

# 磷灰石 Eu/Y-Ce: 基于大数据的源区类型判别新图解\*

周统<sup>1</sup> 邱昆峰<sup>1,2\*\*</sup> 王瑀<sup>1</sup> 于皓丞<sup>1</sup> 侯照亮<sup>3</sup>

ZHOU Tong<sup>1</sup>, QIU KunFeng<sup>1,2\*\*</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>, YU HaoCheng<sup>1</sup> and HOU ZhaoLiang<sup>3</sup>

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京 100083

3. 维也纳大学地质系,维也纳 1090

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

2. State Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Department of Geology, University of Vienna, Vienna 1090, Austria

2021-08-10 收稿, 2021-11-24 改回.

**Zhou T, Qiu KF, Wang Y, Yu HC and Hou ZL. 2022. Apatite Eu/Y-Ce discrimination diagram: A big data based approach for provenance classification. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1):291–299, doi:10.18654/1000-0569/2022.01.19**

**Abstract** Apatite is a common and important accessory mineral in rocks. Apatite comprises rich various trace elements, which are formed in different apatite-generation environments. Constructing apatite-associated trace element discrimination diagrams is a classic and efficient technique for the investigation of apatite provenance. The typical examples include the diagrams of Sr-Y, Sr-Mn, Y-(Eu/Eu\*) and (Ce/Yb)<sub>N</sub>-REE. However, the current discrimination diagrams cannot precisely distinguish apatite types due to the massive increase of apatite trace elements that are detected by the developing microscale analyses, which therefore cannot precisely predict the apatite-formation environment. Fortunately, the significant increase of apatite trace element data advances our understanding in apatite provenance by using the big data analysis technique. In this study, we applied the big data study for the collected 1925 published apatite trace element data, analyzing six apatite-associated rock types, which are alkali-rich igneous rocks, ultramafic rocks, mafic igneous rocks, felsic granitoids, low- and medium-grade metamorphic rocks and high-grade metamorphic rocks. The yield 7140 apatite-associated discrimination diagrams were further detailed evaluated by introducing the Silhouette coefficient. By the process, we proposed an Eu/Y-Ce discrimination diagram to distinguish apatite.

**Key words** Apatite; Trace elements; Provenance; Big data analysis; Eu/Y-Ce discrimination diagram

**摘要** 磷灰石广泛分布于火成岩、沉积岩和变质岩中,是一种常见的、包含丰富微量元素的副矿物。磷灰石晶格可容纳丰富的微量元素,且因其形成的物理化学条件不同会表现出差异明显的微量元素特征。利用磷灰石微量元素特征可以追踪物质来源和演化。现在常用的方法是利用磷灰石的微量元素绘制二元判别图解,经典判别图解包括 Sr-Y、Sr-Mn、Y-(Eu/Eu\*)和(Ce/Yb)<sub>N</sub>-REE 图解。随着微区测试技术发展,磷灰石微量元素数据日渐丰富,同时由于磷灰石化学成分的复杂性,传统图解已逐渐无法有效利用这些数据所携带的信息,进而无法准确判别其生成环境。建立能准确判别磷灰石物源的新型判别图解故而迫切。近年来,磷灰石微量元素数据的大量积累,为运用以大数据为依托,准确判别磷灰石物源奠定了数据基础。本研究将大数据技术与地球化学数据相结合,共收集整理了 1925 个代表性磷灰石测试点的微量元素数据,对富碱性火成岩、超镁铁质岩石、镁铁质火成岩、长英质花岗岩、中-低级变质岩、高级变质岩六种类型中磷灰石微量元素数据进行穷举端元处理,共获得 7140 个磷灰石物源判别图解端元组合,在轮廓系数限定下,进一步有效筛选并提取出能判别磷灰石物源类型的

\* 本文受国家重点研发计划(2019YFA0708603)、国家自然科学基金项目(42130801、42072087)、北京市科技新星(Z201100006820097)、成矿作用与成矿预测重点实验室开放基金(ZS2010)、111 计划 2.0(BP0719021)和阿里云高校数字化创新专项(2021ALA01006)联合资助。

第一作者简介:周统,男,1996 年生,硕士生,矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: zhoutong\_1996@163.com

\*\* 通讯作者:邱昆峰,男,1986 年生,教授,博士生导师,从事矿床学教学与科研工作,E-mail: kunfengqiu@qq.com

最优图解端元。本文构建了 Eu/Y-Ce 磷灰石判别新图解,相较于之前的磷灰石判别图解,其涵盖了更全面的物源类型,可以更准确地判别源区类型。

**关键词** 磷灰石;微量元素;物源判别;大数据分析;Eu/Y-Ce 判别图解

**中图法分类号** P578.922; P595

磷灰石广泛分布于火成岩、沉积岩和变质岩中 (Chew and Donelick, 2012; Henrichs *et al.*, 2018; 赵振华和严爽, 2019), 属六方晶系, 其分子式为  $M_{10}(Z_4O_6)X_2$ , 式中  $M = Ca, Sr, Pb, Na, REE, Ba, Mn$  等;  $Z = P, As, Si, V, Cr, S, B, N, Ge$  等;  $X = F, OH, Cl, Br, I$  等。微量元素通常以类质同象的形式进入磷灰石晶格, 在不同形成环境下其微量元素特征存在显著差异 (朱笑青等, 2004; Deng and Wang, 2016; Andersson *et al.*, 2019; O'Sullivan *et al.*, 2020; Qiu *et al.*, 2020)。因此磷灰石微量元素特征被视为追踪物质来源和演化的有力工具, 在反演岩石成因过程中具有关键作用。(Chew *et al.*, 2011; Hughes and Rakovan, 2015; Webster and Piccoli, 2015; Deng *et al.*, 2020b, 2021; Yu *et al.*, 2021; 苏建超等, 2021)。Belousova *et al.* (2002) 总结并提出了 Sr-Y、Sr-Mn、Y-(Eu/Eu\*) 和 (Ce/Yb)<sub>N</sub>-REE 判别图解 (图 1), 用于区分花岗岩、花岗伟晶岩、辉绿岩、歪碱正长岩、二辉橄辉岩、碳酸岩、钛铁霞辉岩和镁铁质岩石等常见岩石中磷灰石母岩类型。张硕等 (2018) 进一步提出了 (Gd/Yb)<sub>N</sub>-δEu、(La/Sm)<sub>N</sub>-(La/Yb)<sub>N</sub> 和 (La/Yb)<sub>N</sub>-REE 图解, 用于判别碳酸岩、二辉橄辉岩、辉绿岩、正长岩、花岗岩、花岗伟晶岩、岩浆型铁矿床、热液流体相关的铁矿床、榴辉岩、角闪岩和磷块岩中的磷灰石母岩类型。

