

文章编号: 1000-4734(2014)02-0290-07

# 新疆东准噶尔花岗岩的全岩 Hf 同位素研究

陈娟<sup>1,2</sup>, 唐红峰<sup>1\*</sup>, 灌瑾<sup>3</sup>, 王宁<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 在综合对比已有 Hf 同位素分析方法的基础上, 我们选用 Ln-Spec (100-150 目, H<sup>+</sup>)特效树脂和多接收器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICPMS) 对 4 件标准物质和 19 件岩石样品 (新疆东准噶尔的花岗岩及其包体 18 件、玄武岩 1 件) 进行了全岩 Hf 同位素研究。所获得的国际标准物质 BCR-1、BHVO-2、W-2 的 <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值与文献报道的结果在误差范围内一致, 表明所采用的全岩 Hf 的化学分离和溶液的 Hf 同位素质谱测定方法是可靠的。本文首次报道了中国花岗岩标样 GRS-1 的 <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值, 结果为 0.282547±07 (2σ)。依据新疆东准噶尔花岗岩及其包体样品的全岩 <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值、全岩样品在等离子体质谱 (ICP-MS) 上测定的 Lu、Hf 含量和岩石的形成年龄 (300 Ma), 得到这些样品的全岩 ε<sub>Hf</sub>(t)。它们与对应样品的锆石 ε<sub>Hf</sub>(t) 在误差范围内总体上的一致性表明, ICP-MS 测定的 Lu、Hf 含量可以用来计算年龄值约 300 Ma 的全岩初始 Hf 同位素组成。玄武岩样品 QS08-1 的全岩 ε<sub>Hf</sub>(t) 与该蛇绿岩套斜长花岗岩的锆石 ε<sub>Hf</sub>(t) 的高度吻合, 为利用全岩 <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf 比值和 ICP-MS 测定的全岩 Lu、Hf 含量, 研究没有或难以选出锆石的较年轻岩石的 Hf 同位素组成提供了很好的实例。

**关键词:** Hf 同位素; 多接收器电感耦合等离子体质谱; 花岗岩; 新疆东准噶尔

**中图分类号:** P581; P597 **文献标识码:** A

**作者简介:** 陈娟, 女, 1983 年生, 博士生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: chenfangss1130@163.com

大量研究已证实, 像传统的 Nd 同位素一样, Hf 同位素也可以揭示岩石的物质来源, 且由于 <sup>176</sup>Lu 衰变为 <sup>176</sup>Hf 的半衰期 37.2 Ga 明显短于 <sup>147</sup>Sm 衰变为 <sup>143</sup>Nd 的 106 Ga, 在研究岩石的物质来源时, Hf 同位素有比 Nd 同位素更高的分辨能力。开展 Hf 同位素组成研究时, 主要有 2 种获取分析数据的方法。一是激光熔蚀系统 (LA) 与多接收器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICPMS) 联机测定锆石、斜锆石的 Hf 同位素; 二是利用常规的化学处理方法将样品消解后分离纯化得到 Hf 溶液, 再通过溶液的 MC-ICPMS 测定, 获得研究需要的 Hf 同位素组成资料。对于没有或者不能选出锆石的全岩样品, 只能采用第二种方法, 以获得满足精度要求的 Hf 同位素数据。全岩 Hf 同位素组成不仅是阐明岩石物质来源的重要途径, 最近的研究表明, 它还能有效揭示硅酸盐矿物的风化强度<sup>[1]</sup>、新鲜海水的来源和古海水的组成<sup>[2-4]</sup>等。因此, 准确有效的全岩 Hf 同位素

分析方法 (包括样品的化学前处理和同位素比值的质谱测定) 是开展 Hf 同位素组成研究的关键技术。本文介绍了我们在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室的 MC-ICPMS 上开展全岩 Hf 同位素测定的方法, 以及新疆东准噶尔以花岗岩为主要样品的全岩 Hf 同位素研究的结果。

