

· 方法与应用 ·

人工合成锆石 Lu-Hf 同位素标样方法研究

陈开运¹, 袁洪林^{1,2}, 包志安¹, 范超¹, 柳小明¹, 宋佳瑶¹

(1. 西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 陕西西安 710069; 2. 中国地质大学地质过程与资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 研究了人工合成锆石并加入微量元素的实验方法和条件。人工合成锆石是以氧化锆和硅酸锂为原料, 以钼酸锂和氧化钨为助熔剂, 并加入其他元素如 Hf、Lu、Yb、U、Th、Pb 等元素, 充分混匀后转入带盖铂金坩埚中, 在高温马弗炉中连续加热生长形成锆石晶体。利用激光剥蚀系统与电感耦合等离子体质谱技术分析了合成锆石晶体中微量元素含量和 Lu-Hf 同位素组成。结果表明合成锆石晶体中 Lu、Yb、U、Th、Pb 等微量元素含量不均一, 而 Hf 的含量和 Lu-Hf 同位素组成有很好的均一性。

关键词: 锆石; Lu-Hf 同位素; 人工合成; 标准样品; LA-MC-ICPMS

中图分类号: P599

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)02-0279-10

A preliminary study of the method for synthetic zircon Lu-Hf isotopic standard

CHEN Kai-yun¹, YUAN Hong-lin^{1,2}, BAO Zhi-an¹, FAN Chao¹, LIU Xiao-ming¹ and SONG Jia-yao¹

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper studies the experimental conditions, composition, trace element content and Lu-Hf isotopic ratios in synthetic zircons. The authors used zirconia and lithium silicate as raw material and lithium molybdate and molybdenum oxide as flux, added such elements as Hf, Lu, Yb, U, Th, and Pb, and then transferred to the platinum crucible with lid after full mixing. In the high-temperature muffle furnace, they were heated at 950°C continuously for growth of zircon crystals. The synthetic zircon is a good tetragonal crystal and has the same Raman spectra as the standard type of zircon crystals. Laser ablation system with inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was used to measure the content of trace elements in synthetic zircon, and Lu-Hf isotopic ratios were determined by LA-MC-ICPMS. The results show that values of U, Th, Pb and some other trace elements vary remarkably from one crystal to another and also from core to rim in one crystal. In contrast, Lu-Hf isotope ratios have very good homogeneity; the determined $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mean values for the zircon crystal are in agreement with each other in 2σ error. The synthetic zircon is expected to be a new zircon Lu-Hf isotopic standard sample and may be helpful to developing improved laboratory protocols for accurate in situ Lu-Hf isotopic measurement of natural zircon. The result of this study suggests that synthetic minerals may

收稿日期: 2011-04-11; 修订日期: 2011-09-15

基金项目: 自然科学基金(40973011, 40672029, 40821061, 40673019); 教育部科学研究重大项目(B07039, 306021); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0687); 霍英东教育基金会第十一届高等院校青年教师基金(111018); 西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项经费(BJ11070)

作者简介: 陈开运(1984-), 男, 汉族, 博士研究生, 主要从事分析地球化学研究, E-mail: cloudygeo@163.com; 通讯作者: 袁洪林(1974-), 男, 汉族, 教授, 同位素研究方向, E-mail: hlyuan1974@gmail.com.

prove useful as in situ method development tools and can provide thinking and means for the production of other synthetic minerals as isotopic reference materials for in situ isotopic studies.

Key words: zircon; Lu-Hf isotopic; synthetic; standard; LA-MC-ICPMS

Lu-Hf 同位素研究是近几年来发展最为迅速的一门同位素定年和地球化学示踪技术之一。锆石中有很高含量的 Hf(其 Hf 元素的含量可达 0.5% ~ 2% 甚至更高)和较低含量的 Lu 元素($10 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 左右),并且具有较高的封闭温度使之成为 Hf 同位素研究的理想矿物。锆石中由于 Lu/Hf 比值较低($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 比值通常小于 0.002),因而由 ^{176}Lu 衰变生成的 ^{176}Hf 极少。因此,锆石 Hf 同位素比值可以代表锆石形成时的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值,从而为讨论其成因提供重要信息(Patchell *et al.*, 1980, 1981; Knudsen *et al.*, 2001; Kinny and Maas, 2003; Wu *et al.*, 2007)。

锆石 Lu-Hf 同位素测试主要经历了 TIMS(热电离质谱仪)、hot-SIMS(离子质谱)、MC-ICP-MS(多接收等离子质谱仪)3 个阶段(Salters, 1994; Thirlwall and Walder, 1995; Wu *et al.*, 2007),而 MC-ICP-MS 的出现使 Hf 同位素发展速度明显加快,因其等离子体源(ICP)具有高达 8 000℃ 的温度使得传统 TIMS 技术在 2 000℃ 下难以充分电离的 Hf 元素完全电离,使样品用量降至 10 ng 及以下,且测试数据的精度显著提高,同时缩短了样品的处理和分析测试时间,从而大大加快了 Lu-Hf 同位素的研究。MC-ICP-MS 和 LA(激光剥蚀系统)的联用使得锆石 Hf 同位素的原位(in situ)微区分析成为现实,并简化了样品制备流程,在保持较高的准确度和精度的同时大大提高了分析效率(Li *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2007; Yuan *et al.*, 2008)。通过与锆石的背散射图像(BSE)或锆石的阴极发光图像(CL)结合,还可获得锆石 Hf 同位素组成的空间变化信息。特别是配合锆石原位微区 U-Pb 年龄和微量元素组分,锆石的 Hf 同位素数据可对锆石的成因演化提供重要的制约(Wilde *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2007; Harrison *et al.*, 2008; Matteini *et al.*, 2010)。LA-MC-ICPMS 锆石 Hf 同位素原位微区分析结果的精确度和标准样品的选取、质量校正及分馏校正密切相关,而其中最难解决的关键问题是锆石 Hf 同位素标准样品的均一性和 Yb 的准确校正(Wu *et al.*, 2006; Xie *et al.*, 2008)。尽管已有的锆石标准样品如 91500、MON-1、

