

内蒙古兴和-卓资太古宙孔兹岩系变质峰期水活度、氧逸度及其化学位变化*

卢良兆 董永胜 周喜文

长春科技大学地球科学学院, 长春 130026.

College of Earth Sciences, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130026.

1999-04-21 收稿, 1999-06-30 改回.

Lu Liangzhao, Dong Yongsheng and Zhou Xiwen. 1999. The activity of H_2O , fugacity of O_2 and variation of their chemical potential during metamorphic peak of the Archaean khondalite series from Xinghe-Zhuozi district, Inner Mongolia. *Acta Petrologica Sinica*, 15 (4): 493~504

Abstract Based on thermodynamic calculation of dehydration reactions, the activity of H_2O (a_{H_2O}) in meta-pelitic-psammitic rocks of Archaean khondalite series from the studied region during its metamorphic peak has been measured with the value varying from 0.12 to 0.40. Higher a_{H_2O} values of 0.20~0.43 have been obtained from intercalated biotite hypersthene gneiss. The fugacity of O_2 in term of $\log f_{O_2}$ in the former rock type is less than $-13 \sim -15$. The coefficient of $(\partial\mu_{H_2O}/\partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ and $(\partial\mu_{O_2}/\partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ in this rock type is mainly in range of $-0.241 \sim -0.383$, and $-1.052 \sim -1.810$, respectively, and the slope of $(\partial\mu_{H_2O}/\partial\mu_{O_2})_{P,T}$ is also variable. On the basis of regional geological setting, such characteristics of variation is neither consistent with evidence hoped by the view of "carbonic metamorphism", nor can be entirely explained by dehydration melting. These features may be related to preferably escaping of vapour (formed by dehydration reactions) to CO_2 (produced by oxidation of organic materials from protolith) within a not completely open system.

Key words Activity of H_2O , Fugacity of O_2 , Coefficient of chemical potential, Khondalite series, Inner Mongolia

摘要 通过脱水反应的平衡热力学计算确定内蒙古兴和-卓资太古宙孔兹岩系变泥砂质岩中变质峰期 a_{H_2O} 总体较低, 变化于 0.12~0.40 之间, 黑云紫苏片麻岩中 a_{H_2O} 为 0.20~0.43。前者的 $\log f_{O_2}$ 值最高为 $-13 \sim -15$, 但在有些岩石中极低, $(\partial\mu_{H_2O}/\partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 和 $(\partial\mu_{O_2}/\partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 的系数主要变化于 $-0.241 \sim -0.383$ 和 $-1.052 \sim -1.810$, $(\partial\mu_{H_2O}/\partial\mu_{O_2})_{P,T}$ 的斜率也有一定变化。这些数值变化特征按“碳质变质”观点不应出现, 主要也不是脱水熔融作用所致, 它们可能与非完全开放系统中 H_2O 较 CO_2 易于逸散有关。

关键词 水活度; 氧逸度; 化学位系数; 孔兹岩系; 内蒙古

中图分类号 P588.34

应的研究是变质地质学前沿领域, 而水活度 (a_{H_2O}) 研究又在其中占最重要地位。对于麻粒岩相变质作用成因争论来说, a_{H_2O} 更是焦点之一。许多地质和实验研究已证明下地壳高温麻粒岩相变质环境中 a_{H_2O} 应较低 (Harley, 1989), 但对

1 引言

变质作用过程中流体特征及其变质反应和深熔作用效

* 本文为国家自然科学基金项目 (编号: 49772144) 研究的部分成果。

第一作者简介: 卢良兆, 男, 1930 年出生, 教授, 变质岩石学专业。

其原因的解释则有各种观点, Newton *et al.* (1980) 的“碳质变质”观点认为处于麻粒岩相变质峰期的岩石被以渗透方式运行的弥漫性流体所饱和, 但由于幔源 CO₂ 流体的不断加入和稀释作用, 使流体中 H₂O 含量和活度不断降低, 即 a_{H_2O} 为外部缓冲; 另一些学者则认为当时岩石中流体不饱和, 甚至岩石是干的, 这是因为脱水熔融作用过程使 H₂O 进入熔体, 所以岩石中 a_{H_2O} 不断降低, 即为内部缓冲 (Harley, 1989; Thompson, 1983)。解决这类问题的关键首先要正确测定变质峰期的 a_{H_2O} 值, 查明其变化规律。一度曾认为通过矿物中流体包裹体成分来计算当时的 a_{H_2O} 值最直接可靠 (Roedder, 1984), 但近来普遍发现即使同一变质石英晶体中的流体包裹体通常也是多世代所成, 其成分和密度常变化很大, 而划分世代又缺乏公认标志, 有较大主观性 (Harley, 1989)。研究还表明峰期封闭的流体包裹体后来因变形和泄漏, 其成分也会不同程度变化, 因此难以用它们来确定峰期 a_{H_2O} 值 (Sterner, 1995)。所以近来较普遍主张首先应根据共生矿物的化学成分, 通过脱水反应的平衡热力学计算来确定峰期 a_{H_2O} 值, 并提出以此作为判断何种类型包裹体能反映变质峰期流体成分的首要标志 (Olsen *et al.* 1994), 然后进行多种途径的研究, 以互相验证。

内蒙古兴和-卓资地区发育典型的太古宙孔兹岩系, 其区域地质和麻粒岩相变质作用成因特征近年已有较好研究 (卢良兆等, 1992; 1996), 本文将在在此基础上, 按前述思路

首先侧重研究该区变质峰期水活度 (a_{H_2O}), 氧逸度 (f_{O_2}) 和它们化学位的变化特征, 并初步探索其成因信息, 为进一步以多种途径研究该区下地壳流体特征和成因及其对麻粒岩相变质的贡献奠定基础。

2 区域地质背景与变质条件

内蒙古东南部及相邻的晋冀边境为太古宙高级区, 由孔兹岩系和麻粒岩系组成 (图 1) (卢良兆等, 1992), 前者大面积分布于兴和、卓资、凉城和集宁地区, 主要由含不同数量夕线石、石榴石和黑云母的变粒岩、浅粒岩、长石石英岩, 乃至极富含这些矿物的夕线石榴石英片岩 (狭义孔兹岩) 组成, 较普遍含少量鳞片状石墨。还夹有若干黑云紫苏二长片麻岩和酸性麻粒岩及似层状碱性麻粒岩, 同时广泛发育 S 型深熔含石榴花岗岩, 目前多数研究者认为它们形成于晚太古宙 (郭敬辉等, 1994)。作者近年研究 (卢良兆等, 1992) 确定本区孔兹岩系自晚太古宙至早元古宙末经历了两期五阶段的变质重结晶 (M₁₋₅) 和相应的构造变形作用 (D₁₋₅), 第一期 (主期) 变质事件 (M₁₋₂) 出现于 2 500~2 600 Ma 之间, 高峰阶段 (M₂) 在 2 500 Ma 左右; 第二期变质事件的叠加和深熔花岗岩的广泛发育则在 1 900~2 000 Ma 之间 (M₃₋₅)。全区变质作用演化具有顺时针 PT_t 轨迹 (卢良兆等, 1996)。

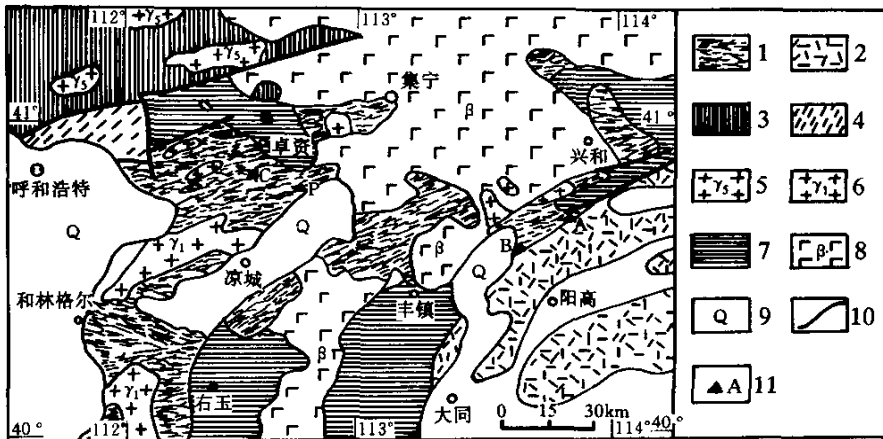
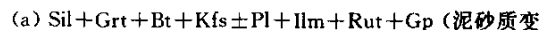


