CCSD 主孔超高压榴辉岩金红石中的矿物包裹体研究

王 硕¹,王汝成¹,邱检生¹,倪 培¹,余金杰²

(1. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室,地球科学系,南京 210093;
 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所,北京 100037)

摘 要:金红石是榴辉岩中的主要含钛副矿物。中国大陆科学钻探工程(CCSD)主孔 100~2 000 m 岩心样品中,金 红石榴辉岩、多硅白云母榴辉岩和蓝晶石榴辉岩中都程度不等地含有金红石。金红石既可以与其他矿物一起被石 榴石、绿辉石等主要变质矿物包裹,也可以包裹其他矿物。本文利用电子探针技术,对 CCSD 所揭示的超高压榴辉岩 的金红石中的矿物包裹体进行了鉴定和分析。结果显示,绿辉石、富铪锆石、高铝榍石、韭闪石和红闪石、斜黝帘石 等矿物包裹体形成于榴辉岩相进变质至峰期变质阶段;随着超高压变质带快速折返,榴辉岩经受强烈的退变质作 用,包括金红石、绿辉石在内的多种矿物都经受了退变质作用,与金红石共生的钛铁矿完全或者部分退变成含铁金 红石和钛铁晶石。在退变的金红石中,还发现了透辉石+斜长石后成合晶、低铝榍石、镁绿闪石等退变质矿物组合。 关键词:金红石,矿物包裹体,绿辉石,富铪锆石,榴辉岩;中国大陆科学钻探 中图分类号:P588.3;P57 文献标识码;A 文章编号:1000-6524(2006)01-0061-10

Mineral inclusions in rutile of Sulu UHP eclogites from the main drill hole of CCSD, Donghai

WANG Shuo¹, WANG Ru-cheng¹, QIU Jian-sheng¹, NI Pei¹ and YU Jin-jie²

State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Rutile is a common Ti-bearing accessory mineral in eclogites. In the $100 \sim 2000$ m borehole samples of the Chinese Continental Scientific Drilling Project, rutile appears in different amounts in rutile eclogite, phengite eclogite and kyanite eclogite. It, together with other minerals, can be wrapped in major metamorphic minerals such as garnets and omphacites, or can wrap other minerals. Inclusions in rutiles from CCSD UHP eclogites were studied by electron microprobe. The result shows that the inclusions such as omphacites, Hf-rich zircons, high-Al sphenes, pargasites, katophorites and clinozoisites were formed during the progradation of eclogite-facies to peak metamorphism. With the exhumation of the Sulu UHP metamorphic belt, the eclogites underwent extensive retrograde metamorphism, and lots of minerals such as rutiles and omphacites experienced retrograde metamorphism too. Ilmenites coexisting with rutiles were subjected to different extents of retrometamorphism, yielding Fe-rutile and ulvospinel. Therefore, some retrograde mineral assemblages such as symplectites of diopside + plagioclase, low-Al sphene, magnesiotaramite were found in retrograded rutile.

Key words: rutile; inclusions; omphacite; Hf-rich zircon; eclogite; CCSD

收稿日期:2005-06-13

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2003CB716507)国家自然科学基金优秀创新群体项目(40221301);南京大学地质学研究生 创新研究资助项目

作者简介:王 硕 1981-),男,硕士研究生,矿物学岩石学矿床学专业,联系作者:王汝成,E-mail:rewang@nju.edu.en。

金红石是榴辉岩中的常见副矿物(Zack et al., 2002) 并且是俯冲带中高场强元素 Nb、Ta 的最重 要载体矿物(Rudnick et al., 2000),因此,该矿物一 直受到岩石地球化学家的高度重视。在榴辉岩中, 金红石一方面可以作为变质矿物包裹在石榴石、绿 辉石等主要矿物中,另一方面它本身也作为重要矿 物包裹多种其他矿物 这些包裹体可以提供以下主 要信息 榴辉岩中的矿物在高压-超高压变质阶段的 特征、退变质作用中的变化,尤其是部分矿物在峰期 变质作用前的进变质阶段的行为。因此,金红石中 包裹体矿物的研究为探讨包括金红石在内的各种变 质矿物的形成过程提供了很好的条件。本文将利用 中国大陆科学钻探工程主孔 100~2000 m 不同榴辉 岩岩心样品,对其中金红石内的矿物包裹体进行详 细的研究,并与变质岩中的基质矿物进行对比,揭示 金红石及其包裹体所经受的超高压变质以及退变质 过程,从而延伸到研究榴辉岩中主要变质矿物的变 质过程。据笔者所知,本文是首次系统报道榴辉岩 金红石中的矿物包裹体。

1 钛矿化榴辉岩的特征

中国大陆科学钻探工程主孔 2000 m 岩性剖面 揭示了 50 多种岩石类型,许志琴(2004)将该范围岩 石分为4个岩性段(图1):金红石榴辉岩夹超镁铁质 岩岩性段 0~738 m) 黑云角闪斜长片麻岩夹超镁 铁质岩和金红石榴辉岩岩性段(738~1113 m)花岗 质片麻岩岩性段(1113~1637 m)和多硅白云母榴 辉岩岩性段(1637~2000 m)。张泽明等(2004)根 据全岩化学成分进一步将主孔 2 000 m 以上的榴辉 岩划分为高 Si 型、高 Al 型、高 Ti 型、高 Ti-Fe 型、高 Mg型和正常型榴辉岩,分别对应于根据次要矿物组 成划分的石英榴辉岩、退变质榴辉岩、多硅白云母榴 辉岩、金红石榴辉岩、黄铁矿-钛铁矿榴辉岩和普通 榴辉岩。榴辉岩中的含钛矿物包括金红石、钛铁矿、 含钛磁铁矿和榍石(徐珏等,2004)。金红石在大部 分榴辉岩中出现,但数量不等,尤以在高 Ti 型榴辉 岩中最多,因而构成金红石榴辉岩。然而,在高 Ti-Fe 型榴辉岩中, 笔者却没有发现金红石, 钛铁矿和含 钛磁铁矿是其中的主要含钛矿物。榍石通常是榴辉 岩发生退变质作用后形成的特征含钛矿物。