GJ-1 等可较好地应用于对测定样品进行校正(Wiedenbeck *et al.*, 1995; Woodhead and Hergt, 2005; Elhlou *et al.*, 2006; Janne, 2008),但在锆石中 Yb 和 Lu 含量很高或很低的时候不能达到完美的效果,此外 91500 等天然锆石标准样品中 Lu-Hf 同位素比较均一,但在某些颗粒中仍然存在不均一现象(Griffin *et al.*, 2006)。人工合成锆石能控制其 Lu-Hf 同位素组成和均一性,因此,研制能够作为锆石 Lu-Hf 同位素比值分析测试的标准样品,用于对分析测试样品进行校正,可提高 LA-MC-ICPMS 锆石 Lu-Hf 同位素原位微区分析的准确度和精密性。

^{176}Hf 有 2 个同质异位素 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb ,在进行 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值测定时,必须对这 2 个同质异位素进行准确扣除。对 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 的干扰进行扣除通常采用如下方程式。其中, t 为真值; m 为测试值; M 为质量数; corr 为校正值。

$$\beta(\text{Hf}) = \frac{\ln\left(\frac{^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_t}{^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_m}\right)}{\ln\left(\frac{M179}{M177}\right)} \quad (1)$$

$$\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}_{\text{corr}}} = \left[\frac{^{176}(\text{Hf} + \text{Yb} + \text{Lu})_m - ^{176}\text{Yb} - ^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}_m} \right] \times \left(\frac{M176}{M177} \right)^{\beta(\text{Hf})} \quad (2)$$

由于锆石的 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ 比值通常小于 0.002,因此锆石的 ^{176}Hf 的干扰主要来自 ^{176}Yb 。但遗憾的是,由于目前对 Yb 的丰度值认识不一,导致不同研究者的 ^{176}Yb 校正方案不同(Wu *et al.*, 2006, 2007)。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。LA-MC-ICPMS 分析测定锆石 Hf 同位素比值的准确度主要取决于 Yb 的同位素比值,而 β_{Yb} 值的选择对低 Yb/Lu 比值的样品影响不大,但对高 Yb/Lu 比值的样品有很大影响。因此人工合成具有不同 Yb/Lu 比值的锆石,以研究在不同 Yb/Lu 下 Hf 同位素的准确测定方法。目前,人工合成锆石 Lu-Hf 同位素标样在国际国内都未见报道,因此人工合成锆石 Hf 同位素标样有重要的实际意义和应用价值。

1 实验

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器

本文所有实验和分析测试均在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。MC-ICPMS 是由英国 Nu 公司生产的 Nu plasma HR MC-ICPMS 多接收等离子体质谱, LA(激光剥蚀系统)是由德国相干公司(Coherent)生产的激光剥蚀系统(GeoLas 2005)。Nu plasma HR MC-ICPMS 为第二代双聚焦系统, 拥有由 3 个离子计数器和 12 个法拉第杯组成的检测器系统和 1 对放大透镜系统(Yuan *et al.*, 2008)。激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193nm 准分子激光器和一套 GeoLas 2005 PLUS 控制系统组成, 包括一套自动样品台、激光光束均匀系统和观察系统。本研究采用的能量密度为 10 J/cm², 以减缓激光剥蚀的速率, 从而降低激光剥蚀过程引起的同位素分馏效应(仪器描述详见 Yuan *et al.*, 2008)。Q-ICP-MS 是由美国 Varian 公司生产的 Varian 820-MS, 该仪器的 90 度偏转离子透镜能够以较高效率将离子会聚到双离轴四级杆中, 具有极高的离子提取效率并排除质谱仪中的光子和中性粒子, 灵敏度显著提高(高灵敏度溶液模式下, ¹¹⁵In 的灵敏度大于 1 800 Mcps/μg·g⁻¹)。检测器为全数字不连续打拿极电子倍增器, 无需常规不连续打拿极电子倍增器的脉冲、模拟模式校正。经过适当校正后, 该检测器的动态线性范围可达 10¹²。高温马弗炉是由 Thermo Scientific 公司生产的 Barnstead Thermolyne 型高温马弗炉, 温度范围 800~1 700℃。激光拉曼光谱测试采用英国 Renshaw 公司生产的 inVia 型激光拉曼分析仪, 激发光源 514 nm, 仪器的重复性小于 ±0.2 个波数; 硅(Si)的三节峰信噪比大于 10:1; 空间分辨率横向为 1 μm, 纵向为 2 μm; 激光阻挡水平优于 1 014; 全范围无等离子线, 光谱范围 100~9 000 cm⁻¹。本研究中使用 LA-Q-ICP-MS 分析锆石中的元素组成, 利用 LA-MC-ICPMS 分析锆石中 Lu-Hf 同位素组成。

1.1.2 试剂

所用的硝酸、盐酸和氢氟酸均经过亚沸蒸馏制得(Yuan *et al.*, 2000), 去离子水由(18.2 MΩ·cm)美国 Millipore 公司生产的 Milli-Q 系统制得, 本实验

中所使用的其他试剂见表 1。

表 1 实验中所使用的试剂

Table 1 Chemical reagent used in experiment			
试剂	生产公司	类型	描述
ZrO ₂	Alfa aesar	微晶粉末	纯度 99.99 %
Li ₂ SiO ₃	Alfa aesar	微晶粉末	纯度 99.99 %
Li ₂ MoO ₄	Alfa aesar	粉末	纯度 99 %
MoO ₃	Alfa aesar	粉末	纯度 99.99 %
TiO ₂	Alfa aesar	粉末	纯度 99.99 %
Ti	NCS ^①	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 10 % H ₂ SO ₄
U	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
Th	JMC	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
Pb	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 10 % HNO ₃
Hf	Alfa aesar	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HCl
Yb	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
Lu	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
La	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
Eu	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
Nd	NCS	溶液	1 000×10 ⁻⁶ , 5 % HNO ₃
氨水	SCRC ^②	溶液	分析纯

注: ① NCS: 国家标准溶液, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;
② SCRC: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 合成锆石及测试样品准备

