

大别山双河超高压榴辉岩中的水： 微区红外光谱分析

盛英明^{1,2}, 夏群科¹, 郝艳涛¹, 王汝成², 陈小明²

1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026

2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏南京 210093

摘要: 大陆深俯冲板块到一定深度后(约 90~110 km), 几乎没有含水矿物存在, 超高压岩石中名义上无水矿物(NAMs)成为俯冲板块中水的主要载体, 是示踪超高压变质流体的重要途径。对大别山双河地区超高压榴辉岩中的石榴石和绿辉石进行了详细的微区傅立叶变换红外光谱(Micro-FTIR)分析。FTIR 结果显示所有石榴石和绿辉石颗粒都含有结构水, 以 OH 的形式存在, 其含量范围分别为 $(30\sim 1860)\times 10^{-6}$ 和 $(360\sim 620)\times 10^{-6}$ 。榴辉岩全岩水含量为 $(300\sim 750)\times 10^{-6}$, 表明即使在超高压变质作用的温压条件下, 榴辉岩也可以至少携带数百 10^{-6} 的水进入深部地球。对石榴石颗粒内部的多点观察发现, 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) 核部水含量高而边部低。石榴石颗粒边部的低水含量可能是抬升过程中由于压力降低引起的 H 扩散所致, 扩散出来的 H 可能构成了早期退变质流体的重要来源。对于同一样品来说, 结构水含量在绿辉石和石榴石之间的比值为 0.5~3.5。

关键词: 石榴石; 绿辉石; 榴辉岩; 结构水; 双河; 大别山。

中图分类号: P575.4; P511.5

文章编号: 1000-2383(2005)06-0673-12

收稿日期: 2005-07-15

Water in UHP Eclogites at Shuanghe, Dabieshan: Micro-FTIR Analysis

SHENG Ying-ming^{1,2}, XIA Qun-ke¹, HAO Yan-tao¹, WANG Ru-cheng², CHEN Xiao-ming²

1. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. State Key Laboratory of Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: When the continental crust subducted to a certain depth ($\sim 90\sim 110$ km), almost no hydrous minerals existed in the plate, and nominally anhydrous minerals (NAMs, such as garnet, pyroxene, quartz) in UHP rocks became the main carriers transporting water into the mantle. Garnet and omphacite in UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan have been investigated by Micro-FTIR. The results demonstrate that all garnet and omphacite grains contain structural water occurring as hydroxyl (OH) with the content from 30×10^{-6} to 1860×10^{-6} (H₂O wt.) and from 360×10^{-6} to 620×10^{-6} , respectively. The water content (300×10^{-6} to 750×10^{-6}) of whole rocks suggests that UHP rocks can recycle at least several hundred $\times 10^{-6}$ water into the mantle by deep continental subduction. There are two types of water distribution characteristics within a single garnet grain, one is homogeneous and the other has higher water content in the core and lower in the rim. The lower water content in the rim possibly arises from hydrogen diffusion in response to a sharp decrease in pressure during the exhumation, and the expelled hydrogen may be the source of early-stage retrograde fluid. The ratio of water content in omphacite and garnet is between 0.5 and 3.5.

Key words: garnet; omphacite; eclogite; structural water; Shuanghe; Dabieshan.

中国的大别山作为世界上最大的超高压变质带, 已吸引了众多地质学家的关注。自夏群科等

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40172027); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目; 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放基金。

作者简介: 盛英明(1977—), 男, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: ymsaint@mail.ustc.edu.cn

(2000)和章军锋等(2000)开始了对大别山超高压变质岩中石榴石、绿辉石等“名义上无水矿物”(nominally anhydrous minerals, 简为 NAMs)的结构水研究以来,已展开了一系列的工作(Su *et al.*, 2002, 2004; Zhang *et al.*, 2004; 陈斌等, 2004; 盛英明等, 2004a, 2004b, 2005; 夏群科, 2005; 章军锋等, 2005). 大别山超高压变质带是 NAMs 中结构水研究成果最丰富的超高压变质带. 现已查明,与世界其他地区超高压变质岩带相似(Rossmann *et al.*, 1989, 1990; Langer *et al.*, 1993; Katayama and Nakashima, 2003),大别山超高压变质岩中的主要矿物石榴石、单斜辉石等 NAMs 都可以含有微量/少量水,主要以 OH 的形式存在于矿物缺陷中. 尽管相对于含水矿物来说,这些 NAMs 中的水含量(表示为 H_2O wt., 下同)要低得多(几十至几千 10^{-6}),但由于它们是大陆深俯冲形成的超高压岩石的主要物相,所以它们所携带的结构水可能是地表水进入深部地球的最重要途径. 因此,对 NAMs 中结构水的观察就成为了大别山超高压变质流体研究的重要内容之一.

观察 NAMs 中的水在不同尺度上的分布特征还可以为了解大陆板块俯冲—折返的动力学过程提供新的制约. 盛英明等(2004a, 2005)在观察到大别山碧溪岭等地超高压榴辉岩中石榴石的高水含量($\sim 2000 \times 10^{-6}$)的同时,还发现了水含量在不同尺度(薄片尺度和露头尺度)上的不均一分布,这种不均一性被认为是板块快速俯冲和折返的反映;盛英明等(2004b)通过对比碧溪岭超高压榴辉岩和大别山黄镇低温榴辉岩中绿辉石的水含量的差异,分析了两地榴辉岩原岩性质的不同和经历的水—岩交换方式的差异. Su *et al.* (2004)发现了大别山硬玉石英岩中硬玉的结构水含量存在颗粒尺度的核高边低的分布特征,认为颗粒边部的低水含量是抬升过程中 H 的扩散所致,并推测 NAMs 中 H 的扩散可能构成早期退变质流体的重要来源.

本文报道大别山双河地区 6 个超高压榴辉岩中石榴石和绿辉石详细的显微傅立叶变换红外光谱(Micro-FTIR)观察结果,分析 H 的赋存形式、结构水的含量以及分布特征,据此讨论了超高压榴辉岩的含水性以及可能的地球动力学意义.

1 地质背景和样品

6 个榴辉岩样品均采自安徽省潜山县双河地区

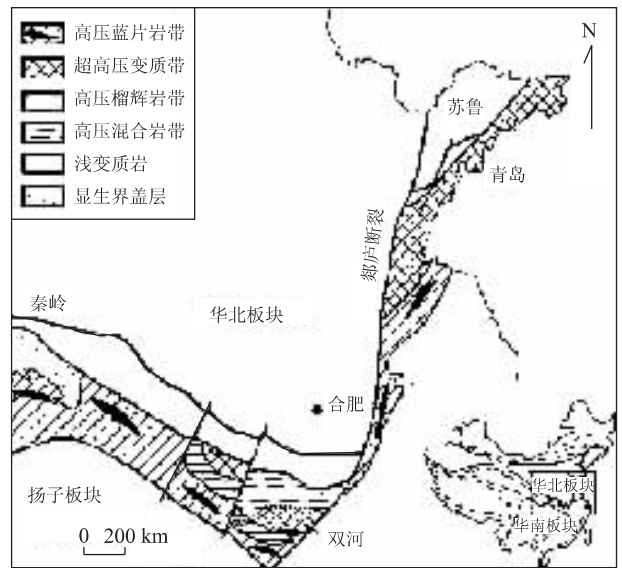


图 1 大别山地质简图及双河的位置

Fig. 1 Simplified geological map of Dabieshan and locality of Shuanghe

(图 1)的一个榴辉岩透镜体,采样距离约 25 m. 前人已对双河榴辉岩进行了详细的岩石学、地球化学和年代学的工作(Cong *et al.*, 1995; Liou *et al.*, 1996; Li *et al.*, 2000),和碧溪岭一样,双河是大别造山带研究最详细的地区之一. 双河榴辉岩中含柯石英,为典型的超高压变质岩,石榴石—单斜辉石阳离子配分地质温度计给出的峰期变质温压条件为 $T=650 \sim 750$ °C 和 $p > 2.8$ GPa (Cong *et al.*, 1995).

