中国科学: 地球科学 2024 年 第 54 卷 第 11 期: 3484 ~ 3500
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

稀土元素地质温压计的应用挑战: 以印度南部麻粒岩地体中基性-超基性麻粒岩为例

徐晓飞[1,2*], 苟龙龙[2*], 张成立[2], 卢俊生[2], 赵燕[2], 敖文昊[2], 胡育华[2], 周峰[2]

1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093;
2. 大陆动力学国家重点实验室, 西北大学地质学系, 西安 710069
* 通讯作者, E-mail: xuxiaofei@kust.edu.cn(徐晓飞), LLgou@nwu.edu.cn(苟龙龙)

收稿日期: 2024-01-31; 收修改稿日期: 2024-06-04; 接受日期: 2024-07-09; 网络版发表日期: 2024-09-20
国家自然科学基金项目(41890831、42302223)和大陆动力学国家重点实验室研究项目(SKLCD-04)资助

摘要 在高温条件下, 主量元素扩散很可能会破坏麻粒岩的进变质和峰期变质记录, 而微量元素由于较低的扩散速率, 更有可能保留这些信息. 因此, 使用已标定的稀土元素(REE)温压计对重建关键变质阶段具有至关重要的作用, 近年来引起了广泛关注和应用. 然而, REE温压计的准确度高度依赖于通过共存矿物对的主微量元素所定义的相关系数(*A*、*B*和*D*), 因而共存矿物对的主微量元素能够影响其计算结果. 本研究选择印度南部麻粒岩地体中的基性-超基性麻粒岩为研究对象, 综合采用岩石学、矿物化学、相平衡模拟和REE温压计等方法, 在确定其变质条件和演化历史的基础上, 探讨使用REE温压计时可能面临的挑战. 本研究的样品中石榴子石、单斜辉石和斜方辉石均表现为均一的主量成分剖面, 其中石榴子石和单斜辉石接触边界存在相对明显的Fe-Mg扩散环带. 相反, 石榴子石和单斜辉石的微量元素则保留了一定的成分剖面. 研究表明, Fe-Mg交换和随机选定的矿物对能够显著影响REE温压计的准确性, 其中Fe-Mg交换可以导致系数*A*增加, 同时导致轻稀土元素(LREEs)的系数*B*降低和重稀土元素(HREEs)的系数*B*增加, 进而导致该温压计高估了变质岩的*P-T*条件. 例如, 在应用石榴子石-单斜辉石REE温压计时, 选择Fe-Mg交换程度*Ex*($Ex=\left(X_{\mathrm{Mg}}^{C}-X_{\mathrm{Mg}}^{0}\right)/X_{\mathrm{Mg}}^{0}\times 100\%$; 其中, X_{Mg}^{C}为Fe-Mg交换后的值, X_{Mg}^{0}为Fe-Mg交换前的值; $X_{\mathrm{Mg}}=\mathrm{Mg}/\left(\mathrm{Fe}^{2+}+\mathrm{Mg}\right)$)为~10的主量成分计算时, 会导致压力和温度分别被高估~10kbar和30~40℃. 矿物对的随机配对, 如选择矿物核或边及其相应的微量元素, 可能会严重影响矿物对微量元素间的分配系数*D*, 进而导致REE温压计的计算结果出现较大差异, 甚至可能产生异常计算结果. 因此, 为了降低这些因素的影响, 在应用REE温压计限定麻粒岩的变质*P-T*条件之前, 有必要首先分析共存矿物的主微量元素剖面. 在此基础上, 选择受Fe-Mg交换影响最小的主量元素成分(例如避免选择矿物对接触边界处的主量元素成分)以及共存矿物对处于相对平衡(同一生长阶段)的微量元素成分进行配对. 此外, 将REE温压计与其他温压计算方法相结合, 可提高变质*P-T*条件计算的准确性.

关键词 麻粒岩, REE温压计, Fe-Mg交换, 矿物对随机配对

中文引用格式: 徐晓飞, 苟龙龙, 张成立, 卢俊生, 赵燕, 敖文昊, 胡育华, 周峰. 2024. 稀土元素地质温压计的应用挑战: 以印度南部麻粒岩地体中基性-超基性麻粒岩为例. 中国科学: 地球科学, 54(11): 3484–3500, doi: 10.1360/N072024-0037
英文引用格式: Xu X, Gou L, Zhang C, Lu J, Zhao Y, Ao W, Hu Y, Zhou F. 2024. Challenges in applying REE-based thermobarometers: Insights from mafic-ultramafic granulites in Indian southern granulite terrain. Science China Earth Sciences, 67(11): 3448–3464, https://doi.org/10.1007/s11430-024-1379-4

© 2024 《中国科学》杂志社

1 引言

麻粒岩通常出现在碰撞造山带或作为下陆壳的重要组成部分(Kriegsman, 2001; O'Brien和Rötzler, 2003; 翟明国, 2009; Brown等, 2011; Sawyer等, 2011). 因而, 准确限定它们的变质*P-T*条件对于理解碰撞造山带和大陆地壳的形成与演化具有至关重要的作用. 然而, 应用传统的Fe-Mg地质温度计通常会低估麻粒岩的峰期温度(Frost和Chacko, 1989; Pattison等, 2003; Powell和Holland, 2008; Yang和Wei, 2017; Gou等, 2022a). 这是由于在高温条件下, 矿物的主量元素不仅在晶内会发生快速扩散, 并且还会在降温过程中与相邻矿物发生Fe-Mg交换, 导致峰期矿物的成分发生部分甚至完全改变. 相比之下, REE温压计是利用参数化晶格应变模型(parameterized lattice-strain models)进行校正的, 如二辉石REE温度计(Liang等, 2013)、石榴子石-单斜辉石REE温压计(Sun和Liang, 2015)和斜长石-单斜辉石REE温度计(Sun和Liang, 2017). 由于三价REE的扩散系数显著低于二价阳离子(Fe^{2+}, Mg^{2+}; Van Orman等, 2002; Cherniak和Dimanov, 2010; Carlson, 2012), 因而该类型温压计限定的温度通常比传统的Fe-Mg地质温度计高. 在近年来, 大量学者开始关注并应用该类型温压计来限定高温(HT)和超高温(UHT)麻粒岩的峰期变质条件(例如, Yang和Wei, 2017; Liu和Wei, 2018; Gou等, 2022a).

REE温压计是利用共存矿物间对温度或压力敏感的元素交换进行校正的, 对于二辉石REE温度计和石榴子石-单斜辉石REE温压计则分别可以表示为$\ln D = A + \frac{B}{T}$和$\ln D = A + \frac{B - f(P)}{T}$(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015). 其中, 系数*A*和*B*取决于共存矿物间的主量元素, 而分配系数*D*则取决于共存矿物间的微量元素REE和钇(Y; Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015). 因此, REE温压计的计算结果可能会受到主量元素剧烈扩散的影响, 尤其是对于经历了长期缓慢冷却的变质岩. 此外, 即使矿物中的微量元素剖面表现出微小变化, 矿物对的随机选择也会显著影响共存矿物间的分配系数*D*. 因此, 在应用REE温压计时, 选择不同生长阶段的矿物成分进行随机的配对可能会产生错误的结果, 甚至可能得到完全相反的结论. 例如, Gou等(2022a)利用石榴子石-单斜辉石REE温压计估算超基性麻粒岩的峰期变质条件, 计算结果显示压力呈现显著的变化(10~37kbar), 但温度(814~893℃)明显低于通过相平衡模拟和单斜辉石-石榴子石镁同位素地质温度计估算的峰期变质温度(989~1083℃; Gou等, 2022a, 2022b). 因此, 在应用REE温压计估算麻粒岩变质*P-T*条件时, 忽略上述因素的影响很可能得到错误的结果.

位于印度南部麻粒岩地体Namakkal地区Tammampatti镇东南的基性-超基性麻粒岩(石榴子石-辉石岩和石榴子石-二辉石麻粒岩), 不仅保存了完整的峰期矿物组合, 还具有明显的Fe-Mg交换环带(Gou等, 2022a, 2022b). 此外, Gou等(2022a)使用REE温压计估算该基性-超基性麻粒岩的变质条件时, 结果显示其压力呈现较大的变化范围. 因此, 为了评估Fe-Mg交换和矿物对的随机选择对REE温压计结果造成的影响, 本研究以这些样品为研究对象, 通过岩石学、矿物主微量元素分析、相平衡模拟及REE温压计进行综合研究.

2 地质背景与样品描述

印度南部麻粒岩地体位于太古代达瓦克拉通南部, 由多个微陆块沿缝合/剪切带拼贴而成(图1a). 其内主要的微陆块包括Coorg、Nilgiri、Billigiri Rangan、Shevaroy、Madras和Namakkal(图1a). Namakkal陆块主要由斜长花岗岩、高压基性麻粒岩、石榴子石-辉石岩、超镁铁质岩、斜长岩、片麻岩、花岗岩、混合岩及少量磁铁石英岩层组成(Anderson等, 2012; George等, 2019; Peng等, 2019; He等, 2020, 2021; Gou等, 2022a, 2022b; 见图1b). 其中斜长花岗岩原岩的结晶年龄约为2580~2530Ma(Saitoh等, 2011; Glorie等, 2014; Peng等, 2019), 锆石Lu-Hf同位素数据显示这些原岩来源于年轻的下地壳(Peng等, 2019). 该块体内各种变质岩的锆石和独居石U-Pb年代学结果显示它们的变质年龄为2530~2442Ma(Saitoh等, 2011; Anderson等, 2012; Mohan等, 2013; Glorie等, 2014; George等, 2019; Peng等, 2019; Talukdar等, 2020; Gou等, 2022a). 对Kolli-massif的Jambumalai山上的基性-超基性麻粒岩(石榴子石-辉石岩和高压基性麻粒岩)的研究, 识别出了两个阶段的变质矿物组合(Gou等, 2022a). 相平衡模拟和单斜辉石-石榴子石镁同位素地温计揭示这些岩石经历了超高温变质作用, 并记录了近等压降温的

