

Lu-Hf 同位素体系及其岩石学应用*

吴福元¹ 李献华^{1,2} 郑永飞³ 高山^{4,5}

WU FuYuan¹, LI XianHua^{1,2}, ZHENG YongFei³ and GAO Shan^{4,5}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029
2. 中国科学院广州地球化学研究所中国科学院同位素年代学和地球化学重点实验室, 广州 510640
3. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026
4. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074
5. 西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069

1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029
2. CAS Key Laboratory of Isotopic Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640
3. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026
4. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan, 430074
5. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an, 710069

2006-09-22 收稿, 2006-12-25 改回.

WU FY, LI XH, ZHENG YF and GAO S. 2007. Lu-Hf isotopic systematics and their applications in petrology. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2):185–220

Abstract Lu-Hf is one of the isotopic dating and geochemical tracing techniques developed very rapidly during the past years. This paper presents a comprehensive review about the history, geochemical applications in petrology and remained problems surrounding the Lu-Hf isotope system. An overall introduction to the presently used sample digestion, mass spectrometric measurement and laser in-situ ablation techniques is also provided. The development of Hf isotopic systematics can be divided into 3 stages of TIMS, hot-SIMS and MC-ICP-MS, but the advent of MC-ICPMS accelerates their applications in petrology. After presenting the fundamental geochemical behaviour and principles of the Lu-Hf isotope, this paper reviews its applications in petrology in details, including the isotopic dating of the garnet- and apatite-bearing rocks, early continental crustal formation and evolution, nature and petrogenesis of different mantle end-members, identification of various magmatic processes, regional geodynamic evolution and Hf isotopic variance during metamorphism. Finally, we discuss the uncertainties of ^{176}Lu decay constant, Hf isotopic ratios of commonly used standards of solution JMC475 and zircon/baddeleyite, and closure temperature of Hf isotopic systems.

Key words Zircon, Whole-rock, Lu-Hf isotope, Petrology

摘要 Lu-Hf 是近几年来发展极为迅速的一门同位素定年和地球化学示踪技术。本文对这一同位素体系的发展历史、岩石学应用和存在的问题进行了全面的评述,对目前常见的样品溶解、质谱测定和激光剥蚀技术进行了全面介绍。虽然 Lu-Hf 同位素的发展历史可划分为 TIMS、hot-SIMS、MC-ICPMS 三个阶段,但 MC-ICPMS 仪器的出现,使 Hf 同位素发展速度明显加快。在介绍了 Lu-Hf 同位素的基本地球化学行为和基本原理之后,本文对这一同位素体系在岩石学上的应用作了全面的介绍,内容包括含石榴石和磷灰石岩石的同位素定年、早期大陆地壳形成与演化、不同端元地幔的性质及成因、岩浆作用过程的 Hf 同位素鉴别、区域地球动力学演化、变质作用过程中的 Hf 同位素变化等。最后对 Lu 的衰变常数、测定标准(JMC475 溶液和固体锆石/斜锆石标准)的 Hf 同位素组成及 Hf 同位素的封闭温度等问题进行了讨论。

* 国家自然科学基金项目(40325006,40421202)资助成果。

第一作者简介: 吴福元, 男, 1962 年生, 研究员, 岩石学与地球化学, E-mail: wufuyuan@mail.igcas.ac.cn

关键词 锆石; 全岩; Lu-Hf 同位素; 岩石学

中图法分类号 P597.3

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)。为了促进国内在这一新兴领域的研究,本文拟对上述进展作一系统介绍。

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 0.93 Å; 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,¹⁷⁵Lu 和 ¹⁷⁶Lu; Hf 有 6 个同位素,¹⁷⁴Hf, ¹⁷⁶Hf, ¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁸Hf, ¹⁷⁹Hf 与 ¹⁸⁰Hf。它们各自的同位素丰度如表 1 所示。

在上述 Hf 同位素中,部分 ¹⁷⁶Hf 可由 ¹⁷⁶Lu 衰变而来,这样用稳定的 ¹⁷⁷Hf 同位素标准化可获得样品的 ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf 与 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值,从而使 Lu-Hf 体系成为与通常 Rb-Sr 和 Sm-Nd 体系相似的同位素定年工具。同时,其 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 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

表 1 Lu、Hf 元素的同位素组成

Table 1 Lu-Hf isotopic abundances

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



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 的 Hf 电离效率很低,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 50ng 的 Hf 样品,就可实现高精度的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 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(Thirlwall and Walder, 1995; Halliday, 1998; Albarède *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℃ 的温度,可以使以前采用 TIMS 方法在 2000℃ 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

(Albrede *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。

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)及杨岳衡等(2006b)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 1mol/L 盐酸介质中,当 Hf > 0.1mol/L 时,Lu 可以不溶的氟络合物形式沉淀出来。因此,

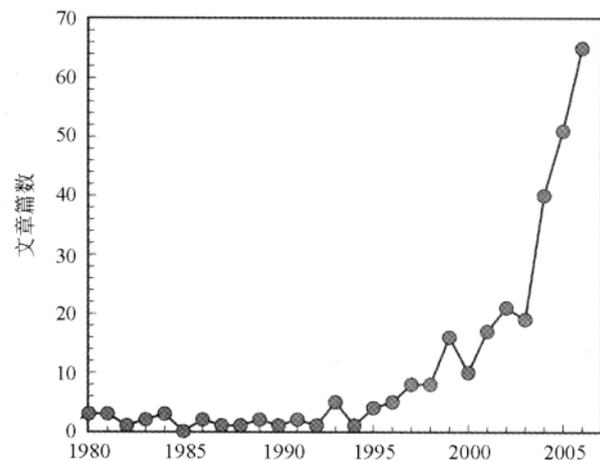


图 1 1980 年以来发表的 Hf 同位素地球化学文献(作者统计资料,不包含会议摘要)

Fig. 1 Published papers on Hf isotope since 1980 (abstracts are not included)

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℃ 温度下历时约 24 ~ 48h。或者,我们可以通过碱溶来达到样品的彻底溶解(李献华等,2005; Connelly *et al.*, 2006)。

(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 6mol/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℃ 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物而干扰 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 HNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 混合酸和稀 HNO_3 二次淋洗, 使 REE 纯化, 再用浓 HNO_3 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; Connelly *et al.*, 2006), 并出现了一次分离技术。特别是特效提取色谱树脂的研发和应用, 极大地提高了 Lu-Hf 化学分离的质量和效率 (Munker *et al.*, 2001; Le Fevre and Pin, 2001; Ulfbeck *et al.*, 2003; 李献华等, 2005; 杨岳衡等, 2006)。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; Nebel-Jacobsen *et al.*, 2005; 李献华等, 本专辑)。

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)。

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)。在离子的光学通路上采用双聚焦 (能量聚焦和质量聚焦) 设计, 并采用动态变焦 (zoom) 专利可以将质量色散扩大至 17%。在该实验室的 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 2 展出的是本实验室近两年来对国际 Hf 同位素测试标样 JMC475 标准溶液的跟踪测试结果。我们同时还对本实验室的内部标准

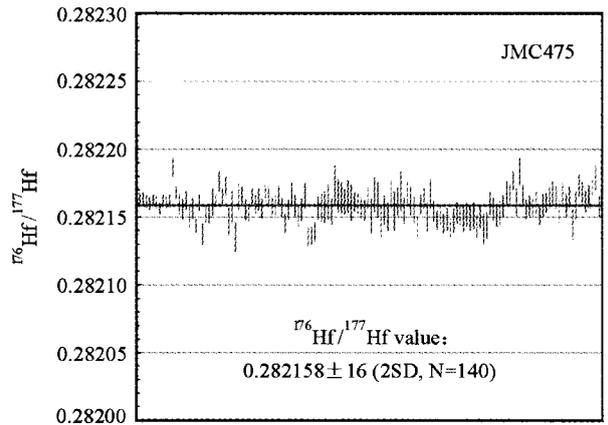


图 2 两年来 Hf 同位素标准溶液 JMC475 测定结果

Fig. 2 Hf isotopic analyses of JMC475 standard solution over the past two years

—购自 Johnson Matthey Company 的 Alfa Aesar 公司的 Hf (样品号: 14374, 简称 JMC14374) 进行了多次 Hf 同位素比值测定 (图 3)。

近两年来的 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 0.282158 ± 0.000016 ($n = 140$, 2SD)。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 的测定结果平均为 0.282188 ± 0.000017 ($n = 167$, 2SD) (图 3), 比 JMC 475 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值稍高。该测量值使用了 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。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, 我们在后继测量中未使用 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, 但总体获得的测量精度与前述结果在误差范围内一致 (图 3), 表明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

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

Table 2 Measurement conditions and cup configurations for solution and solid introductions

L4 ¹⁷² Yb	L3 ¹⁷³ Yb	L2 ¹⁷⁵ Lu	L1 ¹⁷⁶ (Hf + Yb + 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		15L/min			15L/min			
辅助气体		0.6L/min			0.6L/min			
载气		1.15L/min			1.20L/min			
雾化器类型		Menhard 雾化器(50μL/min)						
RF 功率		1200W						
RF 反射功率		3W						
分析器真空		3 × 10 ⁻⁶ Pa						
提取电压		1600V						
Hf 灵敏度		30V/ppm			0.6 mV/ppm(32μm 坑径)			
取样时间		15min (9 组 × 10 次)			27s (0.131s × 200 组)			

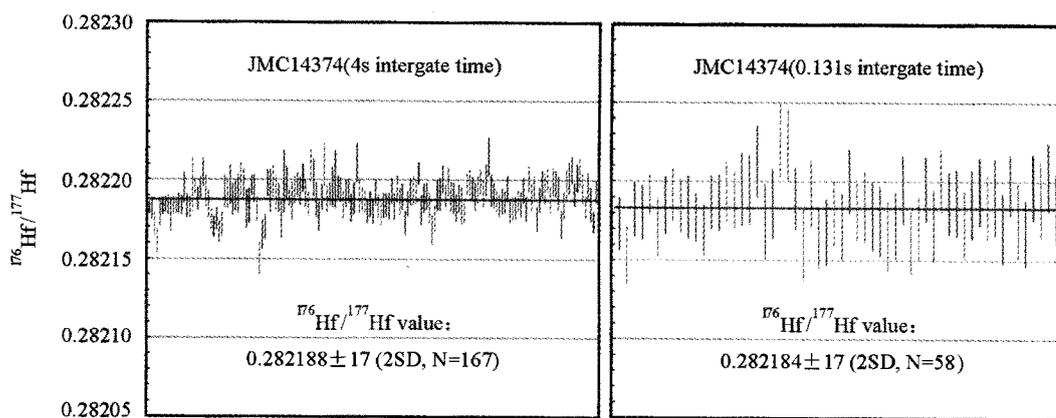


图 3 Hf 同位素标准溶液 JMC14374 测定结果

Fig. 3 Hf isotopic analyses of JMC14374 standard solution

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 ZrSiO₄,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(¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf 比值通常小于 0.002),因而由 ¹⁷⁶Lu 衰变生成的 ¹⁷⁶Hf 极少。因此,锆石的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值可以代表该锆石形成时的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 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 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 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-ICPMS)(Thirlwall and Walder, 1995; Machadao 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 准分子激光剥蚀系统(LA-MC-ICPMS)上锆石微区 Hf 同位素的测定情况。详细细节可参见徐平等(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-ICPMS)。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 同位素干扰校正

¹⁷⁶Hf 有两个同位素 ¹⁷⁶Lu 和 ¹⁷⁶Yb,在进行 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值测定时,必须对这两个同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):

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

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。但遗憾的是,由于目前对 Yb 的丰度值认识不一 (DeBievre and Taylor, 1993; Griffin *et al.*, 2000; Chu *et al.*, 2002; Segal *et al.*, 2003; Vervoort *et al.*, 2004),导致不同研究者 ¹⁷⁶Yb 的校正方案不同。根据目前国际上研究的情况,一共有四种方法获得 Yb 的质量偏移系数 (β_{Yb})。(1)在 Hf 同位素标准溶液中加入适量的 Yb 溶液,通过改变 β_{Yb} 值来获得正确的溶液的 Hf 同位素比值 (Griffin *et al.*, 2000, 2002);(2)在激光剥蚀的同时加入 Yb 溶液,从而获得校正激光数据的 β_{Yb} 值 (Machado and Simonetti, 2001);(3)在锆石激光剥蚀过程中直接测定 Yb 的信号,从而计算出 β_{Yb} 值 (Woodhead *et al.*, 2004)。但由于锆石中 Yb 含量较低,因而给出的 β_{Yb} 值以及由此而计算出的 Hf 同位素

比值误差较大;(4)针对上述情况,Iizuka and Hirata (2005) 提出采用激光剥蚀过程中 β_{Yb} 的平均值来进行校正。

我们曾利用 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 (徐平等,2004),获得 $\beta_{\text{Yb}} = 0.8725 \times \beta_{\text{Hf}}$ 的经验关系,并在以前的测定中一直采用这一校正方案。该方法虽然对低 Yb 含量的锆石可获得满意的数据,但对高 Yb 含量的锆石却存在一定的问题。我们后来的多次测定发现,仪器的 β_{Yb} 数据在分析过程中是变化的(图 4),且溶液的 β_{Yb} 值与锆石的 β_{Yb} 值存在明显的差别。因此,我们在最近的测定过程中已不采用这一方案,取而代之的是直接采用锆石激光剥蚀过程中的 β_{Yb} 值 (Wu *et al.*, 2006)。实验对比分析发现,采用单个分析点 β_{Yb} 校正获得的数据较用平均 β_{Yb} 所获得数据的误差稍大,但多个分析点的加权平均值仍为一致 (图 5)。为保证每个数

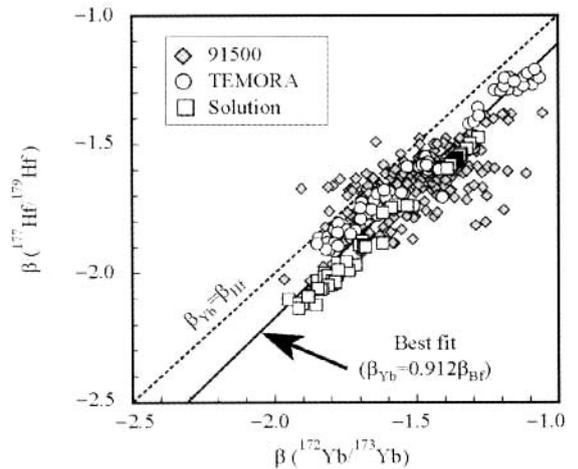


图 4 $\beta_{\text{Yb}}-\beta_{\text{Hf}}$ 相关关系图解 (Wu FY *et al.*, 2006)

Fig. 4 Mass bias correlation between β_{Hf} (¹⁷⁷Hf/¹⁷⁹Hf) and β_{Yb} (¹⁷²Yb/¹⁷³Yb) for solution and zircons (Wu FY *et al.*, 2006)

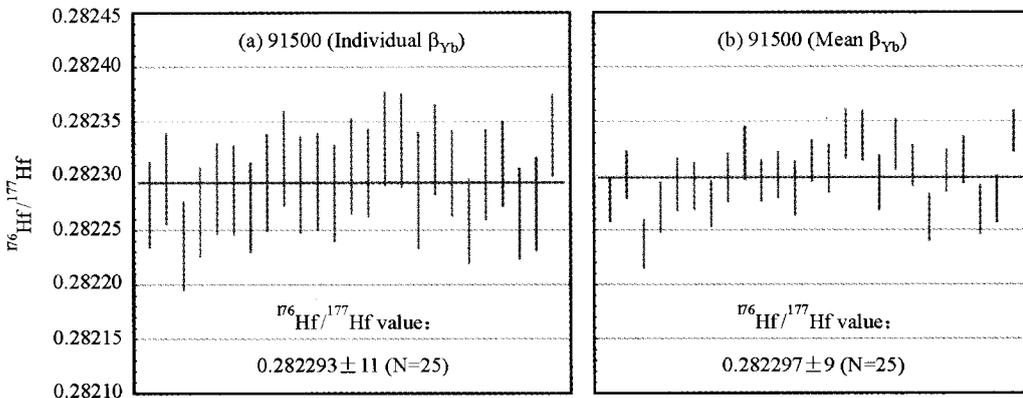


图 5 91500 在不同 β_{Yb} 校正情形下的数据对比 (Wu FY *et al.*, 2006)

Fig. 5 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf corrections using individual β_{Yb} and mean β_{Yb} values for 91500 during in-situ laser ablation (Wu FY *et al.*, 2006)

据点的精度,我们现在采用平均 β_{Yb} 来进行 Yb 的干扰校正。但在后面的介绍可以看出,激光测定锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的准确性主要取决于 Yb 的同位素比值,而 β_{Yb} 值的选择对低 Yb/Hf 比值的样品影响不大。

Yb 校正过程中的另一个重要问题是 Yb 同位素比值的选取。仅就 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值而言,目前提出的值的变化范围为 0.5799 ~ 0.5887 (图 6)。我们的计算表明,采用不同的 Yb 丰度对获得 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的准确比值有着非常重要的影响 (图 7)。从我们对 91500 的分析结果来看,目前提出的 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.5887$ 可能比较适合我们获得可信的 Hf 同位素比值 (图 7)。

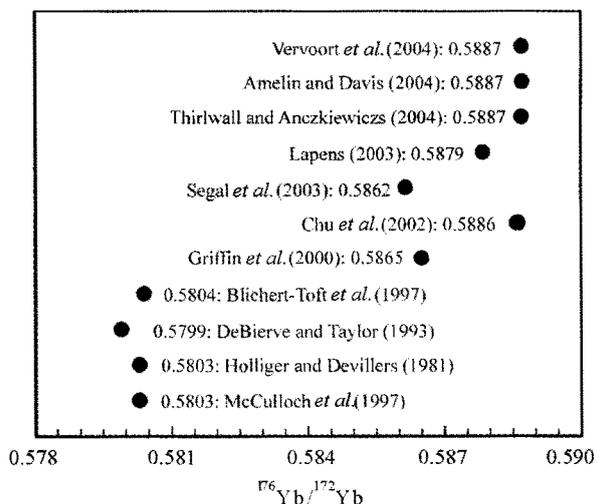


图 6 不同学者提出的 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 同位素比值对比 (Wu FY et al., 2006)

Fig. 6 Comparison of $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ ratios proposed by different researchers (Wu FY et al., 2006)

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。193nm 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 $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu} = 0.02655$ 、 $^{172}\text{Yb}/^{176}\text{Yb} = 0.5887$ 、 β_{Yb} 采用锆石激光剥蚀点的平均值。

我们以前曾对国际标准锆石 91500 进行过测定 (徐平等, 2004)。采用 Ar 为载气,在 32 微米束斑直径、15J/cm² 能量密度、10Hz 激光频率下线扫描的 ^{180}Hf 信号强度为 3V。采用不同束斑直径、原位 (in situ) 和线扫描 (line scan, raster) 两种方法对其 Hf 同位素组成进行了测定,结果获得的值均与推荐值一致,反映无论是原位还是线扫描,均可获得可信的数据。但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。

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。但由于样品本身的局限性,我们在实验过程中基本不采取扫描模式。在原位情形下,运用目前的校正方案,我们甚至可以对高 Yb 含量的锆石进行准确的校正。图 8 所示的是采自东北地区同一岩体的两件样品,两者锆石的 Yb/Hf 存在明显差别。采用以前的校正方案,高 Yb/Hf 样品的 Hf 同位素比值明显偏高。但若采用新的校正方案,所获得的数据明显与低 Yb/Hf 样品的 Hf 同位素数据一致,表明我们现在的校正方案甚至有可能对高 Yb 的锆石进行准确测定。

