

显微激光拉曼光谱锆石定年方法及其应用

赵晓轩^{1,2}, 张 聪¹, 刘晓瑜³, 秦雪晴¹, 张建新¹, 毛小红¹

(1. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学, 北京 100083; 3. 中国地质科学院 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 锆石是岩浆岩、沉积岩和变质岩中的常见副矿物, 由于其具有高 Th、U 含量的特点, 已成为地质年代学研究的理想矿物之一。显微激光拉曼光谱锆石定年方法的原理是锆石中 U、Th 原子自发的 α 衰变而引起其自身晶格的辐射损伤, 锆石晶格破坏的积累和时间呈正相关关系, 并且与锆石拉曼光谱半高宽 Γ 具有相关性。利用锆石显微激光拉曼光谱仪测量锆石特征峰的半高宽可以计算出锆石的辐射损伤累积, 进而计算得到锆石发生辐射损伤所累计的时间。锆石辐射损伤定年方法具有空间分辨率高、样品制备和测试方法简单等优势。但是此方法也受控于诸多影响因素, 例如锆石自身结构的不均一性、锆石发生热退火作用的速率、锆石重结晶作用及辐射损伤饱和度等对定年结果均具有影响。显微激光拉曼光谱锆石定年方法的建立将有助于判定碎屑锆石物源区、揭示岩体热演化史以及识别继承锆石经历的后期构造热事件等研究。本文从显微激光拉曼光谱锆石定年方法的基本原理、计算过程及年龄影响因素等方面对该方法进行了介绍, 并通过对松多高压变质带中变泥质岩中锆石的年代学研究, 结合前人的应用实例, 对该方法的应用前景进行了展望, 为锆石年代学研究提供新的技术手段。

关键词: 锆石; 显微激光拉曼光谱; 辐射损伤测年; 半高宽; 低温热年代学

中图分类号: P597+.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)02-0450-19

Zircon dating by laser Raman spectroscopy and its application

ZHAO Xiao-xuan^{1,2}, ZHANG Cong¹, LIU Xiao-yu³, QIN Xue-qing¹, ZHANG Jian-xin¹ and MAO Xiao-hong¹

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Zircon is a common accessory mineral in magmatic rocks, sedimentary rocks and metamorphic rocks. Due to its characteristics of high Th and U, zircon has become one of the ideal minerals in the study of geochronology. The principle of the microscopic laser Raman spectroscopy zircon dating method is that the spontaneous α decay of U and Th atoms in zircon causes damage to their own crystal lattice. The accumulation of lattice damage in zircon is positively correlated with the time, and also is correlated with the full width at half maximum Γ of zircon Raman spectrum. The cumulative radiation damage of zircon can be calculated by measuring the full width at half maximum of zircon characteristic peaks with zircon micro laser Raman spectrometer. Thus, the cumulative time of radiation damage can be calculated. Zircon radiation damage dating has the advantages of the high spatial resolution, simple sample preparation and testing methods. However, this method is also subject to various influencing factors, such as the heterogeneity of zircon structure, the rate of thermal annealing, the recrystallization of zircon and radiation

收稿日期: 2023-11-29; 接受日期: 2024-01-17; 编辑: 尹淑苹; 英文审校: 王 丹

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972064)

作者简介: 赵晓轩(2000-), 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: 2001220147@cugb.edu.cn; 通讯作者: 张 聪(1983-), 研究员, 主要从事变质地质学研究, E-mail: congzhang@pku.edu.cn.

damage saturation, all of which would affect the final dating results. The establishment of micro-laser Raman spectroscopy zircon dating method could help to determine the source area of detrital zircon, to reveal the thermal evolution history of rock mass and to identify the later metamorphic thermal events experienced by the inherited zircon. This paper introduces the basic principle, calculation process and age influencing factors of micro-laser Raman spectroscopy zircon dating method. This method is applied for the study of zircon chronology in the metapelites of the Sumdo high pressure metamorphic belt. It provides a new technical method for the zircon chronology.

Key words: zircon; microlaser Raman spectroscopy; radiation damage dating; full width at half maximum; low temperature thermochronology

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41972064)

锆石(ZrSiO_4)是各种岩浆岩、沉积岩和变质岩中常见的副矿物,抗风化能力很强,其物理和化学性质在地质演化过程中可以保持长时间稳定,而且锆石具有较高的硬度,晶型良好,在中高温条件下较易结晶。由于受温度、流体活动等影响,锆石在生长过程中可以形成不同的种类,因此在地质演化过程中锆石可以记录多种地质事件,保存多种地质信息,在地球化学和地质年代学中有广泛的应用(谢桂青等, 2002; Davis *et al.*, 2003; Ireland and Williams, 2003; 吴元保等, 2004; 钟玉芳等, 2006; 李长民, 2009)。锆石晶体属于四方晶系,由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{ZrO}_8]$ 三角十二面体组成(Robinson *et al.*, 1971),由于 U^{4+} 和 Th^{4+} 的离子半径与 Zr^{4+} 相似,会替代天然锆石中的 Zr^{4+} ,从而使锆石中含有微量的U和Th等微量元素($10 \times 10^{-6} \sim 4\,000 \times 10^{-6}$ 之间)(Rubin *et al.*, 1989; Utsunomiya *et al.*, 2003)。由于天然锆石中普通Pb的初始浓度低,以放射性成因Pb为主,故锆石是U-Pb同位素测年的首选对象。但U和Th的放射性衰变产生的自辐射会对锆石结构造成损伤,导致锆石晶胞膨胀,并增加晶格的无序性,晶格损伤的总量随着时间的增加而增加,从而导致不同程度的蜕晶化作用,进而影响U-Pb测年结果的准确性(Holland and Gottfried, 1955; Ahrens, 1965; Ahrens *et al.*, 1967)。

锆石U-Pb同位素定年研究中常见的问题是,由于锆石形成之后的蜕晶化作用、重结晶作用以及多期变质作用造成锆石中放射性成因Pb不同程度的丢失,扰动U-Th-Pb同位素体系,导致U-Pb年代测定结果不准确(Palenik *et al.*, 2003)。此外,锆石U-Pb同位素定年存在一定的局限性:① U-Pb体系封闭温度较高:锆石U-Pb同位素定年的封闭温度在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 之间(Lee *et al.*, 1997; Cherniak and Watson, 2001),这意味着锆石只能在较高温度下封

闭U-Pb系统,并记录相应的年龄。对于相对中低温变质作用,锆石U-Pb系统可能不足以记录整个变质过程(Deliens *et al.*, 1977; Pidgeon, 2014; Ginster *et al.*, 2019);② 锆石继承年龄:由于锆石具有相对高的封闭温度,锆石中可能会保留早期岩石形成过程中的U-Pb系统,导致锆石U-Pb同位素年龄并不完全代表当前所研究的岩石形成或经历热事件的年龄。这种情况下,锆石年龄可能主要反映了母岩的形成时代,而不是当前岩石的形成时代(Bjerga *et al.*, 2022);③ 变质重结晶过程不完全:在一些变质作用过程中,锆石可能经历了部分重结晶,封闭的U-Pb系统重新打开,但同位素体系并未达到新的平衡或者形成新的锆石,使得锆石U-Pb同位素年龄与实际的地质事件发生时间不一致(Ellsworth *et al.*, 1994; Biagini *et al.*, 1997)。这种情况下,锆石U-Pb同位素年龄可能无法准确反映岩石形成或热事件的年代。总之,锆石U-Pb同位素定年方法在一些特定的地质条件下存在应用的局限性。

为弥补锆石同位素定年方法无法厘定低温构造事件的缺陷,一些学者开发了显微激光拉曼光谱锆石定年的方法,它是基于拉曼光谱测量具有高U、Th等放射性元素含量的矿物晶格损伤来测定年龄。在锆石中,放射性核素自发衰变释放出 α 粒子以及放射 α 粒子的本体会对附近晶格产生破坏,称为锆石的辐射损伤 D_α 。而辐射损伤的积累在一定范围内和时间呈正相关关系。因此,可以通过计算对晶格破坏的积累来约束其衰变的年龄(Murakami *et al.*, 1991; Nasdala *et al.*, 2001; Utsunomiya *et al.*, 2003)。

Holland和Kulp(1950)首先提出可以利用辐射损伤的程度来估计锆石的年龄(Holland and Kulp 1950; Kulp *et al.*, 1952),而后Hurley和Fairbairn(1953)提出了由X射线数据确定的辐射损伤与锆

石所经历的辐射损伤总剂量之间的关系, Deliens 等 (1977) 通过同位素稀释和红外分析确定了“辐射损伤年龄”。辐射损伤的累积导致锆石晶格的破坏和单位体积的增加, 利用 XRD 测量发现非晶态区域随着辐射损伤的增加而增加 (Weber, 1990, 1993)。然而, 在 10~30 μm 范围内的锆石结构损伤定性分析中, XRD 并不是一种优先考虑的方法。Nasdald 等 (1995) 发现辐射损伤会影响锆石分子的振动特性, 随着辐射损伤的增加拉曼峰位向低波数发生偏移, 拉曼峰的半高宽 (full width at half maximum, 简称 FWHM 或 Γ_n , 符号描述见表 1) 会越来越宽, 于是引入了利用拉曼光谱测量 Γ 作为量化锆石辐射损伤的方法。显微激光拉曼分析提供了单个锆石晶体上 1 μm 大小区域的结构信息, 辐射损伤信息结合 SHRIMP 同一束斑下的 U、Th 含量和 U-Pb 年龄信息, 为 U-Pb 年龄不谐和提供了一种新的方法, 并根据同一锆石不同区域辐射损伤的不均匀性, 提供宿主岩石的退火历史。Pidgeon 等 (1998) 首次提出“锆石辐射损伤年龄”, 并通过 SHRIMP 和显微激光拉曼光谱结合来确定锆石的年龄: 利用拉曼光谱测量锆石的 FWHM 计算 D_α , U 和 Th 的含量通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS)、二次离子质谱 (SIMS) 或电子探针微量分析 (EPMA) 测定, 进而计算锆石的年龄。

与 XRD 和红外光谱相比, 显微激光拉曼光谱锆石定年方法具有明显的优势: 样品制备简单; 具有很高的空间分辨率, 针对锆石中不同部位进行分析, 有助于获取更精确的定年信息; 在不破坏样品的情况下进行分析; 在短时间内获取大量的光谱测量数据, 提高了实验效率; 并且显微激光拉曼光谱在大范围损伤密度下对损伤的反应敏感 (Nasdala *et al.*, 1995; Pidgeon *et al.*, 1998)。近年来, 高空间分辨率显微激光拉曼光谱锆石定年在地学研究揭示岩体的热演化历史中展现出潜在的应用前景, 但该方法在国内基础研究和地质应用较少, 故本文在总结国内外研究的基础上, 主要从显微激光拉曼锆石定年的基本方法、原理、影响因素以及相关应用实例等方面作以总结和分析, 将其应用在拉萨地块松多榴辉岩带的西朗地区, 并对该方法的应用前景进行了展望, 期望为低温年代学的发展提供更有效的方法。

表 1 文中使用符号所代表含义

Table 1 Table of the symbols used through the whole text

	含义	峰位/ cm^{-1}
$\nu_1(\text{SiO}_4)$	内部, 对称拉伸拉曼峰	975
$\nu_2(\text{SiO}_4)$	内部, 对称弯曲拉曼峰	439
$\nu_3(\text{SiO}_4)$	内部, 非对称拉伸拉曼峰	1 008
ER	外部, 旋转拉曼峰	356
ω_n, ν_n	拉曼峰位	
$\Gamma_n(\text{FWHM})$	拉曼峰半高宽	
D_α	辐射剂量 (α/mg)	
eU	有效铀浓度	

1 方法原理

1.1 显微激光拉曼光谱锆石定年原理

显微激光拉曼光谱是一种用于分析物质结构和化学成分的方法。它基于光散射的原理, 当激光通过样品时, 样品中的分子会散射一部分光, 并产生特定的光谱信号, 这些信号可以提供关于样品中物质组成和结构的信息。拉曼光谱已被证明是定量测定锆石辐射损伤程度最容易和可靠的方法 (Dawson *et al.*, 1971; Wopenka *et al.*, 1996; Zhang *et al.*, 2000a; Nasdala *et al.*, 2001; Palenik *et al.*, 2003; Pidgeon, 2014)。锆石的辐射损伤会影响锆石内部分子键的振动特征, 而显微激光拉曼光谱则可以测量锆石内部分子键的特征变化, 所以锆石的拉曼光谱会根据辐射损伤的程度显示出系统地变化, 由此可以利用拉曼光谱的变化计算锆石的辐射损伤 (Nasdala *et al.*, 1995)。

