

王浩, 杨岳衡, 杨进辉. 矿物微区 Lu-Hf 同位素分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 881-905.

WANG Hao, YANG Yueheng, YANG Jinhui. A Review of Progress in Microbeam Lu-Hf Isotopic Analysis on Minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 881-905.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202210027]

## 矿物微区 Lu-Hf 同位素分析技术研究进展

王浩<sup>1,2</sup>, 杨岳衡<sup>1,2</sup>, 杨进辉<sup>1,2</sup>

(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. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049)

**摘要:** 矿物微区 Lu-Hf 同位素分析技术为了解岩浆活动和变质反应的微观过程以及示踪沉积物源信息提供了重要手段, 极大地促进了岩石地球化学等领域学科发展。本文评价了<sup>176</sup>Yb 和<sup>176</sup>Lu 同质异位素、稀土元素氧化物以及富 Ta 基体等对微区 Hf 同位素测量精度和准确度的影响方式、校正策略和应对方案, 总结了针对锆石、斜锆石、钙钛锆石、钛锆钽矿、异性石、金红石、锡石和铌铁矿等富铪矿物的微区 Lu-Hf 同位素分析方法、适用对象以及相关标样特征。富铪矿物的微钻/微锯 Lu-Hf 同位素等时线定年具有高精度的特点, 可精确限定多期造山作用和矿物生长持续时间等。利用激光剥蚀电感耦合等离子体三重四极杆串级质谱(LA-ICP-Q-MS/MS)可以实现对石榴石等富铪矿物微米尺度高空间分辨率的微区 Lu-Hf 单点/等时线定年。该方法依赖 Hf 与 NH<sub>3</sub> 的碰撞反应实现 Lu 和 Hf 的在线分离, 达到同步测量<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 和<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值的目的。新一代带碰撞/反应池的多接收串级磁式质谱具有高稳定性和高灵敏度特性, 可在消除多离子(团)干扰的同时实现高精度 Hf 同位素分析, 是未来微区 Lu-Hf 同位素分析发展的重要方向。

**关键词:** Lu-Hf 同位素; LA-MC-ICPMS; 锆石; 石榴石; 微区分析

**要点:**

- (1) 评述了消除微区 Lu-Hf 同位素分析离子(团)干扰和基体元素拖尾效应的策略。
- (2) 归纳了通过外标和稳定同位素比值监控富铪矿物微区 Lu-Hf 同位素分析准确性的办法。
- (3) 总结了依赖碰撞反应实现富铪矿物微区 Lu-Hf 同位素定年的方法及改进方向。

**中图分类号:** O657.63      **文献标识码:** A

铪(Lu)是稀土元素(REE)中最重的一个元素, 其在自然界有两个同位素, 分别是<sup>176</sup>Lu 和<sup>175</sup>Lu。<sup>176</sup>Lu 的丰度仅为 2.59%, 可通过 $\beta$ 衰变形成<sup>176</sup>Hf, 衰变常数为 $\lambda(^{176}\text{Lu}) = 1.867 \times 10^{-11} / \text{a}^{[1-2]}$ , 这是 Lu-Hf 同位素体系定年与示踪的基础。元素铪(Hf)在地球上共有 6 个同位素, 分别为<sup>174</sup>Hf、<sup>176</sup>Hf、<sup>177</sup>Hf、<sup>178</sup>Hf、<sup>179</sup>Hf 和<sup>180</sup>Hf。自然界中除<sup>176</sup>Hf 为放射成因同位素外, 其他均为稳定同位素, 彼此之间具有相对固定的同位素比值。在太阳系形成早期, 还存在短半衰期(或称短寿期, 半衰期为 8.90±0.09Ma)放射性核素<sup>182</sup>Hf<sup>[3]</sup>, 目前该核素已完全衰变为<sup>182</sup>W, 因此也称为灭绝核素。

Lu-Hf 同位素体系是同位素地球化学领域最重要的定年和示踪体系之一<sup>[4-9]</sup>。一方面,<sup>176</sup>Lu 衰变常数已经被精确测定, 由其导致的误差很小, 而且<sup>176</sup>Lu 的半衰期相较于<sup>87</sup>Rb、<sup>147</sup>Sm 和<sup>187</sup>Re 更短, 因此在对年轻样品进行定年时更具有优势<sup>[1-2]</sup>; 另一方面, 母体 Lu 和子体 Hf 的地球化学性质差异较 Sm 和 Nd 的差异更大, 在地质过程中可以产生更显著的母子体分馏, 从而利于产生高精度的等时线年龄<sup>[8-10]</sup>, 而且不同于 Rb-Sr 同位素体系的母子体都是大离子亲石元素, Lu-Hf 体系的母子体分别为重稀土元素和高场强元素, 不易受到低温蚀变和中低级变质等作用的影响, 因此在基性-超基性岩、高级

收稿日期: 2022-02-21; 修回日期: 2022-03-22; 接受日期: 2022-03-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41973035); 中国科学院青年创新促进会人才项目(2020068)

作者简介: 王浩, 博士, 副研究员, 主要从事同位素地球化学与前寒武纪地质学研究。E-mail: wanghao@mail.iggcas.ac.cn。

变质岩和磷酸盐年代学研究中发挥了不可替代的作用<sup>[8-12]</sup>。更为重要的是, Lu 和 Hf 地球化学性质的较大差异使得一些常见富铪矿物(如锆石和斜锆石)具有极低的 Lu/Hf 比值, 因此在同位素示踪研究中具有独特优势。特别是在激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICPMS)等微区分析技术出现以后<sup>[13-20]</sup>, 富铪矿物的微区 Lu-Hf 同位素研究得到了迅猛发展, 成为岩石地球化学领域最重要的研究方向之一, 在示踪岩浆与流体源区特征和变质反应过程等方面发挥了关键作用<sup>[21-24]</sup>。

确保同位素测量数据的准确性是开展地质应用研究的前提。准确获得矿物微区 Lu-Hf 同位素组成信息不仅需要进行复杂的同质异位素干扰校正, 还要考虑不同矿物间基体组成差异带来的影响。为应对这些差异, 过去三十年来国际同行开发了多种不同的分析方法和校正策略; 针对富铪矿物形成时代、结构以及成分等的不同, 国际同行还针对性地研发了一系列微区 Lu-Hf 同位素分析标准物质以监控数据准确性; 近五年来激光剥蚀电感耦合等离子体三重四极杆串级质谱技术(LA-ICP-Q-MS/MS)的应用, 使得富铪矿物微区 Lu-Hf 单点/等时线定年的空间分辨率达到微米尺度。对此, 本文对微区 Lu-Hf 同位素分析技术进行了系统梳理, 评述了这些方法的优缺点以及适用范围; 阐述了微区 Lu-Hf 同位素准确测定的主要影响因素与应对策略, 以及一些主要富铪矿物的 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析方法与标样特征; 并对微区 Lu-Hf 同位素等时线分析方法的技术细节和特点进行了评述, 提出未来微区 Lu-Hf 同位素分析研究可能的热点方向。

## 1 微区 Lu-Hf 同位素分析技术主要发展历程

虽然地球化学家们很早就意识到 Lu-Hf 同位素体系在地球与行星科学领域具有广泛的应用前景<sup>[25]</sup>, 但是直到 20 世纪 80 年代初才有 Lu-Hf 同位素在地幔地球化学和陨石学研究中的成果报道<sup>[4, 26]</sup>, 这是由于 Lu 和 Hf 的化学分离和纯化过程极为复杂, 且 Hf 的第一电离能(6.83eV)很高, 应用传统的热电离质谱(TIMS)分析获得高精度同位素数据并非易事<sup>[27-28]</sup>。1991 年, Kinny 等<sup>[13]</sup>利用 SHRIMP 型二次离子质谱首次实现了对锆石的微区 Lu-Hf 同位素分析。由于分析的物质量很少, 且存在稀土元素的氢氧化物以及多原子团等干扰, 通过 SHRIMP 所获 Hf 同位素数据的精度比传统的 TIMS

分析差一个数量级。微区 Lu-Hf 同位素分析的真正突破是在多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)发明之后才实现的。1992 年, 电感耦合等离子体离子源与多接收扇形磁式质谱仪(MC-ICPMS)的结合使得高效、高精度同位素分析成为可能<sup>[29]</sup>。Walder 等(1993)<sup>[30]</sup>很快就利用这一“先进武器”对传统 TIMS 分析中难电离的 Hf 元素进行了同位素分析, 获得了与传统方法相当的数据精度, 而且分析效率显著提升。1995 年基于激光剥蚀系统(LA)与 MC-ICPMS 联合的微区 Hf 同位素分析结果公开发表<sup>[15]</sup>。由于此时的微区 Hf 同位素分析数据不确定度是传统 TIMS 分析的 3~4 倍, 因此在随后的 4~5 年内并没有进一步相关应用文章的报道。2000 年, 麦考瑞大学(Macquarie University)的 Griffin 课题组利用新一代 MC-ICPMS 对金伯利岩中锆石巨晶开展了微区 Lu-Hf 同位素研究, 所获数据精度有显著提升<sup>[18]</sup>。此后的 3~4 年内, 全球发表的几乎所有微区 Hf 同位素研究论文均出自该课题组<sup>[31-33]</sup>。2004 年, 墨尔本大学(The University of Melbourne)的 Woodhead 等将激光进样系统由原来的 266nm 固体激光改为 193nm 氟化氩(ArF)准分子激光, 同时提出基于锆石自身<sup>173</sup>Yb/<sup>171</sup>Yb 比值计算 Yb 分馏系数用于校正同质异位素<sup>176</sup>Yb 对<sup>176</sup>Hf 的干扰, 这构建了现今 LA-MC-ICPMS 分析锆石 Lu-Hf 同位素的雏形。在此基础上, 他们进一步提出了通过跳扫方式实现准同时测量锆石 Pb 同位素以及 Lu-Hf 同位素的方法<sup>[17]</sup>, 该方法在地球最古老锆石的成因研究中得到重要应用<sup>[34]</sup>。随后 Iizuka 和 Hirata<sup>[19]</sup>的研究提出用单次测量所获得的 Yb 平均分馏校正系数进行<sup>176</sup>Yb 对<sup>176</sup>Hf 的同质异位素干扰校正可以进一步提高分析数据精度, 而且该研究还发现, 在载气中引入氮气(N<sub>2</sub>)不但可以提高仪器灵敏度, 还可以在几乎不影响<sup>176</sup>Lu/<sup>176</sup>Hf 比值测量的情况下显著降低<sup>176</sup>Yb/<sup>176</sup>Hf 的测量值, 这可能是由 Yb、Lu 和 Hf 不同的蒸发焓导致的<sup>[35]</sup>。此后 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析在布里斯托大学<sup>[36-37]</sup>、澳洲国立大学<sup>[38]</sup>和法兰克福大学<sup>[39]</sup>等全球不同实验室得到了快速推广和应用。

Griffin 等<sup>[33]</sup>率先将 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析技术应用到中国的地质研究中, 认为浙江桐庐和福建平潭两个杂岩体中锆石 Hf 同位素显著变化是岩浆混合的结果。之后南京大学汪相等<sup>[32]</sup>和中国地质大学郑建平<sup>[31]</sup>分别对湖南丫江桥花岗岩和华北克拉通下地壳包体中锆石开展

了 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析。需要指出的是,这些早期针对中国地质样品的微区 Lu-Hf 同位素分析工作都是在澳大利亚麦考瑞大学完成的。2003 年,李献华等<sup>[40]</sup>在中国国内最早建立了基于线扫描模式的 LA-MC-ICPMS 锆石 Lu-Hf 同位素分析方法,一年后 Xu 等<sup>[41]</sup>报道了锆石 Lu-Hf 同位素的微区点分析方法,空间分辨率显著提升。自此基于中国实验室的 LA-MC-ICPMS 锆石 Lu-Hf 同位素数据开始在国际期刊上发表<sup>[22,42]</sup>。2006 年,Wu 等<sup>[20]</sup>对微区 Lu-Hf 同位素分析过程中不同的同质异位素干扰校正策略进行了总结归纳,确定了 Iizuka 和 Hirata<sup>[19]</sup>提出的基于锆石自身 Yb 同位素组成测量值计算平均分馏校正系数的方法是获得微区 Hf 同位素数据精度和准确度最高的同质异位素干扰校正策略,并全面调研了国际主要锆石/斜锆石 U-Pb 年代学标样的 Lu-Hf 同位素组成。在这之后,锆石微区 Hf 同位素分析的同质异位素干扰校正策略基本确定下来。目前该论文<sup>[20]</sup>已成为全球微区 Lu-Hf 同位素分析领域引用率最高的论文。在随后的十几年时间里,中国不同单位相继开发了基于不同型号仪器的微区 Lu-Hf 同位素分析方法,并通过优化仪器参数使得仪器灵敏度有了进一步提升<sup>[35,43-48]</sup>。目前常规 LA-MC-ICPMS 锆石 Lu-Hf 同位素分析的单次测量内部精度可以维持在  $20 \times 10^{-6}$  水平,约是溶液 Hf 同位素分析不确定度的 3~5 倍。值得指出的是,中国科学家在国际上率先建立了用一台激光器连接两台质谱仪从而同时测量锆石 U-Pb 年龄、微量元素以及 Lu-Hf 同位素的分析方法<sup>[44-45]</sup>,以及基于一台激光器和一台质谱仪通过跳扫准同时测量锆石 U-Pb 年龄和 Lu-Hf 同位素组成的方法<sup>[47]</sup>,这些分析方法不仅可以解决锆石 U-Pb 年龄与 Lu-Hf 同位素分析物质不匹配的问题,还能有效地评价锆石 U-Pb 年龄的谐和度,分析理念领先国际同行在 4~5 年以上<sup>[49-51]</sup>。

## 2 微区 Lu-Hf 同位素准确测定的主要影响因素与应对策略

传统的溶液进样同位素分析要经过化学分离纯化以达到去除干扰离子的目的<sup>[6,28,52-54]</sup>,而固体进样的微区分析则面临着基体复杂以及干扰离子(团)多等问题,需要进行严格的同质异位素干扰校正以及分馏校正<sup>[55]</sup>。就微区 Hf 同位素分析而言,获得准确数据的最重要影响因素包括同质异位素  $^{176}\text{Yb}$  和  $^{176}\text{Lu}$  对  $^{176}\text{Hf}$  的干扰、稀土元素氧化物

$^{160}\text{Gd}$   $^{16}\text{O}$  和  $^{161}\text{Dy}$   $^{16}\text{O}$  对  $^{176}\text{Hf}$  和  $^{177}\text{Hf}$  的干扰以及强 Ta 信号拖尾效应对  $^{179}\text{Hf}$  的干扰。以下将分别评述消除这三个方面影响的应对策略。

### 2.1 Hf 同位素测定中的同质异位素干扰校正

LA-MC-ICPMS 微区 Hf 同位素分析过程中的同质异位素干扰主要来自  $^{176}\text{Yb}$  和  $^{176}\text{Lu}$ ,这种干扰可以通过以下公式进行校正。

$$\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{校正}} = \frac{^{176}\text{T}_{\text{测量}} - ^{176}\text{Yb}_{\text{校正}} - ^{176}\text{Lu}_{\text{校正}}}{^{177}\text{Hf}} \times$$

$$\left(\frac{^{176}\text{M}}{^{177}\text{M}}\right)^{\beta_{(\text{Hf})}}$$

$$^{176}\text{Yb}_{\text{校正}} = ^{171/172/173}\text{Yb} \times \left(\frac{^{176}\text{Yb}}{^{171/172/173}\text{Yb}}\right)_{\text{参考}} \times$$

$$\left(\frac{^{171/172/173}\text{M}}{^{176}\text{M}}\right)^{\beta_{(\text{Yb})}}$$

$$^{176}\text{Lu}_{\text{校正}} = ^{175}\text{Lu} \times \left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}}\right)_{\text{参考}} \times \left(\frac{^{175}\text{M}}{^{176}\text{M}}\right)^{\beta_{(\text{Lu})}}$$

