

广东新丰稀土花岗岩中褐帘石 LA-ICP-MS 的 U-Th-Pb 定年研究

郭海浩¹⁾, 肖益林¹⁾, 谷湘平²⁾, 黄建¹⁾, 侯振辉¹⁾, 刘海洋¹⁾

1) 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥, 230026;

2) 教育部有色金属成矿预测重点实验室, 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙, 410083

内容提要:褐帘石是一种常见的副矿物, 是岩石中 LREE、Th、U 和 Sr 等微量元素的重要载体。由于 Th、U 可以在褐帘石中以类质同象形式进入并富集于其晶格, 因而褐帘石是一种良好的年代学研究对象。但是, 由于褐帘石中含有不同含量的普通铅, 分析结果中的普通铅扣除成为难题, 这就使得近年来褐帘石 U-Th-Pb 定年的应用受到很大的限制。本文通过激光熔样-电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)原位分析技术, 对广东新丰稀土花岗岩中褐帘石单颗粒矿物进行了原位分析, 运用 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}_c - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ 等时线($^{206}\text{Pb}_c$ 为普通 ^{206}Pb 的含量)方法, 再根据等时线年龄利用铅同位素演化两阶段模型扣除普通铅的方式, 对建立单颗粒褐帘石的 U-Th-Pb 激光定年方法进行了探讨。运用该方法对广东新丰稀土花岗岩中单颗粒褐帘石进行分析得出的年龄约为 160Ma, 与早期通过岩浆锆石 U-Pb 定年法得出的年龄(159~165Ma)十分相似。褐帘石的微量元素、 δEu 、Th/U 比值和普通铅含量均显示其为特征的岩浆成因褐帘石。褐帘石定年这一定年方法具有简单、方便、准确的特点, 对于确定含此矿物的岩体年龄, 尤其是对成矿花岗岩的岩体形成时代将发挥重大作用, 具有非常良好和广泛的应用前景。

关键词:褐帘石; LA-ICP-MS; 等时线; 广东新丰稀土花岗岩

褐帘石 $[\text{Ca}, \text{REE}, \text{Th}, \text{Sr}]_2 [\text{Fe}, \text{Al}]_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12} [\text{OH}]$ 是一种重要的副矿物, 广泛存在于变质岩和岩浆岩中 (Gregory et al., 2012; Janots et al., 2008, 2009; Liu X C et al., 1999; Vlach et al., 2007)。褐帘石隶属于绿帘石矿物族, 由于晶体内类质同象替代 $\text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 薹 $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, 褐帘石非常富集稀土元素 (Dollase, 1971), 同时含有不等量的其他微量元素, 如 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ba^{2+} 等 (Deer et al., 1986)。实验结果显示褐帘石可以控制岩石中 90% 以上的 LREE、几乎全部的 Th 和 75% 以上的 U (Hermann, 2002)。由于其可以富集大量的稀土元素 (REE)、Sr、Th 和 U 等微量元素, 因而在很多地质过程中发挥着举足轻重的作用, 尤其是岩浆过程、变质过程和稀土矿床的形成过程 (Janots et al., 2008; Pal et al., 2011; Vlach et al., 2007)。

较高的 Th 和 U 含量使得褐帘石 Th-Pb 和 U-Pb 定年成为可能。因为褐帘石中 Th/U 比值较

高, 而且结晶过程中过剩的 ^{230}Th (半衰期 $t_{1/2} = 75400\text{a}$) 衰变可以形成 ^{206}Pb (Darling et al., 2012), 会影响 U-Pb 体系定年, 因而 Th-Pb 定年法较 U-Pb 定年法应用更广泛。前期褐帘石的定年工作主要为同位素稀释 (ID) 热电离质谱 (TIMS) 测定法 (Barth et al., 1994; Von Blanckenburg, 1992)。这种方法是溶解整个褐帘石颗粒, 故具有明显的缺点: ① 褐帘石边部通常为绿帘石和黝帘石, 很难挑选出纯净的褐帘石 (Liu X C et al., 1999; Romer et al., 2005); ② 褐帘石通常含有大量的包裹体, 如石英、锆石、磷灰石和独居石, 这些矿物会对定年结果产生很大影响 (Romer et al., 2005; 王汝成等, 2006)。近年来, LA-ICPMS、SHRIMP 和 SIMS 等原位分析技术的崛起, 使得褐帘石原位 U-Th-Pb 定年成为可能 (Catlos et al., 2000; Darling et al., 2012; Gregory et al., 2007), 但是, 褐帘石原位 U-Th-Pb 定年同样面临着严峻的挑战: ① 矿物中经常有不同程度的普通铅 (5%~90% 以上); ② 缺少合适的国际标准样

注: 本文为国家自然科学基金项目 (41172067, 41273037) 和教育部高校博士点基金 (20103402110063) 联合资助的成果。

收稿日期: 2013-05-10; 修回日期: 2013-08-24; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 郭海浩, 男, 1988 年生, 硕士生, 地球化学专业, Email: guohh@mail.ustc.edu.cn。通讯作者: 肖益林, 男, 1962 年生, 教授, 岩石学与地球化学专业, Email: ylxiao@ustc.edu.cn。

品;③U-Th 衰变造成褐帘石晶格的破坏,致使化学性质改变和破坏等。Gregory 等(2007)第一次国际上利用 LA-ICP-MS 和 SHRIMP 对褐帘石样品进行比较准确的微区定年,他们通过采取已知年龄的褐帘石外部标准来避免仪器的基质效应,在澳大利亚首次建立了此种分析方法。Darling 等(2012)以锆石 LA-ICP-MS 标准样品(91500 和 CJ1)为外标,通过“线扫描”取样方法的改进,利用 LA-ICP-MS 也获得了比较精确的 U-Th-Pb 年龄。最近,结合显微结构和微量元素特征研究,褐帘石微区年代学获得突飞猛进的发展,如:确定大陆地壳深熔作用的具体年限(Gregory et al., 2012),揭示俯冲带 yo-yo 多期俯冲循环(Rubatto et al., 2011)和限定造山变质岩的 P - T - t 轨迹(Janots et al., 2009)。

本文通过选取广东佛冈岩体的新丰稀土花岗岩中的褐帘石为研究对象,采取 LA-ICP-MS 原位分析技术,以锆石 91500 作为外部标准,在国内首次尝试了建立 LA-ICP-MS 的 U-Th-Pb 定年方法。结果表明,以 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}_c$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ 等时线为基础得出广东新丰稀土花岗岩褐帘石年龄为 157.6 ± 9.0 Ma,通过 ^{204}Pb 校正和 ^{207}Pb 校正后加权平均年龄均为 159.6 ± 2.2 Ma。这一年龄与早期通过岩浆锆石 U-Pb 定年法得出的年龄(Li et al., 2007)非常接近。同时,我们利用 LA-ICP-MS 的分析优势,对褐帘石中的微量元素进行了测定,发现这些褐帘石具有典型的岩浆成因微量元素特征。这一方法在国内的首次建立,对于我国利用这一国际上的新的定年方法来确定矿物和岩体的形成时代,尤其对成矿年龄给出准确的限定具有重要的意义和广阔的应用前景。

1 地质背景和样品描述

研究样品来自中国广东省东部南岭佛冈岩体东北部的新丰县附近,如图 1 所示,新丰花岗岩属于燕山早期花岗岩,此类花岗岩构成了南岭花岗岩的主体,年代为 $165 \sim 150$ Ma(李献华等, 2007)。新丰花岗岩体侵入于下古生界浅变质岩,以及泥盆系—侏罗系沉积岩中,岩体中分带明显,中心相为粗粒黑云母花岗岩,过渡相为中粒黑云母花岗岩,边缘相为细粒黑云母花岗岩,呈渐变过渡关系(朱余德等, 1984)。新丰花岗岩普遍有稀土矿化现象,采样地点为稀土花岗岩中心相,代表该地区酸性程度较低的稀土花岗岩,岩石化学成分中的 SiO_2 平均 71.45%,较低者只有 64.68%,但有较高的碱金属含量(K_2O

+ Na_2O 可达 8.67%)(院道源, 1984)。这种稀土花岗岩普遍含有较多的褐帘石,其平均含量高于 653.0g/t(院道源, 1984)。

新丰花岗岩中主要稀土成矿矿物褐帘石呈黑色板柱状晶体,粒径 $1 \sim 2$ mm,最大达 $4 \sim 5$ mm,具沥青光泽(图 2),贝壳状断口,易脆。薄片下为棕黄—棕褐色的自形晶体,具微弱多色性,干涉色为二级黄至红棕,偶见双晶(谷湘平, 1989)。通过红外光谱研究,只考虑稀土取代作用,确定褐帘石成分式($\text{Ca}_{1.2}\text{REE}_{0.8}$) $_{2.00}$ ($\text{Fe}_{0.8}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+}\text{Al}_{1.7}$) $_{3.1}\text{Si}_{12}\text{OH}$,并经历了部分变生作用(谷湘平, 1995)。

新丰花岗岩为佛冈主体花岗岩体的一部分,佛冈岩体单颗粒锆石和 Rb-Sr 等时线定年结果约为 160 Ma(地质矿产部南岭项目花岗岩专题组, 1989; 陈小明等, 2002; 包志伟等, 2003; 徐夕生等, 2007),李献华等(2007)用 SHRIMP 定出锆石年龄在 159 ± 3 Ma 到 165 ± 2 Ma, Rb-Sr 等时线年龄 161 ± 8 Ma(Li X H et al., 2007)。其中和本研究采样地点最相近的锆石 SHRIMP 年龄为 159 ± 3 Ma(Li X H et al., 2007)。

