

稀土矿物微区Lu-Hf定年的初步研究

王浩^{1,2}, 吴石头^{1,2}, 杨进辉^{1,2}, 闫垚琪^{1,2}, 杨岳衡^{1,2}

- 中国科学院 地质与地球物理研究所, 岩石圈演化与环境演变全国重点实验室, 北京 100029;
- 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049

摘 要: 稀土是我国的优势矿产资源, 在经济发展和国防安全方面扮演着极为重要的角色。稀土矿物通常具有较高的Lu/Hf值和Lu-Hf同位素体系封闭温度, 是开展Lu-Hf定年的理想对象。本文简要介绍了利用激光剥蚀电感耦合等离子体串联质谱技术(LA-ICPMS/MS)进行微区Lu-Hf定年的原理与数据处理方法, 并系统总结和评述了针对磷酸盐和硅酸盐稀土矿物微区Lu-Hf定年取得的进展。同时, 本文还首次对褐钨铋矿和钽铌解石两种氧化物稀土矿物开展了LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年分析, 获得了与地质产状基本一致的年龄。这些结果表明, LA-ICPMS/MS分析过程中Lu和Hf的元素分馏小, 这显著降低了稀土矿物微区Lu-Hf定年的难度。未来通过研发更高效的反应气体、采用多接收串联质谱(MC-ICPMS/MS)和飞秒激光器等手段可以进一步提升微区Lu-Hf定年精度, 这将为稀土矿物的年代学研究提供一种高空间分辨率、高效和高精度的技术手段。

关 键 词: Lu-Hf定年; 稀土矿物; 激光剥蚀电感耦合等离子体串联质谱; 磷钨矿; 独居石; 褐帘石; 褐钨铋矿; 钽铌解石

中图分类号: P597; P575 文章编号: 1007-2802(2025)05-0967-13 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240142

Micro-beam Lu-Hf dating on REE minerals: A preliminary study

WANG Hao^{1,2}, WU Shi-tou^{1,2}, YANG Jin-hui^{1,2}, YAN Yao-qi^{1,2}, YANG Yue-heng^{1,2}

- State Key Laboratory of Lithospheric and Environmental Coevolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
- College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Rare earths are advantageous strategic mineral resources in China, playing an extremely important role in economic development and national security. Rare earth element (REE) minerals usually have relatively high Lu/Hf ratios and closure temperatures for the Lu-Hf isotopic system. Thus, they are ideal objects for the Lu-Hf isotopic dating. In this paper, we have briefly introduced the principles and data processing methods of the micro-beam Lu-Hf isotopic dating analysis by using laser-ablation inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (LA-ICPMS/MS), and have systematically summarized and reviewed research progresses made in the micro-beam Lu-Hf isotopic dating of phosphate and silicate REE minerals. Meanwhile, we here have undertaken the micro-beam Lu-Hf isotopic dating analysis for oxide REE minerals (fergusonite and aeschynite) by using the LA-ICPMS/MS for the first time. The obtained Lu-Hf ages are broadly consistent with their geological occurrences. These results presented here show that the elemental fractionation between Lu and Hf during the LA-ICPMS/MS analysis is insignificant, which significantly reduces the difficulty of micro-beam Lu-Hf isotopic dating of REE minerals. In the future, the precision and accuracy of micro-beam Lu-Hf isotopic dating can be further improved by developing high-efficient reaction gases and adopting multi-collector inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (MC-ICPMS/MS) and femtosecond lasers. This will provide a new means with high spatial resolution, high efficiency, and high precision for dating REE minerals.

收稿编号: 2024-0184, 2024-10-31 收到, 2024-12-09 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42322203, 42288201); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB0710000); 中国科学院青促会项目(2020068)

第一作者简介: 王浩(1986—), 男, 研究员, 获第20届侯德封青年科学家奖, 研究方向: 岩石学与同位素地球化学. email: wanghao@mail.iggcas.ac.cn

引用此文:

王浩, 吴石头, 杨进辉, 闫垚琪, 杨岳衡. 2025. 稀土矿物微区Lu-Hf定年的初步研究. 矿物岩石地球化学通报, 44(5): 967-979

Wang H, Wu S T, Yang J H, Yan Y Q, Yang Y H. 2025. Micro-beam Lu-Hf dating on REE minerals: A preliminary study. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 44(5): 967-979

Key words: Lu-Hf isotopic dating; REE minerals; LA-ICPMS/MS; xenotime; monazite; allanite; fergusonite; aeschynite

0 引言

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)定义的稀土元素(rare earth element, REE)由镧系15种元素以及同为元素周期表第Ⅲ副族的钪(Sc)和钇(Y)两种元素构成。多数情况下,稀土元素被二分为轻稀土元素(light rare earth element, LREE, La-Eu)和重稀土元素(heavy rare earth element, HREE, Gd-Lu+Y)。Y和钬(Ho)的离子半径相近且地球化学行为极为相似,因此Y被归类为重稀土元素,而Sc的离子半径显著小于其他稀土元素,因此并未划归为轻稀土元素或重稀土元素(Chakhmouradian and Wall, 2012)。稀土元素因其具有独特的化学、磁学、电学以及光学等性质而被广泛应用于特殊合金材料、陶瓷、玻璃以及燃料电池等领域的生产中,是绿色能源技术、航空航天技术以及国防技术中不可或缺的材料(Chakhmouradian and Wall, 2012)。因其应用广泛且性能特殊,稀土元素被称为“工业维生素”或“工业黄金”。稀土元素先后被美国、英国、欧盟和日本等国列为战略金属和关键金属。尽管稀土是我国的优势战略资源,但是随着全球稀土消耗量的显著增加以及其他国家在稀土资源勘查和开发上的大力投入,我国稀土资源的优势地位正在快速降低(翟明国等, 2019; 侯增谦等, 2020)。

稀土矿的种类繁多,成因复杂,可以根据导致稀土元素富集的地质过程不同将其大体分为内生矿床(原生型)和外生矿床(次生型)两大类。内生稀土矿床主要与碳酸岩、碱性岩、高分异花岗岩以及伴生的热液脉体有关(陈唯等, 2024),而外生稀土矿床则主要有砂岩型,风化壳型和离子吸附型等(Kynicky et al., 2012)。值得注意的是外生稀土矿床的成矿母岩也多是碳酸岩和碱性岩等富集稀土元素的特殊岩浆岩,因此内生岩浆和热液过程的预富集是外生稀土矿得以形成的前提。内生稀土矿床中的稀土元素多以独立矿物的形式出现,目前已经发现的稀土矿物有250多种,工业开采中常见的稀土矿物主要有磷酸盐类的独居石和磷钨矿;氟碳酸盐类的氟碳铈矿和黄河矿;硅酸盐类的褐帘石和硅铈钇矿;氧化物类的褐钇铈矿、铈钇矿、黑稀金矿和易解石等。此外,稀土元素还以类质同象的形式存在于其他矿物,主要的富稀土元素矿物有磷灰石、萤石、石榴子石和烧绿石等(Broom-Fendley et al., 2017; Giebel et al., 2017; 陈彪等, 2024)。

矿床的形成时代是内生稀土矿成因研究中的基

础问题之一。前人常用来限定稀土矿年龄的定年手段主要有锆石、独居石和氟碳铈矿的U-Pb和Th-Pb法(Campbell et al., 2014; Fan et al., 2014; Zhang et al., 2017; Song et al., 2018; Yang K F et al., 2019; Chen et al., 2020; Li et al., 2021),碳酸盐、磷灰石、独居石、萤石、氟碳铈矿以及全岩的Sm-Nd法(张宗清等, 2001; Fan et al., 2014; Zhu et al., 2015; Yang K F et al., 2019; Li et al., 2021),角闪石Ar-Ar法(Chao et al., 1997),白云石、黑云母、全岩Rb-Sr法(张宗清等, 2001)以及氟碳铈矿和独居石La-Ba法(Nakai et al., 1988, 1989)等。尽管多种同位素体系以及多种定年技术都被应用于稀土矿的年代学研究,但是这些分析技术和同位素体系给出的年代学结果存在较大差异,这使得几乎所有稀土矿的成矿时代都存在较大争议,究其原因可以概括为以下几个方面:(1)U-Pb法因存在 ^{235}U - ^{207}Pb 和 ^{238}U - ^{206}Pb 两个可以相互印证的衰变体系而被认为是放射性同位素定年的金标准(Corfu, 2013),锆石被认为是开展U-Pb定年的最理想矿物,然而锆石本身不是稀土矿的矿石矿物,其形成时代是否代表稀土矿化的时代值得商榷。更重要的是与稀土矿有关的锆石、独居石和氟碳铈矿等通常都具有很低的U含量(通常 $<10\times 10^{-6}$)以及很高的Th含量(高达 $n\%$)。一方面低U含量使得U-Pb法定年本身在分析上存在一定困难,另一方面极高的Th/U值使得由于 ^{230}Th 过剩而产生的U-Pb体系反向不谐和问题不可忽略。尽管高的Th含量使得Th-Pb法定年成为可能,但是过高的Th含量会导致矿物因放射性损伤而出现强烈的蜕晶化,这使得矿物的U-Pb和Th-Pb系统封闭性变差,往往给出一系列偏年轻的年龄,无法代表稀土矿化的时代;(2)稀土矿物的Sm-Nd体系相较于U-Pb和Th-Pb体系具有更高的封闭温度,同时由于Sm和Nd都是稀土元素,用稀土矿物的Sm-Nd等时线法来直接限定稀土矿化的时代具有独特的优势,但是Sm-Nd同位素体系的半衰期较大(106 Ga)(McDonough et al., 2020),且常见的稀土矿物独居石和氟碳铈矿等的Sm/Nd值极低,很难通过Sm-Nd等时线法给出精确年龄信息;(3)黑云母和角闪石等矿物的Rb-Sr和Ar-Ar体系封闭温度都较低,而且这些矿物都不是矿石矿物,其年代学结果很难与稀土矿化的时代建立直接的联系;(4)虽然稀土矿物独居石和氟碳铈矿等具有极高的La/Ba值,是开展La-Ba法定年的理想对象,但是La-Ba体系的半衰期过大(158Ga)且衰变常数也没有得到精确定限(McDonough et al., 2020),因此该方法适用范围有限。