- 图 1 中国大陆科学钻探工程主孔 100~2000 m 岩性 简化图以及取样位置(引自王汝成等 2005)
- Fig. 1 Simplified $100 \sim 2\,000$ m lithologic profile of the main borehole for Chinese Continental Scientific Drilling Project as well as sampling locations for this study (by Wang Rucheng *et al*., 2005)

1—榴辉岩 2—斜长角闪岩 3—副片麻岩 4—正片麻岩; 5—橄榄岩 治—取样位置及样品编号

1—eclogite ; 2—plagioclase amphibolite ; 3—paragneiss ; 4 orthogneiss ; 5—peridotite ; 6—sampling site and its serial number

2 样品与分析方法

在中国大陆科学钻探工程东海基地采集 100~2000 m 范围内不同类型的榴辉岩岩心样品,选择其 中典型样品 16 块,磨制成探针光薄片。在光学显微 镜下观察后,利用南京大学地球科学系的电子探针 (JEOL JXA8800M)重点开展两个方面的研究:背散 射电子像观察和成分定量分析。背散射电子像主要 用于矿物岩相学特征和矿物内部结构的观察,采用 的工作条件为:加速电压 20 kV,探针电流 5×10⁻⁹ A。矿物成分定量分析的工作条件为:加速电压 20 kV,探针电流 2×10⁻⁸ A ZAF 校正。所用标样见各 矿物成分表下注解。

3 结果

3.1 金红石的岩相学特征

金红石是榴辉岩中的常见副矿物。利用 Zack 等(2004)提出的金红石温度计,计算得到研究区金 红石的形成温度介于 690℃和 787℃之间,稍低于峰 期变质温度(Zhang et al.,1995;Liu et al.,2001; Liu et al.,2002;王汝成等,2005)。部分金红石以 包裹体形式赋存在主要变质矿物如石榴石、绿辉石 中,大多数金红石以粒间颗粒形式存在于主要变质 矿物之间(黄建平等,2002)。金红石颗粒的粒径变 化较大,可从十几微米到几十微米,粒间金红石甚至 达毫米级。在榴辉岩发生退变质作用的区域,金红 石散布在后成合晶中,边缘部分经常存在榍石退变 边。另外,金红石经常和钛铁矿共生,在退变质作用 强烈的榴辉岩中,钛铁矿常发生退变质作用,形成含 铁金红石+钛铁晶石后成合晶。

3.2 金红石中的矿物包裹体

CCSD 超高压榴辉岩中的金红石主要包裹绿辉 石、锆石、榍石、角闪石、斜黝帘石、磷灰石以及后成 合晶等矿物或矿物集合体(图2)。

3.2.1 绿辉石

作为榴辉岩相岩石的最重要矿物之一,绿辉石 是苏鲁超高压榴辉岩金红石中最常见的矿物包裹体 (图 2a、b),有时在同一金红石颗粒中可以发现 2~3 个绿辉石微小包裹体(图 2c),粒径可以从几微米到 几十微米,多呈短柱状。绿辉石包裹体的电子探针 分析结果(表1)表明,不同钻孔深度榴辉岩中绿辉石

Average electron microprobe compositions of omphacite Table 1 样号 #12 #12 DH3 DH3 DH10 DH10 DH11 DH11 金红石中 产状 基质中 金红石中 基质中 金红石中 基质中 金红石中 基质中 2 分析点数 2 8 2 4 8 4 2 55.35 SiO₂ 55.16 56.46 55.78 55.87 56.24 56.68 55.98 TiO₂ 1.17 0.05 0.710.101.601.14 0.20 0.04Al₂O₃ 11.54 11.97 12.44 12.57 12.54 12.37 12.90 12.62 4.05 2.39 FeO* 3 85 5.63 5.55 2.862.77 2.85 0.02 MnO 0.040.050.000.03 0.020.020.03 MgO 7.28 7.19 5.97 6.01 7.70 7.95 7.38 8.21 9.99 12.50 12.38 CaO 11.68 11.85 10.0612.06 12.14 Na₂O 8.12 8.12 9.02 9.44 8.30 7.68 8.17 7.68 K_2O 0.000.010.010.00 0.000.000.000.01Total 98.84 99.72 99.67 99.53 101.33 99.63 99.87 99.96 Si⁴⁺(T) 1.970 1.996 1.976 1.974 1.954 1.999 1.949 1.968 Al³⁺(T) 0.030 0.004 0.024 0.026 0.046 0.0010.0510.032Al³⁺(M1) 0.455 0.494 0.495 0.497 0.467 0.512 0.4840.490 Ti⁴⁺(M1) 0.031 0.0010.019 0.003 0.042 0.0010.030 0.005 Fe³⁺(M1) 0.073 0.063 0.109 0.0000.053 0.011 0.063 0.054 Mg²⁺(M1) 0.379 0.315 0.399 0.387 0.317 0.4180.387 0.430 Fe²⁺(M1) 0.057 0.0420.056 0.164 0.030 0.0580.019 0.021Fe²⁺(M2) 0.0000.0000.0000.0000.0000.002 0.0000.009 $Mn^{2+}(M2)$ 0.0010.0010.0010.0000.0010.0010.0010.0010.4470.449 0.382 0.373 0.4490.472 0.466 Ca²⁺(M2) 0.458 Na⁺(M2) 0.562 0.556 0.620 0.646 0.559 0.5250.558 0.523 0.0000.001 0.000K⁺(M2) 0.0000.0000.0000.0000.0000.494Jd 0.451 0.492 0.4880.463 0.514 0.4760.495 Aeg 0.106 0.062 0.125 0.146 0.091 0.013 0.073 0.033 0.443 0.447 0.381 0.366 0.445 0.4730.451 0.471Aug

