

Qinghu(清湖)锆石: 一个新的 U-Pb 年龄和 O, Hf 同位素微区分析工作标样

李献华^{①*}, 唐国强^①, 龚冰^②, 杨岳衡^①, 侯可军^③, 胡兆初^④, 李秋立^①, 刘宇^①, 李武显^⑤

① 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

② 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;

③ 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

④ 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

⑤ 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, 广州 510640

* 联系人, E-mail: lixh@gig.ac.cn

2012-07-29 收稿, 2012-09-28 接受

岩石圈演化国家重点实验室开放基金和国家高技术研究发展计划(2007AA06Z126)资助

摘要 锆石微区原位的 U-Pb 定年和 Hf-O 同位素组成分析在固体地球科学研究中具有非常重要的作用. 基体效应是 SIMS 和 LA-(MC)-ICPMS 等微区分析的一个主要问题, 用基体匹配的标准样品进行标准化是克服基体效应、获得准确分析结果的关键. 当前, 我国微区同位素年代学和地球化学实验室迅速发展, 但普遍面临标样缺乏的困境. 本文报道近年来研发的 Qinghu(清湖)锆石微区 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素工作标样的结果. Qinghu 锆石取自南岭清湖石英二长岩, 大量的 SIMS 和 LA-MC-ICPMS 微区分析结果表明, Qinghu 锆石在 20~60 μm 的尺度上具有均一的 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素组成. 大量的微区 U-Pb 定年和 O, Hf 同位素分析结果分别与 ID-TIMS 定年结果、激光氟化法测定的 O 同位素组成、溶液-MC-ICPMS 方法测定的 Hf 同位素比值在误差范围内完全一致, 可以用作 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素微区分析工作标样, Qinghu 锆石推荐的 U-Pb 年龄 = 159.5 ± 0.2 Ma (2SE), $\delta^{18}\text{O} = 5.4\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ (2SD), $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.283002 \pm 0.000004$ (2SD).

关键词

清湖

锆石

标样

U-Pb 年龄

Hf-O 同位素

离子探针

激光-MC-ICPMS

锆石(ZrSiO_4)是一个富 Hf, U, Th, HREE 和 Y 等元素的副矿物, 广泛存在于各类中酸性火成岩、变质岩和沉积岩中. 应用现代微区原位分析技术, 如二次离子质谱(SIMS)和激光剥蚀-(多接收器)等离子体质谱(LA-(MC)-ICPMS), 可以获得锆石微区原位的 U-Pb 年龄、Hf-O-Li 同位素和地球化学组成, 在同位素地质年代学和地球化学示踪研究中具有广泛的应用前景^[1~7].

基体效应是 SIMS 和 LA-(MC)-ICPMS 等微区分析的一个主要问题, 用基体匹配的标准样品进行标准化是克服基体效应、获得准确分析结果的关键. 一

个理想的锆石标准, 要有均一的 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素组成, 同时应该有足够的储量可供学术界长期使用. 国际上先后有较多的锆石年龄标样投入应用, 如 SL13^[8], 91500^[9], TEMORA^[10], BR266^[11], CZ3^[12], R33^[13], AS3^[14], GJ-1^[15], Plešovice^[16], M257^[17]等. 除 Plešovice 和 GJ-1 等少数标样外, 大多数锆石年龄标样储存很少或难以获得. 可以同时做 Hf-O 同位素分析标样的锆石很少, 目前只有 91500^[9,18], TEMORA^[10]和 Penglai^[19]等少数几个标样, 其中最常用的 91500 锆石标样目前储存极少(许多实验室已基本消耗殆尽); TEMORA 锆石标样主要由澳大利亚地

引用格式: 李献华, 唐国强, 龚冰, 等. Qinghu(清湖)锆石: 一个新的 U-Pb 年龄和 O, Hf 同位素微区分析工作标样. 科学通报, 2013, 58: 1954~1961

英文版见: Li X H, Tang G Q, Guo B, et al. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U-Pb age and Hf and O isotopes. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-013-5932-x

调局提供, 但该样品的天然露头很难接近, TEMORA 锆石标样的数量也很有限; Penglai 锆石标样储量大, 但很年轻(4.4 Ma), 虽然可以同时做 Hf-O 标样, 但不适合做年龄测定标样^[19]. 当前, 我国微区同位素年代学和地球化学实验室迅速发展, 而所用的锆石标样仍主要依赖于国际上少数几个标样, 面临标样匮乏的困境, 严重制约了我们实验室的长期可持续发展和自主创新能力的提高. 因此, 自主研发锆石等副矿物微区年龄和同位素分析标样已经迫在眉睫. 本文报道我们近年来研发的清湖锆石微区 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素工作标样的结果. 大量的均一性分析检验结果表明, 清湖锆石具有相当均一的 U-Pb 年龄和 Hf, O 同位素组成, 适合做 SIMS 和 LA-(MC-) ICPMS 微区分析的工作标准.