2 实验方法

2.1 样品处理和背散射图像

稀土花岗岩经破碎后初选褐帘石颗粒,再在双目镜下仔细挑选,选择颗粒均匀没有裂隙、没经过后期蚀变的颗粒。把挑选的褐帘石颗粒按顺序粘贴双面胶上,用环氧树脂固定,将褐帘石的一面打磨掉,使其露出最大面,再进行抛光处理,以备下一步实验。在褐帘石 LA-ICP-MS 测试之前,先用 5% 的稀硝酸在超声波中清洗,再用二次水在超声波中淋洗干净,避免矿物表面粘着铅。

褐帘石的背散射图像在中国科学技术大学环境扫描电子显微镜实验室进行,使用扫描电镜型号为 XL-30 ESEM。仪器工作条件加速电压为 20 kV,工作电流 $18 \mu\text{A}$,在 $3.0 \sim 99$ mm 范围内成像。利用背散射(BSE)图像主要分辨褐帘石矿物形貌和褐帘石化学成分的均一性,在 BSE 图像中,成像明暗程度与原子序数(Z)有关,而在褐帘石中主要体现在稀土元素差别。

2.2 U-Th-Pb 年龄测试

所用仪器为中国科学院壳—幔物质与环境重点实验室的 LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪)。仪器条件及参数见表 1,利用锆石标准 91500 为标准样品进行仪器校正,实验中采用 He 作

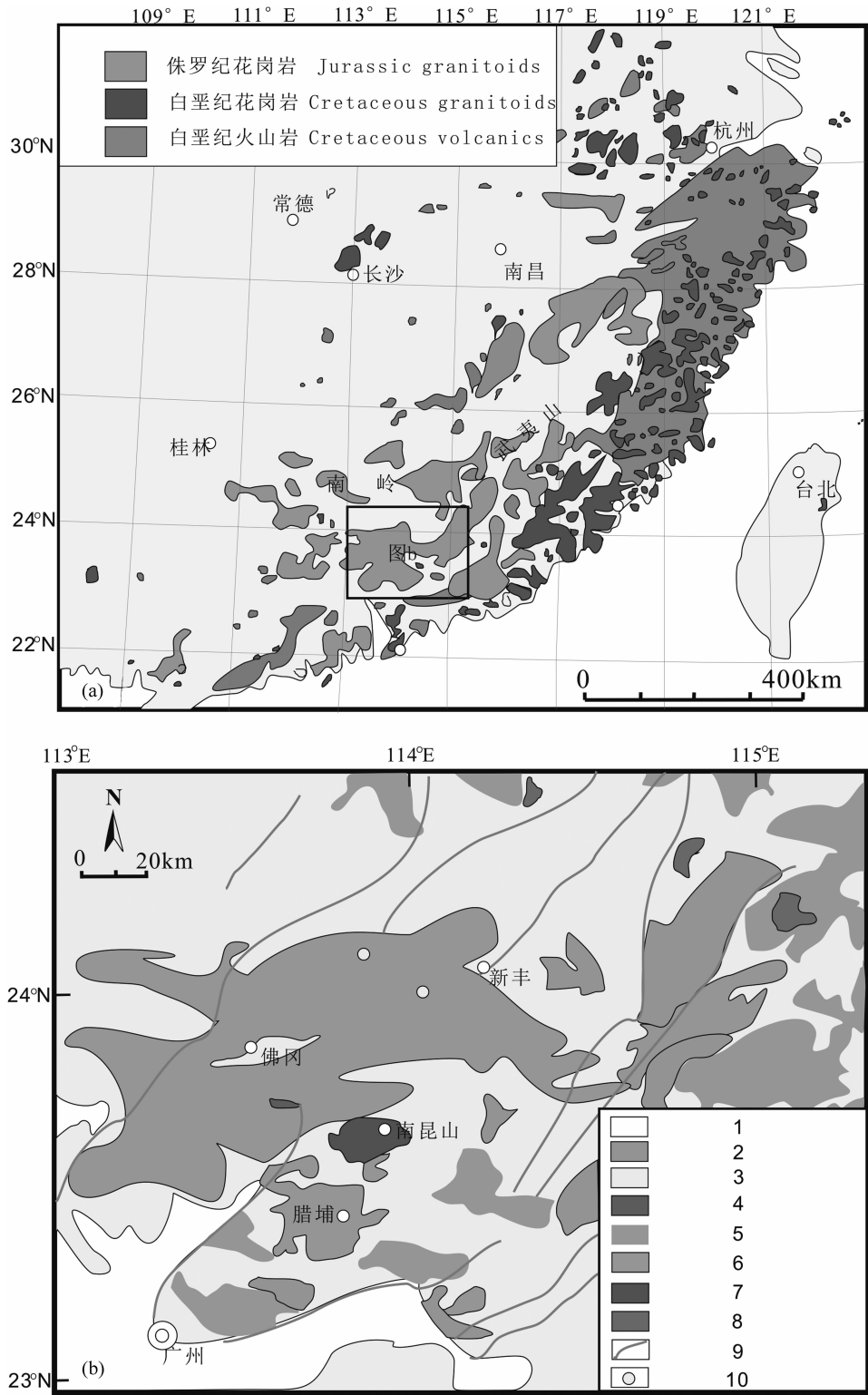


图 1 (a) 华南燕山期花岗岩体的分布; (b) 广东局部地区地质简图(修改自 Li X H et al. ,2007)

Fig. 1 (a) Distribution of Yanshan granite in the South China; (b) geological sketch map of Guangdong Province (modified from Li X H et al,2007)

1—第四纪沉积物;2—白垩纪至第三纪;3—前寒武纪至侏罗纪;4—恶鸡脑霞石正长岩;5—侏罗纪花岗岩;6—佛冈岩基;7—南昆山碱性花岗岩;8—古生代花岗岩;9—断层;10—采样点位置

1—Quaternary alluvium; 2—Cretaceous to Neogene; 3—Precambrian to Jurassic; 4—Ejinao syenite; 5—Jurassic granitoids; 6—Fogang Batholith; 7—Nankunshan alkaline granite; 8—Paleozoic granitoids; 9—fault; 10—sample location

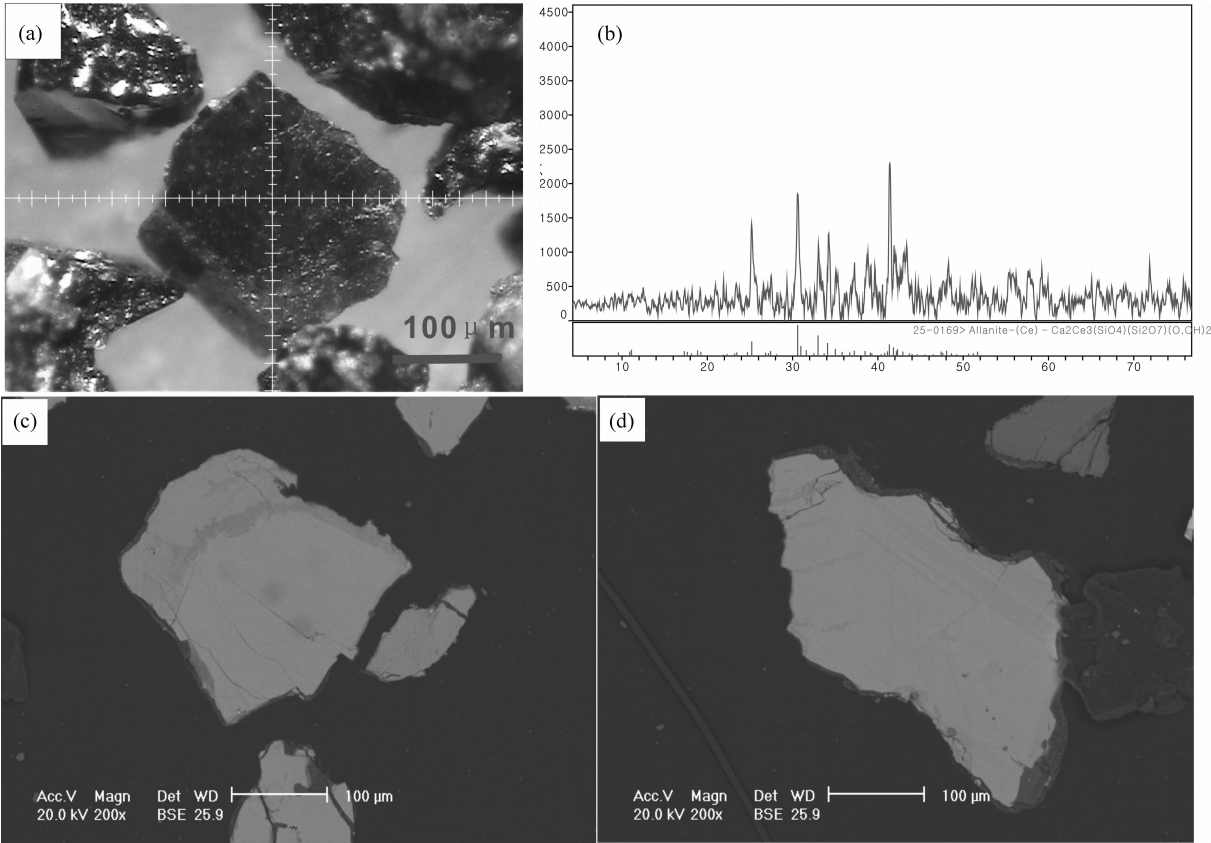


图 2 广东新丰稀土花岗岩褐帘石颗粒的图像

Fig. 2 Images of allanite particles from Guangdong Xinfeng REE-rich granite

(a)—褐帘石双目镜下颗粒图像；(b)—褐帘石 X 射线衍射谱图；(c)(d)—褐帘石的背散射图像

(a)—Allanite photo from binocular microscope；(b)—Spectrogram of allanite X-ray inflection；(c)(d)—BSE mappings of allnite

表 1 广东新丰稀土花岗岩褐帘石定年所用 LA-ICP-MS 仪器参数及实验条件

Table 1 LA-ICP-MS instrument parameters and experimental conditions in Guangdong Xinfeng REE-rich granite allanite U-Th-Pb geochronology study

