

锆石对地球早期地壳演化和构造体制转换的启示

刘超辉

(中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037)

摘要: 锆石是研究早期地球演化的重要矿物之一, 它的 U-Pb 年龄结合其微量元素以及同位素成分是反演寄主岩石成因乃至地球动力学背景的重要手段。本文从锆石矿物包裹体、微量元素、U-Pb 同位素体系、Lu-Hf 同位素、O 同位素以及 Si、Zr 和 Ti 同位素这 6 个方面综述了近 10 年来前人取得的主要研究成果, 总结了次生矿物包裹体可能产生的方式以及原生矿物包裹体对早期地壳成分的制约、S 型花岗岩的增加和构造体制转换之间的关系、放射性 Pb 富集的机制及识别方法、Lu-Hf 体系反映的克拉通稳定的机制以及原始 O 同位素的确定及其对早期地球水圈状态的制约等。上述研究成果说明锆石学是研究地球早期地壳演化和构造体制不可或缺的重要研究手段。

关键词: 锆石; 微量元素; 矿物包裹体; 同位素; 早期地壳; 构造体制转换

中图分类号: P595; P597; P578.94⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)02-0339-20

The implications of zircon on the evolution of the early Earth crust and tectonic transformation

LIU Chao-hui

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Zircon is one of the important minerals for studying the early Earth evolution, because its U-Pb age, trace elements and isotopic compositions can place important constraints on the petrogenesis and even the geodynamic background of host rocks. This article summarizes the main research results obtained in the past 10 years from six aspects: mineral inclusions in zircon, trace elements, U-Pb isotope system, Lu-Hf isotope, O isotope and Si, Zr and Ti isotopes. The previous studies have suggested different mechanisms of generation of secondary mineral inclusion and the restrictions of primary mineral inclusions on the early crustal composition, the relationship between the increase of S-type granites and the transformation of tectonic system, the mechanism and recognition of radioactive Pb enrichment, the mechanism of craton stability reflected by the Lu-Hf isotope, and the determination of the primary O isotope and its restriction on the early Earth hydrosphere state. The above research results show that zirconology is an indispensable and important research method for studying the evolution and tectonic system of the early Earth crust.

Key words: zircon; trace element; mineral inclusion; isotope; early crust; tectonic transformation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42172221, 92062214)

锆石在物理和化学性质上具有较强的稳定性, 解、冲击以及扩散交换等后期改造具有较强的内在因此其对矿物结晶后的地质过程所引起的风化、溶 抵抗力, 又由于其相对 Pb 富集 U 和 Th (Finch and

收稿日期: 2021-10-22; 接受日期: 2022-01-25; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42172221)和重大研究计划重点支持项目(92062214)

作者简介: 刘超辉(1982-), 男, 博士, 研究员, 主要从事前寒武纪地质学研究, E-mail: denverliu82@qq.com。

Hanchar, 2003), 锆石的 U-Pb 体系一直以来都被认为是首要的地质年代计。除此之外, 锆石的微量元素以及同位素成分也是其结晶环境的重要探针, 它们不仅是探明岩浆源区特征的有力工具, 也是反演岩石成因乃至地球动力学背景的重要手段(Kemp *et al.*, 2010; Naeraa *et al.*, 2012; Reimink *et al.*, 2014)。即使被从其原始的岩石组构中分离出来, 例如碎屑岩中的碎屑锆石, 锆石中包裹体、微量元素以及同位素特征也可以为其源区提供有价值的信息, 前提是这些记录在后期没有受到干扰。虽然锆石具有显著的物理和化学性质上的稳定性, 但是其容易受到放射性损伤影响从而蜕变为被不定型物质包围的不均一的微晶区域(Ewing *et al.*, 2003), 因此在研究古老锆石时必须十分小心地去辨别锆石结晶后改造对其初始特征的影响。大自然在某种程度上已经从碎屑锆石中剔除了那些对蜕晶作用敏感的颗粒, 因为高 U 和 Pb 含量的颗粒在沉积物的风化和搬运过程中往往无法幸存下来, 例如澳大利亚 Jack Hills 的锆石中原始 U 含量在 600×10^{-6} 以上的碎屑锆石极为罕见(Burhanm and Berry, 2017)。

早期地球的形成和演化一直是固体地球科学研究领域的焦点研究课题之一, 特别是在现今各国竞相开展行星探测的时期, 对比研究地球和其他天体的特征, 成为完善地球动力学的重要途径之一(肖智勇等, 2021)。越来越多的地球科学家对早期地球产生了浓厚的兴趣, 早期地球的生命演化、环境变迁、构造演化、大陆生长等方向成为人们研究的重点。关于早期地球的具体时间范围, 不同学者有不同的理解, 比较行星学家一般认为是在冥古宙(约 4.6~4.0 Ga), 前寒武纪地质学家则多把 3.0 Ga 之前作为早期地球的下限。除了 4.03 Ga 的 Acasta 片麻岩(Bowring and Williams, 1999)外, 冥古宙几乎没有其他岩石记录保存下来, 而始太古代(4.0~3.6 Ga)在全球范围内也仅有 10 处出露面积为有限的岩石记录(Van Kranendonk *et al.*, 2018; Ge *et al.*, 2020), 科学家们只能更多地依赖于碎屑锆石来探索这段时期地球的地质历史。本文的早期地球定义为 3.6 Ga 之前的地球, 即冥古宙和始太古代。绝大部分冥古宙的锆石来自澳大利亚西部 Jack Hills 地区的砾岩中(Compston and Pidgeon, 1986; Maas *et al.*, 1992), 在这一地区已经测试的超过 20 000 颗锆石中, 大约有 3% 颗粒的 U-Pb 年龄超过了 4.0 Ga, 其中有几颗甚至达到了 4.38 Ga(Compston and

Pidgeon, 1986; Valley *et al.*, 2014)。然而近期在个别颗粒中发现的几十微米尺度的放射性成因 Pb 富集区域(radiogenic lead enriched domains, PEDs), 使得我们在解释古老锆石 U-Pb 年龄的地质意义时需要多加小心(Ge *et al.*, 2018, 2019)。虽然近 20 年来对这些冥古宙锆石的地球化学数据已经产生了多种多样甚至是矛盾的、关于地球早期地壳状态的解释, 但是一个普遍的共识是这些古老锆石暗示在这个时期地球的表层存在大量的水(Wilde *et al.*, 2001; Mojzsis *et al.*, 2001; Harrison, 2009)。这相对于之前为这一时期命名时所认为的不适宜生存的、地狱般的世界的概念是一个巨大的转变(Abe, 1993)。此外, 地球上还有另外 14 个地区曾经报道了冥古宙和始太古代的碎屑锆石, 它们主要分布在澳大利亚、加拿大、格林兰、中国、印度、南非、巴西和圭亚那(Harrison *et al.*, 2017)。

近 10 年来, 科学家们对锆石中矿物包裹体、微量元素、Lu-Hf 同位素、U-Pb 同位素体系、O 同位素和水含量以及 Si、Zr 和 Ti 同位素的研究使得我们对地球早期地壳的形成、稳定与演化和构造体制转换的时间等重要的科学问题有了进一步的认识。本文试图以不同的研究手段为线索对这些成果进行分类总结, 并对研究过程中可能存在的问题做一讨论, 以期对这一领域未来的研究起到抛砖引玉的作用。

1 锆石中的矿物包裹体

锆石在结晶过程中会捕捉外来相, 包括晶体、熔体或者流体, 结合锆石寄主的 U-Pb 定年, 这些包裹体可以为岩石成因或其物源区提供丰富的信息。这一点已经被大别超高压变质带锆石中柯石英和金刚石包裹体的发现所证实(Liu *et al.*, 2001; Liu and Liou, 2011)。虽然岩浆和变质锆石中的矿物包裹体被普遍认为可以记录其形成时环境的特征信息, 但是在实际应用过程中要特别注意矿物包裹体是原生、次生还是制样过程混入的。锆石与流体的反应会导致其蚀变, 流体可能会导致锆石及其中矿物包裹体与周围环境产生化学交换、原始矿物相的溶解以及新矿物相的沉淀, 因此在对锆石中包裹体进行研究时要特别注意排除后期次生作用的影响(Bell *et al.*, 2015a)。蚀变的迹象包括阴极发光(cathodoluminescence, CL)图像上扭曲或模糊的内部环带、透射光图像中可见的浑浊以及裂缝。Jack Hills 冥古宙

锆石中曾经报道过金刚石和石墨包裹体 (Menneken *et al.*, 2007; Nemchin *et al.*, 2008), 但是之后的研究表明它们很可能是在样品制备过程中混入的污染物 (Dobrzhinetskaya *et al.*, 2014)。

目前早期锆石中矿物包裹体的研究基本集中于 Jack Hills 中的碎屑锆石, 其母岩为石英砾岩, 主要成分为厘米级构造拉长变平的砾石, 基质为石英和白云母, 含有少量变质成因的独居石、磷钇矿和金红石以及碎屑成因的铬铁矿和锆石 (Rasmussen *et al.*, 2011)。Maas 等 (1992) 最早识别出了冥古宙锆石中矿物包裹体成分与花岗岩矿物组成的相似性, 随后 Hopkins 等 (2008, 2010) 也发现石英和白云母是最主要的矿物包裹体, 并且根据白云母形成的压力 (0.7 GPa) 以及 Ti 温度 (700°C) 认为锆石是从含水的、硅饱和的偏铝到过铝成分的熔体中结晶出来的, 其代表的地表热流值以及构造背景都类似于现代汇聚板块边缘。然而, Rasmussen 等 (2011) 在对超过 1 000 颗冥古宙到古太古代碎屑锆石的研究后发现一部分矿物包裹体是位于裂缝上的, 而且独居石和磷钇矿包裹体的 U-Pb 年龄要晚于其寄主锆石, 它们形成的温度也与区域变质事件的峰期条件一致, 因此认为锆石中大部分矿物包裹体不是原生的, 而是反映了变质过程后最终母岩的矿物成分。随后, Bell 等 (2015a) 又对 Jack Hills 冥古宙到古太古代的碎屑锆石中的矿物包裹体进行了更为细致的观察, 结果表明锆石中横切裂缝与远离裂缝的包裹体在矿物组成上差别不大, 只是前者中石英的比例更高; 位于裂缝上或者填充裂缝的白云母的 Si 含量范围较大, 不太可能是同一次变质流体作用的结果; 远离裂缝的矿物包裹体依然是以白云母和石英为主, 指示了偏铝到过铝质的花岗岩母岩。他们还发现年龄 4.4~3.4 Ga 远离裂缝的包裹体矿物种类和含量变化不大, 年龄小于 3.6 Ga 的锆石中缺乏铁镁质矿物 (如角闪石和黑云母) 和磷灰石, 而年龄大于 3.5 Ga 的锆石中缺乏钾长石, 这可能反映了从冥古宙到始太古代花岗岩的成分更偏向奥长花岗岩, 而之后的花岗岩中 Al 含量更高, 因为磷灰石在过铝质岩浆中的溶解度更高 (Pichavant *et al.*, 1992)。然而, 产生过铝质花岗岩的一个最常见的机制是变质沉积物的加入, 这通常会导致锆石中更高的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值, 但是具有谐和年龄且没有裂缝的锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 3.9 Ga 之后基本位于地幔值范围内 (Bell *et al.*, 2016), 因此 Jack Hills 的碎屑锆石中

的磷灰石包裹体是否真的在 3.6 Ga 之后消失以及消失的原因还需要更多的研究。

另一个引起科学家们极大兴趣的矿物包裹体是石墨, 因为生物成因的油母岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-25\% \pm 10\%$ (Schopf and Kudryavtsev, 2012), 远小于碳酸盐岩的 0‰和地幔的 -5% (Hoefs, 2009), 而石墨中轻的 C 同位素在西格陵兰南部 3.8~3.7 Ga 变沉积岩中的发现暗示着早在始太古代就存在着生物圈 (Mojzsis *et al.*, 1996; Rosing, 1999)。Hopkins 等 (2008, 2010) 对于白云母包裹体及其宿主锆石的研究已经表明冥古宙的地球不像之前认为的是地狱般的世界而是更加温和的, 因此这一时期是否也可能存在着生物? Bell 等 (2015b) 在一颗 4.1 Ga 的锆石中发现了两个石墨包裹体, 他们根据锆石中不存在裂缝且年龄谐和认为没有后期的干扰。根据地壳环境下石墨中 C 极低的扩散速率, 认为石墨中的 C 同位素代表了锆石结晶时的同位素特征, 而包裹体 $-24\% \pm 5\%$ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与生物成因相符。如果以上结果的确代表了生物活动的同位素信号, 那么地球上的生命活动最早就可以追溯到至少 4.1 Ga, 比之前认为的要早 300 Ma。

