

# 大别山硬玉石英岩中 发现 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 型 $\text{TiO}_2$ 超高压相

孟大维<sup>1,2</sup>, 吴秀玲<sup>1,2\*</sup>, 孙 凡<sup>1</sup>, 刘 富<sup>3</sup>, 郑建平<sup>4,5</sup>

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

2. 武汉大学电子显微镜中心, 湖北武汉 430072

3. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

4. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室和地球科学学院, 湖北武汉 430074

5. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 大陆深俯冲深度对于了解大陆碰撞造山带中超高压变质岩的折返动力学具有重要意义。2005年笔者在中国大别山石马地区含柯石英榴辉岩绿辉石中发现了  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  晶体, 最近笔者用高分辨透射电子显微镜和能量散射 X-射线谱仪测试技术在中国大别山双河地区超高压硬玉石英岩硬玉中鉴别出纳米级  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型结构的  $\text{TiO}_2$  天然超高压相。  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  晶体的保存, 为超高压变质作用(6~7 GPa, 730~870 °C)提供了新的证据, 同时指示陆壳物质的俯冲深度大于 170~200 km, 也指示了俯冲陆壳到地表的抬升, 虽然其速率还不能确定, 但可能是相当快速的。

**关键词:** 金红石;  $\text{TiO}_2$  超高压相; 高分辨透射电镜; 超高压变质作用; 大别山。

中图分类号: O657; O74

文章编号: 1000-2383(008)05-0706-10

收稿日期: 2008-02-16

## Identification of $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -Type $\text{TiO}_2$ in Jadeite Quartzite from Shuanghe, Dabie Mountains, China

MENG Da-wei<sup>1,2</sup>, WU Xiu-ling<sup>1,2\*</sup>, SUN Fan<sup>1</sup>, LIU Fu<sup>3</sup>, ZHENG Jian-ping<sup>4,5</sup>

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

2. Electron Microscope Centre, Wuhan University, Wuhan 430072, China

3. Chinese State Key Laboratory of Lithosphere Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

4. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources and Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

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

**Abstract:** The depth of the continental deep subduction is of vital importance for better understanding of the dynamics of exhumation process of ultrahigh pressure metamorphic rocks in the continental collision orogen belt. The crystal of  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -type  $\text{TiO}_2$  was found in omphacite from coesite-bearing eclogite at Shima in the Dabie Mountains, China. A natural ultrahigh-pressure phase of titanium oxide with  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -structure has been identified through high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) in jadeite quartzite at Shuanghe in the Dabie Mountains, China. The reservation of nano-scale lamellae of the  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -type polymorph of  $\text{TiO}_2$  provides a new evidence of ultra high-pressure, metamorphism at 6~7 GPa, 730~870 °C. It implies a burial of continental crustal rocks to depth between 170~200 kilometers or deeper, and also implies exhumation of subducted continental crust to the Earth's surface was presumably rapid, though at an uncertain rate.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 40872039, 90714002, 40672136); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (No. 20060491504).

作者简介: 孟大维 (1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物学及岩石矿物材料科学的教学和科研工作. E-mail: dwmeng@cug.edu.cn

\* 通讯作者: 吴秀玲 (1955-), E-mail: xlwu@cug.edu.cn

**Key words:** rutile; TiO<sub>2</sub> UHP polymorphs; high-resolution transmission electron microscope; UHP metamorphism; Dabie Mountains.

自20世纪80年代以来,以柯石英和金刚石为标志的由陆壳深俯冲作用形成的超高压变质岩相继被识别辨认,说明这种岩石经受了大于3.3 GPa压力的超高压变质作用。按正常的静岩压力梯度计算,超高压变质岩中柯石英对应的深度相当于90 km左右,金刚石对应的深度相当于120~130 km左右(Okay *et al.*, 1989; Wang *et al.*, 1989; Xu *et al.*, 1992)。岩石学家们认为,这一压力主要是静岩压力的贡献。

不仅柯石英和金刚石是超高压变质的标志性矿物,许多其他矿物也能用来指示超高压变质条件。1996年 Dobrzhinetskaya 等在瑞士 Alpe Arami 橄榄岩中发现钛铁矿和铬铁矿片晶出溶体,并经高温高压实验,认为 Arami 橄榄岩地体至少来自于300 km深度(Dobrzhinetskaya *et al.*, 1996, 2000; Green *et al.*, 2000)。近年来,一些学者又相继发现了诸如辉石、橄榄石、磁铁矿、针状石英、石榴石、碳硅石、榴石、超石英和斯石英等来自不同岩石类型中超高压矿物及出溶结构等,这些超高压矿物及出溶体代表陆壳岩石俯冲的深度不只限于柯石英或金刚石的稳定范围(3~4 GPa),而是可能达到200~300 km的地幔深处(7~10 GPa)或更深处(>350 km, Liu *et al.*, 2007),之后才抬升折返出露地表。这一认识远远超出超高压研究初期人们所熟知的由柯石英和金刚石的发现所推论的90~130 km的俯冲深度。但超高压变质岩到底形成于什么深度?虽然岩石学家的研究认为大别陆壳俯冲深度可能会达到200~300 km的深度,但问题依然存在:低密度的大陆地壳究竟能被俯冲到多大的深度?陆壳被俯冲的深度极限是多少?是否能俯冲到地幔过渡带?以及又是如何从这样的深度再折返抬升出露地表的?都有待进一步研究(Suo *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2007; 游振东, 2007)。

Hwang *et al.* (2000)报道了用透射电镜(TEM)在德国 Saxonian Erzgebirge 含金刚石长英质片麻岩的石榴石中发现  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub>, 显示该地体至少形成于130 km的深度,为超高压变质岩的研究另辟蹊径,引起广泛关注。Banfield *et al.* (1993)曾指出:TiO<sub>2</sub>-II ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub>)如果能够天然产出,哪怕只是显微或超显微尺度的晶体,也

