



· 青年编委专刊(地球科学) ·

锆石多元同位素及微量元素示踪岩石成因研究的进展及应用

朱韧之, 王榕漳, 张宇

(西北大学 地质学系/大陆演化与早期生命全国重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要 锆石广泛存在于固体地球的岩浆岩、变质岩和沉积岩中,因其具有耐高温及风化等稳定特性,从而可以记录岩石的结晶年龄、温度、氧逸度以及地球化学特征等信息,对岩石成因及深部过程研究具有重要意义。该研究对锆石在岩石成因研究中的进展做了分析发现,锆石含有大量放射性同位素及其稳定的衰变产物,其中 ^{238}U 衰变为 ^{206}Pb , ^{235}U 衰变为 ^{207}Pb , ^{232}Th 衰变为 ^{208}Pb ,因此U-Pb同位素衰变体系是示踪锆石寄主岩石结晶年龄的最优途径。锆石中, ^{176}Lu 可衰变为 ^{176}Hf ,可以利用Lu-Hf放射性同位素体系很好地示踪锆石寄主岩石的岩浆源区。同时,锆石的O稳定同位素很好地记录了其源区O同位素特征,可用来示踪寄主岩石源区物质的壳幔属性特征。新开发的锆石Zr稳定同位素为揭示锆石寄主岩石的岩浆过程提供了新的视角(比如示踪酸性岩浆分异及岩浆演化的动力学过程)。利用锆石晶格中的微量元素建立的温度计和氧逸度计等可定量约束锆石记录的结晶温度和氧逸度等物理化学参数。依托于锆石的同位素体系、温度计和氧逸度计等各种方法,在岩石成因研究中发挥了重要科学价值,锆石是地学研究者广泛使用的科学研究载体,为解决地学及相关行星学问题将持续发挥作用。

关键词 锆石;多元同位素体系;锆石氧逸度计;锆石温度计;岩石成因应用

中图分类号:P588.15 DOI:10.16152/j.cnki.xdxbr.2025-03-005

Recent advances in tracing petrogenesis through Zircon multi-isotopes and trace elements

ZHU Renzhi, WANG Rongzhang, ZHANG Yu

(State Key Laboratory of Continental Evolution and Early Life/Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract Zircon is ubiquitously distributed in magmatic, metamorphic, and sedimentary rocks of the solid Earth. Owing to its exceptional stability under high temperatures and weathering conditions, zircon preserves critical information about the crystallization age, temperature, oxygen fugacity, and geochemical characteristics of its host rocks, making it a vital tool for studying petrogenesis and deep Earth processes. This paper provides a preliminary analysis of recent advances in zircon applications for petrogenetic research. Zircon contains abundant radioactive isotopes and their stable decay products. Notably, the decay of ^{238}U to ^{206}Pb , ^{235}U to ^{207}Pb , and ^{232}Th to ^{208}Pb enables the U-Pb isotopic decay system to serve as the most reliable method for determining the crystallization age of zircon-bearing rocks. Additionally, the decay of ^{176}Lu to ^{176}Hf in zircon allows

收稿日期:2024-11-08

基金项目:国家自然科学基金(42472085,42172056)

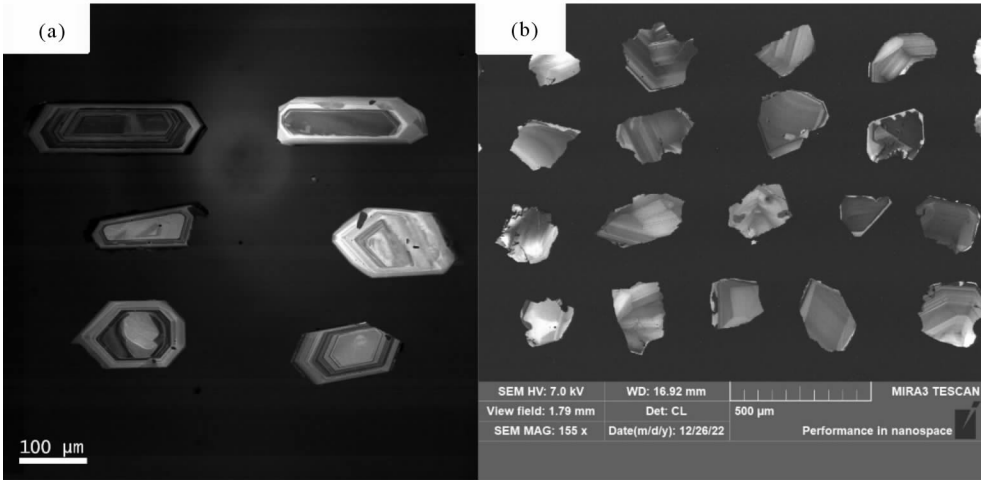
第一作者:朱韧之,男,副教授,博士生导师,从事岩浆岩石学研究,renzhi@nwu.edu.cn。

the Lu-Hf isotopic system to effectively trace the magma source regions of host rocks. Meanwhile, the oxygen stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$) in zircon faithfully record the oxygen isotopic signature of its source, providing insights into the crustal or mantle affinity of the parental material. The recently developed zircon Zr stable isotope system offers novel perspectives for understanding magmatic processes, such as tracking felsic magma differentiation and dynamic magma evolution. Furthermore, trace elements (e. g., Ti, Ce, Eu) within the zircon lattice can be utilized to construct thermometers and oxygen fugacity sensors, quantitatively constraining physicochemical parameters like crystallization temperature and redox conditions. Methods based on zircon isotopic systems (U-Pb, Lu-Hf, O, Zr), thermometers, and oxygen fugacity meters have played a significant scientific role in petrogenetic studies. As a robust scientific medium, zircon remains indispensable for geoscientists and will continue to address fundamental questions in Earth and planetary sciences, from crustal evolution to magmatic dynamics.

Keywords Zircon; multi-isotopic systems; Zircon oxybarometer; Zircon geothermometer; petrogenesis

锆石的化学成分为 ZrSiO_4 , 其颜色有玫瑰色、紫色、黄色, 或近于无色, 金刚光泽。其作为常见的副矿物, 广泛存在于固体地球中的岩浆岩、变质岩和沉积岩中, 不同岩性中锆石具有截然不同的形态学特征。比如, 花岗岩中的锆石通常具有典型岩浆成因的振荡环带特征, 以自形半自形柱状

为主, 而碱性岩中由于 Si 不饱和等因素的影响, 导致其中发育的锆石通常不发育岩浆环带且自形程度较差(见图 1)。作为典型岛状硅酸盐矿物, 锆石矿物的晶格中可以容纳一些微量元素, 比如 U、Pb、Lu、Hf、Ti 及稀土元素(例如 La、Ce、Eu)等其他微量元素。



(a) 花岗岩中的锆石 (b) 个旧碱性岩中的锆石

图 1 青藏高原东南缘独龙江不同岩石中的锆石

Fig. 1 Zircon from various rock types in the Dulong River area on the southeastern margin of the Tibetan Plateau

锆石学发展迅速, 目前主要可对其进行 U-Pb 同位素、Lu-Hf 同位素、O 同位素、Zr 同位素、锆石微量元素(锆石 Ti 温度计和锆石氧逸度计)的测试及相关参数的计算约束(见图 2), 用锆石中的放射性同位素体系、稳定同位素体系和物理化学参数的计算来揭示地质作用的时间尺度、物理化学条件及演化过程等。目前广泛使用锆石中 U-Th-Pb 同位素体系进行地质年代学研究^[1-3], 不仅能约束岩浆结晶时间、变质重结晶时间^[4-5], 还可

以约束地壳物质深熔过程以及岩浆储库中不断变化的火山活动过程^[6], 且可以约束重大地质事件发生的精细地质年代特征和深时剖面。显然, 锆石 U-Th-Pb 放射性同位素体系已经成为解决地球深部过程及深时剖面的关键示踪手段。随着 21 世纪初锆石 Lu-Hf 同位素体系在研究岩石成因及物源示踪中的广泛开发及应用^[4-5, 7-10], 锆石 Lu-Hf 放射性同位素体系不仅可以示踪锆石所记录的岩石源区的物质属性^[4-5], 还可以利用 Lu-Hf 同位素