相较而言,稀土矿物的Lu-Hf等时线定年有着独特的优势,体现在以下几个方面:(1) ^{176}Lu - ^{176}Hf 体系的半衰期较短(37.1 Ga)且得到了精确测定(Söderlund et al., 2004),因此由衰变常数导致的误差较小;(2)Lu和Hf在多数矿物中的扩散速率很低,因此Lu-Hf体系的封闭温度高,而且Lu和Hf的地球化学性质稳定,即使矿物在蜕晶化后受到后期热液活动影响也较难发生体系的改造;(3)Lu和Hf分属于重稀土元素和高场强元素,地球化学性质较Sm和Nd的差异更大,因此稀土矿物多具有较高的Lu/Hf值,这利于开展高精度的等时线定年。然而,由于母体 ^{176}Lu 和子体 ^{176}Hf 具有相同的核子数,且存在 ^{176}Yb 的同质异位素干扰,常规质谱分析无法直接将这核素区分,需要利用离子交换树脂进行化学分离提纯过程再开展质谱测定,该化学提纯过程极为繁琐且耗时,因此目前针对稀土矿物的Lu-Hf定年工作并不多见。近年来,借助于带碰撞反应池的串级质谱仪,微区Lu-Hf定年技术实现了根本性突破(Simpson et al., 2021; Wu et al., 2023)。本文在此对应用激光剥蚀电感耦合串级质谱(LA-ICPMS/MS)技术开展原位Lu-Hf定年的方法进行简单介绍。由于该方法还处于新兴发展阶段,目前已开展的实际地质应用工作还相对较少,本文仅对少量稀土矿物微区Lu-Hf定年工作进行简单总结,并首次尝试对氧化物型稀土矿物开展了微区Lu-Hf定年,以期抛砖引玉,共同解决稀土矿年代学研究的难题。

1 LA-ICPMS/MS分析与微区Lu-Hf定年简介

得益于二次离子质谱(SIMS)和激光剥蚀-多接收-电感耦合等离子体质谱(LA-(MC)-ICPMS)的技术突破,过去三十年见证了U-Pb定年技术的飞速发展。目前国际上已经研发了几十种含U矿物的高空间分辨率、高效、快速的微区分析方法,年龄不确定度总体可控制在1%左右(李献华等, 2022)。微区Sm-Nd同位素分析技术也取得了长足进步,但主要是针对低Sm/Nd比矿物(如独居石,磷灰石,榍石和异性石等)开展的Nd同位素示踪工作,所获得的Sm-Nd等时线年龄则具有较大不确定度(Xu et al., 2018)。不同于U-Pb和Sm-Nd等主要依赖于 α 衰变建立的定年方法,同位素年代学领域常用的Rb-Sr、Lu-Hf和Re-Os等体系是基于 β 衰变发展起来的定年技术,这意味着其衰变系统的母子体具有相同的核子数,因此无法仅通过传统的质谱仪进行母子体同位素的同时直接准确测量。尽管过去三十年针对这些同位素体系的微区分析工作也在迅猛发展,但都是针对富子体元素的矿物(如锆石的Hf同位

素和斜长石的Sr同位素)开展示踪分析(王浩等, 2022),富母体元素矿物的直接微区定年工作并未开展。微钻或微锯技术曾被用来对大颗粒云母或石榴子石开展微取样工作,但在最终的Rb-Sr和Lu-Hf同位素质谱测定之前仍需要进行基于离子交换树脂的化学分离提纯工作(Müller et al., 2000; Cheng et al., 2016)。这种工作本质上仍是一种基于溶液的整体分析,而且微钻或微锯取样仅能实现毫米级空间分辨率,这对大多数细小的矿物并不适用。

激光剥蚀电感耦合等离子体串级质谱(LA-ICPMS/MS)的出现使得基于 β 衰变体系的微区直接定年成为可能。电感耦合等离子体串级质谱(ICPMS/MS)又称三重四级杆等离子体质谱,是在原有带碰撞反应池四级杆质谱基础上,借鉴了串级质谱思路发展起来的新技术方案(Díez Fernández et al., 2012)。早在本世纪初,比利时学者就提出利用 CH_3F 作为反应气,在带碰撞反应池ICPMS上对未经化学提纯的花岗岩溶液进行直接的Rb-Sr同位素分析,从而获得等时线年龄(Moens et al., 2001)。尽管这项工作奠定了微区Rb-Sr等时线直接定年的雏形,但是在随后的十几年时间里并没有进一步的技术发展与应用,这主要是因为(1)未经纯化的溶液在与 CH_3F 气体反应时其生成物可能是多种未知离子团,无法进行有效同质异位素干扰校正;(2) CH_3F 与 Sr^+ 离子的反应效率并不高,无法针对极高Rb/Sr值矿物(如云母)开展分析。三重四级杆等离子体质谱在带碰撞反应池四级杆质谱的前端增加了一个新的四级杆质谱作为预过滤质量分析器(图1),从而可以选择具有单一质荷比离子进入碰撞反应池,大大减少了基体离子的干扰,有效控制子体离子与活性气体反应,实现高效的母子体同位素在线分离(Bolea-Fernandez et al., 2016; Zack and Hogmalm, 2016)。通过对比不同反应气体的效能,目前采用 N_2O 或 SF_6 作为反应气开展富Rb矿物的LA-ICPMS/MS Rb-Sr等时线定年技术已经较为成熟(Hogmalm et al., 2017; Huang et al., 2023)。

微区Lu-Hf年代学分析的原理与Rb-Sr体系类似,不同的是碰撞/反应池中引入的活性气体为纯 NH_3 气或 NH_3 与He的混合气(Zack and Hogmalm, 2015; Simpson et al., 2021; Wu et al., 2023)。Yb、Lu和Hf离子与氨气都会发生加合反应,形成一系列复杂的离子团(Woods, 2016)。因此在进行微区Lu-Hf年代学分析前,需要利用单标溶液对Yb、Lu和Hf三种元素与氨气反应的生成物种类进行有效甄别。目前在Agilent 8800/8900和Thermo Scientific iCAP-TQ两种主流ICPMS/MS开展的条件实验所获结果类似,仅产物的

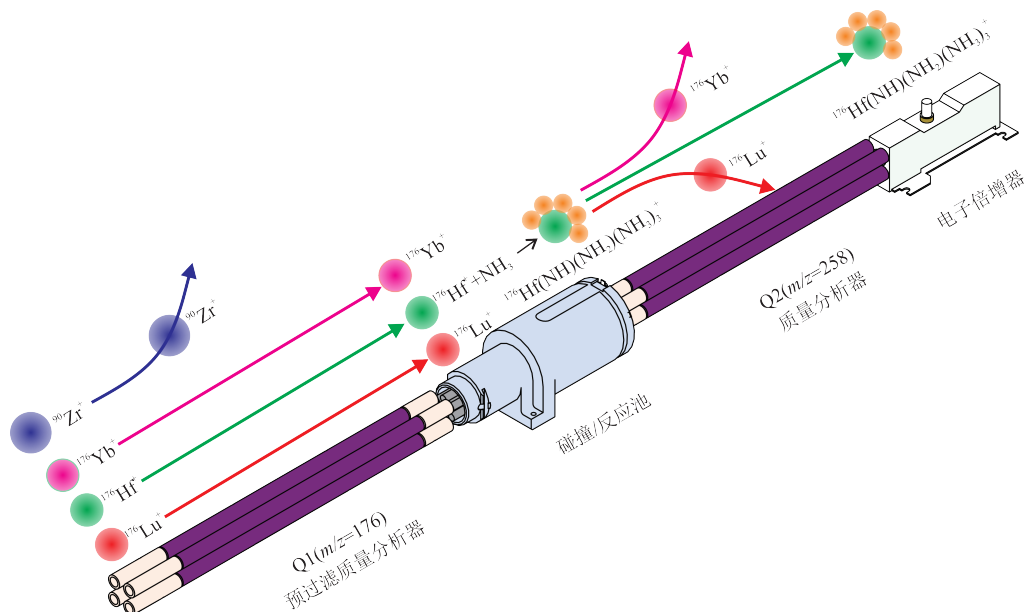


图1 ICP-MS/MS工作原理图(以Lu-Hf同位素为例)(据(Huang et al., 2023修改)

Fig. 1 Schematic diagram for the working principle of the ICP-MS/MS (Lu-Hf isotopes) (modified after Huang et al., 2023)

相对含量略有差别(图2)。以在Thermo Scientific iCAP-TQ上所做的条件实验为例,99%以上的Hf离子都会与 NH_3 发生加合反应,在所有生成物中, $\text{Hf}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_3^+$ 离子团的比例最高,该离子团相对质量数较Hf离子增加82(图2a)。分别有>45%和>90%的Lu和Yb离子与氨气不反应,与氨气反应生成 $\text{Lu}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_3^+$ 和 $\text{Yb}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_3^+$ 的比率分别低于0.004%和0.0004%(图2b、2c)。这意味着在相对质量数增加82的条件下测量Hf同位素是避免Lu和Yb同质异位素干扰的最佳方案。在这种测量方案下,只有对极高Lu/Hf值矿物(如磷钇矿)进行分析时才需要进行Yb和Lu的同质异位素干扰校正。

