

文章编号:1001-8166(2006)04-0372-11

含 U 副矿物的地质年代学研究综述*

钟玉芳, 马昌前

(中国地质大学地球科学学院和地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:简要介绍了目前已经发展起来的各种微区原位测年技术的特点和研究矿物内部结构的技术。微区原位测年技术有离子探针、激光探针同位素测年技术、电子探针、质子探针和 X 射线荧光探针 Th-U-全 Pb 化学等时线年龄技术。综述了锆石、独居石、磷钇矿、榍石、磷灰石、金红石、斜锆石等含 U 副矿物在 U-Th-Pb 年代学研究方面的应用及进展,并介绍了锆石、独居石、磷钇矿、榍石等具有多世代性的矿物的成因判别方法,概括了用于岩浆过程、变质过程和沉积过程年代学研究常用的含 U 副矿物,及其相应的年代学研究需要注意及可解决的地质问题和适用性。总结了岩石年代学研究的主要进展和提取贮存在副矿物中有价值的年龄和成因信息需要解决的问题。

关键词:微区原位测年技术;含 U 副矿物;年代学研究

中图分类号:P57; P588 **文献标识码:**A

副矿物是岩石中的含量低于 0.1% 的矿物,如锆石、独居石、磷钇矿、褐帘石、钛铁矿、金红石和磷灰石等^[1]。在地质学和地质年代学研究中经常涉及的一些元素,如 U、Th、Pb、Ti、Nb、V 和 Ta 等都赋存在这些矿物里,因而这些副矿物在许多地质过程中作为一种重要的示踪剂^[1],而且铀系元素、Pb 和稀土元素在它们中扩散缓慢^[1-3],所以副矿物能够长时间地记录寄主岩石的地质历史。近年来微区原位测试技术的发展和广泛应用,使副矿物的研究和应用成为地学研究中的热点问题,并取得了许多重大的成就。

1 微区原位测年技术和晶体内部结构研究技术的简介

过去含 U 副矿物的 U-Pb 年龄测定多采用传统的热电质谱(TIMS),该技术是目前 U-Th-Pb 测年最灵敏、精度最高的技术,但它遇到的最大问题是,当测定的对象为内部结构复杂、包含有多个年龄域的

矿物时,所得到的数据往往是无地质意义的混合年龄。近 10 年来,副矿物的年代学研究取得了巨大的进展,颗粒副矿物的 U-Th-Pb 年龄测定成为地质学中的热点问题,这主要得益于微区原位测年技术的快速发展。目前已经发展起来的微区原位测年方法有同位素微区原位测年方法和化学微区原位测年方法。同位素微区原位测年方法有离子探针和激光探针技术,微区化学测年方法有电子探针、质子探针、X 射线荧光探针技术等。

在目前世界上的微区原位测年技术中,灵敏高分辨率离子探针(Sensitive High Resolution Ion Microprobe, SHRIMP)是最先进、精确度最高的微区原位测年方法,其灵敏度高、空间分辨率较高(对 U、Th 含量较高的锆石测年的束斑直径可达到 8 μm),对样品破坏小(束斑直径 10 ~ 50 μm ,剥蚀深度 < 5 μm)。但仪器成本高,测试费用昂贵,测试时间略长(约 20 分钟测定一个点),对样品的制备要求较高^[4]。近年来,激光探针技术(Laser Ablation Micro-

收稿日期:2005-07-20;修回日期:2006-01-20.

* 基金项目:中国地质大学优秀青年教师基金项目;地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金项目;国家自然科学基金项目“大别造山带中生代侵入岩类成因、岩浆动力学与构造体制转换”(编号:40334037)资助。

作者简介:钟玉芳(1971-),女,广西宜州人,在职博士生,讲师,主要从事岩石学、矿物学的教学和研究工作。

E-mail: zhongyufang@cug.edu.cn

probe-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LAM-ICPMS) 在原位测定含 U、Th 副矿物的 U-Pb、Pb-Pb 年龄或 Th-Pb 年龄方面进展极快,在一定的条件下可获得与 SHRIMP 技术相媲美的准确度和精确度,而且经济、快速(每个分析点 < 4 分钟);待测样品既可以先用环氧树脂固定、包埋再抛光制成靶,也可以直接在电子探针片内进行分析,这样保留了岩石的原始结构关系,便于实现原地原位分析^[5]。缺点是由于 U、Pb 原子量差异较大,在激光打点取样过程中,U-Pb 之间容易出现较大分馏,导致 U/Pb 比值发生明显改变,使 U/Pb 年龄精度降低^[6];与 SHRIMP 相比,对样品破坏大(分析束斑大小一般为 30 ~ 60 μm ,剥蚀深度为 10 ~ 20 μm),不适于分析晶域结构复杂的单晶^[7]。

20 世纪 90 年代建立的电子探针测定锆石的 Th-U 全 Pb 化学等时线年龄方法 (Electron Probe X-ray Microanalysis, EPMA),空间分辨率高达 1 ~ 5 μm ,可进行年龄填图,因而近年来备受青睐^[5],在锆石和独居石、磷钇矿、斜锆石等富 U 或富 Th 副矿物的年龄测定上不断取得成功^[8,9],由于其极高的空间分辨率因而被广泛用于记录了多期地质事件的结构复杂的矿物的年龄测定。但这项技术遇到的问题是对 Pb 的检出限低 ($100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$),导致测年精度低,因此不能用于年龄小于 100 ~ 200 Ma 的锆石、独居石等矿物的定年^[10]。质子探针 (Proton-induced X-ray Emission Microprobe, PIXE) 是继电子探针之后发展起来的一种新的微束分析技术,近年来被用于测定了独居石的 U-Th-Pb 年龄,其分析原理与电子探针相似。对 EPMA 无能为力的小于 100 Ma 的独居石年龄的测定,PIXE 具有明显的优势^[5,11]。近几年逐步改进的 X 射线荧光探针 (X-ray Fluorescence Probe, XRF) 在测定年轻独居石年龄方面具有较大的优势。在分析束斑为 40 ~ 60 μm 、使用单频 X-射线的条件下,Pb 的检出限可达 10×10^{-6} ,对年龄为几千万年甚至是 15 Ma 的年轻独居石,可获得与 ICP-MS 同位素定年相近的结果,XRF 的测年精度和年龄分辨率大大高于 EMPA,但在相同的空间分辨率的情况下 XRF 化学年龄与同位素年龄测定的比较工作有待进一步的研究^[10]。由于 XRF 的空间分辨率较低,因此不适于分析内部具有不均一年龄分区的粒度小的独居石^[10,12]。

激光探针技术、微区化学测年技术二者与 SHRIMP 相比的优点是可以直接在岩石探针片上进行测定,不破坏样品的原始结构关系,样品制备方

便,年龄数据具有更为明确的地质意义,成本较低,分析快速,其中以微区化学测年技术的价格最低廉。但 EPMA 对 Pb 的检出限低,导致测出的年龄数据精度比同位素测年的数据低一个数量级,一般与同位素年龄相差 20 ~ 50 Ma,并且由于化学定年不需进行普通铅的校正,导致容易过高估计年轻独居石、锆石等矿物的年龄^[12]。副矿物 U-Pb 同位素测年法测定一个样品可以同时获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 3 个或 4 个(测定 Th 时还可获得 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$) 年龄,便于相互验证和数据处理,而微区化学测年法不能判断体系的封闭性以及估计平行的 U-Pb 衰变体系的谐和性^[1,13]。尽管微区原位测试技术给出了重要的、空间上可分辨的年龄信息,但在精度、准确度方面仍无法挑战传统的同位素稀释热电质谱技术 (ID-TIMS)。在副矿物不存在继承性的情况下,ID-TIMS 仍得到广泛使用。