现研究表明, 数据量和图解端元的不足, 极大制约了运用判别图解对磷灰石母岩类型进行准确判别。Belousova *et al.* (2002) 的图解仅针对岩浆岩中的磷灰石类型进行了区分判定, 并且部分已知类型的磷灰石微量元素数据不能与其对应区域准确吻合, 平均准确率仅为 59% (表 1), 如中-低级变质岩和高级变质岩中的磷灰石数据没有与其相对应的判别类型区域, 而与岩浆岩中的磷灰石数据严重重合; 镁铁质火成岩和富碱性岩石的数据分布不仅与该图解所划定的判别区域差异大, 而且两种类型重合现象亦严重 (图 1)。这些已有的经典判别图解已经逐渐无法满足学者们对于更多磷灰石母岩类型准确判别的需求。

地球大数据是一种典型的科学大数据, 是具有空间属性的地球科学领域大数据, 它一方面具有海量、多源、多时相、异构、多尺度、非平稳等大数据的一般性质, 同时具有很强的时空关联和物理关联 (郭华东, 2018)。近年来, 微区测试技术日益成熟, 地球化学数据大量积累, 传统分析方法已逐渐无法有效利用这些数据所携带的信息。数据的丰富和大数据技术的发展, 为以大数据为依托的分析方法应用到地质学研究中提供了可能。通过开发出智能的数据处理方法可以极大提升现有数据判别的准确度、可信度和效率 (周永章等, 2018)。

**表 1 已发表的磷灰石母岩类型判别图解准确率**

Table 1 The accuracy of published diagram to classify different apatite provenance

判别图解	超镁铁质岩石	镁铁质火成岩	长英质花岗岩	富碱性火成岩	平均
	准确率 (%)				
Sr-Y	40	30	95	30	49
Y-(Eu/Eu*)	75	40	89	-	68
Sr-Mn	80	35	90	30	59
(Ce/Yb) <sub>N</sub> -REE	75	15	95	50	59

注: 准确率通过本研究整理的数据集在已发表的图解上投图确定, 底图据 Belousova *et al.* (2002)。Y-(Eu/Eu\*) 图解未对富碱性火成岩类型进行判别, 该类型准确率由“-”表示

本文收集了全球已发表的 1925 个典型磷灰石样品测试点数据, 依照 O'Sullivan *et al.* (2020) 的分类方式将所有数据分为富碱性火成岩 (ALK)、超镁铁质岩石 (UM)、镁铁质火成岩 (IM)、长英质花岗岩 (S)、中-低级变质岩 (LM)、高级变质岩 (HM) 和自生磷灰石 (AUT) 七种类型。在前人研究的基础上, 利用穷举法, 研究不同磷灰石微量元素对物源判别的贡献, 寻找与评估磷灰石物源判别图解的最佳端元, 建立了新的磷灰石物源判别图解。

## 1 磷灰石微量元素数据预处理

### 1.1 数据收集

本研究收集了近三十年来, 已经发表的 20 篇经典文献, 整理出了全球典型磷灰石微量元素数据集 (图 2)。数据集中收集了不同母岩类型的 610 个磷灰石样品, 包括 1925 个测试点的微量元素数据, 共计 34628 个元素值。其中测试点的微量元素数据包括: 富碱性火成岩测试点数据 263 个 (Zirner *et al.*, 2015; Mao *et al.*, 2016), 超镁铁质岩石测试点数据 121 个 (O'Reilly and Griffin, 2000; Ihlen *et al.*, 2014; Mao *et al.*, 2016; Chakhmouradian *et al.*, 2017), 镁铁质火成岩测试点数据 843 个 (Sha and Chappell, 1999; Belousova *et al.*, 2002; Hsieh *et al.*, 2008; Tollari *et al.*, 2008; Chu *et al.*, 2009; Tang *et al.*, 2012; Ihlen *et al.*, 2014; Mao *et al.*, 2016), 长英质花岗岩测试点数据 90 个 (Dill, 1994; Sha and Chappell, 1999; Hsieh *et al.*, 2008; Chu *et al.*, 2009), 中-低级变质岩测试点数据 272 个 (Nishizawa *et al.*, 2005; El Korh *et al.*, 2009; Mao *et al.*, 2016; Henrichs *et al.*, 2018), 高级变质岩测试点数据 172 个