与所有的微区分析技术一样,微区Lu-Hf年代学分析也需要均一且基体匹配的标准物质来校正,在激光剥蚀以及电离过程等产生的元素分馏。等时线定年的原理要求不同样品或不同分析点间具有相同的子体同位素初始比值以及不同且变化较大的母子体比值范围,很难有天然样品同时具有均一的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值。目前在进行微区Lu-Hf年代学分析时都采用两步法校正的策略。首先利用元素和同位素均一的人工合成玻璃(如NIST610和ARM-1等(Jochum et al., 2011; Wu et al., 2021))校正所有目标矿物参考物质以及未知样品,然后计算在这种情况下目标矿物参考物质所获年龄与推荐年龄之间的校正因子,利用该校正因子校正所有未知样品的母子体元素间的分馏。在采用两步校正法时对目标矿物的参考物质进行反等时线作图显然更加直观,因为反等时线在X轴的

交点为不含子体元素时的母子体同位素比值,这直接对应于参考物质的年龄推荐值,因此更方便计算母子体元素间分馏校正因子(图3a)(Popov, 2022),而正等时线作图则需要先计算斜率以计算分馏校正因子(图3b)(Huang et al., 2023)。有必要指出的是,两种作图方式在固定子体同位素初始比值时所获得的校正因子在数学上是等效的,选择正等时线还是反等时线定年取决于 ^{176}Hf 和 ^{177}Hf 测量误差的相对大小。正(反)等时线定年时的两个变量 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ (或 $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$)和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (或 $^{177}\text{Hf}/^{176}\text{Hf}$)中由于都使用了相同的分母 ^{177}Hf (或 ^{176}Hf)而存在误差相关性。在某些古老的高母子体比矿物中(如磷钇矿),放射性成因同位素 ^{176}Hf 的丰度将显著高于稳定同位素 ^{177}Hf ,此时使用子体稳定同位素 ^{177}Hf 作为分母会因为其有较大的测量误差而使得正等时线定年所使用的两个变量 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 具有极大的误差相关性。反等时线的方法是将分母换为放射性成因子体同位素 ^{176}Hf ,在这种情况下使用反等时线可以使得误差相关性显著降低,从而令定年结果更加准确。因此在本文中,当多数分析点的子体同位素 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 的测量值小于1时,选择用正等时线定年,反之则用反等时线。与Rb-Sr体系不同,全球绝大部分岩浆岩样品的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值都在 0.282 ± 0.002 这一个很小的范围内,因此在进行Lu-Hf等时线年龄计算时,假设体系的初始 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值为0.282会让微区等时线年龄的不确定度显著降低(Vermeesch, 2024; Wu et al., 2024a),在多数情况下这种假设不会引起错误的计算结果。需要注意的是在处理稀

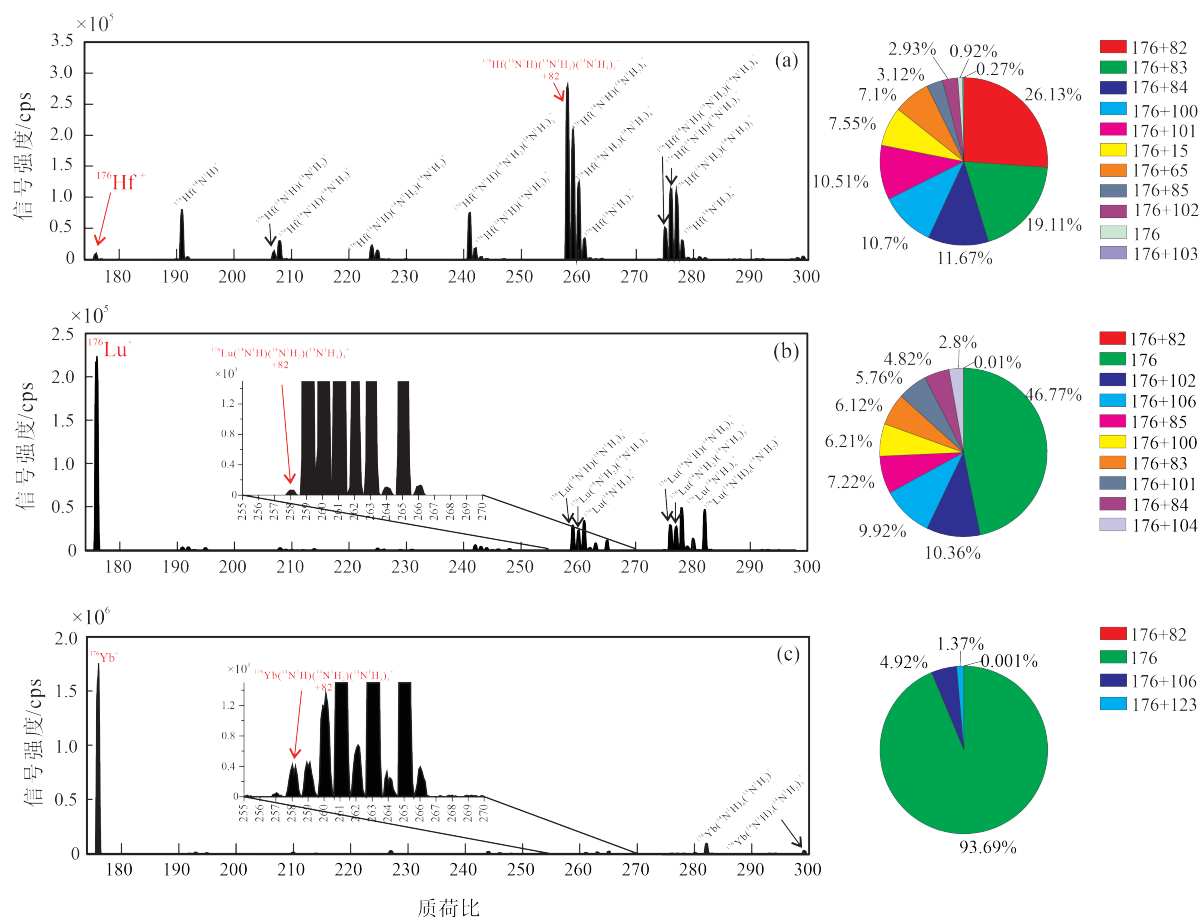


图2 电感耦合等离子体串级质谱模式下Hf (a)、Lu (b) 和Yb (c)离子与氨气反应产物示意图(据Wu et al., 2023修改)

Fig. 2 The reaction products of Hf (a), Lu (b) and Yb (c) ions with NH_3 under the ICPMS/MS model (modified after Wu et al., 2023)

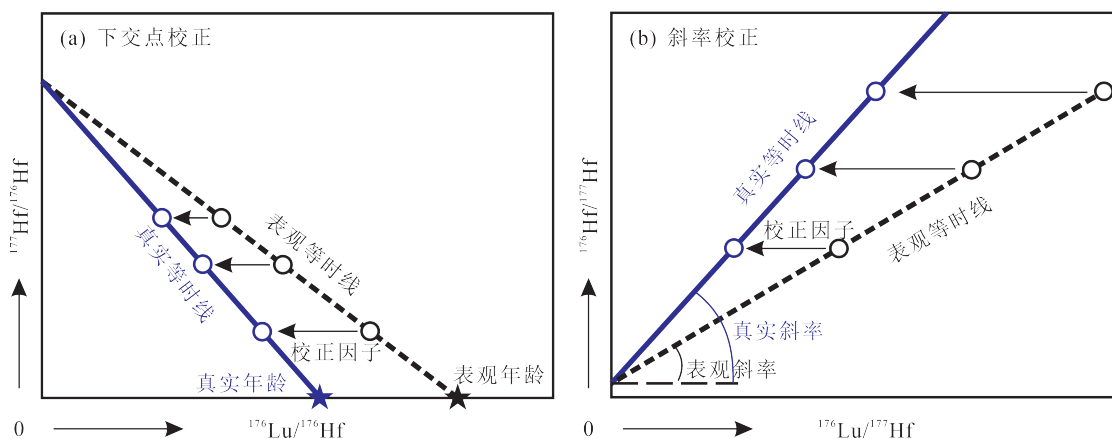


图3 基于反等时线(a)和正等时线(b)法校正微区Lu-Hf定年过程中的元素分馏原理示意图

Fig. 3 Schematic illustrations for how to calibrate the isotopic fractionation between parent and daughter elements during the microbeam Lu-Hf isotopic dating analysis based on the inverse (a) and normal (b) isochron regressions

土矿等高Lu/Hf矿物时,初始 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值的选择要格外小心,早期稀土矿物的分解可能会导致局部放射成因 ^{176}Hf 过剩,而新生矿物如果继承了这些局部过剩的放射成因 ^{176}Hf 会导致新生矿物的初始 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值严重偏离 0.282 ± 0.002 这一范围,这种现象类似于Ar-Ar

年代学中的过剩 ^{40}Ar 问题(Kuiper, 2002)。

2 主要稀土矿物微区Lu-Hf定年进展

由于LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年技术开发的时间较短,目前开展的稀土矿物定年工作不多,主要是

澳大利亚Adelaide大学和中国科学院地质与地球物理研究所实验室报道了磷钇矿、独居石和褐帘石等少量稀土矿物微区Lu-Hf定年结果, 本文将对这些结果进行简单总结, 同时还首次对褐钇铈矿和钇易解石两种氧化物型稀土矿物开展了初步研究, 并对这些结果进行简单讨论。

