维普资讯 http://www.cqvip.com

1000-0569/2005/021(04)-1067-80 *Acta Petrologica Sinica* 岩石学报

榴辉岩常用温压计在应用中应注意的问题*

陈意[1] 叶凯[1] 吴春明[2]
CHEN Yi [1], YE Kai [1] and WU ChunMing [2]

1. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室，北京 100029
2. 中国科学院研究生院计算地球动力学实验室，北京 100049
1. *State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029, *China*
2. *Laboratory of Computational Geodynamics, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*

2005-02-26 收稿，2005-06-10 改回.

Chen Y, Ye K and Wu CM. 2005. Reviews on applying common-used geothermobarometers for eclogites. *Acta Petrologica Sinica*, 21(4):1067 - 1080

Abstract Several geothermobarometers, common-used for P-T estimations of eclogites, have been evaluated through reproducing phase equilibrium experimental data and checking their reliability of thermodynamic activity model. We found that there have five problems in these thermobarometers. (1) In the four versions of common-used garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer (Ellis and Green, 1979; Powell, 1985; Krogh, 1988; Ravna, 2000), the version of Ravna (2000) yields the smallest absolute error in reproducing the experimental temperatures collected from literatures and thus is the first choice for temperature estimation; (2) These four versions of garnet-clinopyroxene thermometer cannot be used for eclogites with $X_{Jd} > 0.55$ in omphacite; (3) The temperatures for ultrahigh-pressure (UHP) phengite-bearing eclogites calculated by the garnet-phengite thermometer of Green and Hellman (1982) are consistent with those obtained by the thermometer of Ravna (2000), suggesting that the thermometer of Green and Hellman (1982) is reliable for UHP eclogites. However, Green and Hellman (1982) garnet-phengite thermometer usually overestimats temperature of high-pressure (HP) phengite-bearing eclogites; (4) The validity of the garnet-clinopyroxene-phengite barometer of Waters and Martin (1993) and the garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz thermobarometer of Ravna and Terry (2004) is controlled by sodic clinopyroxene activity model as ascribed by Holland (1990). They cannot be applied to eclogites with $X_{Jd} > 0.55$ in omphacite. However, Waters and Martin (1996) made an empirical correction for the barometer of Waters and Martin (1993) to remedy the limitation of clinopyroxene activity model, thus it is suitable for eclogites with high jadeite content ($X_{Jd} > 0.55$) in omphacite; (5) Nakamura and Banno (1997) used unreliable garnet and hedenbergite activity models in calibrating a thermobarometer for the UHP assemblage garnet-omphacite-kyanite-coesite, this thermobarometer usually yields too much lower pressures. We suggest (1) to combine the barometer of Waters and Martin (1993) and the thermometer of Ravna (2000) for P-T estimation of phengite-bearing eclogites with $X_{Jd} < 0.55$ in omphacite; (2) to combine the thermometer of Green and Hellman (1982) and the barometer of Waters and Martin (1996) for P-T estimation of UHP phengite-bearing eclogites with high jadeite content ($X_{Jd} > 0.55$) in omphacite; (3) to use the thermobarometer of Ravna and Terry (2004) for UHP kynaite eclogites with $X_{Jd} < 0.55$ in omphacite. Application range, especially the range of X_{Ca} and $Mg^{\#}$ in garnet and X_{Jd} in omphacite, must be fully taken into account in applying the thermobarometers. Temperature estimates are strongly affected by Fe^{3+} contents, thus the Fe^{3+} contents in garnet and omphacite must be correctly normalized.

Key words Eclogite, Geothermobarometer, Phase equilibrium experiment, Thermodynamic data, Activity model

摘 要 本文通过再现相平衡实验数据和检查热力学活度模型两种手段，对榴辉岩中几种常用的温压计进行了检验，发现榴辉岩中某些常用温压计存在以下问题：(1)在 Eliis and Green(1979)、Powell(1985)、Krogh(1988)和 Ravna(2000)四种石榴

* 本文得到国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999075501)和国家自然科学基金(40472046,40025210,40472045)项目资助.
第一作者简介：陈意，男，1981 年生，硕士生，岩石学专业，E-mail:chenyi@mail.igcas.ac.cn

维普资讯 http://www.cqvip.com

石-单斜辉石温度计中只有 Ravna(2000)的版本能较好的再现相平衡实验数据。(2)将石榴石-单斜辉石温度计应用于含 X_{Jd} >0.55 绿辉石的榴辉岩中会出现很大的误差。(3)Green and Hellman(1982)的石榴石-多硅白云母温度计计算的高压含多硅白云母榴辉岩变质温度普遍偏高,但是计算超高压榴辉岩的结果能较好的与 Ravna(2000)的石榴石-单斜辉石温度计计算结果保持一致。(4)Waters and Martin(1993)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计、Ravna and Terry(2004)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计的精度都受到了 Holland(1990)的单斜辉石活度模型的限制,它们不能适用于绿辉石 X_{Jd} >0.55 的榴辉岩,而 Waters and Martin(1996)对 Waters and Martin(1993)的版本做了一个经验校正,弥补了单斜辉石活度模型的缺陷,因此可以适用于绿辉石 X_{Jd} >0.55 的榴辉岩。(5)Nakamura and Banno(1997)的石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计因运用了不恰当的石榴石和铁钙辉石的活度模型,从而使得计算结果与岩相学观察结果不一致。因此,我们建议:对于绿辉石 X_{Jd} <0.55 的多硅白云母榴辉岩,可以运用 Waters and Martin(1993)压力计和 Ravna(2000)的温度计联合求解温压;对于含高硬玉组分(X_{Jd} >0.55)绿辉石的超高压多硅白云母榴辉岩,可选用 Waters and Martin(1996)压力计和 Green and Hellman(1982)的温度计联合求解温压;对于含有石榴石+绿辉石+蓝晶石+柯石英矿物组合的榴辉岩,在 X_{Jd} <0.55 的情况下,可选用 Ravna and Terry(2004)的温压计求解温压。在应用这些温压计时,应注意各温压计的适用温压范围和成分范围,尤其是石榴石 X_{Ca}、$Mg^{\#}$和绿辉石 X_{Jd}的范围。另外,由于矿物中 Fe^{3+}的含量对温度计算结果影响很大,所以还必须合理地校正所选矿物的 Fe^{3+}。

关键词 榴辉岩; 矿物温压计; 相平衡实验; 热力学数据; 活度模型

中图法分类号 P588.348

1 引言

运用有效的地质温压计合理地计算变质岩各期次的温压条件是正确标定造山带 P-T 演化历史和解释构造演化历史的前提。上世纪 80 年代以来,超高压变质带中榴辉岩的变质演化历史引起了许多地质学家的重视(Heinrich, 1986; Okay, 1993; Elvevold and Gilotti, 2000; Banno *et al.*, 2000; Shazly, 2001; Jr *et al.*, 2003; Rolfo *et al.*, 2004; Ota *et al.*, 2004)。多种温压计已经被广泛应用于榴辉岩的温压计算,如石榴石-单斜辉石温度计(Ellis and Green, 1979; Powell, 1985; Krogh, 1988; Ravna, 2000)、石榴石-多硅白云母温度计(Green and Hellman, 1982)、石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计(Waters and Martin, 1993; 1996)、石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计(Nakamura and Banno, 1997)和石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计(Ravna and Terry, 2004)。然而,对于榴辉岩各变质期 P-T 条件的计算还存在一些问题,主要体现在以下两个方面:

(1) 对同一榴辉岩样品运用不同的温压计所计算出来的结果相差很大。例如傅斌等(1998)运用不同版本的石榴石-单斜辉石温度计计算大别山双河地区 4018m ~ 3017m 号榴辉岩样品峰期温度,其结果相差可达 229℃。Ravna and Terry(2004)运用不同的温压计计算大别石马地区 CD18 号榴辉岩样品峰期温压时,计算温度结果相差 94℃,计算压力结果最大相差 1.32GPa。

(2) 对同一地区不同成分的榴辉岩运用同种温压计所计算的温压有较大差异(e. g. Nowlan *et al.*, 2000; Ota *et al.*, 2004)。例如,运用 Ravna and Terry(2004)的温压计计算大别石马地区含高硬玉组分绿辉石(X_{Jd} >0.60)的榴辉岩时,所得到的温度可高达 900℃以上,压力可高达 5GPa 以上;而计算含低硬玉组分绿辉石(X_{Jd} <0.60)的榴辉岩时,温度却只有 732℃,压力只有 3.6GPa。

因此,榴辉岩中常用的温压计并不能完全适用于所有的榴辉岩,这需要研究者充分了解每个温度计和压力计的精度、适用范围以及热力学模型的实用性,因而有必要对这些常用的温压计作出系统地判断和评述。Carswell(1990)、Carswell *et al.*(1997)曾较为系统地评述了多硅白云母榴辉岩中常用的温度计和压力计,但是他们只是侧重于各温度计和压力计在天然榴辉岩计算结果方面的对比,并没有从其建立的热力学模型上来阐明它们构建的合理性,也没有定量地指出温度计和压力计的精度。Ravna and Terry(2004)也简要地介绍了榴辉岩中常用温压计的应用情况,但并没有指出各温压计的缺陷及其适用范围。本文的主要目的是系统地评述榴辉岩中常用矿物温压计的应用合理性和适用范围,选出计算不同成分的榴辉岩变质条件的适合温压计,并且指出在运用这些温压计时需要注意的关键性问题。