体系约束岩浆的结晶深度^[11],成为很好的锆石压力计。同时,锆石中稳定的 O 同位素体系也对利用锆石示踪岩石源区的属性特征起到至关重要的作用,特别是确定表壳物质与地幔物质及高温水过程的贡献(比如示踪岩浆混合作用过程^[12]及其他地幔地壳相互作用过程^[13-14])。近 5~10 年以来,锆石 Zr 同位素高精度测试分析技术的发展为利用锆石 Zr 同位素揭示岩石成因和岩浆演化过程提供了新的可能^[15-16],锆石 Zr 同位素不仅可以揭示岩浆的分异过程^[17],还可以应用于行星地质学的研究^[18]。另外,锆石中的 Ti、Ce、Eu 等微量元素可以用来计算锆石结晶的温度、氧逸度等物理化学参数,其中锆石 Ti 温度计是约束岩浆中锆石结晶温度的可靠手段^[19]。当前,锆石温度计还被用于研究岩浆演化过程中,岩浆结晶的温度条件及元素分配行为等^[20]。Loucks 等利用锆石中的 Ce-U-Ti 等元素含量很好地建立了锆石氧逸度计,已被广泛应用于对岩浆氧逸度条件的约束^[21]。锆石的 Eu 异常还可以用来指示地壳厚度^[22],从而约束大陆地壳的演化过程。此外,锆石的 Eu 异常也可用来研究地壳厚度与氧逸度的关系。

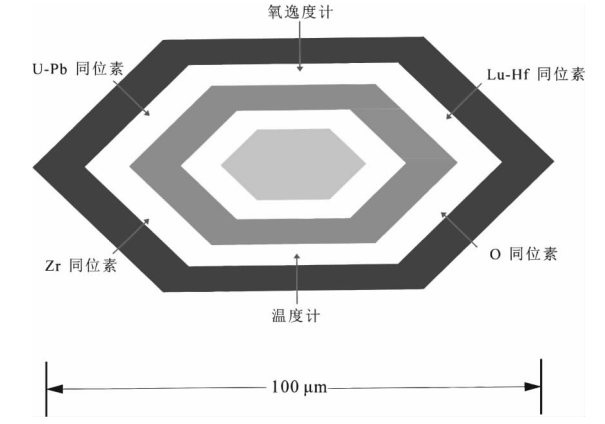


图 2 当前锆石主要研究方向

Fig. 2 Current major research directions in zircon studies

基于目前日新月异的锆石多元同位素分析测试技术的进步和物理化学条件参数的进一步优化和广泛使用,本研究对当前正在广泛使用的锆石多元同位素体系、温压计和氧逸度计等分析测试方法、原理和应用案例进行了分析总结。这一梳理工作为利用锆石示踪岩石成因过程的研究者,学习、理解和使用锆石多元同位素体系、温度计和氧逸度计等物理化学参数提供有益参考和借鉴。

1 锆石多元同位素体系示踪及物理化学参数计算的原理及方法

1.1 锆石 U-Th-Pb 同位素体系

锆石颗粒通常表现出复杂的生长带,尤其是在变质岩中。在这种情况下,需要原位微量分析、阴极发光(CL)图像和背散射电子(BSE)图像来准确解释多个锆石年龄的地质意义^[23]。因此,U-Pb 同位素对于确定锆石地质年代和解释地质年龄非常重要。锆石因闭合温度高、抗后期干扰以及高浓度的母元素铀,成为了 U-Pb 同位素测年的首选矿物。此外两个地时计(²³⁵U-²⁰⁷Pb 和²³⁸U-²⁰⁶Pb)可用于测试确定年龄的一致性^[7,9,12,24-25]。U-Pb 衰变体系的两个方程为

$$^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}_0 + ^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238}t} - 1) \tag{1}$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{207}\text{Pb}_0 + ^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235}t} - 1) \tag{2}$$

式中: $\lambda_{238} = 1.551\ 25 \times 10^{-10}$, $\lambda_{235} = 9.848\ 5 \times 10^{-10}$ ^[26]。将两式相除得到公式:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* = \frac{^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235}t} - 1)}{^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238}t} - 1)} \tag{3}$$

通过²³⁸U 衰变为²⁰⁶Pb,²³⁵U 衰变为²⁰⁷Pb 这两个衰变体系,可以计算出²³⁸U/²⁰⁶Pb 年龄($t_{6/8}$)、²³⁵U/²⁰⁷Pb 年龄($t_{7/5}$)以及²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 年龄($t_{7/6}$)。将 3 个年龄相互对照即可检测 U-Pb 体系的封闭性。若锆石形成后,因地质作用发生了放射性成因 Pb 的流失,会导致 3 个测定年龄的值不一致,大小关系为 $t_{6/8} < t_{7/5} < t_{7/6}$ 。这个特点也是 U-Pb 体系定年优于其他放射性衰变体系的原因^[27]。

1.2 锆石 Lu-Hf 同位素体系

大多数锆石中含有 0.5%~2% (质量分数)的 Hf,因而也是进行 Hf 同位素测定的理想矿物。锆石中由于 Lu/Hf 比值很低(¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf 比值通常小于 0.002),因而由¹⁷⁶Lu 衰变生成的¹⁷⁶Hf 极少。因此,锆石的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值可以代表该锆石形成时的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值,从而为讨论其成因提供重要信息^[9-24,28]。

¹⁷⁶Lu 是一种不稳定的放射性核素,会自发地 β -衰变为稳定的¹⁷⁶Hf,半衰期约为 370 亿年^[29]。其衰变方程为

$$^{176}\text{Hf} = ^{176}\text{Hf}_0 + ^{176}\text{Lu} (e^{\lambda t} - 1) \tag{4}$$

式中: $\lambda = 1.86 \times 10^{-11}$ ^[29]。

在 Lu-Hf 体系中还有一重要参数 ε_{Hf} :

$$\varepsilon_{\text{Hf}} = \left(\frac{{}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}_{\text{样品}}}{{}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10^4 \quad (5)$$

$\varepsilon_{\text{Hf}} > 0$, 指示物源来自亏损地幔或是新生地壳(如洋壳或岛弧岩浆); $\varepsilon_{\text{Hf}} < 0$, 反映古老地壳物质再循环(如再熔花岗岩或沉积物混染)^[30]。

1.3 锆石 O 同位素

氧同位素分析能够为岩石、热液的形成演化提供重要的成因信息,是岩石学研究中的重要工具。由于地壳物质与地幔物质的氧同位素组成存在差异,所以氧同位素研究是揭示壳幔相互作用的有效手段。高温下,锆石和岩浆的同位素分馏很小,锆石的氧同位素组成基本上反映了锆石形成时岩浆的氧同位素特征,因而可以指示原始岩浆的源区^[31]。¹⁸O 与 ¹⁶O 的比值表示为 $\delta^{18}\text{O}$ 。正常地幔的 $\delta^{18}\text{O}$ 约为 5‰,源于地幔的岩石表现出接近该值的氧同位素比值。在高温条件下,锆石与正常地幔岩石达到平衡时的 $\delta^{18}\text{O} = (5.3 \pm 0.3)\text{‰}$ 。幔源岩浆分异出的火成岩结晶的锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 接近正常地幔的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。因此,通过锆石氧同位素分析,可以判断锆石结晶时的岩浆来源。如果岩浆的氧同位素比值低于正常地幔值,则岩浆的产生可能与发生了热液蚀变的地壳岩石有关,这些岩石可能是洋壳岩石与高温海水或者陆壳岩石与大气降水发生了高温热液蚀变的结果。但如果岩浆锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 明显高于正常值,则说明岩浆来源于曾经历低温水岩交换的岩石的部分熔融或岩浆在形成过程中有地壳浅表物质的加入^[32]。

1.4 锆石 Zr 同位素

Zr 在元素周期表中位于第 5 周期第 4 副族,属于过渡金属元素,原子序数为 40,原子体积为 14.1 cm³/mol,原子密度为 6.49 g/cm³。Zr 在自然界中有 +2, +3 和 +4 价态,在大多数矿物中为 +4 价。Zr 属于高场强元素,能够示踪岩浆源区以及反映岩浆作用的过程^[33-34]。锆有 5 种稳定同位素:⁹⁰Zr (51.45%)、⁹¹Zr (11.21%)、⁹²Zr (17.15%)、⁹⁴Zr (17.39%) 和 ⁹⁶Zr (2.80%)^[35]。Zr 主要赋存于锆石和斜锆石中。伴随着技术的发展,对于 Zr 的研究从早期的使用⁹²Nb-⁹²Zr 之间的放射性核素对早期太阳系事件进行测年^[36-37]和 ⁹⁶Zr 的核合成异常研究^[37-38],转向了与质量分馏相关的稳定 Zr 同位素分析^[39-41]。