2.1 磷钇矿(Xenotime)

磷钇矿(YPO_4)是最重要且常见的重稀土矿物, 由于其具有高U和低普通Pb含量, 因此磷钇矿是重要的U-Pb定年矿物(Liu et al., 2011)。磷钇矿不仅可以作为主要的稀土矿物出现在高度演化的热液矿脉中, 还是过铝质花岗岩、各类泥质变质岩以及一些特殊碳酸岩中会出现的副矿物(Wall et al., 2008)。此外, 磷钇矿常呈碎屑重矿物的形式出现在砂岩等沉积岩中, 而在沉积成岩过程中磷钇矿可以作为增生边出现在碎屑锆石周围, 是确定碎屑沉积岩形成时代的重要对象之一(Lan, 2022)。磷钇矿通常含有 $100 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 的Lu以及少量的普通Hf, 是开展微区Lu-Hf定年的最理想矿物之一。尽管目前没有Lu和Hf在磷钇矿中扩散速率的实验结果报道, 但已有的实验模拟显示磷钇矿中Yb的封闭温度大于 800°C ($100 \mu\text{m}$, $10^\circ\text{C}/\text{Ma}$) (Cherniak, 2006), Lu的封闭温度应该与Yb相当, 而Hf因具有更高的价态所以预期会有更慢的扩散速率以及更高的封闭温度。由于磷钇矿也具有极高的U-Pb体系封闭温度(Cherniak, 2006), 因此有理由相信绝大多数情况下磷钇矿具有一致的U-Pb和Lu-Hf年龄, 因此可以利用磷钇矿U-Pb年代学参考物质来验证微区Lu-Hf定

年结果的准确性, 这也弥补了目前多数磷钇矿参考物质缺乏同位素稀释法标定的Lu-Hf年龄的不足。从已有的结果看, 多数较老的($>500 \text{ Ma}$)磷钇矿都具有很高比例的放射成因Hf($>80\%$), 因此激光微区(束斑 $40 \sim 50 \mu\text{m}$)单点Lu-Hf同位素分析结果仅通过简单的普通Hf扣除就可以获得较为准确的Lu-Hf年龄, 而通过多次($n=20 \sim 40$)测量后加权平均年龄计算结果的不确定度可控制在 $1\% \sim 2\%$ 左右(图4a)。对于年轻的($<500 \text{ Ma}$)磷钇矿而言, 通过等时线方法给出的年龄不确定度可以控制在 $3\% \sim 5\%$ 左右(图4b)。目前国际上常用的磷钇矿U-Pb年代学参考物质都是理想的微区Lu-Hf年代学参考物质, 可以用来校正或监控激光微区分析过程中的元素分馏。中国科学院地质与地球物理研究所分别用XN02和MG-1磷钇矿作校正和监控标样, 获得了与U-Pb年龄在误差范围内完全一致的结果。尽管磷钇矿是目前所有已开展微区Lu-Hf定年工作中所获结果最理想的矿物, 但是目前国际上还没有磷钇矿微区Lu-Hf定年应用实例的报道, 主要原因在于磷钇矿的U-Pb和Lu-Hf体系的封闭温度都很高, 两者很难给出差异化的年龄, 而磷钇矿的U-Pb定年方法已经十分成熟, 且在二次离子质谱分析磷钇矿U-Pb年龄时可以将束斑缩小至 $5 \mu\text{m}$ 左右, 这是激光微区Lu-Hf定年暂时无法做到的, 因此磷钇矿微区Lu-Hf定年相较于U-Pb定年并不具有明显的优势。只有特殊的地质环境(如硫化物矿床)中, 磷钇矿的U含量很低或普通Pb很高时, 微区Lu-Hf定年可能才会有更多的应用空间。

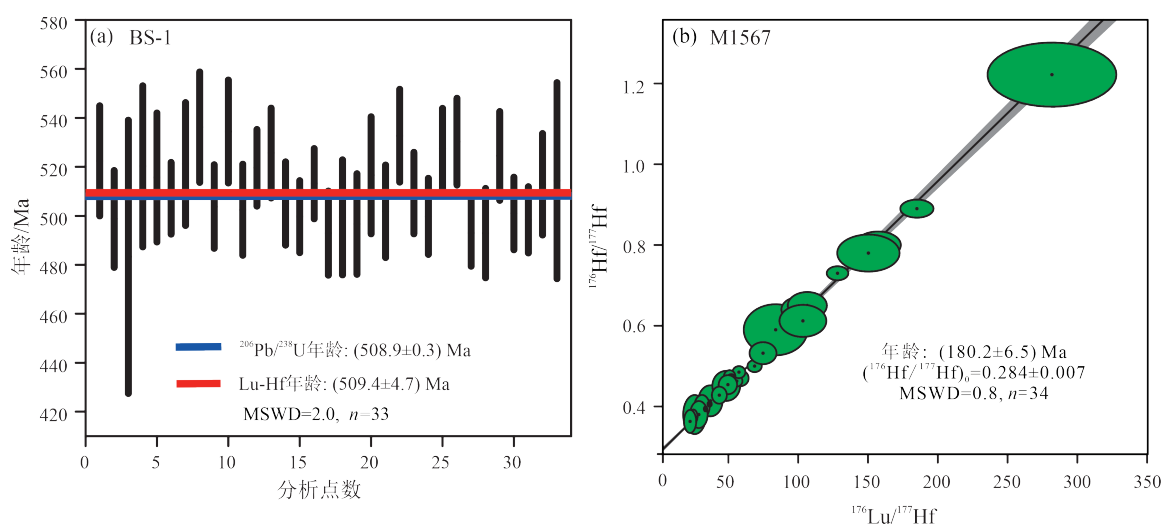


图4 磷钇矿激光微区Lu-Hf年龄结果:(a)磷钇矿BS-1微区Lu-Hf年龄加权平均值;(b)磷钇矿M1567微区Lu-Hf等时线年龄(据Wu et al., 2023修改)

Fig. 4 The xenotime Lu-Hf dating results analyzed by using the LA-ICPMS/MS: (a) the weighted mean Lu-Hf age of Sample BS-1; (b) the Lu-Hf isochron age of Sample M1567 (modified after Wu et al., 2023)

2.2 独居石(Monazite)

独居石[(LREE, Th)PO₄]是常见的轻稀土矿物,是内生稀土矿床中最重要的矿石矿物之一。与磷钇矿类似,独居石也常出现在高分异岩浆岩,泥质变质岩和碎屑沉积岩中,是开展U-Pb年代学和Sm-Nd同位素分析的理想对象(Xu et al., 2018; Lan, 2022)。虽然学界一致认为独居石具有较高的U-Pb体系封闭温度,但不同的实验模拟和理论计算给出的Pb在独居石中扩散速率有数量级的差异(Smith and Giletti, 1997; Zhao and Zheng, 2007; Cherniak, 2010),由此计算的U-Pb体系封闭温度也有200 °C以上的差别(Yang Y H et al., 2019)。尽管目前缺乏对独居石中稀土元素扩散速率的实验标定,但从实际地质应用中获得的独居石U-Pb和Sm-Nd年龄结果看,多数情况下独居石U-Pb体系被显著改造的时候,Sm-Nd仍然能保持稳定(Li et al., 2021),这表明独居石Sm-Nd体系的封闭温度可能高于U-Pb体系。而Hf作为四价高场强元素,有理由相信其在独居石中具有更慢的扩散速率,因此独居石的Lu-Hf同位素体系的封闭温度应该会高于Sm-Nd和U-Pb体系。目前仅中国科学院地质与地球物理研究所一家实验室在近期报道了基于独居石U-Pb年代学参考物质的微区Lu-Hf定年方法研究(Wu et al., 2024b),并无地质应用的实例报道。已有的分析显示,独居石具有相对较高的Lu含量以及变化极大的Lu/Hf值变化范围,并非所有的独居石都适合开展微区Lu-Hf同位素分析。在目前常用的独居石参考物质中, RW-1具有较高的Lu含量以及极低的普通Hf含量,是首选的独居石微

区Lu-Hf定年参考物质,未来对其开展基于同位素稀释法的Lu-Hf体系标定将有利于其作为校准标样进一步推广。尽管多数独居石都具有变化较大的普通Hf含量,不同年龄(2.67~0.27 Ga)的独居石利用(反)等时线法都可以获得与U-Pb体系年龄一致且不确定度可类比的Lu-Hf年龄(图5),显示出比Sm-Nd微区定年更大的优势,值得在未来的稀土矿研究中广泛应用。

2.3 褐帘石(Allanite)

褐帘石[(Ca, REE, Th)₂(Fe³⁺, Al)₃(SiO₄)(Si₂O₇)(O, F)(OH)]作为一种轻稀土矿物可以广泛出现在花岗岩类、各类变质岩、沉积岩以及热液脉体中(Engi, 2017; Wu et al., 2024a; Yu et al., 2024)。褐帘石由于具有很高的Nd含量以及很低的Sm/Nd值,是开展微区Nd同位素示踪的理想矿物(Yang et al., 2022)。尽管褐帘石因其具有较高的U和Th含量很早就被开发为微区U-Pb定年矿物(Darling et al., 2012; Yang et al., 2022),但是由于褐帘石通常含有一定量的普通Pb,因此在实际应用过程中获得的U-Pb年龄结果并不理想。褐帘石的微区Lu-Hf定年可以弥补这一不足。目前中国科学院地质与地球物理研究所与澳大利亚Adelaide大学分别独立完成了褐帘石微区Lu-Hf定年方法的开发(Wu et al., 2024a; Yu et al., 2024)。中国科学院地质与地球物理研究所实验室详细调研了常用褐帘石U-Pb年代学参考物质的Lu-Hf同位素组成,结果显示褐帘石LE2808具有较高且稳定的Lu/Hf值以及合适的年龄(图6a),因此将其作为基准物质校正其他褐帘石的Lu/Hf元素分馏。尽管多数褐帘石U-Pb年代学参考物质都含有一

