

超高压岩石中矿物显微出溶结构研究进展、面临问题与挑战

刘良, 杨家喜, 章军锋, 陈丹玲, 王超, 杨文强

西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西北大学地质学系, 西安 710069;

长安大学地球科学与国土资源学院, 西安 710054;

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

E-mail: liuliang@nwu.edu.cn

2008-11-05 收稿, 2009-01-04 接受

西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项、国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB825003)和国家自然科学基金(批准号: 40572111, 40372088, 40472043, 40502021)资助项目

摘要 造山带岩石中一些矿物显微出溶结构的深入研究, 不仅成为识别其赋存岩石是否经历超高压变质的标志之一, 而且在了解超高压岩石俯冲深度及其动力学演化过程等研究方面发挥着重要作用. 然而, 如何区分认定某些矿物的显微结构是“出溶结构”还是“非出溶结构”, 并准确解析这些显微结构的地质内涵是目前超高压研究亟待解决的科学难题之一. 从矿物出溶作用的基本概念出发, 依据前人关于超高压与超深地幔岩石中一些矿物出溶结构的研究成果, 本文强调应从出溶矿物精细的几何学特征以及出溶前后矿物之间化学成分是否一致两个方面的研究, 综合分析判别一些矿物的显微结构是“出溶结构”还是“非出溶结构”; 进一步强调提出解析矿物出溶结构能否作为超高压变质的标志及其指示的温压环境等地质内涵的关键, 是要加强对出溶母体矿物在高温高压条件下的晶体化学行为及其分解与变化规律的全面深入的了解; 同时提出: 把高温高压实验与天然岩石样品中的显微结构观察以及多种矿物微区分析测试手段有机结合, 深入开展对造山带岩石中发现的各种矿物的显微出溶结构的研究, 不仅对深化超高压变质作用以及大陆深俯冲研究提供重要信息和关键性的约束条件, 而且有望对陆壳深俯冲以及引发的壳幔交换作用等固体地球科学重要问题提供新认识.

关键词

超高压变质作用

出溶作用

出溶结构

出溶结构的识别标志

高温高压实验

超高压变质及其引伸的大陆深俯冲作用是数十年来国际固体地球科学研究中思想最活跃、竞争最激烈的研究领域之一. 按照传统的板块构造学说, 在板块边界消减俯冲带上, 大陆地壳因其密度较低, 不可能俯冲到高密度的地幔中去. 然而, 1984年法国科学家Chopin^[1]和Smith^[2]分别在西阿尔卑斯和挪威变沉积岩中发现了柯石英, 随后Sobolev与Shatsky^[3]和Xu等^[4]分别在哈萨克斯坦变沉积岩和中国大别榴辉岩

中发现微粒金刚石, 证明低密度的陆壳岩石可被俯冲到>80~120 km的地幔深度, 然后折返到地表. 这些发现改变了传统的地球动力学观念, 很快在国际上引发了一场超高压和大陆深俯冲作用研究热潮. 之后, 超越柯石英与金刚石指示俯冲深度的记录, 一些矿物的特殊的出溶结构, 如单斜辉石出溶钾长石^[3,5], 石榴子石出溶单斜辉石^[6-8]或单斜辉石+金红石+磷灰石^[9]以及楣石出溶柯石英^[10]等, 指示陆壳岩石俯冲/

引用格式: 刘良, 杨家喜, 章军锋, 等. 超高压岩石中矿物显微出溶结构研究进展、面临问题与挑战. 科学通报, 2009, 54: 1387~1400

Liu L, Yang J X, Zhang J F, et al. Exsolution microstructures in ultrahigh-pressure rocks: Progress, controversies and challenges. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0204-5

折返深度不只限于 80~120 km, 而是达到>200 km 的地幔深度; 最近, Liu 等人^[11]把精细的矿物显微结构观察与高温高压实验结果和多种矿物微区分析测试手段有机结合, 发现和确定中国西部阿尔金泥质片麻岩中先期存在斯石英的显微结构证据, 论证该岩石形成压力为 12~14 GPa, 从而揭示部分典型陆壳岩石可深俯冲/折返>350 km, 将典型陆壳岩石深俯冲/折返深度由>200 km 推进到>350 km. 几乎与上述研究同步或稍早, 一些超深地幔岩石中的一些矿物的出溶结构, 如: 石榴子石出溶辉石^[12,13], 橄榄石出溶钛铁氧化物^[14~17]等, 指示其是从>300 km 甚至地幔过渡带的深度(410~660 km) 侵位或被带到地表的; Yang 等人^[18]近来在西藏罗布莎蛇绿岩铬铁矿中发现了呈长柱状的柯石英与蓝晶石交生, 经EBSD研究证实该长柱状柯石英集合体是斯石英的假象, 提供了该蛇绿岩超深地幔来源的矿物显微结构方面的地质证据. 由此可见, 造山带岩石中一些特殊矿物出溶结构或显微结构的认定与研究, 不仅成为识别该岩石是否经历超高压变质的可靠标志之一, 而且在限定陆壳俯冲深度及其动力学演化过程等研究方面发挥着重要作用, 因而长期受到地球科学家们的高度关注^[19~23].

本文在回顾与矿物“出溶结构”和“非出溶结构”相关的几个基本概念、以及超高压岩石和超深地幔岩中一些矿物显微出溶结构研究进展及其争议的基础上, 重点讨论了超高压岩石中矿物出溶结构的识别标志及其研究面临的问题与挑战.

1 与矿物“出溶结构”和“非出溶结构”相关的几个基本概念

() 出溶(exsolution)作用. 通常是指某一均匀的矿物固溶体, 由于温度、压力或温度与压力两者同时改变而分离为两种或两种以上不同矿物相的过程, 或称为矿物固溶体亚固相的分解反应. 出溶作用产生的驱动力或必要条件是出溶前后体系自由能的降低, 出溶作用过程中组分(离子、原子或分子)的迁移是扩散作用. 由出溶作用形成的异种矿物之间的相互交生(intergrowth)称之为矿物的出溶结构(详见后述第 2 部分). 矿物出溶结构通常表现为单个矿物晶体或颗粒内两种或两种以上异种矿物晶体彼此间以一定的结晶学取向关系交互连生, 或一种矿物晶体嵌生于另一种晶体之中^[24]. 其中, 结晶学取向关系可

表现为拓扑取向(topotaxy)或共晶格取向(syntaxy)或共面网取向(epitaxy)^[25]. 取决于出溶前矿物固溶体的成分, 出溶后较丰富的矿物相称为基质, 而较少量的矿物相称为出溶片晶或出溶棒状体. 其中最常见的是条纹长石中钠长石在钾长石中的出溶. 由于出溶作用是一种固溶体的分解反应, 因此, 出溶后基质与片晶或棒状体矿物化学成分之和理论上应等于出溶前矿物固溶体的化学组成.

() 交代作用(metasomatism). 该词是 18 世纪中叶首次由诺曼(C. Naumann)提出的, 用以指一种能使固体岩石总化学成分改变的作用. 此后, 哥尔德斯密特(1922)、林格伦(1933)和柯尔仁斯基(1936)等人都曾予交代作用以各种定义^[26]. 目前, 一般理解交代作用是指有一定数量的组分被带进和带出, 使岩石或矿物的总化学成分发生不同程度改变的一种机理复杂的成岩和成矿作用. 交代作用的主要特征为: (1) 交代作用过程中, 必须有一定数量的组分从外部带入岩石或矿物中, 并在其中富集, 另一些组分则被带出, 并使岩石或矿物的总化学成分发生不同程度的改变; (2) 原有矿物的分解消失和新矿物的形成和增加基本同时; (3) 交代作用过程中组分迁移的方式主要为渗滤作用和扩散作用, 其驱动力是岩石或矿物中存在毛细管状态的粒间空隙和裂隙之间的压力差以及不同部位的浓度差^[26]. 由交代作用形成的显微结构称交代结构, 交代结构广泛发育于许多高级变质岩中, 其类型丰富多样, 它们是确定交代作用是否存在及其性质的重要标志, 也是区分变质岩中矿物之间“世代”关系的重要依据.

本文重点指出其中特殊的一种交代结构——定向交代结构, 如变质岩中的一部分条纹长石结构的形成, 就是斜长石沿一定方位交代钾长石所成, 属于定向交代成因. 众所周知, 条纹长石结构的形成除定向交代之外还有固溶体出溶分解成因之说, 而由交代作用形成的条纹长石的显著特征是, 其中斜长石的形态很不规则, 常呈树枝状或细脉状, 有时还贯通或切割主晶钾长石颗粒的边界, 并且在主晶钾长石内的分布很不均匀^[26].

