

锆石矿物化学在稀有金属成矿作用领域的应用

杨炎申, 杨志明*

中国地质科学院地质研究所, 深地探测与矿产勘查全国重点实验室, 北京 100037

* 通讯作者, E-mail: zm.yang@hotmail.com

2025-06-04收稿, 2026-01-11修回, 2026-02-09接受, 2026-08-18网络版发表

国家重点研发计划项目(2023YFF0804200、2022YFC2905101)和国家自然科学基金项目(42402074)资助

摘要 花岗岩有关稀有金属矿床的形成, 通常认为需要稀有金属在源-运-聚过程均发生富集, 但在这些过程中金属的富集程度及其主导机制尚缺乏系统总结。锆石作为记录地质年代和成岩成矿物理化学条件(如温度、氧逸度、挥发分及金属含量等)的重要矿物, 可应用于约束稀有金属等在岩浆-热液过程中的行为。得益于近年来激光剥蚀等离子体质谱、二次离子质谱、聚焦离子束-透射电镜分析及聚焦离子束-原子探针层析成像等原位微区分析技术的迅速发展, 锆石的结构、组分及同位素等信息得以精确解析, 极大地推动了其在花岗岩有关稀有金属成矿作用领域的应用。为此, 本文系统总结了利用锆石约束稀有金属富集成矿方面的最新进展, 重点阐述了锆石在限定岩浆源区性质与部分熔融过程、约束岩浆-热液演化过程、揭示金属富集成矿机理以及评价岩浆成矿潜力等方面取得的新认识。同时, 本文也梳理了该领域研究中存在的主要问题与挑战, 并在此基础上对未来的应用研究提出展望。

关键词 稀有金属矿床, 锆石, 岩浆-热液演化, 金属富集, 成矿潜力评价

1 引言

稀有金属(包括钨、锡、铌、钽、锂、铍、铷、铯、锆、钪等)具有高强度、高密度、耐腐蚀、耐高温、光电磁性能优良等特性, 不仅被广泛应用于传统、成熟的重工业领域, 在航空航天、高端制造和光电材料等尖端行业也有不可替代的重要用途, 其安全供应存在较高风险, 已被多个国家或地区列为关键矿产(王安建等, 2019; 侯增谦等, 2020)。对于我国来说, 尽管钨锡等稀有金属是优势矿种, 但近年来的保有储量快速下降; 因此, 系统梳理稀有金属富集成矿机制及成矿规律研究进展, 对于支撑勘查增储、保障国家资源安全具有重要意义。大量研究表明, 稀有金属成矿与岩浆作用密切相关, 且通常需要多阶段的金属富集: 早期普遍要求岩浆源区发生金属预富集(Romer等, 2022), 岩浆演化及流体出溶过程中金属进一步富集(陈骏等, 2008; Hulsbosch等, 2016; Simons等, 2017; Wu等, 2017; Schmidt等, 2020), 最终通过裂隙充填或水-岩相互作用在小范围沉淀、富集进而

成矿(Lecumberri-Sanchez等, 2017; Meyer等, 2025)。因此, 查明稀有金属矿产成因机制的关键在于重塑稀有金属元素的源-运-聚过程。

稀有金属成矿作用研究主要依赖于矿床地质特征解析、全岩地球化学分析以及少量造岩矿物(如长石、云母)的成分研究。然而, 这些传统方法难以精细构建成矿岩浆演化及金属富集的完整过程。全岩地球化学数据反映的是岩石的平均成分, 不仅容易受到后期热液蚀变的叠加改造, 更重要的是, 它无法揭示岩浆在分异演化过程中(如结晶分异、流体出溶等)经历的复杂物理化学变化的细节信息。造岩矿物(如长石、云母)虽然能提供部分演化信息, 但其成分极易受到后续流体活动的扰动和改造。因此, 亟需发展能够更直接、更精细地记录岩浆-热液系统演化过程中关键物理化学参数(如温度、氧逸度、熔体/流体组成)动态变化, 并能灵敏指示稀有金属富集状态的勘查方法和指标体系。

锆石(ZrSiO_4)是地壳中最常见的副矿物之一, 除超基性岩浆外, 几乎所有的岩浆均可结晶锆石(Corfu等,

中文引用格式: 杨炎申, 杨志明. 2026. 锆石矿物化学在稀有金属成矿作用领域的应用. 中国科学: 地球科学, 56(9): 3258–3273, doi: [10.1360/SSTe-2025-0165](https://doi.org/10.1360/SSTe-2025-0165)

英文引用格式: Yang Y, Yang Z. 2026. Zircon chemistry and its applications in rare-metal mineralization. Science China Earth Sciences, 69(9): 3212–3225, <https://doi.org/10.1007/s11430-025-1872-3>

2003)。锆石同样是岩浆中最早结晶的矿物之一(Belousova等, 2006; Breiter等, 2014), 且在一些长时间演化的岩浆系统中(如稀有金属矿床相关岩浆), 锆石结晶可以贯穿岩浆演化过程(Troch等, 2018; Lu等, 2022; Yang等, 2025)。由于锆石颗粒相对较细, 在晶体-熔体分离过程中早期结晶的锆石极易被裹挟进入晚期熔体, 导致晚期岩浆中常包含不同阶段结晶的锆石(Deering等, 2016)。此外, 热液流体可以改造锆石, 同时亦可结晶出锆石, 从而记录热液活动信息(Geisler等, 2003; Geisler等, 2007; Schaltegger, 2007; Erdmann等, 2013)。锆石是最重要的定年矿物之一, 其成分不仅蕴含岩浆源区信息, 还能记录其结晶时熔体或流体的物理状态(如温度、压力)和化学组成(李华伟和杨志明, 2023)。因此, 通过对不同阶段结晶的锆石进行原位微区组分分析, 能够有效约束岩浆源区特征并追溯岩浆-热液演化过程中物理状态和化学组成的变化。尤为关键的是, 锆石本身就是稀有金属锆和铪的主要赋存矿物, 且常与富集锂、铍、铷、铯、铌、钽等元素的其他稀有金属矿物共生(Wu等, 2024)。因此, 锆石的成分特征可为精细刻画稀有金属元素在岩浆-热液系统中的迁移富集过程提供有效约束。

近年来随着原位分析技术的发展, 利用锆石主微量元素、同位素等矿物化学特征约束稀有金属矿床精细形成过程(如岩浆源区性质、部分熔融温度、岩浆-热液演化过程、稀有金属富集过程等)的研究大量涌现。本文在归纳前人已有研究资料的基础上, 对锆石矿物化学在稀有金属成矿作用领域的应用进展进行了系统综述和梳理, 并总结了存在的主要问题与挑战, 最后对未来研究提出了展望。

2 锆石的元素替代机制与组分分带

锆石作为典型的四方晶系架状硅酸盐矿物, 由 ZrO_8 十二面体与 SiO_4 四面体通过共棱及共角顶的配位方式连接形成(Corfu等, 2003; Hoskin和Schaltegger, 2003)。 ZrO_8 十二面体既可发生 Hf^{4+} - Zr^{4+} 类质同象置换, 形成 $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{SiO}_4$ 固溶体系列, Zr^{4+} 也可被 U^{4+} 、 Th^{4+} 、 Ti^{4+} 等四价阳离子替代(Hoskin和Schaltegger, 2003)。稀土元素(REE^{3+})和 Y^{3+} 则可以通过与 P^{5+} 发生耦合置换(磷钇矿置换)进入锆石晶格: $(\text{Y}, \text{REE})^{3+} + \text{P}^{5+} = \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ (Hanchar等, 2001; Hoskin和Schaltegger, 2003; Hanchar和van Westrenen, 2007)。同时, 重稀土元素(HREE^{3+})相较于轻稀土元素(LREE^{3+})离子半径更小, 更易以磷钇矿固溶体进入锆石晶格, 从而使锆石常呈现左倾的稀土元素配分模式(Sano等, 2002)。锆石中稀有金属元素的替代机制目前

研究相对较少。 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 在锆石中的赋存形式现在比较认可的方式是: $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{Al}^{3+} = 2\text{Zr}^{4+}$ 或 $4(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{IV} \square = 4\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ (Van Lichtervelde等, 2011)。 Sn^{4+} (0.81 Å)与 Zr^{4+} (0.84 Å)离子半径接近(Shannon, 1976), 因此可能直接通过空位补偿实现对Zr位置的晶格替代(Fronde1, 1953; Hoskin和Schaltegger, 2003)。 Li^+ 则是可能通过与 REE^{3+} 或 Y^{3+} 阳离子发生电荷平衡耦合置换方式进入锆石晶格(Ushikubo等, 2008)。此外, 前人通过锆石人工合成实验研究表明, 在高温高压条件下, 锆石也可以容纳一定量的氟和氯, 其中F通常以类质同象形式替代 OH^- 或 O^{2-} 位点, 而Cl $^-$ 因离子半径较大(1.81 Å)更可能与流体包裹体共生或形成表面吸附(Tang等, 2019)。

当锆石不同部位微量元素含量存在差异时, 锆石内部结构呈现分带现象。典型的锆石内部分带结构包括振荡环带、扇形分带、核(幔)-边分带等(Hoskin, 2000; 吴元保和郑永飞, 2004)。锆石内部分带结构可通过锆石的阴极发光(CL)和背散射(BSE)图像观察。CL是反映锆石内部结构最清楚, 也是锆石内部结构研究中最常用和有效的方法, 其成像原理是通过电子束激发晶体中缺陷或杂质元素产生光子信号(Yang等, 1992)。例如, 岩浆锆石典型的振荡环带在CL图像中表现为明暗交替的韵律条带(带宽约1–5 μm), 而变质锆石多呈现均匀发光或扇形结构, 锆石富铀区域则会因放射性衰变导致晶格损伤形成暗色斑块(Hanchar和Rudnick, 1995; Nasdala等, 2009)。BSE电子成像技术则可以反映锆石中铪、铀、钍等重元素分布(Krinsley和Manley, 1989; Paterson等, 1989)。同时, BSE图像相比CL图像能更加清晰地识别锆石内部包裹体、微裂隙、熔蚀坑等现象(周剑雄和陈振宇, 2007; 图1)。因此, 将CL和BSE两种图像结合起来进行研究, 可以更好地揭示锆石的内部结构, 从而准确反演锆石结晶生长历史。

锆石的晶体化学特征使其通常具有高的铀、钍含量和极低的普通铅含量, 这一特征使得锆石非常适合定年(Bea, 1996; 吴元保和郑永飞, 2004; Harley和Kelly, 2007)。在使用CL、BSE等手段查明锆石内部结构基础上, 通过二次离子质谱(SIMS)或激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)等微区分析技术, 可解析锆石内部不同部位的年龄信息。同时, 锆石可以容纳多种元素的特征使得其能够很好地记录岩浆的温度、氧逸度、挥发分、稀有金属含量等信息, 从而可以通过电子探针(EPMA)、SIMS、LA-ICP-MS等微区元素地球化学分析方法约束稀有金属成矿相关复杂的岩浆-热液演化过程(Ballard等, 2002; Ferry和Watson, 2007; Cao等, 2021)。

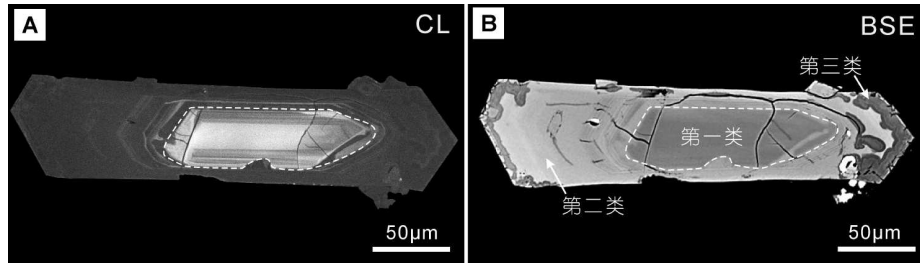


图1 CL和BSE图像反映大湖塘成矿花岗岩中锆石内部多阶段的生长结构(修改自Yang等, 2025)。(A) CL图像中第二类 and 第三类锆石因铀含量高, 发光弱, 二者较难区分; (B) BSE图像中第二类锆石较第一类锆石更亮, 第三类锆石交代边因存在挥发分而较暗

3 源区及部分熔融过程识别

3.1 源岩识别

源岩决定其熔融行为和成矿元素的初始富集, 进而影响成矿。锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值基本代表了锆石结晶时体系的铪同位素组成(Cherniak和Watson, 2003; 吴福元等, 2007), 锆石的铪同位素从而可用来示踪岩浆源区性质, 特别是可有效识别地壳再造与幔源物质加入等过程(Amelin等, 1999; Griffin等, 2000; Kinny和Maas, 2003)。地壳物质与地幔物质的氧同位素组成存在差异(Valley, 2003; Spencer等, 2014), 锆石的氧同位素组成可以反映锆石形成时岩浆的氧同位素特征(Watson和Cherniak, 1997; Valley, 2003)。联合运用Hf-O同位素分析可以有效识别稀有金属有关花岗岩的源区(例如, Zheng等, 2003; Hawkesworth和Kemp, 2006; Kemp等, 2006, 2007; Li等, 2009; Dai等, 2011)。

