

黑龙江穆棱地区宝石级锆石成因探讨

艾昊^{1,2,3}, 陈涛³, 张丽娟⁴, 孙建勋⁵

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074; 4. 中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 5. 黑龙江省地质科学研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要: 利用基本的宝石学方法、紫外可见分光光度计、红外光谱仪、激光拉曼探针和激光剥蚀等离子质谱技术(LA-ICP-MS)分析了黑龙江穆棱玄武岩风化冲积物中宝石级锆石的宝石学性质、谱学特征、包裹体特征、微量元素组成及U-Pb年龄。宝石学性质表明锆石为优质的、可直接加工利用的宝石原料, 谱学特征显示锆石为未经历后期改造的高型岩浆锆石, 且含有磷灰石、锆石和赤铁矿包裹体; LA-ICP-MS分析表明锆石具有明显的Ce正异常, 富集重稀土元素($Yb/Sm_N = 21 \sim 63$)和HFSE元素, Th/U均大于1(1个数据例外); ΣREE 较高, 含量在 $1.765 \times 10^{-6} \sim 2.374 \times 10^{-6}$, 与基性锆石相似, 明显的Ce异常和赤铁矿包裹体说明锆石形成于氧化环境; 根据Ti-in-Zircon地质温度计计算, 锆石结晶的最低温度为646~737°C, U-Pb年龄为 9.39 ± 0.4 Ma代表锆石的结晶年龄。基于本实验数据和前人研究成果, 认为锆石巨晶形成于富集CO₂的氧化环境并且与地幔的交代作用有关, 是岩石圈减薄作用发展到一定阶段(衰退期)的产物。

关键词: 黑龙江穆棱, 宝石级锆石, 碱性玄武岩, 谱学特征, 微量元素, U-Pb年龄

中图分类号: P578.94⁺1; P571

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)02-0313-12

The formation of gem-quality zircon in areas of alkali-basaltoid volcanism of Muling City, Heilongjiang Province

AI Hao^{1,2,3}, CHEN Tao³, ZHANG Li-juan⁴ and SUN Jian-xun⁵

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China. 4. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 5. Heilongjiang Institute of Geological Sciences, Harbin 150036, China)

Abstract: Using classical gemological methods, UV-Vis-NIR, FTIR, LA-Raman spectra, cathode luminescence images, and LA-ICP-MS gemological properties, this paper systematically studied spectroscopic features, melt inclusions, trace elements and U-Pb radioactive ages of gem-quality zircon megacrysts found in alluvia of Tertiary alkali basalt deposits associated with Cenozoic basalts from Muling in Heilongjiang Province, which are distributed along the middle-northern section of Dunhua-Mishan fault, the northern branch of Tanlu fault between Xing-Meng orogenic belt and Pacific subduction zone. These normal zircons are generally colorless to reddish brown, transparent to semitransparent, and some of them are up to 17 mm long with euhedral to subhedral shapes which have clear surface melting features. Refractive indexes are higher than 1.78 and SG values vary from 4.7 to

收稿日期: 2010-08-10; 修订日期: 2011-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40702007), 中国地质大学优秀青年教师基金(No. 4)

作者简介: 艾昊(1987-), 男, 硕士研究生, 地球化学专业, E-mail: aihao0454@126.com; 通讯作者: 陈涛(1979-), 女, 讲师, 矿物学专业, E-mail: summerjewelry@163.com。

4.9. The tetragonal prism and bipyramid constitute the most developed crystal forms. According to the classification of gem-quality of zircons, these samples are superior quality gemological material which can be used directly. The polarized UV-Vis absorption spectral analysis shows that the coloration mechanism of the zircon megacrysts are attributed to REE $f-f$ and $V^{4+} d-d$ charge transitions. Raman and IR spectral features confirm the viewpoint that these zircon megacrysts have undergone low extent of radiation damage and contain common melt inclusions of apatite, zircon and hematite. However, zircon megacrysts display obvious oscillatory zoning in CL images typical of igneous zircon, which suggests that they were crystallized from a melt or fluid surroundings. LA-ICP-MS analysis shows that they have distinct positive Ce anomalies and negative Eu anomalies, and are enriched in P, HREEs and HFSEs; most of Th/U ratios are higher than 1 with one exception, and $(Yb/Sm)_N$ ratios are 21~63. Σ REE concentrations vary from $1\ 765 \times 10^{-6}$ to $2\ 374 \times 10^{-6}$, and are much higher than those in kimberlitic zircons but similar to things of zircons from basic igneous rocks. In general, the shapes and trends of their REE patterns are similar to those of zircons from such areas of eastern China as Wenchang in Hainan Province, Mingxi in Fujian Province, and Changle in Shandong Province as well as to things of other zircon megacrysts associated with Cenozoic alkali basalts all over the world in spite of different absolute REE concentrations, thus suggesting similar origins. Pronounced positive Ce anomalies, negligible Eu anomalies and magnetite inclusions suggest crystallization from relatively oxidized conditions. Uptake of titanium in zircon is sensitive to temperature. In situ titanium analysis shows that model Ti-in-zircon temperatures at TiO_2 and SiO_2 activities = 1 range from 646 to 737°C. The weight mean of the remaining six points yields a U-Pb age of 9.39 ± 0.4 Ma (MSWD = 0.22), which is interpreted as the crystallization age of these zircon megacrysts. Based on this study in combination with data obtained by other authors, the authors hold that Muling Cenozoic alkali basalt-related megacryst zircons might have originated from depleted metasomatized lithospheric mantle related to the oxidization conditions of CO_2 fluid enrichment and resulted from retrogression of lithospheric thinning.

Key words: Muling City; gem-quality zircons; alkali basalt; spectroscopic features; trace element; U-Pb age

锆石($ZrSiO_4$)属于四方晶系,对称型为 D_{4h}^{19} - $I4_1/amd$ (潘兆鲁, 1994),属于重要的硅酸盐宝石矿物之一(赵玉山等, 1994)。宝石级锆石主要产在变质岩和玄武岩中(姚德贤, 1994),部分金伯利岩和碳酸岩中也有产出(Kresten *et al.*, 1975; Belousova *et al.*, 2002; Page *et al.*, 2007),在我国主要分布在海南蓬莱、福建明溪、山东昌乐和黑龙江穆稜等地,且多与东部新生代玄武岩活动有关(邓艳华等, 1992; 孙建勋, 1995, 2006; 张海萍等, 2001; 孙建勋等, 2005; 丘志力等, 2005, 2007a; Li *et al.*, 2010; Yao *et al.*, 2010)。这些新生代玄武岩中含有丰富的幔源超镁铁岩捕虏体和刚玉、石榴石、单斜辉石、橄榄石、金红石和锆石等巨晶矿物(孙建勋等, 1996, 2005; 丘志力等, 2005, 2007a; Yao *et al.*, 2010)。巨晶矿物可以用来研究岩石圈地幔组成及其演化历史,其中锆石巨晶具有很强的稳定性,能够很好地保存其形成时的标型、化学及同位素特征,因此成为研究巨晶成因的一个重要窗口,是最重要的矿物地球化学探针之一(尧禹等, 2006; Yao *et al.*,

2010; Kresten *et al.*, 1975; Page *et al.*, 2007)。然而,由于寄主岩石具有较低的 Zr 含量,一般不能形成锆石,锆石巨晶与其他巨晶之间、锆石与寄主玄武岩之间的关系并不清楚,目前对其成因还存在争议(丘志力等, 2005, 2007a; 尧禹等, 2006; Visonà *et al.*, 2007; Nechaev *et al.*, 2009; Siebel *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2010; Izokh *et al.*, 2010)。

锆石富含 U 和 Th, 普通 Pb 含量低,并具有非常高的矿物稳定性,为 U-Pb 定年中最常用矿物之一(吴元保等, 2004),但是高含量的 U、Th 等放射性元素衰变使锆石发生变生作用,经历后期热事件后容易丢失放射成因铅,因此,研究中需要选择变生程度低的锆石进行 U-Pb 定年(程昊等, 2002)。随着锆石变生程度的增加,红外光谱和拉曼光谱呈现规律性的变化,能够对其蜕晶化程度提供重要信息,因此红外光谱与拉曼光谱已经成为研究锆石变生作用的主要手段(Kolesov *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2002; Nasdala *et al.*, 2003; 程昊等, 2002)。CL 图像能够清楚地反映锆石的内部结构,可以作为研究