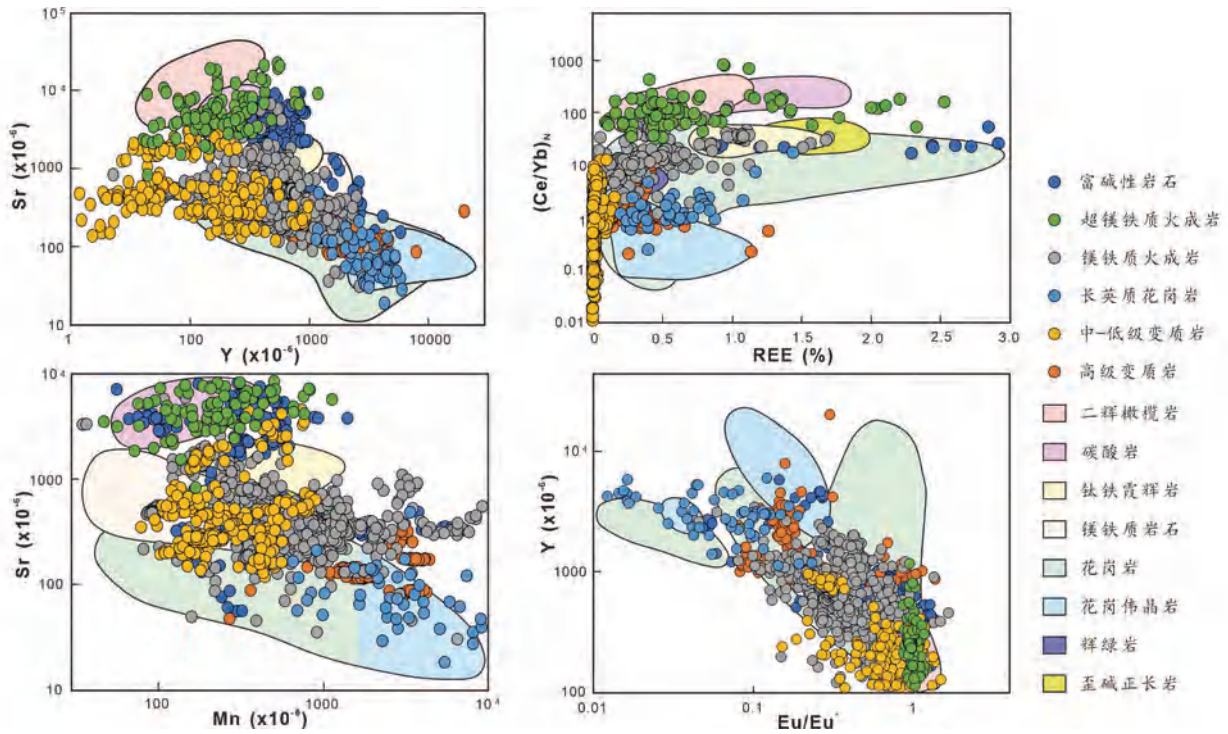
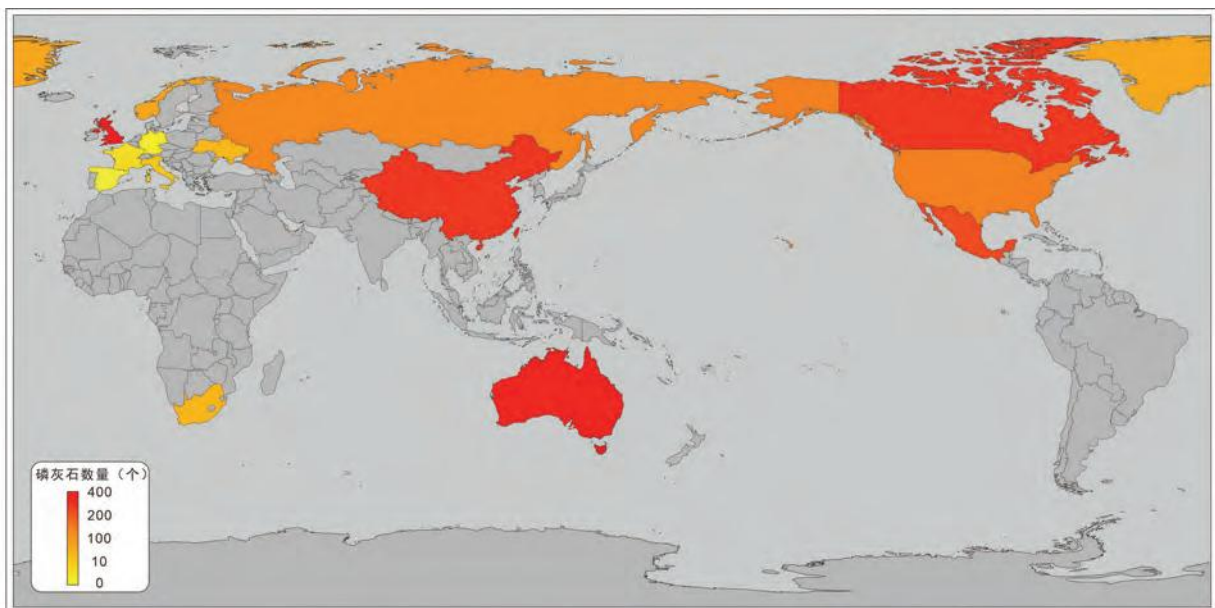
图1 不同岩石类型的磷灰石微量元素散点图(底图分区据 Belousova *et al.*, 2002)Fig.1 Scatterplots of published apatite trace element data of different rock types (base map after Belousova *et al.*, 2002)

图2 本研究磷灰石数据集采样位置分布

Fig.2 Location of apatite dataset used in this study

(Bea *et al.*, 1994; Bea and Montero, 1999; Belousova *et al.*, 2002; Nutman, 2007; Henrichs *et al.*, 2018)和内生磷灰石测试点数据 164 个 (Dill, 1994; Shields and Stille, 2001; Nishizawa *et al.*, 2005; Joosu *et al.*, 2015, 2016)。

论文数据不同的来源,不同的测试项目与检测元素,导

致每组数据的缺失值不同。综合已整理的数据集,本文选用了各文献中交集最多的 14 个元素及 LREE (La + Ce + Pr + Nd) 含量值进行最佳判别端元穷举工作,服务于判别图解的端元建立(见下文)。这 14 种元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sr、Sm、Eu、Mn、Y、Gd、Dy、Yb、Th 和 U。该数据集 La 值含量变化

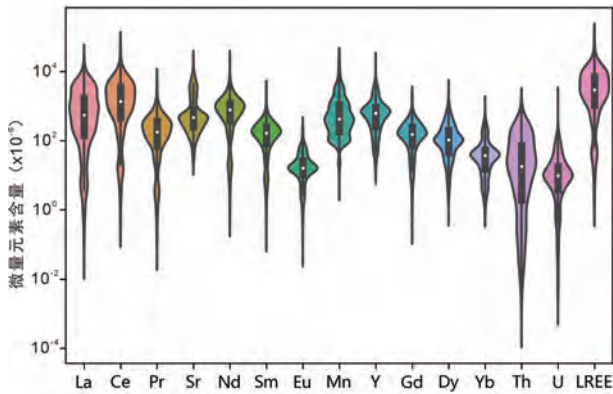


图3 磷灰石微量元素含量提琴图

Fig. 3 Violin plot of apatite trace element data

从  $0.03 \times 10^{-6}$  到  $20488 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $1341 \times 10^{-6}$ ; Ce 值含量变化从  $0.22 \times 10^{-6}$  到  $53005 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $2484 \times 10^{-6}$ ; Pr 值含量变化从  $0.04 \times 10^{-6}$  到  $5121 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $259.66 \times 10^{-6}$ ; Sr 值含量变化从  $18.6 \times 10^{-6}$  到  $22498 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $1130 \times 10^{-6}$ ; Nd 值含量变化从  $0.37 \times 10^{-6}$  到  $18436 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $992.45 \times 10^{-6}$ ; Sm 值含量变化从  $0.12 \times 10^{-6}$  到  $2829 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $193.73 \times 10^{-6}$ ; Eu 值含量变化从  $0.04 \times 10^{-6}$  到  $278.4 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $23.1 \times 10^{-6}$ ; Gd 值含量变化从  $0.19 \times 10^{-6}$  到  $2031 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $187.93 \times 10^{-6}$ ; Dy 值含量变化从  $0.63 \times 10^{-6}$  到  $3232 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $158.34 \times 10^{-6}$ ; Y 值含量变化从  $10.02 \times 10^{-6}$  到  $19970 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $814.74 \times 10^{-6}$ ; Yb 值含量变化从  $0.58 \times 10^{-6}$  到  $1094 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $54.99 \times 10^{-6}$ ; Mn 值含量变化从  $3.50 \times 10^{-6}$  到  $26102 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $1097 \times 10^{-6}$ ; Th 值含量变化从  $0.0004 \times 10^{-6}$  到  $899.41 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $59.59 \times 10^{-6}$ ; U 值含量变化从  $0.001 \times 10^{-6}$  到  $1421 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $19.88 \times 10^{-6}$ ; LREE 值含量变化从  $0.83 \times 10^{-6}$  到  $97051 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $5077 \times 10^{-6}$ 。微量元素含量提琴图展示了该磷灰石微量元素数据集的分布与数据交集情况(图3)。

