

# Raman garnet quartz manometer and its application—Taking the reconstruction process of orogenic process in Songduo metamorphic belt, Xizang Province as an example

Xueqing Qin

Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China

## Abstract

Metamorphic studies play a crucial role in unraveling the geological evolution of subduction zone orogenies. Conventional mineral thermobarometry and phase equilibrium modeling can be biased due to retrograde metamorphism and fluid activity. This study focuses on the garnet-quartz inclusion barometer, employing micro-laser Raman spectroscopy to analyze eclogites from the Sumdo metamorphic belt, Lhasa. Results show that quartz inclusions retain residual stresses up to 0.84 GPa, with a maximum entrapment pressure of 2.08 GPa at 560–630°C. This physical approach provides a robust alternative for high-silica eclogites experiencing rapid exhumation and fluid-absent disequilibrium, complementing traditional chemical methods.

## Keywords

Microscopic laser Raman spectroscopy; Mineral encrusted thermobarometer; Sumdo eclogite

# 拉曼光谱石榴子石 – 石英压力计的原理及应用——以西藏松多高压变质为例

秦雪晴

中国地质科学院地质研究所, 中国 · 北京 100037

## 摘 要

变质作用研究对揭示俯冲带造山事件的地质演化历史至关重要。传统矿物温压计和相平衡模拟受退变质作用及流体活动影响, 可能导致结果偏差。本文以石榴子石-石英包裹体压力计为例, 介绍显微激光拉曼矿物包裹体压力计原理, 并应用于拉萨松多变质带榴辉岩。结果表明, 退变质榴辉岩中石英包裹体的残余应力达 0.84 GPa, 在 560–630°C 捕获温度下的最大捕获压力为 2.08 GPa。该方法为快速折返、缺水平衡的高硅榴辉岩及复杂环带矿物提供了有效的物理测算手段, 是对传统化学分析的重要补充。

## 关键词

显微激光拉曼光谱; 矿物包裹体温压计; 松多榴辉岩

## 1 引言

变质作用研究对揭示俯冲带演化具有重要意义, 但传统温压计(如矿物对温压计和相平衡模拟)在快速折返或化学不平衡条件下存在局限。显微激光拉曼光谱技术的发展为解决这一问题提供了新途径——基于弹性性质的拉曼压力计, 通过物理测量避免了化学平衡误差。其中, 石榴子石-石英包裹体体系因石英成分稳定、分布广泛且压缩性高(Hemley, 1987), 成为理想研究对象。高温高压下捕获的石英包裹体各向异性弱(Angel et al., 2015), 更符合理论模型, 提高了计算精度<sup>[1]</sup>。

本文以西藏松多榴辉岩为例, 使用石榴子石-石英包裹体拉曼压力计, 通过石英 464 cm<sup>-1</sup> 峰的偏移量测定残余应力, 限定变质温压演化范围, 并与相平衡模拟结果进行对比, 为该地区地质过程研究提供新方法。

## 2 拉曼光谱石榴子石 – 石英压力计的原理及测试方法

### 2.1 原理

矿物包裹体在常温常压下保留的应力与被捕获时存在的应力之间存在一定的函数关系, 这是矿物包裹体弹性拉曼压力计的理论基础。通过测定矿物包裹体在常温常压下保留的残余应力, 结合寄主矿物与包裹体矿物的弹性参数, 建立状态方程来计算包裹体被捕获时的温压条件<sup>[2]</sup>。

【作者简介】秦雪晴(1997–), 女, 中国山东日照人, 硕士, 从事变质岩石学研究。

2.1.1 拉曼光谱

拉曼散射在 1928 年由印度科学家 Raman 发现，指入射光子与分子发生非弹性散射，导致频率改变的现象。拉曼光谱的谱峰位置反映分子振动能级变化，取决于化学键性质及晶体结构，与激光频率无关；峰强度则与物质浓度相关。该技术可探测分子振动、晶格振动等信息，广泛应用于化学、材料及地质学等领域。

在矿物学研究中，拉曼光谱是一种重要的分析手段，可用于矿物鉴定和包裹体成分分析。以石英为例，该矿物属于三方晶系并表现出压电性。研究表明，常温常压  $\alpha$ -石英的拉曼主峰源于其硅氧四面体的 O-Si-O 键角振动 (Etchepare et al., 1974; 高晓英等, 2021)。其拉曼活性振动模式可归类为 4 种  $A_1$  模式和 4 种 E 模式 (She et al 1971)。当石英受到非静水压应力作用，即各晶轴方向应力不等时，E 模式会因光子分裂效应而造成谱峰位移 (Brigg & Ramdas, 1977) [3]。在球形模拟简化计算中，通常采用  $A$  模式中的  $465\text{ cm}^{-1}$  和  $207\text{ cm}^{-1}$  峰进行简化分析。