样品 SH4 和 SH5 十分新鲜,矿物组合为石榴石+绿辉石+金红石($<1\%$),没有明显的退化变质的痕迹;SH1 和 SH6 由石榴石+绿辉石+金红石+石英组成,样品具有轻度退化变质,表现为少量绿辉石局部变化成极细小的纤维状角闪石集合体;SH9 的矿物组合为石榴石+绿辉石+金红石+石英,总体上较为新鲜,具有极其轻微的退化变质,但局部地方有强烈的绿帘石化和硅化,并在该部位伴有比较明显的退变质作用;SH14 的矿物组合为石榴石+绿辉石+金红石+石英,岩石具有轻度的退化变质,并形成纤维状角闪石集合+蓝绿色普通角闪石+白云母退变质矿物组合. 6 个样品中的石榴石和绿辉石都很新鲜,分别约占榴辉岩体积的 35%~80%和 20%~60%.

表 1 大别山双河榴辉岩中石榴石的化学组成

Table 1 Chemical compositions of garnets in eclogites from Shuanghe, Dabieshan

样品	SH4(3)	SH5(8)	SH6(3)	SH9(3)	SH14(8)
SiO ₂	37.552	37.377	37.255	38.320	38.038
Al ₂ O ₃	21.591	21.516	22.799	22.199	21.814
TiO ₂	0.117	0.073	0.025	0.000	0.092
Cr ₂ O ₃	0.030	0.024	0.038	0.046	0.012
FeO	26.888	24.205	23.109	22.761	23.247
NiO	0.000	0.006	0.000	0.036	0.005
MnO	0.032	0.021	0.013	0.053	0.012
MgO	4.915	5.984	6.924	9.060	7.943
CaO	8.319	10.322	9.348	6.969	8.353
Na ₂ O	0.060	0.032	0.007	0.021	0.022
K ₂ O	0.002	0.002	0.000	0.005	0.003
P ₂ O ₅	0.024	0.016	0.012	0.043	0.015
Total	99.527	99.577	99.529	99.514	99.556
Si	2.959	2.927	2.891	2.943	2.944
Al	2.006	1.986	2.086	2.010	1.991
Ti	0.002	0.001	0.000	0.000	0.002
Cr	0.002	0.001	0.002	0.003	0.001
Fe	1.772	1.585	1.500	1.462	1.505
Ni	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Mn	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001
Mg	0.577	0.699	0.801	1.038	0.917
Ca	0.702	0.866	0.777	0.574	0.693
Na	0.009	0.005	0.001	0.003	0.003
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
P	0.014	0.009	0.007	0.024	0.008
Py	19	23	26	34	31
Alm+Spe	57	47	50	47	46
Gro+And+Ura	23	29	25	19	23

括号内为分析点数;阳离子为以 12 个氧原子为基准的阳离子。

表 2 大别山双河榴辉岩中绿辉石的化学组成

Table 2 Chemical compositions of omphacites in eclogites from Shuanghe, Dabieshan

样品	SH4(3)	SH5(8)	SH6(3)	SH9(3)	SH14(8)
SiO ₂	54.294	54.092	54.837	55.415	54.978
Al ₂ O ₃	8.916	5.735	10.532	9.134	9.408
TiO ₂	0.071	0.060	0.084	0.016	0.038
Cr ₂ O ₃	0.000	0.097	0.012	0.027	0.047
FeO	7.730	8.152	6.461	7.175	5.679
NiO	0.030	0.012	0.000	0.019	0.012
MnO	0.043	0.017	0.016	0.000	0.020
MgO	8.262	10.198	7.705	8.229	9.009
CaO	12.833	15.904	12.107	13.033	13.212
Na ₂ O	7.083	5.234	7.492	6.869	6.926
K ₂ O	0.007	0.001	0.005	0.010	0.007
P ₂ O ₅	0.022	0.026	0.000	0.014	0.025
Total	99.290	99.527	99.252	99.943	99.360
Si	1.987	1.994	1.988	2.003	1.989
Al	0.385	0.249	0.450	0.389	0.401
Ti	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Cr	0.000	0.003	0.000	0.001	0.001
Fe	0.237	0.251	0.196	0.217	0.172
Ni	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Mn	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Mg	0.451	0.561	0.416	0.443	0.486
Ca	0.503	0.628	0.470	0.505	0.512
Na	0.503	0.374	0.527	0.481	0.486
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
M ₂	-0.006	-0.003	0.003	0.013	0.002
Jd	51	36	59	53	54
Ac	16	18	10	13	11
Wef	33	46	31	34	35

M₂ 指 M₂ 位的空位;阳离子全为以 6 个氧原子为基准的阳离子。

2 分析方法

将岩石样品切割成长约 2 cm、宽约 1 cm 的小块,双面抛光,厚度约为 0.2~0.4 mm。在光谱分析前将样品放入丙酮中浸泡>8 h,以溶解制样过程中表面残余的树脂,再用丙酮和蒸馏水反复清洗,然后置于烘箱中,在 110 ℃下干燥至少 6 h 以除去样品表面和裂隙中的吸附水。FTIR 光谱分析使用带 HYPERION2000 红外显微镜的 Bruker EQUINOX55 红外光谱仪,探测器为 MCT,液氮冷却,测定波数范围为 570~7 500 cm⁻¹,非偏振光。每分析一次样品后扣除一次本底,样品及本底的扫描次数均为 128 次,分辨率 2 cm⁻¹。在 150 倍显微镜下用透射光选取无包裹体和裂隙的“干净”区域,用 50 μm×50 μm 的光斑进行分析。红外光谱分析在同济大学材料科学国家重点实验室完成。

对每个样品中的石榴石和绿辉石都利用电子探针进行多点多颗粒的成分分析,电子探针测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行,仪器型号为 JEOL JXA 8800,加速电压 15 kV,束电流 15 nA。

3 结果

3.1 电子探针

多颗粒多点的分析表明,无论是石榴石还是绿辉石其主要元素组成在同一岩石样品内部都是均一的。每个样品中石榴石和绿辉石的多点分析的平均值分别列于表 1、2。双河榴辉岩中石榴石的端元组成为:Py=19~34,Alm+Spe=46~57,Gro+And+Ura=19~29,富集 Alm+Spe 端员;绿辉石的端元组成为:Jd=36~59,Ac=10~18,Wef=31~46,