## 1.2 数据清洗

数据清洗能够最大程度地消除所构建数据集的统计学偏差。对所选取 15 个特征端元进行数据清洗, 删除特征元素为空值、负值和异常值的磷灰石数据。由于自生磷灰石类型缺少 Sr、Th、U 等多种元素的数据, 因此所选取的研究对象为富碱性火成岩、超镁铁质岩石、镁铁质火成岩、长英质花岗岩、中-低级变质岩和高级变质岩共六种类型。数据集中各端元的数值大范围分布(如, Ce:  $0.22 \times 10^{-6} \sim 53004 \times 10^{-6}$ ; U:  $0.001 \times 10^{-6} \sim 1421 \times 10^{-6}$ )可通过对数处理使数据分布更加集中(Aitchison, 1982; Thomas and Aitchison, 2006; Wang *et al.*, 2021)。清洗后磷灰石微量元素数据进行对数转换, 相较于原始数据, 更利于数据分析和研究。

所建数据集中, 镁铁质火成岩测试点数据 843 个, 长英

质花岗岩测试点数据 90 个, 数据存在类间不平衡。本文故引入随机抽样法, 最大限度平衡数据集中的数据。随机抽样法包括随机过采样法和随机欠采样法。随机过采样法通过复制少数样本, 并添加到原样本中扩充原始数据集; 随机欠采样法通过随机选择并删除多数样本的数据, 以减小样本(He and Garcia, 2009)。本文通过随机过采样的方法将长英质花岗岩数据完整复制 2 次、超镁铁质岩石数据完整复制 1 次和高级变质岩数据随机选取一半复制 1 次; 通过随机欠采样的方法处理富碱性火成岩数据、镁铁质火成岩数据和中-低级变质岩数据, 以得到数据量相对平衡的数据集。

数据清洗后的磷灰石微量元素数据集符合大数据 7V 特征, 即规模大 (Volume)、多样化 (Variety)、动态性 (Vitality)、准确性 (Veracity)、价值化 (Value)、高速性 (Velocity) 和可视化 (Visualization), 更适用于大数据分析应用。该数据集包含磷灰石测试点的微量元素数据共 1241 个, 其中富碱性火成岩测试点数据 185 个, 超镁铁质岩石测试点数据 186 个, 镁铁质火成岩测试点数据 253 个, 长英质花岗岩测试点数据 174 个, 中-低级变质岩测试点数据 232 个和高级变质岩测试点数据 211 个。此数据集为建立新判别图解奠定了数据基础。

## 2 构建磷灰石判别图解

### 2.1 穷举法筛选二元图解端元

通过穷举的方式, 计算预处理后的磷灰石微量元素数据集中 15 个特征 (La、Ce、Pr、Nd、Sr、Sm、Eu、Mn、Y、Gd、Dy、Yb、Th、U 和 LREE) 任意两特征间的比值, 得到 La/Ce、La/Pr、La/Nd 等 105 种元素含量比值。联合这 15 种元素含量值与所得 105 种元素含量比值, 得到 120 个构建图解的端元。再将这 120 个图解端元中任意两个端元进行组合, 构建二元图解, 得到共 7140 个图解。

为评估上述 7140 个二元图解的判别效果, 本研究引入轮廓系数 (Silhouette Coefficient), 以评估构建判别图解的最适端元。轮廓系数是评价聚类效果好坏的一种量化方式 (Rousseeuw, 1987), 由数据内聚度和分离度两种因素所决定。内聚度评估同一分类簇内, 数据分布的紧密程度。分离度评估不同分类簇之间, 数据的分离程度。轮廓系数数学表达式为(1):

$$s_{(i)} = \frac{b_{(i)} - a_{(i)}}{\max\{a_{(i)}, b_{(i)}\}} \quad (1)$$

其中  $a_{(i)}$  为对象  $i$  与同一簇内所有其他对象的平均相异度 (相异度: 研究对象的差异程度),  $b_{(i)}$  为对象  $i$  与其最近的簇内所有对象的平均相异度。轮廓系数的范围为  $[-1, 1]$ , 当轮廓系数  $s_{(i)}$  接近 1 时, “内部”差异  $a_{(i)}$  远小于“相邻”差异  $b_{(i)}$ , 聚类效果良好; 当  $s_{(i)}$  接近 -1 时, “内部”差异  $a_{(i)}$  远大于“相邻”差异  $b_{(i)}$ , 样品  $i$  应被分类到“相邻”簇内, 聚类方式错误; 当  $s_{(i)}$  为 0 时, “内部”差异  $a_{(i)}$  与“相邻”差异  $b_{(i)}$  相

