doi: 10.12029/gc20240313001

李姜, 马振波, 杨艳, 黄健瀚, 张荣臻, 韩江伟. 2025. 磷灰石研究进展及其在矿床学领域的应用[J]. 中国地质, 52(2): 574−596.

Li Jiang, Ma Zhenbo, Yang Yan, Huang Jianhan, Zhang Rongzhen, Han Jiangwei. 2025. Reviews on apatite and its application in the field of ore deposit geology[J]. Geology in China, 52(2): 574−596(in Chinese with English abstract).

磷灰石研究进展及其在矿床学领域的应用

李姜[1]，马振波[1]，杨艳[2,3]，黄健瀚[4]，张荣臻[1]，韩江伟[1]

（1. 河南省地质研究院, 河南 郑州 450016; 2. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037; 3. 自然资源部矿产勘查技术指导中心, 北京 100037; 4. 华北水利水电大学, 河南 郑州 450046）

摘要:【研究目的】磷灰石是广泛存在于各种火成岩、变质岩和沉积岩中的一种副矿物, 其晶格内可以容纳 Sr、Mn、REEs、U、Th、F、Cl 等多种元素, 而且磷灰石的化学组成对于岩浆和热液过程十分敏感并因此引起了学者的广泛关注。**【研究方法】**本文系统分析了目前关于磷灰石在矿相学、同位素年代学、矿床地球化学、人工智能以及勘查指示中的一些常用研究方法和最新成果。**【研究结果】**岩浆磷灰石的 Sr、Y、REEs 等元素和 Sr−Nd 同位素可以用来判别岩浆源区, Ce、Eu、Ga、Mn 等对氧逸度敏感的元素可以用来指示岩浆氧化态, F、Cl 等元素可以用来估算熔体初始状态下挥发分含量, 其 U−Pb 年龄能代表其寄主岩的结晶年龄, 而低温热年代学也常用于研究矿床形成后的剥蚀程度。热液磷灰石的结构和成分记录了流体的相关信息, 可以用来指示流体来源、流体性质等与岩浆−热液成矿过程相关的信息。机器学习等人工智能技术可以处理海量磷灰石数据, 实现基于磷灰石成分的岩石类型和矿床类型的判别。**【结论】**磷灰石在矿床学研究和矿床勘查中具有重要作用, 今后对热液磷灰石与成矿过程关系的研究工作, 以及将人工智能与磷灰石结合来示踪成岩成矿过程应该是值得考虑的研究方向。

关 键 词: 磷灰石; 地球化学; 年代学; 勘查指示矿物; 矿产勘查工程

创 新 点: (1)系统总结了磷灰石在矿床学研究及找矿勘查中的主要研究方法和最新研究成果; (2)初步展望了磷灰石在矿床学研究与勘查指示中的发展方向。

中图分类号: P578.922; P619.213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000−3657(2025)02−0574−23

Reviews on apatite and its application in the field of ore deposit geology

LI Jiang[1], MA Zhenbo[1], YANG Yan[2,3], HUANG Jianhan[4], ZHANG Rongzhen[1], HAN Jiangwei[1]

(1. *Henan Academy of Geology, Zhengzhou* 450016*, Henan, China*; 2. *Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing* 100037*, China*; 3. *Technical Guidance Center for Mineral Exploration, Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China, Beijing* 100037*, China*; 4. *North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou* 450046*, Henan, China*)

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] Apatite is a mineral commonly present in igneous, metamorphic, and sedimentary rocks. Its crystal structure can host various elements such as Sr, Mn, REEs, U, Th, F, Cl, and others. Apatite's chemical composition is dictated by magma and hydrothermal processes, which makes it a subject of interest for many researchers. **[Methods]** This paper reviews common methods

收稿日期: 2024−03−13; **改回日期:** 2024−07−06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702098, 41902079)资助。

作者简介: 李姜, 男, 1989 年生, 博士, 工程师, 主要从事矿产勘查和区域成矿研究; E−mail: lijiang@cug.edu.cn。

通信作者: 黄健瀚, 男, 1990 年生, 博士, 讲师, 主要从事矿床地质与矿物地球化学研究; E−mail: huangjianhan@ncwu.edu.cn。

and the latest research achievements of apatite in mineralogy, isotope chronology, deposit geochemistry, artificial intelligence, and exploration indication. **[Results]** Elemental (e.g., Sr, Y, and REEs) and Sr−Nd isotopic compositions of magmatic apatite can help identify the source of its parental magma. Elements such as Ce, Eu, Ga, and Mn can indicate the oxidation state of the magma, while F and Cl can be used to estimate the volatile content of the melt. The U−Pb isotope system of apatite can record the crystallization age of its host rock. Low−temperature thermochronology is often used to study the degree of denudation after ore deposit formation. Hydrothermal apatite's structure and composition bear information about the fluid, which can indicate the fluid source, properties, and other information related to magmatic−hydrothermal mineralization processes. Artificial intelligence techniques such as machine learning can process massive amounts of apatite data to discriminate rock types and deposit types. **[Conclusions]** Apatite is a mineral that is crucial for studying mineral deposits and exploring ore deposits. Future researches should focus on the relationship between hydrothermal apatite and the metallogenic process. Additionally, combining artificial intelligence with apatite analyses to trace the diagenetic and metallogenic process is a promising avenue for further study.

Key words: apatite; geochemical; chronology; indicator minerals; mineral exploration engineering

Highlights: (1) We summarize the main research methods and latest research achievements of apatite in ore deposit research and prospecting; (2) The development direction of apatite in the research and exploration of ore deposits is preliminarily prospected.

About the first author: LI Jiang, male, born in 1989, doctor, engineer, mainly engaged in the mineral exploration and regional metallogenic research; E−mail: lijiang@cug.edu.cn

About the corresponding author: HUANG Jianhan, born in 1990, doctor, lecturer, mainly engaged in the deposit geology and mineral chemistry; E−mail: huangjianhan@ncwu.edu.cn.

Fund support: Supported by the National Nature Science Foundation of China (No.41702098, No.41902079).

1 引　言

磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ 是各种火成岩、变质岩、沉积岩中常见的副矿物(Piccoli and Candela, 2002; Spear and Pyle, 2002; Garzanti, 2017)。磷灰石在各种地质环境和各种不同的地质过程中都是稳定的(Watson, 1980),不易受变质、蚀变和风化作用的影响(Bouzari et al., 2016)。并且其结构的不同位点上可以被多种阴离子和阳离子进行类质同象替换,包括卤素(F, Cl)、锰(Mn)、锶(Sr)、钍(Th)和稀土元素(REEs)等(Sha and Chappell, 1999; Ding et al., 2015),岩浆过程中重要的微量元素如 U、Th、Sr 和 REES 都是通过熔体/磷酸盐矿物平衡来控制的(Toplis and Dingwell, 1996)。因此磷灰石可以较好的保存和记录岩浆初始状态下的信息,常被用来研究岩石成因、示踪岩浆源区、判断岩浆氧化态和指示岩浆岩演化过程(Miles et al., 2014; Pan et al., 2016; Sun et al., 2019; Stokes et al., 2019; Yang et al., 2020)等。此外,磷灰石可以用来做地热温度计(Piccoli and Candela, 2002),磷灰石微量元素组成也可以作为矿产勘查的工具(Azadbakht et al., 2018)。而一些放射性元素可以在磷灰石结晶时进入磷灰石的晶格,之后由这些放射性元素衰变所形成的裂变径迹可以用于岩石年代判别(王国灿, 2002),或利用热年代学的方法对沉积物源区剥露历史进行分析(柳振江等, 2010; Liu et al., 2020)。此外,虽然磷灰石是一种比较稳定的矿物,但在强烈的热液蚀变作用下,其结构和成分也会发生一定的改变,因此目前也有不少工作利用蚀变的磷灰石来研究热液蚀变过程(Bouzari et al., 2016; Zeng et al., 2016)。

由于磷灰石可以提供大量与岩浆和热液过程有关的信息,在最近的矿床学研究中引起了大范围的关注(Bouzari et al., 2016; Cao et al., 2021)。本文从磷灰石结构、化学成分、同位素年代学、岩浆成因磷灰石与热液成因磷灰石对成矿与找矿的指导意义等多个角度阐述磷灰石在矿床学中应用的最新成果,总结磷灰石的研究进展,探讨磷灰石未来可能的研究方向与研究思路。

2 磷灰石的分类与形态

2.1 分类

磷灰石的晶体化学通式为 $A_{10}[XO_4]_6Z_2$。其中 A 位置是二价阳离子,主要是 Ca^{2+},但是也可以被其

他二价阳离子如：Mg^{2+}、Fe^{2+}、Sr^{2+}、Mn^{2+}、稀土元素离子等所取代，碱金属离子（Na^{+}、K^{+}等）也可以进入 A 位置，形成耦合类质同像替换（刘羽和彭明生，2003）。在 A 位置上，磷灰石的晶体结构中有两种配位形式。一种配位数为 9 的 Ca1，该位置阳离子与 3 组 9 个氧离子相连，间距分别为 0.2399 nm、0.2457 nm、0.2804 nm，平均 0.2553 nm，属于较大的配位位置；另一种是配位数为 7 的 Ca2 位置，该位置上阳离子与 6 个氧离子和 1 个 Z 位离子相连，平均 Ca2−O 间距为 0.2459 nm，Ca2−Z 间距为 0.2229 nm，是一种较小的配位位置（Deer et al., 1996; 刘羽和彭明生，2003）。研究发现，不同阳离子进入磷灰石晶格对配位位置具有选择性，例如 Sr^{2+}、Fe^{2+}、$LREE^{3+}$离子在 Ca2 位置表现出有序的占位，而 Mn^{2+}、$HREE^{3+}$离子则主要占据 Ca1 位置，这主要与离子半径、晶体场稳定化能、价键参数等因素有关（Fleet and Pan, 1995）。X 位是以 PO_4^{3-}离子为主，PO_4^{3-}可以被 CO_3^{2-}、SO_3^{2-}、SiO_4^{4-}、CrO_4^{2-}、AsO_4^{3-}、VO_4^{3-}等离子取代。Z 位置则主要被 F^{-}、Cl^{-}、OH^{-}等通道离子占据，分别形成了以氟磷灰石、氯磷灰石、羟基磷灰石为端元的磷灰石系列（Deer et al., 1996）。

自然界中，磷灰石矿物常见的有 3 个亚种，分别是氟磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$、氯磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3Cl$、羟基磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(OH)$。除此以外还有碳磷灰石 $Ca_5[PO_4,CO_3(OH)]_3(F,OH)$、锰磷灰石 $(Ca,Mn)_5[PO_4]_3(F,OH)$，含 MnO 达 7.5% 等（刘世荣，2008）。氟磷灰石是自然界中磷灰石最常见也是最稳定的一个亚种，一般都是岩浆或者热液成因，通常出现在火成岩或变质岩中。氯磷灰石在一些分化的碱性超基性侵入岩中，与铂族元素矿物共生（Serova and Spiridonov, 2018）。羟基磷灰石在高等动物的骨骼和牙齿中比较常见。目前对于羟基磷灰石的研究主要集中在生物学、医学及环境科学中（Kottegoda et al., 2017; Harja and Ciobanu, 2018）。而与沉积岩相关的磷灰石则主要是碳氟磷灰石（McClellan, 1990）。

2.2 形态

岩浆成因的磷灰石通常有柱状、近似等轴状和针状 3 种形态（图 1）。Wyllie et al.（1962）通过实验研究发现在有液体或蒸汽存在的情况下，接近平衡生长结晶通常产生小的等轴状磷灰石，快速冷却条件下则形成针状磷灰石，而且在针状磷灰石中通常会出现一个被玻璃充填的稍微偏离中心的空腔。但在实验中，当针状磷灰石在非快速冷却的情况下沉淀，随冷却速率的增大针状与短轴状磷灰石的比例也会提高。所以一般来说可以认为短柱状或近似等轴状的磷灰石是在近平衡条件下结晶，针状磷灰石则是在远离平衡和快速冷却的条件下结晶（Webster et al., 2015）。在一个样品中同时出现短柱状和针状的磷灰石可以说明其具有复杂的冷却和结晶过程，例如在岩体的核部及边部通常会由于冷却速率不易而产生不同形态的磷灰石。在某些情况下，长英质岩石和其中的镁铁质包体中存在着不同形态的磷灰石，也可以被解释为长英质熔体和镁铁质熔体形成时存在很大的温差（Sha and Chappell, 1999）。与之相对应的，热液型磷灰石除了形态与岩浆成因磷灰石相近以外，磷灰石颗粒中通常还具有被交代留下的痕迹和热液蚀变分带（图 1b），反映了磷灰石结晶后流体对其的改造，通过研究热液磷灰石中的蚀变分带可以了解流体的相关信息。与沉积岩相关的磷灰石则通常具有一定的磨圆度或者成碎屑状（图 1c），显示出受到一定程度风化改造的特征（Lumiste et al., 2019）。产于变质岩中的磷灰石形状极不规则（图 1d），且常有分带和碎裂结构（Maraszewska et al., 2023）。

3 磷灰石的地球化学特征及其指示意义

磷灰石的晶格中可以容纳多种元素，而除了离子半径的影响，在不同的温度、压力、pH 值、氧化还原状态、熔体/流体组分等条件下，不同元素对进入磷灰石的晶格也有选择性，所以可以利用磷灰石中不同元素的含量差异和变化规律来约束不同的地质条件与地质过程。

3.1 主量元素

Ca 和 P 是磷灰石的主要组成元素，其含量变化一般不大，但是在单个磷灰石颗粒的不同部位可能存在成分不均一的情况（Pan and Fleet, 2002）。F 和 Cl 的含量在磷灰石中变化很大，通常磷灰石的 F 含量和 Si 含量呈正相关的关系而和 Cl 含量呈负相关的关系。在不同的系统中 F 和 Cl 的含量不同，一

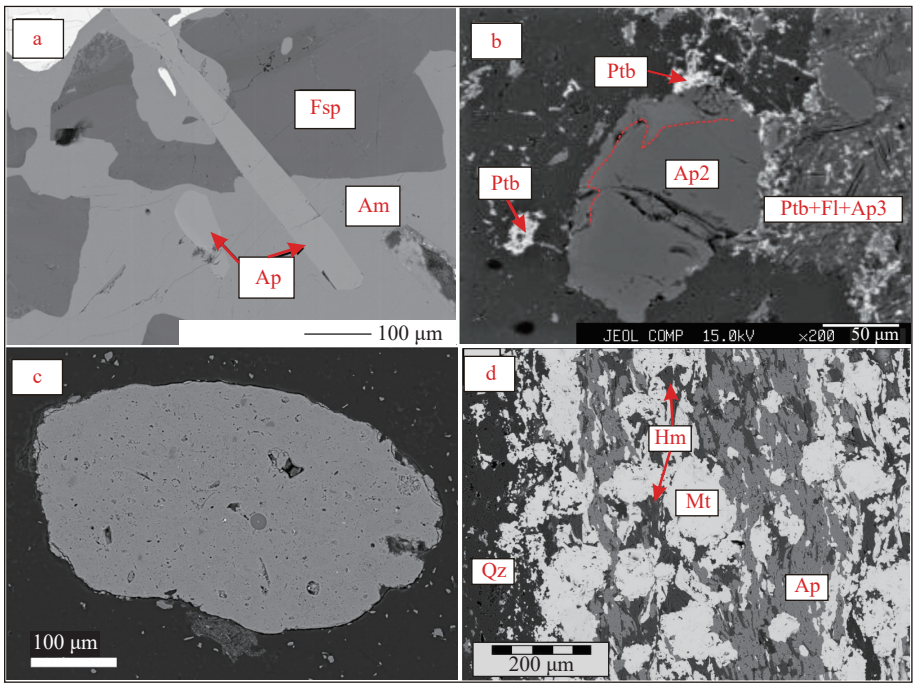

图 1 不同类型磷灰石的形态特征

a—辉石正长岩中的针状和近等轴状岩浆磷灰石(Zirner et al., 2015); b—热液磷灰石中不规则的化学分区(Yu et al., 2019); c—具有一定磨圆程度的沉积磷灰石(Lumiste et al., 2019); d—变质岩中形状不规则的磷灰石(Maraszewska et al., 2023); Ap—磷灰石; AP2—短棱柱状至针状结晶磷灰石; AP3—无面体聚集体磷灰石; Am—角闪石; Fsp—长石; Ptb—沥青铀矿; Fl—萤石; Qz—石石英; Mt—白云母; Hm—赤铁矿

