

副矿物地球化学研究进展

周瑶琪, 史冰洁, 李素, 刘倩, 张云翠

(中国石油大学地球科学与技术学院, 山东青岛 266580)

摘要:副矿物广泛分布于各类火成岩、变质岩和沉积岩中,对寄主岩石的形成环境有很高的敏感度。以锆石、金红石和磷灰石为例,分别从结构特征、微量元素地球化学特征和同位素年代学等方面介绍副矿物地球化学的主要研究进展。锆石中U和Th的含量、Th/U值、Zr/Hf值等均与锆石成因类型有关,但共生矿物的存在和蜕晶化等因素可能会对微量元素产生影响,也可能导致不准确同位素年龄结果。金红石以高Nb和Ta为特征,不同类型岩浆岩中Nb/Ta值差异较大,Cr-Nb二元判别图解也可以用来判断变质原岩类型。 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 等微量元素会使磷灰石在受到阴极射线的激发下产生黄、绿或蓝色的光,因此磷灰石的发光特征可以反映其化学组成。不同类型岩石中的副矿物REEs的组成特征明显不同,说明受后期地质活动影响较弱的副矿物仍能精确指示其形成环境。由于锆石中的Ti和金红石中的Zr均是温度的函数,因此是重要的地质温度计,而榍石中的Zr对压力较敏感,常被用作地质压力计。锆石、金红石和磷灰石均为高铀矿物,均可进行U-Pb同位素定年,副矿物Sm-Nd、Lu-Hf也已逐渐成为常规定年法。热年代学得到快速发展以来,高-中-低温同位素体系与地质温度计和压力计的配套使用,不仅能够获取更准确的年龄值,还能提供更完整的地质体演化 p - T - t 曲线。副矿物地球化学将会更侧重于尚未深入研究的其他副矿物在岩浆和高温变质过程中、在油气成藏演化的不同阶段中、在微生物活动影响下的内部结构和成分变化,新的同位素体系、纳米技术和精度更高的分析仪器等的发展会为副矿物研究带来更多突破。

关键词:地球化学;副矿物;锆石;金红石;磷灰石

中图分类号:P 584.2

文献标志码:A

Geochemical research progress of accessory minerals

ZHOU Yao-qi, SHI Bing-jie, LI Su, LIU Qian, ZHANG Yun-cui

(School of Geosciences in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Accessory minerals are very sensitive to diagenetic environment of their host rocks, which will be inevitable to be embodied in the structural and geochemical characteristics of accessory minerals. Zircon, rutile, apatite were frequently reported on their crystal structure, trace element characteristics and isotopic chronology. This review will provide the previous outstanding works and try to predict the future of geochemical researches of accessory minerals. Content of U, Th, Zr, Hf and their ratios are relevant to genetic types of zircon, but paragenetic minerals of zircon and metamictization may have influence on these parameters, as well as the precision of U-Pb age. Rutile is characterized by high Nb and Ta, and the ratio of Nb/Ta of rutile varies in different igneous rocks. Cr-Nb diagram is useful in recognizing protoliths. The existence of Mn^{2+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} is the reason why apatite luminescence displays yellow, green or blue. Trace elements, such as REEs, in accessory minerals which were not or slightly affected by geological activities reserve substantial information from the diagenetic environment of their host rocks. Ti in zircon and Zr in rutile are function of temperature, and these make Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. Inclusions in accessory minerals contain original materials from magma source and wall rocks, so they are significant for researches of rock formation and magma evolution. With high content of uranium, zircon, rutile and apatite are used in U-Pb geochronology; in addition, Sm-Nd and Lu-Hf become regular isotopic methods of

收稿日期:2013-01-11

基金项目:国家自然科学基金项目(41272123);中央高校基本科研业务费专项(13CX06016A)

作者简介:周瑶琪(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事地质学、化学层序地层学、地层间断面、行星内部结构及演化理论、地球起源与早期演化、地球化学动力学和盆地动力学等方面研究。E-mail:zhouyq@upc.edu.cn。

geochronology. After the rapid development of thermochronology, different isotopic systems of high-, mid- and low-temperature can supplement each other. This application will present not only more accurate ages, but also completer p - T - t paths. In the future, changes of structure and chemical composition of less investigated accessory minerals in high-temperature metamorphism, in each stages of hydrocarbon accumulation and under microbiological activities may become research focuses. New isotopic systems, nanotechnology and the development of analytical instrument will bring vitality to researches of accessory minerals with no doubt.

Key words: geochemistry; accessory minerals; zircon; rutile; apatite

虽然副矿物在岩石中的含量通常小于1%,但是由于它们不仅对寄主岩石的形成环境有很高的敏感度,而且对环境变化有很强的抵抗力^[1],从而能很好地记录源区信息,并通过其结构和地球化学特征反映出来^[2]。不同的副矿物对微量元素的富集特性不同,如锆石优先富集 HREE,磷灰石优先富集 MREE,而金红石则以高 Nb、Ta 为特征。随着激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)和激光拉曼(Laser Raman)等分析技术的快速发展,单颗粒副矿物微量元素和同位素的微区原位定量分析已广泛应用于地球化学研究中^[3]。副矿物中最常见的锆石、金红石和磷灰石等广泛分布在各类岩浆岩和变质岩中,在沉积岩中也能以碎屑矿物形式出现。其中,锆石 U-Pb 是目前已知同位素体系中封闭温度最高的(900 °C)^[4],金红石属于中低温矿物(Pb 和 He 的封闭温度分别为 490 ~ 640 °C 和 200 °C)^[5],而磷灰石裂变径迹和(U-Th)/He 为超低温体系(封闭温度分别为 70 ~ 75 °C 和 100 °C)^[6]。这几种矿物的同位素体系封闭温度不同,分别代表岩石冷却过程的不同阶段,如果结合合适的地质压力计和同位素测年,则可获得成岩作用过程的完整 p - T - t 曲线。笔者以锆石、金红石和磷灰石这3种矿物为例,概述当前副矿物的结构特征、元素和同位素地球化学特征以及它们在地球化学中的主要应用,并在此基础上提出具有潜力的副矿物地球化学发展方向。

1 不同成因锆石的内部特征

锆石($ZrSiO_4$)具有非常高的矿物稳定性,以高 U、Th 和低普通 Pb 为特征,是研究各种高级变质作用峰期年龄和岩浆岩结晶年龄的理想对象^[4]。只有单阶段演化的岩浆锆石,其 U-Pb 年龄才可准确反映成岩时代。但通常对岩石源区、变质事件记录越全面,提供的信息越丰富,锆石的结构也会相对复杂,不同微区测年结果通常具有较大差异。变质锆石的形态和内部结构更加复杂,U-Pb 年龄所对应的究竟是寄主岩石原岩形成时间还是变质事件,目前

仍是锆石同位素年代学的重点和难点^[7]。针对锆石中不同微区,通常需要结合阴极发光(CL)图像所显示的锆石结构特征、电子探针或 LA-ICP-MS 所分析的锆石及其共生矿物的地球化学特征、SHRIMP 所给出的锆石不同微区年龄,才能全面了解锆石生长环境,从而对多组 U-Pb 年龄进行合理的地质解释。在此基础上,可以通过锆石特征所指示的变质过程 p - T - t 条件,追溯造山活动中的构造运动过程。

