

# 副矿物微量元素地球化学特征在成岩成矿作用研究中的应用

赵振华

中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

Zhao Zhenhua

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Zhao Zhenhua. Trace element geochemistry of accessory minerals and its applications in petrogenesis and metallogenesis. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(1): 267-286**

**Abstract:** This is a review on the accessory mineral geochemistry. Rapid successful developments of accessory mineral geothermometer have been achieved because of the evident progress in high precision *in-situ* analyses and mineral synthetic techniques. Accessory mineral thermometer, especially zircon, and next rutile, garnet, and sphene are introduced systematically in this paper. The combined experimental and natural mineral analyses define that the contents of trace elements between accessory mineral and associated minerals varies in linear dependence upon temperature and oxygen fugacity, and the equations for different accessory minerals thermometers are given by many researchers. The Th/U ratios, used as an indicator of zircon genesis, must be treated with caution. REE distribution patterns in metamorphosed or hydrothermal zircons and apatites are discussed and their implications for petrogenesis are introduced.

**Key words:** accessory mineral; geothermometer; zircon; oxygen fugacity; apatite; trace elements

**摘要:**文中较系统地介绍了国外近年来基于矿物合成和激光原位定量分析测试技术发展的副矿物,重点是锆石,其次是金红石、石榴石、榍石及磷灰石等微量元素地球化学特征在成岩成矿温度、氧逸度、源区物质等方面的研究成果。这些成果是在不同温度、压力及体系成分条件下合成的矿物,结合自然界岩石相关副矿物成分分析,获得了副矿物中微量元素含量与形成温度、压力、氧逸度等之间存在严格线性关系,建立了定量计算公式,并给出了这些温度计、氧逸度等计算公式的适用范围。根据广泛用于同位素定年的锆石受变质和热液蚀变而出现复杂年龄谱,文中还介绍了用锆石微量和稀土元素地球化学特点,结合近年来在这方面的研究成果,探讨了 Th/U 比值识别锆石成因存在的问题,介绍了稀土元素组成识别锆石成因的原理和应用。

**关键词:**副矿物; 地质温度计; 锆石; 氧逸度; 磷灰石; 微量元素

中图分类号: P595 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2010)01-0267-20

副矿物是岩石中的微量矿物,因其对蚀变作用的稳定性或对其赋存岩石形成物理、化学条件反映的灵敏性而受到越来越广泛的关注,特别是随着激光分析技术的快速发展,单颗粒副矿物成分,包括同位素和微量元素的原位(*in situ*)定量分析技术得到了迅速发展,并在地球化学研究中得到了广泛应用。

收稿日期: 2009-06-03; 修回日期: 2009-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40773018)

作者简介: 赵振华(1942—),男,研究员,从事元素地球化学研究。E-mail: zhzhao@gig.ac.cn

其中,单颗粒锆石的 U-Pb 定年 (SHRIMP 和 LA-ICPMS 等) 已发表大量研究成果,与之相伴随的是对单颗粒锆石及共/伴生的副矿物,如金红石、磷灰石、榍石及石榴石等的微量和稀土元素的原位定量分析,也逐渐积累了较多资料,它们被用于成岩与成矿温度、压力、氧逸度和源区物质识别等研究。本文重点综合介绍近年来国外有关这些副矿物的微量和稀土元素地球化学研究成果,结合我们近年来相关的研究资料,以促进我国在该领域研究的快速发展。

## 1 副矿物地质温度计

矿物地质温度计是矿物学和地球化学中的传统课题,其所依据的基本原理是微量元素在矿物和其存在的体系(岩浆、热液)之间的分配系数  $K$  服从 Nernst 定律,与温度  $T$  的倒数呈线性关系,即  $\ln K = -\Delta H/RT + B$ ,只需获得矿物和岩石中某微量元素的准确含量,就可以计算出矿物的晶出温度。随着实验模拟和微束原位定量分析测试技术的快速发展,矿物微量元素地质温度、压力计得到了迅速发展。在副矿物中,尤其以稳定性强的锆石微量元素温度计发展最快,研究程度最高。

### 1.1 锆石及相关矿物温度计

#### 1.1.1 锆石饱和温度计 $T_{Zr}$

计算形成侵入体的岩浆温度是困难的,因为缺乏对温度灵敏的交换反应和冷却过程中再平衡的合适矿物对。1983 年 Watson 和 Harrison<sup>[1]</sup> 用实验 (750~1020 °C, 120~600 MPa, 初始物质为合成的安山质岩石、泥质岩石及天然黑曜岩) 测定了锆石在地壳深熔熔体中的饱和行为。结果表明,锆石的饱和度和对熔体温度和成分可以定量的表示为

$$\ln D_{Zr}^{锆石/熔体} = \{-3.80 - [0.85(M-1)]\} + 12900/T \quad (1)$$

式中  $T$  为绝对温度,  $D$  为锆在由化学计算的锆石中的浓度(约 476 000  $\mu\text{g/g}$ ) 与熔体中的浓度比值,  $M$  为岩石中某些阳离子比值,表示为  $M = [(Na + K + 2Ca)/(Al \cdot Si)]$ 。公式(1)用摄氏温度表示, Miller 等<sup>[2]</sup> 修正为

$$T_{Zr} = 129000/[2.95 + 0.85M + \ln(496000/Zr_{熔体})] \quad (2)$$

公式(2)有如下要求:(1)在适合条件下进行适当的校正。该温度计适用于较广泛的条件和成分。溶解度对压力不敏感,但干的岩浆( $H_2O$  的质量分数约

为 1.5%) 或过碱性岩浆会偏离 Watson 等<sup>[1]</sup> 给出的温度计公式。因此,该温度计适用于地壳中多数中性到长英质的岩浆;(2)锆石在熔体中是饱和的。结构上的证据可用于确定早期的饱和,继承锆石的存在表明在母岩浆全过程中锆石是饱和的;(3)对熔体成分(主元素和  $Zr$  浓度)的合理计算。火成岩,特别是侵入体,是由晶体和液体混合物形成的,很少有能代表淬火的熔体。用于指示饱和度的锆石晶体的存在表明岩石中测定的某些  $Zr$  不是在熔体中。但是,由于锆石的溶解度强烈依赖于温度,就形成了很可靠的地质温度计。对  $Zr$  和主元素浓度  $M$  计算中的较大误差在  $T_{Zr}$  计算时所产生的误差是较小的(图 1),由图可见,熔体成分  $M$  的较大变化对锆石溶解度影响很小,因此,熔体相成分的变化对温度计算所产生的误差很小。此外,锆石核部所占质量比例远小于 50%,因此,由富集组分晶体所产生的误差可以忽略。

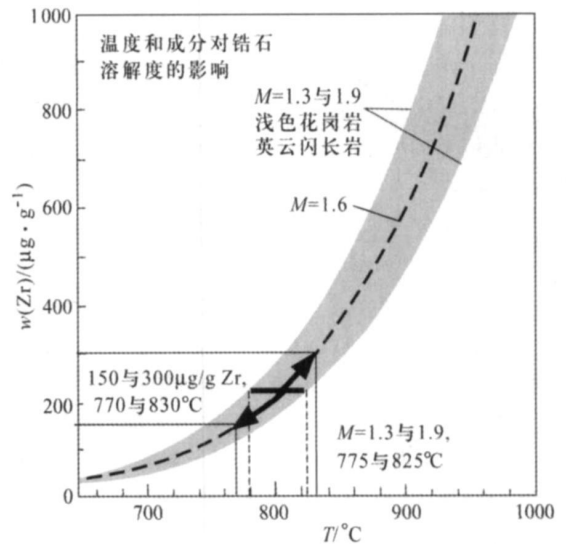


图 1 锆石的溶解度与温度和熔体成分的关系<sup>[2]</sup>

Fig. 1 Solubility of zircon as a function of temperature ( $T$ ) and melt composition ( $M$ )<sup>[2]</sup>

锆石是由岩浆(或热液-热液锆石,见后述)结晶的,是少有的可以颗粒形式在熔体中搬运的矿物,即作为固相进入熔体未被全部溶解(来自被混染的围岩或深部源区的继承锆石)。Miller 等<sup>[2]</sup> 从 3 方面解释了锆石饱和温度  $T_{Zr}$  的意义:(1)对于长英质岩浆,  $T_{Zr}$  近似于熔体分离的温度,是原始侵位岩浆的最低计算温度。这是因为  $T_{Zr}$  最适合中性到长英质岩浆,特别是长英质岩浆经历了高程度分异,其成分中锆石已达饱和,不再改变。这种熔体已将继承的

及早期结晶的锆石全部包括了, 即绝大部分 Zr 已在熔体中了。(2) 对于缺乏继承锆石或早期结晶锆石的岩石, 表明熔体中锆石未达饱和, 这种情况下的  $T_{Zr}$  代表的是广泛结晶前在侵位上部岩浆的实际温度。没有继承锆石表明在源区锆石未达饱和,  $T_{Zr}$  代表了源区原始岩浆的最低温度。(3) 富含继承锆石的侵入体表明其源区中锆石是饱和的, 由于其 Zr 含量一部分是在继承锆石中, 而不全在熔体中, 因此,  $T_{Zr}$  代表了岩浆温度的上限。

对产于不同构造环境(俯冲的、碰撞的、后碰撞的)、富含或贫继承锆石的花岗岩进行了  $T_{Zr}$  计算<sup>[2]</sup>, 富含继承锆石的花岗岩 Zr 含量为 80~150  $\mu\text{g/g}$ , 均一致低于贫继承锆石的花岗岩(200~800  $\mu\text{g/g}$ )。据此计算的富继承锆石的花岗岩类的  $T_{Zr}$  为 730~780  $^{\circ}\text{C}$ , 平均(766 $\pm$ 24)  $^{\circ}\text{C}$ ; 贫继承锆石的花岗岩类  $T_{Zr}$  > 800  $^{\circ}\text{C}$ , 平均(837 $\pm$ 48)  $^{\circ}\text{C}$ , 这类花岗岩源区中锆石可能是不饱和的, 其  $T_{Zr}$  低于原始岩浆温度。上述结果表明长英质岩浆具有最低的继承性, 需要有平流热加入才能发生熔融, 熔体贫晶体, 容易喷出, 属“热”岩浆。而富继承锆石的岩浆是“冷”的, 需要有流体加入才能发生熔融, 熔体富含晶体, 不易喷出。“冷”和“热”岩浆  $T_{Zr}$  相差 > 70  $^{\circ}\text{C}$ 。由此, 根据  $T_{Zr}$  值可划分出两类不同类型的花岗岩: “冷”的富继承锆石的花岗岩( $T_{Zr}$  < 800  $^{\circ}\text{C}$ ), “热”的贫继承锆石的花岗岩( $T_{Zr}$  > 800  $^{\circ}\text{C}$ )。Chappell 等 1998 年将 I 型花岗岩划分为两类: 一是低温型, 二为高温型, 后者不含继承锆石, 是全熔的或近于全熔的<sup>[3]</sup>。随后, 他们对这两类花岗岩进行了较系统的岩石和地球化学研究<sup>[4,5]</sup>。

目前, 在有关花岗岩及相关岩浆岩地球化学研究中,  $T_{Zr}$  已成为一个常见的重要参数, 它需要测定全岩的主元素和 Zr 含量, 即可按公式(2)进行  $T_{Zr}$  计算。

### 1.1.2 锆石-金红石温度计

#### 1.1.2.1 锆石 Ti 与金红石的 Zr 温度计

与金红石或其他含 Ti 矿物共存的锆石中的 Ti 含量, 以及与锆石或其他富 Zr 矿物共存的金红石中的 Zr 含量强烈地依赖于温度<sup>[6-10]</sup>。Watson 等<sup>[10]</sup>开展了高温、高压实验(1~2 GPa, 675~1450  $^{\circ}\text{C}$ , 初始物质为多组分含  $\text{ZrO}_2$  的硅酸盐熔体和热液), 实验结果结合天然锆石和金红石的分析显示, 锆石中的 Ti 和金红石中的 Zr 含量均与温度关系密切, 其关系呈对数线性变化, 形成了两个地质温度计, 即锆石 Ti 和金红石的 Zr 温度计, 对于后者, 要求体系

中存在锆石和石英。

对于锆石 Ti 温度计, 其表达式为

$$\lg \text{Ti}_{\text{锆石}} = (6.01 \pm 0.03) - (5.080 \pm 30)/T(\text{K})$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = (5.080 \pm 30)/[(6.01 \pm 0.03) - \lg \text{Ti}_{\text{锆石}}] - 273 \quad (3)$$

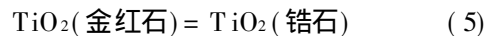
对于金红石的 Zr 温度计, 其表达式为

$$\lg \text{Zr}_{\text{金红石}} = (7.36 \pm 0.10) - (4.470 \pm 120)/T(\text{K})$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = (4.470 \pm 120)/[(7.36 \pm 0.10) - \lg \text{Zr}_{\text{金红石}}] - 273 \quad (4)$$

上述温度计对压力的变化不灵敏, 特别是锆石中的 Ti 温度计。Page 等<sup>[11]</sup>认为, 对于压力 > 1 000 MPa 的榴辉岩相和地幔岩石将导致计算的温度降低(见本文“压力对锆石和金红石温度计的影响”)。当将上述温度计用于源区物质和生长条件均不清楚的锆石和金红石时, 锆石温度计误差为  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ , 金红石温度计为  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ (温度范围 400~1 000  $^{\circ}\text{C}$ )。对于出现环带的单颗粒矿物, 由分析方法不同所产生的误差 <  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

地球岩石中锆石的 Ti 含量一般为 20  $\mu\text{g/g}$  左右, 镁铁质火成岩中锆石 Ti 含量高于长英质岩石中的锆石<sup>[12]</sup>。锆石中的  $\text{Ti}^{4+}$  通过置换  $\text{Si}^{4+}$  进入锆石晶格, 这与 Ti 进入石英是一致的。上述温度计可由热力学解释, 对于锆石 Ti 温度计<sup>[10]</sup>



其反应平衡常数  $K$  为

$$K = \frac{a_{\text{TiO}_2}^{\text{锆石}}}{a_{\text{TiO}_2}^{\text{金红石}}}$$

式中  $a$  为  $\text{TiO}_2$  在锆石和金红石中的活度, 由于金红石几乎为纯  $\text{TiO}_2$ , 所以

$$a_{\text{TiO}_2}^{\text{金红石}} \approx 1, \text{ 由此, } K \approx a_{\text{TiO}_2}^{\text{锆石}};$$

$$a_{\text{TiO}_2}^{\text{锆石}} = \gamma_{\text{TiO}_2}^{\text{锆石}} X_{\text{TiO}_2}^{\text{锆石}} = \exp(-\Delta G^{\circ}/RT)$$