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、O 同位素分析和 Ti 含量分析,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进行激光原位测定,其测定方法与锆石基本相同。国外学者还报道了对金红石进行 Hf 同位素比值的激光测定 (Choukroun et al., 2005),但我们的研究发现,该矿物有时较低的 Hf 含量使得高精度的数据分析难以实现。根据目前的情况来看 (Barfod et al., 2003),异性石也可能是一个潜在的能用于原位 Hf 同位素分析的矿物。

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:

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

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 等时线定年中常见的对

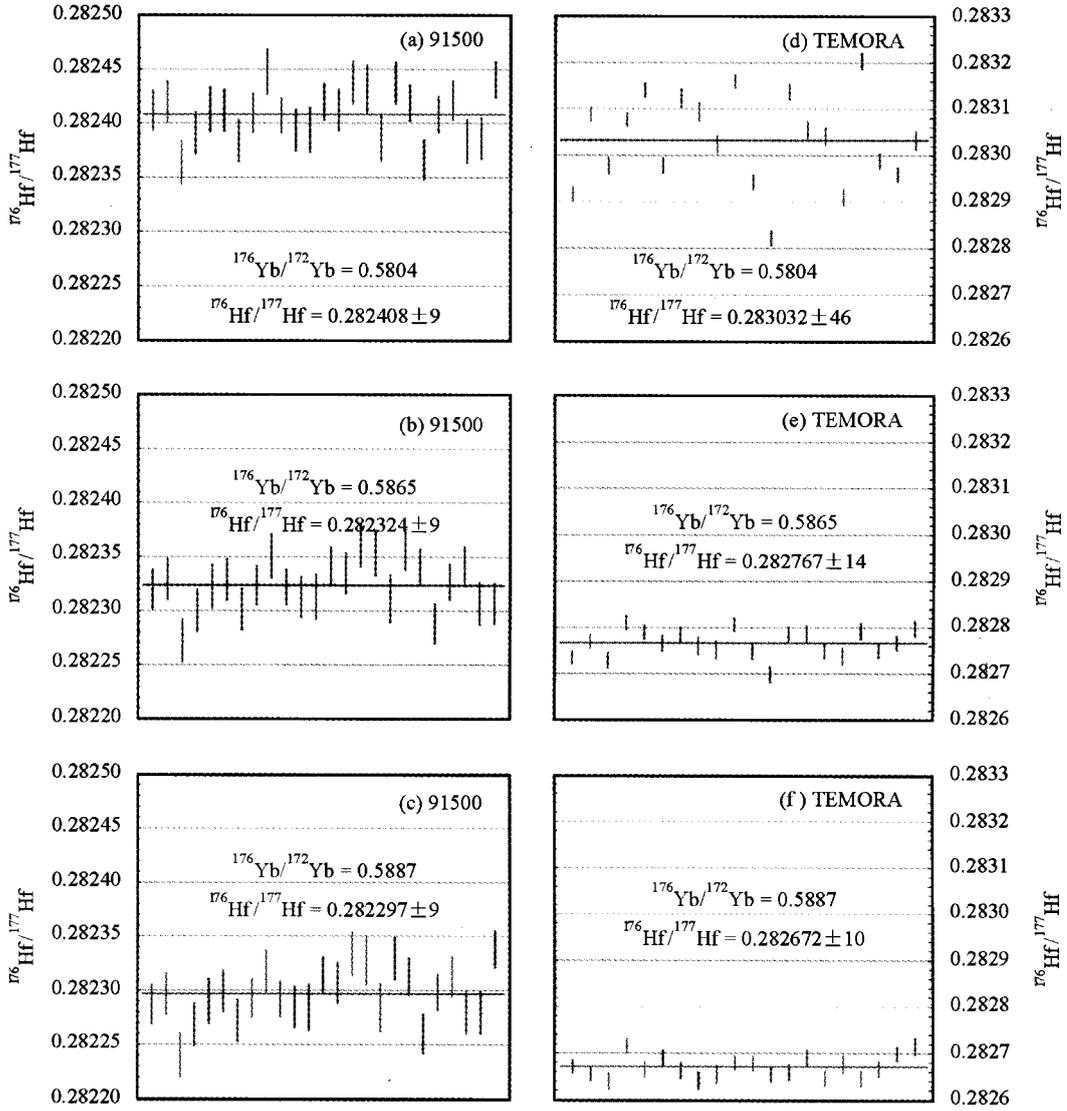


图7 不同 Yb 丰度对 91500 和 TEMORA 标准锆石 Hf 同位素比值的影响 (Wu FY *et al.*, 2006)

Fig. 7 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio calculations for 91500 and TEMORA using various $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ values proposed by different researchers (Wu FY *et al.*, 2006)

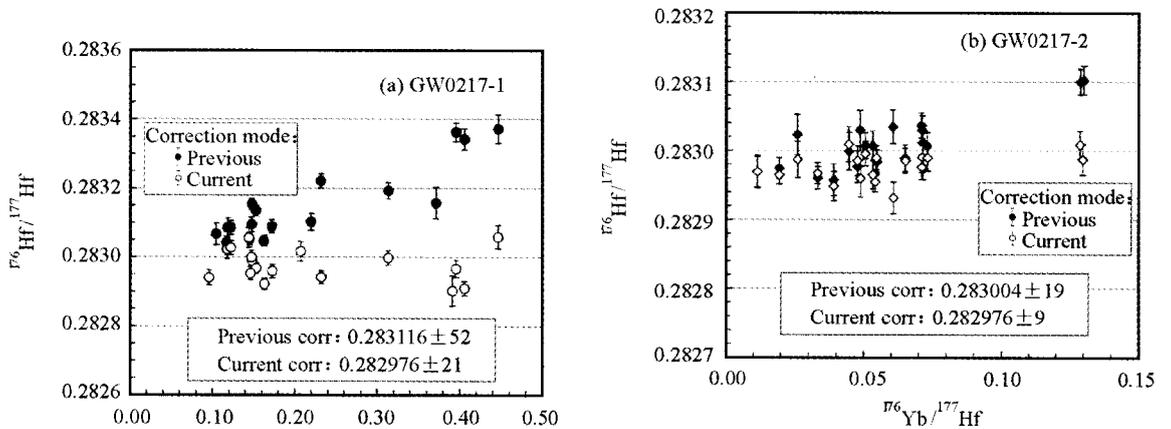


图8 同一岩体内部不同样品锆石的 Hf 同位素测定结果 (Wu FY *et al.*, 2006)

Fig. 8 Analytical comparisons of zircons from an individual pluton under different Yb correction models (Wu FY *et al.*, 2006)

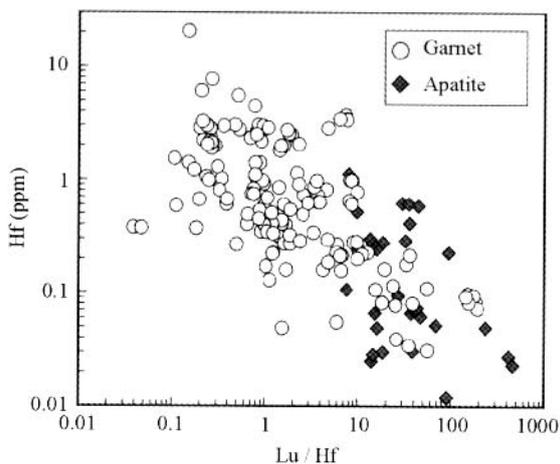


图9 石榴石与磷灰石的 Hf 含量与 Lu/Hf 比值(据有关资料综合,但仅含同位素稀释法数据)

Fig.9 Hf concentrations and Lu/Hf ratios of garnets and apatites(Only isotopic dilution data included)

象,且后者较高的 Lu/Hf 比值使构筑高质量等时线年龄的可能性增大(图9)。其它矿物,像磷钇矿、硅铍钇矿和独居石也有实际应用(Scherer *et al.*, 2001)。

4.1 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 $3.55 \pm 0.22\text{Ga}$ 。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,他们所获得的磷块岩的全岩 Lu-Hf 等时线年龄为 $584 \pm 26\text{Ma}$,与由 Pb-Pb 法获得的 $599.3 \pm 4.2\text{Ma}$ 年龄在误差范围内一致,表明陡山沱组地层的沉积时代可能要比我们以前认为的年轻,这也被近期的多项研究成果所证实。尽管该等时线年龄的精度还不能令人满意,但它无疑证明了该方法在此类地层岩石中进行定年的可能性。

4.2 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。但石榴石较高的 Hf 封闭温度和其中大多数包裹体矿物较低的 Hf 含量使 Lu-Hf 法具有比上述方法更优越的特点。

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 $69.2 \pm 2.7\text{Ma}$ 。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。

榴辉岩 Lu-Hf 同位素定年的第二个实例来自喜马拉雅西北部 Tso Moriri 穹隆中榴辉岩及相关高压变质岩的研究(de Sigoyer *et al.*, 2000)。该榴辉岩(Ts34)中石榴石、绿辉石和全岩构成一条 $55 \pm 12\text{Ma}$ 的 Lu-Hf 等时线,该样品较高的 Hf 同位素初始比值暗示该榴辉岩的原岩可能为印度板块北部边缘的板内火成岩,而高压变质泥质岩(Ch157a)的 Sm-Nd 等时线年龄为 $55 \pm 7\text{Ma}$,两者年龄相近,限定了印度与欧亚板块碰撞作用发生的时间。

与上述情形类似的是, Lapen *et al.* (2003a)对斜长角闪岩中的石榴石也获得了理想的 Lu-Hf 等时线年龄。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。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,如果石榴石中含有独居石、锆石等 Lu 和 Hf 含量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)。在此情况下, Connelly (2006)提出的在溶样过程中

剔除锆石的化学分离可能是解决这一问题的有效途径。另一个应该考虑的问题是石榴石本身的成分不均一性和结晶历史,如果该矿物具有较长时间的结晶历史,则所获得年龄的意义取决于不同阶段石榴石的成分特征(Lapen *et al.*, 2003b; Skora *et al.*, 2006)。

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; Blichert-Toft and Frei, 2001; Lapen *et al.*, 2003b; John *et al.*, 2004; Choi *et al.*, 2006a)。可以相信,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。同时,相对 Sm-Nd 体系而言,石榴石较高的 Lu-Hf 封闭温度为变质作用 Pt 轨迹的研究提供了重要参数。但是,目前的研究发现,并不是所有的石榴石都具有较高的 Lu/Hf 比(图9),有的石榴石无法给出高精度的等时线年龄。

4.3 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。

岩浆岩,特别是镁铁质岩浆岩由于经常缺乏锆石等适合测年的矿物,成为年代学研究中的一个难点。尽管近几年开展的斜锆石研究弥补了这一不足,但寻找新的研究方法显然是极为必要的。Barfod *et al.* (2003) 对 Gardiner、Skaergaard 和 Khibina 三个侵入体岩石中的磷灰石、异性石、榍石和全岩进行了 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(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,充分显示了磷灰石在 Lu-Hf 同位素定年上的巨大潜力。最近,Barfod *et al.* (2005) 又对变质的岩浆岩中的磷灰石及相关矿物也进行了定年,获得了非常理想的结果,并根据这些年龄讨论了磷灰石的封闭温度问题。Larsson and Soderlund (2005) 对瑞典南部含 Fe-Ti 矿化的镁铁质堆晶岩进行了测定,其磷灰石、斜长石和全岩构成一条 1204.3 ± 1.8 Ma 的 Lu-Hf 等时线,这一年龄也与用其它方法获得的年龄一致。

4.4 岩石圈地幔的 Lu-Hf 同位素定年

岩石圈地幔的定年一直是固体地球科学研究的难点,一方面是缺少常见的定年矿物,其二是地幔的温度高,通常的同位素体系在地幔中不能封闭。此外,岩石圈地幔在形成后大多经历过后期交代作用。因此,传统的 Sr-Nd-Pb 等同位素方法大多不能给出确切的岩石圈地幔形成时代。我们目前

大多采用 Re-Os 法来对此年龄加以限定,但 Re 的活动性质使获得年龄的解释复杂化。因此,近几年来,各国学者都在努力探索 Lu-Hf 法对岩石圈地幔进行定年的可行性。虽然已有的尝试大多未能给出预定的年龄(Bedini *et al.*, 2004; Carlson *et al.*, 2004),但从理论上来说, Lu-Hf 同位素体系具有较高的封闭温度,并有可能在岩石圈地幔形成后一直保持封闭,从而可以给出可信的年龄。最近 Wittig *et al.* (2006) 对法国中央地块地幔橄榄岩中的单斜辉石进行的 Lu-Hf 定年,获得了非常理想的结果,为未来岩石圈地幔的定年开拓了新的方向。

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。但必须指出的是,对于含石榴石的变质岩,由于受不同矿物封闭温度的影响,所构筑的 Lu-Hf 等时线的地质解释是较为复杂的。相比而言,利用火成岩中石榴石和磷灰石所获得的等时线年龄解释起来要简单得多。

尽管目前发表的 Lu-Hf 等时线较 Rb-Sr 和 Sm-Nd 等时线要少得多,但随着 Lu-Hf 方法的不断成熟和研究内容的扩展, Lu-Hf 等时线肯定将成为未来一种重要的定年方法。

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

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

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

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

$$T_{\text{Hf2}} = T_{\text{Hf1}} - (T_{\text{Hf1}} - t) \left(\frac{f_{\text{cc}} - f_{\text{s}}}{f_{\text{cc}} - f_{\text{DM}}} \right)$$

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

其中, $\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{S}}$ 和 $\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{S}}$ 为样品测定值, $\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}} = 0.0332$, $\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR},0} = 0.282772$; $\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{DM}} = 0.0384$, $\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{DM}} = 0.28325$ 。 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 (Vervoort and Patchett, 1996), 并提出 $\epsilon_{\text{Hf}}(t) \approx 2\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 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 10)。(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线性关系, 即存在 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; 图 11)。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。

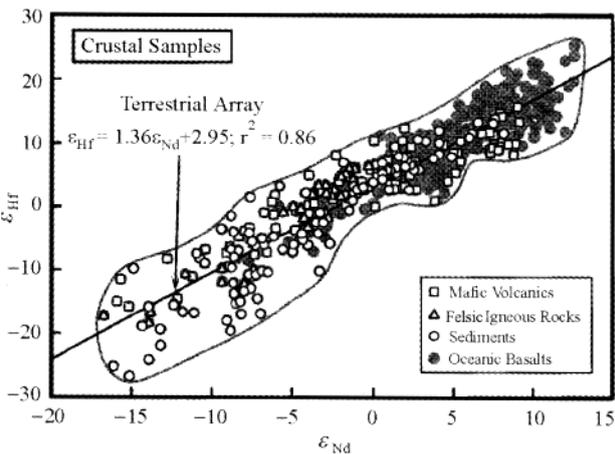


图 10 地球岩石的 Nd-Hf 同位素相关图 (Vervoort *et al.*, 1999)
 Fig. 10 Nd-Hf isotopic variations of mafic and felsic continental igneous samples and sediments (Vervoort *et al.*, 1999)

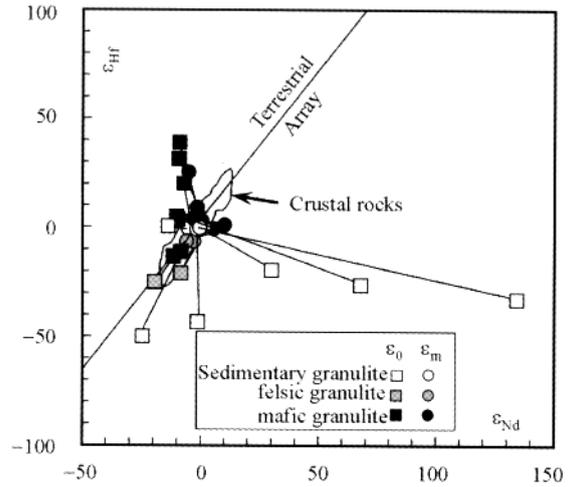


图 11 南非下地壳包体的 Nd-Hf 同位素解耦 (Schmitz *et al.*, 2004)
 Fig. 11 ϵ_{Hf} vs. ϵ_{Nd} diagram for southern African lower-crustal xenoliths (Schmitz *et al.*, 2004)

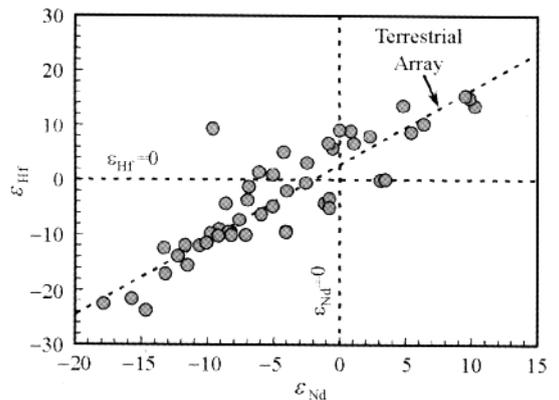


图 12 下地壳麻粒岩的 Nd-Hf 同位素变异图 (Vervoort *et al.*, 2000)
 Fig. 12 Hf-Nd isotopic compositions of lower crustal-derived granulite samples (Vervoort *et al.*, 2000)

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 12), 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。特别是后者, 它如果属实的话, 含石榴石的下地壳岩石 (麻粒岩、榴辉岩) 可能是短寿命的。

(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, 对不同类型富

表3 重要地球化学储源库的现今 Hf 同位素组成

Table 3 Hf isotopic composition of some important geochemical reservoirs

储源库名称	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$f_{\text{Lu}/\text{Hf}}$	资料来源
球粒陨石	0.0332 ± 2	0.282772 ± 29	0.00	Blichert-Toft and Albarède, 1997
亏损地幔	0.0384	0.28325	0.16	Griffin <i>et al.</i> , 2000
下地壳(镁铁质)	0.022		-0.34	Amelin <i>et al.</i> , 1999
上地壳(长英质)	0.0093		-0.72	Amelin <i>et al.</i> , 1999
平均地壳	0.015		-0.55	Griffin <i>et al.</i> , 2002

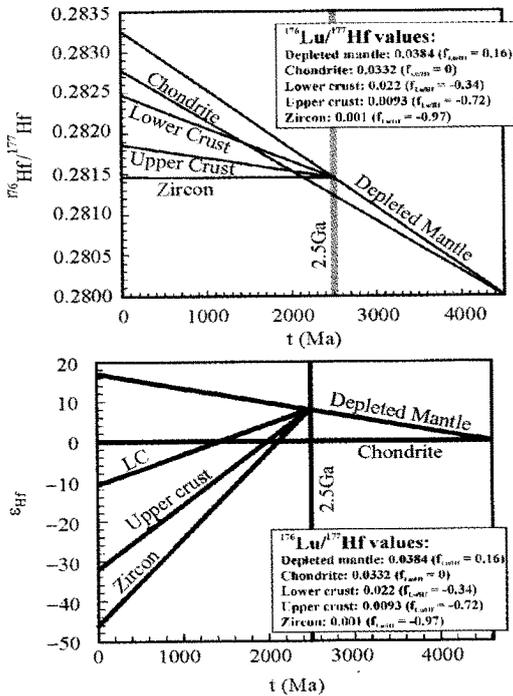


图13 重要地球化学储源库的 Hf 同位素组成及其变化

Fig. 13 Hf isotopic composition and temporal variations of some important geochemical reservoirs