() 矿物中的包裹体(inclusion). 它是矿物在生长过程中或形成后所捕获而包裹在矿物颗粒内部的外来物质. 包裹体既可以是其他矿物晶体, 也可以是气体、液体或非晶质体. 包裹体按成因可分为原生、假次生和次生 3 种类型^[27]. 原生包裹体(primary incl-

usion)是矿物生长过程中同时形成的包裹体,常沿矿物某些特定结晶学方向,特别是平行主矿物的某些晶面方向成群或呈条带状、环带状分布(图 1(a)中的P)。而假次生包裹体(pseudosecondary inclusion)和次生包裹体(secondary inclusion)则是主矿物结晶过程中或形成之后,热液沿矿物的细微裂隙贯入并发生重结晶时捕获而形成的包裹体,它们常沿矿物颗粒内部的裂隙或切穿矿物颗粒的裂隙分布(图 1(a)中的PS和S)。

() 定向附生。又称浮生(overgrowth),是指一种晶体以一定的结晶学取向关系附生于另一种晶体之上或之中而构成的晶体之间的规则连生^[24]。从成因机理来看,附生一般都是共面网取向连生(epitaxy),即矿物晶体之间,由于它们具有彼此相似的面网而导致的相互取向连生。例如:十字石的(010)面网与蓝晶石的(100)面网在结构与成分上都相近,因

而十字石以(010)面附生于蓝晶石(100)面上(图 1(b))。按其成因类型,定向附生可区分为生长定向附生、出溶定向附生及交代定向附生3类。对生长定向附生而言,其中两种晶体可同时结晶,如形成文像结构的长石和石英(图 1(c), (d))的规则交生就是这种成因的定向连生;也可以是一种晶体先形成,而后另一种晶体按一定规律浮生其上,如十字石与蓝晶石(图 1(b))。而出溶定向附生与交代定向附生则分别与前述出溶结构和定向交代结构的概念是完全一致的。

由以上基本概念出发,明显可以看出矿物的“出溶结构”、“定向交代结构”、“定向包裹体”和“生长定向附生”4种显微结构有某些相似之处,但它们的形成机理与形成过程是完全不同的,因而所代表的地质内涵亦有本质上的差别,因此在超高压变质作用研究过程中,有效地区分与辨认其矿物中一些具

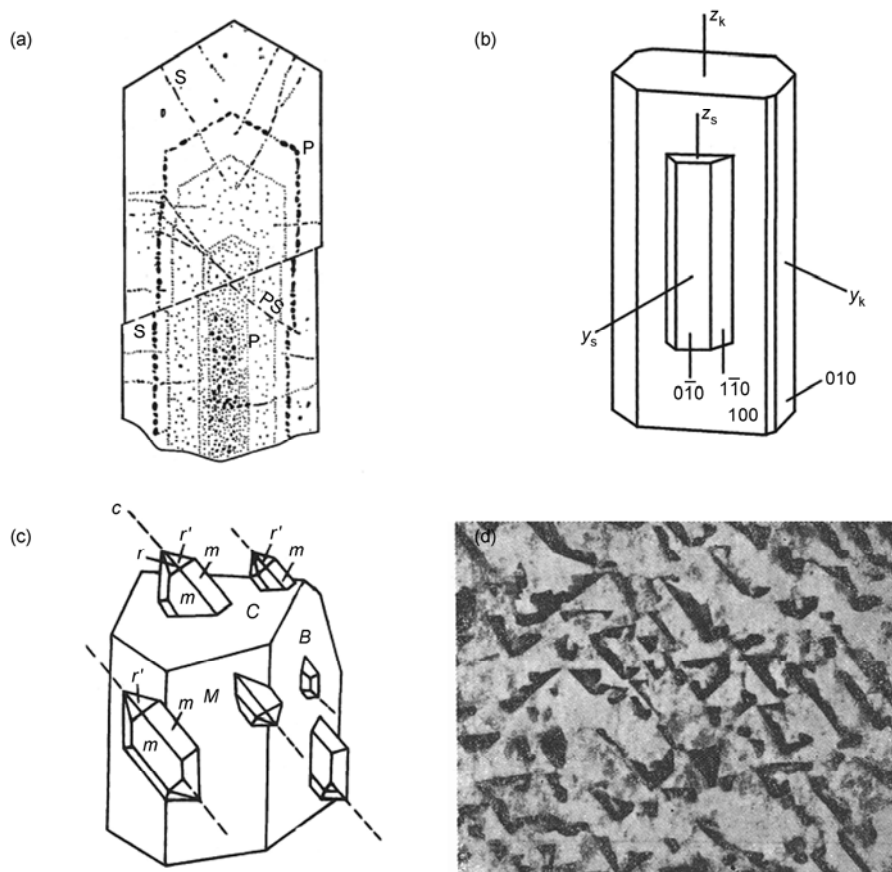


图 1 矿物包裹体和矿物定向附生的显微结构

(a) 石英中的包裹体, P, 原生包裹体, S, 次生包裹体, PS, 假次生包裹体(据何知礼^[22]); (b) 十字石以(010)面浮生于蓝晶石(100)面上, z, y 代表晶轴, 其下标 k, s 分别代表蓝晶石与十字石(据赵珊茸等^[24]); (c) 正长石和石英的定向规则连生, 正长石的[001]晶棱与 α -石英的[1123]晶棱一致, C (001), B(010)与M (110)代表正长石晶面, m (1010), r (1011)与 r' (0111)代表石英各晶面(引自文献^[24]); (d) 相互平行的石英晶体共同嵌生于一个长石晶体中(文象结构), 据赵珊茸等^[24]

有定向性的显微结构究竟是“出溶结构”还是“非出溶结构”的研究至关重要。

2 矿物显微出溶结构的基本特征及其识别标志

目前已报道的能够指示超高压变质和来自超地幔岩的典型的矿物的出溶结构主要有：石榴子石出溶辉石^[6~8,12,13]或单斜辉石+金红石+磷灰石^[9]或金红石+石英+磷灰石^[28]；橄榄石出溶钛铁氧化物^[14~17]；单斜辉石出溶钾长石^[5]或石英^[29~32]或柯石英^[33]；榴石出溶柯石英^[10]；斯石英出溶蓝晶石+尖晶石^[11]等。结合高温高压实验岩石学研究，人们普遍接受这些矿物出溶结构的形成，起因于地幔压力条件下母体矿物以类质同象固溶体的方式“溶解”了该矿物在中压或普通高压条件下所不能“溶解”的其他组分，如单斜辉石中的K与石榴子石中的Na、P，单斜辉石、石榴子石与榴石矿物结构中所含的六次配位的Si^[34~39]，斯石英中的Al、Fe³⁺^[11,40~43]等，这些组分在岩石折返过程中由于压力或压力和温度的降低变得不稳定、并通过扩散作用的方式分解出来，从而导致如石榴子石出溶辉石或单斜辉石+金红石+磷灰石等指示超高压变质的出溶结构的形成。对此，在相关的研究论文或其评述性文章中已有详细论述。在此，我们仅重点考察这些出溶矿物在显微结构上的基本特征。

石榴子石出溶单斜辉石和斜方辉石最早发现于南非含金刚石金伯利岩中的幔源石榴子石二辉橄榄岩和榴辉岩捕虏体以及石榴石捕虏晶中^[12,13]。其出溶的辉石被描述为呈六方柱状、板状、针状、棒状或纺锤状均匀分布在石榴子石颗粒的核部，切面中辉石的长度一般为100~200 μm，宽度5~50 μm。透射电子显微镜分析显示出溶的辉石的<001>方向沿石榴石的<111>晶带方向分布，在薄片辉石一般沿三组方向分布，构成三角形图案(图 2(a))。依据出溶体含量恢复重建出溶前超硅石榴子石的成分，指示南非金伯利岩来源于大于300~400 km的地幔过渡带深度^[12,13]。之后，挪威西部片麻岩区(WGR)中的Otrøy石榴石橄榄岩的变斑状石榴子石瘤(nodule)中(图 2(b), (d))发现了出溶的单斜辉石与斜方辉石^[6~8]，出溶的辉石有两种产出方式：针状斜方辉石和单斜辉石出溶物出现在单个石榴石颗粒的核部(图 2(e))；多晶石榴子石的三接点(triple conjunction)间隙中出现斜方

辉石(图 2(c))；早期研究者主要依据第一种产出的针状辉石恢复出溶前超硅石榴子石的成分指示其来源深度为185~200 km^[6,7]，最近进一步结合原位微量元素特征等分析确定多晶石榴子石粒间产出的辉石也是出溶的产物，重新恢复出溶前超硅石榴子石的成分获其形成深度为>350 km^[8]。随后，Ye等人^[9]在中国青岛仰口榴辉岩的粗粒石榴子石的核部发现密集的单斜辉石、金红石与磷灰石的出溶(图 2(f), (g))，费氏台测定与分析显示这些出溶棒状体的长轴方向彼此呈60°/120°的夹角分组平行沿石榴子石的<111>晶带方向分布，依据恢复重建出溶前超硅石榴子石的成分首次揭示陆壳岩石俯冲与折返深度大于200 km。后来，类似的出溶结构在德国Erzgebirge massif^[44]、我国西部柴北缘^[17]与阿尔金^[45~47]等地陆续被发现。最近，Dobrzhinetskaya等人^[48]通过高温高压降压实验(当温度为1400 °C时从14 GPa降压至12 GPa)成功地模拟了超硅石榴子石出溶单斜辉石，出溶的单斜辉石“blebs”分布在多晶石榴子石的三结点部位；Scambelluri等人^[49]进一步又在挪威西部片麻岩区(WGR)中的Otrøy石榴石橄榄岩中发现了产于斜方辉石裂隙中呈脉状产出的石榴子石出溶辉石，而且这种石榴子石与金云母等矿物共生。

