中国科学（D 辑）
第 31 卷 第 2 期 SCIENCE IN CHINA (Series D) 2001 年 2 月

石榴石-白云母温度计的合理修正*

吴春明 赵英俊
（中国地质科学院地质研究所，北京 100037） （核工业北京地质研究院，北京 100029）

摘要 根据大量天然变泥质岩石样品的相关数据，采用经验标度方法，修正了石榴石-白云母温度计. 采用非对称 Fe-Mg-Mn-Ca 石榴石活度模型和对称 Fe-Mg 白云母活度模型分别描述石榴石、白云母的非理想混合性质. 所采用变质岩石的变质条件为 490~700℃、238~1306 MPa. 其中，以 11 个氧原子为基础计算的白云母中 Fe 原子数在 0.03~0.19 之间、Mg 原子数在 0.04~0.16 之间，石榴石 Fe/Mg 比值在 3.387~18.986 之间、锰铝榴石分子在 0.01~0.289 之间、钙铝榴石分子在 0.028~0.273 之间. 假设压力计算误差为 ±200 MPa、白云母中 Fe、Mg 分析误差各为 ±5%，石榴石中 Fe, Mg, Mn, Ca 的分析误差各为 ±5%，则本文的石榴石-白云母温度计偶然误差为 ±37℃. 假设白云母中分别含有 10, 20, 30, 40, 50%的 Fe^{3+}，则计算得到的温度，比将白云母中 Fe 全部作为 Fe^{2+} 时得到的温度分别低 1～6, 2～12, 3～16, 5～24, 7～29℃. 根据修正的温度计计算温度不仅与石榴石-黑云母温度计计算结果十分接近，并且能准确反映递增变质带、热接触变质晕等典型变质地质体不同变质地带温度的有规律变化情况. 该温度计使用范围为绿片岩相至角闪岩相的低压至高压变质岩石. 使用该温度计时，可以将石榴石、白云母中 Fe 全部作为 Fe^{2+}.

关键词 石榴石-白云母温度计 温度计修正 误差分析

石榴石、白云母是低级至高级、低压至高压的泥质变质岩石以及中酸性变质岩石中常见的矿物对，它们之间的 Fe, Mg 的分配与变质程度密切相关. Krogh 等人在 700~1000℃, 3 GPa 的条件下对榴辉岩中石榴石-多硅白云母之间的 Fe, Mg 交换做了实验，首次得出了石榴石-多硅白云母温度计[1]. Green 等人在 800～1000℃、25～30 GPa 的条件下对榴辉岩和泥质变质岩中石榴石-多硅白云母进行实验，得出了分别适用于低镁岩石(Mg# = 20～30)和高镁(Mg#≈ 67)岩石的石榴石-多硅白云母温度计[2]. Hynes 等人则通过经验标度，提出了一个适用于中、低级变质岩中普通白云母的石榴石-白云母温度计[3].

但是，当用于普通变质岩石时，Krogh 等人的温度计[1]给出的温度大多偏低(图 1(a))，Green 等人温度计[2]的计算温度则大多偏高(图 1(b))，Hynes 等人温度计[3]得出的温度大多偏低，但是也有部分偏高(图 1(c)). 此外，这些温度计不能有效地反映典型变质地带温度变化的情况(见后述)，说明它们还不是可信赖的研究工具. 基于此，本文对这一温度计作出较精确的修正，以期能为变质地质学研究提供较高精度的技术手段.

2000-06-20 收稿，2000-08-24 收修改稿
* 国家自然科学基金(批准号：40002017, 49872063)、国家重点基础研究专项经费(KZ951-A1-204-01-05, KZ95T-06)和中国地质调查局项目(J2.1.4)联合资助

