九十年代矿物温压计研究进展、误差来源及应用中应该注意的关键问题*

吴春明　潘裕生　王凯怡
(中国科学院地质研究所, 北京, 100029)

摘　要　尝试提出了矿物温压计分类方案和矿物温压计质量评定标准, 论述了九十年代矿物温压计研究的多方面进展; 探讨了温压计的系统误差和偶然误差来源, 并指出温压计应用中应该注意的问题。最后还指出了矿物温压计未来发展的关键是精确的矿物相平衡实验。

关键词　矿物温压计　研究进展　误差　应用　90 年代

第一作者简介　吴春明　男　1967 年生　博士研究生　从事岩石- 大地构造研究

矿物温压计的研究与应用是地质学走向定量化的标志之一。在地质学研究中, 矿物温压计已成为不可或缺的工具。矿物温压计的理论基础是平衡热力学、矿物晶体化学、稳定同位素测温原理。矿物温压计标度方法则有实验标度法、理论标度法以及这两者相结合的方法。

矿物温压计在 50 年代就已初露端倪, 不过直到七八十年代才建立起一些常用的温压计(赵宗溥, 1983)[1]。张儒瑗、从柏林(1983)[1]系统总结了八十年代以前的温压计; 董申保(1990)[2]对矿物对常量元素温压计的应用作了简要评述。90 年代是矿物温压计飞速发展的时期, 不仅在标度的温压计种类、数量上有明显的增加, 而且温压计准确度和精确度也有很大的提高。这样的发展得益于高温高压实验岩石学、矿物热力学数据库、矿物晶体化学和矿物固溶体理论的发展。

我们尝试对矿物温压计作一简单分类, 论述 90 年代温压计研究多方面的进展, 以及温压计标度过程中系统误差和偶然误差的主要来源, 并指出了温压计应用过程中应该注意的几个关键问题。

1　矿物温压计的分类

矿物温压计多种多样, 对它们作一简要分类是必要的。根据以下几个方面, 我们尝试对温压计提出一个简明的分类方案:

(1) 按标度所需的元素分类

可划分为常量元素温压计、微量元素温压计和同位素温度计三种;

(2) 按标度所用矿物分类

可划分为单矿物温压计、矿物对温压计和多矿物组合温压计三种;

(3) 按标度方法分类

按温压计标度过程中所需数据来源, 可划分为实验标度温压计、经验标度温压计两种。

董申保(1990)[2]将矿物对、多矿物组合温压计标度过程中所使用的模式矿物反应分为: ①固

1998 年 5 月 4 日收稿, 7 月 26 日改回。

* 国家重点基础研究专项经费资助、中科院青藏高原研究项目(KZ951- A1- 204- 01- 05、KZ95T- 06)和国家自然科学基金项目(49802020)成果。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

溶体反应, 包括交换反应和非交换反应两种; ② 固定组分反应, 包括固溶体分解反应和固体- 固体反应两种。

2 温压计质量评定标准

我们认为, 高质量的温压计应具有如下标准:

(1) 明确指出适用范围;

(2) 标度温压计的多元回归系数> 0.95;

(3) 再现(rebuild / reproduce) 实验数据或经验标度时所用数据的能力良好;

(4) 标度结果的均方误差小, 并且误差服从均匀分布。

3 矿物温压计研究进展

近年来, 尤其是 90 年代以来, 矿物温压计研究取得了很大的进步, 具体表现在以下几个方面:

(1) 标度的温压计数量大增

据作者不完全统计, 仅 1990~ 1997 年, 标度的常量元素、微量元素矿物温压计已达 72 个, 同位素温压计已达 83 个。

(2) 选择的化学组分体系更为合理

以前标度温压计所采用的化学组分体系较简单, 一般采用 3~ 4 种组分。近年来所采用的化学组分体系更为全面, 如 Nichols 和 Brey(1992)[3] 的含锌尖晶石- 堇青石- 石榴子石组合的十个温压计研究, 采用了含 Zn 的六组分化学体系, 从而更加接近于客观实际。

(3) 固溶体模型更为合理

现今标度温压计所用的矿物固溶体模型充分考虑了固溶体的非理想性质, 如 Hoisch(1989) 的二云母温度计、Berman 等(1995)[4] 的石榴子石- 单斜辉石温度计等都充分考虑了固溶体的非理想混合性质。Sengupta 等。(1989)[5]、Berman(1990)[6] 提出的 Ca- Mg- Fe- Mn 石榴子石四元固溶体模型、Sack 和 Ghiorso(1994a, b, c)[7~9] 提出的辉石固溶体模型、Ghiroso(1984)[10] 提出的斜长石固溶体模型, 都较以前的模型精确、合理。