橄榄石出溶钛铁氧化物的显微结构首先由Dobrzhinetskaya等人^[14]发现于Alpe Arami石榴子石橄榄岩中，之后又分别在我国大别-苏鲁和柴北缘石榴子石橄榄岩中陆续被发现^[15~17]。其显微结构的显著特征是出溶的钛铁矿棒状体密集地出现在第一世代橄榄石的核部(图 3(a), (b))。透射电子显微镜分析揭示其出溶棒状体与橄榄石的拓扑结构关系为： $[0001]_{\text{ilm}}/[100]_{\text{ol}}$ ， $[11-20]_{\text{ilm}}/[010]_{\text{ol}}$ 和 $[01-10]_{\text{ilm}}/[001]_{\text{ol}}$ ^[14]。虽然曾经关于该出溶结构的形成机制及出溶前母体矿物形成的峰期压力条件还有不同认识(详见后述)，但对其属矿物出溶结构成因的认识总体则无大的异议。

单斜辉石出溶钾长石最初发现于哈萨克斯坦Kokchetav massif含微粒金刚石的变质岩中^[3]，之后又在Bohemian massif钙硅酸盐大理岩中被发现^[5]。该出溶结构的特征亦是出溶的钾长石棒状体沿一组方向均匀密集地出现在单斜辉石的核部(图 3(c))。

事实上，其他已报道的诸如单斜辉石出溶石英(图 3(e), (f))^[29~32]或柯石英^[33]或金云母+柯石英/

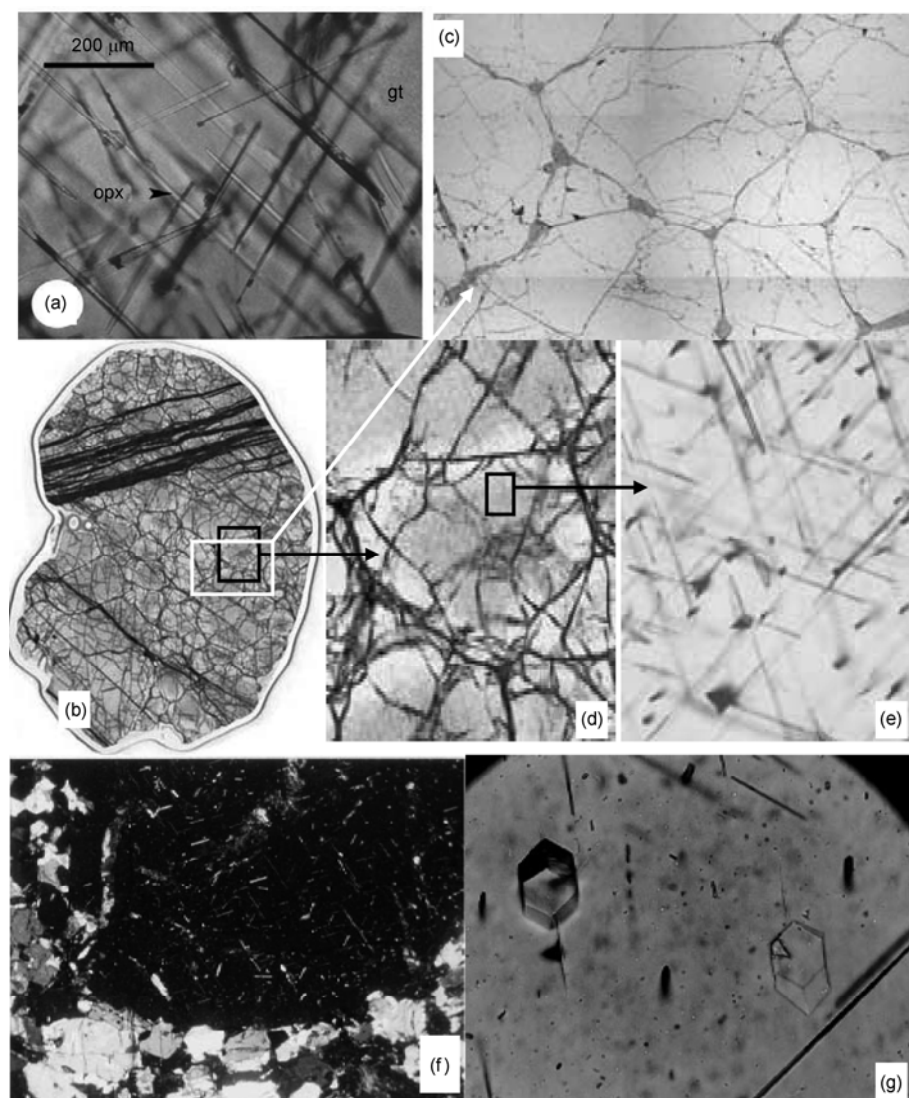


图2 石榴子石出溶辉石((a)~(e))和辉石+金红石+磷灰石((f), (g))的显微结构

(a) 据Sautter等人^[13]; (b)~(e) 据Spengler等人^[8]; (f)和(g) 据Ye等人^[9]; 说明见正文

石英^[50]以及榴石出溶柯石英(图 3(d))^[10]等显微结构的特征均是出溶的矿物片晶或棒状体无不例外地定向密集地分布在母体矿物的核部。

Liu等人^[11]在阿尔金超高压带的泥质片麻岩中藉以确定斯石英曾存在的显微结构证据, 除蓝晶石+尖晶石棒状体比较密集地定向分布在石英颗粒的核部(见图 4(a)和(b))之外, 还另具两个显著特征: 一是这些矿物棒状体高角度穿过不同石英亚颗粒边界时是平行和连续的(图 4(c)和(d)), 进一步排除了其成因属石英定向包裹、定向附生或后期交代的可能性, 推测其形成应是某一高压 SiO_2 相的出溶; 二是这些棒状体矿物长轴延伸方向的拓扑结构关系符合四方晶

系的对称性(图 4(e)和(f)), 且其长轴方向的晶胞长度与斯石英对应出溶方向的晶胞长度比较接近, 并结合斯石英可含一定量的Al或Al+Fe而柯石英与石英仅含微量Al或Fe的高温高压实验资料, 不仅限定其出溶母体矿物只可能是斯石英, 而且约束该出溶是发生在斯石英稳定域。

综上所述, 仅就显微结构的几何学特征而言, 矿物的出溶结构普遍具有以下几个共同显著的基本特征: (1) 所出溶的矿物片晶或棒状体总是比较自形、比较密集、比较均匀地分布在母体矿物颗粒的核部, 母体矿物颗粒的边部则是相对“干净”的; (2) 所出溶的矿物片晶或棒状体总是沿母体矿物的特定

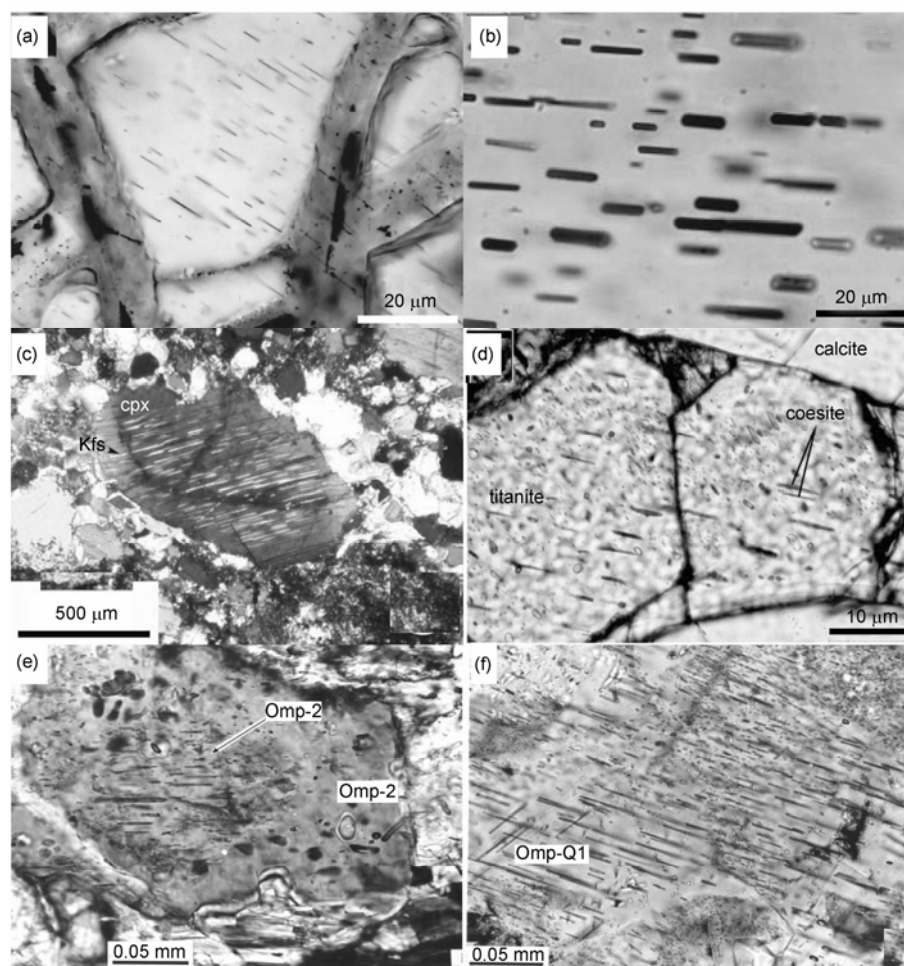
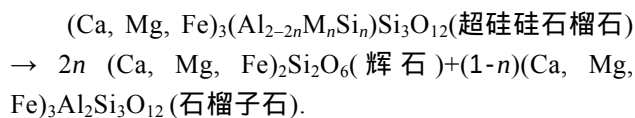


