

泥质变质岩系主要的矿物温度计与压力计

吴春明, 肖玲玲, 倪善芹

中国科学院 研究生院 地球科学学院, 北京 100049

Wu Chunming, Xiao Lingling, Ni Shanqin

College of Earth Science, Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Wu Chunming, Xiao Lingling, Ni Shanqin. Main geothermometers and geobarometers in metapelites. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(1): 144-150

Abstract: This paper briefly discusses the applicability, validity and error source of the geothermometers and geobarometers applicable to metapelites. Through comparative studies, we have found that some thermobarometers are valid and applicable, including the garnet-biotite and garnet-muscovite geothermometers, and the garnet-aluminosilicate-plagioclase-quartz (GASP), garnet-biotite-plagioclase-quartz (GBPQ), garnet-muscovite-plagioclase-quartz (GMPQ), garnet-biotite-muscovite-aluminosilicate-quartz (GBMAQ) and garnet-rutile-ilmenite-plagioclase-quartz (GRIPS) geobarometers. The present two-mica and muscovite-plagioclase geothermometers are not valid and cannot be applied. Still some thermometers and barometers need to be studied in order to evaluate their validity and applicability, including the garnet-cordierite geothermometer and the garnet-cordierite-aluminosilicate-quartz (GCAQ) and garnet-rutile-aluminosilicate-ilmenite-quartz (GRAIL) geobarometers.

Key words: metapelites; geothermometry; geobarometry

摘 要: 简要介绍泥质变质岩中常用的温度计和压力计, 对其可适用性、适用范围、质量优劣等进行了评述。经过对这些温度计和压力计的比较研究, 我们发现石榴石-黑云母温度计、石榴石-白云母温度计、石榴石-蓝晶石(夕线石、红柱石)-斜长石-石英(GASP)压力计、石榴石-黑云母-斜长石-石英(GBPQ)压力计、石榴石-白云母-斜长石-石英(GMPQ)压力计、石榴石-黑云母-白云母-蓝晶石(夕线石、红柱石)-石英(GBMAQ)压力计、石榴石-金红石-钛铁矿-斜长石-石英(GRIPS)压力计的准确度较高, 可以为地质工作者所采用。二云母温度计、白云母-斜长石温度计准确度还有待大幅度改进。石榴石-金红石-蓝晶石(夕线石、红柱石)-钛铁矿-石英(GRAIL)压力计、石榴石-堇青石温度计和石榴石-堇青石-蓝晶石(夕线石、红柱石)-石英(GCAQ)压力计等温度计的准确度及其可适用性, 还有待于进一步研究。

关键词: 泥质变质岩; 矿物温度计; 矿物压力计

中图分类号: P588.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2321(2007)01-0144-07

0 前言

基性变质岩、泥质变质岩对变质作用物化条件反应灵敏, 容易保存变质矿物反应结构, 记录变质作

用演化历史信息的能力较强。因此, 人们对这两大类变质岩最为关注, 对适用于这两大岩类的矿物温度计、压力计的研究也很深入。经过大量的岩石学相平衡实验, 已经标定了许多适用于这两大类岩石的温度计、压力计, 例如适用于基性变质岩的石榴

收稿日期: 2006-08-28; 修回日期: 2006-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40472045)

作者简介: 吴春明(1967—), 男, 博士, 副教授, 岩石学专业。E-mail: wucm@gucas.ac.cn

石-斜方辉石温度计^[1-4]、石榴石-单斜辉石温度计^[5-7]、石榴石-角闪石温度计^[3]、石榴石-斜方辉石压力计^[8]等,以及适用于泥质变质岩的石榴石-黑云母温度计^[9-11]、GASP 压力计^[12-14]、GRIPS 压力计^[15]、GRAIL 压力计^[16-17]等。

可靠的矿物温压计,应该是经过严格的岩石学相平衡实验直接标定的。但是,相平衡实验研究却表现出明显的“不对称”。基性变质岩温压计的实验研究不仅种类多,开展得也深入。例如,石榴石-单斜辉石温度计前后进行了 20 多次实验标定^[18]。但是,由于实验条件的限制,泥质变质岩系矿物温度计和压力计的实验研究还很有限,目前经实验标定的温度计、压力计仅有寥寥数个。此外,人们通过经验标定方法,还标定了多个适用于泥质变质岩的温度计和压力计^[19-25]。