是十分有用的超高压标志矿物。近年来,对 TiO<sub>2</sub> 超高压(UHP)多形相变(金红石- $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub>)及其相应 *P-T* 条件的研究已成为超高压变质作用的研究热点(Akaogi *et al.*, 1992; Olsen *et al.*, 1999; El Goresy *et al.*, 2000, 2001a, 2001b; Hwang *et al.*, 2000; Withers *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2005; Shen *et al.*, 2005; Jackson *et al.*, 2006)。实验研究表明,金红石存在4种超高压同质多形体:(1)斜方晶系的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构相(TiO<sub>2</sub>-II, 空间群 *Pbcn*, 压力  $P > 6$  GPa); (2)单斜晶系的斜锆石型结构相(MI, 空间群 *P2<sub>1</sub>/c*,  $P > 14$  GPa); (3)斜方晶系的同质多形体(OI, 空间群 *Pbca*,  $P > 28$  GPa); (4)斜方晶系的氯铅矿(PbCl<sub>2</sub>)型结构相(OII, 空间群 *Pnma*,  $P > 55$  GPa)(Sato *et al.*, 1991; Gerward and Olsen, 1997; Olsen *et al.*, 1999; Dubrovinskaia *et al.*, 2001; Dubrovinsky *et al.*, 2001)。

到目前为止,自然界发现  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 共有4次,但4次的产状各有不同:第1次是在德国 Saxonian Erzbirge 含金刚石超高压变质片麻岩的石榴石中发现的,是一个8 nm厚的片晶,生长在金红石双晶面上,用选区电子衍射(SAED)测定了空间群和晶胞参数,用能量散射X射线谱(EDS)测定了成分,该高压多形指示的温压条件为:在900~1000℃时,压力在4~5 GPa(Hwang *et al.*, 2000);第2次是El Goresy和我国学者陈鸣在德国 Ries 陨石坑受冲击的含金刚石片麻岩中发现了  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 和斜锆石型 TiO<sub>2</sub> 两个高压多形,两者均以较大的独立颗粒产出(约20~30  $\mu$ m),获得了两个高压多形完整的X射线衍射数据和密度数据,认为  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 应该出现在123 km以下的上地幔(El Goresy *et al.*, 2001b),而斜锆石型 TiO<sub>2</sub> 是在自然界首次发现(El Goresy *et al.*, 2001a),推断冲击压力的峰值在16~20 GPa之间,冲击后的温度低于500℃;第3次是在中国大别山石马地区含柯石英榴辉岩中发现的,为纳米级,用SAED、高分辨电子显微像(HRTEM)和EDS测定了其晶体学参数和主要成分(Wu *et al.*, 2005),推断陆壳物质的俯冲深度大于200 km(7 GPa, 900℃);第4次是在美国切萨皮克海湾冲击构造实验钻孔岩芯样

品(744~823 m)的角砾岩中发现的,  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  多形为微米级, 与锐钛矿和金红石共存于主晶体和绿泥石内的包体中, 给出了电子探针、激光拉曼光谱和粉末 X-射线衍射数据, 但没有给出切萨皮克海湾冲击构造岩石中形成  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  多形所需的冲击压力(Jackson *et al.*, 2006).

本次报道作者用 HRTEM 和 EDS 方法在大别山双河超高压硬玉石英岩硬玉中发现了纳米级  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$ , 为超高压变质岩的形成压力和陆壳俯冲深度提供了新的约束条件.

## 1 样品和实验方法

研究样品取自大别山安徽双河地区含柯石英硬玉石英岩(图 1). 大别山双河地区超高压变质岩的地质背景、峰期变质  $P-T$  条件、矿物组合及矿物成分、硬玉石英岩矿物中的晶体缺陷(例如: 以缺陷形式存在于“名义上无水矿物”(NAMs)石英、硬玉、石榴石和金红石中的结构水以及出溶结构)等, 前期

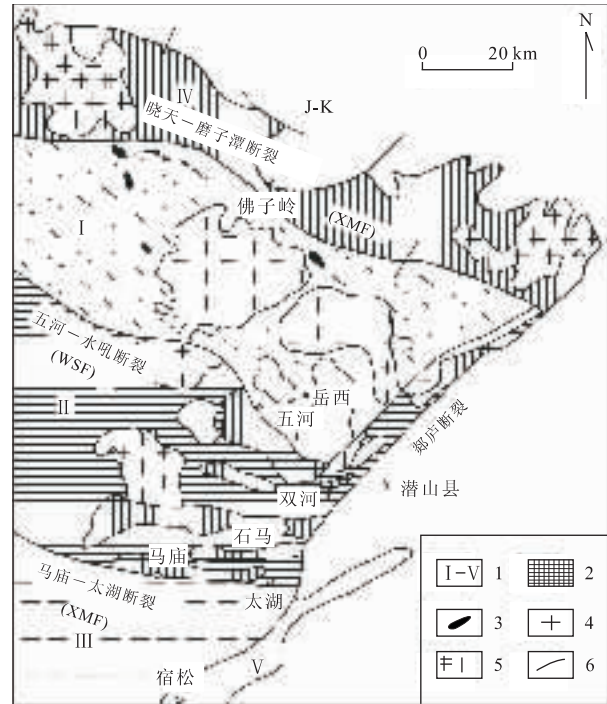


图 1 大别山地区岩石构造单元图(董火根和郭振宇, 1996)

Fig. 1 Tectonic units in Dabie Mountains

1. 各构造单元: I—北大别弧杂岩, II—中大别碰撞杂岩, III—南大别活化盖层和扬子大陆基底, IV—古生界弧后盆地, V—扬子大陆前陆逆掩带; 2. 超高压变质岩; 3. 镁铁—超镁铁质岩; 4. 中生代花岗岩基; 5. 晚中生代碱性花岗岩; 6. 主要断裂带

的研究已有较为详细报导(Okay, 1993; Cong *et al.*, 1995; Dong and Guo, 1996; You *et al.*, 1996; Liou *et al.*, 1997; Fu *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2002, 2004; 樊孝玉等, 2007), 硬玉石英岩主要矿物为石英(45%~60%)、硬玉(30%~50%)、石榴石(5%)和少量金红石等.

在新鲜的硬玉石英岩样品中, 微量金红石以包裹体形式存在于硬玉和石榴石颗粒内, 光学显微镜下观察, 金红石内未见双晶和出溶. 金红石包裹体的粒径多在 2~160  $\mu\text{m}$ , 在标准的光学薄片挑选出数粒含有金红石包裹体的硬玉单颗粒, 用 Gatan-600 型、LBS-1 型和 RES010 型离子减薄仪(工作电压均为 4.5 kV, 束流 < 0.8 mA)制备成供 HRTEM 观测的实验样品. 分析测试工作是在 JEOL-2000EX II 型、JEM-2010(HT)型和 H-8100 型 HRTEM 上完成的, 工作电压均为 200 kV. 同时利用 EDS 分析了金红石包裹体及  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  结构相的微区化学成分.