Nasdala 等 (1998, 2001, 2003) 对锆石的拉曼图谱进行了系统的分析和总结, 得出锆石的硅氧四面体 [SiO_4] 中共存在 4 个较为明显的拉曼峰 (图 1), 3 个晶体内部结构振动峰 975、439 与 1 008 cm^{-1} 分别对应硅氧四面体的对称拉伸拉曼峰 ν_1 、对称弯曲拉曼峰 ν_2 与非对称拉伸拉曼峰 ν_3 ; 1 个晶体外部结构振动峰 356 cm^{-1} 为硅氧四面体的旋转拉曼峰 ν_{ER} 。此外表征谱峰的还有拉曼峰的半高宽 (FWHM), 峰面积 (area) 和峰强度 (intensity)。

在 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 系列 α 衰变事件中, 锆石的辐射损伤主要是由重子核素的反冲作用引起的。根据 Monte Carlo 计算, 在 ^{238}U 衰变序列中 1 个平均 α 衰变导致 1 个 4.5~7.5 MeV 的粒子在 10 000 nm 范围内位移约 125 个原子, 而 1 个 70~150 keV 的反冲核

在 25 nm 范围内同时产生约 800 个原子位移 (Weber, 1990, 1993; Ewing *et al.*, 2000; Nasdala *et al.*, 2001)。锆石 α 衰变产生的原子位移积累造成锆石晶格的不连续破坏,并增大锆石分子的单元体积 (Weber, 1990),锆石的无定形组分随辐射损伤的积累而增强,最终达到无定态或者具有各向异性特征的蜕晶化状态 (Weber, 1993; Weber *et al.*, 1994; Meldrum *et al.*, 1999a; Salje and Chrosch, 1999; Ríos *et al.*, 2000)。锆石的辐射损伤一般用辐射剂量 D_α 表示,利用高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM) 观察,可将辐射损伤积累引起的结构变化分为 3 个阶段 (Murakami *et al.*, 1991): 第 1 阶段 ($D_\alpha < 3 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$), 经过少量的 α 衰变, 锆石具有基本完整的晶体结构, 孤立的点缺陷和非晶态区域开始在晶体中积累, 导致锆石晶胞的轻微乱序; 第 2 阶段 ($D_\alpha = 3 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$), 中等程度的辐射损伤晶体区域扭曲和非周期区域数量增加, 但仍处于晶体阶段; 第 3 阶段 ($D_\alpha > 8 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$), 随着 D_α 的增加,

残余晶体消失, 晶格处于无定形特征, 锆石晶体完全是非周期性的。锆石的辐射剂量与晶格的辐射损伤呈明显正相关关系, 但辐射损伤不是均匀的增加, 而是向高剂量方向无限趋于饱和。

随着锆石辐射损伤程度的增加 (图 1), 锆石所有拉曼谱峰的强度都减小, 峰位都会向低波数方向移动, 同时半高宽也随着辐射剂量增大而增大 (Zhang *et al.*, 2000b; Nasdala *et al.*, 2001; Lutz *et al.*, 2003; Palenik *et al.*, 2003; Pidgeon, 2014; Anderson *et al.*, 2020; Härtel *et al.*, 2021a)。峰位值的移动是由于锆石晶格的扩张, 原子间距变大; 半高宽的增大是由于蜕晶化破坏了锆石内部晶体结构的有序性, 硅氧四面体内和硅氧四面体之间的键长和键角变得不规则所致 (Nasdala *et al.*, 1995)。故半高宽和拉曼位移均可作为测量锆石辐射损伤程度的指标, 利用半高宽而没有用拉曼峰的位置计算损伤是因为前者对辐射损伤更敏感, 而后者在高 D_α 时趋于稳定。

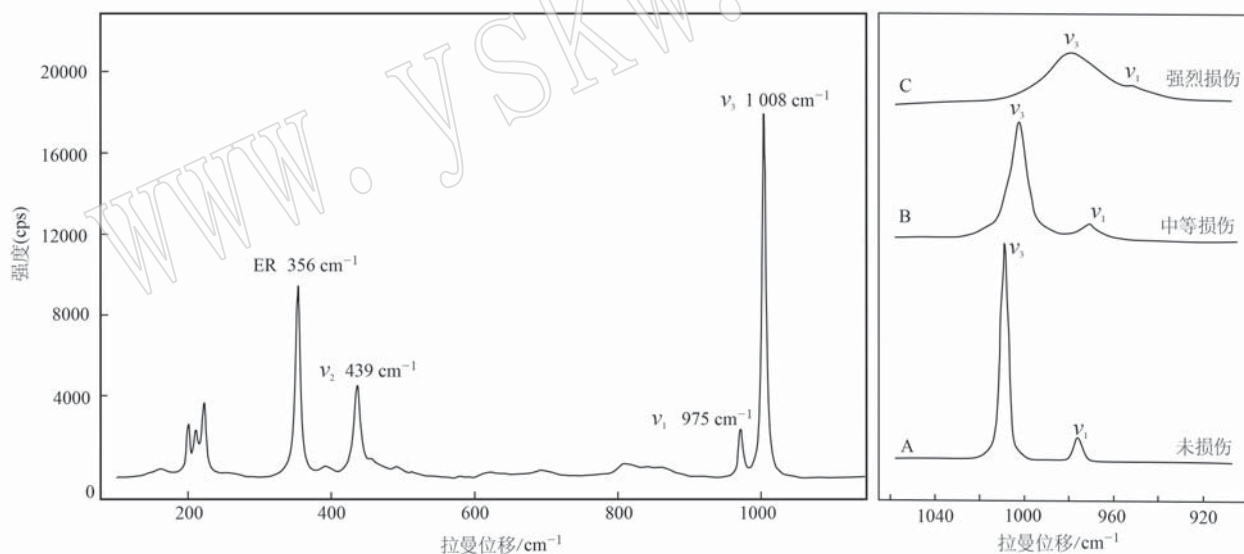


图 1 锆石的拉曼光谱特征图 (据 Nasdala *et al.*, 2003 修改; A、B、C 为随着辐射损伤程度的增加 ν_1 和 ν_3 振动峰的变化)

Fig. 1 Raman spectra of the zircon (after Nasdala *et al.*, 2003; A, B, C: the ν_1 and ν_3 vibration peaks change as the degree of radiation damage increases)

1.2 显微激光拉曼光谱锆石定年方法演化

前人研究锆石拉曼峰不同峰位的 FWHM 与 D_α 之间的关系, 建立了相应的年龄方程。利用不同拉曼峰位的 FWHM 计算 D_α 有不同的优势和缺陷。以下介绍利用 ν_2 、 ν_3 和 ν_{ER} 定年的方法:

(1) Nasdala 等 (2001)、Palenik 等 (2003)、Váczi 和 Nasdala (2017) 等建立起利用 Γ_3 计算 D_α 的方

法。不同辐射损伤程度锆石的拉曼光谱显示, 在蜕晶化程度高的锆石中, ν_3 (SiO_4) 振动峰较其他几个拉曼峰对辐射损伤更为敏感, 该峰位的 FWHM 变化范围可以从非常有序的锆石 ($< 3 \text{ cm}^{-1}$) 到蜕晶质锆石 ($> 30 \text{ cm}^{-1}$), 故测量 ν_3 (SiO_4) 对应的 FWHM 可以定量描述锆石的辐射损伤程度 (Nasdala *et al.*, 1995)。此外, 它在光谱中的位置远离激发频率, 除

了具有强烈拉曼背景值(Pilz and Kriegsmann, 1987)的情况外, $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 峰位较易被记录下来。由于各向异性,锆石的显微激光拉曼光谱与激光所入射的方向相关,所有的测量均使用垂直 c 轴的激光进行,而且 $1\,008\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 模式在这个方向最强烈(Palenik *et al.*, 2003)。Nasdala 等(2001)研究表明, $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 的 FWHM 增加对未退火锆石所经历的 D_α 表现出线性关系(图2),将测量到 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 的 FWHM 和 D_α 线性拟合,建立了定量的、基于拉曼的辐射损伤校准线: $\text{FWHM}(\text{cm}^{-1}) \approx 1.2 + 14 D_\alpha(10^{15}/\text{g})$,这条校准线可应用于未知的锆石,区分辐射损伤的完整或不完整存储,这可能有助于对岩石样品的热演化历史进行合理的解释。后来 Palenik 等(2003)扩展了这种校准,并由 Váczi 和 Nasdala (2017)进一步完善,得到方程:

$$\Gamma_3 = A_1 - A_2 e^{-BD} \quad (1)$$

其中, D 为 $D_\alpha(\alpha/\text{g})$, A_1 为 34.96 cm^{-1} (渐近最大 Γ_3), A_2 为 33.16 cm^{-1} ($A_1 - A_2 = 1.8\text{ cm}^{-1}$,未损伤锆石的 Γ_3), B 为 $5.32 \times 10^{-19}\text{ g}/\alpha$ (每次 α 衰变事件产生的损坏物质的质量)。此方程反映了在天然锆石晶体中观测到的全范围辐射损伤。

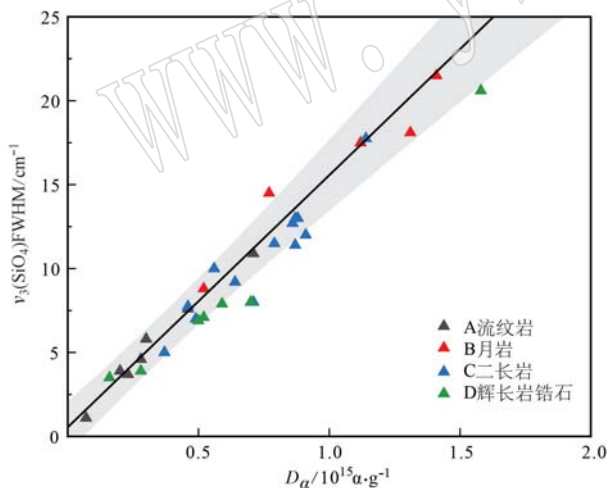


图2 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 半高宽 Γ_3 与 D_α 的线性关系图
(据 Nasdala *et al.*, 2001; 灰色区域为 95%置信区间)
Fig. 2 Linear relationship between the Γ_3 of $\nu_3(\text{SiO}_4)$ and D_α (after Nasdala *et al.*, 2001; the gray areas 95% confidence interval)

(2) 当 ν_3 峰特别弱时, Anderson 等(2020)利用 Γ_2 和 Γ_{ER} 近似 Γ_3 来计算 D_α 。他利用拉曼光谱分析 Lyon Mountain 花岗岩中的锆石,根据对仪器偏差校正、去除异常光谱和高斯-洛伦兹拟合得到锆石 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 和 ν_{ER} 的峰位以及对应的 FWHM。部分锆石