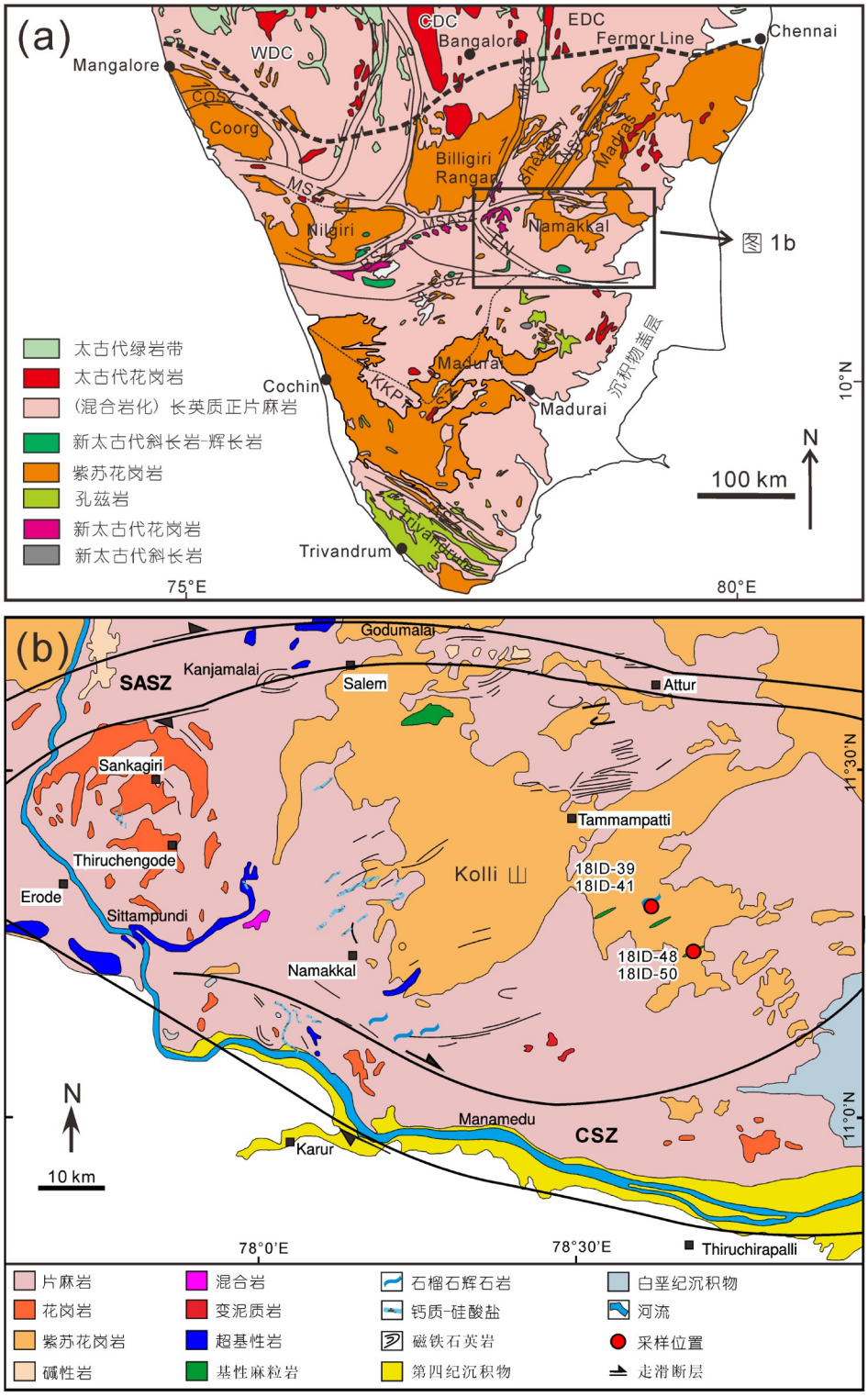

图 1　达瓦克拉通南部(a)和印度南部麻粒岩地体中Namakkal陆块(b)的地质图

改自Gou等(2022a). WDC, 西达尔瓦克拉通; CDC, 中达尔瓦克拉通; EDC, 东达尔瓦克拉通; MSZ, Moyar剪切带; BSZ, Bhavani剪切带; MKSZ, Mettur-Kolar剪切带; NSZ, Nallamalai剪切带; CSZ, Cauvery剪切带; KKPT, Karur Kambam Painavu Trichur剪切带; ASZ, Achankovil剪切带

演化轨迹(Gou等, 2022a, 2022b).

本研究聚焦于Tammampatti镇的石榴子石-辉石岩(18ID-39和18ID-41)和石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-48和18ID-50). 本文中的矿物缩写采用Whitney和Evans(2010). 石榴子石-辉石岩和石榴子石-二辉石麻粒岩呈深灰色到黑色, 两者接触边界不清晰, 并与紫苏花岗岩直接接触. 详细的露头描述请参考Gou等(2022a, 2022b). 石榴子石-辉石岩样品(18ID-39和18ID-41)主要由石榴子石、单斜辉石、斜长石、钛铁矿和赤铁矿组成, 并含有少量的角闪石、石英、磷灰石和锆石(图2a~2c). 角闪石和石英充填于石榴子石、单斜辉石和斜长石的颗粒间隙(图2c), 为在冷却阶段熔体结晶的产物. 因此, 该岩石的峰期变质矿物组合(M_1)为石榴子石、单斜辉石、斜长石和钛铁矿; 最终的矿物组合(M_2)以角闪石和石英出现为特征. 石榴子石-二辉石麻粒岩样品(18ID-48和18ID-50)主要由石榴子石、单斜辉石、斜方辉石、角闪石和斜长石组成, 并含有少量的石英、钛铁矿、赤铁矿和锆石(图2d~2i). 角闪石以冠状体形式存在于单斜辉石、斜方辉石、石榴子石和钛铁矿的边缘(图2e~2i), 而石英则主要位于矿物颗粒间隙(图2i), 表明角闪石和石英是降温过程中生长的产物. 因此, 该岩石的峰期矿物组合(M_1)为石榴子石、单斜辉石、斜方辉石、斜长石和钛铁矿; 最终的矿物组合(M_2)以晚期角闪石和石英生长为特征. 有关石榴子石-辉石岩和石榴子石-二辉石麻粒岩的详细岩石学描述, 请参阅Gou等(2022a, 2022b).

3　矿物化学

本研究选择石榴子石-辉石岩和石榴子石-二辉石

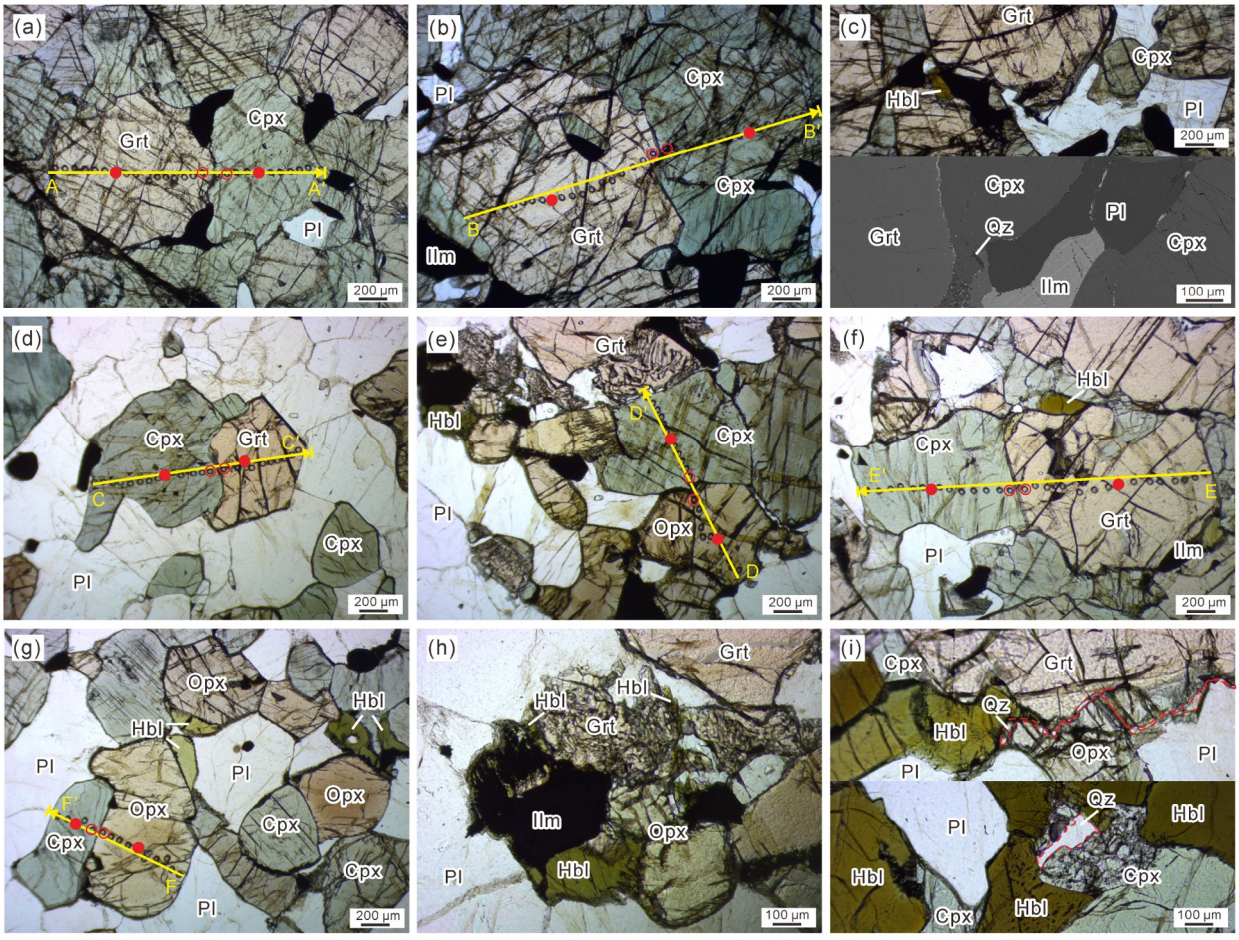

图 2　石榴子石-辉石岩((a)~(c))和石榴子石-二辉石麻粒岩((d)~(i))的典型显微结构

麻粒岩样品中的典型石榴子石、单斜辉石和斜方辉石进行主微量元素剖面分析. 矿物的主微量元素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成, 其中矿物的主量元素利用电子探针(EPMA, JXA-8230)进行分析; 矿物的微量元素则使用Agilent 7500a感应耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)结合193nm准分子激光剥蚀(LA)系统(RESOlution M-50, ASI)进行分析, 分析斑束直径为43μm. 详细的仪器和分析流程见Bao等(2016). 分析获得的主微量元素成分特征见图3~图5.