钨和锡是不相容元素(Arevalo和McDonough, 2008), 会在大陆地壳部分熔融、岩浆分异演化等过程中不断富集, 因此成熟度高的古老地壳通常被认为是钨锡成矿花岗岩理想的源区(Liu等, 2024)。Romer和Kroner(2016)、Romer等(2012, 2022)以及Weber等(2023)基于钨锡矿的时空分布规律提出形成钨锡矿的源岩应经历过一系列金属预富集过程, 包括: (1)强烈的化学风化作用形成富钨锡物源; (2)富钨锡物源被搬运至大陆边缘形成岩浆源区; (3)沉积物经深埋、变质、熔融等过程形成富钨锡岩浆。Mao等(2019)进一步总结提出富云母(由黏土矿物变质而来)的变泥质岩是钨锡成矿花岗岩的理想源区, 因为云母类矿物富钨锡且在同等温压条件下变泥质岩发生脱水熔融会产生更多熔体。我国华南是世界著名的钨锡成矿省, 前人对该地区钨锡成矿相关花岗岩中锆石同位素的大量研究(Shu等, 2011; Wang等, 2017a; Zhang等, 2017; Yang等, 2021)发现锆石普遍具有负的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值, Hf同位素二阶段模式年龄均落入古-中元古代范围, 同时锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显高于地幔值(5‰; Spencer等, 2014)。这些

特征表明, 华南钨锡成矿花岗岩主要起源于古老地壳物质部分熔融。然而, 近年来也有研究者通过对比华南钨锡矿花岗岩锆石Hf同位素组成, 发现部分成锡花岗岩锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值相较成钨花岗岩更高(Yuan等, 2019; 蒋少涌等, 2020; 马星华等, 2025), 进而提出成锡花岗岩的形成存在地幔物质的贡献。

锂在碳酸盐岩、火山岩等风化过程中易吸附于蒙脱石类黏土矿物(Benson等, 2017; 温汉捷等, 2020), 因此富含黏土矿物的泥质岩是锂矿床相关花岗岩的有利源岩。近期研究表明, 锂矿源岩通常经历多阶段地质过程(Chen等, 2020; Koopmans等, 2024; Ling等, 2024): (1)俯冲带弧下地幔低程度部分熔融并经历分异演化形成富锂长英质火山岩; (2)该火山岩经强烈化学风化沉积为富黏土泥质岩; (3)泥质岩经历多阶段深熔作用, 即泥质岩首先熔融形成花岗质熔体, 再熔融形成富锂岩浆, 最终实现锂约200倍超常富集。钽、铷、铯矿床成因与钨、锡、锂矿床相似, 成矿岩浆主要源于变泥质岩部分熔融(Ballouard等, 2016, 2020)。铌在与锂、钽等共生时多与壳源花岗岩相关; 与稀土共生时则多源于幔源岩浆(Ballouard等, 2016, 2020)。例如, 我国华南九岭-幕府山地区锂铌钽铯成矿相关花岗岩锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值较低(-10~-5)、Hf同位素二阶段模式年龄较老(古-中元古代)且锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高(8‰-10‰), 指示成矿岩浆的古老地壳熔融成因, 而我国西南攀西地区铌-稀土矿床成矿正长岩体亏损的锆石Hf同位素特征($\varepsilon_{\text{Hf}}(t)=2-6$)和低锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 值(5‰-6‰)反映成矿岩浆的幔源成因(Zeng和Liu, 2022; Yin等, 2023)。

综上, 稀有金属成矿相关的岩浆岩通常由具有特征的锆石Hf-O同位素组成, 因此锆石Hf-O同位素可以较为有效地识别稀有金属岩浆岩, 并将其与其他成矿金属相关的岩浆进行区分。基于此, 一些学者尝试通过开展大比例尺岩浆岩锆石Hf同位素填图确定岩浆源区属性, 进而圈定可能的找矿远景区。Zhang等(2023)通过对华南地区进行系统的锆石Hf同位素填图, 识别出三种主要的地

壳类型：(1)新生地壳，由幔源镁铁质岩浆底侵形成，具有亏损地幔特征的Hf同位素组成(高 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值)；(2)古老地壳，代表长期稳定未经历显著再造的大陆地壳块体，具有极低的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值；(3)再造地壳，由先前的古老或新生地壳经重熔再结晶形成，其Hf同位素组成变化范围大，二阶段Hf模式年龄显著老于寄主岩体的结晶年龄。研究进一步揭示了区域矿床分布与地壳类型的密切关联，斑岩型铜金矿床主要产于 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值高的新生地壳域；而钨锡铋钽矿床则集中分布于 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值低的再造地壳域(指示其物质主要源于古老地壳的再造)。该研究认为，华南中生代大规模的地壳再造事件(古老地壳重熔)，可能与软流圈上涌导致的热扰动有关。

由上述研究可知，富含黏土矿物的泥质岩是稀有金属矿床(尤其是钨、锡、锂、钽、铷、铯矿床)的有利源岩。因此，源岩中泥质岩的比例可能会影响稀有金属的矿化强度和规模。然而，源区为泥质岩的岩浆岩锆石Hf-O同位素组成通常与以其他类型沉积岩或S型花岗岩为源岩的岩浆岩相近，仅通过传统的锆石Hf-O同位素方法无法准确识别泥质岩源区。近年来，除Hf-O同位素外，锆石Li和Si同位素分析方法也被陆续开发，并作为新兴的地球化学工具在示踪岩浆源区研究中展现出独特潜力(例如，Ushikubo等，2008；Guitreau等，2020；Huang等，2021；Liu等，2022)。前人研究表明在高温($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$)岩浆体系中，Li同位素分馏幅度较小($\delta^7\text{Li}<1\text{‰}$ ；Tomascak等，1999；Bryant等，2004；Teng等，2004，2006；Bouvier等，2012)，而表生风化或热液活动中， $\delta^6\text{Li}$ 倾向于优先进入黏土矿物，导致岩石 $\delta^7\text{Li}$ 值降低。因此，Li同位素能够有效识别岩浆源区中富黏土沉积物(例如，Teng等，2004；Tomascak，2004；Rudnick和Gao，2014)。例如，Jack Hills碎屑锆石(约43亿年)的极低 $\delta^7\text{Li}$ 值(最低达 -10‰)表明其母岩浆可能源于早期强烈风化地壳物质的循环，为太古宙已存在大陆风化-沉积循环提供了关键证据(Ushikubo等，2008)。Yang等(2018)对南岭地区晚中生代水口山铜多金属矿床和西华山钨矿床开展了锆石原位Hf-O-Li同位素研究，发现水口山和西华山矿床具有相似的锆石Hf-O同位素组成，但后者的锆石Li同位素组成明显更轻，指示源区更多泥质岩的加入(图2A)。与Li同位素相似，在高温($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$)岩浆体系中，Si同位素的分馏同样较小($\delta^{30}\text{Si}\sim 0.1\text{‰}$ ；Qin等，2016)，而表生风化或热液活动中，轻硅同位素($\delta^{29}\text{Si}$)倾向于优先进入次生矿物(如黏土)，导致岩石 $\delta^{30}\text{Si}$ 值降低(Opfergelt等，2012；Trail等，2018)。因此锆石 $\delta^{30}\text{Si}$ 可有效识别岩浆源区是否存在富黏土沉积岩(如泥质岩)。Guitreau等(2022)尝试对比了S型、I型等不同类型花岗岩的锆石Si同位素组成，发

现S型花岗岩的Si同位素组成明显低于其他类型花岗岩(图2B)。因此，综合运用锆石Hf-O和Li-Si同位素可以更精细地限定岩浆源区中泥质岩的比例，从而能够更好地确定岩浆源区性质对稀有金属成矿的控制。未来也可以效仿锆石Hf-O同位素填图的方法尝试开展锆石Li-Si同位素填图，探索在缩小稀有金属找矿靶区方面的效果。

除同位素方法外，近期研究表明锆石水含量在判断花岗岩类型及岩浆源区等方面显示出一定的潜力。锆石虽为名义上的无水矿物，但其晶格缺陷可容纳以羟基形式赋存的水(De Hoog等，2014)。凭借其强化学稳定性及低温下极低的水扩散速率，锆石能有效保存原生水含量，不易受后期次生过程改造(De Hoog等，2014)。基于新开发的锆石SIMS水含量测定技术(Xia等，2019)，Mo等(2023)系统分析了全球不同构造背景下典型I型与S型花岗岩的锆石水含量。结果表明，S型花岗岩锆石水含量($14\text{--}170\text{ ppm}$ ， $1\text{ ppm}=1\text{ }\mu\text{g/g}$)显著低于I型花岗岩($449\text{--}885\text{ ppm}$)。

3.2 部分熔融温度估算

最近的一些研究表明(Wolf等，2018；Yuan等，2019；Zhao等，2022a)，在源岩相似的情况下，部分熔融温度对稀有金属的初始富集和成矿非常关键。Wolf等(2018)通过对高温和低温变质岩开展地球化学分析和平衡模拟研究，认为沉积岩的多阶段熔融和熔体抽离(早期低温熔融、晚期高温熔融)有利于形成富锡初始熔体。Yuan等(2019)通过对我国南岭地区钨锡成矿花岗岩的系统对比发现，南岭东部花岗岩的全岩锆饱和温度普遍更低，推测熔融温度可能是导致南岭地区“东钨西锡”矿床空间分布规律的主要原因。Zhao等(2022a)通过进一步平衡和地球化学模拟研究发现，低温条件下($<800\text{ }^{\circ}\text{C}$)白云母主导的变沉积岩脱水熔融形成的初始熔体钨含量更高，而相对高温条件下($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$)黑云母主导的变沉积岩脱水熔融所形成的初始熔体锡含量更高。与钨锡矿床相似，部分熔融温度也会影响铌和钽的初始富集。Stepanov和Hermann(2013)研究认为源区在低温条件下的部分熔融会导致源区大量黑云母残留，有利于熔体中钽的初始富集和成矿；相反，高温熔融更有利于铌的初始富集和成矿。Kunz等(2022)通过对不同变质程度的沉积岩开展云母矿物化学对比研究，提出 $>750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 黑云母主导的变沉积岩脱水熔融非常有利于锂、铍、铯、锡和钨在熔体中的初始富集。因此，岩浆的部分熔融温度可以用于评估岩浆的稀有金属成矿潜力。

岩浆部分熔融温度主要通过岩浆结晶温度的估算获得，而利用锆石估算岩浆结晶温度主要有两种方法：(1)

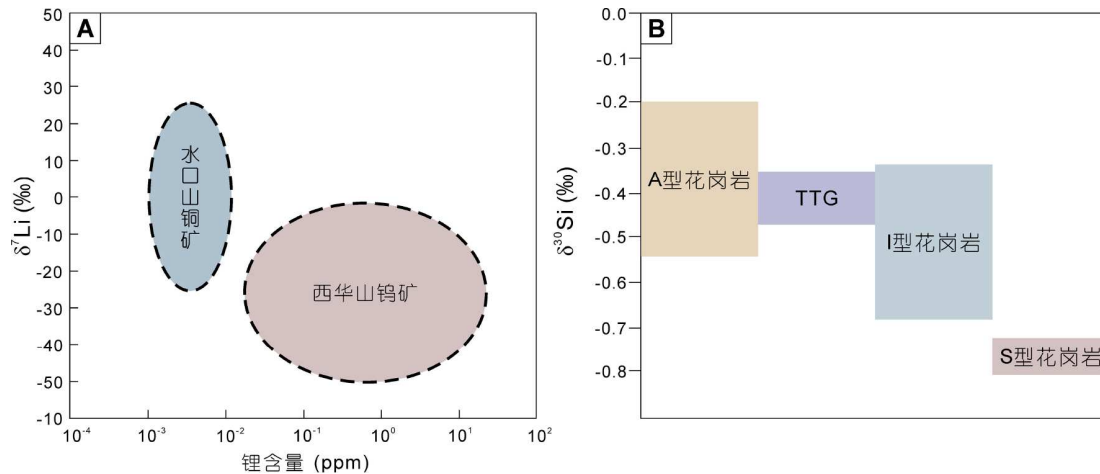


图2 应用锆石Li和Si同位素区分岩浆源区图解。(A) 锆石Li同位素值及Li含量可以较好地地区分南岭地区水口山Cu矿床和西华山W矿床的岩浆源区(底图修改自Yang等, 2018); (B) 锆石Si同位素可以很好地将S型花岗岩与其他类型花岗岩区分(底图修改自Guitreau等, 2022)

锆石Ti温度计, (2) 锆石晶格应变模型。锆石Ti温度计(Ferry和Watson, 2007)的核心原理是Ti在锆石中的溶解度随温度升高呈指数增长, 计算公式为

$$\log \text{Ti}_{\text{zircon}} = \left(5.711 \pm 0.072 - \frac{4800 \pm 0.86}{T} - \log \alpha_{\text{SiO}_2} + \log \alpha_{\text{TiO}_2} \right) \quad (1)$$

