

冀西北两类石榴基性麻粒岩的变质演化 及 Gibbs 方法分析^{*}

Metamorphic Evolution of Two Types of Garnet-Granulites in
Northwestern Hebei Province and Analyses by Gibbs Method

刘树文¹ 沈其韩² 耿元生²

Liu Shuwen, Shen Qihan and Geng Yuansheng

(1. 北京大学地质系 北京 100871; 2. 中国地质科学院地质研究所 北京 100037)

(1. Department of Geology, Peking University, Beijing, 100871;
2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Science, Beijing, 100037)

摘要 冀西北晚太古宙高级变质区存在两种不同类型的石榴基性麻粒岩，怀安东洋河附近的中压石榴基性麻粒岩和宣化大东沟、赤城伙房村附近的高压基性麻粒岩。前者石榴石变斑晶中含有紫苏辉石、单斜辉石、斜长石等早期矿物包体，后者石榴石变斑晶中有单斜辉石、斜长石、榍石、钛铁矿和石英等矿物包体，无早期的紫苏辉石。两类石榴基性麻粒岩中石榴石变斑晶均发育紫苏辉石、斜长石等细粒集合体的后成合晶反应边。高压麻粒岩中石榴石具有明显的组分环带，石榴石核心含有较高的钙铝榴石组分，铁铝榴石组分较低。中压麻粒岩中石榴石环带特征不明显，与高压麻粒岩相比，铁铝榴石组分偏低，含有较高的镁铝榴石组分。用传统的二辉石温度计、石榴石-单斜辉石温度计、石榴石-单斜辉石（斜方辉石）-斜长石-石英（GCPQ 和 GOPQ）净转换反应地质压力计、内部一致性热力学计算获得的后成合晶反应边形成的温度为694℃~842℃，压力为0.716~1.003GPa。以此为边界条件，在充分限定被斜长石、紫苏辉石和石英后成合晶反应边中铁镁矿物与石榴石几乎没有或很少接触的条件下，采用Gibbs方法对石榴石组分环带进行了温度和压力条件分析，获得高压麻粒岩中石榴石核心的温度为900℃，压力为1.35~1.39GPa，边缘的温度为807~846℃，压力为0.806~1.05GPa。而中压麻粒岩石榴石核心的温压为821℃、0.856GPa，边缘为798℃、0.71GPa。前者记录了近等温降压的P-T路径，后者演化的早期为等压降温，晚期与高压麻粒岩相同。这反映出它们变质演化早期中压麻粒岩和高压麻粒岩处于不同的地壳层次，晚期由于构造剥蚀而快速抬升。

Abstract Two types of mafic granulites are exposed out in the late Archean high-grade metamorphic region, northwestern Hebei Province. Middle-pressure mafic granulites are present near Dongyanghe River

* 本文1995年11月15日收到，1996年1月20日改回。
本项目研究由国家自然科学基金项目4913005和49070126资助。
第一作者简介：刘树文 男 1958年出生 副教授 岩石学专业

in Hai'an County. High-pressure mafic granulites are present at Dadonggou in Xuanhua County and Huofangcun in Chicheng County. Garnets porphyroblasts in frontal granulites contain mineral inclusions of hypersthene, clinopyroxene and plagioclase, which represent early mineral association. Those in later granulites only contain mineral inclusions of clinopyroxene, plagioclase, sphene, quartz and ilmenite, but no hypersthene. The garnets porphyroblasts in the two types of mafic granulites all formed simpletic reaction rims consisting of hypersthene, plagioclase and others. The garnets, having more grossular and less almandine component at their cores and against at rims, show clear compositional zones in high-pressure granulites. In comparison with that in high pressure granulites, garnets in middle-pressure granulites have less almandine and more pyrope components and zones of garnet are fuzzy. We have gotten that the P - T conditions for the simpletic reaction rims are $694^{\circ}\text{C} \sim 842^{\circ}\text{C}$ and $0.716 \sim 1.003\text{GPa}$ by using common geothermometry of two pyroxenes, garnet and clinopyroxene, and geobarometry of garnet-clinopyroxene(orthopyroxene)-plagioclase-quartz as well as internally consistent thermodynamic dataset. Based on these boundary conditons, we have gotten that temperature and pressure are about 900°C and $1.35 \sim 1.39\text{GPa}$ at cores and $807^{\circ}\text{C} \sim 846^{\circ}\text{C}$ and $0.806 \sim 1.05\text{GPa}$ at rim of garnet porphyroblasts in high-pressure granulites from analyses of zones of garnets with Gibbs method as it is confined that mafic minerals do not or little contact with garnets in simpletic assemblage of plagioclase, quartz and little hypersthene. By using the same method, we got that temperature and pressure are 821°C and 0.856GPa at core and 798°C and 0.71GPa at rim of garnets in middle pressure granulites. High-pressure granulites at Dadonggou and Huofangcun record ITD-type P - T paths. Middle-pressure granulites near Dongyanghe River show IBC-type P - T path in early stage of metamorphism, and the P - T path in late stage is the same as that of high-pressure granulites. It follows that high and middle-pressure granulites in northwestern Hebei Province were located at different crustal levels in the early metamorphic granulite phase. They were up lifted on to the same level by quick tectonic denudation in the later stage of metamorphism.

主题词 麻粒岩 变质演化 Gibbs 方法 冀西北

Key words: Granulites; Metamorphic evolution; Gibbs method; Northwestern Hebei Province

分类号: P588.34

Classific. code: P588.34

近几年来河北、山西和内蒙古交界地区麻粒岩研究取得了重大进展。其标志之一是高压麻粒岩的发现（王仁民等 1991；翟明国等 1992；郭敬辉等 1993）。这些研究依据恒山灰色片麻岩中基性麻粒岩包体和蒙青沟基性麻粒岩中石榴石、单斜辉石生成斜方辉石和斜长石的反应关系探讨了斜方辉石生成前高压变质条件的存在。但是以石榴石成分环带为标志的降压变质反应的动态平衡过程给降压变质反应前平衡共生矿物对组分分配确定带来了很大的不确定性，由此使早期高压变质条件确定产生困难。本文通过冀西北的东洋河、大东沟和伙房村地区石榴石基性麻粒岩的矿物组合和石榴石的成分环带的 Gibbs 方法（Spear 1982；1983；1988；1989）分析，确定了两类不同性质的石榴石基性麻粒岩的早期变质条件和 P - T 演化历史。