## 1 花岗岩的地质背景

新疆东准噶尔是巨型中亚造山带的一部分, 也是中亚兴蒙巨型构造域的重要组成部分, 构造上位于西伯利亚板块与哈萨克斯坦—准噶尔板块的结合部位, 是一个构造背景复杂、岩浆活动极其强烈的地区。该地区花岗岩大规模发育, 存在与金、铜成矿系列有关的钙碱性花岗岩和与锡成矿系列有关的富碱花岗岩两类花岗岩<sup>[5,6]</sup>。岩石类型主要包括斜长花岗岩、花岗闪长岩、二长花岗岩、碱长花岗岩和碱性花岗岩等。其中, 以碱长花岗岩和碱性花岗岩组成的富碱花岗岩类出露面积约 1100 km<sup>2</sup>, 由大小不等的 9 个岩体组成, 如萨北、黄羊山等碱性花岗岩体, 苏吉泉、

收稿日期: 2013-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41172071; 40772044); 中国科学院地球化学研究所领域前沿项目

\* 通讯作者, E-mail: tanghongfeng@vip.gyig.ac.cn

贝勒库都克等碱长花岗岩体<sup>[6]</sup>。前人对东准噶尔地区的花岗岩已开展了较为详细的地质学、岩石学和地球化学研究, 确定它们的同位素年龄约为 300 Ma, 属于晚石炭世, 是东准噶尔地区晚古生代后碰撞阶段的岩浆作用产物<sup>[7-11]</sup>。

## 2 全岩样品的化学前处理和 Hf 同位素测定

样品的具体情况及称样量见表 1。本次研究的新疆东准噶尔地区的岩石样品 19 件(包括 18 件晚石炭世 I 型和 A 型花岗岩及其包体、1 件卡拉麦里蛇绿岩套中的玄武岩)和 4 件标准物质 GSR-1、BCR-1、BHVO-2、W-2。由于全岩样品的 Hf 含量已知, 因此在称量时按照 Hf 质量约 0.7  $\mu\text{g}$  称取样品量, 具体在 0.05~0.25 g 之间(表 1)。称取已研磨至~200 目的样品粉末放入 Savillex (7

mL) 的 PFA 溶样罐中, 然后加入 0.1 mL  $\text{HClO}_4$  将样品浸湿, 再加入 2 mL HF, 在 100  $^\circ\text{C}$  恒温消解一周。样品充分溶解后将溶液蒸干, 加入 1 mL 的 6 mol/L HCl 再蒸干, 如此反复 2 次, 然后加入 5 mL 的 3 mol/L HCl 并在电热板上用 80  $^\circ\text{C}$  加热 12 h 使样品完全溶解, 最后离心准备上柱。

Hf 的化学分离只需要通过一次 Ln-spec (100~150 目,  $\text{H}^+$ ) 特效树脂交换即可完成, 离子交换流程按照 Yang 等<sup>[12]</sup>的方法进行。3 次条件实验结果表明, 采用上述流程样品 Hf 的回收率都大于 90%, Hf 的全流程本底 < 100 pg。

样品溶液的 Hf 同位素测定是在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室的 Nu Plasma MC-ICPMS 上完成的。Hf 同位素分析时接收器的安排如表 2。样品溶液采用膜去溶进样系统 (DeSolvating Nebulizer, 型号 DSN-100), 该系统

表 1 岩石样品和标准物质的岩性与称重

Table 1. Lithologic character and weight of the studied rock samples and standard materials

岩体名称	样品编号	岩性或产状	w( $\text{SiO}_2$ )/%	样品质量/g
黄羊山岩体	HY9	碱性花岗岩	76.17	0.0600
	HY32	碱性花岗岩	79.83	0.1501
	HY08-4	暗色包体	62.39	0.1501
	HY08-6	暗色包体	62.85	0.1496
	HY32-1	浅色包体	74.04	0.1012
萨北岩体	HY19	碱性花岗岩	76.98	0.0499
	HY25	碱性花岗岩	78.32	0.0604
贝勒库都克岩体	BL2	碱长花岗岩	76.44	0.1005
	BL08-2	碱长花岗岩	75.58	0.1503
干梁子岩体	GL08-2	碱长花岗岩	77.42	0.1005
老鸦泉岩体	LY6	碱长花岗岩	75.52	0.1006
	LY8	碱长花岗岩	76.50	0.1499
喀拉萨依岩体	KLS1	碱长花岗岩	77.49	0.1004
二长花岗岩岩体	HY23	二长花岗岩	69.62	0.2514
	HY49	二长花岗岩	71.23	0.2490
花岗闪长岩岩体	HY55	花岗闪长岩	64.89	0.1506
	HY56	花岗闪长岩	67.52	0.1005
	HY55-1	暗色包体	57.88	0.1506
卡拉麦里蛇绿岩套	QS08-1	玄武岩	51.99	0.1004
标准物质	GSR-1	中国花岗岩标样	72.83	0.1207
	BCR-1	国际玄武岩标样	54.1	0.1492
	BHVO-2	国际玄武岩标样	49.9	0.1498
	W-2	国际辉绿岩标样	52.68	0.2501

