

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^{*}

刘祥文^{①②**} 金振民^{①③} 曲 晶^② 王 璐^②

(① 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; ② 中国地质大学(武汉)研究生院, 武汉 430074;

③ 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074)

摘要 在中国大陆科学钻探(CCSD)岩心中石榴石异剥橄榄岩橄榄石中发现杆状钛铁矿和含铬钛磁铁矿出溶体. 利用透射电子显微镜及电子探针详细研究了杆状钛铁矿和含铬钛磁铁矿出溶体的成分、形态、结晶习性以及与寄主矿物橄榄石之间的拓扑关系. 发现钛铁矿出溶体与 Arami 橄榄石中钛铁矿出溶体具有相似的特征, 但含铬钛磁铁矿出溶体与 Arami 橄榄石中铬铁矿出溶体具有较大的差异. 分析认为文中发现的杆状钛铁矿和含铬钛磁铁矿出溶体最初都是固溶在 β 相橄榄石中, 以后随着压力降低, 发生固溶体分解而产生含铬钛磁铁矿及钛铁矿出溶体; 该石榴石异剥橄榄岩可能曾经就位于 300 km 以下的地幔转换带.

关键词 石榴石异剥橄榄岩 钛铁矿 含铬钛磁铁矿 出溶体 大陆科学钻

自从大别山-苏鲁地区发现含柯石英榴辉岩以来^[1~3], 该超高压变质带便成为中外科学家研究的热点. 关于超高压变质岩形成深度问题的研究具有重要意义, 因为了解折返至地壳的超高压岩石的峰变质深度是讨论造山带深部变质作用、岩浆形成和流体活动的关键. 一些高压-超高压条件下稳定的矿物固溶体出溶现象的发现, 为超高压变质岩形成深度研究提供了重要的依据.

Dobrzhinskaya 等^[4]报道, 瑞士阿尔卑斯 Alpe Arami 石榴石橄榄岩体中的橄榄石含有大量钛铁矿和

铬铁矿出溶体. 通过对它们的形态、含量、晶体结构以及寄主矿物橄榄石之间的拓扑关系研究, 提出 Alpe Arami 橄榄岩体形成深度大于 300 km. Hacker 等研究了中国荣成迟家店石榴石二辉橄榄岩橄榄石中出现的此类高钛包裹物, 推算的 TiO_2 含量与 Dobrzhinskaya 等报道的结果有较大差异, 并进行了热烈讨论^[5,6]. Dobrtznetskaya 等^[7]进一步进行了高温高压实验, 实验结果证实了具有特殊含钛相的石榴石橄榄岩是反映一种上覆于俯冲带之上的独特地幔楔环境的说法. Risold 等^[8]及 Frese 等^[9]提出了不同的

2003-12-26 收稿, 2005-07-05 收修改稿

^{*} 国家重点基础研究项目(批准号: 2003CD716506)和国家自然科学基金(批准号: 40372026)联合资助

^{**} E-mail: xwliu@cug.edu.cn

观点,认为杆状钛铁矿是由橄榄石中的含钛粒硅镁石层分解形成的,而橄榄石反常的晶格优选方位(LPO)是在含水俯冲带进变质过程中形成的,其温压条件仅相当于 3 GPa, 750 °C. Bozhilov等^[10]对Alpe Arami橄榄石钛铁矿出溶体含量进行了三维定量测量,结果证实了Dobrzhineskaya等^[4]当初报道的结果,并认为Alpe Arami橄榄岩体形成深度大于 300 km才是合理的解释. 另一方面, Bozhilov等^[11]在Alpe Arami橄榄岩中的透辉石中发现单斜顽火辉石出溶,这种顽火辉石高压多形只在深度大于 250 km的上地幔温度条件下才稳定存在,从而为Alpe Arami橄榄岩超深来源提供了另一个有力证据. Green等^[12]在Alpe Arami榴辉岩中的绿辉石中发现石英出溶,也是一种超高压的证据.

金振民等^[13]在中国大别碧溪岭石榴石异剥橄榄岩的橄榄石中发现针状含钛铬磁铁矿出溶体. 经过综合研究,作者认为这种针状含钛铬磁铁矿是 β 相橄榄石(瓦兹利石)中的出溶体,是一种超高压相矿物的代表,可能在 10 GPa以上(即 300 km深度以下)形成. Zhang等^[14,15]报道大别毛屋方辉橄榄岩的橄榄石中发现磁铁矿出溶体,提出该出溶体可能是减压作用过程中尖晶石(瓦兹利石结构) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(Fe, Mg)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体的出溶,并推测毛屋超镁铁质岩体的俯冲深度>200 km. Yang等^[16]在东海芝麻坊石榴石橄榄岩中的斜方辉石和石榴石中发现了叶片状单斜辉石和铬铁矿的出溶物,认为其折返深度应大于 150 km. Hwang等^[17]在德国Saxonian Erzgebirge含金刚石长英质片麻岩的石榴石中发现了纳米级 TiO_2 超高压多型—— $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 ,显示该地体至少形成于 130 km 的深度. 宋衍茹等^[18]讨论了纳米级超高压相金红石($\alpha\text{-PbO}_2$ 型、斜锆石(ZrO_2)型结构 TiO_2)对大陆深俯冲深度的示踪意义. Ye等^[19]在青岛仰口榴辉岩的石榴石中发现单斜辉石、金红石、磷灰石出溶,证明该岩石来自于 200 km 以下. Zhu等^[20]在哈萨克斯坦

Kokcheav超高压含金刚石白云大理岩的单斜辉石中发现了金云母和柯石英出溶体,并推断岩石曾经俯冲到地幔 240 km以下,并将水和钾带入到地球深部,形成钾质岩浆. 许志琴等^[21]研究中国大陆超深钻预先孔CCSD-PP1 的石榴石橄榄岩时,在石榴石内单斜辉石包体中,发现了钛斜硅镁石和钛粒硅镁石出溶结构,为大陆岩石圈地幔在俯冲带中的循环提供了证据. 可见,与超高压变质作用相关的出溶结构目前依然是一个研究热点.