2 常用的温度计

2.1 石榴石-单斜辉石 Fe-Mg 交换温度计

石榴石-单斜辉石 Fe-Mg 交换温度计是榴辉岩研究中应用最广泛的温度计之一,到目前为止有不少于 25 种版本。在众多的石榴石-单斜辉石温度计中以 Ellis and Green(1979)、Powell(1985)、Krogh(1988)和 Ravna(2000)四种实验标定的版本在榴辉岩中应用最为广泛。Carswell *et al.*(1997)曾作过评述,认为 Powell(1985)和 Krogh(1988)两种版本最适合计算榴辉岩变质温度,并通过对比这两个版本的温度计和 Green and Hellman(1982)的石榴石-多硅白云母温度计对大别榴辉岩的计算结果后建议,当石榴石中 X_{Ca} > 0.35时,用 Krogh(1988)版本计算的结果较好;当 X_{Ca} <0.35

维普资讯 http://www.cqvip.com

时，用 Powell(1985)版本计算结果较为合理。这种计算方法也曾被广泛地借鉴。然而，Carswell *et al*.(1997)并没有对这些温度计的热力学模型是否合理作出分析。

通常检验温压计精度有两个标准：(1)再现(rebuild/reproduce)实验数据误差的大小；(2)再现实验数据误差是否均匀分布。本文收集了文献中 152 个有关基性岩成分体系的可靠实验数据(表 1)，用来检验上述石榴石-单斜辉石温度计的精度。这些实验压力范围为 1.0 ~ 8.0GPa，温度范围为 600 ~ 1500℃。以上各温度计再现这些实验数据误差分布情况见图 1。

表 1 石榴石 + 单斜辉石相平衡实验资料来源

Table 1 Source of experimental data on coexisting garnet and clinopyroxene used in the present calibration.

数据来源	P (kbar)	T (℃)	样品数 (个)
Raheim and Green(1974)	20 ~ 40	600 ~ 1500	5
Ellis and Green(1979)	15 ~ 30	750 ~ 1300	41
Green and Adam(1991)	13 ~ 30	950 ~ 1200	17
Poli(1993)	20 ~ 26	650	3
Rapp and Watson(1995)	16 ~ 32	980 ~ 1150	23
Skjerlie and Johnston(1996)	10 ~ 20	850 ~ 1000	18
Ernst and Liu(1998)	12 ~ 22	650 ~ 950	13
Domanik and Holloway (2000)	65 ~ 80	900 ~ 1050	6
Yaxley and Brey (2004)	25 ~ 55	1100 ~ 1400	26
总计	10 ~ 80	600 ~ 1500	152

2.1.1 Ellis and Green(1979)*石榴石-单斜辉石温度计*

Ellis and Green (1979) 以 CaO - MgO - FeO - SiO_2 - Al_2O_3 系统中 45 个实验样品为基础标定了石榴石-单斜辉石温度计。从图 1 - a 可以看出，在 600 ~ 900℃ 范围内，该温度计计算温度普遍偏高 20 ~ 150℃；在 900 ~ 1400℃ 范围内计算温度误差更大，部分甚至达到 200℃ 以上；在 > 1400℃ 范围内计算温度偏低。所以从整体上来看，误差较大，并且分布不均匀。导致这种结果的主要原因是 X_{Ca} 与 $\ln K_D$ (K_D 为 Fe-Mg 在石榴石和单斜辉石之间的分配系数)的关系没有准确的反映出来。在标定过程中，Ellis and Green(1979)虽然充分考虑了石榴石-单斜辉石之间 Ca - Mg 的非理想混合，但是其实验结果反映的是 $\ln K_D$ 与石榴石中 X_{Ca} 之间一次线性关系。如图 2 - a 所示，在相同温压条件下，X_{Ca} 与 $\ln K_D$ 的关系更接近于二次曲线，而不是一次线性关系。另外，当 $0.1 < X_{Ca} < 0.2$ 时，部分样品的 $\ln K_D$ 值明显低于其他样品而显示负值，这些样品中的石榴石富 Mg，$Mg^{\#}$ (即 Mg/Mg + Fe) 在 0.8 以上，因而 $\ln K_D$ 不仅与 X_{Ca} 有关，还与石榴石中的 $Mg^{\#}$ 有关(图 2 - b)。然而 X_{Ca} 和 $Mg^{\#}$ 对 $\ln K_D$ 的影响在 Ellis and Green(1979)石榴石-单斜辉石温度计中未能被准确标定。

还必须注意到，Ellis and Green(1979)石榴石-单斜辉石温度计是在单斜辉石中 $X_{Jd} < 0.3$ 实验条件下建立的，而天然榴辉岩中绿辉石的 X_{Jd} 普遍大于 0.3，这可能导致运用该温度计计算榴辉岩变质温度时会出现较大的误差。

2.1.2 Powell(1985)*石榴石-单斜辉石温度计*

Powell(1985) 在 Raheim and Green (1974) 和 Ellis and Green(1979)实验数据的基础上，重新线性回归了实验温度。此温度计实际上是 Ellis and Green(1979)版本的改版，同样也只考虑了 X_{Ca} 与 $\ln K_D$ 的一次线性关系。因此，该温度计再现实验数据情况与 Ellis and Green(1979)的版本相似：在 600 ~ 900℃ 范围内，计算温度普遍偏高(图 1 - b)，77% 的计算结果都在 ±50℃ 的误差范围以内；在 900 ~ 1500℃ 范围内计算结果误差较大，有 13 个样品的计算误差超过了 100℃。可见，相对于 Ellis and Green(1979)的版本，Powell(1985)版本的精度并没有实质性的提高。

2.1.3 Krogh(1988)*石榴石-单斜辉石温度计*

Krogh(1988)在 Raheim and Green(1974)、Mori and Green (1978)以及 Ellis and Green(1979)三组实验结果的基础上首次拟合了石榴石中 X_{Ca} 与 $\ln K_D$ 的二次线性关系。相对于前面两个版本，Krogh(1988)石榴石-单斜辉石温度计参考的实验数据更多，对 X_{Ca} 与 $\ln K_D$ 关系的标定也更为精确、合理，图 1 - c 显示，在小于 900℃ 条件下，计算温度误差较小，有 77% 的计算结果误差在 ±50℃ 以内，而且误差分布较均匀。在 900 ~ 1500℃ 范围内，计算温度仍然不能很好地与实验温度相吻合，误差超过 100℃ 的实验样品有 25 个。这可能是因为随着温度的升高，石榴石 $Mg^{\#}$ 也相应的增大，这时就必须考虑到 $Mg^{\#}$ 对分配系数 K_D 的影响，而这正是 Krogh(1988)所忽略的。因而它不适合应用于一些高温岩石的温度计算。另外，与 Ellis and Green(1979) 和 Powell(1985) 的版本相比，Krogh(1988)温度计的适用范围更为广泛，在单斜辉石的 X_{Na} 高达 0.44 的情况下仍然适用。

2.1.4 Ravna(2000)*石榴石-单斜辉石温度计*

Ravna(2000)在总结前人大量实验资料的基础上重新标定了石榴石-单斜辉石温度计，并充分考虑了石榴石的 X_{Ca}、$Mg^{\#}$ 和 X_{Mn} 与 $\ln K_D$ 之间的关系。它是目前应用温压范围最广、成分范围最广、再现实验条件最准确的石榴石-单斜辉石温度计，在 600 ~ 1500℃ 范围内都能较好的重现实验温度(图 1 - d)。但是在小于 900℃ 范围内，Ravna(2000)再现实验温度普遍偏低 10 ~ 50℃。因此，在天然榴辉岩样品中应用此温度计的计算结果往往比 Powell(1985)的计算结果要低 30 ~ 70℃。在 900 ~ 1500℃ 范围内再现实验数据最好，且误差分布均匀合理，所以在计算高温岩石的变质温度时，它是最好的选择。对于同一地区的榴辉岩样品，该温度计所计算的温度范围往往小于其它版本的石榴石-单斜辉石温度计所获得的温度范围，这也表明它的实用性优于其他版本。

维普资讯 http://www.cqvip.com

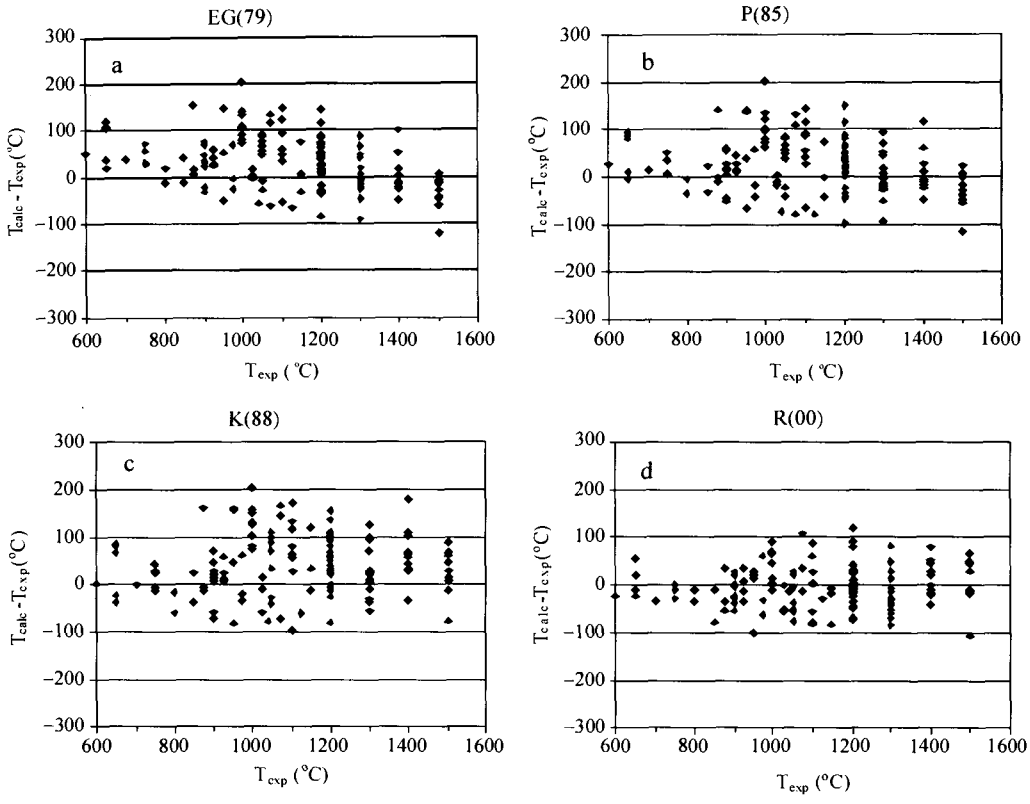


图 1 各版本的石榴石-单斜辉石温度计再现实验数据误差分布图

EG(79)为 Ellis & Green(1979)版本再现实验数据情况;P(85)为 Powell(1985)版本再现试验数据情况;K(88)为 Krogh(1988)版本再现实验数据情况;R(00)为 Ravna(2000)版本再现实验数据情况。