由于锆石、独居石等副矿物晶体内部常常存在多期性、多世代性,或者出现蜕晶化作用等,导致其内部的年龄、成分、同位素组成不均一。因此,在进行微区原位测试前,必须详细研究晶体内部结构,只有在晶体内部结构研究的基础上选择意义明确的测定区域,才能对所获得的数据作合理的解释。利用 HF 酸蚀刻图像、阴极荧光像 (Cathodo Luminescence, CL) 和背散射电子形貌像 (Back-Scattered Electron Image, BSE) 技术、激光拉曼光谱 (Laser Raman Spectrometry, LRS) 等可观察锆石、独居石等矿物内部复杂的结构^[7,14,15]。

2 含 U 副矿物的地质年代学研究

锆石和独居石一直是 U-Th-Pb 定年的首选矿物,近年来一些矿物如榍石、金红石、斜锆石、磷灰石、磷钇矿、褐帘石、钍矿等也可用于测年^[1]。

2.1 锆石 (ZrSiO_4)

由于锆石物理、化学性质稳定,并且普通铅含量低,富含 U、Th,离子扩散速率很低^[2,3],封闭温度高 ($T_c > 800^\circ\text{C}$)^[3],这些特征使锆石成为 U-Pb 法定年的最理想对象,此外由于锆石在多种类型的岩石中普遍存在,锆石样品容易分选,因此锆石 U-Pb 法一直是地质学者讨论地质事件时代的最常用的方法。

锆石即使经历了高温深熔作用和高级变质作用也能够保存下来,因而其内部常具有复杂的分区,而每一区域分别记录了锆石所经历的岩浆或变质的复杂历史^[14]。在进行锆石年代学研究时,能否正确识别不同锆石颗粒以及同一锆石晶体内部不同区域的

成因是年龄数据解释的关键。

区分不同成因的锆石,可以根据锆石晶体的外部形态、内部结构、Th/U 比值;有时为了确定变质成因锆石的形成环境便于解释年龄数据,还需结合锆石的微量元素特征和矿物包裹体成分的研究。值得注意的是,在研究来源复杂的锆石时,仅凭某一方面的特征来判断锆石的成因类型往往是不充分的,通常需要综合几个方面的特征。

岩浆锆石通常为半自形到自形,粒径 20~250 μm ,产于金伯利岩及其相关岩石中的锆石常常为它形(少数情况下为半自形),较大的粒径(毫米级到厘米级),部分基性—超基性岩中的锆石同样具有不规则的形状和较大的粒径,锆石饱和的熔体中形成的锆石形态自形、粒度较大,长宽比为 2~4,火山岩中的锆石具有较大的长宽比值(比值可以高达 12),一般为长柱状或针状的外形特征^[16]。变质锆石的外部形态从它形到非常自形,低级变质岩中的锆石常常从原岩继承而来,可能显示被圆化或变质增生的特征。高级变质岩如麻粒岩可能含有变质过程中生长出来的圆形或卵圆形的锆石,并有足球状的锆石^[14,16]。

不同成因的锆石具有各自特征的内部结构,通过 CL 或 BSE 图像可进行观察。岩浆锆石一般具有特征的岩浆振荡环带,岩浆锆石中还可能出现扇形分带的结构,部分地幔岩石中的锆石表现出无分带或弱分带的特征,在岩浆锆石中往往有继承锆石的残留核^[14,15]。至于变质锆石的内部结构,情况更为复杂,可以无分带或弱分带,或者具有特征的、多样化的分带,主要包括:无分带、云雾状分带、扇形分带、冷杉叶状分带、面状分带、斑杂状分带、海绵状分带和流动状分带等复杂的结构类型。不同变质条件下形成的锆石具有不同的外形和内部结构特点^[14,15]。一些高级变质岩中的锆石往往比较复杂,如大别山麻粒岩中的锆石由残留岩浆的核、变质锆石构成的幔、热液蚀变锆石构成的边组成,一般情况下,通过 CL 图像能够较好地识别不同成因的锆石域,通过原位的年龄测试可获得地质意义明确的年龄^[17]。

不同成因的锆石有不同的 Th、U 含量及 Th/U 比值:岩浆锆石的 Th、U 含量较高,Th/U 比值较大;变质锆石的 Th、U 含量低,Th/U 比值小。有的学者提出,可利用锆石的 Th/U 丰度比值来判断锆石的成因。火成岩的锆石 Th/U 比一般为 0.2~1.0,而变质成因的锆石 Th/U 一般低于 <0.1。然而,也有

例外的情况,有些火成锆石就具有低的 Th/U 比,可以小于 0.1,而部分碳酸岩样品中岩浆锆石具有异常高的 Th/U 比值,可以高达 10 000^[14,18]。所以,仅凭锆石的 Th/U 比值有时并不能有效地鉴别岩浆锆石和变质锆石。

变质锆石与岩浆锆石相比,前者 HREE 相对 LREE 的富集程度变化较大。岩浆锆石具有明显的负 Eu 异常,形成于有熔体出现的变质锆石具有与岩浆锆石类似的特征:富 U、Y、Hf、P,REE 配分模式陡,正 Ce、负 Eu 异常。但变质锆石 Th/U 比值低 (<0.1)^[14]。

近年来的研究表明,在变质过程中,锆石发生了结晶还是重结晶,形成过程中是否有流体或熔体的参与,这些过程和条件对锆石的稀土元素特征产生显著的影响^[18]。变质增生锆石的稀土元素特征除与各个稀土元素进入锆石晶格的能力大小有关外,还与锆石同时形成的矿物种类以及形成时的环境是否封闭有关。锆石的微区原位年龄、REE 组成并结合锆石中的包裹体研究,可以把锆石的生长与变质过程中其他矿物的生长联系起来,为锆石的形成环境提供重要的制约,从而把锆石的形成与变质条件有效地联系起来,建立岩石的 P-T-t 演化途径,追溯变质岩形成过程和造山带演化历史^[19-21]。

由于锆石极强的稳定性,近年来沉积岩中碎屑锆石的年龄谱分析、Hf 同位素和 REE 特征被用于示踪沉积岩的物源区物质成分组成特征和研究物源区的地壳演化,古地理和沉积—分散方式^[22-24]。这项技术除了能够提供物源区的信息外,还可限制沉积时间的最大值^[24]。

火成岩中耐熔的继承锆石可以保持 U-Pb 同位素体系和 REE 的封闭,从而可以包含关于深部地壳和花岗岩来源的重要信息^[25,26],可用于基底性质的示踪。

2.2 独居石 ((LREE, Th)PO₄)