上述公式中  $^{176}\text{T}_{\text{测量}}$  是指质量数为 176 的总体离子测量值,  $\beta_{(\text{Hf})}$ 、 $\beta_{(\text{Yb})}$  和  $\beta_{(\text{Lu})}$  分别为 Hf、Yb 和 Lu 的分馏校正系数,通常采用的是 Russell 等<sup>[56]</sup>提出的指数函数进行计算。

$$\beta_{(\text{Hf})} = \frac{\ln\left(\frac{^{179}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{参考}} - \ln\left(\frac{^{179}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{测量}}}{\ln\left(\frac{^{179}\text{M}}{^{177}\text{M}}\right)}$$

$$\beta_{(\text{Yb})} = \frac{\ln\left(\frac{^{173/172}\text{Yb}}{^{172/171}\text{Yb}}\right)_{\text{参考}} - \ln\left(\frac{^{173/172}\text{Yb}}{^{172/171}\text{Yb}}\right)_{\text{测量}}}{\ln\left(\frac{^{173/172}\text{M}}{^{172/171}\text{M}}\right)}$$

$$\beta_{(\text{Lu})} = \frac{\ln\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}}\right)_{\text{参考}} - \ln\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}}\right)_{\text{测量}}}{\ln\left(\frac{^{176}\text{M}}{^{175}\text{M}}\right)}$$

实际工作中,大家都采纳  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{参考}} = 0.7325$ <sup>[4]</sup> 来计算  $\beta_{(\text{Hf})}$ ,而分馏校正系数  $\beta_{(\text{Yb})}$  和  $\beta_{(\text{Lu})}$  的估算以及  $^{173/172}\text{Yb}/^{172/171}\text{Yb}_{\text{参考}}$ 、 $^{176}\text{Yb}/^{171/172/173}\text{Yb}_{\text{参考}}$  和  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}_{\text{参考}}$  却有着不同的推荐方案,本文将分别进行评述和总结。

Yb 在大陆地壳中的含量约是 Lu 含量的 6 倍, $^{176}\text{Yb}$  含量约是  $^{176}\text{Lu}$  的 31 倍<sup>[57]</sup>。即使是在高度富集重稀土元素的锆石中, $^{176}\text{Yb}$  含量也是  $^{176}\text{Lu}$  的 25 倍以上<sup>[58]</sup>。因此,在进行微区 Hf 同位素分析时, $^{176}\text{Hf}$  的同质异位素干扰主要来自  $^{176}\text{Yb}$ 。针对这

一问题,前人主要通过以下四种方式来实现 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的干扰校正。

方法(1)并不直接测量 Yb 的质量分馏校正系数,而是通过调整 $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ 比值(0.7938<sup>[15]</sup>)或者 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值(0.5865<sup>[18]</sup>或0.58669<sup>[33]</sup>)来使得掺杂了 Yb 元素的 Hf 标准溶液 JMC475 的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 测量值与推荐值(0.282160)一致<sup>[4]</sup>。值得注意的是,这些人为设定的 $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ 或 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 比值都略高于国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)给出的 Yb 同位素组成推荐值<sup>[59]</sup>,而且这种方法忽略了 Yb 同位素的分馏校正系数随时间的变化以及溶液和激光分析过程中质量分馏校正系数的差异,因此该方法已很少在现今的分析测试中使用。

方法(2)通过 Lu 和 Yb 的标准溶液建立 $\beta_{(\text{Lu})}$ 和 $\beta_{(\text{Yb})}$ ,然后利用这些分馏校正系数来扣除激光微区分析时 $^{176}\text{Lu}$ 和 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的干扰<sup>[60]</sup>。后续的研究进一步发展为先利用掺杂了 Yb 的 Hf 标准溶液进行测试,分别计算 $\beta_{(\text{Yb})}$ 和 $\beta_{(\text{Hf})}$ ,然后线性拟合 $\beta_{(\text{Yb})}$ 和 $\beta_{(\text{Hf})}$ 之间的函数,如 $\beta_{(\text{Yb})} = 1.272 \times \beta_{(\text{Hf})}$ <sup>[61]</sup>。之后在激光微区测试时,通过上述公式和计算的 $\beta_{(\text{Hf})}$ 来获得 $\beta_{(\text{Yb})}$ 从而扣除 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的干扰<sup>[41]</sup>。然而,这种方法同样忽略了溶液进样和激光进样在分析过程中分馏系数的差异,而且 $\beta_{(\text{Yb})}$ 和 $\beta_{(\text{Hf})}$ 的相关性也并非一成不变<sup>[17,20]</sup>。

方法(3)则是在激光分析时实时测量 Yb 的两个已知比值且无同质异位素干扰的同位素对(如 $^{173}\text{Yb}$ 和 $^{172}\text{Yb}$ 、 $^{173}\text{Yb}$ 和 $^{171}\text{Yb}$ 以及 $^{172}\text{Yb}$ 和 $^{171}\text{Yb}$ )来计算 $\beta_{(\text{Yb})}$ 。这一方法最早由 Woodhead 等<sup>[17]</sup>提出,是目前应用最广的 $^{176}\text{Yb}$ 干扰校正方法<sup>[19-20,34-38,43,45,47]</sup>。所不同的是,部分后来的研究者选择计算单次测量内多组数据的平均 $\beta_{(\text{Yb})}$ 来校正 $^{176}\text{Yb}$ 的干扰<sup>[19-20]</sup>,而非 Woodhead 等<sup>[17]</sup>所提出的实时计算的 $\beta_{(\text{Yb})}$ 。有些实验室迫于仪器条件的限制,选择用 $^{174}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 1.46182$ 计算 Yb 分馏校正系数 $\beta_{(\text{Yb})}$ ,并用 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.58715$ 校正 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰<sup>[62]</sup>。由于 $^{174}\text{Yb}$ 存在 $^{174}\text{Hf}$ 的干扰,因此需要通过 $\beta_{(\text{Hf})}$ 和 $^{174}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ <sub>参考值</sub> = 0.008658<sup>[63]</sup>进行扣除,这无疑增加了计算的复杂性并引入了不必要的额外误差,因此未被广泛采纳。

方法(4)是针对低 Yb 样品提出的。Ibabez-Mejia 等<sup>[64]</sup>发现在对低 Yb 斜锆石进行 Hf 同位素分析时用自身测量的 Yb 同位素对计算 $\beta_{(\text{Yb})}$ 带来的同质异位素干扰校正误差很大,因此他们提出基于高

Yb 标样计算 $\beta_{(\text{Yb})}$ 和 $\beta_{(\text{Hf})}$ 的相关性,然后通过实测样品的 $\beta_{(\text{Hf})}$ 以及高 Yb 标样 $\beta_{(\text{Yb})}$ 和 $\beta_{(\text{Hf})}$ 的相关性来进行待测样品中 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰校正。随后 Gu 等<sup>[48]</sup>提出通过对锆石标样 Temora 和 Qinghu 进行分析建立 $\beta_{(\text{Yb})}$ 和 $\beta_{(\text{Hf})}$ 的相关性,并通过该相关性校正其他未知样品中 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰。该方法本质上是通过外标对未知样品进行校正,实际校正效果还有待更多实验室验证。

与 Yb 不同的是 Lu 只有两个同位素,且 $^{176}\text{Lu}$ 存在 $^{176}\text{Yb}$ 和 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰,因此在微区测试时无法直接计算分馏校正系数 $\beta_{(\text{Lu})}$ 。前人曾提出通过 Lu 标准溶液获得 $\beta_{(\text{Lu})}$ 来校正激光分析时 $^{176}\text{Lu}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰<sup>[60]</sup>。如前所述,溶液进样和激光进样时同位素分馏行为存在明显差异,因此该方法并没有得到推广。目前国际上普遍采用假设 $\beta_{(\text{Lu})} = \beta_{(\text{Yb})}$ (Yb 含量高的样品适用)<sup>[17]</sup>或者 $\beta_{(\text{Lu})} = \beta_{(\text{Hf})}$ (Yb 含量低的样品适用)<sup>[19]</sup>的方式进行 $^{176}\text{Lu}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰校正。由于 Lu 和 Yb 或 Hf 的化学性质相近且 $^{176}\text{Lu}$ 含量仅是 $^{176}\text{Yb}$ 的约三十分之一,因此由该假设带来的分析误差很小<sup>[17,19,58]</sup>。

选择合适的 Yb 和 Lu 同位素组成推荐值也是决定 Hf 同位素准确测定的关键因素。本文对前人报道的多组 Yb 和 Lu 同位素组成数据进行了总结。值得注意的是目前不同文献给出的 $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$ 值差异不大<sup>[6,61,65]</sup>,而不同学者给出的 Yb 同位素组成推荐值却有着极大差别,这是由于他们选择了不同的同位素分馏校正策略或者不同的同位素对以及不同的推荐值进行归一化导致的。由于目前还缺乏国际一致认可的 Yb 同位素组成推荐方案, Fisher 等<sup>[58]</sup>提出在进行 $^{176}\text{Yb}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 干扰校正时所选的 $^{173/172}\text{Yb}/^{172/171}\text{Yb}$ <sub>参考值</sub>和 $^{176}\text{Yb}/^{171/172/173}\text{Yb}$ <sub>参考值</sub>两组同位素对应来自同一篇文献,且合理的同位素对在 $^{173/172}\text{Yb}/^{172/171}\text{Yb}$ <sub>参考值</sub>和 $^{176}\text{Yb}/^{171/172/173}\text{Yb}$ <sub>参考值</sub>的二元图解中应落在对角线上。Chu 等<sup>[61]</sup>、Segal 等<sup>[66]</sup>、Thirlwall 和 Anczkiewicz<sup>[63]</sup>以及 Vervoort 等<sup>[65]</sup>给出的 Yb 同位素组成方案在以 $^{176}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ (图 1 中 a, b)、 $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ (图 1 中 c, d)和 $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ (图 1 中 e, f)三个推荐值为基准选择任意同位素对都满足上述对角线关系,在多数情况下可以获得较为准确的测试结果(见表 1)<sup>[34,38,58]</sup>,而其他的推荐方案在涉及 $^{172}\text{Yb}$ 的同位素对图解中均出现偏离对角线情况(图 1 中 a, c, d, f)。

表1 不同文献报道的自然界Yb-Lu同位素组成

Table 1 Natural Yb and Lu isotopic compositions reported in different references

测量方式	$^{172}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$	$^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$	$^{174}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$	$^{176}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$	$^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$	$^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	$^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$	$^{174}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$	$^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$	文献来源
TIMS	1.526374	1.124778	2.216312	0.885860	0.580369	0.787586	0.736896	1.452011	-	[67]
TIMS+MC-ICPMS	1.526400	1.124800	2.216300	0.885900	0.580385	0.787607	0.736897	1.451979	0.02656	[6]
TIMS	1.532075	1.132685	2.242466	0.901821	0.588627	0.796180	0.739314	1.463679	0.02655	[61]
MC-ICPMS	1.532227	1.132685	2.242716	0.901864	0.588597	0.796218	0.739241	1.463697	-	[61]
MC-ICPMS	1.530570	1.130172	2.235486	0.897145	0.586151	0.793813	0.738400	1.460558	-	[66]
TIMS	-	-	-	-	-	0.795200	-	-	0.02656	[68]
TIMS	1.525914	1.123456	2.215594	0.884110	0.579397	0.786956	0.736251	1.451979	0.02645	[63]
MC-ICPMS	1.526049	1.123575	2.215790	0.884081	0.579327	0.786847	0.736264	1.451979	0.02645	[63]
TIMS	1.529607	1.129197	2.232678	0.895504	0.585447	0.793045	0.738227	1.459642	0.02655	[65]
TIMS	1.531736	1.132338	2.241970	0.901691	0.588673	0.796310	0.739251	1.463679	0.02655	[65]
TIMS	1.532105	1.132554	2.242509	0.901976	0.588717	0.796409	0.739215	1.463679	-	[69]
MC-ICPMS	1.530245	1.131999	2.238963	0.900121	0.588220	0.795161	0.739750	1.463140	-	[70]
MC-ICPMS	-	-	-	-	0.587150	-	-	1.461820	-	[62]
MC-ICPMS	-	1.132685	-	-	-	0.796390	-	-	-	[71]

注:“-”代表无数据。

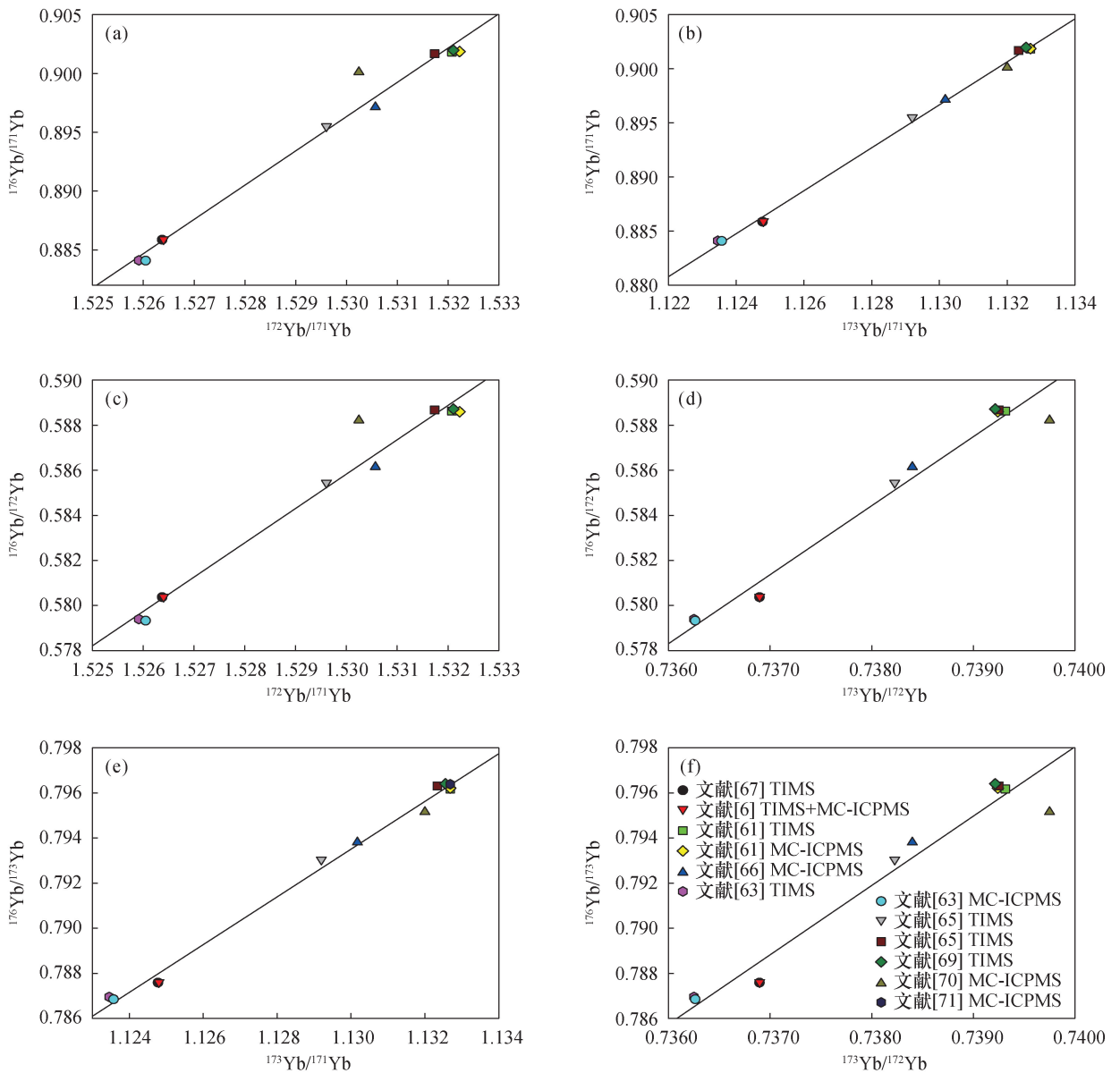
## 2.2 Hf同位素测定中的稀土元素氧化物干扰校正

除了上述 $^{176}\text{Yb}$ 和 $^{176}\text{Lu}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的同质异位素干扰外,稀土元素氧化物也会对Hf同位素的准确测定产生重要影响。最直接的体现是 $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}$ 和 $^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的干扰以及 $^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}$ 对 $^{177}\text{Hf}$ 的影响。 $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}$ 、 $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$ 和 $^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}$ 、 $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$ 和 $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$ 对 $^{171}\text{Yb}$ 、 $^{172}\text{Yb}$ 、 $^{173}\text{Yb}$ 以及 $^{175}\text{Lu}$ 的干扰会影响Yb分馏校正系数 $\beta_{(\text{Yb})}$ 的计算和 $^{176}\text{Lu}$ 对 $^{176}\text{Hf}$ 的干扰校正,而 $^{163}\text{Dy}^{16}\text{O}$ 对 $^{179}\text{Hf}$ 的干扰会影响Hf分馏校正系数 $\beta_{(\text{Hf})}$ 的计算进而影响Hf同位素的准确测定。如果把氧元素的另外两个同位素 $^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}$ 也考虑在内,则稀土元素氧化物的干扰情况会变得更加复杂。Payne等<sup>[72]</sup>通过跳扫方式对掺杂不同浓度稀土元素的Hf标准溶液、合成玻璃和天然锆石等进行了系统分析,结果显示对于稀土元素含量高的样品( $\text{Gd}/\text{Hf} > 0.0133$ )而言,即使很低的氧化物产率(0.5%)都会对Hf的准确测定产生重要影响。在所有中重稀土元素中Gd更易形成氧化物,GdO产率是HfO产率的3~10倍以上<sup>[72]</sup>,因此对Hf同位素准确测定的影响最为显著。在常规Hf同位素测试过程中,通过跳扫方式来监控稀土元素氧化物是不现实的,因为这会大大地降低Hf同位素的分析效率以及数据精度。Iizuka和Hirata<sup>[19]</sup>以及Hawkesworth和Kemp<sup>[37]</sup>提出在载气中加入少量氮气可以显著地降低稀土元素氧化物产率并增强Hf信号,从而使Hf同位素分析更加准确,该法在随后的研究中得到了证