1 清湖岩体的地质背景与 Qinghu(清湖)锆石特征

清湖岩体位于南岭西南部的广西陆川和广东化州交界地区, 岩体呈北西-南东向的椭圆形, 出露面积约 105 km². 岩体侵入寒武系及加里东期花岗岩中. 岩体的主要岩性为二长岩和石英二长岩. 清湖岩体具有典型亏损地幔的全岩 Sr-Nd 同位素组成($I_{Sr} = 0.703 \sim 0.704$, $\varepsilon_{Nd}(T) = 4 \sim 5$)和锆石 Hf-O 同位素组成($\varepsilon_{Hf}(T) \approx 11.6$, $\delta^{18}O \approx 5.4\%$), Nb/La > 1.3, 表明其母岩浆来自亏损地幔, 基本上没有受到地壳物质的混染^[5,20]. 用同位素稀释-热电离质谱方法测得的清湖岩体锆石 U-Pb 年龄为 159.5 ± 0.2 Ma^[21], 用 SIMS 方法获得的锆石 U-Pb 年龄为 160 ± 1 Ma^[5,21].

我们在陆川县清湖镇以东 ~1.5 km 的省际公路旁

采石场(22°01'38.7"N, 110°21'12.3"E)采集了 500 kg 清湖岩体的岩石样品, 从中分选出 Qinghu 锆石. 该样品的岩性为中粒似斑状石英二长岩, 斑晶为钾长石(5%~10%), 长 5~10 mm, 基质矿物主要为 35%~40%钾长石、~30%斜长石、10%~15%角闪石、~15%石英及少量单斜辉石, 副矿物主要有锆石、磷灰石、榍石、磁铁矿以及微量的黄铁矿和辉钼矿. 人工重砂分析结果表明该样品的锆石品位为 190 mg/kg.

Qinghu 锆石大多呈柱状自形晶, 长 80~500 μm (大多数为 150~300 μm), 长宽比为 1:2~1:3, 大多数锆石的阴极发光图像显示出很好的结晶环带(图 1(a)), 少数锆石含不透明矿物包裹体. 用 LA-ICPMS 方法^[22]测定了 51 个 Qinghu 锆石颗粒的微量元素组成(表 S1), 结果显示 Qinghu 锆石的微量元素组成变化范围较大, 其中 Ti = 6.1~60 ppm (1 ppm = 1 $\mu\text{g/g}$, 下同), 用锆石 Ti 温度计^[23]计算获得的温度为 699~934 °C, 平均值为 756 ± 47 °C (1SD); 稀土总量为 324~1004 ppm, REE 分布形式以 LREE 亏损、HREE 富集、和明显的 Eu 负异常、Ce 正异常为特征(图 1(b)), LREE 含量变化范围大, $La_N = 0.02 \sim 20$ (下脚标 N 代表球粒陨石标准化值)、而 HREE 含量相对一致, $Lu_N = 1227 \sim 2887$.

2 分析方法

2.1 锆石 U-Pb 定年方法

锆石 U, Th, Pb 同位素的测定在中国科学院地质与地球物理研究所 Cameca IMS-1280 SIMS 上进行, 详细的分析方法见文献[21]. 锆石标样 Plésovice 与 Qinghu 锆石交替测定. U-Th-Pb 同位素组成用标准锆

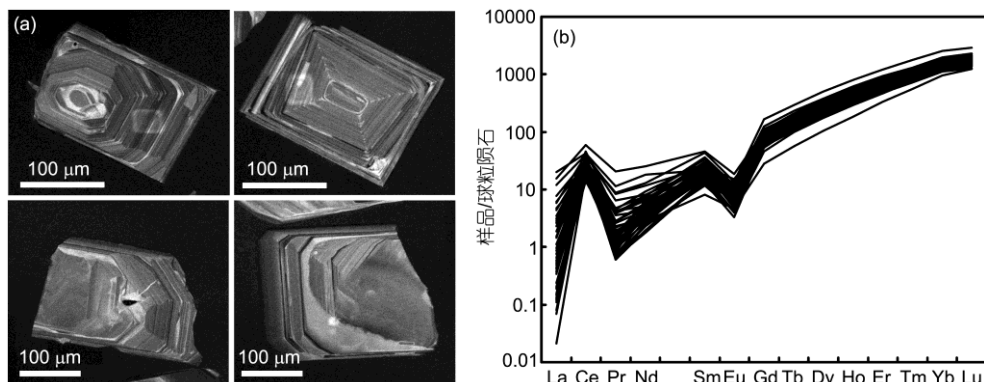


图 1 代表性 Qinghu 锆石的阴极发光图像(a)和 Qinghu 锆石的 REE 分布形式(b)

球粒陨石 REE 组成引自文献[24]

石 Plésovice (337 Ma^[16])校正获得, U 含量采用标准锆石 91500 (U = 81 ppm^[9]) 校正获得, 以长期监测标准样品获得的标准偏差 (ISD = 1.5%^[25]) 和单点测试内部精度共同传递得到样品单点分析误差. 普通 Pb 校正采用实测 ²⁰⁴Pb 值. 由于测得的普通 Pb 含量非常低, 假定普通 Pb 主要来源于制样过程中带入的表面 Pb 污染, 以现代地壳的平均 Pb 同位素组成^[26]作为普通 Pb 组成进行校正. SIMS 锆石 U-Pb 同位素分析数据列于表 S2, 数据结果处理采用 ISOPLOT 软件^[27].