表 1 常温常压下石英晶体拉曼振动模式参考数据改自 (Morana, 2020)

| 散射几何           | 模式    | 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 原子振动的主要类型 |
|----------------|-------|-------------------------|-----------|
| $\bar{y}(zz)y$ | $A_1$ | 207.62(6)               | 硅氧四面体旋转   |
|                |       | 355.69(6)               | 硅氧四面体弯曲   |
|                |       | 465.015(6)              | 桥氧模式      |
|                |       | 1082.3(2)               | 硅氧四面体拉伸   |

在石榴子石-石英包裹体拉曼温压计应用中， $207\text{ cm}^{-1}$  峰因与寄主矿物的  $216\sim 246\text{ cm}^{-1}$  峰重叠而存在干扰 (Bersani et al., 2009)。为降低影响，本文选用  $464\text{ cm}^{-1}$  峰进行拉曼应力测量，以提高温压计可靠性。

2.1.2 残余应力

残余应力是指岩石在经历成岩作用、变质改造及构造变形等地质过程后，仍能长期保存于地壳中的内应力 (Tan and Kang, 1991)，这种应力记录了岩石演化历史中的力学响应。在颗粒或亚颗粒尺度上，矿物之间的弹性相互作用也能

产生非常显著的非静岩压力 (Moulas et al., 2013)。当造山活动中的岩石未发生塑性变形或脆性破坏时，矿物包裹体与寄主矿物之间的弹性响应会被保留下来。在此情况下，包裹体从深部捕获到折返地表的過程中，其内部应力状态及弹性特征成为记录原始温压条件的有效载体。所包含的残余应力的多少取决于包裹体和寄主矿物的物理参数和捕获时的环境温度压力条件 [4]。

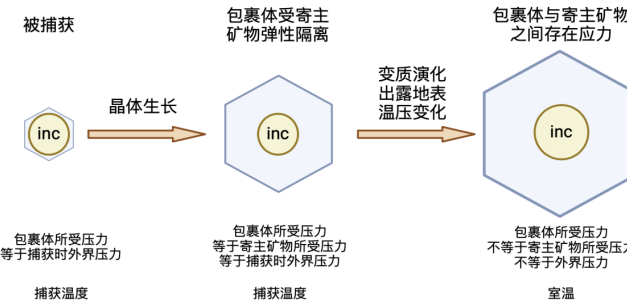


图 1 寄主矿物-包裹体体系弹性压力的保存与变化 (改自 Angel et al., 2015)

该方法已广泛应用于石榴子石中的石英包裹体 (Zhong et al., 2019)(Murri et al., 2022) 石英晶体相较于石榴子石有更大的膨胀系数，因此在被石榴子石包裹随榴辉岩出露至地表的过程中，石英内部会保留部分应力。残余应力的大小受石英和石榴子石自身的物理参数影响，同时也与石英被包裹时所处的环境温度与压力条件密切相关。

2.1.3 拉曼光谱与矿物所受应力之间的关系

石英作为地壳中广泛分布的矿物，其振动光谱特征已被深入研究。研究表明，石英的拉曼光谱特征受控于温度、压力及化学成分等多重因素。前人工作系统分析了常温常压下石英拉曼光谱的温度依赖性 (Raman et al., 1940; Gillet et al., 1990)，并在室温条件下建立了最高 25 GPa 压力范围内的拉曼光谱数据库 (Hemley, 1987; Castex et al., 1995)。这些研究为理解高压条件下石英拉曼峰位的位移机制提供了重要依据，揭示了压力对矿物振动特性的调控规律 [5]。

表 2 不同压力下石英的原子间距离和角度改自 (Levien et al., 1980)

|                 | 1 atm        | 20.7 ( kbar ) | 37.6 ( kbar ) | 48.6 ( kbar ) | 55.8 ( kbar ) | 61.4 ( kbar ) |
|-----------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 四面体内角           |              |               |               |               |               |               |
| Si-O-Si ( deg ) | 143.73 ( 7 ) | 139.9 ( 2 )   | 137.2 ( 2 )   | 135.8 ( 2 )   | 135.1 ( 1 )   | 134.2 ( 1 )   |