实<sup>[35]</sup>。Bauer和Horstwood等<sup>[73]</sup>研究进一步揭示了通过载气中添加氮气,氧化锆的产率可低至0.007%,在这种情况下稀土元素氧化物对Hf同位素测试的影响显著降低。

## 2.3 强Ta信号拖尾效应对Hf同位素测定的影响

金属钽(Ta)只有两个同位素 $^{180}\text{Ta}$ 和 $^{181}\text{Ta}$ ,理论上不会对 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值测量产生同质异位素干扰,但是对富钽样品进行微区Hf同位素测试时, $^{180}\text{Ta}$ 不仅会对 $^{180}\text{Hf}$ 产生同质异位素干扰,其在低质量数端的强烈拖尾效应会显著影响 $^{179}\text{Hf}$ 甚至 $^{178}\text{Hf}$ 。由于Hf同位素在仪器测试过程中的质量分馏是基于 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ 进行校正的,所以错误的 $^{179}\text{Hf}$ 信号会导致最终测量的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值出现偏差。目前对富钽样品开展微区Hf同位素研究的实例还很少。Tang等<sup>[74]</sup>通过详细的溶液和激光微区分析揭示了以 $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 1.4672$ 而非 $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ 为参考值进行Hf同位素的质量分馏校正,在多数情况下可以有效地规避强Ta信号拖尾效应对Hf同位素准确测定的影响,但对重钽铁矿这种极度富集钽的矿物而言,即使是以 $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 1.4672$ 为参考值进行Hf同位素质量分馏校正仍然无法获得准确的Hf同位素数据,显示Ta的拖尾效应已经影响到 $^{178}\text{Hf}$ 的准确测定。值得指出的是,钨(W)也有质量数为180的同位素,对富钨矿物开展Hf同位素分析时也可能面临类似Ta的拖尾效应<sup>[75]</sup>,但目前还没有富钨矿物微区Lu-Hf同位素分析的相关报道。



(a)  $^{176}\text{Yb}/^{171}\text{Yb} - ^{172}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ ; (b)  $^{176}\text{Yb}/^{171}\text{Yb} - ^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ ; (c)  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} - ^{172}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ ; (d)  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} - ^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ ;  
(e)  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb} - ^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ ; (f)  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb} - ^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ 。

图 1 文献报道的自然界 Yb 同位素组成(数据见表 1)

Fig. 1 Natural Yb isotopic compositions reported in references (The data are shown in Table 1)

### 3 主要富钪矿物的 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析方法与标样特征

Hf 属于高场强元素,在地质过程中表现为正四价,与 Zr 的地球化学性质最为相似,因此含锆矿物通常最为富钪。LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析方法最初是针对锆石和斜锆石这两种极度富钪 (Hf 含量通常在百分含量级)且相对常见的副矿物开发的。后期的研究将分析对象拓展到钙钛锆石、钛钪钼矿、钙钪钼矿和异性石等含锆矿物以及金红

石、锡石和铌铁矿族矿物等金属氧化物。这些矿物不但相对富 Hf 且 Lu/Hf 比值极低,自矿物形成后积累的放射性  $^{176}\text{Hf}$  有限,而且都相对富集 U,几乎不含或含很少量的普通 Pb,因此也是重要的微区 U-Pb 定年矿物。将这些矿物的年龄信息与 Hf 同位素组成特征相结合可以很好地反演岩浆/热液演化过程。由于这些矿物的基体组成与结构存在差异,相应的 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析方法也略有不同,本文将分别进行评述。

### 3.1 锆石 (Zircon)

锆石 ( $ZrSiO_4$ ) 因富含放射性元素 U 和 Th (通常为几十到几千  $\mu\text{g/g}$ ), 几乎不含普通 Pb, 并具有极高的 U、Th 和 Pb 封闭温度, 是固体地球科学领域最重要的 U-Pb 定年矿物<sup>[76]</sup>。此外, 由于锆石具有较高的 Hf 含量 (通常为  $5000\sim 20000\mu\text{g/g}$ ) 和相对较低的 Lu 含量 (通常为  $5\sim 100\mu\text{g/g}$ ), 因此也是最早开展微区 Lu-Hf 同位素分析的矿物<sup>[13,15,18]</sup>。目前锆石微区 Hf 同位素分析已经广泛应用于岩浆成因<sup>[21,23,42,77-78]</sup>、变质过程<sup>[22,79-80]</sup>、流体示踪<sup>[24]</sup>以及沉积物源分析<sup>[81-82]</sup>等研究领域, 并在大陆地壳演化研究方面发挥了极为重要的作用<sup>[37]</sup>。目前以锆石和 Hf 同位素为关键词收录的 SCI 论文就达 7800 篇之多, 并且近两年仍以每年 1000 篇的速度快速增加。虽然锆石具有很低的 REE/Hf 比值, 但是在对锆石进行高精度微区 Hf 同位素分析时仍需要准确校正<sup>176</sup>Yb 和<sup>176</sup>Lu 同质异位素对<sup>176</sup>Hf 的干扰并监控稀土元素氧化物的影响。Hf 同位素内部质量分馏校正的准确度可以通过监测<sup>178</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 或<sup>180</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 这两个稳定同位素比值来实现<sup>[17]</sup>。相较而言更推荐使用<sup>178</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 来监测, 因为<sup>180</sup>Hf 存在<sup>180</sup>Ta 和<sup>180</sup>W 的同质异位素干扰, 尽管这两个元素在锆石中的含量极低<sup>[17]</sup>。实际工作中发现不同实验室测量的<sup>178</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 或<sup>180</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值存在系统性偏差, 这可能是不同接收器或者前置放大器响应差异所造成的<sup>[19,58]</sup>。

<sup>176</sup>Yb 和<sup>176</sup>Lu 对<sup>176</sup>Hf 的同质异位素干扰是锆石 Hf 同位素准确测定的最重要影响因素。在某些重稀土元素极度富集的锆石中, <sup>176</sup>Yb 在 176 质量数的离子强度贡献超过 50%。天然锆石中<sup>176</sup>Yb/<sup>177</sup>Hf 变化范围可达三个数量级以上, 评估<sup>176</sup>Yb 校正的准确度至关重要。通过判断所分析样品<sup>176</sup>Yb/<sup>177</sup>Hf 比值与初始<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值之间的相关性是揭示<sup>176</sup>Yb 校正是否准确的有效指

标之一<sup>[37,71]</sup>, 但这只是<sup>176</sup>Yb 校正准确与否的必要条件, 而非充分条件。Harrison 等<sup>[38]</sup>最早提出通过对<sup>174</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 测量值与自然丰度推荐值 (约为 0.008655) 的差别来监控 Yb 干扰校正的准确性。<sup>174</sup>Hf 是所有 Hf 同位素中丰度最低的核素, 仅占总 Hf 的 0.162%, 而<sup>174</sup>Yb 是所有 Yb 同位素中丰度最高的核素, 占总 Yb 的 31.8%。<sup>174</sup>Yb 对<sup>174</sup>Hf 的干扰是<sup>176</sup>Yb 对<sup>176</sup>Hf 干扰强度的约 80 倍, 因此准确测量<sup>174</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值对 Yb 干扰校正可靠性的要求更高, 但是并非所有 MC-ICPMS 都具备同步测量 174 质量数的条件。

由于<sup>176</sup>Lu 对<sup>176</sup>Hf 的干扰相对较小 (约是<sup>176</sup>Yb 贡献的三十分之一), 对其测试准确性的重视远远不足<sup>[20]</sup>, 但是<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值的准确测定对古老锆石而言却至关重要, 因为放射性<sup>176</sup>Hf 在古老锆石 (>3.0Ga) 中的积累不可忽略, 依赖<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值进行精确扣除。目前还没有很好的办法来评价锆石<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值测定的准确性, 因为已知锆石标样的 Lu/Hf 比值都极不均一, 存在数量级的变化范围。部分学者尝试用锆石 91500 监控<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值测量准确度, 但其<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值的变化范围也在 50% 以上<sup>[18]</sup>。测量 NIST610 玻璃是一种可能的办法, 而且可以通过测量 NIST 玻璃来检验<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值测量的外部重现性, 但是 NIST 玻璃与锆石的基体存在极大差异<sup>[19,71]</sup>。另外一种可能的方式是测量已知 Lu-Hf 同位素组成的古老锆石标样, 如 OG1 和 KV01 (图 2a, 表 2)。虽然这些锆石有变化较大的<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值和现今的<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值, 但其初始<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值均一, 可以通过计算这些标样初始<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值的方式来间接判断测量的<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值是否正确。而目前这两个锆石的供应量都非常有限, 急需开发新的古老锆石标样。

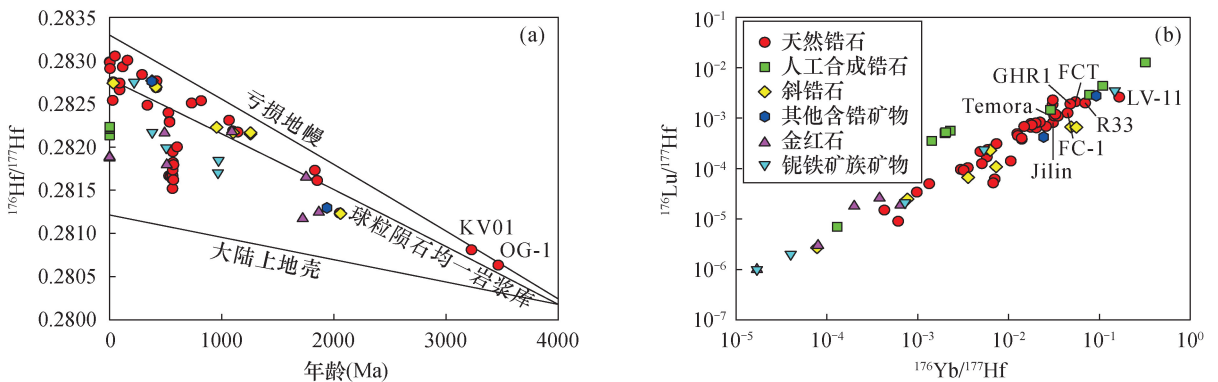


图2 (a)主要富铪矿物标样<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf-年龄相关图; (b)主要富铪矿物标样<sup>176</sup>Yb/<sup>177</sup>Hf-<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 相关图(数据来源见表2)  
Fig. 2 (a) Plot of <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf vs. age for Hf-rich mineral standards; (b) Plot of <sup>176</sup>Yb/<sup>177</sup>Hf vs. <sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf for Hf-rich mineral standards (The data is from Table 2)

表2 主要富钬矿物标样的 REE-Hf 同位素组成特征

Table 2 REE-Hf isotopic compositions of Hf-rich mineral standards

标准溶液	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
JMC475	-	-	-	-	-	-	0.282160	-	-	[4,83-84]
锆石	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
Zr 2-1	0	-	0.000001	0.000005	0.000002	0.000000	0.282209±9	6105	330	[85]
Zr 3-1	0	-	0.000001	0.000006	0.001997	0.000504	0.282213±8	6819	382	[85]
Zr 3-2	0	-	0.000001	0.000005	0.002283	0.000568	0.282210±10	7598	304	[85]
Zr 4-1	0	-	0.000012	0.000003	0.001426	0.000356	0.282230±7	10011	300	[85]
Zr 4-2	0	-	0.000010	0.000004	0.002033	0.000524	0.282234±8	8648	796	[85]
MUNZirc 0	0	-	-	-	0.000130±65	0.000007±4	0.282135±7	-	-	[58]
MUNZirc 1	0	-	0.000534	0.004097	0.029±13	0.00147±67	0.282135±7	8933	-	[58]
MUNZirc 2	0	-	0.000282	0.002999	0.078±37	0.0029±12	0.282135±7	10415	-	[58]
MUNZirc 3	0	-	0.001090	0.010273	0.109±29	0.0044±15	0.282135±7	9232	751	[58]
MUNZirc 4	0	-	0.005968	0.037853	0.321±64	0.0127±24	0.282135±7	11790	601	[58]
FM0411	1.2±0.1 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0006	0.0027	0.0058±13	0.00017±2	0.282983±4	9323	422	[20,86-87]
61.308A	2.488±0.004	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.030697	0.00186	0.282977±14	5780	-	[88]
61.308B	2.508±0.002	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.030772	0.00228	0.282977±6	5537	-	[88]
Penglai	4.4±0.1	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0019	0.0059	0.0140±80	0.00038±20	0.282906±10	5152	355	[86,89-90]
FCT	28.402±0.023	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0036	0.0109	0.055±11	0.00210±43	0.282538±16	10773	1055	[91-92]
SK10-2	32.10±0.49 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	-	-	0.282752±53	-	-	[44,93-94]
GHR1	48.106±0.023	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.048±30	0.0019±12	0.283050±17	-	-	[95]
Monastery	90.1±0.5	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.00061±16	0.000009	0.282738±8	-	-	[45,96-99]
KIM-5	90±3 <sup>S</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0001	0.0004	0.000430	0.000015±4	0.282660±24	9114	192	[100-102]
Jilin	117.63±0.04	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0054	0.0140	0.0310±14	0.00082±35	0.282926±14	9135	510	[103]
Qinghu	159.38±0.12	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0019	0.0063	0.026±13	0.00068±21	0.283002±4	11750	802	[104-105]
LV-11	~290	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.166±11	0.0026±2	0.282837±28	-	-	[106]
Plesovice	337.13±0.37	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0018	0.0061	0.005107	0.000125	0.282482±12	11167	-	[98-99,107]
TEMORA-1	416.75±0.24	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0039	0.0173	0.032±15	0.00110±30	0.282685±11	7801	-	[20,38,51,108-110]
TEMORA-2	418.37±0.14 416.78±0.33	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0020	0.0078	0.035±14	0.00109	0.282686±8	9362	239	[97-98,109,111-112]
R33	419.26±0.39 420.53±0.16	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0047	0.0184	0.070±29	0.001990±87	0.282764±14	9764	1373	[50-51,98,109,111]
M127	524.36±0.16	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0017	0.0060	0.0177±14	0.000654±64	0.282396±4	12400	500	[113]
GZ7	530.26±0.05	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0020	0.0059	0.012528	0.00049	0.281666±4	10060	290	[114]
SA01	535.08±0.32	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0031	0.0055	0.0127±87	0.00045±28	0.282293±7	9797	563	[115]
SA02	535.10±0.24	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0148	0.0205	0.0203±62	0.00064±17	0.282287±16	8976	507	[116]
GZ8	543.92±0.06	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0010	0.0036	0.006325	0.00024	0.281662±5	11600	240	[114]
BB12	557.4±6.8	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0005	0.0011	0.007068	0.000062	0.281677±11	6177	-	[117]
BR266	559.0±0.2	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0007	0.0025	0.004910	0.000217	0.281630±10	8778	258	[97,118-121]
Z6266	559.27±0.11	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0007	0.0025	0.004910	0.000217	0.281630±10	8778	258	[97,118-121]
BB17	559.2±6.0	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0013	0.0032	0.010624	0.000141	0.281677±6	8085.5	-	[117]
BB9	560.2±4.7	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0005	0.0011	0.006797	0.000052	0.281675±14	6008	-	[117]
M257	561.3±0.3	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0005	0.0013	0.002986	0.000096	0.281518±11 0.281544±18	10610	-	[35,49,110,122]
BB16	562±3 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0002	0.0006	0.00134±47	0.000050±17	0.281669±12	8807	-	[123-124]
CZ3	563.9±1.3	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0001	0.0004	0.00098±1	0.000034±1	0.281732±7	12980	250	[20,34,121,125-126]
Peixe	564±4	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0016	0.0069	0.022229	0.000835	0.281944±29	4958	201	[50,127-128]
Tanz	566.16±0.78	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	-	-	0.281820±7	-	-	[129]
SL7	569±3 <sup>S</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	-	-	0.281620±30	-	-	[13]
LKZ-1	570.0±2.5	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0003	0.0011	0.00358±35	0.000104±1	0.281794±16	7740	310	[130]
GJ-1	601.86±0.37	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0013	0.0033	0.00590±42	0.000238±5	0.282000±5	6681	57	[51,131-134]