锆石成因的辅助依据(吴元保等,2004;李长民,2009)除此之外,微量元素特征和矿物包裹体成分等也可以用来对锆石的形成环境进行限定(吴元保等,2004),在丘志力等(2007a)前期工作基础上,本文依据红外光谱、拉曼光谱判断锆石的变生程度,利用CL图像、包裹体特征、微量元素特征和U-Pb年龄,进一步探讨了黑龙江穆棱地区的锆石成因。

1 地质概况与样品来源

黑龙江穆棱新生代玄武岩分布于中国东部新生代火山岩带的东北端,是东北地区含大量幔源包体的新生代玄武岩的重要组成部分,与吉林敦化、汪清、黑龙江镜泊湖、牡丹江等新生代火山岩共同分布于兴蒙造山带和太平洋板块俯冲带结合部位(丘志力等,2007a)。穆棱地区古近世玄武岩表现为裂隙-中心式喷发,沿着深大断裂带分布,含深源超镁铁质包体和捕虏晶的斑杂状碱性橄榄玄武岩为锆石砂矿的成矿母岩(孙建勋,1995;孙建勋等,2005),锆石品位为 $6.79\sim 308.3\text{ g/m}^3$ (孙建勋,2006)。孙建勋(1995)根据穆棱-鸡西地区玄武岩的结构、构造和出露标高,将区内的火山岩划分为6个岩性层和3个火山喷发旋回,每个喷发旋回包括溢流相和喷发相,由气孔状杏仁状玄武岩、似层状玄武岩、斑杂状玄武岩和块状橄榄玄武岩组成。这些玄武岩具有斑状和显微间粒结构,斑晶主要为钛辉石和橄榄石,橄榄石多伊丁石化和碳酸盐化,基质主要由微晶斜长石和短柱状辉石组成,岩石化学分析显示其岩性为橄榄玄武岩、碱性橄榄玄武岩和碧玄岩,碱性橄榄玄武岩和碧玄岩中含有锆石、尖晶石等捕虏晶及尖晶石二辉橄榄岩捕虏体。玄武岩及其风化物的自然重砂含有刚玉、锆石、石榴石、尖晶石、辉石、橄榄石、铬铁矿、钛铁矿等重矿物(孙建勋,1995)。本文研究的锆石巨晶就来自于这些玄武岩的冲积层中。

2 样品描述及分析方法

2.1 样品描述

样品大小为 $4\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 2\text{ mm}\sim 17\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,自形程度较好,形态以柱状为主,发育单形四方柱和四方双锥,晶体表面常见熔蚀/磨蚀坑,颜色以红褐色为主,少见无色和浅黄色,透明到半透明,金刚光泽至玻璃光泽,少数样品具有油脂光

泽,折射率大于1.78;密度为 $4.7\sim 4.9\text{ g/cm}^3$;在紫外灯下,红褐色锆石在长短波下均显示弱的荧光,浅黄色和无色锆石显示强黄色荧光。以上基本宝石学特征显示锆石巨晶为高型锆石。根据宝石级锆石的分级体系(邓艳华等,1992),样品为A类和B类可直接加工利用的优质宝石。

2.2 分析方法

2.2.1 锆石谱学特征分析

将锆石沿着垂直c轴(样品号前用c表示)和平行c轴(样品号前用p表示)方向分别切片、精细抛光后,分别测试样品的紫外可见光光谱、红外光谱、激光拉曼光谱和CL图像。紫外可见光光谱和红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院大型仪器室中进行,紫外可见分光光度计的型号为SHIMADZU UV-1601,分辨率为 0.5 nm ,扫描范围为 $200\sim 800\text{ nm}$,扫描速度为 2.64 nm/s ;傅里叶红外光谱仪仪器型号为NIEOLET公司的NAGNA-IR550型傅里叶变换红外光谱仪,实验条件为室温,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为64次。激光拉曼光谱和包裹体分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室激光拉曼光谱室利用仪器型号为MKI-1000激光拉曼光谱仪完成,配合氦离子激光器,利用显微镜(放大500倍),狭缝宽度 $25\text{ }\mu\text{m}$,扫描次数3次,阴极发光图像在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室完成,仪器型号为CL8200 MK5,电子枪发射电压为 14.9 kV ,电流为 304 A ,曝光时间为 5 s 。

2.2.2 锆石 LA-ICP-MS 分析

锆石微量元素含量和U-Pb同位素定年在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室利用LA-ICP-MS同时分析完成。激光剥蚀系统为GeoLas2005,ICP-MS为Agilent 7500a。详细的仪器操作条件和数据处理方法同Liu等(2008a,2010a,2010b)和Hu等(2008),锆石样品的U-Pb年龄谐和图绘制和年龄权重平均计算均采用Iso-plot/Ex-ver3(Ludwig,2003)完成。

3 结果分析

3.1 紫外可见光光谱

如图1所示,样品对光波的吸收强度总体上随波长的增加逐渐减弱,但在测试范围内未发现锆石 690 nm 诊断线;吸收光谱具有明显的异向性,但没

有显著的规律。450~550 nm 范围内细小的吸收峰由稀土元素 $f-f$ 电子转移引起 (Nasdala *et al.*, 2003); 垂直 c 轴方向在红区存在两个非常微弱的吸收峰 625 nm 和 655 nm (图 1a), 由 V^{4+} $d-d$ 电子跃迁

引起 (Niesert *et al.*, 2002, 2004)。另外, 本研究中多数样品在 300nm 附近 (无方向性) 存在一个明显的低谷, 目前对其成因还不清楚。

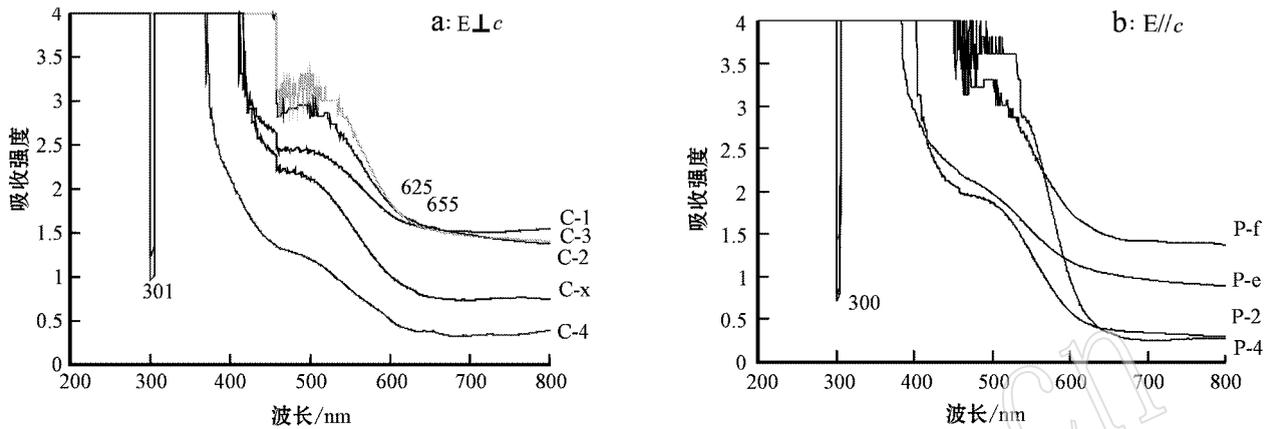


图 1 锆石的紫外可见光光谱

Fig. 1 Polarized UV-VIS absorption spectra of zircons

3.2 红外光谱

Zhang 等 (2002) 研究表明锆石官能团区红外光谱具有两组独立的谱峰 ($1\ 500\sim 2\ 700\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$), 其中前者主要与锆石结构有关, 后者主要与 OH 类型有关。样品红外光谱如图 2 所示, 在 $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 范围出现 $3\ 388, 3\ 174\text{ cm}^{-1}$ ($\perp c$, 图 2a) 和 $3\ 420, 3\ 179\text{ cm}^{-1}$ ($\parallel c$, 图 2b) 特征谱, 一般认为 $3\ 388\text{ cm}^{-1}, 3\ 421\text{ cm}^{-1}$ 与 Si 占据的四面体有关, $3\ 174\text{ cm}^{-1}, 3\ 179\text{ cm}^{-1}$ 与 OH 占据的四面体有关 (Zhang *et al.*, 2002; Nasdala *et al.*, 2003)。但本