1.2.1 合成锆石步骤

人工合成锆石是以氧化锆和硅酸锂为原料, 以钼酸锂和氧化钼为助熔剂在高温(800~1 500℃)下生长形成的锆石(Hanchar *et al.*, 2001; Finch *et al.*, 2001)。本实验将添加不等量微量元素进行试验(表 2), 以研究锆石的形成和生长条件, 以及微量元素(U、Th、Pb、Ti 等)和 Hf 同位素的组成和变化。步骤为: ① 使用天平准确称量氧化锆、硅酸锂、钼酸锂、氧化钼以及其他固体粉末试剂若干, 放在称量纸上, 充分混匀; ② 使用移液器量取一定量溶液试剂, 置入特氟龙(PTFE 材质)的 Bomb 溶样弹中, 混合均匀后放在电热板上 105℃ 蒸干; ③ 将已称取的固体粉末试剂与溶液试剂蒸干后的粉末在称量纸上混匀; 将所有试剂的混合物转入铂金坩锅中; ④ 将装有试剂的铂金坩锅放置在高温马弗炉中, 开始缓慢升温, 达到 800℃ 后快速升温至 950℃ 并保持 72 h; ⑤ 950℃ 保温 72 h 后, 关闭马弗炉等其自然冷却, 待冷却取出铂金坩锅, 加入氨水在电热板上加热煮沸, 以除去残余的助熔剂, 再用 Milli-Q 水清洗数次, 沉淀颗粒即为锆石晶体, 烘干后备用。

表 2 实验顺序和实验中加入的元素及数量
Table 2 Experiment sequence and quantity of elements added to mixture material

物质单位	g				mL			Ti/TiO ₂ [*]	mL						
	ZrO ₂	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ MoO ₄	MoO ₃	U	Th	Pb		Hf	Yb	Lu	La	Y	Nd	Eu
摩尔含量/%	3.00	3.00	7.50	86.50											
w _B /%	2.57	1.88	9.06	86.50											
zr-1	0.186 06	0.135 92	0.663 2	6.271 1											
zr2-1	0.186 39	0.136 52	0.661 43	6.555 9	0.064 4	0.064 4	0.064 4		3.2						
zr2-2	0.186 59	0.136 96	0.657 85	6.287 5	0.064 4	0.064 4	0.064 4								
zr3-1	0.183 14	0.136 29	0.659 81	6.266 4	0.1	0.1	0.1	0.1 mL	3.3	0.03	0.03	0.03			
zr3-2	0.186 92	0.136 86	0.657 49	6.314 6	0.1	0.1	0.1	0.1 mL	3.3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
zr4-1	0.187 24	0.136 13	0.656 96	6.272 0	4	3	3	0.003 05 g	3.3	0.03	0.03				
zr4-2	0.187 08	0.136 37	0.656 41	6.271 2	4	3	3	0.004 91 g	3.3	0.03	0.03	0.03			0.03

注: Ti/TiO₂^{*}表示加入不同形态的 Ti, 包括以溶液形式加入的先量取一定量含 Ti 标准溶液(单位:mL)蒸干后加入混合粉末中, 或称取一定量的固体 TiO₂ 粉末(单位:g)直接加入到混合粉末中。

1.2.2 测试样品准备

将合成的锆石晶体和锆石 Hf 同位素标准样品 MON-1、GJ-1、91500 及 NIST SRM 610 玻璃分别用双面胶粘在载玻片上, 放上 PVC 环, 然后将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入 PVC 环中, 待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离后, 在砂纸上打磨至样品露出 1/3, 然后抛光机上抛光。在进行样品测定之前用稀 HNO₃ 溶液(体积比为 2%)清洗样品表面, 以除去样品表面潜在的污染。

1.3 数据获取和处理

本研究利用 LA-ICP-MS 分析锆石中的元素含量, 利用 LA-MC-ICPMS 分析锆石中 Lu-Hf 同位素组成。仪器运行过程中采用高纯度(≥99.999%) Ar 气为等离子源。在进行样品分析测试之前, 利用 NIST SRM 610 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/Th<0.5%)和背景空白。利用锆石 Hf 同位素标准样品 MON-1 对 MC-ICP-MS 进行仪器参数优化, 使仪器达到灵敏度高、稳定性好的信号。

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。Q-ICPMS 数据采集选用一个质量峰采集一点的跳峰模式(Peak Hopping), 所有分析元素单点停留时间(dwell time)均设定为 10 ms。每测定 10 个分析点分析 NIST SRM 610 一次。信号采集采用时间分辨分析模式(TRA, Time Resolved Analysis), 每个分析点的气体背景采集时间为 30 s, 样品信号采集时间约 40 s, 单点分析总时间为 90 s。MC-ICP-MS 数据采集也采用 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, 数据采集设置同文献 Yuan 等(2008)。本次实验仪器工作参数见表 3。

表 3 仪器工作参数

Table 3 Operating parameters of instruments	
激光剥蚀系统工作参数(Operating Parameters of Laser: GeoLas 2005 Com PexPro 102)	
激光波长(Laser Wave length)	193 nm
激光能量(Beam Energy)	55 mJ
激光频率(Laser Frequency)	6 Hz
斑束直径(Beam Diameter)	44 μm
信号测量时间(Signal Measuring Time)	40~50 s
背景测量时间(Background Time)	30 s
He 载气流速(Carrier Gas Flow)	0.8 L/min
Varian 820-MS 工作参数(Operating Parameters of Varian 820-MS)	
等离子气流速(Plasma Flow)	16.0 L/min
辅助气流速(Auxiliary Flow)	1.7 L/min
雾化气流速(Nebulizer Flow)	0.57 L/min
包壳气流速(sheath Gas)	0.5 L/min
RF 功率(ICP RF Power)	1.35 kW
第一提取透镜(First Extraction Lens)	-2 V
第二提取透镜(Second Extraction Lens)	-112 V
第三提取透镜(Third Extraction Lens)	-200 V
角镜(Corner Lens)	-225 V
左镜(Mirror Lens Left)	37 V
右镜(Mirror Lens Right)	26 V
地镜(Mirror Lens Bottom)	30 V
入口镜(Entrance Lens)	1 V
Fringe 偏压(Fringe Bias)	-2.3 V
入口板(Entrance Plate)	-30 V
Pole 偏压(Pole bias)	0 V
Nu Plasma MC-ICP-MS 工作参数(Opeating Parameters of Nu Plasma MC-ICP-MS)	
RF 功率(RF power)	1 300 W
反射功率(Reflect power)	<10 W
冷却气(Cooling gas)	13 L/min
辅助气(Auxiliary gas)	0.8 L/min
包壳气(Sheath gas)	0.62 L/min
锥(Cone)	Nickel
干气溶胶灵敏度(Sensitivity)	200 V/ppm on total Hf beam
背景采集时间(Background time)	30 s on peak zero (OPZ)
积分时间(Integration time)	0.2 s for laser, total time 50 s