独居石是轻稀土富集的矿物,U、Th 含量高,Th 替代轻稀土质量百分含量可达 28%,UO₂ 质量百分含量可高达 16%^[27],普通 Pb 通常低于锆石,其 U、Th-Pb 四组年龄彼此间比较容易一致,从这个意义上说,独居石是理想的 U、Th-Pb 年龄测定的对象。当它的 U-Pb 3 组年龄出现不一致时,Pb/Th 年龄分析精度要高于 Pb/U 年龄^[28,29]。独居石的封闭温度高(约 750℃),具有很强的防止放射性 Pb 丢失的能力,Pb 的扩散慢,同位素继承的风险小^[29],非常适合于 U-Th-Pb 定年。该矿物在沉积岩、变质岩和过

铝质的火成岩中常见,形成于进变质和退变质各个阶段^[28],因而广泛用于中、高级变质岩 U-Pb 定年,也被用于铝质的火成岩的年龄测定^[30]。在前寒武地层中浅成的基性岩床、岩墙接触带附近热液成因的独居石年龄被用于限定地层的沉积时间^[31]。

虽然独居石理论上是年代学研究的理想矿物,但该矿物的 U-Th-Pb 体系是非常复杂的。独居石在 BSE 下显示出复杂的生长结构,尤其是变质岩中的独居石常显示不同的化学成分和年龄分带,能够提供一些结晶生长和结晶后演化过程的化学环境的信息^[29]。在大多数情况下,独居石的分带现象在与 Th、Y 含量分区对应的 BSE 图像中就可以识别。在变泥质岩中,Y 主要贮存在磷钇矿和石榴子石中,这两种矿物对岩石的有效总组分中 Y 的含量和独居石的生长产生显著影响,因此独居石中 Y 的含量分区能反映石榴子石的生长和分解过程,显示磷钇矿和石榴子石在变质矿物组合中比例的变化。在石榴子石出现以前,与磷钇矿平衡的独居石的 Y 含量比较高,一旦石榴子石出现,岩石的有效组分中的 Y 进入石榴子石,此时生长的独居石将亏损 Y;而如果石榴子石分解,Y 被释放,自由的 Y 将进入含 Y 的矿物如独居石中,如果有足够的 Y 被释放,那么磷钇矿将出现,此时结晶的独居石含 Y 较高^[29]。如果系统研究独居石与共存矿物在空间上的相互关系(如独居石是被包裹于石榴子石之内还是呈基质矿物出现等)、内部结构、化学成分和年龄分带,并结合变质石榴子石的 Sm-rNd 年龄等研究,具有把变质时间、变质温度、压力等联系起来潜力^[13,28,29],独居石可能是角闪岩相和更高级的变质岩相岩石中限定变质时间最有用的副矿物。

对独居石中化学成分分区和年龄分区的合理解释,依赖于较好地理解独居石相及其化学成分和同位素体系在地质过程中的行为以及充分了解独居石的形成机制,但目前对独居石分带形成的机制并不是很清楚,对变质环境中产生和消耗独居石的反应知之甚少,有关独居石的成因判断研究较少,对独居石年代学数据的解释存在许多困难,常常难以将独居石的 U-Th-Pb 年龄与压力、温度、变形信息联系起来^[29],从而限制了独居石在许多地质问题中的应用。

2.3 磷钇矿((HREE,Y)PO₄)

磷钇矿是钇的磷酸盐矿物,含重稀土,普通 Pb 低,U 含量与锆石相当(一般 $>1\ 000 \times 10^{-6}$),结构与锆石的结构是等型的,在锆石中可以固熔体的形

式出现,物理、化学性质稳定,比锆石能更好地保存放射性 Pb,形成后能很好地保持同位素体系的封闭^[32,33],非常适于 U-Pb 定年。磷钇矿可作为一种常见的副矿物出现在酸性、碱性火成岩、伟晶岩等火成岩中,可形成于低级—高级变质作用中,也可以作为自生矿物形成于沉积作用中,并可以在后期的埋藏成岩变质、热液蚀变作用中形成^[34]。岩浆成因的磷钇矿被用于 U-Pb 定年^[29],此外磷钇矿也已经被作为接触变质^[35]、低级区域变质^[36]、高级变质作用^[37,38]、热液蚀变^[39]、热液矿化的计时器^[40]。尽管磷钇矿在年代学研究方面具有这些优点,但有关磷钇矿的年代学数据比较少。

磷钇矿的成因的具有多样性,在同一样品中、甚至是同一晶体内部不同区域的磷钇矿的成因可能不同,内部常出现复杂的分区。而正确判别测试区域的成因,理解磷钇矿的形成机制,磷钇矿在自生沉积过程、热液作用和变质过程中的行为,是年龄数据解释的关键。目前岩相学研究仍然是确定磷钇矿成因和来源的主要手段。一些研究表明,一般沉积自生的磷钇矿较火成成因的磷钇矿的 U、Th 含量低,不同成因的磷钇矿其 REE 特征不一样,据此可以区分磷钇矿的成因类型^[32,34]。如南非威特沃特斯兰德(Witwatersrand)盆地中的磷钇矿有 3 种类型:火成—碎屑型、沉积岩自生成因型和热液型。3 种类型的磷钇矿在 MREE-rHREE 丰度、REE 标准化曲线中重稀土部分的倾斜度和 Eu 异常方面(图 1)存在明显差别,此外热液型磷钇矿则以低 U、Th 为特征($U < 10\ 000 \times 10^{-6}$)^[34]。但在这一研究区建立起来的地球化学判别标志是否适用于其他地区尚待验证。

磷钇矿和独居石都属于磷酸盐矿物,独居石富集轻稀土,磷钇矿富集重稀土,磷钇矿与独居石常呈共生的矿物对出现于岩浆、变质条件的整个范围。实验研究发现,磷钇矿—独居石矿物对具有把矿物形成年龄与生长的温度条件直接联系起来的潜力:REE 在独居石和磷钇矿之间的分配依赖于温度,可作为地质温度计,并且 REE 的分配是否达到平衡容易识别。当 REE 在两矿物间平衡分配的情况下,独居石和磷钇矿的 U-rPb 和 Sm-rNd 等时线年龄可直接与它们的生长条件联系起来^[38,41]。

沉积岩的定年大多采用间接的方法,如利用化石或生物地层学的划分,或者是对合适的火山岩夹层采用同位素法定年,但对于缺乏化石和火山岩夹层的沉积岩,特别是前寒武纪地层而言,这一方法明显具有局限性。由于前寒武地层缺乏生物化石,而