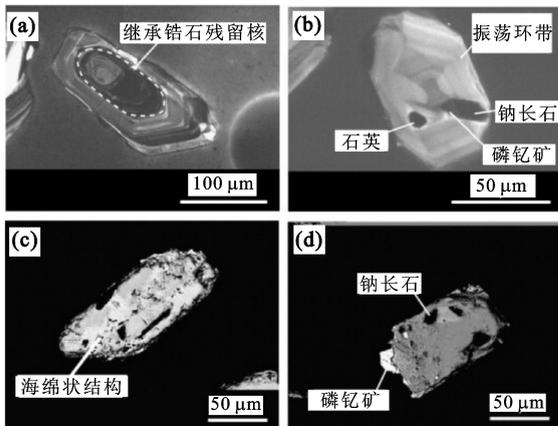
1.1 结构特征

1.1.1 岩浆锆石

锆石的粒径变化较大,用于科学研究的锆石通常为几十至上百微米,而宝石级锆石则可达到 10 mm 以上。锆石的晶型特征与岩浆冷凝阶段有关,粒径大而数量小的锆石群体反映了较快的生长率和较慢的成核率,说明这些形态可能对应深部熔融区;粒径小而数量大的锆石群体则可能形成于岩浆侵入上部围岩而发生冷却后的环境^[8]。

岩浆锆石通常为半自形到自形,具有特征的振荡环带(图 1(a)、(b)),部分地幔岩石中的锆石还会表现出无分带或弱分带的特征。高温条件下易形成较宽的结晶环带,而低温常对应窄环带。CL 照片中锆石环带颜色的深浅与 U 浓度有关,U 浓度越高,环带颜色越深^[9]。岩浆锆石中常具有继承锆石的残留核(图 1(a)),这些它形的残留核可能是岩浆运移过程中从围岩中捕获的,也可能是从岩浆源区带来的。Pelleter 等^[10]对摩洛哥 Tamlalt-Menhouhou 金矿中钠长石化条带流纹质凝灰岩中的锆石进行研究时未发现继承核,而是以规律性的细环带和扇形分区为特征(图 1(b)),这与温度造成的不同结晶方向上晶体生长速率不同有关。它们中的一部分具有代表蚀变作用的典型矿物包裹体组合——磷钇矿、石英、钠长石,应该属于热液锆石,而其他不含包裹体的则可能为岩浆成因锆石。同一研究区钠长岩中的锆石具有更复杂的海绵状结构(图 1(c)),反映了锆石内部发生过溶解-再沉淀过程。一些锆石还具有磷钇矿的增生边/包裹体以及钠长石包裹体,充分说明这些锆石为热液成因,并反映寄主岩石

一定发生过强烈的蚀变作用(图 1(d))。



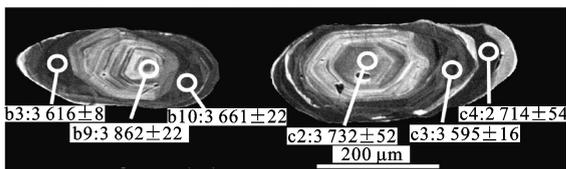
(a) 具有继承碎屑锆石核以及细环带的岩浆锆石; (b) 具有细岩振荡环带, 并捕获了石英、钠长石和磷钇矿的自形岩浆锆石; (c) 和(d)-出现了溶解-再沉淀结构, 具有流体和固体包裹体, 并发生了磷钇矿增生的锆石。

图 1 锆石的阴极发光照片和背散射图像 (Pelletier 等^[10])

Fig. 1 Cathodoluminescence and back-scattered electron images of zircons

1.1.2 变质锆石

由于放射性成因铅的丢失, 时常造成锆石 U-Pb 年龄不一致, 引起该现象的主要因素为变质重结晶、变质增生和蜕晶化作用^[11]。锆石的微量元素含量越高、蜕晶化程度越高, 会使其稳定性越弱, 更容易发生重结晶。Horie 等^[12]对 Greenland 年龄最老的正片麻岩锆石的 U-Th-Pb 年龄系统进行研究, 发现年龄小于 3 650 Ma 的微区和环带结构模糊的重结晶幔部都具有较低的 Th/U 值, 且年龄均低于岩浆成因的核部, 说明重结晶部分可能丢失了部分放射性成因铅(图 2)。由于重结晶作用中存在流体的参与, 还可能使锆石捕获流体或矿物包裹体, 甚至出现溶蚀空洞及海绵状、骨架状结构。



a3、b9、b10、c2、c3、c4 为 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄 $\pm 2\sigma$ (Ma)

图 2 发生变质重结晶和/或变质增生的锆石 CL 照片及其不同微区年龄 (Horie 等^[12])

Fig. 2 Cathodoluminescence images of zircons with broad recrystallisation domains and/or overgrowths, with all age determinations marked

在目前认识条件下, 锆石的外形和内部结构是反映变质增生与变质重结晶作用的最有效指标^[7]。在 CL 照片中, 变质重结晶部分通常发光效应较弱,

振荡环带模糊或发生弯曲变形; 而变质增生锆石外部会产生明显的增生边。不同变质程度的锆石具有不同的阴极发光特征: 进变质相和超高压变质相锆石具有弱发光效应的核和强发光效应的边; 退变质锆石具有强发光的核部和弱发光的边部, 而这与碎屑锆石的阴极发光特征类似^[13]。然而, 退变质锆石与碎屑锆石的包裹体矿物组合完全不同, U-Pb 定年结果和 REE 分配模式也具有较大差异。因此, 必须结合结构、成分、年龄和包裹体等因素综合限定锆石的形成环境。

1.2 微量元素地球化学特征

1.2.1 U 和 Th

锆石为典型的高 Zr、U、Th、Hf 矿物, 这些元素的含量和比值均与锆石成因类型有关。通常, 岩浆锆石 U、Th 含量高, Th/U 值大于 0.4, 从锆石颗粒核部至边部 Zr 含量和 Zr/Hf 下降, 而 Hf 和 U+Th 上升; 变质锆石 U、Th 含量低, Th/U 值小于 0.1, 从锆石颗粒核部至边部 Zr 含量和 Zr/Hf 增高而 Hf 和 U+Th 降低^[14]。实际上, 一些成分特殊的岩浆会结晶出 Th/U 小于 0.1 的岩浆锆石^[15], 而一些碳酸岩样品中的岩浆锆石 Th/U 可高达 10 000^[16]。变质增生锆石的 Th/U 值受变质流体成分、共生矿物组成以及变质锆石生长速率等因素共同影响。随着变质重结晶的加强, Th 和放射成因 Pb 逐渐离开锆石晶格, 使重结晶区域 Th/U 越来越低、U-Pb 年龄越来越小。所以, 只有那些 Th/U 值和年龄值均最小的测点才能代表锆石重结晶的发生时间^[17]。

U、Th 等放射性元素的衰变会使锆石内部出现大量点缺陷和非晶态结构, 导致晶格稳定性下降、放射性成因铅丢失, 即蜕晶化作用。蜕晶化的部分受热还可能发生退火, 重新恢复晶态, U-Th-Pb 系统也会被重置。因此, 对蜕晶化锆石进行 U-Pb 测年无法得到具有地质意义的年龄结果。那么, 挑选蜕晶化程度低的锆石样品必定是获得准确 U-Pb 年龄数据的前提之一。蜕晶化作用强度与时间、U 和 Th 的含量成正比^[18]。尹作为等^[19]结合锆石中的 U、Th 含量和拉曼光谱特征, 建立了这两个参数与蜕晶化作用强度之间的关系, 认为完全结晶态锆石中 U 和 Th 总量 U+Th 小于 100×10^{-6} , 其峰高与半峰宽之比 (H/W) 大于 1 000; 弱蜕晶化锆石 U+Th 为 $(100 \sim 3 000) \times 10^{-6}$, H/W 为 600 ~ 1 000; 蜕晶化锆石 U+Th 大于 $3 000 \times 10^{-6}$, H/W 为 1 ~ 600; 强蜕晶化锆石 H/W 小于 1。另外, 由于放射性元素 U、Th 衰变过程破坏了锆石晶格, 所以锆石发生蜕晶化的部分在 CL 照片中信