研究样品缺失与 OH 占据空四面体有关的 $3\ 504\text{ cm}^{-1}$ ($\perp c$) 和 $3\ 510\text{ cm}^{-1}$ ($\parallel c$) 谱峰。此外, 样品在 $1\ 700\sim 2\ 100\text{ cm}^{-1}$ 范围内具有相似的特征, Zhang 等 (2002) 认为该范围的红外光谱随着变生程度的增加, 谱带强度变弱、范围变宽、异向性减弱, 利用 $2\ 700\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰可以判断天然锆石的变生程度。由于样品在该范围的红外光谱比较明显, 且缺失 $2\ 700\text{ cm}^{-1}$ 谱峰, 可以判断样品为高型锆石。另外 $1\ 800\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内发现了无方向性的吸收峰, 位于 $1\ 870, 1\ 835, 1\ 903, 1\ 952, 2\ 443\text{ cm}^{-1}$, 其中

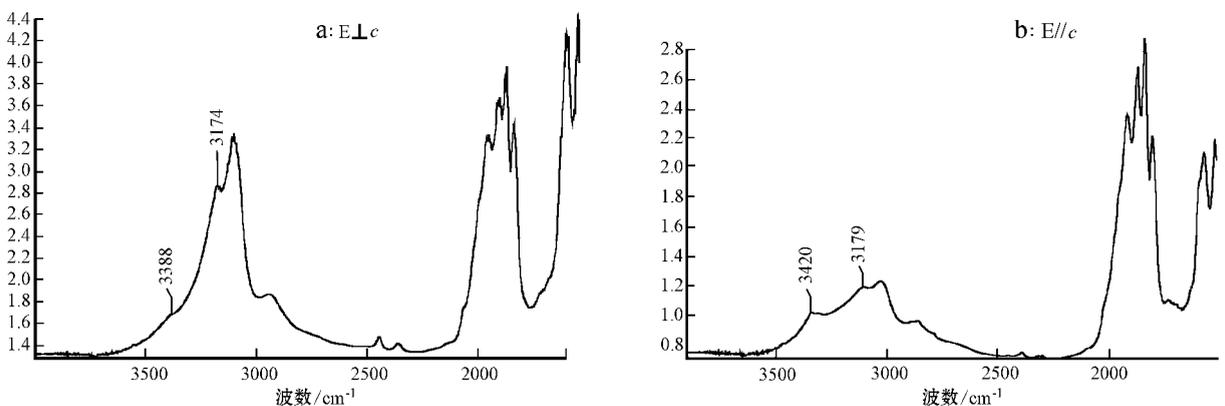


图 2 锆石的红外光谱

Fig. 2 IR absorption spectra of zircons from Muling City

1 870 cm^{-1} 的吸收峰对应 Si—O 弯曲振动模式,与玻璃质 SiO_2 谱峰相似(Zhang *et al.*, 2002),这种现象可能与样品经历微弱的变生作用产生玻璃质 SiO_2 有关。

3.3 锆石的拉曼光谱

锆石的拉曼光谱如图 3 所示。研究表明,锆石具有 12 个拉曼活性的振动模式($2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g$) (Nasdala *et al.*, 2003),但本实验只观察到 7~8 个与拉曼活性有关的谱峰:1 005、973、437 cm^{-1} 分别对应锆石硅氧四面体的 $B_{1g}(v_3)$ 、 $A_{1g}(v_{1g})$ 和 $A_{1g}(v_2)$ 方式的内部振动模式;393、356、222、214 和 202 cm^{-1} 对应锆石硅氧四面体的外部振动模式(平动和转动)。在这些谱峰中 202、356 cm^{-1} 位置的吸收峰成因存在争议(Nasdala *et al.*, 2003)。与锆石红外光谱的结果类似,激光拉曼光谱在 1 010~1 200 cm^{-1} 范围内也发现了非晶态的 SiO_2 的吸收峰,对应 Si—O 的伸缩振动模式,这可能与样品经历微弱的变生作用产生玻璃质 SiO_2 有关。

研究表明,随着锆石变生程度加深,锆石各拉曼谱峰向低波数方向位移,半高宽增大;变生锆石重结晶作用使锆石各拉曼谱峰向高波数方向位移,半高宽减小,其中四面体 $v_3(\text{SiO}_4)$ 的反伸缩振动谱峰和峰半高宽是研究锆石蜕晶化最特征的指标(Zhang *et al.*, 2000a, 2000b, 2002; Geisler *et al.*, 2001; Nasdala *et al.*, 2008)。Nasdala 等(1998, 2003)认为高型锆石的 v_3 FWHM 大于 5 cm^{-1} ,部分变生锆石的 v_3 FWHM 小于 10 cm^{-1} 。因为样品各拉曼谱峰尤其是 1 005 cm^{-1} 明显、尖锐, v_3 FWHM = 5.15~5.56

cm^{-1} ,指示锆石为高型锆石,这与锆石的宝石学性质、红外光谱特征所指示的结果一致。

另外,实验中发现样品具有两种拉曼光谱现象,一种为 1 005 cm^{-1} 谱峰峰强强于 356 cm^{-1} 谱峰(图 3a),另一种则相反(图 3b)。Zhang 等(2002)发现只有在平行 c 轴方向才能观察到 1 000 cm^{-1} 附近的吸收峰,因此这种现象可能与人工切片定向误差有关。

3.4 包裹体特征

锆石的包裹体如图 4 所示。根据激光拉曼光谱发现,包裹体主要为磷灰石、锆石和赤铁矿。磷灰石包裹体有两种,分别为红色半透明的短柱状晶体(66 μm)和无色透明的长柱状晶体(110 μm),其特征拉曼谱峰为 962 cm^{-1} (图 4a);锆石包裹体周围存在“锆石晕”, v_3 FWHM = 9.73,表明变生程度较强(图 4b);赤铁矿为一组相互平行的红褐色短柱状晶体(图 4c);赤铁矿包裹体的出现表明样品结晶于氧化环境。

3.5 锆石的阴极发光(CL)图像

吴元保等(2004)统计发现,锆石的阴极发光图像可以作为锆石成因的辅助依据,对于岩浆锆石,振荡环带的亮度与宽度可以指示锆石表面的微量元素分布特征和结晶温度的相对高低。CL 照相结果如图 5 所示,锆石振荡环带明显说明锆石为岩浆锆石,且没有经历过后期的改造。样品 a、b($\perp c$)具有核边结构,表明锆石至少经历过两个期次的生长,且结晶环境不同:早期结晶的锆石可能发生破碎和熔蚀,与后期生长的锆石相比,其振荡环带为亮灰白色,环带较宽,说明早期结晶的锆石结晶温度较高,且大离子