1.5 锆石温度计

锆石 Ti 温度计在岩石成因研究中的应用非

常广泛,Ti 温度计的概念由 Waston 和 Harrison 首次提出^[25]。现今应用最广泛的 Ti 测温公式为^[19]

$$\log \text{Ti} (1 \times 10^{-6}) = (5.711 \pm 0.072) - \frac{4\,800 \pm 86}{T(K)} - \log \alpha_{\text{SiO}_2} + \log \alpha_{\text{TiO}_2} \quad (6)$$

影响温度测定的因素主要有压力与 Si 的活度,Ti 置换 Si 且 Si 未饱和时,计算温度高于实际温度;Ti 置换 Si 且 Ti 未饱和时,计算温度低于实际温度^[19]。压力主要影响锆石中 Ti 的置换目标,当压力 ≤ 3.5 GPa 时,Ti 主要置换锆石中的 Si;当压力 > 3.5 GPa 时,Ti 主要置换锆石中的 Zr^[42]。

1.6 锆石氧逸度计

氧逸度计主要通过岩石的微量元素组成和晶体的化学特征,揭示岩浆演化、构造背景等问题。构建氧逸度计的理论基础为 Eu 异常和 Ce 异常。

1) Ce 异常 (δCe): $\delta\text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{CeN}/[(\text{LaN} + \text{PrN})/2] = \text{CeN}/(\text{LaN} \cdot \text{PrN})^{1/2}$ 。

Ce 在氧化条件下以 Ce⁴⁺ 存在,与 Zr⁴⁺ 离子半径相近,易进入锆石晶格;还原条件下以 Ce³⁺ 为主,被锆石排斥。Ce 正异常指示氧化条件,负异常指示还原条件。

2) Eu 异常 (δEu): $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{EuN}/[(\text{SmN} + \text{GdN})/2] = \text{EuN}/(\text{SmN} \cdot \text{GdN})^{1/2}$ 。

Eu²⁺ 在还原条件下稳定,优先进入斜长石;岩浆中若斜长石结晶会耗尽熔体的 Eu,导致锆石 Eu 负异常,指示还原条件。但氧逸度升高时, Eu³⁺ 比例增加,能够有效减弱这种负异常。自 2002 年起,研究者开发了一系列的锆石微量元素指标用于示踪岩浆的氧逸度,包括:Eu/Eu* 等 Eu 异常指标^[43],Ce⁴⁺/Ce³⁺、Ce/Ce* 和 Ce/Nd 等 Ce 异常指标^[43-45],X_{Ce}⁴⁺/X_{Ce}³⁺ 氧逸度计^[46-47]以及 Ce-U-Ti 氧逸度计^[21]。这些氧逸度计被广泛用于指示锆石结晶时岩浆的氧化还原条件。

以下是现今常用的 3 种氧逸度计。

$$\left(\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}} \right)_{\text{zircon}} = \frac{\text{Ce}_{\text{melt}} - \frac{\text{Ce}_{\text{zircon}}}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{zircon/whole rock}}}}{\frac{\text{Ce}_{\text{zircon}}}{D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{zircon/whole rock}}} - \text{Ce}_{\text{melt}}} \quad (7)$$

由 Ballard 于 2002 年提出。

$$\left(\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} \right)_{\text{CHUR}} = \frac{\left(\frac{\text{Ce}}{\sqrt{\text{La} \times \text{Pr}}} \right)_{\text{zircon}}}{\left(\frac{\text{Ce}}{\sqrt{\text{La} \times \text{Pr}}} \right)_{\text{chondrite}}} \quad (8)$$

由 Trail 于 2011 年提出。

$$\left[\frac{X_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{melt}}}{X_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{melt}}} \right] = \frac{\sum \text{Ce}_{\text{zircon}} - \sum \text{Ce}_{\text{melt}} \times D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{zircon/whole rock}}}{\sum \text{Ce}_{\text{melt}} \times D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{zircon/whole rock}} - \sum \text{Ce}_{\text{zircon}}} \times 1.04877 \quad (9)$$

由 Smythe 和 Brenan 于 2015 年提出。

2 锆石多元同位素测试仪器及测试流程

2.1 离子探针

离子探针全称为二次离子质谱仪 (Secondary Ion Mass Spectrometry), 是一种重要的表面元素及同位素分析技术。离子探针的基本工作原理是通过用一次离子束在真空中轰击样品, 使样品表面的结构发生破坏, 逸出带有样品表面信息的碎片和粒子以及在碰撞中被样品弹回的一部分一次离子, 其中小部分粒子 (0.01% ~ 10%) 被电离, 这个过程称为粒子溅射。被电离的粒子称为二次离子, 通过样品表面的高压加速后, 进入质谱仪, 按照荷质比实现质谱分离。通过接收器测量, 与标准样品对比后可得到样品表面的元素含量、同位素丰度和比值、深度剖析信息及二次离子图像。仪器的组成部分及工作原理见图 3。

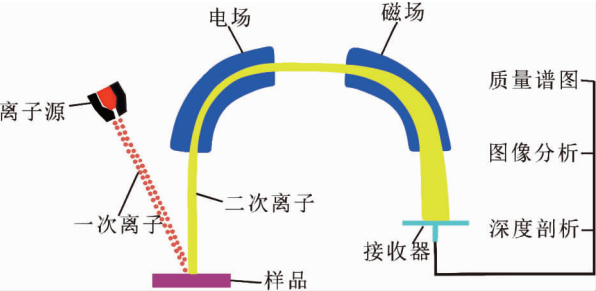


图3 离子探针的工作原理 (修改自文献[48])
Fig.3 The working principle of an ion microprobe

2.1.1 离子探针锆石 U-Pb 同位素的测定

离子探针 U-Pb 定年可以有效获取粒径微小的锆石或具有复杂环带结构的锆石中不同区域的年龄信息。离子探针 U-Pb 定年测试就是要精确获得样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 及 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 含量比值用以计算相应的年龄值。U 含量和 Th/U 比值有助于分析锆石的成因, 也是需要测量的参数。

因 U、Pb 为正电性离子, 样品表面高压需加

正高压以使正离子获得能量而进入质谱系统, 一次离子则通常选择负电性离子。Cameca IMS 1270/1280 (HR) 离子探针通过向样品表面吹入少量高纯氧气 (oxygen flooding) 可以将锆石 Pb^+ 离子产率提高两倍以上, 进而提高测试精度。

通过分析可能带来干扰的同质异位素离子或离子团, 就可以计算出 SIMS 分析所需的质量分辨率条件, 然后精确定位待测离子信号峰的位置。 ^{238}U 的半衰期大致相当于地球年龄, 即使最老的样品也只是 ^{238}U 衰变为 ^{206}Pb , 因此锆石中大多都是 U 含量大于或远远大于 Pb 含量, 因此精确测量 Pb 与 U 的质量比值重要的是 Pb 信号的精确测定。在锆石测试中, Zr 作为主量元素, 即使丰度非常低的 ^{94}Zr 也可以获得足够高的 $^{94}\text{Zr}_2^{16}\text{O}^+$ (203.806) 信号峰, 可以对此峰进行精确定位, 然后根据它与 ^{204}Pb (203.973) 的固定质量差 (0.167) 计算出相应的磁场强度差, 只需进行固定量的磁场偏转就可以确定 ^{204}Pb 信号峰的精确位置。

二次离子被样品表面的高压加速后, 经过质量分析器 (包括静电分析器和磁场) 到达接收器。根据质荷比, 二次离子已经被磁场色散, 特定质荷比的离子进入接收器进行测量^[48]。

2.1.2 离子探针锆石 O 同位素的测定

将 50 ~ 200 μm 锆石颗粒嵌入直径 25.4 mm 的环氧树脂中, 所有锆石晶粒限制在中心 5 mm 范围内以减弱 XY 效应的影响^[49]。通过原子力显微镜 (AFM) 挑选颗粒间起伏 $\leq 1 \mu\text{m}$, 颗粒内起伏 $\leq 400 \text{ nm}$ 的样品, 用高纯乙醇超声清洗样品, 并真空镀金以提高导电性。此后使用直径 10 μm , 强度 2 ~ 3 nA 的 Cs^+ 离子束照射样品, 使用 20 μm 方形光栅将样品上的目标区域预溅射 35 s, 以去除金涂层。在分析时应用 10 μm 的光栅, 能量狭缝为 50 eV, 偏移 5 V 以优化传输。用核磁共振 (NMR) 控制器稳定磁场。该仪器在静态多收集器模式下运行, 质量分辨率为 2 400 (FWHM), 对于多收集器狭缝模式, 选择 500 μm 宽的狭缝。 ^{16}O 和 ^{18}O 离子在 L2' 和 H1 位置由两个法拉第杯同时检测, 放大电阻为 10 G Ω 和 100 G Ω 。信号强度 ^{16}O 为 $2.0 \times 10^9 \text{ cps}$ (每秒计数), 主光束强度为 2.2 nA^[50-51]。

