

CCSD 超高压榴辉岩中的水: 红外光谱分析

徐 薇^{1,2,3}, 刘祥文^{1,2}, 金振民^{1,3}

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学研究生院, 湖北武汉 430074

3. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

摘要: 超高压变质岩中名义上无水矿物(NAMs)在板块俯冲过程中可以携带一部分地表水进入上地幔, 这些水储存于地球深部并对地幔动力学有着重要的影响。对中国大陆科学钻探主孔榴辉岩中的绿辉石和石榴石进行了详细的显微傅立叶变换红外光谱(Micro-FTIR)分析, 结果显示所有绿辉石和石榴石颗粒都含有结构水, 其水含量范围分别在 68~529 $\mu\text{g/g}$ 和 20~875 $\mu\text{g/g}$, 榴辉岩全岩的水含量为 150~300 $\mu\text{g/g}$, 绿辉石和石榴石结构水含量的分布出现 2 种情况: (1) 颗粒内部的均一分布; (2) 不均匀分布, 表现为水含量从核部到幔部到边部随之增加或水含量核部、边部低而幔部高。电子探针结果表明水含量分布不均与矿物化学成分无直接关系, 位错分布不均匀可能导致了颗粒内部结构水分布的不均匀。

关键词: 中国大陆科学钻探; 榴辉岩; 石榴石; 绿辉石; 结构水。

中图分类号: P588.3

文章编号: 1000-2383(2006)06-0830-09

收稿日期: 2006-04-06

Water in UHP Eclogites at CCSD: FTIR Analysis

XU Wei^{1,2,3}, LIU Xiang-wen^{1,2}, JIN Zhen-min^{1,3}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Along with the processes of continent crust subduction, the nominally anhydrous minerals (NAMs) in UHP rocks can transport some surface water into the deep upper mantle. Such water stored in the deep upper mantle plays an important role in the dynamics of the earth's interior. Omphacite and garnet in UHP eclogites from the Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) main hole have been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in this work. The result demonstrates that all omphacite and garnet grains contain structural water from 68 $\mu\text{g/g}$ to 529 $\mu\text{g/g}$ and from 20 $\mu\text{g/g}$ to 875 $\mu\text{g/g}$ respectively; the contents of structural water in the whole rock of eclogite range from 150 $\mu\text{g/g}$ to 300 $\mu\text{g/g}$. There are two types of water distribution characteristics within single garnet and omphacite grains, one is homogeneous and the other is inhomogeneous. The inhomogeneous phenomena show that the water contents increase from the core, the middle to the rim within the grains, and both the core and the rim contents are low but the middle is high. Electron probe microanalysis shows that the inhomogeneous distribution of water content has no direct relation with the chemical composition of the mineral. Inhomogeneous dislocation is likely to result in the inhomogeneous distribution of structural water in single grain NAMs.

Key words: Chinese Continental Scientific Drilling; eclogite; garnet; omphacite; structural water.

近十多年来, 利用分子光谱学研究方法, 对地球深部物质, 如橄榄石、辉石、石榴石、石英、长石、蓝晶石、金红石等“名义上无水矿物”(nominally anhydrous minerals, 简称 NAMs, 即理想化学式中不含 H 的矿物) 的广泛观察发现, 它们几乎都可以含有微量的结构氢, 以 OH^- 或 H_2O 的形式存在, 通称为

基金项目: 国家重点基础研究项目 (No. 2003CD716506); 国家自然科学基金委员会“创新研究群体科学基金”项目 (No. 40521001); 湖北省自然科学基金项目 (No. 2006ABA350); 地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金项目 (No. GPMR0519).

作者简介: 徐薇 (1981—), 女, 硕士研究生, 岩石矿物学专业。E-mail: xuwei_happy@163.com

“结构水”(Bell and Rossman, 1992a). 虽然 NAMs 矿物中结构水的含量一般来说都远远小于含水矿物,但是它们是地球深部的主要物相,体积上的重要性使它们成为主要的地幔水储库(Huang *et al.*, 2005). 在板块俯冲过程中 NAMs 是将地表水携带至地球深部的最重要载体,这些水对地球深部的各种物理化学作用如深部岩浆的产生、电导率、会聚性大陆板块边界的地震、矿物的塑性变形及对地幔动力学性质有着重要的影响(Su *et al.*, 2002a, 2002b; Zhang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005; 章军峰等, 2005; Katayama *et al.*, 2005, 2006; 杨晓志等, 2006). 通过比较水对地球物理性质影响的实验数据可以推断出地球深部的水含量, Huang *et al.* (2005)做了水对 wadsleyite 和 ringwoodite 中电导率影响的实验,推测出地球深部 410~660 km 过渡带的水含量. 在板块折返途中由于压力降低引起水的溶解度减小,从而释放出可观的含水流体,这些逃逸出来的水就可能是退变质流体的来源之一(Lu and Keppeler, 1997; 夏群科, 2005). NAMs 的水含量、分布特性及其赋存状态已经成为超高压变质流体研究领域中的重要课题.