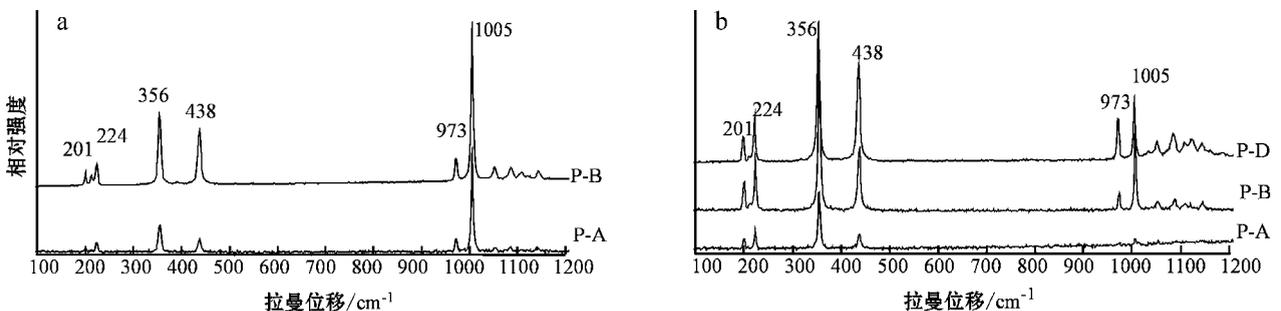


图 3 锆石的两种拉曼光谱

Fig. 3 Two different Roman spectra of zircons from Muling City

a—1 005 cm^{-1} 谱峰峰强强于 356 cm^{-1} 谱峰; b—1 005 cm^{-1} 谱峰峰强弱于 356 cm^{-1} 谱峰

a—band at 1 005 cm^{-1} is stronger than the one at 356 cm^{-1} ; b—band at 1 005 cm^{-1} is weaker than the one

at 356 cm^{-1}

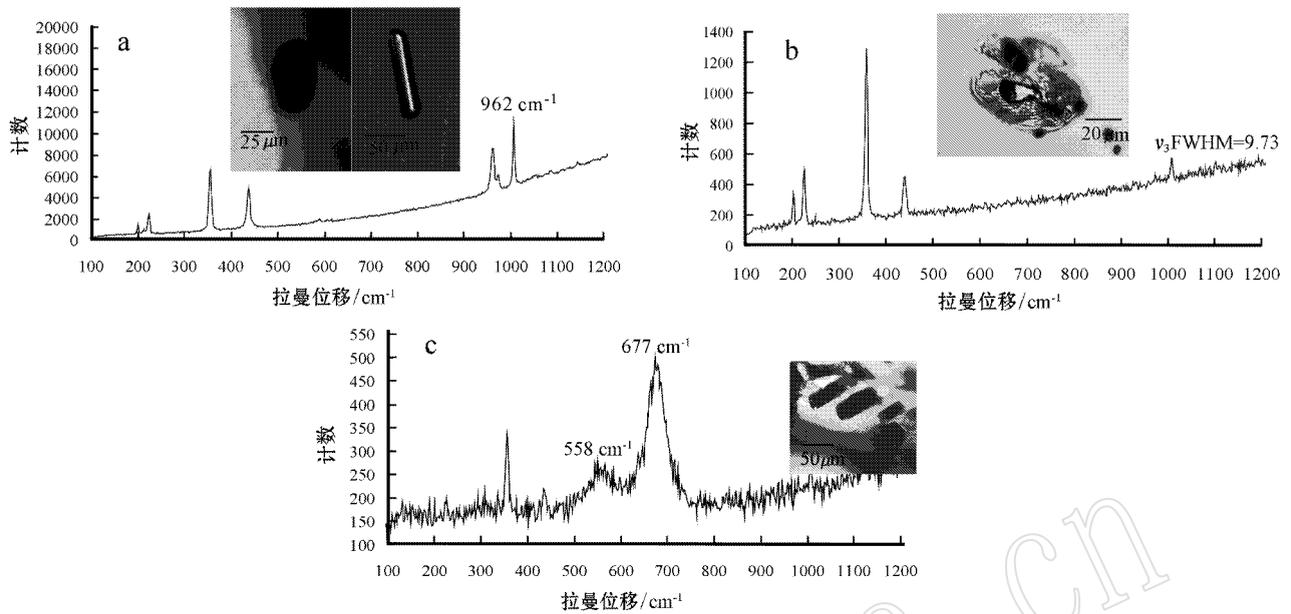


图4 锆石的晶体包裹体

Fig. 4 Melt Inclusions in zircon from Muling City

a—两种磷灰石包裹体, 红色半透明的短柱状晶体(66 μm)和无色透明的长柱状晶体(110 μm), 其特征拉曼谱峰为 962 cm^{-1} ;
 b—变质锆石, 具有“锆石晕”, 其 v_3 FWHM=9.73; c—赤铁矿为一组相互平行的红褐色短柱状晶体, 特征拉曼光谱为 558 cm^{-1} 和 677 cm^{-1}

a—two different apatite inclusions, one of them is red and semi-transparent and its shape is a short prism about 66 μm long, the other is colorless and transparent and its shape is a long prism about 110 μm long. The characteristic Raman peak of apatite inclusion is 962 cm^{-1} ; b—metamict zircon inclusions with halos around them, v_3 FWHM=9.73; c—a group of brown red short paralleled prism magnetite inclusions, the characteristic Raman peak of magnetite inclusion is 558 cm^{-1} and 677 cm^{-1}

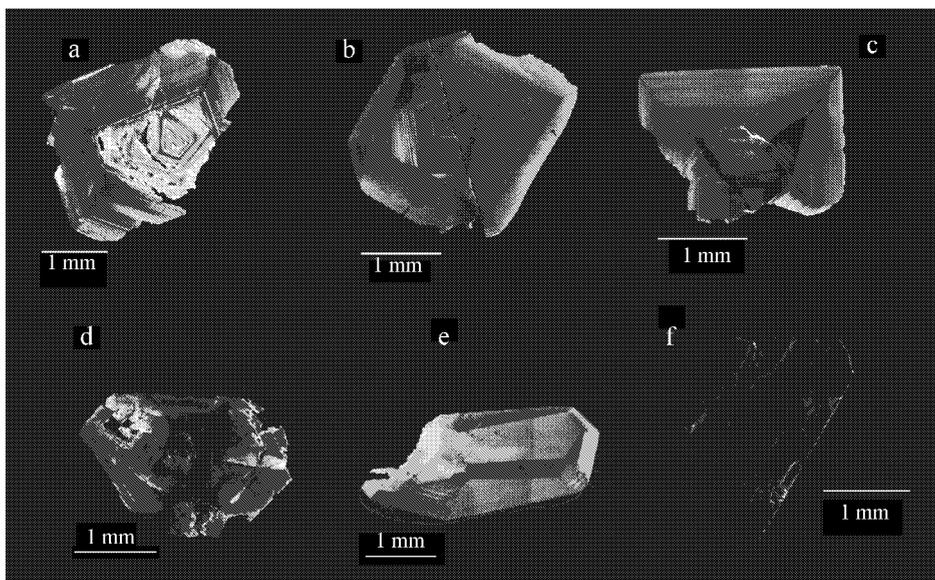


图5 锆石的 CL 图像

Fig. 5 CL images of representative zircons from Muling City, Heilongjiang Province

元素(如 Th、U 等)含量较低。其他样品的 CL 图像较均匀,表明结晶于相对稳定的环境。

3.6 微量元素特征与 U-Pb 年龄

锆石巨晶的微量元素分析结果如表 1 所示,样品主要杂质元素为 P、Y、Hf、Th 和 U, Ti 含量较低($2.67 \times 10^{-6} \sim 8.55 \times 10^{-6}$), Th/U = 1~2.8; 锆石稀土元素总量(ΣREE)较高,在 $1\ 765.6 \times 10^{-6} \sim 2\ 374.2 \times 10^{-6}$ 之间(除 P-A 为 491.4×10^{-6})。经 CI 型球粒陨石标准化后(图 6)稀土元素的分配特征显示锆石具有明显的 Ce 正异常($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 63 \sim 104$)和微弱的 Eu 负异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.5 \sim 0.7$)。富集 HREE [$(\text{Yb}/\text{Sm})_N = 21 \sim 63$]。6 颗锆石巨晶的 LA-ICP-MS U-Pb 测年数据见表 2, 谐和曲线(图 7)显示 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 放射性年龄为 9.39 ± 0.4 Ma (MSWD=0.22)。