实验观察得到随着压力的增加，石英 Si-O-Si 角从 1atm 时的  $143.73^\circ$  变为 61 kbar 时的  $134.2^\circ$  (Levien et al., 1980)。Hemley 等人在  $T=298\text{ K}$  的条件下，观察了石英在不同压力下的显微激光拉曼光谱谱峰变化。实验结果表明，随着压力的增加，石英的特征峰波数也呈现出相应的增加趋势，二者之间存在着明显的正相关关系。Schmidt 等人在  $0.1\text{MPa}\sim 2.1\text{GPa}$  的压力和  $23\sim 800^\circ\text{C}$  的温度下，用石

英两个特征峰的谱峰频移拟合出沿不同等温线的压力的函数，对于石英的  $464\text{ cm}^{-1}$  峰，其峰频移量  $\Delta\nu < 20\text{ cm}^{-1}$  时的压力变化可表示为：

$$P(\text{MPa}) = 0.36079[(\Delta\nu_P)_{464}]^2 + 110.86(\Delta\nu_P)_{464}$$

因此，基于显微激光拉曼光谱对矿物包裹体残余应力的测定结果，结合寄主-包裹体矿物对的弹性参数，可建

立温压反演模型，从而限定包裹体初始捕获时的温压条件（Morana, 2020）

## 2.2 方法

石榴子石-石英包裹体残余应力分布主要受寄主矿物与包裹体弹性性质差异及其被捕获时的温压条件控制。该弹性压力计原理由 Rosenfeld 等（1961）首次提出，通过分析石榴子石中具双折射晕的石英包裹体，基于矿物弹性应变定量反演捕获压力。现代显微拉曼技术的应用显著提升了拉曼峰位测量精度（Enami et al., 2007）。由于石榴子石与石英压缩系数差异显著且 P/T 斜率较小，该体系成为理想的地质压力计<sup>[6]</sup>。

Angel 等（2015）提出的两阶段计算方法通过模拟矿物包裹体从捕获温压（P-T）至地表条件的演化过程见图 3。

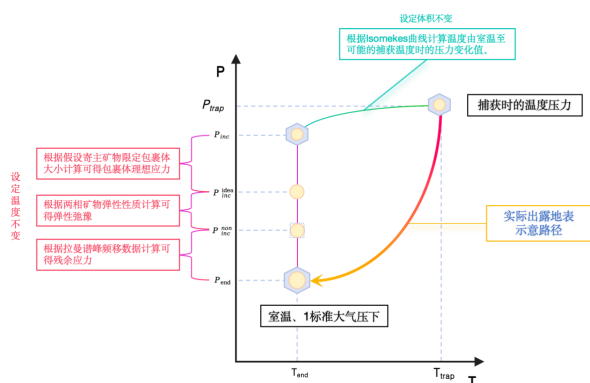


图2 捕获温压计算原理示意图

改自 (Angel et al., 2015)(Mazzucchelli et al., 2019)(高晓英等., 2021)

Enami 等（2007）利用显微激光拉曼光谱对榴辉岩相、绿帘角闪岩相和角闪岩相变质岩中的石英进行了系统分析，发现其拉曼频移与峰期变质压力呈正相关。基于拉曼光谱的残余压力计算结合数值模拟，为研究榴辉岩变质演化提供了受化学环境影响较小的新方法。

## 3 应用

### 3.1 产出位置

为解决拉萨地体高压变质作用条件的争议，本研究创新性应用拉曼石英压力计方法。选择松多榴辉岩带典型退变质样品，验证该技术对造山带研究的适用性。

拉萨地体是青藏高原中南部的重要构造单元，呈近东西向展布，东西延伸约 2000 公里，南北约 300 公里，在高原构造演化中有重要地位（Yang et al., 2009; Chen et al., 2009; Zhang et al., 2019）。区内发育的高压-超高压变质带产出榴辉岩等高压变质岩，为限定古特提斯洋闭合时间及地体构造划分提供了关键信息（Cao et al., 2017; Zhang et al., 2022）。变质带峰期变质温压条件为 4.4 ~ 3.8 GPa、450 ~ 680℃，该数据基于矿物温压计和相平衡模拟获得。