激光剥蚀系统		ICP-MS	
样式	GeoLas Pro	样式	PerkinElmer/SCIEX,Elan DRCII
种类	ArF 准分子激光	种类	四级杆质谱
波长	193 nm	输出电压 r (W)	1350 W
能力密度	10 J · cm ⁻²	等离子体气体流速(Ar)	15 L · min ⁻¹
重复速率	5~10 Hz	辅助气体流速 (Ar)	1. 21 L · min ⁻¹
He 载气流速	0. 3 L · min ⁻¹	补充气体流速 (Ar)	0. 7 L · min ⁻¹
激光预热时间	~30 s	采集信号模式	峰值采集
剥蚀时间	40 s	年代学测试同位素	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³⁵ U, ²³⁸ U, ²³² Th, ²⁹ Si, ²⁰² Hg
剥蚀类型	单点剥蚀	微量元素测定同位素	⁷ Li~ ²³⁸ U 30 余种, 详见表 3
效应去除时间	>120 s		
激光束斑直径	32 μm		

为剥蚀物质载气。样品放置于 80 cm³ 的剥蚀池中，剥蚀激光为 193nm 波长的 ArF 准分子激光，剥蚀速率设置为 5Hz，每次脉冲的剥蚀深度为 0. 1~0. 2 μm，剥蚀的物质送入四级杆质谱仪中首先在高温等离子体中进行离子化，然后在四级杆质谱中进行测定，元素的检出限可达 ppt 级。

仪器分析的过程中主要测试²⁰⁴ Pb、²⁰⁶ Pb、²⁰⁷ Pb、²⁰⁸ Pb、²³⁵ U、²³⁸ U、²³² Th、²⁹ Si 和 ²⁰² Hg。²⁰⁷ Pb 在褐帘石中信号较低，因此测量²⁰⁷ Pb/²³⁵ U 年龄精度较差；而²⁰⁶ Pb 除了由²³⁸ U 衰变而来，也可以由²³⁰ Th 衰变形成，褐帘石在形成时强烈富集 Th，这样常容易使²⁰⁶ Pb 偏高。因为²⁰⁸ Pb 比较富集，所以采用

^{208}Pb 计算年龄。由于褐帘石样品中的高 Th 含量,因此很少的进样量即可产生合乎要求的信号。本次实验采取激光光斑直径为 $32\mu\text{m}$,剥蚀速率为 5Hz 。信号比值采取总信号的平均值后再做比值,以降低误差,由于 ^{204}Pb 的误差在系统中不可确定,因此对 ^{204}Pb 的误差采取激光分析的系统误差,即分析空白时 Si 的系统误差。

2.3 年龄测试方法

为避免普通铅问题,我们直接采用 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}_c$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ 等时线的方法估测年龄($^{206}\text{Pb}_c$ 为普通 ^{206}Pb 的含量)(Gregory et al., 2007),同样采取 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的 Tera-Wasserburg 回归分析估测年龄(Jackson et al., 2004; Tera et al., 1972)。通过估测的年龄,设定褐帘石初始铅同位素组成符合地球两阶段 Pb 演化模式(Stacey et al., 1975),进行普通 Pb 的校正。

本文采取的校正方法为 ^{204}Pb 校正(Storey et al., 2006, 2007)和 ^{207}Pb 校正(Gregory et al., 2007; Li Q L et al., 2012)。测量的 ^{204}Pb 强度受同位素 ^{204}Hg 的干扰,设定样品中 $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ 为自然界标准比 0.22983(Rosman et al., 1999),采取测量 ^{202}Hg 的信号,通过扣除得到 ^{204}Pb 的信号值。

通过 ^{204}Pb 校正得到初始铅 ^{208}Pb 校正的含量为,

$$f_{208} = \frac{^{208}\text{Pb}_c}{^{208}\text{Pb}_{\text{Total}}} = \frac{(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_c}{(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_m} \tag{1}$$

采取(Williams, 1998)公式通过 ^{207}Pb 校正计算初始 ^{206}Pb 含量及初始 ^{208}Pb 含量,

$$f_{206} = \frac{^{206}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}_{\text{Total}}} = \frac{(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_m - (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*}{(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_c - (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*} \tag{2}$$

f_{206} 误差为

$$f_{206_{\text{grr}}} = f_{206} \times \frac{\sqrt{(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{m}_{\text{grr}}}^2 \times (1 + f_{206}^2)}}{(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_m - (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*} \tag{3}$$

根据以上结果计算 $\frac{^{232}\text{Th}}{^{206}\text{Pb}_c}$ 和 $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}_c}$ ($^{206}\text{Pb}_c$ 为普通 ^{206}Pb 含量)的比值为,

$$\frac{^{232}\text{Th}}{^{206}\text{Pb}_c} = \frac{(^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb})_m}{f_{206}} \tag{4}$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}_c} = \frac{(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_m}{f_{206}} \tag{5}$$

通过 f_{206} 计算初始 ^{208}Pb 含量为,

$$f_{208} = \frac{^{208}\text{Pb}_c}{^{208}\text{Pb}_{\text{Total}}} = f_{206} \times \frac{(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_c}{(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_m} \tag{6}$$

结合方程(4)和(5)得到 $\frac{^{232}\text{Th}}{^{206}\text{Pb}_c}$ 和 $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}_c}$ 等时线方程为,

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}_c} = \frac{^{208}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}_c} + \frac{^{232}\text{Th}}{^{206}\text{Pb}_c} (e^{\lambda_{232}t} - 1) \tag{7}$$

$\lambda_{232} = 4.9475 \times 10^{-7} / \text{Ma}$,直线的斜率为 $e^{\lambda_{232}t} - 1$,截距为初始 $\frac{^{208}\text{Pb}_c}{^{206}\text{Pb}_c}$ 的比值。

结合方程(1)和(6),测量的 $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$ 扣除非放射成因 ^{208}Pb ,得到放射成因 $\frac{^{208}\text{Pb}^*}{^{232}\text{Th}}$ 比值,

$$\frac{^{208}\text{Pb}^*}{^{232}\text{Th}} = (1 - f_{208}) \times (\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}})_m = e^{\lambda_{232}t} - 1 \tag{8}$$

通过方程(8)即可算出每一测试点的单点年龄,进行加权平均计算褐帘石的年龄。两种普通铅校正后的方法进行比较,以优化计算结果,绘图软件采用 Isoplot 3.00(Ludwig, 2003)。

2.4 微量元素测定

仪器条件及参数见表 1,测试的标准样品用美国国家标准技术研究院研究的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST610 进行仪器最佳化,采取实验中采用 He 作为剥蚀物质的载气。微量元素的测量包括 Li 到 U 的 30 余种,绝大多数元素在检出限范围以上,只有小部分元素低于检出限。褐帘石中的 REE、Sr、Th、U 等皆可以得到比较准确的值,微量元素数据通过由电子探针分析得出的 Si 作为内标来计算。

3 实验结果

新丰稀土花岗岩中褐帘石 U-Th-Pb 同位素的测定结果见表 2,微量元素结果见表 3。背散射图像(图 2)和微量元素含量显示,新丰稀土花岗岩中褐帘石颗粒比较均匀,没有明显的环带。

如图 3 所示,分析的褐帘石颗粒的 30 点 Th-Pb 同位素数据几乎完全落在一条等时线上,年龄为 $157.6 \pm 9.0\text{Ma}$ 。Tera-Wasserburg 回归分析 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 下交点年龄为 $157 \pm 11\text{Ma}$ 。根据以上年龄假定褐帘石形成于 158Ma ,应用地球两阶段 Pb 演化模式(Stacey et al., 1975),通过 ^{204}Pb 校正和 ^{207}Pb 校正的 Th-Pb 加权平均年龄均为 $159.6 \pm 2.2\text{Ma}$ (图 3,表 2)。

褐帘石微量元素分析结果表明,新丰花岗岩中褐帘石强烈富集 LREE、Th,有明显的 Eu 的负异常(表 2,图 4)。稀土总量为 $26.24\% \sim 30.10\%$,其

表 2 广东新丰稀土花岗岩褐帘石年代同位素比值及初始铅含量和年龄值
Table 2 Guangdong Xinfeng REE-rich granite allanite isotope ratios, common lead content and age

