

doi:10.3799/dqkx.2016.080

# 单斜辉石中石英出溶体的显微结构和成因机制

徐海军<sup>1</sup>, 赵素涛<sup>2</sup>, 武云<sup>1,3</sup>

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074
2. 中国地质大学地球物理与空间信息学院, 湖北武汉 430074
3. 中国地质大学计算机学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 矿物出溶结构保存有早期母体矿物的物理化学条件信息, 对其开展研究不仅有助于了解寄主岩石的来源深度, 而且有助于研究减压折返的动力学演化过程。在世界许多高压—超高压带的榴辉岩和石榴辉石岩中, 人们普遍发现单斜辉石中有定向排列的针状或棒状 SiO<sub>2</sub> 析出物, 其矿物相主要为  $\alpha$  石英, 有时会伴生钙质角闪石等含水矿物。这些定向针状或棒状体通常平行于单斜辉石  $c[001]$  轴方向延伸, 石英长轴可以为其  $c[0001]$  轴或  $a[11\bar{2}0]$  轴。电子背散射衍射 (EBSD) 测试结果表明, 多数石英 (96%) 析出物与寄主单斜辉石具有结晶学取向关系: (1) 50% 的石英  $c$  轴平行, 并且  $[0001]_{Qz} // [001]_{Cpx}$ ; (2) 35% 的石英至少有一个  $a$  轴平行, 并且  $[11\bar{2}0]_{Qz} // [001]_{Cpx}$ ; (3) 11% 的石英至少有一个  $s\{11\bar{2}1\}$  面平行, 并且  $(11\bar{2}1)_{Qz} // (100)_{Cpx}$ 。钙质角闪石析出物与寄主单斜辉石也具有密切结晶学取向关系:  $(100)_{Amp} // (100)_{Cpx}$ 、 $[010]_{Amp} // [010]_{Cpx}$ 、 $[001]_{Amp} // [001]_{Cpx}$ 、 $[100]_{Amp} \wedge [100]_{Cpx} \approx 32^\circ$ 。上述定量显微构造证据表明, 单斜辉石中定向石英析出物是由出溶作用所形成, 并且多数石英出溶体形成于  $\alpha$  石英稳定域, 已有高温高压实验研究数据表明, 单斜辉石中空位的形成和钙埃斯科拉组分 (CaEs) 的含量均受化学组成、压力、温度等多种因素综合影响: 单斜辉石中 CaEs 含量对化学组成非常敏感, 并受到共生矿物体系中自由 SiO<sub>2</sub> 相和蓝晶石共同缓冲; 相同化学组成和等压条件下, CaEs 含量总体上随温度升高缓慢降低; 相同化学组成和等温条件下, CaEs 含量在 <6 GPa 区间随压力升高而增加, 在 >6 GPa 区间随压力升高而降低。单斜辉石定向 SiO<sub>2</sub> 析出物的形成可能涉及多种因素, 高压只是其中必要条件之一。榴辉岩质单斜辉石中“石英±角闪石”析出物很可能形成于开放体系, 与熔流体活动密切相关, 涉及多阶段物质扩散、晶体成核生长、重结晶、退变质反应等复杂作用过程。单斜辉石中定向 SiO<sub>2</sub> 析出物的显微结构特征并非超高压岩石的必要条件, 这种特殊显微结构也不能作为证明超高压的充分条件。

**关键词:** 超高压变质作用; 单斜辉石; 石英出溶体; 电子背散射衍射; 拓扑结构; 岩石学。

中图分类号: P583; P588.34

文章编号: 1000-2383(2016)06-0948-23

收稿日期: 2016-01-25

## Microstructure and Mechanism of Quartz Exsolution in Clinopyroxene

Xu Haijun<sup>1</sup>, Zhao Sutao<sup>2</sup>, Wu Yun<sup>1,3</sup>

1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Institute of Geophysics and Geomatics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
3. College of Computer Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Exsolution lamellae-bearing minerals preserve information on the physicochemical conditions of the precursor homogeneous host and are helpful in understanding the subduction depth as well as the processes of decompression recorded in the host rocks during exhumation. Oriented silica precipitates in clinopyroxene have been reported widely in eclogite and garnet pyroxenite from high pressure and ultrahigh pressure metamorphic terranes around the world. Most of such silica precipitates are identified as  $\alpha$ -quartz which in part coexist with hydrous minerals such as calcic amphibole. Such oriented precipitates are elongated parallel to the  $c$ -axis of host clinopyroxene, while the long axes of quartz being either  $c[0001]$  or  $a[11\bar{2}0]$ . Electron backscatter diffraction (EBSD) analyses demonstrate that the majority (96%) of quartz precipitates have topotactic relationships with their host clinopyroxenes. Three types of crystallographic topotactic relationships have been identified between quartz and host cli-

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (Nos. 41272080, 41204060, 41172070); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (No. 20120145120003)。

**作者简介:** 徐海军 (1978—), 男, 副教授, 博士, 主要从事显微构造和大陆深部构造研究。E-mail: hj\_xu@sina.com

**引用格式:** 徐海军, 赵素涛, 武云, 2016. 单斜辉石中石英出溶体的显微结构和成因机制. 地球科学, 41(6): 948—970.

nopyroxene; (1) 50% quartz precipitates share the same orientation for the  $c$ -axes with  $[0001]_{\text{Qz}}//[001]_{\text{Cpx}}$ ; (2) 35% quartz precipitates share the same orientation for the  $a$ -axes with  $[\bar{1}1\bar{2}0]_{\text{Qz}}//[001]_{\text{Cpx}}$ ; and (3) 11% quartz precipitates share the same orientation for the  $s$ -planes with  $(11\bar{2}1)_{\text{Qz}}//(100)_{\text{Cpx}}$ . Other quartz axes and planes disperse in large or small girdles around the shared axes or planes. Calcic amphibole precipitates also have a strong crystallographic relationship with host clinopyroxene, *i. e.*,  $(100)_{\text{Amp}}//(100)_{\text{Cpx}}$ ,  $[010]_{\text{Amp}}//[010]_{\text{Cpx}}$ ,  $[001]_{\text{Amp}}//[001]_{\text{Cpx}}$ ,  $[100]_{\text{Amp}} \wedge [100]_{\text{Cpx}} \approx 32^\circ$ . The results provide quantitative microstructural evidence supporting an exsolution origin for oriented quartz needles/rods in clinopyroxene and demonstrate that the exsolution of quartz from clinopyroxene occurred within the stability field of  $\alpha$ -quartz rather than coesite. Integrated analyses of published high pressure and high temperature experiments show that the cation vacancy and Ca-Eskola (CaEs) component in clinopyroxene are affected by bulk chemistry, pressure and temperature. The solubility of  $\text{SiO}_2$  in clinopyroxene are sensitive to bulk chemistry, and the CaEs content in clinopyroxene at high pressure conditions is buffered by free silica phase and kyanite. The CaEs contents in clinopyroxene depend strongly on pressure, which shows rapid increase with pressure up to 6 GPa and then decrease with pressure. By contrast, the CaEs contents in clinopyroxene decrease slightly with temperature which indicates that the effect of temperature is relatively weak. On the basis of the above integrated analyses on high pressure experiments and observations on mineral association and microstructural results from natural samples, we suggest that the formation mechanism of the oriented silica in clinopyroxene is more complicated than we might initially assume. The oriented precipitates of  $\alpha$ -quartz and calcic amphiboles in host clinopyroxene are probably formed during multi-stage mechanism involving exsolution, diffusion and exchange of multiple substances, nucleation and growth, recrystallization and some retrograded reactions, which are probably promoted by supercritical fluid or partial melting during exhumation. This study suggests that the texture of oriented quartz precipitates in clinopyroxene is neither necessary nor sufficient for UHP rocks, *i. e.*, it cannot be used as an indisputable UHP-indicator.

**Key words:** ultrahigh pressure metamorphism; clinopyroxene; quartz exsolution; EBSD; topotaxy; petrology.

20 世纪 80 年代早期和 20 世纪 90 年代初,柯石英(Chopin, 1984; Smith, 1984)和金刚石(Sobolev and Shatsky, 1990; Xu *et al.*, 1992)相继在变质表壳岩中被发现,证明大陆碰撞造山过程中部分陆壳岩石曾经俯冲到 80~120 km 的地幔深度而后再折返回地表. 这些发现改变了人们对有关固体地球科学的认知,掀起了全球超高压变质和大陆深俯冲研究的热潮,促进了板块构造理论与大陆动力学研究(郑永飞等, 2013). 30 年来,在全球已发现的 22 条超高压变质带中,除了柯石英和金刚石两种典型超高压指示矿物外,前人还发现许多特殊矿物出溶结构(Zhang and Liou, 1999; 游振东等, 2007; 刘良等, 2009). 例如:石榴子石出溶辉石+金红石+磷灰石+角闪石,橄榄石出溶钛铁矿+磁铁矿,榴石出溶柯石英,石英出溶尖晶石+蓝晶石,透辉石出溶斜顽辉石,单斜辉石出溶钾长石+金云母,单斜辉石出溶石英+钙质角闪石. 这些特殊矿物出溶结构可能保存有早期母体矿物的化学组成及其所经历的温度、压力等信息,对其显微结构、形成机制及其相关动力学过程的研究,不仅可以限定陆壳俯冲深度,而且有助于理解大陆深俯冲—折返的动力学过程和机制,因而长期受到高度关注(刘良等, 2009; Dobrzhinetskaya and Faryad, 2011).

在世界许多高压—超高压带的榴辉岩和石榴辉石岩中,人们普遍发现单斜辉石中有定向排列的针状或棒状  $\text{SiO}_2$  析出物. 这些定向  $\text{SiO}_2$  析出物主要为  $\alpha$  石英,有时伴生有钙质角闪石、云母等含水矿物. 目前较为普遍的观点为,单斜辉石中定向  $\text{SiO}_2$  析出物源于早期非化学计量超硅单斜辉石中钙埃斯科拉(Ca-Eskola, 简称 CaEs)端元组分的分解反应(Smith, 1984, 1988; Bakun-Czubarow, 1992; Gayk *et al.*, 1995; Liou *et al.*, 1998; Tsai and Liou, 2000; Liati *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2002). 其退变质分解化学式可以表示为:



其中,  $\square$  表示阳离子空位,  $\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  是辉石中 CaEs 端元组分,  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  是钙切尔马克(Ca-Tschermak, 简称 CaTs)端元组分. 这种解释的理论依据主要基于高温高压实验研究. Eskola(1921)在挪威榴辉岩研究中报道了一种伪硬玉分子  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , 随后被命名为钙埃斯科拉辉石(Khanukhova *et al.*, 1976). 这种辉石偏离化学式  $\text{M}(1)\text{M}(2)\text{T}_2\text{O}_6$ , 出现阳离子空位/缺陷(总阳离子数在给定 6 个 O 的情况下小于 4), 可以用 CaEs 端元组分来描述. Mao(1971)在硬玉—钙长石体系的高温高压实验研究中发现,硬玉钙切尔马克质单

斜辉石在 4 GPa、1 100~1 700 °C 条件下超硅(SiO<sub>2</sub>)质量含量高达 7.5%，并且硅在这种单斜辉石中的溶解度在高于 2.5 GPa 的情况下随着压力增大而增加。随后类似的实验结果相继被报道，例如：Wood and Henderson(1978)在 2.5~3.2 GPa、1 400~1 500 °C 合成了透辉石钙切尔马克质单斜辉石，Gasparik(1985, 1986)在 2.5~3.1 GPa、1 400 °C 合成了钙切尔马克质和钙埃斯科拉质单斜辉石，Zharikov *et al.* (1984)在 3.5~7.0 GPa、1 200 °C 合成了透辉石埃斯科拉质单斜辉石。与此同时，自然界含有 CaEs 组分的单斜辉石首先在金刚石包裹体和伯利岩中的榴辉岩捕虏体中被发现，其摩尔含量为 17%~23% (Sobolev *et al.*, 1968; Smyth, 1980; Harlow, 1999)。随后，研究人员在高压—超高压变质带中也发现许多定向石英棒状体的单斜辉石都含有一定量的 CaEs 端元组分 (Gayk *et al.*, 1995; Katayama *et al.*, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002; 梁金龙等, 2006)。鉴于上述高温高压实验研究和自然界的发现，人们普遍认为单斜辉石中定向石英针状/棒状体源于柯石英稳定域条件下的超硅单斜辉石，因此能够用来作为超高压变质的可靠识别标志 (Tsai and Liou, 2000; Liati *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2002; Janák *et al.*, 2004)。

然而，上述成因机制无法解释许多单斜辉石含有定向石英棒状体却几乎不含 CaTs 组分 (Katayama *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2002, 2005; 梁金龙等, 2006)，并且从化学平衡角度很难解释“石英+钙质角闪石”的交生结构 (Page *et al.*, 2005; Konzett *et al.*, 2008b; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015) 以及大量与石英棒状体伴生的固相—液相包裹体 (Zhang *et al.*, 2007, 2011b)。一些研究者提出钙质角闪石的出现需要流体参与反应，“石英+钙质角闪石”定向交生结构与单斜辉石 CaEs 组分的分解反应无关，而是形成于开放体系中涉及流体的分解反应 (Miller *et al.*, 2005; Page *et al.*, 2005; Konzett *et al.*, 2008b; Proyer *et al.*, 2009)。Shau *et al.* (2005) 则提出双阶段生长机制来解释苏鲁超高压榴辉岩中形成的“石英+钙质角闪石”定向交生结构：第一阶段，含 CaEs 组分的单斜辉石降压出溶 SiO<sub>2</sub>；第二阶段，单斜辉石在退变质过程中沿着石英和单斜辉石颗粒边界分解形成“石英+角闪石”共生结构。Day and Mulcahy (2007) 分析指出，“过剩硅”在化学计量和非化学计量 (non-stoichiometric) 的辉石中都能够出现，榴辉岩中有 3 种机制可以形成自

由硅：非化学计量辉石的空位消耗、辉石或石榴石含钛矿物相的分解以及一些副矿物相与辉石或石榴石的反应。与此同时，前人在一些非超高压单斜辉石中也发现了定向石英针状/棒状体 (Gayk *et al.*, 1995; Konzett *et al.*, 2008b; Miller *et al.*, 2005; Page *et al.*, 2005; Proyer *et al.*, 2009)。因此，Klemd (2003) 和 Page *et al.* (2005) 提出单斜辉石中定向石英析出物不能作为超高压变质的可靠标志。

由此可见，有关单斜辉石中定向 SiO<sub>2</sub> 析出物的研究还存在很大争议，其主要争议在于：单斜辉石中定向石英棒状体是否系出溶成因；其形成机制、关键控制因素和动力学过程是什么；其来源深度（压力）是多少，能否作为超高压变质作用的可靠识别标志。这些争议需要通过综合定量的显微结构分析、矿物微区成分分析和高温高压实验来检验或约束。本文基于数年来相关研究数据，结合国内外最新研究进展，侧重阐述和探讨单斜辉石出溶石英的岩石学、矿物学、实验岩石学和显微构造特征，并在此基础上讨论其成因机制和地质意义。

## 1 岩相学和矿物化学

### 1.1 岩石类型

单斜辉石具有定向 SiO<sub>2</sub> 析出物的显微结构在世界许多地区都有报道，以高压—超高压变质带的榴辉岩和石榴辉石岩中最为常见和典型。按照产出构造背景和温压条件，这些寄主岩石可以被分为 4 种主要类型：(1) 超高压变质带的榴辉岩或石榴辉石岩，例如挪威加里东造山带西片麻岩区超高压榴辉岩 (Smith and Cheeney, 1980, 1984; Terry and Robinson, 2001)、瑞士西阿尔卑斯提契诺州 Alpe Arami 石榴二辉橄榄岩体中的榴辉岩透镜体 (Green *et al.*, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002)、哈萨克斯坦 Kokchetav 地体与含金刚石片麻岩互层产出的榴辉岩 (Katayama *et al.*, 2000) 和含金刚石的石榴辉石岩 (Hill *et al.*, 2013)、中国西天山超高压变质带榴辉岩 (Zhang *et al.*, 2002, 2005)、大别—苏鲁超高压变质带的榴辉岩 (Tsai and Liou, 2000; 王璐等, 2003; Shau *et al.*, 2005; 梁金龙等, 2006; Zhang *et al.*, 2007, 2011b; 刘贻灿等, 2009; Xu *et al.*, 2015) 和石榴辉石岩 (苏文等, 2001)；(2) 金伯利岩中的超高压捕虏体，例如西伯利亚 Yakutia 地区 Zagadochnaya 金伯利岩筒中的榴辉蓝晶岩 (Sobolev *et al.*, 1968) 和南非金伯利岩筒中的榴辉