铁氧化物包裹体的一个作用是指示母岩的岩浆氧逸度, 例如增生环境中产生的花岗岩在更氧化环境中的铁氧化物是以磁铁矿为主, 而更还原的环境是以钛铁矿为主 (Ishihara, 1977)。Bell 等 (2015a) 的研究在冥古宙到古太古代的锆石中都发现了少量铁氧化物包裹体, 其中只有一颗 4.1 Ga 的锆石中是钛铁矿, 其它更年轻的锆石中都是铁氧化物, 更详细的铁氧化物包裹体结合寄主锆石 Ce 异常 (Trail *et al.*, 2011) 的研究可以为这一时期岩浆氧逸度的演化提供更详细的资料。原始铁氧化物包裹体的另外一个重要功能可能是可能保存了冥古宙地球发电机的地磁信息, 而了解地球发电机是何时启动的, 对于进一步理解地球早期热构造、大气耗损的可能性以及成分驱动的地核对流是何时开始的都有所裨益。迄今为止最古老地磁场的可靠记录是在 3.45 Ga (Biggin *et al.*, 2011)。Tarduno 等 (2015) 认为一颗 4.2 Ga 锆石的磁铁矿包裹体的剩磁代表了冥古宙地球发动机的磁场, 但是这一结论可能是有问题的。后期的热事件会导致再磁化, 而他们认为的二次离子质谱 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 深度剖面没有发现系统性的后期热事件改造引起的 Pb 在纳米尺度的重新分配导致的 Pb/U 值变化。但是

Harrison 等 (2017) 指出 SIMS 在分析中的溅射过程在 10 nm 量级混合了表面的原子, 他们使用的 SHRIMP 不具有深度剖面分析能力, 直径 10~20 μm 的分析束斑不能揭示纳米尺度的不均一性。Tang 等 (2019) 对于两颗 4.0 Ga 锆石的磁铁矿包裹体的研究也表明所有的磁铁矿都位于次生微结构中, 因此它们都形成于原始锆石结晶之后。磁铁矿可能是通过管状扩散机制形成的, 铁沿着放射性损伤形成的位错扩散并沉淀到纳米空隙中, 或者在含水流体的参与下, 放射性损伤锆石中磁铁矿在低温重结晶中形成(图 1)。因此如果不能有确凿的证据排除磁铁矿的次生成因或受后期高温热事件的影响, 那么利用锆石中的包裹体来证实冥古宙到始太古代地球发电机的存在就不能成立。

2 锆石的微量元素

在锆石晶格中, Zr^{4+} 能够被一系列的不相容元素所替代, 而这些元素能够为锆石结晶时的岩浆环境提供重要的信息。例如锆石中的 Th/U 值可以用来区分岩浆与变质锆石 (Rubbato, 2002), Ti 含量结合熔体的 a_{SiO_2} 和 a_{TiO_2} 可以估算它结晶时的温度 (Watson and Harrison, 2005; Ferry and Watson, 2007), 大离子亲石元素 (large ion lithophile element, LILE)、高场强元素 (high field strength element, HFSE) 和稀土元素 (rare earth element, REE) 的综合运用可以判断锆石母岩的地球化学特征、岩石类型和构造背景 (Hoskin and Ireland, 2000; Belousova *et al.*, 2002; Grimes *et al.*, 2007, 2015; Chapman *et al.*, 2016), REE 中 La、Ce 和 Pr (Trail *et al.*, 2011) 或者 Ce、U、Ti 以及年龄 (Loucks *et al.*, 2020) 可以反推岩浆的氧逸度, REE 中 Sm、Eu 和 Gd 可以估算锆石结晶时所处的地壳厚度 (Tang *et al.*, 2021a) 等, 以上这些锆石微量元素的应用为进一步了解地球早期地壳以及构造体制的演化提供了重要的信息。

正确运用锆石的微量元素特征来推断其母岩浆特征的一个前提就是锆石从熔体中结晶后没有发生改变。传统上, 鉴别这样未改造的锆石需要全岩地球化学数据、锆石的形态、结构、微量元素以及同位素数据的综合分析, 但是对于通常以碎屑或者捕掳形式存在的早期锆石来说, 全岩以及锆石的结构等信息通常是缺失的。针对这个问题, Ni 等 (2020) 在前人研究的基础上 (Hoskin, 2005; Bell *et al.*,



图 1 锆石中次生磁铁矿形成的模式图 [修改自 Tang 等 (2019)]

Fig. 1 Summary diagram showing order of events forming secondary magnetites in zircon (modified after Tang *et al.*, 2019)

2019), 在只使用锆石微量元素数据的前提下总结出了 13 条标准, 分别从锆石的矿物包裹体、岩石成因以及锆石饱和环境等 3 个方面来区分非岩浆成因锆石、含有包体的岩浆锆石、来自高度富集源区的岩浆锆石以及与地幔平衡的锆石。不含有矿物包裹体锆石的 La 含量应在 $0.002 \times 10^{-6} \sim 0.1 \times 10^{-6}$ 之间, $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$ 值在 100~1 000 之间, $\text{LREE}_1(\text{Dy}/\text{Sm} + \text{Dy}/\text{Nd})$ 大于 60。反映锆石结晶环境的标准包括 $(\text{Lu}/\text{Gd})_{\text{N}}$ 值在 10~74、Hf 含量在 $5\,000 \times 10^{-6} \sim 14\,000 \times 10^{-6}$ 、Th/U 值 0.2~4.0、Eu/Eu* 值 0.1~0.6、Ce/Ce* 值 ≤ 100 以及 Ti 含量在 $2 \times 10^{-6} \sim 24 \times 10^{-6}$ 。反映岩石成因的标准包括 $\text{U}/\text{Nb} \leq 20$ 、 $\text{Th}/\text{Nb} \leq 10$ 、P 含量 $\leq 750 \times 10^{-6}$ 以及 $(\text{REE} + \text{Y})/\text{P}$ (摩尔比值) > 1 。在这里需要说明的是, Ni 等 (2020) 选取的这 13 条标准的最终目的是筛选出与地幔平衡的锆石用来计算早

期地幔的氧逸度,因此其他学者在根据自己的需求筛选锆石时要特别注意对于这些标准的取舍。例如 P 含量 $\leq 750 \times 10^{-6}$ 、 $(REE+Y)/P$ (摩尔比值) > 1 和 Eu/Eu^* 值在 0.1 到 0.6 之间是为了区分出 I 型花岗岩的锆石 (Wang *et al.*, 2012; Burham and Berry, 2017), $U/Nb \leq 20$ 和 $Th/Nb \leq 10$ 是为了区分出没有与流体和地表物质有充分交换的与地幔平衡的熔体中结晶出的锆石 (Grimes *et al.*, 2015) 等。

锆石的 Ti 含量被认为可以很好地反映其结晶时的温度,这是因为 Ti 在所有的地质条件下都是以 Ti^{4+} 出现,它替代锆石中的 Zr^{4+} 或 Si^{4+} 时不需要其它的电价补偿离子,而且锆石中 Ti 的扩散速率在地壳条件下趋近于 0 (Cherniak and Watson, 2003)。Watson 和 Harrison (2005) 通过理论计算、实验以及已知温度锆石的 Ti 含量和温度的关系建立了锆石 Ti 温度计,随后 Ferry 和 Watson (2007) 又对这个温度计进行了校正,主要是加入了 Si 活度和 Ti 活度项,使之适用于 Si 和 Ti 不饱和的岩石,并根据新的实验数据进行了校正。需要指出的是, Ferry 和 Watson (2007) 用来标定温度计的天然和实验样品是温度范围为 600~1 400℃ 的岩浆锆石,因此该温度计是否适用于此温度范围外的非岩浆锆石 (如变质锆石) 还没有统一的认识。此外, Fu 等 (2008) 应用该温度计对全球不同时期不同成因岩石中的锆石进行了分析,发现计算得到的温度普遍偏低,并推测压力校正、亚固相 Ti 的重置、锆石中 Ti 的非亨利定律替换、从熔体中的不平衡结晶以及锆石在晚期含水岩浆中的结晶可能是得到较低温度的原因。

利用锆石 Ti 温度计, Watson 和 Harrison (2005) 在未知 Ti 和 Si 活度的情况下仅利用 Ti 含量计算了 Jack Hills 的 4.35~3.91 Ga 碎屑锆石的结晶温度,得到了 $680 \pm 25^\circ\text{C}$ 的平均值。根据大陆岩浆岩在演化到锆石结晶之前 Ti 活度会达到 0.5 到 1 的认识,这些冥古宙锆石的温度可能被低估了 40~50℃。进一步, Watson 和 Harrison (2005) 认为集中于 680℃ 的锆石结晶温度说明进变质熔融发生在近水饱和的环境,因为变泥质岩和正片麻岩的进变质无水熔融在 0.5~1.0 GPa 时的温度基本会高于这一温度,例如白云母为 740℃,黑云母为 770~800℃,角闪石则大于 800℃。冥古宙锆石形成于水饱和条件下这一结论对于它们形成的构造背景有较大的指示意义,因为 0.6 GPa 以上压力形成的硅质岩浆需要外来物质,例如俯冲沉积物的脱水,才能达到水饱和条件

(Hopkin *et al.*, 2010)。

岩浆的氧逸度是元素行为的一个重要控制因素,因为溶解度 (Fe^{2+} 可溶而 Fe^{3+} 不可溶)、活动性 (UO^{4+} 活动而 U^{4+} 不活动)、化学亲和力 (低氧逸度时 S 为亲铁元素而高氧逸度时 S 为亲石元素) 以及相容性 (斜长石中 Eu^{2+} 相容而 Eu^{3+} 不相容) 等与氧逸度关系紧密。在锆石中, REE^{3+} 和其它阳离子 (如 P^{5+}) 替代 Zr^{4+} 以保持电价平衡。从 La 到 Lu, 3 价 REE 在锆石中的含量随着原子数增加离子半径逐渐接近 Zr^{4+} 而增加。在氧化条件下,更多的 Ce 被氧化为 Ce^{4+} ,而 Ce^{4+} 比起 Ce^{3+} 更小的离子半径以及与 Zr^{4+} 一致的电价,使得 Ce^{4+} 更易进入锆石晶格,导致 Ce 相对于临近的 La 和 Pr 在标准化图解上更加富集,即 Ce/Ce^* 值升高。依据这个原理, Trail 等 (2012) 根据在 1.0 GPa、IW 到 MH 氧逸度、800~1 300℃、水含量 2%~10%、 $A/NK > 1$ 的熔体中结晶出的锆石得到了锆石 Ce/Ce^* 值、结晶温度以及熔体氧逸度之间的经验公式。Loucks 等 (2020) 认为锆石 Ce 氧逸度计存在的主要问题是锆石中 La 和 Pr 的含量通常很低,在 SIMS 以及激光 ICP-MS 测试中接近或低于检测线,误差较大。根据 Ce 和 U 在锆石/岩浆中的分配系数在硅酸熔体中和氧逸度成反比的规律, Loucks 等 (2020) 针对已知年龄和氧逸度的天然岩石样品的锆石微量元素建立了锆石 Ce、Ti 以及年龄校正的初始 U 含量计算氧逸度的公式,适用于钙碱性、拉斑玄武岩、埃达克岩和粗玄岩、偏铝到中度过铝质、中度偏碱性的金伯利岩到流纹岩,在岩石圈条件下公式对温度和压力不敏感。

Trail 等 (2011) 根据锆石的微量元素从 Jack Hills 冥古宙碎屑锆石中筛选出了 5 颗从幔源熔体中结晶出的锆石,并通过 Ce 氧逸度计得到了 ΔFMQ (quartz-fayalite-magnetite) 的平均值为 1.5 ± 2 (误差为 1 δ),这与现代洋中脊玄武岩的 0.4 ± 2.6 (Cavosie *et al.*, 2009; Schmitt *et al.*, 2011) 在误差范围内是一致的,因此他们认为地球早在 4.35 Ga 之前地幔就已经达到了现在的氧化状态。Ni 等 (2020) 利用新的筛选地幔锆石的标准识别出了 7 颗和地幔平衡的锆石,其中 6 颗具有地幔 O 同位素特征,7 颗锆石的 Ce 氧逸度计的计算结果给出了 ΔFMQ 的平均值为 1.5 ± 1.3 (误差为 1 δ),这与 Trail 等 (2011) 使用同一数据库和 Ce 氧逸度计但是用不同的筛选方法得出的结论是一致的。对西格陵兰南部 Kangerd-

luarssuk Fjord 的变质沉积岩的碎屑锆石,同样的研究方法给出了上地幔 2.95 Ga 时氧逸度为 ΔFMQ 值 -0.5 ± 1.3 的平均值,据此 Ni 等 (2020) 认为上地幔早在 4.0 Ga 之前就已经达到了现在的氧化程度,并一直保持到现在。前文已经提到, Ishihara (1977) 发现增生环境中产生的花岗岩在更氧化的环境中的铁氧化物是以磁铁矿为主,而更还原的环境是以钛铁矿为主,下一步结合不同的锆石氧逸度计以及铁氧化物包裹体的研究也许可以为地球早期不同位置形成的岩浆的氧化状态提供进一步的证据。