测试点	测量值						²⁰⁶ Pb校正				²⁰⁷ Pb校正			
	²⁰³ Pb/ ²⁰⁵ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁶ Pb/ ²³² Th	²³² Th/ ²⁰⁶ Pb	1σ	f_{206}	1σ	年龄 (Ma)	1σ	f_{206}	1σ	年龄 (Ma)	1σ
1	0.29096 ± 0.015026	29.432 ± 1.3353	1.4116 ± 0.03874	0.00139 ± 0.00821	0.00031 ± 0.00031	3565.95 ± 158.349	0.0480 ± 0.00093	6.03 ± 0.00093	161.8 ± 0.0003007	6.03 ± 0.00093	0.0214 ± 0.000339	0.0017 ± 0.000339	157.4 ± 0.0017	5.91 ± 0.0017
2	0.44312 ± 0.024041	3.0379 ± 0.9434	0.05379 ± 0.00181	0.00852 ± 0.00032	2443.17 ± 108.945	0.0751 ± 0.00132	0.0751 ± 0.00132	6.12 ± 0.00132	163.1 ± 0.0003054	6.12 ± 0.00132	0.0492 ± 0.000366	0.0040 ± 0.000366	158.6 ± 0.0040	5.97 ± 0.0040
3	0.34652 ± 0.023193	32.014 ± 1.7957	0.03617 ± 0.00132	0.00825 ± 0.00031	3883.65 ± 229.434	0.0244 ± 0.00041	0.0244 ± 0.00041	6.03 ± 0.00041	162.1 ± 0.0003006	6.03 ± 0.00041	0.0242 ± 0.0003107	0.0024 ± 0.0003107	162.0 ± 0.0024	6.06 ± 0.0024
4	0.39269 ± 0.022520	38.138 ± 1.7283	0.03678 ± 0.00162	0.00822 ± 0.00031	4640.22 ± 209.303	0.0345 ± 0.00049	0.0345 ± 0.00049	6.01 ± 0.00049	161.6 ± 0.0002997	6.01 ± 0.00049	0.0235 ± 0.000278	0.0020 ± 0.000278	159.8 ± 0.0020	5.98 ± 0.0020
5	0.35485 ± 0.018953	39.454 ± 1.9179	0.03776 ± 0.00168	0.00828 ± 0.00031	4715.69 ± 223.309	0.0265 ± 0.00037	0.0265 ± 0.00037	6.08 ± 0.00037	163.3 ± 0.0003032	6.08 ± 0.00037	0.0202 ± 0.0002548	0.0017 ± 0.0002548	162.3 ± 0.0017	6.08 ± 0.0017
6	0.37582 ± 0.023801	40.358 ± 2.0497	0.03557 ± 0.00140	0.00800 ± 0.00030	5028.46 ± 244.629	0.0061 ± 0.00007	0.0061 ± 0.00007	5.89 ± 0.00007	157.7 ± 0.0002936	5.89 ± 0.00007	0.0228 ± 0.000228	0.0020 ± 0.000228	160.1 ± 0.0020	6.01 ± 0.0020
7	0.42614 ± 0.027239	37.224 ± 1.9188	0.04140 ± 0.00172	0.00822 ± 0.00031	4507.57 ± 227.773	0.0175 ± 0.00025	0.0175 ± 0.00025	6.00 ± 0.00025	161.1 ± 0.0002992	6.00 ± 0.00025	0.0216 ± 0.000216	0.0017 ± 0.000216	160.1 ± 0.0017	5.99 ± 0.0017
8	0.32267 ± 0.016594	33.047 ± 1.5436	0.03609 ± 0.00169	0.00806 ± 0.00030	4068.76 ± 181.044	0.0127 ± 0.00019	0.0127 ± 0.00019	5.89 ± 0.00019	158.7 ± 0.0002939	5.89 ± 0.00019	0.0202 ± 0.000202	0.0017 ± 0.000202	160.1 ± 0.0017	5.99 ± 0.0017
9	0.33730 ± 0.019346	32.681 ± 1.5888	0.03746 ± 0.00124	0.00799 ± 0.00030	4015.98 ± 181.673	0.0368 ± 0.00054	0.0368 ± 0.00054	5.87 ± 0.00054	157.2 ± 0.0002926	5.87 ± 0.00054	0.0230 ± 0.000230	0.0020 ± 0.000230	155.0 ± 0.0020	5.82 ± 0.0020
10	0.39996 ± 0.024756	36.517 ± 2.0391	0.03689 ± 0.00144	0.00819 ± 0.00031	4444.92 ± 247.129	0.0214 ± 0.00040	0.0214 ± 0.00040	5.99 ± 0.00040	160.7 ± 0.0002986	5.99 ± 0.00040	0.0250 ± 0.000250	0.0024 ± 0.000250	161.3 ± 0.0024	6.04 ± 0.0024
11	0.37275 ± 0.020176	36.734 ± 2.2063	0.0569 ± 0.01567	0.04314 ± 0.02025	4424.73 ± 252.191	0.0277 ± 0.00045	0.0277 ± 0.00045	6.06 ± 0.00045	161.8 ± 0.0003021	6.06 ± 0.00045	0.0273 ± 0.000273	0.0021 ± 0.000273	161.0 ± 0.0021	6.06 ± 0.0021
12	0.70971 ± 0.020249	10.756 ± 0.3522	0.1953 ± 0.05465	0.10689 ± 0.0284	1015.82 ± 32.310	0.1607 ± 0.00273	0.1607 ± 0.00273	6.86 ± 0.00273	178.3 ± 0.0008858	6.86 ± 0.00273	0.0301 ± 0.00301	0.0083 ± 0.00083	178.1 ± 0.0083	6.71 ± 0.0083
13	0.38101 ± 0.022027	32.030 ± 1.4594	0.08839 ± 0.03925	0.00168 ± 0.00803	3982.46 ± 178.923	0.0368 ± 0.00045	0.0368 ± 0.00045	5.90 ± 0.00045	157.3 ± 0.0002944	5.90 ± 0.00045	0.0295 ± 0.00295	0.0023 ± 0.00023	155.7 ± 0.0023	5.88 ± 0.0023
14	0.42824 ± 0.029454	36.839 ± 3.3623	0.04239 ± 0.00213	0.00822 ± 0.00031	4611.85 ± 432.194	0.0231 ± 0.00033	0.0231 ± 0.00033	6.02 ± 0.00033	161.1 ± 0.0003003	6.02 ± 0.00033	0.0268 ± 0.00268	0.0034 ± 0.00034	161.7 ± 0.0034	6.07 ± 0.0034
15	0.41836 ± 0.021484	29.930 ± 1.5349	0.08928 ± 0.04063	0.00165 ± 0.00818	3662.90 ± 185.263	0.0232 ± 0.00036	0.0232 ± 0.00036	5.97 ± 0.00036	159.3 ± 0.0002976	5.97 ± 0.00036	0.0321 ± 0.00321	0.0026 ± 0.00026	160.8 ± 0.0026	6.05 ± 0.0026
16	0.32270 ± 0.020650	32.450 ± 1.4386	0.08900 ± 0.03677	0.00160 ± 0.00802	4108.85 ± 183.696	0.0107 ± 0.00015	0.0107 ± 0.00015	5.90 ± 0.00015	158.0 ± 0.0002942	5.90 ± 0.00015	0.0274 ± 0.00274	0.0020 ± 0.00020	159.8 ± 0.0020	6.01 ± 0.0020
17	0.36810 ± 0.017502	36.384 ± 1.7172	0.03622 ± 0.00168	0.00804 ± 0.00030	4433.00 ± 202.890	0.0092 ± 0.00013	0.0092 ± 0.00013	5.87 ± 0.00013	158.1 ± 0.0002927	5.87 ± 0.00013	0.0236 ± 0.00236	0.0017 ± 0.00017	160.3 ± 0.0017	5.99 ± 0.0017
18	0.41743 ± 0.032158	28.534 ± 1.2850	0.04545 ± 0.00183	0.00823 ± 0.00031	3460.79 ± 158.977	0.0095 ± 0.00014	0.0095 ± 0.00014	6.02 ± 0.00014	160.0 ± 0.0003001	6.02 ± 0.00014	0.0446 ± 0.00446	0.0036 ± 0.00036	164.0 ± 0.0036	6.19 ± 0.0036
19	0.34631 ± 0.029626	34.527 ± 1.4062	0.04331 ± 0.00154	0.00815 ± 0.00030	4248.41 ± 177.009	0.0230 ± 0.00036	0.0230 ± 0.00036	5.99 ± 0.00036	160.5 ± 0.0002986	5.99 ± 0.00036	0.0398 ± 0.00398	0.0024 ± 0.00024	160.4 ± 0.0024	6.02 ± 0.0024
20	0.31492 ± 0.016032	31.771 ± 1.4975	0.06856 ± 0.03797	0.00126 ± 0.00806	3962.77 ± 186.793	0.0380 ± 0.00049	0.0380 ± 0.00049	5.87 ± 0.00049	158.8 ± 0.0002925	5.87 ± 0.00049	0.0218 ± 0.00218	0.0017 ± 0.00017	156.2 ± 0.0017	5.81 ± 0.0017
21	0.36189 ± 0.018688	31.852 ± 1.5243	0.07905 ± 0.03815	0.00118 ± 0.00812	3897.89 ± 182.623	0.0137 ± 0.00022	0.0137 ± 0.00022	5.89 ± 0.00022	159.3 ± 0.0002939	5.89 ± 0.00022	0.0250 ± 0.00250	0.0020 ± 0.00020	161.2 ± 0.0020	6.00 ± 0.0020
22	0.35731 ± 0.017129	35.494 ± 1.6785	0.06323 ± 0.03395	0.00114 ± 0.00810	4409.78 ± 204.590	0.0306 ± 0.00036	0.0306 ± 0.00036	5.96 ± 0.00036	159.5 ± 0.0002972	5.96 ± 0.00036	0.0226 ± 0.00226	0.0017 ± 0.00017	158.2 ± 0.0017	5.95 ± 0.0017
23	0.30383 ± 0.020897	38.100 ± 2.1050	0.09056 ± 0.03515	0.00152 ± 0.00809	4676.69 ± 252.972	0.0029 ± 0.00005	0.0029 ± 0.00005	5.93 ± 0.00005	160.0 ± 0.0002959	5.93 ± 0.00005	0.0174 ± 0.00174	0.0018 ± 0.00018	162.3 ± 0.0018	6.06 ± 0.0018
24	0.31902 ± 0.017339	33.588 ± 1.3500	0.06301 ± 0.03628	0.00144 ± 0.00823	4016.67 ± 154.313	0.0062 ± 0.00008	0.0062 ± 0.00008	6.03 ± 0.00008	162.3 ± 0.0003007	6.03 ± 0.00008	0.0209 ± 0.00209	0.0017 ± 0.00017	164.7 ± 0.0017	6.16 ± 0.0017
25	0.30587 ± 0.022469	34.875 ± 1.5159	0.06989 ± 0.03489	0.00117 ± 0.00791	4447.73 ± 194.653	0.0099 ± 0.00015	0.0099 ± 0.00015	5.79 ± 0.00015	156.2 ± 0.0002886	5.79 ± 0.00015	0.0192 ± 0.00192	0.0020 ± 0.00020	157.7 ± 0.0020	5.88 ± 0.0020
26	0.30945 ± 0.015360	34.858 ± 1.4139	0.06359 ± 0.03373	0.00117 ± 0.00789	4462.94 ± 190.341	0.0103 ± 0.00013	0.0103 ± 0.00013	5.79 ± 0.00013	155.7 ± 0.0002886	5.79 ± 0.00013	0.0208 ± 0.00208	0.0014 ± 0.00014	157.2 ± 0.0014	5.88 ± 0.0014
27	0.33837 ± 0.021413	31.213 ± 1.8364	0.08816 ± 0.03809	0.00153 ± 0.00809	3850.22 ± 217.686	0.0278 ± 0.00035	0.0278 ± 0.00035	5.96 ± 0.00035	159.0 ± 0.0002972	5.96 ± 0.00035	0.0241 ± 0.00241	0.0024 ± 0.00024	158.4 ± 0.0024	5.97 ± 0.0024
28	0.41389 ± 0.032408	33.837 ± 1.6966	0.12495 ± 0.03841	0.00201 ± 0.00802	4237.39 ± 216.631	0.0406 ± 0.00054	0.0406 ± 0.00054	5.92 ± 0.00054	157.0 ± 0.0002949	5.92 ± 0.00054	0.0473 ± 0.00473	0.0031 ± 0.00031	154.9 ± 0.0031	5.86 ± 0.0031
29	0.34621 ± 0.034322	32.905 ± 1.8932	0.11890 ± 0.03829	0.00147 ± 0.00795	4121.07 ± 235.605	0.0249 ± 0.00036	0.0249 ± 0.00036	5.87 ± 0.00036	156.3 ± 0.0002924	5.87 ± 0.00036	0.0459 ± 0.00459	0.0032 ± 0.00032	156.0 ± 0.0032	5.88 ± 0.0032
30	0.37328 ± 0.024925	30.004 ± 1.1755	0.04439 ± 0.00218	0.00840 ± 0.00840	3562.78 ± 136.124	0.0397 ± 0.00056	0.0397 ± 0.00056	6.17 ± 0.00056	164.2 ± 0.0003075	6.17 ± 0.00056	0.0377 ± 0.00377	0.0026 ± 0.00026	162.3 ± 0.0026	6.13 ± 0.0026

