

锆石辐射损伤测年方法研究进展与应用

范明璞, 柳小明, 孙圣思

大陆动力学国家重点实验室, 西北大学地质学系, 西安, 710069



内容提要: 锆石辐射损伤测年是一种新兴的低温热年代学方法(封闭温度为 $\sim 230 \pm 25$ °C), 其原理是依据拉曼半高宽(ν_3)计算出锆石所累积的 α 通量, 结合U、Th含量, 得出锆石辐射损伤的累积时间, 即锆石辐射损伤年龄。相较于其他低温年代学方法, 锆石辐射损伤测年具有测试简便、高效、低成本、双(多)定年等优势, 在地学研究中展现出广泛的应用前景, 现已成功应用于示踪物源区和揭示岩体热事件等领域。然而, 该方法尚存几个关键问题有待解决, 例如, 微区测试的空间不匹配性、封闭温度存有争议、较大的年龄偏差等, 这无疑阻碍其在地球科学领域中更进一步的推广和应用。本文系统地介绍了锆石辐射损伤测年方法的起源、原理和测试方法, 总结了相关应用的重要进展, 阐述了锆石辐射损伤测年方法的尚存问题, 并对该方法的发展趋势作以展望, 以期为年代学的发展提供新的技术手段。

关键词: 锆石; 辐射损伤测年; 退火; 地质应用; 不确定性

锆石是一种普遍存在于地壳岩石中的副矿物, 具有良好的物理、化学稳定性, 且晶格中放射性元素U、Th含量较高(普通Pb含量极低), 现已成为年代学研究中最为理想的矿物之一。目前, 已有多种测年技术成功应用于地质过程中, 例如, U-Pb、Pb/Pb、裂变径迹和(U—Th)/He方法(Reiners et al., 2005)。随着科学的研究的不断深入, 新方法、高效率、高精度、高空间分辨率和多信息的同时获取已成为年代学领域发展的必然趋势(李献华等, 2022)。

锆石辐射损伤测年方法于20世纪50年代初提出, 但受限于辐射损伤及退火机制研究程度的薄弱, 这一方法并未得到实际应用(Holland and Kulp, 1950; Kulp et al., 1952; Hurley and Fairbairn, 1953)。而随着同位素稀释技术精确测定锆石U-Pb年龄的出现(Tilton et al., 1955; Silver and Deutsch, 1963), 该方法已基本被弃用。近年来, 随着分析技术的迅速发展, 锆石辐射损伤年代学作为一种低温年代学方法(初步估计封闭温度(t_c)为 $\sim 230 \pm 25$ °C, Pidgeon, 2014), 重新进入到科学家的视野。因其测试流程相较于其他热年代学方法具有明显优势:一次制样、两次测试(激光拉曼光谱仪(LRM)和二次离子质谱仪(SIMS)、电子探针

(EPMA)或激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)), 便可同时获得锆石的U-Pb年龄和最后一次热事件年龄, 故而备受关注。当前, 该方法在地学研究中已展现出潜在的应用前景, 尤其是在分析沉积物来源和揭示岩体热演化史等领域发挥着重要作用, 为年代学的研究和应用提供一种新的分析技术(Presser et al., 2012; Pidgeon, 2014; Garver and Davidson, 2015; Pidgeon et al., 2016; Anderson et al., 2020; Resentini et al., 2020; Bjerga et al., 2022)。然而, 现阶段国内学者们在锆石辐射损伤年代学的基础研究和地质应用等方面略显薄弱, 主要集中于基础理论的应用阶段(程昊等, 2002, 2003; 程昊, 2003; 刘景波和叶凯, 2005; 王银喜等, 2007; 刘文元和刘景波, 2009; 张永清, 2012; 王家松等, 2015; 徐杰, 2017), 这也与该方法尚存有诸多问题有关, 例如, 微区测试的空间不匹配性、封闭温度存有争议、较大的年龄偏差等(Pidgeon, 2014; Pidgeon et al., 2016; Härtel et al., 2021a)。鉴于此, 本文在总结国内外文献及目前研究的基础上, 就锆石辐射损伤测年方法的起源、原理和测试方法、相关应用、尚存的研究问题, 以及未来的发展趋势作以总结和分析, 为年代学的发展提供更为有效的测试手段。

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号:41873061, 42022016)和陕西高校青年创新团队项目的成果。

收稿日期:2022-05-27; 改回日期:2022-10-11; 网络首发:2022-10-20; 责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.10.085

作者简介:范明璞,男,1995年生,博士研究生,主要从事分析地球化学和低温热年代学研究;Email:mingpfan@163.com。通讯作者:柳小明,男,1962年生,研究员,主要从事同位素年代学和地球化学研究;Email:xmliu@nwu.edu.cn。

1 锆石辐射损伤测年方法发展史

20世纪初, Hamberg(1914)提出不同锆石物理性质的差异是由于放射性元素(不同含量)衰变产生的高能量 α 粒子对晶格的破坏所引起,即随着U、Th的不断衰变,锆石晶格的稳定性逐渐遭受破坏,导致其物理性质持续发生变化,例如,密度、折射率、双折射率不断减小,晶格逐渐膨胀等。随后,该理论已被研究证实和广泛接受(Chudoba and Stackelberg, 1936; Anderson and Payne, 1937; Bauer, 1939)。20世纪50年代,研究者们首次提出,这些物理性质及参数的变化可能被用作地质年代计(Holland and Kulp, 1950; Kulp et al., 1952; Hurley and Fairbairn, 1953)。同期, Holland and Gottfried(1955)利用X射线衍射技术对斯里兰卡锆石的密度和晶胞参数进行测定,结合U-Pb年龄及U、Th含量得出 α 通量,试图建立 α 通量与晶胞参数和密度的函数关系。但是,斯里兰卡锆石与其他地区锆石的晶胞参数存有差异,研究者们将其解释为该锆石经历了部分热退火,这一认知对构建辐射损伤的标定曲线增加了一定难度。后期研究证实,遭受辐射损伤的锆石的确会发生热退火作用(Bursill and McLaren, 1966; Pidgeon et al., 1973; Meldrum et al., 1998; Geisler et al., 2001)。20世纪50年代末,随着同位素稀释法对锆石U-Pb年龄精确测试的出现(Tilton et al., 1955; Silver and Deutsch, 1963),以及年代学对辐射损伤微区精准测定的需求,锆石辐射损伤年代学可能作为一种测年技术已被基本遗弃。

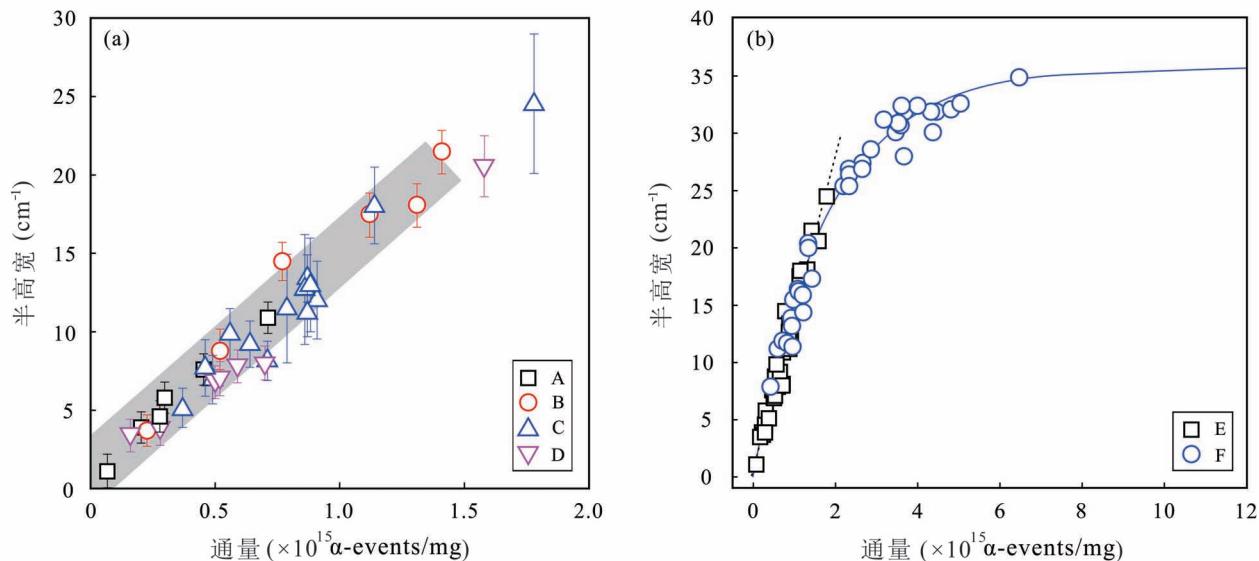
然而,对于锆石辐射损伤的研究并未停止,并且已积累了多种表征方法,例如,粉晶质衍射(Murakami et al., 1986)、X射线吸收(Nakai et al., 1987; Farges and Calas, 1991)、核磁共振(Kalinichenko et al., 1990)等,但这些技术对于辐射损伤的定量评估却存有较多不足(耗时、不精确等)。随后,Nasdala等(1995)利用LRM对锆石的辐射损伤进行测试,指出随着辐射损伤的累积,锆石晶格不断遭受破坏,使得拉曼峰位值逐渐向低波数漂移、半高宽(FWHM, full width at half maximum)不断增大且强度逐渐变低,并且认为~1008 cm⁻¹拉曼特征峰所对应的半高宽能够定量描述锆石的辐射损伤程度(最为敏感),为后期建立辐射损伤(FWHM)与 α 通量的校正曲线以及利用拉曼光谱法进行测年提供了可能。值得一提的是,这一技术相较于其

他测试方法而言,最大的优势在于:测试迅速、低成本、无需特殊制样、无损且精度高,可用于微区辐射损伤的定量评估。

在定量化描述锆石辐射损伤程度的基础上,Pidgeon等(1998)首次提出“锆石辐射损伤年龄(zircon radiation damage age, ZRDA)”这一概念,即基于拉曼光谱学特征计算出锆石所累积的 α 通量,再结合U、Th含量得出ZRDA。同期,通过对萨克森(Saxony)流纹岩锆石的研究,Nasdala等(1998)初步建立拉曼半高宽(0~12 cm⁻¹)与 α 通量之间的线性关系。随后,结合其他一些被认为保留所有辐射损伤的锆石,确立了新的校正曲线(图1a)(Nasdala et al., 2001)。依据前期已建立的校正曲线,Palenik等(2003)对斯里兰卡锆石展开研究(结晶年龄~570 Ma),发现该锆石累积的等价通量所对应的辐射损伤年龄为~375 Ma,即大约有1/3的辐射损伤已发生退火,进而对早期的校正曲线重新标定,得出天然锆石的全范围直接碰撞模型曲线(图1b),为后期ZRDA的计算奠定了基础(Nasdala et al., 2014; Pidgeon, 2014; Pidgeon et al., 2016; 徐杰,2017; Hueck et al., 2018; Jonckheere et al., 2019; Anderson et al., 2020)。例如,利用该方法对西澳大利亚Jack Hills锆石进行ZRDA的测定,得出该锆石于~1130 Ma经历过热事件(Pidgeon, 2014)。近期,Härtel等(2021a)对一系列未经历热退火锆石的拉曼光谱和U、Th含量(LA-ICP-MS)进行测定,建立了锆石不同拉曼峰位值所对应半高宽和“等效U浓度(*eU*)”之间的函数关系,为锆石辐射损伤测年方法的广泛应用提供关键支撑。

2 蜕晶化和热退火作用

锆石自形成之后,由于其所含放射性元素U、Th的持续衰变,随着时间的推移,锆石晶格逐渐由晶体质向蜕晶质转化,最终趋于无定型状态,即蜕晶化作用(Metamictization)。自然界中,大部分锆石处于蜕晶质或无定型状态,且蜕晶化程度主要取决于所包含的U、Th含量,结晶年龄(形成时间)以及后期经历的热事件。并且,在地质演化过程中,如果蜕晶质锆石在形成之后经历过低温或高温热事件(温度增加至足以使锆石的辐射损伤结构发生愈合),那么该锆石就会发生热退火作用(A annealing),引起晶格中移位的原子获得能量后重新回到初始位置,从而使得辐射损伤的晶格逐渐愈合以至于恢复至晶体质状态。20世纪以来,由于为人所知的宝石级斯里兰

图 1 α 通量与半高宽关系图Fig. 1 Plot of the $FWHM$ vs. α -fluence

(a) 灰色区域为 α 通量与半高宽的线性关系, A—D: 流纹岩、月球、二长岩和辉长岩锆石(据 Nasdala et al. , 2001 改); (b) 黑色虚线代表未经历热退火锆石的校正曲线(数据 E), 蓝色实线代表辐射损伤累积年龄为 ~ 375 Ma(等价通量)的斯里兰卡锆石标定曲线(数据 F, 据 Palenik et al. , 2003 改)

(a) The gray bar is the linear relationship of the α -fluence and $FWHM$, A—D: rhyolite, lunar, monzonite, and gabbro zircons (modified from Nasdala et al. , 2001). (b) The black dotted line represents the calibration curve of zircon un-annealed (data E) and the blue solid line represents the calibration curve of a radiation damage age of ~ 375 Ma (equivalent fluence) for Sri Lanka zircon (data F, modified from Palenik et al. , 2003)