(4) 交换能与温度、压力的函数关系研究有了大的进展

Berman(1990)[6] 的四元石榴子石固溶体模型, 精确地给出了交换能同 p、T 的函数关系; Koch- Muller 等 (1992)[11] 的橄榄石- 斜方辉石压力计研究中, 橄榄石固溶体的交换能与 p、T 有了更精确的函数关系。

(5) 温压计计算量大为增加

温压计计算量大增, 以致于有些温压计靠手算已不可能了, 如 Loucks(1996)[12] 的橄榄石- 普通辉石温度计, 需用迭代方法才能求解; Ghiorso 和 Sack(1991)[13] 标度的用于含两种立方体、菱形六面体氧化物(Fe_2O_3、Fe_2TiO_4) 捕虏晶组合的火山岩类温度计, 需用 2000 行的 FORTRAN 程序才能求解。

(6) 温压计更为精确

温度计的精度明显有所提高, 如最精确的温度计误差仅 ±6.1 ℃(Loucks, 1996)[12], 压力计的精度则提高至数百万至数千万帕(如 Hoish, 1990)[14]。

(7) 出现了自相校验的温压计组合

这些温压计一般用于平衡共生的 3~ 5 个矿物。理论上, 根据固溶体离子交换反应建立起来的数个温压计方程所对应的一组曲线, 在 p- T 图上应该相交于一点。用于实际矿物组合时, 如果

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

所得结果相差较大, 则说明矿物组合并不是平衡共生的, 而有可能是多世代矿物叠加的结果。这样的温压计组合已有 Hoisch(1990)[14] 的含石英- 白云母- 黑云母- 斜长石- 石榴子石组合的压力计组合(含 4 个压力计)、Brey 和 Kohler(1990)[15] 的二辉橄榄岩的温压计组合(含 4 个温压计)、Nichols 和 Brey(1992)[3] 的含锌尖晶石- 堇青石- 石榴子石组合的温压计组合(含 10 个温压计)、McMullin 等 (1991) 的 SGAM(石英- 石榴子石- 铝硅酸盐- 白云母) 温度计。

(8) 出现根据晶内平衡标度的单矿物温压计

不再仅仅根据晶间平衡标度温压计, 也开始用晶内平衡标度经验性温压计, 如 Molin 和 Zanazzi(1991)[16] 的普通辉石温度计, 就充分考虑了普通辉石晶体 M1、M2 位置上 Fe^{2+}、Mg 离子的平衡配置。

(9) 热力学数据更为精确

近年来已有了内洽的(internally consistent) 热力学数据库, 如 Berman(1988)[17]、Holland 和 Powell(1985, 1990)[18, 19] 热力学数据库的出现, 给温压计的精确标度提供了良好的基础。

(10) 温压计误差分析有了新的进展

Monte Carlo 方法被广泛用来分析温压计的标度误差。现今标度的大部分温压计都附有精度数值、(多元) 相关系数、误差来源讨论等项内容。评定一个温压计质量的优劣, 精度无疑是个很有份量的指标。

(11) 发现了矿物成分与同位素分馏系数的关系

Mattews(1994)[20] 发现, 石英- 钠质辉石、石英- 绿帘石之间氧同位素分馏系数和相应固溶体中端元组分相对含量之间存在函数关系:

A 石英- 钠质辉石= 2.75 - 1.06Xjd

A 石英- 绿帘石= 2.00 + 0.75Xps

(12) 发现压力对同位素平衡有影响

以往人们认为压力对同位素平衡没有影响。但是, Polyakov 和 Kharlashina(1994)[21] 发现, 数十亿帕的压力, 就足以引起金红石- 方解石之间氧同位素、石墨- 金刚石之间碳同位素的分馏, 从而打破了同位素平衡, 这无疑在一定程度上动摇了同位素温度计的理论基础。

(13) 稀土元素温压计初露端倪

Heinrich 等(1997)[22] 发现, 共生单斜独居石[monoclinic monazite, (LREE)PO_4]、四方磷钇矿[tetragonal xenotime, (Y, REE)O_8] 之间 Sm、Nd 的分配与温度、压力有函数关系, 据此可标度稀土元素温压计。