Fig.1 Morphological characteristics of different types of apatite

a–Acicular and equiaxed magmatic apatite in pyroxene syenite (Zirner et al., 2015); b–Irregular chemical zoning in hydrothermal apatite (Yu et al., 2019); c–Sedimentary apatite with a certain degree of roundness (Lumiste et al., 2019); d–Irregular apatite in metamorphic rocks (Maraszewska et al., 2023); Ap−Apatite; AP2−Short−prismatic to acicular crystals apatite; AP3−Anhedral aggregates apatite; Am−Amphibole; Fsp−Feldspar; Ptb−Pitchblende; Fl−Fluorite; Qz−Quartz; Mt−Muscovite; Hm−Hematite

般来说 S 型花岗岩中的磷灰石具有较高的 F 含量和较低的 Cl 含量, I 型花岗岩则相反; 而对于含矿系统, 与不同矿化类型相关的磷灰石中的 F、Cl 含量也不相同。总体来说, 磷灰石中 Fe 含量较低但是 Mn 含量会有一个比较大的变化范围, 这是因为 Fe^{2+}会占据磷灰石晶格中相对较小的 Ca2 位置, 而 Mn^{2+}则会占据相对较大的 Ca1 位置, 两者对 Ca1 和 Ca2 不同的占位行为使得难以分离的 Fe^{2+}和 Mn^{2+}可以在有磷灰石参与的地质过程中分离开来(刘羽和彭明生, 2003)。Si 和 S 通过 $Si^{4+}+S^{6+}=2P^{5+}$的替代方式进入磷灰石, SO_2^{4-}对PO_4^{3-}的替换产生的电荷不平衡主要由 SiO_4^{4-}来补偿, Si^{4+}、P^{5+}、S^{6+}三者在磷灰石结构中可以形成连续的类质同像系列, 所以一般来说磷灰石中 Si 和 S 的比值约为 1(Piccoli and Candela, 2002; 刘羽和彭明生, 2003)。S 含量高也是碱性—超碱性岩中磷灰石的重要特征。与不含矿系统相比, 含矿系统的磷灰石会由于 $REE^{3+}+Si^{4+}=Ca^{2+}+P^{5+}$(Chen et al., 2002)或 $SiO_4^{4-}+CO_3^{2-}=2PO_4^{3+}$(Sommerauer and KatzLehnert, 1985)的替代方式导致有更多的 Si 存在, 但是在很多斑岩型铜矿床或钼矿床中会有大量 S 存在, 而且部分的 S 表现为还原形式, 这中间可能会有另外的机制影响 Si 和 S 在磷灰石中的含量。

3.2 微量元素

磷灰石可以容纳大量的稀土元素, 尤其是轻稀土元素。稀土元素离子 REE^{3+}可以通过置换磷灰石中 Ca^{2+}进入磷灰石晶格: $REE^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+}$(Fleet and Pan, 1995; 刘羽和彭明生, 2003)。但是随着岩浆演化的进行, 尤其是在碱性—过碱性岩中 $Na^{+}+REE^{3+}=2Ca^{2+}$和 $REE^{3+}+Si^{4+}=Ca^{2+}+P^{5+}$的替代方式会更普遍的出现。因此岩浆中 Si 和 Na 的含量也会对 REES 进入磷灰石晶格产生影响(Rønsbo, 2008; Zirner et al., 2015), 通常磷灰石中 REES+Y 的原子数会与 Si+Na 的原子数呈正相关关系(Mao et

al., 2016)。与此同时 Th 和 U 也会通过多种复杂的方式进入磷灰石的晶格(Robb, 2005):

$$2Th^{4+}(U^{4+})+[V]^{4-}=2Ca^{2+} \quad (1)$$

$$2Th^{4+}(U^{4+})+Si^{4+}=3REE^{3+}+P^{3+} \quad (2)$$

$$Th^{4+}(U^{4+})+Ca^{2+}=2REE^{3+} \quad (3)$$

因此在部分磷灰石会具有相对较高的 Th 含量和 U 含量,部分学者据此进行了磷灰石 U-Th-Pb 定年的研究。Sr 的含量在磷灰石中变化非常大,一般认为磷灰石中的 Sr 与其主岩的分馏程度、铝饱和指数等有关(Chu et al., 2009)。Belousova et al.(2001)也认为磷灰石中的 Sr 与主岩中 SiO_2、Al_2O_3、FeO、K_2O、Rb/Sr 呈线性关系。磷灰石中的 Sr 含量与其主岩中的 Sr 含量的关系可被用于指示岩浆混合以及岩浆熔体源区的均一性(Chu et al., 2009)。Chu et al.(2009)认为源区均一正常演化的岩浆岩,其磷灰石中的 Sr 含量应该低于主岩中的 Sr 含量,但是具有更高 Sr 含量的镁铁质岩浆存在于岩浆房或岩浆源区可以使磷灰石中的 Sr 含量高于主岩。磷灰石中的 Y 含量通常与 Sr 含量呈负相关,有研究根据磷灰石中 Sr/Y 比值来指示埃达克岩(Pan et al., 2016)。从镁铁质岩到长英质岩,磷灰石中 Y、重稀土元素(HREE)和 Mn 的含量显著增加,但磷灰石中 Sr 含量与 Mn 含量也普遍呈负相关。

4 磷灰石在矿床学研究中的应用

磷灰石的地球化学在矿床学中的应用也十分广泛,通常来说岩浆成因的磷灰石能反映岩浆的初始状态,热液磷灰石可以记录蚀变过程中流体演化的相关信息,变质磷灰石能提供一些有关变质过程的信息。那么在研究这些问题的过程中,分辨出不同类型的磷灰石是非常关键的一步,除前文所述形态上的差异外,不同的磷灰石在元素组成上也有区别。热液磷灰石则以 LREE 亏损,MREE 富集,没有明显的负 Eu 异常,高的 Th/U 比值,极少量的 U 浓度,和非常低的普通铅浓度为特征(Chen et al., 2019),而变质磷灰石相对于岩浆磷灰石明显亏损 Th、REES+Y,而且 U 和 F 的含量随变质程度提高而增加(Henrichs et al., 2018)。

4.1 磷灰石的年代学研究

4.1.1 U-Pb 年代学

准确厘定地质体年龄是建立时空格架,追溯地质历史的重要基础(Chew et al., 2014; Chew and Spikings, 2021)。磷灰石 U-Pb 体系的封闭温度为 350~570℃,在矿床学研究中磷灰石的 U-Pb 定年技术也被广泛应用于确定成岩成矿时代(刘敏等, 2021)。目前,磷灰石 U-Pb 定年一般采用同位素稀释-热电离质谱法(ID-TIMS)和原位微区分析方法(SIMS、LA-ICP-MS),其中 LA-ICP-MS 以其高空间分辨率、高效率等优点而被广泛运用(周红英等, 2012; Thomson et al., 2012; Chew et al., 2014)。但是相对于锆石、榍石等矿物,磷灰石 U 含量较低且分布不均匀,并且含有一定量的普通铅,因此磷灰石的 U-Pb 定年难度较大(赵令浩等, 2022)。而目前主要通过 LA-MC-ICP-MS 结合 ^{204}Pb 普通铅扣除法(Thomson et al., 2012)和不同普通铅校正法(Chew et al., 2014)来扣除样品中普通铅以达到提高定年精度的目的。

磷灰石 U-Pb 定年已经在不同类型的矿床中被大量运用(表 1)。例如,高龙卡林型金矿床中磷灰石原位 U-Pb 定年的结果显示其成矿过程与右江盆地内晚侏罗世的大规模岩浆活动有关(Lin et al., 2023)。东秦岭栾川地区的南泥湖斑岩 Mo 矿的含矿岩体磷灰石 U-Pb 年龄比锆石 U-Pb 年龄小 19

表 1 不同类型矿床磷灰石 U-Pb 定年数据

Table 1 U-Pb dating data of apatite from different types of deposits

矿床类型	矿床名称	定年方法	定年结果	参考文献
卡林型金矿床	高龙	LA-ICP-MS	(156.8 ± 8.3) Ma	Lin et al., 2023
斑岩Mo矿床	南泥湖	LA-ICP-MS	151.5~102.3 Ma	Yang et al., 2020
	大黑山	LA-ICP-MS	(175.5±1.3) Ma	Qu et al., 2021
火山岩型U矿床	相山	LA-ICP-MS	131~127 Ma	Wang et al., 2023
IOA型矿床	陶村	LA-ICP-MS	(131.1±1.9) Ma	Zeng et al., 2016
矽卡岩W-Cu矿床	朱溪	LA-ICP-MS	(150.2±2.4) Ma	刘敏等, 2021
Sn多金属矿床	个旧	LA-ICP-MS	83.5~85.1 Ma	Guo et al., 2018a
	大厂	LA-ICP-MS	90.3~95.4 Ma	Guo et al., 2018b

Ma 左右,说明南泥湖岩体具有缓慢的冷却过程,有利于成矿元素进一步富集(Yang et al., 2020)。

4.1.2 低温热年代学

同时,磷灰石还是一种非常适合进行低温热年代学研究的矿物,磷灰石裂变径迹年代学(AFT)的封闭温度约为 110℃,磷灰石 (U−Th)/He 体系的封闭温度为 40~80℃(Wolf et al., 1998; 杨莉等, 2018)。这两种方法构成了中—低温连续的热年代学体系,可全面、连续地解析地质体深层地壳−浅表作用的构造热年代史(Chew and Spikings et al., 2021; 赵令浩等, 2022)。将磷灰石与更高温度的锆石 U−Pb 体系和辉钼矿 Re−Os 定年相结合(图 2),辅以适当的地质压力计可以重建成岩过程中的 *P*−*T*−*t* 过程(周瑶琪等, 2013)。与此同时,磷灰石分布广泛,并且具有在不同地质环境中保存裂变径迹的能力,因此磷灰石是一种非常适合裂变径迹研究的矿物(Donelick et al., 2005; 王一伟等, 2015)。近年来,磷灰石的裂变径迹(AFT)与 (U−Th)/He 分析已被广泛应用于约束许多火成岩、变质岩和沉积岩的低温热史地质作用过程(Donelick et al., 2005; Chen et al., 2025)。目前磷灰石裂变径迹分析主要有外探测器法(EDM)和 LA−ICP−MS 两种方法,两种方法获得的年龄基本一致,但前者受照射因素影响,存在中子通量检测困难、^{238}U 裂变常数确定不够准确,安全辐照时间等问题(李天义等, 2013),而后者对磷灰石的 U 含量以及分布有一定要求,存在影响测试结果精确度与可信度的问题,因此在利用磷灰石进行裂变径迹定年时要特别注意样品和标样的选择,以及测试时具体参数的调试(杨静等, 2023)。

目前碎屑磷灰石已被广泛应用于沉积物源和构造隆升与剥蚀作用的分析(O'Sullivan et al., 2020; 桑胜萍等, 2024)。而在矿床学领域中,磷灰石的低温热年代学则主要被用于揭露成矿过程中构造环境的转换以及矿床形成后的抬升与剥蚀程度(柳振江等, 2010; 袁万明, 2016; 张军振等, 2024)。例如,在西南三江的甭哥金矿床,碱性岩中磷灰石的裂变径迹分析揭示了自喜山期以来甭哥金矿床经历了 42~32 Ma、32~16 Ma 和 16~6 Ma 三个阶段的降温过程,反映构造环境从约 30 Ma 的挤压环境到 15 Ma 左右的伸展环境,而不同的构造环境影响了 Au 矿体和 Au−Sb 矿体的产出(张荣伟等, 2019)。

同时,由于磷灰石的 U−Pb 体系的封闭温度约为 400~520℃(Chew and Spikings, 2015),将其与 AFT 和 (U−Th)/He 定年结合可以重构成矿过程地质热史(Yang et al., 2022a)。以栾川玉木沟 Mo 矿床为例(图 2),其成矿母岩为黄背岭花岗岩。以往研究表明黄背岭花岗岩的磷灰石 U−Pb 年龄为 153.1~141.1 Ma,锆石 U−Pb 年龄为 153.1~141.1 Ma,而辉钼矿的 Re−Os 同位素年龄为 147.8~146.7 Ma-(Yang et al., 2020, 2022b; Qian et al., 2022),同时黄背岭花岗岩的磷灰石 AFT 年龄为 114.1~58.2 Ma,(U−Th−Sm)/He 年龄为 93.5~66.2 Ma(Yang et al., 2022a)。结合年龄数据与不同定年方法的封闭温度可以得出,玉木沟 Mo 矿床在主成矿阶段(约 (145±5) Ma)有一个快速冷却过程,冷却速率约为 850~208.3℃/Ma(图 2),这可能是由于岩浆上升过程中的自然冷却以及与围岩接触散热造成的。而成矿后冷却速率减缓,在 AFT 封闭温度到 (U−Th−Sm)/He 封闭温度的范围内,黄背岭花岗岩经历了两次快速冷却,分别为早白垩世快速冷却阶段(125~100 Ma,冷却速率约 7.3℃/Ma)和晚白垩世—古近纪快速冷却阶段(73~50 Ma,冷却速率约 2.6℃/Ma),这两次快速冷却均与区域上的构造隆升事件相对应,同时也对应着成矿后的剥蚀过程。通过磷灰石低温热年代学的计算表明玉木沟 Mo 矿床成矿后的剥蚀深度约为 5.6 km(Yang et al., 2022a),与其通过流体包裹体研究得出的成矿深度 3~7 km(杨永飞等, 2009; Yang et al., 2013)尚有一定差距,指示其深部仍具找矿潜力。

除了上述常规方法以外,目前也有许多学者尝试开发新的磷灰石定年方法以适应不同场景的定年需求。例如,Chen et al.(2019)用 SIMS 法对低温热液金矿床中的热液磷灰石进行了准确的 Th−Pb 定年,约束了热液蚀变的具体时间;Chung et al.(2020)对化石相关的磷灰石进行了 NanoSIMS U−Pb 定年,得出了比以往研究中更年轻的矿床年龄,揭示了成矿期后的又一次热液过程;La−(U−Th−Sm)/He 方法可以对碎屑磷灰石进行定年,并且不需要考虑磷灰石颗粒中 U 含量不均匀的情况(Pickering et al., 2020),扩大了磷灰石裂变径迹定年的应用范围;同时,磷灰石在缺乏锆石的镁铁质岩浆岩中也是合适的定年对象(Barfod et al., 2005; Kharkongor et al., 2023)。但是这些新方法目前尚