* — 全铁 :晶体化学式按照阳离子 = 4、或者当正电价超过 12 时按照 O = 6 计算(Neumann ,1976 ; Spear ,1993) ;绿辉石端员组分计算按照 Jd (硬玉)= Al^M/(Na + Ca) Aeg(霓石)=(Na - Al^M)/(Na + Ca) Aug(普通辉石)= Ca/(Na + Ca) Liou *et al*., 1997) ;定量分析使用的标样为美 国国家标准局的矿物标样 Mn 使用含锰铁橄榄石标样 ,其他元素均使用单斜辉石标样。

表 1 绿辉石平均电子探针成分

w_B/%



图 2 金红石中的矿物包裹体

Fig. 2 Mineral inclusions in rutiles

a-金红石中包裹绿辉石(显微照片);b-金红石中包裹绿辉石(a的背散射电子像,顺时针旋转 90°);c-金红石中包裹绿辉石和透辉石(背 散射电子像);d-金红石中包裹锆石;c-金红石中包裹榍石;f-金红石中包裹后成合晶和榍石,外面有一圈榍石边;g-钛铁矿退变为钛铁 晶石和含铁金红石,其内部包裹榍石,外面有一圈榍石边,h-金红石中包裹韭闪石,它们都被石榴石包裹;--钛铁矿退变为钛铁晶石和含铁 金红石,其内部包裹镁绿闪石;-金红石和钛铁矿共生,内部包裹斜黝帘石,k-金红石中包裹磷灰石;i--k的磷元素分布图,矿物缩写符号: Rt-金红石,Omp-绿辉石,Grt-石榴石,Sph-榍石,Dio-透辉石;Zm-锆石;Usp-钛铁晶石,Fe-Rt-含铁金红石,Symp-后成合晶; Ilm-钛铁矿,Prg-韭闪石;Mg-Tar-镁绿闪石,Czo-斜黝帘石;Ap-磷灰石

a—omphacites wrapped in rutile(microphotograph); b—omphacites wrapped in rutile, back-scattered electron image of a ; c—omphacites and diopside wrapped in rutile (back-scattered electron image); d—zircon wrapped in rutile; e—sphene wrapped in rutile; f—symplectite and sphene wrapped in rutile, which has a retrograde rim of shpene; g—ilmenite retrograded to ulvospinel and Fe-rutile with a grain and a retrograde rim of shpene; h—rutile with a grain of pargasite wrapped in garnet; i—ilmenite retrograded to ulvospinel and Fe-rutile with a grain of magnesiotaramite; j rutile coexisting with ilmenite with a grain of clinozoisite; k—apatite wrapped in rutile; l—phosphorus distribution map of k; Rt—rutile; Omp omphacite; Grt—garnet; Sph—sphene; Dio—diopside; Zrn—zircon; Usp—ulvospinel; Fe-Rt—ferriferous rutile; Symp—symplectite; Ilm—ilme-

nite ,Prg-pargasite ,Mg-Tar-magnesiotaramite ,Czo-clinozoisite ;Ap-apatite

的成分略有差异,其 Na₂O 含量在 7.68% ~9.44% 之间变化,MgO 含量介于 5.97% ~8.21% 之间, CaO含量为 9.99% ~12.50%,FeO* 含量变化范围 相对较大,介于 2.39% 到 5.63% 之间。计算得到绿 辉石包裹体的端员组分为:硬玉_{45.1~49.4}霓石_{7.3~12.5} 普通辉石_{38.1~45.1}。同时也对基质绿辉石进行了成 分分析,其端员组分变化范围为:硬玉_{48.8~51.4}霓 石_{1.3~14.6}普通辉石_{36.6~47.3}(表 1)。由此可见,金红 石中的绿辉石包裹体与基质绿辉石具有近似的化学 成分(图 3)。



in rutile and matrix clinopyroxene

3.2.2 锆石

锆石是榴辉岩中的重要副矿物之一,因其可以 保存柯石英等超高压矿物,对于研究超高压榴辉岩 显得尤为重要。锆石也可包裹在石榴石、绿辉石等 矿物中。笔者在多颗金红石颗粒中发现了锆石包裹 体(图 2D) 粒径极小,直径仅约 20~30 µm,且同一 锆石颗粒在电子探针背散射条件下亮度均匀,说明 成分变化不大。电子探针测试结果(表2)表明,金红 石中包裹的锆石成分比较简单 除了 Si、Zr 外 ,主要 微量元素包括 Hf、Th、U、Y 等,其中 HfO,含量介于 1.86%~2.06%之间,而ThO2、UO2、Y2O3 含量均 低于0.1% 这一成分特征与 Wang & Griffin(2004) 所描述的柯石英榴辉岩中的超高压变质锆石(HfO。 含量为1.79%~2.32%) 类似,而与一般基性原岩中 的锆石(HfO2 含量为 0.78%~1.24%)相比较,此锆 石包裹体明显表现出相对富 HfO_2 、低 $UO_2 + ThO_2 +$ Y₂O₃的特征(图4)。

