

# 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

陈振宇<sup>1)</sup>, 余金杰<sup>1)</sup>, 李晓峰<sup>1)</sup>, 王平安<sup>2)</sup>

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

2) 中国地质调查局发展研究中心, 北京, 100083

**内容提要:**金红石 Zr 含量温度计在苏鲁-大别超高压榴辉岩中的应用普遍得出了比峰期变质温度明显偏低的温度值。通过对比国内外的研究,并结合岩相学的分析,认为除了超高压可能使金红石对 Zr 的容纳度降低外,较强的退变质和流体作用下的扩散丢失是造成金红石 Zr 含量降低的主要原因。同一样品不同金红石颗粒之间 Zr 含量和温度的显著差别说明金红石与共存锆石和石英之间的 Zr 配分平衡已受到退变质作用的破坏且未能达到再平衡,金红石 Zr 含量温度代表的是每个颗粒受不同程度退变质和扩散影响后的某个缓冲状态,其平均温度的地质意义很难界定。只有将金红石的赋存状态、岩相学分析等研究与数据本身的均匀性分析结合起来进行综合判断,才有可能对金红石 Zr 温度计给出合理解释。

**关键词:**金红石 Zr 温度计;苏鲁-大别榴辉岩;退变质流体;扩散丢失;再平衡

金红石 Zr 含量温度计是近几年刚刚提出的一种单矿物微量元素温度计(Degeling, 2003; Zack et al., 2004; Watson et al., 2006; Ferry and Watson, 2007; Thomkins et al., 2007),由于其简单实用,一经提出便引起了广泛注意,许多研究者已经尝试将该温度计应用于各种高级变质岩中(王汝成等, 2005; 余金杰等, 2006a, 2006b; 高天山等, 2006; Zack et al., 2006; Spear et al., 2006; Miller et al., 2007)。研究中发现,对于金红石 Zr 含量温度计所得温度代表的地质意义,不同的研究者在不同的样品中有不同的解释,例如被解释为金红石的生长温度(Spear et al., 2006),或代表寄主岩石的峰期变质温度(Zack et al., 2006; Miller et al., 2007)。然而,在大别-苏鲁榴辉岩的应用中,金红石 Zr 温度计普遍得出了比石榴子石-绿辉石 Fe-Mg 温度计或矿物对氧同位素温度计明显偏低的温度,换句话说,就是金红石中现有的 Zr 含量比其变质峰期时“应有”的 Zr 含量明显偏低。对于这种现象,作者通常解释为金红石可能受角闪岩相“退变质再平衡”的影响(王汝成等, 2005; 余金杰等, 2006a, 2006b; 高天山等, 2006)或者认为可能是金红石生长在进变质阶段所致(王汝成等, 2005)。这两种解释是否合理

或者是否应该有更好的解释? 本文将通过对比国内外不同作者对不同样品的分析数据,进一步讨论金红石 Zr 温度计在大别-苏鲁榴辉岩的应用中温度偏低的原因,并提出金红石 Zr 温度计解释中应注意的几个问题。

## 1 金红石 Zr 温度计简介

金红石的 Zr 含量温度计公式有几种形式(Degeling, 2003; Zack et al., 2004; Watson et al., 2006; Ferry and Watson, 2007; Thomkins et al., 2007),下面分别对其简单介绍。

Degeling 最早在她 2003 年的博士论文里,通过在 1 atm、10 kbar、20 kbar 的压力及 1000~1500℃ 温度下 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系中金红石的生长实验研究提出了一个金红石的 Zr 含量温度计公式:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{89297.49 + 0.63(P-1)}{\text{Rln}K + 33.46} - 273$$

其中  $P$  为压力(bar),  $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 是一个常数;

$K = \frac{1}{X_{\text{Zr}}^{\text{Rz}}}$ ,  $X_{\text{Zr}}^{\text{Rz}}$  为 Zr 在金红石中的摩尔百分含量。从公式中可以看到,金红石中 Zr 的含量是压力和温度两个变量的函数。在她的论文里,她还将

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40603009)和国家重点基础研究发展规划项目(编号 2003CB716507)的资助成果。

收稿日期:2007-06-05;改回日期:2007-08-15;责任编辑:周健。

作者简介:陈振宇,男,1978年生。在读博士,主要从事矿物学和微束分析研究。电话:010-68999796;Email:czy7803@126.com。

该公式应用于超高温麻粒岩、榴辉岩及角闪岩中进行检验,并认为可以获得与其他温度计相吻合的结果。但由于她当时的研究工作没有公开发表,她的公式目前还较少被引用。

Zack 等(2002)在对金红石进行微量元素研究时注意到,金红石中的 Zr 含量与其形成温度之间有一定的相关性。之后,Zack 等(2004)根据对 31 个温压条件已知(0.95~4.5 GPa、430~1100℃)的地质样品中金红石的 Zr 含量分析提出了 Zr 含量温度计的经验公式:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 134.7 \times \ln(\text{Zr}) - 25$$

他们没有发现压力对 Zr 含量的影响,但是发现在他们所研究的样品中,通常作为石榴子石或绿辉石包裹体的金红石的 Zr 含量比基质中金红石的 Zr 含量高,因此还提出了一个适用于包裹体金红石的最高 Zr 含量温度计公式:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 127.8 \times \ln(\text{Zr}_{\text{max}}) - 10$$

