

大别山超高压硬玉石英岩中的水： 来自红外光谱的证据

樊孝玉¹, 吴秀玲², 孟大维¹, 刘卫平¹, 汪新星¹, 郑建平²

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学测试中心、地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 为了探讨大别山“名义上无水矿物”(NAMs)中结构水的分布特征, 研究相关的流体活动、矿物变形以及板块俯冲和折返动力学过程提供重要的微观信息. 对大别山双河和碧溪岭地区超高压硬玉石英岩中的石英、硬玉、石榴石和金红石进行了傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析, 研究结果显示这些矿物都含有以 OH⁻ 或者 H₂O 形式存在的氢, 硬玉中结构水平均含量在 1000×10^{-6} 左右; 石榴石结构水含量在 $(900 \sim 1600) \times 10^{-6}$ 之间, 各样品颗粒结构水的分布不均匀; 副矿物金红石结构水含量在 2000×10^{-6} 以上, 而石英结构中基本不含或仅含微量水 ($< 4 \times 10^{-6}$). 双河和碧溪岭地区的硬玉石英岩全岩含水量分别为 $(490 \sim 600) \times 10^{-6}$ 和 545×10^{-6} , 不同地区同一种 NAMs 中结构水含量基本相同. 表明在高压-超高压变质岩的形成过程中, 地壳或原岩中的水可以通过这些超高压变质岩中的 NAMs 携带到地球深部.

关键词: 超高压硬玉石英岩; 结构水; NAMs; 红外光谱; 大别山.

中图分类号: P571

文章编号: 1000-2383(2007)02-0167-08

收稿日期: 2006-10-30

Water in UHP Jadeite Quartzites of Dabie Mountains: Evidence from Micro FTIR

FAN Xiao yu¹, WU Xiu ling², MENG Da wei¹, LIU Wei ping¹, WANG Xin xing¹, ZHENG Jian ping²

1. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

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

Abstract The distribution characteristics of structural water in nominally anhydrous minerals (NAMs) from Dabie mountains can provide important microscopic information on some aspects of the related fluid activities, mineral deformation, dynamical process of blocks subduction and exhumation. The NAMs such as jadeites, garnets, rutiles and quartz in ultra high pressure (UHP) jadeite quartzites of Shuanghe and Bixiling areas from Dabie mountains were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the result of which indicates that NAMs contain hydrogen occurring as hydroxyl (OH⁻) or molecule H₂O. It is found that the average structural water contents of the jadeites from the two areas are both close to 1000×10^{-6} ; the rutiles' are both above 2000×10^{-6} ; the quartz' are both $< 4 \times 10^{-6}$. The structural water contents of garnets from different grains in the same area aren't uniform, while the water contents of UHP jadeite quartzites from the two areas both range from 900×10^{-6} to 1600×10^{-6} . The results reveal that the water in crust or protolith can be transported into the earth's depth through NAMs in the UHP metamorphic rocks during the formation of the HP UHP metamorphic rocks.

Key words: ultra high pressure jadeite quartzites; the structural water; NAMs; infrared spectroscopy; Dabie mountains.

名义上无水矿物(NAMs)可含有痕量的氢, 其绝大多数都以羟基群的形式存在. 许多 NAMs 的物

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 40572114, 40672136); 国家杰出青年科学基金项目(No. 40425002); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(No. 20060491504); 地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金项目(No. GPM R0521).

作者简介: 樊孝玉(1978-), 女, 博士研究生, 主要从事矿物材料的微结构及其表征方面的研究. E-mail: dwmeng@cug.edu.cn

理化化学性质,如熔融行为、机械强度、电导率等都受痕量氢的影响.近三十多年来,国际上许多学者对矿物中微量结构水的研究投入了极大热情,并利用多种分析手段研究,取得了一系列重要成果:(1)名义上无水矿物中的特定矿物标度(Chakraborty and Lehmann, 1976; Paterson, 1982; Hammer and Beran, 1991; Bell *et al.*, 1995);(2)地幔捕虏岩样品氢浓度数据的测定(Wilkins and Sabine, 1973; Langer *et al.*, 1993; Bell *et al.*, 1995);(3)与结构上并入的氢相关点缺陷的一些认识(Ingrin *et al.*, 1989; Skogby *et al.*, 1990; Langer *et al.*, 1993);(4)氢交换反应动力学(Ingrin and Skogby, 2000);(5)氢溶度随压力的依赖关系(Lu and Keppler, 1997);(6)主要无水地幔矿物:橄榄石、普通辉石、斜方辉石和石榴石中 Fe^{3+} 与氢含量的关系(Luth *et al.*, 1990; Ingrin and Skogby, 2000).近十年来,国内诸多学者也注意到了名义上无水矿物中氢的重要意义,主要利用 Fourier 变换显微红外光谱(FTIR)技术对 NAMs 内的 OH^- 进行了观察和测定(Xia *et al.*, 1998; 夏群科等, 1998, 2000; Zhang *et al.*, 2001, 2005; 章军峰等, 2000; Su *et al.*, 2003; 盛英明等, 2004, 2005a; 夏群科, 2005). 但我国对地幔、地壳矿物中微量结构水的研究还刚起步,仅对大别山超高压榴辉岩中名义上无水矿物的结构水研究展开了一系列的工作(夏群科等, 2000; 章军峰等, 2000, 2005; Su *et al.*, 2002, 2003; 盛英明等, 2004, 2005a; 夏群科, 2005; 刘祥文等, 2005). 对硬玉石英岩矿物中含水成分的研究不多.前人利用 IR 技术分析了大别山一些特定区域内硬玉石英岩中硬玉的结构水含量特征与其变形程度之间的关系(Su *et al.*, 2004). 本文用 FTIR 测试技术对大别山双河和碧溪岭地区超高压硬玉石英岩 NAMs 中结构水的赋存状态以及分布特征进行了分析,并定量计算出各 NAMs 结构水含量.