大别—苏鲁超高压变质带是世界上规模最大、保存最好的超高压变质带,为华北和扬子板块俯冲碰撞的产物,也是目前全球瞩目的研究热点. 与世界上其他地区超高压变质带一样,大别—苏鲁超高压变质带也是 NAMs 中结构水研究成果最丰富的地区之一(夏群科等, 2000; Zhang *et al.*, 2001, 2004; Su *et al.*, 2002a, 2002b; 盛英明等, 2004, 2005a, 2005b; 夏群科, 2005; 章军峰等, 2005; Xia *et al.*, 2005; 陈晶等, 2005). 大陆深俯冲带中超高压榴辉岩的形成是壳—幔物质循环过程中重要的一环,研究超高压榴辉岩矿物中的水,可以为建立超高压变质岩俯冲和折返动力学模型提供重要的限定条件. 本文报道了中国大陆科学钻探工程(CCS D)主孔和毛北地区的超高压榴辉岩中绿辉石和石榴石的显微傅立叶红外光谱(FT-IR)的观察结果、结构水的含量以及分布特征,探讨了水与矿物微结构之间的关系.

1 地质背景和样品

中国大陆科学钻探工程(CCS D)主孔位于大别—苏鲁超高压变质带的江苏省东海县东南 17 km 的毛北村附近,孔深为 5 158 m,其上部 2 050 m 钻

遇的岩石 60%都是榴辉岩,其次是正、副片麻岩、石榴橄榄(辉石)岩以及少量片岩和石英岩(沈昆等, 2005). 一般来说,榴辉岩的矿物组成主要是石榴石和绿辉石,含金红石、石英(或柯石英)、多硅白云母、蓝晶石、角闪石、磷灰石、黝帘石(或绿帘石)及锆石. 温、压计算结果表明,该区超高压变质岩的峰期变质 p - T 条件是 650~830 °C 和 3.0~4.0 GPa (张泽明等, 2005). 按榴辉岩的次要矿物含量可分为石英榴辉岩、金红石榴辉岩、多硅白云母榴辉岩和普通榴辉岩(张泽明等, 2004). 根据 CCS D 主孔深度 0~2 000 m 岩性特征、不同岩性的接触关系及构造产出,将 2 000 m 构造柱分为 4 个岩性—构造单元: (1) 金红石榴辉岩岩性—构造单元(0~738 m); (2) 绿帘黑云(角闪)斜长片麻岩岩性—构造单元(738~1 113 m); (3) 花岗质片麻岩岩性—构造单元(1 113~1 637 m); (4) 多硅白云母榴辉岩岩性—构造单元(1 637~2 000 m)(许志琴等, 2004). 本次研究的榴辉岩样品来自第一单元和第二单元,4 个榴辉岩样品分别为 SD060, 位于 443.09 m, 含黄铁矿金红石榴辉岩; SD090, 位于 587 m, 角闪石化含黄铁矿金红石榴辉岩; SD093, 位于 621.24 m, 多硅白云母榴辉岩; SD198, 位于 1 070.55 m, 含金红石多硅白云母榴辉岩. 而另外 3 个榴辉岩 MB-3, MB-2, MB-G 则是出露于毛北地表的金红石榴辉岩.

2 实验及分析方法

将榴辉岩样品双面抛光,厚度控制在 0.2~0.5 mm 之间. 这样的厚度范围小于所分析矿物晶体的粒径,确保了红外光谱分析时探测的是单晶,并能够进行光学显微镜下的矿物包体和微裂隙的检查,同时又远远大于常规岩石薄片的厚度,目的是为了红外光谱分析时获得较强的信号. 然后在光学显微镜下寻找尽可能透明、无裂隙和包裹体的颗粒,用铜环(内径 0.4~1.5 mm, 外径 3 mm)圈定待分析颗粒,加热后将样品从载玻片上取下,放入丙酮中浸泡以溶解制样过程中表面残余的树脂胶,再用酒精和蒸馏水反复清洗. 将样品置于 110 °C 的烘箱中干燥 6 h 左右以去除样品制备过程中表面和裂隙中吸附的水分子. FTIR 分析使用德国 Bruker 公司 VERTEX70 傅立叶变换显微红外光谱仪,探测器为 MCT,测定的波数范围为 650~7 500 cm^{-1} ,非偏振光. 室内环境:温度 16 °C,湿度 55%. 每分析一次样

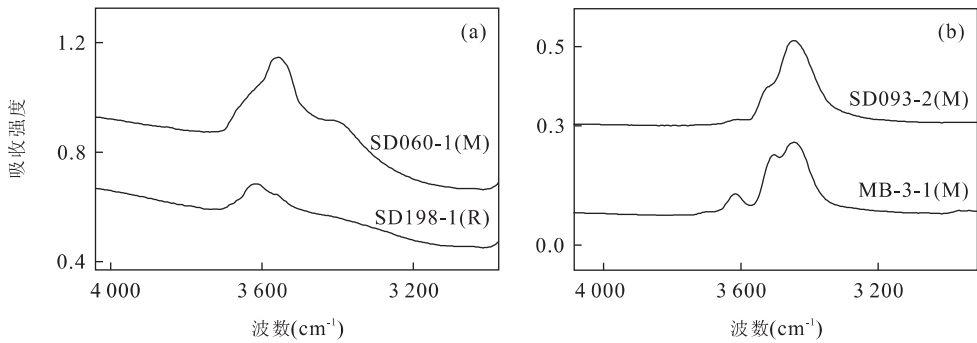


图 1 CCSD 主孔榴辉岩中石榴石的代表性红外光谱(a);CCSD 主孔和毛北地表的榴辉岩中绿辉石的代表性红外光谱(b)
Fig. 1 Representative spectra of garnets (a) and omphacites (b) from UHP eclogites at CCSD main hole and Maobei