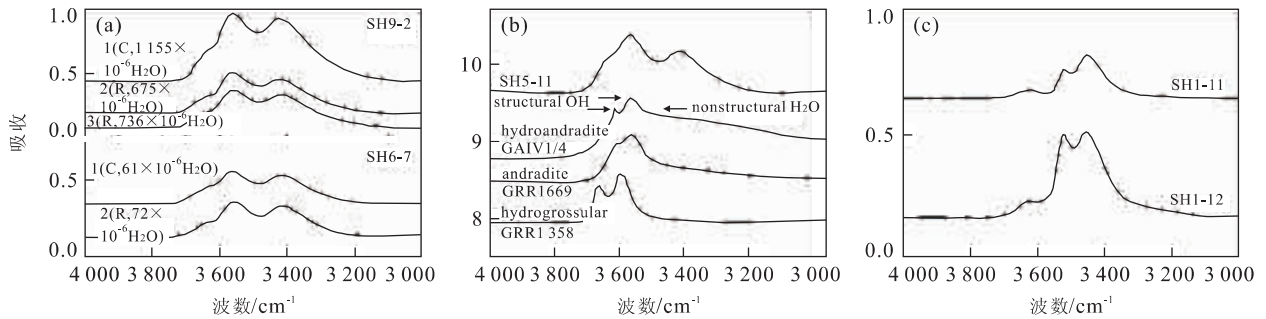


图 2 大别山双河榴辉岩中石榴石的代表性红外光谱(a)、石榴石红外光谱与水合钙铝榴石(hydrogrossular, Rossman and Aines, 1991)、钙铁榴石(andradite, Amthauer and Rossman, 1998)、水合钙铁榴石(hydroandradite, Amthauer and Rossman, 1998)的比较(b)、双河超高压榴辉岩中绿辉石的代表性红外光谱(c)

Fig. 2 Representative spectra of garnets from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan (a); Comparison of spectra of Shuanghe garnets with hydrogrossular (Rossman and Aines, 1991), andradite (Amthauer and Rossman, 1998) and hydroandradite (Amthauer and Rossman, 1998) (b); Representative spectra of omphacites from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan (c)

a. 上、下两图分别显示颗粒内部水含量核高边低和均一分布的情况, C. 核部, R. 边部

富集 Jd 和 Wef 端员。

3.2 红外光谱

6 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, 代表性的谱图示于图 2, 详细结果见表 3, 4。

石榴石的 OH 吸收峰可分为 3 组: (I) $3400\sim 3420\text{ cm}^{-1}$; (II) $3560\sim 3580\text{ cm}^{-1}$; (III) $3610\sim 3630\text{ cm}^{-1}$ 。以第 II 组峰最强(图 2a), 第 III 组峰大多以肩峰形式出现, 第 I 组峰通常较宽。个别光谱在 $\sim 3710\text{ cm}^{-1}$ 出现非常弱的峰, 该吸收峰不是石榴石引起的, 而是背景中的水蒸汽污染造成的。

绿辉石的 OH 吸收峰也可分为 3 组: (I) $3450\sim 3465\text{ cm}^{-1}$; (II) $3520\sim 3535\text{ cm}^{-1}$; (III) $3620\sim 3635\text{ cm}^{-1}$, 通常以第 I 组峰最强, 少数情况下第 II 组峰表现出较强的吸收(图 2c)。和石榴石一样, 个别光谱在 $\sim 3710\text{ cm}^{-1}$ 出现非常弱的峰, 这是由于背景造成的。

3.3 结构水含量

使用 Beer-Lambert 公式 $A = \epsilon \cdot c \cdot t \cdot \gamma$ 计算石榴石和绿辉石的结构水含量。吸收强度 A 用结构 OH 吸收峰的积分面积表示, 对于每个谱, 扣除基线(baseline)后在 $3000\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 的范围内通过 Gauss 拟合来获得每组吸收峰的积分面积, 然后将结构 OH 吸收峰的面积相加即可。由于石榴石的第 I 组峰被解释为显微流体包裹体而不是结构 OH 引起的(见 4.1.1 节), 因此不用于计算; 个别石榴石

和绿辉石中 3710 cm^{-1} 的峰是由于背景造成的, 也不予考虑。这样一来, 石榴石结构 OH 的吸收强度即为上节所指出的第 II 和 III 两组峰的面积之和, 绿辉石则为全部的 3 组之和。吸收系数 ϵ 采用 Bell *et al.* (1995) 所提供的值: 石榴石 $1.39/(10^{-6}\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{cm}^2)$, 绿辉石 $7.09/(10^{-6}\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{cm}^2)$ 。由于同一薄片的厚度 t 均匀(误差 $< 10\%$), 所以在计算同一样品内不同分析点的水含量时使用该样品内多点测量(> 35 个点, 覆盖整个薄片)的平均值。取向因子 γ 对石榴石为 1, 绿辉石为 $1/3$ (Pater-son *et al.*, 1982)。

对于石榴石这样光学均质的矿物来说, 非偏振光分析即可以得到准确的水含量, 因此每一个点的数据都是有意义的。而对于绿辉石这样光学上非均质的矿物来说, 非偏振光的分析结果将会带来不系统的平均化效应(Libowitzky and Rossman, 1996), 每一个点的数据都可能无法代表该点的水含量, 因此, 我们用每个样品中多点(10~30 点, 尽量覆盖整个薄片)的平均值来代表该榴辉岩中绿辉石的水含量, 这个办法的缺陷在于掩盖了同一样品内部不同颗粒间可能的不均一性。这样一来, 本文分析的所有 87 个石榴石分析点的数据都被用来讨论问题(表 3); 而对于绿辉石仅仅考虑每个样品中多点分析的平均值(表 4)。

计算的水含量的误差主要来自以下几个方面:

(1) 基线扣除(baseline correction); (2) 薄片厚度不均匀; (3) 双河石榴石和绿辉石与 Bell *et al.* (1995)

表 3 大别山双河榴辉岩中石榴石的红外光谱分析结果

Table 3 FTIR analysis of garnets from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan

样品	厚度/ cm	颗粒	分析点	位置	I. 3 400~3 420 cm ⁻¹			II. 3 560~3 580 cm ⁻¹			III. 3 610~3 630 cm ⁻¹			结构水含量/ 10 ⁻⁶		
					intensity	FWHH	area	intensity	FWHH	area	intensity	FWHH	area			
SH1	0.033	1	1	C	0.330	270	95.0	0.202	62	13.4	0.158	98	16.5	651		
			2	R	0.214	214	48.8	0.169	66	11.8	0.240	109	27.7	861		
			2	1	0.122	247	32.0	0.084	74	6.7	0.076	107	8.6	333		
			3	1	0.207	310	68.2	0.147	79	12.3	0.050	58	3.1	336		
SH4	0.041	1	1		0.143	200	30.4	0.243	66	17.1	0.059	66	4.2	374		
			2	1	0.115	194	23.6	0.139	79	11.7	0.041	55	2.4	248		
			3	1	0.057	212	12.8	0.088	74	7.0	0.033	84	3.0	174		
			4	1	0.090	142	13.6	0.161	91	15.7	0.066	58	4.1	346		
			5	1	C	0.224	270	64.5	0.218	82	19.1	0.076	73	5.9	440	
			6	2	R	0.070	285	21.1	0.079	105	8.8				155	
SH5	0.026	1	1	C	0.094	198	19.8	0.110	79	9.3	0.034	80	2.9	339		
			2	C	0.125	304	40.5	0.126	79	10.5					292	
			3	C	0.035	87	3.2	0.065	148	10.3					286	
			4	R	0.045	129	6.1	0.044	116	5.5	0.009	49	0.5		164	
			5	R	0.040	188	8.0	0.059	134	8.4					234	
			2	1				0.011	149	1.8	0.021	56	1.3		86	
			3	1	C	0.067	228	16.4	0.056	72	4.3	0.053	93	5.2	265	
			2	R	0.028	157	4.7	0.050	91	4.9	0.021	47	1.0		164	
			3	R	0.022	150	3.5	0.039	90	3.7	0.018	42	0.8		125	
			4	1	C	0.049	184	9.5	0.093	96	9.5	0.029	51	1.6	308	
			2	C	0.091	166	16.0	0.112	86	10.2	0.041	68	3.0		365	
			3	R	0.015	118	1.8	0.035	129	4.9	0.013	40	0.6		150	
			5	1			0.056	155	9.3	0.074	108	8.6	0.020	45	1.0	264
			6	1			0.109	295	34.1	0.100	71	7.5				209
			7	1			0.082	249	21.7	0.047	142	7.1				195
			8	1			0.127	157	21.3	0.134	96	13.7	0.036	49	1.9	431
			9	1	R					0.011	101	1.2	0.002	34	0.1	36
			2	R						0.009	84	0.8	0.007	53	0.4	33
			10	1			0.013	116	1.6	0.029	99	3.0	0.008	76	0.7	103
			11	1			0.050	185	9.8	0.061	86	5.5	0.023	49	1.2	186
12	1			0.011	120	1.5	0.018	116	2.2	0.004	85	0.4	71			
13	1			0.072	176	13.6	0.055	95	5.6	0.030	145	4.6	282			
14	1			0.268	159	45.4	0.301	112	35.8	0.061	85	5.5	1 145			
15	1	C		0.066	171	12.0	0.105	88	9.8	0.018	53	1.0	299			
2	R			0.088	168	15.8	0.109	84	9.7	0.027	66	1.9	321			
3	R			0.109	177	20.6	0.111	86	10.2	0.027	72	2.1	341			
16	1			0.345	134	49.2	0.329	120	41.9	0.048	57	2.9	1 238			
17	1	C		0.003	96	0.3	0.008	136	1.1	0.011	48	0.5	46			
2	R			0.004	82	0.3	0.015	154	2.5	0.010	41	0.4	81			
SH6	0.040	1	1	C	0.032	158	5.3	0.031	79	2.6	0.043	119	5.5	145		
			2	R	0.061	219	14.2	0.047	75	3.8	0.056	114	6.8	190		
			2	1	0.145	187	28.9	0.131	79	11.1	0.078	99	8.3	348		
			3	1	0.186	205	40.6	0.198	83	17.5	0.066	66	4.6	398		
			4	1	0.078	269	22.3	0.062	80	5.3	0.055	71	4.2	170		
			5	1	0.082	195	17.1	0.071	67	5.0	0.072	105	8.0	234		
			6	1	0.156	206	34.3	0.148	70	11.1	0.067	73	5.2	294		
			7	1	C	0.109	177	20.6	0.121	83	10.6	0.040	61	2.6	238	
2	R			0.150	186	29.7	0.155	81	13.3	0.062	72	4.8	325			
8	1	C		0.183	173	33.8	0.197	83	17.3	0.068	73	5.3	407			
2	R			0.171	199	36.2	0.153	77	12.5	0.087	97	8.9	386			

续表 3

样品	厚度/ cm	颗粒	分析点	位置	I. 3 400~3 420 cm ⁻¹			II. 3 560~3 580 cm ⁻¹			III. 3 610~3 630 cm ⁻¹			结构水含量/ 10 ⁻⁶
					intensity	FWHH	area	intensity	FWHH	area	intensity	FWHH	area	
SH6	0.040	9	1	C	0.173	132	24.3	0.195	135	28.0	0.031	71	2.3	546
			2	C	0.147	236	37.1	0.128	77	10.5	0.071	103	7.8	329
			3	C	0.148	231	36.5	0.140	76	11.4	0.072	82	6.3	319
			4	R	0.084	202	18.0	0.093	84	8.3	0.051	53	2.9	201
			5	R	0.104	149	16.5	0.122	90	11.7	0.056	88	5.3	306
	10	1	C	0.118	216	27.2	0.117	80	10.0	0.055	65	3.8	249	
		2	C	0.112	210	25.0	0.113	79	9.5	0.053	75	4.2	246	
		3	C	0.152	223	36.0	0.156	77	12.8	0.073	67	5.1	323	
		4	R	0.161	228	39.0	0.165	74	13.0	0.077	71	5.8	338	
		5	R	0.139	192	28.4	0.146	78	12.2	0.062	92	6.1	328	
SH9	0.027	1	1		0.419	264	117.9	0.279	73	21.6	0.138	81	11.9	892
		2	1	C	0.462	243	119.6	0.343	119	43.4				1 155
	3	2	R	0.266	245	69.3	0.217	74	17.0	0.092	84	8.3	675	
		3	R	0.242	222	57.2	0.217	119	27.6					736
		1		0.419	214	95.6	0.351	118	44.2					1 177
	4	1	C	0.390	234	97.3	0.219	81	18.8	0.134	107	15.2	905	
		2	C	0.390	226	93.8	0.228	82	19.9	0.133	104	14.8	924	
		3	C	0.410	171	74.6	0.320	94	32.0	0.088	64	5.9	1 010	
		4	R	0.179	73	14.0	0.179	73	14.0	0.069	62	4.5	493	
	5	1			0.324	228	78.5	0.300	70	22.5	0.102	55	6.0	759
					0.555	200	118.3	0.602	77	49.1	0.181	57	11.0	1 603
	6	1	C	0.399	200	85.1	0.400	79	33.9	0.154	66	10.8	1 190	
		2	R	0.335	208	74.2	0.339	80	29.0	0.119	61	7.7	977	
	7	1			0.139	236	35.0	0.115	73	8.9	0.127	63	8.5	466
8	1			0.212	226	51.0	0.184	89	17.5	0.065	59	4.1	575	
9	1			0.692	211	155.7	0.636	81	55.0	0.211	66	14.9	1 863	
10	1			0.141	235	35.1	0.118	73	9.1	0.128	63	8.6	472	
11	1			0.182	210	40.7	0.196	83	17.3	0.056	53	3.2	545	
				0.353	284	106.7	0.225	71	17.0	0.072	56	4.3	568	
12	1	C		0.315	227	76.2	0.321	71	24.1	0.082	55	4.7	770	
	2	C		0.275	188	55.0	0.289	81	25.0	0.090	61	5.8	821	
13	1			0.563	221	132.6	0.411	75	33.0	0.228	103	25.0	1 544	
				0.266	206	58.3	0.246	82	21.5	0.140	74	11.1	867	
				0.272	193	55.9	0.273	82	23.7	0.112	66	7.8	841	
SH14	0.024	1	1		0.070	273	20.4	0.046	87	4.2	0.022	72	1.7	179
		2	1			0.028	288	8.6	0.039	75	3.1	0.020	108	2.4