我们知道,高质量的温度计应该达到如下标准^[26]:(1) 能精确地重现(rebuild / reproduce)实验温度;(2) 能准确反映递增变质带、倒转变质带、热接触变质晕圈中,不同变质带岩石温度的规律性变化;(3) 与准确的压力计配合,计算出的温度和压力数据,同矿物共生组合中蓝晶石、夕线石、红柱石的稳定区域、相变界线不矛盾。高质量的压力计,应该达到如下标准^[26]:(1) 与准确的温度计配合,计算出的温度和压力数据,同矿物共生组合中蓝晶石、夕线石、红柱石稳定区域不矛盾,能准确反映蓝晶石、夕线石、红柱石的相变条件;(2) 一般来说,对于产出范围有限的热接触变质晕圈中的岩石,计算出的压力应该在误差范围内均匀一致;(3) 对于产出范围极有限(一般几百米以内)、且变质期后未经历断裂错动的岩石,计算出的压力应该在误差范围内均匀一致。

下面,我们对适用于泥质变质岩的各种温度计、压力计进行简单的评述,讨论它们各自的适用范围、偶然误差、影响因素等。

1 泥质变质岩系主要的温度计与压力计

1.1 石榴石-黑云母(GB)温度计与 GASP 压力计

石榴石-黑云母温度计已经过多次经验标定及三次实验标定^[9-11, 27],目前至少已有 32 个版本问世^[26]。标定该温度计的实验温度范围(575 ~ 950 °C)较宽,所以理论上该温度计适用于高绿片岩相至麻粒岩相乃至超高温泥质变质岩。从实际应用

看,该温度计能记录的变质温度范围的确较宽。例如,加拿大 Esplanade Range 含十字石和蓝晶石的泥质变质岩^[28],峰期温度可低至 475 °C;喜马拉雅结晶岩带泥质变质岩^[29]的高峰变质温度可高达 880 °C。

根据各种石榴石-黑云母温度计重现实验温度的能力,并通过它们反映天然泥质变质岩递增变质带、倒转变质带、接触变质晕中,不同变质带岩石温度规律性变化的情况,可以认定 Perchuk 和 Lavrent'eva^[10]、Kleemann 和 Reinhardt^[30]、Holdaway (Model 6AV)^[31]、Kaneko 和 Miyano (Model B)^[32]等 4 个版本的石榴石-黑云母温度计准确度相对最高^[26]。

需要指出的是,由于标定该温度计的实验中,采用的石榴石、黑云母基本为近于 Fe-Mg 二元系的矿物,所以该温度计并不适用于 Ti、Al^{VI}“杂质”含量高的黑云母,或 Ca、Mn“杂质”含量高的石榴石。例如,日本 Ryoke 递增变质带中绿泥石-黑云母带泥质变质岩的石榴石中^[33],Mn 离子摩尔浓度高达 60%,这样的石榴石-黑云母矿物对计算出的温度大大偏高。

石榴石-蓝晶石(夕线石、红柱石)-斜长石-石英(GASP)压力计,至少已经过了 7 次实验标定^[12-14, 34-37],目前至少已有 9 个版本出现。将各种版本的 GASP 压力计应用于大量的泥质变质岩石,包括含有蓝晶石、夕线石、红柱石中的一种至两种的岩石,以及出露范围极有限的变质地质体、小范围接触变质晕中的岩石,根据实际应用情况,可以认定 Holdaway^[38]和 Newton 与 Haselton^[39](基于 Kleemann 和 Reinhardt 的温度计^[30])的 GASP 压力计,准确度相对最高^[26]。

实际上,GASP 压力计存在着两大先天不足:(1)GASP 压力计对温度的依赖较大。一般说来,±50 °C 的温度误差,将会导致±0.1 GPa 的 GASP 压力计算误差。我们知道,理想的压力计曲线在 p - T 图上应该很平缓,即压力受温度的影响很小。但是,纯相 GASP 压力计曲线在 p - T 图上却是中等程度地倾斜。实际矿物组合的 GASP 曲线,与纯相组合的 GASP 曲线位置虽然有所偏离,但其斜率仍然中等。(2)一般泥质变质岩中石榴石、斜长石中,Ca 离子摩尔浓度通常都不高^[40]。因此,对于斜长石中 Ca 离子摩尔浓度低于 0.17,或石榴石中 Ca 离子摩尔浓度低于 0.03 的矿物组合来说,GASP 压力计并