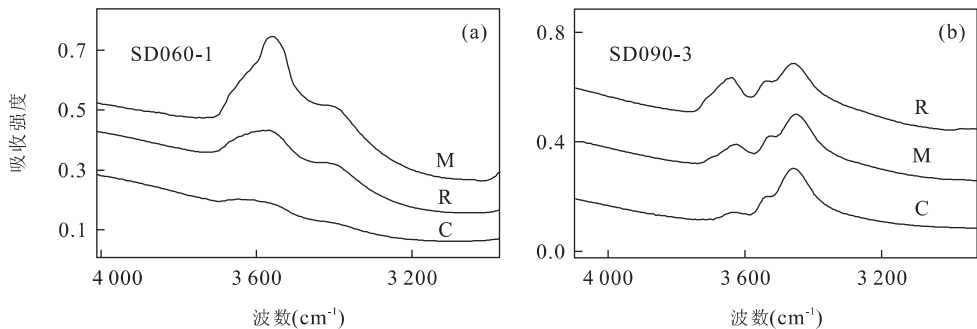


图 2 CCSD 主孔榴辉岩中石榴石(a)和绿辉石的代表性红外光谱(b)

Fig. 2 Representative spectra of garnets (a) and omphacites (b) from UHP eclogites at CCSD main hole

品后扣除一次本底,样品及空白的扫描次数均为 128 次,分辨率为 8 cm^{-1} . 光谱的收集和处理使用 Bruker 公司的 OPUS 软件. 光谱的观察与分析在华中科技大学分析测试中心完成. 对榴辉岩样品中的代表性石榴石颗粒进行电子探针分析,在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行,仪器型号为 JEOL-733,加速电压 15 kV,电子束流 20 nA.

文中结构水的含量计算是以 Parterson(1982)总结的定量分析矿物红外光谱中 OH 含量的 Beer-Lamber 定律为基础的,下面是修改后的 Beer-Lamber 定律的积分形式:

$$c = \frac{1}{I\gamma} \int_{\nu_1}^{\nu_2} K(\nu) d\nu.$$

这里, c 是结构水的含量; I 是积分摩尔或积分比吸收系数; $K(\nu)$ 是单位厚度的吸收强度与波数(ν)的关系. 由于 NAMs 的 OH 吸收峰比较复杂,所以用结构 OH 吸收峰的积分面积即积分吸收强度 $\Delta = \int K(\nu)$ 来代替线性吸收量. γ 是 Paterson 引入用以解释 OH 含量沿不同极化方向变化的方向因子.

3 结果与讨论

7 个榴辉岩中所有石榴石和绿辉石的分析点都在典型的 OH 红外吸收区域($3000 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$)出现 2 个或 2 个以上的吸收峰,代表性谱图见图 1 和图 2,详细结果见表 1 和表 2.

石榴石的 OH 峰可分为 4 组: (1) $3400 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$; (2) $3555 \sim 3575 \text{ cm}^{-1}$; (3) $3610 \sim 3635 \text{ cm}^{-1}$; (4) $3640 \sim 3655 \text{ cm}^{-1}$. 3400 cm^{-1} 的峰非常宽缓, Bell and Rossman(1992a)观察了来自南非金伯利岩以及榴辉岩捕虏体中的大量石榴石巨晶后发现,结构 OH 的主要吸收峰在 3570 cm^{-1} 附近. 由于石榴石的成分复杂,OH 吸收峰也很复杂,参考其他文献,这 4 组峰是常见的峰,一般都认为,波数在 $3500 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 之间的峰是结构 OH 的峰,而低波数 $3400 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 的峰是颗粒的流体包裹体引起的(Rossman *et al.*, 1989; Bell and Rossman, 1992b; Langer *et al.*, 1993; Bell *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 2001; Su *et al.*, 2002a, 2002b; Blauchard and Jugrin, 2004; 盛英明等, 2004, 2005a, 2005b; Xia *et al.*, 2005; Katayama *et al.*, 2006). 个别光谱在

表 1 CCSD 主孔和毛北地区榴辉岩中绿辉石的红外光谱分析结果

Table 1 FTIR analysis of omphacites from UHP eclogites at CCSD main hole and Maobei

样品	厚度 (mm)	分析颗粒	位置	吸收峰位(cm^{-1})			积分面积 (cm^{-2})	水含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
				I	II	III		
SD060	0.361	1	C	3 454	3 520	3 623	7.99	94
SD060			R	3 454	3 523	3 620	7.48	88
SD060	0.392	2	C	3 457	3 524	3 630	8.83	95
SD060			M	3 457	3 524	3 630	6.36	69
SD060			R	3 457	3 524	3 630	16.36	177
SD060	0.381	3	C	3 457	3 524	3 620	6.14	68
SD060			M	3 457	3 524	3 630	11.31	126
SD060			R	3 457	3 524	3 630	15.48	167
SD090	0.327	1	C	3 453	3 528	3 622	23.61	306
SD090			M	3 450	3 532	3 623	23.88	309
SD090			R	3 450	3 532	3 629	27.28	353
SD090	0.373	2	C	3 447	3 524	3 620	27.16	308
SD090			M	3 447	3 524	3 620	31.81	361
SD090			R	3 450	3 527	3 623	26.15	297
SD090	0.385	3	C	3 450	3 527	3 623	25.72	283
SD090			M	3 454	3 527	3 627	31.65	348
SD090			R	3 450	3 526	3 632	37.61	413
SD090	0.376	4	C	3 450	3 531	3 627	10.93	123
SD090			M	3 450	3 531	3 627	11.55	130
SD090			R	3 457	3 534	3 627	25.31	285
SD090	0.384	5	C	3 451	3 531	3 623	30.72	338
SD090			M	3 451	3 531	3 623	31.89	351
SD090			R	3 451	3 527	3 623	36.69	404
SD093	0.282	1	C	3 438	3 524	3 629	10.73	161
SD093			M	3 438	3 525	3 623	9.56	143
SD093			R	3 438	3 637	3 627	28.98	435
SD093	0.327	2	C	3 450	3 526	3 621	23.63	306
SD093			M	3 451	3 531	3 622	25.64	332
SD093			R	3 450	3 528	3 628	25.26	327
MB-3	0.270	1	C	3 451	3 514	3 619	20.77	325
MB-3			M	3 451	3 514	3 617	24.91	390
MB-3			R	3 451	3 511	3 627	33.73	529
MB-2	0.394	1	C	3 448	3 522	3 621	28.08	302
MB-2			M	3 453	3 527	3 626	29.22	314
MB-2			R	3 453	3 522	3 621	40.63	436
MB-2	0.327	2	C	3 451	3 522	3 623	24.78	321
MB-2			M	3 451	3 520	3 623	24.75	320
MB-2			R	3 451	3 522	3 620	26.35	341