样品中元素含量数据处理采用 ICPMSData-Cal7.0 程序(GPMR, China University of Geoscience) (Liu *et al.*, 2008), 背景信号采用 30 s 的气体空白平均信号, 元素含量计算采用 NIST SRM 610 作为外标, 以 ^{29}Si 作为内标元素 (Pearce *et al.*, 1997; Gao *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2008), 外部标准的校正采用线性拟合, 误差的计算考虑了标准参考值的误差。加权平均值计算及绘制采用 Isoplot/Ex (ver 3.23) (Ludwig, 2003)。Lu-Hf 同位素数据计算和校正使用实验室自编程序, 以 MON-1、GJ-1 和 91500 为外部标准, 对测试数据进行同位素分馏校正, 数据校正详细描述见文献 Yuan 等 (2008), 以平均 β_{Yb31} (基于 $^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$) 为校正参数对测试值进行处理以扣除 ^{176}Yb 对 ^{176}Hf 的干扰。MON-1、GJ-1 和 91500 三个标准锆石的 Lu-Hf 同位素测试结果分别为 $0.282\,736 \pm 0.000\,008 (1\sigma)$, $0.282\,307 \pm 0.000\,013 (1\sigma)$, $0.282\,022 \pm 0.000\,022 (1\sigma)$, 与已发表文献中的参考值 (推荐值) 在误差范围内完全一致 (Woodhead and Hergt, 2005; Elhlou *et al.*, 2006; Griffin *et al.*, 2006)。

2 结果及讨论

在常压下由钼酸锂和氧化钼组成的助熔剂的熔融温度为 796°C 。因此, 此方法合成锆石的最低温度为 800°C 。通过实验发现, 在较高温度下, 锆石结晶生长的速度快些, 但结晶颗粒较小; 而在较低的温度下缓慢接近, 生成的锆石晶体可达 $0.3\sim 0.6\text{ mm}$ 。本实验共合成 4 批 7 个样品, 各个样品原料和加入元素的量见表 2, 其余实验条件都是在 950°C 高温下生长 72 h, 合成的锆石晶体颗粒有很好的晶型, 呈四方双锥状 (图 1)。对其晶体激光拉曼测试发现, 7 个样品的拉曼光谱图完全重合, 有 2 个非常典型的特征峰, 分别为 355 cm^{-1} 和 $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 左右, 与锆石标型矿物晶体的激光拉曼光谱图完全一致 (图 2), 表明合成的锆石有很好的晶体结构。LA-ICP-MS 微量元素测试及 LA-MC-ICPMS Lu-Hf 同位素测试结果详见下文。

2.1 样品 Zr-1

Zr-1 是以氧化锆和硅酸锂为原料, 以钼酸锂和氧化钼为助熔剂在 950°C 高温下生长 72 h 合成的锆石晶体。对生长的锆石进行 LA-ICP-MS 微量元素的分析测试, 分析结果显示, U、Th、Pb 等元素含量很

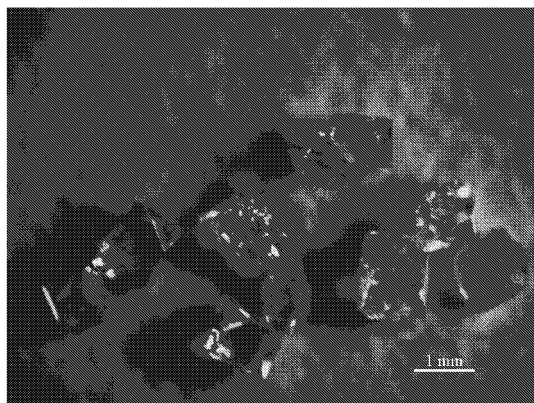


图 1 合成的锆石晶体颗粒

Fig. 1 Photograph of synthetic zircon crystal

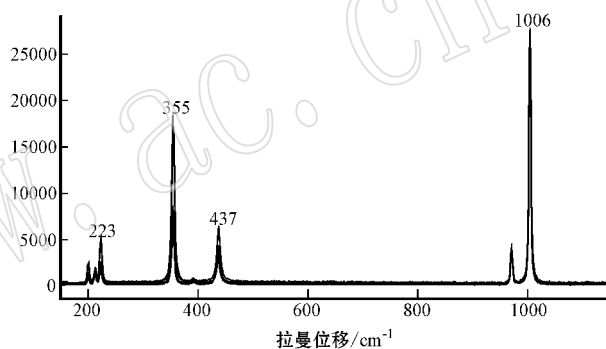


图 2 合成的锆石晶体颗粒激光拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of synthetic zircons

低 (表 4), 这是由于没有加入其他元素, 合成的锆石中基本不含 U、Th、Pb 等微量元素 (表 4), 但含有约 13×10^{-6} 的 Hf 元素, 且不同颗粒 Hf 含量测试值的相对标准偏差 (RSD) 为 5.3%, 表明 Hf 含量较均一, 这些 Hf 来源于氧化锆粉末。由于没有额外添加 Hf 元素, 使得生长的锆石晶体中 Hf 元素含量仅 13×10^{-6} , 与 LA-MC-ICPMS Lu-Hf 同位素分析的检出限接近, 因而不能使用 LA-MC-ICPMS 对其进行 Lu-Hf 同位素比值测定。

2.2 样品 Zr2-1

Zr2-1 是在原料和助熔剂的基础上, 加入了 U、Th、Pb、Hf 4 种元素, 实验条件同 Zr-1。对生长的锆石进行 LA-ICP-MS 微量元素分析测试的结果显示, U、Th、Pb 含量很低, 基本不含 Lu 和 Yb (表 4), 可见加入的 U、Th、Pb 很少进入晶体, 而 Hf 的平均含量为 $6\,104 \times 10^{-6}$ ($n=12$, $\text{RSD}=5.4\%$), 这是因为 Hf 元素在锆石中的分配系数值大于 1 000 (图 3), 而 U、