本文报道中国大陆科学钻探岩心中异剥橄榄岩橄榄石中杆状钛铁矿和含铬钛磁铁矿出溶结构的研究结果及其地质意义.

1 样品的地质背景

江苏东海地区位于大别-苏鲁超高压变质带的东北部,该区超高压岩石类型多样、出露规模大,是研究超高压和深部地质作用的理想场所. 东海地区出露的主要岩石类型有榴辉岩、片麻岩、橄榄岩、大理岩、石英岩等,这些超高压变质岩是板块俯冲-碰撞作用的产物,是研究板块会聚边界物质组成、结构及动力学的重要窗口之一. 前人的很多研究工作已证明大别苏鲁超高压变质带的岩石曾俯冲到地下 100 多公里,然后又折返到地表,并分别在榴辉岩、片麻岩的相关矿物中发现了柯石英,证明了该区榴辉岩的确经历了超高压变质作用. 这些超高压岩石的原岩在地表,它们是怎样俯冲到地下至少 100 多公里,然后又返回到地表的呢? 在此刚刚竣工的中国大陆科学钻探工程的一个重要目的就是为研究超高压变质岩的形成机制和折返动力学.

本次研究的样品采自 CCSD 钻孔岩心 618.20 m 深度的石榴石异剥橄榄岩(样号 SD95). 岩石呈绿黑色,岩石主要由橄榄石(55%±)、石榴石(25%±)、铬透辉石(20%±)组成,其次有少量的斜硅镁石、磁铁矿及绿泥石等. 橄榄石蛇纹石化明显,呈残斑状粗粒板状变晶结构(图 1(a)). 主要矿物的化学成分见表 1,橄榄

表 1 石榴石异剥橄榄岩主要矿物的化学成分^{a)}(单位: 重量%)

SD95	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	合计
贵橄榄石	40.61	0.00	0.00	0.00	13.46	0.08	46.66	0.00	0.00	0.00	100.81
铬透辉石	55.26	0.00	2.18	1.04	4.03	0.00	14.39	19.28	2.86	0.00	99.04
镁铝榴石	41.84	0.00	22.23	1.44	15.03	0.67	15.51	4.42	0.00	0.00	101.14

a) 分析者: 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室刘惠芳工程师

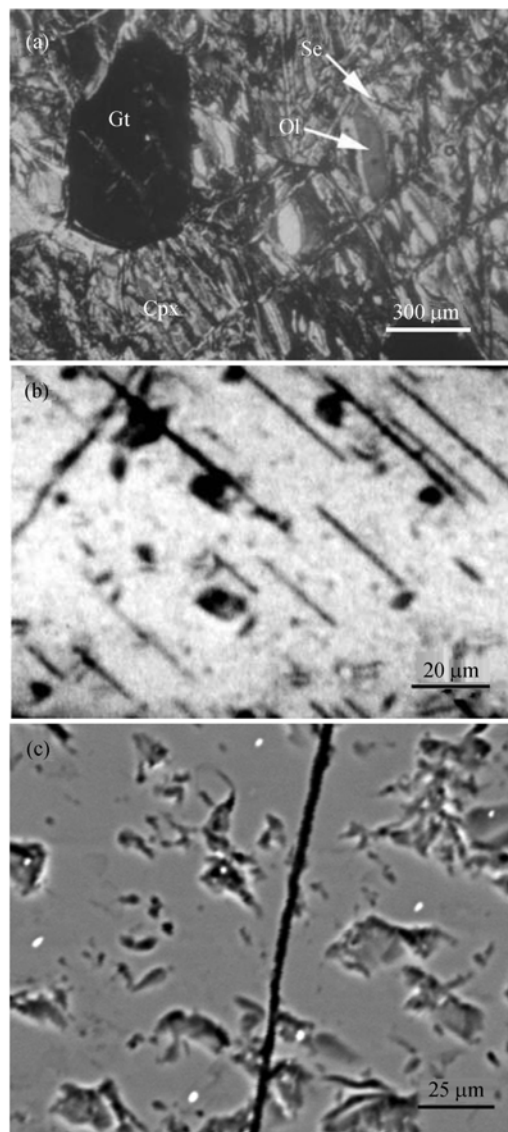


图 1

(a) 中国大陆科学钻探岩心中石榴石异剥橄榄岩的光学显微照片(样号 SD95), Gt: 石榴石, Ol: 橄榄石, Cpx: 单斜辉石, Se: 蛇纹石; (b) 为图 (a) 中箭头所示的橄榄石中定向排列杆状出溶体的高倍光学显微照片; (c) 橄榄石中杆状出溶体的背散射电子图像, 其中白色斑点为杆状出溶体的露头