C(core),核;M(middle),幔;R(rim),边;计算结构水时,3组峰全部计算在内。

3 705~3 720 cm^{-1} 之间出现弱峰,我们推测可能是由背景中的水蒸汽引起的(盛英明等,2005b)。

绿辉石的 OH 峰可以分为 3 组:(1) 3 440~3 455 cm^{-1} ; (2) 3 520~3 535 cm^{-1} ; (3) 3 620~3 630 cm^{-1} 。参考其他文献,这 3 组峰是常见的峰,第 1 组峰通常最强,第 3 组峰通常最弱(Skogby *et al.*, 1990; Bell and Rossman, 1992a; Langer *et al.*, 1993; Zhang *et al.*, 2001; Peslier *et al.*, 2002; Rauch and Keppler, 2002; Katayama and

Nakashima, 2003)。从吸收峰的位置看,与 Katayama *et al.* (2006)所测的 Kokchetav 榴辉岩中绿辉石的吸收峰相一致。同石榴石一样,绿辉石的个别光谱在 3 705~3 720 cm^{-1} 之间出现弱峰,是由背景中的水蒸汽引起的(盛英明等,2005b)。

对于每张谱图,扣除基线后在 3 800~3 200 cm^{-1} 的范围内通过 Gauss 拟合来获得每组吸收峰的积分面积。石榴石的第一组峰被认为是流体包裹体引起的,不用于计算,而个别石榴石和绿辉石

表 2 CCSD 主孔和毛北地区榴辉岩中石榴石的红外光谱分析结果

Table 2 FTIR analysis of garnets from UHP eclogites at CCSD main hole and Maobei

样品	厚度 (mm)	分析颗粒	位置	吸收峰位(cm^{-1})				积分面积 (cm^{-2})	水含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
				I	II	III	IV		
SD060	0.339	1	C	3 420	3 567	3 628		5.26	112
SD060			M	3 413	3 565	3 610		39.46	837
SD060			R	3 420	3 564	3 624		21.04	447
SD093	0.299	1	C	3 430	3 567	3 618	3 651	1.47	35
SD093			R		3 567	3 617	3 648	1.73	42
SD093	0.284	2	C	3 440		3 617	3 650	1.41	36
SD093			R	3 440	3 564	3 626	3 646	2.55	64
SD093	0.287	3	C	3 430	3 567	3 617	3 650	1.89	47
SD093			R	3 420	3 567	3 627	3 648	2.57	65
SD093	0.339	4	C	3 430	3 557	3 612	3 649	1.70	36
SD093			M	3 420	3 560	3 614	3 642	3.98	84
SD093			R	3 420	3 571	3 629	3 650	1.44	31
SD198	0.339	1	C		3 561	3 628	3 647	6.69	142
SD198			M		3 560	3 613	3 640	7.29	155
SD198			R	3 406	3 562	3 616	3 643	15.00	318
SD198	0.339	2	C	3 417	3 564	3 628	3 645	4.22	90
SD198			M	3 416	3 560	3 627	3 645	4.81	102
SD198			R	3 416	3 564	3 608	3 645	5.23	111
SD198	0.374	3	C	3 420	3 565	3 612	3 645	5.92	114
SD198			M	3 443	3 563	3 625	3 645	17.26	332
SD198			R	3 442	3 564	3 602	3 625	45.49	875
MB-3	0.335	1	C	3 448	3 568	3 603	3 647	4.13	89
MB-3			M	3 446	3 567	3 624	3 644	8.03	172
MB-3			R	3 445	3 568	3 624	3 647	20.37	437
MB-3	0.335	2	C	3 456	3 565	3 626	3 646	11.16	240
MB-3			M	3 451		3 627	3 645	14.24	306
MB-3			R	3 446		3 626	3 648	16.04	344
MB-G	0.363	1	C		3 562	3 617	3 655	0.76	15
MB-G	0.357	2	C		3 565	3 612	3 654	0.97	20
MB-G	0.356	3	C		3 561	3 615	3 646	0.76	15
MB-2	0.286	1	C		3 572	3 621	3 653	0.64	16
MB-2			M		3 569	3 633	3 653	1.07	27
MB-2			R			3 634	3 653		<15
MB-2	0.287	2	C			3 634			<15
MB-2			M			3 634			<15
MB-2			R			3 636			<15

C(core),核;M(middle),幔;R(rim),边;计算结构水时,第一组峰为流体包裹体引起,没有加入计算.