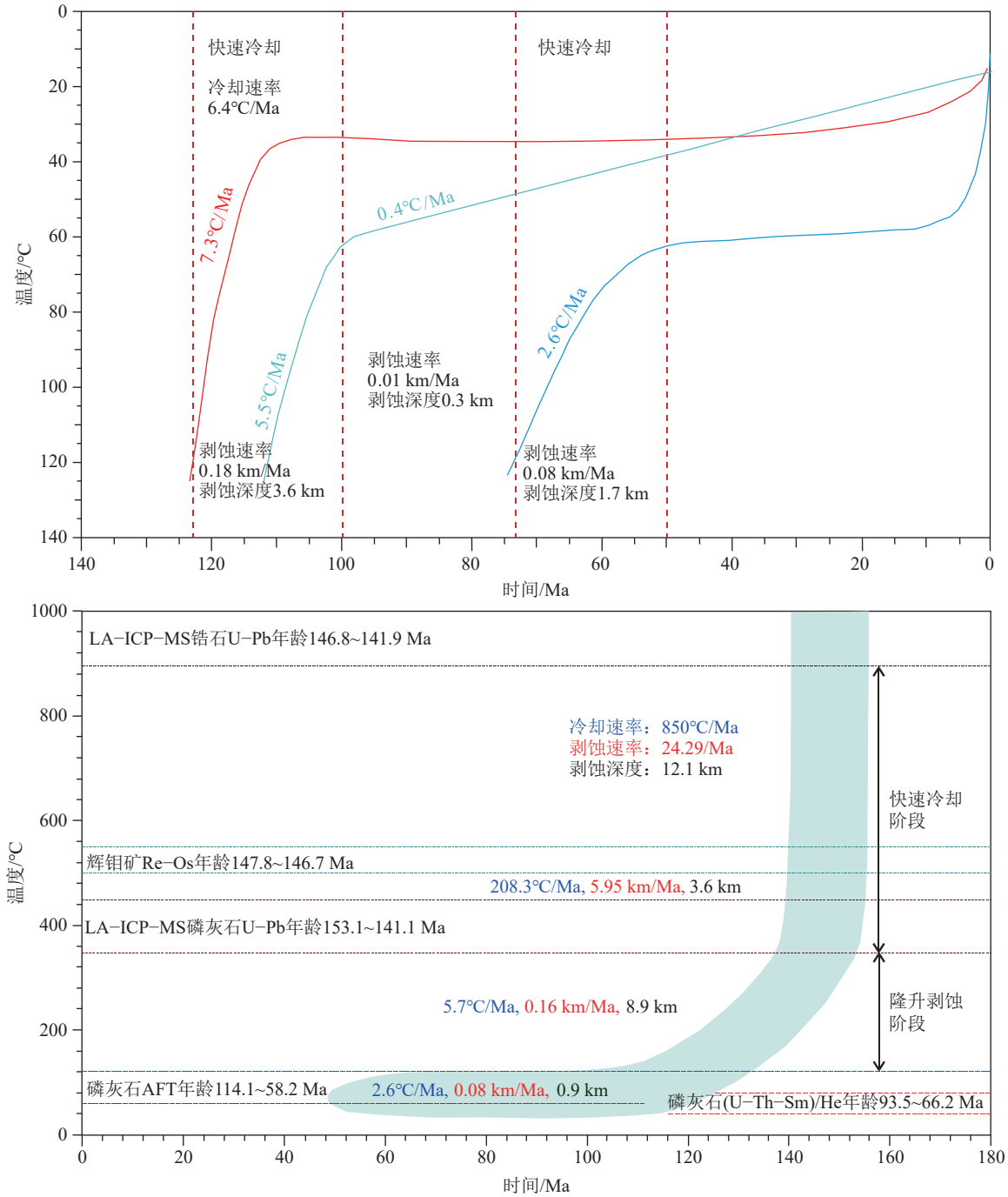

图 2 玉木沟 Mo 矿床热史模拟结果(a)、玉木沟 Mo 矿床多年代温度-时间路径(b)(Yang et al., 2020, 2022a, b; Qian et al., 2022)
Fig.2 Thermal history modeling results integrated fromYumugou Mo Deposit (a) and temperature-time path of multiple geochronometers of Yumugou Mo Deposit(b) (Yang et al., 2020, 2022a, b; Qian et al., 2022)

不完善，一方面是缺少合适的标样，另一方面是具体的使用场景和测试参数还没有统一的标准，现阶段仍需要大量工作来确定其准确性和适用范围，但是这些新方法的出现也毫无疑问地扩大了磷灰石定年的使用范围，为准确厘定地质体年龄、约束地质事件的时限、构建时空格架等工作提供了更多方法与思路。

4.2 岩浆磷灰石的研究应用

4.2.1 岩浆来源与演化

磷灰石 REES、Sr、Eu 的含量可以反映寄主岩

浆的组分演化(Chu et al., 2009)。磷灰石的 Sr 含量反映了结晶体系的 Sr 含量。例如,磷灰石的 Sr 分配系数在玄武岩中为 1.1~1.3,在拉斑玄武岩中为 1.3~1.4,在花岗岩系中为 2.1~2.4,在碳酸盐岩中为 0.85~2.4(Watson and Green, 1981; Dawson and Hinton, 2003)。因此形成于不同类型岩石中的磷灰石元素组成有一定差异,可以根据磷灰石的成分对其寄主岩类型进行识别。在花岗岩中磷灰石 Sr 含量通常低于主岩,Azadbakht et al.(2018)对加拿大 New Brunswick 地区 13 个岩体的磷灰石检测后发现其 Sr 含量都低于它们的主岩,并且不超过 170×10^{-6},说明其经历了一定程度的结晶分异。由于磷灰石的稀土组成与其寄主岩的形成环境有关,来源于不同类型岩石的磷灰石其稀土元素配分模式也有差异(图 3, 朱笑青等, 2004; Mao et al., 2016)。因此磷灰石的稀土元素配分模式也能指示寄主岩类型,例如在中酸性花岗岩或正长岩中表现为具有明显 Eu 负异常的平坦的海鸥型,在中基性岩石中表现为弱 Eu 异常的右倾型,而在碳酸岩中则表现为陡倾的右倾型,且没有明显 Eu 异常(朱笑青等, 2004; Mao et al., 2016)。

此外,磷灰石的 Sr−Nd 同位素体系也常被用于示踪岩浆源区。但是只有原生的岩浆磷灰石 Sr−Nd 同位素可以反映原生寄主岩浆的同位素特征。而且由于磷灰石结晶历史贯穿整个岩浆演化过程,在部分大颗粒或具有核边结构的磷灰石颗粒中,从核部到边部逐渐变化的 Sr−Nd 同位素特征也能指示岩浆演化过程中是否有其他来源的岩浆加入或者混染了地壳物质等信息。通常,具有相对集中的 Sr−Nd 同位素代表磷灰石结晶在一个相对封闭的环境中,能反映其寄主岩的源区特征(Decrée et al., 2020),而分散的 Sr−Nd 同位素特征则代表其结晶环境是开放的,有可能是岩浆演化过程中不同类型的岩浆以不同比例混合,或者是混染围岩物质的结果(Cao et al., 2019; Palma et al., 2019)。并且如果样品中存在明显有别于其寄主岩石或全岩 Sr−Nd 同位素的磷灰石颗粒,则有可能说明其混染了围岩成分(Sun et al., 2021)。但需要注意的是,磷灰石的 Sr 同位素体系会到受流体改造的影响(Zeng et al., 2016; Cao et al., 2019),因此用作 Sr−Nd 同位素测试的磷灰石应选择没有受流体影响的原生岩浆磷灰石。

此外,岩浆的 La/Sm 比值受分异结晶或部分熔融的影响不大。但在很大程度上受俯冲的海洋沉积物熔融总量的控制(Labanieh et al., 2012)。而原生的岩浆磷灰石通常具有和母岩浆一致的稀土元素组成,因此 Ding et al.(2015)利用磷灰石的 La/Sm 比值代表岩浆的 La/Sm 比值,磷灰石的 La/Sm 比值的变化可以反映是否发生了岩浆混合或者有围岩同化混染。这些过程也会增加 Th 含量,并在某种程度上降低磷灰石 Sr/Th 比值。与此相反,俯冲板块脱水产生的流体的加入将稳定 La/Sm 比值,但增加了岩浆中 Sr/Th 比值的范围。这两个过程可以用磷灰石 Sr/Th 和 La/Sm 二元图来判别(图 4)。

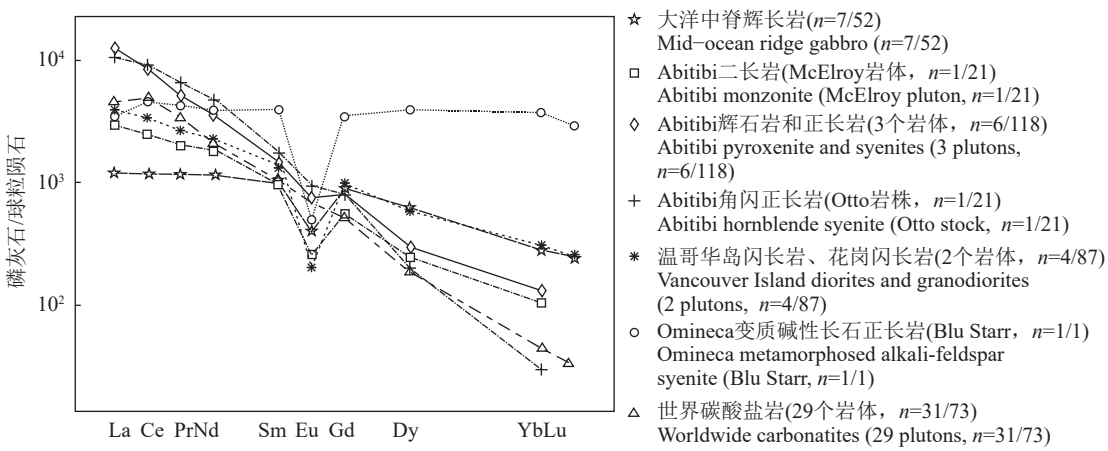

图 3 不同岩石中磷灰石的稀土元素配分模式图(标准化数据来自 Boynton, 1984; 磷灰石数据来自 Mao et al., 2016)
Fig.3 Rare earth element distribution patterns of apatite in different rocks (Normalized data are from Boynton, 1984; Apatie date ate from Mao et al., 2016)

同时，随着目前磷灰石的研究工作越来越广泛，已经有大量利用磷灰石进行源区判别的数据发表。O'Sullivan et al.(2020)收集了包括火成岩、变质岩、沉积岩在内的不同类型岩石中磷灰石成分数据，通过主成分分析(PCA)和支持向量机(SVM)的方法研究了磷灰石成分与其源区的对应关系，并将其分为富碱性火成岩(ALK)、超镁铁质岩石组合(UM)、镁铁质火成岩系列(IM)、长英质岩石系列(S)、低—中级变质岩系列(LM)和高级变质岩系列(HM)等 6 种类型，指出可以利用磷灰石 Sr/Y–LREE 二元图解来判断岩石类型，其误差率在 15% 左右。在此基础上，周统等(2022)基于磷灰石 Ce 和 Eu 相反的地球化学行为，利用穷举法和轮廓系数筛选最优端元组合，最终确定了 Eu/Y–Ce 二元图解作为磷灰石源区识别最优图解(图 5)。Tan et al.(2023)通过偏最小二乘判别分析(PLS–DA)将磷灰石的化学成分与其成因和寄主岩类型联系起来。值得注意的是，利用大数据进行源区判别尽管在一定程度上优于传统的地球化学图解，但磷灰石的成分太过复杂，影响其成分的因素很多，而大数据技术目前难以甄别和源区有关的元素组合，而且在常用的图解上还是有很多重合的、难以区分的部分，这些都给利用磷灰石进行源区判别的工作带来了挑战。因此，在利用磷灰石进行源区判别的过程中需要结合实际的地质情况选择合适的判别图解，同时也需要更多更新的数据来进一步优化数据模型，提高判别精度。

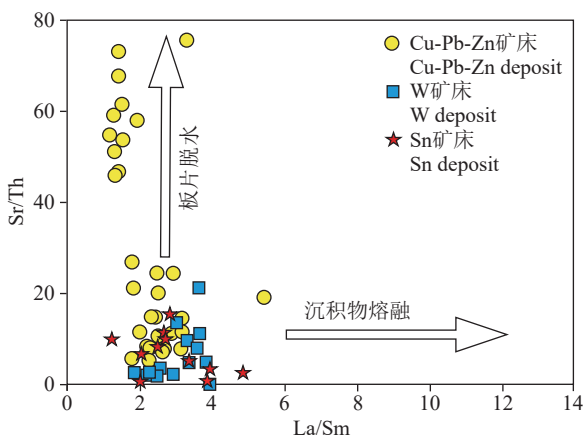

图 4 磷灰石 La/Sm vs. Sr–Th 二元图解(底图根据 Ding et al., 2015 修改)

Fig.4 Apatite La/Sm vs. Sr–Th binary diagram (modified from Ding et al., 2015)

4.2.2 岩浆氧逸度

磷灰石中的 Mn、As、Fe、S、Eu、Ce 等元素存在不同价态的离子，对氧化还原条件十分敏感(谢富伟等, 2019)，而不同价态的离子由于离子半径、键长、键能等因素的差异导致其进入磷灰石晶格的能力有区别。因此可以通过磷灰石中的这一系列变价元素来估算岩浆的氧逸度。Konecke et al.(2017)研究了磷灰石中 S 的不同价态与氧逸度的关系，认为氧逸度从 FMQ(铁橄榄石–磁铁矿–石英氧逸度缓冲线)到 FMQ+1.2 再到 FMQ+3，S 的价态从 S^{2-} 为主到 $S^{6+}>S^{4+}$，再到 $S^{6+}>>S^{4+}$。磷灰石中 SO_3^{2-} 含量从氧逸度为 FMQ 时的 0.04% 增加到氧逸度为 MH(磁铁矿–赤铁矿氧逸度缓冲线)时的 1%~2.6%(Peng et al., 1997)，说明磷灰石中的 S 有在岩浆–热液系统中探索 fO_2 的潜力。磷灰石中的 Eu 和 Ce 也对氧逸度十分敏感，可用于估算岩浆氧逸度，但长石分馏对熔体组成的影响很大，结晶晚的磷灰石会由于长石结晶消耗了熔体中可利用的 Eu 而导致明显的 Eu 负异常，所以在利用 Eu 估算岩浆氧逸度时需要明确 Eu 异常产生的原因。Eu 和 Ce 都有两个离子价：Eu^{3+}/Eu^{2+} 和 Ce^{4+}/Ce^{3+}。Eu^{3+} 和 Ce^{3+} 离子半径更接近于 Ca^{2+}，这意味着磷灰石优先结合 Eu^{3+} 和 Ce^{3+}，而不是 Eu^{2+} 和 Ce^{4+}(Cao et al., 2012)。低氧逸度条件下，岩浆中 Eu^{2+} 含量和 Ce^{3+} 含量高，Ce^{3+} 相对于 Eu^{2+} 更优先进入磷灰石的晶格中，在磷灰石内部形成强烈的 Eu 负异常和 Ce 正异常。相比之下，在高氧逸度条件下，熔体中 Eu^{2+}/Eu^{3+} 和 Ce^{3+}/Ce^{4+} 比值较低，且 Eu^{3+} 在磷灰石中置换作用明显而 Ce^{3+} 在磷灰石中置换作用有限，因此在磷灰石中会产生 Eu 中等程度的负异常到稍微的正异常，Ce 轻微的正异常到负异常(Sha and Chappell, 1999; Cao et al., 2012)。

对比不同类型的矿床，Sn–W 相关侵入体中的磷灰石显示出最明显的负异常，反映了其宿主岩的还原性的性质；Mo 矿化通常与氧化环境有关，早期在磷灰石形成之前，充分的斜长石结晶可以降低 Eu 含量并导致 Eu 亏损的残余熔体。因此，这些系统中的磷灰石可以显示出更明显的 Eu 负异常。相反，Cu–Mo 系和贫矿侵入体中的磷灰石表现出更强的氧化性(图 6)。另外，磷灰石中的 Mn 含量也可