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

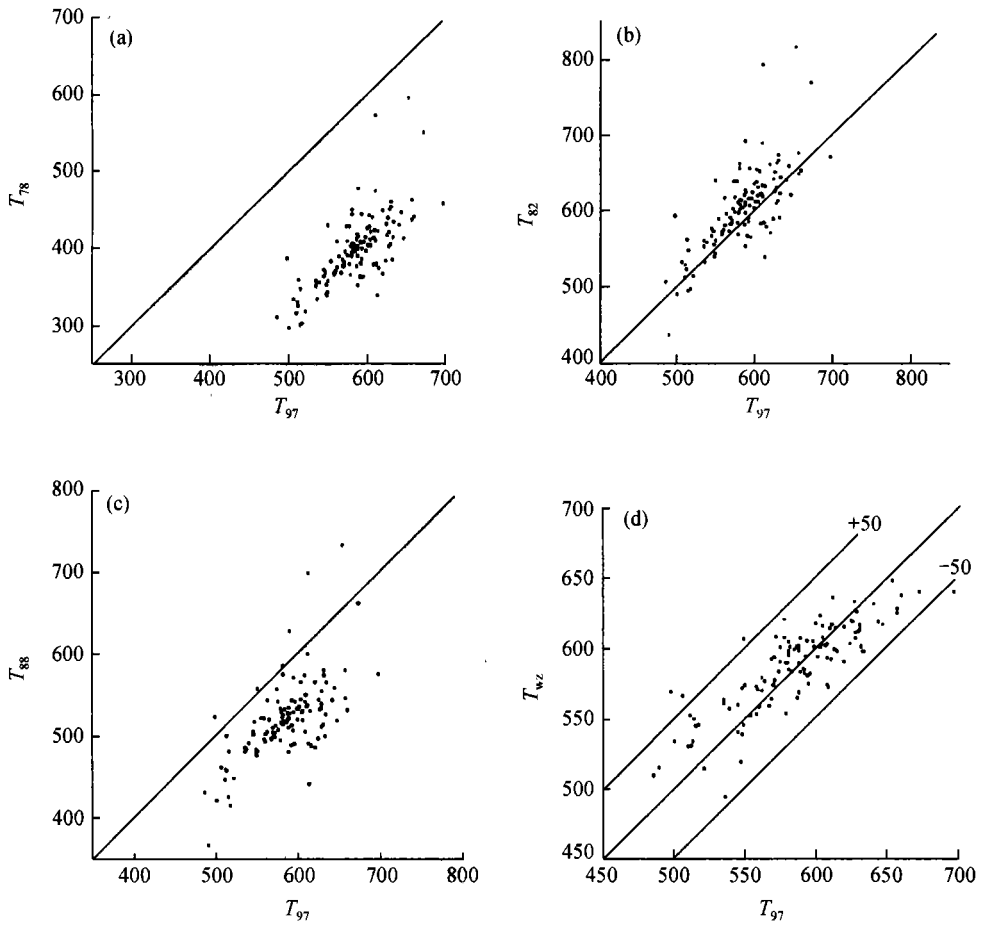


图 1　不同版本的石榴石-白云母温度计(纵坐标表示)与石榴石-黑云母温度计(横坐标表示)计算温度的关系

温度单位为摄氏度. T_{97} = 石榴石-黑云母温度计[4]计算温度. (a) T_{78} = Krogh 和 Raheim 的温度计[1]计算温度; (b) T_{82} =Green 和 Hellman 的温度计[2]计算温度; (c) T_{88} = Hynes 和 Forest 的温度计[3]计算温度; (d) T_{wz} = 本文的温度计计算温度. 绘图所用数据是表 1, 2 中的全部数据

1　热力学基础

采用石榴石与白云母之间的 Fe-Mg 交换模式反应

$$\underset{\text{镁铝榴石}}{1/3\ Mg_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{铁绿鳞石}}{K(FeAl)Si_4O_{10}(OH)_2} = \underset{\text{铁铝榴石}}{1/3\ Fe_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{镁绿鳞石}}{K(MgAl)Si_4O_{10}(OH)_2} \quad (1)$$

来标度石榴石-白云母温度计. 达到热力学平衡时, 反应(1)式的生成物、反应物之间不再存在 Gibbs 自由能差异, 即存在如下关系:

$$\Delta G = 0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0 + RT\ln Kd + RT\ln(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{grt} + RT\ln(\gamma_{Mg}/\gamma_{Fe})^{mus}. \quad (2)$$

方程(2)中的 ΔG 是反应(1)式的 Gibbs 自由能变化量(平衡时为零), ΔH^0, ΔS^0, ΔV^0 分别是反应(1)式在标准状态下(0.1 MPa, 298.15 K)的焓、熵、体积的变化量. Kd 是石榴石、白云母之

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

间的 Fe-Mg 分配系数(定义 $Kd=(Fe/Mg)^{grt}/(Fe/Mg)^{mus}$), R 是气体常数(R=8.3144 J·K/mol). 方程(2)中最后两项分别描述石榴石、白云母中 Fe、Mg 的非理想混合性质.