3.1 石榴子石

石榴子石-辉石岩样品18ID-39和18ID-41中的石榴子石具有相对较高的FeO、MgO、CaO含量, 但MnO含量较低, 它们的成分分别为$Alm_{50\sim55}Prp_{24\sim31}Grs_{18\sim19}Sps_{1.4\sim1.9}$和$Alm_{49\sim51}Prp_{28\sim30}Grs_{18\sim20}Sps_{1.5\sim2.0}$(网络版附表S1, http://earthcn.scichina.com). 相比之下, 石榴子石-二辉石麻粒岩样品18ID-48和18ID-50中的石榴子石具有相对较高的FeO含量和相对较低的MgO含量, 它们的成分分别为$Alm_{59\sim61}Prp_{19\sim20}Grs_{18\sim19}Sps_{1.6\sim2}$和$Alm_{54\sim56}Prp_{24\sim26}Grs_{17\sim19}Sps_{1.7\sim2.1}$(附表S1). 这些石榴子石的成分剖面从核到边几乎是均一的(图3a~3c), 仅部分石榴子石颗粒的边部记录了铁铝榴石略微增加和镁铝榴石减少(图3e); 这可能与高温条件下的离子扩散以及退变质阶段的Fe-Mg交换有关.

与均一的主量元素剖面相比, 石榴子石的HREEs表现出一定的成分环带(图4a~4c、4e). 样品18ID-39和18ID-41中的石榴子石在核部的HREEs含量较低, 向边部略有增加(图4a). 相反, 样品18ID-48中的石榴子石在核部具有相对较高的HREEs含量, 向边部逐渐降低(图4c), 而样品18ID-50中的石榴子石从核到边的HREEs含量分布相对均一(图4e). 这些微量元素特征表明上述石榴子石可能形成于不同的变质阶段. 石榴子石的稀土配分图显示, 其具有明显的HREEs富集和LREEs亏损, 且Eu/Eu*值为0.53~1.02(图5a~5c、4e).

3.2 单斜辉石

主量元素分析表明, 样品18ID-39、18ID-41、18ID-48和18ID-50中的单斜辉石为透辉石(Morimoto, 1988), 其Na含量较低, 为0.04~0.08cpfu(附表S1, 1cpfu=每分子式单位阳离子). 石榴子石-辉石岩样品18ID-39和18ID-41中的单斜辉石显示出较高的$Mg^{\#}$[=Mg/(Fe^{2+}+Mg)×100]值(70.8~81.3); 与石榴子石-二辉石麻粒岩样品18ID-48和18ID-50中的单斜辉石相比, 它们具有相似的Al含量(0.13~0.25cpfu), 并且后者的$Mg^{\#}$值和Al含量分别为60.1~76.3和0.09~0.20cpfu(附表S1). 样品中单斜辉石的主量成分剖面在核部均显示出平坦的成分剖面(图3), 表明在峰期变质过程中主量元素通过离子扩散发生了均一化. 此外, 与石榴子石相邻的单斜辉石边部具有明显的Fe-Mg扩散环带, 其特征是X_{Fe}减少、X_{Mg}增加; 相比之下, 与斜方辉石相邻的单斜辉石边部的扩散环带不明显(图3), 这可能表明在降温阶段单斜辉石与石榴子石发生了更为强烈的Fe-Mg交换.

单斜辉石都具有较高的LREEs含量和较低的HREEs含量(图4). 从核到边, 单斜辉石的稀土元素(REEs)含量变化较小, 部分颗粒在边部的LREEs含量略有下降(图4c). 单斜辉石的稀土配分图显示, 它们具有LREE富集和HREE亏损的特征, Eu/Eu*值为0.64到0.87(图5; 附表S1). 此外, 与石榴子石直接接触的部分单斜辉石比与斜方辉石直接接触的单斜辉石表现出更明显的HREE亏损(图5e, 5f).

3.3 斜方辉石

主量元素分析表明, 石榴子石-二辉石麻粒岩样品18ID-48和18ID-50中的斜方辉石为顽辉石(Morimoto, 1988), 其$Mg^{\#}$值为0.52~0.60(附表S1). 这些斜方辉石从核到边在主微量元素上均表现出均一的成分特征(图3d、3f, 图4d、4f), 其REE含量为0.33~1.32ppm(图4d、4f; 附表S2; 1ppm=1mg/L). 此外, 它们还显示出相对平坦的稀土配分模式(图5d、5f).

4 变质*P-T*条件

4.1 相平衡模拟

在Na_2O-CaO-K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-TiO_2-O_2(NCKFMASHTO)体系下, 利用THERMOCALC软件(tc345版本; Powell等, 1998)和内洽性热力学数据库ds62(Holland和Powell, 2011)对样品18ID-48进行相平衡模拟. 在本模拟中所涉及的矿物活度模型包括: 熔体、普通辉石和角闪石模型(Green等, 2016), 石榴子石、斜方辉石和黑云母模型(White等, 2014), 斜长石模型(Holland和Powell, 2003), 尖晶石-磁铁矿模型(White等, 2002), 以及钛铁矿模型(White等,

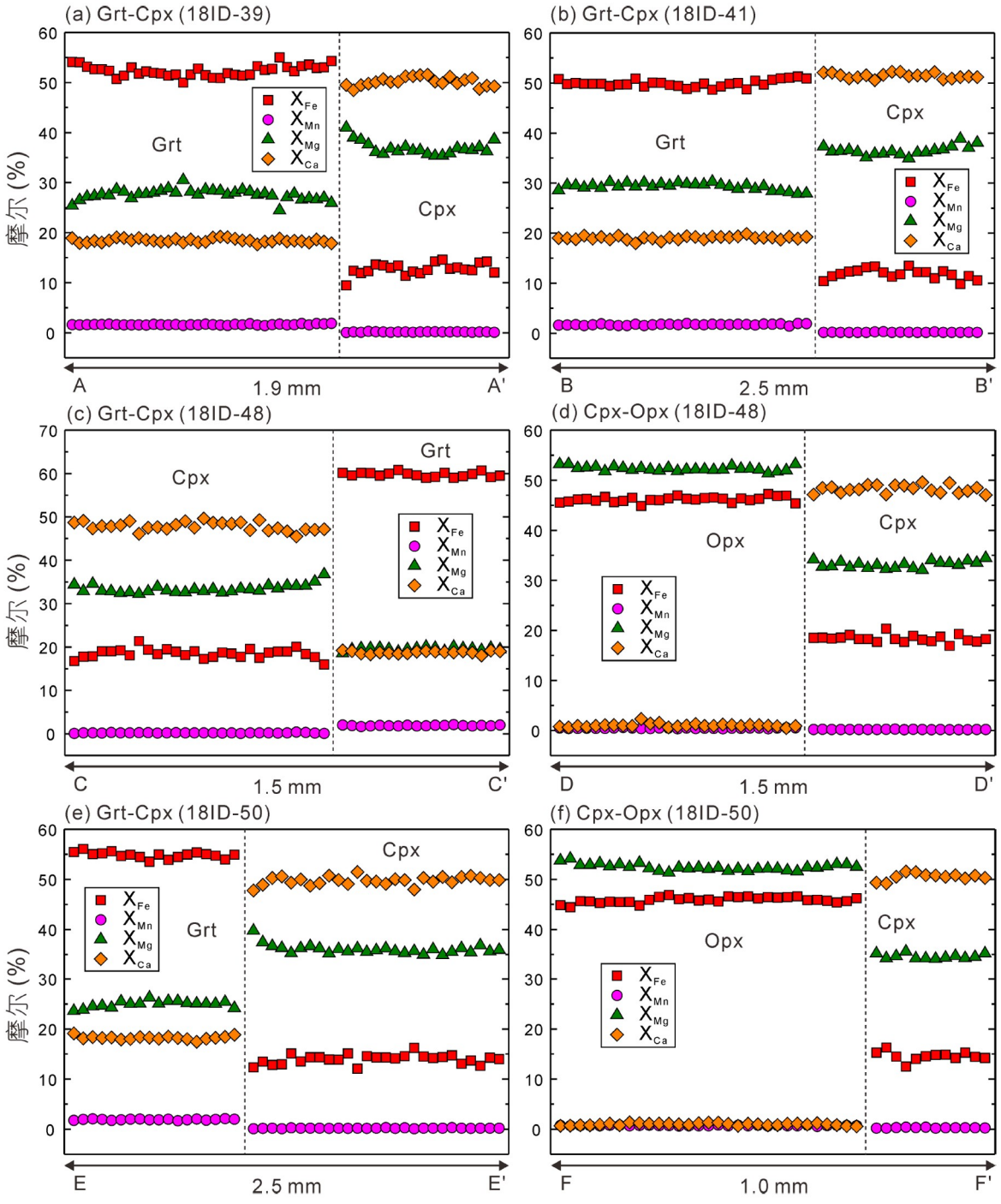

图 3　石榴子石-辉石岩(18ID-39和18ID-41)和石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-48和18ID-50)样品中石榴子石、单斜辉石和斜方辉石的主量成分剖面

2000). 石英、钛铁矿和H_2O为纯端员组分. 模拟中采用的矿物缩写引自Whitney和Evans(2010). 样品的全岩主量成分在西北大学大陆动力学国家重点实验室通过X射线荧光光谱(XRF; Rigaku RIX 2100)玻璃熔片法分析获得. FeO的含量通过滴定法分析, 然后通过差值计算Fe_2O_3. 全岩的H_2O含量为在8kbar固相线附近接近