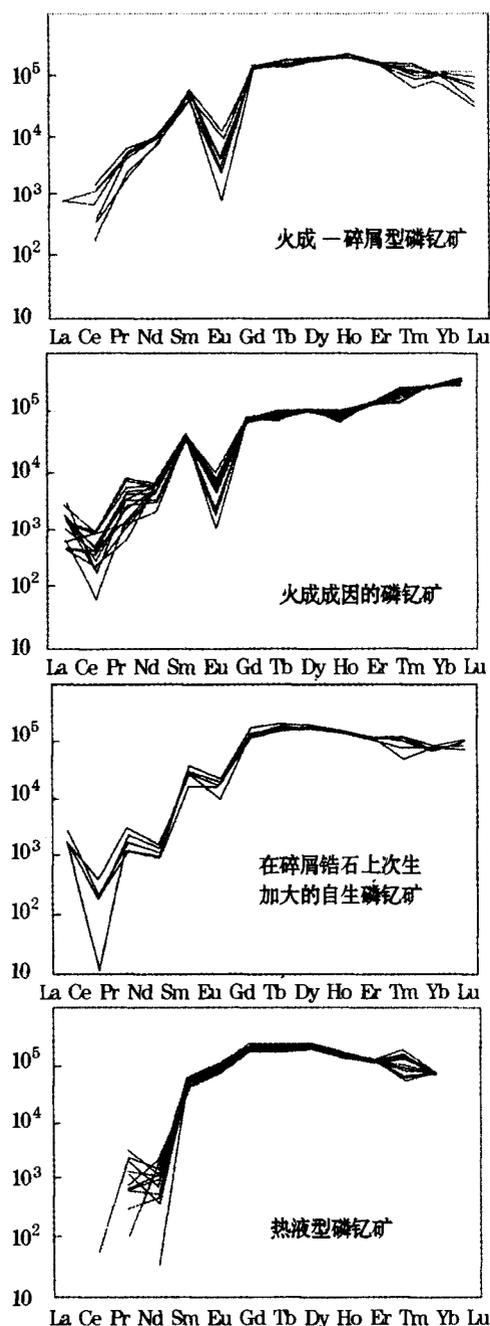


图 1 不同来源的磷钇矿的 REE 球粒陨石标准化曲线
(据 Kositcin, 2003^[34])

Fig. 1 Comparison of chondrite-normalized REE patterns of xenotime of different sources

且经历了多期的变质、变形作用,原始的矿物、结构发生了重置,使得地层的定年很困难。近年来一些学者采用碎屑锆石的 U-Pb 年龄谱技术来间接估计地层的最大沉积年龄^[24],此外还发展了利用自生磷钇矿的 U-Pb 年龄直接估计地层沉积时间的方法^[32,33,42,43],利用空间分辨率为 10~15 μm 的离子探针可获得较精确的年龄,该年龄近似于沉积年

龄^[33,42,43],这项技术仍处于早期的发展阶段,这一技术的成功应用依赖于对磷钇矿形成机制、成因类型、来源的正确判断。磷钇矿存在于包括砂岩、粉砂岩、泥岩、火山碎屑岩、磷酸盐岩等许多种类型的太古一中生代的沉积岩中^[32],可能在早期的沉积成岩过程中就开始生长,常常呈碎屑锆石上的次生加大边。自生磷钇矿呈锥状体增生或呈不规则形态增生在碎屑锆石的表面^[32,43],粒度一般为几微米,大的可达 20 μm 以上。在许多前寒武纪盆地中,自生磷钇矿常有增生边,增生的磷钇矿年龄较年青、成分明显不同于沉积成岩过程中形成的磷钇矿。通过空间分辨率高的微区原位技术,不仅能对早期的沉积事件进行定年,同时可能对影响沉积盆地的主要流体和热事件的时间进行定年^[32]。

目前磷钇矿定年的方法面临几个主要问题:

(1) SHRIMP 测年难以寻找到合适的磷钇矿作为测年的标准^[44]。

(2) 样品的准备和选取常常比较复杂和困难。可以采用传统的矿物分选技术对大量的样品进行分选,挑出足够大的颗粒制成靶以备分析,但这种方法通常使样品严重破碎导致无法获得数量足够的颗粒;或者通过磨制很多的薄片,然后在薄片仔仔细寻找合适的颗粒,将选中的颗粒取下并粘在环氧树脂圆盘上。

(3) 由于自生磷钇矿颗粒细小(通常 < 10 μm),而目前同位素测年技术中空间分辨率最高的 SHRIMP 技术一般也只能达到束斑直径为 10~15 μm;空间分辨率高的电子探针化学测年技术精度不够高,主要是由于电子探针测定磷钇矿的年龄时, Pb (Ma) 的主要的 X-射线峰与 Y (Lg) 的 X-射线的峰发生重叠,迫使 Pb 的计算只能从一些强度低的峰获得,这样大大降低了定年的精度^[32]。

2.4 榍石 (CaTiSiO₅)

榍石是一种在准铝质火成岩和变质岩中广泛存在的副矿物。火成岩和正片麻岩中的榍石的 U 含量为 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$,初始 U 和普通 Pb 的比值为 $10 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$,因为有足够高的 U、Th 含量,3 组 U-Pb 年龄之间的一致性常常比锆石好,因而容易获得高精度的年龄^[45,46],榍石作为火成岩的计时器已经有比较长的历史。榍石 Pb 扩散的封闭温度与榍石的颗粒大小和冷却速率有关,目前较一致认为半径约 300 μm 的榍石,冷却速率为 2°C/Ma 时封闭温度为 650~700°C^[45,47],接近角闪岩相上限温度,意味着榍石除了能对火成事件定年之外,还是热液作用、

高级变质岩中变质、变形高温事件定年的有价值的计时器^[45]。变质榍石的U含量小于 100×10^{-6} ,普通Pb含量较高,这样U-Pb年龄的精度会降低并且较强烈地依赖于初始Pb的同位素组成的选择^[46],普通Pb的正确校正非常重要。在一些变质岩中,榍石的U、U/Pb低,这样其Pb-U年龄的准确度和精度不高,这种情况下榍石不再适合用于定年^[4]。

与锆石、独居石不一样的是,榍石的化学组成是造岩元素,因而榍石在含钙的火成岩和变沉积岩中非常常见^[45]。由于大部分的岩石含有许多可能会容纳Ca、Ti的相,榍石在高温环境中容易反应,矿物反应限制了它的稳定性,正因如此,经历了复杂热历史的岩石往往具有多世代的榍石,从而显示出复杂的U-Pb体系^[45,46,48]。因此,榍石的U-Pb体系较锆石更复杂、更易受多阶段生长的影响^[46,49],其U-Pb体系的重置极可能是受新生榍石的生长控制而不是扩散机制的结果^[45]。

由于榍石是相对容易反应的矿物,因而更能完整记录岩石的成因信息。岩石中榍石的含量的高低及成分的变化反映温度、压力、流体/熔体成分的变化。许多研究表明,在变质过程中形成的不同世代的榍石可以通过其光学性质、BSE图像来进行区别,如富Al的榍石其反射率和双折射率低于富Ti的榍石,富 Fe^{3+} 的榍石颜色较深,一些岩石中不同年龄的榍石在颜色上存在差别^[58]。区分岩浆榍石和变质榍石,可以从岩相学方面进行,如岩浆榍石自形,往往被包裹于明显为岩浆成因的角闪石等矿物中,发育岩浆环带或扇形分区。此外,可以根据榍石的化学成分加以判别,岩浆榍石高Fe/Al(图2)、Th/U,富U和REE^[45,46]。