不适用^[38, 40]。这是因为,当 Ca 浓度太低的时候,即便矿物成分的分析误差不太大,由此传导给压力计的计算误差也会很大。

尽管石榴石-黑云母温度计和 GASP 压力计存在着上述缺陷,但是,它们已经过了几十年的实验与经验标定及应用,其实用性得到了很好地证明,目前仍然是泥质变质岩中可靠的温度计-压力计组合。在这些不同种类的版本中, Holdaway 的温度计^[31]和压力计^[38]组合采用了相同的石榴石活度模型,构成了热力学上洽合的温度计-压力计组合,同时应用则可同时获得温度和压力数值。因此我们推荐^[26]采用该温度计-压力计组合^[31, 38]。

1.2 GBPQ 压力计

有些贫铝的泥质变质岩石往往并不含有蓝晶石、夕线石、红柱石,这样的情况下 GASP 压力计不能应用,需要采用不含这三种矿物的压力计,例如石榴石-黑云母-斜长石-石英 (GBPQ) 压力计、石榴石-白云母-斜长石-石英 (GMPQ) 压力计、石榴石-黑云母-白云母-蓝晶石 (夕线石、红柱石)-石英 (GBMAQ) 压力计等。实际上,这些压力计已经过了数次经验标定^[21-22, 41-44]。遗憾的是,早年标定的这些压力计的准确度还较差。

我们采用经验标定方法,根据大量的含与不含蓝晶石、夕线石、红柱石的泥质变质岩样品,修正了 GBPQ 压力计^[23]。该压力计采用与石榴石-黑云母温度计^[31]、GASP 压力计^[38]相同的石榴石、黑云母活度模型,因而这些温度计、压力计在热力学上是洽合的。GBPQ 压力计中,除 Holdaway^[31]给出的黑云母的部分 Margules 参数外,其他 Margules 参数是新导出的^[23]。无论岩石中是否有蓝晶石、夕线石、红柱石,石榴石-黑云母温度计^[31]与 GBPQ 压力计^[23]都构成内洽的温度计-压力计组合,可用来同时求得变质作用 p - T 条件。标定 GBPQ 压力计的 p - T 条件是 515~880 °C、0.1~1.14 GPa,同时要求石榴石中 $X_{\text{Fe}}^{\text{St}} > 0.03$,斜长石中 $X_{\text{Fe}}^{\text{Pl}} > 0.17$,黑云母中 $X_{\text{Al}}^{\text{Crs}} > 0.03$ 。GBPQ 压力计与 GASP 压力计计算值差别在 ± 0.1 GPa 以内 (大部分样品在 ± 0.05 GPa 以内)。综合考虑各种偶然误差因素,GBPQ 压力计的偶然误差不超过 ± 0.12 GPa,对温度的依赖程度与 GASP 压力计基本一致。实际应用表明,对于出露范围有限的热接触变质晕内的岩石、或产出范围极有限的岩石,GBPQ 压力计显示岩石变质压力各自近于一致,与地质事实相符合。实际应用表

明,该压力计也适用于半泥质变质岩 (semipelite)。

1.3 石榴石-白云母 (GM) 温度计与 GMPQ 压力计

标定石榴石-多硅白云母温度计的相平衡实验^[45-46]中,矿物化学成分与泥质变质岩中的矿物有较大的差别,所以该温度计应用于泥质变质岩时准确度较低。石榴石-白云母-斜长石-石英 (GMPQ) 压力计则未经过实验标定,以往经验标定的 GMPQ 压力计准确度还不高。基于此,我们根据大量的天然泥质变质岩石样品,采用经验标定方法,修正了石榴石-白云母 (GM) 温度计和 GMPQ 压力计^[25]。