Watson 等(2006)则是根据在 1~1.4 GPa、675~1450℃下,金红石在锆石和石英(或含水硅酸盐熔体)中生长的实验并结合 6 个实际地质样品(温压范围为 0.35~3 GPa、470~1070℃)的研究得出的 Zr 含量温度计公式:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{4470 \pm 120}{(7.36 \pm 0.10) - \lg(\text{Zr})} - 273$$

该公式假定的压力为 1 GPa。他们讨论了压力对 Zr 含量及温度的影响,认为压力升高 1 GPa 可能会使该公式的计算温度偏低 26~90℃(在表观温度 500~1100℃时),超高压情况下可能会偏低更多。但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,同时他们也不考虑金红石赋存状态的影响。

最近,Ferry 和 Watson (2007)对金红石 Zr 温度计和锆石 Ti 温度计的热力学模型重新进行了分析,认为与锆石共存的金红石中的 Zr 含量应该受平衡反应  $\text{ZrSiO}_4 = \text{ZrO}_2(\text{金红石中}) + \text{SiO}_2$  的控制。因此,金红石中 Zr 的含量除了受温度影响外,还受  $\text{SiO}_2$  的活度( $\alpha_{\text{SiO}_2}$ )的影响,因而他们将 Watson 等(2006)的金红石 Zr 温度计公式修正为:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{4530 \pm 111}{(7.420 \pm 0.105) - \lg \alpha_{\text{SiO}_2} - \lg(\text{Zr})} - 273$$

在  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$  时,该公式的计算结果与 Watson 等(2006)的几乎一致。地壳岩石的  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  一般都在 0.5 以上,当我们以  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$  来计算不确定是否与石英共存或  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  未知的金红石 Zr 温度时,有可能比实际

温度偏高。如计算温度为 750℃时最多可能比实际温度偏高约 70℃。相反,如果  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  已知或可以被估计,则该公式可以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 GPa 有可能会使该公式的计算结果比实际温度偏低达 70~80℃。

Thomkins 等(2007)最近在 Degeling (2003, Thomkins 和 Degeling 是同一个人)以及 Troitzsch 等(2004a, 2004b, 2005a, 2005b)的研究工作基础上,通过在 1 atm、10 kbar、20 kbar 和 30 kbar 的压力及 1000~1500℃温度下  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  体系的实验研究,重新深入考察了压力对金红石 Zr 温度计的影响,认为金红石中的 Zr 不但受温度影响,还明显受压力影响,从而对金红石 Zr 含量温度计公式进行了修正,提出了更为合理的基于温度和压力两个变量的金红石 Zr 含量温度计。其中在  $\alpha$  石英稳定域的公式为:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{83.9 + 0.410P}{0.1428 - R \ln \phi} - 273$$

$\beta$  石英稳定域的公式为:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{85.7 + 0.473P}{0.1453 - R \ln \phi} - 273$$

柯石英稳定域的公式为:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{88.1 + 0.206P}{0.1412 - R \ln \phi} - 273$$

其中  $\phi$  为 Zr 的含量( $\mu\text{g/g}$ ),  $P$  是压力(kbar),  $R$  是气体常数 0.0083144 kJ/K。

我们用图解方式对 Degeling(2003)(在 1 GPa 下)、Zack 等(2004)、Watson 等(2006)以及 Thomkins 等(2007)(在 1 GPa 和 3.0 GPa 下)的 Zr 含量-温度曲线进行比较(见图 1)。从图中可以看到,Watson 等(2006)的曲线与 Degeling(2003)和 Thomkins 等(2007)在 1.0 GPa 下的曲线非常接近,计算温度的差别分别在 30℃和 11℃以内。而 Zack 等(2004)的曲线在  $\text{Zr} = 75 \mu\text{g/g}$ (542℃)、85  $\mu\text{g/g}$ (558℃)、115  $\mu\text{g/g}$ (596℃)处分别与 Watson 等(2006)、Thomkins 等(2007)和 Degeling(2003)在 1.0 GPa 下的曲线相交以后,就一直高于其他 3 个曲线,甚至在  $\text{Zr} = 445 \mu\text{g/g}$ (769℃)以后还略高于 3.0 GPa 下的 Thomkins 等(2007)曲线。因此,总体上使用 Zack 等(2004)公式计算的温差范围比其他公式的大。Watson 等(2006)认为一方面可能是由于 Zack 等(2004)强调使用石榴子石中最高 Zr 含量的包体金红石所致,另一方面可能是 Zack 等(2004)所研究样品之间的压力差别过大所致。

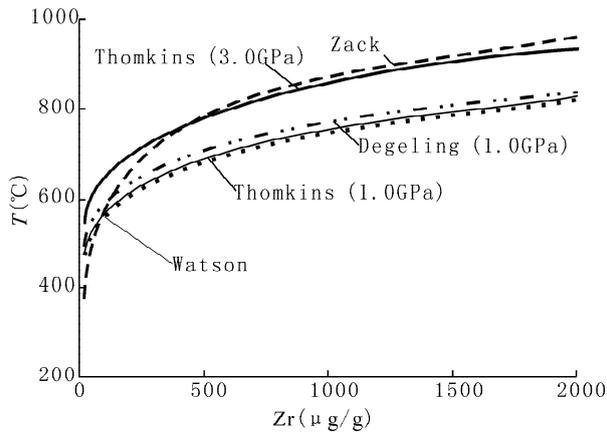


图 1 Degeling (2003)、Zack 等(2004)、Watson 等(2006)和 Thomkins 等(2007)4 个温度计的 Zr 含量-温度图解

Fig. 1 Zr contents vs. temperatures diagram of thermometers by Degeling (2003)、Zack et al. (2004)、Watson et al. (2006) and Thomkins et al. (2007)

