

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.019



“孪生元素”铌—钽的地球化学特性和研究进展

谭东波, 李东永, 肖益林*

中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026

摘要: 因为具有相同的离子电价(+5)及相似的离子半径(~ 0.064 nm), 铌和钽是地球化学性质非常相似的一对“孪生”元素. 作为高场强元素, Nb-Ta 通常赋存在金红石、角闪石、铌—钽矿、榍石和云母等矿物中. 近 20 年来特别是 21 世纪初, Nb、Ta 一直是地球化学领域的一个热点, 大量的研究关注不同铌—钽矿物的赋存状态、矿物和岩石中铌—钽含量和铌/钽比值、铌—钽矿物与熔/流体之间的元素分配的实验岩石学研究和铌—钽分异的机制及具体地质过程. 研究 Nb、Ta 具有重要的科学意义, 涉及到整个地球的元素平衡、大陆地壳的生长机制、含金红石岩石的形成源区等. 本文综合了近 20 年来铌、钽的研究内容, 系统地总结了铌、钽在地球化学研究中各方面已经取得的成果, 同时展望了未来铌—钽这对高场强元素对在地球科学研究中的潜在应用.

关键词: 地球化学; 铌; 钽; 高场强元素; 地质过程; 金红石.

中图分类号: P588

文章编号: 1000-2383(2018)01-0317-16

收稿日期: 2017-08-08

Geochemical Characteristics of Niobium and Tantalum: A Review of Twin Elements

Tan Dongbo, Li Dongyong, Xiao Yilin*

School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: Niobium and tantalum have the same oxidation state (+5) and nearly identical ionic radii (~ 0.064 nm), thus they are considered as twin elements in geological properties. As high field strength elements, Nb-Ta are usually reserved in the rutile, hornblende, Nb-Ta ores, sphene, mica and other minerals. Nb and Ta have been the hotpot in the geochemistry in the last two decades, particularly since the beginning of the 21st century, with researches focused on the geochemical characters of Nb-Ta, Nb-Ta partition coefficient between mineral and melt/fluid, and the mechanism of Nb-Ta differentiation during geological processes. The studies of Nb and Ta have enhanced the understanding of the mass balance of elements in the Earth, the growth and accretion of the continental crust, the origin of the Archean tonalitic-trondhjemitic-granodioritic magmas (TTGs), the mechanism of elemental differentiation and the source tracking of metamorphic rocks. In this paper, we present the developments of niobium and tantalum in the past two decades, aiming to facilitate the future application of niobium and tantalum in geochemical researches.

Key words: geochemistry; niobium; tantalum; high field strength element; geological process; rutile.

铌(Nb)和钽(Ta)是重要的稀有金属元素, 由于其高熔点(Nb, 2 468 °C; Ta, 2 996 °C)、高沸点(Nb, 5 127 °C; Ta, 5 427 °C), 具有耐腐蚀性、超导性、单级导电性和在高温下强度高特性, 是现代尖端电子、宇航、医疗、机械以及原子能工业中不可缺

少的重要金属原料. Nb、Ta 在元素周期表中均是第五副族元素, 同属高场强元素($\approx/r > 2$). 它们的离子具有相同的电价(+5)、非常相似的离子半径(~ 0.064 nm)和相近的负电性(Nb 为 1.6, Ta 为 1.5), 因此具有非常相似的地球化学性质, 被称为

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41473033, 41673031).

作者简介: 谭东波(1992-), 男, 博士研究生, 主要从事元素地球化学和同位素地球化学研究. ORCID: 0000-0002-4706-5886.

E-mail: dbtan@mail.ustc.edu.cn

* 通讯作者: 肖益林, E-mail: ylxiao@ustc.edu.cn

引用格式: 谭东波, 李东永, 肖益林, 2018. “孪生元素”铌—钽的地球化学特性和研究进展. 地球科学, 43(1): 317-332.

“孪生地球化学元素对”(Shannon and Prewitt, 1969). 由于这些特性, 理论上 Nb/Ta 比值在岩浆演化过程中应该保持不变, 可以作为判别源区物质的重要地球化学指标之一 (Hofmann, 1988; Green, 1995; Dostal and Chatterjee, 2000; Weyer *et al.*, 2003). 然而, 近年来越来越多的研究显示, 在很多微观到宏观的地质过程中 Nb/Ta 比值会发生明显的分异. 这些分异的发生对于某些岩石或矿物的成因以及一些特殊的地质作用具有重要的指示意义 (Xiao *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008; Beinlich *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014a; Chen *et al.*, 2015).

21 世纪以来, 随着 Nb、Ta 分析水平的提高和测量仪器的不断更新, 矿物和岩石中的 Nb、Ta 分析精度得到了极大地提高, 使自然界中各地质储库的 Nb、Ta 数据有了很大的补充和完善. 近年来大量数据显示地球上能够取到样品的储库 (陆壳、亏损地幔) 均显示比球粒陨石低的 Nb/Ta 比值 (19.9, Münker *et al.*, (2003)), 因此无法通过“互补”来实现整个硅酸盐地球的 Nb-Ta 质量平衡, 这一现象称之为“Nb-Ta paradox”. 除了硅酸盐的 Nb 缺失以外, Nb-Ta 在很多地球科学问题中具有重要的研究意义, 如根据大陆地壳具有亏损 Nb、Ta 元素和低于球粒陨石 Nb/Ta 比值的特征制约大陆地壳的生长机制和 TTG (tonalite-trondhmite-granodiorite) 成因; 利用 Nb-Cr 判别图解示踪含金红石岩石的形成源区等.

1 Nb-Ta 的赋存状态

Nb-Ta 是一种非常重要的高场强元素对, 作为地质过程和地球模式的指示剂被人们广泛应用, 其地球化学行为在俯冲带地质作用及壳-幔相互作用过程中具有重要的指示意义 (Green, 1995). 赋存 Nb-Ta 的矿物因此备受地质学家们的关注, Nb-Ta 易于富集在含 Ti 矿物中, 主要是因为相似的离子半径导致 +5 价元素 ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.066 \text{ nm}$, $r_{\text{Ta}^{5+}} = 0.065 \text{ nm}$) 对于 +4 价元素 ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.0605 \text{ nm}$) 的替代 (Tiepolo *et al.*, 2000), 目前发现主要赋存 Nb-Ta 的矿物有金红石、铌-钽矿、榍石、角闪石和云母等. 金红石是高压和超高压变质岩中最常见的副矿物之一 (Zack *et al.*, 2002), 可以强烈地影响到俯冲带的 Nb-Ta 赋存形式和 Nb/Ta 分异 (Green, 1995; Stalder *et al.*, 1998; Rudnick *et al.*, 2000;

Foley *et al.*, 2002; Klemme *et al.*, 2002), 金红石是榴辉岩中 Nb、Ta 的主要寄主矿物, 控制了全岩 90% 以上的 Nb-Ta (Zack *et al.*, 2002), 因此金红石一直以来都作为研究 Nb-Ta 的主要对象. 榍石是各类岩石中广泛存在的副矿物, 如中酸性侵入岩和中高压变质岩 (Corfu *et al.*, 1994), 研究榍石的 Nb-Ta 含量和 Nb/Ta 比值变化对于 Nb、Ta 分异的机制以及 TTG 的成因具有重要的指示意义 (John *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2015). 角闪石是一个在上地壳和上部地幔广泛存在的矿物, 特别富含 Ti 的角闪石 (韭闪石) 具有很高的温度和压力上限, 研究表明韭闪石同 CL 球粒陨石相比明显富集 Nb (Niida and Green, 1999). 黑云母和多硅白云母也是重要的富集 Nb-Ta 的矿物, 下地壳麻粒岩相岩石存在大量的黑云母, 地壳板片俯冲到地幔深度处会形成多硅白云母 (Stepanov and Hermann, 2013).

目前, 国内外已有一些研究者测定了富含 Nb-Ta 矿物与熔/流体之间的分配系数, 有助于理解 Nb-Ta 的地球化学行为. 矿物与玄武质熔体之间 Nb、Ta 分配系数实验结果表明: 金红石不仅会强烈富集 Nb 和 Ta, 而且可以在生长过程中显著分异 Nb 和 Ta ($D_{\text{Ta}} > D_{\text{Nb}}$) (Green and Pearson, 1987; Brenan *et al.*, 1994; Horng and Hess, 2000; Foley *et al.*, 2002; Rapp *et al.*, 2003; Schmidt *et al.*, 2004; Klemme *et al.*, 2005; Xiong *et al.*, 2005, 2011), Schmidt *et al.* (2004) 实验研究表明 $D_{\text{Nb}}^{\text{rutile/melt}}$ 和 $D_{\text{Ta}}^{\text{rutile/melt}}$ 随着 SiO_2 含量和聚合度增加而增加, 随着熔体中 TiO_2 含量增加而减小. 角闪石对 Nb、Ta 的分异能力会随着其 $\text{Mg}^{\#}$ 降低而升高, TiO_2 含量增加而增加 (Adam *et al.*, 1993, 2007; Brenan *et al.*, 1995; Dalpé and Baker, 2000; Tiepolo *et al.*, 2000; Adam and Green, 2003, 2006; Xiong *et al.*, 2005; Qian and Hermann, 2013; Li *et al.*, 2017). Prowatke and Klemme (2005) 实验发现榍石对 Nb、Ta 分异很明显 ($D_{\text{Nb}}^{\text{sphene/melt}} = 4.9 \sim 88.0$, $D_{\text{Ta}}^{\text{sphene/melt}} = 1.3 \sim 7.3$), Stepanov and Hermann (2013) 的实验表明 Nb 相比于 Ta 更易进入黑云母和多硅白云母中 ($D_{\text{Nb/Ta}}^{\text{Biotite/melt}} = 1.8 \sim 3.2$, $D_{\text{Nb/Ta}}^{\text{Phengite/melt}} = 2.8$).

2 Nb、Ta 的分析方法

由于 Nb、Ta 是难熔的痕量元素, 尤其是 Ta 在某些岩石矿物中含量很低 (如 Ta 在橄榄岩类样品中只有几个 $\mu\text{g/g}$), 因此精确测定 Nb、Ta 含量直接

关系到 Nb/Ta 比值的变化,并会进一步影响到对地质现象的观察和对地质问题的解释.早期研究中,对 Nb、Ta 分析测试主要采用的是火花源质谱法(SSMS)、X 射线荧光光谱分析方法(XRF)、仪器中子活化分析法(INAA)和放射化学中子活化分析方法(RAAA)(Hall and Plant, 1992; Totland *et al.*, 1992),尽管这些方法能对一些地质样品的 Nb、Ta 含量进行测定,但同时也存在着一些不可忽视的缺点:样品的前处理十分复杂、定量分析样品数据的重复性和准确度较差.