卡锆石具有全范围的辐射损伤、含有的杂质较少且展现出一致的热演化史等特性,已是研究锆石蜕晶化和热退火作用的绝佳样品(Holland and Gottfried, 1955; Murakami et al. , 1991; Nasdala et al. , 1998, 2001, 2003; Farnan, 1999; Rios and Salje, 1999; Salje et al. , 1999; Rios et al. , 2000a, b; Zhang Ming et al. , 2000a, b, c; Farnan and Salje, 2001; Palenik et al. , 2003; Ginster et al. , 2019; Ende et al. , 2021)。

2.1 蜕晶化作用

自 Hamberg(1914)首次提出锆石的蜕晶化过程是由于 U/Th 衰变引起锆石晶格由周期向非周期性阶段性转化之后,已积累了多种用以描述锆石蜕晶化作用的测试方法和物理参数(不同尺度),例如,X 射线衍射(晶胞参数)、红外和拉曼光谱(峰值值、峰宽和强度)、透射电镜和核磁共振(成像)、折射率、双折射率、密度、热荧光性、硬度、泊松比等(Pabst, 1952; Holland and Gottfried, 1955; Vance and Boland, 1975; Chakoumakos et al. , 1987; Weber, 1990; Murakami et al. , 1991; Weber et al. , 1994; Nasdala et al. , 1995; Farnan, 1999; Salje et al. ,

1999; Zhang Ming et al. , 2000b, c; Geisler et al. , 2001; Ewing et al. , 2003; Palenik et al. , 2003)。Murakami 等(1991)对一系列斯里兰卡锆石(不同辐射损伤程度)展开研究,结合高分辨透射电镜成像特征和 X 射线衍射分析,根据该锆石所累积的 α 通量,将辐射损伤的累积过程划分为 3 个阶段:第一阶段是点缺陷的累积,引起锆石晶胞的轻微膨胀和乱序,对应的 α 通量为 $<3 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$;第二阶段是晶格发生扭曲,逐渐向无定形转变,而晶格结构仍以晶体质为主,对应的 α 通量为 $3 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$;第三阶段是锆石晶格完全处于无定型状态,对应的 α 通量为 $>8 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$ 。并且,依据拉曼光谱(ν_3)的变化,可将锆石结构划分为晶体质(或轻微乱序)、蜕晶质和高度蜕晶质(无定型),对应的峰值值和半高宽分别为: $\sim 1007 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\leq 5 \text{ cm}^{-1}$ (或 $<10 \text{ cm}^{-1}$)、 $1000 \sim 980 \text{ cm}^{-1}$ 、 $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ 和 $<980 \text{ cm}^{-1}$ 、 $>30 \text{ cm}^{-1}$ (Nasdala et al. , 1995, 1998)。随后,基于“渗透相变”理论对锆石的蜕晶化过程分析得出,锆石晶格由晶体质向无定型状态的转变存在 2 个阈值(渗透点),即锆石晶格中孤立的“岛(点缺陷)”逐渐增加至长程连通状态时到达第一渗透点 ($\sim 3 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$)

mg);且随着非晶质物质占比的增加,锆石晶格基本处于无定型状态时到达第二渗滤点($\sim 8 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$) (Salje et al., 1999)。而根据天然锆石(斯里兰卡和萨克森锆石)拉曼峰位值和半高宽的变化,可将锆石的蜕晶化过程划分为 2 个阶段(图 2a):第一阶段是点缺陷的累积,代表短程乱序的增加;第二阶段是长程有序的破坏,锆石晶格向无定型过渡,非晶质形成 (Geisler et al., 2001)。后期, Pidgeon (2014)通过斯里兰卡锆石辐射损伤累积曲线对早期所提出的两阶段 α 通量进行修正,渗滤点分别对应于 $\sim 2.2 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$ 和 $\sim 5 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$ 。

在过去的 70 余年里,一系列关于天然、掺 Pu 和离子辐射锆石蜕晶化作用的研究表明,存有 2 种辐射损伤累积模型(不同的测试方法),即直接碰撞模型和双重叠模型(图 2b)。例如,随着 α 通量的增加,拉曼半高宽的变化呈近指数关系(Palenik et al., 2003),而 X 射线衍射参数呈近“S”型曲线关系(Holland and Gottfried, 1955; Weber, 1990, 2000)。因此,对于评估锆石辐射损伤程度最为广泛的拉曼光谱法而言,拉曼半高宽与 α 通量之间的函数关系显示,直接碰撞模型的描述是合理的(图 2b, Palenik et al., 2003)。

2.2 热退火作用

蜕晶质锆石的热退火作用通常被理解为动力学

过程,主要受控于温度和时间,其并不是蜕晶化过程的简单反演(逆向恢复),而是涉及不同的退火阶段及硅酸锆的分解(高损伤区域)。研究者们对蜕晶质锆石的热退火过程进行了大量研究,在恢复晶格结构、探讨热退火及重结晶(recrystallization)机制和建立(多元)退火模型等方面取得了显著成果(Vance and Anderson, 1972; Weber, 1990, 1991; Murakami et al., 1991; Weber et al., 1994; Colombo and Chrosch, 1998a, b; Capitani et al., 2000; Zhang Ming et al., 2000a, b; Geisler et al., 2001, 2002; Geisler, 2002; Nasdala et al., 2002; Pidgeon et al., 2017; Ginster et al., 2019; Ende et al., 2021; Guenthner, 2021; Härtel et al., 2021b)。首先,高温条件下,蜕晶质锆石在恢复至晶体质的过程中,高度损伤的锆石中会出现 SiO_2 和不同晶型的 ZrO_2 (ZrSiO_4 的分解)。例如,基于 X 射线的测试,高度蜕晶质锆石的高温退火过程中,立方和四方晶型的 ZrO_2 分别出现于 $\sim 800^\circ\text{C}$ 和 $\sim 1100^\circ\text{C}$ (Vance and Anderson, 1972);而掺 Pu 合成锆石和天然锆石的高温退火实验表明,存在伪立方晶型的 ZrO_2 (Weber, 1990, 1991; Weber et al., 1994; Colombo and Chrosch, 1998b);运用拉曼光谱的测试,发现存在四方和单斜晶型的 ZrO_2 (Zhang Ming et al., 2000a);同样地,结合示差扫描热量仪和拉曼

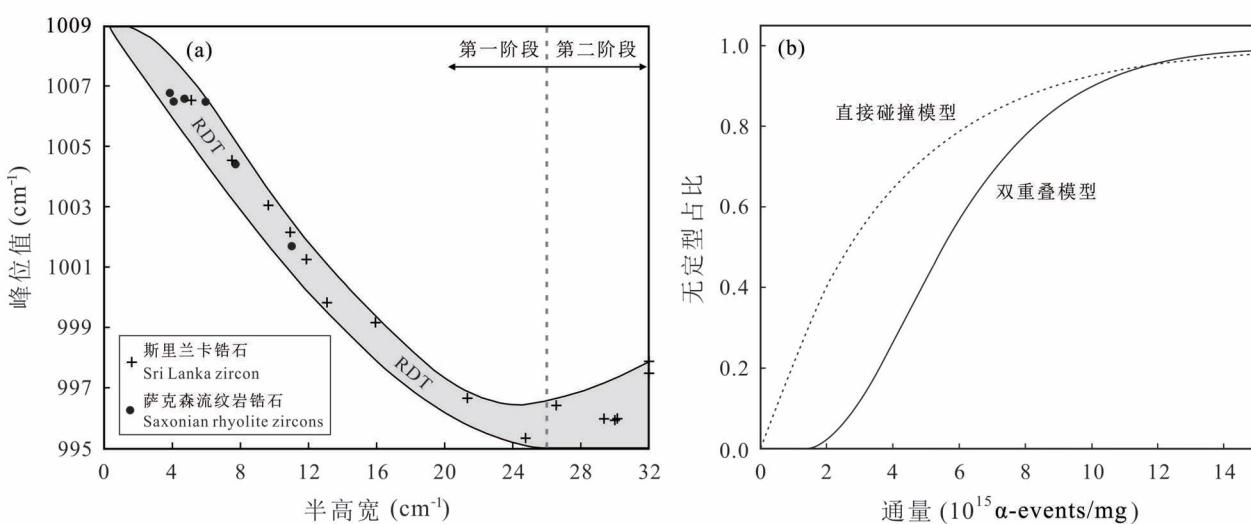


图 2 蜕晶质锆石峰位值与半高宽关系图(a)(据 Geisler et al., 2001 改)和锆石晶格无定型占比与 α 通量关系图(b)(直接碰撞模型, 据 Farnan, 1999; Rios et al., 2000b; Palenik et al., 2003 改; 双重叠模型, 据 Holland and Gottfried, 1955; Weber, 1990, 2000 改)

Fig. 2 The Raman shift vs. FWHM of metamict zircons (a) (modified from Geisler et al., 2001) and the amorphous fraction vs. α -fluence in zircon (b) (the direct impact-model, modified from Farnan, 1999; Rios et al., 2000b; Palenik et al., 2003; the double-overlap model, modified from Holland and Gottfried, 1955; Weber, 1990, 2000)

光谱的研究,存在四方晶型的 ZrO_2 (~ 900 °C) (Pidgeon et al. , 2017)。其次,对于蜕晶质镍石退火阶段的研究和描述,已积累了大量的测试方法,例如,X射线衍射法(Weber, 1990, 1991; Weber et al. , 1994; Colombo and Chrosch, 1998a, b)、透射电镜法(Meldrum et al. , 1998, 1999; Capitani et al. , 2000)和拉曼光谱法(Zhang Ming et al. , 2000a; Geisler et al. , 2001; Geisler, 2002; Nasdala et al. , 2002; Pidgeon et al. , 2017; Ginster et al. , 2019; Ende et al. , 2021; Härtel et al. , 2021b)等。基于不同的测试方法,掺Pu合成镍石和天然镍石高温退火实验结果表明,高度蜕晶质镍石的退火过程可分为2个阶段,第一阶段伴随有伪立方晶型的 ZrO_2 出现,第二阶段为重结晶过程,逐渐恢复至初始的晶格结构(Weber, 1990, 1991; Weber et al. , 1994; Colombo and Chrosch, 1998b; Capitani et al. , 2000; Pidgeon et al. , 2017);与此同时,另有研究表明,低至中等蜕晶质镍石的退火过程同样是分阶段进行,主要涉及晶格的逐渐愈合以至于恢复至晶体结构(Colombo and Chrosch, 1998a; Geisler et al. , 2001)。因此,蜕晶质镍石的退火作用可划分为2个阶段(图3):第一阶段是点缺陷的去除,短程有序的恢复过程;第二阶段是由蜕晶质逐渐恢复至晶体结构(>750 °C)。并且,对于高度蜕晶质镍石而言,第二阶段涉及 ZrO_2 和 SiO_2 的出现及重结晶作用。此外,也有研究认为,蜕晶质镍石的退火过程存在第三阶段,即残余点缺陷的退火(与c轴膨胀相关)(Geisler, 2002)。如图3所示,现已发表的斯里兰卡和萨克森流纹岩镍石拉曼峰位值和半高宽数据(等时退火和等温退火)显示,蜕晶质镍石的退火过程分两阶段进行,且不同辐射损伤程度的镍石在第二阶段呈现出一致趋势。

再者,关于蜕晶质镍石(多元)退火模型的建立也取得了一定进展(Geisler et al. , 2001; Ginster et al. , 2019; Guenther, 2021; Härtel et al. , 2021b)。即基于叠加准

则和经典的JMAK(Johnson—Mehl—Avrami—Kolmogorov)方程构建镍石连续退火的动力学模型,获得退火动力学的相关经验参数。例如,基于斯里兰卡镍石退火实验研究,根据镍石初始辐射损伤程度的差异(α 通量分别为: $0\sim 4.6\times 10^{14}$ α/mg 、 $4.6\times 10^{14}\sim 9.5\times 10^{14}$ α/mg 、 $9.5\times 10^{14}\sim 2.2\times 10^{15}$ α/mg 和 $>2.2\times 10^{15}$ α/mg),得出不同的退火动力学参数(Ginster et al. , 2019);而不同辐射损伤程度的萨克森州流纹岩镍石高温退火实验结果表明,所获得的退火动力学参数基本一致,进而认为镍石的退火机制与初始的辐射损伤程度无关(Härtel et al. , 2021b)。同时,Guenther(2021)报道了镍石辐射损伤累积退火模型(ZRDAAM),不同的退火动力学模型对低温年龄和热演化路径的解释存有差异(裂变径迹和(U—Th)/He),尤其以高度蜕晶质镍石(高“eU”)较为明显。值得一提的是,镍石的重结晶过程涉及晶格的重新排列组合,即形成新的镍石晶格,常伴有元素的迁移,主要与温度、压力及化学活动性流体等有关,如蜕晶质镍石在流体参与下,温度大于400 °C时就会发生重结晶作用。而镍石的退火过程仅涉及原子键的重新恢复,无新的晶格形成,即镍石发生退火后(低温或高温)的晶格状态可能是蜕晶质或晶体(Nasdala et al. , 2001)。