表 4 合成锆石微量元素含量

$w_B/10^{-6}$

Table 4 Trace element content of synthetic zircons															
iso	mass	Zr-1	RSD/%	Zr2-1	RSD/%	Zr2-2	RSD/%	Zr3-1	RSD/%	Zr3-2	RSD/%	Zr4-1	RSD/%	Zr4-2	RSD/%
P	31	526.6	0.0	1986.6	108.2	1607.1	131.9	47.4	150.6	455.0	122.4	764.2	77.5	270.0	217.9
Ti	49	0.424	152.1	0.645	48.9	0.431	77.1	0.848	65.2	1.300	33.8	80.613	59.2	15.130	55.7
Y	89	NA	46.7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.246	19.0	0.202	10.7
Nb	93	0.094	18.5	0.490	6.5	0.500	5.7	0.217	5.1	0.208	9.9	0.074	14.4	0.058	23.0
La	139	0.001	106.3	0.001	144.0	0.000	101.4	0.002	102.5	0.004	128.1	0.017	132.0	0.001	142.4
Ce	140	0.003	52.8	0.003	63.3	0.002	40.8	0.005	70.0	0.004	90.1	0.008	59.4	0.006	144.8
Pr	141	0.000	183.0	0.000	106.2	0.001	238.2	0.003	315.8	0.000	177.0	0.002	155.5	0.000	127.8
Nd	146	0.005	66.8	0.014	42.5	0.010	42.9	0.014	44.2	0.059	64.6	0.008	61.4	0.008	57.0
Sm	147	0.002	131.0	0.004	55.8	0.005	62.6	0.004	69.2	0.003	126.1	0.004	70.8	0.005	100.8
Eu	153	0.001	106.5	0.002	256.2	0.001	200.5	0.002	211.7	0.000	109.9	1.404	55.1	0.000	264.6
Gd	157	0.004	90.5	0.003	86.5	0.002	110.6	0.004	67.7	0.008	64.1	0.093	50.5	0.068	49.4
Tb	159	0.001	133.6	0.001	75.1	0.001	77.6	0.001	43.4	0.001	128.3	0.001	61.2	0.000	116.8
Dy	163	0.036	55.2	0.027	64.7	0.021	84.6	0.034	47.8	0.033	40.5	0.030	57.6	0.033	38.6
Ho	165	0.002	78.8	0.002	53.5	0.001	64.9	0.003	53.3	0.003	165.2	0.002	54.3	0.002	35.8
Er	166	0.008	65.3	0.009	56.3	0.006	64.2	0.012	52.4	0.011	47.1	0.007	18.0	0.012	52.1
Tm	169	0.001	50.9	0.002	71.6	0.001	81.8	0.003	52.1	0.003	43.7	0.002	49.6	0.003	50.8
Yb	172	0.015	71.6	0.014	48.4	0.012	58.1	19.339	38.3	24.634	33.2	20.274	38.6	24.968	29.9
Lu	175	0.004	53.7	0.004	52.1	0.003	51.2	24.205	37.5	30.417	31.5	25.069	35.7	31.909	29.2
Hf	178	13.7	5.3	6104.5	5.4	13.9	4.4	6818.6	5.6	7598.4	4.0	10010.7	3.0	8647.7	9.2
Ta	181	0.021	35.9	0.046	12.4	0.013	61.0	0.030	23.4	0.029	20.2	0.023	50.8	0.015	38.4
Pb	208	0.063	65.7	0.310	75.6	0.149	16.8	0.050	44.3	0.210	99.6	1.502	163.4	4.564	189.2
Th	232	0.007	61.9	0.009	57.0	1.635	64.0	2.167	24.1	2.741	60.5	113.860	53.1	59.341	55.1
U	238	0.014	155.5	0.012	123.4	0.583	89.3	0.883	52.6	0.557	65.3	64.795	83.4	24.116	60.2

注:上表中所列的元素含量为多次测试($N>10$)平均值,NA表示没有检测。

Th、Pb 的分配系数相对较低(图 3)。不同锆石颗粒中 U、Th、Pb 含量值的相对标准偏差(RSD)大于 57%,表明 U、Th、Pb 在不同颗粒中含量变化很大,而 Hf 元素含量比较均一,不同颗粒 Hf 的相对标准偏差(RSD)值仅为 5.4%。对合成的锆石晶体颗粒进行 LA-MC-ICPMS Hf 同位素测定,由于锆石晶体基本不含 Lu 和 Yb,在计算 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值过程中没有对其进行 Lu 和 Yb 的校正,仅得出 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均值为 $0.282\,209 \pm 0.000\,009$ ($2\sigma, n=12, \text{MSWD}=0.52$),见图 4。

2.3 样品 Zr2-2

Zr2-2 是在原料和助熔剂的基础上,加入了 U、Th、Pb 3 种元素,其他实验条件同 Zr-1。对生长的锆石进行 LA-ICP-MS 微量元素分析测试的结果表明,U、Th、Pb 含量分别为 0.58×10^{-6} 、 1.63×10^{-6} 、 0.15×10^{-6} ,不同颗粒中 U、Th、Pb 含量的 RSD 均大于 16%,这说明不同锆石颗粒中元素含量分布很不均匀,可见单元素标准溶液蒸干后的产物加入的 U、Th、Pb 很难进入锆石晶格,这与其在锆石中的分配系数及所加入元素的价态或化合物成分有关,需待