C. 核部, M. 幔部, R. 边部; 1 个颗粒只分析了 1 个点的情况下, 该点基本位于核部; 每组峰的强度(intensity)、半高宽(FWHH)和积分面积(area)都是通过 Gauss 拟合得到的; 结构水含量通过第 II 和第 III 组峰的积分面积之和计算而来, 由流体包裹体引起的第 I 组峰未考虑在内。

表 4 大别山双河榴辉岩中绿辉石的红外光谱分析结果

Table 4 FTIR analysis of omphacites from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan

样品	分析点数	厚度/ cm	I. 3 450~3 465 cm ⁻¹			II. 3 520~3 535 cm ⁻¹			III. 3 620~3 635 cm ⁻¹			结构水含量/ 10 ⁻⁶
			intensity	FWHH	area	intensity	FWHH	area	intensity	FWHH	area	
SH1	31	0.033	0.273	139	40.2	0.112	29	3.7	0.049	81	4.5	620
SH4	10	0.041	0.136	135	19.6	0.095	57	7.5	0.078	87	7.9	361
SH5	31	0.026	0.120	144	17.9	0.084	45	3.8	0.056	70	4.5	425
SH6	24	0.040	0.215	145	33.3	0.079	27	2.4	0.067	82	5.7	438
SH9	19	0.027	0.161	167	27.4	0.066	28	2.0	0.049	76	4.0	523
SH14	30	0.024	0.205	128	28.1	0.090	32	3.1	0.028	75	2.5	595

每组峰的强度(intensity)、半高宽(FWHH)和积分面积(area)都是通过 Gauss 拟合得到的; 无论是强度、半高宽、积分面积还是结构水含量, 每个样品所列出的都是所有分析点的平均值。

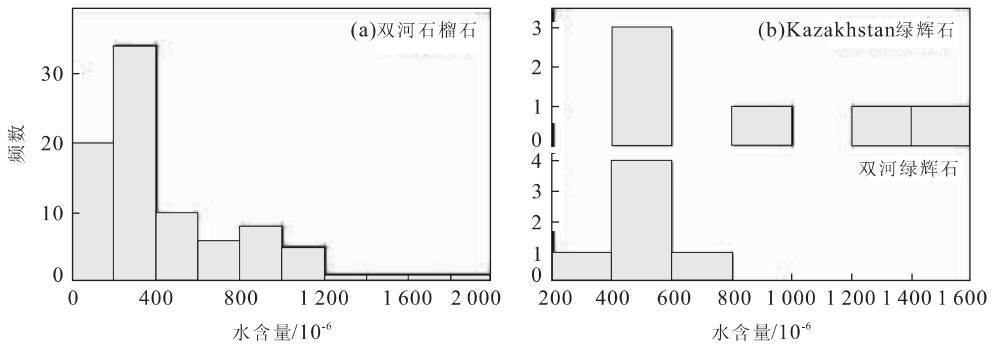


图 3 大别山双河超高压榴辉岩中石榴石结构水含量的柱状图(a)、双河榴辉岩中绿辉石的水含量与 Kazakhstan 榴辉岩中绿辉石水含量的比较(Kazakhstan 绿辉石数据引自 Katayama and Nakashima, 2003) (b)

Fig. 3 Histogram of water content of garnets from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan (a), comparison of water content of Shuanghe omphacites with that of Kazakhstan omphacites (Katayama and Nakashima, 2003) (b)

使用的石榴石和普通辉石巨晶成分不同,结构 OH 的吸收峰也存在差异,因此使用由其推导的积分吸收系数可能引起误差.对于绿辉石来说,使用非偏振光是另一个重要的误差来源.将以上因素均考虑在内,我们估计石榴石和绿辉石水含量的误差分别为 $\pm 30\%$ 和 $\pm 50\%$.

87 个石榴石分析点的结构水含量范围为 $(30 \sim 1860) \times 10^{-6}$ (表 3, 图 3a). 不仅不同样品间石榴石的水含量表现出不均一性,同一样品不同颗粒间也是如此,SH1 的 3 个颗粒的范围为 $(330 \sim 860) \times 10^{-6}$ 、SH4 的 6 个颗粒的范围为 $(155 \sim 620) \times 10^{-6}$ 、SH5 的 17 个颗粒的范围为 $(30 \sim 1240) \times 10^{-6}$ 、SH6 的 10 个颗粒的范围为 $(150 \sim 550) \times 10^{-6}$ 、SH9 的 14 个颗粒的范围为 $(470 \sim 1860) \times 10^{-6}$. 颗粒内部水含量的分布出现 2 种情况:一种情况是均一分布,如 SH1 的第 1 个颗粒,SH5 的第 9、15、17 颗粒,SH6 的第 1、6、7、8 颗粒,SH9 的第 6、12 颗粒;而另一种情况是核部水含量高而边部低,如 SH4 的第 5 个颗粒,SH5 的第 1、3、4 颗粒,SH6 的第 9、10 颗粒,SH9 的第 2、4、14 颗粒.

表 4 列出的绿辉石结构水含量为同一样品内部所有分析点的平均值,6 个样品中绿辉石的水含量范围为 $(360 \sim 620) \times 10^{-6}$,落在 Katayama and Nakashima(2003)报道的 Kazakhstan 超高压榴辉岩中绿辉石的结构水范围之内(图 3b).

4 讨论

4.1 H 的赋存形式

4.1.1 石榴石 如图 2a 所示,双河石榴石出现 3

组 OH 吸收峰:(I) $3400 \sim 3420 \text{ cm}^{-1}$; (II) $3560 \sim 3580 \text{ cm}^{-1}$; (III) $3610 \sim 3630 \text{ cm}^{-1}$. 对各种成分的天然和合成石榴石的详细观察显示,石榴石结构 OH 的红外吸收频率的范围为 $3500 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ (Aines and Rossman, 1984a, 1984b; Rossman *et al.*, 1989; Geiger *et al.*, 1991, 2000; Rossman and Aines, 1991; Bell and Rossman, 1992b; Beran *et al.*, 1993; Langer *et al.*, 1993; Snyder *et al.*, 1995; Lu and Keppler, 1997; Amthauer and Rossman, 1998; Matsyuk *et al.*, 1998; Withers *et al.*, 1998; 夏群科等, 2000; 章军锋等, 2000; Su *et al.*, 2002). 很明显,第 I 组峰的频率不在这个范围之内,而表现出典型的分子水的伸缩振动($\nu_1 + \nu_3$)频率.第 I 组峰通常都很宽(半高宽 FWHH 通常 > 150),也符合分子水的特征.因此,和已有的报道(Rossman *et al.*, 1989; Rossman and Aines, 1991; Bell and Rossman, 1992b; Beran *et al.*, 1993; Langer *et al.*, 1993; Amthauer and Rossman, 1998; Matsyuk *et al.*, 1998)一样,我们将第 I 组峰解释为显微流体包裹体中的分子水.