岩质包裹体(Smyth, 1980); (3) 高压榴辉岩, 例如美国北卡罗来纳州 Eastern Blue Ridge 高压榴辉岩 (Page *et al.*, 2005)、斯洛文尼亚东阿尔卑斯 Pohorje Mountains 高压榴辉岩 (Miller *et al.*, 2005); (4) 高压麻粒岩, 例如德国巴伐利亚 Münchberg 地体高压麻粒岩 (Gayk *et al.*, 1995)。

上述发现表明, 单斜辉石含定向  $\text{SiO}_2$  析出物的显微结构总是与高压和超高压岩石的生成密切相关。笔者从归纳逻辑角度分析, 这种显微结构特征应该具有高压属性。当然, 需要指出的是, 前人数年来对大量超高压岩石薄片的观察分析进一步证实, 并非所有高压—超高压榴辉岩或辉石岩中的单斜辉石都具有这种特殊显微结构(王璐等, 2003; 梁金龙等, 2006)。因此, 高压很可能只是形成单斜辉石这种特殊结构的一个必要非充分条件。

## 1.2 析出物的矿物相及其共生组合

单斜辉石中的定向  $\text{SiO}_2$  针状/棒状体主要为  $\alpha$  石英; 石英通常以单独相出现, 也可以与钙质角闪石、金云母、多硅白云母和多种固体—流体包裹体共生。人们依据其共生/伴生组合情况, 可以将其分为: 柯石英+金云母 (Zhu and Ogasawara, 2002)、石英+柯石英 (Zhang *et al.*, 2005)、石英 (Smith, 1984; Gayk *et al.*, 1995; Katayama *et al.*, 2000; Tsai and Liou, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002)、石英+金云母 (Dobrzhinetskaya *et al.*, 2009)、石英+钙质角闪石 (Liati *et al.*, 2002; Miller *et al.*, 2005; Page *et al.*, 2005; Shau *et al.*, 2005; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015)、石英+角闪石+斜长石+紫苏辉石 (刘贻灿等, 2009; Liu *et al.*, 2011)、石英+金红石+流体包裹体 (Klemd, 2003)、石英+固体包裹体 (石盐、方解石、不透明矿物和未知矿物相)+流体包裹体 (Zhang *et al.*, 2007, 2011b)、角闪石+钛铁矿 (Chen and Xu, 2005)、角闪石+钠长石 (刘祥文和金振民, 2008) 以及热液石英 (keatite, silica K)/正方硅石 (Hill *et al.*, 2013)。

许多寄主榴辉岩和石榴辉石岩都经历过超高压变质阶段, 其单斜辉石中  $\text{SiO}_2$  析出体理论上应该在不同温压条件下呈现多种矿物相。笔者从已有报道来看, 单斜辉石中定向  $\text{SiO}_2$  析出体的矿物相包括  $\alpha$  石英、热液石英和柯石英。其中, 热液石英和柯石英属于亚稳态相, 只有个别报道。值得注意的是, 有关单斜辉石出溶柯石英的证据主要来自拉曼光谱 (Zhang *et al.*, 2005), 笔者建议通过透射电镜或者

电子背散射衍射 (EBSD) 等方法来进一步确证。当然, 单斜辉石中早期析出的高压相  $\text{SiO}_2$  微晶容易发生低压相变或重结晶, 难以保留下来, 也为单斜辉石中定向  $\text{SiO}_2$  析出物以  $\alpha$  石英针状/棒状体为主的现象提供了一种解释。此外, 近年来越来越多的研究表明, 单斜辉石中定向石英析出体往往共生一些角闪石、云母等含水矿物。一些学者指出, 单斜辉石中定向石英+角闪石析出体可能是一种普遍现象, 只是由于其在常规光学显微镜观察中容易被忽略 (Page *et al.*, 2005; Shau *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2015)。

图 1 是榴辉岩单斜辉石中石英析出体的光学显微镜和电子背散射图像。南大别双河榴辉岩 (RP-28) 主要由石榴子石和绿辉石以及少量石英、金红石和多硅白云母组成, 岩石相对新鲜, 仅在石榴子石与绿辉石颗粒边界处有窄细退变质反应边。绿辉石呈半自形板状, 其中含丰富定向排列的石英析出体 (图 1a)。放大后图像显示, 这些石英呈不同长度和宽度的针状、棒状或片柱状形态, 其长轴延长方向平行寄主单斜辉石  $c$  [001] 方向 (图 1b)。另一块样品来自苏鲁威海刘公岛弱退变质榴辉岩 (WH08-4), 矿物组成为石榴子石和单斜辉石以及少量石英、角闪石、斜长石、云母和金红石, 角闪石主要沿着石榴子石与单斜辉石颗粒边界分布, 单斜辉石中含有若干定向粗大石英棒状体和大量细小石英析出体 (图 1c)。放大后的 EBSD 图像显示, 石英析出体截面呈长短棱柱状或不规则多边形 (Xu *et al.*, 2015), 部分石英析出体一侧伴生细小角闪石, 其中角闪石+石英析出体常与粒内微裂隙相邻 (图 1d)。值得注意的是, 两颗较为粗大的角闪石+石英析出体紧邻粒内开放式裂隙 (图 1e, 1f)。单斜辉石中的石英针状/棒状体通常宽为  $0.5\sim 5.0\ \mu\text{m}$ , 长为  $5.0\sim 50.0\ \mu\text{m}$ , 其长宽比一般为  $19\sim 36$ 。但是, 也有少量较粗大石英棒状体的宽度达到  $35\ \mu\text{m}$ , 长度达到  $700\ \mu\text{m}$  (图 1c)。EBSD 图像统计分析显示, 在威海榴辉岩单斜辉石中石英析出体体积含量低值  $< 2.4\%$ , 高值可达  $6.3\%$ , 平均值为  $(4.0\pm 1.0)\%$ ; 钙质角闪石体积含量通常  $< 0.2\%$ , 个别单斜辉石中为  $0.5\%\sim 1.5\%$  (Xu *et al.*, 2015)。由此可见, 单斜辉石中石英析出体可以表现为不同世代, 其长轴方向沿着平行寄主单斜辉石  $c$  轴方向定向排列; 石英析出体常伴生有角闪石, 角闪石的出现似乎与粒内和粒间裂隙密切相关, 粗粒角闪石+石英析出体往往位于开放裂隙处。

## 1.3 矿物化学

天然榴辉岩和石榴辉石岩中, 具有定向  $\text{SiO}_2$  析



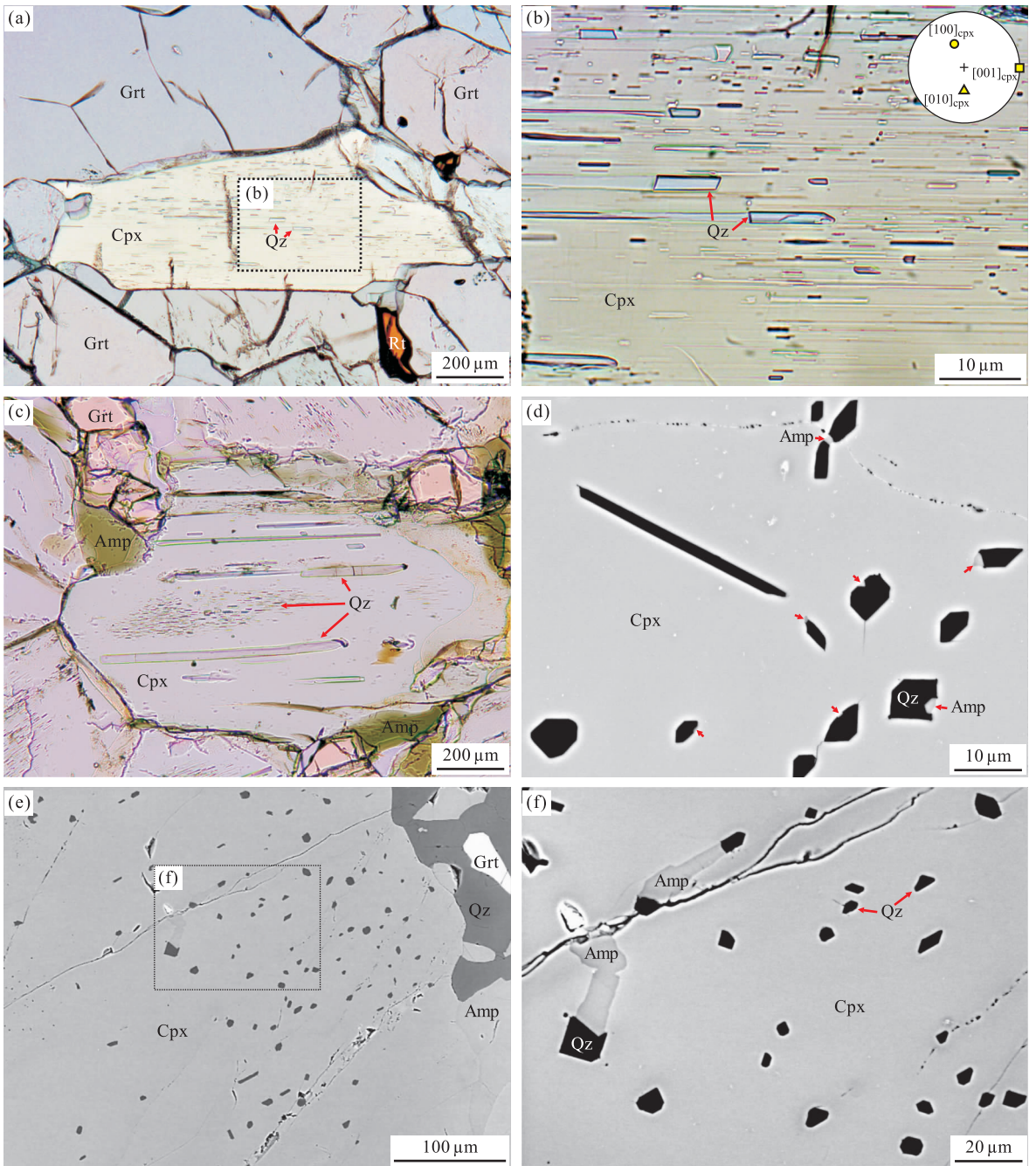


图 1 榴辉岩单斜辉石中石英出溶体显微照片

Fig. 1 Photographs showing parageneses and textures of clinopyroxene with quartz precipitations in eclogite

a. 新鲜榴辉岩矿物组合为石榴石+绿辉石+金红石,其中半自形绿辉石中含丰富石英棒状体;b. 放大图像显示不同长度和宽度的石英棒状体呈定向排列,其长轴延长方向平行寄主单斜辉石  $c[001]$  方向;c. 弱退变质榴辉岩矿物组合为石榴石+单斜辉石+金红石+石英+角闪石+斜长石,退变质角闪石沿着石榴子石与单斜辉石颗粒边界分布,单斜辉石中含有若干定向粗大石英棒状体和大量细小石英析出体;d. 石英析出体截面呈柱状或不规则多边形,部分石英析出体一侧伴生细小角闪石,注意角闪石+石英析出体常与粒内微裂隙相邻;e. 单斜辉石内部含有大量石英+角闪石析出体和粒间与粒内微裂隙;f. 放大图像显示较粗大角闪石紧邻粒内开放式裂隙. a, b 来自南大别双河新鲜榴辉岩(RP-28);c, d, e, f 来自苏鲁威海刘公岛弱退变质榴辉岩(WH08-4). a, b, c 为光学显微镜单偏光图像;d, e, f 为扫描电镜电子背散射图像;Amp. 角闪石;Cpx. 单斜辉石;Grt. 石榴子石;Qz. 石英;Rt. 金红石

出体显微结构特征的单斜辉石化学成分变化范围较大,很多寄主单斜辉石虽然保留有  $C2/c$  晶体结构,但是其硬玉分子含量已经低于绿辉石范畴(Page *et*

*al.*, 2005; Xu *et al.*, 2015). 本文收集整理了部分文献中的电子探针数据(Katayama *et al.*, 2000; Tsai and Liou, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002;

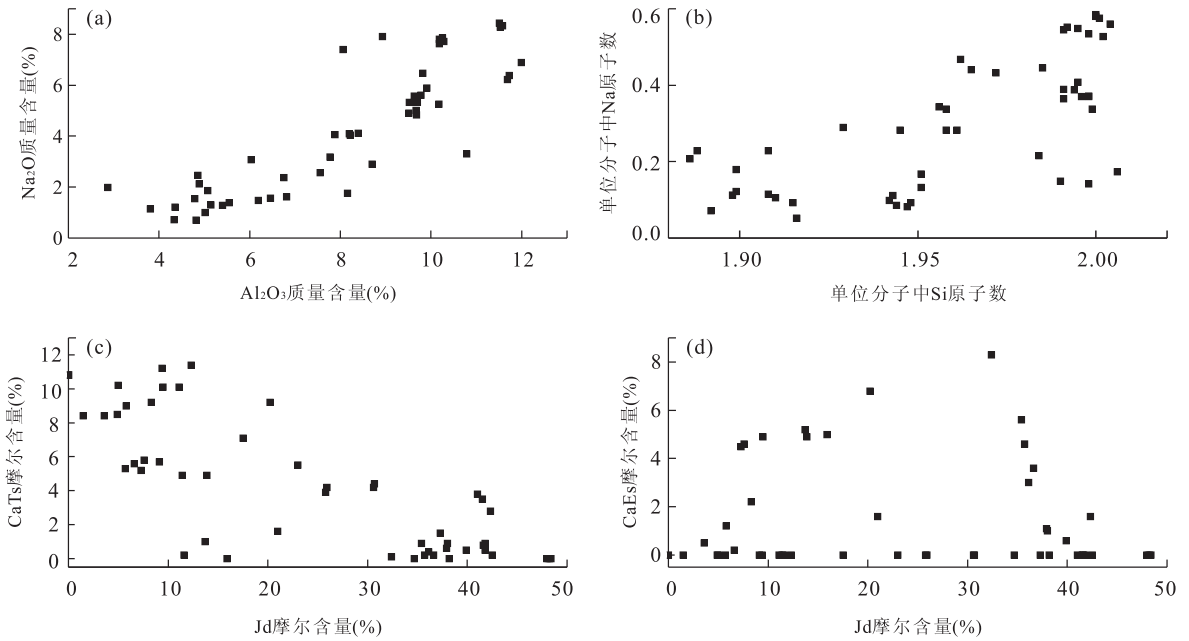


图 2 天然榴辉岩单斜辉石中主量元素和端元组分对应关系

Fig. 2 Relations for major element and end-number contents in clinopyroxene from natural eclogites

a. 单斜辉石中  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  质量百分比对应关系; b. 单斜辉石单位分子中 Na-Si 原子数对应关系; c. 钙切尔马克(CaTs)分子与硬玉(Jd)分子对应关系; d. 钙埃斯科拉(CaEs)分子与硬玉(Jd)分子对应关系. 电子探针数据据 Katayama *et al.* (2000)、Tsai and Liou(2000)、Dobrzhinetskaya *et al.* (2002)、Page *et al.* (2005)、梁金龙等(2006)、Proyer *et al.* (2009)和 Xu *et al.* (2015)

Page *et al.* , 2005;梁金龙等,2006;Proyer *et al.* , 2009;Xu *et al.* , 2015),单斜辉石中  $\text{Na}_2\text{O}$  质量含量为 1%~9%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量含量为 3%~12%, 并且二者呈正相关关系(图 2a). 单斜辉石单位分子中, Na 原子数为 0.10~0.60, Si 原子数为 1.85~2.00, 二者亦呈正相关性(图 2b). 总体来看, 单斜辉石单位分子中硬玉端元组分摩尔含量为 0~50%, 具有非常大的变化范围. 钙切尔马克分子数与硬玉分子数呈负相关性(图 2c), 表明单斜辉石中钙切尔马克分子的形成可能与硬玉分子减少密切相关. 值得注意的是, 钙埃斯科拉分子数与硬玉分子数之间看不出相关性, 许多单斜辉石中并不含有钙埃斯科拉分子(图 2d).