1 样品及分析方法

具有代表性的超高压硬玉石英岩分别采自安徽省潜山县双河和岳西碧溪岭地区(图 1). 硬玉石英岩呈透镜状产出花岗岩质片麻岩中. 硬玉石英岩呈粒柱状变晶结构,片麻状构造,具有退变质作用改造痕迹,主要由硬玉、石英、石榴石组成,含有少量金红石(You *et al.*, 1996; Liou *et al.*, 1997). 微小金

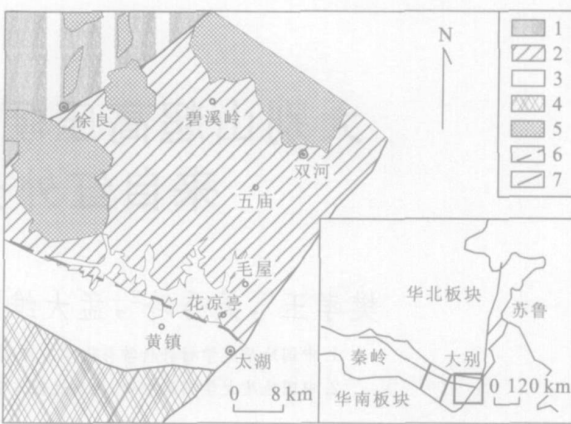


图 1 南大别部分地区地质简图和双河、碧溪岭的位置(据李旭平等, 2005)

Fig. 1 Geological sketch map of the southern Dabie mountains and the position of Shuanghe and Bixiling

1. 北大别角闪岩-麻粒岩变质带; 2. 中大别 UHP 变质带; 3. 南大别 LT 榴辉岩变质带; 4. 宿松蓝片岩-角闪变质带; 5. 晚中生代花岗岩; 6. 主剪切带; 7. 主断层

红石颗粒大多呈包体发育于硬玉或石榴石内部,只有极少数金红石位于主矿物颗粒之间而单独存在.

将新鲜的硬玉石英岩样品磨制成双面抛光、平行的薄片,厚度尽量控制在 1 mm 以下,使厚度范围小于单个晶体的粒径,以确保红外光谱分析时探测到单晶. 加热使样品脱离载玻片,然后放在无水乙醇中浸泡数小时后取出,用蒸馏水清洗并重复前述步骤,以期完全溶解掉样品表面的热熔胶. 将样品置于烘箱中在 100 °C 以下干燥 5 h 以上,确保样品表面和裂隙中无自由水. 在覆盖每个薄片中选取 30 个不同的点进行厚度测量,测量结果平均化.

实验是在中国科学院中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室完成的,使用附带显微镜的 Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱仪,非偏振光,测定的波数范围是 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描次数为 128 次,分辨率为 4 cm^{-1} . 光谱收集使用 OMNIC 软件,每次收集都要扣除背景(主要是来自水蒸气和 CO_2)的影响. 图谱处理使用高版 OPUS 软件,每条谱线都进行适当的基线扣除. 为剔除硬玉、石榴石中非结构水(主要为流体包裹体、蚀变含水矿物中的分子水)的影响,在定量计算前进行 Gauss 曲线拟合以分峰并获得每组吸收峰的积分面积.

根据 Beer Lambert 定律的积分形式:

$$c = \frac{\Delta}{l \gamma \cdot d}, \tag{1}$$

及

$$c = \{18 \times \Delta / (I' \times \gamma \times d \times \rho \times 10^3)\} \times 10^6, \quad (2)$$

分别计算样品中硬玉、石榴石、石英及金红石的结构水含量。其中: c 为结构水含量, $\times 10^{-6}$; Δ 为积分吸收面积, cm^{-2} ; I' 为积分比吸收系数 $(\times 10^{-6} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$, 对于硬玉、石榴石和石英分别为 7.09、1.39 和 4.74 (Chakraborty and Lehmann, 1976; Bell *et al.*, 1995), I' 为摩尔积分吸收系数, $\text{l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$, 金红石选为 6 540 (Hammer and Beran, 1991); γ 为方向因子, 对非均质的硬玉、金红石和石英均选取 1/3, 对于具有光学均质性的石榴石选为 1 (Paterson, 1982); d 为硬玉石英岩薄片的厚度, cm ; ρ 为金红石的密度 4.13 g/cm^3 (Cromer and Herrington, 1955)。

