中国科学: 地球科学 2022 年 第 52 卷 第 2 期: 309 ~ 326
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

地幔橄榄岩中锆石稳定性的相平衡模拟及其壳幔相互作用意义

向华[1*], 郑建平[2], 李毅兵[1], 张泽明[1]

1. 中国地质科学院地质研究所, 自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037;
2. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074
* 通讯作者, E-mail: xianghua2710@gmail.com

收稿日期: 2021-02-09; 收修改稿日期: 2021-08-10; 接受日期: 2021-08-31; 网络版发表日期: 2021-11-24
国家自然科学基金项目(批准号: 41972067、41930215)和自然资源部深地动力学重点实验室自主基金课题(编号: J1901-11)资助

摘要 锆石是各种岩石中常见的副矿物, 不仅是最佳的定年矿物, 且其微量元素、同位素还记录岩石形成演化过程的大量信息. 关于地幔橄榄岩等超基性岩中出现锆石的报道越来越多, 但通常认为超基性岩SiO_2不饱和, 不太可能结晶锆石, 导致其成因和来源常受质疑. 本文通过热力学相平衡模拟, 计算不同条件下岩石的SiO_2活度与锆石/斜锆石转变条件, 以探讨SiO_2活度的受控因素、锆石/斜锆石在超基性-基性岩特别是地幔橄榄岩中的稳定性, 为解释地幔岩中出现的锆石成因和意义提供热力学依据. SiO_2活度主要受控于矿物组合及温压条件. 在橄榄岩中, 斜方辉石+橄榄石组合的缓冲作用使岩石具有较高的SiO_2活度并维持在较小的变化范围内, 且锆石稳定温度可达1500℃以上. 橄榄岩在低温蛇纹石化过程中, 蛇纹石取代橄榄石和辉石, SiO_2活度会明显降低, 且斜锆石可稳定于<530℃和<2.7GPa的条件下; 但在被含SiO_2流体强烈交代时, 大量SiO_2的加入可导致SiO_2活度升高, 使锆石也能稳定在低温条件下. 超基性-基性岩中SiO_2活度不仅与SiO_2含量正相关, 还与全岩中CaO、Na_2O等含量呈负相关. 这是由于Ca、Na等元素在优先形成斜长石或单斜辉石等富硅矿物时要消耗SiO_2, 导致SiO_2活度降低. 这可能是在超基性岩中可以出现锆石而在部分基性或碱性岩中出现斜锆石的原因. 热力学模拟计算结果也可以合理解释在超基性-基性岩中锆石与斜锆石之间存在相互转变的现象. 这些结果表明, 在非常广的温压范围内, 锆石均可在地幔橄榄岩中稳定存在, 是壳-幔物质循环和相互作用的重要信息载体, 其形成与熔/流体交代作用有关.

关键词 锆石, 斜锆石, 相平衡模拟, 地幔橄榄岩, 超基性岩

1 引言

锆石($ZrSiO_4$)是各种地壳岩石中的常见副矿物, 不仅可结晶于岩浆作用过程中, 还可形成于不同程度的变质作用以及交代过程中(Corfu等, 2003; Hoskin和Schaltegger, 2003; 吴元保和郑永飞, 2004; Zheng等, 2005; Rubatto, 2017). 同时, 锆石又有极强的稳定性, 不仅可在风化蚀变、搬运沉积过程中稳定, 还可在高级

中文引用格式: 向华, 郑建平, 李毅兵, 张泽明. 2022. 地幔橄榄岩中锆石稳定性的相平衡模拟及其壳幔相互作用意义. 中国科学: 地球科学, 52(2): 309–326, doi: 10.1360/SSTe-2021-0035
英文引用格式: Xiang H, Zheng J, Li Y, Zhang Z. 2022. Phase equilibrium modeling of zircon stability in mantle peridotite: Implication for crust-mantle interaction. Science China Earth Sciences, 65(2): 282–298, https://doi.org/10.1007/s11430-021-9839-2

© 2021 《中国科学》杂志社

变质作用、深熔及岩浆过程中幸存，甚至还有可能在经历地壳物质俯冲至地幔、循环至扩张洋脊，发生部分熔融形成新生洋壳的过程中残存(Pilot等, 1998; Bea等, 2001; Siebel等, 2009; Skolotnev等, 2010; Rojas-Agramonte等, 2016). 锆石不仅是最佳的U-Pb定年矿物, 且其微量元素、Hf-O 等同位素还记录了岩石形成和演化过程的大量信息(Watson和Harrison, 2005; Wu等, 2006; Zheng等, 2007; Harley和Kelly, 2007; Rubatto和Hermann, 2007). 因此, 通过对锆石的综合研究, 可以为岩浆、变质作用, 以及壳-幔物质循环和相互作用等过程提供重要信息.

近年来，无论在大陆型造山带橄榄岩、大洋型俯冲带橄榄岩，还是幔源橄榄岩捕掳体中都有锆石报道(Bea等, 2001; Peltonen等, 2003; Zhang等, 2005; Zheng等, 2006a, 2006b, 2014; Meng和Zhang, 2009; Zhang等, 2011; Yamamoto等, 2013; Xiong等, 2014; Robinson等, 2015; 申婷婷等, 2017). 在成因上, 这些锆石除与变质和交代有关外，还有古老的捕虏晶. 例如, 在大西洋洋中脊的橄榄岩和玄武岩中就有不同时代的捕获锆石报道(Pilot等, 1998; Bea等, 2001; Bea等, 2020). 如果这些锆石确实来自地幔橄榄岩，则它的意义非常重要, 可以很好地揭示地球深部物质循环和壳-幔相互作用过程.

相比于锆石常见于SiO_2较高岩石, 斜锆石(ZrO_2)则通常被认为是SiO_2含量更低的超基性岩中的潜在副矿物. 事实上, 在部分基性岩和碱性岩等中已有斜锆石报道(Davidson和van Breemen, 1988; Scoates和Chamberlain, 1995; Bayanova, 2006; 李惠民等, 2006; Cui等, 2011). 基于这些考虑，在橄榄岩中分选出的锆石常被质疑是样品采集或矿物分选过程中污染所致. 究其原因是对锆石及斜锆石在超基性-基性岩中的稳定性缺乏了解. 本文通过热力学相平衡模拟, 系统计算不同类型超基性中SiO_2活度以及锆石/斜锆石转变的温压条件, 探讨锆石和斜锆石在超基性-基性岩中稳定性与受控因素, 为地幔橄榄岩中锆石/斜锆石的成因解释提供理论依据. 文中所用矿物代号见表1.

2 超基性岩中的锆石和斜锆石

2.1 超基性岩中的锆石

超基性岩通常具有低的Zr含量且SiO_2不饱和，不利于锆石生长. 然而，无论是大陆俯冲带中超高压石榴橄榄岩(Grieco等, 2001; Katayama等, 2003; Song等, 2005; Zhang等, 2005; Zhang等, 2011)、大洋蛇绿岩型超基性岩(Yamamoto等, 2013; Robinson等, 2015), 还是幔源橄榄岩捕虏体(Liati等, 2004a; Zheng等, 2006a)中都有锆石报道. 例如, 在中国的苏鲁造山带以及柴北缘超高压变质带中石榴石橄榄岩以及蛇纹石化橄榄岩中都发现了锆石(Zhang等, 2005; Zheng等, 2006b, 2014; Yang等, 2009; Zhang等, 2011; Xiong等, 2014). 特别有意义的是在地幔橄榄岩薄片中原位锆石的发现. 例如, Zheng等(2014)在苏鲁造山带徐沟地区的石榴石二辉橄榄岩薄片中观察到锆石以包裹体形式存在于新鲜的斜方辉石中(图1a). 在柴北缘胜利口石榴辉石岩中，锆石除存在于基质中外，还以包裹体形式存在于石榴石和斜方辉石变斑晶中(图1b)(Xiong等, 2014). Zhang等(2005)在北苏鲁芝麻坊CCSD-PP1钻孔的石榴橄榄岩中发现变质锆石. 超基性岩中的锆石不仅能与辉石、石榴子石等矿物共生，也能以包裹体形式存在于橄榄石或蛇纹石化橄榄石假象中(图1c、1d; Zhang等,

表 1 矿物代号及对应矿物名称

代号	矿物名	代号	矿物名	代号	矿物名	代号	矿物名	代号	矿物名
Ak	镁黄长石	Cg	三斜霞石	Gt	石榴子石	Ne	霞石	Qz	石英
Am	角闪石	Chl	绿泥石	Ilm	钛铁矿	Ol	橄榄石	Sp	尖晶石
An	钙长石	Clin	斜绿泥石	Ky	蓝晶石	Opx	斜方辉石	Srp	蛇纹石
Anth	直闪石	Cpx	单斜辉石	Liz	利蛇纹石	Per	方镁石	Tlc	滑石
Atg	叶蛇纹石	Cum	镁铁闪石	Melt	熔体	PhA	Phase A	Tr	透闪石
Bdy	斜锆石	Di	透辉石	Merw	镁硅钙石	Pl	斜长石	Vsv	符山石
Br	水镁石	En	顽火辉石	Mont	钙镁橄榄石	Pren	原顽火辉石	Wu	方铁矿
Cen	斜顽火辉石	Fo	镁橄榄石	Mt	磁铁矿	Py	镁铝榴石	Zrn	锆石

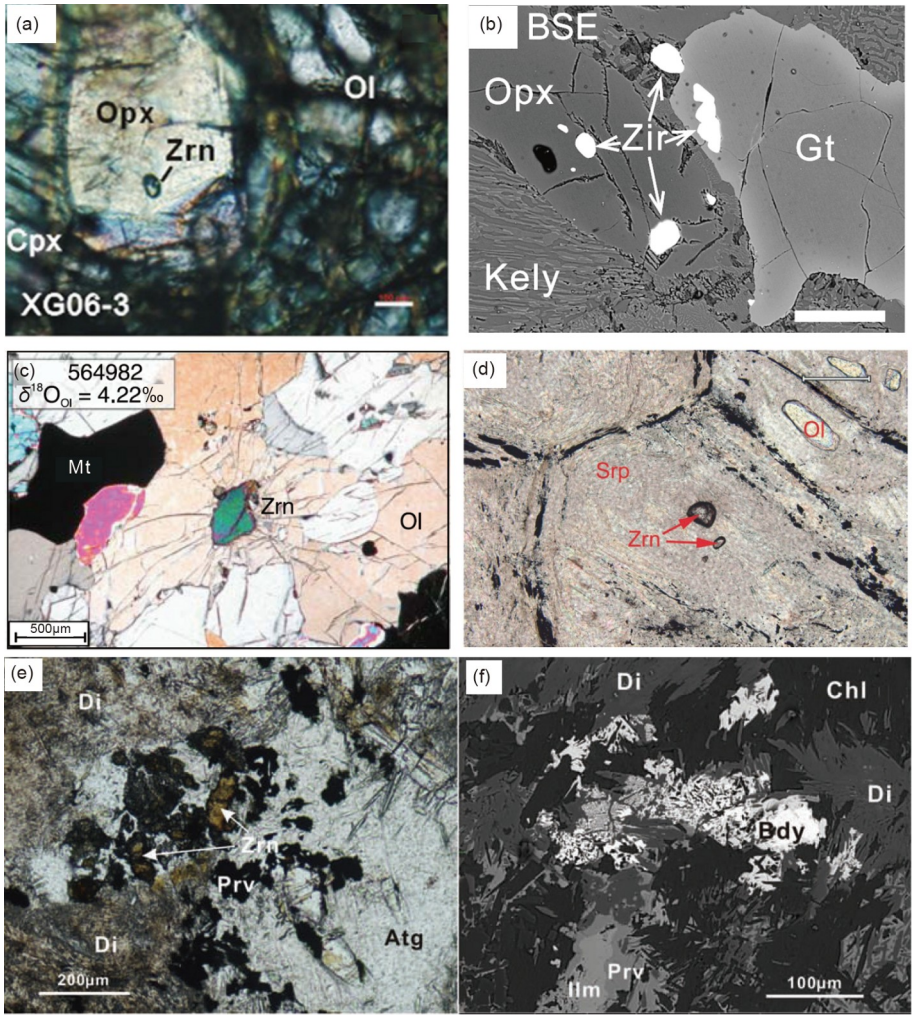

图 1　超基性岩中的原位锆石和斜锆石显微照片

(a) 二辉橄榄岩中新鲜斜方辉石中包裹的锆石(Zheng等, 2014); (b) 与石榴石橄榄岩共存的石榴石辉石岩中的锆石与辉石、石榴石等矿物共生(Xiong等, 2014); (c) 橄榄石中的锆石包裹体(Peters等, 2020); (d) 蛇纹石化橄榄石假象中的锆石(Zhang等, 2011); (e) 蛇纹岩中的锆石(申婷婷等, 2017), (f) 蛇纹岩中的斜锆石(申婷婷等, 2017)

2011; Peters等, 2020). 这些原位锆石, 特别是在新鲜地幔矿物中呈包裹体存在, 显示它们与地幔矿物是平衡共生的. 造山带橄榄岩中锆石从年龄上可分为老锆石和新生锆石. 年代学研究表明老锆石主要为残余岩浆锆石和/或交代重结晶锆石的核部, 其内部结构及年龄均较复杂, 新生锆石年龄多与区域上的峰期-退变质时代一致(Liati和Gebauer, 2009; Yang等, 2009; Zheng等, 2014; Li等, 2016).