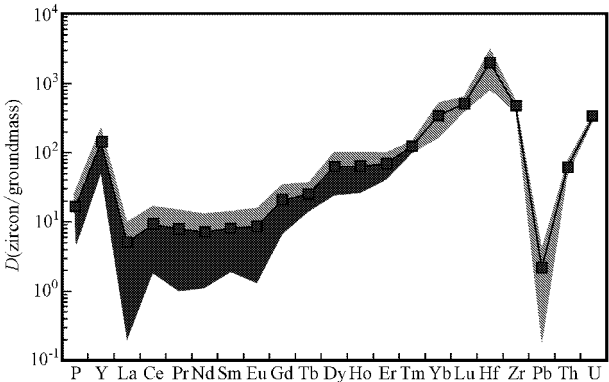


图 3 锆石中不同元素的分配系数

Fig. 3 Plots of partition coefficients (D) for REE and other trace elements in zircon from published articles
图中锆石不同元素的分配系数根据文献 (Watson *et al.*, 1997; Thomas *et al.*, 2002; Hanchar and Westrenen, 2007)统计的平均值,灰色区域为分配系数变化范围
the partition coefficients of different elements in zircon are average values from the published literature (data from Watson *et al.*, 1997; Thomas *et al.*, 2002; Hanchar and Westrenen, 2007), the gray areas are varying ranges of their distribution coefficients

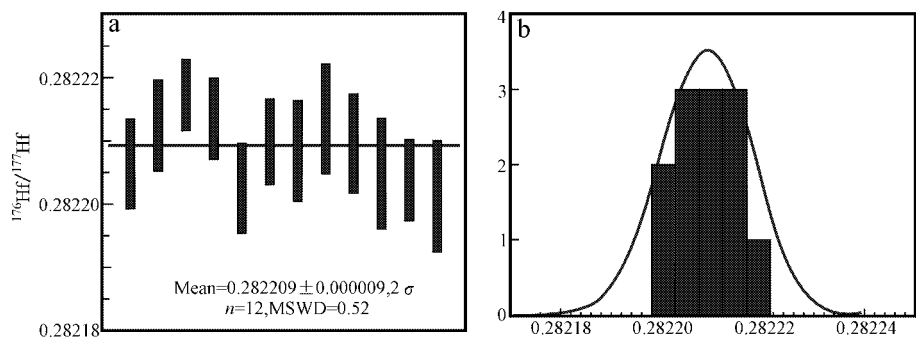


图 4 Zr2-1 锆石 Hf 同位素加权平均值(a)及其比值正态分布图(b)

Fig. 4 Weighted average (a) and normal distribution graph (b) of Hf isotopic ratios for zircon Zr2-1

进一步研究。Hf 元素含量很低, 仅为 14×10^{-6} , 未对其进行 Lu-Hf 同位素 LA-MC-ICPMS 分析测试。

2.4 样品 Zr3-1

Zr3-1 是在原料和助熔剂的基础上, 加入了 U、Th、Pb、Ti、Hf、Yb、Lu、La 8 种元素, 实验条件同 Zr3-1。对合成的锆石晶体进行 LA-ICP-MS 元素含量分析, 测试结果显示, U、Th、Pb、Ti、La 含量很低(见表 4), 不同颗粒的 U、Th、Pb、Ti、La 含量变化很大, 且在同一颗粒中元素分布很不均匀, Ti 的含量很低可

能与加入的 Ti 元素的组成(化合物成分)有关, 而 La 含量很低则可能与锆石中 La 元素的分配系数低有关(见图 3, La 的分配系数小于 1)。Hf 元素含量为 6818.6×10^{-6} ($n = 11$, RSD = 5.6%), Lu-Hf 同位素 LA-MC-ICPMS 分析测试的结果显示, 其 Hf 同位素组成有很好的均一性, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均值为 0.282213 ± 0.000008 (2σ , $n = 14$, MSWD = 1)(图 5), 其 ^{176}Hf 、 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 的组成见图 6。

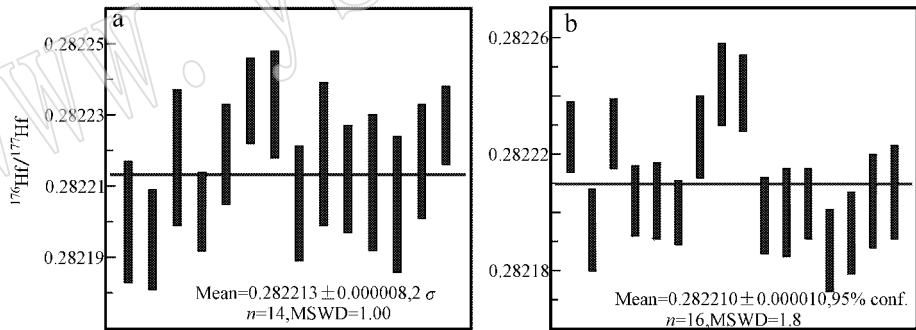


图 5 Zr3-1(a)和 Zr3-2(b)锆石 Hf 同位素加权平均值

Fig. 5 Weight average graph of Hf isotopic ratios in zircon Zr3-1(a) and Zr3-2(b)

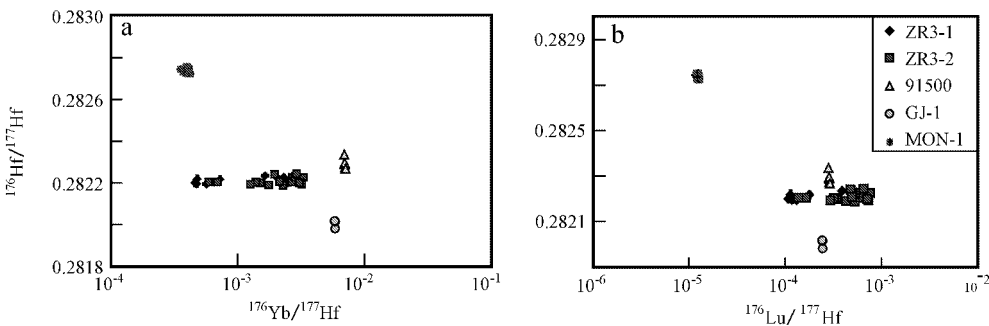


图 6 Zr3-1 和 Zr3-2 锆石 Hf 与 Yb(a)、Hf 与 Lu(b)同位素相关图

Fig. 6 Yb-Hf (a), Lu-Hf (b) isotope correlation diagram of zircon Zr3-1 and Zr3-2