注: 二长花岗岩体和花岗闪长岩体的 4 件花岗岩样品属于 I 型花岗岩, 其余花岗岩样品属于 A 型花岗岩。

表 2 Hf 同位素分析时法拉第杯安排

Table 2. Faraday cup arrangement for Hf isotopic analysis

H4	H3	H2	H1	Axial	L1	L2	L3
$^{179}\text{Hf}$	$^{178}\text{Hf}$	$^{177}\text{Hf}$	$^{176}(\text{Hf}+\text{Yb}+\text{Lu})$	$^{175}\text{Lu}$	$^{174}\text{Hf}$	$^{173}\text{Yb}$	$^{171}\text{Yb}$

能极大地减少进样量,同时提高低含量样品的测定精度。样品测定时的仪器参数详见表 3。MC-ICPMS 对 Hf 的质量歧视效应采用指数法进行校正,计算 Hf 的质量歧视因子 ( $\beta_{\text{Hf}}$ ) 时,  $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.7325$ <sup>[13]</sup>。采用  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}=0.026549$ <sup>[14]</sup>和  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}=0.78696$ <sup>[15]</sup>分别计算  $^{176}\text{Hf}$  同位素  $^{176}\text{Lu}$  和  $^{176}\text{Yb}$  的强度,从而扣除它们对  $^{176}\text{Hf}$  的干扰,其中质量歧视因子  $\beta_{\text{Lu}}$  和  $\beta_{\text{Yb}}$  按照  $\beta_{\text{Hf}}$  计算。样品分析时,利用 Hf 的国际标准样品 JMC475 对仪器的准确度进行监测。

表 3 Hf 同位素分析时的仪器参数

Table 3. Instrument parameters for Hf isotopic analysis

质谱型号	Nu Plasma (from Nu Instruments)
RF 功率	1300 W
RF 反射功率	<10 W
气体流速	冷却气体 13.0 L/min 辅助气体 0.7 L/min
采样锥	0.9 mm 孔口镍锥
截取锥	0.65 mm 孔口镍锥
膜去溶进样系统 (DSN-100)	Nebulizer pressure: 34.0~37.0 psi (Ar); Spray chamber: 0.2 L/min (Ar) Membrane: 3.60~4.20 L/min (Ar) Temperature: 105 °C
数据点积分时间	5 s
本底测定时间	30 s

标准物质 GSR-1、BCR-1、BHVO-2、W-2 的  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值列于表 4。其中 BCR-1、BHVO-2、W-2 的  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值与许多文献报道的结果在误差范围内是一致的,表明我们采用的全岩样品 Hf 的化学分离和溶液的 Hf 同位素 MC-ICPMS 分析方法是有效、准确的。此外,我们得到的中国花岗岩标样 GSR-1 的  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值  $0.282547\pm 07$  ( $2\sigma$ ) 属于首次报道的结果。表 4 的测定结果进一步证明, Ln-Spec (100~150 目,  $\text{H}^+$ ) 特效树脂用于全岩样品 Hf 的化学分离是有效的,并且相对于过去需要使用 2 次、甚至 3 次过柱的离子交换树脂方法更为简便、快速并降低实验成本。

新疆东准噶尔花岗岩及其包体和 1 件玄武岩的全岩  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值测定结果列于表 5。

