

地质样品的一次阴离子色谱法 Hf 分离及其 MC-ICP-MS 分析*

杨岳衡^{1,3} 张宏福¹ 刘颖² 谢烈文¹ 祁昌实^{2,3} 涂湘林²

YANG YueHeng^{1,2}, ZHANG HongFu¹, LIU Ying³ XIE LieWen¹, QI ChangShi^{2,3} and TU XiangLin³

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, 9825 信箱, 北京 100029

2. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素年代学和地球化学重点实验室, 广州 510640

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039

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

2. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

2006-09-30 收稿, 2006-12-25 改回.

Yang YH, Zhang HF, Liu Y, Xie LW, Qi CS and Tu XL. 2007. One column procedure for Hf purification in geological samples using anion exchange chromatography and its isotopic analyses by MC-ICP-MS. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2):227–232

Abstract A one-column procedure for Hf purification in geological samples using anion exchange chromatography and its isotopic analyses by MC-ICP-MS was developed in this paper. The chemical separation between Hf and isobaric elements such as Lu, Yb and matrix materials like Ti was carried out simultaneously through popular anion exchange chromatography. This technique avoids using popular multiple ion exchange chromatography, special extraction chromatographic resins and perchloric acid to break down Hf and REE fluorides after HF dissolved the rock. Hf yields are >90% and total procedural blanks are ca. 50pg. Multiple analyses of Standard Reference Materials demonstrate that this method was simple, time-saving, inexpensive and efficient, especially suitable for the Hf isotopic composition of young samples.

Key words Hf isotope, MC-ICP-MS, Anion exchange chromatography, Geological samples

摘要 本文建立了适合 MC-ICP-MS 测试地质样品中 Hf 同位素的一次阴离子交换化学分离方法。使用常规的阴离子交换树脂就可以完成 Hf 与干扰元素和基体元素的分离, 避免了当前广泛采用的多次离子交换柱的麻烦, 也无需使用特效树脂, HF 处理样品后, 也不必使用 HClO₄ 赶尽 HF。Hf 的回收率大于 90%, 过程空白约为 50pg。岩石标样的重复分析表明, 该方法简单、快速、经济、有效, 尤其适合年轻地质样品 Hf 同位素组成分析。

关键词 Hf 同位素; MC-ICP-MS; 阴离子交换色谱法; 地质样品

中图分类号 P588.122

近十年来, 多接收器电感耦合等离子体质谱 (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; MC-ICP-MS) 的出现, 使得高电离能元素 Hf 的同位素测试变得简便和快捷, 不但样品的化学分离大大简化, 而且质谱测试速

度也大大加快。国际核心刊物有关 Hf 同位素分析方法及其应用研究成果不断涌现 (Blichert-Toft, 2001)。在这一国际 Hf 同位素热潮下, 国内 Hf 同位素研究也取得了可喜的进展。李献华等 (2003) 首次进行了锆石的激光取样 (Laser

* 本文受国家自然科学基金委大陆动力学重点项目 (40534022)、国家杰出青年科学基金项目 (40225009) 和中国科学院广州地球化学研究所所长测试基金联合资助。

第一作者简介: 杨岳衡, 男, 1970 年生, 在职博士生, 同位素地球化学专业, E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

Ablation; LA)MC-ICP-MS 测试 Hf 同位素研究,随后徐平等(2004)也开展了系列标准锆石 Hf 同位素工作。短短几年时间,国内学者的努力使得锆石 LA-MC-ICP-MS 的 Hf 同位素测试技术日趋成熟,并得到了国际同行认可(Wu *et al.*, 2006),为我国学者运用该技术研究国内地质问题提供了条件,相应地,也取得了可喜的研究成果(Li *et al.*, 2005a; Yang *et al.*, 2005; Zheng *et al.*, 2005; Jiang *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006; Xia *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006a; 2006b; Zhang *et al.*, 2006a; 2006b)。