式中  $\gamma$  为活度系数,  $X$  为  $\text{TiO}_2$  在锆石中的摩尔分数,  $G^{\circ}$  为反应式(5)自由能变化,  $T$  为热力学温度,  $R$  为气体常数。如果  $\gamma$  为常数, 显然, 锆石中的 Ti 含量与  $T^{-1}$  呈线性关系。

对于金红石中的 Zr 同样可得到类似关系, 不同的是  $a_{\text{ZrO}_2}^{\text{金红石}} \neq 1, K_2 \approx a_{\text{ZrO}_2}^{\text{金红石}}/C, C$  为常数

$$a_{\text{ZrO}_2}^{\text{金红石}} = \gamma_{\text{ZrO}_2}^{\text{金红石}} X_{\text{ZrO}_2}^{\text{金红石}} = C \exp\left(\frac{-\Delta G_2^{\circ}}{RT}\right)$$

由于金红石作为原生矿物可出现在碱性侵入岩和绿片岩相-榴辉岩相变质岩中, 它的形成通常是有锆石存在并含有石英, 因此, 体系中  $\text{ZrO}_2$  的化学势在许多情况下是基本固定的。自然界金红石晶体中的 Zr 含量的多数或所有变化都是由温度不同造成

的,因此,金红石中 Zr 温度计比锆石中 Ti 温度计具有优越性。对于在 500 °C 以上结晶的金红石中的 Zr 含量很容易用电子探针测定,而在 450 °C 以下则需要用激光等离子质谱 LAICPMS 或者离子探针 IMP 测定。它与岩石的锆石饱和温度计不同,只需测定锆石中的 Ti 含量( $\mu\text{g/g}$ )和金红石中 Zr 含量。由于这两种矿物是很普通的副矿物,而电子探针和激光等离子体质谱分析技术已较普及,因此这两个温度计的应用前景广阔。

Harrison 等<sup>[13]</sup>将锆石中 Ti 温度计应用于侵入体研究。在解释碎屑锆石结晶温度时,假设由锆石饱和温度计所计算的温度可以与可能的母岩相对比。计算表明,形成温度 > 750 °C 的多数火成岩,其锆石 Ti 温度  $T_{\text{Ti}}^{\text{锆石}}$  在湿花岗岩固相线以上,这种预测可以由西藏东南的 Dala(44 ± 1) Ma 火成杂岩得到证实,不同锆石颗粒的 Ti 含量变化较大,其  $T_{\text{Ti}}^{\text{锆石}}$  (587~ 877 °C) 变化范围达 300 °C,比全岩锆石饱和温度  $T_{\text{Ti}}^{\text{饱和}}$  平均(760 ± 10) °C 高 100 °C。而对于产于西澳大利亚年龄 > 4.0 Ga 的最古老锆石,其锆石 Ti 温度  $T_{\text{Ti}}^{\text{锆石}}$  峰值约为 680 °C,如此低的温度表明其源区是湿的、在水近饱和条件下发生熔融的岩浆,而不是来源于中性或镁铁质岩浆。Harrison 等<sup>[13]</sup>认为,锆石饱和温度计  $T_{\text{Ti}}^{\text{饱和}}$  比岩浆中锆石开始结晶的温度还要低。

Fu 等<sup>[12]</sup>对不同年龄(约 1.0 Ma 到 4.0 Ga)、不同类型的火成岩(45 个样品)中 365 个锆石以及金伯利岩中 84 个锆石巨晶,进行了系统的 Ti 含量分析,用锆石中 Ti 温度计<sup>[4]</sup>计算了岩石的表观温度(apparent temperature),计算中未进行氧化物活度(如  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $a_{\text{TiO}_2} = 1$ ,  $a_{\text{SiO}_2} = 1$ )和压力变化校正。对于长英质中性岩石(见本文 1.1.3 石英和锆石的 Ti 温度计),平均温度为(654 ± 124) °C(60 个锆石);镁铁质岩石平均为(758 ± 111) °C(261 个锆石);金伯利岩平均为(758 ± 98) °C(84 个锆石)。上述温度低于花岗岩中锆石饱和温度计的温度,也低于用约 15% 残留熔体所预测的镁铁质岩石结晶温度(称为 MEIT 计算,即镁铁质岩浆在最后阶段可以演化出 10% ~ 15% 的含水的残留熔体,这种熔体的结晶温度比主体岩石低),一些岩浆锆石的确是从这种晚期含水熔体中形成的。表观温度低的锆石包裹在巨晶或玻璃质中,因此,它们不是从这种演化的残留熔体中晶出的。用活度  $a_{\text{TiO}_2}$  或  $a_{\text{SiO}_2}$  的降低、压力变化导致偏离亨利定律以及低于固相线时 Ti

的交换均不足以解释火成岩中显然很低的锆石结晶温度。Fu<sup>[12]</sup>等认为可能还有其他因素控制了锆石中 Ti 的含量。他们的分析发现,从锆石核部到边部,或者说对于锆石颗粒的环带,没有发现 Ti、U 含量以及 U-Pb 一致年龄的系统变化。在有限的区域内(如美国西海岸 Sierra Nevada 岩基),锆石的 Ti 温度计温度与岩石的  $\text{SiO}_2$  含量呈负相关(图 2),与锆石中的  $\text{HfO}_2$  含量也呈负相关(图 3)。而碎屑锆石中 Ti 含量和相关的 Ti 温度计不能独立地识别其岩浆的成分。

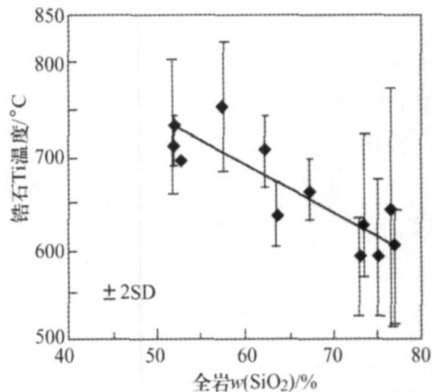


图 2 美国西海岸 Sierra Nevada 岩基中锆石 Ti 温度与全岩  $\text{SiO}_2$  含量关系<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Plot of Ti-zircon temperature against whole-rock  $\text{SiO}_2$  for mafic to felsic plutonic rocks from the Sierra Nevada batholith<sup>[12]</sup>

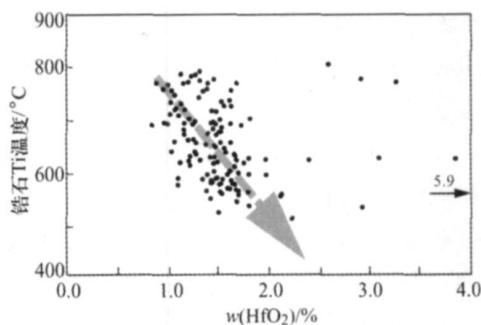


图 3 美国西海岸 Sierra Nevada 岩基中锆石 Ti 温度与锆石 Hf 含量关系<sup>[12]</sup>

Fig. 3 Plot of Ti-zircon temperature against  $\text{HfO}_2$  in zircons from the Sierra Nevada batholith<sup>[12]</sup>

Watson 等<sup>[10]</sup>指出,锆石 Ti 温度计的封闭温度很高,因为  $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{U}^{4+}$  等四价阳离子在可能地质条件下基本是不活动的,并不太可能倒退重置。由此,如果能将变质岩的温度与其 U-Pb 年龄联系起来,就可以在  $p$ - $T$  轨道上建立温度-时间关系。

Baldwin 等<sup>[14]</sup>讨论了锆石 Ti 温度计在超高温(UHT)变质作用中的应用。他们研究了巴西新元

古代(640 Ma)的麻粒岩和南非新太古代(2690 Ma)的下地壳包体。巴西新元古代麻粒岩变质锆石的Ti温度计温度为965~811 °C,而南非下地壳包体记录了两种锆石的生长,温度分别是1024~878 °C和936~839 °C。上述温度比由相平衡所计算的温度(>1000 °C)低,但比Fu等<sup>[12]</sup>用锆石Ti温度计所给出镁铁质-长英质火成岩温度范围<800~850 °C高。这表明上述温度是真实的变质温度,没有受到继承温度的影响。

南非下地壳包体中锆石Ti温度计表明,在前进变质、超高温变质峰期2720~2715 Ma形成第一种类型锆石(1024~878 °C),随后是在高温高压峰后冷却条件下,在2690 Ma形成第二类锆石(936~839 °C)。最大冷却速率约为7 °C/Ma,而由相平衡计算的冷却速率为>10 °C/Ma。在这种高温条件下,未发现Ti的扩散问题,这是由于在变质过程中Ti活动性低,或在前进变质作用过程中从锆石核部到边部Ti相应增加。

### 1.1.2.2 锆石Ti和金红石Zr温度计的新热力学模型

Ferry和Watson<sup>[15]</sup>后来发现,Watson等<sup>[10]</sup>提出的Ti在锆石中和Zr在金红石的溶解度对温度的关系是将TiO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>视为等化学势存在于共存相中,这种过于简化的方法导致要用图解,但不能代表在相关置换反应中所包括的所有组分的变化。这个问题可以由确定TiO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>不是锆石中的有效组分来解决,因为在锆石固溶体中ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>不是独立变化相,ZrSiO<sub>4</sub>、ZrTiO<sub>4</sub>和TiSiO<sub>4</sub>才是有效组分。另外,Watson等<sup>[10]</sup>的温度计中是假设ZrO<sub>2</sub>的活度由于锆石和石英的共存而受到缓冲,但这种情况并不常见。为此,Ferry和Watson<sup>[15]</sup>根据锆石中独立变化的相成分提出了校正的新热力学模型,该模型认为,与锆石共存的金红石中Zr的含量依赖于SiO<sub>2</sub>的活度(*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>)和温度*T*,而锆石中Ti的含量不仅依赖于温度和*a*<sub>TiO<sub>2</sub></sub>,也依赖于*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>。温度对*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>的依赖已由实验证实。经过修正的锆石Ti和金红石Zr温度计可以扩展到没有石英存在的体系,而锆石温度计可以扩展到没有金红石的体系。

新的实验资料表明,金红石中Zr含量随*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>降低而增加,锆石中的Ti含量也随*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>降低而增加。当假设压力效应为恒定时,单位*a*<sub>ZrSiO<sub>4</sub></sub>、*a*<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>和*a*<sub>ZrTiO<sub>4</sub></sub>与金红石中的Zr和锆石中的Ti的含量(μg/

g)成比例,即

$$(\lg Zr_{\text{金红石}} + \lg a_{\text{SiO}_2}) = A_1 + B_1/T(K)$$

$$(\lg Ti_{\text{锆石}} + \lg a_{\text{SiO}_2} - \lg a_{\text{TiO}_2}) = A_2 + B_2/T(K)$$

式中*A*和*B*为常数,它们可由实验资料得出

$$A_1 = 7.420 \pm 0.105, B_1 = -4.530 \pm 111;$$

$$A_2 = 5.711 \pm 0.072, B_2 = -4.800 \pm 86$$

经整理后,对于锆石Ti温度计为<sup>[15]</sup>

$$\lg Ti_{\text{锆石}} = (5.711 \pm 0.072) - (4.800 \pm 86)/T(K) - \lg a_{\text{SiO}_2} + \lg a_{\text{TiO}_2} \quad (6)$$

对于金红石Zr温度计为<sup>[15]</sup>

$$\lg(Zr_{\text{金红石}}) = (7.420 \pm 0.105) - (4.530 \pm 111)/T(K) - \lg a_{\text{SiO}_2} \quad (7)$$

当岩石中存在锆石与金红石、锆石与金红石包裹体及金红石与锆石包裹体时,即锆石-金红石平衡,*a*<sub>TiO<sub>2</sub></sub> ≈ 1,同时应用上述公式(6)和(7),则可消除锆石和金红石温度计对SiO<sub>2</sub>活度*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>的依赖。由公式(6)减去公式(7),可以得到

$$\lg(Zr_{\text{金红石}}/Ti_{\text{锆石}}) = (1.709 \pm 0.127) + (270 \pm 140)/T(K) \quad (8)$$

$$T(K) = (270 \pm 140)/\lg(Zr_{\text{金红石}}/Ti_{\text{锆石}}) - (1.709 \pm 0.127) \quad (9)$$

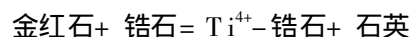
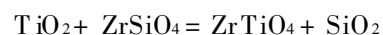
在公式(8)和(9)中,Zr<sub>金红石</sub>/Ti<sub>锆石</sub>对温度的依赖很小,因而排除了锆石-金红石温度计有意义的应用,锆石中Ti和金红石中Zr的测定值的误差将造成公式(8)和(9)所计算的温度*T*误差>1000 °C。然而,锆石-金红石平衡温度计仍然是有用的。当金红石存在时,*a*<sub>TiO<sub>2</sub></sub> ≈ 1,金红石Zr含量与锆石Ti含量在平衡时是相关的,其关系可表达为

$$\lg Zr_{\text{金红石}} = 0.944 \lg Ti_{\text{锆石}} + 2.030 - 0.056 \lg a_{\text{SiO}_2} \quad (10)$$

当*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub> ≥ 0.5时,公式(10)在一致线图中构成单一线(图4),该图可直接评价在压力近似为1 GPa时锆石和金红石是否达到平衡。落在一致线外的锆石与金红石矿物对得到的锆石Ti和/或金红石Zr温度是不正确的。对于在误差范围内落在该单一线上的锆石-金红石矿物对样品,即使在*a*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>未知的情况下,温度也可以近似计算。

### 1.1.2.3 压力对锆石和金红石温度计的影响

如前述,锆石中Ti温度计是基于Ti<sup>4+</sup>置换Si<sup>4+</sup>进入锆石,反应式为



该反应的体积变化Δ*V*反映了压力对该温度计

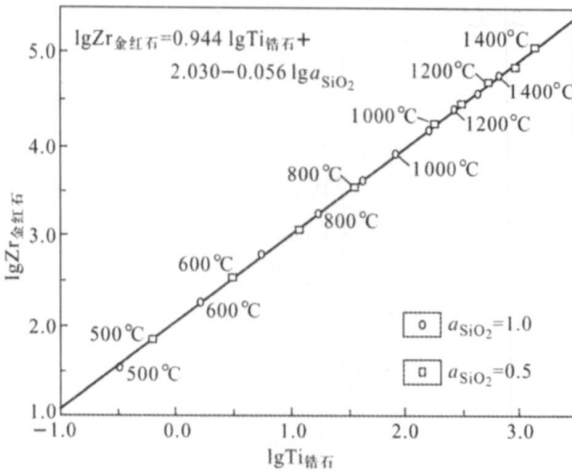


图4  $a_{\text{TiO}_2} \approx 1$  和  $p \approx 1$  GPa 平衡时锆石中 Ti 与金红石中 Zr 含量与温度关系<sup>[15]</sup>