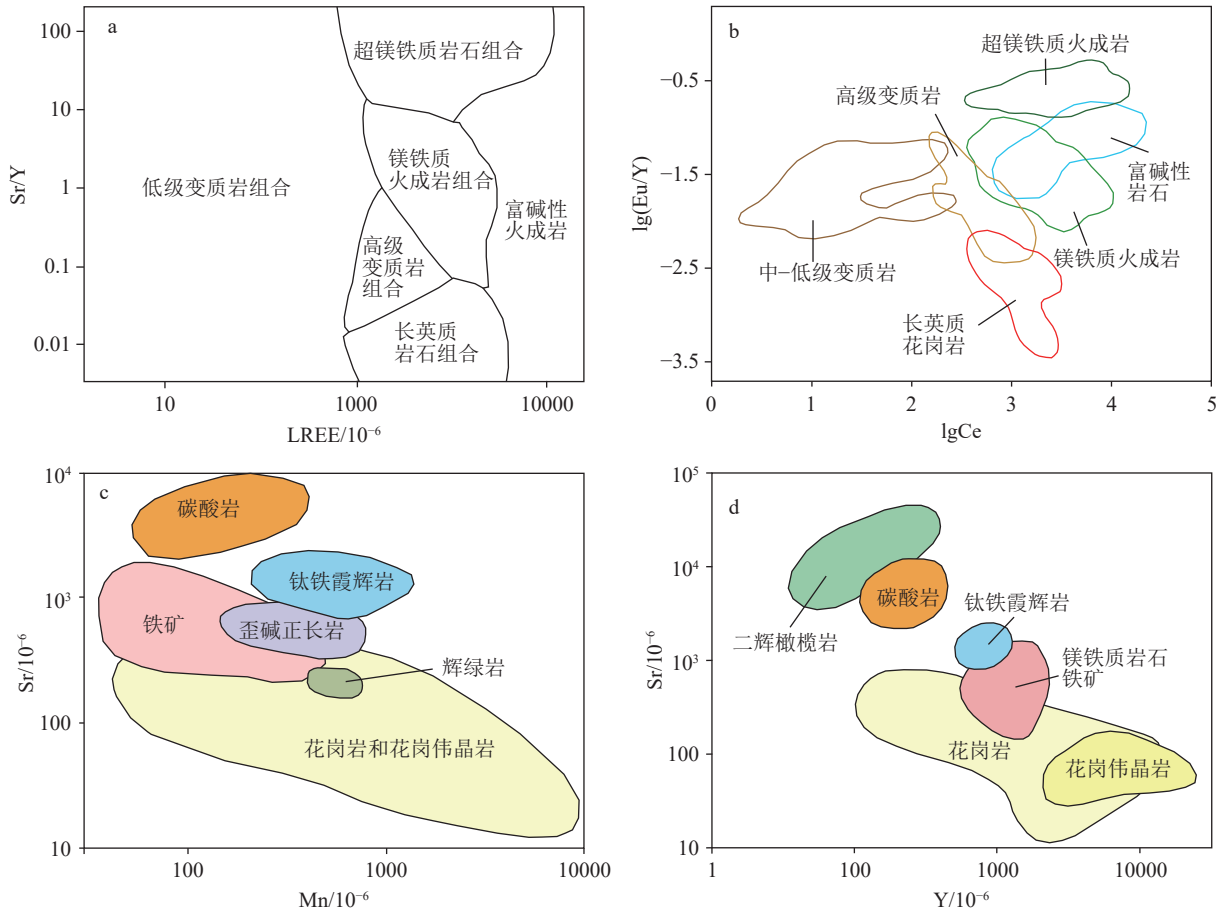

图 5　常用磷灰石判别图解

a−LREE−Sr/Y 图解(O'Sullivan et al., 2020); b−lgCe−lg(Eu/Y)图解(周统等, 2022); c, d−Mn−Sr、Y−Sr 图解(Belousova et al., 2002)

Fig.5　Common apatite discrimination diagram

a−LREE−Sr/Y diagram (O'Sullivan et al., 2020); b−lgCe−lg(Eu/Y) diagram (Zhou Tong et al., 2022); c, d−Mn−Sr, Y−Sr diagram (Belousova et al., 2002)

以用作氧逸度的计算, Miles et al.(2014)利用磷灰石的 Mn 含量来测定硅质岩浆的氧逸度, 得到以下公式, 其中 Mn 含量以 10^{-6} 计量:

$$\log fO_2 = -[0.0022 \pm 0.0003]\mathrm{Mn} - [9.75 \pm 0.46] \quad (4)$$

但是 Marks et al.(2016)指出, 使用磷灰石中的锰含量来计算氧逸度也需要考虑很多问题, 因为氧逸度与温度有很大关系, 并且熔体聚合程度也会影响磷灰石中 Mn 的含量(Stokes et al., 2019; Bromiley, 2021)。所以至少对于某些岩石类型, 其他参数, 如其他含锰相的存在或不存在, 以及熔体成分, 都会对方程有重要影响。

4.2.3 挥发分

挥发分(尤其是 F、Cl)在岩浆及热液系统中发挥了重要作用。磷灰石的 Cl 含量与 F/Cl 比值也能用来区分贫瘠的岩体与含矿岩体, 对于斑岩 Cu 矿床而言, 含矿岩体中磷灰石的 Cl 含量明显高于不含矿岩体, 而对于 W−Sn 矿床, 磷灰石具有高 F 低 Cl 的特征(Ding et al., 2015)。这是由于在岩浆−热液矿床的形成过程中, F、Cl 等挥发分被认为是矿化剂, 很多金属元素都是以 F^-、Cl^-、OH^-的络合物或配合物的形式存在和迁移(Coulson et al., 2001)。例如在高温热液中的 Cu 主要以 Cl^-络合物($CuCl^0$、$CuCl^-$), Sn 主要以 F^-络合物形式稳定存在(蒋国豪, 2004; 胡晓燕等, 2007)。在中低温富 F 的热液体系中 W 主要形成 WO_3F^-、$[WO_2F_4]^-$等络合物(蒋国豪, 2004)。不同的矿化剂元素对成矿有一定的专属性, 例如 Cu、Au 的成矿一般与富 Cl 体系有关, 而富 F 体系则有利于 W、Sn 成矿(蒋国豪, 2004; 蒋

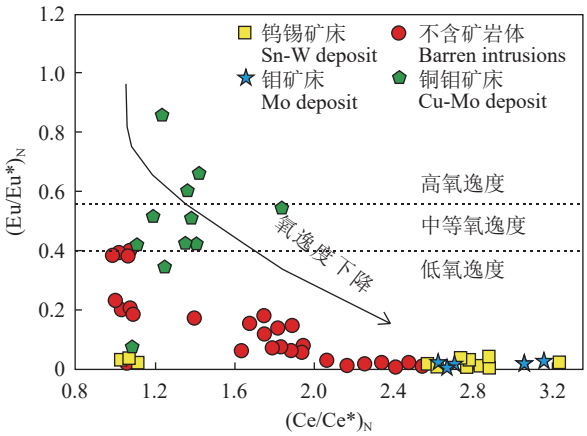

图 6 磷灰石 $(Ce/Ce^*)_N$–$(Eu/Eu^*)_N$ 氧逸度判别图(数据来自 Ding et al., 2015)

Fig.6 Oxygen fugacity discrimination diagram of apatite $(Ce/Ce^*)_N$–$(Eu/Eu^*)_N$ (after Ding et al., 2015)

昊原等, 2020)。因此估算岩浆初始状态下的 F、Cl 以及 H_2O 含量对了解元素的富集、迁移、沉淀机制以及评价岩体的成矿潜力有重要意义。

氯在 Cl 饱和熔体中与磷灰石高度相容,但如果体系是水饱和的,Cl 会优先分配到含水的流体中,而不是硅酸盐熔体中(Webster et al., 2009)。这种机制可能是影响水饱和熔体(中度长英质的)中 Cl 含量的主要因素,而岩浆的分离结晶对这个过程影响较小,这意味着演化的岩浆可能具有与母岩浆相同甚至更大的 Cl 含量(Azadbakht et al., 2018)。因此,磷灰石 Cl 浓度可以反映原生岩浆的初始 Cl 含量(Boyce et al., 2010, 2014)。基于此有学者设计了相关实验来研究 Cl、F 在磷灰石、流体与熔体中的分配规律,结果显示在长英质熔体中,950℃、50 MPa 和 1050℃、200 MPa 条件下,Cl 在磷灰石与熔体之间的分配系数 $D_{Cl}^{磷灰石/熔体}$分别为 3~32 和 1~4.5,这一数值同时受铝饱和指数(ASI=Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO))的影响(Webster et al., 2009; Doherty et al., 2014)。在镁铁质熔体中 Cl 在磷灰石和熔体间的分配系数 $D_{Cl}^{磷灰石/熔体}$大约为 0.8(Mathez and Webster, 2005),而当温度和压力上升至 1000℃、1.2 GPa 时,$D_{Cl}^{磷灰石/熔体}$为 1.1~5.5(McCubbin et al., 2015)。与 Cl 不同,F 在硅酸盐熔体中的相容性更好,而且在长英质体系中,磷灰石结晶相对较早,因此占据了硅酸盐熔体中可利用的 F(Piccoli and Candela, 2002; Ding et al., 2015),并且磷灰石与熔体间 F 的分配系数 $D_F^{磷灰石/熔体}$在镁铁质熔体中不依赖于压力和熔体 F 含量(熔体中 Ca 含量可能有一定影响,Mathez and Webster, 2005),但是 $D_F^{磷灰石/熔体}$在长英质熔体中比在镁铁质熔体中提高了一个数量级,指示了在长英质熔体中,熔体成分对 F 在磷灰石与熔体间的分配可能会有影响(Webster et al., 2009)。分配实验的结果显示,在不同条件下,F 在磷灰石与熔体间的分配系数为 4.4~219(Webster et al., 2009, 2017; Doherty et al., 2014; McCubbin et al., 2015)。

上述实验结果表明,Cl 在磷灰石与熔体间的分配主要受熔体 Cl 含量、压力和熔体成分的影响(Webster et al., 2009, 2017; Doherty et al., 2014)。当熔体中 Cl 含量较低时,Cl 的增加对 $D_{Cl}^{磷灰石/熔体}$影响不明显,而当熔体中 Cl 含量接近饱和或过饱和时 $D_{Cl}^{磷灰石/熔体}$显著升高,同时体系压力的降低以及铝饱和指数(ASI)的增加也会使 $D_{Cl}^{磷灰石/熔体}$升高(Webster et al., 2009, 2017; Doherty et al., 2014)。而 F 在磷灰石与熔体间分配则可能与熔体成分、温度等因素有关,受压力影响不大,但是由于这些实验对磷灰石中 F 含量的测试结果不确定性较大,因此对 $D_F^{磷灰石/熔体}$的使用需要特别慎重(Mathez and Webster, 2005; Webster et al., 2009, 2017; Doherty et al., 2014)。从以往工作中可以看出分配系数实验可以解决一部分利用磷灰石 F、Cl 含量来估算熔体 F、Cl 含量的问题。但目前关于分配系数的实验还是比较有限的,因此其使用条件相对严格,且测得的分配系数变化较大,其原因可能是由于 F、Cl 在磷灰石与熔体间的分配是非能斯特,受到温度、压力、熔体成分以及 F∶Cl∶OH 的比例等因素的影响(McCubbin et al., 2015),因而造成了分配系数难以直接应用于熔体挥发分含量的估算。对此,有学者尝试通过实验与热力学平衡计算结合来估算熔体 F、Cl 含量。Li and Hermann(2017)综合考虑到了 F、Cl、OH 在磷灰石晶格中所占的比例,体系的温度、压力以及交换系数后提出如下计算公式:

$$C_{Cl-熔体}(\%) = 10.79\times(X_{Cl-磷灰石}/X_{OH-磷灰石})\times(1/Kd_{Cl-OH}^{磷灰石-熔体}) \quad (5)$$

$$Kd_{Cl-OH}^{磷灰石-熔体} = \exp\{25.81 + 17.33\times(X_{Cl-磷灰石} - X_{OH-磷灰石})]\times 1000/(8.314\times T)\} \quad (6)$$

$$C_{\text{F-熔体}}(\%)=6.18\times(X_{\text{F-磷灰石}}/X_{\text{OH-磷灰石}})\times(1/\mathrm{Kd}_{\text{F-OH}}^{\text{磷灰石-熔体}}) \quad (7)$$

$$\mathrm{Kd}_{\text{F-OH}}^{\text{磷灰石-熔体}}=\exp[40.33+21.29\times(X_{\text{F-磷灰石}}-X_{\text{OH-磷灰石}})-3.96\times X_{\text{Cl-磷灰石}}]\times1000/(8.314\times T) \quad (8)$$

另外，根据磷灰石中 Cl 含量的高低也可以推测含 Cl 流体的来源。Ding et al.(2015)和 Azadbakht et al.(2018)的研究表明与其他磷灰石相比，Cu-Mo 体系中的磷灰石具有较高的 Cl 和较低的 F 含量，而高的 Cl 含量不可能由地壳带来，考虑到沉积物风化过程中损失的 Cl 要高于 F，并结合构造环境与大陆动力学过程推测很可能是由于地幔楔状物质的熔融，由于俯冲板块流体的加入，这一过程主要释放了富含 Cl 的卤水(Lassiter et al., 2002)，但是在板内环境下含 Sn-W 和含 Mo 花岗岩中的 F 则有可能由地壳沉积物部分熔融提供(Ding et al., 2015)。

综上所述，磷灰石的化学组成和同位素特征可以作为岩浆的岩石成因和成矿史的一个有用的指示标志：(1)磷灰石的化学组成和 Sr-Nd 同位素体系可以反映其寄主岩石的源区特征；(2)磷灰石中变价元素的含量可以指示岩浆氧逸度；(3)磷灰石 F 和 Cl 浓度可以反映其寄主花岗岩卤素的富集或消耗，与板片脱水有关的磷灰石为高 Cl 低 F，而与地壳部分熔融形成的岩浆有关的磷灰石为高 F 低 Cl。

4.3 蚀变/热液磷灰石的研究应用

虽然磷灰石性质稳定，不易发生改变，但是最新的研究发现在强烈的热液蚀变作用影响下，磷灰石晶体会部分或全部转化为蚀变磷灰石，其结构和成分都会发生改变(Harlov, 2015; Cao et al., 2021)。热液蚀变的磷灰石与未蚀变的岩浆磷灰石在结构与成分上有明显区别(表 2)。蚀变的磷灰石结构上通常存在各种流体改造的痕迹，例如自形程度较低、透明度较差、常有包裹体与气孔以及在阴极发光下的分带特征等(Putnis, 2002)，而且蚀变磷灰石会显示出明显的溶解-再沉淀结构(Tepper and Kuehner, 1999)。同时，在冷阴极发光下，蚀变的磷灰石表现为不均一的黄绿色，黄褐色、绿色等，未蚀变的磷灰石则以均一的黄-棕色居多(Bouzari et al., 2016; Azadbakht et al., 2018; Wu et al., 2024)。另外，磷灰石成分的改变则可能由如独居石、磁铁矿等矿物析出，或者热液过程中元素在磷灰石与流体或其他矿物间的分配模式等原因造成(Chen et al., 2019)。这就给了学者们利用蚀变磷灰石获取热液蚀变过程中重要信息的有利条件(Bouzari et al., 2016; Zeng et al., 2016)。