1 样品地质特征

本文选用了三个有代表性的石榴基性麻粒岩样品进行了分析。其中样品 9272 为石榴二辉

斜长麻粒岩, 取自宣化大东沟岩石地层剖面(取样地点见图1), 与之共生的岩石组合有斜长石榴透辉石岩、斜长透辉石榴岩和黑云二辉麻粒岩等。这套麻粒岩相变质基性岩的原岩成分相当于拉斑玄武岩, 变质年龄上限略大于2400 Ma(沈其韩, 张宗清等1994)。样品92137为糜棱岩化含紫苏辉角闪石榴透辉石岩, 取自赤城艾家沟石墨矿南约5 km的伙房村南沟, 属崇礼群水地庄组。这套变质岩系下部以石榴透辉斜长角闪岩为主, 夹黑云角闪斜长片麻岩、斜长石榴角闪透辉石岩, 下部的靠上部分夹有石榴透辉大理岩和薄层状长石石英岩。上部主要为石榴透辉斜长角闪岩和黑云斜长角闪岩。样品92137取自该岩系的下部。Z92192为角闪石榴二辉麻粒岩, 取自怀安东洋河水文站北约10 km的大虎村东南太古宙英云闪长质片麻岩中约20 m宽的基性麻粒岩夹层。耿元生和吉成林(1994)已经对东洋河地区石榴基性麻粒岩作了较为详细的变质作用研究。

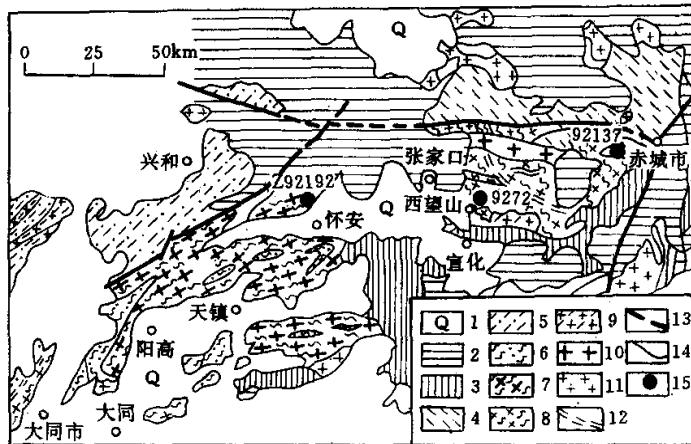


图1 研究区采样地点地质简图

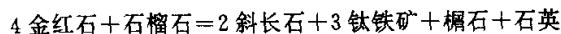
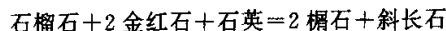
1. 第四系;
2. 古生界至新生界盖层;
3. 中晚元古界盖层;
4. 红期营子群;
5. 孔兹岩系;
6. 中基性麻粒岩和斜长角闪岩类;
7. 花岗质和英云闪长质片麻岩;
8. 花岗闪长质片麻岩;
9. 红色花岗岩和花岗质片麻岩;
10. 中生代碱性花岗岩;
11. 燕山期花岗岩;
12. 刚性剪切带;
13. 断裂;
14. 地质界线;
15. 取样地点

Fig. 1 Sketch geological map showing sampling sites in the studied region

2 岩相学和变质反应

取自宣化大东沟的石榴二辉麻粒岩(样品9272)主要矿物组成为石榴石、单斜辉石、斜方辉石和斜长石, 含有少量的变质反应生成的石英和钛铁矿、榍石等副矿物。就总体而言, 岩石为中粒变晶结构, 存在明显的反应关系。其中榍石主要在石榴石和单斜辉石中呈包体。石榴石中榍石包体周围有放射状裂纹(图2, 样品9272B, 照片A)。单斜辉石主要为次透辉石, 有三个世代: 一是在石榴石和斜方辉石中呈残留的包体和被斜方辉石包围、半包围的反应残余体(图2, 样品9272A、C, 照片A、C); 二是与斜长石、钛铁矿等矿物呈平衡镶嵌结构的中粒单斜辉石; 三是在石榴石周围主要由斜方辉石和斜长石组成的后成合晶结构中的细粒单

斜辉石，它们与粗粒石榴石直接接触（图2，样品9272B，照片B）。有些石榴石中保留有斜长石、石英和钛铁矿细粒集合体，它们并非是石榴石形成的前矿物残留体，而是早期钛矿物（可能是金红石）与石榴石反应的生成物，可能的变质反应为：



斜方辉石主要为紫苏辉石，有两种产状：一是单斜辉石的反应边，多数斜方辉石具有单斜辉石的内核，也常常在钛铁矿周围呈类似的反应边结构；二是与细粒斜长石一起构成石榴石后成合晶反应边（图2，样品9272B，照片C）。这类斜方辉石多呈细而长的不规则形状。后生合晶结构中也有一些细粒斜方辉石呈不规则粒状，与石榴石不接触，被斜长石层隔开（图2，样品9272C）。该样品中也经常可见钛铁矿与紫苏辉石呈后成合晶结构。