新的石榴石-白云母温度计,能准确反映递增变质带、倒转变质带、接触变质晕中不同变质地带岩石变质温度规律性的变化情况,与地质事实一致,并且与石榴石-黑云母温度计^[31]计算温度差别一般在 ± 50 °C 以内。新的 GMPQ 压力计^[25]与 GASP 压力计^[38]计算压力差别一般在 ± 0.1 GPa 以内,且对于热接触变质晕内的泥质接触变质岩、产出范围极有限的泥质变质岩,计算显示岩石压力分别保持恒定,与地质事实也吻合。由于采用了与石榴石-黑云母温度计^[31]、GASP 压力计^[38]相同的石榴石、斜长石活度模型,这些温度计-压力计组合在热力学上是洽合的,同时应用则可同时获得温度、压力数据。GM-GMPQ 温度计-压力计组合^[25]使用范围为 450~760 °C、0.08~1.11 GPa;矿物成分范围为石榴石中 $X_{\text{Fe}}^{\text{St}} = 0.53 \sim 0.81$ 、 $X_{\text{Mg}}^{\text{St}} = 0.05 \sim 0.24$ 、 $X_{\text{Ca}}^{\text{St}} = 0.03 \sim 0.23$;斜长石中 $X_{\text{Fe}}^{\text{Pl}} = 0.17 \sim 0.74$;以 11 个氧离子为基础计算的白云母中 Fe 离子数 = 0.04~0.16, Mg 离子数 = 0.04~0.13, Al^{VI}离子数 = 1.74~1.96。需要明确指出的是,该温度计-压力计组合不适用于半泥质变质岩^[25]。

1.4 GRIPS 压力计

在 TiO₂组分饱和的情况下,中高级泥质变质岩石中可以出现副矿物金红石+钛铁矿组合,因而石榴石-金红石-钛铁矿-斜长石-石英 (GRIPS) 组合也可成为指示压力的重要矿物组合-压力计。

GRIPS 压力计仅经过了一次实验标定^[15],在泥质变质岩研究中也得到了一定程度的应用。但是,以往还未曾见到对该压力计在泥质变质岩中适用性的讨论。我们通过考虑与不考虑各矿物相热容、热膨胀系数、压缩系数的这两种情况,采用不同的石榴石、斜长石和钛铁矿活度模型,对该压力计实验数据进行了拟合,获得 30 个 GRIPS 压力计表达式,并将其应用于天然泥质变质岩石^[24]。实际应用表明,在

0.6 GPa 以上,GRIPS 与 GASP 压力计^[38]在±0.1 GPa 内一致。随着压力降低,或 $X_{\text{Fe}}^{\text{Mg}} < 0.05$ 时,这两个压力计计算结果的差别越来越大,且这种差别与石榴石、斜长石、钛铁矿活度模型,各矿物相的热容、热膨胀系数、压缩系数等因素几乎无关。再结合 GRIPS 压力计对含蓝晶石、夕线石、红柱石的岩石、出露范围极有限的岩石、热接触变质晕圈内泥质变质岩石的应用情况,我们初步认为 GRIPS 压力计适用于中高级的中—高压泥质变质岩石。中压以下($p < 0.6$ GPa)的岩石、或石榴石贫 Ca($X_{\text{Ca}}^{\text{Fe}} < 0.05$)的岩石,GRIPS 压力计并不适用^[24]。

理想的情况是,GRIPS 压力计与石榴石-钛铁矿温度计能够构成热力学上洽合的温度计-压力计组合,以便在岩石中局部区域缺少黑云母、白云母、蓝晶石、夕线石、红柱石时,仍然能获得合理的 p - T 估算值。但是,实际上它们并不能结合成洽合的温度计-压力计组合。这是因为,天然泥质变质岩中的钛铁矿往往接近纯的 FeTiO_3 端员组分,含 Mg、Mn 等“杂质”成分太少,因而实验标定的石榴石-钛铁矿温度计^[47-49]在泥质变质岩中常常无用武之地。因此,在应用 GRIPS 压力计,还需要利用其他的温度计获得温度数据。GRIPS 压力计可应用于不含蓝晶石、夕线石、红柱石的泥质变质岩。大多数情况下,天然金红石纯度接近 99%,因而无需分析金红石的成分。

1.5 GRAIL 压力计

石榴石-金红石-蓝晶石(夕线石、红柱石)-钛铁矿-石英(GRAIL)组合也是 TiO_2 饱和的泥质变质岩中可以见到的矿物组合。GRAIL 压力计经过了两次实验标定^[16-17],并且这两套实验数据相互一致。

同 GRIPS 压力计一样,GRAIL 压力计与石榴石-钛铁矿温度计,也不能构成热力学上洽合的温度计-压力计组合。因此,在应用该压力计时,也需要利用其他的温度计获得温度数据。GRAIL 压力计有个明显的优点,即它与斜长石无关(有些泥质变质岩中的确没有斜长石),与石榴石中 Ca 含量关系也极小(典型泥质变质岩中石榴石大多贫 Ca),因而 GRAIL 压力计可应用于不含斜长石的泥质变质岩,大多数情况下也无需分析金红石的成分。但是,GRAIL 压力计在泥质变质岩中适用性的讨论还远远不够。