2 结果与讨论

对大别山超高压硬玉石英岩进行了傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析, 样品虽然取自双河和碧溪岭 2 个不同地区, 但各 NAM_s 对应的红外光谱基本相同 (除硬玉外), 其代表性图谱见图 2。硬玉中的 OH^- 吸收峰分为 3 组: (I) $3\,430 \sim 3\,460 \text{ cm}^{-1}$; (II) $3\,545 \sim 3\,575 \text{ cm}^{-1}$; (III) $3\,610 \sim 3\,640 \text{ cm}^{-1}$, 绝大多数颗粒存在组 I、II 峰, 少数颗粒存在组 II 峰。石榴石的典型 OH^- 吸收峰也有 3 组: (I) $3\,420 \sim$

$3\,450 \text{ cm}^{-1}$; (II) $3\,560 \sim 3\,590 \text{ cm}^{-1}$; (III) $3\,605 \sim 3\,635 \text{ cm}^{-1}$ 。双河地区硬玉的谱带形状既有类似于碧溪岭地区的, 也有谱带形状为图 2a 中所示, 硬玉中 OH^- 的红外图谱较为复杂, 这与硬玉的变形程度及所测硬玉颗粒的具体部位 (边部、核部、中部) 有关 (Su *et al.*, 2004)。个别硬玉和石榴石中 $3\,700 \text{ cm}^{-1}$ 的峰是由背景造成的。碧溪岭地区的硬玉, 在 $3\,730 \text{ cm}^{-1}$ 附近会产生一小峰, 是因为硬玉中存在较明显的退变质含水矿物, 如角闪石、云母等 (Miller *et al.*, 1987)。吸收峰的锐度显示了和氢缺陷相关的 O-H 伸缩振动, 而液态水在室温测量范围内会产生宽缓的谱带吸收 (Katayama and Nakashima, 2003), 由于硬玉中组 I、II 峰较为圆滑 (或尖锐) 时为流体包裹体中的分子水 (或硬玉中的结构水即羟基) 所贡献, 石榴石组 I 宽缓峰为流体包裹体中的分子水所贡献 (Rossman and Aines, 1991; Langer *et al.*, 1993; 盛英明等, 2005a)。因此, 在计算结构水含量时只考虑将结构 OH^- 吸收峰的面积相加。

金红石的特征吸收峰只有: (I) $3\,280 \sim 3\,285 \text{ cm}^{-1}$ 。峰的锐度明显, 且峰的位置相对比较固定, 有些为双肩峰。石英的吸收峰主要有: (I) $3\,195 \sim 3\,215 \text{ cm}^{-1}$ 和 (II) $3\,290 \sim 3\,310 \text{ cm}^{-1}$ 。两组小峰都不是很明显, 且组 II 峰的吸收强度一般要稍高于组 I 峰的强度。

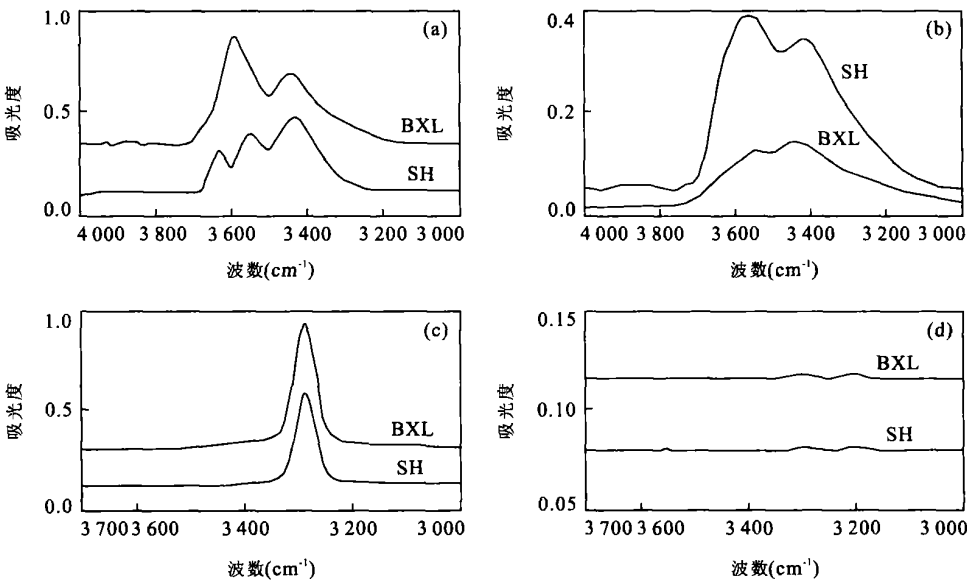


图 2 大别山超高压硬玉石英岩矿物中 OH^- 伸缩区红外光谱

Fig. 2 Representative spectra of the minerals in UHP jadeite quartzites from Dabie mountains
a. 硬玉; b. 石榴石; c. 金红石; d. 石英; “SH”和“BXL”表示红外光谱分别对应双河、碧溪岭地区的硬玉石英岩