(续表2)

锆石	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
Mud tank	731.65±0.49	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0011	0.0034	0.003204	0.000093	0.282507±6	11800	-	[97-98, 100, 132, 135]
WJS810	816.88±0.49	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.017655	0.000779	0.282534±6	9671	-	[136]
91500	1065.4±0.3 1066.4±0.3 1066.01±0.61	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0005	0.0023	0.00739±45	0.00031±14	0.282308±6	5900	300	[20, 38, 51, 88, 119, 132, 137-138]
FC-1	1099±0.6									
AS3	1099.1±0.5									[97-99,
AS57	1098.6±0.3 1098.47±0.16 1098.70±0.16 1099.96±0.58	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0054	0.0201	0.0450±19	0.001262	0.282184±16	11031	1222	111, 119, 139-144]
CN92-1	1142.8±0.8	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.020±10	0.00080±12	0.282172±16	-	-	[20, 145]
UQ-Z1										
LH94-15	1830.3±1.9	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	-	-	0.281730±6	-	-	[146-147]
QCNG	1851.6±0.6 1851.5±0.3	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.0181±48	0.000731	0.281612±4	-	-	[51, 97-99, 119, 148]
Phalaborwa	2052.2±0.8	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.014±11	0.0004±3	0.281234±11	-	-	[20, 149]
KV01	3227.2±0.2	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0019	0.0066	0.0149±42	0.00068±17	0.280810±13	10410	675	[119, 150]
EKC02-51										
OG1	3465.4±0.6 3466.09±0.33	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0037	0.0096	0.033±13	0.00119±26	0.280633±34	9346	641	[99, 151-153]
斜锆石	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
SK10-2	32.9±0.5 <sup>S</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.0063±13 0.0206±95	0.00023±4	0.282739±13	-	-	[20, 64, 154]
Kovdor	378.54±0.23 378.5±1.4	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0.0003	0.0005	0.000772	0.000025	0.282767±5	7806	319	[64, 155-157]
OG-1	411.91±0.25	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.0036±13	0.000067±11	0.282694±7	-	-	[64]
Karlskamm	954.2±1.1	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	-	0.000113	0.282228±5	-	-	[1]
FC-1	1101.41±0.50	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.0073±23	0.000109±28	0.282167±5	-	-	[64, 144, 156]
FC-4b	1099.6±1.5	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-						
SA003	1256.2±1.4	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.049±17	0.00067±14	0.282167±5	-	-	[64]
Sorkka	1256.2±1.4	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.056±36	0.00066	0.282149±10	-	-	[1, 64]
Phalaborwa	2059.60±0.35	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0002	0.0002	0.000078±33 0.000102±12	0.0000027±8 0.00000467±1 0.0000033±6	0.281229±11 0.281206±19 0.281187±14	13224	450	[2, 20, 158]
钛锆钽矿	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
Phala-Zrka	1937±32 <sup>S</sup>	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.5824	0.3145	0.024362	0.000424±9	0.281296±5	4364	-	[159]
异性石	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
LV01	376±6 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.092430	0.00277	0.282761±18	2986	-	[160]
金红石	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
SR-1	0	-	-	-	-	-	0.281879±8	42500	710	[161]
SR-2	0	-	-	-	-	-	0.281888±7	3990	280	[161]
SR-2B	0	-	-	-	-	-	0.281874±9	2790	81	[161]
SR-3	0	-	-	-	-	-	0.281877±23	388	45	[161]
SR-3A	0	-	-	-	-	-	0.281882±26	416	45	[161]
R19	489.4±3.3	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	-	0.002089	0.282163±17	8.645	-	[162-163]
JDX	509±8 <sup>S</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.00020±15	0.000018±4	0.281795±15	50.1	0.7	[164-165]
R10/R10b	1090±5 1089.23±0.96	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.00038±48	0.000026±81	0.282178±12	38.8	1.5	[162, 165-166]
Sugluk-4	1720.8±4.7	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.00008±39	0.000003±16	0.281172±107	51.3	9.3	[165-166]
RMJG	1751.5±4.3	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.000017	0.000001	0.281652±6	103	17	[167]

(续表2)

金红石	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
PCA-S207	1865.0 $\pm$ 7.5	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-	-	0.0006 $\pm$ 17	0.000019 $\pm$ 49	0.281246 $\pm$ 146	37	13	[165-166]
Diss	-	-	-	-	-	-	0.283258 $\pm$ 17	5.081	0.049	[162]
R1	-	-	-	-	-	0.000013	0.283097 $\pm$ 8	49	9	[161]
钕铁族矿物	年龄 (Ma)	年龄类型	$^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$	$^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	Hf ( $\mu\text{g/g}$ )	$\sigma$	参考文献
713-79	218 $\pm$ 2 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.000017	0.000001	0.282749 $\pm$ 28	712	-	[74,168]
NP-2	380.3 $\pm$ 2.4	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.005372	0.000239	0.282169 $\pm$ 32	211	-	[74,169]
Coltan139	505.4 $\pm$ 1.0	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.147949	0.003503	0.281991 $\pm$ 3	454	-	[74,170]
U-3	966 $\pm$ 12 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.000040	0.000002	0.281703 $\pm$ 26	1430	-	[74]
U-1	971 $\pm$ 12 <sup>L</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	-	-	0.000725	0.000021	0.281845 $\pm$ 38	469	-	[74]

注:上标 L 代表 LA-ICPMS,上标 S 代表 SIMS,“-”代表暂无数据。

正如 2.2 章节中所陈述的,微区分析过程中对稀土元素氧化物的干扰进行实时校正是不现实的,更可行的方法是降低并实时监控分析过程中的氧化物产率。无论是同质异位素和多原子团干扰还是 Hf 同位素内部质量分馏校正,判断其准确度最简单和直接的方式是进行外标监控。表 2 总结了几乎所有已知锆石标样的中、重稀土元素与铪的含量比和 Lu-Hf 同位素特征。在所有的天然锆石标样中, LV-11 的  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  比值最高(图 2b),但其分发表非常有限,仅在少量实验室中使用<sup>[62,106]</sup>。常用的锆石标样中 R33<sup>[51]</sup>、FCT<sup>[92]</sup>、FCI<sup>[97]</sup> 和 Temora<sup>[20,51,97]</sup> 的  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  和  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  比值较高且  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值均一,是监控  $^{176}\text{Yb}$  和  $^{176}\text{Lu}$  同质异位素干扰校正准确度的理想标样。新开发的锆石标样 GHR1<sup>[95]</sup> 和 Jilin<sup>[103]</sup> 的  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  比值都大于 0.03,也是监控  $^{176}\text{Yb}$  和  $^{176}\text{Lu}$  同质异位素干扰校正准确度的候选标样,可在实际应用中进一步检验其效果。在所有天然锆石标样中, SA02 的  $^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$  和  $^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$  比值最高,是监控稀土元素氧化物干扰的理想锆石标样<sup>[116]</sup>。此外, Fisher 等<sup>[71]</sup> 还建议对经过同质异位素干扰校正后的数据进一步进行外标校正,以消除不同实验室间可能存在的系统偏差。Mud Tank<sup>[97]</sup>、Monastery<sup>[97]</sup>、KIM-5<sup>[102]</sup> 和 FM0411<sup>[87]</sup> 等地幔锆石以及斯里兰卡的超高温变质锆石 CZ3<sup>[20]</sup>、BB<sup>[124]</sup> 和 BR266<sup>[97]</sup> 等都具有极低的  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  和  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  比值,是理想的外部校正锆石标样。

值得注意的是,虽然已有约 40 个天然锆石 Lu-Hf 同位素标样(表 2),这些锆石标样的 REE/Hf 比值范围并不能完全覆盖所有的天然锆石,仍有 >10% 的锆石其  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  比值显著大于标样 R33 (>0.1),而寻找合适的高  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  比值标样尤为

困难,很难满足同位素均一的条件。为此,尝试开发合成锆石用来进行 Hf 同位素分析质量监控是一种可行的方案。Kamenov 等<sup>[171]</sup> 和 Taylor 等<sup>[172]</sup> 都在会议摘要中报道了基于人工合成锆石监控 Lu-Hf 同位素分析的实验,但未见后续详细结果发表。目前应用最广的人工合成锆石 Lu-Hf 同位素分析标样是加拿大纽芬兰纪念大学 2011 年开发的 MUNZirc 系列锆石<sup>[58]</sup>,其  $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  比值在 0~0.4 之间,同时掺杂了 Lu、Gd、Dy 和 Tb 等稀土元素,也是监控稀土元素氧化物干扰的理想标样。同一时期,中国西北大学也开发了 Zr-2-1 等系列人工合成锆石。这些锆石的 Hf 同位素组成非常均一且 REE/Hf 比值很低,是理想的外标校正锆石<sup>[85]</sup>。

### 3.2 斜锆石(Baddeleyite)

与锆石类似,斜锆石同样具有高的 U 和 Th 含量、极低的普通铅含量以及很高的 U、Th 和 Pb 封闭温度,是理想的定年对象<sup>[1-2,64,154-156]</sup>。与锆石不同的是,斜锆石主要存在于基性-超基性岩<sup>[1,20]</sup>、碳酸岩<sup>[2,158]</sup> 和碱性岩<sup>[155-156]</sup> 中,是确定硅不饱和岩石体系中岩浆或变质作用时代的最佳矿物<sup>[173-174]</sup>。就 Lu-Hf 同位素而言,斜锆石相较于一般锆石具有类似或更高的 Hf 含量以及更低的稀土元素含量(图 2b,表 2),因此斜锆石微区 Lu-Hf 同位素分析时同质异位素和稀土元素氧化物干扰影响较小。然而斜锆石多为长板状晶形且粒度更小(通常小于 50 $\mu\text{m}$ ),需要更小的束斑和更低的频率开展 LA-MC-ICPMS 微区 Lu-Hf 同位素分析,这给精确计算 Yb 同位素分馏校正系数  $\beta_{(\text{Yb})}$  带来挑战。Ibabez-Mejia 等<sup>[64]</sup> 提出的利用高 Yb 斜锆石标样计算  $\beta_{(\text{Yb})}$  和  $\beta_{(\text{Hf})}$  的相关关系并通过该相关关系校正未知的低 Yb 斜锆石样品是一种切实可行的方案。

由于斜锆石通常较小,不易分选且自然界缺乏

宝石级巨晶,目前已发表的斜锆石标样很少。其中 Phalaborwa 斜锆石是应用最广的 U-Pb 年代学和 Lu-Hf 同位素标样,但是它的 REE/Hf 比值极低,并不能很好地监控<sup>176</sup>Yb 和<sup>176</sup>Lu 的同质异位素干扰校正效果,而且已有溶液分析显示 Phalaborwa 斜锆石的 Hf 同位素组成有一定的不均一性<sup>[2,20]</sup>。基性岩中分选的斜锆石 SA003、Sorkka 和 SK10-2 多具有相对较高的 REE/Hf 比值,是监控同质异位素干扰校正以及计算外标分馏校正系数 $\beta_{(Yb)}$ 的理想对象。需要特别指出的是,中国辽东地区新生代饮马湾山辉长岩岩体中斜锆石(SK10-2)产量非常高,在5kg样品中就可以获得高达10mg斜锆石,而且其粒径通常较大(>100 $\mu\text{m}$ ),Hf同位素组成均一,是绝佳的斜锆石微区 Lu-Hf 同位素分析标准物质<sup>[20,64]</sup>。

### 3.3 钙钛锆石(Zirconolite)、钛锆钽矿(Zirkelite)、钙锆钛矿(Calzirtite)和异性石(Eudialyte)等含锆矿物

钙钛锆石( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ )、钛锆钽矿[(Ca, Th, Ce)Zr(Ti, Nb)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]和钙锆钛矿( $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ )都是碳酸岩、基性-超基性岩以及碱性岩中出现的含锆氧化物副矿物<sup>[175]</sup>,而异性石( $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}](\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}, \text{Cl})_2$ )则是正长岩和伟晶岩等过碱性岩石中才会出现的含锆硅酸盐副矿物<sup>[160,176]</sup>。虽然这些矿物有高的U含量和低的初始Pb含量<sup>[177]</sup>,但是由于其细小且稀少,直到二十一世纪初才有相关微区 U-Pb 年代学工作报告<sup>[178]</sup>。这些含锆矿物还具有相对较高的 Sr、REE 和 Hf 含量,因此也是进行微区 Sr-Nd-Hf 同位素分析的优选矿物<sup>[159-160,179]</sup>。这些含锆矿物的 Yb 和 Lu 含量与锆石相当或略高,但其 Hf 含量(1000~5000 $\mu\text{g/g}$ )约为锆石 Hf 含量的三分之一至五分之一,因此具有更高的<sup>176</sup>Yb/<sup>177</sup>Hf 和<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值(图 2b,表 2)。虽然前人将针对锆石的 Lu-Hf 同位素分析方法直接应用于这些含锆矿物的微区分析,具有高<sup>176</sup>Yb/<sup>177</sup>Hf 比值的锆石标样用作这些矿物 Lu-Hf 同位素分析过程中的质量监控,但值得注意的是这些矿物具有很高的中稀土元素含量(Gd 和 Dy 的含量可达上千 $\mu\text{g/g}$ ),因此对这些矿物进行微区 Lu-Hf 同位素分析时稀土元素氧化物产率应该控制在极低水平。Barfod 等<sup>[10]</sup>和 Kogarko 等<sup>[179]</sup>都先后报道了异性石的微区 Lu-Hf 同位素数据,但没有给出详细的分析方法介绍。Wu 等<sup>[159-160]</sup>针对钙钛锆石、钛锆

钽矿、钙锆钛矿和异性石等含锆矿物开展了详细的 LA-MC-ICPMS 微区 Sr-Nd-Hf 同位素分析方法研究,并开发了两个标准物质(表 2)。随后 Huang 等<sup>[180]</sup>采用联机技术开发了同时测量 Sr-Nd、Nd-Hf 或者 Sr-Hf 同位素的方法,使得分析效率显著提升,有效地避免了分析不同同位素体系时存在的物质不匹配问题。