## 2 金红石 Zr 温度计的应用

最近 Zack 等(2006)应用他们自己提出的公式对 8 个温压范围在 400~900°C、1.8~3.5 Gpa 的榴辉岩样品进行了测试,由金红石 Zr 含量温度计得出的温度与石榴子石-绿辉石 Fe-Mg 交换温度计或其他温度计得出的峰期变质温度有很好的吻合,同一样品不同金红石颗粒的 Zr 含量比较均匀,计算温度的差别通常都小于 25°C。而且这次他们没有发现石榴子石中的金红石比基质中的金红石具有更高的 Zr 含量。Spear 等(2006)则应用 Watson 等(2006)的公式对希腊 Sifnos 的蓝片岩样品(峰期温度约 510°C)进行了测试,金红石 Zr 温度计得出 445~505°C,而且在一些样品中发现石榴子石包体中的金红石比基质中金红石的 Zr 含量更低,认为这可能反映了金红石是在温度升高的进变质过程中生长的,因而金红石 Zr 温度代表的是金红石的结晶生长温度。同一样品中单个金红石颗粒不同位置 Zr 含量的多次分析值均在分析误差范围内,而不同颗粒的 Zr 含量温度差别除个别达到 55°C 外,大多数也都在 25°C 以内。Miller 等(2007)对东阿尔卑斯 Eo-Alpine 俯冲带的榴辉岩及其原岩辉长岩中金红石的研究中,应用 Zack 等(2004)和 Watson 等(2006)两个公式分别计算了金红石的 Zr 含量温度,发现虽然两者的计算结果可以相差近 100°C,但它们分别可以与不同作者提出的不同版本的石榴子石-绿辉石 Fe-Mg 配分温度计的计算结果相吻合,同时在他们的样品中也未发现不同赋存状态金红石之间 Zr

含量的系统性差别,而且同一样品金红石的粒内和粒间 Zr 含量和温度都表现出很好的均匀性。

然而,与以上这些国外的研究情况不同的是,在苏鲁和大别榴辉岩的应用中,金红石 Zr 温度计普遍得出了比石榴子石-绿辉石 Fe-Mg 温度计或矿物对氧同位素温度计明显偏低的温度。而且,同一样品中不同颗粒金红石的 Zr 含量明显不均匀,温度差别也比较显著(王汝成等,2005;余金杰等,2006a,2006b;高天山等,2006;陈振宇和李秋立,2007)。以表 1~3 列出的苏鲁榴辉岩金红石的 Zr 含量和温度为例子,可以看到,使用 Zack 公式计算的温度通常比前人通过其他温度计获得的南苏鲁地区超高压峰期变质温度范围 700~890°C(如 Zhang R Y et al., 1995; Zhang Z M et al., 2000, 2006; Liu F L et al., 2001, 2002)偏低 100~200°C,若使用 Watson 的公式则偏低更多。如果换算成 Zr 含量,则实际分析结果比变质峰期时“应有”的 Zr 含量至少偏低 100 μg/g 以上。而且,不管使用哪一个温度计公式,绝大多数样品不同金红石颗粒之间的温差都超过 25°C,甚至有不少都超过 100°C。

## 3 讨论

### 3.1 苏鲁-大别榴辉岩中金红石 Zr 含量及温度偏低的原因

从晶体化学角度来看,由于  $Zr^{4+}$  比  $Ti^{4+}$  的离子半径大,压力升高和温度降低都会使金红石的晶胞收缩,从而使得  $Zr^{4+}$  对  $Ti^{4+}$  的替代量减少。Zack 等(2004)的公式是通过温压范围很宽(包括超高压、超高温)的天然地质样品的研究而提出的,有可能在一些温压条件相似的样品中获得与已知温度相近的结果(Zack et al., 2006; Miller et al., 2007)。虽然他们没有观察到压力对金红石 Zr 含量温度计的影响,但是由于目前常用于变质岩温度计算的石榴子石-单斜辉石 Fe-Mg 配分温度计有多个版本,而不同版本的计算结果可以相差 100°C 以上(如 Zhang Z M et al., 2006; Miller et al., 2007),因此一般认为这种建立在所谓“已知”温压条件上的经验公式的可靠性要差于实验校准的结果。Watson 等(2006)的实验虽然只在很窄的压力范围进行,但他们已经注意到压力的升高可能会使他们的计算结果偏低;Ferry 和 Watson(2007)对热力学模型重新分析后也认为,压力升高对温度计结果有明显的影响;而 Degeling(2003)和 Thomkins 等(2007)的高温高压实验结果则明确显示,金红石中的 Zr 含量

表 1 中国大陆科学钻探 CCSD 主孔榴辉岩中金红石的 Zr 含量和温度(据王汝成等,2005 重新计算)

Table 1 Zr contents and temperature of rutiles in eclogites from CCSD (recalculated from Wang et al., 2005)