同时,国内多家实验室也先后建立了岩石样品(Yuan *et al.*, 2004; 李献华等, 2005b; 韩宝福等, 2006)的 Hf 分离方法。总体而言,目前岩石样品的 Hf 分离方法不是采用多次阴、阳离子交换(Blichert-Toft *et al.*, 1997; David *et al.*, 1999; Melin *et al.*, 1999; Le Fevre and Pin 2001; Kleinhanns *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Le Fevre and Pin 2005; 韩宝福等, 2006; Lu *et al.*, 2007)就是使用特效树脂(如 Ln, UTEVA, TODGA 树脂)(Munker *et al.*, 2001; Yuan *et al.*, 2004; 李献华等, 2005b; Connelly 2006; Connelly *et al.*, 2006; Lu *et al.*, 2007)来实现 Hf 与干扰元素和基体元素分离。同时,由于 Hf 极易与 F⁻络合的特性,样品经过 HF 溶解后,都必须用 HClO₄ 赶尽 HF (Patchett and Tatsumoto 1980; Salters and Hart 1994; Munker *et al.*, 2001; 韩宝福等, 2006; Connelly 2006; Connelly *et al.*, 2006; Lu *et al.*, 2007),否则严重影响 Hf 的回收,或者,避免 HF 的使用而采用碱熔方法处理样品(Le Fevre and Pin 2001; Bizzarro *et al.*, 2003; Ubeck *et al.*, 2003; Le Fevre and Pin 2005; 李献华等, 2005b)。

本文在前人工作的基础上(Munker *et al.*, 2001),利用 Hf 与 F⁻络合在阴离子树脂有较高的分配系数,而干扰元素(Yb, Lu)不在柱上吸附。同时,在不同的酸度体系下又实现基体元素(Ti)与 Hf 的分离,从而一次在阴离子交换柱上实现 Hf 与其他元素的分离,这样既可以采用 HF 溶解样品,又无需使用 HClO₄ 赶尽 HF,也避免了特效树脂(如 Ln 树脂)的有限使用次数的限制(Munker *et al.*, 2001; Yuan *et al.*, 2004),降低了成本。岩石标样的重复测试表明,该方法简单、快速、经济、有效。

表 1 一次阴离子交换柱的 Hf 分离流程

Table 1 One column procedure for Hf purification using anion exchange chromatography

酸 Acid	体积 ml Volume	说明 Remarks
6M HCl	10ml × 3 次	准备 Preparation
1M HCl + 0.5M HF	3ml × 3 次	平衡 Balance
1M HCl + 0.5M HF	5ml × 1 次	上样 Loading Sample
1M HCl + 0.5M HF	2ml × 5 次	淋洗基体元素 Eluting Matrix
1.0mM HCl + 0.5mM HF	2ml × 5 次	淋洗基体元素 Eluting Matrix
4M HAc + 8mM HNO ₃ + 1% H ₂ O ₂	10ml × ? 次	淋洗 Ti Eluting Ti
6M HCl + 0.1M HF	10ml × 1 次	接收 Collecting Hf(Zr)

1 样品溶解与化学分离

本实验中使用高纯水(电阻率 > 18MΩ); HCl、HNO₃、HF 是北京化工厂优级纯试剂经过二次亚沸蒸馏纯化得到; HAc、H₂O₂ 和 H₃BO₃ 为北京化工厂优级纯试剂; 标准溶液 Alfa Hf 10000μg/ml (No. 14374)、Alfa Lu 1000μg/ml (No. 35765)、Alfa Yb 1000μg/ml (No. 13819)、Alfa Zr 1000μg/ml (No. 13875)和 Alfa Ti 1000 μg/ml (No. 35768)购自 Johnson Matthey Company 的 Alfa Aesar 公司,逐级稀释为工作溶液; 标准溶液 Ta (1000μg/ml)和 W (1000μg/ml)购自国家标准物质研究中心,逐级稀释为工作溶液; 树脂为 Bio-Rad AG1-X8 (200 ~ 400mesh, Cl⁻型),装填树脂材料为 Bio-Rad 2ml (0.8 × 4cm)。

称取 *ca.* 100mg 样品,于 7ml Savillex 溶样罐中,加入 2ml 浓 HF 和 0.5ml 浓 HNO₃,置于电热板上保温一周,期间不时摇动溶样罐,使得样品充分溶解,蒸干样品,加入适量的 H₃BO₃和 HCl,保温 12 小时溶解样品,再次蒸干,然后加入 6M HCl 溶解样品,蒸干,最后加入 3M HCl 溶解样品,保温 12 小时,然后加入少量的水和微量 HF,准备上柱。化学分离的详细步骤见表 1。

2 质谱测试

Hf 同位素分析是在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 ThermalFinnigan Neptune MC-ICP-MS 上完成的。有关仪器详细介绍,详细参见文献(Wu *et al.*, 2006)。