表 1 黑龙江穆棱地区的锆石巨晶微量元素 $w_B/10^{-6}$

Table 1 Trace element composition of zircons from Muling

样品号	C-1	C-2	C-4	P-A	P-4	//E
P	367	376	234	240	89.8	201
Ti	2.67	3.15	8.55	8.51	3.42	5.06
Y	2 752	3 687	3 347	3 552	778	2 972
Nb	13.4	19.5	67.5	57.4	2.58	30.3
La	0.014	0.016	0.10	0.051	0.015	0.045
Ce	75.9	113	334	247	13.2	203
Pr	0.19	0.27	1.34	0.95	0.28	0.90
Nd	3.64	5.33	21.5	15.9	3.82	13.9
Sm	9.53	13.3	35.1	27.5	6.20	24.8
Eu	5.44	7.50	16.6	14.6	3.43	12.3
Gd	58.6	81.8	139	126	26.4	109
Tb	22.3	30.8	41.4	39.5	8.10	33.9
Dy	265	363	403	401	83.0	351
Ho	95.5	129	123	126	27.2	109
Er	390	519	438	465	104	401
Tm	78.4	99.6	78.2	83.1	20.0	73.4
Yb	641	809	586	642	164	567
Lu	107	137	90.1	105	29.1	85.9
Hf	7463	7 458	7 218	7 667	6 469	7005
Ta	3.89	5.36	13.6	13.7	1.39	7.90
Pb	0.60	0.74	2.22	1.52	0.115	0.84
Th	355	487	2 440	1 373	49.6	613
U	341	404	871	679	68.9	439
ΣREE	1 765.6	2 328.8	2 374.2	2 351.0	491.4	2 015.4
Th/U	1.04	1.21	2.80	2.02	0.72	1.40

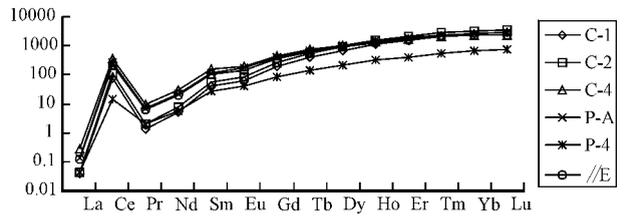


图 6 穆棱锆石稀土球粒陨石标准化模式图

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of zircon megacrysts from Muling City

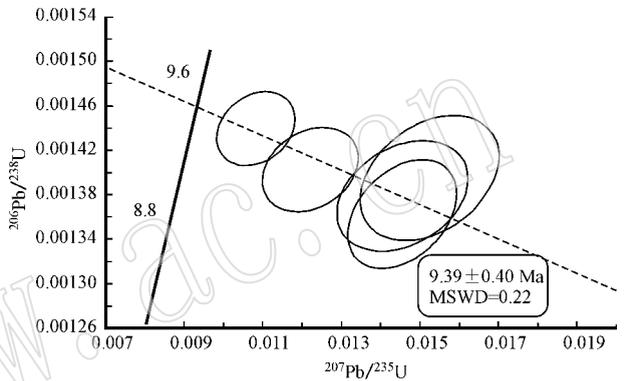


图 7 锆石年龄谐和曲线

Fig. 7 U-Pb concordia diagram for zircon megacrysts from Muling City

4 讨论

4.1 形成温度

Watson 等(2005, 2006)结合高温高压实验、测量与金红石共生且形成条件已知的天然锆石 Ti 含量发现,当锆石与金红石之间的 Ti 达到平衡,且 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 活度 $\mu = 1$ 时, Ti 在锆石中的含量只是温度(T/K)的函数:

$$\log(\text{Ti}_{\text{锆石}}) = (6.01 \pm 0.03) - (5\ 080 \pm 30) / T$$

其中 Ti 在锆石中含量的单位为 10^{-6} , 温度误差范围为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。Siebel 等(2009)、Sutherland 和 Meffre (2009)曾利用该公式分别计算了产于 Eger 和新西兰锆石巨晶的结晶温度。本研究根据该模型计算出锆石结晶的理论温度为 $646 \sim 737^\circ\text{C}$ 。最新研究表明,实际情况中并不能准确估计 TiO_2 活度(Page et al., 2007; Fu et al., 2008); 锆石中存在钛铁矿包裹体,表明 TiO_2 的活度 μ 不可能小于 0.5 (Ferry et al., 2007),若 TiO_2 活度 $\mu = 0.5$, 实际温度应高于

表 2 LA-ICP-MS U-Pb 年龄测试数据

Table 2 LA-ICP-MS zircon U-Pb analyses of studied zircon megacrysts

样号	Th	U	Th/U	同位素比值			$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$
	$\omega_{\text{Pb}}/10^{-6}$			$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm 1\delta$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \pm 1\delta$		年龄/Ma
C-1	355	341	1.04	0.08612 ± 0.00752	0.01524 ± 0.00116	0.00139 ± 0.00004	8.98 ± 0.24
C-2	487	404	1.21	0.08116 ± 0.00547	0.01454 ± 0.00092	0.00136 ± 0.00003	8.77 ± 0.21
C-4	2440	871	2.80	0.05621 ± 0.00366	0.01082 ± 0.00066	0.00143 ± 0.00002	9.27 ± 0.14
P-A	49.6	68.9	2.02	0.41957 ± 0.07424	0.05395 ± 0.00425	0.00140 ± 0.00007	9.05 ± 0.46
P-4	613	439	0.72	0.08016 ± 0.00639	0.01455 ± 0.00110	0.00137 ± 0.00003	8.88 ± 0.21
//E	1373	679	1.40	0.06558 ± 0.00486	0.01221 ± 0.00081	0.00140 ± 0.00002	9.03 ± 0.16

测试单位:中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室。

理论计算值 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 代表最大活度校正值。由于 Ti^{4+} 的离子半径大于 Si^{4+} 的离子半径, 随着压力增大, 相同温度下进入锆石中的 Ti 减少, 因此对于高压环境下形成的锆石, 不能忽略压力对 Ti 含量的影响 (Page *et al.*, 2007; Fu *et al.*, 2008)。Hf、O 同位素和包裹体特征表明锆石来自地幔且为高压成因 (丘志力等, 2005, 2007a; Visonà *et al.*, 2007; Nechaev *et al.*, 2009; Siebel *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Izokh *et al.*, 2010), 因此在利用此模型时有必要对计算温度进行压力校正。Siebel 等 (2009) 认为经压力校正后锆石实际结晶温度应高于理论计算温度 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

4.2 U-Pb 年龄

根据同位素定年原理, 同位素体系应保持封闭, 没有因为后期地质作用的影响而发生母体与子体的代入或迁出 (陈骏等, 2004)。但是锆石中高含量的 U、Th 由于放射性衰变导致锆石发生变质作用, 经历的后热扰动等事件可能造成锆石富集 LREE、丢失放射性成因 Pb, 导致 U-Pb 体系不能给出准确的年龄 (程昊等, 2002; Belousova *et al.*, 2002)。由于锆石巨晶是玄武岩喷发过程中携带的幔源捕虏晶, 高温的玄武岩可能重置锆石的同位素体系。本文研究的样品富集 HREE [$(\text{Yb}/\text{Sm})_N = 21 \sim 63$] 物理性质与谱学特征表明样品为高型锆石; 清楚的振荡环带 (图 5) 表明锆石没有经历过变质重结晶等后期改造作用; Lee 等 (1997)、Cherniak 和 Watson (2000) 研究发现锆石 U-Pb 同位素体系的封闭温度大于 900°C , 表明高型锆石的 U-Pb 体系能够抵御各种高温的地质过程, 所以玄武岩的快速喷发过程中不能重置锆石的同位素体系。本文根据 Ti-in-Zircon 地质温度计和活度、压力校正后, 样品的结晶温度低于锆石的封闭温度, 锆石在结晶过程中, 同位素体系即