表 1 大别山硬玉石英岩硬玉中结构水的红外吸收特征和计算结果

Table 1 FTIR analysis of jadeites from the jadeite quartzites at Dabie mountains

样品	厚度 (cm)	分析点数	组 I (3 405 ~ 3 445 cm ⁻¹)			组 II (3 555 ~ 3 595 cm ⁻¹)			组 III (3 605 ~ 3 645 cm ⁻¹)			结构水含量
			Intensity	Width	Area	Intensity	Width	Area	Intensity	Width	Area	
双河	0.022	8	—	—	—	0.143	41	13.1	0.509	65	36.7	958
碧溪岭	0.020	8	0.156	20	13.7	0.189	51	17.3	0.195	77	21.6	1 112

注: 每组峰的相对强度(Intensity)、半高宽(Width)和积分面积(Area)都是通过 Gauss 拟合而来; “—”表示第 I 峰全是流体包裹体中分子水, 八个分析点中没有属于结构水的第 I 峰, 由流体包裹体引起的第 I 组峰未考虑在内; 无论是强度(Intensity)、半高宽(Width)、积分面积(Area)还是结构水含量, 每个样品所列出的都是所有分析点的平均值 表 3、表 4 类似。

表 2 大别山硬玉石英岩石榴石中水的红外吸收特征和计算结果

Table 2 FTIR analysis of garnets from the jadeite quartzites at Dabie mountains

样品	厚度 (cm)	颗粒	组 I (3 420 ~ 3 450 cm ⁻¹)			组 II (3 560 ~ 3 590 cm ⁻¹)			组 III (3 605 ~ 3 635 cm ⁻¹)			结构水含量
			Intensity	Width	Area	Intensity	Width	Area	Intensity	Width	Area	
双河	0.022	1	0.277	280	79.6	0.202	100	23.2	0.149	108	17.5	1 331
双河	0.022	2	0.388	255	91.9	0.151	135	21.8	0.088	71	6.7	932
双河	0.022	3	0.160	196	34.5	0.189	144	28.9	0.019	101	2.2	1 017
双河	0.022	4	0.080	187	14.9	0.046	145	8.7	0.345	75	27.9	1 197
双河	0.022	5	0.173	236	42.5	0.084	92	8.9	0.285	71	21.4	990
双河	0.022	6	0.007	148	2.0	0.034	150	6.1	0.355	70	25.3	1 026
双河	0.022	7	0.486	257	126.9	0.362	100	37.5	0.075	62	4.8	1 383
双河	0.022	8	0.410	198	83.1	0.335	104	36.2	0.099	83	9.6	1 498
碧溪岭	0.020	1	0.489	205	100.8	0.234	101	24.5	0.183	85	17.6	1 514
碧溪岭	0.020	2	0.342	173	69.3	0.180	91	17.3	0.246	82	22.1	1 417
碧溪岭	0.020	3	0.080	184	14.7	0.290	80	23.5	0.228	52	12.7	1 302
碧溪岭	0.020	4	0.284	121	36.3	0.214	103	24.0	0.054	107	6.8	1 108
碧溪岭	0.020	5	0.438	200	89.4	0.263	101	26.7	0.001	85	0.10	964
碧溪岭	0.020	6	0.126	157	21.8	0.051	60	3.4	0.261	85	23.2	957
碧溪岭	0.020	7	0.370	196	76.5	0.117	103	13.0	0.162	83	14.5	989
碧溪岭	0.020	8	0.250	177	46.2	0.205	133	28.9	0.147	60	9.3	1 374

注: 每组峰的相对强度(Intensity)、半高宽(Width)和积分面积(Area)都是通过 Gauss 拟合而来; 计算结构水时要剔除流体包裹体中分子水引起的第 I 组峰。

表 3 大别山硬玉石英岩金红石中结构水的红外吸收特征和计算结果

Table 3 FTIR analysis of rutiles from the jadeite quartzites at Dabie mountains

样品	厚度 (cm)	分析 点数	组 I (3 280 ~ 3 285 cm ⁻¹)			结构 水含量
			Intensity	Width	Area	
双河	0.022	5	0.800	20.215	30.920	2 809
碧溪岭	0.020	8	0.722	18.015	33.757	3 374

注: 每组峰的强度(Intensity)、半高宽(Width)和积分面积(Area)都是通过 Peak Picking and Integration 而来。

结合 OPUS 软件并根据比尔定律对双河和碧溪岭地区硬玉石英岩中 NAMs 的结构水进行红外光谱定量分析, 选取其中具有代表性的某些颗粒的图谱计算结果列于表 1~4。值得注意的是, 在计算硬玉、金红石和石英的结构水含量时考虑了多个分析点平均化的结果, 而对于光学均质的石榴石, 每一个点的数据都是有意义的(Libowitzky and Rossman, 1996)。

由表 1 可知, 双河和碧溪岭地区硬玉中结构水的平均含量都在 $1\,000\times 10^{-6}$ 左右。氢作为点缺陷进入硬玉的机制较复杂, 前人报道了低温时氢进入单斜辉石以及氢从单斜辉石中出来的情况, 指出氢的交换受氧化-脱氢反应的控制, 氢被吸收时 Fe^{2+} 会增加的光谱学研究结果支持了这一结论(Ingrin *et al.*, 1989; Skogby and Rossman, 1989); 而且氢可以作为填隙离子进入硬玉中, O_{II} 氧位置是 OH^- 的有利位置, 由 $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ 交代产生的过剩电荷可以由阳离子空位或贫电荷的交代(例如, 三价阳离子交代硅)反应达到平衡(Ingrin and Skogby, 2000); 另外硬玉中 OH^- 谱带强度会随 Ca 含量的减少和 Na 含量的增加而增强(Su *et al.*, 2004), 说明氢的结合与硬玉中 M_{II} 位置的空位有关, 即 $\text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+}$ 。