在威海榴辉岩(WH08-4)中, 一颗直径超过 1.5 cm 的粗粒单斜辉石核部发育大量石英析出体, 单斜辉石周边有石榴子石、金红石和退变质角闪石, 其中角闪石沿着石榴子石与单斜辉石颗粒接触边界呈环带状分布(图 3a). 主量元素能谱面扫描图像揭示: Si 元素在单斜辉石核部以石英析出体形式富集; Na 元素则主要集中于环绕单斜辉石分布的钙质角闪石中; Al 元素在钙质角闪石中也相对富集; Mg 和 Ca 主要集中于单斜辉石和角闪石中(图 3b~3f). 与此同时, 电子探针测量结果表明, 单斜辉石核

部端元组成为  $\text{Jd}_{11} \text{CaEs}_0 \text{CaTs}_{0.2} \text{Acm}_3 \text{En}_{5.5} \text{Hd}_{20} \text{Di}_{60}$ , 其中  $\text{SiO}_2$  (54.30%) 和  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.98%) 质量含量相对较高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.87%) 和  $\text{CaO}$  (20.34%) 质量含量相对较低; 单斜辉石边部端元组成为  $\text{Jd}_5 \text{CaEs}_0 \text{CaTs}_5 \text{Acm}_3 \text{En}_7 \text{Hd}_{22} \text{Di}_{57}$ , 其中  $\text{SiO}_2$  (52.54%) 和  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.14%) 质量含量相对较低,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.81%) 和  $\text{CaO}$  (21.31%) 质量含量则稍有增高; 边部硬玉分子质量含量较低, 但是具有一定的钙切尔马克分子(Xu *et al.* , 2015). 笔者的测试结果进一步证实, 发育定向石英析出体的寄主单斜辉石通常具有成分环带结构, 其核部一般具有相对较高含量的 Na 和 Si 元素(Tsai and Liou, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.* , 2002; Page *et al.* , 2005; 梁金龙等, 2006; Xu *et al.* , 2015), 说明  $\text{SiO}_2$  析出物的形成很可能与单斜辉石内部 Na、Si 等元素扩散密切相关. 此外, 一些研究还表明, 与石英析出体共生的钙质角闪石含有一定量的  $\text{K}_2\text{O}$ , 按照 Leake (1997) 分类其应属于韭闪石, 与榴辉岩退变质过程中形成的韭闪石成分非常接近(Page *et al.* , 2005; Xu *et al.* , 2015). 考虑到角闪石是一种典型含水矿物, 其形成过程中需要一定量的水, 因此该过程还可能涉及到  $\text{H}_2\text{O}$  的扩散和交换.



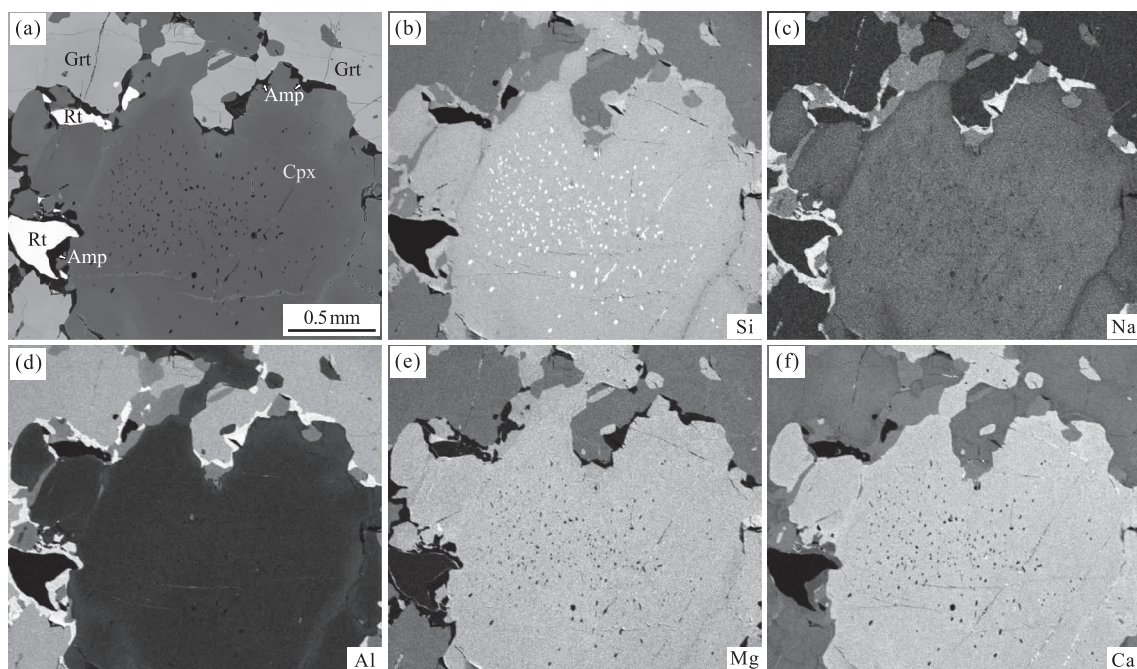


图 3 威海榴辉岩(WH08-4)电子背散射照片和 Si、Na、Al、Mg、Ca 元素面分布照片

Fig. 3 BSE image and Si, Na, Al, Mg and Ca mappings of eclogite (WH08-4) from Weihai, eastern China

## 2 实验岩石学

Franchi(1902)在阿尔卑斯榴辉岩绿辉石中观察到“单斜辉石+斜长石”后合成晶,认为这种取代绿辉石的反应源于硬玉出溶. Eskola(1921)在挪威榴辉岩中也发现类似现象,将这种呈蠕虫状交生的“单斜辉石+斜长石”源于早期含硬玉单斜辉石被“透辉石+斜长石”取代的退变质反应,并引入一种伪硬玉分子(pseudojadeite,  $(Ca, Mg)(Al, Fe)_2Si_4O_{12}$ ). 后来, Vogel(1966)认为上述“透辉石+斜长石”后合成晶源于超硅单斜辉石等化学分解反应,并提出一种含阳离子空位的假设端元——钙埃斯科拉分子( $Ca_{0.5}\square_{0.5}AlSi_2O_6$ ). 如此看来,那些偏离化学式  $M(1)M(2)T_2O_6$  的非计量辉石就可以用 CaEs 端元组分来描述.

Kushiro(1969)以等质量比的钙长石和透辉石为初始反应物,在 2.7 GPa、1 350 °C 条件下首次合成含有过量  $SiO_2$  的单斜辉石. Mao(1971)在硬玉—钙长石体系的高温高压实验研究中发现,  $NaAlSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$  单斜辉石在 4 GPa、1 100~1 700 °C 条件下,过剩  $SiO_2$  质量含量可达 7.5%,并且  $SiO_2$  溶解度对于压力非常敏感. 随后,含 CaEs 辉石在高温高压实验中被广泛报道(Khanukhova *et al.*, 1976; Mori and Green, 1976; Wood and Henderson, 1978; Zharikov *et al.*, 1984; Gasparik,

1985, 1986; Irifune *et al.*, 1986; Ono and Yasuda, 1996; Millholland and Presnall, 1998; Konzett *et al.*, 2008a; Zhao *et al.*, 2011; Knapp *et al.*, 2013; Kawasaki and Osanai, 2015), 其中压力范围涵盖 1.4~18.0 GPa, 温度范围涵盖 800~1 600 °C, 实验初始物质涉及 CMS ( $CaO$ - $MgO$ - $SiO_2$ ), CMAS ( $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ), NCAS ( $Na_2O$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ), NCMAS ( $Na_2O$ - $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ), MORB 等多种体系. 总体来看, 辉石中 CaEs 含量受压力、温度、化学组成等因素综合影响, 但是相关实验岩石学研究还存在不一致的结果甚至矛盾的解释.

### 2.1 压力的影响

从已有文献资料来看, 绝大多数高温高压实验研究都表明, 非化学计量辉石的形成与压力密切相关, 辉石中阳离子空位和 CaEs 含量对于压力非常敏感. 早期研究表明, 非化学计量辉石形成于高压条件下, 其  $SiO_2$  溶解度对于压力非常敏感, 可以作为潜在压力计(Mao, 1971; Gasparik, 1986). Mao(1971)通过对硬玉—钙长石体系的高温高压实验研究发现,  $NaAlSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$  单斜辉石在 4 GPa、1 100~1 700 °C 条件下的过剩  $SiO_2$  质量含量可达 7.5%. Gasparik(1986)通过对 CMAS 体系在 1.5~3.3 GPa 和 1 200~1 450 °C 温压范围内的实验研究发现, 在相同温度和矿物组成情况下, 单斜辉石中

CaEs 含量随压力升高而增大. 例如,平衡矿物组合为“辉石+钙长石+石英”情况下:在 1 200 °C 条件下,CaEs 摩尔含量从 1.5 GPa 的 3.7% 逐步升高到 2.8 GPa 的 20.9%;在 1 400 °C 条件下,CaEs 摩尔含量从 1.5 GPa 的 4.4% 逐步升高到 3.0 GPa 的 23.9%. Hermann(2002)对 KCMASH 体系的高温高压研究也发现,在 1 000 °C 和 3.5~4.5 GPa 条件下,单斜辉石中 CaEs 摩尔含量随压力升高而增大. Irifune *et al.* (1986)对 MORB 化学成分矿物粉末在 1 200 °C 和 4.6~15.0 GPa 条件下开展相变实验,发现单斜辉石中 CaEs 摩尔含量主要受压力影响,而温度的影响则不明显. 在此压力范围内,CaEs 摩尔含量在 4.6 GPa 高达 17%,随后缓慢降到 8~10 GPa 的 15%~14%,并在 10 GPa 左右突然降低,在 15 GPa 时其为 5%. Ono and Yasuda(1996)对相同 MORB 化学成分在 1 400~1 600 °C 和 7~17 GPa 温压条件下进行实验研究,也观察到类似现象,例如:在 1 400 °C,CaEs 摩尔含量从 7 GPa 的 20.5% 降低到 12.1 GPa 的 9.7%;在 1 600 °C,CaEs 摩尔含量在 13.3 GPa 压力下为 4.6%,在 16.7 GPa 压力下为 6.5%. Knapp *et al.* (2013)通过对 CMAS±Na 体系在 4.0~11.5 GPa 和 1 000~1 350 °C 温压条件下的实验研究发现,对于给定总化学成分,CaEs 摩尔含量在此压力范围内随着压力升高而降低. Zhao *et al.* (2011)利用 Walker 型多面砧装置,在 6~12 GPa、900~1 200 °C 范围内对 NCAMS 体系单斜辉石 CaEs 摩尔含量进行了系统研究,并与已有实验数据进行了综合对比,指出在等温和等化学体系条件下 CaEs 摩尔含量随压力的变化趋势基本相同,但不同压力段的影响效应存在差异:1.5~4.0 GPa,CaEs 摩尔含量随压力的升高而有明显提高;5 GPa 到 8~10 GPa,CaEs 摩尔含量达到最大值并几乎呈稳定分布趋势;10~15 GPa,CaEs 摩尔含量随着压力升高而迅速降低. 然而,Konzett *et al.* (2008a)的实验结果与上述文献具有较大差异,他们利用 Multianvil 装置在 850~1 500 °C 和 2.5~15.0 GPa 温压条件下对人工合成不同化学组成的辉石进行了一系列实验研究,发现辉石中 CaEs 摩尔含量受压力的影响并不明显.

本文收集整理了部分高温高压实验岩石学数据,展示了合成辉石中主要化学成分和端元组分随温度和压力的变化(图 4). 从图 4a 上可以看出,压力对于辉石 CaEs 含量的影响非常显著:在 <4 GPa 压力段,CaEs 摩尔含量总体上随压力升高呈现快速

递增趋势,在 4 GPa 左右时其可以高达 30%;6~12 GPa 压力段,CaEs 摩尔含量总体上随压力升高呈现缓慢降低趋势. 合成的单斜辉石单位分子中 Si 原子数基本都 <2.0(图 4b);在 <4 GPa 压力段,Si 原子数为 1.2~1.8;在 6~12 GPa 压力段,Si 原子数约为 2.0,变化范围较小. 值得注意的是,在相同压力条件下,辉石中 CaEs 和 Si 含量可以有很大变化范围(图 4a,4b),说明除了压力影响因素之外,化学组成、温度等其他因素也具有重要制约作用. 当然,目前在 4~6 GPa 压力区段的高温高压实验岩石学研究数据还很欠缺. 尽管如此,已有研究数据也清晰显示,高压是非化学计量辉石形成的一个必要条件,在 <4 GPa 条件下,辉石中 CaEs 摩尔含量与压力具有正相关性.

对压力的影响,Wood and Henderson(1978)分析指出辉石非化学计量程度随压力增加主要源于两个因素:非计量化学辉石具有相对较小的晶胞体积;压力增大有利于增大辉石  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解度,而富铝单斜辉石更容易接纳 M1 和 M2 空位. 最初,Vogel(1966)考虑空位只存在于辉石结构中的 M2 位. 然而,后来的研究表明辉石 M1 位也能产生空位(Wood and Henderson, 1978). McCormick(1986)利用 X 射线对幔源绿辉石结构进行系统研究,发现非化学计量绿辉石是普遍存在的,其空位主要位于 M2 位置,外推结果显示 CaEs 端元分子的晶胞体积为  $(402 \pm 5) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,密度为  $3.29 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ . 因此,在 <4 GPa 条件下,压力增高有利于辉石产生空位,从而导致 CaEs 端元摩尔含量增加. 在 >8 GPa 条件下,辉石中 CaEs 摩尔含量随着压力增大呈现降低趋势,很可能源于辉石转变为石榴子石、柯石英转变为斯石英等一系列矿物相变反应(Zhao *et al.*, 2011).

## 2.2 温度的影响

关于温度对辉石中 CaEs 含量的影响,前人也做过相关研究和探讨,但是目前还存在一些争议. 一些研究表明,等压条件下,单斜辉石中 CaEs 摩尔含量总体上随着温度升高而缓慢降低. 例如,Gasparik(1986)通过对 CMAS 体系在 1.5~3.3 GPa 和 1 200~1 450 °C 温压范围内的实验研究发现,在平衡矿物组合为“辉石+钙长石+石英”情况下:在 2.5 GPa 压力下,CaEs 摩尔含量从 1 200 °C 的 16.4% 降低到 1 380 °C 的 14.0%;在 2.8 GPa 压力下,CaEs 摩尔含量从 1 200 °C 的 20.9% 降低到 1 350 °C 的 16.9%;在 3.0 GPa 压力下,CaEs 摩尔



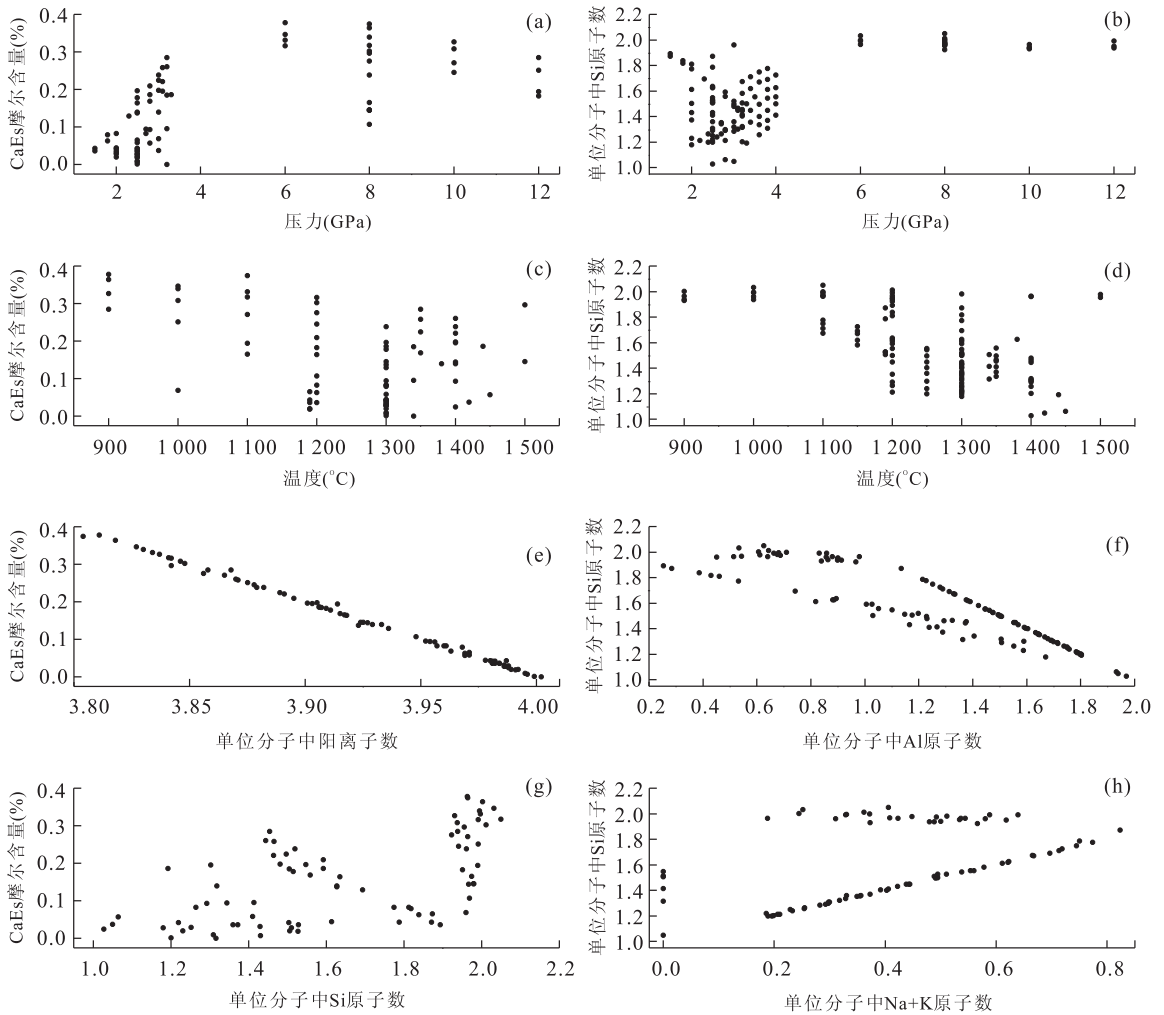


图 4 高温高压实验合成单斜辉石中 CaEs 和 Si 含量变化

Fig. 4 Variation of CaEs component and Si cation per formula unit in clinopyroxene synthesized in high pressure and high temperature experiments

a. CaEs 摩尔含量随压力变化; b. Si 原子数随压力变化; c. CaEs 摩尔含量随温度变化; d. Si 原子数随温度变化; e. CaEs 摩尔含量与总阳离子数对应关系; f. Si 与 Al 原子数对应关系; g. CaEs 摩尔含量与 Si 原子数对应关系; h. Si 与 Na+K 原子数对应关系. 数据引自 Wood and Henderson(1978)、Gasparik(1985,1986)、Zhao *et al.* (2011)和 Kawasaki and Osanai(2015)