号减弱、发光较暗,也可作为指示蛻晶化作用的重要证据之一^[20]。

1.2.2 稀土元素

不同地质体中的锆石稀土元素特征具有明显差异。Belousova 等^[16]发现,锆石中 Σ REE 在超基性岩、基性岩和花岗岩中依次升高。金伯利岩中的锆石 Σ REE 通常小于 50×10^{-6} ,无明显 Ce、Eu 异常,轻重稀土分异不明显。碳酸盐岩中的锆石 Σ REE 可达 $(600 \sim 700) \times 10^{-6}$,无明显 Ce、Eu 异常,轻重稀土分异显著。基性岩中的锆石 Σ REE 可达 $2\,000 \times 10^{-6}$ 。花岗岩中的锆石 Σ REE 大于 $10\,000 \times 10^{-6}$,明显 Eu 异常,无 Ce 异常,HREE 无强烈富集。大部分地球岩石中的锆石 HREE>LREE,具有强正 Ce 异常和弱负 Eu 异常(图 3)。岩浆锆石富 U、Y、Hf、P,REE 曲线呈较陡左倾,具有正 Ce 异常和负 Eu 异常。受熔体影响的变质锆石与岩浆锆石的地球化学特征类似,只能通过 Th/U 值来与岩浆锆石进行区分。刘福来等^[13]发现大别超高压变质带中的锆石反映出不同变质期的特征: Σ REE、HREE 以及 U/Th 值均为核部>边部,核部和边部分别显示了典型岩浆锆石和变质锆石特点,结合 U-Pb 年龄结果,表明这些锆石可能来源于新太古代结晶基底,并经受了古元古代变质热事件的改造;而进变质带锆石核部和退变质锆石边部类似, Σ REE 均明显低于岩浆锆石,且 REE 曲线平坦,具有典型变质锆石特征。

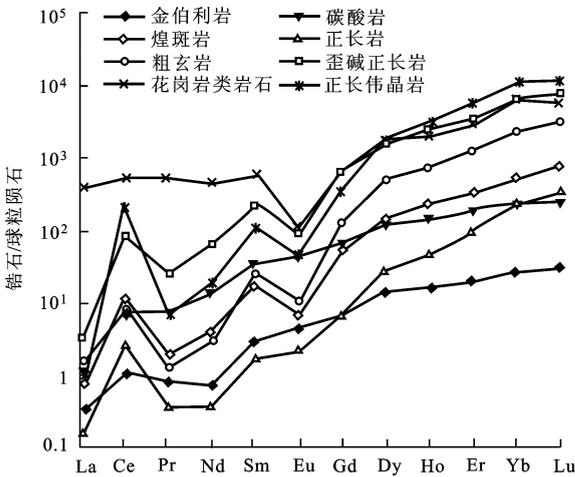


图3 不同类型岩石中的锆石 REE 球粒陨石标准化曲线(Belousova 等^[16])

Fig.3 Chondrite-normalised averaged REE patterns of zircons from a range of rock types

1.2.3 锆石 Ti 温度计

常用一些特征矿物组合指示高温高压条件,但这种估测难以获得精确结果。随着原位微区分析技术的发展,在 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 体系中建立了两种典

型矿物温度计,分别是锆石 Ti 温度计和金红石 Zr 温度计。地球岩石中锆石 Ti 的含量一般为 20 μg/g,且该含量在镁铁质岩浆岩中高于长英质岩石^[21]。Watson 等^[22]的高温高压实验证明锆石中的 Ti 含量与温度呈对数线性相关。锆石 Ti 温度计对压力的变化并不灵敏,在 400 ~ 1 000 °C 内,锆石 Ti 温度计的误差仅为±10 °C。与锆石饱和温度计不同,锆石 Ti 温度计只需测定锆石中 Ti 的含量即可进行温度计算。Watson 还指出,锆石 Ti 温度计的封闭温度很高,因为 Hf⁴⁺、Th⁴⁺、U⁴⁺等阳离子在该类地质条件下基本是不活动的,不太可能倒退重置。由此,将变质岩的温度与其同位素年龄联系起来,就可以在 p-T 轨迹上建立温度和时间关系。

1.3 同位素信息

1.3.1 U-Pb 和 Lu-Hf

锆石 U-Pb 是目前已知矿物同位素体系中封闭温度最高的(900 °C)^[4]。对于未受后期地质作用影响的岩浆锆石,可直接进行微区定年,所得年龄即寄主岩石的形成年龄。受变质作用影响的锆石残留岩浆核 U-Pb 年龄仍可反映变质原岩的形成时间。但如果变质作用强烈,变质锆石年龄对应的则是不同变质相(榴辉岩相、麻粒岩相、角闪岩相等)的变质时间。锆石中均匀变质重结晶的区域代表了重结晶作用发生的时代。受热液蚀变影响的锆石记录的是蚀变作用发生的时代。混合岩化变质过程中由深熔作用形成的锆石 U-Pb 年龄对应深熔作用发生的时代。

Lu-Hf 同位素体系能用于解释地质问题。锆石中 Hf 含量一般为 0.5% ~ 2%,是进行 Hf 同位素测定的理想矿物。锆石 Hf 同位素示踪具有很强的优越性:① 锆石普遍存在且抗风化,能记录最古老的地壳中的地质事件序列;② Hf 同位素体系封闭温度很高,能够在麻粒岩相等高级变质条件下保持原始的 Hf 同位素组成;③ 锆石中的 Lu/Hf 值很低,由¹⁷⁶Lu 衰变生成的¹⁷⁶Hf 非常少,因此¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 值记录了锆石形成时环境中的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比^[23];④ 多组锆石 Hf 同位素数据可共同指示岩石的演化,克服了 Nd 同位素数据单一的缺点。

1.3.2 热年代学

热年代学通过岩石矿物中的放射性同位素衰变行为特征指示表生地质过程、构造活动、侵蚀作用和古气候^[6]。锆石 (U-Th)/He 和锆石裂变径迹是锆石低温热年代学的两种重要方法,这两个体系受热均可发生同位素重置,因此热年龄不一定对应寄主岩石的形成时间,有可能代表了最后一次热事件发

生的时间。沉积盆地的地温(通常低于 200 °C)经常低于锆石裂变径迹的封闭温度(200 ~ 250 °C),因此在沉积后且未发生退火的情况下,锆石裂变径迹年龄及长度均保存了源区的信息,反之则可能代表抬升剥蚀、盆地局部构造以及流体热事件的信息,而这些均与盆地构造活动密切相关。

2 不同成因金红石的内部特征

金红石(TiO_2)常产于岩浆岩和中-高级变质岩,甚至出现在地幔捕虏体、月岩和陨石中,是性质最稳定的副矿物之一;它也可作为碎屑重矿物出现在沉积岩和热液矿床中,能够很好地指示沉积物源和沉积过程。金红石的主要成分是 TiO_2 , 易富集 Nb、Ta 等高场强元素。Nb 和 Ta 的含量及其比值常用于判别岩浆演化过程和俯冲带变质作用,金红石也因此成为了解超球粒陨石“铌悖论”的重要对象之一^[24]。寄主岩石的形成条件及其所经历的地质过程均会强烈影响金红石的地球化学特征,特别是 Cr、Nb 和 Zr 等微量元素的含量。其中,Zr 含量对温度的敏感性使金红石成为重要的地质温度计^[2],且越来越多地应用于高级变质岩的温度计算中。近年来,国际上也对金红石展开了与锆石类似的同位素研究,这些方法对岩相学判断物源的方法予以补充,并且能够提供更为精确的结果,同时又可对岩石的冷却史(热史)和壳幔演化加以限定^[25]。

2.1 矿物学特征

岩浆岩中金红石主要以 4 种形式存在:① 作为副矿物以细小颗粒存在;② 以巨晶的形式产于某些伟晶岩中;③ 与其他矿物共生于热液脉中;④ 以包裹体的形式被捕获在岩浆岩矿物中^[26]。而在沉积岩体系中,风化母岩中的金红石会转入砂矿或碎屑沉积物中^[27]。在低级变质岩石中,金红石常呈较小的长柱状或者针状体;而在中-高级变质岩石中,金红石晶体粒径往往较大(可至毫米级),也可以出溶矿物的形式赋存于超高压变质岩中,石榴石出溶单斜辉石+金红石+磷灰石能够指示陆壳岩石俯冲到大于 200 km 的地幔^[28]。