## 2 实验结果

### 2.1 HRTEM 观察结果

金红石是超高压变质岩中最常见的副矿物之一. 大别山双河含柯石英硬玉石英岩矿物中少量的金红石以极细小的包裹体形式存在于硬玉和石榴石晶体中, 金红石包裹体与主矿物硬玉之间没有特定的晶体学取向关系, 金红石中广泛发育有  $\{011\}$  微双晶畴、二维有公度调制结构或超结构, 在双晶界面处伴随有堆垛层错、位错和晶格缺陷等(Meng *et al.*, 2004).

图 2 给出了硬玉晶体内亚微米级(<1  $\mu\text{m}$ )金红石(Rut)包裹体  $[111]_R$  (Rut)/ $[110]_a$  ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$ )带轴的 HRTEM 像(图 2a)、相应的选区电子衍射(SAED)花样(图 2b)及其指标化示意图(图 2c), HRTEM 像中的主要物相为金红石和金红石双晶. 在多重孪生的金红石  $\{011\}_R$  双晶界面处还存在另外一种纳米晶层(<2 nm), 图 2a 中已用箭头和符号( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$ )标出. 在相对应的图 2b 中, 两套较强的电子衍射斑点分别为金红石和金红石  $\{011\}$  双晶. 在两套较强的斑点之间还存在一套较弱的衍射斑点(图 2b 和 2c). 图 2 的分析表明, 其纳米晶片层为  $\text{TiO}_2$  的同质多形变体  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$ , 图 2b 中较弱的一套电子衍射斑点为  $\alpha$ -

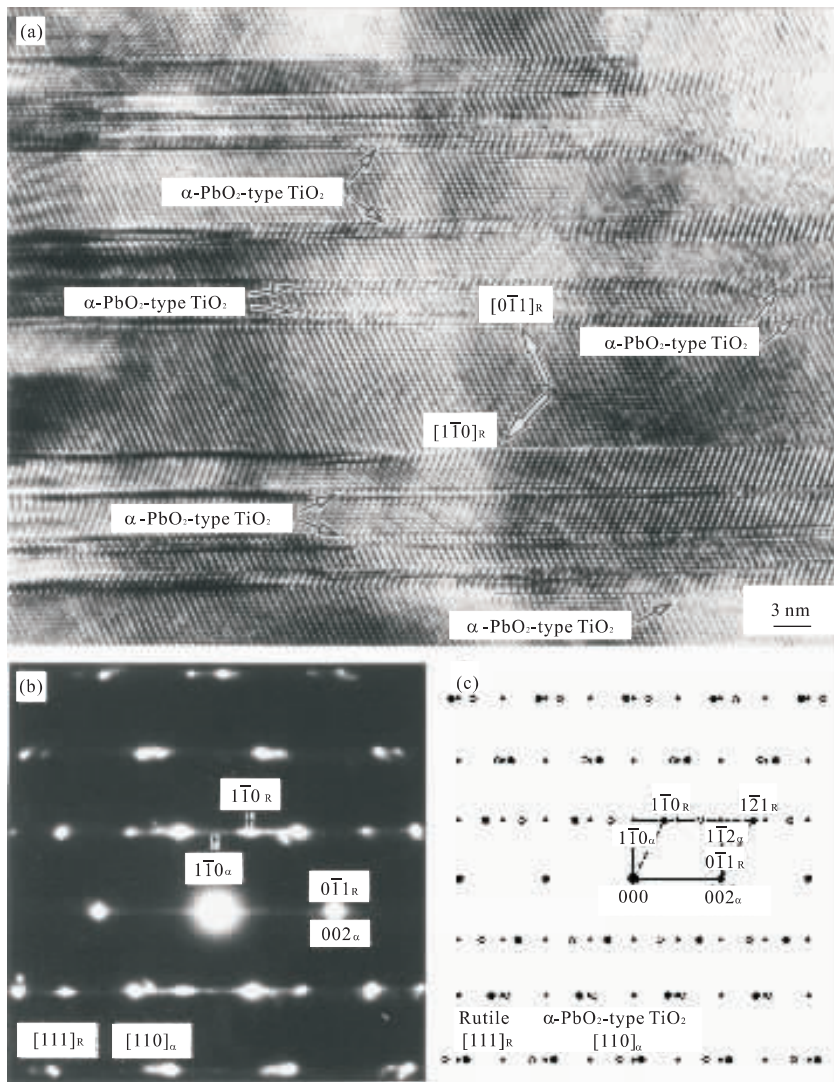


图 2 金红石(Rut)和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米相的 HRTEM 像(a),相应的 [111]<sub>R</sub>(Rut)/[110] <sub>$\alpha$</sub> ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub>)带轴的 SAED 图(b)以及其指标化示意图(c)

Fig. 2 HRTEM images(a), SAED patterns(b)and the schematic indexing(c)of rutile and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> nanometer phase,corresponding to zone axis [111]<sub>R</sub>(Rut)/[110] <sub>$\alpha$</sub> ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub>) respectively

图 2c 中空心的圆、实心圆和小实心圆分别表示金红石双晶、金红石基体( $hkl$ <sub>R</sub>)和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构( $hkl$  <sub>$\alpha$</sub> )的电子衍射斑点

PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构,晶带轴取向为 [110] <sub>$\alpha$</sub> , 分析结果与 Hwang *et al.* (2000)在德国 Saxonian Erzgebirg 含金刚石长英质片麻岩的石榴石中发现的纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构一致. 图 3 为金红石包裹体和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶片层 [100]<sub>R</sub>/[100] <sub>$\alpha$</sub>  带轴的 HRTEM 像,在平行于金红石 {011}<sub>R</sub> 双晶结合面的纳米尺度薄片内确实存在金红石与  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 多形体之间的共格连生关系,图 3 所提供的信息证实了笔者对图 2 的分析结果.

利用 EDS 分析了金红石和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶片层的化学成分(图 4),其主要为钛(Ti)和氧

(O),少量的铝(Al)、硅(Si)、铁(Fe)来自于主矿物硬玉,铜(Cu)峰来自于支撑样品的铜网. 由此表明,多重孪生的金红石双晶界面处的纳米晶片层确实为 TiO<sub>2</sub> 的同质多形变体,从而进一步证明了上述分析结果的可靠性.