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以灵敏度高、背景值低、精度好、线性范围宽、检测限低(可达 10^{-6} $\mu\text{g}/\text{mL}$)和多元素同时分析而著称.ICP-MS 分析检测技术近年来发展迅速,应用广泛,在 Nb、Ta 元素含量的精确测定和解决与 Nb、Ta 相关的地质问题中起到了巨大的促进作用.但是 Nb、Ta 元素的精确测定还在存在一些困难,主要包括以下几个方面:(1)富集 Nb、Ta 的副矿物(如金红石)难以完全溶解;(2)ICP-MS 进样系统对于 Ta 等元素的强记忆效应;(3)用于 ICP-MS 分析的样品在化学处理和溶液放置期间,Nb、Ta 可能会在容器壁发生水解和聚合反应导致部分吸附和沉降;(4)仪器分析检出限和分析精度;(5)灵敏度漂移和基体效应的制约.一般采取微波消解溶样(Totland *et al.*, 1992)、酸溶+碱熔方式(Eggins *et al.*, 1997; 王蕾等, 2003; 胡圣虹等, 2003; 李献华, 2002)和密封高温高压消解技术(Münker, 1998; 何红蓼等, 2002)可以有效地解决样品难以溶解的问题;Barth *et al.*, 2000)认为在样品制备溶液中加入少量 HF 或 HNO_3 可以抑制这些元素的“丢失”;近年来推出了新一代 ICP-MS(如 Agilent、Thermo、Elan、Varian、Attom、Optimass、Neptune 和 Nu Plasma)大大降低了检出限,有效地提高了 Nb、Ta 元素的测定精度;可以采用标准加入法(Longerich *et al.*, 1990)、同位素稀释法(Xie *et al.*, 1994)、多元素内标校正技术(Doherty *et al.*, 1989)、外标校正技术(Cheatham *et al.*, 1993)和内外标校正技术的结合(Garbe-Schönberg, 1993)去克服仪器灵敏度漂移和基体效应的缺点.

ICP-MS 分析中经常采用常规溶液雾化进样方法,无法满足人们对单矿物的原位微区分析的需求,激光剥蚀作为一种新的进样方法,与 ICP-MS 结合,构成激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICPMS).由于这一分析方法不需要先溶样,避免了

Nb、Ta 元素在溶样过程中产生的问题,并且可以对单矿物(如金红石、榍石等)进行原位微区分析,因而这一分析方法应用越来越广泛(Günther *et al.*, 1999; Gao *et al.*, 2002).

3 各主要地质储库的 Nb/Ta 比值

随着 Nb-Ta 分析技术的不断提高,关于不同岩石、矿物和地质储库的 Nb/Ta 比值数据得到了极大的丰富,本文对前人报道的数据总结如下(图 1).

3.1 球粒陨石

Jochum *et al.* (1986) 采用火花源质谱法(SSMS)分别对 8 个碳质球粒陨石进行了 Nb 含量测定,采用放射化学中子活化分析法(RAAA)对 3 个碳质球粒陨石进行了 Ta 含量测定,分别测得 $\text{Nb} = 0.246 \times 10^{-6}$, $\text{Ta} = 0.014 \times 10^{-6}$, $\text{Nb}/\text{Ta} = 17.57$.Münker *et al.* (2003)对 14 个球粒陨石样品(1 个 CL1, 2 个 CK4, 5 个 CM2 和 6 个 CV3)进行了 MC-ICP-MS 测定,研究表明碳质球粒陨石样品经常含有亏损 Nb 的难熔包体,因此这类样品在数据处理时需要被剔除.实验测得 Nb/Ta 比值为 19.9 ± 0.6 ,尽管这一数值比前人测的高出约 13%(Jochum *et al.*, 2000; Weyer *et al.*, 2002),但是由于单斜辉石和富 Mg 石榴石主导的部分熔融过程中,Nb/Ta 和 Zr/Hf 应有正相关性,且 Münker *et al.* (2003)测的 Nb/Ta 比值与 Zr/Hf 比值有更好的正相关性,目前地学界引用最多的球粒陨石的 Nb/Ta 比值为 19.9.

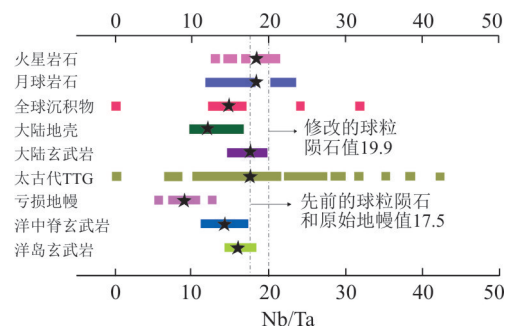


图 1 太阳系中不同岩石类型的 Nb/Ta 比值

Fig.1 Nb/Ta ratios of different types of rocks in the solar system

数据据 Jochum *et al.* (1986)、Barth *et al.* (2000)、Rudnick *et al.* (2000)、Kamber and Collerson (2000)、Münker *et al.* (2003)、Münker *et al.* (2004)、Workman and Hart (2005)、Pfänder *et al.* (2007).黑色五角星代表各类岩石的平均 Nb/Ta 比值

3.2 大陆地壳

Barth *et al.* (2000) 采用 ICP-MS 分别对 11 个黄土样品 (分别来自 Banks Peninsula、New Zealand、Kansas、Iowa、USA、Kaiserstuhl and Germany) 和 22 个页岩样品 (前太古代澳大利亚页岩) 进行了测定. 测得上地壳的 $Nb = 11.5 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.92 \times 10^{-6}$, 并且上地壳和整个大陆地壳的微量元素配分模式具有很强的相似性, 据此估计整个地壳的 $Nb = 8 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.7 \times 10^{-6}$, $Nb/Ta = 12 \sim 13$.

3.3 亏损地幔 (DM)

Rudnick *et al.* (2000) 对西非和西伯利亚克拉通榴辉岩捕虏体中金红石进行了 Nb、Ta 含量分析, 估算出亏损地幔 $Nb = 0.12 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.007 \times 10^{-6} \sim 0.022 \times 10^{-6}$, 平均 $Nb/Ta = 15.5$. Workman and Hart (2005) 对深海橄榄岩样品中微量元素进行了精确测定, 得出其 $Nb = 0.1485 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.0096 \times 10^{-6}$, 而 $Nb/Ta = 15.46$, 代表了亏损地幔的 Nb-Ta 组成.

3.4 洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩以及岛弧玄武岩

Kamber and Collerson (2000) 对大西洋、印度洋和太平洋的洋中脊玄武岩样品用 MC-ICPMS 进行了测定, $Nb/Ta = 16.7 \pm 1.8$. Pfänder *et al.* (2007) 选取了洋岛玄武岩样品进行了测定, 整个洋岛玄武岩的 Nb/Ta 值在 14.6~17.6, 具有一定的变化范围. Münker *et al.* (2004) 用 MC-ICPMS 分析方法对勘察加半岛和阿留申群岛西部的岛弧玄武岩进行了 Nb、Ta 含量精确测定, 得出 $Nb = 0.906 \times 10^{-6} \sim 17.800 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.0464 \times 10^{-6} \sim 1.0196 \times 10^{-6}$, $Nb/Ta = 11.3 \sim 17.8$.

3.5 外星体 (月球和火星) 岩石

Münker *et al.* (2003) 对月球上不同种类的岩石 (月海玄武岩、铁斜长岩、克里普高地角砾岩、克里普土壤、克里普玄武岩和陨击冲熔物) 进行了 Nb、Ta 含量分析, 得出 $Nb = 0.0314 \times 10^{-6} \sim 67.4000 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.00256 \times 10^{-6} \sim 3.15000 \times 10^{-6}$, $Nb/Ta = 13.3 \sim 22.9$. Münker *et al.* (2003) 对火星上的玄武岩、橄榄岩、单斜辉石岩和斜方辉石岩进行了 Nb、Ta 含量分析, $Nb = 0.087 \times 10^{-6} \sim 4.50 \times 10^{-6}$, $Ta = 0.00597 \times 10^{-6} \sim 0.22700 \times 10^{-6}$, $Nb/Ta = 13.0 \sim 20.8$.

4 自然界 Nb、Ta 的迁移与分异

早期的研究表明俯冲板片脱水过程中, Nb、Ta

表现为极低的流体活动性, 是不活动性元素, 不易发生迁移 (McCulloch and Gamble, 1991; Brenan *et al.*, 1994; Pearce and Peate, 1995). 如岛弧火山岩明显亏损高场强元素 (Nb、Ta 等), 有学者认为相对于 LREE 和 LILE, Nb、Ta 的流体活动性明显较低, 这样导致俯冲相关流体交代的地幔楔相对富集 LREE 和 LILE, 亏损 HFSE (McCulloch and Gamble, 1991; Pearce and Peate, 1995). 实验岩石学研究表明金红石在富水流体中的溶解度很低, 金红石和富水流体之间的 D_{Nb} 和 D_{Ta} 分别高达 194 和 147 (Ayers and Watson, 1993; Audétat and Keppler, 2005; Tropper and Manning, 2005). 然而近年的大量研究表明, 由高级变质岩脱水形成的变质流体脉中含有大量的金红石, 并且非常富集 Nb、Ta, 暗示了在板片深俯冲过程中, Nb、Ta 在一定条件下可以较大程度地溶解在流体中, 并且发生迁移 (Xiao *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007; John *et al.*, 2008, 2012; Zhang *et al.*, 2008; Beinlich *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2012). 如 Gao *et al.* (2007) 发现西天山的蓝片岩和榴辉岩中, 含金红石的榴辉岩相变质脉普遍发育, 有的长度甚至高达几十米, 说明了 Nb-Ti-Ta 的运移尺度之大. 另外金红石和榍石可以作为子矿物存在于流体包裹体中 (Philippot and Selverstone, 1991); F 含量增强能显著提高流体中金红石的溶解度, 而 CO_2 浓度增加能够诱发流体中金红石沉淀 (Gao *et al.*, 2007), 都说明了 Ti-Nb-Ta 具有明显的流体迁移性.