样号	深度 (m)	榴辉岩类型	Zr( $\mu\text{g/g}$ )				$T_z$				$T_w$				$T_T(3.0 \text{ GPa})$				$T_T(4.5 \text{ GPa})$			
			Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif
#1	186.6	金红石榴辉岩	230	140	180	90	708	641	674	67	621	584	603	37	709	669	689	40	741	700	720	42
#12	221.83	金红石榴辉岩	260	130	171	130	724	631	668	93	631	579	599	52	720	663	685	57	752	694	716	59
#13	338.83	金红石榴辉岩	290	130	190	160	739	631	682	108	640	579	607	61	729	663	693	66	762	694	725	69
DH2	369	金红石榴辉岩	290	150	206	140	739	650	693	89	640	589	613	50	729	674	700	55	762	705	732	57
#14	389.6	金红石榴辉岩	250	160	200	90	719	659	689	60	628	594	611	34	716	679	697	37	749	711	729	38
#15	393.65	退变质金红石榴辉岩	290	140	186	150	739	641	679	98	640	584	605	55	729	669	691	61	762	700	723	63
DH3	435	金红石榴辉岩	400	150	231	250	782	650	708	132	666	589	622	77	759	674	710	85	792	705	742	87
#3	465.7	退变质金红石榴辉岩	510	150	284	360	815	650	736	165	688	589	638	99	782	674	728	108	817	705	760	111
#18	489.5	金红石榴辉岩	280	140	198	140	734	641	687	93	637	584	610	53	726	669	697	58	759	700	728	59
#22	686.5	蓝晶石榴辉岩	240	130	188	110	713	631	680	83	625	579	606	46	713	663	692	50	745	694	724	52
#25	771	退变质金红石榴辉岩	260	120	199	140	724	620	688	104	631	573	610	57	720	657	697	63	752	687	729	65
#28	926.1	退变质金红石榴辉岩	340	110	209	230	760	608	695	152	653	567	614	85	744	650	701	93	777	681	733	96
#29	1007.55	多硅白云母榴辉岩	340	130	219	210	760	631	701	130	653	579	618	74	744	663	705	81	777	694	737	83
#32	1082.7	金红石榴辉岩	340	100	196	240	760	595	686	165	653	561	609	92	744	643	696	101	777	673	728	104
#39	1859.3	多硅白云母榴辉岩	240	160	202	80	713	659	690	55	625	594	611	31	713	679	698	34	745	711	730	35
#10	1906	多硅白云母榴辉岩	250	150	200	100	719	650	689	69	628	589	611	39	716	674	697	42	749	705	729	44
		平均	301	137	204	164	740	637	690	104	641	582	612	59	731	666	699	64	764	697	730	66

注:  $T_z$ —根据 Zack 等(2004)公式计算的温度;  $T_w$ —根据 Watson 等(2006)公式计算的温度;  $T_T(3.0 \text{ GPa})$ —根据 Thomkins 等(2007)公式以普遍认为的苏鲁榴辉岩压力下限 3.0 GPa 计算的温度;  $T_T(4.5 \text{ GPa})$ —根据 Thomkins 等(2007)公式以压力上限 4.5 GPa 计算的温度; Max—最大值; Min—最小值; Ave—平均值; Dif—最大值和最小值的差值。

表 2 苏鲁北部地表榴辉岩中金红石的 Zr 含量及温度(据余金杰等,2006a 重新计算)

Table 2 Zr contents and temperature of rutiles in eclogites from North Sulu terrane (recalculated from Yu et al., 2006a)

样号	采样位置	榴辉岩类型	Zr( $\mu\text{g/g}$ )				$T_z$				$T_w$				$T_T(3.0 \text{ GPa})$				$T_T(4.5 \text{ GPa})$			
			Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif
Xu2	小焦金红石矿地表	金红石榴辉岩	126	67	106	59	626	541	603	85	577	535	565	42	661	614	647	46	691	644	678	48
Xu5	小焦金红石矿地表	金红石榴辉岩	170	104	137	66	667	601	638	66	598	564	583	35	684	646	667	38	716	676	698	39
xzkl302-xu17	小焦金红石矿钻孔	金红石榴辉岩	163	74	114	89	661	555	613	106	595	541	570	54	681	621	653	59	712	651	683	61
xzkl302-xu21	小焦金红石矿钻孔	金红石榴辉岩	178	96	134	82	673	590	635	83	602	558	581	44	688	640	665	48	719	670	696	49
XJ-H1	小焦金红石矿地表	金红石榴辉岩	118	74	99	44	618	555	594	63	572	541	560	31	656	621	642	34	686	651	672	35
XJ-H2	小焦金红石矿地表	金红石榴辉岩	141	74	103	67	642	555	599	87	585	541	563	44	669	621	645	48	700	651	675	49
Xg-2	许沟蛇纹石矿采坑	榴辉岩	289	217	155	72	738	700	654	39	639	617	592	23	729	704	677	25	762	736	708	26
SG-H5	许沟蛇纹石矿采坑	榴辉岩	207	104	154	103	693	601	653	93	613	564	591	50	700	646	676	54	732	676	707	56

SG-H8	许沟蛇纹石矿采坑	榴辉岩	318	200	265	118	751	689	727	62	647	611	632	37	738	697	721	40	771	729	754	41
YMC-H1	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	96	52	71	44	590	507	549	83	558	519	538	39	640	597	618	43	670	626	648	44
YMC-H2	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	96	59	84	37	590	524	572	66	558	527	549	31	640	606	630	34	670	634	660	36
YMC-H3	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	141	67	80	74	642	541	565	100	585	535	546	50	669	614	627	55	700	644	656	57
YMC-H4	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	96	52	75	44	590	507	557	83	558	519	542	39	640	597	622	43	670	626	652	44
YMC-H5	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	111	52	80	59	609	507	565	102	568	519	546	49	651	597	627	54	681	626	656	56
YMC-H6	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	118	74	89	44	618	555	580	63	572	541	553	31	656	621	635	34	686	651	664	35
YMC-H8	演马厂大理石采坑	多硅白云母榴辉岩	74	52	63	22	555	507	533	48	541	519	531	22	621	597	610	24	651	626	639	25
XYC-H1-1	新扬昌蓝晶石矿点	蓝晶石榴辉岩	133	89	106	44	634	580	603	54	581	553	565	28	665	635	647	30	695	664	678	31
XYC-H1-3	新扬昌蓝晶石矿点	蓝晶石榴辉岩	155	67	111	88	654	541	609	113	592	535	568	57	677	614	651	62	708	644	681	64
		平均	152	87	113	64	642	564	603	77	586	547	565	39	670	627	648	43	701	657	678	44