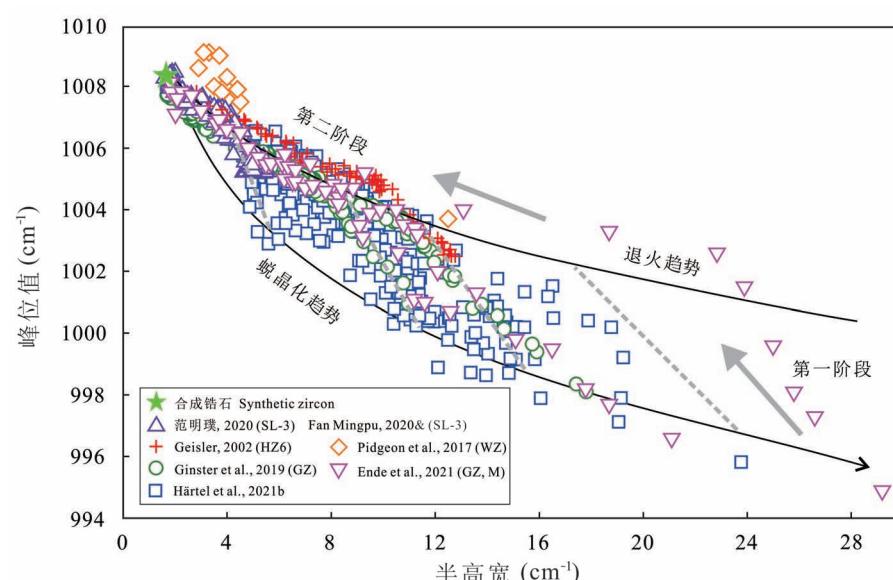


图3 蜕晶质镍石退火趋势峰位值与半高宽关系图(据Härtel et al. , 2021b改;数据引自Geisler, 2002; Pidgeon et al. , 2017; Ginster et al. , 2019; 范明璞, 2020; Ende et al. , 2021; Härtel et al. , 2021b)

Fig. 3 Plot of the Raman shift vs. FWHM for the annealing trend of metamict zircons (modified from Härtel et al. , 2021b; data from Geisler, 2002; Pidgeon et al. , 2017; Ginster et al. , 2019; Fan Mingpu, 2020&; Ende et al. , 2021; Härtel et al. , 2021b)

3 原理与方法

3.1 锆石拉曼光谱学特征

基于前人对锆石拉曼光谱的研究(Dawson et al., 1971; Nicola and Rutt, 1974; Syme et al., 1977), Nasdala 等(1995)指出,理论上,锆石共有 12 个拉曼振动模式($2A_{1g}+4B_{1g}+B_{2g}+5E_g$),以硅氧四面体(SiO_4)的振动占据主导位置,且各振动峰的相对强度与激光束的测试方位有关,其原因在于晶体的各向异性。其中,较为明显的 7 个振动峰包括(图 4):三个晶格结构内部振动峰为 1008 cm^{-1} 、 974 cm^{-1} 和 439 cm^{-1} ,分别对应硅氧四面体的反对称伸缩振动 $B_{1g}(\nu_3)$ 、对称伸缩振动 $A_{1g}(\nu_1)$ 和对称弯曲振动 $A_{1g}(\nu_2)$;另外四个振动峰为 202 cm^{-1} 、 214 cm^{-1} 、 225 cm^{-1} 和 356 cm^{-1} ,对应于晶格的外部振动,主要是阳离子(Zr^{4+})的振动引起整个晶胞骨架振动(张成中等,2006)。对于 356 cm^{-1} 振动峰而言,也有学者将其归于硅氧四面体的内部振动(Dawson et al., 1971)。并且,不同辐射损伤程度锆石的拉曼光谱学特征显示(图 4), $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 振动

峰最为敏感,也是最能反映辐射损伤程度的特征峰,进而利用该振动峰所对应的半高宽来定量描述锆石的辐射损伤程度(Nasdala et al., 1995, 2001)。一般认为,半高宽是反映锆石晶格结构的有序性,指示硅氧四面体内和硅氧四面体之间键长、键角的规则性变化;峰位值则表征锆石晶格的结晶程度,主要与晶体物质的成分变化和结构缺陷有关,峰位值的漂移代表原子间距增大和晶格扩张(Nasdala et al., 1995, 2003)。

3.2 拉曼光谱的获取与处理

锆石拉曼光谱的精确获取是准确得出 ZRDA 的关键因素之一,而 LRM 测试参数的选取和拉曼光谱的处理至关重要。测试参数主要包括:激光波长和能量、物镜倍数、叠加次数、光谱分辨率等。通常,激光能量越高、物镜倍数越大、叠加次数越多,拉曼光谱的信号越强。然而,较高的激光能量可能会改变锆石微区的辐射损伤程度(局部加热),无法获得原始的光谱信息。因此,综合考虑测试精度和效率的背景下,需要先期实验进行测试参数的优化选取。同时,由于锆石晶体的各向异性,在实验过程中,尽

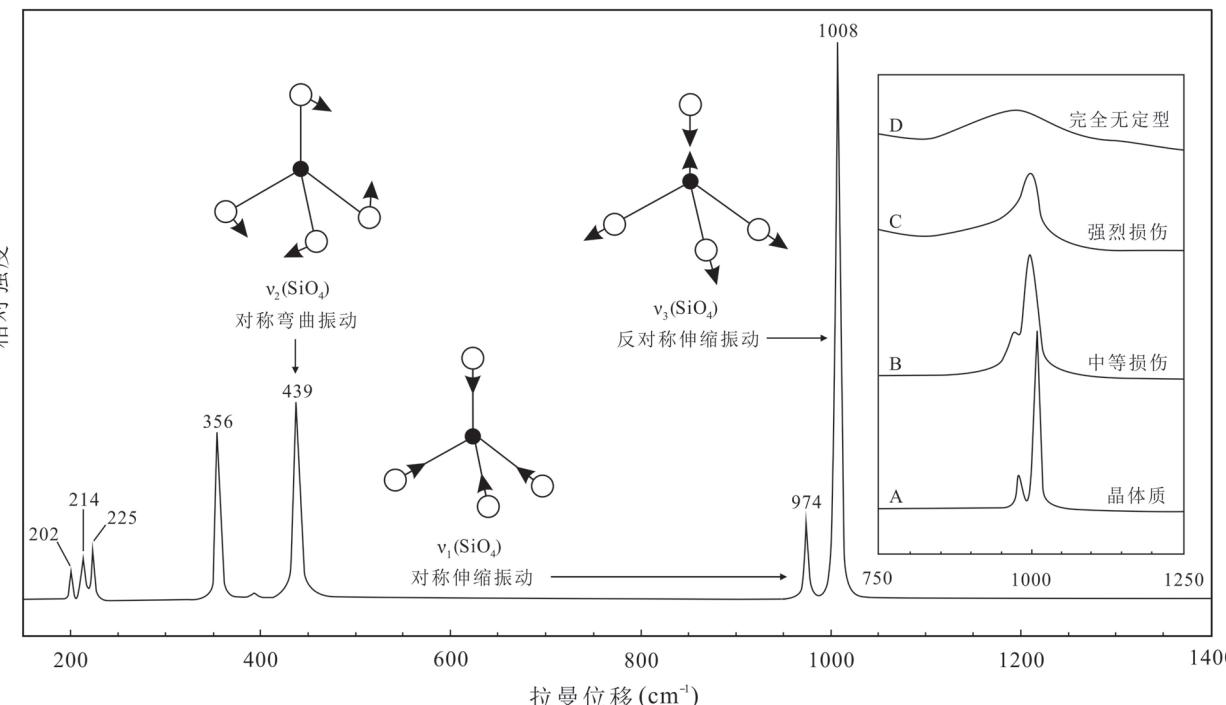


图 4 锆石拉曼光谱图(据 Nasdala et al., 2001, 2003 改)

Fig. 4 Raman spectrum of zircon (modified from Nasdala et al., 2001, 2003)

白球和黑球分别为氧原子和硅原子;A—D:随着辐射损伤程度的增加, ν_1 和 ν_3 振动峰的变化

White and black balls represent oxygen and silicon atoms, respectively; A—D: the changes of $\nu_1(\text{SiO}_4)$ and $\nu_3(\text{SiO}_4)$ vibration bands with increasing the degree of radiation damage

可能地保证~ 1008 cm^{-1} 特征峰强度最大处为测试方位。在相同的测试条件下,仪器光谱分辨率可依据测量原子发射谱线所得出的谱峰半高宽来表征,且所测谱线应与待测样品的谱峰(特征峰)相接近。再者,拉曼光谱的处理通常采用分段线性基线校正及洛伦兹—高斯函数(Lorentzian—Gaussian)进行拟合,常用的处理软件包括 Wire、PeakFit 和 LabSpec 等,进而对实测半高宽进行校正(公式 1,见下文),以消除不同仪器之间的测试偏差,最终得出真实半高宽。

3.3 计算方法

锆石辐射损伤测年方法是利用拉曼半高宽($FWHM$)来定量描述锆石所累积的辐射损伤(α 通量),结合所测得的 U/Th 含量,进而得出 ZRDA。具体计算方法如下:(1)利用 LRM 对锆石~ 1008 cm^{-1} 特征峰对应的半高宽进行测定且对所测得的半高宽进行校正(公式 1;Irmer, 1985);(2)通过所建立的半高宽与 α 通量的校正曲线计算出锆石所累积的模型通量(公式 2;Palenik et al., 2003);(3)结合 U/Th 含量(SIMS、EPMA 或 LA-ICP-MS)及模型通量,依据 α 通量计算公式得出 ZRDA(公式 3;Murakami et al., 1991)。

$$b = b_s \cdot \sqrt{1 - 2\left(\frac{s}{b_s}\right)^2} \quad (1)$$

式中, b 为真实半高宽, b_s 为实测半高宽, s 为仪器光谱分辨率。

$$FWHM = A \times [1 - \exp(-B_{FWHM} \cdot D_\alpha)] \quad (2)$$

式中, A 是接近最大 $FWHM$ 值, B_{FWHM} 与每个 α 衰变事件造成的材料损伤质量有关, D_α 为等价辐射损伤通量。基于统计学回归分析($R^2 = 0.975$), A 值为 35.64 cm^{-1} , B_{FWHM} 值为 $5.49 \times 10^{-19}/\text{g}$ 。

$$\begin{aligned} D_\alpha &= 8N_1 \cdot [\exp(\lambda_{238}t - 1)] + \\ &7N_2 \cdot [\exp(\lambda_{235}t - 1)] + \\ &6N_3 \cdot [\exp(\lambda_{232}t - 1)] \end{aligned} \quad (3)$$

式中, N_1 、 N_2 和 N_3 分别代表现今 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的分子数, λ_{238} 、 λ_{235} 和 λ_{232} 代表相应同位素的衰变常数, t 为年龄,公式采用现今 U 的丰度(假设 $^{238}\text{U} = 0.9928$, $^{235}\text{U} = 0.0072$)。

4 应用与实例

近年来,随着拉曼光谱定量描述锆石辐射损伤程度这一技术的广泛应用,锆石辐射损伤测年方法作为一种新兴的低温热年代学技术,现已成功应用于判定碎屑锆石物源区(Garver and Davidson,

2015; Resentini et al., 2020)、揭示岩体热演化史(Nasdala et al., 2001; 刘文元和刘景波, 2009; Pidgeon, 2014; Pidgeon et al., 2016; Hueck et al., 2018; Anderson et al., 2020)、示踪岩浆锆石的源岩信息(Nasdala et al., 2014)、识别继承锆石来源(Bjerga et al., 2022)以及表征锆石在风化过程中的保存能力(Balan et al., 2001)等领域。同时,辐射损伤的定量评估在校正锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄测定的“ α 通量基体效应”(Allen and Campbell, 2012; Crowley et al., 2014; von Quadt et al., 2014; Solari et al., 2015; Marillo-Sialer et al., 2016; 王家松等, 2016; Sliwinski et al., 2017)和指示 He 扩散行为(提高锆石(U—Th)/He 测年精度)(Reiners et al., 2004, 2017; Guenthner et al., 2013; Powell et al., 2016)等方面发挥着重要作用。

4.1 示踪物源区

碎屑锆石 U-Pb 年代学技术现已相对成熟,广泛应用于地学研究中,对于重建古地理环境、恢复源区构造背景、追踪沉积物搬运路径、约束沉积单元年龄与距离等具有重要意义(Dickinson and Gehrels, 2009; Xu Jie et al., 2017; 徐杰和姜在兴, 2019)。然而,对于一些 U-Pb 年龄相似的物源区而言,仅凭单一的碎屑锆石 U-Pb 年龄谱峰会影响物源区的准确判断(Reiners et al., 2005),这就需结合其他方法来进一步限定物源区。近些年来,锆石裂变径迹和(U—Th)/He 定年方法的快速发展为示踪物源补充了一种新的约束手段,将二者与碎屑锆石 U-Pb 年龄相结合(多重定年)便可利用多重年代学信息来分析潜在物源区及源区的构造背景等。如图 5(a,b)所示,潜在物源区 A、D 和 B、C 分别具有一致的锆石 U-Pb 年龄,且四个物源区具有相同的锆石裂变径迹年龄,仅根据碎屑锆石 U-Pb 年龄或裂变径迹年龄无法准确的判断物源区。然而,由于源区 A、B 与 C、D 后期经历不同的埋藏和隆升剥露史,所表现出(U—Th)/He 年龄存在差异(源区 A、B 和 C、D 分别具有相同的(U—Th)/He 年龄),进而结合 U-Pb 年龄可准确判断潜在的物源区(Danišík, 2019)。

值得注意的是,对于一些较老或 U 含量较高的碎屑锆石而言,通常具有中—高等程度的辐射损伤,当进行裂变径迹和(U—Th)/He 年龄计算时存有一定的难度和局限性(如高密度的裂变径迹,子核 He 的丢失等)。现今,随着人们对锆石脱晶化和热退火作用的研究进一步加深,结合碎屑锆石所保留的