2.2 锆石氧同位素分析方法

(i) SIMS 法. 锆石氧同位素分析在中国科学院地质与地球物理研究所离子探针实验室的 Cameca IMS-1280 SIMS 上进行. 用强度为 ~2 nA 一次 ¹³³Cs⁺ 离子束通过 10 kV 加速电压轰击样品表面, 一次离子束斑直径约 20 μm. 以垂直入射的电子枪均匀覆盖于 100 μm 范围来中和样品的表面荷电效应. 经过 -10 kV 加速电压提取负二次离子, 经过 30 eV 能量窗过滤, 质量分辨率为 2500, 以 2 个法拉第杯同时接收 ¹⁶O 和 ¹⁸O. 每个样品点分析采集 20 组数据, 单组 ¹⁸O/¹⁶O 数据内精度一般优于 0.2‰ (1σ). 详细的分析方法见文献[28]. SIMS 的仪器质量分馏(IMF)校正采用 Penglai 锆石标准, 其中 Penglai 标准锆石的 δ¹⁸O = 5.31‰ ± 0.10‰^[19], 测量的 ¹⁸O/¹⁶O 比值通过 VSMOW 值(¹⁸O/¹⁶O = 0.0020052)校正后, 减去 IMF 即为该点的 δ¹⁸O 值:

$$(\delta^{18}\text{O})_{\text{M}} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{M}}}{0.0020052} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{‰}),$$

$$\text{IMF} = (\delta^{18}\text{O})_{\text{M(standard)}} - (\delta^{18}\text{O})_{\text{VSMOW}},$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = (\delta^{18}\text{O})_{\text{M}} - \text{IMF}.$$

(ii) 激光氟化法. 激光氟化法锆石氧同位素分析在中国科学技术大学地球和空间科学学院的中国科学院壳幔物质与环境重点实验室完成. 采用 25 W 的 CO₂ 激光和 BrF₃^[29,30] 提取 ~2 mg 清湖锆石中的氧, 用 Finnigan Delta XP 稳定同位素质谱分析 ¹⁸O/¹⁶O 比值, 详细的分析方法见 Zheng 等人^[31]. 用石榴子石标样 UWG-2 (δ¹⁸O = 5.8‰^[32]) 和石榴子石内部工作标样 04BXL07 (δ¹⁸O = 3.7‰^[33]) 作为分析监控标准. 标样氧同位素比值分析的重现性为 0.1‰ (1σ).

SIMS 和激光氟化法锆石氧同位素分析结果列于表 S3.

2.3 锆石 Hf 同位素分析方法

(i) LA-MC-ICPMS 法. 锆石 Hf 同位素分组成分别在中国科学院地质与地球物理研究所、中国地质科学院矿产资源研究所和中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的 LA-MC-ICPMS 实验室进行. 中国科学院地质与地球物理研究所的仪器为 Neptune 和 Neptune Plus 型 MC-ICPMS 各一台, 与 Geolas-193 型紫外激光剥蚀系统连接, 激光剥蚀的脉冲速率为 8~10 Hz, 激光束直径为 60 μm, 激光束的能量密度为 10 J/cm², 剥蚀时间约为 60 s, 详细的分析方法见 Wu 等人^[34]. 中国地质科学院矿产资源研究所的仪器为 Neptune 型 MC-ICPMS 与 New Wave UP-213 型激光剥蚀系统连接, 激光剥蚀的脉冲速率为 20 Hz, 激光束直径为 55 μm, 激光束的能量密度为 8 J/cm², 剥蚀时间约为 26 s, 详细的分析方法见侯可军等人^[35]. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的仪器为 Neptune Plus MC-ICPMS, 与波长为 193 nm 的 Geolas-2005 准分子激光剥蚀系统连接, 激光剥蚀的脉冲频率为 8 Hz, 激光束直径为 44 μm, 激光束的能量密度为 5 J/cm², 剥蚀时间为 50 s, 详细的分析方法见 Hu 等人^[36].

¹⁷⁶Lu 和 ¹⁷⁶Yb 对 ¹⁷⁶Hf 的同质异位素干扰通过监测 ¹⁷⁵Lu 和 ¹⁷²Yb 信号强度、采用 ¹⁷⁵Lu/¹⁷⁶Lu = 0.02655, ¹⁷⁶Yb/¹⁷²Yb = 0.5886^[37] 进行校正. 用每一分析点计算出的 Hf 和 Yb 的质量分馏系数 (β_{Hf} 和 β_{Yb}) 校正 Hf 和 Yb 同位素比值, 测定的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值用 ¹⁷⁹Hf/¹⁷⁷Hf = 0.7325 校正. 用标准锆石 91500 与锆石样品交叉分析对仪器漂移进行外部监控. 在本文分析过程中, 中国科学院地质与地球物理研究所实验室的锆石标样 91500 (用 Neptune 测量) 和 Mud Tank (用 Neptune Plus 测量) 的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 测定值分别为 0.282305 ± 0.000020 (2SD) 和 0.282503 ± 0.000034 (2SD); 中国地质科学院矿产资源研究所实验室的锆石标样 GJ-1 的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 测定值为 0.282001 ± 0.000018 (2SD); 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的锆石标样 GJ-1 的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 测定值为 0.282013 ± 0.000017 (2SD). 这些锆石标样的 Hf 同位素分析结果在误差范围内与文献报道的结果一致^[15,34,38-40].