2.1.3 离子探针锆石水含量的测定

大型离子探针如 CAMECA IMS-1270/1280 系列和 SHRIMP 系列, 有很高的灵敏度及测试精度, 具有测定水含量的潜力。但是, 由于该仪器腔体

大,真空差,背景水含量太高等原因导致这方面的研究较少。为解决这些问题,夏小平等对 CAME-CA IMS 1280-HR 型大型二次离子质谱仪进行改进,包括在样品储存室增加了一个分子泵和改良仪器液氮冷却系统,使得大型离子探针能够准确测量样品中的水含量^[52]。选择无流体包裹体及裂纹的锆石颗粒,经重液和磁选分离,镶嵌于锡合金中并抛光,确保背景水含量低于 10×10^{-6} 。以 3~5 nA 的 Cs^+ 离子束溅射样品,能量为 10 kV。在采集信号的同时检测 ^{16}O 、 ^{18}O 和 $^{16}\text{O}^1\text{H}$ 离子,每个分析点包含 200 s 预溅射和 20 次信号循环积分,总时长约 4.5 min。通过已知水含量的锆石标准(如 Penglai 和 Qinghu)建立校准曲线,将测得的 $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{16}\text{O}$ 比值转换为 H_2O 浓度,检测限约为 10×10^{-6} ,精度约 10%^[53]。

2.2 TIMS 热电离质谱仪对锆石 U-Pb 同位素的测定

电离部分(离子源)通过加热涂敷在电热器表面的提纯样品,使样品的原子电离,离子在电磁场中按照质核比的差别发生不同程度的偏离,质量分析器利用偏离程度的不同接收这些离子的计数,来获得同位素比值。相比 LA-ICPMS 与 SIMS,CA-ID-TIMS 锆石 U-Pb 方法获得的定年结果精准度最高,是计量科学的“基准方法”之一。

CA-ID-TIMS 锆石 U-Pb 定年方法的关键在于选择合适的化学溶蚀条件,采用校准到基准单位的高纯 U-Pb 稀释剂和实现超低的实验全流程本底。其中,校准到基准单位的高纯 U-Pb 稀释剂是方法的核心。

目前主要使用的 U-Pb 稀释剂为第三代的 ET535 (^{205}Pb - ^{233}U - ^{235}U) 和 ET2535 (^{202}Pb - ^{205}Pb - ^{233}U - ^{235}U)^[45,54-55]。通过使用相同的第三代 EARTHTIME 稀释剂,实验室溶液标样的 ^{238}U - ^{206}Pb 年龄重现性可优于 0.5‰,天然样品 ^{233}U - ^{206}Pb 年龄的单次分析精度可优于 0.1%,加权平均值精度可达 0.05%^[56]。

超低的实验室本底是 CA-ID-TIMS 锆石 U-Pb 定年方法的基础。实验室中,U 和 Pb 本底的总量和同位素组成都需要进行准确的评估。实验室的 U 本底通常很低($<0.1 \text{ pg}$),且其同位素组成被假定为自然界锆石的 U 同位素组成($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的质量比值 = 137.818 ± 0.045)。实验室的 Pb 本底包括样品溶解、离子交换树脂 U-Pb 分离和点样测试等过程中引入的非放射成因铅,其含量极易

受到空气、试剂、器皿、灯丝的洁净度和实验操作规范的影响。Pb 本底的含量可以通过测量非放射成因 ^{204}Pb 的量和 Pb 本底的同位素组成计算得来,而后者可以通过长期测量全流程 Pb 本底的同位素组成而获得^[57]。

2.3 LA-ICPMS 锆石 U-Pb、Lu-Hf 放射性同位素、Zr 稳定同位素的测定

LA-ICPMS 分析技术主要由两部分构成,即 LA 和 ICP-MS。工作原理为:利用激光(YAG)所产生的高辐照度激光光束,将其聚集到样品表面的原位微区,对样品进行烧蚀使之气化,通过 He 或 Ar 等作为载气,将烧蚀产生的样品气溶胶送至 Ar 等离子体中电离,再利用质谱对电离之中的样品进行筛选,不同 m/z 比值的离子先后到达接收器,因此可以区分开来。

2.3.1 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 放射性同位素的测定

结合 Q-ICP-MS 和 MC-ICP-MS 的联用技术^[7],测定锆石 U-Pb 同位素时,锆石颗粒经环氧树脂固定、抛光后,通过阴极发光(CL)或背散射电子(BSE)成像观察内部结构,选择无裂隙或包裹体的区域作为分析靶区。为去除表面污染,使用激光剥蚀系统对选定区域进行预剥蚀。使用 LA-Q-ICP-MS 测定 U-Pb 时,在锆石消融 50 s 之前进行 30 s 的空白采集(激光频率 10 Hz;光斑尺寸为 $32 \text{ }\mu\text{m}$)。测定时激光能量密度 $15 \sim 20 \text{ J}/\text{cm}^2$,光斑直径 $32 \sim 60 \text{ }\mu\text{m}$,频率 $4 \sim 10 \text{ Hz}$,剥蚀时间 50 s。所有 LA-Q-ICP-MS 和 LA-MC-ICP-MS 测量均使用时间分辨分析(TRA)进行数据的采集,该分析在快速跳峰和双检测器模式(Q-ICP-MS)下运行,积分时间短,MC-ICP-MS 在静态模式下运行。

2.3.2 LA-ICPMS 锆石 Lu-Hf 放射性同位素的测定

在进行 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 质量的比值测定时需要先排除 ^{176}Hf 同质异位素即 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 的影响。由于锆石的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 质量的比值通常小于 0.002,因此 ^{176}Lu 对测定结果的影响小,但对于排除 ^{176}Yb 的影响仍未有一个公用的标准,被认为比较好的方案是直接采用锆石激光剥蚀过程中的 β_{Yb} 值,为保证每个数据点的精度采用平均 β_{Yb} 值来进行 Yb 校正。在运行过程中,ICP-MS 采用高纯度($\geq 99.999\%$) Ar 气为等离子源。在进行样品分析测试之前,利用 NISTSRM610 对 ICP-MS 仪器进行参

数优化,使仪器达到高灵敏度、高稳定性的信号,且具有较低的氧化物产率(ThO 与 Th 的质量比 <0.5%)和背景空白。激光剥蚀采样方式采用单点聚焦,剥蚀以高纯 He 气为剥蚀物载气,激光能量 55 mJ,剥蚀频率 6 Hz。MC-ICP-MS 数据采集采用 TRA 模式气体背景,采集时间为 30 s,样品信号采集时间约 50 s^[58]。

2.3.3 LA-ICPMS 锆石 Zr 稳定同位素的测定

测定采用 193 nm ArF 准分子激光,激光斑尺寸为 16~32 μm,频率为 1 Hz,能量密度约为 10 J/cm²,单点剥蚀模式。由于锆石含质量分数约为 50% 的 Zr,即使采用小剥蚀斑仍可获得高 Zr 信号强度。低频率和小斑尺寸可减少同位素分馏并提高空间分辨率。在载气流中通过 Y 型接头向信号平滑装置后方添加少量氮气,使 Zr 信号强度提高的同时抑制多原子干扰(如 YH⁺)。结合低激光频率(1 Hz)使用信号平滑装置,消除信号波动,提升分析精度。采集数据时,每个分析块做 120 个循环(每个循环积分时间为 0.524 s);前 30 个循环用于测量背景信号,剩余 90 个循环用于样品信号采集^[16,59]。

3 锆石多元同位素体系及相关参数的应用实例

3.1 锆石 U-Th-Pb 同位素示踪应用

3.1.1 锆石 U-Pb 同位素体系揭示青藏高原东南缘孟连岩基形成过程

相较于主要由钠质 TTG(英云闪长岩、奥长花岗岩、花岗闪长岩)型岩浆形成的早期大陆地壳,现代大陆地壳成分为钾质含量更高的花岗岩。当前的主流观点认为,TTG 系列岩浆多为“新生地壳”,而现代富钾地壳则代表由火成岩或沉积岩组成的古老地壳的再循环产物。自 125~115 Ma,孟连岩基(西藏东南部)的高镁闪长岩、辉长岩、花岗闪长岩和钾质花岗岩岩石组合属于典型现代大陆岩浆侵入岩组合,因此可以用来探究现代大陆的形成过程(见图 4,5)。