辐射损伤和所经历热退火事件的差异来进一步限定潜在物源区,使得辐射损伤(年龄)在碎屑锆石示踪物源区领域成为一种极具应用潜力的新兴方向和热温度计(Garver and Davidson, 2015; Enkelmann and Garver, 2016; Resentini et al., 2020)。例如,采用拉曼光谱法对阿拉斯加地区的一系列前寒武纪(约1000~2000 Ma)碎屑锆石进行分析,尽管这些锆石的U-Pb年龄具有相似性,但所累积的辐射损伤存有明显差异,表明这些碎屑锆石经历过不同的热演化史,对应的辐射损伤累积等价时间约为500~1000 Ma和100 Ma,从而依据这一特征分辨出这些锆石来自于不同的物源区(图5c)(Garver et al., 2015);同样地,基于该方法对非洲南部Zambezi三

角洲地区的物源进行分析,根据锆石拉曼峰位值和所累积 α 通量之间的关系,划分出三个不同的趋势(未退火、部分退火和高度退火),再依据锆石U-Pb年龄及可能经历的热事件(~1.0, ~0.6, ~0.26和~0.12 Ga)计算出累积的 α 通量,进一步区分潜在的物源区(Resentini et al., 2020)。因而,采用锆石拉曼光谱和U-Pb年龄相结合的分析方法可为示踪物源区领域提供一种新的途径,无需特殊制样且测试效率高,便可获得源区的热演化信息。

4.2 揭示岩体热演化史

同位素定年技术在地质学中的应用极为广泛,对于研究与解决地质体的形成时代、变质时代、沉积上、下限时代、构造变形定年、盆山耦合关系和造山

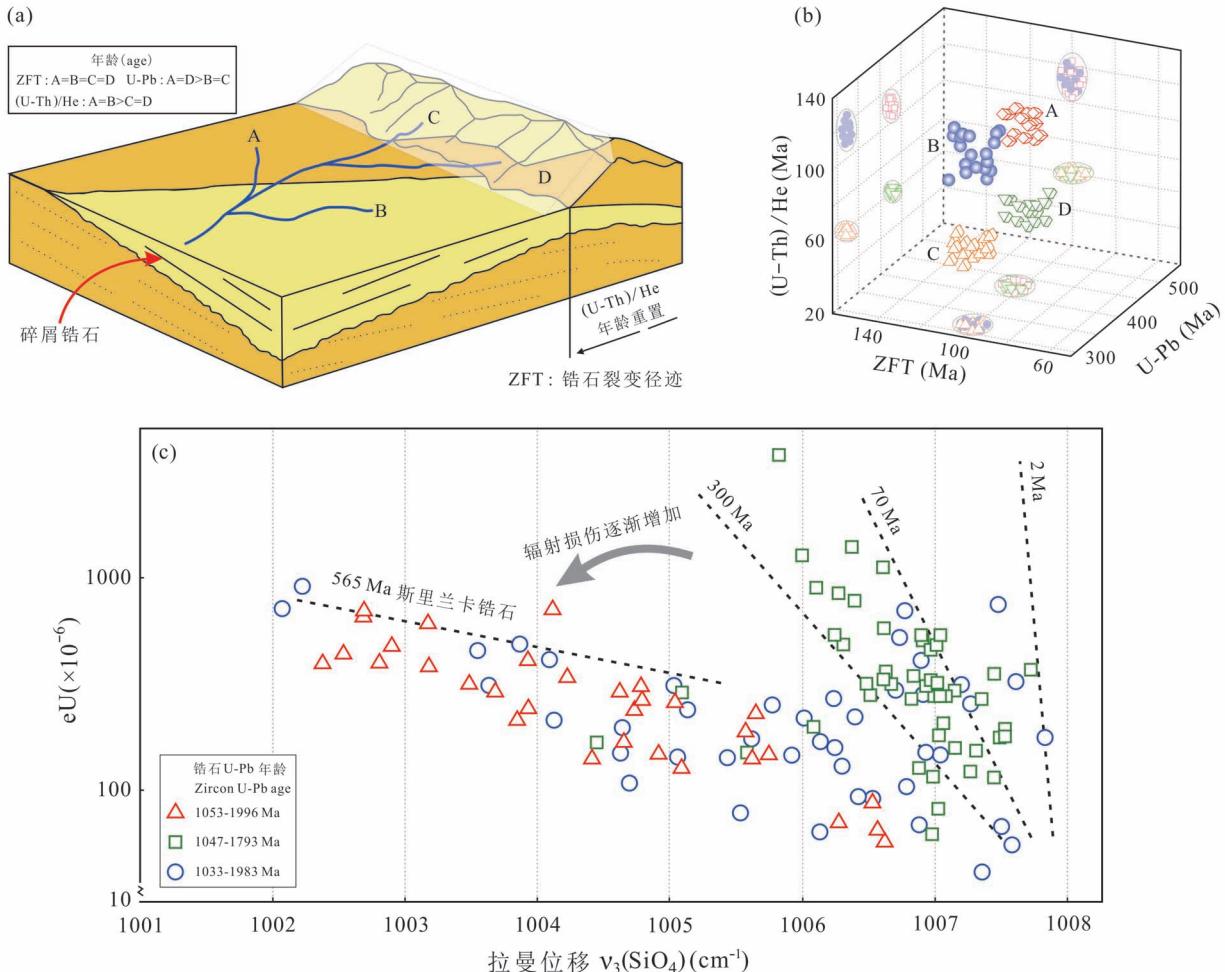


图5 碎屑锆石多重测年技术物源分析示意图(a)、(b)(据 Danišik, 2019 改)与阿拉斯加地区前寒武纪碎屑锆石“eU”和 ν_3 (SiO_4)振动峰拉曼位移关系图(c)(虚线为不同辐射损伤所对应的等价累积时间,据 Garver and Davidson, 2015 改)

Fig. 5 The sketch of provenance analysis of detrital zircon multiple dating methods (a), (b) (modified from Danišik, 2019) and plot of the “eU” concentration vs. Raman shift of ν_3 (SiO_4) vibration band of Precambrian detrital zircons in Alaska (c) (the dotted lines represent the equivalent accumulation time of different degrees of radiation damage, modified from Garver and Davidson, 2015)

带的隆升史与剥露史等方面发挥着极其重要的作用。高温年代学一般代表岩体的形成年龄,而低温年代学则指示岩体的冷却或剥蚀年龄。现今常用的低温热年代学方法有:锆石、磷灰石裂变径迹和(U-Th)/He 测年,可应用于重建地壳浅部所经历的热事件等多方面研究(周祖翼, 2014; 田朋飞等, 2020)。而随着锆石辐射损伤测年方法的不断改进和完善,已被认为是一种潜在的低温年代学测试手段。近些年来,该方法在约束和揭示岩体隆升时代及所经历的热事件等相关领域扮演着重要角色(Nasdala et al. , 2001; 刘文元和刘景波, 2009; Presser et al. , 2012; Pidgeon, 2014; Pidgeon et al. , 2016; Hueck et al. , 2018; Anderson et al. , 2020)。

基于初步建立的 ZRDA 校正曲线,对 Ivrea 地区的麻粒岩锆石进行测试,得出该岩体自形成之后经历了长期的热退火且在古近纪时期开始隆升(Nasdala et al. , 2001);通过对大别山高压—超高压片麻岩锆石进行拉曼光谱分析,指出这些变质锆石所保留的 α 通量是自~200 Ma 以来累积而成,进一步表明超高压岩石在~200 Ma 已出露地表,与前人的研究结果基本一致(刘文元和刘景波, 2009);对经历过海西(~300 Ma) 和阿尔卑斯运动(~35 Ma)两期变质事件的古老基底锆石进行测试,结果表明,其经历过部分退火且表现出明显不同的 ZRDA, 尽管该年龄并不对应于地质事件的发生时代,但对于理解地质演化过程具有一定的指示意义(Presser et al. , 2012);综合已有的黑云母 Rb-Sr 年龄(约 500~380 Ma) 和地震、重力场资料,西澳大利亚达令山脉太古代花岗岩体的 ZRDA 显示,该岩体隆升于~420 Ma(温度低于~320 °C)(Pidgeon, 2014);采用相同方法对阿波罗 14 号样品中锆石进行测定,得出该锆石于~3410 Ma 发生过热退火事件且退火温度介于 230~500 °C,从而推测该岩石的邻区曾产生过大量的熔岩(3150~3750 Ma)(Pidgeon et al. , 2016);结合锆石和磷灰石(U-Th)/He 年代学结果,Hueck 等(2018)对巴西南部地区的地质意义进行探讨,发现 ZRDA 与锆石(U-Th)/He 年龄相比稍微偏大且比较分散,认为尽管锆石辐射损伤的退火机制尚不明确,但 ZRDA 在一定程度上可反映出该地区经历过不同的热事件;通过对里昂山脉的花岗岩锆石进行分析,结果显示,ZRDA(~560 Ma)与锆石裂变径迹年龄(540~580 Ma)相似,且该年龄与 Iapetus 洋的打开和 Rhodinia

大陆裂解后的冷却时期相对应(200~350 °C)(Anderson et al. , 2020)。综上,对锆石进行 ZRDA 的测定,一定程度上可以反映岩体隆升时代及所经历的热事件,再结合其他低温年代学方法的研究,便可获得更多的热年代学信息。

4.3 校正 LA-ICP-MS U-Pb 测年 α 通量的基体效应

自 20 世纪 80 年代,激光(LA)和电感耦合等离子质谱(ICP-MS)技术连用以来,因其具有制样简单、测试迅速、高分辨率并可进行原位分析等优点,已成为锆石 U-Pb 同位素定年分析的首选对象(Gray, 1985; Liu Xiaoming et al. , 2007)。而随着其在地学研究中的应用日趋深入,锆石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年的精确度(精密度和准确度)受到研究者们的广泛关注(Black et al. , 2004; Allen and Campbell, 2012; Marillo-Sialer et al. , 2014, 2016; Steely et al. , 2014; von Quadt et al. , 2014; Li Xianhua et al. , 2015; Solari et al. , 2015; 王家松等, 2016; Sliwinski et al. , 2017; 李献华等, 2022)。已有研究表明,所测锆石与标准锆石所保留的辐射损伤(α 通量)差异会导致 U、Pb 同位素剥蚀坑内分馏行为和剥蚀速率的不同(α 通量基体效应),从而引起 LA-ICP-MS 和同位素稀释—热电离质谱(ID-TIMS) U-Pb 年龄测试结果存有偏差,尤其是对于古老或年轻的锆石而言,偏离程度可达约 2%~5%(Allen and Campbell, 2012; Marillo-Sialer et al. , 2014, 2016)。近年来,随着人们对这一问题的持续关注和重视,许多学者已进行了一些探索并取得较为一致的成果和认识。例如,Allen and Campbell(2012)对 13 组锆石进行测试,结果表明,所测锆石的 LA-ICP-MS 和 TIMS U-Pb 年龄的差异与 α 通量具有良好的相关性($R^2 = 0.94$),并且认为在锆石进行 LA-ICP-MS U-Pb 年龄测试之前对标准锆石和所测锆石进行热退火处理可消除二者之间 α 通量的差异,进而降低测年偏差。但是,该校正公式(年龄差与 α 通量)并不能推广使用,原因在于该公式是基于结晶年龄所计算的理论 α 通量(公式 3),并不完全对应于实际所保留的 α 通量(锆石自形成后可能会经历热退火事件);另有研究指出,锆石的辐射损伤程度(α 通量)和激光剥蚀坑的深度呈正相关性(Steely et al. , 2014);与此同时,相关研究表明,对锆石进行先期的化学磨蚀(chemical abrasion)热退火处理(850~900 °C)可提高测年的精确度(Crowley et al. , 2014; von Quadt et al. ,

2014; Solari et al., 2015)。然而,锆石的 LA-ICP-MS 和 TIMS U-Pb 年龄差可归因于剥蚀速率的不同,热退火处理并不能完全消除测试样品与标准锆石之间剥蚀速率的差异,对提高测年的精确度是有限的,并且热退火实验需要更高的温度($>1000^{\circ}\text{C}$) (Marillo-Sialer et al., 2014, 2016);近期,王家松等(2016)研究表明,结合已有的校正公式(图 6a)和拉曼光谱的测试能够实现对 α 通量的准确校正(图 6b);同样地,Sliwinski 等(2017)报道了 U-Pb 年龄不确定性与 α 通量之间的函数关系,进一步提高锆石 U-Pb 年龄的测试精度,尤其是新生代以来的锆石。

综上,标准锆石和所测锆石中所保留的辐射损伤(α 通量)差异是导致 LA-ICP-MS 与 TIMS U-Pb 年龄之间存有偏倚的一个重要因素,而热退火实验可以消除晶格的辐射损伤,从而达到提高测年精确度的目的。但是,在现今年代学发展趋势的背景下(见引言),当对单颗粒锆石进行多重定年(裂变径迹、(U—Th)/He 和 U-Pb 年龄)时,热退火实验处理显然是不可行的,这时就需选择合适的标准锆石(与所测锆石保留的 α 通量相匹配)或对所测锆石的 α 通量进行定量化评估。然而,在对未知锆石进行测年时,难以直接获得所测锆石的实际 α 通量。因此,根据现今年代学的发展需求,对于一些特殊样品展开年代学工作时,选择合适的测试微区进行拉