(14) 出现了显微构造温压计

Kruhl(1996) 提出了一种"显微构造温压计"。他系统研究了世界十几个典型变质地体后发现, 在低温石英稳定的温压范围内, 石英晶体中只发育晶棱型(prismatic) 亚晶边界; 在高温石英稳定区, 晶棱型、基面型(basal) 亚晶边界都发育, 构成"棋盘格式"构造。他给出了 6 种典型的石英亚晶显微照片及其发生的温压范围。这可成为潜在的显微构造温压计。

(15) 成岩格子的发展

成岩格子(petrogenetic grid) 在推测岩石形成、变质温压条件方面可起到温压计的作用, 可认为是粗略的温压计。成岩格子可通过实验或热力学计算获得。近年来, Frey 等 (1991) 计算出了 Na_2O- CaO- MgO- Al_2O_3- SiO_2- H_2O 体系内涉及 18 种矿物的成岩格子, 适用范围为 0~ 500℃/(0.1~ 10) × 10^8Pa; Xu 等(1994) 计算出了 K_2O- FeO- MgO- Al_2O_3- SiO_2- H_2O 体系内涉及 17 种矿物的成岩格子, 适用范围为 480~ 800℃/(0.1~ 10) × 10^8Pa, 特别适用于接触变质作用;

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

Worley 和 Powell(1998)又计算出了 $Na_2O-CaO-K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系成岩格子,适用范围为 525~700℃/(2~12)×10^8Pa.。

(16)温压计计算软件的发展

Ball 和 Robin(1990)的 METPET 软件可计算矿物组合内一系列可能的独立反应曲线,其中矿物可以采用纯相或者固溶体;Berman(1991)的 TWEEQU 程序可以计算矿物组合间的多相平衡关系,如果矿物组合间存在多种平衡反应关系,则 $p-T$ 图上这些反应曲线必然交于一点。所以,该软件又可以用来检验所用热力学数据是否内洽(internally-consistent)。如果数据之间内洽,则上述曲线相交于一点,否则有可能是所用热力学数据不内洽,或者使用了不平衡的矿物组合;Soto(1993)的 PTMAFIC 程序可以用于计算镁铁质-超镁铁质矿物活度,其中有 14 个温度计和 11 个压力计,可以求出涉及这些矿物的岩石形成或变质的温度-压力。

4 矿物温压计在变质地质学研究中的应用

矿物温压计可以用来推测岩石形成时或者岩石发生变质时温度、压力的大小,从而成为地质学研究不可或缺的有力工具,而变质地质学的研究,更是离不了温压计。矿物温压计在恢复变质作用 $p-T-t$ 轨迹方面发挥了轨迹的作用。

变质作用 $p-T-t$ 轨迹的概念最早是 England 和 Richardson(1977)提出的,之后 England 和 Thompson(1984)进一步发展了 $p-T-t$ 工作方法。目前,建立 $p-T-t$ 轨迹的矿物学方法主要是由变质反应构成中保存下来的不同阶段的共生矿物组合,用矿物温压计计算出不同阶段的相应矿物组合的温度和压力,按反应发生的先后顺序将这些(p, T)点列连接起来,就得出了变质构成的 $p-T-t$ 轨迹。这一工作又分为两种情况。其一是"固体包裹体温压计法",最初由 Thompson 等(1977)提出,即利用主矿物及其矿物包裹体恢复主矿物生长的温度-压力历史,前提是包裹体及其主晶的化学成分能够反映平衡条件。其二是矿物(主要是石榴子石)环带方法。这一方法最初由 Thompson 等(1977)提出,之后 Spear 等(1982)、Spear 和 Selverstone(1983)、Spear(1984)加以发展和完善。其前提假设是石榴子石生长期间一直与黑云母保持化学平衡状态,两矿物边缘化学成分代表了最后的封闭条件。Spear 等(1982,1983,1984)根据 Gibbs 方法建立了一套方程,用于恢复 $p-T-t$ 轨迹。其具体方法是利用石榴子石和共生黑云母边缘成分,用石榴子石-黑云母温度计计算出最后的平衡封闭温度,然后用这个数值反推不同阶段直至变质峰期的温度-压力,由此获得变质作用的 $p-T-t$ 轨迹。

Spear(1991)指出,对于角闪岩相以上(>550℃)的岩石,用石榴子石-黑云母温度计计算出的温度低于峰期温度 10~70℃,因为石榴子石边缘化学成分受后期变质的扩散再平衡影响而改变。Florence 和 Spear(1991)的模拟计算表明,石榴子石边缘 Fe, Mg, Mn, Ca 的扩散再平衡可以使计算出的峰期温度降低 40~70℃,因此,建议使用粒径>1mm 的石榴子石。