使用 Cameca 1280-HR SIMS 测定 U-Pb 年龄,结合 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 同位素测年方法,其实验结果如图 4 所示。图 4 指示了现代大陆地壳形成过程中从辉长岩、闪长岩、花岗闪长岩到花岗岩,从早到晚逐渐结晶演化的过程^[60]。

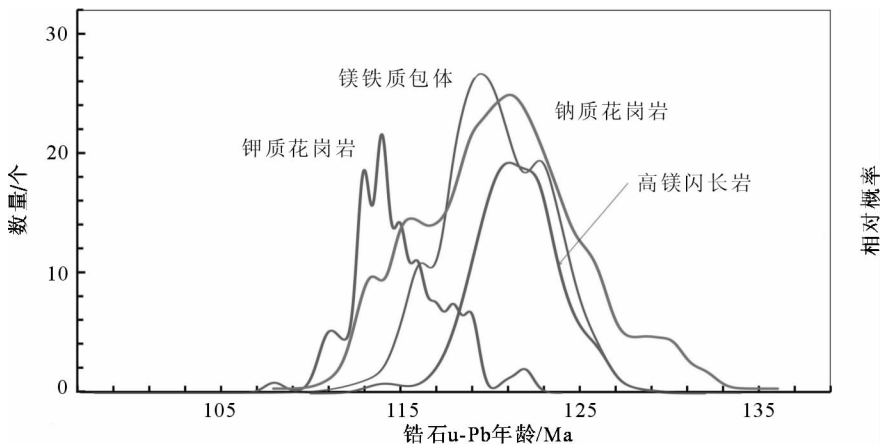


图 4 西藏东南部孟连岩基的岩浆活动时间线(据参考文献[60])

Fig. 4 Timeline of magmatism in the Mengliang batholith, SE Tibet

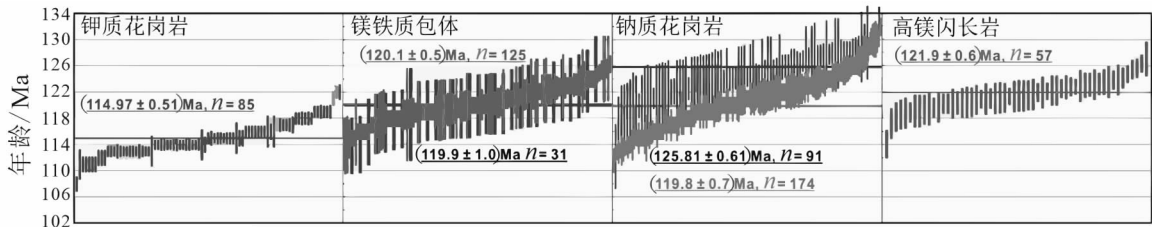


图 5 高镁闪长岩、钠质花岗岩、镁铁质包体和钾质花岗岩中锆石的²⁰⁶Pb/²³⁸U 同位素数据(据参考文献[60])

Fig. 5 The ²⁰⁶Pb/²³⁸U data of zircons from the high-Mg diorites, sodic granites, mafic enclaves and potassic granites

3.1.2 锆石 U-Th-Pb 同位素年龄揭示火山活动过程

位于土耳其的哈桑山和埃尔西耶斯山是自中更新世以来长期发育岩浆活动的活火山,为了探究这两座活火山底层岩浆系统的大小和性质,揭示它们的岩浆历史,Friedrichs 等使用二次离子质谱法(SIMS)测定 U-Th-Pb 锆石边缘和内部结晶

年龄。哈桑山和埃尔西耶斯山收集的 39 个火山岩样本单个晶体以及总晶体群的实验数据见图 6。实验结果表明,哈桑山下方是一个大型的热惰性岩浆系统,其特征是稳态岩浆补给以及相对频繁、中等成分的小体积喷发。而埃尔西耶斯山则已经达到了衰落阶段,其下方是一个小型岩浆系统^[61]。

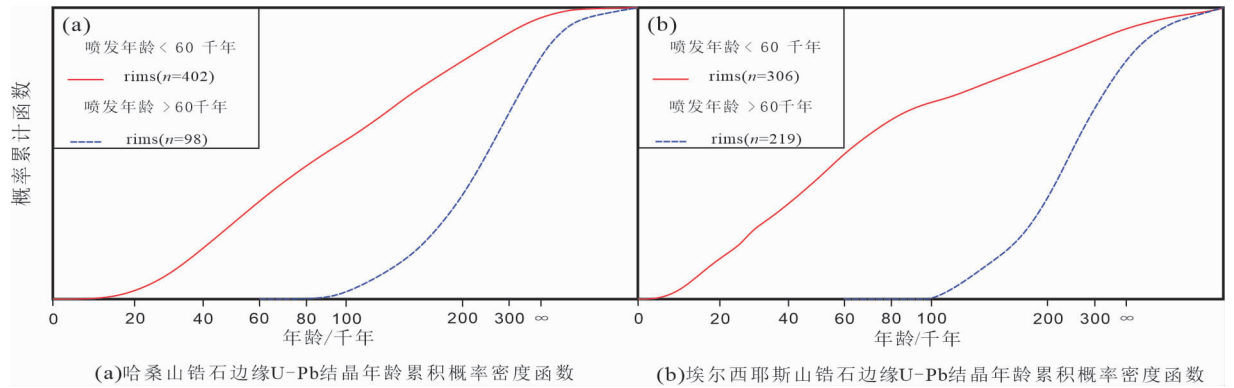


图 6 哈桑山和埃尔西耶斯山火山锆石边缘 U-Th 不平衡结晶年龄累积概率密度函数(据文献[61]修改)
Fig.6 The cumulative probability density functions aboutU-Th disequilibrium crystallization age for zircon rims from Mount Hasan and Mount Erciyes volcanoes in Turkey

3.2 锆石 Hf-O 同位素联合示踪应用

3.2.1 锆石 Hf-O 同位素联合示踪揭示岩浆混合过程

花岗岩岩浆分异演化是地壳分异的主要驱动力,但将花岗岩侵位与地壳形成联系起来需要了解岩浆的演化过程,但从全岩成分重建这一过程极为困难。Kemp 等通过对澳大利亚东部的含角闪石 I 型花岗岩(Jindabyne, Why Worry 和 Cobargo)中环带锆石的铪(Hf)与氧(O)同位素分析,揭示了花岗岩及伴生侵入体记录的岩浆演化过程^[62]。这类花岗岩并非由古老变质火成岩重熔形成,而是地幔类岩浆对沉积物质改造的产物。通过 LA-MC-ICP-MS 测定 Hf 同位素(ϵ_{Hf}),通过离子探针(SIMS)测定 O 同位素($\delta^{18}\text{O}$)。通过 Hf-O 同位素协变曲线拟合(见图 7),量化地壳物质混入比例,得出不同岩石形成过程中的岩浆混合机制。由图 7 可知,深部岩浆房混合机制为地幔岩浆在上升过程中同化沉积岩或混合地壳熔体;浅部岩浆房混合机制为多期熔体注入与晶体发生混合,导致锆石 Hf-O 同位素分带。

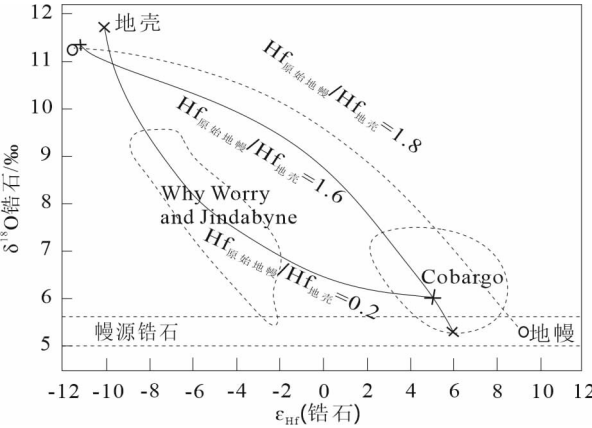


图 7 花岗岩中的 Hf 与 O 协变趋势(据文献[62]修改)
Fig.7 Hf-O covariation trends in granite

3.2.2 锆石 Hf-O 同位素示踪大陆地壳成熟过程

青藏高原东南部孟连岩基的形成过程记录了大陆弧环境下现代地壳的形成过程^[60],因此,对孟连岩基的研究可以反映现代大陆地壳的演化过程。本研究采用锆石 Hf-O 同位素联合的方式进行实验,其中氧同位素使用 Cameca 1280-HR SIMS 测量, ϵ_{Hf} 的值则由 Neptune Plus MC-ICP-MS 测定。