### 3 讨论和结论

锆石是花岗岩中普遍发育的、有强抗蚀变能力的副矿物。Hf 可以呈类质同象代替 Zr 的位置赋存于锆石的矿物晶格中。相对于其它矿物,锆

石中 Hf 的含量很高,  $w(\text{HfO}_2)\approx 1\%$ , 同时有非常低的 Lu/Hf 比值,  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}\leq 0.01$ <sup>[24,25]</sup>, 因此相对于锆石的 Hf 含量,由  $^{176}\text{Lu}$  衰变而来的  $^{176}\text{Hf}$  比例非常低,对锆石形成后的 Hf 同位素组成影响甚微,这样锆石的 Hf 同位素组成基本代表了锆石结晶时岩石的初始 Hf 同位素组成。加上锆石化学性质稳定,有很高的 Hf 同位素封闭温度,即使经历了麻粒岩相等高级变质作用也能很好地保留初始 Hf 同位素组成,因此锆石非常适合于岩石成因的 Hf 同位素研究<sup>[26,27]</sup>。目前,对于能选出锆石的岩石,已广泛采用激光与 MC-ICPMS 联机技术,获得岩石的 Hf 同位素组成<sup>[28-30]</sup>。但是,对于那些没有或者无法挑选出锆石的岩石(如有重要构造意义的基性-超基性喷出岩、Zr 含量不能达到饱和的各种火成岩),要开展 Hf 同位素示踪研究就没有办法采用上面的激光锆石方法,而需要用全岩样品的溶液分析。这时就必须使用样品消解和元素的化学分离方法。这种情况下,因为全岩 Lu 与 Hf 的含量差异远没有锆石那么大,  $^{176}\text{Lu}$  衰变而来的放射成因  $^{176}\text{Hf}$  的累积,对于确定岩石的初始 Hf 同位素组成有很大影响,因此需要准确的 Lu、Hf 含量用于计算样品现在的  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  比值以扣除岩石形成以后放射成因  $^{176}\text{Hf}$  的累积效应。

目前,全岩样品高精度的 Lu、Hf 等微量元素含量测定方法主要有 2 种:

表 4 标准物质的  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值测定结果

Table 4. Analyzed  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  ratios for the standard materials

标准物质	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}\pm 2\sigma$	数据来源
GSR-1 (花岗岩)	0.282547±07	本文
BCR-1 (玄武岩)	0.282868±07	本文
	0.282862±08	杨岳衡等 <sup>[16]</sup>
	0.282867±15	Ulfbeck 等 <sup>[17]</sup>
	0.282817±08	Le Fevre and Pin <sup>[18]</sup>
	0.282892±06	Münker 等 <sup>[19]</sup>
BHVO-2 (玄武岩)	0.283089±06	本文
	0.283098±06	杨岳衡等 <sup>[16]</sup>
	0.283081±12	韩宝福等 <sup>[20]</sup>
	0.283102±13	Wittig 等 <sup>[21]</sup>
	0.283098±03	李献华等 <sup>[22]</sup>
W-2 (辉绿岩)	0.282720±06	本文
	0.282719±09	杨岳衡等 <sup>[16]</sup>
	0.282718±10	李献华等 <sup>[22]</sup>
	0.282715±30	Le Fevre and Pin <sup>[18]</sup>

表 5 新疆东准噶尔花岗岩及其包体的 Hf 同位素结果

Table 5. Hf isotopic results of the granite and enclave samples from eastern Junggar of Xinjiang Autonomous Region, China