表 2 给出了双河地区石榴石结构水含量在 $(900\sim 1\,500)\times 10^{-6}$ 之间, 而碧溪岭地区的位于

表 4 大别山硬玉石英岩石英中结构水的红外吸收特征和计算结果
Table 4 FTIR analysis of quartzs from the jadeite quartzites at Dabie mountains

样品	厚度 (cm)	分析点数	组 I (3 195 ~ 3 215 cm ⁻¹)			组 II (3 290 ~ 3 310 cm ⁻¹)			结构水含量
			Intensity	Width	Area	Intensity	Width	Area	
双河	0.022	7	0.100 0	0.500	0.045 0	0.101 7	0.803	0.075 0	3.45
碧溪岭	0.020	6	0.082 3	0.690	0.052 0	0.085 0	0.874	0.064 5	3.68

注: 每组峰的相对强度(Intensity)、半高宽(Width)和积分面积(Area)都是通过 Peak Picking and Integration 而来.

(950 ~ 1 550) × 10⁻⁶ 范围内, 2 个地区石榴石结构水含量并无明显差异, 但是对于同一地区结构水在不同石榴石颗粒中的分布却是非均匀的, 表明板块的俯冲和折返都相当迅速, 否则 H⁺ 会有足够时间达到扩散均匀(盛英明等, 2005a). 对石榴石的 X 射线和中子衍射实验研究使得交代反应 O₄H₄ → SiO₄ 被普遍认为是氢进入石榴石的主要机制(Lager *et al.*, 1989). 但是对 Dora Maira 石榴石的水合实验显示石榴石中 OH⁻ 含量增加与 IR 谱带在 3 650 cm⁻¹ 附近的吸收强度增大有关, 而同时谱带在 3 600 cm⁻¹ 附近的吸收强度却有所减少(Lu and Keppler, 1997). 这种行为说明石榴石结合氢的机制类型不只一种, 因为目前还不能够提出一种特殊而单一的 OH⁻ 结合模式用来解释谱带强度如此的变化. 最近有学者指出大别山榴辉岩石榴石中结构水的另外一种赋存形式是存在于位错管道中(刘祥文等, 2005), 而 Ingrin and Skogby (2000) 认为结构水只能以氢点缺陷形式存在于 NAMs 晶格中. 吴秀玲等(2005)用透射电镜(TEM)观测到 NAMs 中纳米-亚微米级流体包裹体(大多数为含 H₂O 包裹体, 有些为含 CO₂ 流体)常伴随有许多相互连接的位错或亚颗粒边界, 发现部分 H₂O 或 CO₂ 流体沿着位错管道渗漏和扩散. 因此, 笔者认为存在于位错管道中的只可能是流体包裹体中的水分子(Su *et al.*, 2002; 吴秀玲等, 2005).

从表 3 可看出, 无论是双河还是碧溪岭地区, 金红石作为硬玉石英岩的副矿物, 结构水含量异常丰富, 其含水量一般在 2 000 × 10⁻⁶ 以上. 金红石的 OH⁻ 浓度不仅是结晶过程中含水成分活性的一个函数, 并且与含量较少的三价和五价元素有微弱关系(Hammer and Beran, 1991). Swope and Smyth (1995)对金红石结构中的 H⁺ 进行了单晶中子衍射和 X 射线衍射的研究, 并确定 H⁺ 在金红石结构中的主要位置是位于阳离子八面体的公共角边处(0.42, 0.50, 0.00), 少量的结构上束缚于金红石的 H⁺ 并不会较大幅度地影响金红石自身的晶格结构.

根据表 4, 石英中也含有微量的结构水, 并且 2 个地区的石英中结构水含量都在 (3 ~ 4) × 10⁻⁶. 氢进入石英时主要是在 Al、B 等元素的阳离子交代 Si 过程中电价补偿达到平衡的(Anies and Rossman, 1984). 尽管石英是当前红外光谱结构水研究比较深入的矿物之一, 但是作为大别山超高压硬玉石英岩的主矿物, 目前尚未见其有关石英中结构水定量分析的详尽报道. 大别山超高压硬玉石英岩石英中结构水的吸收峰强度和大别山超高压榴辉岩石英(Zhang *et al.*, 2001; 章军峰等, 2000)的吸收峰强度都非常弱, 说明这些石英都是在相对封闭和干燥的环境中结晶形成的.