图 1 内蒙古东南部及相邻太古宙高级区地质略图

- 1. 太古宙孔兹岩系; 2. 太古宙麻粒岩系; 3. 太古宙乌拉山群; 4. 早元古二道洼子群; 5. 中生代花岗岩; 6. 太古宙花岗岩; 7. 中生代盆地沉积; 8. 第三纪高原玄武岩; 9. 第四系沉积; 10. 边界断裂; 11. 取样地区及编号

Fig. 1 Sketch map of the Archean high-grade terrain in southeast Inner Mongolia and its neighbourhood

主期变质事件高峰阶段 (M₂) 的代表性组合如下:



质岩)^①;

(b) Opx+Bt±Grt+Pl±Kfs+Qtz+Ilm+Mt (长英质片麻岩);

(c) Opx+Cpx+Hb+Pl+Ilm (基性麻粒岩);

各种组合均发育于全区, 暗色矿物之间的 Fe-Mg 分配也在全区呈均匀状态 (表 1, 表 2), 反映峰期阶段 (M₂) 全区温压条件较均匀。作者 (卢良兆等, 1992, 1996) 曾对本区变质峰期温压条件作了详细研究, 首先据这阶段的特征矿物组合 Grt+Sil+Bt+Kfs+Pl+Qtz^①和 Opx+Cpx+Grt+Hb+Pl±Qtz 及其所表达的有关变质反应平衡关系, 结合实验资料, 构成岩石成因格子, 初步确定这阶段温度应在 700℃~900℃之间, 压力至少>0.6GPa。在此基础上采用以下四种地质温压计对各地段岩石进行温度压力的定量估算。对麻粒岩夹层中 20 余个样品应用二辉石温度计 [Wood and Banno (1973) 和 Wells, (1977) 的公式] 或石榴石-斜方辉石温度计 [Harley (1984) 和 Sen and Bhattacharya (1984) 的公式] 进行计算, 结果绝大多数样品的温度值在 800℃~900℃之间, 且以 800℃~850℃为主, 各地段变化不大, 这两种温度计的精度一般为±50℃左右。另对富铝片麻岩样品则应用了石榴石-黑云母温度计 [Ferry and Spear (1978) 和 Thompson (1976) 的公式] 所得温度值为 750℃~770℃。考虑到 Grt 和 Bt 之间在变质峰期后降温过程常易发生不同程度的 Fe-Mg 交换反应及扩散作用, 使它们峰期形成时的化学成分有所变化, 以致所估算的温度偏低 (Spear *et al.*, 1992), 所以 750℃~770℃这一数值只能作为本区变质峰期温度的参考性最低限看待。变质峰期压力的估算在富铝片麻岩中应用了石榴石-斜长石-夕线石-石英压力计 [Ghent (1976) 和 Perchuk (1983) 的公式], 在麻粒岩夹层中则应用了石榴石-斜方辉石压力计 [Harley (1984) 公式], 两者所得压力值相似, 均在 0.8~1.0GPa 之间。这些压力计一般精度为±0.1~0.2GPa。根据以上数据的综合判断, 本区孔兹岩系变质峰期温度为 800℃~850℃, 压力为 0.90~1.0GPa (卢良兆等, 1996)。

3 变质高峰 (M₂) 阶段水活度的估算

与固相平衡的流体相中 a_{H₂O} 可表达为

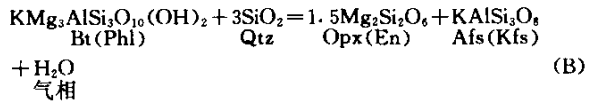
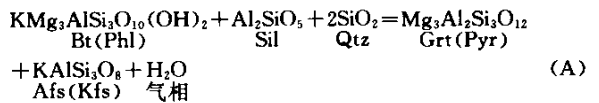
$$a_{H_2O} = \exp\left[\frac{G_{H_2O}^{\circ} - G_{H_2O}^{\circ}}{RT}\right]_{P,T} \quad (1)$$

式中纯 H₂O 流体在平衡条件的自由能 (G_{H₂O}⁰) 可由 Fisher and Zen (1971) 的附表中查得。G_{H₂O}⁰ 代表脱水反应过程实际流体中 H₂O 的自由能, 其值可由下列公式计算。

$$G_{H_2O}^{\circ} = -\Delta_f H_{298,S}^{\circ} + T\Delta_f S_{298,S}^{\circ} - P\Delta_f V_{298,S}^{\circ} - RT\ln K_{,s} \quad (2)$$

其中 K_{,s} 代表特定脱水反应过程固相矿物的活度项之间的平衡常数。Δ_fH⁰, Δ_fS⁰ 和 V⁰ 分别代表反应过程只涉及固体相的焓、熵和分子体积变化。T 和 P 为反应的平衡温度和压力, R 为气体常数。因此要获得正确的 a_{H₂O} 值, 必须正确判定与其有关的各种控制因素, 并选择合理的热力学参数。

本区孔兹岩系在其变质高峰阶段广泛发育前述平衡组合 (a) 和 (b), 这代表以下两个变质反应达平衡状态。



因此可应用它们来计算当时系统中的 a_{H₂O} 值。反应 (B) 目前只有两组实验标定的热力学参数, 考虑到其中 Bohlen *et al.* (1983) 的实验是在 0.5GPa, 780℃~800℃, X_{H₂O}=0.35 条件下完成的, 相对较接近本区变质条件, 故本文加以采用。反应 (A) 至今仍无直接实验资料, 间接测定其有关热力学参数的关键是确定形成金云母的焓和熵, 本文是采用 Bhattacharya and Sen (1986) 的间接估算程序获得有关参数。两者的数值如下:

反应	-Δ _f H _{298,S} ⁰ (kJ/K)	Δ _f S _{298,S} ⁰ (J/K)	ΔV _{298,S} ⁰ (J/10 ⁶ Pa)
(A)	379.794	212.30	-2.29
(B)	368.753	222.34	-1.49

其次 a_{H₂O} 值的可信度很大程度决定于公式 (2) 中的 K_{,s} 值, 其前提是所研究矿物的化学成分必须能真正反映高峰阶段的物化条件。为此, 本文通过露头 and 大量薄片研究, 选择区内没有第二期变质事件叠加, 没有再次聚集重结晶加粗或重熔作用影响, 也没有后期变形和低温蚀变的新鲜岩石。选择较大面积为细均粒变晶结构, 镜下矿物之间具多边形平衡共生结构, 且有关暗色矿物含量均较高的样品, 以确保能获得峰期的平衡化学成分。另一方面尽量选粒度较大, 彼此不

① 本文矿物代号: Afs 为碱性长石; Alm 为铁铝榴石; An 为钙长石; Bt 为黑云母; Cpx 为单斜辉石; Di 为透辉石; En 为顽火辉石; Gp 为石墨; Grt 为石榴石; Hb 为角闪石; Hem 为赤铁矿; Ilm 为钛铁矿; Kfs 为钾长石; Mt 为磁铁矿; Opx 为斜方辉石; Phl 为金云母; Pl 为斜长石; Pyr 为镁铝榴石; Qtz 为石英; Rut 为金红石; Sil 为夕线石

表1 孔兹岩系代表性岩石类型中矿物的化学成分 (%)

Table 1 The chemical composition (%) of minerals from representative rock types in the khondalite series