拉曼光谱的 ν_3 峰位值较弱或不存在,但 ν_2 和 ν_{ER} 的峰位值较高,研究 ν_2 、 ν_3 和 ν_{ER} 的 FWHM 与 D_α 之间关系的结果表明, ν_3 和 ν_{ER} 拉曼峰位频移随 FWHM 的增加而线性减小,测量到的 Γ_{ER} 值(约 $8 \sim 34\text{ cm}^{-1}$)的范围比 Γ_3 值(约 $6 \sim 25\text{ cm}^{-1}$)的范围更大,这表明 ER 峰可能是一个更宽泛的辐射损伤指标。 Γ_2 与拉曼峰位频移之间的关系比较复杂,锆石 Γ_2 值(约 $20 \sim 30\text{ cm}^{-1}$)较高时,同一 Γ_2 值具有不同的拉曼峰位频移,测量的拉曼峰位频移(约 $430 \sim 436\text{ cm}^{-1}$)和 Γ_2 (约 $9 \sim 30\text{ cm}^{-1}$)值的范围也受到更大的限制,这表明 ν_2 对辐射损伤的敏感性低于 ν_3 和 ν_{ER} 。 Γ_{ER} 和 Γ_2 值都随着 Γ_3 的增大而增大。 Γ_{ER} 与 Γ_3 呈强线性相关($r=0.97$)。尽管 ν_2 拉曼位移与 FWHM 值之间存在复杂的关系,但 Γ_2 和 Γ_3 之间的相关性也是线性的($r=0.94$),得到方程:

$$\Gamma_{\text{ER}} = C_{(1,x)} \cdot \Gamma_x - C_{(2,x)} \quad (2)$$

其中, x 为 ν_{ER} 或者 ν_2 , C_1 和 C_2 为各自的拟合参数 [$C_{(1,\nu_{\text{ER}})} = 0.694\,7$, $C_{(1,\nu_2)} = 0.833\,4$; $C_{(2,\nu_{\text{ER}})} = 0.557$, $C_{(2,\nu_2)} = -2.335$]。方程(1)和方程(2)结合就可以利用 Γ_2 或 Γ_{ER} 计算 D_α 。计算得到 D_α 范围应在 $2 \times 10^{17} \sim 1.8 \times 10^{18}\text{ g}/\alpha$ 之间,其他范围内的并未进行评估。Anderson 等(2020)认为 ν_{ER} 峰是比 ν_3 峰更敏感的辐射损伤指标,应该建立 ν_{ER} 峰和 D_α 之间的关系式。

(3) Härtel 等(2021a)提出利用锆石的外部旋转峰 ER 的半高宽(Γ_{ER})计算 D_α 的方法。他利用拉曼光谱和 LA-ICP-MS 测量一组火山锆石的 FWHM (Γ)辐射损伤剂量 D_α ,得到两者之间的线性关系。外旋拉曼峰($\omega_{\text{ER}} \approx 356\text{ cm}^{-1}$)的 FWHM 是对锆石晶格损伤灵敏的估计,利用 Γ_{ER} 计算得到的年龄是一个表观年龄,必须根据上下文数据解释,是事件发生的年龄或冷却到特定的封闭温度年龄,也有可能是一个无意义的混合年龄。

本文介绍的显微激光拉曼光谱锆石定年计算公式是利用 Γ_{ER} 计算 D_α 的方程。选择 Γ_{ER} 计算 D_α 的原因为被测锆石菱形面朝上放置时,激光从垂直于锆石 c 轴方向入射, ν_{ER} 峰强度仅受 c 轴相对于激光偏振面的方位角角度控制,故不受锆石各向异性影响,而 ν_3 峰的强度分别受控于 c 轴与激光入射角及其与 a 轴的方位夹角(Váczi, 2014)。在不同的辐射强度下 Γ_{ER} 均大于 Γ_3 ,可以降低由于低强度辐射或数据修正方法产生的误差。

1.3 显微激光拉曼光谱锆石定年计算方法

显微激光拉曼光谱锆石定年方法是利用锆石拉曼峰的半高宽来计算锆石累积的辐射损伤,结合测得的U、Th含量进一步计算得到锆石辐射损伤的年龄。锆石拉曼峰的半高宽可以通过显微激光拉曼光谱仪对锆石的特征峰采集信号,利用高斯拟合方法校正(Irmer, 1985)计算得到:

$$b = b_s \cdot \sqrt{1 - 2(s/b_s)^2} \quad (3)$$

其中,公式中 b_s 为拉曼光谱测得的半高宽(cm^{-1}); b 为高斯拟合后真实的半高宽(cm^{-1}); s 为仪器光谱分辨率(cm^{-1})。当 $b \geq 2s$ 时, b 的变化范围在 1 cm^{-1} 之内,为得到有效的FWHM,拉曼光谱仪的光谱分辨率应该优于 3 cm^{-1} (Nasdala *et al.*, 2001)。

U和Th同位素及其子同位素在间隔 t 内衰变累积的 D_α 由Nasdala等(2001)给出:

$$D_\alpha = 8 N_A C_{238} (e^{\lambda_{238} t} - 1) / M_{238} + 7 N_A C_{235} (e^{\lambda_{235} t} - 1) / M_{235} + 6 N_A C_{232} (e^{\lambda_{232} t} - 1) / M_{232} \quad (4)$$

$$D_\alpha = 8 N_A (e^{\lambda_{238} t} - 1) \cdot [C_{238} \cdot (1 + I \cdot 7 M_{238} (e^{\lambda_{238} t} - 1) / 8 M_{235} (e^{\lambda_{238} t} - 1) + C_{232} \cdot 6 M_{238} (e^{\lambda_{232} t} - 1) / 8 M_{232} (e^{\lambda_{238} t} - 1))] / M_{238} \quad (5)$$

其中, C_{238} 、 C_{235} 和 C_{232} 分别为 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 含量($w_B/10^{-6}$), M_{238} 、 M_{235} 和 M_{232} 分别为原子量, λ_{238} 、 λ_{235} 和 λ_{232} 分别为 α 衰变常数; N_A 是阿伏伽德罗常数, I 是 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值; t 为锆石的年龄(Ma),更准确地说,是辐射损伤积累年龄。方程(4)假设U元素的组成为99.28% ^{238}U 和0.72% ^{235}U 。

当 t 介于1 Ma~1 Ga之间时,方程(5)中与 C_{238} 相乘的因子取值范围为1.04~1.06,与 C_{232} 相乘的因子取值范围为0.25~0.23。 C_U 、 C_{Th} 是锆石中U、Th实际测得含量($w_B/10^{-6}$)。将相乘因子代入方程(5)得到方程(6):

$$D_\alpha \approx 8 N_A (e^{\lambda_{238} t} - 1) (1.05 C_U + 0.24 C_{Th}) / M_{238} \quad (6)$$

Härtel等(2021a)定义了有效铀浓度 $eU(10^{-6})$:

$$eU = 1.05 C_U + 0.24 C_{Th} \quad (7)$$

将方程(7)代入方程(6)可以得到年龄方程:

$$t \approx (M_{238} / 8 \lambda_{238} N_A) \cdot D_\alpha / eU \quad (8)$$

$$t \approx 3.19 \times 10^{-13} D_\alpha / eU \quad (9)$$

Härtel等(2021a)发现锆石的外部旋转拉曼峰半高宽 $\Gamma_{ER}(\text{cm}^{-1})$ 与 $D_\alpha(10^{15} \alpha/\text{mg})$ 同样具有明显的相关性,得到如下经验公式:

$$\Gamma_{ER} \approx 4.04 + 17 D_\alpha \quad (10)$$

将方程(10)代入方程(9)可以得到年龄方程:

$$t \approx 1.9 \times 10^4 \cdot (\Gamma_{ER} - 4.04) / eU \quad (11)$$

锆石单个颗粒年龄由 eU 和 D_α 计算得到,整个岩石样品的年龄是使用单粒数据的等时线、加权平均值汇集计算。由方程(10)和(11)可知,同一年龄的锆石颗粒 eU 和 D_α 呈线性相关,可以拟合出一条通过原点的等时线。若存在非零截距,非零截距代表系统偏差。

2 显微激光拉曼光谱锆石定年的影响因素

显微激光拉曼光谱锆石定年从样品制备到光谱处理过程中产生误差的原因可归结为外部因素和内部因素(表2):外部因素为实测过程中拉曼峰的半高宽 Γ 和锆石中U、Th元素的含量, Γ 受到锆石内部结构和拉曼光谱仪的测试误差影响,锆石中U、Th元素的含量受到测试方法和仪器空间分辨率的影响;内部因素为锆石自身的辐射损伤饱和度、重结晶作用和退火作用。

2.1 锆石拉曼峰半高宽 Γ 的影响

激光照射产生的荧光效应及热量聚集导致拉曼谱峰本底升高,会明显影响锆石的FWHM。在激光照射锆石过程中,稀土元素受到激发,使拉曼谱峰本底升高(Gaft *et al.*, 2000),激光的长时间照射会使锆石局部升温,导致FWHM变宽(Balkanski *et al.*, 1983; Verma *et al.*, 1995)。测试过程中应调整入射激光波长,避开锆石荧光波段,选择合适的激光波长、激光能量及信号采集时间,可以最大限度地降低这方面的误差。

不仅结构上的辐射损伤会影响锆石的拉曼光谱特征,锆石自身的元素含量也会对其产生影响。锆石的FWHM与晶格的短程有序度(short-range order)相关,对于天然锆石而言,短程有序度降低主要是由辐射损伤引起的,但阳离子的取代也会导致短程有序度的降低,如锆石中U、Th含量过高(几个百分含量)时,其短程有序度也会降低,从而间接增大FWHM(Podor, 1995)。实验岩石研究表明,在锆石中含有的U和Th含量在 1000×10^{-6} 范围内时,其对短程有序度的影响可以忽略(Nasdala *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 2000b)。微量元素的取代对于锆石的光谱特征影响也有限,在1%~2%水平上,Hf是斯里

表 2 显微激光拉曼光谱锆石定年的影响因素

Table 2 Influencing factors of zircon dating by laser Raman spectroscopy

显微激光拉曼光谱锆石定年的影响因素		误差来源	误差减小措施
外部因素	锆石拉曼峰半高宽的影响	激光光源的选择	选择合适的激光波长, 激光能量及信号采集时间
		锆石自身的元素含量	U、Th 含量 $\leq 10^{-3}$, Hf 含量相对较低
		锆石结构的不均一性	实验前对锆石进行 BSE、CL 图像采集和成分测定
		不同仪器的系统误差	选择较高的光谱分辨率, 并对实测得到的半高宽进行高斯拟合校正
	锆石 U、Th 含量的测试方法	分辨率的不同	选择高光谱分辨率的显微激光拉曼光谱仪测试半高宽及高空间分辨率的电子探针测试放射性核素的含量
内部因素	锆石的损伤饱和度	过饱和和后辐射损伤不会再累积	$D_a > 3 \times 10^{15} \text{ a/mg}$, 锆石损伤达到饱和, 测年的结果不可信
	锆石的重结晶作用	降低锆石的损伤密度	利用 Nasdala 标定的曲线判断锆石是否保留所积累的辐射损伤
	锆石的热退火作用		

兰卡锆石样品中最丰富的微量元素,但锆石中 5% 的 Zr 被 Hf 替代对 FWHM 的影响在分辨率范围内不到 1 cm^{-1} , 与未损坏的锆石峰位相同,对 FWHM 的影响可以忽略不计 (Hoskin and Rodgers, 1996)。

在某些情况下,锆石结构的不均一性也会影响实验结果,锆石中复杂的 U、Th 分带导致锆石晶体辐射损伤的非均匀聚集,锆石显微结构不同影响到拉曼的峰位变化,在显微结构的渐变带上会产生峰位的叠加,导致 FWHM 增大,这是由于锆石晶体的能带位置移位和辐射损伤所致。例如,在一个非均质锆石核心中进行拉曼测量,中等空间分辨率分析会同时跨越了几个微区域,这导致拉曼光谱出现一个广泛的重叠峰,被误认为蜕晶化 (Nasdala, 1998)。在这些分析之前进行的 CL 成像的空间分辨率 (Kempe *et al.*, 2000) 不足以揭示 $1 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ 范围内的结构非均质性。因此,在进行拉曼测试之前应对待测锆石进行 BSE 和 CL 图像采集,在测试锆石的拉曼光谱时选择合适的位置以避免显微结构对锆石 FWHM 的影响。

对于同一测试点,不同精度的拉曼光谱仪给出的 FWHM 结果差异较大,这是由于不同光谱分辨率会影响实验结果,低分辨率模式会导致 FWHM 变大。为减小仪器的系统误差,可以利用公式 (3) 对高斯-洛伦兹拟合峰的半高宽进行校正。为了证明数学 FWHM 校正提供了有关拉曼谱峰的确切且可比较的信息,Nasdala 等 (2001) 通过具有不同空间分辨率的拉曼对 3 种均质锆石进行了测量,计算出的 b

值的变化低于分析不确定度 (约 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)。只有当 $b \geq 2 \text{ s}$ 时,数学校正才会得到可靠的实际 FWHM。因此,建议使用光谱分辨率约为 3 cm^{-1} (图 3) 或更好的拉曼空间分辨率测量锆石的辐射损伤程度。