比较双河和碧溪岭 2 个地区的硬玉石英岩 NAMs 中结构水含量, 各 NAMs 中结构水基本上相同. 由于 NAMs 中结构水含量受内、外 2 种因素的控制(Skogby *et al.*, 1990), 由晶体化学所限定的结构条件(内部控制)是类似的, 那么说明外部的历史地质环境(主要是包括温度、压强等对 H₂O 逃逸度、H₂ 逃逸度的影响)也有一定的可比性. 根据双河硬玉石英岩中主要矿物的体积组成比(王璐等, 2004), 并利用各 NAMs 结构水的红外光谱定量分析结果, 推算出双河硬玉石英岩全岩含水量大约在 (490 ~ 600) × 10⁻⁶ 之间; 盛英明等(2005a)计算双河榴辉岩全岩含水量为 (300 ~ 750) × 10⁻⁶ (两者均未考虑副矿物金红石中结构水的贡献). 同一地区不同岩石结构水含量接近, 可能是因为双河超高压硬玉石英岩和榴辉岩都具有区域规模的超高压变质且为伴生关系, 具有相似的历史演化过程(You *et al.*, 1996); 而且硬玉石英岩的主要水载体是硬玉和石榴石, 榴辉岩的主要水载体是绿辉石和石榴石. 作为单斜辉石的硬玉和绿辉石结合氢的机制又是类似的(Skogby and Rossman, 1989; Skogby *et al.*, 1990; Su *et al.*, 2004). 根据碧溪岭硬玉石英岩中各矿物的体积百分比(程裕淇等, 2002), 得出该地区硬玉石英岩全岩结构水含量为 545 × 10⁻⁶ (计算时考虑了金红石, 其对全岩结构水贡献为 28 × 10⁻⁶).

盛英明等(2005b)对南大别碧溪岭榴辉岩中石榴石和绿辉石的配套分析显示,榴辉岩全岩的携水量可达 1000×10^{-6} (未考虑金红石中结构水的贡献).由此可见,结构水的含量在同一地区不同岩石中(或石榴石在同一样品不同颗粒间)表现出较大的差异,反映了原岩中水含量的不均一分布,这种不均一性也揭示了榴辉岩原岩经历的水-岩交换作用的方式、超高压变质过程中流体的活动范围以及主体岩石的快速折返.而双河和碧溪岭 2 个地区的硬玉石英岩全岩含水量差异比较小,表明在超高压硬玉石英岩的形成过程中,至少有数百 $\times 10^{-6}$ 的水可以通过硬玉、石榴石、石英和金红石等 NAMs 这样的载体进入地球深部,并且其形成和演化过程中可能处于相似的地球物理化学环境.

FTIR 实验分析肯定了硬玉和石榴石中都表现出典型的分子水的伸缩振动频率,根据硬玉石英岩岩相学特征(硬玉、石榴石等后成合晶冠状体或退变质;硬玉或石榴石颗粒内微裂隙中角闪石+斜长石+磁铁矿合晶)以及前人通过显微分析和 TEM 观察发现硬玉石英岩中存在含水流体包裹体的研究成果(韩郁菁等, 1997; Fu *et al.*, 2001; 吴秀玲等, 2005),可以推测出大别山硬玉石英岩在早期退变质过程中存在局部流体的活动.但是前人关于双河和碧溪岭超高压变质岩氧同位素研究资料指出在高压超高压变质作用以及早期的退变质阶段其氧同位素是平衡的(Zheng *et al.*, 1998),表明这一过程没有外来流体的介入.因此,结构水与早期退变质流体可能具有一定渊源关系. Su *et al.* (2004) 对大别山硬玉石英岩中的硬玉进行了观察,发现结构水含量与硬玉的成分及变形程度有一定的相关性.无论是硬玉还是石榴石,早期折返过程中逃逸出来的 H^+ 可能构成了早期退变质流体的一部分(Ingrin and Skogby, 2000; Zheng *et al.*, 2003; Su *et al.*, 2004; 盛英明等, 2005a; 夏群科, 2005),这些结构水在一定程度上影响和控制了超高压变质矿物的变形机制(Zhang *et al.*, 2005; 章军峰等, 2005).从晶体缺陷及变形的角度来看,大别山超高压变质岩 NAMs 中结构水的意义在于:峰期超高压变质作用时, NAMs 中点缺陷 H^+ 的溶度达到最大,可能会使 NAMs 晶胞体积变化达到最大,如金红石中交代反应: $H^+ + Fe^{3+} = Ti^{4+}$, 会因为较大铁阳离子的出现使晶胞体积变大,但不至于使晶格扭曲(如氧的位置、键角基本不会变)(Swope and Smyth, 1995; Ingrin and

Skogby, 2000);而且会使 NAMs 的流变强度降低(Su *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2005; 章军峰等, 2005),促进其塑性变形,如在光学显微镜下观察到硬玉石英岩中本身刚性极强的石榴石形态呈拉长压扁状;在 NAMs 随主岩折返时,压强降低, H^+ 向外扩散,有部分结构水转变为早期退变质流体,此时点缺陷转变为晶胞体缺陷水分子包裹体,可促进 NAMs 发生退变质作用(Su *et al.*, 2004; 盛英明等, 2005a).另外, NAMs 中所保存的结构水含量(即 H^+ 的溶度)为定量估算峰期变质作用时压强的下限值提供了信息.