1.6 石榴石-堇青石(GC)温度计与 GCAQ 压力计

堇青石是高级泥质变质岩中特有的矿物。石榴石-堇青石温度计已经过至少 4 次实验标定^[10, 50-52],

石榴石-堇青石-蓝晶石(夕线石、红柱石)-石英(GCAQ)压力计也已经过至少两次实验标定^[51, 53]。Nichols 等人^[54]综合所有实验数据,推出了热力学上洽合的 GC 温度计-GCAQ 压力计组合。

应用 GCAQ 压力计存在一个困难,即堇青石中以分子状态存在的 H_2O 的含量往往并不容易确定(尽管已有估算堇青石流体含量的方法^[55-56]),这样往往直接影响到“干”堇青石端员组分活度的计算,从而造成压力计算误差(虽然误差通常也不很大)。同 GRAIL 压力计一样,GCAQ 压力计在泥质变质岩中适用性的讨论也很不够。

1.7 石榴石-黑云母-白云母-蓝晶石(夕线石、红柱石)-石英(GBMAQ)压力计

相对贫 Ca 的泥质变质岩中,石榴石、斜长石的 Ca 含量往往都低,甚至有的岩石中根本没有斜长石,这直接制约了 GASP 压力计的应用。与此同时,石榴石-黑云母-白云母-蓝晶石(夕线石、红柱石)-石英(GBMAQ)组合,在富铝的中低级岩石中却是常见的平衡组合,构成了与斜长石无关、也与石榴石中 Ca 含量关系不大的另一种压力计。由于该压力计没有实验标定,因此对它的研究也一直是采用经验标定方法^[19, 42-44, 57-58]。在前人研究的基础上,我们最近在 0.08~0.9 GPa、530~690 °C 的温度、压力范围内研究了该压力计,给出了分别适用于含蓝晶石、夕线石、红柱石的压力计三个表达式^[59]。该 GBMAQ 压力计与石榴石-黑云母温度计^[31]在热力学上是洽合的,可配合使用。目前 GBMAQ 压力计的偶然误差在±0.08 GPa 以内,计算结果与 GASP 压力计^[38]在±0.1 GPa 的误差范围内一致,其差别呈均匀分布,与压力、温度、白云母中 Al^{VI} 、黑云母中 Fe 及石榴石中 Fe 含量无关。对于接触变质晕圈内、出露范围极有限的变质岩,计算出的压力分别近于恒定,与地质事实符合。因此,GBMAQ 压力计也可作为相对可靠的压力计使用^[59]。

1.8 二云母温度计

二云母温度计是根据黑云母-白云母之间的 Mg 契尔马克组分的交换,采用经验标定方法标定的^[20],并得到了较广泛的应用。遗憾的是,该温度计与准确度高的石榴石-黑云母温度计^[31]计算温度之间的差别还较大,并且该温度计还不能准确地识别递增变质带、倒转变质带、接触变质晕圈内不同地带岩石温度的规律性变化,因而,至少目前二云母温度计还不能作为可靠的温度计来使用。

1.9 白云母-斜长石温度计

白云母-斜长石温度计,是根据这两种矿物之间的 K-Na 交换,采用经验标定方法标定的^[60],并得到了少数学者的应用。同二云母温度计一样,该温度计也还不能准确地识别递增变质带、倒转变质带、接触变质晕圈内不同地带温度的规律性变化,因而目前也还不能作为可靠的温度计来使用。

2 影响温度计与压力计应用的主要因素

(1)退变质性质的离子再交换反应。高级变质岩如果经历了变质高峰期后缓慢的冷却过程,尽管矿物外貌可能没有改变,但是其成分却发生了一定程度的变化,即现在我们能测得的矿物成分,乃是在降温期间某个时刻的再平衡成分。采用这样的矿物成分计算出的温度,显然并非变质高峰期的温度。例如,降温期间,基性麻粒岩中石榴石-斜方辉石之间存在 Fe-Mg 再交换反应^[61]、酸性麻粒岩中斜长石-碱性长石之间存在 K-Na 再交换反应^[62]。在较准确恢复变质高峰期变质矿物成分、进而恢复变质高峰期真正的温度、压力方面,已有一些较好的方法^[61-63]可供借鉴。