含量从 1 300 °C 的 23.9% 降低到 1 400 °C 的 19.8%。后来, Zhao *et al.* (2011) 对 NCAMS 体系在 6~12 GPa、900~1 200 °C 温压范围开展的高压实验研究也具有类似变化趋势: 在 6 GPa 压力下, CaEs 摩尔含量从 900 °C 的 37.8% 逐渐降低到 1 200 °C 的 31.6%; 在 8 GPa 压力下, CaEs 摩尔含量从 900 °C 的 36.4% 逐渐降低到 1 200 °C 的 30.3%; 在 10 GPa 压力下, CaEs 摩尔含量从 900 °C 的 32.7% 逐渐降低到 1 200 °C 的 24.5%; 在 12 GPa 压力下, CaEs 摩尔含量从 900 °C 的 28.5% 逐渐降低到 1 200 °C 的 18.3%。如图 4c 和 4d 所示, 尽管这些实验涵盖不同初始物质组成和压力, 而且相同温度情况下 CaEs 摩尔含量和 Si 原子数可以有很大的变化范围, 但是

总体看来 CaEs 摩尔含量和 Si 原子数随着温度升高呈缓慢降低趋势, 说明较低温度更有利于辉石空位和 CaEs 组分的形成。

然而, 另外一些学者却持有不同观点, 认为在等压条件下辉石中 CaEs 摩尔含量随温度升高而增大。例如, Safonov *et al.* (2005) 对  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$  体系的高温高压实验研究发现, 在 6 GPa 压力下, CaEs 摩尔含量从 890 °C 的 0.0 逐渐升高到 1 400 °C 的 6.6%。Konzett *et al.* (2008a) 在 2.5~15.0 GPa、850~1 500 °C、干燥条件下对榴辉岩体系(石榴石+单斜辉石+ $\text{SiO}_2 \pm \text{TiO}_2 \pm$ 蓝晶石)中单斜辉石 CaEs 含量进行了系统分析, 发现 CaEs 摩尔含量总体上随着温度升高呈增大趋势, 例如: 在

6 GPa压力下, CaEs 摩尔含量从 950 °C 的 0.0~8.6%, 升高到 1 200 °C 的 11.0%~11.9%, 并在 1 350 °C 达到最大值 18.4%。值得注意的是, 上述两个研究所用初始物质含有 K 元素, 而且辉石 CaEs 含量与其他高温高压实验相比明显偏低, 很可能处于非饱和状态。例如, Konzett *et al.* (2008a) 实验中, 在 10 GPa (1 200 °C) 和 6 GPa (950 °C、1 050 °C、1 250 °C) 条件下, 合成单斜辉石中不含空位和 CaEs 组分。因此, 上述两个实验结果与大多数研究不同, 其实验设计和研究结论可能存在问题。

### 2.3 化学组成的影响

高温高压实验研究都表明, 实验起始物质化学组成对辉石中空位和 CaEs 摩尔含量具有重要影响。Gasparik (1986) 通过对 CMAS 体系在 1.5~3.3 GPa 和 1 200~1 450 °C 温压范围内的实验研究发现, 相同压力和温度条件下, 平衡矿物组合出现石英的情况下, 辉石中 CaEs 摩尔含量明显增高, 例如: 在 2.0 GPa 和 1 300 °C, “辉石+钙长石”共生组合中辉石 CaEs 摩尔含量为 2.8%, “辉石+钙长石+石英”共生组合中辉石 CaEs 摩尔含量为 8.3%; 在 2.5 GPa 和 1 300 °C, “辉石+钙长石”共生组合中辉石 CaEs 摩尔含量为 5.9%, “辉石+钙长石+石英”共生组合中辉石 CaEs 摩尔含量为 13.8%; 在 3.0 GPa 和 1 400 °C, “辉石+钙长石”共生组合中辉石 CaEs 摩尔含量为 14.0%, “辉石+钙长石+石英”共生组合中辉石 CaEs 摩尔含量为 19.8%。Wood and Henderson (1978) 对 CAS 和 CMAS 不同体系在 1 300~1 420 °C、1.3~4.0 GPa 温压条件下的实验结果也发现类似现象, 即不同初始物质化学组成对辉石 CaEs 摩尔含量具有重要影响: CAS 体系在 3.00 GPa 压力下, 共生矿物为“单斜辉石+石榴子石+钙长石”, 辉石 CaEs 摩尔含量为 3.8%; CMAS 体系在 3.15 GPa 压力下, 共生矿物为“单斜辉石+石榴子石”, 辉石 CaEs 摩尔含量为 9.6%; CMAS 体系在 3.23 GPa 压力下, 共生矿物为“单斜辉石+石榴子石+石英”, 辉石 CaEs 摩尔含量为 18.5%。Konzett *et al.* (2008a) 对榴辉岩体系在 2.5~15.0 GPa 和 850~1 500 °C 温压条件下的实验研究发现, 高 CaEs 摩尔含量的单斜辉石往往出现在高钙长石和低透辉石的矿物共生组合中, 其中蓝晶石榴辉岩单斜辉石 CaEs 摩尔含量高达 18%。最近, Kawasaki and Osanai (2015) 针对麻粒岩相变泥质岩、高镁安山岩和含蓝晶石石英榴辉岩 3 种化学体系开展一系列高温高压实验研究, 发现

这 3 种体系中单斜辉石 CaEs 摩尔含量具有很大差异: 变泥质岩体系, 共生矿物为“单斜辉石+石榴子石+柯石英+蓝晶石”, 单斜辉石中 CaEs 摩尔含量为 23.9%~37.4%; 高镁安山岩体系, 共生矿物为“单斜辉石+石榴子石+柯石英”, 单斜辉石中 CaEs 摩尔含量为 10.7%~16.5%; 含蓝晶石石英榴辉岩体系, 共生矿物为“单斜辉石+石榴子石+柯石英”, 单斜辉石中 CaEs 平均摩尔含量为 6.9%。

关于化学组成对于辉石中空位和 CaEs 的影响, 学者们从矿物学角度给出各种解释。早期一些学者基于富铝体系实验研究指出, 辉石中大量 CaTs 组分出现有利于溶解过剩 SiO<sub>2</sub> (Kushiro, 1969)。Knapp *et al.* (2013) 认为共生矿物组合中出现自由 SiO<sub>2</sub> 相, 同时提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量含量, 有利于辉石中 CaEs 摩尔含量的增高。最近的高压实验研究揭示, SiO<sub>2</sub> 在单斜辉石中的溶解度受柯石英和蓝晶石矿物影响很大, 在含蓝晶石的共生组合体系中辉石 CaEs 的摩尔含量明显偏高 (Zhao *et al.*, 2011; Kawasaki and Osanai, 2015)。Kawasaki and Osanai (2015) 分析指出, 超高压条件下 SiO<sub>2</sub> 在单斜辉石中的溶解度受 CaEs 组分控制, 并且受到柯石英和蓝晶石两种矿物的共同缓冲, 富 Fe 单斜辉石也有利于增大 SiO<sub>2</sub> 溶解度。从辉石 CaEs 摩尔含量与阳离子总数对应关系图解可以看出, 二者呈线性反相关性 (图 4e), 说明高压合成单斜辉石中的空位源于 CaEs 组分。单位辉石分子中, Si 原子数随着 Al 原子数增大总体呈降低趋势, 但是不同化学体系具有明显不同的斜率 (图 4f)。单位辉石分子中, CaEs 摩尔含量与 Si 原子数具有复杂对应关系, 在相同 Si 原子数情况下, 辉石中 CaEs 摩尔含量可以有很大变化范围 (图 4g)。此外, 在 Si 原子数与 (Na+K) 原子数对应关系图解 (图 4h) 中可以看出 3 种关系: 不含 Na、K 体系, 辉石也可以出现过剩硅 (Wood and Henderson, 1978); 辉石中 Si 原子数随着 (Na+K) 原子数增加呈缓慢略微降低, 但是趋势不明显 (Zhao *et al.*, 2011; Kawasaki and Osanai, 2015); 辉石中 Si 原子数与 (Na+K) 原子数之间呈线性正相关 (Gasparik, 1985, 1986)。由此可见, 辉石中空位和 CaEs 摩尔含量对于化学组成非常敏感, 特别是共生体系中自由 SiO<sub>2</sub> 相和蓝晶石等矿物相。要进一步搞清楚辉石化学组成与其 CaEs 摩尔含量和 SiO<sub>2</sub> 溶解度关系, 还需要开展详细的高温高压实验岩石学研究, 并且要充分考虑 Al、Fe、Na、K 等元素的影响。

### 3 拓扑结构

岩相学观察所称的矿物析出物(precipitate),是指寄主矿物内部所出现的微细矿物,通常具有定向排列。出溶(exsolution)是指某一均匀矿物固溶体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。出溶矿物通常具有特定的形态优选方位和结晶学取向关系,表现为拓扑取向(topotaxy)、共晶格取向(syntaxy)或共面网取向(epitaxy)。Boudeulle (1994)基于晶体学空间群理论(group-theoretical point of view)分析指出,出溶体的取向分布及其形态学特征受控于出溶体与寄主矿物的交叉群(intersection group),即交叉群和寄主矿物空间群共同决定出溶体形态取向和结晶学取向。人们通常所观察到的定向针状/片柱状矿物析出物并非都源自出溶,判定其是“出溶结构”还是“非出溶结构”并非易事,需要从几何学特征和微区化学成分两方面进行精细研究(刘良等,2009)。EBSD可以对显微晶体的取向进行统计性量化分析,获得结晶学取向、空间分布规律、拓扑结构关系等定量数据,不仅能够帮助判定“出溶结构”,而且能够约束出溶体形成的温压条件(Liu *et al.*, 2007; Kihle *et al.*, 2010; Wenk *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011; Proyer *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2015)。文中 3.1 和 3.2 部分笔者将主要基于 EBSD 测量分析结果,结合传统光学显微镜、扫描电镜观察以及少量费氏台和透射电镜测量数据,对单斜辉石中定向 SiO<sub>2</sub> 析出体的拓扑结构进行总结分析。

#### 3.1 形态组构

单斜辉石中的定向 SiO<sub>2</sub> 析出体主要为  $\alpha$  石英,一般呈针状、棒状或者叶片状,宽几微米到十几微米,长几十微米到几百微米,单独出现或者伴生其他矿物相。这些 SiO<sub>2</sub> 针状/棒状体通常集中出现于单斜辉石核部,但是也可出现在辉石颗粒边缘(图 1a, 1c)。石英针状/棒状体虽然大小长短宽窄不一,但是统计表明其长短比值通常为 19~36。扫描电镜背散射电子图像分析显示,这些析出体界面形态多样,包括长针/杆状、长柱状、短柱状、菱形、正方形、多边形和不规则状。这些截面形态很可能代表着  $\alpha$  石英自形晶体的不同切面,表明单斜辉石中 SiO<sub>2</sub> 析出体初始结晶相为  $\alpha$  石英(Xu *et al.*, 2015)。

高倍背散射电子图像显示,一些较大石英析出体常在某一侧附生有钙质角闪石,角闪石通常凹进石英晶体,但是石英与角闪石之间没有出现交互生

长的结构特征(图 1d)。一些学者指出,单斜辉石析出“石英+角闪石”很可能具有普遍代表性,只是由于角闪石晶体微细导致其常常被观察者所忽略(Page *et al.*, 2005; Shau *et al.*, 2005)。近年来,定向“石英+钙质角闪石”析出物在榴辉岩单斜辉石中被普遍报道,人们开始关注这种特殊共生结构及其成因机制(Page *et al.*, 2005; Shau *et al.*, 2005; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015)。值得注意的是,单斜辉石中钙质角闪石析出物似乎与微裂隙有密切关系,许多“石英+钙质角闪石”析出物都伴生有粒内微裂隙,较大颗粒角闪石则通常出现在粒内开放式裂隙位置(图 1d~1f)。

光学显微镜的观察结果表明,单斜辉石中的 SiO<sub>2</sub> 针状/棒状体多具有明显的定向性。费氏台光学显微镜测量结果显示,石英棒状体大致沿两个方向分布(王璐等,2003):一组平行辉石(100)裂理面,另一组近于平行辉石( $\bar{1}01$ )面。透射电镜观测结果显示,石英针状/棒状体长轴平行寄主单斜辉石[001]晶带轴,但是石英长轴未必是其  $c$ [0001]轴方向(蔡宪璋,2005)。最近, Xu *et al.* (2015)的 EBSD 定量测试分析结果证实,单斜辉石中定向石英针状/棒状体的长轴方向平行寄主单斜辉石  $c$  轴方向(图 1b)。令笔者费解的是,石英长轴取向可以是其  $c$ [0001]轴或  $a$ [11 $\bar{2}0$ ]轴。一种可能的解释是,石英析出物成核、生长和重结晶作用受主晶单斜辉石控制,那些  $c$ [0001]轴或者  $a$ [11 $\bar{2}0$ ]轴平行寄主单斜辉石  $c$ [001]轴的石英晶体被保存下来并优先生长,从而形成平行单斜辉石  $c$  轴方向延伸的针状/柱状体。

#### 3.2 结晶学取向关系

单斜辉石中定向 SiO<sub>2</sub> 析出体的显微结构很早就被广泛关注,但是有关结晶学取向关系的定量研究却相对薄弱。造成这种局面的原因是多方面的,涉及到测试方法的局限性。单斜辉石中 SiO<sub>2</sub> 析出物非常细小,通常只有几个微米宽度,借助传统光学显微镜和费氏台(U-stage)方法只能确定析出体长轴相对寄主单斜辉石的延伸方向,无法对析出体进行结晶学取向测定。透射电镜优势表现在高分辨率上,但是其样品制备比较复杂,观察范围通常过于细小,分析结果一般不具有宏观统计意义。萧炎宏课题组(Shau *et al.*, 2005; 蔡宪璋,2005)选择苏鲁超高压变质带东海地区青龙山榴辉岩样品,利用透射电镜对绿辉石中石英和角闪石析出体的结晶学取向进行了测试分析,指出绿辉石中的定向石英+钙质角闪石交生结构与主晶之间具有良好的结晶学取向关