石($(\text{Mg}_{0.859}\text{Fe}_{0.139}\text{Mn}_{0.001})_2[\text{Si}_{1.002}\text{O}_4]$)的 Fo 为 86; 石榴石($(\text{Mg}_{0.558}\text{Fe}_{0.304}\text{Ca}_{0.114}\text{Mn}_{0.014})_3(\text{Al}_{0.949}\text{Cr}_{0.041})_2[\text{Si}_{1.010}\text{O}_4]_3$)的端元组分组成为 $\text{Gr}_{7.4}\text{Uv}_{4.1}\text{Pyr}_{56.4}\text{Alm}_{30.7}\text{Sp}_{1.4}$; 铬透辉石($(\text{Ca}_{0.756}\text{Na}_{0.203}\text{Mg}_{0.142})(\text{Mg}_{0.643}\text{Fe}_{0.123}\text{Al}_{0.094}\text{Cr}_{0.030})[\text{Si}_{2.024}\text{O}_6]$)的组成为 $\text{Jd}_{5.16}\text{Ae}_{5.99}\text{En}_{43.11}\text{Fs}_{4.23}\text{Wo}_{41.52}$.

2 实验方法

用中高倍光学显微镜分别观察样品的结构及杆状出溶体在寄主矿物橄榄石中的分布情况. 采用费氏台测定杆状出溶体在橄榄石中的展布方位. 用 JEOL-733 电子探针(EPMA)测定岩石的矿物组成及杆状出溶体的化学成分, 加速电压为 15 kV, 电子束流 20 nA, 束斑尺寸 0.5 μm , 计数时间 20 S/峰. 利用电子探针仪器上配备的图像采集与分析系统(武汉大学图文系统)采集数字化背散射电子图像, 并分析橄榄石中杆状出溶体截面积所占的百分比. 利用带能谱仪的 Philips CM12 型透射电子显微镜(TEM)观察橄榄石中杆状出溶体形态及分布, 通过选区电子衍射(SAED)及 X 射线能谱(EDS)成分分析, 对杆状出溶体及其寄主矿物进行物相鉴定, 并研究杆状出溶体与寄主矿物之间的拓扑关系, 加速电压 120 kV, 能谱仪型号为 EDAX PV9100, EDS 分析时电子束斑尺寸为 100 nm. 透射电子显微镜样品制备使用 Gatan 600 型离子减薄仪, 加速电压 5 kV, 枪电流 0.5 mA/枪, 减薄时间 8~12 h.

3 实验结果

在光学显微镜下观察发现橄榄石晶体中有大量定向排列的杆状出溶体, 单偏光下为灰黑色(图 1(b)). 杆状出溶体的长度一般为 5~60 μm , 平均约 30 μm ; 宽度一般为 1~3 μm , 平均约 1.5 μm . 在光学显微镜下统计测算表明, 杆状出溶体在寄主矿物中所占体积百分比大约为 0.5%~1.0%. 在正交偏光下, 当寄主矿物橄榄石处于消光位时, 杆状出溶体一般与十字丝平行. 利用费氏台对杆状出溶体的产出方位进行了测定, 结果发现有两种产出方位. 一种是杆状出溶体沿着橄榄石的[001]方向展布; 另一种则是杆状出溶体沿着橄榄石的[010]方向展布.

利用电子探针(EPMA)分析杆状出溶体的成分时, 由于杆状出溶体的宽度太小, 无法得到出溶体的单矿物成分, 只能得到出溶体与寄主矿物的混合成分数据. 但将混合成分数据与相同实验条件下获得的寄主矿物橄榄石的单矿物成分数据进行对比, 发现 FeO , TiO_2 及 Cr_2O_3 的含量发生了显著变化. 按比例扣除橄榄石成分之后的结果表明, 杆状出溶体可能为

含铬钛磁铁矿(Mt)和钛铁矿(Ilm). 另外, 在电子探针背散射电子图像模式下, 杆状出溶体的露头为白色斑点(图 1(c)), 基于数字化的背散射电子图像, 利用图像分析软件统计测量杆状出溶体露头截面面积之和与寄主矿物橄榄石截面面积之比, 推测出溶体的体积百分含量大约为 0.1%~0.5%, 比光学显微镜下的

统计结果略低一些.

透射电镜观察发现橄榄石中有两组成分不同的杆状出溶体, 一组为较粗的含铬钛磁铁矿出溶体, 另一组为较细的钛铁矿出溶体, 并且钛铁矿出溶体通常出现在含铬钛磁铁矿出溶体的附近(图 2(a)). X 射线能谱(EDS)成分分析表明寄主矿物为橄榄石, 并与