的 $3\ 705\sim 3\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 之间的峰是由背景中的水蒸汽引起的,也不用于计算. 积分比吸收系数采用 Bell *et al.* (1995) 所提供的值: 石榴石 $1.39\ \text{ppm}\ \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$, 绿辉石 $7.09\ \text{ppm}\ \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$. 厚度 l 用微米千分尺测量, 取向因子 γ 对石榴石是 1, 绿辉石为 $1/3$.

计算水含量的误差可能有以下几个方面:(1) 计算积分面积时的误差;(2) 测量厚度时的误差;(3) 石榴石和绿辉石与 Bell *et al.* (1995) 等所使用的石榴石和单斜辉石成分不同, 结构 OH 峰不同, 其吸收系数可能存在误差;(4) 背景中的水蒸汽影响;(5) 使用非偏振光对绿辉石光性非均质体的影响. 综合以上 5

点, 估计水含量的误差石榴石在 30% 左右, 绿辉石在 50% 左右(盛英明等, 2004, 2005a, 2005b).

绿辉石的水含量范围在 $68\sim 529\ \mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 55% 的绿辉石水含量位于 $200\sim 400\ \mu\text{g}/\text{g}$ 之间. MB-2, MB-G 中的石榴石基本不含水, 其余的水含量在 $20\sim 875\ \mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 56% 的石榴石水含量都在 $100\ \mu\text{g}/\text{g}$ 以下. 榴辉岩全岩的水含量为 $150\sim 300\ \mu\text{g}/\text{g}$. 从现有的报道看, 石榴石的水含量较低, 而绿辉石水含量相对较高. Katayama *et al.* (2006) 测 Kokchetav 榴辉岩中, 绿辉石的水含量为 $870\ \mu\text{g}/\text{g}$, 石榴石的水含量为 $130\ \mu\text{g}/\text{g}$. 盛英明等(2004)对碧溪岭

表 3 CCSD 主孔和毛北地表榴辉岩中石榴石的化学组成

Table 3 Chemical compositions of garnets in eclogites from CCSD main hole and Maobei

样品	SD060(C)	SD060(M)	SD060(R)	MB-3(C)	MB-3(M)	MB-3(R)	SD198(C)	SD198(R1)	SD198(R2)
SiO ₂	38.392	38.785	38.858	40.988	40.527	40.863	39.652	39.897	39.660
TiO ₂	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ₂ O ₃	22.031	22.516	22.753	23.885	23.995	23.524	22.745	22.488	22.630
FeO	25.355	24.901	25.267	10.935	11.291	11.237	17.366	19.597	18.609
MnO	0.674	0.721	0.718	0.064	0.190	0.064	0.461	0.412	0.379
MgO	6.287	6.437	6.200	15.143	15.214	15.244	10.417	10.478	10.235
CaO	6.361	6.399	6.114	8.556	8.078	8.077	9.109	8.916	7.572
Na ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	99.111	99.760	99.911	99.573	99.295	99.030	99.750	99.788	99.084
Si	2.997	2.998	2.998	2.978	2.958	2.987	2.980	2.996	3.001
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	2.027	2.051	2.070	2.046	2.064	2.027	2.014	1.990	2.018
Fe	1.655	1.609	1.631	0.665	0.689	0.687	1.092	1.105	1.178
Mn	0.045	0.047	0.047	0.004	0.012	0.005	0.030	0.026	0.024
Mg	0.732	0.742	0.713	1.640	1.655	1.661	1.166	1.173	1.155
Ca	0.532	0.530	0.506	0.666	0.632	0.633	0.734	0.717	0.614
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Py	24	25	25	55	55	55	39	39	39
Alm	55	54	54	22	23	23	36	37	39
Spe	2	2	2	—	—	—	1	—	1
Gro	18	18	17	22	21	21	24	24	20

化学式计算基于 12 个氧原子;C. 核;M. 幔;R. 边.

10 个榴辉岩中的石榴石进行了详细的结构水分析,结构水含量在 164~2 034 $\mu\text{g/g}$ 之间,盛英明等(2005b)测大别山双河榴辉岩中石榴石颗粒的水含量在 30~1 860 $\mu\text{g/g}$ 之间,绿辉石的水含量为 360~620 $\mu\text{g/g}$,也出现了石榴石水含量高于绿辉石的含水量的情况,双河榴辉岩的全岩含水量为 300~750 $\mu\text{g/g}$. 盛英明等(2005a)对南、北大别几个典型产地的榴辉岩中石榴石进行了对比研究,发现北大别总体上含水量(大多数小于 500 $\mu\text{g/g}$)低于南大别(大多数高于 500 $\mu\text{g/g}$),认为是北大别经过折返过程中的压力降低和麻粒岩相变质过程中的温度升高导致了榴辉岩中水的逃逸. Zhang *et al.* (2001)测碧溪岭和双河榴辉岩中绿辉石水含量在 100~200 $\mu\text{g/g}$ 之间,而石榴石基本不含或仅含微量水. 对比以上资料,发现 CCSD 主孔和毛北地表榴辉岩中绿辉石和石榴石的水含量相对偏低,全岩含水量也相对偏低. 水含量偏低有可能是因为毛北地区榴辉岩原岩中的水含量偏低,超高压变质作用后,CCSD 主孔中的榴辉岩大多经历不同程度的退变质,在退变质贫流体阶

段,这些水在矿物相转变或矿物重结晶过程中被释放出来(梁凤华等,2005).