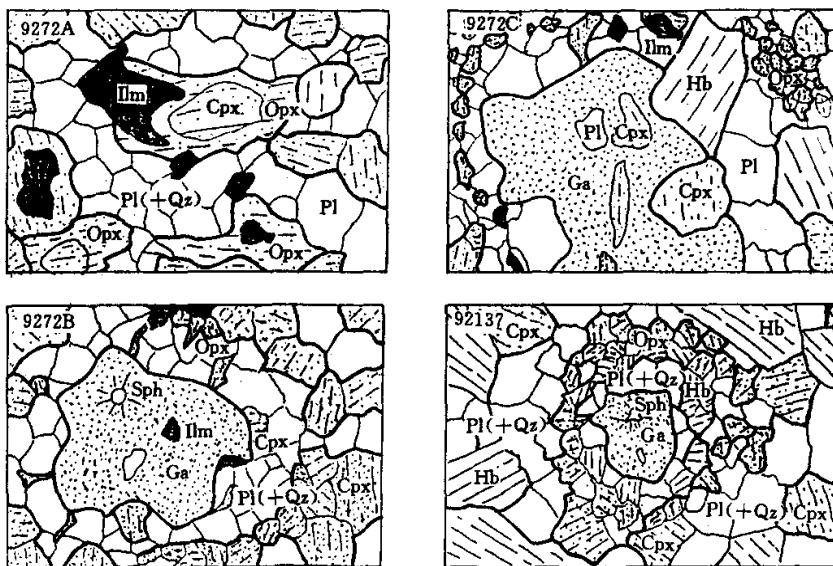


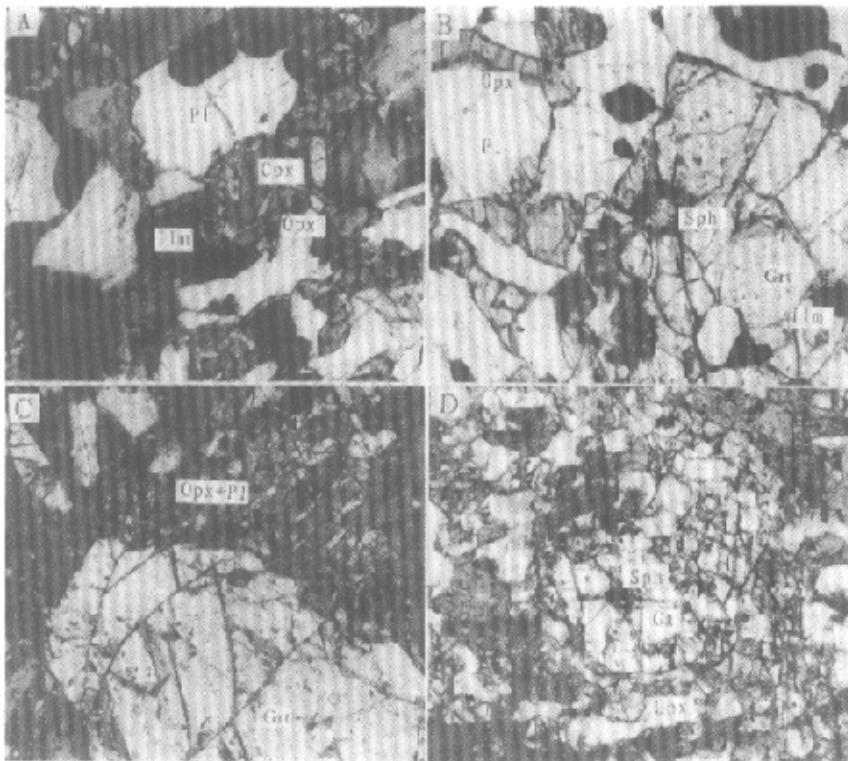
图2 高压麻粒岩的结构特征

Cpx 为单斜辉石；Cpx 为斜方辉石；Ilm 为钛铁矿；Pl 为斜长石；Qz 为石英；Sph 为榍石；Hb 为角闪石；Grt 石榴石；其它说明见正文

Fig. 2 Textural features of high-pressure granulites

取自赤城伙房村附近含紫苏辉石的角闪石榴透辉石岩，斑状变晶结构，变斑晶主要是石榴石，基质矿物为细粒石榴石、单斜辉石、紫苏辉石、棕色角闪石、斜长石和石英。基质的细粒矿物常常呈条带状分布。粗粒石榴石具有明显的微裂隙，斜长石明显黝帘石化，细粒石榴石绕斑晶石榴石分布，单斜辉石也具有类似的特点，表现了核幔构造特征。细粒矿物的成分与粗粒的主矿物边缘成分无明显差异，反映细粒集合体中石榴石和单斜辉石可能是粗粒同类矿物亚颗粒旋转动态重结晶产生，在应力集中部位形成细粒化条带。棕色角闪石可能形成

于变晶糜棱岩化过程同时。一些石榴石周围形成由细粒斜长石、角闪石、单斜辉石、斜方辉石和少量石英组成的后生合晶反应边。粗粒石榴石中有单斜辉石、斜长石、榍石、石英等包体, 楔石包体周围的石榴石发育放射状裂纹(图 2, 样品 92137, 照片 D)。与大东沟石榴二辉麻粒岩相比, 最大差别是角闪石含量显著增加和变晶糜棱岩化特点。



照片说明 A. 样品 9272 中次透辉石 (Cpx)、钛铁矿 (Ilm) 形成紫苏辉石 (Opx) 反应边, 单偏光, 放大 19 倍, 下同。B. 样品 9272 石榴石 (Grt) 变斑晶中的榍石 (Sph)、钛铁矿 (Ilm)、斜长石 (Pl) 等矿物包体, 楔石包体周围形成放射状裂纹, 次透辉石发育紫苏辉石反应边, 单偏光。C. 样品 9272 石榴石变斑晶形成紫苏辉石和斜长石 (已黝帘石化) 后生合晶反应边, 单偏光。D. 样品 92137 变斑晶石榴石内有钛铁矿、石英 (Qz) 和榍石包体, 周围发育了紫苏辉石、斜长石、角闪石 (Hb) 等矿物反应边, 单偏光。

取自怀安东洋河附近的角闪石榴二辉麻粒岩 (Z92192), 主要由角闪石、单斜辉石、斜方

辉石、石榴石、斜长石组成。石榴石作为变斑晶，其中含有单斜辉石、斜长石等矿物包体，在一些不规则巨晶斑状石榴石中见有细粒单斜辉石、斜方辉石、斜长石矿物集合体。耿元生等(1994)认为这些被石榴石巨晶包裹的集合体矿物形成早于石榴石，早期斜方辉石、斜长石集合体经降温生成石榴石、单斜辉石集合体。石榴石斑晶周围发育至少两个阶段的后成合晶反应边。后成合晶反应边的外围常常是细粒斜方辉石和斜长石，靠近石榴石的内侧主要是角闪石、斜长石，少量的斜方辉石、磁铁矿和石英。这种岩石以含有较多的角闪石，石榴石中见有含紫苏辉石、斜长石和单斜辉石的细粒矿物集合体为特征，与大东沟、伙房村石榴基性麻粒岩显著不同。综合上述岩石结构和变质反应特征，东洋河地区石榴基性麻粒岩，与大东沟、伙房村石榴基性麻粒岩具有不同的早期变质历史。

3 麻粒岩的矿物成分及其演化

3.1 石榴石

经过详细的显微镜下研究和电子探针成分分析，发现大东沟和伙房村地区的石榴基性麻粒岩中的石榴石具有明显的成分环带，两者石榴石成分基本相同(表1)。而东洋河地区的石榴基性麻粒岩中石榴石环带不明显，成分与前两者差别较大。

样品 9272 的石榴石中铁铝榴石分子(Alm)为 51.62%~56.40%，锰铝榴石分子(Spec)含量 1.42%~2.45%，镁铝榴石分子(Pyro)22.43%~24.68% 和钙铝榴石分子(Gro)16.86%~24.53%。样品 92137 中 Alm 为 51.92%~59.19%，Spec 为 1.31%~1.68%，Pyro 为 21.10%~21.61%，Gro 为 18.48%~24.80%。这两个样品石榴石的共同特点是存在明显的成分环带，石榴石核心的 Alm 含量低于 52%，边缘高于 56%；核心的 Gro 高于 24.5%，边缘则低于 16.86%(表1)。与上述两样品相比，z92192 样品中石榴石的 Alm 明显偏低(44.43%~47.52%)，Pyro 偏高(30.51%~33.05%)，Gro 与 92137 石榴石边缘部分相当(表1)。在 Alm-Gro-Pyro 图上(图3)，从石榴石核心到边缘 Gro 减少，Alm 增加，Pyro 略有降低，总体成分变化不大。其中 Pyro 偏高可能与原岩成分有关。