### 3.4 金红石(Rutile)

金红石( $\text{TiO}_2$ )是中基性岩浆岩、碎屑沉积岩以及高级变质岩中常见的副矿物,也是麻粒岩相和榴辉岩相变质基性岩中的标志性矿物之一。金红石含有几十至上百 $\mu\text{g/g}$ 的U以及微量或几乎可忽略的Th和普通Pb,因此是理想的U-Pb定年矿物<sup>[162-164,181]</sup>。金红石具有几十 $\mu\text{g/g}$ 的Hf以及小于0.1 $\mu\text{g/g}$ 的重稀土元素含量,具备开展微区 Lu-Hf 同位素分析的条件。然而天然金红石由于 Yb 和 Lu 的含量极低都无法通过自身测量准确获得分馏校正系数 $\beta_{(Yb)}$ 和 $\beta_{(Lu)}$ 。Choukroun 等<sup>[182]</sup>2005年首次尝试利用 LA-MC-ICPMS 对金红石进行微区 Lu-Hf 同位素分析,采用的是 2.1 章节中的方法(1)进行<sup>176</sup>Yb 的同质异位素干扰校正,所获分析精度比锆石微区 Lu-Hf 同位素分析精度差 1 个数量级以上。后续的研究多假设 $\beta_{(Lu)} = \beta_{(Yb)} = \beta_{(Hf)}$ 进行同质异位素干扰校正,所获数据精度和准确度有不同程度地提升<sup>[165,167,183]</sup>。Ewing 等<sup>[161]</sup>的详细研究揭示了通过内插法每隔十个样品进行一次基线校正可以显著改善金红石 Lu-Hf 同位素微区分析的精度,同时建议通过外标锆石(如 Mud Tank)建立 $\beta_{(Yb)}$ 与 $\beta_{(Hf)}$ 相关关系,通过富 Hf 的人工合成金红石外标计算准确获得 $\beta_{(Hf)}$ ,利用这些外标获得的 $\beta_{(Yb)}$ 与 $\beta_{(Hf)}$ 并假设 $\beta_{(Lu)} = \beta_{(Yb)}$ 进行同质异位素干扰校正可以明显改善所获数据的精度和准确度。Li 等<sup>[165]</sup>的工作进一步揭示了要获得有地质意义的金红石微区 Hf 同位素数据,<sup>176</sup>Hf 的信号强度应大于 10mV。虽然金红石也富集 Ta(Ta 含量为几百 $\mu\text{g/g}$ ),但从目前所获得的 Hf 同位素数据结果来看,如此含量水平(几百 $\mu\text{g/g}$ )的 Ta 对 Hf 同位素测试没有产生影响。JDX、R10 和 RMJG 等几件金红石 U-Pb 年代学标样已有溶液法 Lu-Hf 同位素定值结果报道(表 2),且与大多数天然金红石样品 Hf 含量相当(几十 $\mu\text{g/g}$ ),是金红石 Lu-Hf 同位素分析过程中理想的质量监控标样。

### 3.5 锡石(Cassiterite)

锡石( $\text{SnO}_2$ )是高分异花岗岩和伟晶岩中出现的一种金属氧化物矿物,其形成多与岩浆期后热液活动有关。锡石具有金红石型结构,通常含有十几到几十  $\mu\text{g/g}$  的 U,但普通 Pb 含量很低,因此可以直接进行 U-Pb 年代学分析并确定岩浆热液活动时间<sup>[184-185]</sup>。与金红石相比,锡石同样含有极低的 Yb 和 Lu 含量(多小于  $0.1\mu\text{g/g}$ ),但略高的 Hf 含量(一般为几百  $\mu\text{g/g}$ ),因此理论上也可以开展微区 Lu-Hf 同位素分析。但是锡石含有百分含量级的 Ta(约 1~3wt%),如此高的 Ta 含量是否会对 Hf 同位素的准确测量产生影响则需要评估。目前只有一篇文章报道了锡石微区 Lu-Hf 同位素分析结果。通过对比同一批分析中锆石的  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  和  $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  测量值,Kendall-Langley 等<sup>[185]</sup>认为锡石中 Ta 的存在没有对 Hf 同位素的准确分析产生影响,因此可以选择用  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$  进行 Hf 同位素质量分馏校正。由于缺乏经过溶液法准确定值的锡石 Lu-Hf 同位素微区分析标准物质,目前锡石微区 Lu-Hf 同位素分析的准确度还无法有效评估。

### 3.6 铌铁矿族矿物(Columbite)

铌铁矿族矿物[(Fe, Mn)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]包括铌铁矿、钽铁矿、铌锰矿以及钽锰矿,与之相伴生的还有重钽铁矿。这些矿物通常产自高分异的花岗岩、伟晶岩、碱性岩和碳酸岩中<sup>[186]</sup>。由于这些岩石中的锆石多具有极高的 U 含量(上万  $\mu\text{g/g}$ ),放射性损伤严重,因此不易获得较好的成岩成矿年龄。铌铁矿族矿物的 U 含量通常在  $100\mu\text{g/g}$  以上,普通 Pb 含量低,因此是对稀有金属矿床中矿石矿物进行直接定年的首选矿物<sup>[168-169,187]</sup>。此外,这些矿物的 Hf 含量较高( $50\sim 2650\mu\text{g/g}$ ),稀土元素含量极低(通常小于  $1\mu\text{g/g}$ ),也是理论上可以开展微区 Lu-Hf 同位素分析的矿物之一<sup>[74]</sup>。由于 Yb 和 Lu 的含量极低,很难通过准确测量 Yb 的同位素组成来计算分馏校正系数  $\beta_{(\text{Yb})}$ ,一般假设  $\beta_{(\text{Lu})} = \beta_{(\text{Yb})} = \beta_{(\text{Hf})}$  进行  $^{176}\text{Yb}$  和  $^{176}\text{Lu}$  对  $^{176}\text{Hf}$  的同质异位素干扰校正。如上文所述,对铌铁矿族矿物准确测量 Hf 同位素的主要技术难点来自  $^{180}\text{Ta}$  拖尾效应对  $^{179}\text{Hf}$  的干扰,因此在进行铌铁矿族矿物微区 Lu-Hf 同位素分析时应选择  $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 1.4672$  进行 Hf 同位素的质量分馏校正<sup>[74]</sup>。目前铌铁矿族矿物的微区 Lu-Hf 同位素分析工作尚处在开发阶段,相应的标样较少,Tang

等<sup>[74]</sup>评估了四件铌铁矿族矿物以及一件重钽铁矿的溶液和激光微区 Lu-Hf 同位素分析结果,认为除重钽铁矿外,其他铌铁矿和钽铁矿都可以开展微区 Lu-Hf 同位素分析。U-Pb 年代学标样 NP-2 和 Coltan139 也可以作为铌铁矿族矿物微区 Lu-Hf 同位素分析的标准物质,而且标样 Coltan139 可以作为高 Yb/Hf 比值铌铁矿族矿物微区 Lu-Hf 同位素分析时同质异位素干扰校正效果的质量监控。

## 4 微区 Lu-Hf 同位素等时线分析方法

富铕矿物的微区 Lu-Hf 同位素分析主要用于示踪源区,而 Lu-Hf 等时线定年则要求被分析矿物具有高的 Lu/Hf 比值,这种矿物主要有石榴石<sup>[8-9,188]</sup>、硬柱石<sup>[189]</sup>、磷灰石<sup>[1-2,10]</sup>、硅铍钇矿<sup>[2]</sup>、独居石<sup>[190]</sup>和磷钇矿<sup>[1-2]</sup>等。在这些矿物中,石榴石由于广泛产出于各类变质岩中是应用最多的 Lu-Hf 等时线定年矿物<sup>[190-191]</sup>。然而石榴石不仅可以在变质过程的不同阶段生长,而且可以在多个造山旋回中不同程度地溶解再结晶,因此会出现复杂的内部成分特征<sup>[11]</sup>。即使同一期次生长的石榴石,也由于 Lu 和 Hf 在石榴石中分别显示极度相容性和不相容性使得石榴石的核部和边部出现 Lu/Hf 比值的巨大差异。对石榴石开展微区分析不仅可以揭示不同的造山旋回或者变质阶段<sup>[8,192]</sup>,还可以限定石榴石生长的持续时间<sup>[9,191]</sup>。目前可对富铕矿物开展微区 Lu-Hf 同位素分析的方式主要有两种,即微钻/微锯分析和 LA-ICP-Q-MS/MS 分析。

### 4.1 微钻/微锯分析

微钻/微锯分析是将微钻或微锯取样与传统的化学分解、色谱柱分离以及溶液质谱测定结合起来。这种微区分析的优势在于可以获得精确的  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  和  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值,因此可以获得高精度的等时线年龄。但相对于传统的溶液分析,微钻/微锯分析的取样量更低,所分析的总 Hf 质量一般在  $1\text{ng}$  左右,因此对化学分离和质谱分析的灵敏度都提出了更高的要求。得益于仪器性能及化学分离过程的不断改进,目前国际主流实验室可以实现亚纳克水平下 Hf 同位素的准确测定<sup>[73,193]</sup>,这是微钻/微锯石榴石 Lu-Hf 同位素分析能够成功的前提。由于微钻/微锯分析与传统的溶液法 Lu-Hf 同位素分析仅在取样端有所差异,之后的大部分分析流程均可参考溶液法 Lu-Hf 同位素分析流程,因此本文不

作详细阐述。微钻/微锯分析的主要缺点在于空间分辨率不足(微钻取样直径在毫米级),几乎只能针对石榴石等主要造岩矿物开展研究,无法对细小副矿物(如磷灰石、磷钇矿等)进行分析,这需要进一步工作予以提升。此外,与传统的溶液法一样,微钻/微锯分析具有流程繁琐、耗时的特点,因此无法大规模地产出数据。

#### 4.2 LA-ICP-Q-MS/MS 分析

真正实现微米尺度的微区 Lu-Hf 同位素等时线定年分析是在激光剥蚀电感耦合等离子体三重四极杆串级质谱(LA-ICP-Q-MS/MS)技术出现之后才开始的<sup>[194]</sup>。LA-ICP-Q-MS/MS 利用两个四极杆质量分析器和中间的碰撞/反应池来达到消除同质异位素干扰。这一独特的设计对于同位素年代学中依赖  $\beta$  衰变进行定年的体系尤为重要,如<sup>87</sup>Rb-<sup>87</sup>Sr、<sup>187</sup>Re-<sup>187</sup>Os 和<sup>176</sup>Lu-<sup>176</sup>Hf 等。这是因为经过  $\beta$  衰变形成的母子体同位素具有相同的质量数,传统的微区同位素分析很难有效地消除同质异位素干扰而无法精确测定母子体比值以及子体同位素组成。三重四极杆串级质谱仪利用第一个质量分析器来选择特定质量数的离子进入碰撞/反应池,在碰撞/反应池中通入特定气体与母体或子体元素发生反应实现母体与子体元素的在线分离,最后通过第二个质量分析器进行质谱测定。基于这种新的仪器,原位微区<sup>87</sup>Rb-<sup>87</sup>Sr<sup>[195-196]</sup>、<sup>187</sup>Re-<sup>187</sup>Os<sup>[197]</sup> 和<sup>176</sup>Lu-<sup>176</sup>Hf<sup>[194,198-199]</sup> 同位素等时线定年技术已开发应用。本文主要对微区<sup>176</sup>Lu-<sup>176</sup>Hf 定年技术进行评述。

微区 Lu-Hf 同位素等时线定年分析中用到的反应气体为 10% NH<sub>3</sub>+ 90% He。研究表明 Hf 离子与 NH<sub>3</sub> 反应主要形成 Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 质量数增加 82。在最优气体速率(3mL/min 的 NH<sub>3</sub>) 条件下, Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 的生成效率大于 50%, 而 Lu、Yb 和 NH<sub>3</sub> 反应形成 REE(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 的效率分别为 ~0.003% 和 ~0.00003%。因此这有效地消除了绝大部分 Yb 和 Lu 对 Hf 的同质异位素干扰。就四极杆质谱的分析精度而言,测量 Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 时已不再需要进行 Yb 和 Lu 的同质异位素干扰校正。需要注意的是 Lu 和 Yb 更倾向于形成 REE(NH)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子<sup>[194]</sup>, 而<sup>175</sup>Lu(NH)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> 和<sup>176</sup>Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 的质量数都是 258, 会对<sup>176</sup>Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 形

成新的干扰,因此在第一级质量分析器内应严格控制通过离子的质量数。前人研究表明在碰撞反应过程中不会发生明显的同位素分馏,因此只需要校正 Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 测量过程中的分馏。由于 Lu-Hf 同位素等时线分析过程选择的矿物都相对贫 Hf, 为增加测试过程的精度,通常会延长关键质量数(如 258)测试的积分时间,并减少一些不必要同位素的测量。Simpson 等<sup>[199]</sup> 仅测量两个 Hf 同位素反应产物<sup>176</sup>Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 和<sup>178</sup>Hf(NH)(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 而质谱分析过程中的同位素分馏则是依靠外标 NIST610 的<sup>176</sup>Hf/<sup>178</sup>Hf 推荐值 0.192 ± 0.002 进行计算的。等时线定年的另一个重要参数<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 也是通过外标 NIST610(<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf = 0.1379 ± 0.0004) 进行校正的。目前该研究还处于起步阶段,还严重缺乏基体匹配的标准物质,由 NIST610 玻璃进行的外标校正会产生系统偏差,而且磷酸盐(磷灰石和磷钇矿)产生的偏差要明显大于硅酸盐(石榴石)<sup>[199]</sup>, 这需要未来更多的工作予以消除。此外由于分析误差较大,目前的微区 Lu-Hf 等时线分析还仅仅适用于较老样品(>500Ma)的研究。

虽然目前 LA-ICP-Q-MS/MS 微区 Lu-Hf 同位素定年的精度还显著低于传统的溶液法 Lu-Hf 等时线结果,但 LA-ICP-Q-MS/MS 微区 Lu-Hf 同位素定年在以下方面存在优势:①可以快速获得大量数据,为一个地区广泛的年代学情况筛查提供了基础;②可以实现单点年龄测定,并通过多点加权平均的方式提升年龄精度。传统的溶液分析因无法避免锆石等低 Lu/Hf 比值的包裹体使得分析试样的<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值通常小于 10, 而利用微米 XRF 识别的重稀土元素富集区的<sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf 比值可达 400 以上。这不仅可以使等时线定年精度大大提升,而且对于老样品(<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf > 10)而言,矿物形成时的普通 Hf(<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf = 0.282 ± 0.004) 影响可以忽略不计,因此可以直接给出单点年龄;③空间分辨率的显著提升可以发现更多常规溶液分析未曾发现的变质期次<sup>[198]</sup>, 而且可以将年龄信息与变质结构、温压条件联系起来;④石榴石、磷灰石和磷钇矿等可以同时获得 U-Pb 年龄和 Lu-Hf 年龄。不同同位素体系给出的年龄差异可以更好地约束样品形成过程。

## 5 展望

经过三十年的发展,微区 Lu-Hf 同位素分析技术已经相对成熟,特别是锆石和斜锆石等富铪矿物的 Hf 同位素示踪研究为固体地球科学领域了解精细微观过程提供极大的助力,促进了岩石地球化学等学科的蓬勃发展。然而影响微区 Lu-Hf 同位素准确测定的因素很多,在实际工作中需要根据自身样品特点选择合适校正策略以及相匹配的标样进行数据质量监控。富重稀土元素矿物的微钻/微锯 Lu-Hf 同位素等时线定年可以高精度地限定多期造山作用以及矿物生长持续时间,但是在空间分辨率上还有很大的提升空间。基于 LA-ICP-Q-MS/MS 的富铪矿物微区 Lu-Hf 同位素单点/等时线定年是新近发展起来的技术,尽管其定年精度较低(5%~10%),却是一种高效、快速获得高级变质区变质时代与期次的方法。随着研究的深入,所分析矿物的种类和特征也更加多样,因此对微区 Lu-Hf 同位素分析技术也提出了新的挑战和要求。展望未来,微区 Lu-Hf 同位素分析技术还需要在以下方面继续深入开发以识别更多目前未被了解的地质过程。

(1)更高空间分辨率的矿物 Hf 同位素分析技术。锆石是 Lu-Hf 同位素微区分析应用最成功的矿物。目前的常规分析是在束斑直径 40~60 $\mu\text{m}$ 、取样深度约 30 $\mu\text{m}$  条件下完成的。大多数岩浆锆石的粒径大小满足上述分析的条件。然而对于很多变质锆石而言,通常发育多期增生边且宽度小于 20 $\mu\text{m}$ ,而部分基性岩浆岩和陨石样品中锆石/斜锆石的粒径都在 15~20 $\mu\text{m}$  以下,因此提高矿物 Hf 同位素分析的空间分辨率尤为重要。Hu 等<sup>[35]</sup>提出利用高传输效率的 Jet 锥和载气中添加氮气的方式可以显著提高 MC-ICPMS 仪器灵敏度。Bauer 和 Horstwood<sup>[73]</sup>利用该方式实现了束斑直径 25 $\mu\text{m}$  条件下锆石 Hf 同位素分析,误差为  $\sim 1\epsilon_{\text{Hf}}$ ,而 Craig 等<sup>[200]</sup>进一步引进了激光剥蚀双体积快速反应池,实现了在 20 $\mu\text{m}$  尺度下高精度 Hf 同位素微区分析,但在面对更小矿物时则无法开展工作。因此,还需发展更高空间分辨率的微区 Lu-Hf 同位素分析技术。