式中, $\text{Ti}_{\text{zircon}}$ 为锆石中Ti的含量(ppm), α_{SiO_2} 和 α_{TiO_2} 分别为岩浆熔体中 SiO_2 和 TiO_2 的活度, T 为温度(K), 输入锆石的Ti含量以及 SiO_2 和 TiO_2 的活度即可计算锆石结晶温度。但实际应用中, 三方面的问题可能导致温度估算存在较大误差: (1) 锆石Ti含量的测试精度限制; (2) 矿物包裹体对锆石Ti含量的影响; (3) SiO_2 和 TiO_2 活度设定。锆石Ti含量的准确测定是应用锆石Ti温度计的基础, 目前主要采用LA-ICP-MS和SIMS进行测试。然而, 常用的NIST 610/612、91500等标样由于非基体匹配可能导致分析准确性无法保证(Fu等, 2008; Tailby等, 2011)。因此, 应优先选择Ti含量均一且与待测样品接近的锆石作为内标, 并推荐使用分析精度更高的SIMS开展分析。锆石中包裹体也会对Ti含量分析结果产生较大影响, 通常可通过以下特征识别: (1) 异常高的锆石Ti含量(>50 ppm; Lu等, 2016); (2) 质谱信号中Ti元素出现异常尖峰(图3A); (3) 锆石轻稀土元素指标(LREE-I=Dy/Nd+Dy/Sm)异常偏低(<50; Bell等, 2016, 2019; 图3B、3C)。锆石Ti温度计的原始校准基于石英(SiO_2)与金红石(TiO_2)平衡共生的假设(Ferry和Watson, 2007), 此时 α_{SiO_2} 和 α_{TiO_2} 均为1。但对于大多数长英质花岗岩, α_{SiO_2} 接近1, α_{TiO_2} 则是介于0.5–0.9(Watson等, 2006; Szymanski等, 2017)。以含Ti 10 ppm的花岗岩中锆石为例, 假定 $\alpha_{\text{SiO}_2}=1$, α_{TiO_2} 分别取0.9和0.5时计算得到的温度相差

近60 °C。Schiller和Finger(2019)提出结合全岩组分、温度、压力、水含量、氧逸度等条件, 利用rhyolite-MELTS、Perple_X等热力学软件模拟岩浆演化路径, 获取相应结晶阶段的 α_{SiO_2} 和 α_{TiO_2} 值, 从而获得更可靠的温度。例如, Gao等(2021)通过热力学模拟重新计算了喜马拉雅淡色花岗岩的锆石Ti温度, 据此提出相当比例的花岗岩形成于源区高温部分熔融(最高达850 °C左右), 并非传统观点认为的全部形成于低温部分熔融(<770 °C)。

锆石晶格应变模型是描述微量元素在矿物与熔体间分配行为的理论框架(Brice, 1975; Blundy和Wood, 1994), 该模型的核心思想是微量元素在锆石与熔体间的分配行为受晶体-熔体界面应变能控制, 即元素置换锆石晶格(如 Zr^{4+} 被 REE^{3+} 、 Hf^{4+} 等替代)时产生的弹性应变能与其离子半径偏差、分配系数和温度具有相关关系, 计算公式为

$$D_i = D_0 \exp \left\{ \frac{-4\pi E_M N_A}{RT} \left[\frac{r_0(r_i - r_0)^2}{2} + \frac{(r_i - r_0)^3}{3} \right] \right\} \quad (2)$$

式中, D_0 为理想条件下(无应变)元素的分配系数, r_0 为晶格最优半径, r_i 为微量元素离子的半径, E_M 为杨氏模量, N_A 为阿伏伽德罗常数, R 为气体常数。通过拟合锆石中多元素(如REE、Hf、U、Th)的分配数据, 可反演锆石结晶温度。相较于锆石Ti温度计, 锆石晶格应变模型计算虽然仅能通过拟合曲线获得温度范围, 但其能综合多元素分配趋势, 降低因熔体成分波动或扩散再平衡导致的误差。具体求解时首先需要计算对应REE元素在锆石和熔体间的分配系数(即 D_i 值), 原理是锆石与熔体之间的分配系数随着温度降低遵循幂律关系(Claiborne等, 2018)。再将REE分配系数比值与晶格应变方程结合, 通

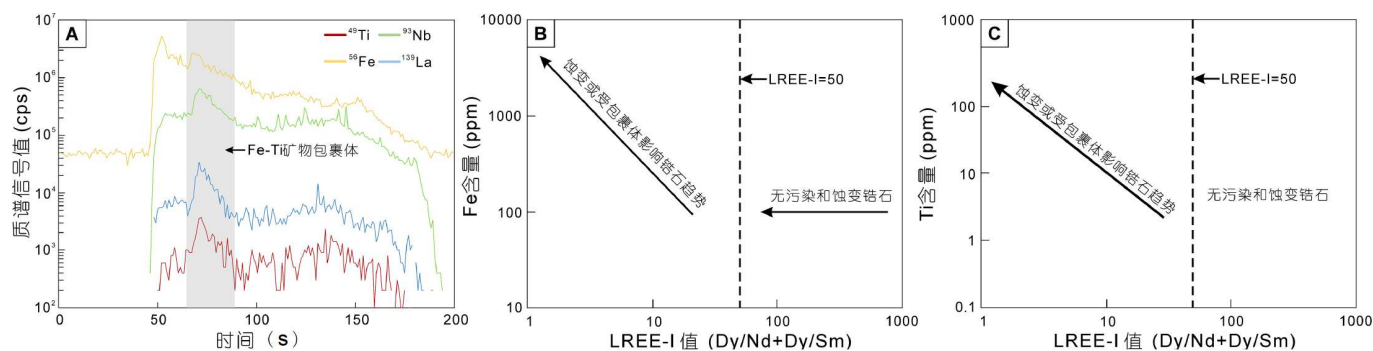


图3 包裹体和蚀变对锆石微量元素分析结果影响的评价。(A) 激光分析锆石过程中剥蚀到包裹体时质谱信号会出现尖峰(杨炎申未发表数据); (B、C) 锆石LREE-I值可以用来判断锆石微量元素是否受到蚀变影响(底图修改自Bell等, 2019)

过非线性优化求解拟合程度最好的温度范围。例如, Lu等(2022)通过对冈底斯尼木复式岩体中所含锆石开展系统研究和晶格应变模型温度拟合, 证明岩浆经历了多阶段熔体抽离和演化(晶粥模型), 岩浆熔体的温度从早期的850–750 °C降低至750–650 °C。

综上所述, 综合比较锆石Ti温度计和晶格应变模型的计算结果, 可以获得更可靠的锆石结晶温度, 从而帮助判断稀有金属相关岩浆岩源区部分熔融温度的下限。然而, 需注意的是, 锆石在岩浆熔体中的饱和结晶起始点取决于熔体中Zr浓度与Zr饱和曲线的交点位置(Moecher等, 2014)。因此, 在将锆石结晶温度直接等同于源区部分熔融温度之前, 需借助rhyolite-MELTS等热力学软件评估锆石在熔体中的实际结晶起始时间(Du等, 2022; Lu等, 2023)。

4 约束岩浆-热液演化及稀有金属富集过程

大量研究显示, 岩浆-热液演化过程是影响稀有金属能否最终成矿的关键。首先, 钨、锡、锂、铌、钽、铷、铯等稀有金属元素在花岗质岩浆演化过程中均表现出强不相容行为($D_{\text{矿物-熔体}}^{\text{稀有金属元素}}$ 大多<0.1; Nash和Crecraft, 1985; Černý等, 2005; Simons等, 2017), 因此岩浆结晶分异会导致熔体中的稀有金属不断富集。其次, 大量地质观察和分析研究表明, 稀有金属相关花岗岩多为高演化花岗岩(吴福元等, 2007; Fogliati等, 2012; Simons等, 2017; Wang等, 2017b; Xu等, 2021)。研究者们很早就发现我国南岭地区钨锡矿相关花岗岩有明显的分异演化特征(章崇真, 1974, 1975; 王联魁等, 1975), 并且钨锡成矿作用主要与多阶段复式岩体中晚阶段的高演化花岗岩有关(华仁民等, 2007; 陈骏等, 2008, 2014; 华仁民等, 2010; Yuan等, 2018)。类似地, 欧洲华力西造山带(如Iberian、Cornwall、Erzgebirge等地区)的钨锡

矿化也与高演化花岗岩密切相关(Förster等, 1999; Chappell和Hine, 2006; Teixeira等, 2012), 这也被天然样品熔体包裹体分析所证实, 高演化花岗岩的稀有金属含量远高于相对低演化花岗岩(Förster等, 1999; Audat等, 2000; Zajacz等, 2008)。例如, 西欧Erzgebirge地区伟晶岩熔体包裹体的W、Sn、Li、Nb和Ta含量分别高达112、413、1816、46和302 ppm(Zajacz等, 2008), 分别是同地区低演化花岗岩中相应元素含量的14、46、24、2和66倍(Förster等, 1999)。尽管天然样品观察、岩石地球化学、熔体包裹体分析等手段可以确定稀有金属矿床的形成与高演化花岗岩相关, 但却很难回答稀有金属富集究竟是受控于岩浆演化、流体出溶还是热液过程, 关键在于缺乏岩浆-热液演化过程中稀有金属富集情况的系统调查。

前已述及, 锆石的结晶可以贯穿岩浆-热液演化阶段(Deering等, 2016; Troch等, 2018; Olierook等, 2020; Lu等, 2022, 2023; Yang等, 2025), 通过精细划分锆石类型及结晶世代, 结合其主微量元素、同位素等组分信息, 并通过分配系数计算, 可定量查明锆石结晶过程中熔体或流体的组分变化, 进而约束岩浆-热液演化过程中稀有金属富集情况。例如, Wang等(2024)对白石头泉富Rb稀有金属花岗岩的研究表明, 其锆石记录了从岩浆阶段到岩浆-热液过渡阶段的多期演化, Rb富集、迁移及沉淀(以天河石结晶为标志)主要发生于岩浆-热液转换阶段, 因此锆石的形态学与矿物化学可有效指示Rb富集相关过程。大量研究也表明, 锆石中可以含有较多的稀有金属元素(Breiter等, 2014; Kozlik等, 2016)。例如, 前人对巴尔哲Nb-Zr-REE矿床开展研究表明(Yang等, 2014), 成矿岩浆岩中包含三类锆石, 分别结晶于岩浆、岩浆-热液过渡和热液阶段, 且从早到晚锆石中Nb的含量从55.3 ppm发生强烈富集至2521 ppm, 揭示了稀有金属的迁移和富集过程。Yang等(2025)对大湖塘超大型钨矿床成矿相关花岗岩中锆石开展了系统的形态学研究, 识别

出核部、增生边和他形交代边三类锆石(图1)。锆石矿物化学记录了稀有金属W、Nb和Ta在多阶段岩浆-热液演化过程中的富集,表现为W、Nb、Ta的含量分别由核部的0.94、1.94、0.98 ppm升高至他形交代边的52.2、63.8、135 ppm。

但使用锆石中稀有金属含量精确约束熔体或流体中稀有金属富集过程时,需要注意稀有金属元素在锆石中的赋存状态及其在锆石-熔体和锆石-流体间的分配系数。

锆石中稀有金属的赋存状态主要有两种形式:(1)通过晶格替代置换 Zr^{4+} 或 Si^{4+} ; (2)以微米或纳米级矿物包裹体形式存在。尽管基于离子半径和电荷平衡原理,许多研究提出了多种稀有金属元素在锆石晶格中的替代机制(见第2节),但除 Hf^{4+} 被明确证实可与 Zr^{4+} 发生完全类质同象替换外(Yin等, 2013),其余元素的替代形式尚未得到确认。Hoskin和Schaltegger(2003)曾指出Nb、Ta、W等元素难以进入锆石晶格,更可能以矿物包裹体形式赋存。特别是在高度分异的晚期岩浆熔体中,黑钨矿、锡石及铌铁矿族矿物可发生局部饱和结晶(Che等, 2013; Jiang等, 2020; Michaud和Pichavant, 2020; Yang等, 2025),导致部分稀有金属矿物以包裹体的形式存在于晚期结晶锆石中。因此,在开展锆石组分测试时,建议结合透反射光显微镜观察和BSE图像系统检查包裹体,并优先选用剥蚀深度较浅的分析技术(如SIMS);数据分析阶段可通过验证稀有金属元素与Fe、Mn等包裹体指示元素之间的线性相关性,进一步排除包裹体干扰。

稀有金属元素在锆石-熔体和锆石-流体间分配系数的研究相对较少,目前已发表的仅有Nb和Ta的相关数据。Burnham和Berry(2012)通过锆石合成实验获得了锆石和安山质熔体间Nb和Ta的分配系数分别为0.089和0.078。虽然Burnham和Berry(2012)的实验证明Nb和Ta在锆石和熔体间分配系数不随氧逸度变化,但实验和天然样品研究表明Nb和Ta的分配系数受熔体组分等因素影响较大(Van Lichtervelde等, 2011; Nardi等, 2013)。Van Lichtervelde等(2011)实验研究表明,富Ta花岗-伟晶岩体系中Ta在锆石和熔体间的分配系数约为1,远高于安山质岩浆体系。Nardi等(2013)通过系统归纳各类花岗岩的岩石地球化学数据和锆石微量元素数据,同样发现Nb和Ta在锆石与各类花岗岩间的分配系数变化较大。其中,Nb和Ta在锆石与A型花岗岩间分配系数分别为2.2–26.5和2.4–14.5,该数值在I型花岗岩体系中为0.3–1.9和0.8–15.1(Nardi等, 2013)。锆石和流体间分配系数目前仅有Ayers和Peters(2018)开展的相关高温高压实验,表明1.5 GPa和800–1000 °C下Nb和Ta在锆石和流体间分配系数分别约为0.16和0.4。因此,在实际研究中使用锆石-熔体或锆石-流体