图3 橄榄石((a), (b))、单斜辉石((c), (e), (f))和榴石(d)中的出溶结构

(a)和(b) 据Green等人^[51]; (c) 据Becker等人^[5]; (d) 据Ogasawara等人^[10]; (e)和(f) 据Zhang等人^[32], 说明见正文

结晶学方向分布, 不同片晶或棒状体之间沿母体矿物的这些特定的结晶学方向相互平行或彼此以特定的夹角分布, 甚至不同片晶的对应晶棱也是相互平行的; (3) 当出溶片晶或棒状体沿母体矿物的多个结晶学方向分布时, 其空间分布规律或拓扑结构关系一定是能被母体矿物的部分或全部对称要素联系起来的. 具有这些几何学特征的本质, 在于母体固溶体矿物的均匀性以及出溶作用过程中组分的迁移是以离子扩散的方式进行的. 另外, 由于矿物固溶体的出溶是一个等化学的分解反应, 所以矿物的出溶结构还应具有另一个关键特征, 即: (4) 出溶后的矿物成分总和应与出溶前母体矿物的成分完全一致, 同时, “重建”获得的出溶前母体矿物成分中的各种阴阳离子的配置及其类质同像替换关系必须符合该矿物固溶体

的晶体化学原理. 例如, 超硅石榴子石出溶辉石被描述为:



其中, $M = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca}$; $n = 0.0 \sim 1.0$; 超硅石榴子石中 $\text{Si} + M \rightarrow \text{Al} + \text{Al}$ 的耦合置换关系是被高温高压实验研究所证实的.

因此, 识别和辨认矿物的出溶结构, 上述前2个和第4个或全部4个基本特征必须具备. 其中, 第4个特征是其区别于母体矿物在结晶生长过程中以定向附生的方式包裹了其他矿物、或母体矿物结晶后受交代作用所致沿特定方向新生了其他矿物的最重要的标志之一.

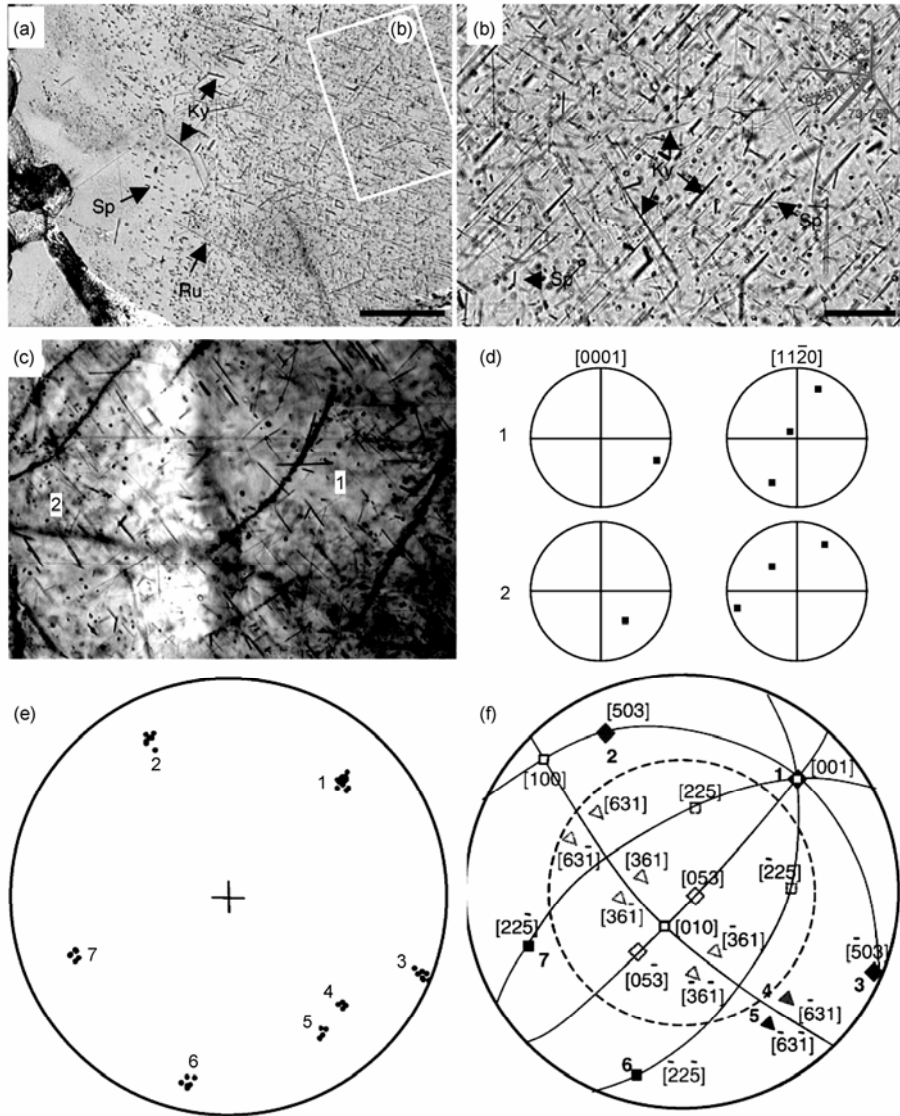


图4 阿尔金泥质片麻岩中石英含丰富蓝晶石+尖晶石棒状体的显微结构((a)~(c))及其拓扑关系((d)~(f))(据Liu等人^[14])

3 橄榄石出溶钛铁氧化物和单斜辉石出溶石英研究引发的争议及其启示

3.1 橄榄石出溶钛铁氧化物

Dobrzhinetskaya等人^[14]通过对Alpe Arami石榴子石橄榄岩中橄榄石出溶大量钛铁矿和铬铁矿棒状体的显微结构的深入研究,依据:(1)重建出溶前母体矿物 TiO_2 含量与瓦兹利石(橄榄石的高压同质多象变体 β -相橄榄石(wadsleyite))中 TiO_2 的浓度比较相近(TiO_2 约为0.6 wt%(wt%为质量分数,下同));(2)寄主矿物橄榄石具有罕见的[001]优选方位;(3)透射电子显微镜分析揭示部分出溶的钛铁矿棒状体具有斜

方晶系的晶体结构(可能是其超高压同质多形变体-钙钛矿(Pervoskite)转化而来的)的特征,提出橄榄石出溶钛铁矿可能发生在>10 GPa的压力(相当于>300 km的地幔深度)条件。之后,围绕这一研究展开的争论和取得的进展主要表现在以下几个方面。

() 关于出溶前母体矿物 TiO_2 含量的估算。Dobrzhinetskaya等人^[14]最初通过显微镜方法测得橄榄石中钛铁矿出溶体的含量约为1 vol%(vol%为体积分数,下同),据此估算母体矿物 TiO_2 含量约为0.6 wt%;而Hacker等人^[16]对同一地区的样品(由Dobrzhinetskaya提供)以及中国苏鲁荣城迟家店石榴二辉橄榄岩的橄榄石中钛铁矿出溶物进行了统计,

获得出溶前母体矿物 TiO_2 含量仅为0.02 wt%~0.03 wt%; Green等人^[51]进一步用显微镜重新测量出溶钛铁矿的含量为0.1 vol%~1.0 vol%, TiO_2 的含量为0.07 wt%~0.6 wt%; Bozhilov等人^[52]利用共聚焦激光扫描显微镜三维定量测试方法获得出溶钛铁矿的平均含量为0.31 vol%, 个别颗粒达到1.2 vol%, TiO_2 的平均含量为0.23 wt%, 最大可达0.9 wt%, 该结果与Dobrzhinetskaya等人^[14]和Green等人^[51]报道的结果基本吻合。