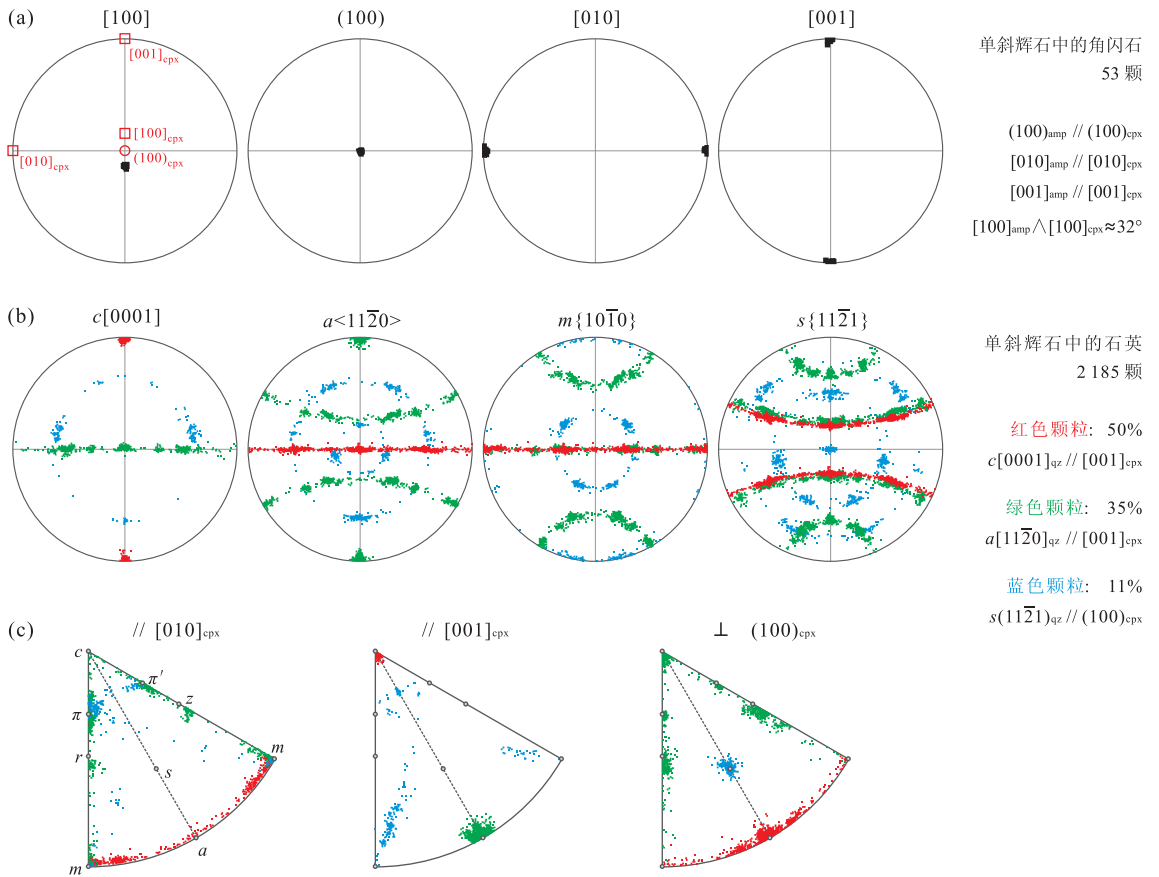


图 5 石英和角闪石析出体与寄主单斜辉石结晶学取向对应关系

Fig. 5 Diagnostic crystallographic topotactic relationships between quartz and amphibole precipitates and host clinopyroxene a. 单斜辉石中角闪石析出体结晶学取向上半球散点图; b. 单斜辉石中石英析出体结晶学取向上半球散点图; c. 石英析出体结晶学取向反极图. EBSD 测量数据来自两块榴辉岩: 南大别双河新鲜榴辉岩 (RP-28, 170 Qz in 17 Cpx) 和苏鲁威海刘公岛弱退变质榴辉岩 (WH08-4, 53 Amp and 2 015 Qz in 35 Cpx). 为获得统计对比分析结果, 所有寄主单斜辉石均旋转到同一取向, 石英和角闪石的结晶学取向则随寄主单斜辉石作协同旋转. 单斜辉石的结晶学参考坐标已在上半球等角度散点图中标出, 即  $[001]_{\text{cpx}}$  位于南北方向,  $[010]_{\text{cpx}}$  位于东西方向,  $(100)_{\text{cpx}}$  位于圆心. 石英反极图分别沿着  $// [010]_{\text{cpx}}$ ,  $// [001]_{\text{cpx}}$  和  $\perp (100)_{\text{cpx}}$  三个方向投影

系:  $(010)_{\text{Omp}} // (01\bar{1}0)_{\text{Qz}}$ ,  $[001]_{\text{Omp}} // [0001]_{\text{Qz}}$ ;  $(010)_{\text{Omp}} // (010)_{\text{Amp}}$ ,  $[001]_{\text{Omp}} // [001]_{\text{Amp}}$ .

EBSD 方法与传统光学显微镜和透射电镜相比, 具有观测面积大和制样简单等优势, 可以在观测微观结构的同时快速、统计性地获得多晶体多晶粒的全部结晶学取向信息, 空间分辨率优于  $0.5 \mu\text{m}$ , 角度分辨率优于  $0.5^\circ$ , 非常适合定量分析矿物出溶/析出体 (Prior *et al.*, 1999; 徐海军等, 2007). 本文选择苏鲁威海刘公岛弱退变质榴辉岩 (WH08-4) 和南大别双河新鲜榴辉岩 (RP-28) 两块典型样品, 在光学显微镜和扫描电镜观测基础上, 利用 EBSD 方法对单斜辉石及其内部定向石英和角闪石析出体进行了统计分析. 其中, 双河新鲜榴辉岩单斜辉石中主要为定向石英针状/棒状体, 笔者累计测得 17 颗单斜辉石主晶及其所含的 170 颗石英析出体; 刘公岛退变质榴辉岩中发育大量石英±角闪石析出体,

笔者累计测得 35 颗单斜辉石主晶及其所含 53 颗钙质角闪石和 2 015 颗石英析出体. 为了获得石英和角闪石析出体与其寄主单斜辉石之间的统计性结晶学取向关系, 笔者将所有测量数据统一到单斜辉石晶体参考坐标系中. 具体操作是, 利用 EBSD 数据分析软件将每个单斜辉石结晶学方向旋转到图 5a 所示的位置, 在上半球等角度投影坐标系中, 单斜辉石  $c[001]$  轴位于南北方向,  $b[010]$  轴位于东西方向,  $a(100)$  面极点位于圆心; 与此同时, 石英和角闪石析出体的结晶学取向随其寄主单斜辉石作协同旋转, 并投影在上半球等角度坐标系中 (图 5).

从图 5a 可以看出, 在寄主单斜辉石结晶学参考坐标系中, 角闪石析出体具有一致取向. 角闪石析出体与单斜辉石主晶之间存在密切结晶学取向关系, 即  $(100)_{\text{Amp}} // (100)_{\text{Cpx}}$ 、 $[010]_{\text{Amp}} // [010]_{\text{Cpx}}$ 、 $[001]_{\text{Amp}} // [001]_{\text{Cpx}}$ 、 $[100]_{\text{Amp}} \wedge [100]_{\text{Cpx}} \approx 32^\circ$ . 该结



果证实了透射电镜测试分析数据 (Shau *et al.*, 2005; 蔡宪璋, 2005), 但是需要指出的是角闪石和单斜辉石  $c$  轴之间存在  $32^\circ$  左右的角度差. McNamara *et al.* (2012) 在意大利西阿尔卑斯 Zermatt-Saas 退变质榴辉岩组构研究中, 发现退变质冻蓝闪石 (barroisite) 与绿辉石结晶学优选方位之间也存在类似关系. McNamara *et al.* (2012) 分析认为这种特殊取向关系可以用冻蓝闪石取代绿辉石过程中的模拟生长进行解释, 即冻蓝闪石继承了绿辉石结晶学取向; 冻蓝闪石与绿辉石  $a$  轴之间  $32^\circ$  左右的角度差, 可以解释为冻蓝闪石模拟生长过程中绕绿辉石  $c$  轴发生了  $180^\circ$  旋转.

EBSDF 统计分析结果揭示, 多数石英 (96%) 析出物与寄主单斜辉石之间具有密切结晶学取向关系, 石英的不同晶轴和晶面极点在极图和反极图中表征为点极密、小圆环带和大圆环带 (图 5b, 5c). 相比透射电镜测量分析结果 (Shau *et al.*, 2005), EBSDF 测量数据所揭示的石英析出体与单斜辉石之间的取向关系要复杂得多. 本文根据石英析出体分别沿着平行单斜辉石  $b$  轴、 $c$  轴方向以及垂直单斜辉石  $a$  面方向的散点图特征, 将石英析出体与单斜辉石之间的结晶学取向关系分为 3 种情况: (1) 约 50% 的石英析出体  $c[0001]$  轴平行, 并且  $[0001]_{Qz} // [001]_{Cpx}$ , 石英  $c$  轴在极图中南北方向形成点极密, 石英  $a < 11\bar{2}0 >$  轴和  $m\{10\bar{1}0\}$  面极点形成东西方向过圆心的大圆环带; (2) 35% 的石英至少有一个  $a < 11\bar{2}0 >$  轴平行, 并且  $[11\bar{2}0]_{Qz} // [001]_{Cpx}$ , 石英  $c [0001]$  轴、 $m\{10\bar{1}0\}$  和  $s\{11\bar{2}1\}$  面极点形成大圆或小圆环带; (3) 11% 的石英至少有一个  $s\{11\bar{2}1\}$  面平行, 并且  $(11\bar{2}1)_{Qz} // (100)_{Cpx}$ , 石英  $c [0001]$  轴、 $a < 11\bar{2}0 >$  轴和  $m\{10\bar{1}0\}$  面极点形成小圆环带分布. 石英析出体与单斜辉石如此复杂的结晶学取向关系, 可能与两种矿物的晶胞参数及其错配关系有关 (Xu *et al.*, 2015). 由此可见, 矿物析出物或者出溶体与其寄主矿物的结晶学取向关系可以出现多种情况, 需要借助定量统计分析才能获得全面可信数据 (Zhang *et al.*, 2011a; Xu *et al.*, 2015).

## 4 形成机制

### 4.1 单斜辉石中 $SiO_2$ 析出物

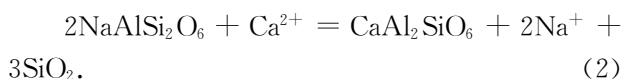
目前, 有关单斜辉石中  $SiO_2$  析出物的成因机制还存在很大争议. 其中最具影响力的机制是, 非化学

计量 CaEs 或者超硅辉石组分降压出溶作用 (Smyth, 1980; Smith, 2006). 这种机制主要基于实验岩石学研究结果, 即单斜辉石在高温高压条件下可以偏离化学式, 形成含有空位的 CaEs 组分 (Mao 1971; Khanukhova *et al.*, 1976; Wood and Henderson, 1978; Gasparik, 1986; Zhao *et al.*, 2011). Mao (1971) 在硬玉—钙长石体系的高温高压实验研究中发现, 硬玉钙切尔马克质单斜辉石在 4 GPa、1 100~1 700  $^\circ\text{C}$  条件下超硅 ( $SiO_2$ ) 质量含量高达 7.5%, 并且硅在这种单斜辉石中的溶解度在高于 2.5 GPa 的情况下随着压力增大而增加. 随后类似的实验结果相继被报道, 例如: Wood and Henderson (1978) 在 2.5~3.2 GPa、1 400~1 500  $^\circ\text{C}$  合成了透辉石钙切尔马克质单斜辉石, Gasparik (1985, 1986) 在 2.5~3.1 GPa、1 400  $^\circ\text{C}$  合成的钙切尔马克质和钙埃斯科拉质单斜辉石, Zharikov *et al.* (1984) 在 3.5~7.0 GPa、1 200  $^\circ\text{C}$  合成的透辉石埃斯科拉质单斜辉石. 与此同时, 自然界含有 CaEs 组分的单斜辉石首先在金刚石包裹体和伯利岩中的榴辉岩捕虏体中被发现, 其摩尔含量为 17%~23% (Sobolev *et al.*, 1968; Smyth, 1980; Harlow, 1999). 随后, 学者们在高压—超高压变质带中也发现, 许多发育定向石英棒状体的单斜辉石都含有一定量的 CaEs 端元组分 (Gayk *et al.*, 1995; Katayama *et al.*, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002; 梁金龙等, 2006). 鉴于上述高温高压实验研究和自然界的发现, CaEs 组分发生退变质分解反应可以形成钙切尔马克分子和  $SiO_2$ , 理论上是可行的, 能够自圆其说地解释单斜辉石降压过程中出溶  $SiO_2$  析出物的现象. 但是, 高温高压实验结果表明辉石中 CaEs 摩尔含量与 Si 原子数并没有线性关系 (图 4g), 也就是说辉石中 CaEs 组分多寡与  $SiO_2$  溶解度并没有直接对应关系. 此外, 高温高压实验难以模拟形成辉石中定向  $SiO_2$  析出物的特殊显微结构. 目前还不清楚的问题是: 单斜辉石中  $SiO_2$  析出物是否全部源于 CaEs 组分; 单斜辉石析出  $SiO_2$  所需的临界 CaEs 摩尔含量和温压条件是多少.

值得注意的是, 辉石中 CaEs 分解过程中会相应产生 CaTs 组分. 然而, 大量对天然榴辉岩的研究表明, 许多含有定向石英棒状体的单斜辉石中几乎不含 CaEs 组分 (Katayama *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2002, 2005; 梁金龙等, 2006; Xu *et al.*, 2015). 例如, 在苏鲁超高压变质带威海刘公岛天然榴辉岩中, 单斜辉石中含有丰富石英针状/棒状体 (体积含

量为 2.4%~6.3%,平均值为 4.0%),电子探针测量显示寄主单斜辉石核部几乎不含 CaEs 组分(Xu *et al.*, 2015). 一种可能的解释是, CaEs 分解过程中确实产生了一定数量的 CaTs,但是被残余辉石中透辉石等其他端元组分强烈稀释了. Smith(2006)提出一种理论辉石端元组分“supersilipyx”,分子式为 ${}^{\text{viii}}\square{}^{\text{vi}}\text{Si}^{\text{iv}}\text{Si}_2\text{O}_6$ ,由这种端元组分形成辉石中自由 $\text{SiO}_2$ 析出物并不会产生 CaTs 组分. Day and Mulcahy(2007)分析指出,辉石析出 $\text{SiO}_2$ 的机制与“过剩硅”的性质及其定义有关,依据不同算法“过剩硅”在化学计量和非化学计量的辉石中都能够出现,因此理论上除了上述出溶机制外,其他机制也可以使辉石中形成自由 $\text{SiO}_2$ 相. 榴辉岩中至少有 3 种固态反应机制可以形成自由硅:非化学计量辉石的空位消耗;辉石或石榴石含钛矿物相的分解;一些副矿物相与辉石或石榴石的反应. 因此,Day and Mulcahy(2007)提出辉石中一些自由硅的产生与空位无关,即辉石中空位数量与产生自由硅多寡并无线性正相关关系. 然而,Xu *et al.* (2015)最近对苏鲁超高压变质带天然榴辉岩的研究表明,单斜辉石定向析出物主体为 $\alpha$ 石英,大约有 10%的石英颗粒伴生有少量非闪石,并且绝大多数石英颗粒(97%)与寄主单斜辉石之间具有密切结晶学取向关系. 因此,从天然单斜辉石定向 $\text{SiO}_2$ 析出物及其伴生组合来看,由含钛矿物等副矿物参与的反应所形成的自由硅(Day and Mulcahy, 2007)即使存在,其所占比例也很小.

近 10 年来,越来越多的学者观察到单斜辉石中定向石英析出物经常伴生有钙质角闪石,形成“石英+钙质角闪石”交生结构(Page *et al.*, 2005; Konzett *et al.*, 2008b; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015),此外还发现大量与石英棒状体伴生的固相-液相包裹体(Zhang *et al.*, 2007, 2011b). 因此,Page *et al.* (2005)提出单斜辉石中“石英+钙质角闪石”析出物可能源于单斜辉石退变质分解反应,其中并不涉及辉石中 CaEs 组分. Proyer *et al.* (2009)认为单斜辉石中“石英+钙质角闪石”析出体源于开放体系的析出作用,涉及流体交代和元素扩散过程,其中辉石边部内侧 $\text{Na}_2\text{Ca}_1$ 扩散快、辉石边部外侧 $\text{Na}_1\text{Al}_1\text{CaMg}$ 扩散慢,辉石通过 $\text{CaMgSi}_1$ 扩散过程丢失 Si 同时 Al 进入四面体位置,因此可以用下面反应式表示单斜辉石析出自由 $\text{SiO}_2$ :



如图 3 所示:一颗直径超过 1.5 cm 的粗粒单斜辉石核部发育大量石英析出体,单斜辉石周边有石榴子石、金红石和退变质角闪石,其中角闪石沿着石榴子石与单斜辉石颗粒接触边界呈环带状分布;Si 元素在单斜辉石核部以石英析出体形式富集;Na 元素则主要集中于环绕单斜辉石分布的钙质角闪石中;Al 元素在钙质角闪石中也相对富集;Mg、Ca 元素主要集中于单斜辉石和角闪石中. 实际上,多数研究表明含定向石英析出体单斜辉石核部 Na 含量高于幔一边部(Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015),表明单斜辉石形成定向 $\text{SiO}_2$ 析出物过程中会丢失 Na 离子. 这些数据支持 Proyer *et al.* (2009)所提出的观点,即单斜辉石中“石英+钙质角闪石”析出体很可能源于开放体系的析出作用,与 Na、Al、Si 等元素扩散和交换过程有关. 此外,单斜辉石中石英析出体可以呈现截然不同的颗粒度,说明其成核和生长过程可能是多期进行的,具有不同世代(图 1b, 1c). 因此,一些学者提出单斜辉石中 $\text{SiO}_2$ 析出物的形成过程非常复杂,其源于岩石折返过程中的多阶段粒内晶体析出成核与生长过程,可能涉及多种因素和机制(Shau *et al.*, 2005; Hill *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2015).