双河石榴石的结构 OH 吸收峰的形状与峰位都和含水钙铝榴石(Rossman and Aines, 1991)以及含水钙铁榴石(Amthauer and Rossman, 1998)十分相似(图 2b),这不仅佐证了双河石榴石中第 II、III 组峰是结构 OH 的吸收峰,而且表明 $\text{SiO}_4 \langle - \rangle (\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ 替代方式可能是 H 进入双河石榴石的重要方式.类似地,Kazakhstan 超高压榴辉岩中石榴石的结构 OH 吸收峰也在这 2 个位置上(Langer *et al.*, 1993).

4.1.2 石榴石中显微流体包裹体的来源 如果石

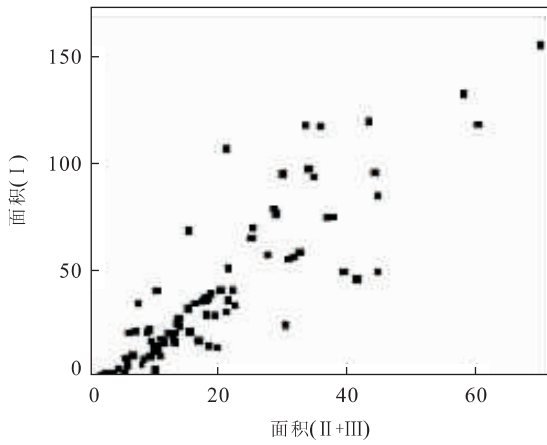


图 4 大别山双河石榴石中结构 OH 吸收强度与流体包裹体中分子水吸收强度

Fig. 4 Relationship between intensity of structural OH and intensity of water in submicroscopic inclusions in garnets from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan. Intensity of structural OH is the sum of areas of group II and group III, intensity of inclusion water is the area of group I

结构 OH 吸收强度表示为 Group II 和 III 的积分面积之和, 分子水吸收强度表示为 Group I 的积分面积, 详细数据见表 3

榴石中第 I 组峰的确是显微流体包裹体引起的话, 它们和结构水的关系如何呢? 图 4 是双河石榴石结构 OH 吸收峰强度 (即第 II 和 III 组峰积分面积之和) 与流体包裹体中分子水吸收强度 (即第 I 组的积分面积) 的相关图解, 可以看出二者表现出很好的正相关。这种正相关表明, 流体包裹体中的水要么和结构水是“同源”的 (即在前进变质过程中岩石体系中的水不仅以 OH 的形式进入到石榴石的结构中, 同时也以水分子的形式进入流体包裹体), 要么流体包裹体中的水来自于早期抬升阶段由于压力降低引起的石榴石中结构水的“出溶”。也就是说, 这些流体包裹体中的水也是来自俯冲板块内部而不是晚期退变质过程中“外来”的。

我们做如下的简单计算来估计流体包裹体中水的量和石榴石结构水的量。流体包裹体中的水: 假设分析区域中含有 20 个直径为 $1 \mu\text{m}$ 的流体包裹体 (由于在 150 倍显微镜下分析区域是很“干净”的, 这个假设可能是上限估计), 那么分析区域内 ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) 水的质量为 $2 \times 10^{-5} \mu\text{g}$; 石榴石中的结构水: 分析区域大小为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$, 薄片厚度取 0.2 mm , 石榴石密度为 3.6 g/cm^3 , 石榴石结构水含量取 300×10^{-6} , 那么分析区域内结构水的

质量为 $5 \times 10^{-4} \mu\text{g}$, 也就是说, 结构水的量是流体包裹体中水量的 25 倍。可见, 大部分水都是以石榴石的结构 OH 的形式存在的, 显微流体包裹体中的水几乎可以忽略不计。

4.1.3 绿辉石 如图 2c 所示, 双河绿辉石出现 3 组 OH 吸收峰: (I) $3450 \sim 3465 \text{ cm}^{-1}$; (II) $3520 \sim 3535 \text{ cm}^{-1}$; (III) $3620 \sim 3635 \text{ cm}^{-1}$, 通常以第 I 组峰最强, 少数情况下第 II 组峰表现出较强的吸收 (图 2c), 这与 Kazakhstan 超高压榴辉岩中绿辉石的结构 OH 吸收峰位置和相对强度十分一致 (Katayama and Nakashima, 2003)。南非和 Yakutia 金伯利岩的榴辉岩包体中绿辉石的结构 OH 吸收峰也在这 3 个位置 (Smyth *et al.*, 1991; Beran *et al.*, 1993)。Skogby *et al.* (1990) 综合近 50 个样品的资料后发现, 单斜辉石结构 OH 吸收峰通常出现在 4 个位置: $3350 \sim 3355 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3450 \sim 3465 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3520 \sim 3535 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3620 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$, 本文绿辉石的 3 组峰与他们的后 3 组峰是对应的。通过以上的对比和分析, 我们认为双河绿辉石的这 3 组峰都是结构 OH 的吸收峰。值得注意的是, 第 I 组峰通常较宽, 这可能是由于和绿辉石中流体包裹体分子水的吸收峰叠加造成的, 但是遗憾的是, 由于我们无法分开它们, 因而不好评价各自的贡献。

从晶体化学的角度来看, 单斜辉石中的 O_2 氧离子位置是最适合接纳 H 的 (Smyth, 1988)。Smyth *et al.* (1991) 通过南非金伯利岩的榴辉岩包体中绿辉石的观察指出, OH 占据的是 O_2 氧离子位置并直接指向 M_2 空位; Katayama and Nakashima (2003) 对 Kazakhstan 超高压榴辉岩中绿辉石的研究和 Bromiley and Keppler (2004) 对高温高压合成富钠质单斜辉石的研究也得出了相似的结论。如图 5 所示, 双河绿辉石的结构水含量与 M_2 空位表现出大致的正相关。这说明, 虽然单斜辉石的成分复杂, OH 结合方式可能并不是单一的 (Skogby *et al.*, 1990; Rossman, 1996; Katayama and Nakashima, 2003), 但是 M_2 空位显然是绿辉石中容纳 H 的重要方式之一。

4.2 结构水含量的不均一分布

4.2.1 颗粒内部 如前所述, 双河石榴石的颗粒内部水含量的分布出现 2 种形式: 均一分布; 核部水含量高而边部低。由于薄片尺度内石榴石主要元素含量都是均一的, 因而, 化学组成不是控制水含量不均一性的原因, 这和人研究得出的结论是一致的

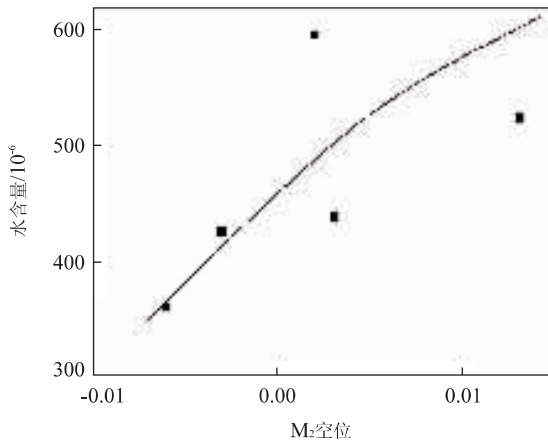


图 5 大别山双河榴辉岩中绿辉石的结构水含量与 M_2 空位

Fig. 5 Relationship of structural OH and M_2 vacancy in omphacites from UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan

(Bell and Rossman, 1992b; Matsyuk *et al.*, 1998). 板块俯冲过程中,随着压力的增加,H 在矿物中的溶解度增加,不太可能形成核高边低的水含量分布;板块折返早期,温度近似不变而压力骤降,造成矿物中 H 的溶解度随之降低(Lu and Keppeler, 1997; Withers *et al.*, 1998),部分 H 可能会逃逸出来. Su *et al.* (2004) 对大别山硬石英岩中硬玉的观察就发现了核高边低的结构水分布特征,认为是硬玉中 H 在板块折返早期的向外扩散. 本文中双河部分石榴石颗粒核高边低的水含量分布特征可能也记录了这一过程. 无论是石榴石还是硬玉,早期折返过程中逃逸出来的 H 都可能构成了早期退变质流体的一部分(Zheng *et al.*, 2003). 这个推测和稳定同位素的研究结果是匹配的:大量大别山超高压变质岩的氢氧同位素研究(Zheng *et al.* (2003)的综述)都表明,板块折返早期参与退变质反应的流体应来自超高压板块内部,其氢氧同位素组成是内部缓冲的.