表 3 广东新丰稀土花岗岩褐帘石微量元素组成 [单位, (La/Yb)_N表示球粒陨石标准化, 标准化数据来自 Sun S S et al. ,1989, ——表示低于检出限]

Table 3 Guangdong Xinfeng REE-rich granite allanite trace elements [in 10 ⁻⁶ , (La/Yb) _N is chondrite-normalized, standardized data from Sun S S et al. ,1989, —— below the detection limit]										
样品	Aln1	Aln2	Aln3	Aln4	Aln5	Aln6	Aln7	Aln8	Aln9	Aln10
Li	9. 6	10. 9	14. 3	6. 1	6. 7	6. 1	5. 4	5. 8	21. 8	7. 2
Be	——	1	——	2	1	——	2	1	57	4
B	2. 0	2	——	1. 9	0. 09	——	5. 3	2. 7	67. 6	3. 9
Na	137	252	123	138	142	135	159	127	748	139
Mg	4129	3310	4239	3878	3947	4051	5146	5166	2850	2454
P	1	19	101	26	37	——	52	46	94	——
K	40	57	13	2	7	——	382	4	4988	72
Sc	53	50	62	53	54	53	47	47	79	117
Ti	8474	6676	8422	7518	7667	7708	8256	8353	8590	6605
V	293	288	85	502	499	493	489	485	258	391
Cr	16	7	7	27	29	26	24	22	19	16
Mn	3368	3326	3308	3384	3427	3452	3223	3216	3362	3847
Co	11	11	10	10	10	10	12	13	7	8
Ni	2. 3	2. 4	2. 5	2. 1	1. 2	2. 4	3. 0	2. 1	1. 4	1. 8
Cu	0. 13	0. 42	0. 11	0. 32	——	0. 06	0. 42	——	3. 96	——
Zn	172	176	186	179	187	184	189	182	255	181
Ga	2958	3015	3126	2830	2848	2897	3096	3130	2937	2788
Rb	0. 89	0. 41	0. 41	0. 32	0. 43	0. 37	0. 41	0. 24	1. 68	0. 27
Sr	25. 8	50. 3	11. 7	42. 9	49. 5	24. 0	116. 7	29. 1	1165. 4	51. 5
Y	1784	1723	2425	2389	2429	2346	1513	1576	2426	1499
Zr	10. 0	7. 0	18. 4	6. 4	6. 4	6. 3	8. 5	8. 1	11. 3	5. 2
Nb	0. 43	0. 22	1. 08	0. 41	0. 41	0. 36	0. 65	0. 57	1. 58	0. 35
Cs	0. 01	0. 04	——	0. 01	0. 02	——	0. 04	——	0. 66	0. 02
Ba	0. 25	2. 22	0. 14	0. 26	1. 22	0	8. 04	0. 16	166. 7	3. 09
La	78079	79852	78440	56158	56455	57922	77120	77734	66934	67425
Ce	133851	135549	139395	120462	121692	123388	137656	139182	125489	120930
Pr	12488	12596	13291	13392	13538	13529	13076	13346	12588	11720
Nd	39295	39701	42405	48162	48601	48207	41540	42834	41025	37902
Sm	3271	3236	3873	4958	5012	4904	3299	3430	4202	3003
Eu	40	32	27	66	65	63	39	40	28	62
Gd	1632	1595	2035	2492	2495	2430	1550	1624	2200	1411
Tb	153	148	200	231	230	223	137	143	217	116
Dy	578	553	776	833	833	811	495	520	833	406
Ho	80	77	110	109	110	107	68	70	118	57
Er	157	153	217	200	205	197	133	137	230	118
Tm	16. 5	16. 1	23. 2	20. 1	20. 4	19. 9	14. 0	14. 2	24. 9	14. 1
Yb	89	89	128	106	109	105	78	79	138	97
Lu	12	11	16	13	13	13	10	10	19	17
Hf	0. 6	0. 4	1. 08	0. 46	0. 42	0. 53	0. 48	0. 5	0. 67	0. 53
Ta	0. 03	——	0. 11	0. 04	0. 04	0. 04	0. 06	0. 06	0. 09	0. 04
Pb	141	153	188	329	321	314	205	204	305	196
Th	13727	14408	18742	33094	32974	32137	19726	20618	22413	17996
U	101	99	202	190	184	179	100	105	145	400
(La/Yb) _N	40	57	13	2	7	——	382	4	4988	72
δEu	53	50	62	53	54	53	47	47	79	117
Th/U	8474	6676	8422	7518	7667	7708	8256	8353	8590	6605
La/Sm	293	288	85	502	499	493	489	485	258	391

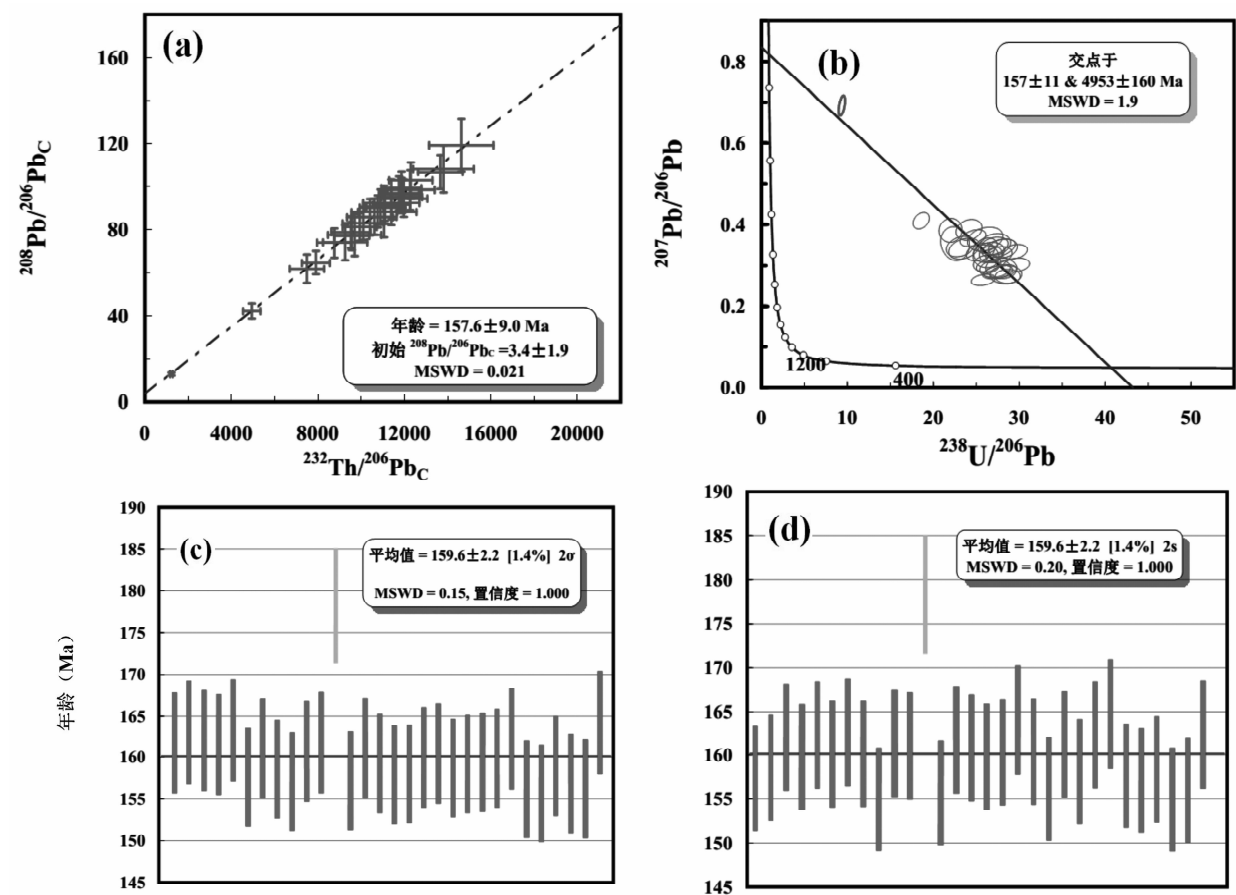


图 3 广东新丰稀土花岗岩褐帘石年龄计算图

Fig. 3 Diagrams of allanite age from Guangdong Xinfeng REE-rich granite

(a)— $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}_c$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ 等时线年龄; (b)—Tera-Wasserburg 回归分析年龄; (c)— ^{204}Pb 校正后的 ^{208}Pb - ^{232}Th 加权平均年龄; (d)— ^{207}Pb 校正后的 ^{208}Pb - ^{232}Th 加权平均年龄
(a)— $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}_c$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ isochronal age; (b)—Tera-Wasserburg regression age; (c)— ^{204}Pb corrected ^{208}Pb - ^{232}Th weighted age; (d)— ^{207}Pb corrected ^{208}Pb - ^{232}Th weighted age