#### 4.2 单斜辉石中角闪石析出体

超高压变质研究伊始,人们就关注到榴辉岩和石榴辉石岩单斜辉石中定向 $\text{SiO}_2$ 析出物的特殊显微结构(Smith 1984; Gayk *et al.*, 1995; Katayama *et al.*, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002). 然而,直到近 10 年来,单斜辉石中的角闪石析出体才日益受到重视(Page *et al.*, 2005; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015). 角闪石析出体含量低,通常比共生石英析出体细小,利用常规光学显微镜难以观察. 此外,在电子背散射图像中,角闪石析出体与单斜辉石主晶的衬度非常接近,容易被忽略(图 1d). 因此,单斜辉石中“石英+角闪石”析出体很可能是普遍存在的现象.

Page *et al.* (2005)分析指出,榴辉岩质单斜辉石中石英+角闪石析出体可以用单斜辉石退变质分解反应进行解释,并不涉及 CaEs 组分. 类似形成机制也在一些其他研究中被提及,例如:变质岩和岩浆岩单斜辉石中的亚微米级角闪石片晶(Papike *et al.*, 1969; Smith, 1977),阿尔卑斯 Arami 石榴橄榄岩透辉石中的角闪石析出体(Yamaguchi *et al.*, 1978),麻粒岩相榴辉岩单斜辉石中的角闪石析出体(Isaacs *et al.*, 1981). 考虑到体系化学平衡,一些学

者提出辉石中角闪石析出体的形成机制更为复杂,可能涉及亚固相再平衡(Yamaguchi *et al.*, 1978)或者石英与角闪石同时出溶过程(Isaacs *et al.*, 1981).实际上,单斜辉石中石英和角闪石析出体可以分别单独出现,也可以形成不同体积比例的附生结构,二者在单斜辉石主晶中的相对体积含量变化范围很大(Xu *et al.*, 2015).对于这种观察结果,上述单斜辉石退变质分解反应机制和石英与角闪石同时出溶机制均不能予以合理解释.

因此,另外一些学者指出单斜辉石中石英+角闪石析出体的形成很难用封闭体系物质平衡进行解释,其更可能形成于开放体系,并涉及基质矿物颗粒间的物质交换(Konzett *et al.*, 2008b; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015). Proyer *et al.* (2009)认为单斜辉石中角闪石和含钛矿物析出物主要源于降温过程,即温度降低导致单斜辉石中切尔马克和含钛端元组分析出. Konzett *et al.* (2008b)认为单斜辉石中石英+角闪石析出体不是由涉及 CaEs 组分的出溶作用所形成,而是在榴辉岩相温压条件下渐进生长的产物,出现在退变质后成合晶之前.也就是说,单斜辉石中石英+角闪石析出体的形成,类似基质矿物颗粒边界处退变质所形成的变嵌晶状石英和钙质角闪石.

苏鲁威海刘公岛弱退变质榴辉岩(WH08-4)单斜辉石中含有丰富的石英+角闪石析出体. EBSD 图像统计分析显示,单斜辉石中的析出体以石英为主(体积分数为  $4.0\% \pm 1.0\%$ );钙质角闪石体积含量通常  $< 0.2\%$ ,只有个别单斜辉石中的角闪石析出体体积含量为  $0.5\% \sim 1.5\%$ ,其在寄主单斜辉石中的分布很不均匀;石英析出体通常以单独相存在,只有大约  $10\%$  的石英析出体一侧附生有微细钙质角闪石(图 1d). 石英颗粒大小与共生角闪石的截面积之间似乎存在正相关性,相对粗粒的钙质角闪石析出体通常与粗粒石英析出体相伴(图 2d, 2e). 此外,石英+角闪石析出体看似与粒内微裂隙密切相关,相对粗粒角闪石析出体常出现在开放式裂隙附近(图 2d~2f). 蔡宪璋(2005)在对苏鲁超高压变质带东海地区青龙山榴辉岩研究中也发现了类似现象,即较大石英析出物周边经常伴有不规则状角闪石析出物,并且石英+角闪石析出物通常在绿辉石裂隙处相对富集. 电子探针数据显示,单斜辉石中角闪石析出体的化学组成近似退变质韭闪石,含有一定量的  $Al^{3+}$ 、 $OH$  和  $K^+$ ,而单斜辉石主晶中则几乎测不到 K(Page *et al.*, 2005; 蔡宪璋, 2005; Xu *et al.*,

2015). 高温高压实验研究揭示,单斜辉石只有在超过 5 GPa 压力下才能容纳一定的 K 元素,从而在封闭体系中达到析出含 K 角闪石的条件(Konzett *et al.*, 2008b). 因此,基于上述结构和成分观测结果,笔者认为单斜辉石中的角闪石析出体应该形成于开放体系.

#### 4.3 单斜辉石中“石英+角闪石”析出体的形成过程

目前,对于单斜辉石中“石英+角闪石”析出体形成的机制和过程还没有统一认识. Page *et al.* (2005)在美国北卡罗莱纳州蓝岭东部榴辉岩中发现,单斜辉石中普遍发育定向共生的“石英+钙质角闪石”,其中角闪石成分近似退变质韭闪石,“石英+钙质角闪石”通常被宽度约  $1 \sim 5 \mu m$  的新生辉石所包围,而新生辉石( $Jd_{10} CaTs_{10} Ac_5 CaEs_0 Di_{70} Hd_5$ )与含石英析出体单斜辉石明显不同( $Jd_{20} CaTs_5 Ac_5 CaEs_0 Di_{65} Hd_5$ ). 因此,Page *et al.* (2005)提出这种单斜辉石中的“石英+钙质角闪石”析出物可能源于先存单斜辉石的退变质分解反应. Proyer *et al.* (2009)在希腊罗多彼山脉 Kimi Complex 榴辉岩中发现单斜辉石核部发育石英和角闪石片晶,并且伴生有金红石或榍石析出体,认为这种析出体源于开放体系的析出作用,与流体交代和元素扩散有关,涉及多阶段晶内成分调整过程. 后来 Shau *et al.* (2005)和蔡宪璋(2005)在对苏鲁超高压变质带东海地区青龙山榴辉岩的研究中也发现类似现象,并注意到粗粒石英和角闪石往往沿着单斜辉石解理或裂理发育,提出双阶段生长机制来解释单斜辉石中“石英+钙质角闪石”定向交生结构:第一阶段,含 CaEs 单斜辉石降压出溶  $SiO_2$ ;第二阶段,单斜辉石在退变质过程中沿着石英和单斜辉石颗粒边界分解形成“石英+角闪石”共生结构.

最近, Xu *et al.* (2015)对苏鲁超高压变质带威海刘公岛榴辉岩进行了详细研究,揭示单斜辉石中发育大量“石英+角闪石”定向析出体,并且石英和角闪石均与寄主单斜辉石具有良好结晶学拓扑关系(图 5). 光学显微镜和扫描电镜背散射电子扫描图像分析显示:石英具有不同世代,表征为少量粗大的定向石英棒状体和大量细小石英析出体(图 1c);石英颗粒多呈自形一半自形,一些相对粗粒的石英析出体一侧常伴生细小角闪石,而且“角闪石+石英析出体”常常邻近粒内微裂隙(图 1d);石英析出体体积含量为  $2.4\% \sim 6.3\%$ ,平均值为  $4.0\% \pm 1.0\%$ ;钙质角闪石体积含量通常  $< 0.2\%$ ,只有个别

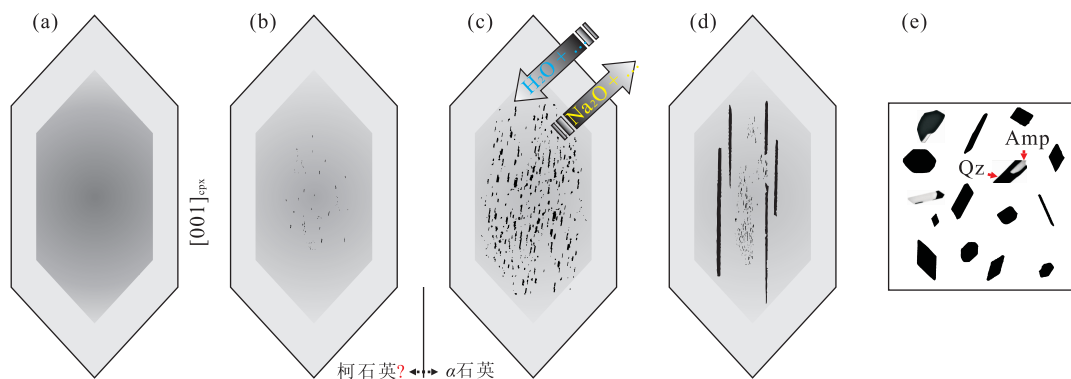


图6 单斜辉石析出石英+角闪石的可能模式

Fig. 6 Possible quartz + amphibole precipitate formation model in clinopyroxene

a. 超高压环境条件下,在柯石英稳定域内,超硅单斜辉石可以含有过量硅和一定空位;b. 随着压力降低,亚稳态超硅单斜辉石释放出少量硅,这些析出硅在单斜辉石核部结晶生长;c. 随着压力和温度进一步降低,在 $\alpha$ 石英稳定域,单斜辉石在开放体系熔流体活动的促进下丢失Na等化学组分,同时伴有大量硅析出并在单斜辉石核部结晶生长出大量 $\alpha$ 石英微晶;d. 在 $\alpha$ 石英稳定域,早期石英微晶重结晶形成较为粗大的定向棒状体,并伴随后续硅的析出和结晶形成微细石英针状体;e. 在裂隙附近,单斜辉石和石英析出体受熔流体活动影响,发生退变质反应形成石英+角闪石特殊结构

单斜辉石中为0.5%~1.5%。受Hill *et al.* (2013)启发,笔者提出超高压榴辉岩折返过程中析出“石英+角闪石”的过程比较复杂,涉及多阶段和多种成因机制。图6展示了可能的形成过程模式:(1)超高压环境条件下,在柯石英稳定域内,超硅单斜辉石可以含有过量硅和一定空位;(2)随着压力降低,亚稳态超硅单斜辉石释放出少量硅,这些析出硅在单斜辉石核部结晶生长;(3)随着压力和温度进一步降低,在 $\alpha$ 石英稳定域,单斜辉石在开放体系熔流体活动的促进下丢失Na等化学组分,大量硅析出并在单斜辉石核部结晶生长出大量 $\alpha$ 石英微晶;(4)在 $\alpha$ 石英稳定域,早期石英微晶重结晶形成较为粗大的定向棒状体,并伴随后续硅的析出和结晶形成微细石英针状体;(5)在裂隙附近,单斜辉石和石英析出体受熔流体活动影响,发生退变质反应形成角闪石。

## 5 单斜辉石中定向石英棒状体能否作为指示超高压的可靠标识?

最初,单斜辉石中定向石英棒状体被解释为变质峰期条件下含有过量 $\text{SiO}_2$ 的“超硅”单斜辉石降压出溶或者含CaEs组分退变质分解的产物(Smyth, 1980; Smith, 1984)。而含CaEs组分的单斜辉石在高温高压实验研究中被证实存在,并且其稳定压力超过柯石英稳定域(Mao, 1971; Wood and Henderson, 1978; Zharikov *et al.*, 1984; Gasparik, 1985, 1986; Zhao *et al.*, 2011; Knapp *et al.*, 2013;

Kawasaki and Osanai, 2015)。因此,人们据此普遍认为含定向石英棒状体单斜辉石的母体——含CaEs组分的单斜辉石存在于柯石英稳定域,能够用来作为超高压变质的识别标志。支持这种观点的证据包括以下几个方面:(1)单斜辉石“出溶”石英的现象与超高压岩石密切相关,主要寄主岩石为金伯利岩中的榴辉岩捕虏体(Sobolev *et al.*, 1968; Smyth, 1980)、超高压榴辉岩(Smith, 1984; Katayama *et al.*, 2000; Tsai and Liou, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2015)或石榴辉石岩(苏文等, 2001; Hill *et al.*, 2013);(2)在金刚石包裹体和金伯利岩中的榴辉岩捕虏体中,天然单斜辉石的CaEs摩尔含量为17%~23%(Sobolev *et al.*, 1968; Smyth, 1980; Harlow, 1999),证实单斜辉石超硅多寡与压力密切相关;(3)人们在超高压变质带中也发现,许多发育定向石英棒状体的单斜辉石都含有一定量的CaEs端元组分。例如:大别山蓝晶石—滑石—柯石英榴辉岩中的CaEs摩尔含量为2%~5%(Proyer *et al.*, 2004),西阿尔卑斯Dora Maira变花岗岩硬玉质单斜辉石中CaEs平均摩尔含量达到13%(Bruno *et al.*, 2002),哈萨克斯坦Kokchetav地体榴辉岩和片麻岩锆石中单斜辉石包裹体的CaEs摩尔含量含量分别为10%和18%(Katayama *et al.*, 2000)。

然而,Page *et al.* (2005)在对上述观点提出质疑,并明确提出单斜辉石中石英出溶体不能作为超高压的识别标志。后来,这种反对的观点得到一些学者的认同和支持(Konzett *et al.*, 2008a, 2008b; Day



and Mulcahy, 2007; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015). 支持反对观点的证据主要包括以下几个方面: (1) 单斜辉石中定向石英棒状体的现象并非超高压岩石所独有, 在高压榴辉岩 (Page *et al.*, 2005; Miller *et al.*, 2005) 和高压麻粒岩 (Gayk *et al.*, 1995) 中也有报道; (2) “CaEs 组分减压退变质分解反应”的成因机制, 很难解释许多含有定向石英棒状体却几乎不含 CaTs 组分的单斜辉石的形成 (Katayama *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2002, 2005; 梁金龙等, 2006; Xu *et al.*, 2015), 并且从化学平衡角度很难解释“石英+钙质角闪石”的交生结构 (Page *et al.*, 2005; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015) 以及大量与石英棒状体伴生的固相-液相包裹体 (Zhang *et al.*, 2007, 2011b); (3) “过剩硅”在化学计量和非化学计量的辉石中都能够出现, 定向石英棒状体的形成未必与单斜辉石“超硅”有关 (Day and Mulcahy, 2007); (4) Konzett *et al.* (2008a) 通过榴辉岩体系的高温高压实验发现, 单斜辉石中 CaEs 含量随着温度升高而增加, 但是受压力影响不大; (5) 一些高温高压反转实验表明, 含 CaEs 单斜辉石的低压稳定域可以延伸到石英稳定域 (Gasparik, 1986).

实际上, 要证明单斜辉石中定向 SiO<sub>2</sub> 析出体的特殊显微结构特征可以标识超高压, 可以从两个方面入手. 一方面, 证明 SiO<sub>2</sub> 析出体本身为超高压相矿物柯石英或斯石英, 或者现在的石英针状/棒状体是由早期柯石英相变而来. 就单斜辉石中现存的 SiO<sub>2</sub> 矿物相来看, 目前绝大多数报道显示其为  $\alpha$  石英, 只有个别研究者声称在单斜辉石中发现热液石英/正方硅石 (Hill *et al.*, 2013) 或柯石英 (Zhu and Ogasawara, 2002; Zhang *et al.*, 2005). 例如, Zhang *et al.* (2005) 利用拉曼光谱对中国西天山榴辉岩单斜辉石中的 SiO<sub>2</sub> 析出体进行研究, 提出单斜辉石中残存有出溶的柯石英针状/棒状体. 单斜辉石中发现定向柯石英析出体的报道具有重要意义, 如果其被证实则表明单斜辉石在柯石英稳定域析出的 SiO<sub>2</sub> 矿物源相为柯石英. 然而, Zhang *et al.* (2005) 使用的激光拉曼空间分辨率通常在 2  $\mu\text{m}$  左右, 无法对单个 SiO<sub>2</sub> 析出体进行测量, 而且拉曼光谱显示柯石英特征峰位很弱. 因此, 上述拉曼光谱的结果可能是一种假象, 需要通过透射电镜或者 EBSD 等其他测试方面进一步确证. 当然, 由于柯石英在石英稳定域是亚稳定相, 容易相变为低温石英, 所以即使单斜辉石在柯石英稳定域析出的 SiO<sub>2</sub> 源相为柯石英, 在榴辉

岩折返回到地表的过程中也难以保存下来. 最近, Xu *et al.* (2015) 对威海刘公岛榴辉岩研究表明, 单斜辉石中定向 SiO<sub>2</sub> 析出体为自形一半自形  $\alpha$  石英, 并且绝大多数石英与寄主单斜辉石具有结晶学取向关系, 说明 SiO<sub>2</sub> 析出体很可能主要形成于石英稳定域, SiO<sub>2</sub> 源相为  $\alpha$  石英. 因此, 从单斜辉石中 SiO<sub>2</sub> 矿物相角度入手, 难以证明寄主岩石经历过超高压作用.