(ii) 溶液 MC-ICPMS 法. 我们对 10 份 Qinghu 锆石进行了溶解, 采用 Goolaerts 等人^[38]报道的方法将 Hf 和 Zr 以及 REE 分离, 提纯的 Hf 在中国科学院

地质与地球物理研究所的 Neptune Plus 型 MC-ICPMS 上用溶液进样方法测定 Hf 同位素比值。

激光和溶液 MC-ICPMS 锆石 Hf 同位素分析结果列于表 S4。

3 分析结果与讨论

3.1 Qinghu 锆石 U-Pb 年龄

我们对 Qinghu 锆石进行了 7 组共 592 颗粒进行了 SIMS 微区 U-Pb 年龄的均一性检验分析, 其中第 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 组分析分别测定了 63, 69, 91, 103, 101, 83, 82 颗锆石, 所有分析点在误差范围内具有谐和的 U-Pb 同位素组成(图 2), 各组的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的平均值分别为 159.6 ± 3.0 Ma (2SD), 160.3 ± 3.6 Ma (2SD), 160.4 ± 4.0 Ma (2SD), 159.7 ± 4.5 Ma (2SD),

159.6 ± 3.1 Ma (2SD), 159.6 ± 3.9 Ma (2SD), 159.7 ± 3.8 Ma (2SD)。所有 592 颗锆石的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄构成高斯正态分布, 表明 Qinghu 锆石具有均一的 U-Pb 年龄, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄的平均值分别为 159.7 ± 3.8 Ma (2SD)和 159.4 ± 5.9 Ma (2SD), 与 Li 等人^[21]报道的 TIMS 锆石 U-Pb 年龄在误差范围内一致。因此 TIMS 测定的年龄 159.5 ± 0.2 Ma 代表了 Qinghu 锆石年龄的最佳估计值。

Qinghu 锆石具有较高的 U, Th 含量, 592 颗锆石分析获得平均值为: $\text{U} = 1042\pm387$ ppm (1SD), $\text{Th} = 544\pm282$ ppm (1SD), $\text{Th}/\text{U} = 0.51\pm0.11$ (1SD), 其中有 20 个分析点的 $\text{U} + \text{Th} > 3000$ ppm。由于在分析过程中我们已经注意避免选择高 U, Th 的部位进行分析, 因此, 高 U, Th 含量的 Qinghu 锆石颗粒的实际比例应高于本文分析的比例($\sim 3\%$)。高的 U, Th 含量容易