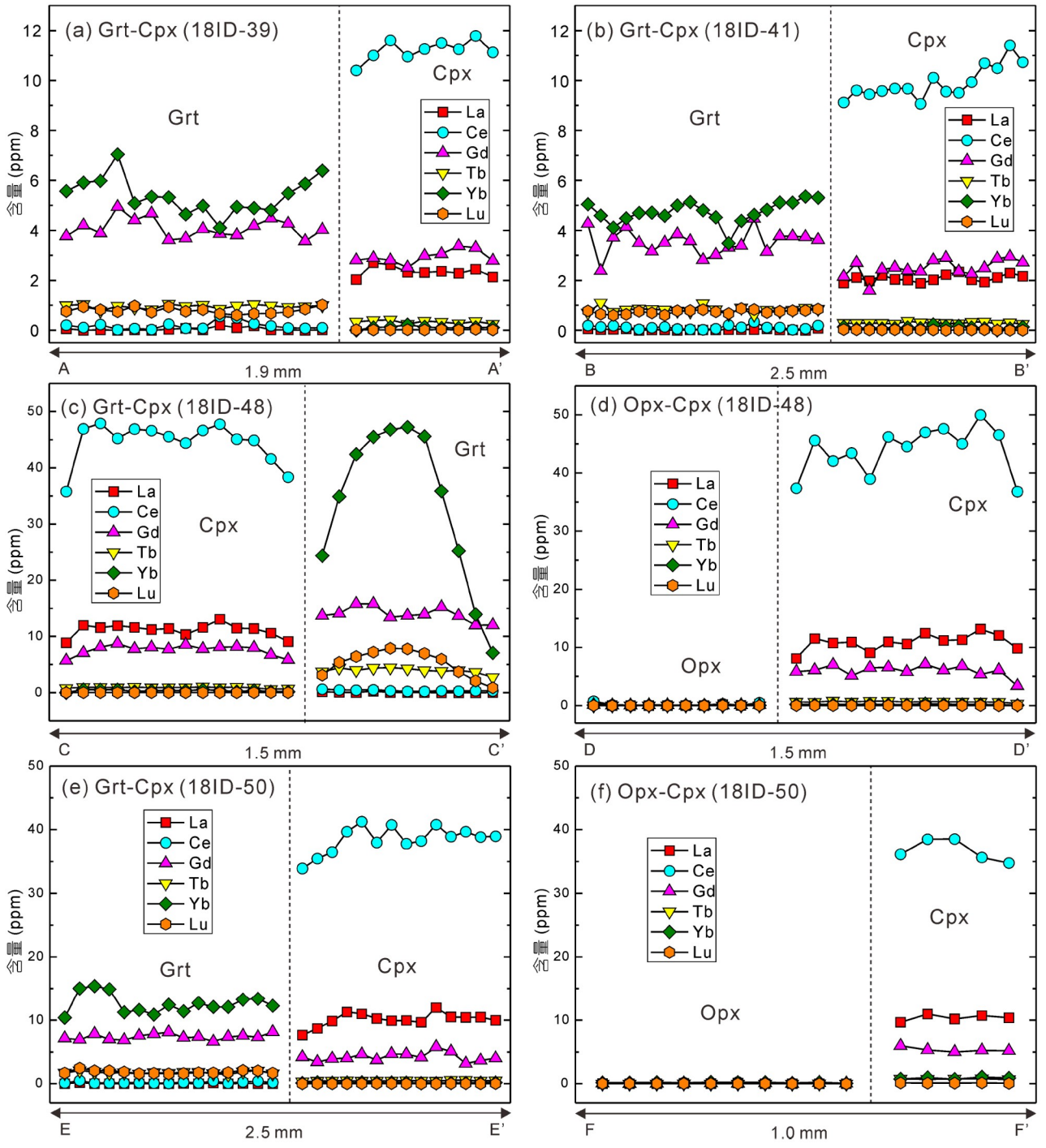

图 4　石榴子石-辉石岩(18ID-39和18ID-41)和石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-48和18ID-50)样品中石榴子石、单斜辉石和斜方辉石的微量成分剖面

饱和时的水含量(Palin等, 2016).

在2~18kbar和600~1100℃的温压范围内计算*P-T*视剖面图(图6). 最终矿物组合(M_2)以晚期生长的角闪石和石英为特征(图2), 位于Liq-Grt-Aug-Opx-Pl-Ilm-Hbl-Qz的区域, 对应的温压条件为870~900℃/8.3~9.4kbar(图6). 峰期矿物组合(M_1)以角闪石和石英

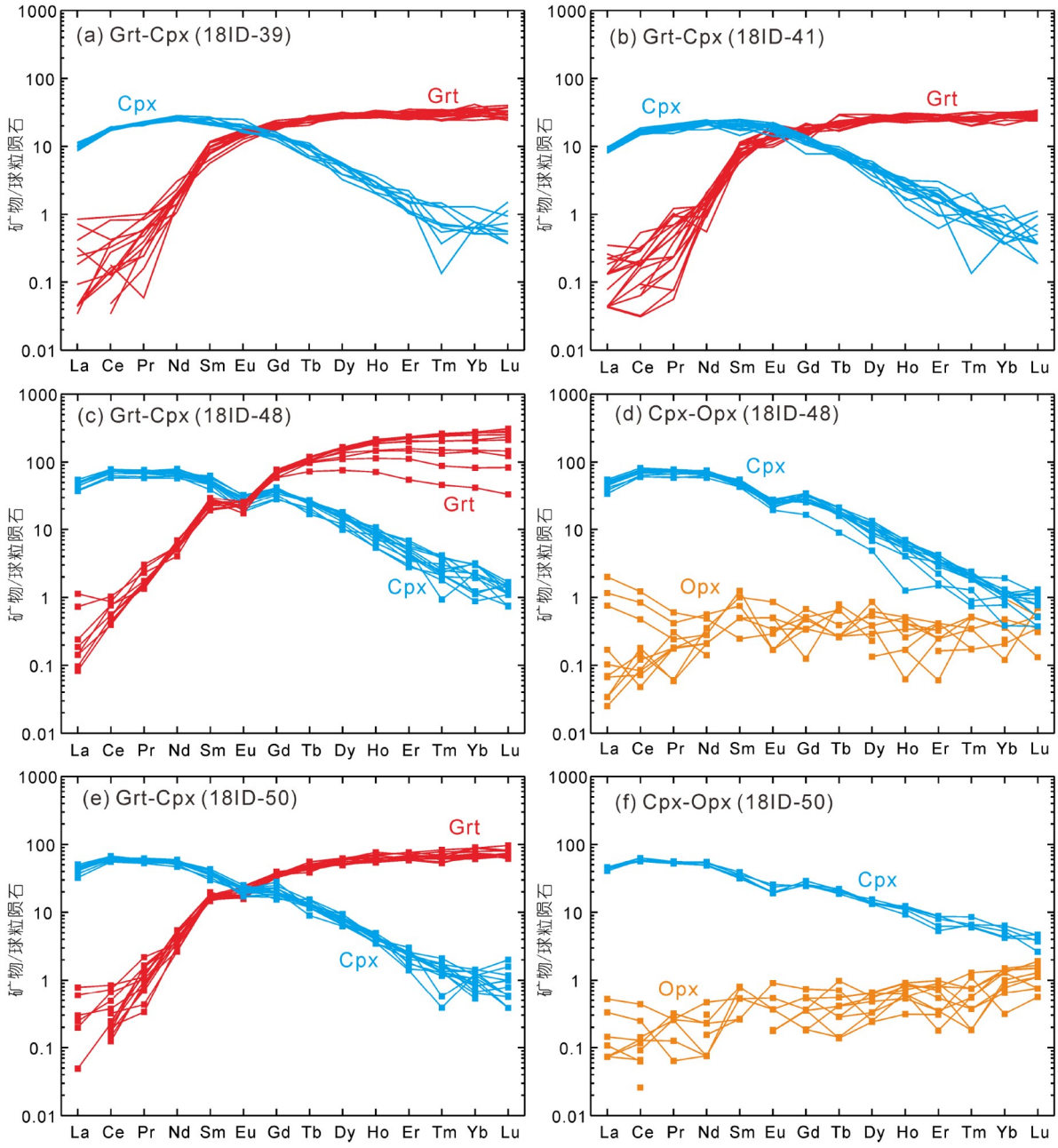

图 5　**石榴子石-辉石岩(18ID-39和18ID-41)和石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-48和18ID-50)样品中石榴子石、单斜辉石和斜方辉石的球粒陨石标准化稀土配分模式图**

缺失为特征, 位于Liq-Grt-Aug-Opx-Pl-Ilm的区域, 对应的温压条件为1000~1080℃/9.7~10.2kbar(图6).

4.2　微量元素温压计

通过共存矿物中对温度或压力敏感的元素，可以建立温度计和压力计. 分配系数D可以通过以下热力学方程表示(Sun和Liang, 2015):

$$\ln(D)=\frac{\Delta S}{R}-\frac{\Delta H+P\Delta V}{RT}-\ln(\gamma_R), \tag{1}$$

其中，ΔS、ΔH和ΔV分别表示交换反应中的熵、焓和体积的变化; R是通用气体常数; P和T分别是压力和温度; γ_R是两种矿物组分活度系数的比值. 对于石榴子

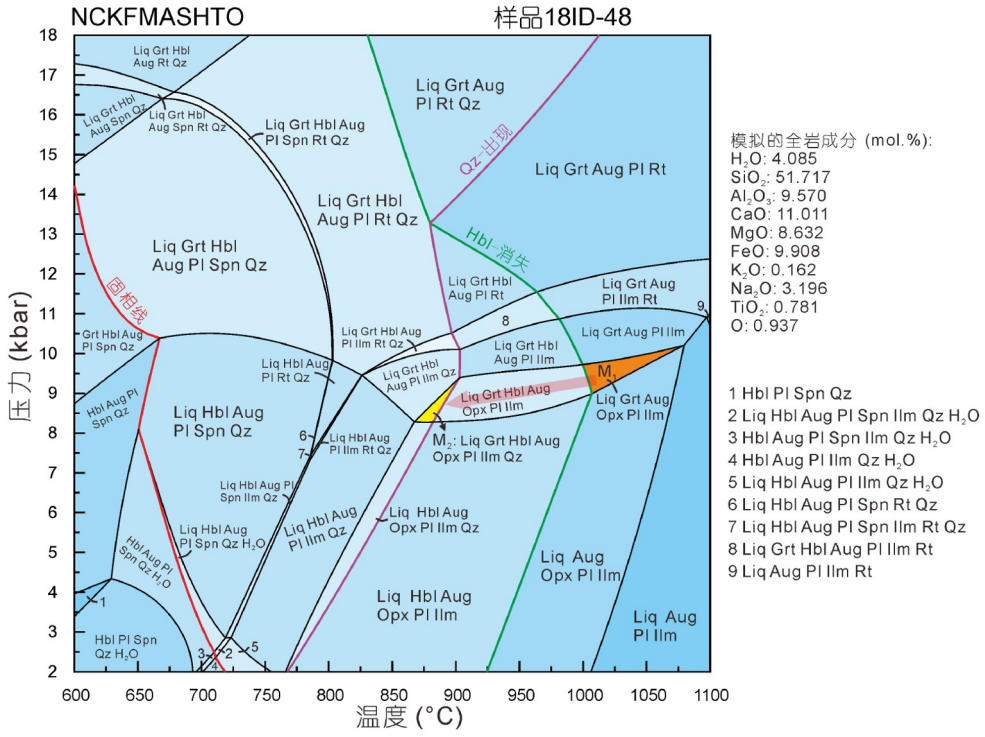

图 6　石榴子石-二辉石麻粒岩样品18ID-48的*P-T*视剖面图

矿物缩写采用Whitney和Evans(2010)

石-单斜辉石REE温压计(Sun和Liang, 2015), 方程(1)可以写成以下形式:

$$\ln\left(D_i^{\mathrm{Grt/Cpx}}\right)=A_i+\frac{B_i-f(P)}{T},$$

或者 (2)

$$B_i=T\left(\ln\left(D_i^{\mathrm{Grt/Cpx}}\right)-A_i\right)+f(P);$$

对于二辉石REE温度计(Liang等, 2013), 方程(1)可以写成以下形式:

$$\ln\left(D_i^{\mathrm{Opx/Cpx}}\right)=A_i+\frac{B_i}{T},$$

或者 (3)

$$B_i=\left(\ln\left(D_i^{\mathrm{Opx/Cpx}}\right)-A_i\right)T,$$

其中, A是石榴子石和辉石的主量元素成分的函数; B是给定元素的离子半径和预测的石榴子石和辉石晶格位置物理性质的函数(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015); $f(P)$是压力的函数; $D_i^{\mathrm{Grt/Cpx}}$和$D_i^{\mathrm{Opx/Cpx}}$分别是特定微量元素(i)在石榴子石和单斜辉石之间, 以及在斜方辉石和单斜辉石之间的分配系数. A和B受控于矿物的主量元素成分; i代表的微量元素为REE和Y.