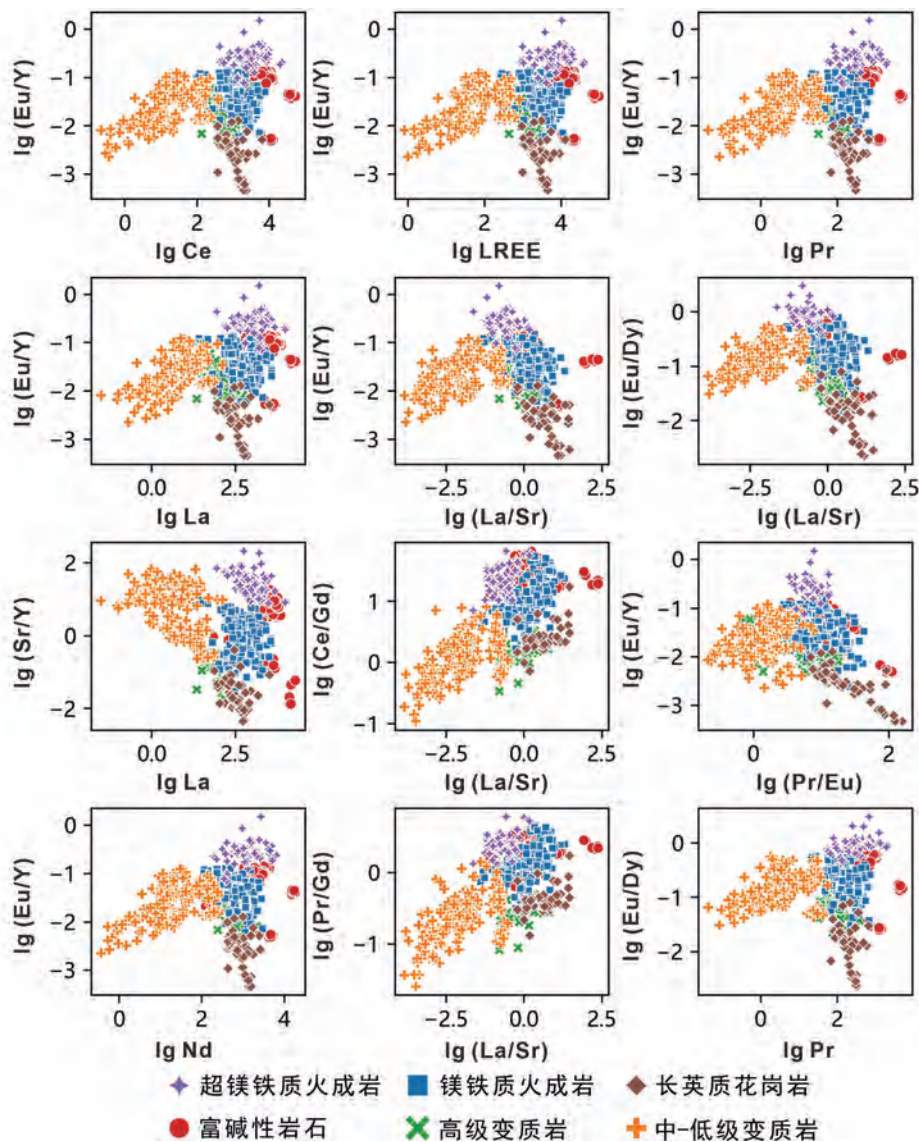


图4 轮廓系数排名前12的磷灰石母岩类型判别图解

Fig. 4 Top 12 biplots of apatite in different rock types from the dataset

等, 聚类无(明显)关联性(Rousseeuw, 1987)。

通过轮廓系数量化数据簇内部相异度与数据簇之间的相异度, 对所有组合的图解按照轮廓系数值降序排序。轮廓系数越大, 表示该二元图解判别磷灰石母岩类型的效果越好。基于轮廓系数, 本文筛选出效果最好的端元, 来构建二元图解。

## 2.2 核密度估计圈定数据分布

为了进一步精确和量化磷灰石物源判别图解, 在穷举法得到的最优端元图解基础上, 本文运用核密度估计, 圈定磷灰石微量元素数据分布。核密度估计(Kernel Density Estimation, KDE), 属于非参数检验方法, 由 Rosenblatt (1956) 和 Parzen (1962) 提出, 又名 Parzen-Rosenblatt 窗

(Parzen-Rosenblatt window), 是概率论中估计位置密度的函数。核密度由核和带宽决定, 数学表达式为(2):

$$f_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x-x_i}{h}\right) \quad (2)$$

其中  $K$  为非负函数, 代表核;  $h$  为平滑参数, 代表带宽。核密度估计方法不对数据分布增加任何假定, 而是根据数据本身的特点和性质进行分布拟合(Rosenblatt, 1956)。基于核密度估计, 可更准确的圈定最优判别图解中不同磷灰石母岩类型的位置分布。

## 3 结果

通过评估轮廓系数, 得到磷灰石物源判别效果最好的前

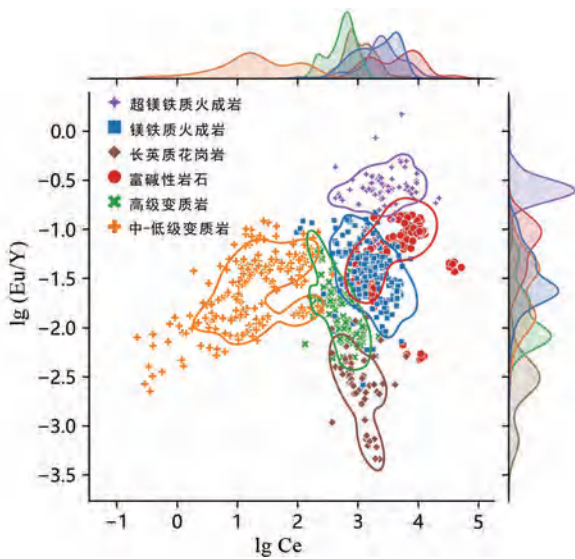


图5 磷灰石 Eu/Y-Ce 判别图解的核密度估计图

Fig. 5 Kernel density estimation of apatite Eu/Y vs. Ce discrimination diagram

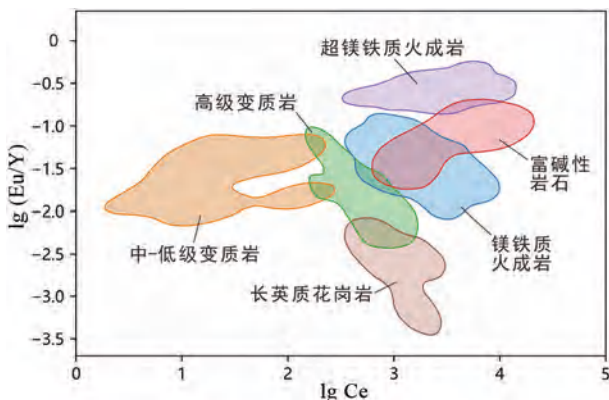


图6 磷灰石物源类型 Eu/Y-Ce 判别图解

Fig. 6 Eu/Y vs. Ce discrimination diagram for apatite provenance classification

12 个图解分别为 Eu/Y-Ce 图解 (SC = 0.26929)、Eu/Y-LREE 图解 (SC = 0.26847)、Eu/Y-Pr 图解 (SC = 0.26826)、Eu/Y-La 图解 (SC = 0.26585)、Eu/Y-La/Sr 图解 (SC = 0.25959)、Eu/Dy-La/Sr 图解 (SC = 0.25036)、Sr/Y-La 图解 (SC = 0.25001)、Ce/Gd-La/Sr 图解 (SC = 0.24855)、Eu/Y-Pr/Eu 图解 (SC = 0.24772)、Eu/Y-Nd 图解 (SC = 0.24713)、Pr/Gd-La/Sr 图解 (SC = 0.24684) 和 Eu/Dy-Pr 图解 (SC = 0.24654) (图 4)。其中磷灰石物源判别效果最好的图解为 Eu/Y-Ce 图解, 其轮廓系数为 0.2629。为了更详细的展示 Eu/Y-Ce 图解中数据的分布情况, 绘制了 Eu/Y-Ce 图解的核密度估计图 (图 5)。