2.5 样品 Zr3-2

Zr3-2 是在 Zr3-1 的基础上多加了 Y 和 Nd 两种元素, 实验条件同 Zr3-1。对生长的锆石晶体进行 LA-ICP-MS 元素含量分析, 测试结果表明, U、Th、Pb、Ti、Y、Nd 含量很低(见表 4), 且很不均匀, Ti 的含量很低可能与加入的 Ti 化合物成分有关, 而 Nd 含量很低则可能与锆石结晶过程中 Nd 的分配系数很低(图 3, Nd 分配系数均小于 1)有关, Y 的含量相对较高, 是因为 Y 在锆石晶体中分配系数很高, Y 元素容易进入晶格。Hf 元素含量为 $7\,598.4 \times 10^{-6}$ ($n=11$, RSD=4.0%), LA-MC-ICPMS 对锆石中 Lu-Hf 同位素分析测试的结果表明, 其 Hf 同位素组成有很好的均一性, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均值为 $0.282\,210 \pm 0.000\,010$ (95% CL, $n=16$, MSWD=

1.8)(图 5), 其 ^{176}Hf 、 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 的组成见图 6。

2.6 样品 Zr4-1

Zr4-1 是在原料和助熔剂的基础上, 将含有 U、Th、Pb、Y、Hf、Yb、Lu 的溶液在电热板上 150°C 蒸干后的物质和称取的定量 TiO_2 粉末, 与原料一起在玛瑙研钵手工研磨 10 min, 充分混匀后倒入到坩埚中, 其他实验条件同 Zr-1。不同颗粒中元素含量平均值见表 4, Ti 元素含量 80.6×10^{-6} , Hf 元素平均含量为 $10\,010 \times 10^{-6}$ ($n=27$, RSD=3.0%), LA-MC-ICPMS 对锆石 Lu-Hf 同位素分析测试的结果表明, 其 Hf 同位素组成有很好的均一性, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均值为 $0.282\,230 \pm 0.000\,007$ (95% CL, $n=27$, MSWD=4)(图 7), 其 ^{176}Hf 、 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 的组成见图 8。

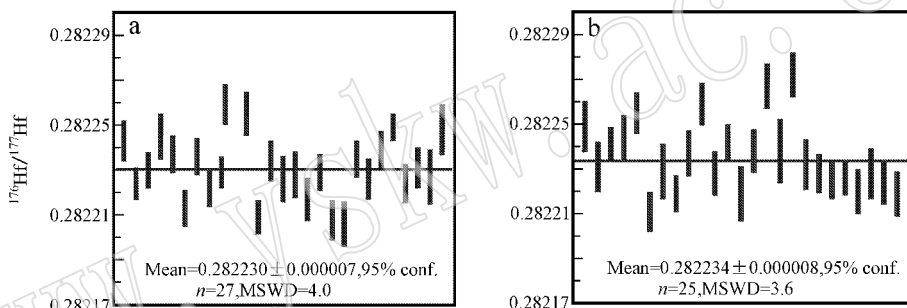


图 7 Zr4-1(a)和 Zr4-2(b)锆石 Hf 同位素加权平均值

Fig. 7 Weighted average graph of Hf isotopic ratios in zircon Zr4-1(a) and Zr4-2(b)

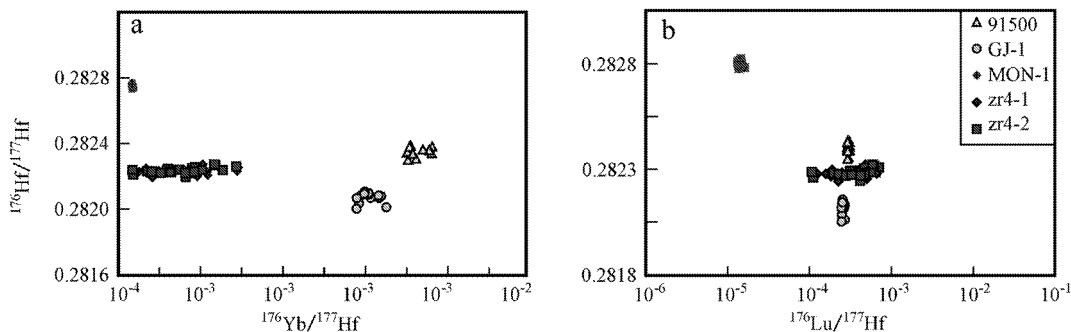


图 8 Zr4-1 和 Zr4-2 锆石 Hf 同位素组成, Hf 与 Yb(a)、Hf 与 Lu(b)同位素相关图

Fig. 8 Hf isotopic composition, Yb-Hf (a), Lu-Hf (b) isotope correlation diagram of zircon Zr4-1 and Zr4-2

2.7 样品 Zr4-2

Zr4-2 是在原料和助熔剂的基础上, 将含有 U、Th、Pb、Y、Hf、Yb、Lu、La、Eu 的溶液在电热板上 150°C 蒸干后的粉末物质和称取的定量 TiO_2 粉末, 与原料一起混匀后在玛瑙研钵手工研磨 10 min, 充

分混匀后倒入到铂金坩埚中, 实验条件同 Zr-1。不同颗粒中元素含量平均值见表 4, Ti 元素含量为 15×10^{-6} , Hf 元素平均含量为 $8\,647 \times 10^{-6}$ 位素组成有比很好的均一性, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均值为 $0.282\,234 \pm 0.000\,008$ (95% CL, $n=25$, MSWD=3.6)(图 7),

其 ^{176}Hf 、 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 的组成见图 8。

利用 LA-(MC)-ICPMS 对本实验合成的 7 个锆石样品中元素含量和 Lu-Hf 同位素分析, 测试结果表明锆石中元素含量在单颗粒锆石中分布不均匀, 在同一批合成的锆石不同颗粒中元素含量也有很大变化, 而在同一批锆石中 Hf 元素组成均一。元素含量在单颗粒锆石中的变化可能与其在锆石中的分配系数和加入的元素组成(价态, 化合物成分等)有关, 需待进一步研究。不同批次中 Hf 同位素组成很均一, 且 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 加权平均值在误差范围内基本一致。