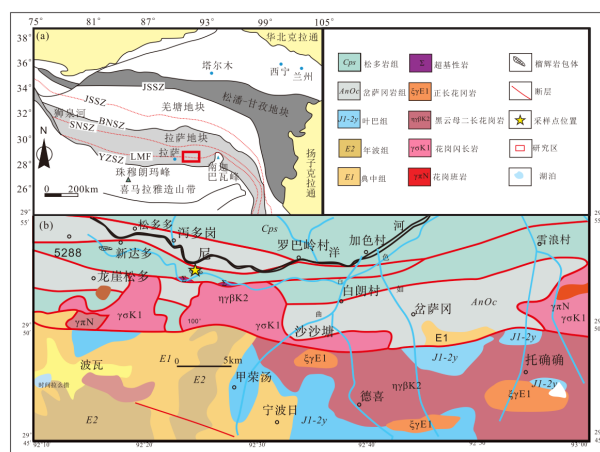


图3 拉萨地体松多高压变质带地质简图（改自 Zhang2022、黄杰等 2015）

a—青藏高原构造分区及研究区位置示意图；b—研究区地质图和本文采样位置

松多榴辉岩带分布于拉萨地块中东部，呈近东西向延伸逾 100km，发育于下奥陶统松多岩群内。岩性组合以片岩、大理岩和石英岩为主，其中榴辉岩呈透镜状产出，围岩主要为石榴子石片岩及绿帘角闪岩（黄杰等, 2015），区域上常见与白云母片岩共生。

选取松多榴辉岩剖面退变质榴辉岩进行研究，岩相学观察显示，绿辉石发育成分环带，部分边缘存在非闪石退变边，指示减压过程中外来流体的加入。退变质榴辉岩中石榴子石斑晶粒径 1-2mm（少量破碎颗粒约 0.5mm），呈半自形晶，边缘多蚀变为矿物合晶，仅少数保留完整晶形。石榴子石内部包裹体分布均匀，核部至边部均含绿帘石、阳起石、石英及金红石等矿物。黄杰等人根据 P-T 视剖面图（2015）确定了松多榴辉岩的变质峰期条件，峰期温压条件为 620℃、 $3.2 \times 10^3$  MPa，退变温压条件为 560~630℃， $22 \times 10^5$  Pa~ $25 \times 10^5$  Pa。由于广泛的退变质作用和水的参与，矿物组合难以保留。因此，我们对此样品使用矿物包裹体弹性拉曼压力计方法<sup>[7]</sup>。

为确保石榴子石-石英包裹体残余应力测量的准确性，样品需满足以下要求：包裹体必须完全封闭于寄主矿物内部，距抛光表面 5-10 μm 以减小应力损耗，且不与载玻片或抛光面接触。样品存在以下任一情况均不适用：包裹体暴露于矿物表面或接触载玻片边缘、寄主矿物存在贯穿包裹体的裂纹、石英包裹体与其他矿物交生、包裹体形态显著偏离球状（如拉长形态）（仲歆等, 2022）。可采用显微激光拉曼光谱仪配合深度步进扫描技术验证包裹体的适用性。适宜进行测量的石榴子石中的石英包裹体多为单晶，大小约为 5-20 μm 的球形包裹体。

### 3.2 实验测试

实验在中国地质科学院地质研究所的激光拉曼实验室

完成,为限定退变质榴辉岩的峰期变质条件,本研究对退变质榴辉岩样品中筛选的 100 个石榴子石-石英包裹体进行了系统分析,在每个包裹体上重复测量十次以标准差为权重计算  $\nu_{464}$  加权平均值,并计算残余应力。根据公式计算残余应力。可得到退变质榴辉岩样品薄片石榴子石石英包裹体  $\nu_{464}$  峰的位置大部分布范围由  $466.05 \pm 0.03\text{cm}^{-1}$  至  $471.97 \pm 0.03\text{cm}^{-1}$ 。

以实验室标样同状态下的稳定值  $464.57\text{cm}^{-1}$  进行计算,

得到偏移量  $1.47\text{cm}^{-1}$  至  $7.39\text{cm}^{-1}$ 。可计算出退变质榴辉岩样品薄片中的石榴子石石英包裹体的残余应力范围从 0.09 GPa 至 0.84 GPa。松多榴辉岩退变质榴辉岩样品的石榴子石成分环带不明显,核部成分较为均匀。将计算所得的残余应力数值及通过样品电子探针数据见(黄杰等, 2015)得到的石榴子石相关系数输入计算表格(仲歆等, 2022)。根据该地区以往工作的温度范围  $560^{\circ}\text{C} \sim 630^{\circ}\text{C}$ , 得出相应的捕获应力值为  $0.78\text{GPa} \sim 2.08\text{GPa}$ 。