3 结语

大别山双河和碧溪岭地区的超高压硬玉石英岩中 NAMs 普遍含有以 OH^- 形式存在的结构水. FTIR 分析显示, 2 个地区的超高压硬玉石英岩全岩含水量分别为 $(490 \sim 600) \times 10^{-6}$ 和 545×10^{-6} , 不同地区同一种 NAMs 中结构水含量基本相同.硬玉、石榴石和金红石的结构水含量分别为约 1000×10^{-6} 、 $(900 \sim 1600) \times 10^{-6}$ 和 $> 2000 \times 10^{-6}$, 各样品颗粒结构水的分布不均匀,石英中基本不含或仅含微量水($< 4 \times 10^{-6}$).该结果表明在高压-超高压变质岩的形成过程中,地壳或原岩中的水可以通过这些超高压变质岩中的 NAMs 携带到地球深部.

结构水与高压超高压变质岩俯冲、抬升及其退变质的关系密切,从微观尺度研究结构水的分布状态,可以为揭示高压超高压变质岩的形成条件、构造演化动力学过程提供重要依据.结构水的量化特征反映了特定的结晶环境.对大别山高压超高压变质岩典型 NAMs 中结构水进行定量测定,并研究结构水与 H_2O 流体之间的关系、与寄主矿物之间的元素交流以及对寄主矿物甚至主体岩石形变的作用,将这些结果反馈到特定的历史背景下,可以探讨其对原岩、板块的俯冲和折返、甚至整个地幔和地壳的影响.

致谢:红外光谱分析是在中国科学院中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室的 Nicolet 5700 型 Fourier 变换显微红外光谱仪上完成的,得到了中国科学技术大学地球和空间科学学院夏群科教授、盛英明博士和中国地质大学(武汉)张保民教授的指导和帮助,在此一并感谢!

References

Anies, R. D., Rossman, G. R., 1984. Water in minerals? A

- peak in the infrared. *J. Geophys. Res.*, 89: 4059–4071.
- Bell, D. R., Ihinger, P. D., Rossman, G. R., 1995. Quantitative analysis of trace OH^- in garnet and pyroxenes. *Am. Mineral.*, 80: 465–474.
- Chakraborty, D., Lehmann, G., 1976. Distribution of OH^- in synthetic and natural quartz crystals. *J. Solid State Chem.*, 17: 305–311.
- Cheng, Y. Q., Zhuang, Y. X., Gao, T. S., et al., 2002. Lithology and protolith of HP UHP eclogites facies metamorphic rocks and relevant rocks of the Changpu Bixiling area, Dabie mountains. *Acta Geologica Sinica*, 76(1): 1–14 (in Chinese with English Abstract).
- Cromer, D. T., Herrington, K., 1955. The structures of anatase and rutile. *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 4708–4709.
- Fu, B., Touret, J. L. R., Zheng, Y. F., 2001. Fluid inclusions in coesite bearing eclogites and jadeite quartzite at Shuanghe, Dabie mountains (China). *J. Metamorphic Geol.*, 19: 529–545.
- Hammer, V. M. F., Beran, A., 1991. Variations in the OH^- concentration of rutiles from different geological environments. *Mineral. Petrol.*, 45: 1–9.
- Han, Y. J., Zhang, Z. M., Liu, R., 1997. Fluid inclusions in coesite bearing jadeite quartzite from Shuanghe, Anhui Province. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 22: 322–326 (in Chinese with English Abstract).
- Ingrin, J., Latrous, K., Doukhan, J. C., et al., 1989. Water in diopside: An electron microscopy and infrared spectroscopy study. *Eur. J. Mineral.*, 1: 327–341.
- Ingrin, J., Skogby, H., 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper mantle minerals: Concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.*, 12: 543–570.
- Katayama, I., Nakashima, S., 2003. Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: Evidence for H_2O transport into the mantle. *Am. Mineral.*, 88: 229–234.
- Lager, G. A., Armbruster, T., Rotella, F. J., et al., 1989. OH^- substitution in garnets: X ray and neutron diffraction, infrared, and geometric modelling studies. *Am. Mineral.*, 74: 840–851.
- 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^- , H_2O , and FeTi charge transfer. *Eur. J. Mineral.*, 5: 1091–1100.
- Li, X. P., Li, Y. L., Shu, G. M., 2005. Breakdown of lawsonite subsequent to peak UHP metamorphism in the Dabie terrane and its implication for fluid activity. *Chinese Science Bulletin*, 50(13): 1366–1372.
- Libowitzky, E., Rossman, G. R., 1996. Principles of quantitative absorbance measurement in anisotropic crystals. *Phys. Chem. Mineral.*, 23: 319–327.
- Liou, J. G., Zhang, R. Y., Jahn, B. M., 1997. Geochemistry and isotope data on an ultrahigh pressure jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie mountains, eastern China. *Lithos*, 41: 59–78.
- 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): 399–404 (in Chinese with English abstract).
- Lu, R., Keppler, H., 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 129: 35–42.
- Luth, R. W., Virgo, D., Boyd, F. R., et al., 1990. Ferric iron in mantle derived garnets. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104: 56–72.
- Miller, G. H., Rossman, G. R., Harlow, G. E., 1987. The natural occurrence of hydroxide in olivine. *Phys. Chem. Minerals*, 19: 1155–1164.
- Paterson, M., 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull. Mineral.*, 105: 20–29.
- Rossman, G. R., Aines, R. D., 1991. The hydrous components in garnets: Grossular hydrogrossular. *Am. Mineral.*, 76: 1153–1164.
- 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.
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Hao, Y. D., et al., 2005a. Water in UHP eclogites at Shuanghe, Dabie mountains: 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., Ding, Q., et al., 2005b. Water in garnets from Dabie mountains eclogites: FTIR analysis. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(4): 334–340 (in Chinese with English abstract).
- Skogby, H., Bell, D. R., Rossman, G. R., 1990. Hydroxide in pyroxenes: Variations in the natural environment. *Am. Mineral.*, 75: 764–774.
- Skogby, H., Rossman, G. R., 1989. OH^- in pyroxene: An experimental study of incorporation mechanism and stability. *Am. Mineral.*, 74: 1059–1069.
- Su, W., Ji, Z. P., You, Z. D., et al., 2004. Distribution of hydrous components in jadeite of the Dabie mountains. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222(1): 85–100.