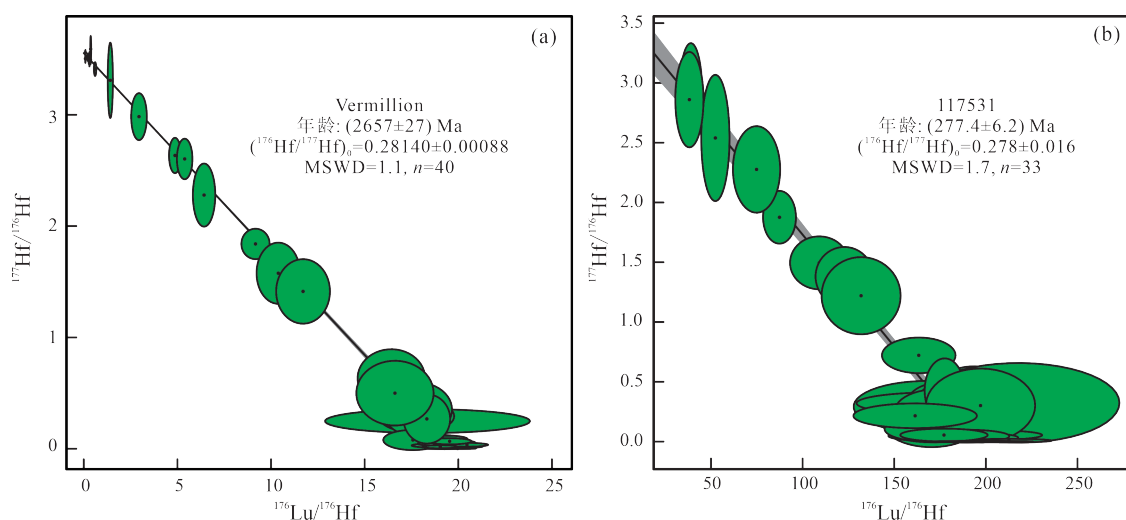


图5 独居石激光微区Lu-Hf年龄结果:(a)独居石Vermillion微区Lu-Hf反等时线年龄;(b)独居石117531微区Lu-Hf反等时线年龄(据Wu et al., 2024b修改)

Fig. 5 The Lu-Hf reverse isochron ages of Monazite Vermillion (a) and Monazite 117531 (b) analyzed by using the LA-ICPMS/MS (modified from Wu et al., 2024b)

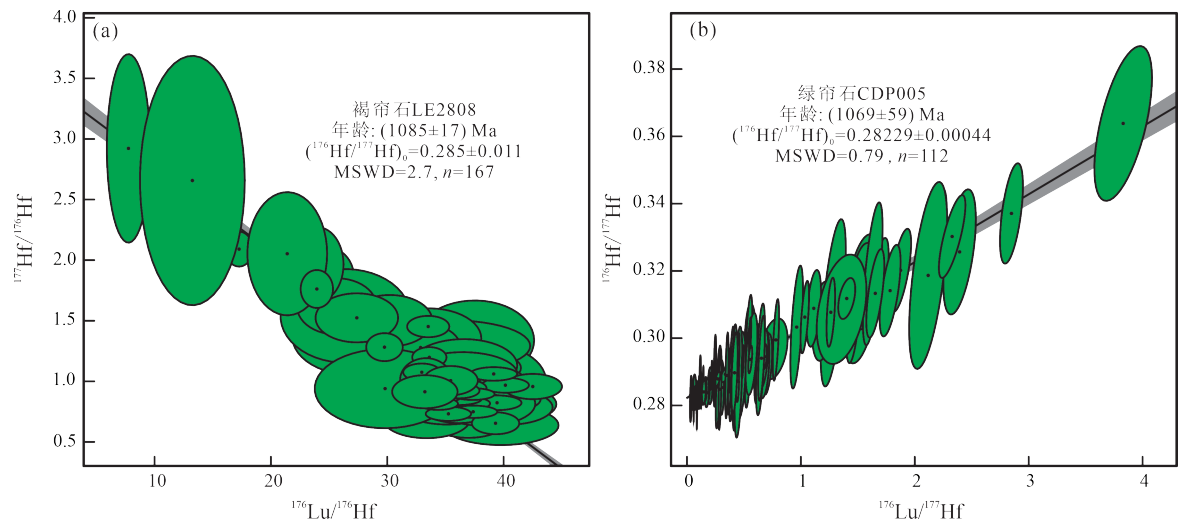


图6 褐帘石LE2808(a)和绿帘石CDP005(b)的激光微区Lu-Hf年龄结果(据Wu et al.,2024a;Yu et al.,2024修改)
Fig. 6 The Lu-Hf reverse and normal isochron ages of Allantite LE2808 (a) and Epidote CDP005 (b) analyzed by using the LA-ICPMS/MS (modified after Wu et al.,2024a; Yu et al.,2024)

定量的普通Hf,但是采用反等时线和固定上交点的方式获得的Lu-Hf年龄在误差范围内与U-Pb年龄推荐值一致(Wu et al.,2024a)。Adelaide大学课题的研究发现,激光分析过程中,石榴子石和褐帘石的元素分馏行为一致(Yu et al.,2024),因此他们选择以石榴子石参考物质(Högsbo)为校正基准开展褐帘石微区Lu-Hf等时线分析,并将该方法扩展到一些富集稀土元素的绿帘石研究中,也获得了与地质产状和其他同位素体系吻合的Lu-Hf年代学结果(图6b)。

2.4 褐钇铌矿(Fergusonite)

褐钇铌矿($YNbO_4$)是一种重要的氧化物型稀土矿物,主要富集中重稀土元素。多数褐钇铌矿产于花岗岩或花岗伟晶岩中,在某些碳酸岩型稀土矿中也有褐钇铌矿的报道(Zhan et al.,2023),褐钇铌矿本身还有一定的U和Th,理论上可以开展微区U-Pb定年。但是由于褐钇铌矿并不是普遍存在的矿物,所以缺少针对性的技术方法开发,也缺乏基体匹配的U-Pb年代学标准物质。本次研究中的褐钇铌矿来自斯威士兰地区Ngwane片麻岩地块中的一件奥长花岗岩样品(14SA22)(表1)。前期的研究显示该花岗岩形成于32亿年前,但在31亿年前遭受了强烈的变质改造(Wang et al.,2020)。由于缺乏基体匹配的褐钇铌矿Lu-Hf年代学参考物质,本次分析中选择NIST610玻璃和磷钇矿XN02进行校正,分析激光束斑为50 μ m。17个分析点给出的Lu-Hf反等时线年龄为(3097 $\pm$ 52)Ma(MSWD=0.57)(图7a),与区域范围内广泛发育的变质作用时间一致。

表1 褐钇铌矿14SA22 LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf分析数据结果

Table 1 Analytical results of the Lu-Hf isotopic dating of Fergusonite 14SA22 analyzed by using the LA-ICPMS/MS

	$^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$	2SE	$^{177}\text{Hf}/^{176}\text{Hf}$	2SE
1	0.93	0.18	3.292	0.053
2	15.78	0.51	0.2353	0.0092
3	14.94	0.41	0.458	0.011
4	15.95	0.43	0.340	0.014
5	2.5	1.5	3.09	0.11
6	15.08	0.83	0.348	0.041
7	15.08	0.29	0.3616	0.0097
8	14.75	0.43	0.361	0.015
9	14.17	0.45	0.485	0.014
10	14.26	0.44	0.497	0.016
11	13.49	0.97	0.58	0.13
12	15.07	0.45	0.250	0.012
13	14.00	0.46	0.528	0.015
14	14.57	0.67	0.381	0.016
15	15.71	0.50	0.2149	0.0088
16	16.14	0.95	0.237	0.028
17	14.95	0.61	0.508	0.016

2.5 钇易解石[Aeschnite-(Y)]

钇易解石[$Y(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$]是花岗岩、花岗伟晶岩以及碱性岩中常出现的稀土矿物(吴鸣谦等,2024)。与褐钇铌矿类似,尽管钇易解石也是一种富集U和Th的矿物,但是目前学界没有开发针对钇易解石的微区