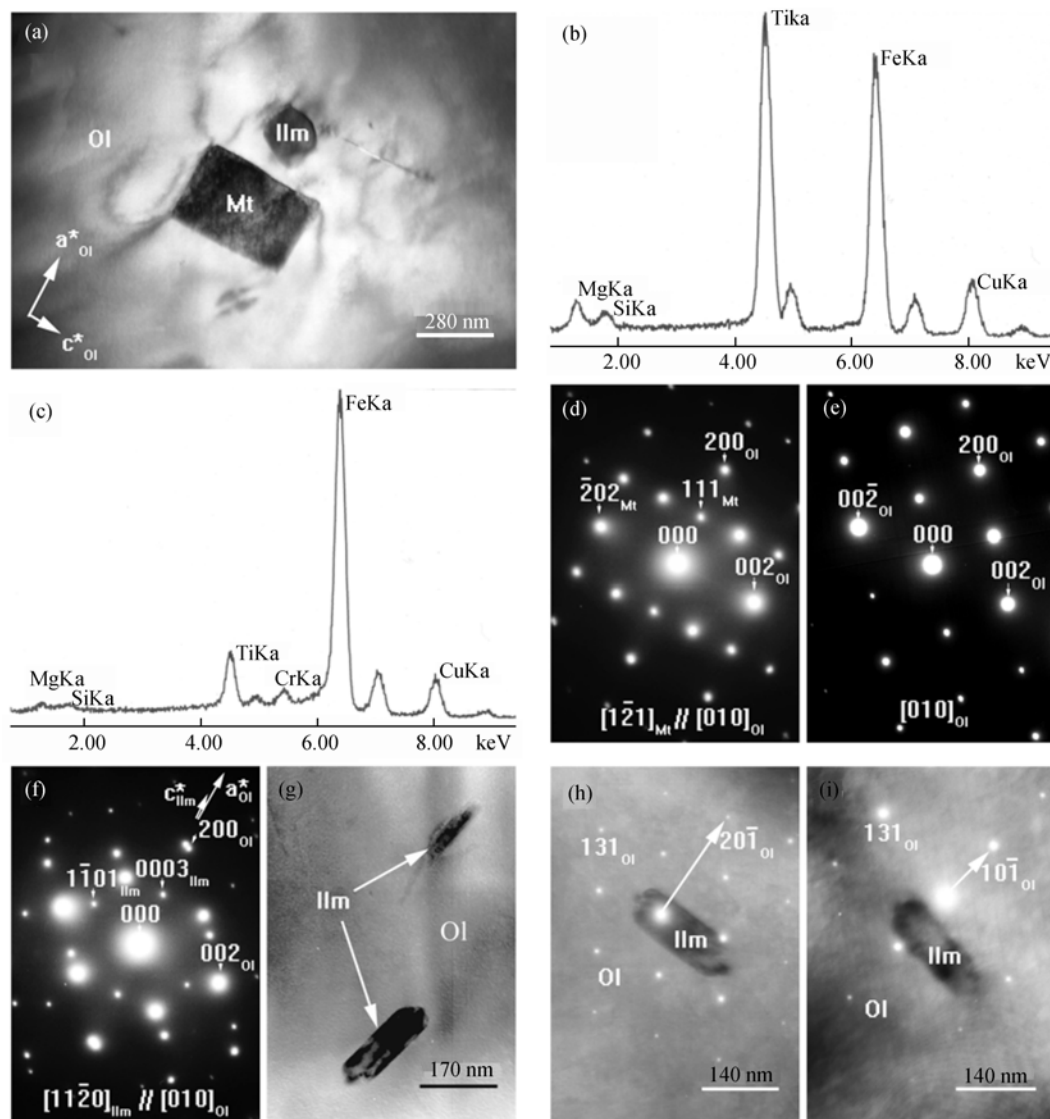


图 2

(a)为橄榄石(Ol)中杆状钛铁矿(Ilrm)及含铬钛磁铁矿(Mt)出溶体横截面的透射电子显微镜明场像;(b)、(c) 分别为照片(a)中钛铁矿及含铬钛磁铁矿出溶体的 X 射线能谱(EDS)分析结果, 其中 CuK α 峰来自样品支撑环及样品架等;(d)为照片(a)中含铬钛磁铁矿[121]带轴与橄榄石[010]带轴的复合电子衍射花样;(e)为照片(a)中寄主矿物橄榄石[010]带轴的电子衍射花样;(f)为照片(a)中钛铁矿[1120]带轴与橄榄石[010]带轴的复合电子衍射花样(照片(d), (e)和(f)中的小箭头是指示相应衍射指数所对应的衍射斑点, 而不是表示衍射矢量方向);(g)为纳米级钛铁矿出溶体的透射电子显微镜明场像;(h)是将样品倾转到橄榄石[112]带轴方向拍摄的明场像及橄榄石[112]带轴的电子衍射花样;(i)是将样品倾转到橄榄石[111]带轴方向拍摄的明场像及橄榄石[111]带轴的电子衍射花样

电子探针成分分析数据相吻合。图 2(b)是图 2(a)中钛铁矿出溶体的能谱图,图中 $\text{SiK}\alpha$ 峰以及 $\text{MgK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$ 峰中的很小一部分是来自于寄主矿物橄榄石,注意这里 $\text{MgK}\alpha$ 峰比 $\text{SiK}\alpha$ 峰强,说明该钛铁矿出溶体含有少量的 Mg 。图 2(c)是图 2(a)中含铬钛磁铁矿出溶体的能谱图,图中 $\text{SiK}\alpha$, $\text{MgK}\alpha$ 峰以及 $\text{FeK}\alpha$ 峰中的很小一部分是来自于寄主矿物橄榄石。