另一方面, 可以参考高温高压实验岩石学研究数据, 证明单斜辉石中的 SiO<sub>2</sub> 析出体源于先存的超高压单斜辉石. 为此, 必须恢复先存单斜辉石化学成分, 即把 SiO<sub>2</sub> 等析出物算回到先存辉石成分中. 前人对于单斜辉石中 SiO<sub>2</sub> 析出物含量的估算主要采用光学显微镜 (Tsai and Liou, 2000; Zhang *et al.*, 2002)、电子背散射图像 (Gayk *et al.*, 1995; Katayama *et al.*, 2000; Page *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2015)、电子探针宽束显微分析 (Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002) 等方法. Page *et al.* (2005) 分析指出, 采用传统光学显微镜方法容易高估单斜辉石中 SiO<sub>2</sub> 析出体含量, 采用电子背散射图像分析方法估算虽然相对准确, 但是辉石不同切面的数据可能出现差异. 需要注意的是, 上述回算先存单斜辉石化学成分隐含了一个前提假设, 即单斜辉石中的 SiO<sub>2</sub> 析出体形成于等化学体系. 但是, 越来越多的证据表明, 单斜辉石“石英+角闪石”析出体的形成很难用封闭体系物质平衡进行解释, 而更可能是形成于开放体系, 并涉及基质矿物颗粒间的物质交换 (Shau *et al.*, 2005; Konzett *et al.*, 2008b; Proyer *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015). 因此, 在单斜辉石同时含有“石英+角闪石”析出体的情况下, 利用单斜辉石中 SiO<sub>2</sub> 析出体含量回算得到的化学成分, 并不能代表先存单斜辉石的真实成份, 通过这种回算方法得到的压力并不一定可靠.

近 30 年来, 单斜辉石发育定向 SiO<sub>2</sub> 析出物的特殊显微结构在世界许多地区被广泛报道, 而且绝大多数寄主岩石为超高压榴辉岩 (Smith, 1984; Katayama *et al.*, 2000; Tsai and Liou, 2000; Dobrzhinetskaya *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2015) 和石榴辉石岩 (苏文等, 2001; Hill *et al.*, 2013). 截至目前, 只有少量学者声称在高压榴辉岩 (Page *et al.*, 2005; Miller *et al.*, 2005) 和高压麻粒岩 (Gayk *et al.*, 1995) 中也发现类似现象. 早期, Gayk *et al.* (1995) 在巴伐利亚东北部 Münchberg Massif 中一酸性高压麻粒岩中发现单斜辉石核部发育大量定向

石英棒状体,矿物平衡温压计揭示该麻粒岩曾经历了1.8 GPa和1 100 K的温压条件。但是Gayk *et al.* (1995)同时注意到,这些中-酸性高压麻粒岩与尖晶石二辉橄榄岩共生,而且附近发现有榴辉岩,他认为这些岩石可能共同经历过2.5 GPa和>1 200 K的峰期变质作用。Page *et al.* (2005)在美国北卡罗莱纳州蓝岭东部榴辉岩中报道,单斜辉石中普遍发育定向共生的“石英+钙质角闪石”,岩相学研究显示榴辉岩相峰期变质温压条件为1.0~1.3 GPa和650 °C (Page *et al.*, 2003)。但是,矿物温压计的使用总是在特定条件下进行,利用共生平衡矿物之间元素分配计算得到的结果通常只能反映岩石所经历峰期温压条件的下限。从数学归纳法角度来看,单斜辉石中定向SiO<sub>2</sub>析出体的显微结构特征似乎总是与高压-超高压岩石密切相关,因此这种特殊结构特征至少可以用来标识高压条件。当然,归纳法是通过过去的观察总结而发现规律,无法洞察事物内在的真正规律,难以避免出现“黑天鹅效应”。此外,笔者经过多年观察研究发现许多含微粒柯石英榴辉岩的单斜辉石中并未发现定向SiO<sub>2</sub>析出物,这一观点也被一些研究者所证实(梁金龙等,2006)。因此,超高压是单斜辉石产生定向SiO<sub>2</sub>析出物的非充分条件,这种特殊显微结构特征是超高压岩石的非必要条件。也就是说,单斜辉石中定向SiO<sub>2</sub>析出物的显微结构特征,不能确切证明其寄主岩石经历过超高压条件,而只能作为潜在证据之一。

## 6 结语

30年来,在世界许多高压-超高压带的榴辉岩和石榴辉石岩中,人们普遍发现单斜辉石中有定向排列的针状或棒状SiO<sub>2</sub>析出物。岩相学研究表明,单斜辉石中的定向SiO<sub>2</sub>针状/棒状体主要为 $\alpha$ 石英,石英通常以单独相出现,也可以与钙质角闪石、金云母、多硅白云母和多种固体-流体包裹体共生。近年来,越来越多的学者注意到,单斜辉石中定向“石英+角闪石”析出体很可能是最常见伴生组合。EBSD等定量测试分析结果显示,定向针状或棒状体通常平行于单斜辉石c轴方向延伸,石英长轴可以为其c轴或a轴。多数石英析出体与寄主单斜辉石具有密切结晶学取向关系:(1)50%石英c轴平行,并且 $[0001]_{\text{Qtz}}//[001]_{\text{Cpx}}$ ; (2)35%石英至少有一个a轴平行,并且 $[11\bar{2}0]_{\text{Qtz}}//[001]_{\text{Cpx}}$ ; (3)11%石英

至少有一个 $s\{11\bar{2}1\}$ 面平行,并且 $(11\bar{2}1)_{\text{Qtz}}//(100)_{\text{Cpx}}$ 。钙质角闪石析出物与寄主单斜辉石也具有密切结晶学取向关系: $(100)_{\text{Amp}}//(100)_{\text{Cpx}}$ 、 $[010]_{\text{Amp}}//[010]_{\text{Cpx}}$ 、 $[001]_{\text{Amp}}//[001]_{\text{Cpx}}$ 、 $[100]_{\text{Amp}}\wedge[100]_{\text{Cpx}}\approx 32^\circ$ 。上述定量显微构造证据表明,单斜辉石中定向石英析出物是由出溶作用所形成,并且多数石英出溶体形成于 $\alpha$ 石英稳定域。

人们为探讨单斜辉石中定向SiO<sub>2</sub>析出物的成因机制,开展了一系列高温高压实验研究。已有实验数据表明,单斜辉石中空位的形成和CaEs的摩尔含量均受化学组成、压力、温度等多种因素综合影响;单斜辉石中CaEs摩尔含量对化学组成非常敏感,并受到共生矿物体系中自由SiO<sub>2</sub>相和蓝晶石的共同缓冲,在含蓝晶石的共生组合体系中辉石CaEs的摩尔含量明显偏高;相同化学组成和等压条件下,CaEs摩尔含量总体上随温度升高而缓慢降低;相同化学组成和等温条件下,CaEs摩尔含量在<6 GPa区间随压力升高而增加,在>6 GPa区间随压力升高而降低。然而,目前高温高压实验所涵盖的化学成分范围与天然样品相比十分有限,而且实验结果局限于“干燥”情况下,能否直接外推到天然地质条件还须谨慎。鉴于高温高压实验岩石学在矿物出溶显微结构研究中不可替代的重要作用,今后还需要广泛深入开展有关单斜辉石硅含量的高温高压实验研究工作:实验初始材料尽可能接近天然样品体系并覆盖更广泛的化学组成;开展“干燥”与“含水”体系的对比实验,研究水含量的影响;实验过程中注意辉石中Si、Al、Fe、Na等元素对CaEs摩尔含量的影响。

目前,人们对于单斜辉石中定向SiO<sub>2</sub>析出物的成因机制还存在很大争议。非化学计量单斜辉石中CaEs组分或者超硅辉石组分降压出溶作用机制虽然可以自圆其说,但是也不能排除其他可能性。从天然岩石和实验岩石学研究数据来看,单斜辉石中定向SiO<sub>2</sub>析出物的形成可能涉及多种因素,高压只是其中必要条件之一。榴辉岩质单斜辉石中“石英+角闪石”析出物很可能形成于开放体系,与熔流体活动密切相关,涉及多阶段物质扩散、晶体成核生长、重结晶、退变质反应等复杂作用过程。单斜辉石中定向SiO<sub>2</sub>析出物的显微结构特征并非超高压岩石的必要条件,这种特殊显微结构也不能作为证明超高压的充分条件。

致谢:感谢两位匿名评阅人的宝贵意见和建议!

## References

- Bakun-Czubarow, N., 1992. Quartz Pseudomorphs after Coesite and Quartz Exsolutions in Eclogitic Omphacites of the Złote Mountains in the Sudetes (SW Poland). *Archiwum Mineralogiczne*, 48; 3—25.
- Boudeulle, M., 1994. Disproportionation in Mineral Solid Solutions: Symmetry Constraints on Precipitate Orientation and Morphology. Implications for the Study of Oriented Intergrowths. *Journal of Applied Crystallography*, 27 (4): 567—573. doi: 10.1107/S0021889894000750
- Bruno, M., Compagnoni, R., Hirajima, T., et al., 2002. Jadeite with the Ca-Eskola Molecule from an Ultra-High Pressure Metagranodiorite, Dora-Maira Massif, Western Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142 (5): 515—519. doi: 10.1007/s004100100307
- Chen, J., Xu, Z. Q., 2005. Pargasite and Ilmenite Exsolution Texture in Clinopyroxenes from the Hujialing Garnet-Pyroxenite, Su-Lu UHP Terrane, Central China: A Geodynamic Implication. *European Journal of Mineralogy*, 17(6): 895—903. doi: 10.1127/0935-1221/2005/0017-0895
- Chopin, C., 1984. Coesite and Pure Pyrope in High-Grade Blueschists of the Western Alps: A First Record and Some Consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86(2): 107—118. doi: 10.1007/BF00381838
- Day, H. W., Mulcahy, S. R., 2007. Excess Silica in Omphacite and the Formation of Free Silica in Eclogite. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(1): 37—50. doi: 10.1111/j.1525-1314.2006.00677.x
- Dobrzhinetskaya, L. F., Schweinehage, R., Massonne, H. J., et al., 2002. Silica Precipitates in Omphacite from Eclogite at Alpe Arami, Switzerland: Evidence of Deep Subduction. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(5): 481—492. doi: 10.1046/j.1525-1314.2002.00383.x
- Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., Rhede, D., et al., 2009. Phlogopite and Quartz Lamellae in Diamond-Bearing Diopside from Marbles of the Kokchetav Massif, Kazakhstan: Exsolution or Replacement Reaction? *Journal of Metamorphic Geology*, 27(9): 607—620. doi: 10.1111/j.1525-1314.2009.00832.x
- Dobrzhinetskaya, L. F., Faryad, S. W., 2011. Frontiers of Ultrahigh-Pressure Metamorphism: View from Field and Laboratory. In: Dobrzhinetskaya, L. F., Faryad, S. W., Wallis, S., Cuthbert, S., eds., *Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 Years After The Discovery of Coesite And Diamond*. Elsevier, London, 1—39. doi: 10.1016/B978-0-12-385144-4.00020-5
- Eskola, P., 1921. On the Eclogites of Norway. *Videnskaps-selskapets i Kristiana Skrifter I. Matematisk-Naturvidenskabelig Klasse*, 8; 1—118.
- Franchi, S., 1902. Ueber Feldspath-Uralitisirung der Natronthonerde-Pyroxene aus den eklogitischen Glimmerschiefern der Gebirge von Biella (Graische Alpen). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie*, 1902; 112—126 (in French).
- Gasparik, T., 1985. Experimental Study of Subsolidus Phase Relations and Mixing Properties of Pyroxene and Plagioclase in the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89(4): 346—357. doi: 10.1007/BF00381556
- Gasparik, T., 1986. Experimental Study of Subsolidus Phase Relations and Mixing Properties of Clinopyroxene in the Silica-Saturated System  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *American Mineralogist*, 71(5—6): 686—693.
- Gayk, T., Kleinschrodt, R., Langosch, A., et al., 1995. Quartz Exsolution in Clinopyroxene of High-Pressure Granulite from the Münchberg Massif. *European Journal of Mineralogy*, 7(5): 1217—1220. doi: 10.1127/ejm/7/5/1217
- Green, H. W., Dobrzhinetskaya, L., Bozhilov, K. N., 2000. Mineralogical and Experimental Evidence for Very Deep Exhumation from Subduction Zones. *Journal of Geodynamics*, 30(1—2): 61—76. doi: 10.1016/S0264-3707(99)00027-7
- Harlow, G. E., 1999. Interpretation of Kcpx and CaEs Components in Clinopyroxene from Diamond Inclusions and Mantle Samples. In: Gurney J. J., Gurney J. L., Pascoe M. D., Richardson S. H., eds., *Proceedings of the Seventh International Kimberlite Conference. Red Roof Design*, Cape Town, 321—331.
- Hermann, J., 2002. Experimental Constraints on Phase Relations in Subducted Continental Crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(2): 219—235. doi: 10.1007/s00410-001-0336-3
- Hill, T. R., Konishi, H., Xu, H. F., 2013. Natural Occurrence of Keatite Precipitates in UHP Clinopyroxene from the Kokchetav Massif: A TEM Investigation. *American Mineralogist*, 98(1): 187—196. doi: 10.2138/am.2013.4170
- Irifune, T., Sekine, T., Ringwood, A. E., et al., 1986. The Eclogite-Garnetite Transformation at High Pressure and Some Geophysical Implication. *Earth and Planetary Science Letters*, 77(2): 245—256. doi: 10.1016/0012-821X(86)90165-2
- Isaacs, A. M., Brown, P. E., Valley, J. W., et al., 1981. An

- Analytical Electron Microscopic Study of A Pyroxene-Amphibole Intergrowth. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 77 (2): 115 — 120. doi: 10. 1007/BF00636515
- Janák, M. , Froitzheim, N. , Lupták, B. , et al. , 2004. First Evidence for Ultrahigh-Pressure Metamorphism of Eclogites in Pohorje, Slovenia; Tracing Deep Continental Subduction in the Eastern Alps. *Tectonics*, 23, TC5014, doi: 10. 1029/2004TC001641
- Katayama, I. , Parkinson, C. D. , Okamoto, K. , et al. , 2000. Supersilicic Clinopyroxene and Silica Exsolution in UHPM Eclogite and Pelitic Gneiss from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *American Mineralogist*, 85 (10): 1368—1374. doi: 10. 2138/am—2000—1004
- Kawasaki, T. , Osanai, Y. , 2015. Experimental Evidence of Bulk Chemistry Constraint on SiO<sub>2</sub> Solubility in Clinopyroxene at High-Pressure Conditions. *Lithos*, 226: 4—16. doi: 10. 1016/j. lithos. 2015. 01. 025
- Khanukhova, L. T. , Zharikov, V. A. , Ishbuatov, R. A. , et al. , 1976. Excess silica in Solid-Solution of High-Pressure Clinopyroxenes as Shown by Experimental Study of the System CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> at 35 Kilobars and 1 200 °C. *Trans. Doklady Akademii Nauk SSSR, Earth Sciences Section*, 229: 170—172.
- Kihle, J. , Harlov, D. E. , Frigaard, Ø. , et al. , 2010. Epitaxial Quartz Inclusions in Corundum from A Sapphirine-Garnet Boudin, Bamble Sector, SE Norway; SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Miscibility at High P-T Dry Granulite Facies Conditions. *Journal of Metamorphic Geology*, 28(7): 769—784. doi: 10. 1111/j. 1525—1314. 2010. 00891. x
- Klemd, R. , 2003. Ultrahigh-Pressure Metamorphism in Eclogites from the Western Tianshan High-Pressure Belt (Xinjiang, Western China)—Comment. *American Mineralogist*, 88(7): 1153—1156.
- Knapp, N. , Woodland, A. B. , Klimm, K. , 2013. Experimental Constraints in the CMAS System on the Ca-Eskola Content of Eclogitic Clinopyroxene. *European Journal of Mineralogy*, 25(4): 579—596. doi: 10. 1127/0935—1221/2013/0025—2326
- Konzett, J. , Frost, D. J. , Proyer, A. , et al. , 2008a. The Ca-Eskola Component in Eclogitic Clinopyroxene as a Function of Pressure, Temperature and Bulk Composition; An Experimental Study to 15 GPa with Possible Implications for the Formation of Oriented SiO<sub>2</sub>-Inclusions in Omphacite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(2): 215—228. doi: 10. 1007/s00410—007—0238—0
- Konzett, J. , Libowitzky, E. , Hejny, C. , et al. , 2008b. Oriented Quartz+Calcic Amphibole Inclusions in Omphacite from the Saualpe and Pohorje Mountain Eclogites, Eastern Alps—An Assessment of Possible Formation Mechanisms based on IR- and Mineral Chemical Data and Water Storage in Eastern Alpine Eclogites. *Lithos*, 106 (3—4): 336—350. doi: 10. 1016/j. lithos. 2008. 09. 002
- Kushiro, I. , 1969. Clinopyroxene Solid Solutions Formed by Reactions between Diopside and Plagioclase at High Pressures. Mineralogical Society of America, Special Publication, 2: 179—191.
- Leake, B. E. , 1997. Nomenclature of Amphiboles; Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist*, 82 (9—10): 1019—1037.
- Liang, J. L. , Sun, X. M. , Xu, L. , et al. , 2006. Quartz Exsolution in Omphacite of Ultrahigh Pressure Metamorphic Rocks from CCSZ. *Acta Geologica Sinica*, 80 (12): 1904—1910 (in Chinese with English abstract).
- Liati, A. , Gebauer, D. , Wysoczanski, R. , 2002. U-Pb SHRIMP-Dating of Zircon Domains from UHP Garnet-Rich Mafic Rocks and Late Pegmatoids in the Rhodope Zone (N Greece): Evidence for Early Cretaceous Crystallization and Late Cretaceous Metamorphism. *Chemical Geology*, 184 (3—4): 281—299. doi: 10. 1016/S0009—2541(01)00367—9
- Liou, J. G. , Zhang, R. Y. , Ernst, W. G. , et al. , 1998. High-Pressure Minerals from Deeply Subducted Metamorphic Rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 37 (1): 33—96.
- Liu, L. , Zhang, J. F. , Green, H. W. , et al. , 2007. Evidence of Former Stishovite in Metamorphosed Sediments, Implying Subduction to > 350 km. *Earth and Planetary Science Letters*, 263(3—4): 180—191. doi: 10. 1016/j. epsl. 2007. 08. 010
- Liu, L. , Yang, J. X. , Zhang, J. F. , et al. , 2009. Exsolution Microstructures in Ultrahigh-Pressure Rocks; Progress, Controversies and Challenges. *Chinese Science Bulletin*, 54(10): 1387—1400 (in Chinese).
- Liu, X. W. , Jin, Z. M. , 2008. Amphibole and Albite Exsolution in Omphacite of Eclogite from Raobazhai. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27: 379—380 (in Chinese).
- Liu, Y. C. , Gu, X. F. , Chen, Z. Y. , 2009. Breakdown Textures and Ultrahigh Pressure Metamorphism of the Eclogites from the Luotian Dome in the North Dabie Complex. *Chinese Journal of Geology*, 44(1): 202—212 (in Chinese with English abstract).