集地幔及地壳等的 Hf 同位素组成目前还缺乏应有的研究。但实际上就球粒陨石和亏损地幔而言,其 Hf 同位素的组成目前并未完全定论。如 Blichert-Toft and Albarède (1997) 提出的球粒陨石 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 与 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值分别为 0.0332 ± 2 和 0.282772 ± 29 , 根据 $1.93 \times 10^{-11}/\text{year}$ 的 ^{176}Lu 衰变常数计算的其在 4.56Ga 时的初始 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值为 0.279742 ± 29 。但实际上,球粒陨石的 Hf 同位素具有较大的变化范围, Patchett *et al.* (2004) 进一步的工作也证明了这一点,并给出其 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 与 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的平均值分别为 0.0342 和 0.282843, 与目前常用的值存在一定的差别。目前常见地球化学储库的 Hf 同位素特征及演化见图 13 所示。

(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。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。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。如郑建平等(2004a)对汉诺坝新生代玄武岩中条带状麻粒岩捕虏体中锆石的 Hf 同位素进行测定发现,其 1.8Ga 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 1.8Ga 锆石则落在 2.5Ga 锆石的演化线上,应为 2.5Ga 锆石在 1.8Ga 期间重结晶的产物。

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,锆石是一个在大多数岩石中都存在,且极抗风化的矿物,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,锆石具有较高的 Hf 含量和极低的 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。再有,我们目前可以对锆石进行多方位的工作,U-Pb 年龄、O 同位素、Hf 同位素、微量元素以及 Ti 温度计等,这些在详细锆石内部结构观察基础上获得的资料可以为锆石,进而为岩石的成因提供重要信息,锆石本身已成为一门真正的学问(zirconology)。

(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 14 所示。即我们假设 2.5Ga 时亏损地幔熔融形成玄武质下地壳岩石(地壳

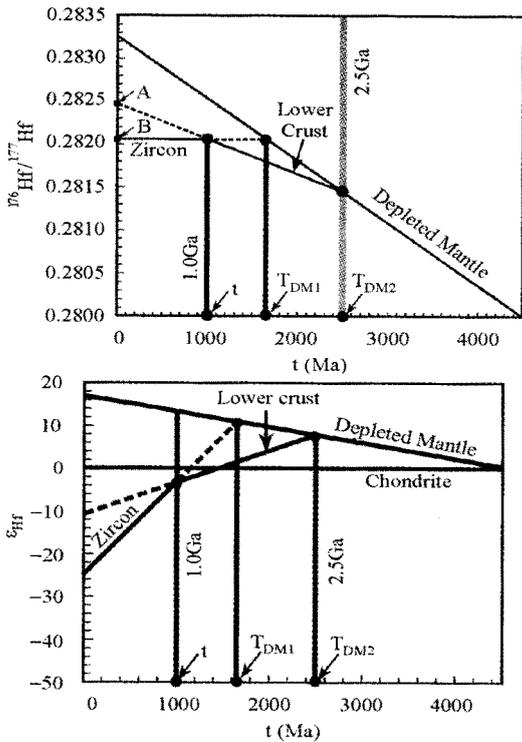


图 14 单阶段与两阶段 Hf 模式年龄计算示意图
Fig. 14 One- and two-stage Hf modal age calculation

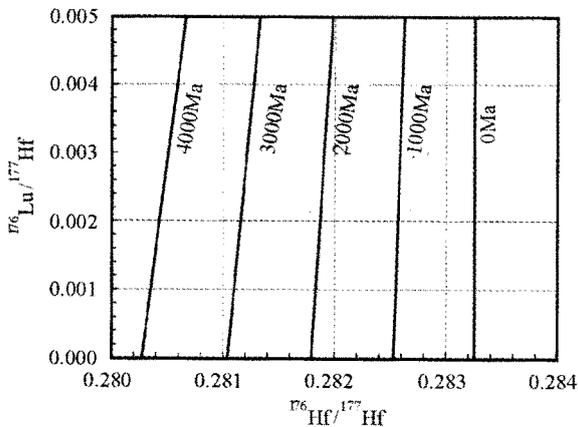


图 15 锆石的 Hf 同位素比值与单阶段模式年龄的对应关系
Fig. 15 Hf isotopic ratio and the modal age estimation of zircon

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 2.5Ga。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 (2.5Ga)。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年代。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。作为一个简单的预测,图 15 还给出了锆石 Hf 同位素组成与单阶段模式年龄的查对图,供有关人员测定数据时的参考。

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由多种组分组成的,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 $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ 同位素研究中,部分太古宙早期岩石具有较高的 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, $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ 同位素的研究也证明了这一点。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,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,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。

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。但值得注意的是,上述研究中的锆石多具有复杂的演化历史,其 Hf 同位素组成有可能是不同年代的混合物 (Whitehouse *et al.*, 1999)。因此,开展原位 Hf 同位素组成测定将是最终解决上述问题的出路所在。

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,仰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,古老地壳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。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,3.0Ga 以前所形成的大陆地壳仅占地壳总质量的较少部分,而 2.5~3.0Ga 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 和我国鞍山、冀东地区 3.8Ga 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。但 Caro *et al.* (2005)最近提出不同的认识,认为下地幔中钙钛矿的分离结晶可能掩盖了上地幔理应具有 Lu/Hf 变化,他们认为,地球在形成初期就发生过显著的壳幔分异事件。与上述观点类似,Harrison *et al.* (2005)根据新获得的澳大利亚 Jack Hills 地区 4.01~4.37Ga 锆石的 Hf 同位素资料 (图 16),提出大陆地壳在 4.4~4.5Ga 时就有显著的形成,但形成后很快就被循环至地幔。看来,这一问题的解决还需要更多古老锆石的 Hf 同位素资料。但正如 Valley *et al.* (2006)所评述的一样,老锆石经常由于受到后期变化而具有复杂的内部结构,而这是溶液法所不能揭示的。虽然激光方法可弥补这一缺陷,但激光测定过程中的校正及精度目前也是存在的问题。

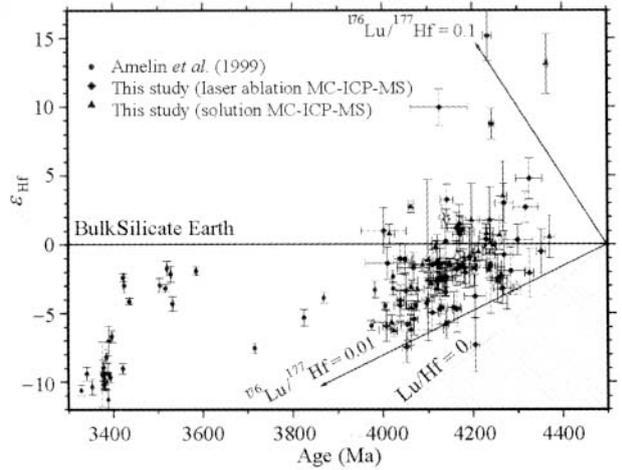


图 16 澳大利亚 Jack Hills 地区古老锆石 Hf 同位素特征 (Harrison *et al.*, 2005)

Fig. 16 Plot of $\epsilon_{\text{Hf}}(T)$ versus age for ancient zircons from Jack Hills of Australia (Harrison *et al.*, 2005)

就中国大陆而言,目前就其早期大陆地壳的形成时代问题也取得显著进展。从 90 年代初期在我国华北发现 3.8Ga 锆石开始,中国大陆最早期地壳的时代和成因问题一直是国内外学者共同关注的重要问题。Zheng *et al.* (2004a)最近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 4.0Ga 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。

图 17 是目前我国主要地块古老岩石的 Hf 同位素组成情况。从该图可以看出,鞍山和冀东地区 38 亿年锆石的 Hf 同位素组成与球粒陨石极为接近,反映这两个地区的古老锆石来源于新生地壳物质,或者说,这两个地区存在更古老地壳的可能性很小。相反,信阳地区的麻粒岩的 Hf 同位素位于上述两地区分布范围之下,表现为稍低的 Hf 同位素比值,表明该区可能存在约 40 亿年左右的物质。华南地区的情况与华北有所差别,早期地壳主要开始形成在 33 亿年左右,但也存在 38 甚至 40 亿年的迹象 (Zhang *et al.*, 2006c)。相反,阿尔金地区古老锆石的 Hf 同位素组成与华北极为接近,反映该区可能存在一定比例的大于 38 亿年的古老地壳物质。

在地壳增生速率方面,目前不同学者提出的地壳增生曲线差别甚大。早期研究的主要依据的是 Rb-Sr 和 U-Pb 年龄,但这大多反映的是岩石的形成时代,而不是地壳的时代。从前面锆石的 Hf 同位素基本原理可以看出,其 Hf 模式年龄可很好地反映地壳的形成时代。根据这一原理,lizuka *et al.* (2005)对北美主要河流中的沉积物进行了大量的锆石 U-Pb 和 Lu-Hf 同位素测定,结果发现,U-Pb 年龄和 Hf 模式年龄推算的地壳曲线明显不同。无独有偶,Kemp *et al.* (2005)对澳大利亚 Lachlan 构造带中的花岗岩也进行了详细

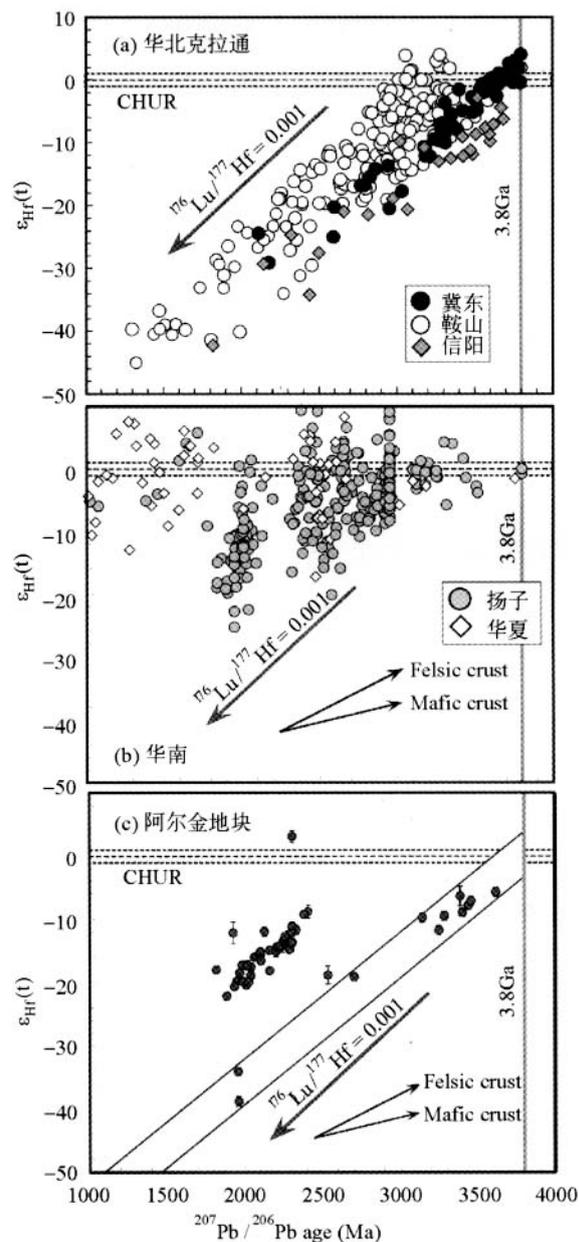


图 17 我国主要地块古老地壳时代的 Hf 同位素制约 (资料来源:华北:Zheng *et al.* (2004), 吴福元等(2006); 华南:于津海等(2005a,2006a, b), Xu *et al.* (2005), Zhang SB *et al.* (2006a,c), 柳小明,未发表; 阿尔金:吴福元(未发表))
Fig. 17 Hf isotopic constraint on the ancient crustal ages of the Chinese blocks

的研究,得出与上述相近的认识。Condie *et al.* (2005) 运用碎屑锆石对前寒武纪所谓地壳增生的“寂静”期也进行了研究,得出了与以前有所不同的认识。这些结果显示,我们以前确定的地壳增生曲线可能需要重新认识和修正。这项工作显然是将来 Hf 同位素研究的一个重要问题,因为它较 Nd 同位素有明显的优越性 (Hawkesworth and Kemp, 2006a)。

值得指出的是,河流或者沉积物中的碎屑锆石是目前

这一研究的主要对象。Kemp *et al.* (2006) 正是通过澳大利亚 Lachlan 带中生代沉积物中碎屑锆石的 Hf-O 同位素联合研究,合理地区分出了不同源区的锆石类型,从而为精确讨论地壳生长曲线提供了范例。传统上,我们大多以 K-Ar、Rb-Sr 和锆石 U-Pb 年龄和 Nd 同位素资料来讨论地壳的增生,但这些资料中只有 Nd 同位素模式年龄与地壳增生的年龄含义相同。和 Nd 同位素模式年龄含义一样,Hf 同位素模式年龄也应该同样可以用来讨论地壳增生问题。但 Hf 模式年龄运用存在与 Nd 同位素相同的问题,即该模式年龄在很多情形下是不同年龄地壳物质混合的结果。针对这一问题,Kemp *et al.* (2006) 通过锆石 Hf-O 同位素的研究,提出低 $\delta^{18}\text{O}$ 锆石可能是从地幔或新生地壳中结晶出来,它的模式年龄可能更合理地代表了地壳增生的时代。尽管该类型锆石可能会进行再循环,但低 $\delta^{18}\text{O}$ 值表明它基本未受到表层地壳的混染而保留早期的增生信息。正如图 18 所示,低 $\delta^{18}\text{O}$ 锆石的 Hf 模式年龄出现两个峰值(分别为 1.9 和 3.3Ga),应代表地壳增生的时代。值得注意的是,该年龄的分布与 U-Pb 年龄完全不同,也与沉积物 Nd 同位素的结论不同。最近,Hawkesworth and Kemp (2006b) 进一步讨论了该思路对地壳增生研究的重要性。

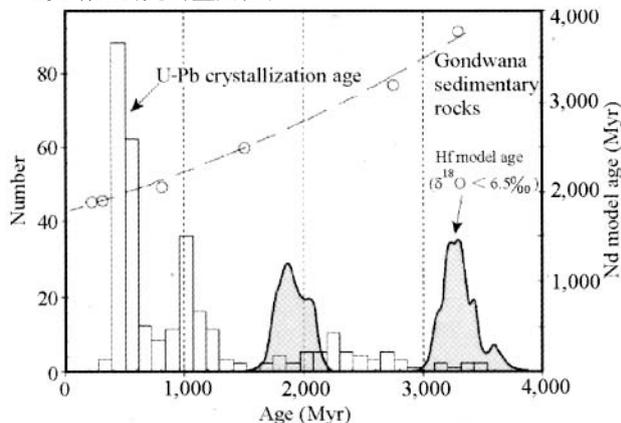


图 18 澳大利亚东南部碎屑和残留锆石 U-Pb 年龄与 Hf 模式年龄对比 (Kemp *et al.*, 2006)

阴影区为低 $\delta^{18}\text{O}$ 锆石的 Hf 模式年龄分布,圆圈和虚划线为冈瓦纳大陆沉积物 Nd 同位素模式年龄变化情况

Fig. 18 Comparison between the crystallization ages of detrital and inherited zircons and Hf model ages for zircons with low $\delta^{18}\text{O}$ values (Kemp *et al.*, 2006).

5.4 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 (Albarède *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; Salters and Stracke, 2004; Agranier *et al.*, 2005; Janny *et al.*, 2005; Debaille *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2005; Doucet *et al.*, 2006; Ellam, 2006; Nash *et al.*, 2006), 同时还发现, 相对洋岛玄武岩而言, MORB 的 Hf 同位素组成具有更大的变化范围 (图 19), 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。最近, Graham *et al.* (2006) 通过工作发现, 印度洋脊的 MORB 玄武岩的 Hf 同位素组成具有双峰式现象。尽管目前对这一现象的成

因还存在解释上的不确定性, 但这一数据表明 MORB 的源区可能并不简单, 它甚至还可能包含有很古老的岩石圈地幔物质。

(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, 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 1600km, 按距大陆由近至远的顺序分别为 Principe (31Ma)、

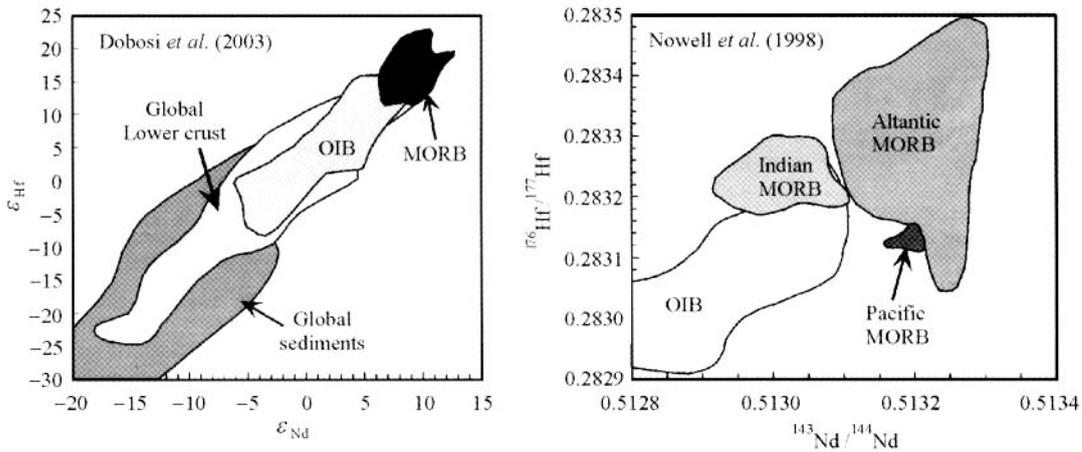


图 19 不同地幔端元的 Nd-Hf 同位素组成 (Nowell *et al.*, 1998; Dobosi *et al.*, 2003)

Fig. 19 Nd-Hf isotopic compositions of the mantle end-members (Nowell *et al.*, 1998; Dobosi *et al.*, 2003)

Sao Tome (13Ma) 和 Pagalu (4.8Ma)。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)。该端元地幔由于具有较低的铅同位素比值而被认为可能是岩石圈地幔, 或者是再循环的洋壳与大洋沉积物。但较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值已表明岩石圈地幔不可能是 EMI 型地幔起因的主要物质来源 (Rehkamper and Hofmann, 1997; Escrig *et al.*, 2004), 但对如何区分循环的洋壳与大洋沉积物仍无良策。Hanan *et al.* (2004) 通过 Hf-Pb 同位素的研究发现, 印度洋 EMI 型地幔的成因与上述两种物质均无关系, 而是拆沉的大陆地壳混染的结果。如果这一认识是正确的话, 拆沉作用导致的壳幔物质循环将是未来地幔研究中非常值得注意的重要

问题。

(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 Albreade (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 HIMU) 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) 大洋玄武岩 Hf 同位素之谜及其研究

正如前面所述说的那样, MORB 具有较球粒陨石高的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值 (即正 ϵ_{Hf} 值), 说明 MORB 岩浆源源于 Lu/Hf 比长期高于球粒陨石的幔源区。由于 MORB 的起源深