电子衍射分析证实了较粗的一组出溶体为含铬钛磁铁矿,较细的一组出溶体为钛铁矿。并分析了出溶体与寄主矿物橄榄石之间的拓扑关系。图 2(a)为电子束沿橄榄石[010]方向入射时获得的明场像,并且观察到的正好是出溶体的横截面形态。图 2(d)为图 2(a)中含铬钛磁铁矿 $[\bar{1}\bar{2}1]$ 带轴与橄榄石[010]带轴的复合电子衍射花样,图 2(e)为在附近区域拍摄的橄榄石[010]带轴电子衍射花样,衍射花样指标化结果是在仔细测量了几个相邻带轴衍射花样并进行了旋转角度验证的基础上得出的,图 2(d)显示含铬钛磁铁矿出溶体与寄主矿物橄榄石具有如下拓扑关系: $[111]_{\text{Mt}}/[100]_{\text{Ol}}$, $[\bar{1}\bar{2}1]_{\text{Mt}}/[010]_{\text{Ol}}$, $[10\bar{1}]_{\text{Mt}}/[001]_{\text{Ol}}$ 。图 2(f)为图 2(a)中钛铁矿 $[11\bar{2}0]$ 带轴与橄榄石[010]带轴的复合电子衍射花样,指标化结果也在相邻几个带轴进行了验证,可见钛铁矿出溶体与寄主矿物橄榄石之间具有如下拓扑关系: $[0001]_{\text{Ilm}}/[100]_{\text{Ol}}$, $[11\bar{2}0]_{\text{Ilm}}/[010]_{\text{Ol}}$, $[\bar{1}100]_{\text{Ilm}}/[001]_{\text{Ol}}$ 。另外,对其他多个含铬钛磁铁矿及钛铁矿出溶体的测量结果也都与上述结果一致。

在透射电子显微镜下,采用迹线分析方法研究了钛铁矿及含铬钛磁铁矿出溶体的延长方向及其在橄榄石晶体中的展布方位。图 2(g)是钛铁矿出溶体的透射电子显微镜明场像,值得注意的是出溶体的宽度分别只有 80 nm 及 40 nm,实际上,在其它视域还观察到宽度仅有 20 nm 的钛铁矿出溶体。图 2(h)是将样品倾转到橄榄石 $[1\bar{1}2]$ 带轴方向拍摄的明场像,图像中叠加了橄榄石 $[1\bar{1}2]$ 带轴的电子衍射花样。可见橄榄石的衍射矢量 $g_{20\bar{1}}$ 与钛铁矿延长方向的投影迹线垂直。图 2(i)是将样品倾转到橄榄石 $[1\bar{1}1]$ 带轴方向拍摄的明场像,图像中叠加了橄榄石 $[1\bar{1}1]$ 带轴的电子衍射花样。可见橄榄石的衍射矢量 $g_{10\bar{1}}$ 与钛铁

矿延长方向的投影迹线垂直。衍射矢量 $g_{20\bar{1}}$ 和 $g_{10\bar{1}}$ 所在平面的法线方向为橄榄石的[010]。因此,杆状钛铁矿出溶体确实是沿橄榄石的[010]方向展布。另外,分析钛铁矿电子衍射花样与钛铁矿出溶体迹线之间的关系,得到杆状钛铁矿出溶体的延长方向为 $[11\bar{2}0]_{\text{Ilm}}$ 。用同样的分析方法得到,一部分杆状含铬钛磁铁矿出溶体的延长方向为 $[10\bar{1}]_{\text{Mt}}$,并且沿橄榄石的[001]方向展布;另有一部分杆状含铬钛磁铁矿出溶体的延长方向为 $[1\bar{2}1]_{\text{Mt}}$,并且沿橄榄石的[010]方向展布;但是,二者与寄主矿物橄榄石在结晶学上具有相同的拓扑关系。

4 讨论与结论

如前所述,关于杆状钛铁矿及磁铁矿的成因有两种不同的观点,其原因之一是关于钛铁矿出溶体含量的统计测量结果相差非常悬殊,Dobrzhinskaya等^[4]利用光学显微镜测得Alpe Arami橄榄石中钛铁矿出溶体的含量大于 1 vol%,意味着 TiO_2 的含量大于 0.6 wt%;而Hacker等^[5]对同一地区的样品(标本号 3-73-AA,由Dobrzhinskaya提供)利用电子探针被散射电子图像结合大束斑成分分析方法测量的 TiO_2 的含量却只有 0.02~0.03 wt%;Green等^[6]用光学显微镜重新测量的结果为钛铁矿的含量为 0.1~1.0 vol%, TiO_2 的含量为 0.07~0.6 wt%;Bozhilov等^[10]利用共聚焦激光扫描显微镜三维定量测量方法详细测量了该地区样品中钛铁矿出溶体的含量平均达到 0.31 vol%,个别颗粒达到了 1.2 vol%,表明 TiO_2 的含量平均为 0.23 wt%,最大可达 0.9 wt%,该结果与Dobrzhinskaya等^[4]及Green等^[6]报道的结果基本吻合。同一地区的样品(甚至同一号标本)不同的测量方法结果相差如此悬殊,究竟何种方法更为合理?众所周知,电子探针微区成分分析具有非常高的精度,但是在分析出溶体含量时可能遇到如下一些问题:(1) Hacker等^[5]采用的大束斑成分分析求钛铁矿平均直径的方法,如果实际束斑尺寸比理论束斑尺寸大,电子束散射扩展的尺寸偏大,或部分钛铁矿刚好被截在端部呈薄片状而被电子束透过,都将会使测得的钛铁矿平均直径比实际值偏低,从而可能使测得的 TiO_2 含量偏低。实际上,目前基于数字化背散射电子图像,利