目前已经有许多通过蚀变磷灰石(热液磷灰石)的结构、微量元素及同位素等的变化规律来约束不同类型矿床岩浆-热液过程的研究工作，例如斑岩铜矿(Bouzari et al., 2016; Cao et al., 2021)、矽卡岩型 Sn 矿床(李姜, 2022)、铁氧化物-磷灰石(IOA)型铁矿床(Zeng et al., 2016; Palma et al., 2019)以及火山相关的 U 矿床(Yu et al., 2019, 2022)等。

以斑岩 Cu 矿床为例，加拿大 British Columbia 斑岩 Cu 矿床中蚀变的磷灰石的成分相对于未蚀变磷灰石表现出明显的变化(Bouzari et al., 2016)。这种变化被认为与不同的蚀变类型有关，钾化蚀变会导致 Mn、Na、Cl、REES(尤其是 LREE)等元素含量降低，Mn/Fe 比值降低，而绢云母化蚀变则会造成这些元素含量进一步降低(Bouzari et al., 2016)。这一现象在菲律宾的 Black Mountain 斑岩 Cu 矿床中同样被观察到(Cao et al., 2021)。对于 IOA 型矿床，在强烈流体改造下，蚀变磷灰石相比于未蚀变的磷灰石有明显的 Cl、Mg、Na、S、Si、Th、U、REE+Y 含量的降低(Zeng et al., 2016)。而在矽卡岩型 W 矿床中，蚀变磷灰石表现出 MREE 亏损，低

表 2 蚀变磷灰石与岩浆磷灰石的区别

Table 2 The difference between altered apatite and magmatic apatite

	岩浆磷灰石	蚀变磷灰石
结构特征	无明显分区	核-边结构、溶解-再沉淀结构、化学分区
晶体特征	透明度高、自形、边界清晰、无流体包裹体或少流体包裹体、无矿物包裹体	透明度低、半自形-他形、边界模糊、大量流体包裹体、有独居石等热液矿物析出
阴极发光特征	阴极发光均一、黄-棕色	阴极发光有分区、绿色、黄绿色、黄褐色
成分特征	—	REES含量降低、U、Th、Mn、Na、Cl等元素含量降低

Th/U 比值和高 Y/Ho 比值(Zhang et al., 2023)。因此,通过蚀变磷灰石与未蚀变磷灰石的成分差异,可以追溯岩浆-热液过程中流体的来源、性质与演化。Cao et al.(2021)通过蚀变磷灰石相对于岩浆磷灰石 Mg、Fe、Sr 等元素含量的升高说明蚀变流体富含 Mg、Fe、Sr,这也与蚀变岩石中大量出现绿帘石、绿泥石相吻合。而拉拉 Fe-Cu 矿中三阶段的蚀变磷灰石 Sr 同位素不断升高的变化趋势表明 Na 质蚀变、Fe 矿化、Cu 矿化的流体分别来自于岩浆、古元古代围岩和太古宙基底(Chen et al., 2014)。除此以外,陶村 IOA 型 Fe 矿床中蚀变磷灰石 $\delta^{18}O$ 的降低则说明了成矿流体早期为岩浆流体,而后经历了与围岩的相互作用(Zeng et al., 2016)。

成矿元素如 Cu、Mo、W、Sn 等的溶解、迁移与沉淀机制通常与流体的 fO_2、pH 以及 Cl^-、F^-离子等相关,而蚀变磷灰石可以指示在热液过程中 fO_2、pH 以及 Cl^-、F^-等的变化规律,因此蚀变磷灰石可以作为金属元素溶解、迁移与沉淀过程的动态指示。通常磷灰石会稳定存在于含水流体下,除非体系中存在酸性流体(HF 和 HCl),同时实验也表明在富 Cl 流体中,磷灰石较易蚀变(Harlov et al., 2005)。一般来说,未经流体改造的磷灰石会保持与其寄主岩相同的 REE 配分模式,但是在高温热液作用下,LREE 的 Cl^-配合物的稳定性高于 HREE 的 Cl^-配合物,因此更容易发生迁移,从而造成蚀变磷灰石中 REE 的解耦(Migdisov et al., 2009; Williams-Jones et al., 2012)。斑岩 Cu 矿床中存在于钾化蚀变带中的磷灰石稀土元素配分模式一般与其寄主岩类似,但是产于绢云母化蚀变带中的蚀变磷灰石 LREE 的急剧减少(尤其是 La、Ce),可能指示有低 pH 富 Cl^-流体的存在(Harlov et al., 2005)。

磷灰石中的变价元素在热液过程中的变化是否与氧逸度相关,目前尚没有明确的结论。前文提到 S、V、Ga 等元素可以指示岩浆氧逸度(Pan et al., 2016; Mao et al., 2016),大黑山 Mo 矿床中热液磷灰石对比岩浆磷灰石表现出 SO_3 含量降低、V 含量降低以及 Ga 含量升高的趋势,可推断其形成于还原环境中(Qu et al., 2021)。然而,这种情况并不能明确指示流体是氧化的还是还原的,因为磷灰石中的各种元素含量受温度、压力、分配方式等各种因素控制(Prowatke and Klemme, 2006; Stokes et al., 2019; Bromiley, 2021)。但如果能排除其他因素的影响,磷灰石还是具有指示流体氧逸度的潜力。例如在相山沙洲 U 矿床中,Yu et al.(2022)在排除了温度、压力、熔体聚合程度等因素的影响以后,发现热液成因的磷灰石 Mn 含量从 Ap1-Ap2-Ap3 展现出由低到高的趋势,说明成矿流体为从早阶段富 U 的氧化流体转变为晚阶段贫瘠的还原流体。同时,Ap3 热液磷灰石具有低 SO_3 含量,并且 S 与 Na 没有正相关关系,暗示了一个晚阶段的还原流体,并且由于 U 在还原流体以 U^{4+}形式存在,其溶解度远低于 U^{6+}在氧化流体中的溶解度,因此流体氧化还原状态的转变导致了 U 矿物的沉淀(Yu et al., 2022)。

4.4 磷灰石在成矿与找矿中的研究应用

指示矿物的概念在近几年被广泛提及,多数为常见的造岩矿物和副矿物(Cooke et al., 2020),例如锆石(Loader et al., 2017)、磷灰石(Mao et al., 2016)、磁铁矿(Nadoll et al., 2015)和斜长石(Cao et al., 2020)等。这类矿物产状有一定的差异性,与成矿作用表现出因果关系,扩散范围较矿体更大,因此可以利用这类矿物的某些结构与成分特征来指示成矿物质来源、成矿作用过程以及指导找矿勘查等方面的工作(Golani et al., 2021)。通常,一种理想的指示矿物应具备以下条件:(1)与成矿有关或在矿床内的岩石中普遍存在;(2)化学成分对结晶环境敏感;(3)抗物理和化学风化;(4)容易从主岩或沉积物中识别和分离(Mao et al., 2016)。磷灰石在火成岩内分布广泛,不同岩石类型中磷灰石的微量元素有明显差异,对岩浆演化、岩石成因和成矿作用十分敏感,在岩浆系统中结晶较早且对后期改造有一定抵抗能力,能反映主岩的初始状态,而蚀变的磷灰石有能在一定程度反映成矿流体的特征,所以磷灰石具有成为勘查指示矿物的潜力(Krneta et al., 2016)。

Cao et al.(2012)对哈萨克斯坦 12 个侵入体(6 个不同类型的矿床)的磷灰石进行对比研究后发现 Mo-W 矿床磷灰石中 F 含量高,F/Cl 比低,Sr 含量低,$(Eu/Eu^*)_N$ 比值低。矽卡岩 Pb-Zn 矿床磷灰石中 F、Y 含量较低,Cl、Sr 含量较高。斑岩型铜矿床磷灰石中 $(Eu/Eu^*)_N$ 比值较高。矽卡岩型铜矿床的磷灰石具有高的 $(La/Yb)_N$ 比值。W-Mo 矿床磷

灰石中 Sr 含量低，$(La/Yb)_N$ 与 $(Eu/Eu^*)_N$ 比值低。并据此推论磷灰石中 Sr、Mn、Y、F 的含量以及 F/Cl、$(La/Yb)_N$ 和 $(Eu/Eu^*)_N$ 的比值可以用来指示岩浆分异、结晶环境和矿床类型(图 7)。而后，也有学者将锡矿中的磷灰石加入对比(图 7)，结果表明同样能利用磷灰石的成分将锡矿与上述类型矿床进行区分(Li et al., 2022; 陈晓翠等, 2023)，进一步扩大了磷灰石作为勘查指示矿物的应用范围。此外，为了利用磷灰石微量元素组成，确定不含矿岩石与各类矿床鉴别的最佳判据，Belousova et al. (2002) 依据磷灰石的化学成分用 CART 方法对世界范围内超过 700 个磷灰石颗粒进行了分类并探讨其作为指示矿物的潜力。结果说明磷灰石的化学特征有反映特定类型矿化的能力。与铁或铁钛氧化物矿床伴生的磷灰石往往具有高 Mg 和低 Fe 的含量，其他过渡元素(Ni、Zn、V)和 Cu 的含量较高，As 含量较高。对伴生磷灰石的分析还表明，磷灰石能够吸收镍、铜和锌等元素，以及与硫化物有关的元素，如砷等，暗示了热液脉中的磷灰石可能具有与矿化直接相关的特征。Mao et al.(2016) 用 ioGAS 软件对世界范围内不同矿床类型和不同岩石类型中的磷灰石微量元素数据进行了判别投影分析(DPA)。对于磷灰石微量元素数据的 DPA 分析按照 4 个步骤来区分与矿化有关的磷灰石与未矿化的样品和不同的矿床类型：(1)将各种矿化系统、碳酸盐岩及相关岩石、与已知的成矿作用无关的岩石分开；(2)将斑岩 Cu−Au−Mo 矿、低温热液型 Au−Ag 矿、IOCG、矽卡岩、造山型 Au 矿、

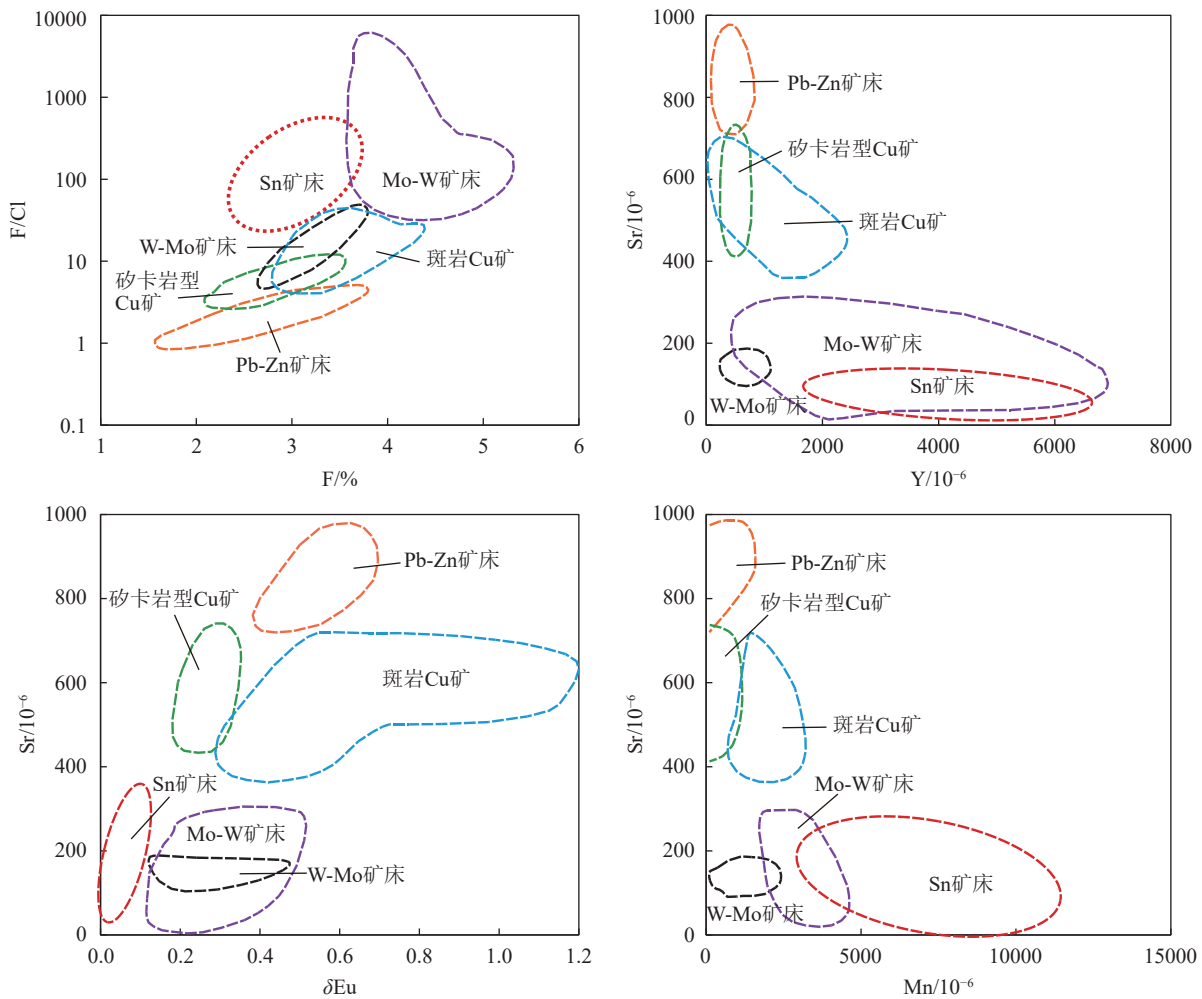

图 7 磷灰石的主量元素和微量元素判别图(据 Cao et al., 2012; Li et al., 2022 修改)
Fig.7 Discriminant diagram of major and trace elements in apatite (modified from Cao et al., 2012; Li et al., 2022)

造山型 Ni−Cu 矿等不同的成矿体系分开;(3)将步骤 2 中斑岩型矿床与矽卡岩型矿床分开;(4)将 IOCG 矿床与 Kiruna 型矿床分开。

这类元素组成和比值的二元或三元图解在一定程度上可以提供有关矿床类型的判别信息,但在图解上部分矿床所代表的区域有所重合,难以区分。对不同的矿床、成矿系统或成矿过程而言,磷灰石化学成分变化大,因而造成在利用磷灰石进行矿床判别时需要考虑的变量多,简单的二元或三元图解不能满足多变量的要求。因此,也有学者利用机器学习的方法来处理多变量、高维度的磷灰石地球化学数据(Qiu et al., 2024),以识别出影响基于磷灰石成分的矿床类型判别的关键控制变量。其中,利用极致梯度提升法(XGBoost)对磷灰数据进行处理的结果显示,影响 IOCG 矿床识别的特征元素为 Sr 和 Eu,影响 IOA 矿床识别的特征元素为 Th,影响造山型 Au 矿识别的特征元素为 Dy,影响斑岩型矿床识别的特征元素为 Nd 等(Qiu et al., 2024);利用监督决策边界图(SDBM)得到的结果为,影响 IOCG 和造山型 Au 矿识别的元素为 Pr、Nd、Sm,影响 IOA 矿床识别的元素为 U、Sm、Lu,影响矽卡岩型矿床识别的元素为 La、Ce(周统等, 2022)。而偏最小二乘判别分析(PLS−DA)则是更细化了花岗岩有关的 W、Cu−Pb−Zn 与斑岩 Mo 矿中磷灰石的成分特征(Tan et al., 2023),并且提出了一个新的岩石类型与矿床类型判别的流程,通过将岩石类型与矿床类型进行分组以减少重合区域。从以上的研究中可以看出,机器学习的方法在考虑高维度的信息后,确实可以利用磷灰石的成分提供基于数据驱动的判别依据。目前的研究中显示方法的选择和数据的收集会影响机器学习方法判别结果的准确性和可解释性(表 3)。但随着越来越多有关于磷灰石的研究工作所提供的海量数据,以及人工智能的发展,机器学习等数据挖掘方法会在基于磷灰石成分的矿床类型判别中有更大的应用前景。