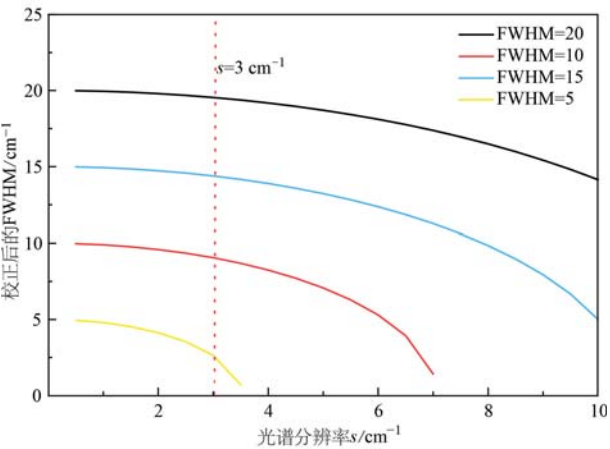


图 3 拉曼光谱仪光谱分辨率对于 FWHM 的影响
Fig. 3 The influence of spectral resolution of the Raman spectrometer on FWHM

2.2 锆石 U、Th 含量的测试方法

不同的测试方法会对锆石 U、Th 含量的测试结果准确度产生影响,二次离子质谱 (SIMS) 具有极高的测试精度 (5%) 和较高的空间分辨率,但其测试周期长;激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) 有较高的测试精度 (5% ~ 10%),但其空间分辨率较低 ($10 \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$);电子探针具有高空间分辨率和较高的测试精度,测试周期短,可利用电子探针测试

锆石 U、Th 含量。

2.3 锆石的损伤饱和度

Nasdala 等(2001)研究天然锆石晶体损伤积累与热退火,挑选没有明显的辐射损伤退火证据的锆石样本,利用显微激光拉曼光谱在 $0.01 \times 10^{15} \sim 0.2 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$ 范围内定义了 FWHM 与 D_α 之间的线性相关关系,以显示保留所有辐射损伤样品的预期损伤-剂量关系。这种关系在低剂量时是线性的,但在高剂量时,辐射损伤的区域发生重叠,辐射损伤会达到饱和状态。Palenik 等(2003)发现当 $I_3 > 30 \text{ cm}^{-1}$ 时,相当于 $D_\alpha = 3 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$, 锆石损伤达到饱和,拉曼锆石测年的结果不可信(图4)。

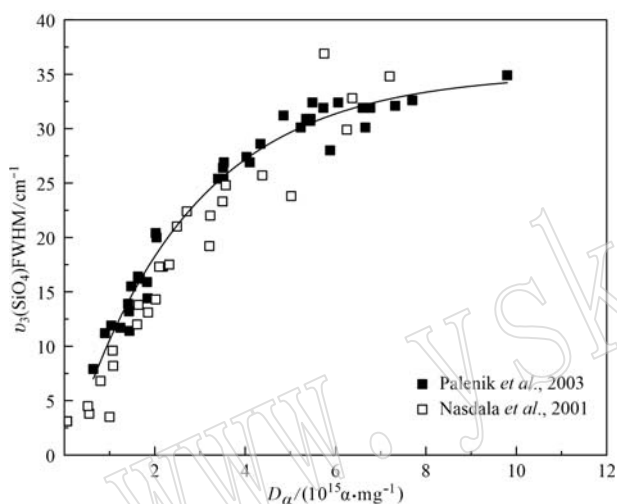


图4 斯里兰卡锆石晶体 FWHM 与 D_α 的关系图

(据 Palenik *et al.*, 2003)

Fig. 4 Relationship between FWHM and D_α of zircon crystals in Sri Lankan (after Palenik *et al.*, 2003)

2.4 锆石的重结晶作用

锆石的重结晶作用是锆石的结构和化学成分发生变化,形成新的锆石晶格,取代了大部分无序的锆石。重结晶作用通常与元素的迁移有关,由于 Pb^{2+} 离子半径相对 Zr^{2+} 较大,故在锆石晶格愈合过程中存在很大的不相容性,重结晶的结果往往导致锆石晶格中不含 Pb。重结晶过程中,由于锆石的结构和化学成分发生变化,一部分原本存在于锆石中的放射性成因 Pb 可能会逸出,剩余部分残留在重结晶锆石中。放射性成因 Pb 减少导致 U-Pb 同位素体系重置,影响锆石同位素年龄的测定结果。因此,重结晶主要导致锆石辐射损伤的愈合以及 U-Pb 同位素体系被部分或完全的重置。

研究表明,蜕晶化锆石在重结晶温度($\approx 900^\circ\text{C}$)

下干燥加热,锆石的晶格发生愈合,可以从辐射损伤中恢复 (Ellsworth *et al.*, 1994; Biagini *et al.*, 1997)。辐射损伤锆石的重结晶作用发生温度一般认为是 900°C 左右 (Begg, 2000; Capitani *et al.*, 2000; Rizvanova *et al.*, 2000),但也有学者认为其在 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 左右就开始重结晶 (Mezger and Krogstad, 1997)。Hurley 和 Fairbairn (1953) 认为在地球表面温度下,锆石辐射损伤不会发生愈合。量化锆石晶格(即通过拉曼测量的短程有序损失)的辐射损伤需要对完全存储辐射损伤的锆石进行研究。因此,只有在其整个地质历史过程都保持在足够“冷”的环境中的锆石才可以用于辐射损伤现象的校准。

2.5 锆石的热退火作用

锆石热退火作用是在高温条件下锆石晶格中的原子在晶格内发生重排,常存在晶格的不规则排列,但一般不引起 Pb 的丢失 (Lee, 1993; Schaltegger *et al.*, 1999)。随着温度的升高,热退火作用会减少晶体所保留的辐射损伤量。矿物的蜕晶化作用是辐射损伤积累和辐射损伤退火两个过程相互抵消的共同结果,样品中保存的损伤程度也取决于其热历史和年龄 (Nasdala *et al.*, 2004)。热退火作用降低了锆石的损伤密度,造成锆石年龄被低估,退火程度主要取决于锆石初始化的辐射损伤密度、退火的时间和温度 (Zhang *et al.*, 2000a; Geisler T *et al.*, 2001; Ginster U *et al.*, 2019; Härtel *et al.*, 2021b)。为了判断锆石是否经历过热退火事件, Nasdala 等(2001)和 Palenik 等(2003)指出:未知锆石可以利用标定的曲线判断是否完全保留所积累的辐射损伤,从而进一步确定锆石是否经历过热退火事件。

在大于 700°C 的温度下,锆石的辐射损伤就不会被完全保留,因为退火作用发生的速度比损伤产生的速度快 (Weber *et al.*, 1998; Meldrum *et al.*, 1999a),所以退火锆石所保留的损伤量总是等于或(更有可能)小于具有相似 U 和 Th 含量和年龄的未退火锆石所保留的损伤量。Hurley 和 Fairbairn (1953)提出低温(室温)条件下锆石不发生退火作用,但部分学者认为在 $240 \pm 50^\circ\text{C}$ 即可发生退火作用 (Hurford *et al.*, 1989),这一观点仍存在争议。Nasdala 等(2001)通过对月球表面锆石(4 Ga)进行 FWHM 和放射性累计进行比较,按照 4 Ga 计算得到的 D_α 与实测 FWHM 具有线性关系,在长时间低温条件下锆石的退火作用并不明显。Härtel 等(2021b)对辐射损伤的锆石进行等时和等温实验,测

量每个退火步骤后 4 个拉曼峰位 $\nu_1(\text{SiO}_4)$ 、 $\nu_2(\text{SiO}_4)$ 、 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 及 $\nu_{\text{ER}}(\text{SiO}_4)$ 的位置(ω)和半高宽(FWHM)变化以确定每个拉曼峰位损伤积累的闭合温度,得到 $\nu_2(\text{SiO}_4)$ 和 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 峰位损伤积累的闭合温度为 330~370℃; $\nu_{\text{ER}}(\text{SiO}_4)$ 峰位对热退火作用更敏感,损伤积累的闭合温度为 260~310℃。

3 应用实例

低温热年代学是根据岩石矿物中放射性元素的衰变或裂变产物在矿物晶体内的产出和累积来确定地质体的冷却剥露年龄,并根据不同矿物在不同的封闭温度和退火带(或保留带)中所表现出的时间-温度特征,重建所在地质体的热演化历史,是研究区域构造变形、古地貌恢复、沉积物源区分析、造山带隆升和剥露历史等地球深部和浅部相互作用的关键技术手段。由于封闭温度低($\leq 300^\circ\text{C}$),低温热年代学对地壳浅部的变形尤为敏感,能够用于研究其他中高温热年代学方法所无法研究的地表过程(陈洁瑜等, 2023)。

裂变径迹和(U-Th)/He 是低温热年代学的常用方法。裂变径迹是根据不同矿物的退火特性差异来建立温度和时间函数,从而反演出研究区的热演化历史。裂变径迹计算一般只利用 ^{238}U 对晶格的破坏作用, ^{238}U 含量一般是通过热中子对样品照射, ^{235}U 在俘获热中子后发生诱发裂变,利用金属箔活化法测定热中子的积分通量,测定诱发裂变径迹密度后,利用 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值固定来计算 ^{238}U 含量(武利民等, 2021)。裂变径迹需要进行样品的制备,先切片观察矿物的含量、晶形和粒度等,再对锆石进行分选和制靶,而且锆石蚀刻过程中所需的刻蚀时间受锆石化学成分影响,每个样品所需的刻蚀时间都不同,径迹长度测量十分复杂。最后裂变径迹还需要在仪器下观察单位面积的径迹数和径迹长度(Carlson and Donelick, 1999; Barbarand *et al.*, 2003)。(U-Th)/He 同位素定年基本原理是放射性衰变定律,其母体同位素为 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th ,衰变后子体同位素为 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^4He 。假定衰变链中所有子体同位素处于长期平衡中且初始 ^4He 含量为 0,通过测量得到 ^4He 、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 的原子数,将其代入年龄公式 $n(^4\text{He}) = 8 n^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7 n^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6 n^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1)$ 即可得到矿物的(U-Th)/He 原始

年龄(蒋毅等, 2012)。理想情况下(U-Th)/He 定年体系为一封闭体系,矿物晶体中的 He 全部来自 U 和 Th 放射性同位素的衰变,既没有外部 He 加入也没有 He 的丢失,任何破坏(U-Th)/He 封闭体系的因素均会影响(U-Th)/He 年龄值准确性(Anderson *et al.*, 2017)。锆石晶体内 U 和 Th 分带对锆石(U-Th)/He 定年有影响,分带会强烈影响锆石单晶的(U-Th)/He 年龄,并可能导致(U-Th)/He 数据的错误解释(Meesters and Dunai, 2002; Hourigan *et al.*, 2005; Orme *et al.*, 2016)。辐射损伤的增加会阻碍 He 的扩散,U 和 Th 分带也导致初始 He 分布不均匀,最终导致冷却过程中锆石晶体内部的扩散梯度变化和晶体边缘附近的 He 损失梯度不均匀(Farley *et al.*, 1996)。

拉曼光谱定年同时考虑 U 和 Th 对锆石晶格的影响,可以直接利用拉曼光谱在薄片中进行测试获取锆石峰位的 FWHM,测试流程简单。拉曼和电子探针等结合测试过程中的束斑一般为 1~2 μm ,可以对锆石年龄进行显微面扫描,测试的空间分辨率高。以下为选取拉萨松多西朗地区榴辉岩围岩石榴子石云母片岩中的锆石进行显微激光拉曼光谱定年。

松多榴辉岩带位于拉萨地块中部,经历了低温/高压-超高压变质作用,形成于典型的大洋俯冲带(Chen *et al.*, 2009)。地球化学和同位素研究表明榴辉岩原岩为大洋中脊玄武岩(MORB)或洋岛玄武岩(OIB),经历了晚二叠世至早三叠世榴辉岩相变质作用(Yang *et al.*, 2009; Cheng *et al.*, 2012, 2015; Zhang *et al.*, 2019a, 2019b)。西朗地区位于松多榴辉岩带东部,该地区榴辉岩呈透镜体状出露在石英岩和云母片岩中,榴辉岩与围岩含石榴子石云母片岩和石英岩一同经历了变质作用或具有相同的折返过程(Zhang *et al.*, 2022)。本文选取出露于松多乡西朗地区榴辉岩的围岩含石榴子石云母片岩开展实例应用研究,岩石样品(21XL02)的锆石多无色,呈现半自形到自形的短柱状,长宽比约为 1:1 到 2:1,直径范围约 70~180 μm 。CL 图像显示,锆石环带较多,核幔部可能记录了多期岩浆作用或变质作用,边部发光较弱,显示了一个极窄的变质边(图 5)。选取含石榴子石云母片岩样品 21XL02 中的锆石进行 U-Pb 同位素定年,LA-ICP MS 法单颗粒锆石微区 U-Pb 年龄测定在自然资源部古地磁与古构造重建重点实验室完成,电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)由美国安捷伦科技公司生产,型号为 Agilent 7900。