() 关于出溶机制. 金振民等人^[15]在大别碧溪岭石榴子石异剥橄榄岩的橄榄石中发现棒状钛铬磁铁矿的出溶体, 后经深入研究认为其形成可能是瓦兹利石稳定域 $\{(\text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{Ti}+\text{Fe}^{2+})\}\text{O}_4\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体减压分解的产物, 其形成深度可能>300 km^[53]. Zhang等人^[54]在大别毛屋方辉橄榄岩的橄榄石中发现磁铁矿的出溶体, 提出该出溶体的形成可能是减压作用过程中瓦兹利石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(Fe, Mg)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体分解的产物, 并推测毛屋超镁铁质岩的俯冲深度>200 km. Risold等人^[55]发现橄榄石中存在平行与(001)的面缺陷, 而且杆状钛铁矿倾向于沿面缺陷分布, 并从高分辨晶格像上测得面缺陷处的面间距为0.44 nm, 推测该面缺陷为硅镁石层, 而硅镁石结构通常允许有较高的钛含量, 因此提出这些钛铁矿可能是由橄榄石中含钛硅镁石层分解而形成的. 另外, Jung等人^[56]对含饱和水的橄榄石进行变形实验, 在大于约2.5 GPa和1200 °C条件下得到了与Alpe Arami石榴子石橄榄岩中第一世代橄榄石相似的晶格优选方位, 即[100]大都垂直面理且[001]大都平行于线理. Frese等人^[57]根据该实验结果指出Alpe Arami第一世代橄榄石异常的晶格优选方位可能并不表明具有>3 GPa的超深条件. 针对这些不同意见, Bozhilov等人^[52]则认为Risold等人^[55]的假说无法解释Alpe Arami第一世代橄榄石中通常出现均匀分布的钛铁矿和同时出现的铬铁矿以及该橄榄岩中缺乏钛斜硅镁石的现象; 并分析认为, Jung等人^[56]变形实验获得的橄榄石异常的晶格优选方位的关键是其形成具有较高的 $f_{\text{H}_2\text{O}}$, 而在含水条件下 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 是随压力升高而增大的, 况且水在橄榄石中的溶解度也随压力的升高而增大, 因此Jung等人^[56]的实验并不与Alpe Arami第一世代橄榄石具有超深成因的观点相矛盾; 同时提出, Alpe Arami橄榄石中钛铁矿与铬铁矿的出溶是高压条件下存在于橄榄石中的 $\text{Fe}_5(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{Ti}_4\text{O}_{16}$ 固溶体

分解形成的($\square$ 表示八面体空位), 其反应式为: $\text{Fe}_5(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{Ti}_4\text{O}_{16}$ (高压橄榄石中的固溶体) = 4FeTiO_3 (钛铁矿) + $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ (铬铁矿). 最近, Hwang等人^[58]在大别毛北石榴子石橄榄岩中发现了定向的铬磁铁矿+赤铁矿棒状体, 并提出其形成机制可能为: $9\text{Fe}_7\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_6$ (含水橄榄石) = $27\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (橄榄石) + $3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿) + Fe_3O_4 (磁铁矿) + $23\text{H}_2\text{O}$ + 4H_2 . 但是, Hwang等人^[58]的这一模型要求出溶前橄榄石含(OH)要高达13.8%, 对此, 目前还缺乏实验矿物学资料的支撑.

() 关于橄榄石和瓦兹利石(wadsleyite)中 TiO_2 溶解度的高温高压实验. Gudfinnsson和Wood^[59]在温度介于1400~1600 °C和压力为13.2~14.2 GPa的条件下以橄榄石和地幔橄榄岩为起始材料, 实验确定了平衡共存橄榄石与瓦兹利石中微量元素Ti, Al, Cr, Ni, Ca和Na的分配, 结果表明瓦兹利石中 TiO_2 的最高含量为0.63 wt%, 而橄榄石中 TiO_2 的最高含量仅为0.11 wt%, 有力地支持了Alpe Arami橄榄石中钛铁矿出溶棒状体的形成是瓦兹利石固溶体分解的产物. 后来, Dobrzhinetskaya等人^[60]在温度介于1350~1700 K和压力为5~12 GPa的条件范围内, 以石榴子石橄榄岩+纯钛铁矿粉末(不含水体系)为起始材料进行了 TiO_2 在橄榄石中溶解度的高温高压实验研究, 实验结果表明在5 GPa和1400 K橄榄石 TiO_2 的含量低于检出线, 在8~10 GPa 橄榄石含 TiO_2 为0.5 wt%, 在12 GPa和1600 K橄榄石 TiO_2 含量可达1 wt%, 进一步证实Alpe Arami橄榄石出溶钛铁矿的形成深度>300 km. Hermann等人^[61]利用合成的 $\text{TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2$ 体系, 在1200~1500 °C和 10^5 Pa压力条件下进行实验研究, 发现橄榄石中 TiO_2 的溶解度不仅随温度的升高而增大, 而且还与共生的矿物密切相关, 如与尖晶石共生的橄榄石中 TiO_2 的溶解度最高可达1.25 wt%, 而与板钛矿共生的橄榄石 TiO_2 的溶解度最高仅为0.43 wt%; 同时在1400 °C和1.5~5.5 GPa压力条件进行了高温高压实验, 发现橄榄石中 TiO_2 的溶解度并不与压力呈现明显的相关性, 在所有的实验中橄榄石的 TiO_2 含量均为约0.2 wt%. 据此, Hermann等人^[61]提出含Ti橄榄石以及橄榄石出溶钛铁氧化物不能作为指示其源于超深地幔深度的标志. 然而, Hermann等人^[61]实验的起始材料、实验的温压条件、尤其是实验产物中共生矿物组合的特征与Gudfinnsson和Wood^[59]和Dobrzhinetskaya等人^[60]的

实验有明显的不同。因此,本文认为Hermann等人^[61]的实验资料不足以用来讨论石榴子石橄榄岩中橄榄石出溶钛铁氧化物的形成机制。

() 其他证据。Bozhilov等人^[62]进一步在Alpe Arami石榴子石橄榄岩中的透辉石中发现空间群为 $P2_1/c$ 的单斜顽火辉石的出溶,具有这种空间群的单斜顽火辉石只在深度大于250 km的地幔条件下才稳定存在,从而为Alpe Arami石榴子石橄榄岩超深来源提供了另一个支持证据。最近,Yang等人^[63]在柴北缘胜利口石榴子石橄榄岩的橄榄石与辉石中发现了利蛇纹石等矿物包裹体,利蛇纹石稳定存在的温度范围不超过350 °C,并对该石榴子石橄榄岩中橄榄石和石榴子石所含有的定向矿物棒状体^[17]是否为出溶成因以及由此推导的超深来源提出了质疑。

() 关于该出溶结构的地球动力学意义。自从Alpe Arami石榴子石橄榄岩的橄榄石中发现出溶的钛铁氧化物并确定其形成深度可能>300 km^[16]以来,人们争论和关注的另一个关键问题是,该出溶结构的形成是先已就位于地壳中的地幔橄榄岩被深俯冲到>200~300 km的地幔深度后再折返抬升发生的,还是超深地幔橄榄岩直接快速上升侵位过程中形成的^[8,21,22,64]。如果是后一种情况,它就失去了陆壳深俯冲作用的地球动力学意义。

3.2 单斜辉石出溶石英

单斜辉石出溶石英的显微结构在世界许多高压-超高压带的榴辉岩中陆续被发现,如挪威Caledonides^[19]、哈萨克斯坦Kokchetav massif^[29]和中国大别与西南天山等地^[31,32,65],曾被认为是识别超高压变质作用的证据之一^[19,29,65]。目前文献对其形成机制有两种解释。

() Smith^[19]把单斜辉石中石英棒状体的形成解释为是由于先前存在并含有过量 SiO_2 的单斜辉石(即在其结构中的八面体位置含Si,或称超硅单斜辉石)降压出溶的结果。这一解释的理论依据最早见于Mao^[66]的实验研究,其结果表明Jd-Ca-Tschermak质单斜辉石在4 GPa和1100~1700 °C的条件下超硅(SiO_2)高达7.5%,并且 SiO_2 在单斜辉石中的溶解度随压力的增大而增加。类似的实验结果亦见于Wood等人^[67]在2.5~3.2 GPa和1400~1500 °C合成的Di-Ca-Tschermak质单斜辉石以及Zharikov等人^[68]在3.5~7 GPa和1200 °C合成的Di-Ca-Eskola质单斜辉石