榍石是少数几种适于U-Pb定年且便于理解变质岩共生次序的矿物之一,与锆石和独居石地质年代计相比,榍石定年的好处是:目前对限制榍石稳定性的矿物反应,温度、压力对固熔体组分的定性影响都有了较好的理解,便于把榍石的成分和变质、热液反应相联系,从而榍石的年龄可以与变质作用、变形作用和热液蚀变联系起来。因此榍石年代学在研究变质岩的温度—压力—时间问题方面得到了快速发展和应用^[46,49]。与锆石相比,用榍石定年的另一个好处是,火成岩中老榍石的继承性少^[45]。用榍石进行U-Pb定年时,必须把年代学与微观结构、化学成分的研究结合起来,这样才能弄清榍石生长的变质反应以及榍石与岩石中主要组分的相互关系,理解火成岩和变质岩中控制榍石出现和影响榍石成

分变化的因素,从而为年代学数据的解释提供依据。

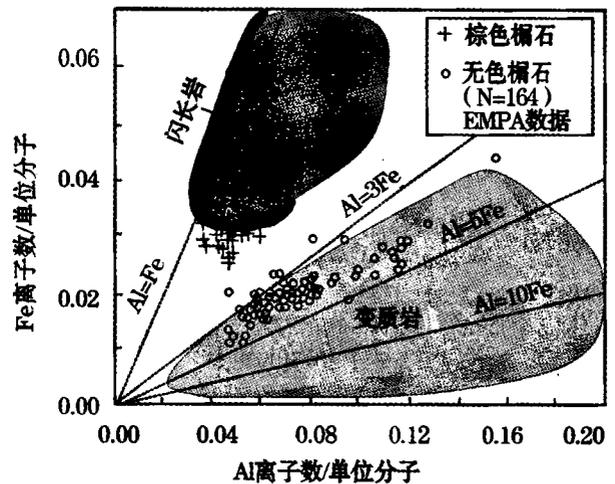


图2 据化学成分判别榍石成因的图解^[46]

Fig. 2 Discrimination diagram showing correlation of chemical composition

2.5 金红石(TiO_2)

金红石作为副矿物产于变质岩和不同类型岩浆岩中,由于它的U、Th含量低,普通Pb含量高,溶样困难,长时间以来,没有把它当作U-Pb年龄测定的良好对象。但是近来一些研究发现,金红石的U-Pb系统封闭性强于锆石,其较高的U/Pb比,能够产生较精确的U-Pb年龄^[50,51],U-Pb年龄的一致性优于锆石,其U-Pb年龄与地质证据更容易吻合。

金红石的封闭温度约 $400 \sim 500^\circ C$ ^[52],变质岩中的金红石的U-Pb年龄可代表变质岩冷却到约 $400^\circ C$ 的时间^[53],结合变质岩中不同封闭温度的变质副矿物的年龄及其相应的封闭温度,可获得岩石的T-t演化路径,建立造山带超高压变质岩的冷却史,因此变质岩中的榍石、金红石是获取变质岩冷却年龄的另一途径^[51,53,54]。在前寒武地质的研究中,一些研究者利用榍石、金红石地质年代计的U-Pb封闭温度来重建经历了多期变质事件的高级变质岩的P-T-t演化途径^[50,51]。

2.6 磷灰石($Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$)

磷灰石是火成岩、变质岩中含U的较常见的副矿物,粒度为 $0.01 \sim 0.05$ cm的磷灰石的封闭温度为 $600 \sim 450^\circ C$,封闭温度可能与粒度、冷却速率有关^[47]。磷灰石也是沉积岩中相对常见的同沉积矿物,出现在盆地演化的不同阶段,在沉积物—水界面的数米范围内开始沉淀,在后期的埋藏成岩、变质过程中可继续形成^[32]。磷灰石曾被用于TIMS、离子

表 1 岩浆过程、变质过程和沉积过程 U-Pb 定年常用的副矿物

Table 1 Accessory minerals commonly used for U-Pb dating magma, metamorphism and deposition processes

地质过程	定年的副矿物	注意问题	可解决的地质问题及适用性
岩浆过程	锆石	中、酸性岩浆岩中的锆石常具有继承性,最好使用微区原位测年技术,测年前用 CL 或 BSE 等技术对锆石的内部结构进行详细研究,挑选出粒径大于 20 μm 的合适的部分进行测年。注意区分岩浆锆石和捕虏晶,同一晶体中要区分岩浆结晶域、继承域和蜕晶化部分以获得有明确地质意义的年龄数据和进行合理解释	岩浆成因的锆石可给出岩浆岩的 U-Pb 年龄;花岗岩中的继承锆石可提供基底和/或物源的年龄信息;火成岩中的锆石捕虏晶可提供基底年龄信息 在火成岩中普遍存在,是火成岩 U-Pb 定年首选矿物
	斜锆石	由于挑出的斜锆石颗粒较少,一般采用 TIMS 测年技术,样品数量多时可用 SHRIMP、JCP-MS 等微区测年技术	适用于锆石含量少或不含锆石的、硅不饱和—准饱和的基性—超基性岩的定年
	榍石	普通铅含量较高,正确的校正很重要	限定火成岩的结晶年龄
	独居石	在过铝质火成岩中常见,分布不如锆石普遍	限定火成岩的结晶年龄
	磷钇矿	在火成岩中的分布不如锆石普遍	限定火成岩的结晶年龄
	磷灰石	U 含量低,普通 Pb 含量高导致 U-Pb 测年不精确;在 Lu-Hf 和 Pb/Pb 矿物等时线年龄定年上具巨大潜力	用来制约火成岩的冷却与剥蚀历史
变质过程	金红石	选用 U 含量较高, Pb 含量低的颗粒才能获得精度较高的年龄,可能含有继承放射性成因 Pb	封闭温度较低,测出的年龄小于岩浆岩结晶年龄,该年龄与其他封闭温度不同矿物的年龄联合使用,可研究岩体的冷却历史
	锆石	结构复杂,尽可能地采用微区原位测年技术,甚至是原地原位测年的工作方法;正确区分变质锆石、蜕晶化锆石、继承锆石,以及确定变质锆石中不同晶域锆石生长的条件;同位素微区测年技术要求待测区域直径一般大于 20 μm ,化学微区测年技术空间分辨率可达 1~2 μm ,但年龄精度不高	正变质岩中继承性的岩浆锆石可提供变质岩原岩的年龄信息;变质锆石晶域可限定变质作用的时间,如果能确定变质锆石的形成环境,则能获得变质过程 P-T-t 演化的信息
	独居石	独居石具有多成因和多世代性,测年时尽可能地采用微区原位测年技术,甚至是原地原位测年的工作方法;注意弄清独居石的化学成分分区和年龄分区之间的关系、独居石形成机制,才能合理解释年龄数据	限定变质时间,具有将变质岩形成的压力—温度—时间联系起来的潜力
	金红石	金红石的 U、Th 含量低,普通 Pb 含量高,这样容易降低 U-Pb 年龄的精确度;解释年代学数据时注意金红石可能含有继承放射性成因 Pb	金红石的 U-Pb 年龄可代表变质岩冷却到约 400 $^{\circ}\text{C}$ 的时间,结合变质岩中不同封闭温度的变质副矿物的年龄及其相应的封闭温度,可获得岩石的 T-t 演化路径
变质过程	榍石	选取 U、Pb 高的样品;榍石具有多世代性,U-Pb 体系复杂,定年样品最好能保存原始的结构关系;区分岩浆榍石和变质榍石,变质过程中形成的不同世代的榍石;理解在火成岩和变质岩中控制榍石出现和影响榍石成分变化的因素,以合理解释年龄数据	可提供高温变质事件的时间,记录进变质时间;便于把榍石的成分和变质、热液反应相联系,从而榍石的年龄可以与变质作用、变形作用和热液蚀变联系起来,获得岩石的 T-t 演化路径
	磷灰石	U 含量低,而普通 Pb 含量高导致 U-Pb 测年不精确	用来制约变质岩的冷却与剥蚀历史;在 Lu-Hf 和 Pb/Pb 矿物等时线年龄定年上具巨大潜力
	磷钇矿	变质岩中的磷钇矿可能具有多世代,定年样品最好能保存原始的结构关系。测年前详细研究样品的岩相学特征、晶体内部的结构特点	限定变质时间
沉积过程	锆石	沉积岩中的锆石均为碎屑锆石,来源可能比较复杂,测年前须对待测锆石的内部结构进行详细研究	碎屑锆石能提供沉积岩的物源的年龄信息,能限制沉积地层的形成的最大年龄。同时测定锆石的 Hf 同位素、REE 可示踪区域地壳的演化
	磷钇矿	要正确识别磷钇矿的成因和来源;挑选出粒径大于 10 μm 的颗粒,选用 SHRIMP 技术可获得精度较高的年龄数据,但如果用化学测年技术,测出的年龄精度不高	自生沉积磷钇矿能限定沉积岩的沉积时间,包在自生磷钇矿之外的热液成因的晶域可用于限定影响沉积盆地的热液事件的时间
	磷灰石	U-Pb 测年不精确;在 Lu-Hf 和 Pb/Pb 矿物等时线年龄定年上具巨大潜力	自生磷灰石的年龄用于限定富磷沉积岩的沉积时间
	独居石	沉积岩中有因岩墙侵入形成的热液成因的独居石	限定沉积岩沉积的年龄