### 2.2 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构的确定

在 SAED 模式下,观测含金红石 011<sub>R</sub>、 $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ <sub>R</sub> 或  $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ <sub>R</sub> 点列(双晶轴方向)的电子衍射花样. 图 5a—5e 为绕金红石  $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ <sub>R</sub> 点列旋转而获得的一套 SAED 图,对电子衍射图中的强衍射斑点进行指标分析,可确定 5 张不同晶带的 SAED 图分别属金红石的

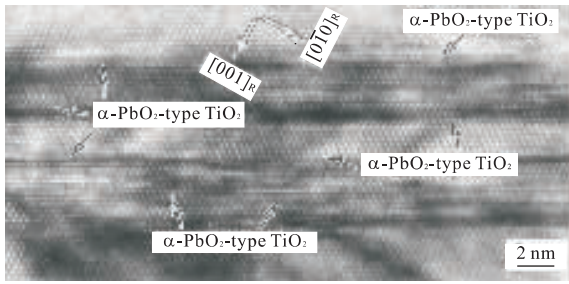


图 3 金红石(Rut)和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米相的  $[100]_R/[100]_A$  带轴的 HRTEM 像

Fig. 3 HRTEM images of  $[100]_R/[100]_A$  zone axis in rutile and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> nanometer phase

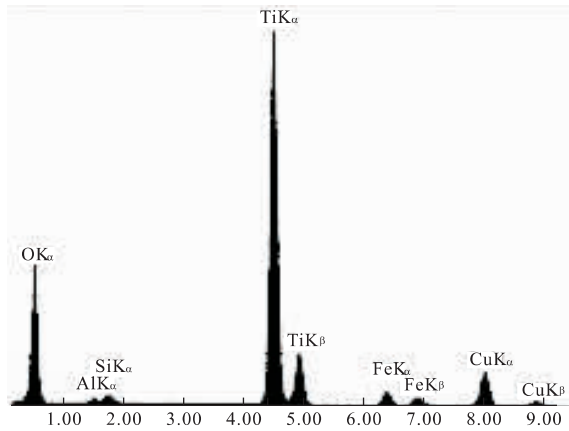


图 4 金红石包裹体中含  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米相的 EDS 图

Fig. 4 Energy dispersive X-ray spectrum of rutile and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> nanometer phase in the rutile inclusion

强峰为 Ti 和 O, 其他弱峰来自于主矿物硬玉和支撑样品的铜网

$[3\bar{1}\bar{1}]_R$  (图 5a)、 $[100]_R$  (图 5b)、 $[511]_R$  (图 5c)、 $[311]_R$  (图 5d) 和  $[211]_R$  (图 5e)。根据不同晶带轴 SAED 图中衍射斑点的分布特征, 计算出金红石的晶胞参数 ( $a=4.59 \times 10^{-1}$  nm,  $c=3.00 \times 10^{-1}$  nm) 及结构的对称性与 Deer *et al.* (1992) 和 EI Goresy *et al.* (2001b) 所提供的结果相吻合。

对图 5(a-e) 中非常弱的一套电子衍射斑点进行分析, 并利用两相邻电子衍射图之间的夹角关系 (即  $(5a) \wedge (5b) = 21.6^\circ$ ;  $(5b) \wedge (5c) = 13.2^\circ$ ;  $(5c) \wedge (5d) = 8.5^\circ$ ;  $(5d) \wedge (5e) = 8.4^\circ$ ) 进行晶体结构的三维几何重构分析, 由 5 张 SAED (图 5a-5e) 及其之间夹角关系确定的  $[001]_A$  晶带的二维倒易点阵平面如图 6 所示。结果表明, 图 5(a-e) 中一套弱的电子衍射斑点的晶带轴方向分别为  $[3\bar{1}\bar{0}]_A$  (5a)、 $[100]_A$  (5b)、 $[510]_A$  (5c)、 $[310]_A$  (5d) 和  $[210]_A$

(5e)。

由电子衍射指标化分析结果, 并排除多次衍射效应, 其满足的消光规律如下:

(1) 对  $hkl$  反射,  $h, k, l$  无任何限制条件, 表明  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 为简单格子 ( $P$ ) 对称;

(2) 对  $00l(h00, 0k0)$  反射,  $l(h, k) = 2n$  时产生衍射, 表明在  $[001]_A$  ( $[100]_A$ 、 $[010]_A$ ) 方向存在 2 次螺旋轴;

(3)  $hk0$  反射出现的条件为  $h+k=2n$ , 表明 //  $(001)_A$  面存在  $n$  滑移面, 滑移分量为  $a/2+b/2$ ;

(4)  $h0l$  反射,  $l=2n$  时产生衍射, 说明 //  $(010)_A$  面有  $c$  滑移面, 滑移分量为  $c/2$ ;

(5)  $0kl$  反射出现的条件是  $k=2n$ , 表明 //  $(100)_A$  面存在  $b$  滑移面, 滑移分量为  $b/2$ 。

由此可以确定  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构属斜方晶系 (点群和空间群分别为  $mmm$  和  $Pbcn$ ), 晶胞参数 ( $a=4.58 \times 10^{-1}$  nm,  $b=5.42 \times 10^{-1}$  nm,  $c=4.96 \times 10^{-1}$  nm) 及其他晶体学数据列于表 1 和表 2。上述分析结果与前人报道的人工合成样品 (Simons and Dachille, 1967; Grey *et al.*, 1988; Haines and Léger, 1993) 和天然样品 (Hwang *et al.*, 2000; EI Goresy *et al.*, 2001b; Wu *et al.*, 2005) 中的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构相吻合 (表 1 和表 2)。

因此, 图 2、3 和图 5 中 6 种不同晶带轴的取向应分别为  $[111]_R/[110]_A$  (图 2)、 $[100]_R/[100]_A$  (图 3 和 5b)、 $[3\bar{1}\bar{1}]_R/[3\bar{1}\bar{0}]_A$  (图 5a)、 $[511]_R/[510]_A$  (图 5c)、 $[311]_R/[310]_A$  (图 5d) 和  $[211]_R/[210]_A$  (图 5e)。由于金红石双晶界面处的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶片层 ( $<2$  nm) 很薄, 导致电子衍射强度非常弱, 部分电子衍射斑点不太清晰或呈弥散散射纹。电子衍射图中沿  $[0\bar{1}1]_R^*/[002]_A^*$  方向的衍射花样的条纹是由金红石中薄的双晶片引起的 (图 2b 和图 5), 短的细斑点纹是由  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构的纳米级薄片 ( $<2$  nm) 引起的, 并与前者重合。所有的倒易点沿着垂直于盘的厚度方向拉长, 这是由薄盘形晶体的形状效应所致。Thomas and Goringe (1979) 对薄的盘形晶体平行于入射电子束方向的衍射效应已给出详细的描述和解释。