Hf 同位素组成的测定,全部采用静态方式,具体的法拉第杯结构: L4 = ¹⁷³Yb, L3 = ¹⁷⁵Lu, L2 = ¹⁷⁶Yb + ¹⁷⁶Lu + ¹⁷⁶Hf, L1 = ¹⁷⁷Hf, Center = ¹⁷⁸Hf, H1 = ¹⁷⁹Hf, H2 = ¹⁸⁰Ta + ¹⁸⁰Hf + ¹⁸⁰W, H3 = ¹⁸¹Ta, H4 = ¹⁸³W。测量¹⁷³Yb 是为了监控¹⁷⁶Yb 对¹⁷⁶Hf 的干扰,测量¹⁷⁵Lu 是为了监控¹⁷⁶Lu 对¹⁷⁶Hf 的干扰,测量¹⁸¹Ta 是为了监控¹⁸⁰Ta 对¹⁸⁰Hf 的干扰,测量¹⁸³W 是为了监控¹⁸⁰W

对¹⁸⁰Hf 的干扰。在测试样品之前,使用实验室的内部标准 Alfa Hf 标准溶液(200ng/ml)对 Neptune 进行参数优化,包括等离子体部分(炬管位置和载气流速等参数)和离子透镜参数,以达到最大灵敏度。通常,200ng/ml Alfa Hf 的标准溶液,¹⁸⁰Hf 信号强度为 3.5V 左右。在以后的实际样品测试过程中,只是对炬管位置和载气流速稍作调节即可进行实际样品的测量。仪器的操作条件参见文献(Wu *et al.*, 2006)。

化学分离后的 Hf 用 2% HNO₃ + 0.1% HF 溶液引入质谱,使用自由雾化进样方式。样品测量完成后,使用 2% HNO₃ + 0.1% HF 溶液清洗进样系统,然后开始下一个样品的测量。通常,完成一个样品的测量时间为 10Min,两个样品之间洗涤时间为 5Min。经验表明,2% HNO₃ + 0.1% HF 混合溶液比单纯 2% HNO₃ 而言,洗涤 Hf 具有更好的效果。

3 结果与讨论

3.1 结果

重复测试岩石标样 Hf 同位素分析结果列于表 2。可以看出,国家岩石标样 GSR-3(玄武岩)的

表 2 岩石标样的 Hf 测试结果

Table 2 Results of Hf isotopic analyses for SRM

标准物质 SRM	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf ± 2σ _m	参考文献 Reference
GSR-3	0.282992 ± 08	本文 This study
玄武岩	0.282979 ± 06	本文 This study
Basalt	0.282984 ± 06	本文 This study
	0.282983 ± 07	李献华等 2005b
BCR-1	0.282875 ± 10	本文 This study
玄武岩	0.282862 ± 08	本文 This study
Basalt	0.282913 ± 65	Patchett and Tatsumoto 1980
	0.282817 ± 08	Le Fevre and Pin 2001
	0.282892 ± 06	Munker <i>et al.</i> 2001
	0.282879 ± 08	Blichert - Toft 2001
	0.282860 ± 11	David <i>et al.</i> 2001
	0.282855 ± 10	Chu <i>et al.</i> 2002
	0.282867 ± 15	Ulfbeck <i>et al.</i> 2003
	0.282875 ± 06	Bizzarro <i>et al.</i> 2003
	0.282851 ± 06	Lapen <i>et al.</i> 2004
W-2	0.282709 ± 09	本文 This study
玄武岩	0.282714 ± 10	本文 This study
Basalt	0.282719 ± 09	本文 This study
	0.282716 ± 09	本文 This study
	0.282715 ± 30	Le Fevre and Pin 2001
	0.282718 ± 10	李献华等 2005b
BHVO-2	0.283094 ± 07	本文 This study
玄武岩	0.283096 ± 07	本文 This study
Basalt	0.283088 ± 08	本文 This study
	0.283098 ± 06	本文 This study
	0.283116 ± 08	Bizzarro <i>et al.</i> 2003
	0.283096 ± 20	Wei <i>et al.</i> 2004
	0.283099 ± 03	李献华等 2005b
	0.283102 ± 13	Witting <i>et al.</i> 2006
	0.283081 ± 12	韩宝福等 2006

¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值与碱熔后用特效树脂(如 Ln 树脂)的结果在误差范围内完全一致(李献华等, 2005b),其他国际岩石标样 BCR-1、BHVO-2、W-2 的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值与文献报道的值在误差范围内也完全一致(Patchett and Tatsumoto 1980; Blichert-Toft 2001; David *et al.*, 2001; Le Fevre and Pin 2001; Munker *et al.*, 2001; Chu *et al.*, 2002; Bizzarro *et al.*, 2003; Ubeck *et al.*, 2003; Lapen *et al.*, 2004; Wei *et al.* 2004; Witting *et al.* 2006; 李献华等, 2005b; 韩宝福等, 2006)。以上测试结果表明,我们所获得的 Hf 同位素组成是准确可信的,化学分离方法是有效的。