应用石榴子石-单斜辉石REE温压计和二辉石REE温度计, 首先需要利用共存矿物对的主量元素成分计算系数A和B. 随后, 使用共存矿物对的REE和Y含量确定它们的分配系数D; 最后使用这些数据绘制$\ln(D_i)-A_i$vs.B_i图. 在此图中, 通过方程(2)和方程(3)拟合一条回归线(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015), 其中线的斜率代表平衡或封闭的温度(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015), 而截距可用于计算石榴子石-单斜辉石REE温压计的压力(Sun和Liang, 2015). 在本研究中, 我们分析了石榴子石-辉石岩(18ID-39和18ID-41)和石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-48和18ID-50)中的石榴子石、单斜辉石和斜方辉石的主微量元素成分, 随后选择了分别位于石榴子石和单斜辉石或斜方辉石和单斜辉石矿物对核或边部位置的主微量成分计算变质*P-T*条件. 在REE和Y的$\ln(D_i)-A_i$vs.B_i图中, 沿回归线分布的元素用于计算温度和压力, 而远离回归线的元素作为异常值排除(附图S1和S2). REE温压计的计算结果见附表S3和图7.

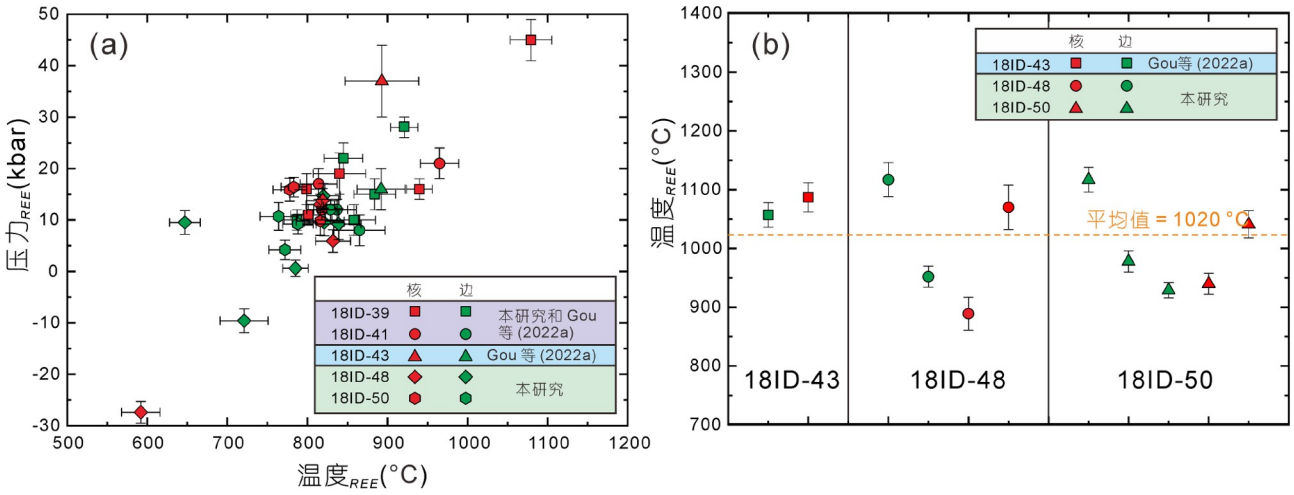

图 7　利用REE温压计计算的温压条件

(a) 利用石榴子石-单斜辉石REE温压计计算的石榴子石-辉石岩(18ID-39和18ID-41)和石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-43、18ID-48和18ID-50)的*P-T*条件; (b) 利用二辉石REE温度计计算的石榴子石-二辉石麻粒岩(18ID-43、18ID-48和18ID-50)的温度. 部分*P-T*数据来自Gou等(2022a)

选择了28对石榴子石-单斜辉石矿物对, 利用石榴子石-单斜辉石REE温压计计算变质*P-T*条件. 其中12对来自石榴子石-辉石岩样品18ID-39和18ID-41, 余下16对来自石榴子石-二辉石麻粒岩样品18ID-48和18ID-50(附表S3). 如图7a所示, 这些样品计算得到的*P-T*条件变化范围很大, 从(–27±2)kbar/(592±24)℃到(45±4)kbar/(1079±26)℃(附表S3), 其中样品18ID-39和18ID-48中的4对石榴子石-单斜辉石矿物对限定的压力>25kbar或<0kbar(图7a; 附表S3). 在余下的矿物对中, 样品18ID-39、18ID-41、18ID-48和18ID-50中核部成分计算的变质*P-T*条件分别为11~22kbar/799~940℃、6~21kbar/775~965℃、1~15kbar/647~839℃和4~16kbar/764~816℃; 边部成分计算的变质*P-T*条件与核部相近(图7a; 附表S3). 相比之下, 石榴子石-单斜辉石Fe-Mg地质温度计(Krogh, 1988)计算得到的温度为503~924℃(附表S3).

选择石榴子石-二辉石麻粒岩样品18ID-48和18ID-50中的9对斜方辉石-单斜辉石矿物对, 利用二辉石REE温度计限定变质温度(附表S3). 样品18ID-48和18ID-50的矿物对中, 核部成分计算的变质温度分别为889~1070℃和955~1041℃(图7b; 附表S3), 边部成分计算的变质温度分别为952~1117℃和929~1117℃(图7b; 附表S3). 相比之下, 斜方辉石-单斜辉石Fe-Mg地质温度计(Brey和Köhler, 1990)计算得到的温度为480~853℃(附表S3).

5　讨论

5.1　石榴子石-二辉石麻粒岩的变质*P-T*条件

基于详细的岩石学观察和相平衡模拟, 确定石榴子石-二辉石麻粒岩经历了两个变质阶段的演化及其相应的变质*P-T*条件. 其中M_1阶段的矿物组合为石榴子石+单斜辉石+斜方辉石+斜长石+钛铁矿+熔体, 对应的*P-T*条件为9.7~10.2kbar/1000~1080℃(图6). 这与区域上通过相平衡模拟和单斜辉石-石榴子石镁同位素地质温度计对基性-超基性麻粒岩限定的变质峰期条件一致(Gou等, 2022a, 2022b). 此外, 变玄武岩的部分熔融实验表明, 角闪石在~10kbar的压力条件下, 需要超过1000℃才能消失(Vielzeuf和Schmidt, 2001). 这也表明不含角闪石的基性麻粒岩的峰值温度可能达到甚至超过1000℃, 与本研究揭示的石榴子石-二辉石麻粒岩的峰期温度一致. M_2阶段以晚期角闪石和石英的生长为特征, 对应的*P-T*条件为8.3~10.2kbar/870~900℃(图6), 这与区域上基性-超基性麻粒岩的退变质条件一致(Gou等, 2022a, 2022b; 图8). 因此, 石榴子石-二辉石麻粒岩的矿物组合及其相应的*P-T*条件记录了其在变质峰期后经历了近等压降温的*P-T*轨迹(图8). 同样, 区域内的基性-超基性麻粒岩也记录了相似的*P-T*轨迹(Gou等, 2022a).

传统的Fe-Mg交换地质温度计(附表S3; Krogh, 1988; Brey和Köhler, 1990)限定的变质温度低于*P-T*视

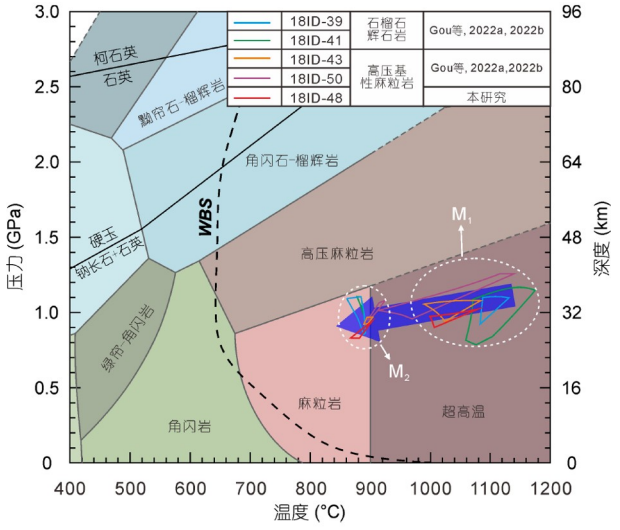

图 8　石榴子石-辉石岩和石榴子石-二辉石麻粒岩的*P-T*轨迹

变质相改自Palin等(2020)

剖面图所限定的退变质温度，这表明在退变质降温过程中发生了显著的Fe-Mg交换. 相比之下, REE温压计所得到的变质温度虽然明显高于传统Fe-Mg交换地质温度计(附表S3)，但它限定的*P-T*范围比视剖面图限定的范围更大, 甚至出现了部分异常数据(图7). 此外, 二辉石REE温度计限定的变质温度显著高于石榴子石-单斜辉石REE温压计限定的温度(图7)，但与视剖面图所限定的峰期变质温度相近.