T_{exp}为实验温度,T_{cacl}为计算温度。

Fig. 1 Distribution of errors of four versions of garnet-clinopyroxnen thermometer in reproducing reference experimental data

Abbreviations: EG (79), Ellis & Green (1979); P (85), Powell (1985); K (88), Krogh (1988); R (00), Ravna (2000)

T_{exp} represents experimental temperature, and T_{calc} represents calculated temperature using relevant garnet-clinopyroxene thermometers.

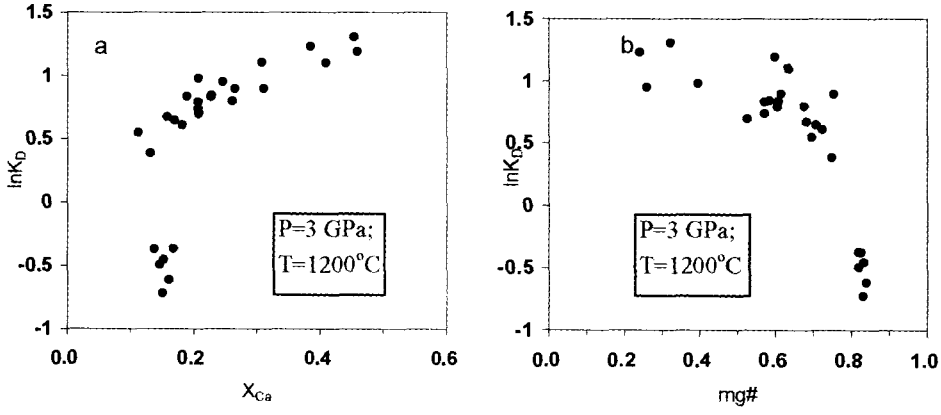


图 2 石榴石中 X_{Ca}和 $Mg^{\#}$对 lnK_D影响

Fig. 2 Influences of X_{Ca} and $Mg^{\#}$ in garnet on lnK_D.

然而,石榴石-单斜辉石温度计的精度会受到绿辉石中硬玉含量的限制。在苏鲁地区的某些榴辉岩中,绿辉石的硬玉含量很高(达 0.6 以上),如东海、威海榴辉岩等等(e. g. Zhang *et al.*, 2000)。在此类榴辉岩中运用石榴石-单斜辉石温度计,其计算结果往往高于周围含低硬玉组分的榴辉岩的峰期温度,从而使得同一地区榴辉岩的峰期温度具有很大的

维普资讯 http://www.cqvip.com

范围。造成这种问题的主要原因是绿辉石的成分已经超出了石榴石-单斜辉石的适用范围。Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计在 $X_{Na}^{Cpx}<0.51$(即绿辉石中硬玉含量约小于0.5)的范围内是适用的,将其应用于含高硬玉组分绿辉石的榴辉岩中会有较大的误差。另外一个可能因素是当绿辉石中硬玉高于0.6时,其热力学性质发生了改变,相应的活度模型也会发生变化(Rossi *et al.*,1983)。Koons(1984)的研究表明,高硬玉组分的单斜辉石中含有较低的(Fe^{2+} + Mg)和较高的 Na、Al^{VI},因此其中的顽火辉石-硬玉代替($Fe^{2+}MgNa_{-1}Al^{VI}_{-1}$)作用显著,影响了石榴石-单斜辉石的 Fe^{2+} - Mg 交换作用。为了检验上述结论,本文用 Schmidt(1993)在650℃条件下的石榴石 + 绿辉石 + 多硅白云母相平衡实验数据对三种常用版本的石榴石-单斜辉石温度计进行了检验。图4显示,当绿辉石中 $X_{Jd}<0.55$ 时,只有 Ravna(2000)的版本误差约在50℃左右,而其他版本误差在100℃以上;当绿辉石中 X_{Jd} 大于0.55时,计算温度都高于实验温度,而且随着 X_{Jd} 的增加,误差增大,最高可达200℃以上。这说明现有版本的石榴石-单斜辉石温度计均不能应用于 $X_{Jd}>0.55$ 的榴辉岩。

2.2 石榴石-多硅白云母 Fe-Mg 交换温度计

在大别-苏鲁地区广泛分布含多硅白云母的榴辉岩。已有的研究表明,多硅白云母即使在超高压变质阶段也稳定存在(Ye *et al.*,2000;Carswell *et al.*,2000;Liu *et al.*,2001)。因此,石榴石-多硅白云母 Fe-Mg 交换温度计也经常用来计算高压/超高压榴辉岩峰期变质的温度。

在榴辉岩中应用最为广泛的石榴石-多硅白云母 Fe-Mg 交换温度计是 Green and Hellman(1982)的版本,它是基于38组实验数据建立的,其中有6个样品属于榴辉岩成分体系。该温度计运用了石榴石和多硅白云母的理想混合模型。因为运用化学计量法很难准确计算出多硅白云母中的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值(Carswell *et al.*,1997;Schmid *et al.*,2003),所以该温度计忽略了石榴石和多硅白云母中的 Fe^{3+}。因此,Green and Hellman(1982)所推导的公式并不能真实地反映石榴石和多硅白云母之间的 Fe^{2+} - Mg 交换行为。但是在忽略 Fe^{3+} 的情况下运用石榴石-多硅白云母温度计(Green and Hellman, 1982)计算超高压榴辉岩峰期温度与在校正 Fe^{3+} 情况下运用石榴石-单斜辉石温度计(Ravna, 2000)的计算值有良好的一致性(Schmid *et al.*,2003)。这表明 Green and Hellman(1982)的温度计可不校正 Fe^{3+}。如图4,虽然石榴石-单斜辉石温度计再现 Schmidt(1993)的实验数据时误差很大,但是石榴石-多硅白云母温度计(Green and Hellman, 1982)却能较好的再现实验数据,它不受硬玉成分的影响。同样,在天然榴辉岩样品中,当 X_{Jd} 大于0.55时,如果运用石榴石-多硅白云母温度计,那么计算温度就能较好的与含低硬玉组分($X_{Jd}<0.55$)绿辉石的榴辉岩变质温度相吻合(表3)。另外,我们从文献中收集了72个多硅白云母榴辉岩样品的矿物成分数据,用来对比 Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计和 Green and Hellman(1982)石榴石-多硅白云母温度计的计算温度。结果显示,两种温度计用来计算超高压榴辉岩的变质温度结果在误差范围内一致(图3-a),少数样品的计算温度误差大于±50℃。因此,在超高压榴辉岩中运用石榴石-多硅白云母温度计(Green and Hellman,1982)计算峰期温度是可行的。而在高压榴辉岩中,石榴石-多硅白云母温度计的计算结果一般比石榴石-单斜辉石温度计(Ravna, 2000)计算结果高50~100℃(图3-b)。这说明石榴石-多硅白云母温度计已经不能适用于高压榴辉岩。

3 常用的地质压力计

在90年代以前,人们还无法准确获得榴辉岩形成的峰期压力,主要依靠 Holland(1980)的硬玉-钠长石-石英压力计来估算榴辉岩峰期压力的下限。Ghent and Stout(1994)通过 CFMTASH 体系相平衡关系,建立了适合低温高压榴辉岩的压力计,但它无法计算出超高压榴辉岩的压力条件。石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计的出现解决的这一问题。目前广泛应用的有两个版本(Waters and Martin, 1993, 1996)。这种压力计是通过 KMASH 系统相平衡计算出来的,其端元反应为:

$$\underset{\text{镁铝榴石}}{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}+\underset{\text{钙铝榴石}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}}+3KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$$
$$\underset{\text{镁绿鳞石}}{}$$
$$=6\underset{\text{透辉石}}{CaMgSi_2O_6}+3\underset{\text{白云母}}{KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2}\quad(1)$$

Waters & Martin(1993)压力计运用了 Holland and Powell (1990)内部一致热力学数据库、Newton and Haselton(1981) Mg-Ca 非理想混合的石榴石模型、Holland(1990)的四元非理想混合的绿辉石模型以及多硅白云母的理想混合模型求得了经验压力计公式:

$$P(kbar)=28.05+0.02044T(K)-0.002995T(K)\ln K$$

其中 K 为反应平衡常数。而 Waters and Martin(1996)压力计又参考了 Schmidt(1993)的绿辉石 + 石榴石 + 多硅白云母的相平衡实验结果,对 Waters and Martin(1993)的压力计公式做了一个经验校正:

$$P(kbar)=28.05+0.02044T(K)-0.003539T(K)\ln K$$

但是,Waters and Martin(1996)的压力计并没有考虑到绿辉石固溶体的复杂特性。如图5,在相同温压条件下,两种成分和结构不同的绿辉石可以同时稳定存在,Schmidt (1993)的实验也证实了这一点。因此只用一种绿辉石成分和活度模型来计算压力是不完全的。我们通过再现实验数据发现,石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计的计算结果与绿辉石中硬玉成分有明显的相关性(表2)。当绿辉石的 X_{Jd} 在0.50左右时,Waters and Martin(1993)的版本再现实验数据较好,误差约±0.3GPa;当 X_{Jd} 大于0.55条件下,Waters and Martin(1996)的版本再现实验数据误差较小。