分配系数计算熔体或流体中的稀有金属含量时,需要依据具体的体系进行选择。

除上述传统矿物化学方法之外,锆石Zr同位素作为新兴的地球化学示踪手段,在揭示岩浆演化过程和稀有金属成矿方面展现出广阔的应用前景(Guo等, 2020)。Zr作为高场强元素,在自然界中存在五种同位素(Guo等, 2023),包括 ^{90}Zr (51.45%)、 ^{91}Zr (11.22%)、 ^{92}Zr (17.15%)、 ^{94}Zr (17.38%)和 ^{96}Zr (2.8%),其中 ^{96}Zr 具有微弱的放射性(半衰期约为 2.03×10^{13} Ma,可近似看作稳定同位素;Mayer等, 2018)。Zr在岩浆熔体中主要为六次配位(键长为2.05–2.13 Å),在锆石中为八次配位(Zr–O键长为2.14–2.28 Å),同位素分馏理论和第一性原理计算表明配位数越高(键长越长,化学键强度越弱)越倾向于富集轻同位素(Blanchard等, 2017)。因此,锆石分离结晶会导致岩浆熔体中Zr同位素发生质量分馏,表现为早期结晶的锆石会优先富集轻同位素(^{90}Zr),而残余熔体中的 $\delta^{94/90}Zr$ 值会逐渐升高(Guo等, 2020)。同时,由于Zr在锆石中的扩散速率极低(800 °C含水熔体中约为 10^{-12} – 10^{-10} cm²/s,不含水熔体中约为 10^{-17} – 10^{-11} cm²/s;Guo等, 2023),因此锆石能有效记录岩浆的Zr同位素信息,从而可以示踪岩浆演化过程。最近,锆石原位微区Zr同位素方法的开发使得高精度、高空间分辨率的锆石Zr同位素分析成为可能(Zhang等, 2019; He等, 2021; Xie等, 2023),显著提升了对锆石结晶过程中Zr同位素分馏机制的理解,为利用锆石Zr同位素示踪岩浆多阶段演化过程提供了关键制约。例如,Guo等(2020)对西藏冈底斯钙碱性岩开展系统锆石矿物化学和Zr同位素分析发现,含震荡环带的锆石从核部到边部Zr/Hf比值逐渐降低, $\delta^{94/90}Zr$ 值逐渐升高,且Zr同位素的分馏可以通过瑞利分馏模拟较好地拟合,证明锆石Zr同位素分馏主要受锆石分离结晶和温度控制。Wang等(2025)对南岭地区骑田岭和瑶岗仙两个W-Sn成矿相关花岗岩体开展了系统的全岩和锆石原位Zr同位素分析,发现锆石 $\delta^{94/90}Zr$ 值与锆石Hf含量和Zr/Hf比值呈现良好的线性关系,并且晚阶段高演化熔体中结晶锆石的 $\delta^{94/90}Zr$ 值明显高于早阶段结晶锆石和大陆上地壳值(图4),表明晶体-熔体高程度分离控制了南岭高分异花岗岩的形成及稀有金属元素的富集成矿。

5 稀有金属成矿潜力评价

稀有金属矿床相关的岩浆岩通常具有高演化、低氧逸度、富挥发分等特征(陈骏等, 2008; Wang等, 2017a, 2017b; Mao等, 2019; 蒋少涌等, 2020; 李晓峰等, 2021),这些物理化学参数可以被锆石矿物化学很好地记录。随着微区分析技术不断进步、稀有金属成矿理论逐

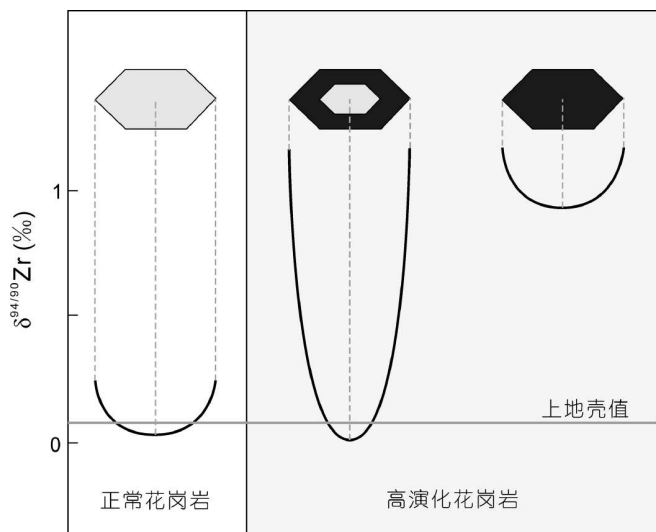


图4 花岗岩中锆石Zr同位素随岩浆演化变化示意图(底图修改自Wang等, 2025)

渐完善以及大数据技术的开发应用, 锆石矿物化学在评价稀有金属成矿潜力方面的重要性日趋显著。

5.1 岩浆氧逸度

部分稀有金属在自然界中具有变价特性, 其地球化学行为显著受控于介质的氧逸度, 如锡可呈+2价或+4价, 其成矿行为在氧化性与还原性花岗岩体系中存在明显差异。天然样品观测与实验研究均表明, 在高氧逸度条件下, 锡倾向于在岩浆阶段富集, 形成与花岗岩体相关的矿化, 此时锡主要以锡石(SnO_2)形式或赋存于富钽矿物相中(陈骏, 2000; Wang等, 2013; Wei等, 2024)。而在相对还原条件下(接近Ni-NiO缓冲线, 约 $\Delta\text{NNO} +0.5$; Zhao等, 2022b; Keppler和Audétat, 2025), 锡在流体与熔体间的分配系数达到峰值, 更倾向于进入成矿流体形成热液型锡矿。钨在花岗质熔体和热液流体中主要以 W^{6+} 形式存在(实验室条件下无法实现将所有 W^{6+} 还原为 W^{4+} 所需的极端还原条件; Cottrell等, 2021)。因此, 钨在岩浆过程中的富集不太受到岩浆氧化还原状态的影响, 即钨既可以与锡在还原性岩浆中共同富集(如柿竹园矿床; 毛景文等, 1996), 也可以与铜、钼等金属在氧化性岩浆中共同富集(如驱龙铜钼矿床、铜山口铜钼矿床等; Han等, 2020; Zheng等, 2024)。钽钨成矿方面, 前人的研究主要集中在氧逸度对钽铁矿和钽铁矿溶解度的影响。实验研究表明(Zaraisky等, 2010), 氧逸度升高会显著降低钽铁矿和钽铁矿在热液流体中的溶解度。具体而言, 在还原条件(Co-CoO缓冲线附近)下, 钽铁矿和钽铁矿的溶解度比在相对氧化条件(NNO缓冲线附近)下高1.5–2个

数量级(Zaraisky等, 2010)。最近, 毛志奇等(2025)通过部分熔融热力学模拟表明, 适度提升氧逸度(如提升至 $\Delta\text{FMQ} +2$)反而有利于熔体中Nb和Ta的富集。其机制在于, 在相对氧化的条件下, Fe-Ti矿物相以磁铁矿为主; 由于磁铁矿对Nb和Ta极不相容(矿物-熔体间分配系数分别为0.15和0.22; Shepherd等, 2022), 导致Nb和Ta更倾向于富集在熔体相而非磁铁矿中, 从而促使了Nb和Ta在熔体内的初始富集。

锆石是稀土富集型副矿物。由于稀土元素中Ce和Eu是变价元素, 其中氧化态阳离子 Ce^{4+} (0.97 Å)和 Eu^{3+} (1.07 Å)的离子半径相比还原态阳离子(Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 分别为1.14和1.25 Å)与 Zr^{4+} (0.84 Å)更接近, 这一晶体化学特性使得锆石稀土配分模式中的Ce和Eu异常成为量化岩浆氧化还原状态的重要指标(例如, Ballard等, 2002; Trail等, 2012; Dilles等, 2015; Lu等, 2016)。Ce异常通常用 $\text{Ce}_N/\text{Ce}_N^*$ ($\text{Ce}_N^*=[\text{La}_N \times \text{Pr}_N]^{0.5}$)、Ce/Nd或 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值进行表征。其中, 岩浆锆石中La和Pr元素丰度常低于仪器检测限(Trail等, 2012), 因此Loader等(2017)提出 Ce_N^* 可以用 $(\text{Nd}_N)^2/\text{Sm}_N$ 表示。锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值可采用Ballard等(2002)提出的方法, 基于晶格应变模型进行计算(Blundy和Wood, 1994)。Eu异常通常表示为 $\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^*$ ($\text{Eu}_N^*=[\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N]^{0.5}$)。然而, 最近的一些研究指出Eu异常会受到斜长石分离结晶的影响, 且分离结晶的影响可能会完全掩盖氧化还原信息(Deering等, 2016; Nathwani等, 2021)。总体而言, 锆石稀土配分图中明显的Ce正异常、弱的Eu负异常以及高 $\text{Ce}_N/\text{Ce}_N^*$ 、Ce/Nd、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^*$ 比值指示氧化环境, 反之则反映还原环境。

目前主要有三种计算绝对氧逸度值(f_{O_2})的方法, 分别由Trail等(2012)、Smythe和Brenan(2016)以及Loucks等(2020)提出。其中, Trail等(2012)的计算公式为

$$\ln\left(\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*}\right)_D = (0.1156 \pm 0.0050) \times \ln(f_{\text{O}_2}) + \frac{13860 \pm 708}{T} - 6.125 \pm 0.484 \quad (3)$$

式中, $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_D$ 可近似看作 $\text{Ce}_N/\text{Ce}_N^*$, T 为锆石结晶温度, 单位为开尔文(K)。

Smythe和Brenan(2016)提出的计算公式为

$$\ln\left(\frac{X_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{熔体}}}{X_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{熔体}}}\right) = \frac{1}{4} \ln(f_{\text{O}_2}) + \frac{13136 \pm 591}{T} - (2.064 \pm 0.011) \times \frac{\text{NBO}}{T} - (8.878 \pm 0.122) \times \chi_{\text{H}_2\text{O}} - (8.955 \pm 0.091) \quad (4)$$

式中, T 为锆石结晶温度, 单位为开尔文(K), $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 为岩浆水含量。 $X^{\text{熔体}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$ 比值可由锆石和岩浆岩全岩Ce

含量使用晶格应变模型计算得到。NBO/T为岩浆熔体中非桥氧与四面体配位阳离子的摩尔比,可由全岩主量元素组分近似计算得到。

值得注意的是,使用上述两种方法计算时,(Ce/Ce*)_D、锆石结晶温度、 $X^{\text{熔体}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$ 、熔体水含量和NBO/T均可能会引入误差,导致氧逸度值计算不准确,甚至超出地球岩浆范围(ΔFMQ -3至+6; Carmichael, 1991)。

Loucks等(2020)提出了仅依赖锆石Ce、U和Ti含量的绝对氧逸度计算公式:

$$\Delta\text{FMQ} = (3.998 \pm 0.124) \times \log \left[\text{Ce} / \sqrt{(U_i \times \text{Ti})^2 + (2.284 + 0.101)} \right] \quad (5)$$

式中, U_i 为使用锆石年龄校正后的初始U含量,FMQ代表铁橄榄石(fayalite)+磁铁矿(magnetite)+石英(quartz)缓冲线。

Li等(2017)和耿厅等(2019)通过收集华南地区部分钨锡成矿和铜钼金成矿岩浆岩锆石微量元素数据,发现不同矿种间锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值差异很大。其中,钨锡矿相关花岗岩锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值普遍在100以下,而铜钼金矿床的比值则普遍大于200,并且钨锡矿床锆石的Ce/Nd、Ce/Sm和Eu/Dy比值(指征Ce正异常程度)也要明显低于斑岩铜矿锆石(图5A),表明钨锡成矿岩体氧逸度更低。Yang等(2021)进一步系统收集了江南造山带东段29个晚中生代花岗岩和全球代表性铜、钼、钨锡成矿岩浆岩锆石微量元素数据,统计得出江南造山带东段花岗岩锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (<50)和Ce/Nd(<5)比值以及 f_{O_2} 值(ΔFMQ -3)极低且落入钨锡成矿花岗岩范围(图5B),认为该地区存在进一步寻找晚中生代钨锡矿床的可能。同时,通过进一