3.2 讨论

Munker *et al.* (2001) 发展了适合 Zr 同位素 MC-ICP-MS 分析的单柱阴离子色谱法分离方法。由于 Zr、Hf 极其相似化学行为,同时 MC-ICP-MS 测试 Zr、Hf 同位素的要求又不尽相同,如⁹²Mo, ⁵²Cr⁴⁰Ar, ¹⁸⁴W²⁺ 干扰⁹²Zr, ¹⁷⁶Yb, ¹⁷⁶Lu, ¹⁶⁰Gd¹⁶O, ¹⁶⁰Dy¹⁶O 干扰¹⁷⁶Hf, ¹⁸⁰Ta 和¹⁸⁰W 干扰¹⁸⁰Hf,我们在此基础上发展了适合 Hf 同位素 MC-ICP-MS 分析的化学分离方法。

(1) 硼酸 在地质样品分析中, HF 作为破坏硅酸盐有效试剂广泛使用,钙和镁作为主量元素在地质样品中则大量存在,尤其对基性和超基性样品而言,大量氟化钙、镁沉淀严重影响 Hf 的回收(Blichert-Toft, 2001; Connelly *et al.*, 2006),同时,稀土元素也容易形成氟化物沉淀。因此,我们在 HF 样品溶解后加入适量的硼酸来络合 F⁻,破坏氟化物沉淀,使得钙、镁和稀土元素以阳离子形式存在,大大提高了 Hf 的回收率,同时也使得以阳离子形式的稀土元素在阴离子交换树脂上不停留。

(2) 同质异位素 由于同质异位素(¹⁷⁶Yb, ¹⁷⁶Lu)的存在以及稀土元素氧化物(¹⁶⁰Gd¹⁶O, ¹⁶⁰Dy¹⁶O)干扰¹⁷⁶Hf。因此,稀土元素必须彻底与 Hf 分离。在阴离子交换柱上,稀土元素等阳离子不在阴离子柱上吸附,穿柱而过,而 Hf 与 F⁻结合的络合阴离子则紧紧吸附在树脂上,只有在较高浓度 HCl 才能够淋洗下来,这就保证了稀土元素与 Hf 的彻底分离,有效地避免了 MC-ICP-MS 分析 Hf 时的同质异位素干扰。同时,在实际质谱测试过程中,也可以通过¹⁷³Yb 和¹⁷⁵Lu 的信号强度来监控它们与 Hf 的分离程度,质谱测试数据显示,¹⁷³Yb 和¹⁷⁵Lu 法拉第杯的信号强度均小于 0.00004V,充分说明了它们之间的彻底分离。研究表明,当含 Hf 溶液中¹⁷³Yb/¹⁷⁷Hf 和¹⁷⁵Lu/¹⁷⁷Hf 的信号强度均小于 0.0001 时,不必对¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值做同质异位素的干扰校正(李献华等, 2005b)。尽管在阴离子交换柱上 Hf 与稀土元素能够有效的分离,但为了检验 Neptune MC-ICP-MS 对同质异位素的干扰扣除能力,在 Alfa Hf 标准溶液(200ng/ml,下同)中加入不同量的 Lu 和 Yb 来进行实验,测试结果表明,在 Lu/Hf < 0.1, Yb/Hf < 0.04 时,Neptune MC-ICP-MS 可以完全有效的进行同质异位素的干扰扣除(图 1A、B),这也进一步印证了 LA-