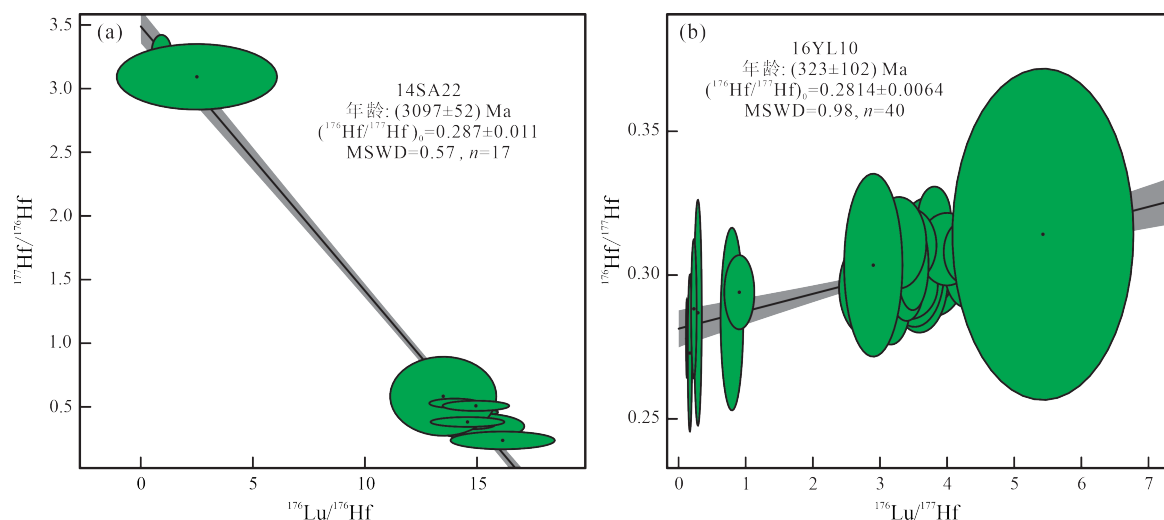


图7 褐钨铋矿14SA22(a)和钽易解石16YL10(b)的激光微区Lu-Hf年龄结果

Fig. 7 The Lu-Hf reverse and normal isochron ages of Fergusonite 14SA22 (a) and Aeschynite-(Y) 16YL10 (b) analyzed by using the LA-ICPMS/MS

U-Pb定年方法。本文对分选自华北克拉通北缘喀喇沁岩体正长花岗岩中的钽易解石(16YL10)开展了微区Lu-Hf年代学研究。分析过程中选择NIST610玻璃和磷钨矿XN02进行外部校正,激光束斑为50 μ m。结果显示钽易解石中含有一定量的普通Hf, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 值较低(<6)(表2)。由于该样品年龄较为年轻,放射性积累的 ^{176}Hf 较少,40个分析点给出的Lu-Hf等时线年龄误差较大,为(323 $\pm$ 102) Ma(MSWD=0.98)(图7b)。该年龄与前人获得的该岩体锆石U-Pb年龄(221 $\pm$ 3 Ma)在误差范围内一致(Li et al., 2020)。

2.6 磷灰石等其他富稀土元素矿物

除上述主要稀土矿物外,其他一些相对富集稀土元素的矿物,如磷灰石(Simpson et al., 2021; Wu et al., 2023)、石榴子石(Simpson et al., 2021; Wu et al., 2023)、方解石(Simpson et al., 2022)和萤石(Glorie et al., 2023)等也有微区Lu-Hf定年的工作报道。磷灰石的Lu-Hf同位素封闭温度显著高于U-Pb体系,因此磷灰石Lu-Hf定年是确定基性岩形成时代以及高级变质作用峰期年龄或原岩年龄的有效手段(Gillespie et al., 2022; Kharkongor et al., 2023)。石榴子石的直接微区Lu-Hf定年可以将年代学信息和石榴子石记录的P-T条件结合起来,帮助加深对变质作用过程的理解(Simpson et al., 2023)。已有的研究表明只有极少数岩浆或热液型方解石与萤石含有足够量的U以供开展微区U-Pb定年(Lenoir et al., 2021),而多数岩浆或热液型方解石与萤石都具有较高的稀土元素含量,因此微区Lu-Hf定年技术的开发为这些矿物的直接定年开辟了新的途径。

3 认识与展望

常见的稀土矿物主要有磷酸盐、氟碳酸盐、硅酸盐和氧化物四大类。目前针对磷酸盐稀土矿物的LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年分析技术已经相对成熟,磷钨矿、独居石以及富集稀土元素的磷灰石都能给出较为理想的微区Lu-Hf等时线年龄。而且有研究表明磷钨矿和磷灰石两种磷酸盐在LA-ICPMS/MS分析过程中Lu和Hf的分馏行为一致,因此可以直接利用高Lu含量的磷钨矿校正磷灰石的Lu-Hf元素分馏,这大大降低了由于外标分析精度低而带来的额外误差(Wu et al., 2023)。尽管氟碳酸盐类稀土矿物是碳酸岩型稀土矿物的主要矿石矿物,但是目前还未开展氟碳酸盐类稀土矿物LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年分析,主要原因在于常见的氟碳酸盐(如氟碳铈矿)都是轻稀土矿物,Lu含量很低(<0.5 $\times 10^{-6}$)(Yang Y H et al., 2019),目前的分析技术还难以在如此低Lu含量情况下给出可靠的微区Lu-Hf年龄。硅酸盐稀土矿物中的硅铈钨矿是最富Lu且贫Hf的矿物之一,曾被用来标定 ^{176}Lu 的衰变常数(Scherer et al., 2001),但是该矿物极为稀少,目前没有针对这个矿物的微区Lu-Hf定年结果报道。褐帘石是一种较为常见的硅酸盐稀土矿物,其在LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年分析过程中的元素分馏行为与另一种富稀土元素硅酸盐矿物石榴子石类似,二者可以进行相互校正(Yu et al., 2024)。由于目前缺乏氧化物型稀土矿物的Lu-Hf年代学参考物质,本次研究中采用磷钨矿作为校正基准对褐钨铋矿和钽易解石首次开展了LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年尝试,均获得与地质产

表 2 钇易解石16YL10 LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf分析数据结果

Table 2 Analytical results of the Lu-Hf isotopic dating of Aeschnite-(Y) 16YL10 analyzed by using the LA-ICPMS/MS

	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	2SE	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	2SE
1	3.18	0.11	0.301	0.011
2	0.288	0.048	0.287	0.032
3	3.10	0.18	0.2978	0.0094
4	3.71	0.31	0.301	0.012
5	3.78	0.37	0.298	0.010
6	3.52	0.37	0.301	0.013
7	3.09	0.30	0.298	0.013
8	2.95	0.24	0.297	0.013
9	3.14	0.31	0.303	0.012
10	2.98	0.17	0.2971	0.0099
11	3.87	0.20	0.3021	0.0093
12	3.06	0.11	0.2968	0.0075
13	3.62	0.26	0.304	0.011
14	2.81	0.21	0.2954	0.0086
15	0.80	0.14	0.285	0.026
16	3.57	0.26	0.3054	0.0096
17	3.71	0.37	0.309	0.015
18	3.59	0.35	0.299	0.015
19	3.46	0.20	0.307	0.011
20	3.81	0.20	0.3200	0.0088
21	3.41	0.31	0.304	0.010
22	5.42	0.29	0.305	0.016
23	3.52	0.36	0.301	0.015
24	4.29	0.26	0.301	0.010
25	0.169	0.026	0.273	0.022
26	2.83	0.36	0.296	0.014
27	0.228	0.034	0.288	0.020
28	3.16	0.24	0.290	0.011
29	3.43	0.35	0.2962	0.0095
30	3.40	0.21	0.297	0.011
31	0.122	0.008	0.278	0.011
32	4.00	0.34	0.309	0.010
33	3.42	0.34	0.310	0.011
34	4.27	0.26	0.3081	0.0091
35	3.49	0.19	0.304	0.013
36	2.70	0.16	0.306	0.013
37	3.28	0.33	0.311	0.013
38	0.90	0.18	0.294	0.011
39	5.43	1.10	0.314	0.047
40	2.90	0.36	0.303	0.026

状大体一致的Lu-Hf(反)等时线年龄。需要指出的是,钇易解石样品给出的Lu-Hf年龄尽管在误差范围内与锆石年龄一致,但是其误差很大(相对误差约30%)且中心值明显偏老。这可能与该钇易解石样品含有较高比例的普通Hf以及年龄年轻导致放射性Hf积累较少有关,也可能与分析过程中的基体不匹配有关。这些结果表明钇易解石的微区Lu-Hf定年分析目前还无法对实际地质样品给出有精确地质意义的年龄,需要未来进一步提升分析水平。尽管针对稀土矿物的微区Lu-Hf定年工作仍处于起步阶段,但目前已有的结果足以说明微区Lu-Hf定年技术在限定稀土矿形成时代的问题上有着巨大的应用前景。微区Lu-Hf定年分析的一个显著的优势是其对基体匹配参考物质的依赖程度明显小于U-Pb和Rb-Sr体系。同一大类矿物内部(如同为磷酸盐类矿物的磷钇矿和磷灰石),甚至是不同大类矿物之间(如碳酸盐与氟化物以及磷酸盐与氧化物)都可以相互校正元素分馏。这是U-Pb和Rb-Sr体系无法做到的。主要原因在于Lu和Hf的凝聚温度极为相近(分别为1630 K和1720 K),其在LA-ICPMS分析过程中产生的元素分馏显著小于U和Pb(分别为1609 K和495 K)以及Rb和Sr(分别为752 K和1548 K)。Lu-Hf同位素体系的这一优势将在稀土矿物定年研究中得到最大化发挥。因为稀土矿物种类繁多且都相对少见,很难针对每一种矿物都开发相应基体匹配的参考物质,而微区Lu-Hf同位素分析仅需要针对主要大类矿物做参考物质开发就可以满足分析要求,这将使得微区Lu-Hf定年技术开发的工作量大大降低。

尽管LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf同位素分析技术在稀土矿物定年研究中已经崭露头角,但要想获得更精准的年代学信息仍需要在以下几个方面进一步深入研发:

(1)寻找更高效的在线分离稀土元素和Hf的活性气体。虽然>99%的Hf都与氨气发生加合反应,但用于Hf同位素测试的Hf(NH)(NH₂)(NH₃)₃⁺仅占有所有生成物的四分之一,大量的生成物没有被测量,这使得Hf同位素的测量不确定度很大,严重制约了微区Lu-Hf定年的精度。理想的活性气体应只与Hf形成一种生成物,且不与Yb和Lu反应,这将大大提升微区Lu-Hf定年的测试精度。