总体而言,不同类型的矿床由于源区的差异,成矿作用过程的不同以及成矿过程中物理化学条件的变化,生长于其中的磷灰石在成分上会表现出一定的差异,因此可以利用磷灰石的化学成分来区分不同类型的矿床。磷灰石中微量元素浓度的变化与全岩参数相关,如 SiO_2 活性、fO_2、总碱、铝饱和指数(ASI)等。同样的参数,特别是岩浆分异程度和氧逸度(Piccoli and Candela, 2002),对与岩浆有关的斑岩和热液成矿系统的发育至关重要,而且磷灰石的微量元素含量的变化对于火成岩成分十分敏感,不论是通过单纯的磷灰石成分差异的对比,还是大数据分析都能将不同矿床类型中的磷灰石进行区分,进而指导勘查工作。因此,从特定的岩石类型和矿化系统中识别出的磷灰石的地球化学特征,可以为磷灰石在矿产勘探中作为指示矿物提供鉴别依据。

5 讨论与展望

磷灰石作为一种常见的有很高的研究价值的副矿物在近年来得到了广泛关注。其结构与成分可以提供大量与成岩成矿有关的信息。许多学者利用磷灰石在定年、低温热史研究、同位素示踪以及矿床地球化学等方面取得了大量的研究成果。虽然磷灰石是研究成岩成矿过程的一个强有力的工具,但是现阶段的矿床学研究对实验方法、测试

表 3 不同机器学习方法的磷灰石判别指标

Table 3 Apatite discrimination indexes using different machine learning methods

矿床类型	判别指标		
	XGBoost（n=8629）	SDBM（n=1551）	PLS−DA（n=4298）
IOA型矿床	高Th, 低Sr, U	U, Sm, Lu	高Nd, Sm, Gd, Tb, Dy，低Mn, U
斑岩矿床	低Th, Nd	—	高V, Sr, U
矽卡岩矿床	低U, Eu	La, Ce	—
造山型Au矿	高Dy, Sr	Pr, Nd, Sm;	—
IOCG矿床	Sr, Eu		—
花岗岩相关W矿床	—	—	高Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
花岗岩相关Cu−Pb−Zn矿床	—	—	高Sr
花岗岩相关Mo矿床	—	—	高Mn, Th

精度以及数据的准确性等有了更高的要求，所以关于磷灰石在矿床学研究中的应用中也存在一些需要注意问题。

在磷灰石定年方面，由于岩浆岩中磷灰石 U−Pb 体系的封闭温度较低（Chew et al., 2014; 刘敏等, 2021），并且磷灰石的 U−Pb 体系较易被后期的地质过程干扰，形成新生长的磷灰石和溶解−再沉淀的磷灰石。这类磷灰石在 U−Pb 定年时可能会获得多个年龄或者年龄数据更加分散，导致磷灰石 U−Pb 年龄的不确定性增大（Glorie et al., 2019）。所以在实际研究过程中需要明确磷灰石类型，选择原生岩浆磷灰石来进行定年，同时有必要结合锆石、辉钼矿、独居石、磁铁矿等其他矿物定年和地质背景来明确磷灰石 U−Pb 年龄的地质意义。此外，变质岩中的磷灰石通常具有较低的 U 含量和较高的普通 Pb 含量，难以通过磷灰石 U−Pb 定年来获得精确的年龄（Henrichs et al., 2019）。而磷灰石 Lu−Hf 体系的封闭温度高于 U−Pb 体系，具有在经历后期热事件中保存磷灰石结晶信息的能力（Barfod et al., 2005）。限制磷灰石 Lu−Hf 定年的关键问题主要是 $^{176}Hf/^{177}Hf$ 比值的不确定性和基质诱导引发的同位素分馏，二者可以分别通过使用大直径的束斑和标准矿物研究来避免，解决这些问题后，变质岩中磷灰石 Lu−Hf 定年方法可能会优于 U−Pb 定年（Simpson et al., 2021）。

前文提到磷灰石虽然具有一定的抗蚀变与抗风化能力，但是其结构和成分也会在强烈流体活动下发生改变（Cao et al., 2021）。因此在进行磷灰石的研究工作前需要准确识别岩浆磷灰石与热液磷灰石，并根据不同的研究目的选择合适的样品。通常镜下观察可以识别出被强烈改造的磷灰石。但如果蚀变不够强烈，则岩浆磷灰石与热液磷灰石在镜下的差异不明显，那么通过阴极发光和背散射来区分岩浆磷灰石与热液磷灰石会是很好的选择（Bouzari et al., 2016）。这是因为磷灰石的发光主要受控于 Mn、Fe、Na、Cl 以及稀土元素等含量和比例，而这些元素在流体−磷灰石相互作用中变化较大，所以可以观察到不同发光特征的磷灰石并据此对磷灰石进行分类（Kempe and Götze, 2002; Wei et al., 2022）。

磷灰石上的成分分区或者单点年龄可能记录丰富的地质信息，许多研究试图通过磷灰石来精细刻画岩浆−热液过程，这就对测试工作提出了更高的要求。目前主要通过电子探针（EPMA）、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱（LA−ICP−MS）、二次离子探针（SIMS）等手段来获取高精度的磷灰石主微量元素及同位素数据（Goldoff et al., 2012; Zeng et al., 2016; Cao et al., 2021）。而且，随着测试技术的发展，微区原位分析需要的光斑直径也逐渐减小，不仅能对细、小的成分分带进行分析，还分析锆石等其他矿物中的磷灰石包裹体。此外，以往的工作中多在磷灰石制成的靶上进行，这种方式虽然方便快捷，但直接在薄片上进行测试可以了解磷灰石与其他矿物间的相互关系及其反映的地质意义，更有利于解释复杂的地质过程。然而，由于磷灰石颗粒较小，对磷灰石进行准确定位限制了其薄片上进行测试工作，因此基于 EPMA、LA−ICP−MS 以及 SIMS 等多种测试平台开发一套共用的坐标系统，有助于提高测试的准确性与效率。

磷灰石在矿床学的研究工作中发挥了重要作用，其对矿床成因与找矿勘查的指示作用有进一步研究的必要，笔者也总结了未来关于磷灰石在矿床学研究中的几个值得关注的研究方向：

卤素对岩浆−热液矿床的形成有重要意义，磷灰石是岩浆−热液矿床中卤素的载体矿物，但在以往研究中通过磷灰石卤素反映岩浆与热液中卤素成分的含量与变化规律的工作都存在较大误差，所以需要更多在不同条件下对磷灰石中卤素分配规律的实验研究，才能更详细地了解成岩成矿过程中磷灰石的卤素变化所反映的地质信息。

岩浆磷灰石对岩浆来源与演化、岩浆氧逸度、含矿岩体识别等方面的指示作用已经被大量工作所证实。但是对于热液磷灰石的研究工作在现阶段相对较少，而热液磷灰石可以记录流体的来源、性质与演化等方面的信息，反映蚀变过程中磷灰石成分的改变与金属元素迁移、沉淀之间的关系。因此，详细了解热液磷灰石中不规则化学分区以及元素迁移变化规律产生的原因对于精细刻画成矿作用过程具有重要意义。在未来，对热液磷灰石的研究工作应该是一个非常有意义的研究方向。

同样，随着目前对磷灰石的研究工作所积累的数据越来越多，各种机器学习方法在基于磷灰石成

分的岩石类型与矿床类型识别中已经发挥了重要作用。但是各类判别图与判别方法都有一定局限性,存在一定误差与特征值不明确等问题,并且除了岩石类型与矿床类型的判别以外,磷灰石大数据是否可以应用在矿床成因与成矿作用过程的研究中都是值得思考的问题。所以如何进一步优化算法、模型,更准确地提取与成岩成矿有关的特征,提高识别准确率以及扩大其应用范围,将会是磷灰石与人工智能结合指导矿床成因研究与矿产勘查工作的重要研究方向。

6 结 论

本文系统总结了磷灰石在矿床学研究及找矿勘查中的主要研究方法和最新研究成果,并且初步展望了磷灰石在矿床学研究与勘查指示中的发展方向,形成如下结论:

(1)磷灰石在矿床学的研究中是一种非常有用的工具。首先,磷灰石的主微量元素组成不仅记录了岩浆来源,岩浆氧逸度和岩浆演化等信息,也能用来识别含矿岩体、区分矿床类型以及指导找矿勘查;其 Sr−Nd−O 同位素可以用来示踪流体来源与演化。再者,磷灰石中的卤族元素可以用来估算岩浆熔体初始状态下的挥发分含量,并进一步评估岩体成矿潜力。此外,磷灰石的低温热年代学可以指示矿床形成后的保存条件与剥蚀程度。

(2)目前在磷灰石的研究中也存在一定的不足,尤其是对于热液磷灰石的研究工作。热液磷灰石的结构和成分记录了热液流体的来源、性质、演化以及成矿过程中物理化学条件变化等信息,有助于更精细地刻画岩浆−热液过程与磷灰石中卤素分配规律的研究。另外,对于磷灰石中挥发分的研究也有欠缺,而详细了解挥发分在磷灰石、流体与熔体间的分配规律与控制因素对于研究成矿作用过程有重要意义。

(3)随着人工智能与大数据的发展,未来磷灰石在矿床学研究中可以发挥更大的作用,但是需要更多高质量的数据来支撑。

致谢:衷心感谢各位匿名审稿专家和编辑对本文提出的宝贵的意见和建议。

References

Azadbakht Z, Lentz D, Mcfarlane C. 2018. Apatite chemical compositions from Acadian−related granitoids of New Brunswick, Canada: Implications for petrogenesis and metallogenesis[J]. Minerals, 8(12): 598.

Barfod G H, Krogstad E J, Frei R, Albarède F. 2005. Lu−Hf and PbSL geochronology of apatites from Proterozoic terranes: A first look at Lu−Hf isotopic closure in metamorphic apatite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(7): 1847−1859.

Belousova E A, Griffin W L, O'Reilly S Y, Fisher N I. 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration; trace−element compositions and their relationship to host rock type[J]. Journal of Geochemical Exploration, 76(1): 45−69.

Belousova E A, Walters S, Griffin W L, O'Reilly S Y, Allen C M. 2001. Trace−element signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, northwestern Queensland[J]. Australian Journal of Earth Sciences, 48(4): 603−619.

Bouzari F, Hart C J R, Bissig T, Barker S. 2016. Hydrothermal alteration revealed by apatite luminescence and chemistry; a potential indicator mineral for exploring covered porphyry copper deposits[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 111(6): 1397−1410.

Boyce J W, Liu Y, Rossman G R, Guan Y, Eiler J M, Stolper E M, Taylor L A. 2010. Lunar apatite with terrestrial volatile abundances[J]. Nature, 466(7305): 466−469.

Boyce J W, Tomlinson S M, McCubbin F M, Greenwood J P, Treiman A H. 2014. The lunar apatite paradox[J]. Science, 344(6182): 400−402.

Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies[M]. Developments in Geochemistry, Henderson P, Elsevier. 2, 63−114.

Bromiley G D. 2021. Do concentrations of Mn, Eu and Ce in apatite reliably record oxygen fugacity in magmas?[J]. Lithos, 384−385: 105900.

Cao M J, Evans N J, Hollings P, Cooke D R, Mcinnes B I A, Qin K Z. 2021. Apatite texture, composition, and O−Sr−Nd isotope signatures record magmatic and hydrothermal fluid characteristics at the Black Mountain porphyry deposit, Philippines[J]. Economic Geology, 116(5): 1189−1207.

Cao M J, Evans N J, Qin K Z, Danišík M, Li G M, Mcinnes B I A. 2019. Open apatite Sr isotopic system in low−temperature hydrous regimes[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 124(11): 11192−11203.

Cao M J, Hollings P, Evans N J, Cooke D R, Mcinnes B I A, Zhao K D, Qin K Z, Li D F, Sweet G. 2020. In situ elemental and Sr isotope characteristics of magmatic to hydrothermal minerals from the Black Mountain porphyry deposit, Baguio District, Philippines[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 115(4): 927−944.

Cao M J, Li G M, Qin K Z, Seitmuratova E Y, Liu Y. 2012. Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from Central

Kazakhstan: Implications for petrogenesis and mineralization[J]. Resource Geology, 62(1): 63−83.

Chen M H, Leon B, Liao X, Zhang Z Q, Li Q L. 2019. Hydrothermal apatite SIMS Th/Pb dating; constraints on the timing of low temperature hydrothermal Au deposits in Nibao, SW China[J]. Lithos, 324−325: 418−428.

Chen N, Pan Y M, Weil J A. 2002. Electron paramagnetic resonance spectroscopic study of synthetic fluorapatite: Part I. Local structural environment and substitution mechanism of Gd^{3+} at the Ca2 site[J]. American Mineralogist, 87: 37−46.

Chen W T, Zhou M F, Gao J F. 2014. Constraints of Sr isotopic compositions of apatite and carbonates on the origin of Fe and Cu mineralizing fluids in the Lala Fe−Cu−(Mo, LREE) deposit, SW China[J]. Ore Geology Reviews, 61: 96−106.

Chen Xiaocui, Mao Kainan, Yang Wei, Yang Wu, Yan Jun, Li Peng, Jiang Hai. 2023. The indicative significance of apatite geochemical characteristics on tin metallogenic capacity of granite: A case study of the Xiaolonghe tin deposit in the Tengchong−Lianghe tin belt, western Yunnan[J]. Acta Geologica Sinica, 97(11): 3846−3860 (in Chinese with English abstract).

Chen Y, Liu J G, Chen L L, Zhao H L. 2025. Mesozoic multi−direction collision tectonic evolution of the Ordos Basin, China: Insights from the detrital zircon and apatite (U−Th)/He analyses[J]. China Geology, 8(1): 141−158.

Chew D M, Petrus J A, Kamber B S. 2014. U−Pb LA−ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb[J]. Chemical Geology, 363: 185−199.

Chew D M, Spikings R A. 2015. Geochronology and thermochronology using apatite; Time and temperature, lower crust to surface[J]. Elements (Quebec), 11(3): 189−194.

Chew D M, Spikings R A. 2021. Apatite U−Pb thermochronology: A review[J]. Minerals, 11(10): 1095.

Chu M, Wang K, Griffin W L, Chung S, O Reilly S Y, Pearson N J, Iizuka Y. 2009. Apatite composition: Tracing petrogenetic processes in Transhimalayan granitoids[J]. Journal of Petrology, 50(10): 1829−1855.

Chung C, You C, Schopf J W, Takahata N, Sano Y. 2020. NanoSIMS U−Pb dating of fossil−associated apatite crystals from Ediacaran (~570 Ma) Doushantuo Formation[J]. Precambrian Research, 349: 105564.

Cooke D R, Wilkinson J J, Baker M, Agnew P, Phillips J, Chang Z, Chen H, Wilkinson C C, Inglis S, Hollings P, Zhang L, Gemmell J B, White N C, Danyushevsky L, Martin H. 2020. Using mineral chemistry to aid exploration; a case study from the Resolution porphyry Cu−Mo deposit, Arizona[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 115(4): 813−840.

Coulson I M, Dipple G M, Raudsepp M. 2001. Evolution of HF and HCl activity in magmatic volatiles of the gold−mineralized Emerald Lake Pluton, Yukon Territory, Canada[J]. Mineralium Deposita, 36(6): 594−606.

Dawson J B, Hinton R W. 2003. Trace−element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa[J]. Mineralogical Magazine, 67(5): 921−930.