维普资讯 http://www.cqvip.com

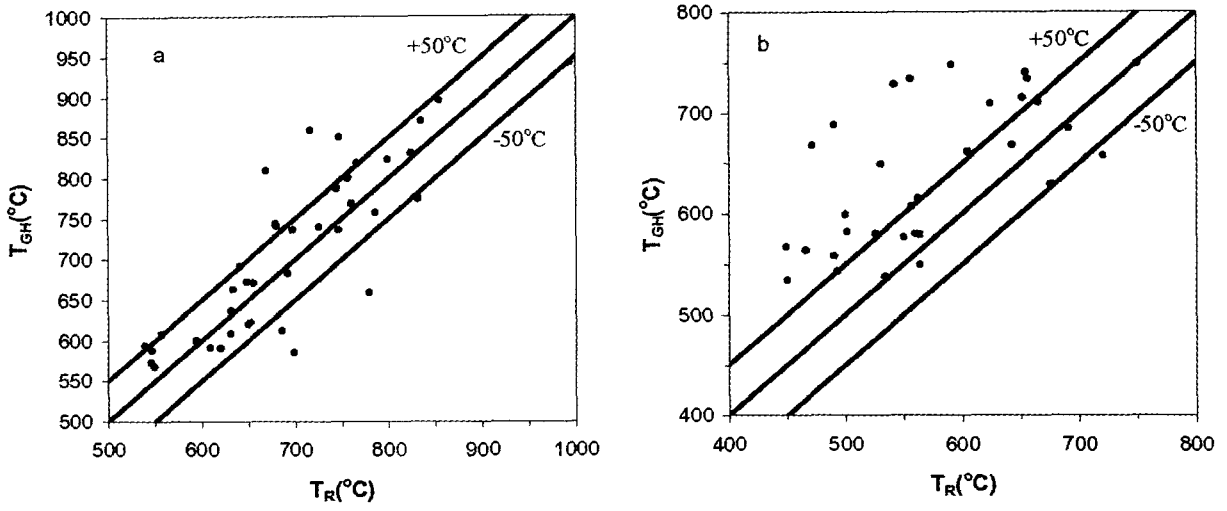


图3 Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计与 Green & Hellman(1982)石榴石-多硅白云母温度计计算温度对比

a) 40 个超高压榴辉岩样品计算结果;b) 32 个高压榴辉岩样品计算结果

Fig. 3 Comparison of calculated temperature using the garnet-clinopyroxene thermometer of Ravna (2000) and garnet-phengite thermometer of Green and Hellman (1982). The 40 UHP phengite-bearing eclogite samples used in estimation are plotted in (a), and the 32 HP phengite-bearing eclogite samples used in estimation are plotted in (b). T_R denotes calculated temperature on garne-clinopyroxene thermometer of Ravna (2000), and T_{GH} denotes calculated temperature on garnet-phengite thermometer of Green and Hellman (1982).

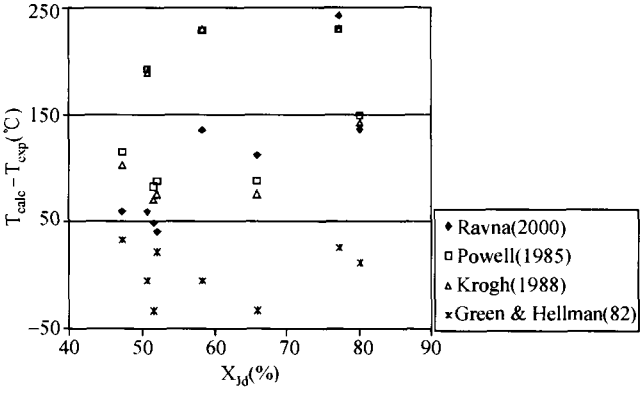


图4 两种版本的石榴石-单斜辉石温度计和 Green and Hellman(1982)石榴石-多硅白云母温度计在绿辉石的0.45 $< X_{Jd} <$0.90 条件下再现 Schimdt(1993)的实验数据情况

Fig. 4 Calculated temperature errors for Schimdt's (1993) experimental eclogite samples with 0.45 < X_{Jd} < 0.90 in omphacite, based on two versions of garnet-clinopyroxene thermometer and garnet-phengite thermometer of Green and Hellman (1982).

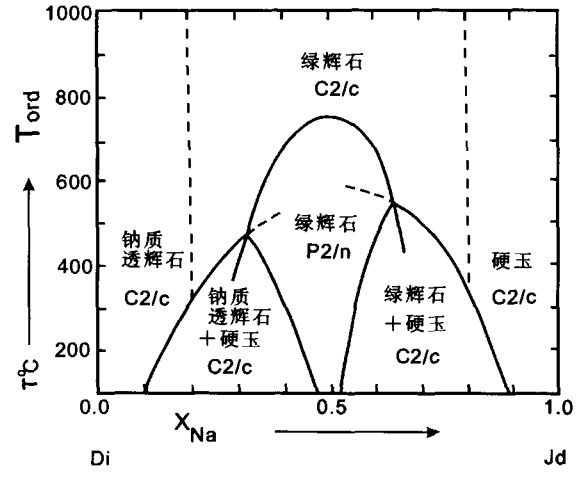


图5 透辉石-硬玉固溶体体系组分 T-X 剖面(据 Rossi *et al.*, 1983)

透辉石和硬玉为无序相矿物,绿辉石为有序相矿物,虚线表示硬玉-透辉石固溶线亚稳态区域和有序-无序转换线

Fig. 5 T-X projection of equilibrium phase in diopside-jadeite joins proposed by Rossi *et al.* (1983). Sodic diopside and calcic jadeite are disordered phases with (C2/c), whereas omphacite is ordered (P2/n). The dashed lines represent the T-X expression of the order-disorder transition and metastable extensions of the sodic diopside-jadeite solvus.

造成这种现象的原因可能是绿辉石活度模型缺陷。从图 5 可以看出,绿辉石有两种结构类型:P2/n 和 C2/c(Rossi *et al.*, 1983)。在 600℃条件下,当 $X_{Jd} > 0.60$ 时绿辉石为 C2/c 型,X_{Jd}在 0.35 ~ 0.60 之间为 P2/n 型。图 6 显示,硬玉的活度(a_{Jd})与硬玉的含量(X_{Jd})在 600℃条件下存在复杂的关系,随着绿辉石空间群的改变,硬玉活度的变化趋势也相应的发生较大的改变。此外,Holland(1983)在 $X_{Jd} > 0.60$情况下(C2/c 型)的实验数据(图 6 中方格阴影部分)较少,暗示着 Holland(1990)的绿辉石/硬玉活度模型(图 6 中实线部

维普资讯 http://www.cqvip.com

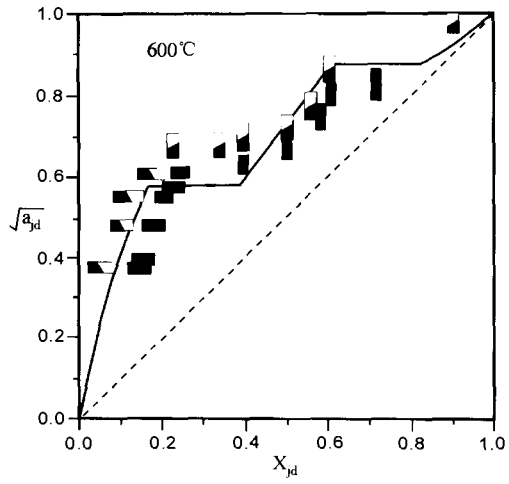


图6 600℃条件下单斜辉石中硬玉活度的平方根与硬玉含量的关系

虚线表示据理想活度模型计算的活度，实线为据 Holland(1990)的活度模型计算的活度，方格为 Holland(1983)在600℃条件下的实验数据。

Fig. 6 Relationship between Square root of jadeite activity and jadeite content in clinopyroxenes at 600℃. The dashed line is those calculated from ideal mode. The solid line is calculated from the model of Holland (1990). The symbols are reversal brackets at 600℃ from Holland (1983).

表2 各版本的石榴石－单斜辉石－多硅白云母压力计再现 Schimdt(1993)实验数据结果对比

Table 2 Comparison of calculated pressures in reproducing experimental data of Schmid (1993), based on three versions of garnet – clinopyroxene – phengite barometer.

X_{Jd} (%)	T_{exp} (℃)	P_{exp} (kbar)	P_{WM93} (kbar)	P_{WM96} (kbar)
51.65	650	20	20.96	16.25
50.85	650	22	25.22	21.28
47.36	650	24	20.74	15.99
52.08	650	26	24.27	20.16
66.17	650	20	25.02	21.04
62.34	650	22	26.99	23.37
87.03	650	24	29.76	26.64
80.43	650	26	33.22	30.73

P_{exp}表示实验压力，P_{WM93}表示 Waters & Martin(1993)版本的计算压力，P_{WM96}表示 Waters & Martin(1996)版本的计算压力。

Abbreviations: P_{exp}, experimental pressure; P_{WM93}, calculated pressure on the barometer of Waters & Martin (1993); P_{WM96}, calculated pressure on the barometer of Waters & Martin (1996).