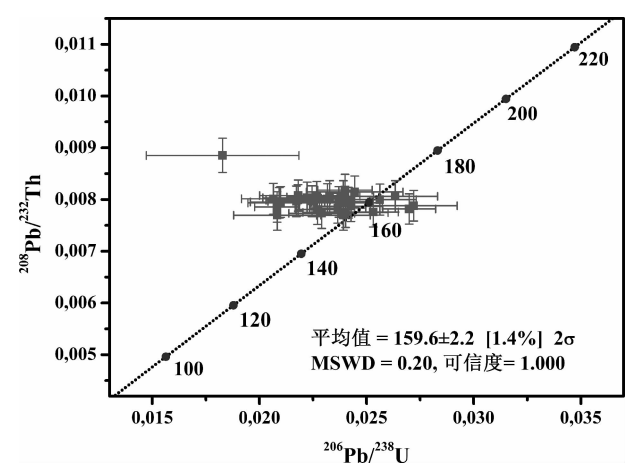


图 4 广东新丰稀土花岗岩褐帘石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄谐和图

Fig. 4 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ concordance diagram of allanite in from Guangdong Xinfeng REE-rich granite

中轻稀土含量 24.09 %~27.40 % , 相对于 U , 褐帘石中更富集 Th , Th/U 比值在 45~197 之间。褐帘石的 δEu 为 0.028~0.092 , $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 在 310~710 之间。

4 讨论

4.1 褐帘石年代学

新丰稀土花岗岩褐帘石等时线年龄和加权平均年龄十分一致,均在 157~160Ma 之间,而且这些年龄相关性非常好,证明用 LA-ICP-MS 测量褐帘石 Th-Pb 年龄的可行性。由于褐帘石中 ^{208}Pb 和 ^{232}Th 含量较高,而普通 $^{204}\text{Pb}_c$ 含量较低,因而不同颗粒或同一颗粒上不同分析点会在等时线上表现出很大范围。等时线与 y 轴交点代表初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ 的比值,约为 3.4 ± 1.9 (图 3),在通过地球两阶段铅演化

模式 (Stacey et al., 1975) 计算 158Ma 时普通铅 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ 比值 2.08 范围。Tera-Wasserburg 图解的直线与 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 轴交点为 0.821 ± 0.047 (图 3), 和 158Ma 时普通铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的比值 0.846 十分接近。通过两种方式的普通铅校正后计算加权平均年龄, 除一点由于 Th 含量较低致使分析数据误差较大外, 其余点的加权平均年龄都在 159.6Ma 附近, 证明此方法褐帘石定年自洽性非常好。

在 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄谐和图上 (图 4), $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄相对比较集中, 加权平均年龄为 $159.6 \pm 2.2\text{Ma}$ 。而 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄比较分散, 且偏向谐和线左侧, 显示的年龄比 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄年轻, 说明新丰稀土花岗岩中褐帘石受 ^{206}Pb “过剩” 影响较小。由于 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的 LA-ICP-MS 分析精度所限, 且容易受到干扰, 因此通常采用 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄。

本文给出的褐帘石年龄为 157~160Ma, 其中等时线年龄和 Tera-Wasserburg 回归分析年龄精度明显不如 $^{208}\text{Pb}-^{232}\text{Th}$, 因此褐帘石 Th-Pb 年龄更有意义。 $^{208}\text{Pb}-^{232}\text{Th}$ 加权平均年龄为 $159.6 \pm 2.2\text{Ma}$, 在前人定出的佛冈花岗岩 154~165Ma (Li X H et al., 2007; 地质矿产部南岭项目花岗岩专题组, 1989) 年龄的年龄范围内。其中本采样地点和 Li X H 等 (2007) 锆石 SHRIMP 年龄 $159 \pm 3\text{Ma}$ 非常一致, 证明 LA-ICP-MS 对低放射成因铅褐帘石定年具有很好的可行性。华南晚燕山期花岗岩属 “南岭系列”, 多数年龄在 150~160Ma, 是早燕山期上侏罗的产物, 此类花岗岩的高分异相与 W、Sn、Mo、Bi、Nb、Ta 等稀有多金属超大型矿床有非常密切的关系 (李献华等, 2007)。

相较于目前广泛应用的锆石和独居石定年方法, 褐帘石有其独特的优势。已有研究表明, 在变质温度较低时 (如 $<700^\circ\text{C}$), 锆石和独居石的重结晶和其同位素体系的均一化均会受到影响, 因此可能不能作为有用的地质计时器使用 (Gebauer et al., 1997; Gregory et al., 2007; 2009b), 而褐帘石由于可以和绿帘石形成固溶体以及在其晶格中可以容纳大量的 REE 元素, 相对于锆石特别是独居石来说具有更大的变质温压稳定范围 (Hermann, 2002; Janots et al., 2006; Spandler et al., 2003), 因此对于峰变质阶段的温度为 710°C 左右的高压变质岩和岩浆岩可能是一个相对来说更加有用的定年方法。如同锆石中的 REE 成分变化反映了其生长历史 (Liu et al., 2004a, 2004b, 2009; Rubatto, 2002), 褐帘石中也普遍保存了其在不同成因环境下的 REE 特征和模式, 因此是有关岩浆过程 (Vlach et al., 2007) 和变质过程中地球化学信息的有效记录器 (Gieré et al., 2004)。本文建立的褐帘石定年方法, 对于直接限定一些矿床和成矿花岗岩年龄以及变质过程中的 P-T-t 演化意义重大。

4.2 褐帘石微量元素特征

很多的研究已经证明褐帘石是多种微量元素的储库 (Hermann, 2002; Krenn et al., 2012; Nagashima et al., 2011)。新丰稀土花岗岩中褐帘石稀土含量占全岩的一半以上 (谷湘平, 1989), 而且还强烈富集 Th 和 U (图 5)。褐帘石中 Sr 的含量在几十到上千 ppm, 相比其他环境下的 Sr 含量较低, 如大别山超高压岩石中褐帘石 SrO 含量可达 2% 以上, 一般变质成因的绿帘石—黠帘石比较富集 Sr (Nagasaki et al., 1998), 因而新丰花岗岩中褐帘石

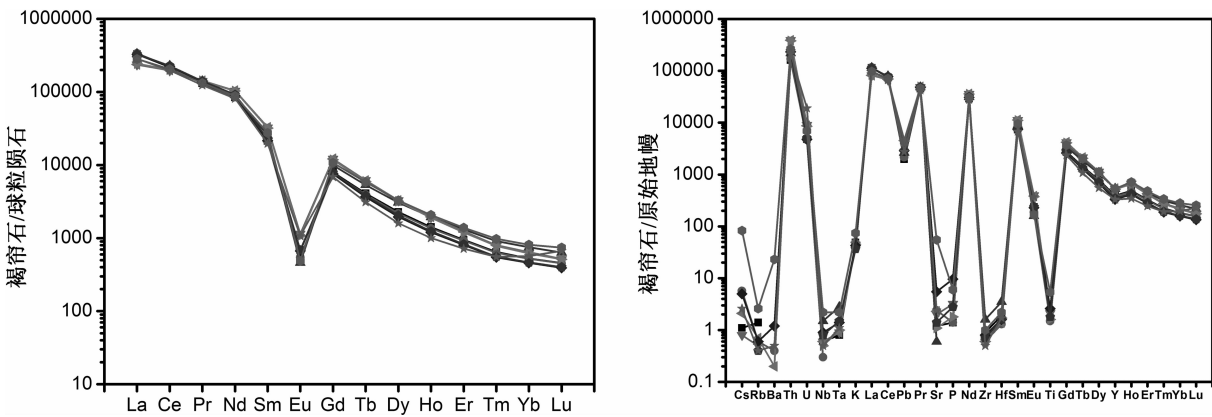


图 5 广东新丰稀土花岗岩褐帘石稀土配分模式和微量元素图解 (标准化数据来自 Sun S S et al., 1989)
Fig. 5 Guangdong Xinfeng REE-rich granite allanite REE patterns and trace elements diagrams
(standardized data from Sun S S et al., 1989)

表现为岩浆成因。

同样,如图 6,岩浆成因褐帘石具有相对较高的 Th/U 比值,La/Sm 比值和明显的 Eu 异常。由于变质褐帘石形成一般与变质流体相关,U 在流体中活动性比 Th 强,变质流体中相对富集 U(Nozhkin et al.,1994; Rollinson et al.,1980),致使变质成因褐帘石 Th/U 比值低于岩浆成因褐帘石。岩浆成因的褐帘石一般与长石共生,而长石特别富集 Eu,因此岩浆成因褐帘石有明显的 Eu 负异常;而在变质条件下,常伴随着长石等富 Eu 矿物的分解,使得褐帘石中 Eu 负异常趋势减弱或无 Eu 负异常。岩浆作用对轻稀土 La 与中稀土 Sm 的分异程度要比变质作用大,因此运用微量元素特征可以粗略分辨褐帘石的来源与起因。