绿辉石和石榴石的水含量分布特征有 2 种:一种是核部幔部边部的水含量分布均匀,如绿辉石 SD060 第 1 个颗粒,SD093 第 2 个颗粒,MB-2 的第 2 个颗粒,石榴石的 SD093 第 1、2、3 颗粒,SD198 的第 2 个颗粒;另一种是核部幔部边部的水含量分布不均匀,出现水含量从核部到幔部到边部随之增加或水含量核部、边部低而幔部高等现象,如绿辉石的 SD060 的 2、3 颗粒,SD090 的 1、2、3、4、5 颗粒,SD093 的第 1 个颗粒,MB-3 的第 1 个颗粒,MB-2 的第 1 个颗粒,石榴石的 SD060 第 1 个颗粒,SD198 的 1、3 颗粒,MB-3 的第 1、2 个颗粒. 图 2a 即为石榴石 SD060 第 1 个颗粒的核幔边的红外光谱,水含量核部、边部低而幔部高;图 2b 即为绿辉石 SD090 第 3 个颗粒的核幔边的红外光谱,水含量核部、幔部低而边部高. 此前,盛英明等(2005b)测双河石榴石和 Su *et al.* (2004)测大别山硬玉石英岩中硬玉的水分布,曾出现过核部高边部低的现象,认为是石榴石或

硬玉在折返早期,随着压力降低溶解度也降低, H 向外扩散所致,但并未解释少数出现的核部低边部高的现象. 一般来说,水含量分布不均主要有 3 种可能性:化学成分不同、演化历史不同、原岩水含量不同. 我们对水含量分布不均的石榴石颗粒进行了电子探针分析,发现同一块岩石同一个矿物同一个颗粒中,核部幔部边部成分是均匀的,代表性结果列于表 3. 颗粒内部化学成分均一,演化历史和原岩水含量相同,那么矿物毫米级尺度上的水含量不均,会不会与水的赋存方式以及矿物微结构有关呢?

刘祥文等(2005)提出结构水在石榴石中的 3 种赋存形式:有一部分存在于位错管道中;另一部分以间隙形式存在于石榴石的晶格之中,形成点缺陷;还有一部分以 4OH^- 替代 SiO_4^{4-} 的形式存在. 认为在超高压石榴石中应以前 2 种赋存方式为主. 这 2 种形式的结构水含量显然与位错密度密切相关,会随位错密度的升高而升高. 在透射电镜(TEM)实验中,位错在同一薄片上不同区域内甚至同一颗粒的不同区域中分布是很不均匀的. 同一颗粒中不同区域的位错密度有时相差几个数量级. 实验测得的结构水分布不均匀性,也正好与矿物位错分布的不均匀性相吻合.

Blauchard and Jugrin(2004)研究了 Dora Maira 的镁铝榴石在 1 123 K 加热不同时间后 H 的扩散情况,发现 OH 峰 $3\ 651\ \text{cm}^{-1}$ 对应的 H 扩散比 OH 峰 $3\ 602\ \text{cm}^{-1}$ 对应的 H 扩散快了 5 倍. 表明石榴石结构水至少有 2 种不同的赋存形式. 另外, Withers *et al.* (1998)的实验表明对于人工合成的镁铝榴石来说,其含水量随压力的增高而增大,在大约 6 GPa 时含水量达到最大(大约 $1\ 000\ \mu\text{g/g}$),但在 $>7\ \text{GPa}$ 时,镁铝榴石中的水含量反而变为 0,这是因为石榴石晶体中以 4OH^- 替代 SiO_4^{4-} 形式结构水的部分摩尔体积,在 $>7\ \text{GPa}$ 时,变得比外部自由水的摩尔体积小的缘故. 然而,在许多天然石榴石中已经检测到比 $1\ 000\ \mu\text{g/g}$ 高得多的水含量(最高可达 $2\ 500\ \mu\text{g/g}$) (Langer *et al.*, 1993; Xia *et al.*, 2005; 盛英明等, 2005a). 这些已经经历了折返减压而出露于地表的超高压石榴石还含有比实验值高得多的水含量,也表明石榴石晶体中的结构水除了以 4OH^- 替代 SiO_4^{4-} 形式之外,还有其他赋存形式. Withers *et al.* (1998)合成镁铝榴石在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 加压,从 2~4 GPa,镁铝榴石的水含量随之增加,OH 峰在 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 530\ \text{cm}^{-1}$ 附近,但是缺失了 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 的峰位. 将

分成镁铝榴石与天然石榴石对比,我们观察到天然石榴石,可见 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 的峰位,并且抬高了 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 530\ \text{cm}^{-1}$ 的峰位. 同时注意到人工合成的石榴石晶体内部通常比较完整,而天然超高压石榴石通常经历了不同程度的塑性变形,某些晶体内部存在极高的位错密度,这些高密度的位错应该是导致异常高结构水含量的原因. 而位错中的水不仅影响了 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 的流体包裹体的峰,还对 OH 峰同样有影响. FTIR 探测分析时,我们挑选的都是大颗粒和较完整的斑晶,位错密度相对较低,所以这些结构水含量数据代表的应是下限值.

