起稀释剂潜在的不稳定性。实验表明([Blichert-Toft, 2001](#)), 在1 mo l/L 盐酸介质中, 当Hf > 0.1 mo l/L 时, Lu可以不溶的氟络合物形式沉淀出来。因此, Lu-Hf 混合稀释剂的配制工作需十分仔细, 配

制好的稀释剂要经常进行浓度标定,以检查Lu在溶液中的稳定性。样品溶解中的另一个问题是,要达到样品与稀释剂的完全平衡,必须使样品彻底溶解。由于岩石中的Hf主要赋存在锆石、磷灰石等副矿物中,因此目前多采用将样品置于带金属外套的Teflon 溶样弹(bomb) 中溶解。溶样采用3:1:0.5的HF, HNO₃和HClO₄混合酸,溶样在100~120°C 温度下历时约24~48 h。

(2) Lu-Hf 分离 由于目前所采用的测试仪器不同,所采用的化学分离方法存在一定的差异。在早期的TIMS和hot-SIMS测试阶段, Lu-Hf分离采用三次,甚至四次离子交换树脂技术(Patchett and Tatsumoto, 1980a; Salters, 1994)。作为目前常用的MC-ICP-MS仪器,所采用的方法是(Blichert-Toft et al., 1997):在溶好、蒸干的样品中加入浓HF,盖封并置于电热板上过夜,最大限度地使Hf进入溶液相,而稀土元素进入固相氟盐中。氟盐经离心分出,用HF重复提取3次。这一过程可使90%以上Hf进入溶液相,部分基质元素(matrix elements)和微量元素(如Ti、Zr、Nb、Mo、Ta等)也进入溶液相。全部稀土元素和大部分基质元素进入氟盐相。这一步骤使REE与Hf基本分离,减少了质谱测定过程中同量异位素¹⁷⁶Lu和¹⁷⁶Yb对¹⁷⁶Hf的干扰。

离心分出的含Hf溶液经蒸干后加入1:1的HF, HCl混合稀酸后,移入阴离子交换树脂(AG12X8, 200~400目)柱进行离子交换。样品基质元素和微量残存REE随淋洗液带出,Hf、Zr、Ti(及Cr⁴⁺、Nb、Mo、Ta和W等)以氟络合物形式留在柱上,直到用6 mol/L的盐酸解吸。该纯化步骤的重要性在于使可能抑制Hf电离的高含量易电离元素和大质量数基质元素从含Hf溶液分出。元素Zr和Ti等对Hf的电离并不产生抑制作用,但大量Ti的存在会对Hf在分析管道中的运移产生严重影响,导致Hf同位素比值产生系统偏差:耐熔元素Ti易于在进样锥上发生沉积,形成电障(electrical shield)而影响Hf的通过,此外,离子流中的Ti会对Hf产生基体效应。Cr对Hf的影响与Ti相似,但只有在高Cr样品(如球粒陨石和科马提岩)其影响才明显。溶样过程在约200~400°C的温度下用HClO₄驱赶HF时,Cr³⁺氧化成Cr⁶⁺(CrO₃)形式而与Hf性质相似,故存留在阴离子交换柱上,并最终与Hf一起从交换柱上淋洗下来。Ti和Cr与Hf的分离用阳离子交换技术实现(AG50W-X8树脂, 200~400目),交换介质为HCl-H₂O₂-HF的混合酸。元素Zr,甚至于高Zr样品,对Hf的电离和运移均不会产生影响,Zr既无Hf的同量异位素,也不会形成同质量的化合分子而干扰Hf的同位素测定。故无需实现Hf与Zr的分离,而这种分离对于TIMS和hot-SIMS是至关重要的。含稀土元素的氟盐用浓HF:HNO₃:HClO₄混合酸(或仅用HClO₄)重溶,蒸干后用HNO₃提取。加入HClO₄在于破坏氟盐,使REE完全溶解出来。样液载入阳离子交换柱(AG50W-X12树脂, 200~400目),分别用稀HNO₃:C₂H₂O₄混合酸和稀HNO₃二次淋洗,使REE纯化,再用浓HNO₃溶解吸收大部HREE,直接用于MC-ICP-MS进行Lu质谱分析。

相对TIMS和hot-SIMS而言,MC-ICP-MS化学流程的优越性在于:Hf的纯化只需二步,而TIMS和hot-SIMS分别用三步和四步;Lu的纯化也只需一步,Lu与Yb的分离并无需要。近年来,随着研究对象的不同,化学分离方法不断有新的改进(David et al., 1999; Yang and Pin, 1999; Blichert-Toft, 2001; Le Fevre and Pin, 2001; Munker et al., 2001; Bizzarro et al., 2003b; Ulfbeck et al., 2003),并出现了一次分离技

术。同时，随着研究的需要，人们目前还在上述基础上开发出Lu-Hf与Sm-Nd、U-Pb、REE 同时分批分离的化学方法，以同时就一套样品提供尽可能多的信息（[Amelin et al., 2000](#); [Kleinhanns et al., 2002](#)）。

2.2 Hf同位素测定

由于目前Hf同位素的测试多以MC-ICP-MS为常规武器，我们在此拟不对TIMS和hot-SIMS的测定情况作一介绍。就目前市场上的MC-ICP-MS仪器而言，存在单聚焦和双聚焦两种类型。前者主要是Micromass Isoprobe，而后者包括Nu Instrument、VG Axiom和Finnigan Neptune。这里，我们仅介绍安装在中国科学院地质与地球物理研究所的Finnigan Neptune仪器及Hf测试的简单情况（[徐平等, 2004](#)），该仪器的基本结构如图2所示。

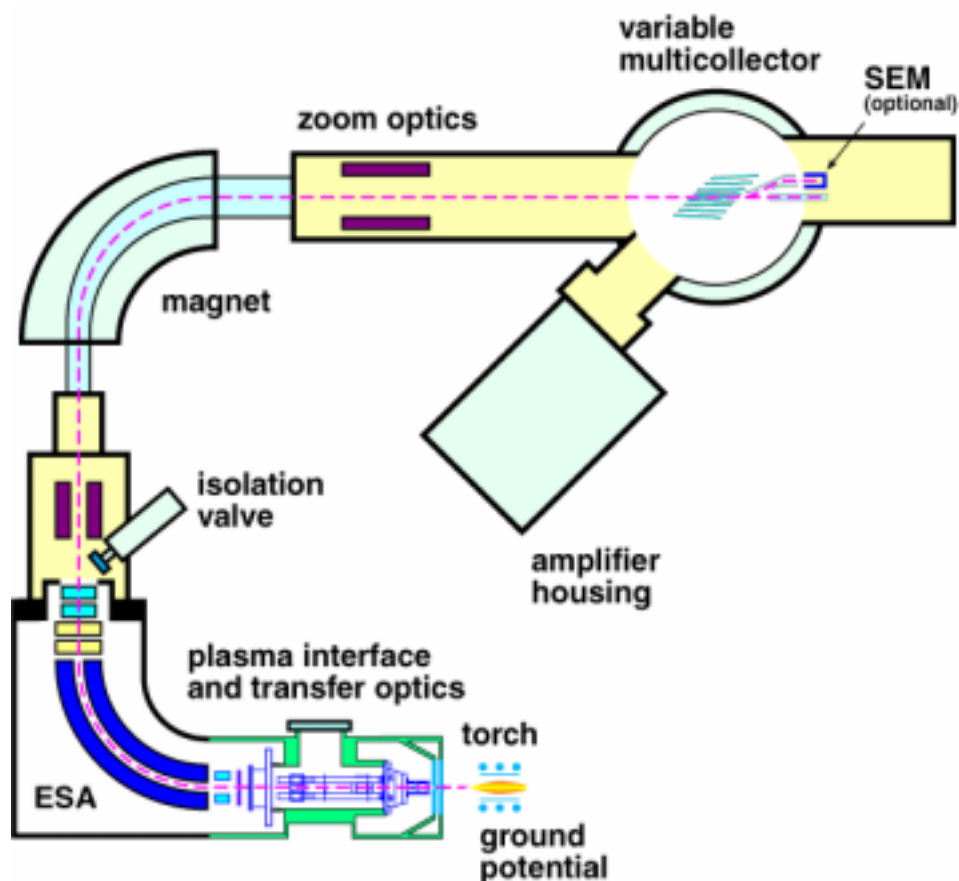


图2 Neptune MC-ICP-MS仪器的基本组成与结构

Neptune MC-ICP-MS由德国Finnigan Mat公司制造，是由TRITON (TIMS) 和 ELEMENT2 (ICP-MS) 两部分组成(图2)。在离子的光学路上采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计，并采用动态变焦(zoom)专利可以将质量色散扩大至17%。在本实验室的Neptune仪器上配有9个法拉第杯接收器和一个离子计数器接收器。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。

我们采用 200ppm 的 JMC475 Hf 标准溶液检验了 Neptune MC - ICP - MS 仪器的稳定性和分析数据的重现性。标准溶液 Hf 测定的仪器参数和接收器的杯结构见表 2。测试采用静态的信号采集模式，运用 Neptune MC - ICP - MS 的虚拟放大器的技术，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，提高同位素比值测定的精度。图 3 展出的是本实验室近一年来对国际 Hf 同位素测试标样 JMC475 标准溶液的跟踪测试结果，在该图中我们还报道了本实验室的内部标准—购自 Johnson Matthey Company 的 Alfa Aesar 公司的 Hf（样品号：14374，简称 JMC14374）标准的同位素结果（图 3）。

表 2 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

L4 ^{172}Yb	L3 ^{173}Yb	L2 ^{175}Lu	L1 $^{176}(\text{Hf}+\text{Yb}+\text{Lu})$	C ^{177}Hf	H1 ^{178}Hf	H2 ^{179}Hf	H3 ^{180}Hf	H4 ^{182}W
氦气流量	溶液进样				激光进样			
冷却气体	15 L/min				15 L/min			
辅助气体	0.6 L/min				0.6 L/min			
载气	1.15 L/min				1.20 L/min			
雾化器类型	Menhard 雾化器(50 $\mu\text{L}/\text{min}$)							
RF 功率	1200 W							
RF 反射功率	3 W							
分析器真空	3×10^{-6} Pa							
提取电压	1600 V							
Hf 灵敏度	30 V/ppm				0.6 mV/ppm (32 μm 坑径)			
取样时间	15 min (9 组 \times 10 次)				27 s (0.131 s \times 200 组)			

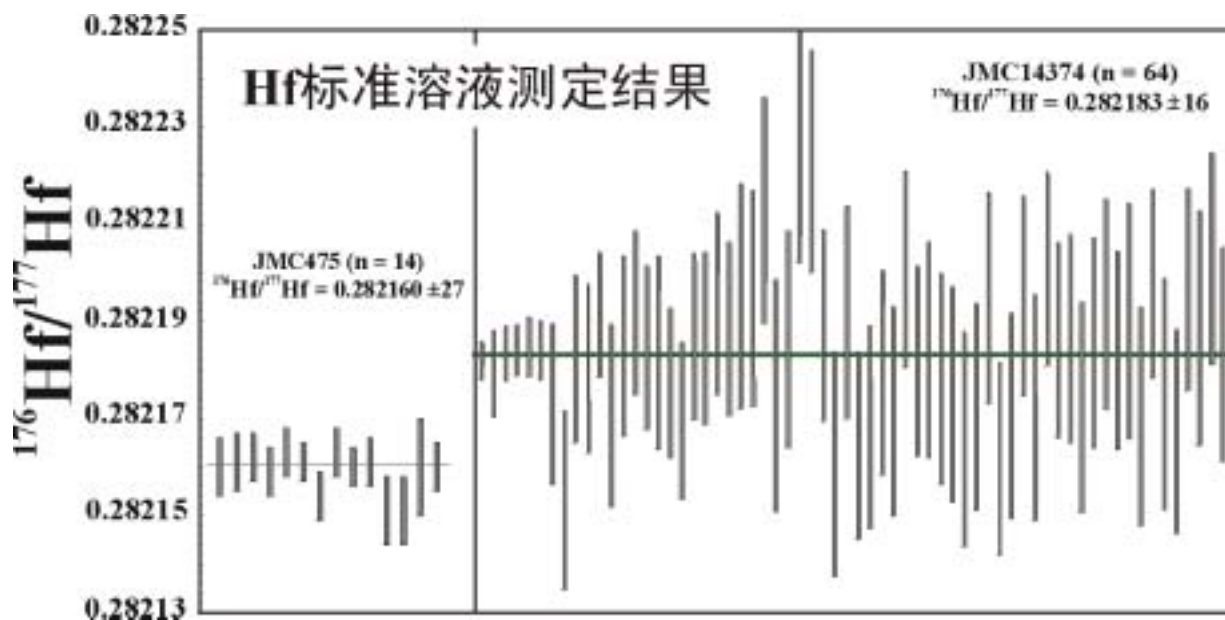


图 3 Hf 同位素标准溶液测定结果

一年来的JMC475的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值采用 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.7325$ 的指数归一的测定结果平均为 0.282160 ± 0.000027 ($n=14$, 2 S.D.)。该测定值与文献报道的值在误差范围内完全一致(Nowell et al., 1998)。JMC14374近4个月的测定结果平均为 0.282183 ± 0.000016 ($n=64$, 2 S.D.)，比JMC 475 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值稍高。其中前6次测量值使用了Neptune 虚拟放大器功能，采用9组 \times 10个比值方法测定，其中每个比值的积分时间为8秒。在每次测量之前进行0.5 mass 的baseline测量作为样品测量的背景在随后的样品测量后进行自动在线校正，每次测完样品溶液之后采用2% HNO_3 + 1% HF 溶液进行清洗2分钟，检测 ^{180}Hf 的信号至低于40微伏后进行下一次样品的测量，总的测量时间约为15分钟，获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 0.282183 ± 0.000017 ($n=6$, 2 S.D.)。但上述方式需时较长，不适合锆石的激光原位Hf同位素测定。为探索适合锆石原位测定的方式，我们在后58次测量中未使用Neptune 虚拟放大器的情况下，并采用0.131秒的积分时间获得200 组数据，总的测量时间约为1分钟。该情形下单次测量的精度明显低于前6次测量的数据，但58次测量获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的精度为 0.282183 ± 0.000030 ($n=58$, 2 S.D.)。上述实验表明，两种不同实验方法获得的Hf同位素组成极为一致，即所获得数据的质量基本与积分模式无关。

MC-ICP-MS仪器的出现，使Hf同位素的快速准确测定成为可能。同时，该仪器分析用量低、分析精度高、化学流程短和仪器分析省时等特点。可以相信，MC-ICP-MS将是未来相当长一段时间内Lu-Hf同位素测定的主要仪器。

3. 锆石 Hf 同位素激光测定技术

锆石是各类成因岩石中常见的副矿物，是 U-Pb 同位素定年的重要对象。随着近年来同位素年代学向微区高精度方向发展，锆石的离子探针（如 SHRIMP）与激光探针（LA-ICPMS）等成为目前 U-Pb 同位素定年的重要方法。另一方面，锆石的理想晶体化学式为 ZrSiO_4 ，大多数锆石中含有 0.5% ~ 2% 的 Hf，因而也是进行 Hf 同位素测定的理想矿物。锆石中由于 Lu/Hf 比值很低（ $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 比值通常小于 0.002），因而由 ^{176}Lu 衰变生成的 ^{176}Hf 极少。因此，锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值可以代表该锆石形成时的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值，从而为讨论其成因提供重要信息（Patchett et al., 1981; Knudsen et al., 2001; Kinny and Mass, 2003）。

尽管我们可以将整粒锆石溶解，然后将其中的 Hf 分离出来，并用 TIMS 或 hot-SIMS 方法进行测定来获得它的 Hf 同位素组成。但这两种方法存在样品溶解的工作量大以及得不到锆石内部 Hf 同位素组成空间变化信息的缺点。锆石的原位（in-situ）Hf 同位素测定还可以采用二次离子质谱技术（SIMS）进行。但现有的研究表明，采用 SIMS 技术测定所得到的 Hf 同位素（如 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值）的精度比 TIMS 技术获得的精度约低一个数量级（Kinny et al., 1991）。另外，SIMS 技术使用费用和仪器购置的极为昂贵也阻碍了此技术的普遍运用。近几年来，随着多接受电感耦合等离子质谱技术（MC-ICP-MS）的出现，使人们可以在单颗粒锆石上进行激光剥蚀原位取样（in-situ）剥蚀出的气溶胶通过载气（Ar 或 He）载入高

分辨多接受电感耦合等离子体质谱进行同位素比值的精确测定 (LA-MC-ICP-MS) (Thirlwall and Walder, 1995; Machado and Simonetti, 2001; Griffin et al., 2000, 2002)。运用此方法获得的 Hf 同位素的测定精度不仅可以与 TIMS 技术测定的数据精度相当, 而且对样品的制备要求大大降低, 测试速度大大加快。通过与锆石的背散射电子图象 (BSE) 或锆石的阴极发光图象 (CL) 结合, 还可获得锆石的 Hf 同位素组成的空间变化信息。特别是配合微区的 U-Pb 年龄测定和微量元素分析, 锆石的微区 Hf 同位素数据可对该锆石的成因演化提供重要的制约参数。

下面仅介绍在中国科学院地质与地球物理研究所新引进的 Neptune 多接受电感耦合等离子体质谱仪和 Geolas 193nm 准分子激光取样系统 (LA - MC - ICP - MS) 上锆石微区 Hf 同位素的测定情况。详细信息可参见徐平等 (2004) 文章。

3.1 193nm 激光器简介

中国科学院地质与地球物理研究所新引进的 Neptune 多接收电感耦合等离子体质谱仪配有 193nm 激光取样系统 (LA - MC - ICP - MS)。该 Geolas 193nm 准分子激光取样系统, 采用德国 Lamda Physik 公司制造的 193nm 准分子激光发生器产生 193nm 的深紫外激光, 经过 Geolas 公司设计制造的激光匀化光路将能量均匀的高能激光聚焦于样品的表面。样品观察和样品池的驱动系统及操作软件是 Cetac 公司设计制造的 ESX200。激光的脉冲宽度为 15ns, 激光匀化器的透镜矩阵为 18×18, 激光束斑的大小分为 3、6、16、32、63、94、127 微米 7 个档。激光的最大实际输出功率经过实测可达 35J/cm²。

3.2 同质异位素的干扰校正

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 (Chu et al., 2002):

$$^{176}\text{Hf} = 176_{\text{m}} - [^{175}\text{Lu}_{\text{m}} \times (^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{\text{t}} (M_{176}/M_{175})^{\beta(\text{Lu})} + ^{172}\text{Yb}_{\text{m}} \times (^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb})_{\text{t}} (M_{176}/M_{172})^{\beta(\text{Yb})}]$$

由于锆石的 ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf 比值通常小于 0.002, 因此锆石的 ¹⁷⁶Hf 的干扰主要来自 ¹⁷⁶Yb。我们利用 JMC14374 标准溶液并按 Yb/Hf=0.005、0.01、0.02、0.05、0.3 的配比进行 Yb 干扰及其校正实验。采用 DeBievre and Taylor (1993) 的推荐值 ¹⁷⁶Yb/¹⁷²Yb = 0.5799, 并假定 Yb 的质量歧视 (Mass bias) 因子与 Hf 的质量歧视因子相等。结果表明, 随着 Yb/Hf 比值的增加, ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值与标准值 (0.282183) 的差向正值趋大 (图 4 实心圆走势)。采用 ¹⁷⁶Yb/¹⁷²Yb = 0.5865 (Griffin et al., 2000), 并假定 Yb 与 Hf 的质量歧视因子相等, 对 Yb 干扰进行校正后的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值与标准值的差向负值趋大 (图 4 实心三角形走势)。这暗示 1) 目前推荐的 ¹⁷⁶Yb/¹⁷²Yb 经验值可能不适合本仪器对 Yb 的干扰进行精确的校正; 2) Yb 和 Hf 的质量歧视因子可能不相等。

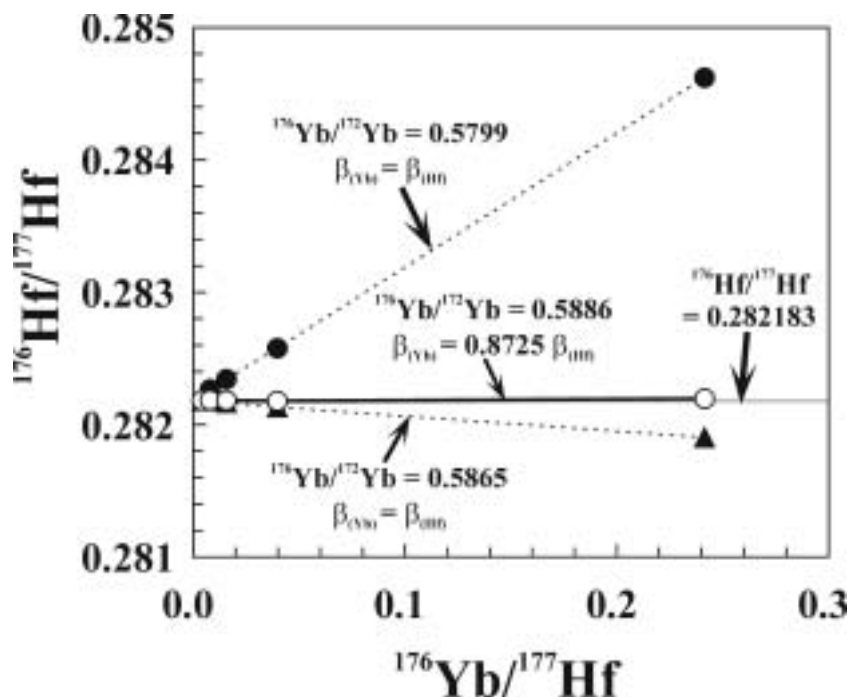


图4 不同 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值及 Yb-Hf 歧视关系对 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的干扰校正

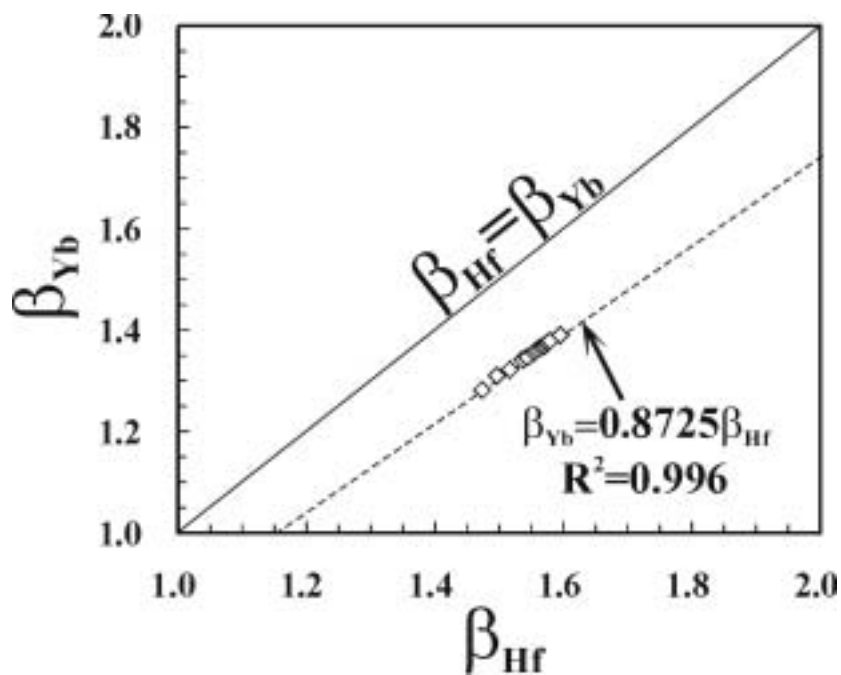


图5 试验测定的 Yb 和 Hf 的质量歧视关系

最新的 TIMS 测定已经证实 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}=0.5886$ (Chu et al., 2002)。而为了获得 Yb 与 Hf 的质量歧视关系,将 Yb 与 JMC14374 标准 Hf 溶液按 Yb/Hf=0.3、0.6、0.8、1 混合进行的 $^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 和 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的指数定律质量歧视因子的实验表明,50 次测量获得的平均 $\beta_{\text{Yb}}=0.8725 \times \beta_{\text{Hf}}$ (见图 5),该测定结果与