(2)研发基于带碰撞反应池多接收电感耦合等离子体串级质谱(MC-ICPMS/MS)的激光微区Lu-Hf定年技术。多接收器质谱仪的应用将会显著提升同位素比值测量精度,目前热电公司推出的Neoma型MC-ICPMS/MS还无法开展微区Lu-Hf定年分析,针对这型仪器的技术开发将是未来激光微区Lu-Hf定年研究的

主要方向之一。

(3)开发和标定更多的Lu-Hf年代学参考物质。目前所用的参考物质都假设其U-Pb年龄与Lu-Hf年龄相同。这样的假设存在错误的风险,系统化地标定这些参考物质的Lu-Hf同位素体系并开发更多矿物种类的Lu-Hf年代学参考物质将会让微区Lu-Hf定年的精度和准确度进一步提升。

(4)探究飞秒激光进样系统对Lu-Hf定年的影响。目前所有的LA-ICPMS/MS微区Lu-Hf定年分析都是基于纳秒激光器开展的。飞秒激光在矿物表面的作用时间更短,理论上可以更大程度地消除基体效应,但这方面的研究目前还是空白。我们期待飞秒激光器的应用可以彻底消除Lu-Hf定年分析过程中的基体效应,让微区Lu-Hf定年技术的适用性更加广泛。

作者贡献声明: 王浩,提出研究思路、项目负责、撰写文章;吴石头、闫焱琪,数据分析、图件绘制;杨进辉、杨岳衡,提供指导,参与文章写作与修改。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 感谢吴福元院士在领导建立中国科学院地质与地球物理研究所LA-MC-ICPMS实验室过程中做出的长期贡献;感谢李献华院士在稀土矿成因研究中给予的指导;感谢LA-MC-ICPMS实验室所有工作人员在仪器维护和实验安排上给予的长期支持,感谢侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖评选委员会的推荐和肯定。审稿人和编辑部老师提出了很多建设性意见,特此感谢。

参考文献 (References):

- Bolea-Fernandez E, Van Malderen S J M, Balcaen L, Resano M, Vanhaecke F. 2016. Laser ablation-tandem ICP-mass spectrometry (LA-ICP-MS/MS) for direct Sr isotopic analysis of solid samples with high Rb/Sr ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(2): 464–472
- Broom-Fendley S, Brady A E, Wall F, Gunn G, Dawes W. 2017. REE minerals at the Songwe Hill carbonatite, Malawi: HREE-enrichment in late-stage apatite. *Ore Geology Reviews*, 81: 23–41
- Campbell L S, Compston W, Sircombe K N, Wilkinson C C. 2014. Zircon from the East Orebody of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit, China, and SHRIMP ages for carbonatite-related magmatism and REE mineralization events. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(2): 1041
- Chakhmouradian A R, Wall F. 2012. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5): 333–340
- Chao E, Back J M, Minkin J A, Tatsumoto M, Wang J W, Conrad J E, McKee E H, Hou Z L, Meng Q R, Huang S G. 1997. The sedimentary carbonate-hosted giant Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit of Inner Mongolia, China: A cornerstone example for giant polymetallic ore deposits of hydrothermal origin. *U. S. Geological Survey Bulletin*, 2143: 1–65

- 陈彪, 金海龙, 孙庆, 李强, 刘雁江, 贾晓琪. 2024. 白云鄂博矿床黄河矿的矿物学研究. *矿物岩石地球化学通报*, 43(5): 987–997 [Chen B, Jin H L, Sun Q, Li Q, Liu Y J, Jia X Q. 2024. A study on mineralogical characteristics of huanghoite-(Ce) in the Bayan Obo deposit. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 43(5), 987–997]
- Chen W, Liu H Y, Lu J, Jiang S Y, Simonetti A, Xu C, Zhang W. 2020. The formation of the ore-bearing dolomite marble from the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolia: Insights from micron-scale geochemical data. *Mineralium Deposita*, 55(1): 131–146
- 陈唯, 应元灿, 柳加俊, 杨帆, 蒋少涌. 2024. 与碳酸岩-碱性岩有关的铌-稀土矿床成矿作用及成因机制. *矿物岩石地球化学通报*, 43(1): 1–13 [Chen W, Ying Y C, Liu J J, Yang F, Jiang S Y. 2024. The metallogenesis and genetic mechanism of the carbonatite-alkaline rock associated niobium and rare earth element deposits. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 43(1): 1–13]
- Cheng H, Liu X C, Vervoort J D, Wilford D, Cao D D. 2016. Micro-sampling Lu-Hf geochronology reveals episodic garnet growth and multiple high-*P* metamorphic events. *Journal of Metamorphic Geology*, 34(4): 363–377
- Cherniak D J. 2006. Pb and rare earth element diffusion in xenotime. *Lithos*, 88(1–4): 1–14
- Cherniak D J. 2010. Diffusion in accessory minerals: Zircon, titanite, apatite, monazite and xenotime. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1): 827–869
- Corfu F. 2013. A century of U-Pb geochronology: The long quest towards concordance. *Geological Society of America Bulletin*, 125(1–2): 33–47
- Darling J R, Storey C D, Engi M. 2012. Allanite U–Th–Pb geochronology by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology*, 292: 103–115
- Diez Fernández S, Sugishama N, Ruiz Encinar J, Sanz-Medel A. 2012. Triple quad ICPMS (ICPQQQ) as a new tool for absolute quantitative proteomics and phosphoproteomics. *Analytical Chemistry*, 84(14): 5851–5857
- Engi M. 2017. Petrochronology based on REE-minerals: Monazite, allanite, xenotime, apatite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 83(1): 365–418
- Fan H R, Hu F F, Yang K F, Pirajno F, Liu X, Wang K Y. 2014. Integrated U–Pb and Sm–Nd geochronology for a REE-rich carbonatite dyke at the giant Bayan Obo REE deposit, Northern China. *Ore Geology Reviews*, 63: 510–519
- Giebel R J, Gauert C D K, Marks M A W, Costin G, Markl G. 2017. Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *American Mineralogist*, 102(6): 1218–1233
- Gillespie J, Kirkland C L, Kinny P D, Simpson A, Glorie S, Rankenburg K. 2022. Lu–Hf, Sm–Nd, and U–Pb isotopic coupling and decoupling in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 338: 121–135
- Glorie S, Mulder J, Hand M, Fabris A, Simpson A, Gilbert S. 2023. Laser ablation (in situ) Lu–Hf dating of magmatic fluorite and hydrothermal fluorite-bearing veins. *Geoscience Frontiers*, 14(6): 101629
- Hogmalm K J, Zack T, Karlsson A K O, Sjöqvist A S L, Garbe-Schönberg D. 2017. *In situ* Rb–Sr and K–Ca dating by LA-ICP-MS/MS: An evaluation of N₂O and SF₆ as reaction gases. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(2): 305–313
- 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 2020. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿. *科学通报*, 65(33): 3651–3652 [Hou Z Q, Chen J, Zhai M G. 2020. Current status