度大多不超过 60km, 系尖晶石二辉橄榄岩在无水减压情形下 1~25% 的部分熔融作用的产物。在这一压力条件下, 地幔熔融所产生的熔体应该具有与源区相同的 Lu/Hf 比值, 且该比值并不受浅部结晶分异作用的影响。这样, MORB 的 Lu/Hf 实测值(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, 这一矛盾的现象被称之为 Hf 之谜 (Hf paradox; Salters and Hart, 1989; Salters, 1996; Salters and White, 1998)。

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 (<0.1%) 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 80~90km 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) 岩石圈地幔的 Hf 同位素组成

目前有关岩石圈地幔 Hf 同位素的研究有一定积累 (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; Aulbach *et al.*, 2004; Bedini *et al.*, 2004; Nowell *et al.*, 2004; Carlson *et al.*, 2005; Choukroun *et al.*, 2005; Ionov *et al.*, 2005, 2006; Jacob *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2005; Paul *et al.*, 2005; Schmidberger *et al.*, 2005; Choi *et al.*, 2006b)。由于不同地区岩石圈地幔的时代和物质组成存在差异, 因而可以预见, 岩石圈地幔的 Hf 同位素具有很大的变化范围 (Pearson and Nowell, 2004)。

图 20 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。

然而, 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 21), 其位于岩石圈上部的低温橄榄岩具有较高的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ (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内, 但由于没有受到后期的地幔交代作用或 Lu-Hf 同位素体系在后期过程中保持封闭, 从而使其 Hf 同位素比值明显较高; 而高温橄榄岩可能是新生的年轻岩石圈地幔, 它的 Hf 同位素组成与现今大洋地幔类似。

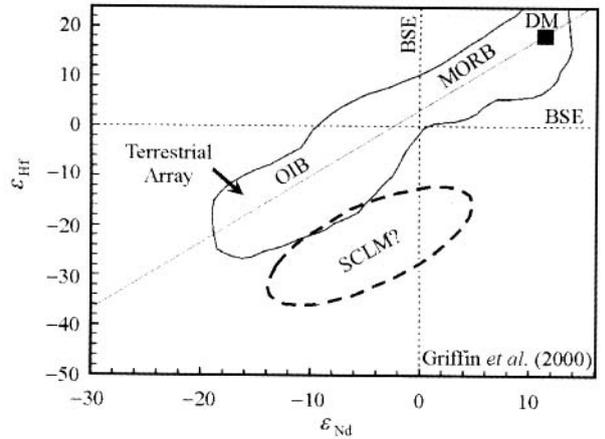


图 20 克拉通岩石圈地幔可能的 Hf 同位素组成 (Griffin *et al.*, 2000)

Fig. 20 Hf isotopic compositions of cratonic lithospheric mantle (Griffin *et al.*, 2000)

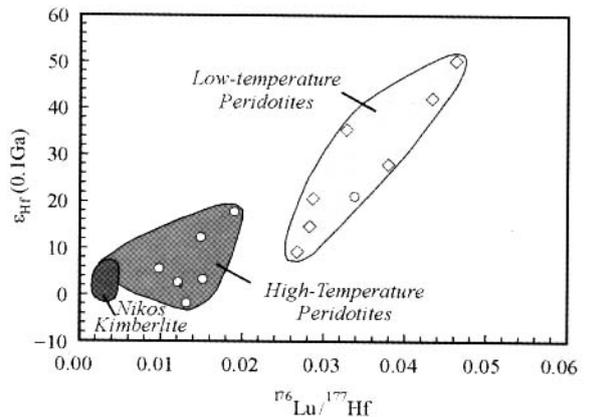


图 21 加拿大 Somerset 岛橄榄岩体的 Nd-Hf 同位素组成 (Schmidberger *et al.*, 2002)

Fig. 21 Nd-Hf isotopic compositions of the peridotite xenoliths from the Somerset Island, Canada (Schmidberger *et al.*, 2002)

在上述研究中, 学者们还普遍发现, 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 (Griffin *et al.*, 2000; Janney *et al.*, 2002; Nowell *et al.*, 2004); 而地幔橄榄岩及捕获晶则大多位于上述阵列的上端, 其 ϵ_{Hf} 值甚至可达成千上万 (Schmidberger *et al.*, 2002; Pearson and Nowell, 2004; Nowell *et al.*, 2004; Jacob *et al.*, 2005)。显然, 它们的成因是不同的。对于前者, Griffin *et al.* (2000) 认为应是古老的经历过交代作用的岩石圈地幔, 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。

对大洋岩石圈地幔的研究同样出现令人振奋的结果。对夏威夷洋岛玄武岩中橄榄岩捕虏体的研究发现 (Bizimis *et al.*, 2003a), 该辉石岩具有较高的 Hf 同位素比值 (ϵ_{Hf} 最高达 65), 明显不同于 MORB 岩石, 表明其应为长期亏损的地幔组分。尽管目前对这种地幔的成因还认识相当有限, 但大洋岩石圈也不是我们以前认为的那样年轻, 其内部可能含有古老的岩石圈物质, Bizimis *et al.* (2005) 近期对石榴辉石岩的研究也与上述认识一致。实际上, Os 同位素的研究已经发现, 大洋岩石圈地幔并不是我们想象的那样简单。

5.5 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; Borg *et al.*, 2002; Tatsumi and Hanyu, 2003; Thompson *et al.*, 2004; Jicha *et al.*, 2004; Buettner *et al.*, 2005; Marini *et al.*, 2005; Hanyu *et al.*, 2006; Polat and Munker, 2004; Polliand *et al.*, 2005; Tollstrup and Gill, 2005), 岛弧岩浆岩在 Th/Yb-Ba/La 图解上显示较大的成分变化范围, 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; Barry *et al.*, 2006)。

5.6 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 (Kinny *et al.*, 1989; Johnson and Beard, 1993; Beard and Johnson, 1993, 1997; Scharer *et al.*, 1997; Blichert-Toft and Arndt, 1999; Blichert-Toft and Albarède, 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; Mattielli *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; Soderlund *et al.*, 2004, 2005, 2006; Davies *et al.*, 2006; Merle *et al.*, 2006; Offler and Shaw, 2006), 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; Maheo *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; Peytcheva *et al.*, 2004; Davis *et al.*, 2005; Halpin *et al.*, 2005; Kemp *et al.*, 2005; Belousova *et al.*, 2006; Chu *et al.*, 2006; Downes *et al.*, 2006; Flowerdew *et al.*, 2006; Gerdes and Zeh, 2006; Goodge and Vervoort, 2006; Wu RX *et al.*, 2006), 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; Bouvier *et al.*, 2005)。其研究的内容主要涉及岩石的成因, 但由于讨论的问题千变万化, 我们在这里难以对这些成果做全面的介绍。作为实例, 我们介绍两个方面的突出成果。

(1) 岩浆混合作用的 Hf 同位素示踪

混合作用是岩浆岩, 特别是花岗岩中一种经常见及的现象, 但对它的研究多以野外地质和岩相学研究为主要依据。由于常用的地球化学方法, 包括 Sr-Nd 同位素不能有效地揭示端元组分的性质, 致使部分研究者对岩浆混合作用的存在性提出质疑。汪相等 (2003) 对湖南强过铝的丫江桥岩体锆石的 Hf 同位素研究发现, 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, 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 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 高比值锆石的分析数据, 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。

需要指出的是, 上述岩石的锆石 Hf 同位素比值变化范围太小, 是否真正体现了岩浆混合过程仍需要进一步资料的验证, 但 Yang *et al.* (2007) 最近对辽东半岛古道岭岩体的工作提供了这方面研究的成功范例。该岩体中发育有典型的岩浆混合现象, 锆石 U-Pb 年龄显示, 混合作用的长英质端元 (二长花岗岩) 和镁铁质端元 (闪长质包体) 具有一致的结晶

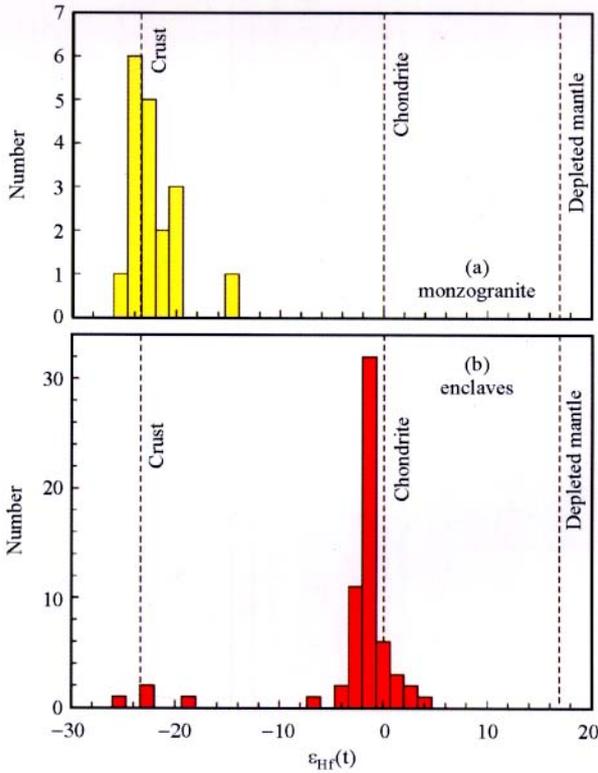


图 22 辽东半岛古道岭岩体主岩与闪长质包体中锆石的 Hf 同位素组成 (Yang JH *et al.*, 2007)

Fig. 22 Zircon Hf isotopic compositions of the host granites and dioritic enclaves in the Gudaoling batholith (Yang *et al.*, 2007)

年龄。Hf 同位素测定显示 (图 22), 闪长质包体中锆石的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值集中在 -2 左右, 其中含有 $\epsilon_{\text{Hf}}(t) = -24$ 左右的另一种锆石。而二长花岗岩中锆石的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值集中在 -22 左右, 与闪长质包体中较低 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值锆石特点一致。因此, 该混合作用的两个端元具有完全不同的 Hf 同位素组成。其中长英质端元锆石的 Hf 同位素与辽东地区大面积花岗岩锆石的 Hf 同位素一致, 反映应为古老地壳成因, 而镁铁质端元可能来自于软流圈或弱亏损的岩石圈地幔。在岩浆混合作用发生时, 由于锆石较早结晶, 从而使得岩浆混合端元的 Hf 同位素特征得以保留。随着混合作用的进一步进行, 两种岩浆的 Sr-Nd 同位素达到均一化, 从而使得我们难以根据传统的 Sr-Nd 同位素来示踪岩浆混合作用。

(2) 花岗岩成因的 Hf 同位素制约

这方面有大量的研究成果。作为实例, 我们介绍澳大利亚 Lachlan 褶皱带的研究情况。通过锆石的 Hf 和 O 同位素分析 (图 23), Hawkesworth and Kemp (2006a) 发现该带中 I 和 S 型花岗岩具有完全不同的 Hf 同位素组成, 但均位于壳幔混合线上, 反映源区混合的普遍性。更为重要的是, 原作者认为岩石中不同颗粒锆石的 Hf 同位素组成变化可能反映了结晶过程中岩浆成分的变化 (而并非实验误差)。如果这

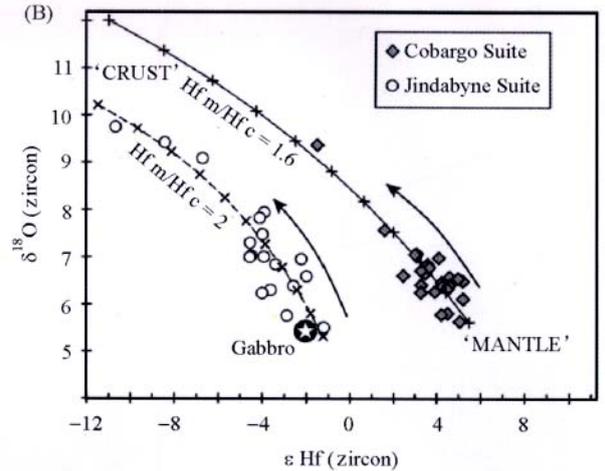


图 23 澳大利亚 Lachlan 褶皱带 I 和 S 型花岗岩的 Hf-O 同位素变异图 (Hawkesworth and Kemp, 2006a)

Fig. 23 Hf-O isotopic variations of the I and S-type granites in the Lachlan belt, Australia (Hawkesworth and Kemp, 2006a)

一认识得到肯定的话, 我们以后将能获得花岗岩在岩浆结晶过程中的成分变化, 进而深入地认识它的成因。

最近几年开展的越来越多的 U-Pb 年龄资料显示, 花岗岩中经常含有多组年龄不同的锆石, 反映花岗岩的多组分来源特征, 但这些组分的具体性质是全岩方法所无法揭示的, 而锆石 Hf 同位素在这一问题上的解决上具有明显的潜力, 因为不同来源的锆石其 Hf 同位素组成可能不同。此外, 由于锆石效应, 花岗岩全岩 Nd 同位素与锆石 Hf 同位素之间可能出现脱耦, 但锆石 Hf 同位素组成仍保存了其原岩初生地壳的特点 (Wu RX *et al.*, 2006)。

5.7 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 (Bodet and Scharer, 2000; Griffin *et al.*, 2004; Veevers *et al.*, 2004, 2006; Condie *et al.*, 2005; Richards *et al.*, 2005; Augustsson *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006a; Prytulak *et al.*, 2006)。但采用的都是通过 Hf 同位素的基本原理来研究锆石的来源, 进而讨论其源区的演化和伴随的地质过程。如 Bodet and Scharer (2000) 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。这一实例又一次显示, 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。基于同样的原理, Yang *et al.* (2006a) 通过对北京西山地区古生代-中生代沉积岩中碎屑锆石的研究, 为燕山地区构造演化研究提供了重要资料 (图 24)。

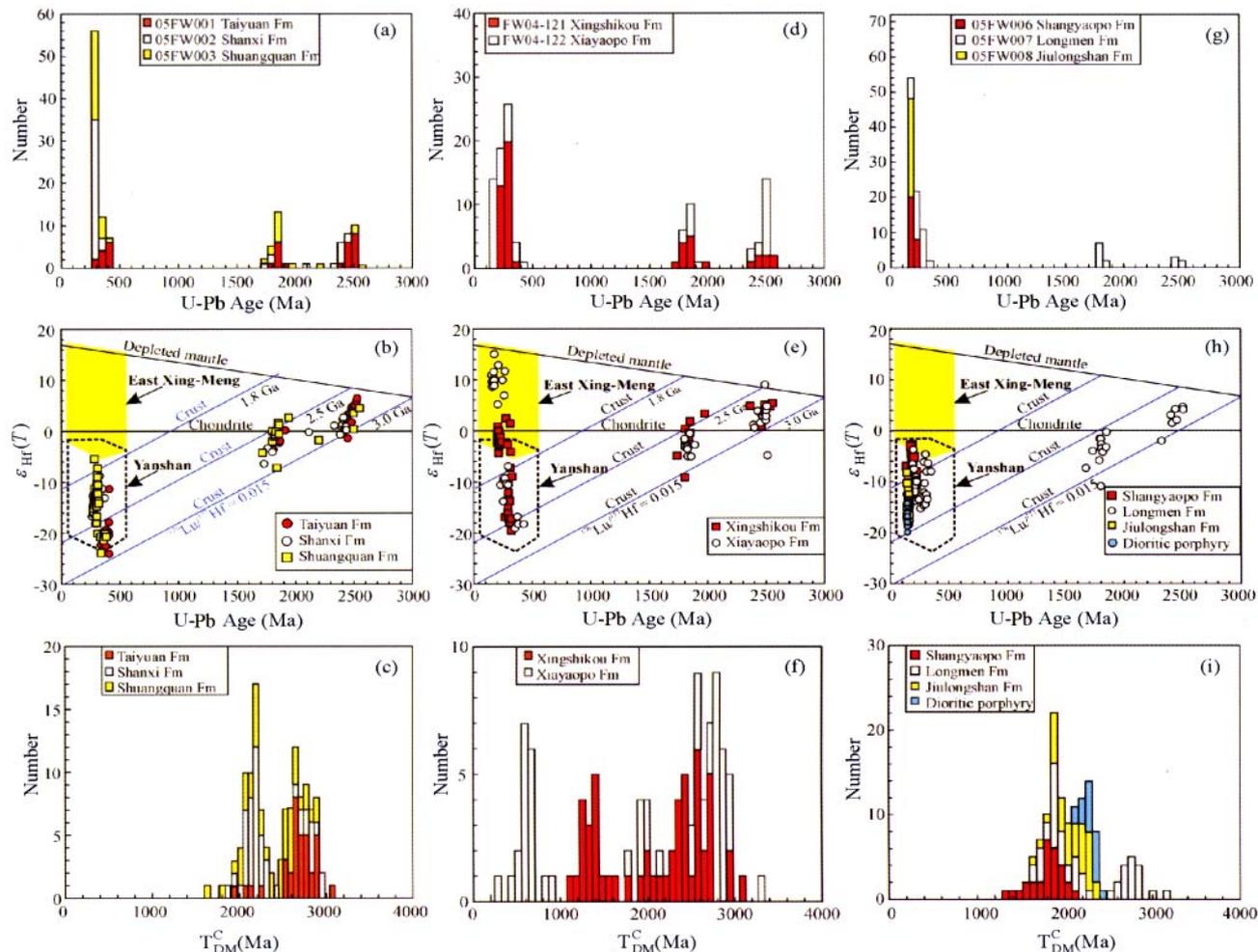


图 24 北京西山古生代-中生代沉积岩碎屑锆石 Hf 同位素特征与演化 (Yang JH *et al.*, 2006a)

Fig. 24 Hf isotopic compositions and temporal variations of the Paleozoic-Mesozoic detrital zircons from Western Hill of Beijing (Yang JH *et al.*, 2006a)

5.8 变质作用过程中的 Hf 同位素行为

对变质作用过程中 Hf 同位素行为的认识近年来获得了长足进展 (Patchett, 1983; Smith *et al.*, 1987; Zheng *et al.*, 2005; Wu YB *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2006)。如果岩石在形成后一直保持封闭体系或其 Lu-Hf 同位素体系未受到破坏,其 Hf 同位素体系基本不发生变化。但对于有新生变质矿物形成的大多数变质岩石而言,其 Hf 同位素体系会发生明显的改变。然而,由于变质作用的复杂性,我们目前对不同变质矿物的 Lu-Hf 同位素行为知之甚少。相对而言,石榴石和锆石分别含有高含量的 Lu 和 Hf,它们是决定变质岩石 Hf 同位素行为的重要矿物。

在变质作用过程中,锆石主要有三种成因方式,即残留锆石、重结晶锆石和新增生的变晶锆石。对于重结晶锆石,它主要来自于原有锆石的重新结晶,而由于锆石大多具有极低的 Lu 含量和 Lu/Hf 比值,因此重结晶锆石的 Hf 同位素比

值与原有锆石的 Hf 同位素组成基本相同。但须注意的是,重结晶锆石由于重结晶程度的不等而造成不同程度的 Pb 丢失,而由于 Hf 同位素比值未发生变化,此时其 Hf 同位素模式年龄的运用应极为慎重。对于变晶锆石,其周围变质矿物或/和流体显然对它的 Hf 同位素组成有重要的影响。从目前研究的情况来看,石榴石的溶解或重结晶对锆石的 Hf 同位素组成的影响至关重要 (Zheng *et al.*, 2005; Wu YB *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2006)。图 25 展示的是大别地区超高压变质榴辉岩和片麻岩原岩锆石(核)和变质增生锆石(边)的 Hf 同位素情况,从该图可以看出,这些锆石增生边 Lu/Hf 比相对较低,但 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值明显偏高,反映变晶锆石的结晶是在石榴石存在的情况下进行的。同时,高的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值要求石榴石在变质锆石结晶时已存在一定的时间。需要注意的是,在石榴石存在的变质作用条件下,新生锆石的 Hf 同位素比值相对于残留岩浆锆石明显增加 (Zheng *et al.*, 2005; Wu YB *et al.*, 2006),它不能用来对原