Nu MC - ICP - MS 的测定结果非常一致。采用最新的 TIMS 测定值 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.5886$ 和 $\beta_{\text{Yb}} = 0.8725 \times \beta_{\text{Hf}}$ 对 $\text{Yb}/\text{Hf} = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.3$ 的配比实验数据重新进行校正 (图 4 空心圆走势), 其结果与未加 Yb 的标准溶液 JMC14374 的测定值极为接近。因此, 我们在后续的测定中将采用这一校正方案。

3.3 锆石微区 Hf 同位素测定

将仪器标定后, 我们开始进行锆石的 Hf 同位素测定。193 nm 准分子激光取样系统的仪器参数见表 2, 接收器的杯结构和溶液方法相同 (表 2)。由于激光对锆石的剥蚀速率较快, 通常在进行锆石的激光原位取样分析时, 只能允许 1 分钟左右的信号采集时间。因此, 我们在进行激光原位取样时采用静态测定模式, 不使用 Neptune 的虚拟放大器功能。干扰校正取 $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu} = 0.02655$ 、 $^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Yb} = 0.5886$ 、 $\beta_{\text{Yb}} = 0.8725 \times \beta_{\text{Hf}}$ 。

对国际标准锆石 91500, 采用 Ar 为载气, 在 32 微米束斑直径、15 J/cm² 能量密度、10Hz 激光频率下线扫描的 ^{180}Hf 的信号强度为 3V。采用不同束斑直径、原位 (in situ) 和线扫描 (line scan) 两种方法对其 Hf 同位素组成进行了测定。在原位测定情形下, 32 微米时 11 次测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值为 0.282338 ± 17 (2σ) (图 6a), 63 微米时 10 次测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值为 0.282331 ± 10 (2σ) (图 6b), 而在 94 微米时 10 次测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值为 0.282321 ± 6 (2σ) (图 6c)。由于信号强度的限制, 我们未进行 16 微米的原位 Hf 同位素的测定。但上述三种情形下获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值随束斑直径的增大略有降低, 但在误差范围内基本一致; 且随着束斑直径的增大, 所获得的信号强度越高, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的精度也越来越高。

在线扫描模式下, 16 微米的 11 次测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值为 0.282306 ± 25 (2σ) (图 6d); 而在 32 微米直径下, 10 次测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值为 0.282321 ± 9 (2σ) (图 6e); 63 微米直径下, 13 次测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值为 0.282315 ± 4 (2σ) (图 6f)。同原位情况类似, 束斑直径的增大使获得的信号强度逐渐增大, 由此而获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位素数据的精度也逐渐增高 (图 6)。

91500 标准锆石的 Hf 同位素比值和 Lu/Hf 比值以前曾用 TIMS 和激光剥蚀技术进行过测试, 但报道的结果相互之间不很一致。本文中, 我们采用新发表的 Yb 丰度比值和试验测定的 Yb 和 Hf 的质量歧视关系对同位素进行干扰校正后, 激光剥蚀分析的 65 次测定的平均 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 0.282321 ± 3 (2σ) 或 0.282321 ± 24 (2 S.D.)。其中 31 次原位分析的平均值为 0.282325 ± 5 (2σ), 34 次线扫描分析的平均值为 0.282316 ± 4 (2σ)。两种取样模式所测定的 Hf 同位素比值在测定的误差范围内与最新报道的结果完全一致。但考虑激光原位剥蚀时 Yb 和 Hf 元素之间可能存在的微小分馏, 我们认为线扫描模式下获得的 0.282316 ± 4 (2σ) 可能更真实地反映了 91500 的 Hf 同位素组成 (图 7)。

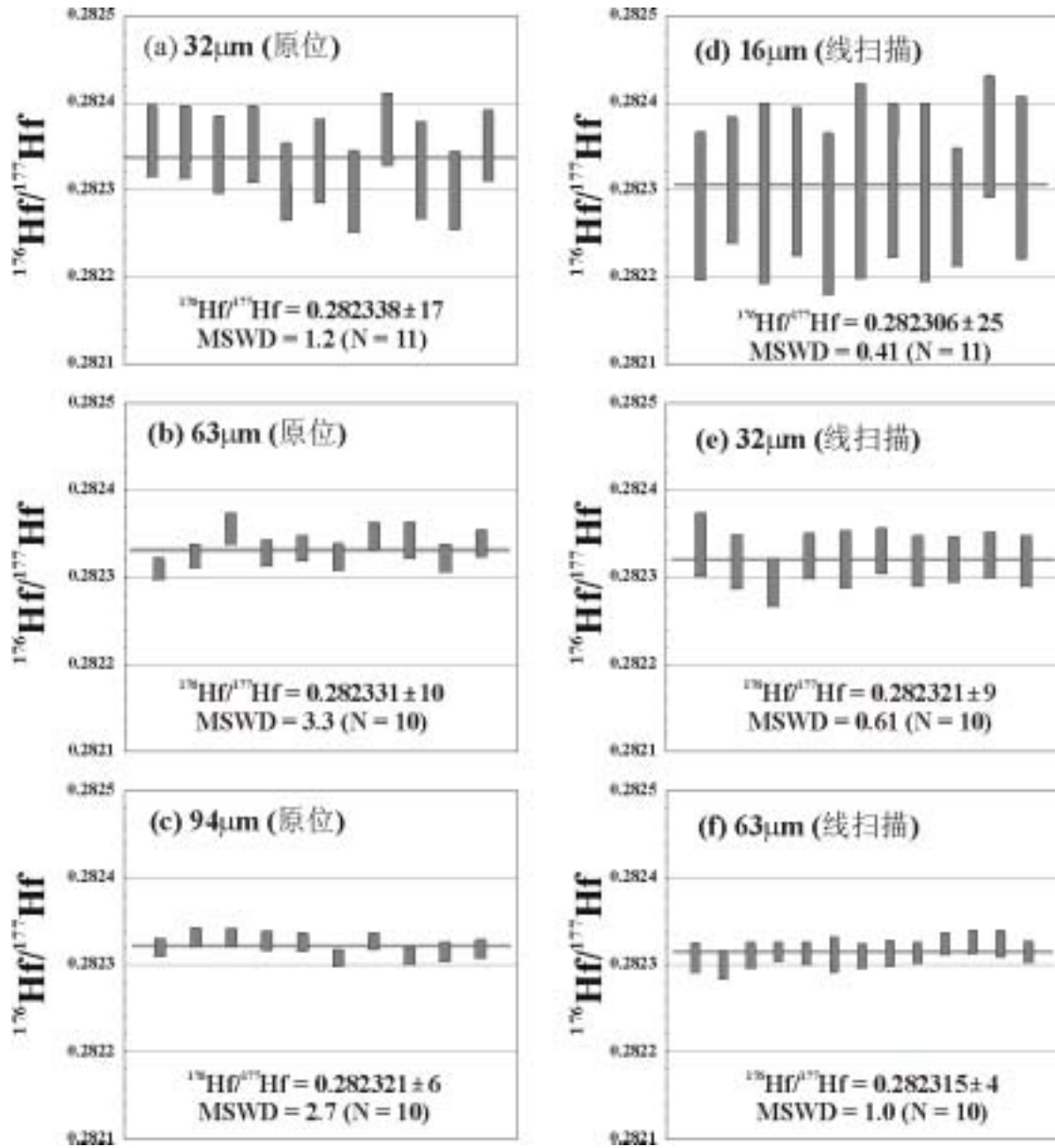


图 6 不同模式条件下标准锆石 (91500) Hf 同位素测试结果

因此,采用我们的 Neptune 多接受电感耦合等离子体质谱和 Geolas 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统可以对锆石的 Hf 同位素比值和 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 比值进行精确的测定。无论是在原位或者扫描模式下,均可准确地实现锆石的微区 Hf 同位素测定;且随激光束斑直径的增大,所获数据的精度明显提高。但相比而言,线扫描剥蚀模式可以获得更可信的测定结果。同时,采用新发表的 Yb 同位素丰度比值对同质异位素的干扰进行校正,可以获得比经验推导获得的 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值进行干扰校正更加一致的 Hf 同位素比值和更好的数据准确度。在进行同质异位素的干扰校正时,Yb 和 Hf 的质量歧视程度是不同的。我们的 Neptune MC-ICPMS 测得的 Yb 和 Hf 的质量歧视系数之间存在 $\beta_{\text{Yb}} = 0.8725 \times \beta_{\text{Hf}}$ 的关系。

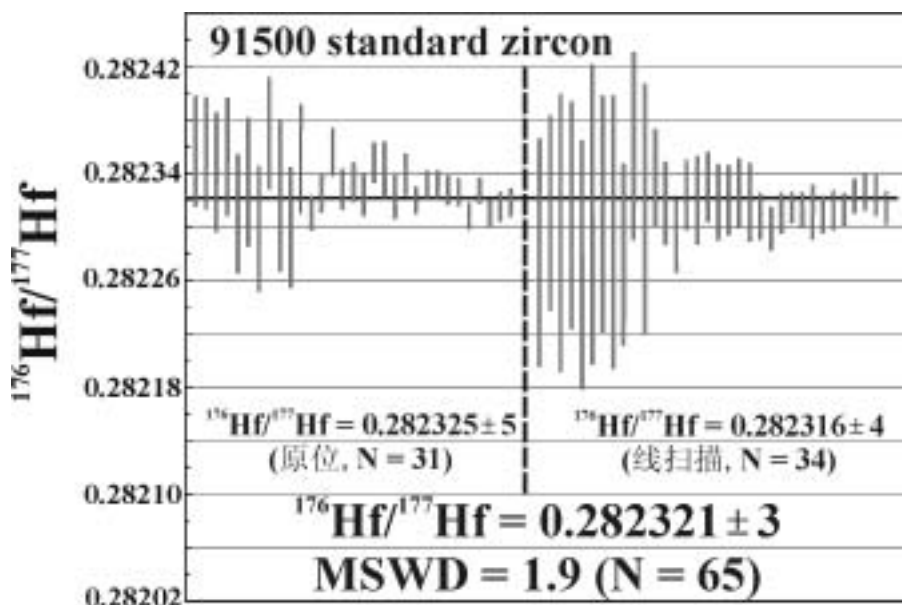


图7 91500 标准锆石的 Hf 同位素激光测定结果

但是值得指出的是，与离子探针的近表面分析不同，激光微区测定基本上是一种破坏性的分析技术（消耗样品）。一个合理的工作程序是，先用离子探针进行锆石的 U-Pb 年龄测定和 O 同位素分析，然后再在原分析点上测定 Hf 同位素组成。当然，对于颗粒较大而均匀的锆石而言，上述问题并不存在。但从另外一个角度来看，激光所具有的一定剥蚀深度可使我们能够讨论矿物内部的同位素组成变化（Woodhead et al., 2004），这也相当于目前离子探针中的所谓深度剖面。

以上是锆石激光微区的 Hf 同位素测定情况，实际上，除锆石（包括曲晶石）外，我们现在还可以对斜锆石、异性石、金红石等多种矿物进行激光原位测定，其测定方法与锆石基本相同。

4. Lu-Hf 同位素定年

和 Rb-Sr、Sm-Nd 体系相同，Lu-Hf 体系也可用于地质体的同位素定年。通过获得一组样品的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位素比值，我们可以构筑一条等时线。该等时线的斜率与形成年龄有关，而等时线的截距代表了地质体形成时的初始 Hf 同位素组成。该等时线的公式为：

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_t = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{initial}} + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_t \times (e^{\lambda t} - 1)$$

和其它等时线的原理相同，Lu-Hf 体系也必须满足同源、同时和封闭这三个条件。但对全岩（岩浆岩）体系而言，目前积累的资料还难以说明这些岩石是否具有足够大的 Lu/Hf 比值范围，以构筑精度较高的等时线（Patchett and Tatsumoto, 1981b; Scherer et al., 1997）。因此，目前较多的研究青睐于 Lu/Hf 比值较高的矿物来构筑矿物等时线。在这方面，含石榴石和磷灰石的岩石是目前 Lu-Hf 等时线定年中最

常见的对象。

实例 1：全岩体系的 Lu-Hf 等时线

对大多数全岩体系而言，满足同源、同时形成的一套岩石多具有狭窄的 Lu/Hf 比值变化范围，这就决定了难以就该岩石体系构筑高精度的 Lu-Hf 等时线。但从 1980 年以来，仍有一定数量的全岩等时线发表。

第一条 Lu-Hf 全岩等时线是 Patchett and Tatsumoto (1980b) 发表的无球粒陨石的结果，原作者运用该等时线的斜率来反算 ^{176}Lu 的衰变常数。Pettingill and Patchett (1981) 发表了西格陵兰 Amitsoq 片麻岩的全岩 Lu-Hf 等时线，所获得的年龄为 3.55 ± 0.22 Ga。且样品中锆石的分析点位于该等时线的起始端，暗示其形成年龄的可靠性，该全岩等时线该年龄与锆石 U-Pb 年龄的一致性也表明了这一点。但可惜的是，由于所研究岩石的 Lu/Hf 比值变化有限，导致其 Lu-Hf 全岩等时线年龄的误差较大。

另一个值得介绍的全岩 Lu-Hf 等时线是 Barfod et al. (2002a) 对我国华南陡山沱组地层进行的工作，他们所获得的年龄是 584 ± 26 Ma，与由 Pb-Pb 法获得的 599.3 ± 4.2 Ma 年龄在误差范围内一致。尽管该等时线年龄的精度还不能令人满意，但它无疑证明了在同类地层岩石中未来进行进一步探索的可能性。

实例 2：含石榴石变质岩的 Lu-Hf 同位素定年

石榴石是结晶岩中，特别是变质岩中一种非常常见的矿物。且该矿物的存在还可为岩石形成的温压条件提供重要参数，因而是当前同位素定年的重要对象。目前，已有 Sm-Nd 和 Pb-Pb 法对该矿物进行年代学研究的实例。但 Lu-Hf 法似乎具有比上述方法更优越的特点。

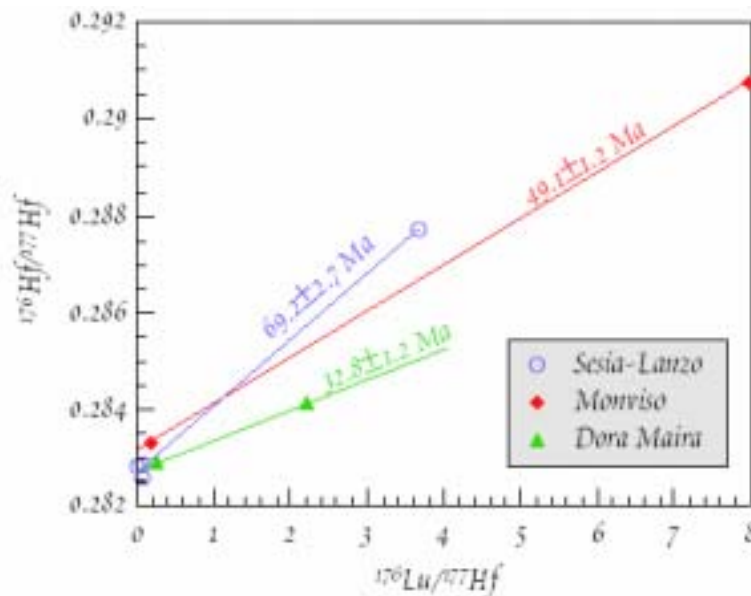


图8 Alps 榴辉岩 Lu-Hf 同位素定年结果 (Duchene et al., 1997)

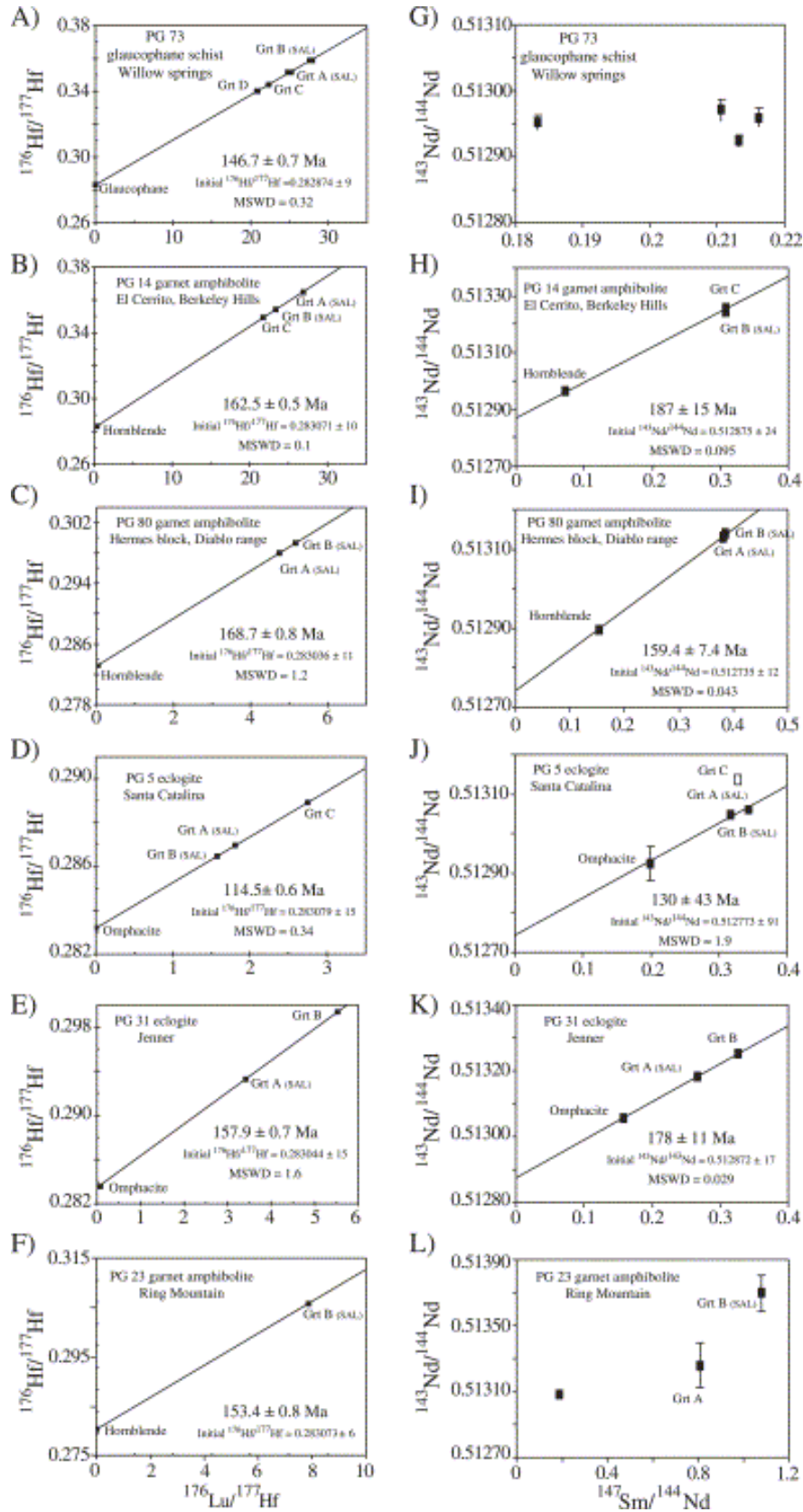


图9 Franciscan杂岩中含石榴石岩石的Lu-Hf与Sm-Nd同位素定年结果 (Anckiewicz et al., 2004)

意大利西部阿尔卑斯造山带中柯石英榴辉岩是目前Lu-Hf法定年的典型代表。运用MC-ICP-MS技术, [Duchene et al. \(1997\)](#) 对该地区的榴辉岩全岩样品及其主要造岩矿物(包括石榴石、多硅白云母和单斜辉石)进行了Lu-Hf与Sm-Nd同位素定年研究。所获得的由下而上三个地质单元榴辉岩的Lu-Hf矿物内部等时线年龄分别为 32.8 ± 1.2 、 49.1 ± 1.2 和 69.2 ± 2.7 Ma (图8)。这些年龄与每个单元内部运用锆石U-Pb、石榴石Sm-Nd和多硅白云母Ar-Ar所获得的年龄一致,这不仅表明年龄的可信性,而且反映该地区上部的超高压变质岩较其下部者较早折返,且这些岩石均经历了快速的折返过程。

与上述情形不同的是, [Anckiewicz et al. \(2004\)](#) 对美洲西海岸Franciscan杂岩中三个地段含石榴石的斜长角闪岩、蓝闪石片岩及榴辉岩等也进行了Lu-Hf和Sm-Nd测定(图9)。尽管大多数情况下,石榴石的Sm-Nd体系未能给出有意义的年龄,但石榴石的Lu-Hf体系给出了高精度的年代学数据。根据这些数据,作者认为,Franciscan杂岩俯冲发生的时代与上覆构造接触的蛇绿岩时代基本相同;俯冲发生的速率较慢,且处于一种高热流的环境,可能代表了扩张脊的俯冲;同时,该套杂岩的折返速率也较慢。

在上述两项研究中,研究者们都发现,石榴石中其它矿物包裹体的存在对Lu-Hf同位素体系并无太大的影响,因为这些矿物包裹体的Lu/Hf比值大多远较石榴石小(锆石除外),而正是矿物包裹体的存在使我们经常难以构筑高质量的Sm-Nd等时线。因此,就榴辉岩或含石榴石的岩石而言,其Lu-Hf定年对矿物纯度的要求远比Sm-Nd法要低。同时,由于Lu较Sm的衰变常数差不多高三倍,因而即使对新生代岩石而言,我们仍可获得较高精度的Lu-Hf等时线。但是,如果石榴石中含有锆石等Lu/Hf比较高的矿物包裹体,则所构筑的Lu-Hf矿物等时线年龄有时可能是无意义的([Scherer et al., 2000](#); [Blichert-Toft and Frei, 2001](#))。

自从[Duchene et al. \(1997\)](#)的文章发表以后,石榴石成为Lu-Hf同位素体系的重要研究对象,并发展成为“Lu-Hf石榴石地质年代学(Lu-Hf garnet geochronology)”([Blichert-Toft, 2001](#)),并有大量的研究成果问世([Scherer et al., 1997, 2000](#); [Blichert-Toft et al., 1999a](#); [de Sigoyer et al., 2000](#); [Philippot et al., 2001, 2003](#); [Vervoort and Frei, 2001](#); [Blichert-Toft and Frei, 2001](#))。相信,在未来一段时间内,石榴石仍将是Lu-Hf同位素地质年代学研究的重要内容。

实例3：含磷灰石岩石的Lu-Hf同位素定年

磷灰石是另一个Lu/Hf比值较高的矿物,由于该矿物不仅产于通常的岩浆岩和变质岩中,在沉积岩中也经常出现,因而也是进行沉积作用定年的重要对象。

[Barfod et al. \(2003\)](#)对Gardiner、Skaergaard和Khibina三个侵入体岩石中的磷灰石、异性石、楣石和全岩进行了Lu-Hf同位素测定,所获得的等时线年龄分别为 53.53 ± 0.53 、 60.18 ± 0.45 和 402.4 ± 2.8 Ma的年龄(图10,采用的 ^{176}Lu 衰变常数为 1.869×10^{-11})。同时,该作者还对矽卡岩中的变质成因磷灰石和沉积岩中生物成因的磷灰石进行了测定,也获得了理想的结果(图10),充分显示了磷灰石在Lu-Hf同位素定年上的巨大潜力。