Trail 等 (2017) 发现过铝质花岗岩中的锆石 Al 含量平均在 10×10^{-6} 左右,远大于 I 型和 A 型花岗岩锆石中的 1.3×10^{-6} 。含 10% 水的过碱、偏铝和过铝质岩浆体系下 ($A/\text{CNK} = 0.50 \sim 1.21$), 1 GPa 和 1 100 ~ 1 400 °C 实验表明, 锆石 Al 含量与熔体 A/CNK 值及温度呈正相关 (Wang and Trail, 2019), 因此可以有效识别锆石的母岩是否为过铝质岩石。通过这一手段他们研究了 Jack Hills 的冥古宙锆石并发现其中偏铝质成分是主体, 少量为过铝质。Burham 和 Berry (2017) 通过比较 Jack Hills 冥古宙锆石与东南澳大利亚 Lachlan Fold Belt 地区 I 型和 S 型花岗岩锆石的 P 含量也得出了类似的结论, 他们发现 S 型花岗岩中的锆石比 I 型的 P 含量更高而且范围更大 ($510 \times 10^{-6} \sim 1\,490 \times 10^{-6}$ 相对于 $150 \times 10^{-6} \sim 590 \times 10^{-6}$), 这是因为过铝质比偏铝质岩浆中的磷灰石溶解度更高, 因此 S 型花岗岩结晶分异过程中更多的 P 保存在了熔体中 (London, 1992; Pichavant *et al.*, 1992), 而且 S 型花岗岩中 $(\text{REE} + \text{Y})/\text{P}$ (摩尔比) 基本为 1, 反映了锆石中微量元素的磷钇矿替代模式, I 型则没有。结合锆石的其它微量元素特征, Burham 和 Berry (2017) 认为大部分 Jack Hills 的锆石来自 I 型花岗质岩浆, 这个岩浆是一个还原的、含石榴石的下地壳熔融的结果, 与之前的 Hf 和 O 同位素结果一致, 可能反映了与 TTG (tonalite-trondhjemite-granodiorite, 英云闪长质-奥长花岗质-花岗闪长质) 类似的构造环境。

结合以上的研究, Ackerson 等 (2021) 将 Jack Hills 的碎屑锆石与 Acasta Gneiss Complex 年龄大于 4.0 Ga 的锆石进行了对比, 发现大于 3.8 Ga 的 Jack Hills 的锆石 Al 含量与现代 I 型花岗岩类似, 可能是 0.3 ~ 0.4 GPa 类似于现代大洋高原的构造背景下形成的, 而 3.8 ~ 3.0 Ga 锆石 Al 含量的增加可能是变沉积岩源区分熔或者更深的 (>0.7 GPa) 含水基性

岩分熔的结果, 并据此推测在 3.6 Ga 之前构造体制就逐渐发生了从垂向向横向转变的过程。但是从过铝质岩石的出现到横向板块构造这个证据链条是不严密的, 至少存在 Al 含量的增加是否说明 S 型花岗岩的存在以及垂向构造与水平构造之间存在什么样的时空演化关系等一系列问题仍需解决。不同的学者也试图使用以上的研究成果通过碎屑锆石的研究对地球不同时期 I 型与 S 型花岗岩的比例做出推断 (Zhu *et al.*, 2020), 他们发现在 Pangea、Gondwana 以及 Nuna 3 个超大陆时期 S 型花岗岩的比例是最高的, 这可能与陆陆碰撞时期很高的山脉导致快速剥蚀而产生广阔的浊积扇有关, 而太古宙 S 型花岗岩少是因为合适的沉积物少。大量的枕状玄武岩以及比例很低的沉积岩说明当时陆壳基本在水下, 而且太古宙富长石的最上层沉积物不可能是 S 型花岗岩的合适源区, 因为这些沉积物来自于 TTG, 因此贫 K, 它们在最上部, 很难获得高温从而熔融, 而且太古宙泥岩太少并且缺乏互层的页岩, 因此缺少水。类似地利用碎屑锆石试图发现全球地壳随时间演化的规律还发现, 锆石的 La/Yb 、 Sm/Yb 以及 Eu/Eu^* 值没有明显的随时间演化的规律, 说明绝大部分花岗类岩石形成或演化于 35 ~ 45 km 的角闪石和石榴石稳定而斜长石有限的深度, 这一深度现今广泛存在于加厚岛弧以及所有的大陆弧之下 (Balica *et al.*, 2020)。此外, 4.5 ~ 3.2 Ga 锆石的 Ti 温度有显著的增长, 大约从 700 °C 增长到了 780 °C, 之后缓慢下降到现在的 720 °C, 早期锆石普遍较低的温度可能是岩浆 Zr 含量低以及岩浆聚合状态导致的岩浆 Zr 饱和和推迟造成的。3.3 ~ 3.1 Ga 锆石的 La/Yb 、 Sm/Yb 值增长, Eu/Eu^* 值降低, Ti 温度升高, 说明地壳演化的转变, 但是 Balica 等 (2020) 并没有给出可能的控制因素。

最近关于锆石微量元素应用的一个重要进展是运用 REE 元素中的 Sm、Eu 和 Gd 计算得到 Eu/Eu^* 值来推断地壳厚度。Tang 等 (2021a) 首先发现在中酸性岩石中 (SiO_2 含量 55% ~ 75%) 锆石的 Eu/Eu^* 与全岩的 La/Yb 值呈正相关, 而后者又已经被证实是地壳厚度的有效指标 (Profeta *et al.*, 2015), 并认为这种关系可用两个发生在高压的分异过程解释, 即斜长石的抑制和石榴石更多地吸收了 Fe^{2+} , 使得熔体中 Fe^{3+} 的相对浓度增加, 氧逸度升高, 更多的与锆石相容的 Eu^{3+} 产生。在应用这种方法时首先需要注意的是, 全岩 La/Yb 值以及锆石 Eu/Eu^*

值都无法分辨高压壳内分异和板片熔融;其次, Profeta 等 (2015) 的方程建立于大陆边缘弧;最后, 应用于碎屑锆石时要考虑其源区, 否则无法说明计算得到的地壳厚度的意义。随后, Tang 等 (2021b) 将这种方法应用到了全球碎屑锆石数据库中, 并在早期地球发现了两个规律: 第一是从冥古宙到太古宙地壳厚度逐渐增大, 在中太古代到新太古代达到了 55~65 km, 这可能与克拉通的形成以及挤压构造的普遍出现有关; 第二是冥古宙到古太古代缺乏厚的地壳, 说明当时侧向板片汇聚作用较弱。然而, Tang 等 (2021b) 也指出他们关于地球早期地壳厚度推测的锆石样本太少, 因此在更多的克拉通内寻找古老锆石的记录是更加精确限定当时地壳厚度的基础。

除了使用锆石的 Ti 含量反推温度, Ce/Ce* 或 Ce、Ti 以及初始 U 含量计算氧逸度, Al 含量或者 (REE+Y)/P (摩尔比值) 判断原岩是 I 型还是 S 型花岗岩以及 Eu/Eu* 反推地壳厚度以外, 很多学者也试图使用锆石的多种微量元素来反演早期地壳的形成机制。例如, Drabon 等 (2021) 通过对南非 Barberton 绿岩带新发现的 Green Sandstone Bed 中的冥古宙碎屑锆石的 U-Nb-Sc-Yb 的综合研究, 发现它们的母岩浆的成分分布从高温和初始的到低温和更加演化类似 TTG 的, 后者是含水基性地壳再造的结果, 并且它们总体上显示出与现代地幔柱环境的锆石具有相似性而不同于大陆弧或岛弧的锆石。这其中两个关键的地球化学指标是绝大部分锆石的 U/Nb 值小于 40, 不符合现代弧环境流体导致的含水熔融的特征 (Grimes *et al.*, 2015); 锆石 Sc/Yb 值小于 0.1, 说明不是含水熔融产生的岩浆, 例如大陆弧, 较低程度分异结晶出的锆石, 而是地幔环境高程度分异结晶的锆石 (Grimes *et al.*, 2015)。然而, 该文最大的问题是使用显生宙锆石微量元素构建的构造背景判别图解来反推冥古宙锆石的构造背景。在长达 35 亿年的时间内, 地球在地热梯度和构造样式等很多方面都发生了显著的变化。此外, 通过锆石的微量元素 (通常是 REE 元素) 结合 Hf 和 O 同位素也是一个重要的研究手段。例如 Reimink 等 (2020) 比较了 Jack Hills 的碎屑锆石以及最古老岩石 Acasta Gneiss Complex 的岩浆锆石, 他们首先根据锆石的 U/Yb 值、Sm/Er 值和 Ti 含量以及同位素认为二者具有相似性, 后者形成于不同深度基性地壳的分熔, 与前者冥古宙的母岩浆形成的机制类

似, 并且根据 U/Yb 值以及 Hf 同位素的变化认为 Jack Hills 的母岩浆在约 3.8 Ga 发生了从浅部地壳到深部地壳分熔的转变。

另一种重要的研究手段是通过锆石的微量元素特征反演出母岩的地球化学特征, 再根据后者判断地壳的形成机制。反演的手段可以参考 Chapman 等 (2016)、Claiborne 等 (2017) 和 McKenzie 等 (2018) 的文章, 但是岩浆锆石的 REE 含量至少受到岩浆温度对分配系数的影响、与晶体面有关的分隔、由于晶体生长边界导致的岩浆成分的元素变化、与锆石同时生长的矿物导致的熔体 REE 的变化 (Chamberlain *et al.*, 2014; McKenzie *et al.*, 2018) 等多种因素的控制, 因此仅依靠锆石来反演母岩的 REE 含量很可能是不适当的 (Reimink *et al.*, 2020)。Turner 等 (2020) 通过分配系数 (Burham and Berry, 2012) 反推了 Jack Hills 的 4.3~3.3 Ga 碎屑锆石的母岩浆的 Th/Y 值, 并进一步推导出其 SiO₂ (59%±6%)、Th/Nb 值 (2.7±1.9, 反映是否具有弧相关岩浆的 Nb 负异常)、Dy/Yb 值 (0.9±0.2, 反映 TTG 具有的重稀土元素亏损) 以及 Sr/Y 值 (1.6±0.7, 也是反映 TTG 具有的重稀土元素亏损), 并认为其母岩不是板内基性岩、TTG 或者撞击熔体, 而是类似现代俯冲环境形成的安山岩, 而且从 4.3~3.3 Ga 推断的母岩的地球化学特征所反映的构造背景只有很小的变化。此项研究也存在一定的问题, 除了前面提到的利用锆石反推全岩 REE 含量的复杂性以外, 早期地幔温度较高, 因此发生的暖俯冲甚至热俯冲与显生宙的冷俯冲对 Th/Nb 以及 Dy/Yb 值的影响势必有所区别, 并且仅从 Jack Hills 一个点的数据就推断出当时存在全球性的板块构造也似乎有以点概面的问题。

3 锆石局部铅的富集

早期锆石 U-Pb 年龄的意义会由于后期改造以及热扰动使得其可信度受到质疑。一般来说, U-Pb 年龄的谐和度可以用来评估其年龄的可信度。对于早期锆石一般用 ²⁰⁶Pb/²³⁸U 年龄与 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 年龄的比值来表示其谐和度, 比值在 90%~110% (也有学者使用更加苛刻的标准 95%~105%)。位于谐和线之下的年龄通常用放射性成因 Pb (Pb*) 的丢失来解释 (Corfu, 2013), 而谐和线之上 (一般称为反向不谐和) 的测试点一般用 Pb* 获得 (Wiemer *et al.*, 2017) 或者高 U 锆石在 SIMS 测试中的基体效应

(White and Ireland, 2012)来解释。近几年来,利用扫描离子成像(scanning ion imaging, SII)、原子探针层析成像(atom probe tomography, APT)以及透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)等手段在冥古宙到古生代的锆石中都发现了大量微米到纳米尺度的 PEDs 的存在。这些区域具有比周围更高的 Pb^* 含量,并且过量的 Pb^* 远高于原位 U 的衰变,说明是颗粒内部 Pb^* 的移动和局部富集造成的。然而,这些研究中发现的 PEDs 无论在 Pb^* 含量、大小以及可能的形成机制上都存在较大的差异,也就使得它们对于 U-Pb 定年产生的影响不尽相同。

Kusiak 等(2015)通过 TEM 成像手段在东南极地区 2.5 Ga 的高级变质地体中的大于 3.4 Ga 的锆石中发现 PEDs 是几个到几十个纳米尺度的金属 Pb (Pb 含量为 100%),它们相对于锆石的结晶方向是

随机分布的,而且与富 Ti 和 Al 的硅质熔体有关,原生 Pb 的还原性质以及非放射性成因 ^{204}Pb 的缺失,说明外来物质,如渗透的流体或熔体,在纳米微球形成过程中是缺失的。因此这些纳米微球被认为是形成于超高温变质过程中放射性损伤的锆石在复原过程中带入的熔体包裹体,这与 Pb 在无定形损坏的锆石中更高的移动性以及相容性有关,使得在退火过程中 Pb 向这些区域集中(图 2,图中红点代表放射性成因 Pb,蓝点代表熔体包裹体,黄点代表硅酸盐熔体,绿点代表富集的 Al 和 Ti)。这些金属纳米微球在退火锆石中的形成会阻止 Pb^* 的丢失,也就解释了为什么经历了超高温变质过程的锆石年龄没有被重置到变质时代。Pb 的重新分布会形成比从退火到现在任一时期的年龄更高的 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{206}Pb/^{238}U$ 值,也就会形成虚假的和更老的 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 以及反向不谐和的 U-Pb 年龄。