常见的 TiO_2 同质多像变体有 8 种:金红石、锐钛矿、板钛矿、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、 $\text{TiO}_2\text{-H}$ (锰钽矿结构)、 TiO_2 II ($\alpha\text{-PbO}_2$ 型)、极高压萤石结构 TiO_2 和斜锆石型结构,其中锐钛矿、板钛矿和 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 都可在前进变质过程中转化为金红石^[29]。表壳岩中常出现金红石膝状双晶,该结构应出现在加厚地壳的变质阶段 I 中,此后可能由于相变滞后的原因在变质阶段 II

(石墨-金刚石相变)之后部分相变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型;在折返阶段石榴石进一步生长并在其内部出现金刚石包裹体时,就出现了金红石与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型组合;减压并不能改变金红石的体积,因此在变质阶段 III 时可有效阻止 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型退变为金红石,同时说明金红石不能在退相变过程中形成,金红石与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型组合的存在可能与峰期变质条件十分接近于相边界有关^[30](图 4)。然而,传统岩相学利用不同温压条件下的矿物组合只能对成岩环境进行大概估测。纳米级超高压相金红石则能够将温压范围缩小至更精确的程度,甚至不亚于金刚石。在德国 Saxonian Erzgebirge 含金刚石的长英质岩石和大别含柯石英榴辉岩中均发现了超高压纳米相 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型金红石,而它的稳定温度和压力分别为 900 ~ 1000 °C 和 4 ~ 5 GPa,说明其寄主岩石俯冲深度至少为 130 km^[30]。

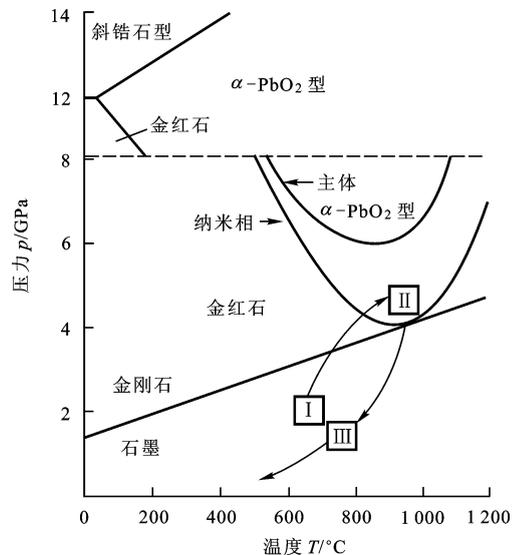


图 4 德国 Erzgebirge 含金刚石的片麻岩变质阶段 I ~ III 温度-压力演化及金红石/ $\alpha\text{-PbO}_2$ 型相变图解(Hwang^[30])

Fig. 4 p - T evolution of metamorphic stages I to III for diamondiferous gneiss from Erzgebirge, phase boundary of rutile/ $\alpha\text{-PbO}_2$ -type TiO_2 also shown

2.2 微量元素地球化学特征

2.2.1 Nb 和 Ta

金红石倾向于聚集高场强元素,尤其是 Nb、Ta 和 Ti。不同类型岩浆岩中金红石的微量元素 Nb 和 Ta 组成差异较大;花岗岩和伟晶岩中的金红石中以很高的 Nb 和 Ta 为特征,Nb/Ta 值可以大于 1,也可以小于 1;金伯利岩中的金红石具有较高的 Nb/Ta 值;碱性岩一般富 Nb 而贫 Ta^[31]。不同类型变质岩中的金红石 Nb 分布极不均匀;在泥质原岩的变质岩中,金红石的 Nb 含量相对较高(大于 1000×10^{-6});在铁镁质原岩的变质岩中,金红石的 Nb 含量相对较低

(小于 1000×10^{-6});由于石榴石角闪岩的原岩既可能是泥质岩石,也可能是铁镁质岩石,故其中金红石的 Nb 含量变化范围很大。Zack 等^[32]提出用 Cr-Nb 二元判别图解来区分不同类型变质岩母岩,而 Bakun-Czubarow 等^[33]认为 Cr-Nb-Zr 三角判别图解可能更适用于区分富集 Fe-Ti 的榴辉岩中的金红石。

大陆地壳是由原始地幔部分熔融产生的,因此亏损上地幔和大陆地壳中许多亲石元素在含量上和同位素比值上均呈互补的关系。然而,在亏损上地幔和大陆地壳中的主要硅酸盐端员中,Nb/Ta 值都低于球粒陨石,却没有高于球粒陨石的 Nb/Ta 值使地球岩石储库达到平衡,此现象即“铌悖论”^[24]。榴辉岩常产出相对较高 Nb/Ta 值的金红石,曾经被认为可能是平衡 Nb/Ta 值的储库^[34],但天然榴辉岩样品的分析结果并不支持此推测,并且也有实验表明金红石和熔体之间 Nb、Ta 的分配系数为 $D_{Nb} < D_{Ta}$ ^[35],因此金红石的 Nb/Ta 值显然应低于球粒陨石。

2.2.2 金红石 Zr 温度计

金红石中 Zr 含量与结晶温度成对数线性变化,因此 Zr 温度计被广泛用于高压麻粒岩和榴辉岩等高级变质岩测温。Zhang 等^[36]发现在新鲜的榴辉岩中,石榴石中金红石包体 Zr 含量从核部到边部呈规律性变化,应该可以记录石榴石的连续生长信息,然而 Zr 含量却随温度升高而降低,说明超高压能够逆转由温度所决定的矿物地球化学特征。因此,在使用金红石 Zr 温度计时应注意压力对计算结果的干扰,并选择合适的样品进行分析。Jiao 等^[37]经研究发现金红石温度计适用于经历过超高温变质作用的样品,但要注意后期的缓慢冷却过程导致的 Zr 扩散以及流体活动影响。此外,在用 LA-ICP-MS 对金红石 Zr 含量进行测试的过程中,样品中⁵⁰Ti 和载气⁴⁰Ar 的叠加会对⁹⁰Zr 产生重叠干扰。这对 Zr 含量高的金红石可能不会造成强烈影响,但对 Zr 含量低的样品则必须对其温度计算结果进行校正。

2.3 同位素信息

2.3.1 Lu-Hf

Hf 几乎完全是在金红石生长过程中进入其晶格的,也就是说放射性成因 Hf 可忽略不计^[27],这就为利用金红石对原岩进行示踪提供了基础。同时,由于 Lu 和 Hf 的相容性差距极大,在壳幔分异过程中,Hf 优先进入熔体相,使得 Lu/Hf 值呈残留相>熔体^[26]。部分陆下岩石圈地幔因此可能具有较高的 Lu/Hf 值;然而,若此后发生熔浆交代作用,则可能由于 Hf 的引入而产生具有较低 Lu/Hf 值的岩石圈地幔

端元^[38]。

2.3.2 氧

石英-金红石氧同位素地质温度计是基于氧同位素在这两种共存矿物间具有比其他矿物更大的分馏系数而建立的。石英趋向于富集¹⁸O,而金红石易于聚集¹⁶O^[25]。石英-金红石氧同位素温度计只能在氧同位素扩散封闭温度以下进行使用,且石英和金红石之间必须达到氧同位素平衡。氧同位素还被用来判断其他同位素体系的平衡状态。李秋立等^[39]通过对榴辉岩中金红石 O-Nd-Pb 同位素体系进行研究,发现 O 和 Pb 扩散速率相近,且均比 Nd 的扩散率快,因此,当金红石与其共生矿物间达到氧同位素平衡时,U-Pb 和 Sm-Nd 同位素体系就已经达到平衡,所得等时线定年结果有效。