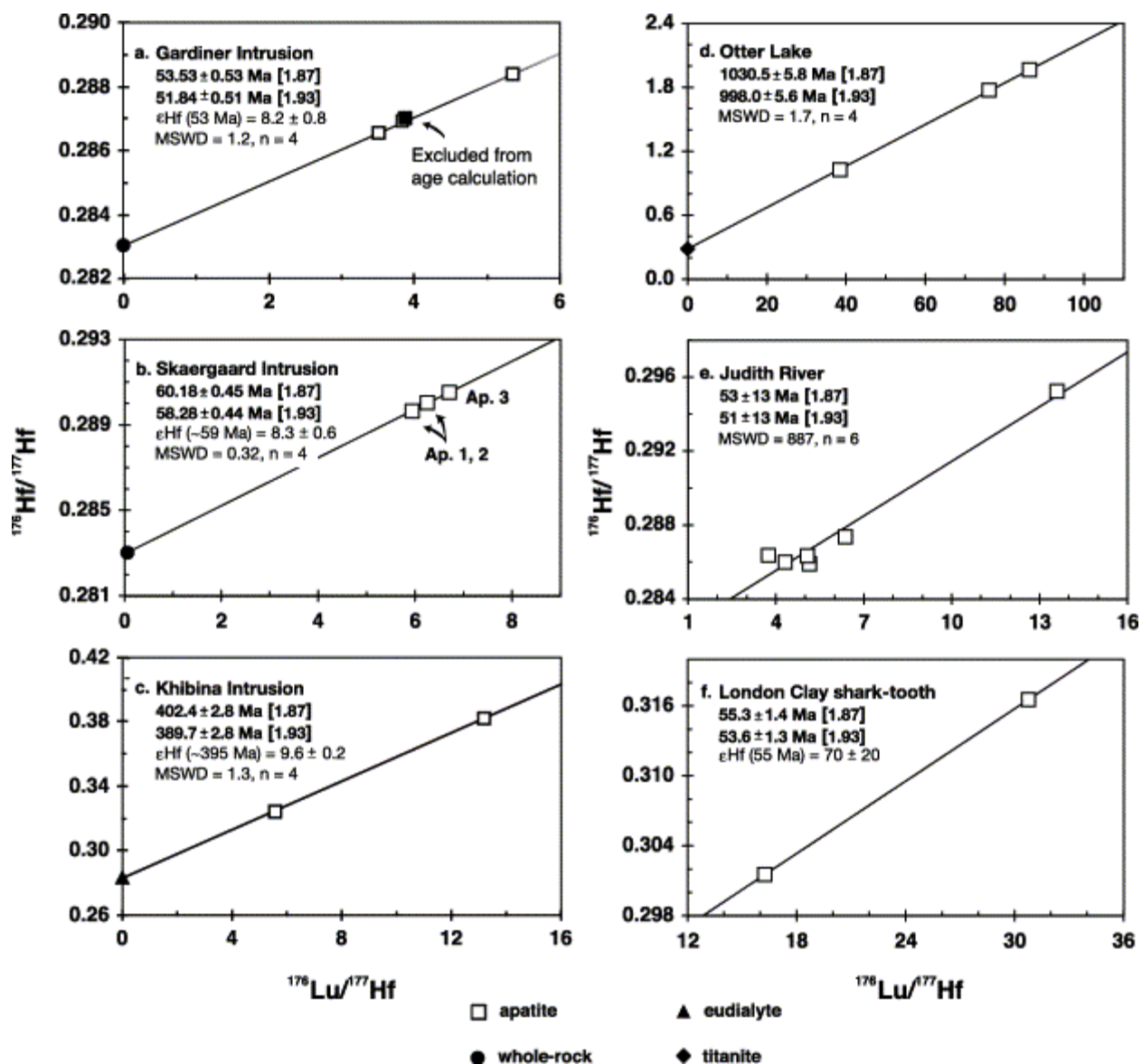


图 10 磷灰石的 Lu-Hf 同位素测定结果 (Barford et al., 2003)

从上述介绍可以看出，Lu-Hf 可能是一种具有广阔应用前景的同位素定年体系。但由于目前积累的资料太少，我们还难以对此作更全面的介绍。同时顺便指出，石榴石和磷灰石的 Lu-Hf 体系均具有较高的封闭温度。这一点将会为岩石形成、冷却、抬升等地质过程的研究提供重要参数。

5. Hf 同位素在岩石学与地球动力学研究中的应用

5.1 Hf 同位素示踪的基本原理与重要地球化学储源库的 Hf 同位素组成

Lu 与 Hf 均为难熔 (highly refractory) 的中等-强不相容性亲石元素，这一点与 Sm-Nd 体系有很大

的类似性。因此，Hf 同位素示踪的基本原理与 Nd 同位素相同。

(1) Hf 同位素研究中的有关公式

$$\varepsilon_{\text{Hf}(0)} = ((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}} / (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR},0} - 1) \times 10000$$

$$\varepsilon_{\text{Hf}(t)} = ((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}} \times (e^{\lambda t} - 1)) / ((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR},0} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} \times (e^{\lambda t} - 1)) - 1) \times 10000$$

$$T_{\text{Hf1}} = 1/\lambda \times (1 + ((^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}} - (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{DM}}) / ((^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}} - (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{DM}}))$$

$$T_{\text{Hf2}} = T_{\text{Hf1}} - (T_{\text{Hf1}} - t) \times ((f_{\text{CC}} - f_{\text{S}}) / (f_{\text{CC}} - f_{\text{DM}}))$$

$$f_{\text{Lu/Hf}} = (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}} / (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} - 1$$

其中， $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}}$ 和 $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}}$ 为样品测定值， $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} = 0.0332$ ， $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR},0} = 0.282772$ ； $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{DM}} = 0.0384$ ， $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{DM}} = 0.28325$ 。 f_{CC} 、 f_{S} 、 f_{DM} 分别为大陆地壳、样品和亏损地幔的 $f_{\text{Lu/Hf}}$ 。 t 为样品形成时间， $\lambda = 1.867 \times 10^{-11} \text{ year}^{-1}$ 。

(2) Nd-Hf 同位素的相关性与解耦

上述 Sm-Nd、Lu-Hf 体系的相似性导致 Nd 与 Hf 同位素间呈现正相关(图 11)，并提出 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t) = 2\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 的关系式。但上述两体系仍存在一定的差别：(1) 在部分熔融过程中，Lu/Hf 元素的比值变化范围要大于 Sm/Nd 的变化范围。同时， ^{176}Lu 的半衰期 (36Ga) 要比 ^{147}Sm 的半衰期 (108Ga) 差不多要短三倍，从而出现在相同的时间内，Hf 同位素比值的变化要大于 Nd 同位素的变化 (约两倍关系)，这也使得 Lu-Hf 体系还可适应于年轻体系的研究；(2) 在风化作用过程中，不同产物的 Sm/Nd 比值不会发生很大的变化；但对 Lu-Hf 体系，情况变得不同了。这是因为，Hf 主要与 Zr 结合而赋存在锆石中，在岩石风化过程中，锆石主要在粗粒的碎屑沉积物中富集；而细粒的沉积物，如粘土，其锆石的含量很少。因此，不同风化程度岩石的 Lu/Hf 比值有很大的变化范围，这一现象又称“锆石效应”(zircon effect, Patchett et al., 1984)。但是，Vervoort et al. (1999) 对 100 余个沉积岩样品的测定发现，所谓的锆石效应并不明显(图 12)；(3) 尽管 Hf、Nd 同位素存在一定的正相关性，但与 Sm-Nd 同位素体系中 Sm 和 Nd 同属稀土元素的特点不同的是，Lu 属稀土元素，而 Hf 属高场强元素，因而 Lu 和 Hf 的地球化学性质存在显著差异。这样在岩石变质和岩浆作用过程中，有可能 ε_{Hf} 与 ε_{Nd} 之间并不存在预想的关系，即 Nd-Hf 同位素的解耦。如在深部地壳岩浆和变质作用情况下，如果岩浆源区或变质过程中存在石榴石的话，Lu 将主要进入石榴石中，而 Hf 则主要进入熔体相或其它矿物相，这样将出现下地壳岩石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 相对 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 偏高的现象 (Patchett et al., 1981; Schmitz et al., 2004)。根据目前的研究，这种情况也同样出现在地幔岩石中 (Salters and Zindler, 1995; Bizimis et al., 2003a)，这种差异为认识壳幔分异和地壳内部的演化提供了重要手段。

但是，学者们持续多年的大量研究发现 (Vervoort et al., 1996, 2000; Vervoort and Patchett, 1996)，尽管局部地区存在 Nd-Hf 同位素解耦的实例，但下地壳麻粒岩 Nd-Hf 同位素间的线性关系仍非常清楚(图 13)，表明在宏观尺度上，石榴石可能并未进入熔体相，或者在下部地壳中，石榴石并不是我们以前认为的是一个经常出现的残留相矿物或者石榴石出现的时间较短而不足以产生放射性成因 Hf 的积累。

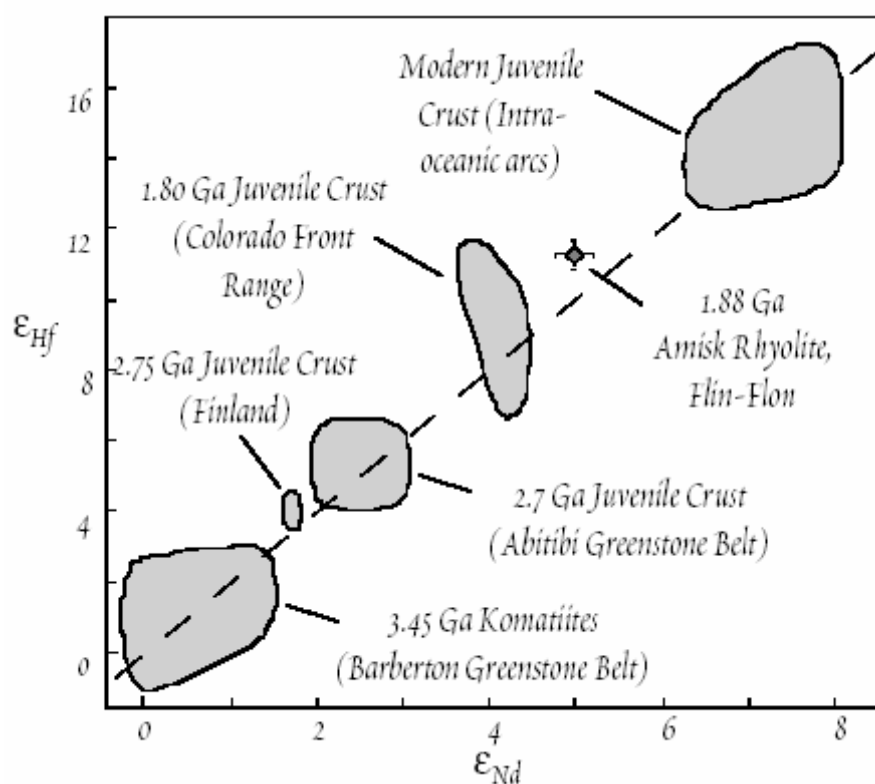


图 11 不同时代地壳岩石的 Nd-Hf 同位素相关图 (Vervoort and Patchett, 1996)

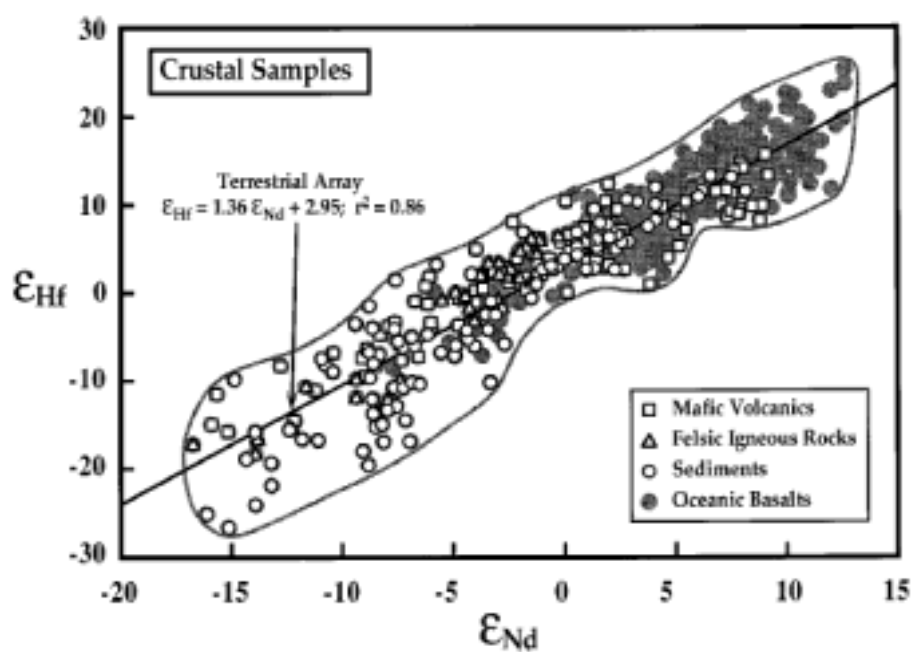


图 12 地球岩石的 Nd-Hf 同位素相关图 (Vervoort et al., 1999)

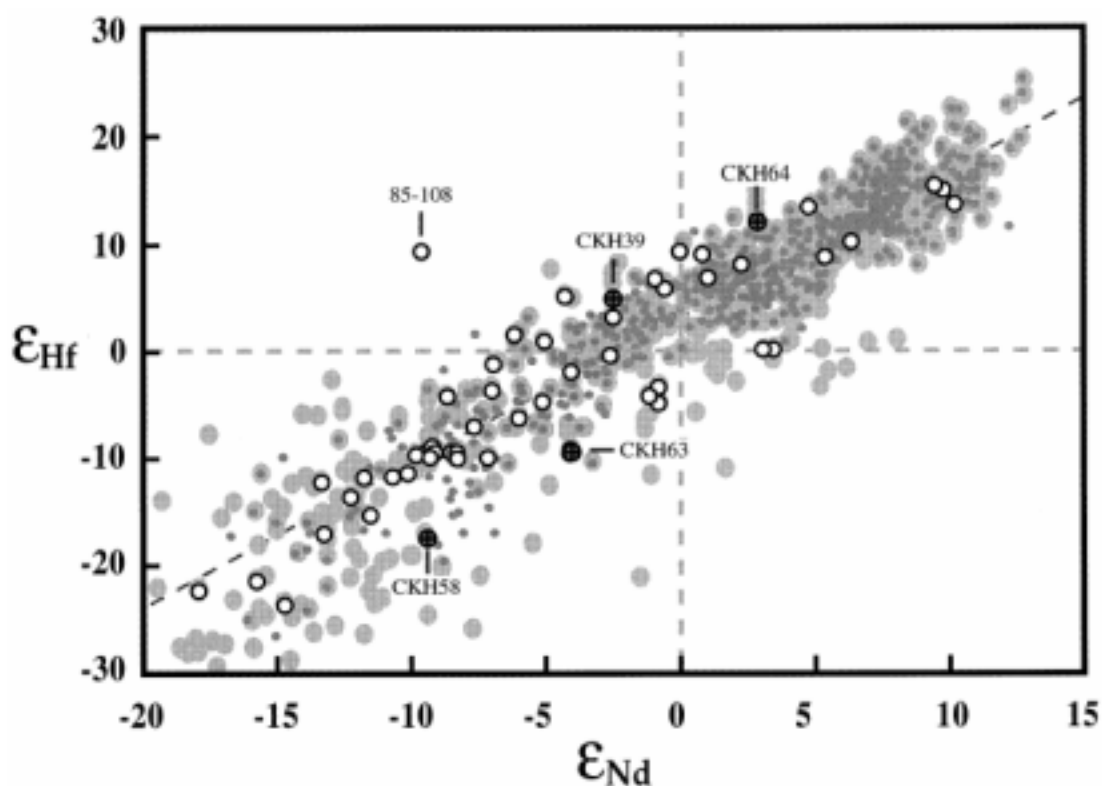


图 13 下地壳麻粒岩的 Nd-Hf 同位素变异图 (Vervoort et al., 2000)

(3) 重要地球化学储源库的 Hf 同位素组成

在 Hf 同位素示踪研究中，一些重要地球化学储源库的 Hf 同位素组成是讨论问题的基础。表 3 列出了目前相对确定的球粒陨石和亏损地幔的 Hf 同位素组成（图 14），但对不同类型富集地幔及地壳等的 Hf 同位素组成目前还缺乏应有的研究（实际上，仅就球粒陨石而言，其 Hf 同位素的组成目前并未完全定论，Blichert-Toft and Albarede, 1997; Patchett et al., 2004）。

表 3 重要地球化学储源库的现今 Hf 同位素组成

储源库名称	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$f_{\text{Lu/Hf}}$	资料来源
球粒陨石	0.0332 ± 2	0.282772 ± 29	0.00	Blichert-Toft and Albarade, 1997
亏损地幔	0.0384	0.28325	0.16	Griffin et al., 2000
下地壳（镁铁质）	0.022		-0.34	Amelin et al., 1999
上地壳（长英质）	0.0093		-0.72	Vervoort and Patchett, 1996

(4) 锆石 Hf 同位素示踪的优越性

在上述 Hf 同位素示踪研究中, 锆石是一个非常重要的矿物。该矿物在不同地质事件中 Hf 同位素的变化情况如图 14、15 所示。由于该矿物具有较高的 Hf 含量, 但 Lu 的含量又极低, 从而导致其 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 具有非常低的比值。因此, 锆石在形成后基本没有明显的放射性成因 Hf 的积累, 所测定的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值基本代表了其形成时体系的 Hf 同位素组成 (图 14, 15)。如果某岩石中存在不同成因的锆石 (如通过同化混染作用、岩浆混合作用或者机械的混合等), 则我们可以通过不同锆石的 Hf 同位素组成测定来研究岩石的具体成因过程及不同组份的性质; 同样, 对于重结晶的锆石, 如果体系在锆石结晶前后未发生成分上的明显变化, 其锆石的同位素组成符合单体系的线性演化规律。

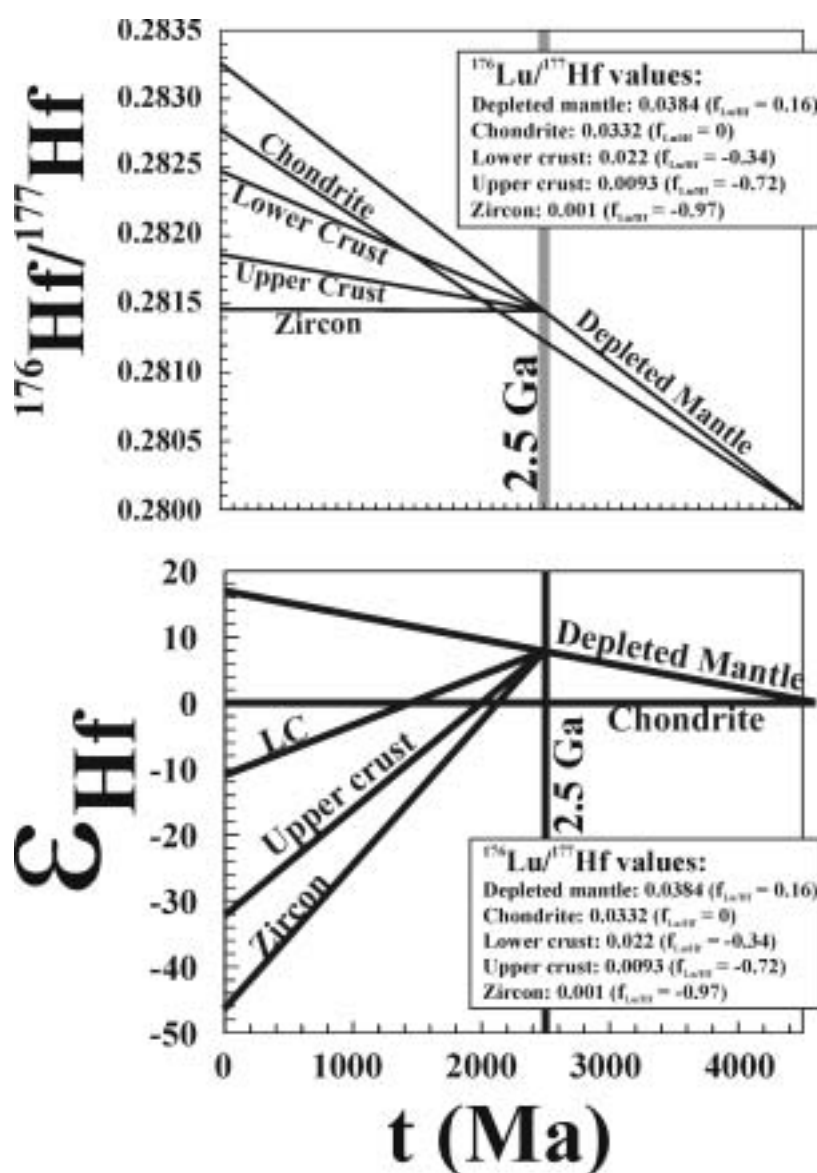


图 14 重要地球化学储源库的 Hf 同位素组成及其变化

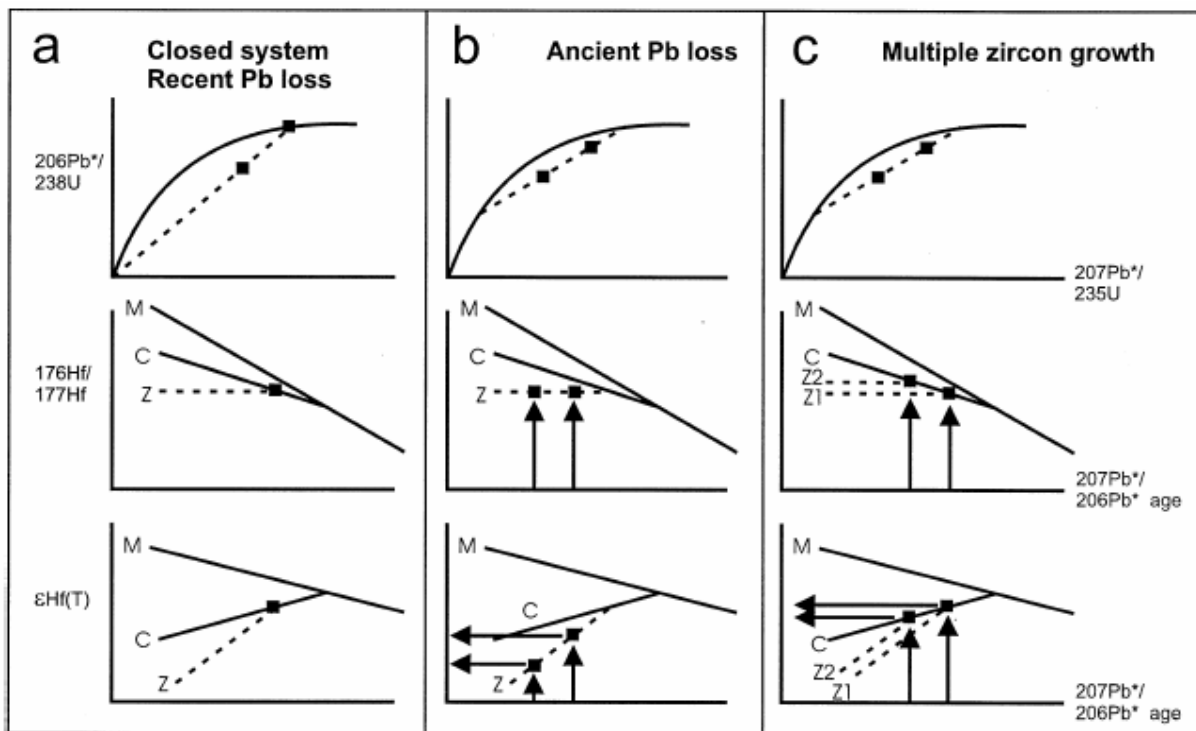


图 15 不同地质事件下锆石的 Hf 同位素组成变化 (Amelin et al., 2000)