样品号	A ₈₋₆		A ₁₀₋₄				B ₁₋₄				C ₁₋₃			C ₂₋₂			C ₇₋₂		
探针测点	18	19	33	34	35	40	1	2	3	4	13	12	14	9	10	11	15	16	17
矿物	Grt	Bt	Grt	Bt	Kfs	Ilm	Grt	Bt	Kfs	Ilm	Grt	Bt	Kfs	Grt	Bt	Kfs	Grt	Bt	Ilm
SiO ₂	34.98	36.09	39.04	37.08	66.63		40.49	37.49	66.90	0.16	37.20	36.68	63.75	39.65	41.12	67.72	40.36	36.85	
TiO ₂	0.10	5.28	0.09	5.86	0.15	51.69	0.13	5.33		53.38	0.09	3.12		0.04	4.37		0.31	4.37	52.30
Al ₂ O ₃	25.67	16.19	22.08	15.81	17.83		21.27	14.42	18.11		23.56	17.02	19.88	19.89	15.36	16.84	22.69	15.21	
FeO ^①	19.81	3.07	29.02	13.12		43.39	26.73	12.11		45.64	31.44	13.95		25.74	8.47		24.54	46.75	
Fe ₂ O ₃ ^①	7.11	8.88				2.47		0.80			0.14	4.52		2.55					0.62
FeO*	26.92	11.95	29.02	13.12		45.86	26.73	12.91	0.06	45.64	31.58	18.47	0.08	28.29	8.47	0.07	24.54	9.89	47.37
MnO	0.22		0.25	0.06	0.14	0.12	0.03	0.03	0.04	0.07	0.07	0.04		0.24	0.02		0.25	0.18	0.15
MgO	11.21	15.79	8.33	13.02		1.74	10.04	14.71	0.02	0.64	6.34	10.55		10.56	16.95		10.84	17.99	0.08
CaO	0.92		1.09			0.05	1.22				0.90			1.21		0.02	1.04		0.06
Na ₂ O		0.09	0.08	0.09	1.49		0.05	0.06	2.00		0.04	0.05	1.90	0.05	0.11	1.95			0.08
K ₂ O		9.55	0.03	8.95	13.75			8.70	12.48		0.03	9.39	14.01	0.02	8.55	13.29			10.06
合计	100.01	94.93	100.02	94.00	99.97	99.45	99.96	93.64	99.60	99.90	99.79	95.32	99.61	99.96	94.94	99.90	100.02	94.63	99.96
Si	2.696	2.915	3.014	3.026	3.040		3.080	3.064	3.014	0.004	2.914	3.028	2.940	3.060	3.201	3.083	3.038	2.968	
Ti	0.004	0.325	0.005	0.362	0.005	0.974	0.004	0.329		1.011	0.005	0.193		0.05	0.257		0.018	0.266	0.993
Al ^N		1.085		0.974				0.936				0.972		0.799			1.032		
Al ^V		0.457		0.544				0.448				0.683		0.614			0.411		
Al	2.331	1.542	2.012	1.518	0.960		1.910	1.384	0.972		2.175	1.655	1.079	1.808	1.413	0.903	2.016	1.443	
Fe ²⁺ ^②	1.295	0.297	1.869	0.891		0.908	1.695	0.837		0.959	2.063	1.008		1.680	0.552		1.546	0.986	
Fe ³⁺ ^②	0.405	0.508				0.051		0.047			0.008	0.266		0.147					0.013
Fe	1.729	0.805	1.869	0.891		0.959	1.695	0.884	0.003	0.959	2.071	1.274	0.003	1.827	0.552	0.003	1.546	0.668	0.999
Mn	0.014		0.014	0.005	0.005	0.001	0.004	0.005	0.003	0.001	0.005	0.005	0.013	0.014	0.005		0.013	0.014	0.003
Mg	1.285	1.901	0.955	1.576		0.064	1.138	1.792	0.003	0.024	0.739	1.293		1.210	1.975		1.216	2.160	0.003
Ca	0.074		0.093			0.001	0.096				0.075			0.097			0.086		0.001
Na		0.019	0.018	0.019	0.132		0.009	0.010	0.175		0.009	0.010	0.172	0.009	0.019	0.175		0.019	
K		0.980	0.009	0.930	0.795			0.903	0.726		0.009	0.991	0.825	0.009	0.842	0.772			1.026

续表 1 (Continued table 1)

样品号	C ₇₋₁₂			C ₇₋₁₃				A ₈₋₅		B ₁₋₇		C ₃₋₂			C ₃₋₆		
	20	22	21	5	6	8	7	26	25	24	23	37	39	36	28	29	27
探针测点	20	22	21	5	6	8	7	26	25	24	23	37	39	36	28	29	27
矿物	Grt	Bt	Ilm	Grt	Bt	Kfs	Ilm	Opx	Bt	Opx	Bt	Opx	Cpx	Hb	Opx	Cpx	Hb
SiO ₂	37.18	37.14		40.97	38.40	65.28	0.15	52.18	37.75	51.72	38.97	51.77	52.45	42.20	50.77	51.04	42.66
TiO ₂	0.03	4.42	51.11		4.70		50.07	0.10	4.18		4.01	0.30	0.27	2.50	0.06	0.44	3.13
Al ₂ O ₃	24.20	15.55		20.13	14.75	18.96		1.73	15.38	2.17	14.27	1.20	2.53	11.42	2.61	3.10	12.74
FeO	23.10	4.98	44.90	27.58	8.43		43.09	25.83	12.13	24.57	7.27		15.07		28.86		
Fe ₂ O ₃ ^①	2.72	5.59	3.16		1.80		5.13		3.02	0.04	4.04		0.21		0.24		
FeO*	25.82	9.94	48.06	27.58	10.23		48.22	25.83	15.15	24.61	11.31	31.11	15.28	19.31	29.1	13.69	16.63
MnO	0.17		0.03	0.25	0.10	0.23	0.09	0.84	0.09	0.45	0.02	0.65	0.30	0.24	0.73	0.27	0.23
MgO	10.68	17.53	0.63	10.46	16.82		1.27	19.02	13.71	20.51	16.32	14.01	10.05	7.69	15.85	11.59	8.99
CaO	1.18		0.07	0.91				0.41		0.25		0.75	18.38	9.98	0.75	19.45	10.82
Na ₂ O		0.12			0.06	2.53				0.03	0.04		0.43	2.29		0.31	1.48
K ₂ O		8.78		0.05	8.99	12.93			9.25	0.03	9.56			1.31			1.20
合计	99.26	93.49	99.91	100.36	94.05	99.92	99.80	100.11	95.51	99.77	94.50	99.79	99.69	96.94	99.87	99.89	97.88
Si	2.858	3.000		3.128	3.087	2.986	0.004	1.975	3.062	1.952	3.135	2.014	1.993	6.314	1.956	1.936	6.255
Ti	0.004	0.267	0.966		0.285		0.942	0.002	0.253		0.242	0.009	0.007	0.279	0.002	0.014	0.344
Al ^N		1.000			0.913			0.025	0.938	0.048	0.865		0.007	1.686	0.044	0.064	1.745
Al ^{II}		0.485			0.478			0.052	0.532	0.047	0.488		0.107	0.315	0.076	0.073	0.458
Al	2.188	1.485		1.804	1.391	1.022		0.077	1.470	0.095	1.353	0.056	0.114	2.001	0.120	0.137	2.203
Fe ²⁺ ^②	1.501	0.349	0.942	1.759	0.582		0.899	0.816	0.767	0.775	0.463		0.478	1.197	0.931		1.148
Fe ³⁺ ^②	0.156	0.321	0.066		0.104		0.107		0.175	0.001	0.232		0.006	1.210	0.007		0.887
Fe	1.657	0.670	1.008	1.759	0.686		1.006	0.816	1.027	0.776	0.758	1.009	0.484	2.407	0.938	0.433	2.035
Mn	0.014		0.001	0.014	0.005	0.008	0.001	0.027	0.005	0.014	0.001	0.021	0.009	0.028	0.023	0.009	0.027
Mg	1.223	2.107	0.022	1.186	2.014		0.046	1.073	1.655	1.154	1.957	0.811	0.568	1.716	0.910	0.654	1.965
Ca	0.097		0.001	0.073				0.016		0.009		0.030	0.749	1.599	0.03	0.790	1.701
Na		0.019			0.010	0.220					0.01		0.032	0.664		0.023	0.423
K		0.903		0.009	0.918	0.753			0.954		0.976			0.251			0.229

表中数据由长春科技大学测试中心分析。上角*号为探针分析的全Fe以FeO形式给出的值，①计算的FeO和Fe₂O₃重量百分比，②计算的矿物分子式中Fe²⁺和Fe³⁺阳离子数。探针分析数据精度如下：不同含量(>5%，1%~5%，<1%)的主元素的误差分别小于其所测含量的2%，5%和10%（即如矿物中测得Al₂O₃=10%，则其误差±0.2% (0.002)）。Grt、Opx、Cpx、Kfs、Ilm分别按12个，6个，6个，8个和5个氧离子(O)计算。Bt和Hb则按12和22个氧离子(O)计算。