(2)退变质性质的纯转换反应。Kohn 和 Spear^[63]发现,角闪岩相泥质变质岩在降温期间,有可能发生退变质性质的纯转换反应,即石榴石边部可发生不同程度的分解反应。他们还给出了恢复变质高峰期矿物成分和计算变质高峰期 p - T 条件的方法^[63]。这一现象在泥质变质岩中是否普遍,值得关注。

(3)铁镁质矿物中 Fe^{3+} 含量的估算,会直接影响温度计、压力计计算结果。泥质变质岩石中的石榴石含三价铁一般很少。黑云母和白云母的三价铁含量,需根据实际情况做校正。当然,如果经验标定的温度计、压力计在标定时,已假设这些矿物中的铁全部为三价铁的话,则无需校正。

(4)任何温度计、压力计,都有特定的适用范围,即标定它们的温度范围、压力范围、矿物成分范围。超出标定范围的样品尽量不用。否则,极有可能得到错误的结果。

应该指出的是,上述这些因素并非完全是温度计、压力计本身的缺陷,有些因素属于“外部条件”。在应用时,应充分考虑这些因素。

3 结论

经过岩石学相平衡实验标定的适用于泥质变质岩的温度计、压力计的确很少,因此近年来人们采用经验标定方法还标定了一些温度计和压力计。经过对这些温度计和压力计的比较研究,我们发现石榴石-黑云母温度计^[31]、GASP 压力计^[38]、GRIPS 压力计^[24]、GBPQ 压力计^[23]、石榴石-白云母温度计和 GMPQ 压力计^[25]、GBMAQ 压力计^[59]准确度较高,可以为地质工作者所采用。目前已有的二云母温度计^[20]、白云母-斜长石温度计^[60]准确度还有待大幅度改进。GRAIL 压力计^[16-17]、石榴石-堇青石温度^[50-52]和 GCAQ 压力计^[51,53]等的准确度及其适用性,还有待于进一步研究。

蒙本专辑特邀编辑张立飞教授、游振东教授约稿,特此致谢。感谢审稿专家提出的批评意见。

References:

- [1] Harley S L. An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1984, 86: 359-373.
- [2] Lee H Y, Ganguly J. Equilibrium compositions of coexisting orthopyroxene and garnet; experimental determinations in the system $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and applications[J]. Journal of Petrology, 1988, 29: 93-113.
- [3] Perchuk L L, Lavrent'eva I V. Garnet-orthopyroxene and garnet-amphibole geothermobarometry: experimental data and thermodynamics [J]. International Geology Review, 1990, 32: 486-507.
- [4] Aranovich L Y, Berman R G. A new garnet-orthopyroxene thermometer based on reversed Al_2O_3 solubility in $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ orthopyroxene [J]. American Mineralogist, 1997, 82: 345-353.
- [5] Ellis D J, Green D H. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1979, 71: 13-22.
- [6] Pattison D R M, Newton R C. Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1989, 101: 87-103.
- [7] Taylor W R. An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotites with application to the thermobarometry of fertile lherzolites and garnet websterite [J]. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 1998, 172: 381-408.