2.3.3 同位素年代学

虽然金红石 U-Pb 定年受限于 U 含量和测试时所需要的标准样品^[40],但与锆石相比仍有以下 3 个优势^[27]:①麻粒岩相岩石中的金红石通常不含 Th,因此可以用²⁰⁸Pb 进行普通 Pb 校正;②金红石的 U-Pb 年龄通常较和谐;③金红石不易受后期热事件的扰动。金红石中 Pb 的封闭温度范围为 640~490℃,因此金红石 U-Pb 定年可以限定部分高级变质岩的冷却年龄。

金红石是榴辉岩中常见的高压矿物之一,可用于 Sm-Nd 等时线定年。Li 等^[41]对大别山双河地区榴辉岩中的石榴石、绿辉石和金红石进行了 Sm-Nd 同位素分析,并得到了线性很好的等时线年龄,说明 3 种矿物之间的 Nd 同位素已达到平衡并具有类似的 Sm-Nd 扩散封闭温度。

金红石的 (U-Th)/He 热年代学研究还处于探索阶段。Crowhurst 等^[42]获得了澳大利亚南部变质岩中的金红石 (U-Th)/He 年龄为 (472 ± 20) Ma,认为该年龄对应了与 Delamerian 造山运动相关的后期冷却时间,且得出的 He 封闭温度为 180~200℃。Stockli 等^[43]的 He 扩散实验却得出了更高的封闭温度(220~235℃),他还研究了美国西部新生代火成岩中捕虏体中金红石,发现该样品的 (U-Th)/He 年龄与不仅与⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄相对应,还与锆石 (U-Th)/He 年龄达成一致。

3 不同成因磷灰石的内部特征

磷灰石可以在较大温压范围内稳定存在,并能在经历风化、变质和水-岩等作用后保存下来,是许多地质过程的重要见证矿物之一。磷灰石的结构特

征、元素和同位素地球化学特征对岩浆的分异演化和成岩成矿作用等具有重要指示意义^[44]。自磷灰石热年代学的研究开展以来,特别是随着 Zeta 常数定年法和 Durango 等标准年龄样品的使用,单颗粒沉积碎屑物测年得以实现,磷灰石(U-Th)/He 和裂变径迹年龄数据被广泛应用于盆地热史的解析、沉积物源的追溯、古地形和古气候的还原、构造活动的推测以及成矿作用的指示等方面,甚至还引起了石油学家浓厚的研究兴趣^[45]。

3.1 发光特征

矿物颗粒中的微量杂质是磷灰石发光的主要原因,如 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 等^[46]。 Mn^{2+} 、 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁、 Er^{3+} 和 Sm^{3+} 会使磷灰石发黄光, Eu^{2+} 的 f-d 跃迁会使磷灰石发蓝色光,绿色发光系由 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁引起的。磷灰石发其他颜色的光,主要是由蓝、黄、绿这 3 种基色以不同比例混合而成的。在磷灰石生长过程中的物质成分、温压条件等发生变化,会使磷灰石内部产生成分分带。刘晓东和华仁民对福建碧田 Au-Ag-Cu 矿床含金石英脉中的磷灰石进行阴极发光特征研究时,发现黄绿色发光带中高 Mn、Sr 而低 Ce^[47]。在“同心韵律”为主的环带结构中(图 5),磷灰石是悬浮在流体中完成整个生长过程的,而控制磷灰石发光效应的激发元素只能进行非常有限的扩散行为^[48]。

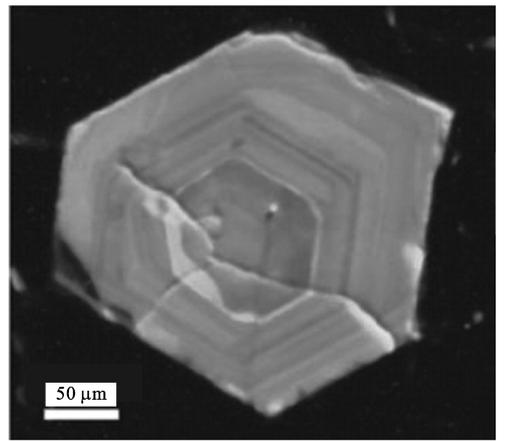


图 5 磷灰石 CL 照片(Dempster 等^[48])

Fig.5 Cathodoluminescence images of apatite

3.2 稀土元素地球化学特征

磷灰石的稀土元素分布特征与成岩环境密切相关,因此可以用来指示寄主岩石类型。不同类型花岗岩中的 REE 分布具有明显差异^[49]:壳源型花岗岩中磷灰石的 LREE 和 HREE 间含量相当, Eu 负异常显著(图 6(a));壳幔同熔型花岗岩中磷灰石 REE 配分曲线向右倾斜, Eu 负异常中等(图 6(b));幔源型花岗岩的磷灰石与全岩 REE 分布模式很相似,其特征是曲线的左端(La ~ Nd)陡斜而右半边(Gd ~ Lu)平缓, Eu 负异常较强(图 6(c))。

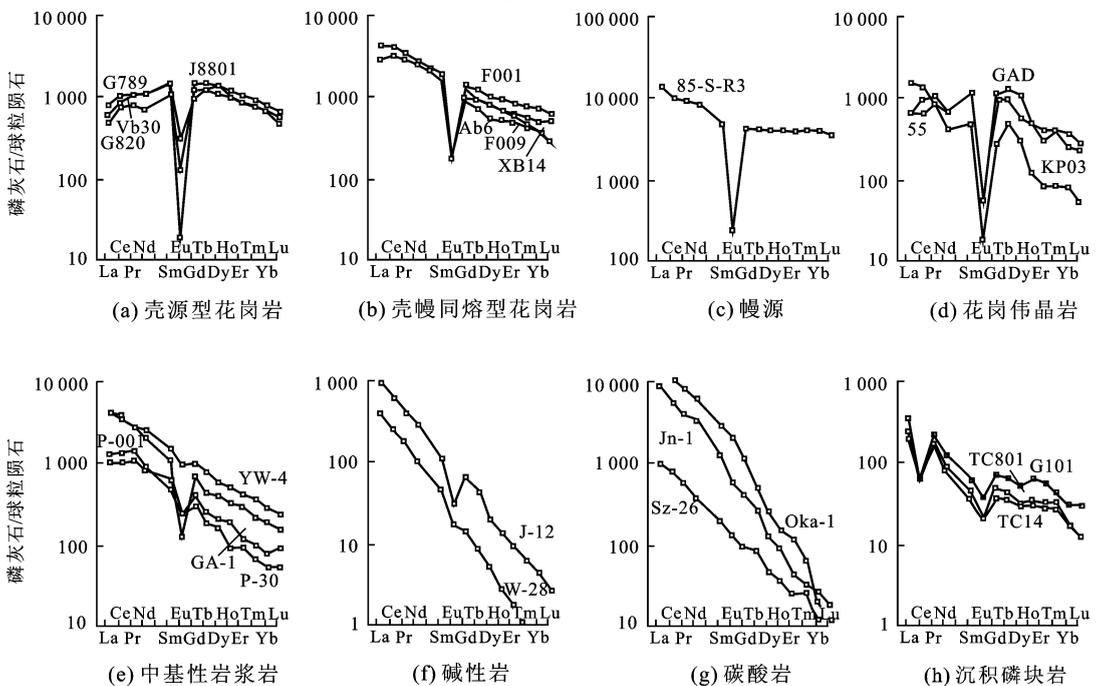


图 6 产于不同类型岩石和矿石中的磷灰石的稀土元素球粒陨石标准化分布模式(朱笑青等^[49])

Fig.6 Chondrite-normalised REE distribution patterns of apatite from different rocks and ores