HRTEM 像和电子衍射图分析后确定: 双晶金红石和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构之间具有明显的晶体学取向 (或拓扑) 关系, 它们分别为  $[100]_A//[100]_R$  (图 3 和 5b);  $[110]_A//[111]_R$  (图 2);  $[210]_A//[211]_R$  (图 5e);  $[310]_A//[311]_R$  (图 5d);  $[510]_A//[511]_R$  (图 5c)。

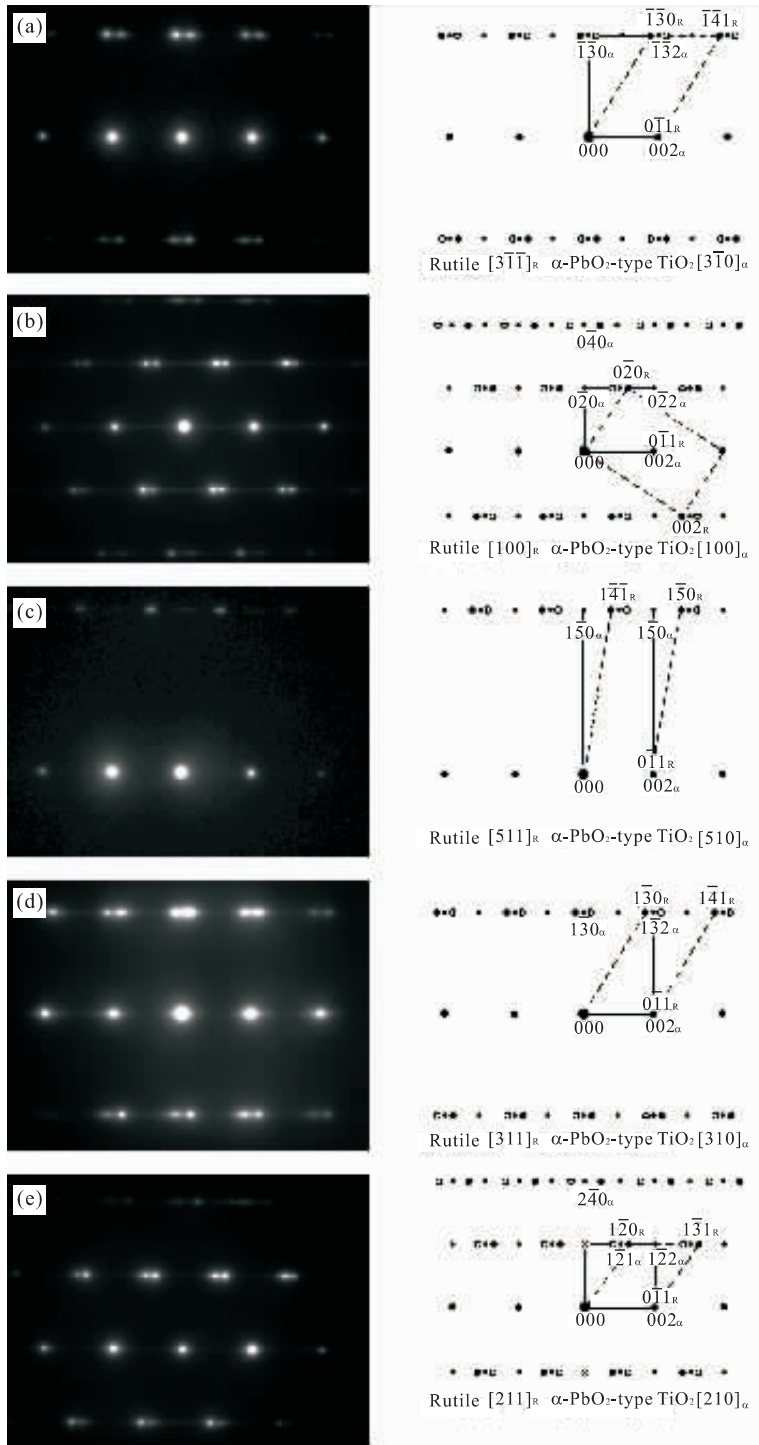


图 5 金红石、金红石双晶和  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 纳米相 5 个不同带轴的 SAED 图及其指标化示意图

Fig. 5 SAED patterns and schematic indexing of rutile, rutile twin and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> nanometer phase obtained by tilting the crystal about  $[0\bar{1}1]_R/[001]_\alpha$

(a)  $[3\bar{1}\bar{1}]_R/[3\bar{1}0]_\alpha$ ; (b)  $[100]_R/[100]_\alpha$ ; (c)  $[511]_R/[510]_\alpha$ ; (d)  $[311]_R/[310]_\alpha$ ; (e)  $[211]_R/[210]_\alpha$ ; 指标化示意图中各种符号(“o”、“•”和“•”)所表示的内容与图 2c 相同

$[511]_R$ (图 5c);  $[3\bar{1}0]_\alpha // [3\bar{1}\bar{1}]_R$ (图 5a),  $(001)_\alpha //$  约为  $24^\circ$ (图 2a 和 3);  $[010]_\alpha$  与  $[010]_R$ (或  $[001]_\alpha$  与  $[001]_R$ )之间的角度约为  $33^\circ$ (图 3 和 5b);  $[001]_\alpha$  与  $[0\bar{1}1]_R$  之间的角度

表 1 金红石和  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  的晶胞参数  
Table 1 Crystal structures of rutile and  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -type  $\text{TiO}_2$

矿物相	$a(10^{-1}\text{nm})$	$b(10^{-1}\text{nm})$	$c(10^{-1}\text{nm})$	空间群	参考文献
金红石	4.590		3.000	$P4_2/mmm$	本次工作
	4.594		2.957	$P4_2/mmm$	Jackson <i>et al.</i> , (2006)
	4.592		2.961	$P4_2/mmm$	El Goresy <i>et al.</i> , (2001b)
	4.593		2.959	$P4_2/mmm$	Deer <i>et al.</i> , (1992)
$\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 型 $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2\text{-II})$	4.580	5.420	4.960	$Pbcn$	本次工作
	4.537	5.474	4.907	$Pbcn$	Jackson <i>et al.</i> , (2006)
	4.610	5.400	4.970	$Pbcn$	Wu <i>et al.</i> , (2005)
	4.535	5.499	4.900	$Pbcn$	El Goresy <i>et al.</i> , (2001b)
	4.590	5.440	4.940	$Pbcn$	Hwang <i>et al.</i> , (2000)
	4.413	5.292	4.792	$Pbcn$	Haines and Léger(1993)