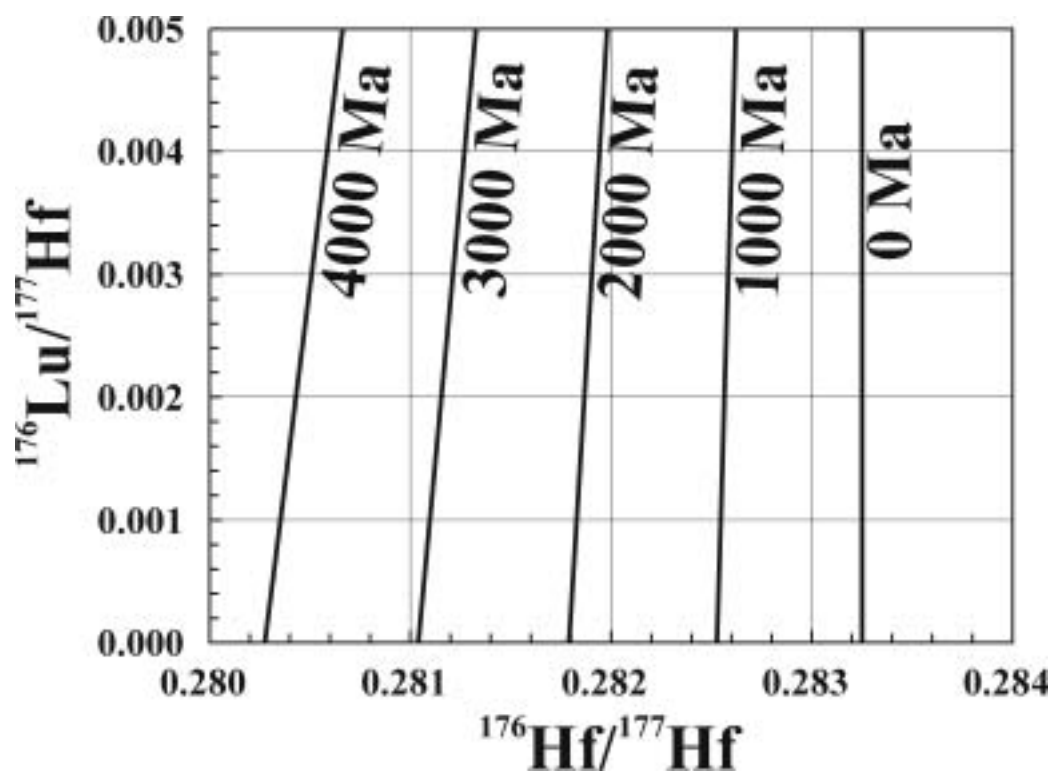


图 16 锆石的 Hf 同位素比值与单阶段模式年龄的对应关系

图 17 展示的是汉诺坝新生代玄武岩中条带状麻粒岩捕虏体中锆石的 Hf 同位素组成情况。其 1.8 Ga 左右的锆石有两种 Hf 同位素组成。一种基本位于亏损地幔演化线上，反映其新生地壳来源性质；而大部分 1.8 Ga 的锆石则落在 2.5Ga 锆石的演化线上，应该为更古老（2.5 Ga）的锆石在 1.8 Ga 期间重结晶的产物。

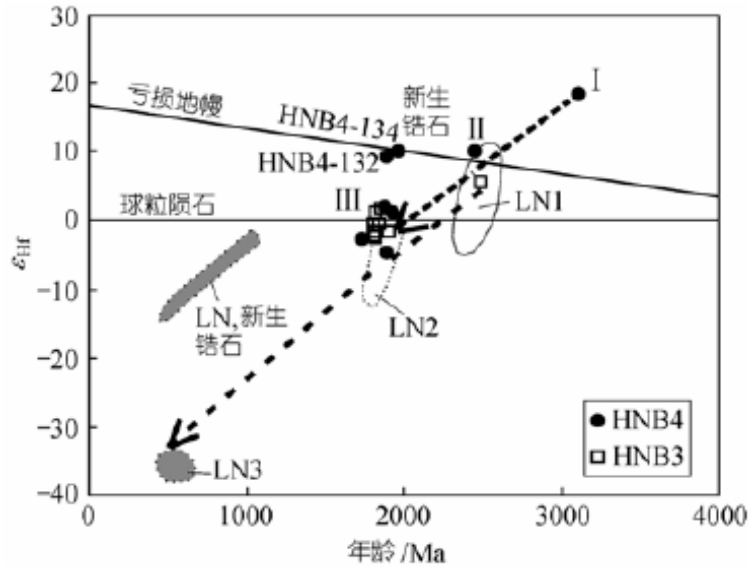


图 17 汉诺坝玄武岩中麻粒岩捕虏体锆石的 Hf 同位素特征（郑建平，2004a）

运用锆石 Hf 同位素示踪地质演化具有一系列的优越性。首先，锆石是一个抗风化的矿物，即使是最古老的地壳，在经历后期多次事件后仍有保存，从而为全面准确地认识特定地区地质事件序列提供了可能；其二，锆石具有很高的 Hf 同位素体系封闭温度，甚至即使在麻粒岩相等高级变质条件下，锆石仍可保持原始的 Hf 同位素组成；第三，锆石具有极低的 Lu/Hf 比值，因而由年代不确定性引起的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的误差较为有限；第四，和 Nd 同位素不同，一个岩石若由多种组份构成，则我们可以通过获得多组锆石来认识它的演化，而对于该岩石，我们获得的 Nd 同位素数据只有一个。

（5）Hf 同位素模式年龄的解释

以上我们对 Hf 同位素示踪的基本原理作了简单的介绍。尽管实际地质问题可能千差万别，但基本原理是类似的。从这一角度来看，Hf 同位素的岩石学应用对我们广大的地质-地球化学人员来说并不陌生。但必须强调指出的是，就锆石的 Hf 同位素示踪而言，我们在大多数情况下还应该考虑其两阶段的模式年龄，其基本原理如图 18 所示。即我们假设 2.5 Ga 时亏损地幔熔融形成玄武质下地壳岩石（地壳形成事件，模式年龄的涵义），而该岩石在 1.0Ga 时发生再熔融形成花岗岩（地壳物质再循环）。如果所形成的花岗岩具有其源岩的 Lu/Hf 比值，它演化至现在的 Hf 同位素组成为 A 点。这样根据测定获得的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数据，我们可获得该岩石的 Hf 模式年龄为 2.5 Ga。但对 1.0Ga 形成的花岗岩中

的锆石而言，它演化至现在的 Hf 同位素组成为 B 点；根据测定获得的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数据所获得的 Hf 模式年龄为 T_{DM1} ，该值明显小于其真正的模式年龄（2.5 Ga）。这时，我们只有使用两阶段模式年龄（ T_{DM2} ）方法才能获得其真正的壳幔分异作用的时代。很显然，如果锆石的年龄越年轻，所获得的单阶段模式年龄与真正模式年龄的差值就越大。实际上，即使对全岩体系而言，1.0Ga 形成的花岗岩也不可能具有与其源岩完全相同的 Lu/Hf 比值，表明全岩系统的单阶段模式年龄也存在一定的不确切性，但由于我们对早期阶段岩石的 Lu/Hf 比值知之甚少，难以判断这种单阶段模式年龄与真正壳幔分异作用时代的具体差别。

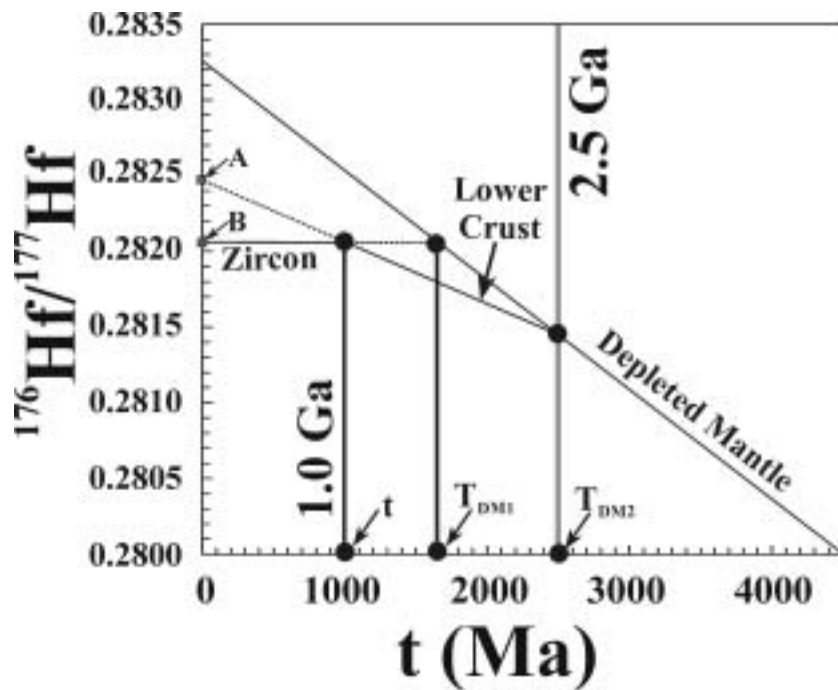


图 18 单阶段与两阶段 Hf 模式年龄计算示意图

无论采用单阶段还是两阶段模式，我们都必须注意由于不同地区亏损地幔的不均一性而带来的 Hf 模式年龄的误差。同时，我们强调，Hf 的模式年龄决不等于其形成年龄。对于地幔来源的玄武质岩石而言，如果 Hf 模式年龄与其形成年龄相近，这表明该玄武质岩石来源于亏损地幔。如果 Hf 模式年龄大于其形成年龄，则表明其岩浆源区受到过地壳物质的混染或来自于富集性地幔。但若 Hf 模式年龄在误差范围内小于其形成年龄，则大多数情况下应考虑数据的可靠性或者 Nd-Hf 同位素的解耦。对花岗质岩石而言，由于它主要来源于地壳岩石的部分熔融，所以其 Hf 模式年龄要远大于其形成年龄。但若 Hf 模式年龄与其形成年龄相近，则表明其地壳源区是新生的。比较复杂的是，如果岩石或其源区是有多种组分组成的，或者锆石来源于多种组分混和而成的岩浆结晶的，则 Hf 同位素模式年龄的意义难以讨论。

5.2 太古宙早期超亏损地幔问题的 Hf 同位素研究

在太古宙岩石的Sm-Nd 同位素研究中, 部分太古宙早期岩石具较高的 ϵ_{Nd} 值(约+ 4) , 对这一现象起因的认识目前并不统一。部分研究者认为, 这一现象可能指示在古太古代地幔就存在极度亏损; 但部分学者认为 , 古老太古宙岩石Sm-Nd 同位素体系的开放是造成这一现象出现的主要原因。由于Sm-Nd 同位素体系本身难以对这一问题作出决定性的判断 , 人们便寻求Lu-Hf同位素体系来对这一问题进行研究。

Vervoort et al. (1996) 对格陵兰地区太古宙早期岩石和 Vervoort and Blichert-Toft (1999) 的总结显示, 地球上3.8Ga左右的岩石具有较高的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值(图19), 似乎显示当时地球就已发生了极大规模的壳幔分异作用, 并出现地幔的极度亏损。但高 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值的样品并没有显示高的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值(图17), 即同一时期不同地质单元的古太古代岩石中的锆石具有十分相近的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值。这表明由Nd同位素确定的极度亏损地幔只是假象, 是Sm-Nd同位素体系开放所造成的, 并非表明当时地幔曾发生过高度的亏损或熔体抽取事件, 这一结论也被 Amelin et al. (1999, 2000) 的研究所证实(图20)。

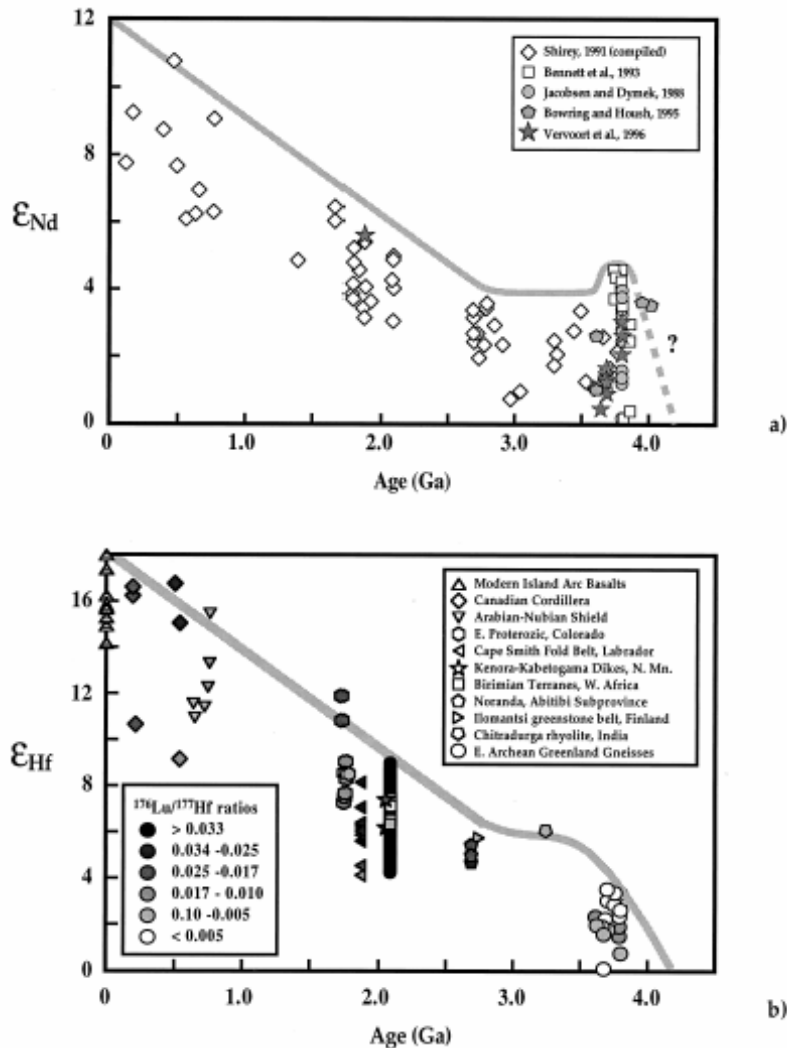


图19 年轻亏损地幔来源岩石的Nd、Hf同位素组成 (Vervoort and Blichert-Toft, 1999)

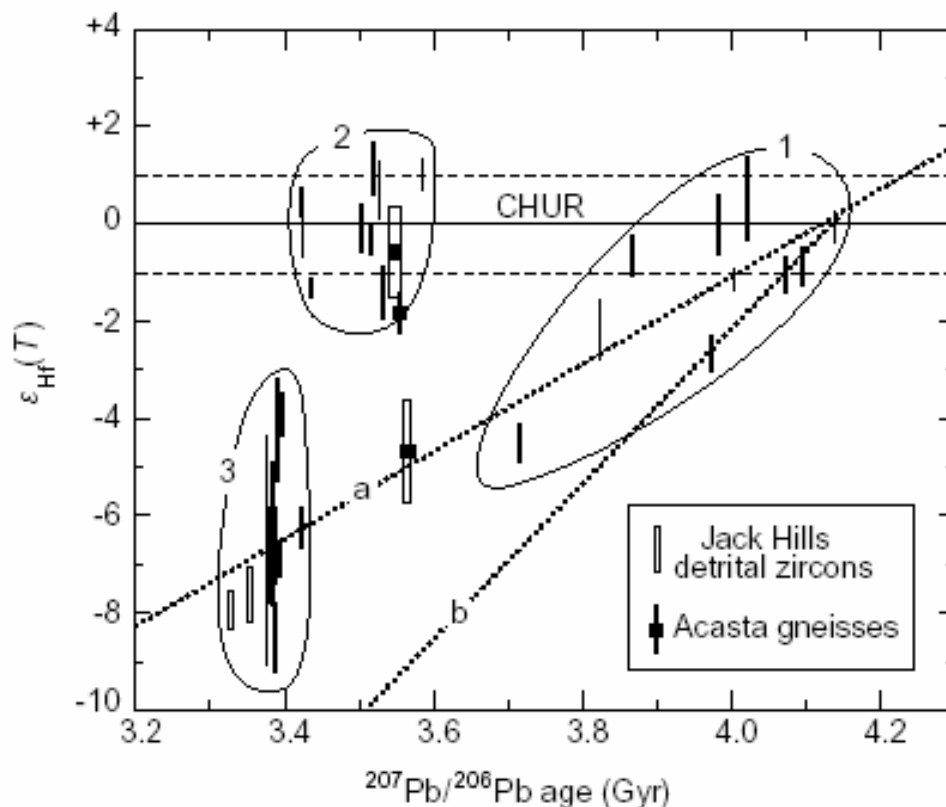


图20 太古宙早期岩石的Hf同位素特征 (Amelin et al., 1999)

(a、b分别代表镁铁质和花岗质地壳的演化线)

上述成果不仅成功地解决了太古宙早期是否存在极度亏损地幔的问题，更重要的是，该项研究显示在经历过多次变质变形的太古宙地区，其岩石的 Lu-Hf 同位素体系能基本保持封闭，即 Lu-Hf 同位素体系的封闭温度要高于 Sm-Nd 同位素体系，表明 Lu-Hf 同位素体系在对地球早期演化和经历多次变质的造山带地区研究具有更大的潜力。

5.3 大陆地壳形成时间及增生速率的 Hf 同位素研究

大陆地壳的形成时间和增生速度是地球科学研究中的基本问题。一种观点认为现今的大陆地壳形成于地球演化的早期(>4.0Ga)，其后新生陆壳量等于或小于由再循环进入地幔的陆壳消耗量，导致陆壳累积增长曲线呈稳态变化或呈下降趋势。第二种观点认为陆壳在整个地质历史时期一直处于增长状态，太古宙早期，陆壳增长速度较快，以后渐慢，抑或陆壳增长一直以稳定的速度进行。尽管 Nd 同位素在此领域进行了大量的工作，但上述争论并未得到解决。

Lu-Hf 同位素体系为上述问题的讨论提供了另一种可能，这主要是由于 Lu-Hf 体系具有高于 Sm-Nd 体系的封闭温度。同时，对于太古宙早期的地壳而言，即使它在形成后可被再循环和被风化剥蚀，但残

存下来的锆石仍会保存早期地壳的性质。Patchett et al. (1981) 通过工作发现，古老地块残存老锆石的可能性明显高于年轻的地质体。但即使在这些古老地块区，由 Hf 同位素制约的古老地壳再循环的比例仍很小，表明地球早期地壳的规模不可能很大。进而，Stevenson and Patchett (1990) 通过对世界上主要克拉通不同时代沉积砂岩中锆石的 Lu-Hf 同位素研究发现，其 Hf 同位素模式年龄与其所处地层的沉积年龄大致呈正相关（图 21）。根据不同 Hf 模式年龄锆石的分布频率，作者进而得出结论认为，3.0 Ga 以前所形成的大陆地壳仅占地壳总质量的较少部分，而 2.5 ~ 3.0 Ga 是大陆地壳生长的重要时期。同时，大陆地壳的增长具有呈幕式不断增生的特点。我们最近对澳大利亚 4.3Ga 锆石的 Hf 同位素测试也发现，地壳早期大陆地壳的形成规模是极为有限的。

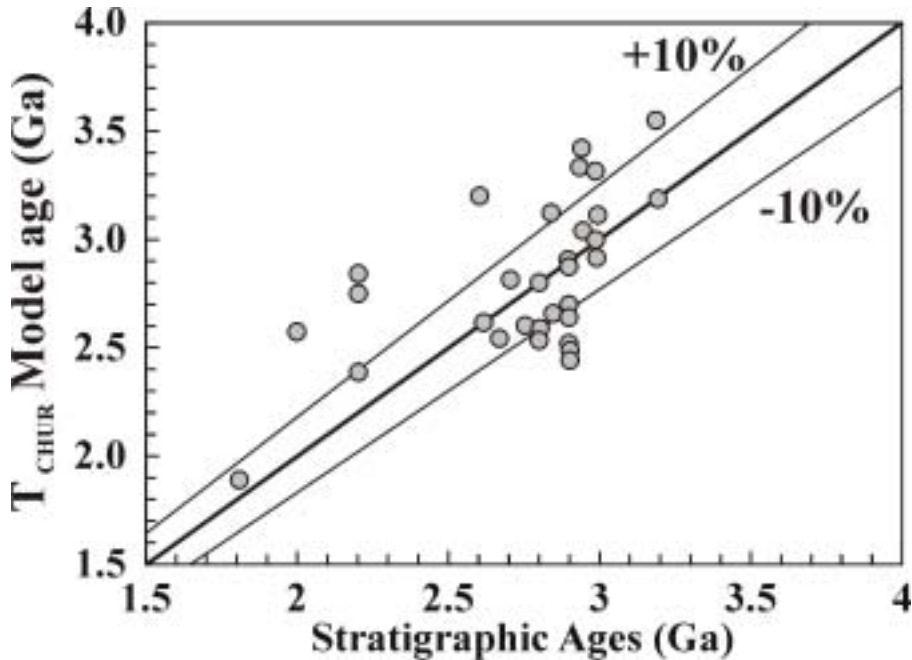


图21 世界主要太古宙克拉通砂岩中锆石 Hf 同位素模式年龄与沉积年龄关系图 (Stevenson and Patchett, 1990)

5.4 大洋玄武岩的 Hf 同位素之谜及其变压熔融起源问题

一般认为，大洋中脊玄武岩(MORB) 岩浆的形成深度应不超过60 km，系尖晶石二辉橄榄岩在减压情形下1 ~ 25%的部分熔融作用的产物。然而，Salters and Hart (1989)、Salters (1996) 和 Salters and White (1998) 对MORB 的 Hf 同位素研究发现，大部分MORB 具高的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值（图22），说明 MORB 岩浆应源于Lu/Hf 比长期高于球粒陨石的地幔源区。由于Lu、Hf的特殊地球化学性质，所形成的岩浆具有与熔融地幔源区相同的Lu/Hf比值，且该比值并不受浅部结晶分异作用的影响。因此，这暗示，MORB的Lu/Hf 实测值（应等于源区的Lu/Hf 比值）应大于球粒陨石的Lu/Hf 值。但实际测定情况却与此相反（图22），这一矛盾的现象被称之为Hf 之谜 (Hf paradox)。

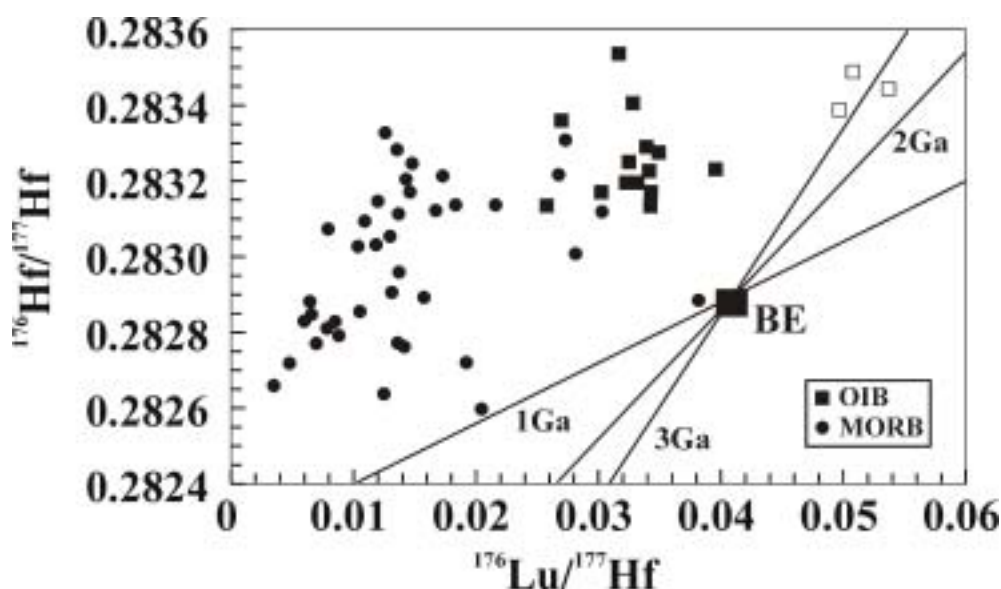


图22 大洋玄武岩的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ - $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 变异图 (Salters and Hart, 1989)

根据已有的地幔岩中主要组成矿物在熔融或结晶过程中的Sm、Nd、Lu 和Hf 分配系数实验数据, Salters and Hart (1989) 进行了不同模型状态下的熔融方程模拟计算。结果表明:(1) 在简单的单阶段熔融模型下, 除非产生极端小量(< 0.11%) 的部分熔融, 否则无水尖晶石二辉橄榄岩不能形成所观察到的MORB 的Lu/Hf比值;(2) 在尖晶石稳定场条件下, 无论是采用批次平衡熔融或其它更为复杂的模型, 在任何熔融程度下, 均无法产生同时符合所观察到的Sm/Nd 和Lu/Hf 特征的MORB;(3) 若要形成所观察到的MORB, 研究源区中必须存在石榴石, 即岩浆源区为石榴石二辉橄榄岩。因此, MORB 岩浆应产生于80 ~ 90 km 深的石榴石稳定范围内;(3) 根据模型计算显示, MORB 在形成过程中存在由早期到晚期, 熔融深度逐渐变浅的特点, 即由石榴石相进入尖晶石相的变压熔融。

但是, 在上述Salters等人多年的研究中, 作者运用了多种假设, 且引用的元素分配资料可能有误, 因而受到一些学者的质疑 (Blundy et al., 1998)。Blichert-Toft et al. (1999c) 认为上述Hf之谜现象可用太古宙早期地幔柱体制下地幔发生大规模熔融来解释, 而Chauvel and Blichert-Toft (2001) 则认为上述现象的产生不需要有石榴石的残留。因此, Hf同位素之谜现象尽管得到不少学者的注意, 但问题还远未解决。