表 3 中国大陆科学钻探 CCSD 主孔榴辉岩中金红石的 Zr 含量和温度(据余金杰等,2006b 重新计算)

Table 3 Zr contents and temperature of rutiles in eclogites from CCSD main hole (recalculated from Yu et al., 2006b)

样号	深度 (m)	榴辉岩类型	Zr( $\mu\text{g/g}$ )				$T_Z$				$T_W$				$T_T(3.0 \text{ GPa})$				$T_T(4.5 \text{ GPa})$			
			Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave	Dif	Max	Max	Min	Ave	Dif	Max	Min	Ave
B36R32P4f	164.1	金红石榴辉岩	126	67	93	59	626	541	586	85	577	535	556	42	661	614	638	46	691	644	668	48
B56R54P2bA	200	石英金红石榴辉岩	155	67	114	88	654	541	613	113	592	535	570	57	677	614	653	62	708	644	683	64
B80R76P1b	236.88	石英榴辉岩	148	96	115	52	648	590	614	58	588	558	571	30	673	640	654	33	704	670	684	34
B87R82P2a	248.2	退变石英金红石榴辉岩	207	89	134	118	693	580	635	114	613	553	581	60	700	635	665	66	732	664	696	68
B136R118P3e	327.1	退变多硅白云母金红石榴辉岩	141	81	111	60	642	567	609	75	585	547	568	38	669	628	651	41	700	657	681	43
B183R162P2	407.7	石英榴辉岩	222	74	140	148	703	555	641	148	619	541	584	77	706	621	669	85	738	651	700	88
B187R167P1h	413.6	弱退变金红石榴辉岩	148	89	116	59	648	580	615	69	588	553	571	35	673	635	654	39	704	664	685	40
B208R185P1c	448.85	新鲜金红石榴辉岩	229	67	114	162	707	541	613	166	621	535	570	86	709	614	653	94	741	644	683	98
B243R208P1v	501.7	中等退变金红石榴铁榴辉岩	267	104	151	163	728	601	651	127	633	564	590	69	722	646	675	76	755	676	706	79
B275R228P1aL	553.33	新鲜金红石榴辉岩	370	215	294	155	772	698	741	73	660	616	641	44	751	704	731	48	785	736	763	49
B298R244P1c	591.9	新鲜金红石榴辉岩	126	59	97	67	626	524	591	102	577	527	559	50	661	606	641	55	691	634	671	57
B368R291P1j	709.9	蓝晶石多硅白云母榴辉岩	118	74	98	44	618	555	593	63	572	541	560	31	656	621	642	34	686	651	672	35
B384R302P1bL	732.7	退变多硅白云母金红石榴辉岩	155	89	109	66	654	580	607	75	592	553	567	39	677	635	650	42	708	664	680	44
B526R388P1e	960.35	斜长角闪岩	148	81	115	67	648	567	614	81	588	547	571	41	673	628	654	45	704	657	684	47
B598R428P1f	1082.53	石英榴辉岩	155	67	112	88	654	541	611	113	592	535	569	57	677	614	652	62	708	644	682	64
B975R632P5a	1870.8	多硅白云母钛铁矿榴辉岩	148	67	110	81	648	541	608	107	588	535	567	54	673	614	650	59	704	644	681	61
B1003R638P57d	1916.7	绿帘角闪岩	148	67	107	81	648	541	604	107	588	535	566	54	673	614	648	59	704	644	678	61
B1047R648P4e	1987.9	弱一中等退变金红石榴辉岩	133	81	107	52	634	567	604	67	581	547	566	34	665	628	648	37	695	657	678	38
		平均	175	85	124	89	664	567	619	97	597	548	574	50	683	628	657	55	714	658	687	56

是受温度和压力两个变量的控制,压力是影响金红石 Zr 含量温度计的一个重要因素。比如实际压力为 2 GPa 时,使用 Watson 等(2006)公式计算的温度将比使用 Thomkins 等(2007)的公式偏低约 45~57℃(在表观温度 500~1000℃下)。因此,在苏鲁-大别超高压(一般认为在 3.0~4.5 GPa)榴辉岩中,在没有压力校正的情况下,应用 Zack 等(2004)和 Watson 等(2006)公式自然会得出比峰期温度偏低的结果(王汝成等,2005;余金杰等,2006a,2006b;高天山等,2006;陈振宇和李秋立,2007)。然而,即使我们以多数研究者得出的苏鲁-大别超高压峰期变质压力上限 4.5 GPa,使用 Thomkin 等(2007)最新的压力修正的公式对表 1~3 中的数据进行重新计算,金红石 Zr 温度仍然大部分只达到了峰期变质温度的下限或略高于下限,因此可以肯定,除了超高压力的影响之外,应该还有其他因素使得金红石中的 Zr 含量降低以致不能保存峰期变质温度。