表 2  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  的晶面间距

Table 2 Interplanar spacings for  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -type  $\text{TiO}_2$

$hkl$	晶面间距( $d_{hkl}$ )* ( $10^{-1}\text{nm}$ )				
	本次工作	合成样品①	天然样品②	天然样品③	天然样品④
110	3.50	3.502	3.51	3.499	3.51
111	2.86	2.852	2.86	2.848	2.87
020	2.71	2.735	2.72	2.749	2.70
002	2.48	2.456	2.47	2.450	2.49
021	2.38	2.389	2.38	2.398	2.37
121	2.11	2.117	2.12	2.120	2.11
112	2.02	2.011	2.02	2.007	2.03
022	1.83	1.827	1.83	1.829	1.83
220	1.75	1.752	1.76	1.749	1.76
122	1.70	1.696	1.70	1.696	1.70
130	1.68	1.693	1.69	1.699	1.68
221	1.65	1.650	1.65	1.648	1.65
131	1.59	1.600	1.60	1.606	1.59
222	1.44	1.426	1.43	1.424	1.44
132	1.39	1.394	1.39	1.396	1.39
040	1.36	1.368	1.36	1.375	1.35
223	1.21	1.196	1.20	1.194	1.20
150	1.06	1.064	1.06	1.069	1.07

\* 晶面间距  $d_{hkl}$  值均由本次工作、① Simons and Dacheille(1967)、② Hwang *et al.*, (2000)、③ El Goresy *et al.*, (2001b) 以及④ Wu *et al.*, (2005) 提供的晶胞参数计算所得, 参见表 1。

### 3 讨论

HRTEM 观察结果表明, 金红石  $\{011\}_R$  双晶面与  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  纳米晶片 ( $< 2\text{nm}$ ) 的  $(002)_\alpha$  为共晶面连生 ( $d_{011R} = d_{002\alpha}$ ,  $(001)_\alpha // \{011\}_R$ ),  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  可以通过  $(002)_\alpha$  与  $\{011\}_R$  之间共晶面关系而溶解到二八面体的金红石结构中, 并在金红石双晶面上成核, 以消耗金红石而生长. 因此,  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型结构可能是高压下  $\text{TiO}_2$  离子二八面体化

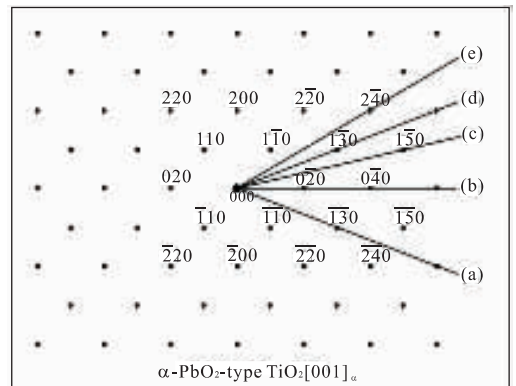


图 6 由 5 张 (图 5a—5e) SAED (一套弱的电子衍射斑点) 及其夹角关系构筑成的  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2 [001]_a$  带轴的二维倒易点阵平面图

Fig. 6 A diagram of the two dimensional reciprocal lattice plane of  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  type  $\text{TiO}_2 [001]_a$  zone axis determined from the five SAED patterns (a set of weak electron diffraction spots) in Fig. 5 and their interangled relationships

合物采用的最稳定的结构之一 (Hyde and Andersson, 1989). 根据金红石和  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  的晶体结构特征及其两者之间的相转换关系, 金红石  $\{011\}_R$  双晶界面本身就是  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  结构的基本单元 (Hyde and Andersson, 1989; Hwang *et al.*, 2000), 这预示着在金红石  $(0\bar{1}1)_R$  双晶界面, 金红石与  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型结构之间发生了同质多像转变. Hyde and Andersson (1989) 观察后认为,  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  结构相和金红石双晶之间的晶体学取向关系显示了一个位移转换. 由 HRTEM 像 (图 2a 和图 3) 可以观察到金红石  $(0\bar{1}1)_R$  双晶界面存在  $//(0\bar{1}1)_R$  面的位移矢量  $R = 1/2[0\bar{1}1]_R$ , 在一定

地质环境下(高温、高压条件),金红石{011}<sub>R</sub>面上这种  $R=1/2[0\bar{1}1]_R$  滑移的规则重复,即形成  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构。

近年来,对 TiO<sub>2</sub> 超高压多形相变—金红石/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-II) 及其相应  $P$ - $T$  条件的研究已引起广泛关注(Olsen *et al.*, 1999; Hwang *et al.*, 2000; El Goresy *et al.*, 2000, 2001a, 2001b; 宋衍茹和金振民, 2002; Withers *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2005; Jackson *et al.*, 2006). Olsen *et al.* (1999) 在  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 稳定域外观察到了纳米级金红石向  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 的转变,但没有在金红石中找到纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构相,并对 10 nm 晶粒的相变条件推定为  $\sim 4$  GPa 和 900°C,而 0.7  $\mu$ m 样品的相变条件为  $\sim 6$  GPa 和 850°C; Hwang *et al.* (2000) 对产于德国 Saxonian Erzbirge 地区 8 nm 晶片的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 推定的压力为 4~5 GPa,相当于上地幔 130 km 的深度; El Goresy *et al.* (2000, 2001b) 对 Ries 陨石坑所产的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 给出了 500°C 的温度,相当于上地幔 123 km 的深度. El Goresy *et al.* (2001c) 在该陨石坑的片麻岩中又发现了由石墨相变而成的金刚石,石墨/金刚石相变条件为  $> 4$  GPa 和 900°C. 从  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 晶体的粒度来看,德国 Ries 陨石坑的最大(20~30  $\mu$ m) (El Goresy *et al.*, 2000, 2001b), 美国陨石冲击坑钻孔岩芯中的次之( $\mu$ m 级) (Jackson *et al.*, 2006), 德国 Saxonian Erzbirge 地区的为 8 nm (Hwang *et al.*, 2000), 大别山两个产地的则最小(均小于 2 nm). 一般认为,金红石/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 的相转变过程中,纳米级晶体的相转变压力可能小于宏观体积样品,而纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构相的稳定性也与宏观体积的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 有所不同(Olsen *et al.*, 1999; Withers *et al.*, 2003). 纳米级晶体和较大体积样品( $\mu$ m 级以上)之间的差别还有待进一步深入研究. 笔者认为,应考虑纳米粒度的尺寸效应(晶格应力和表面能)对相变压力的影响,但纳米效应的影响到底有多大,目前尚不清楚. 大别山地区柯石英和金刚石的发现,指示其峰期变质条件大于 3.3 GPa,相应的地壳俯冲深度要超过 100 km (Okay *et al.*, 1989; Wang *et al.*, 1989; Xu *et al.*, 1992). 根据前人对 TiO<sub>2</sub> 相变条件及相变路径的研究结果(Olsen *et al.*, 1999; El Goresy *et al.*, 2000, 2001b; Withers *et al.*, 2003; Shen *et al.*,