## 4 讨论

### 4.1 数据处理

随机抽样方法的使用, 能有效的提高判别图解的准确率。当数据集存在类间不平衡时, 分类结果更偏向于样本容量大的类型, 因此样本容量小的类型分类结果不准确 (Zhong *et al.*, 2021)。He and Garcia (2009) 提出, 对于大多数不平衡的数据集, 采样技术的应用有助于提高分类器的准确性。但在数据预处理阶段, 过采样与欠采样的方法都可能会存在相应的问题。欠采样方法从多数样本随机删除对象时可能会导致多数类相关信息缺失, 过采样方法将少数样本复制的数据添加到原始数据集中可能会导致过度拟合 (He and Garcia, 2009)。本研究针对清洗后的镁铁质火成岩类型数据使用欠采样方法时, 按照磷灰石区域与类型, 随机删除三分之二的的数据, 确保每种区域与类型均有信息保留。数据平衡前后的 Eu/Y-Ce 轮廓系数从 0.1750 增加到 0.2693, 磷灰石物源判别显示出更好的结果, 证明过采样与欠采样方法在本研究中的有效性。

### 4.2 筛选判别图解端元

磷灰石物源判别图解的端元穷举结果显示 (图 4), 相较于单元素, 元素比值具有更好的表现性。本研究中, 单元素作为端元区分效果最优的组合为 Sr-La, 但其轮廓系数 0.2202, 在所有端元组合中排名仅为 68 位, 且各类型磷灰石均有严重重合现象, 尤其是高级变质岩与长英质岩石和镁铁质火成岩几乎完全重合 (图 1)。加入元素比值后得到磷灰石物源判别图解端元最优组合为 Eu/Y-Ce, 轮廓系数为 0.2693, Eu/Y-Ce 图解显示出了更好的磷灰石物源判别效果 (图 5)。

在穷举法评估指标问题上, 耿厅等 (2019) 在穷举不同矿床类型锆石图解工作中引入了 Calinski-Harabasz (CH) 指标, CH 指标亦为聚类效果评价常用的一种指标。本研究在进行此工作时发现 CH 指标在不同物源类型簇之间分离程度评判上表现较差, 内部紧密但分离程度较差的结果会被给予高分, 此结果不能充分利用有限的二维空间划分数据分布。相比之下, 轮廓系数在不同类型之间则显示出更好的分离度。

### 4.3 核密度估计

核密度估计图是观测研究数据分布的有效方法, 在数据可视化中, 以一个或多个维度的连续概率密度曲线来表示数据分布。本研究将所得的最优磷灰石物源判别图解, 即 Eu/Y-Ce 图解, 通过二维核密度估计, 确定不同物源类型的数据分布, 得到更加准确的磷灰石微量元素数据分布范围。为了最大程度排除异常值干扰, 本文选取了 82% 的密度进行磷灰

石母岩类型划分(图6)。所得磷灰石物源判别图解,相较于其他图解更加全面,更加准确。

#### 4.4 地球化学分析

随着岩浆分异程度的增加,磷灰石微量成分 Sr 含量降低, Y 含量增加,但是结果显示, Sr 和 Y 作为端元时对不同磷灰石母岩类型的区分效果较差,在 Belousova *et al.* (2002) 的判别图解(图1)中 Sr 与 Y 所在的维度也有很大的重叠部分,说明 Sr 和 Y 作为单元端元所携带的信息不能有效区分磷灰石母岩类型。斜长石是强烈富集 Eu 的矿物,随着岩浆分异程度的增加,体系中斜长石的大量生成, Eu 大量进入斜长石晶格中,导致磷灰石中 Eu 含量的降低(Deng *et al.*, 2020a; Qiu *et al.*, 2021)。岩浆分异过程中, Eu 和 Y 这种负相关的变化表明 Eu/Y 能有效地区分不同磷灰石母岩类型。Belousova *et al.* (2002) 认为 Y 和 Eu 的比值是有用的磷灰石判别指标。Ce 与 Eu 均为变价稀土元素,具有不同的化合价态:  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  和  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ , 可以反映形成体系的氧逸度变化(Ballard *et al.*, 2002; Watson *et al.*, 2006; 张红等, 2018; 邢凯等, 2018; Deng *et al.*, 2018)。 $Ce^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  作为亲磷灰石元素价态,更容易替代磷灰石中的  $Ca^{2+}$  进入晶格中,磷灰石显示出更高的 Ce 和 Eu 含量。Eu/Y-Ce 判别图(图6)中可以看出,相比于高级变质岩,中-低级变质岩的形成处于偏氧化的环境,  $Ce^{3+}$  转变为  $Ce^{4+}$ , 从磷灰石中释放出来,显示出偏低的 Ce 含量;相比于长英质花岗岩,镁铁质火成岩与超镁铁质岩石的形成处于偏还原的环境,  $Ce^{4+}$  转变为  $Ce^{3+}$  进入磷灰石晶格中,磷灰石显示出更高的 Ce 含量。邢凯等(2018)认为磷灰石中 Ce 和 Eu 这两个具有相反分配行为的元素,对说明母岩浆的氧化还原环境具有重要意义。所以本文构建的 Eu/Y-Ce 图解能够显示最优的磷灰石物源判别效果。

## 5 结论

(1) 磷灰石 Eu/Y-Ce 判别图解是通过穷举所有特征元素组合,引入轮廓系数筛选最优端元组合,辅之以核密度估计方法,选取 82% 的密度划分不同物源区域所得到的最优图解。相比于其他判别图解,本文提出的磷灰石 Eu/Y-Ce 判别图解更加准确,可涵盖更加全面的岩石类型,是有效的磷灰石物源判别图解。

(2) 本次研究结果表明,影响磷灰石物源判别效果的主要因素可能包括磷灰石形成时的氧化还原状态和微量元素在共生矿物组合变化过程中的不同配分行为。氧化环境中,  $Eu^{2+}$  转变为  $Eu^{3+}$ , 进入磷灰石晶格中,显示出更高的 Eu 含量;  $Ce^{3+}$  转变为  $Ce^{4+}$ , 从磷灰石中释放出来,显示出更低的 Ce 含量。同时,斜长石的生成导致大量 Eu 进入斜长石,磷灰石也会显示出更低的 Eu 含量。

(3) 本文通过大数据技术,分析指示矿物的性质来识别

矿物物质来源。本研究对磷灰石微量元素的数据挖掘工作,是将大数据技术运用在地球科学研究中初步探索。随着未来磷灰石地球化学数据的更加丰富,结合更多算法,高纬度元素判别图解的建立值得进一步探索。