Fig 4 The Ti contents of zircon and Zr contents of rutile equilibrating at  $p \approx 1$  GPa,  $a_{\text{TiO}_2} \approx 1$ <sup>[15]</sup>

Ti、Zr 含量单位为  $\mu\text{g/g}$ 。

的影响。在中到下地壳范围形成的锆石, 压力 < 1 000 MPa, 其影响很小, 可以忽略。但在压力 > 1 000 MPa 的榴辉岩和地幔岩石, 压力对温度影响较大<sup>[11]</sup>, Ti 在高压下对 Si 的置换较小, 随压力增加 Ti 在锆石中的溶解度降低, 在 750 °C 时压力校正约为 5 °C/100 MPa<sup>[15]</sup>。

对于金红石 Zr 温度计, 由于是离子半径大的  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.72 \times 10^{-10}$  m) 置换较小的  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.6 \times 10^{-10}$  m), 所以可以预料压力的增加将导致金红石中 Zr 的降低。Tomkins 等<sup>[16]</sup> 用实验方法研究了 1 000、2 000 和 3 000 MPa 以及一个大气压条件下  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  体系中的压力效应, 该实验的端员反应  $\text{ZrSiO}_4 = \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$  (金红石中) 的热力学特点由实验获得, 结果表明, 金红石 Zr 含量首先依赖于温度, 其次是压力。

在  $\alpha$  石英区, 温度与压力的关系式为

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{83.9 + 0.410p}{0.1428 - R \ln \varphi} - 273 \quad (11)$$

在  $\beta$  石英区

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{85.7 + 0.473p}{0.1453 - R \ln \varphi} - 273 \quad (12)$$

在柯石英区

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{88.1 + 0.206p}{0.1412 - R \ln \varphi} - 273 \quad (13)$$

式中  $\varphi$  为 Zr 的含量 ( $\mu\text{g/g}$ ),  $p$  为压力 (kPa),  $R$  为气体常数 0.008 314 4 kJ/K。

在超高压条件下, 如在大别山, 值得考虑的是

Ti 在锆石中的置换也可受到其他微量元素的影响, 如 Hf。

由上述  $\text{ZrO}_2$  在金红石中的溶解度实验, Tomkins 等<sup>[16]</sup> 认为, 在金红石和石英均存在的前进变质作用过程中, 锆石将趋向被再吸收, 特别是高温时溶解度将明显增加。这将伴随在麻粒岩相高峰变质时, 变质锆石不会大量形成, 而是在退变质时生长。因此, 对含石英的、含前进变质形成的金红石的高级变质岩中变质锆石的同位素分析不能给出高峰变质的时间。

### 1.1.3 石英与锆石的 Ti 温度计

Ti 可系统地进入石英和锆石中, 形成了两个作为地壳岩石的新的地质温度计。这种温度计需要通过与石英或锆石共存的金红石进行校准, 但它们很少能共同产于适于这种温度计的熔体中, 因此, 需要限定金红石在不含金红石的含水硅质熔体中的饱和度, 以便能更好地确定  $\text{TiO}_2$  实际活度。

Hayden 等<sup>[17]</sup> 用实验方法 (压力  $p = 1$  GPa, 温度 650~1 000 °C, 体系成分为英安质) 测定了金红石在含水硅质熔体中的溶解度。金红石在  $\text{TiO}_2$  不饱和熔体中的溶解度提供了  $\text{TiO}_2$  溶解度和 Ti 的扩散资料。实验结果表明,  $\text{TiO}_2$  溶解度强烈依赖于温度和熔体成分, 但并不依赖于总  $\text{H}_2\text{O}$  压力, 熔体从  $\text{H}_2\text{O}$  饱和 ( $\text{H}_2\text{O}$  的质量分数为 12%) 下降到 2% 时,  $\text{TiO}_2$  溶解度没有实质性变化。在一给定温度下,  $\text{TiO}_2$  含量随熔体变为更英安质而降低, 其溶解度表达式为

$$\lg \text{Ti} (\mu\text{g/g}) = 7.95 - 5.305/T + 0.124\text{FM},$$

式中  $T$  为热力学温度, FM 为熔体成分参数,

$$\text{FM} = 1/\text{Si} \times [\text{Na} + \text{K} + 2(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe})]/\text{Al}$$

式中化学符号代表阳离子数。

显然, 由于金红石不常产于火成岩体系中而使 Hayden 等<sup>[17]</sup> 的实验结果很少直接用做温度计, 但对近年来基于 Ti 进入石英和锆石而发展的地质温度计有很重要用途。试验确定了各矿物中 Ti 的含量与绝对温度倒数间存在对数线性关系, 石英和锆石中 Ti 温度计即以此实验为基础<sup>[5]</sup>, 它是在金红石存在条件下进行校正, 即  $a_{\text{TiO}_2} = 1$  ( $\text{TiO}_2$  活度为 1)。当要准确将此温度计应用于没有金红石的体系时, 应考虑  $a_{\text{TiO}_2} < 1$  (经验值为 0.58~0.60), 这需要用 Hayden 等<sup>[17]</sup> 实验资料, 适合没有金红石的体系中石英的 Ti 温度计表达式为

$$T(^\circ\text{C}) = [-3765/\lg(X_{\text{Ti}}^{\text{O}}/a_{\text{TiO}_2}) - 569] - 273 \quad (14)$$

适合没有金红石的体系中锆石的 Ti 温度计表达式为

$$T(^\circ\text{C}) = [-4800/(\lg X_{\text{Ti}}^{\text{Zr}} + \lg a_{\text{SiO}_2} - \lg a_{\text{TiO}_2}) - 5.711] - 273 \quad (15)$$

TiO<sub>2</sub> 活度  $a_{\text{TiO}_2}$  经验值一般为 0.58~0.60, 当有其他含 Ti 矿物如榍石或钛铁矿存在时, 表明 TiO<sub>2</sub> 活度  $a_{\text{TiO}_2}$  是相当高的, 如果假定  $a_{\text{TiO}_2} = 1$ , 对于不含金红石的地壳岩石或碎屑锆石所计算的温度误差比实际  $a_{\text{TiO}_2} = 0.5$  约低 70 °C。

准确的金红石溶解度模型不仅可以使对特殊体系的  $a_{\text{TiO}_2}$  计算更准确, 而且当用于更大成分范围的岩石时, 可确定现今存在的多数火成岩和变质岩  $a_{\text{TiO}_2}$  一般  $\geq 0.5$  (表 1)。

表 1 一些岩石中 TiO<sub>2</sub> 的活度<sup>[17-19]</sup>

Table 1 TiO<sub>2</sub> activities of selected rocks<sup>[17-19]</sup>

样品	TiO <sub>2</sub> 玻璃 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	FM	温度范围/°C	TiO <sub>2</sub> 活度
Taylor Creek 流纹岩	1103	1.45	775~840	0.66±0.28
Taupo	3000	2.01	810~860	1.16±0.34
Alid 近地表火成岩	1200	1.91	840~900	0.34±0.11
黄石 熔体包裹体	1567	1.64	800~900	0.58±0.38
Bishop 凝灰岩 流纹岩	425	1.5	730	0.60
Bishop 凝灰岩 流纹岩	900	1.5	800	0.58
Lund	890	1.4	754~814	0.70±0.28
Fraction	497	1.4	734~786	0.51±0.18
Toiyabe	656	1.4	754~762	0.69±0.03
Hika	844	1.6	748~763	0.86±0.08
Fish Canyon	802	1.5	746~772	0.81±0.13
Vista 熔岩	648	1.5	739~783	0.64±0.19

## 1.2 石榴石与相关矿物温度计

### 1.2.1 石榴石 Ni 温度计

Ni 在石榴石 (gt) 和橄榄石 (ol) 间的分配系数  $D^{\text{gt/ol}}$  强烈依赖于温度。Canil<sup>[20]</sup> 和 Ryan 等<sup>[21]</sup> 用经验法给出了  $D^{\text{gt/ol}}$  与  $1/T$  的关系, 但这两种方法在 1400 °C 以上和 900 °C 以下时差别较大:

$$T(^\circ\text{C}) = -10210(\pm 114)[\ln D^{\text{gt/ol}} - 3.59(\pm 67)]$$

Canil<sup>[22]</sup> 用反转实验方法 (1200 °C, 3 GPa; 1300 °C, 3.5~7 GPa; 1500 °C, 5 GPa) 测定了 Ni 在石榴石和橄榄石间的分配系数  $D^{\text{gt/ol}}$ , 并分析了实验法与经验法之间所得结果差别的原因。经验法所依据的是不同压力条件下形成的天然样品, 由于分配系数与压力有关, 应该进行压力校正。该实验获得了新的 Ni 在石榴石和橄榄石间的分配系数  $D^{\text{gt/ol}}$

与温度的关系式

$$T(^\circ\text{C}) = 8772/(2.53 - \ln D^{\text{gt/ol}}) \quad (16)$$

式中  $D^{\text{gt/ol}}$  为 Ni 在石榴石和橄榄石中的含量 ( $\mu\text{g/g}$ ) 的比值。实验表明, 当 Ni 在石榴石中的含量达 3000  $\mu\text{g/g}$  时仍服从亨利定律。Canil<sup>[22]</sup> 认为, 石榴石 Ni 温度计比尖晶石中 Zn 温度计更准确。根据石榴石 Ni 经验温度计所给出的镁铝石榴石 Cr 压力计需做重大修正。

### 1.2.2 石榴石-磷钇矿经验温度计

Pyle 和 Spear<sup>[23]</sup> 给出了石榴石 (YAG 钇铝石榴石)-磷钇矿经验温度计。该温度计是在对变质岩中石榴石、磷钇矿的微量和稀土元素定量分析基础上得出的。应用石榴石-黑云母 Fe-Mg 地质温度计和石榴石-铝硅酸盐-斜长石-石英地质温度计计算了变质泥岩形成的温度和压力, 发现在含磷钇矿的变质泥岩中石榴石的 Y 含量与其形成的温度的倒数明显相关, 在 150 °C 变化范围内, 石榴石的 Y 含量变化达两个数量级, 关系式为:  $Y_{\text{gt}} = 1603(\pm 182)/T - 13.25(\pm 1.12)$ , 其相关系数  $R^2 = 0.97$

上式整理后为  $T(\text{K}) = 1603(\pm 182)/(Y_{\text{gt}} + 13.25)$

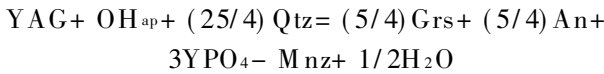
$$T(^\circ\text{C}) = 1603(\pm 182)/(Y_{\text{gt}} + 13.25) - 273 \quad (17)$$

式中  $Y_{\text{gt}}$  为石榴石中 Y 的含量 ( $\mu\text{g/g}$ )。

### 1.2.3 独居石-石榴石温度计

独居石 (Ce, La, Th) PO<sub>4</sub> 在研究火成岩和变质岩成岩作用中起着重要作用。独居石最重要的是用于测定成岩系列中的特殊事件, 一般情况下, 岩石中大部分稀土元素集中在独居石中, 独居石对熔体成分的演化有重要影响, 它所含的 Pb 几乎都是放射成因的, 因此, 可用独居石进行定年<sup>[24]</sup>。Pyle 等<sup>[25]</sup> 研究了来自不同变质程度的变质岩样品, 用电子探针定量分析了其中的石榴石、独居石、磷灰石的稀土和微量元素含量。对硅酸盐矿物, 如黑云母、白云母、十字石、夕线石、斜长石等用 LAICPMS 分析, 确定石榴石-磷钇矿-独居石之间已达平衡, 在此基础上计算了 YPO<sub>4</sub>、GdPO<sub>4</sub> 和 DyPO<sub>4</sub> 在独居石和磷钇矿的分配。与磷钇矿平衡生长的独居石比没有磷钇矿的富集 Y、Dy。与磷钇矿共存的独居石中 Y 和重稀土含量随温度升高而增加。Y-Gd, Y-Dy 在独居石和磷钇矿之间的分配随变质程度呈系统变化, 变质级别增加, 分配系数增加。这表明独居石和磷钇矿矿物对近于平衡。而独居石和石榴石矿物对在含

磷钇矿和不含磷钇矿的集合体中均显示出与温度倒数和平衡常数 ( $\ln K$ ) 之间强烈的正相关 ( $R^2 = 0.94$ ), 其平衡反应式为



式中 YAG 代表钇铝榴石, An 代表斜长石, Qtz 代表石英, Mnz 代表独居石, Ap 代表磷灰石。

上述平衡反应可得出

$$T(^\circ C) = [-1.45p(\text{bar}) + 447772(\pm 32052)] / [567(\pm 40) - R \ln K] - 273.15 \quad (18)$$

式中  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

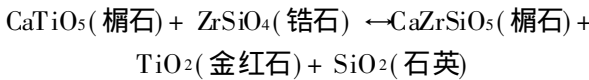
上式温度误差为  $\pm 30^\circ \text{C}$ 。Pyle 等<sup>[25]</sup>在其论文中给出了钇铝榴石-独居石温度计回归计算时采用的参数(表略)。

独居石中的成分带记录了岩石中多次反应事件, 它不是一个惰性的时间标志, 而是参与了主要和副矿物都被卷入的反应中。

### 1.3 榍石温度压力计

榍石和锆石是各种地质环境中不同成分火成岩和变质岩的副矿物, 它们的基本结构成分 Ti 和 Zr 可在一定程度上互相置换。通过高温高压实验并结合自然界榍石晶体的分析, 发现温度、压力和榍石中 Zr 含量之间存在系统变化, 经校正后, 它们之间的关系可以作为温度压力计, Hayden 等<sup>[26]</sup>做了较详细的研究。

榍石是含 Ti 矿物, 分子式为  $\text{CaTiO}_5$ , 它与其他含 Ti 矿物, 如金红石、钛铁矿广泛存在于火成岩和变质岩中。榍石具有很强的离子置换能力, 特别是对稀土和高场强元素。因此, 它在指示成岩作用以及利用其 U、Th 含量进行定年均有很大潜力。与锆石共存的榍石中 Zr 含量受下面平衡反应控制



该式平衡常数

$$K = (a_{\text{CaZrSiO}_5} \cdot a_{\text{TiO}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}) / (a_{\text{CaTiO}_5} \cdot a_{\text{ZrSiO}_4})$$

式中  $a$  为活度。当榍石中 Zr 很低时, 可应用亨利定律,  $a_{\text{CaZrSiO}_5} \approx K_1$  (榍石中 Zr 含量为  $\mu\text{g/g}$ ),  $a_{\text{ZrSiO}_4} \approx 1$ , 可得<sup>[26]</sup>:

$$\lg Zr_{\text{榍石}} = \Delta S^0 / (2.303R) + \lg a_{\text{榍石}} - \lg a_{\text{TiO}_2} - \lg a_{\text{SiO}_2} - [(\Delta H_1^0 + \lg K_1 + p \Delta V_1^0) / (2.303RT)]$$