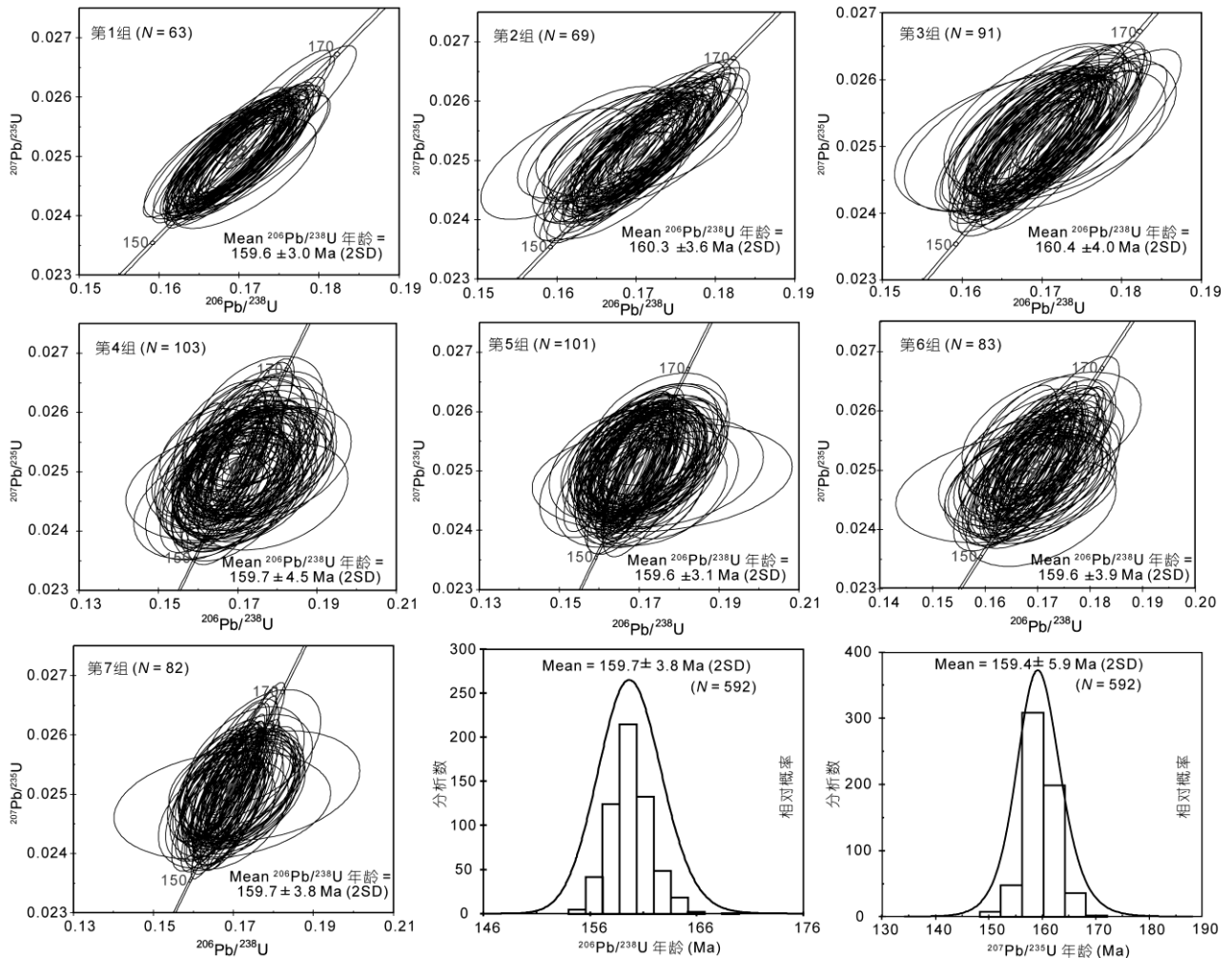


图 2 Qinghu 锆石 U-Pb 年龄均一性检验结果

导致锆石晶体的放射性损伤而使锆石产生不同程度的退晶化, 导致定年结果发生不同程度的偏差^[41].

3.2 Qinghu 锆石氧同位素

我们进行了7组共814颗Qinghu锆石的SIMS微区氧同位素组成的均一性检验分析, 其中第1, 2, 3, 4, 5, 6, 7组分析分别测定了136, 133, 123, 101, 112, 113, 98颗锆石, 每组分析的 $\delta^{18}\text{O}$ 测定值均构成高斯正态分布, 平均值分别为 $5.37\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$ (2SD), $5.42\text{‰}\pm 0.46\text{‰}$ (2SD), $5.39\text{‰}\pm 0.40\text{‰}$ (2SD), $5.40\text{‰}\pm 0.46\text{‰}$ (2SD), $5.42\text{‰}\pm 0.48\text{‰}$ (2SD), $5.45\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$ (2SD), $5.46\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$ (2SD)(图3); 所有814个 $\delta^{18}\text{O}$ 测定值总体上也构成一高斯正态分布, $\delta^{18}\text{O}$ 测定值的总平均值为 $5.41\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$ (2SD) (图3), 表明Qinghu锆石具有均一的氧同位素组成.

用激光氟化法进行了12组Qinghu锆石的氧同位素分析, 测定的 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $5.20\text{‰}\sim 5.56\text{‰}$ 之间, 平均值为 $5.39\text{‰}\pm 0.22\text{‰}$ (2SD) (图3), 与SIMS锆石

微区氧同位素结果在误差范围内一致. 因此, 我们认为激光氟化的 $\delta^{18}\text{O}$ 测定值 $5.39\text{‰}\pm 0.22\text{‰}$ 代表了Qinghu锆石最佳估计值.

3.3 Qinghu 锆石 Hf 同位素

我们进行了7组共622颗Qinghu锆石的Hf同位素均一性检验分析, 其中第1组和第2组锆石用中国科学院地质与地球物理研究所的Neptune型MC-ICPMS分析; 第3组和第4组用中国科学院地质与地球物理研究所新引进的Neptune Plus型MC-ICPMS分析; 第5组和第6组用中国地质科学院矿产资源研究所的Neptune型MC-ICPMS分析; 第7组用中国地质大学(武汉)的Neptune Plus型MC-ICPMS实验室分析, 各组的分析结果列于图4. 除第6组有一颗锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 测定值(0.283094)明显离群以外, 每组的锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 测定值均构成高斯正态分布, 各组的平均值分别为 0.283000 ± 0.000042 (2SD), 0.282994 ± 0.000036 (2SD), $0.282992\pm$