高镁闪长岩的锆石 ϵ_{Hf} 值变化大($-11.4 \sim +4.2$), $\delta^{18}\text{O}$ 值略高于地幔($6.1‰ \sim 6.9‰$),表

明其源区为受俯冲沉积物改造的地幔楔;英云闪长岩花岗闪长岩的 ε_{Hf} 范围更广 ($-12.4 \sim +8.75$), $\delta^{18}\text{O}$ 值更高 ($5.75\% \sim 8.18\%$), 显示出地壳熔融与新生岩浆的混合;花岗岩的 ε_{Hf} 偏负 ($-7.81 \sim +1.36$), $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($5.69\% \sim 7.65\%$) 与英云闪长岩相似,表明其通过熔体提取和结晶分异从长英质岩浆演化而来。锆石高 $\delta^{18}\text{O}$ 值反映地表物质(如沉积岩)通过俯冲进入地幔,岩浆不断发生分离结晶等分异过程,最终形成富钾花岗岩。以此构建出现代大陆地壳5个演化阶段:①地幔源的俯冲富集;②地幔熔融生成镁铁质岩浆,汇聚于下地壳或其下方;③镁铁质岩浆通过晶体熔体平衡控制的分异,形成英云闪长岩、花岗闪长质岩浆;④地壳熔融并与演化中的长英质岩浆混合;⑤最终发生高分异作用与熔体抽取,形成富含 Rb、Th、K 等不相容元素的富 Si 岩浆。锆石 Hf-O 同位素揭示了孟连岩基的多元物质来源和复杂的演化历史,为理解现代大陆地壳的成熟过程提供了范例,并突出了地幔物质在地壳生长中的重要性。

3.3 锆石 Zr 同位素示踪应用

3.3.1 火成岩系统中的 Zr 及其稳定同位素

为了推动稳定 Zr 同位素在追踪火成岩过程中的应用,Guo 等总结了 Zr 的自然丰度及地球化学行为、火成岩和锆石中质量依赖性的 Zr 同位素分馏等内容^[15]。在岩石尺度上,因轻的 Zr 同位素会在熔体晶体分离时发生分馏, SiO_2 的质量分数大于 65% 的火成岩表现出较大的 Zr 同位素变化。在矿物尺度上,岩浆锆石表现出 Zr 同位素从均质到高度异质的变化。锆石-熔体平衡同位素分馏(EIF)可能很小,锆石优先捕获熔体中的轻 Zr 同位素。若锆石的生长受到熔体中 Zr 在熔体中的扩散限制,则熔体中的扩散效应会导致锆石和熔体之间的同位素分馏变大。随着对 Zr 同位素的变化和分馏机制的研究,岩石 Zr 同位素已可用于追踪长英质岩浆的演化分异过程,并且,锆石 Zr 同位素有可能揭示锆石结晶动力学和岩浆动力学。与其他地球化学和同位素工具相结合,稳定的 Zr 同位素可能会为不同岩浆系统随时间变化的动态历史提供新的证据。

3.3.2 深熔作用过程中的锆石 Zr 同位素分馏

虽然岩浆岩中的 Zr 同位素在追踪岩浆的演化过程中已广泛应用,但在地壳深熔过程中,锆石生长所产生的高度异质的 Zr 同位素的机制仍

不清楚。为解决这个问题, Zhu 等对中国南拉萨区和北大别区两个高温变质地层中云母岩中的锆石进行原位 Zr 同位素分析,结果表明,两个地区的 $\delta^{94}\text{Zr}$ 值为 $-0.30\% \sim +0.81\%$ 以及 $-0.58\% \sim +0.49\%$ ^[60]。除了岩浆成因的残余锆石外,还确定了两种类型的新生长的锆石:变质锆石(Peritectic zircon),主要赋存于原位浅色体中,具有最高的 Nb、Ta、Hf、U 含量,且 $\delta^{94}\text{Zr}$ 值显著高于残留锆石;深熔锆石(Anatectic zircon),主要赋存于浅色脉体中,其 Nb、Ta、Hf、U 含量高于残留锆石,但 $\delta^{94}\text{Zr}$ 值与后者相近。显著的 Zr 同位素变异,充分反映了部分熔融过程中熔体的生成、迁移与聚集。因此, Zr 同位素可作为区分地壳深熔过程中变质锆石与深熔锆石的有效手段^[63]。

3.4 锆石温度计及氧逸度计的应用

3.4.1 新锆石饱和度模型的确立

现存的锆石饱和度模型有一定的局限性,用于描述硅酸盐熔体的参数可能并不适合所有成分,且可能导致花岗岩系统的预测温度差异超过 200 °C。Crisp 和 Berry 结合了实验新得到的 196 个数据与先前实验研究获得的数据,提出了一个描述硅酸盐熔体中锆石饱和度的新模型^[64]。通过在 800 至 1 500 °C 的温度条件下,测定 21 种初始成分不同的样品(铝饱和指数 ASI 为 0.20 ~ 1.15, FeO_T 质量分数为 1% ~ 16%)来确定与锆石共存的熔体中 Zr 的浓度,实验时压力的变化范围为 0.000 1 ~ 4.0 GPa,水质量分数的变化范围为 0 ~ 15%。结合先前的研究共有 626 个数据,温度范围为 750 ~ 1 620 °C。ASI 范围为 0.20 ~ 2.00,压力范围为 0.000 1 ~ 4.0 GPa,水质量分数为 0 ~ 17%。使用非线性最小二乘多元回归得到新的锆石饱和度模型为:

$$\log \text{Zr} = 0.96(5) - 5.790(95)/T - 1.28(8)P + 12.39(35)\Lambda + 0.83(9)X \cdot \text{H}_2\text{O} + 2.06(16)PA \quad (10)$$

其中:Zr 的单位为 1×10^{-6} , T 的单位为 K, P 的单位为 GPa, Λ 是熔体的光学碱度, $X \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是熔体中水的摩尔分数,误差为 1 σ 。与现存的模型相比,该模型的适用范围更大,精确度更高,并且证明了温度和熔体成分是锆石溶解度的主要控制因素。

3.4.2 新氧逸度计的确立

Loucks 等基于锆石中 Ce、U、Ti 的比值开发出了一种新方法,用以确定锆石结晶时岩浆的氧

化态,相较于传统的喷发 I 型和 A 型英安岩、流纹岩中淬火的 Fe-Ti 氧化物斑晶及角闪石斑晶的氧逸度测定方法,新方法还可用于缓慢冷却的深成岩、碎屑锆石以及异源锆石。此外,该新方法无需明确测定元素的离子电荷,也无需独立确定结晶温度、压力或母熔体成分。以玄武质至流纹质硅酸盐熔体中的分异关系 $\log(Ce/U) \approx -0.5 \log(U/Ti) + C'$ 为基础,采用锆石及熔体中的 U/Ti 比值作为岩浆分异指数,在热力学推导下得出了锆石中这些元素的氧逸度关系

$$\log fO_{2(sample)} - \log fO_{2(FMQ)} \approx \frac{4}{2n+1} \log [Ce / \sqrt{(U_i \times Ti)^Z}] + C \quad (11)$$

其中: U_i 表示经年龄校正后的初始 U 含量,FMQ 代表参考缓冲剂(铁橄榄石磁铁矿石英),上标 z 表示锆石, n 随锆石母熔体中铀的平均价态变化。在使用 85 个天然锆石群落的 1 042 个分析数据经验校准后,得到具体的公式:

$$\log fO_{2(sample)} - \log fO_{2(FMQ)} = 3.998 (\pm 0.124) \log [Ce / \sqrt{(U_i \times Ti)^Z}] + 2.284 (\pm 0.101) \quad (12)$$

该方程的相关系数 $R = 0.963$, 标准误差为 ± 0.6 个 $\log$ 单位 fO_2 , 适用于钙碱性、拉斑玄武质、埃达克质、钾玄质、准铝质至弱过铝质及弱过碱性熔体(成分范围从金伯利岩到流纹岩)。