(2)富稀土元素矿物的高精度微区 Hf 同位素分析技术。中稀土元素 Gd 和 Dy 的氧化物以及重稀土元素 Yb 和 Lu 的干扰是获得高精度 Hf 同位素数据的最大障碍。如何在校正策略和分析技术方面进行改进从而获得高精度和准确度的 Hf 同位素数据是目前微区 Hf 同位素示踪研究方向的重要课题。

就锆石 Hf 同位素微区分析而言, $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}>0.1$  时所得的 Hf 同位素数据精度和准确度大幅度下降,而某些碱性岩<sup>[106]</sup>、高分异花岗岩<sup>[106]</sup>、高演化基性岩或变质基性岩<sup>[24]</sup>中的锆石都具有很高的 $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$  比值( $>0.2$ )。钛锆钼矿具有极高的 $^{160}\text{Gd}/^{177}\text{Hf}$  ( $>0.5$ )和 $^{161}\text{Dy}/^{177}\text{Hf}$  ( $>0.3$ ) 比值<sup>[159]</sup>,目前缺少针对这些特殊样品的专门分析方法和校正策略。利用 ICP-Q-MS/MS 可以实现稀土元素和 Hf 的在线分离,然而 ICP-Q-MS/MS 的分析精度远低于 MC-ICPMS,无法获得高精度的 Hf 同位素数据。利用激光剥蚀系统结合配备碰撞/反应池的 MC-ICPMS 有望实现高精度和准确度的 Hf 同位素分析,这可能是未来发展的方向。另外,为 MC-ICPMS 配备更多接收器以实现同步在线检测稀土元素氧化物产率,从而有效扣除稀土元素氧化物对 Hf 的干扰可能也是将来实现高精度 Hf 同位素测量的方式,亦或找到除添加  $\text{N}_2$  气以外的更高效降低氧化物产率的方法。

(3)高精度微区 Lu-Hf 同位素单点或等时线定年方法。LA-ICP-Q-MS/MS 技术的引入使得对富铪矿物进行微米尺度微区 Lu-Hf 同位素单点或等时线定年成为可能。虽然已发表的两篇正式文章论证了该方法的可行性<sup>[198-199]</sup>,但是给出的年龄结果却存在较大误差。由于这是新兴的分析技术,目前还有很多不完善之处,如缺乏基体匹配的标样以及无法进行年轻样品测年等。一方面分析地球化学家们需要开展更多的测试工作寻找基体匹配的标样来提升 Lu-Hf 等时线定年精度;另一方面 ICP-Q-MS/MS 本身无法获得高精度同位素数据的缺陷也是限制该方法的重要因素,需要仪器工程师们在硬件改进上作出更多努力。电感耦合等离子体串级多接收磁式质谱的出现有望显著改善微区 Lu-Hf 同位素单点/等时线定年精度。一旦富铪矿物(石榴石和磷灰石等)的单点 Lu-Hf 同位素定年精度可以比肩锆石微区 U-Pb 同位素定年精度,将极大地拓宽可开展碎屑副矿物年代学示踪研究的范围,从而为了解大陆地壳形成过程提供全新视角。

微区 Lu-Hf 同位素分析已经为固体地球科学领域的发展提供了很多新的观察和认识,而新一代带碰撞/反应池电感耦合等离子体三重四极杆串级质谱以及串级多接收电感耦合等离子体磁式质谱的出现,将会为微区 Lu-Hf 同位素分析带来新的发展方向,期待中国地球化学家们积极地投入这一新技术方向的研究,引领世界微区 Lu-Hf 同位素分析取得更大的突破。

## 6 参考文献

- [1] Söderlund U, Patchett P J, Vervoort J D, et al. The  $^{176}\text{Lu}$  decay constant determined by Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 219 (3-4): 311-324.
- [2] Scherer E, Munker C, Mezger K. Calibration of the lutetium-hafnium clock [J]. *Science*, 2001, 293 (5530): 683-687.
- [3] Vockenhuber C, Oberli F, Bichler M, et al. New half-life measurement of  $^{182}\text{Hf}$ : Improved chronometer for the early Solar system [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93 (17): 172501.
- [4] Patchett P J, Tatsumoto M. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1980, 75 (3): 263-267.
- [5] Vervoort J D, Blichert-Toft J. Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (3-4): 533-556.
- [6] Blichert-Toft J, Chauvel C, Albarede F. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector multiple collector ICP-MS [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1997, 127 (3): 248-260.
- [7] 吴福元, 李献华, 郑永飞, 等. Lu-Hf 同位素体系及其岩石学应用 [J]. *岩石学报*, 2007, 23 (2): 185-220.  
Wu F Y, Li X H, Zheng Y F, et al. Lu-Hf isotopic systematics and their applications in petrology [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23 (2): 185-220.
- [8] Cheng H, Liu X C, Vervoort J D, et al. Micro-sampling Lu-Hf geochronology reveals episodic garnet growth and multiple high-P metamorphic events [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2016, 34 (4): 363-377.
- [9] Cheng H, Zhou Y, Du K, et al. Microsampling Lu-Hf geochronology on mm-sized garnet in eclogites constrains early garnet growth and timing of tectonometamorphism in the North Qilian orogenic belt [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2018, 36 (8): 987-1008.
- [10] Barfod G H, Otero O, Albarède F. Phosphate Lu-Hf geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200 (3): 241-253.
- [11] Herwartz D, Nagel T J, Muenker C, et al. Tracing two orogenic cycles in one eclogite sample by Lu-Hf garnet chronometry [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4 (3): 178-183.
- [12] Blichert-Toft J, Arndt N T, Wilson A, et al. Hf and Nd isotope systematics of early Archean komatiites from surface sampling and ICDP drilling in the Barberton Greenstone Belt, South Africa [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100 (11-12): 2396-2411.
- [13] Kinny P D, Compston W, Williams I S. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55 (3): 849-859.
- [14] Walder A J, Abell I D, Platzner I, et al. Lead isotope ratio measurement of NIST610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1993, 48 (3): 397-402.
- [15] Thirlwall M F, Walder A J. *In situ* hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1995, 122 (1): 241-247.
- [16] Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, et al. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, 146-147: 21-33.
- [17] Woodhead J, Hergt J, Shelley M, et al. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries, and concomitant age estimation [J]. *Chemical Geology*, 2004, 209 (1): 121-135.
- [18] Griffin W L, Pearson N J, Belousova E, et al. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (1): 133-147.
- [19] Iizuka T, Hirata T. Improvements of precision and accuracy in *in situ* Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC-ICPMS technique [J]. *Chemical Geology*, 2005, 220 (1): 121-137.
- [20] Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, et al. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2006, 234 (1-2): 105-126.
- [21] Yang J H, Wu F Y, Wilde S A, et al. Tracing magma mixing in granite genesis: *In situ* U-Pb dating and Hf-isotope analysis of zircons [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 153 (2): 177-190.
- [22] Zheng Y F, Wu Y B, Zhao Z F, et al. Metamorphic effect on zircon Lu-Hf and U-Pb isotope systems in ultrahigh-pressure eclogite-facies metagranite and metabasite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240 (2): 378-400.

- [23] Wang H, Wu Y B, Gao S, et al. Continental growth through accreted oceanic arc: Zircon Hf - O isotope evidence for granitoids from the Qinling orogen [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 182: 109-130.
- [24] Wang H, Wu Y B, Gao S, et al. Eclogite origin and timings in the North Qinling terrane, and their bearing on the amalgamation of the South and North China Blocks [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2011, 29 (9): 1019-1031.
- [25] Boudin A, Deutsch S. Geochronology: Recent development in the lutetium-176/hafnium-176 dating method [J]. *Science*, 1970, 168 (3936): 1219-1220.
- [26] Patchett P J. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47 (1): 81-91.
- [27] 杨岳衡, 张宏福, 谢烈文, 等. 地质样品中镨-铪同位素体系的化学分离与质谱测试新进展 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25 (2): 151-158.  
Yang Y H, Zhang H F, Xie L W, et al. Progresses in chemical separation and mass spectrometric measurement for Lu-Hf isotopic system in natural geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25 (2): 151-158.
- [28] Blichert-Toft J. On the Lu-Hf isotope geochemistry of silicate rocks [J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25 (1): 41-56.
- [29] Walder A J, Freedman P A. Communication. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7 (3): 571-575.
- [30] Walder A J, Platzner I, Freedman P A. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1993, 8 (1): 19-23.
- [31] Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, et al. 3.6 Ga lower crust in central China: New evidence on the assembly of the North China craton [J]. *Geology*, 2004, 32 (3): 229-232.
- [32] Wang X, Griffin W L, Wang Z C, et al. Hf isotope composition of zircons and implication for the petrogenesis of Yajiangqiao granite, Hunan Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48 (10): 995-998.
- [33] Griffin W L, Wang X, Jackson S E, et al. Zircon chemistry and magma mixing, SE China: *In-situ* analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan igneous complexes [J]. *Lithos*, 2002, 61 (3-4): 237-269.
- [34] Kemp A I S, Foster G L, Scherstén A, et al. Concurrent Pb-Hf isotope analysis of zircon by laser ablation multi-collector ICP-MS, with implications for the crustal evolution of Greenland and the Himalayas [J]. *Chemical Geology*, 2009, 261 (3): 244-260.
- [35] Hu Z C, Liu Y S, Gao S, et al. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X-skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27 (9): 1391-1399.
- [36] Kemp A I S, Wormald R J, Whitehouse M J, et al. Hf isotopes in zircon reveal contrasting sources and crystallization histories for alkaline to peralkaline granites of Temora, southeastern Australia [J]. *Geology*, 2005, 33 (10): 797-800.
- [37] Hawkesworth C J, Kemp A I S. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution [J]. *Chemical Geology*, 2006, 226 (3): 144-162.
- [38] Harrison T M, Blichert-Toft J, Muller W, et al. Heterogeneous Hadean hafnium: Evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga [J]. *Science*, 2005, 310 (5756): 1947-1950.
- [39] Gerdes A, Zeh A. Combined U-Pb and Hf isotope LA-MC-ICP-MS analyses of detrital zircons: Comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in central Germany [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 249 (1): 47-61.
- [40] 李献华, 梁细荣, 韦刚健, 等. 锆石 Hf 同位素组成的 LAM-MC-ICPMS 精确测定 [J]. *地球化学*, 2003, 32 (1): 86-90.  
Li X H, Liang X R, Wei G J, et al. Precise analysis of zircon Hf isotopes by LAM-MC-ICPMS [J]. *Geochimica*, 2003, 32 (1): 86-90.
- [41] Xu P, Wu F Y, Xie L W, et al. Hf isotopic compositions of the standard zircons for U-Pb dating [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49 (15): 1642-1648.
- [42] Yang J H, Wu F Y, Chung S L, et al. Petrogenesis of Early Cretaceous intrusions in the Sulu ultrahigh-pressure orogenic belt, East China and their relationship to lithospheric thinning [J]. *Chemical Geology*, 2005,



- 222(3-4):200-231.
- [43] Hou K J, Li Y H, Zou T R, et al. Laser ablation-MC-ICP-MS technique for Hf isotope microanalysis of zircon and its geological applications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(10):2595-2604.
- [44] Xie L W, Zhang Y B, Zhang H H, et al. *In situ* simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(10):1565-1573.
- [45] Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 247(1-2):100-118.
- [46] 耿建珍, 李怀坤, 张健, 等. 锆石 Hf 同位素组成的 LA-MC-ICP-MS 测定 [J]. *地质通报*, 2011, 30(10):1508-1513.
- Geng J Z, Li H K, Zhang J, et al. Zircon Hf isotope analysis by means of LA-MC-ICP-MS [J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(10):1508-1513.
- [47] Xia X P, Sun M, Geng H Y, et al. Quasi-simultaneous determination of U-Pb and Hf isotope compositions of zircon by excimer laser-ablation multiple-collector ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(9):1868-1871.
- [48] Gu H, Sun H, Wang F, et al. A new practical isobaric interference correction model for the *in situ* Hf isotopic analysis using laser ablation-multi-collector-ICP-mass spectrometry of zircons with high Yb/Hf ratios [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6):1223-1232.
- [49] Tollstrup D L, Xie L, Wimpenny J B, et al. A trio of laser ablation in concert with two ICP-MSs: Simultaneous, pulse-by-pulse determination of U-Pb discordant ages and a single spot Hf isotope ratio analysis in complex zircons from petrographic thin sections [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(3):Q3017, 10-1029.
- [50] Kylander-Clark A R C, Hacker B R, Cottle J M. Laser-ablation split-stream ICP petrochronology [J]. *Chemical Geology*, 2013, 345:99-112.
- [51] Fisher C M, Vervoort J D, Dufrane S A. Accurate Hf isotope determinations of complex zircons using the "laser ablation split stream" method [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15(1):121-139.
- [52] 李献华, 祁昌实, 刘颖, 等. 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 [J]. *地球化学*, 2005, 34(2):109-114.
- Li X H, Qi C S, Liu Y, et al. Rapid separation of Hf from rock samples for isotope analysis by MC-ICPMS: A modified single-column extraction chromatography method [J]. *Geochimica*, 2005, 34(2):109-114.
- [53] 杨岳衡, 张宏福, 刘颖, 等. 地质样品的一次阴离子色谱法 Hf 分离及其 MC-ICP-MS 分析 [J]. *岩石学报*, 2007, 23(2):227-232.
- Yang Y H, Zhang H F, Liu Y, et al. One column procedure for Hf purification in geological samples using anion exchange chromatography and its isotopic analyses by MC-ICP-MS [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2):227-232.
- [54] 李津, 唐索寒, 马健雄, 等. 金属同位素质谱中分析样品处理的基本原则与方法 [J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5):627-636.
- Li J, Tang S H, Ma J X, et al. Principles and treatment methods for metal isotopes analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5):627-636.
- [55] Zhang W, Hu Z. A critical review of isotopic fractionation and interference correction methods for isotope ratio measurements by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 171:105929.
- [56] Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other Solar system materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(8):1075-1090.
- [57] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on geochemistry*. Oxford: Pergamon, 2003:1-64.
- [58] Fisher C M, Hanchar J M, Samson S D, et al. Synthetic zircon doped with hafnium and rare earth elements: A reference material for *in situ* hafnium isotope analysis [J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(1):32-47.
- [59] Debièvre P, Taylor P D P. Table of the isotopic compositions of the elements [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1993, 123(2):149-166.
- [60] Machado N, Simonetti A. U-Pb dating and Hf isotopic composition of zircon by laser-ablation-MC-ICP-MS [M]//Laser ablation-ICPMS in the Earth sciences: Principles and applications, 2001:121-146.
- [61] Chu N C, Taylor R N, Chavagnac V, et al. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: An evaluation of isobaric interference corrections [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(12):1567-1574.