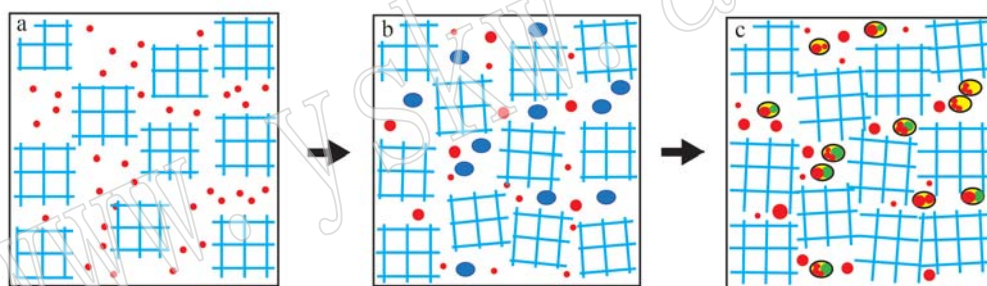


图 2 Pb 纳米微球形成的模式图[修改自 Kusiak 等(2015)]

Fig. 2 Model of Pb nanosphere formation (modified after Kusiak *et al.*, 2015)

类似的,Valley 等(2014)利用 APT 成像技术在 Jack Hills 一颗核部为 4.4 Ga 而增生边为 3.4 Ga 的锆石中也发现了大量直径 10 nm、间距 10~50 nm 的富集 Y 和 Pb^* 的 PEDs,它们还具有异常高的 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 值。由于电子背散射衍射(electron backscattered diffraction, EBSD)图像显示了很高的结晶度和很小的放射性损伤,因此 Pb 的活动被认为是在 3.4 Ga 再加热过程中 Pb 的体积扩散的结果。与 Kusiak 等(2015)不同,Valley 等(2014)认为 SIM 一次测试的锆石量大约是 $1\,000\,\mu m^3$,PEDs 的体积大约是 $125\sim 50\,nm^3$,两者相差 10 个数量级,因此这些均匀分布的 PEDs 不会对 U-Pb 年龄的可信度造成影响。相较于 Kusiak 等(2015)的研究中 PEDs 比起周围区域小于 0.8%(原子分数)的 Pb^* 升高, Peterman 等(2016)在 Central Greek Rhodope 地

区 2.1 Ga 的锆石核中发现的 PEDs 分布更加不均匀,而且相比周围区域具有更高的 Pb^* 含量(2.0%~5.5%),它们被解释为在 150 Ma 的麻粒岩相变质作用过程中放射性损伤愈合时捕获进位错环中的 Pb^* (图 3),不谐和的年龄可能是由于测试过程中同时测试了 Pb^* 含量不同的纳米级的区域。

以上这些研究虽然得到的结论不尽相同,但是都认为放射性损伤以及后期变质过程对 PEDs 的形成具有关键的作用。另一个被认为可以导致 Pb^* 在锆石中重新分配的机制是晶体的塑性变形。例如 Piazzolo 等(2016)对南极太古宙 Napier 杂岩中锆石的研究发现,晶体塑性变形产生的原子尺度的元素分配会使锆石产生次微米级的微量元素的迁移。他们首先利用前散射电子图像(forescatter electron image)分辨出蛻晶区域,再根据 EBSD 识别出低角

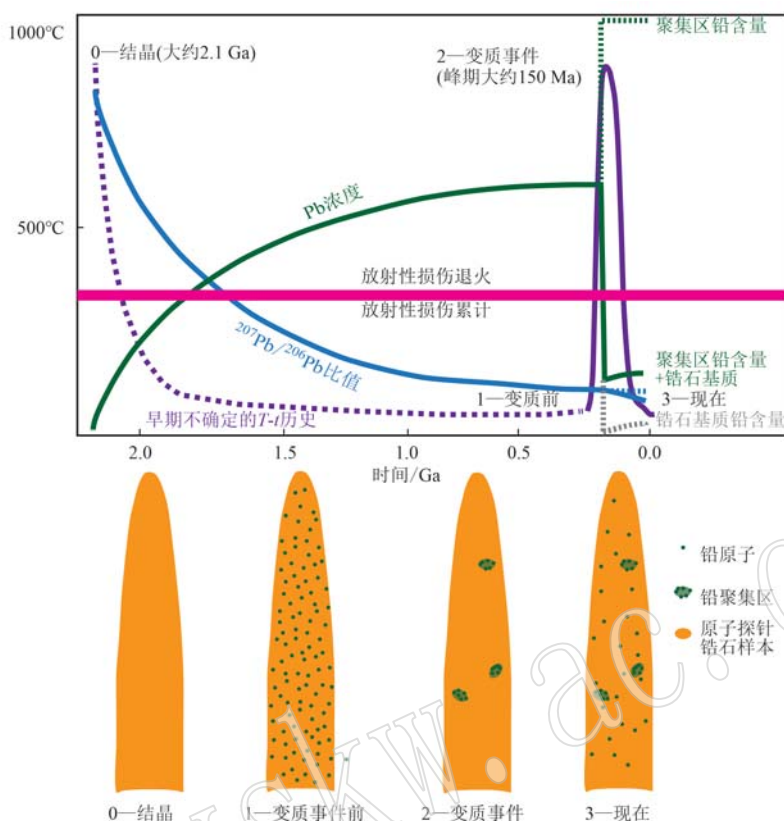


图3 锆石演化的模式图[修改自 Peterman 等 (2016)]

Fig. 3 Schematic history of the zircon (modified after Peterman *et al.*, 2016)

度变形和位错区域,再利用APT成像发现低角度变形边界区域Al有显著增长,U和Y有增长,而Pb不变,并且位错区域Y和Pb有局部聚集和总量明显增长,U有少量增长。反向不谐和U-Pb年龄是由于位错阵列中高含量的U衰变为Pb,这些Pb又沿着位错阵列扩散到了蜕晶位置,导致了过多的 Pb^* (图4)。

除了塑性变形以及放射性损伤,还有其它的机制也可能导致 Pb^* 在微米尺度的富集。Ge等(2018, 2019)在Jack Hills一颗锆石中上的6个测试点得到了4.46 Ga的谐和年龄,这也是地球上已知报道的最老的锆石U-Pb年龄。他们分别通过EBSD成像的高结晶度以及很小的结晶方向的变化排除了微米级PEDs是变形导致的微量元素重新分配到位错和极向错误边界的结果,通过较低的U和Th含量计算得到了较小的 α 衰变计量,因此连通的放射性损伤的热退火导致的熔体包裹体中金属Pb纳米微球的形成这种模式也被排除。根据SHI成像中PEDs大部分分布在重结晶区域边缘,他们提出可能是不相容元素(包括Pb)在变质过程中渗透流

体的作用下在重结晶前锋的活化。更重要的是,他们通过计算发现古老锆石如果在结晶后很短时间内经历了程度不大的 Pb^* 活化,形成的不一致线近似平行于谐和线并且在误差范围内年龄还是谐和的。此外,Ge等(2019)还发现在PEDs区域内, ^{207}Pb 和 ^{206}Pb 的富集没有对应的U、Th或者 ^{204}Pb 的富集,说明 Pb^* 不是原地U或Th衰变来的,也不是普通铅进入的。PEDs高于地球年龄的表观年龄说明 Pb^* 是在冥古宙锆石形成后的几百个Ma内形成的,因为此时U含量较高且 ^{235}U 衰变较快, ^{207}Pb 相对 ^{206}Pb 会有更多的富集导致了更高的 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 值以及超过地球年龄的表观年龄。

以上的研究都表明 Pb^* 在锆石中的行为比之前认为的要复杂得多,它不仅会活动和迁移造成 Pb^* 的丢失,也可能富集形成PEDs,这些过程产生的机制至少包括放射性损伤(及之后的愈合)、晶体塑性变形以及变质作用相关的流体活动。如果在测试过程中得到了一个异常老的年龄,那么在判断这个U-Pb年龄是否可靠时不光要满足谐和度在90%~110%、一个分析周期内 ^{207}Pb 和 ^{206}Pb 含量以及 $^{207}Pb/^{206}Pb$

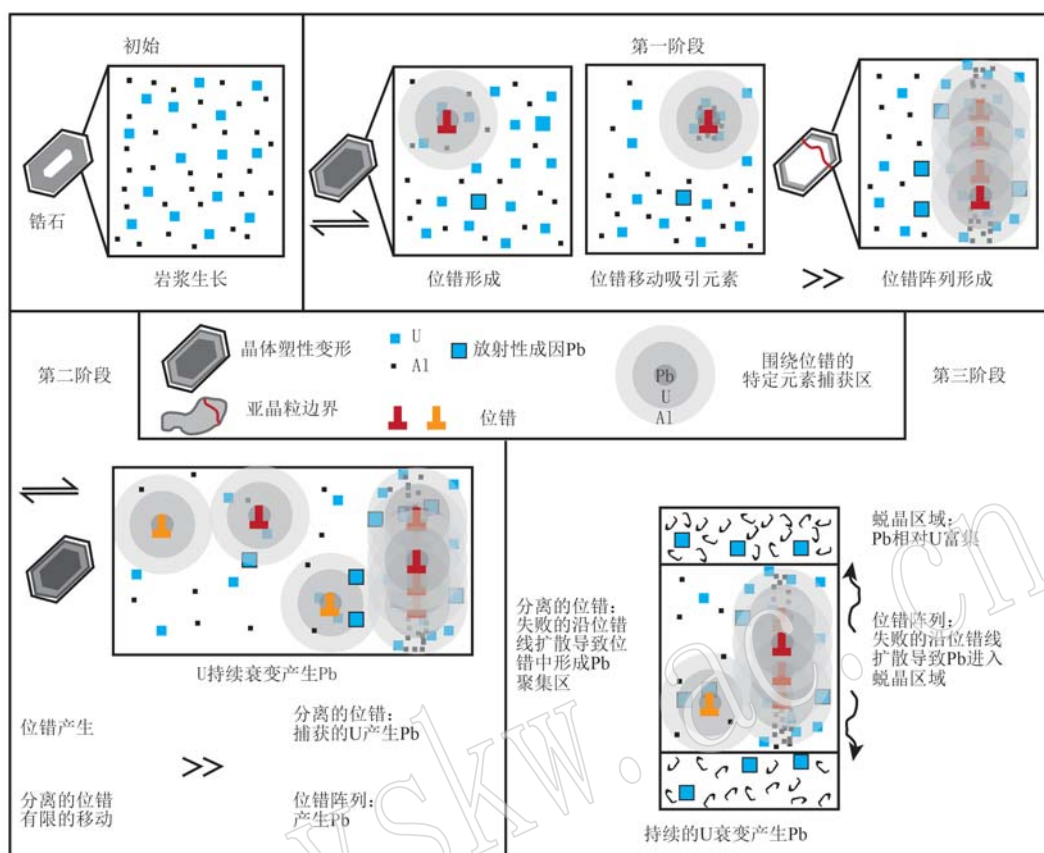


图4 锆石中元素重新分配和位错关系的卡通示意图[修改自 Piazzolo 等 (2016)]

Fig. 4 Schematic diagram showing the link between element redistribution and dislocations(modified after Piazzolo *et al.*, 2016)

值不能变化太大,而且最好用 SIMS、TEM 或 APT 等成像手段来排除定年区域中 PEDs 存在的可能性,这对于在结晶后经历了复杂地质过程的古老锆石尤其重要。

4 锆石的 Lu-Hf 同位素

Lu-Hf 同位素体系是基于 ^{176}Lu 衰变为 ^{176}Hf 而建立的, Lu 和 Hf 在壳幔分异过程中产生分异,导致亏损地幔 Lu/Hf 值升高,而陆壳变低。随着地球的演化,这一过程导致了两个储库中放射性成因 ^{176}Hf 相对于稳定的 ^{177}Hf 比值的不同,这种不同通常使用样品形成时的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值与球粒陨石的差别 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值来表示。锆石尤其适合 Hf 同位素的研究是因为 Hf 和 Zr 离子半径相似使得这种矿物含有高达百分含量的 Hf,同时仅含有少于 100×10^{-6} 量级的 Lu (Hoskin and Schaltegger, 2003),因此锆石在形成后放射性成因的 ^{176}Hf 含量极少,基本保留了原始岩浆的 ε_{Hf} 特征。在使用锆石 Hf 同位素来反演母岩浆