4.2.2 颗粒间和样品间 如 3.3 节所述,双河榴辉岩中的石榴石不仅表现出颗粒内部的不均一性,同一样品不同颗粒间的结构水含量也是不均一的. 如果比较同一样品中所有分析点的平均值,它们也具有较大的变化范围($170 \sim 900$) $\times 10^{-6}$ (表 5). 绿辉石的情况也类似,双河 6 个样品的绿辉石水含量范围为($360 \sim 620$) $\times 10^{-6}$,表现出不均一分布的特征. 大量的氢氧同位素研究表明,大别山榴辉岩的原岩曾经(可能在新元古代)与地表水发生过高温水岩交换,并因此获得低 $\delta^{18}O$ 、低 δD 的特征(Rumble, 1998;

表 5 大别山双河榴辉岩的全岩水含量

Table 5 Water content of whole rocks of UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan

样品	$\omega_1(H_2O)/10^{-6}$	$\omega_2(H_2O)/10^{-6}$	V_1/V_2	全岩	$\omega_2(H_2O)/\omega_1(H_2O)$
SH1	545	620	35-60	560	1.14
SH4	338	361	70-30	345	1.07
SH5	271	425	80-20	300	1.57
SH6	301	438	40-55	360	1.45
SH9	909	522	65-30	750	0.57
SH14	172	595	45-45	345	3.47

石榴石和绿辉石中水含量指每个样品中所有分析点的平均值; $\omega_1(H_2O)$ 和 $\omega_2(H_2O)$ 分别指石榴石和绿辉石中水含量; V_1/V_2 . 石榴石与绿辉石的体积比.

Zheng *et al.*, 2003). 双河石榴石和绿辉石水含量在小尺度上的不均一分布可能暗示了榴辉岩原岩曾经与地表水发生过不均匀的、“隧道式”而不是“弥散式”的水岩交换.

类似于大别山碧溪岭石榴石结构水的不均一分布所指示的地球动力学意义(盛英明等, 2004a), 双河石榴石和绿辉石水含量的不均一性表明:(1)超高压变质过程中自由流体的活动范围是有限的,可能在 cm 的尺度上,因为大规模的流体活动将会抹去不均一性;(2)板块的俯冲和折返都是十分快速的,否则的话,即使自由流体的影响很小,水含量也将会由于 H 的扩散而达到均一化.

4.3 双河榴辉岩的含水性

如果将每个样品中所有分析点的平均值当作该样品中绿辉石和石榴石的结构水含量的话,那么结合 2 种矿物的体积百分含量,计算出的双河榴辉岩的全岩水含量为($300 \sim 750$) $\times 10^{-6}$ (表 5). 由于计算时没有考虑其他矿物(如石英、金红石),这些数据代表的是下限值. 双河榴辉岩的数据进一步表明,即使到了超高压变质的温压条件下,没有含水矿物存在(Poli and Schmidt, 1997; Okamoto and Maruyama, 1999),石榴石、绿辉石等 NAMs 也可以携带至少数百 10^{-6} 的水进入地球深部.

大陆板块俯冲到一定的深度,由于浮力和比重的差异作用,密度大的榴辉岩可能从俯冲板块脱离(breakoff),进入地幔. 双河榴辉岩的全岩水含量远高于正常上地幔橄榄岩(通常($<200 \sim 300$) $\times 10^{-6}$, Bell and Rossman, 1992a),很明显,水含量如此高的岩石若发生脱离进入地幔,必将形成一个富水区,对周围岩石的物理化学性质产生显著影响,并构成壳幔之间水循环的重要途径.

4.4 石榴石/绿辉石之间 H 的分配

从迄今为止报道的榴辉岩中石榴石和绿辉石的数据来看,石榴石的结构水含量低,在 $(0\sim 200)\times 10^{-6}$ 之间,一般都 $<100\times 10^{-6}$ (Rossman *et al.*, 1989; Rossman and Aines, 1991; Bell and Rossman, 1992b; Snyder *et al.*, 1995; Matsyuk *et al.*, 1998; 章军锋等, 2000), 只有 Beran *et al.* (1993) 报道了 Yakutia 金伯利岩中一个榴辉岩包体的石榴石具有 $\sim 600\times 10^{-6}$ 的结构水和盛英明等 (2004a, 2005) 报道了高至 $2\,000\times 10^{-6}$ 的大别山碧溪岭等地榴辉岩中石榴石的结构水含量; 而绿辉石的结构水含量相对较高, 一般都 $>200\times 10^{-6}$, 甚至高至 $2\,000\times 10^{-6}$ (Smyth *et al.*, 1991; Beran *et al.*, 1993; Katayama and Nakashima 2003). Bell *et al.* (2004) 分析南非 Monastery 金伯利岩中的石榴石和单斜辉石巨晶的结构水含量后给出的单斜辉石/石榴石的 H 的分配系数是 $5\sim 50$. 因此, 一直以来学者们的印象就是: 绿辉石的水含量要远高于石榴石 (几倍至几十倍), 因此在大陆深俯冲过程中绿辉石是比石榴石重要得多的水的载体.

表 5 给出了 6 个双河榴辉岩中绿辉石和石榴石的平均水含量 (同一样品中所有分析点的平均值), 绿辉石和石榴石之间水含量的比值在 $0.6\sim 3.5$ 之间, 除了 SH9 为 0.6 和 SH14 为 3.5 外, 其余 4 个样品都在 $1\sim 1.5$ 之间. Beran *et al.* (1993) 报道的 Yakutia 金伯利岩中一个榴辉岩包体的石榴石和绿辉石的结构水比值为 1.5. 虽然这些比值并不是严格意义上的分配系数, 但是它们显然表明, 石榴石是可以含有和绿辉石大致相当的结构水的. 因此, 在大陆深俯冲过程中, 石榴石也是很重要的水的载体.