**致谢** 论文的完成得益于邓军院士的指导。感谢俞良军老师对本文细心的审阅;感谢两位匿名审稿人对本文提出了详细的建设性意见;感谢中国地质大学(北京)的李珊珊博士后、龙政宇博士、朱紫怡和周飞为本文提供宝贵的修改意见。

## References

- Aitchison J. 1982. The statistical analysis of compositional data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 44(2): 139–160
- Andersson SS, Wagner T, Jonsson E, Fusswinkel T and Whitehouse MJ. 2019. Apatite as a tracer of the source, chemistry and evolution of ore-forming fluids: The case of the Olserum-Djupedal REE-phosphate mineralisation, SE Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 163–187
- Ballard JR, Palin JM and Campbell IH. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from  $Ce(IV)/Ce(III)$  in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(3): 347–364
- Bea F, Pereira MD and Ströh A. 1994. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study). *Chemical Geology*, 117(1–4): 291–312
- Bea F and Montero P. 1999. Behavior of accessory phases and redistribution of Zr, REE, Y, Th, and U during metamorphism and partial melting of metapelites in the lower crust: An example from the Kinzigite Formation of Ivrea-Verbano, NW Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7–8): 1133–1153
- Belousova EA, Griffin WL, O'Reilly SY and Fisher NI. 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(1): 45–69
- Chakhmouradian AR, Reguir EP, Zaitsev AN, Couëslan C, Xu C, Kynicky J, Mumin AH and Yang P. 2017. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*, 274–275: 188–213
- Chew DM, Sylvester PJ and Tubrett MN. 2011. U-Pb and Th-Pb dating of apatite by LA-ICPMS. *Chemical Geology*, 280(1–2): 200–216
- Chew DM and Donelick RA. 2012. Combined apatite fission track and U-Pb dating by LA-ICPMS and its application in apatite provenance analysis. In: Sylvester P (ed.). *Quantitative Mineralogy and Microanalysis of Sediments and Sedimentary Rocks*. Mineralogical Association of Canada, 219–247
- Chu MF, Wang KL, Griffin WL, Chung SL, O'Reilly SY, Pearson NJ and Iizuka Y. 2009. Apatite composition: Tracing petrogenetic processes in Transhimalayan granitoids. *Journal of Petrology*, 50(10): 1829–1855
- Deng J and Wang QF. 2016. Gold mineralization in China: Metallogenic provinces, deposit types and tectonic framework. *Gondwana Research*, 36: 219–274
- Deng J, Wang CM, Zi JW, Xia R and Li Q. 2018. Constraining subduction-collision processes of the Paleo-Tethys along the Changning-Menglian Suture: New zircon U-Pb ages and Sr-Nd-Pb-Hf-O isotopes of the Lincang Batholith. *Gondwana Research*, 62: 75–92
- Deng J, Qiu KF, Wang QF, Goldfarb R, Yang LQ, Zi JW, Geng JZ and Ma Y. 2020a. In situ dating of hydrothermal monazite and implications for the geodynamic controls on ore formation in the