Kumar 和 Chacko(1994)在研究印度南部 Palghat Gap 麻粒岩地体的 $p-T-t$ 轨迹时,应用了石榴子石-单斜辉石温度计、石榴子石-斜方辉石温度计、石榴子石-黑云母温度计、石榴子石-斜方辉石-斜长石-石英压力计、石榴子石-矽线石-斜长石-石英压力计、石榴子石-矽线石-金红石-钛铁矿-石英压力计、石榴子石-堇青石-矽线石-石英压力计和 TWEEQU 程序;Jan 等(1995)在研究巴基斯坦 Kohistan 岛弧中变辉长岩内的高压岩脉时,应用了单斜辉石包裹体及其寄主矿物石榴子石的化学成分,用石榴子石-单斜辉石温度计计算变质温度;Knudsen(1996)应用了石榴子石-黑云母温度计、石榴子石-斜长石-矽线石-石英压力计推测出了挪威一地区麻粒岩地体四期变质作用的 $p-T$ 轨迹。由此可见,矿物温压计在变质作用 $p-T-t$ 轨迹研究中发

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

挥了重要作用。

5　矿物温压计误差来源

首先简单介绍一下温压计准确度和精确度的概念。准确度(accuracy)是指矿物温压计的有效程度,即温压计所赖以标度的基础(包括标度模型、实验、体系组分、成分- 活度模型等等)是否正确无误,经得起推敲。精确度(precision)是温压计误差的度量,它仅表现为温压计误差的数值大小。或者可以说,准确度是温压计是否有效的定性标准,精确度则是温压计反映客观实际精确程度的定量标准。

温压计误差(uncertainty)分为系统误差(systematic error)和偶然误差(random error)两种。前者直接影响温压计的准确度,后者则直接影响温压计的精确度。Kohn 和 Spear(1991)[23]指出,判别实验平衡条件时产生的误差若为 $\pm 250\times 10^8$Pa 和 ±50℃,在 900K 下将对压力计带来 ±(100~310) $\times 10^8$Pa 的误差。Essene(1989)指出,在变质中如果能同时发现几种平衡的矿物反应,那么大多数温压计求出的变质峰期温压精度可达 50℃和 1×10^8Pa。

同位素温度计和单矿物微量元素温压计的误差主要来自实验时矿物未达到真正平衡、标度模型不合理、测量数据有误差等几个方面。其中,有些本身就是半定量的。本文仅尝试对矿物对常量元素温压计误差作一简单讨论。

5.1　系统误差可能来源

(1) 标度时所选择的化学体系过于简单。一般温压计仅考虑 3~ 4 个组分,这与实际复杂的矿物化学体系有大的偏差;

(2) 实验中无法准确判别平衡状态(如 Koch- Muller 等[22]在实验标度橄榄石- 斜方辉石压力计时),或者说使用了未达到真正平衡的数据;

(3) 矿物活度- 成分模型不合理;

(4) 标度模型与矿物活度模型之间有矛盾。典型的如 Adams 和 Bishop(1986)标度的橄榄石-单斜辉石 Mg- Ca 交换压力计,标度模型仅考虑 Ca- Mg 交换,矿物活度模型中却有 Fe 出现;

(5) 标度过程中假设了交换能、矿物相活度系数、固相反应体积等不受温度、压力的影响,而且这些数据误差较大(如 Koch- Muller 等在标度橄榄石- 斜方辉石压力计时得出的数据 $\Delta_rH^0 = -7.52\pm 1.30$kJ, $\Delta_rS^0 = -4.0\pm 1.0$kJ/K, $W^{ol}G = 7.12\pm 1.80$kJ/mol, $W^{opx}G = 3.42\pm 2.10$kJ/mol,误差显然较大);

(6) 经验标度温压计过程中,所用前人的温度计、压力计、矿物活度模型可能不合适;

(7) 人工合成矿物(如蓝闪石 I 型和 II 型)同天然矿物之间有差别[2];

(8) 有些温压计标度过程中使用了热力学数据,而这些数据可能在精度、内洽性方面都存在一定的问题;

(9) 未考虑纯固相反应的恒压热膨胀系数和恒温压缩系数(Essene, 1989)。

5.2　偶然误差来源

(1) 矿物成分的电子探针、X 射线衍射、化学分析误差,包括使用不同仪器所得的数据;