5.2　应用REE温压计时存在的问题

上述REE温压计(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015)限定的温度明显高于传统的Fe-Mg交换地质温度计(附表S3; Krogh, 1988; Brey和Köhler, 1990)限定的温度; 这是由于在高温条件下, 三价REE的扩散系数明显比二价阳离子慢(Van Orman等, 2002; Cherniak和Dimanov, 2010; Carlson, 2012). 然而，相比于相平衡模拟和单斜辉石-石榴子石镁同位素地质温度计(本研究; Gou等, 2022a, 2022b)限定的变质条件, REE温压计限定的*P-T*结果具有较大的变化范围(图7). 此外，石榴子石-单斜辉石REE温压计限定出了部分异常的*P-T*条件，如样品18ID-48中的一个矿物对限定的*P-T*条件为(–27±2)kbar/(592±24)℃(图7a). 值得注意的是，这些限定为异常*P-T*条件的矿物对中的大多数元素在$\ln(D_i)-A_i$vs.B_i图中均沿着回归线分布(附图S1). 而元素沿回归线分布通常被认为是共存矿物对之间达到化学平衡(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015). 因此，使用REE温压计时，仅选择少量的矿物对评估变质岩石的*P-T*条件, 很可能会得出错误的结果.

由于REE温压计的计算结果受系数*A*、*B*和*D*的控制, 因此其计算结果的不确定性多与这些系数有关. 这些系数受矿物对的主微量元素成分影响，其中*A*和*B*与矿物对的主量元素成分有关，而分配系数*D*则与矿物对的微量元素成分有关(Liang等, 2013; Sun和Liang, 2015). 因此，这些元素成分的后期变化可能会直接影响计算结果. 在本研究的样品中, 石榴子石、单斜辉石和斜方辉石的主量元素在核部显示为平坦均一成分剖面，而在最边缘的位置显示出一定的Fe和Mg变化，特别是在石榴子石和单斜辉石接触边界位置(图3). 这表明高温均一化和Fe-Mg交换显著改变了石榴子石和辉石的主量元素成分(Kohn和Spear, 2000; Caddick等, 2010; Chowdhury和Chakraborty, 2019). 相比之下，石榴子石和单斜辉石的微量元素成分剖面特征(图4和图5; 附表S2), 表明这些矿物中的微量元素可能保留了多阶段生长历史的记录. 如果随机选择来自不同位置(如核或边)的共存矿物对, 则可能错误地配对来自不同生长阶段的矿物成分(共存矿物之间化学不平衡)，进而导致共存矿物之间的系数*D*值出现显著变化. 由于Fe-Mg交换和矿物对的随机选择会影响系数*A*、*B*和*D*, 因此这些过程必然会影响REE温压计的计算结果.

5.3　Fe-Mg交换对石榴子石-单斜辉石REE温压计的影响

如图3所示，单斜辉石局部存在明显的Fe-Mg交换环带，而其相邻的石榴子石边部则表现出相对均一的成分. 相反，在单斜辉石和斜方辉石接触位置无明显的Fe-Mg交换环带. 样品18ID-39和18ID-48的石榴子石-单斜辉石剖面中，单斜辉石保留有最为显著的Fe-Mg交换环带, 而相邻的石榴子石的边部成分则相对均一(图3c). 因此，我们选择这两个剖面评估Fe-Mg交换对石榴子石-单斜辉石REE温压计准确性的影响. 在本研究中，我们系统地选择了从单斜辉石内边到外边的主量元素成分和固定的石榴子石的主量元素成分，以评估不同程度Fe-Mg交换对系数*A*和*B*的影响. 在样品18ID-39和18ID-48中选取的两个Fe-Mg交换剖面中, 最大Fe-Mg交换程度的*Ex*值分别为11和8.

如图9所示, 随着Fe-Mg交换程度的增加, 系数A增加, 而LREEs的系数B减少, HREEs的系数B增加, MREEs的系数B无明显变化. 因此, 对于固定REE和Y值的石榴子石-单斜辉石矿物对(配分系数D为固定值), Fe-Mg交换会导致$(\ln(D_i)-A_i)$vs.B_i图中的最佳拟合线的斜率和截距增加(图9e、9f), 进而导致其限定的压力和温度高于实际值. 例如, 当Ex从0增加到最大值时, 应用石榴子石-单斜辉石REE温压计评估样品18ID-39和18ID-48中的两个剖面的P-T条件, 计算结果分别从(8±4)kbar/(844±30)℃和(–1±4)kbar/(794±32)℃变化到(19±4)kbar/(871±30)℃和(7±3)kbar/(831±32)℃(图9e、9f). 上述结果表明, 在应用该温压计时, 选择Fe-Mg交换程度Ex为~10的主量成分进行计算, 会导致其估算的压力和温度分别比真实值高~10kbar和30~40℃. 因此, 建议在利用石榴子石-单斜辉石REE温压计时, 应尽可能避免使用在降温过程中经历显著Fe-Mg交换的主量元素成分. 尽管对于麻粒岩而言, 正确评估Fe-Mg交换的影响程度较为困难, 但选择较少受Fe-Mg交换影响的主量成分可以尽可能减少该过程对REE温压计结果的影响. 例如, 应避免选择矿物边界处的主量成分, 而不是仅仅选择来自相同位置(如边缘接触位置)的主微量元素(Yang和Wei, 2017; Ray等, 2021; Gou等, 2022a; Ning等, 2022).

5.4　矿物对的随机配对对REE温压计的影响

如图7所示, REE温压计限定的压力和温度具有较大的变化范围, 并伴有部分异常值. 然而, 本研究的样品中矿物主量成分最大的变化仅能造成~10kbar和30~40℃的高估(图9e、9f). 因此, 这一结果很可能与矿物对间的分配系数$D\left[=\frac{\text{矿物}A\text{中元素}i}{\text{矿物}B\text{中元素}i}\right]$有关, 其主要受控于矿物对的微量元素. 此外, 由于本研究样品中的矿物保留了一定的微量元素剖面(图4), 因而这些微量元素的随机配对会显著影响分配系数D, 进而显著影响REE温压计的计算结果. 为了进一步证实矿物对的随机选择对REE温压计结果的影响, 我们分析了4个石榴子石-单斜辉石和2个单斜辉石-斜方辉石剖面. 对剖面中所有测点的微量元素成分进行随机匹配, 主量元素成分选择对应矿物剖面的平均值.

在图10和图11中, 系数A和B为固定值, 而绿色图形表示随机配对导致微量元素REE和Y分配系数D的变化. 结果表明, 随机配对能够导致分配系数D发生较大变化(图10和图11). 同时, 石榴子石-单斜辉石REE温压计对样品18ID-39、18ID-41、18ID-48和18ID-50中的石榴子石-单斜辉石剖面计算得出的压力/温度范围分别为–14~41kbar/658~1138℃(平均值=17kbar/891℃)、–3~51kbar/645~1180℃(平均值=24kbar/926℃)、–11~34kbar/704~927℃(平均值=6kbar/796℃)和2~24kbar/717~954℃(平均值=11kbar/845℃; 图10). 对于样品18ID-48和18ID-50中的斜方辉石-单斜辉石剖面, 二辉石REE温度计得出的温度范围分别为875~1188℃(平均值=980℃)和891~1175℃(平均值=1010℃; 图11). 本研究表明, 从同一剖面中不同位置随机选择共存矿物对的微量成分, REE温压计限定出的温度和压力均呈现出较大的变化范围, 甚至包含部分错误的结果. 这是由于矿物对的随机配对会导致形成于不同变质阶段(不平衡)的共存矿物成分进行配对. 然而, 许多学者在使用该类型温压计时, 仅选择了对应于共存矿物的核或边位置的主微量成分进行配对(例如, Yang和Wei, 2017; Ray等, 2021; Gou等, 2022a; Ning等, 2022). 这种方法最终导致该类型温压计限定的温度和压力呈现较大的变化范围, 特别是压力(例如, Yang和Wei, 2017; Ray等, 2021; Gou等, 2022a; Ning等, 2022). 因此, 根据本文结果, 这些研究中的部分计算结果可能是错误的.

为了准确应用REE温压计, 确定所选择的配对矿物成分是否来自同一生长阶段至关重要. 然而, 确定共存矿物是否为同时期成分是困难的, 尤其是对于没有明显成分和矿物包裹体环带的样品. 因此, 在使用REE温压计来确定麻粒岩的变质P-T条件时, 必须谨慎行事. 基于本研究结果, 以下两点建议可以帮助更加准确地应用该类型温压计: (1) 在应用该类型温压计之前, 应分析测试共存矿物的微量元素剖面, 并选择平衡的微量元素成分进行P-T条件计算; 为判断共存矿物之间的微量元素是否达到平衡, 未来可以通过实验岩石学或平衡样品建立一套共存矿物平衡的分配系数来解决; (2) 应避免仅依赖此类温压计进行P-T条件计算, 建议结合多种温压计算方法, 以提高研究结果的可靠性和准确性.