5.5 地幔的 Hf 同位素研究

在最近的20余年间, 地幔的Hf同位素研究受到了极大关注 (Albarede et al., 2000; Bennett, 2003), 并积累了大量的资料, 从而对地幔的组成、形成与演化提出了大量新的认识。概括起来, 这些认识包括如下几个方面。

(1) 证明亏损地幔存在很大的不均一性

随着大洋玄武岩(MORB) 和大洋岛弧玄武岩(OIB)数据的不断增多, 人们认识到亏损地幔端元的Hf

同位素组成存在显著的差别 (Patchett and Tatsomoto, 1980c; Patchett et al., 1981; Salters and Zindler, 1995; Salters, 1996; Salters and White, 1998; Nowell et al., 1998; Bizimis et al., 2003a; Andres et al., 2004), 同时还发现, 相对洋岛玄武岩的而言, MORB 的Hf 同位素组成具有更大的变化范围 (图23), 从而从Hf同位素的角度证明了亏损地幔不均一性的存在。但目前对这种不均一性产生的原因, 目前仍无定论。

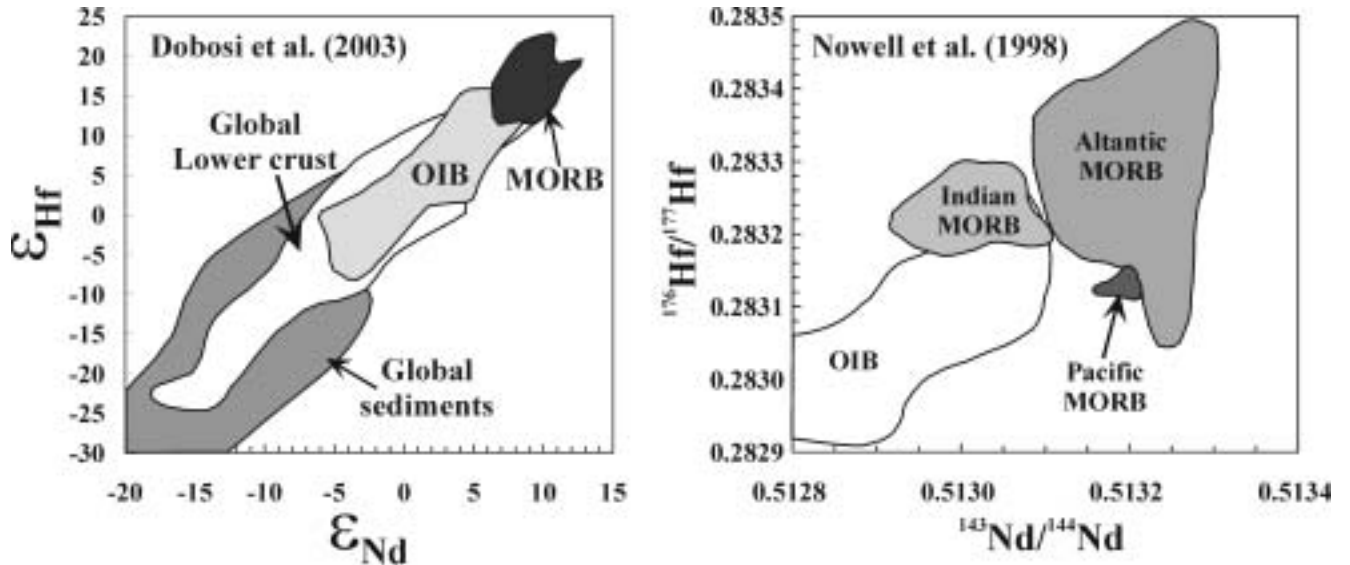


图23 不同地幔端元的Nd-Hf同位素组成 (Nowell et al., 1998; Dobosi et al., 2003)

(2) HIMU 等富集地幔端元的成因得到进一步讨论

目前厘定出的富集地幔端元主要有EMI、EMII、HIMU等, 它们在Nd-Hf 同位素变异图上, 基本沿 $\epsilon_{\text{Hf}} = 2\epsilon_{\text{Nd}}$ 的直线分布, 形成所谓的“OIB 趋势”。但HIMU型地幔是个例外 (图19), 主要表现为在给定的 ϵ_{Nd} 值情形下, 其 ϵ_{Hf} 值则要低得多。因此, HIMU型地幔不仅表现出高放射成因Pb 同位素的特征, 而且在Hf同位素组成上也存在特殊性。

Ballentine et al. (1997) 通过西非喀麦隆火山链对HIMU型地幔的成因进行了深入研究。该火山链总长度约1600 km, 按距大陆由近至远的顺序分别为 Principe (31 Ma)、Sao Tome (13 Ma) 和Pagalu (4.8 Ma)。系统的Hf-Nd-Sr-Pb 同位素研究表明, 随着火山岛与大陆距离的增加, 喀麦隆火山弧HIMU源区OIB 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值增加, 而 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值降低, 且其 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值基本保持不变, 这一现象显然难以用再循环的俯冲洋壳来解释。因此, Ballentine et al. (1997) 认为, HIMU 源区应该位于下地幔, 是在某一特定时期发生分异作用的结果。这一认识显然较前人认识要深刻得多。

对EMI型地幔的成因, 目前也有很多Hf同位素方面的研究成果 (Lassiter et al., 2003)。

(3) 原始地幔的存在性进一步遭到质疑

在洋岛玄武岩中, 部分岩石具有平坦的REE 分配型式, 加之具有较高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值, 因而被认为

是原始地幔存在的证据。Blichert-Toft and Albarede (1997) 通过对25 个球粒陨石的Hf同位素研究, 确定了球粒陨石质行星的参照定值, 并将这一数值作为硅酸盐地球BSE (bulk silicate Earth) , 即原始地幔的参照值。如果将这一数值(结合CHUR 的Nd 同位素定值) 与大洋各类玄武岩(MORB,OIB 和HIUM) 的Nd-Hf 同位素组成进行对比就会发现 ,没有任何大洋玄武岩显示出来源于BSE 或原始地幔的迹象, 即BSE 并不构成任何玄武岩类的端元点。因此, Nd-Hf 同位素并不支持有任何原始地幔保留下来的观点, 而部分玄武岩样品中存在的高 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值, 只说明了其源岩所经历的地质过程未曾达到过氦气的去气压力范围, 而非“未去气”地幔。

(4) 岩石圈地幔的Hf同位素组成

目前有关岩石圈地幔Hf同位素的研究相对较少 (Beard and Johnson, 1993; Johnson and Beard, 1993; Scherer et al., 1997; Graham et al., 2002; Griffin et al., 2000; Schmidberger et al., 2002; Spetsius et al., 2002; Pearson and Nowell, 2002, 2004; Nowell et al., 2004)。由于不同地区岩石圈地幔的时代和物质组成存在差异, 可以预见, 岩石圈地幔的Hf同位素具有很大的变化范围 (Pearson and Nowell, 2004)。

图24是Griffin et al. (2000) 根据大量样品提出的克拉通岩石圈地幔的Hf同位素组成范围。数据统计发现, 克拉通岩石圈地幔具有较高的Hf/Nd (0.3~0.5) 和低的Lu/Hf (< 0.15) 比值, 从而导致岩石圈地幔现在具有较低的 ϵ_{Hf} 值。

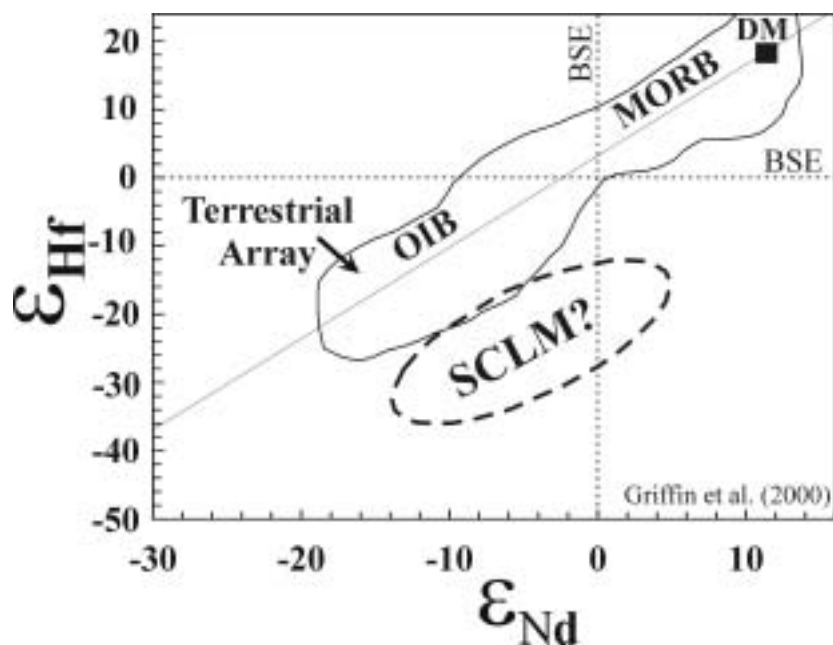


图24 克拉通岩石圈地幔可能的Hf同位素组成 (Griffin et al., 2000)

Schmidberger et al. (2002) 对加拿大Somerset岛金伯利岩中橄榄岩的Hf同位素研究发现 (图25), 其位于岩石圈上部的低温橄榄岩具有高的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ (0.03~0.05) 与 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (0.28296~0.28419) , 而位

于岩石圈深部的高温橄榄岩则显示相反的特征 ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 与 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的比值分别为0.004~0.03 和 0.28265~0.28333)，反映两者为不同的成因。其中低温橄榄岩代表古老的岩石圈地幔，其形成于石榴石稳定的温压区间内；而高温橄榄岩可能是新生的年轻岩石圈地幔。

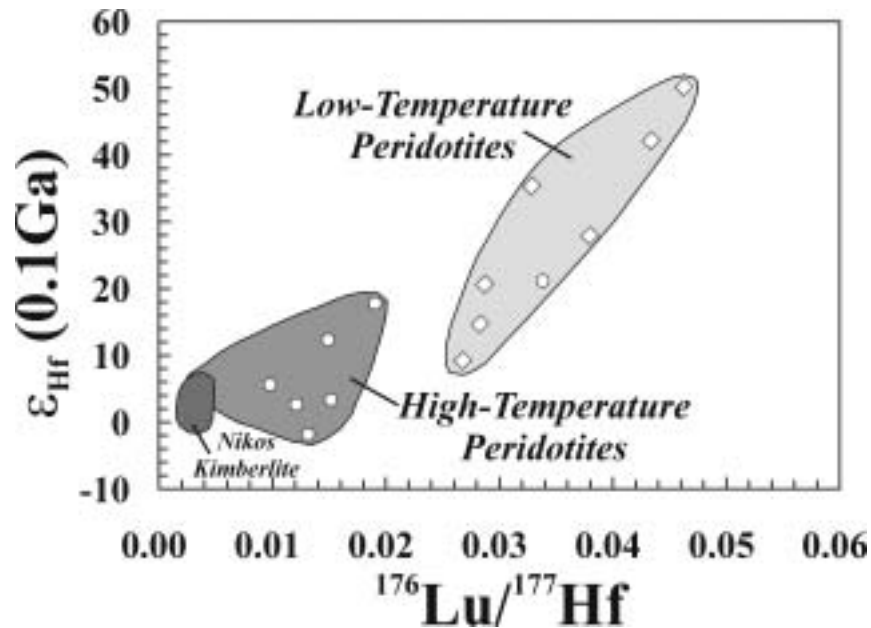


图25 加拿大Somerset 岛橄榄岩包体的Nd-Hf同位素组成 (Schmidberger et al., 2002)

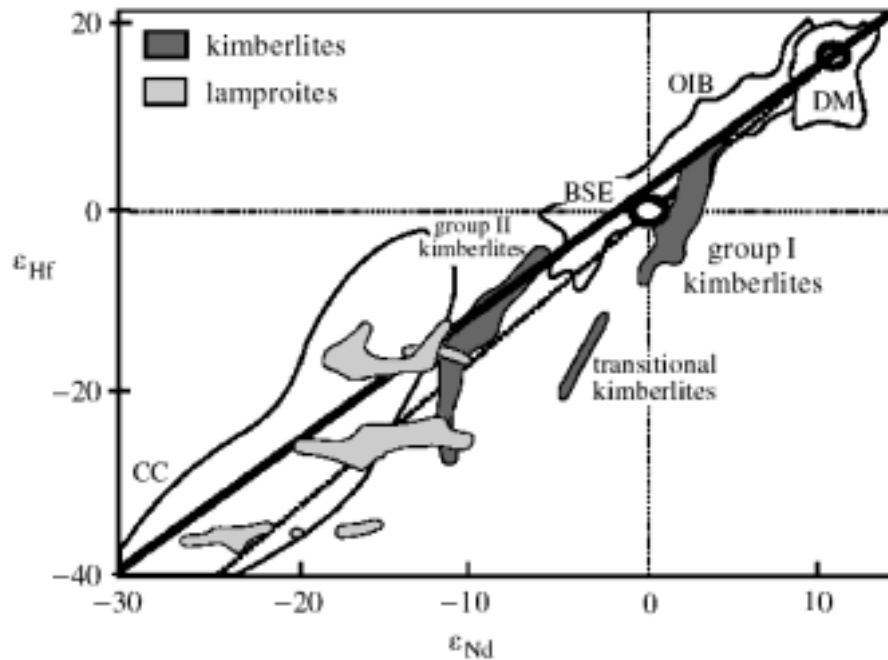


图26 金伯利岩与煌斑岩的Hf同位素组成 (Pearson and Nowell, 2002)

在上述研究中，学者们普遍发现，部分金伯利岩（特别是I型金伯利岩）和大陆地幔来源的碱性岩在Hf-Nd同位素变异图上位于地幔阵列的下端（图24、26，Griffin et al., 2000; Janney et al., 2002; Nowell et al., 2004）；而地幔橄榄岩则位于上述阵列的上端（图27，Schmidberger et al., 2002; Pearson and Nowell, 2004; Nowell et al., 2004）。显然，它们的成因是不同的。对于前者，Griffin et al. (2000)认为应是古老的岩石圈地幔，而Nowell et al. (2004)则认为应是古老的俯冲洋壳，否则难以理解为何同为地幔橄榄岩，但两者的Hf同位素特点却截然不同。

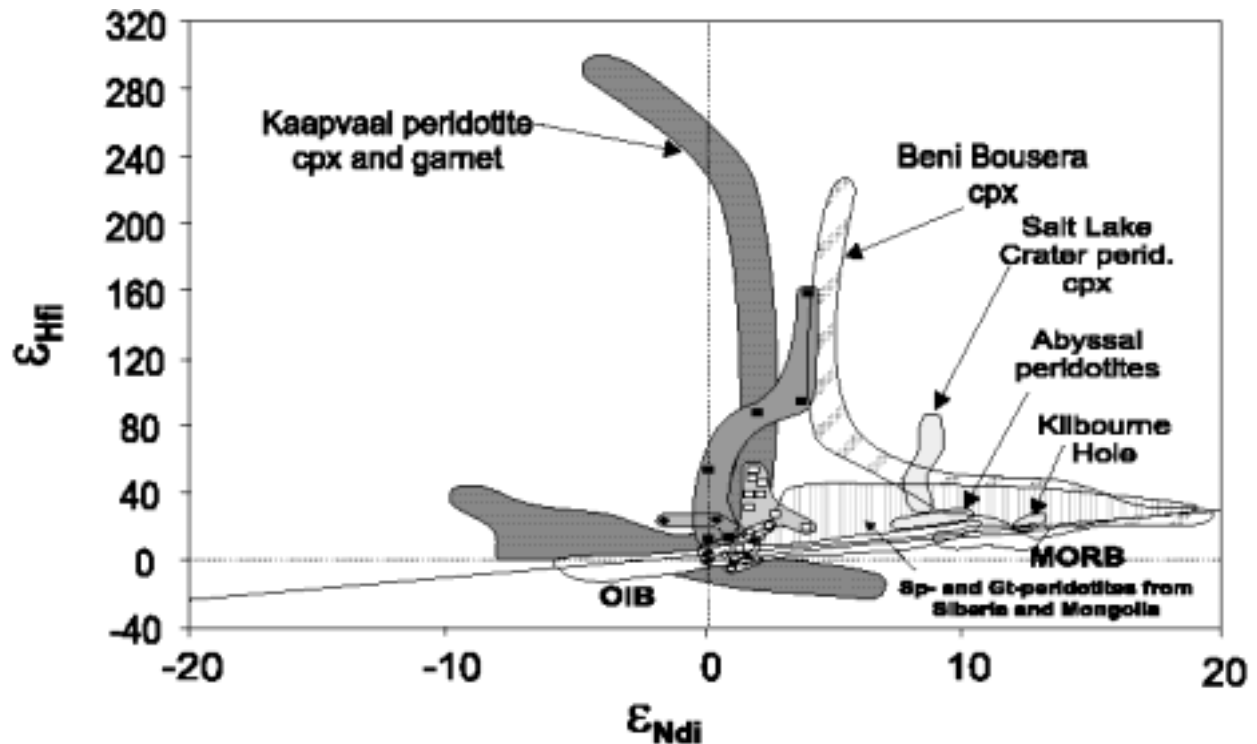


图 27 地幔橄榄岩及矿物的 Nd-Hf 同位素组成 (Nowell et al., 2004)

5.6 岛弧岩浆岩的 Hf 同位素组成

一般认为，岛弧或俯冲带地区岩浆作用以板片的脱水为诱因，由于高场强元素的特殊地球化学性质，它们在流体作用过程中的活动性很小，因而对俯冲带岩浆作用的贡献也较小。但最近几年的工作发现（White and Patchett, 1984; Woodhead et al., 2001; Thompson et al., 2004; Jicha et al., 2004），岛弧岩浆岩在 Th/Yb-Ba/La 图解上显示较大的成分变化范围（图 28），分别对应沉积物和流体加入。特别是 Th/Yb 比值低的被认为与流体活动有关的岩石，其 Hf 同位素组成明显有很大的变化，这表明在流体活动中有 Hf 元素的加入。即在俯冲带中，高场强元素也是活泼的。这一结论也被其它岛弧地区岩石（包括 adakite）Hf 同位素的研究所证实（Hanyu and Tatsumi, 2002; Munker et al., 2004），但对沉积物的熔融问题仍存在争论（Pearce et al., 1999）。

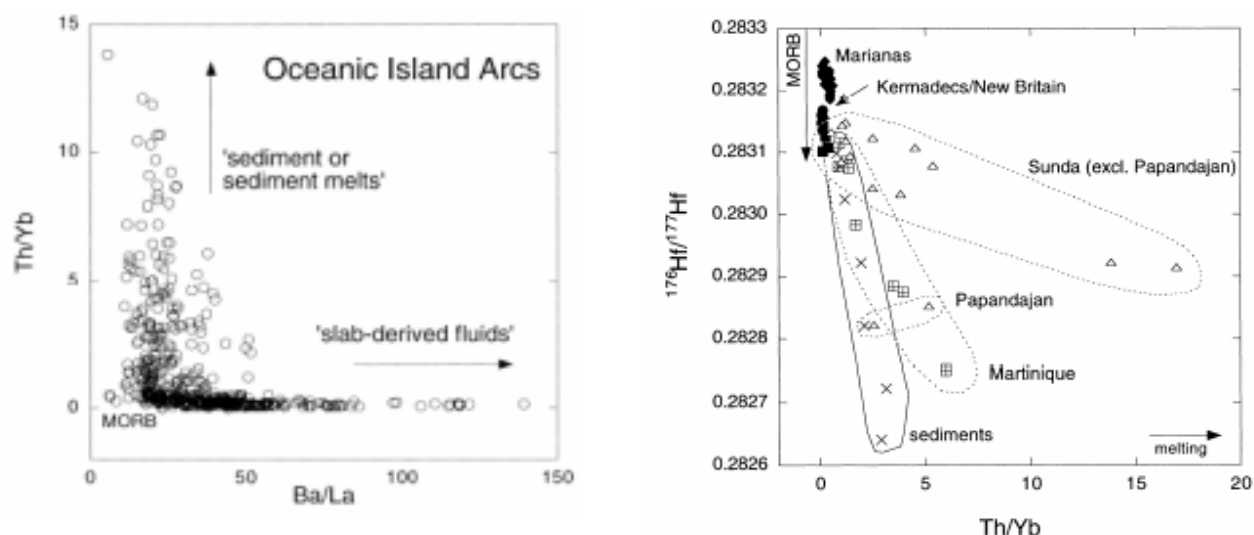


图 28 岛弧地区岩石的地球化学特征 (Woodhead et al., 2001)

5.7 岩浆作用过程的 Hf 同位素研究

由于不同性质岩石及其源岩的 Hf 同位素组成可能存在一定的差别，这为研究岩浆作用过程中不同组分的混入提供了重要工具。目前运用 Hf 同位素来讨论岩石成因有大量的文章，所涉及的岩石既包括地幔来源的科马提岩、玄武岩、碳酸岩、金伯利岩 (Johnson and Beard, 1993; Beard and Johnson, 1993, 1997; Scharer et al., 1997; Blichert-Toft and Arndt, 1999; Blichert-Toft and Albarede, 1999; Blichert-Toft et al., 1999a, 1999b; Gasperini et al., 2000; Kempton et al., 2000; Carlson and Nowell, 2001; Belousova et al., 2001; Blichert-Toft and White, 2001; Andres et al., 2002; Bizzarro et al., 2002; Eisele et al., 2002; Janney et al., 2002; Mattioli et al., 2002; Bizimis et al., 2003b; Blichert-Toft et al., 2003; Schilling et al., 2003; Thompson et al., 2003; Doucet et al., 2004; Ingle et al., 2004; Blichert-Toft et al., 2004; Nowell et al., 2004)，也包括大量地壳来源的花岗岩和火山岩等 (Corfu and Stott, 1993; Johnson et al., 1996; Griffin et al., 2002; Schaltegger et al., 2002; Samson et al., 2003; Thompson et al., 2004; Anderson and Griffin, 2004; Anderson et al., 2002, 2004; Isnard et al., 2004)，同时也包括对一些月球样品和火星陨石的研究 (Beard et al., 1998; Blichert-Toft et al., 1999d)。作为实例，图 29 展示的是汪相等 (2003) 对湖南强过铝的丫江桥岩体锆石的 Hf 同位素研究结果。该岩体岩石中绝大部分锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值较低 (0.282381~0.282591)，其 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为负值，表明该岩石主要来自于地壳岩石的部分熔融。但有趣的是，所研究的 16 颗锆石中存在三颗 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 0.282670~0.282771 的锆石，其对应的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为正值。结合锆石的形态学研究，原作者提出 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值高的锆石可能含有亏损地幔来源的物质。尽管作者未能提供更多及 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值更高的锆石分析数据，但这至少暗示我国华南地区大面积分布的过铝花岗岩在形成过程中可能存在有地幔的物质贡献。与上述问题类似的是，Griffin et al. (2002) 在他的一篇长文中仔细讨论了我国华南平潭和桐庐杂岩的岩浆混合问题。

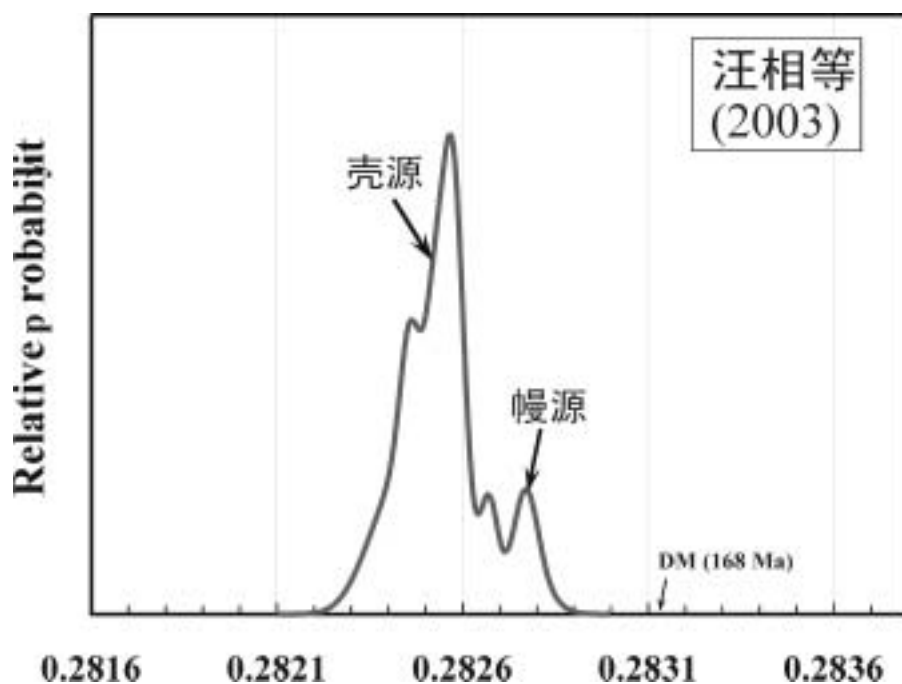


图 29 湖南丫江桥岩体锆石的 Hf 同位素组成 (汪相等, 2003)