越来越多的研究表明, 在很多微观到宏观的地质过程中, Nb、Ta 不仅可以发生迁移, 而且在迁移过程中可以发生明显的分异. 目前对于 Nb、Ta 分异的机制主要存在 3 种解释:

(1) 流体作用. 流体作用被认为是造成 Nb、Ta 分异最重要和最常见的地质过程. Xiao *et al.* (2006) 第一次揭示了大陆深俯冲过程中金红石高度分异的 Nb/Ta 分异现象: 在约 8 mm 的颗粒尺度内其 Nb/Ta 比值变化范围为 5.4~29.1, 说明了在金红石的生长过程中, Nb、Ta 发生了强烈的分异. Huang *et al.* (2012) 进一步系统地调查了碧溪岭岩体内部的 Nb-Ta 分布特征和俯冲流体之间的关系, 发现高压脉中金红石 Nb/Ta 比值低于对应的远离脉的榴辉岩中的金红石 Nb/Ta 比值, 说明区域性流体活动和强烈的水岩相互作用能导致显著的 Nb、Ta 迁移和分异; 脉金红石具有显著的核部低、边部高的 Nb/Ta 比值环带, 说明它们是在不同的变质阶段多次结

晶形成以及成脉流体的 Nb/Ta 比值由早期的低值演化到晚期的低值。Zhang *et al.* (2008) 对苏北东海池庄榴辉岩及其脉体中的金红石进行微量元素分析, 脉体中金红石的 Nb/Ta 比值平均为 12.1, 而榴辉岩围岩中金红石的 Nb/Ta 比值为 21.9~36.4, 结合榴辉岩和脉体矿物中发现的原生多相固体+流体包裹体研究, Zhang *et al.* (2008) 提出在大陆深俯冲的超高压变质过程中存在一种富硅酸盐的超临界流体, 正是由于 Nb 和 Ta 在超临界流体中具有不同的活动性和分配系数, 导致了 Nb、Ta 发生了分异。

(2) 特殊的岩浆过程。普通的岩浆作用很难造成明显的 Nb/Ta 分异, 但是仍存在一些较为特殊的岩浆过程可以造成显著的 Nb-Ta 分异, 比如涉及低 $Mg^{\#}$ 角闪石或高 $Mg^{\#}$ 石榴石分离结晶的岩浆过程, 以及超过 80% 辉石、长石和橄榄石的堆晶作用 (Foley *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2017)。如 Foley *et al.* (2002) 认为角闪石对 Nb、Ta 的分异能力会随着 $Mg^{\#}$ 的降低而升高, 当 $Mg^{\#}$ 超过 80 时, 角闪石不能使 Nb-Ta 发生分异, 因此他认为俯冲板片在低 $Mg^{\#}$ 角闪岩发生 Nb-Ta 分异, 形成低 Nb/Ta 比值的大陆地壳。最近 Li *et al.* (2017) 实验岩石学研究表明岩浆过程中的角闪石分离结晶作用同样可以导致 Nb/Ta 的分异。

(3) 氧逸度。V 是俯冲带中一个重要变价微量元素, 以 V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 存在, 并且在金红石中的含量一般可达几百 $\mu g/g$ 甚至上千 $\mu g/g$, 因此氧逸度可能对金红石中 V 的分配产生重要的影响。在金红石中, 由于 V^{4+} 和 Ti^{4+} 的价态一致, 并且 V^{4+} 较 V^{3+} 和 V^{5+} 更接近 Ti^{4+} , 因此 V^{4+} 在金红石中相容性最强, 并得到实验岩石学的证明 (Xiong *et al.*, 2005), 由于 Nb 和 V^{4+} 取代的都是金红石中的 Ti^{4+} 的八面体位置, 两者存在着竞争关系, 因此更多的 V^{4+} 进入到金红石中意味着 Nb 所能取代的 Ti^{4+} 位置的减少。Liu *et al.* (2014) 测定了大量来自大别-苏鲁超高压榴辉岩中金红石的微量元素组成, 发现这些陆壳成因的金红石中 Nb 和 V 在不同氧逸度条件下表现出不同的相关性; 他认为榴辉岩金红石中的 Nb 和 V 的相关性是由于氧逸度的改变导致了 V 分配系数的改变, 从而间接影响了金红石中的 Nb 分配, 在高 D_V 条件下, 金红石中的 Nb 分配会受到抑制, 反之亦然, 因此氧逸度间接地影响了 Nb 在金红石中的分配, 对 Nb、Ta 分异具有一定的控制作用。

5 “Nb-Ta paradox”和寻找高 Nb/Ta 比值的储库

到目前为止的大量数据显示, 两大地质储库大陆地壳 (平均 Nb/Ta = 12~13, Barth *et al.*, 2000) 和亏损地幔 (平均 Nb/Ta = 15.5; Jochum *et al.*, 2000; Rudnick *et al.*, 2000; Workman and Hart, 2005), 具有明显不同的 Nb/Ta, 且均明显低于球粒陨石的 Nb/Ta。这表明: (1) 在壳幔分异的过程中, 发生了非常显著的 Nb-Ta 分异; (2) 陆壳和亏损地幔的 Nb/Ta 值不能互补, 两者皆低于原始地幔或球粒陨石 Nb/Ta 值 (Nb/Ta = 19.9; Münker *et al.*, 2003), 因此存在明显的壳/幔不耦合, 因为从质量平衡的角度来看, 地球上应该“对应的”存在着具有高于球粒陨石值 (>19.9) 的地质储库来平衡陆壳和亏损地幔较低的 Nb/Ta 比值 (McDonough, 1991; Kamber and Collerson, 2000; Rudnick *et al.*, 2000; Münker *et al.*, 2003)。但是目前科学家们对高 Nb/Ta 比值的储库还未形成统一的认识, 因此, Nb-Ta 的壳幔不耦合以及高 Nb/Ta 比值的地质储库的缺失, 成为了目前地球化学研究中的未解之谜, 即“Nb-Ta paradox” (图 2)。针对这一“paradox”, 科学家们一直在寻找高 Nb/Ta 的地质储库, 目前主要有以下几种观点。

5.1 含金石榴辉岩是高 Nb/Ta 比值储库?

根据硅酸盐地球所有已发现的储库都具有低于球粒陨石的 Nb/La 和 Ti/Zr 值, McDonough (1991) 最早提出在深部地幔处存在俯冲洋壳部分熔融后残

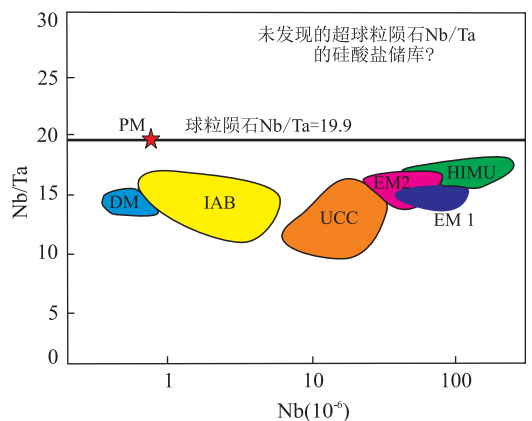


图 2 硅酸盐地球不同地质储库的 Nb-Nb/Ta 关系

Fig. 2 The Nb content and Nb/Ta ration diagram of main geological reservoirs in the Earth

数据来源: Chondrite 据 Münker *et al.* (2003); DM 据 Rudnick *et al.* (2000)、Workman and Hart (2005); UCC 据 Barth *et al.* (2000); IAB 据 Münker *et al.* (2004); HIMU、EM1 和 EM2 据 Pfänder *et al.* (2007)

余的金石榴辉岩储库,并且大约可以达到整个硅酸盐地球质量的 2%,从而可以平衡大陆地壳和亏损地幔亏损的 Nb。这一观点也得到了其他学者的支持:(1) Rudnick *et al.* (2000) 等调查了西非和西伯利亚克拉通榴辉岩捕虏体中金红石 Nb、Ta 含量后,发现其 Nb/Ta (19~37, 平均为 24) 普遍高于球粒陨石;由此,他们认为在下地幔处存在一个由俯冲洋壳部分熔融残余形成的榴辉岩储库,并通过模拟计算认为此储库约占整个地幔体积的 6% 才能够平衡整个地球硅酸盐体 Nb-Ta 体系。(2) 其他学者也发现俯冲板片脱水或部分熔融后的残余榴辉岩具有高 Nb/Ta 比值 (Nb/Ta = 33.5, Kamber and Collerson, 2000; Nb/Ta = 21.9~36.4, Zhang *et al.*, 2008)。然而 Wade and Wood (2001) 首先质疑相当于地幔体积的 6%、能够平衡整个硅酸盐地球的 Nb 亏损的榴辉岩是否存在? 对这一观点的强烈质疑还是来自于实验结果 (Schmidt *et al.*, 2004; Klemme *et al.*, 2005; Xiong *et al.*, 2005, 2011): 大量的高温、高压部分熔融实验结果均显示: 含水玄武岩和硅酸盐熔体平衡的金红石中 Ta 的分配系数明显高于 Nb 的分配系数 ($D_{Nb}^{rutile/melt} < D_{Ta}^{rutile/melt}$), 这表明, 在玄武质的俯冲洋壳部分熔融出现金红石相时, Ta 更倾向于进入金红石晶格, 而 Nb 更容易进入熔体, 因此实验结果并不支持含金石榴辉岩是高 Nb/Ta 比值储库的观点。但是也有学者认为 Nb-Ta 分异应发生在金红石出现之前, 即脱水-熔融阶段中, 富含 Ti 的角闪石、黑云母或白云母等矿物更倾向于富集 Nb, 产生低 Nb/Ta 的熔/流体, 可能对 Nb-Ta 分异起决定性作用 (Xiao *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2009; Tiepolo and Vannucci, 2014); 在金红石相出现之后, 由于金红石对 Nb-Ta 具有绝对控制作用, 之前阶段分异的结果便被金红石继承下来, 因此金石榴辉岩常常表现为超球粒陨石 Nb/Ta 的特征, 与金红石不能有效地分异 Nb、Ta 的实验结果之间并不矛盾。因此金石榴辉岩很可能是超球粒陨石的高 Nb/Ta 比值储库。

5.2 地核是高 Nb/Ta 比值储库

一般认为 V、Cr 等亲铁元素易进入地核, 因此在硅酸盐地球中是亏损的 (Allègre *et al.*, 1995; McDonough *et al.*, 1995), 然而难熔的亲石元素 (如 Ca、Sc 和 REE) 不易进入地核。传统意义上认为 Nb 是难熔的亲石元素, 前人的实验岩石学表明: 在超高温 (1 075~2 300 °C) 和超高压 (2.5~25 GPa) 条件下, Nb 和 V 在液态金属相和液态硅酸盐熔体相之间具有相

似的分配行为, 因此有理由相信在核幔边界的压力下, Nb 应该具有亲铁性, 地球上的部分 Nb 被储存在地核中, 所以地核可能是高 Nb/Ta 比值的储库 (Wade and Wood, 2001; Münker *et al.*, 2003; Wood *et al.*, 2008)。但是对铁陨石的实测测试结果有的支持该观点 (Jochum *et al.*, 2002), 有的则不支持这一观点 (Kamber *et al.*, 2003); 同时, 对于 Nb-Ta 的地球化学特征也受控于地核形成时的参数, 如温度、压力和地核中的碳含量等 (Wood *et al.*, 2008), 因此对于此观点的正确性需要后续的研究来验证。

5.3 高 Nb/Ta 比值储库存在于下地壳或深部地幔

Stepanov and Hermann (2013) 通过黑云母和花岗质熔体的平衡熔融实验和自然样品调查的数据, 发现 Nb 较 Ta 更容易进入黑云母, 不易进入熔体, 因此 Nb 相对容易富集在地壳部分熔融的残留物中, 即富黑云母的地壳岩石初始熔融产生的残留体均有高 Nb/Ta 比值, 再进一步部分熔融会消耗黑云母, 形成包晶金红石和钛铁矿并继承保留了高 Nb/Ta 比值的特征。同理, Nb 较 Ta 更易进入富 Ti 的多硅白云母, 不易进入熔体, 沉积物随着板块发生俯冲, 当俯冲到一定深度时, 发生部分熔融, 残留物中出现的富 Ti 多硅白云母可以保存高的 Nb/Ta 比值, 因此他们认为高 Nb/Ta 比值的储库也可能出现在深部地幔。