1.1 石榴石活度模型

采用 Bhattacharya 等人的石榴石活度模型. 该模型同时考虑了石榴石中 Fe, Mg, Mn, Ca 的效应, 表达简洁. 在此模型中, 将石榴石中 Fe-Mg 混合作为非对称混合. 根据此模型, 石榴石中 Fe, Mg 端元(即铁铝榴石、镁铝榴石)的活度比值的自然对数表达为[5]:

$$\begin{aligned} RT\ln(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{grt} &= 2080X_{pyr}^{2}-6350X_{alm}^{2}-(13807-6.276T)X_{gros}(1-X_{sps}) \\ &\quad +8540X_{alm}X_{pyr}(1-X_{sps})+4215X_{gros}(X_{pyr}-X_{alm}). \end{aligned} \tag{3}$$

方程(3)右端含"X"各项表示石榴石固溶体中的铁铝榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石端元的相对含量, 分别定义为 $X_{Fe}^{grt}=X_{alm}$=Fe/(Fe+Mg+Mn+Ca), $X_{Mg}^{grt}=X_{pyr}$=Mg/(Fe+Mg+ Mn+Ca), $X_{Mn}^{grt}=X_{sps}$ = Mn/(Fe+Mg+Mn+Ca), $X_{Ca}^{grt}=X_{gros}$=Ca/(Fe+Mg+Mn+Ca).

1.2 白云母活度模型

白云母固体溶液较石榴石复杂些, 根据"离子占位"模型(mixing-on-sites model), 白云母中铁绿鳞石、镁绿鳞石的摩尔分数应该分别为 $4X_{K}^{mus}X_{Fe}^{mus}X_{Al}^{mus}(X_{Si}^{mus})^{4}$, $4X_{K}^{mus}X_{Mg}^{mus}X_{Al}^{mus}(X_{Si}^{mus})^{4}$. 由于铁绿鳞石、镁绿鳞石端元同时分别出现于反应方程式(1)的左右两端, 除 Fe, Mg 外, 其余成分在活度比值计算中将相互抵消掉, 所以我们只需考虑白云母中 Fe-Mg 的非理想混合效应, 即可以将白云母作为 Fe-Mg 二元对称固体溶液, 于是有:

$$RT\ln(\gamma_{Mg}/\gamma_{Fe})^{mus}=W_{G}^{mus}(X_{Fe}^{mus}-X_{Mg}^{mus}), \tag{4}$$

方程(4)右端含"X"各项表示白云母固溶体中的铁绿鳞石、镁绿磷石分子的相对含量, 分别定义为 X_{Fe}^{mus} = Fe/(Fe+Mg), X_{Mg}^{mus}=Mg/(Fe+Mg).

1.3 温度计模型

将方程(3), (4)代入方程(2), 整理后就得到石榴石-白云母温度计模型为:

$$\begin{aligned} T &= (\Delta H^{0}/\Delta S^{0})+P(\Delta V^{0}/\Delta S^{0})+(W_{G}^{mus}/\Delta S^{0})(X_{Fe}^{mus}-X_{Mg}^{mus}) \\ &\quad +(1/\Delta S^{0})[RT\ln Kd+2080X_{pyr}^{2}-6350X_{alm}^{2}-(13807-6.276T)X_{gros}(1-X_{sps}) \\ &\quad +8540X_{alm}X_{pyr}(1-X_{sps})+4215X_{gros}(X_{pyr}-X_{alm})]. \end{aligned} \tag{5}$$

方程(5)实际上代表多维空间中的一条曲线, 可以通过非线性回归计算求解其中的未知数.

2 数据来源

标度温度计最好是采用直接的实验数据. 但是, 目前仅有的两个实验[1,2]并没有公布共生的石榴石、白云母成分数据. 所以, 我们采用国际上通用的"经验标度"(empirical calibration)方法, 即如果已知包括石榴石、白云母等在内的平衡共生矿物组合的平衡温度、压力、矿物成分数据, 就可建立温度计模型(例如方程(5)), 用已知数据求解温度计模型中的未知数, 从而获得温度计表达式.

我们从文献中收集了大量的天然变泥质岩石样品相关数据, 用来求解方程(5). 采用的岩石样品符合如下条件: (1)文献中有对该样品中石榴石、黑云母、白云母、斜长石等矿物平衡共生状况的描述; (2)石榴石、黑云母、白云母、斜长石成分分析数据详尽; (3)不同温度计计算

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

得出的温度基本一致; (3)石榴石具有成分环带时, 采用和黑云母、白云母、斜长石平衡接触的石榴石边缘部位的成分数据.

对于变泥质岩石, 岩石平衡压力常常可以由石榴石-铝硅酸盐-斜长石-石英(GASP)压力计[6]确定. 但是, 由于岩石中并不总是含有铝硅酸盐矿物, GASP 压力计的使用受到了限制. 在此情况下, 可以使用石榴石-黑云母-斜长石-石英压力计[7]计算.

对于许多种变质岩石, 岩石平衡温度可以由 Holdaway 等人的石榴石-黑云母温度计[4]计算. 虽然石榴石-黑云母温度计至少已有 28 个版本, 但是只有 Holdaway 等人修正的温度计计算温度对 Ferry 等人[8], Perchuk 等人[9]的石榴石-黑云母 Fe-Mg 交换实验记录的温度偏差最小(±12℃); 此外, 该温度计对典型递增变质带[10]、典型接触变质晕圈[11, 12]不同地带变质温度变化的反映最为灵敏、准确. 所以, 该温度计可以被认为是最准确、最实用的温度计之一.

基于此, 表 1, 2 中岩石平衡温度(T97)、压力(P)数值是根据同时求解石榴石-黑云母温度计[4]、石榴石-黑云母-斜长石-石英压力计[7]得到的. 后面将会看到, 压力对石榴石-白云母温度计计算数据的影响小得可以忽略不计.

将表 1 中石榴石、白云母中 Fe 全部作为 Fe^{2+}. 以 11 个氧原子为基础计算的白云母中 Fe 原子数在 0.03~0.19 之间、Mg 原子数在 0.04~0.16 之间、石榴石 Fe/Mg 比值在 3.387~18.986 之间、锰铝榴石分子在 0.01~0.289 之间、钙铝榴石分子在 0.028~0.273 之间. 这些数据用来修正石榴石-白云母温度计, 列于表 1 中.

3　石榴石-白云母温度计的修正

将表 1 中的各项数据代入方程(5), 构成超定方程组, 经迭代型非线性回归分析计算, 得到: $\Delta H^0/\Delta S^0 = 1080.68(\pm 31.88)$ K, $\Delta V^0/\Delta S^0 = -0.012(\pm 0.016)$ K/MPa, $1/\Delta S^0 = -0.02(\pm 0.0028)$ K/J, $W_G^{mus}/\Delta S^0 = -228.1(\pm 40.28)$ K, 多元相关系数 $R = 0.91$. 将这些数据代入方程(5)并整理, 就得到新的石榴石-白云母温度计表达式如下:

$$\begin{aligned} T(\mathrm{K})\{1+0.1663\ln[(\mathrm{Fe}/\mathrm{Mg})^{grt}/(\mathrm{Fe}/\mathrm{Mg})^{mus}]+0.1255X_{gros}(1-X_{sps})\} &= 1080.68 \\ -0.012P(\mathrm{MPa})-228.1(X_{Fe}^{mus}-X_{Mg}^{mus})-41.6X_{pyr}^2+127X_{alm}^2+276.14X_{gros}(1-X_{sps}) & \\ -170.8X_{alm}X_{pyr}(1-X_{sps})-84.3X_{gros}(X_{pyr}-X_{alm}). & \end{aligned} \quad (6)$$

4　石榴石-白云母温度计的应用

本文石榴石-白云母温度计(方程(6))与石榴石-黑云母温度计[4]计算温度相差一般约 ± 50℃(表 1, 2; 图 1(d)), 其他 3 种石榴石-白云母温度计与石榴石-黑云母温度计计算温度相差较大(表 1, 2; 图 1(a)~(c)). 这说明, 本文的石榴石-白云母温度计的确有所改进.

递增变质带、接触变质晕圈中不同地带、不同变质程度的岩石, 变质温度呈现系统的有序的变化. 我们可以用自然界这样的变质地质体中的岩石来检验温度计的可应用性.

Hodges 等人报道了美国缅因州 Mt. Moosilauke 地区含有平衡共生石榴石+黑云母+白云母+斜长石+夕线石 ± 红柱石的泥质变质岩[24]. 鉴于夕线石出现于全部 7 个样品中, 根据 Bohlen 等人通过实验确定的铝硅酸盐三相点((530 ± 20)℃)[25], 这些岩石样品的平衡温度不会低于(530 ± 20)℃. 本文石榴石-白云母温度计给出的温度为 559~605℃, 与石榴石-黑云母温度计[4]给出的温度相差 ± 16℃. 其他 3 种石榴石-白云母温度计[1~3]计算温度则与石榴石-黑云母温度

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

计计算温度相差较大(表 2).

表 1 用来修正石榴石-白云母温度计的天然岩石样品相关数据 a)

文献	样号	P	T_{97}	T_{wz}	T_{78}	T_{82}	T_{88}	文献	样号	P	T_{97}	T_{wz}	T_{78}	T_{82}	T_{88}
[13]	892U	438	609	593	411	621	541	[17]	181-2	1075	511	530	314	511	445
	869	417	593	585	406	616	542	[18]	67602	912	627	618	414	625	531
	871	392	612	592	408	618	537		67604	745	551	606	428	639	557
	C26A	319	595	580	397	606	528		74462	1159	658	628	460	675	578
	595C	592	698	639	456	670	574		140726	698	579	620	427	638	533
[14]	4	1306	635	597	432	643	564		140794	549	629	611	400	609	509
	5	741	512	552	329	528	457		140817	1118	655	647	594	816	731
	6	610	582	604	404	613	524		140832	566	613	635	571	792	697
	7	417	628	633	437	650	532		140900	866	632	616	451	665	573
	8	867	611	614	421	632	535		140980	795	632	612	458	673	579
	9	517	576	600	389	597	507		141041	805	614	598	337	538	439
	10	531	606	607	402	611	518	[19]	106-3	534	563	570	407	617	542
	11	551	626	619	429	641	543		107-1	484	561	558	369	574	501
	12	593	615	614	420	632	530		108-1	459	550	545	341	543	475
	13	546	630	625	448	663	554		193-1	585	546	540	361	566	505
	14	648	629	606	418	629	538		199-1	465	555	552	381	588	521
	15	839	634	597	412	622	525		284-2	479	548	519	367	572	516
[15]	373	641	594	594	384	591	505	[20]	BGR2	693	499	569	385	592	523
	121	568	589	598	398	606	520		BGR6	786	536	561	350	552	480
	367	670	600	600	395	603	519		BGR17	734	515	550	299	494	424
	82	558	582	594	392	600	513		BGR19	1024	518	545	301	496	413
	398	524	589	589	388	596	509		BGR19	893	621	590	365	569	484
	492	535	589	601	415	626	533		BGR73	651	507	566	332	532	460
	223	530	586	599	395	603	515	[21]	S129	629	625	603	381	588	496
	2-376	658	599	604	413	623	532		S130	650	633	601	383	590	498
	2-13.	563	580	589	401	610	528		S134A	718	616	597	372	578	487
	74	613	612	616	472	688	599		S135	808	648	617	410	620	518
	59	637	605	602	409	619	528		S141G	670	631	611	402	612	513
	40	540	588	601	410	620	527		S142A	755	658	624	435	648	545
[16]	191r	974	559	573	364	568	495	[7]	CC-33a	715	645	618	445	658	558
	241r	1120	613	616	378	583	490		CC-36	834	674	640	548	768	660
	26r	823	589	599	401	610	521	[22]	23A	411	576	590	407	617	541
	137r	971	642	631	428	640	542		1004A	400	582	597	442	655	574
	189r	1260	597	582	406	615	540		906A	404	581	589	388	596	522
[17]	S4-1	767	588	564	375	580	519		1001A	485	592	585	361	565	488
	S4-2	655	580	553	363	568	515		24A	483	609	602	412	622	549
	S4-3	720	559	553	366	571	520		905A	467	602	594	402	611	535
	Z3-2	351	575	583	426	638	556		663A	492	608	602	438	651	573
	Z-3	533	584	583	403	613	532		666A	401	593	582	378	585	512
	D6-2	492	610	572	411	621	549	[23]	W228	238	604	600	440	654	565
	162-2	1085	501	534	296	489	420		CC-25C	751	606	615	419	630	530
	181-1	1113	516	545	346	547	480								

a) 表中 T_{97}(℃)、 P(MPa)分别指同时求解石榴石-黑云母温度计[4]和石榴石-黑云母-斜长石-石英压力计[7]得到的温度、压力; T_{wz}, T_{78}, T_{82}, T_{88} 分别指本文的、文献[1]、文献[2]、文献[3]石榴石-白云母温度计计算温度

Lang 等人报道了美国爱达荷州东北部一典型的递增变质带, 由低到高依次出现绿泥石-黑云母带、石榴石带、十字石带、过渡带、十字石-蓝晶石带、蓝晶石带[10]. 石榴石-黑云母温

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度计[4]给出不同变质带的温度分别为: 537℃, 514~549℃, 551~573℃, 579~583℃, 572~601℃, 604℃. 本文石榴石-白云母温度计给出的温度则分别为 494℃, 534~571℃, 573~608℃, 601~607℃, 593~617℃, 623℃, 较灵敏地区分了不同变质地带岩石温度的变化情况, 并且同石榴石-黑云母温度计计算温度很是接近. 其他 3 种石榴石-白云母温度计[1~3]分辨能力稍差(表 2).

表 2　4 种石榴石-白云母温度计的对比应用 a)

文献	样号		P	T_{97}	T_{wz}	T_{78}	T_{82}	T_{88}
[24]	78B		565	560	570	367	572	492
	80D		459	565	576	387	595	519
	90A		554	572	577	376	583	503
	92D		558	571	573	375	581	500
	145E		518	568	559	367	572	495
	146B		446	595	605	442	656	570
	146D		381	563	579	374	580	504
[10]	TS29	绿泥石-黑云母带	1570	537	494	332	532	482
	BT144	石榴石带	653	546	560	370	575	501
	TS2	石榴石带	377	514	534	357	561	500
	BT91	石榴石带	488	549	571	352	555	483
	BT86	十字石带	479	551	573	356	560	480
	BT174	十字石带	714	570	592	383	590	503
	BT137	十字石带	707	573	608	393	602	511
	BT41	过渡带	742	583	601	399	607	517
	BT28	过渡带	745	579	607	377	583	494
	BT49	十字石-蓝晶石带	744	590	607	413	623	526
	BT34	十字石-蓝晶石带	629	572	593	380	587	498
	BT32	十字石-蓝晶石带	689	601	617	424	635	532
	BT31	蓝晶石带	864	604	623	426	638	544
[11]	5A	接触变质晕圈之外	1306	589	568	350	552	479
	5B	接触变质晕圈之外	1839	609	574	377	582	504
	5C	接触变质晕圈之外	1358	596	574	361	564	489
	12	接触变质晕外圈	1227	582	585	448	661	584
	6B	接触变质晕外圈	1348	590	583	476	691	627
	8A	接触变质晕外圈	1516	522	514	317	513	447
	9A	接触变质晕外圈	1159	486	509	310	506	430
	11A	接触变质晕内圈	768	570	564	375	581	509
	11B	接触变质晕内圈	784	540	557	354	557	490
	11C	接触变质晕内圈	624	549	539	338	539	479
	7A	接触变质晕内圈	882	513	531	324	522	456
[12]	86	石榴石带	585	536	563	356	560	484
	55	十字石带	889	621	615	447	660	565
	154	蓝晶石带	804	661	637	439	652	530
[26]*	95258		2515	490	515	252	436	364

a) 表中符号同表 1. 除文献[26]中岩石变质温度、压力由石榴石-单斜辉石温度计[27]和多硅白云母压力计[28]同时确定外, 其余岩石变质温度、压力由石榴石-黑云母[4]和石榴石-黑云母-斜长石-石英压力计[7]同时确定

Gibson 等人[11]对美国阿拉巴马州北部一岩体外接触带中泥质变质岩变质作用的研究表明, 先前遭受区域变质作用的岩石, 在后来的岩体侵位时, 受较低温岩体的影响, 叠加了相对低温的变质作用, 在接触变质晕内、外圈造成一定程度的退变质作用. Gibson 等人应用早期的几种石榴石-黑云母温度计证实了这种现象, 即接触变质晕内圈岩石显著较变质晕圈之外岩石的变

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

质温度低, 变质晕外圈温度介于两者之间[11]. Holdaway 等人的石榴石-黑云母温度计[4]更加准确地再次证明了这一现象. 本文石榴石-白云母温度计也证实了这一现象, 并且同石榴石-黑云母温度计计算温度相差很小. 其他 3 种石榴石-白云母温度计[1~3]反映不了后期叠加变质作用(表 2).

Delor 等人研究了法国某岩体外接触带泥质变质岩的变质作用. 距离岩体由远而近, 依次出现的变质带有石榴石带、十字石带、蓝晶石带[12]. 石榴石-黑云母温度计[4]和本文的石榴石-白云母温度计明确反映了该递增变质带温度的逐渐递增. 其他3 种石榴石-白云母温度计[1~3]则不具有分辨能力(表 2).

高俊报道了西南天山榴辉岩中石榴石、绿辉石、多硅白云母的平衡共生情况[26]. 因为该样品中没有黑云母出现, 所以我们同时采用石榴石-单斜辉石温度计[27]和多硅白云母压力计[28], 得到岩石平衡温度、压力分别为 490℃、2.5 GPa. 本文的石榴石-白云母温度计给出的平衡温度为 515℃, 其他 3 种石榴石-白云母温度计[1~3]给出的温度则低得难以置信(表 2).

上述实例充分说明, 本文修正的石榴石-白云母温度计达到了实用的标准.

5 石榴石-白云母温度计误差分析

白云母固溶体中铁绿鳞石、镁绿鳞石含量很低, 石榴石-白云母温度计基于矿物对之间 Fe-Mg 交换, 其误差大小自然值得重视.