探针的 U-Pb 定年^[54,55],近年来用 MC-ICP-MS 对磷灰石的定年得出了 Lu-Hf 和 Pb/Pb 矿物等时线年龄^[56],充分显示了磷灰石在 Lu-Hf 同位素定年上的巨大潜力,该矿物是直接测定生物物质年龄的少数可行的方法之一^[57]。磷灰石 U-Pb 定年的主要缺陷是 U 含量低,因而放射性成因 Pb 含量也较低,而普通 Pb 含量高,这样会导致测年不精确^[4,32]。由于磷灰石的 U-Pb 体系的封闭温度位于榍石与白云母、黑云母 K-Ar 体系的封闭温度(300~350℃)之间,正好填补了中间的空白,可用来制约火成岩和变质岩的冷却与剥蚀历史,因此磷灰石是可靠、有用的热年代学计时器。

磷灰石经常出现在含磷沉积地层与浅变质沉积地层中,含磷地层中出现的磷灰石多以富 Fe 或 I 为特征,一般呈短柱状集合体,共生(胶结)矿物是绢云母、褐铁矿。依据这些特征可以判断它们是沉积成因胶磷矿重结晶作用形成,由于是重结晶作用产物,它们的 U-Pb 年龄反映了成岩作用或沉积作用后的一次变质作用时间^[58]。

2.7 斜锆石(ZrO₂)

斜锆石是硅不饱和、准饱和的火成岩中重要的副矿物。其 HfO₂ 的含量可高达 2.5%,U 含量为 $50 \times 10^{-6} \sim 2\,000 \times 10^{-6}$,一般为 $200 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$,Th⁴⁺ 由于其离子半径大,并不象 U⁴⁺ 一样替代 Zr⁴⁺ 进入晶格,因此斜锆石中通常 Th 含量 < 20×10^{-6} ,Th/U 常常远小于 0.2,基于同样的原因,普通 Pb 也被排除在晶格外,因而普通 Pb 含量低,而测出的 Pb 是放射性成因的,其保持 Pb 丢失的能力强于锆石,因此斜锆石是基性岩 U-Pb 定年的理想矿物^[59,60]。由于该矿物在岩石中的含量极少,粒度小,因此矿物分选难度大,但斜锆石仍然是基性、超基性岩 ID-TIMS U-Pb 定年应用最广泛的矿物,斜锆石的 Pb-Pb 年龄已广泛用于前寒武级岩石的定年^[4,61]。

2.8 不同地质过程中常用于年代学研究的含 U 副矿物

对每一种地质过程进行定年,用于 U-Pb 年龄测定的对象可由多种,选用哪种或哪些副矿物,具体根据研究的对象、条件、目的、要求等决定。现把岩浆过程、变质过程和沉积过程 U-Pb 定年常用的副矿物及要求限定条件、解决的地质问题总结于表 1。

3 结 语

微区原位测试技术的发展和广泛应用促使岩石

的年代学研究发生了革命性的变化,取得了巨大的进展。一方面,突破了以往不能很好分离同一矿物颗粒中不同区域形成时间不同所产生的综合年龄的限制,能提供矿物内部不同区域的形成时间,使人们能够获得一致的、具有明确地质意义的地质年龄,现已能够对那些记录在锆石等副矿物内部的岩浆结晶作用、变质作用、热液交换和退变质作用、沉积作用等多期地质事件进行年龄测定,挖掘出更多的有用的岩石成因信息。另一方面,微区原位技术大大拓展了用于年代学研究的对象。微区原位技术使一些过去很少用的、颗粒细小、难以分选的矿物如磷钇矿等矿物也成为定年的对象;此外,拓宽了副矿物定年的途径,实现了除 U-Pb 体系外一些极具潜力的同位素体系如 Lu-Hf 等时线定年的应用。

对贮存在副矿物中有价值的年龄和成因信息的提取,依赖于几个方面的综合研究:岩相学研究,对副矿物内部微结构和/或微区化学成分的研究,对晶体中元素活性机制的理解,以及微区原位测试技术的发展。只有对测年对象的成因、有时候需要对其形成机制、形成环境作出准确的判断,才能合理解释年代学数据。一些 U-Pb 定年常用的副矿物如锆石、独居石、磷钇矿等,它们的成因、来源以及矿物形成的环境判断问题涉及这些副矿物与熔体、流体的反应以及稀土元素、U、Th 等元素在这些副矿物及共生矿物之间的分配等,目前这方面的工作仍有待于进一步深入。

展望未来,微区原位年代学将继续向着微区、高精度方向发展,同位素定年技术的主要发展趋势是保持其测试的精度和准确度的同时进一步提高空间分辨率,而空间分辨率高的化学定年技术的主要发展趋势是提高测年数据的精度和准确度。

参考文献(References):

- [1] Poitrasson F, Hanchar J M, Schaltegger U. The current state of accessory mineral research[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191:3-24.
- [2] Cherniak D J, Hanchar J M, Watson E B. Diffusion of tetravalent cations in zircon[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1997, 127:383-390.
- [3] Cherniak D J, Watson E B. Pb diffusion in zircon[J]. *Chemical Geology*, 2001, 172: 1 999-2 017.
- [4] Ireland T R, Williams I S. Considerations in zircon geochronology by SIMS[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2003, 53: 215-227.
- [5] Wang Qinyan, Chen Nengsong, Liu Rong. Site-directed and in-situ dating microbeam techniques and crystal chemistry microanalysis