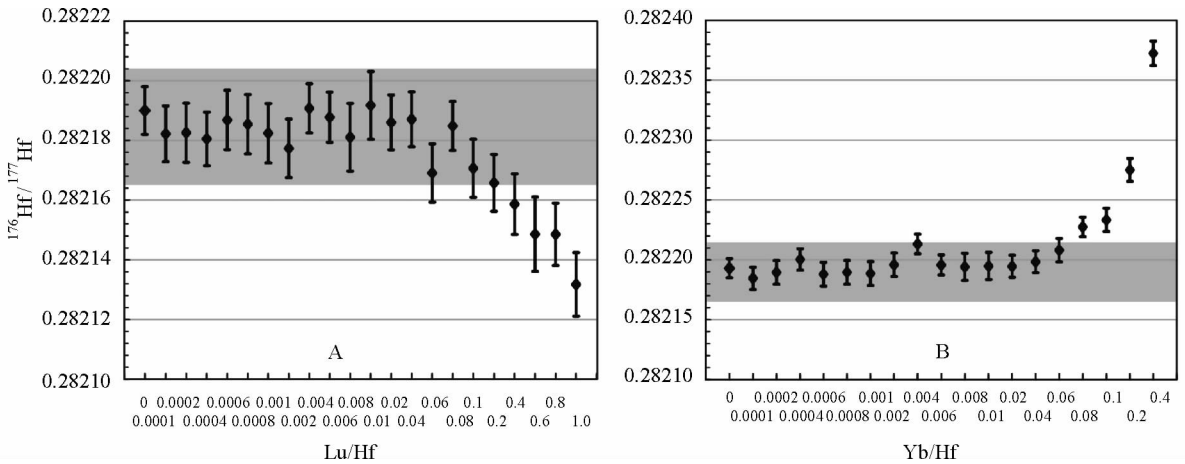


图1 Alfa Hf 中加入不同量 Lu、Yb 对 MC - ICP - MS 测试 Hf 的影响

Fig.1 Effects of Alfa Hf analyses with an addition of variable Lu, Yb contents

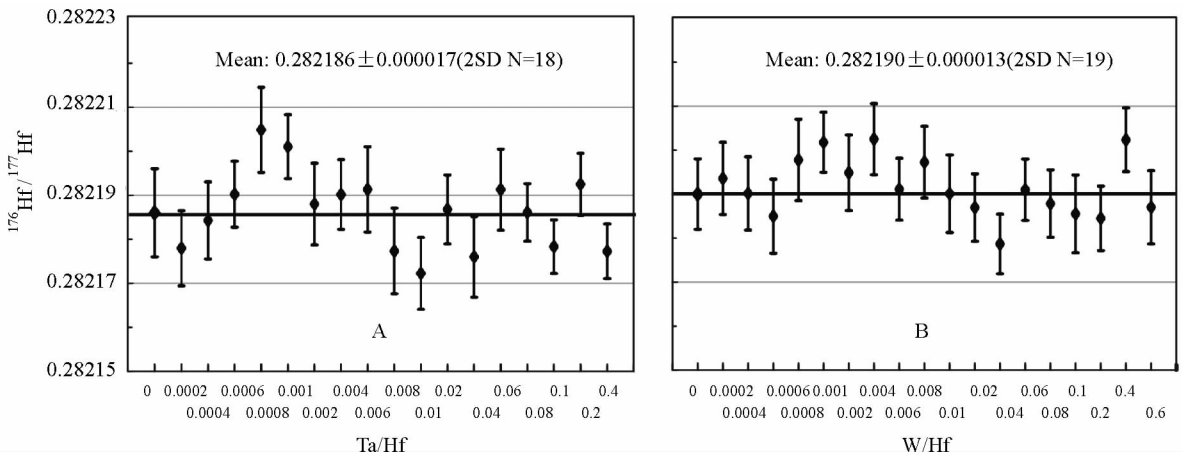


图2 Alfa Hf 中加入不同量 Ta、W 对 MC - ICP - MS 测试 Hf 的影响

Fig.2 Effects of Alfa Hf analyses with an addition of variable Ta, W contents

MC-ICP-MS 进行 (斜) 锆石 Hf 同位素分析时 ^{176}Hf 的同质异位素干扰主要来自 ^{176}Yb 。此外,在化学分离中 Ta 和 W 与 Hf 之间的彻底分离则比较困难的,尽管它们对 ^{176}Hf 没有直接的干扰,但是 ^{180}Ta 和 ^{180}W 干扰 ^{180}Hf ,为此,在 Alfa Hf 标准溶液中加入不同量的 Ta 和 W 来进行实验,测试结果表明,Ta 和 W 的存在对 MC-ICP-MS 测试 Hf 没有影响(图 2A、B)。

(3) 基体元素 MC-ICP-MS 较以前经典的热电离质谱 (Thermal Ionization Mass Spectrometry; TIMS) 或热 - 二次离子质谱 (hot Secondary Ion Mass Spectrometry; hot-SIMS) 测试 Hf 最突出的优点是无需 Zr、Hf 分离。由于 Zr、Hf 极其相似的化学性质,几乎相同的离子半径 (分别为 0.80, 0.81 Å),实现它们之间的分离需要非常繁琐的步骤 (Patchett and Tatsumoto 1980; Salters and Hart 1994),而这恰恰是 Hf 化学分离的难点,也是以前 TIMS 和 hot-SIMS 必须克服的难关 (Blichert-Toft 2001)。研究表明,Zr/Hf 达到 200 (祁昌实等, 2005) 甚至到 800 (Goolaerts *et al.*, 2004) 对 Hf 同位素的 MC-