(2) 数据处理时忽略了矿物多型、有序- 无序转变对温度、压力的影响。

可以看出,矿物温压计目前还存在着这样或那样的问题,并非尽善尽美。我们不能过于迷信简单的数学表达式,在应用中尤其应注意各个方面的问题。

6　矿物温压计应用时应该注意的几个关键问题

温压计虽然多种多样,但是具体应用起来是很方便的,无非是将矿物成分代入温压计方程式,

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

求出温度或压力的简单问题。其实这种看法并不一定必然正确。正如前面所述,温压计还远未达到尽善尽美的程度,应用时自然亦应持十分谨慎的态度。概括起来,应用时应注意以下几个问题:

(1)任何一种温压计仅适用于一定化学成分的岩石。如 Adams 和 Bishop(1986)的单斜辉石–橄榄石压力计仅适用于基性– 超基性岩石,对化学成分不符合适用范围的岩石,显然不能套用这样的压力计。

(2)温压计都有其赖以标度的温度– 压力范围,超出标度范围的则应尽量不用。例如,Koch–Muller (1992)的橄榄石– 斜方辉石 Mg– Fe 交换压力计标度时的实验条件为 800~ 1000℃、(5~15) × 10^8Pa。

(3)温压计标度时所采用矿物的化学成分都有一定的范围,这一点在应用时亦应引起足够的注意。

(4)使用矿物对温压计时,应结合具体地质情况,尽可能排除非平衡矿物对。因为选用不平衡矿物对只能得到错误的结果。

(5)应充分考虑退变质过程对平衡状态的影响。例如,橄榄石– 辉石之间 Mg、Fe 在 M1、M2 位置上的交换,会因为退变质而导致晶体内 Fe、Mg 的重新分配,而这是在显微镜下所不能察觉的。但是,这一现象可大大影响温压计计算精度。

(6)合理计算矿物中 Fe^{3+} 的含量。

(7)充分考虑矿物晶体化学特征,诸如云母多型、黑云母八面体空位、白云母三八面体位置离子配置、长石有序– 无序程度等等因素对热力学性质的影响。

(8)充分考虑矿物相变(例如α– 石英、β– 石英相转变)。

(9)尽可能同时使用多种温压计,以期达到相互检验的目的。

7 矿物温压计发展展望

目前,矿物温压计正处于飞速发展的时期。高温高压实验岩石学、热力学数据库、矿物固溶体理论研究等方面的进展,为温压计的发展打下了坚实的基础。实际上,温压计自出现以来,一直在不断地改良着。例如,石榴子石– 黑云母温度计(Perchuk, 1967; Saxena, 1969; Perchuk, 1970; Thompson, 1976; Perchuk, 1977; Goldman 和 Albee, 1977; Ferry 和 Spear, 1978; Perchuk, 1981; Hodges 和 Spear, 1982; Perchuk 和 Laverent' eva, 1983; Ganguly 和 Saxena, 1984; Indares 和 Martignole, 1985; Dasgupta 等, 1991; Bhattacharyat 等, 1992)目前已改进到第十四个版本(Bhattacharya 等 1992)。所以,在应用的同时,应密切关注温压计研究的最新进展。

就标度方法而言,实验标度时应该充分排除使用介稳态(metastable)矿物化学成分,经验标度时应该避免使用受到后期再平衡影响的矿物化学成分。这两项都是标度矿物温压计时不可回避的重要问题。Berman(1996)指出,只有那些能准确确定发生一至多个矿物反应、平衡时矿物化学成分变化量比测量误差大一个数量级的矿物组合,才能被用来通过实验标度温压计。

理论上,研究岩石形成和变质过程温压历史最好的方法莫过于 Berman(1991)的 TWEEQU 方法,因为这样避免了使用温压计,从而使得要花费大量人力物力的温压计标度工作成为多余;再者,TWEEQU 方法还能同时检验所用矿物热力学数据是否内洽,无疑是一个近于完美的研究手段。如果所用的热力学数据是绝对内洽的,那么 $p - T$ 图上得到将是一个完美的精确的点。但是,我们应该看到,如果同时应用几套不同的各自绝对内洽的矿物热力学数据,那么对于同一个矿物组合,将得到几个不同的(p, T)点,毫无疑问其中只有一个是接近客观实际的,同时这反映出其中只有一套热力学数据是客观的, 尽管它们各自都是内洽的。自 Gordon(1973)提出第一套内洽型矿物热力学数据库以来,矿物热力学数据库不断得到发展。Robie 和 Waldbaum(1968)、Helgeson

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

(1978)、Powell 和 Holland(1985)、Holland 和 Powell(1985)、Berman(1988)、Holland 和 Powell(1990)、Berman(1996)、Dubrovinskaya 等(1997)等的工作使得热力学数据库愈加完善。如何获得符合客观实际的矿物热力学数据库,仍是实验岩石学家的重要任务。