3 初步结论

人工合成锆石是利用氧化锆和硅酸锂为原料, 以氧化钼和钼酸锂为助熔剂, 并加入 Hf、Lu、Yb、U、Th、Pb 等元素, 充分混合均匀后转入带盖的铂金坩埚中, 在 950℃ 保温 72 h 结晶生长锆石。合成的锆石晶体呈四方双锥状晶型, 对其晶体激光拉曼测试发现其有完美的晶体结构, 与锆石标型矿物晶体有完全一致的激光拉曼谱图。利用 LA-ICP-MS 和 LA-MC-ICPMS 分别对锆石中微量元素和 Lu-Hf 同位素进行了分析测试, 测试结果表明 U、Th、Pb 等元素的含量在不同颗粒之间和同一颗粒内部变化较大, 极不均一, 而 Lu、Hf、Yb 元素的含量比较均一。Lu-Hf 同位素组成在不同颗粒之间和同一颗粒内部无明显变化, 同一批次合成锆石中 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值均一。本实验合成的锆石有望作为新的锆石 Lu-Hf 同位素标准, 以用于准确测定天然锆石中 Lu-Hf 同位素组成。本研究的结果表明人工合成矿物可以为我们提供原位微区分析工具, 同时也为合成其他同位素标准物质提供了研究思路和方法。

致谢 感谢两位匿名审稿人和编辑对本文的修改提出的宝贵意见和建议。实验过程中得到西北大学大陆动力学国家重点实验室各位老师的帮助, 激光拉曼实验中得到杨文强博士的帮助, 在此深表谢意。

References

Elhlou S, Belousova E, Griffin W L, *et al.* 2006. Trace element and isotopic composition of GJ-Red zircon standard by Laser Ablation[J].

Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(18, Supplement 1): A158~A158.

Finch R J, Hanchar J M, Hoskin P W O, *et al.* 2001. Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution[J]. *American Mineralogist*, 86: 681~689.

Gao S, Liu X M, Yuan H L, *et al.* 2002. Analysis of forty-two major and trace elements of USGS and NIST SRM glasses by LA-ICP-MS [J]. *Geostandards Newsletter*, 26: 181~196.

Griffin W L, Pearson N J, Belousova E A, *et al.* 2006. Comment: Hf-isotope heterogeneity in zircon 91500[J]. *Chemical Geology*, 233: 358~363.

Hanchar J M and Westrenen W V. 2007. Rare earth element behavior in zircon-melt systems[J]. *Elements*, 3: 37~42.

Hanchar J M, Finch R J, Hoskin P W O, *et al.* 2001. Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping[J]. *American Mineralogist*, 86: 667~680.

Harrison T M, Schmitt A K, Malcolm 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: 476~486.

Janne Blichert-Toft. 2008. The Hf isotopic composition of zircon reference material 91 500[J]. *Chemical Geology*, 253: 252~257.

Kinny P D and Maas R. 2003. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon[A]. Hanchar J M and Hoskin P W. *Zircon[M]. Reviews in Mineralogy Geochemistry*, 53: 327~341.

Knudsen T L, Griffin W L, Hartz E H, *et al.* 2001. 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*, 141: 83~94.

Li Xianhua, Liang Xirong, Wei Gangjian, *et al.* 2003. Precise analysis of zircon Hf isotopes by LAM-MC-ICPMS[J]. *Geochimica*, 32(1): 86~90.

Liu Xiaoming, Gao Shan, Di Wu C R, *et al.* 2007. Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size [J]. *China Science Bulletin*, 52(9): 1 257~1 264.

Liu Y S, Hu Z H, Gao S, *et al.* 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1~2): 34~43.

Ludwig K R. 2003. ISOPLOT 3.0——A geochronological toolkit for Microsoft Excel[J]. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, (4): 74.

Matteini M, Junges S L, Dantas E L, *et al.* 2010. In situ zircon U-Pb and Lu-Hf isotope systematic on magmatic rocks: Insights on the crustal evolution of the Neoproterozoic Goiás Magmatic Arc, Brasília belt, Central Brazil[J]. *Gondwana Research*, 17: 1~12.

Patchell P L, Kouvo, Hedge C E, *et al.* 1981. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78: 279~297.

Patchett P L and Tatsumoto M. 1980. A routine high-precision method

- for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75: 263~267.
- Pearce N J G, William T Perkins, John A Westgate, *et al.* 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials[J]. *Geostandards Newsletter*, 21: 115~144.
- Salters V J M. 1994. $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ determination in small samples by a high-temperature SIMS technique[J]. *Analytical Chemistry*, 66: 4 186~4 189.
- Thirlwall M F and Walder A J. 1995. In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 122: 241~247.
- Thomas J B, Bodnar R J, Shimizu N, *et al.* 2002. Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (16): 2 887~2 901.
- Watson E B, Cherniak D J, Hanchar J M, *et al.* 1997. The incorporation of Pb into zircon[J]. *Chemical Geology*, 141: 19~31.
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, *et al.* 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace-element and REE analyses[J]. *Geostandards Newsletter*, 19: 1~23.
- Wilde S A, Vally 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: 175~178.
- Woodhead J D and Hergt J M. 2005. Preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for in situ Hf isotope determination[J]. *Geostandards Geoanalytical Research*, 29: 183~195.
- Wu F Y, Yue Hengyang, Liewenxie, *et al.* 2006. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology[J]. *Chemical Geology*, 234 (1~2): 105~126.
- Wu F Y, Li X H, Zheng Y F, *et al.* 2007. Lu-Hf isotopic systematics and their applications in petrology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23 (2): 185~220.
- Xie L W, Zhang Y B, Zhang H H, *et al.* 2008. In situ simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite[J]. *Chine Science Bulletin*, 53(10): 1 565~1 573.
- Xu P, Wu F Y, Xie L W, *et al.* 2004. Hf isotopic compositions of the standard zircons for U-Pb dating[J]. *Chinese Science Bulletin*, 49: 1 642~1 648.
- Yuan H L, Gao S, Dai M N, *et al.* 2008. 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*, 247: 100~118.
- Yuan H L, Hu S H, Tong J, *et al.* 2000. Preparation of ultrapure water and acids and investigation of background of an ICP-MS laboratory[J]. *Talanta*, 52: 971~981.
- Zheng Y F, Zhao Z F, Wu Y B, *et al.* 2006. 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*, 231: 135~158.