的 Hf 同位素特征时有几个问题需要注意:第1,在使用多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICPMS) 分析时,需要注意校正 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 对 ^{176}Hf 的影响;第2,具有不同 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 组成的变质锆石边和继承锆石核的混入;第3,计算 ε_{Hf} 值时对年龄的误判 (Vervoort and Kemp, 2016) 等。此外岩浆混合 (Kemp *et al.*, 2007)、锆石这样低 Lu/Hf 和其它高 Lu/Hf 而且难熔的矿物在岩浆源区的不平衡分熔 (Tang *et al.*, 2014) 以及粒间熔体成分的变化等都可能造成一个岩体中不同锆石甚至是同一颗锆石不同区域 Hf 同位素的不均一性。

Jack Hills 冥古宙锆石的 Lu-Hf 同位素研究主要有3个成果。第1个是发现很多锆石具有相对球粒陨石很负的初始 Hf 值,说明地壳的形成可能早在 4.5 Ga 就已经开始了 (Harrison *et al.*, 2008; Kemp *et al.*, 2010; Bell *et al.*, 2014)。第2个重要的发现就是这些锆石 ε_{Hf} 值与年龄的关系显示了原岩的 Lu/Hf 值约等于 0.01,而这是现代陆壳的一个重要

特征。这说明 4.0 Ga 之前存在着一个 Lu/Hf 值这样低的储库,它可能是长英质地壳的早期抽取或者是原始玄武质储库的重熔形成的。第 3 个发现是 Jack Hills 以及临近的 Mt. Narryer 地区的 3.9~3.7 Ga 的锆石缺失了古老地壳储库演化的特征,这一时期的循环事件类似于现代俯冲相关的造山带 (Bell *et al.*, 2014)。由此引出的一个问题就是地壳在早期地球的存在是否暗示着一个相对亏损的地幔储库早在 4.5 Ga 就已经存在呢? Ge 等 (2018, 2020) 在研究塔里木克拉通阿克塔什片麻岩的岩浆锆石 Lu-Hf 同位素的基础上,对全球其它始太古代 TTG 片麻岩的数据进行了统计和甄别,它们发现绝大部分锆石的 ε_{Hf} 值在球粒陨石值的正负两个单位之间,因此认为没有始太古代亏损地幔或者冥古宙富集地壳存在的证据,暗示着早期地球的壳幔分异十分有限或者被后期大规模的地壳循环平衡掉了。

除了 Jack Hills 的碎屑锆石以外,很多学者在统计了全球冥古宙至古太古代的岩浆和碎屑锆石后都发现,在地球早期的某个时段会有系统性的锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值升高,即 ε_{Hf} 值向正向移动的趋势,但是不同学者给出的发生变化的时间段以及解释不尽相同。Naeraa 等 (2012) 注意到在西格陵兰南部基底岩石中的 3.9~3.5 Ga 的锆石 Lu-Hf 同位素显示它们的原岩来自于大于 3.9 Ga 的、成分相当于球粒陨石或者稍微亏损的源区,而且这一阶段大约为 0.02 的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 值相当于铁镁质地壳。这之后意味着没有新生亏损物质加入的正 ε_{Hf} 值记录的缺失一直持续到 3.2 Ga,而 3.6~3.2 Ga 之间 0.01 的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 值相当于长英质地壳。3.2 Ga 发生的显著的 Hf 同位素向正值移动的特征、高于地幔值的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的出现以及周期性的岩浆爆发与显生宙俯冲相关的造山带类似,使得他们认为在 3.5~3.2 Ga 地壳演化的构造体制向现代板块构造体制发生了转变。Bauer 等 (2020) 在统计了 Yilgarn、Singhbhum、Pilbara、Rae、Superior 西部、Limpopo 以及 Wyoming 这 7 个全球主要克拉通的锆石 Lu-Hf 同位素之后,认为这一全球性的转变发生在 3.8~3.6 Ga,而先存地壳的再循环会导致 ε_{Hf} 值往负值移动,新生地壳会使得它向正值移动,因此之前地壳的形成机制很可能是以滞盖 (stagnant-lid) 构造体制下的长期存在的基性原始地壳的内部再造为主,而之后则是以活动盖 (mobile-lid) 构造体制下的大洋岩石圈快速分熔为主 (图 5)。类似地, Ranjan 等 (2020) 在分析了

印度东部 Singhbhum 克拉通 3.95~3.10 Ga 碎屑锆石的 Lu-Hf 同位素和微量元素特征之后发现,3.7~3.6 Ga 之前锆石的 Nb/Th 和 Nb/U 值更高, ε_{Hf} 值更低并且地壳停留时间更长,而这之后的锆石 Nb/Th 和 Nb/U 值变低, ε_{Hf} 值变高并且地壳停留时间变短,它们将这种现象解释为锆石的母岩花岗岩在熔融深度以及构造体制上的变化,即从洋岛向弧相关的构造体制的转换。具体来说,更深的熔融深度会导致更多的金红石残留,而金红石对 Nb 的优先吸收会导致形成的 TTG 熔体中 Nb/Th 和 Nb/U 值更低 (Foley *et al.*, 2002; Rapp *et al.*, 2003), ε_{Hf} 值与时间阵列的消失、 ε_{Hf} 值范围的增大、 ε_{Hf} 值整体向正值的移动以及地壳停留时间的减少则指示了古老地壳的循环以及新生物质的加入,这些特征都与俯冲环境更深位置的熔融是相符的。

除了全球构造体制何时向板块构造体制转换这一重要的科学问题外,不同科学家利用古老锆石 Lu-Hf 同位素特征对地壳演化过程这一问题也做了相当多的研究。例如 Kirkland 等 (2021) 利用西格陵兰现代河流沉积物中的 3.9~1.8 Ga 的碎屑锆石,并综合全球数据发现锆石 ε_{Hf} 值在 3.2~3.0 Ga 具有明显的和全球性的向正值转换的现象,值得一提的是,3.2~3.0 Ga 这个锆石 ε_{Hf} 值突变的时间段与 Naeraa 等 (2012) 的结论类似,但是要晚于 Bauer 等 (2020) 认为的 3.8~3.6 Ga 以及 Ranjan 等 (2020) 的 3.7~3.6 Ga,这可能与研究者们分析样品的来源不同 (例如 3.2~3.0 Ga 变化的结论主要来自西格陵兰的锆石),也可能与统计的方法不同有关。Kirkland 等 (2021) 认为 3.2~3.0 Ga 这一时间段与硫化物 Os 亏损模式年龄的峰值、全球玄武岩 MgO 含量的峰值以及地幔潜热的峰期时间一致,说明这一时期更大的地幔分熔比例以及更多的基性-超基性岩浆侵入冥古宙-始太古代长英质地壳导致了这一现象。另一个关于古老地壳的问题,就是为什么全球主要克拉通普遍保留了始太古代的岩石记录,而更古老的冥古宙记录几乎只出现在锆石中,这关系着克拉通稳定的机制。针对这一问题, Mulder 等 (2021) 对西澳 Yilgarn 克拉通的 4.15~3.25 Ga 锆石的 Lu-Hf 同位素进行了新的分析和总结,认为第一批保存下来的 3.75 Ga 的地壳岩石形成于新生岩浆侵入到克拉通中。锆石 ε_{Hf} 值反映新生物质的突然增多,Fe 和挥发分在地幔分熔的过程中离开形成了初生岩浆,留下了有浮力的、坚硬的和熔体亏

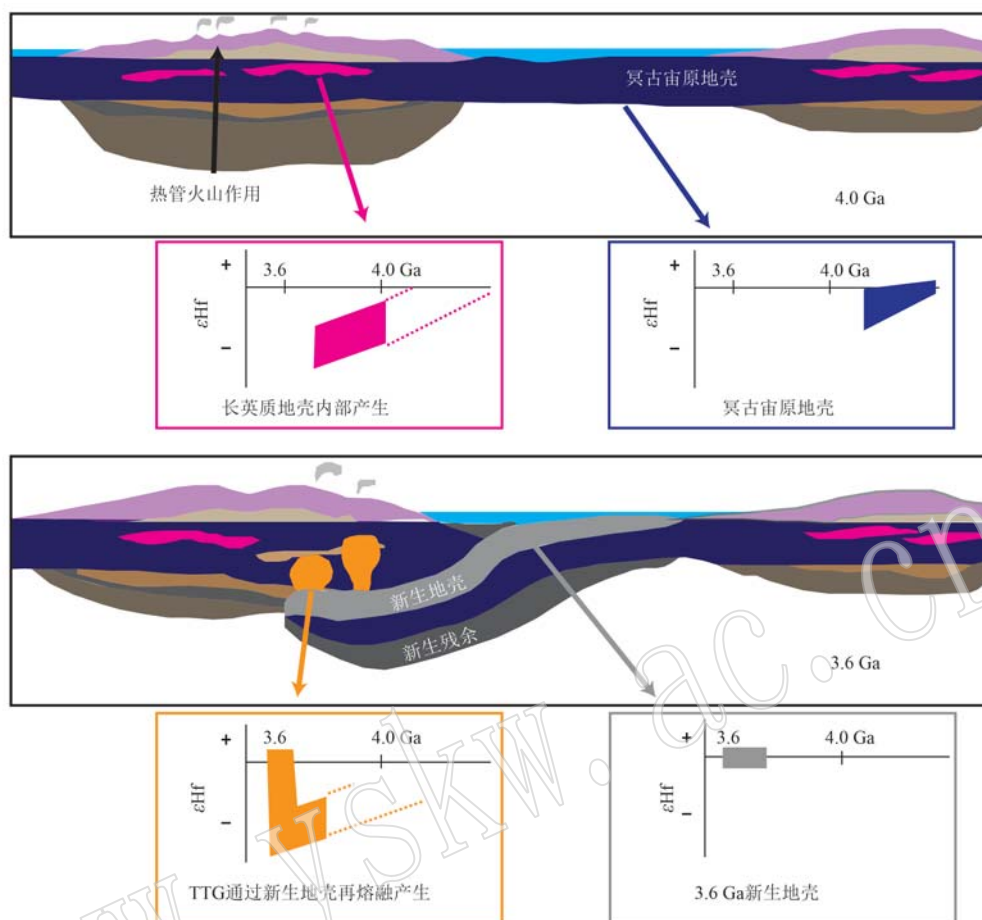


图 5 全球地壳在约 4.0 Ga 和 3.6 Ga 形成的模式图[修改自 Bauer 等 (2020)]

Fig. 5 Schematic diagram of global crust formation at ~4.0 and ~3.6 Ga (modified after Bauer *et al.*, 2020)

损的岩石圈地幔,使得地壳免于地幔对流的侵蚀,这一过程可能解释了地壳开始保留在时间与锆石 ϵ_{Hf} 值向正值转变的一致性。

5 锆石的 O 同位素

地壳熔融事件中水的来源可以通过研究锆石中的 O 同位素来评估,因为这种矿物不仅可以通过 U-Pb 体系来定年,其 O 同位素也保留了母岩浆的特征,从而也就可能反演熔体的源区。锆石最常用的 O 同位素标准是地幔来源熔体, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为 $5.3\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$ (误差为 2σ ; Valley, 2003)。地壳岩石中的锆石如果高于这个值,一般是在低于约 350°C 的条件下与浅层水圈进行过同位素交换或同化混染了这种性质的围岩,具体地质过程包括但不限于风化以及低温热液蚀变,因此这是岩浆源区中包含了最上层地壳再循环的证据。如果地壳岩石中锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较为少见地低于地幔值,则是高于约 350°C

热液蚀变的证据,这一般来自在裂谷或者火山口环境高温蚀变的地壳物质 (Bindeman and Valley, 2001)。锆石 O 同位素的研究应用于地幔示踪时要格外注意,因为 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ 的锆石在 900°C 时, O 同位素保留的时间仅为 $160 \sim 5\,700$ 年,在温度更高的地幔中, O 同位素达到扩散平衡的时间更短 (Cherniak and Watson, 2003),而且已有研究表明基性岩中锆石的 Hf 和 O 同位素会受到中上地壳混染物的影响 (Schmitt *et al.*, 2017)。Zr 不饱和的基性岩浆也会使得先存的锆石快速分解,因此壳源锆石通过俯冲作用循环到地幔后在高温条件下会快速溶解并与地幔达到 O 同位素平衡 (Li *et al.*, 2018)。

前大量的 SIMS 研究已经发现锆石的水含量与氧同位素相关,说明水的吸收能够影响锆石的氧同位素比值 (Wang *et al.*, 2014; Pidgeon *et al.*, 2017)。水进入锆石晶格可以通过原发过程 (从含水岩浆中结晶) (Trail *et al.*, 2011; De Hoog *et al.*, 2014) 以及次生过程 (蜕晶作用的间接结果或者放射