当  $a_{\text{榍石}} \approx 1$ ,  $a_{\text{TiO}_2} \approx 1$ ,  $a_{\text{SiO}_2} \approx 1$  时, 榍石中 Zr 含量与  $1/T$  和  $P/T$  成线性关系。

用实验方法<sup>[24]</sup>在 1~2 GPa, 800~1000 °C 和

锆石、石英、金红石存在的热液中合成榍石, 用电子探针和离子探针 (IMP) 对实验合成的与自然界 7 种类型岩石中的榍石的 Zr 含量进行分析, 得出榍石中 Zr 含量与温度  $T$  倒数和压力  $p$  之间的关系为

$$\lg Zr_{\text{榍石}} = 10.52(\pm 0.10) - 7.708(\pm 0.11)/T - 960(\pm 10)p/T - \lg a_{\text{TiO}_2} - \lg a_{\text{SiO}_2}$$

式中  $T$  为绝对温度,  $p$  单位为 GPa, 误差为  $2\sigma$ , 上式重新整理后为

$$T(^\circ C) = [7.708 + 960p] / [(10.52 - \lg a_{\text{TiO}_2} - \lg a_{\text{SiO}_2} - \lg Zr_{\text{榍石}})] - 273 \quad (19)$$

上式的假设是  $a_{\text{TiO}_2} = a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{榍石}} = 1$ , 即金红石、石英和榍石的活度均为 1。

图 5 是由实验合成的与自然界岩石中的榍石的分析所得 Zr 含量与温度之关系, 可看出榍石中 Zr 含量对压力很灵敏, 压力增加 1 GPa, Zr 含量降低为 1/5。这是因为  $\text{Zr}^{4+}$  半径 ( $0.92 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) 大于  $\text{Ti}^{4+}$  的半径 ( $0.65 \times 10^{-10} \text{ m}$ )。在低压、高温条件下, Zr 容易进入榍石晶格。Zr 含量对温度反应也明显, 在实验的 400 °C 变化范围, Zr 含量随温度增加而增加, 变化达两个数量级。

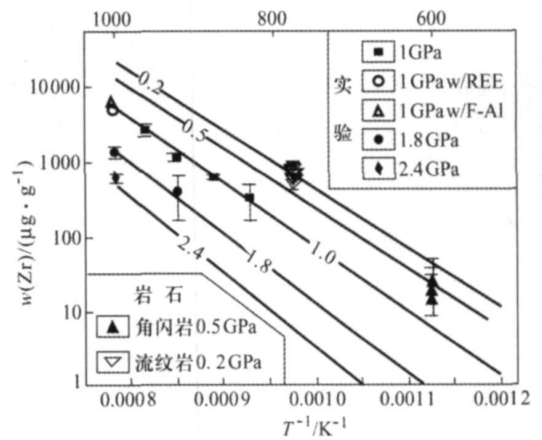


图 5 实验合成的与自然界岩石中的榍石的分析所得 Zr 含量与温度最小二乘法拟合关系<sup>[26]</sup>

Fig 5 Multi-variate least squares fit between Zr content and temperature of experimental and natural sphene samples<sup>[26]</sup>

榍石温度压力计用于自然界岩石温度计算(温度范围 600~1000 °C)时的误差为  $\pm 20^\circ \text{C}$ , 与金红石中 Zr 温度计结合可计算温度和压力。用公式 (19) 计算的不含金红石的流纹岩结晶温度误差不会高出  $35^\circ \text{C}$ , 对于不含石英或不含石英和金红石的体系不会高出  $75^\circ \text{C}$ , 榍石温度压力计仍可给出很有价值的信息。榍石可记录热历史, 与 Fe-Ti 氧化物和长石比较, 榍石中阳离子扩散率很慢(750 °C 时约为



$10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ )。REE 可置换榍石中的 Ca, 但实验证明 REE 含量对 Zr 含量影响不大<sup>[24]</sup>, 不影响该温度计的应用。

## 2 副矿物与氧逸度 $f_{\text{O}_2}$

一些变价元素, 如稀土元素中的 Ce 可呈正三价或四价, Eu 可呈二价或三价。它们在某些副矿物中的含量变化可灵敏地反映岩浆或热液体系的氧逸度状态。

### 2.1 锆石中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 与岩浆的相对氧化程度

岩浆岩中长石的 Eu 及沉积岩中的 Ce 已较广泛用于探讨体系的氧化-还原状态, 这是基于 Eu 在不同氧逸度条件下可呈 2 价和 3 价, Ce 常呈 3 价和 4 价。Ce<sup>4+</sup> 与 Zr<sup>4+</sup> 的半径相近, 使得锆石中出现明显的 Ce 正异常, 该异常的程度是形成锆石的岩浆或热液体系氧化-还原状态的反映。Ballard 等<sup>[27]</sup> 将北智利超大型 Chuquicamada-El Abra 斑岩铜矿带 7 个含矿和 17 个不含矿的钙碱性侵入岩作为研究对象, 以锆石中的  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  比值探讨斑岩铜矿成矿的氧化状态。锆石晶格特点使其轻稀土强烈亏损。Ce 价态的变化更能反映锆石形成时体系的氧化还原状态, 锆石中  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  的关系表达式为<sup>[27]</sup>

$$[\text{Ce}(4)/\text{Ce}(3)]_{\text{锆石}} = \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}} - \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}}{D_{\text{Ce}(3)}^{\text{锆石/熔体}}}}{\frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}}{D_{\text{Ce}(4)}^{\text{锆石/熔体}}} - \text{Ce}_{\text{熔体}}} \quad (20)$$

Eu<sup>2+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 也有相似的表达式。锆石中 Ce 的浓度可用 LA-ICP-MS 进行原位分析, 假设熔体中浓度与全岩的 Ce 浓度相同, Ce(3) 与 Ce(4) 的分配系数  $D$  可根据晶体化学的限制进行计算, 即等价元素的矿物/熔体的分配系数与其离子半径有关的晶格张力 (lattice-strain) 呈对数线性关系。假定 8 配位的 Zr 的  $\lambda = 0.84 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 对于 4 价和 3 价离子的矿物/熔体的分配系数将形成线性排列, 如果 Ce 为三价, 它应落在三价稀土元素所确定的线上, 为四价时则应落在由 Zr、Hf、U、Th 所确定的线上。实际上, 由于 Ce 在锆石中既有三价也有四价, 因而它均偏离上述两种排列。据此可计算 Ce(3) 和 Ce(4) 的分配系数  $D_{\text{Ce}(3)}^{\text{矿物/熔体}}$  和  $D_{\text{Ce}(4)}^{\text{矿物/熔体}}$  (图略)。

将  $D$  值代入公式 (20) 即可计算出锆石中的  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , 新西兰学者 M. Plain 已给出了计算程序 (个人通信)。Ballard 等<sup>[27]</sup> 的结果表明, Ce<sup>4+</sup> 和

Ce<sup>3+</sup> 的锆石/熔体分配系数范围为  $(0.5 \sim 1.2) \times 10^{-3}$ 。Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 的值范围变化大 (6~2341), 该值随侵入体从老到新, 从镁铁质到长英质而逐渐增加, 并且与锆石 Eu 异常值 ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ ) 呈正相关趋势。更有意义的是, 具有斑岩铜矿化的 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 值 > 300,  $\text{Eu}/\text{Eu}^* > 0.4$ , 不含该矿的小于此值。这种趋势是由于硅酸盐岩浆中的氧逸度和硫的存在形式及溶解度之间的相互关系导致的。据此, 可根据锆石中 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 比值评价其所在侵入体的 Cu±Au 成矿潜力。

Liang 等<sup>[28]</sup> 对我国玉龙超大型斑岩 Cu 矿含矿与不含矿斑岩体中单颗粒锆石进行了系统的稀土分析。结果表明, 含矿斑岩体的 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 平均值范围为 201~334, 不含矿斑岩体为 93~112 (表 2), 含矿斑岩体氧逸度明显高于不含矿斑岩体, 这与智利斑岩 Cu 矿的研究结论一致。

表 2 西藏东部含矿与不含矿斑岩中锆石的  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  比值<sup>[28]</sup>

Table 2 Zircon  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ratios from the ore-bearing porphyries and barren porphyries in eastern Tibet<sup>[28]</sup>

斑岩含矿性	地点	年龄/Ma	分析数目	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 范围	平均值 ± 2σ
含矿	玉龙	41.2 ± 0.2	77	5~756	204 ± 37
含矿	扎纳嘎	38.5 ± 0.2	47	26~729	334 ± 72
含矿	芒宗	37.6 ± 0.2	24	18~1230	201 ± 104
含矿	多下松多	37.5 ± 0.2	47	10~1314	250 ± 73
含矿	马拉松多	36.9 ± 0.4	38	17~1304	258 ± 94
不含矿	83~810	38.5 ± 0.2	27	3~295	112 ± 34
不含矿	81~862	34.3 ± 0.4	18	24~281	93 ± 28
不含矿	83~634	36.0 ± 0.4	23	23~244	93 ± 30

### 2.2 尖晶石中 Cr 与氧逸度

相对于海洋和古老克拉通地幔, 地幔楔到处都是氧化的, 其  $f_{\text{O}_2}$  高于铁橄榄石-磁铁矿-石英 (FMQ) 缓冲剂 0.3~2.0 对数单位。氧逸度  $f_{\text{O}_2}$  与含 H<sub>2</sub>O 无关<sup>[29]</sup>。

地幔氧逸度  $f_{\text{O}_2}$  对确定固相线以上或以下的关系、挥发份的性质、微量元素分配、扩散、电导率和力学性质是一很重要参数。在陆地岩石中氧逸度变化超过 9 个数量级, 变化超过任何其他参数, 如温度、压力和成分。20 世纪 90 年代确定  $f_{\text{O}_2}$  主要采用的方法是准确测定尖晶石中 Fe<sup>3+</sup> 含量, 最普遍应用的反应式是  $6\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (橄榄石) +  $\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (斜方辉石) +  $2\text{Fe}_3\text{O}_4$  (尖晶石)。

虽然已经了解了俯冲带一般是氧化的, 但对地幔楔中氧化还原的空间分布或  $f_{\text{O}_2}$  是否直接与地幔

楔熔融过程的有关了解却不多。很明显, 熔融量、氧化作用及流体活动性元素的富集之间存在强烈的依赖性。

Wood 和 Uirgo 等<sup>[30]</sup> 认为, 用电子探针分析对计算  $f_{O_2}$  是不够精确的, 这是因为尖晶石中  $Fe^{3+}$  含量是用电价平衡和假设  $AB_2O_4$  化学计量计算的, 而  $Al_2O_3$  含量分析误差对计算影响大, 解决方法是用穆斯鲍尔谱测定  $Fe^{3+}$  与  $Fe^{2+}$  含量比值, 或用具有特征  $Fe^{3+} / \sum Fe$  比值的尖晶石标样对电子探针分析进行校正。

$Cr^{\#}$  [ $Cr / (Cr + Al)$  原子比] 与  $Fe^{3+} / \sum Fe$  有明显线性关系:  $Fe^{3+} / \sum Fe_{\text{穆斯鲍尔谱}} - Fe^{3+} / \sum Fe_{\text{探针}} = A + B [Cr / (Cr + Al)]$ , 式中  $A$  和  $B$  为常数。Parkinson 等<sup>[29]</sup> 的实验结合文献资料表明  $Cr^{\#}$  与  $f_{O_2}$  呈弱正相关(图 6)。  $Cr^{\#}$  是橄榄岩中熔体亏损程度的指标, 它表明随  $Cr^{\#}$  增加橄榄岩受到高程度部分熔融, 它也可作为熔体反应的标志。

俯冲带的氧化状态可以使 V、U 和铂族元素 PGE 等变价元素比在其他构造环境以更高价状态存在。在弧环境中 U 比 Th 富集, 是由于  $U^{6+}$  比  $U^{4+}$  和  $Th^{6+}$  容易在富水流体和熔体中搬运。在地幔楔氧逸度范围 V 变得更不相容。在多数构造环境中地幔的普遍氧逸度范围内, PGE 是呈低价态  $M^0$  或  $M^+$ 。但在氧化的地幔楔中, 铂族元素(PGE)可呈现不相容和溶于流体中两种截然不同的性质。Parkinson 等<sup>[29]</sup> 认为, 造成地幔楔氧化的是水化的俯冲板片, 熔体与地幔的反应可进一步使浅部上地幔氧化。

### 3 副矿物微量及稀土元素对成岩成矿过程和源区物质的识别

#### 3.1 锆石源区的识别方法

锆石产在各种火成岩、变质岩和碎屑沉积岩中, 在受到多期沉积作用、岩浆作用和(或)变质作用后仍基本保留其年龄和化学成分信息, 因此, 对锆石的微量和稀土元素研究受到越来越广泛的关注, 例如, 研究现代和古老沉积环境中的碎屑锆石的源区。然而, 由于锆石对重稀土元素的强烈选择性, 使得很多岩石中锆石的稀土含量发生明显重叠, 而难以区分不同源区的锆石。Grimes 等<sup>[31]</sup> 将锆石中微量元素 U 和稀土元素相结合, 根据采自缓慢扩张中的大西洋和南印度洋洋脊的 36 个辉长岩中的 300 个锆