4.3 褐帘石的普通铅含量

通过两种普通铅校正方式计算出新丰稀土花岗岩中褐帘石的非放射成因²⁰⁸Pb 的含量为 0.6%~16.1%(表 3,图 7),大多数在 10%以下。与世界其

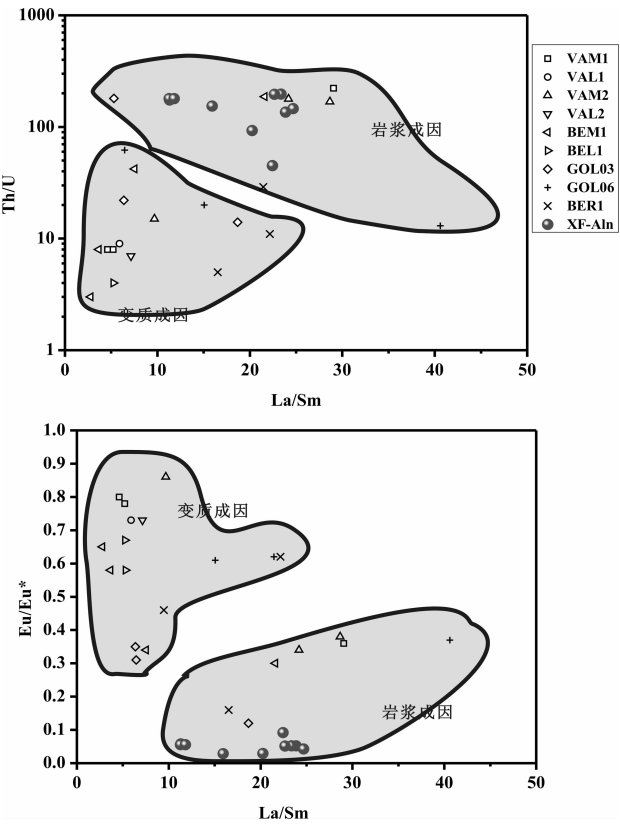


图 6 广东新丰稀土花岗岩褐帘石 La/Sm 和 Th/U、La/Sm 和 Eu/Eu* 图解(XF-Aln 数据来源于本研究,其他数据来源于 Gregory et al.,2012)

Fig. 6 Guangdong Xinfeng REE-rich granite allanite La/Sm and Th/U,La/Sm and Eu/Eu* diagrams(other data derived from Gregory et al.,2012)

他典型的褐帘石对比(图 7),新丰稀土花岗岩中褐帘石初始 Pb 含量比较低,这与其为典型的岩浆成因有关。岩浆成因褐帘石形成时一般会有其他富铅矿物同时结晶,如钾长石和斜长石等,致使褐帘石继承下来的 Pb 含量较低。混合岩化和变质成因的褐帘石普通铅含量会逐步升高,是由于随着变质程度增加,长石等富铅矿物分解或继承了富 U、Th 矿物的放射性成因 Pb,褐帘石的重结晶过程使其非放射性成因的 Pb 含量提高(Gregory et al.,2012)。同

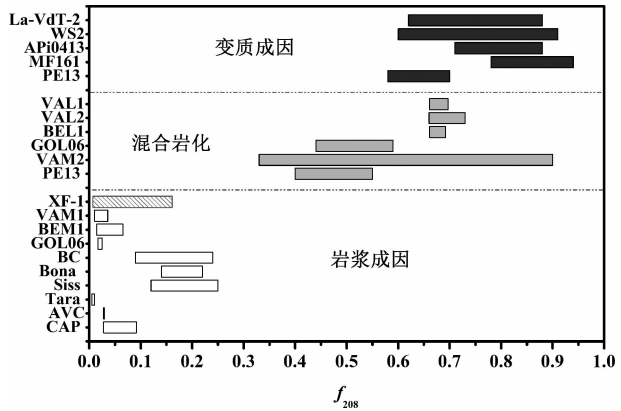


图 7 广东新丰稀土花岗岩褐帘石普通铅²⁰⁸Pb(f_{208})含量图解

Fig. 7 Common²⁰⁸Pb (f_{208}) in allanite from Guangdong Xinfeng REE-rich granite

[XF-1 为新丰稀土花岗岩中褐帘石,其它样品来自于参考文献。岩浆(Magmatic)成因: CAP 褐帘石(Barth et al.,1994); Tara 褐帘石(Gregory et al.,2007); AVC 褐帘石(Barth et al.,1994); Siss (Von Blanckenburg,1992) 褐帘石; Bona 褐帘石 (Von Blanckenburg,1992);BC 褐帘石(Gregory et al.,2007); PE13 褐帘石(Gregory et al.,2009a); GOL06 褐帘石、BEM1 褐帘石、VAM1 褐帘石(Gregory et al.,2012)。混合岩化(Migmatic):褐帘石 PE13 褐帘石(Gregory et al.,2009a); VAM2 褐帘石、GOL06 褐帘石、BEL1 褐帘石、VAL1 褐帘石、VAL2 褐帘石(Gregory et al.,2012)。变质(亚固相,Subsolidus)成因褐帘石:PE13 褐帘石(Gregory et al.,2009b);MF161 褐帘石、APi0413 褐帘石(Janots et al.,2009); WS2 褐帘石(Gabudianu et al.,2009);La-VdT-2 褐帘石(Rubatto et al.,2008)]

[XF-1 is allanite from Xinfeng REE-rich granite,and other samples from the references. Magmatic source: CAP allanite (Barth et al.,1994); Tara allanite stone (Gregory et al.,2007); AVC allanite (Barth et al.,1994); Siss (Von Blanckenburg,1992) allanite; Bona allanite (Von Blanckenburg,1992); BC allanite (Gregory et al.,2007); PE13 allanite (Gregory et al,2009a); GOL06 allanite the, BEM1 allanite, VAM1 allanite (Gregory et al,2012). Migmatic source: PE13 allanite (Gregory et al,2009a); VAM2 allanite, GOL06 allanite, BEL1 allanite, VAL1 allanite, VAL2 allanite (Gregory et al.,2012). Metamorphism (Subsolidus) source: PE13 allanite (Gregory et al.,2009b); MF161 allanite,APi0413 allanite (Janots et al.,2009); WS2 allanite (Gabudianu et al,2009); the La-VdT-allanite stone (Rubatto et al,2008)]

时,这一特征表明,LA-ICP-MS 褐帘石的 U-Th-Pb 定年方法可能更加适用于岩浆岩,而对于变质岩的应用有待于进一步的工作。

5 结论

本文利用 LA-ICP-MS 对褐帘石运用 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 等时线方法、Tera-Wasserburg 回归分析年龄法、 ^{204}Pb 和 ^{207}Pb 校正扣除初始 Pb 的 Th-Pb 年龄,定出比较精确年龄 157~160Ma,几组年龄互相吻合。这一年龄应更精确代表广东新丰稀土花岗岩的成矿年龄,并与南岭其他燕山早期成矿事件相吻合。此花岗岩中褐帘石极低的 δEu 、高的 Th/U、低 Sr 含量,低的初始 Pb 含量表明褐帘石的岩浆成因特征。我们的结果同时表明,单颗粒褐帘石的 LA-ICP-MS 的 U-Th-Pb 定年方法具有简单、方便、准确的特点,对于确定含此矿物的岩体年龄,尤其是成矿花岗岩的岩体形成时代具有非常良好和广泛的应用前景。

致谢:感谢中国科学技术大学环境扫描电子显微镜实验室田杰老师帮助完成实验。

参 考 文 献

- 陈小明,王汝成,刘昌实,胡欢,张文兰,高剑锋. 2002. 广东从化佛冈(主体)黑云母花岗岩定年和成因. 高校地质学报,8(3): 293~307.
- 包志伟,赵振华. 2003. 佛冈铝质 A 型花岗岩的地球化学及其形成环境初探. 地质地球化学,31(1): 52~61.
- 地质矿产部南岭项目花岗岩专题组,1989. 南岭花岗岩地质及其成因和成矿作用. 北京:地质出版社: 1~471.
- 谷湘平. 1989. 褐帘石的稀土组成及地质意义. 矿产与地质,3: 47~50.
- 谷湘平. 1995. 变质褐帘石的红外光谱研究. 矿产与地质,9: 275~279.
- 李献华,李武显,李正祥. 2007. 再论南岭燕山早期花岗岩的成因类型与构造意义. 科学通报,52: 981~991.
- 王汝成,王硕,邱检生,倪培. 2006. 东海超高压榴辉岩中绿帘石、褐帘石、磷灰石和钼石集合体的电子探针成分和化学定年研究. 岩石学报(07): 1855~1866.
- 徐夕生,鲁为敏,贺振宇. 2007. 佛冈花岗岩基及乌石闪长岩一角闪辉长岩体的形成年龄和起源. 中国科学: D 辑,37(1): 27~38.
- 院道源. 1984. 粤东北稀土矿化地区地球化学初探. 大地构造与成矿学,8: 147~155.
- 朱余德,院道源. 1984. 新丰花岗岩稀土分布型式的初步研究. 中南矿冶学院学报,4: 101~107.
- Barth S, Oberli F, Meier M. 1994. Th-Pb Versus U-Pb Isotope Systematics in Allanite-from Co-Genetic Rhyolite and Granodiorite-Implications for Geochronology. Earth and Planetary Science Letters,124(1-4): 149~159.