通常,发育完全的花岗伟晶岩中磷灰石的 REE 会发生四分组效应(即配分曲线上有 4 个向上凸起

的弧形),这是岩浆早期发生分异结晶并在晚期(或期后)被溶液自交代(如钾长石化、钠长石化)的结果,碱长或碱性花岗岩也有类似过程和效应^[49](如图6(a)中的样品G789)。55个花岗伟晶岩中磷灰石的REE均值(图6(d)中的样品55)、新疆3号脉(图6(d)中的样品KP03)和加拿大Separation湖地区花岗伟晶岩中的磷灰石(图6(d)中的样品CAD)中的REE都发现了四分组效应。其中,新疆3号花岗伟晶岩脉从外部带至核心带,磷灰石中 Σ REE逐渐降低,四分组效应在Gd~Lu一侧更强,指示其应来源于不成熟的地壳,而加拿大Separation湖地区样品的La~Nd段曲线较平缓,显示了壳型物质的特征。

中性岩与基性岩浆岩中磷灰石REE分布模式相似,均为向右倾斜的平直线, Eu负异常呈弱至中等(图6(e))。前者(闪长岩和石英二长岩中的磷灰石) Σ REE略高于后者(辉长岩中的磷灰石)。

碱性岩和碱性伟晶岩中磷灰石REE分布模式相似,呈斜率最大的右倾直线,强烈富集LREE,有一定程度的Eu负异常(图6(f))。火成碳酸岩是碱性超基性岩分异过程中的派生产物,其中的磷灰石REE配分曲线也具有最大的右倾斜率,但不存在Eu负异常(图6(g))。碳酸岩中磷灰石的 Σ REE最高,可达百分之几。

沉积磷矿床中的磷灰石同时具有Eu负异常和Ce负异常(图6(h)),Ce负异常作为风化沉积作用的标志之一,是沉积磷矿床区别于一般的内生磷矿床的重要判据。

3.3 同位素信息

普遍存在于各种火山岩、变质岩和沉积岩中的磷灰石以富集相容性微量元素为特征,即使地壳岩石发生熔融,磷灰石的核部也可以保留初始的微量元素和同位素组成特征^[50]。磷灰石的同位素能够为岩石的形成时间、演化及其地球动力学背景提供重要信息。磷灰石贫Pb而富Sr,是进行Rb-Sr同位素测年和示踪的重要对象之一。Rb-Sr体系封闭温度相对较高,能够记录成岩作用早期的同位素组成^[51]。前人曾对比了不同地区和不同时代的闪长岩、花岗闪长岩和花岗闪长斑岩岩体中的磷灰石⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值,发现磷灰石原位微区Sr同位素方法大大优于花岗岩类岩石全岩Pb-Sr同位素方法,能更好的示踪成岩物质来源^[52]。与锆石和金红石类似,磷灰石U-Th-Pb体系也可以用于测年,与其他矿物同位素测年一起对母岩(甚至矿床)的形成时代进行

配套综合解释。磷灰石Sm-Nd同位素可以为造山带中不同构造单元的剥蚀率定量研究提供重要信息。Foster等^[53]对喜马拉雅造山带典型构造单元岩石中的金红石进行了原位微区Sm-Nd同位素分析,发现不但岩浆成因的磷灰石与寄主岩石中的其他造岩矿物达到了Nd同位素平衡,甚至受变质作用影响的磷灰石也能保持原岩¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd值。近年来,Lu-Hf体系已经成为同位素定年常用工具,磷灰石中Lu/Hf值较高,易于进行同位素测定,并在缺乏锆石的镁铁质岩浆岩研究中成为合适的定年对象^[54]。

3.4 热年代学

磷灰石是热年代学的最重要研究对象之一。它的封闭温度很低(低于100℃)^[55],能够记录岩石抬升冷却过程最后阶段的信息,从而对其他高温同位素系统形成补充,甚至能提供更加精确的年龄数据。利用一系列造山带样品中磷灰石的热年龄可以推测岩石冷却速率和程度、剥蚀速率以及样品在三维空间中的分布特征变化。磷灰石裂变径迹和(U-Th)/He是目前研究和应用最广泛的两种热年代学方法。

磷灰石裂变径迹热年代学是一种同位素定年法,它以²³⁸U自发裂变辐射损伤效应为基础。加热会使径迹长度变短甚至消失,而裂变径迹退火只能是温度和时间的函数^[56]。因此,裂变径迹长度的频率分布和径迹年龄反映了样品所经历的热历史,主要应用在造山带研究、沉积盆地分析、盆山耦合关系探讨、断裂活动时间限测定以及热液成矿时代和期次的研究等方面^[57]。裂变径迹方法已经逐步成为研究油气藏形成时间、成藏期次及油气保存条件等的有力手段,并期待在未来与(U-Th)/He相结合,建立统一的低温热年代学定量评估模型。

磷灰石中的U、Th等放射性元素衰变会产生He。在高温条件下,He扩散的速度 \geq 产生的速度,而低温(小于70~75℃)条件下He会在磷灰石中积累。假设没有外来He,那么通过测量母子体同位素和He的含量就可定义从系统封闭以来的时间(年龄)。因此,磷灰石(U-Th)/He年龄能够反映上地壳冷却的最后阶段,甚至比磷灰石裂变径迹法(100℃)的温度更低。同样,与磷灰石裂变径迹年龄、长度模型以及钾长石复合扩散控制模型等方法的联合应用,能够将构造作用和表生过程引起的岩石冷却相关联,从而定量解释长期构造活动和短期地貌变化的关系,是该方法的发展方向。

4 副矿物地球化学的发展方向

(1)除了锆石、金红石和磷灰石,其他副矿物的研究也已相继展开,如与石榴石有关的地质温度计包括石榴石 Ni 温度计、石榴石-磷钇矿经验温度计和独居石-石榴石温度计等^[1]。榍石中的 Zr 含量与温度和压力都较敏感,故可作为地质温度和压力计。然而,对这些矿物的相关报道仍不如锆石广泛,今后将会针对一些新矿物开展研究,如高温方解石。

(2)对于地球的物质演化等问题,副矿物同位素体系、微量元素与岩相学、构造地质学等学科的交叉应用会起到关键作用。Lu-Hf 同位素分析,结合副矿物的微量元素特征,可以很好地指示壳幔演化过程,对于一些碎屑矿物也同样适用,但 Lu-Hf 同位素在碎屑金红石对物源的指示方面还缺乏相关报道^[26]。其他同位素体系,如 Li 同位素,将可能成为用于探索壳幔相互作用的常规方法^[58]。热年代学与传统地质年代学有相似也有不同,该方法主要致力于物源和物源区热史的分析,并能定量解释长期构造活动和短期地貌变化的关系。但目前热年代学的研究对象和实验方法仍十分有限。

(3)纳米级矿物可能与普通尺度的矿物具有不同的地球化学行为特征,纳米新技术在地球科学中的应用很可能为地球科学的发展带来新的契机^[29]。

(4)虽然副矿物的性质稳定,但在岩浆和高温变质过程中,热液等流体成分仍会对副矿物内部结构和环带成分产生一定的影响。将变质作用前后副矿物的结构进行对比,特别是不同的环带之间成分的差异,可能为高温变质过程的解释提供新证据。

(5)与岩浆和热液高温变质作用不同,油气成藏演化的不同阶段均是在中-低温条件下进行的,这种相对温和的环境对碎屑副矿物细微结构和化学成分的影响有待研究。

(6)在微生物活动丰富的环境中,由于生物化学作用会使矿物结晶环境的理化条件发生变化,因此会与一些中-低温副矿物(如磁铁矿等)发生相互作用。这种作用的机制是生物成矿作用和生物能源等重大课题的研究基础,具有非常大的潜力。

(7)重大地质问题的解决与分析方法的进步密切相关,除了 SHRIMP、LA-ICP-MS、电子探针等先进仪器,以无损、快捷为优点的激光拉曼光谱分析(Raman spectral analysis)不仅能够用来了解矿物成分,还能反映矿物内部结构。对细小矿物的拉曼分析也成为可能,但关于锆石、磷灰石等细微环带结构

之间的成分特征差异的拉曼光谱研究还十分罕见。因此,发展更高分辨率、更快捷、更经济的分析方法仍是矿物学和地球化学发展的迫切需求。

参考文献:

- [1] 赵振华. 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[J]. 地学前缘, 2010, 17(1): 267-286.
ZHAO Zhen-hua. Trace element geochemistry of accessory minerals and its applications in petrogenesis and metallogenesis[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(1): 267-286.
- [2] TOMIKINS H S, POWELL R, ELLIS D J. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer[J]. Journal of Metamorphic Geology, 2007, 25(6): 703-713.
- [3] LUVIZOTTO G L, ZACK T, TRIEBOLD S, et al. Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany[J]. Mineralogy and Petrology, 2009, 97(3/4): 233-249.
- [4] CHERNIAK D J, WATSON E B. Pb diffusion in zircon[J]. Chemical Geology, 2001, 172(1): 5-24.
- [5] KOOIJMAN E, MEZGER K, BERNDT J. Constraints on the U-Pb systematics of metamorphic rutile from in situ LA-ICP-MS analysis[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 293(3/4): 321-330.
- [6] REINERS P W, EHLERS T A, ZEITLER P K. Past, present, and future of thermochronology[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2005, 58(1): 1-18.
- [7] 吴元保, 郑永飞. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. 科学通报, 2004, 49(16): 1589-1604.
- [8] 汪相, KIENAST J R. 微粒暗色包体中锆石的形态演化及其制约机制[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2000(2): 180-187.
- [9] RUDNICK R L, IRELAND T R, GEHRELS G, et al. Dating mantle metasomatism: U-Pb geochronology of zircons in cratonic mantle xenoliths from Montana and Tanzania[C]//GURNEY J J, GURNEY J L, PASCOE M D, et al. Cape Town, Red Roof Design: Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference, 1999: 728-735.
- [10] PELLETER E, CHEILLETZ A, GASQUET D, et al. Hydrothermal zircons: a tool for ion microprobe U-Pb dating of gold mineralization (Tamlalt-Menhouhou gold deposit-Morocco)[J]. Chemical Geology, 2007, 245(3): 135-161.
- [11] 陈道公, 李彬贤, 夏群科, 等. 变质岩中锆石 U-Pb

- 计时问题评述:兼论大别造山带锆石定年[J]. 岩石学报, 2001(1):129-138.
- CHEN Dao-gong, LI Bin-xian, XIA Qun-ke, et al. An evaluation of zircon U-Pb dating for metamorphic rocks and comments on zircon ages of Dabie orogen[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2001(1):129-138.
- [12] HORIE K, NUTMAN A P, FRIEND C R L, et al. The complex age of orthogneiss protoliths exemplified by the Eoarchaeon Itsaq Gneiss Complex (Greenland): SHRIMP and old rocks[J]. *Precambrian Research*, 2010,183(1):25-43.
- [13] 刘福来, 薛怀民, 许志琴, 等. 大别超高压变质带的进变质、超高压和退变质时代的准确限定:以双河大理岩中榴辉岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年为例[J]. 岩石学报, 2006(7):1761-1778.
- LIU Fu-lai, XUE Huai-min, XU Zhi-qin, et al. SHRIMP U-Pb zircon dating from eclogite lens in marble, Shuanghe area, Dabie UHP terrane: restriction on the prograde, UHP and retrograde metamorphic ages[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006(7):1761-1778.
- [14] MOLLER 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)[J]. *Geological Society*, 2003,220(1):65-81.
- [15] HIDAKA H, SHIMIZU H, ADACHI M. U-Pb geochronology and REE geochemistry of zircons from Palaeoproterozoic paragneiss clasts in the Mesozoic Kamiaso conglomerate, central Japan: evidence for an Archean provenance[J]. *Chemical Geology*, 2002,187(3):279-293.
- [16] BELOUSOVA E, GRIFFIN W, O'REILLY S Y, et al. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002,143(5):602-622.
- [17] HOSKIN P W O, BLACK L P. Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2000,18(4):423-439.
- [18] 程昊, 陈道公, 汪相, 等. 大别山锆石拉曼光谱初步研究[J]. 地球化学, 2002(4):383-388.
- CHENG Hao, CHEN Dao-gong, WANG Xiang, et al. Laser Raman spectroscopy study of zircons from Dabie Shan[J]. *Geochimica*, 2002(4):383-388.
- [19] 尹作为, 路凤香, 陈美华, 等. 锆石变质程度与放射性元素含量间的定量研究[J]. 地质科技情报, 2005(4):45-49.
- YIN Zuo-wei, LU Feng-xiang, CHEN Mei-hua, et al. Rationing research on contents of radioelements and metamict degree of zircons[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2005(4):45-49.
- [20] NASDALA L, KRONZ A, WIRTH R, et al. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009,73(6):1637-1650.
- [21] FU B, PAGE F Z, CAVOSIE A J, et al. Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008,156(2):197-215.
- [22] WATSON E B, WARK D A, THOMAS J B. Crystallization thermometers for zircon and rutile[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006,151(4):413-433.
- [23] KINNY P D, MAAS R. Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems in zircon[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003,53(1):327-341.
- [24] RAPP R P, SHIMIZU N, NORMAN M D. Growth of early continental crust by partial melting of eclogite[J]. *Nature*, 2003,425(6958):605-609.
- [25] 肖益林, 黄建, 刘磊, 等. 金红石:重要的地球化学“信息库”[J]. 岩石学报, 2011(2):398-416.
- XIAO Yi-lin, HUANG Jian, LIU Lei, et al. Rutile: an important "reservoir" for geochemical information[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011(2):398-416.
- [26] 简星, 关平, 张巍. 碎屑金红石:沉积物源的一种指针[J]. 地球科学进展, 2012,27(8):828-846.
- JIAN Xing, GUAN Ping, ZHANG Wei. Detrital rutile: a sediment provenance indicator[J]. *Advances in Earth Science*, 2012,27(8):828-846.
- [27] MEINHOLD G. Rutile and its applications in earth sciences[J]. *Earth-Science Reviews*, 2010,102(1/2):1-28.
- [28] SPENGLER D, VAN ROERMUND H L M, DRURY M R, et al. Deep origin and hot melting of an Archaean orogenic peridotite massif in Norway[J]. *Nature*, 2006,440(7086):913-917.
- [29] 宋衍茹, 金振民. 纳米级超高压相金红石:大陆深俯冲深度的示踪[J]. 地学前缘, 2002(4):267-272.
- SONG Yan-ru, JIN Zhen-min. Nanometer-sized UHP rutile: tracing the depth of continental deep subduction[J]. *Earth Science Frontiers*, 2002(4):267-272.
- [30] HWANG S L, SHEN P, CHU H T, et al. Nanometer-size α -PbO₂-Type TiO₂ in garnet: a thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism[J]. *Science*, 2000,288(5464):321-324.
- [31] DOWNES P J, GRIFFIN B J, GRIFFIN W L. Mineral