步结合岩石地球化学数据和锆石Hf同位素数据, Yang等(2021)提出该地区晚中生代花岗岩的低氧逸度特征继承自富泥质岩源区。

5.2 卤素

卤素在稀有金属成矿中扮演了关键角色。实验岩石研究表明,氟作为助熔剂,可以降低矿物熔点,从而降低岩浆固相线温度(氟含量为6%时,岩浆固相线可降低至475℃; Manning, 1981; Xiong等, 1999)。不仅如此,氟还可以破坏硅酸盐熔体中硅氧四面体结构,降低岩浆黏度(Dingwell和Mysen, 1985)。氟的上述特点使得其可以有效延长岩浆演化过程,提升晶体-熔体分离效率,因此氟对岩浆演化过程中钨锡铌钽锂等稀有金属富集非常重要。虽然目前已有的实验均表明(Keppler和Wyllie, 1991; Chevychelov等, 2005; Zajacz等, 2008),氟对岩浆-热液转换过程中稀有金属从熔体到热液流体的分配可能影响不大,但氯可以明显提升稀有金属在流体-熔体间分配系数(Zajacz等, 2008; Zhao等, 2022b; Keppler和Audétat, 2025)。例如, Keppler和Audétat(2025)开展高温高压实验表明,在流体NaCl浓度为25%时 $D_{\text{Sn}}^{\text{流体-熔体}}$ 可以高达22.9,远高于低盐度(5%)下的分配系数(3.5)。同时,氟和氯也可以显著影响稀有金属在热液流体中的溶解和迁移。最近的高温高压实验证明(Wang等, 2019, 2021),流体中F会与 W^{6+} 络合形成 $\text{H}_3\text{WO}_4\text{F}^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{WO}_4\text{F}_2^{2-}$ 等稳定络合物,可使流体中钨的溶解度提升10–100倍,从而有利于钨的迁移富集。当流体中的氟发生卸载(萤石沉淀),钨的溶解度将大幅下降,从而在特定区域集中沉淀成矿(Wang等, 2023)。此外,前人的实验也表明氯可以提升锡、铌和钽在流体中的溶解度(Mig-

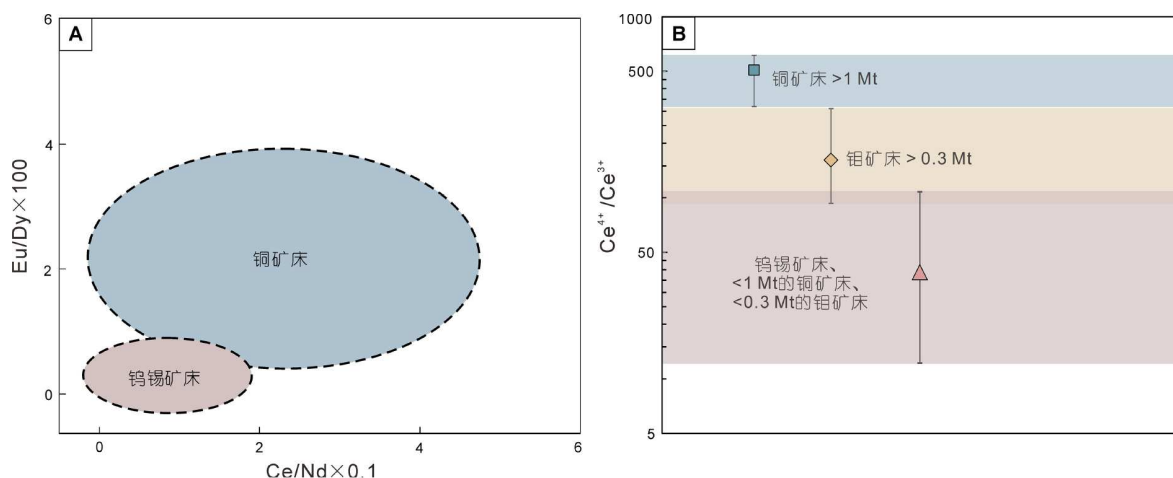


图5 锆石氧化还原指标成矿判别图解。(A) 锆石Eu/Dy×100与Ce/Nd×0.1图解区分铜矿床与钨锡矿床(底图修改自耿厅等, 2019); (B) 锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值可有效区分大型(>1 Mt)铜矿床、大型(>0.3 Mt)钼矿床和钨锡矿床(底图修改自Yang等, 2021)

disov和Williams-Jones, 2005; Timofeev等, 2015, 2017; Keppler和Audétat, 2025)。

锆石中氟和氯的含量通常较低, 因此氟和氯的精准分析长期受测试方法限制。Breiter等(2006)对捷克Podlesi高演化花岗岩中所含锆石开展EPMA分析表明锆石中氟含量可高达3.81%。Yang等(2025)对大湖塘钨矿花岗岩中锆石开展EPMA分析表明, 早阶段结晶的锆石中氟含量均低于检测限, 晚阶段锆石的氟含量可达0.49%。最近, Tang等(2019)通过锆石人工合成实验, 结合SIMS分析方法和相对灵敏度因子(Relative Sensitivity Factor, RSF)校准方法, 将锆石中氟和氯的检测限分别优化至0.78和0.12 ppm。在此基础上, Tang等(2019)通过对Jack Hills锆石中氟和氯含量开展分析发现锆石的Cl/F比值较高(>0.5)且与变质流体组分接近, 该结果为理解早期地球热液系统演化提供了物理化学约束。此外, 最近的一些研究表明, 可以通过分析锆石中早期结晶的磷灰石包裹体获得初始岩浆熔体的氟和氯含量(例如, Miles等, 2013; Kendall-Langley等, 2021; Huang等, 2023)。例如, 马星华等(2025)收集了南岭地区锆石中磷灰石包裹体组分数据, 发现成锡花岗岩氟(>3 wt%)和氯(~0.5 wt%)含量比成钨花岗岩(氟<3 wt%, 氯~0.2 wt%)更高, 提出卤素元素含量的差别可能是控制钨锡解耦的原因。

5.3 关键成矿指标

锆和铪同属于高场强元素, 它们位于元素周期表同一族, 且具有相似的离子半径(0.84和0.83 Å; Shannon, 1976), 被称为化学元素对。球粒陨石中的Zr/Hf比值约为33–38(Anders和Grevesse, 1989; Barrat等, 2012), 大陆

地壳的平均Zr/Hf比值约为36(Rudnick和Gao, 2014)。大量天然样品研究表明, 在岩浆分异演化过程中, 锆石中的Hf含量会逐步升高, Zr/Hf比值会逐渐降低。例如, Wang等(2000)对中国崂山花岗岩中锆石的研究显示, 锆石Zr/Hf值从黑云母花岗岩(30–95)、碱性花岗岩(7–52)至钠铁闪石花岗岩(3.9–38, 最高HfO₂=12.37 wt%)呈现系统性降低趋势。Breiter等(2016)研究也发现英国Cornwall地区花岗岩中锆石Zr/Hf比值从黑云母花岗岩(50–110)到黄玉花岗岩(低至6)显著下降。Linnen和Keppler(2002)通过开展高温高压实验证实, 准铝质和过铝质熔体中铪在锆石和熔体间分配系数低于锆的分配系数 $D_{\text{Hf}}^{\text{锆石-熔体}}/D_{\text{Zr}}^{\text{锆石-熔体}}=0.2-0.5$, 因此锆石的结晶分异会降低残余熔体的Zr/Hf比值, 从而导致晚期结晶锆石中铪含量的升高。Breiter等(2014)提出可以依据锆石的Zr/Hf比值将花岗岩分为正常花岗岩(Zr/Hf>55)、中等演化花岗岩(25<Zr/Hf<55)和高演化花岗岩(Zr/Hf<25)(图6A)。更重要的是, 富铪、低Zr/Hf比值的锆石通常与稀有金属矿化密切相关。Breiter和Škoda(2017)和谢磊等(2024)分别统计总结了全球稀有金属花岗-伟晶岩中锆石的组分, 发现锆石普遍富铪, 部分可归为铪质锆石(Hf/(Zr+Hf)介于0.1–0.5)和锆质铪石(Hf/(Zr+Hf)介于0.5–0.9)。Yang等(2025)也统计了华南钨矿床储量与成矿花岗岩锆石Hf含量数据, 发现二者呈现较好的正相关关系($R^2=0.79$; 图6B)。鉴于锆石本身也是稀有金属铪的主要赋存矿物, 因此锆石铪含量可以作为稀有金属成矿的重要判别指标。

除锆石Zr-Hf指标外, 一些学者通过数据收集归纳发现部分锆石微量元素或同位素也可能作为稀有金属成矿

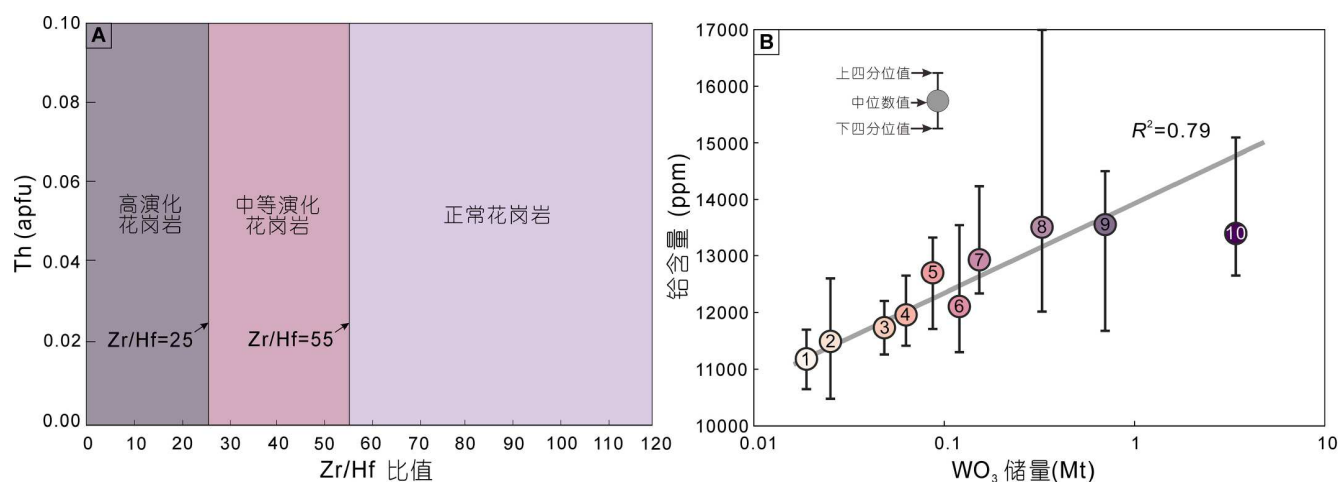


图6 锆石Zr/Hf比值和铪含量岩岩化程度及成矿判别图解。(A) 锆石Zr/Hf比值指示岩浆演化程度图解(底图修改自Breiter等, 2014), apfu为atoms per formula unit的缩写, 代表每个结构式单元所含原子数; (B) 锆石铪含量指示钨矿储量图解(底图修改自Yang等, 2025), 图中编号圆圈按金属量升序排列, 分别代表: (1)花山洞, (2)木瓜园, (3)湘东, (4)阳储岭, (5)竹溪岭, (6)淘锡坑, (7)黄沙坪, (8)大湖塘中段, (9)柿竹园, (10)朱溪

潜力评价指标。例如, [Huang等\(2023\)](#)通过对华南花山洞钨矿床研究, 结合数据收集发现锆石钨含量可能作为钨矿含矿性评价指标, 不成矿花岗岩锆石钨含量普遍低于1 ppm, 而成矿花岗岩锆石钨含量则高于1 ppm(图7A)。[Gardiner等\(2021\)](#)和[Zhang等\(2024\)](#)通过进一步的实例研究发现, 岩浆分异演化和成矿流体出溶均可以导致锆石中锡和钨的富集, 而后者能够强烈地指示成矿。基于此, 研究者们提出锆石 Sn/Gd (>0.05 ; 图7B)和 W/Gd (>0.2 ; 图7C)比值的升高可以分别有效记录富锡和富钨流体的出溶, 并排除岩浆分异因素干扰(Gd 可以很好地指示岩浆分异演化程度, 若存在成矿流体出溶, Sn/Gd 和 W/Gd 比值会偏离岩浆分离结晶理论值), 提供定量识别成矿事件的直接依据。此外, 最新的研究表明, 锆石 Zr 同位素也可以用于评价稀有金属成矿潜力。[Wang等\(2025\)](#)发现南岭地区钨锡矿相关花岗岩中锆石 $\delta^{94/90}\text{Zr}$ 值与锆石的钨含量呈正相关(图7D), 表明 Zr 同位素可以用来评价花岗岩浆系统中金属成矿潜力, 可为找矿勘探提供重要指示。

最近, [Wen等\(2024\)](#)通过系统收集全球斑岩型铜钼矿床锆石微量元素数据, 并基于XGBoost和LightGBM算

法建立了机器学习模型。该模型在乌努格吐山斑岩矿床的预测结果与传统野外观察及全岩地球化学解释相符, 验证了模型在区分斑岩矿床类型和预测铜钼资源量方面的有效性, 并凸显了其在识别大型矿床关键成矿条件(如水、温度、岩浆分异)方面的价值。基于此, 考虑到稀有金属矿床已积累较多的锆石微量元素数据, 未来可结合稀有金属成矿理论的深化及关键成矿条件的认识, 对这些数据进行深度挖掘, 进而开发相应的成矿预测模型。

6 总结与展望

锆石作为一种常见副矿物, 不仅可以作为地质年代标尺, 还可记录母岩浆的结晶温度、氧逸度、水含量、卤素含量等关键信息。锆石的这些特征使其能够在源岩识别、部分熔融温度估算、约束岩浆-热液演化过程、查明稀有金属富集机制等方面发挥重要作用, 从而可以很好地指示稀有金属成矿作用。