- Catlos EJ, Sorensen S S, Harrison T M. 2000. Th-Pb ion-microprobe dating of allanite. American Mineralogist, 85(5-6): 633~648.
- Darling J R, Storey C D, Engi M. 2012. Allanite U-Th-Pb geochronology by laser ablation ICPMS. Chemical Geology, 292: 103~115.
- Deer W A, Howie R A, Zussman J. 1986. Disilicates and Ring Silicate, Rock-Forming Minerals. Longman, Harlow.
- Dollase W. 1971. Refinement of the crystal structure of epidote, allanite and hancockite. American Mineralogist, 56: 447~464.
- Gabudianu I, Rubatto D, Gregory C, Compagnoni R. 2009. The age of HP metamorphism in the Gran Paradiso Massif, Western Alps: A petrological and geochronological study of "silvery micaschists". Lithos, 110(1-4): 95~108.
- Gieré R, Sorensen S S. 2004. Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 56(1): 431~493.
- Gregory C J, Rubatto D, Allen C M, Williams I S, Hermann J, Ireland T. 2007. Allanite micro-geochronology: A LA-ICP-MS and SHRIMP U-Th-Pb study. Chemical Geology, 245(3-4): 162~182.
- Gregory C J, Buick I S, Hermann J, Rubatto D. 2009a. Mineral-scale Trace Element and U-Th-Pb Age Constraints on Metamorphism and Melting during the Petermann Orogeny (Central Australia). Journal of Petrology, 50(2): 251~287.
- Gregory C J, McFarlane C R M, Hermann J, Rubatto D. 2009b. Tracing the evolution of calc-alkaline magmas: In-situ Sm-Nd isotope studies of accessory minerals in the Bergell Igneous Complex, Italy. Chemical Geology, 260(1-2): 73~86.
- Gregory C J, Rubatto D, Hermann J, Berger A, Engi M. 2012. Allanite behaviour during incipient melting in the southern Central Alps. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 84: 433~458.
- Hermann J. 2002. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. Chemical Geology, 192(3-4): 289~306.
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, Belousova E A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. Chemical Geology, 211(1-2): 47~69.
- Janots E, Negro F, Brunet F, Goffé B, Engi M, Bouybaouène M L. 2006. Evolution of the REE mineralogy in HP-LT metapelites of the Sebide complex, Rif, Morocco: Monazite stability and geochronology. Lithos 87, 214~234.
- Janots E, Engi M, Berger A, Allaz J, Schwarz J O, Spandler C. 2008. Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite-monazite-xenotime phase relations from 250 to 610 °C. J Metamorph Geol 26, 509~526.
- Janots, E. et al. 2009. Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating. Geology, 37(1): 11~14.
- Janots E, Engi M, Rubatto D, Berger A, Gregory C, Rahn M. 2009.

- Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating. *Geology*, 37, 11~14.
- Krenn E, Harlov D E, Finger F, Wunder B. 2012. LREE-redistribution among fluorapatite, monazite, and allanite at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 97(11-12): 1881~1890.
- Li Q L, Li X H, Wu F Y, Yin Q Z, Ye H M, Liu Y, Tang G Q, Zhang CL. 2012. In-situ SIMS U-Pb dating of phanerozoic apatite with low U and high common Pb. *Gondwana Research*, 21(4): 745~756.
- Li X H, Li Z X, Li W X, Liu Y, Yuan C, Wei G, Qi C. 2007. U-Pb zircon, geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on age and origin of Jurassic I- and A-type granites from central Guangdong, SE China: A major igneous event in response to foundering of a subducted flat-slab? *Lithos*, 96(1-2): 186~204.
- Liu F, Xu Z, Liou J G, Song B. 2004a. SHRIMP U-Pb ages of ultrahigh-pressure and retrograde metamorphism of gneisses, south-western Sulu terrane, eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 22(4): 315~326.
- Liu F, Xu Z, Xue H. 2004b. Tracing the protolith, UHP metamorphism, and exhumation ages of orthogneiss from the SW Sulu terrane (eastern China): SHRIMP U-Pb dating of mineral inclusion-bearing zircons. *Lithos*, 78(4): 411~429.
- Liu F, Gerdes A, Liou J, Liu P. 2009. Unique coesite-bearing zircon from allanite-bearing gneisses: U-Pb, REE and Lu-Hf properties and implications for the evolution of the Sulu UHP terrane, China. *European Journal of Mineralogy*, 21(6): 1225~1250.
- Liu X C, Dong S W, Xue H M, Zhou J X. 1999. Significance of allanite-(Ce) in granitic gneisses from the ultrahigh-pressure metamorphic terrane, Dabie Shan, central China. *Mineralogical Magazine*, 63(4): 579~586.
- Ludwig K R. 2003. User's manual for Isoplot 3.00: A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Kenneth R. Ludwig.
- Nagasaki A, Enami M. 1998. Sr-bearing zoisite and epidote in ultrahigh pressure (UHP) metamorphic rocks from the Su-Lu province, eastern China: An important Sr reservoir under UHP conditions. *American Mineralogist*, 83(3-4): 240~247.
- Nagashima M, Imaoka T, Nakashima K. 2011. Crystal chemistry of Ti-rich ferriallanite-(Ce) from Cape Ashizuri, Shikoku Island, Japan. *American Mineralogist*, 96(11-12): 1870~1877.
- Nozhkin A D, Turkina O M. 1994. RADIOGEOCHEMISTRY OF CHARNOKITE-GRANULITE COMPLEX OF SHARYZHALGAY SCARP (SIBERIAN PLATFORM). *Geokhimiya*(7): 973~987.
- Pal D C, Chaudhuri T, McFarlane C, Mukherjee A, Sarangi A K. 2011. Mineral Chemistry and In Situ Dating of Allanite, and Geochemistry of Its Host Rocks in the Bagjata Uranium Mine, Singhbhum Shear Zone, India-Implications for the Chemical Evolution of REE Mineralization and Mobilization. *Economic Geology*, 106(7): 1155~1171.
- Rollinson H R, Windley B F. 1980. SELECTIVE ELEMENTAL DEPLETION DURING METAMORPHISM OF ARCHEAN GRANULITES, SCOURIE, NW SCOTLAND. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 72(3): 257~263.
- Romer R L, Xiao Y L. 2005. Initial Pb-Sr (Nd) isotopic heterogeneity in a single allanite-epidote crystal: implications of reaction history for the dating of minerals with low parent-to-daughter ratios. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148(6): 662~674.
- Rosman K J R, Taylor P D P. 1999. Isotopic compositions of the elements 1997. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(1): 5N~24N.
- Rubatto D. 2002. Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism. *Chemical Geology*, 184(1-2): 123~138.
- Rubatto D, Muntener O, Barnhoorn A, Gregory C. 2008. Dissolution-reprecipitation of zircon at low-temperature, high-pressure conditions (Lanzo Massif, Italy). *American Mineralogist*, 93(10): 1519~1529.
- Rubatto D, Regis D, Hermann J, Boston K, Engi M, Beltrando M, McAlpine S R B. 2011. Yo-yo subduction recorded by accessory minerals in the Italian Western Alps. *Nat Geosci* 4, 338~342.
- Spandler C, Hermann J, Arculus R, Mavrogenes J. 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(2): 205~222.
- Stacey J S, Kramers J D. 1975. Approximation of Terrestrial Lead Isotope Evolution by a 2-Stage Model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2): 207~221.
- Storey C, Jeffries T, Smith M. 2006. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite. *Chemical Geology*, 227(1-2): 37~52.
- Storey C D, Smith M P, Jeffries T E. 2007. In situ LA-ICP-MS U-Pb dating of metavolcanics of Norrbotten, Sweden: Records of extended geological histories in complex titanite grains. *Chemical Geology*, 240(1-2): 163~181.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts implications for mantle composition and processes. *Journal of Geological Society, London, Special Publication* 42: 313~345.
- Tera F, Wasserburg G J. 1972. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3): 281~304.
- Vlach S R F, Gualda G A R. 2007. Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*, 97(1-2): 98~121.
- Von Blanckenburg F. 1992. Combined High-Precision Chronometry and Geochemical Tracing Using Accessory Minerals-Applied to the Central-Alpine Bergell Intrusion (Central-Europe). *Chemical Geology*, 100(1-2): 19~40.

Williams I. 1998. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe.

Reviews in Economic Geology,7: 1~35.

LA-ICP-MS Allanite U-Th-Pb Geochronology Study on
Guangdong Xinfeng REE-Rich Granite

GUO Haihao¹⁾,XIAO Yilin¹⁾,GU Xiangping²⁾,HUANG Jian¹⁾,HOU Zhenhui¹⁾,LIU Haiyang¹⁾

1) CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments,School of Earth and Space Sciences,
University of Science and Technology of China,Hefei,230026;2) Key Laboratory of Prediction for
Metallogenesis of Nonferrous Metals,School of Geosciences & Infophysics,Central South University,Changsha,410083

Abstract

Allanite is a common accessory mineral,which is an important carrier of LREE,Th,U,Sr and other trace elements in rocks. Th,U can be enriched in allanite lattice in the form of isomorphism,so allanite is a good geochronological tool. However, the variable incorporation of common lead in allanite makes it difficult to subtract the common Pb,which limits the application of allanite U-Th-Pb dating. In this paper, procedures have been developed to analyze the allanite from Guangdong Xinfeng rare earth element granite by laser ablation ICP-MS. $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}_c-^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_c$ isochron($^{206}\text{Pb}_c$ is common ^{206}Pb) assumes age,and then common Pb correction is used according to the lead isotopic evolution of the two-stage mode. Using this method,the allanite Th-Pb age of Guangdong Xinfeng rare earth-rich granite has been dated to be of $\sim 160\text{Ma}$,which is very similar to $159\text{Ma} \sim 165\text{Ma}$ as dated by magmatic zircon U-Pb dating method. Trace elements, δEu ,Th/U ratio and common lead content of allanite indicate the magmatic origin. Allanite dating is the first time used in China. The dating method is simple, convenient and accurate for determination the age of the rocks containing allanite. The method may play an important role in geochronology,and has a very good and broad application prospect.

Key words: allanite; LA-ICP-MS; isochrones; Xinfeng REE-rich granite,Guangdong