表 3 多种方法对松多榴辉岩形成温压的限定结果对比

|              | P ( GPa ) | T ( $^{\circ}\text{C}$ ) |                                           |
|--------------|-----------|--------------------------|-------------------------------------------|
| 传统矿物温压计      | 2.6 ~ 3.9 | 650 ~ 800                | (曾令森 et al., 2009); (Yang et al., 2009)   |
| 相平衡模拟        | 2.7 ~ 3   | 610 ~ 670                | (杨现力 et al., 2014); (Weller et al., 2016) |
| 拉曼石榴子石-石英压力计 | > 2.08    | 560 ~ 630                |                                           |

4 讨论

本地区变质带温度与压力变化的研究对理解区域构造演化及深部动力学过程具有重要的岩石学意义。已有大量研究(表 3)通过不同方法对该问题进行了系统探讨:矿物温压计方法确定的峰期变质条件为  $2.6 \sim 3.9\text{GPa}$ 、 $650 \sim 800^{\circ}\text{C}$ (曾令森等, 2009; Yang 等, 2009), 而相平衡模拟结果则显示为  $2.7 \sim 3\text{GPa}$ 、 $610 \sim 670^{\circ}\text{C}$ (杨现力等, 2014; Weller 等, 2016)。这两种主流研究方法的发展与应用,反映了现代岩石学研究方法的进步与局限:地球化学方法通过矿物成分反演变质条件,而热力学模拟则基于体系平衡状态计算相变边界,二者的差异可能源于退变质作用对矿物成分的改造,以及矿物环带结构导致的成分不均一性。

本研究采用拉曼石榴子石-石英压力计,测得  $560\sim 630^{\circ}\text{C}$ 下最大捕获压力  $2.08\text{GPa}$ ,限定了峰期最低压力。该方法能规避退变质干扰,但存在石榴子石弹性模量简化和各向同性假设的局限。但其局限性在于:1)将石榴子石弹性模量简化为端员成分可能引入系统误差;2)Isomeke 曲线假设的各向同性条件与实际矿物晶格各向异性存在偏差。这些技术限制也反映了当前微区分析领域亟待解决的科学问题。

5 结语

本研究系统阐述了基于显微激光拉曼的石榴子石-石英包裹体压力计理论方法,并应用于西藏松多高压变质带榴辉岩研究。测得石英包裹体残余应力为  $0.09\sim 0.84\text{GPa}$ ,推算出捕获压力达  $0.78\sim 2.08\text{GPa}$ 。该物理方法与矿物温压计和相平衡模拟结果相互印证,对于快速俯冲折返过程,缺水难以达到化学平衡状态的高硅榴辉岩,和具有复杂环带模式

的矿物是一种有前景的分析方法。

6 致谢

本研究的实验工作在中国地质科学院地质研究所激光拉曼实验室完成,感谢张聪研究员在实验过程中提供的技术支持与指导。同时,感谢赵晓轩在样品制备与数据分析中的帮助。此外,感谢审稿专家和编辑对本文提出的宝贵意见。

参考文献

[1] 高晓英, 夏梅, 周善勇, 王思翔, 2021, 矿物包裹体弹性拉曼频移温压计原理及其地质应用: 岩石学报, v. 37, no. 4, p. 11.

[2] 黄保有, 张波, 张进江, 谭舟, 张磊, 陈思雨, 李晓蓉, 2020, 碳质物拉曼光谱变质温度计及其在造山带热结构重建与演化中的应用: 岩石学报, v. 36, no. 2, p. 15.

[3] 黄杰, 田作林, 张聪, 杨经绥, 陈梅, 2015, 拉萨地块松多榴辉岩的变质演化过程: NCKMnFMASHTO体系中的相平衡关系: 中国地质, v. 42, no. 5, p. 1559-1571.

[4] 魏春景, 苏香丽, 娄玉行, 李艳娟, 2009, 榴辉岩中传统地质温压计新解: 来自 PT 视剖面图的证据: 岩石学报, no. 9, p. 2078-2088.

[5] 杨现力, 张立飞, 赵志丹, 朱弟成, 2014, 青藏高原拉萨地块松多蓝闪石榴辉岩的变质演化: 相平衡及变质作用 PT 轨迹: 岩石学报, no. 5, p. 1505-1519.

[6] 曾令森, 刘静, 高利娥, 谢克家, 文力, 2009, 藏南也拉香波穹隆早渐新世地壳深熔作用及其地质意义: 科学通报, v. 54, no. 1, p. 104-112.

[7] 仲歆, 王浩铮, 冯林峰, 张华锋, 陈小宇, Timm, J., 张丁丁, 翟明国, 2022, 弹性地质温压计的合理应用:以石榴子石中石英包裹体压力计为例: 岩石学报, v. 38, no. 10, p. 2933-2948.