($\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$)。后来,Angel等人^[36]在10~15 GPa和1600 °C条件下合成了具有六次配位Si的非化学计量的钠质单斜辉石端元,其表达式为 $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ 。依据这一原理,Dobrzhinetskaya等人^[30]解释了Alpe Arami榴辉岩中绿辉石出溶石英棒状体的显微结构,并利用重建的辉石组份与石榴子石配对获得该榴辉岩的峰期温压条件为7 GPa和1100 °C。

() 认为是先富含Ca-Eskola组分的单斜辉石降压退变分解的产物,其分解化学式可表示为 $2\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{SiO}_2$ 。最初Sobolev等人^[69]发现西伯利亚金伯利岩蓝晶石榴辉岩中的单斜辉石具有非计量化学之特征,后来Smyth^[70]分析计算南非金伯利岩榴辉岩中的绿辉石含Ca-Eskola组分可高达17 mol%。同时,含Ca-Eskola组分的单斜辉石亦被高温高压实验研究证实^[66,67,71~74]。依据这些资料,人们曾普遍接受含Ca-Eskola组分的单斜辉石能够稳定在超高压条件(柯石英稳定域)。然而,Gasparik^[73]的反转实验又进一步表明含Ca-Eskola组分的单斜辉石的低压稳定性可延伸到石英稳定域(见Page等人^[75],图3)。基于这一实验资料,Page等人^[75]强烈主张单斜辉石出溶石英的显微结构不能单独作为指示超高压的标志。

然而,目前我们还不十分清楚的问题是,对超硅单斜辉石而言,其中超Si的多少是否一定与其含Ca-Eskola组分的多寡有关?反之,含Ca-Eskola组份的单斜辉石是否就一定超硅?因此,上述两种关于单斜辉石出溶石英的成因机制是否完全等同需要进一步深入研究。

3.3 几点启示

显然,上述矿物出溶结构研究引发的争议及其进展,为今后超高压岩石中矿物出溶结构的深入研究提供了有益的借鉴,至少在以下几方面给予我们重要启示。

() 一些矿物出溶结构的形成可能存在多种机制,如对橄榄石中的钛铁氧化物棒状体,大多数研究者认为是含 TiO_2 瓦兹利石固溶体降压分解的产物,但也有研究提出可能是橄榄石面缺陷—含钛硅镁石层分解而形成^[55]以及也可能是含水橄榄石分解而成^[58],对此及类似问题,多方面细致综合研究并有效地予以甄别十分关键。

() 一些特殊类质同象组分在出溶母体矿物相中溶解度的高温高压实验研究及其溶解度与温压条

件相关性的认知,不仅是判别出溶结构是否具有超高压指示意义的理论依据,而且是解析超高压矿物出溶结构形成机制并推论其形成温压条件(即俯冲深度究竟是多少)的有效途径和方法。但是,类质同象组分在相关矿物相中溶解度的变化除与温压条件有关之外,还可能与体系的化学成分或矿物共生组合有关,如在低压高温实验条件下,橄榄石中 TiO_2 的溶解度当与尖晶石共生时的含量远大于其与板钛矿共生时的含量^[61]。因此,在进行高温高压实验模拟或利用已有实验资料分析某一矿物出溶结构的成因时,应特别关注实验起始材料的成分及实验产物中的矿物共生组合是否与所研究的岩石体系相吻合。

() 一些矿物出溶结构所蕴含的地球动力学意义可能有多解性,如石榴子石橄榄岩中的橄榄石出溶钛铁氧化物以及石榴子石出溶辉石,既可以是超深地幔岩石快速上升侵位过程中减压分解的产物^[12,13,64],也可能是先已就位于地壳中的幔源岩石被深俯冲到地幔深度后再折返抬升发生的^[6-9,63]。因此,解析这些特殊的矿物出溶结构的地球动力学意义,还需要正确区分它们是否经历了陆壳深俯冲过程。

() 矿物出溶结构的认定与研究难度相对较大,不仅要求对出溶母体矿物在高温高压条件下的晶体化学行为及其变化有全面深入的了解,而且需要对细小(宽度多为微米-纳米级别)的出溶矿物片晶或棒状体进行化学成分、晶体结构、出溶量以及其与母体矿物拓扑关系的分析和确定。为此,需要借助各种先进的微束分析仪器,诸如透射电子显微镜(TEM)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、背散射电子衍射(EBSD)、聚焦离子束(FIB)、电子探针和激光拉曼光谱(Raman)甚至 LA-ICP-MS 等微区分析测试技术的联合使用。

4 面临的问题与挑战

近年来,超高压岩石中矿物的出溶结构研究取得了许多重要的突破性新进展,尤其是在确定陆壳岩石俯冲深度的研究方面发挥了突出的关键作用,但随着研究程度的不断深化,以下面临的尚未解决的科学问题急需深入研究。

前已述及,解析矿物出溶结构能否作为超高压变质的标志及其指示的压力究竟是多少等地质内函的关键,是要对出溶母体矿物在高温高压条件下的晶体化学行为及其分解与变化规律有全面深入的了解。然而,目前人们仅对少数超高压或超深矿物(如

石榴子石、辉石、橄榄石等)中一些类质同象组分的溶解度随温压条件变化的知识有一定的高温高压实验资料的积累,而对大部分其他超高压或超深矿物的相关知识知之甚少,从而导致目前对超高压岩石中许多矿物的出溶结构的地质意义还缺乏明确的认识或存在严重争议,如对磷灰石出溶独居石^[76]或铜的硫化物^[77]、石榴子石单独出溶金红石^[78,79]以及对前述橄榄石与单斜辉石出溶结构所涉及到的争议等。因此,加强超高压岩石中相关矿物相的晶体化学行为的高温高压实验研究非常必要。

已有研究表明,石榴子石可以出溶单斜辉石或斜方辉石^[6-8,12,13],也可以出溶单斜辉石+金红石+磷灰石^[9]或金红石+石英+磷灰石^[28];单斜辉石不仅可出溶石英/柯石英^[29-33],石榴子石^[19],斜顽辉石^[62]和钾长石^[5],还可以出溶金云母+柯石英/石英^[50]。说明同一类矿物所出溶的矿物的种类具有多样性。显然,导致这种多样性的首要因素可能是母体矿物固溶体“溶解”了不同的组分所致,但控制这些不同组分耦合置换的晶体化学内因及其规律是什么?其稳定存在与发生出溶时所对应的物理化学条件的差异又是什么?需要进一步探究。

近 10 多年来,大陆深俯冲带中一些超高压岩石矿物中结构水的研究^[80-87]表明,与大多数幔源名义上无水的矿物一样,微量“水”也可以结构水的形式与其他类质同象组分耦合存在于超高压岩石的名义上无水的矿物之中,在缺乏含水矿物的条件下,这种形式的“水”可能是水在深俯冲带中存在的主要方式。一些超高压岩石中名义上无水矿物出溶了含水矿物的显微结构现象不断被发现,如哈萨克斯坦 Kokchev 含金刚石大理岩的单斜辉石中发现了金云母+柯石英的出溶^[50],柴北缘石榴子石橄榄岩的石榴子石中发现钠质角闪石+金红石出溶^[88,89],苏鲁石榴子石二辉橄榄岩石榴子石包体中的单斜辉石发现出溶的含钾韭闪石($\text{KCa}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH,F})_2$)^[23,90]等,不仅提供了俯冲带岩石中的矿物可携带含水流体与大离子亲石元素(如K, Na, P等)进入地幔深部的有力证据,而且进一步表明伴随超高压岩石抬升折返时这种微量“水”与大离子亲石元素在母体矿物中又变得不稳定而析离出来。显然,陆壳岩石在深俯冲到地幔深度并从这一深度折返回地表的过程中一些名义上无水矿物的含水性发生了复杂的物理化学变化,但目前我们对发生这一变化的动力学机制与引发的

效应尚不明确。因此,加强并深入研究超高压岩石矿物中水的赋存状态、含量及其变化规律,不仅对了解水在深俯冲陆壳岩石中的赋存方式及其伴随抬升折返过程中的流体条件有重要意义,而且还对理解超高压条件下岩石中的矿物相变、矿物组合、矿物相中类质同象组分溶解度的变化、岩石的部分熔融和流变等研究起到重要约束作用。

目前,原岩类型主体是各种片麻岩(含副变质的)或沉积岩的超高压岩石不断被发现,尤其是阿尔金超高压带中泥质片麻岩中先存斯石英出溶蓝晶石+尖晶石显微结构的发现和确定,表明这些岩石深俯冲形成的矿物组合和矿物学特征及其在抬升过程中发生的物理化学变化以及残存的矿物学信息可能不完全等同于榴辉岩和变质的超镁铁质岩。例如,伴随压力的升高片麻岩中主要发生的矿物相变或变化,一方面涉及石榴子石→超 Si 石榴子石或辉石→