ICP-MS 测试没有影响。在 Neptune MC-ICP-MS 进行不同 Zr/Hf 试验,结果表明,大量 Zr 的存在不影响 Hf 同位素的测试 (图 3A),Zr、Hf 无需分离,这样化学分离大大简化。同时,MC-ICP-MS 对 Ti、Hf 之间分离也没有 TIMS 或 hot-SIMS 要求那么苛刻。尽管 Ti 的存在对 Hf 的 MC-ICP-MS 分析没有质谱干扰,但是大量 Ti 的存在容易在锥孔堆积,大大降低了 Hf 的传输效率,造成电障效应,引起仪器产生质量漂移 (Blichert-Toft *et al.*, 1997),因此,绝大部分 Ti 还是需要与 Hf 分离。Goolaerts *et al.* (2004) 曾对样品中 Ti 含量对 Hf 同位素测定的影响作过研究,在 Ti/Hf 浓度比值高达 30 的 JMC-475 标准溶液中, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 测量结果没有受到明显的影响。研究表明,在醋酸、硝酸和双氧水混合体系中,Ti 与 F^- 的络合离子的分配系数很小 (~1),远远小于 Zr、Hf 络合 F^- 的络合离子的分配系数 (大于 100) (Munker *et al.*, 2001),因此,在该条件下,可以实现 Ti 与 Hf 的有效分离。在实际地质样品中, TiO_2 含量变化较大,一般为 0.01 ~ 4%,金

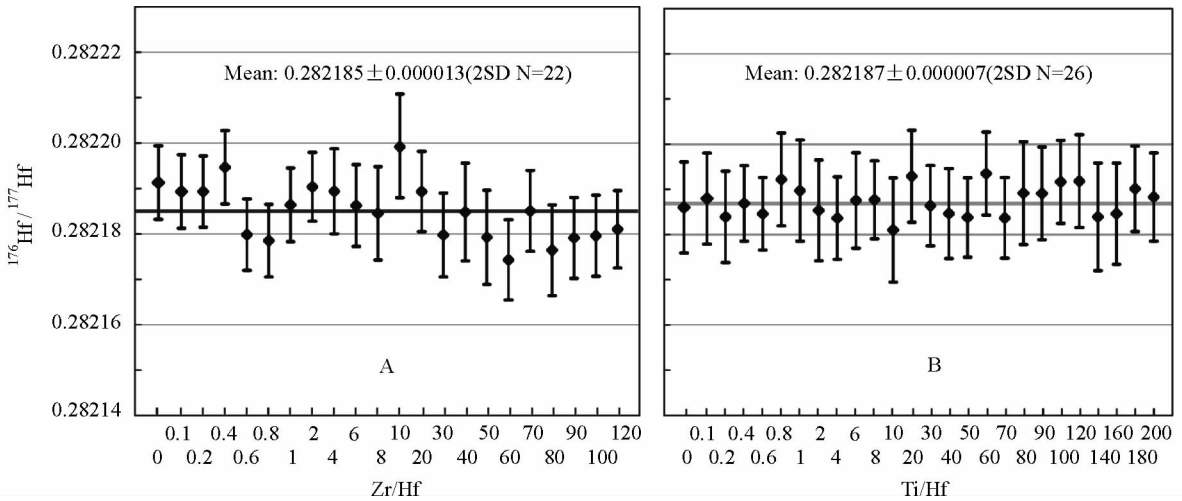


图3 Alfa Hf 中加入不同量 Zr、Ti 对 MC-ICP-MS 测试 Hf 的影响

Fig.3 Effects of Alfa Hf analyses with an addition of variable Zr, Ti contents

红石则达 90% 以上,我们使用 4M HAc + 8mM HNO₃ + 1% H₂O₂ 混合溶液淋洗 Ti, 可以看到非常明显的橙黄色溶液, 直到变成无色, 接下来, 用 6M HCl + 0.1M HF 淋洗并接收 Zr、Hf 用于进一步分析。在 Neptune MC-ICP-MS 也进行不同 Ti/Hf 试验(图 3B), 结果表明, 即使 Ti/Hf 达到 200, 也没有观察到对 Hf 的 MC-ICP-MS 测试有明显的影 响。通常化学分离后, Ti/Hf 通常小于 5, 这样不会对 Hf 分析有影响, 从岩石标样的测试结果也间接证明了这一点。

4 小结

建立了一次阴离子交换柱实现 Hf 与干扰元素和基体元素的化学分离方法。该方法既可以采用 HF 处理样品, 又无需 HClO₄ 赶 HF, 也避免了使用特效树脂。岩石标样的重复测试表明, 该方法简单、快速、经济、有效, 尤其适合年轻地质样品 Hf 同位素组成分析。