直接相邻矿物晶体核部来测定化学成分,以避免高峰阶段之后 Fe-Mg 之间交换反应对峰期成分的改造。分析数据(表 1)统计表明各样品中 Grt-Bt 之间 Fe-Mg 分配比值相当均

匀,几乎都在 0.50~0.60 之间(表 2),中值为 0.554,最大偏离为 +0.052 和 -0.062,说明这些数值能反映峰期的化学成分。

表 2 变质高峰阶段 Grt-Bt 之间的 Fe-Mg 分配比值

Table 2 Ratio of Fe-Mg partition between Grt-Bt during metamorphic peak stage

样品号	A ₁₀₋₄	A ₈₋₆	B ₁₋₄	C ₇₋₁₂	C ₇₋₁₃	C ₂₋₂	C ₁₋₃	C ₇₋₂	P ₉₋₁	P ₄₋₁	P ₃₁₀₋₁	P ₂₄₋₂	P ₄₅₋₃
$\left(\frac{Mg}{Fe+Mg}\right)_{Grt}$	0.34	0.43	0.40	0.43	0.40	0.40	0.26	0.44	0.42	0.36	0.39	0.44	0.35
$\left(\frac{Mg}{Fe+Mg}\right)_{Bt}$	0.64	0.70	0.67	0.76	0.75	0.78	0.51	0.76	0.73	0.64	0.71	0.75	0.70
$\frac{(Mg/Fe+Mg)_{Grt}}{(Mg/Fe+Mg)_{Bt}}$	0.53	0.61	0.60	0.56	0.54	0.51	0.52	0.58	0.58	0.56	0.55	0.58	0.50

考虑本区黑云母含镁较高,为了减少测试误差的影响,选择金云母(Phl)和镁铝榴石(Pyr)及顽火辉石(En)进行端元组分活度计算。由反应式(A)和(B)可得固相之间的平衡常数(K_s)计算式如下:

$$K_s^{(A)} = a_{Pyr}^{Grt} \cdot a_{Phl}^{Al} / a_{Phl}^{Bt} \cdot a_{Al_2SiO_5}^{Sil} \cdot (a_{SiO_2}^{Qtz})^3 \quad (3)$$

$$K_s^{(B)} = (a_{En}^{Grt})^{1.5} \cdot a_{Phl}^{Al} / a_{Phl}^{Bt} \cdot (a_{SiO_2}^{Qtz})^3 \quad (4)$$

据本文斜方辉石和黑云母的化学成分特征(表 1),它们都可近似地作为 Fe-Mg 二元理想固溶体看待。斜方辉石中 En 端元活度的计算采用 Wood and Banno (1973) 的公式

$$a_{En}^{Grt} = X_{Mg}^{M_1} \cdot X_{Mg}^{M_2}$$

式中设定 Si 和足够的 Al (Al^IV) 占 T 位置,剩余的 Al (Al^VI) 和 Fe^{3+} 、Ti、Cr 优先进入较小的 M_1 位置;而 Ca、Na 和 Mn 优先进入较大的 M_2 位置。 Fe^{2+} 和 Mg 则按相同比率 $\left(\frac{Mg}{Fe^{2+}+Mg}\right)_{M_1} = \left(\frac{Mg}{Fe^{2+}+Mg}\right)_{M_2} = \left(\frac{Mg}{Fe^{2+}+Mg}\right)_{Opx}$ 在 M_1

和 M_2 位置分布,填满剩余空间。黑云母中 Phl 端元活度的计算则采用 Bohlen *et al.* (1980) 的完全离子模式:

$$a_{Phl}^{Bt} = \frac{(X_A)_A (X_{Mg})_{M_1} (X_{Mg})_{M_2}^2 [(X_{Al}^{IV}) (X_{Si})^3]_T}{(X_{Al}^{VI}) (X_{Si}^2)^3}$$

他们认为用此值可限定 a_{H_2O} 的最低值。此式中设定 K 和 Na 占 A 位置,八面体 M_1 和 M_2 位置的总离子数分别为 1 和 2, Al^IV 、Ti、 Fe^{3+} 、Cr 优先进入 M_2 , 而 M_1 中可有空缺, Fe^{2+} 和 Mg 按相同比率 $(X_{Mg}/X_{Fe})_{M_1} = (X_{Mg}/X_{Fe})_{M_2} = (X_{Mg}/X_{Fe})_{Bt}$ 分布于 M_1 和 M_2 位置, Si 和 Al^IV 在四个四面体 T 中平均分配。同时采用 Czamanske and Wones (1973) 的离子模式 $a_{Phl}^{Bt} = (X_{Mg})_{M_1-M_2}^2 \cdot (X_{OH})^2$ 来计算 a_{H_2O} 值的最高

限。黑云母的 $(OH, F, Cl \dots)_2$ 结构中的 (OH) 含量对 a_{Phl}^{Bt} 值有一定影响,探针分析无此数据。文献资料 (Bhattacharya and Sen, 1986) 表明麻粒岩相变质的泥砂质岩中,多数 Bt 分子式中含 (OH) 为 1.60~1.95, 本区及邻区少数早期湿法分析结果此值在 1.80~1.90 之间^①, 故本文计算时设定其为 1.900 ($X_{OH} = 0.95$); 但黑云紫苏片麻岩和麻粒岩中的黑云母此值偏低,通常在 1.0~1.6 之间 (Bhattachara and Sen, 1986), 本区 4 个早期湿法分析结果也在此范围^②, 故本文设定其 (OH) 值为 1.30 ($X_{OH} = 0.65$)。

本区富铝片麻岩的石榴石属于铝系的铁铝-镁铝榴石,基本不含 MnO, CaO 也仅 1% 左右(表 1), 所以如不考虑 Al 的置换,可近似地将它们作为 Fe-Mg 二元理想固溶体看待,即可认为此时 Pyr 端元的活度系数 (γ_{Pyr}^{Grt}) = 1, 由此可得 $a_{Pyr}^{Grt} = (X_{Grt}^{Al})^3$ 。如考虑少量 CaO 的存在,则成为 Fe-Mg-Ca 三元非理想固溶体,此时 $a_{Pyr}^{Grt} = (X_{Grt}^{Al} \cdot \gamma_{Pyr}^{Ca})^3$, 式中的活度系数采用 Perkins (1979) 如下公式求得:

$$RT \ln \gamma_{Pyr} = W_{CaMg} X_{Fe}^2 + W_{FeMg} X_{Ca}^2 + (W_{FeMg} + W_{CaMg} - W_{CaFe}) X_{Ca} X_{Fe}$$

在本区变质峰期 $T = 800^\circ C$ 条件下,式中各种交换能(马古斯参数)也均用他的数据经计算求得。本区所有样品用以上两种设定所得 a_{Pyr}^{Grt} 值都十分相似,如样品 A₁₀₋₄ 中它们分别为 0.036 和 0.035, 为了充分考虑 CaO 含量的影响,本文计算时一律采用后一公式。

本区碱性长石形成于 800 C 左右高温条件,无疑当时应

① 李高山等. 1988. 华北陆台早前寒武纪某些变质地区的成因矿物学研究. 科研报告.

② 崔文元. 1982. 卓资-阳高一带麻粒岩的矿物学和结晶的 P-T 条件. 科研报告.