分)在 $X_{Jd}>0.60$ 的情况下可能会存在较大的误差。Waters and Martin(1996)改变了 TlnK 的系数，实际上是用来弥补高硬玉组分绿辉石活度模型带来的误差。由于绿辉石的活度模型与温度、X_{Jd}有密切联系，天然含高硬玉组分绿辉石的榴辉岩一般为超高压榴辉岩，变质温度一般大于700℃，在此温度所对应的 C2/c 型绿辉石和 P2/n 型绿辉石固溶线约在 $X_{Jd}=0.55$ 的位置。为了与 Ravna(2000)的石榴石-单斜辉石温度计对应，当绿辉石中 $X_{Jd}<0.55$ 时，推荐使用 Waters and Martin(1993)的版本；当 $X_{Jd}>0.55$ 时，推荐使用 Waters and Martin(1996)的版本。

4 内洽温压计

内洽温压计是指应用相同矿物活度模型和热力学参数所标定的温度计和压力计。由于其内部热力学的一致性，所以其计算结果更为可信，在温压计算中应用广泛。但是，对于经验标定的内洽温压计，其精度受到所运用的热力学数据和矿物热力学模型的限制，其实用性必须经过岩相学和相平衡实验的检验。

4.1 石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计

Nakamura and Banno(1997)根据 Landau 理论和 Bragg-Williams 模型(Carpenter *et al.*,1990)重新推导了钠质单斜辉石双结点固溶体模型，由于该模型考虑了单斜辉石的有序度，所以它比 Holland(1990)的单斜辉石四元固溶体模型要更接近实际。同时，Nakamura and Banno (1997) 结合了 Hodges and Spear(1982)的石榴石活度模型和 Holland and Powell(1990)热力学数据库经验标定了石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计。其建立的基础是两个端元反应(镁端元和铁端元)：

$$\underset{\text{钙铝榴石}}{2Ca_3Al_2Si_3O_{12}}+\underset{\text{镁铝榴石}}{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}+\underset{\text{柯石英}}{2SiO_2}=\underset{\text{蓝晶石}}{2Al_2SiO_5}+\underset{\text{透辉石}}{3CaMgSi_2O_6}\cdots\cdots\text{镁端元} \quad (2)$$

$$\underset{\text{钙铝榴石}}{2Ca_3Al_2Si_3O_{12}}+\underset{\text{铁铝榴石}}{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}+\underset{\text{柯石英}}{2SiO_2}=\underset{\text{蓝晶石}}{2Al_2SiO_5}+\underset{\text{铁钙辉石}}{3CaFeSi_2O_6}\cdots\cdots\text{铁端元} \quad (3)$$

在天然榴辉岩样品中应用此温压计的计算结果显示，该温压计的计算压力结果普遍小于其他方法计算的压力，并且对于某些超高压榴辉岩的估算压力落在石英稳定区域内。如表3中挪威 WGR 地区的 3/97、UHPM－70 和 UHPM－13 超高压榴辉岩样品(Cuthbert *et al.*,2000)。此外，其计算的变质温度普遍高于 Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计的计算结果。这是因为此温压计的热力学基础和计算方法存在一些问题，主要体现在以下三个方面：

维普资讯 http://www.cqvip.com

表3 各种温压计计算榴辉岩温压条件结果对比

Table 3 Comparison of recalculated P – T results for eclogite on various thermobarometers.

样品	X_{Jd}	RT		NB		WM93 & R		WM96 &GH		参考文献
		P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	
Iratsu										Ota *et al*
SD25	0.43	2.55	711			2.10	686			(2004)
SD41	0.42	2.20	613			1.78	593			
SK111	0.44	2.19	573			1.85	555			
SK8	0.48	1.96	537			1.46	514 *			
SK92	0.45	3.13	847			2.50	798			
SO217	0.42	2.17	598			1.71	573			
STK10	0.35	2.66	695			2.18	653			
SY152	0.32	2.70	958			2.34	769			
SY181	0.41	2.45	731			2.05	647			
SO126	0.46	1.84	718			1.85	719			
basement										Schimd *et al.*
9837	0.59	5.26	957					3.30	708	(2001)
99102	0.69	4.28	921					3.94	730	
Changpu										
9712core	0.30	4.48	941			3.95	814			
9712rim	0.21	2.81	757			2.54	744			
9857core	0.66	5.11	979					4.09	764	
98335	0.43	4.24	794			3.89	755			
Ganghe										
99119	0.39	3.26	779			2.80	715			
99122	0.44	3.07	568			2.84	561			
99206	0.41	3.08	733			2.77	729			
WGR										Cuthbert *et al.*
3/97	0.37	3.59	823	2.55	873	3.21	801			(2000)
UHPM – 70	0.50	3.66	829	2.64	668	3.11	747			
UHPM – 13	0.45	3.44	743	2.53	686	3.01	681			
HPM – 36	0.47	2.90	704			2.48	639			
HPM – 24	0.44	2.40	641			2.04	593			
HPM – 33	0.50	2.76	669			2.38	671			
194 max – P	0.45	2.04	509			1.75	530 *			
194 incl	0.39	1.85	430			1.60	455 *			
Dulan										Song *et al.* al.
00Y104	0.38	2.63	620			2.36	605			(2000)
00Y108	0.35	2.96	665			2.77	656			
99Y308	0.32	3.18	687			2.92	673			
99Y80	0.30	2.90	748			2.44	721			

维普资讯 http://www.cqvip.com

样品	X_{Jd}	RT		NB		WM93 & R		WM96 &GH		参考文献
		P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	
Donghai										Zhang *et al.*
703 - 1	0.62	4.01	875					2.97	705	(2000)
703 - 39	0.68	5.24	988					3.62	725	
703 - 41	0.62	4.84	872					3.50	700	
703 - 77	0.47	3.57	727			3.13	703			
Rongcheng										Nakamura and
Core *	0.63	3.54	677	3.46	807					Banno (1997)
Core	0.62	3.79	737	3.32	831					
Mean Core	0.58	3.40	729	2.79	803					
Dora Maira										
Core *	0.55	4.02	786	3.42	836					
Core	0.54	3.83	748	3.18	821					
Dabie										Carswell *et al.*
Dongfeng										(1997)
CD10	0.46	3.77	775			3.24	738			
Shima										
CD16	0.54	3.60	732			3.54	786			
CD18	0.65	5.30	945					3.94	710	
CD20	0.65	4.25	886					3.54	807	
CD99	0.57	4.01	697					3.55	693	
Shuanghe										
CD33	0.41	3.69	708			3.23	667			
CD34	0.48	3.73	724			3.23	709			
CD35	0.53	4.03	742			3.55	704			
Guanjiling										
CD40	0.19	3.78	864			3.61	795			
CD41	0.25	4.31	875			4.04	792			
Bixiling										
CD47	0.28	4.69	787			4.13	722			
CD48	0.44	3.70	794	3.46	855	3.51	775			
Huangzhen										
CD107	0.40	2.47	545			2.23	555			
DB53	0.47	2.52	502			2.31	491 *			
WGR										Terry *et al.*
1066b	0.21	3.15	798	2.69	936	2.96	787			(2000)

Abbreviations: RT, Ravna & Terry (2004); NB, Nakamura & Banno (1997); WM93, Waters & Martin (1993); WM96, Waters & Martin (1996); R, Ravna (2000); GH, Green & Hellman (1982).

For the thermobarometer of NB and the thermometer of GH, we use total iron as Fe^{2+} to estimation. In other thermobarometric calculation we use stoichiometric charge balance for the calculation of the only small contents of Fe^{3+} in the garnets, Na - Al - Cr for those in the omphacites, and total iron as Fe^{2+} in the phengites.

维普资讯 http://www.cqvip.com

(1) 石榴石的活度模型过于简单。由于 Hodges and Spear(1982)的石榴石活度模型是针对泥质变质岩而建立的,它只考虑了石榴石的 Ca-Mg 交换能(W_{CaMg}),而忽略了 W_{CaFe}、W_{MgFe}、W_{CaMn}等,而且没有考虑交换能与温度、压力的函数关系(Ganguly *et al.*, 1996)。另外,此温压计将石榴石的 W_{CaMg}当作常量,所以它并不能准确的反映榴辉岩中石榴石的热力学性质,从而使温压计算引入较大的误差。Neogi *et al.*(1998)、Markl *et al.*(2000)、Wodicka *et al.*(2000)、Kwon *et al.*(2003)和 Bhowmik and Spiering(2004)的研究表明,Hodges and Spear(1982)用此活度模型建立的石榴石-黑云母温度计在650℃以上时计算温度偏高,有时计算结果可达900℃以上,但是这些岩石并未发生部分熔融反应,这说明 Hodges and Spear(1982)的石榴石活度模型很难应用于天然样品。

(2) 该温压计的温度计算结果对压力很敏感。一般来说,良好的温度计应该对压力不敏感,即压力改变很大,而温度改变却很小,其端元反应线在 P-T 投影图(projection)上应该具有很大的斜率(近于垂直),如 Ravna(2000)的石榴石-单斜辉石温度计。上述两个端元反应的斜率可以通过公式

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta S-RlnK}{\Delta V} \quad (4)$$

来求得。其中△S、△V 为反应熵和体积的变化,K 为平衡常数,R 为气体常数。以荣成榴辉岩样品为例(Nakamura and Banno,1997),将所计算的平衡常数 K 代入上式,可得镁端元和铁端元反应的 dP/dT 值分别为 -0.0039 ~ -0.0069 GPa/K 和 0.0011 ~0.0023 GPa/K。可见这两个端元反应的单变线在 P-T 投影图上更接近于水平(见图7),只是良好的压力计,而不适合做温度计,这也可能是其温度计算误差较大的一个重要原因。