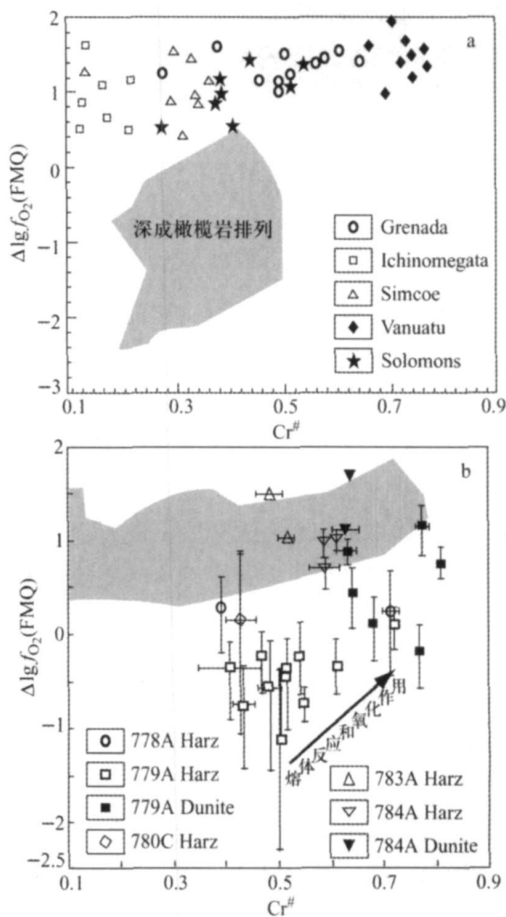


图 6 不同类型橄榄岩氧逸度与  $Cr^{\#}$  的关系<sup>[29]</sup>

Fig 6 Plot of  $\Delta \lg f_{O_2}$  (FMQ) vs.  $Cr^{\#}$  in spinel for various kinds of peridotites<sup>[29]</sup>

a-各种弧橄榄岩中的尖晶石; b-Izu-Boni-M aliyana 前弧橄榄岩中的尖晶石。

石颗粒和 1 700 多个采自大陆太古宙到显生宙花岗岩类、金伯利岩和阿拉斯加 Talkeetna 岛弧石英闪长岩和英云闪长岩岩墙的锆石进行了微量元素和 REE 元素分析。Grimes 等<sup>[31]</sup> 采用 U-Yb、U/Yb-Hf, 或 Y、Th-Yb、Th/Yb、Hf, 或 Y、P 对上述锆石作图(图 7), 可以看出采自洋壳辉长岩的锆石与采自大陆岩石中的锆石可明显地区分开。虽然对于同样样品中的 U、Th、Yb 的绝对含量可以有数量级的变化, 但是, 从图中还可以看到它们的系统变化, 洋壳岩石的锆石 U/Yb 比值平均为 0.18, 而大陆岩石锆石平均为 1.07, 金伯利岩为 2.1。这种变化与含这些锆石的全岩 U/Yb 比值一致, 洋中脊玄武岩 MORB 平均为 0.01~0.1<sup>[32]</sup>, 大陆壳 U/Th 平均为 0.7<sup>[33]</sup>, 金伯利岩约为 4~6<sup>[34]</sup>。采自阿拉斯加岛弧岩石的锆石与洋壳岩石的锆石明显不同, 但与大陆岩石锆石重叠, 一些海洋岛弧熔岩全岩与 MORB 明

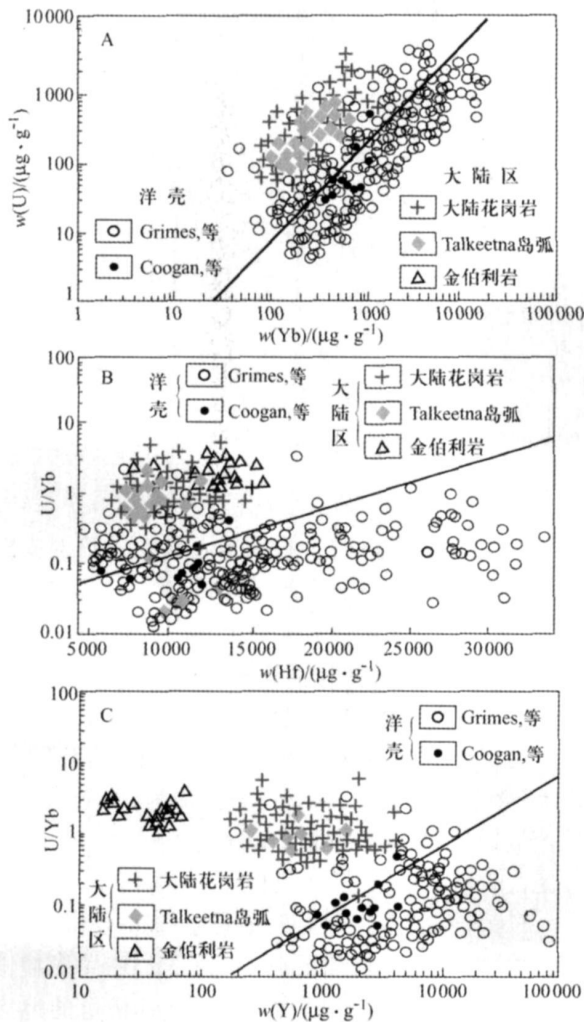


图7 区分不同类型源区锆石  $U/Yb-Hf$ 、 $U/Yb-Y$  和  $U/Yb-Yb$  图<sup>[31]</sup>

Fig. 7 Geochemical discrimination diagrams for zircons<sup>[31]</sup>

显重叠,由此推测,大陆溢流玄武岩和大洋岛弧玄武岩中的锆石与洋壳岩石锆石相似。

由于 HREE 的离子半径(例如八配位的  $Yb^{3+}$ ) 为  $0.985 \times 10^{-10} m$ , 与  $Zr$  ( $0.84 \times 10^{-10} m$ ) 相近, 而 LREE 离子半径(如八配位  $La^{3+}$  为  $1.16 \times 10^{-10} m$ ) 比  $Zr^{4+}$  大, 因此, 锆石中富 HREE 而亏损 LREE。  $Th^{4+}$  与  $Zr^{4+}$  电价相同, 八配位  $Th^{4+}$  离子半径为  $1.0 \times 10^{-10} m$ , 八配位的 U 更大, 离子半径为  $1.04 \times 10^{-10} m$ , 因此它们的相容性比  $Hf^{4+}$  低。 锆对 U 和 Yb 的分配系数相近, 分别为 254 和 278, 但在岩浆系统中 U 和 Yb 的行为有明显差异, 在弧岩浆和大陆壳岩石中 U 和 Th 比 MORB 中富集, 而 HREE (如 Yb) 及 Hf 和 Y 在弧岩浆中轻度亏损。 据此, 锆石中  $U/Yb$  比值可以反映熔体结晶时间, 在锆石生长过程中, 榍石、独居石和磷钇矿的结晶会与锆石争

夺 U、Yb, 导致  $U/Yb$  比值改变。 U、Th 和其他大离子亲石元素的富集部分是由于俯冲沉积物、俯冲洋壳或弧下地壳的重熔以及洋壳的脱水导致的, 这均造成 U、Th 和 LREE 比 HREE 更容易活化。 因此, 弧岩浆和相关锆石的地球化学特点反映的仅是地壳形成的某些过程, 而 MORB 仅是代表了上升软流圈地幔产生的熔体。

上述方法是区分现代锆石是从大陆还是从洋壳岩浆结晶的有效方法。 现代洋壳锆石的低  $U/Yb$  比值继承了形成岩浆的亏损地幔特点, 它与所知各种不同年龄的大陆锆石明显不同。 Grimes 等<sup>[31]</sup> 认为, 依据 Nd、Hf 同位素的研究表明, 亏损地幔储库的硅酸盐分界和演化可以在原始地球形成后很短时间 ( $< 150 Ma$ ) 内发生<sup>[35-36]</sup>, 如果在冥古代 (Hadean) 存在似 MORB 的储库, 上述判别图解也可以研究最古老岩石的源区。 将产于 3.9 Ga 和 4.2 Ga 的最古老岩石中的锆石用  $U/Yb-Hf$ 、 $U/Yb-Y$  做图 (图 8)<sup>[31]</sup>, 可见它们主要投影在大陆锆石区中。 因此, 这种最古老的锆石是由大陆壳形成的岩浆中晶出的, 不是源自类似于现代的 MORB 型亏损地幔, 这也提供了在原始地球形成后约 150 Ma 形成大陆壳的认识。

### 3.2 锆石的 $Th/U$ 比值

锆石中的  $Th/U$  比值常常被用作判断其成因的标志, 以区分岩浆、变质成因和热液环境, 如该比值  $> 0.10$  被作为岩浆成因锆石区别于变质成因的标志<sup>[37]</sup>。 然而, 实际情况要复杂得多。 本部分重点参考 Harley 等的文章<sup>[38]</sup>。 为了了解  $Th/U$  比值的意义, 必须了解是哪些因素控制  $Th/U$  比值?  $Th$ 、U 在与锆石的共存矿物、熔体、流体间的分配系数等都是很重要的研究内容。

八配位  $U^{4+}$  离子半径为  $0.10 nm$ ,  $Th^{4+}$  为  $0.105 nm$ , 它们与  $Zr^{4+}$  离子半径 ( $0.084 nm$ ) 相近, 电价相同, 因此很容易进入锆石中。 一般情况下, 锆石中 U 含量可达  $5000 \mu g/g$ , Th 可达  $1000 \mu g/g$ 。 由于 U 的离子半径比  $Th^{4+}$  小, 更接近  $Zr^{4+}$ , 因此锆石中 U 的含量高于 Th。

锆石中的  $Th/U$  比值受控于锆石从熔体(或流体)晶出时对 Th、U 的分配系数, 即  $(Th/U)_{\text{锆石}} \cong (D^{Th}/D^U)_{\text{锆石/熔体}}$ , 在岩浆岩中  $(D^{Th}/D^U)_{\text{锆石/熔体}} \cong 0.20$ 。 在多数情况下, 岩浆锆石的比值一般  $> 0.40$ 。

U 在流体中的活动性比 Th 强, 因此, 变质流体一般富 U 贫 Th, 从这种流体中结晶的锆石  $Th/U$

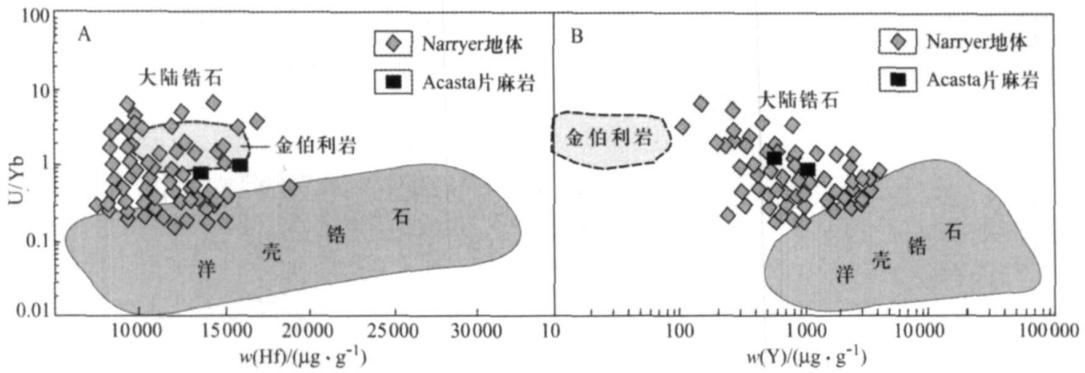


图 8 区分大陆和海洋锆石的  $U/Yb-Hf$  和  $U/Yb-Y$  图解<sup>[31]</sup>

Fig 8 Continental and ocean crust discrimination diagram using zircon fields defined by data points in figure 7<sup>[31]</sup>

比值低。另一方面,由于  $Th^{4+}$  离子半径比  $U^{4+}$  大,  $Th$  比  $U$  在锆石晶格中更不稳定,在变质过程中  $Th$  比  $U$  更容易被“逐出”锆石晶格,也导致重结晶的锆石  $Th/U$  比值低。总之,变质成因或热液成因的锆石  $Th/U$  比值一般低于  $0.10$ <sup>[39,41]</sup>。 $Th/U$  比值非常低的( $< 0.02$ )的锆石晶域主要与温度明显低于高温变质事件的晚期矿物-流体反应有关<sup>[42-44]</sup>。然而,在许多情况下变质成因(包括重结晶的和高温反应作用中生长)的锆石  $Th/U$  比值  $> 0.10$ ,并有较大变化,  $Th/U > 0.15$ ,并可达  $3.2$ <sup>[45-46]</sup>。

Müller 等<sup>[47]</sup>发现重结晶锆石和新生长的锆石的  $Th/U$  比值与原先的岩浆锆石相比未发生变化,从未在  $0.10$  以下。还发现在确切是同期变质深熔熔体中的锆石具有高  $Th/U$  比值<sup>[37,43]</sup>,一些产于成矿花岗岩中的热液锆石  $Th/U$  比值变化范围为  $0.05 \sim 0.82$ 。

综合上述可以看出,用  $Th/U$  比值作为锆石成因标志应该谨慎,它主要反映的是母体的特点或形成时局部的、甚至包括流体源区的化学环境,应与其他综合的化学指标结合使用。

我们对河北东坪钾化、硅化蚀变碱性正长岩中的锆石的分析表明,其  $Th$ 、 $U$  含量明显高于一般锆石的范围,为  $538 \sim 26844 \mu g/g$ ,  $Th$  为  $133 \sim 12244 \mu g/g$ ,仅少数颗粒较低, $U$  为  $94 \sim 469 \mu g/g$ ,  $Th$  为  $13 \sim 72 \mu g/g$ ,  $Th/U$  比值变化范围大,为  $0.08 \sim 2.07$ 。未蚀变的碱性正长岩中锆石  $U$  含量为  $43 \sim 564 \mu g/g$ ,  $Th$  为  $6 \sim 308 \mu g/g$ ,  $Th/U$  为  $0.04 \sim 0.88$ <sup>[48]</sup>。

我们对东秦岭方城糜棱岩化、白云母化正长岩中锆石的研究发现<sup>[49]</sup>,蚀变作用使  $U$ 、 $Th$  含量明显增加,变化范围  $U$  为  $32 \sim 1550 \mu g/g$ ,  $Th$  为  $188 \sim$

$4059 \mu g/g$ ,  $Th/U$  比值变化范围大,为  $0.7 \sim 45$ 。在该岩体锆石中,可明显看到锆石颗粒中热液成因氟碳铀矿,反映了热液流体对锆石的蚀变作用(见原文图 3)。

在蚀变作用的开放体系条件下,造成锆石的  $U-Pb$  体系破坏,放射成因  $Pb$  丢失(铅的活动性大于铀),使锆石  $U-Pb$  年龄降低。 $Th/U$  比值常与其  $U-Pb$  年龄呈正相关, Hoskin 等<sup>[40]</sup>认为,只有  $Th/U$  比值最低、年龄值最小测定点的年龄值加权平均值才能代表锆石重结晶的时间。

Harrison 等<sup>[13]</sup>对西藏东南的 Dala 杂岩(二长闪长岩-花岗闪长岩,年龄  $(44 \pm 1) Ma$ )中单颗粒锆石的  $Th/U$  比值和锆石  $T_{Ti}$  温度计所获得的温度  $T_{Ti}^{zircon}$  进行了对比,发现  $Th/U$  比值的对数与  $T_{Ti}^{zircon}$  成正比。这是由于在低温下形成的锆石  $U$ 、 $Th$  含量比高温形成的高(图 9)。

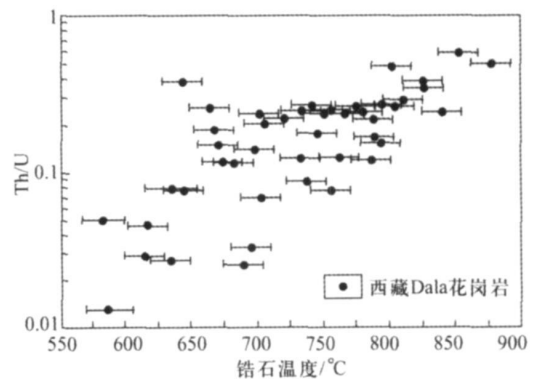


图 9 西藏 Dala 杂岩  $Th/U$  比值  $T_{Ti}^{zircon}$  关系<sup>[13]</sup>

Fig 9 Plot showing the variation of  $Th/U$  with zircon temperature  $T_{Ti}^{zircon}$  in Dala complex of Xizang (Tibet)<sup>[13]</sup>