样号 产状 分析点数	DH1 金红石中	♯18 变质锆石	H1-4 *
产状 分析点数	金红石中	变质锆石	
分析占数	-		基性原岩
22 11 11 11 1	X 4	8	1
SiO ₂	32.76	32.03	33.38
PbO	0.00	0.00	0.00
P_2O_5	0.04	0.13	0.00
ZrO_2	64.39	65.69	65.43
HfO_2	1.96	1.76	1.05
Y_2O_3	0.02	0.02	0.09
ThO_2	0.01	0.03	0.08
UO_2	0.03	0.04	0.06
Total	99.21	99.70	100.09
Si	1.012	0.990	1.017
Pb	0.000	0.000	0.000
Р	0.001	0.003	0.000
Zr	0.969	0.990	0.972
Hf	0.017	0.016	0.009
Y	0.000	0.000	0.001
Th	0.000	0.000	0.001
U	0.000	0.000	0.000

表 2 锆石平均电子探针成分

晶体化学式计算 D = 4; *数据引自 Wang and Griffin(2004);定量 分析使用的标样为法国图鲁兹 Paul Sabatier 大学 LMTG 实验室提 供的国际通用样标:斯里兰卡含铪锆石 [w(HfO₂)=1.27%, Si Ka、Zr La、Hf Ka],人工合成 UO₂(U Mβ),ThO₂(Th Mβ)稀土硅酸 盐玻璃[w(Y₂O₃)=4.08%,Y La; P Ka],铅玻璃[w(PbO)= 35.23%,Pb Mβ]。



图 4 CCSD 榴辉岩金红石中的锆石包裹体、晶间变质锆 石以及原岩锆石 UO₂ + ThO₂ + Y₂O₃ - HfO₂ 图解 Fig. 4 Plot of UO₂ + ThO₂ + Y₂O₃ - HfO₂ for zircon inclusions in rutile , intergranular zircon from CCSD eclogite , and zircon from the source rock 阴影区域据 Wang & Griffin (2004) Hatched area quoted from Wang & Griffin (2004)

3.2.3 榍石

榍石在榴辉岩中比较常见,大部分榍石都是金

 $w_{\rm B}$ /%

样号

DH10

 $w_{\rm B}/\%$

DH10

红石的退变质产物 但高铝榍石是超高压变质作用 的指示性矿物之一(Enami et al., 1993 Carswell et al., 1996)。本次研究中也在少量金红石中发现了 榍石包裹体 ,背散射电子像观察发现 ,有些包裹榍石 的金红石内部没有发生退变质作用(图 2e),而另一 些包裹榍石的金红石已经受退变质作用(图 $2f_{xg}$), 其中包含由斜长石 + 角闪石组成的合成合晶 ,金红 石四周还有一圈榍石边;不同产状的榍石的背散射 电子像亮度有差异,显示其化学成分的不同。电子 探针定量分析结果证实,两种榍石包裹体的铝含量 明显不同,没有退变后成合晶的金红石中的榍石铝 含量较高(Al₂O₃含量约为5.41%),X_a[Al/(Al+Ti

表 3 榍石平均电子探针成分 $w_{\rm B}$ /%

DH-9

#13

#13

Table 3 Average electron microprobe compositions of sphene

#28

+Fe³⁺)]=0.212(表3);而另一种金红石中的榍石 只含 0.78% ~1.66% Al₂O₃ $X_{A1} = 0.029 \sim 0.063$ 。 为了比较,笔者还测得金红石周围退变的榍石边 Al₂O₃ 含量为 0.72% ~1.48%, 可见,发生退变现象 的金红石中的榍石包裹体的成分与基质中的金红石 退变榍石边类似。

3.2.4 角闪石

表4

DHI

样号

Ca-B

Na-B

1.036

0.964

1.827

0.173

5

榴辉岩中的角闪石按其产状可以分为3类:变 斑晶的角闪石、石榴石中包裹的角闪石以及退变形 成的角闪石(Zhang et al., 2005)。 退变形成的角闪 石主要为钙质角闪石 ,可以分为两类 :一类为替代石 榴石的亚铁--铁韭闪石 ;另一类为替代绿辉石的阳起 石、镁普通角闪石以及浅闪石(Zhang et al., 2000; Yang et al., 2004 梁凤华等 2005 》 笔者在东海榴 辉岩样品中测得角闪石电子探针成分表4)其中石

角闪石平均电子探针成分

DH9

DH9

Table 4 Average electron microprobe compositions of hornblende

DH1

产状	金红石中	部分退变的 金红石中	金红石周围 的榍石边	部分退变的 金红石中	金红石周围 的榍石边
分析点数	3	3	2	2	2 57 5
SiO_2	32.92	30.86	30.64	30.72	30.58
TiO ₂	29.55	39.56	39.13	37.75	37.96
Al_2O_3	5.41	0.78	0.72	1.66	1.48
$\mathrm{Fe_2O_3}^{\ast}$	2.10	0.89	0.44	0.93	0.89
MnO	0.08	0.06	0.04	0.06	0.07
MgO 🥤	0.44	0.01	0.00	0.00	0.00
CaO	27.86	28.21	28.34	28.28	28.44
Na ₂ O	0.09	0.02	0.02	0.01	0.01
K_2O	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
P_2O_5	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
F	1.18	0.28	0.29	0.40	0.36
F = O	-0.50	-0.12	-0.12	-0.17	-0.15
Total '	99.22	100.56	99.51	99.66	99.66
H_2O	0.63	0.11	0.04	0.21	0.19
Total	99.85	100.67	99.55	99.87	99.85
Si	1.051	1.000	1.003	1.000	0.996
Ti	0.710	0.965	0.963	0.924	0.930
Al	0.204	0.030	0.028	0.064	0.057
Fe^{3+}	0.050	0.022	0.011	0.023	0.022
Mn	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.021	0.001	0.000	0.000	0.000
Ca	0.953	0.980	0.993	0.986	0.992
Na	0.005	0.001	0.001	0.000	0.001
Κ	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Р	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
F	0.120	0.028	0.030	0.041	0.037
OH* *	0.135	0.023	0.009	0.045	0.041
X _{Al}	0.212	0.029	0.028	0.063	0.056