- [8] Harley S L. The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet in FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂[J]. *Journal of Petrology*, 1984, 25: 665-696.
- [9] Ferry J M, Spear F S. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1978, 66: 113-117.
- [10] Perchuk L L, Lavrent'eva I V. Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite[C]//Saxena S K. *Kinetics and equilibrium in mineral reactions*. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1983:199-239.
- [11] Gessmann C K, Spiering B, Raith M. Experimental study of the Fe-Mg exchange between garnet and biotite: constraints on the mixing behavior and analysis of the cation-exchange mechanisms[J]. *American Mineralogist*, 1997, 82: 1225-1240.
- [12] Schmid R, Cressey G, Wood B J. Experimental determination of univariant equilibria using divariant solid-solution assemblages[J]. *American Mineralogist*, 1978, 63: 511-515.
- [13] Goldsmith J R. Melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65: 272-284.
- [14] Koziol A M, Newton R C. Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet-Al₂SiO₅-quartz geobarometer[J]. *American Mineralogist*, 1988, 73: 216-223.
- [15] Bohlen S R, Liotta J J. A barometer for garnet amphibolites and garnet granulites[J]. *Journal of Petrology*, 1986, 27: 1025-1034.
- [16] Bohlen S R, Wall V J, Boettcher A L. Experimental investigations and geological applications of equilibria in the system FeO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂-H₂O [J]. *American Mineralogist*, 1983, 68: 1049-1058.
- [17] Koziol A M, Bohlen S R. Solution properties of almandine pyrope garnet as determined by phase equilibria experiments[J]. *American Mineralogist*, 1992, 77: 765-773.
- [18] Ravna E K. The garnet-clinopyroxene Fe²⁺-Mg geothermometer; an updated calibration[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2000, 18: 211-219.
- [19] Aranovich L Y, Podlessk K K II. Geothermobarometry of high-grade metapelites: simultaneously operating reactions [M]//Daly J S, Cliff R A, Yardley B W D. *Evolution of metamorphic belts*. Geological Society Special Publication, 1989(43):45-61.
- [20] Hoisch T D. A muscovite-biotite geothermometer[J]. *American Mineralogist*, 1989, 74: 565-572.
- [21] Hoisch T D. Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + plagioclase + garnet[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1990, 104: 225-234.
- [22] Hoisch T D. Equilibria within the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + garnet + plagioclase, and implications for the mixing properties of octahedrally-coordinated cations in muscovite and biotite[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 108: 43-54.
- [23] Wu C M, Zhang J, Ren L D. Empirical garnet-biotite-plagioclase-quartz (GBPQ) geobarometry in medium- to high-grade metapelites[J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45(9): 1907-1921.
- [24] Wu C M, Zhao G C. The applicability of the GRIPS geobarometry in metapelitic assemblages[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2006, 24(4): 297-307.
- [25] Wu C M, Zhao G C. Recalibration of the garnet-muscovite (GM) geothermometer and the garnet-muscovite-plagioclase-quartz (GMPQ) geobarometer for metapelitic assemblages [J]. *Journal of Petrology*, 2006, 47(12): 2357-2368.
- [26] Wu C M, Cheng B H. Valid garnet-biotite (GB) geothermometry and garnet-aluminum silicate-plagioclase-quartz (GASP) geobarometry in metapelitic rocks [J]. *Lithos*, 2006, 89: 1-23.
- [27] Gessmann C K, Spiering B, Raith M. Erratum[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83: 936.
- [28] Ghent E. Temperature, pressure, and mixed-volatile equilibria attending metamorphism of staurolite-Kyanite-bearing assemblages, Esplanade Range, British Columbia[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1975, 86: 1654-1660.
- [29] Neogi S, Dasgupta S, Fukuoka M. High *p-T* polymetamorphism, dehydration melting, and generation of migmatites and granites in the Higher Himalayan Crystalline Complex, Sikkim, India[J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39: 61-99.
- [30] Kleemann U, Reinhardt J. Garnet-biotite thermometry revised: the effect of Al^{VI} and Ti in biotite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1994, 6: 925-941.
- [31] Holdaway M J. Application of new experimental and garnet Margules data to the garnet-biotite geothermometer[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85: 881-892.
- [32] Kaneko Y, Miyano T. Recalibration of mutually consistent garnet-biotite and garnet-cordierite geothermometers [J]. *Lithos*, 2004, 73: 255-269.
- [33] Ikeda T. Pressure-temperature conditions of the Ryoke metamorphic rocks in Yanai district, SW Japan[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 146: 577-589.
- [34] Hays J F. Lime-alumina-silica[J]. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 1966, 65: 234-239.
- [35] Hariya Y, Kennedy G C. Equilibrium study of anorthite under high temperature and high pressure[J]. *American Journal of Science*, 1968, 266: 193-203.
- [36] Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of pyroxene in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 2537-2545.
- [37] Wood B J. Activity measurements and excess entropy-volume relationships for pyrope-grossular garnets[J]. *Journal of Ge-*