(3) 铁钙辉石活度模型在应用方法上还存在较为严重的问题。铁钙辉石端元不含 Fe^{3+},绿辉石中的 Fe^{3+}属于霓辉石端元,Nakamura and Banno(1997)建立的铁端元反应(3)只含有铁钙辉石,因此应该扣除绿辉石中的 Fe^{3+}。但他们却用全铁来计算铁钙辉石的活度,这与热力学的活度理论是相违背的。如果扣除绿辉石中的 Fe^{3+},那么计算出来的温压与忽略 Fe^{3+}计算的温压有很大的差别(见图7):计算温度过于偏低,计算压力变高,远远偏离了榴辉岩相的稳定区域。可见,该温压计的铁钙辉石活度模型并不能应用于天然样品。

因此,我们认为 Nakamura and Banno(1997)的石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计不适用于超高压榴辉岩。

4.2 石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计

针对俯冲带中存在的含蓝晶石多硅白云母榴辉岩,Ravna and Terry(2004)标定了内洽的石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计。实际上,它是由石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计、石榴石-单斜辉石-蓝晶石-柯石英/石英温度计/压力计和石榴石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温度计联合组成的温压计。由于 Ravna(2000)的石榴石-单斜辉石温度计是良好的独立温度计,所以可以和上面的两种压力计联合求解温压。因此,Ravna and Terry(2004)的温压计不仅可以计算多硅白云母榴辉岩的温压条件,还可以通过其中的石榴石-单斜辉石-蓝晶石-柯石英/石英压力计和石榴石-单斜辉石温度计计算不含多硅白云母的蓝晶石榴辉岩的温压条件。但是,由于它是经验标定的温压计,所以其实用性还需要相平衡实验和岩相学的检验。

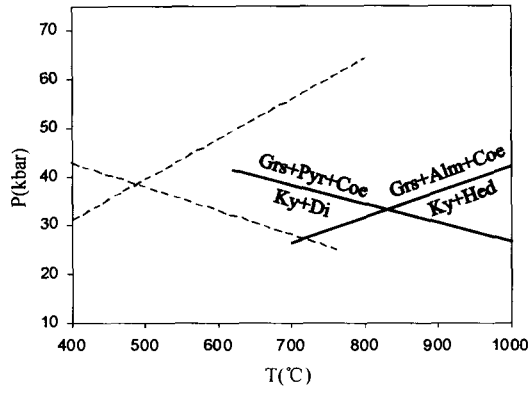


图7 石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计(Nakamura & Banno,1997)在忽略 Fe^{3+}和校正 Fe^{3+}两种情况下计算荣成榴辉岩的 P-T 图

实线:未估算 Fe^{3+};虚线:$Fe^{3+}=Na-Al^{VI}-Cr$

Fig. 7 P-T diagram of eclogite from Rongcheng based on garnet-omphacite-kyanite-coesite thermobarometer of Nakamura and Banno (1997). The solid lines are calculated with total iron as Fe^{2+}, the dashed lines are calculated with $Fe^{3+}=Na-Al^{VI}-Cr$.

该温压计建立的热力学基础是:Holland and Powell(1998)内部一致热力学数据库,Ganguly *et al.*(1996)的石榴石亚正规四元溶液模型(subregular quaternary solid solution model),Holland and Powell(1998)的多硅白云母理想活度模型,以及 Holland(1990)的单斜辉石双结点非理想固溶体模型。它与 Waters and Martin(1993,1996)石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计所运用的热力学数据和石榴石的活度模型不同,因而其石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计的表达式与 Waters and Martin(1993,1996)给出的公式差别很大。

本文从文献中收集了一些天然榴辉岩样品的矿物成分数据,重新计算了榴辉岩峰期的温压条件,计算结果见表3。为了进一步检验 Ravna and Terry(2004)版本的温压计的实用性,本文将其与 Waters and Martin(1993,1996)石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计、Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计以及 Green and Hellman(1982)石榴石-多硅白云母温度计的计算结果进行对比。由于 Waters and Martin(1993,1996)石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计和 Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计的精度都受到了绿辉石活度模型的

维普资讯 http://www.cqvip.com

限制，因此对于绿辉石中 $X_{Jd}<0.55$ 的榴辉岩，本文选用 Waters and Martin(1993)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计和 Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计(简称 WM93 & R)联合求解温压；对于绿辉石中 $X_{Jd}>0.55$ 的榴辉岩，选用 Waters and Martin(1996)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计和 Green and Hellman(1982)的石榴石-多硅白云母温度计(简称 WM96 & GH)联合求解温压。结果显示，当 $X_{Jd}<0.55$时，Ravna & Terry(2004)的温压计计算压力普遍比 WM93 & R 方法计算压力高 0.2～0.5GPa，并且部分高压榴辉岩进入了柯石英的稳定区域，如挪威 WRG 地区的 HPM-36 号榴辉岩样品(Cuthbert *et al.*,2000)和都兰地区的 99Y80 号样品(Song *et al.*,2000)。这主要是由于石榴石的活度模型的差异而引起的(Cuthbert *et al.*,2000；Ravna and Terry,2004)。但是两种方法计算的温度结果相差不大，一般在 50℃以内。由于在超高压条件下压力一般大于 3GPa，所以 0.2～0.5GPa 的差别是可以接受的。因此，在绿辉石中 $X_{Jd}<0.55$ 条件下，Ravna and Terry(2004)版本的温压计可以应用于超高压榴辉岩，但不能应用于高压榴辉岩样品。当 $X_{Jd}>0.55$ 时，Ravna and Terry(2004)温压计计算的温压都远远高于 WM96 & GH 方法的计算结果，如苏鲁东海地区的 703-1、703-39、703-41 号超高压榴辉岩样品(Zhang *et al.*,2000)，大别石马地区的 CD18 和 CD20 号超高压榴辉岩样品(Carswell *et al.*,1997)。这还是由 Holland(1990)的单斜辉石活度模型在 $X_{Jd}>0.55$ 条件下的无效性引起的。因此，Ravna and Terry(2004)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计不能应用于绿辉石中 $X_{Jd}>0.55$ 的榴辉岩。

综上所述，对于含多硅白云母的榴辉岩，本文推荐 WM93 & R 方法($X_{Jd}<0.55$)或 WM96 & GH 方法($X_{Jd}>0.55$)计算变质温压条件；对于不含多硅白云母的超高压蓝晶石榴辉岩，在 $X_{Jd}<0.55$ 条件下，本文推荐用 Ravna and Terry(2004)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英温压计求解变质温压。

5 温压计应用中应注意的两个问题

5.1 温压计的适用范围

从上面的温压计评述可以看出，任何一种温压计都不是尽善尽美的，都会受到某些因素的限制。在应用这些温压计计算榴辉岩温压时，除了必须考虑温压计本身的精度之外，还需要注意它的适用范围，这往往是应用温压计过程中最容易被忽视的问题。

很多温压计是根据相平衡实验的数据标定出来的经验公式，这类温压计的精度在很大程度上受相平衡实验的温压条件的限制。因此，在应用温压计时，不应超出其标定实验的温压范围。例如：Grt-Cpx 温度计(Ravna,2000)适用的温压范围为 P=1～8GPa；T=600～1500℃。如果计算结果远小于 600℃，一般不应采用。如表 3 中的 WGR 地区 194 max-P 和 194 incl 号样品(Cuthbert at al.,2000)，以及黄镇地区的 CD107 和 DB53 号样品(Carswell *et al.*,1997)。

对于一些经验标定的温压计，作者可能并没有明确给出其适用的温压范围，这给温压计算造成一定困难。对于这种情况，其适用范围可以通过计算结果与岩相学观察是否一致以及再现实验数据的精度来判断。例如：石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计(Waters and Martin,1993)再现 Domanik and Holloway(2000)石榴石+绿辉石+金红石+多硅白云母相平衡实验时，在 6.5GPa、900℃实验条件下，其计算结果为 6.06GPa。但是在 8GPa、900℃条件下的计算结果却只有 6.73GPa，因此可以认为 Waters and Martin(1993)的压力计在<6.5GPa 条件下才是适用的。Ravna and Terry(2004)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计计算高压榴辉岩时，部分结果却在柯石英的稳定区域，说明该压力计不能应用于石英榴辉岩。

除了温压范围，在应用矿物温压计时还需注意其适用的成分范围。在榴辉岩温压估算中，对温度控制最明显的是石榴石的 X_{Ca} 和 $Mg^{\#}$，对压力控制最明显的是绿辉石的 X_{Jd}。因此，在计算温压时尤其要注意温压计适用的石榴石的 X_{Ca}、$Mg^{\#}$和绿辉石的 X_{Jd}的范围。Ravna(2000)石榴石-单斜辉石温度计适用的成分范围为：石榴石 $0.09<X_{Ca}<0.47$、$0.035<Mg^{\#}<0.89$、$0<X_{Mn}<0.526$，绿辉石 $X_{Na}<0.51$。Green and Hellman(1982)石榴石-多硅白云母温度计适用的成分范围为：石榴石 $0.003<X_{Ca}<0.34$、$0.079<Mg^{\#}<0.53$、$X_{Mn}<0.05$，多硅白云母 $0.374<Mg^{\#}<0.843$。

5.2 Fe^{3+}的校正

由于榴辉岩常用的温度计多为 Fe^{2+}-Mg 交换温度计，所以对榴辉岩组成矿物(石榴石、绿辉石和多硅白云母)的 Fe^{3+}/Fe_{tot}比值的确定直接决定着温度计算的结果。如果忽略 Fe^{3+}，$\ln K_D$会减小，从而导致温度计算结果偏高。但是，众所周知，目前电子探针技术还无法测试到矿物中的 Fe^{3+}含量，因此利用合理的 Fe^{3+}估算方法显得尤为重要。