- [62] Elburg M A, Andersen T, Bons P D, et al. New constraints on Phanerozoic magmatic and hydrothermal events in the Mt Painter Province, South Australia[J]. Gondwana Research, 2013, 24(2): 700-712.
- [63] Thirlwall M F, Anczkiewicz R. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2004, 235(1): 59-81.
- [64] Ibanez-Mejia M, Gehrels G E, Ruiz J, et al. Small-volume baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) U-Pb geochronology and Lu-Hf isotope geochemistry by LA-ICP-MS: Techniques and applications [J]. Chemical Geology, 2014, 384: 149-167.
- [65] Vervoort J D, Patchett P J, Soderlund U, et al. Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2004, 5: Q11002, 10-1029.
- [66] Segal I, Halicz L, Platzner I T. 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]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(10): 1217-1223.
- [67] Mcculloch M T, Rosman K J R, de Laeter J R. The isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(12): 1703-1707.
- [68] Lapen T J, Mahlen N J, Johnson C M, et al. High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: A new approach [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2004, 5(1): Q1010.
- [69] Amelin Y, Davis W J. Geochemical test for branching decay of <sup>176</sup>Lu [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(2): 465-473.
- [70] Wang J, Ren T, Lu H, et al. The absolute isotopic composition and atomic weight of ytterbium using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and development of an SI-traceable ytterbium isotopic certified reference material [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(6): 1377-1385.
- [71] Fisher C M, Vervoort J D, Hanchar J M. Guidelines for reporting zircon Hf isotopic data by LA-MC-ICPMS and potential pitfalls in the interpretation of these data [J]. Chemical Geology, 2014, 363: 125-133.
- [72] Payne J L, Pearson N J, Grant K J, et al. Reassessment of relative oxide formation rates and molecular interferences on *in situ* lutetium-hafnium analysis with laser ablation MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(7): 1068-1079.
- [73] Bauer A M, Horstwood M S A. Small-volume Lu-Hf and U-Pb isotope determination of complex zircons by solution and laser ablation MC-ICP-MS [J]. Chemical Geology, 2018, 476: 85-99.
- [74] Tang Z, Che X, Yang Y, et al. Precise and accurate Lu-Hf isotope analysis of columbite-group minerals by MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36(8): 1643-1656.
- [75] 杨明, 王浩, 吴石头, 等. 钨矿床地球化学研究进展: 以黑钨矿 U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf 同位素年代学与微量元素为例 [J]. 高校地质学报, 2021, 27(3): 249-263.
- Yang M, Wang H, Wu S T, et al. Research progress of geochemistry in tungsten deposit: Based on the wolframite U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf isotope geochronology and trace element characteristics [J]. Geological Journal of China Universities, 2021, 27(3): 249-263.
- [76] Wu Y B, Zheng Y F. Genesis of zircon and its constraints on interpretation of U-Pb age [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(15): 1554-1569.
- [77] Wang H, Wu Y B, Yang J H, et al. Crustal basement controls granitoid magmatism, and implications for generation of continental crust in subduction zones: A Sr-Nd-Hf-O isotopic study from the Paleozoic Tongbai orogen, central China [J]. Lithos, 2017, 282-283: 298-315.
- [78] 叶亚康, 周家云, 周雄. 川西塔公松林口岩体 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄与地球化学特征 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 921-933.
- Ye Y K, Zhou J Y, Zhou X. Zircon LA-ICP-MS U-Pb age and geochemical features of the Songlinkou pluton, western Sichuan [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 921-933.
- [79] Wang H, Yang J H, Kröner A, et al. Non-subduction origin for 3.2Ga high-pressure metamorphic rocks in the Barberton granitoid-greenstone terrane, South Africa [J]. Terra Nova, 2019, 31(4): 373-380.
- [80] Wang H, Yang J H, Kröner A, et al. Extensive magmatism and metamorphism at ca. 3.2Ga in the eastern Kaapvaal Craton [J]. Precambrian Research, 2020, 351: 105952.
- [81] Liu X C, Wu Y B, Fisher C M, et al. Tracing crustal evolution by U-Th-Pb, Sm-Nd, and Lu-Hf isotopes in detrital monazite and zircon from modern rivers [J]. Geology, 2017, 45(2): 103-106.
- [82] Wang H, Yang J H, Zhu Y S, et al. Archean crustal

- growth and reworking revealed by combined U-Pb-Hf-O isotope and trace element data of detrital zircons from ancient and modern river sediments of the eastern Kaapvaal Craton [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 320: 79-104.
- [ 83 ] Stevenson R K, Patchett P J. Implications for the evolution of continental crust from Hf isotope systematics of Archean detrital zircons [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54 ( 6 ): 1683-1697.
- [ 84 ] Weis D, Kieffer B, Hanano D, et al. Hf isotope compositions of U. S. Geological Survey reference materials [ J ]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8 ( 6 ): Q6006.
- [ 85 ] 陈开运, 袁洪林, 包志安, 等. 人工合成锆石 Lu-Hf 同位素标样方法研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 2012, 31 ( 2 ): 279-288.
- Chen K Y, Yuan H L, Bao Z A, et al. A preliminary study of the method for synthetic zircon Lu-Hf isotopic standard [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2012, 31 ( 2 ): 279-288.
- [ 86 ] Yu Y, Xu X, Chen X. Genesis of zircon megacrysts in Cenozoic alkali basalts and the heterogeneity of subcontinental lithospheric mantle, eastern China [ J ]. *Mineralogy and Petrology*, 2010, 100 ( 1 ): 75-94.
- [ 87 ] Yang Y, Wu F, Wilde S A, et al. A straightforward protocol for Hf purification by single step anion-exchange chromatography and isotopic analysis by MC-ICP-MS applied to geological reference materials and zircon standards [ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 299 ( 1 ): 47-52.
- [ 88 ] Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses [ J ]. *Geostandards Newsletter*, 1995, 19 ( 1 ): 1-23.
- [ 89 ] Li X H, Long W G, Li Q L, et al. Penglai zircon megacrysts: A potential new working reference material for microbeam determination of Hf-O isotopes and U-Pb age [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2010, 34 ( 2 ): 117-134.
- [ 90 ] Yu S, Sun J, Evans N J, et al. Further evaluation of Penglai zircon megacrysts as a reference material for (U-Th)/He dating [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44 ( 4 ): 763-783.
- [ 91 ] Schmitz M D, Bowring S A. U-Pb zircon and titanite systematics of the Fish Canyon Tuff: An assessment of high-precision U-Pb geochronology and its application to young volcanic rocks [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 ( 15 ): 2571-2587.
- [ 92 ] Wotzlaw J, Schaltegger U, Frick D A, et al. Tracking the evolution of large-volume silicic magma reservoirs from assembly to supereruption [ J ]. *Geology*, 2013, 41 ( 8 ): 867-870.
- [ 93 ] Yuan H L, Gao S, Liu X M, et al. Accurate U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28 ( 3 ): 353-370.
- [ 94 ] Liu X M, Gao S, Diwu C R, et al. Simultaneous *in-situ* determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20  $\mu\text{m}$  spot size [ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52 ( 9 ): 1257-1264.
- [ 95 ] Eddy M P, Ibañez-Mejía M, Burgess S D, et al. GHR1 zircon—A new Eocene natural reference material for microbeam U-Pb geochronology and Hf isotopic analysis of zircon [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019, 43 ( 1 ): 113-132.
- [ 96 ] Zartman R E, Richardson S H, Gurney J J, et al. U-Th-Pb age of megacrysts zircon from the Monastery kimberlite, free state, South Africa [ C ] // *Proceedings of International Kimberlite Conference: Extended Abstracts*, 1998, 7 ( 1 ): 989-991.
- [ 97 ] Woodhead J D, Hergt J M. A preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for *in situ* Hf isotope determination [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29 ( 2 ): 183-195.
- [ 98 ] Ali S A, Ismail S A, Nutman A P, et al. The intra-oceanic Cretaceous (~108Ma) Kata-Rash arc fragment in the Kurdistan segment of Iraqi Zagros suture zone: Implications for Neotethys evolution and closure [ J ]. *Lithos*, 2016, 260: 154-163.
- [ 99 ] Ávila J N, Ireland T R, Holden P, et al. High-precision, high-accuracy oxygen isotope measurements of zircon reference materials with the SHRIMP-SI [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44 ( 1 ): 85-102.
- [ 100 ] Valley J W. Oxygen isotopes in zircon [ J ]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53 ( 1 ): 343-385.
- [ 101 ] Cavosie A J, Valley J W, Wilde S A, et al. Magmatic  $\delta^{18}\text{O}$  in 4400-3900Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235 ( 3 ): 663-681.
- [ 102 ] Fu B, Valley J W, Kita N T, et al. Multiple origins of zircons in jadeitite [ J ]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 159 ( 6 ): 769-780.
- [ 103 ] Luo T, Li Q, Ling X, et al. Jilin zircon—A new natural

- reference material for microbeam U-Pb geochronology and Hf-O isotopic analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(10): 2216-2226.
- [104] Li X H, Liu Y, Li Q L, et al. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2009, 10: Q4010, 10-1029.
- [105] Li X H, Tang G Q, Gong B, et al. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(36): 4647-4654.
- [106] Heinonen A P, Andersen T, Rämö O T. Re-evaluation of rapakivi petrogenesis: Source constraints from the Hf isotope composition of zircon in the rapakivi granites and associated mafic rocks of southern Finland [J]. *Journal of Petrology*, 2010, 51(8): 1687-1709.
- [107] Slama J, Kosler J, Condon D J, et al. Plesovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis [J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(1-2): 1-35.
- [108] Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. TEMORA 1: A new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(1-2): 155-170.
- [109] Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. Improved  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(1-2): 115-140.
- [110] Liu Y, Li Q, Tang G, et al. Concurrent determination of U-Pb age and REE mass fractions of zircon by high mass resolution SIMS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(3): 421-437.
- [111] Mattinson J M. Analysis of the relative decay constants of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  by multi-step CA-TIMS measurements of closed-system natural zircon samples [J]. *Chemical Geology*, 2010, 275(3-4): 186-198.
- [112] Buret Y, von Quadt A, Heinrich C, et al. From a long-lived upper-crustal magma chamber to rapid porphyry copper emplacement: Reading the geochemistry of zircon crystals at Bajo de la Alumbrera (NW Argentina) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 450: 120-131.
- [113] Nasdala L, Corfu F, Valley J W, et al. Zircon M127—A homogeneous reference material for SIMS U-Pb geochronology combined with hafnium, oxygen and, potentially, lithium isotope analysis [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(4): 457-475.
- [114] Nasdala L, Corfu F, Schoene B, et al. GZ7 and GZ8—Two zircon reference materials for SIMS U-Pb geochronology [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(4): 431-457.
- [115] Huang C, Wang H, Yang J, et al. SA01—A proposed zircon reference material for microbeam U-Pb age and Hf-O isotopic determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(1): 103-123.
- [116] Huang C, Wang H, Yang J H, et al. Characterization of the potential reference material SA02 for micro-beam U-Pb geochronology and Hf-O isotopic composition analysis of zircon [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(2): 368-374.
- [117] Santos M M, Lana C, Scholz R, et al. A new appraisal of Sri Lankan BB zircon as a reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology and Lu-Hf isotope tracing [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(3): 335-358.
- [118] Stern R A, Amelin Y. Assessment of errors in SIMS zircon U-Pb geochronology using a natural zircon standard and NIST SRM610 glass [J]. *Chemical Geology*, 2003, 197(1): 111-142.
- [119] Schoene B, Crowley J L, Condon D J, et al. Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U-Pb data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(2): 426-445.
- [120] Zi J, Cawood P A, Fan W, et al. Generation of Early Indosinian enriched mantle-derived granitoid pluton in the Sanjiang Orogen (SW China) in response to closure of the Paleo-Tethys [J]. *Lithos*, 2012, 140: 166-182.
- [121] Coble M A, Vazquez J A, Barth A P, et al. Trace element characterisation of MAD-559 zircon reference material for ion microprobe analysis [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(4): 481-497.
- [122] Nasdala L, Hofmeister W, Norberg N, et al. Zircon M257—A homogeneous natural reference material for the ion microprobe U-Pb analysis of zircon [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32(3): 247-265.
- [123] Lana C, Farina F, Gerdes A, et al. Characterization of zircon reference materials *via* high precision U-Pb LA-MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(10): 2011-2023.
- [124] Huang C, Wang H, Yang J, et al. Further characterization of the BB Zircon *via* SIMS and MC-ICP-MS for Li, O, and Hf isotopic compositions [J]. *Minerals*, 2019, 9(12): 774, 10-3390.
- [125] Nasdala L, Reiners P W, Garver J I, et al. Incomplete

- retention of radiation damage in zircon from Sri Lanka [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(1): 219–231.
- [126] Cavosie A J, Valley J W, Kita N T, et al. The origin of high  $\delta^{18}\text{O}$  zircons: Marbles, megacrysts, and metamorphism [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011, 162(5): 961–974.
- [127] Chang Z, Vervoort J D, McClelland W C, et al. U–Pb dating of zircon by LA–ICP–MS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(5): Q5009.
- [128] Bahlburg H, Vervoort J D, Du Frane S A, et al. Timing of crust formation and recycling in accretionary orogens: Insights learned from the western margin of South America [J]. *Earth–Science Reviews*, 2009, 97(1): 215–241.
- [129] Hu Z C, Li X H, Luo T, et al. Tanz zircon megacrysts: A new zircon reference material for the microbeam determination of U–Pb ages and Zr–O isotopes [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(12): 2715–2734.
- [130] Cheong A C, Jeong Y, Lee S, et al. LKZ-1: A new zircon working standard for the *in situ* determination of U–Pb age, O–Hf isotopes, and trace element composition [J]. *Minerals*, 2019, 9(325): 10–3390.
- [131] Morel M L A, Nebel O, Nebel–Jacobsen Y J, et al. Hafnium isotope characterization of the GJ-1 zircon reference material by solution and laser–ablation MC–ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(1–2): 231–235.
- [132] Horstwood M S A, Košler J, Gehrels G, et al. Community–derived standards for LA–ICP–MS U–(Th–)Pb geochronology—Uncertainty propagation, age interpretation and data reporting [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 311–332.
- [133] Piazzolo S, Belousova E, la Fontaine A, et al. Trace element homogeneity from micron–to atomic scale: Implication for the suitability of the zircon GJ-1 as a trace element reference material [J]. *Chemical Geology*, 2017, 456: 10–18.
- [134] Xia X, Cui Z, Li W, et al. Zircon water content: Reference material development and simultaneous measurement of oxygen isotopes by SIMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6): 1088–1097.
- [135] Gain S E M, Gréau Y, Henry H, et al. Mud Tank zircon: Long-term evaluation of a reference material for U–Pb dating, Hf–isotope analysis and trace element analysis [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019, 43(3): 339–354.
- [136] 周红英,李怀坤,耿建珍,等.一件可能的Hf同位素测定标准锆石[J].*地质学报*,2013,87(4):554–564.
- Zhou H Y, Li H K, Geng J Z, et al. A potential standard zircon for Hf isotopic analysis [J]. *Acta Geological Sinica*, 2013, 87(4): 554–564.
- [137] Wiedenbeck M, Hanchar J M, Peck W H, et al. Further characterisation of the 91500 zircon crystal [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 9–39.
- [138] Blichert–Toft J. The Hf isotopic composition of zircon reference material 91500 [J]. *Chemical Geology*, 2008, 253(3): 252–257.
- [139] Paces J B, Miller J D. Precise U–Pb ages of Duluth Complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: Geochronological insights to physical, petrogenetic, paleomagnetic, and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga Midcontinent rift system [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1993, 98(B8): 13997–14013.
- [140] Schmitz M D, Bowring S A, Ireland T R. Evaluation of Duluth Complex anorthositic series (AS3) zircon as a U–Pb geochronological standard: New high–precision isotope dilution thermal ionization mass spectrometry results [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(19): 3665–3672.
- [141] Booth A L, Kolodny Y, Chamberlain C P, et al. Oxygen isotopic composition and U–Pb discordance in zircon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(20): 4895–4905.
- [142] Trail D, Mojzsis S J, Harrison T M, et al. Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti–thermometry, and rare earth elements [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8: Q6014.
- [143] Takehara M, Horie K, Hokada T, et al. New insight into disturbance of U–Pb and trace–element systems in hydrothermally altered zircon *via* SHRIMP analyses of zircon from the Duluth Gabbro [J]. *Chemical Geology*, 2018, 484: 168–178.
- [144] Ibañez–Mejía M, Tissot F L H. Extreme Zr stable isotope fractionation during magmatic fractional crystallization [J]. *Science Advances*, 2019, 5(12): x8648.
- [145] Machado N, Gauthier G. Determination of  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ages on zircon and monazite by laser–ablation ICPMS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(24): 5063–5073.
- [146] Ashton K E, Heaman L M, Lewry J F, et al. Age and origin of the Jan Lake Complex: A glimpse at the buried