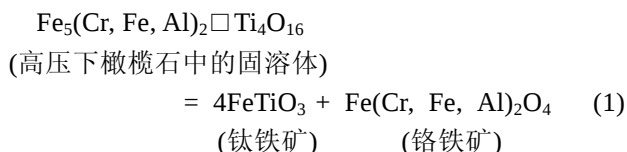
用图像分析软件可以获得更可靠的不同物相截面面积之比. (2) 出溶体在三维空间分布是不均匀的, 被散射电子图像只能反映一个二维截面上钛铁矿出溶体的含量, 在一个二维截面上的测量结果并不能代表整个颗粒内出溶体的实际含量, 理论上来说, 需要分析足够多的截面才具有统计意义. 在统计同样多颗粒的情况下, 共聚焦激光扫描显微镜的三维立体测量结果应更具代表性. 本文利用偏光显微镜测量杆状出溶体含量时, 统计的是整个薄片厚度范围内出溶体的体积百分含量, 统计方法为: $\Sigma(\pi(D_i/2)^2 l_i)/(abt)$, 其中 D_i 和 l_i 分别为第 i 根杆状出溶体的直径和长度, a , b 和 t 分别为统计视域的长、宽及薄片厚度. 本文用数字化背散射电子图像测量的结果虽比光学显微镜下测量的结果略低一些, 但是仍然意味着在出溶之前橄榄石中存在较高的 TiO_2 含量.

Risold 等^[8]发现橄榄石中存在平行于(001)的面缺陷, 而且杆状钛铁矿倾向于沿面缺陷分布, 形成栅栏状形态, 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 Ti 含量, 因此提出这些钛铁矿是由橄榄石中含钛硅镁石层分解而形成的. 该成因观点的实验依据还存在如下疑问, (1) 没有直接的实验证据表明与钛铁矿出溶体相关的面缺陷含有大量的钛, 其实, TEM 下简单的 EDS 成分分析就可以得出定性的结果. (2) 实验观察到大量钛铁矿颗粒沿面缺陷分布, 而且面缺陷正好经过各钛铁矿的核部, 很明显认为这些钛铁矿所含的大量 TiO_2 都来自该面缺陷是不合理的, 因为即使该面缺陷为含饱和 Ti 的硅镁石结构层的话, 在其分解之前(结构未发生变化), 其中的 Ti 应具有相对稳定的特性. 众所周知, 钛斜硅镁石分解则变为橄榄石和钛铁矿, 而未见在钛斜硅镁石中发现钛铁矿出溶体的报道, 可见, 仅从钛铁矿趋于沿面缺陷分布的形貌特征并不能得出这些钛铁矿是由该面缺陷分解形成的结论. 相反, 如果假设该面缺陷仅对钛铁矿出溶成核有控制作用, 而钛铁矿进一步长大所需的 TiO_2 主要来源于面缺陷周围的橄榄石似乎更为合理. (3) Risold 等^[8]根据 TEM 观察, 由 Alpe Arami 橄榄石中面缺陷密度计算得到的 n 值为 1700 (即橄榄石结构单元层与硅镁石层之比为 1700 : 1), 而由

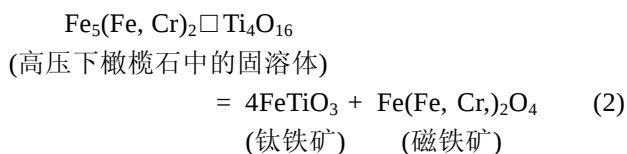
Bozhilov 等^[10]利用共聚焦激光扫描显微镜三维定量测量方法测量的钛铁矿出溶体及 TiO_2 的含量, 并按 Risold 等^[8]的假说计算结果表明 n 值大约为 20, 与实验观察结果($n = 1700$)相差甚远, 所以仅用 Risold 等^[8]的假说无法解释 Alpe Arami 橄榄石中出现如此高含量钛铁矿出溶体的成因机制. Bozhilov 等^[10]还指出, 利用 Risold 等^[8]的假说无法解释 Alpe Arami 第一代橄榄石中通常出现均匀分布的钛铁矿、钛铁矿出现的地方同时也出现铬铁矿以及 Alpe Arami 橄榄岩中缺乏钛斜硅镁石矿物晶体等现象. 在本文研究的样品中, 很少出现平行于橄榄石(001)面的面缺陷, 而且出溶体沿橄榄石(001)面呈栅栏状分布的特征也很少.

另外, Jung 等^[22]对含饱和水的橄榄石进行变形实验, 在大约 2.5 GPa, 1200 °C 条件下得到了与 Alpe Arami 第一代橄榄石相似的晶格优选方位(LPO), 即 [100] 大都垂直于面理且 [001] 大都平行于线理. Frese 等^[9]根据该实验结果指出 Alpe Arami 第一代橄榄石反常的 LPO 并不表明具有 >3 GPa 的超深条件. 事实上 Jung 等^[22]的实验表明橄榄石出现这种反常 LPO 的关键条件是具有较高的 $f_{\text{H}_2\text{O}}$, 在含水的条件下, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 是随压力升高而增大的, 水在橄榄石中的溶解度也随压力的升高而增大. 因此, 在更高的压力下应该有相似的结果, 并不与 Alpe Arami 第一代橄榄石具有超深成因观点相矛盾^[10].