3.5 锆石中水含量的测定与应用

3.5.1 锆石水含量研究地壳的熔融过程

在花岗岩的形成过程中水的影响至关重要,但水的来源和其在花岗岩生成中的作用仍不确定。Yang 等通过研究华北克拉通(NCC)破坏期间产生的晚中生代花岗岩锆石中的水丰度和其他地球化学指标以揭示水的作用机制^[65]。该方法采用二次离子质谱(SIMS)等技术测量锆石的水含量,结果表明,NCC 早白垩世花岗岩的锆石含水量(中位数 763×10^{-6}) 远高于 NCC 侏罗纪花岗岩($424 \times 10^{-6} \sim 513 \times 10^{-6}$)、上地幔和大陆弧岩浆($92 \times 10^{-6} \sim 477 \times 10^{-6}$)。结合华北克拉通地壳厚度、岩浆熔化温度以及锆石水含量等信息,Yang 等认为晚中生代花岗岩的形成不是主要由脱水熔融导致。因为侏罗纪和早白垩世,花岗岩的推断熔化温度低于花岗岩的干固相线和角闪石的脱水熔化温度,且下地壳中含水矿物含量低。早白垩世,花岗岩较高的水含量以及其与花岗岩体积的正相关关系,表明地壳熔融更可能是由过量的水侵入引发的,即含水地壳熔融^[65]。

3.5.2 锆石水含量示踪花岗岩成因

弧岩浆作用通常是高度氧化的,这是由于从俯冲板释放的氧化性水液的流入所致。但一些大陆内 A 型和 I 型花岗岩也表现出高氧化性,为研究其表现出高氧化性的原因,Yang 等从含水量、氧逸度(fO_2)等方面出发,对这些 A 型和 I 型花岗岩进行了研究^[66]。分析时,选取无包裹体、裂纹或继承核的锆石区域,以确保数据反映原生岩浆水特征,同时使用拉曼光谱验证锆石的结晶度,排除辐射损伤导致的次生水吸附。使用二次离子质谱(SIMS)高精度测定锆石中以羟基(OH^-)和(H^+)形式存在的水含量。测量结果表明:早白垩世,A 型/I 型花岗岩中锆石水含量中值 $1\,200 \times 10^{-6}$ (高达 $1\,509 \times 10^{-6}$),显著高于侏罗纪花岗岩($< 600 \times 10^{-6}$)和典型 A 型花岗岩(458×10^{-6})。高水含量表明源区受地幔来源的含水流体影响,暗示深部地壳熔融过程中有地幔物质的参与。该研究通过锆石水含量、氧逸度及同位素的综合研究,揭示了地幔流体在华北克拉通破坏过程中对地壳熔融的氧化作用。传统观点认为,A 型花岗岩形成于无水且还原环境,但华北克拉通 A 型花岗岩的高水含量和氧化状态颠覆了这一观点。同时,该研究结果还为克拉通演化与深部地幔过程之间的联系提供了关键证据^[66]。

4 总结与展望

锆石学的研究方兴未艾,其多元同位素体系的开发和利用展现出其强大的示踪能力,特别是对重大地质事件和精细深部地质过程的系统揭示。对于同位素年代学来说,“更高精度、更高空间分辨率和更高效率”是必然的发展趋势。近年来开发的锆石 Zr 同位素对于岩石成因及地质过程的示踪能力取得显著的进步,但是,Zr 同位素对深部过程及重大地质事件的示踪能力还需进一步探索。新进开发使用的锆石水含量测试技术,对揭示岩浆起源及演化过程中水的关键作用起到很好的约束,利用锆石中水及氢同位素示踪岩浆起源演化过程及重大地质事件还有更广阔的科学价值和空间。总之,以锆石矿物为依托的多元同位素体系和物理化学参数计算已经为揭示地球和行星的地质过程及重大事件做出了不可替代的贡献。随着新方法的开发、新技术精度的提高以及新思路对于应用范式的开拓,同时叠加大数据技

术的综合分析能力,锆石在示踪岩石成因、深部过程和重大地质事件中将发挥更关键的作用。

参考文献

- [1] LIU M, LIU X, WU H, et al. Origin and evolution of the Qiangtang block, northern Tibetan Plateau: New insights from detrital zircon U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopic compositions [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2025, 281: 106499.
- [2] RAMIREZ-MONTOYA E, MADHAVARAJU J, MONREAL R, et al. Depositional age and provenance of Triassic sedimentary succession from Northwestern México: Evidence from petrography and detrital zircon U-Pb geochronology [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2025, 14(2): 370-390.
- [3] WATTHANAPOND P, FANKA A, PANG K N, et al. Petrogenesis of REE-mineralized granitic plutons in central Thailand, Southeast Asian tin belt: New insights from geochemistry and zircon U-Pb geochronology [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2025, 277: 1367-9120.
- [4] 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: 177-190.
- [5] ZHENG Y F, ZHAO Z F, WU Y B, et al. Zircon U-Pb age, Hf and O isotope constraints on protolith origin of ultrahigh-pressure eclogite and gneiss in the Dabie orogen [J]. *Chemical Geology*, 2006, 231 (1/2): 135-158.
- [6] SCHOONOVER E J, ACKERSON M R, GARBER J M, et al. Snapshots of magmatic evolution revealed by zircon depth profiling [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2024, 647: 118987.
- [7] 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.
- [8] HALILU M, HARUNA A I, ABDULLAHI F, et al. Petrogenesis of migmatites from Liman Katagum area (Bauchi) North-East Nigeria: Constraints from U-Pb and Lu-Hf isotopic data [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2025, 224: 105562.
- [9] KINN Y, PETER D, ROLAND M. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53(1): 327-341.
- [10] STREMEL A J, BENEDINI L, GREGORI D A, et al. Early Jurassic petrogenesis of the retro-arc volcanism of northwestern Patagonia, Argentina: Evidence from Lu-Hf isotopes and whole-rock geochemistry [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2025, 151: 105256.
- [11] MOREIRA H, BUZENCHI A, HAWKESWORTH C J, et al. Plumbing the depths of magma crystallization using $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ in zircon as a pressure proxy [J]. *Geology*, 2023, 51(3): 233-237.
- [12] HAWKESWORTH C, KEMP A. Evolution of the continental crust [J]. *Nature*, 2006, 443: 811-817.
- [13] CAROLINA S E L, CESAR W, MASSIMILIANO Z, et al. Pervasive crustal reworking along the Proto-Andean Margin of northern Peru and southern Ecuador: Insights from U-Pb, geochemical, and isotopic analyses of zircon [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2025, 158: 105502.
- [14] KRZEMIŃSKA E, KRZEMIŃSKI L, DEMAÏFFE D, et al. Evidence of magmatic versus hydrothermal zircon ages and mantle-crust interactions obtained from the Carboniferous alkaline intrusions at the margin of East European Craton (NE Poland) [J]. *Gondwana Research*, 2025, 142: 44-72.
- [15] GUO J L, WANG Z C, ZHANG W, et al. Zirconium and its stable isotopes in igneous systems [J]. *Earth-Science Reviews*, 2023, 237: 104289.
- [16] ZHANG W, WANG Z C, MOYNIER F, et al. Determination of Zr isotopic ratios in zircons using laser-ablation multiple-collector inductively coupled-plasma mass-spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34: 1800-1809.
- [17] WANG J, ZHANG X, ZHU Z, et al. Zirconium isotope evidence for crystal-melt segregation during high-silica granitic magma differentiation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2025, 655: 119251.
- [18] SCHÖNBÄCHLER M, FEHR M A, YOKOYAMA T, et al. Zirconium isotope composition indicates s-process depletion in samples returned from asteroid Ryugu [J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2025, 60(1): 3-16.
- [19] FERRY J M, WATSON E B. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154(4): 429-437.
- [20] KIRKPATRICK H M, TRAIL D, HARRISON T M, et al. Investigating pressure effects of Ti and Zr partitioning into zircon, quartz, and rutile at crustal temperatures [J]. *Chemical Geology*, 2025, 673: 122518.