已开始计时, 其 U-Pb 年龄 ($9.39 \pm 0.4 \text{ Ma}$) 可代表锆石的结晶年龄。

4.3 锆石巨晶的微量元素

大量研究表明, 不同成因锆石具有不同的 Th、U 含量及 Th/U 比值: 岩浆锆石的 Th、U 含量较高, Th/U 比值一般大于 0.4; 变质锆石的 Th、U 含量低, Th/U 比值一般小于 0.1 (吴元保等, 2004; 李长民, 2009)。Belousova 等 (2002) 研究发现对于岩浆锆石, 从超基性岩到基性岩到花岗岩, 稀土元素总量总体呈增长趋势。本文样品的 Th/U 比值为 $1.04 \sim 2.80$, 与变质锆石明显不同; ΣREE 较高, 含量在 $1765 \times 10^{-6} \sim 2374 \times 10^{-6}$ (P-A 为 491.4×10^{-6} , 较低), 略低于 Paquette 和 Danie (2009) 研究的样品, 落在 Belousova 等 (2002) 统计的基性岩锆石范围内。由于 Eu 和 Ce 属于变价元素, 在不同的氧化还原条件下形成不同的价态, 与整体分离, 其异常程度可以指示环境的氧化还原条件; Ce^{4+} 与 Lu^{3+} 具有相似的离子半径, 与 LREE 相比更容易进入锆石的晶格 (韩吟文等, 2003)。本文样品具显著的 Ce 正异常 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 63 \sim 104$) 和弱 Eu 负异常 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.5 \sim 0.7$), 与锆石中赤铁矿包裹体共同指示锆石结晶于氧化环境。丘志力等 (2007a) 认为锆石的形成可能与富含重稀土元素, 低 Th、U 的下地壳麻粒岩相物质加入有关。但是石榴石和长石类矿物在麻粒岩中可以稳定存在且分别为 HREE 和 Eu 的主要造岩矿物, 可导致与其共生的矿物亏损重稀土元素和 Eu (吴元保等, 2004), 因此锆石的形成不可能与麻粒岩相的物质加入有关, 同时锆石巨晶与共同产出的歪长石和石榴石巨晶也不可能为共生关系。虽然本文研究的样品与山东、福建、海南、澳大利亚和 Eger (丘志力等, 2005; Sutherland *et al.*, 2008; Siebel *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2010) 等地的巨晶锆石相

比 ΣREE 绝对含量不同,但它们具有相似稀土元素配分模式和变化趋势,指示这些与碱性玄武岩有关的锆石巨晶成因相似。锆石清楚的振荡环带(图6)、 $\text{Th}/\text{U}>0.4$ (表1)表明样品为岩浆锆石,可以推测锆石巨晶的结晶过程必定与熔浆环境有关。

与丘志力等(2007a)在黑龙江穆棱地区的研究结果相比,本文样品的微量元素特征具有较大 Th/U 比值、较高的 Th 、 U 、 Y 和 ΣREE 含量,表明黑龙江穆棱地区存在两种不同的锆石巨晶,但是二者具有相似的稀土元素配分模式,指示二者成因相同。Visonà 等(2007)研究发现从核心到边缘,锆石巨晶的稀土元素含量呈现明显的下降趋势,推测丘志力等(2007a)研究的样品结晶晚于本文样品。

Hf 、 O 同位素和包裹体特征表明锆石来源于地幔(丘志力等,2004,2005,2007a,2007b); Visonà *et al.*, 2007; Nechaev *et al.*, 2009; Siebel *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Izokh *et al.*, 2010),但碱性玄武岩的 Zr 含量很低($208 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$, 孙建勋, 2006),未达到 Zr 饱和(2000×10^{-6}),因此碱性玄武岩不能直接结晶出锆石巨晶。目前关于锆石巨晶形成的细节还存在争议,主要的观点有:①结晶于富集地幔部分熔融的岩浆(尧禹等,2006);②结晶于地幔的交代作用,随后被玄武岩浆携带到地表(丘志力等,2005,2007a; Sutherland *et al.*, 2008; Yao *et al.*, 2010);③结晶于 Zr 过饱和的原始碱性岩浆,随后岩浆向碱含量减少的方向演化(如粗玄岩和玄武安山岩)(Visonà *et al.*, 2007);④结晶于富 CO_2 但未达到过饱和的高压正长岩母岩浆演化的不同阶段中(Izokh *et al.*, 2010);⑤是 OIB 型岩浆晚期演化结晶的产物(Belousova *et al.*, 2002)。

由于锆石为幔源的捕虏晶且 U - Pb 年龄与寄主岩石的年龄相近(Garnier *et al.*, 2005; 丘志力等, 2005, 2007a; Visonà *et al.*, 2007; Nechaev *et al.*, 2009; Siebel *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Izokh *et al.*, 2010),因此锆石巨晶的形成必定与其源区的地幔演化密切相关。研究表明东北地区玄武岩具有原始地幔性质且具向 EM I 型地幔过渡的趋势,其他地区的玄武岩都具有明显亏损地幔的特点(吴福元等,1999);与山东昌乐、海南蓬莱和福建明溪相比,穆棱地区巨晶颗粒最小(丘志力等,2004),可以推测相对富集地幔可能不利于锆石巨晶的形成;华北地区新生代玄武岩总体上随时代

变新,碱性程度增高(徐义刚等,2009),锆石结晶的原始岩浆应不是向碱含量减少的方向演化。

丘志力等(2007a)对该地区锆石巨晶的 Hf 同位素与微量元素进行了详细的研究,发现该区锆石巨晶的微量元素与稀土元素都具有过渡性质; Hf - Y 分布图上的投影落在碳酸岩和长英质岩的过渡区域, ϵ_{Hf} 落在亏损地幔范围或新生地壳范围内,显示了锆石成因的复杂性。根据锆石巨晶中富硅的熔融包裹体的存在、稀土元素总量低、没有明显 Eu 负异常并且与刚玉共生,排除了锆石巨晶结晶于高度分异的地壳岩浆或 OIB 型岩浆分异演化晚期结晶产物的可能;高的 Zr/Hf 比值、明显的振荡生长环带和较高的 Th/U 比值,排除了下地壳高压变质的成因;结合 Hf 同位素与包裹体证据,认为锆石巨晶应是幔源物质与壳源物质相互作用的产物(丘志力等,2004,2005,2007a,2007b)。研究发现福建明溪锆石中斜锆石包裹体成分、海南蓬莱锆石巨晶 U 、 Th 含量与金伯利岩锆石组成相似,表明与碱性玄武岩有关的锆石巨晶与金伯利岩锆石成因相似(丘志力等,2004b,2005; Yao *et al.*, 2010)。但本文研究的样品 P 、 Th 、 U 、 ΣREE 等元素含量及 Ce 异常程度远远高于金伯利岩中锆石(P 含量为 $20 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$, U 含量为 $6 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$, Th 含量为 $2 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{REE} < 50 \times 10^{-6}$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1 \sim 10$)(Belousova *et al.*, 2002; Page *et al.*, 2007),表明黑龙江穆棱地区的锆石巨晶与金伯利岩锆石相比,结晶环境和机制具有一定的差异。

刚玉与锆石具有明显的共生/伴生关系,二者可以形成连生,同时刚玉中的锆石包裹体与刚玉巨晶同源,表明锆石巨晶与刚玉巨晶具有成因上的联系(Sutherland, 1996; 孙建勋, 2006)。目前关于刚玉巨晶的成因没有统一的结论,但一些学者提出碳酸盐/ CO_2 对刚玉巨晶形成有重要影响(Guo *et al.*, 1996; 宋玉财等, 2009; Izokh *et al.*, 2010),锆石巨晶中 CO_2 、方解石和碳酸盐类包裹体的发现(丘志力等,2004,2005,2007a; Izokh *et al.*, 2010),也表明锆石巨晶的形成与碳酸盐熔体有关。在中国东部和东北地区,普遍存在介质为富含 CO_2 的碳酸盐熔体的地幔交代作用,并且地幔交代过程经常伴有新生矿物的出现(王兴谋等,2004; 余淳梅等,2006; 丘志力等,2005,2007a),所以锆石的形成可能与地幔富含碳酸盐/ CO_2 岩浆的交代作用有关。

在世界范围内,美国南部、澳大利亚、印度、华

北、扬子克拉通和穆棱地区都经历过大规模的岩石圈减薄作用(丘志力等,2007a;郑永飞等,2009),而这些地点也恰是锆石巨晶的产地。以华北克拉通为例,新生代玄武岩的广泛分布直接证明了岩石圈与软流圈的相互作用,其演化过程表明岩石圈在逐渐加厚,已进入岩石圈减薄衰退期(路凤香等,2006;徐义刚等,2009;吴福元等,1999)。Li等(2010)和Yao等(2010)研究发现锆石巨晶年龄主要分布在晚第三纪,与寄主岩石的年龄相近,与本文根据锆石 U-Pb 定年得到的结果相似,均处在岩石圈减薄作用的衰退期,锆石巨晶的形成与新生代岩石圈与软流圈的相互作用有关。结合前人的研究,认为锆石巨晶的结晶过程可能与岩石圈减薄作用引起的地幔富含碳酸盐/CO₂ 岩浆的交代作用有关,是 CO₂ 富集到一定程度和岩石圈减薄作用发展到一定阶段(衰退期)的产物。