性损伤)(Woodhead *et al.*, 1991), 因此在通过锆石 O 同位素来解决岩石成因问题时就要注意次生过程的可能影响。Liebmann 等 (2021) 通过锆石 O 同位素、 $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{16}\text{O}$ 值、微量元素以及拉曼光谱和 α 衰变计量计算的综合研究, 发现有两个次生过程可以分别使得锆石氧同位素变轻和变重。氧同位素变轻与锆石拉曼波段变宽以及更高的 $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{16}\text{O}$ 值有关, 这可能是受到放射性损伤的锆石与大气水相互作用过程中局部的电荷平衡过程导致的。相反地, 锆石与渗透水之间的平衡分异过程会导致氧同位素变重以及 $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{16}\text{O}$ 值变大。这两种可能的过程都说明监控锆石的 $^{16}\text{O}^1\text{H}/^{16}\text{O}$ 值可以有效地衡量次生过程中水进入锆石放射性损伤区域导致的氧同位素的变化, 从而更有效地使用氧同位素来反演岩石成因。

对于 Jack Hills 冥古宙锆石的氧同位素的研究已经持续了 20 年, 最早的研究发现它们普遍具有相对地幔值更高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 暗示原岩中有 ^{18}O 富集的低温热液蚀变组分的存在, 从而表明 4.3 Ga 之前在地表就已经有液态水的存在 (Mojzsis *et al.*, 2001; Wilde *et al.*, 2001)。随后的研究也都证实了前人的结果, 即相当一部分冥古宙锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比地幔值高 2‰~3‰ (Cavosie *et al.*, 2005; Trail *et al.*, 2007; Harrison *et al.*, 2008), 而且氧同位素与 U-Pb 年龄是否谐和以及测试点是否位于裂缝上并无相关性, 说明它们都保存了原始的特征 (Bell *et al.*, 2016)。考虑到如果矿物包裹体所确认的这些锆石都来自花岗岩, 并且锆石比它结晶出的花岗质岩浆的 $\delta^{18}\text{O}$ 值低 2‰ (Valley, 2003) 的话, 那么花岗质岩浆的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最高可以达到 +12‰。显生宙 I 型花岗岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般为 8‰~9‰, 而变沉积岩分熔形成的 S 型花岗岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般更高 (O'Neil and Chappell, 1977), 因此 Jack Hills 冥古宙锆石较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值说明在它们的母岩 (花岗岩) 形成过程中有在低温条件下与液态水反应过的地壳物质的加入。值得注意的是, Jack Hills 锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 3.8 Ga 之后几乎全部位于地幔值的范围内, 这一转变的原因至今还不清楚 (Bell *et al.*, 2016)。

除了 Jack Hills 的碎屑锆石以外, 太古宙以 TTG 片麻岩为主的陆壳形成的地球动力学背景以及过程还争议很大, 由于这些岩石通常遭受到了后期地质事件的改造, 而锆石中的 O 同位素通常可以保留原始的信息, 因此也就成为了这一研究领域的重要工具之一。例如, Ge 等 (2020) 对塔里木克拉通阿克

塔什 3.7 Ga 的片麻岩中锆石 O 同位素的研究发现, 变质以及后期的蚀变会降低 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 而那些原始的岩浆锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 6.2‰~6.3‰, 稍高于地幔值, 结合蚀变最少样品的稍低于球粒陨石的全岩 εNd (-0.3) 和 εHf (-0.9) 以及锆石 εHf (-1.8~ -0.2) 值, 他们认为这些片麻岩来自具有很短地壳停留时间的分异的球粒陨石地幔的基性源岩, 而这些基性岩曾经与地球早期水圈发生过低温水岩相互作用, 这促进了它们的部分熔融以及陆壳的形成。Smithies 等 (2021) 对西澳 Pilbara 克拉通 3.45~2.90 Ga、Yilgarn 克拉通 2.81~2.66 Ga 的 TTG 以及更加钾质的花岗质片麻岩开展了锆石 O 同位素以及全岩地球化学特征的研究, 在经过仔细的数据筛选后, 他们发现更加富钠的 TTG 片麻岩代表了最原始的岩浆, 它们的锆石 O 同位素特征说明源岩与原始地幔来源岩石一致, 而且源区不需要高度富集不相容元素。相对地, 演化的 TTG 片麻岩的钠含量更低, 更加富集水圈来源的水 (氧同位素更重) 以及不相容元素, 可能是下沉的绿岩带将水和不相容元素带到岩石圈地幔, 上升的赞岐质岩浆将水和不相容元素带到下地壳, 使得下地壳分熔的产物 (图 6)。综合 Pilbara 克拉通太古代地壳岩石的数据, 他们认为这一地区在当时不存在俯冲构造, 而是含水富集的近地表玄武岩通过重力驱动的对流倒转进入到地幔。但是, 使用这样的模型来解释新太古代之前的陆壳至少可能存在两个问题: 第 1, TTG 片麻岩的形成需要绿岩带的沉陷, 而这种沉陷是由于酸性岩与基性岩之间的密度差导致的。显然, 这种沉陷不可能发生在最早的 TTG 源区或者是酸性岩浆产生之前, 那么它们是如何产生的? 第 2, 这种机制相比板块构造导致的蚀变洋壳玄武岩的俯冲效率如何? 毕竟 2.7~2.5 Ga 的花岗岩在全球主要克拉通都是占据主导地位的 (Condie *et al.*, 2009), 如此大量的 TTG 到钾质花岗岩在 200 Ma 的大量形成是不是可以用这种滴坠模型来解释? 总之, 地球早期大陆地壳的形成机制还有很多问题有待进一步探索, 早期地球的演化与板块构造之间的关系仍然是当前和今后一个时期的研究前沿和热点。

6 锆石的 Zr、Si 和 Li 同位素

如前所述, 特别是对于早期地球来说, 锆石的 U-Pb、Lu-Hf 和 O 同位素 (体系) 已经为地质历史中

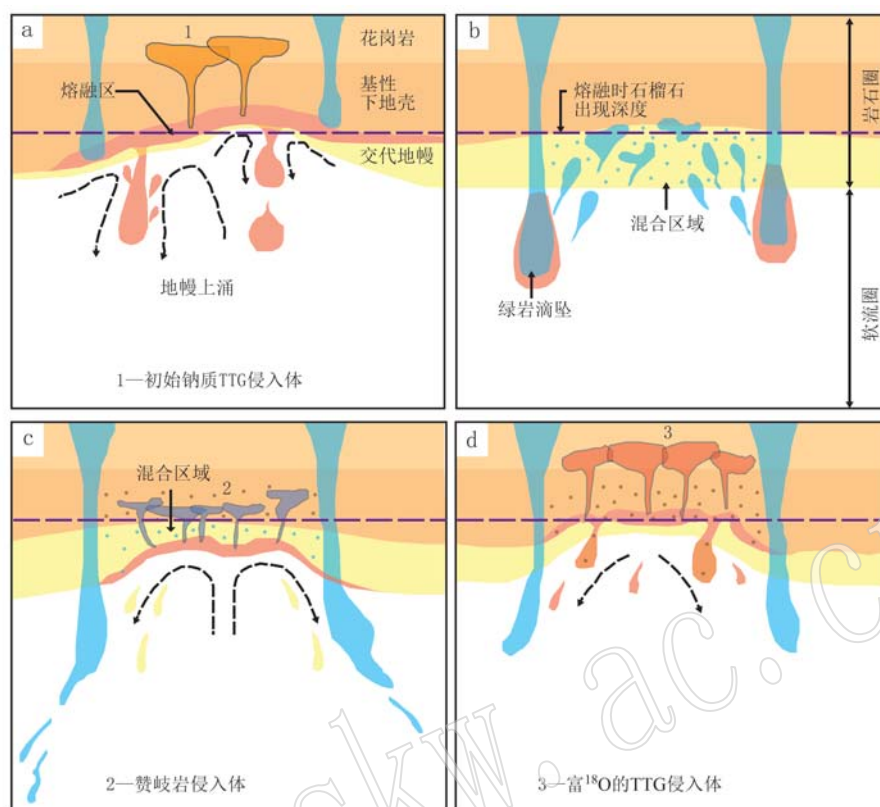


图 6 地球早期长英质地壳形成的模式图[修改自 Smithies 等(2021)]

Fig. 6 Schematic diagram showing the forming early Earth's felsic crust (modified after Smithies *et al.*, 2021)

的重要事件提供了关于绝对年龄、岩石成因以及构造背景等重要信息。近几年来, 锆石中新的同位素体系, 包括 Zr、Si 和 Li 同位素的研究又引起了科学家们的注意, 这些新同位素的应用可能为早期地球的研究提供新的线索。

锆石中的 Zr 含量达到 48%, 远高于其它造岩矿物, 因此锆石饱和后岩浆中的 Zr 含量主要受锆石行为的控制 (Bea *et al.*, 2006)。Zr 属于高场强元素, 它一直被用来检测硅酸盐地球岩浆的分异过程, 因此锆石的 Zr 同位素也可能记录了相关的信息, 但是现有的研究十分有限而且互相矛盾。Inglis 等 (2018) 对冰岛 Hekla 火山的研究发现在高度演化的样品中 ($\text{SiO}_2 > 65\%$), $\delta^{94}\text{Zr}$ 值 ($^{94}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$ 相对于 IUPAC Zr 标准的千分偏差) 随着 Zr 含量的增加而增加, 这暗示着锆石从熔体中优先吸收轻 Zr 同位素。这和基于锆石与熔体中 Zr 配位差别的理论预测是相符的, 即更高的配位数晶格富集轻同位素, 锆石中的 Zr 是 8 次配位, 而熔体中的 Zr 是 6 次配位。但是, Zhang 等 (2019)、Ibañez-Mejia 和 Tissot (2019) 的研究发现大部分锆石具有高于全岩的

$\delta^{94}\text{Zr}$ 值, 因此认为锆石相对于熔体优先吸收重 Zr。Guo 等 (2020) 对西藏南部冈底斯弧的钙碱性侵入岩的研究表明, 锆石的 Zr 同位素在核部较轻而在边部较重, 因此认为锆石优先从熔体中吸收轻 Zr 同位素, 使得残余的熔体富集重 Zr 同位素, 而且 Zr 同位素分馏受到温度的控制 (图 7)。根据以上的结果, Guo 等 (2020) 推测陆壳岩石平均具有安山质的成分, 上地壳又集中了演化了岩浆, 因此具有重的 Zr 同位素, 随着地壳的不断成熟, 上地壳锆石中重 Zr 同位素的富集程度会不断增大, 这可以用来指示早期地壳成熟度。

Si 和 O 都是岩石圈的优势组分, 而这两者的同位素在硅酸盐矿物的化学风化或者水岩相互作用过程中都会产生强烈的分馏, 但是二者分馏的具体过程又不尽相同 (图 8)。首先, 新生的黏土矿物更喜欢轻 Si, 随着风化程度以及脱硅量的增加, 这些矿物具有更负的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值 ($^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 相对于 NBS28 标准的千分偏差), 因此泥质沉积物进入熔体将导致 $\delta^{30}\text{Si}$ 值降低, $\delta^{18}\text{O}$ 值升高 (Opfergelt and Delmelle, 2012; Savage *et al.*, 2014)。其次, 硅酸盐矿物水化 (如蛇

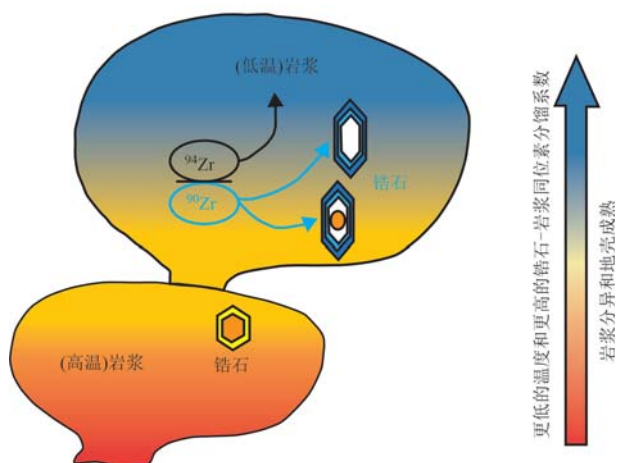


图7 岩浆结晶分异过程中锆石导致的Zr同位素分馏的模式图[修改自Guo等(2020)]

Fig. 7 Schematic diagram of zircon-induced Zr isotope fractionation during magma differentiation (modified after Guo *et al.*, 2020)

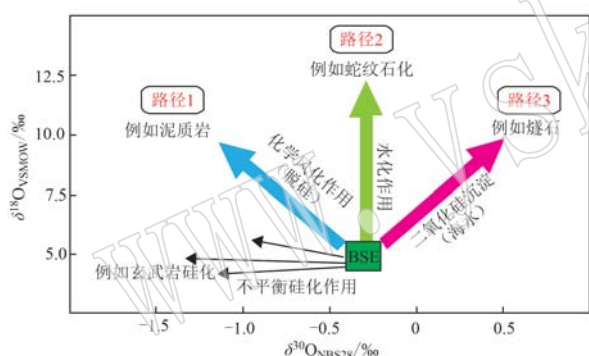


图8 Si和O同位素在流体改造和沉淀过程中协变的示意图[修改自Trail等(2018)]

Fig. 8 Schematic cartoon of Si and O isotope covariation during fluid alteration and precipitation processes (modified after Trail *et al.*, 2018)