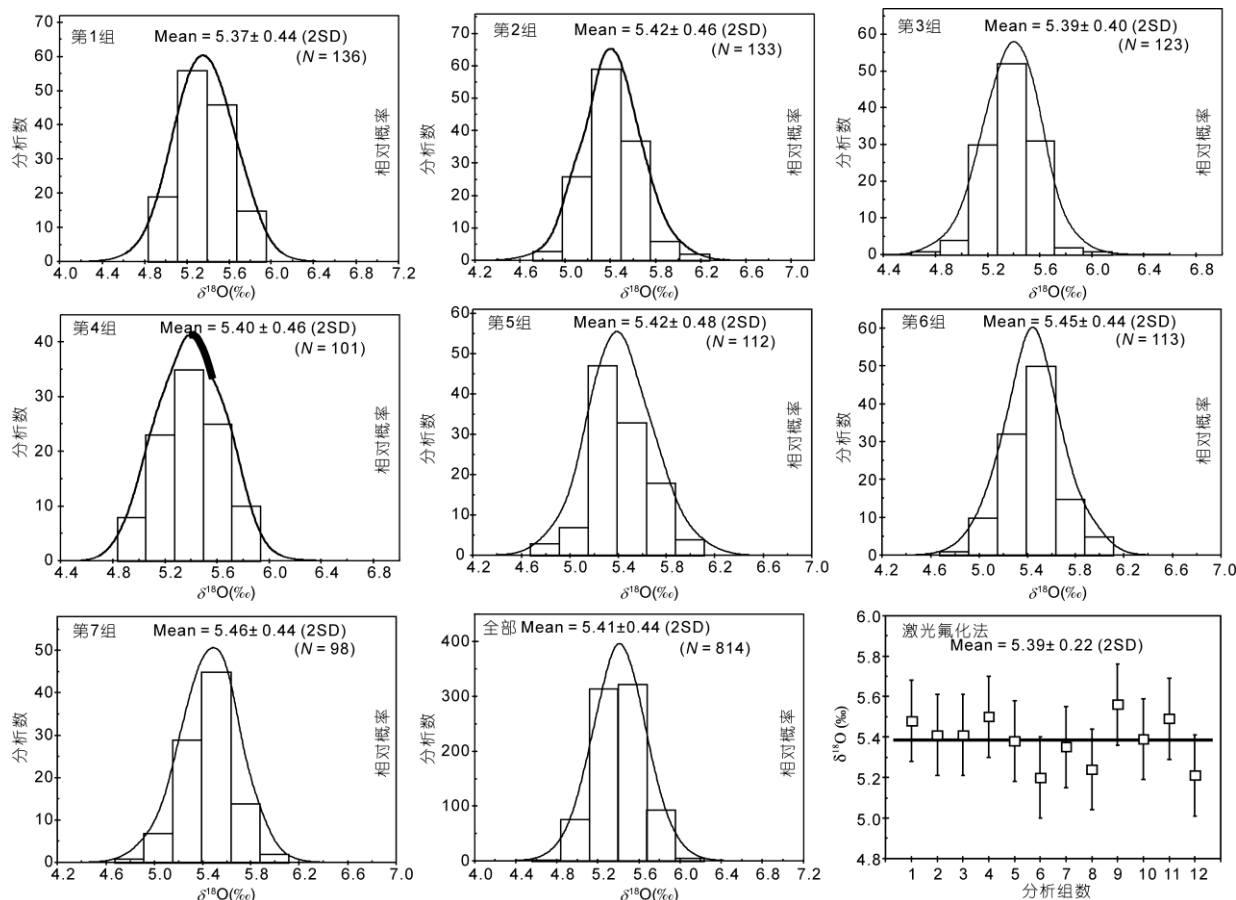


图3 Qinghu 锆石氧同位素均一性检验和定值结果

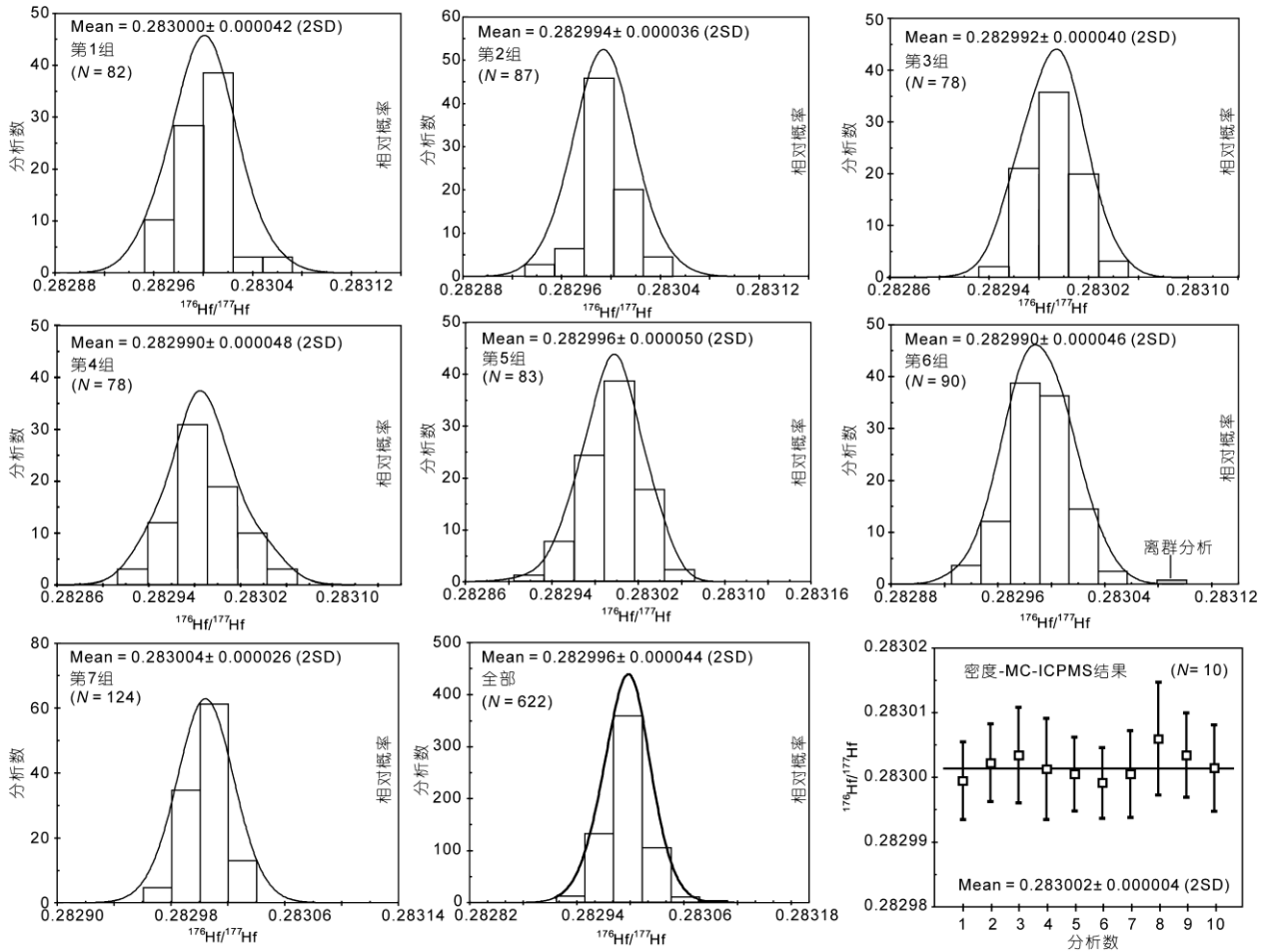


图4 Qinghu 锆石 Hf 同位素均一性检验和定值结果

0.000040 (2SD), 0.282990 ± 0.000048 (2SD), 0.282996 ± 0.000050 (2SD), 0.282990 ± 0.000046 (2SD), 0.283004 ± 0.000026 (2SD). 3 个不同实验室分析的 622 颗 Qinghu 锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值也构成了一高斯正态分布, 平均值为 0.282996 ± 0.000044 (2SD) (图 4), 表明 Qinghu 锆石具有均一的 Hf 同位素组成。

对 10 份 Qinghu 锆石进行了酸溶和化学分离处理, 将提纯的 Hf 用溶液-MC-ICPMS 方法测定了 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值. 10 份溶液的测定值介于 0.282999 ± 0.000003 和 0.283006 ± 0.000004 之间, 在误差范围内一致, 平均值为 0.283002 ± 0.000004 (2SD) (图 4), 与 LA-MC-ICPMS 的结果在误差范围内一致, 代表了 Qinghu 锆石 Hf 同位素的最佳估计值。

Qinghu 锆石的 $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ 测定值具有较大的变化范围, 介于 0.0092~0.1145 之间, 大致呈对数正态分布(未显示图), 主要集中在 0.02~0.04. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 和 $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ 测定值之间没有相关关系, 表明 3 个实