序号	样品编号	w(Lu)/(μg/g)	w(Hf)/(μg/g)	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	全岩 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm 2\sigma$	全岩 $\epsilon_{\text{Hf}}(t) \pm 2\sigma$	锆石 $\epsilon_{\text{Hf}}(t) \pm 2\text{S.D.}$
1	HY9	0.925	11.8	0.0111	0.283031±6	13.5±0.2	13.3±1.8
2	HY32	0.522	4.81	0.0154	0.283101±12	15.2±0.4	13.3±1.2
3	HY08-4	0.307	3.72	0.0117	0.283001±6	12.4±0.2	12.4±1.5
4	HY08-6	0.484	4.86	0.0142	0.283043±6	13.4±0.2	12.2±1.7
5	HY32-1	0.821	7.03	0.0166	0.283050±6	13.1±0.2	13.2±1.4
6	HY19	0.970	16.6	0.0083	0.283013±4	13.5±0.1	12.1±1.2
7	HY25	0.992	11.3	0.0125	0.283014±4	12.7±0.1	12.3±1.6
8	BL2	1.18	6.55	0.0256	0.283104±4	13.3±0.1	13.0±1.1
9	BL08-2	0.639	3.87	0.0235	0.283055±4	11.9±0.1	12.9±1.4
10	GL08-2	1.53	8.19	0.0265	0.283102±6	13.0±0.2	12.2±1.7
11	LY6	1.12	7.09	0.0224	0.283076±4	12.9±0.1	13.2±1.1
12	LY8	0.346	3.76	0.0131	0.283016±4	12.6±0.1	13.5±0.9
13	KLS1	0.945	6.87	0.0195	0.283106±8	14.5±0.3	12.9±1.1
14	HY23	0.440	2.94	0.0213	0.283074±4	13.1±0.1	12.9±0.8
15	HY49	0.415	2.91	0.0203	0.283046±4	12.3±0.1	13.2±0.8
16	HY55	0.449	4.45	0.0143	0.283096±10	15.2±0.4	12.8±1.1
17	HY56	0.374	3.72	0.0143	0.283077±10	14.5±0.4	13.3±0.9
18	HY55-1	0.792	4.31	0.0261	0.283150±10	14.8±0.4	12.9±1.5
19	QS08-1	0.456	2.16	0.0300	0.283176±16	15.1±0.6	15.7±1.1

注: 表中全岩样品的 Lu、Hf 含量由溶液 ICP-MS 测定, 锆石  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  根据唐红峰尚未发表的锆石激光熔样与 MC-ICPMS 联机测定的 Hf 同位素数据计算, 计算时花岗岩及其包体的年龄值  $t=300\text{ Ma}$ , 玄武岩样品 QS08-1 的年龄值  $t=373\text{ Ma}$ <sup>[23]</sup>。与 QS08-1 全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  对比的是卡拉麦里蛇绿岩套斜长花岗岩(SJ24)的锆石 Hf 同位素测定结果。

(1) 溶液 ICP-MS 分析, 该方法只需要将准确称量的样品粉末完全溶解后, 通过加入某种内标元素 (一般是 Rh), 就可以直接在 ICP-MS 上同时测定几十个微量元素的含量, 其分析精度一般在 5%~10%<sup>[31]</sup>, 但元素含量很低时分析精度会变差。

(2) 同位素稀释法, 它是具有很高分析精度 (一般在 0.1%~1%) 的微量元素测定方法, 尤其适合于低含量元素的分析。但是, 它也有一定的缺陷, 如: 只适宜于测定至少有两个或以上稳定同位素的元素, 使得分析元素的范围受到限制; 样品溶解时需要加入适量的同位素稀释剂, 而稀释剂的成本高 (Lu 稀释剂更是如此), 来源较困难; 需要对测定的目标元素进行化学分离, 样品处理流程繁琐, 耗时长。

综合考虑上面 2 种方法的优势和缺陷, 结合 Rb、Sm 半衰期较长的特点, 对于较年轻 (如小于 800 Ma) 的样品, 利用 ICP-MS 测定的 Rb、Sr、Sm、Nd 含量, 计算样品的 Sr-Nd 同位素初始值, 可以获得满足同位素示踪研究要求的结果<sup>[32]</sup>, 与同位素稀释法所获得的结果差别不会太大。当然, 对于比较古老的岩石或矿物样品, 则需要用同位素稀释法的含量数据才能获得可靠