傅斌等(1998)和 Li *et al.*(2005)的 Mossbauer 谱以及 Schmid *et al.*(2003)的显微 Mossbauer 谱研究表明，榴辉岩中石榴石的 Fe^{3+}/Fe_{tot}比值很小，一般小于 0.08，利用电价平衡法计算出来的 Fe^{3+}/Fe_{tot}与实测石榴石的 Fe^{3+}/Fe_{tot}比值具有良好的一致性。因此，本文推荐用电价平衡法来计算石榴石的 Fe^{3+}。

但是，绿辉石中往往具有较高的 Fe^{3+}/Fe_{tot}比值(Carswell *et al.*,1997；Schmid *et al.*,2003)。最近 Li *et al.*(2005)通过 Mossbauer 谱测试了大别山 UHP/HP 榴辉岩中石榴石和绿辉石中的 Fe^{3+}的含量，发现绿辉石中 Fe^{3+}/Fe_{tot}在 0.240～0.689 范围内，并且没有明显的规律性。因此必须运用合理的方法来估算 Fe^{3+}/Fe^{2+}，否则会引起很大的计算误差。绿辉石中 Fe^{3+}的估算方法主要有 3 种：(1)电价平

维普资讯 http://www.cqvip.com

衡法;(2)Cawthorn and Collerson (1974)的端元分子配比法,即当 $Na > Al^{VI} + Cr$ 时,$Fe^{3+} = Na - (Al^{VI} + Cr)$,$Fe^{2+} = Fe_{tot} - Fe^{3+}$。当 $Na < Al^{VI} + Cr$ 时,$Fe^{3+} = 0$;(3)Droop(1987)推导的通用算法。Caswell *et al.* (1997)曾指出,电价平衡法和 Droop (1987)提供的算法往往计算出过高的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值。傅斌等(1998)的 Mossbauer 谱研究表明,Cawthorn and Collerson (1974)的 Fe^{3+} 计算方法相对于其他几种方法来说,其计算结果与大部分绿辉石实际含 Fe^{3+} 量更为一致,或略有偏低。Caswell *et al.* (1997)运用几种不同的 Fe^{3+} 计算法来估算大别碧溪岭榴辉岩的峰期温度时,发现用 Cawthorn and Collerson (1974)的 Fe^{3+} 计算方法得到的峰期温度范围最小。电价平衡法是将阴离子的电价减去阳离子总电价所得到的差值视为 Fe^{3+},所以计算出来的 Fe^{3+} 包含了所有阳离子测试的误差,Cawthorn and Collerson (1974)方法的计算结果只包含了 Na、Al、Cr 三种阳离子的测试误差。Banno *et al.* (2000)认为 Cawthorn and Collerson(1974)计算单斜辉石中 Fe^{3+} 方法为 Fe^{3+} 的最小值估算法,所以最终计算出来的温度往往略有偏高,即为变质温度的上限;而电价平衡法为 Fe^{3+} 的最大值估算法,Ravna(2000)、Ravna and Terry(2004)运用电价平衡法来计算榴辉岩的变质温度,其结果往往偏低。因此,对于表3 中 Ravna and Terry(2004)的计算方法,本文采用了 Cawthorn and Collerson(1974)的 Fe^{3+} 估算法。本文还对绿辉石中 Fe_{tot} 作出限定,因为榴辉岩的计算温度受控于绿辉石的 Fe^{3+}/Fe_{tot},如果 Fe_{tot} 过低,那么即使很小的 Fe^{3+} 估算误差势必会引起很大的温度误差。根据我们从文献中收集的 72 个天然榴辉岩样品相关数据的计算结果表明,当绿辉石 FeO_{tot}(wt%)含量大于 3.5% 时,计算温度受 Fe_{tot} 的影响较小。

多硅白云母中 Fe^{3+} 的含量估算是一直没有解决的问题。Schmid *et al.* (2003)显微 Mossbauer 谱分析表明,大别山榴辉岩中多硅白云母核部和边部的 Fe^{3+}/Fe_{tot} 比值都为 0.6 左右,没有明显的差异,但是绿辉石核部的 Fe^{3+}/Fe_{tot} 比值(0.20~0.25)明显低于边部(0.33)。这可能说明榴辉岩在退变过程中经历了氧化作用,由于绿辉石氧的扩散速率较低,所以峰期的 Fe^{3+}/Fe_{tot} 比值可能会保存下来,而多硅白云母的核部成分已经被改造。因此,在剔除 Fe^{3+} 情况下用多硅白云母核部成分所计算出来的温度应该偏低(Schmid *et al.*, 2003)。Green and Hellman(1982)、Waters and Martin(1993, 1996)、Carswell *et al.* (1997)和 Ravna and Terry(2004)都忽略了多硅白云母中的 Fe^{3+} 含量,因而所计算的温压往往偏高。本文仍然忽略多硅白云母中的 Fe^{3+},考虑到石榴石-单斜辉石-多硅白云母平衡反应线在 P-T 投影图上都是正斜率,再结合绿辉石中 Fe^{3+} 的最小值估算法,所以计算所得到的温压应为变质温压的上限。

Fe^{3+} 的含量对于压力的计算结果影响并不明显,不同的 Fe^{3+} 计算方法所得压力的差值在 0.2GPa 以内(Schmid *et al.*, 2003)。这是因为大部分压力计都是镁端元,基本上不涉及到 Fe^{3+}。必须注意到,良好的压力计在 P-T 投影图上的斜率很低(近于水平),所以尽管 Fe^{3+}/Fe^{2+} 对温度计算有较大影响,但是温度较大的偏差并不会给压力计算带来很大的误差。

6 结论

(1)Ravna(2000)的石榴石-单斜辉石 Fe-Mg 交换温度计是计算榴辉岩变质温度的最佳选择。与其它几种石榴石-单斜辉石温度计相比,Ravna(2000)的版本再现实验数据误差最小,但是它不能适用于绿辉石 $X_{Jd} > 0.55$ 的榴辉岩。Green and Hellman(1982)的石榴石-多硅白云母 Fe-Mg 交换温度计只能适用于超高压多硅白云母榴辉岩。

(2)由于 Holland(1990)的单斜辉石活度模型的缺陷,Waters and Martin(1993,1996)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母压力计的精度受到单斜辉石中硬玉含量的限制。当绿辉石 $X_{Jd} < 0.55$ 时,推荐使用 Waters and Martin(1993)的压力计;当绿辉石 $X_{Jd} > 0.55$ 时,推荐使用 Waters and Martin (1996)的压力计。

(3)Nakamura and Banno(1997)石榴石-绿辉石-蓝晶石-柯石英温压计的热力学基础存在一些问题,其计算结果不能与岩相学观察结果一致,因此不能适用于超高压榴辉岩。Ravna and Terry(2004)的石榴石-单斜辉石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计同样受到 Holland(1990)的单斜辉石活度模型的限制,因而只能适用于绿辉石 $X_{Jd} < 0.55$ 的超高压榴辉岩。

(4)在计算榴辉岩温压时,我们必须充分考虑温压计的适用范围,尤其是石榴石 X_{Ca}、$Mg^{\#}$、X_{Mn} 和绿辉石 X_{Jd} 的适用范围。另外,由于石榴石和绿辉石中的 Fe^{3+} 对温度计算影响很大,因此还需合理地校正石榴石和绿辉石中的 Fe^{3+}。本文推荐使用电价平衡法计算石榴石的 Fe^{3+},用 Cawthorn and Collerson(1974)的方法计算绿辉石的 Fe^{3+}。

致谢 本文得到了国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999075501)和国家自然科学基金(40472046,40025210,40472045)的资助,魏春景教授审阅全文并提出宝贵意见,在此表示感谢。

References

Banno S, Enami M, Hirajima T, Ishiwatari A and Wang QC. 2000. Decomposition P-T path of coesite eclogite to granulite from Weihai, eastern China. Lithos, 52:97 – 108

Bhowmik S K and Spiering B. 2004. Constraining the prograde and retrograde P-T paths of granulites using decomposition of initially zoned garnets: an example from the Central Indian Tectonic Zone. Contributions to Mineralogy and Petrology, 147: 581 – 603

Carpenter M A, Domeneghetti M C and Tazzoli V. 1990. Application of Landau theory to cation ordering in omphacite. I. Equilibrium

维普资讯 http://www.cqvip.com

behaviour. European Journal of Mineralogy, 2:7 - 18

Carswell D A and Harley S L. 1990. Mineral barometery and thermometry. In: Eclogite Facies rocks. (ed. Caswell D A), pp. 83 - 110. Blakie, Glasgow

Carswell D A, O' Brien P J, Wilson R N and Zhai M. 1997. Thermobarometry of phengite-bearing eclogites in the Dabie Mountains of central China. Journal of Metamorphic Geology, 15: 239 - 252

Carswell D A, Wilson R J and Zhai M. 2000. Metamorphic evolution, mineral chemistry and thermobarometry of schists and orthogneisses hosting ultra-high pressure eclogites in the Dabie Shan of central China. Lithos, 52:121 - 155

Cawthorn R G and Collerson K D. 1974. The recalculation of pyroxene end-member parameters and estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. American Mineralogists, 59:1203 - 1208

Cuthbert S J, Carswell D A, Ravna E J K and Wain A L. 2000. Eclogites and eclogites in the Western Gneiss Region, Norwegian Caledonides. Lithos, 52:165 - 195