验室的同质异位数干扰校正方法是可靠的. 目前大多数锆石 Hf 同位素标样的 $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ 比值一般在 0.02 以内^[34], 只有 Temora 锆石的 $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ 比值变化较大(少数颗粒达~0.07). Qinghu 锆石较大范围的 $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ 可以用于监测锆石 Hf 同位素测定时同质异位数干扰校正的可靠性。

4 小结

本文的 SIMS 和 LA-MC-ICPMS 微区分析结果表明, Qinghu 锆石在 20~60 μm 的尺度上具有均一的 U-Pb 年龄和 O-Hf 同位素组成, 其 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素测定值的变化没有超出 SIMS 和 LA-MC-ICPMS 的分析误差范围. 大量的 Qinghu 锆石微区定年以及 O, Hf 同位素分析结果与 ID-TIMS 定年结果、激光氟化法测定的 O 同位素组成、溶液-MC-ICPMS 方法测定的 Hf 同位素比值在误差范围

内完全一致. Qinghu 锆石的 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素推荐值为 159.5 ± 0.2 Ma, $\delta^{18}\text{O} = 5.4\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.283002 \pm 0.000004$.

总体上, Qinghu 锆石适合于做 U-Pb 年龄和 Hf-O 同位素微区分析的工作标准, 也可以用于微区定年和 Hf-O 同位素分析结果的外部监控标样. 需要指出的是, 作为天然样品, 一些 Qinghu 锆石含有不透明

矿物包裹体, 少数锆石的 U, Th 含量较高 ($\text{U}+\text{Th} > 3000$ ppm), 因此在使用 Qinghu 锆石工作标样时, 应根据锆石的透、反射光照片和阴极发光图像特征, 选择合适的部位进行分析.

Qinghu 锆石的采样点位于广东-广西交界处的省际公路旁采石场, 易于样品的采集. 用户可自行采集样品分离锆石, 或向本文通讯作者索取.

致谢 中国科学院广州地球化学研究所高伟协助样品采集, 中国科学院地质与地球物理研究所高钰涯和江小燕协助部分样品的分析, 一并致谢.