纹石化)以及低程度风化不会影响Si同位素,但O同位素会升高(Savage *et al.*, 2013)。再其次,自生二氧化硅的沉淀和成岩以及热液硅化会造成 $\delta^{30}\text{Si}$ 值的很大变化,一般会导致其降低,但是由于Si和O元素在不同的水/岩比以及温度下的不同行为,两者的变化不相关(Pollington *et al.*, 2016)。最后,海水来源的自生二氧化硅,如燧石,具有独一无二的重Si同位素(Abraham *et al.*, 2011),再加上部分熔融以及岩浆结晶分异过程对Si同位素几乎没有影响,因此Si和O同位素的成对使用能够对岩浆源区中是否有化学风化、水化以及海水沉淀的二氧化硅

具有指示作用。Trail等(2018)对于Jack Hills碎屑锆石的Si和O同位素的研究表明,太古宙锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不均一,而 $\delta^{30}\text{Si}$ 值则与地幔来源的锆石一致($-0.38\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$, 误差为 1σ)。冥古宙锆石相对地幔来源锆石具有更高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。据此Trail等(2018)认为冥古宙锆石中Si和O的范围说明了母岩浆中同位素的多样性,可能包括玄武岩变质的斜长角闪岩、燧石或条带状铁建造等化学沉积物,这与显生宙壳源的I型和S型花岗岩中的锆石具有相似性。

Li同位素在高温($>800^\circ\text{C}$)的岩浆分异过程中分馏程度不高(Bryant *et al.*, 2004),而在水热反应以及风化过程中 $\delta^7\text{Li}$ 值($^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 相对于LSVEC标准的千分偏差)的变化累计可以达到30%(Wunder *et al.*, 2006),因此锆石中的 $\delta^7\text{Li}$ 值可以为地球表面发生的含水蚀变和风化过程以及地表来源的物质进入壳源岩浆提供证据。Ushikubo等(2008)发现Jack Hills冥古宙碎屑锆石的 $\delta^7\text{Li}$ 值在 -19‰ 到 $+13\text{‰}$ 之间,而非非常负的值被解释为反映了源区曾经经历了严重的风化,因此说明源区的位置曾经位于过地球表面。但是之后的研究发现锆石中的Li在相对低温时(450°C)就可以扩散(Cherniak and Watson, 2010),可能在变质过程中会与氢发生交换。此外,Ushikubo等(2008)根据分析锆石中很低的稀土元素(rare earth element, REE)扩散速率推测Li的迁移也是十分有限的,但是Trail等(2016)的研究表明Li和REE之间没有可检测到的扩散速率的关系。因此,使用Li同位素来推测古老锆石的母岩源区曾经有地表成分的参与时要十分小心。

7 结语

(1) 在排除后期改造以及样品制备过程中被改变的前提下,一些特定的原生锆石矿物包裹体如白云母、石墨、铁氧化物等,可以对早期地壳熔体的成分和氧逸度以及生命活动是否存在提供证据。

(2) 较低的锆石Ti温度说明冥古宙地壳岩石的形成需要外来的水,而Al含量以及(REE+Y)/P(摩尔比值)说明冥古宙以I型花岗岩为主,而之后S型花岗岩的出现可能与构造体制转变有关。

(3) 放射性损伤(及之后愈合)、晶体塑性变形以及与变质作用相关的流体活动等多种机制可以造成 Pb^* 在纳米和微米尺度的富集,对于结晶后经历

了复杂地质过程的早期锆石,判断其 U-Pb 年龄是否可靠时需要使用新的成像手段来排除定年区域中 PEDs 存在的可能性。

(4) 已有的早期锆石氧同位素证据表明它们的基性源岩曾经与地球早期水圈发生过低温反应,这促进了它们的部分熔融以及长英质陆壳的形成。

(5) 早期锆石 Lu-Hf 同位素的研究普遍发现在不同克拉通存在着 3.8~3.6 Ga 锆石 ε_{Hf} 值正向移动的规律,这不仅可能与从滞盖构造体制向活动盖构造体制的转换有关,而且亏损的岩石圈地幔的形成使得地壳免于地幔对流的侵蚀,并使得克拉通变得稳定。

致谢 诚挚感谢审稿专家与主编严谨细致的审阅全文并提出了宝贵的修改意见和建议。值此沈其韩院士 100 寿辰之际,祝沈院士健康长寿,并向沈院士从事地质事业 80 周年以来对中国变质岩石学及早前寒武纪地质研究做出的重大贡献致敬!

References

- Abe Y. 1993. Physical state of the very early Earth[J]. *Lithos*, 30(3~4): 223~235.
- Abraham K, Hofmann A, Foley S F, *et al.* 2011. Coupled silicon-oxygen isotope fractionation traces Archaean silicification[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1~2): 222~230.
- Ackerson M R, Trail D and Buettner J. 2021. Emergence of peraluminous crustal magmas and implications for the early Earth[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 17: 50~54.
- Balica C, Ducea M N, Gehrels G E, *et al.* 2020. A zircon petrochronologic view on granitoids and continental evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 531: 116005.
- Bauer A M, Reimink J R, Chacko T, *et al.* 2020. Hafnium isotopes in zircons document the gradual onset of mobile-lid tectonics[J]. *Geochim. Perspect. Lett.*, 14: 1~6.
- Bea F, Montero P and Ortega M. 2006. A LA-ICP-MS evaluation of Zr reservoirs in common crustal rocks: Implications for Zr and Hf geochemistry, and zircon-forming processes[J]. *The Canadian Mineralogist*, 44(3): 693~714.
- Bell E A, Boehnke P, Barboni M, *et al.* 2019. Tracking chemical alteration in magmatic zircon using rare earth element abundances[J]. *Chemical Geology*, 510: 56~71.
- Bell E A, Boehnke P and Harrison T M. 2016. Recovering the primary geochemistry of Jack Hills zircons through quantitative estimates of chemical alteration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191: 187~202.
- Bell E A, Boehnke P, Harrison T M, *et al.* 2015b. Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(47): 14 518~14 521.
- Bell E A, Boehnke P, Hopkins-Wielicki M D, *et al.* 2015a. Distinguishing primary and secondary inclusion assemblages in Jack Hills zircons[J]. *Lithos*, 234: 15~26.
- Bell E A, Harrison T M, Kohl I E, *et al.* 2014. Eoarchean crustal evolution of the Jack Hills zircon source and loss of Hadean crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146: 27~42.
- Belousova E A, Griffin W L, O'Reilly S Y, *et al.* 2002. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type[J]. *Contributions to mineralogy and petrology*, 143(5): 602~622.
- Biggin A J, de Wit M J, Langereis C G, *et al.* 2011. Palaeomagnetism of Archaean rocks of the Onverwacht Group, Barberton Greenstone Belt (southern Africa): Evidence for a stable and potentially reversing geomagnetic field at ca. 3.5 Ga[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 302(3~4): 314~328.
- Bindeman I N and Valley J W. 2001. Low- $\delta^{18}\text{O}$ rhyolites from Yellowstone: Magmatic evolution based on analyses of zircons and individual phenocrysts[J]. *Journal of Petrology*, 42(8): 1 491~1 517.
- Bowring S A and Williams I S. 1999. Priscoan (4.00~4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(1): 3~16.
- Bryant C J, Chappell B W, Bennett V C, *et al.* 2004. Lithium isotopic compositions of the New England Batholith: Correlations with inferred source rock compositions[J]. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 95(1~2): 199~214.
- Burnham A D and Berry A J. 2012. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 196~212.
- Burnham A D and Berry A J. 2017. Formation of Hadean granites by melting of igneous crust[J]. *Nature Geoscience*, 10(6): 457~461.
- Cavosie A J, Valley J W and Wilde S A. 2005. Magmatic $\delta^{18}\text{O}$ in 4 400~3 900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archaean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3~4): 663~681.
- Cavosie A J, Kita N K and Valley J W. 2009. Primitive oxygen-isotope ratio recorded in magmatic zircon from the Mid-Atlantic Ridge[J].

- Am. Mineral., 94: 926~934.
- Chamberlain K J, Wilson C J N, Wooden J L, *et al.* 2014. New perspectives on the Bishop Tuff from zircon textures, ages and trace elements [J]. *Journal of Petrology*, 55(2): 395~426.
- Chapman J B, Gehrels G E, Ducea M N, *et al.* 2016. A new method for estimating parent rock trace element concentrations from zircon [J]. *Chemical Geology*, 439: 59~70.
- Cherniak D J and Watson E B. 2003. Diffusion in zircon [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 113~143.
- Cherniak D J and Watson E B. 2010. Li diffusion in zircon [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(3): 383~390.
- Claiborne L L, Miller C F, Gualda G A R, *et al.* 2018. Zircon as magma monitor: Robust, temperature-dependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems [A]. *Microstructural Geochronology: Planetary Records Down to Atom Scale* [C]. 1~33.
- Compston W and Pidgeon R T. 1986. Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia [J]. *Nature*, 321(6072): 766~769.
- Condie K C, O'Neill C and Aster R C. 2009. Evidence and implications for a widespread magmatic shutdown for 250 My on Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1~4): 294~298.
- Corfu F. 2013. A century of U-Pb geochronology: The long quest towards concordance [J]. *Bulletin*, 125(1~2): 33~47.
- Dobrzinetskaya L, Wirth R and Green H. 2014. Diamonds in Earth's oldest zircons from Jack Hills conglomerate, Australia, are contamination [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 387: 212~218.
- De Hoog J C M, Lissenberg C J, Brooker R A, *et al.* 2014. Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 472~486.
- Drabon N, Byerly B L, Byerly G R, *et al.* 2021. Heterogeneous Hadean crust with ambient mantle affinity recorded in detrital zircons of the Green Sandstone Bed, South Africa [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(8).
- Ewing R C, Meldrum A, Wang L M, *et al.* 2003. Radiation effects in zircon [J]. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 53(1): 387~425.
- Ferry J M and Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(4): 429~437.
- Finch R J and Hancher J M. 2003. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 1~25.
- Foley S, Tiepolo M and Vannucci R. 2002. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones [J]. *Nature*, 417(6891): 837~840.
- Fu B, Page F Z, Cavosie A J, *et al.* 2008. Ti-in-zircon thermometry: Applications and limitations [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(2): 197~215.
- Ge R, Wilde S A, Kemp A I S, *et al.* 2020. Generation of Eoarchean continental crust from altered mafic rocks derived from a chondritic mantle: The ~3.72 Ga Aktash gneisses, Tarim Craton (NW China) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 538: 116225.
- Ge R, Wilde S A, Nemchin A A, *et al.* 2018. A 4463 Ma apparent zircon age from the Jack Hills (Western Australia) resulting from ancient Pb mobilization [J]. *Geology*, 46(4): 303~306.
- Ge R, Wilde S A, Nemchin A A, *et al.* 2019. Mechanisms and consequences of intra-crystalline enrichment of ancient radiogenic Pb in detrital Hadean zircons from the Jack Hills, Western Australia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 517: 38~49.
- Grimes C B, John B E, Kelemen P B, *et al.* 2007. Trace element chemistry of zircons from oceanic crust: A method for distinguishing detrital zircon provenance [J]. *Geology*, 35(7): 643~646.
- Grimes C B, Wooden J L, Cheadle M J, *et al.* 2015. "Fingerprinting" tectono-magmatic provenance using trace elements in igneous zircon [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170(5): 1~26.
- Guo J L, Wang Z, Zhang W, *et al.* 2020. Significant Zr isotope variations in single zircon grains recording magma evolution history [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(35): 21125~21131.
- Harrison T M. 2009. The Hadean crust: Evidence from > 4 Ga zircons [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37: 479~505.
- Harrison T M, Bell E A and Boehnke P. 2017. Hadean zircon petrochronology [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 83(1): 329~363.
- Harrison T M, Schmitt A K, McCulloch M T, *et al.* 2008. Early (≥ 4.5 Ga) formation of terrestrial crust: Lu-Hf, $\delta^{18}\text{O}$, and Ti thermometry results for Hadean zircons [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3~4): 476~486.
- Hoefs J. 2009. *Stable isotope geochemistry* [M]. Berlin: Springer.
- Hopkins M, Harrison T M and Manning C E. 2008. Low heat flow inferred from > 4 Gyr zircons suggests Hadean plate boundary interactions [J]. *Nature*, 456(7221): 493~496.
- Hopkins M D, Harrison T M and Manning C E. 2010. Constraints on