2005) 可以推测,大别山双河地区硬玉晶内金红石包裹体中的纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 相与硬玉和石榴石晶内柯石英包裹体的峰期变质矿物相一起,所记录的峰期变质条件应在 730~870 °C 的温度下,其最小的压力为 6~7 GPa. 然而,对小于 2 nm 厚晶片层的产出模式,以及与其相关物相之间的关系可能还不太清楚,通常条件下也没有适合于纳米相体系的物相图. 无论如何, $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 的自然产出,需要比石墨—金刚石相边界更高的形成压力(El Goresy *et al.*, 2000, 2001a, 2001b; Withers *et al.*, 2003). 它对大别造山带超高压变质的  $P$ - $T$  历史以及岩石的形成环境等提供了另外的证据,对于 6~7 GPa 的压力,意味着大陆深俯冲深度要超过 170~200 km. 纳米级超高压相金红石结构— $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub>, 不仅可以像金刚石那样准确指示岩石形成的温度和压力条件以及俯冲深度,而且能够把这个范围缩小到一个很小的区域. 因此, $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 同柯石英和金刚石一样,可以作为大陆深俯冲深度示踪的矿物学标志. 金红石包裹体中纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 的形成以及部分残余物能够得以保存,表明大陆地壳在快速抬升期间存在着非平衡退变质作用,也表明俯冲陆壳到地表的抬升,虽然其速率还不能确定,但可能是相当快速的.

## 4 结论

(1) 大别山石马和双河地区超高压变质岩矿物中发现的纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 晶体( $< 2$  nm), 均产于多重孪生的金红石{011}<sub>R</sub> 双晶体之间. HR-TEM 分析显示: 双河硬玉石英岩矿物中  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 结构属斜方晶系,空间群为  $Pbcn$ ,晶胞参数  $a = 4.58 \times 10^{-1}$  nm,  $b = 5.42 \times 10^{-1}$  nm,  $c = 4.96 \times 10^{-1}$  nm. (2) TiO<sub>2</sub> 超高压相  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 的发现,对大别山地区超高压变质作用的  $P$ - $T$  历史以及岩石的形成环境等提供了新的证据,对于 6~7 GPa ( $T = 730 \sim 870^\circ\text{C}$ ) 的压力,意味着大陆深俯冲深度要超过 170~200 km. (3) 纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 同柯石英和金刚石一样,可以准确指示岩石形成的  $P$ - $T$  条件以及大陆深俯冲深度. 金红石包裹体中纳米级  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 的形成以及部分残余物能够得以保存,表明大陆地壳在快速抬升期间存在着非平衡退变质作用,也表明俯冲陆壳到地表的抬升可能是相当快速的.



致谢: 本工作得到中国科学院广州地球化学研究所谢先德教授, 中国科学院金属研究所固体原子像实验室的李斗星研究员、谢天生研究员、胡魁毅高级工程师和金志雄高级工程师等, 武汉大学电子显微镜中心的邹化民教授、任遥遥教授和王建波教授等以及中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室的韩勇高级工程师和方勤方高级工程师给予的大力支持与热心指导, 在此一并致谢。

## References

- Akaogi, M., Kusaba, K., Susaki, J. I., et al., 1992. High-pressure high-temperature stability of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> and MgSiO<sub>3</sub> majorite: Calorimetric and in situ X-ray diffraction studies. In: Syono, Y., Manghnani, M. H., eds., High-pressure research: Application to earth and planetary sciences. Terra Scientific Publishing Company, Tokyo/American Geophysical Union, 447–455.
- Banfield, J. F., Bischoff, B. L., Anderson, M. A., 1993. TiO<sub>2</sub> accessory minerals: Coarsening and transformation kinetics in pure and doped synthetic nano-crystalline materials. *Chem. Geol.*, 110: 211–231.
- 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.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals. 2nd ed., Longman Scientific and Technical, Essex, 1–696.
- Dobrzhinetskaya, L., Green, H. W., Wang, S., 1996. Alpe arami: A peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. *Science*, 271: 1841–1845.
- Dobrzhinetskaya, L., Bozhilov, K. N., Green, H. W., 2000. The solubility of TiO<sub>2</sub> in olivine: Implications for the mantle wedge environment. *Chemical Geology*, 163: 325–338.
- Dong, H. G., Guo, Z. Y., 1996. Structural aspects of ultrahigh-pressure metamorphic rocks at Shuanghe, Dabie Mountains, China. *Science in China (Ser. D)*, 39 (Suppl.): 102–112.
- Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L. S., Ahuja, R., et al., 2001. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO<sub>2</sub> polymorph. *Phys. Rev. Lett.*, 87: 275501(1–4).
- Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N. A., Swamy, V., et al., 2001. Materials science: The hardest known oxide. *Nature*, 410: 653–654.
- El Goresy, A., Gillet, P., Chen, M., et al., 2000. A new natural dense polymorph of rutile with the  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> structure in shocked gneisses from the Ries Meteorite Crater, Germany. *Journal of Conference Abstracts*, Oxford, U. K., 5: 379.
- El Goresy, A., Chen, M., Dubrovinsky, L., et al., 2001a. An ultradense polymorph of rutile with seven-coordinated titanium from the Ries crater. *Science*, 293: 1467–1470.
- El Goresy, A., Chen, M., Gillet, P., et al., 2001b. A natural shock-induced dense polymorph of rutile with  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> structure in the suevite from the Ries crater in Germany. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 192: 485–495.
- El Goresy, A., Gillet, P., Chen, M., et al., 2001c. In situ discovery of shock-induced graphite-diamond phase transition in gneisses from the Ries Crater, Germany. *Am. Mineral.*, 86: 611–621.
- Fan, X. Y., Wu, X. L., Meng, D. W., et al., 2007. The water in UHP jadeite-quartzites of Dabie Mountains: Evidence from Micro-FTIR. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(2): 167–174 (in Chinese with English Abstract).
- Fu, B., Touret, J. L. R., Zheng, Y. F., 2001. Fluid inclusions in coesite-bearing eclogites and jadeite quartzite at Shuanghe, Dabieshan (China). *J. Metamorph. Geol.*, 19: 529–545.
- Gerward, L., Olsen, J. S., 1997. Post-rutile high pressure phases in TiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Crystallogr.*, 30: 259–264.
- Green, H. W., Dobrzhinetskaya, L., Bozhilov, K. N., 2000. Mineralogical and experimental evidence for very deep exhumation from subduction zones. *Journal of Geodynamics*, 30: 61–76.
- Grey, I. E., Li, C., Madsen, I. C., et al., 1988. TiO<sub>2</sub>-II. Ambient pressure preparation and structure refinement. *Mater. Res. Bull.*, 23: 743–753.
- Haines, J., Léger, J. M., 1993. X-ray diffraction study of TiO<sub>2</sub> up to 49 GPa. *Physica B*, 192: 233–237.
- Hwang, S. L., Shen, P. Y., Chu, H. T., et al., 2000. Nanometer-size  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> in garnet: A thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism. *Science*, 288: 321–324.
- Hyde, B. G., Andersson, S., 1989. Inorganic crystal structures. Wiley, New York, 1–430.
- Jackson, J. C., Horton, J. W., Chou, J. I. M., et al., 2006. A shock-induced polymorph of anatase and rutile from the Chesapeake Bay impact structure, Virginia, U. S. A.. *Am. Mineral.*, 91: 604–608.