在矿物温压计标度过程中,矿物固溶体模型几乎成了核心内容。目前仅石榴子石固溶体模型就已有十数种。矿物成分- 活度关系即矿物固溶体模型,最终仍需要通过矿物反应的相平衡实验来决定。同时,有些温压计的实验标度工作仍显不够。例如,石榴子石- 黑云母温度计虽然已有14个版本,但是其中仅有两个是通过实验标度的,而且实验压力单一(分别为 2.07×10^8Pa、6×10^8Pa),实验中所使用的矿物化学成分太"纯",与自然界矿物成分仍有一定差别。

可以预料,矿物热力学数据库和矿物温压计发展最关键的问题仍是矿物相平衡实验。实验一方面可以获得符合客观实际的内洽热力学数据,另一方面实验数据又可以用来建立合理的矿物成分- 活度模型,标度矿物温压计。所以,精确的矿物相平衡实验将是今后研究工作的重点。

参 考 文 献

[1] 张儒瑗、从柏林,矿物温度计和矿物压力计(含赵宗溥的前言),北京,地质出版社,1983。

[2] 董申保,变质作用中的地质温压计。山东地质,1990,6(1):16~25。

[3] Adams G. E. and Bishop F. C., The olivine-orthopyroxene. geobarometry: experimental results in the CaO-FeO-MgO-SiO_2 system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1986, 94:230~237.

[4] Bll D.G.A. and Robin P-Y. F., METPET: Metamorphic petrology microcomputer programs. *Journal of Metamorphic Geology*, 1990, 8:251~256.

[5] Berman R. G., Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2. *Journal of Petrology*, 1988, 29:445~522.

[6] Berman R.G., Mixing propertites of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *American Mineralogist*, 1990, 75:328~344.

[7] Berman R. G., Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, 1991, 29:833~855.

[8] Berman R.G. and Aranovich L. Ya., Optimized standard state and solution properties of minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 126:1~24.

[9] Berman R.G., Aranovich L.Ya. and Patison D. R. M., Reassessment of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer, Ⅱ. Thermodynamic analysis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119:30~42.

[10] Bhattacharya A., et al., Non-ideal mixing in the phlogopie-annite binary: constraints from experimental data on Mg-Fe partitioning and a reformulation of the biotite-garnet geothermometer. *Contrbutions to Mineralogy and Petrology*, 1992, 111:87~93.

[11] Brey G. P. and Kohler T., Geothermobarmetry in Four-phase lhzerolites, Ⅱ. new the rmometers, thermobarometers, and a practical assessment of existiong thermobarome ters. *Journal of Petrology*, 1990, 31:1353~1378.

[12] Dasgupta S., et al., A refined garnet-biotite Fe-Mg exchange geothermometer and its application in amphibolites and granulites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 109:130~137.

[13] Dubrovinsksya N.A., Dubrovihskaya L.S. and Saxena S.K., Systematics of thermodynamic data on solids: thermochemical and pressure-volume-temperature properties of some minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61:4151~5158.

[14] England P. C. and Richardson S. W., The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different metamorphic environments. *Journal of the Geological Society (London)*, 1977, 134:20~213.

[15] England P. C., and Thompson A. B., Pressure-temperature-time path of regional metamorphism, 1. *Jouranl of*

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

Petrology, 1984, 894~ 928.

[16] Essene E. J., The current status of thermobarometry in metamorphic rocks. In: Daly J. S., et al. (ed), Evolution of metamorphic belts. Blackwell Scientific Publications 1989.

[17] Ferry J. M. and Spear F. S., Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg Between biotite and garnet. *Contributions to mineralogy and Petroogy*, 1978, 66: 113~ 117.

[18] Florence P. P. and Spear F. S., Effects of diffusionaal modification of garnet growth zoning on *P–T* path calculations. *Contributions to Mineralogy and Petroogy*, 1991, 107: 487~ 500.

[19] Frey M., Capitani c. De., and Liou J. G., A new petrogenetic grid for low \ | grade metabasites. *Journal of Metamorphic Geology*, 1991, 9: 497~ 509.

[20] Ganguly J. and Saxena S. K., Mixing properties of alumino-silicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermometry. *American Mineralogist*, 1984, 69: 88~ 97.

[21] Ghiorso M. S., Activity–composition relations in the ternary feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1984, 87: 282~ 296.