- Hadean geodynamics from mineral inclusions in > 4 Ga zircons [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(3~4): 367~376.
- Hoskin P W O. 2005. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 637~648.
- Hoskin P W O and Ireland T R. 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator [J]. *Geology*, 28(7): 627~630.
- Hoskin P W O and Schaltegger U. 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 27~62.
- Ibañez-Mejia M and Tissot F L H. 2019. Extreme Zr stable isotope fractionation during magmatic fractional crystallization [J]. *Science Advances*, 5(12): eaax8648.
- Inglis E C, Creech J B, Deng Z, *et al.* 2018. High-precision zirconium stable isotope measurements of geological reference materials as measured by double-spike MC-ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 493: 544~552.
- Ishihara S. 1977. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks [J]. *Mining Geology*, 27(145): 293~305.
- Kemp A I S, Hawkesworth C J, Foster G L, *et al.* 2007. Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon [J]. *Science*, 315(5814): 980~983.
- Kemp A I S, Wilde S A, Hawkesworth C J, *et al.* 2010. Hadean crustal evolution revisited: New constraints from Pb-Hf isotope systematics of the Jack Hills zircons [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 296(1~2): 45~56.
- Kirkland C L, Hartnady M I H, Barham M, *et al.* 2021. Widespread reworking of Hadean-to-Eoarchean continents during Earth's thermal peak [J]. *Nature Communications*, 12(1): 1~9.
- Kusiak M A, Dunkley D J, Wirth R, *et al.* 2015. Metallic lead nanospheres discovered in ancient zircons [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(16): 4958~4963.
- Li X H, Abd El-Rahman Y, Abu Anbar M, *et al.* 2018. Old continental crust underlying juvenile oceanic arc: Evidence from northern Arabian-Nubian Shield, Egypt [J]. *Geophysical Research Letters*, 45(7): 3001~3008.
- Liebmann J, Spencer C J, Kirkland C L, *et al.* 2021. Effect of water on $\delta^{18}\text{O}$ in zircon [J]. *Chemical Geology*, 574: 120243.
- Liu F L and Liou J G. 2011. Zircon as the best mineral for *P-T*-time history of UHP metamorphism: A review on mineral inclusions and U-Pb SHRIMP ages of zircons from the Dabie-Sulu UHP rocks [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40(1): 1~39.
- Liu J, Ye K, Maruyama S, *et al.* 2001. Mineral inclusions in zircon from gneisses in the ultrahigh-pressure zone of the Dabie Mountains, China [J]. *The Journal of Geology*, 109(4): 523~535.
- London D. 1992. Phosphorus in S-type magmas: The P_2O_5 content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites [J]. *American Mineralogist*, 77(1~2): 126~145.
- Loucks R R, Fiorentini M L and Henríquez G J. 2020. New magmatic oxybarometer using trace elements in zircon [J]. *Journal of Petrology*, 61(3): egaa034.
- Maas R, Kinny P D, Williams I S, *et al.* 1992. The Earth's oldest known crust: A geochronological and geochemical study of 3900~4200 Ma old detrital zircons from Mt. Narryer and Jack Hills, Western Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1281~1300.
- Menneken M, Nemchin A A, Geisler T, *et al.* 2007. Hadean diamonds in zircon from Jack Hills, Western Australia [J]. *Nature*, 448(7156): 917~920.
- McKenzie N R, Smye A J, Hegde V S, *et al.* 2018. Continental growth histories revealed by detrital zircon trace elements: A case study from India [J]. *Geology*, 46(3): 275~278.
- Mojzsis S J, Arrhenius G, McKeegan K D, *et al.* 1996. Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago [J]. *Nature*, 384(6604): 55~59.
- Mojzsis S J, Harrison T M and Pidgeon R T. 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago [J]. *Nature*, 409(6817): 178~181.
- Mulder J A, Nebel O, Gardiner N J, *et al.* 2021. Crustal rejuvenation stabilised Earth's first cratons [J]. *Nature Communications*, 12(1): 1~7.
- Naeraa T, Scherstén A, Rosing M T, *et al.* 2012. Hafnium isotope evidence for a transition in the dynamics of continental growth 3.2 Gyr ago [J]. *Nature*, 485(7400): 627~630.
- Nemchin A A, Whitehouse M J, Menneken M, *et al.* 2008. A light carbon reservoir recorded in zircon-hosted diamond from the Jack Hills [J]. *Nature*, 454(7200): 92~95.
- Ni Z, Arevalo Jr R, Piccoli P, *et al.* 2020. A novel approach to identifying mantle-equilibrated zircon by using trace element chemistry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(11): e2020GC009230.
- O'Neil J R and Chappell B W. 1977. Oxygen and hydrogen isotope relations in the Berridale batholith [J]. *Journal of the Geological Society*, 133(6): 559~571.
- Opfergelt S and Delmelle P. 2012. Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on Si transfer to the ocean [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11~12): 723~738.

- Peterman E M, Reddy S M, Saxey D W, *et al.* 2016. Nanogeochronology of discordant zircon measured by atom probe microscopy of Pb-enriched dislocation loops [J]. *Science Advances*, 2 (9): e1601318.
- Pichavant M, Montel J M and Richard L R. 1992. Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (10): 3 855~3 861.
- Piazolo S, La Fontaine A, Trimby P, *et al.* 2016. Deformation-induced trace element redistribution in zircon revealed using atom probe tomography [J]. *Nature Communications*, 7(1): 1~7.
- Pidgeon R T, Nemchin A A and Whitehouse M J. 2017. The effect of weathering on U-Th-Pb and oxygen isotope systems of ancient zircons from the Jack Hills, Western Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 197: 142~166.
- Pollington A D, Kozdon R, Anovitz L M, *et al.* 2016. Experimental calibration of silicon and oxygen isotope fractionations between quartz and water at 250°C by in situ microanalysis of experimental products and application to zoned low $\delta^{30}\text{Si}$ quartz overgrowths [J]. *Chemical Geology*, 421: 127~142.
- Profeta L, Ducea M N, Chapman J B, *et al.* 2015. Quantifying crustal thickness over time in magmatic arcs [J]. *Scientific Reports*, 5(1): 1~7.
- Ranjan S, Upadhyay D, Pruseth K L, *et al.* 2020. Detrital zircon evidence for change in geodynamic regime of continental crust formation 3.7-3.6 billion years ago [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 538: 116206.
- Rapp R P, Shimizu N and Norman M D. 2003. Growth of early continental crust by partial melting of eclogite [J]. *Nature*, 425(6 958): 605~609.
- Rasmussen B, Fletcher I R, Muhling J R, *et al.* 2011. Metamorphic replacement of mineral inclusions in detrital zircon from Jack Hills, Australia: Implications for the Hadean Earth [J]. *Geology*, 39(12): 1 143~1 146.
- Reimink J R, Chacko T, Stern R A, *et al.* 2014. Earth's earliest evolved crust generated in an Iceland-like setting [J]. *Nature Geoscience*, 7 (7): 529~533.
- Reimink J R, Davies J H F L, Bauer A M, *et al.* 2020. A comparison between zircons from the Acasta Gneiss Complex and the Jack Hills region [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 531: 115975.
- Rosing M T. 1999. ^{13}C -depleted carbon microparticles in >3 700-Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland [J]. *Science*, 283 (5 402): 674~676.
- Rubatto D. 2002. Zircon trace element geochemistry: Partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism [J]. *Chemical Geology*, 184(1~2): 123~138.
- Savage P S, Armytage R M G, Georg R B, *et al.* 2014. High temperature silicon isotope geochemistry [J]. *Lithos*, 190: 500~519.
- Savage P S, Georg R B, Williams H M, *et al.* 2013. The silicon isotope composition of the upper continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109: 384~399.
- Schmitt A K, Klitzke M, Gerdes A, *et al.* 2017. Zircon Hafnium-Oxygen isotope and trace element petrochronology of intraplate volcanic rocks from the Eifel (Germany) and implications for mantle versus crustal origins of zircon megacrysts [J]. *Journal of Petrology*, 58(9): 1 841~1 870.
- Schopf J W and Kudryavtsev A B. 2012. Biogenicity of Earth's earliest fossils: A resolution of the controversy [J]. *Gondwana Research*, 22 (3~4): 761~771.
- Schmitt A K, Perfit M R, Rubin K H, *et al.* 2011. Rapid cooling rates at an active mid-ocean ridge from zircon thermochronology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 302(3~4): 349~358.
- Smithies R H, Lu Y, Kirkland C L, *et al.* 2021. Oxygen isotopes trace the origins of Earth's earliest continental crust [J]. *Nature*, 592 (7 852): 70~75.
- Tang F, Taylor R J M, Einsle J F, *et al.* 2019. Secondary magnetite in ancient zircon precludes analysis of a Hadean geodynamo [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(2): 407~412.
- Tang M, Chu X, Hao J, *et al.* 2021. Orogenic quiescence in Earth's middle age [J]. *Science*, 371(6 530): 728~731.
- Tang M, Ji W Q, Chu X, *et al.* 2021a. Reconstructing crustal thickness evolution from europium anomalies in detrital zircons [J]. *Geology*, 49(1): 76~80.
- Tang M, Wang X L, Shu X J, *et al.* 2014. Hafnium isotopic heterogeneity in zircons from granitic rocks: Geochemical evaluation and modeling of "zircon effect" in crustal anatexis [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 389: 188~199.
- Tarduno J A, Cottrell R D, Davis W J, *et al.* 2015. A Hadean to Paleoarchean geodynamo recorded by single zircon crystals [J]. *Science*, 349(6 247): 521~524.
- Trail D, Boehnke P, Savage P S, *et al.* 2018. Origin and significance of Si and O isotope heterogeneities in Phanerozoic, Archean, and Hadean zircon [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(41): 10 287~10 292.
- Trail D, Cherniak D J, Watson E B, *et al.* 2016. Li zoning in zircon as a potential geospeedometer and peak temperature indicator [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 180: 1~15.

- butions to Mineralogy and Petrology, 171(3): 25.
- Trail D, Mojzsis S J, Harrison T M, *et al.* 2007. Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(6).
- Trail D, Tailby N, Wang Y, *et al.* 2017. Aluminum in zircon as evidence for peraluminous and metaluminous melts from the Hadean to present [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(4): 1 580 ~ 1 593.
- Trail D, Watson E B and Tailby N D. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere[J]. *Nature*, 480(7 375): 79~82.
- Trail D, Watson E B and Tailby N D. 2012. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 70~87.
- Turner S, Wilde S, Wörner G, *et al.* 2020. An andesitic source for Jack Hills zircon supports onset of plate tectonics in the Hadean[J]. *Nature Communications*, 11(1): 1~5.
- Ushikubo T, Kita N T, Cavosie A J, *et al.* 2008. Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3~4): 666~676.
- Valley J W. 2003. Oxygen isotopes in zircon[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 343~385.
- Valley J W, Cavosie A J, Ushikubo T, *et al.* 2014. Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography[J]. *Nature Geoscience*, 7(3): 219~223.
- Van Kranendonk, Martin J, Vickie Bennett, *et al.* 2018. Earth's Oldest Rocks[M]. Elsevier, 1 078.
- Vervoort J D and Kemp A I S. 2016. Clarifying the zircon Hf isotope record of crust-mantle evolution[J]. *Chemical Geology*, 425: 65~75.
- Wang Q, Zhu D C, Zhao Z D, *et al.* 2012. Magmatic zircons from I-, S- and A-type granitoids in Tibet: Trace element characteristics and their application to detrital zircon provenance study[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 53: 59~66.
- Wang X L, Coble M A, Valley J W, *et al.* 2014. Influence of radiation damage on Late Jurassic zircon from southern China: Evidence from in situ measurements of oxygen isotopes, laser Raman, U-Pb ages, and trace elements[J]. *Chemical Geology*, 389: 122~136.
- Wang Y and Trail D. 2019. Aluminum partitioning between zircon and haplogranitic melts: The influence of temperature and melt composition[J]. *Chemical Geology*, 511: 71~80.
- Watson E B and Harrison T M. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth[J]. *Science*, 308(5 723): 841~844.
- White L T and Ireland T R. 2012. High-uranium matrix effect in zircon and its implications for SHRIMP U-Pb age determinations [J]. *Chemical Geology*, 306: 78~91.
- Wiemer D, Allen C M, Murphy D T, *et al.* 2017. Effects of thermal annealing and chemical abrasion on ca. 3.5 Ga metamict zircon and evidence for natural reverse discordance: Insights for UPb LA-ICP-MS dating[J]. *Chemical Geology*, 466: 285~302.
- Wilde S A, Valley J W, Peck W H, *et al.* 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago[J]. *Nature*, 409(6 817): 175~178.
- Woodhead J A, Rossman G R and Thomas A P. 1991. Hydrous species in zircon[J]. *American Mineralogist*, 76(9~10): 1 533~1 546.
- Xiao Zhiyong and Xu Zhiqin. 2021. Planetary tectonics: Indicatorsto earth's evolution[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(1): 259~275 (in Chinese with English abstract).
- Wunder B, Meixner A, Romer R L, *et al.* 2006. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(1): 112~120.
- Zhang W, Wang Z, Moynier F, *et al.* 2019. Determination of Zr isotopic ratios in zircons using laser-ablation multiple-collector inductively coupled-plasma mass-spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(9): 1 800~1 809.
- Zhu Z, Campbell I H, Allen C M, *et al.* 2020. S-type granites: Their origin and distribution through time as determined from detrital zircons [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 536: 116140.

附中文参考文献

- 肖智勇, 许志琴. 2021. 行星构造: 寻求地球演化的踪迹[J]. *地质学报*, 95(1): 259~275.