Zack 等(2004)和 Watson 等(2006)都曾指出,Zr 元素的扩散作用可能是造成金红石在某些情况下不能保存较高温度记录的一个重要因素,尤其是在温度较高且有流体存在的条件下。根据最新的金红石中 Zr 元素扩散系数的实验数据(Cherniak et al., 2007)计算,对于 100  $\mu\text{m}$  大小的金红石,若峰期温度为 800℃,则需要至少 100℃/Ma 的冷却速率才能使金红石的中心保留峰期温度的记录,即使峰期温度降到 700℃,也至少需要 30℃/Ma 以上的冷却速率。苏鲁-大别榴辉岩的峰期温度一般在 700℃以上,而且一般认为其抬升冷却速率小于 30℃/Ma(Li et al., 2003),因此,榴辉岩中金红石的 Zr 完全有可能发生扩散丢失而不能保存峰期温度的记录。此外,岩相学观察显示,苏鲁-大别榴辉岩大多不同程度地经历了退变质作用,后成合晶较发育,经常可见金红石部分或全部退变成钛铁矿±榍石,主矿物石榴子石和绿辉石的微裂隙也较发育,即使是这些矿物中的包体金红石也经常发现有钛铁矿退变边,这些都表明榴辉岩退变质及后期流体活动较强,退变质流体对金红石的外部形态和内部结构都产生了较大的影响。流体作用的参与,有可能加速金红石中 Zr 的扩散流失,更可促进金红石的退变反应。对由金红石退变而成的钛铁矿和榍石的分析结果显示,其 Zr 含量往往低于电子探针的检测限,表明金红石退变过程中会释放出绝大部分的 Zr。石榴子石或绿辉石包体中的金红石有时比其他金红石的 Zr 含量略高(如王汝成等,2005;高天山

等,2006),可能是因为包体内的金红石受流体的影响较小,扩散和退变相对较慢所致。但是一旦寄主矿物的微裂隙较发育,则包体金红石也将和其他金红石一样受到流体的影响而发生快速扩散和退变反应,其 Zr 含量和温度范围也和其他金红石没有系统性差别(王汝成等,2005;陈振宇和李秋立,2007)。因此,变质流体参与下的扩散作用和退变质重结晶作用,可能是造成大别-苏鲁榴辉岩金红石中的 Zr 含量降低的主要因素。现在我们所测得的金红石 Zr 含量,可能只是代表了金红石在经历角闪岩相退变质作用后的某个缓冲状态。

### 3.2 样品中金红石 Zr 配分是否平衡的判断

金红石的 Zr 含量温度计是建立在金红石与锆石和石英共存并且 Zr 配分平衡的基础上的(Degeling, 2003; Zack et al., 2004; Watson et al., 2006; Thomkins et al., 2007)。仔细研究国内外不同作者在不同样品中获得的金红石 Zr 含量和温度后可以发现,在金红石 Zr 温度记录峰期变质或进变质生长结晶温度的样品中,同一样品单个金红石颗粒不同部位或不同金红石颗粒之间的 Zr 含量都是比较均匀的,使用 Zack 等(2004)和 Watson 等(2006)两种温度计计算温度的差别都在 25℃之内,样品中金红石的 Zr 配分处于平衡状态(Zack et al., 2006; Spear et al., 2006; Miller et al., 2007)。而在表 1~3 所列的苏鲁榴辉岩中,同一样品不同金红石颗粒之间的 Zr 含量变化范围很大,即使同一赋存状态的金红石也相差较大,最高可以达到 360  $\mu\text{g/g}$ ,计算温度的变化范围也很大,即使使用温差范围较小的 Watson 等(2006)公式,计算温度的差别也几乎都在 25℃以上,甚至达到 99℃;使用 Thomkins 等(2007)的最新公式也得出类似的结果。对超高压变质岩的氧同位素研究表明,超高压变质矿物往往只能达到厘米尺度的氧同位素平衡,说明超高压变质过程中的流体活动不是大规模渗入性的,而是具有非常强的局部性和通道性(张泽明等,2006),因此可能使得样品中不同位置的金红石受到退变质作用和流体作用的影响程度不同,加上不同金红石的颗粒大小、赋存状态、局部环境有所差别,导致 Zr 的扩散丢失程度不同(Watson et al., 2006; Cherniak et al., 2007)。很明显,Zr 的高温平衡被破坏后并未达到薄片尺度的“退变质再平衡”(王汝成等,2005;余金杰等,2006a,2006b;高天山等,2006),最多只是毫米级或厘米级尺度的局部平衡。这种情况下计算所得的平均温度既不能代表峰

期变质温度,也不能代表退变角闪岩相温度,而更可能是介于两者之间的某个缓冲状态,无法界定明确的地质意义。

因此,同一样品中不同颗粒金红石的 Zr 含量是否均匀或计算温度是否小于  $25^{\circ}\text{C}$ , 可以作为一个判断样品中金红石的 Zr 配分是否达到平衡状态的重要指标,只有平衡状态下的金红石 Zr 温度才具有明确的地质意义(陈振宇和李秋立,2007)。

### 3.3 金红石 Zr 温度计的解释

金红石在变质岩的进变质(Spear et al., 2006)、峰期变质(Zack et al., 2004)和退变质阶段(Zack et al., 2004)均有可能生长,也可能分别记录不同阶段的温度,还可能受后期退变质流体作用和扩散作用影响而丢失高温记录,这就使得金红石 Zr 含量温度计的解释变得复杂,必须把数据均匀性分析和岩相学分析结合起来判断。