5.8 区域构造演化的 Hf 同位素研究

这方面的研究目前较多, 难以进行全面的归纳 (Griffin et al., 2004; Veevers et al., 2004)。但采用的都是通过 Hf 同位素的基本原理来研究岩石成因。进而讨论其地质演化。作为实例, 图 30 展示的是 Bodet and Scharer (2000) 通过对东南亚地区一些大型河流中河沙的锆石-斜锆石 U-Pb 与 Hf 同位素研究成果, 是目前进行大区域范围内同类研究的代表。锆石的 U-Pb 年龄基本限定了该区百余万平方公里面积的岩浆事件的期次, 而每一次岩浆活动所形成岩石的 Hf 同位素特征有所不同。这一实例研究显示, 沉积成因碎屑岩中锆石的 Hf 同位素研究将为我们探讨其物质来源提供重要信息。

以上我们对 Hf 同位素在岩石学上的应用作了一些简单的介绍。从这些介绍可以看出, Hf 同位素既有其它同位素体系的特性, 但也具有自身的特点, 这决定了 Hf 同位素还具有其它同位素体系无法替代的功能。限于篇幅, 我们难以对所有 Hf 同位素已涉及或可能发挥作用的领域作全面的分析。如最近在古海洋学的研究中, 利用 Fe-Mn 或 Mn 结核或海水的 Hf 同位素组成变化对环境变化参数作出了新的制约 (White et al., 1986; Godfrey et al., 1997; Albarede et al., 1998; McKelvey and Orians, 1998; Lee et al., 1999; Piotrowski et al., 2000; David et al., 2001; Pettke et al., 2002; van de Flierdt et al., 2002, 2004)。尽管上述这些地质问题千变万化, 但万变不离其宗, 这宗就是 Hf 同位素的基本原理, 掌握了这一基本原理, 我们就可以得心应手地运用 Hf 同位素来解决所研究的问题。

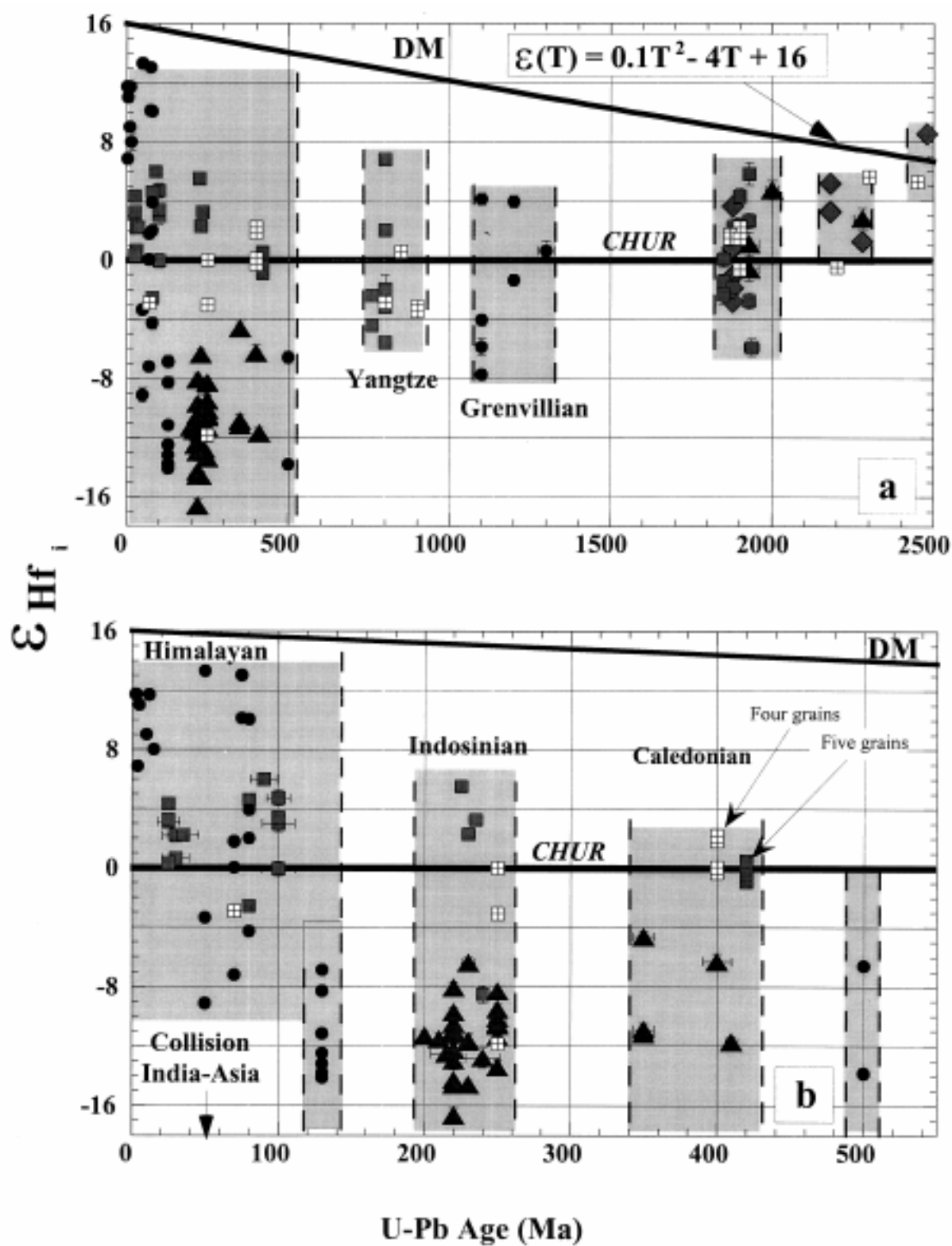


图 30 东南亚地区河沙中锆石的 U-Pb 年龄与 Hf 同位素组成 (Bodet and Scharer, 2000)

6. Lu-Hf 同位素研究中的问题与展望

虽然 Hf 同位素在近 20 余年，特别是最近 5-10 年间取得了巨大的进展，但也存在一些亟待解决的基本问题。而只有在这些问题解决以后，Hf 同位素才能象 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb 体系一样，对若干重要的地质理论问题作出决定性的结论，并取得更广泛的应用。

(1) ^{176}Lu 的衰变常数问题

同其它同位素体系一样， ^{176}Lu 衰变常数的精确厘定是 Lu-Hf 同位素地质年代学和地球化学研究的重要内容 (Begemann et al., 2001)。目前有三种方法对该常数进行确定：(a) 物理学计数方法：运用该方法获得的 ^{176}Lu 衰变常数大约有 10 余个 (参见 Begemann et al. (2001) 综述)，但由于不同研究者获得的数值相差较大，学者们在实际工作过程中较少采用这些数值。(b) 已知陨石样品求数法：Patchett and Tatsumoto (1980a) 对 10 个玄武质无球粒陨石进行测定发现，这些样品均位于一条相关性较好的等时线上。根据它们形成于 4.55Ga 的假设，获得 ^{176}Lu 的衰变常数为 $(1.98 \pm 0.08) \times 10^{-11}/\text{y}$ 。随后，增加另外三个样品重新厘定的 ^{176}Lu 的衰变常数为 $(1.94 \pm 0.07) \times 10^{-11}/\text{y}$ (Tatsumoto et al., 1981)。在 1981-1997 年 Hf 同位素文献中，人们一直采用这一数值进行 Hf 同位素的计算。我们现在知道，上述这些无球粒陨石并不是同时形成的 (Blichert-Toft et al., 2002)，且可能存在样品间的不均一性，因此上述常数显然存在问题。Blichert-Toft and Albarede (1997) 随后对 25 个球粒陨石又进行了 Lu-Hf 同位素测定，并建议采用 Sguigna et al. (1982) 用物理学方法获得的 $1.93 \times 10^{-11}/\text{y}$ 为 ^{176}Lu 的衰变常数值。该常数值与以前的数值差别不大，似乎暗示 ^{176}Lu 的衰变常数问题已经解决。但 Bizzarro et al. (2003a) 又对更多的陨石样品进行分析后提出 ^{176}Lu 的衰变常数应为 $(1.983 \pm 0.033) \times 10^{-11}/\text{y}$ 。(c) 已知地球岩石样品求数法：针对陨石可能存在的不均一性、非同时性和样品量较小的缺点，人们开始利用地球上已知年龄的岩石样品来反推 ^{176}Lu 的衰变常数。Scherer et al. (2001) 选择了 4 个样品，分别进行了硅铍钇矿、磷钇矿、磷灰石和斜锆石的 U-Pb 与 Lu-Hf 分析 (图 31)，利用获得的 U-Pb 年龄而计算的 ^{176}Lu 的衰变常数为 $(1.865 \pm 0.015) \times 10^{-11}/\text{y}$ ，该值较以前采用的值明显偏小。无独有偶，Soderlund et al. (2004) 采用同样的方法对两个辉绿岩中的不同矿物相进行了分析 (图 32)，获得的 ^{176}Lu 的衰变常数为 $(1.867 \pm 0.008) \times 10^{-11}/\text{y}$ 。因此，该作者推测 ^{176}Lu 的衰变常数应在 $1.86 \sim 1.87 \times 10^{-11}/\text{y}$ 之间。尽管目前我们对由陨石和地球样品获得的衰变常数值的差异难以作出合理的解释，考虑陨石样品的局限性，我们建议以后采用 $1.867 \times 10^{-11}/\text{y}$ 为 ^{176}Lu 的衰变常数值，而对陨石中不同的矿物相进行 Lu-Hf 分析可能是在未来解开上述差异之谜的关键。

上述常数不仅仅是一个数值的简单变化。如果我们采用 $1.867 \times 10^{-11}/\text{y}$ 的衰变常数，那么以前根据 $(1.93 \sim 1.94) \times 10^{-11}/\text{y}$ 而计算的年龄将年轻约 4%。同时这一常数的变化将改变目前讨论的各主要地球化学储源库 (特别是球粒陨石) 的组成及演化线，从而进一步影响根据上述演化而得到的各种参数值。

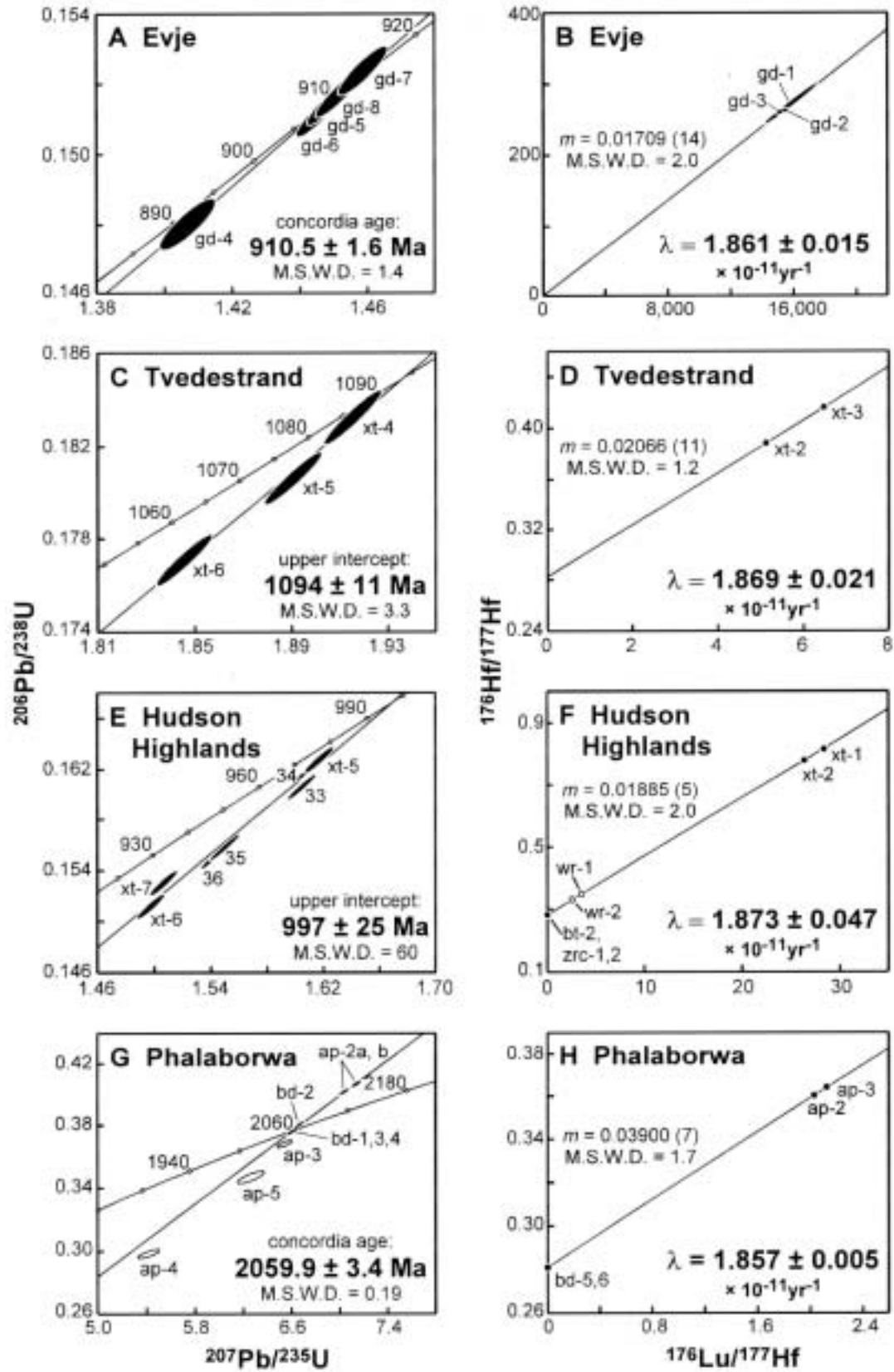


图 31 由地球岩石推算的 ^{176}Lu 的衰变常数 (Scherer et al., 2001)

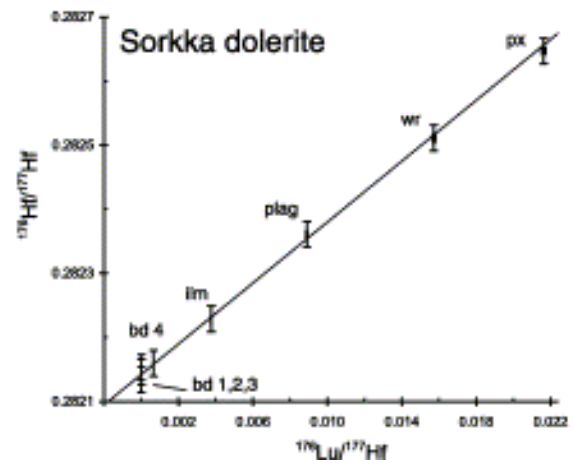
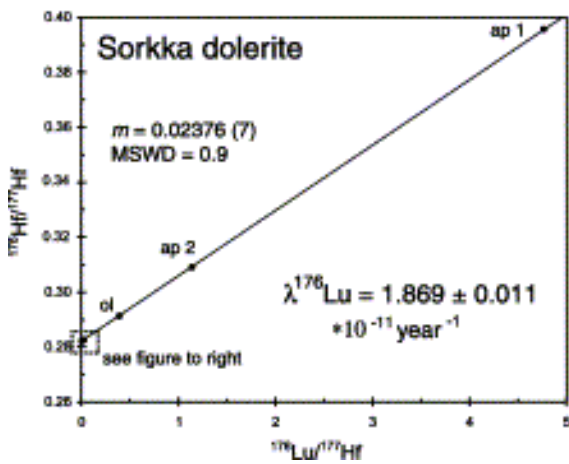
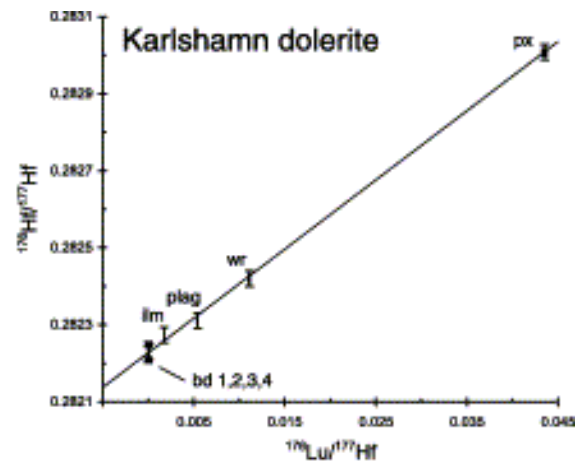
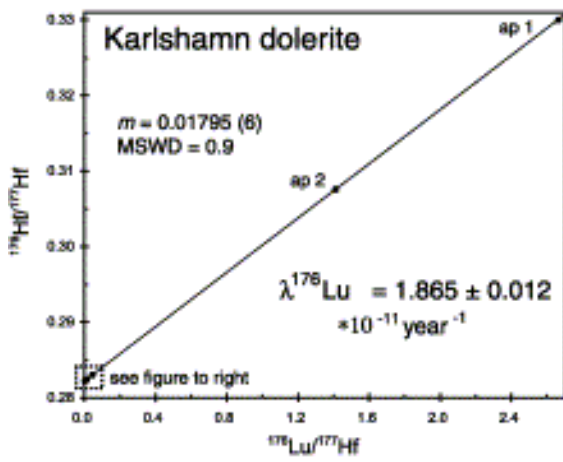
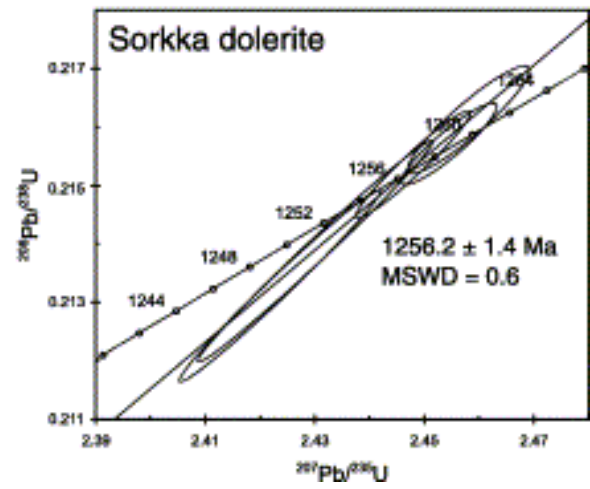
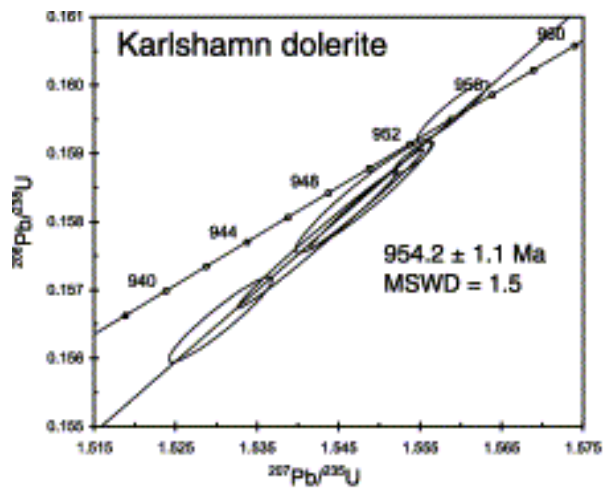


图 32 由地球岩石推算的 ^{176}Lu 的衰变常数 (Soderlund et al., 2004)

尽管采用不同的 ^{176}Lu 的衰变常数对显生宙或较为年轻岩石的 Hf 同位素组成影响不大,但对太古宙早期的岩石来说,这种影响不能忽视。如图 33 所示,如果对太古宙早期岩石采用 $1.867 \times 10^{-11}/\text{y}$ 的 ^{176}Lu 的衰变常数,则表明此时地幔并不出现明显的亏损,且似乎有富集,表明当时地壳形成规模不大,但已有壳幔物质的交换。但若采用 $1.983 \times 10^{-11}/\text{y}$ 的衰变常数值,则表明当时地球已存在明显亏损的地幔,表明当时有大量地壳物质形成。同一套数据,计算参数不同,但结果却大相径庭。但这两个结果,一个发表在 Science 上 (Scherer et al., 2001),另一个发表在 Nature 上 (Bizzarro et al., 2003a),足以说明此问题研究的重要性。

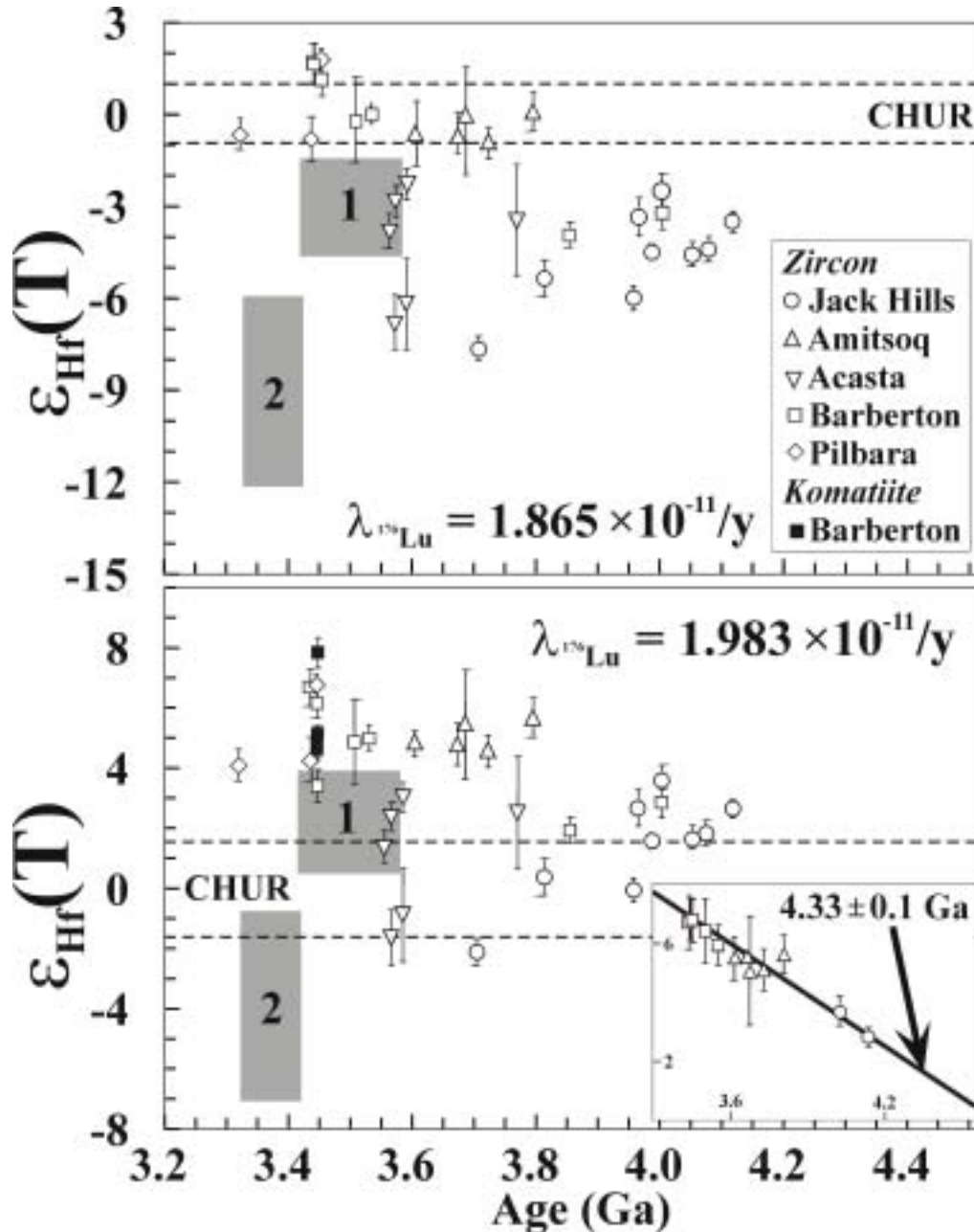
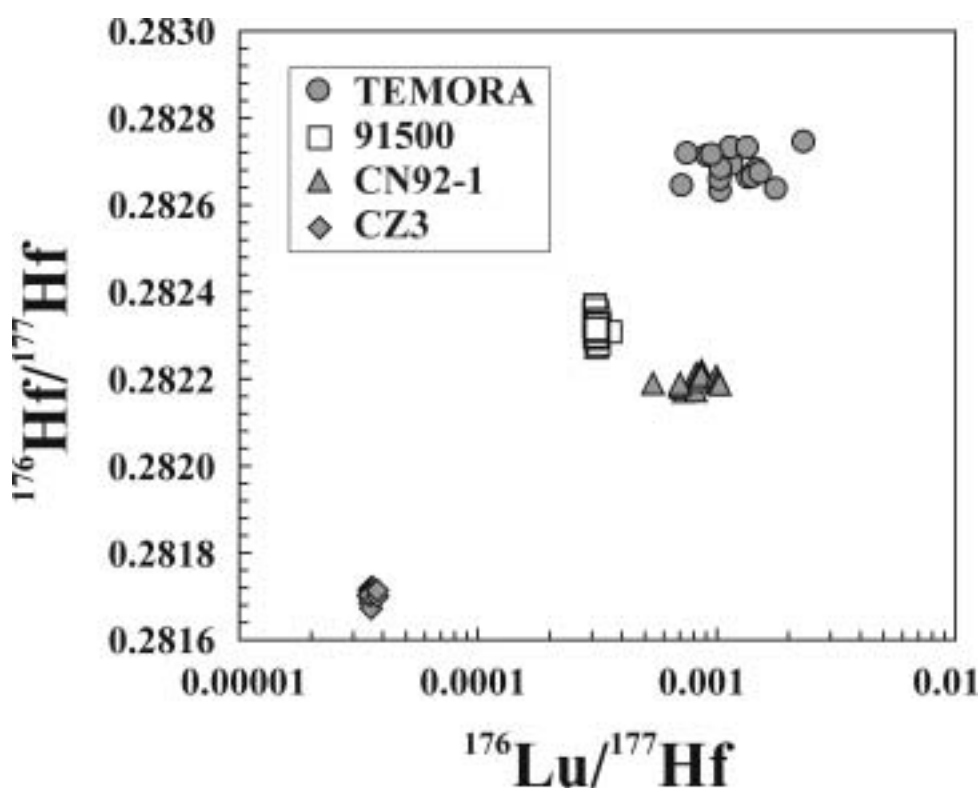