为基本无序的正长石，Al 应在 T_1 和 T_2 两类四面体中平均分配。它们和共生高温钠质长石之间的 K 和 Na 分配属于非理想固溶体，即 $a_{KAl}^{Al} = X_{KAl}^{Al} \cdot \gamma_{KAl}^{Al}$ ，Stormer (1975) 通过研究建立起如下关系式：

$$\ln \gamma_{KAl}^{Al} = \left(\frac{1}{RT} \right)^2 \cdot (1 - X_{KAl}^{Al})^2 \cdot \{ W_{KAl}^{Al} - 2X_{KAl}^{Al} (W_{Al}^{Al} - W_{KAl}^{Al}) \}$$

式中 W_{KAl}^{Al} 和 W_{Al}^{Al} 分别代表钾长石 ($KAlSi_3O_8$) 和钠长石 ($NaAlSi_3O_8$) 在碱性长石中的交换能 (马古斯参数)，它们与 P 和 T 之间关系的数学表达式已由 Thompson *et al.* (1969) 实验测定。本区变质高峰期 $P=0.9\text{GPa}$ ， $T=800\text{C}$ ，变泥砂质岩石中碱性长石的成分均匀， $X_{KAl}^{Al}=0.77\sim 0.85$ (表 1)，黑云母紫苏片麻岩中此值常在 0.6 左右 (卢良兆等，

1992)，根据上述关系式求得两类岩石中 $a_{KAlSi_3O_8}^{Al}$ 平均值分别为 0.82 和 0.63。此外用公式 (3) 和 (4) 计算 K,s 值时，公认可设 $a_{SiO_2}^{SiO_2}$ 和 $a_{Al_2SiO_5}^{Al_2SiO_5}$ 都等于 1。通过以上研究和计算所得的 $\ln K,s$ 值见表 3。

a_{H_2O} 的控制因素还有平衡温度和压力，但压力的影响很小，以样品 C_2-2 为例，计算表明其它数据相同，压力增大 0.1GPa 时， a_{H_2O} 值仅减小 0.004，可忽略不计。而温度的影响则大得多，在据样品 C_7-13 数据编制的 $T-a_{H_2O}$ 平衡图解 (图 2) 中，当温度为 800C 时 $a_{H_2O}=0.27$ ，若为 900C 时，则此值达 0.60，所以必须有正确的平衡温度数据。前已述及，本区孔兹岩系变质高峰阶段的矿物组合和大量多种地质温压计估算 (卢良兆等，1992, 1996) 综合确定当时 $P=0.9\text{GPa} \sim 1.0\text{GPa}$ ， $T=800\text{C} \sim 850\text{C}$ ，且全区变化不大。

表 3 孔兹岩系中变泥砂质岩变质高峰阶段水活度

Table 3 The a_{H_2O} value in meta-pelitic-psammitic rocks of the khondalite series during their metamorphic peak

地 区	样品号	a_{KAl}^{Al}	$(a_{Pl_1})_1$	$(a_{Pl_1})_2$	$(\ln K,s)_1$	$(\ln K,s)_2$	T (C)	$(a_{H_2O})_1$	$(a_{H_2O})_2$
兴和	A ₈ -6	0.074	0.142	0.230	-0.875	-1.357	810	0.125	0.203
	A ₁₀ -4	0.036	0.089	0.131	-1.128	-1.515	810	0.161	0.237
	B ₁ -4	0.060	0.124	0.192	-0.949	-1.386	810	0.135	0.209
	C ₇ -2	0.080	0.204	0.337	-1.159	-1.661	800	0.150	0.248
	C ₇ -12	0.071	0.188	0.313	-1.197	-1.707	800	0.155	0.259
卓资 (羊圈湾)	C ₇ -13	0.063	0.174	0.273	-1.239	-1.689	800	0.162	0.255
	P ₈ -1	0.072	0.149	0.227	-0.950	-1.371	800	0.122	0.185
	P ₄ -1	0.041	0.125	0.192	-1.338	-1.767	800	0.179	0.275
	P ₃₁₀ -1	0.053	0.147	0.217	-1.243	-1.633	800	0.163	0.241
	P ₂₄ -2	0.087	0.177	0.286	-0.933	-1.413	800	0.120	0.193
卓资 (大什字)	C ₁ -3	0.016	0.048	0.072	-1.322	-1.727	840	0.264	0.396
	C ₂ -2	0.056	0.167	0.257	-1.136	-1.747	840	0.218	0.404

$(a_{Pl_1})_1$ 为应用 Bohlen *et al.* (1980) 的成分-活度模式； $(a_{Pl_1})_2$ 为应用 Czamanske and Wones (1973) 的成分-活度模式； $(\ln K,s)_1 = \ln(a_{KAl}^{Al} \times 0.8) / (a_{Pl_1})_1$ ； $(\ln K,s)_2 = \ln(a_{KAl}^{Al} \times 0.8) / (a_{Pl_1})_2$ ； $(a_{H_2O})_1$ 和 $(a_{H_2O})_2$ 分别为按 $(\ln K,s)_1$ 和 $(\ln K,s)_2$ 求得的 a_{H_2O} 值。

表 4 孔兹岩系中黑云紫苏片麻岩的变质峰期水活度

Table 4 The a_{H_2O} value of biotite hypersthene gneiss from the khondalite series during their metamorphic peak

样品号	a_{KAl}^{Al}	$(a_{Pl_1})_1$	$(a_{Pl_1})_2$	$(\ln K,s)_1$	$(\ln K,s)_2$	T (C)	$(a_{H_2O})_1$	$(a_{H_2O})_2$
A ₈ -5	0.284	0.054	0.064	0.520	0.350	840*	0.217	0.252
B ₁ -7	0.314	0.107	0.156	-0.013	-0.390	780	0.200	0.292
P ₀₉₉ -2	0.183	0.086	0.092	-0.605	-0.672	784*	0.403	0.431
P ₁₉₁ - (1)	0.351	0.161	0.169	-0.255	-0.303	817*	0.353	0.370

$(a_{Pl_1})_1$ 为应用 Bohlen *et al.* (1980) 的成分-活度模式； $(a_{Pl_1})_2$ 为应用 Czamanske and Wones (1973) 的成分-活度模式； $(\ln K,s)_1 = \ln[(a_{KAl}^{Al})^{1.5} \cdot (a_{KAl}^{Al})] / (a_{Pl_1})_1$ ； $(\ln K,s)_2 = \ln[(a_{KAl}^{Al})^{1.5} \cdot (a_{KAl}^{Al})] / (a_{Pl_1})_2$ ；式中 $a_{KAl}^{Al} = 0.60$ ； $(a_{H_2O})_1$ 和 $(a_{H_2O})_2$ 是分别由 $(\ln K,s)_1$ 和 $(\ln K,s)_2$ 计算所得的 a_{H_2O} 值。* 温度引自卢良兆等 (1992)。

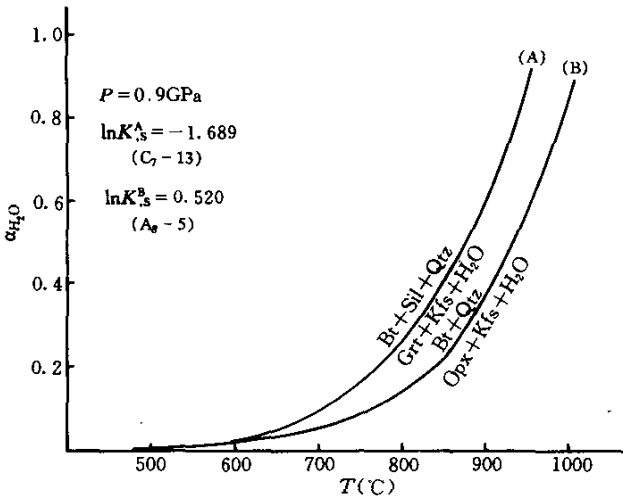


图2 按反应(A)和(B)及本文各种设定编制的等压 $T-a_{H_2O}$ 图解 ($P=0.9GPa$)

Fig. 2 The $T-a_{H_2O}$ diagram (at $P=0.9GPa$) based on thermodynamic equation of reaction (A) and (B) and all assumptions given in this paper

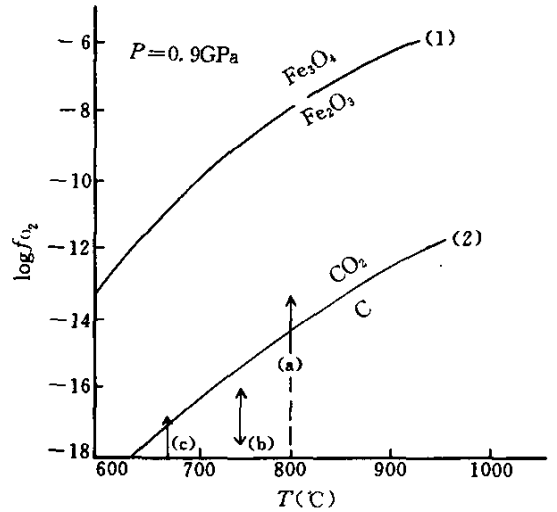


图3 $P=0.9GPa$ 时的 $T-logf_{O_2}$ 图解

(a) 本区测定样品的 $logf_{O_2}$ 值范围; (b) Adirondack 麻粒岩相区的 $logf_{O_2}$ 值范围; (c) 南 Quebec 麻粒岩相区的 $logf_{O_2}$ 值范围 (Lamb *et al.*, 1984)