金红石在岩石中可以有多种赋存状态,简单地可以分为两类:包体金红石和基质金红石。以榴辉岩为例,石榴子石或绿辉石包体中的金红石可能比基质中的金红石结晶得早,也可能是同期结晶, Spear 等(2006)之所以能将其金红石温度解释为进变质生长温度,一方面是因为其包体金红石比基质金红石的 Zr 含量和温度系统性偏低,另一方面则是因为其峰期温度只有  $510^{\circ}\text{C}$ , 低于金红石中 Zr 的扩散封闭温度。还有一种可能情况:如果石榴子石或绿辉石存在进变质生长环带,不同环带内都有金红石包体,而且内部包体金红石比外部金红石的 Zr 含量及温度低,也可以说明金红石是进变质增温过程中生长的。如果包体金红石的 Zr 含量比基质金红石系统性偏高,则有两种可能:基质金红石生长在退变质降温阶段或者基质金红石受退变质作用或流体作用影响程度较强而产生 Zr 的扩散丢失,一般后一种的可能性更大或者更常见,此时包体金红石的最高温度可能是峰期变质温度的最小估计(Zack et al., 2004)。

如果包体金红石和基质金红石的 Zr 含量和温度不存在系统性差别,而且比较均匀,则说明金红石是同一阶段生长的,也可能是经历了退变质再平衡,此时金红石的 Zr 含量温度可能记录峰期变质温度(Zack et al., 2006; Miller et al., 2007),也可能记录了退变质再平衡的温度,需要结合岩相学和其他分析来判断。对于后一种解释应该更为慎重,因为在退变质过程中,很难达到金红石、锆石和石英同步退变平衡的状态,更多的可能是像上述苏鲁-大别榴

辉岩中的金红石一样,同一样品不同金红石颗粒的 Zr 含量变化范围较大,没能达到 Zr 配分的再平衡状态,金红石 Zr 温度记录的是经历不同程度扩散丢失后的中间状态,没有明确的地质意义。

如以苏鲁-大别榴辉岩普遍认为的峰期温压上限( $890^{\circ}\text{C}$ ,  $4.5\text{ GPa}$ ),采用 Thomkins 等(2007)的公式反算,金红石在峰期时“应有”的 Zr 含量可以达到  $1000\ \mu\text{g/g}$  以上,而现在所获得的金红石 Zr 含量多数平均都在  $200\ \mu\text{g/g}$  以下,而且金红石是榴辉岩中最常见、含量最高的副矿物,因此,金红石在扩散和退变作用下释放出的 Zr 的总量应当是相当可观的,这些 Zr 很可能是形成变质增生/新生锆石的重要 Zr 源。苏鲁-大别榴辉岩中普遍存在的  $215\pm 10\text{ Ma}$  左右的退变质增生/新生锆石,很可能就与金红石在退变过程中释放出的大量 Zr 有关。金红石的 Zr 含量温度虽然不能指示金红石 U-Pb 年龄所对应的温度(陈振宇和李秋立,2007),但有可能与变质增生/新生锆石的形成温度存在某种对应关系。对这一问题的深入研究将有可能对变质锆石的增生机制及 U-Pb 年龄的解释提供新的制约。

## 4 结论

金红石 Zr 含量温度计作为新提出的一种单矿物微量元素温度计,对其温度所代表的地质意义目前还没有一个明确或唯一的解释。几个温度计公式哪一个更符合实际地质情况或者更适合超高压变质岩目前也还无法判断,可能还需要通过更多的实验研究和实际应用来检验。对比分析国内外尤其是苏鲁-大别已发表榴辉岩样品的金红石研究资料可以得到如下几个结论:

(1) 苏鲁-大别榴辉岩中金红石的 Zr 含量温度比目前普遍认为的峰期变质温度明显偏低,且同一样品不同金红石颗粒的 Zr 含量和温度差别显著,分析认为,除了超高压对金红石 Zr 含量的影响之外,较强的流体作用参与下的退变质和扩散作用可能是造成金红石 Zr 含量降低而不能保存峰期变质温度的主要原因。

(2) 按照同一样品不同颗粒金红石的 Zr 含量均匀且计算温度的差别小于  $25^{\circ}\text{C}$  这个标准判断,前人所研究的苏鲁-大别榴辉岩样品中金红石的 Zr 配分并没有达到退变质再平衡状态,其平均温度可能不具明确的地质意义。