图 33 根据不同 ^{176}Lu 衰变常数计算得到的太古宙早期岩石的 Hf 同位素特征 (Bizzarro et al., 2003a)

(2) Hf 同位素标准的定值问题

无论是溶液还是固体激光测定，都需要有 Hf 同位素标准来对所获得数据的准确性作出评判，并对获得的数据作适当的外部校正，但目前这方面的形势并不乐观。就溶液测试而言，目前广为采用的 Hf 同位素标准是 JMC475。[Patchett and Tatsumoto \(1980a\)](#) 报道的他们实验初期近一年的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 0.282195 ± 15 ，但随后各家实验室对该标准的测定值变化较大。[Nowell et al. \(1998\)](#) 统计了国际上主要实验室的测试数据发现，其获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值集中分布在 0.282140~0.282180 之间，从而提出以 0.282160 作为今后的标准值，这一结果也与我们最近获得的数据一致([李献华等, 2003](#) ;[徐平等, 2004](#))。



$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 平均值为 0.282294 ± 44 , Amelin et al. (2000) 采用溶液法在 MC 仪器上获得的结果为 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282320 \pm 28$, 李献华等 (2003) 报道的激光剥蚀分析测定数据为 0.282285 ± 10 , 徐平等 (2004) 的报道结果为 0.282314 ± 6 。最近, Goolaerts et al. (2004) 及 Woodhead et al. (2004) 在 MC 仪器上采用溶液方法获得的大量测定结果分别为 0.282302 ± 8 和 0.282306 ± 8 。根据上述结果, 我们提出, 今后以 0.282305 作为 91500 标准锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值。

尽管我们目前对 91500 的 Hf 同位素比值有了较为统一的认识, 但该锆石的现存量显然难以满足未来大量 Hf 同位素测试的需求, 寻找新的 Hf 同位素标准锆石已提到议事日程上来。很显然, 用于 U-Pb 定年的标准锆石由于量大、成分稳定而无疑是 Hf 同位素标准的理想选择。但到目前为止, 大多数这些标准锆石还未见 Hf 同位素组成的报道。徐平等 (2004) 曾报道 TEMORA 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 0.282684 ± 14 , 该值与 Woodhead et al. (2004) 最近用溶液法获得的比值 (0.282686 ± 7) 极为接近。但相对 91500 而言, TEMORA 的 Lu/Hf 比值变化范围较大。从我们目前的工作来看 (图 34), CZ3 是另一个 Hf 同位素测定的理想标准, 但该标准的现存量使得我们还必须去寻找新的 Hf 同位素测定标准。

(3) 质谱测定过程中的校正问题

就 Hf 同位素的溶液测试法而言, 在不加入稀释剂情况下获得的数据大多不需要太多的校正 (Halliday et al., 1998; Albarede et al., 2004; Thirlwall and Anczkiewicz, 2004)。但当加入稀释剂后, 由于所测样品中原有的同位素丰度关系发生变化, 需要对获得的数据进行一定的校正, 但对采用何种校正公式, 目前并无定论 (Lapen et al., 2004; Albarede et al., 2004)。

对锆石的激光微区测定来说, 由于同质异位素 ^{176}Lu 、 ^{176}Yb 和 Gd 氧化物的干扰, 需要在测定过程中对数据作适当的校正。一般说来, 锆石中较低的 Lu 与 Gd 的含量而导致的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的校正幅度小于仪器的测定误差, 在数据校正过程中可忽略不计, 但 ^{176}Yb 的干扰则不可忽视。

^{176}Yb 的准确校正需要准确的 Yb 同位素丰度, 特别是 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ (或 $^{176}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$) 的准确比值。但目前在这方面的认识并未取得统一。DeBievre and Taylor (1993) 提出的 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值为 0.5799 , Blichert-Toft et al. (1997) 提出的 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值为 0.5804 , 而 Griffin et al. (2000, 2002) 采用的数值为 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.5865$ 。最近, Chu et al. (2002) 和 Segall et al. (2003) 获得的该比值为分别为 0.5886 和 0.5861 。由于锆石中 Yb 的含量较高, 上述比值的微小变化将对 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 数值的大小产生重要影响。

上述校正过程中的另一个重要问题是 Yb 和 Hf 的质量歧视 (Mass bias) 因子 (β_{Yb} 与 β_{Hf}) 是否相等。目前大多数研究认同 $\beta_{\text{Yb}} = \beta_{\text{Hf}}$ (Griffin et al., 2000)。但 Chu et al. (2002) 在 Nu Instrument 和 Isoprobe 上的研究分别获得 $\beta_{\text{Yb}} = 0.8590 \times \beta_{\text{Hf}}$ 和 $\beta_{\text{Yb}} = 0.9365 \times \beta_{\text{Hf}}$ 的关系, 徐平等 (2004) 在 Neptune 上的工作获得 $\beta_{\text{Yb}} = 0.8725 \times \beta_{\text{Hf}}$ 的关系。结合最近 Woodhead et al. (2004) 的工作, 目前可以肯定 β_{Yb} 与 β_{Hf} 的值并不相等。由于不同仪器的状况不尽相同, 上述关系对不同的仪器各不相同, 这就会为数据的准确校正和不同实验室间的数据对比提出问题。

(4) 常见矿物 Lu-Hf 体系的封闭温度

目前这一方面的讨论还较为有限,我们关心的是,常见矿物的 Lu-Hf 体系能在多高的温度条件下保持封闭?首先是锆石问题。该矿物是一个极为稳定的矿物,在通常的物理化学条件下,它难以与周围的矿物发生物质交换。目前有两种途径来研究该矿物的 Hf 同位素封闭温度。其一是测定 U-Pb 年龄谐和性不等的锆石 Hf 同位素组成,以观察其在不同程度热扰动情况下 Hf 同位素特征的变化情况。如 [Pattchett et al. \(1983\)](#) 通过这方面的研究发现,U-Pb 年龄谐和性不等的锆石的 Hf 同位素基本不显示明显的值的变化,这表明尽管锆石的 U-Pb 体系发生了扰动,但 Hf 同位素体系仍保持封闭。由于目前一般认为锆石 U-Pb 体系的封闭温度至少在 650-800°C 以上,因此,学者们认为,即使在麻粒岩相变质条件下,锆石仍能保持 Hf 同位素的封闭平衡。但实际上,影响 U-Pb 体系的因素有很多。有时,即使不是很高的温度,但由于锆石本身的蜕晶化或流体作用的影响,也可使锆石发生 U-Pb 体系的开放。[Smith et al. \(1987\)](#) 已经发现,即使在角闪岩相变质条件下,结晶形成的新锆石的 Hf 同位素组成与增生前的锆石有所不同,反映了在变质作用过程中 Hf 同位素的开放性质。

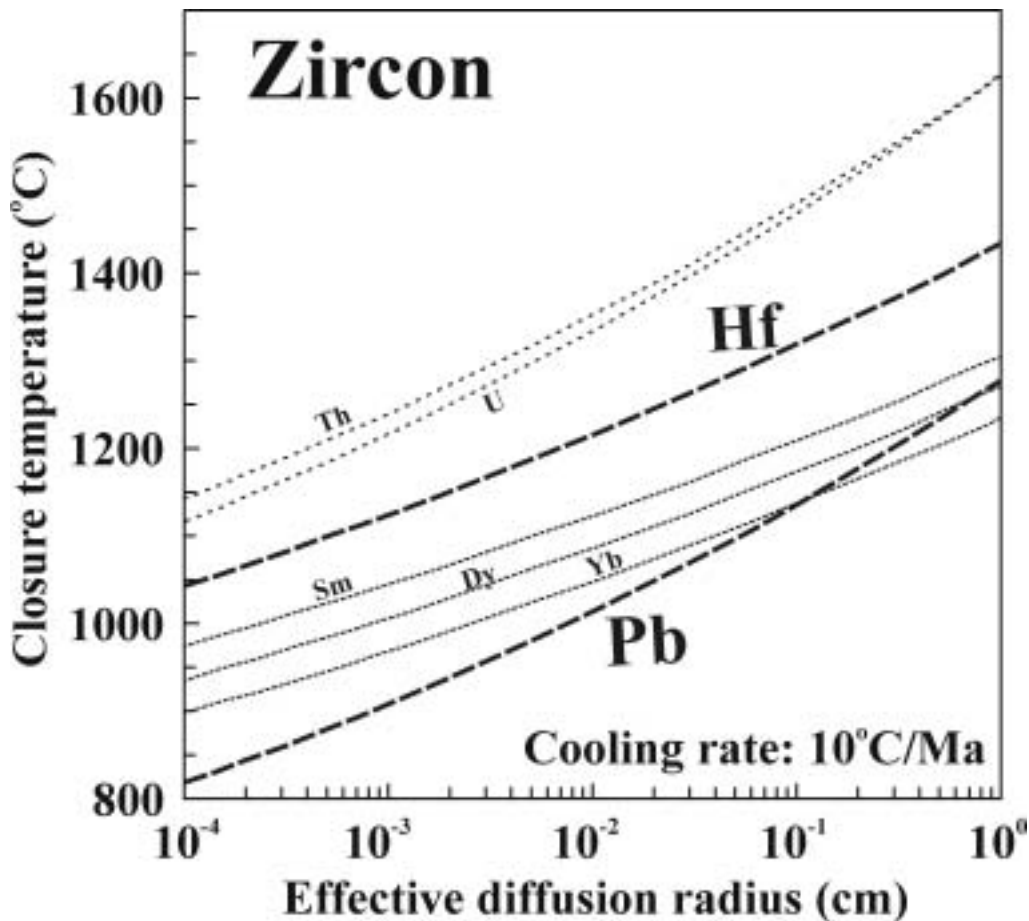


图 35 锆石中不同元素的扩散速率 ([Cherniak et al., 1997](#), [Cherniak and Watson, 2000](#))

另一个办法是通过元素扩散速率的实验资料来计算矿物的 Hf 同位素封闭温度。但遗憾的是，到目前为止，这方面的实验资料还相当有限 (Fujimaki, 1986; Cherniak et al., 1995, 1997a, b; Cherniak and Watson, 2000, 2003)。如图 35 所示，该图已反映锆石的 Hf 同位素体系有很高的封闭温度，或至少高于其 Pb 同位素体系的封闭温度。这就是锆石为何能在高级变质情形下仍能保存其 Hf 同位素组成的原因。但由于封闭温度的计算涉及到多种参数的选择，因而对该温度的具体数值还存在一定的不确切性。

对于石榴石 Lu-Hf 同位素体系，目前有较多的讨论。但由于目前还没有石榴石 Lu、Hf 扩散系数方面的资料，因而对其封闭温度的讨论只能通过与石榴石 Sm-Nd 等时线年龄的对比来获得。大家比较一致的意见是 (Blichert-Toft et al., 1999a; Scherer et al., 2000; Blichert-Toft and Frei, 2001)，石榴石的 Lu-Hf 体系具有很高的封闭温度，或至少与石榴石 Sm-Nd 同位素体系的封闭温度相当。就磷灰石来看，目前讨论较少。初步结果显示 (Barfod et al., 2002b)，其 Lu-Hf 体系的封闭温度要高于其 U-Pb 封闭温度。

结束语

和国外如火如荼的形势相比，我国在 Hf 同位素研究方面进展一直缓慢。凌文黎和程建萍 (1998, 1999) 及程建萍和凌文黎 (1999) 曾对 Lu-Hf 体系的基本情况作过较详细的介绍；汪相等 (2003)、郑建平等 (2004a, 2004b) 和 Zheng et al. (2004a, 2004b) 等运用澳大利亚 Macquarie 大学的仪器对我国部分地区的岩石进行过研究。特别是 Zheng et al. (2004a) 通过对信阳中生代火山岩中麻粒岩包体的研究发现，其中的锆石具有近 4.0 Ga 的 Hf 同位素模式年龄，为在我国华北地区寻找更古老的地壳提供了宝贵的线索。但基于国内仪器的 Hf 同位素测定与研究刚刚工作刚刚开始，中国科学院广州地球化学研究所的李献华等 (2003) 运用我国引进的第一台 MC-ICPMS 仪器，对标准锆石 91500 的 Hf 同位素组成进行了测定；中国科学院地质与地球物理研究所的徐平等 (2004) 继之对 91500、CZ3、TEMORA、CN92-1 等标准锆石也进行了一定的工作，为我国开展此方面的研究积累了经验。目前国内已有多家实验室具备了开展此方面研究的条件，并正在着手化学分离方法的建立和激光微区的测定 (李献华等, 2004)。相信未来一段时间内，Hf 同位素将在我国地质学界，特别是岩石学界获得广泛的应用，为解决全球地球动力学及我国地质演化中的若干关键问题提供重要的资料。

参考文献

- Albarede, F., Simonetti, A., Vervoort, J.D., Blichert-Toft J. and Abouchami, W., 1998. A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules. *Geophys. Res. Lett.*, 25: 3895-3898.
- Albarede, F., Blichert-Toft, J., Vervoort, J.D., Gleason, J.G. and Rosing, M., 2000, Hf-Nd evidence for a transient dynamic regime in early terrestrial mantle: *Nature*, 404: 488-490.
- Albarede, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A. and Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 2725-2744.
- Amelin, Y., Lee, D.-C., Halliday, A. N., and Pidgeon, R. T., 1999. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircons. *Nature*, 399: 252-255.
- Amelin, Y., Lee, D. C. and Halliday, A. N., 2000. Early-middle Archean crustal evolution deduced from Lu-Hf and U-Pb isotopic studies of single zircon grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 4205-4225.
- Anczkiewicz, R., Platt, J. P., Thirlwall, M. F. and Wakabayashi, J., 2004. Franciscan subduction off to a slow start: evidence from high-precision Lu-Hf garnet ages on high grade-blocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225: 147-161.
- Anderson, T., Griffin, W. L. and Pearson, N. J., 2002. Crustal evolution in the SW part of the Baltic Shield: the Hf isotope evidence. *J. Petrol.*, 43: 1725-1747.
- Anderson, T. and Griffin, W. L., 2004. Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of zircons from the Storgangen intrusion, Rogaland Intrusive Complex, SW Norway: implications for the composition and evolution of Precambrian lower crust in the Baltic Shield. *Lithos*, 73: 271-288.
- Anderson, T., Griffin, W. L., Jackson, S. E., Knudsen, T. L. and Pearson, N. J., 2004. Mid-Proterozoic magmatic arc evolution at the southwest margin of the Baltic Shield. *Lithos*, 73: 289-318.
- Andres, M., Blichert-Toft, J., and Schilling, J.-G., 2002. Hafnium isotopes in basalts from the southern Mid-Atlantic Ridge from 40°S to 55°S: Discovery and Shona plume-ridge interactions and the role of recycled sediments. *G³*, 3: 2002GC000324.
- Andres, M., Blichert-Toft, J. and Schilling, J. G., 2004. Nature of the depleted upper mantle beneath the Atlantic: evidence from Hf isotopes in normal mid-ocean ridge basalts from 79°N to 55°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225: 89-103.
- Ballentine, C. J., Lee, D. C. and Halliday, A. N., 1997. Hafnium isotope studies of the Cameroon line and new HIMU paradoxes. *Chem. Geol.*, 139: 111-124.
- Barfod, G.H., Albarede, F., Knoll, A.H., Xiao, S., Telouk, P., Frei, R. and Baker, J.A., 2002a. New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints of the earliest animal fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.* 201: 203-212.
- Barfod, G.H., Frei, R. and Krogstad, E.J., 2002b. The closure Temperature of the Lu-Hf isotopic system in apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, A51.
- Barfod, G. H., Otero, O. and Albarede, F., 2003. Phosphate Lu-Hf geochronology. *Chem. Geol.*, 200: 241-253.
- Barovich, K. M., Beard, B. L., Cappel, J. B., Johnson, C. M., Kyser, T. K. and Morgan, B. E., 1995. A chemical method for hafnium separation from high-Ti whole-rock and zircon samples. *Chem. Geol.*, 121: 303-308.
- Beard, B. L. and Johnson, C. M., 1993. Hf isotope composition of late Cenozoic basaltic rocks from northwestern Colorado, U.S.A.: new constraints on mantle enrichment processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 119: 495-509.
- Beard, B. L., Taylor, L. A., Scherer, E. E., Johnson, C. M. and Snyder, G. A., 1998. The source region and

- melting mineralogy of high-titanium and low-titanium lunar basalts deduced from Lu-Hf isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 525-544.
- Begemann, F., Ludwig, K. R., Lugmair, G. W., Min, K., Nyquist, L. E., Patchett, P. J., Renne, P. R., Shih, C. Y., Villa, I. M. and Walker, R. J., 2001. Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 111-121.
- Belousova, E. A., Griffin, W. L., Shee, S. R., Jackson, S. E. and O'Reilly, S. Y., 2001. Two age populations of zircons from the Timber Creek kimberlite, Northern Territory, as determined by laser-ablation ICP-MS analysis. *J. Australian Earth Sci.*, 48: 757-765.
- Bennett, V. C., 2003. Compositional evolution of the mantle. In: *The mantle and Core*, Carlson, R. W. (ed.), *Treatise Geochemistry*, 2: 493-519.
- Bizimis, M., Sen, G. and Salters, V. J. M., 2003a. Hf-Nd isotope decoupling in the oceanic lithosphere: constraints from spinel peridotites from Oahu, Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217: 43-58.
- Bizimis, M., Salters, V. J. M. and Dawson, J. B., 2003b. The brevity of carbonatite sources in the mantle: evidence from Hf isotopes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145: 281-300.
- Bizzarro, M., Simonetti, A., Stevenson, R. K. and David, J., 2002. Hf isotope evidence for a hidden mantle reservoir. *Geology*, 30: 771-774.
- Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., Ulfbeck, D. and Rosing, M., 2003a. Early history of Earth's crust – mantle system inferred from hafnium isotopes in chondrites. *Nature*, 421: 931–933.
- Bizzarro, M., Baker, J. and Ulfbeck, D., 2003b. 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-ICP-MS. *Geostand. Newsl.*, 27: 133-145.
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C. and Albarede, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127: 248–260.
- Blichert-Toft, J., and Albarede, F., 1997, The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system: *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148: 243–258.
- Blichert-Toft, J., and Albarede, F., 1999. Hf isotopic compositions of the Hawaii Scientific Drilling Project core and the source mineralogy of Hawaiian basalts, *Geophys. Res. Lett.*, 26: 935-938.
- Blichert-Toft, J., and Arndt, N.T., 1999, Hf isotope compositions of komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171: 439-451.
- Blichert-Toft, J., Albarede, F. and Kornprobst J., 1999a. Lu–Hf isotope systematics of garnet pyroxenites from Beni Bousera, Morocco: Implications for basalt origin. *Science*, 283: 1303-1306.
- Blichert-Toft, J., Frey, F.A. and Albarede, F., 1999b, Hf isotope evidence for pelagic sediments in the source of Hawaiian basalts. *Science*, 285: 879–882.
- Blichert-Toft, J., Albarede, F., Rosing, M., Frei R. and Bridgwater, D., 1999c. The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archaean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3901-3914.
- Blichert-Toft, J., Gleason, J. D., Telouk, P. and Albarede, F., 1999d. The Lu–Hf isotope geochemistry of shergottites and the evolution of the Martian mantle–crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 173: 25-39.
- Blichert-Toft, J., 2001. On the Lu-Hf isotope geochemistry of silicate rocks. *Geostand. Newslett.*, 25: 41-56.
- Blichert-Toft, J. and White, W.M., 2001. Hf isotope geochemistry of the Galapagos Islands. *G³*, 2: 2000GC000138
- Blichert-Toft, J. and Frei, R., 2001. Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets

- from the Isua suvoracrustal belt, west Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 3177-3187.
- Blichert-Toft, J., Boyet, M., Telouk, P., Albarede, F., 2002. ^{147}Sm – ^{143}Nd and ^{176}Lu – ^{176}Hf in eucrites and the differentiation of the HED parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 204: 167–181.
- Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C. and Albarède, F., 2003. Hawaiian hotspot dynamics as inferred from the Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. *G³*, 4: 2002GC000340.
- Blichert-Toft, J., Arndt, N. T. and Gruau, G., 2004. Hf isotopic measurements on Barberton komatites: effects of incomplete sample dissolution and importance for primary and secondary magmatic signatures. *Chem. Geol.*, 207: 261-275.
- Blundy, J.D., Robinson, J.A.C. and Wood, B.J., 1998. Heavy REE are compatible in clinopyroxene on the spinel lherzolite solidus. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 160: 493-504.
- Bodet, F. and Scharer, U., 2000. Evolution of the SE-Asian continent from U-Pb and Hf isotopes in single grains of zircon and baddeleyite from large rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2067-2091.
- Boudin, A. and Deutsch, S., 1970. Geochronology: Recent development in the lutetium-176/hafnium-176 dating method. *Science*, 168, 1219-1220.
- Carlson, R. W. and Nowell, G. M., 2001. Olivine-poor sources for mantle-derived magmas: Os and Hf isotopic evidence from potassic magmas of the Colorado Plateau. *G³*, 2: 2000GC000128.
- Chauvel, C. and Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 190: 137–151.
- Cherniak D. J., Hanchar J. M. and Watson E. B., 1995. Hf and rare earth diffusion in zircon. *Eos Trans. Am. Geophys. Union*, 76: 704.
- Cherniak D. J., Hanchar J. M. and Watson E. B., 1997a. Diffusion of tetravalent cations in zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127: 383-390.
- Cherniak D. J., Hanchar J. M. and Watson E. B., 1997b. Rare earth diffusion in zircon. *Chem. Geol.*, 134: 289-301.
- Cherniak D. J. and Watson E. B., 2000. Pb diffusion in zircon. *Chem. Geol.*, 172: 5-24.
- Cherniak D. J. and Watson E. B., 2000. Diffusion in zircon. In: Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O (eds.), *Zircon. Rev. Mineral. Geochem.*, 53: 113-143.
- Chu, N. C., Taylor, R. N., Chavagnac, V., Nesbitt, R. W., Boella, R. M., Milton, J. A., German, C. R., Bayon, G. and Burton, K., 2002. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17: 1567–1574.
- Corfu F. and Noble S.R., 1992. Genesis of southern Abitibi greenstone belt, Superior Province, Canada: Evidence from zircon Hf isotope analyses using a single filament technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2081–2097.
- Corfu F. and Stott G. M., 1993. Age and petrogenesis of two late Archean magmatic suites, northwestern superior province, Canada: Zircon U-Pb and Lu-Hf relations. *J. Petrol.*, 34: 817–838.
- David, K., Birck, J. L., Telouk, P. and Allegre, C. J., 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-ICP-MS). *Chem. Geol.*, 157: 1–12.
- David, K., Frank, M., O’Nions, R. K., Belshaw, N. S. and Arden, J. W., 2001. The Hf isotope composition of global seawater and the evolution of Hf isotopes in the deep Pacific Ocean from Fe–Mn crusts. *Chem. Geol.*, 178: 23-42.
- DeBievre P, Taylor P D P. Table of the isotopic composition of the elements. *Int J Mass Spectrom, Ion Processes*, 1993, 123: p149.