[22] Ghiorso M. S. and Sack R. O., Fe-Mg oxide geotherometry: thermogynamic formulation and estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 108: 485~ 510.

[23] Goldman D. S. and Albee A. L., Correction of Mg/Fe partitioning between garnet and biotitie with O^{18}/O^{16} partitioning between quartz and magnetite. *American Journal of Science*, 1977, 277: 750~ 767.

[24] Gordon T. M., Determination of internally consistent thermodynamic data from phase euilibrium experiments. *Journal of Geology*, 1973, 81: 199~ 208.

[25] Heinrich W., Andrehs G. and Franz G., Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration. *Journal of Metamorphic Geology*, 1997, 15: 3~ 16.

[26] Helgeson H. C., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 1978, 278– A: 1~ 220.

[27] Hodges K. V. and Spear P. S., Geothermonetry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt Moolsanke, New Hampshire. *American Mineralogist*, 1982, 67: 1118~ 1134.

[28] Hoisch T. K., Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz+ muscovite+ biotite+ plagioclase+ garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1990, 104: 225~ 234.

[29] Holland T. J. B. and Powell R., An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. data and results. *Journal of Metamorphic Geology*, 1985, 3: 343~ 370.

[30] Holland T. J. B. and Powell R., An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set 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*, 1990, 8: 89~ 124.

[31] Indares A. and martignole J., Biotite-garnet geothermometry in the granulite facies: the influnces of Ti and Al in biotite. *American Mineralogist*, 1985, 70: 272~ 278.

[32] Jan M. Q., and Karim A., Coronas and High-P veins in metagabbros of the Kohistan island arc, Northern Pakistan: evidence for crustal thicking during cooling. *Journal of Metamorphic Geology*, 1995, 13: 357~ 366.

[33] Karpov I. K., Kiselev A. I. and Letnikov F. A., Computer modelling of natural mineral formation process. Nauka Press, Moscow.

[34] Koch-Muller M., Cemic L. and Langer K., Experimental thermodynamic study of Fe-Mg exchange between olivine and orthopyroxene in the system MgO–FeO–SiO_2. *European Journal of Mineralogy*, 1992, 4: 115~ 135.

[35] Kohn M. J. and Spear F. S., Error propagation for barometers, I: accuracy and precision of experimentally located end-member reactions. *American Mineralogist*, 1991, 76: 128~ 137.

[36] Loucks R. R., A precise oliving-augite Mg–Fe-exchange geothermometer. *Contributions to mineralogy and Petrology*, 1996, 125: 140~ 150.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

[37] Knudsen T. L., Petrology and geothermobarmobarometry of granulite facies metapelites from the Hisoy-Torungen area, south Northway: new data on the Sveconorregian P-T-t path of the Bamble sector. *Journal of Metamorphic geology*, 1996, 14: 267~ 287.

[38] Kruhl J. H., Prism-and basal-plane parallel subgrain boumdries in quartz: a microstructural geothermobarmeter. *Journal of Metamorphic Geologoy*, 1996, 14: 581~ 5889.

[39] Kumar G. R. R. and Chacko T., Geothermobarmetry of mafic granulites and metapelite from the Palghat Gap, South India: petrological evidence for isothermal uplift and rapid cooling. *Joural of Metamorphic Geology*, 1994, 12: 479~ 492.

[40] Matthews A., Oxygen isotope geothermometers for metamorphic rocks. *Jouranl of Metamorphic Geology*, 1994, 12: 211~ 219.

[41] McMullin D. W. A., Berman R. G. and Greenwood H. J., Calibration of the SGAM thermometer for pelitic rocks using data from phase-equilibrium experiments and natural assemblages. *Canadian Miineralogist*, 991, 29: 889~ 908.

[42] Molin G. and Zanazzi P. F., Intracrystalline Fe^{2+}-Mg ordering in augite: experimental study and geothermometric applications. *European Journal of Mineral*, 1991, 3: 863~ 875.

[43] Nichols G. T., Berry R. F. and Green D. H., Internally consistent gahnitic spinel-cordierite-garnet equilibria in the FMASHZn system: geothermobarometry and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1992, 111: 362~ 377.

[44] Perchuk L. L., Biotite-garnet geothermometer. *Acad. Nauk USSR, Doklady*, 1967, 177: 411~ 414.

[45] Perchuk L. L., Equilibrium of biotite with garnet in metamorphic rocks. *Geochemistry Intemational*, 1976, 7: 157~ 179.

[46] Perchuk L. L., Thermodynamic control of metamorphic processes. In: Saxena S. K. and Bhattacharji S. (ed), Energetics of Geological Processes. Springer-Verlag, New York, 1977.