- [21] LOUCK S, ROBERT R, MARCO L, et al. New magmatic oxybarometer using trace elements in zircon[J]. *Journal of Petrology*, 2020, 61(3): 1460-2415.
- [22] TANG M, CHEN H, SONG S, et al. Zircon Eu/Eu* in Archean TTGs with implications for the role of endogenic oxidation in Archean crustal differentiation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 378: 259-269.
- [23] HOSKIN P W O, SCHALTEGGER U J M, HANCHAR P W O. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis[J]. *Reviews in Mineralogy Geochemistry*, 2003, 53: 27-62.
- [24] PATCHETT P J, TATSUMOTO M. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1981, 75: 263-267.
- [25] WATSON E B, HARRISON T M. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth[J]. *Science*, 2005, 308: 841-844.
- [26] STEIGER R H, JÄGER E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 36(3): 359-362.
- [27] 李秋立. U-Pb 定年体系特点和分析方法解析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(3): 491-500.
- LI Q L. Characteristics and analytical methods of the U-Pb dating system[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(3): 491-500.
- [28] KNUDSEN T L. In-situ hafnium and lead isotope analyses of detrital zircons from the Devonian sedimentary basin of NE Greenland: A record of repeated crustal reworking[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, 141: 83-94.
- [29] ERIK S, MUNKER C, MEZGER K. Calibration of the lutetium-hafnium clock [J]. *Science*, 2001, 293: 683-687.
- [30] VERVOORT J D. Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 168(1/2): 79-99.
- [31] VALLEY J W, CHIARENELLI J R, MCLELLAND J M. Oxygen isotope geochemistry of zircon[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 126: 187-206.
- [32] KING E M, BARRIE C T, VALLEY J W. Hydrothermal Alteration of oxygen isotope ratios in quartz phenocrysts, Kidd Creek mine, Ontario: Magmatic values are preserved in zircon [J]. *Geology*, 1997, 23: 1079-1082.
- [33] FLOYD P A, WINCHESTER J A. Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements [J]. *Earth and Planetary science letters*, 1975, 27(2): 211-218.
- [34] STEFAN, W, MÜNKER C, MEZGER K. Nb/Ta, Zr/Hf and REE in the depleted mantle: Implications for the differentiation history of the crust-mantle system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 205(3/4): 309-324.
- [35] MINISTER J F, RICARD L P. The isotopic composition of zirconium[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1981, 37(3): 259-272.
- [36] MÜNKER C. ^{92}Nb - ^{92}Zr and the early differentiation history of planetary bodies[J]. *Science*, 2000, 289: 1538-1542.
- [37] SCHÖNBÄCHLER M. Zirconium isotope evidence for incomplete admixing of r-process components in the solar nebula[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 216(4): 467-481.
- [38] WAHEED A. Zirconium isotope evidence for the heterogeneous distribution of s-process materials in the solar system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 165: 484-500.
- [39] TOMPKIN S, HANNAH G D. Zirconium stable isotope analysis of zircon by MC-ICP-MS: Methods and application to evaluating intra-crystalline zonation in a zircon megacryst [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(6): 1167-1186.
- [40] TIAN S Y. Zirconium isotopic composition of the mantle through time[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2020, 15: 40-43.
- [41] TIAN S Y. The zirconium stable isotope compositions of 22 geological reference materials, 4 zircons and 3 standard solutions[J]. *Chemical Geology*, 2020, 555: 119791.
- [42] ELIZABETH D A, FERRISS E, BECKER U D. Computational study of the effect of pressure on the Ti-in-zircon geothermometer[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2008, 20(5): 745-755.
- [43] TRAI L, DUSTI N, WATSON B, et al. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere[J]. *Nature*, 2011, 480: 79-82.
- [44] BALLAR D J R, PALIN J M, CAMPBELL I H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce (IV)/Ce (III) in zircon: application to porphyry copper deposits of northern Chile. " *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(3): 347-364.
- [45] CHELLE M, CYRI L. Zircon petrochronology reveals

- the temporal link between porphyry systems and the magmatic evolution of their hidden plutonic roots (the Eocene Corocochuayco deposit, Peru) [J]. *Lithos*, 2014, 198: 129-140.
- [46] SMYTH E, DUANE J, BRENNAN J M. Cerium oxidation state in silicate melts: Combined f_{O_2} , temperature and compositional effects [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 170: 173-187.
- [47] SMYTH E, DUANE J, BRENNAN J M. Magmatic oxygen fugacity estimated using zircon-melt partitioning of cerium [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 453: 260-266.
- [48] 杨亚楠,李秋立,刘宇,等. 离子探针锆石 U-Pb 定年 [J]. *地学前缘*, 2014, 21(2): 81-92.
- YANG Y N, LI Q L, LIU Y, et al. Zircon U-Pb dating by secondary ion mass spectrometry [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(2): 81-92.
- [49] KITA N T, USHIKUBO T, VALLEY J W, et al. High precision SIMS oxygen isotope analysis and the effect of sample topography [J]. *Chemical Geology*, 2009, 264 (1/2/3/4): 43-57.
- [50] YANG Q, XIA X P, ZHANG W F, et al. An evaluation of precision and accuracy of SIMS oxygen isotope analysis [J]. *Solid Earth Sciences*, 2018, 3(3): 81-86.
- [51] 夏小平,雷斌,杨晴,等. 锆石 SIMS 氧同位素测试进展 [J]. *地质学报*, 2015, 89(S1): 88-89.
- XIA X P, LEI B, YANG Q, et al. Progress in zircon SIMS oxygen isotope testing [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(S1): 88-89.
- [52] 夏小平,梁华英,张万峰,等. 大型离子探针测试名义无水矿物的水含量——藏东新生代玉龙斑岩铜矿带花岗岩锆石的初步测试结果 [C] // 第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要集. [S. I.] : 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室,中国科学院广州地球化学研究所中科院矿物学与成矿学重点实验室,《矿物学报》编辑部, 2019: 581-582.
- [53] HUANG W, STOCK M J, XIA X P, et al. Determining the impact of magma water contents on porphyry Cu fertility: Constraints from hydrous and nominally anhydrous mineral analyses [J]. *Bulletin*, 2024, 136 (1/2): 673-688.
- [54] MCLEA N, NOAH M. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 481-501.
- [55] CONDO N, DANIEL J. Metrology and traceability of U-Pb isotope dilution geochronology [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 464-480.
- [56] SCHALTEGGER U. Long-term repeatability and inter-laboratory reproducibility of high-precision ID-TIMS U-Pb geochronology [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(7): 1466-1477.
- [57] 李献华,李扬,李秋立,等. 同位素地质年代学新进展与发展趋势 [J]. *地质学报*, 2022, 96(1): 104-122.
- LI X H, LI Y, LI Q L, et al. Progress and prospects of radiometric geochronology [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(1): 104-122.
- [58] 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.
- [59] 谢锦程,朱弟成,王青,等. 锆同位素测试方法及其地质应用 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2022, 41(6): 1112-1119.
- XIE J C, ZHU D C, WANG Q, et al. Advances in zirconium isotope analytical methods and their applications in geological studies bulletin of mineralogy [J]. *Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(6): 1112-1119.
- [60] ZHU R Z, LAI S C, MIKE F, et al. A microcosm of modern crust formation: Evidence from zircon ages, Hf-O and Nd-Sr isotopes and bulk geochemistry of the Menglian Batholith [J]. *SE Tibet, Chemical Geology*, 2023, 618: 121276.
- [61] FRIEDRICHS B, SCHMITT A K, LOVERA O M, et al. Zircon as a recorder of contrasting magma recharge and eruptive recurrence patterns [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 571: 117104.
- [62] KEMP A I S. Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon [J]. *Science*, 2007, 315: 980-983.
- [63] XIA Q X, GAO P, YANG G, et al. The Origin of garnets in anatectic rocks from the Eastern Himalayan Syn taxis, Southeastern Tibet: Constraints from major and trace element zoning and phase equilibrium relationships [J]. *Journal of Petrology*, 2019, 60: 2241-2280.
- [64] CRISP L J, BERRY A J. A new model for zircon saturation in silicate melts [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2022, 71: 177.
- [65] YANG C M, XU Y G, XIA X P, et al. High water

contents in zircons suggest water-fluxed crustal melting during cratonic destruction [J]. Geophys Res Lett, 2022, 49: 97-126.

[66] YANG C M, XU Y G, XIA X P, et al. Mantle induced hydration and oxidation of intracontinental granite sources in the North China Craton[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2025, 651: 119177.

(编 辑 雷雁林)

作者简介



朱韧之, 西北大学地质学系、大陆演化与早期生命全国重点实验室副教授、博士生导师。首批国家级一流本科课程团队骨干, 陕西省创新能力攀登计划“青年科技新星”。以第一、通讯作者在 GCA、CMP、CG、GSAB 和 Lithos 等期刊发表 SCI 论文 16 篇, 在地质出版社出版专著 1 部, 参编《地球物质科学导论》教材 1 部, 主持中英国际合作交流项目、国家自然科学基金项目等国家级和省部级项目 7 项。获陕西省自然科学奖一等奖、陕西省优秀博士学位论文, 任 *Journal of Earth Science*、《地球科学》、《成都理工大学学报(自然科学版)》、《西北大学学报(自然科学版)》青年编委。