Su *et al.* (2004)对大别山硬玉石英岩中的硬玉进行了观察,发现水含量与硬玉的变形程度和组成成分有一定的相关性. Katayama and Nakashima (2003)、Katayama *et al.* (2006)对哈萨克斯坦 Kokchetav 超高压榴辉岩的 FTIR 分析表明,单斜辉石中 OH 的含量随着压力的增加而增加. Katayama *et al.* (2005)对不同水含量的橄榄石和石榴石进行实验,发现当深度超过 150 km,低压力 $\sim 10\ \text{MPa}$,温度 $1\ 300\ \text{K}$ 时,强应力变形就会产生,水含量大于 $1\ 000\ \mu\text{g/g}$;而在浅的地区,压力达到 $\sim 40\ \text{MPa}$ 时,弱应力变形会发生,水含量在 $200\sim 1\ 000\ \mu\text{g/g}$ 之间. 也就是说水含量与矿物的变形程度有关,若变形程度高,位错密度高,则水含量高;反之变形程度低,位错密度低,则水含量低. 位错在同一薄片上不同区域内甚至同一颗粒的不同区域中分布是很不均匀的,那么水的分布也是不均匀的. 当我们通过 FTIR 测量水含量时,也就会出现核部、幔部低而边部高或者核部、边部低而幔部高等现象. 若矿物内部的位错和变形程度相似,那么水的分布就很可能是均匀的. 当然,我们还需要做大量透射电镜研究工作,对经过红外光谱测定水含量的每一个矿物都进行透射电镜观察,两者相互对比,才能得到更确切的结果.

4 结论

(1)CCSD 主孔和毛北地表榴辉岩的 FTIR 分析显示,所有的绿辉石和石榴石(除了 MB-2, MB-G)都含有微量水. 绿辉石的水含量范围在 $58\sim 405\ \mu\text{g/g}$ 之间,68%的绿辉石水含量位于 $200\sim 300\ \mu\text{g/g}$ 之间. 石榴石的水含量在 $20\sim 452\ \mu\text{g/g}$ 之间,70%的石榴石水含量都在 $100\ \mu\text{g/g}$ 以下. 榴辉岩全岩的水含量为 $150\sim 300\ \mu\text{g/g}$. 绿辉石和石榴石

的水含量及榴辉岩全岩水含量比碧溪岭和双河的榴辉岩低;(2)颗粒内结构水含量的分布出现 2 种情况:一种是均匀分布;另一种是不均匀分布,出现了核部、幔部低而边部高或者核部、边部低而幔部高等现象;(3)分析认为,NAMs 矿物颗粒内部结构水分布不均匀可能与位错分布不均匀有关,这种相关性还需要通过大量的透射电镜工作来验证。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)张保民教授在红外光谱分析中给予的指导!

References

- Bell, D. R., Ihinger, P. D., Rossman, G. R., 1995. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *American Mineralogist*, 80: 465—474.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., 1992a. Water in earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1392—1396.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., 1992b. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111: 161—178.
- Blauchard, M., Jugrin, J., 2004. Hydrogen diffusion in Dora Maria Prope. *Phys. Chem. Minerals*, 31: 593—605.
- Chen, J., Xu, Z. Q., Li, X. P., 2005. The formation of nanometer twins of rutile and its textural characteristics in UHP eclogite. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 399—404 (in Chinese with English abstract).
- Huang, X. G., Xu, Y. S., Karato, S. I., 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 434: 746—749.
- Katayama, I., Karato, S., Brandon, M., 2005. Evidence of high water content in the upper mantle inferred from deformation microstructures. *Geology*, 33: 613—616.
- Katayama, I., Nakashima, S., Yurimoto, H., 2006. Water content in natural eclogite and implication for water transport into the deep upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 86: 245—259.
- Katayama, I., Nakashima, S., 2003. Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: Evidence for H₂O transport into the mantle. *Am. Mineral*, 88: 229—234.
- Langer, K., Robarick, E., Sobolev, N. V., et al., 1993. Single crystal spectra of garnets from diamondiferous high pressure metamorphic rocks from Kazakhstan: Indications for OH⁻, H₂O, and FeTi charge transfer. *Eur. J. Mineral*, 5: 1091—1100.
- Liang, F. H., Su, S. G., You, Z. D., et al., 2005. Retrograde metamorphism of eclogites from the main hole (0—2 000 m) of the Chinese Continental Scientific Drilling, Donghai, Jiangsu Province. *Geology in China*, 32(2): 218—229 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X. W., Jin, Z. M., Jin, S. Y., et al., 2005. Differences of deformation characteristics of garnets from two types of eclogites: Evidence from TEM study. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 411—420 (in Chinese with English abstract).
- Lu, R., Keppler, H., 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 129: 35—42.
- Paterson, M. S., 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bulletin de Mineralogie*, 1: 20—29.
- Peslier, A., Luhr, J. F., Post, J., 2002. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 201: 69—86.
- Rauch, M., Keppler, H., 2002. Water solubility in orthopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 143: 525—536.
- Rossman, G. R., Beran, A., Langer, K., 1989. The hydrous component of pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps. *Eur. J. Mineral.*, 1: 151—154.
- Shen, K., Zhang, Z. M., Sun, X. M., et al., 2005. Composition and evolution of ultrahigh-pressure metamorphic fluids: A fluid inclusion study of the drill cores from the main hole of Chinese Continental Scientific Drilling Program. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 489—504 (in Chinese with English abstract).
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Ding, Q., et al., 2005a. Water in garnets from Dabieshan eclogites: FTIR analysis. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(4): 334—340 (in Chinese with English abstract).
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Hao, Y. T., et al., 2005b. Water in UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan: Micro-FTIR analysis. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(6): 673—684 (in Chinese with English abstract).
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Yang, X. Z., 2004. Heterogeneity of water in UHP eclogites from Bixiling in Dabieshan: Evidence from garnet. *Chinese Science Bulletin*, 49(5): 481—486.
- Skogby, H., Bell, D. R., Rossman, G. R., 1990. Hydroxide in pyroxenes: Variations in the natural environment. *Am. Mineral.*, 75: 764—774.
- Su, W., Cong, B. L., You, Z. D., 2002b. Plastic mechanism of deformation of garnet-water weakening. *Science in China*, 45(10): 885—892.
- Su, W., Ji, Z. P., Ye, K., et al., 2004. Distribution of hy-