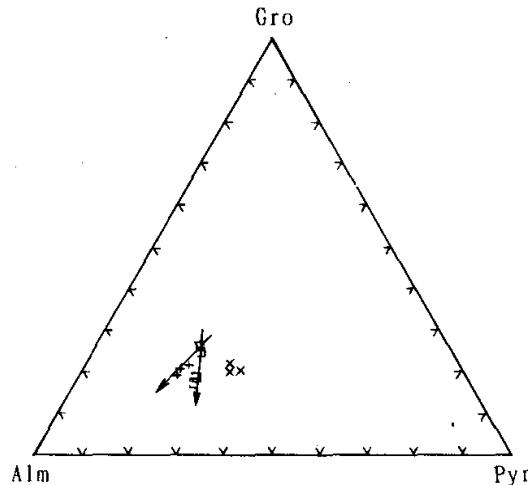


图 3 石榴石 Gro-Alm-Pyro 图
图中剪头表示成分演化；方块、十字、叉号分别为样品 9272、92137、
292192

Fig 3 The Gro-Alm-Pyro diagram of garnets

表1 石榴石成分(重量%)和计算参数

Table 1 Composition (wt %) of garnets and calculated parameters

样品号	9272c	9272m	9272r	92137c	92137m1	92137m2	92137r	z92192r	z92912m1	z92192c
SiO ₂	38.17	38.21	38.02	38.64	37.76	37.64	37.25	38.87	38.71	38.87
TiO ₂	0.09	0.00	0.03	0.09	0.06	0.09	0.03	0.09	0.09	0.08
Al ₂ O ₃	19.43	21.30	21.41	20.92	20.62	20.72	20.82	22.32	22.13	22.16
FeO	25.42	26.87	27.56	24.67	25.88	28.02	26.71	22.25	22.48	22.74
MnO	0.69	1.08	1.18	0.79	0.65	1.04	0.83	0.63	0.92	0.65
MgO	6.20	6.72	6.66	5.76	5.65	5.34	5.23	9.02	8.22	8.25
CaO	9.43	6.70	6.43	9.20	7.79	6.83	7.29	7.55	7.22	7.87
Na ₂ O	0.00	0.04	0.03	0.06	0.06	0.06	0.07	0.10	0.00	0.09
K ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
总量	99.45	100.92	101.31	100.13	98.47	99.74	98.22	100.85	99.79	100.72
阳离子数										
Si	3.013	2.964	2.964	3.007	2.998	2.977	2.978	2.950	2.973	2.963
Ti	0.005	0.000	0.002	0.005	0.004	0.005	0.002	0.005	0.005	0.005
Al	1.808	1.984	1.956	1.919	1.930	1.932	1.963	1.997	2.003	1.991
Fe ⁺³	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ⁺²	1.678	1.743	1.786	1.605	1.719	1.854	1.786	1.412	1.444	1.450
Mn	0.046	0.071	0.077	0.052	0.044	0.070	0.056	0.040	0.060	0.042
Mg	0.729	0.777	0.769	0.668	0.669	0.630	0.623	1.020	0.941	0.937
Ca	0.798	0.557	0.034	0.767	0.663	0.579	0.625	0.614	0.594	0.643
Na	0.000	0.006	0.005	0.009	0.009	0.009	0.011	0.015	0.000	0.013
K	0.000	0.000	0.002	0.000	0.006	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001
总量	8.078	8.065	8.077	8.033	8.041	8.056	8.044	8.055	8.022	8.044
各端元组分百分含量										
Alm	51.62	55.38	56.40	51.91	55.55	59.19	57.80	45.75	47.52	47.20
Spec	1.42	2.25	2.45	1.68	1.41	2.23	1.82	1.31	1.97	1.37
Pyro	22.43	24.68	24.29	21.60	21.61	20.10	20.17	33.05	30.96	30.50
Gros	24.53	17.69	16.86	24.80	21.42	18.48	20.21	19.89	19.55	20.93

注: z92192c 引自耿元生等(1994), 样品号后的 c、m1、m2、r 依次代表石榴石中心到边缘的测点位置。

3.2 单斜辉石和紫苏辉石

按照迪尔(1963)的辉石成分分类, 本区石榴基性麻粒岩中的单斜辉石主要为次透辉石和普通辉石。斜方辉石主要为紫苏辉石。其中单斜辉石的 Wo 分子含量在 43.16%~48.39% 之间变化, Fs 为 14.05%~19.31%, En 为 35.44%~41.10% (表 2)。通常基质单斜辉石中硬玉分子(Jd)和钙镁辉石(Cts)偏高, 前者最高达 5.44%, 后者高达 6.51%。9272 单斜辉石核部的 Jd 和 Cts 之和在 10% 以上。这些特征与阿尔丹地盾南缘东西伯利亚高压麻粒岩单斜辉石十分相似。通常基质中的单斜辉石、斜方辉石中的单斜辉石核心具有较高的 Jd 和 Cts 分子, 后成合晶反应边中的单斜辉石的铝含量相对较低。斜方辉石中 Wo 分子通常小于 1%, Fs 为 31.68%~42.65%, En 58.08%~64.62% (表 2), 均为紫苏辉石。

3.3 其它变质矿物

不同产出状态(不同世代)的斜长石组分变化很大, 基质中斜长石通常为中长石(An

表 2 单斜辉石和紫苏辉石的化学成分(重量%)

Tabel 2 Chemical components (wt%) of clinopyroxenes and hypersthenes

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
9272gi	48.61	0.50	3.98	11.70	0.16	12.05	21.40	0.53	0.00	98.93
9272c1	50.86	0.34	4.11	9.89	0.10	12.87	19.45	0.60	0.02	98.24
9272c2	50.28	0.27	3.68	9.58	0.16	14.15	20.73	0.50	0.00	99.35
9272c3	50.47	0.34	3.99	10.34	0.16	14.11	20.90	0.57	0.02	100.58
9272c	49.66	0.41	3.34	11.25	0.16	12.53	22.27	0.53	0.00	100.16
9272c2	49.61	0.28	3.39	10.75	0.18	12.97	21.15	0.52	0.00	98.84
9272c3	50.26	0.59	3.89	12.05	0.22	12.41	20.91	0.59	0.00	100.94
9272c5	48.73	0.44	3.60	11.41	0.16	12.52	21.78	0.51	0.00	99.16
9272op	50.24	0.00	2.18	26.23	0.34	20.54	0.50	0.01	0.00	100.03
9272op	50.07	0.06	1.77	26.67	0.40	26.67	0.40	0.00	0.01	99.82
92137c	51.03	0.13	1.99	10.11	0.12	12.65	21.34	0.68	0.00	98.05
z92192c	49.45	0.47	5.04	9.75	0.14	12.15	21.19	0.74	0.00	98.94
z92192o	49.88	0.09	2.81	24.03	0.44	21.28	0.46	0.08	0.02	99.09
阳 离 子 数										
9272gi	1.866	0.014	0.180	0.376	0.005	0.689	0.880	0.039	0.000	4.050
9272c1	1.926	0.010	0.183	0.313	0.003	0.726	0.789	0.044	0.001	3.995
9272c2	1.893	0.008	0.163	0.302	0.005	0.794	0.836	0.036	0.000	4.036
9272c3	1.878	0.010	0.175	0.322	0.005	0.782	0.833	0.041	0.011	4.046
9272c	1.881	0.012	0.149	0.356	0.005	0.707	0.904	0.039	0.000	4.053
9272c2	1.893	0.008	0.152	0.343	0.006	0.737	0.865	0.038	0.000	4.042
9272c3	1.884	0.017	0.172	0.378	0.007	0.693	0.840	0.043	0.000	4.035
9272c5	1.866	0.013	0.163	0.365	0.005	0.715	0.894	0.038	0.000	4.059
9272op	1.911	0.000	0.098	0.835	0.011	1.165	0.020	0.001	0.000	4.040
9272op	1.915	0.002	0.080	0.853	0.013	1.162	0.019	0.000	0.000	4.044
92137c	1.954	0.004	0.090	0.324	0.004	0.722	0.875	0.050	0.050	4.023
z92192c	1.874	0.013	0.225	0.309	0.004	0.686	0.860	0.054	0.000	4.027
z92192o	1.899	0.003	0.126	0.765	0.014	1.207	0.019	0.006	0.001	4.039