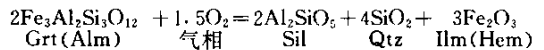
Fig. 3 The $T-logf_{O_2}$ diagram at $P=0.9GPa$

由于占优势的变泥砂岩中黑云母富 TiO_2 , 不适于用 Grt-Bt 温度计直接估算温度, 所以各地段的具体温度只能靠其中所夹的麻粒岩的 Opx-Cpx 和 Grt-Opx 温度计数据来判断。在兴和-大同地区此温度值为 $775\text{C}\sim 840\text{C}$, 卓资羊圈湾地区为 $784\text{C}\sim 817\text{C}$, 卓资大什字地区约为 840C (卢良兆等, 1992; 1996), 各区计算 a_{H_2O} 值时均采用它们的中间值, 即分别采用 810C 、 800C 和 840C 。据以上数据和设定, 在 12 个变泥砂岩中按反应(A)计算所得结果列于表 3, 表中 $(a_{H_2O})_1$ 和 $(a_{H_2O})_2$ 分别代表同一样品中 a_{H_2O} 的低限和高限, 总体较均匀, 但仍有明显变化, 其上限可自 0.20 到 0.40 左右。对 4 个黑云紫苏片麻岩样品按反应(B)计算的 a_{H_2O} 值列于表 4, 此值高于上一类岩石, 上限在 0.25~0.43 之间。此外还根据基性麻粒岩中 $Hb(Tr) = 2Cpx(Di) + 3Opx(En) + Qtz + H_2O$ 的反应关系, 应用 $\Delta\mu + RT\ln K_D + RT\ln a_{H_2O} + RT\ln a_{SiO_2} = 0$ 这一公式进行了样品 C_3-2 和 C_3-6 的变质峰期 a_{H_2O} 的计算, 其结果分别为 0.391 和 0.561。刘福来 (1996) 对本区 4 个同类样品计算结果 a_{H_2O} 值也是 0.35~0.61 之间, 明显偏高, 且不规则。由于角闪石成分复杂, 其成分-活度模式还不很清楚, 加上这计算方法是 Boyd (1959) 的经验公式为依据, 所以结果可信度较差, 只能作为参考, 但仍可说明不同岩石类型的变质峰期 a_{H_2O} 值有所不

同。

4 变质泥砂质岩变质峰期氧逸度 (f_{O_2})

图 3 是据有关反应的热力学参数 (Buddington *et al.*, 1964; Lamb *et al.*, 1984) 和本区变质高峰阶段 (M_2) 压力条件编制的 $T-logf_{O_2}$ 图解。本区变泥砂质岩石的铁氧化物中从未见赤铁矿。通常是钛铁矿 (Ilm)-金红石 (Rut) 组合, 其 f_{O_2} 环境与 Ilm+Mt 组合相似, 这表明当时 $logf_{O_2}$ 值无疑在图中曲线 (1) 下方的磁铁矿区。图中 (2) 是 $P=0.9GPa$ 时的 $C+O_2 \rightleftharpoons CO_2$ 的平衡曲线, 因本区孔兹岩系部分岩石中石墨仍稳定存在, 反映其变质峰期的 $logf_{O_2}$ 值总体较低, 应在该曲线以下。本区富铝片麻岩中普遍存在 Grt + Sil + Qtz + Ilm 组合, 可应用以下反应式来限定其平衡状态的氧逸度。



按其平衡状态方程式及本区 M_2 阶段 $T=800\text{C}$, $P=0.9GPa$ 等条件经整理可得

$$\lg f_{O_2} = \frac{\Delta_f H_{800,S}^0 - T \Delta_f S_{800,S}^0 + 9000 \Delta V_{298,S}^0}{28.724T} + 0.6671 \lg \frac{(a_{Fe_2O_3}^{lm})^3}{(a_{ilm}^{grt})^2} \quad (5)$$

应用有关热力学参数 (Helgeson *et al.*, 1978; Saxena and Erikson, 1983), 经计算可得上式 800 C 时的焓 $H_{800,S}^0$ 、熵 $S_{800,S}^0$ 变量及 $\Delta V_{298,S}^0$ 值, 再应用 Grt 和 Ilm 的成分数据 (表 1) 即可求得 f_{O_2} 值。本区 5 个样品的计算结果见表 5, 其中 A₁₀₋₄、C₇₋₁₂ 和 C₇₋₁₃ 这三个样品为不含石墨的夕线石榴浅粒岩, 其 $\log f_{O_2} = -13.42 \sim -14.12$, 相对较高, 其投影点在图 3 中曲线 (2) 的上方。样品 C₇₋₂ 为含若干鳞片状石墨的夕线石榴黑云变粒岩, 其 $\log f_{O_2}$ 值为 -15.20 , 投影点在该曲线下。另一样品 B₁₋₄ 为含鳞片状石墨 10% 左右的夕线石榴黑云片麻岩 (石墨矿层围岩), 其中的峰期较白形钛铁矿的化学成分经计算表明不含赤铁矿 (Hem) 端元 (表 1), 即 $a_{hem}^{lm} = 0$, 反映当时岩石系统中 $f_{O_2} \approx 0$ 。若与 Ardironack 和 South Quebec 等麻粒岩相区 (Lamb *et al.*, 1984) 相比较, 本区的 $\log f_{O_2}$ 值变化范围大, 且上限明显偏高。其原因可能是非开放系统中原岩有机质含量不同对 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 这一反应的控制作用。在有机质含量低的岩石中, 此反应能彻底完成, 碳质耗尽, 结果岩石中不含石墨, 同时 $\log f_{O_2}$ 值较高。相反在有机质含量高的岩石中, 则此反应因 O_2 的耗尽不能彻底进行, 结果岩石中仍存在大量晶质石墨, 流体中 CO_2 含量高, 而 $\log f_{O_2}$ 则极低。

表 5 变泥砂质岩石变质峰期的氧逸度

Table 5 The f_{O_2} value of meta-pelites at metamorphic peak

样品号	a_{hem}^{lm}	a_{ilm}^{grt}	$\log \frac{(a_{hem}^{lm})^3}{(a_{ilm}^{grt})^2}$	$\log f_{O_2}$
A ₁₀₋₄	0.052	0.420	-3.108	-14.12
C ₇₋₁₃	0.107	0.371	-2.049	-13.42
C ₇₋₁₂	0.066	0.350	-2.623	-13.83
C ₇₋₂	0.013	0.340	-4.720	-15.20
B ₁₋₄	0			

5 变质高峰阶段 H₂O 和 O₂ 化学位的变化

Rumble (1976) 引伸吉布斯相律, 提出变质岩中估算流体化学位变化的方法, 并已在一些地区应用 (Bhattacharya and Sen, 1986), 本文按他的方法, 以黑云母的成分来测算 H₂O 和 O₂ 的化学位变化。本区变泥质岩峰期具有 7 个矿物

相 Grt + Bt + Sil + Kfs + Qtz + Ilm + Mt 的代表性组合, 如设 Grt 和 Bt 为二元 Fe-Mg 固溶体, Ilm 为 FeTiO₃-Fe₂O₃ 二元固溶体, Qtz 和 Sil 为纯相, 则上述组合可用 K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Fe₂O₃-H₂O 八组分来描述, 此时有 3 个变量, 其矩阵含各组分的微分和 7 个相的吉布斯-杜哈姆方程式, 当 $dP = dT = 0$ 时, 它们可按 Cramer's 规律进行转换, 解这种矩阵可得以下方程式

$$[\partial \mu_{H_2O} / \partial X_{Mg}^{Bt}]_{P,T} = (\partial G / \partial X_{Mg}^{Bt})^{Bt} (X_{Mg}^{Grt} - X_{Mg}^{Bt}) \quad (6)$$

$$[\partial \mu_{O_2} / \partial X_{Mg}^{Bt}]_{P,T} = (\partial G / \partial X_{Mg}^{Bt})^{Bt} (1 - 4X_{Mg}^{Bt}) 2X_{Mg}^{Grt} \quad (7)$$