在蛇绿岩型超基性岩中也有越来越多的锆石发现报道. 这些岩石中的锆石形态各异, 内部结构复杂, 年龄呈多期或连续分布特征(Liati等, 2004b; Robinson等, 2015; 申婷婷等, 2017). 申婷婷等(2017)在天山超高压变质带中的蛇纹岩中也发现有原位的锆石和斜锆石, 它们与蛇纹石、透辉石等矿物共生(图1e~1f). 此外, 全球多地的地幔橄榄岩捕虏体中也有锆石的报道. 这些锆石也常具有多种形态, 可以是粒状到自形柱状, CL图像显示内部结构也各异, 普遍具有多期年龄特征(Liati等, 2004a; Zheng等, 2006a; Liu等, 2010).

2.2　锆石-斜锆石之间的转变

岩相学观测清楚表明, 造山带橄榄岩中存在锆石和/或斜锆石. 在一些岩石中, 还可以观察到锆石与斜

锆石共存或相互转化的现象. 例如在部分超基性-基性岩中, 先期形成的斜锆石边缘被新生锆石替代, 甚至有的完全转变为锆石(图2a、2b). 同一样品中锆石的年龄可与斜锆石年龄一致或略小(Scoates和Chamberlain, 1995; Cui等, 2011), 但也可能是后期变质作用的产物(Davidson和van Breemen, 1988; Beckman等, 2014). 同时, 在天然样品中, 也存在锆石转变为斜锆石的现象. 例如, 孟繁聪和张建新(2009)在柴北缘蛇纹石化纯橄岩中发现有锆石巨晶被斜锆石+蛇纹石集合体所包裹(图2c、2d). 此外, 在冲击变质过程中的极端温压条件下, 也有锆石转变为斜锆石和硅质熔体的现象(图2e~2g)(Schmieder等, 2015; Timms等, 2017; Cavosie和Koeberl, 2019).

3 热力学相平衡模拟

3.1 计算方法

相平衡模拟计算采用的是本文第一作者自主开发的可视化相平衡模拟软件GeoPS(http://www.geops.org, Xiang和Connolly, 2021). 该软件使用简单且计算效率高, 在使用相同的数据库和矿物活度模型的情况下, 可得到与THERMOCALC(Powell等, 1998)等软件完全一致的结果. 本文采用的热力学数据库为Holland和Powell(2011)的升级版(ds622). 所使用的矿物活度模型为Jennings和Holland(2015)用于超基性岩的模型, 包括石榴石、橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、斜长石、尖晶石和熔体, 以及绿泥石(White等, 2014)、角闪石(Green等, 2016)、叶蛇纹石(Padrón-Navarta等, 2013), 水镁

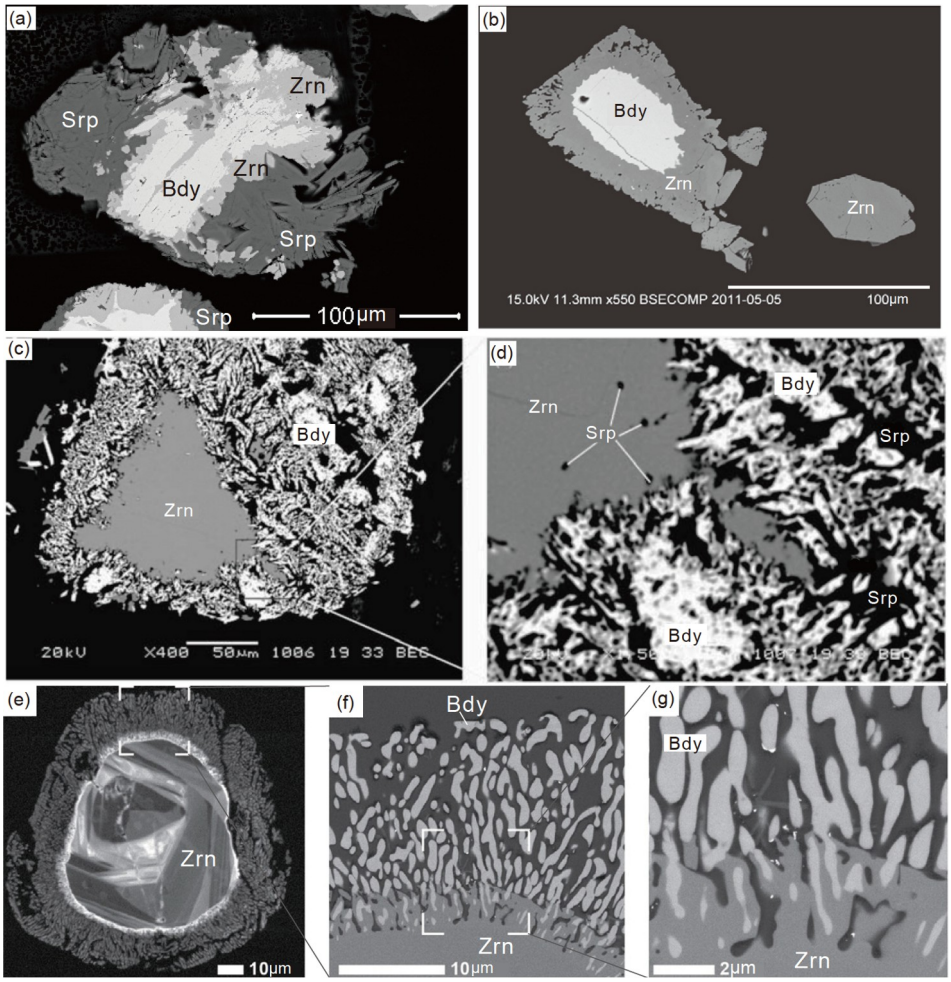

图 2　锆石与斜锆石之间转变的显微结构

(a) 蛇纹岩中的斜锆石边缘转变为锆石; (b) 变辉长岩中的斜锆石边缘被锆石交代(Beckman等, 2014); (c)、(d) 蛇纹石化橄榄岩中锆石被斜锆石+蛇纹石合晶所包裹(孟繁聪和张建新, 2009); (e)~(g) 在极高压的冲击变质中锆石分解为斜锆石+熔体(Timms等, 2017)

石、滑石假设为理想固溶体.

文中所计算SiO_2活度(a_{SiO_2})以石英为参照, 即用石英活度(a_{Qz})代表SiO_2活度, 当石英稳定存在时$a_{SiO_2}=1$. 鉴于超基性岩中SiO_2活度可跨越多个数量级, 文中也用a_{Qz}的对数($\log(a_{Qz})$)来度量. a_{SiO_2}计算公式为

$$a_{SiO_2}=a_{Qz}=e^{\frac{\mu_{SiO_2}-\mu^{o}_{SiO_2}}{RT}},$$

式中, μ_{SiO_2}为SiO_2的化学势, 给定的P-T条件下, SiO_2的标准化学势等于石英的摩尔Gibbs自由能:

$$\mu^{o}_{SiO_2}=G_{Qz}(P,T).$$

锆石与斜锆石之间的转变反应

$$ZrSiO_4(Zrn)=ZrO_2(Bdy)+SiO_2(Qz)$$

的反应Gibbs自由能为

$$\begin{aligned}\Delta_r G&=G_{Bdy}+G_{Qz}+RT\ln(a_{Qz})-G_{Zm}\\&=G_{Bdy}+\mu_{SiO_2}-G_{Zm},\end{aligned}$$

当$\Delta_r G<0$时, 反应正向进行, 斜锆石稳定; 当$\Delta_r G>0$时, 反应逆向进行, 锆石稳定. 当温压条件和μ_{SiO_2}已知时, 则可确定是锆石稳定还是斜锆石稳定. 其中μ_{SiO_2}是由温压条件及稳定矿物组合决定的. 为了简便地计算锆石和斜锆石的稳定范围, 在用GeoPS计算过程中直接在成分中加入微量的ZrO_2($<10^{-5}$mol%)来示踪锆石和斜锆石的稳定范围及其转变线. 由于采用的矿物及熔体模型中均不含Zr, 因此Zr只能形成锆石或斜锆石. 同时, 由于加入的ZrO_2极少, 锆石/斜锆石转变过程中释放或消耗的SiO_2也极其微量, 可完全忽略对其他矿物相的稳定以及SiO_2的活度的影响. 需要指出的是, 该计算结果仅反映岩石中锆石和斜锆石的转变关系, 即如果存在富Zr矿物相, 是锆石稳定还是斜锆石稳定.

3.2　简单体系中锆石/斜锆石转变反应

锆石作为各种岩石中常见的副矿物, 可以稳定在非常宽的温压范围内. 超高压变质矿物包裹体的发现, 表明锆石至少可稳定在上地幔深度. $ZrSiO_4$的高压相莱氏石被发现于冲击变质岩石中(Glass和Liu, 2001). 高温高压实验显示锆石向莱氏石转变主要受控于压力, 在800℃时压力为约8.3GPa, 在2000℃时约为10GPa(图3a, Ono等, 2004). 在ZrO_2-SiO_2体系中, 除了锆石高压相变外, 与锆石相关的反应有

$$ZrSiO_4=ZrO_2+SiO_2. \quad (1)$$

在高温低压(>1675℃)条件下, 该反应是锆石分解为ZrO_2和SiO_2熔体(图3a). 而在极高压条件下, $ZrSiO_4$(莱氏石)会分解为ZrO_2和斯石英, 1500℃时分解压力约为20.5GPa, 1800℃时压力约为23GPa(Tange和Takahashi, 2004).

在ZrO_2-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O体系中, 计算得到的锆石/斜锆石相关的主要变质反应见图3b. 锆石与镁橄榄石在大部分温压范围内都是可以共生的. 在大于1400℃的高温区域, 锆石与镁橄榄石反应生成顽火辉石(或原顽火辉石)和斜锆石(反应(2)):

$$\begin{aligned}&Mg_2SiO_4(Fo)+ZrSiO_4(Zrn)\\&=Mg_2Si_2O_6(En/Pren)+ZrO_2(Bdy).\end{aligned} \quad (2)$$

该反应在0.1GPa时, 反应温度为约1400℃, 并随压力增加而逐渐增高, 在1.2GPa以上条件下, 反应温度在1600℃以上. 该反应线以下的温度区间内(<1400~1600℃), 斜锆石和斜方辉石不能共生.