注: 9272gi 为石榴石中单斜辉石包体, 9272c、c1、c2、c3、c5 分别为基质单斜辉石中从核心到边缘不同的位置, 样品号后 o、op 表示斜方辉石, 测点为样品核心, 92137c、z92192c 为基质中细粒单斜辉石核心。

50.87~56.11)。但是样品 92137 基质中斜长石的 An 为 32.68(表 3)。这可能与晚期的帘石化去钙作用有关。而与紫苏辉石一起组成后成合晶反应边的斜长石主要为培长石和钙长石(最高 An 达 98.60, 耿元生、吉成林 1994)。表明紫苏辉石和钙长石通过石榴石和单斜辉石反应生成。

石榴基性麻粒岩中的角闪石主要为钙质角闪石, 通常 Al₂O₃ 和 Na₂O 含量较高(表 4), Al₂O₃ 含量高达 12% 以上, Na₂O 最高达 3.16%。端元组分计算结果韭闪石和浅闪石质组分占主导地位。此外, 石榴石和单斜辉石中包体榍石的电子探针分析的成分中 Al₂O₃ 含量最高达 2.16%(表 4)。Al 主要与 Ti 呈类质同相替代。这与榴辉岩退变质产物中榍石的成分相当。

表 3 斜长石的化学成分(重量%)
Table 3 chemical composition (wt%) of plagioclases

样品号	9272j	9272s	92137j	z92192j *	z92192s *	z92191
SiO ₂	55.05	38.02	58.19	55.98	45.61	39.01
TiO ₂	0.00	0.10	0.00	0.00	0.04	0.00
Al ₂ O ₃	29.81	21.41	25.99	26.62	33.94	31.40
FeO	0.26	0.24	0.12	0.08	0.24	3.49
MnO	0.02	0.00	0.00	0.02	0.06	0.06
MgO	0.05	0.02	0.06	0.03	0.01	0.02
CaO	11.10	11.14	7.69	10.03	18.12	25.52
Na ₂ O	4.56	4.79	8.59	5.11	1.61	0.20
K ₂ O	0.38	0.04	0.25	0.37	0.05	0.00
总量	101.23	100.29	100.89	98.64	99.68	99.70
端元组分百分含量						
An	56.05	56.11	32.68	50.87	85.91	98.60
Ab	41.67	43.65	66.06	46.90	13.81	1.40
Or	2.28	0.24	1.26	2.23	0.28	0.00

注: 样品号后 j 表示基质中斜长石, s 表示后成合晶反应边中斜长石。

表 4 角闪石和榍石的化学成分(重量%)
Table 4 Chemical compositions (wt%) of hornblendes and sphenes

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
z92192Hb _j	42.23	1.36	12.05	12.86	0.14	13.43	11.31	3.16	0.42	98.01
z92192Hb _s	42.00	1.80	12.43	12.48	0.06	13.90	11.62	3.14	0.58	98.01
92137Hb _j	42.44	2.22	10.97	15.48	0.12	11.17	11.41	2.08	1.34	97.23
9272Sph _g	29.03	36.78	2.16	0.99	0.00	0.09	27.10	0.24	0.04	96.43
9272Sph _c	30.34	39.05	1.53	1.43	0.08	0.04	28.63	0.06	0.00	101.15

注: Hb_j 为基质中角闪石, Hb_s 为后生合晶反应边中的角闪石, Sph_g 为石榴石中榍石包体, sph_c 为单斜辉石中榍石包体。

4 关于石榴石成分环带问题的讨论

近年来研究证明, 大部分变质固溶体矿物都存在着成分环带 (Trace 1982; 刘树文 1991; 莱斯是芹等 1994; Pattison et al. 1994), 通常成分环带有两种类型即生长环带和扩散环带。生长环带可用来计算变质演化的 P-T 路径 (Spear 1983, 1988, 1989), 扩散环带可用来计算变质岩区的冷却速率和抬升速率 (Lindstrom 1991; Spear 1992)。生长环带从矿物核心到边缘呈有规律的成分递增或递减变化, 主要受净转换变质反应控制。通常扩散环带主要表现为矿物均一化的内核和很陡组分梯度的边缘。扩散环带主要受接触矿物之间可交换组分的交换反应控制, 其影响因素主要有三个: (1) 可交换组分的接触矿物, (2) 封闭温度, (3) 时间和矿物的粒径。目前讨论最多的是石榴石和黑云母之间的组分交换。由于共存矿物对之间的组分交换, 通常铁镁交换温度计记录的温度低于麻粒岩峰期变质温度 (Frost 1989)。Pattison et al. (1994) 的研究证明, 麻粒岩相变质的 Ca-Fe-Mg-Al-Si-O 体系的矿物组合在峰后降温过程中与可交

换铁镁组分矿物相直接接触的石榴石、单斜辉石和斜方辉石的铁镁组分被明显再造，但石榴石中的钙和斜方辉石中的铝组分基本保留了峰期变质的组分，它们可以记录峰期变质条件。而与长石和石英直接接触或被二者包围的石榴石、单斜辉石和斜方辉石基本未发生组分交换，保留了峰期组分特点。本文所研究样品石榴石的成分变化特征表明它们的成分环带基本保留了生长环带特点，并由于石榴石外围的后成合晶反应边中与石榴石接触的矿物主要是斜长石和石英，紫苏辉石与石榴石接触很少，基本缺少铁镁交换条件。在这种条件下即使石榴石颗粒很小，仍能保存变质生长的组分特征（Pattison et al. 1994）。