- drous components in jadeite of the Dabie Mountains. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222: 85–100.
- Su, W., You, Z. D., Cong, B. L., et al., 2002a. Cluster of water molecules in garnet of ultra-high pressure eclogite. *Geology*, 30(7): 611–614.
- Withers, A. C., Wood, B. J., Carroll, M. R., 1998. The OH content of pyrope at high pressure. *Chem. Geol.*, 147: 161–171.
- Xia, Q. K., 2005. Water in the deep subducted continental plate: Message from NAMs. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(1): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Q. K., Chen, D. G., Rossman, G. R., 2000. An important carrier for HP-UHP metamorphic fluids: Nominally anhydrous minerals. *Geological Review*, 46(5): 461–465 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Q. K., Sheng, Y. M., Xiao, Z. Y., et al., 2005. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China. *Chemical Geology*, 224: 237–246.
- Xu, Z. Q., Zhang, Z. M., Liu, F. L., et al., 2004. The structure profile of 0–1 200 m in the main hole, Chinese Continental Scientific Drilling and its preliminary deformation analysis. *Acta Petrologica Sinica*, 20(1): 53–72 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X. Z., Xia, Q. K., Yu, H. M., et al., 2006. The possible effect of hydrogen on the high electrical conductivity in the lower continental crust. *Advance in Earth Science*, 21(1): 31–38 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. F., Green II, H. W., Bizhilov, K., et al., 2004. Faulting induced by precipitation of water at grain boundaries in hot subducting oceanic crust. *Nature*, 428: 633–636.
- Zhang, J. F., Jin, Z. M., Green II, H. W., et al., 2001. Hydroxyl in continental deep subduction zones: Evidences from UHP eclogites of Dabie Mountains. *Chinese Science Bulletin*, 46(7): 592–596.
- Zhang, J. F., Jin, Z. M., Green II, H. W., 2005. Hydroxyl induced eclogite fabric and deformation mechanism. *Chinese Science Bulletin*, 50(6): 559–564 (in Chinese).
- Zhang, Z. M., Xu, Z. Q., Liu, F. L., et al., 2004. Geochemistry of eclogites from the main hole (100–2 050 m) of the Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Acta Petrologica Sinica*, 20(1): 27–42 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. M., Zhang, J. F., Xu, Z. Q., et al., 2005. Petrology of eclogites from the main hole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Geology in China*, 32(2): 205–217 (in Chinese with English abstract).

附中中文参考文献

- 陈晶, 许志琴, 李旭平, 2005. 超高压榴辉岩中金红石的纳米级微构造特征及成因机制探讨. *岩石学报*, 21(2): 399–404.
- 梁凤华, 苏尚国, 游振东, 等, 2005. 中国大陆科学钻探主孔 0~2 000 m 榴辉岩的退变质过程. *中国地质*, 32(2): 218–229.
- 刘祥文, 金振民, 金淑燕, 等, 2005. 两类榴辉岩的石榴石变形特征差异——来自 TEM 的证据. *岩石学报*, 21(2): 411–420.
- 沈昆, 张泽明, 孙晓明, 等, 2005. 超高压变质流体的组成与演化: 中国大陆科学钻探工程主孔岩心的流体包裹体研究. *岩石学报*, 21(2): 489–504.
- 盛英明, 夏群科, 杨晓志, 2004. 大陆深俯冲过程中水分布的不均一性: 大别山碧溪岭榴辉岩中石榴石的红外光谱分析. *科学通报*, 49(4): 390–395.
- 盛英明, 夏群科, 丁强, 等, 2005a. 大别山榴辉岩中石榴石的结构水: 红外光谱分析. *矿物学报*, 25(4): 334–340.
- 盛英明, 夏群科, 郝艳涛, 等, 2005b. 大别山双河超高压榴辉岩中的水: 微区红外光谱分析. *地球科学——中国地质大学学报*, 30(6): 673–684.
- 夏群科, 2005. 大陆深俯冲过程中的水: “名义上无水矿物”的信息. *矿物岩石地球化学通报*, 24(1): 1–7.
- 夏群科, 陈道公, Rossman, G. R., 2000. 高压—超高压变质流体的一种重要载体: 名义上的无水矿物. *地质评论*, 46(5): 461–465.
- 许志琴, 张泽明, 刘福来, 等, 2004. 中国大陆科学钻探工程主孔 1 200 m 构造柱及变形构造初步解析. *岩石学报*, 20(1): 53–72.
- 杨晓志, 夏群科, 于慧敏, 等, 2006. 大陆下地壳高电导率的起源: 物中的结构水. *地球科学进展*, 21(1): 31–38.
- 章军锋, 金振民, Green, H. W., 2005. 结构水引起的榴辉岩变形组构和变形机制. *科学通报*, 50(6): 559–564.
- 张泽明, 许志琴, 刘福来, 等, 2004. 中国大陆科学钻探工程主孔 (100~2 050 m) 榴辉岩岩石化学研究. *岩石学报*, 20(1): 27–42.
- 张泽明, 张金凤, 许志琴, 等, 2005. 中国大陆科学钻探工程主孔榴辉岩的岩石学研究. *中国地质*, 32(2): 205–217.