曼光谱和 U-Pb 年龄的测定,获得锆石所保留的辐射损伤(公式 2),再结合 α 通量—年龄差的校正公式,便可得到较为准确的 LA-ICP-MS U-Pb 年龄结果。值得一提的是,这一测试流程可同时得到 ZRDA,进而获取更多的年代学信息。

4.4 指示 He 扩散行为

锆石(U—Th)/He 热年代学是基于氦同位素(He)的扩散行为发展而来,常被用于研究(近)地壳的热演化过程(Reiners et al., 2004; Enkelmann and Garver, 2016)。研究表明,锆石所累积的辐射损伤会改变 He 的扩散速率从而间接影响 He 保留的 t_c ,引起 He 年龄存在较大的不确定性,即辐射损伤的增加会逐渐阻碍 He 的扩散,提高保存率,使得 t_c 升高,进而导致 He 年龄偏大(Reiners et al., 2004, 2017; Guenthner et al., 2013; Powell et al., 2016)。故而,更为详细地评估和理解锆石所累积的辐射损伤(α 通量)是精确解释 He 扩散机制和模拟热演化史的关键所在。Guenthner 等(2013)通过一系列高温加热实验探索锆石所保留的辐射损伤对 He 扩散机制的影响,结果表明,存在不同的扩散模型(图 7):一是低等辐射损伤程度时($0.012 \times 10^{15} \sim 1.4 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$),随着辐射损伤的增加,He 扩散系数逐渐减小、 t_c 会增大,锆石的 eU 与 He 年龄呈正相关性;二是高等辐射损伤程度时($>2 \times 10^{15} \alpha/\text{mg}$),He 扩散系数随辐射损伤的增加而增大、 t_c 则

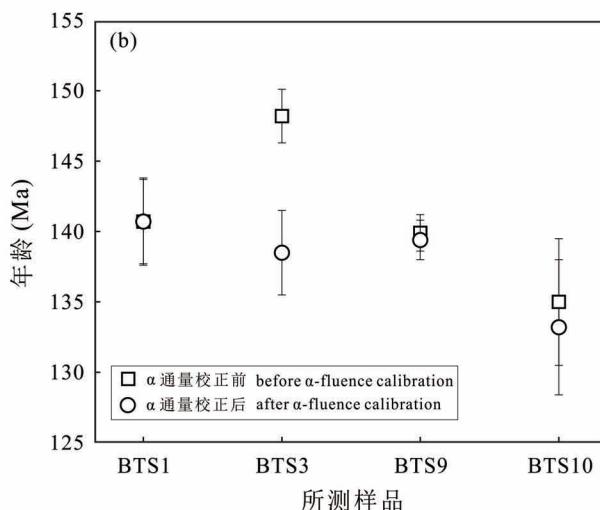
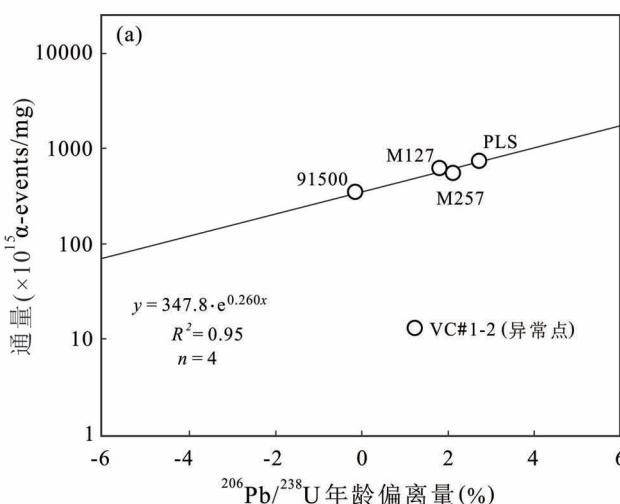


图 6 LA-ICP-MS 和 TIMS $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄差与 α 通量关系图(a)(据 Allen and Campbell, 2012 改,

数据引自 Klötzli et al., 2009)与 α 通量校正前后 LA-ICP-MS U-Pb 年龄对比图(b)(数据引自王家松等,2016)

Fig. 6 Plot of the α -fluence vs. the offset of LA-ICP-MS and TIMS $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (a) (modified from Allen and Campbell, 2012, data from Klötzli et al., 2009) and the comparison of LA-ICP-MS U-Pb ages before and after α -fluence correction (b) (data from Wang Jiasong et al., 2016&)

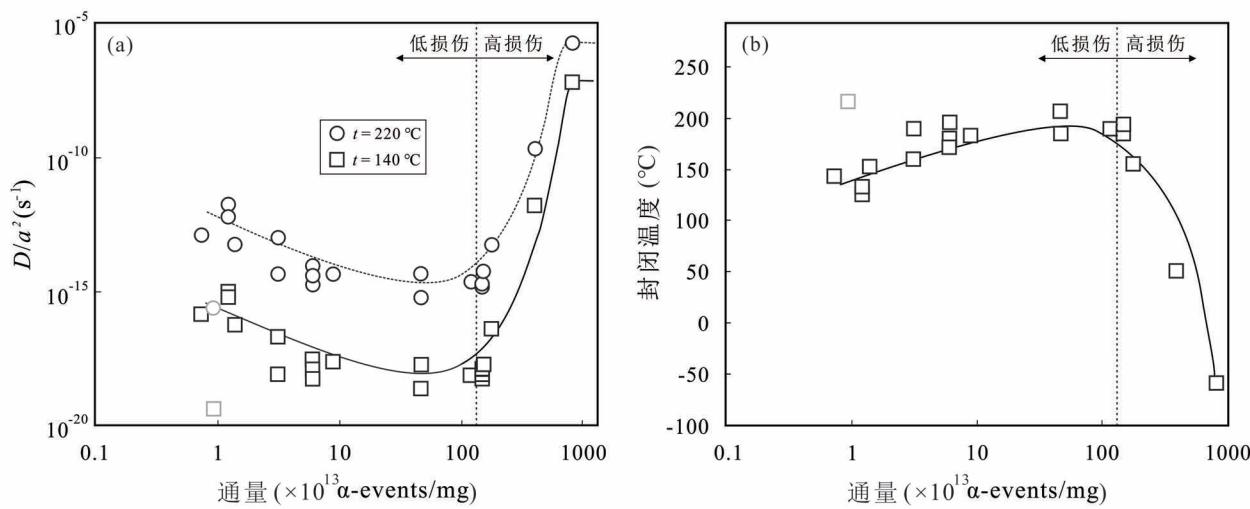


图 7 不同温度下(140°C 、 220°C)镍石中 He 扩散率(a)和封闭温度(b)与 α 通量关系图

Fig. 7 Plots of the diffusivity of He in zircon at different temperatures (140°C , 220°C) (a) and closure temperature (b) vs. α -fluence

D 为扩散率, a 为扩散域半径, 灰色投点代表不符合变化趋势的样品, 据 Guenthner et al. , 2013 改

D is the diffusion, a is the diffusion domain radius, Gray points in both plots represent single sample that does not fall along the observed trend, modified from Guenthner et al. , 2013

减小, 镍石的 eU 与 He 年龄呈负相关性。相应地, 综合 HeFTy (Ketcham, 2005) 和 QTQt 热模拟软件 (Gallagher, 2012), 该模型已成功应用于限定地质体近地表的热演化史 (Orme et al. , 2016; Guenthner et al. , 2017; Johnson et al. , 2017)。然而, 新近研究指出, 基于辐射损伤累积—退火模型得出 He 的 t_c 推测值和经验值存有差异, 而这一差异在一定程度上可归因于辐射损伤 (U、Th 成分环带) (Powell et al. , 2016; Anderson et al. , 2017; Johnson et al. , 2017)。为此, Anderson 等(2020)认为在对镍石进行 He 年龄测定时, 结合拉曼光谱面扫 (Raman mapping) 分析, 识别和量化镍石的辐射损伤程度(或辐射损伤环带), 将有助于研究者们更为深刻地理解 He 扩散机制, 从而获得更为精确的年代学结果。

5 尚存的研究问题

近年来, 镍石辐射损伤年代学在地质学中的应用较为广泛, 但从实际的测试结果来看, 不甚理想, 例如, Jack Hills 和华山岩体的 ZRDA 分别为 $1120 \pm 130 \text{ Ma}$ (1σ) 和 $101 \pm 20 \text{ Ma}$ (1σ), 具有较大偏差 (10%~20%), 这一问题无疑阻碍了该方法在地学研究中的进一步推广和应用 (Pidgeon, 2014; 徐杰, 2017)。当前, 研究者们对该方法测年精度的影响

因素已作以总结, 主要包括: 拉曼半高宽和 U、Th 含量测定的不确定性及空间不匹配性、标样的不均一性、校正曲线的不确定性, 以及单颗粒镍石辐射损伤退火的不一致性 (Pidgeon, 2014; Pidgeon et al. , 2016)。然而, 限于研究角度和侧重点的不同, 前人对该方法测年精度的影响因素缺少全面、细致地分析和探讨, 例如, 微量元素含量会影响该方法的测年精度以及 t_c 存有争议等 (范明璞, 2020; Härtel et al. , 2021a)。基于此, 本章节就上述的关键问题进行阐述和讨论, 旨在为完善该方法提供可靠信息。

5.1 实验测试的不确定性

自镍石辐射损伤测年方法问世以来, 研究者们主要结合 LRM 和 SIMS、EPMA 或 LA-ICP-MS 测定 ZRDA (Nasdala et al. , 2001; Palenik et al. , 2003; Pidgeon, 2014; Pidgeon et al. , 2016; Härtel et al. , 2021a)。然而, 对于一些低 U 含量镍石、碎屑镍石以及未来同一镍石多测年的研究需求而言, LRM 与 LA-ICP-MS 相结合的测试方法更具扩展性和实用性。

研究表明, LRM 测定镍石半高宽的不确定性约为 $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (合成镍石), 且测试误差与镍石的辐射损伤程度和仪器分辨率等因素有关 (Palenik et al. , 2003; Anderson et al. , 2020; 范明璞, 2020)。对于低—中等辐射损伤的镍石而言, 半高宽的测试误差

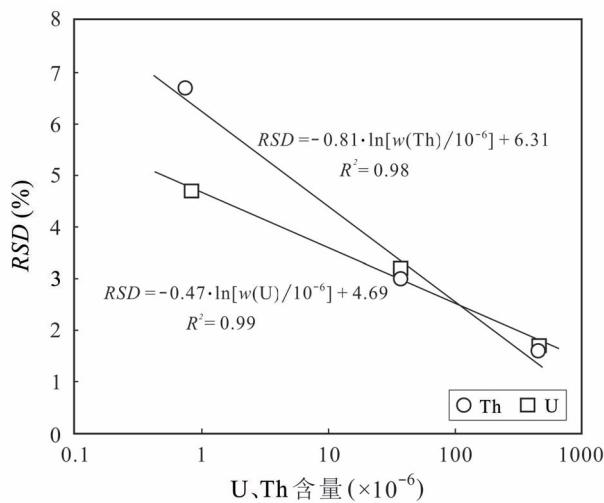


图 8 锆石 U、Th 含量与实验测定(LA-ICP-MS)的相对标准偏差(RSD)关系图(数据引自柳小明等,2002)

Fig. 8 Plot of Relative Standard Deviation (RSD) vs. U and Th concentrations in zircon determined by LA-ICP-MS (data from Liu Xiaoming, 2002&)

可小于 $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ (Pidgeon et al., 2016)。LA-ICP-MS 测定锆石中 U、Th 含量时,所引入的偏差因含量的变化而有所差异,在大多数天然锆石中,相对标准偏差可小于 3% (图 8)。以上结果显示,LRM 和 LA-ICP-MS 的测试误差并非实验测试不确定性的主要来源。一般而言,LA-ICP-MS U-Pb 年龄测试的斑束直径为 $\sim 20 \mu\text{m}$ 时,所对应的测试深度约为 $20 \sim 30 \mu\text{m}$,而 LRM 测试直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,所对应的测试深度可达 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ (Presser and Glotzbach, 2009)。因此,两种测试仪器分辨率的差异(空间不匹配性)是实验测试不确定性的主要来源。由于多数锆石中 U、Th 的分布具有不均匀性(辐射损伤的累积密度存有差异),这便要求在测试的过程中,选取合适微区进行拉曼光谱的多次测定,从而尽可能地缩小二者在空间上的不匹配性,即假设同一柱体体积内 U、Th 含量与半高宽近似匹配 (Anderson et al., 2020)。再者,由于锆石中 U、Th 衰变所产生的 α 粒子停止、反冲距离分别约为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 和 $30 \sim 40 \text{ nm}$ (Farley et al., 1996),那么在一些高(或低)U、Th 成分环带过渡区域必然存在 U、Th 含量与半高宽的不匹配性(α 粒子植入效应),进而影响 ZRDA 的测试精度。故而在该方法的推广之际,务必对这一问题加以重视。