图5 西朗含石榴子石云母片岩样品21XL02的部分锆石CL图像及年龄

Fig. 5 The selected zircon CL image and the age of garnet-bearing mica schist (sample 21XL02) from Xilang area

实验使用的激光剥蚀系统是由美国相干 (Coherent) 公司生产,仪器类型为 GeoLas HD ArF 准分子激光器,波长 193 nm,与 ICP-MS 结合可以进行锆石微量元素和 U-Pb 同位素的微区分析。以锆石 91500 和 NIST SRM 610 为标样, Si29 作为内标的方法进行定量计算。激光束斑直径约 30 μm ,背景采集时间 20~30 s,样品剥蚀时间 50 s,管路吹扫时间 20~30 s,信号采集时间共 100 s,锆石 U-Pb 年龄分析结果见表 3。锆石 U-Pb 年龄大于 1 000 Ma 的选用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄,年龄小于 1 000 Ma 选择 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的年龄 (Zhu *et al.*, 2011),得到一致年龄的相对概率图 (图 6a)。相对概率图显示出 608 Ma 的主要年龄峰,1 136 Ma 的次要年龄峰 (表 4),此结果与之前西朗地区的石英岩和拉萨地块北部碎屑锆石的年代学研究结果基本一致,本文同样认为 608 Ma 年龄峰代表了一期变质作用,1 136 Ma 年龄峰代表了一期岩浆事件 (Zhu *et al.*, 2013)。由于激光束斑直径约 30 μm ,激光剥蚀位置难以确定极窄的变质边部,实验结果并没有获得含石榴子石云母片岩中锆石边部所记录的年龄。

综上,利用锆石同位素 U-Pb 测年的方法并未获得较为年轻的变质作用年龄,选择显微激光拉曼光

谱锆石定年的方法对 21XL02 样品进行实验测试。根据锆石的 BSE 和 CL 图像选择合适的区域对该样品进行 LA-ICP-MS 分析和显微激光拉曼光谱实验。锆石拉曼实验选择的锆石颗粒 U 和 Th 含量低于 $1\,000\times 10^{-6}$, LA-ICP-MS 获得激光剥蚀点的 U、Th 含量数据代表拉曼激光采集点的 C_U 和 C_{Th} 。显微激光拉曼锆石定年实验在中国地质科学院地质研究所的显微激光拉曼实验室完成,实验仪器为 HORIBAJY 公司生产的 LabRAMHR HR Evolution 型激光拉曼光谱仪,搭载 Olympus BX41 显微镜。工作条件:激光波长 532 nm,输出功率 90 W,使用 10 倍目镜,50 或 100 倍物镜,激光束斑大小为 1~2 μm ,采集时间 3~5 s。显微激光拉曼光谱使用单晶硅片的 520.7 cm^{-1} 谱峰做校正,并开发已知年龄和含量的锆石标样进行标定。实验仪器的光谱分辨率为 0.45 cm^{-1} ,实验过程中调整激光的能量大小和采集时长以保证激光的能量强度可以使锆石的拉曼谱峰保持在合理的峰强度。选择高斯-洛伦兹函数 (Gauss+Lor) 对光谱进行拟合分析,使用软件 Labspec 6 计算峰位 ω 和峰的半高宽 Γ 。利用显微激光拉曼光谱仪测定锆石的拉曼谱峰得到 $1\,008\text{ cm}^{-1}$ 和 356 cm^{-1} 特征峰对应的 FWHM,并利用 Irmer (1985) 的校正公式对 FWHM 进行校正,分析结果见表 4。21XL02 样品锆石都显示出高强度的 ν_3 峰和较强的 ν_{ER} 峰,大多数都具有较弱的 ν_1 峰和 ν_2 峰,少数 ν_1 峰的谱峰不明显。利用锆石的 Γ_3 和 Γ_{ER} 分别计算 D_α 得到辐射损伤年龄,并将年龄结果进行比较 (图 7)。根据 Nasdala 等 (2001) 和 Palenik 等 (2003) 中利用 Γ_3 计算得到辐射损伤年龄,二者的年龄数据结果基本吻合,但和根据 Härtel 等 (2021a) 中利用 Γ_{ER} 计算得到锆石年龄相比, Γ_3 得到的年龄结果更大,这与前面影响因素中所阐述的锆石不同峰位的闭合温度相关。 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 峰位损伤积累的闭合温度 ($330\sim 370^\circ\text{C}$) 大于 $\nu_{ER}(\text{SiO}_4)$ 峰位损伤积累的闭合温度 ($260\sim 310^\circ\text{C}$),故利用 Γ_{ER} 计算得到锆石年龄较年轻。将 Härtel 等 (2021a) 利用 Γ_{ER} 计算 D_α 得到锆石年龄结果绘制直方图,得到可能的年龄峰 206 Ma 和 249 Ma,对集中的年龄区间 220~300 Ma 进行加权平均,得到 $246\pm 12\text{ Ma}$ 的退火年龄 (图 6b), $\text{MSWD}=0.41$ (表 4),加权平均值的置信度为 95%,该年龄与前人给出的松多和吉朗榴辉岩的变质或冷却年龄结果基本一致 (徐向珍等, 2007; 陈松永等, 2008; Yang *et al.*, 2009)。

表 3 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄分析结果
Table 3 Results of LA-ICP-MS zircon U-Pb age analysis

样品	$w_B/10^{-6}$		Th/U	同位素比值				年龄/Ma						
	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ			
21XL02-01	180	310	0.580 5	0.003 4	15.111 5	0.256 3	0.543 8	0.004 3	2 832	27	2 822	16	2 799	18
21XL02-03	87	112	0.777 6	0.002 8	2.337 0	0.076 4	0.208 3	0.002 3	1 235	66	1 224	23	1 220	12
21XL02-04	95	685	0.138 6	0.001 6	3.756 3	0.060 7	0.270 7	0.001 8	1 625	30	1 583	13	1 544	9
21XL02-05	335	414	0.811 0	0.004 0	20.580 2	0.336 8	0.609 4	0.004 4	3 142	26	3 119	16	3 068	18
21XL02-06	315	222	1.421 1	0.002 2	1.445 8	0.044 6	0.151 8	0.001 6	902	67	908	19	911	9
21XL02-07	154	498	0.308 9	0.001 7	1.602 5	0.037 8	0.161 8	0.001 5	970	49	971	15	967	8
21XL02-08	655	1 606	0.407 7	0.001 4	0.761 8	0.017 6	0.093 1	0.000 8	565	47	575	10	574	5
21XL02-09	2 175	4 984	0.436 5	0.002 1	4.679 0	0.107 4	0.312 8	0.004 6	1 767	35	1 763	19	1 755	23
21XL02-10	295	855	0.345 0	0.001 7	1.814 7	0.043 1	0.176 8	0.001 9	1 035	45	1 051	16	1 050	10
21XL02-11	370	771	0.480 5	0.001 6	2.224 5	0.044 9	0.203 4	0.001 6	1 165	41	1 189	14	1 194	9
21XL02-12	216	586	0.368 4	0.001 9	0.779 3	0.025 3	0.096 5	0.000 9	539	72	585	14	594	6
21XL02-13	560	641	0.873 4	0.001 8	2.116 8	0.047 9	0.195 5	0.001 8	1 150	47	1 154	16	1 151	10
21XL02-14	559	709	0.788 2	0.001 7	2.181 9	0.047 3	0.201 1	0.001 9	1 150	44	1 175	15	1 181	10
21XL02-15	350	1 381	0.253 7	0.002 0	3.601 3	0.077 4	0.265 8	0.002 9	1 576	39	1 550	17	1 519	15
21XL02-16	238	123	1.925 0	0.003 0	2.098 6	0.077 3	0.195 3	0.002 9	1 143	76	1 148	25	1 150	16
21XL02-18	1 121	808	1.387 2	0.001 8	1.902 3	0.044 2	0.184 1	0.001 6	1 055	48	1 082	15	1 089	9
21XL02-19	100	208	0.482 4	0.002 8	1.595 7	0.062 1	0.164 7	0.002 0	929	77	969	24	983	11
21XL02-20	770	1 707	0.450 7	0.001 5	1.938 0	0.041 0	0.183 8	0.002 1	1 100	39	1 094	14	1 088	11
21XL02-21	301	1 788	0.168 3	0.001 8	5.049 7	0.084 5	0.331 5	0.002 7	1 794	35	1 828	14	1 845	13
21XL02-22	623	2 417	0.257 8	0.001 4	0.971 3	0.021 4	0.109 0	0.001 2	748	46	689	11	667	7
21XL02-23	576	1 561	0.368 7	0.003 2	12.621 1	0.255 1	0.511 2	0.006 4	2 631	30	2 652	19	2 662	27
21XL02-24	247	3 006	0.082 2	0.001 4	0.803 0	0.019 0	0.097 4	0.000 9	583	54	598	11	599	5
21XL02-25	798	365	2.185 3	0.002 4	2.267 9	0.064 1	0.205 7	0.002 0	1 192	59	1 202	20	1 206	10
21XL02-26	418	390	1.073 2	0.002 1	2.004 7	0.055 5	0.192 7	0.002 2	1 076	54	1 117	19	1 136	12
21XL02-27	2 841	3 348	0.848 6	0.001 9	3.736 6	0.065 9	0.249 6	0.002 1	1 765	32	1579	14	1 436	11
21XL02-28	184	171	1.072 8	0.003 5	1.952 9	0.092 9	0.182 5	0.002 9	1 144	95	1 099	32	1 081	16
21XL02-29	288	3 027	0.095 1	0.001 4	1.006 6	0.022 5	0.114 9	0.001 1	722	46	707	11	701	7
21XL02-30	1 491	2 556	0.583 3	0.001 5	1.679 4	0.035 4	0.166 6	0.001 6	1 006	47	1 001	13	993	9
21XL02-31	798	2 363	0.337 9	0.001 7	0.841 0	0.022 4	0.100 0	0.000 9	632	59	620	12	614	6
21XL02-32	431	593	0.726 6	0.002 7	4.011 1	0.109 7	0.286 4	0.002 7	1 640	55	1 636	22	1 624	14