5.4 早期富集地壳储库 (EESR) 是高 Nb/Ta 比值储库

现有数据表明月球上的玄武岩 (同化了高度演化的富 Fe 岩石和月球地壳的粒状火成岩) 是唯一的、大型的超球粒陨石的地质储库, 这类富 Fe 岩石富集不相容元素, 被认为代表着月球岩浆海最后一次结晶的产物。Nebel *et al.* (2010) 精确测定了富 Fe 的晚期岩套和印度元古代陆地表面的斜长岩, 并根据样品的地球化学特征推断出它们是最后一次陆地岩浆海的残留物, 数据显示其 Nb/Ta 比值高达 33.1, Nb 的含量高达 338×10^{-6} , 据此他认为冥古宙后期阶段陆地岩浆海冷凝形成的早期富集地壳 (EESR) 具有富 Fe、Nb 和高 Nb/Ta 比值的特征, 早期富集地壳会发生俯冲, 并储存在深部地幔, 只是至今尚未发现。因此 EESR 是人们一直寻找的高 Nb/Ta 比值的地质储库, 可以弥补硅酸盐地球的 Nb 不足。

5.5 交代的大陆岩石圈地幔是高 Nb/Ta 比值储库

大陆玄武岩可以反映大陆岩石圈地幔的熔体组成, 德国中部的碱性玄武岩就是由这种典型熔体形成的岩石。Pfänder *et al.* (2012) 对岩石中的 Nb、Ta

含量进行了精确测定,得出其 $Nb/Ta=15.0\sim 19.1$, 尽管仍低于球粒陨石值 ($Nb/Ta=19.9\pm 0.6$, Munker *et al.*, 2003), 但是较洋岛玄武岩 ($Nb/Ta=15\sim 16$, Pfänder *et al.*, 2007)、大陆地壳 ($Nb/Ta=12\sim 13$, Barth *et al.*, 2000) 和整个硅酸盐地球 ($Nb/Ta=14$, Munker *et al.*, 2003) 有了较大的升高, 这暗示了在大陆岩石圈地幔有可能存在着更高 Nb/Ta 比值储库; 同时通过数字模拟计算, 他们发现约有 30% 丢失的 Nb 储存在大陆岩石圈地幔。另外, Cr 尖晶石在岩石圈地幔深度处是一种普遍存在的矿物, Bodinier *et al.* (1996) 认为岩石圈地幔的 Cr 尖晶石表面会有钛氧化物和金云母构成的反应层, 尽管这种反应层很薄, 但是可以控制全岩 Nb-Ta 含量的 45%~90%, 因此岩石圈地幔深度处的 Cr 尖晶石橄榄岩也可能是一个高 Nb/Ta 比值的潜在储库。

5.6 硅酸盐地球非球粒陨石化

之前一直探讨的 Nb-Ta 之谜和寻找高 Nb/Ta 比值的地质储库都是建立在硅酸盐地球的难熔亲石元素和球粒陨石具有同样的比例的基础上。Campbell and O'Neill (2012) 观察到硅酸盐地球的 $^{142}Nd/^{144}Nd$ 比值远高于球粒陨石, 他们猜测地球并不是球粒陨石化, 因此不存在 Nb 丢失问题; 或者仅仅在行星形成的最后阶段发生碰撞丢失了部分 Nb, 导致了如今硅酸盐地球的 Nb 不足, 因而硅酸盐地球本身的 Nb/Ta 比值就低于球粒陨石, 当然也就不存在 Nb-Ta 之谜的疑问了。

6 Nb、Ta 的地球化学应用

6.1 Nb-Ta 对大陆地壳生长机制的制约和 TTG 成因的启示

地球区别于太阳系中其他星球的重要特征之一, 是它具有一个经化学分异形成的坚硬外壳——地壳, 其由两部分组成: 大陆地壳和海洋地壳 (Rudnick *et al.*, 2000)。大陆地壳是硅酸盐地球的重要组成部分, 占地球表面的 1/3 (Rudnick and Gao, 2003), 其厚度大致为 20~60 km, 平均厚度为 39 km (Christensen and Mooney, 1995)。总体陆壳的平均成分以中性火成岩 (安山岩) 为主, 其主要地球化学特征是富集 Rb、Cs、Ba、Th 和 U 等大离子亲石元素和亏损 Nb、Ta、Ti 等高场强元素, 虽然大陆地壳的质量仅占整个硅酸盐地球质量的 0.6%, 但是它含有的不相容元素 (如 Th、U、Rb、Ba 等) 占整个硅酸盐

地球的 20%~70%。因此, 详细了解大陆地壳的生长机制和演化历史, 对于认识地球的形成和演化, 乃至太阳系行星的演化, 都具有重要的意义。

目前, 对于大陆地壳具体的生长机制、演化过程, 以及如何获得总体为安山质的地球化学组成等一系列问题上, 科学家们仍未达成共识。基于大陆地壳具有亏损的 Nb、Ta 元素以及明显的低于硅酸盐地球上的其他地质储库的 Nb/Ta 比值的观察 (Rudnick and Fountain, 1995; Plank and Langmuir, 1998; Barth *et al.*, 2000), 大多数学者相信, 形成大陆地壳最重要的化学骨架和特征的物质来源是地球早期俯冲板块部分熔融形成的岩浆 (Rudnick *et al.*, 2000; Foley *et al.*, 2002; Rapp *et al.*, 2003), 这些岩浆也有可能经历过后期的改造 (Gao *et al.*, 2007); 同时, 与俯冲有关的岛弧岩浆作用也是大陆地壳生长的重要方式 (Taylor, 1967; 彭松柏等, 2016)。Ding *et al.* (2009) 认为在太古代, 由于地温梯度较高, 主要是俯冲板块含水区域发生部分熔融是形成大陆地壳的主要过程, 而如今地温梯度较太古代偏低, 地幔楔部分熔融是产生弧岩浆的主要过程, 通过弧岩浆作用以增生大陆地壳。但是也有学者持不同观点: Kamber *et al.* (2002) 认为太古代的地壳形成机制类似于现代岛弧而与板块俯冲无关; Smithies (2000) 认为加厚洋壳产生的熔体对于大陆地壳的形成和增生具有更重要的作用。

太古宙时期 (4.0~2.5 Ga) 的大陆地壳主要是由 TTG 片麻岩组成, 研究 TTG 的起源和成因对于大陆地壳的演化、增生和再造具有重要的指示意义。一直以来对于 TTG 岩系的成因存在很大的争议, 20 世纪 70 年代学者们所提出的含水变玄武岩部分熔融的残留相 (Arth and Hanson, 1975; Arth, 1979)、地幔部分熔融形成之后的后期流体交代的产物 (Peterman and Berker, 1976) 由于不同原因被舍弃。Martin *et al.* (2005) 在前人的观点上 (Martin, 1993), 基于 TTG 岩系与埃达克岩的化学成分具有相似性, 提出 TTG 岩系形成于俯冲环境含水洋壳的部分熔融, 目前, 这一观点被大部分学者所接受。大量数据表明 TTG 具有 Nb-Ta 负异常和低 Nb/Ta 比值的地球化学特征 (Barth *et al.*, 2000; Foley *et al.*, 2002; Rapp *et al.*, 2003), 从而几种 TTG 成因模型被提出:

(1) 角闪岩—熔体模型。Foley *et al.* (2002) 认为若假设源岩的 Nb/Ta 比值等于原始地幔的 Nb/Ta 比值 (17.4; Sun and McDonough, 1989), 则熔体的

Nb/Ta 比值可高达 25 以上,数据表明,TTG 的 Nb/Ta 比值变化范围很大,大多数为 20 及以下,暗示了有相当部分的残留相不含金红石,部分熔融的残留相组合为石榴角闪岩.考虑到低 $Mg^{\#}$ 角闪石和熔体之间的分配系数 $D_{Nb} > D_{Ta}$,而金红石与熔体之间的分配系数 $D_{Nb} < D_{Ta}$,Foley *et al.*(2002)提出在没有金红石存在的情况下,俯冲洋壳在角闪岩相低程度的部分熔融($F < 15\%$)可以产生太古代片麻岩特征的低 Nb/Ta 比值.近期,Li *et al.*(2017)的实验结果表明弧岩浆冷却结晶过程中,角闪石的 $Mg^{\#}$ 随着温度的降低而降低,同时熔体的聚合度相应升高,这使得角闪石/熔体之间的分配系数也随之升高,并且 $D_{Nb}^{amph/melt}/Ta$ 从小于 1 变成大于 1,也就是说 Nb-Ta 的分异会随着结晶过程而增强,因此他认为弧岩浆的演化过程过程中,需要角闪石作为主要的结晶相.

(2) 榴辉岩—熔体模型.Rapp *et al.*(2003)认为:①Foley *et al.*(2002)采用的是角闪石与玄武质熔体的 Nb/Ta 分配系数,在模拟 TTG 形成的计算中应该采用角闪石与中酸性熔体的分配系数;②大部分 TTG 具有低于原始地幔的 Nb/Ta 值是其原岩的 Nb/Ta 低于原始地幔值的缘故;③角闪岩—熔体模型不能解释太古代 TTG 片麻岩特征的 Nb-Ta 负异常和其他微量元素特征(如高 Sr/Y 和 La/Yb 比值),因此在用实验证明了具有低 Nb/Ta 比值的含水玄武岩在榴辉岩相发生部分熔融可以产生与 TTG 类似组成的岩浆基础上,他提出太古代 TTG 片麻岩是由具有低 Nb/Ta 比值的含金红石的俯冲洋壳在榴辉岩相部分熔融产生的熔体中形成的.Xiong *et al.*(2005)认为含水榴辉岩部分熔融产生的熔体具有和 TTG 相同的微量元素特征,并且含水榴辉岩部分熔融产生的残留相矿物组合和变玄武岩熔融产生的残留相组合相同.而对于无水榴辉岩,只有当石榴石中的重稀土分配系数很低时,才有可能产生 TTG.Klein *et al.*(2000)实验表明石榴石的重稀土分配系数很低时要求温度高于 1 100 °C,并且 Martin(1986)认为太古宙的地温梯度线和干的玄武岩固相线不会相交,因此 Xiong *et al.*(2005)认为无水的榴辉岩部分熔融不会产生 TTG,只有含水的榴辉岩才可以.