Bozhilov 等^[10]认为 Alpe Arami 橄榄石中钛铁矿及铬铁矿出溶体是由高压条件下存在于橄榄石中的 $\text{Fe}_5(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\Box\text{Ti}_4\text{O}_{16}$ 固溶体分解而形成的($\Box$ 表示八面体空位), 其反应式为:



那么, 本文发现的是钛铁矿和磁铁矿出溶体, 其反应式可能为如下形式:



但是, 本文发现的含铬钛磁铁矿与 Arami 橄榄石中的

铬铁矿不同: (1) 前者为杆状(或针状), 而后者为板状(或片状); (2) 前者一部分是平行于橄榄石的[001]方向展布, 一部分平行于橄榄石的[010]方向展布, 而后者主要是平行于橄榄石的[010]方向展布, 但是两者在结晶学上与橄榄石有相同的拓扑关系; (3) 前者在数量上比钛铁矿多, 而后者比钛铁矿少(大约 1:4~1:5); (4) 前者富 Fe^{3+} , 而后者富 Cr^{3+} , 且值得注意的是前者含有较多的 Ti, 但后者基本不含 Ti. 从这些差异可看出, 本文发现的含铬钛磁铁矿含有较多的 Ti, 且含铬钛磁铁矿的数量比钛铁矿多, 显然与反应式 (2) 不完全相符. 因此, 可以推测本文发现的出溶除了可能存在上述出溶反应(2)之外, 还可能存在着另一种出溶机制.

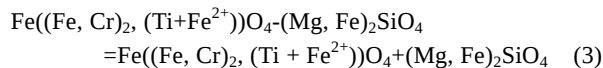
Woodland等^[23]在 1100℃~1200℃, 5.0~6.0 GPa 条件下合成了具有瓦兹利石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 的固溶体相 $\text{Fe}_{2.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4(\text{Fa}_{55}\text{Mt}_{45})$, 并指出 Fe^{3+} 以 $2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ 的替代方式进入瓦兹利石结构, 而且 Fe^{3+} 的进入可使 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 瓦兹利石结构的稳定压力降低. 没有 Fe^{3+} 进入的 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 瓦兹利石结构在 1200℃ 条件下的稳定压力为 12 GPa.

Zhang 等^[15]结合Woodland等^[23]的实验成果, 提出大别毛屋方辉橄榄岩的橄榄石中磁铁矿出溶体是减压作用过程中尖晶石(瓦兹利石结构) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(Fe, Mg)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体的出溶, 并推测毛屋超镁铁质岩体的俯冲深度>200 km.

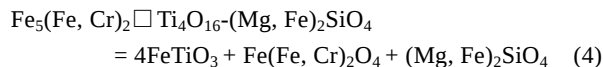
本文发现的含铬钛磁铁矿出溶体也可看成是由 β 相橄榄石(瓦兹利石)稳定场中 $\text{Fe}((\text{Fe}, \text{Cr})_2, (\text{Ti} + \text{Fe}^{2+}))\text{O}_4\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体分解形成. 由于含铬钛磁铁矿出溶体在橄榄石中所占的体积百分比大约为 0.5%~1.0%, 比 Woodland 和 Angel 实验中 Fe_3O_4 的百分比低得多. 因此, 相应的瓦兹利石结构固溶体相稳定压力应该与纯的 β 相橄榄石稳定压力基本一致, 有可能是地幔转换带(压力 10~15 GPa)中形成的, 即形成深度可能大于 300 km.

综上所述, 本文研究的橄榄石可能首先在大于 300 km 的地幔转换带深度形成 β 相橄榄石, 此时, 一方面有一定的 $(\text{Fe}, \text{Cr})^{3+}$ 以 $2(\text{Fe}, \text{Cr})^{3+} = (\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} + \text{Si}^{4+}$ 的替代方式, 以及有一定量 Ti^{4+} 以 $(\text{Ti} + \text{Fe}^{2+}) = (\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} + \text{Si}^{4+}$ 的替代方式进入 β 相橄榄石结构形成

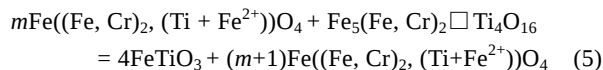
$\text{Fe}((\text{Fe}, \text{Cr})_2, (\text{Ti} + \text{Fe}^{2+}))\text{O}_4\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体; 另一方面有一定的 Ti^{4+} 替代 Si^{4+} 的同时有少量的 $(\text{Fe}, \text{Cr})^{3+}$ 替代 $(\text{Mg}, \text{Fe})^{2+}$ 形成含八面体空位的 $\text{Fe}_5(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Ti}_4\text{O}_{16}\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体. 当压力降低到一定程度时, 则会发生固溶体分解, $\text{Fe}((\text{Fe}, \text{Cr})_2, (\text{Ti} + \text{Fe}^{2+}))\text{O}_4\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体分解产生含铬钛磁铁矿出溶体, 其反应如下:



而 $\text{Fe}_5(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Ti}_4\text{O}_{16}\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ 固溶体分解产生钛铁矿和磁铁矿出溶体, 其反应如下:



如果两种固溶体同时发生分解, 则出溶反应可综合地表述成如下形式:



当 $m = 0$ 时, 反应式(5)就简化成(2)的形式, 钛铁矿与磁铁矿的比例为 4:1, 与 Alpe Arami 橄榄石的情况相似; 当 $m = 3$ 时, 钛铁矿与含铬钛磁铁矿的比例为 1:1; 当 $m > 3$ 时, 含铬钛磁铁矿比钛铁矿多; 当 $m \gg 3$ 时, 出溶体就会以含铬钛磁铁矿为主, 钛铁矿出溶体在数量和体积上就只占较小的比例, 这正好与本文的情况相符合. 另外值得注意的是, 如果两种固溶体同时发生分解, 出溶按反应式(5)进行, 则含铬钛磁铁矿出溶体与钛铁矿出溶体在空间位置上应具有相关性, 这正好与本文发现的细小钛铁矿出溶体常常在较大的含铬钛磁铁矿出溶体附近出现(图 1(c))的事实相吻合. 这样就较好地解释了本文发现的含铬钛磁铁矿与钛铁矿出溶体共存, 而含铬钛磁铁矿出溶体的含量比钛铁矿出溶体的含量高, 且在空间位置上具有相关性的现象. 这说明该石榴石异剥橄榄岩在上升到地壳浅部之前曾经就位于 300 km 以下的地幔转换带深度.