* ---全铁 ;* * ---OH=Al+Fe³⁺ - F ;晶体化学式计算 :阳离子总 数=3 定量分析使用的标样为美国国家标准局的矿物标样 Mn 使 用含锰铁橄榄石标样 P使用磷灰石标样 F使用块硅镁石标样 其 他元素均使用角闪石标样。

产状	金红石中	石榴石退变 的角闪石	部分退变的 金红石中	后成合 晶中	金红石中
分析点数	3	2	2	3	2
SiO_2	44.74	37.01	41.06	49.06	39.90
TiO_2	2.14	0.02	2.62	0.23	1.82
Al_2O_3	12.94	18.18	20.18	8.36	17.95
MnO	0.01	0.17	0.04	0.00	0.00
${\rm FeO}^*$	16.01	18.71	9.58	10.88	8.73
MgO	8.52	7.14	11.11	13.37	13.90
CaO	6.52	11.13	8.85	13.26	10.20
Na_2O	6.84	3.30	4.94	2.21	4.37
K_2O	0.02	0.60	0.10	0.05	0.02
Total	97.74	96.26	98.48	97.42	96.89
Si-T	6.632	5.668	5.839	7.238	5.735
[™] Al-T	1.368	2.332	2.161	0.762	2.265
^M Al-C	0.892	0.949	1.221	0.692	0.776
Ti-C	0.238	0.000	0.281	0.026	0.197
${\rm Fe}^{3+}$ -C	0.000	0.619	0.301	0.000	0.722
Mg-C	1.883	1.631	2.355	2.940	2.978
Fe^{2^+} -C	1.985	1.777	0.838	1.342	0.328
Mn ²⁺ -C	0.001	0.022	0.005	0.000	0.000
Fe^{2+} -B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn ²⁺ -B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Na-A 1.002 0.807 0.709 0.631 0.788K-A 0.004 0.117 0.018 0.009 0.004 命名 红闪石 铁韭闪石 镁绿闪石 浅闪石 韭闪石 命名参照 Leake 等(1997) 定量分析使用的标样为美国国家标准局 的矿物标样 Mn 使用含锰铁橄榄石标样,其他元素均使用普通角 闪石标样。

1.349

0.651

2.096

0.000

1.571

0.429

榴石发生退变质作用形成的角闪石退变边主要为铁 韭闪石,后成合晶中替代透辉石形成的角闪石为浅 闪石,这与梁凤华等(2005)的结果一致。

在 CCSD 超高压榴辉岩中,金红石也可以包裹 角闪石,粒径为20~30 µm。但与榍石类似,金红石 中的角闪石包裹体也分两种产状,一种是没有发生 退变质作用的金红石中的包裹体(图 2h),另一种则 包裹在有后成合晶的金红石中(图 2i)。电子探针定 量分析结果(表4) 表明,不同金红石中包裹的角闪石 成分变化较大,其Al₂O₃含量在12.94%~20.18% 之间 ,FeO 含量在 8.73% ~16.01% 之间 ,CaO 含量 在 6.52% ~ 10.20% 之间, Na₂O 含量在 4.37% ~ 6.84%之间。根据 Leake 等(1997)命名原则及中文 译名 ,内部没有发生退变质作用的金红石所包裹的 角闪石分别为红闪石 (katophorite)和韭闪石(pargasite),其中,韭闪石包裹体长柱状晶形完好,同时金 红石主矿物又被包裹在石榴石当中(图 2h);内部发 生部分退变质作用的金红石包裹了镁绿闪石(magnesiotaramite)此镁绿闪石包裹在没有退变的金红 石区域,但与退变区域相接触图27)。

3.2.5 斜黝帘石

斜黝帘石是榴辉岩中重要的超高压指示矿物之 一,并且也是榴辉岩中最重要的含水变质矿物。笔 者在一颗金红石中发现了斜黝帘石(图 2j),其形态 较规则,粒径约为 10 μm。包裹此斜黝帘石的金红 石与钛铁矿共生,没有发生退变质作用。电子探针 分析结果(表 5)表明,此斜黝帘石 Fe₂O₃ 含量较低 (5.66%左右),稀土元素含量极低。从化学成分上 来看,金红石中的斜黝帘石包裹体与榴辉岩中的晶 间斜黝帘石类似。

3.2.6 磷灰石

笔者还在东海榴辉岩中发现了磷灰石(图 2k、 1),但由于颗粒太小(约 1 μm),故未能准确测出其成 分,但可以初步确定为氟磷灰石。

3.2.7 后成合晶

东海榴辉岩退变质过程主要分为两个阶段,早 期为替代绿辉石的后成合晶阶段,晚期为流体的渗 滤交代作用,表现为石榴石被角闪石部分取代、后成 合晶的角闪岩化(杨天南等,2003)。笔者在东海榴 辉岩的金红石中发现了透辉石+斜长石后成合晶包 裹体,其周围还有一圈低铝榍石(图2f)。电子探针 分析表明(表6、表7),金红石中包裹的透辉石和斜 长石成分与基质中后成合晶成分相差不大,透辉石 表 5 斜黝帘石平均电子探针成分

Table 5 Average electron microprobe compositions

	of clinozoisite	
样号	13-Czo	* *
产状	金红石中	基质中
分析点数	2	
SiO ₂	38.76	37.91
TiO_2	1.48	0.07
Al_2O_3	29.72	25.50
$\mathrm{Fe_2O_3}^*$	5.66	11.38
MnO	0.07	0.18
MgO	0.03	0.00
CaO	24.18	23.13
Na ₂ O	0.02	0.01
K_2O	0.00	0.01
Total	99.92	98.19
Si	3.059	3.000
Ti	0.088	0.004
Al	2.765	2.379
Fe^{3+}	0.336	0.678
Mn	0.005	0.012
Mg	0.003	0.000
Ca	2.045	1.961
Na 🔍	0.003	0.000
K	0.000	0.000