随着对稀有金属成矿作用研究的不断深入, 如下方面在未来工作中有待进一步深入研究。首先, 鉴于稀有金属元素在锆石与熔体间的分配系数随岩浆物理化学条

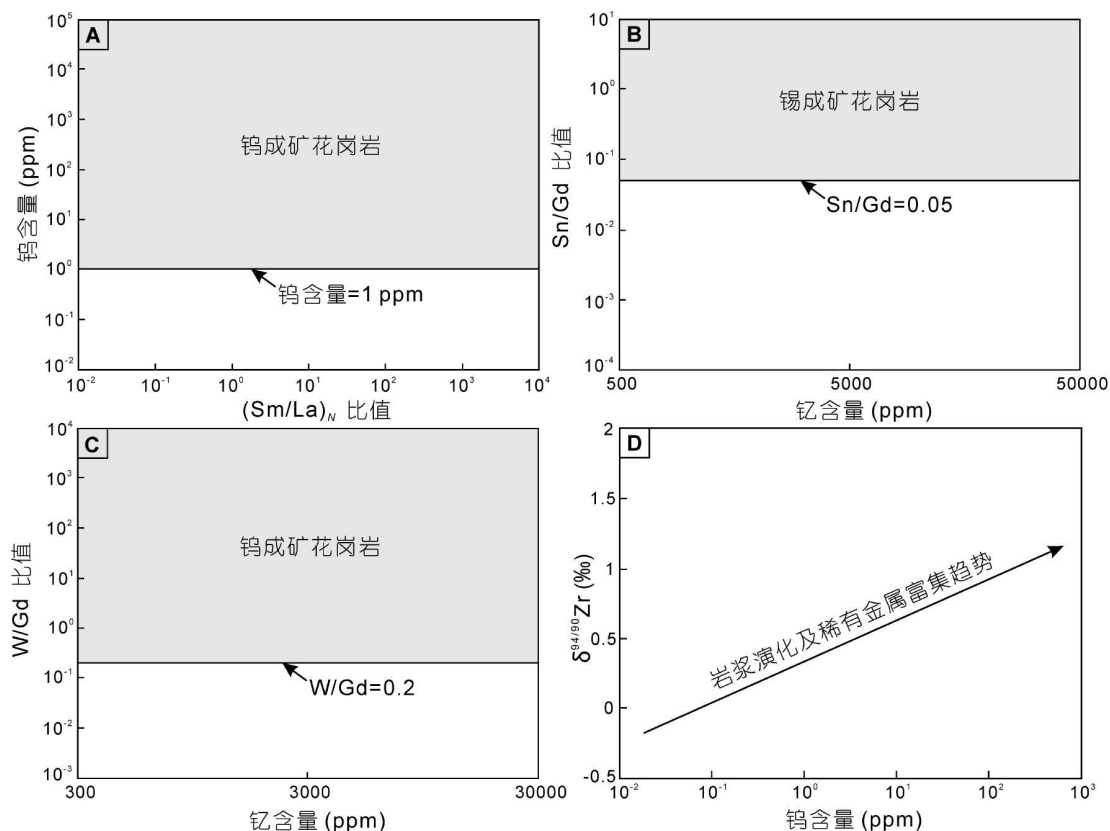


图7 锆石中成矿元素含量或比值的成矿判别图解。(A) 锆石钨含量与 $(\text{Sm}/\text{La})_N$ 图解(底图修改自[Huang等, 2023](#)); (B) Sn/Gd 比值与钨含量图解(底图修改自[Gardiner等, 2021](#)); (C) W/Gd 比值与钨含量图解(底图修改自[Zhang等, 2024](#)); (D) $\delta^{94/90}\text{Zr}$ 与钨含量成矿判别图解(底图修改自[Wang等, 2025](#))

件动态变化,综合运用TEM、APT等纳米级显微分析技术精细解析锆石结构,结合高压釜、金刚石压腔等设备开展人工合成流体包裹体实验及高温高压水热实验等实验岩石学研究,并辅以第一性原理计算与分子动力学模拟等数值模拟手段,深入研究稀有金属在锆石中的赋存状态及其在高温高压水热条件下的分配系数与动力学过程;其次,在分配系数研究基础上,结合瑞利分馏模型模拟相关花岗质熔体的组分演化过程;最后,通过整合成矿理论、大数据分析机器学习方法,开发有效的稀有金属成矿潜力评价指标。相信上述工作的推进将深化对稀有金属富集规律的认识,并拓展锆石在稀有金属成矿研究中的应用。

致谢 衷心感谢责任编辑委及两位审稿专家为本文提出的宝贵且细致的修改意见。

参考文献

- 陈骏. 2000. 锡的地球化学. 南京: 南京大学出版社. 595
- 陈骏, 陆建军, 陈卫锋, 等. 2008. 南岭地区钨锡铌钽花岗岩及其成矿作用. 高校地质学报, 14: 459–473
- 陈骏, 王汝成, 朱金初, 等. 2014. 南岭多时代花岗岩的钨锡成矿作用. 中国科学: 地球科学, 44: 111–121
- 耿厅, 周永章, 李兴远, 等. 2019. 锆石微量元素对成矿岩体的判别——来自大数据思维的应用. 地质通报, 38: 1992–1998
- 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 2020. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿. 科学通报, 65: 3651–3652
- 华仁民, 张文兰, 顾晨彦, 等. 2007. 南岭稀土花岗岩、钨锡花岗岩及其成矿作用的对比. 岩石学报, 23: 2321–2328
- 华仁民, 李光来, 张文兰, 等. 2010. 华南钨和锡大规模成矿作用的差异及其原因初探. 矿床地质, 29: 9–23
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 等. 2020. 中国钨锡矿床时空分布规律, 地质特征与成矿机制研究进展. 科学通报, 65: 3730–3745
- 李华伟, 杨志明. 2023. 岩浆锆石和磷灰石矿物化学及在斑岩矿床领域的应用. 地质学报, 97: 973–1001
- 李联魁, 张玉泉, 朱艺婷, 等. 2021. 华南稀有金属矿床: 类型, 特点, 时空分布与背景. 岩石学报, 37: 3591–3614
- 马星华, 闫金禹, 王宏晖, 等. 2025. 岩浆中的氟对钨锡成矿解耦的控制. 中国科学: 地球科学, 55: 2583–2602
- 毛景文, 李红艳, Guy B, 等. 1996. 湖南柿竹园矽卡岩-云英岩型W-Sn-Mo-Bi矿床地质和成矿作用. 矿床地质, 15: 1–15
- 毛志奇, 于津海, 蔡元峰, 等. 2025. 华南基底变质岩的铌钽赋存状态及对铌钽富集和分异的指示. 地质学报, 99: 1289–1311
- 王安建, 王高尚, 邓祥征, 等. 2019. 新时代中国战略性关键矿产资源安全与管理. 中国科学基金, 33: 133–140
- 王联魁, 张玉泉, 刘师先. 1975. 南岭诸广山花岗岩体的多次侵入活动和某些地球化学特征. 地球化学, 4: 189–201
- 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 2020. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义. 科学通报, 65: 53–59
- 吴福元, 李献华, 郑永飞, 等. 2007. Lu-Hf同位素体系及其岩石学应用. 岩石学报, 23: 185–220
- 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. 科学通报, 49: 1589–1604
- 谢磊, 田恩农, 饶乐, 等. 2024. 喜马拉雅稀有金属伟晶岩的钨超常富集. 岩石学报, 40: 1510–1526
- 章崇真. 1974. 某地钽铌钨铍矿化花岗岩. 地球化学, 3: 249–257
- 章崇真. 1975. 某钽铌钨铍矿化花岗岩岩石化学特征. 地球化学, 4: 135–146
- 周剑雄, 陈振宇. 2007. 电子探针下锆石阴极发光的研究. 成都: 电子科技大学出版社. 104
- Amelin Y, Lee D C, Halliday A N, et al. 1999. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircons. *Nature*, 399: 252–255
- Anders E, Grevesse N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 197–214
- Arevalo Jr. R, McDonough W F. 2008. Tungsten geochemistry and implications for understanding the Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett*, 272: 656–665
- Audat A, Günther D, Heinrich C A. 2000. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole granite (Australia). *Geochim Cosmochim Acta*, 64: 3373–3393
- Ayers J C, Peters T J. 2018. Zircon/fluid trace element partition coefficients measured by recrystallization of Mud Tank zircon at 1.5 GPa and 800–1000 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 223: 60–74
- Ballard J R, Palin J M, Campbell I H. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contrib Mineral Petrol*, 144: 347–364
- Ballouard C, Poujol M, Boulvais P, et al. 2016. Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: A marker of the magmatic-hydrothermal transition. *Geology*, 44: 231–234
- Ballouard C, Massuyeau M, Elburg M A, et al. 2020. The magmatic and magmatic-hydrothermal evolution of felsic igneous rocks as seen through Nb-Ta geochemical fractionation, with implications for the origins of rare-metal mineralizations. *Earth-Sci Rev*, 203: 103115
- Barrat J A, Zanda B, Moynier F, et al. 2012. Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 83: 79–92
- Bea F. 1996. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: Implications for the chemistry of crustal melts. *J Petrol*, 37: 521–552
- Bell E A, Boehnke P, Harrison T M. 2016. Recovering the primary geochemistry of Jack Hills zircons through quantitative estimates of chemical alteration. *Geochim Cosmochim Acta*, 191: 187–202
- Bell E A, Boehnke P, Barboni M, et al. 2019. Tracking chemical alteration in magmatic zircon using rare earth element abundances. *Chem Geol*, 510: 56–71
- Belousova E A, Griffin W L, O'reilly S Y. 2006. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modelling: Examples from Eastern Australian granitoids. *J Petrol*, 47: 329–353
- Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, et al. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nat Commun*, 8: 270
- Blanchard M, Balan E, Schauble E A. 2017. Equilibrium fractionation of non-traditional isotopes: A molecular modeling perspective. *Rev Mineral Geochem*, 82: 27–63
- Blundy J, Wood B. 1994. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372: 452–454
- Bouvier A S, Ushikubo T, Kita N T, et al. 2012. Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: Insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib Mineral Petrol*, 163: 745–768
- Breiter K, Škoda R. 2017. Zircon and whole-rock Zr/Hf ratios as markers of the evolution of granitic magmas: Examples from the Teplice caldera (Czech Republic/Germany). *Miner Petrol*, 111: 435–457
- Breiter K, Förster H J, Škoda R. 2006. Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The

- peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic. *Lithos*, 88: 15–34
- Breiter K, Lamarão C N, Borges R M K, et al. 2014. Chemical characteristics of zircon from A-type granites and comparison to zircon of S-type granites. *Lithos*, 192–195: 208–225
- Breiter K, Müller A, Shail R, et al. 2016. Composition of zircons from the Cornubian Batholith of SW England and comparison with zircons from other European Variscan rare-metal granites. *Mineral Mag*, 80: 1273–1289
- Brice J C. 1975. Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *J Cryst Growth*, 28: 249–253
- Bryant C J, Chappell B W, Bennett V C, et al. 2004. Lithium isotopic compositions of the New England Batholith: Correlations with inferred source rock compositions. *Earth Environ Sci Trans R Soc Edinburgh*, 95: 199–214
- Burnham A D, Berry A J. 2012. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity. *Geochim Cosmochim Acta*, 95: 196–212
- Cao K, Yang Z M, Hou Z Q, et al. 2021. Contrasting porphyry Cu fertilities in the Yidun arc, eastern Tibet: Insights from zircon and apatite compositions and implications for exploration. In: *Tectonomagmatic Influences on Metallogeny and Hydrothermal Ore Deposits: A Tribute to Jeremy P. Richards (Volume II)*. Special Publications of the Society of Economic Geologists, Volume SP 24 vol. 2. Society of Economic Geologists. 231–255
- Carmichael I S E. 1991. The redox states of basic and silicic magmas: A reflection of their source regions? *Contrib Mineral Petrol*, 106: 129–141
- Černý P, Blevin P L, Cuney M, et al. 2005. Granite-related ore deposits. In: *One Hundredth Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists. 337–370
- Chappell B W, Hine R. 2006. The Cornubian Batholith: An example of magmatic fractionation on a crustal scale. *Resour Geol*, 56: 203–244
- Che X D, Linnen R L, Wang R C, et al. 2013. Tungsten solubility in evolved granitic melts: An evaluation of magmatic wolframite. *Geochim Cosmochim Acta*, 106: 84–98
- Chen C, Lee C T A, Tang M, et al. 2020. Lithium systematics in global arc magmas and the importance of crustal thickening for lithium enrichment. *Nat Commun*, 11: 5313
- Cherniak D J, Watson E B. 2003. Diffusion in zircon. *Rev Mineral Geochem*, 53: 113–143
- Chevychelov V Y, Zarskii G, Borisovskii S, et al. 2005. Effect of melt composition and temperature on the partitioning of Ta, Nb, Mn, and F between granitic (alkaline) melt and fluorine-bearing aqueous fluid: Fractionation of Ta and Nb and conditions of ore formation in rare-metal granites. *Petrology*, 13: 305–321
- Claiborne L L, Miller C F, Gualda G A, et al. 2018. Zircon as magma monitor: Robust, temperature-dependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems. In: *Microstructural Geochronology: Planetary Records Down to Atom Scale*. Hoboken: Wiley-Blackwell. 1–33
- Corfu F, Hancher J M, Hoskin P W, et al. 2003. Atlas of zircon textures. *Rev Mineral Geochem*, 53: 469–500
- Cottrell E, Birner S K, Brounce M, et al. 2021. Oxygen fugacity across tectonic settings. In: *Magma Redox Geochemistry*. American Geophysical Union. 33–61
- Dai L Q, Zhao Z F, Zheng Y F, et al. 2011. Zircon Hf-O isotope evidence for crust-mantle interaction during continental deep subduction. *Earth Planet Sci Lett*, 308: 229–244
- De Hoog J C M, Lissenberg C J, Brooker R A, et al. 2014. Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, 141: 472–486
- Deering C D, Keller B, Schoene B, et al. 2016. Zircon record of the plutonic-volcanic connection and protracted rhyolite melt evolution. *Geology*, 44: 267–270
- Dilles J H, Kent A J R, Wooden J L, et al. 2015. Zircon compositional evidence for sulfur-degassing from ore-forming arc magmas. *Econ Geol*, 110: 241–251
- Dingwell D B, Mysen B O. 1985. Effects of water and fluorine on the viscosity of albite melt at high pressure: A preliminary investigation. *Earth Planet Sci Lett*, 74: 266–274
- Du D H, Wang X L, Wang S, et al. 2022. Deciphering cryptic multi-stage crystal-melt separation during construction of the Tonglu Volcanic-Plutonic Complex, SE China. *J Petrol*, 63: egab098
- Erdmann S, Wodicka N, Jackson S E, et al. 2013. Zircon textures and composition: Refractory recorders of magmatic volatile evolution? *Contrib Mineral Petrol*, 165: 45–71
- Ferry J M, Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contrib Mineral Petrol*, 154: 429–437
- Fogliata A S, Báez M A, Hagemann S G, et al. 2012. Post-orogenic, Carboniferous granite-hosted Sn-W mineralization in the Sierras Pampeanas Orogen, Northwestern Argentina. *Ore Geol Rev*, 45: 16–32
- Förster H J, Tischendorf G, Trumbull R B, et al. 1999. Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. *J Petrol*, 40: 1613–1645
- Fronzel C. 1953. Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Am Mineral J Earth Planet Mater*, 38: 1007–1018
- Fu B, Page F Z, Cavosie A J, et al. 2008. Ti-in-zircon thermometry: Applications and limitations. *Contrib Mineral Petrol*, 156: 197–215
- Gao P, Zheng Y F, Mayne M J, et al. 2021. Miocene high-temperature leucogranite magmatism in the Himalayan orogen. *GSA Bull*, 133: 679–690
- Gardiner N J, Hawkesworth C J, Robb L J, et al. 2021. Metal anomalies in zircon as a record of granite-hosted mineralization. *Chem Geol*, 585: 120580
- Geisler T, Pidgeon R T, Kurtz R, et al. 2003. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. *Am Mineral*, 88: 1496–1513
- Geisler T, Schaltegger U, Tomaschek F. 2007. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, 3: 43–50
- Griffin W L, Pearson N J, Belousova E, et al. 2000. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim Cosmochim Acta*, 64: 133–147
- Guitreau M, Gannoun A, Deng Z, et al. 2020. Silicon isotope measurement in zircon by laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 35: 1597–1606
- Guitreau M, Gannoun A, Deng Z, et al. 2022. Stable isotope geochemistry of silicon in granitoid zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, 316: 273–294
- Guo J L, Wang Z, Zhang W, et al. 2020. Significant Zr isotope variations in single zircon grains recording magma evolution history. *Proc Natl Acad Sci USA*, 117: 21125–21131
- Guo J L, Wang Z, Zhang W, et al. 2023. Zirconium and its stable isotopes in igneous systems. *Earth-Sci Rev*, 237: 104289
- Han J, Chen H, Hong W, et al. 2020. Texture and geochemistry of multi-stage hydrothermal scheelite in the Tongshankou porphyry-skarn Cu-Mo (-W) deposit, eastern China: Implications for ore-forming process and fluid metasomatism. *Am Mineral*, 105: 945–954
- Hancher J M, Finch R J, Hoskin P W O, et al. 2001. Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping. *Am Mineral*, 86: 667–680
- Hancher J M, Rudnick R L. 1995. Revealing hidden structures: The application of cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to dating zircons from lower crustal xenoliths. *Lithos*, 36: 289–303
- Hancher J M, van Westrenen W. 2007. Rare earth element behavior in zircon-melt systems. *Elements*, 3: 37–42
- Harley S L, Kelly N M. 2007. Zircon tiny but timely. *Elements*, 3: 13–18
- Hawkesworth C J, Kemp A I S. 2006. Using hafnium and oxygen isotopes in

- zircon to unravel the record of crustal evolution. *Chem Geol*, 226: 144–162
- He S, Li Y, Wu L G, et al. 2021. High precision zircon SIMS Zr isotope analysis. *J Anal At Spectrom*, 36: 2063–2073
- Hoskin P W O. 2000. Patterns of chaos: Fractal statistics and the oscillatory chemistry of zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, 64: 1905–1923
- Hoskin P W, Schaltegger U. 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev Mineral Geochem*, 53: 27–62
- Huang C, Wang H, Yu H M, et al. 2021. Further characterization of SA01 and SA02 zircon reference materials for Si and Zr isotopic compositions via femtosecond laser ablation MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 36: 2192–2201
- Huang X D, Huang D, Lu J J, et al. 2023. Neoproterozoic tungsten mineralization: Geology, chronology, and genesis of the Huashandong W deposit in northwestern Jiangxi, South China. *Miner Depos*, 58: 771–796
- Hulsbosch N, Boiron M C, Dewaele S, et al. 2016. Fluid fractionation of tungsten during granite-pegmatite differentiation and the metal source of peribatholithic W quartz veins: Evidence from the Karagwe-Ankole Belt (Rwanda). *Geochim Cosmochim Acta*, 175: 299–318
- Jiang W C, Li H, Turner S, et al. 2020. Timing and origin of multi-stage magmatism and related W-Mo-Pb-Zn-Fe-Cu mineralization in the Huangshaping deposit, South China: An integrated zircon study. *Chem Geol*, 552: 119782
- Kemp A I S, Hawkesworth C J, Paterson B A, et al. 2006. Episodic growth of the Gondwana supercontinent from hafnium and oxygen isotopes in zircon. *Nature*, 439: 580–583
- Kemp A I S, Hawkesworth C J, Foster G L, et al. 2007. Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon. *Science*, 315: 980–983
- Kendall-Langley L A, Kemp A I S, Hawkesworth C J, et al. 2021. Quantifying F and Cl concentrations in granitic melts from apatite inclusions in zircon. *Contrib Mineral Petrol*, 176: 1–9
- Keppeler H, Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF. *Contrib Mineral Petrol*, 109: 139–150
- Keppeler H, Audétat A. 2025. The redox dependence of the fluid/melt partitioning of tin. *Geochim Cosmochim Acta*, 394: 182–193
- Kinny P D, Maas R. 2003. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon. *Rev Mineral Geochem*, 53: 327–341
- Koopmans L, Martins T, Linnen R, et al. 2024. The formation of lithium-rich pegmatites through multi-stage melting. *Geology*, 52: 7–11
- Kozlik M, Raith J G, Gerdes A. 2016. U-Pb, Lu-Hf and trace element characteristics of zircon from the Felbertal scheelite deposit (Austria): New constraints on timing and source of W mineralization. *Chem Geol*, 421: 112–126
- Krinsley D H, Manley C R. 1989. Backscattered electron microscopy as an advanced technique in petrography. *J Geol Education*, 37: 202–210
- Kunz B E, Warren C J, Jenner F E, et al. 2022. Critical metal enrichment in crustal melts: The role of metamorphic mica. *Geology*, 50: 1219–1223
- Lecumberri-Sanchez P, Vieira R, Heinrich C A, et al. 2017. Fluid-rock interaction is decisive for the formation of tungsten deposits. *Geology*, 45: 579–582
- Li X H, Li W X, Wang X C, et al. 2009. Role of mantle-derived magma in genesis of early Yanshanian granites in the Nanling Range, South China: *In situ* zircon Hf-O isotopic constraints. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 52: 1262–1278
- Li X Y, Chi G X, Zhou Y Z, et al. 2017. Oxygen fugacity of Yanshanian granites in South China and implications for metallogeny. *Ore Geol Rev*, 88: 690–701
- Ling K, Wen H, Han T, et al. 2024. Lithium-rich claystone in Pingguo area, Guangxi, southwest China: Precursor kaolinite controls lithium enrichment. *Miner Depos*, 59: 329–340
- Linnen R L, Keppler H. 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3293–3301
- Liu Y C, Schmidt C, Li J K, et al. 2024. The role of protolith composition in the formation of tin-enriched granitic melts: A modeling study using the example of the southwest China tin province. *Ore Geol Rev*, 169: 106094
- Liu Y, Li X H, Savage P S, et al. 2022. New quartz and zircon Si isotopic reference materials for precise and accurate SIMS isotopic microanalysis. *At Spectrosc*, 43: 99–106
- Loader M A, Wilkinson J J, Armstrong R N. 2017. The effect of titanite crystallisation on Eu and Ce anomalies in zircon and its implications for the assessment of porphyry Cu deposit fertility. *Earth Planet Sci Lett*, 472: 107–119
- Loucks R R, Fiorentini M L, Henríquez G J. 2020. New magmatic oxybarometer using trace elements in zircon. *J Petrol*, 61: ega034
- Lu T Y, He Z Y, Klemd R. 2022. Identifying crystal accumulation and melt extraction during formation of high-silica granite. *Geology*, 50: 216–221
- Lu T Y, He Z Y, Klemd R. 2023. Different magma differentiation processes of post-onset collision adakitic rocks in the Gangdese Batholith: Evidence from zircon trace elements. *Chem Geol*, 620: 121345
- Lu Y J, Loucks R R, Fiorentini M, et al. 2016. Zircon compositions as a pathfinder for porphyry Cu±Mo±Au deposits. *Soc Econ Geol Spec Publ*, 19: 329–347
- Manning D A C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contrib Mineral Petrol*, 76: 206–215
- Mao J W, Ouyang H G, Song S W, et al. 2019. Geology and metallogeny of tungsten and tin deposits in China. *Soc Econ Geol Spec Publ*, 22: 411–482
- Mayer A J, Wieser M, Alanssari M, et al. 2018. Isotope abundance measurement of the half-life of the $\beta\beta$ -decaying nucleus ^{96}Zr from a 2.68 Gyr zircon sample. *Phys Rev C*, 98: 024617
- Meyer N, Burisch M, Gutzmer J, et al. 2025. Mineral chemistry of the Geyer SW tin skarn deposit: Understanding variable fluid/rock ratios and metal fluxes. *Miner Depos*, 60: 85–111
- Michaud J A S, Pichavant M. 2020. Magmatic fractionation and the magmatic-hydrothermal transition in rare metal granites: Evidence from Argemela (Central Portugal). *Geochim Cosmochim Acta*, 289: 130–157
- Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2005. An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperatures up to 350 °C. Implications for tin ore formation. *Chem Geol*, 217: 29–40
- Miles A J, Graham C M, Hawkesworth C J, et al. 2013. Evidence for distinct stages of magma history recorded by the compositions of accessory apatite and zircon. *Contrib Mineral Petrol*, 166: 1–19
- Mo J, Xia X P, Li P F, et al. 2023. Water-in-zircon: A discriminant between S- and I-type granitoid. *Contrib Mineral Petrol*, 178: 5
- Moecher D P, McDowell S M, Samson S D, et al. 2014. Ti-in-zircon thermometry and crystallization modeling support hot Grenville granite hypothesis. *Geology*, 42: 267–270
- Nardi L V S, Formoso M L L, Müller I F, et al. 2013. Zircon/rock partition coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb, and Ta in granitic rocks: Uses for provenance and mineral exploration purposes. *Chem Geol*, 335: 1–7
- Nasdala L, Kronz A, Wirth R, et al. 2009. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 1637–1650
- Nash W P, Crecraft H R. 1985. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. *Geochim Cosmochim Acta*, 49: 2309–2322
- Nathwani C L, Simmons A T, Large S J E, et al. 2021. From long-lived batholith construction to giant porphyry copper deposit formation: Petrological and zircon chemical evolution of the Quellaveco District, Southern Peru. *Contrib Mineral Petrol*, 176: 1–2