温度计的系统误差来源于温度计表达式对真实现象的反映程度如何, 最直接的验证是比较计算温度与实验温度的差别. 目前共有两个有关石榴石-白云母 Fe-Mg 交换的实验[1, 2]. 遗憾的是, 他们没有公布实验产生的共生石榴石、白云母成分数据, 所以我们无法比较本文的温度计计算温度同实验温度的差别.

在此我们讨论本文的石榴石-白云母温度计的偶然误差. 偶然误差来自压力估算误差、矿物成分分析误差. 温度计(方程(6))是压力(P)、白云母中 Fe 和 Mg, 石榴石中 Fe, Mg, Mn, Ca 的连续函数, 所以温度计偶然误差可表达为:

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)\cdot\Delta P+\left(\frac{\partial T}{\partial X_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{mus}}}\right)\cdot\Delta X_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{mus}}+\left(\frac{\partial T}{\partial X_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{mus}}}\right)\cdot\Delta X_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{mus}}+\left(\frac{\partial T}{\partial X_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{grt}}}\right)\cdot\Delta X_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{grt}}+\left(\frac{\partial T}{\partial X_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{grt}}}\right)\cdot\Delta X_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{grt}}+\left(\frac{\partial T}{\partial X_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{grt}}}\right)\cdot\Delta X_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{grt}}+\left(\frac{\partial T}{\partial X_{\mathrm{Ca}}^{\mathrm{grt}}}\right)\cdot\Delta X_{\mathrm{Ca}}^{\mathrm{grt}}. \tag{7}$$

方程(7)中含有"Δ"的项代表该项的计算误差或者分析误差, 该项与其偏导数的乘积表示由于该项的计算或者分析误差带来的石榴石-白云母温度计计算误差. 温度计偶然误差是这些计算误差的总和.

以下的误差分析基于表 1, 2 中的数据: (1)压力的影响. 压力的求算一直是个尚未得到完全合理解决的问题. 目前的各种压力计计算误差一般在 ± 30~200 MPa 之间. 设压力计算误差为 ± 200 MPa, 则带来温度计算误差为 ± 7~10℃; (2) 假设白云母中 Fe, Mg 分析误差都为 ± 5%, 带来的温度计算误差分别为 ± 0~3℃, ± 0~3℃; (3) 假设石榴石中 Fe, Mg, Mn, Ca 的分析误差全部为 ± 5%, 带来的温度计算误差分别为 ± 3~6℃, ± 4~6℃, ± 0~2℃, ± 0~1℃; (4) 根据世界各国学者发表的大量文献统计, 石榴石中 Fe^{3+}占全部 Fe 的约 5% ±, 将全部 Fe 作为 Fe^{2+}带

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

来的温度计算误差为 ± 3~6℃. 取上述各项误差的最大值相加, 得到本文的石榴石-白云母温度计偶然误差为 ± 37℃.

此外, 白云母中 Fe^{3+}含量的多少一直是学术界没有解决的问题. 我们假设白云母中分别含有 10, 20, 30, 40, 50%的 Fe^{3+}, 则计算得到的温度, 比将白云母中 Fe 全部作为 Fe^{2+}得到的温度分别低 1~6, 2~12, 3~16, 5~24, 7~29℃. 可见, 即便白云母中含有多达 50%的 Fe^{3+}, 将 Fe 全部作为 Fe^{2+}时得到的温度, 最多比校正 Fe^{3+}后计算得到的数值低 29℃, 这在大多数情况下并非不能接受.

由于本文在修正石榴石-白云母温度计时已经将石榴石、白云母中 Fe 全部作为 Fe^{2+}处理, 所以建议读者使用该温度计时不必校正 Fe^{3+}.

6　结论

(1) 本文修正的石榴石-白云母温度计较以前的温度计精确度有明显提高, 由该温度计计算的温度不仅与石榴石-黑云母温度计计算结果十分接近, 该温度计也能准确反映自然地质条件下递增变质带、热接触变质晕等典型变质地质体的温度变化情况;

(2) 使用该温度计时, 可以将石榴石、白云母中 Fe 全部作为 Fe^{2+}. 建议该温度计应用于符合如下条件的岩石: 白云母中 Fe 原子数在 0.03~0.19 之间、Mg 原子数在 0.04~0.16 之间、石榴石 Fe/Mg 比值在 3.387~18.986 之间、锰铝榴石分子在 0.01~0.289 之间、钙铝榴石分子在 0.028~0.273 之间;

(3) 该温度计使用范围为绿片岩相至角闪岩相的低压至高压变质岩石.