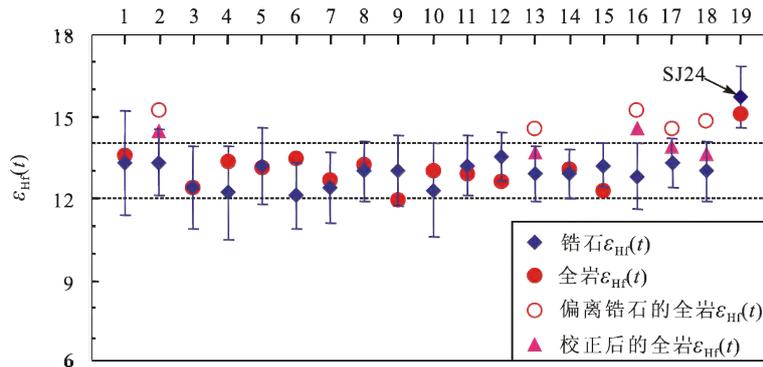
的同位素初始值。由于岩石的 Lu 含量通常要比 Sm 含量明显低、其分析误差也就比后者的大, 能否像 Sm-Nd 同位素体系那样, 将 ICP-MS 测定的 Lu、Hf 含量数据应用到 Lu-Hf 同位素体系, 进行岩石的同位素示踪研究, 是一个值得探讨的问题, 目前尚没有相关研究的报道。

一般在准确测定样品的 Lu、Hf 含量后, 即可计算出样品的  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  比值, 然后根据  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值测定结果, 结合样品的形成年龄, 按照下面的公式计算出样品的  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ :

$$\epsilon_{\text{Hf}}(t) = \left[ \frac{\left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{S}} - \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{S}} \times (e^{\lambda t} - 1)}{\left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}} - \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}} \times (e^{\lambda t} - 1)} - 1 \right] \times 10^4$$

式中:  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}}$  和  $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{S}}$  是样品现在的比值; 球粒陨石 (CHUR) 现在的比值  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}=0.282772$ 、 $(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}}=0.0332$ <sup>[33]</sup>,  $\lambda=1.865 \times 10^{-11}/\text{a}$ <sup>[34]</sup>,  $t$  为样品的形成年龄。

根据上面的方法, 由全岩  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值测定结果, 利用 ICP-MS 测定的全岩 Lu、Hf 含量, 结合岩石的形成年龄, 可以得到 19 件新疆东准噶尔岩石样品的全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  (表 5)。其中 18 件花岗岩及其包体的全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  与对应样品锆石  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  的对比 (表 5、图 1) 显示, 除 5 件样品 (HY32、KLS1、HY55、HY56、HY55-1) 的全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  比



图中横坐标的数字与表 5 的序号对应

图 1 新疆东准噶尔花岗岩及其包体的全岩与锆石  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  的对比

Fig. 1. Comparison of  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  values between bulk rocks and zircons for the granites and enclaves from East Junggar of Xinjiang Autonomous Region, China.

锆石  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  有较为明显的偏大外, 其余 13 件样品总体上全岩与锆石的  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  接近甚至一致。这些接近和一致的结果表明, 不使用同位素稀释法, 而以 ICP-MS 测定的 Lu、Hf 含量也可以得到较为准确的  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 。

对于偏差大的 5 件样品, 应该是所采用的 ICP-MS 分析的全岩 Lu、Hf 含量不准确造成的。由公式(1)和  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  比值与 Lu/Hf 比值的正比关系可知, 如果 ICP-MS 测定的 Lu 含量偏低、Hf 含量偏高会导致上述全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  偏高的情况。参照 ICP-MS 测定微量元素时较高的相对误差 10%, 若以表 5 中  $w(\text{Lu})$  的 1.1 倍、 $w(\text{Hf})$  的 0.9 倍对这 5 件样品 Lu、Hf 含量进行校正, 重新计算它们的全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ , 结果也与对应样品的锆石  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  在误差范围内基本吻合 (图 1)。因此, 年龄值约 300 Ma 的岩石样品, 以 ICP-MS 测定的 Lu、Hf 含量和全岩现在的  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值, 可以得到

总体真实的岩石初始 Hf 同位素组成。玄武岩样品 QS08-1 选不出锆石, 由 ICP-MS 测定的全岩 Lu、Hf 含量, 结合它的  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值和该蛇绿岩的形成时间 373 Ma<sup>[23]</sup>, 得到它的全岩  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)=15.1$  (表 5), 而该蛇绿岩套中与玄武岩有同源关系的斜长花岗岩样品 SJ24 的锆石  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)=15.7$ , 两者在误差范围内完全一致 (表 5, 图 1)。该一致性为利用全岩  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  比值和 ICP-MS 测定的全岩 Lu、Hf 含量, 开展没有或者不能选出锆石的较年轻岩石的 Hf 同位素示踪研究提供了很好的实例。