### 3.3 热液锆石

热液锆石是指由富水的流体中形成的,或者是

受这种流体蚀变形成的锆石。它既可以从热液流体中形成,也可以从流体饱和的残留熔体中形成,其形成温度从岩浆向热液过渡的晚期岩浆系统的 600 °C 降低到中温成矿系统的 300 °C。

热液锆石的重要证据是产于热液石英或碳酸盐中并与其他热液矿物共生和/或含有流体包裹体及热液矿物包裹体。在形态上常呈海绵状,微孔隙多、包裹体多,这与具有岩浆振荡环带的岩浆锆石明显不同。

热液锆石保留了结晶的历史:从流体不饱和条件下岩浆振荡环带生长,到流体饱和岩浆条件,再到热液流体改造。热液锆石可由 3 种机制形成<sup>[50]</sup>:

(1) 溶解再沉淀,这可在高压/低温的变质火成岩中形成<sup>[51]</sup>; (2) 在低温条件(120~200 °C)水流体和非晶质的(蛻晶质的)锆石之间的离子交换和结构的恢复; (3) 由锆石饱和的水流体中结晶。

热液锆石的微量和稀土元素组成明显不同于岩浆锆石。岩浆锆石 HfO<sub>2</sub> 含量一般小于 3%,但热液锆石 HfO<sub>2</sub> 含量可达 4.96%<sup>[50]</sup>。我们分析的东坪金矿蚀变碱性正长岩中,蚀变弱的锆石 HfO<sub>2</sub> 为 5 459~5 742 μg/g,热液改造的锆石 HfO<sub>2</sub> 为 7 791~9 410 μg/g。锆石的 U、Th 和 REE 含量越高,其阴极发光(CL)强度越弱。

锆石中稀土元素的进入是基于“磷钇矿式”置换:  $Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow REE^{3+} + P^{5+}$ 。在稀土元素中重稀土元素 Lu 离子半径为  $0.0977 \times 10^{-10}$  m, Y<sup>3+</sup> 为 0.1019 nm; 轻稀土元素 La 的离子半径为 0.116 nm, 而 8 配位的 Zr<sup>4+</sup> 离子半径为 0.084 nm, 因此,重稀土元素离子与 Zr<sup>4+</sup> 离子半径更接近,更容易进入锆石晶格,导致锆石中强烈富集重稀土,这明显反映在分配系数上。Hanchar 和 Westren<sup>[52]</sup> 综合了自然界火山岩和熔体包裹体样品及由高温高压实验研究所获得的锆石的稀土分配系数(图 10),可以看出锆石对稀土元素的分配系数有以下特点:重稀土(HREE)分配系数明显高于轻稀土(LREE),在一个样品中  $D_{Lu}$  比  $D_{La}$  高 1~5 个数量级;不同类型岩石之间稀土分配系数差别大,对于轻稀土变化达 4 个数量级,而重稀土变化相对较小,为 2 个数量级;稀土分配系数明显与形成锆石的岩浆成分有关,以硅不饱和和碱性岩中锆石的稀土分配系数最高,而基性岩最低。

不同稀土元素之间的差异可从其离子半径及相关晶格变化得到解释。在分配系数对离子半径的

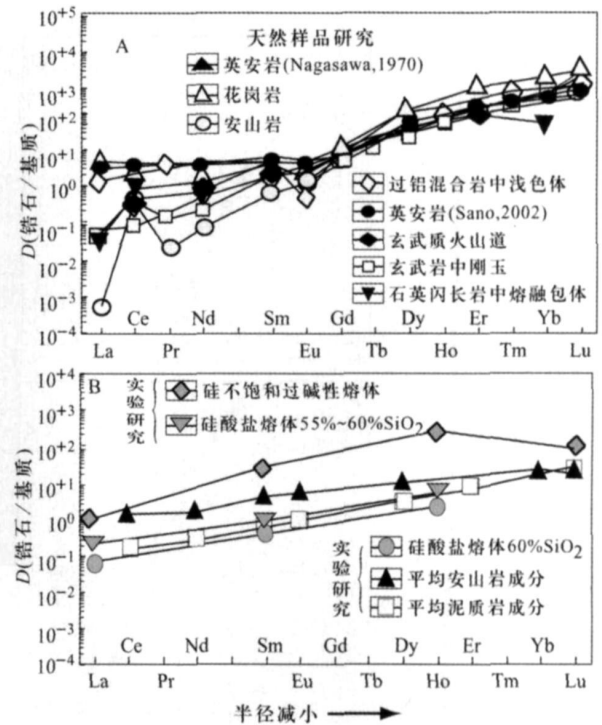


图 10 自然界(A)和实验合成(B)锆石的稀土分配系数<sup>[52]</sup>

Fig 10 Plot of partition coefficients ( $D$ ) for REE in zircon from selected natural samples (A) and synthetic experimental studies (B)<sup>[52]</sup>

Onuma 图解中,从 Lu 到 La 构成简单抛物线(图 11),该曲线顶部是最适合被置换的 Zr<sup>4+</sup> 的位置,从曲线上稀土元素的排列顺序可以看出,重稀土特别是 Lu 最先置换 Zr<sup>4+</sup>。从图上还可以看出 Ce 明显偏离抛物线,反映在锆石 Ce 的分配系数  $D_{Ce}$  明显高于其他轻稀土元素,Ce 具有显著正异常。这是由于在氧化条件下 Ce<sup>3+</sup> 氧化成 Ce<sup>4+</sup>,它与 Zr<sup>4+</sup> 电价相同,在置换时不需电价补偿,因而比其他 LREE 容易进入锆石晶格而形成 Ce 正异常。

根据近年来对锆石的稀土元素分析,岩浆锆石的稀土元素含量从 La 到 Lu 急剧增加,强烈富集重稀土,稀土元素分布呈陡左倾型(图 12),  $(Sm/La)_N$  为 22~110;另一显著特点是 Ce 呈明显正异常,  $Ce/Ce^*$  为 32~49,并呈明显 Eu 负异常<sup>[50]</sup>。但热液锆石呈现与岩浆锆石明显不同的稀土组成:稀土元素总含量增加,特别是轻稀土元素含量明显增加,稀土元素分布型式变得平缓,  $(Sm/La)_N$  降低为 1.5~4.4, Ce 正异常降低为 1.8~3.5,在  $(Sm/La)_N-La$  和  $Ce/Ce^*-(Sm/La)_N$  图解中,可明显区分出岩浆和热液锆石(图 13)<sup>[50]</sup>。

我们对东坪金矿赋矿的蚀变碱性正长岩中的单

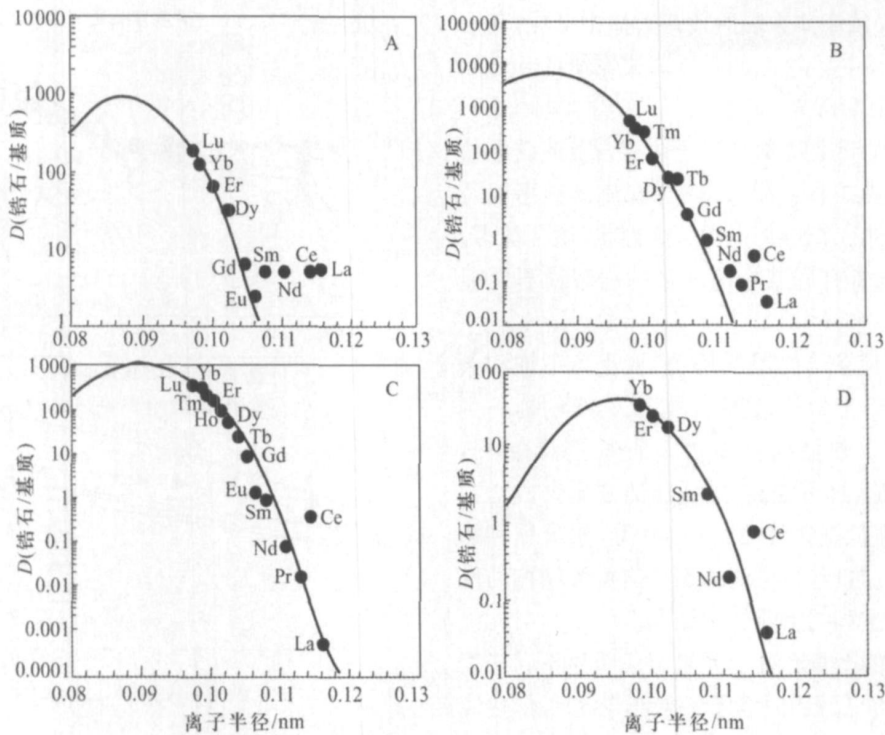


图 11 锆石-熔体 REE 分配系数的 Onuma 图解<sup>[52]</sup>  
 Fig 11 Onuma diagrams showing measured zircon-melt REE partition coefficients as a function of REE radius<sup>[52]</sup>

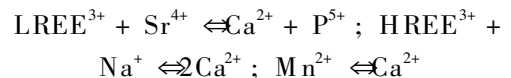
颗粒锆石稀土分析表明(图 13), 在分析的 15 个颗粒中, 3 个颗粒具有较明显的岩浆锆石特点, 在形态上具有环带, 重稀土相对富集,  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  为 48.67 ~ 79.36, Ce 呈明显正异常,  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  为 19.63 ~ 91.9。其余颗粒均与岩浆锆石明显不同, 晶体颗粒形态非常不规则, 阴极发光暗淡, 稀土元素总含量明显增加, 为(509.7~ 9 933)  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 轻稀土元素含量增加,  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  值降低为 7.62~ 29.46, Y 含量增加到 712.8~ 10 105.8  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Ce 正异常不明显,  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  降低为 1.83~ 5.05, Eu 为弱的正异常,  $\delta\text{Eu}$  为 0.96 ~ 1.27。在  $(\text{Sm}/\text{La})_N$ -La 和  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ - $(\text{Sm}/\text{La})_N$  图解中(图 14), 东坪蚀变碱性正长岩中的锆石分布于岩浆锆石与热液锆石过渡区, 并落在典型或靠近热液锆石的扩展区, 表明这种锆石属于热液改造型锆石。

对锆石成分特点及其在地球化学研究中的应用可概括为表 3。

### 3.4 磷灰石

磷灰石( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ )是各种类型岩浆及热液系统常见的副矿物, 它是岩石中 REE 和 Sr 的主要携带矿物之一, 并富含 U、Th。磷灰石的

含量与岩石  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量成正比, 而与  $\text{SiO}_2$  含量成反比。碱性岩中的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量高, 磷灰石的含量可达 0 n%。磷灰石中含有大量的微量元素 Sr、U、Th、Mn、Si、S、Na 和稀土元素, 这些微量组分是以置换  $\text{Ca}^{2+}$  而进入磷灰石晶格的, 其置换反应式如下<sup>[53-55]</sup>:



根据磷灰石中 U、Th 同位素组成, 可进行同位素定年。磷灰石被广泛用于裂变径迹分析研究岩石热历史, 本文不予介绍。

大量研究表明, 磷灰石中微量元素特别是稀土元素的含量(或比值)特点, 灵敏地反映了其赋存体系(岩浆或热液)的特点, 因此, 磷灰石是成岩过程和条件(氧化-还原)的优良指示剂。另一方面, 磷灰石还是挥发份 F、Cl、OH 的重要携带矿物, 这些挥发组分在磷灰石中含量的变化能反映成矿流体的变化特点。

如上所述, 稀土元素在磷灰石结构中置换  $\text{Ca}^{2+}$ , 而  $\text{Ca}^{2+}$  在晶格中占据两个位置, 较大的 9 次配位和较小的 7 次配位。因此, 它可以容纳从 La 到 Lu 所有的稀土元素。磷灰石是稀土完全(任意)配

表3 锆石重要化学特征及其应用( 据文献[36], 有修改)

Table 3 Key chemical features of zircon and their applications

化学和物理参数	离子置换	主要应用	评论
U, Th U 可达 500 $\mu\text{g/g}$ Th 可达 500 $\mu\text{g/g}$	$(\text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+}) = \text{Si}^{4+}$	U-Pb 定年	一致线作图可用于评价 U、Pb 衰变形成的同位素, Th/U 比值常用于区分岩浆与变质和热液成因锆石, 但必须仔细检查。
He	由 U, Th 衰变产生	用 U-Th-He 热年龄测定剥露和景观发展速度	低温测年法是依据锆石对 He 的封闭和丢失, 这种方法给出了锆石经过约 40 °C 的冷却年龄。
Hf, 多数 < 3%	$\text{Hf}^{4+} = \text{Si}^{4+}$	Hf 同位素可以研究地壳停留时间和大陆生长; 判断形成锆石的岩浆源区是地壳还是地幔	$^{176}\text{Lu}$ 衰变形成 $^{176}\text{Hf}$ , 锆石高 Hf/Lu 比值表明 $^{176}\text{Hf}/^{172}\text{Hf}$ 比值随时间变化小, 因此, 参考地球模式, 它可以用于推测源区。
Ti 含量可达 120 $\mu\text{g/g}$	$\text{Ti}^{4+} = \text{Si}^{4+}$ $\text{TiO}_2 + \text{ZrSiO}_4 = \text{ZrTiO}_4 + \text{SiO}_2$ 金红石+ 锆石 $= \text{Ti}^{IV}$ 锆石+ 石英	锆石中 Ti 温度计 误差 $\pm 5$ °C	当锆石与金红石平衡时, Ti 可达最大含量。该温度计可以获得产于岩浆冷却的晚期阶段锆石的结晶温度, 或随金红石的变质锆石生长的温度。
Y 和 REE Y 含量多数 < 5 000 $\mu\text{g/g}$ REE 总含量 < 2 500 $\mu\text{g/g}$	$(\text{Y}^{3+}, \text{REE}^{3+})\text{P}^{5+}$ $= \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$	锆石的稀土元素组成可重建岩浆的历史; 是岩浆源区的标志; 矿物反应转向的年龄	需要广泛了解锆石、熔体和竞争矿物之间在不同 T、P、成分和氧逸度条件下的微量元素分配资料。
Ce	$\text{Ce}^{4+} = \text{Zr}^{4+}$	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 比值可以计算形成锆石的岩浆体系的氧逸度	在氧化条件下 Ce 氧化为 $\text{Ce}^{4+}$ , 通过分配系数计算 $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 比值, 判断氧逸度相对高低。
O 同位素组成		判断沉积物和地壳对岩浆源区贡献, 检验地壳循环	在低温条件, $^{18}\text{O}$ 和 $^{16}\text{O}$ 发生明显分异。锆石中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值变化用于确定受低温分异影响的源区的作用。