参考文献

- Griffin W L, Wang X, Jackson S E, et al. Zircon chemistry and magma genesis, SE China: *in-situ* analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan igneous complexes. *Lithos*, 2002, 61: 237–269
- Kemp A I S, Hawkesworth C J, Foster G L, et al. Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon. *Science*, 2007, 315: 980–983
- 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. *Contrib Mineral Petrol*, 2007, 153: 177–190
- Ushikubo T, Kita N T, Cavosie A J, et al. Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of earth's earliest crust. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 272: 666–676
- 李献华, 李武显, 王选策, 等. 幔源岩浆在南岭燕山早期花岗岩形成中的作用: 锆石原位 Hf-O 同位素制约. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2009, 39: 872–887
- 何世平, 李荣社, 王超, 等. 青藏高原北羌塘昌都地块发现~4.0 Ga 碎屑锆石. *科学通报*, 2011, 56: 647–658
- 谢静, 杨石岭, 丁仲礼. 黄土物源碎屑锆石示踪方法与应用. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42: 923–933
- Compston W. Geological age by instrumental analysis. *Mineral Mag*, 1999, 63: 297–311
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace-element and REE analyses. *Geostand News*, 1995, 19: 1–23
- Black L P, Kamo S L, Allen C M, et al. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect: SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chem Geol*, 2004, 205: 115–140
- Stern R A, Amelin Y. Assessment of errors in SIMS zircon U-Pb geochronology using a natural zircon standard and NIST SRM 610 glass. *Chem Geol*, 2003, 197: 111–142
- Nelson D R. An assessment of the determination of depositional ages for precambrian elastic sedimentary rocks by U-Pb dating of detrital zircons. *Sediment Geol*, 2001, 141: 37–60
- Ratcliffe N M, Aleinikoff J N. Silurian age of the Braintree Complex, VT: Bearing on the age of the Cram Hill and Shaw Mountain formations. *Abstr Programs-Geol Soc Amer*, 2000, 32: A68
- Paces J B, Miller J D. Precise U-Pb ages of Duluth Complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: Geochronological insights into physical, petrogenetic, paleomagnetic, and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga midcontinent rift system. *J Geophys Res*, 1993, 98: 13997–14013
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to *in situ* U-Pb zircon geochronology. *Chem Geol*, 2004, 211: 47–69
- Sláma J, Košler J, Condon D J, et al. Plešovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem Geol*, 2008, 249: 1–35
- Nasdala L, Hofmeister W, Norberg N, et al. Zircon M257—A homogeneous natural reference material for the ion microprobe U-Pb analysis of zircon. *Geostand Geoanalyst Res*, 2008, 32: 247–265
- Wiedenbeck M, Hanchar J M, Peck W H, et al. Further characterisation of the 91500 zircon crystal. *Geostand Geoanalyst Res*, 2004, 28: 9–39
- Li X H, Long W G, Li Q L, et al. Penglai zircon megacryst: A potential new working reference for microbeam analysis of Hf-O isotopes and U-Pb age. *Geostand Geoanalyst Res*, 2010, 34: 117–134
- Li X H, Chung S L, Zhou H W, et al. Jurassic intraplate magmatism in southern Hunan-eastern Guangxi: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, geochemistry, Sr-Nd isotopes and implications for tectonic evolution of SE China. In: Malpas J, Fletcher C J, Aitchison J C, et al., eds. *Aspects of The Tectonic Evolution of China*. London: Geological Society, 2004. 193–216

- 21 Li X H, Liu Y, Li Q L, et al. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multi-collector SIMS without external standardization. *Geochem Geophys Geosyst*, 2009, 10: Q04010
- 22 Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. *Chin Sci Bull*, 2010, 15: 1535–1546
- 23 Watson E B, Wark D A, Thomas J B. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib Mineral Petrol*, 2006, 151: 413–433
- 24 Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalt: Implications for mantle composition and processes. In: Sanders A D, Norry M J, eds. *Magmatism in The Ocean Basins*. London: Geological Society, 1989. 528–548
- 25 Li Q L, Li X H, Liu Y, et al. Precise U-Pb and Pb-Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique. *J Anal At Spectrom*, 2010, 25: 1107–1113
- 26 Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet Sci Lett*, 1975, 26, 207–221
- 27 Ludwig K R. Users Manual for Isoplot/Ex rev. 2.49, 2001
- 28 Li X H, Li W X, Li Q L, et al. Petrogenesis and tectonic significance of the ~850 Ma Gangbian alkaline complex in South China: Evidence from *in-situ* zircon U-Pb and Hf-O isotopes and whole-rock geochemistry. *Lithos*, 2010, 114: 1–15
- 29 Sharp Z D. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1353–1357
- 30 Rumble D, Farquhar J, Young E D, et al. *In situ* oxygen isotope analysis with an excimer laser using F₂ and BrF₅ reagents and O₂ gas as analyte. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 4229–4234
- 31 Zheng Y F, Wang Z R, Li S G, et al. Oxygen isotope equilibrium between eclogite minerals and its constraints on mineral Sm-Nd chronometer. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 625–634
- 32 Valley J W, Kitchen N, Kohn M J, et al. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratio: Strategies for high precision and accuracy with laser heating. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 5223–5231
- 33 Gong B, Zheng Y F, Chen R X. TC/EA-MS online determination of hydrogen isotope composition and water concentration in eclogitic garnet. *Phys Chem Minerals*, 2007, 34: 687–698
- 34 Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, et al. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chem Geol*, 2006, 234: 105–126
- 35 侯可军, 李延河, 邹天人, 等. LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素的分析方法及地质应用. *岩石学报*, 2007, 23: 2595–2604
- 36 Hu Z C, Liu Y S, Gao S, et al. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and Jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. *J Analyt At Spectrom*, 2012, 27: 1391–1399
- 37 Chu N C, Taylor R N, Chavagnac V, et al. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: An evaluation of isobaric interference corrections. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17: 1567–1574
- 38 Goolaerts A, Mattielli N, Jong J D, et al. Hf and Lu Isotopic reference values for the zircon standard 91500 by MC-ICP-MS. *Chem Geol*, 2004, 206: 1–9
- 39 Woodhead J D, Hergt J M. Preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for *in situ* Hf isotope determination. *Geostand Geoanal Res*, 2005, 29: 183–195
- 40 Blichert-Toft J. The Hf isotopic composition of zircon reference material 91500. *Chem Geol*, 2008, 253: 252–257
- 41 White L T, Ireland T R. High-uranium matrix effect in zircon and its implications for SHRIMP U-Pb age determinations. *Chem Geol*, 2012, 306–307: 78–91

补充材料

- 表 S1 Qinghu 锆石微量元素分析结果
 表 S2 离子探针 Qinghu 锆石 U-Pb 定年数据
 表 S3 离子探针 Qinghu 锆石氧同位素分析结果
 表 S4 Qinghu 锆石 Hf 同位素数据

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.