**致谢:** 中国科学院地质与地球物理研究所杨岳衡高级工程师对化学前处理流程和实验材料的使用提供了热情帮助, 中国科学院地球化学研究所漆亮研究员提供了 4 件标准物质, 审稿人提出了宝贵的修改意见, 在此一并表示衷心的感谢!

## 参 考 文 献:

- [1] Bayon G, Vigier N, Burton K W, Brenot A, Carignan J, Etoubleau J, Chu N-C. The control of weathering processes on riverine and seawater hafnium isotope ratios [J]. *Geology*, 2006, 34: 433-436.
- [2] Rickli J, Frank M, Halliday A N. The hafnium-neodymium isotope composition of Atlantic seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 280: 118-127.
- [3] Zimmermann B, Porcelli D, Frank M, Andersson P S, Baskaran M, Lee D C, and halliday A N. Hafnium isotope in Arctic Ocean water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009a, 73: 3218-3233.
- [4] Zimmermann B, Porcelli D, Frank M, Rickli J, Lee D C, and halliday A N. The hafnium isotope composition of Pacific Ocean water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009b, 73: 91-101.
- [5] 毕承思, 沈湘元, 徐庆生, 明奎海, 孙惠礼, 张春生. 新疆贝勒库都克锡矿带含锡花岗岩地质特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 1993, 12: 213-223.
- [6] 刘家远, 喻亨祥, 吴郭泉. 新疆北部卡拉麦里富碱花岗岩带的碱性花岗岩与锡矿[J]. *有色金属矿产与勘查*, 1997, 6: 129-135.
- [7] Su Y P, Tang H F, Sylvester P J, Liu C Q, Qu W J, Hou G S, Cong F. Petrogenesis of Karamaili alkaline A-type granites from East Junggar, Xinjiang (NW China) and their relationship with tin mineralization [J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41: 341-357.