致谢 本文前期实验是在中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学与同位素地球化学重点实验室完成的。实验室主任李献华研究员给予悉心的指导和热情帮助。作者与北京大学地球与空间科学学院韩宝福教授和西北大学教育部大陆动力学实验室袁红林博士就相关问题进行了讨论与交流。两位匿名审稿人提出了宝贵的修改意见, 进一步完善了论文。在此, 一并致以诚挚的谢意。

References

Bizzarro M, Baker JA, Ulfbeck D. 2003. A New Digestion and Chemical Separation Technique for Rapid and Highly Reproducible Determination of Lu/Hf and Hf Isotope Ratios in Geological Materials by MC-ICP-MS. *Geostand. Newslett.*, 27(2): 133-145

Blichert-Toft J, Chauvel C, Albarede F. 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127: 248-260

Blichert-Toft J. 2001. On the Lu-Hf isotope geochemistry of silicate rocks. *Geostand. Newslett.*, 25(1): 41-56

Connelly JN. 2006. Improved dissolution and chemical separation methods for Lu-Hf garnet chronometry. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7: Q04005, doi:10.1029/2005GC001082

Connelly JN, Ulfbeck D, Thrane K *et al.* 2006. Purifying Lu and Hf for analyses by MC-ICP-MS using TODGA resin. *Chem. Geol.*, 233: 126-136

David K, Bircck JL, Telouk P *et al.* 1999. Application of isotope dilution for precise measurement of Zr/Hf and ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf ratios by mass spectrometry (ID-TIMS/ ID-MC-ICP-MS). *Chem. Geol.*, 157: 1-12

Goolaerts A, Mattielli N, Jong J *et al.* 2004. Hf and Lu Isotopic Reference Values for the Zircon Standard 91500 by MC-ICP-MS. *Chem. Geol.*, 206: 1-9

Han BF, Zhang L, Gu LB *et al.* 2006. Separation of Hf from rock samples for isotope analysis by MC-ICP-MS using ion-exchange chromatography method. *Acta Petrologica Sinica*, 22(2): 513-516 (in Chinese with English abstract)

Jiang, Y. H., Jiang, S. Y., Ling, H. F., *et al.*, Low-degree melting of a metasomatized lithospheric mantle for the origin of Cenozoic Yulong monzogranite-porphyry, east Tibet: Geochemical and Sr Nd Pb Hf isotopic constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006. 241: 617-633

Kleinhans I., Kreissig K., Kamber B. S., *et al.*, Combined chemical separation of Lu, Hf, Sm, Nd and REEs from a single rock digest: precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf and Sm-Nd using multicollector-ICP-MS. *Anal. Chem.* 2002. 74: 67-73

Le Fe'vre, B., C. Pin, A straightforward separation scheme for concomitant Lu Hf and Sm Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Analytica Chimica Acta* 2005 543: 209-221

Le Fe'vre, B., C. Pin, An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using multiple collection ICP-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2001. 73: 2453-2460

Li X. H., Liang X. R., Wei G. J. *et al.*, Precise analysis of zircon Hf isotopes by LAM-MC-ICPMS. *Geochimica.* 2003 32: 86-90 (in Chinese with English abstract)