- Liu, Y. C., Gu, X. F., Rolfo, F., et al., 2011. Ultrahigh-Pressure Metamorphism and Multistage Exhumation of Eclogite of the Luotian Dome, North Dabie Complex Zone (Central China): Evidence from Mineral Inclusions and Decompression Textures. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42 (4): 607 — 617. doi: 10. 1016/j. jseae. 2010. 10. 016
- Mao, H. K., 1971. The System Jadeite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ )-Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) at High Pressures. Year book-Carnegie Institution of Washington, 69: 163—168.
- McCormick, T. C., 1986. Crystal-Chemical Aspects of Nonstoichiometric Pyroxenes. *American Mineralogist*, 71 (11—12): 1434—1440.
- McNamara, D. D., Wheeler, J., Pearce, M., et al., 2012. Fabrics Produced Mimetically during Static Metamorphism in Retrogressed Eclogites from the Zermatt-Saas Zone, Western Italian Alps. *Journal of Structural Geology*, 44: 167—178. doi: 10. 1016/j. jsg. 2012. 08. 006
- Milholland, C. S., Presnall, D. C., 1998. Liquidus Phase Relations in the  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System at 3. 0 GPa: The Aluminous Pyroxene Thermal Divide and High-Pressure Fractionation of Picritic and Komatiitic Magmas. *Journal of Petrology*, 39 (1): 3 — 27. doi: 10. 1093/ptroj/39. 1. 3
- Miller, C., Mundil, R., Thöni, M., et al., 2005. Refining the Timing of Eclogite Metamorphism: A Geochemical, Petrological, Sm-Nd and U-Pb Case Study from the Pohorje Mountains, Slovenia (Eastern Alps). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150 (1): 70 — 84. doi: 10. 1007/s00410—005—0004—0
- Mori, T., Green, D. H., 1976. Subsolidus Equilibria between Pyroxenes in the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  System at High Pressures and Temperatures. *American Mineralogist*, 61: 616—625.
- Ono, S., Yasuda, A., 1996. Compositional Change of Majoritic Garnet in a MORB Composition from 7 to 17 GPa and 1 400 to 1 600 °C. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 96(2—3): 171—179. doi: 10. 1016/0031—9201(96)03149—4
- Page, F. Z., Essene, E. J., Mukasa, S. B., 2003. Prograde and Retrograde History of Eclogites from the Eastern Blue Ridge, North Carolina, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, 21(7): 685—698. doi: 10. 1046/j. 1525—1314. 2003. 00479. x
- Page, F. Z., Essene, E. J., Mukasa, S. B., 2005. Quartz Exsolution in Clinopyroxene Is Not Proof of Ultrahigh Pressures: Evidence from Eclogites from the Eastern Blue Ridge, Southern Appalachians, U. S. A. *American Mineralogist*, 90 (7): 1092 — 1099. doi: 10. 2138/am. 2005. 1761
- Papike, J. J., Ross, M., Clark, J. R., 1969. Crystal Chemical Characterization of Amphiboles based on Five New Structure Determinations. *Mineralogical Society of America Special Paper*, 2: 117—136.
- Prior, D. J., Boyle, A. P., Brenker, F., et al., 1999. The Application of Electron Backscatter Diffraction and Orientation Contrast Imaging in the SEM to Textural Problems in Rocks. *American Mineralogist*, 84 (11—12): 1741—1759.
- Proyer, A., Habler, G., Abart, R., et al., 2013.  $\text{TiO}_2$  Exsolution from Garnet by Open-System Precipitation: Evidence from Crystallographic and Shape Preferred Orientation of Rutile Inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166 (1): 211 — 234. doi: 10. 1007/s00410—013—0872—7
- Proyer, A., Krenn, K., Hoinkes, G., 2009. Oriented Precipitates of Quartz and Amphibole in Clinopyroxene of Metabasites from the Greek Rhodope: A Product of Open System Precipitation during Eclogite-Granulite-Amphibolite Transition. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(9): 639—654. doi: 10. 1111/j. 1525—1314. 2009. 00844. x
- Proyer, A., McCammon, C., Dachs, E., 2004. Pitfalls in Geothermobarometry of Eclogites:  $\text{Fe}^{3+}$  and Changes in the Mineral Chemistry of Omphacite at Ultrahigh Pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147 (3): 305—318. doi: 10. 1007/s00410—004—0554—6
- Safonov, O. G., Perchuk, L. L., Litvin, Y. A., et al., 2005. Phase Relations in the  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$  Join at 6 and 3. 5 GPa as a Model for Formation of Some Potassium-Bearing Deep-Seated Mineral Assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149 (3): 316 — 337. doi: 10. 1007/s00410—005—0651—1
- Shau, Y. H., Tsai, H. C., Liu, Y. H., et al., 2005. Transmission Electron Microscopic Study of Quartz Rods with Intergrown Amphibole within Omphacite in Eclogites from the Sulu Ultrahigh-Pressure Metamorphic Terrane, Eastern China. 7th International Eclogite Conference, Leibnitz, 150: 139.
- Smith, D. C., 1984. Coesite in Clinopyroxene in the Caledonides and Its Implications for Geodynamics. *Nature*, 310(5979): 641—644. doi: 10. 1038/310641a0
- Smith, D. C., 1988. A Review of the Peculiar Mineralogy of the “Norwegian Coesite-Eclogite Province”, with Crystal-Chemical, Petrological, Geochemical and Geodynamical Notes and an Extensive Bibliography. In: Smith, D.

- C. , ed. , Eclogites and Eclogite-Facies Rocks, Developments in Petrology. Elsevier, Amsterdam.
- Smith, D. C. , 2006. The SHAND Quaternary System for Evaluating the Supersilicic or Subsilicic Crystal-Chemistry of Eclogite Minerals, and Potential New UHPM Pyroxene and Garnet End-Members. *Mineralogy and Petrology*, 88 (1-2): 87-122. doi: 10. 1007/s00710-006-0151-7
- Smith, D. C. , Cheeney, R. F. , 1980. Oriented Needles of Quartz in Clinopyroxene; Evidence for Exsolution of SiO<sub>2</sub> from a Non-Stoichiometric Supersilicic "Clinopyroxene". 26th International Geological Congress, Paris.
- Smith, P. P. K. , 1977. An Electron Microscopic Study of Amphibole Lamellae in Augite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 59 (3): 317-322. doi: 10. 1007/BF00374560
- Smyth, J. R. , 1980. Cation Vacancies and the Crystal Chemistry of Breakdown Reactions in Kimberlitic Omphacite. *American Mineralogist*, 65 (11-12): 1185-1191.
- Sobolev, N. V. , Kuznetsova, I. K. , Zyuzin, N. I. , 1968. The Petrology of Grosopydite Xenoliths from Zagodochnaya Kimberlite Pipe in Yakutia. *Journal of Petrology*, 9 (2): 253-280. doi: 10. 1093/petrology/9. 2. 253
- Sobolev, N. V. , Shatsky, V. S. , 1990. Diamond Inclusions in Garnets from Metamorphic Rocks: A New Environment for Diamond Formation. *Nature*, 343 (6260): 742-746. doi: 10. 1038/343742a0
- Su, W. , You, Z. D. , Wang, R. C. , et al. , 2001. Quartz and Clinoenstatite Exsolutions in Clinopyroxene of Garnet-Pyroxenolite from the North Dabie Mountains, Eastern China. *Chinese Science Bulletin*, 46 (10): 850-853 (in Chinese).
- Terry, M. P. , Robinson, P. , 2001. Evidence for Supersilicic Pyroxene in an UHP Kyanite Eclogite, Western Gneiss Region, Norway. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, Hot Springs.
- Tsai, C. H. , Liou, J. G. , 2000. Eclogite-Facies Relics and Inferred Ultrahigh-Pressure Metamorphism in the North Dabie Complex, Central-Eastern China. *American Mineralogist*, 85 (1): 1-8. doi: 10. 2138/am-2000-0101
- Tsai, H. C. , 2005. Mineral Precipitates in Eclogites from Donghai in the Sulu Ultrahigh-Pressure Province, Eastern China (Dissertation). National Sun Yat-sen University, Gaoxiong: 46-103 (in Chinese with English abstract).
- Vogel, D. E. , 1966. Nature and Chemistry of the Formation of Clinopyroxene-Plagioclase Symplectite from Omphacite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, 6: 185-189.
- Wang, L. , Jin, Z. M. , He, M. C. , 2003. Raman Spectrum Study on Quartz Exsolution in Omphacite from Eclogite and Its Tectonic Significances. *Earth Science*, 28 (2): 143-150 (in Chinese with English abstract).
- Wenk, H. R. , Chen, K. , Smith, R. , 2011. Morphology and Microstructure of Magnetite and Ilmenite Inclusions in Plagioclase from Adirondack Anorthositic Gneiss. *American Mineralogist*, 96 (8-9): 1316-1324. doi: 10. 2138/am. 2011. 3760
- Wood, B. J. , Henderson, C. M. B. , 1978. Composition and Unit-Cell Parameters of Synthetic Non-Stoichiometric Tschermakitic Clinopyroxenes. *American Mineralogist*, 63 (1-2): 66-72.
- Xu, H. J. , Jin, S. Y. , Zheng, B. R. , 2007. New Technique of Petrofabric: Electron Backscatter Diffraction (EBSD). *Geoscience*, 21 (2): 213-225 (in Chinese with English abstract).
- Xu, H. J. , Zhang, J. F. , Zong, K. Q. , et al. , 2015. Quartz Exsolution Topotaxy in Clinopyroxene from the UHP Eclogite of Weihai, China. *Lithos*, 226: 17-30. doi: 10. 1016/j. lithos. 2015. 02. 010
- Xu, S. T. , Su, W. , Liu, Y. C. , et al. , 1992. Diamond from the Dabie Shan Metamorphic Rocks and Its Implication for Tectonic Setting. *Science*, 256 (5053): 80-82. doi: 10. 1126/science. 256. 5053. 80
- Yamaguchi, Y. , Akai, J. , Tomita, K. , 1978. Clinoamphibole Lamellae in Diopside of Garnet Lherzolite from Alpe Arami, Bellinzona, Switzerland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66 (3): 263-270. doi: 10. 1007/BF00373410
- You, Z. D. , Zhong, Z. Q. , Suo, S. T. , 2007. The Mineralogical Criteria for Ultra-High Pressure Metamorphism. *Geoscience*, 21 (2): 195-202 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. F. , Xu, H. J. , Liu, Q. , et al. , 2011a. Pyroxene Exsolution Topotaxy in Majoritic Garnet from 250 to 300 km Depth. *Journal of Metamorphic Geology*, 29 (7): 741-751. doi: 10. 1111/j. 1525-1314. 2011. 00939. x
- Zhang, Z. M. , Shen, K. , Liou, J. G. , et al. , 2011b. Fluid-Rock Interactions during UHP Metamorphism: A Review of the Dabie-Sulu Orogen, East-Central China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42 (3): 316-329. doi: 10. 1016/j. jseas. 2011. 02. 002
- Zhang, L. F. , Ellis, D. J. , Jiang, W. B. , 2002. Ultrahigh-Pressure Metamorphism in Western Tianshan, China: Part I. Evidence from Inclusions of Coesite Pseudomorphs in Garnet and from Quartz Exsolution Lamellae in Omphacite in Eclogites. *American Mineralogist*, 87 (7): 853-860. doi: 10. 2138/am-2002-0707
- Zhang, L. F. , Song, S. G. , Liou, J. G. , et al. , 2005. Relict

- Coesite Exsolution in Omphacite from Western Tianshan Eclogites, China. *American Mineralogist*, 90(1): 181—186. doi:10.2138/am.2005.1587
- Zhang, R. Y., Liou, J. G., 1999. Exsolution Lamellae in Minerals from Ultrahigh-Pressure Rocks. *International Geology Review*, 41: 981—993. doi:10.1080/00206819909465184
- Zhang, Z. M., Shen, K., Liou, J. G., et al., 2007. Fluid Inclusions Associated with Exsolved Quartz Needles in Omphacite of UHP Eclogites, Chinese Continental Scientific Drilling Main Drill Hole. *International Geology Review*, 49(5): 479—486. doi:10.2747/0020—6814.49.5.479
- Zhao, S. T., Nee, P., Green, H. W., et al., 2011. Ca-Eskola Component in Clinopyroxene: Experimental Studies at High Pressures and High Temperatures in Multianvil Apparatus. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3—4): 517—524. doi:10.1016/j.epsl.2011.05.026
- Zharikov, V. A., Ishbulatov, R. A., Chudinovskikh, L. T., 1984. High Pressure Clinopyroxenes and the Eclogite Barrier. *Soviet Geology and Geophysics*, 25: 53—61.
- Zheng, Y. F., Zhang, L. L., Liu, L., et al., 2013. Progress in the Study of Continental Deep Subduction and Ultrahigh Pressure Metamorphism. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(2): 135—158 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Y. F., Ogasawara, Y., 2002. Phlogopite and Coesite Exsolution from Super-Silicic Clinopyroxene. *International Geology Review*, 44(9): 831—836. doi:10.2747/0020—6814.44.9.831
- ### 附中文参考文献
- 梁金龙, 孙晓明, 徐莉, 等, 2006. CCSD 超高压变质岩绿辉石中的石英出溶体及其大陆动力学意义. *地质学报*, 80(12): 1904—1910.
- 刘良, 杨家喜, 章军锋, 等, 2009. 超高压岩石中矿物显微出溶结构研究进展、面临的问题与挑战. *科学通报*, 54(10): 1387—1400.
- 刘祥文, 金振民, 2008. 饶拔寨榴辉岩绿辉石中镁铁闪石及单斜钠长石出溶体. *矿物岩石地球化学通报*, 27: 379—380.
- 刘贻灿, 古晓锋, 陈振宇, 2009. 北大别罗田榴辉岩的减压出溶结构与超高压变质作用. *地质科学*, 44(1): 202—212.
- 苏文, 游振东, 王汝成, 等, 2001. 大别山北部石榴辉石岩透辉石中石英和单斜顽火辉石的出溶. *科学通报*, 46(10): 850—853.
- 蔡宪璋, 2005. 中国苏鲁超高压变质带东海地区榴辉岩之矿物析出物研究(硕士学位论文). 高雄: 国立中山大学, 46—103.
- 王璐, 金振民, 何谋春, 2003. 榴辉岩中石英出溶体的拉曼光谱学研究及其构造意义. *地球科学*, 28(2): 143—150.
- 徐海军, 金淑燕, 郑伯让, 2007. 岩石组构学研究的最新技术——电子背散射衍射(EBSD). *现代地质*, 21(2): 213—225.
- 游振东, 钟增球, 索书田, 2007. 论超高压变质的矿物学标志. *现代地质*, 21(2): 195—202.
- 郑永飞, 张立飞, 刘良, 等, 2013. 大陆深俯冲与超高压变质研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(2): 135—158.