- ology, 1988, 96: 721-729.
- [38] Holdaway M J. Recalibration of the GASP geobarometer in light of recent garnet and plagioclase activity models and versions of the garnet-biotite geothermometer [J]. American Mineralogist, 2001, 86: 1117-1129.
- [39] Newton R C, Haselton H T. Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al₂SiO₅-quartz geobarometer[M]//Newton R C, Navrotsky A, Wood B J. Thermodynamics of minerals and melts. New York: Springer-Verlag, 1981:131-147.
- [40] Todd C S. Limits on the precision of geobarometry at low grossular and anorthite content[J]. American Mineralogist, 1998, 83: 1161-1167.
- [41] Ghent E D, Stout M Z. Geobarometry and geothermometry of plagioclase-biotite-garnet-muscovite assemblages[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1981, 76: 92-97.
- [42] Hodges K V, Crowley P D. Error estimation and empirical geothermobarometry for pelitic systems[J]. American Mineralogist, 1985, 70: 702-709.
- [43] Holdaway M J, Dutrow B L, Hinton R W. Devonian and carboniferous metamorphism in west-central Maine: the muscovite-almandine geobarometer and the staurolite problem revised[J]. American Mineralogist, 1988, 73: 20-47.
- [44] McMullin D W A, Berman R G, Greenwood H J. Calibration of the SGAM thermobarometer for pelitic rocks using data from phase-equilibrium experiments and natural assemblages [J]. Canadian Mineralogist, 1991, 29: 889-908.
- [45] Krogh J E, Råheim A. Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference to eclogites[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1978, 66: 75-80.
- [46] Green T H, Hellman P L. Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer[J]. Lithos, 1982, 15: 253-266.
- [47] Pownceby M I, Wall V J, O'Neill H St C. Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: experimental calibration and applications[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1987, 97: 116-126.
- [48] Pownceby M I, Wall V J, O'Neill H St C. Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: experimental calibration and applications; Erratum[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1987, 97: 539.
- [49] Pownceby M I, Wall V J, O'Neill H St C. An experimental study of the effect of Ca upon garnet ilmenite Fe Mn exchange equilibria[J]. American Mineralogist, 1991, 76: 1580-1588.
- [50] Hensen B J, Green D H. Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressure and temperature: I. Compositions with excess aluminosilicate [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1971, 33: 309-330.
- [51] Aranovich L Y, Podlesskii K K. The cordierite garnet sillimanite quartz equilibrium: experiments and applications[M]//Saxena S K. Kinetics and equilibrium in mineral reactions advances in physical geochemistry. New York: Springer-Verlag, 1983, 3: 173-198.
- [52] Bertrand P, Ellis D J, Green D H. The stability of sapphirine quartz and hypersthene-sillimanite-quartz assemblages: an experimental investigation in the system FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ under H₂O and CO₂ conditions[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, 108: 55-71.
- [53] Mukhopadhyay B, Holdaway M J. Cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: I. New experimental calibration in the system FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O and certain *p-T-X*_{H₂O} relations[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1994, 116: 462-472.
- [54] Nichols G T, Berry R F, Green D H. Internally consistent gahnitic spinel-cordierite-garnet equilibria in the FMASHZn system: geothermobarometry and application[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1992, 111: 362-377.
- [55] Mcphail D C, Berman R G, Greenwood H J. Experimental and theoretical constraints on aluminium substitution in magnesian chlorite, and a thermodynamic model for H₂O in magnesian cordierite[J]. Canadian Mineralogist, 1990, 28: 859-874.
- [56] Kaindl R, Tropper P, Deibl I. A semi-quantitative technique for determination of CO₂ in cordierite by Raman spectroscopy in thin sections[J]. European Journal of Mineralogy, 2006, 18: 331-335.
- [57] Robinson G R. Calibration of the muscovite-biotite-quartz-garnet-aluminosilicate geothermobarometer[J]. EOS, 1983, 64: 351.
- [58] Holdaway M J. Optimization of some key geothermobarometers for pelitic metamorphic rocks[J]. Mineralogical magazine, 2004, 68: 1-14.
- [59] Wu C M, Zhao G C. The metapelitic garnet-biotite-muscovite-aluminosilicate-quartz (GBMAQ) geobarometer [J]. Lithos, 2007(in press).
- [60] Green N L, Usdansky S I. Toward a practical plagioclase-muscovite thermometer[J]. American Mineralogist, 1986, 71: 1109-1117.
- [61] Pattison D R M, Chacko T, Farquhar J, et al. Temperatures of granulite facies metamorphism: constraints from experimental phase equilibria and thermobarometry corrected for retrograde exchange[J]. Journal of Petrology, 2003, 44: 867-900.
- [62] Kroll H, Evangelakakis C, Coll G. Two-feldspar geothermometry: a review and revision for slowly cooled rocks[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1993, 114: 510-518.
- [63] Kohn M J, Spear F. Retrograde net transfer reaction insurance for pressure-temperature estimates[J]. Geology, 2000, 28: 1127-1130.