分型矿物, 即磷灰石型<sup>[56-57]</sup>, 这就是说磷灰石中稀土元素的含量不像独居石那样强烈选择轻稀土 LREE (属轻稀土强选择型配分矿物), 也不像磷钇矿那样强烈选择重稀土 HREE (属重稀土强选择型配分矿物)。因此, 磷灰石中稀土元素的组成决定于它形成时体系(岩浆或流体)中稀土组成特点。对自然界火山岩中磷灰石斑晶, 以及用不同成分岩浆体系合成的磷灰石所获得的磷灰石对稀土的分配系数测定表明<sup>[58-60]</sup>, 中组稀土元素( $\text{Sm}-\text{Ho}$ )的分配系数高于  $\text{La}-\text{Nd}$ ,  $\text{Er}-\text{Lu}$ 。这表明在一般情况下磷灰石应当富集中组稀土, 但温度和体系成分对磷灰石稀土分配系数影响大, 例如在 950 °C 时  $\text{SiO}_2$  从 50% 增加到 68%, 稀土元素分配系数平均值从 7 增加到 30<sup>[60]</sup>, 温度增加 130 °C, REE 分配系数降低为 1/2。Belousova 等<sup>[55]</sup> 对澳大利亚昆士兰花岗岩中磷灰石研究表明, 其稀土元素含量与花岗岩  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  含量以及 Al 饱和度(ASI)密切相关。

我们曾用  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  和  $\delta\text{Eu}$  将不同类型岩石中的磷灰石作图, 发现不同类型岩石有不同分布区, 碱性岩和碳酸岩磷灰石具有最大的  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  和  $\delta\text{Eu}$

值, 花岗岩类最小, 基性和中性岩居于它们的过渡区<sup>[57]</sup>。张绍立等<sup>[61]</sup> 较系统地研究了华南不同类型花岗岩中磷灰石的稀土组成, 发现不同类型花岗岩中磷灰石稀土组成明显不同, 南岭系列(大致相当于 S 型)花岗岩中磷灰石  $\sum\text{REE}$  较低, 平均 4 571  $\mu\text{g/g}$ , 相对富重稀土,  $\sum\text{Ce}/\sum\text{Y} \ll 1$  (0.68), Eu 强烈亏损, 成“V”形分布型式。长江系列(大致相当于 I 型)花岗岩中磷灰石  $\sum\text{REE}$  高, 平均 8 571  $\mu\text{g/g}$ , 轻稀土相对富集,  $\sum\text{Ce}/\sum\text{Y} \gg 1$  (平均 7.15), Eu 富集, 呈陡右倾分布型式。Hsieh 等<sup>[62]</sup> 对华南南岭不同类型花岗岩中磷灰石的稀土元素地球化学进行了系统研究, 并系统地与花岗岩的 Nd 同位素组成和岩石化学特点相结合探讨花岗岩形成条件和源区。他们的研究表明, 辉长岩、正长岩和 I 型花岗岩中的磷灰石明显富轻稀土, Eu 中等亏损, 而伟晶岩、过铝质 ( $\text{ASI} > 1.1$ ) 花岗岩中磷灰石重稀土元素明显富集, Eu 强烈亏损。随花岗岩 Al 饱和度指数 ASI 增加 ( $\text{ASI} > 1.1$ ) 和  $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$  值降低 ( $\varepsilon_{\text{Nd}}(t) < -8$ ), 磷灰石的重稀土含量增加并明显富集, Eu

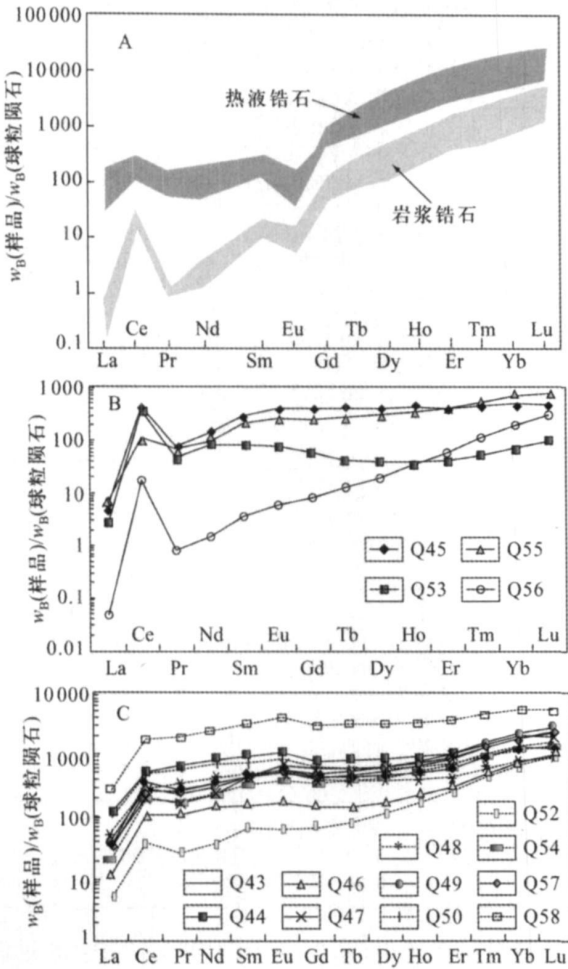


图 12 东坪蚀变碱性正长岩中的单颗粒锆石稀土组成  
Fig 12 Chondrite-normalized REE patterns of different types of zircons in Dongping gold deposit, Hebei Province, China  
A 一岩浆和热液锆石<sup>[50]</sup>; B 一东坪蚀变碱性正长岩中岩浆和热液蚀变锆石。

亏损程度明显增加。

磷灰石中稀土元素组成在成矿作用研究中也有较多的应用。1983年, Fleischer<sup>[63]</sup>就系统地研究了不同类型岩浆岩、片麻岩、混合岩和瑞典基鲁钠型铁矿石中磷灰石的稀土元素组成, 他们的研究表明, 不同类型的岩浆岩中磷灰石的 La/Nd 比值随 (La+Ce+Pr) 含量增加而增加, 而 100Y/Y+∑REE 比值随 (La+Ce+Pr) 含量增加而减小, 均构成平滑曲线, 而沉积岩中磷灰石则偏离上述曲线。Fleischer<sup>[63]</sup>将基鲁钠型铁矿石中磷灰石稀土分析资料与上述结果对比, 均一致地落在岩浆岩曲线上, 据此, 他认为基鲁钠型铁矿属侵入岩浆形成, 而非 Parak<sup>[64]</sup>所认为的属火山喷气-沉积成因。我们对云南迤纳厂铁矿稀土矿石中磷灰石的稀土元素和

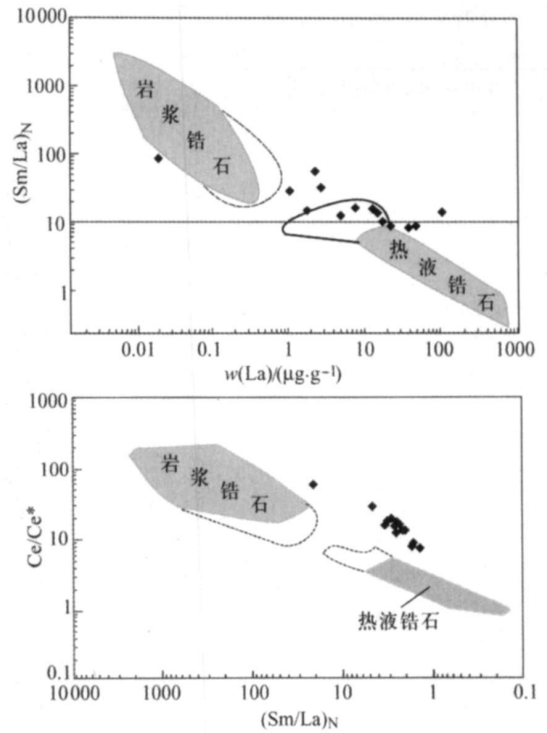


图 13 区分岩浆和热液锆石的 (Sm/La)<sub>N</sub>-La 和 Ce/Ce\*-(Sm/La)<sub>N</sub> 图解<sup>[50]</sup>  
图中菱形投点为东坪金矿中锆石。  
Fig. 13 Discrimination diagram of (Sm/La)<sub>N</sub>-La and (Ce/Ce\*)<sub>N</sub>-(Sm/La)<sub>N</sub> for magmatic and hydrothermal zircons<sup>[50]</sup>

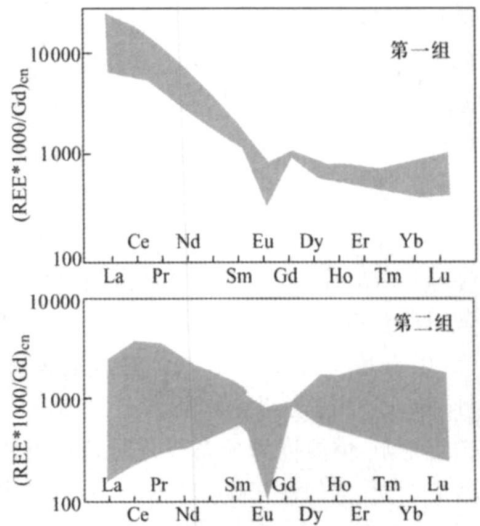


图 14 花岗岩中磷灰石的球粒陨石标准化、Gd 校准分布型式<sup>[55]</sup>  
Fig. 14 Chondrite-normalized, Gd-adjusted (Gd=100) REE patterns of apatites from reduced(group 1) and highly oxidized granitoids of Mt. Isa Inlier (group 2)<sup>[55]</sup>

Sr 同位素组成分析表明, 它们与幔源岩石差别大, 因此, 该矿床与火成碳酸盐可能无关<sup>[57]</sup>。Belousova 等<sup>[55]</sup>研究澳大利亚昆士兰 Mt Isa 构造窗花岗岩



中磷灰石的稀土和微量元素组成后指出, 按 La/Sm、La/Ce 比值和 Sr、Th、Mn 含量, 该花岗岩可划分为高氧化高分异型和弱分异还原型两组(图 14)。两组中磷灰石的微量元素和稀土元素组成明显不同, 强氧化高分异型花岗岩中磷灰石 Sr 含量变化大, 为 30~ 400  $\mu\text{g/g}$ ; Th 含量高; LREE 相对于中组 MREE 和重稀土 HREE 富集; LREE 陡倾斜, La/Sm > 4; Mn 含量低, < 400  $\mu\text{g/g}$ ; La/Ce 高, > 0.4, 这种类型的花岗岩与区内 Cu-Au 成矿有关。

我们对东坪金矿蚀变岩型碱性正长岩的磷灰石的 REE 含量进行了单颗粒 LAICPMS 分析, 其主要特点如下: (1) 稀土元素含量较高,  $\sum\text{REE} + \text{Y}$  为 1370~ 7100  $\mu\text{g/g}$ 。(2) 稀土元素的组成明显分成两类(图 15): 第一类是轻稀土强烈富集型, 形成陡右倾斜的球粒陨石标准化分布型式,  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  为 70.5~ 256.6; 稀土元素总含量高,  $\sum\text{REE} + \text{Y}$  (2495~ 7100)  $\mu\text{g/g}$ ; 第二类是中组稀土 Sm-Ho 明显富集型,  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  为 1.70~ 10.88,  $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  为 7.20~ 8.13, 稀土元素总含量低,  $\sum\text{REE} + \text{Y}$  为 1370~ 1674  $\mu\text{g/g}$ , 形成明显中凸形的稀土元素分布型式。第二类型中轻稀土部分明显分为两个亚组: 第一亚组的轻稀土元素呈现典型的 M 型四分组效应,  $\text{La}_N < \text{Ce}_N < \text{Pr}_N < \text{Nd}_N < \text{Sm}_N < \text{Eu}_N > \text{Gd}_N$ ; 第二亚组为“W”与“M”复合型, 即  $\text{La}_N > \text{Ce}_N < \text{Pr}_N < \text{Nd}_N$  形成 W 型四分组,  $\text{Sm}_N < \text{Eu}_N > \text{Gd}_N$  形成 M 型四分组。

上述特点表明, 东坪金矿蚀变岩型碱性正长岩矿石的形成经历了两种过程的叠加作用, 第一种类型代表强烈富轻稀土的碱性岩浆作用, 而第二种为强烈富中组稀土热液流体交代作用。

挥发份在岩浆演化中起着重要作用, 因此, 发展一种新的了解挥发份平衡和岩浆过程的技术是提高我们认识火山是如何活动的关键。磷灰石晶格中有 H、F 和 Cl, 可以作为研究对象, 火山喷出岩中磷灰石斑晶和熔融包体对挥发份的分配系数(磷灰石/熔融包体), 可使了解喷发岩浆的复杂历史, 磷灰石可作为岩浆湿度计 (hydrometer)、氟度计 (fluorimeter) 和氯度计 (chlorimeter)<sup>[65]</sup>。

磷灰石是富挥发份 F、Cl 和 OH 的矿物, 可以将其视为 3 个端员的固体溶液。这 3 个端员为 F 磷灰石 (F-ap), Cl 磷灰石 (Cl-ap) 和羟基磷灰石 (OH-ap)。磷灰石化学成分和流体成分之间的交换反应如

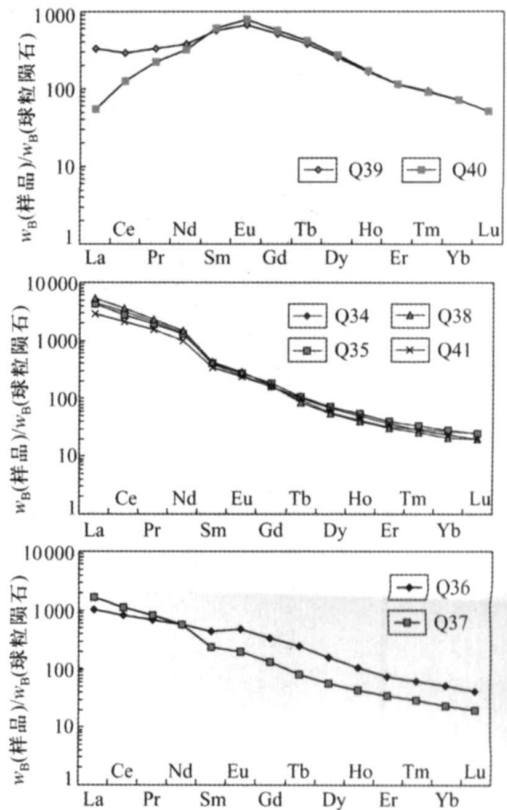
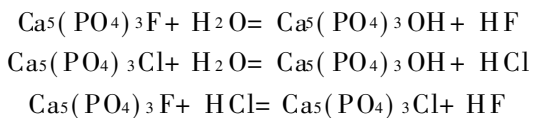