- Olierook H K H, Kirkland C L, Szilas K, et al. 2020. Differentiating between inherited and autocrystic zircon in granitoids. *J Petrol*, 61: ega081
- Opfergelt S, Georg R B, Delvaux B, et al. 2012. Silicon isotopes and the tracing of desilication in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe. *Chem Geol*, 326–327: 113–122
- Paterson B A, Stephens W E, Herd D A. 1989. Zoning in granitoid accessory minerals as revealed by backscattered electron imagery. *Mineral Mag*, 53: 55–61
- Qin T, Wu F, Wu Z, et al. 2016. First-principles calculations of equilibrium fractionation of O and Si isotopes in quartz, albite, anorthite, and zircon. *Contrib Mineral Petrol*, 171: 91
- Romer R L, Kroner U. 2016. Phanerozoic tin and tungsten mineralization—Tectonic controls on the distribution of enriched protoliths and heat sources for crustal melting. *Gondwana Res*, 31: 60–95
- Romer R L, Förster H J, Hahne K. 2012. Strontium isotopes—A persistent tracer for the recycling of Gondwana crust in the Variscan orogen. *Gondwana Res*, 22: 262–278
- Romer R L, Kroner U, Schmidt C, et al. 2022. Mobilization of tin during continental subduction-accretion processes. *Geology*, 50: 1361–1365
- Rudnick RL, Gao S. 2014. Composition of the continental crust. *Treatise Geochem*, 3: 1–64
- Sano Y, Terada K, Fukuoka T. 2002. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: Lack of matrix dependency. *Chem Geol*, 184: 217–230
- Schaltegger U. 2007. Hydrothermal zircon. *Elements*, 3: 51–79
- Schiller D, Finger F. 2019. Application of Ti-in-zircon thermometry to granite studies: Problems and possible solutions. *Contrib Mineral Petrol*, 174: 1–6
- Schmidt C, Romer R L, Wohlgemuth-Ueberwasser C C, et al. 2020. Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid. *Ore Geol Rev*, 117: 103263
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A*, 32: 751–767
- Shepherd K, Namur O, Toplis M J, et al. 2022. Trace element partitioning between clinopyroxene, magnetite, ilmenite and ferrobasaltic to dacitic magmas: An experimental study on the role of oxygen fugacity and melt composition. *Contrib Mineral Petrol*, 177: 90
- Shu X J, Wang X L, Sun T, et al. 2011. Trace elements, U-Pb ages and Hf isotopes of zircons from Mesozoic granites in the western Nanling Range, South China: Implications for petrogenesis and W-Sn mineralization. *Lithos*, 127: 468–482
- Simons B, Andersen J C Ø, Shail R K, et al. 2017. Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation. *Lithos*, 278–281: 491–512
- Smythe D J, Brenan J M. 2016. Magmatic oxygen fugacity estimated using zircon-melt partitioning of cerium. *Earth Planet Sci Lett*, 453: 260–266
- Spencer C J, Cawood P A, Hawkesworth C J, et al. 2014. Proterozoic onset of crustal reworking and collisional tectonics: Reappraisal of the zircon oxygen isotope record. *Geology*, 42: 451–454
- Stepanov A S, Hermann J. 2013. Fractionation of Nb and Ta by biotite and phengite: Implications for the “missing Nb paradox”. *Geology*, 41: 303–306
- Szymanowski D, Wotzlaw J F, Ellis B S, et al. 2017. Protracted near-solidus storage and pre-eruptive rejuvenation of large magma reservoirs. *Nat Geosci*, 10: 777–782
- Tailby N D, Walker A M, Berry A J, et al. 2011. Ti site occupancy in zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 905–921
- Tang H, Trail D, Bell E A, et al. 2019. Zircon halogen geochemistry: Insights into Hadean-Archean fluids. *Geochem Persp Lett*, 9: 49–53
- Teixeira R J S, Neiva A M R, Gomes M E P, et al. 2012. The role of fractional crystallization in the genesis of early syn-D3, tin-mineralized Variscan two-mica granites from the Carrazada de Ansiães area, northern Portugal. *Lithos*, 153: 177–191
- Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4167–4178
- Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. 2006. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth Planet Sci Lett*, 243: 701–710
- Timofeev A, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2015. An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochim Cosmochim Acta*, 158: 103–111
- Timofeev A, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2017. An experimental study of the solubility and speciation of tantalum in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochim Cosmochim Acta*, 197: 294–304
- Tomaschak P B. 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. *Rev Mineral Geochem*, 55: 153–195
- Tomaschak P B, Tera F, Helz R T, et al. 1999. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 907–910
- Trail D, Watson E B, Tailby N D. 2012. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas. *Geochim Cosmochim Acta*, 97: 70–87
- Trail D, Boehnke P, Savage P S, et al. 2018. Origin and significance of Si and O isotope heterogeneities in Phanerozoic, Archean, and Hadean zircon. *Proc Natl Acad Sci USA*, 115: 10287–10292
- Troch J, Ellis B S, Schmitt A K, et al. 2018. The dark side of zircon: Textural, age, oxygen isotopic and trace element evidence of fluid saturation in the subvolcanic reservoir of the Island Park-Mount Jackson Rhyolite, Yellowstone (USA). *Contrib Mineral Petrol*, 173: 54
- Ushikubo T, Kita N T, Cavosie A J, et al. 2008. Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust. *Earth Planet Sci Lett*, 272: 666–676
- Valley J W. 2003. Oxygen isotopes in zircon. *Rev Mineral Geochem*, 53: 343–385
- Van Lichtervelde M, Holtz F, Dziony W, et al. 2011. Incorporation mechanisms of Ta and Nb in zircon and implications for pegmatitic systems. *Am Mineral*, 96: 1079–1089
- Wang J H, Zhang X, Zhu Z X, et al. 2025. Zirconium isotope evidence for crystal-melt segregation during high-silica granitic magma differentiation. *Earth Planet Sci Lett*, 655: 119251
- Wang R C, Zhao G T, Lu J J, et al. 2000. Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China. *Mineral Mag*, 64: 867–877
- Wang R C, Xie L, Chen J, et al. 2013. Tin-carrier minerals in metaluminous granites of the western Nanling Range (southern China): Constraints on processes of tin mineralization in oxidized granites. *J Asian Earth Sci*, 74: 361–372
- Wang R C, Xie L, Lu J J, et al. 2017a. Diversity of Mesozoic tin-bearing granites in the Nanling and adjacent regions, South China: Distinctive mineralogical patterns. *Sci China Earth Sci*, 60: 1909–1919
- Wang R C, Wu F Y, Xie L, et al. 2017b. A preliminary study of rare-metal mineralization in the Himalayan leucogranite belts, South Tibet. *Sci China Earth Sci*, 60: 1655–1663
- Wang X S, Timofeev A, Williams-Jones A E, et al. 2019. An experimental study of the solubility and speciation of tungsten in NaCl-bearing aqueous solutions at 250, 300, and 350 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 265: 313–329

- Wang X S, Williams-Jones A E, Hu R Z, et al. 2021. The role of fluorine in granite-related hydrothermal tungsten ore genesis: Results of experiments and modeling. *Geochim Cosmochim Acta*, 292: 170–187
- Wang X S, Williams-Jones A E, Hu R Z, et al. 2023. Apatite and fluorite control the transport of tungsten in calcium-bearing hydrothermal fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 346: 1–14
- Wang Z H, Lei R X, Brzozowski M J, et al. 2024. Magmatic-hydrothermal evolutionary processes in highly evolved granitic systems: Insights from zircons of the Baishitouquan pluton, NW China. *Geol Soc Am Bull*, 136: 4476–4494
- Watson E, Cherniak D. 1997. Oxygen diffusion in zircon. *Earth Planet Sci Lett*, 148: 527–544
- Watson E B, Wark D A, Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib Mineral Petrol*, 151: 413–433
- Weber S, Legler C, Kallmeier E, et al. 2023. Metamorphic origin of stratiform cassiterite mineralization in the Schwarzenberg -Aue district —Clues to the metamorphic history and pre-orogenic Sn enrichment of the Erzgebirge (Germany). *Lithos*, 454–455: 107273
- Wei C, Xiong X, Wang J, et al. 2024. Partitioning of tin between mafic minerals, Fe-Ti oxides and silicate melts: Implications for tin enrichment in magmatic processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 372: 81–100
- Wen Z H, Xu B, Kirkland C L, et al. 2024. A machine learning zircon trace element tool to predict porphyry deposit type and resource size. *J Geophys Res-Mach Learn Comput*, 1: e2024JH000180
- Wolf M, Romer R L, Franz L, et al. 2018. Tin in granitic melts: The role of melting temperature and protolith composition. *Lithos*, 310–311: 20–30
- Wu F Y, Liu X C, Hu F Y, et al. 2024. Himalayan leucogranites: rare-metal resources. *Elements*, 20: 401–408
- Wu F Y, Liu X C, Ji W Q, et al. 2017. Highly fractionated granites: Recognition and research. *Sci China Earth Sci*, 60: 1201–1219
- Xia X P, Cui Z X, Li W C, et al. 2019. Zircon water content: reference material development and simultaneous measurement of oxygen isotopes by SIMS. *J Anal At Spectrom*, 34: 1088–1097
- Xie L, Wang R C, Hu H, et al. 2023. Formation of HFSE-rich glimmerites by silicate liquid-liquid immiscibility, Suzhou Pluton, eastern China. *Econ Geol*, 118: 157–176
- Xiong X L, Zhao Z H, Zhu J C, et al. 1999. Phase relations in albite granite-H₂O-HF system and their petrogenetic applications. *Geochem J*, 33: 199–214
- Xu Y G, Wang R C, Wang C Y, et al. 2021. Highly fractionated granites and rare-metal mineralization. *Lithos*, 398–399: 106262
- Yang B, Luff B J, Townsend P D. 1992. Cathodoluminescence of natural zircons. *J Phys-Condens Matter*, 4: 5617–5624
- Yang J H, Kang L F, Peng J T, et al. 2018. *In-situ* elemental and isotopic compositions of apatite and zircon from the Shuikoushan and Xihuashan granitic plutons: Implication for Jurassic granitoid-related Cu-Pb-Zn and W mineralization in the Nanling Range, South China. *Ore Geol Rev*, 93: 382–403
- Yang W B, Niu H C, Shan Q, et al. 2014. Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: Implications for Zr-REE-Nb mineralization. *Miner Depos*, 49: 451–470
- Yang Y S, Yang Z M, Pan X F, et al. 2025. Zircon petrochronology and chemistry reveal the formation of the giant tungsten deposit at Dahutang in South China by multi-stage tungsten enrichments. *Miner Depos*, 60: 999–1018
- Yang Y, Pan X, Hou Z, et al. 2021. Redox states and protoliths of Late Mesozoic granitoids in the eastern Jiangnan Orogen: Implications for W, Mo, Cu, Sn, and (Au) mineralization. *Ore Geol Rev*, 134: 104038
- Yin R, Wang R C, Zhang A C, et al. 2013. Extreme fractionation from zircon to hafnium in the Koktokay No. 1 granitic pegmatite, Altai, northwestern China. *Am Mineral*, 98: 1714–1724
- Yin R, Sun X M, Wang S W, et al. 2023. Zircons in NYF-type pegmatites in the Emeishan large igneous province, SW China: A record of Nb and REE mineralization processes. *Ore Geol Rev*, 162: 105700
- Yuan S D, Williams-Jones A E, Mao J W, et al. 2018. The origin of the Zhangjialong tungsten deposit, South China: Implications for W-Sn mineralization in large granite batholiths. *Econ Geol*, 113: 1193–1208
- Yuan S D, Williams-Jones A E, Romer R L, et al. 2019. Protolith-related thermal controls on the decoupling of Sn and W in Sn-W metallogenic provinces: Insights from the Nanling region, China. *Econ Geol*, 114: 1005–1012
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T, et al. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 2169–2197
- Zaraisky G P, Korzhinskaya V, Kotova N. 2010. Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. *Miner Petrol*, 99: 287–300
- Zeng Z Y, Liu Y. 2022. Magmatic-hydrothermal zircons in syenite: A record of Nb-Ta mineralization processes in the Emeishan large igneous province, SW China. *Chem Geol*, 589: 120675
- Zhang W, Wang Z, Moynier F, et al. 2019. Determination of Zr isotopic ratios in zircons using laser-ablation multiple-collector inductively coupled-plasma mass-spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 34: 1800–1809
- Zhang X Y, Zhao K D, Cheng K D, et al. 2024. W-rich zircons from the granite in the Hukeng tungsten deposit, South China: Genesis and exploration significance. *Ore Geol Rev*, 169: 106103
- Zhang Y, Yang J H, Chen J Y, et al. 2017. Petrogenesis of Jurassic tungsten-bearing granites in the Nanling Range, South China: Evidence from whole-rock geochemistry and zircon U-Pb and Hf-O isotopes. *Lithos*, 278–281: 166–180
- Zhang Z Y, Hou Z Q, Lü Q T, et al. 2023. Crustal architectural controls on critical metal ore systems in South China based on Hf isotopic mapping. *Geology*, 51: 738–742
- Zhao P L, Chu X, Williams-Jones A E, et al. 2022a. The role of phyllosilicate partial melting in segregating tungsten and tin deposits in W-Sn metallogenic provinces. *Geology*, 50: 121–125
- Zhao P L, Zajacz Z, Tsay A, et al. 2022b. Magmatic-hydrothermal tin deposits form in response to efficient tin extraction upon magma degassing. *Geochim Cosmochim Acta*, 316: 331–346
- Zheng Y F, Fu B, Gong B, et al. 2003. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie-Sulu orogen in China: Implications for geodynamics and fluid regime. *Earth-Sci Rev*, 62: 105–161
- Zheng Y Y, Chen X, Luo S J C, et al. 2024. A modified genetic model for multiple pulsed mineralized processes at the giant Qulong porphyry Cu-Mo mineralization system. *Am Mineral*, 109: 1705–1716

(责任编辑: 王汝成)