(3) 区域精炼脱水熔融模型.鉴于 Foley *et al.*(2002)与 Rapp *et al.*(2003)之间的矛盾:如果残留相矿物组合是不含金红石的石榴角闪岩,与之平衡的熔体 Nb/Ta 比值低于原岩,但 Ta 相对于 LILE 不亏损;若残留相是含金红石榴辉岩,熔体的 Nb、

Ta 相对于 LILE 亏损,但 Nb/Ta 比值高于原岩.Xiao *et al.*(2006)在研究大别—苏鲁超高压变质榴辉岩时,发现金红石的边—核—边剖面出现 Nb/Ta 比值环带,表明在俯冲过程中 Nb-Ta 发生了明显的分异,并与某一阶段出现低 Nb/Ta 比值的流体有关;因此 Xiao *et al.*(2006)提出了“区域精炼脱水熔融”模型,此模型指出俯冲板片内冷外热以及 Nb-Ta 分异发生在不同阶段的脱水过程.在小于 1.5 GPa 时,金红石没有出现,Nb-Ta 分异主要受控于角闪石,此时由俯冲板片热的部分脱水产生的流体具有较低的 Nb/Ta 比值,这些流体流向俯冲板片冷而湿的部位形成低 Nb/Ta 比值的源区.俯冲板片继续俯冲,金红石形成以后,俯冲板片冷而湿的部位发生部分熔融产生 TTG 片麻岩特征的 Nb/Ta 比值.

(4) 榴石—熔体模型.自然样品和实验岩石学均表明榴石相比于金红石分异 Nb-Ta 能力更强(Green and Pearson, 1987; Prowatke and Kl-emme, 2005; Beinlich *et al.*, 2010; John *et al.*, 2012),John *et al.*(2012)提出俯冲洋壳在榴辉岩相部分熔融时,进变质生长的榴石和金红石的相对丰度制约了所观察到 TTG 高度变化的 Nb/Ta 比值,当残留相中榴石/金红石丰度高时,俯冲洋壳部分熔融产生的熔体具有高 Nb/Ta 比值,反之产生的熔体具有低 Nb/Ta 比值,因此只有当高程度部分熔融消耗完残留相中的榴石和金红石,此时产生的熔体具有相当低的 Nb/Ta 比值.

6.2 利用 Nb/U 比值能否限定大陆地壳的形成时间?

大陆地壳的形成时间是现代地球科学研究中重要的科学问题之一,也是大陆动力学研究中的重要内容(Allègre and Jaupart, 1985),所谓陆壳的形成时间是指物质从地幔中分离出来滞留在地壳中的时间,学者们对于陆壳是何时形成这一问题上一致缺乏统一的认识.确定陆壳的形成时间有两种方法:一种是同位素年代学方法,可以确定时间的同位素体系有 K-Ar、Rb-Sr、Sm-Nd 和锆石 U-Pb 定年(Hurley and Rand, 1969; Turcotte and Kellogg, 1986),但是 K-Ar 和 Rb-Sr 同位素体系封闭温度较低,抗后期干扰能力较差,因而得到的结果低估了陆壳的形成时间(Goldstein, 1988).Miller *et al.*(1986)通过沉积物的 Nd 模式年龄确定了陆壳的形成时间为 2.0 Ga,但是 Nd 模式年龄在运用过程中会存在一些问题,如岩浆混合作用和陆壳物质的混染作用(Arndt and Goldstein, 1987),此时计算出来的模式年龄是混合年龄,没有明

确的年代学意义.另一种方法是用像同位素一样性质相似的微量元素比值(isotope-like trace element ratios,简称 ISOTER)——主要是指高度不相容元素的含量比值(如 Nb/U、Th/La 等),去确定陆壳的形成时间.Hofmann *et al.*(1986)提出用古老的玄武岩 Nb/U 值可以限定大陆地壳的平均年龄;地幔部分熔融形成大陆地壳的过程中,Nb 和 U 表现为不相容元素,并且 U 的不相容性强于 Nb,因此 Nb、U 更易富集在地壳中(大陆地壳的 Nb/U=10; Rudnick and Fountain, 1995);原始地幔(Nb/U=30; Anders and Grevesse, 1989);另外在洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩的形成过程中,Nb 和 U 都表现出很强的不相容性和相近的分配系数,洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩的 Nb/U 值(Nb/U=47; Hofmann *et al.*, 1986)高于原始地幔值,这是由于早期大陆地壳的萃取作用导致的.Hofmann *et al.*(1986)认为古老玄武岩中的 Nb/U 值在 30~47 之间,具体值取决于大陆地壳的生长速率和平均年龄.Sylvester *et al.*(1997)对 Yilgarn 克拉通前寒武纪的玄武岩进行了 Nb/U 比值分析,此处的玄武岩没有经过地壳混染作用(Lesher and Arndt, 1995),发现大陆地壳的形成时间为 2.7 Ga,甚至更久远.运用 Nb/U 比值去估算大陆地壳的形成时间存在着一个重要前提:大陆地壳和亏损地幔是互补的,然而 Barth *et al.*(2000)发现大陆地壳和亏损地幔并不是耦合的,存在明显的 Nb 丢失,从而认为运用 Nb/U 比值去限定壳幔分异过程是不合理的.

6.3 汇聚板块边缘和板内岩浆活动对地壳增生的贡献

板内作用产生的岩浆的 La/Nb < 1.0 (Sun and

McDonough, 1989),而汇聚板块边缘产生的岩浆通常具有高 La/Nb 比值(Mcculloch and Gamble, 1991),因此可以通过测定大陆地壳的 La/Nb 比值去限定不同增生方式对陆壳生长的贡献.Plank and Langmuir(1998)和 Barth *et al.*(2000)均对大陆地壳的 La/Nb 比值进行了测定(图 3),Barth *et al.*(2000)认为板内作用产生的岩浆对于大陆地壳的生长贡献值仅仅只有 5%~20%.

6.4 变质岩源区的 Cr-Nb 判别示踪

金红石由于具有强烈富集 Nb、Ta 的能力,可以容纳全岩中超过 90% 的 Nb 和 Ta.近年来,金红石地球化学被广泛应用于变质岩源区性质的示踪研究(Zack *et al.*, 2002, 2004a, 2004b; Stendal *et al.*, 2006; Triebold *et al.*, 2007; Meinhold *et al.*, 2008).Zack *et al.*(2002)发现不同岩石类型(如变辉长质榴辉岩、变玄武质榴辉岩和石榴石云母片岩)中的金红石具有显著的 Cr-Nb 含量差异,其中的 Nb 和 Cr 含量分别与全岩中的 Nb/TiO₂ 比值和 Cr/TiO₂ 比值正相关,说明了金红石中的 Nb、Cr 含量可以反映全岩中的 Nb 和 Cr 特征,因此可以根据金红石中这两个元素的特征去判别寄主岩石的源岩特征.基于泥质岩中 Nb/TiO₂ 比值为 9~27 (Plank and Langmuir, 1998; Barth *et al.*, 2000),Zack *et al.*(2002)等提出变沉积岩中的金红石的 Nb 含量为 900×10⁻⁶~2 700×10⁻⁶,Cr 则小于 900×10⁻⁶,而变玄武岩中金红石中 Nb 含量为小于 900×10⁻⁶,而 Cr 含量则大于 1 000×10⁻⁶(图 4a).Triebold *et al.*(2007)发现利用前人提出的 Nb-Cr 判别图解无法区分德国 Erzgebirge 地区碎屑样品的源区,为了更

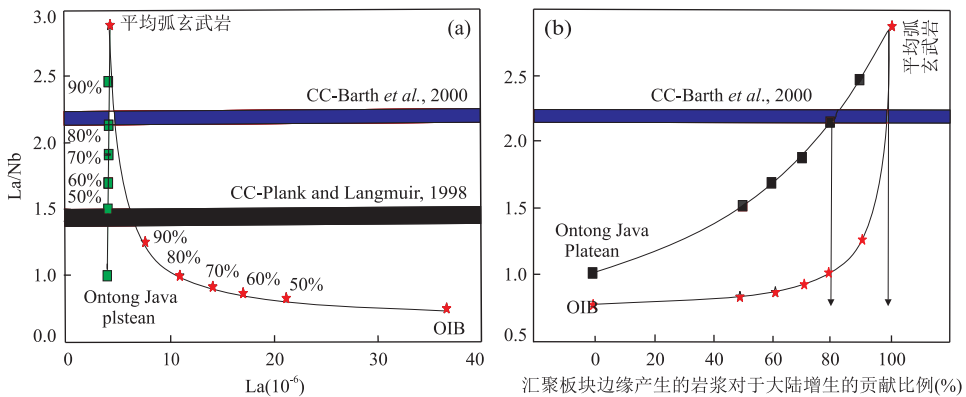


图 3 平均弧玄武岩和板内产生的岩浆的混合曲线

Fig.3 Mixing relationships between average arc basalt and intraplate magmas

图改自 Barth *et al.*(2000); Average arc basalt 的数据来自于 Mcculloch and Gamble(1991);板内产生的岩浆的数据来自于 Sun and McDonough (1989)和 Neal *et al.*(1997)

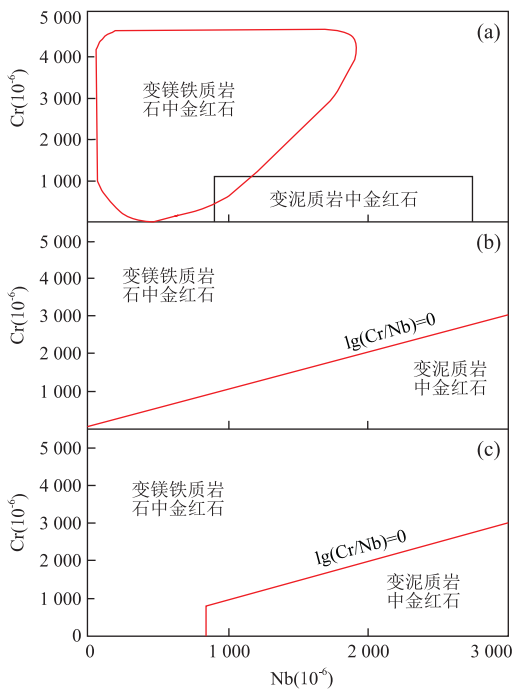


图 4 不同变质岩性中金红石 Nb-Cr 判别图解

Fig.4 Rutile Nb-Cr discrimination diagram in different metamorphic lithology

a. 改自 Zack *et al.* (2004a), 注意长英质片麻岩中的 Nb 含量可达 $28\,500 \times 10^{-6}$; b. 改自 Triebold *et al.* (2007), 当 $\lg(\text{Cr}/\text{Nb}) > 0$ 时, 说明金红石来自于变镁铁质岩石, 反之, 来自于变泥质岩; c. 改自 Meinhold *et al.* (2008), 注意变泥质岩中金红石的 Nb 含量下限为 800×10^{-6}