5 变质作用的 Gibbs 方法分析

5.1 传统温度压力计的适用性及其限制

目前麻粒岩温度的确定方法主要是矿物对交换温度计，例如二辉石温度计、石榴石-单斜辉石温度计、石榴石-斜方辉石温度计、石榴石-黑云母温度计等。这些温度计均使用矿物对间的铁和镁交换，要求矿物对之间相互接触达到交换平衡。实践证明存在生长矿物环带麻粒岩矿物组合只有矿物接触带附近才能满足交换平衡的要求，很难确定矿物对环带之间的平衡性，因此只能用于相互接触部分的平衡温度测定，加之后期封闭温度的影响使其存在较大的不固定性。净转换温压计和内部一致性热力学温度压力计也只能适用于相互接触的平衡共生的矿物组合，很难确定连续变质反应早期矿物核部的 $P-T$ 条件。上述讨论的麻粒岩样品均存在矿物环带，传统的温度压力计只适用于石榴石边缘和后成合晶反应晕的温度压力的确定。本文使用二辉石温度计（Wood and Banno 1973；Wells 1977）、石榴石-单斜辉石温度计（Ellis and Green 1979；Powell 1985）、Berman（1988, 1991）的内部一致性热力学资料和 TWQ 国际公认的 PTX 分析软件，计算了样品的石榴石边缘及后成合晶反应边的温度压力条件，并用石榴石-单斜辉石（斜方辉石）、斜长石和石英（GCPQ 和 GOPQ）净转换反应压力计（Newton and Perkins 1982；Powell and Holland 1988；Moecher 1988；Perkins and Chipera 1985）计算了反应压力（表 5）。二辉石温度计获得的温度为 $820^{\circ}\text{C} \sim 842^{\circ}\text{C}$ ，石榴石-单斜辉石温度计为 $694^{\circ}\text{C} \sim 765^{\circ}\text{C}$ ，明显受退化变质过程铁镁交换的影响，记录温度偏低。TWQ 方法（石榴石、单斜辉石、斜方辉石、斜长石和石英）得到温度 807°C ，压力 $0.72 \sim 1.00\text{GPa}$ （GCPQ 和 GOPQ），TWQ 方法得到压力 0.806GPa （表 5）。不难看出石榴和单斜辉石温度计算的温度明显偏低，各种压力计计算的压力较为集中。

5.2 Gibbs 方法

Gibbs 方法是 Spear (1982) 提出，即使用吉布斯-杜亥姆方程、质量平衡方程和固溶体矿物的差异方程组成的线性方程组来分析变质矿物组合平衡过程和条件（Spear 1983, 1988, 1989）。Gibbs 方法的三个组成部分为：

$$(1) 0 = S_k dT - V_k dP + X_{k,i} d\mu_{k,i}$$

$$(2) 0 = \sum v_{k,i} d\mu_{k,i}$$

$$(3) 0 = -(d\mu_{k,i} - d\mu_{k,d}) - (S_{k,i} - S_{k,d}) dT + (V_{k,i} - V_{k,d}) dP + \sum_i (\partial G_k / (\partial X_{k,i} \partial X_{k,i}))_{P,T} dX_{k,i}$$

表 5 石榴石和单斜辉石向斜方辉石和斜长石转变的温度压力

Table 5 Temperature and pressure for transition of garnets
and clinopyroxenes into orthopyroxenes and plagioclases

样品号	温 度(℃)				
	PO	EG	W	WB	TWQ
9272r	743	765	820	842	807
92137r	694	716		827	
样品号	压 力(GPa)				
	NP	M	PH	PC	TWQ
9272r	0.805	0.816	0.720	0.816	0.806
92137r	1.003	0.943	0.759	0.872	

注: PO 据 Powell(1985); EG 据 Ellis and Green(1979); W 据 Wells(1977); WB 据 Wood and Bannos(1973); TWQ 据 Berman(1991); NP 据 Newton and Perkins(1982); M 据 Moeller(1988); PC 据 Perkins and Chipera(1985)。

式中 S 为摩尔熵、 V 为摩尔体积、 X 为矿物端元组分摩尔分数、 μ 为化学位, 脚标 k 代表矿物相、i、j 和 d 为矿物相中的第 i、j 和 d 组分, v 为式量系数。式(1)是每个矿物的吉布斯-杜亥姆方程, 平衡共生矿物组合中任何矿物都存在这样一个方程; 式(2)是体系中独立变质反应的质量平衡方程; 式(3)是所选定固溶体矿物的差异方程, 通过式(1)、(2)和(3)的组合将变质作用中矿物组分变化与热力学强度变量联系起来, 即 Gibbs 方法的线性方程组(见下文)。因为 Gibbs 方法以变质作用中的连序的净转换反应的热力学方程为基础, 通过吉布斯-杜亥姆方程将变质反应中组分化学位与温度压力条件建立起函数关系, 进而通过固溶体矿物的差异热力学方程将矿物端元组分变化直接与温度压力建立起热力学函数关系, 最后通过变质平衡体系的强度变量关系方程组解出所需要的参数, 所以具有内部一致性特点, 从理论上讲要比矿物对温压计只通过一种组分或几种组分分配确定变质条件可靠性更高, 因此国外已经广泛用于变质泥质岩中矿物环带记录的 $P-T-t$ 轨迹研究, 但是还没有应用于变质基性岩的实例。本文首次将此方法应用于石榴基性麻粒岩研究, 这并不意味着 Gibbs 方法只适于变质泥质岩研究, 因为它的理论基础是平衡热力学体系, 并不是泥质岩的变质平衡体系。广泛应用变质泥质岩的主要原因是这个体系固溶体矿物少(多为一、二个)计算处理方便, 又建立了较完善的计算机程序, 只要有了准确的矿物环带的成分数据输入计算机, 立即可得到计算结果。与变质泥质岩相比, 变质基性岩体系要复杂得多, 表现为大多数矿物都为固溶体矿物, 一些固溶体矿物的结构并不很清晰(如主要造岩矿物角闪石等), 内部一致性热力学数据库不完善, 因此还不能编制出适于整个变质基性岩体系的 Gibbs 方法计算机程序, 增加了计算上的难度。本文讨论的变质基性岩体系是该体系中相对较简单的无含水矿物的麻粒岩体系, 所用的固溶体矿物端元组分均有了内部一致性的热力学数据, 这样才有可能应用 Gibbs 方法进行有效的计算。

5.3 石榴基性麻粒岩的 Gibbs 方法分析

基性麻粒岩的系统组分为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, 系统组分数 $C=7$ 。基本的矿物组成是石榴石、单斜辉石、斜长石、石英、榍石和钛铁矿, 矿物相数 $P=6$, 自由度