* — 全铁;晶体化学式计算:O = 13;** — 数据引自 Forneris (2004);定量分析使用的标样为美国国家标准局的矿物标样,Mn 使用含锰铁橄榄石标样,其他元素均使用普通角闪石标样。

的 Na₂O 含量在 2.48%~3.08%之间 Al_2O_3 含量在 3.75% ~ 7.65% 之间 , CaO 含量在 18.33% ~ 21.23%之间。金红石中的透辉石与基质中的透辉 石端员组分分别为硬玉 $_{1.9-15.6}$ 霓石 $_{1.9-8.2}$ 普通辉 石 $_{79.9-82.5}$ 和 硬 玉 $_{18.3-19.3}$ 霓 石 $_{1.6-3.9}$ 普 通 辉 石 $_{77.7-79.2}$ 图 3)。金红石中的斜长石与基质中的斜长石端员组分分别为钾长石 $_{0.0-0.7}$ 钙长石 $_{2.5-26.4}$ 钠 长石 $_{73.0-97.5}$ 和钾长石 $_{0.1-0.5}$ 钙长石 $_{13.6-20.0}$ 钠长 石 $_{79.5-86.3}$ 。

金红石中的另一种合成合晶现象是 Ti-Fe 氧化 物矿物组合(图 2f、2g、2i),是由含铁金红石和钛铁 晶石组成,但其中仍可发现残余钛铁矿。

4 讨论

4.1 金红石中矿物包裹体与主要变质矿物的比较

本次研究中,在 CCSD 榴辉岩的金红石中发现 了绿辉石、锆石、榍石、角闪石、斜黝帘石、磷灰石、后 成合晶等包裹体矿物或矿物集合体,这些矿物或矿 物集合体实际上也是榴辉岩中主要的变质矿物。

w_B/%

w_B/%

表 6 后成合晶中的透辉石平均电子探针成分

Table 6 Average electron microprobe compositions

•	1 1	•	1 4 4
ot	dioncido	m	cumplootito
	UIUUUSIUE		SVIIIDICULIE
.	anoporae		

样号	DH9	DH9	DH11	DH11
产状	金红石中	后成合晶	金红石中	后成合晶
分析点数	2	3	3	3
SiO ₂	54.90	53.20	47.44	53.61
TiO ₂	0.38	0.07	1.80	0.09
Al_2O_3	3.75	5.00	6.67	5.60
${\rm FeO}^*$	5.00	7.80	7.65	4.57
MnO	0.08	0.04	0.06	0.09
MgO	12.50	10.58	11.38	12.11
CaO	21.23	19.49	18.33	20.34
Na ₂ O	2.48	3.08	2.55	2.94
K_2O	0.01	0.01	0.05	0.12
Total	100.33	99.27	95.93	99.47
Si ⁴⁺ (T)	1.995	1.964	1.813	1.952
Al ³⁺ (T)	0.005	0.036	0.187	0.048
Al ³⁺ (M1)	0.156	0.182	0.112	0.192
Ti ⁴⁺ (M1)	0.011	0.002	0.052	0.002
Fe ³⁺ (M1)	0.002	0.071	0.162	0.064
Mg ²⁺ (M1)	0.677	0.582	0.648	0.657
Fe ²⁺ (M1)	0.149	0.164	0.026	0.075
Fe ²⁺ (M2)	0.000	0.007	0.057	0.000
Mn ²⁺ (M2)	0.002	0.001	0.002	0.003
Ca ²⁺ (M2)	0.827	0.771	0.750	0.793
Na+(M2)	0.175	0.221	0.189	0.208
K ⁺ (M2)	0.000	0.000	0.002	0.006
Jd	0.156	0.183	0.119	0.193
Aeg	0.019	0.039	0.082	0.016
Aug	0.825	0.777	0.799	0.792

* — 全铁: 晶体化学式技照阳离子 = 4、或者当正电价超过 12 时按 照 O=6 计算(Neumann,1976; Spear,1993);绿辉石端员组分计算 按照 Jd(硬玉) = Al^M/(Na + Ca),Aeg(霓石) = (Na - Al^M)/(Na + Ca),Aug(普通辉石) = Ca/(Na + Ca) Liou *et al.*,1997);定量分析 使用的标样为美国国家标准局的矿物标样,Mn 使用含锰铁橄榄石 标样,其他元素均使用单斜辉石标样。

研究发现,在同一薄片中,金红石包裹的绿辉石 成分与主要变质矿物绿辉石成分相当,只是前者 TiO₂含量稍高(包裹体绿辉石的TiO₂含量为0.6% ~1.6%,基质绿辉石中TiO₂含量为0.05%左右), 而锆石和石榴石中的绿辉石包裹体成分与主要变质 矿物绿辉石基本一致(图3),因此,较高的钛含量可 能与包裹体颗粒较小在探针分析时受到主矿物金红 石的影响有关。

锆石以 Hf、Th、U、Y 微量元素的变化为特征,金 红石中的锆石包裹体与同时获得的晶间变质锆石的 成分一致,并且它们相对富铪的特征与 Wang & Griffin(2004)所研究的大别含柯石英榴辉岩中的锆 石相似(图4)。