Li, X. H., Qi, C. S., Liu, Y., *et al.*, Petrogenesis of the Neopro-

- terozoic bimodal volcanic rocks along the western margin of the Yangtze Block: New constraints from Hf isotopes and Fe/Mn ratios. *Chin. Sci. Bull.*, 2005a. 50: 2481–2486
- 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, *Geochimica*, 2005b 34 (2): 109–114 (in Chinese with English abstract)
- Li, X. H., Li, Z. X., Wingate, M. T. D., *et al.*, Geochemistry of the 755 Ma Mundine Well dyke swarm, northwestern Australia; Part of a Neoproterozoic mantle superplume beneath Rodinia? *Precambrian Res.* 2006. 146: 1–15
- Lu Y. H. Akio Makishima and Eizo Nakamura, Purification of Hf in silicate materials using extraction chromatographic resin, and its application to precise determination of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ by MC-ICP-MS with ^{179}Hf spike. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007. 22: 69–76
- Mu nker, C., S. Weyer, E. Scherer, K. Mezger, Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2001. 2, 10. 1029/2001GC000183
- Patchett, P. J., Tatsumoto, A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *M., Contrib. Mineral. Petrol* 1980. 75: 263–267
- Qi C. S., Li X. H., Liang X. R., *et al.*, High-precision measurement of Hf isotopic reference values for the U-Pb geochronology standard zircons by multi-collector ICP-MS. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society* 2005. 26(3): 149–154. (in Chinese with English abstract)
- Salters, V. J. M., $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Anal. Chem.* 1994. 66: 4186–4189
- Ullbeck D., Baker J. A., Waight T. *et al.*, Rapid sample digestion by fusion and chemical separation of Hf for isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Talanta* 2003. 59: 365–373
- Weis D. Kieffer B. Maerschalk C. *et al.*, High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2005. 2, 10. 1029/2004GC000852
- Wittig N. Baker J. A. and Downes H. Dating the mantle roots of young continental crust. *Geology* 2006. 34(4): 237–240
- Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., *et al.*, Three natural zircon standards for U Th Pb, Lu Hf, trace element, and REE analyses. *Geostand. Newslett.* 1995. 19: 1–23
- 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. *Chem. Geol.* 2006. 234: 105–126
- Xia, X. P., Sun, M., Zhao, G. C., *et al.*, U Pb and Hf isotopic study of detrital zircons from the Wulashan khondalites: Constraints on the evolution of the Ordos Terrane, Western Block of the North China Craton. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006 241: 581–593
- Xu P., Wu F. Y., Xie L. W. *et al.*, Hf isotopic compositions of the standard zircons for U-Pb dating. *Chin. Sci. Bull.* 2004. 49: 1642–1648
- Yang, J. H., Wu, F. Y., Chung, S. L., *et al.*, Petrogenesis and tectonic significance of Early Cretaceous granitic magmatism in the Sulu ultrahigh-pressure orogenic belt, East China. *Chem. Geol.* 2005. 222: 200–231
- Yang, J. H., Wu, F. Y., Chung, S. L., *et al.*, A hybrid origin for the Qianshan A-type granites, northeast China; Geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic evidence. *Lithos* 2006a 89: 89–106
- Yang, J. H., Wu, F. Y., Shao, J. A., *et al.*, On the initial timing of the Yanshan Mountain building. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006b 246: 145–160
- Yang, X. J., C. Pin, Determination of trace zirconium and hafnium in basaltic rocks by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after chemical separation: an evaluation of two methods based on extraction chromatography. *Analyst* 2000. 125, 453–457
- Yuan H. L. Gao S. Uwe N. *et al.*, Tracking the continental foundering process: evidence from hafnium isotopic compositions by multiple collector inductively coupled plasmas mass spectrometry. 2004, 全国岩石学与地球动力学研讨会. 海口. p344
- Zhang J. H., Ge W. C., Wu, F. Y., Mesozoic bimodal suite and its geological significance in Zhalantun of the Great Xing'an Range: zircon U-Pb age and Hf isotopic constraints. *Acta Geol. Sinica.* 2006a. 80: 58–69
- Zhang, S. B., Zheng, Y. F., Wu, Y. B., *et al.*, Zircon isotope evidence for ≥ 3.5 Ga continental crust in the Yangtze craton of China. *Precambrian Res.* 2006b 146: 16–34
- 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. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. 240: 378–400

附中文参考文献

- 韩宝福, 张磊, 古丽冰等. 2006. 岩石样品 Hf 化学分离及 MC-ICP-MS 同位素分析: 离子交换色谱法的应用. *岩石学报*, 22(2): 513–516
- 李献华, 梁细荣, 韦刚健等. 2003. 锆石 Hf 同位素组成的 LAM-MC-ICPMS 精确测定. *地球化学*, 32: 86–90
- 李献华, 祁昌实, 刘颖等. 2005a. 岩石样品快速 Hf 分离与 MC-ICPMS 同位素分析: 一个改进的单柱提取色谱方法. *地球化学*, 34: 109–114
- 李献华, 祁昌实, 刘颖等. 2005b. 扬子块体西缘新元古代双峰式火山岩成因: Hf 同位素和 Fe/Mn 新制约. *科学通报*, 50: 2155–2160
- 林广春, 李献华, 李武显. 2006. 川西新元古代基性岩墙群的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄、元素和 Nd-Hf 同位素地球化学: 岩石成因与构造意义. *中国科学(D辑)*, 36: 630–645
- 祁昌实, 李献华, 梁细荣等. 2005. U-Pb 定年标准锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的多接收器等离子体质谱测定. *质谱学报*, 26(3): 149–154
- 徐平, 吴福元, 谢烈文等. 2004. U-Pb 同位素定年标准锆石的 Hf 同位素. *科学通报*, 49(15): 1403–1410