加方便地对碎屑金红石的源区进行示踪, 他们引入了一个参数 $\lg(\text{Cr}/\text{Nb})$, 认为当金红石的 $\lg(\text{Cr}/\text{Nb}) > 0$ 时, 指示的是变镁铁质岩源区; 当 $\lg(\text{Cr}/\text{Nb}) < 0$ 时, 指示的是泥质岩源区(图 4b). 如果把 Nb-Cr 判别图解再结合一些其他指标元素, 如金红石锆温度计计算出的温度. 基于前人的数据(Zack *et al.*, 2002, 2004a), Meinhold *et al.* (2008) 提出了新的判别图解(图 4c), 在判别图中变泥质岩金红石中的 Nb 含量下限值为 800×10^{-6} , 并且当金红石中 $\text{Cr} > \text{Nb}$ 或 $\text{Cr} < \text{Nb} < 800 \times 10^{-6}$ 时, 指示的变镁铁质源区(如榴辉岩和镁铁质麻粒岩等), 当金红石 $\text{Cr} < \text{Nb}$, Nb 含量大于 800×10^{-6} 时, 它应该源自变泥质岩(如云母片岩, 副片麻岩和长英质麻粒岩). 尽管用金红石的 Cr-Nb 图解可能会存在些缺陷: 如 Bakun-Czubarow *et al.* (2005) 发现金红石 Nb-Cr 图解并不适用于富集 Fe-Ti 榴辉岩中的金红石, 但是就目前来看, 此图解用于判别绝大多数的沉积岩源区仍然有效. 如 Liu *et al.* (2014) 根据 Meinhold *et al.* (2008) 提出的 Cr-Nb 源区判别图解计算出双河地区 29% 的碎屑金红石来自变镁铁质金红石源区,

而在碧溪岭地区超过 76% 的碎屑金红石来自变镁铁质源区. 另外, 这一比例结合变泥质岩和变镁铁质岩石中的金红石丰度可以估计不同岩性的比例, 基于这种思路, Liu *et al.* (2014) 估计双河地区镁铁质岩石为 10%, 碧溪岭地区则超过 60%, 估算结果也与野外观察相吻合, 因此可使用这一方法对碎屑金红石源区进行判断, 进而可以估计和预测镁铁质岩石在超高压地体中的比例.

7 总结与展望

随着分析技术的发展, 与元素 Nb、Ta 相关的地球科学问题已经成为地球化学领域的热点问题, 目前主要获得以下几点重要认识: (1) 太阳系中不同地质储库的 Nb、Ta 含量和 Nb/Ta 比值有了很大的补充; (2) ICP-MS 分析技术的广泛应用对 Nb、Ta 方面的科学问题具有深远的影响; (3) “Nb-Ta paradox”得到了很多地球化学家的关注, 超球粒陨石的 Nb/Ta 比值储库被提出; (4) Nb、Ta 是制约大陆地壳生长机制和 TTG 成因的重要地球化学元素对; (5) Nb、Ta 在板片俯冲等地质过程中表现为流体活动性, 并发生地球化学分异; (6) 金红石的 Nb-Cr 判别图解可以用于变质岩源区的示踪; (7) 通过整个大陆地壳的 La/Nb 比值可以估算出不同增生方式的贡献值.

但是目前在某些方面还存在一些争议, 需要后续 Nb-Ta 方面的研究: (1) 硅酸盐地球是不是球粒陨石化? 这对“Nb-Ta paradox”的科学命题是否成立很关键. 假设其成立, 目前自然界中已经找到了一些高 Nb/Ta 比值的岩石、矿物等, 可能高 Nb/Ta 比值的储库并不是单一存在的. (2) 地质历史上不同阶段的主要地壳增生方式是什么? 太古宙是否存在板块俯冲? 假如存在俯冲, 俯冲机制与现今的板块俯冲机制有无区别? (3) 当赋存 Nb、Ta 的单矿物共存时(如金红石、钛铁矿和榍石), 相互之间的比例对于 Nb、Ta 的分异和分配有什么影响?

致谢: 衷心感谢魏春景教授和两位匿名审稿人的建设性意见!

References

- Adam, J., Green, T., 2003. The Influence of Pressure, Mineral Composition and Water on Trace Element Partitioning between Clinopyroxene, Amphibole and Basaltic Melts. *European Journal of Mineralogy*, 15 (5): 831 - 841.

- <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0831>
- Adam, J., Green, T., 2006. Trace Element Partitioning between Mica- and Amphibole-Bearing Garnet Lherzolite and Hydrous Basaltic Melt: 1. Experimental Results and the Investigation of Controls on Partitioning Behaviour. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152 (1): 1 – 17. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0085-4>
- Adam, J., Green, T. H., Sie, S. H., 1993. Proton Microprobe Determined Partitioning of Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb and Ta between Experimentally Produced Amphiboles and Silicate Melts with Variable F Content. *Chemical Geology*, 109(1–4): 29 – 49. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90060-v](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90060-v)
- Adam, J., Oberti, R., Camara, F., et al., 2007. An Electron Microprobe, LAM-ICP-MS and Single-Crystal X-Ray Structure Refinement Study of the Effects of Pressure, Melt-H₂O Concentration and *f*O₂ on Experimentally Produced Basaltic Amphiboles. *European Journal of Mineralogy*, 19 (5): 641 – 655. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-1750>
- Allègre, C. J., Jaupart, C., 1985. Continental Tectonics and Continental Kinetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 74 (2 – 3): 171 – 186. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(85\)90020-2](https://doi.org/10.1016/0012-821x(85)90020-2)
- Allègre, C. J., Poirier, J. P., Humler, E., et al., 1995. The Chemical Composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134 (3 – 4): 515 – 526. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(95\)00123-t](https://doi.org/10.1016/0012-821x(95)00123-t)
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the Elements: Meteoritic and Solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1): 197 – 214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-x)
- Arndt, N. T., Goldstein, S. L., 1987. Use and Abuse of Crust-Formation Ages. *Geology*, 15 (10): 893 – 895. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1987\)15<893:uaoca>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1987)15<893:uaoca>2.0.co;2)
- Arth, J. G., 1979. Some Trace Elements in Trondhjemites—Their Implications to Magma Genesis and Paleotectonic Setting. *Developments in Petrology*, 73: 123 – 132. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-41765-7.50008-3>
- Arth, J. G., Hanson, G. N., 1975. Geochemistry and Origin of the Early Precambrian Crust of Northeastern Minnesota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(3): 325 – 362. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90200-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90200-8)
- Audétat, A., Keppler, H., 2005. Solubility of Rutile in Subduction Zone Fluids, as Determined by Experiments in the Hydrothermal Diamond Anvil Cell. *Earth and Planetary Science Letters*, 232 (3 – 4): 393 – 402. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.028>
- Ayers, J. C., Watson, E. B., 1993. Rutile Solubility and Mobility in Supercritical Aqueous Fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(3): 321 – 330. <https://doi.org/10.1007/bf01046535>
- Bakun-Czubarow, N., Kusy, D., Fiala, J., 2005. Trace Element Abundances in Rutile from Eclogite-Granulite Rocks Series of the Złote Mountains in the Sudetes (SW Poland). *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne-prace Specjalne Mineralogical Society of Poland-Special Papers*, 26: 132 – 136.
- Barth, M. G., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., 2000. Tracking the Budget of Nb and Ta in the Continental Crust. *Chemical Geology*, 165 (3 – 4): 197 – 213. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(99\)00173-4](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(99)00173-4)
- Beinlich, A., Klemd, R., John, T., et al., 2010. Trace-Element Mobilization during Ca-Metasomatism along a Major Fluid Conduit: Eclogitization of Blueschist as a Consequence of Fluid-Rock Interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (6): 1892 – 1922. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.011>
- Bodinier, J. L., Merlet, C., Bedini, R. M., et al., 1996. Distribution of Niobium, Tantalum, and Other Highly Incompatible Trace Elements in the Lithospheric Mantle: The Spinel Paradox. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (3): 545 – 550. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00431-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00431-9)
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Phinney, D. L., et al., 1994. Rutile-Aqueous Fluid Partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: Implications for High Field Strength Element Depletions in Island-Arc Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3–4): 327 – 339. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(94\)90154-6](https://doi.org/10.1016/0012-821x(94)90154-6)
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J., et al., 1995. Experimental Determination of Trace-Element Partitioning between Pargasite and a Synthetic Hydrous Andesitic Melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 135: 1 – 11. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00046-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00046-5)
- Campbell, I. H., O'Neill, H. S. C., 2012. Evidence against a Chondritic Earth. *Nature*, 483 (7391): 553 – 558. <https://doi.org/10.1038/nature10901>
- Cheatham, M. M., Sangrey, W. F., White, W. M., 1993. Sources of Error in External Calibration ICP-MS Analysis of Geological Samples and an Improved Non-Linear Drift Correction Procedure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 48 (3): 487 – 506. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(93\)80054-x](https://doi.org/10.1016/0584-8547(93)80054-x)
- Chen, Y. X., Zheng, Y. F., 2015. Extreme Nb/Ta Fractionation in Metamorphic Titanite from Ultrahigh-Pressure Metagranite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 53 – 73. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.002>