5.2 校正曲线的不确定性

校正曲线的精确性和普适性是准确计算 ZRDA

的关键所在。虽然锆石辐射损伤年代学在地学研究中已取得一些成果(Pidgeon, 2014; Pidgeon et al., 2016; 徐杰,2017),但早期所建立的校正曲线(公式 3)尚存一些亟待解决的问题(不确定性):(1)用于标定公式 3 的数据是依据所测拉曼半高宽的平均值拟合而成(图 1a),其中,二长岩和辉长岩锆石半高宽的变化范围较大($15.5 \sim 20.5 \text{ cm}^{-1}$, $9.2 \sim 16.2 \text{ cm}^{-1}$),必然会影响校正曲线的拟合精度(Nasdala et al., 2001);(2)尽管斯里兰卡锆石已是(U-Th)/He 和 U-Pb 年龄等方法测试的标准样品(Compston, 1999; Tian Yuntao et al., 2017),但对该锆石热演化史的认识并不精确(Palenik et al., 2003; Nasdala et al., 2004)。理论上,该锆石并不适合标定锆石辐射损伤的全范围模型(ZRDA 校正曲线);(3)早期,部分学者认为锆石中微量元素组分对半高宽的影响可以忽略(Zhang Ming et al., 2000c; Nasdala et al., 2002, 2003)。但是,后期研究发现,微量元素的种类及含量会对半高宽产生影响,进而影响 ZRDA 的精度,尤其是一些辐射损伤程度较低和(或)微量元素含量高的锆石(Marsellos and Garver, 2010; Kempe et al., 2018; 范明璞,2020)。例如,范明璞(2020)系统地对掺不同元素的合成锆石展开研究,结果显示,不同微量元素种类及含量与半高宽呈不同程度的正相关性(图 9),并且强调了微量元素种类及含量对 ZRDA 的影响程度,这为后期扣除这一影响因素提供了理论依据。相应地,对于标定校正曲线(公式 3)的锆石而言,均未考虑微

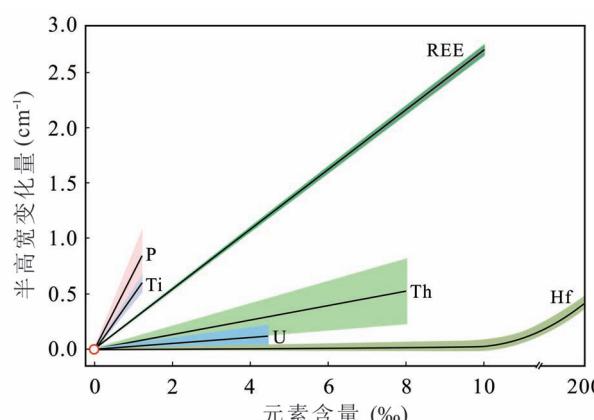


图 9 不同元素含量与半高宽(v_3)变化量关系图
(阴影区域为不确定性,数据引自范明璞,2020)

Fig. 9 Plot of the variation of the $FWHM (v_3)$ vs. different concentrations of elements (the shaded areas represent uncertainties, data from Fan Mingpu, 2020&)

量元素对半高宽的影响,例如,用于标定校正曲线的月球锆石样品(Wopenka et al. , 1996),其包含的微量元素含量(如REE)可达 $\sim 4000 \times 10^{-6}$ 。因而,微量元素的种类及含量同样会增加校正曲线的不确定性。此外,近期研究利用一系列几乎未经历热退火的锆石样品(火山岩)重新建立了半高宽与 α 通量的函数关系,但仍未考虑微量元素对半高宽的影响(Härtel et al. , 2021a)。综上,建立更为准确的校正曲线是提高ZRDA精度的关键所在。

5.3 封闭温度的不确定性

长期以来,ZRDA的 t_c 存有较大争议(Deliens et al. , 1977; Mezger and Krogstad, 1997; Allen and Campbell, 2012; Pidgeon, 2014; Hueck et al. , 2018; Ginster et al. , 2019; Jonckheere et al. , 2019; Härtel et al. , 2021b; Herrmann et al. , 2021),这也是阻碍锆石辐射损伤年代学发展的一个重要因素。前人在地质资料或热退火实验研究的基础上,所获得辐射损伤的退火温度不尽相同,约为130~700℃(图10),其主要原因在于研究方法和测试精度的差异。

20世纪70年代,人们对锆石辐射损伤退火过程的研究和认识较为薄弱,仅限定了 t_c (ZRDA)的理

论上限。例如,Deliens等(1977)利用红外光谱法对前寒武纪锆石进行测年,发现ZRDA略大于榍石U-Pb年龄和全岩Rb-Sr年龄,从而推断,锆石辐射损伤的退火温度约为500~700℃;同时,基于蜕晶质锆石Pb的扩散或淋滤作用,初步得出锆石辐射损伤的退火温度应低于600~650℃(Mezger and Krogstad, 1997)。后期,随着研究程度的不断深入,研究者们对 t_c (ZRDA)的评估日趋准确。例如,基于锆石的辐射损伤机制,结合锆石(U—Th)/He和裂变径迹的 t_c ,进而约束锆石辐射损伤的退火温度约为250±50℃(Allen and Campbell, 2012);根据澳大利亚前寒武纪锆石的ZRDA略小于黑云母Rb-Sr年龄结果,Pidgeon(2014)初步估计ZRDA(一阶段)的 t_c 约为230±25℃;Hueck等(2018)测试结果表明,ZRDA略高于锆石(U—Th)/He年龄,故而推断锆石辐射损伤的退火温度应高于170~190℃;而钻孔(KTB)锆石样品的研究结果显示ZRDA的 t_c 约为130℃(约100~160℃)(Jonckheere et al. , 2019);近期,Ginster等(2019)和Härtel等(2021b)基于室内热退火实验研究,模型结果显示,ZRDA的 $t_c(v_3)$ 分别约为420~480℃和330~360℃;而Herrmann等(2021)结合Siljan地区的地质背景和地温梯度,对锆石U-Pb年龄的不谐和性进行研究,认为锆石辐射损伤的退火温度约为200~250℃。综上,这些研究结果虽没有给出确切的 t_c ,但证实了辐射损伤的锆石在低温条件下(≤ 300 ℃)可发生热退火作用,为后期进一步限定ZRDA的 t_c 提供重要依据。作为一种新的研究思路,综合地质环境下锆石辐射损伤的退火资料、其他低温年代学方法的约束及室内研究的热退火动力学模型等是未来研究的必然趋势。需要强调的是,锆石辐射损伤的退火也许是一个复杂的动力学过程,其主要受控于温度和时间,还应考虑化学组分、流体等因素的影响(Geisler et al. , 2001; Pidgeon et al. , 2017)。

6 结语与展望

近二十年来,随着低温年代学技术的飞速发展与完善,使其逐渐成为研究地壳顶部发生的构造和气候驱动过程相互作用的重要手段,进而获得地表到下地壳多种地质过程的关键信息(田朋飞等,2020;李广伟,2021)。然而,在运用多种测年技术的过程中,仍然存在成本高、效率低、周期长、精度较差、年代学信息单一等问题,这也为低温年代学未来的发展趋势提出了新的要求,即不断改进和优化实

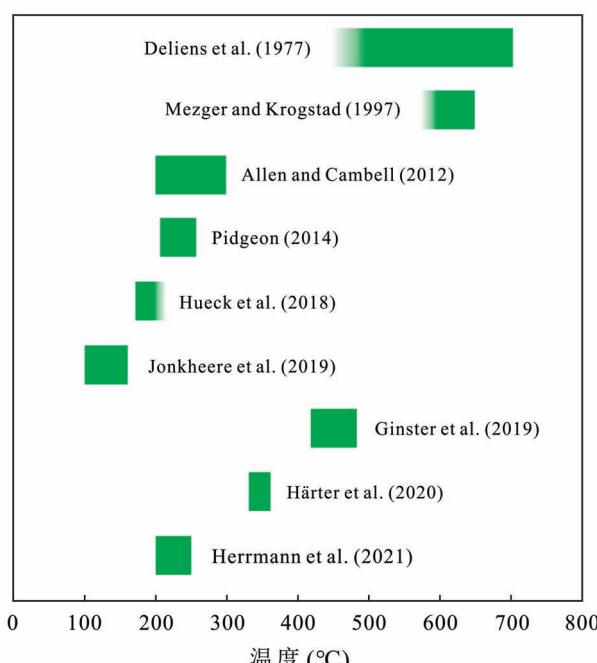


图10 锆石辐射损伤退火温度图
(据 Härtel et al. , 2021b 改)

Fig. 10 The annealing temperature of zircon radiation damage (modified from Härtel et al. , 2021b)

验流程、开发新的测年手段、深化联用多种定年技术、探索更为全面的动力学模型等。而锆石辐射损伤测年方法作为一种低温年代学技术,其最大优势在于高效、低成本、无需特殊制样等,尤其是对多颗粒样品的分析,完全契合现阶段年代学测试技术的发展需求。在更多地融入其他低温年代学信息的基础上(裂变径迹和(U—Th)/He 测年),对推动热年代学在地球科学领域的进一步发展和应用具有重大意义。正如本文所述,随着科学的研究的不断深入,在未来的研究工作中,对同一锆石颗粒甚至可实现四重定年,即(U—Th)/He 年龄、裂变径迹年龄、辐射损伤年龄和 U-Pb 年龄。同时,基于拉曼光谱对锆石辐射损伤程度的精确描述,可对锆石 U-Pb 和(U—Th)/He 年龄进行校正和约束,进而获得更为丰富、准确的热年代学信息。诚然,锆石辐射损伤年代学在地学研究的应用中尚存一些关键问题:微区测试(分辨率)的不匹配性、封闭温度存有争议、较大的年龄偏差、辐射损伤和退火机制的精确描述等,这必然会影响和阻碍该方法在地学领域中的广泛应用。因此,在今后的研究中,仍需研究者们积极、深入的开展相关工作,改进和完善该方法的不足之处,以期进一步促进地质年代学的发展,解决更多的地质问题。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 程昊, 陈道公, Deloule E, 吴元保. 2002. 变质锆石拉曼光谱研究——以大别造山带为例. 矿物学报, 22(04): 353~358.
- 程昊. 2003. 大别山石榴石扩散动力学及锆石拉曼光谱研究. 导师: 陈道公. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文: 1~119.
- 程昊, 陈道公, 吴元保, 何谋春. 2003. 湖北黄土岭麻粒岩锆石拉曼光谱和等离子体质谱研究. 地学前缘, 10(2): 313~317.
- 范明璞. 2020. 锆石放射性损伤测年精度影响因素的实验研究. 导师: 柳小明. 西安: 西北大学硕士学位论文: 1~75.
- 李广伟. 2021. 构造地貌与低温热年代学若干问题探讨. 地质学报, 95(01): 214~226.
- 李献华, 李扬, 李秋立, 吴黎光, 王浩, 杨传, 韦刚健, 张万峰. 2022. 同位素地质年代学新进展与发展趋势. 地质学报, 96(1): 104~122.
- 刘景波, 叶凯. 2005. 大别山榴辉岩带片麻岩的锆石拉曼光谱研究. 岩石学报, 21(4): 1094~1100.
- 刘文元, 刘景波. 2009. 大别山高压超高压片麻岩锆石的拉曼光谱学研究. 岩石学报, 25(9): 2157~2164.
- 柳小明, 高山, 袁洪林, Hattendorf B, Günther D, 陈亮, 胡圣红. 2002. 193nm LA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析. 岩石学报, 18(3): 408~418.
- 田朋飞, 袁万明, 杨晓勇. 2020. 热年代学基本原理, 重要概念及地质应用. 地质论评, 66(4): 975~1004.
- 王家松, 彭丽娜, 李国占, 许雅雯, 郭虎. 2015. 锆石的激光拉曼光谱研究. 地质论评, 61(S1): 879~880.
- 王家松, 许雅雯, 彭丽娜, 李国占. 2016. 应用激光拉曼光谱研究锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年中的 α 通量基体效应. 岩矿测试, 35(5): 458~467.
- 王银喜, 张明生, 周建新, 王晓宇, 王媛媛, 陈强, 宋彪, 张开均, 杨杰东, 李惠民. 2007. 云南前寒武系—寒武系界线锆石激光拉曼光谱研究及意义. 地质论评, 53(1): 22~30.
- 徐杰. 2017. 锆石损伤年代学方法及其对秦岭造山带差异隆升的限制. 导师: 柳小明. 西安: 西北大学硕士学位论文: 1~63.
- 徐杰, 姜在兴. 2019. 碎屑岩物源研究进展与展望. 古地理学报, 21(3): 379~396.
- 张成中, 尤静林, 陈辉, 曾昊, 蒋国昌. 2006. 硅酸锆分子振动模及其高温原位 Raman 光谱. 硅酸盐学报, 34(10): 1172~1176.
- 张永清. 2012. 激光拉曼、阴极荧光研究对脱晶化锆石及其 U-Pb 年龄解释的指示意义. 地质调查与研究, 35(03): 224~235.
- 周祖翼. 2014. 低温年代学: 原理与应用. 北京: 科学出版社, 1~230.
- Allen C M, Campbell I H. 2012. Identification and elimination of a matrix-induced systematic error in LA-ICP-MS $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ dating of zircon. Chemical Geology, 332: 157~165.
- Anderson A J, Hodges K V, van Soest M C. 2017. Empirical constraints on the effects of radiation damage on helium diffusion in zircon. Geochimica et Cosmochimica Acta, 218: 308~322.
- Anderson A J, Hanchar J M, Hodges K V, van Soest M C. 2020. Mapping radiation damage zoning in zircon using Raman spectroscopy: Implications for zircon chronology. Chemical Geology, 538: 119494.
- Anderson B W, Payne C J. 1937. Magnesium-zinc-spinels from Ceylon. Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society, 24(158): 547~554.
- Balan E, Neuville D R, Trocellier P, Fritsch E, Muller J P, Calas G. 2001. Metamictization and chemical durability of detrital zircon. American Mineralogist, 86(9): 1025~1033.
- Bauer D J. 1939. Vagal reflexes appearing in asphyxia in rabbits at different ages. The Journal of physiology, 95(1): 187.
- Bjerga A, Stubseid H H, Pedersen L E R, Pedersen R B. 2022. Radiation damage allows identification of truly inherited zircon. Communications Earth & Environment, 3(1): 1~7.
- Black L P, Kamo S L, Allen C M, Davies D W, Aleinikoff J N, Valley J W, Mundil R, Campbell I H, Korsch R J, Williams I S, Foudoulis C. 2004. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of trace element related effects; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. Chemical Geology, 205(1~2): 115~140.
- Bursill L A, McLaren A C. 1966. Transmission electron microscope study of natural radiation damage in zircon (ZrSiO_4). Physica Status Solidi A—Applications and Materials Science, 13(2): 331~343.
- Capitani G C, Leroux H, Doukhan J C, Rios S, Zhang Ming, Salje E K H. 2000. A TEM investigation of natural metamict zircons: structure and recovery of amorphous domains. Physics and Chemistry of Minerals, 27(8): 545~556.
- Chakoumakos B C, Murakami T, Lumpkin G R, Ewing R C. 1987. Alpha-decay induced fracturing in zircon: The transition from the crystalline to the metamict state. Science, 236(4808): 1556~1559.
- Cheng Hao, Chen Daogong, Deloule E, Wu Yuanbao. 2002&. Laser-Raman spectroscopy of metamorphic zircons from Dabie Mountains.