6　结论

本研究揭示石榴子石-二辉石麻粒岩的峰期变质

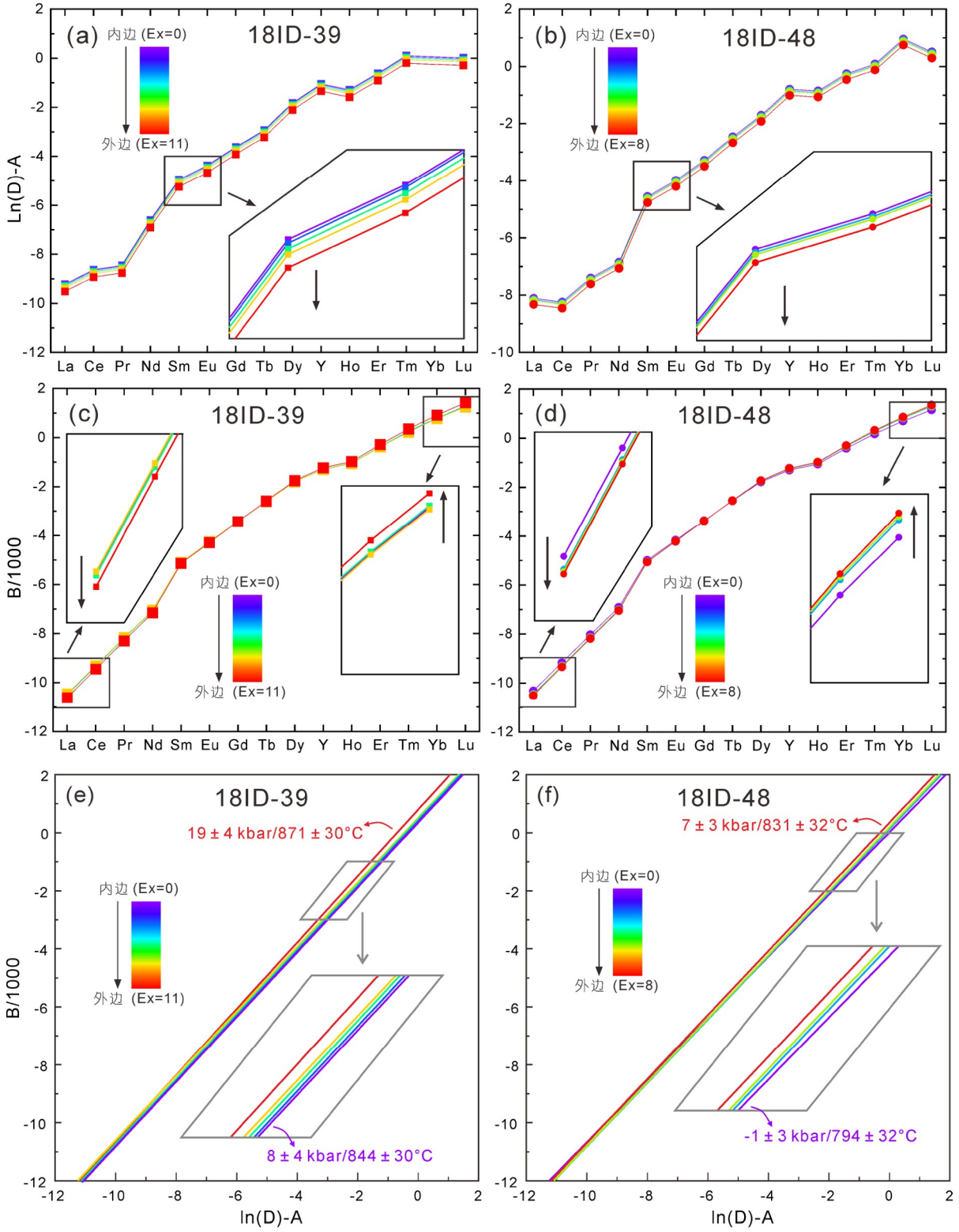

图 9　Fe-Mg交换对系数*A*((a)、(b))和*B*((c)、(d))以及石榴子石-单斜辉石REE温压计结果((e)、(f))的影响

图中的系数*D*为固定值

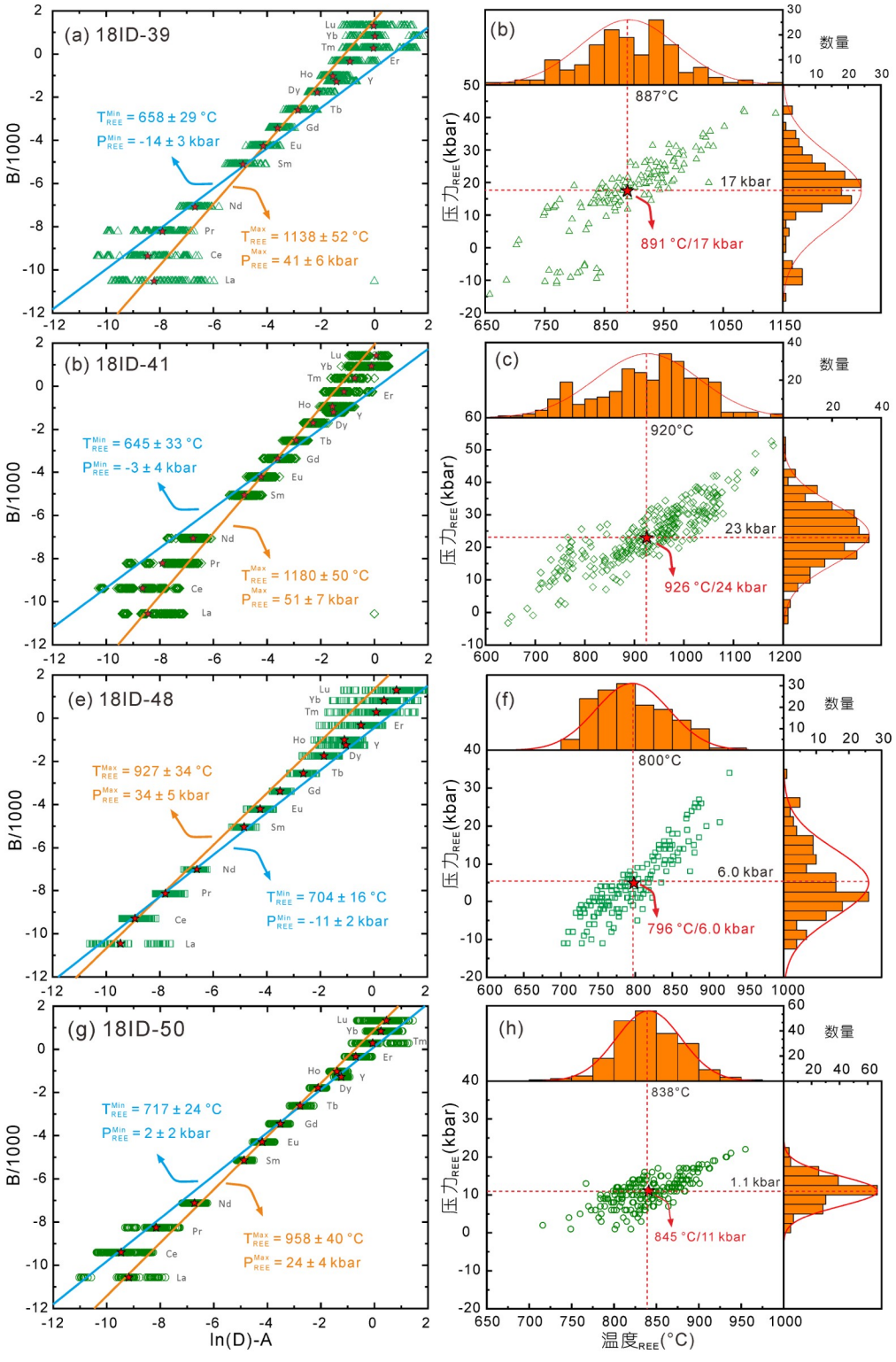

图 10　石榴子石-单斜辉石REE温压计

利用石榴子石-单斜辉石REE温压计，通过随机配对共存矿物剖面内所有测点的微量元素成分获得的*P*-*T*结果．图中的*A*和*B*为固定值; T^{Min}_{REE}、T^{Max}_{REE}和、P^{Min}_{REE}和P^{Min}_{REE}分别为REE温压计限定的最小温度、最大温度、最小压力和最大压力

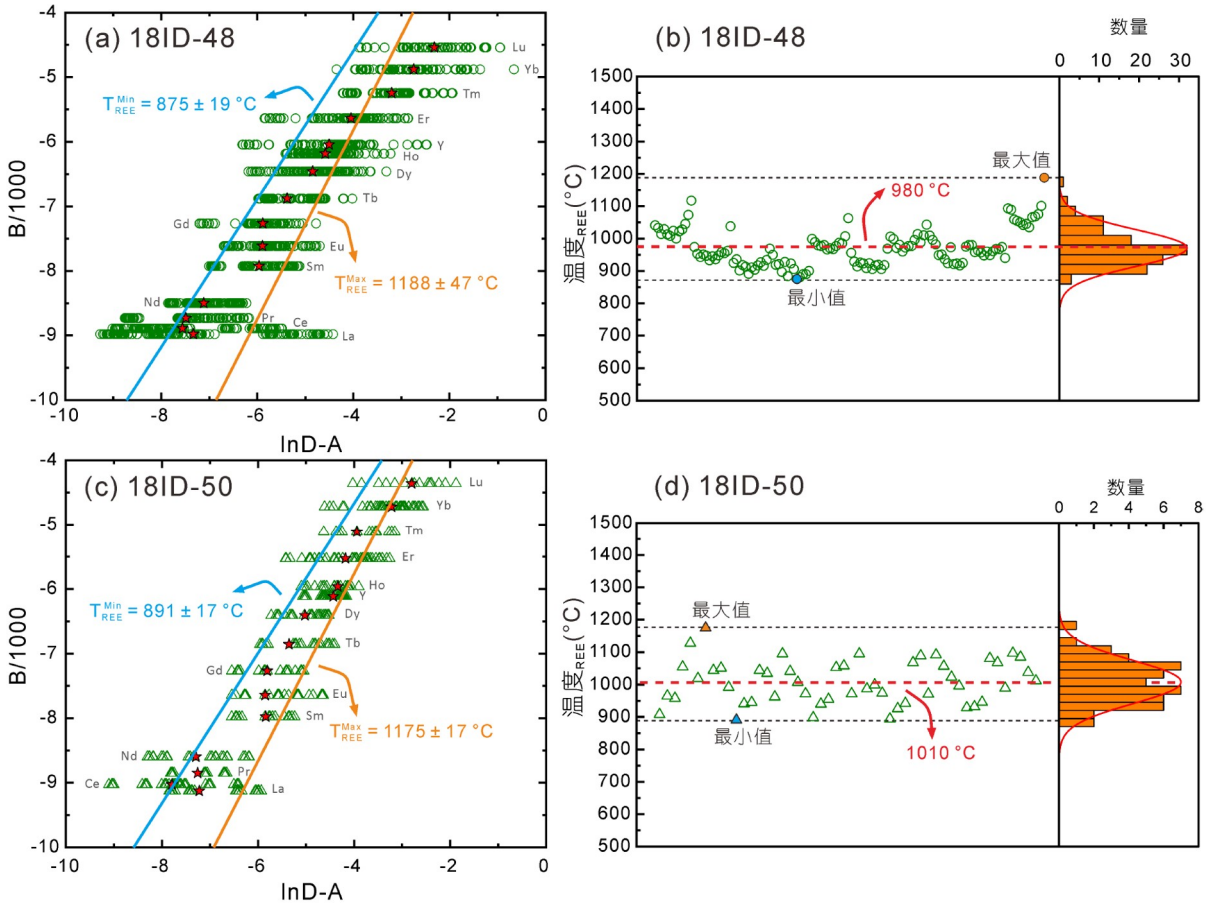

图 11　单斜辉石-斜方辉石REE温度计

利用单斜辉石-斜方辉石REE温度计，通过随机配对共存矿物剖面内所有测点的微量元素成分获得的温度结果. 图中的*A*和*B*为固定值; T^{Min}_{REE}和T^{Max}_{REE}分别为REE温度计限定的最小温度和最大温度

条件为9.7~10.2kbar/1000~1080°C，并记录了峰期后的近等压降温*P-T*演化轨迹. 在应用REE温压计时，须考虑Fe-Mg交换和矿物对的选择等因素的影响，因为这些因素对其限定的压力和温度的准确性和可靠性具有较大的影响. Fe-Mg交换会导致系数*A*增加，LREEs的系数*B*减少和HREEs的系数*B*增加，进而使REE温压计限定的结果高于真实值. 例如，选择*Ex*值为~10的主量成分进行石榴子石-单斜辉石REE温压计估算变质*P-T*条件，将会导致其限定的压力和温度分别比真实值高出约10kbar和30~40°C. 而对于保留微量元素变化的矿物，对矿物对的随机选择(例如仅基于矿物的核或边)会严重影响分配系数*D*，从而导致该类型温压计限定的结果出现显著差异，并可能产生异常结果. 因此，在应用REE温压计评估麻粒岩的*P-T*条件之前，应首先分析共存矿物的主微量元素剖面. 基于此分析，选择受Fe-Mg交换影响最小的主量元素成分(如避免选择矿物对接触边界位置的主量成分)以及共存矿物之间相对平衡的微量元素成分(同一生长阶段)，可以降低这些因素对最终*P-T*结果的影响. 此外，在应用REE温压计时，还应结合其它温压计算方法作为补充，以避免获得错误的*P-T*条件.