在高温低压范围, 随着压力降低, 尖晶石相与斜长石相转变中, 尖晶石+透辉石+锆石生成橄榄石+钙长石+斜锆石(反应(3)). 该反应线斜率较缓, 明显受控于压力(图3b). 而在高温高压区域, 在尖晶石相与石榴子石相转变中, 随着温压的增加, 尖晶石+橄榄石+锆石生成镁铝榴石+斜锆石(反应(4)).

$$\begin{aligned}&CaMgSi_2O_6(Di)+MgAl_2O_4(Sp)+ZrSiO_4(Zrn)\\&=Mg_2SiO_4(Fo)+CaAl_2Si_2O_8(An)+ZrO_2(Bdy),\end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}&Mg_2SiO_4(Fo)+MgAl_2O_4(Sp)+2ZrSiO_4(Zrn)\\&=Mg_3Al_2Si_3O_{12}(Py)+2ZrO_2(Bdy).\end{aligned} \quad (4)$$

在低温水化过程中, 橄榄石+尖晶石+锆石+水生成斜绿泥石和斜锆石(反应(5)). 该反应线近垂直, 主要受控于温度, 反应温度在620~800℃. 在低温蚀变过程中, 橄榄石、锆石和水反应可形成蛇纹石和斜锆石(反应(6)). 该反应主要与温度有关, 受压力影响相对较小. 例如, 在1.5GPa时温度为554℃, 在0.1GPa时温度为470℃. 在低温时(<540℃), 随着压力升高(~2.5GPa), 斜锆石+蛇纹石和水可反应生成水镁石+锆石(反应(7)). 该反应主要受控于压力, 在低温低压条件下(<540℃, <~2.5GPa), 锆石与水镁石不能共存.

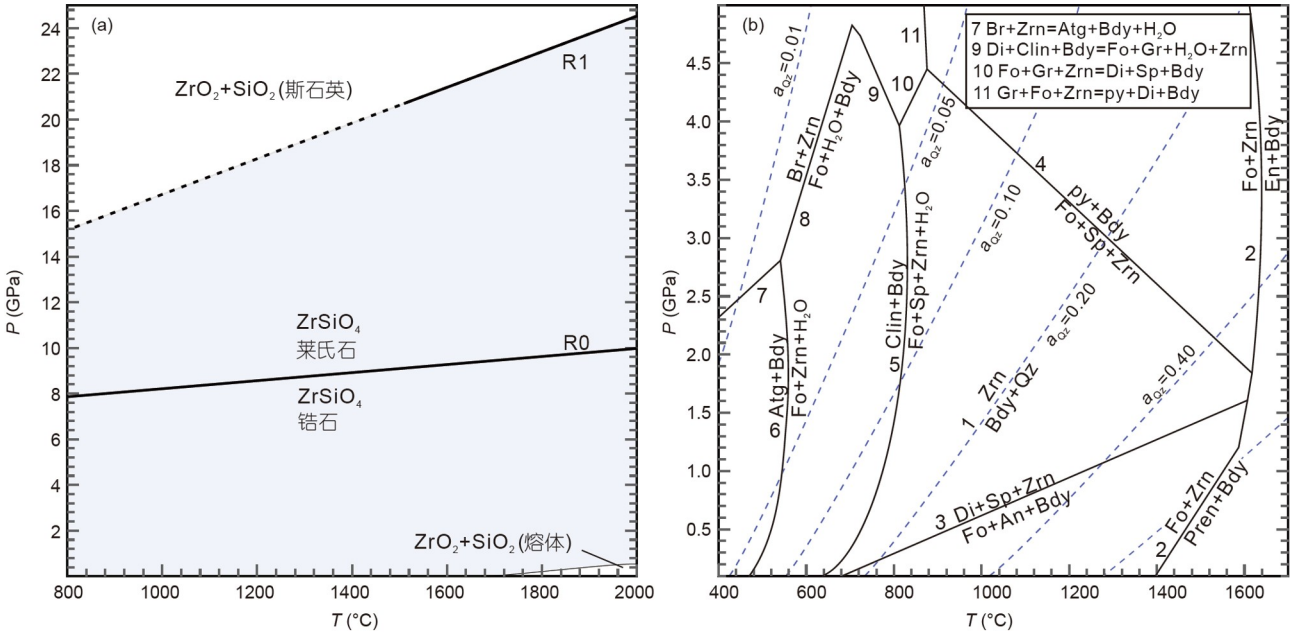

图 3　(网络版彩图)锆石及相关高压相稳定温压范围(a)和ZrO_2-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O体系中与锆石相关的主要反应(b)

图(a)中反应线R0和R1分别据Ono等(2004)、Tange和Takahashi(2004); 图(b)中虚线为不同SiO_2活度条件下的Zrn=Bdy+Qz反应线

$$2Mg_2SiO_4(Fo)+MgAl_2O_4(Sp)+ZrSiO_4(Zrn)+4H_2O(H_2O)=Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8(Clin)+ZrO_2(Bdy), \quad (5)$$

$$24Mg_2SiO_4(Fo)+10ZrSiO_4(Zrn)+31H_2O(H_2O)=Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}(Atg)+10ZrO_2(Bdy), \quad (6)$$

$$48Mg(OH)_2(Br)+34ZrSiO_4(Zrn)=Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}(Atg)+34ZrO_2(Bdy)+17H_2O(H_2O). \quad (7)$$

3.3　超基性岩中的SiO_2活度及锆石稳定域

3.3.1　高温无水体系

为揭示不同类型橄榄岩在高温无水条件下SiO_2的活度以及锆石/斜锆石转变的温压条件, 对纯橄岩、方辉橄榄岩、二辉橄榄岩以及异剥橄榄岩进行热力学相平衡模拟计算. 计算的温压范围分别为: 800~1700℃, 0~5GPa. 所用全岩成分采用各类型橄榄岩的平均成分(见表2). 数据来源于GEOROC数据库(http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/), 选取烧失量小于1%的新鲜橄榄岩样品数据并求得平均值.

基于纯橄岩成分计算得到的*P*-*T*相图(图4a)显示, 斜长石稳定在<1200℃、<0.7GPa的范围内, 而石榴石稳定于高压部分. 在辉石稳定域, SiO_2活度随压力增加而减小; 而在高温固相线以上, 辉石消失的区域, SiO_2活度随温度增加而减小. 锆石转变为斜锆石的温度在1220~1390℃, 且在斜方辉石稳定域随压力增加而升高, 而在Ol+Cpx+Gt+Sp稳定域则随压力增加逐渐降低(图4a).

其他橄榄岩相平衡计算结果与纯橄岩的类似. 在辉石稳定域, SiO_2活度主要受压力影响; 而在高温固相线以上缺乏辉石的区域, SiO_2活度主要受控于温度. 与纯橄岩相比, 方辉橄榄岩的SiO_2活度总体较高, 锆石/斜锆石的转变线也向高温侧偏移(图4b). 二辉橄榄岩的SiO_2活度以及锆石/斜锆石的转变线温压条件与方辉橄榄岩相似(图4c). 异剥橄榄岩中斜方辉石仅在较小的温压范围内稳定, SiO_2活度明显较其他橄榄岩低, 锆石的稳定范围也明显缩小. 在斜长石稳定的低压区域(<0.5~0.9GPa)和Ol+Cpx+Gt组合稳定的高压区域, 斜锆石稳定温度可低至1000℃以下; 而在中压区域(1~2GPa), 锆石/斜锆石转变温度在1250~1290℃(图4d).

3.3.2　低温含水体系

超基性岩在低温含水条件下容易发生蛇纹石化.

表 2　计算相图所用的有效全岩成分(mol%)[a)]

图名	成分端元	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Cr_2O_3	O_2	H_2O	SI
图4a		33.82	0.31	7.31	57.97	0.37	0.04	0.16	0.02	0.00	1.94
图4b		37.16	0.71	5.85	54.77	1.21	0.11	0.18	0.02	0.00	1.69
图4c		38.34	1.51	5.92	51.26	2.59	0.22	0.13	0.03	0.00	1.61
图4d		38.83	1.54	7.70	44.59	6.86	0.31	0.14	0.03	0.00	1.79
图5		37.06	0.71	5.83	54.62	1.21	0.00	0.17	0.40	过量	1.59
图6	X0	32.95	0.31	7.41	58.75	0.38	0.04	0.16	0.02	0.00	2.03
	X1	34.94	0.31	7.19	57.00	0.36	0.04	0.16	0.02	0.00	1.85
图7a	X0	37.11	0.71	5.84	54.69	1.21	0.10	0.18	0.15	0.00	1.66
	X1	37.11	0.71	5.84	54.69	1.21	0.10	0.18	0.15	40.00	1.66
图7b	X0	32.00	0.76	6.31	59.14	1.31	0.11	0.20	0.16	过量	2.11
	X1	44.00	0.63	5.20	48.70	1.08	0.09	0.16	0.13	过量	1.23
图8a	X0	37.16	0.71	5.96	55.86	0.00	0.11	0.18	0.02	0.00	1.64
	X1	37.16	0.71	5.23	48.88	7.72	0.11	0.18	0.02	0.00	2.09
图8b	X0	37.16	0.71	5.85	54.77	1.21	0.10	0.18	0.02	0.00	1.69
	X1	36.64	0.70	5.77	54.00	1.20	1.50	0.18	0.02	0.00	2.12
图9a	X0	33.88	0.31	7.32	58.06	0.37	0.04	0.00	0.02	0.00	1.96
	X1	33.67	0.31	7.28	57.72	0.37	0.04	0.60	0.02	0.00	1.92
图9b	X0	33.79	0.10	7.33	58.18	0.37	0.04	0.16	0.02	0.00	1.97
	X1	33.49	0.99	7.27	57.66	0.37	0.04	0.16	0.02	0.00	1.92
图10a	X0	33.82	0.31	7.31	57.97	0.37	0.04	0.16	FMQ-5	0.00	1.95
	X1	33.82	0.31	7.31	57.97	0.37	0.04	0.16	FMQ+5	0.00	1.95
图10b	X0	37.17	0.71	5.85	54.77	1.21	0.11	0.18	FMQ-5	0.00	1.70
	X1	37.17	0.71	5.85	54.77	1.21	0.11	0.18	FMQ+5	0.00	1.70
图11		51.29	15.91	6.21	6.96	17.44	2.14		0.05	0.00	

a) FeO为全铁含量, O_2含量代表了Fe_2O_3中较FeO多出的O, Fe_2O_3的含量=O_2×2; 图10中O元素通过氧逸度值限定; SI=(Fe+Mg−Ca)/[Si+0.5(Al+Cr+Fe^{3+})−2Ca−2.5(Na+K)]

为揭示蛇纹石化超基性岩中SiO_2活度的变化以及锆石/斜锆石转变条件, 以方辉橄榄岩成分为例, 计算了水饱和条件下超基性岩的*P*-*T*相图(图5). 计算结果显示叶蛇纹石稳定在630℃以下, 稳定性主要受温度控制. 滑石稳定在1.6GPa以下、520~630℃. 水镁石稳定在<3.8GPa、500℃以下的区域. 绿泥石的稳定范围较大, 在1.5GPa时其消失温度为820℃.

在斜方辉石稳定域, SiO_2活度较高($\log(a_{Qz})>-1$), $\log(a_{Qz})$等值线较平缓, 随压力的升高而降低. 在叶蛇纹石稳定的范围内(<630℃), SiO_2的活度随着温度降低而显著减小(图5). 在低温时, 体系SiO_2活度主要受控于24Ol+10SiO_2+31H_2O=Atg和Ol+H_2O=2Br+SiO_2、48Br+34SiO_2=Atg+17H_2O等反应. 随着温度降低, 橄榄石逐渐转变为蛇纹石等矿物, 是大量消耗SiO_2的过程, 导致SiO_2活度显著降低. 斜锆石可稳定于<2.7GPa、<530℃的低温低压范围(图5).