Decrée S, Cawthorn G, Deloule E, Mercadier J, Frimmel H, Baele J. 2020. Unravelling the processes controlling apatite formation in the Phalaborwa Complex (South Africa) based on combined cathodoluminescence, LA−ICPMS and in−situ O and Sr isotope analyses[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 175: 34.

Deer W A, Howie R A, Zussman J. 1996. The Rock−forming Minerals. Vol5: Non−silicates, Apatite[M]. 2nd ed. New York: Londman.

Ding T, Ma D S, Lu J J, Zhang R Q. 2015. Apatite in granitoids related to polymetallic mineral deposits in southeastern Hunan Province, Shi–Hang zone, China: Implications for petrogenesis and metallogenesis[J]. Ore Geology Reviews, 69: 104−117.

Doherty A L, Webster J D, Goldoff B A, Piccoli P M. 2014. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in felsic melt–fluid(s)–apatite systems at 50 MPa and 850–950°C[J]. Chemical Geology, 384: 94−111.

Donelick R A. 2005. Apatite fission−track analysis[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 58(1): 49−94.

Fleet M E, Pan Y. 1995. Site preference of rare earth elements in fluorapatite[J]. American Mineralogist, 80(3/4): 329−335.

Garzanti E. 2017. The maturity myth in sedimentology and provenance analysis[J]. Journal of Sedimentary Research, 87(4): 353−365.

Glorie S, Jepson G, Konopelko D, Mirkamalov R, Meeuws F, Gilbert S, Gillespie J, Collins A S, Xiao W, Dewaele S, De Grave J. 2019. Thermochronological and geochemical footprints of post−orogenic fluid alteration recorded in apatite: Implications for mineralisation in the Uzbek Tian Shan[J]. Gondwana Research, 71: 1−15.

Golani P R. 2021. Assessment of Ore Deposit Settings, Structures and Proximity Indicator Minerals in Geological Exploration[M]. Springer Mineralogy, 1−389.

Goldoff B, Webster J D, Harlov D E. 2012. Characterization of fluor−chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time−dependent intensity variation of Halogens[J]. American Mineralogist, 97: 1103−1115.

Guo J, Zhang R Q, Li C Y, Sun W D, Hu Y B, Kang D M, Wu J D. 2018a. Genesis of the Gaosong Sn–Cu deposit, Gejiu district, SW China: Constraints from in situ LA−ICP−MS cassiterite U–Pb dating and trace element fingerprinting[J]. Ore Geology Reviews, 92: 627−642.

Guo J, Zhang R Q, Sun W D, Ling M X, Hu Y B, Wu K, Luo M, Zhang L C. 2018b. Genesis of tin−dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U–Pb ages and trace element compositions[J]. Ore Geology Reviews, 95: 863−879.

Harja M, Ciobanu G. 2018. Studies on adsorption of oxytetracycline

from aqueous solutions onto hydroxyapatite[J]. Science of the Total Environment, 628−629: 36−43.

Harlov D E, Wirth R, Foerster H. 2005. An experimental study of dissolution−reprecipitation in fluorapatite; fluid infiltration and the formation of monazite[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 150(3): 268−286.

Harlov D E. 2015. Apatite: A fingerprint for metasomatic processes[J]. Elements (Quebec), 11(3): 171−176.

Henrichs I A, Chew D M, O'Sullivan G J, Mark C, McKenna C, Guyett P. 2019. Trace element (Mn−Sr−Y−Th−REE) and U−Pb isotope systematics of metapelitic apatite during progressive greenschist−to amphibolite−facies barrovian metamorphism[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 20: 4103−4129.

Henrichs I A, O'Sullivan G, Chew D M, Mark C, Babechuk M G, Mckenna C, Emo R. 2018. The trace element and U−Pb systematics of metamorphic apatite[J]. Chemical Geology, 483: 218−238.

Hu Xiaoyan, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Shang Linbo, Fan Wenling. 2007. Advances in tin distribution between granitic melts and coexisting aqueous fluids and a review of tin in fluids and melts[J]. Advances in Earth Science, 22(3): 281−289 (in Chinese with English abstract).

Jiang Guohao. 2004. Chlorine and Fluorine Control on Copper and Tungsten Mineralization in Hydrothermal Deposits——Cases of Dexing Porphyry Copper Deposit and Dajishan Tungsten Deposit in Jiangxi Province[D]. Guizhou: Chinese Academy of Science (Institute of Geochemistry), 1−107(in Chinese with English abstract).

Jiang Haoyuan, Zhao Zhidan, Zhu Xinyou, Yang Shangsong, Jiang Binbin, Yang Chaolei, Mao Chunwei. 2020. Characteristics and metallogenic significance of granite porphyry and pyroxene diorite in the Bianjiadayuan Pb−Zn−Ag polymetallic deposit, Inner Mongolia[J]. Geology in China, 47(2): 450−471 (in Chinese with English abstract).

Kempe U, Götze J. 2002. Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal chemistry of apatite from rare−metal deposits[J]. Mineralogical Magazine, 66(1): 151−172.

Kharkongor M B K, Glorie S, Mulder J, Kirkland C L, Chew D, Kohn B, Simpson A. 2023. Apatite laser ablation Lu−Hf geochronology: A new tool to date mafic rocks[J]. Chemical Geology, 636: 121630.

Konecke B A, Fiege A, Simon A C, Parat F, Stechern A. 2017. Co−variability of S^{6+}, S^{4+}, and S^{2-} in apatite as a function of oxidation state: Implications for a new oxybarometer[J]. American Mineralogist, 102(3): 548−557.

Kottegoda N, Sandaruwan C, Priyadarshana G, Siriwardhana A, Rathnayake U A, Berugoda Arachchige D M, Kumarasinghe A R, Dahanayake D, Karunaratne V, Amaratunga G A J. 2017. Urea−Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen[J]. ACS Nano, 11(2): 1214−1221.

Krneta S, Ciobanu C L, Cook N J, Ehrig K, Kontonikas−Charos A. 2016. Apatite at Olympic Dam, South Australia: A petrogenetic tool[J]. Lithos, 262: 470−485.

Labanieh S, Chauvel C, Germa A, Quidelleur X. 2012. Martinique: A clear case for sediment melting and slab dehydration as a function of distance to the trench[J]. Journal of Petrology, 53: 2441−2464.

Lassiter J C, Hauri E H, Nikogosian I K, Barsczus H G. 2002. Chlorine–potassium variations in melt inclusions from Raivavae and Rapa, Austral Islands: Constraints on chlorine recycling in the mantle and evidence for brine−induced melting of oceanic crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 202(3): 525−540.

Li H J, Hermann J. 2017. Chlorine and fluorine partitioning between apatite and sediment melt at 2.5 GPa, 800°C: A new experimentally derived thermodynamic model[J]. American Mineralogist, 102(3): 580−594.

Li J, Chen S Y, Zhao Y H. 2022. Trace elements in apatite from Gejiu Sn polymetallic district: Implications for petrogenesis, metallogenesis and exploration[J]. Ore Geology Reviews, 145: 104880.

Li Jiang. 2022. Significance of Apatite for Metallogenic Mechanism and Prospecting Evaluation of Gejiu Sn−Cu Polymetallic Deposit in Yunnan Province[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 1−174(in Chinese with English abstract).

Li Tianyi, Zhou Yan, Fang Shi, He Sheng, He Zhiliang, Fan Dehua. 2013. A new method for apatite fission track dating—the Laser−ICPMS method[J]. Oil & Gas Geology, 34(4): 550−557 (in Chinese with English abstract).

Lin S R, Hu K, Cao J, Liu Y, Liu S J, Zhang B. 2023. Geochemistry and origin of hydrothermal apatite in Carlin−type Au deposits, southwestern China (Gaolong deposit)[J]. Ore Geology Reviews, 154: 105312.

Liu Min, Song Shiwei, Cui Yurong, Chen Guohua, Rao Jianfeng, Ouyang Yongpeng. 2021. In−situ U−Pb geochronology and trace element analysis for the scheelite and apatite from the deep seated stratiform−like W(Cu) ore of the Zhuxi tungsten deposit, northeastern Jiangxi Province[J]. Acta Petrologica Sinica. 37(3): 717−732(in Chinese with English abstract).

Liu Shirong, Hu Ruizhong, Zhou Guofu, Gong Guohong, Jin Zzhisheng, Zheng Wenqin. 2008. Study on the mineral composition of the clastic phosphate in Zhijin phosphate deposits, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 28(3): 244−250 (in Chinese with English abstract).

Liu W H, Danišík M, Zhang J, Hu X L. 2020. Apatite (U–Th)/He thermochronometry of iron deposits in the central Ningwu volcanic basin, eastern China: Implications for exhumation and preservation[J]. Journal of Geochemical Exploration, 217: 106608.

Liu Yu, Peng Mingsheng. 2003. Advances in the researches on structural substitution of apatite[J]. Acta Petrologica et Minralogica, 22(4): 413−415 (in Chinese with English abstract).

Liu Zhenjiang, Wang Jianping, Zheng Dewen, Liu Jiajun, Liu Jun, Fu

Chao. 2010. Exploration prospect and post−ore denudation in the northwestern Jiaodong Gold Province, China: Evidence from apatite fission track thermochronology[J]. Acta Petrologica Sinica, 26(12): 3597−3611(in Chinese with English abstract).

Loader M A, Wilkinson J J, Armstrong R N. 2017. The effect of titanite crystallisation on Eu and Ce anomalies in zircon and its implications for the assessment of porphyry Cu deposit fertility[J]. Earth and Planetary Science Letters, 472: 107−119.

Lumiste K, Mänd K, Bailey J, Paiste P, Lang L, Lepland A, Kirsimäe K. 2019. REE+Y uptake and diagenesis in Recent sedimentary apatites[J]. Chemical Geology, 525: 268−281.

Mao M, Rukhlov A S, Rowins S M, Spence J, Coogan L A. 2016. Apatite trace element compositions; a robust new tool for mineral exploration[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 111(5): 1187−1222.

Maraszewska M, Majka J, Harlov D. E, Manecki M, Schneider D. A, Broska I, Myhre P. 2023. Multi-Stage Metamorphic and Metasomatic Imprints on Apatite-Monazite-Xenotime Assemblages in a Set of Small Iron Oxide-Apatite (Ioa) Ore Bodies, Prins Karls Forland, Svalbard[J]. Ore Geology Reviews, 155: 105344.

Marks M A W, Scharrer M, Ladenburger S, Markl G. 2016. Comment on "Apatite: A new redox proxy for silicic magmas?" [Geochimica et Cosmochimica Acta 132 (2014) 101–119][J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 183: 267−270.

Mathez E A, Webster J D. 2005. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite−silicate melt−fluid[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(5): 1275−1286.

McClellan G H, Van Kauwenbergh S J, Notholt A J G, Jarvis I. 1990. Mineralogy of sedimentary apatites[J]. Geological Society Special Publication, 52(1): 23−31.

McCubbin F M, Vander Kaaden K E, Tartèse R, Boyce J W, Mikhail S, Whitson E S, Bell A S, Anand M, Franchi I A, Wang J, Hauri E H. 2015. Experimental investigation of F, Cl, and OH partitioning between apatite and Fe−rich basaltic melt at 1.0–1.2 GPa and 950–1000 °C[J]. American Mineralogist, 100(8/9): 1790−1802.

Migdisov A A, Williams−Jones A E, Wagner T. 2009. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride− and chloride−bearing aqueous solutions at temperatures up to 300°C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(23): 7087−7109.

Miles A J, Graham C M, Hawkesworth C J, Gillespie M R, Hinton R W, Bromiley G D. 2014. Apatite: A new redox proxy for silicic magmas?[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 132: 101−119.

Nadoll P, Mauk J L, Leveille R A, Koenig A E. 2015. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the Southwestern United States[J]. Mineralium Deposita, 50(4): 493−515.

O'Sullivan G, Chew D, Kenny G, Henrichs I, Mulligan D. 2020. The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies[J]. Earth Science Reviews, 201: 103044.

Palma G, Barra F, Reich M, Valencia V, Simon A C, Vervoort J, Leisen M, Romero R. 2019. Halogens, trace element concentrations, and Sr−Nd isotopes in apatite from iron oxide−apatite (IOA) deposits in the Chilean iron belt: Evidence for magmatic and hydrothermal stages of mineralization[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 246: 515−540.

Pan L C, Hu R Z, Wang X S, Bi X W, Zhu J J, Li C S. 2016. Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic−metallogenic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China[J]. Lithos, 254−255: 118−130.

Pan Y, Fleet M E. 2002. Compositions of the apatite−group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48(1): 13−49.

Peng G, Luhr J F, Mcgee J J. 1997. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite[J]. American Mineralogist, 82(11/12): 1210−1224.

Piccoli P M, Candela P A. 2002. Apatite in igneous systems[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48(1): 255−292.

Pickering J, Matthews W, Enkelmann E, Guest B, Sykes C, Koblinger B M. 2020. Laser ablation (U−Th−Sm)/He dating of detrital apatite[J]. Chemical Geology, 548: 119683.

Prowatke S, Klemme S. 2006. Trace element partitioning between apatite and silicate melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(17): 4513−4527.

Putnis A. 2002. Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms[J]. Mineralogical Magazine, 66(5): 689−708.

Qian Z S, Yang F, Liu C, Xue F, Santosh M, Yang B, Zhang S, Kim S W. 2022. Late Mesozoic Huangbeiling S−type granite in the East Qinling Orogen, China: Geochronology, petrogenesis and implications for tectonic evolution[J]. Geochemistry, 82(1): 125857.

Qiu K F, Zhou T, Chew D, Hou Z L, Müller A, Yu H C, Lee R G, Chen H, Deng J. 2024. Apatite trace element composition as an indicator of ore deposit types: A machine learning approach[J]. American Mineralogist, 109(2): 303−314.

Qu P, Yang W B, Niu H C, Li N B, Wu D. 2021. Apatite fingerprints on the magmatic−hydrothermal evolution of the Daheishan giant porphyry Mo deposit, NE China[J]. GSA Bulletin, (7/8): 1863−1876.

Robb L. 2005. Introduction to Ore−Forming Processes[M]. UK: Blackwell Publishing. 1−343.

Rønsbo J G. 2008. Apatite in the Ilímaussaq alkaline complex: Occurrence, zonation and compositional variation[J]. Lithos, 106(1−2): 71−82.

Sang Shengping, Lu Haijian, Ye Jiacan, Pan Jiawei, Li Haibing. 2024. Sediment recycling in the northern Qaidam Basin margin during the Cenozoic: A case study from the Dahonggou section[J]. Geology in China, 51(2): 606−622 (in Chinese with English abstract).

Serova A A, Spiridonov E M. 2018. Three types of apatite in Norilsk sulfide ores[J]. Geochemistry International, 56(5): 474−483.

Sha L, Chappell B W. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser−ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(22): 3861−3881.

Simpson A, Gilbert S, Tamblyn R, Hand M, Spandler C, Gillespie J, Nixon A, Glorie S. 2021. In−Situ Lu Hf geochronology of garnet, apatite and xenotime by La−ICP−MS/MS[J]. Chemical Geology, 577: 120299.

Sommerauer J, Katz−Lehnert K. 1985. A new partial substitution mechanism of CO_3^{2-} /CO_3OH^{3-} and SiO_4^{4-} for the PO_4^{3-} group in hydroxyapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW−Germany)[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 91(4): 360−368.

Spear F S, Pyle J M. 2002. Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48(1): 293−335.

Stokes T N, Bromiley G D, Potts N J, Saunders K E, Miles A J. 2019. The effect of melt composition and oxygen fugacity on manganese partitioning between apatite and silicate melt[J]. Chemical Geology, 506: 162−174.