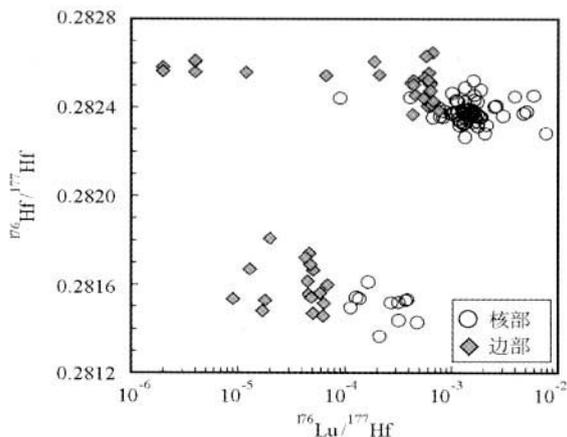


图 25 大别超高压变质岩锆石 Hf 同位素组成(数据来源:Zheng *et al.*, 2005; 陈道公等,2007)

Fig. 25 Hf isotopic compositions of zircons from the Dabie ultrahigh-pressure metamorphic belt (Zheng *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2007)

岩进行示踪。

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; Albarède *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 Fliedrt *et al.*, 2002, 2004a, 2004b; Vlastelic *et al.*, 2005; Bau and Koschinsky, 2006)。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。

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,但也存在一些问题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(图 26):(a)物理学计数方法:运用该方法获得的 ^{176}Lu 衰

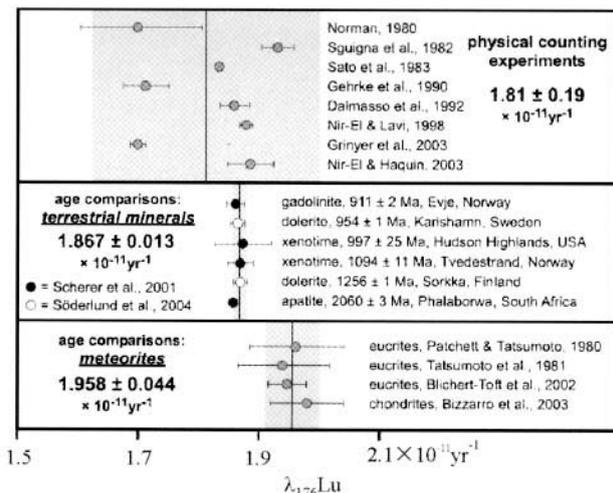


图 26 目前确定的 ^{176}Lu 衰变常数 (Abarede *et al.*, 2006)

Fig. 26 Decay constant of ^{176}Lu determined by different researchers (Abarede *et al.*, 2006)

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匀性,因此上述常数显然存在问题。Blichert-Toft and Albarède (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匀性、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,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。Soderlund *et al.* (2004)采用同样的方法对两个辉绿岩中的不同矿物相也进行了分析,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 $1.86 \sim 1.87 \times 10^{-11}/y$ 之间。对于上述差别产生的原因, 目前我们还难以给出合理的解释 (Albarède *et al.*, 2006), 可能与陨石的非均一性和后期变化有关, 对陨石中不同的矿物相进行进一步的 Lu-Hf 分析可能是在未来解开上述差异之谜的关键。最近, Amelin and Davis (2005) 对两颗陨石中的磷酸盐矿物进行了 Pb-Pb 和 Lu-Hf 同位素测定, 获得的两个 ^{176}Lu 的衰变常数分别为 1.864 ± 0.016 和 $1.832 \pm 0.029 \times 10^{-11}/y$, 与上述根据地球岩石所获得的值一致。因此, 我们建议以后采用 $1.867 \times 10^{-11}/y$ 为 ^{176}Lu 的衰变常数。

上述常数不仅仅是一个数值的简单变化。如果我们采用 $1.867 \times 10^{-11}/y$ 的衰变常数, 那么以前根据 $(1.93 \sim 1.94) \times 10^{-11}/y$ 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。

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 27 所示, 如果对太古宙早期岩石采用 $1.867 \times 10^{-11}/y$ 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 $1.983 \times 10^{-11}/y$ 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。

(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 $0.282140 \sim 0.282180$ 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; Wu *et al.*, 2006a)。除该标准外, 目前有较多学者开始测定常见岩石标样的 Hf 同位素组成 (Blichert-Toft, 2001; Hanyu *et al.*, 2005; Weis *et al.*, 2005; 李献华等, 2005a), 以检验化学分离和质谱测定的可靠性。

在锆石的激光测定方面, 目前多采用 91500 为标准物质, 但对该锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值也存在很大分歧 (表 4)。现在广泛采用的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的比值 ($0.282284 \pm 3 (1\sigma)$) 是 Weidenbeck *et al.* (1995) 采用同位素稀释技术测定的。该

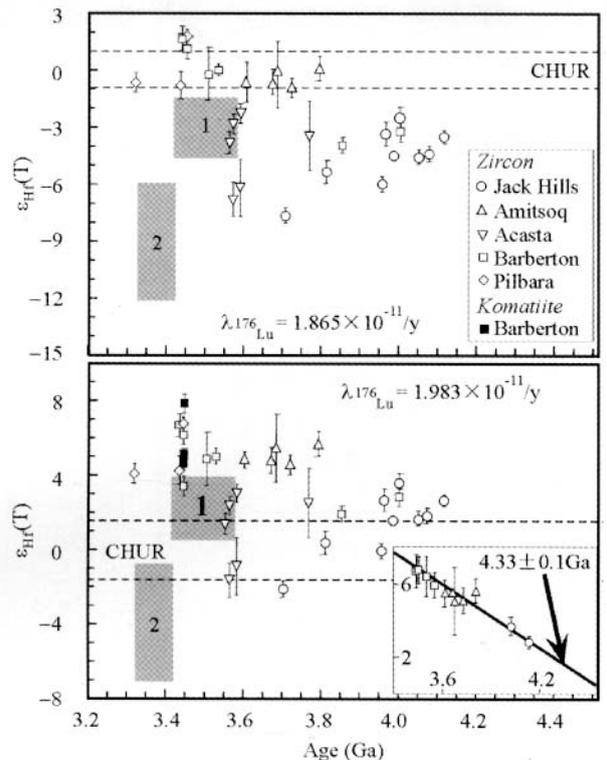


图 27 根据不同 ^{176}Lu 衰变常数计算得到的太古宙早期岩石的 Hf 同位素特征 (Bizzarro *et al.*, 2003a)

Fig. 27 Hf isotopic characteristics of the y Archean zircons calculated from different ^{176}Lu decay constants (Bizzarro *et al.*, 2003a)

值是从 7 次重复测定取得的结果中选取 6 个测定结果进行平均得到的, 但原作者舍弃了 0.282329 这一比其余分析结果略高的一组比值。如果将未参与计算的一个分析数据一同考虑, 则 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值为 0.282290 ± 14 。其后, 不同实验室的研究人员采用溶液法在 MC 仪器上对该标准进行了大量测定 (Amelin *et al.*, 2000; Goolaerts *et al.*, 2004; Woodhead *et al.*, 2004; Nebel-Jacobsen *et al.*, 2005; Davis *et al.*, 2005; Richards *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2006; 祁昌实等, 2005)。将所有获得的 110 次实验数据进行统计发现, 获得的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 平均值为 $0.282303 \pm 21 (2\text{SD})$ 。因此我们建议, 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, 且该标准在 Hf 同位素组成上存在一定的不均一性 (Nebel-Jacobsen *et al.*, 2005; Griffin *et al.*, 2006), 因此寻找新的 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¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值为 0.282684 ± 14 , 该值与 Woodhead *et al.* (2004)、祁昌实等(2005)及 Wu *et al.* (2006)用溶液法获得的比值极为接近(表4)。统计目前世界上各实验室获得的26个测试数据,获得的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 平均值为 0.282691 ± 22 (2SD)。相对91500而言,TEMORA 的 Lu/Hf 比值变化范围较大,可能更适合校正方法的建立。从我们的测定情况来看(表4),澳大利亚 Curtin 科技大学离子探针中心使用的 CZ3 锆石是另一个 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。最近,我们通过一系列的工作发现,明溪新生代玄武岩中的锆石巨晶(FM0411)的 Hf 同位素极为均匀,且 Hf 的含量较高,适合标准的要求,特别适用于校正方法的研究。同时,我们还发现,南非 Phalaborwa 火成碳酸岩中的斜锆石具有极低的 Lu 和 Yb 含量,单个晶体的 Hf 同位素组成也极为均匀,是非常理想的进行仪器状态标定的固体标准(图28)。我们最近的研究还发现,SL13、GJ-1、KIM-5 等都是 Hf 同位素激光测定的理想标准。

表4 U-Pb 定年常用标准锆石/斜锆石的 Hf 同位素组成

Table 4 Hf isotopic compositions of the commonly used standard zircons/baddeleyites in U-Pb geochronology

Standard	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	Method	JMC475	References
91500		0.00029 ± 1	0.282284 ± 6	TIMS	0.282142	Wiedenbeck <i>et al.</i> (1995)
91500		0.00031 ± 3	0.282320 ± 28	MC-ICPMS	0.282163	Amelin <i>et al.</i> (2000)
91500			0.282302 ± 8	MC-ICPMS	0.282161	Goolaerts <i>et al.</i> (2004)
91500		0.00031	0.282306 ± 8	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead <i>et al.</i> (2004)
91500		0.00033	0.282305 ± 12	MC-ICPMS	0.282160	Nebel-Jacobsen <i>et al.</i> (2005)
91500			0.282310 ± 34	MC-ICPMS	0.282160	祁昌实等(2005)
91500			0.282298 ± 20	MC-ICPMS	0.282160	Richards <i>et al.</i> (2005)
91500		0.00022 ± 5	0.282289 ± 20	MC-ICPMS	0.282160	Davis <i>et al.</i> (2005)
91500			0.282300 ± 20	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
91500		0.00030 ± 5	0.282297 ± 44	LA-MC-ICPMS	0.282161	Griffin <i>et al.</i> (2000)
91500		0.00031 ± 3	0.282270 ± 123	LA-MC-ICPMS	0.282159	Machado and Simonetti (2001)
91500	0.011 ± 4	0.00033 ± 6	0.282285 ± 37	LA-MC-ICPMS	0.282167	李献华等(2003)
91500			0.282321 ± 24	LA-MC-ICPMS	0.282160	徐平等(2004)
91500			0.282293 ± 28	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead <i>et al.</i> (2004)
91500	0.0073 ± 34	0.00030 ± 12	0.282321 ± 46	LA-MC-ICPMS	0.282154	Iizuka and Hirata (2005)
91500		0.00029 ± 6	0.282315 ± 28	LA-MC-ICPMS	0.282160	Harrison <i>et al.</i> (2005)
91500			0.282302 ± 18	LA-MC-ICPMS	0.282160	Hawkesworth and Kemp (2006a)
91500			0.282298 ± 26	LA-MC-ICPMS	0.282163	Gerdes and Zeh (2006)
91500	0.0115 ± 50	0.00032 ± 5	0.282307 ± 58	LA-MC-ICPMS	0.282161	Griffin <i>et al.</i> (2006)
91500	0.0077 ± 25	0.00029 ± 3	0.282307 ± 31	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
TEMORA		0.00109	0.282686 ± 7	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead <i>et al.</i> (2004)
TEMORA			0.282706 ± 20	MC-ICPMS	0.282160	祁昌实等(2005)
TEMORA			0.282685 ± 11	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
TEMORA			0.282684 ± 66	LA-MC-ICPMS	0.282160	徐平等(2004)
TEMORA			0.282680 ± 24	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead <i>et al.</i> (2004)
TEMORA		0.0011 ± 5	0.282684 ± 36	LA-MC-ICPMS	0.282160	Harrison <i>et al.</i> (2005)
TEMORA			0.282687 ± 24	LA-MC-ICPMS	0.282160	Hawkesworth and Kemp (2006a)
TEMORA	0.032 ± 15	0.0011 ± 3	0.282680 ± 31	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
CZ3			0.281732 ± 7	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
CZ3			0.281704 ± 17	LA-MC-ICPMS	0.282160	徐平等(2004)
CZ3			0.281697 ± 12	LA-MC-ICPMS	0.282160	Kemp <i>et al.</i> (2006)
CZ3	0.00099 ± 26	0.000034 ± 2	0.281729 ± 21	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)

Standard	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Method	JMC475	References
CN92-1			0.282172 ± 16	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
CN92-1			0.282200 ± 19	LA-MC-ICPMS	0.282160	徐平等 (2004)
CN92-1	0.020 ± 10	0.00080 ± 12	0.282177 ± 17	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
FM0411			0.282984 ± 14	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
FM0411			0.282977 ± 21	LA-MC-ICPMS	0.282160	丘志力等, (2005)
FM0411			0.282969 ± 28	LA-MC-ICPMS	0.282160	丘志力等, (2005)
FM0411	0.0058 ± 13	0.00017 ± 2	0.282983 ± 17	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
Phalaborwa	0.014 ± 11	0.0004 ± 3	0.281234 ± 11	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
Mud Tank		0.000042	0.282507 ± 6	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
Mud Tank			0.282504 ± 44	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
Mud Tank			0.282523 ± 43	LA-MC-ICPMS	0.282160	Griffin <i>et al.</i> (2006)
BR266			0.281630 ± 10	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead <i>et al.</i> (2004)
BR266			0.281621 ± 34	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead <i>et al.</i> (2004)
FC-1		0.001262	0.282184 ± 16	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
FC-1			0.282172 ± 42	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
Monastery		0.000009	0.282738 ± 8	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
Monastery			0.282739 ± 26	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
QGNG		0.000731	0.281612 ± 4	MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
QGNG			0.281613 ± 24	LA-MC-ICPMS	0.282160	Woodhead and Hergt (2005)
Phalaborwa badl.			0.281105 ± 54	LA-MC-ICPMS		Horn <i>et al.</i> (1999)
Phalaborwa badl. 1			0.281229 ± 11	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
Phalaborwa badl. 1	0.000078 ± 33	0.0000027 ± 8	0.281238 ± 11	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
Phalaborwa badl. 2			0.281206 ± 19	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
Phalaborwa badl. 2		0.00000467 ± 1	0.281184 ± 17	MC-ICPMS	0.282163	Scherer <i>et al.</i> (2001)
Phalaborwa badl. 2	0.000102 ± 12	0.0000033 ± 6	0.281197 ± 19	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
SK10-2 badl.			0.282739 ± 13	MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)
SK10-2 badl.	0.0063 ± 13	0.00023 ± 4	0.282738 ± 13	LA-MC-ICPMS	0.282160	Wu FY <i>et al.</i> (2006a)

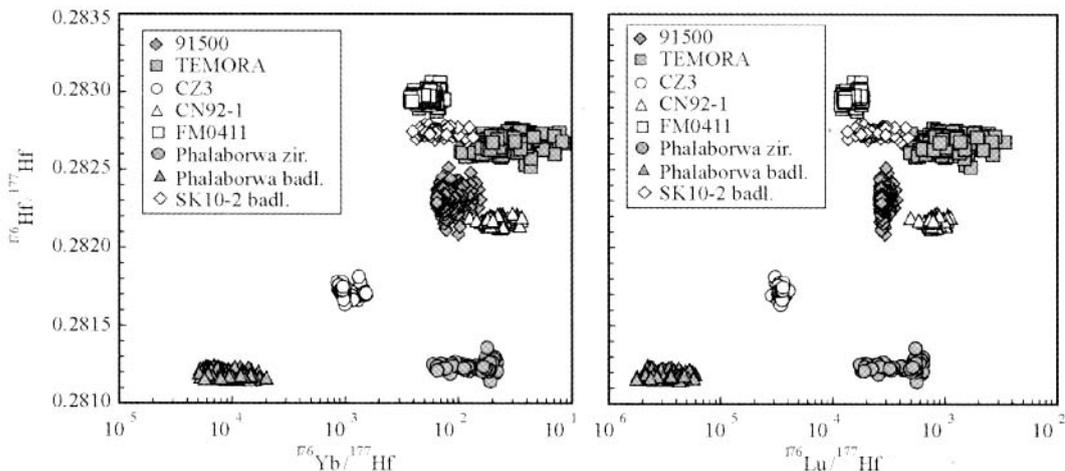


图 28 常见标准锆石/斜锆石的 Hf 同位素组成 (Wu FY *et al.*, 2006a)

Fig. 28 Hf isotopic compositions of the common standard zircons/baddeleyites (Wu FY *et al.*, 2006a)

(3) 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 年龄谱和性不等的锆石 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 Pattecht *et al.* (1983) 通过这方面的研究发现,U-Pb 年龄谱和性不等的锆石的 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℃ 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,但由于锆石本身的脱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。

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 29 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, 2005), 其 Lu-Hf 体系的封闭温度要高于其 Pb-Pb 封闭温度,但其具体的温度值与矿物粒度、流体等众多因素有关。就贫流体的岩石而言,其 Lu-Hf 同位素体系的封闭温度大约在 $675 \pm 25^\circ\text{C}$ (Barfod *et al.*, 2005)。

7 我国 Lu-Hf 同位素研究与进展简介

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

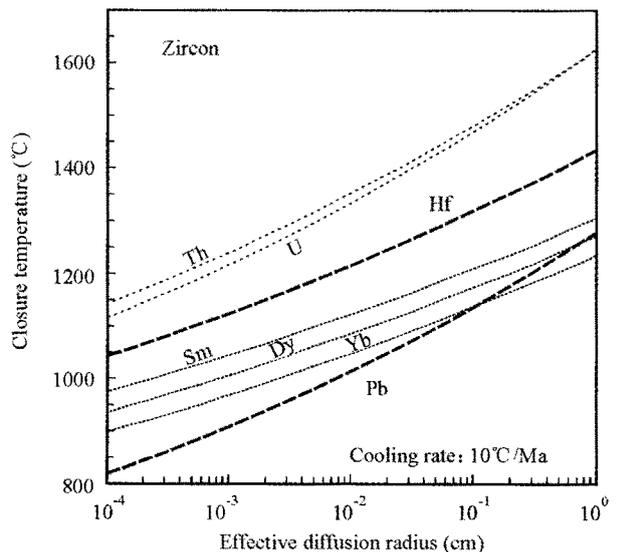


图 29 锆石中不同元素的扩散速率 (Cherniak *et al.*, 1997, Cherniak and Watson, 2000)

Fig. 29 Diffusion rate of the different elements in zircon (Cherniak *et al.*, 1997, Cherniak and Watson, 2000)