3.4　全岩成分对锆石稳定性的影响

3.4.1　SiO_2含量对橄榄岩中锆石稳定域的影响

为揭示全岩SiO_2含量对橄榄岩SiO_2活度以及锆石稳定性的影响, 以纯橄岩成分为基础, 计算了T-X_{SiO_2}相图(图6). 两个成分端元X0和X1除了SiO_2含量从33mol%变到35mol%(40.11wt%~42.27wt%)外, 其余组分比值不变(表2). 结果显示, 在给定的温压条件下, 随着SiO_2含量增加, SiO_2活度增大. 在低SiO_2含量(X<0.22)时, 会出现一些硅严重不饱和矿物(如霞石、镁黄长

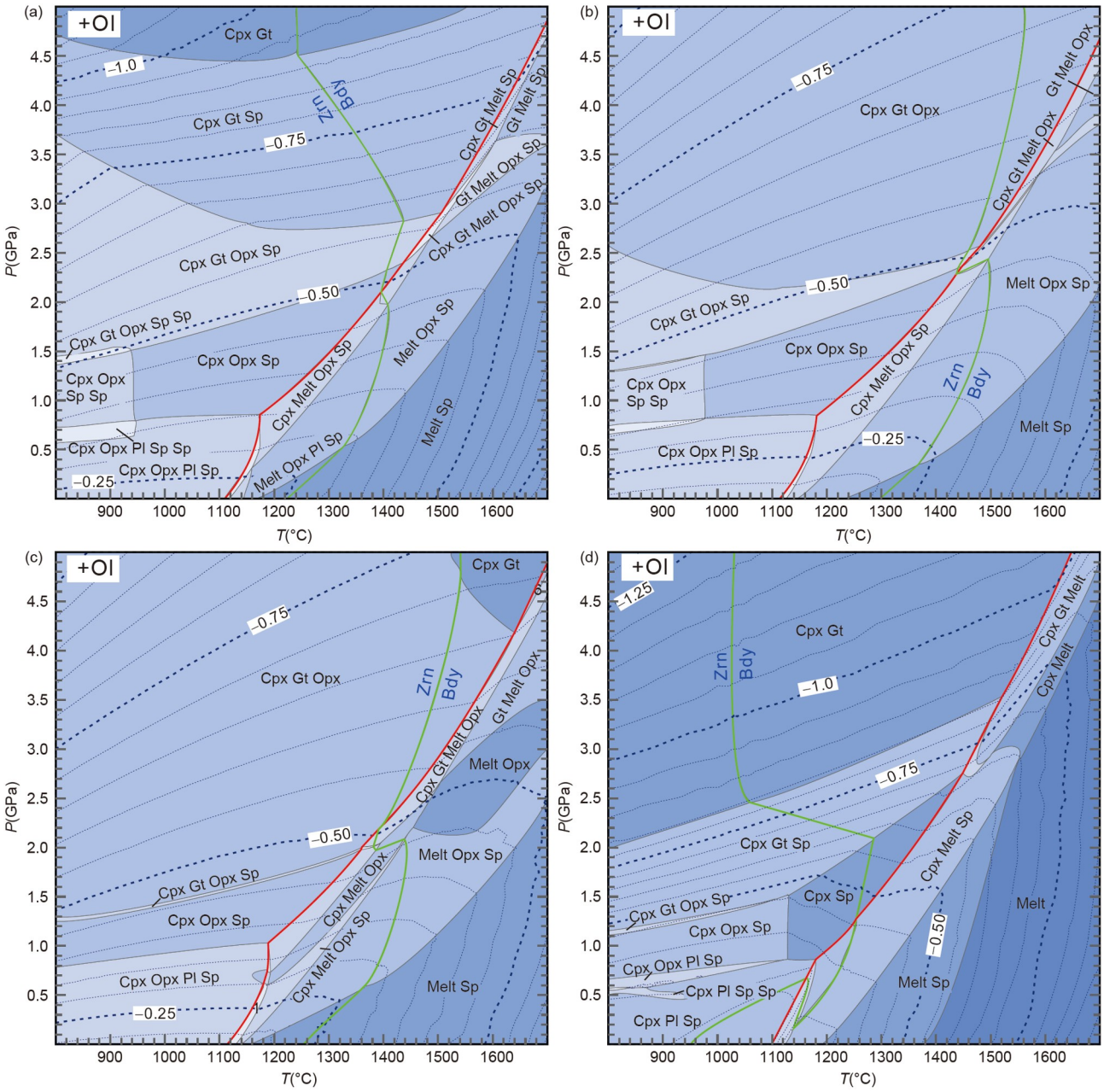

图 4　(网络版彩图)不同类型橄榄岩的*P-T*相图和锆石/斜锆石转变线

(a) 纯橄岩; (b) 方辉橄榄岩; (c) 二辉橄榄岩; (d) 异剥橄榄岩. 虚线为SiO_2活度的对数$\log(a_{Qz})$等值线, 实线为锆石/斜锆石转变线

石、钙镁橄榄石、镁硅钙石、方镁石、方铁矿等), $\log(a_{Qz})$小于−1, 同时斜锆石稳定. 当X>0.22时, 在高温熔融区域, SiO_2活度随其含量增加而变大, 锆石向斜锆石的转变温度从约1160℃逐渐增加到1395℃. 而在固相线以下区域, $\log(a_{Qz})$变化较小, 多在−0.6~−0.3, 锆石普遍稳定. 尤其是在斜方辉石稳定域, SiO_2活度较高, 且$\log(a_{Qz})$稳定在−0.3左右(图6b). 这是由于可逆反应Ol+SiO_2=Opx的存在, Ol+Opx组合可很好地缓冲SiO_2活度. 当SiO_2活度高时, 该反应正向进行; 当SiO_2活度降低时, 反应逆向进行, 从而使SiO_2活度维持在较小的范围内变化.

为揭示橄榄岩水化过程中水含量对矿物组合及

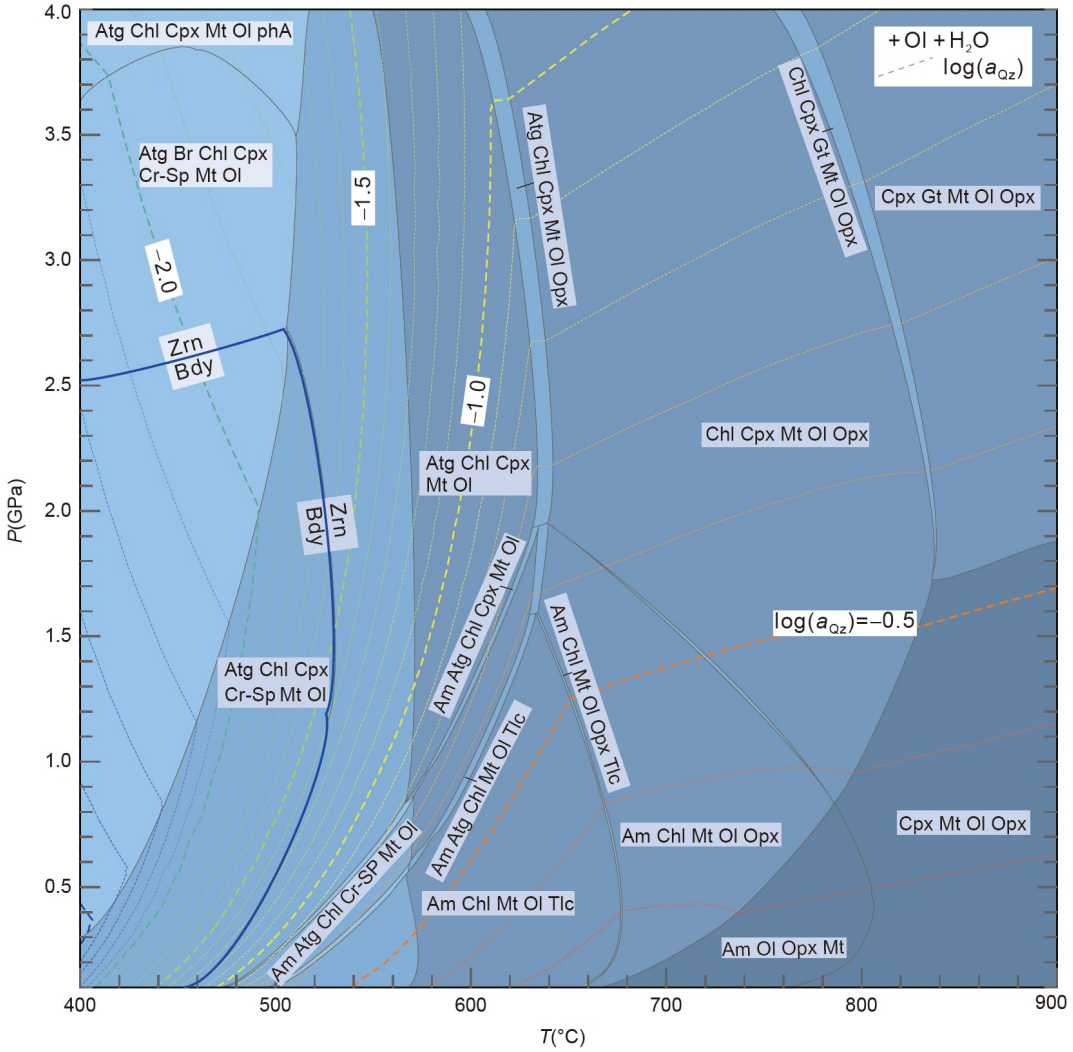

图 5　(网络版彩图)水饱和条件下超基性岩的*P-T*相图和锆石/斜锆石转变线

虚线为SiO_2活度的对数($\log(a_{Qz})$)等值线

SiO_2活度的影响，计算了方辉橄岩成分在0.5GPa条件下的T-X_{SiO_2}图(图7a). X0和X1端元成分见表2. 橄榄岩水化过程中, 随着水含量的增加, 出现的矿物依次为角闪石、绿泥石、滑石和蛇纹石. 随着水含量的进一步增加, 滑石和角闪石又逐渐消失. 在低温条件下, 随着水含量的增加, SiO_2活度呈阶梯式降低(图7b). 在450℃左右, 在斜方辉石稳定域中$\log(a_{Qz})>-0.5$, 随着水含量的增加，斜方辉石消失和叶蛇纹石出现，$\log(a_{Qz})$降低了0.2; 当滑石消失时, $\log(a_{Qz})$再降低了0.25; 当角闪石消失时，$\log(a_{Qz})$急剧地降低了1.1. 在角闪石稳定域, SiO_2活度相对较高，锆石稳定存在. 在无角闪石区域, SiO_2活度随温度降低迅速减小，温度在500℃(0.5GPa)以下时, 斜锆石变得稳定.

橄榄岩蛇纹石化过程中, 流体不仅带来了水, 还可能带入了SiO_2. 图7c为方辉橄榄岩成分在0.5GPa下的T-X_{SiO_2}图, 反映水饱和条件下, SiO_2含量变化对矿物组合及SiO_2活度以及锆石稳定性的影响. 所用X0和X1端元成分见表2. 在X<0.18时，出现符山石、钙镁橄榄石等硅不饱和矿物，SiO_2严重不饱和，$\log(a_{Qz})$普遍小于−2(图7d), 且斜锆石普遍稳定. 当X>0.18时，$\log(a_{Qz})$随SiO_2含量增加而提高，斜锆石的稳定温度逐渐降低(图7d).