5 结论

(1) 黑龙江穆棱地区的宝石级锆石为可以直接加工的优质宝石原料,且为高型岩浆锆石,结晶于最低温度为 646~737℃ 的氧化条件,其年龄为 9.39 ± 0.4 Ma。

(2) 锆石巨晶是幔源捕掳晶,其结晶过程与岩石圈减薄作用引起的地幔富含碳酸盐/CO₂ 岩浆的交代作用有关,是 CO₂ 富集到一定程度和岩石圈减薄作用发展到一定阶段(衰退期)的产物。

致谢 在采集样品的过程中得到了黑龙江穆棱市矿产资源项目开发管理办公室衣爱君主任和周国平主任的帮助,在结果处理分析上得到了刘园园博士和周新华研究员的热心帮助,谨此表示由衷的感谢。

References

- Belousova E A, Griffin W L, Reilly S, *et al.* 2002. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type[J]. *Contrib Mineral Petrol.*, 143: 602~622.
- Cheng Hao, Chen Daogong, Wang Xiang, *et al.* 2002. Laser-Raman spectroscopy study of zircons from Dabie Shan[J]. *Geochemistry*, 31(4): 383~388(in Chinese).
- Chen Jun and Wang Henian. 2004. *Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 141~145(in Chinese).
- Cherniak D J and Watson E B. 2000. Pb diffusion in zircon[J]. *Chemical Geology*, 172: 5~24.
- Deng Yanhua, Peng Fangmei and Mayila Teliati. 1992. The gem characteristics and classification of zircons from basalt[J]. *China Gemstone*, 1: 5~11(in Chinese).
- Ferry J M and Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Ti-in-rutile thermometers[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 154: 429~437.
- Fu B, Page F Z, Cavosie A J, *et al.* 2008. Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 156: 197~215.
- Garnier V, Ohnenstetter D, Giuliani G, *et al.* 2005. Basalt petrology, zircon ages and sapphire genesis from Dak Nong, southern Vietnam[J]. *Mineral.*, 69: 21~38.
- Geisler T, Pidgeon R T, Bronsijk W V, *et al.* 2001. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: a Raman spectroscopic study[J]. *Eur. J. Mineral.*, 13: 1163~1176.
- Guo J F, O'Reilly Sy and Griffin W L. 1996. Corundum from basaltic terrains: A mineral inclusion approach to the enigma[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122(4): 368~386.
- Han Yinwen and Ma Zhendong. 2003. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 200~202(in Chinese).
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, *et al.* 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 1093~1101.
- Izokh A E, Smirnov S Z, Egorova V V, *et al.* 2010. The conditions of formation of sapphire and zircon in the areas of alkali-basaltoid volcanism in Central Vietnam[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 51: 719~733.
- Kolesov B A, Geiger C A and Armbruster T. 2001. The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *Eur. J. Mineral.*, 13: 939~948.
- Kresten P, Fels P and Berggren G. 1975. Kimberlitic Zircons: A possible aid in prospecting for Kimberlites[J]. *Mineral. Deposita(Berl.)*, 10: 47~56.
- Lee J K W, Williams I S and Ellis D J. 1997. Pb, U and Th diffusion in natural zircon[J]. *Nature*, 390: 159~162.
- Li Changmin. 2009. A review on the minerageny and situ microanalytical dating techniques of zircon[J]. *Geological Survey and Research*, 33(3): 161~174(in Chinese).
- Li X H, Long W G, Qiu L L, *et al.* 2010. Penglai zircon megacrysts: A potential new working reference material for microbeam determination of Hf-O isotopes and U-Pb age[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(2): 117~134.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, *et al.* 2008a. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1~2): 34~43.
- Liu Y, Gao S, Hu Z, *et al.* 2010a. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons of

- mantle xenoliths [J]. *Journal of Petrology*, 51(1&2): 537~571.
- Liu Y, Hu Z, Zong K, *et al.* 2010b. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS [J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(15): 1 535~1 546.
- Lu Fengxiang, Zheng Jianping, Shao Ji'an, *et al.* 2006. Asthenospheric upwelling and lithospheric thinning in late Cretaceous-Cenozoic in eastern North China [J]. *Earth Science Frontiers*, 13(2): 86~92 (in Chinese).
- Ludwig K R. 2003. ISOPLOT 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel [J]. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, 4 : 70.
- Nasdala L, Zhang M, Kempe U, *et al.* 2003. Spectroscopic methods applied to zircon [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53 (1): 427~466.
- Nasdala L, Miletich R, Ruschel K, *et al.* 2008. Raman study of radiation-damaged zircon under hydrostatic compression [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 35 : 597~602.
- Nasdala L, Pidgeon R T, Wolf D, *et al.* 1998. Metamictization and U-Pb isotopic discordance in single zircons: a combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study [J]. *Mineralogy and Petrology*, 62 : 1~27.
- Nechaev V P, Nechaeva E V, Chashchin A A. 2009. New isotopic data on late cenozoic age and mantle origin of gem zircon and corundum from placers of primorye, Russia [J]. *Doklady Earth Sciences*, 429A : 1 426~1 429.
- Niesert A, Hanrath M, Siggel A, *et al.* 2002. Theoretical study of the polarized electronic absorption spectra of vanadium-doped zircon [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 169 : 6~12.
- Pan Zhaolu. 1994. *Crystallography & Mineralogy (The Third Edition)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 113~114 (in Chinese).
- Niesert A, Sievers R, Siggel A, *et al.* 2004. Preparation and optical absorption of zircons, co-doped with vanadium and rare earth elements [J]. *Solid State Sciences*, 6 : 1 149~1 154.
- Page F Z, Fu B, Kita N T, *et al.* 2007. Zircons from Kimberlites: New insights from oxygen isotopes, trace elements, and Ti in zircon thermometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 : 3 887~3 903.
- Paquette J L and Daniel J M. 2009. Origin and U-Pb dating of zircon-bearing nepheline syenite xenoliths preserved in basaltic tephra (Massif Central, France) [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 158 : 245~262.
- Qiu Zhili, Gong Shengwei, Yu Qingyuan, *et al.* 2004. Baddeleyite and zircon mineral inclusions: evidence for the genesis of zircon megacrysts related to cenozoic volcanic rocks in Mingxi, Fujian [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 43(6): 135~139 (in Chinese).
- Qiu Zhili, Wu Fuyuan, Yu Qingyuan, *et al.* 2005. Hf isotopes of zircon megacrysts from the Cenozoic basalts in eastern China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 50(22): 2 602~2 611 (in Chinese).
- Qiu Zhili, Yang Jinhui, Yang Yueheng, *et al.* 2007a. Trace element and hafnium isotopes of cenozoic basalt-related zircon megacrysts at Muling, Heilongjiang province, northeast China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2): 481~492 (in Chinese).
- Qiu Zhili, Yang Shufeng and Wang Rucheng. 2007b. Study on liquid and mineral inclusion in zircon megacrysts from the Cenozoic basalts in eastern China [A]. *International Fluid Inclusion Conference and the 15th National Fluid Inclusion Conference* [C], 114 (in Chinese).
- Siebel W, Schmitt A K, Danišik M, *et al.* 2009. Prolonged mantle residence of zircon xenocrysts from the western Eger rift [j]. *Nature Geoscience*, 2 : 886~890.
- Song Yucai and Hu Wenxuan. 2009. Carbonates and sulfates-bearing melt inclusions in corundum megacrysts from Changle basalts of Shandong Province and their implications [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(4): 349~363 (in Chinese with English abstract).
- Sun Jianxun. 1995. Basalt related to ruby and sapphire in eastern Heilongjiang and reconstruction of paleovolcanic mechanism [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(2): 126~132 (in Chinese with English abstract).
- Sun Jianxun. 2006. *Geological Background and Characters for Concerned Information for Ruby and Sapphire in Eastern Heilongjiang Province* [D]. Adult Education, Jilin University (in Chinese).
- Sun Jianxun, Li Fei, Dang Yansong, *et al.* 2005. Mineralogical features of ruby and sapphire from Heilongjiang Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24 : 62~66 (in Chinese with English abstract).
- Sutherland F L. 1996. Alkaline rocks and gemstones, Australia: A review and synthesis Australia [J]. *Journal of Earth Sciences*, 43(3): 323~343.
- Sutherland F L. 2008. Age and origin of gem corundum and zircon megacrysts from the Mercaderes-Rio Mayo area, South-west Colombia, South America [J]. *Ore Geology Reviews*, 34 : 155~168.
- Sutherland F L, Danner J M D and Meffre S. 2008. Age and origin of gem corundum and zircon megacrysts from the Mercaderes-Rio Mayo area, South-west Colombia, South America [J]. *Ore Geology Reviews*, 34 : 155~168.
- Sutherland F L and Meffre S. 2009. Zircon megacryst ages and chemistry, from a placer, Dunedin volcanic area, eastern Otago, New Zealand [J]. *Journal of Geology and Geophysics*, 52(3): 185~194.
- Visonà D, Caironi V, Carraro A, *et al.* 2007. Zircon megacrysts from basalts of the Venetian Volcanic Province (NE Italy): U-Pb ages, oxygen isotopes and REE data [J]. *Lithos*, 94 : 168~180.
- Wang Xingmou, Xia Bin, Cheng Genwen, *et al.* 2004. Constraints on formation time of CO₂ from cenozoic magnetism in eastern China [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 28(3): 338~344 (in Chinese).
- Watson E B and Harrison T M. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest earth science [J]. *Science*, 308 : 841~844.
- Watson E B, Wark D A and Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 151 : 413~433.
- Wu Fuyuan and Sun Deyou. 1999. The Mesozoic magmatism and litho-