$F=3$ 。紫苏辉石主要以石榴石的后成合晶反应边产出，因此不属于石榴石、单斜辉石矿物组合。石榴石和单斜辉石矿物组合的固溶体矿物斜长石主要是钙长石(An)和钠长石(Ab)，为了计算方便，石榴石(Grt)选用铁铝榴石(Alm)、镁铝榴石(Pyr)和钙铝榴石(Gro)三个端元组分，单斜辉石选用透辉石(Di)、钙铁辉石(Hd)和硬玉(Jd)三个端元组分，石英(Qz)、榍石(Sph)和钛铁矿(Ilm)作为纯组分。相组分数为11，共有5个独立变质反应。据Gibbs方法可得到如下线性方程组：

$$\left[\begin{array}{cccccccccccc|c} S_{Qz} & -V_{Qz} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{Pl} & -V_{Pl} & 0 & X_{An} & X_{Ab} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{Gt} & -V_{Gt} & 0 & 0 & 0 & X_{Alm} & X_{Pyr} & X_{Gro} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{Cpx} & -V_{Cpx} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X_{Di} & X_{Hd} & X_{Jd} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{IIm} & -V_{IIm} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ S_{Sph} & -V_{Sph} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 3 & -1 & 0 & -2 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 3 & 0 & -1 & -2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 3 & -3 & 0 \\ -S_{Ap} & V_{Ap} & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{AA} & G_{AG} \\ -S_{Gp} & V_{Gp} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{GA} & G_{GG} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} dT \\ dP \\ d\mu_{Qz} \\ d\mu_{An} \\ d\mu_{Ab} \\ d\mu_{Pyr} \\ d\mu_{Gro} \\ d\mu_{Di} \\ d\mu_{Hd} \\ d\mu_{Jd} \\ d\mu_{IIm} \\ d\mu_{Sph} \\ dX_{Alm} \\ dX_{Gro} \end{array} \right] = 0$$

注： $-S_{Ap}=-(S_{Alm}-S_{Pyr})$ ； $V_{Ap}=(V_{Alm}-V_{Pyr})$ ； $G_{AA}=[(\partial^2 G_{AA}/\partial(X_{Alm})^2)]_P, X_{Gro}$ ； $G_{AG}=[(\partial^2 G_{AG}/\partial X_{Alm}\partial X_{Gro})]_P$ ； $-S_{Gp}=-(S_{Gro}-S_{Pyr})$ ； $V_{Gp}=(V_{Gro}-V_{Pyr})$ ； $G_{GA}=[(\partial^2 G_{GA}/\partial(X_{Gro})^2)]_P, X_{Pyr}$ ； $G_{GG}=[(\partial^2 G_{GG}/\partial X_{Alm}\partial X_{Gro})]_P$ ； X_i 为固溶体矿物端元组分摩尔分数。

在石榴石的三个端元组分，只有两个是独立变量，体系中温度(T)、压力(P)和 X_{Alm} 、 X_{Gro} 四个变量中取三个为独立变量，以样品9272石榴石后成合晶反应边矿物组合的 $P-T$ 条件和组分做边界条件，分别在等温和等压条件下解上述线性方程组，得到：

$$(\partial T/\partial X_{Alm})_P, X_{Gro} = 522.50, (\partial T/\partial X_{Gro})_P, X_{Alm} = 1534.00$$

$$(\partial P/\partial X_{Alm})_T, X_{Gro} = 35450.67, (\partial P/\partial X_{Gro})_T, X_{Alm} = 93945.53$$

$$\Delta T = 522.50 \times (X_{Alm} - 0.564) + 1534.00 \times (X_{Gro} - 0.1686)$$

$$\Delta P = 35450.67 \times (X_{Alm} - 0.564) + 93945.53 \times (X_{Gro} - 0.1686)$$

应用上述算式得到了三个样品的 $P-T$ 条件及其演化特征(表6)，9272石榴石核部记录的温压条件为900℃、1.35GPa，边缘807℃、0.806GPa。92137石榴石核部温压条件为905℃、1.39GPa，边缘846℃、1.05GPa。z92192石榴石核部821℃、0.856GPa，边缘798℃、0.71GPa。东洋河地区与大东沟、伙房村地区石榴石基性麻粒岩变质条件存在明显差异。

5.4 石榴基性麻粒岩的 $P-T$ 路径

从计算结果(表6)看出取自东洋河附近的z92192只保存了中压麻粒岩相的变质条件，这与耿元生等(1994)确定的变质条件和演化历史一致，也与石榴石中保存有紫苏辉石和斜长石等早期包体的结构特征吻合，说明该样品的石榴石是由紫苏辉石矿物组合等温等压降温进

表 6 石榴石环带记录的温度和压力

Table 6 Temperature and pressure recorded by zones of garnets

样品号	T(℃)	边缘		近边缘部分		近核心部分		核心	
		P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)	P(GPa)	T(℃)
9272	807	0.806	814	0.840			900	1.350	
92137	846	1.050	866	1.170	872	1.26	905	1.390	
z92192	798	0.710	802	0.741			821	0.856	

注: 计算均以 9272 样品石榴石边缘温度压力为基准。

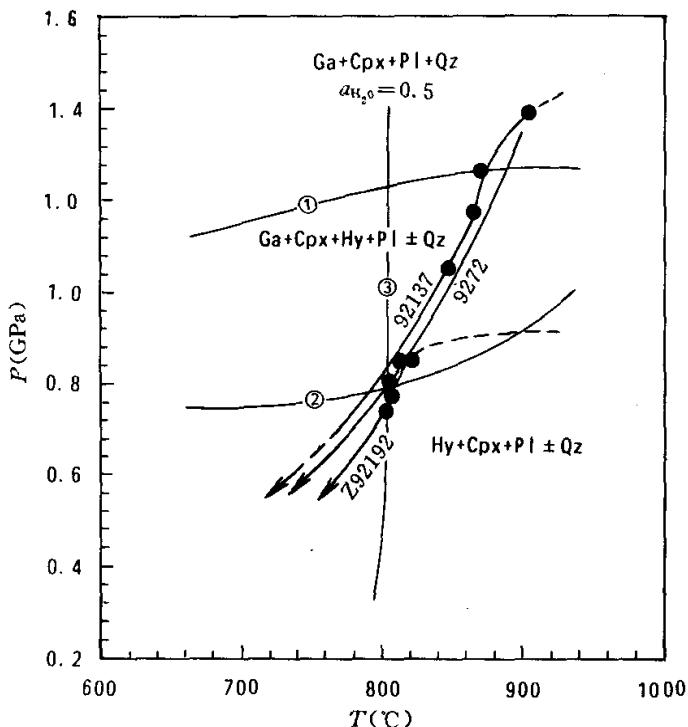


图 4 两种不同麻粒岩的 P-T 路径

曲线上数字表示样品号, 坚线表示水活度为 0.5 时角闪石生成二辉石曲线③; 横曲线①、②引自 Wood(1987); 带箭头的曲线为 P-T 路径

Fig. 4 P-T paths for two types of granulites

入石榴石+单斜辉石矿物组合稳定区产生的, 而紫苏辉石和斜长石构成的石榴石反应边则记录了近等温降压的演化历史, 最后因水活度升高和温度下降形成了斜长石和角闪石的稳定矿物组合。因此, 东洋河地区的基性麻粒岩经历了早期等压降温与晚期近等温降压的两阶段变质演化, 形成于中压变质条件。但是, 取自大东沟和伙房村的样品 9272、92137 形成于相同