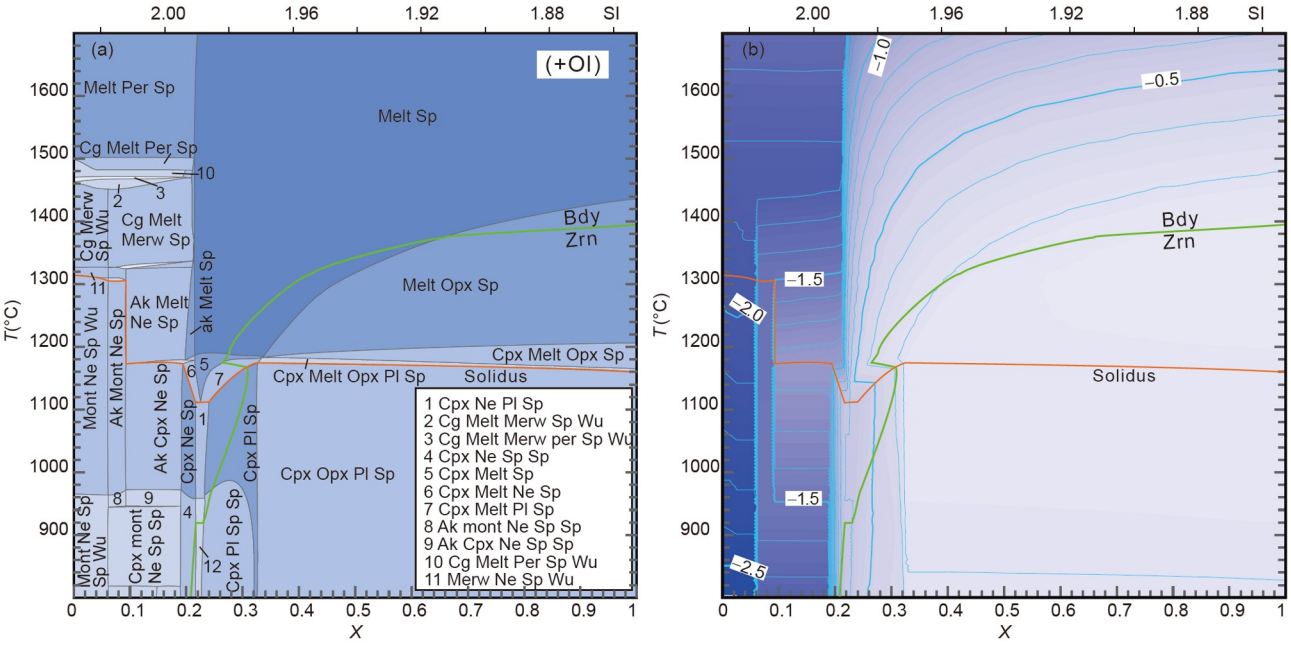

图 6　(网络版彩图)橄榄岩在0.5GPa时的T-X_{SiO_2}相图(a)及log(a_{Qz})等值线图(b)

横坐标X为端元成分X1的比例

3.4.2　Ca、Na含量对橄榄岩中锆石稳定域的影响

为了解Ca含量对锆石稳定性的影响，计算了不同X_{Ca}=Ca/(Fe+Mg+Ca)时锆石/斜锆石的转变线以及T-X_{Ca}相图(图8a). 体系成分以方辉橄榄岩为基础(表2), 保持(Fe+Mg+Ca)总的摩尔百分含量以及其他组分的含量不变, 只有X_{Ca}变化. 计算结果显示, 当X_{Ca}<0.05时, 斜方辉石普遍稳定, log(a_{Qz})稳定在−0.7~−0.5, 锆石稳定温度可达1500℃以上，且锆石/斜锆石转变线几乎不受X_{Ca}的影响. 当X_{Ca}增加, 斜方辉石不稳定, log(a_{Qz})随X_{Ca}的增加逐渐降低，锆石的稳定范围逐渐缩小. 当X_{Ca}>0.1时, 斜锆石可稳定在800℃以下(图8a).

为探讨碱金属(如Na)含量变化对锆石稳定域的影响, 以方辉橄榄岩的成分为基础(表2), 计算T-M_{Na_2O}图, 计算结果见图8b. 总体上, 随着Na_2O的增加, 锆石/斜锆石的转变线逐渐向低温方向移动. 在低Na_2O含量区间, 斜方辉石稳定, log(a_{Qz})稳定在−0.7~−0.5, 锆石稳定温度可达1500℃以上. 当Na_2O含量较高时，斜方辉石变得不稳定, log(a_{Qz})随Na_2O含量增加而逐渐降低. 尤其是Na_2O含量大于1mol%时, 其含量变化对log(a_{Qz})影响剧烈，锆石/斜锆石转变温度急剧降低. 当Na_2O含量>1.2mol%时, 斜锆石甚至可稳定在800℃以下(图8b).

3.4.3　Al和Cr含量对橄榄岩中锆石稳定域的影响

Al和Cr在橄榄岩中含量较低，但其含量会影响石榴子石、尖晶石等矿物的稳定范围. 由于在SiO_2的含量和活度相对较高的方辉橄榄岩和二辉橄榄岩中, Al_2O_3和Cr_2O_3含量对锆石/斜锆石转变线的影响相对较小. 本文以纯橄岩的成分为基础计算T-$M_{Al_2O_3}$图和T-$M_{Cr_2O_3}$图，来探讨Al和Cr含量对橄榄岩中矿物组合及锆石稳定性的影响(图9). 在3GPa条件下, 总体上随着Al_2O_3含量的增加, 锆石/斜锆石的转变温度逐渐降低. 在固相线以下, 在Al_2O_3含量较低的Opx+Sp稳定域, SiO_2活度变化较小; 而随着Al_2O_3的增加，斜方辉石消失, Al_2O_3含量从~0.3mol%增加到~0.6mol%时, SiO_2活度明显降低, 锆石/斜锆石转变线也从1460℃降到了1040℃; 当Al_2O_3>~0.7mol%, SiO_2活度和锆石斜锆石转变线又变得平缓(图9a).

在Cr_2O_3含量很低时(<0.05mol%), 随着Cr_2O_3含量增加，锆石/斜锆石转变温度逐渐降低; 而在尖晶石稳定域，随着Cr_2O_3含量增加，锆石/斜锆石转变温度逐渐升高; 进入斜方辉石稳定域，则变化较小(图9b).

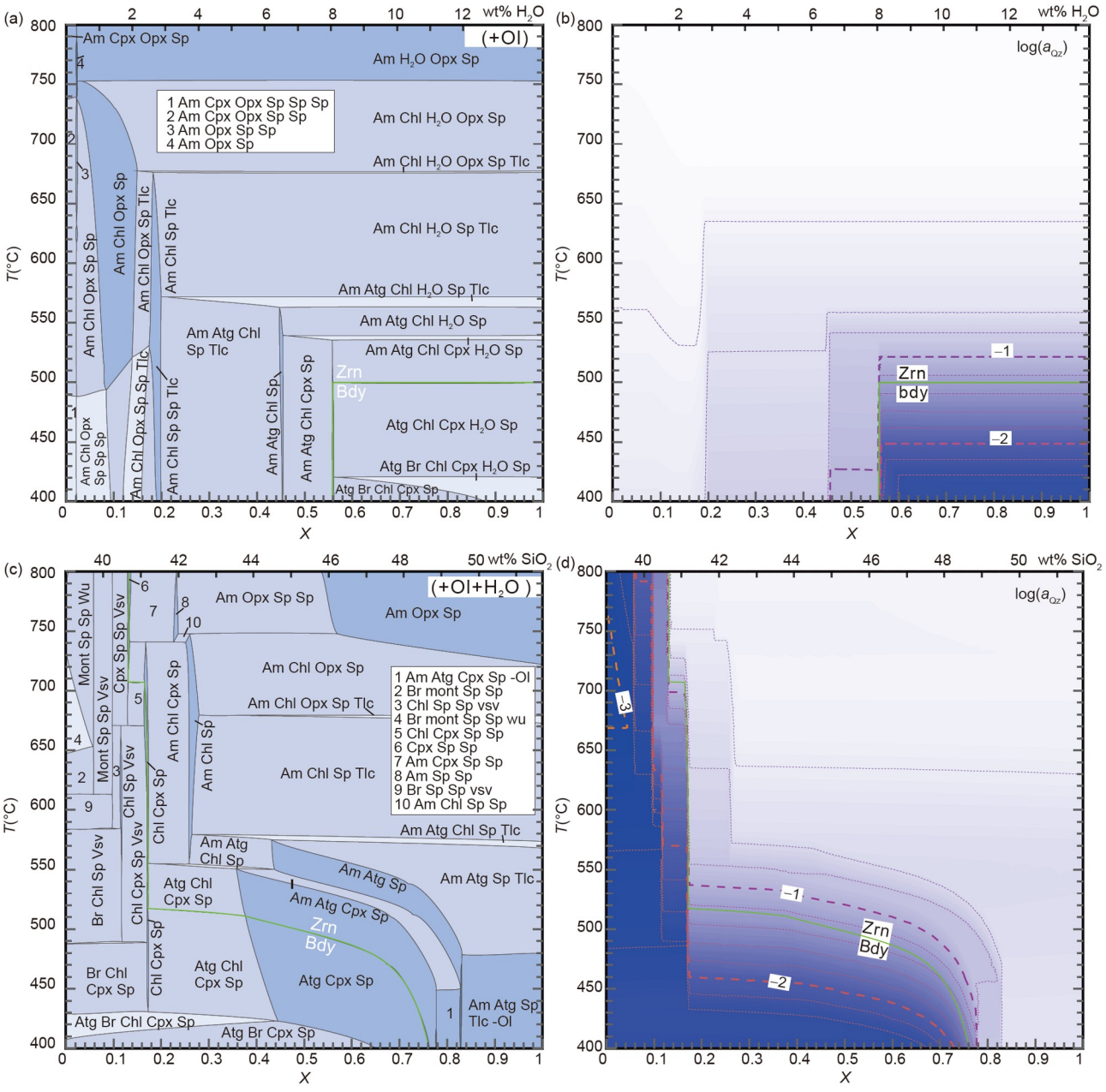

图 7　(网络版彩图)蛇纹石化橄榄岩在0.5GPa时的T-X_{H_2O}相图和T-X_{SiO_2}相图及锆石斜锆石转变线

(a) 蛇纹石化橄榄岩的T-X_{H_2O}图; (b) 对应的SiO_2活度的对数等值线图; (c) 水饱和条件下蛇纹石化橄榄岩的T-X_{SiO_2}图; (d)为图(c)对应的SiO_2活度的对数等值线图. 横坐标X为端元成分X1的比例

3.4.4　氧逸度对橄榄岩中锆石稳定域的影响

在橄榄岩中氧逸度的变化会导致岩石中Fe^{3+}/Fe^{tot}比值变化，并影响含Fe^{3+}矿物的稳定范围和矿物组合的变化. 为揭示体系中氧逸度对SiO_2活度及锆石/斜锆石转变线的影响，以纯橄岩和方辉橄榄岩成分为例，计算了T-log$f$O$_2$图. 计算结果(图10)显示，氧逸度变化对橄榄岩SiO_2活度及锆石/斜锆石转变温度影响相对有限，纯橄岩和方辉橄榄岩中锆石/斜锆石转变温度分别在1350~1510℃和1420~1500℃之间变化(图10). 在Opx+Gt共存的区域，随着氧逸度增高，