绍,但真正利用 Lu-Hf 同位素资料来研究中国地质问题是从最近几年才开始。南京大学和中国地质大学的学者运用澳大利亚 Macquarie 大学的仪器对我国部分地区岩石中的锆石进行过 Hf 同位素测定,发表了大量文章 (汪相等, 2003; 郑建平等, 2004a, b, 2005; 于津海等, 2005a, 2005b, 2006; Xu *et al.*, 2005; Zheng *et al.*, 2004a, 2004b, 2006a, b, c, d, e)。部分国外学者也利用其他实验室的条件开展了一定的工作 (Polat *et al.*, 2006; Reid *et al.*, 2007)。但基于国内仪器的 Hf 同位素测定与研究只是最近几年才开始展开。中国科学院广州地球化学研究所的李献华等 (2003) 运用所引进的 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), 祁昌实等 (2005) 和 Wu FY *et al.* (2006a) 继之对 91500、CZ3、TEMORA、CN92-1 等标准锆石也进行了一定的工作,为我国开展激光 Hf 同位素测定积累了经验。就全岩化学分析而言,目前国内已有多家实验室建立了碱溶和酸溶两种不同的化学分离方法 (李献华等, 2005a; 韩宝福等, 2006; 张磊等, 2006; 杨岳衡等, 2006a), 可基本满足当前的测试需求。

在开展上述方法研究的同时,我国学者也及时开展了一定的具体测试工作,获得了一批高质量的数据,并对若干重要问题提出了新的认识 (李献华等, 2005b; 胡芳芳等, 2005; 丘志力等, 2005; 吴福元等, 2005; 杨进辉等, 2005, 2006; 周长勇等, 2005; 陈斌等, 2006; 陈福坤等, 2006; 程瑞玉等, 2006; 林广春等, 2006; 罗震宇等, 2006; 王孝磊等, 2006; 杨岳衡等, 2006a; Yang *et al.*, 2005, 2006a, b, 2007;

Zheng *et al.*, 2005, 2006; Jiang *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2006; Wu FY *et al.*, 2006b; Wu RX *et al.*, 2006; Wu YB *et al.*, 2006; Xia *et al.*, 2006; Xie *et al.*, 2006; Zhang JH *et al.*, 2006; Zhang SB *et al.*, 2006a, 2006b, 2006c; Zhang SH *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2006)。关于其具体的进展情况,读者可参考已发表的文献。

8 结语

以上我们对 Lu-Hf 同位素的分析方法、基本原理和研究进展情况作了简单的介绍。从这一介绍可以看出,该同位素体系在岩浆岩、沉积岩和变质岩中都具有极为广泛的应用前景。如沉积岩中锆石 Hf 同位素和 U-Pb 年龄的结合为物源区的研究开辟了一条新途径,并可进而据此对地球动力学演化提出新制约。就岩浆岩而言,Hf 同位素将为鉴别岩浆源区和具体的岩浆过程提供确定性的证据。因此可以相信,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更广泛的应用,为解决全球地球动力学及我国地质演化中的关键问题提供新的重要资料。

References

Agranier A, Blichert-Toft J, Graham D, Debaille V, Schiano P and Albarède F. 2005. The spectra of isotopic heterogeneities along the mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 238: 96–109

Albarède F, Simonetti A, Vervoort JD, Blichert-Toft J and Abouchami W. 1998. A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules. *Geophys. Res. Lett.*, 25: 3895–3898

Albarède F, Blichert-Toft J, Vervoort JD, Gleason JG and Rosing M. 2000. Hf-Nd evidence for a transient dynamic regime in early terrestrial mantle. *Nature*, 404: 488–490

Albarède 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

Albarède F, Scherer EE, Blichert-Toft J, Rosing M, Simionovici A and Bizzarro M. 2006. β -ray irradiation in the early Solar System and the conundrum of the ^{176}Lu decay constant. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 1261–1270

Amelin Y, Lee DC, Halliday AN and Pidgeon RT. 1999. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircons. *Nature*, 399: 252–255

Amelin Y, Lee DC and Halliday AN. 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

Amelin Y and Davis WJ. 2005. Geochemical test for branching decay of ^{176}Lu . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 465–473

Anczkiewicz R, Platt JP, Thirlwall MF 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 WL and Pearson NJ. 2002. Crustal evolution in the

SW part of the Baltic Shield: the Hf isotope evidence. *J. Petrol.*, 43: 1725–1747

Anderson T and Griffin WL. 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 WL, Jackson SE, Knudsen TL and Pearson NJ. 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 JG. 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

Augustsson C, Munker C, Bahlburg H, Fanning CM. 2006. Provenance of late Palaeozoic metasediments of the SW South American Gondwana margin: a combined U-Pb and Hf-isotope study of single detrital zircons. *J. Geol. Soc. Lonsdon*, 163: 983–995

Aulbach S, Griffin WL, O'Reilly SY and McCandless TE. 2004. Genesis and evolution of the lithospheric mantle beneath the Buffalo Head Terrane, Alberta (Canada). *Lithos*, 77: 413–451

Ballentine CJ, Lee DC and Halliday AN. 1997. Hafnium isotope studies of the Cameroon line and new HIMU paradoxes. *Chem. Geol.*, 139: 111–124

Barfod GH, Albarède F, Knoll AH, Xiao S, Telouk P, Frei R and Baker JA. 2002a. New Lu Hf and Pb Pb age constraints of the earliest animal fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.* 201: 203–212

Barfod GH, Frei R and Krogstad EJ. 2002b. The closure Temperature of the Lu Hf isotopic system in apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: A51

Barfod GH, Otero O and Albarède F. 2003. Phosphate Lu-Hf geochronology. *Chem. Geol.*, 200: 241–253

Barfod GH, Krogstad EJ, Frei R, Albarède F. 2005. Lu-Hf and PbSL geochronology of apatites from Proterozoic terranes: A first look at Lu-Hf isotopic closure in metamorphic apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 1847–1859

Barovich KM, Beard BL, Cappel JB, Johnson CM, Kyser TK and Morgan BE. 1995. A chemical method for hafnium separation from high-Ti whole-rock and zircon samples. *Chem. Geol.*, 121: 303–308

Barry TL, Pearce JA, Leat PT, Millar IL, Le Roex AP. 2006. Hf isotope evidence for selective mobility of high-field-strength elements in a subduction setting: South Sandwich Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 252: 223–244

Bau M and Koschinsky A. 2006. Hafnium and neodymium isotopes in seawater and ferromanganese crusts: The “element perspective”. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241: 952–961

Beard BL and Johnson CM. 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 BL, Taylor LA, Scherer EE, Johnson CM and Snyder GA. 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
- Bedini RM, Blichert-Toft J, Boyet M and Albarède F. 2004. Isotopic constraints on the cooling of the continental lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 223: 99–111
- Begemann F, Ludwig KR, Lugmair GW, Min K, Nyquist LE, Patchett PJ, Renne PR, Shih CY, Villa IM and Walker RJ. 2001. Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 111–121
- Belousova EA, Griffin WL, Shee SR, Jackson SE and O'Reilly SY. 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
- Belousova EA, Griffin WL and O'Reilly SY. 2006. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modelling: examples from eastern Australian granitoids. *J. Petrol.*, 47: 329–353
- Bennett VC. 2003. Compositional evolution of the mantle. In: Carlson RW (ed.). *The Mantle and Core. Treatise Geochemistry*, 2: 493–519
- Bizimis M, Sen G and Salters VJM. 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 VJM and Dawson JB. 2003b. The brevity of carbonatite sources in the mantle: evidence from Hf isotopes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145: 281–300
- Bizimis M, Sen G, Salters VJ, Keshav S. 2005. Hf-Nd-Sr isotope systematics of garnet pyroxenites from Salt Lake Crater, Oahu, Hawaii: Evidence for a depleted component in Hawaiian volcanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 2629–2646
- Bizzarro M, Simonetti A, Stevenson RK and David J. 2002. Hf isotope evidence for a hidden mantle reservoir. *Geology*, 30: 771–774
- Bizzarro M, Baker JA, Haack H, Ullbeck 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 Ullbeck 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 Albarède 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 Albarède 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 Albarède 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 NT. 1999. Hf isotope compositions of komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171: 439–451
- Blichert-Toft J, Albarède 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 FA and Albarède F. 1999b. Hf isotope evidence for pelagic sediments in the source of Hawaiian basalts. *Science*, 285: 879–882
- Blichert-Toft J, Albarède 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 JD, Telouk P and Albarède 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. Newsl.*, 25: 41–56
- Blichert-Toft J and White WM. 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 supracrustal belt, west Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 3177–3187
- Blichert-Toft J, Boyet M, Telouk P and Albarède F. 2002. ¹⁴⁷Sm Nd and ¹⁷⁶Lu ¹⁷⁶Hf 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 NT and Gruau G. 2004. Hf isotopic measurements on Barberton komatiites: effects of incomplete sample dissolution and importance for primary and secondary magmatic signatures. *Chem. Geol.*, 207: 261–275
- Blundy JD, Robinson JAC and Wood BJ. 1998. Heavy REE are compatible in clinopyroxene on the spinel lherzolite solidus. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 160: 493–504
- Bodet F and Schärer 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
- Borg LE, Blichert-Toft J and Clyne MA. 2002. Ancient and modern subduction zone contributions to the mantle sources of lavas from the Lassen region of California inferred from Lu Hf isotopic systematics. *J. Petrol.*, 43: 705–723
- Boudin A and Deutsch S. 1970. Geochronology: Recent development in the lutetium-176/hafnium-176 dating method. *Science*, 168: 1219–1220
- Bouvier A, Blichert-Toft J, Vervoort JD and Albarède F. 2005. The age of SNC meteorites and the antiquity of the Martian surface. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 221–233
- Buettner A, Kleinhanns IC, Rufer D, Hunziker JC, Villa IM. 2005. Magma generation at the easternmost section of the Hellenic arc: Hf, Nd, Pb and Sr isotope geochemistry of Nisyros and Yali volcanoes (Greece). *Lithos*, 83: 29–46
- Carlson RW and Nowell GM. 2001. Olivine-poor sources for mantle-derived magmas: Os and Hf isotopic evidence from potassic magmas of the Colorado Plateau. *G³*, 2: 2000GC000128
- Carlson RW, Irving AJ, Schulze DJ and Hearn Jr. B. c. 2004. Timing of Precambrian melt depletion and Phanerozoic refertilization events in the lithospheric mantle of the Wyoming Craton and adjacent Central Plains Orogen. *Lithos*, 77: 453–472
- Caro G, Bourdon B, Wood BJ, Corgne A. 2005. Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature*, 436: 246–249
- 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
- Chen B, Liu SW, Geng YS and Liu CQ. 2006. Zircon U-Pb ages, Hf isotopes and significance of the Late Archean-Paleoproterozoic granulitoid from the Wutai-Luliang terrain, North China. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 296–304
- Chen DG, Ni T and Wu FY. 2006. Zircon Lu-Hf isotopic study of Xindian ultrahigh-pressure metamorphic eclogites in Dabie terrain. *Sci. China (D)*, in press
- Chen FK, Li QL, Wang XL and Li XH. 2006. Zircon age and Sr-Nd-Hf isotopic composition of migmatite in the eastern Tengchong block, western Yunnan. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 439–448
- Cheng JP and Ling WL. 1999. New constraints of Lu-Hf isotope on some critical geological issues (II): oceanic mantle components. *Geol. Sci. Tech. Inform.*, 18 (2): 80–84
- Cheng RY, Wu FY, Ge WC, Sun DY and Yang JH. 2006. Emplacement age of the Raohe Complex in eastern Heilongjiang Province and the tectonic evolution of the eastern part of Northeastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 353–376
- Cherniak DJ, Hanchar JM and Watson EB. 1995. Hf and rare earth diffusion in zircon. *Eos Trans. Am. Geophys. Union*, 76: 704
- Cherniak DJ, Hanchar JM and Watson EB. 1997a. Diffusion of tetravalent cations in zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127: 383–390
- Cherniak DJ, Hanchar JM and Watson EB. 1997b. Rare earth diffusion in zircon. *Chem. Geol.*, 134: 289–301
- Cherniak DJ and Watson EB. 2000. Pb diffusion in zircon. *Chem. Geol.*, 172: 5–24
- Cherniak DJ and Watson EB. 2000. Diffusion in zircon. In: Hanchar JM and Hoskin PWO (eds.). *Zircon. Rev. Mineral. Geochem.*, 53: 113–143
- Choi SH, Mukasa SB, Andronikov AV, Osanai Y, Harley SL, Kelly NM. 2006a. Lu Hf systematics of the ultra-high temperature Napier Metamorphic Complex in Antarctica: Evidence for the early Archean differentiation of Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 246: 305–316
- Choi SH, Mukasa SB, Kwon ST and Andronikov AV. 2006b. Sr, Nd, Pb and Hf isotopic compositions of late Cenozoic alkali basalts in South Korea: Evidence for mixing between the two dominant asthenospheric mantle domains beneath East Asia. *Chem. Geol.*, 232: 134–151
- Choukroun M, O'Reilly SY, Griffin WL, Pearson NJ, Dawson JB. 2005. Hf isotopes of MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) rutile trace metasomatic processes in the lithospheric mantle. *Geology*, 33: 45–48
- Chu MF, Chung SL, Song B, Liu DY, O'Reilly SY, Pearson NJ, Ji JQ, Wen DJ. 2006. Zircon U-Pb and Hf isotope constraints on the Mesozoic tectonics and crustal evolution of Southern Tibet. *Geology*, 34: 745–748
- Chu NC, Taylor RN, Chavagnac V, Nesbitt RW, Boella RM, Milton JA, German CR, 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
- Condie KC, Beyer E, Belousova E, Griffin WL, O'Reilly SY. 2005. U-Pb isotopic ages and Hf isotopic composition of single zircons: The search for juvenile Precambrian continental crust. *Precambrian Res.*, 139: 42–100
- Connelly JN. 2006. Improved dissolution and chemical separation methods for Lu-Hf garnet chronometry. *G³*, 7: 2005GC001082
- Connelly JN, Ulfbeck DG, Thrane K, Bizzarro M and Housh T. 2006. A method for purifying Lu and Hf for analyses by MC-ICP-MS using TODGA resin. *Chem. Geol.*, 233: 136–146
- Corfu F and Noble SR. 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 GM. 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
- Corfu F and Stott GM. 1996. Hf isotopic composition and age constraints on the evolution of the Archean central Uchi Superprovince, Ontario, Canada. *Precambrian Res.*, 78: 53–63
- David K, Birck JL, Telouk P and Allegre CJ. 1999. Application of isotope dilution for precise measurement of Zr/Hf and ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf ratios by mass spectrometry (ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS). *Chem. Geol.*, 157: 1–12
- David K, Frank M, O'Nions RK, Belshaw NS and Arden JW. 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
- Davies GR, Stolz AJ, Mahotkin IL, Nowell GM and Pearson DG. 2006. Trace element and Sr Pb Nd Hf isotope evidence for ancient, fluid-dominated enrichment of the source of Aldan Shield lamproites. *J. Petrol.*, 47: 1119–1146
- Davis DW, Amelin Y, Nowell GM, Parrish RR. 2005. Hf isotopes in zircon from the western Superior province, Canada: Implications for Archean crustal development and evolution of the depleted mantle reservoir. *Precambrian Res.*, 140: 132–156
- Debaille V, Blichert-Toft J, Agranier A, Doucelance R, Schiano P and Albarède F. 2006. Geochemical component relationships in MORB from the Mid-Atlantic Ridge, 22 35°N. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241: 844–862
- DeBievre P and Taylor PDP. 1993. Table of the isotopic composition of the elements. *Int J Mass Spectrom, Ion Processes*, 123: p149
- de Sigoyer J, Chavagnac V, Blichert-Toft J, Villa IM, 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 PD, 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 JS, 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
- Doucet S, Moreira M, Weis D, Scoates JS, Giret A and Allegre C. 2006. Primitive neon and helium isotopic compositions of high-MgO basalts from the Kerguelen Archipelago, Indian Ocean. *Earth*

- Planet. Sci. Lett., 241: 65–79
- Downes PJ, Griffin BJ and Griffin WL. 2006. Mineral chemistry and zircon geochronology of xenocrysts and altered mantle and crustal xenoliths from the Aries micaceous kimberlite: Constraints on the composition and age of the central Kimberley Craton, Western Australia. *Lithos*, in press
- Duchene S, Blichert-Toft J, Lualaba B, Telouk P, Lardeaux JM and Albarède 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 SJG, Blichert-Toft J, Devey CW and Hofmann AW. 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
- Ellam RM. 2006. New constraints on the petrogenesis of the Nuanetsi picrite basalts from Pb and Hf isotope data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245: 153–161
- Escrig S, Capmas F, Dupre B and Allegre CJ. 2004. Osmium isotopic constraints on the nature of the Dupal anomaly from Indian mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 431: 59–63
- Flowerdew MJ, Millar IL, Vaughan APM, Horstwood MSA and Fanning CM. 2006. The source of granitic gneisses and migmatites in the Antarctic Peninsula: a combined U-Pb SHRIMP and laser ablation Hf isotope study of complex zircons. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 151: 751–768
- 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 AD, Macera P, Telouk P and Albarède F. 2000. Evidence from Sardinian basalt geochemistry for recycling of plume heads into the Earth's mantle. *Nature*, 408: 701–704
- Gerdes A and Zeh A. 2006. Combined U-Pb and Hf isotope LA-(MC-) ICP-MS analyses of detrital zircons: Comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 249: 47–61
- Godfrey LV, Lee DC, Sangrey WF, Halliday AN, Salters VJM, Hein JR and White WM. 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
- Goodge JW and Vervoort JD. 2006. Origin of Mesoproterozoic A-type granites in Laurentia: Hf isotope evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 243: 711–731
- Goolaerts A, Mattielli N, de Jong J, Weis D and Scoates JS. 2004. Hf and Lu isotopic reference values for the zircon standard 91500 by MC-ICP-MS. *Chem. Geol.*, 206: 1–9
- Graham DW, Blichert-Toft J, Russo CJ, Rubin KH and Albarède F. 2006. Cryptic striations in the upper mantle revealed by hafnium isotopes in southeast Indian ridge basalts. *Nature*, 440: 199–202
- Graham S, Lambert DD, Shee SR and Pearson NJ. 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 WL, Pearson NJ, Belousova E, Jackson SE, van Achterbergh E, O'Reilly SY and Shee SR. 2000. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 133–147
- Griffin WL, Wang X, Jackson SE, Pearson SE, O'Reilly SY, Xu XS and Zhou XM. 2002. Zircon Chemistry and Magma Genesis, SE China: In-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan Igneous Complexes. *Lithos*, 61: 237–269
- Griffin WL, Belousova EA, Shee SR, Pearson NJ and O'Reilly SY. 2004. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U-Pb and Hf-isotope evidence from detrital zircons. *Precambrian Res.*, 131: 231–282
- Griffin WL, Pearson NJ, Belousova EA and Saeed A. 2006. Comment: Hf-isotope heterogeneity in zircon 91500. *Chem. Geol.*, 233: 358–363
- 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 AN, Lee DC, Christensen JN, Rehkamper M, Yi W, Luo X, Hall CM, Ballentine CJ, Pettke T and Stirling C. 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 919–940
- Halpin JA, Gerakiteys CL, Clarke GL, Belousova EA, Griffin WL. 2005. In-situ U-Pb geochronology and Hf isotope analyses of the Rayner Complex, east Antarctica. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148: 689–706
- Han BF, Zhang L, Gu LB, Zhang WH, Xie LW and Yang YH. 2006. Separation of Hf from rock samples for isotope analysis by MC-ICP-MS using ion-exchange chromatography method. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 513–516
- Hanan BB, Blichert-Toft J, Pyle DG and Christie DM. 2004. Contrasting origins of the upper mantle revealed by hafnium and lead isotopes from the Southeast Indian Ridge. *Nature*, 432: 91–94
- 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
- Hanyu T, Nakai S and Tatsuta R. 2005. Hafnium isotope ratios of nine GSJ reference samples. *Geochem. J.*, 39: 83–90
- Hanyu T, Tatsumi Y, Nakai S, Chang Q, Miyazaki T, Sato K, Tani K, Shibata T and Yoshida T. 2006. Contribution of slab melting and slab dehydration to magmatism in the NE Japan arc for the last 25 Myr: Constraints from geochemistry. *G³*, 7: 2005GC001220
- Harrison TM, Blichert-Toft J, Muller W, Albarède F, Holden P and Mojzsis SJ. 2005. Heterogeneous Hadean hafnium: evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga. *Science*, 310: 1947–1950
- Hawkesworth CJ and Kemp AIS. 2006a. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution. *Chem. Geol.*, 226: 144–162
- Hawkesworth CJ and Kemp AIS. 2006b. Evolution of the continental crust. *Nature*, 443: 811–817
- Hu FF, Fan HR, Yang JH, Zhai MG, Jin CW, Xie LW and Yang YH. 2005. Magma mixing for the origin of granodiorite: geochemical, Sr-Nd and zircon Hf isotopic evidence of diorite enclaves and host rocks from Changshannan granodiorite in the Jiaodong Peninsula, eastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 21: 569–586
- Huang SC, Frey FA, Blichert-Toft J, Fodor RV, Bauer GR and Xu GP. 2005. Enriched components in the Hawaiian plume: Evidence from