的变质条件，并具有近相同的演化历史（表 6），其石榴石核部记录了高温和高压的变质条件，岩石的变质演化为近等温降压的 $P-T$ 路径，未出现早期等压降温的演化历史。在 Wood (1987) 玄武岩相关系图（图 4）上，石榴石核部的成分点落在石榴石、单斜辉石和斜长石稳定区，经石榴石-二辉石-斜长石稳定区，进入斜长石、二辉石稳定区，这与岩石结构演化关系完全一致。这一结果与翟明国等 (1992)、郭敬辉等 (1993) 报道的冀西北地区的高压麻粒岩一致，似乎在空间上构成了 NE—NEE 向的构造线。这方面还有待于进一步工作证实。东洋河石榴基性麻粒岩和大东沟、伙房村石榴基性麻粒岩的晚期变质演化均经历了相同的近等温降压的快速抬升的演化过程。二者早期变质条件的不同反映了它们是位于不同构造层次的麻粒岩，在太古宙晚期经历了构造剥蚀而快速抬升。

6 结 论

(1) 在详细岩石学研究基础上充分限定环带石榴石与相邻的接触矿物（很少或无可交换的铁镁矿物）是可以避开铁镁组分扩散的影响。Gibbs 方法仍可适用于高级变质岩石的矿物生长环带研究。该方法可以弥补组分交换温度计和净转换矿物压力计的不足，能够合理地确定具有生长环带矿物核部的温度压力等变质条件。Gibbs 方法不仅适用于变质泥质岩石而且适用于变质基性岩石。

(2) 冀西北地区存在中压和高压两种不同的石榴基性麻粒岩。它们早期经历了不同的演化历史：中压麻粒岩早期为等压降温；晚期为近等温降压，高压麻粒岩只记录了近等温降压的演化过程。

(3) 两种不同的石榴石变质基性岩的 $P-T$ 路径表明变质早期处于不同的构造背景，中压麻粒岩早期形成于板底垫托的变质演化过程，晚期与高压麻粒岩一起经历了构造剥蚀的抬升过程。高压麻粒岩的 $P-T$ 路径与造山带的构造背景一致。由于构造剥蚀抬升使不同构造层次上的麻粒岩处于相同的构造层次上。

参 考 文 献

- 王仁民, 陈珍珍等. 1991. 恒山灰色片麻岩和高压麻粒岩包体及其地质意义. 岩石学报, 8 (4): 36~46
 刘树文, 林强. 1991. 冀东角闪石环带记录的 $P-T-t$ 轨迹. 长春地质学院学报, 21 (2): 129~134
 沈其韩, 张宗清等. 1994. 冀西北大东沟富石榴石基性麻粒岩的岩石学、地球化学和同位素年龄. 见：钱祥麟, 王仁民主编. 华北北部麻粒岩带地质演化. 北京: 地震出版社, 120~129
 耿元生, 吉成林. 1994. 河北怀安东洋河地区石榴石基性麻粒岩的变质演化. 见：钱祥麟, 王仁民主编. 华北北部麻粒岩带的地质演化. 北京: 地震出版社, 89~99
 郭敬辉等. 1993. 怀安冀西北大东沟早前寒武纪高压麻粒岩混杂岩带地质特征、岩石学和同位素年代学. 岩石学报, 10 (4): 329~341
 翟明国, 郭敬辉等. 1992. 中国华北高压麻粒岩的发现及初步研究. 中国科学, 12 (B): 1325~1330
 斯是芹, 贺义兴等. 1994. 中国北方孔兹岩系矿物的成分环带. 地质出版社. 北京: 41~66
 Berman R G. 1988. Internally consistent thermodynamic data for the minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. J. Petrol., 29: 445~522

- Berman R G. 1991. Thermobarometry: using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications. Canadian Mineralogist, 29: 833~856
- Ellis D J and Green D H. 1979. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. Contrib. Mineral. Petrol., 86: 359~373
- Frost B R and Chacko T. 1989. The granulite uncertainty principle: limitations on thermobarometry in granulites, J. Geol., 97: 435~450
- Lindstrom R, Viitanen M and Juhanoja J. 1991. Geospeedometry of metamorphic rocks: examples in the Rantasalmi-Sulkava and Kiuruvesi areas, Eastern Finland. Biotite-garnet diffusion couples. J. Metamorphic Geol., 9: 181~190
- Moecher D P and Essene E J and Anovitz L M. 1988. Calculation and application of clinopyroxene-garnet-plagioclase-quartz geobarometers. Contrib. Mineral. Petrol., 100: 92~106
- Newton R C and Perkins D. 1982. Thermodynamics garnet-plagioclase-orthopyroxene (clinopyroxene)-quartz. America Mineralogist, 67: 203~222
- Perkins D and Chipera S J. 1985. Garnet-orthopyroxene-plagioclase-quartz barometry: refinement and application to the Enlish River subprovince and the minnesota River Valley. Contrbul. Mineral. Petrol., 89: 69~80
- Pattison R M and Begin N J. 1994. Zoning patterns in orthopyroxene and Garnet in granulite; implications for geothermometry. J. Metamorphic Geol., 12: 387~410
- Powell R. 1985. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 1. methods and a worked example, Journal of Metamorphic Geology., 3: 327~342
- Powell R and Holland T J B. 1988. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer programs. J. Metamorph. Geol., 6: 173~204
- Spear F S, Ferry J M and Rumble D. 1982. Analytical formulation of phase equilibria: The Gibbs method. In Ferry ed. Characterization of Metamorphism Through Mineral Equilibria. Mineralogical Society of America Review in Mineralogy, 10: 105~152
- Spear F S and Silverstone J. 1983. Quantitative P - T paths from zoned minerals; Theory and tectonic applications. Contrib. Mineral. Petrol., 83: 348~357
- Spear F S. 1989. Relative thermobarometry and metamorphic P - T paths. In Daly J S et al. ed., Evolution of Metamorphic Belts
- Spear F S. 1989. The Gibbs method and Duhem's theorem: the quantitative relationships among P , T , chemical potential, phase composition and reaction progress in igneous and metamorphic systems. Contrib. Mineral. Petrol., 99: 249~256
- Spear F S and Florence F P. 1992. Thermobarometry in granulites: Pitfalls and new approaches. Precambrian Res., 55: 209~241
- Trace R J. 1982. Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals. In Ferry ed., Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria. Mineralogical Society of America Review, 10: 355~397
- Wells P R A. 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. Contrib. Mineral. Petrol., 62: 129~139
- Wood B J. and Banno S. 1973. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene reationship in simple and complex systems. Contrib. Mineral. Petrol., 42: 109~124
- Wood B J. 1987. Thermodynamics of multicomponent systems containing several solid solutions. In Carmichael and Eugster (ed), Reviews in Mineralogy, 17: 71~96