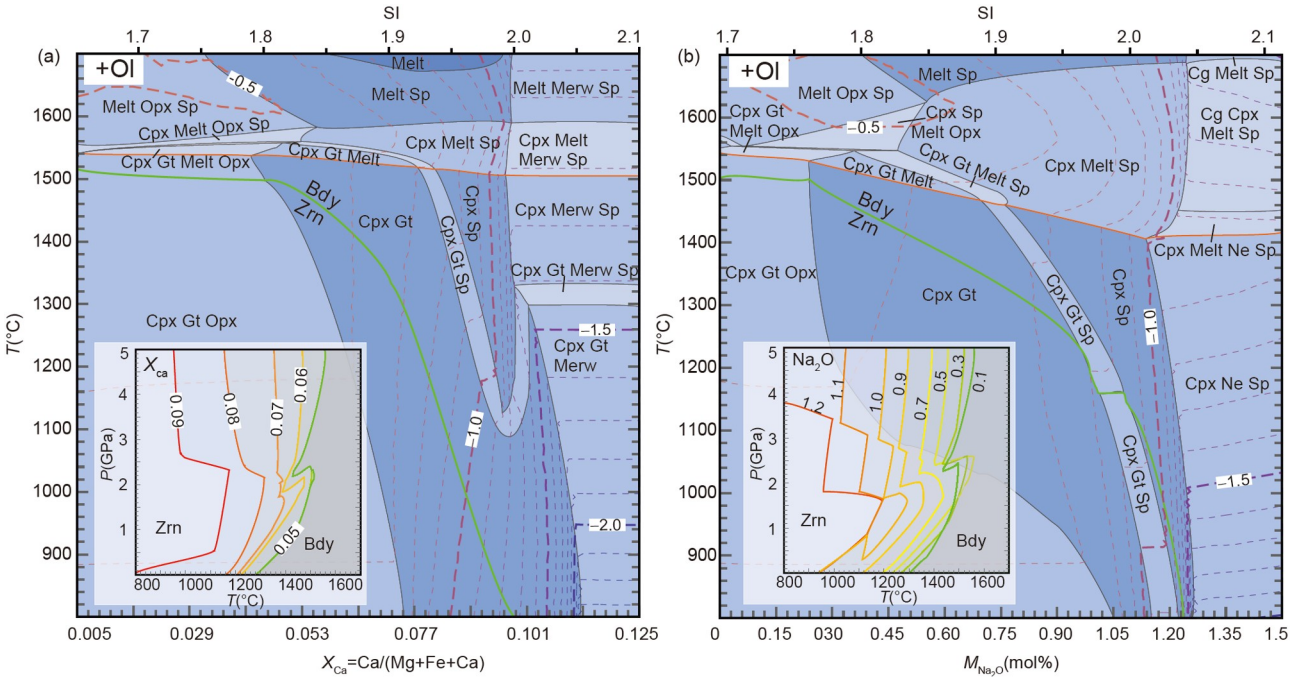

图 8　(网络版彩图)橄榄岩在3GPa时的T-X_{Ca}相图(a)和T-M_{Na_2O}相图(b)及锆石斜锆石转变线

虚线为log(a_{Qz})等值线. (a)中小图为不同X_{Ca}条件下的锆石/斜锆石转变线图; (b)中小图为不同Na_2O含量时的锆石/斜锆石转变线

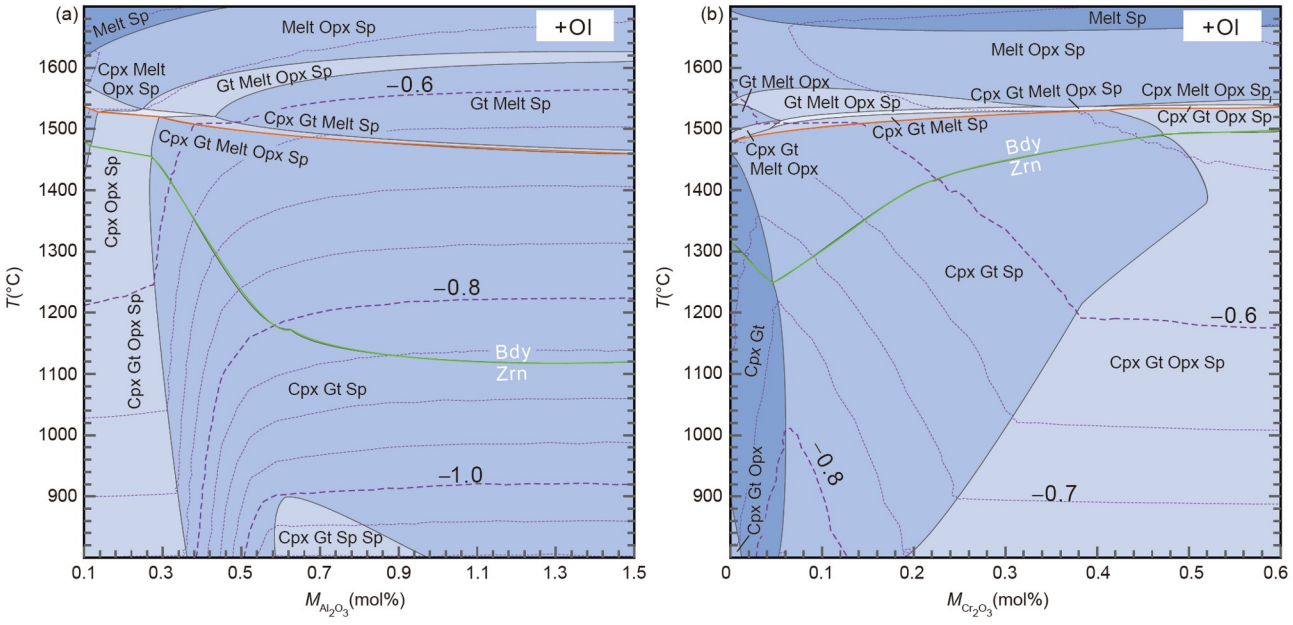

图 9　(网络版彩图)纯橄岩在3GPa条件下的T-$M_{Al_2O_3}$相图(a)和T-$M_{Cr_2O_3}$相图(b)

虚线为log(a_{Qz})等值线

SiO_2活度和锆石/斜锆石转变温度逐渐降低; 而在Ol+Cpx+Gt+Sp和Ol+Cpx+Opx+Sp的稳定域, SiO_2活度和锆石/斜锆石转变温度则随着氧逸度的增加而升高(图10).

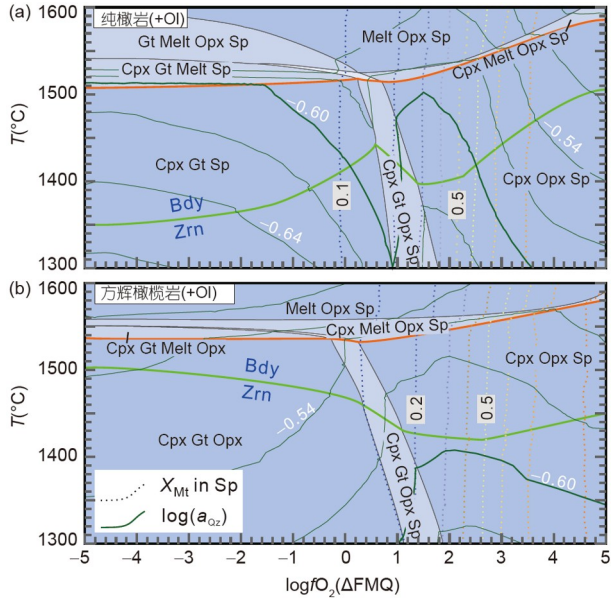

图 10　(网络版彩图)橄榄岩在3GPa时的*T*-log*f*O$_2$相图

(a) 纯橄岩, (b) 方辉橄榄岩. 实线为log(a_{Qz})等值线; 虚线为尖晶石中磁铁矿端元含量等值线

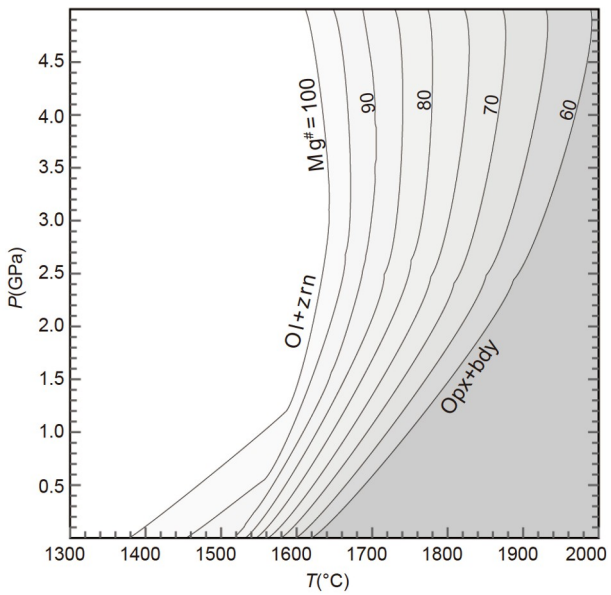

图 11　不同Mg$^{\#}$橄榄石与锆石反应生成斜方辉石和斜锆石的温压条件

4　讨论

4.1　超基性岩中锆石稳定性

由于锆石具有非常稳定的晶体结构和化学性质, 可以稳定在非常宽的温压范围内, 使得它能在各种地质环境中结晶或幸存. 在1大气压条件下, 锆石的分解温度为1673℃(Butterman和Foster, 1967; Timms等, 2017). 而在高压条件下, 例如超过8GPa时, 锆石会转变为高压相莱氏石(Ono等, 2004), 但成分还是$ZrSiO_4$. 高温高压试验结果表明, 在地幔条件下, $ZrSiO_4$要分解为ZrO_2+SiO_2则需要超过20GPa, 对应深度约600km (Tange和Takahashi, 2004). 这些结果显示, 锆石及其高压相可以稳定在上地幔深度, 但不能在下地幔条件下幸存(Ono等, 2004).

橄榄石作为硅不饱和矿物, 一般认为与橄榄石共生的富Zr矿物相应该是斜锆石而不是锆石, 因为橄榄石+锆石可以生成斜方辉石+斜锆石(反应(2)). 但热力学计算表明, 该反应的平衡温度很高, 多在~1400℃以上且受控于压力与橄榄石的Mg$^{\#}$. 纯镁橄榄石端元与锆石的反应温度在1个大气压时为1380℃, 并随压力增加而升高; 在3GPa时, 达到1640℃(图11). 橄榄石中铁含量的增加也会导致平衡温度的显著提高, 例如Mg$^{\#}$=90时, 在3GPa时, 反应温度达1700℃. 高温实验结果也表明, 锆石在纯橄榄岩中1个大气压时的分解温度约1400℃ (Anfilogov等, 2015), 这也与热力学计算结果一致(图4、11). 橄榄岩的相平衡模拟结果表明, 在大多数类型的橄榄岩中锆石稳定温度普遍高达1300℃以上. 在高压条件下, 在方辉橄榄岩、二辉橄榄岩中锆石可稳定至1500℃以上. 尽管在高温部分熔融条件下, 超基性岩中少量的锆石会被溶解进入熔体(Borisova等, 2020), 但如果锆石被包裹封存在橄榄石等难熔矿物内, 甚至在大于1700℃的地质过程中也可能幸存下来.

在低温蛇纹石化过程中, 橄榄石与水反应生成蛇纹石等含水矿物, 需要消耗SiO_2, 导致SiO_2活度逐渐降低. 如果流体是纯水或带入的SiO_2量较少, 蛇纹石化过程会导致岩石的SiO_2活度急剧降低, 且导致在530℃以下时, 锆石可转变为斜锆石(图5、7). 在天然蛇纹石化橄榄岩中, 也观察到了锆石向斜锆石转变的现象(见图2c、2d). 例如, 孟繁聪和张建新(2009)在柴北缘部分蛇纹石化的纯橄岩中发现锆石巨晶中的裂隙以及周围分布有斜锆石+蛇纹石微晶集合体, 可见部分小颗粒锆石被斜锆石+蛇纹石集合体所包裹(图2c、2d). 原作者认为锆石是橄榄岩蛇纹石化过程中形成的. 但锆石、斜锆石和蛇纹石之间的关系表明, 更有可能是在蛇纹石化过程中, 锆石与橄榄石在流体参与的情况下, 转

化为斜锆石和蛇纹石. 而当超基性岩石被含SiO_2流体强烈交代时, 大量SiO_2的带入使岩石的SiO_2活度升高, 从而锆石变得稳定. 如在苏鲁超高压变质带中的蛇纹石化橄榄岩中发现三叠纪变质锆石, 并包裹金云母、钛斜硅镁石、甚至流体包裹体, 表明其是熔/流体交代过程中结晶产物(Zhang等, 2005; Zhang等, 2011).