Domanik K J and Holloway J R. 2000. Experimental synthesis and phase relation of phengitic muscovite from 6.5 to 11GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China. Lithos, 52:51 - 77

Droop G T R. 1987. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Mineral Magazine, 51:431 - 435

Ellis D J and Green D H. 1979. An experimental study of the effecy of Ca upon the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. Contributions to Mineralogy and Petrology, 71:13 - 22

Elvevold S and Gilotti J A. 2000. Pressure-temperature evolution of retrogressed kyanite eclogites, Weinschenk island, North-East Greenland Caledonides. Lithos, 53:127 - 147

Ernst W G and Liu J. 1998. Experimental phase-equilibrium study of Al- and Ti-contents of calcic amphibole in MORB-A semiquantitative thermobarometer. American Mineralogist, 83:952 - 969

Fu B, Zheng Y F, Li Y L and Li S G. 1998. Applications of garnet-clinopyroxene geothermometers to eclogite assemblages. Acta Mineralogica Sinica, 18: 145 - 157 (in Chinese with English abstract)

Ganguly J, Cheng W and Tirone M. 1996. Thermodynamics of aluminosilicate garnet solid solution: new experimental data, an optimized model, and thermometry applications. Contributions to Mineralogy and Petrology, 126: 137 - 151

Ghent W D and Stout M Z. 1994. Geobarometry of low-temperature eclogites: applications of isothermal pressure-activity calculations. Contributions to Mineralogy and Petrology, 116:500 - 507

Green T H and Hellman P L. 1982. Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer. Lithos, 15:253 - 266

Green T H, Adam J. 1991. Assessment of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer using new experimental data. Journal of Metamorphic Geology, 9:341 - 347

Heinrich C A. 1986. Eclogite facies regional metamorphism of hydrous mafic rocks in the central alphine Adula nappe. Journal of Petrology, 27:123 - 154

Hodges K V and Spear F S. 1982. Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampsihre. American Mineralogist, 67:1118 - 1134

Holland T J B. 1980. The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600 ~ 1200℃. American Mineralogist. 65:129 - 134

Holland T J B. 1983. The experimental determination of activities in disordered and short-range ordered jadeite pyroxenes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 82:214 - 220

Holland T J B. 1990. Activities of components in omphacite solid solutions. Contributions to Mineralogy and Petrology, 105:446 - 453

Holland T J B and Powell R. 1990. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $K_2O - Na_2O - CaO - MgO - MnO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - C - H_2 - O_2$. Journal of Metamorphic Geology, 8:89 - 124

Holland T J B and Powell R. 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phase of petrological interest. Journal of Metamorphic Geology, 16:309 - 343

Jr G M, Ducea M, Ghent E and Iancu V. 2003. Conditions and timing of high-pressure Variscan metamorphism in the South Carpathians, Romania. Lithos, 70:141 - 161

Koons P O. 1984. Implications to garnet-clinopyroxene geothermometry of non-ideal solid solution in jadeitic pyroxenes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 88:340 - 347

Krogh E J. 1988. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer-a reinterpretation of existing experimental data. Contributions to Mineralogy and Petrology, 99:44 - 48

Kwon Y W, Oh C W and Kim H S. 2003. Granulite-facies metamorphism in the Punggi area northeastern Yeongnam Massif, Korea and its tectonic implications for east Asia. Precambrian Research, 122: 253-273

Li Y L, Zheng Y F and Fu B. 2005. Mossbauer spectroscopy of omphacite and garnet pairs from eclogites: Application to geothermobarometry. American Mineralogist, 90:90 - 100

Liu F L, Xu Z Q, Katayama I, Yang J S, Maruyama S and Liou J G. 2001. Mineral inclusions in zircons of para- and orthogneiss from pre-pilot drillhole CCSD-PP1, Chinese Continental Scientif ic Drilling Project. Lithos, 59:199 - 215

Markl G, Bäuerle J and Grujic D. 2000. Metamorphic evolution of Pan-African granulite facies metapelites from Southern Madagascar. Precambrian Research, 102: 47 - 68

Mori T and Green D H. 1978. Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. Journal of Geology, 86:87 - 97

Nakamura D and Banno S. 1997. Thermodynamic modeling of sodic pyroxene aolid-solution and its application in a garnet-omphacite-kyanite-coesite geothermobarometer for UHP metamorphic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, 130:93 - 102

Neogi S, Dasgupta S and Fukuoka M. 1998. High P-T polymetamorphism, dehydration melting, and generation of migmatites and granites in the Higher Himalayan Crystalline Complex, Sikkim, India. Journal of Petrology, 39: 61 - 99

Newton R C and Haselton H T. 1981. Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al_2SiO_5-quartz geobarometer. In: Thermodynamics of Minerals and Melts (eds Netwon R C, Navrotsky A and Wood B J), pp. 131 - 147. Springer Verlag, New York

Nowlan E U, Schertl H P and Schreyer W. 2000. Garnet-omphacite-phengite thermobarometry of eclogites from the coesite-bearing unit of southern Dora-Maira Massif, Western Alps. Lithos, 52:197 - 214.

Okay A I. 1993. Petrology of a diamond and coesite-bearing metamorphic terrain: Dabie Shan, China. European journal of Mineralogy, 5: 659 - 575

Ota T, Terabayashi M and Katayama I. 2004. Thermobaric structure and metamorphic evolution of Iratsu eclogite body in the Sanbagawa belt, central Shikoku, Japan. Lithos, 73:95 - 126

Poli S. 1993. The amphibolite-eclogite transformation: an experimental stuffy on basalt. American Journal of Science, 293:1061 - 1107

Powell R. 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. Journal of Metamorphic Geology, 2:33 - 42

Raheim A and Green D H. 1974. Experimental determination of the

维普资讯 http://www.cqvip.com

temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting clinopyroxene and garnet. Contributions to Mineralogy and Petrology, 48:179 - 203

Rapp R P and Watson B. 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. Journal of Petrology, 36:891 - 931

Ravna E K. 2000. The garnet-clinopyroxene Fe^{2+}-Mg geothermomter: an updated calibration. Journal of Metamorphic Geology, 18:211 - 219

Ravna E J and Terry M P. 2004. Geothermobarometry of UHP and HP eclogites and schists- an evaluation of equilibria among garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz. 22:579 - 592

Rolfo F, Compagnoni R, Wu W P and Xu S T. 2004. A coherent lithostratigaphic unit in the coesite-eclogite complex of Dabie Shan, China: geologic and petrologic evidence. Lithos, 73:71 - 94

Rossi R, Smith D C, Ungaretti L and Domeneghetti M C. 1983. Crystal-chemistry and cation ordering in the system diopside-jadeite: A detailed study by crystal structure refinement. Contributions to Mineralogy and Petrology, 83:247 - 258

Schmid R. 2001. Geology of Ultra-High-Pressure rocks from the Dabie Shan, Eastern China. Dissertation am Institut für Geowissenschaften der Universitat Postdam, 141pp. (full text at: http://pub. ub. uni - potsdam. de/2001/0007/schmid r. pdf)

Schmid R, Wilke M, Oberhanshi R, Janssens K, Falkenberg G, Franz L and Gaab A. 2003. Micro-XANES determination of ferric iron and its application in thermobarometry. Lithos, 70:381 - 392

Schmidt M W. 1993. Phase relations and compositions in tonalite as a function of pressure: an experimental study at 650℃. American Journal of Science, 293:1011 - 1060

Shazly A E. 2001. Are pressures for blueschists and eclogites overestimated? The case from NE Oman. Lithos, 56:231 - 264

Skjerlie K P and Johnston D. 1996. Vapour-absent melting from 10 to 20 kbar of crustal rocks that contain multiple hydrous phase: Implications for anatexis in the deep to very deep continental crust and active continental margins. Journal of Petrology, 37:661 - 669

Song S G, Yang J S, Liou J G, Wu C L, Shi R D and Xu Z Q. 2003. Petrology, geochemistry and isotopic ages of eclogite from the Dulan UHPM Terrane, the North Qaidam, NW China. Lithos, 70:195 - 211

Terry M P, Robinson P and Ravna E K. 2000. Kaynite eclogite thermobarometry and evidence for thrusting of UHP over HP metamorphic rocks, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. American Mineralogist, 85:1637 - 1650

Waters D J and Martin H N. 1993. Geobarometery of phengite-bearing eclogites. Terra Abstracts, 5:410 - 411

Waters D J and Martin H N. 1996. The Garnet-Cpx-Phengite Barometer. Recommended calibration and calculation method, updated 1 March 1996. (full text athttp://www. earth. ox. ac. uk/ - davewa/research/eclogites/ecbarcal. html.)

Wodicka N, Ketchum J W F and Jamieson R A. 2000. Grenvillian metamorphism of monocyclic rocks, Georgian Bay, Ontario, Canada: implications for convergence history. Canadian Mineralogist, 38: 471 - 510

Yaxley G M and Brey G P. 2004. Phase relation of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2. 5 to 5. 5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 146:606 - 619

Ye K, Yao Y P, Katayama I, Cong B L, Wang Q C and Maruyama S. 2000. Large areal extent of ultrahigh-pressure metamorphism in theSulu ultrahigh-pressure terrane of East China: new implications from coesite and omphacite inclusions in zircon of granitic gneiss. Lithos, 52:157 - 164

Zhang Z M, Xu Z Q and Xu H F. 2000. Petrology of ultrahigh-pressure eclogites from the ZK703 drillhole in the Donghai, eastern China. Lithos, 52:35 - 50

附中文参考文献

傅斌,郑永飞,李一良,李曙光。1998。榴辉岩中石榴石-单斜辉石地质温度计。矿物学报,18(2):145 - 157