- Acta Mineralogica Sinica, 22(04) : 353~358.
- Cheng Hao. 2003&. Study on the diffusion kinetics of garnet and zircon Raman spectroscopy from Dabie Mountains. Dissertation Supervisor: Chen Daogong. Hefei: University of Science and Technology of China, 1~119.
- Cheng Hao, Chen Daogong, Wu Yuanbao, He Mouchun. 2003&. Laser-Raman spectroscopy and LAM-ICP-MS study of zircons from Huangtuling. *Earth Science Frontiers*, 10(2) : 313~317.
- Chudoba K, Stackelberg M V. 1936. The density and structure of zircons. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 95: 230~246.
- Colombo M, Chrosch J. 1998a. Annealing of natural metamict zircons: I low degree of radiation damage. *Radiation Physics and Chemistry*, 53(5) : 555~561.
- Colombo M, Chrosch J. 1998b. Annealing of natural metamict zircons: II high degree of radiation damage. *Radiation Physics and Chemistry*, 53(5) : 563~566.
- Compston W. 1999. Geological Age by Instrumental Analysis: The 29th Hallimond Lecture. *Mineralogical Magazine*, 63(3) : 297~311.
- Crowley Q G, Heron K, Riggs N, Kamber B, Chew D, McConnell B, Benn K. 2014. Chemical abrasion applied to LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology. *Minerals*, 4(2) : 503~518.
- Danišk M. 2019. Integration of Fission-Track Thermochronology with Other Geochronologic Methods on Single Crystals. In: Malusà M and Fitzgerald P. (eds.), *Fission-Track Thermochronology and its Application to Geology*, Springer Textbooks in Earth Sciences, 93~108.
- Dawson P, Hargreave M M, Wilkinson G R. 1971. The Vibrational Spectrum of Zircon ($ZrSiO_4$). *Journal of Physics C Solid State Physics*, 4(2) : 240.
- Deliens M, Delhal J, Tarte P. 1977. Metamictization and U-Pb systematics—A study by infrared absorption spectrometry of Precambrian zircons. *Earth and Planetary Science Letters*, 33(3) : 331~344.
- Dickinson W R, Gehrels G E. 2009. U-Pb ages of detrital zircons in Jurassic eolian and associated sandstones of the Colorado Plateau: Evidence for transcontinental dispersal and intraregional recycling of sediment. *Geological Society of America Bulletin*, 121(3~4) : 408~433.
- Ende M, Chanmuang N C, Reiners P W, Zamyatin D A, Gain S E, Wirth R, Nasdala L. 2021. Dry annealing of radiation-damaged zircon: Single-crystal X-ray and Raman spectroscopy study. *Lithos*, 406: 106523.
- Enkelmann E, Garver J I. 2016. Low-temperature thermochronology applied to ancient settings. *Journal of Geodynamics*, 93: 17~30.
- Ewing R C, Meldrum A, Wang L, Weber W J, Corrales L R. 2003. Radiation effects in zircon. In: Hanchar J M, Hoskin P W O. (eds.), *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 387~425.
- Fan Mingpu. 2020&. Experimental study of effect factors on the precision of zircon radiation damage age dating. Thesis Supervisor: Liu Xiaoming. Xi'an: Northwest University, 1~75.
- Farges F, Calas G. 1991. Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite: An X-ray absorption spectroscopic study. *American Mineralogist*, 76(1~2) : 60~73.
- Farley K A, Wolf R A, Silver L T. 1996. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21), 4223~4229.
- Farnan I. 1999. Si-29 NMR characterization of the crystalline—amorphous transition in $ZrSiO_4$. *Phase Transitions*, 69(1) : 47~60.
- Farnan I, Salje E K H. 2001. The degree and nature of radiation damage in zircon observed by Si-29 nuclear magnetic resonance. *Journal of Applied Physics*, 89(4) : 2084~2090.
- Gallagher K. 2012. Transdimensional inverse thermal history modeling for quantitative thermochronology. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(B2) : 1~16.
- Garver J I, Davidson C M. 2015. Southwestern Laurentian zircons in Upper Cretaceous flysch of the Chugach—Prince William terrane in Alaska. *American Journal of Science*, 315(6) : 537~556.
- Geisler T, Pidgeon R T, van Bronswijk W, Pleysier R. 2001. Kinetics of thermal recovery and recrystallisation of partially metamict zircon: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, 13(6) : 1163~1176.
- Geisler T. 2002. Isothermal annealing of partially metamict zircon: evidence for a three-stage recovery process. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(6) : 420~429.
- Geisler T, Pidgeon R T, van Bronswijk W, Kurtz R. 2002. Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. *Chemical Geology*, 191(1~3) : 141~154.
- Ginster U, Reiners P W, Nasdala L, Chanmuang N C. 2019. Annealing kinetics of radiation damage in zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 225~246.
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110(5), 551~556.
- Guenther W R, Reiners P W, Ketcham R A, Nasdala L, Giester G. 2013. Helium diffusion in natural zircon: Radiation damage, anisotropy, and the interpretation of zircon (U-Th)/He thermochronology. *American Journal of Science*, 313(3) : 145~198.
- Guenther W R, Reiners P W, Drake H, Tillberg M. 2017. Zircon, titanite, and apatite (U-Th)/He ages and age— ϵ U correlations from the Fennoscandian Shield, southern Sweden. *Tectonics*, 36(7) : 1254~1274.
- Guenther W R. 2021. Implementation of an Alpha Damage Annealing Model for Zircon (U-Th)/He Thermochronology With Comparison to a Zircon Fission Track Annealing Model. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22(2) : 1~16.
- Hamberg A. 1914. Die radioaktiven Substanzen und die geologische Forschung. *Geologiska Foreningens Stockholm Fdrhandlingar*, 36(1) : 31~96.
- Härtel B, Jonckheere R, Wauschkuhn B, Hofmann M, Frölich S, Ratschbacher L. 2021a. Zircon raman dating: age equation and calibration. *Chemical Geology*, 579(3) : 120351.
- Härtel B, Jonckheere R, Wauschkuhn B, Ratschbacher L. 2021b. The closure temperature(s) of zircon Raman dating. *Geochronology*, 3(1) : 259~272.
- Herrmann M, Söderlund U, Scherstén A, Næraa T, Holm-Alwmark S, Alwmark C. 2021. The effect of low-temperature annealing on discordance of U-Pb zircon ages. *Scientific Reports*, 11(1) : 1~11.
- Holland H D, Kulp J L. 1950. Geologic age from metamict minerals. *Science*, 111(2882) , 312~312.
- Holland H D, Gottfried D. 1955. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallographica*, 8(6) : 291~300.
- Hueck M, Dunkl I, Heller B, Stipp Basei M A, Siegesmund S. 2018. (U-Th)/He Thermochronology and Zircon Radiation Damage in the South American Passive Margin: Thermal Overprint of the Paraná LIP?. *Tectonics*, 37(10) : 4068~4085.

- Hurley P, Fairbairn H W. 1953. Radiation damage in zircon: a possible age method. *Geological Society America Bulletin*, 64 (6): 659~673.
- Irmer G. 1985. On the influence of the apparatus function on the determination of scattering cross sections and lifetimes from optical phonon spectra. *Experimental Technique of Physics*, 33: 501~506 (in German).
- Johnson J E, Flowers R M, Baird G B, Mahan K H. 2017. "Inverted" zircon and apatite ($U-Th$)/He dates from the Front Range, Colorado: high-damage zircon as a low-temperature ($< 50^{\circ}\text{C}$) thermochronometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 466: 80~90.
- Jonckheere R, Heinz D, Hacker B R, Rafaja D, Ratschbacher L. 2019. A borehole investigation of zircon radiation damage annealing. *Terra Nova*, 31(3): 263~270.
- Kalinichenko A M, Proshko V Y, Derskij L S, Matyash I V, Shcherbak D H, Gamarnik M Ya, Ponomarenko A N. 1990. About metamictization of zircon by means of NMR data. *Mineral Zurn*, 12: 38~43 (in Russian).
- Kempe U, Trullenque G, Thomas R, Sergeev S, Presnyakov S, Rodionov N, Himcinschi C. 2018. Substitution-induced internal strain and high disorder in weakly radiation damaged hydrothermal zircon from Mt. Malosa, Malawi. *European Journal of Mineralogy*, 30(4): 659~679.
- Ketcham R A. 2005. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58(1): 275~314.
- Kulp J L, Volchok H L, Holland H D. 1952. Age from metamict minerals. *American Mineralogist*, 37(9~10): 709~718.
- Li Guangwei. 2021&. A brief review of key issues in tectonic geomorphology and low temperature thermochronology applications. *Acta Geologica Sinica*, 95(1): 214~226.
- Li Xianhua, Liu Xiaoming, Liu Yongsheng, Sun Li, Sun Weidong, Huang Huiqing, Yi Keewook. 2015. Accuracy of LA-ICPMS zircon U-Pb age determination: An inter-laboratory comparison. *Science China: Earth Sciences*, 58(10): 1722~1730.
- Li Xianhua, Li Yang, Li Qiuli, Wu Liguan, Wang Hao, Yang Chuan, Wei Gangjian, Zhang Wanfeng. 2022&. Progress and prospects of radiometric geochronology. *Acta Geologica Sinica*, 96(1): 104~122.
- Liu Jingbo, Ye Kai. 2005&. Laser-Raman spectroscopic studies on zircons of gneisses from the eclogitic zone of the Dabie Mountains. *Acta Petrologica Sinica*, 21(4): 1094~1100.
- Liu Wenyuan, Liu Jingbo. 2009&. Laser-Raman spectroscopic studies on zircons from the HP-UHP gneisses of Dabie Mountains. *Acta Petrologica Sinica*, 25(9): 2157~2164.
- Liu Xiaoming, Gao Shan, Yuan Honglin, Hattendorf B, Günther D, Chen Liang, Hu Shenghong. 2002&. Analysis of 42 major and trace elements in glass standard reference materials by 193nm LA-ICPMS. *Acta Petrologica Sinica*, 18(9): 408~418.
- Liu Xiaoming, Gao Shan, Diwu Chunrong, Yuan Honglin, Hu Zhaochu. 2007. Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size. *Chinese Science Bulletin*, 52(9): 1257~1264.
- Marillo-Sialer E, Woodhead J, Hergt J, Greig A, Guillong M, Evans G N, Paton C. 2014. The zircon 'matrix effect': evidence for an ablation rate control on the accuracy of U-Pb age determinations by LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 981~989.
- Marillo-Sialer E, Woodhead J, Hanchar J M, Reddy S M, Greig A, Hergt J, Kohn B. 2016. An investigation of the laser-induced zircon 'matrix effect'. *Chemical Geology*, 438: 11~24.
- Marsellos A E, Garver J I. 2010. Radiation damage and uranium concentration in zircon as assessed by Raman spectroscopy and neutron irradiation. *American Mineralogist*, 95 (8~9): 1192~1201.
- Meldrum A, Boatner L A, Weber W J, Ewing R C. 1998. Radiation damage in zircon and monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2509~2520.
- Meldrum A, Boatner L A, Zinkle S J, Wang S X, Wang L M, Ewing R C. 1999. Effects of dose rate and temperature on the crystalline-to-metamict transformation in the ABO_4 orthosilicates. *Canadian Mineralogist*, 37(1): 207~221.
- Mezger K, Krogstad E J. 1997. Interpretation of discordant U-Pb zircon ages: An evaluation. *Journal of Metamorphic Geology*, 15(1): 127~140.
- Murakami T, Chakoumakos B C, Ewing R C. 1986. X-ray powder diffraction analysis of alpha-event radiation damage in zircon (ZrSiO_4). In: Clark D E, White W B, Machiels A J. Nuclear waste management II (eds.), *Advances in Ceramics*, 20: 745~753.
- Murakami T, Chakoumakos B C, Ewing R C, Lumpkin G R, Weber W J. 1991. Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist*, 76(9~10): 1510~1532.
- Nakai I, Akimoto J, Imafuku M, Miyawaki R, Sugitani Y, Koto K. 1987. Characterization of the amorphous state in metamict silicates and niobates by EXAFS and XANES analyses. *Physics and Chemistry Minerals*, 15(2): 113~124.
- Nasdala L, Irmer G, Wolf D. 1995. The degree of metamictization in zircon—a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, 7: 471~478.
- Nasdala L, Gtze J, Pidgeon R T, Kempe U, Seifert T. 1998. Constraining a SHRIMP U-Pb age: micro-scale characterization of zircons from Saxonian Rotliegend rhyolites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132(3): 300~306.
- Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, Irmer G, Wenzel T, Kober B. 2001. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(2): 125~144.
- Nasdala L, Lengauer C L, Hanchar J M, Kronz A, Wirth R, Blanc P, Kennedy A K, Seydoux-Guillaume A M. 2002. Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. *Chemical Geology*, 191(1~3): 121~140.
- Nasdala L, Zhang Ming, Kempe U. 2003. Spectroscopic methods applied to zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53 (1): 427~467.
- Nasdala L, Reiners P W, Garver J I, Kennedy A K, Stern R A, Balan E, Wirth R. 2004. Incomplete retention of radiation damage in zircon from Sri Lanka. *American Mineralogist*, 89(1): 219~231.
- Nasdala L, Kostrovitsky S, Kennedy A K, Zeug M, Esenkulova S A. 2014. Retention of radiation damage in zircon xenocrysts from kimberlites, Northern Yakutia. *Lithos*, 206~207: 252~261.
- Nicola J H, Rutt H N. 1974. A comparative study of zircon (ZrSiO_4) and hafnon (HfSiO_4) Raman spectra. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 7(7): 1381~1386.
- Orme D A, Guenthner W R, Laskowski A K, Reiners P W. 2016. Long-term tectono-thermal history of Laramide basement from zircon—He age— $e\text{U}$ correlations. *Earth and Planetary Science Letters*, 453: 119~130.
- Pabst A. 1952. The metamict state. *American Mineralogist*, 37: 137~