- chemistry and zircon geochronology of xenocrysts and altered mantle and crustal xenoliths from the Aries micaeous kimberlite: constraints on the composition and age of the central Kimberley Craton, Western Australia[J]. *Lithos*, 2007,93(1/2):175-198.
- [32] ZACK T, von EYNATTEN H, KRONZ A. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies[J]. *Sedimentary Geology*, 2004,171(1/4):37-58.
- [33] BAKUN-CZUBAROW N, KUSY D, FIALA J. Trace element abundances in rutile from eclogite-granulite rock series of the Złote mountains in the Sudetes (SW Poland) [J]. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne-Prace Specjalne Mineralogical Society of Poland-Special Papers Zeszyt*, 2005,26:132-136.
- [34] RUDNICK R L, BARTH M, HORN I, et al. Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle [J]. *Science*, 2000,287:278-281.
- [35] FOLEY S, TIEPOLO M, VANNUCCI R. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones [J]. *Nature*, 2002,417(6891):837-840.
- [36] ZHANG G B, ELLIS D J, CHRISTY A G, et al. Zr-in-rutile thermometry in HP/UHP eclogites from Western China [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010,160(3):427-439.
- [37] JIAO S J, GUO J H, MAO Q, et al. Application of Zr-in-rutile thermometry: a case study from ultrahigh-temperature granulites of the Khondalite belt, North China Craton [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011,162(2):379-393.
- [38] CHOUKROUN M, O'REILLY S Y, GRIFFIN W L, et al. Hf isotopes of MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside), rutile trace metasomatic processes in the lithospheric mantle [J]. *Geology*, 2005,33(1):45-48.
- [39] 李秋立, 李曙光, 郑永飞, 等. 大别山金河桥榴辉岩矿物 O-Nd-Pb 同位素体系及其对扩散速率的制约 [J]. *高校地质学报*, 2003,9(2):218-226.
LI Qiu-li, LI Shu-guang, ZHENG Yong-fei, et al. O-Nd-Pb isotopic systems in eclogite minerals at Jinheqiao in Dabieshan and constraints on their relative diffusivity [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2003,9(2):218-226.
- [40] 张贵宾, 张立飞. 变质岩中金红石研究进展及存在问题 [J]. *地学前缘*, 2011,18(2):26-32.
ZHANG Gui-bin, ZHANG Li-fei. The progress and some problems in the study of rutile in metamorphic rocks [J]. *Earth Science Frontiers*, 2011,18(2):26-32.
- [41] LI S G, JAGOUTZ E, CHEN Y Z, et al. Sm-Nd and Rb-Sr isotopic chronology and cooling history of ultrahigh pressure metamorphic rocks and their country rocks at Shuanghe in the Dabie Mountains, central China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000,64(6):1077-1093.
- [42] CROWHURST P, FARLEY K, RYAN C, et al. Potential of rutile as a U-Th-He thermochronometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002,66(15A):A158-A158.
- [43] STOCKLI D F, FARLEY K A, WALKER J D, et al. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of monazite and rutile [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005,69(10):A8-A8.
- [44] COMODI P, LIU Y. CO₂ substitution in apatite further insight from new crystal-chemical data of Kasekere (Uganda) apatite [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2000,12(5):965-974.
- [45] JONCKHEERE R C, WAGNER G A. On the occurrence of anomalous fission tracks in apatite and titanite [J]. *American Mineralogist*, 2000,85(11/12):1744-1753.
- [46] LECKEBUSCH R, MINERAL J N. Comment on the luminescence of apatite panasqueira (portugal) [J]. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Seite*, 1979(1):17-21.
- [47] 刘晓东, 华仁民. 福建碧田 Au-Ag-Cu 矿床含金石英脉中磷灰石的阴极发光研究 [J]. *矿物学报*, 2003(2):129-135.
LIU Xiao-dong, HUA Ren-min. Cathodoluminescence study of apatite in gold-bearing quartz vein from Bitan Au-Ag-Cu deposit [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2003(2):129-135.
- [48] DEMPSTER T J, JOLIVET M, TUBRETT M N, et al. Magmatic zoning in apatite: a monitor of porosity and permeability change in granites [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003,145(5):568-577.
- [49] 朱笑青, 王中刚, 黄艳, 等. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义 [J]. *稀土*, 2004(5):41-45,63.
ZHU Xiao-qing, WANG Zhong-gang, HUANG Yan, et al. REE content and distribution in apatite and its geological tracing significance [J]. *Chinese Rare Earths*, 2004(5):41-45,63.
- [50] PROWATKE S, KLEMME S. Trace element partitioning between apatite and silicate melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006,70(17):4513-4527.

- [51] 孙金凤, 杨进辉, 吴福元. 原位微区同位素分析在花岗岩成因研究中的应用[J]. 地学前缘, 2009, 16(2):129-139.
SUN Jin-feng, YANG Jin-hui, WU Fu-yuan. Application of in-situ isotopic analysis to granite genesis[J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(2):129-139.
- [52] DAVIDSON J P, MORGAN D J, CHARLIER B L A. I-isotopic microsampling of magmatic rocks[J]. Elements, 2007, 3(4):253-259.
- [53] FOSTER G L, CARTER A. Insights into the patterns and locations of erosion in the Himalaya: a combined fission-track and in situ Sm-Nd isotopic study of detrital apatite[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 257(3):407-418.
- [54] 吴福元, 李献华, 郑永飞, 等. Lu-Hf 同位素体系及其岩石学应用[J]. 岩石学报, 2007(2):185-220.
WU Fu-yuan, LI Xian-hua, ZHENG Yong-fei, et al. Lu-Hf isotopic systematics and their applications in petrology[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007(2):185-220.
- [55] KETCHAM R A, DONELICK R A, CARLSON W D. Variability of apatite fission-track annealing kinetics (III): extrapolation to geological time scales[J]. American Mineralogist, 1999, 84(9):1235-1255.
- [56] TAGAMI T, O'SULLIVAN P B. Fundamentals of fission-track thermochronology[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2005, 58(1):19-47.
- [57] JAIN A K, LAL N, SULEMANI B, et al. Detrital-zircon fission-track ages from the Lower Cenozoic sediments, NW Himalayan foreland basin: clues for exhumation and denudation of the Himalaya during the India-Asia collision[J]. Geological Society of America Bulletin, 2009, 121(3/4):519-535.
- [58] HALAMA R, JOHN T, HERMS P, et al. A stable (Li, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotope perspective on metasomatic processes in a subducting slab[J]. Chemical Geology, 2011, 281(3/4):151-166.

(编辑 刘为清)

(上接第 51 页)

- [7] 隋风贵. 东营断陷盆地地层流体超压系统与油气运聚成藏[J]. 石油大学学报:自然科学版, 2004, 28(3):17-22.
SUI Feng-gui. Effect of formation superpressure system on hydrocarbon migration and accumulation in Dongying Fault basin[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2004, 28(3):17-22.
- [8] 郝芳, 蔡东升, 邹华耀, 等. 渤中坳陷超压-构造活动联控型流体流动与油气快速成藏[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2004, 29(5):518-524.
HAO Fang, CAI Dong-sheng, ZOU Hua-yao, et al. Overpressure-tectonic activity controlled fluid flow and rapid petroleum accumulation in Bozhong depression, Bohai Bay Basin[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2004, 29(5):518-524.
- [9] 杨兴业, 何生. 超压封存箱的压力封闭机制研究进展综述[J]. 地质科技情报, 2010, 29(6):66-72.
YANG Xing-ye, HE Sheng. Mechanism for abnormal pressure seal in pressure compartments: a review[J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(6):66-72.
- [10] 郭小文, 何生, 宋国奇, 等. 东营凹陷生油增压成因证据[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2011, 36(6):1085-1094.
GUO Xiao-wen, HE Sheng, SONG Guo-qi, et al. Evidence of overpressure caused by oil generation in Dongying depression[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2011, 36(6):1085-1094.
- [11] 王连进, 叶加仁. 沉积盆地超压形成机制评述[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1):17-20.
WANG Lian-jin, YE Jia-ren. A comment on formation mechanism of overpressure in sedimentary basins[J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(1):17-20.
- [12] 许晓明, 刘震, 谢启超, 等. 渤海湾盆地济阳坳陷异常高压特征分析[J]. 石油实验地质, 2006, 28(4):345-349.
XU Xiao-ming, LIU Zheng, XIE Qi-chao, et al. Overpressure characteristics in the Jiyang depression, the Bohaiwan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2006, 28(4):345-349.
- [13] HUNT J M. Generation and migration of petroleum from abnormally pressured fluid compartments[J]. AAPG, 1990, 74(1):1-12.
- [14] 包友书, 张林晔, 李钜源, 等. 济阳坳陷古近系超高压成因探讨[J]. 新疆石油地质, 2012, 33(1):17-21.
BAO You-shu, ZHANG Lin-ye, LI Ju-yuan, et al. Approach to Paleogene overpressure origin in Jiyang depression[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2012, 33(1):17-21.

(编辑 徐会永)