- Jiaodong gold province, eastern China. *Economic Geology*, 115(3): 671–685
- Deng J, Yang LQ, Groves DI, Zhang L, Qiu KF and Wang QF. 2020b. An integrated mineral system model for the gold deposits of the giant Jiaodong province, eastern China. *Earth-Science Reviews*, 208: 103274
- Deng J, Wang QF, Gao L, He WY, Yang ZY, Zhang SH, Chang LJ, Li GJ, Sun X and Zhou DQ. 2021. Differential crustal rotation and its control on giant ore clusters along the eastern margin of Tibet. *Geology*, 49(4): 428–432
- Dill HG. 1994. Can REE patterns and U-Th variations be used as a tool to determine the origin of apatite in clastic rocks? *Sedimentary Geology*, 92(3–4): 175–196
- El Korh A, Schmidt ST, Ulianov A and Potel S. 2009. Trace element partitioning in HP-LT metamorphic assemblages during subduction-related metamorphism, Ile de Groix, France: A detailed LA-ICPMS study. *Journal of Petrology*, 50(6): 1107–1148
- Geng T, Zhou YZ, Li XY, Wang J, Chen C, Wang KY and Han ZQ. 2019. The discrimination between ore-forming and barren granites based on zircon REE compositions: Insights from big data mining. *Geological Bulletin of China*, 38(12): 1992–1998 (in Chinese with English abstract)
- Guo HD. 2018. Scientific big data drive the development of Geoscience. *Science & Technology Review*, 36(5): 1 (in Chinese)
- He HB and Garcia EA. 2009. Learning from imbalanced data. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 21(9): 1263–1284
- Henrichs IA, O'Sullivan G, Chew DM, Mark C, Babechuk MG, McKenna C and Emo R. 2018. The trace element and U-Pb systematics of metamorphic apatite. *Chemical Geology*, 483: 218–238
- Hsieh PS, Chen CH, Yang HJ and Lee CY. 2008. Petrogenesis of the Nanling Mountains granites from South China: Constraints from systematic apatite geochemistry and whole-rock geochemical and Sr-Nd isotope compositions. *Journal of Asian Earth Sciences*, 33(5–6): 428–451
- Hughes JM and Rakovan JF. 2015. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and apatite supergroup minerals. *Elements*, 11(3): 165–170
- Ihlen PM, Schiellerup H, Gautneb H and Skår Ø. 2014. Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential: A review. *Ore Geology Reviews*, 58: 126–147
- Joosu L, Lepland A, Kirsimäe K, Romashkin AE, Roberts NMW, Martin AP and Črme AE. 2015. The REE-composition and petrography of apatite in 2Ga Zaonega Formation, Russia: The environmental setting for phosphogenesis. *Chemical Geology*, 395: 88–107
- Joosu L, Lepland A, Kreitsmann T, üpraus K, Roberts NMW, Paiste P, Martin AP and Kirsimäe K. 2016. Petrography and the REE-composition of apatite in the Paleoproterozoic Pilgūjärvi sedimentary Formation, Pechenga Greenstone Belt, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186: 135–153
- Mao M, Rukhlov AS, Rowins SM, Spence J and Coogan LA. 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration. *Economic Geology*, 111(5): 1187–1222
- Nishizawa M, Takahata N, Terada K, Komiya T, Ueno Y and Sano Y. 2005. Rare-Earth element, lead, carbon, and nitrogen geochemistry of apatite-bearing metasediments from the ~3.8Ga Isua Supracrustal Belt, West Greenland. *International Geology Review*, 47(9): 952–970
- Nutman AP. 2007. Apatite recrystallisation during prograde metamorphism, Cooma, southeast Australia: Implications for using an apatite-graphite association as a biotracer in ancient metasedimentary rocks. *Australian Journal of Earth Sciences*, 54(8): 1023–1032
- O'Reilly SY and Griffin WL. 2000. Apatite in the mantle: Implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle. *Lithos*, 53(3–4): 217–232
- O'Sullivan G, Chew D, Kenny G, Henrichs I and Mulligan D. 2020. The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies. *Earth-Science Reviews*, 201: 103044
- Parzen E. 1962. On estimation of a probability density function and mode. *The Annals of Mathematical Statistics*, 33(3): 1065–1076
- Qiu KF, Yu HC, Deng J, McIntire D, Gou ZY, Geng JZ, Chang ZS, Zhu R, Li KN and Goldfarb RJ. 2020. The giant Zaozigou orogenic Au-Sb deposit in West Qinling, China: Magmatic or metamorphic origin? *Mineralium Deposita*, 55(2): 345–362
- Qiu KF, Yu HC, Hetherington C, Huang YQ, Yang T and Deng J. 2021. Tourmaline composition and boron isotope signature as a tracer of magmatic-hydrothermal processes. *American Mineralogist*, 106: 1033–1044
- Rosenblatt M. 1956. A central limit theorem and a strong mixing condition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 42(1): 43–47
- Rousseuw PJ. 1987. Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 20: 53–65
- Sha LK and Chappell BW. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3861–3881
- Shields G and Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175(1–2): 29–48
- Su JC, Li CA, Wu ZH, Lin X, Li YW and Guo RJ. 2021. Detrital apatite trace element characteristics of main rivers around Jiangnan Basin and an analysis of their provenance discriminant indicators. *Acta Geoscientia Sinica*, 42(5): 641–650 (in Chinese with English abstract)
- Tang M, Wang XL, Xu XS, Zhu C, Cheng T and Yu Y. 2012. Neoproterozoic subducted materials in the generation of Mesozoic Luzong volcanic rocks: Evidence from apatite geochemistry and Hf-Nd isotopic decoupling. *Gondwana Research*, 21(1): 266–280
- Thomas CW and Aitchison J. 2006. Log-ratios and geochemical discrimination of Scottish Dalradian limestones: A case study. In: Buccianti A, Mateu-Figueras G and Pawlowsky-Glahn V (eds). *Compositional Data Analysis in the Geosciences: From Theory to Practice*. Geological Society, London, Special Publication, 264(1): 25–41
- Tollari N, Barnes SJ, Cox RA and Nabil H. 2008. Trace element concentrations in apatites from the Sept-Îles Intrusive Suite, Canada: Implications for the genesis of nelsonites. *Chemical Geology*, 252(3–4): 180–190
- Wang Y, Qiu KF, Müller A, Hou ZL, Zhu ZH and Yu HC. 2021. Machine learning prediction of quartz forming-environments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126(8): e2021JB021925
- Watson EB, Wark DA and Thomas JB. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4): 413–433
- Webster JD and Piccoli PM. 2015. Magmatic apatite: A powerful, yet deceptive, mineral. *Elements*, 11(3): 177–182
- Xing K, Shu QH, Zhao HS and Xu HN. 2018. Geochemical characteristics and geological significance of apatites in the Pulang porphyry copper deposit, NW Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 34(5): 1427–1440 (in Chinese with English abstract)
- Yu HC, Qiu KF, Hetherington CJ, Chew D, Huang YQ, He DY, Geng JZ and Xian HY. 2021. Apatite as an alternative petrochronometer to trace the evolution of magmatic systems containing metamict zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(9): 68
- Zhang H, Liang HY, Zhao Y, Ling MX and Sun WD. 2018. Investigation of the geochemical characteristics of apatite trace elements from the Yulong porphyry copper belt, Eastern Tibet. *Geochimica*, 47(1): 14–32 (in Chinese with English abstract)
- Zhang S, Jian X and Zhang W. 2018. Sedimentary provenance analysis using detrital apatite: A review. *Advances in Earth Science*, 33



(11): 1142 – 1153 (in Chinese with English abstract)

Zhao ZH and Yan S. 2019. Minerals and relevant metallogeny and exploration. *Acta Petrologica Sinica*, 35 (1): 31 – 68 (in Chinese with English abstract)

Zhong RC, Deng Y, Li WB, Danyushevsky LV, Cracknell MJ, Belousov I, Chen YJ and Li LM. 2021. Revealing the multi-stage ore-forming history of a mineral deposit using pyrite geochemistry and machine learning-based data interpretation. *Ore Geology Reviews*, 133: 104079

Zhou YZ, Zhang LJ, Zhang AD and Wang J. 2018. *Big Data Mining & Machine Learning in Geoscience*. Guangzhou: Sun Yat-Sen University Press (in Chinese)

Zhu XQ, Wang ZG, Huang Y and Wang GL. 2004. REE content and distribution in apatite and its geological tracing significance. *Chinese Rare Earths*, 25 (5): 41 – 45, 63 (in Chinese with English abstract)

Zirner ALK, Marks MAW, Wenzel T, Jacob DE and Markl G. 2015. Rare earth elements in apatite as a monitor of magmatic and metasomatic processes: The Ilmaussaq complex, South Greenland. *Lithos*, 228 – 229: 12 – 22

#### 附中文参考文献

耿厅, 周永章, 李兴远, 王俊, 陈川, 王堃屹, 韩紫奇. 2019. 锆石微量元素对成矿岩体的判别——来自大数据思维的应用. *地质通*

报, 38(12): 1992 – 1998

郭华东. 2018. 科学大数据驱动地学学科发展. *科技导报*, 36(5): 1  
苏建超, 李长安, 吴中海, 林旭, 李亚伟, 郭汝军. 2021. 江汉盆地  
周缘主要河流沉积物碎屑磷灰石的微量元素特征及其物源判别  
指标分析. *地球学报*, 42(5): 641 – 650

邢凯, 舒启海, 赵鹤森, 徐浩楠. 2018. 滇西普朗斑岩铜矿床中磷灰  
石的地球化学特征及其地质意义. *岩石学报*, 34(5): 1427 –  
1440

张红, 梁华英, 赵燕, 凌明星, 孙卫东. 2018. 藏东玉龙斑岩铜矿带  
磷灰石微量元素地球化学特征研究. *地球化学*, 47(1): 14 – 32

张硕, 简星, 张巍. 2018. 碎屑磷灰石对沉积物源判别的指示. *地球  
科学进展*, 33(11): 1142 – 1153

赵振华, 严爽. 2019. 矿物——成矿与找矿. *岩石学报*, 35(1): 31  
– 68

周永章, 张良均, 张奥多, 王俊. 2018. *地球科学大数据挖掘与机器  
学习*. 广州: 中山大学出版社

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. *稀土*, 25(5): 41 – 45, 63