5 结论

(1) 双河超高压榴辉岩中石榴石和绿辉石的 Micro-FTIR 分析显示, 所有石榴石和绿辉石颗粒都含有结构水, 以 OH 的形式存在, 其含量范围分别为 $(30\sim 1860)\times 10^{-6}$ (H_2O wt.) 和 $(360\sim 620)\times 10^{-6}$. 榴辉岩全岩水含量为 $(300\sim 750)\times 10^{-6}$, 表明即使是在超高压变质作用的温压条件下, 榴辉岩也可以至少携带数百 $\times 10^{-6}$ 的水进入深部地球. (2) 对石榴石颗粒内部的多点观察发现, 结构水含量的分布出现 2 种情况: 颗粒内部的均一分布; 核部水含量高而边部低. 石榴石颗粒边部的低水含量可能是抬

升过程中由于压力降低引起的 H 扩散所致, 扩散出来的 H 可能构成了早期退变质流体的重要来源. (3) 对于双河榴辉岩来说, 结构水含量在绿辉石和石榴石之间的比值为 $0.5\sim 3.5$. 这表明, 在大陆深俯冲过程中, 石榴石和绿辉石一样, 都是重要的水的载体.

致谢: 野外考察得到了安徽省地调院周存亭高工的指导, 红外光谱分析得到了同济大学刘金玲教授的帮助, 在此一并致谢.

References

- Aines, R. D., Rossman, G. R., 1984a. The hydrous component in garnets: Pyrospites. *Am. Mineral.*, 69: 1116—1126.
- Aines, R. D., Rossman, G. R., 1984b. Water content of mantle garnets. *Geology*, 12: 720—723.
- Amthauer, G., Rossman, G. R., 1998. The hydrous component in andradite garnet. *Am. Mineral.*, 83: 835—840.
- Bell, D. R., Ihinger, P. D., Rossman, G. R., 1995. Quantitative analysis of hydroxyl in garnet and pyroxene. *Am. Mineral.*, 80: 465—474.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., 1992a. Water in the Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391—1397.
- 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.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., Moore, R. O., 2004. Abundance and partitioning of OH in high-pressure magmatic system: Megacryst from the Monastery kimberlite, South Africa. *J. Petrol.*, 45: 1539—1564.
- Beran, A., Langer, K., Andrut, M., 1993. Single crystal infrared spectra in the range of OH fundamentals of paragenetic garnet, omphacite and kyanite in an eclogitic mantle xenoliths. *Mineral. Petrol.*, 48: 257—268.
- Bromiley, G. D., Keppler, H., 2004. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 147: 189—200.
- Chen, B., Zheng, Y. F., Wu, Y. B., 2004. A study of oxygen isotopes and hydroxyl content in minerals of UHP metamorphic rocks from CCSD core 734 to 933 m. *Acta Petrologica Sinica*, 20 (5): 1116—1132 (in Chinese with English abstract).
- Cong, B. L., Zhai, M. G., Carswell, D. A., et al., 1995. Petrogenesis of ultrahigh-pressure rocks and their country rocks at Shuanghe in Dabieshan, central China. *Eur.*

- J. Mineral.*, 7:119—138.
- Geiger, C. A., Langer, K., Bell, D. R., et al., 1991. The hydroxide component in synthetic pyrope. *Am. Mineral.*, 76:49—59.
- Geiger, C. A., Stahl, A., Rossman, G. R., 2000. Single-crystal IR- and UV/VIS-spectroscopic measurements on transition-metal-bearing pyrope: The incorporation of hydroxide in garnet. *Eur. J. Mineral.*, 12:259—271.
- 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.
- Li, S. G., Jzougoutz, E., Chen, Y. Z., et al., 2000. Sm-Nd and Rb-Sr isotopic chronology and cooling history of ultrahigh pressure metamorphic rocks and their country rocks at Shuanghe in the Dabie Mountains, central China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:1077—1093.
- 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., Eide, E. A., et al., 1996. Metamorphism and tectonics of high-pressure and ultra-high-pressure belts in the Dabie-Sulu region, China. In: Harrison, M. T., Yin, A., eds., *The tectonics of Asia*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 300—344.
- Lu, R., Keppeler, H., 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 129:35—42.
- Matsyuk, S. S., Langer, K., Hosch, A., 1998. Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 132:163—179.
- Okamoto, K., Maruyama, S., 1999. The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB+H₂O system. *Am. Mineral.*, 84:362—373.
- Paterson, M. S., 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull. Mineral.*, 105:20—29.
- Poli, S., Schmidt, M. W., 1997. The high-pressure stability of hydrous phases in orogenic belts: An experimental approach on eclogite-forming processes. *Tectonophysics*, 273:169—184.
- Rossman, G. R., 1996. Studies of OH in nominally anhydrous minerals. *Phys. Chem. Mineral.*, 23:299—304.
- Rossman, G. R., Aines, R. D., 1991. The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular. *Am. Mineral.*, 76:1153—1164.
- 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.
- Rossman, G. R., Smyth, J. R., 1990. Hydroxyl contents of accessory minerals in mantle eclogites and related rocks. *Am. Mineral.*, 75:775—780.
- Rumble, D., 1998. Stable isotope geochemistry of ultrahigh-pressure rocks. In: Hacker, B. R., Liou, J. G., eds., *When continents collide: Geodynamics of ultrahigh-pressure rocks*. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 241—259.
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Ding, Q., et al., 2005. Water in garnets from Dabieshan eclogites; FTIR analysis. *Acta Mineralogica Sinica* (in press) (in Chinese with English abstract).
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Yang, X. Z., 2004a. 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., Yu, H. M., et al., 2004b. Water in clinopyroxenes from eclogites of Bixiling and Huangzhen, Dabieshan and geodynamic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 20(5):1133—1140 (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.
- Smyth, J. R., 1988. Electrostatic characterization of oxygen sites in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:1101—1110.
- Smyth, J. R., Bell, D. R., Rossman, G. R., 1991. Incorporation of hydroxyl in upper mantle clinopyroxenes. *Nature*, 351:732—734.
- Snyder, G. A., Taylor, L. A., Jerde, E. A., et al., 1995. Archean mantle heterogeneity and the origin of diamondiferous eclogites, Siberia: Evidence from stable isotopes and hydroxyl in garnet. *Am. Mineral.*, 80:799—809.
- Su, W., Ji, Z. P., Ye, K., et al., 2004. Distribution of hydrous components in jadeite of the Dabie Mountains. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222:85—100.
- Su, W., You, Z. D., Cong, B. L., et al., 2002. Cluster of water molecules in garnet from ultrahigh-pressure eclogite. *Geology*, 30:611—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: 461—465 (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., 2001. Hydroxyl in continental deep subduction zone: Evidence from UHP eclogites of the Dabie Mountain. *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., 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
- 陈斌, 郑永飞, 吴元保, 2004. 中国大陆科学钻探工程主孔 734~933 m 岩心矿物的氧同位素和羟基含量研究. *岩石学报*, 20(5): 1116—1132.
- 盛英明, 夏群科, 丁强, 等, 2005. 大别山榴辉岩石榴石的结构水: 红外光谱分析. *矿物学报*(出版中).
- 盛英明, 夏群科, 杨晓志, 2004a. 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: 390—395.
- 盛英明, 夏群科, 于慧敏, 等, 2004b. 大别山碧溪岭和黄镇榴辉岩中绿辉石的结构水: 对原岩性质和动力学过程的制约. *岩石学报*, 20(5): 1133—1140.
- 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. *地质论评*, 46: 461—465.
- 章军锋, 金振民, Green II, H. W., 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: 1889—1894.
- 章军锋, 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.