- Christensen, N. I., Mooney, W. D., 1995. Seismic Velocity Structure and Composition of the Continental Crust: A Global View. *Journal of Geophysical Research; Solid Earth*, 100 (B6): 9761–9788. <https://doi.org/10.1029/95jb00259>
- Corfu, F., Heaman, L. M., Rogers, G., 1994. Polymetamorphic Evolution of the Lewisian Complex, NW Scotland, as Recorded by U-Pb Isotopic Compositions of Zircon, Titanite and Rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117 (3): 215–228. <https://doi.org/10.1007/bf00310864>
- Dalpé, C., Baker, D. R., 2000. Experimental Investigation of Large-Ion-Lithophile-Element-, High-Field-Strength-Element and Rare-Earth-Element-Partitioning between Calcic Amphibole and Basaltic Melt: The Effects of Pressure and Oxygen Fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140 (2): 233–250. <https://doi.org/10.1007/s004100000181>
- Ding, X., Lundstrom, C., Huang, F., et al., 2009. Natural and Experimental Constraints on Formation of the Continental Crust Based on Niobium-Tantalum Fractionation. *International Geology Review*, 51 (6): 473–501. <https://doi.org/10.1080/00206810902759749>
- Doherty, W., 1989. An Internal Standardization Procedure for the Determination of Yttrium and the Rare Earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44 (3): 263–280. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(89\)80031-x](https://doi.org/10.1016/0584-8547(89)80031-x)
- Dostal, J., Chatterjee, A. K., 2000. Contrasting Behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf Ratios in a Peraluminous Granitic Pluton (Nova Scotia, Canada). *Chemical Geology*, 163 (1–4): 207–218. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(99\)00113-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(99)00113-8)
- Eggins, S. M., Woodhead, J. D., Kinsley, L. P. J., et al., 1997. A Simple Method for the Precise Determination of ≥ 40 Trace Elements in Geological Samples by ICPMS Using Enriched Isotope Internal Standardisation. *Chemical Geology*, 134 (4): 311–326. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(96\)00100-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(96)00100-3)
- Foley, S., Tiepolo, M., Vannucci, R., 2002. Growth of Early Continental Crust Controlled by Melting of Amphibolite in Subduction Zones. *Nature*, 417 (6891): 837–840. <https://doi.org/10.1038/nature00799>
- Gao, J., John, T., Klemd, R., et al., 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during Subduction: Evidence from Rutile-Bearing Dehydration Segregations and Veins Hosted in Eclogite, Tianshan, NW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (20): 4974–4996. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.027>
- Gao, S., Liu, X. M., Yuan, H. L., et al., 2002. Analysis of Forty-Two Major and Trace Elements of USGS and NIST SRM Glasses by LA-ICP-MS. 13th Annual VM Goldschmidt Conference, Kurashiki. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00507-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00507-6)
- Garbe-Schönberg, C. D., 1993. Simultaneous Determination of Thirty-Seven Trace Elements in Twenty-Eight International Rock Standards by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 17 (1): 81–97. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.1993.tb00122.x>
- Goldstein, S. J., Jacobsen, S. B., 1988. Nd and Sr Isotopic Systematics of River Water Suspended Material: Implications for Crustal Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87 (3): 249–265. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(88\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0012-821x(88)90013-1)
- Green, T. H., 1995. Significance of Nb/Ta as an Indicator of Geochemical Processes in the Crust-Mantle System. *Chemical Geology*, 120 (3–4): 347–359. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00145-x](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00145-x)
- Green, T. H., Pearson, N. J., 1987. An Experimental Study of Nb and Ta Partitioning between Ti-Rich Minerals and Silicate Liquids at High Pressure and Temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (1): 55–62. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90006-8)
- Günther, D., Jackson, S. E., Longerich, H. P., 1999. Laser Ablation and Arc/Spark Solid Sample Introduction into Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54 (3–4): 381–409. [https://doi.org/10.1016/s0584-8547\(99\)00011-7](https://doi.org/10.1016/s0584-8547(99)00011-7)
- Hall, G. E. M., Plant, J. A., 1992. Analytical Errors in the Determination of High Field Strength Elements and Their Implications in Tectonic Interpretation Studies. *Chemical Geology*, 95 (1–2): 141–156. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90051-6)
- He, H. L., Li, B., Han, L. R., et al., 2002. Evaluation of Determining 47 Elements in Geological Samples by Pressurized Acid Digestion-ICPMS. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 21 (5): 8–12 (in Chinese with English abstract).
- Hofmann, A. W., 1988. Chemical Differentiation of the Earth: The Relationship between Mantle, Continental Crust, and Oceanic Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90 (3): 297–314. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(88\)90132-x](https://doi.org/10.1016/0012-821x(88)90132-x)
- Hofmann, A. W., Jochum, K. P., Seufert, M., et al., 1986. Nb and Pb in Oceanic Basalts: New Constraints on Mantle Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 79 (1–2): 33–45. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(86\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0012-821x(86)90038-5)
- Horng, W. S., Hess, P. C., 2000. Partition Coefficients of Nb

- and Ta between Rutile and Anhydrous Haplogranite Melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138 (2): 176 — 185. <https://doi.org/10.1007/s004100050016>
- Hu, S. H., Chen, A. F., Lin, S. L., et al., 2000. ICP-MS Analytical Research into 40 Trace and Ultra-Trace Elements in Geological Samples. *Earth Science*, 25(2): 186—190 (in Chinese with English abstract).
- Huang, J., Xiao, Y., Gao, Y., et al., 2012. Nb-Ta Fractionation Induced by Fluid-Rock Interaction in Subduction-Zones: Constraints from UHP Eclogite- and Vein-Hosted Rutile from the Dabie Orogen, Central-Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(8): 821—842. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2012.01000.x>
- Hurley, P. M., Rand, J. R., 1969. Evidence against Dispersal of Continental Nuclei Prior to Last Great Drift. Transactions. American Geophysical Union, Washington DC.
- Jochum, K. P., Seufert, H. M., Spettel, B., et al., 1986. The Solar-System Abundances of Nb, Ta, and Y, and the Relative Abundances of Refractory Lithophile Elements in Differentiated Planetary Bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1173—1183. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90400-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90400-x)
- Jochum, K. P., Stolz, A. J., Mcorist, G., 2000. Niobium and Tantalum in Carbonaceous Chondrites: Constraints on the Solar System and Primitive Mantle Niobium/Tantalum, Zirconium/Niobium, and Niobium/Uranium Ratio. *Meteoritics & Planetary Science*, 35(2): 229—235. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2000.tb01771.x>
- Jochum, K. P., Hofmann, A. W., Stoll, B., et al., 2002. Nb and V in Planetary Cores. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(7): 72—72.
- John, T., Gussone, N., Podladchikov, Y. Y., et al., 2012. Volcanic Arcs Fed by Rapid Pulsed Fluid Flow through Subducting Slabs. *Nature Geoscience*, 5(7): 489—492. <https://doi.org/10.1038/ngeo1482>
- John, T., Klemm, R., Gao, J., et al., 2008. Trace-Element Mobilization in Slabs due to Non Steady-State Fluid-Rock Interaction: Constraints from an Eclogite-Facies Transport Vein in Blueschist (Tianshan, China). *Lithos*, 103(1—2): 1—24. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.09.005>
- Kamber, B. S., Collerson, K. D., 2000. Zr/Nb Systematics of Ocean Island Basalts Reassessed—The Case for Binary Mixing. *Journal of Petrology*, 41(7): 1007—1021. <https://doi.org/10.1093/ptrology/41.7.1007>
- Kamber, B. S., Ewart, A., Collerson, K. D., et al., 2002. Fluid-Mobile Trace Element Constraints on the Role of Slab Melting and Implications for Archaean Crustal Growth Models. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1): 38—56. <https://doi.org/10.1007/s00410-002-0374-5>
- Kamber, B. S., Greig, A., Schoenberg, R., et al., 2003. A Refined Solution to Earth's Hidden Niobium: Implications for Evolution of Continental Crust and Mode of Core Formation. *Precambrian Research*, 126(3—4): 289—308. [https://doi.org/10.1016/s0301-9268\(03\)00100-1](https://doi.org/10.1016/s0301-9268(03)00100-1)
- Klein, M., Stosch, H. G., Seck, H. A., et al., 2000. Experimental Partitioning of High Field Strength and Rare Earth Elements between Clinopyroxene and Garnet in Andesitic to Tonalitic Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(1): 99—115. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00178-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00178-7)
- Klemme, S., Blundy, J. D., Wood, B. J., 2002. Experimental Constraints on Major and Trace Element Partitioning during Partial Melting of Eclogite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 3109—3123. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(02\)00859-1](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)00859-1)
- Klemme, S., Prowatke, S., Hametner, K., et al., 2005. Partitioning of Trace Elements between Rutile and Silicate Melts: Implications for Subduction Zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2361—2371. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.11.015>
- Leshner, C. M., Arndt, N. T., 1995. REE and Nd Isotope Geochemistry, Petrogenesis and Volcanic Evolution of Contaminated Komatiites at Kambalda, Western Australia. *Lithos*, 34(1—3): 127—157. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(95\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0024-4937(95)90017-9)
- Li, L., Xiong, X. L., Liu, X. C., 2017. Nb/Ta Fractionation by Amphibole in Hydrous Basaltic Systems: Implications for Arc Magma Evolution and Continental Crust Formation. *Journal of Petrology*, 75: egw070. <https://doi.org/10.1093/ptrology/egw070>
- Li, X. H., Liu, Y., Tu, X. L., et al., 2002. Precise Determination of Chemical Compositions in Silicate Rocks Using ICP-AES and ICP-MS: A Comparative Study of Sample Digestion Techniques of Alkali Fusion and Acid Dissolution. *Geochimica*, 31(3): 289—294 (in Chinese with English abstract).
- Liang, J. L., Ding, X., Sun, X. M., et al., 2009. Nb/Ta Fractionation Observed in Eclogites from the Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Chemical Geology*, 268(1—2): 27—40. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.07.006>
- Liu, L., Xiao, Y. L., Aulbach, S., et al., 2014. Vanadium and Niobium Behavior in Rutile as a Function of Oxygen Fugacity: Evidence from Natural Samples. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(6): 1—22. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1026-2>

- Longerich, H.P., Jenner, G.A., Fryer, B.J., et al., 1990. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Analysis of Geological Samples: A Critical Evaluation Based on Case Studies. *Chemical Geology*, 83 (1–2): 105–118. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90143-U](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90143-U)
- Martin H., 1993. The Mechanisms of Petrogenesis of the Archaean Continental Crust—Comparison with Modern Processes. *Lithos*, 30(3–4): 373–388. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(93\)90046-F](https://doi.org/10.1016/0024-4937(93)90046-F)
- Martin, H., 1986. Effect of Steeper Archean Geothermal Gradient on Geochemistry of Subduction-Zone Magmas. *Geology*, 14(9): 753. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<753:eosagg>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<753:eosagg>2.0.co;2)
- Martin, H., Smithies, R. H., Rapp, R., et al., 2005. An Overview of Adakite, Tonalite-Trondhjemite-Granodiorite (TTG), and Sanukitoid: Relationships and Some Implications for Crustal Evolution. *Lithos*, 79(1–2): 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.048>
- Mcculloch, M. T., Gamble, J. A., 1991. Geochemical and Geodynamical Constraints on Subduction Zone Magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 102(3–4): 358–374. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(91\)90029-h](https://doi.org/10.1016/0012-821x(91)90029-h)
- McDonough, W. F., 1991. Partial Melting of Subducted Oceanic Crust and Isolation of Its Residual Eclogitic Lithology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 335(1638): 407–418. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0055>
- McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120 (3–4): 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Meinhold, G., Anders, B., Kostopoulos, D., et al., 2008. Rutile Chemistry and Thermometry as Provenance Indicator: An Example from Chios Island, Greece. *Sedimentary Geology*, 203 (1–2): 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.11.004>
- Miller, R.G., O'Nions, R.K., Hamilton, P.J., et al., 1986. Crustal Residence Ages of Clastic Sediments, Orogeny and Continental Evolution. *Chemical Geology*, 57(1–2): 87–99. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90095-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90095-1)
- Münker, C., 1998. Nb/Ta Fractionation in a Cambrian Arc/Back Arc System, New Zealand: Source Constraints and Application of Refined ICPMS Techniques. *Chemical Geology*, 144(1–2): 23–45. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00105-8)
- Münker, C., Pfänder, J. A., Weyer, S., et al., 2003. Evolution of Planetary Cores and the Earth-Moon System from Nb/Ta Systematics. *Science*, 301(5629): 84–87. <https://doi.org/10.1126/science.1084662>
- Münker, C., Wörner, G., Yogodzinski, G., et al., 2004. Behaviour of High Field Strength Elements in Subduction Zones: Constraints from Kamchatka-Aleutian Arc Lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3–4): 275–293. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.030>
- Neal, C.R., Mahoney, J.J., Kroenke, L. W., et al., 1997. The Ontong Java Plateau. In: Mahoney, J. J., Coffin, M. F., eds., Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism. AGU, Washington DC, 183–216.
- Nebel, O., van Westrenen, W., Vroon, P. Z., et al., 2010. Deep Mantle Storage of the Earth's Missing Niobium in Late-Stage Residual Melts from a Magma Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4392–4404. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.061>
- Niida, K., Green, D. H., 1999. Stability and Chemical Composition of Pargasitic Amphibole in MORB Pyroxene under Upper Mantle Conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135(1): 18–40. <https://doi.org/10.1007/s004100050495>
- Pearce, J., Peate, D. W., 1995. Tectonic Implications of the Composition of Volcanic Arc Magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23(1): 251–285. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.23.1.251>
- Peng, S.B., Liu, S.F., Lin, M.S., et al., 2016. Early Paleozoic Subduction in Cathaysia (II): New Evidence from the Dashuang High Magnesian-Magnesian Andesite. *Earth Science*, 41(6): 931–947 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.079>
- Peterman, Z.F., Barker, F., 1976. Rb-Sr Whole Rock Age of Trondhjemites and Related Rocks of the Southwestern Trondheim Region, Norway. United States Geological Survey Open File Report, Washington DC.
- Pfänder, J. A., Jung, S., Münker, C., et al., 2012. A Possible High Nb/Ta Reservoir in the Continental Lithospheric Mantle and Consequences on the Global Nb Budget—Evidence from Continental Basalts from Central Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 232–251. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.017>
- Pfänder, J. A., Münker, C., Stracke, A., et al., 2007. Nb/Ta and Zr/Hf in Ocean Island Basalts—Implications for Crust-Mantle Differentiation and the Fate of Niobium. *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1–2): 158–172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.11.027>
- Philippot, P., Selverstone, J., 1991. Trace-Element-Rich Brines in Eclogitic Veins: Implications for Fluid Composition and Transport during Subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106(4): 417–430. <https://doi.org/10.1007/bf00321985>