- of U-Th-Pb bearing accessory minerals[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2005, 24(1):7-13. [王勤燕, 陈能松, 刘嵘. U-Th-Pb 副矿物的原地原位测年微束分析方法比较与微区晶体化学研究[J]. 地质科技情报, 2005, 24(1):7-13.]
- [6] Moser D E, Scott D J. Towards a more accurate U-Pb geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2000, 172:1-3.
- [7] Ko ler J, Fonneland H, Sylvester P, et al. U Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—A comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182: 605-618.
- [8] Asami M, Suzuki K, Grew E S. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, East Antarctica; Evidence for ultrahigh-temperature metamorphism at 2400 Ma [J]. *Precambrian Research*, 2002, 114:249-275.
- [9] French J E, Heaman L M, Chacko T. Feasibility of chemical U-Th-total Pb baddeleyite dating by electron microprobe[J]. *Chemical Geology*, 2002, 188: 85-104.
- [10] Engi M, Cheburkin A K, Köppel V. Nondestructive chemical dating of young monazite using XRF1. Design of a mini-probe, age data for samples from the Central Alps, and comparison to U-Pb (TIMS) data[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191:225-241.
- [11] Mazzoli C, Hanchar J M, DellaMea G, et al. μ -PIXE analysis of monazite for total U-Th-Pb age determination [J]. *Nuclear Instruments in Physics Research B*, 2002, 189: 394-399.
- [12] Scherrer N C, Engi M, Berger A, et al. Nondestructive chemical dating of young monazite using XRF2. Context sensitive microanalysis and comparison with Th-Pb laser-ablation mass spectrometric data[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191: 243-255.
- [13] Catlos, E J, Gilley L D, Harrison T M. Interpretation of monazite ages obtained via in situ analysis [J]. *Chemical Geology*, 2002, 188:193-215.
- [14] Corfu F, Hanchar J M, Hoskin P W O, et al. Atlas of Zircon Textures[C]//Hanchar J M, Hoskin P W O, eds, Zircon. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2003, 53:469-495.
- [15] Wu Yuanbao, Zheng Yongfei. Genesis of zircon and its constraints on interpretation of U-Pb age[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(15):1 554-1 569. [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):1 589-1 604.]
- [16] Hoskin P W O, Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2003, 53:27-62.
- [17] Zheng Yongfei, Wu Yuanbao, Chen Fukun, et al. Zircon U-Pb and oxygen isotope evidence for a large-scale ^{18}O depletion event in igneous rocks during the Neoproterozoic [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68:4 145-4 165.
- [18] Belousova E A, Griffin W L, 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, 143:602-622.
- [19] Rubatto D. Zircon trace element geochemistry: Partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184:123-138.
- [20] Wu Yuanbao, Chen Daogong, Xia Qunke, et al. In-situ trace element analyses and Pb-Pb dating of zircons in granulite from Huangtuling, Dabieshan by LAM-ICP-MS[J]. *Science in China (Series D)*, 2003, 46(11):1 161-1 170. [吴元保, 陈道公, 夏群科, 等. 大别山黄土岭麻粒岩中锆石 LAM-ICP-MS 微区微量元素分析和 Pb-Pb 定年[J]. 中国科学: D 辑, 2003, 33(1): 20-28.]
- [21] Liati A, Gebauer D. Constraining the prograde and retrograde P-T-t of Eocene HP rocks by SHRIMP dating of different zircon domains: inferred rates of heating, burial, cooling and exhumation for central Rhodope, northern Greece[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 135:340-354.
- [22] Knudsen T-L, Griffin W L, Hartz E H, et al. In-situ hafnium and lead isotope analyses of detrital zircons from the Devonian sedimentary basin of NE Greenland; A record of repeated crustal reworking[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, 141:83-94.
- [23] Griffin W L, Belousova E A, Shee S R, et al. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton; U-Pb and Hf isotope evidence from detrital zircons[J]. *Precambrian Research*, 2004, 131: 231-282.
- [24] Veevers J J, Saeed A, Belousova E A, et al. U-Pb ages and source composition by Hf-isotope and trace-element analysis of detrital zircons in Permian sandstone and modern sand from southwestern Australia and a review of the paleogeographical and denudational history of the Yilgarn Craton[J]. *Earth-Science Reviews*, 2005, 68:245-279.
- [25] Keay S, Steele D, Compston W. Identifying granite sources by SHRIMP U-Pb zircon geochronology: An application to the Lachlan foldbelt[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 137:323-341.
- [26] Rosa J D, Jenner G A, Cartro A. A study of inherited zircons in granitoid rocks from the south Portuguese and Ossa-morena Zones, Iberian Massif: Support for the exotic origin of the South Portuguese Zone[J]. *Tectonophysics*, 2002, 353: 245-256.
- [27] Zhu X K, O'Nions R K. Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: A case study from the Lewisian terrain[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 171:209-220.
- [28] Kohn M J, Malloy M A. Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(1):101-113.
- [29] Foster G, Gibson D, Horstwood M, et al. Textural, chemical and isotopic insights into the nature and behaviour of metamorphic monazite[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191:181-207.
- [30] Zhang Hongfei, Harris N, Parrish R, et al. U-Pb ages of Kude and saija leucogranites in Sajia dome from North Himalaya and their geological implications[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004,