- Liou, J. G., Zhang, R. Y., Jahn, B. M., 1997. Petrology, Geochemistry and isotope data on an ultrahigh-pressure jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie Mountains, Eastern China. *Lithos*, 41: 59–78.
- Liu, L., Zhang, J. F., Green, H. W., et al., 2007. Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 263: 180–191.
- Meng, D. W., Wu, X. L., Meng, X., et al., 2004. Domain structures in rutile in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from Dabie Mountains, China. *Micron*, 35: 441–445.
- Okay, A. I., 1993. Petrology of a diamond and coesite-bearing metamorphic terrain: Dabie Mountains, China. *Eur. J. Mineral.*, 5: 659–673.
- Okay, A. I., Xu, S. T., Sengor, A. M. C., 1989. Coesite from the Dabie Mountains eclogites, Central China. *Eur. J. Mineral.*, 1: 595–598.
- Olsen, J. S., Gerward, L., Jiang, J. Z., 1999. On the rutile/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type phase boundary of TiO<sub>2</sub>. *J. Solids Phys. Chem.*, 60: 229–233.
- Sato, H., Endo, S., Sugiyama, M., et al., 1991. Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO<sub>2</sub>. *Science*, 251: 786–788.
- Shen, P. Y., Hwang, S. L., Chu, H. T., et al., 2005. On the transformation pathways of PbO<sub>2</sub> type TiO<sub>2</sub> at the twin boundary of rutile bicrystals and the origin of rutile bicrystals. *Eur. J. Mineral.*, 17: 543–552.
- Simons, P. Y., Dacheville, F., 1967. The structure of TiO<sub>2</sub>-II, a high-pressure phase of TiO<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr.*, 23: 334–336.
- Song, Y. R., Jin, Z. M., 2002. Nanometer sized UHP rutile: Tracing for the depth of continental deep subduction. *Earth Science Frontiers*, 9(4): 267–272 (in Chinese with English abstract).
- Suo, S. T., Zhong, Z. Q., Zhang, L., et al., 2006. Two discrete UHP and HP metamorphic belts in the central orogenic belt, China. *Journal of China University of Geosciences*, 17(3): 189–200.
- Thomas, G., Goringe, M. J., 1979. Transmission electron microscopy of materials. John Wiley and Sons, New York, 1–388.
- Wang, X. M., Liou, J. G., Mao, H. K., 1989. Coesite-bearing eclogites from the Dabie Mountains in Central China. *Geology*, 17: 1085–1088.
- Withers, A. C., Essene, E. J., Zhang, Y., 2003. Rutile/TiO<sub>2</sub>-II Phase equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145: 199–204.
- Wu, X. L., Han, Y. J., Meng, D. W., et al., 2002. Discovery and implication of P2<sub>1</sub>/n crystal structure on a nanoscale in single jadeite crystals. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 197: 165–169.
- Wu, X. L., Meng, D. W., Han, Y. J., 2004. Occurrence of “monalbite” in nature: A TEM study. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 222: 235–241.
- Wu, X. L., Meng, D. W., Han, Y. J., 2005.  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type nanophase of TiO<sub>2</sub> from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China. *Am. Mineral.*, 90: 1458–1461.
- Xu, S. T., Okay, A. I., Ji, S., et al., 1992. Diamond from the Dabie Mountains metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 256: 80–82.
- You, Z. D., Han, Y. J., Yang, W. R., et al., 1996. The high-pressure and ultra-high-pressure metamorphic belt in the East Qinling and Dabie Mountains, China. China University of Geosciences Press, Wuhan, 1–150.
- You, Z. D., 2007. Global distribution of ultrahigh-pressure metamorphic belts and its geotectonic significance. *Geological Journal of China Universities*, 13(3): 383–391.

#### 附中文参考文献

- 董火根, 郭振宇, 1996. 大别山双河超高压变质岩变形构造. *中国科学(D辑)*, 26(增刊): 89–96.
- 樊孝玉, 吴秀玲, 孟大维, 等, 2007. 大别山超高压硬玉石英岩中的水: 来自红外光谱的证据. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(2): 167–174.
- 宋衍茹, 金振民, 2002. 纳米级超高压相金红石—大陆深俯冲深度的示踪. *地学前缘*, 9(4): 267–272.
- 游振东, 2007. 超高压变质带的全球分布及其大地构造意义. *高校地质学报*, 13(3): 383–391.