- Su, W., You, Z. D., Cong, B. L., et al., 2002. Cluster of water molecules in garnet from ultrahigh pressure eclogites. *Geology*, 30(7): 611–614.
- Su, W., You, Z. D., Cong, B. L., et al., 2003. Roles of water in deformed omphacite in UHP eclogite from the Dabie mountains, eastern China. *Acta Geologica Sinica*, 77(3): 320–325.
- Swope, R. J., Smyth, J. R., 1995. H^+ in rutile type compounds: Single crystal neutron and X ray diffraction study of H in rutile. *Am. Mineral.*, 80: 448–453.
- Wang L., Jin, Z. M., Liu, X. W., et al., 2004. Microfabric characteristics of ultrahigh pressure jadeite quartzite and its rheology significances in Shuanghe, Dabie mountains. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 29(3): 293–302 (in Chinese with English abstract).
- Wilkins, R. W., Sabine, W., 1973. Water content of some nominally anhydrous silicates. *Am. Mineral.*, 58: 508–516.
- Wu, X. L., Meng, D. W., Han, Y. J., et al., 2005. Nano scale fluid inclusions in quartz of jadeite quartzite at Shuanghe, Dabie mountains. *J. Mineral. Petrol.*, 25(2): 7–10 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Q. K., 2005. Water in the deep subducted continental plate: Message from NAMs. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 24(1): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Q. K., Chen, D. G., Guo, L. H., 1998. Structural OH^- in mantle derived clinopyroxene megacrysts from Nushan. *Chinese Science Bulletin*, 43(20): 1742–1745.
- Xia, Q. K., Chen, D. G., Rossman, G. R., 2000. An important carrier for HP UHP metamorphic fluids: Nominally anhydrous minerals. *Geological Review*, 46: 461–465 (in Chinese with English abstract).
- You, Z. D., Han, Y., Yang, W., et al., 1996. The high pressure and ultra high pressure metamorphic belt in the east Qinling and Dabie mountains China. China University of Geosciences Press, Wuhan, 1–150.
- Zhang, J. F., Jin, Z. M., Green II, H. W., et al., 2001. Hydroxyl in continental deep subduction zone: Evidence from UHP eclogites of the 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(7): 685–690.
- Zheng, Y. F., Fu, B., Li, Y. L., et al., 1998. Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ultrahigh pressure eclogites from the Dabie mountains and the Sulu terrane. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 155: 113–129.
- Zheng, Y. F., Fu, B., Gong, B., et al., 2003. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie Sulu orogen in China: Implications for geodynamics and fluid regime. *Earth Science Reviews*, 62: 105–161.

附中文参考文献

- 程裕淇, 庄育勋, 高天山, 等, 2002. 大别山蓴蒲—碧溪岭地区高压—超高压榴辉岩相变质岩和有关岩石的岩石类型及其原岩性质. *地质学报*, 76(1): 1–14.
- 韩郁菁, 张泽明, 刘嵘, 1997. 安徽双河含柯石英硬玉石英岩中流体包裹体的研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 22(3): 322–326.
- 李旭平, 李一良, 舒桂明, 2005. 大别山黄镇榴辉岩和蓝晶石—石英脉中硬柱石分解的岩石学研究及其流体活动意义. *科学通报*, 50(10): 1000–1006.
- 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): 399–404.
- 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, 郝艳东, 等, 2005a. 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.
- 盛英明, 夏群科, 丁强, 等, 2005b. 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.
- 王璐, 金振民, 刘祥文, 等, 2004. 大别山双河超高压硬玉石英岩显微组构特征及其流变学意义. *地球科学——中国地质大学学报*, 29(3): 293–302.
- 吴秀玲, 孟大维, 韩郁菁, 等, 2005. 大别山双河硬玉石英岩中的纳米—亚微米级流体包裹体. *矿物岩石*, 25(2): 7–10.
- 夏群科, 2005. 大陆深俯冲过程中的水: “名义上无水矿物 (NAMs)” 的信息. *矿物岩石地球化学通报*, 24(1): 1–6.
- 夏群科, 陈道公, 郭立鹤, 1998. 女山幔源单斜辉石巨晶中的结构 OH. *科学通报*, 43(16): 1764–1767.
- 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: 461–465.
- 章军峰, 金振民, Green II, H. W., 等, 2000. 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*, 45(17): 1889–1894.
- 章军峰, 金振民, Green II, 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.