- 49:2 087-2 092.
- [31] Rasmussen B, Fletcher I R. Indirect dating of mafic intrusions by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in contact metamorphosed shale: An example from the Palaeoproterozoic Capricorn Orogen, Western Australia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 197: 287-299.
- [32] Rasmussen B. Radiometric dating of sedimentary rocks: The application of diagenetic xenotime geochronology [J]. *Earth-Science Reviews*, 2005, 68: 197-243.
- [33] McNaughton, N J, Rasmussen B, Fletcher I R. SHRIMP uranium-lead dating of diagenetic xenotime in siliciclastic sedimentary rocks [J]. *Science*, 1999, 285: 78-80.
- [34] Kositcin N, McNaughton N J, Griffin B J, et al. Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(4): 709-731.
- [35] Rasmussen B, Fletcher I R, McNaughton N J. Dating low-grade metamorphic events by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in shales [J]. *Geology*, 2001, 29: 963-966.
- [36] Dawson G C, Krapez B, Fletcher I R, et al. 1.2 Ga thermal metamorphism in the Albany-Fraser Orogen of Western Australia: Consequence of collision or regional heating by dyke swarms? [J]. *Journal of the Geological Society of London*, 2003, 160: 29-37.
- [37] Simpson R L, Parrish R R, Searle M P, et al. Two episodes of monazite crystallization during metamorphism and crustal melting in the Everest region of the Nepalese Himalaya [J]. *Geology*, 2000, 28: 403-406.
- [38] Viskupic K, Hodges K V. Monazite-xenotime thermochronometry: Methodology and an example from the Nepalese Himalaya [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, 141: 233-247.
- [39] Petersson J, Whitehouse M J, Eliasson T. Ion microprobe U-Pb dating of hydrothermal xenotime from an epidote: Evidence for rift-related reactivation [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 703-712.
- [40] Brown S M, Fletcher I R, Stein H J, et al. Geochronological constraints on pre-, syn-, and post-mineralization events at the world-class Cleo gold deposit, Eastern Goldfields Province, Western Australia [J]. *Economic Geology*, 2002, 97: 541-559.
- [41] Andrehs G, Heinrich W. Experimental determination of REE distributions between monazite and xenotime: Potential for temperature-calibrated geochronology [J]. *Chemical Geology*, 1998, 149: 83-96.
- [42] Rasmussen B., Fletcher I R, Bengtson S, et al. SHRIMP U-Pb dating of diagenetic xenotime in the Stirling Range Formation, Western Australia: 1.8 billion year minimum age for the Stirling biota [J]. *Precambrian Research*, 2004, 133: 329-337.
- [43] Vallini D, Rasmussen B, Krapez B, et al. Obtaining diagenetic ages from metamorphosed sedimentary rocks: U-Pb dating of unusually coarse xenotime cement in phosphatic sandstone [J]. *Geology*, 2002, 30: 1 083-1 086.
- [44] Guo Chunli, Wu Fuyuan. High precision dating of deposition of clastic sedimentary rocks-U-Pb SHRIMP dating on authigenic xenotime [J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(2): 327-334. [郭春丽, 吴福元. 碎屑沉积岩沉积作用的高精度定年——自生磷钇矿离子探针 U-Pb 年龄测定 [J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 327-334.]
- [45] Frost B R, Chamberlain K R, Schumacher J C. Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer [J]. *Chemical Geology*, 2000, 172: 131-148.
- [46] Aleinikoff J N, Wintsch R P, Fanning A, et al. U-Pb geochronology of zircon and polygenetic titanite from the Glastonbury Complex, Connecticut, USA: An integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP study [J]. *Chemical Geology*, 2002, 188: 125-147.
- [47] Nemchin A A, Pidgeon R T. U-Pb ages on titanite and apatite from the Darling Range granite: Implications for Late Archaean history of the southwestern Yilgarn Craton [J]. *Precambrian Research*, 1999, 96: 125-139.
- [48] Corfu F, Stone D. The significance of titanite and apatite U-Pb ages: Constraints for the post-magmatic thermal-hydrothermal evolution of a batholithic complex, Berens River area, northwestern Superior Province, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2 979-2 995.
- [49] Scott D J, St-Onge M R. Constraints on Pb closure temperature in titanite based on rocks from the Ungava Orogen, Canada; implications for U-Pb geochronology and P-T-t path determinations [J]. *Geology*, 1995, 23: 1 123-1 126.
- [50] Bibikova E, Skiöld T, Bogdanova S. Titanite-rutile thermochronometry across the boundary between the Archaean Craton in Karelia and the Belomorian Mobile Belt, eastern Baltic Shield [J]. *Precambrian Research*, 2001, 105: 315-330.
- [51] Cox R A, Indares A, Dunning G R. Temperature-time paths in the high-P Manicouagan Imbricate zone, eastern Grenville Province: Evidence for two metamorphic events [J]. *Precambrian Research*, 2002, 117: 225-250.
- [52] Li Qiuli, Li Shuguang, Zheng Yongfei, et al. A high precision U-Pb age of metamorphic rutile in coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China: A new constraint on the cooling history [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(3-4): 255-265.
- [53] Wolfgang Hirdes, Donald W Davis. U-Pb zircon and rutile metamorphic ages of Dahomeyan garnet-hornblende gneiss in southeastern Ghana, West Africa [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2002, 35: 445-449.
- [54] Chandler F W, Parrish R R. Age of the Richmond Gulf Group and implications for rifting in the Trans-Hudson orogen [J]. *Precambrian Research*, 1989, 44: 277-288.
- [55] Mojzsis S J, Harrisom T M, Arrheius G, et al. Reply: Origin of life from apatite dating? [J]. *Nature*, 1999, 400: 127-128.
- [56] Barfod G H, Albare de F, Knoll A H, et al. New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201: 203-212.
- [57] Sano Y, Takayuki O, Terada K, et al. Direct ion microprobe U-Pb dating of fossil tooth of a Permian shark [J]. *Earth and Plane-*

- tary Science Letters*, 1999, 174:75-80.
- [58] Li Zhichang, Lu Yuanfa, Huang Guicheng. *Methods and Advances of Radioactive Isotope Geology* [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2004. [李志昌, 路远发, 黄圭成. 放射性同位素地质学方法与进展 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2004.]
- [59] Wingate M T D, Compston W. Crystal orientation effects during ion microprobe U-Pb analysis of baddeleyite [J]. *Chemical Geology*, 2000, 168:75-97.
- [60] French J E, Heaman L M, Chacko T. Feasibility of chemical U-Th-total Pb baddeleyite dating by electron microprobe [J]. *Chemical Geology*, 2002, 188: 85-104.
- [61] Santos J O S, Breemen O B V, Groves D I. Timing and evolution of multiple Paleoproterozoic magmatic arcs in the Tapajós Domain, Amazon Craton: Constraints from SHRIMP and TIMS zircon, baddeleyite and titanite U-Pb geochronology [J]. *Precambrian Research*, 2004, 131:73-109.

A Review of Geochronology of U-bearing Accessory Minerals

ZHONG Yu-fang, MA Chang-qian

(Faculty of Earth Sciences, State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Over the past decade, there have been many significant advances in the area of accessory mineral's geochronology, notably permitted by the development of imaging and in situ microanalytical dating techniques, which include isotopic dating technique and chemical Th-U-total Pb isochron method. The isotopic microanalytical dating techniques include ion microprobe and laser ablation micro-probe-inductively coupled plasma mass spectrometry. There are three kinds of techniques to perform Th-U-total Pb isochron dating analyses, including electron probe X-ray microanalysis, proton-induced x-ray emission micro-probe and X-ray fluorescence probe. The internal textural complexity can be revealed by means of cathodoluminescence (CL) or back-scattered electron (BSE) imaging, HF etching imaging and laser raman spectrometry. Zircon, monazite, xenolite, apatite, titanite, rutile and baddeleyite are usually used to U-Th-Pb dating. A review has been made on their applicabilities to geochronology (including each mineral's superiority or limitation in U-Th-Pb dating, closure temperature). Methods of determining genesis of those minerals (such as zircon, monazite, xenolite, titanite) which usually show multiple generations in a single crystal have been introduced. In addition, some recent advances of geochronology and their geological applications have also been introduced. The accessible accessory minerals used for dating magma, metamorphism and deposition processes have been summed up. Besides, the corresponding requirements, limitations and resolvable problems have been listed. Finally, main advances in geochronology have been summarized. Viewpoints have been put forward that main problems should be dealt with to extract valuable chronological and genetic information locked in accessory minerals that are often used in petrographical study, mineral microtexture and or microchemical investigations, mechanisms of element mobility within crystals.

Key words: In-situ microanalytical dating techniques; Accessory mineral; Geochronology.