- and frontiers of research on critical mineral resources. Chinese Science Bulletin, 65(33): 3651–3652 (in Chinese)]
- Huang C, Wang H, Shi W B, Sun J F, Hu F Y, Xu L, Yang Y H, Wu S T, Xie L W, Yang J H. 2023. *In situ* Rb–Sr dating of mica by LA-ICP-MS/MS. Science China Earth Sciences, 66(11): 2603–2621
- Jochum K P, Weis U, Stoll B, Kuzmin D, Yang Q C, Raczek I, Jacob D E, Stracke A, Birbaum K, Frick D A, Günther D, Enzweiler J. 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. Geostandards and Geoanalytical Research, 35(4): 397–429
- Kharkongor M B K, Glorie S, Mulder J, Kirkland C L, Chew D, Kohn B, Simpson A. 2023. Apatite laser ablation Lu–Hf geochronology: A new tool to date mafic rocks. Chemical Geology, 636: 121630
- Kuiper Y D. 2002. The interpretation of inverse isochron diagrams in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. Earth and Planetary Science Letters, 203(1): 499–506
- Kynicky J, Smith M P, Xu C. 2012. Diversity of rare earth deposits: The key example of China. Elements, 8(5): 361–367
- Lan Z W. 2022. Authigenic monazite and xenotime Pb–Pb/U–Pb dating of siliciclastic sedimentary rocks. Earth-Science Reviews, 234: 104217
- Lenoir L, Blaise T, Somogyi A, Brigaud B, Barbarand J, Boukari C, Nouet J, Brézard-Oudot A, Pagel M. 2021. Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating. Geochronology, 3(1): 199–227
- Li R, Yang J H, Wang H, Zhu Y S, Sun J F, Xu L. 2020. Triassic lithospheric modification of the northern North China Craton: Evidences from the composite Kalaqin batholith and ultramafic-mafic Heilihe intrusive complex in Inner Mongolia. Lithos, 362: 105501
- Li X C, Yang K F, Spandler C, Fan H R, Zhou M F, Hao J L, Yang Y H. 2021. The effect of fluid-aided modification on the Sm–Nd and Th–Pb geochronology of monazite and bastnäsite: Implication for resolving complex isotopic age data in REE ore systems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 300: 1–24
- 李献华, 李扬, 李秋立, 吴黎光, 王浩, 杨传, 韦刚健, 张万峰. 2022. 同位素地质年代学新进展与发展趋势. 地质学报, 96(1): 104–122 [Li X H, Li Y, Li Q L, Wu L G, Wang H, Yang C, Wei G J, Zhang W F. 2022. Progress and prospects of radiometric geochronology. Acta Geologica Sinica, 96(1): 104–122 (in Chinese with English abstract)]
- Liu Z C, Wu F Y, Guo C L, Zhao Z F, Yang J H, Sun J F. 2011. *In situ* U–Pb dating of xenotime by laser ablation (LA)-ICP-MS. Chinese Science Bulletin, 56(27): 2948–2956
- McDonough W F, Šrámek O, Wipperfurth S A. 2020. Radiogenic power and geoneutrino luminosity of the Earth and other terrestrial bodies through time. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 21(7): e2019GC008865
- Moenis L J, Vanhaecke F F, Bandura D R, Baranov V I, Tanner S D. 2001. Elimination of isobaric interferences in ICP-MS, using ion–molecule reaction chemistry: Rb/Sr age determination of magmatic rocks, a case study. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16(9): 991–994
- Müller W, Aerden D, Halliday A N. 2000. Isotopic dating of strain fringe increments: Duration and rates of deformation in shear zones. Science, 288(5474): 2195–2198
- Nakai S, Masuda A, Lehmann B. 1988. La–Ba dating of bastnaesite. American Mineralogist, 73: 1111–1113
- Nakai S, Masuda A, Shimizu H, Lu Q. 1989. La–Ba dating and Nd and Sr isotope studies on the Baiyun Obo rare earth element ore deposits, Inner Mongolia, China. Economic Geology, 84: 2296–2299
- Popov D V. 2022. Short communication: On the potential use of materials with heterogeneously distributed parent and daughter isotopes as primary standards for non-U–Pb geochronological applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). Geochronology, 4(1): 399–407
- Scherer E, Munker C, Mezger K. 2001. Calibration of the lutetium-hafnium clock. Science, 293(5530): 683–687
- Simpson A, Gilbert S, Tamblyn R, Hand M, Spandler C, Gillespie J, Nixon A, Glorie S. 2021. *In-situ* Lu–Hf geochronology of garnet, apatite and xenotime by LA ICP MS/MS. Chemical Geology, 577: 120299
- Simpson A, Glorie S, Hand M, Spandler C, Gilbert S, Cave B. 2022. *In situ* Lu–Hf geochronology of calcite. Geochronology, 4(1): 353–372
- Simpson A, Glorie S, Hand M, Spandler C, Gilbert S. 2023. Garnet Lu–Hf speed dating: A novel method to rapidly resolve polymetamorphic histories. Gondwana Research, 121: 215–234
- Smith H A, Gilotti B J. 1997. Lead diffusion in monazite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61: 1047–1055
- Söderlund U, Patchett P J, Vervoort J D, Isachsen C E. 2004. The ^{176}Lu decay constant determined by Lu–Hf and U–Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. Earth and Planetary Science Letters, 219(3–4): 311–324
- Song W L, Xu C, Smith M P, Chakhmouradian A R, Brenna M, Kynický J, Chen W, Yang Y H, Deng M, Tang H Y. 2018. Genesis of the world's largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over 1 b.y. Geology, 46(4): 323–326
- Vermeesch P. 2024. Errorchrons and anchored isochrons in IsoplotR. Geochronology, 6(3): 397–407
- Wall F, Niku-Paavola V N, Storey C, Müller A, Jeffries T. 2008. Xenotime-(Y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia: Unusually low LREE: HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon. The Canadian Mineralogist, 46(4): 861–877
- 王浩, 杨岳衡, 杨进辉. 2022. 矿物微区Lu–Hf同位素分析技术研究进展. 岩矿测试, 41(6): 881–905 [Wang H, Yang Y H, Yang J H. 2022. A review of progress in microbeam Lu–Hf isotopic analysis on minerals. Rock and Mineral Analysis, 41(6): 881–905 (in Chinese with English abstract)]
- Wang H, Yang J H, Kröner A, Zhu Y S, Wei Q D, Li R, Xu L. 2020. Extensive magmatism and metamorphism at ca. 3.2 Ga in the eastern Kaapvaal Craton. Precambrian Research, 351: 105952
- Woods G. 2016. Resolution of ^{176}Yb and ^{176}Lu interferences on ^{176}Hf to enable accurate $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotope ratio analysis using an Agilent 8800 ICP-QQQ with MS/MS. Agilent Application Note, 1–7
- 吴鸣谦, 马甲栋, 邓军, 刁习, 裴磊, 邱昆峰. 2024. 巴尔哲锆-铋-铍-稀土矿床成矿精细过程研究. 岩石学报, 40(6): 1817–1836 [Wu M Q, Ma J D, Deng J, Diao X, Pei L, Qiu K F. 2024. A study of the fine Zr-Nb-Be-REE mineralizing processes of the Baerzhe deposit, China. Acta Petrologica Sinica, 40(6): 1817–1836 (in Chinese with English abstract)]
- Wu S T, Wang H, Yang Y H, Niu J L, Lan Z W, Zhang L L, Huang C, Xie L W, Xu L, Yang J H, Wu F Y. 2023. *In situ* Lu–Hf geochronology with LA-ICP-MS/MS analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 38(6): 1285–1300
- Wu S T, Yang Y H, Wang H, Roberts N M W, Niu J L, Wang Y J, Yang J H,

- Wu F Y. 2024a. *In situ* Lu–Hf dating of allanite by LA-ICP-MS/MS: Implications for geochronology. *Chemical Geology*, 670: 122383
- Wu S T, Niu J L, Yang Y H, Wang H, Yang J H, Wu F Y. 2024b. First demonstration of *in situ* Lu–Hf dating using LA-ICP-MS/MS applied to monazite. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 39(11): 2703–2715
- Wu S T, Yang Y H, Jochum K P, Romer R L, Glodny J, Savov I P, Agostini S, De Hoog J C M, Peters S T M, Kronz A, Zhang C, Bao Z A, Wang X J, Li Y L, Tang G Q, Feng L J, Yu H M, Li Z X, Zhang L, Lin J, Zeng Y, Xu C X, Wang Y P, Cui Z, Deng L, Xiao J, Liu Y H, Xue D S, Zhang D, Jia L H, Wang H, Xu L, Huang C, Xie L W, Pack A, Wörner G, He M Y, Li C F, Yuan H L, Huang F, Li Q L, Yang J H, Li X H, Wu F Y. 2021. Isotopic compositions (Li–B–Si–O–Mg–Sr–Nd–Hf–Pb) and $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of three synthetic andesite glass reference materials (ARM-1, ARM-2, ARM-3). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 45(4): 719–745
- Xu L, Yang J H, Ni Q, Yang Y H, Hu Z C, Liu Y S, Wu Y B, Luo T, Hu S H. 2018. Determination of Sm–Nd isotopic compositions in fifteen geological materials using laser ablation MC-ICP-MS and application to monazite geochronology of metasedimentary rock in the North China Craton. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(3): 379–394
- Yang K F, Fan H R, Pirajno F, Li X C. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite. *Geology*, 47(12): 1198–1202
- Yang M, Yang Y H, Kamo S L, Romer R L, Roberts N M W, Wang H, Xie L W, Huang C, Yang J H, Wu F Y. 2022. Natural allanite reference materials for *in situ* U–Th–Pb and Sm–Nd isotopic measurements by LA-(MC)-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46(2): 169–203
- Yang Y H, Wu F Y, Li Q L, Rojas-Agramonte Y, Yang J H, Li Y, Ma Q, Xie L W, Huang C, Fan H R, Zhao Z F, Xu C. 2019. *In situ* U–Th–Pb dating and Sr–Nd isotope analysis of bastnasite by LA-(MC)-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 543–565
- Yu J, Glorie S, Hand M, Simpson A, Gilbert S, Szilas K, Roberts N, Pawley M, Cheng Y B. 2024. Laser ablation (*in situ*) Lu–Hf geochronology of epidote group minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 179(6): 62
- Zack T, Hogmalm K J. 2015. In-situ Lu–Hf dating of xenotime by reaction cell isotope separation. *Goldschmidt Abstracts*, 3557
- Zack T, Hogmalm K J. 2016. Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell. *Chemical Geology*, 437: 120–133
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿床资源: 现状与问题. *中国科学基金*, 33: 106–111 [Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, Jiang S Y, Li W C, Wang R C, Wang D H, Qi T, Qin K Z, Wen H J. 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 33: 106–111]
- Zhan Y X, Li X C, Wu B, Yang K F, Fan H R, Li X H. 2023. The occurrence and genesis of HREE-rich minerals from the giant Bayan Obo deposit, China. *Ore Geology Reviews*, 157: 105438
- Zhang S H, Zhao Y, Liu Y S. 2017. A precise zircon Th–Pb age of carbonatite sills from the world's largest Bayan Obo deposit: Implications for timing and genesis of REE–Nb mineralization. *Precambrian Research*, 291: 202–219
- 张宗清, 唐索寒, 袁忠信, 白鸽, 王进辉. 2001. 白云鄂博矿床白云岩的Sm–Nd、Rb–Sr同位素体系. *岩石学报*, 17(4): 637–642 [Zhang Z Q, Tang S H, Yuan Z X, Bai G, Wang J H. 2001. The Sm–Nd and Rb–Sr isotopic systems of the dolomites in the Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China. *Acta Petrologica Sinica*, 17(4): 637–642 (in Chinese with English abstract)]
- Zhao Z F, Zheng Y F. 2007. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: Empirical relationships to crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92(2–3): 289–308
- Zhu X K, Sun J, Pan C X. 2015. Sm–Nd isotopic constraints on rare-earth mineralization in the Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China. *Ore Geology Reviews*, 64: 543–553

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)