对二元固溶体来说, $(\partial G / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 永远为正值, 因此 $(X_{Mg}^{Grt} - X_{Mg}^{Bt})$ 和 $(1 - 4X_{Mg}^{Bt}) 2X_{Mg}^{Grt}$ 分别为 $(\partial \mu_{H_2O} / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 和 $(\partial \mu_{O_2} / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 的系数。当不同样品中这些系数不变时, 表示 H₂O 和 O₂ 的化学位均匀, 否则表示它们随 X_{Mg}^{Bt} 而变化, 即存在梯度。用表 1 中 8 个样品的 Grt 和 Bt 的化学成分估算的 H₂O 和 O₂ 化学位变化系数列表 6。

由表可知不同样品中这些数值有一定的变化, 但幅度不太大, $(\partial \mu_{H_2O} / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 系数一般在 $-0.25 \sim -0.35$ 之间, 最大变化幅度为 0.142。 $(\partial \mu_{O_2} / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 系数主要为 $-1.4 \sim -1.8$, 最大变化幅度为 0.758 (不包括 C₇₋₃); $(\partial \mu_{H_2O} / \partial \mu_{O_2})_{P,T}$ 斜率一般为 0.18~0.23, 最大变化幅度为 0.107, 它们的变化范围与 Madras 孔兹岩中相应数值近似 (Bhattacharya and Sen, 1986)。

6 讨论

表 3 中 $(a_{H_2O})_2$ 是本区泥砂质岩变质峰期水活度的上限, 总体较均匀, 多数在 0.20~0.26 之间, 但仍有一定变化, 其最低值 0.185 与最高值 0.404 比较相差一倍以上。由于这些数值是对同类岩石, 同一公式和较合理的各种参数计算所获得, 即使这些数据存在精度问题, 它们也只能构成系统误差, 但对各样品 a_{H_2O} 值的相对大小不会有明显影响。虽温度对 a_{H_2O} 值有较大影响, 但前已述及, 全区变质峰期温度相当均匀, 都在 800 C~850 C 之间, 而且各地段都采用 Opx-Cpx 和 Grt-Opx 温度计所得结果的中间值来计算各样品 a_{H_2O} 值, 这种作法至多只能使各地段的结果数值有些均匀化, 而决不会加大彼此间差别, 因此表 3 的数值的确反映各样品之间的 a_{H_2O} 值存在差异, 而不是估算方法所导致。表 6 说明各样品的 $(\partial \mu_{H_2O} / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 和 $(\partial \mu_{O_2} / \partial X_{Mg}^{Bt})_{P,T}$ 系数在基本稳定背景下有一定幅度的变化, 两者的最大值比最小值分别大 39% 和 72%, 这也反映 H₂O 和 O₂ 的化学位随 X_{Mg}^{Bt} 值的变化而有一定变化, 从而进一步证明 H₂O 的含量和活度在各样品中有一定差异。

值得注意的是不仅不同地段的 a_{H_2O} 值可有较大变化, 如

表6 变泥砂质岩中 $(\partial\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{H}_2\text{O}})_{P,T}$ 和 $(\partial\mu_{\text{O}_2}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{O}_2})_{P,T}$ 的系数及 $(\partial\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\partial\mu_{\text{O}_2})$ 的斜率变化范围Table 6 Range of values for coefficients of $(\partial\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{H}_2\text{O}})_{P,T}$ and $(\partial\mu_{\text{O}_2}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{O}_2})_{P,T}$ and slope of $(\partial\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\partial\mu_{\text{O}_2})$ in metamorphic peak

样品号	$X_{\text{M}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$	$X_{\text{M}_2}^{\text{O}_2}$	$(\partial\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{H}_2\text{O}})_{P,T}$ 的系数	$(\partial\mu_{\text{O}_2}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{O}_2})_{P,T}$ 的系数	$(\partial\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\partial\mu_{\text{O}_2})_{P,T}$ 的斜率
A ₁₀ -4	0.639	0.338	-0.301	-1.052	0.286
A ₈ -6	0.703	0.426	-0.276	-1.543	0.179
B ₁ -4	0.670	0.402	-0.268		
C ₁ -3	0.504	0.263	-0.241	-0.534	0.451
C ₂ -2	0.782	0.398	-0.383	-1.694	0.226
C ₇ -2	0.764	0.440	-0.324	-1.810	0.179
C ₇ -12	0.759	0.425	-0.334	-1.728	0.193
C ₇ -13	0.746	0.403	-0.343	-1.598	0.215
中值			-0.312*	-1.431*	0.233*
Madras**			-0.341~-0.373	-1.160~-1.703	0.219~0.320

上角*为不包括C₁-3, 上角**为印度 Madras 地区孔兹岩中变泥质岩的 H₂O 和 O₂ 化学位变化系数范围 (Bhattacharya and Sen, 1986)。

大竹字地段此值高达 0.40 左右, 而且同一地段内也存在不规则变化, 如羊圈湾地段 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 高限即变化于 0.19 至 0.27 之间。尤其是不同变质岩类型的 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 值差异更明显。孔兹岩系中成夹层的黑云紫苏片麻岩中 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 值上限均在 0.25~0.40 之间, 最高达 0.431 (表 4), 明显高于围岩——变泥砂质岩, 后者 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 多数为 0.20~0.25。基性麻粒岩中所得 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 值更高达 0.40~0.60。类似现象也见于印度 Madras 地区 (Bhattacharya and Sen, 1986)。

总之, 本区占优势的变泥砂岩中变质峰期 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 较低, 且较均匀, 多数在 0.20~0.25 之间, 但各地段内部和彼此间此值仍有一定变化, 相邻的不同岩石类型之间 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化更明显, 麻粒岩中总体偏高。无论从表 5 的 5 个样品中 $\log f_{\text{O}_2}$ 值的变化来看, 或从表 6 的 $(\partial\mu_{\text{O}_2}/\partial X_{\text{M}_2}^{\text{O}_2})_{P,T}$ 系数分析, 氧逸度在全区都不均匀。H₂O 的化学位也有一定幅度的不规则变化, 但各地段之间并无空间分带现象。上述各种特征以“碳质变质”观点来解释有不少困难, 因为这种观点认为当时是完全开放系统, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 为外部缓冲。若真如此, 则小范围内不同岩石类型的 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 f_{O_2} 等数值应该相同, 同类岩性样品中更应完全相同, 本区情况与此相反。另一派观点认为麻粒岩相变质峰期 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 低且不均匀是脱水熔融所引起, 属于内部缓冲。但作者等 (卢良兆等, 1992) 的研究已表明本区孔兹岩系在变质高峰期 (M₂) 只有局部轻度熔融现象, 表现为在长英质变粒岩和片麻岩中形成一些零星的花岗质脉体, 但麻粒岩夹层中则很少, Newton *et al.* (1980; 1992) 对印度

南部麻粒岩相变质作用研究结果也得出类似结论。Harley (1989) 等认为在麻粒岩相的高温压条件下不含 (OH) 矿物稳定存在且不出广泛熔融作用是因当时 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 很低, 致使长英质岩石广泛熔融温度增高到 800°C 以上。至于本区大量发育的含石榴钾质花岗岩, 按大量同位素年龄资料, 无疑应形成于早元古代末 (1800~1900Ma) (卢良兆等, 1992)。当然两期熔融作用都必然会影响到 M₂ 阶段形成的矿物组合及其化学成分, 乃至所计算的 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 值。但它们的影响在空间上是不均匀的, 本文目的是侧重研究变质峰期 (M₂) 的 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 特征, 因此尽量选择未受熔融作用影响, 较大面积细均粒变晶结构, 具典型峰期组合的岩石进行研究 (有关选择标志已详前文)。所以可初步认为本文所研究样品中求得的 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 值及其变化特征主要不是脱水熔融作用所控制。另一方面, 当然也不能完全排除 M₂ 阶段局部熔融作用的可能影响, 特别如前所述, 长英质变粒岩中 M₂ 阶段的花岗质脉比麻粒岩中相对较多, 这说明前者脱水熔融程度相对较高, 此过程中水份进入融体, 因此这类岩石中的 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 相对降低。