- 157.
- Palenik C S, Nasdala L, Ewing R C. 2003. Radiation damage in zircon. *American Mineralogist*, 88(5~6) : 770~781.
- Pidgeon R T, O'Neil J R, Silver L T. 1973. Observations on the crystallinity and the U-Pb isotopic system of a metamict Ceylon zircon under experimental hydrothermal conditions. *Fortschritte der Mineralogie*, 50(3) : 118.
- Pidgeon R T, Nasdala L, Todt W. 1998. Determination of radiation damage ages on parts of zircon crystals by Raman microprobe: Implications for annealing history and U-Pb stability. *Mineralogical Magazine*, 62A(2) : 1174~1175.
- Pidgeon R T. 2014. Zircon radiation damage ages. *Chemical Geology*, 367: 13~22.
- Pidgeon R T, Merle R E, Grange M L, Nemchin A A, Whitehouse M J. 2016. Annealing of radiation damage in zircons from Apollo 14 impact breccia 14311: Implications for the thermal history of the breccia. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(1) : 155~166.
- Pidgeon R T, Chapman P G, Danišk M, Nemchin A A. 2017. Dry annealing of metamict zircon: A differential scanning calorimetry study. *American Mineralogist*, 102(5) : 1066~1072.
- Powell J, Schneider D, Stockli D, Fallas K. 2016. Zircon (U—Th)/He thermochronology of Neoproterozoic strata from the Mackenzie Mountains, Canada: implications for the Phanerozoic exhumation and deformation history of the northern Canadian Cordillera. *Tectonics*, 35(3) : 663~689.
- Presser V, Glotzbach C. 2009. Metamictization in zircon: Raman investigation following a Rietveld approach. Part II: Sampling depth implication and experimental data. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(5) : 499~508.
- Presser V, Glotzbach C, Garver J I, Berthold C. 2012. Combined μ -XRF and μ -Raman analysis—a fast method to characterize the radiation damage in zircon. In: Van Dijk G, Van den Berg V. (eds.), *Zircon and Olivine: Characteristics, Types and Uses*. Nova Publishers, Hauppauge, 93~109.
- Reiners P W, Spell T L, Nicolescu S, Zanetti K A. 2004. Zircon (U—Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparisons with ^{40}Ar / ^{39}Ar dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8) : 1857 ~1887.
- Reiners P W, Campbell I H, Nicolescu S, Allen C M, Hourigan J K, Garver J I, Mattinson J M, Cowan D S. 2005. (U—Th)/(He—Pb) double dating of detrital zircons. *American Journal of Science*, 305(4) : 259~311.
- Reiners P W, Carlson R W, Renne P R, Cooper K M, Granger D E, McLean N M, Schoene B. 2017. The (U—Th)/He system. In *Geochronology and thermochronology*. John Wiley & Sons Ltd, 291 ~363.
- Resentini A, Andò S, Garzanti E, Malusà M G, Pastore G, Vermeesch P, Chanvry E, Dall'Asta M. 2020. Zircon as a provenance tracer: Coupling Raman spectroscopy and U-Pb geochronology in source-to-sink studies. *Chemical Geology*, 555: 119828.
- Rios S, Salje E K H. 1999. Diffuse x-ray scattering from weakly metamict zircon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(45) : 8947~8956.
- Rios S, Malcherek T, Salje E K H, Domeneghetti C. 2000a. Localized defects in radiation-damaged zircon. *Acta Crystallographica Section B—Structural Science*, 56(6) : 947~952.
- Rios S, Salje E K H, Zhang Ming, Ewing R C. 2000b. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(11) : 2401~2412.
- Salje E K H, Chrosch J, Ewing R C. 1999. Is “metamictization” of zircon a phase transition?. *American Mineralogist*, 84(7~8) : 1107 ~1116.
- Silver L T, Deutsch S. 1963. Uranium—lead isotopic variations in zircons: a case study. *Geology*, 71(6) : 721~758.
- Sliwinski J T, Guillong M, Liebske C, Dunkl I, von Quadt A, Bachmann O. 2017. Improved accuracy of LA-ICP-MS U-Pb ages of Cenozoic zircons by alpha dose correction. *Chemical Geology*, 472: 8~21.
- Solari L A, Ortega-Obregón C, Bernal J P. 2015. U-Pb zircon geochronology by LAICPMS combined with thermal annealing: Achievements in precision and accuracy on dating standard and unknown samples. *Chemical Geology*, 414: 109~123.
- Steely A N, Hourigan J K, Juel E. 2014. Discrete multi-pulse laser ablation depth profiling with a single-collector ICP-MS: Sub-micron U-Pb geochronology of zircon and the effect of radiation damage on depth-dependent fractionation. *Chemical Geology*, 372: 92~108.
- Syme R W G, Lockwood D J, Kerr H J. 1977. Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO_4) and thorite (ThSiO_4). *Journal of Physics C Solid State Physics*, 10(8) : 1335.
- Tian Pengfei, Yuan Wanming, Yang Xiaoyong. 2020&. The basics, essential concepts and geological applications of thermochronology. *Geological Review*, 66(4) : 975~1004.
- Tian Yuntao, Vermeesch P, Danišk M, Condon D J, Chen Wen, Kohn B, Schwanthal J, Rittner M. 2017. LGC-1: a zircon reference material for in-situ (U—Th)/He dating. *Chemical Geology*, 454: 80~92.
- Tilton G R, Patterson C, Brown H, Inghram M, Hayden R, Hess D, Larsen E. 1955. Isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a Precambrian granite. *Geological Society America Bulletin*, 66(9) : 1131~1148.
- Vance E R, Anderson B W. 1972. Study of metamict Ceylon zircons. *Mineralogical Magazine*, 38(297) : 605~613.
- Vance E R, Boland J N. 1975. Fission fragment damage in zircon. *Radiation Effects*, 26(3) : 135~139.
- Von Quadt A, Gallhofer D, Guillong M, Peytcheva I, Waelle M, Sakata S. 2014. U-Pb dating of CA/non-CA treated zircons obtained by LA-ICP-MS and CA-TIMS techniques: impact for their geological interpretation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(9) : 1618~1629.
- Wang Jiasong, Peng Lina, Li Guozhan, Xu Yawen, Guo Hu. 2015#. Laser-Raman spectroscopic study of zircons. *Geological Review*, 61 (S1) : 879~880.
- Wang Jiasong, Xu Yawen, Peng Lina, Li Guozhan. 2016&. Laser-Raman spectroscopic study and LA-ICP-MS U-Pb dating of zircons from the Badaling granitic complex. *Rock and Mineral Analysis*, 35 (5) : 458~467.
- Wang Yinxi, Zhang Mingsheng, Zhou Jianxin, Wang Xiaoyu, Wang Yuanyan, Chen Qiang, Song Biao, Zhang Kaijun, Yang Jiedong, Li Huimin. 2007&. Raman microspectroscopic studies of zircon from Precambrian—Cambrian boundary in Yunnan and its significances. *Geological Review*, 53(1) : 22~30.
- Weber W J. 1990. Radiation-induced defects and amorphization in zircon. *Journal of Materials Research*, 5(11) : 2687~2697.
- Weber W J. 1991. Self-radiation damage and recovery in Pu-doped zircon. *Radiation Effects*, 115(4) : 341~349.
- Weber W J, Ewing R C, Wang Lumin. 1994. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon. *Journal of Materials Research*, 9(03) : 688~698.
- Weber W J. 2000. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics. *Nuclear Instruments & Methods in*

- Physics Research, 166: 98~106.
- Wopenka B, Jollife B L, Zinner E, Kremser D T. 1996. Trace Element Zoning and Incipient Metamictization in a Lunar Zircon: Application of Three Microprobe Techniques. American Mineralogist, 81 (7~8): 902~912.
- Xu Jie. 2017&. The method of zircon radiation damage geochronology and its constraints on the differential uplift of Qinling Orogenic Belt. Thesis Supervisor: Liu Xiaoming. Xi'an: Northwest University, 1~63.
- Xu Jie, Stockli D F, Snedden J W. 2017. Enhanced provenance interpretation using combined U-Pb and (U-Th)/He double dating of detrital zircon grains from lower Miocene strata, proximal Gulf of Mexico Basin, North America. Earth and Planetary Science Letters, 475: 44~57.
- Xu Jie, Jiang Zaixing. 2019&. Provenance analysis of clastic rocks: current research status and prospect. Journal of Palaeogeography, 21 (3): 379~396.
- Zhang Chengzhong, You Jinglin, Chen Hui, Zeng Hao, Jiang Guochang. 2006&. Vibrational modes and in-situ high temperature Raman spectra of zircon. Journal of the Chinese Ceramic Society, 34(10): 1172~1176.
- Zhang Ming, Salje E K H, Capitani G C, Leroux H, Ewing R C. 2000a. Annealing of alpha-decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study. Journal of Physics: Condensed Matter, 12 (13): 3131~3148.
- Zhang Ming, Salje E K H, Ewing R C, Farnan I, Rios S, Schlüter J, Leggo P. 2000b. Alpha-decay damage and recrystallization in zircon: evidence for an intermediate state from infrared spectroscopy. Journal of Physics: Condensed Matter, 12 (24): 5189~5199.
- Zhang Ming, Salje E K H, Farnan I, Graeme-Barber A, Daniel P, Ewing R C, Clark A M, Leroux H. 2000c. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. Journal of Physics: Condensed Matter, 12 (8): 1915~1925.
- Zhang Yongqing. 2012&. Study on the laser-Raman spectroscopy analysis and CL images: implications for metamictized zircons and U-Pb Ages. Geological Survey and Research, 35(03): 224~235.
- Zhou Zuyi. 2014#. Low Temperature Thremochronology: Principles & Applications. Beijing: Science Press, 1~230.

Research progress and application of zircon radiation damage dating

FAN Mingpu, LIU Xiaoming, SUN Shengsi

State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an, 710069

Abstract: Zircon radiation damage dating is a new low-temperature thermochronology method (a closure temperature of $\sim 230 \pm 25$ °C). Zircon radiation damage accumulated time, namely zircon radiation damage age, can be obtained by combining the accumulated α -fluence calculated by the Raman $FWHM$ (ν_3) with U and Th concentrations measured. Compared with other low-temperature thermochronology methods, this method shows a broad application prospect in geological research due to the advantages of simple test, high efficiency, low cost, and double (multiple) dating, which has been successfully applied to the fields of tracing source areas and revealing pluton thermal events presently. However, there exist several key issues to be solved for the dating method, such as spatial mismatch of experimental measurements on a micro-scale, uncertainty in closure temperature, and a relatively large deviation in zircon radiation damage age, which undoubtedly restrict the further popularization and application of this method in the field of earth sciences. This contribution systematically introduces the origin, theory, and calculation process of the method, summarizes some important progress of the related applications, discusses briefly the remaining research problems of the zircon radiation damage dating method, and looks forward to the development trends of this method to provide a new technical method for the development of geological chronology in the future.

Keywords: zircon; radiation damage dating; annealing; geological application; uncertainty

Acknowledgements: This paper was supported by the National Natural Scientific Foundation of China (No. 41873061, 42022016) and the Youth Innovation Team of Shaanxi Universities.

First author: FAN Mingpu, male, born in 1995, PhD student, mainly engaged in analytical geochemistry and low-temperature thermochronology; Email: mingpfan@163.com

Corresponding author: LIU Xiaoming, male, born in 1962, professor, mainly engaged in isotope chronology and geochemistry; Email: xmliu@nwu.edu.cn

Manuscript received on: 2022-05-27; **Accepted on:** 2022-10-11; **Network published on:** 2022-10-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2022.10.085

Edited by: ZHANG Yuxu