- Kahoolawe Volcano, Hawaii. *G³*, 6, 2005GC001012
- Iizuka T, Hirata T. 2005. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique. *Chem. Geol.*, 220: 121–137
- Iizuka T, Hirata T, Komiya T, Rino S, Katayama I, Motoki A, Maruyama S. 2005. U-Pb and Lu-Hf isotope systematics of zircons from the Mississippi River sand: Implications for reworking and growth of continental crust. *Geology*, 33: 485–488
- Ingle S, Scoates JS, Weis D, Brugmann G and Kent RW. 2004. Origin of Cretaceous continental tholeiites in southwestern Australia and eastern India: insights from Hf and Os isotopes. *Chem. Geol.*, 209: 83–106
- Ionov DA, Blichert-Toft J, Weis D. 2005. Hf isotope compositions and HREE variations in off-craton garnet and spinel peridotite xenoliths from central Asia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 2399–2418
- Ionov DA, Shirey SB, Weis D and Brugmann G. 2006. Os Hf Sr Nd isotope and PGE systematics of spinel peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: Effects of pervasive metasomatism in shallow refractory mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241: 47–64
- 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
- Jacob DE, Bizimis M, Salters VJM. 2005. Lu Hf and geochemical systematics of recycled ancient oceanic crust: evidence from Roberts Victor eclogites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148: 707–720
- Janney PE, Le Roex AP, Carlson RW and Viljoen KS. 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
- Janny PE, Le Roex AP and Carlson RW. 2005. Hafnium isotope and trace element constraints on the nature of mantle heterogeneity beneath the central Southwest Indian Ridge (13°E to 47°E). *J. Petrol.*, 46: 2427–2464
- Jiang YH, Jiang SY, Ling HF, Dai BZ. 2006. Low-degree melting of a metasomatized lithospheric mantle for the origin of Cenozoic Yulong monzogranite-porphry, east Tibet: Geochemical and Sr Nd Pb Hf isotopic constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241: 617–633
- Jicha BR, Singer BS, Brophy JG, Fournelle JH, Johnson CM, Beard BL, Lapen TJ and Mahlen NJ. 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 CM and Beard BL. 1993. Evidence from hafnium isotopes for ancient sub-oceanic mantle beneath the Rio Grande rift. *Nature*, 362: 441–444
- Johanson CM, Shirey SB and Barovich KM. 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
- Johnson JS, Gibson SA, Thompson RN, Nowell GM. 2005. Volcanism in the Vitim Volcanic Field, Siberia: Geochemical Evidence for a Mantle Plume Beneath the Baikal Rift Zone. *J. Petrol.*, 46: 1309–1344
- John T, Scherer EE, Haase K and Schenk V. 2004. Trace element fractionation during fluid-induced eclogitization in a subducting slab: trace element and Lu Hf Sm Nd isotope systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 227: 441–456
- Kemp AIS, Wormald RJ, Whitehouse MJ, Price RC. 2005. Hf isotopes in zircon reveal contrasting sources and crystallization histories for alkaline to peralkaline granites of Temora, southeastern Australia. *Geology*, 33: 797–800
- Kemp AIS, Hawkesworth CJ, Paterson BA, Kinny PD. 2006. Episodic growth of the Gondwana supercontinent from hafnium and oxygen isotopes in zircon. *Nature*, 439, 580–583
- Kempton PD, Fitton JG, Saunders AD, Nowell GM, Taylor RN, Hardarson BS 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 PD, Compston W, Bristow JW, Williams IS. 1989. Archean mantle xenocrysts in a Permian kimberlite: two generations of kimberlitic zircon in Jwaneng DK2, southern Botswana. In: *Kimberlites and Related Rocks, volume 2 (Their mantle/crust setting, diamonds and diamond exploitation)*, Ross J. (ed.). GSA Special Pub., 14: 833–842
- Kinny PD, Compston W, Williams IS. 1991. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 849–859
- Kinny PD 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
- Kleinhanns IC, Kreissig K, Kamber BS, Meisel T, Nagler TF and Kramers JD. 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 TL, Griffin WL, Hartz EH, Andresen A and Jackson SE. 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 TJ, Mahlen NJ, Johnson CM and Beard BL. 2003a. High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: a new approach. *G³*, 1: 2003GC000582
- Lapen TJ, Johnson CM, Baumgartner LP, Mahlen NJ, Beard BL, Amato JM. 2003b. Burial rates during prograde metamorphism of an ultra-high-pressure terrane: an example from Lago di Cignana, western Alps, Italy. *Earth Planet Sci Lett.*, 215: 57–72
- Larsson D and Söderlund U. 2005. Lu Hf apatite geochronology of mafic cumulates: An example from a Fe Ti mineralization at Sm lands Taberg, southern Sweden. *Chem. Geol.*, 224: 201–211
- Lassiter JC, Blichert-Toft J, Hauri EH and Barszczus HG. 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 Febvre 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
- Le Febvre B, Pin C. 2005. A straightforward separation scheme for concomitant Lu Hf and Sm Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Anal. Chimica Acta*, 543: 209–221

- Lee DC, Halliday AN, Hein JR, Burton KW and Christensen JN. 1999. High resolution Hf isotope stratigraphy of Fe Mn crusts. *Science*, 285: 1052 – 1054
- Li XH, Liang XR, Wei GJ, Liu Y. 2003. Precise analysis of zircon Hf isotopes by LAM-MC-ICPMS. *Geochimica*, 32: 86-90 (in Chinese with English abstract)
- Li XH, Qi CS, Liu Y, Liang XR, Tu XL, Xie LW and Yang YH. 2005a. Rapid separation of Hf from rock samples for isotope analysis by MC-ICPMS: a modified single-column extraction chromatography method. *Geochimica*, 34: 109 – 114
- Li XH, Qi CS, Liu Y, Liang XR, Tu XL, Xie LW and Yang YH. 2005b. Petrogenesis of the Neoproterozoic bimodal volcanic rocks along the western margin of the Yangtze Block; New constraints from Hf isotopes and Fe/Mn ratios. *Chin. Sci. Bull.*, 50: 2481 – 2486
- Li XH, Li ZX, Wingate MTD, Chung SL, Liu Y, Lin GC, Li WX. 2006. Geochemistry of the 755Ma Mundine Well dyke swarm, northwestern Australia: Part of a Neoproterozoic mantle superplume beneath Rodinia? *Precambrian Res.*, 146: 1 – 15
- Lin GC, Li XH and Li WX. 2006. SHRIMP U-Pb zircon age, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Neoproterozoic mafic dykes from western Sichuan; Petrogenesis and tectonic implications. *Sci. China (D)*, in press
- Ling WL and Cheng JP. 1998. New method and new technique for the high precision chronology of Lu-Hf isotopes. *Geol. Sci. Tech. Inform.*, 17 (3): 85 – 90
- Ling WL and Cheng JP. 1999. New constraints of Lu-Hf isotope on some critical geological issues (I): Early evolution of the Earth. *Geol. Sci. Tech. Inform.*, 18 (1): 79 – 84
- Luo ZY, Xu YG, He B, Shi YR and Huang XL. 2006. Geochronologic and petrochemical evidence for the genetic link between the Maomaogou nepheline syenites and the Emeishan large igneous province. *Ih. Sci. Bull.*, in press
- 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
- Maheo G, Guillot S, Blichert-Toft J, Rolland Y and Pecher A. 2002. A slab breakoff model for the Neogene thermal evolution of South Karakorum and South Tibet. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 195: 45 – 58
- Marini JC, Chauvel C, Maury RC. 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 149: 216 – 232
- Mattielli N, Weis D, Blichert-Toft J and Albarède F. 2002. Hf isotope evidence for a Miocene change in the Kerguelen mantle plume composition. *J. Petrol.*, 43: 1327 – 1339
- McCulloch MT, Rosman KJR, De Laeter JR. 1977. The isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 1703 – 1707
- McKelvey BA and Orians KJ. 1998. The determination of dissolved zirconium and hafnium from seawater using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Marine Chem.*, 60: 245 – 255
- Merle R, Scharer U, Girardeau J and Cornen G. 2006. Cretaceous seamonts along the continent ocean transition of the Iberian margin: U-Pb ages and Pb Sr Hf isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 4950 – 4976
- 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, Yagodzinski 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
- Nash BP, Perkins ME, Christensen JN, Lee DC and Halliday AN. 2006. The Yellowstone hotspot in space and time: Nd and Hf isotopes in silicic magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 247: 143 – 156
- Nebel-Jacobsen Y, Scherer EE, Munker K, Mezger K. 2005. Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICPMS. *Chem. Geol.*, 220: 105 – 120
- Nowell GM, Kempton PD, Noble SR, Fitton JG, Saunders AD, Mahoney JJ & Taylor RN. 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 GM, Pearson DG, Bell DR, Carlson RW, Smith CB, Kempton PD and Noble SR. 2004. Hf isotope systematics of kimberlites and their megacrysts: New constraints on their source regions. *J. Petrol.*, 45: 1583 – 1612
- Offler R and Shaw S. 2006. Hornblende gabbro block in serpentinite melange, Peel-Manning Fault System, New South Wales, Australia: Lu-Hf and U-Pb isotopic evidence for mantle-derived, Late Ordovician igneous activity. *J. Geol.*, 114: 211 – 230
- Patchett PJ, Tatsumoto M. 1980a. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75: 263 – 267
- Patchett PJ, Tatsumoto M. 1980b. Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature*, 288: 571 – 574
- Patchett PJ, Tatsumoto M. 1980c. Hafnium isotope variations in oceanic basalts. *Geophys. Res. Lett.*, 7: 1077 – 1080
- Patchett PJ, Kouvo O, Hedge CE, Tatsumoto M. 1981. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78: 279 – 297
- Patchett PJ. 1983. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 81 – 91
- Patchett PJ, White WM, Feldmann H, Kielinczuk S and Hofmann AW. 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 PJ, Vervoot JD, Soderlund U and Salters VJM. 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
- Paul B, Hergt JM, Woodhead JD. 2005. Mantle heterogeneity beneath the Cainozoic volcanic provinces of central Victoria inferred from trace element and Sr, Nd, Pb, and Hf isotope data. *Australian J. Earth Sci.*, 52: 243 – 260
- Pearce JA, Kempton PD, Nowell GM and Noble SR. 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 DG and Nowell GM. 2002. The continental lithospheric mantle:

- characteristics and significance as a mantle reservoir. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, A360: 2383–2410
- Pearson DG and Nowell GM. 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 HS, Patchett PJ. 1981. Lu-Hf total-rock age for the Amitsoq gneisses, west Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55: 150–156
- Pettke T, Lee DC, Halliday AN and Rea DK. 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
- Peytcheva I, von Quadt A, Ovtcharova M, Handler R, Neubauer F, Sahnikova E, Kostitsyn Y, Sarov S and Kolcheva K. 2004. Metagranitoids from the eastern part of the Central Rhodopean Dome (Bulgaria): U-Pb, Rb Sr and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ timing of emplacement and exhumation and isotope-geochemical features. *Mineralogy and Petrology*, 82: 1–31
- 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 AM, Lee DC, Christensen JN, Burton KW, Halliday AN, Hein JR 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
- Polat A, Munker C. 2004. Hf Nd isotope evidence for contemporaneous subduction processes in the source of late Archean arc lavas from the Superior Province, Canada. *Chem. Geol.*, 213: 403–429
- Polat A, Herzberg C, Munker C, Rodgers R, Kusky T, Li JH, Fryer B and Delaney J. 2006. Geochemical and petrological evidence for a suprasubduction zone origin of Neoproterozoic (ca. 2.5 Ga) peridotites, central orogenic belt, North China craton. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 118: 771–784
- Polliand M, Schaltegger U, Frank M, Fontbote L. 2005. Formation of intra-arc volcanosedimentary basins in the western flank of the central Peruvian Andes during Late Cretaceous oblique subduction: field evidence and constraints from U-Pb ages and Hf isotopes. *Int J Earth Sci.*, 94: 231–242.
- Prytulak J, Vervoort JD, Plank T and Yu CJ. 2006. Astoria Fan sediments, DSDP site 174, Cascadia Basin; Hf Nd Pb constraints on provenance and outburst flooding. *Chem. Geol.*, 233: 276–292
- Qi CS, Li XH, Liang XR, Liu Y and Tu XL. 2005. High precision measurement of Hf isotopic reference values for the U-Pb geochronology standard zircon by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chin. Mass. Spectro. Soc.*, 26: 149–154
- Qiu ZL, Wu FY, Yu QY, Xie LW, Yang SF. 2005. Hf isotopes of zircon megacrysts from the Cenozoic basalts in eastern China. *Chin. Sci. Bull.*, 50: 2602–2611
- Rehkamper M and Hofmann AW. 1997. Recycled ocean crust and sediment in Indian Ocean MORB. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 147: 93–106
- Reid A, Wilson CJL, Shun L, Pearson N and Belousova E. 2006. Mesozoic plutons of the Yidun Arc, SW China: U/Pb geochronology and Hf isotopic signature. *Ore Geology Reviews*, in press
- Richards A, Argles T, Harris N, Parrish R, Ahmad T, Darbyshire F, Draganits E. 2005. Himalayan architecture constrained by isotopic tracers from clastic sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 236: 773–796
- Salters VJM, Hart SR. 1989. The hafnium paradox and the role of garnet in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 342: 420–422
- Salters VJM, Hart SR. 1991. The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs; the Hf isotope connection. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 104: 364–380
- Salters VJM. 1994. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Anal. Chem.*, 66: 4186–4189
- Salters VJM, Zindler A. 1995. Extreme $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in the sub-oceanic mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 129: 13–30
- Salters VJM. 1996. The generation of mid-ocean ridge basalts from the Hf and Nd isotope perspective. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 141: 109–123
- Salters VJM and White WM. 1998. Hf isotope constraints on mantle evolution. *Chem. Geol.*, 145: 447–460
- Salters VJ, Stracke A. 2004. Composition of the depleted mantle. *G³*, 2003GC000597
- Samson SD, D'Lemos RS, 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
- Samson SD, Inglis JD, D'Lemos RS, Admou H, Blichert-Toft J and Hefferan K. 2004. Geochronological, geochemical, and Nd-Hf isotopic constraints on the origin of Neoproterozoic plagiogranites in the Tasriwne ophiolite, Anti-Atlas orogen, Morocco. *Precambrian Res.*, 135: 133–147
- Schaltegger U, Zeilinger G, Frank M and Burg JP. 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 EE, Cameron KL, Johnson CM, Beard BL, Barovich KM and Collerson KD. 1997. Lu Hf geochronology applied to dating Cenozoic events affecting lower crustal xenoliths from Kilbourne Hole, New Mexico. *Chem. Geol.*, 142: 63–78
- Scherer EE, Cameron KL 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 JG, 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 SS, Simonetti A, Francis D and Garipey 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

- Schmidberger SS, Heaman LM, Simonetti A, Creaser RA and Cookenboo HO. 2005. Formation of Paleoproterozoic eclogitic mantle, Slave Province (Canada): Insights from in-situ Hf and U-Pb isotopic analyses of mantle zircons. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 621 – 633
- Schmitz MD, Vervoort JD, Bowring SA and Patchett PJ. 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 IT. 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 AP, Larabee AJ and Waddington JC. 1982. The half-life of ^{176}Lu by a ??? coincidence measurement. *Can. J. Phys.*, 60: 361 – 364
- Skora S, Baumgartner LP, Mahlen NJ, Johnson CM, Pilet S and Hellebrand E. 2006. Diffusion-limited REE uptake by eclogite garnets and its consequences for Lu – Hf and Sm – Nd geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 152: 703 – 720
- Smith PE, Tatsumoto M, Farquhar RM. 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 PJ, Vervoort JD and Isachsen CE. 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
- Soderlund U, Isachsen CE, Bylund G, Heaman LM, Patchett PJ, Vervoort JD and Andersson UB. 2005. U-Pb baddeleyite ages and Hf, Nd isotope chemistry constraining repeated mafic magmatism in the Fennoscandian Shield from 1.6 to 0.9Ga. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 150: 174 – 194
- Söderlund U, Elming SA, Ernst RE and Schissel D. 2006. The Central Scandinavian dolerite group-protracted hotspot activity or back-arc magmatism?: constraints from U-Pb baddeleyite geochronology and Hf isotopic data. *Precambrian Res.*, 150: 136 – 152
- Spetsius ZV, Belousova EA, Griffin WL, O'Reilly SY and Pearson NJ. 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 RK and Patchett PJ. 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 DM 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 DM 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
- Tatsumi Y, Hanyu T. 2003. Geochemical modeling of dehydration and partial melting of subducting lithosphere: toward a comprehensive understanding of high-Mg andesite formation in the Setouchi volcanic belt, SW Japan. *G³*, 4: 2003GC000530
- Tatsumoto M, Unruh DM and Patchett PJ. 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 MF and Walder AJ. 1995. In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 122: 241 – 247
- Thirlwall MF 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 PME, Kempton PD, White RV, Kerr AC, Tarney J, Saunders AD, Fitton JG 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 PME, Kempton PD, White RV, Saunders AD, Kerr AC, Tarney J and Pringle MS. 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
- Tollstrup DL and Gill JB. 2005. Hafnium systematics of the Mariana arc: Evidence for sediment melt and residual phases. *Geology*, 33: 737 – 740
- 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 DM, Stille P, Patchett PJ and Tatsumoto M. 1984. Lu-Hf and Sm-Nd evolution in lunar mare basalts. *J. Geophys. Res.*, 89: 459 – 477
- Valley JW, Cavosie AJ, Fu B, Peck WH and Wilde SA. 2006. Comment on "Heterogeneous Hadean Hafnium: Evidence of Continental Crust at 4.4 to 4.5Ga". *Science*, 312: 1139a
- van de Fliedert T, Frank M, Lee DC and Halliday AN. 2002. Glacial weathering and the hafnium isotope composition of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198: 167 – 175
- van de Fliedert T, Frank M, Halliday AN, Hein JR, Hattendorf B, Gunther D and Kubik PW. 2004a. 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
- van der Fliedert T, Frank M, Lee DC, Halliday AN, Reynolds BC and Hein JR. 2004b. New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 3827 – 3843
- Veevers JJ, Saeed A, Belousova EA and Griffin WL. 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.*, 68: 245 – 279
- Veevers JJ, Belousova EA, Saeed A, Sircombe K, Cooper AF, Read SE. 2006. Pan-Gondwanaland detrital zircons from Australia analysed for Hf-isotopes and trace elements reflect an ice-covered Antarctic provenance of 700–500Ma age, TDM of 2.0–1.0Ga, and alkaline affinity. *Earth Sci. Rev.*, 76: 135 – 174
- Vervoort JD and Patchett PJ. 1996. Behavior of hafnium and neodymium isotopes in the crust: Constraints from Precambrian crustally