本区孔兹岩系原岩主要是泥砂质沉积岩, 变质过程早期应有大量的含 (OH) 矿物, 在高峰期进行各种脱水反应时必须析出大量 H₂O; 另一方面岩系中虽碳酸盐岩石不多, 但因不少岩石中含若干晶质石墨, 并赋存中大型石墨矿床, 作者 (卢良兆等, 1992) 所收集的较大数量资料表明石墨中氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 -20.49‰~-24.13‰, 无疑为有机碳沉积变质所成, 这与原岩建造的研究结果 (王时麒, 1989) 也完全吻

合。前述研究已表明本区变质峰期 (M_2) 有些岩石中 $\log f_{O_2}$ 可达 $-13 \sim -14$, 其投影点位于图 3 中反应线 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 的上方, 因此当时由部分有机质形成 CO_2 并与石墨共存是完全可能的。薄片矿物内流体包裹体的初步观察也肯定有大量富 CO_2 包体存在。由于在地下壳高温高压条件下岩石中渗透率很低, 所以形成半开放系统的可能性要比完全开放系统大得多, 在此情况下, 岩石中的流体成分主要决定于通过脱水和脱碳反应形成 H_2O 和 CO_2 与它们同时通过裂隙等通道离开岩石的相对速度。近来对流体包体封闭后变形和泄漏等作用的理论和实验研究表明 H_2O 或 H_2 能优先于 CO_2 泄漏, 这能导致出现极富 CO_2 包体 (Sterner *et al.*, 1995)。岩石系统中也可有类似情况, 这将导致 a_{H_2O} 不断降低。这样在本区特定温、压和构造变形条件下, 也可使变质峰期流体保持特定的、较均匀的低 a_{H_2O} 值。另一方面由于是非完全开放系统, 所以不同岩石类型的 a_{H_2O} 值仍可有差别。但 M_2 阶段局部脱水熔融作用对所计算 a_{H_2O} 值及其变化特征可能也有一些影响。这些问题还有待进一步研究。

References

- Bhattacharya A and Sen S K. 1986. Granulite metamorphism, fluid buffering, and dehydration melting in the Madras charnockite and metapelites. *Journal Petrology*, 27(5):1119~1141
- Bohlen S R, Peacor D R and Essene E J. 1980. Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry. *American Mineralogist*, 65:55~62
- Bohlen S R, Boettcher A L, Wall V J *et al.* 1983. Stability of phlogopite-quartz and sanidine-quartz; a model for melting in the lower crust. *Contribution Mineralogy Petrology*, 83:270~277
- Boyd F R. 1959. Hydrothermal investigations of amphiboles. In: P H Abelson ed. *Researches in Geochemistry*. New York. Jhon Wiley & Sons Company. 127~135
- Buddington A F and Lindsley D H. 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal Petrology*, 5(2):310~357
- Czamanske G K and Wones D R. 1973. Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka Complex, Oslo area, Norway. Pt. I, the mafic silicates. *Journal Petrology*, 14:349~380
- Ferry J M and Spear S F. 1978. Experimental calibration of partition of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contribution Mineralogy Petrology*, 66:113~117
- Fisher J R and Zen E-an. 1971. Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H_2O . *American Journal Science*, 273:297~314
- Ghent E D. 1976. Plagioclase-garnet- Al_2SiO_5 -quartz, a potential geobarometer-geothermometer. *American Mineralogist*, 61:710~714
- Guo Jinghui, Zhai Mingguo *et al.* 1994. Isotopic ages and their tectonic significance of metamorphic rocks from middle part of the early Precambrian granulite belt, North China Craton. In: Qian Xianglin *et al.* (eds). *The Geological Evolution of the Granulite Belt in the North Part of the North China Craton*. Beijing: Seismological Press, 130~144 (in Chinese with English abstract)
- Harley S L. 1987. An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. *Contribution Mineralogy Petrology*, 86:359~373
- Harley S L. 1989. The origin of granulites; a metamorphic perspective. *Geological Magazine*, 126(3):215~247
- Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt J M *et al.* 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal Science*, 278-A:1~229
- Hollister L S and Burruss R C. 1976. Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40:163~175
- Lamb W and Valley J W. 1984. Metamorphism of reduced granulites in low- CO_2 vapour-free environment. *Nature*, 312:56~58
- Lu Liangzhao, Jin Shiqin *et al.* 1992. The genesis of early Precambrian khondalite series in southeastern Inner Mongolia and its potential mineral resources. Changchun: Jiling Science and Technology Publishing House, 156:1~16, 47~61 (in Chinese with English abstract)
- Lu Liangzhao, Xu Xuechun and Liu Fulai. 1996. The early Precambrian khondalite series in north China. Changchun: Changchun Publishing House, 276:16~67 (in Chinese)
- Newton R C, Smith J V and Windley B F. 1980. Carbonic metamorphism, granulites and crustal growth. *Nature*, 288:45~49
- Newton R C. 1992. Charnockitic alteration: evidence for CO_2 infiltration in granulite facies metamorphism. *Journal Metamorphic Geology*, 10:383~400
- Olsen S N and Ferry J M. 1994. A comparative fluid inclusion study of the Waterville and Sangerville Formations, south-central Maine. *Contribution Mineralogy Petrology*, 396~413
- Perchuk L L. 1983. Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In: *Kinetics and Equilibrium in Mineral Reaction* ed, Saxena, S K, *Advance in Physical Geochemistry*, 3:199~239
- Perkins D M. 1979. Application of new thermodynamic data to mineral equilibria. Unpublished Ph. D. thesis, University of Michigan.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. *Review in Mineralogy*, 12:1~644
- Rumble D M. 1976. The use of mineral solid solutions to measure

- chemical potential gradients in rocks. *American Mineralogist*, 61:1167~1174
- Saxena S K and Erikson G. 1983. Theoretical computation of mineral assemblages in pyrolite and Iherzolite. *Journal Petrology*, 24:538~555
- Sen S K and Bhattacharya A. 1984. An orthopyroxene-garnet thermometer and its application to the Madras charnockites. *Contribution Mineralogy Petrology*, 88:64~71
- Spear F S and Florence F P. 1992. Thermobarometry in granulite: Pitfalls and new approaches. *Precambrian Research*, 55:209~241
- Sterner S M, Hall D L and Keppler H. 1995. Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz. *Contribution Mineralogy Petrology*, 119:1~15
- Stormer J C Jr. 1975. A practical two-feldspar geothermometer. *American Mineralogist*, 60:667~674
- Thompson J B Jr. and Waldbaum D R. 1969. Mixing properties of sanidine crystalline solutions I. Calculations based on two-phase data. *American Mineralogist*, 54:811~838
- Thompson A B. 1976. Mineral reaction in pelitic rocks: I Calculation of some P - T - X (Fe-Mg) phase relation. *American Journal Science*, 276:425~454
- Thompson A B. 1983. Fluid-absent metamorphism. *Journal of Geological Society of London*, 40:533~547
- Wang Shiqi. 1989. The features and genesis of ore-bearing formation of Xinghe graphite deposit in Inner Mongolia. *Economic Geology*, 3(1):85~96(in Chinese).
- Wells P R A. 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contribution Mineralogy Petrology*, 62:129~139
- Wood B J and Banno S. 1973. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationship in simple and complex systems. *Contribution Mineralogy Petrology*, 42:109~124

附中文参考文献

- 郭敬辉, 翟明国等. 1994. 晋冀内蒙交界地区早前寒武纪变质杂岩同位素年代及其构造意义. 见:钱祥麟等主编, 华北北部麻粒岩带地质演化. 北京:地震出版社, 130~144
- 卢良兆, 靳楚琴, 徐学纯等. 1992. 内蒙古东南部早前寒武纪孔兹岩系成因及其含矿性. 长春:吉林科技出版社, 156:1~16, 47~61
- 卢良兆, 徐学纯, 刘福来. 1996. 中国北方早前寒武纪孔兹岩系. 长春:长春出版社, 276:16~67
- 王时麒. 1989. 内蒙兴和石墨矿含矿建造特征与矿床成因. *矿床地质*, 3(1):85~96