值得指出的, 这种具有钛铁矿和含铬钛磁铁矿出溶体的石榴石异剥橄榄岩是原始就位于地幔转换带深度, 或是由大陆表壳岩与上地幔浅部物质一并深俯冲到 300 km 以下, 以后再折返到地壳浅部问题, 还值得进一步研究.

致谢 对金淑燕教授、刘惠芳工程师、王永峰及宋衍茹等在实验研究过程中给予大力支持和帮助。作者之一(金振民)与加利福尼亚大学(Riverside 分校) H. W. Green 教授, L. F. Dobrzhinetskaya 博士等就钛铁矿出溶体问题进行了多次有益讨论。在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- Okay A L, Xu S, Sengor A M C. Coesite from the Dabie Shan eclogite, Central China. *European J Mineral*, 1989, 1: 595~598
- Wang X, Liou J G, Mao H K. Coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in Central China. *Geology*, 1989, 17: 1085~1088 [\[DOI\]](#)
- Enami M, Zang Q. Quartz pseudomorph after coesite in eclogite from Shandong Province, east China. *American Mineralogist*, 1990, 75: 381~386
- Dobrzhinetskaya L F, Green H W, Wang S. Alpe arami: a peridotite massif from depth of more than 300 kilometers. *Science*, 1996, 271: 1841~1845
- Hacker B R, Sharp T, Zhang R Y, et al. Determining the origin of ultrahigh-pressure lherzolites. *Science*, 1997, 278: 702~704 [\[DOI\]](#)
- Green H W, Dobrzhinetskaya L F, Bozhilov K N. Response: Determining the origin of the Ultrahigh-Pressure Lherzolites. *Science*, 1997, 278: 704~707
- Dobrzhinetskaya L F, Bozhilov K N, Green H W. The solubility of TiO_2 in olivine: Implications for the mantle wedge environment. *Chemical Geology*, 2000, 163: 325~338 [\[DOI\]](#)
- Risold A C, Trommsdorff V, Grobéty B. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami. *Contrib Mineral Petrol*, 2001, 140: 619~628
- Frese K, Trommsdorff V, Kunze K. Olivine [100] normal to foliation: lattice preferred orientation in prograde garnet peridotite formed at high H_2O activity, Cima di Gagnone (Central Alps). *Contrib Mineral Petrol*, 2003, 145: 75~86
- Bozhilov K N, Green H W, Dobrzhinetskaya L F. Quantitative 3D measurement of ilmenite abundance in Alpe Arami olivine by confocal microscopy: Confirmation of high-pressure origin. *American Mineralogist*, 2003, 88: 596~603
- Bozhilov K N, Green H W, Dobrzhinetskaya L F. Clinoenstatite in alpe arami peridotite: additional evidence of very high pressure. *Science*, 1999, 284: 128~132 [\[DOI\]](#)
- Green H W, Dobrzhinetskaya L F, Bozhilov K N. Mineralogical and experimental evidence for very deep exhumation from subduction zones. *Journal of Geodynamics*, 2000, 30: 61~76 [\[DOI\]](#)
- 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其动力学意义的思考. *科学通报*, 1998, 43(7): 767~771
- Zhang R Y, Shu J F, Mao H K, et al. Magnetite lamellae in olivine and clinohumite from Dabie UHP ultramafic rocks, central China. *American Mineralogist*, 1999, 84: 564~569
- Zhang R Y, Liou J G. Exsolution Lamellae in Minerals from Ultrahigh-Pressure Rocks. *International Geology Review*, 1999, 41: 981~993
- Yang J J, Jahn B M. Deep subduction of mantle-derived garnet peridotite from the Su-Lu UHP metamorphic terrane in China. *J Metamorphic Geol*, 2000, 18: 167~180 [\[DOI\]](#)
- Hwang S L, Shen P Y, Chu H T, et al. Nanometer-size $\alpha\text{-PbO}_2$ -type TiO_2 in garnet: a thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism. *Science*, 2000, 288: 321~324 [\[DOI\]](#)
- 宋衍茹, 金振民. 纳米级超高压相金红石——大陆深俯冲深度的示踪. *地学前缘*, 2002, 9(4): 267~272
- Ye K, Cong B L, Ye D N. The possible subduction of continental material to depth greater than 200 km. *Nature*, 2000, 407: 734~736 [\[DOI\]](#)
- Zhu Y F, Ogasawara Y. Phlogopite and coesite exsolution from super-silicic clinopyroxene. *International Geology Review*, 2002, 44: 831~834
- 许志琴, 陈晶, 杨经绥, 等. 苏鲁超高压变质带石榴石橄榄岩中含钛硅镁石出溶体的发现及其意义. *地质学报*, 2003, 77(4): 549~555
- Jung H, Karato S. Water-induced fabric transitions in olivine. *Science*, 2001, 293: 1460~1463 [\[DOI\]](#)
- Woodland A B, Angel R J. Crystal structure of a new spinelloid with the wadsleyite structure in the system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ and implications for the Earth's mantle. *American Mineralogist*, 1998, 83: 245~254