[47] Perchuk L. L., Correction of the biotite-garnet thermometer in case of the Mn= Mg+ Fe isomorphism in garnet. *Doklady, USSR AS*, 1981, 256: 72~ 73.

[48] Perchuk L. L. and Lavrenteva I. C., Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In: Saxena S. (ed), Kinetics and equilibrium in mineral reactions. Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1983, 199~ 239.

[49] Polyakov V. B. and Kharlashina N. N., Effect of pressure on eauilibrium isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 4739~ 4750.

[50] Robie R. A. and Waldbaum D. R., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15K (25. 0℃) and one atmosphere (1. 013 bars) pressure and at higher temperatures. Bulletin of the United States of the Geological Survey, 1259, 1968.

[51] Sack R. O. and Ghiorso M. S., Thermodynamics of multicomponent pyroxenes Ⅰ. Formation of a general model. *Contributions of Mineralogy and Petrology*, 1994a, 116: 277~ 286.

[52] Sack R. O. and Ghiorso M. S., Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: Ⅱ. Phase realations in the quadrilateral. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1994b, 116: 287~ 300.

[53] Sack R. O. and Ghiorso M. S., Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: Ⅲ. Calibration of $Fe^{2+}(Mg)^{-1}$, $TiAl_2(MgSi_2)^{-1}$, $TiFe_2^{2+}(MgSi_2)^{-1}$, $AlFe^{3+}(MgSi)^{-1}$, $NaAl(CaMg)^{-1}$, $Al_2(MgSi)^{-1}$ and $Ca(Mg)^{-1}$ exchange reactions between pyroxenes and silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1994c, 118: 271~ 296.

[54] *Sengupta P., et al., Mixing behavior in quaternary garnet solid solution and an extented Ellis and Green garnet-clinopyroxene geothermomter. Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 103: 223~ 227.

[55] Soto J. I., PTMAFIC: Softw are for thermobarometry and activity calculations with mafic and ultramafic assemblages. *American Mineralogist*, 1993, 78: 840~ 844.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

[56] Spear F. S., On the interpretation of peak metamorphic temperatures in light of garnet diffusion during cooling. *Journal of Metamorphic Geology*, 9: 379~388.

[57] Spear F. S., Ferry J. M. and Rumle D. III, Analytical formulation of phase equibibria, the Gibbs method. In ferry J. M. (ed), Characterization of Metamorphism Through Mineral Equilibria. Min. Soc. Am. Rev. in Mineral, 1982, 10: 105-152. [58] Spear F. S. and Selverstone J., Quantitative *P-T* paths from zoned minerals: theory and tectonic applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1983, 348~357.

[59] Spear F. S., et al., *P-T* paths from garnet zoning: a new technique for deciphering tectonic processes in crystalline terranes. *Geology*, 1984, 12: 87~90.

[60] Thompson A. B., Mineral reactions in pelitic rocks II. Calculation of some *P-T-X* (Fe-Mg) phase reactions. *American Journal of Science*, 1976, 276: 425~424.

[61] Thompson A. B., et al., Prograde reaction histories deduced from compositional zonation and mineral inclusions in garnet from the Gassetts schist, Vermont. *American Journal of Science*, 1977, 277: 1152~1167.

[62] Worley B. and Powell R., Sigularities in NCKFMASH. *Journal of Metamorphic Geology*, 1998, 16: 169~188.

[63] Xu G. W., Will T. M. and Powell R., A calculated petrogenetic grid for the system K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O, with particular reference to contact-metamorphosed pelites. *Joumal of metamorphic Geology*, 1994, 12: 99~119.

ADVANCES AND ORIGINS OF UNCERTAINTIES OF GEOTHERMOBAROMETERS CALIBRATED IN THE 1990'S WITH SOME IMPORTANT ASPECTS EMPHASIZED IN APPLICATION OF GEOTHERMOBAROMETERS

Wu Chunming Pan Yusheng Wang Kaiyi

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract

Classification of various geothermobarometers is suggested and some criteria for evaluating the geothermobarometers are developed in this paper. Also, advances in calibrating geothermobarometers in the 1990's are summarized, and the origins of systematic and random errors involved in geothermobarometry are discussed. Meanwhile, some important aspects in the application of geothermobarometers are emphersized. Finally, the authors point out that precise phase equilibrium experiments are the key to the development of geothermobarometers.

Key words: geothermobarometer; advance in geothermobarometry; uncertainties; application

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk