

· 综述与进展 ·

高压超高压变泥质岩适用的地质温压计评述

王晓赛¹, 杜瑾雪¹, 田野²

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 地质出版社, 北京 100083)

摘要: 高压超高压变泥质岩形成温压条件及 p - T 演化轨迹是高压超高压变质作用研究的重要内容。本文介绍了高压超高压变泥质岩适用的几种地质温压计, 包括石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计、石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计、硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计、多硅白云母 Si 含量压力计、金红石 Zr 含量温度计、榍石 Zr 含量温度计、锆石 Ti 含量温度计、石英 Ti 含量温度计以及氧同位素温度计, 并对上述温压计的适用条件及使用时的注意事项做了简要评述。

关键词: 高压超高压变泥质岩; 常量元素温压计; 微量元素温压计; 氧同位素温度计

中图分类号: P588.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)02-0325-17

Review on geothermobarometers for (ultra) high-pressure metapelites

WANG Xiao-sai¹, DU Jin-xue¹ and TIAN Ye²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Geological Publishing House, Beijing 100083, China)

Abstract: p - T conditions and p - T paths of (ultra) high-pressure metapelites are important aspects in the study of (ultra) high-pressure metamorphism. This paper introduces several kinds of geothermobarometers applicable to (ultra) high-pressure metapelites, which include the garnet-phengite Fe^{2+} -Mg exchange geothermometer, garnet-chlorite Fe^{2+} -Mg exchange geothermometer, chloritoid-chlorite Fe^{2+} -Mg exchange geothermometer, Si-in-phengite geobarometer, Zr-in-rutile geothermometer, Zr-in-titanite geothermobarometer, Ti-in-zircon geothermobarometer, Ti-in-quartz geothermobarometer and oxygen isotope geothermometer. In addition, a review is given concerning the applicable conditions and points for attention in use of the above geothermobarometers.

Key words: (ultra) high-pressure metapelites; major element geothermometer; trace element geothermobarometer; oxygen isotope geothermometer

Fund support: National Natural Science Foundation Project (41502059); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2652015041)

高压超高压变质岩石是板块汇聚时构造热事件的最重要的见证者。榴辉岩和蓝片岩是主要的高压超高压变质岩石类型, 一直是固体地球科学领域的

研究热点(游振东, 2007; Liou *et al.*, 2009; 张立飞等, 2013); 然而作为这些热点岩石“载体”的高压超高压变泥质岩, 由于缺少黑云母、斜长石等矿物, 许

收稿日期: 2017-02-20; 接受日期: 2017-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41502059); 中央高校基本业务费专项资金项目(2652015041)

作者简介: 王晓赛(1992-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事高压超高压变质岩石学研究, E-mail: xiaosaiw@gmail.com; 通讯作者: 杜瑾雪(1985-), 男, 汉族, 讲师, 博士, 主要从事变质地质学研究, E-mail: jxdu@cugb.edu.cn。

优先出版时间: 2018-01-04; 优先出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20180104.1428.002.html>

多地质温压计不再适用(吴佳林等, 2015), 对其变质作用的研究难以深入开展。通常, 高压超高压变泥质岩主要由一些富铝和富硅的造岩矿物组成, 包括石榴子石、纤柱石、硬柱石、滑石、硬玉、蓝闪石、硬绿泥石、绿帘石(黝帘石/斜黝帘石)、多硅白云母、石英/柯石英、蓝晶石和绿泥石等, 副矿物有金红石、榍石、锆石等等。这些矿物中可构成温压计的矿物对较少, 而经过岩石学相平衡实验标定的地质温压计更少。尽管如此, 还是有一些适用于高压超高压变泥质岩的地质温压计, 主要有: ① 常量元素温压计, 如石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计、石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计、硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计、多硅白云母 Si 含量压力计等; ② 微量元素温压计, 如金红石 Zr 含量温度计、榍石 Zr 含量温压计、锆石 Ti 含量温度计、石英 Ti 含量温度计等; ③ 稳定同位素温度计, 如氧同位素温度计等。本文简要介绍这几种高压超高压变泥质岩适用的地质温压计以供参考。

文中矿物缩写参考沈其韩(2009), 具体为: Alm—铁铝榴石, Cel—镁绿磷石, Chl—绿泥石, Cle—斜绿泥石, Cld—硬绿泥石, Coe—柯石英, Fcel—铁绿磷石, Fe-Chl—铁绿泥石, Fe-Cld—铁硬绿泥石, Fe-Phg—铁多硅白云母, Grt—石榴子石, Ilm—钛铁矿, Kfs—钾长石, Ky—蓝晶石, Mag—磁铁矿, Mear—锰镁柱石, Mg-Cld—镁硬绿泥石, Mg-Phg—镁多硅白云母, Mg-Pmp—镁绿纤石, Ms—白云母, Phg—多硅白云母, Phl—金云母, Prp—镁铝榴石, Qz—石英, Rt—金红石, Si-Ti-Zrn—硅钛锆石, Tlc—滑石, Ttn—榍石, Zo—黝帘石, Zrn—锆石, Zr-Ti-Zrn—锆钛锆石, Zr-Ttn—锆榍石。

1 常量元素温压计

1.1 石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计

在高压超高压变质岩石中白云母通常为多硅白云母, 若假设多硅白云母 $\text{Si} = 3.5$ (以阳离子总数 = 7 计算), 此时石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换反应为: $1/6 \text{ Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} (\text{Prp}) + \text{KFe}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{Fe-Phg}) = 1/6 \text{ Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} (\text{Alm}) + \text{KMg}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{Fe-Phg})$, 其分配系数为:

$$K_D = (X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Grt}} / X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}) / (X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Phg}} / X_{\text{Mg}}^{\text{Phg}}) \quad (1)$$

式中 X_i^j 为 i 元素在 j 矿物相应晶格位置的摩尔分数, 分配系数 $K_D = (X_i^A / X_j^A) / (X_i^B / X_j^B)$ (下同)。

Krogh 和 Raheim (1978) 在 3 GPa 的实验中标定了适用于榴辉岩的石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计方程:

$$t = (3\ 685 + 771\ p) / (\ln K_D + 3.52) - 273.15 \quad (2)$$

式中 t 为温度 ($^{\circ}\text{C}$), p 为压力 (GPa), 下同。并与平衡于 1.1 GPa 的自然界榴辉岩矿物组合进行了压力经验校正。该方程不仅适用于基性变质岩 (Fe_2O_3 含量较低), 也为变泥质岩体系下的温度计算提供了一定的参考依据。但当 Fe^{3+} 含量较高时, 该方程的应用需十分谨慎, 因为当多硅白云母中含有 Fe^{3+} 时, K_D 值的降低会导致获得的温度偏高。

Green 和 Hellman (1982) 在 2.0 ~ 3.5 GPa、800 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的温压条件下, 在石英和水存在时, 对天然多硅白云母与共生石榴子石之间的 Fe^{2+} -Mg 交换反应进行了实验研究, 发现 $\ln K_D$ 与温度、压力间均为线性关系, 且石榴子石和多硅白云母之间的 Fe^{2+} -Mg 交换受石榴子石中 Ca 含量及全岩成分的 $\text{Mg}^{\#}$ 值 [$\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}) \times 100$] 的影响, 进而对来自于榴辉岩中的多硅白云母 ($\text{Mg}^{\#} = 67$)、来自于泥质片岩中的多硅白云母 ($\text{Mg}^{\#} = 23$) 以及二者的等比混合物和玄武质成分进行了实验对比研究, 运用这些结果分别对泥质和玄武质岩石中的石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计进行了粗略的经验标定, 得到的温度计方程如下。

$$\text{对于 } \text{Mg}^{\#} \approx 67 \text{ 的低钙岩石: } t = (5\ 560 + 360p) / (\ln K_D + 4.65) - 273.15 \quad (3a)$$

$$\text{对于 } \text{Mg}^{\#} \approx 20 \sim 30 \text{ 的低钙岩石: } t = (5\ 680 + 360p) / (\ln K_D + 4.48) - 273.15 \quad (3b)$$

$$\text{对于 } \text{Mg}^{\#} \approx 67 \text{ 的玄武质岩石: } t = (5\ 170 + 360p) / (\ln K_D + 4.17) - 273.15 \quad (3c)$$

由于石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换反应的非理想性, 上述温度计不能应用于所研究的成分范围以外的岩石。同时, 还强调若被测样品中多硅白云母 Fe^{3+} 含量未知, 将多硅白云母全 Fe 视为 Fe^{2+} 将导致计算结果偏高。

Hynes 和 Forest (1988) 对 $p = 0.3 \sim 0.7$ GPa 黑云母等变线以下的低级变质泥岩中石榴子石-白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计进行了经验标定, 假定压力对石榴子石-白云母 Fe^{2+} -Mg 交换无影响、白云母为理想混合模型而石榴子石为非理想混合模型, 充分考虑了石榴子石中 Ca 和 Mn 含量等因素对石榴子石-白云母 Fe^{2+} -Mg 交换, 获得的温度计方程为:

$$t = 4790 / (\ln K + 4.13) - 273.1 \quad (4)$$

其中, $\ln K = \ln K_D + [0.8 W_{\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}}^{\text{Grt}} - W_{\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}}^{\text{Grt}} (X_{\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}}^{\text{Grt}} - X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}) - 12557.55 X_{\text{Mn}}^{\text{Grt}} / R(t + 273.15)] - 2.978 X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}} [844 / (t + 273.15)] + 5.906 \{X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}} [844 / (t + 273.15)]\}^2$, $W_{\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}}^{\text{Grt}} = 837.17 X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} / (X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Grt}} + X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}) + 10464.63 X_{\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}}^{\text{Grt}} / (X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Grt}} + X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}})$, 其中 W_{ij}^{M} 为 M 矿物中 i、j 两端混合的马居尔参数(J/mol)。

Coggon 和 Holland (2002) 结合前人相平衡实验数据, 不仅获得了多硅白云母三元(白云母-镁绿磷石-铁绿磷石)和四元(白云母-钠云母-镁绿磷石-铁绿磷石)固溶体非理想活度模型, 还获得了新版本的石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计, 反应式为: $3 \text{KFeAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Fcel}) + \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Prp}) = \text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Alm}) + 3 \text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Cel})$,

$$t = (70.36 + 1.58 p) / (0.03823 + 0.004157 \ln K_D) - 273.15 \quad (5)$$

但由于无法精确确定多硅白云母中 Fe^{3+} 的含量, 应用与多硅白云母相关的温压计时须谨慎, 尤其是涉及贫铁多硅白云母时, 其误差会非常大(Coggon and Holland, 2002)。

上述4个版本的石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计得到了不同程度的应用, 特别是 Green 和 Hellman (1982) 的石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计应用最为广泛(如吕增等, 2007; Shatsky *et al.*, 2015), 但都强调多硅白云母 Fe^{3+} 含量对于计算结果的影响。因此, 为评估多硅白云母 Fe^{3+} 含量对石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计的影响, 本文将上述石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计分别应用于经过相平衡模拟计算的高压超高压变泥质岩样品的石榴子石-多硅白云母矿物对, 这些数据分别来自西南天山地区含硬玉硬柱石石榴子石蓝闪石多硅白云母片岩(Du *et al.*, 2014), 西天山哈布腾苏变泥质岩/变杂砂岩(Lü *et al.*, 2012; Lü and Zhang, 2016), 北祁连地区的榴辉岩(Wei *et al.*, 2009)、含镁纤柱石泥质片岩(于孝宁等, 2009)、含绿辉石变泥质岩/含硬绿泥石片岩(Song *et al.*, 2007)、石榴子石硬绿泥石蓝闪石片岩(Wei and Song, 2008), 大别山南部石榴子石绿帘二云片麻岩/石榴子石二云片岩/(石榴)绿帘黑云斜长片麻岩(陈燕等, 2005), 柴北缘都兰花岗片麻岩(Ren *et al.*, 2016), 日本别司地区含绿辉石变泥质岩(Kouketsu *et al.*, 2010), 阿曼东北海岸西法地区变泥质岩(Mas-

sonne *et al.*, 2013), 瓜地马拉中部含石榴子石硬绿泥石钠云母泥质片岩(Maldonado *et al.*, 2016)以及东阿尔卑斯克罗尔配泥质片麻岩、云母片岩等(Tenczer and Stüwe, 2003)。此外还对比了多硅白云母全铁为 Fe^{2+} 、75% 为 Fe^{2+} 、50% 为 Fe^{2+} 、40% 为 Fe^{2+} 和 30% 为 Fe^{2+} 的计算结果(假定相平衡模拟结果能正确反映岩石形成条件, 并以此为对比标准), 结果如图1和2所示, 图中细实线分别界定计算精度为 $\pm 50^\circ\text{C}$ 。图1中, a、b、c 和 d 分别为取不同含量 Fe^{2+} 的计算结果, 横坐标为相平衡模拟获得的温度(作为对比标准), 纵坐标为 Green 和 Hellman (1982) 中温度计计算的结果。计算结果表明, 对于 Green 和 Hellman (1982) 的温度计(方程3), 假设全铁的 40% ~ 50% 为 Fe^{2+} , 获得的结果与相平衡模拟结果吻合性较好(图1b、1c), 而假设全铁为 Fe^{2+} 的计算结果明显偏高(图1a), 假设全铁的 30% 作为 Fe^{2+} 则又矫正过度导致计算结果偏低(图1d)。Guidotti 等(1994)采用 Mössbauer 谱分析了变泥质岩中的白云母, 发现含石墨的岩石中白云母的 $\text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ 值为 0.45 ± 0.11 , 而含磁铁矿的岩石中白云母 $\text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ 值为 0.67 ± 0.06 。因此, 也有部分学者在应用中对 Fe^{3+} 的含量做了一定的经验校正, 认为假设全铁的 50% 为 Fe^{2+} 能获得较为合适的结果(刘晓春等, 2005; 吕增等, 2007)。虽然 Green 和 Hellman (1982) 强调全岩的 $\text{Mg}^\#$ 和 Ca 对计算结果有较大的影响, 但实际应用发现, 方程 3a (适用于 $\text{Mg}^\# \approx 67$ 的低钙岩石) 和 3c (适用于 $\text{Mg}^\# \approx 67$ 的玄武质岩石) 的计算结果十分相近, 但方程 3a 的计算结果离散程度相对较小, 因此笔者建议使用方程 3a (Fe^{2+} 取全铁的 50%) 来计算高压超高压变泥质岩的温度条件(图1b)。方程 3b (适用于 $\text{Mg}^\# \approx 20 \sim 30$ 的低钙岩石) 的计算结果相对偏高, 但将全铁的 40% 作为 Fe^{2+} 来处理也能获得大致正确的结果(图1c)。

相比于 Green 和 Hellman (1982) 的温度计, Coggon 和 Holland (2002) 的温度计(方程5)定量化解决了绿磷石(Cel)的取代对白云母端员成分的影响, 并且在使用了具有内部一致性的热力学数据库以及考虑了 Na 的影响之后, 使其应用范围更广也更加接近自然界的岩石。但由于铁绿磷石(Fcel)的活度模型仍然知之甚少, 加之 Fe^{3+} 含量难以估算等问

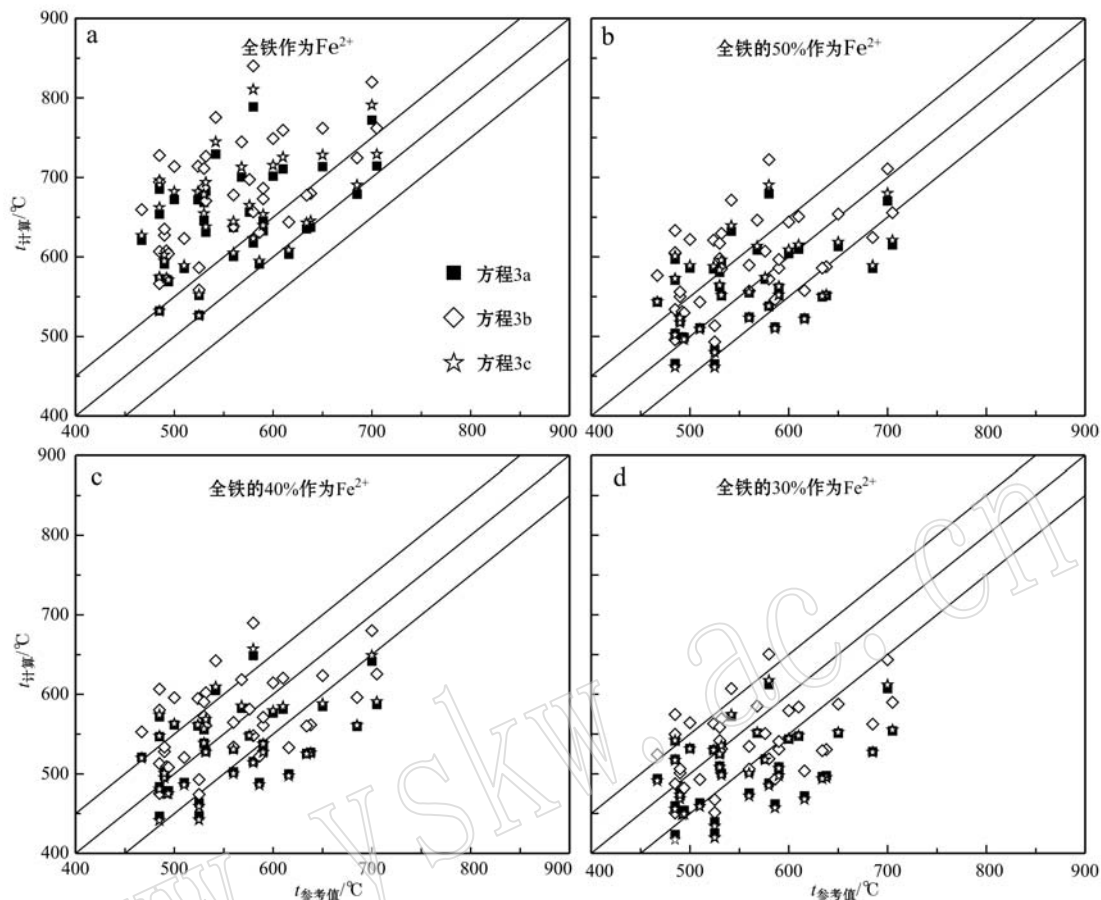


图1 Green 和 Hellman (1982)的石榴子石-多硅白云母温度计方程在 Fe^{2+} 含量不同时计算温度的对比
Fig. 1 Comparison of calculated temperatures from different concentrations of Fe^{2+} using the garnet-phengite thermometer of Green and Hellman (1982)

题,笔者将该版本温度计应用于上述天然石榴子石-多硅白云母矿物对时发现,其计算结果与相平衡模拟温度相比,偏差较大(无论是否校正 Fe^{3+} 的含量,图 2a ~ 2c),因此该石榴子石-多硅白云母温度计可能并不适用于高压超高压变泥质岩的温度估算。同样将适用于低压条件的石榴子石-多硅白云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计(Hynes and Forest, 1988)应用于天然石榴子石-多硅白云母矿物对(图 2d)发现,该温度计(方程 4,未考虑压力因素)即便在取全铁作为 Fe^{2+} 情况下计算结果仍然偏低,因而不适用于高压超高压变泥质岩。另外,笔者发现经过压力经验校正的适用于高压超高压榴辉岩的温度计(方程 2, Krogh and Råheim, 1978),在应用中数据离散程度较大(图 2e、2f),并不能很好地反映高压超高压变泥质岩的变质温度条件。图 2 中, a、b 和 c 为 Coggon 和 Holland (2002)温度计在取不同 Fe^{2+} 含量情况下的

计算结果, d 为 Hynes 和 Forest (1988)取全铁情况下的计算结果, e 和 f 分别为 Krogh 和 Råheim (1978)温度计在取全铁作为 Fe^{2+} 和 50% 全铁作为 Fe^{2+} 下的计算结果,横坐标为相平衡模拟获得的温度(作为参考值),纵坐标为各版本温度计计算结果。

综上所述,Green 和 Hellman (1982)的温度计是目前最好的版本,可在校正多硅白云母 Fe^{3+} 的情况下应用于高压超高压变泥质岩的温度计算中,但在实际应用中应注意压力的影响,须在作者标定的范围内(2.0 ~ 3.5 GPa)采用方程 3a(取全铁的 50% 作为 Fe^{2+})来计算。

1.2 石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计

石榴子石和绿泥石是中低级变质岩中的常见矿物,两者之间的 Fe^{2+} -Mg 交换反应为:
$$5 \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Prp}) + 3 \text{Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Chl}) = 5 \text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Alm}) + 3 \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Clc})$$
。 Dickinson

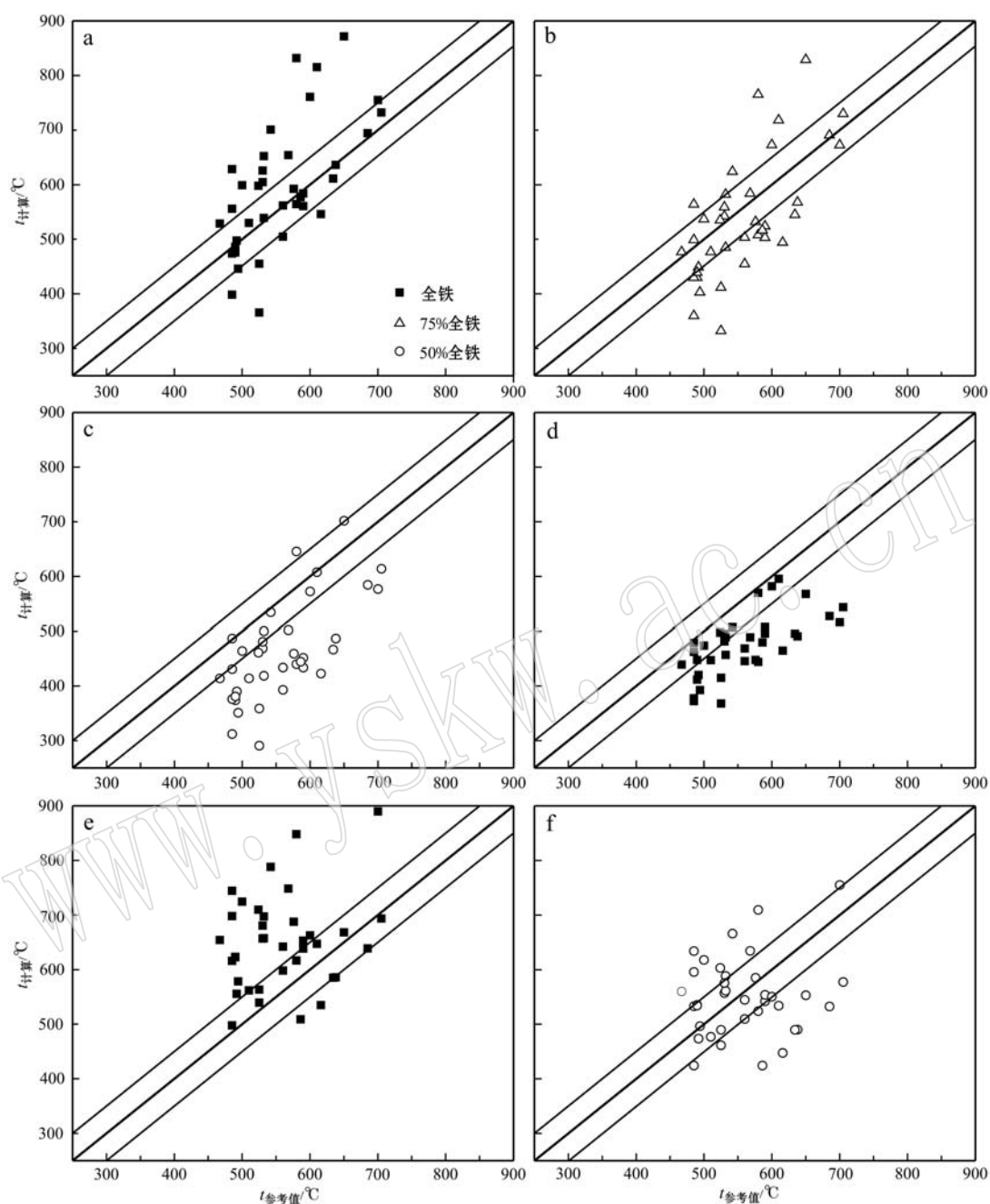


图2 Coggon 和 Holland (2002)、Hynes 和 Forest (1988)、Krogh 和 Råheim (1978) 3 个版本温度计计算结果对比
Fig. 2 Comparison of calculated temperatures using the garnet-phengite thermometer of Coggon and Holland (2002), Hynes and Forest (1988) and Krogh and Råheim (1978)

和 Hewitt (1986) 对石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 分配进行了研究, 获得了温度与分配系数的关系:

$$51\,906 - 7.541\,t + 4\,380\,p - 15RT\ln K_D = 0 \quad (6)$$

Ghent 等 (1987) 结合石榴子石-黑云母 Fe^{2+} -Mg 交换温度计对石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计进行了经验校正, 假设黑云母 Fe^{2+} -Mg 为理想混合而石榴子石为非理想混合, 获得的温度计为:

$$t = (2\,109.92 + 60.8p) / (0.6867 + \ln K_D) - 273.15 \quad (7)$$

Grambling (1990) 采用 Gibbs 方法再次对该温度计进行了校正, 获得的方程为:

$$500p - 19.02(t + 273.15) - 4\,607 \ln K_D + 24\,156 = 0 \quad (8)$$

Moazzen (2004) 将方程 6、7、8 应用于含硬绿泥石 +

绿泥石 + 石榴子石变泥质岩石, 结果表明两者获得的温度结果极为相近($\sim 450^\circ\text{C}$, 差别 $< 10^\circ\text{C}$), 而 Dickinson 和 Hewitt (1986) 的温度计版本获得的结果低至不切实际的 $\sim 180^\circ\text{C}$, 因此 Ghent 等(1987)和 Grambling (1990) 的温度计更为合理。高压超高压变泥质岩中绿泥石多为退变质过程的产物, 且多数与石榴子石并不平衡, 因此对高压超高压变泥质岩退变质过程应用石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计时应十分注意二者是否平衡共生。石榴子石中包裹的绿泥石可认为其与石榴子石达到平衡, 计算的温度也有可能是进变质过程的温度(Ukar and Cloos, 2016), 因此该温度计也可应用于低级变泥质岩。例如, Saki 等(2012)在研究伊朗西北部普什图克地区(Poshtuk)硬绿泥石片岩时发现 Grambling (1990) 的石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计与 Vidal 等(1999)的硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计计算的温度范围与相平衡模拟结果及矿物世代关系、AFM 图解相耦合。Min 和 Cho (1998) 等在研究韩国西北沃川变质带中 3 种绿泥石片岩时发现 Grambling (1990) 的温度计所计算的温度范围相对最小, 因而笔者更推荐 Grambling (1990) 版本的石榴子石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计。

1.3 硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计

硬绿泥石与绿泥石之间存在如下 Fe^{2+} -Mg 交换反应: $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8(\text{Clc}) + 5\text{FeAl}_{0.5}\text{SiAl}_{1.5}\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{Fe-Cld}) = \text{Fe}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8(\text{Fe-Chl}) + 5\text{MgAl}_{0.5}\text{SiAl}_{1.5}\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{Mg-Cld})$ 。Ashworth 和 Evirgen (1984)、Ghent 等(1987)的研究表明硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 分配系数随温度升高而降低, 且在绿片岩相-蓝片岩相($300 \sim 550^\circ\text{C}$)变质条件下二者间的 Fe^{2+} -Mg 交换反应可应用于温度计算。Vidal 等(1999)总结文献中报道的变泥质岩中不同温压条件下共生硬绿泥石和绿泥石 Fe^{2+} -Mg 成分数据, 发现硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 分配系数与温度呈线性相关而与压力无关, 应用 3 种不同变质程度的含绿泥石-硬绿泥石的样品以及来自 28 个地区的 112 对天然岩石数据, 通过经验校正获得了硬绿泥石-绿泥石 Mg-Fe 交换温度计, 方程为:

$$t = 1977.7 / (\ln K_D + 0.971) - 273.15 \quad (9)$$

该温度计无需考虑压力的影响, 适用温度范围为 $300 \sim 700^\circ\text{C}$, 包括绿片岩相到蓝片岩相的变质条件, 是目前应用最广的硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计版本(Moazzen, 2004; Özdamar *et al.*, 2012; Sa-

ki *et al.*, 2012; Balen *et al.*, 2013)。但对于十分富 Mg 或富 Fe 成分的岩石, 由于分析的不确定性和误差的原因, 该方程不适用于 $X_{\text{Mg}}^{\text{Cld}} < 0.2$ 和 $X_{\text{Mg}}^{\text{Cld}} > 0.8$ ($> 700^\circ\text{C}$)、 $X_{\text{Mg}}^{\text{Cld}} < 0.1$ 和 $X_{\text{Mg}}^{\text{Cld}} > 0.9$ ($< 300^\circ\text{C}$) 的情况(Vidal *et al.*, 1999)。

1.4 多硅白云母 Si 含量压力计

Massonne 和 Schreyer (1987) 在 K_2O -MgO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (KMASH) 体系下对多硅白云母 + 钾长石 + 石英 + 金云母组合中多硅白云母 Si 含量与压力的关系进行了实验研究, 实验条件为 $t = 446 \sim 700^\circ\text{C}$ 和 $p = 0.3 \sim 2.35\text{ GPa}$, 结果发现与钾长石、金云母和石英共生的多硅白云母 Si 含量随压力升高明显增加, 随温度升高呈中等程度的降低(图 3a); 体系中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的引入或水活度($\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$) 的降低, 都倾向于使多硅白云母 Si 含量有所降低。

Massonne 和 Schreyer (1989) 在 KMASH 体系中对滑石 + 蓝晶石 + 石英/柯石英 + 多硅白云母和滑石 + 金云母 + 石英 + 多硅白云母两个矿物组合中白云母 Si 含量与温压条件的关系进行了实验研究, 实验温压条件为 $p = 1.5 \sim 4.0\text{ GPa}$ 和 $t = 550 \sim 800^\circ\text{C}$ 。在滑石 + 蓝晶石 + 石英/柯石英 + 多硅白云母组合内, 压力超过 2.0 GPa 以上时, 实验结果比较理想, 多硅白云母 Si 含量等值线随压力升高而增加(图 3b), 通过对实验结果的数值拟合, 获得了与滑石、蓝晶石和石英/柯石英共生的多硅白云母 Si 含量压力计表达式:

$$\text{Si} = 0.2146p - 0.0001904t + 3.025 \quad (10a)$$

$$\text{Si} = 0.0809p - 0.0000523t + 3.298 \quad (10b)$$

方程 10a 适用于含石英组合, 10b 适用于含柯石英组合。在滑石 + 金云母 + 石英 + 多硅白云母组合内, 多硅白云母 Si 含量也随压力升高而增加, 但 p - t 图解上多硅白云母 Si 含量等值线斜率较陡(图 3c), 表明在此矿物组合内, 多硅白云母 Si 含量还受到温度的控制。

Massonne 和 Szpurka (1997) 在 $p = 1.5 \sim 5.5\text{ GPa}$ 和 $t = 600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 的温压条件下, 分别在 KMASH 和 K_2O -FeO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (KFASH) 体系中合成了石榴子石 + 蓝晶石 + 石英/柯石英组合(图 3d), 结合 Massonne 和 Schreyer (1987)、Massonne 和 Schreyer (1989) 的实验结果, 获得了白云母的固溶体数据, 据此进行了热力学模拟, 肯定了 Massonne 和 Schreyer (1989) 的研究结果。

随着实验研究资料的积累, Coggon 和 Holland

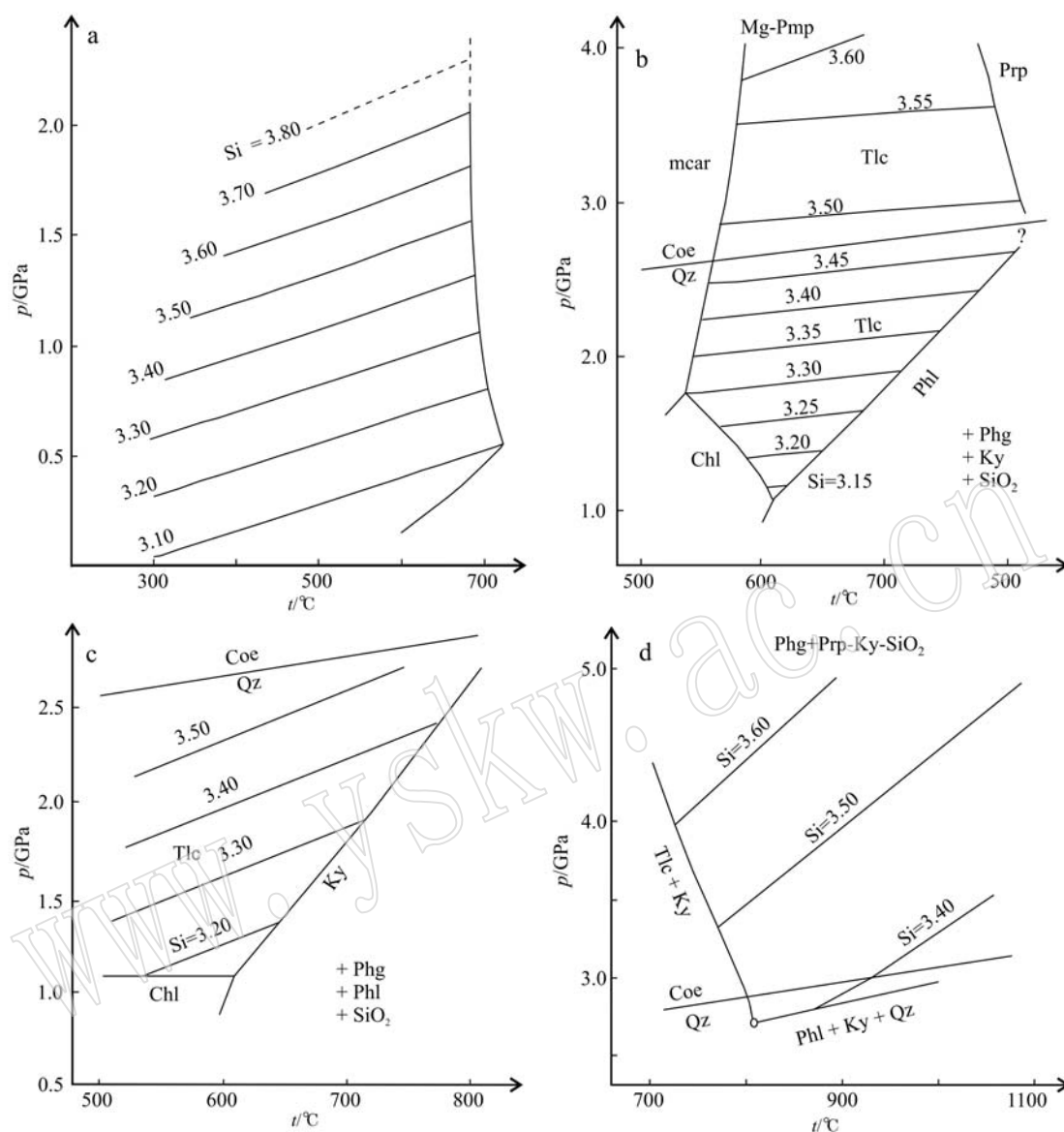


图3 白云母 Si 含量等值线图解

Fig. 3 p - T diagrams of Si-in-phengite isopleths

a—多硅白云母 + 钾长石 + 石英 + 金云母组合(改自 Massonne and Schreyer, 1987); b—滑石 + 蓝晶石 + 石英/柯石英 + 多硅白云母组合(改自 Massonne and Schreyer, 1989); c—滑石 + 金云母 + 石英 + 多硅白云母组合(改自 Massonne and Schreyer, 1989); d—石榴子石 + 蓝晶石 + 石英/柯石英 + 多硅白云母组合(改自 Massonne and Szpurka, 1997)

a—mineral assemblage of Phg + Kfs + Qz + Phl (after Massonne and Schreyer, 1987); b—mineral assemblage of Tlc + Ky + Qz/Coe + Phg (after Massonne and Schreyer, 1989); c—mineral assemblage of Tlc + Phl + Qz + Phg (after Massonne and Schreyer, 1989); d—mineral assemblage of Grt + Ky + Qz/Coe + Phg (after Massonne and Szpurka, 1997)

(2002) 首次 在 K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (KFMASH) 和 Na_2O - K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (NKFMASH) 体系中提出了多硅白云母的三元和四元非理想固溶体活度模型, 并对 Massonne 和 Schreyer (1989)、Massonne 和 Szpurka (1997) 的实验进行了拟合, 该等值线与实验数据误差较小, 可用于估算高

压超高压变泥质岩的压力范围。

上述实验和模拟都表明, 多硅白云母 Si 含量不仅受温压条件控制, 还受到矿物组合的控制。不同矿物组合中多硅白云母 Si 含量随温压条件变化的规律有所差异。由此产生的问题是, 当天然岩石矿物组合与实验或模拟的少数几个矿物组合存在差异

时,多硅白云母 Si 含量压力计无法使用。此时,热力学相平衡模拟在这方面可发挥其优越性。Coggon 和 Holland (2002)运用其获得的多硅白云母活度模型,尝试了含柯石英镁铝榴石岩和达拉德变泥质岩 p - T 视剖面图中多硅白云母 Si 含量等值线的绘制。Wei 和 Powell (2003)尝试了白片岩、硬绿泥石滑石多硅白云母片岩和石榴蓝晶多硅白云母片岩等岩石 p - T 视剖面图中多硅白云母 Si 含量等值线的绘制,并讨论了全岩成分变化对多硅白云母 Si 含量等值线的影响,从而把多硅白云母 Si 含量压力计推广到包括多种成分和矿物组合的岩石中。

Balen 等 (2013) 采用 Vidal 等 (1999) 的硬绿泥石-绿泥石 Fe^{2+} -Mg 交换温度计及 Coggon 和 Holland (2002) 的多硅白云母 Si 含量压力计计算出克罗地亚东北部斯拉夫尼亚山地区的硬绿泥石片岩的温压条件,该结果与视剖面图 (KFMASH 体系) 中绿泥石、硬绿泥石等值线所限定的温压范围相吻合 (低级变质岩),说明该压力计也能应用于低级变质岩中。

2 微量元素温压计

2.1 金红石 Zr 含量温度计

金红石 Zr 含量温度计基于金红石 (Rt) 中 Ti^{4+} 与 Zr^{4+} 的等价类质同像替代。该温度计最早出现在 Degeling 的博士论文里 (Degeling, 2002):

$$t = [89\,297.49 + 0.63(10\,000p - 1)] / (-8.3145 \ln X_{\text{Zr}}^{\text{Rt}} + 33.46) - 273 \quad (11)$$

其后几年间,迅速出现了多个版本:

$$t = 134.7 \ln W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}} - 25 \quad (\text{Zack et al., 2004}) \quad (12a)$$

$$t = 127.8 \ln W_{\text{Zr,Max}}^{\text{Rt}} - 10 \quad (\text{Zack et al., 2004}) \quad (12b)$$

$$t = 4\,470 / (-\lg W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}} + 7.36) - 273 \quad (\text{Watson et al., 2006}) \quad (13)$$

式中, $X_{\text{Zr}}^{\text{Rt}}$ 为 Zr 在金红石中的摩尔分数, $W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}}$ 为 Zr 在金红石中的质量分数 (10^{-6}), $W_{\text{Zr,Max}}^{\text{Rt}}$ 代表石榴子石、绿辉石包体中金红石的最高 Zr 含量 (10^{-6})。

Degeling 将其温度计 (方程 11) 应用于超高温麻粒岩、榴辉岩及角闪岩时获得了与其他温度计相吻合的结果。Zack 等 (2004) 提出的金红石 Zr 含量温度计方程 12a 和 12b 是在分析了 31 个温压条件已知的样品后获得的,其中方程 12b 适用于石榴子石、绿辉石中包裹体金红石,随后运用到榴辉岩研究中获得了较合适的结果 (Zack and Luvizottow, 2006)。

Watson 等 (2006) 的 Zr 含量温度计方程 13 是在进行了金红石生长实验并结合 6 个已知温压范围 ($p = 0.35 \sim 3.0 \text{ GPa}$, $t = 470 \sim 1\,070^\circ\text{C}$) 的天然地质样品基础上经线性回归分析获得的,该方程前提假定 $p = 1.0 \text{ GPa}$ 。他们还注意到压力升高 1.0 GPa 可能会使该方程的计算温度偏低 $26 \sim 90^\circ\text{C}$ (在表观温度 $500 \sim 1\,100^\circ\text{C}$ 时),超高压情况下可能会偏低更多。他们没有讨论超高压的问题,因为超高压超出了其实验结果的外延校准范围,同时也未考虑金红石赋存状态的影响。

Ferry 和 Watson (2007) 在 Watson 等 (2006) 的基础上,考虑到 SiO_2 的活度 (α_{SiO_2}) 的影响,将金红石 Zr 温度计方程修正为:

$$\lg W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}} = 7.420 - 4\,530 / (t + 273.15) - \lg \alpha_{\text{SiO}_2} \quad (14)$$

在 $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$ 时,该方程的计算结果与 Watson 等 (2006) 的几乎一致。地壳岩石的 α_{SiO_2} 一般都在 0.5 以上,当以 $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$ 来计算不确定是否与石英共存或 α_{SiO_2} 未知的金红石 Zr 温度时,有可能比实际温度偏高。如果在 α_{SiO_2} 活度已知的情况下,该温度计可应用于不含石英的岩石中。他们还初步分析了压力对金红石 Zr 温度计的影响,认为压力升高 1.0 GPa 可能会使该方程的计算结果比实际温度偏低达 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

Tomkins 等 (2007) 的金红石 Zr 含量温度计方程是在进行了 ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 体系实验 ($p = 1 \text{ atm}$, 1.0 GPa , 2.0 GPa 和 3.0 GPa 及 $t = 1\,000 \sim 1\,500^\circ\text{C}$) 经修正后获得的,该方程基于 t 和 p 两个变量,是一种更为合理的温度计:

$$t = (83.9 + 4.10p) / (0.1428 - 0.008314 \ln W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}}) - 273 \quad (15a)$$

$$t = (85.7 + 4.73p) / (0.1453 - 0.008314 \ln W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}}) - 273 \quad (15b)$$

$$t = (88.1 + 2.06p) / (0.1412 - 0.008314 \ln W_{\text{Zr}}^{\text{Rt}}) - 273 \quad (15c)$$

方程 15a 适用于金红石与 α 石英共生,15b 适用于金红石与 β 石英共生,15c 适用于金红石与柯石英共生,该方程在应用时需要给定压力。

Zack 等 (2004) 的方程虽然经过了天然样品的校正,但未考虑压力的影响,也没有考虑 SiO_2 活度问题。近年来对金红石 Zr 含量温度计的研究表明该温度计明显受到压力的影响,在应用时需对压力

进行校正,因此,Ferry 和 Watson (2007)、Tomkins 等 (2007) 的温度计方程更加适用、更为综合,是目前应用最为广泛的温度计版本 (Collings *et al.*, 2016; Stepanov *et al.*, 2016; Sengün, 2017)。金红石在进变质、峰期变质和退变质过程中均可以生长 (Zack *et al.*, 2004; Spear *et al.*, 2006), 这也意味着该温度计可以记录不同阶段的温度,因此在利用金红石 Zr 含量温度计时要结合数据的均匀性分析和岩相学分析来综合判断 (陈振宇, 2007)。如按照同一样品不同金红石颗粒的 Zr 含量是否均匀和计算温度差异是否小于 25℃ 这一标准来评价 Zr 配分是否平衡,假如不平衡,那么该“平均温度”可能并无意义;并且金红石的赋存状态 (包体金红石或基质金红石) 对该温度计计算的温度的解释具有十分重要的影响。

2.2 榍石 Zr 含量温压计

当榍石与锆石、金红石和石英共生时,榍石中 Zr 类质同像替代 Ti 的量受控于反应: $\text{CaTiSiO}_5 (\text{Ttn}) + \text{ZrSiO}_4 (\text{Zrn}) = \text{CaZrSiO}_5 (\text{Zr-Ttn}) + \text{TiO}_2 (\text{Rt}) + \text{SiO}_2 (\text{Qz})$ 。Hayden 等 (2008) 在金红石 Zr 含量温度计的启发下,在 1.0 ~ 2.4 GPa 和 800 ~ 1 000℃ 条件下,对锆石、金红石和石英存在下榍石的合成进行了实验研究。结合结晶条件已知的天然流纹岩和角闪岩样品,发现榍石中 Zr 含量不仅受温度控制,也对压力变化、动力学不平衡和榍石成分环带引起的分馏作用极其敏感,但对榍石中稀土元素含量和 $\text{F} + \text{Al} = \text{O} + \text{Ti}$ 替代不敏感。通过多变量线性拟合,他们获得了榍石 Zr 含量温压计方程:

$$\lg W_{\text{Zr}}^{\text{Ttn}} = 10.52 - 7.708/(t + 273.15) - 960p/(t + 273.15) - \lg \alpha_{\text{TiO}_2} - \lg \alpha_{\text{SiO}_2} \quad (16)$$

$W_{\text{Zr}}^{\text{Ttn}}$ 为榍石中 Zr 的质量分数 (10^{-6})。该温压计适用于 600 ~ 1 000℃ 和 0.2 ~ 2.4 GPa 的温压范围。

方程 16 适用于岩石中存在金红石和石英 (此时 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 等于 1)、或者 a_{TiO_2} 和 α_{SiO_2} 已知的情况。典型地壳岩石 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 均大于 0.5, 当以 $a_{\text{TiO}_2} = 1$ 和 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ 来计算 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 未知的榍石 Zr 含量温度时,有可能比实际温度偏高。不过,若岩石中存在金红石而仅缺少石英时,方程 16 和方程 14 可联立而消除 a_{SiO_2} 的影响。榍石 Zr 温压计和金红石 Zr 温度计均是在锆石饱和条件下进行的标定,通常要求岩石中存在锆石,但若岩石中不存在锆石 (很少见),由于 Zr 可在榍石和金红石中分配,因而可联立方程 16 和方程 14 或方程 18 消除锆石的影响,从而求得温度和压力条件。

2.3 锆石 Ti 含量温度计

锆石是三大岩中普遍存在的副矿物,开发锆石相关的温度计对于解释 U-Pb 同位素定年和地球化学示踪结果具有重要意义。锆石 Ti 含量温度计是近年来提出的一种类质同像温度计,基于锆石中 Ti^{4+} 对 Zr^{4+} 或 Si^{4+} 的等价类质同像替代建立。

Watson 和 Harrison (2005) 在 $p = 1.0 \sim 2.0$ GPa、 $t = 1\,025 \sim 1\,450$ ℃ 以及金红石、石英和流体相 (水溶液或含水硅酸盐溶体) 存在的条件下,进行了锆石合成实验研究。结合 5 个温压条件已知的天然地质样品 ($p = 0.7 \sim 3.0$ GPa 和 $t = 580 \sim 1\,070$ ℃), 拟合获得了锆石 Ti 含量温度方程:

$$\lg W_{\text{Ti}}^{\text{Zrn}} = 6.01 - 5.080/(t + 273.15) \quad (17)$$

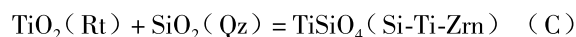
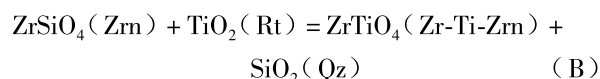
式中, $W_{\text{Ti}}^{\text{Zrn}}$ 为锆石中 Ti 质量分数 (10^{-6})。该温度计并未考虑压力及活度的影响。

Watson 等 (2006) 在 Watson 和 Harrison (2005) 的温度计基础上,对锆石 Ti 含量温度计进行了详细的热力学理论解析认为,在金红石存在条件下,锆石 Ti 含量主要受控于如下简单反应:



由于金红石通常为纯 TiO_2 , $a_{\text{TiO}_2}^{\text{Rt}} \approx 1$, 因而反应 A 平衡常数为 $K_{\text{eq}}^{\text{A}} = a_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}} / a_{\text{TiO}_2}^{\text{Rt}} = \gamma_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}} X_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}}$ 。因此,当反应 A 达到平衡时, $\ln K_{\text{eq}}^{\text{A}} = \ln \gamma_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}} + \ln X_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}} = -\Delta G^{0,\text{A}}/R(t + 273.15)$, $\Delta G^{0,\text{A}}$ 为反应 A 的标准态吉布斯自由能变,若 $\gamma_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}}$ 为常数,则 $\ln X_{\text{TiO}_2}^{\text{Zrn}}$ 与 $1/t$ 呈线性关系,方程 17 就是基于此获得的。Watson 等 (2006) 的研究认为,压力对温度计有影响,但影响程度很小。

Ferry 和 Watson (2007) 对锆石 Ti 含量温度计的热力学原理重新进行了分析,认为在金红石和石英存在条件下,锆石 Ti 含量可能同时受控于如下两个平衡反应:



上述 B 和 C 反应表明,锆石 Ti 含量不仅受到温度控制,还可能受到岩石中 TiO_2 和 SiO_2 活度的控制。基于以上认识,Ferry 和 Watson (2007) 在 1 050℃ 和 1.0 GPa 的条件下进行了实验研究,结果表明锆石中 Ti 主要置换其中的 Si。通过多元线性拟合,提出了修正后的锆石 Ti 含量温度计:

$$\lg W_{\text{Ti}}^{\text{Zrn}} = 5.711 - 4.800/(t + 273.15) +$$

$$\lg a_{\text{TiO}_2} - \lg a_{\text{SiO}_2} \quad (18)$$

方程 18 适用于岩石中存在金红石和石英(此时 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 等于 1), 或者 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 已知的情况。典型地壳岩石 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 均大于 0.5, 当以 a_{TiO_2} 和 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ 来计算 a_{TiO_2} 和 a_{SiO_2} 未知的锆石 Ti 含量温度时, 有可能比实际温度偏低或偏高。

锆石 Ti 含量温度计提出后, 由于其简单实用, 被广泛应用于岩浆岩和变质岩中, 但是由于变质锆石多具核边结构, 如吴元保等(2002)对大别山黄镇朱家冲榴辉岩中锆石的微区微量元素测定表明核部原岩岩浆锆石和边部变质增生锆石具有不同的微量元素组成; 或锆石颗粒较小、变质增生边较窄等因素的影响均会对锆石微量元素的测定造成较大的误差; 另外锆石中其他微量元素如 P 的含量对 Ti 含量有较大的影响(杨蔚等, 2013), 因此对于锆石 Ti 含量温度计所得温度代表的地质意义, 须借助诸如锆石 U-Pb 同位素定年、Hf 同位素, 再结合背散射图像、阴极发光图像等多方面的资料, 才能对其记录的温度进行正确的解释。

2.4 石英 Ti 含量温度计

在石英中, Ti^{4+} 可与 Si^{4+} 发生等价类质同像替代。Wark 和 Watson (2006) 在 $p = 1.0 \text{ GPa}$ 、 $t = 600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 以及金红石和流体相(水溶液或含水硅酸盐溶液)存在的条件下进行了石英合成实验, 发现石英中 Ti 含量($W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}}$)随温度升高而升高, 通过线性回归, 获得了石英 Ti 含量温度计:

$$t = -3765/(\lg W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}} - 5.69) - 273.15 \quad (19)$$

式中, $W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}}$ 为石英中 Ti 质量分数(10^{-6}), 适用于含金红石岩石(此时岩石 TiO_2 饱和, $a_{\text{TiO}_2} \approx 1$)。当岩石中不含金红石时, 岩石 TiO_2 不饱和, 温度计方程中须引入 a_{TiO_2} 相:

$$t = -3765/[(\lg(W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}}/a_{\text{TiO}_2}) - 5.69) - 273.15] \quad (20)$$

通常, 变泥质岩 a_{TiO_2} 接近 1, 变基性岩 $a_{\text{TiO}_2} \geq 0.6$, 火成硅酸盐岩 $a_{\text{TiO}_2} \geq 0.5$ 。即便不存在金红石, 在已知体系 TiO_2 活度的情况下, 石英 Ti 含量温度计也能较好地应用。并且由于石英可以在较大的温度范围内稳定, 所以石英 Ti 含量温度计在应用中也有较强的普适性, “干体系”下可达 1000°C , 含水、在不超过花岗岩熔融固相线的情况下也能较好地应用。至于 $W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}}$ 的测试, 当结晶温度高于 600°C 时, 可使用电子探针测试, 而当温度低于 600°C 时(最低可达 400°C), 须用二次离子质谱分析法。

方程 19 和 20 可应用于 $p = 1.0 \text{ GPa}$ 及相近压力, 但能否应用于其它压力条件, 取决于压力对石英 Ti 含量温度计影响有多大。X 射线吸收近边结构光谱(XANES)分析可知在石英的结构中, Ti^{4+} 替代 Si^{4+} 时会有约 38% 的体积差异, 因而可以推测压力确实会影响到石英 Ti 温度计。Thomas 等(2010)为解决这一问题, 在 $p = 0.5 \sim 2.0 \text{ GPa}$ 和 $t = 700 \sim 940^\circ\text{C}$ 条件下, 对 SiO_2 - TiO_2 体系进行了实验研究, 重点考察了压力对石英 Ti 温度计的影响。他们发现, 随着压力升高, 石英 Ti 含量系统性地降低。运用最小二乘法, 获得了包含压力校正项的石英 Ti 含量温度计:

$$t = (60952 + 17410p)/[\ln(W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}}/a_{\text{TiO}_2}) - 273.15] \quad (21)$$

如果压力误差在 $\pm 0.1 \text{ GPa}$ 的范围内, 该温度计误差范围约 $\pm 20^\circ\text{C}$, 并且在 p - t 图解上, 方程 21 具有中等斜率, 因而与合适的温度计(例如金红石 Zr 含量温度计)配合, 也可作为压力计使用。

Huang 和 Audétat (2012) 在 $t = 600 \sim 800^\circ\text{C}$ 、 $p = 0.1 \sim 1.0 \text{ GPa}$ 及含金红石水溶液($\pm \text{NaCl}$)存在的条件下进行了石英合成实验, 发现在此条件下合成的石英 Ti 含量约是前人实验的 33%, 基于此, 拟合了新的石英 Ti 含量温度计: $\lg W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}} = -2794.3/(t + 273.15) - 660.63(10p)^{0.35}/(t + 273.15) + 5.6459$ 。该方程除压力 p 与 $\lg W_{\text{Ti}}^{\text{Oz}}$ 间的非线性关系外, 与方程 21 具有一致的形式。

Ashley 等(2013)在研究美国佛蒙特州东部变泥质岩时发现, Thomas 等(2010)的方程所计算的温度与共生矿物组合以及其他离子交换温压计计算结果相吻合, 而 Huang 和 Audétat (2012)的方程所计算出的温度高约 100°C ; 另一方面, Thomas 等(2015)在研究石英的静态重结晶及其逆实验时发现石英中 Ti 的重平衡能力与温度和压力的变化相关, 而与其初始含量无关, 而 Huang 和 Audétat (2012)的方程是在考虑不同 Ti 含量情况下所标定的。综上两点, 笔者更推荐使用 Thomas 等(2010)的温度计方程。

Ti 在石英中易于扩散, 导致 Ti 在石英中的封闭温度较低(Cherniak *et al.*, 2007), 故高温石英在退变质过程中可能受后期改造扩散而难以保留峰期温度, 例如 Nachlas 等(2014)在研究伸展剪切带的变形机制时发现石英颗粒的大小, 边部的改造程度或者发生的动态重结晶程度等因素均会对石英中 Ti 的含量产生影响, 因此在选择石英时最好结合阴极

发光图像,尽量选择大颗粒的,其核部更容易保留峰期变质温度,同时,在一些矿物(长石、石榴子石等)中包裹的石英也更容易保存峰期温度。因此样品中Ti含量最高的石英所对应的温度代表了峰期温度的最小值。

当高压超高压变泥质岩中金红石、锆石、石英同时存在时,若锆石和金红石平衡,那么锆石Ti含量温度计与金红石Zr含量温度计得出的结果理应相同,但在实际应用中,发现二者并不耦合,尤其涉及高温超高温变质条件时,如有的金红石记录的温度更高(Ewing *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015),有的锆石记录的温度更高(Mitchell and Harley, 2017)。Ewing等(2013)在研究意大利北部的伊夫雷亚-韦尔巴诺地区的角闪岩相-麻粒岩相的变泥质岩后发现,金红石Zr含量温度计不仅能记录峰期的超高温变质条件(900~930℃、1 000~1 020℃),也能记录峰期后约750~800℃的体系重置温度,而锆石Ti含量温度计仅能记录峰期后锆石的生长或再平衡阶段的温度(700~800℃、810~870℃),石英Ti含量温度计也仅在1个样品中发现了峰期和退变质的温度记录。同样,Liu等(2015)在研究大别山地区经历后期高温麻粒岩相改造的超高压榴辉岩时,认为仅有少量锆石能记录其形成温度而锆石中金红石包体能记录更高的温度,因而建议使用锆石中的金红石包体来对这些经历强烈退变改造的榴辉岩进行温度估算。

3 氧稳定同位素温度计

由于氧同位素交换反应是等体积分子置换,并不引起晶体结构本身的变化,所以氧同位素平衡分馏与压力基本无关,并且它也与路径、过程以及同位素交换速率无关,仅与温度有关,因此可以作为温度计来使用。

平衡共生的X和Y两物质或物相间同位素分馏系数是温度 t 的函数,温度降低,同位素分馏加强:

$$10^3 \ln \alpha_{X-Y} = A \times 10^6 / [t + 273.15]^2 + B \times 10^3 / (t + 273.15) + C \quad (22)$$

式中, α_{X-Y} 为X和Y之间的同位素分馏系数, A 、 B 和 C 为常数,适用温度范围大致是0~1 200℃。

通过测定含氧矿物、与其共生的含氧矿物、非含氧矿物(如萤石、硫化物等)中的液态包裹体水或矿

物沉淀时介质水的氧同位素组成,依据矿物-矿物或矿物-水氧分馏方程便可计算温度。其中,矿物-矿物氧同位素温度计是目前应用最为广泛的同位素温度计,常用的矿物-矿物氧同位素温度计包括石英-磁铁矿、石英-金红石和石英-石榴子石氧同位素温度计等等。运用氧同位素温度计的必要条件之一是知道共生矿物之间的氧同位素平衡分馏系数,但不同作者运用不同方法获得的温度计千差万别,例如,石英-磁铁矿氧同位素温度计:

$$10^3 \ln \alpha_{Q-Mag} = 6.11 \times 10^6 / (t + 273.15)^2 \quad (\text{Matthews } et al., 1983)$$

$$10^3 \ln \alpha_{Q-Mag} = 6.29 \times 10^6 / (t + 273.15)^2 \quad (\text{Matthews}, 1994)$$

$$10^3 \ln \alpha_{Q-Mag} = 1.22 \times 10^6 / (t + 273.15)^2 + 8.22 \times 10^3 / (t + 273.15) \quad (\text{Zheng and Simon}, 1991)$$

Matthews(1994)对前人矿物-水氧同位素实验数据进行处理后,与Chiba等(1989)、Clayton等(1989)的矿物-碳酸盐氧同位素分馏实验数据结合,获得了一套自洽的矿物-矿物氧同位素温度计(表1)。该组温度计适用于榴辉岩、绿片岩、铝质变泥质岩、中酸性岩,待测温度高于500℃时效果较好,介于300和350℃时效果也不错。

Zheng(1999)采用改进的增量法对矿物-矿物氧同位素分馏系数进行了计算,也获得了一组自洽的氧同位素数据[表2,据郑永飞等(2011)修改],涵盖了所有地质上常见的矿物。该组温度计不仅与现有的实验和/或经验校正相吻合,而且在实际应用中也能够得到合理的温度,因而是一套较为可靠的矿物-矿物氧同位素温度计。

目前,氧同位素测试多采用挑选单矿物并进行气体质谱分析的方法,该方法可能将矿物中不同位置的氧同位素组成进行混合,导致获得的结果为一个平均值。若所挑选的单矿物氧同位素达到了平衡,即该矿物内部氧同位素组成均一,可以获得较为可信的结果,但在处理具有生长环带的矿物如石榴子石时,该方法便会丢失矿物中蕴含的多阶段生长信息,此时,可结合激光探针技术和离子探针技术进行原位氧同位素测试,这种方法不仅可以获得单个矿物内部或增生部分、连生部分不均一的同位素组成及矿物表面到内部的浓度梯度等信息(郑永飞等, 2000),还可以构建一段完整的 p - T 演化轨迹。

表1 变质岩常见矿物-矿物氧同位素分馏系数(Matthews, 1994)

Table 1 Oxygen isotope fractionation factors between minerals in metamorphic rocks (Matthews, 1994)

(A 值)	方解石	钠长石	硬玉	钙长石	黝帘石	透辉石	钙铝榴石	镁橄榄石	金红石	磁铁矿
石英	0.38	0.94	1.69	1.99	2	2.75	3.03	3.67	5.02	6.29
方解石		0.56	1.31	1.61	1.62	2.37	2.65	3.29	4.64	5.91
钠长石			0.75	1.05	1.06	1.81	2.09	2.73	4.08	5.35
硬玉				0.3	0.31	1.06	1.34	1.98	3.33	4.6
钙长石					0.01	0.76	1.04	1.68	3.03	4.3
黝帘石						0.75	1.03	1.67	3.02	4.29
透辉石							0.28	0.92	2.27	3.54
钙铝榴石								0.64	1.99	3.26
镁橄榄石									1.35	2.62
金红石										1.27

分馏方程形式为 $10^3 \ln \alpha = A \times 10^6 / (t + 273.15)^2$ 。

表2 增量法计算的矿物-矿物氧同位素分馏系数(郑永飞等, 2011)

Table 2 Oxygen isotope fractionation factors between minerals from increment method (Zheng Yongfei et al., 2011)

	Ky	Phg	Ms	Zo	Zrn	Grt	Ttn ²	Rt	Mag	Ilm
Qz	1.88	1.97	2.13	2.32	3.29	3.31	3.73	4.35	5.44	5.76
Ky		0.09	0.26	0.45	1.42	1.44	1.86	2.46	3.57	3.89
Phg			0.17	0.34	1.33	1.35	1.77	2.37	3.48	3.79
Ms				0.18	1.17	1.18	1.61	2.22	3.31	3.63
Zo					0.98	1.00	1.42	2.04	3.31	3.45
Zrn						0.01	0.44	1.06	2.15	2.47
Grt							0.43	1.05	2.14	2.46
Ttn								0.62	1.71	2.03
Rt									1.09	1.41
Mag										0.32

分馏方程形式为 $10^3 \ln \alpha = A \times 10^6 / (t + 273.15)^2$ 。

4 地质温压计应用讨论及建议

通常情况下,不同种类地质温压计均有其各自的适用条件,即便是同一地质温压计,也会有多个版本符合高质量温压计的标准。那么,如何正确地使用温压计就成为使用者需要解决的一个重要问题,笔者有如下一些建议:

(1) 正确识别矿物平衡共生组合。选用矿物对的成分计算温压条件时,必须建立在薄片观察基础上,详细分析各个矿物之间的共生关系,只有利用同一期次矿物组合的化学成分进行计算才是有实际意义的。对于具有成分环带的矿物,也应注意区分矿物期次。同样,利用同位素温度计时亦应确保所选矿物对达到了岩相学和化学平衡,而且同位素平衡达成后被“冻结”。若矿物对岩相学不平衡、发育退变结构和交代结构、矿物结晶有前有后、同种矿物不同颗粒具有成分差异和同一颗粒具有成分环带等,

其同位素也往往难以达到平衡。即便根据若干矿物对稳定同位素分馏所求出的温度相近,若实测结果违反了稳定同位素值的规律性变化(张宏飞等, 2012),例如氧同位素¹⁸O富集顺序:石英>方解石>硬玉>蓝晶石>多硅白云母>白云母>绿帘石>绿泥石>榍石>锆石>石榴子石>金红石,这些矿物也可能并未达到平衡,此时须利用校正曲线进行校正。

(2) 合理选择地质温压计。 Fe^{2+} -Mg交换温度计基于两种矿物间的元素交换,对峰期后元素的扩散重置较为敏感,因而可能会低估温度,尤其对于经历了高压(超高压)变质作用的岩石(Pape et al., 2016)。微量元素温压计由于其系统中化学成分相对简单,可用于计算进变质、峰期变质以及退变质过程的温度(Sengün, 2017)。但微量元素温度计在应用时可能受到其标定的温度压力范围、元素扩散作用、流体参与的退变质作用以及矿物生长长期次不同等因素的影响而导致计算结果出现偏差,因此在应

用中同样要对各种影响因素仔细斟酌。例如,不同产状的金红石可能记录不同阶段的变质温度(Zheng *et al.*, 2011)。实验岩石学表明金红石中 Zr 扩散的速率要比锆石中 Ti 的扩散速率高 5 个数量级, Ti 在石英中的扩散速率也同样较高(Cherniak *et al.*, 2007), 一些颗粒较小的金红石可能丢失少量的 Zr 就会对结果造成较大的影响。另外, 变质演化时间对元素扩散量的控制也较为明显(O'Brien and Tzler, 2003)。因此在研究过程中应与年代学研究相结合, 对“快速”演化的岩石应用微量元素温压计可能会取得较为理想的结果。

由于地质温压计通常由实验或经验标定, 都有其适用范围, 超出范围使用时应慎重, 并且尽量选用标定时所使用岩石类型与该岩石相同或相似的温压计。例如, 氧同位素温度计测定范围为 0 ~ 1 200℃, 同时, 矿物对氧同位素分馏系数越大, 温度计精度越高(如石英-磁铁矿氧同位素温度计)。相比矿物对温压计, 微量元素在矿物中的含量通常较低, 在选择使用微量元素温压计时应充分考虑原作者标定时微量元素含量范围, 尽量在实验标定的范围内使用。另外, 矿物中微量元素的含量往往随着温度的升高而增加, 这一方面可以削弱测量误差的影响, 但另一方面, 随着温度的升高, 微量元素的扩散作用也同样加强了, 因此在应用微量元素温压计的时候需要仔细考虑其适用的温度范围, 合理选用适合的温压计。

(3) 合理选用实验测试方法。在应用微量元素温压计时需注意元素扩散速率的不同导致的温度计封闭温度差异, 锆石 Ti 含量温度计的封闭温度最高, 榍石 Zr 含量温压计次之, 金红石 Zr 含量温度计封闭温度最低, 因此对结晶温度低于 ~ 725℃ 的榍石、低于 ~ 850℃ 的锆石和低于 500℃ 的金红石须用二次离子质谱等分析法测试, 而结晶温度高于上述温度, 则可采用电子探针测试。在测定石英中 Ti 含量时, 当结晶温度高于 600℃ 时, 可使用电子探针测试, 而当温度低于 600℃ 时(最低可达 400℃), 须用二次离子质谱分析法测试。同样, 在应用氧同位素温度计时, 可挑选成分基本无变化的单矿物作氧同位素分析, 而对具有生长环带或氧同位素分布不均的样品需借助激光探针技术或离子探针技术进行原位氧同位素测试。

(4) 合理处理矿物成分数据。一般说来, 目前电子探针还很难测定矿物中 Fe^{3+} 含量, 这只能通过估算的方法确定, 矿物中 Fe^{3+} 影响到 Fe^{2+} 的含量,

因而直接与计算结果相关联。石榴子石中的 Fe^{3+} 通常采用电价平衡法, 能够得到比较理想的结果, 而多硅白云母中的 Fe^{3+} 须由 Mössbauer 谱分析确定或采用全铁的 50% 近似处理。

(5) 合理选用矿物固溶体模型。固溶体矿物的活度-成分(a - X)关系对温压估算影响最大, 对大多数矿物来说, 通常没有一致的 a - X 关系模型, 并且经常有几个、甚至很不同的表达式, 所计算的温压条件也很不相同。

基于上述以及其它一些原因, 对任一矿物组合进行温压条件计算时, 往往至多是确定一个温压范围而不是获得一个精确的温压值。尽管如此, 根据这一温压范围, 结合其它资料, 也能推测其区域构造演化历史。另外, 视剖面图温压计的方法可以获得天然矿物共生组合的温压条件、解释矿物包裹体、环带和反应关系等全方位信息(Powell and Holland, 2008), 在魏春景教授的推广下(魏春景等, 2009; 魏春景, 2011; Wei *et al.*, 2013; 吴佳林等, 2015), 已成为国内研究变质作用的重要方法。但是, 由于热力学数据库和矿物活度模型不够完善以及地质过程的复杂性(吴佳林等, 2015), 传统地质温压计在未来高压超高压变泥质岩变质作用研究中仍会继续发挥其重要作用。

致谢 匿名审稿人对本文进行了认真细致的审阅, 并提出了宝贵的修改意见, 编辑同志付出了辛勤的劳动, 为本文增色不少, 在此表示诚挚的谢意!

References

- Ashley K T, Webb L E, Spear F S, *et al.* 2013. *P-T-D* histories from quartz: A case study of the application of the TitaniQ thermobarometer to progressive fabric development in metapelites[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 14(9): 3 821 ~ 3 843.
- Ashworth J R and Eirgen M M. 1984. Mineral chemistry of regional chloritoid assemblages in the Chlorite Zone, Lycian Nappes, South-west Turkey[J]. *Mineralogical Magazine*, 48(237): 159 ~ 165.
- Balen D E, Horváth P, Finger F, *et al.* 2013. Phase equilibrium, geothermobarometric and xenotime age dating constraints on the Alpine metamorphism recorded in chloritoid schists from the southern part of the Tisia Mega-Unit (Slavonian Mts., NE Croatia)[J]. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch)*, 102(4): 1 091 ~ 1 109.
- Chen Yan, Wei Chunjing, Zhang Jingsen, *et al.* 2005. Phase equilibria

- of mica-schists and gneisses in the HP-UHP belt of Southern Dabie Shan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(6): 1 657 ~ 1 668 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhenyu, Yu Jinjie, Li Xiaofeng, *et al.* 2007. Discussion of the application of Zr-in-Rutile thermometer in the Sulu-Dabie UHP eclogites [J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(10): 1 369 ~ 1 377 (in Chinese with English abstract).
- Cherniak D J, Watson E B and Wark D A. 2007. Ti diffusion in quartz [J]. *Chemical Geology*, 236(1~2): 65 ~ 74.
- Chiba H, Chacko T, Clayton R N, *et al.* 1989. Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: Application to geothermometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(11): 2 985 ~ 2 995.
- Clayton R N, Goldsmith J R and Mayeda T K. 1989. Oxygen isotope fractionation in quartz, albite, anorthite and calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3): 725 ~ 733.
- Coggon R and Holland T. 2002. Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(7): 683 ~ 696.
- Collings D, Savov I, Maneiro K, *et al.* 2016. Late Cretaceous UHP metamorphism recorded in kyanite-garnet schists from the Central Rhodope Mountains, Bulgaria[J]. *Lithos*, 246 ~ 247: 165 ~ 181.
- Degeling H S. 2002. Zircon Equilibria in Metamorphic Rocks[D]. The Australian National University.
- Dickinson M P and Hewitt D A. 1986. A garnet-chlorite geothermometer (abstract)[J]. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 18: 584.
- Du J X, Zhang L F, Bader T, *et al.* 2014. Metamorphic evolution of ultrahigh-pressure rocks from Chinese Southwestern Tianshan and a possible indicator of UHP metamorphism using garnet composition in low-T eclogites[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 91(3): 69 ~ 88.
- Ewing T A, Hermann J R and Rubatto D. 2013. The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers during high-temperature metamorphism (Ivrea-Verbano Zone, northern Italy)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4): 757 ~ 779.
- Ferry J M and Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(4): 429 ~ 437.
- Ghent E D, Stout M Z, Black P M, *et al.* 1987. Chloritoid-bearing rocks associated with blueschists and eclogites, northern New Caledonia [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 5(2): 239 ~ 254.
- Grambling J A. 1990. Internally-consistent geothermometry and H₂O barometry in metamorphic rocks: The example garnet-chlorite-quartz [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105(6): 617 ~ 628.
- 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[J]. *Lithos*, 15(4): 253 ~ 266.
- Guidotti C V, Yates M G, Dyar M D, *et al.* 1994. Petrogenetic implications of the Fe (super 3 +) content of muscovite in pelitic schists [J]. *American Mineralogist*, 79(7~8): 793 ~ 795.
- Hayden L A, Watson E B and Wark D A. 2008. A thermobarometer for sphene (titanite)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4): 529 ~ 540.
- Huang R and Audétat A. 2012. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 75 ~ 89.
- Hynes A and Forest R C. 1988. Empirical garnet-muscovite geothermometry in low-grade metapelites, Selwyn Range (Canadian Rockies)[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 6(3): 297 ~ 309.
- Kouketsu Y, Enami M and Mizukami T. 2010. Omphacite-bearing metapelite from the Besshi region, Sambagawa metamorphic belt, Japan: Prograde eclogite facies metamorphism recorded in metasediment [J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 105(1): 9 ~ 19.
- Krogh E J and Råheim A. 1978. Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference to eclogites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66(1): 75 ~ 80.
- Liou J G, Ernst W G, Zhang R Y, *et al.* 2009. Ultrahigh-pressure minerals and metamorphic terranes: The view from China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 35(3~4): 199 ~ 231.
- Liu Xiaochun, Lou Yuxing and Dong Shuwen. 2005. P-T path of low-temperature eclogites from the Tongbaishan area[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(4): 1 081 ~ 1 093(in Chinese with English abstract).
- Liu Yican, Deng Liangpeng, Gu Xiaofeng, *et al.* 2015. Application of Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers to constrain high-temperature metamorphism in eclogites from the Dabie orogen, central China [J]. *Gondwana Research*, 27(1): 410 ~ 423.
- Lü Z, Bucher K, Zhang L F, *et al.* 2012. The Habutengsu metapelites and metagreywackes in western Tianshan, China: Metamorphic evolution and tectonic implications[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(6): 907 ~ 926.
- Lü Zeng and Zhang Lifei. 2016. Differential evolution of high-pressure and ultrahigh-pressure metapelites from Habutengsu, Chinese Western

- Tianshan: Phase equilibria modelling and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 90(2): 628 ~ 640.
- Lü Zeng, Zhang Lifei, Qu Junfeng, *et al.* 2007. Petrology and metamorphic *P-T* path of eclogites from Habutengsu, southwestern Tianshan, Xinjiang[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(7): 1 617 ~ 1 626 (in Chinese with English abstract).
- Maldonado R, Ortega-Gutiérrez F and Hernández D. 2016. Garnet-chloritoid-paragonite metapelite from the Chuacús Complex (Central Guatemala): New evidence for continental subduction in the North America-Caribbean plate boundary[J]. *European Journal of Mineralogy*, 28: 1 169 ~ 1 186.
- Massonne H J, Opitz J, Theye T, *et al.* 2013. Evolution of a very deeply subducted metasediment from As Sifah, northeastern coast of Oman [J]. *Lithos*, 156 ~ 159(1): 171 ~ 185.
- Massonne H J and Schreyer W. 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96(2): 212 ~ 224.
- Massonne H J and Schreyer W. 1989. Stability field of the high-pressure assemblage $\text{Talc} + \text{Phengite}$ and 2 new phengite barometers [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1(3): 391 ~ 410.
- Massonne H J and Szpurka Z. 1997. Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Lithos*, 41(1 ~ 3): 229 ~ 250.
- Matthews A. 1994. Oxygen isotope geothermometers for metamorphic rocks [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(12): 211 ~ 219.
- Matthews A, Goldsmith J R and Clayton R N. 1983. Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes: The calibration of mineral-pair geothermometers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 631 ~ 644.
- Min K and Cho M. 1998. Metamorphic evolution of the northwestern Ogcheon metamorphic belt, South Korea [J]. *Lithos*, 43(1): 31 ~ 51.
- Mitchell R J and Harley S L. 2017. Zr-in-rutile resetting in aluminosilicate bearing ultra-high temperature granulites: Refining the record of cooling and hydration in the Napier Complex, Antarctica [J]. *Lithos*, 272 ~ 273: 128 ~ 146.
- Moazzen M. 2004. Chlorite-chloritoid-garnet equilibria and geothermometry in the Sanandaj-Sirjan metamorphic belt, Southern Iran [J]. *Iranian Journal of Science and Technology*, 28(A1): 65 ~ 78.
- Nachlas W O, Whitney D L, Teyssier C, *et al.* 2014. Titanium concentration in quartz as a record of multiple deformation mechanisms in an extensional shear zone [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15(4): 1 374 ~ 1 397.
- O'Brien P J and Tzler J R. 2003. High-pressure granulites: formation, recovery of peak conditions and implications for tectonics [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 21(1): 3 ~ 20.
- Özdamar S F, Roden M, Esenli F, *et al.* 2012. Geochemical features and K-Ar age data from metadetrilal rocks and high-K metasomatized metarhyolites in the Afyon- Bolcardafi Zone (Ilgın-Konya), SW Turkey [J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie- Abhandlungen*, 189(2): 155 ~ 176.
- Pape J, Mezger K and Robyr M. 2016. A systematic evaluation of the Zr-in-rutile thermometer in ultra-high temperature (UHT) rocks [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(5): 1 ~ 20.
- Powell R and Holland T J B. 2008. On thermobarometry [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 26(2): 155 ~ 179.
- Ren Y F, Chen D L, Hauzenberger C, *et al.* 2016. Petrology and geochronology of ultrahigh-pressure granitic gneiss from South Dulan, North Qaidam belt, NW China [J]. *International Geology Review*, 58(2): 171 ~ 195.
- Saki A, Moazzen M and Oberhänsli R. 2012. Mineral chemistry and thermobarometry of the staurolite-chloritoid schists from Poshtuk, NW Iran [J]. *Geological Magazine*, 149(6): 1 077 ~ 1 088.
- şengün F. 2017. Zr-in-rutile thermometry of eclogites from the Karakaya Complex in NW Turkey: Implications for rutile growth during subduction zone metamorphism [J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 77(1): 95 ~ 104.
- Shatsky V S, Skuzovatov S Y, Ragozin A L, *et al.* 2015. Mobility of elements in a continental subduction zone: Evidence from the UHP metamorphic complex of the Kokchetav massif [J]. *Russian Geology & Geophysics*, 56(7): 1 016 ~ 1 034.
- Shen Qihan. 2009. The recommendation of a systematic list of mineral abbreviations [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(5): 495 ~ 500 (in Chinese with English abstract).
- Song S G, Zhang L F, Niu Y L, *et al.* 2007. Eclogite and carpholite-bearing metasedimentary rocks in the North Qilian suture zone, NW China: Implications for Early Palaeozoic cold oceanic subduction and water transport into mantle [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(5): 547 ~ 563.
- Spear F S, Wark D A, Cheney J T, *et al.* 2006. Zr-in-rutile thermometry in blueschists from Sifnos, Greece [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(3): 375 ~ 385.
- Stepanov A S, Daniela R, Joerg H, *et al.* 2016. Contrasting *P-T* paths within the Barchi-Kol UHP terrain (Kokchetav Complex): Implications for subduction and exhumation of continental crust [J]. *Ameri-*

- can Mineralogist, 101(4): 788 ~ 807.
- Tenczer V and Stüwe K. 2003. The metamorphic field gradient in the eclogite type locality, Koralpe region, Eastern Alps[J]. Journal of Metamorphic Geology, 21(4): 377 ~ 393.
- Thomas J B, Watson E B, Spear F S, *et al.* 2010. TitaniQ under pressure: The effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160(5): 743 ~ 759.
- Thomas J B, Watson E B, Spear F S, *et al.* 2015. TitaniQ recrystallized: Experimental confirmation of the original Ti-in-quartz calibrations[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 169(3): 1 ~ 16.
- Tomkins H S, Powell R and Ellis D J. 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer[J]. Journal of Metamorphic Geology, 25(6): 703 ~ 713.
- Ukar E and Cloos M. 2016. Graphite-schist blocks in the Franciscan Mélange, San Simeon, California: Evidence of high-*P* metamorphism[J]. Journal of Metamorphic Geology, 34(3): 191 ~ 208.
- Vidal O, Goffé B, Bousquet R, *et al.* 1999. Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite[J]. Journal of Metamorphic Geology, 17(1): 25 ~ 39.
- Wark D A and Watson E B. 2006. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 152(6): 743 ~ 754.
- Watson E B and Harrison T M. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth[J]. Science, 308(5723): 841 ~ 844.
- Watson E B, Wark D A and Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 151(4): 413 ~ 433.
- Wei Chunjing. 2011. Approaches and advancement of the study of metamorphic *p-T-t* paths[J]. Earth Science Frontiers, 18(2): 1 ~ 16 (in Chinese with English abstract).
- Wei C J and Powell R. 2003. Phase relations in high-pressure metapelites in the system KFMASH (K_2O -FeO-MgO- Al_2O_3 -SiO₂-H₂O) with application to natural rocks[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 145(3): 301 ~ 315.
- Wei C J, Qian J H and Tian Z L. 2013. Metamorphic evolution of medium-temperature ultra-high pressure (MT-UHP) eclogites from the South Dabie orogen, Central China: an insight from phase equilibria modelling[J]. Journal of Metamorphic Geology, 31(7): 755 ~ 774.
- Wei C J and Song S G. 2010. Chloritoid-glaucophane schist in the North Qilian orogen, NW China: Phase equilibria and *P-T* path from garnet zonation[J]. Journal of Metamorphic Geology, 26(3): 301 ~ 316.
- Wei Chunjing, Su Xiangli, Lou Yuxing, *et al.* 2009. A new interpretation of the conventional thermobarometry in eclogites: Evidence from the calculated PT pseudosections[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(9): 2 078 ~ 2 088 (in Chinese with English abstract).
- Wei C J, Yang Y, Su X L, *et al.* 2009. Metamorphic evolution of low-*T* eclogite from the North Qilian orogen, NW China: Evidence from petrology and calculated phase equilibria in the system NCKFMASHO[J]. Journal of Metamorphic Geology, 27(1): 55 ~ 70.
- Whitney D L and Evans B W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals[J]. American Mineralogist, 95(1): 185 ~ 187.
- Wu Jialin, Zhai Mingguo, Zhang Hong, *et al.* 2015. A brief review of the advance of pseudosection thermobarometry[J]. Acta Petrologica Sinica, 31(6): 1 711 ~ 1 721 (in Chinese with English abstract).
- Wu Yuanbao, Chen Daogong, Xia Qunke, *et al.* 2002. In-situ trace element analyses of zircons from Dabieshan Huangzhen eclogite: Trace element characteristics of eclogite-facies metamorphic zircon[J]. Chinese Science Bulletin (in English), 47(16): 1 398 ~ 1 401.
- You Zhenrong. 2007. Ultrahigh pressure metamorphism: A new hot spot in earth science[J]. Chinese Journal of Nature, 29(5): 255 ~ 264, 311 ~ 312 (in Chinese with English abstract).
- Yü Xiaoning, Song Shuguang, Wei Chunjing, *et al.* 2009. Mg-carpholite metapelite and its implications for ancient oceanic subduction in the North Qilian suture zone, NW China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 45(3): 472 ~ 480 (in Chinese with English abstract).
- Zack T and Luvizotto G L. 2006. Application of rutile thermometry to eclogites[J]. Mineralogy and Petrology, 88(1): 69 ~ 85.
- Zack T, Moraes R and Kronz A. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 148(4): 471 ~ 488.
- Zhang Hongfei and Gao Shan. 2012. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Zhang L F, Du J X, Lü Z, *et al.* 2013. A huge oceanic-type UHP metamorphic belt in southwestern Tianshan, China: Peak metamorphic age and *p-T* path[J]. Chinese Science Bulletin, 58(35): 4 378 ~ 4 383.
- Zheng Yongfei. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals[J]. Geochemical Journal, 33(2): 109 ~ 126.
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2000. Stable Isotope Geochemistry[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Zheng Yongfei, Gao Xiaoying, Chen Renxu, *et al.* 2011. Zr-in-rutile thermometry of eclogite in the Dabie orogen: Constraints on rutile

growth during continental subduction-zone metamorphism[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40(2): 427 ~ 451.

Zheng Yongfei and Simon K. 1991. Oxygen isotope fractionation in hematite and magnetite: A theoretical calculation and application to geothermometry of metamorphic iron-formations[J]. *European Journal of Mineralogy*, 3(5): 877 ~ 886.

Zheng Yongfei and Zhao Zifu. 2011. Element and isotope equilibration between minerals: Thermodynamic and kinetic controls of geothermometry and isochron dating[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 345 ~ 364(in chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈振宇, 余金杰, 李晓峰, 等. 2007. 金红石 Zr 温度计在苏鲁-大别榴辉岩研究中的应用: 问题讨论[J]. *地质学报*, 81(10): 1 369 ~ 1 377.

陈燕, 魏春景, 张景森, 等. 2005. 大别山南部高压-超高压变质体中云母片岩和片麻岩的相平衡研究[J]. *岩石学报*, 21(6): 151 ~ 162.

刘晓春, 娄玉行, 董树文. 2005. 桐柏山地区低温榴辉岩变质作用的 p - T 轨迹[J]. *岩石学报*, 21(4): 1 081 ~ 1 093.

吕增, 张立飞, 曲军锋, 等. 2007. 新疆西南天山哈布腾苏一带榴辉岩的岩石学特征及变质作用 p - T 轨迹[J]. *岩石学报*, 23(7): 1 617 ~ 1 626.

沈其韩. 2009. 推荐一个系统的矿物缩写表[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(5): 495 ~ 500.

魏春景. 2011. 变质作用 p - T - t 轨迹的研究方法与进展[J]. *地学前缘*, 18(2): 1 ~ 16.

魏春景, 苏香丽, 娄玉行, 等. 2009. 榴辉岩中传统地质温压计新解: 来自 PT 视剖面图的证据[J]. *岩石学报*, 25(9): 2 078 ~ 2 088.

吴佳林, 翟明国, 张红, 等. 2015. 视剖面图温压计研究进展评述[J]. *岩石学报*, 31(6): 1 711 ~ 1 721.

吴元保, 陈道公, 夏群科, 等. 2002. 大别山黄镇榴辉岩锆石的微区微量元素分析: 榴辉岩相变质锆石的微量元素特征[J]. *科学通报*, 47(11): 859 ~ 863.

杨蔚, 林杨挺, 郝佳龙, 等. 2013. 亚微米尺度锆石微量元素分布: 对锆石 Ti 温度计的制约[A]. 中国矿物岩石地球化学学会学术年会[C].

游振东. 2007. 超高压变质作用: 地球科学的新热点[J]. *自然杂志*, 29(5): 255 ~ 264, 311 ~ 312.

于孝宁, 宋述光, 魏春景, 等. 2009. 北祁连山含镁纤柱石高压泥质岩及其对古大洋俯冲的意义[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 45(3): 472 ~ 480.

张宏飞, 高山. 2012. *地球化学*[M]. 北京: 地质出版社.

张立飞, 杜瑾雪, 吕增, 等. 2013. 新疆西南天山超高压变质带的空间分布、峰期变质时代和 p - T 轨迹特征[J]. *科学通报*, 58(22): 2 107 ~ 2 112.

郑永飞, 陈江峰. 2000. *稳定同位素地球化学*[M]. 北京: 科学出版社.

郑永飞, 赵子福. 2011. 矿物之间的元素和同位素平衡: 地质测温和等时线定年的热力学和动力学控制[J]. *岩石学报*, 27(2): 345 ~ 364.