4.2 为什么部分基性岩中可出现斜锆石?

SiO_2饱和度并不完全是由SiO_2含量决定, 还与碱金属和碱土金属含量有关. 因为Na、Ca等元素与Si的结合力更强, 优先形成斜长石($[(Na+K)_{1-x},Ca_x]Al_{1+x}Si_{3-x}O_8$)或单斜辉石($(Ca_{1-x}Na_x)Al_xSi_2O_6$), 剩下的Si与Fe、Mg等元素形成辉石、橄榄石等矿物. 橄榄岩的矿物组成相对简单, 主要为橄榄石和辉石. 为了近似反映橄榄岩的硅饱和程度, 基于矿物的分子式我们简单假设:

$$SI=\frac{Fe+Mg-Ca}{Si+0.5(Al+Cr+Fe^{3+})-2Ca-2.5(Na+K)}.$$

相平衡计算结果表明, 在SI≈2时, SiO_2活度剧烈变化. 当SI>2时, SiO_2活度极低, 方镁石、霞石、镁黄长石、钙镁橄榄石等硅极不饱和矿物稳定, 且斜锆石稳定. 当SI明显小于2时, 斜方辉石稳定, SiO_2活度相对较高, 锆石普遍稳定, 仅在极高温条件下锆石分解为斜锆石.

在超基性-基性岩中, 钙、钠等碱(土)金属含量的增加会明显导致SiO_2活度的降低, 使得斜锆石的稳定范围扩大, 甚至在较低温时也可以稳定. 这也可以解释为什么一些碱性岩石中常含有斜锆石. 如图12所示, 以富Ca基性岩成分进行的相平衡模拟显示, 在固相线以下, SiO_2活度随压力升高而增大; 在固相线以上区域, 则随温度增加而增大. 在高压以及高温区域稳定的富Zr矿物相为锆石, 在0.8GPa以下的低压区域, 小于1100℃时斜锆石稳定, 压力越低, 斜锆石的稳定的温度范围越大. 在0.1GPa时, 斜锆石可稳定在800~1085℃. 但随着温度进一步降低, 斜锆石又会转变为锆石. 这也可以解释在基性岩中, 斜锆石常与锆石共存, 且有斜锆石转变为锆石的现象, 二者年龄一致或锆石略小(Scoates和Chamberlain, 1995; Cui等, 2011).

4.3 地幔橄榄岩中的锆石及其意义

超基性岩中常包含不同类型的锆石: 既有新生锆石, 也有不同年龄的继承锆石. 而且, 不同类型的超基性岩中的锆石特征和成因也可能存在明显差异. 例如, 造山带石榴石橄榄岩中通常含有变质新生锆石, 除此之外部分样品有时也包含一些老锆石, 主要为残余岩浆锆石和重结晶锆石的核部. 这些老锆石的形态一般呈自形到半自形状, 保留部分锆石晶形, 其内部发育有振荡环带(Zheng等, 2006b, 2014; Liati和Gebauer, 2009; Yang等, 2009; Li等, 2016). 新生锆石其形态多呈不规则状或球状. 阴极发光(CL)图像显示, 锆石内部结构均一, 不具有分带或弱分带现象, 常含有石榴石、橄榄石、辉石, 甚至金云母和钛斜硅镁石等交代变质矿物包裹体(申婷婷等, 2017). 新生锆石的年龄多与区域上的峰期-退变质时代一致. 它们常被解释为在大陆俯冲及折返过程中形成. 也就是说, 这些橄榄岩在大陆俯冲过程中, 不仅会遭受强烈的变质作用, 还受到过地壳来源的熔/流体交代作用. 除壳源的熔/流体可带来锆石结晶所需的Zr外, 高温高压变质可使原有的锆石变质重结晶和/或含Zr组分的矿物分解释放出Zr并形成锆石(Zheng等, 2014; 郑建平等, 2019a, 2019b). 在这过程中, 富硅的熔/流体交代可导致全岩SiO_2活度升高, 更加有利于锆石稳定; 相反, 碳酸盐熔体等硅强不饱和熔体交代可导致全岩Ca等元素含量升高, SiO_2活度降低, 会缩小锆石

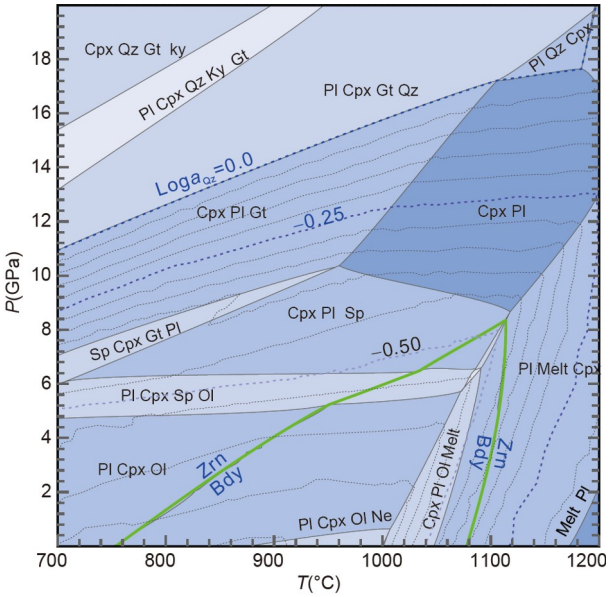

图 12 (网络版彩图)富Ca辉长岩的*P-T*相图及锆石/斜锆石转变线

虚线为log(a_{Qz})等值线

的稳定域. 总体上看, 造山带橄榄岩交代过程位于俯冲带环境, 较低的温度(<1000℃)有利于锆石的稳定. 这可能是造山带橄榄岩中有较多锆石的原因.

对于仅经历低温变质与交代作用的蛇绿岩型超基性岩, 其锆石形态和CL图像特征各异, 年龄从老到新呈连续分布, 有时也具有碎屑锆石特征(Peltonen等, 2003; Yamamoto等, 2013; Robinson等, 2015; Rojas-Agramonte等, 2016). 锆石中常包裹石英、长石、黑云母、白云母、磷灰石、钛铁矿、金红石等壳源包裹体, 常被认为是壳源的捕虏晶锆石(申婷婷等, 2017). 洋中脊玄武岩、辉长岩通常被认为是大洋中脊地幔橄榄岩部分熔融的产物, 有时在它们中也发现壳源捕虏晶锆石, 而且其年龄从老到新均有分布, 结构和年龄分布特征也与超基性岩中者类似(Pilot等, 1998; Bea等, 2020). 此外, 在洋内弧岩浆岩中也常含有大量老于岩石年龄的继承锆石, 年龄跨度从太古代到接近岩石形成年龄, 并具有壳源锆石特征(Torró等, 2018). 这些事实和本文的热力学计算都表明, 大洋地幔橄榄岩中确实可以有不同时代和来源的捕虏晶锆石. 关键问题是这些锆石是如何进入到地幔岩石中并在地幔循环过程中幸存.

壳源物质主要通过板片俯冲或岩石圈拆沉进入到地幔, 所产生的熔体容易与地幔岩石发生交代等作用. 这个过程中不仅继承的壳源锆石可以进入到地幔岩中, 同时也可为结晶生长新生锆石提供物质来源. 这些锆石可在地幔楔的物质循环过程中进入到弧岩浆(Torró等, 2018)以及SSZ型蛇绿岩中, 或随变质的俯冲板片折返至地壳浅部, 甚至循环运移至扩展洋中脊(Robinson等, 2015; Rojas-Agramonte等, 2016). 高温高压实验证明, 锆石及其高压相稳定压力可至20GPa. 本文的热力学计算也表明: 在平衡条件下, 锆石在橄榄岩中的稳定温度可达1300~1500℃; 如果封存在橄榄石等难熔矿物中, 其稳定温度可达1700℃以上. 这些结果表明, 锆石能够在壳幔相互作用的过程中稳定和诞生. 如果封存在橄榄石等难熔矿物中, 即使经历高温上地幔尺度物质循环, 也可能幸存下来, 并记录复杂的壳幔物质循环和相互作用的历史.

5　结论

(1) 热力学计算结果显示, 橄榄石与锆石共存温度可高达1500℃以上, 且共存温度随压力增加有所增加, 并与橄榄石$Mg^{\#}$存在负相关关系. 如果锆石作为橄榄石等难熔矿物中的包裹体存在, 甚至有可能在上地幔物质循环过程保存下来. 斜方辉石+橄榄石组合的缓冲作用使体系具有较高的SiO_2活度并维持在较小变化范围内, 锆石可以普遍稳定. 超基性岩中缺乏锆石的主要原因是Zr贫乏, 而不是Si不饱和.

(2) 在给定的温压条件下, 基性-超基性岩石的SiO_2活度不仅受控于其SiO_2含量, 还与Na_2O、CaO等碱(土)金属含量呈负相关. 因为Ca、Na元素会优先与Si、Al形成单斜辉石和斜长石等矿物, 消耗掉SiO_2, 导致SiO_2活度降低, 扩大了斜锆石稳定域. 这应该是为什么在超基性岩中常含有锆石、而在部分基性岩和碱性岩中有斜锆石的原因. 在橄榄岩低温蛇纹石化过程中, SiO_2活度急剧降低, 在530℃以下锆石可转变为斜锆石.

致谢　感谢执行主编郑永飞院士和魏春景教授及两位匿名审稿专家的修改意见.

参考文献

李惠民, 陈志宏, 相振群, 李怀坤, 陆松年, 周红英, 宋彪. 2006. 秦岭造山带商南-西峡地区富水杂岩的变辉长岩中斜锆石与锆石U-Pb同位素年龄的差异. 地质通报, 25: 653–659

孟繁聪, 张建新. 2009. 柴北缘纯橄岩脉中巨晶锆石的成因. 科学通报, 54: 2329–2336

申婷婷, 张立飞, 杨经绥, 张聪, 邱添, Thomas B. 2017. 超基性岩中锆石年龄的特征和意义——以西南天山UHP蛇纹岩中锆石U-Pb年龄为例. 岩石学报, 33: 3783–3800

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

郑建平, 熊庆, 赵伊, 李文博. 2019a. 俯冲带橄榄岩及其记录的壳幔相互作用. 中国科学: 地球科学, 49: 1037–1058

郑建平, 赵伊, 熊庆. 2019b. 造山带橄榄岩中锆石的成因及其地质意义. 地球科学, 44: 1067–1082

Anfilogov V N, Krasnobaev A A, Ryzhkov V M, Kabanova L Y, Valizer P M, Blinov I A. 2015. Stability of zircon in dunite at 1400–1550°C. Dokl Earth Sci, 464: 963–966

Bayanova T B. 2006. Baddeleyite: A promising geochronometer for alkaline and basic magmatism. Petrology, 14: 187–200

Bea F, Bortnikov N, Montero P, Zinger T, Sharkov E, Silantyev S, Skolotnev S, Trukhalev A, Molina-Palma J F. 2020. Zircon xenocryst evidence for crustal recycling at the Mid-Atlantic Ridge.