超 Si 辉石的转化,同时还将包括石英→柯石英→斯石英、长石→Hollandite、金红石→ $\text{TiO}_2(\text{II})$ →斜锆石型 TiO_2 等矿物同质多象变体间的转换;含水富铝泥质体系则涉及蓝晶石、多硅白云母、Topaz-OH 或 $\text{Egg}[\text{AlSiO}_3(\text{OH})]$ 等矿物相的出现,而当这些矿物相伴随抬升折返发生退变质后会产生什么样的变化?能否残存以及残存哪些显微结构信息?这些信息对探讨超高压岩石抬升折返动力学机制又有哪些制约和指示意义?对此,目前人们的认知大部分是匮乏的。因此,抓住机遇,把高温高压实验与天然岩石样品中的显微结构观察以及多种矿物微区分析测试手段有机地相结合开展深入研究,不仅对深化超高压变质作用以及大陆深俯冲研究提供重要信息和关键性的约束条件,而且有望对陆壳深俯冲以及引发的壳幔交换作用等固体地球科学重要问题提供新认识。

致谢 感谢郑永飞教授和两位评审人建设性的评审意见。

参考文献

- Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the western Alps: A first record and some consequences. *Contrib Mineral Petrol*, 1984, 86: 107—118[DOI]
- Smith D C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, 1984, 310: 641—644[DOI]
- Sobolev N V, Shatsky V S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks. *Nature*, 1990, 343: 742—756[DOI]
- Xu S T, Okey A I, Ji S, et al. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 1992, 256: 80—82[DOI]
- Becker H, Altherr R. Evidence from ultra-high-pressure marbles for recycling of sediments into the mantle. *Nature*, 1992, 358: 745—748[DOI]
- Van Roermund H L M, Drury M R. Ultra-high pressure ($P > 6$ GPa) garnet peridotites in Western Norway: Exhumation of mantle rocks from >185 km depth. *Terra Nova*, 1998, 10: 295—301[DOI]
- Van Roermund H L M, Drury M R, Barnhoorn A, et al. Relict majoritic garnet microstructures from ultra-deep orogenic peridotites in Western Norway. *J Petrol*, 2001, 42: 117—130[DOI]
- Spengler D, Van Roermund H L M, Drury M R, et al. Deep origin and hot melting of an Archaean orogenic peridotite massif in Norway. *Nature*, 2006, 440: 913—917[DOI]
- Ye K, Cong B L, Ye D N. The possible subduction of continental material to depths greater than 200 km. *Nature*, 2000, 407: 734—736[DOI]
- Ogasawara Y, Fukasawa K, Maruyama S. Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Am Mineral*, 2002, 87: 454—461
- Liu L, Zhang J F, Green II H W, et al. Evidence of Former Stishovite in Metamorphosed Sediments: Exhumation from >350 km. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 263: 180—191
- Haggerty S E, Sautter V. Ultradeep (greater than 300 kilometers) ultramafic upper mantle xenoliths. *Science*, 1990, 248: 993—996[DOI]
- Sautter V, Haggerty S E, Field F. Ultradeep (>300 km) ultramafic xenoliths: Petrological evidence from the transition zone. *Science*, 1991, 252: 827—830[DOI]
- Dobrzhinetskaya L, Green II H W, Wang S. Alpe Aram: A peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. *Science*, 1996,

- 271: 1841—1846[DOI]
- 15 金振民, 金淑燕, 高山, 等. 大别山超高压岩石形成深度局限于 100 ~ 150 km 吗?——针状含钛铬磁铁矿的发现及动力学意义的思考. 科学通报, 1998, 43: 767—771
- 16 Hacker B R, Sharp T, Zhang R Y, et al. Determining the origin of ultra-high-pressure lherzolite. *Science*, 1997, 278: 702—704[DOI]
- 17 Song S G, Zhang L F, Niu Y L. Ultra-deep origin of garnet peridotite from the North Qaidam ultrahigh-pressure belt, Northern Tibetan Plateau, NW China. *Am Mineral*, 2004, 90: 1330—1336
- 18 Yang J S, Dobrzhinetskaya L, Bai W J, et al. Diamond-and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology*, 2007, 35: 875—878[DOI]
- 19 Smith D C. A review of the peculiar mineralogy of the “Norwegina coesite-eclogite province”, with crystal-chemical, petrological, geochemical, and geodynamical notes and an extensive bibliography. In: Smith D V, ed. *Eclogites and Eclogite-facies Rocks*. Amsterdam: Elsevier, 1988. 1—206
- 20 Zhang R Y, Liou J G. Exsolution lamellae in minerals from ultrahigh-pressure rocks. *Int Geol Rev*, 1999, 41: 981—993[DOI]
- 21 Green H W, Dobrzhinetskaya L F, Bozhilov K N. Mineralogical and experimental evidence for very deep exhumation from subduction zones. *J Geodyn*, 2000, 30: 61—76[DOI]
- 22 Chopin C. Ultrahigh-pressure metamorphism: Tracing continental crust into the mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 212: 1—14[DOI]
- 23 Liou J G, Zhang R Y, Ernst W G. Very high-pressure orogenic garnet peridotites. *PNAS, USA*, 2007, 104: 9116—9121[DOI]
- 24 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学及矿物学. 北京: 高等教育出版社, 2004
- 25 Bailey S W. Report of the I.M.A.-I.U.Cr Joint Committee on nomenclature. *Am Mineral*, 1977, 62: 411—415
- 26 贺同兴, 卢良兆, 李树勋, 等. 变质岩石学. 北京: 地质出版社, 1980
- 27 何知礼. 包体矿物学. 北京: 地质出版社, 1982
- 28 Evripidis D M, Dimitris K K. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: A new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 192: 497—506[DOI]
- 29 Katayama I, Parkinson C D, Okamoto K, et al. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Am Mineral*, 2000, 85: 1368—1374
- 30 Dobrzhinetskaya L F, Schweinehage R, Massonne H J, et al. Silica precipitates in omphacite from eclogite at Alpe Arami, Switzerland: Evidence of deep subduction. *J Metamor Geol*, 2002, 20: 481—492[DOI]
- 31 Tsai C H, Liou J G. Eclogite-facies relics and inferred ultrahighpressure metamorphism in the North Dabie Complex, Central-eastern China. *Am Mineral*, 2000, 85: 1—8
- 32 Zhang L F, Ellis D J, Jiang W B. Ultrahigh pressure metamorphism in western Tianshan, China, part I: Evidences from the inclusion of coesite pseudomorphs in garnet and quartz exsolution lamellae in omphacite in eclogites. *Am Mineral*, 2002, 87: 861—866
- 33 Zhang L F, Song S G, Liou J G, et al. Relict coesite exsolution in omphacite from Western Tianshan eclogites, China. *Am Mineral*, 2005, 90: 181—186[DOI]
- 34 Moore R O, Gurney J J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamond. *Nature*, 1985, 318: 553—555[DOI]
- 35 Irifune T. An experimental investigation of the pyroxene-garnet transformation in a pyrolite composition and its bearing on the constitution of the mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 1987, 45: 324—336[DOI]
- 36 Angel R J, Gasparik T, Ross N L, et al. A silica-rich pyroxene phase with six-coordinated silicon. *Nature*, 1988, 335: 156—158[DOI]
- 37 Irifune T, Ringwood A E, Hibberson W O. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: An experimental study. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 126: 351—368[DOI]
- 38 Collerson K D, Hapugoda S, Kamber B S, et al. Rocks from the mantle transition zone: Majorite-bearing xenoliths from Maalaita, Southwest Pacific. *Science*, 2001, 288: 1215—1223[DOI]
- 39 Knoche R, Angel R J, Seifert F, et al. Complete substitution of Si for Ti in Titanite $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_5$. *Am Mineral*, 1998, 83: 1168—1175
- 40 Irifune T, Ringwood A E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600—800 km in the mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 117: 101—110[DOI]
- 41 Irifune T, Ringwood A E, Hibberson W O. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: An experimental study. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 126: 351—368[DOI]
- 42 Pawley A R, McMillan P F, Holloway J R. Hydrogen in stishovite, with implications for mantle water content. *Science*, 1993, 261: 1024—1026[DOI]
- 43 Ono S. High temperature stability limit of phase egg, $\text{AlSiO}_3(\text{OH})$. *Contrib Mineral Petrol*, 1999, 137: 83—89[DOI]
- 44 Massonne H J, Bartsch H J. An unusual garnet pyroxenite from the Granulitgebirge, Germany: Origin in the transition zone (>400 km depths) or in a shallower upper mantle region? *Int Geol Rev*, 2002, 44: 779—796[DOI]
- 45 刘良, 孙勇, 肖培喜, 等. 阿尔金发现超高压(>3.8 GPa)石榴二辉橄榄岩. 科学通报, 2002, 47: 657—662