与这两个矿物相类似,其他金红石中的矿物包

裹体也与榴辉岩中的同类矿物具有相近的化学成分 特征。

4.2 金红石中的榴辉岩相矿物

绿辉石是榴辉岩中的最重要矿物之一,虽然在 金红石中尚未发现石榴石,但绿辉石包裹体的存在 能够说明金红石经受过榴辉岩相变质作用。

锆石可以保存多种超高压矿物包裹体,因此,它 被看作为超高压变质信息的重要储库。同时,Wang & Griffin(2004)的最新研究发现了锆石可作为超高 压变质作用的成分标志。由于 Hf 离子半径(0.78Å) 小于 Zr 离子半径(0.79Å),在超高压条件下,压力增 大使得锆石晶格收缩,有利于 Hf 进入锆石晶格,而 不利于 U、Th、Y 进入锆石晶格。因此,相对于基性 原岩中的锆石,超高压变质锆石以相对富铪为特征。 笔者对金红石中的锆石包裹体的成分分析得出 HfO₂ 含量基本大于 1.5%,这一特征与 Wang & Griffin(2004)获得的大别含柯石英超高压榴辉岩中 的变质锆石的含量基本一致,因此,说明了金红石中 锆石包裹体的超高压特征。

高铝榍石一直被看作超高压变质作用的指示矿 物之一(Enami *et al.*, 1993; Carswell *et al.*, 1996)。本文研究的没有退变的金红石中榍石包裹 体的 X_{Al} [Al/(Al + Ti + Fe³⁺)]=0.212,虽然低于 Oberti 等(1999)提出的高铝榍石的划分标准($X_{Al} >$ 0.25),但与 Carswell 等(1996)描述的大别山榴辉岩 中的超高压铝质榍石的最低铝含量相近,特别是显 著有别于金红石边部的退变成因低铝榍石(Al₂O₃ < 2% $X_{Al} < 0.1$),因此,此金红石中的榍石也可看作 为经受过超高压变质作用的铝质榍石。

角闪石是否为超高压变质矿物一直受到置疑。 最近,Zhang等(2005)在苏北榴辉岩中确定了3期角 闪石,除了后超高压变质角闪石和退变角闪石外,在 石榴石核部和幔部也存在角闪石,分别是钙质韭闪 石(calcic pargasite)和钠-钙质冻蓝闪石(sodic-calcic barroisite),他们认为这两种角闪石分别对应于峰期 前的进变质矿物和峰期变质矿物。CCSD 榴辉岩金 红石中的角闪石包裹体可分为两种产状:①没有发 生退变作用的金红石中的包裹体,分别为韭闪石和 红闪石,其中包裹长柱状韭闪石的金红石又被石榴 石包裹(图2h),所以这种韭闪石应该形成于榴辉岩 峰期前的进变质至峰期变质阶段;红闪石具有同样 的产状,因此它也可看作为榴辉岩相矿物;②包裹在 有后成合晶的金红石中,为镁绿闪石。此镁绿闪石

表 7 后成合晶中的斜长石平均电子探针成分

		~ /
W	\mathbf{p}	%

 Table 7
 Average electron microprobe compositions of plagioclase in symplectite

样号	13	19	DH3	DH9	3	25	DH1
产状	金红石中	金红石中	金红石中	金红石中	基质的后成合晶中	基质的后成合晶中	基质的后成合晶中
分析点数	2	2	2	1	2	2	2
SiO ₂	59.28	64.36	64.55	64.22	66.76	65.75	66.46
TiO_2	0.73	0.53	0.51	0.37	0.01	0.01	0.00
Al_2O_3	24.36	20.24	22.29	20.54	18.99	20.25	21.28
FeO^*	0.76	0.52	0.19	0.26	0.83	0.34	0.62
MnO	0.04	0.02	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00
MgO	0.15	0.00	0.03	0.61	0.78	0.61	0.39
CaO	5.77	0.55	2.75	3.42	2.73	3.34	4.21
Na ₂ O	8.82	12.32	8.51	10.38	9.75	9.37	9.27
K_2O	0.11	0.00	0.10	0.01	0.02	0.04	0.09
Total	100.02	98.54	98.97	99.83	99.87	99.71	102.32
Si	2.658	2.888	2.857	2.851	2.944	2.900	2.871
Ti	0.025	0.018	0.017	0.012	0.000	0.000	0.000
Al	1.288	1.071	1.163	1.075	0.986	1.053	1.083
Fe^{2+}	0.028	0.019	0.007	0.010	0.031	0.012	0.023
Mn	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
Mg	0.010	0.000	0.002	0.040	0.052	0.040	0.025
Ca	0.277	0.027	0.130	0.163	0.131	0.157	0.195
Na	0.767	1.072	0.729	0.893	0.834	0.802	0.776
K	0.006	0.000	0.006	0.000	0.001	0.002	0.005
Or	0.006	0.000	0.007	0.000	0.001	0.002	0.005
An	0.264	0.025	0.150	0.154	0.136	0.163	0.200
Ab	0.730	0.975	0.843	0.846	0.863	0.835	0.795

* ---全铁 :晶体化学式计算 : O = 8 :斜长石端员组分计算按照 O(钾长石)= K/(K + Ca + Na). Ar(钙长石)= Ca/(K + Ca + Na). Al(钠长石) $= Na/(K + C_a + Na)$ 定量分析使用的标样为美国国家标准局的矿物标样 Si使用钠长石标样 Mn使用含锰铁橄榄石标样 其他元素均使用 普通角闪石标样。

原来应该也属于榴辉岩相矿物,但后期随着金红石 的退变可能也经受了一定的退变质作用。

斜黝帘石在很大的温度、压力范围内可以稳定 存在 .且成分变化不大。在 CCSD 榴辉岩中 ,发现少 量金红石内部包裹斜黝帘石 此斜黝帘石形态较规 则 成分与榴辉岩中的晶间斜黝帘石类似 属于榴辉 岩相矿物。