Sun J F, Yang J H, Zhang J H, Yang Y H, Zhu Y S. 2021. Apatite geochemical and Sr−Nd isotopic insights into granitoid petrogenesis[J]. Chemical Geology, 566: 120104.

Sun S J, Yang X Y, Wang G J, Sun W D, Zhang H, Li C, Ding X. 2019. In situ elemental and Sr−O isotopic studies on apatite from the Xu−Huai intrusion at the southern margin of the North China Craton: Implications for petrogenesis and metallogeny[J]. Chemical Geology, 510: 200−214.

Tan H M R, Huang X W, Meng Y M, Xie H, Qi L. 2023. Multivariate statistical analysis of trace elements in apatite: Discrimination of apatite with different origins[J]. Ore Geology Reviews, 153: 105269.

Tepper J H, Kuehner S M. 1999. Complex zoning in apatite from the Idaho Batholith; a record of magma mixing and intracrystalline trace element diffusion[J]. American Mineralogist, 84(4): 581−595.

Thomson S N, Gehrels G E, Ruiz J, Buchwaldt R. 2012. Routine low−damage apatite U−Pb dating using laser ablation–multicollector–ICPMS[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 13(2): Q0AA2.

Toplis M J, Dingwell D B. 1996. The variable influence of P_2O_5 on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio: Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(21): 4107−4121.

Wang Guocan. 2002. New approach to determine the exhumation history of the sediment provenance: Detrital zircon and apatite fission−track thermochronology[J]. Geological Science and Technology Information, 21(4): 35−40 (in Chinese with English abstract).

Wang Yiwei, Mei Gang, Xie Qixing, Zhou Xiaoke, Wang Gang. 2015. Apatite fission track evidence for the Cenozoic uplift process in Garze area on the eastern margin of the Tibetan Plateau[J]. Geology in China, 42(2): 469−479 (in Chinese with English abstract).

Wang Y J, Fan H H, Qin, K Z, Evans N J, Zhang C, Zou X Y, Pang Y Q, Zhang H. 2023. Mineralization age of the Xiangshan uranium ore field, South China redefined by hydrothermal apatite U−Pb geochronology[J]. Ore Geology Reviews, 160: 105586.

Watson E B, Green T H. 1981. Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium[J]. Earth and Planetary Science Letters, 56: 405−421.

Watson E B. 1980. Apatite and phosphorus in mantle source regions: An experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar[J]. Earth and Planetary Science Letters, 51(2): 322−335.

Webster J D, Goldoff B A, Flesch R N, Nadeau P A, Silbert Z W. 2017. Hydroxyl, Cl, and F partitioning between high−silica rhyolitic melts−apatite−fluid(s) at 50–200 MPa and 700–1000°C[J]. American Mineralogist, 102(1): 61−74.

Webster J D, Piccoli P M, Harlov D E, Rakovan J F. 2015. Magmatic apatite; a powerful, yet deceptive, mineral[J]. Elements (Quebec), 11(3): 177−182.

Webster J D, Tappen C M, Mandeville C W. 2009. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite–melt–fluid. II: Felsic silicate systems at 200 MPa[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(3): 559−581.

Wei C W, Xu C, Deng M, Song W L, Shi A G, Li Z Q, Fan C, Kuang G. 2022. Origin of metasomatic fluids in the Bayan Obo rare−earth−element deposit[J]. Ore Geology Reviews, 141: 104654.

Williams−Jones A E, Migdisov A A, Samson I M. 2012. Hydrothermal mobilisation of the rare earth elements; a tale of "ceria" and "yttria"[J]. Elements (Quebec), 8(5): 355−360.

Wolf R A, Farley K A, Kass D M. 1998. Modeling of the temperature sensitivity of the apatite (U–Th)/He thermochronometer[J]. Chemical Geology, 148(1): 105−114.

Wu W, Lang X, Wang X, Deng Y, Du L, Wang Y, Jiang K, Zhan H, Zhaxi P, Fayek M. 2024. Cathodoluminescence and geochemical characteristics of Apatite: Implications for mineral exploration in the Xiongcun District, Tibet, China[J]. Ore Geology Reviews, 164: 105786.

Wyllie P J, Cox K G, Biggar G M. 1962. The habit of apatite in synthetic systems and igneous rocks[J]. Journal of Petrology, 3(2): 238−242.

Xie Fuwei, Lang Xinhai, Tang Juxin, Xiao Hongtian, Ma Di. 2019. Trace element geochemistry of zircon, apatite, and titanite of Late Cretaceous hornblende gabbro and granite porphyry in the southern Lhasa subterrane: Implications for petrogenesis and mineralization. Acta Petrologica Sinica, 35(7): 2124−2142(in Chinese with English abstract).

Yang F, Jepson G, Liu C, Qian Z S, Zhang X H, Zhang Y, Glorie S. 2022a. Uplift−exhumation and preservation of the Yumugou Mo−W deposit, East Qinling, China: Insights from multiple apatite low−temperature thermochronology[J]. Ore Geology Reviews, 141: 104670.

Yang F, Mao J W, Ren W D, Qian Z S, Li C, Jepson G. 2022b. Temporal evolution and origin of the Yumugou Mo−W deposit, East Qinling, China: Evidence from molybdenite Re−Os age and U−Pb dating and geochemistry of titanite[J]. Ore Geology Reviews, 150: 105172.

Yang F, Santosh M, Glorie S, Xue F, Zhang S, Zhang X H. 2020. Apatite geochronology and chemistry of Luanchuan granitoids in the East Qinling Orogen, China: Implications for petrogenesis, metallogenesis and exploration[J]. Lithos, 378−379: 105797.

Yang Jing, Shi Wei, Wang Sen, Zhang Shuanhong, Pang Jianzhang, Yang Qian, Zhang Yu, Wang Tianyu. 2023. Measurement procedure and verification of apatite fission track dating: External detector method and LA−ICP−MS/FT method[J]. Acta Geologica Sinica, 97(5): 1701−1710(in Chinese with English abstract).

Yang Li, Yuan Wanmin, Wang Ke. 2018. Research advances of thermochronology in mineral deposits[J]. Earth Science, 43(6): 1887−1902(in Chinese with English abstract).

Yang Y, Chen Y, Zhang J, Zhang C. 2013. Ore geology, fluid inclusions and four−stage hydrothermal mineralization of the Shangfanggou giant Mo–Fe deposit in Eastern Qinling, central China[J]. Ore Geology Reviews, 55: 146−161.

Yang Yongfei, Li Nuo, Yang Yan. 2009. Fluid inclusion study of the Nannihu porphyry Mo−W deposit, Luanchuan county, Henan Province[J]. Acta Petrologica Sinica. 25(10): 2550−2562(in Chinese with English abstract).

Yu Z Q, Ling H F, Chen P R, Chen W F, Fang Q C, Mavrogenes J. 2022. In situ elemental and Sr−Nd isotopic compositions of hydrothermal apatite from the Shazhou U deposit in the Xiangshan complex: Implications for the origins of ore−forming fluids of volcanic related U deposits in South China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 233: 105230.

Yu Z Q, Ling H F, Mavrogenes J, Chen P R, Chen W F, Fang Q C. 2019. Metallogeny of the Zoujiashan uranium deposit in the Mesozoic Xiangshan volcanic−intrusive complex, southeast China: Insights from chemical compositions of hydrothermal apatite and metal elements of individual fluid inclusions[J]. Ore Geology Reviews, 113: 103085.

Yuan Wanmin. 2016. Thermochronological method of revealing conservation and changes of mineral deposits[J]. Acta Petrologica Sinica, 32(8): 2571−2578(in Chinese with English abstract).

Zeng L P, Zhao X F, Li X C, Hu H, Christopher M. 2016. In situ elemental and isotopic analysis of fluorapatite from the Taocun magnetite−apatite deposit, eastern China; constraints on fluid metasomatism[J]. American Mineralogist, 101(11): 2468−2483.

Zhang Junzhen, Chang Jian, Li Chenxing, Feng Qianqian, Zhang Haizu, Li Dan. 2024. Meso−Cenozoic tectono−thermal evolution and prospect analysis of oil and gas exploration of the eastern Kuqa Depression in the Tarim Basin[J]. Geology in China, 51(3): 799−810.

Zhang Rongwei, Peng Jiantang, Xue Chuandong Xue Lipeng, Yang Kaijun. 2019. The metallogenic thermal evolution of the Bengge gold deposit related to alkali−rich intrusive rocks in the Sanjiang region SW China: Evidence from apatite fission track (AFT) thermochronology[J]. Acta Geologica Sinica, 93(9): 2260−2272 (in Chinese with English abstract).

Zhang X N, Pan J Y, Lehmann B, Li J X, Yin S, Ouyang Y P, Wu B, Fu J L, Zhang Y, Sun Y, Wan J J, Liu T. 2023. Diagnostic REE patterns of magmatic and hydrothermal apatite in the Zhuxi tungsten skarn deposit, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 252: 107271.

Zhao Linghao, Zhan Xiuchun, Zeng Lingsen, Hu Mingyue, Sun Dongyang, Yuan Jihai. 2022. Direct calibration method for LA−HR−ICP−MS apatite U−Pb dating[J]. Rock and Mineral Analysis, 41(5): 744−753(in Chinese with English abstract).

Zhou Hongying, Gen Jianzhen, Cui Yurong, Li Huaikun, Li Huimin. 2012. In situ U−Pb dating of apatite using LA−MC−ICP−MS[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(6): 857−864 (in Chinese with English abstract).

Zhou Tong, Qiu Kunfeng, Wang Yu, Yu Haochen, Hou Zhaoliang. 2022. Apatite Eu/Y−Ce discrimination diagram: A big data based approach for provenance classification[J]. Acta Petrologica Sinica, 38(1): 291−299 (in Chinese with English abstract).

Zhou Yaoqi, Shi Bingjie, Li Su, Liu Qian, Zhang Yuncui. 2013. Geochemical research progress of accessory minerals[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 37(4): 59−70(in Chinese with English abstract).

Zhu Xiaoqing, Wang Zhonggang, Huang Yan, Wang Ganlu. 2004. REE content and distribution in apatite and its geological tracing significance[J]. Chinese Rare Earths, 25(5): 41−45(in Chinese with English abstract).

Zirner A L K, Marks M A W, Wenzel T, Jacob D E, Markl G. 2015. Rare earth elements in apatite as a monitor of magmatic and metasomatic processes: The Ilímaussaq complex, South Greenland[J]. Lithos, 228−229: 12−22.

附中文参考文献

陈晓翠, 毛凯楠, 杨巍, 杨梧, 闫俊, 李朋, 姜海. 2023. 磷灰石地球化学特征对花岗岩锡成矿能力的指示: 以滇西腾冲−梁河锡矿带小龙河锡矿床为例[J]. 地质学报, 97(11): 3846−3860.

胡晓燕, 毕献武, 胡瑞忠, 尚林波, 樊文苓. 2007. 锡在花岗质熔体和流体中的性质及分配行为研究进展[J]. 地球科学进展, 22(3): 281−289.

蒋国豪. 2004. 氟、氯对热液钨、铜成矿的制约——以江西德兴铜矿, 大吉山钨矿为例[D]. 贵州: 中国科学院研究生院 (地球化学研究所), 1−107.

蒋昊原, 赵志丹, 祝新友, 杨尚松, 蒋斌斌, 杨朝磊, 茅椿伟. 2020. 内蒙古边家大院铅锌银矿床花岗斑岩及辉石闪长岩特征及对成矿的指示[J]. 中国地质, 47(2): 450−471.

李姜. 2022. 磷灰石对云南个旧锡铜多金属矿床成矿机制及找矿评价的指示意义[D]. 武汉: 中国地质大学, 1−174.

李天义, 周雁, 方石, 何生, 何治亮, 樊德华. 2013. 磷灰石裂变径迹年龄测试分析新方法——激光剥蚀−ICP−MS 法[J]. 石油与天然气地质, 34(4): 550−557.

刘敏, 宋世伟, 崔玉荣, 陈国华, 饶建锋, 欧阳永棚. 2021. 赣东北朱溪矿床深部似层状钨 (铜) 矿体白钨矿、磷灰石原位 U−Pb 年代学及微量元素研究[J]. 岩石学报, 37(3): 717−732.

刘世荣, 胡瑞忠, 周国富, 龚国洪, 金志升, 郑文勤. 2008. 织金新华磷矿碎屑磷灰石的矿物成分研究[J]. 矿物学报, 28(3): 244−250.

刘羽, 彭明生. 2003. 磷灰石结构替换的研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 413−415.

柳振江, 王建平, 郑德文, 刘家军, 刘俊, 付超. 2010. 胶东西北部金矿剥蚀程度及找矿潜力和方向——来自磷灰石裂变径迹热年代学的证据[J]. 岩石学报, 26(12): 3597−3611.

桑胜萍, 卢海建, 叶家灿, 潘家伟, 李海兵. 2024. 柴达木盆地北缘新生代沉积物再旋回作用研究: 以大红沟剖面为例[J]. 中国地质, 51(2): 606−622.

王国灿. 2002. 沉积物源区剥露历史分析的一种新途径——碎屑锆石和磷灰石裂变径迹热年代学[J]. 地质科技情报, 21(4): 35−40.

王一伟, 梅刚, 谢启兴, 周晓珂, 王刚. 2015. 青藏高原东缘甘孜地区新生代隆升过程之磷灰石裂变径迹证据[J]. 中国地质, 42(2): 469−479.

谢富伟, 郎兴海, 唐菊兴, 肖鸿天, 马笛. 2019. 拉萨地块南缘晚白垩世角闪辉长岩、花岗斑岩副矿物微量元素特征对成岩成矿的指示[J]. 岩石学报, 35(7): 2124−2142.

杨静, 施炜, 王森, 张拴宏, 庞建章, 杨谦, 张宇, 王天宇. 2023. 磷灰石裂变径迹实验流程的建立及验证—— 外探测器法和 LA−ICP−MS/FT 法[J]. 地质学报, 97(5): 1701−1710.

杨莉, 袁万明, 王珂. 2018. 热年代学方法、技术手段及其在矿床地质中的研究进展[J]. 地球科学, 43(6): 1887−1902.

杨永飞, 李诺, 杨艳. 2009. 河南省栾川南泥湖斑岩型钼钨矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 25(10): 2550−2562.

袁万明. 2016. 矿床保存变化研究的热年代学技术方法[J]. 岩石学报, 32(8): 2571−2578.

张荣伟, 彭建堂, 薛传东, 薛力鹏, 杨开军. 2019. 西南三江甫哥与富碱侵入岩有关金矿床成矿热史的磷灰石裂变径迹年代学证据[J]. 地质学报, 93(9): 2260−2272.

赵令浩, 詹秀春, 曾令森, 胡明月, 孙冬阳, 袁继海. 2022. 磷灰石 LA−ICP−MS U−Pb 定年直接校准方法研究[J]. 岩矿测试, 41(5): 744−753.

周红英, 耿建珍, 崔玉荣, 李怀坤, 李惠民. 2012. 磷灰石微区原位 LA−MC−ICP−MS U−Pb 同位素定年[J]. 地球学报, 33(6): 857−864.

周统, 邱昆峰, 王瑀, 于皓丞, 侯照亮. 2022. 磷灰石 Eu/Y−Ce: 基于大数据的源区类型判别新图解[J]. 岩石学报, 38(1): 291−299.

周瑶琪, 史冰洁, 李素, 刘倩, 张云翠. 2013. 副矿物地球化学研究进展[J]. 中国石油大学学报 (自然科学版), 37(4): 59−70.

朱笑青, 王中刚, 黄艳, 王甘露. 2004. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义[J]. 稀土, 25(5): 41−45.