图 15 东坪金矿蚀变岩型矿石磷灰石稀土元素组成  
Fig 15 Chondrite-normalized REE patterns of apatites from altered rock type ores in Dongping gold deposit, Hebei Province, China

下<sup>[66]</sup>



对于智利北部的磁铁矿-磷灰石矿床成因有岩浆热液成因及晚期富 Fe 岩浆与含水流体混合等不同的认识。Treloar 和 Colley<sup>[66]</sup> 分析了铁矿石中磷灰石 F 和 Cl 的含量和分布特点, 根据上述不同挥发份磷灰石的形成机制, 发现磷灰石中 Cl 呈明显带状分布: 在磷灰石核部 Cl 含量高, 而边部明显降低, 表明  $X_{\text{F-ap}}/X_{\text{Cl-ap}}$  从核部到边部增加, 而  $X_{\text{Cl-ap}}$  和  $X_{\text{Cl-ap}}/X_{\text{OH-ap}}$  呈相反的趋势。由于 F、Cl 在磷灰石-岩浆-蒸汽体系中的分配特点是  $(\text{Cl}/\text{F})_{\text{磷灰石}} < (\text{Cl}/\text{F})_{\text{岩浆}} < (\text{Cl}/\text{F})_{\text{蒸汽}}$ <sup>[67]</sup>, 区内 Fresia 矿床中存在 Cl 磷灰石表明磷灰石的生长不是简单地受控于岩浆-蒸汽体系的分异作用。本区铁矿石中磷灰石 F、Cl 含量的变化及明显的分布反映了热液流体中 HCl、HF 原始逸度  $f_{\text{HF}}$  和  $f_{\text{HCl}}$  的变化, 这种变化与从富挥发份的晚期阶段分离出富 Fe 岩浆或所分出的岩浆蒸气中

晶出的磷灰石不一致, 它们更可能代表了两种明显不同流体的混合: 第一种是直接由原始岩浆分异的富 Fe-P 的岩浆蒸气; 第二种是含有来自围岩熔岩的 Ca 和 Cl 的热液大气降水流体。这表明, 虽然 F 可来自岩浆, 但至少部分 Cl 来自围岩。它可以根据矿物化学区分岩浆的和热液的磁铁矿-磷灰石矿床, 原先认为是纯岩浆过程形成的磁铁矿-磷灰石矿床的结构, 实际是热液改造形成的。岩浆流体的源物质可能是由原始钙碱性玄武质岩浆分异的富 Fe-P 的酸性岩浆。

本文概略介绍了近年来发表的有关副矿物在成岩成矿温度、氧逸度和物质来源方面的重要研究成果, 显示了副矿物的地球化学特征在成岩成矿作用研究中具有广阔的发展前景, 我国应加强在该领域的研究。

## References

[ 1 ] Watson E B, Harrison M T. Zircon saturation revisited: Temperature and composition effects in a variety of crustal magma types[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 64: 295-304.

[ 2 ] Miller C F, McDowell S M, Mapes R W. Hot and cold granites? Implications of zircon saturation temperatures and preservation of inheritance[J]. *Geology*, 2003, 31(6): 529-532.

[ 3 ] Chappell B W, Bryant C J, Wybon D, et al. High- and low-temperature I-type granite[J]. *Resource Geol*, 1998, 48: 225-236.

[ 4 ] Chappell B W, White A J R, Williams I S, et al. Low- and high-temperature granites[J]. *Trans Roy Soc Edinburgh Earth Sci*, 2004, 95: 125-140.

[ 5 ] White A J R. Petrographic characteristics of high and low temperature granites[C] // Hutton Symposium V, Abstract, 2003: 163.

[ 6 ] Degeling H S. Zr Equilibria in Metamorphic Rocks[D]. Australian National University, 2003: 231.

[ 7 ] Troitzsch U, Ellis D J. High  $p$ - $T$  study of solid solutions in the system  $ZrO_2$ - $TiO_2$ : The stability of srilankite[J]. *Eur J Mineral*, 2004, 16: 577-584.

[ 8 ] Troitzsch U, Ellis D J. The  $ZrO_2$ - $TiO_2$  phase diagram[J]. *J Mat Sci*, 2005, 40: 577-584.

[ 9 ] Zack T, Moraes R, Kronz A. Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2004, 148: 471-488.

[ 10 ] Watson F B, Wark D A, Thomas J B. Crystallization thermometers for zircon and rutile[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2006, 151: 413-433.

[ 11 ] Page F Z, Fu B, Kita N T, et al. Zircons from kimblite: New insights from oxygen isotopes, trace element, and Ti in zircon thermometry[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3887-3903.

[ 12 ] Fu B, Page F Z, Cavosie A J, et al. Ti-in-zircon thermometry: Applications and limitations[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2008, 156: 197-215.

[ 13 ] Harrison T M, Watson E B, Aikman A B. Temperature spectra of zircon crystallization in plutonic rocks[J]. *Geology*, 2007, 35: 635-638.

[ 14 ] Baldwin J A, Brown M, Schmitz M D. First application of titanium-in-zircon thermometry to ultrahigh-temperature metamorphism[J]. *Geology*, 2007, 35: 295-298.

[ 15 ] Ferry J M, Watson E B. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-rutile thermometers[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2007, 154: 429-437.

[ 16 ] Tomkins H S, Powell P, Ellis D J. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer[J]. *J Metam Geol*, 2007, 25: 703-713.

[ 17 ] Hayden L A, Watson E B. Rutile saturation in hydrous siliceous melts and its bearing on Ti thermometry of quartz and zircon[J]. *Earth Planetary Sci Lett*, 2007, 258: 561-568.

[ 18 ] Wark D A, Watson E B. Titanite: A titanium-in-quartz geothermometer[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2006, 152: 743-754.

[ 19 ] Wark D A, Hildrith W, Spear F S, et al. Pre-eruption recharge of the Bishop magma system[J]. *Geology*, 2007, 35: 235-238.

[ 20 ] Canil D. The Ni-in-garnet geothermometer: Calibration at natural abundances[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1999, 136: 240-246.

[ 21 ] Ryan C G, Griffin W L, Pearson N J. Garnet geotherms: Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks[J]. *J Geophys Res*, 1996, 101: 5611-5626.

[ 22 ] Canil D. An experimental calibration of Ni in garnet geothermometer with applications[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1994, 117: 410-420.

[ 23 ] Pyle J M, Spear F S. An empirical garnet (YAG)-xenotime thermometer[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 138: 51-58.

[ 24 ] Suzuki K, Adachi M. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa in the south Kilakami terrane, northeast Japan revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime[J]. *Geoch J*, 1997, 25: 357-376.

[ 25 ] Pyle J M, Spear F S, Rudnick L, et al. Monazite-xenotime-garnet equilibrium in metapelites and a new monazite-garnet thermometer[J]. *J Petrol*, 2001, 42: 2083-2107.

[ 26 ] Hayden L A, Watson E B, Wark D A. A thermobarometer

- for sphene (titanite)[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2008, 155: 529-540.
- [27] Ballard J R, Palin J M, Campell I H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002, 144: 347-374.
- [28] Liang H Y, Campbell I H, Allen C, et al. Zircon Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> ratios and ages for Yulong ore-bearing porphyries in eastern Tibet[J]. *Miner Deposita*, 2006, 41: 152-159.
- [29] Parkinson I J, Arculus R J. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites[J]. *Chem Geol*, 1999, 160: 409-423.
- [30] Wood B J, Virgo D. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 1277-1291.
- [31] Grimes C B, John B E, Kelemen P B. Trace element chemistry of zircon from oceanic crust: A method for distinguishing detrital zircon provenance[J]. *Geology*, 2007, 35(7): 643-646.
- [32] Klien E M. Geochemistry of the igneous oceanic crust [C] // Rudnick R L. *Treatise on Geochemistry (3) "The Crust"*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 433-464.
- [33] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [C] // Rudnick R L. *Treatise on Geochemistry (3) "The Crust"*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 1-64.
- [34] Farmer G L. Continental basaltic rocks [C] // Rudnick R L. *Treatise on Geochemistry (3) "The Crust"*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 85-122.
- [35] Caro G, Boundon B, Birck J L, et al. <sup>146</sup>Sm-<sup>142</sup>Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle[J]. *Nature*, 2003, 423: 428-432.
- [36] Harrison T M, Bilcheet-Toft J, Muller W, et al. Heterogeneous hadean hafnium: Evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga[J]. *Science*, 2005, 310: 1947-1950.
- [37] Belousova E A, Griffin W L, Suzanne Y, et al. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002, 143: 602-622.
- [38] Harley S L, Kelly N M, Müller A. Zircon behavior and the thermal histories of Mountain Chains[J]. *Elements*, 2007, 3: 25-30.
- [39] Schaltegger U, Fanning C M, Gunther D, et al. Growth, annealing and recrystallization of zircon and preservation of monazite in high-grade metamorphism conventional and in situ U-Pb isotope, cathodoluminescence and microchemical evidence[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1999, 134: 186-201.
- [40] Hoskin P W O, Black J P. Metamorphic zircon formation by solid state recrystallization of protolith igneous zircon[J]. *J Metam Geol*, 2000, 18: 423-439.
- [41] Rubattu D. Zircon trace element geochemistry: Partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism[J]. *Chem Geol*, 2002, 184: 123-138.
- [42] Vavra G, Schimid R, Gebauer D. Internal morphology, habit and U-Th-Pb microanalysis of amphibole-to granulite facies zircons: Geochronology of the Ivrea Zone (Southern Alps) [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1999, 134: 360-404.
- [43] Harley S L, Kinny P D, Snape I, et al. Zircon chemistry and the definition of events in Archean granulite terrains [C] // Cassidy K F, Dunphy J M, Van Kranendonk M J. *Extended Abstracts of 4<sup>th</sup> international Archean Symposium*. AGSO-Geoscience 2 Australia Record, 2001/37. Canberra, 2001: 511-513.
- [44] Carson C J, Ague J J, Grove M, et al. U-Pb isotopic behaviors of zircon during upper-amphibolite facies fluid infiltration in the Napier Complex, east Antarctica[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 199: 287-310.
- [45] Carson C J, Ague J J, Coath C D. U-Pb geochronology from Tonagh island, East Antarctica: Implications for the timing of ultra-high temperature metamorphism in the Napier Complex[J]. *Precambrian Research*, 2002, 116: 237-263.
- [46] Kelly N M, Harley S L. An integrated microtextural and chemical approach to zircon geochronology: Refining the Archean history of the Napier Complex, East Antarctica[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2005, 149: 57-84.
- [47] Müller A, O'Brien P J, Kennedy A, et al. Linking growth episodes of zircon and metamorphic textures to zircon chemistry: An example from the ultrahigh-temperature granulites of Rogaland (SW Norway) [C] // Vance D, Müller W, Villa I M. *Geochronology: Linking the isotopic record with petrology and textures*. Geological Society of London Special Publ, 2003, 220: 65-81.
- [48] Miao L, Qiu Y, McNaughton N, et al. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of granitoid from Dongping area, Hebei Province, China: Constrains on tectonic evolution and geodynamic setting for gold metallogeny[J]. *Ore Geology Reviews*, 2002, 19: 187-204.
- [49] Bao Z W, Wang Q, Bai G D, et al. Mylonitization and hydrothermal alteration impacts on U-Pb system of zircons: A case study of Fangcheng syenites in eastern Qinling Orogen [J]. *Geochimica*, 2009, 38(1): 27-36 (in Chinese).
- [50] Hoskin P W O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of hadean zircon from the Jack Hills, Australia[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(3): 637-648.
- [51] Tomaschek F, Kennedy A K, Villa I M, et al. Zircons from Syros, Cyclades, Greece: recrystallization and mobilization of

- zircon during high-pressure metamorphism[J]. *Jour Petrol*, 2003, 44: 1977-2002.
- [52] Hancher J M, Westren W V. Rare earth element behavior in zircon-melt systems[J]. *Elements*, 2007, 3: 37-42.
- [53] Fleet M E, Pan Y. Site preference of rare earth elements in fluorapatite[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80: 329-335.
- [54] Sha L K, Chappell B W. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 3861-3881.
- [55] Belousova E A, Walters S, Griffin W L, et al. Trace elements signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, northwestern Queensland [J]. *Austr Jour Earth Sci*, 2001, 48: 603-619.
- [56] Guo C J. *Mineralogical Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1965: 227-228 (in Chinese).
- [57] Wang Z G, Yu X Y, Zhao Z H. *Rare Earth Element Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1989: 58-62 (in Chinese).
- [58] Nagasawa H. Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites[J]. *EPSL*, 1970, 9: 359-364.
- [59] Fujimaki H. Partition coefficients of Hf, Zr and REE between zircon, apatite and liquid[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1986, 94: 42-45.
- [60] Watson E B, Green T H. Apatite/Liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium[J]. *EPSL*, 1981, 56: 408-421.
- [61] Zhang S L, Wang L K, Zhu W F, et al. Use of REE in apatite to distinguish the petrogeno-mineralization series of granitic rocks[J]. *Geochemica*, 1985, 14(1): 45-47 (in Chinese).
- [62] Hsieh P S, Chen C H, Yang H J, et al. Petrogenesis of the Nanling mountains granites from south China: Constraints from systematic apatite geochemistry and whole rock geochemical and Sr-Nd isotope compositions [J]. *Jour Asian Earth Sciences*, 2008, 33: 428-451.
- [63] Fleischer M. Distribution of the lanthanides and Yttrium in apatites from iron ores and its bearing on the genesis of ores of the Kiruna type[J]. *Econ Geo*, 1983, 78(1): 1007-1010.
- [64] Parak T. Kiruna iron ores are not "intrusive-magmatic ores of the kiruna type"[J]. *Econ Geol*, 1975, 70: 1242.
- [65] Boyce J W, Hervig R L. Apatite as a monitor of late-stage magmatic processes at Volcan Irazu, Costa Rica[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2009, 157: 135-145.
- [66] Treloar P J, Colley H. Variations in F and Cl contents in apatites from magnetite-apatite ores in northern Chile, and their ore-genetic implications[J]. *Mine Magz*, 1996, 60: 285-301.
- [67] Mathez E, Webster J. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(5): 1275-1286.

## 参考文献

- [49] 包志伟, 王强, 白国典, 等. 糜棱岩化-绢云母化对东秦岭方城正长岩中锆石 U-Pb 体系的影响[J]. *地球化学*, 2009, 38(1): 27-36.
- [56] 郭承基. *矿物化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1965: 227-228.
- [57] 王中刚, 于学元, 赵振华. *稀土元素地球化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 58-62.
- [61] 张绍立, 王联魁, 朱为芳, 等. 用磷灰石中稀土元素判别花岗岩成岩成矿系列[J]. *地球化学*, 1985, 14(1): 45-47.