- spheric thinning in eastern China[J]. Journal of ChangChun University of Science and Technology, 29(4): 313~318 (in Chinese).
- Wu Yuanbao and Zheng Yongfei. 2004. Genetic mineralogy of zircons and the restrict explanation of U-Pb ages[J]. Chinese Science Bulletin, 49: 1 589~1 604 (in Chinese).
- Xu Yigang, Li Hongyan, Pang Chongjin, et al. 2009. On the timing and duration of the destruction of the North China Craton[J]. Chinese Sci. Bull., 54: 1 974~1 989 (in Chinese).
- Yao Dexian. 1994. Gems ore deposit types of China[J]. Mineral Resources and Geology, 6: 445~451 (in Chinese).
- Yao Yu and Xu Xisheng. 2006. The formation of zircon from Cenozoic basalts in eastern China[A]. 2006 National Seminar of Petrology and Geodynamics[C], 371 (in Chinese).
- Yao Y, Xi X and Chen X M. 2010. Genesis of zircon megacrysts in Cenozoic alkali basalts and the heterogeneity of subcontinental lithospheric mantle, eastern China[J]. Miner. Petrol., 100: 75~94.
- Yu Chunmei, Zheng Jianping and Griffin W L. 2006. LAM-ICP-MS analysis on clinopyroxenes of peridotite xenoliths from Hannuoba and its significance on lithospheric mantle evolution[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 31(1): 93~100 (in Chinese).
- Zhang Haiping, Li Futang and Li Jin. 2001. Research on Gem-Quality Zircon from Changle, Shandong Province[J]. Journal of Gems and Gemology, 3(4): 30~32 (in Chinese).
- Zhang M, Salje E K H and Ewing R C. 2002. IR Spectra of Si-O overtones, hydrous species and U ions in metamict zircon: Radiation damage and recrystallization[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 14: 3 333~3 352.
- Zhang M, Salje E K H, Capitani G C, et al. 2000a. Annealing of α -decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 12: 3 131~3 148.
- Zhang M, Salje E K H, Farnan I, et al., 2000b. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 12: 1 915~1 925.
- Zhao Yushan, Wang Ende and Shi Tiezheng. 1994. Important gems in silicate mineral[J]. Journal of Shenyang Institute of Gold Technology, 13(2): 186~193 (in Chinese).
- Zheng Yongfei and Wu Fuyuan. 2009. Growth and reworking of cratonic lithosphere[J]. Chinese Sci. Bull., 54: 1 945~1 949 (in Chinese).
- 李长民. 2009. 锆石成因矿物学与锆石微区定年综述[J]. 地质调查与研究, 33: 161~174.
- 路凤香, 郑建平, 邵济安, 等. 2006. 华北东部中生代晚期-新生代软流圈上涌与岩石圈减薄[J]. 地学前缘, 13(2): 86~92.
- 潘兆槽. 1994. 结晶学及矿物学(下册)(第三版). [M] 北京: 地质出版社, 113~114.
- 丘志力, 龚盛玮, 于庆媛, 等. 2004. 福建明溪锆石巨晶中的斜锆石、锆石矿物包裹体及其成因启示[J]. 中山大学学报(自然科学版), 43(6): 135~139.
- 丘志力, 吴福元, 于庆媛, 等. 2005. 中国东部新生代玄武岩中锆石巨晶的 Hf 同位素组成[J]. 科学通报, 50: 2 370~2 379.
- 丘志力, 杨进辉, 杨岳衡, 等. 2007a. 黑龙江穆稜新生代玄武岩锆石巨晶的微量元素及 Hf 同位素研究[J]. 岩石学报, 23(2): 481~492.
- 丘志力, 杨树锋, 王汝成, 等. 2007b. 中国东部新生代玄武岩锆石巨晶的流体及矿物包裹体研究[A]. 地质流体和流体包裹体研究国际学术会议暨第十五届全国流体包裹体会议论文集[C], 114.
- 宋玉财, 胡文瑄. 2009. 昌乐玄武岩内刚玉巨晶(蓝宝石)中发现富碳酸盐和硫酸盐熔融包裹体及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 28(4): 349~363.
- 孙建勋. 1995. 黑龙江省东部与红蓝宝石有关的玄武岩及古火山机构的恢复[J]. 岩石矿物学杂志, 14(2): 126~132.
- 孙建勋. 2006. 黑龙江省东部红蓝宝石的砂矿床地质特征及资源前景[D]. 吉林大学成人教育学院.
- 孙建勋, 李飞, 党延松, 等. 2005. 黑龙江红蓝宝石的矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 24: 62~66.
- 王兴谋, 夏斌, 陈根文, 等. 2004. 中国东部地区新生代岩浆活动对区域性 CO₂ 形成时间的制约[J]. 大地构造与成矿学, 28(3): 338~344.
- 吴福元, 孙德有. 1999. 中国东部中生代岩浆作用与岩石圈减薄[J]. 长春科技大学学报, 29(4): 313~318.
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. 科学通报, 49: 1 589~1 604.
- 徐义刚, 李洪颜, 庞崇进, 等. 2009. 论华北克拉通破坏的时限[J]. 科学通报, 54: 1 974~1 989.
- 姚德贤. 1994. 中国宝石矿床类型[J]. 矿产与地质, 6: 445~451.
- 尧禹, 徐夕生. 2006. 中国东部新生代玄武岩中锆石巨晶成因[A]. 2006年全国岩石学与地球动力学研讨会论文集[C], 371.
- 余淳梅, 郑建平, Griffin W L. 2006. 汉诺坝橄榄岩捕虏体的单斜辉石 LAM-ICP-MS 分析及其岩石圈地幔演化意义[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 31: 93~100.
- 张海萍, 李福堂, 李津. 2001. 山东省昌乐宝石级锆石的研究[J]. 宝石及宝石学杂志, 3(4): 30~32.
- 赵玉山, 王恩德, 石铁铮. 1994. 硅酸盐矿物中的重要宝石[J]. 沈阳黄金学院学报, 13(2): 186~193.
- 郑永飞, 吴福元. 2009. 克拉通岩石圈的生长和再造[J]. 科学通报, 54: 1 945~1 949.

附中文参考文献

- 陈骏, 王鹤年. 2004. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 141~145.
- 程昊, 陈道公, 汪相, 等. 2002. 大别山锆石拉曼光谱初步研究[J]. 地球化学, 31(4): 383~388.
- 邓燕华, 彭芳美, 玛依拉·特列提. 1992. 我国玄武岩中锆石的宝石学特征及品级分类[J]. 珠宝, 1: 5~11.
- 韩吟文, 马振东. 2003. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 200~