致谢　在计算方面, 王新社、杨崇辉副研究员和任留东研究员给予作者很大的帮助, 谨向他们致以真挚的感谢.

参　考　文　献

1 Krogh J E, Raheim A. Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference to ecologites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1978, 66: 75~80

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

3 Hynes A, Forest R C. Empirical garnet-muscovite geothermometry in low-grade metapelites, Selwyn Range (Canadian Rockies). Journal of Metamorphic Geology, 1988, 6: 297~309

4 Holdaway M J, Mukhopadhyay B, Dyar M D, et al. Garnet-biotite geothermometry revised: new Margules parameters and a natural specimen data set from Main. American Mineralogist, 1997, 82: 582~595

5 Bhattacharya A, Mohanty L, Maji A, et al. Non-ideal mixing properties in the phlogopite-annite binary: constraints from experimental data on Mg-Fe partitioning and a reformulation of the biotite-garnet geothermometer. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1992, 111: 87~93

6 Koziol A M, Newton R C. Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet-Al_2SiO_5-quartz geobarometer. American Mineralogist, 1988, 73: 216~223

7 Hoisch T D. A muscovite-biotite geothermometer. American Mineralogist, 1989, 74: 565~572

8 Ferry J M, Spear F S. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1978, 66: 113~117

9 Perchuk L L, Lavrent'eva I V. Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In:

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Saxena S K eds. Kinetics and Equiiibrium in Mineral Reactions. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1983. 199~239

10 Lang H M, Rice J M. Regression modelling of metamorphic reactions in metapelites, Snow Peak, Northern Idaho. Journal of Petrology, 1985, 26: 857~887

11 Gibson R G, Speer J A. Contact aureoles as constraints on regional P-T trajectories: an example from the Northern Alabama Piedmont, USA. Journal of Metamorphic Geology, 1986, 4: 285~308

12 Delor C P, Burg J P, Leyreloup, A F. Staurolite producing reactions and geothermobarometry of a high pressure thermal aureole in the French Massif Central. Journal of Metamorphic Geology, 1984, 2: 55~72

13 Tracy R J. High grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schist, west-central Massachusetts. American Journal of Science, 1978, 278: 150~178

14 Fletcher C J N, Greenwood H J. Metamorphism and structure of Penfold Creek area, near Quesnel Lake, British Columbia. Journal of Petrology, 1979, 20: 743~794

15 Pigage L C. Linear regression analysis of sillimanite-forming reactions at Azure Lake, British Columbia. Canadian Minearlogist, 1982, 20: 349~78

16 Bergman S. P-T paths in the Handol area, central Scandinavia: record of Caledonian accretion of outbroad rocks to the Baltoscandian margin. Journal of Metamorphic Geology, 1992, 10: 265~281

17 赵国春、孙德有、贺同兴. 闽北麻源群变质流体对变质反应温度缓冲作用研究. 岩石学报, 1996, 12: 59~69

18 McLellan E. Metamorphic reactions in the kyanite and sillimanite zones of the Barrovian type area. Journal of Petrology, 1985, 26: 789~818

19 Wang P, Spear F S. A field and theoretical analysis of gartnet + chlorite + chloritoid +biotite assemblages from the tri-state (MA, CT, NY) area, USA. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, 106: 217~235

20 Kamber B S. Regional metamorphism and uplift along the southern margin of the Gotthard massif; results from the Nufenenpass area. Schweizerische Mineralogische und Petrographsche Mitteilungen, 1993, 73: 241~257

21 Sevigny J H, Ghent E D. Pressure, temperature and fluid composition during amphibolite facies metamorphism of graphitic metapelites, Haward Ridge, British Colubia. Journal of Metamorphic Geology, 1989, 7: 497~505

22 Hoisch T D. Equlibria within the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + garnet + plagioclase, and implications for the mixing properties of octahedrally-coordinated cations in muscovite and biotite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, 108: 43~54

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

24 Hodges K V, Spear F S. Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Moosilauke, New Hampshire. American Mineralogist, 1984, 67: 1118~1134

25 Bohlen S R, Montana A, Kerrick D M. Precise determination of the equilibria kyanite ⇔ sillimanite and kyanite ⇔ andalusite and a revised triple point for Al_2SiO_5 polymorphs. American Mineralogist, 1991, 76: 677~680

26 高 俊. 西南天山榴辉岩的发现及其大地构造意义. 科学通报, 1997, 42(7): 737~740

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

28 Massonne H J, Schreyer W. Stability field of the high-pressure assemblage talc+phengite and two new phengite barometers. European Journal of Mineralogy, 1989, 1: 391~410

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net