参考文献

翟明国. 2009. 华北克拉通两类早前寒武纪麻粒岩(HT-HP和HT-UHT)及其相关问题. 岩石学报, 25: 1753–1771

Anderson J R, Payne J L, Kelsey D E, Hand M, Collins A S, Santosh M. 2012. High-pressure granulites at the dawn of the Proterozoic. Geology, 40: 431–434

Bao Z A, Yuan H L, Zong C L, Ye L, Chen K Y, Zhang Y L. 2016. Simultaneous determination of trace elements and lead isotopes in

fused silicate rock powders using a boron nitride vessel and fsLA-(MC)-ICP-MS. J Anal At Spectrom, 31: 1012–1022

Brey G P, Köhler T. 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. J Petrol, 31: 1353–1378

Brown M, Schulmann K, White R W. 2011. Granulites, partial melting and the rheology of the lower crust. J Metamorph Geol, 29: 1–6

Caddick M J, Konopásek J, Thompson A B. 2010. Preservation of garnet growth zoning and the duration of prograde metamorphism. J Petrol, 51: 2327–2347

Carlson W D. 2012. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet. Am Mineral, 97: 1598–1618

Cherniak D J, Dimanov A. 2010. Diffusion in pyroxene, mica and amphibole. Rev Mineral Geochem, 72: 641–690

Chowdhury P, Chakraborty S. 2019. Slow cooling at higher temperatures recorded within high- P mafic granulites from the southern granulite terrain, India: Implications for the presence and style of plate tectonics near the Archean-Proterozoic boundary. J Petrol, 60: 441–486

Frost B R, Chacko T. 1989. The granulite uncertainty principle: Limitations on thermobarometry in granulites. J Geol, 97: 435–450

George P M, Sajeev K, Santosh M, Zhai M. 2019. Granulite-grade garnet pyroxenite from the Kolli-massif, southern India: Implications for Archean crustal evolution. Lithos, 342-343: 499–512

Glorie S, De Grave J, Singh T, Payne J L, Collins A S. 2014. Crustal root of the Eastern Dharwar Craton: Zircon U-Pb age and Lu-Hf isotopic evolution of the East Salem Block, southeast India. Precambrian Res, 249: 229–246

Gou L L, Zhai M G, Zhang C L, George P M, Lu J S, Zhao Y, Ao W H, Hu Y H, Zi J W, Zhou F. 2022a. Ultrahigh temperature metamorphism and isobaric cooling of Neoarchean ultramafic-mafic granulites in the southern granulite terrain, India: Phase equilibrium modelling and SHRIMP zircon U-Pb dating. J Metamorph Geol, 40: 983–1013

Gou L L, Zhai M G, Zhang C L, George P M, Huang K J, Xu X F, Lu J S, Zhao Y, Ao W H, Hu Y H, Zhou F. 2022b. Validation of clinopyroxene-garnet magnesium isotope geothermometer to constrain the peak metamorphic temperature in ultrahigh-temperature ultramafic-mafic granulites. Am Mineral, 107: 1697–1708

Green E C R, White R W, Diener J F A, Powell R, Holland T J B, Palin R M. 2016. Activity-composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. J Metamorph Geol, 34: 845–869

He H L, Wang Y Q, Bao Z A, George P M, Veni S, Sajeev K, Guo J H, Zhai M G, Lai C K. 2020. Role of magma injection and mixing in the formation of chromitite in Archean anorthosites: Evidence from the Sittampundi Complex, southern India. Precambrian Res, 350: 105914

He H L, Wang Y Q, George P M, Sajeev K, Guo J H, Lai C K, Zhai M G. 2021. Formation of ~2.5 Ga Sittampundi anorthosite complex in southern India: Implications to lower crustal stabilization of the Dharwar Craton. Precambrian Res, 354: 106012

Holland T J B, Powell R. 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. J Metamorph Geol, 29: 333–383

Holland T, Powell R. 2003. Activity?composition relations for phases in petrological calculations: An asymmetric multicomponent formulation. Contrib Mineral Petrol, 145: 492–501

Kohn M J, Spear F. 2000. Retrograde net transfer reaction insurance for pressure-temperature estimates. Geology, 28: 1127–1130

Kriegsman L M. 2001. Partial melting, partial melt extraction and partial back reaction in anatectic migmatites. Lithos, 56: 75–96

Krogh E J. 1988. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer: A reinterpretation of existing experimental data. Contr Mineral Petrol, 99: 44–48

Liang Y, Sun C G, Yao L J. 2013. A REE-in-two-pyroxene thermometer for mafic and ultramafic rocks. Geochim Cosmochim Acta, 102: 246–260

Liu T, Wei C J. 2018. Metamorphic evolution of Archean ultrahigh-temperature mafic granulites from the western margin of Qian'an gneiss dome, eastern Hebei Province, North China Craton: Insights into the Archean tectonic regime. Precambrian Res, 318: 170–187

Mohan M R, Satyanarayanan M, Santosh M, Sylvester P J, Tubrett M, Lam R. 2013. Neoarchean suprasubduction zone arc magmatism in southern India: Geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Hf isotopes of the Sittampundi Anorthosite Complex. Gondwana Res, 23: 539–557

Morimoto N. 1988. Nomenclature of pyroxenes. Mineral Petrol, 39: 55–76

Ning W, Kusky T, Wang L, Huang B. 2022. Archean eclogite-facies oceanic crust indicates modern-style plate tectonics. Proc Natl Acad Sci USA, 119: e2117529119

O'Brien P J, Rötzler J. 2003. High-pressure granulites: Formation, recovery of peak conditions and implications for tectonics. J Metamorph Geol, 21: 3–20

Palin R M, White R W, Green E C R, Diener J F A, Powell R, Holland T J B. 2016. High-grade metamorphism and partial melting of basic and intermediate rocks. J Metamorph Geol, 34: 871–892

Palin R M, Santosh M, Cao W, Li S S, Hernández-Uribe D, Parsons A. 2020. Secular change and the onset of plate tectonics on Earth. Earth-Sci Rev, 207: 103172

Pattison D R, Chacko T, Farquhar J, Mcfarlane C R. 2003. Temperatures of granulite-facies metamorphism: Constraints from experimental phase equilibria and thermobarometry corrected for retrograde exchange. J Petrol, 44: 867–900

Peng P, Qin Z, Sun F, Zhou X, Guo J, Zhai M, Ernst R E. 2019. Nature of charnockite and closepet granite in the Dharwar Craton: Implications for the architecture of the Archean crust. Precambrian Res, 334: 105478

Powell R, Holland T J B. 2008. On thermobarometry. J Metamorph Geol, 26: 155–179

Powell R, Holland T, Worley B. 1998. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. J Metamorph Geol, 16: 577–588

Ray S, Tiwari A K, Sarkar T. 2021. Ultrahigh-temperature mafic granulites from the Madurai Block, southern India: Constraints from conventional thermobarometry, pseudosection analysis, and rare earth element-based thermometry. Geol J, 56: 3720–3744

Saitoh Y, Tsunogae T, Santosh M, Chetty T R K, Horie K. 2011. Neoarchean high-pressure metamorphism from the northern margin of the Palghat-Cauvery Suture Zone, southern India: Petrology and zircon SHRIMP geochronology. J Asian Earth Sci, 42: 268–285

Sawyer E W, Cesare B, Brown M. 2011. When the continental crust melts. Elements, 7: 229–234

Sun C G, Liang Y. 2015. A REE-in-garnet-clinopyroxene thermobarometer for eclogites, granulites and garnet peridotites. Chem Geol, 393-394: 79–92

Sun C G, Liang Y. 2017. A REE-in-plagioclase-clinopyroxene thermometer for crustal rocks. Contrib Mineral Petrol, 172: 24

Talukdar M, Mukhopadhyay D, Sanyal S, Sengupta P, Chalapathi Rao N V. 2020. Early Palaeoproterozoic structural reconstitution of a suite of rocks from the Mahadevi Layered Complex, Tamil Nadu, India. Geol J, 55: 3615–3642

Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N, Layne G D. 2002. Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 GPa. Contrib Miner Petrol, 142: 416–424

Vielzeuf D, Schmidt M W. 2001. Melting relations in hydrous systems revisited: Application to metapelites, metagreywackes and metabasalts. Contrib Miner Petrol, 141: 251–267

White R W, Powell R, Clarke G L. 2002. The interpretation of reaction textures in Fe-rich metapelitic granulites of the Musgrave Block, central Australia: Constraints from mineral equilibria calculations in the system K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-TiO_2-Fe_2O_3. J Metamorph Geol, 20: 41–55

White R W, Powell R, Holland T J B, Johnson T E, Green E C R. 2014. New mineral activity-composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems. J Metamorph Geol, 32: 261–286

White R W, Powell R, Holland T J B, Worley B A. 2000. The effect of TiO_2 and Fe_2O_3 on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: Mineral equilibria calculations in the system K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-TiO_2-Fe_2O_3. J Metamorph Geol, 18: 497–511

Whitney D L, Evans B W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. Am Mineral, 95: 185–187

Yang C, Wei C J. 2017. Ultrahigh temperature (UHT) mafic granulites in the East Hebei, North China Craton: Constraints from a comparison between temperatures derived from REE-based thermometers and major element-based thermometers. Gondwana Res, 46: 156–169

(责任编委: 陈意)