(3) 对金红石 Zr 含量温度计的解释需要结合数据均匀性分析、金红石赋存状态、岩相学分析等其

他研究综合判断;金红石在退变过程中释放出的 Zr 可能与退变质增生/新生锆石之间存在成因关系,是一个值得进一步深入研究的课题。

### 参 考 文 献

- 陈振宇,李秋立. 2007. 大别山金金桥榴辉岩中金红石 Zr 温度计及其意义. 科学通报, 待刊.
- 高天山,郑永飞,陈仁旭. 2006. 大别造山带黄镇榴辉岩矿物不同类型地质温度计应用和对比. 岩石学报, 22(7):1957~1968.
- 王汝成,王硕,邱检生,等. 2005. CCSD 主孔揭示的东海超高压榴辉岩中金红石;微量元素地球化学及其成矿意义. 岩石学报, 21(2):465~474.
- 余金杰,陈振宇,王平安,李晓峰,黄建平,王辉. 2006a. 苏北榴辉岩中金红石的微量元素地球化学特征. 岩石学报, 22(7):1883~1890.
- 余金杰,徐珏,陈振宇,王登红,陈毓川,王平安,李晓峰. 2006b. 中国大陆科学钻探过程主孔榴辉岩中金红石微量元素地球化学特征. 地质学报, 80(12):1835~1841.
- 张泽明,肖益林,赵旭东,石超. 2006. 大陆深俯冲过程中的流体-岩石相互作用——中国大陆科学钻探主孔氧同位素剖面. 岩石学报, 22(7):1941~1951.
- Cherniak D J, Manchester J, Watson E B. 2007. Zr and Hf diffusion in rutile. *Earth and Planetary Science Letters*, doi: 10.1016/j.epsl.2007.06.027.
- Degeling H S. 2003. Zr equilibria in metamorphic rocks. Unpublished PhD Thesis, Australian National University, 1~231.
- Ferry J M, Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contrib Mineral Petrol.*, DOI 10.1007/s00410-007-0201-0.
- Li Q L, Li S G, Zheng Y F, et al. 2003. A high precision U-Pb age of metamorphic rutile in coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China; a new constraint on the cooling history. *Chemical Geology*, 2003, 200: 255~265.
- Liu F L, Xu Z Q, Katayama I, Yang J S, Maruyama S, Liou J G. 2001. Mineral inclusions in zircons of para- and orthogneiss from pre-pilot drillhole CCSD-PP1, Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Lithos*, 59:199~215.
- Liu F L, Xu Z Q, Liou J G, Katayama I, Masago H, Maruyama S, Yang J S. 2002. Ultrahigh-pressure mineral inclusions in zircons from gneissic core samples of the Gineae Continental Scientific Drilling site in eastern China. *European Journal of Mineralogy*, 14: 499~512.
- Miller C, Zanetti A, Thöni M. 2007. Eclogitisation of gabbroic rocks: Redistribution of trace elements and Zr in rutile thermometry in an Eo-Alpine subduction zone (Eastern Alps). *Chemical Geology*, 239: 96~123.
- Spear F S, Wark D A, Cheney J T. 2006. Zr-in-rutile thermometry in blueschists from Sifnos, Greece. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 152:375~385.
- Tomkins, H S, Powell R, Ellis D J. 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *J. metamorphic Geol.*, 25:703~713.
- Troitzsch U, Ellis D J. 2004a. High-PT study of solid solutions in the system  $ZrO_2-TiO_2$ : the stability of srilankite. *European Journal of Mineralogy*, 16: 577~584.
- Troitzsch U, Christy A G, Ellis D J. 2004b. Synthesis of ordered zirconium titanate  $(Zr, Ti)_2O_4$  from the oxides using fluxes. *Journal of The American Ceramic Society*, 87: 2058~2063.
- Troitzsch U, Ellis D J. 2005a. The  $ZrO_2-TiO_2$  phase diagram. *Journal of Materials Science*, 40: 4571~4577.
- Troitzsch U, Christy A G, Ellis D J. 2005b. The crystal structure of disordered  $(Zr, Ti)O_2$  solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal  $ZrO_2$  with increasing Zr. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32: 504~514.
- Watson E B, Wark D A, Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 151(4): 413~433.
- Zack T, Kronz A, Foley S F, Rivers T. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, 184:97~122.
- Zack T, Moraes R, Kronz A. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148: 471~488.
- Zack T, Luvizottow G L. 2006. Application of rutile thermometry to eclogites. *Mineralogy and Petrology*, DOI 10.1007/s00710-006-0145-5.
- Zhang R Y, Hirima T, Banno S, Cong B L, Liou J G. 1995. Petrology of ultrahigh-pressure rocks from the southern Su-Lu region, eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 13: 659~675.
- Zhang Z M, Xu Z Q, Xu H F. 2000. Petrology of ultrahigh-pressure eclogues from the ZK703 drillhole in the Donghai, eastern China. *Lithos*, 52: 35~50.
- Zhang Z M, Xiao Y L, Xu Z Q, et al. 2006. UHP metamorphic rocks from the Chinese continental scientific drilling project: I. Petrology and geochemistry of the main hole (0~2,050 m). *Contrib. Mineral. Petrol.*, DOI 10.1007/s00410-006-0080-9.

## Discussion of the Application of Zr-in-Rutile Thermometer in the Sulu-Dabie UHP Eclogites

CHEN Zhenyu<sup>1)</sup>, YU Jinjie<sup>1)</sup>, LI Xiaofeng<sup>1)</sup>, WANG Ping'an<sup>2)</sup>

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing, 100037*

2) *Development and Research Center of China Geological Survey, Beijing, 100083*

### Abstract

Zr-in-rutile geo-thermometer has attracted wide attention and has been used in many cases. However, rutile temperatures derived from Zr-in-rutile thermometry in the Sulu-Dabie UHP eclogites were always lower than metamorphic peak temperatures calculated from other thermometers. In comparison with studies of domestics and overseas, and combining with the petrography observation, we considered that along with effect of the ultrahigh pressure on accommodation of Zr in rutile, retrogressive metamorphism and diffusion loss by fluid activity may be the most important factors that decrease the Zr content in rutiles. Significant differences of Zr content and temperature between different rutiles in an individual sample suggest that the high temperature equilibrium between rutile-zircon-quartz had been break off by the retrogressive metamorphism and could not gain re-equilibrium. Rutile temperature may represent some buffer state of each rutile grain after retrogressive metamorphism and diffusion to various extents; hence it is difficult to define geological meaning of average rutile temperature. Only in combination with occurrence of rutile, petrography observation and data homogeneity analysis, it is very likely to give an reasonable interpretation to the Zr-in-rutile geo-thermometer.

**Key words:** Zr-in-rutile geo-thermometer; Sulu-Dabie UHP eclogites; retrograde fluid; diffusion; re-equilibrium