- de Sigoyer, J., Chavagnac, V., Blichert-Toft, J., Villa, I. M., Luais, B., Guillot, S., Cosca, M. and Mascle, G., 2000. Dating the Indian continental subduction and collisional thickening in the northwest Himalaya: multichronology of the Tso Moriri eclogites. *Geology*, 28: 487-490.
- Dobosi, G., Kempton, P. D., Downes, H., Embey-Isztin, A., Thirlwall, M. and Greenwood, P., 2003. Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary, Part 2: Sr–Nd–Pb–Hf and O isotope evidence for formation of continental lower crust by tectonic emplacement of oceanic crust. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 144: 671-683.
- Doucet, S., Weis, D., Scoates, J. S., Debaille, V. and Giret, A., 2004. Geochemical and Hf–Pb–Sr–Nd isotopic constraints on the origin of the Amsterdam–St. Paul (Indian Ocean) hotspot basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 218: 179-195.
- Duchene S., Blichert-Toft J., Luais B., Telouk P., Lardeaux J. M. and Albarede F., 1997. The Lu–Hf dating of garnets and the ages of the Alpine high-pressure metamorphism. *Nature*, 387: 586–589.
- Eisele, J., Sharma, M., Galer, S. J. G., Blichert-Toft, J., Devey, C. W. and Hofmann, A. W., 2002. The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 196: 197-212.
- Fujimaki, H., 1986. Partition coefficient of Hf, Zr and REE between zircon, apatite and liquid. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 94: 42-45.
- Gasparini, D., Blichert-Toft, J., Bosch, D., Moro, A. D., Macera, P., Telouk, P. and Albarede, F., 2000. Evidence from Sardinian basalt geochemistry for recycling of plume heads into the Earth's mantle. *Nature*, 408: 701-704.
- Godfrey, L. V., Lee, D. C., Sangrey, W. F., Halliday, A. N., Salters, V. J. M., Hein, J. R. and White, W. M., 1997. The Hf isotopic composition of ferromanganese nodules and crusts and hydrothermal manganese deposits: Implications for seawater Hf. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 151: 91-105.
- Goolaerts, A., Mattioli, N., de Jong, J., Weis, D. and Scoates, J. S., 2004. Hf and Lu isotopic reference values for the zircon standard 91500 by MC-ICP-MS. *Chem. Geol.*, 206: 1-9.
- Graham, S., Lambert, D. D., Shee, S. R. and Pearson, N. J., 2002. Juvenile lithospheric mantle enrichment and the formation of alkaline ultramafic magma sources: Re–Os, Lu–Hf and Sm–Nd isotopic systematics of the Norseman melnoites, Western Australia. *Chem. Geol.*, 186: 215– 233.
- Griffin, W.L., Pearson, N.J., Belousova, E., Jackson, S.E., van Acherbergh, E., O'Reilly, S.Y., and Shee, S.R., 2000, The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 133–147.
- Griffin, W. L., Wang, X., Jackson, S. E., Pearson, S. E., O'Reilly, S. Y., Xu, X. S. and Zhou, X. M., 2002. Zircon Chemistry and Magma Genesis, SE China: In-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan Igneous Complexes. *Lithos*, 61: 237~269
- Griffin, W. L., Belousova, E. A., Shee, S. R., Pearson, N. J. and O'Reilly, S. Y., 2004. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U–Pb and Hf-isotope evidence from detrital zircons. *Precambrian Res.*, 131: 231-282.
- Gruau G., Cornichet J., and Le Coz-Bouhnik M., 1988. Improved determination of Lu/Hf ratio by chemical separation of Lu from Yb. *Chem. Geol.*, 72: 353–356.
- Halliday, A. N., Lee, D.-C., Christensen, J. N., Rehkamper, M., Yi, W., Luo, X., Hall, C. M., Ballentine, C. J., Pettke, T. and Stirling C., 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 919–940.

- Hanyu, T. and Tatsumi, Y., 2002. A contribution of slab-melts to the formation of high-Mg andesite magmas; Hf isotopic evidence from SW Japan. *Geophys. Res. Lett.*, 29: 2002GL015856.
- Ingle, S., Scoates, J. S., Weis, D., Brugmann, G. and Kent, R. W., 2004. Origin of Cretaceous continental tholeiites in southwestern Australia and eastern India: insights from Hf and Os isotopes. *Chem. Geol.*, 209: 83-106.
- Isnard, H. and Gariépy, C., 2004. Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb signatures of gneisses and granitoids from the La Grande belt: extent of late Archean crustal recycling in the northeastern Superior Province, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 1099-1113.
- Janney, P. E., Le Roex, A. P., Carlson, R. W. and Viljoen, K. S., 2002. A chemical and multi-isotope study of the western Cape olivine melilitite province, South Africa: implications for the sources of kimberlites and the origin of the HIMU signature in Africa. *J. Petrol.*, 43: 2339-2370.
- Jicha, B. R., Singer, B. S., Brophy, J. G., Fournelle, J. H., Johnson, C. M., Beard, B. L., Lapen, T. J. and Mahlen, N. J., 2004. Variable impact of the subducted slab on Aleutian Island arc magma sources: Evidence from Sr, Nd, Pb, and Hf isotopes and trace element abundances. *J. Petrol.*, 45: 1845-1875.
- Johnson, C. M. and Beard, B. L., 1993. Evidence from hafnium isotopes for ancient sub-oceanic mantle beneath the Rio Grande rift. *Nature*, 362: 441-444.
- Johanson, C. M., Shirey, S. B. and Barovich, K. M., 1996. New approaches to crustal evolution studies and the origin of granitic rocks: what can the Lu-Hf and Re-Os isotope systems tell us? *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sci.*, 87: 339-352.
- Kempton, P. D., Fitton, J. G., Saunders, A. D., Nowell, G. M. Taylor, R. N. Hardarson, B. S. and Pearson, G., 2000. The Iceland plume in space and time: a Sr-Nd-Pb-Hf study of the North Atlantic rifted margin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 177: 255-271.
- Kinny, P. D., Compston, W., Williams, I. S., 1991. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 849-859.
- Kinny, P. D. and Maas, R., 2003. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon. In: Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O (eds.), *Zircon. Rev. Mineral. Geochem.*, 53: 327-341.
- Kleinhamns, I. C., Kreissig, K., Kamber, B. S., Meisel, T., Nagler, T. F. and Kramers, J. D., 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.
- Knudsen, T. L., Griffin, W. L., Hartz, E. H., Andresen, A. and Jackson, S. E., 2001. In-situ hafnium and lead isotope analyses of detrital zircons from the Devonian sedimentary basin of NE Greenland: a record of repeated crustal reworking. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 141: 83-94.
- Lapen, T. J., Mahlen, N. J., Johnson, C. M. and Beard, B. L., 2003. High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: a new approach. *G³*, 1: 2003GC000582.
- Lassiter, J. C., Blichert-Toft, J., Hauri, E. H. and Barsczus, H. G., 2003. Isotope and trace element variations in lavas from Raivavae and Rapa, Cook–Austral islands: constraints on the nature of HIMU- and EM-mantle and the origin of mid-plate volcanism in French Polynesia. *Chem. Geol.*, 202: 115-138.
- Le Fevre, B. and 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.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., Hein, J.R., Burton, K.W. and Christensen, J.N., 1999. High resolution Hf isotope stratigraphy of Fe–Mn crusts. *Science*, 285: 1052–1054.
- Machado, N., and Simonetti, A., 2001, U-Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser-ablation MC-ICP-MS, in Sylvester, P., ed., *Laser ablation- ICPMS in the Earth sciences: Principles and*

- applications: St. John's, Newfoundland, Mineralogical Association of Canada, p. 121–146.
- Mattielli, N., Weis, D., Blichert-Toft, J. And Albarede, F., 2002. Hf isotope evidence for a Miocene change in the Kerguelen mantle plume composition. *J. Petrol.*, 43: 1327-1339.
- McKelvey, B. A. and Orians, K. J., 1998. The determination of dissolved zirconium and hafnium from seawater using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Marine Chem.*, 60: 245-255.
- Munker, C., Weyer, S., Scherer, E., Mezger, K., 2001. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *G³*, 2: 2001GC000183.
- Munker, C., Worner, G., Yogodzinski, G. and Churikova, T., 2004. Behaviour of high field strength elements in subduction zones: constraints from Kamchatka-Aleutian arc lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 224: 275-293.
- Nowell, G. M., Kempton, P. D., Noble, S. R., Fitton, J. G., Saunders, A. D., Mahoney, J. J. & Taylor, R. N., 1998. High precision Hf isotope measurements of MORB and OIB by thermal ionisation mass spectrometry: insights into the depleted mantle. *Chem. Geol.*, 149: 211-233.
- Nowell, G. M., Pearson, D. G., Bell, D. R., Carlson, R. W., Smith, C. B., Kempton, P. D. and Noble, S. R., 2004. Hf isotope systematics of kimberlites and their megacrysts: New constraints on their source regions. *J. Petrol.*, 45: 1583-1612.
- Patchett, P.J., Tatsumoto, M., 1980a. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75: 263-267.
- Patchett, P.J., Tatsumoto, M., 1980b. Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature*, 288: 571-574.
- Patchett, P.J., Tatsumoto, M., 1980c. Hafnium isotope variations in oceanic basalts. *Geophys. Res. Lett.*, 7: 1077-1080.
- Patchett, P.J., Kouvo, O., Hedge, C.E., Tatsumoto, M., 1981. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78: 279-297.
- Patchett, P.J., 1983. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 81-91.
- Patchett P. J., White W. M., Feldmann H., Kielinczuk S. and Hofmann A. W., 1984. Hafnium/Rare Earth Element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth Mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 69: 365–378.
- Patchett, P. J., Vervoot, J. D., Soderlund, U. and Salters, V. J. M., 2004. Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systematics in chondrites and their constraints on the Lu-Hf properties of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222: 29-41.
- Pearce, J. A., Kempton, P. D., Nowell, G. M. and Noble, S. R., 1999. Hf-Nd element and isotope perspective on the nature and provenance of mantle and subduction components in Western Pacific Arc-Basin systems. *J. Petrol.*, 40: 1579-1611.
- Pearson, D. G. and Nowell, G. M., 2002. The continental lithospheric mantle: characteristics and significance as a mantle reservoir. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, A360: 2383–2410.
- Pearson, D. G. and Nowell, G. M., 2004. Re-Os and Lu-Hf isotope constraints on the origin and age of pyroxenites from the Beni Bousera peridotite Massif: implications for mixed peridotite-pyroxenite mantle sources. *J. Petrol.*, 45: 439-455.
- Pettingill, H.S., Patchett, P.J., 1981. Lu-Hf total-rock age for the Amitsoq gneisses, west Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55: 150-156.

- Pettke, T., Lee, D. C., Halliday, A. N. and Rea, D. K., 2002. Radiogenic Hf isotopic compositions of continental eolian dust from Asia, its variability and its implications for seawater Hf. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 202: 453-464.
- Philippot, P., Blichert-Toft, J., Perchuk, A., Costa, S. and Gerasimov, V., 2001. Lu-Hf and Ar-Ar chronology supports extreme rate of subduction zone metamorphism deduced from geospeedometry. *Tectonophysics*, 342: 23-38.
- Piotrowski, A. M., Lee, D. C., Christensen, J. N., Burton, K. W., Halliday, A. N., Hein, J. R., and Gunther, D., 2000. Changes in erosion and ocean circulation recorded in the Hf isotopic compositions of North Atlantic and Indian Ocean ferromanganese crusts. *Earth Planet Sci. Lett.*, 181: 315-325.
- Salters, V. J. M., Hart, S. R., 1989. The hafnium paradox and the role of garnet in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 342: 420-422.
- Salters, V. J. M., Hart, S. R., 1991. The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs: the Hf isotope connection. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 104: 364- 380.
- Salters, V. J. M., 1994. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Anal. Chem.*, 66: 4186–4189.
- Salters, V. J. M., Zindler, A., 1995. Extreme $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in the sub-oceanic mantle. *Earth Planet Sci. Lett.*, 129: 13-30.
- Salters, V. J. M., 1996. The generation of mid-ocean ridge basalts from the Hf and Nd isotope perspective. *Earth Planet Sci. Lett.*, 141: 109-123.
- Salters, V.J.M. and White, W.M., 1998, Hf isotope constraints on mantle evolution: *Chem. Geol.*, 145: 447–460.
- Samson, S. D., D'Lemos, R. S., Blichert-Toft, J. and Vervoort, J., 2003. U-Pb geochronology and Hf-Nd isotope compositions of the oldest Neoproterozoic crust within the Cadomian orogen: new evidence for a unique juvenile terrane. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 208: 165-180.
- Schaltegger, U., Zeilinger, G., Frank, M. and Burg, J. P., 2002. Multiple mantle sources during island arc magmatism: U-Pb and Hf isotopic evidence from the Kohistan arc complex, Pakistan. *Terra Nova*, 14: 461-468.
- Scharer U., Corfu F., and Demaiffe D., 1997. U-Pb and Lu-Hf isotopes in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji-Mayi kimberlite: Constraints on the subcontinental mantle. *Chem. Geol.*, 143: 1–16.
- Scherer E. E., Cameron K. L., Johnson C. M., Beard B. L., Barovich K. M. and Collerson K. D., 1997. Lu-Hf geochronology applied to dating Cenozoic events affecting lower crustal xenoliths from Kilbourne Hole, New Mexico. *Chem. Geol.*, 142: 63–78.
- Scherer E. E., Cameron K. L. and Blichert-Toft, J., 2000. Lu-Hf garnet geochronology: closure temperature relative to the Sm-Nd system and the effects of trace mineral inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 3413-3432.
- Scherer, E., Munker, C. and Mezger, K., 2001. Calibration of the lutetium-hafnium clock. *Science*, 293: 683-687.
- Schilling, J. G., Fontignie, D., Blichert-Toft, J., Kingsley, R. And Tomza, 2003. Pb-Hf-Nd-Sr isotope variations along the Galapagos spreading center (101°-83°W): constraints on the dispersal of the Galapagos mantle plume. *G³*, 4: 2002GC000495.
- Schmidberger, S.S., Simonetti, A., Francis, D. and Gariépy, C., 2002, Probing Archean lithosphere using the Lu-Hf isotope systematics of peridotite xenoliths from Somerset Island kimberlites, Canada: *Earth Planet. Sci. Lett.*, 197: 245–259.

- Schmitz, M. D., Vervoot, J. D., Bowring, S. A. and Patchett, P. J., 2004. Decoupling of the Lu-Hf and Sm-Nd isotope system during the evolution of granulitic lower crust beneath southern Africa. *Geology*, 32: 405-408.
- Segal, I., Halicz, L. and Platzner, I. T., 2003. Accurate isotope ratio measurements of ytterbium by multiple collection inductively coupled plasma mass spectrometry applying erbium and hafnium in an improved double external normalization procedure. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18: 1217–1223.
- Sguigna A. P., Larabee A. J. and Waddington J. C., 1982. The half-life of ^{176}Lu by a γ - γ coincidence measurement. *Can. J. Phys.*, 60: 361–364.
- Smith, P. E., Tatsumoto, M., Farquhar, R. M., 1987. Zircon Lu-Hf systematics and the evolution of the Archean crust in the southern Superior Province, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 97: 93-104.
- Soderlund, U., Patchett, P. J., Vervoort, J. D. and Isachsen, C. E., 2004. The ^{176}Lu decay constant determined by Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 219: 311-324.
- Spetsius, Z. V., Belousova, E. A., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., and Pearson, N. J., 2002. Archean sulfide inclusions in Paleozoic zircon megacrysts from the Mir kimberlite, Yakutia: implications for the dating of diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 199: 111-126.
- Stevenson, R.K. and Patchett, P.J., 1990. Implications for the evolution of continental crust from Hf isotope systematics of Archean detrital zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1683-1697.
- Stille, P., Unruh, D.M. and Tatsumoto, M., 1983. Pb, Sr, Nd and Hf isotopic evidence of multiple sources for Oahu, Hawaii basalts. *Nature*, 304: 25-29.
- Stille, P., Unruh, D.M. and Tatsumoto M., 1986. Pb, Sr, Nd, and Hf isotopic constraints on the origin of Hawaiian basalts and evidence for a unique mantle source. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 2303-2319.
- Tatsumoto, M., Unruh, D.M. and Patchett, P.J., 1981. U-Pb and Lu-Hf systematics of Antarctic meteorites. *Proceedings 6th Symposium on Antarctic meteorites*. National Institute of Polar Research, Tokyo, 237-249.
- Thirlwall M. F. and Walder A. J., 1995. In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 122: 241–247.
- Thirlwall, M. F. and Anczkiewicz, R., 2004. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios, *Int. J. Mass Spectrom.*, 235: 59– 81.
- Thompson, P.M.E., Kempton, P. D., White, R. V., Kerr, A. C., Tarney, J., Saunders, A. D., Fitton, J. G. and McBirney, A., 2003. Hf-Nd isotope constraints on the origin of the Cretaceous Caribbean plateau and its relationship to the Galapagos plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217: 59-75.
- Thompson, P.M.E., Kempton, P. D., White, R. V., Saunders, A. D., Kerr, A. C., Tarney, J. and Pringle, M. S., 2004. Elemental, Hf-Nd isotopic and geochronological constraints on an island arc sequence associated with the Cretaceous Caribbean plateau: Bonaire, Dutch Antilles. *Lithos*, 74: 91-116.
- Ulfbeck, D., Baker, J., Waight, T. and Krogstad, E., 2003. Rapid sample digestion by fusion and chemical separation of Hf for isotope analysis by MC-ICPMS. *Talanta*, 59: 365-373.
- Unruh, D.M., Stille, P., Patchett, P.J. and Tatsumoto, M., 1984. Lu-Hf and Sm-Nd evolution in lunar mare basalts. *J. Geophys. Res.*, 89: 459-477.
- van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D. C., and Halliday, A. N., 2002. Glacial weathering and the hafnium isotope composition of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198: 167-175.
- van de Flierdt, T., Frank, M., Halliday, A. N., Hein, J. R., Hattendorf, B., Gunther, D. and Kubik, P. W., 2004. Tracing the history of submarine hydrothermal inputs and the significance of hydrothermal hafnium for

- the seawater budget—a combined Pb-Hf-Nd isotope approach. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222: 259-273.
- Veevers, J. J., Saeed, A., Belousova, E. A. and Griffin, W.L., 2004. U–Pb ages and source composition by Hf-isotope and trace-element analysis of detrital zircons in Permian sandstone and modern sand from southwestern Australia and a review of the paleogeographical and denudational history of the Yilgarn Craton. *Earth Sci. Rev.*, in press.
- Vervoort, J.D. and Patchett, P.J., 1996. Behavior of hafnium and neodymium isotopes in the crust: Constraints from Precambrian crustally derived granites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3717-3733.
- Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Gehrels, G. E., and Nutman, A. P., 1996. Constraints on early Earth differentiation from hafnium and neodymium isotopes. *Nature*, 379: 624-627.
- Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Blichert-Toft, J. and Albarede, F., 1999. Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 168, 79-99.
- Vervoort, J., and Blichert-Toft, J., 1999, Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 533–556.
- Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Albarede, F., Blichert-Toft, J., Rudnick, R. And Downes, H., 2000. Hf-Nd isotopic evolution of the lower crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 181: 115-129.
- Vervoort, J. D. and Frei, R., 2001. Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, west Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 3177-3187.
- Walder, A. J., Platzner, I. and Freedman, P.A., 1993. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-titanium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8: 19-23.
- White, W.M. and Patchett, P.J., 1984. Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: Implications for magma origins and crust-mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 167-185.
- White, W.M., Patchett, P.J. and Ben Othman, D., 1986. Hf isotope ratios of marine sediments and Mn nodules: Evidence for a mantle source of Hf in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79: 46-54.
- Wiedenbeck, M., Alle, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, F., Oberli, F., Von Quadt, A., Roddick, J. C., Spiegel, W., 1995. Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace element, and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 19: 1–23.
- Woodhead, J. D., Hergt, J. M., Davidson, J. P., and Eggins, S. M., 2001. Hafnium isotope evidence for “conservative” element mobility during subduction zone processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 192: 331-346.
- Woodhead, J., Hergt, J., Shelley, M., Eggins, S. and Kemp, R., 2004. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries, and concomitant age estimation. *Chem. Geol.*, 209: 121-135.
- Yang, X.-J. and Pin, C., 1999. Separation of hafnium and zirconium from Ti- and Fe-rich geological materials by extraction chromatography. *Anal. Chem.*, 71: 1706-1711.
- Zheng, J. P., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., Lu, F. X., Wang, C. Y., Zhang, M., Wang, F. Z. and Li, H. M., 2004a. 3.6 Ga lower crust in central China: new evidence on the assembly of the North China craton. *Geology*, 32: 229-232.
- Zheng, J. P., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., Lu, F. X., Yu, C. M., Zhang, M. and Li, H. M., 2004b. U–Pb and Hf-isotope analysis of zircons in mafic xenoliths from Fuxian kimberlites: evolution of the lower crust beneath the North China craton. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148: 79-103.
- 程建萍，凌文黎，1999. Lu-Hf同位素体系对若干基础地质问题的新制约(之二). *地质科技情报*，18 (2): 80-84.

- 李献华, 梁细荣, 韦刚健, 刘颖, 2003。锆石Hf同位素组成的LAM-MC-ICPMS精确测定。地球化学, 32: 86-90.
- 李献华, 祁昌实, 刘颖, 梁细荣, 2004。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。未刊。
- 凌文黎, 程建萍, 1998。高精度Lu-Hf同位素测定的新技术与新方法。地质科技情报, 17 (3): 85-90.
- 凌文黎, 程建萍, 1999。Lu-Hf同位素体系对若干基础地质问题的新制约(之一)。地质科技情报, 18 (1): 79-84.
- 汪相, Griffin, W. L., 王志成, 周新民, 汪传胜, 2003。湖南丫江桥花岗岩中锆石的Hf同位素地球化学。科学通报, 48: 379-382.
- 徐平, 吴福元, 谢烈文, 杨岳衡, 2004。U-Pb同位素定年标准锆石的Hf同位素。科学通报, 49: 1403-1410.
- 郑建平, 路凤香, 余淳梅, 汤华云, 2004a。汉诺坝玄武岩中麻粒岩捕虏体锆石Hf同位素、U-Pb定年和微量元素研究: 华北下地壳早期演化的记录。科学通报, 49: 375-383.
- 郑建平, 张瑞生, 余淳梅, 汤华云, 张沛, 2004b。冀东-辽西玄武岩二长岩包体锆石U-Pb 定年、Hf同位素和微量元素示踪燕辽地区169Ma 和107Ma 的热事件。中国科学(D), 34(增刊): 32-44.