- Plank, T., Langmuir, C. H., 1998. The Chemical Composition of Subducting Sediment and Its Consequences for the Crust and Mantle. *Chemical Geology*, 145(3–4): 325–394. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(97\)00150-2](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(97)00150-2)
- Prowatke, S., Klemme, S., 2005. Effect of Melt Composition on the Partitioning of Trace Elements between Titanite and Silicate Melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 695–709. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.037>
- Qian, Q., Hermann, J., 2013. Partial Melting of Lower Crust at 10–15 kbar: Constraints on Adakite and TTG Formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(6): 1195–1224. <https://doi.org/10.1007/s00410-013-0854-9>
- Rapp, R. P., Shimizu, N., Norman, M. D., 2003. Growth of Early Continental Crust by Partial Melting of Eclogite. *Nature*, 425(6958): 605–609. <https://doi.org/10.1038/nature02031>
- Rudnick, R. L., 2000. Rutile-Bearing Refractory Eclogites: Missing Link between Continents and Depleted Mantle. *Science*, 287(5451): 278–281. <https://doi.org/10.1126/science.287.5451.278>
- Rudnick, R. L., Fountain, D. M., 1995. Nature and Composition of the Continental Crust: A Lower Crustal Perspective. *Reviews of Geophysics*, 33(3): 267–309. <https://doi.org/10.1029/95rg01302>
- Rudnick, R., Gao, S., 2003. The Role of Lower Crustal Recycling in Continent Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): A403–A403.
- Schmidt, M. W., Dardon, A., Chazot, G., et al., 2004. The Dependence of Nb and Ta Rutile-Melt Partitioning on Melt Composition and Nb/Ta Fractionation during Subduction Processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 226(3–4): 415–432. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.08.010>
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T., 1969. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5): 925–946. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>
- Smithies, R. H., 2000. The Archaean Tonalite-Trondhjemite-Granodiorite (TTG) Series is not an Analogue of Cenozoic Adakite. *Earth and Planetary Science Letters*, 182(1): 115–125. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(00\)00236-3](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(00)00236-3)
- Stalder, R., Foley, S. F., Brey, G. P., et al., 1998. Mineral-Aqueous Fluid Partitioning of Trace Elements at 900–1 200 °C and 3.0–5.7 GPa: New Experimental Data for Garnet, Clinopyroxene, and Rutile, and Implications for Mantle Metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10): 1781–1801. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(98\)00101-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00101-x)
- Stendal, H., Toteu, S. F., Frei, R., et al., 2006. Derivation of Detrital Rutile in the Yaoundé Region from the Neoproterozoic Pan-African Belt in Southern Cameroon (Central Africa). *Journal of African Earth Sciences*, 44(4–5): 443–458. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2005.11.012>
- Stepanov, A. S., Hermann, J., 2013. Fractionation of Nb and Ta by Biotite and Phengite: Implications for the “Missing Nb Paradox”. *Geology*, 41(3): 303–306. <https://doi.org/10.1130/G33781.1>
- Sun, S. S., McDonough, W. F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313–345. <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19>
- Sylvester, P. J., Campbell, I. H., Bowyer, D. A., 1997. Niobium/Uranium Evidence for Early Formation of the Continental Crust. *Science*, 275(5299): 521–523. <https://doi.org/10.1126/science.275.5299.521>
- Taylor, S. R., 1967. The Origin and Growth of Continents. *Tectonophysics*, 4(1): 17–34. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(67\)90056-x](https://doi.org/10.1016/0040-1951(67)90056-x)
- Tiepolo, M., Vannucci, R., 2014. The Contribution of Amphibole from Deep Arc Crust to the Silicate Earth's Nb Budget. *Lithos*, 208–209: 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.07.028>
- Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., et al., 2000. Nb and Ta Incorporation and Fractionation in Titanian Pargasite and Kaersutite: Crystal-Chemical Constraints and Implications for Natural Systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(2): 185–201. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(00\)00004-2](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(00)00004-2)
- Totland, M., Jarvis, I., Jarvis, K. E., 1992. An Assessment of Dissolution Techniques for the Analysis of Geological Samples by Plasma Spectrometry. *Chemical Geology*, 95(1–2): 35–62. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90042-4)
- Triebold, S., von Eynatten, H. V., Luvizotto, G. L., et al., 2007. Deducing Source Rock Lithology from Detrital Rutile Geochemistry: An Example from the Erzgebirge, Germany. *Chemical Geology*, 244(3–4): 421–436. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.033>
- Tropper, P., Manning, C. E., 2005. Very Low Solubility of Rutile in H₂O at High Pressure and Temperature, and Its Implications for Ti Mobility in Subduction Zones. *American Mineralogist*, 90(2–3): 502–505. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1806>
- Turcotte, D. L., Kellogg, L. H., 1986. Isotopic Modeling of the Evolution of the Mantle and Crust. *Reviews of Geophysics*, 24(2): 311. <https://doi.org/10.1029/>

rg024i002p00311

- Wade, J., Wood, B. J., 2001. The Earth's 'Missing' Niobium may be in the Core. *Nature*, 409 (6816): 75 – 78. <https://doi.org/10.1038/35051064>
- Wang, L., He, H. L., Li, B., 2003. Multi-Element Determination in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Fusion-Precipitation Treatment. *Rock and Mineral Analysis*, 22(2): 86 – 92 (in Chinese with English abstract).
- Weyer, S., Münker, C., Mezger, K., 2003. Nb/Ta, Zr/Hf and REE in the Depleted Mantle; Implications for the Differentiation History of the Crust-Mantle System. *Earth and Planetary Science Letters*, 205 (3 – 4): 309 – 324. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(02\)01059-2](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(02)01059-2)
- Weyer, S., Münker, C., Rehkämper, M., et al., 2002. Determination of Ultra-Low Nb, Ta, Zr and Hf Concentrations and the Chondritic Zr/Hf and Nb/Ta Ratios by Isotope Dilution Analyses with Multiple Collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 187 (3 – 4): 295 – 313. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(02\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(02)00129-8)
- Wood, B. J., Wade, J., Kilburn, M. R., 2008. Core Formation and the Oxidation State of the Earth; Additional Constraints from Nb, V and Cr Partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (5): 1415 – 1426. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.036>
- Workman, R. K., Hart, S. R., 2005. Major and Trace Element Composition of the Depleted MORB Mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters*, 231 (1 – 2): 53 – 72. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.005>
- Xiao, Y. L., Sun, W. D., Hoefs, J., et al., 2006. Making Continental Crust through Slab Melting: Constraints from Niobium-Tantalum Fractionation in UHP Metamorphic Rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (18): 4770 – 4782. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.010>
- Xie, Q., Jain, J., Sun, M., et al., 1994. ICP-MS Analysis of Basalt Bir-1 for Trace Elements. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 18 (1): 53 – 63. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.1994.tb00504.x>
- Xiong, X. L., Adam, J., Green, T. H., 2005. Rutile Stability and Rutile/Melt HFSE Partitioning during Partial Melting of Hydrous Basalt; Implications for TTG Genesis. *Chemical Geology*, 218 (3 – 4): 339 – 359. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.014>
- Xiong, X. L., Keppler, H., Audétat, A., et al., 2011. Partitioning of Nb and Ta between Rutile and Felsic Melt and the Fractionation of Nb/Ta during Partial Melting of Hydrous Metabasalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (7): 1673 – 1692. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.039>
- Zack, T., Kronz, A., Foley, S. F., et al., 2002. Trace Element Abundances in Rutilites from Eclogites and Associated Garnet Mica Schists. *Chemical Geology*, 184 (1 – 2): 97 – 122. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(01\)00357-6](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(01)00357-6)
- Zack, T., Moraes, R., Kronz, A., 2004a. Temperature Dependence of Zr in Rutile; Empirical Calibration of a Rutile Thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148 (4): 471 – 488. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0617-8>
- Zack, T., von Eynatten, H., Kronz, A., 2004b. Rutile Geochemistry and Its Potential Use in Quantitative Provenance Studies. *Sedimentary Geology*, 171 (1 – 4): 37 – 58. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.05.009>
- Zhang, Z. M., Shen, K., Sun, W. D., et al., 2008. Fluids in Deeply Subducted Continental Crust; Petrology, Mineral Chemistry and Fluid Inclusion of UHP Metamorphic Veins from the Sulu Orogen, Eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (13): 3200 – 3228. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.014>

附中文参考文献

- 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等, 2002. 封闭压力酸溶 ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价. 分析试验室, 21 (5): 8 – 12.
- 胡圣虹, 陈爱芳, 林守麟, 等, 2000. 地质样品中 40 个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究. 地球科学, 25 (2): 186 – 190.
- 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等, 2002. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比. 地球化学, 31 (3): 289 – 294.
- 彭松柏, 刘松峰, 林木森, 等, 2016. 华夏早古生代俯冲作用 II: 大爽高镁—镁质安山岩新证据. 地球科学, 41 (6): 931 – 947.
- 王蕾, 何红蓼, 李冰, 2003. 碱熔沉淀—等离子体质谱法测定地质样品中的多元素. 岩矿测试, 22 (2): 86 – 92.