续表 3
Continued Table 3

样品	$w_B/10^{-6}$		Th/U	同位素比值				年龄/Ma			
	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ
21XL02-33	2 607	5 584	0.466 9	1.871 3	0.037 4	0.183 6	0.001 5	1.033	40	1 071	13
21XL02-34	877	3 690	0.237 8	1.144 6	0.023 0	0.118 2	0.001 0	924	41	775	11
21XL02-35	890	1 668	0.533 7	5.812 1	0.101 4	0.343 2	0.002 5	1.987	31	1 948	15
21XL02-36	3 576	3 481	1.027 4	0.904 6	0.018 7	0.105 8	0.000 9	661	44	654	10
21XL02-37	947	1 838	0.514 9	0.820 1	0.023 7	0.098 1	0.001 9	628	58	608	13
21XL02-38	399	541	0.737 6	3.829 4	0.096 1	0.287 2	0.002 7	1.555	247	1 599	20
21XL02-39	1 943	2 865	0.678 3	3.182 4	0.056 7	0.252 0	0.002 4	1.451	34	1 453	14
21XL02-40	898	1 073	0.836 5	1.980 5	0.053 1	0.186 1	0.002 0	1.120	54	1 109	18
21XL02-41	1 234	1 164	1.059 5	2.322 5	0.056 6	0.208 0	0.001 9	1.210	47	1 219	17
21XL02-42	3 585	1 730	2.071 9	2.082 4	0.043 9	0.190 2	0.001 7	1.174	43	1 143	14
21XL02-43	3 442	2 310	1.490 0	2.096 4	0.039 7	0.197 2	0.001 8	1.117	38	1 148	13
21XL02-44	2 416	5 744	0.420 6	1.664 2	0.030 5	0.167 8	0.001 5	976	36	995	12
21XL02-45	1 100	2 445	0.450 0	3.602 7	0.066 9	0.271 0	0.002 2	1.546	39	1 550	15
21XL02-46	530	698	0.759 6	1.983 7	0.065 3	0.187 4	0.002 7	1.122	63	1 110	22
21XL02-47	1 379	3 259	0.423 2	2.999 8	0.060 3	0.242 2	0.002 1	1.413	38	1 408	15
21XL02-48	493	1 196	0.412 7	0.758 9	0.027 6	0.094 1	0.001 1	550	77	573	16
21XL02-49	376	1 123	0.335 1	1.619 7	0.046 7	0.168 3	0.001 9	917	58	978	18
21XL02-50	1 329	6 246	0.212 8	8.980 6	0.178 7	0.451 1	0.005 5	2.270	30	2 336	18
21XL02-52	1 066	6 647	0.160 4	0.790 3	0.016 4	0.095 9	0.000 8	583	14	591	9
21XL02-53	375	706	0.532 0	2.763 7	0.102 7	0.231 0	0.004 6	1.328	56	1 346	28
21XL02-54	956	1 403	0.681 4	1.942 1	0.055 4	0.184 7	0.002 8	1.098	56	1 096	19
21XL02-56	1 908	3 288	0.580 2	1.856 2	0.040 8	0.183 6	0.001 7	1.010	48	1 066	15
21XL02-57	3 296	3 478	0.947 6	1.738 2	0.042 8	0.163 1	0.002 2	1.117	14	1 023	16
21XL02-58	1 073	3 176	0.337 9	0.753 1	0.019 2	0.093 4	0.000 8	532	56	570	11
21XL02-59	933	2 036	0.458 4	1.544 5	0.043 8	0.144 3	0.001 9	1.110	59	948	17
21XL02-60	5 310	9 969	0.532 6	5.988 8	0.101 6	0.358 9	0.003 3	1.967	29	1 974	15
21XL02-61	1 624	2 870	0.566 0	2.071 6	0.046 5	0.191 7	0.001 8	1.140	45	1 139	15

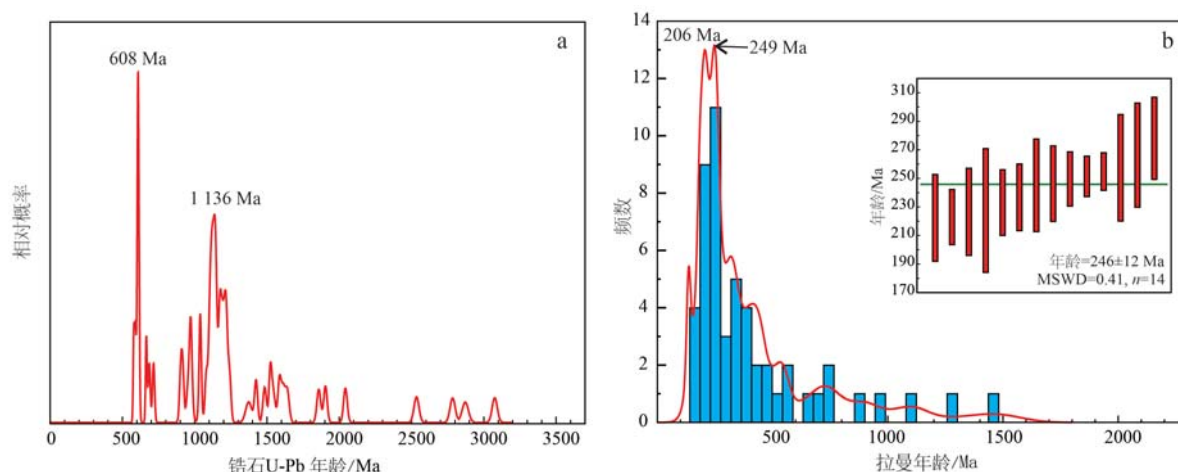


图 6 含石榴子白云母片岩 21XL02 中锆石年龄的相对概率图(a)和拉曼光谱定年的年龄分布直方图以及集中年龄区间的直方图和加权平均年龄(b)

Fig. 6 Relative probability diagram of the zircon age in garnet-bearing mica schist (sample 21XL02) (a) and the age distribution histograms and histograms of relevant possible ages, concentrated age intervals and weighted mean ages of the garnet-bearing mica schist obtained by Raman spectroscopy dating (b)

显微激光拉曼锆石定年已应用于多个领域,前人 also 做了诸多研究。Nasdala 等(1999)利用该方法解释 Meissen Massif 二长岩中锆石核部的年龄,二长岩中继承锆石核部由于后期经历高温岩浆事件,导致锆石放射性成因 Pb 不同程度的丢失,锆石 U-Pb 年龄不和谐。低 U 和 Th、蜕晶化程度低的锆石核部保留了宽泛的元古代-古生代年龄,高 U 和 Th、蜕晶化程度高的锆石核部仅保留了 330 Ma 岩浆事件年龄,锆石的边部具有 330 Ma 左右的 U-Pb 年龄,与 330 Ma 岩浆事件的时间相吻合。Nasdala 等(2001)利用锆石核部保存的元古代年龄作为辐射损伤年龄计算得到的 D_{α} 与 Γ_3 并不具有相关性(图 8),利用 330 Ma 岩浆事件年龄作为辐射损伤年龄计算得到的 D_{α} 和 Γ_3 具有明显相关性,说明锆石在高温岩浆事件过程中发生重结晶,不仅 U-Pb 同位素体系被重置,辐射损伤也已经完全愈合,直至 U-Pb 体系重新闭合,辐射损伤再次开始累积,即二长岩中锆石的核部和边部只保留了自 330 Ma 岩浆事件之后生长的辐射损伤。Nasdala 等(2001)利用该方法揭示马达加斯加西南部 Ankafotia 浅色体中麻粒岩相岩石的热演化史。由于多期次麻粒岩相变质过程,锆石在高温条件下放射性成因 Pb 部分或全部丢失,导致锆石 U-Pb 同位素年龄在 631 ~ 549 Ma,时间跨度超过 80 Ma(Ashwal *et al.*, 1999)。Nasdala 等(2001)利用 Ashwal 等(1999)在同位素稀释分析中获得的最

年轻的锆石年龄 549 Ma(大致代表麻粒岩相变质作用的结束)作为辐射损伤年龄计算得到的 D_{α} 与 Γ_3 并不具有相关性(图 9a),说明锆石并没有完全积累 549 Ma 的辐射损伤,在麻粒岩相岩石形成之后可能还经历了热事件。而利用 Seward 等(1997)在马达加斯加南部研究得到的基岩年龄 384 ~ 238 Ma 作为辐射损伤年龄计算所得 D_{α} 与 Γ_3 的相关性很好(图 9b),推测在 384 ~ 238 Ma 之间麻粒岩相岩石经历了再加热过程,此次热事件的温度并不高,使锆石发生退火作用,辐射损伤剂量被重置。

4 结语

本文综述了显微激光拉曼光谱锆石定年的基本原理和影响因素,并讨论了该方法在限定变沉积岩碎屑锆石年龄方面的研究实例。该方法相比其他低温热年代学方法具有空间分辨率高、非破坏性、样品制备和测试方法简单的优点。锆石的拉曼光谱定年已经展现出潜在的应用前景,如记录锆石 U-Pb 同位素没有记录的低温变质事件、分析行星样品如月壤的定年工作、结合碎屑锆石 U-Pb 年龄示踪物源区及分析源区的构造背景、矿床中多期热液作用的记录等。同时,随着地质年代学的发展,对岩石样品中的锆石颗粒可以同时进行 U-Pb 同位素定年、显微激光拉曼光谱定年、裂变径迹定年和 (U-Th)/He 定

表4 拉曼光谱定年对含石榴子石云母片岩分析结果
Table 4 Results of Raman spectral dating of garnet-bearing micaschist

样品	含量($w_B/10^{-6}$)						半高宽/ cm^{-1}				$10^{16}\alpha/\text{g}^{-1}$	年龄/Ma	
	C_U	σ	C_{Th}	σ	eU	σ	Γ_3	σ	Γ_{ER}	σ	D_α	t	σ
1	197.78	3.80	121.97	1.81	236.94	4.43	5.46	0.14	6.98	0.12	23.73	320	23
2	61.98	2.10	51.63	1.83	77.47	2.64	4.74	0.09	6.26	0.10	17.20	708	57
3	202.95	2.08	175.91	2.05	255.32	2.68	5.05	0.14	6.61	0.18	19.99	250	19
4	100.27	2.38	154.98	3.19	142.47	3.27	4.86	0.31	6.21	0.23	18.25	409	72
5	222.43	2.39	74.44	0.75	251.42	2.69	5.06	0.09	6.63	0.07	20.04	255	13
6	675.21	10.45	305.19	4.14	782.21	11.97	8.38	0.31	10.32	0.23	24.87	205	15
7	280.07	5.93	108.39	2.06	320.09	6.72	6.23	0.95	8.49	0.88	23.59	307	92
8	208.69	3.23	121.50	1.67	248.28	3.79	5.45	0.29	7.34	0.26	20.95	303	39
9	169.98	4.63	66.29	1.78	194.39	5.29	5.15	0.09	6.85	0.17	33.83	344	22
10	175.78	3.70	165.64	3.50	224.32	4.72	6.57	0.58	8.14	0.51	29.82	481	85
11	196.54	3.62	171.52	2.50	247.53	4.40	6.13	0.28	7.70	0.44	43.08	384	39
12	367.50	9.53	107.25	1.11	411.61	10.27	7.59	0.83	8.68	0.78	15.49	334	67
13	32.46	0.58	68.26	1.17	50.46	0.89	4.55	0.13	6.04	0.10	45.97	979	91
14	185.31	3.16	280.61	4.51	261.92	4.40	5.95	0.51	7.77	0.42	14.67	343	62
15	52.82	0.49	28.26	0.28	62.25	0.58	4.46	0.12	5.93	0.10	31.86	752	61
16	353.79	9.50	178.30	3.43	414.27	10.79	6.35	0.37	8.00	0.30	41.28	245	32
17	380.26	6.27	69.37	1.27	415.92	6.89	7.39	0.23	8.91	0.21	19.35	317	22
18	280.33	6.38	114.43	2.75	321.81	7.35	4.44	0.30	6.41	0.41	35.58	143	30
19	591.92	10.58	52.58	0.99	634.13	11.34	6.76	0.35	9.31	0.40	15.87	179	19
20	69.64	0.43	162.18	1.52	112.05	0.81	4.60	0.08	6.13	0.05	17.73	452	25
21	28.74	0.71	33.60	0.91	38.24	0.96	4.80	0.09	6.05	0.11	26.95	1 479	104
22	91.72	1.57	72.47	1.21	113.70	1.94	5.81	0.26	6.80	0.14	25.00	756	79
23	71.69	1.12	57.83	0.98	89.16	1.41	5.60	0.13	7.17	0.17	20.60	895	57
24	135.52	1.86	124.28	1.56	172.12	2.33	5.12	0.39	6.72	0.23	30.02	382	71
25	142.53	2.13	160.09	2.25	188.08	2.78	6.15	0.14	7.86	0.10	16.82	509	29
26	78.19	1.25	65.50	1.13	97.82	1.58	4.70	0.06	6.29	0.11	17.91	549	25
27	121.75	2.30	55.62	0.97	141.18	2.65	4.82	0.09	6.48	0.12	20.37	405	27
28	98.52	3.46	33.52	1.31	111.49	3.95	5.09	0.24	7.00	0.30	21.10	583	83
29	71.02	0.85	41.07	0.69	84.42	1.05	4.75	0.36	6.54	0.46	23.52	654	132
30	138.91	3.02	107.98	1.18	171.77	3.46	5.44	0.10	7.08	0.09	28.45	437	26
31	59.77	0.91	58.32	1.19	76.76	1.24	5.78	0.13	6.74	0.12	15.15	1 109	66
32	28.74	0.71	33.60	0.91	38.24	0.96	4.52	0.16	6.04	0.22	30.28	1 264	155
33	492.94	10.86	50.57	1.40	529.72	11.74	6.18	0.38	8.36	0.44	37.14	182	25
34	441.46	8.37	281.17	5.19	531.02	10.04	6.94	0.28	9.30	0.35	24.28	223	19
35	372.60	7.35	137.98	2.88	424.34	8.41	5.52	0.09	—	—	59.44	183	9
36	746.53	16.07	398.20	6.29	879.43	18.38	9.39	0.62	12.05	1.02	20.02	216	25
37	230.12	3.67	134.06	2.08	273.81	4.35	5.05	0.18	7.07	0.07	26.50	233	23
38	473.12	9.71	537.48	10.05	625.77	12.60	5.76	0.11	7.54	0.23	14.52	135	8
39	272.24	2.97	154.62	1.64	322.96	3.52	4.45	0.18	6.38	0.14	34.65	143	17
40	364.11	11.47	275.56	6.53	448.45	13.62	6.66	0.29	7.73	0.54	39.43	247	26
41	203.83	4.58	466.44	13.44	325.96	8.03	7.19	0.28	8.83	0.19	31.14	386	35
42	260.59	5.24	413.03	9.43	372.74	7.77	6.27	0.40	7.73	0.30	56.80	266	36
43	603.18	14.29	291.65	6.13	703.34	16.48	9.10	0.76	10.59	0.42	20.96	258	37
44	284.06	7.99	142.31	3.60	332.42	9.26	5.16	0.09	6.96	0.12	32.93	201	14
45	358.18	5.28	172.49	1.07	417.49	5.80	6.47	0.15	8.04	0.17	38.00	252	14
46	478.42	23.58	134.12	4.26	534.53	25.79	7.03	0.36	8.65	0.79	48.93	227	31
47	643.83	12.06	106.12	2.58	701.49	13.28	8.23	0.63	—	—	24.61	223	30
48	327.42	3.32	204.58	2.39	392.89	4.06	5.56	0.30	7.20	0.12	30.55	200	24
49	317.07	11.04	326.51	10.75	411.29	14.17	6.21	0.22	7.35	0.16	30.28	237	23
50	298.39	1.53	109.78	0.86	339.66	1.81	5.20	0.15	6.81	0.18	67.18	200	14
51	789.21	15.88	468.54	8.78	941.12	18.78	10.24	1.26	—	—	25.83	228	43
52	247.72	4.42	150.17	2.85	296.14	5.32	5.69	0.24	7.57	0.18	26.50	278	29