- [8] 甘林, 唐红峰, 韩宇捷. 新疆东准噶尔野马泉花岗岩体的年龄和地球化学特征[J]. 岩石学报, 2010, 26: 2374-2388.
- [9] 韩宝福, 季建清, 宋彪, 陈立辉, 张磊. 新疆准噶尔晚古生代陆壳垂向生长(I)—后碰撞深成岩浆活动的时限[J]. 岩石学报, 2006a, 22: 1077-1086.
- [10] 韩宇捷, 唐红峰, 甘林. 新疆东准噶尔老鸦泉岩体的锆石 U-Pb 年龄和地球化学组成[J]. 矿物学报, 2012, 32: 193-199.
- [11] 苏玉平. 新疆东准噶尔 A 型花岗岩的年代学和地球化学研究[D]. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2007.
- [12] Yang Y-H, Wu F-Y, Wilde S A, Xie L-W. 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: 47-52.
- [13] Patchett PJ, Tatsumoto M. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1980, 75: 263-267.
- [14] Chu N C, Taylor R N, Chavagnac V, Nesbitt R W, Boella M, Milton J A. 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: 1567-1574.
- [15] Thirlwall M, Anczkiewicz R. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios [J]. *Ion Processes International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 2004, 235: 59-81.
- [16] 杨岳衡, 张宏福, 刘颖, 谢烈文, 祁昌实, 涂湘林. 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: 227-232.
- [17] Ulfbeck D, Baker J A, Waight T, Krogstad E. Rapid sample digestion by fusion and chemical separation of Hf for isotopic analysis by MC-ICPMS [J]. *Talanta*, 2003, 59: 365-373.
- [18] Le Fevre B, Pin C. An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using multiple collection ICP-Mass Spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73: 2453-2460.
- [19] Münker C, Weyer S, Scherer E, Mezger K. Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurements [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2. doi: 10.1029/2001GC000183.
- [20] 韩宝福, 张磊, 古丽冰, 张文慧, 谢烈文, 杨岳衡. 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[J]. 岩石学报, 2006b, 22: 513-516.
- [21] Wittig N, Baker J A, Downes H. Dating the mantle roots of young continental crust [J]. *Geology*, 2006, 34: 237-240.
- [22] 李献华, 祁昌实, 刘颖, 梁细荣, 涂湘林, 谢烈文, 杨岳衡. 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: 109-114.
- [23] 唐红峰, 苏玉平, 刘丛强, 王彦斌, 侯广顺. 新疆北部卡拉麦里斜长花岗岩的锆石 U-Pb 年龄及其构造意义[J]. 大地构造与成矿学, 2007, 31: 110-117.
- [24] 李献华, 梁细荣, 韦刚健, 刘颖. 锆石 Hf 同位素组成的 LAM-MC-ICPMS 精确测定[J]. 地球化学, 2003, 32: 86-90.
- [25] 凌文黎, 程建萍. Lu-Hf 同位素体系对若干基础地质问题的新制约(之一)—地球早期演化[J]. 地质科技情报, 1999, 18: 79-84.
- [26] Andersen T, Griffin W L, Pearson N J. Crustal evolution in the SW Part of the Baltic Shield: The Hf isotope evidence [J]. *Journal of Petrology*, 2002, 43: 1725-1747.
- [27] Griffin W L, Belousova E A, Shee S R, Pearson N J, O'Reilly S Y. Archean crustal evolution in the Northern Yilgarn Craton: U-Pb and Hf isotope evidence from detrital zircons [J]. *Precambrian Research*, 2004, 131: 231-282.
- [28] 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: 144-162.
- [29] 唐红峰, 赵志琦, 黄荣生, 韩宇捷, 苏玉平. 新疆东准噶尔 A 型花岗岩的锆石 Hf 同位素初步研究[J]. 矿物学报, 2008, 28: 335-342.
- [30] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25: 552-558.
- [31] 吴福元, 李献华, 郑永飞, 高山. Lu-Hf 同位素体系及其岩石学应用[J]. 岩石学报, 2007, 23: 185-220.
- [32] Huang X L, Xu Y G, Liu D Y. Geochronology, petrology and geochemistry of the granulite xenoliths from Nushan, east China: implication for a heterogeneous lower crust beneath the Sino-Korean Craton [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 127-149.
- [33] Blichert-Toft J, Albarede F. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148: 243-258.
- [34] Scherer E, Münker C, Mezger K. Calibration of the lutetium-hafnium clock [J]. *Science*, 2001, 293: 683-687.

## Hf Isotopic Study on the Granite Bulk Rocks from East Junggar of Xinjiang Autonomous Region, China

CHEN Juan<sup>1,2</sup>, TANG Hong-feng<sup>1</sup>, GUAN Jin<sup>3</sup>, WANG Ning<sup>1</sup>

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

2. School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** By summarizing and contrasting previous analytical methods for Hf isotope, we chose a specific resin named Ln-Spec (100–150 mesh, H<sup>+</sup>) and MC-ICPMS to study four standard materials and nineteen bulk rock samples from East Junggar of Xinjiang Autonomous Region, China including eighteen granites and enclaves, and one basalt occurring in the Karamaili ophiolite suite. The <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf ratios for international standard materials of BCR-1, BHVO-2, and W-2 are consistent with those reported in literatures within errors, demonstrating that the Hf chemical separation procedure for bulk rocks and analytical method for Hf isotope in solutions by mass spectrometry are reliable. In this paper, the <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf ratio of 0.282547±07 (2σ) for the Chinese granite standard material GRS-1 is reported for the first time. From the <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf ratios, Lu and Hf concentrations measured by ICP-MS and formation age (300 Ma) of the granite and enclave samples, their  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  values can be obtained. These  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  values for bulk rock samples are generally consistent within errors with those for the zircons from the corresponding rock samples, suggesting that the initial Hf isotope compositions of bulk rocks with age of ~300 Ma are able to be calculated by using Lu and Hf concentrations measured with ICP-MS. The  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  for the basalt sample QS08-1 is identical with that of the zircon in plagiogranite occurring in the same ophiolite suite with this basalt, which provides a good example for studying Hf isotopic compositions of those rocks without or hard to separate zircons by using bulk rock <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf ratios and Lu and Hf concentrations analyzed by using ICP-MS.

**Key words:** Hf isotope; MC-ICPMS; granite; East Junggar, Xinjiang