- 46 Zhang R Y, Liou J G, Yang J S, et al. Garnet peridotites in UHP mountain belts of China. *Int Geol Rev*, 2004, 46: 981—1004[DOI]
- 47 刘良, 陈丹玲, 张安达, 等. 阿尔金超高压(>7 GPa)片麻状(含)钾长石榴辉石岩—石榴子石出熔单斜辉石的证据. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35: 105—114
- 48 Dobrzhinetskaya L F, Green II H W, Renfro A P, et al. Precipitation of pyroxenes and Mg_2SiO_4 from majoritic garnet: Simulation of peridotite exhumation from great depth. *Terra Nova*, 2004, 16: 325—330[DOI]
- 49 Scambelluri M, Pettke T, van Roermund H L M. Majoritic garnets monitor deep subduction fluid flow and mantle dynamics. *Geology*, 2008, 36: 59—62[DOI]
- 50 Zhu Y, Ogasawara Y. Phlogopite and coesite exsolution from super-silicic clinopyroxene. *Int Geol Rev*, 2002, 44: 831—836[DOI]
- 51 Green II H W, Dobrzhinetskaya L. Determining the origin of ultrahigh-pressure Iherzolite (Response). *Science*, 1997, 278: 704—707
- 52 Bozhilov K, Green II H W, Dobrzhinetskaya L. Quantitative 3D measurement of ilmenite abundance in Alpe Arami olivine by onfo-cal microscopy: Confirmation of high-pressure origin. *Am Mineral*, 2003, 88: 596—603
- 53 刘祥文, 金振民, 曲晶, 等. 石榴石异剥橄榄岩中橄榄石的钛铁矿和含铬钛磁铁矿出溶体. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35: 949—956
- 54 Zhang R Y, Shu J F, Mao H K, et al. Magnetite lamellae in olivine and clinohumite from Adbie UHP ultramafic rocks, Central China. *Am Mineral*, 1999, 84: 564—569
- 55 Risold A C, Trommsdorff V, Grobety B. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami. *Contrib Mineral Petrol*, 2001, 140: 619—628
- 56 Jung H, Karato S. Water-induced fabric transitions in olivine. *Science*, 2001, 293: 1460—1463[DOI]
- 57 Frese K, Trommsdorff V, Kunze K. Olivine [100] normal to foliation: Implications for H_2O release from the slab. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 214: 187—201[DOI]
- 58 Hwang S L, Yui T F, Chu H T, et al. Hematite and magnetite precipitates in olivine from the Sulu peridotite: A result of dehydrogenation-oxidation reaction of mantle olivine? *Am Mineral*, 2008, 93: 1051—1060[DOI]
- 59 Gudfinnsson G H, Wood B J. The effect of trace elements on the olivine-wadsleyite transformation. *Am Mineral*, 1998, 83: 1037—1044
- 60 Dobrzhinetskaya L, Bozhilov K N, Green II H W. The solubility of TiO_2 in olivine: Implications for the mantle wedge environment. *Chem Geol*, 2000, 163: 325—338[DOI]
- 61 Hermann J, O'Neill H S C, Berry A J. Titanium solubility in olivine in the system $\text{TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2$: No evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivine. *Contrib Mineral Petrol*, 2005, 148: 746—760[DOI]
- 62 Bozhilov K, Green II H W, Dobrzhinetskaya L. Clinoesstatite in Alpe Arami peridotite: Additional evidence of very high-pressure. *Science*, 1999, 248: 128—132[DOI]
- 63 Yang J J, Powell P. Ultrahigh-pressure garnet peridotites from the devolatilization of sea-floor hydrated ultramafic rocks. *J Metamor Geol*, 2008, 26: 695—716[DOI]
- 64 郑永飞. 超高压变质与大陆碰撞研究进展: 以大别-苏鲁造山带为例. *科学通报*, 2008, 53: 2129—2152
- 65 Liou J G, Zhang R Y, Ernst W G, et al. High pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks. In: Hemley R J, ed. *Ultra-high-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1998, 37: 33—96
- 66 Mao H K. The system jadeite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$)-anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) at high pressures. *Carnegie Institution Washington Year Book*, 1971, 69: 163—168
- 67 Wood B J, Henderson C M B. Compositions and unit-cell parameters of synthetic non-stoichiometric tschermakitic clinopyroxenes. *Am Mineral*, 1978, 63: 66—72
- 68 Zharikov V A, Ishbulatov R A, Chudinovskikh L T. High-pressure clinopyroxenes and the eclogite barrier. *Sov Geol Geophys*, 1984, 25: 53—61
- 69 Sobolev N V, Kuznetsova I K, Zyuzin N I. The petrology of grosspyrite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia. *J Petrol*, 1968, 9: 253—280
- 70 Smyth J R. Cation vacancies and the crystal-chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites. *Am Mineral*, 1980, 65: 1185—1191
- 71 Khanukhova L T, Zharikov V A, Ishbulatov R A, et al. Excess silica in solid solutions of high-pressure clinopyroxenes as shown by experimental study of the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ at 35 kilobars and 1200 °C. *Trans USSR Acad Sci: Earth Sci Sec*, 1976, 229: 170—172
- 72 Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase-relations and mixing properties of pyroxene and plagioclase in the system $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Contrib Mineral Petrol*, 1985, 89: 346—357[DOI]
- 73 Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-saturated system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Am Mineral*, 1986, 71: 686—693

- 74 Harlow G E. Interpretation of Kcpx and CaEs components in clinopyroxene from diamond inclusions and mantle samples. In: Gurney J J, Gurney J L, Pascoe M D, et al, eds. The J B Dawson Volume, Proceedings of the VII th International Kimberlite Conference, 1998, 1: 321—331
- 75 Page F Z, Essene E J, Mukasa S B. Quartz exsolution in clinopyroxene is not proof of ultrahigh pressures: Evidence from eclogites from the Eastern Blue Ridge, Southern Appalachians, USA. *Am Mineral*, 2005, 90: 1092—1099[DOI]
- 76 Zhang R Y, Liou J G. Exsolution lamellae in minerals from Ultrahigh-pressure rocks. *Int Geol Rev*, 1999, 41: 981—993[DOI]
- 77 陈晶, 曾令森, 陈方远, 等. 江苏青龙山磷灰石中出溶体的初步研究. *岩石学报*, 2006, 22: 1921—1926
- 78 Zhang R Y, Zhai S M, Fei Y W, et al. Titanium solubility in coexisting garnet and clinopyroxene at very high pressure: the significance of exsolved rutile in garnet. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 216: 591—601[DOI]
- 79 Hwang S L, Yui T F, Chu H T, et al. On the origin of oriented rutile needles in garnet from UHP eclogites. *J Metamorph Geol*, 2007, 25: 349—362[DOI]
- 80 Rossman G R, Beran A, Langer K. The hydrous component of pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps. *Eur J Mineral*, 1989, 1: 151—154
- 81 Langer K, Robarick E, Sobolev N V, et al. Single-crystal spectra of garnets from diamondiferous high-pressure metamorphic rocks from Kazakhstan: Indications for OH, H₂O, and FeTi charge transfer. *Eur J Mineral*, 1993, 5: 1091—1100
- 82 Philippot P, Chevallier P, Chopin C, et al. Fluid component and evolution in coesite-bearing rocks (Dora-Maira massif, Western Alps): Implications for element recycling during subduction. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 121: 29—44[DOI]
- 83 章军锋, 金振民, Green H W, 等. 大陆深俯冲带中的水: 来自大别山超高压榴辉岩的证据. *科学通报*, 2000, 45: 1889—1894
- 84 Zhang J F, Green H W, Bozhilov K, et al. Faulting induced by precipitation of water at grain boundaries in hot subducting oceanic crust. *Nature*, 2004, 428: 633—636[DOI]
- 85 Xia Q K, Sheng Y M, Yang X Z, et al. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China. *Chem Geol*, 2005, 224: 237—246[DOI]
- 86 Chen R X, Zheng Y F, Gong B, et al. Origin of retrograde fluid in ultrahigh-pressure metamorphic rocks: Constraints from mineral hydrogen isotope and water content changes in eclogite-gneiss transitions in the Sulu orogen. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 2299—2325[DOI]
- 87 Sheng Y M, Xia Q K, Yang X Z, et al. H₂O contents and D/H ratios of nominally anhydrous minerals from ultrahigh-pressure eclogites of the Dabie orogen, eastern China. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 2079—2103[DOI]
- 88 Song S G, Zhang L F, Chen J, et al. Sodic amphibole exsolutions in garnet from garnet-peridotite, North Qaidam UHPM belt, NW China: Implications for ultradeep-origin and hydroxyl defects in mantle garnets. *Am Mineral*, 2005, 90: 814—820[DOI]
- 89 Song S G, Su L, Niu Y, et al. Petrological and geochemical constraints on the origin of garnet peridotite in the North Qaidam ultrahigh-pressure metamorphic belt, Northwestern China. *Lithos*, 2007, 96: 243—265[DOI]
- 90 Zhang R Y, Liou J G. Clinopyroxenite from the Sulu ultrahigh-pressure terrane, eastern China: Origin and evolution of garnet exsolution in clinopyroxene. *Am Mineral*, 2003, 88: 1591—1600