Lithos, 354-355: 105361

Bea F, Fershtater G B, Montero P, Whitehouse M, Levin V Y, Scarrow J H, Austrheim H, Pushkariev E V. 2001. Recycling of continental crust into the mantle as revealed by Kytlym dunite zircons, Ural Mts, Russia. Terra Nova, 13: 407–412

Beckman V, Moller C, Soderlund U, Corfu F, Pallon J, Chamberlain K R. 2014. Metamorphic zircon formation at the transition from gabbro to eclogite in Trollheimen-Surnadalen, Norwegian Caledonides. Geol Soc Lond Spec Publ, 390: 403–424

Borisova A Y, Bindeman I N, Toplis M J, Zagrtdenov N R, Guignard J, Safonov O G, Bychkov A Y, Shcheka S, Melnik O E, Marchelli M, Fehrenbach J. 2020. Zircon survival in shallow asthenosphere and deep lithosphere. Am Mineral, 105: 1662–1671

Butterman W C, Foster W R. 1967. Zircon Stability and the ZrO_2-SiO_2 Phase Diagram. Am Mineral, 52: 880–885

Cavosie A J, Koeberl C. 2019. Overestimation of threat from 100 Mt-class airbursts? High-pressure evidence from zircon in Libyan Desert Glass. Geology, 47: 609–612

Corfu F, Hanchar J M, Hoskin P W O, Kinny P. 2003. Atlas of zircon textures. Rev Mineral Geochem, 53: 469–500

Cui M, Zhang B, Zhang L. 2011. U-Pb dating of baddeleyite and zircon from the Shizhaigou diorite in the southern margin of North China Craton: Constrains on the timing and tectonic setting of the Paleoproterozoic Xiong'er group. Gondwana Res, 20: 184–193

Davidson A, van Breemen O. 1988. Baddeleyite-zircon relationships in coronitic metagabbro, Grenville Province, Ontario: Implications for geochronology. Contrib Mineral Petrol, 100: 291–299

Glass B P, Liu S. 2001. Discovery of high-pressure $ZrSiO_4$ polymorph in naturally occurring shock-metamorphosed zircons. Geology, 29: 371–373

Green E, White R W, Diener J F A, Powell R, Holland T J B, Palin R M. 2016. Activity-composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. J Metamorph Geol, 34: 845–869

Grieco G, Ferrario A, Von Q A, Koeppel V, Mathez E. 2001. The zircon-bearing chromitites of the phlogopite peridotite of Finero (Ivrea Zone, Southern Alps): Evidence and geochronology of a metasomatized mantle slab. J Petrol, 42: 89–101

Harley S L, Kelly N M. 2007. Zircon tiny but timely. Elements, 3: 13–18

Holland T J B, Powell R. 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. J Metamorph Geol, 29: 333–383

Hoskin P W O, Schaltegger U. 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. Rev Mineral Geochem, 53: 27–62

Jennings E S, Holland T J B. 2015. A simple thermodynamic model for melting of peridotite in the system NCFMASOCr. J Petrol, 56: 869–892

Katayama I, Muko A, Iizuka T, Maruyama S, Terada K, Tsutsumi Y, Sano Y, Zhang R Y, Liou J G. 2003. Dating of zircon from Ti-clinohumite-bearing garnet peridotite: Implication for timing of mantle metasomatism. Geology, 31: 713–716

Li H Y, Chen R X, Zheng Y F, Hu Z. 2016. The crust-mantle interaction in continental subduction channels: Zircon evidence from orogenic peridotite in the Sulu orogen. J Geophys Res-Solid Earth, 121: 687–712

Liati A, Franz L, Gebauer D, Fanning C M. 2004a. The timing of mantle and crustal events in South Namibia, as defined by SHRIMP-dating of zircon domains from a garnet peridotite xenolith of the Gibeon Kimberlite Province. J African Earth Sci, 39: 147–157

Liati A, Gebauer D. 2009. Crustal origin of zircon in a garnet peridotite: A study of U-Pb SHRIMP dating, mineral inclusions and REE geochemistry (Erzgebirge, Bohemian Massif). Eur J Mineral, 21: 737–750

Liati A, Gebauer D, Fanning C M. 2004b. The age of ophiolitic rocks of the Hellenides (Vourinos, Pindos, Crete): First U-Pb ion microprobe (SHRIMP) zircon ages. Chem Geol, 207: 171–188

Liu Y, Gao S, Hu Z, Gao C, Zong K, Wang D. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. J Petrol, 51: 537–571

Meng F C, Zhang J X. 2009. Genesis of the mega-crystal zircons in the dunite veins of North Qaidam Mountains, northwestern China. Sci Bull, 54: 4688–4696

Ono S, Funakoshi K, Nakajima Y, Tange Y, Katsura T. 2004. Phase transition of zircon at high *P-T* conditions. Contrib Mineral Petrol, 147: 505–509

Padrón-Navarta J A, Sánchez-Vizcaíno V L, Hermann J, Connolly J A D, Garrido C J, Gómez-Pugnaire M T, Marchesi C. 2013. Tschermak's substitution in antigorite and consequences for phase relations and water liberation in high-grade serpentinites. Lithos, 178: 186–196

Peltonen P, Mänttäri I, Huhma H, Kontinen A. 2003. Archean zircons from the mantle: The Jormua ophiolite revisited. Geology, 31: 645–648

Peters S T M, Szilas K, Sengupta S, Kirkland C L, Garbe-Schönberg D, Pack A. 2020. >2.7 Ga metamorphic peridotites from southeast Greenland record the oxygen isotope composition of Archean seawater. Earth Planet Sci Lett, 544: 116331

Pilot J, Werner C D, Haubrich F, Baumann N. 1998. Palaeozoic and proterozoic zircons from the Mid-Atlantic ridge. Nature, 393: 676–679

Powell R, Holland T, Worley B. 1998. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. J Metamorph Geol, 16: 577–588

Robinson P T, Trumbull R B, Schmitt A, Yang J S, Li J W, Zhou M F, Erzinger J, Dare S, Xiong F. 2015. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. Gondwana Res, 27: 486–506

Rojas-Agramonte Y, Garcia-Casco A, Kemp A, Kröner A, Proenza J A, Lázaro C, Liu D. 2016. Recycling and transport of continental material through the mantle wedge above subduction zones: A Caribbean example. Earth Planet Sci Lett, 436: 93–107

Rubatto D. 2017. Zircon: The metamorphic mineral. Rev Mineral Geochem, 83: 261–295

Rubatto D, Hermann J. 2007. Experimental zircon/melt and zircon/garnet trace element partitioning and implications for the geochronology of crustal rocks. Chem Geol, 241: 38–61

Schmieder M, Tohver E, Jourdan F, Denyszyn S W, Haines P W. 2015. Zircons from the Acraman impact melt rock (South Australia): Shock metamorphism, U-Pb and $^{40}Ar/^{39}Ar$ systematics, and implications for the isotopic dating of impact events. Geochim Cosmochim Acta, 161: 71–100

Scoates J S, Chamberlain K R. 1995. Baddeleyite (ZrO_2) and zircon ($ZrSiO_4$) from anorthositic rocks of the Laramie anorthosite complex, Wyoming; petrologic consequences and U-Pb ages. Am Mineral, 80: 1317–1327

Siebel W, Schmitt A K, Danišík M, Chen F, Meier S, Weiß S, Eroğlu S. 2009. Prolonged mantle residence of zircon xenocrysts from the western Eger rift. Nat Geosci, 2: 886–890

Skolotnev S G, Bel'Tenev V E, Lepekhina E N, Ipat'eva I S. 2010. Younger and older zircons from rocks of the oceanic lithosphere in the Central Atlantic and their geotectonic implications. Geotectonics, 44: 462–492

Song S, Zhang L, Niu Y, Su L, Jian P, Liu D. 2005. Geochronology of diamond-bearing zircons from garnet peridotite in the North Qaidam UHPM belt, Northern Tibetan Plateau: A record of complex histories from oceanic lithosphere subduction to continental collision. Earth Planet Sci Lett, 234: 99–118

Tange Y, Takahashi E. 2004. Stability of the high-pressure polymorph of zircon ($ZrSiO_4$) in the deep mantle. Phys Earth Planet Inter, 143-144: 223–229

Timms N E, Erickson T M, Pearce M A, Cavosie A J, Schmieder M, Tohver E, Reddy S M, Zanetti M R, Nemchin A A, Wittmann A. 2017. A pressure-temperature phase diagram for zircon at extreme conditions. Earth-Sci Rev, 165: 185–202

Torró L, Proenza J A, Rojas-Agramonte Y, Garcia-Casco A, Yang J H, Yang Y H. 2018. Recycling in the subduction factory: Archaean to Permian zircons in the oceanic Cretaceous Caribbean island-arc (Hispaniola). Gondwana Res, 54: 23–37

Watson E B, Harrison T M. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth. Science, 308: 841–844

White R W, Powell R, Johnson T E. 2014. The effect of Mn on mineral stability in metapelites revisited: New *a-x* relations for manganese-bearing minerals. J Metamorph Geol, 32: 809–828

Wu Y B, Zheng Y F, Zhao Z F, Gong B, Liu X, Wu F Y. 2006. U-Pb, Hf and O isotope evidence for two episodes of fluid-assisted zircon growth in marble-hosted eclogites from the Dabie orogen. Geochim Cosmochim Acta, 70: 3743–3761

Xiang H, Connolly J A D. 2021. GeoPS: An interactive visual computing tool for thermodynamic modelling of phase equilibria. J Metamorph Geol, jmg.12626

Xiong Q, Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, Pearson N J. 2014. Pyroxenite dykes in orogenic peridotite from north Qaidam (NE Tibet, China) track metasomatism and segregation in the mantle wedge. J Petrol, 55: 2347–2376

Yamamoto S, Komiya T, Yamamoto H, Kaneko Y, Terabayashi M, Katayama I, Iizuka T, Maruyama S, Yang J, Kon Y, Hirata T. 2013. Recycled crustal zircons from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. Island Arc, 22: 89–103

Yang J, Li T, Chen S, Wu C, Robinson P T, Liu D, Wooden J L. 2009. Genesis of garnet peridotites in the Sulu UHP belt: Examples from the Chinese continental scientific drilling project-main hole, PP1 and PP3 drillholes. Tectonophysics, 475: 359–382

Zhang R Y, Yang J S, Wooden J L, Liou J G, Li T F. 2005. U-Pb SHRIMP geochronology of zircon in garnet peridotite from the Sulu UHP terrane, China: Implications for mantle metasomatism and subduction-zone UHP metamorphism. Earth Planet Sci Lett, 237: 729–743

Zhang Z M, Dong X, Liou J G, Liu F, Wang W, Yui F. 2011. Metasomatism of garnet peridotite from Jiangzhuang, southern Sulu UHP belt: Constraints on the interactions between crust and mantle rocks during subduction of continental lithosphere. J Metamorph Geol, 29: 917–937

Zheng J, Griffin W L, O'Reilly S Y, Zhang M, Pearson N. 2006a. Zircons in mantle xenoliths record the Triassic Yangtze-North China continental collision. Earth Planet Sci Lett, 247: 130–142

Zheng J, Griffin W L, O'Reilly S Y, Yang J S, Zhang R Y. 2006b. A refractory mantle protolith in younger continental crust, east-central China: Age and composition of zircon in the Sulu ultrahigh-pressure

peridotite. Geology, 34: 705–708

Zheng J P, Tang H Y, Xiong Q, Griffin W L, O'Reilly S Y, Pearson N, Zhao J H, Wu Y B, Zhang J F, Liu Y S. 2014. Linking continental deep subduction with destruction of a cratonic margin: Strongly reworked North China SCLM intruded in the Triassic Sulu UHP belt. Contrib Mineral Petrol, 168: 1028

Zheng Y F, Wu Y B, Zhao Z F, Zhang S B, Xu P, Wu F Y. 2005. Metamorphic effect on zircon Lu-Hf and U-Pb isotope systems in ultrahigh-pressure eclogite-facies metagranite and metabasite. Earth Planet Sci Lett, 240: 378–400

Zheng Y F, Zhang S B, Zhao Z F, Wu Y B, Li X, Li Z, Wu F Y. 2007. Contrasting zircon Hf and O isotopes in the two episodes of Neoproterozoic granitoids in South China: Implications for growth and reworking of continental crust. Lithos, 96: 127–150

(责任编委: 郑永飞)