- derived granites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3717–3733
- Vervoort JD, Patchett PJ, Gehrels GE and Nutman AP. 1996. Constraints on early Earth differentiation from hafnium and neodymium isotopes. *Nature*, 379: 624–627
- Vervoort JD, Patchett PJ, Blichert-Toft J and Albarède 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 JD, Patchett PJ, Albarède 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 JD, Patchett PJ, Soderlund U and Baker M. 2004. Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotopic dilution using MC-ICPMS. *G³*, 5, 2004GC000721
- Vlastelic I, Carpentier M, Lewin E. 2005. Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of Southern Ocean sediments. *G³*, 6: 2004GC000819
- Walder AJ, Platzner I and Freedman PA. 1993. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-hafnium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8: 19–23
- Wang X, Griffin WL, Wang ZC, Zhou XM and Wang CS. 2003. Hf isotope composition of zircons and implication for the petrogenesis of Yajiangqiao granite, Hunan Province, China. *Chin. Sci. Bull.*, 48: 995–998
- Wang XL, Zhou JC, Qiu JS, Zhang WL, Liu XM and Zhang GL. 2006. Petrogenesis of the Neoproterozoic strongly peraluminous granitoids from Northern Guangxi: constraints from zircon geochronology and Hf isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 326–342
- Weis D, Kieffer B, Maerschalk C, Pretorius W, Barling J. 2005. High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *G³*, 6: 2004GC000852
- White WM and Patchett PJ. 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 WM, Patchett PJ 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
- Whitehouse MJ, Kamber BS and Moorbath S. 1999. Age significance of U-Th-Pb zircon data from early Archean rocks of west Greenland—a reassessment based on combined ion-microprobe and imaging studies. *Chem. Geol.*, 160: 201–224
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, Griffin WL, Meier F, Oberli F, Von Quadt A, Roddick JC, Spiegel W. 1995. Three natural zircon standards for U Th Pb, Lu Hf, trace element, and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 19: 1–23
- Wittig N, Baker JA and Downes H. 2006. Dating the mantle roots of young continental crust. *Geology*, 34: 237–240
- Woodhead JD, Hergt JM, Davidson JP and Eggins SM. 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
- Woodhead JD, Hergt JM. 2005. A preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for in situ Hf-isotope analysis. *Geostand. Geoanal. Res.*, 29: 183–195
- Wu FY, Yang JH, Liu XM, Li TS, Xie LW, Yang YH. 2005. Hf isotopes of the 3.8Ga zircons in eastern Hebei Province, China: Implications for early crustal evolution of the North China Craton. *Chinese Sci. Bull.*, 50, 2473–2480
- Wu FY, Yang YH, Xie LW, Yang JH, Xu P. 2006a. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chem. Geol.*, 234: 105–126
- Wu FY, Walker RJ, Yang YH, Yuan HL and Yang JH. 2006b. The chemical-temporal evolution of lithospheric mantle underlying the North China Craton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 5013–5034
- Wu RX, Zheng YF, Wu YB, Zhao ZF, Zhang SB, Liu XM and Wu FY. 2006. Reworking of juvenile crust: Element and isotope evidence from Neoproterozoic granodiorite in South China. *Precambrian Res.*, 146: 179–212
- Wu YB, Zheng YF, Zhao ZF, Gong B, Liu XM, Wu FY. 2006. U-Pb, Hf and O isotope evidence for two episodes of fluid-assisted zircon growth in marble-hosted eclogites from the Dabie orogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 3743–3761
- Xia XP, Sun M, Zhao GC, Wu FY, Xu P, Zhang JH and Luo Y. 2006. U-Pb and Hf isotopic study of detrital zircons from the Wulashan khondalites: Constraints on the evolution of the Ordos Terrane, Western Block of the North China Craton. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241: 581–593
- Xie , Zheng YF, Zhao ZF, Wu YB, Wang ZR, Chen JF, Liu XM and Wu FY. 2006. Mineral isotope evidence for the contemporaneous process of Mesozoic granite emplacement and gneiss metamorphism in the Dabie orogen. *Chem. Geol.*, 231: 214–235
- Xu P, Wu FY, Xie LW and Yang YH. 2004. Hf isotopic compositions of the standard zircons for U-Pb dating. *Chinese Science Bulletin*, 49: 1642–1648
- Xu XS, O'Reilly SY, Griffin WL, Deng P, Pearson NJ. 2005. Relict Proterozoic basement in the Nanling Mountains (SE China) and its tectonothermal overprinting. *Tectonics*, 2004TC001652
- Yang JH, Wu FY, Chung SL, Wilde SA, Chu MF, Lo CH, Song B. 2005. Petrogenesis and tectonic significance of Early Cretaceous granitic magmatism in the Sulu ultrahigh-pressure orogenic belt, East China. *Chem. Geol.*, 222: 200–231
- Yang JH, Wu FY, Liu XM and Xie LW. 2005. Zircon U-Pb ages and Hf isotopes and their geological significance of the Miyun rapakivi granites from Beijing, China. *Acta Petrologica Sinica*, 21: 1633–1644
- Yang JH, Wu FY, Shao JA, Wilde SA, Xie LW, Liu XM. 2006a. Constraints on the timing of the Yanshan Fold and Thrust Belt, North China. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 246: 336–352
- Yang JH, Wu FY, Chung SL, Wilde SA, Chu MF. 2006b. A hybrid origin for the Qianshan A-type granites, northeast China: Geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic evidence. *Lithos*, 89: 89–106
- Yang JH, Wu FY, Wilde SA, Xie LW, Yang YH, Liu XM. 2007. Tracing magma mixing in granite genesis: in situ U-Pb dating and

- Hf-isotope analysis of zircons. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 153: 177 – 190
- Yang JH, Wu FY, Shao JA, Xie LW and Liu XM. 2006. In situ U-Pb dating and Hf isotopic analyses of zircons from volcanic rocks of the Houcheng and Zhangjiakou formations in the Zhang-Xuan area, northeast China. *Earth Sci.*, 31: 71 – 80
- Yang XJ and Pin C. 1999. Separation of hafnium and zirconium from Ti- and Fe-rich geological materials by extraction chromatography. *Anal. Chem.*, 71: 1706 – 1711
- Yang YH, Zhang HF, Xie LW, Liu Y, Qi CS and Tu XL. 2006b. Petrogenesis of typical Mesozoic and Cenozoic volcanic rocks from the North China Craton: new evidence from Hf isotopic studies. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 1665 – 1671
- Yang YH, Zhang HF, Xie LW and Wu FY. 2006b. Progresses in chemical separation and mass spectrometric measurement for Lu-Hf isotopic system in natural geological samples. *Rock Mineral Anal.*, 25: 151 – 158
- Yu JH, Zhou XM, O'Reilly SY, Zhao L, Griffin WL, Wang RC, Wang LJ and Chen XM. 2005a. Formation history and protolith characteristics of granulite facies metamorphic rock in Central Cathaysia deduced from U-Pb and Lu-Hf isotopic studies of single zircon grains. *Chin. Sci. Bull.*, 50: 2080 – 2089
- Yu JH, Zhou XM, Zhao L, Jiang SY, Wang LJ and Ling HF. 2005b. Mantle-crust interaction generating the Wuping granites: evidence from Sr-Nd-Hf-U-Pb isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 21: 651 – 664
- Yu JH, Wang LJ, Zhou XM, Jiang SY, Wang RC, Xu XS and Qiu JS. 2006a. Compositions and formation history of the basement metamorphic rocks in northeastern Guangdong Province. *Earth Sci.*, 31: 38 – 48
- Yu JH, O'Reilly SY, Wang LJ, Griffin WL, Jiang SY, Wang RC and Xu XS. 2007. Discovery of the oldest crust in southern China and the formation of the Cathaysian block. *Chin. Sci. Bull.*, in press
- Zhang JH, Ge WC, Wu FY. 2006. Mesozoic bimodal suite and its geological significance in Zhalantun of the Great Xing'an Range: zircon U-Pb age and Hf isotopic constraints. *Acta Geol. Sinica*, 80: 58 – 69
- Zhang L, Han BF, Gu LB, Zhang WH, Xie LW and Yang YH. 2006. A comparison of zircon Hf isotope analyses by MC-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS. *Acta Petrologica Sinica*, 22: 510 – 512
- Zhang SB, Zheng YF, Wu YB, Zhao ZF, Gao S and Wu FY. 2006a. Zircon isotope evidence for ≥ 3.5 Ga continental crust in the Yangtze craton of China. *Precambrian Res.*, 146: 16 – 34
- Zhang SB, Zheng YF, Wu YB, Zhao ZF, Gao S, Wu FY. 2006b. Zircon U-Pb age and Hf-O isotope evidence for Paleoproterozoic metamorphic event in South China. *Precambrian Res.*, 151: 265 – 288
- Zhang SB, Zheng YF, Wu YB, Zhao ZF, Gao S, Wu FY. 2006c. Zircon U-Pb age and Hf isotope evidence for 3.8Ga crustal remnant and episodic reworking of Archean crust in South China. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 252: 56 – 71
- Zhang SH, Zhao Y, Song B and Yang YH. 2006. Zircon SHRIMP U-Pb and in-situ Lu Hf isotope analyses of a tuff from Western Beijing: Evidence for missing Late Paleozoic arc volcano eruptions at the northern margin of the North China block. *Gondwana Res.*, in press
- Zheng JP, Lu FX, Yu CM, Tang HY and Zhang P. 2004a. An in situ zircon Hf isotopic, U-Pb age and trace element study of banded granulite xenolith from Hannuoba basalt: Tracking the early evolution of the lower crust in the North China craton. *Chin. Sci. Bull.*, 49: 3277 – 3285
- Zheng JP, Zhang RS, Yu CM, Tang HY and Zhang P. 2004b. Zircon U-Pb dating, Hf isotope and trace elements of monzonitic enclave in basalt of eastern Hebei-western Liaoning, and their tracing on the 169 ~ 107Ma thermal event in Yanshan-Liaoxi belt. *Sci. China (D)*, 34(supp.): 32 – 44
- Zhao ZF, Zheng YF, Gao TS, Wu YB, Chen B, Chen FK, Wu FY. 2006. Isotopic constraints on age and duration of fluid-assisted high-pressure eclogite-facies recrystallization during exhumation of deeply subducted continental crust in the Sulu orogen. *J. Metamorphic Geol.*, 24: 687 – 702
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Lu FX, Wang CY, Zhang M, Wang FZ and Li HM. 2004a. 3.6Ga lower crust in central China: new evidence on the assembly of the North China craton. *Geology*, 32: 229 – 232
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Lu FX, Yu CM, Zhang M and Li HM. 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
- Zheng JP. 2005. The U-Pb dating ages and Hf isotopic compositions of zircon from various granulitic xenoliths: the formation and reworking of the lower crust beneath the North China Craton. *Bull. Mineral. Petrol. Geochem.*, 24: 7 – 16
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Zhang M, Liou JG, Pearson N. 2006a. Granulite xenoliths and their zircons, Tuoyun, NW China: Insights into southwestern Tianshan lower crust. *Precambrian Res.*, 145: 159 – 181
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Zhang M, Pearson N, Luo ZH. 2006b. The lithospheric mantle beneath the southwestern Tianshan area, northwest China. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 151: 457 – 479
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Zhang M, Pearson N. 2006c. Zircons in mantle xenoliths record the Triassic Yangtze North China continental collision. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 247: 130 – 142
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Zhang M, Pearson N and Pan YM. 2006d. Widespread Archean basement beneath the Yangtze craton. *Geology*, 34: 417 – 420
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Yang JS and Zhang RY. 2006e. A refractory mantle protolith in younger continental crust, east-central China: Age and composition of zircon in the Sulu ultrahigh-pressure peridotite. *Geology*, 34: 705 – 708
- Zheng YF, Wu YB, Zhao ZF, Zhang SB, Xu P, Wu FY. 2005. Metamorphic effect on zircon Lu Hf and U-Pb isotope systems in ultrahigh-pressure eclogite-facies metagranite and metabasite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 378 – 400
- Zheng YF, Zhao ZF, Wu YB, Zhang SB, Liu XM, Wu FY. 2006. Zircon U-Pb age, Hf and O isotope constraints on protolith origin of ultrahigh-pressure eclogite and gneiss in the Dabie orogen. *Chem. Geol.*, 231: 135 – 158
- Zhou CY, Wu FY, Ge WC, Sun DY, Abdel Rahman AA, Zhang JH, Cheng RY. 2005. Age, geochemistry and petrogenesis of the cumulate gabbro in Tahe, northern Great Xing'an Range. *Acta Petrologica Sinica*, 21: 763 – 775

附中文参考文献

- 陈斌, 刘树文, 耿元生, 刘超群, 2006. 吕梁-五台地区晚太古宙-古元古代花岗岩锆石 U-Pb 年代学和 Hf 同位素性质及其地质意义. 岩石学报, 22: 296 - 304
- 陈道公, 倪涛, 吴福元, 2007. 大别地体新店超高压榴辉岩锆石 Lu-Hf 同位素研究. 中国科学, 待刊
- 陈福坤, 李秋立, 王秀丽, 李向辉, 2006. 滇西地区腾冲地块东侧混合岩锆石年龄和 Sr-Nd-Hf 同位素组成. 岩石学报, 22: 439 - 448
- 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
- 程瑞玉, 吴福元, 葛文春, 孙德有, 杨进辉, 2006. 黑龙江省东部饶河杂岩的就位时代与东北东部中生代构造演化. 岩石学报, 22: 353 - 376
- 韩宝福, 张磊, 古丽冰, 张文慧, 谢烈文, 杨岳衡, 2006. 岩石样品 Hf 化学分离及 MC-ICP-MS 同位素分析: 离子交换色谱法的应用. 岩石学报, 22: 513 - 516
- 胡芳芳, 范宏瑞, 杨进辉, 翟明国, 金成伟, 谢烈文, 杨岳衡, 2005. 胶东文登长山南花岗岩闪长岩体的岩浆混合成因: 闪长质包体及寄主岩石的地球化学、Sr-Nd 同位素和锆石 Hf 同位素证据. 岩石学报, 21: 569 - 586
- 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, 2005a. 岩石样品快速 Hf 分离与 MC-ICPMS 同位素分析: 一个改进的单柱提取色谱方法. 地球化学, 34: 109 - 114
- 李献华, 祁昌实, 刘颖, 梁细荣, 涂湘林, 谢烈文, 杨岳衡, 2005b. 扬子地块西缘新元古代双峰式火山岩成因: Hf 同位素和 Fe/Mn 新制约. 科学通报, 50: 2155 - 2160
- 林广春, 李献华, 李武显, 2006. 川西新元古代基性岩墙群的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄、元素和 Nd-Hf 同位素地球化学: 岩石成因与构造意义. 中国科学, 36: 630 - 645
- 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
- 罗震宇, 徐义刚, 何斌, 石玉若, 黄小龙, 2006. 论攀西猫猫沟霞石正长岩与峨眉山大火成岩省的成因联系: 年代学和岩石地球化学证据. 科学通报, 51: 1802 - 1810
- 祁昌实, 李献华, 梁细荣, 刘颖, 涂湘林, 2005. U-Pb 定年标准锆石¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值的多接受器等离子体质谱测定. 质谱学报, 26: 149 - 154
- 丘志力, 吴福元, 于庆媛, 谢烈文, 杨树锋, 2005. 中国东部岩石圈地幔的 Hf 同位素组成. 科学通报, 50: 2370 - 2379
- 汪相, Griffin WL, 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
- 王孝磊, 周金城, 邱检生, 张文兰, 柳小明, 张桂林, 2006. 桂北新元古代强过铝花岗岩的成因: 锆石年代学和 Hf 同位素制约. 岩石学报, 22: 326 - 342
- 吴福元, 杨进辉, 柳小明, 李铁胜, 谢烈文, 杨岳衡, 2005. 冀东 3.8Ga 锆石 Hf 同位素特征与华北克拉通早期地壳时代. 科学通报, 50: 1996 - 2003
- 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
- 杨进辉, 吴福元, 柳小明, 谢烈文, 2005. 北京密云环斑花岗岩锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素及其地质意义. 岩石学报, 21: 1633 - 1644
- 杨进辉, 吴福元, 邵治安, 谢烈文, 柳小明, 2006. 冀北张-宣地区后城组、张家口组火山岩锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素. 地球科学, 31: 71 - 80
- 杨岳衡, 张宏福, 谢烈文, 刘颖, 祁昌实, 涂湘林, 2006a. 华北克拉通中-新生代典型火山岩的岩石成因: Hf 同位素新证据. 岩石学报, 22: 1665 - 1671
- 杨岳衡, 张宏福, 谢烈文, 吴福元, 2006b. 地质样品中镧-铪同位素体系的化学分离与质谱测试新进展. 岩矿测试, 25: 151 - 158
- 于津海, 周新民, O'Reilly, S. Y., 赵蕾, Griffin WL, 王汝成, 王丽娟, 陈小明, 2005a. 南岭东段基底麻粒岩相变质岩的形成时代和原岩性质: 锆石的 U-Pb-Hf 同位素研究. 科学通报, 50: 1758 - 1766
- 于津海, 周新民, 赵蕾, 蒋少涌, 王丽娟, 凌洪飞. 2005b. 壳幔作用导致武平花岗岩形成-Sr-Nd-Hf-U-Pb 同位素证据. 岩石学报, 21: 651 - 664
- 于津海, 王丽娟, 周新民, 蒋少涌, 王汝成, 徐夕生, 邱检生. 2006a. 粤东北基底变质岩的组成和形成时代. 地球科学, 31(1): 38 - 48
- 于津海, O'Reilly, Y. S., 王丽娟, Griffin WL, 蒋少涌, 王汝成, 徐夕生, 2007. 华南最古老的物质发现和华夏地块的形成. 科学通报, 待刊
- 张磊, 韩宝福, 古丽冰, 张文慧, 谢烈文, 杨岳衡, 2006. 锆石 Hf 同位素: MC-ICP-MS 和 LA-MC-ICP-MS 分析结果的比较. 岩石学报, 22: 510 - 512
- 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 I): 32 - 44
- 郑建平, 2005. 捕虏体麻粒岩锆石 U-Pb 年龄和铪同位素: 华北地壳下地壳形成与再造. 矿物岩石地球化学通报, 24: 7 - 16
- 周长勇, 吴福元, 葛文春, Abdel Rahman A. A., 张吉衡, 程瑞玉, 2005. 大兴安岭北部塔河堆晶辉长岩体的形成时代、地球化学特征及其成因. 岩石学报, 21: 763 - 775