文章编号:1000-4734(2010)03-0283-10

大别山碧溪岭榴辉岩峰期变质条件 地质温度计适应性探讨

赵令浩¹²,邱华宁^{1*},云建兵¹胡荣国¹,王敏¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素年代学和地球化学重点实验室 ,广东 广州 510640;2. 中国科学院 研究生院 ,北京 100049)

摘要: 榴辉岩石榴石—单斜辉石(Gt-Cpx) 地质温度计常用于研究超高压变质作用 p+ 条件。业已存在多种 Gt-Cpx 温度计算公式和绿辉石 Fe²⁺校正方法 本文通过碧溪岭地区浅色及深色 2 种榴辉岩 p+ 条件计算 ,对几种 常见温度计算公式和绿辉石 Fe²⁺校正方法进行比较 ,认为 Droop(1987) 电价平衡法和 Ravna(2000) 温度计算 公式最适合榴辉岩的温度计算。计算结果表明 .碧溪岭地区浅色榴辉岩峰期变质 p+ 条件为 3.0 ~ 3.4 GPa 和 660 ~ 731 °C 。

关键词: Fe-Mg 地质温度计; 绿辉石 Fe²⁺校正; 榴辉岩; 碧溪岭; 大别山

中图分类号: P571; P588. 34; P599 文献标识码: A

作者简介: 赵令浩, 男, 1983 年, 硕士研究生, 地球化学专业. E-mail: linghaozhao@126. com

石榴石和绿辉石作为榴辉岩中典型的矿物组 合 ,在形成过程中达到热力学平衡 , Fe^{2+}/Mg 在两 种矿物之间的分配与温度、压力和矿物的化学组 成之间存在着函数关系。Raheim 和 Green^[1]首次 计算 $K_p = [(Fe^{2+}/Mg)_{Ct}/(Fe^{2+}/Mg)_{Cpx}]与平衡$ 温度(t)、压力(p) 之间的关系 ,标志着石榴子石(Gt) -单斜辉石(Cpx) 地质温度计的形成。此后Gt-Cpx 地质温度计得到了不断完善和发展 ,各种不同计算方法相继提出^[29] ,并用于地质构造演化历史的解释。但 Gt-Cpx 地质温度计受到 Ca、Mg $含量以及 <math>Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 比值估算等诸多因素的影 响 ,使不同计算公式的计算结果不一致 因此应用 自然岩石样品对这些方法进行检验极为重要。

本文利用目前使用较为普及的几种 Gt-Cpx 地质温度计及绿辉石 Fe²⁺含量校正方法对大别 山超高压变质带碧溪岭榴辉岩形成温度压力条件 进行计算和比较,探讨碧溪岭地区榴辉岩超高压 变质作用发生的温压范围,同时对各种方法的准 确性进行评估。

收稿日期:2010-03-12

基金项目:国家自然科学基金(批准号:40272039);荷兰皇家文理 科学院-中国科学院合作项目(06CDP002)

^{*} 通讯作者 E-mail: qiuhn@gig.ac.cn

1 温度计算公式

在为数众多的 Gt-Cpx 地质温度计中,目前使 用较为广泛的是 Ellis 和 Green (1979)^[4]、Powell (1985)^[5]、Krough(1988)^[6]、Ai(1994)^[8]、Ravna (2000)^[9]几个版本。

Ellis 和 Green^[4]在 Raheim 和 Green^[1]基础上 考虑到 Ca 对 K_p 的影响 提出:

$$T_{\rm EG} = \frac{3104X_{\rm Ca}^{\rm Gt} + 3030 + 1.086p}{\ln K_{\rm D} + 1.735}$$

其中 $X_{Ca}^{Gt} = \frac{Ca}{(Ca + Mg + Mn + Fe)}$

Powell^[5]对 Ellis 和 Green^[4]的数据重新进行 线性回归 陈意等^[10]指出该方法在精度与准确度 上并没有实质性提高。

Krough^[6] 对 Raheim 和 Green^[1]、Mori 和 Green^[3]、Ellis 和 Green^[4]的所有数据重新进行拟 合 提出石榴石中 $\ln K_D$ 与 X_{Ca}^{Gl} 之间为二次线性关 系 大大提高了计算准确度及合理性。

$$T_{\rm K} = \frac{-6173(X_{\rm Ca}^{\rm Gt})^2 + 6731X_{\rm Ca}^{\rm Gt} + 1879 + 10p}{\ln K_{\rm D} + 1.393}$$

Carswell 等^[11]认为此式最适合榴辉岩变质温度的 计算。

Ai^[8]通过对前人大量数据的分析 ,发现石榴

石中除了 Ca 含量对于 $K_{\rm D}$ 存在影响以外 , $Mg^{\#} = [100Mg/(Mg + Fe^{2+})]$ 的影响同样显著 ,并对 Gt-

Cpx 地质温度计进行了修正:

 $T_{\rm A} = \frac{-1692(X_{\rm Ca}^{\rm Gt})^2 + 3648.55(X_{\rm Ca}^{\rm Gt}) - 6.59 \,[{\rm Mg}^{\#}({\rm Gt})] + 1987.98 + 1.766p}{\ln K_{\rm D} + 1.076}$

Ravna(2000)^[9]应用大量的数据进行多元回 归分析 对 *p*+ 计算式重新进行修正:

 $T_{\rm R} = \{1939.9 + 3270X_{\rm Ca}^{\rm Gt} - 1396(X_{\rm Ca}^{\rm Gt})^2 + 3319 - 3535(X_{\rm Mn}^{\rm Gt})^2 + 1105 [\rm Mg^{\#}(Gt)] + 3561 [\rm Mg^{\#}(Gt)]^2 + 2324 [\rm Mg^{\#}(Gt)]^3 + 169.4p \}/(\ln K_p + 1.223)$

此温度计不仅考虑了石榴子石中 Fe²⁺、Mg、 Ca 对温度计算的影响,而且考虑到石榴石中 Mn 及绿辉石中 Na⁺等因素对计算结果的影响,可能 更准确地反映榴辉岩温度压力条件。

石榴石-绿辉石-多硅白云母为超高压峰期变 质矿物组合,因此 Gt-Cpx-Phn 压力计获得的压力 能代表超高压变质作用峰期压力,目前应用较为 广泛的是 Waters 和 Martin(1996)^[13]版本。该压 力计依据 Schmidt^[14]的 Gt-Cpx-Phe 相平衡实验结 果进行标定:

p/0.1 GPa = 28. 05 + 0. 02044(T/K) - 0. 003539 (T/K) lnK

其中 K 为反应平衡常数。相对于 Waters 和 Martin(1993)^[12]和 Ravan 和 Terry^[15]石榴石-单斜辉 石-多硅白云母-蓝晶石-柯石英/石英温压计,该压 力计弥补了单斜辉石活度模型的缺陷,其应用不 受绿辉石硬玉组分含量的影响,能较好地评价榴 辉岩压力^[10]。

2 Fe²⁺含量校正

应用 Gt-Cpx 地质温度计进行榴辉岩峰期变 质的 p-t 条件估算时,需要确定矿物中的 Fe²⁺的 含量,石榴石和绿辉石中的 Fe²⁺/Fe³⁺比值对于 温度计的影响十分巨大。尤其是绿辉石中铁含量 较低,微小 Fe²⁺含量的变化就会在很大程度上影 响温度的计算。然而进行 Gt-Cpx 地质温度计算 时,电子探针分析数据以全铁 Σ Fe 形式给出,因 此正确合理地测定或估算石榴石和绿辉石中 Fe²⁺与 Fe³⁺的含量对于温度计算至关重要。

目前,对榴辉岩中矿物进行 Fe²⁺的计算校正 主要有4种方法:全 Fe²⁺法、Fe²⁺/Fe³⁺=1:1、端 元分子配比法及电价平衡法。后2种方法较为常 用,并被认为是比较合适、准确的计算方法。 电价平衡法^[16],该方法兼顾到阳离子总数以 及电价平衡: Fe³⁺ = 2N(1 - A/S),其中 N 为每单 位晶胞的理想氧离子数(6); A 为每单位晶胞的理 想阳离子数(4), S 为假定 Σ Fe 为 Fe²⁺时计算得 到的每 N 个氧原子所对应的实际阳离子数; 当 A>S 时则放弃计算,同时假设所有的 Fe 均为 Fe²⁺,否则 Fe³⁺将会出现负值。

端元分子配比法^[17],当 Na > Al^{VI} + Cr 时, Fe³⁺ = Na - (Al^{VI} + Cr),Fe²⁺ = Σ Fe - Fe³⁺;当 Na < Al^{VI} + Cr 时,Fe³⁺ = 0。

前人的工作结果表明电价平衡法^[16]适合于 石榴石 Fe^{2+} 的校正,但是对于绿辉石 Fe^{2+} 的校正 不同学者持不同观点。Carswell^[11]与陈意等^[10]认 为前者过低地估计了绿辉石中 Fe^{2+} 的含量,端元 分子配比法^[17]可以较为准确地反映绿辉石 Fe^{2+} 的含量。石永红^[18]对此提出了相反的观点,认为 电价平衡法是最适合 Fe^{2+} 的校正方法。

上述各种 Fe²⁺的计算校正方法均是理论上 的计算,应用于自然样品时可能导致各种方法计 算结果存在一定差别。目前利用穆斯堡尔谱可以 直接测定矿物的 Fe^{3+[19]},但是此法需要大量样 品,测试结果为矿物的平均值,忽略了矿物核部和 边部因温度不同造成的成分差异。傅斌^[20]、石永 红^[18]的实验数据表明,穆斯堡尔谱并不是最理想 的测定 Fe³⁺的方法。因此,作者认为绿辉石 Fe 分析应同时进行穆斯堡尔谱测定和使用 Fe²⁺校 正方法计算,把实测值与理论计算结果进行比较, 可更好地保证 Fe 含量分析的准确性。

3 样品概况

碧溪岭榴辉岩是世界上出露规模最大的榴辉
 岩体之一,位于安徽省岳西县菖蒲镇,出露面积达
 0.8 km²(图1)。程裕淇等^[22]将该地区出露榴辉

岩分为浅色榴辉岩和深色榴辉岩两个系列,均以 层状产出,两个系列榴辉岩在矿物成分等方面有 显著差别(图2):新鲜浅色榴辉岩以石榴石和硬 玉质绿辉石为主,含少量的蓝晶石、石英、多硅白 云母及金红石,均少于2%;新鲜深色榴辉岩主要 矿物为石榴石、绿辉石、金红石,与浅色系列比较, 其石榴石与金红石含量明显增加,石英含量极少, 无蓝晶石,矿物颗粒变细。浅色榴辉岩的原岩为 基性凝灰质沉积岩;深色榴辉岩的原岩为基性凝 灰质熔岩^[22]。



图 1 (a) 大别-苏鲁地质构造略图; (b) 碧溪岭地质略图及采样点位(引自文献[38], 略修改) Fig. 1. (a) Geological sketch map of Dabie-Sulu Terranes; (b) Geological sketch map of Bixiling and locations of samples (modified after Qiu et al., 2006).



图 2 浅色榴辉岩 DB-1 (左) 和深色榴辉岩 DB-4 (右) Fig. 2. Light-colored eclogite , DB-1 (left); Dark-colored eclogite , DB-4 (right).

电子探针分析在荷兰阿姆斯特丹自由大学 JEOL JXA-8800M 型仪器上完成。选取样品中相 邻共生的石榴石-绿辉石矿物对,分别对矿物核部 及边缘进行化学成分分析(表12)。 样品 DB-4 与 02BX18 为新鲜浅色榴辉岩, DB-4、DB-6 为新鲜深色榴辉岩。表1显示,2种

-
%
B
<i>n</i>)
析
尔
据
数
争
鞣
1 The
珪
四.
IN IN
111
NA NA
표
Į.
麗
H
₽
丱
虹
蠗
茶
臣
当 Every
見る
E E
¥
15

						表 1 大 Table 1.	:别碧溪』 Micropre	伶两种榴 obe analy	辉岩中7 ses of ga	石榴石和 mets and	1多硅白· I phengit	云母电子 es in ech	-探针数: agites fro	据分析(m Bixilir	w _B /%) Ig (%)						
1 M			DB	1-					02BX18					DB-4					DB-6		
日本	gt2c	gt2r	gt3 c	gt3 r	gt6c	gt6r	1-core	1-rim	3-core	3-rim	Phn	81c	81r	93 c	93r	Phn	150c	150r	168c	168r	Phn
SiO_2	40.36	39.88	40.02	39.93	40.25	40.02	40.79	40.34	40.36	40.45	53.2	38.7	38.79	38.62	38. 15	49.4	38. 63	38.98	38.69	38. 38	51
TiO_2	0.05	0.03	0.02	0.01	0, 04	0	0.03	0.01	0.04	0.02	0.22	0.07	0.07	0.07	0.07	0.55	0.08	0.04	0.01	0.08	0.37
$\rm Al_2O_3$	22.65	22.46	22.62	22.46	22.71	22.69	22.5	22. 24	22.48	22.38	26.9	21.72	21.38	21.72	22.27	26.5	21.26	21.57	21.88	21.02	24.7
FeO	17.55	18.88	17.96	18.66	17.2	18.57	14.16	16.56	15.09	17.8	1.03	25.62	25.6	25.45	25.75	2.52	25.81	25.35	25.55	26. 24	2.7
MnO	0.41	0.42	0.4	0.41	0.38	0.4	0.3	0.36	0.33	0.44	0.01	0.46	0.44	0.46	0.44	0	0.43	0.47	0.46	0.46	0.01
M_{gO}	10.04	8.75	9.48	8.83	10	8.95	10.09	8.19	9.29	9.59	4, 04	5.49	4.72	5.18	5.23	3.4	5.12	5,01	5.36	4.72	4.02
CaO	9.59	9.81	9.58	9.57	9.65	9.42	12.04	12.05	12.17	9.3	0.02	8, 1	9.52	8.52	8.17	0	8.81	8.57	8.39	9.01	0.06
$\rm Na_2O$	0.03	0.03	0, 01	0.03	0.04	0.03	0.05	0.01	0.02	0.03	0.4	0.03	0.04	0. 03	0.04	0.65	0.04	0.01	0.04	0.05	0.24
$\rm K_2 0$	31	8	્ય	81	31	а	34	9	81	्य	10.15	9		а	3	10.15		3	э	J	10.75
Total	100.69	100.27	100.08	99.93	100.28	100.08	96.66	99.77	99.78	100	95.97	100.19	100.56	100.05	100.11	93.17	100.18	100	100.36	96.66	93.85
\mathbf{S}	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.03	3.04	3.02	3. 03	3.48	3.01	3.01	3.01	2.97	3.4	3.01	3. 03	3	3.01	3.5
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0.02
AI	1.98	1.99	6	1.99	1.99	2.01	1.97	1.97	1.98	1.97	2.07	1.98	1.95	1.99	2.04	2. 15	1.95	1.97	2	1.94	1.99
Fe^{3} +	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0.03	0	0.04	0	0.01	0.06	0
Fe^{2} +	1.09	1. 19	1. 12	1.17	1.07	1.17	0.88	1.04	0.94	1. 11	0.06	1.66	1.64	1.65	1.64	0.07	1.64	1.64	1.64	1.66	0.07
Mn	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0	0.03	0. 03	0.03	0.03	0	0. 03	0.03	0.03	0.03	0
Mg	1.12	0.99	1.07	1	1.12	1.01	1.12	0.93	1.04	1.08	0.4	0.64	0.55	0.6	0.61	0.35	0.6	0.58	0.62	0.56	0.41
Ca	0.77	0.79	0.77	0.77	0.77	0.76	0.96	0.97	0.98	0.75	0	0.67	0.79	0.71	0.68	0	0.74	0.71	0.7	0.76	0
Na	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0.05	0.01	0.01	0	0.01	0.09	0.01	0	0.01	0.01	0.03
K		,	ı.			r	ı	ı	ï	r	0.85	ı		ı		0.89		ī	,	r	0.94
Cations	8	8	7.99	7.99	8	7.99	7.99	7.97	7.99	7.98	6. 91	8	8.01	80	8.01	6.98	8.01	7.98	8	8.02	6.97
X(Ca)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.32	0.33	0. 33	0.25	э	0. 22	0.26	0.24	0.23	1	0.25	0.24	0. 23	0.25	
X(Mn)	0.01	0.01	0.01	0, 01	0.01	0.01	0.01	0.01	0, 01	0.01	э	0, 01	0.01	0.01	0.01	ı	0.01	0, 01	0.01	0, 01	ī
$X(Mg^{\#})$	0.51	0.45	0.49	0.46	0.51	0.46	0.56	0.47	0.53	0.49	0.88	0.28	0.25	0.27	0.27	0.84	0.27	0.26	0.28	0. 25	0.84

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

\sim	1
%	,
$w_{\rm B'}$,
Ě	
芝	1
5	
閉	1
数	
争	
ኟ	,
Ň	
÷	
ίπ	
INH I	
表	
20 20	1
<u>т</u>	
ᆊ	,
妅	
馣	
뙆	,
₩£	
⊴	
β. K	,
近代	
<u>нк</u>	
팡	,
ĸ	1

表 2

					Tab	ole 2. Mici	roprobe an	alyses of (omphacites	t in eclogit	es from B.	ixiling (%						
ц Ж			DE	3-1				02B	X18			DB	4			DB	9-1	
山	cp2c	cp2r	cp3c	cp3r	cp6c	cp6r	1-core	1-rim	3-core	3-rim	81c	81r	93c	93r	150c	150r	168c	168r
SiO_2	56.05	55.85	57.05	56.38	56.91	56.37	56.53	55.69	56.81	56. 21	55.92	55. 29	55.82	56.01	55.52	54.84	55.74	53. 18
TiO_2	0. 03	0.04	0.03	0.05	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01	0.03	0.08	0.08	0.06	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03
$\rm Al_2O_3$	10.6	10.11	10.91	10.2	11.03	10.05	11.83	9.21	11.81	10.06	8.72	7.93	8.98	8. 74	8.75	8.8	8.46	7.39
F_{eO}	2.71	2.97	2.37	2.78	2.25	2. 83	1.51	2. 12	1. 63	1.99	6.72	7.35	6.68	6.45	6.93	6.4	7.17	9.17
M_{nO}	0. 02	0.01	0	0.03	0.02	0.01	0.02	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0.02	0.01	0.01	0.04
M_{gO}	9. 22	9.82	9.12	9.85	9.14	9.83	6	10.72	8.81	10.09	8. 25	8.66	8. 15	8.41	8. 05	8. 29	8. 03	8. 44
CaO	13.75	15.03	13. 74	14.97	13. 63	14. 79	13.67	16. 25	13.35	15. 29	13.2	14.07	13.06	13.4	12.97	13. 33	13. 04	16.52
SrO	0.01	0	0.05	0.06	0.03	0.02	0.08	0.02	0	0.03	0.02	0.01	0	0.01	0.04	0.02	0.04	0.01
$\rm Na_2O$	6. 59	5.98	6.82	6.04	6.84	6. 19	6. 69	5.19	6. 83	5.72	6.87	6.43	7.13	6.96	7.08	7.04	7.19	4.92
Total	99.04	99.81	100.15	100.39	99.91	100.2	99.38	99. 23	99. 29	99.45	99. 78	99.81	99.88	100.01	99.41	98.78	99. 71	99. 7
Si	6	1.99	2.01	1.99	2.01	6	6	1.99	2.01	5	2. 02	2. 01	2.01	2. 02	2. 02	7	2. 02	1.97
$\mathbf{AI}^{\mathrm{IV}}$	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0.01	0	0	0.37	0.34	0.38	0.37	0.37	0.38	0.36	0.32
Ы ^W	0.45	0.41	0.45	0.42	0.46	0.41	0.49	0.38	0.49	0.42								
Fe ^{2 +}	0. 08	0.09	0.07	0.08	0.07	0.08	0.04	0.06	0.05	0.06	0.2	0. 22	0.2	0.2	0. 21	0.19	0. 22	0. 28
M_{g}	0.49	0.52	0.48	0.52	0.48	0.52	0.48	0.57	0.47	0.54	0.45	0.47	0.44	0.45	0.44	0.45	0.44	0.47
Са	0.53	0.57	0.52	0.57	0.51	0.56	0.52	0.62	0.5	0.58	0.51	0.55	0.51	0.52	0.5	0.52	0.51	0. 65
Na	0.46	0.41	0.46	0.41	0.47	0.42	0.46	0.36	0.47	0. 39	0.48	0.45	0.5	0.49	0.5	0.5	0.5	0.35
Cations	4	4.01	4	4	4	4.01	3.99	4	3.98	3.99	4. 03	4.05	4.04	4.04	4.04	4.05	4.05	4.05
Jd	45.4	41.6	46	42.4	46.6	42	50	38.4	50.5	42.7	37.4	33. 9	38	37	37.3	37.1	35.7	31.9
Dı	000(1987)	电价平衡法	.11×															
Fe^{3} +	0.01	0.02	0	0.01	0	0.02	0	0	0	0	0.1	0. 13	0. 13	0.12	0.13	0.16	0.15	0. 14
Fe ^{2 +}	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.06	0.04	0.06	0.05	0.06	0.1	0.09	0.07	0.08	0.08	0.03	0.07	0.14
ũ	wthorn & C	ollerson(19	74)	子配比法														
Fe^{3} +	0.01	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0	0								
Fe^{2} +	0.07	0.09	0.06	0.08	0.06	0.07	0.04	0.06	0.05	0.06								

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

287

榴辉岩中石榴石的成分差别主要体现在 TiO_2 、 FeO 以及 MgO 含量上。深色榴辉岩石榴石中 TiO_2 和 FeO 的含量明显高于浅色榴辉岩中石榴 石 这可能与深色榴辉岩中金红石的含量及其原 岩成分有关;浅色榴辉岩石榴石中 MgO 含量较 高。2 种榴辉岩中石榴石 X_{Mg} 从核部到边部降低, 例如 DB-1 石榴石核部 X_{Mg} = 0.508,边部 X_{Mg} = 0.465,同时 MnO 含量从核部到边部增加。

单斜辉石中硬玉成分计算依据 Jd = Al^W/(Na +Ca)^[23],浅色榴辉岩中单斜辉石的 Jd(50~ 42),为硬玉质绿辉石,明显高于深色榴辉岩 Jd (38~34),并且两种榴辉岩单斜辉石中 Jd 组分含 量从核部到边部降低(表 2)。

榴辉岩中多硅白云母 Si 含量可以用来衡量 变质作用压力^[24]。已有研究表明超高压变质作 用峰期多硅白云母含较高的 Si^[25]。02BX18、DB-4、DB-6 三个样品中多硅白云母颗粒核部分别进 行了 10、4、2 个点电子探针分析 ,单元分子式中 Si 的原子数分别为 3.48、3.40、3.50(0=11)。

4 数据分析与讨论

本文因条件限制未对绿辉石样品进行穆斯堡 尔谱分析,分别采用电价平衡法和端元分子配比 法对绿辉石中 Fe²⁺ 含量进行校正,应用 Ellis 和 Green(1979)、Krough(1988)、Ai(1994)、Ravna (2000)四种计算公式对 DB-1、02BX18 进行变质 温度计算,同时采用 Waters 和 Martin(1996) Gt-Cpx-Phe 压力计对 02BX18、DB-4、DB-6 进行压力 计算,结果见表 3。

DB-I 石榴石-绿辉石分析数据显示:

(1) 按照电价平衡法^[16] 对 DB-1 石榴石和绿 辉石进行 Fe²⁺ 含量校正,分别使用 4 种温度计算 方法,所获得的温度结果如图 3a 所示: 2 种矿物 核部平衡温度 $t_{core} = 832 \sim 700$ ℃,边部平衡温度 $t_{rim} = 801 \sim 653$ ℃,矿物边部平衡温度明显低于核 部,值得注意的是,在每组平衡矿物对中,无论使 用哪一种计算方法,所获得的矿物平衡温度均具 有相同的关系,即 $t_{core} > t_{rim}$ 。

(2) 按端元分子配比法^[17] 对 DB-1 绿辉石进行 Fe²⁺ 含量校正(石榴石使用电价平衡法校正),
四种温度计算结果如图 3b 所示: t_{core} = 819 ~ 653 ℃ t_{rim} = 804 ~ 710 ℃,与电价平衡法计算结果相反,每一组平衡矿物对中,其核部平衡温度均小于边部平衡温度。

表3 碧溪岭榴辉岩变质温压计算结果

Table 3. Calculated metamorphic temperature and

pressure in Bixiling eclogites

样品	Gt-Cpx		p/GPa	$t_{\rm EG}/^{\rm o}\!$	$t_{\rm K}$ / °C	$t_{\rm R}$ / °C	$t_{\rm Ai}/^{\circ}{ m C}$
DB-1	gt2c-ep2c	а	3.0	803	772	725	721
		b	3.0	819	790	743	740
	gt2r-ep2r	а	3.0	735	698	660	653
		\mathbf{b}	3.0	799	769	731	727
	gt3c-ep3c	а	3.0	793	762	718	714
		\mathbf{b}	3.0	749	713	669	663
	gt3r-ep3r	а	3.0	770	736	698	692
		\mathbf{b}	3.0	790	758	721	716
	gt6c-ep6c	а	3.0	807	777	728	725
		\mathbf{b}	3.0	717	677	638	631
	gt6r-ep6r	a	3.0	773	739	689	684
		\mathbf{b}	3.0	768	733	695	689
02BX18	1-core	а	3.3			724	
	1-rim	а	2.9			672	
	2-core	а	3.2			690	
	2-rim	а	2.7			647	
	3-core	а	3.3			721	
	3-rim	а	2.7			628	
DB-4	69c	а	1.7			463	
	69r	а	1.7			528	
	81 c	а	1.7			555	
	81 r	а	1.7			508	
	93c	а	1.6			483	
	93r	а	1.6			480	
DB-6	150c	а	1.9			512	
	150r	а	1.7			360	
	168c	a	1.9			489	
	168r	a	1.9			610	
	174c	a	2.0			574	
	174r	a	1.6			410	

变质石榴石经常存在成分分带现象^[26-27],造 成这种现象的原因主要有2种:一是在石榴石生 长过程中形成生长环带^[28],它可以指示进变质, 伴随 *p*+f 升高,另一种是扩散环带,一般指示退变 质过程,伴随 *p*+f 降低。大别山榴辉岩在经历超高 压变质作用后折返,温度降低,使得石榴石的成分 环带结构能够得以保存。另外已有的研究表明, 随着岩石形成温度升高,石榴石 MgO 含量升高, MnO 含量降低^[26,28-29]。DB-1 石榴石中核部 MgO 的含量明显高于边部,MnO 的含量为核部低于边 部,且核部的形成压力高于边部形成压力,因此矿 物核部形成 *p*+f 条件近于超高压变质作用峰期的 *p*+f 条件 矿物边缘平衡温度应低于核部形成时的 温度。

按电价平衡法计算得到平衡温度 $t_{core} > t_{rim}$, 相差约 30 °C;按端元分子配比法计算,矿物边部



图 3 (a) Droop(1987) 电价平衡法进行 Fe²⁺ 含量校 正后 不同方法计算的矿物核部温度高于相应边部 温度; (b) Cawthorn & Collerson(1974) 端元分子配比 法 Fe²⁺ 含量校正后,不同方法计算的核部温度低于 相应边部温度

Fig. 3. (a) Temperatures calculated with different Gt–Cpx geothermometers on the basis of charge balance for Fe²⁺ in omphacite , Droop(1987); (b) Temperatures calculated with different Gt–Cpx geothermometers on the basis of endmember estimates for Fe²⁺ in omphacite , Cawthorn & Collerson (1974).

平衡温度大于核部平衡温度,与上述理论不符。 已有报道数据显示通过这2种Fe²⁺校正方法所 获得的数据之间并无太大的差异,但本文计算数 据表明端元分子配比法具有一定的局限性,电价 平衡法更适合于碧溪岭地区浅色榴辉岩之石榴石 和绿辉石的Fe²⁺的校正。

图 4 为 DB-1 石榴石-绿辉石分配系数与使用 不同计算方法所得温度之间的关系图解,图中可 以直观地看出 4 种不同计算方法所获得的温度之 间存在如下的关系:

 $t_{\rm EG} > t_{\rm K} > t_{\rm R} > t_{\rm A}$

本文中 t_{EG} 比 t_R 高约 80 °C,这与前人的认识 一致 在 600~900 °C μ_{EG} 普遍偏高 20~150 °C μ_A 略低于 t_R ,二者具有较好的一致性。 t_K 计算温度 略高于 t_R 。Ai(1994)及 Ravna(2000)考虑了更多 因素的影响 相对于 Krough(1988)前者对平衡温 度的计算更为合理。

4.1 浅色榴辉岩温度计算

02BX18 与 DB-1 同为碧溪岭地区浅色榴辉 岩 02BX18 Gt-Cpx-Phn 温压计算结果表明: 矿物



图 4 DB-1 分配系数与平衡温度关系

Fig. 4. Relationship between distribution coefficient ($K_{\rm D}$) and temperature (t) of DB-1.

核部形成的 *p*+t 条件为 3.0 ~ 3.4 GPa,690 ~ 724 ℃ 矿物边部形成的 *p*+t 条件为 2.7 ~ 2.9 GPa, 628 ~ 672 ℃; DB-1 未进行多硅白云母电子探针 测定 假设在 3.0 GPa 压力条件下,DB-1 矿物形 成温度稍高于 02BX18 ,其核部温度 718 ~ 731 ℃, 边部形成温度为 638 ~ 706 ℃ 因此 DB-1 形成 *p*+t 条件应高于 02BX18。

大别-苏鲁造山带是华北板块与扬子板块碰 撞并发生深俯冲的产物,榴辉岩中柯石英的发现 证明了俯冲板片经历了超高压变质作用。本文对 浅色榴辉岩形成温度计算获得其形成 p+4 条件为 3.0~3.4 GPa ,690~731 °C,俯冲深度大约 80~ 100 km,与目前普遍认为的大别山超高压变质作 用峰期 p+4 条件 3.0~4.0 GPa ,700~800 °C ^[30-33] 的观点相一致,并且矿物形成的速度较慢使得矿 物之间能够达到平衡,折返过程伴随着温度的降 低^[26],矿物边部的形成 p+4 条件为 2.6~2.9 GPa , 638~706 °C。

4.2 深色榴辉岩温度计算

前文计算结果证明了电价平衡法及 Ravna (2000)公式可很好地解决碧溪岭浅色榴辉岩形 成温度问题,但应用于深色榴辉岩形成温度的计 算时却获得了不同结果。

DB-4 和 DB-6 两个样品均为碧溪岭地区深色 榴辉岩,Gt-Cpx-Phn 温压计算结果表明深色榴辉 岩形成 *p*-t 条件为 360 ~ 610 ℃,1.6 ~ 2.0 GPa,平 均 498 ℃ 1.8 GPa 该温度、压力值明显低于浅色 榴辉岩 同一标本内不同矿物对平衡温度之间误 差最高可达 250 ℃ 并且对于同一矿物 核部与边 部的温度不具有规律性。

谢常才等[34] 对碧溪岭地区深色及浅色两种 榴辉岩进行了 Gt-Cpx 温度计算获得浅色榴辉岩 温度为 729 ℃ 深色榴辉岩温度为 543 ℃ 该文未 对深色榴辉岩进行压力计算,而假定深色榴辉岩 形成压力为 3.0 GPa。本文对深色榴辉岩形成压 力 $\mathbf{p} = 3.0 \text{ GPa}$,计算获得深色榴辉岩平均温度 560 ℃,两数据完全一致。谢常才等认为深色榴 辉岩及浅色榴辉岩之温度分别代表了超高压变质 作用的峰期及变质后期的温度。

Lin 等^[35]对安徽桐城地区榴辉岩 Gt-Cpx-Phn 温压计算 提出该区榴辉岩从下至上可分为三个 单元 对应的 p+t 条件依次为 3.21~3.31 GPa, 590~651°C; 2.46~2.64 GPa,500~565°C和 1.54~2.36 GPa 389~510 ℃。本文碧溪岭浅色 榴辉岩计算 p+t 条件与桐城下层榴辉岩相对应 属 于典型超高压变质榴辉岩;深色榴辉岩计算 p+t 条 件与桐城中、上层榴辉岩形成 p+t 条件相似, Lin 等认为桐城中、上层榴辉岩属于低温高压榴辉岩。

碧溪岭深色榴辉岩和浅色榴辉岩以互层状产 出 且部分深色榴辉岩以透镜体形式存在于浅色 榴辉岩中,形成一个"整体",在超高压变质及后 期作用过程中两种榴辉岩的行为应具有一致性; 浅色和深色榴辉岩均有柯石英假象存在^[22,36],但 本文计算深色榴辉岩之 p+t 条件低于柯石英/石英 相转变线,这与矿物观察资料不相符合;简平 等^[37]对浅色和深色两种榴辉岩中锆石进行 U-Pb 定年分析,获得的年龄分别为455 ±4 Ma 和452 ±3 Ma; Oiu 等^[38] 对浅色榴辉岩石榴子石流体包 裹体进行⁴⁰ Ar / ³⁹ Ar 分析,获得了约 450 Ma 的年 龄。因此,碧溪岭两种榴辉岩应均经历了招高压 变质作用并且为同一超高压变质阶段的产物^[36], 即2种榴辉岩中超高压矿物组合同时形成,其核 部应记录相同的 p+ 条件 因此以"浅色榴辉岩属 于超高压变质榴辉岩而深色榴辉岩属于低温高压 榴辉岩"或者以"分别代表峰期和变质后期的 p+ 条件"来解释碧溪岭两种榴辉岩计算得到的 p-t 差异是不合理的。

存在2种可能性:①深色榴辉岩中石榴石与 绿辉石之间未达到平衡: ②电价平衡法不能对 Fe 含量高的样品进行准确的 Fe²⁺ 校正,或者现有温 度计算公式的影响因素不够全面,Ravna(2000) 公式仍有待改进。榴辉岩的形成过程足以使得石 榴石和绿辉石之间到平衡 故第一种可能性较小, 作者倾向干第二种解释。

5 结 论

(1) 通过碧溪岭浅色榴辉岩 Gt-Cpx 地质温 度计对比分析,笔者认为,在众多的绿辉石 Fe²⁺ 校正方法和温度计算方法中,电价平衡法和 Ravna (2000) 温度公式最适合于碧溪岭浅色榴辉岩 的温度计算,数据具有很好的一致性,误差小于 50 ℃。但是将该方法应用于碧溪岭深色榴辉岩, 获得的平均温度为 498 ℃ ,数据分散 ,误差大 ,这 可能是该方法不适用于深色榴辉岩 p+t 条件计算, 因此 Gt-Cpx 地质温度计及绿辉石 Fe²⁺ 校正方法 仍有待改进。

(2) 大别山碧溪岭地区超高压变质作用峰期 *p*+*t* 条件为 3 ~ 3.4 GPa 660 ~ 731 ℃。

致谢: 仝来喜博士和石永红博士提出了宝贵的意见和建 议 在此表示诚挚感谢。

考 文 献:

- [1] Raheim A, Green D H. Experimental dertemination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1974, 48(3): 179-203.
- [2] Ryburn R J, Raheim A, Green D H. Determination of p-t paths of nature eclogites during metamorphism-record of subduction [J]. Lithos , 1976,9(2): 161-164.
- [3] Mori T, Green D H. Laboratory duplication of phase-equilibria observed in natural garnet lherzolites [J]. Journal of Geology , 1978 , 86 (1): 83-97.
- [4] Ellis D J, Green D H. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyrovene Fe-Mg exchange equilibria [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1979, 71(1): 13-22.
- [5] Powell R. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer geobarometer calibration-the garnet clinopyroxene geothermometer revisited [J]. Journal of Metamorphic Geology, 1985, 3(3): 231-243.

290

- [6] Krogh E J. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer A reinterpretation of existing experimental data [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988, 99(1): 44-48.
- [7] 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(1): 87-103.
- [8] Ai Y. A revision of the garnet-clinopyxene Fe²⁺-Mg exchange geothermometer [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1994, 115 (4): 467-473.
- [9] Ravna E K. The garnet-clinopyroxene Fe²⁺ -Mg geothermometer: an updated calibration [J]. Journal of Metamorphic Geology, 2000, 18: 211-219.
- [10] 陈意,叶凯,吴春明. 榴辉岩常用温压计在应用中应注意的问题[J]. 岩石学报,2005,21(4): 1067-1080.
- [11] Carswell D A, Obrien P J, Wilson R N, Zhai M. Thermobarometry of phengite-bearing eclogites in the Dabie Mountains of central China
 [J]. Journal of Metamorphic Geology, 1997, 15(2): 239-252.
- [12] Waters D J, Martin H N. Geobarometry of phengite-bearing eclogites [J]. Terra Abstracts , 1993 , 5: 410-411.
- [13] Waters D J, Martin H N. Update of Waters and Martin [J]. Terra Abstracts , 1993 , 5(1): 410-411.
- [14] Schmidt M W. Phase-relations and compositions in tonalite as a function of pressure An experimental study at 650 ℃ [J]. American Journal of Science, 1993, 293(10): 1011-1060.
- [15] Krogh-Ravna E J, Terry R. Geothermobarometry of UHP and HP eclogites and schists An evaluation of equilibria among garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz [J]. Journal of Metamorphic Geology , 2004 , 22: 579-592.
- [16] Droop G T R. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses using stoichiometric criteria [J]. *Mineralogical Magazine*, 1987, 51(361): 431-435.
- [17] Cawthorn R G, Collerso K D. Recalculation of pyroxene end-member parameters and estimation of ferrous and ferric iron content from electron-microprobe analyses [J]. American Mineralogist, 1974, 59(11-4): 1203-1208.
- [18] 石永红, 宋传中, 赵群. 绿辉石 Fe²⁺的调整及对榴辉岩温压计算和分类的影响[J]. 矿物学报, 2008, 28: 367-380.
- [19] Li Y L , Zheng Y F , Fu B. Mossbauer spectroscopy of omphacite and garnet pairs from eclogites: Application to geothermobarometry [J]. American Mineralogist , 2005 , 90: 90-100.
- [20] 傅斌,郑永飞,李一良,李曙光. 榴辉岩中石榴石-单斜辉石地质温度计[J]. 矿物学报,1998,18: 145-157.
- [21] Okay A I, Xu S T, Sengor A M C. Coesite from the Dabie Shan eclogites, central China [J]. European Journal of Mineralogy, 1989, 1 (4): 595-598.
- [22] 裕淇, 庄育勋, 高天山, 简平. 大别山菖蒲-碧溪岭地区高压-超高压榴辉岩相变质岩和有关岩石的岩石类型及其原岩性质[J]. 地质学报, 2002, 76: 1-14.
- [23] Liou J G , Zhang R Y , Jahn B M. Petrology , geochemistry and isotope data on a ultrahigh-pressure jadeite quartzite from Shuanghe , Dabie mountains , east-central China [A]. Symposium on High Pressure Metamorphism in Nature and Experiment [C]. Bochum , Germany: Elsevier Science B V , 1995.
- [24] Tong L X, Jahn B M, Jizuka Y, Xu Z Q. Assemblages and textural evolution of UHP eclogites from the Chinese continental scientific drilling main hole [J]. International Geology Review, 2007, 49: 73-89.
- [25] Zhang Z M, Xiao Y L, Liu F L, Liou J G, Hoefs J. Petrogenesis of UHP metamorphic rocks from Qinglongshan, southern Sulu, east-central China [J]. Lithos, 2005, 81(1-4): 189-207.
- [26] 张泽明,肖益林,沈昆,高勇军.苏鲁超高压榴辉岩的石榴石生长环带及变质作用 p-t 轨迹[J]. 岩石学报,2005,21(3): 809-818.
- [27] 陈丹玲,孙勇,刘良,张达安,罗金海,王焰.柴北缘鱼卡河榴辉岩的变质演化一石榴石成分环带及矿物反应结构的证据[J]. 岩石学报,2005,21: 1039-1048.
- [28] Spear F S, Selverstone J, Hickmott D, Crowley P, Hodges K V. p-t paths from garnet zoning A new technique for deciphering tectonic processes in crystalline terranes [J]. Geology, 1984, 12(2): 87-90.
- [29] Carswell D A, Wilson R N, Zhai M. Metamorphic evolution, mineral chemistry and thermobarometry of schists and orthogneisses hosting ultra-high pressure eclogites in the Dabieshan of central China [J]. Lithos, 2000, 52(1-4): 121-155.
- [30] Okay A I. Petrology of a diamond and coesite bearing metamorphic terrain Dabie Shan, China [J]. European Journal of Mineralogy, 1993, 5(4): 659-675.
- [31] Zheng Y F. Calculation of oxygen-isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 120 (3-4): 247-263.
- [32] Zheng Y F. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57 (5): 1079-1091.
- [33] Xiao Y L, Hoefs J, Van Den Kerkhof A M, Fiebig J, Zheng Y F. Fluid history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: A fluid inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2000, 139

(1): 1-16.

- [34] 谢常才,王成良,陈小荣.大别碧溪岭地区两类榴辉岩的对比研究[J].西部探矿工程,2009,(增刊):270-272.
- [35] Lin W, Shi Y H, Wang Q C. Exhumation tectonics of the HP-UHP orogenic belt in Eastern China: New structural-petrological insights from the Tongcheng massif, Eastern Dabieshan [J]. Lithos, 2009, 109: 285-303.
- [36] 索书田,钟增球,周汉文,游振东.大别山碧溪岭地区超高压变质岩构造分析[J].地学前缘,2001,8(2):385-394.
- [37] 杨巍然,简平,韩郁菁.大别造山带加里东期高压超高压变质作用的确定及其意义[J].地学前缘,2002,9(4):273-283.
- [38] Qiu H N, Wijbrans J R. Paleozoic ages and excess ⁴⁰ Ar in garnets from the Bixiling eclogite in Dabieshan, China: New insights from ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar dating by stepwise crushing [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 2354-2370.

Investigation on Suitable Garnet-Clinopyroxene Geothermometers for the Peak Metamorphic p-t Conditions of the Bixiling Eclogites

ZHAO Ling-hao^{1 2}, QIU Hua-ning¹, YUN Jian-bing¹, HU Rong-guo¹, WANG Min¹

 Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
 Graduate School of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China)

Abstract: Garnet-clinopyroxene(Gt-Cpx) geothermometer is very important in constrain of the p-t conditions of the ultrahigh pressure eclogites. Several Gt-Cpx temperature formulas and Fe²⁺ adjustments for omphacite have been applied. Light-colored and dark-colored eclogites from Bixiling , eastern Dabieshan , were investigated with above methods. Charge balance for Fe²⁺ in omphacite (Droop , 1987) and the formula of Ravna (2000) are mostly suitable for light-colored eclogite , but not for the dark-colored one. Based on our calculation in this study , the ultrahigh-pressure metamorphism of the Bixiling eclogite took place at the p-t conditions of 3 ~ 3. 4 GPa and 660 ~ 731 °C. **Key words**: Gt-Cpx geothermometer; Fe²⁺ adjustments; omphacite; eclogite; Bixiling