- Archean craton of the Trans - Hudson Orogen [ J ]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1999, 36 ( 2 ) : 185-208.
- [ 147 ] Silva A J C A, Simões L S A, Dufrane S A, et al. U-Pb ages of detrital zircon grains for the Canastra Group and Passos Nappe units and U - Pb and Lu - Hf isotope analyses from orthogneisses; Provenance and tectonic implications, southern Brasília Belt, Brazil [ J ]. Precambrian Research, 2020, 346: 105771.
- [ 148 ] Black L P, Kamo S L, Williams I S, et al. The application of SHRIMP to Phanerozoic geochronology; a critical appraisal of four zircon standards [ J ]. Chemical Geology, 2003, 200( 1-2 ) : 171-188.
- [ 149 ] Kröner A, Willner A P. Time of formation and peak of Variscan HP-HT metamorphism of quartz-feldspar rocks in the central Erzgebirge, Saxony, Germany [ J ]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 132 ( 1 ) : 1-20.
- [ 150 ] Wei Q D, Wang H, Yang Y H, et al. KV01 zircon— A potential new Archean reference material for microbeam U-Pb age and Hf-O isotope determinations [ J ]. Science China Earth Sciences, 2020, 63( 11 ) : 1780-1790.
- [ 151 ] Stern R A, Bodorkos S, Kamo S L, et al. Measurement of SIMS instrumental mass fractionation of Pb isotopes during zircon dating [ J ]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2009, 33( 2 ) : 145-168.
- [ 152 ] Kemp A I S, Vervoort J D, Bjorkman K E, et al. Hafnium isotope characteristics of Palaeoarchean zircon OG1/OGC from the Owens Gully diorite, Pilbara Craton, western Australia [ J ]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2017, 41( 4 ) : 659-673.
- [ 153 ] Laurent O, Björnsen J, Wotzlaw J, et al. Earth's earliest granitoids are crystal-rich magma reservoirs tapped by silicic eruptions [ J ]. Nature Geoscience, 2020, 13 ( 2 ) : 163-169.
- [ 154 ] Li Q L, Li X H, Liu Y, et al. Precise U-Pb and Pb-Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique [ J ]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25( 7 ) : 1107-1113.
- [ 155 ] Amelin Y, Zaitsev A N. Precise geochronology of phoscorites and carbonatites; The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66( 13 ) : 2399-2419.
- [ 156 ] Schmitt A K, Chamberlain K R, Swapp S M, et al. *In situ* U-Pb dating of micro-baddeleyite by secondary ion mass spectrometry [ J ]. Chemical Geology, 2010, 269 ( 3 ) : 386-395.
- [ 157 ] Rodionov N V, Belyatsky B V, Antonov A V, et al. Comparative *in-situ* U-Th-Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia [ J ]. Gondwana Research, 2012, 21( 4 ) : 728-744.
- [ 158 ] Heaman L M. The application of U-Pb geochronology to mafic, ultramafic and alkaline rocks: An evaluation of three mineral standards [ J ]. Chemical Geology, 2009, 261( 1-2 ) : 42-51.
- [ 159 ] Wu F, Yang Y, Mitchell R H, et al. *In situ* U-Pb and Nd-Hf - ( Sr ) isotopic investigations of zirconolite and calzirtite [ J ]. Chemical Geology, 2010, 277 ( 1 ) : 178-195.
- [ 160 ] Wu F, Yang Y, Marks M A W, et al. *In situ* U-Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-( MC )-ICP-MS [ J ]. Chemical Geology, 2010, 273( 1 ) : 8-34.
- [ 161 ] Ewing T A, Rubatto D, Eggins S M, et al. *In situ* measurement of hafnium isotopes in rutile by LA-MC-ICPMS: Protocol and applications [ J ]. Chemical Geology, 2011, 281( 1 ) : 72-82.
- [ 162 ] Luvizotto G L, Zack T, Meyer H P, et al. Rutile crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis [ J ]. Chemical Geology, 2009, 261( 3 ) : 346-369.
- [ 163 ] Zack T, Stockli D F, Luvizotto G L, et al. *In situ* U-Pb rutile dating by LA - ICP - MS: <sup>208</sup>Pb correction and prospects for geological applications [ J ]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2011, 162( 3 ) : 515-530.
- [ 164 ] Li Q, Lin W, Su W, et al. SIMS U-Pb rutile age of low-temperature eclogites from southwestern Chinese Tianshan, NW China [ J ]. Lithos, 2011, 122( 1 ) : 76-86.
- [ 165 ] Li Y, Yang Y, Jiao S, et al. *In situ* determination of hafnium isotopes from rutile using LA-MC-ICP-MS [ J ]. Science China: Earth Sciences, 2015, 58 ( 12 ) : 2134-2144.
- [ 166 ] Bracciali L, Parrish R R, Horstwood M S A, et al. U-Pb LA-( MC )-ICP-MS dating of rutile: New reference materials and applications to sedimentary provenance [ J ]. Chemical Geology, 2013, 347: 82-101.
- [ 167 ] Zhang L, Wu J, Tu J, et al. RMJG Rutile: A new natural reference material for microbeam U-Pb dating and Hf isotopic analysis [ J ]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2020, 44( 1 ) : 133-145.
- [ 168 ] Che X, Wu F, Wang R, et al. *In situ* U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS [ J ]. Ore Geology Reviews, 2015, 65: 979-989.
- [ 169 ] Legros H, Mercadier J, Villeneuve J, et al. U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite minerals: Development of

- reference materials and *in situ* applications by ion microprobe[J]. *Chemical Geology*, 2019, 512: 69–84.
- [170] Melcher F, Graupner T, Gäbler H, et al. Tantalum – (niobium–tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites: Constraints from Ta – Nb oxide mineralogy, geochemistry and U–Pb geochronology[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 64: 667–719.
- [171] Kamenov G D, Mueller P A, Mazdab F K. Using synthetic zircons to test the reliability of the Lu – Yb isobaric interference correction of Hf isotopic measurements during laser ablation MC–ICP–MS analyses[C]. 2008.
- [172] Taylor D J, Mckeegan K D, Harrison T M, et al. LA–MC–ICPMS Lu–Hf isotopes in lunar zircons; Reliability of peak stripping protocol[C]. 2008.
- [173] Zhou G, Wu Y, Fu B, et al. Genesis of baddeleyite and high  $\delta^{18}\text{O}$  zircon in impure marble from the Tongbai orogen, central China: Insights from petrochronology and Hf – O isotope compositions [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2020, 175(8) : 75.
- [174] Zhu Y S, Yang J H, Wang H, et al. Mesoproterozoic (~1.32Ga) modification of lithospheric mantle beneath the North China craton caused by break – up of the Columbia supercontinent [J]. *Precambrian Research*, 2020, 342: 105674.
- [175] Williams C T, Gieré R. Zirconolite: A review of localities worldwide, and a compilation of its chemical compositions[J]. *Bulletin of the Natural History Museum London*, 1996, 52(1) : 1.
- [176] Schilling J, Wu F Y, Mccammon C, et al. The compositional variability of eudialyte – group minerals [J]. *Mineralogical Magazine*, 2011, 75(1) : 87–115.
- [177] Busche F D, Prinz M, Keil K, et al. Lunar zirkelite: A uranium – bearing phase [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14(3) : 313–321.
- [178] Rasmussen B, Fletcher I R. Zirconolite: A new U – Pb chronometer for mafic igneous rocks[J]. *Geology*, 2004, 32(9) : 785–788.
- [179] Kogarko L N, Lahaye Y, Brey G P. Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2010, 98(1) : 197–208.
- [180] Huang C, Yang Y, Yang J, et al. *In situ* simultaneous measurement of Rb – Sr/Sm – Nd or Sm – Nd/Lu – Hf isotopes in natural minerals using laser ablation multi-collector ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(4) : 994–1000.
- [181] Axelsson E, Pape J, Berndt J, et al. Rutile R632—A new natural reference material for U–Pb and Zr determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(3) : 319–338.
- [182] Choukroun M, O’Reilly S Y, Griffin W L, et al. Hf isotopes of MARID (mica – amphibole – rutile – ilmenite – diopside) rutile trace metasomatic processes in the lithospheric mantle[J]. *Geology*, 2005, 33(1) : 45–48.
- [183] Aulbach S O, Reilly S Y, Griffin W L, et al. Subcontinental lithospheric mantle origin of high niobium/tantalum ratios in eclogites [J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(7) : 468–472.
- [184] Yuan S, Peng J, Hao S, et al. *In situ* LA–MC–ICP–MS and ID–TIMS U–Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin – polymetallic mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43(1) : 235–242.
- [185] Kendall–Langley L A, Kemp A I S, Grigson J L, et al. U–Pb and reconnaissance Lu – Hf isotope analysis of cassiterite and columbite group minerals from Archean Li – Cs–Ta type pegmatites of western Australia[J]. *Lithos*, 2020, 352–353: 105231.
- [186] Linnen R L, van Lichtenvelde M, Cerny P. Granitic pegmatites as sources of strategic metals[J]. *Elements*, 2012, 8(4) : 275–280.
- [187] Smith S R, Foster G L, Romer R L, et al. U – Pb columbite – tantalite chronology of rare – element pegmatites using TIMS and laser ablation–multi collector – ICP – MS [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147(5) : 549–564.
- [188] 贾玉衡, 钱建平. 电子探针–电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的稀土元素配分和矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6) : 886–895.
- Jia Y H, Qian J P. Study on REE distribution and mineralogical characteristics of different garnets by electron probe and inductively coupled plasma – mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6) : 886–895.
- [189] Mulcahy S R, King R L, Vervoort J D. Lawsonite Lu–Hf geochronology: A new geochronometer for subduction zone processes[J]. *Geology*, 2009, 37(11) : 987–990.
- [190] Scherer E E, Cameron K L, Blichert – Toft J. Lu – Hf garnet geochronology: Closure temperature relative to the Sm–Nd system and the effects of trace mineral inclusions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(19) : 3413–3432.
- [191] Schmidt A, Pourteau A, Candan O, et al. Lu–Hf geochronology on cm – sized garnets using microsampling: New

- constraints on garnet growth rates and duration of metamorphism during continental collision (Menderes Massif, Turkey) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 24–35.
- [192] Nesheim T O, Vervoort J D, McClelland W C, et al. Mesoproterozoic syntectonic garnet within belt super-group metamorphic tectonites; Evidence of Grenville-age metamorphism and deformation along northwest Laurentia [J]. *Lithos*, 2012, 134–135: 91–107.
- [193] Ma Q, Yang M, Zhao H, et al. Accurate and precise determination of Lu and Hf contents and Hf isotopic composition at the sub-nanogram level in geological samples using MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6): 1256–1262.
- [194] Woods G. Resolution of  $^{176}\text{Yb}$  and  $^{176}\text{Lu}$  interferences on  $^{176}\text{Hf}$  to enable accurate  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  isotope ratio analysis using an Agilent 8800 ICP-QQQ with MS/MS [R]. Agilent Application Note, 2016.
- [195] Zack T, Hogmalm K J. Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell [J]. *Chemical Geology*, 2016, 437: 120–133.
- [196] Hogmalm K J, Zack T, Karlsson A K O, et al. *In situ* Rb–Sr and K–Ca dating by LA-ICP-MS/MS: An evaluation of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{SF}_6$  as reaction gases [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(2): 305–313.
- [197] Hogmalm K J, Dahlgren I, Fridolfsson I, et al. First *in situ* Re–Os dating of molybdenite by LA-ICP-MS/MS [J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 54(6): 821–828.
- [198] Tamblyn R, Hand M, Simpson A, et al. *In situ* laser ablation Lu–Hf geochronology of garnet across the western Gneiss Region: Campaign-style dating of metamorphism [J]. *Journal of the Geological Society*, 2022(4): 179.
- [199] Simpson A, Gilbert S, Tamblyn R, et al. *In-situ* Lu–Hf geochronology of garnet, apatite and xenotime by LA ICP MS/MS [J]. *Chemical Geology*, 2021, 577: 120299.
- [200] Craig G, Managh A J, Stremtan C, et al. Doubling sensitivity in multicollector ICPMS using high-efficiency, rapid response laser ablation technology [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(19): 11564–11571.

## A Review of Progress in Microbeam Lu–Hf Isotopic Analysis on Minerals

WANG Hao<sup>1,2</sup>, YANG Yueheng<sup>1,2</sup>, YANG Jinhui<sup>1,2</sup>

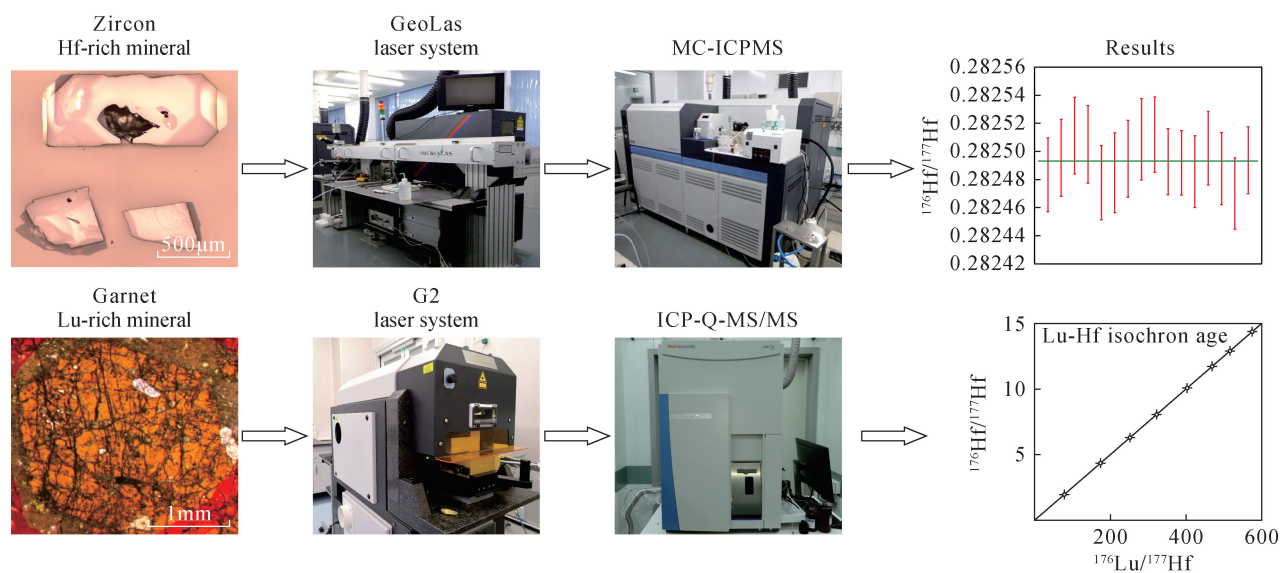
(1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The strategies to eliminate the interference of ions (clusters) and the tailing effect of matrix elements during microbeam Lu–Hf isotopic analysis are reviewed.
- (2) Two ways to monitor the accuracy of microbeam Lu–Hf isotopic analysis on hafnium-rich minerals, including external standards and internal stable isotope ratios, are summarized.
- (3) The collision reaction methods for microbeam Lu–Hf isotope dating on lutetium-rich minerals are introduced and new development directions are discussed.





## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Microbeam Lu-Hf isotopic analysis on minerals provides an important means to understand the microscopic process of magmatic activity and metamorphic reaction and to trace provenance of sediment, which greatly promotes the development of petrogeochemistry. Many methods were provided to obtain accurate and precise microbeam Lu-Hf isotopic data, and many mineral standards for microbeam Lu-Hf isotopic analysis were developed.

**OBJECTIVES:** To review and understand the microbeam methods for Lu-Hf isotopic analysis.

**METHODS:** Systematic compilations of published data of standards and discussion on the different methods for microbeam Lu-Hf isotopic analysis.

**RESULTS:** The development history of microbeam Lu-Hf isotopic analysis in the past 30 years is reviewed, and the influence of  $^{176}\text{Yb}$  and  $^{176}\text{Lu}$  isobars, REE oxides, and Ta-rich matrices on the precision and accuracy of Hf isotope measurement is systematically evaluated as well as the different correction strategies and programs provided in previous studies. In addition, a comprehensive compilation of the different Yb and Lu isotopic compositions reported in references and the different methods of microbeam Lu-Hf isotopic analyses on various Hf-rich minerals such as zircon, baddeleyite, zirconolite, zirkelite, calzirtite, eudalyte, rutile, cassiterite, and columbite-group minerals is made. The micro-drill/micro-saw sampling Lu-Hf isotopic analysis of Lu-rich minerals has played an important role in revealing the multi-stage orogenic process and the duration of mineral growth. The advent of laser ablation inductively coupled plasma triple quadrupole mass spectrometry (LA-ICP-Q-MS/MS) has increased the spatial resolution of Lu-Hf single-spot/isochron dating analysis of Lu-rich minerals to the micrometer scale. This method relies on the collision reaction of Hf and  $\text{NH}_3$  to realize the online separation of Hf from Lu, and achieves the purpose of synchronous measurement of  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  and  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  ratios, which is introduced in detail.

**CONCLUSIONS:** The new generation of tandem multi-collector sector field mass spectrometer with collision/reaction cell has high stability and sensitivity, which can be used to determine online separation of Hf from REEs, produce high-precision Hf isotope measurements for high Yb/Hf or Ta-rich minerals under high spatial resolution conditions, and significantly improve the precision and accuracy of microbeam Lu-Hf isotopic analysis. This deserves extensive attention in the future.

**KEY WORDS:** Lu-Hf isotope; LA-MC-ICPMS; zircon; garnet; microbeam analysis