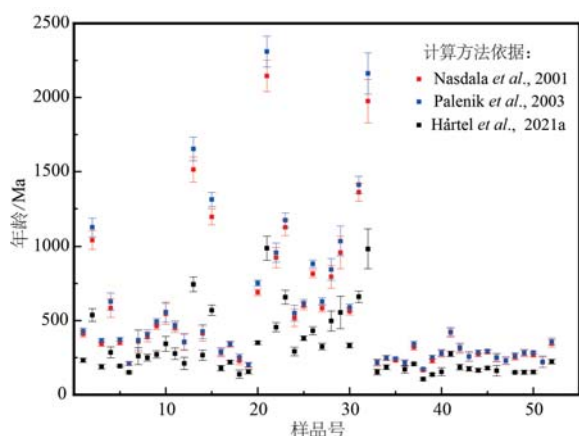


图7 含石榴子石云母片岩21XL02中锆石辐射损伤年龄不同计算方法比较

Fig. 7 Comparison of different methods for calculating radiation damage ages of the zircon in mica schist containing garnet (sample 21XL02)

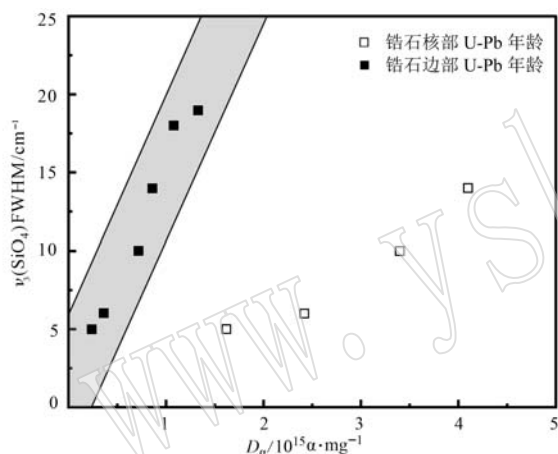


图8 Meissen Massif 二长岩锆石核部和边部 F_3 与 D_a 的关系图(据 Nasdala *et al.*, 2001)

Fig. 8 Relationship between the zircon core and rim F_3 and D_a in the monzonite from the Meissen Massif (after Nasdala *et al.*, 2001)

年,获得准确的热年代学信息。但同时拉曼光谱锆石定年也存在一些问题,U 和 Th 含量的精度、封闭温度存在争议以及校正曲线的精确性等,之后仍需继续开展工作使该方法得到进一步完善,为解决更多的地球科学问题提供支撑。

致谢 感谢北京大学张贵宾副教授和中国地质科学院地质研究所赵中宝副研究员对论文初稿提出的建设性修改意见。

References

Ahrens L H. 1965. Some observations on the uranium and thorium distributions in accessory zircon from granitic rocks [J]. *Geochimica et*

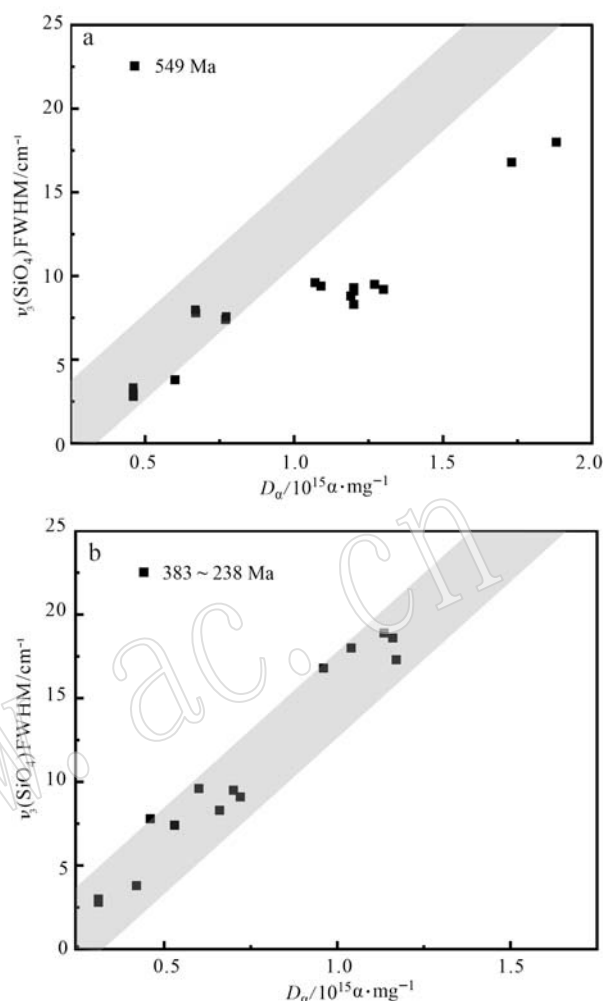


图9 Ankafotia 浅色体麻粒岩相变质锆石 F_3 与 D_a 的关系图(据 Nasdala *et al.*, 2001)

Fig. 9 Relationship between F_3 and D_a in leuconorite zircons from Ankafotia (after Nasdala *et al.*, 2001)

Cosmochimica Acta, 29(6): 711~716.

- Ahrens L H, Cherry R D and Erlank A J. 1967. Observations on the Th-U relationship in zircons from granitic rocks and from kimberlites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(12): 2 379~2 387.
- Anderson A J, Hancher J M, Hodges K V, *et al.* 2020. Mapping radiation damage zoning in zircon using Raman spectroscopy: Implications for zircon chronology [J]. *Chemical Geology*, 538: 119494.
- Anderson A J, Hodges K V and van Soest M C. 2017. Empirical constraints on the effects of radiation damage on helium diffusion in zircon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 218(1): 308~322.
- Ashwal L D, Tucker R D and Zinner E K. 1999. Slow cooling of deep crustal granulites and Pb-loss in zircon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(18): 2 839~2 851.

- Begg N J H. 2000. XAS and XRD study of annealed ^{238}Pu - and ^{239}Pu -substituted zircons ($\text{Zr}_{0.92}\text{Pu}_{0.08}\text{SiO}_4$) [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 278(2~3): 212~224.
- Balkanski M, Wallis R F and Haro E. 1983. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon [J]. *Physical Review*, B, 28(4): 1 928~1 934.
- Barbarand J, Carter A, Wood I, *et al.* 2003. Compositional and structural control of fission-track annealing in apatite [J]. *Chemical Geology*, 198(1): 107~137.
- Biagini R, Memmi I and Olmi F. 1997. Radiation damage in zircons [J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*, (6): 257~270.
- Bjerga A, Stubseid H H, Pedersen L E R, *et al.* 2022. Radiation damage allows identification of truly inherited zircon[J]. *Communications Earth Environment*, 3(1): 1~7.
- Capitani G C, Leroux H, Doukhan J C, *et al.* 2000. A TEM investigation of natural metamict zircons: Structure and recovery of amorphous domains [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(8): 545~556.
- Carlson W D and Donelick R A. 1999. Variability of apatite fission-track annealing kinetics; I, Experimental results [J]. *American Mineralogist*, 84(9): 1 213~1 223.
- Chen Jieyu, Wang Jialong, Liu Run, *et al.* 2023. New progress in low temperature thermochronology methods [J]. *Inland Earthquake*, 37(1): 12~22 (in Chinese with English abstract).
- Chen S Y, Yang J S, Li Y, *et al.* 2009. Ultramafic Blocks in Sumdo Region, Lhasa Block, Eastern Tibet Plateau: An Ophiolite Unit [J]. *Journal of Earth Science*, 20(2): 332~347.
- Chen Songyong, Yang Jingsui, Xu Xiangzhen, *et al.* 2008. Study of Lu-Hf geochemical tracing and LA-ICPMS U-Pb isotopic dating of the Sumdo eclogite from the Lhasa block, Tibet [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(7): 1 528~1 538 (in Chinese with English abstract).
- Cheng H, Liu Y M, Vervoort Jeffrey D, *et al.* 2015. Combined U-Pb, Lu-Hf, Sm-Nd and Ar-Ar multichronometric dating on the Bailang eclogite constrains the closure timing of the Paleo-Tethys Ocean in the Lhasa terrane, Tibet [J]. *Gondwana Research*, 28(4): 1 482~1 499.
- Cheng H, Zhang C, Vervoort Jeffrey D, *et al.* 2012. Zircon U-Pb and garnet Lu-Hf geochronology of eclogites from the Lhasa Block, Tibet [J]. *Lithos*, 155: 341~359.
- Cherniak D J and Watson E B. 2001. Pb diffusion in zircon [J]. *Chemical Geology*, 172(1): 5~24.
- Davis D W, Krogh T E and Williams I S. 2003. Historical development of zircon geochronology [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 53(1): 145~181.
- Dawson P, Hargreave M M and Wilkinson G R. 1971. The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO_4) [J]. *Journal of Physics, C: Solid State Physics*, 4(2): 240~256.
- Deliens M, Delhal J and Tarte P. 1977. Metamictization and U-Pb systematics—A study by infrared absorption spectrometry of Precambrian zircons [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 33(3): 331~344.
- Ellsworth S, Navrotsky A and Ewing R C. 1994. Energetics of radiation damage in natural zircon (ZrSiO_4) [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21(3): 140~149.
- Ewing R C, Meldrum A, Wang L M, *et al.* 2000. Radiation-induced amorphization [J]. *Transformation Processes in Minerals*, 39: 319~361.
- Farley K A, Wolf R A and Silver L T. 1996. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4 223~4 229.
- Gaft M, Panczer G, Reisfeld R R, *et al.* 2000. Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural zircon [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 300: 267~274.
- Geisler T, Pidgeon R T, Bronswijk W V, *et al.* 2001. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: A Raman spectroscopic study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 13(6): 1 163~1 176.
- Ginster U, Reiners P W, Nasdala L, *et al.* 2019. Annealing kinetics of radiation damage in zircon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 225~246.
- Härtel B, Jonckheere R, Wauschkuhn B, *et al.* 2021a. Zircon Raman dating: Age equation and calibration [J]. *Chemical Geology*, 579: 120351.
- Härtel B, Jonckheere R, Wauschkuhn B, *et al.* 2021b. The closure temperature(s) of zircon Raman dating [J]. *Geochronology*, 3(1): 259~272.
- Holland H D and Gottfried D. 1955. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon [J]. *Acta Crystallographica*, 8(6): 291~300.
- Holland H D and Kulp L J. 1950. Geologic age from metamict minerals [J]. *Science*, 111(2 882): 312.
- Hoskin P and Rodgers K. 1996. Raman spectral shift in the isomorphous series ($\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x$) SiO_4 [J]. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 33(11): 1 111~1 121.
- Hourigan J K, Reiners P W and Brandon M T. 2005. U-Th zonation-dependent alpha-ejection in (U-Th)/He chronometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3 349~3 365.

- Hurford A J, Flisch M and Jager E. 1989. Unravelling the thermo-tectonic evolution of the Alps: A contribution from fission track analysis and mica dating [J]. Geological Society, London, Special Publications, 45(1): 369~398.
- Hurley P M and Fairbairn H W. 1953. Radiation damage in zircon: A possible age method [J]. Geological Society of America Bulletin, 64(6): 659~673.
- Ireland T R and Williams I S. 2003. Considerations in zircon geochronology by SIMS [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 53(1): 215~241.
- Irmer G. 1985. Influence of the apparatus function on the determination of scattering cross sections and lifetimes from optical phonon spectra [J]. Exp. Tech. Phys., 33: 501~506.
- Jiang Yi and Chang Hong. 2012. Apatite (U-Th)/He dating: A review [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 31(5): 757~766 (in Chinese with English abstract).
- Kempe U, Gruner T and Nasdala L. 2000. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian granulite complex, Germany [J]. Cathodoluminescence in Geosciences, 415~455.
- Kulp L J, Herbertl V and Holland H D. 1952. Age from metamict minerals [J]. American Mineralogist, 37(9~10): 709~718.
- Lee J K W. 1993. Problems and progress in the elucidation of uranium and lead transport mechanisms in zircon [J]. Dev. Petrol., 14: 423~446.
- Lee J K W, Williams I S and Ellis D J. 1997. Pb, U and Th diffusion in natural zircon [J]. Nature, 390(6 656): 159.
- Li Changmin. 2009. A review on the minerageny and situ microanalytical dating techniques of zircons [J]. Geological Survey and Research, 33(3): 161~174 (in Chinese with English abstract).
- Lutz N, Ming Z, Ulf K, *et al.* 2003. Spectroscopic methods applied to zircon [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 53(1): 427~467.
- Meesters A G C A and Dunai T J. 2002. Solving the production-diffusion equation for finite diffusion domains of various shapes: Part I. Implications for low-temperature (U-Th)/He thermochronology [J]. Chemical Geology, 186(3~4): 333~344.
- Meldrum A, Boatner L A, Weber W J, *et al.* 1999a. Radiation damage in zircon and Monazite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(17): 2 693~2 693.
- Mezger K and Krogstad E J. 1997. Interpretation of discordant U-Pb zircon ages: An evaluation [J]. Journal of Metamorphic Geology, 15(1): 127~140.
- Murakami T, Chakoumakos B C, Ewing R C, *et al.* 1991. Alpha-decay event damage in zircon [J]. American Mineralogist, 76(9~10): 1 510~1 532.
- Nasdala L. 1998. Metamictization and U-Pb isotopic discordance in single zircons: a combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study [J]. Mineralogy and Petrology, 62(1-2): 1~27.
- Nasdala L, Irmer G and Wolf D. 1995. The degree of metamictization in zircon: A Raman spectroscopic study [J]. European Journal of Mineralogy, 7(3): 471~478.
- Nasdala L, Wenzel T, Pidgeon R T, *et al.* 1999. Internal structures and dating of complex zircons from Meissen Massif monzonites, Saxony [J]. Chemical Geology, 156(1): 331~341.
- Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, *et al.* 2001. Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage [J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 141(2): 125.
- Nasdala L, Ming Z, Ulf K, *et al.* 2003. Spectroscopic methods applied to zircon [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 53(1): 427~467.
- Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, *et al.* 2004. Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 141(2): 125~144.
- Orme D A, Guenther W R, Laskowski A K, *et al.* 2016. Long-term tectonothermal history of Laramide basement from zircon-He age-eU correlations [J]. Earth and Planetary Science Letters, 453(1): 119~130.
- Palenik C S, Nasdala L and Ewing R C. 2003. Radiation damage in zircon [J]. American Mineralogist, 88(5-6): 770~781.
- Pidgeon R T. 2014. Zircon radiation damage ages [J]. Chemical Geology, 367: 13~22.
- Pidgeon R T, Nasdala L and Todt W. 1998. Determination of radiation damage ages on parts of zircon grains by Raman microprobe: Implications for annealing history and U-Pb stability [J]. Mineral. Mag., 62A: 1 174~1 176.
- Pilz W and Kriegsmann H. 1987. The nature of the so called "Raman background" [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 268(1): 215~216.
- Podor R. 1995. Raman spectra of the actinide-bearing monazites [J]. European Journal of Mineralogy, 7(6): 1 353~1 360.

- Ríos S, Salje E K H, Zhang M, *et al.* 2000. Amorphization in zircon: Evidence for direct impact damage [J]. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 12(11): 2 401~2 412.
- Rizvanova N G, Levchenkov O A, Belous A E, *et al.* 2000. Zircon reaction and stability of the U-Pb isotope system during interaction with carbonate fluid: Experimental hydrothermal study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(1): 101.
- Robinson K, Gibbs G V and Ribbe P H. 1971. The structure of zircon: A comparison with garnet [J]. *American Mineralogist*, 56(5~6): 782~790.
- Rubin J N, Henry C D and Price J G. 1989. Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra Blanca Peaks, Texas [J]. *American Mineralogist*, 74(7~8): 865~869.
- Salje E K H and Chrosch J. 1999. Is “metamictization” of zircon a phase transition? [J]. *American Mineralogist*, 84(7~8): 1 107~1 116.
- Schaltegger U, Fanning C M, Günther D, *et al.* 1999. Growth, annealing and recrystallization of zircon and preservation of monazite in high-grade metamorphism: Conventional and in-situ U-Pb isotope, cathodoluminescence and microchemical evidence [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(2~3): 186~201.
- Seward D, Grujic D and Schreurs G. 1997. Exhumation history of southern Madagascar as revealed by zircon and apatite fission-track thermochronology [J]. *Gondwana Research Group Miscellaneous Publication*, 5: 92~94.
- Utsunomiya S, Yudinsev S, Wang L M, *et al.* 2003. Ion-beam and electron-beam irradiation of synthetic britholite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 322(2): 180~188.
- Váci T. 2014. A new, simple approximation for the deconvolution of instrumental broadening in spectroscopic band profiles [J]. *Applied Spectroscopy*, 68(11): 1 274~1 278.
- Váci T and Nasdala L. 2017. Electron-beam-induced annealing of natural zircon: A Raman spectroscopic study [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44(6): 389~401.
- Verma P, Abbi S C and Jain K P. 1995. Raman-scattering probe of anharmonic effects in GaAs [J]. *Physical Review B [Condensed Matter]*, 51(23): 16 660~16 667.
- Weber W J. 1990. Radiation-induced defects and amorphization in zircon [J]. *Journal of Materials Research*, 5(11): 2 687~2 697.
- Weber W J. 1993. Alpha-Decay-Induced amorphization in complex silicate structures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(7): 1 729~1 738.
- Weber W J, Devanathan R, Meldrum A, *et al.* 1998. The effect of temperature and damage energy on amorphization in zircon [J]. *MRS Online Proceedings Library*, 540(1): 367~372.
- Weber W J, Ewing R C and Wang L M. 1994. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon [J]. *Journal of Materials Research*, 9(3): 688~698.
- Wopenka B, Jolliff B L and Zinner E. 1996. Trace element zoning and incipient metamictization in a lunar zircon: Application of three microprobe techniques [J]. *The American Mineralogist*, 81(7~8): 902~912.
- Wu Yuanbao and Zheng Yongfei. 2004. Genetic mineralogy of zircon and its restriction on U-Pb age interpretation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 49(16): 1 589~1 604 (in Chinese with English abstract).
- Wu Limin, Min Kang, Gao Jianfeng, *et al.* 2021. Principle, experimental process and application of fission track LA-ICP-MS/FT method [J]. *Geology and Resources*, 30(1): 75~84 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Hu Ruizhong, Jiang Guohao, *et al.* 2002. Evaluation of the genesis of zircons and U-Pb isotopic dating [J]. *Geology-Geochemistry*, 29(4): 64~70 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xianzhen, Yang Jingsui, Li Tianfu, *et al.* 2007. SHRIMP U-Pb ages and inclusions of zircons from the Sumdo eclogite in the Lhasa block, Tibet, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 26(10): 1 340~1 355 (in Chinese with English abstract).
- Yang J, Xu Z, Li Z, *et al.* 2009. Discovery of an eclogite belt in the Lhasa block, Tibet: A new border for Paleo-Tethys? [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34(1): 76~89.
- Zhang C, Bader T, Liu X, *et al.* 2022. Raman geobarometry of quartz inclusions in eclogitic garnet constrains the metamorphic evolution and exhumation of the Sumdo oceanic slab in Tibet [J]. *Gondwana Research*, 104: 172~184.
- Zhang C, Bader T, Van Roermund H L M, *et al.* 2019b. The metamorphic evolution and tectonic significance of the Sumdo HP-UHP metamorphic terrane, central-south Lhasa block, Tibet (Book Chapter) [J]. *Geological Society Special Publication*, 474(1): 209~229.
- Zhang C, Bader O, Zhang L, *et al.* 2019a. Metamorphic evolution and age constraints of the garnet-bearing mica schist from the Xindaduo area of the Sumdo (U) HP metamorphic belt, Tibet [J]. *Geological Magazine*, 156(7): 1 175~1 189.
- Zhang M, Salje E K H, Capitani G C, *et al.* 2000a. Annealing of decay damage in zircon: A Raman spectroscopic study [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(13): 3 131~3 148.
- Zhang M, Salje E K H, Ewing R C, *et al.* 2000b. Alpha-decay damage

and recrystallization in zircon: Evidence for an intermediate state from infrared spectroscopy [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 (24): 5 189~5 199.

Zhong Yufang, Ma Changqian and Yu Zhenbing. 2006. Geochemical characteristics of zircon and its applications in Geosciences [J]. *Geological Science and Technology Information*, 25(1): 27~34, 40 (in Chinese with English abstract).

Zhu D, Zhao Z, Niu Y, *et al.* 2011. The Lhasa Terrane: Record of a microcontinent and its histories of drift and growth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1~2): 241~255.

Zhu D, Zhao Z, Niu Y, *et al.* 2013. The origin and pre-Cenozoic evolution of the Tibetan Plateau [J]. *Gondwana Research*, 23(4): 1 429~1 454.

附中文参考文献

陈松永, 杨经绥, 徐向珍, 等. 2008. 西藏拉萨地块松多榴辉岩的锆石 Lu/Hf 同位素研究及 LA-ICP MS U-Pb 定年[J]. *岩石学报*,

24(7): 1 528~1 538.

陈洁瑜, 王佳龙, 刘 润, 等. 2023. 低温热年代学方法及其应用进展[J]. *内陆地震*, 37(1): 12~22.

蒋 毅, 常 宏. 2012. 磷灰石(U-Th)/He 定年方法综述[J]. *岩石矿物学杂志*, 31(5): 757~766.

李长民. 2009. 锆石成因矿物学与锆石微区定年综述[J]. *地质调查与研究*, 33(3): 161~174.

吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. *科学通报*, 49(16): 1 589~1 604.

武利民, 闵 康, 高剑峰, 等. 2021. 裂变径迹 LA-ICP-MS/FT 法原理、实验流程和应用[J]. *地质与资源*, 30(1): 75~84.

谢桂青, 胡瑞忠, 蒋国豪, 等. 2002. 锆石的成因和 U-Pb 同位素定年的某些进展[J]. *地质地球化学*, 29(4): 64~70.

徐向珍, 杨经绥, 李天福, 等. 2007. 青藏高原拉萨地块松多榴辉岩的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及锆石中的包裹体[J]. *地质通报*, 26(10): 1 340~1 355.

钟玉芳, 马昌前, 余振兵. 2006. 锆石地球化学特征及地质应用研究综述[J]. *地质科技情报*, 25(1): 27~34, 40.