4.3 金红石中的退变质作用记录

榴辉岩晚期经受退变质作用时 ,金红石不仅边 部可能退变 形成一圈榍石退变边 晚期流体还可能 沿着裂隙进入金红石和钛铁矿,使其内部发生退变 质作用,表现为与金红石共生的钛铁矿完全或者部 分退变成含铁金红石+钛铁晶石后成合晶。因此, 金红石不仅保存了榴辉岩相变质阶段的信息 同样 当榴辉岩经受退变质作用时,先前保存在金红石中 的部分矿物也会发生改变 如绿辉石发生退变质作 用所形成的透辉石 + 斜长石后成合晶,以及钛铁矿 退变为含铁金红石 + 钛铁晶石。尽管 Ye 等(2002) 认为低铝榍石也可以是超高压变质作用的指示性矿 物 ,但绝大部分低铝榍石都是金红石的退变边 ,因

此,与后成合晶一起出现在金红石中的低铝榍石应 是榴辉岩发生退变质作用的产物。

结论 5

(1) 通过对 CCSD 主孔 100~2000 m 岩心样品 进行研究,发现超高压榴辉岩中的金红石可以包裹 绿辉石、锆石、榍石、角闪石、斜黝帘石、磷灰石以及 后成合晶等矿物或矿物集合体。电子探针分析结果 表明金红石中的这些包裹体矿物与榴辉岩中的同类 矿物具有相近的化学成分特征。

(2)金红石包裹的各种矿物中,绿辉石、富铪锆 石、高铝榍石、韭闪石、红闪石和斜黝帘石等矿物 形 成于榴辉岩进变质至峰期变质阶段。

(3) 榴辉岩经受退变质作用时,金红石内部所 包裹的矿物也会程度不等地发生退变质作用 ,如与 金红石共生的钛铁矿完全或者部分退变成含铁金红 石 + 钛铁晶石组合 ,绿辉石部分退变为透辉石 + 斜 长石后成合晶 此外还可出现低铝榍石、镁绿闪石等 退变质组合。

69

References

- Carswell D A , Wilson R N and Zhai M G. 1996. Ultra-high pressure aluminous titanites in carbonate-bearing eclogites at Shuanghe in Dabieshan , central Ching J]. Mineralogical Magazine , 60 361~371.
- Enami M , Suzuki K , Liou J G , et al. 1993. Al Fe³⁺ and F OH substitutions in titanite and constraints on their P-T dependence [J]. European Journal of Mineralogy , 5 219~231.
- Forneris J F and Holloway J R. 2004. Evolution of mineral compositions during eclogitization of subducting basaltic crus[J]. American Mineralogist , 89 :1 516~1 524.
- Huang Jianping , Ma Dongsheng , Liu Cong , et al. 2002. Rutile deposit in eclogite of ultra-high pressure metamorphic belt in the Northeast of Jiangsu Province and ore genesis[J]. Journal of Nanjing University(Natural Sciences), 38 512~524 (in Chinese with English abstract).
- Leake B E , Wooley A R , Arps C E S , et al. 1997. Nomenclature of amphiboles : Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on new minerals and mineral names [J]. The Canadian Mineralogist , 35 219~246.
- Liang Fenghua, Su Shangguo, You Zhendong, et al. 2005. Retrograde metamorphism of eclogites from the main hole (0~2000 m) of the Chinese Continental Scientific Drilling, Donghai, Jiangsu Province[J]. Geology in China, 32 218~229 (in Chinese with English abstract).
- Liou J G , Zhang R Y and Jahn B M. 1997. Petrology, geochemistry and isotope data on a ultrahigh-pressure jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie mountains, east-central China [J]. Lithos, 41 '59 ~78.
- Liu F L , Xu Z Q , Katayama I , et al. 2001. Mineral inclusions in zircons of para- and orthogneiss from pre-pilot drillhole CCSD-PP1 , Chinese Continental Scientific Drilling Project [J]. Lithos , 59 :199 ~215.
- Liu F L , Xu Z Q , Liou J G , et al. 2002. Ultrahigh-pressure mineral inclusions in zircons from gneissic core samples of the Chinese Continental Scientific Drilling site in eastern China[J]. European Journal of Mineralogy , 14 499~512.
- Neumann E R. 1976. Two refinements for the calculation of structural formulae for pyroxenes and amphiboles [J]. Norsk Geologisk Tidsskrift, 56:1~6.
- Oberti R , Smith D C , Rossi G , et al. 1991. The crystal-chemistry of high-aluminous titanites [J]. European Journal of Mineralogy , 3 : 777~792.
- Rudnick R L , Ingo Horn M B and McDonough W F. 2000. Rutile-bearing refractory eclogites : missing link between continents and depleted mantle [J]. Science , 287 278~281.
- Spear F S. 1993. Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature Time Paths[M]. Washington D C : Mineralogical Society of America, 799.
- Wang Rucheng , Wang Shuo , Qiu Jiansheng , et al. 2005. Rutile in the UHP eclogites from the CCSD main drillhole (Donghai , eastern China): Trace-element geochemistry and metallogenetic implications [J]. Acta Petrologica Sinica , 21(2):465 ~ 474 (in Chinese with English abstract).
- Wang X and Griffin W L. 2004. Unusual Hf contents in metamorphic zircon from coesite-bearing eclogites of the Dabie Mountains, eastcentral China : implications for the dating of ultrahigh-pressure metamorphism[J]. Journal of Metamorphic Geology, 22 (7): 629 ~ 637.
- Xu Jue, Chen Yuchuan, Wang Denghong, et al. 2004. Titanium mineralization in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from Chinese Continental

Scientific Drilling $100 \sim 2\ 000$ m main hole [J] Acta Petrologica Sinica , 20(1): $119 \sim 126$ (in Chinese with English abstract).

- Xu Zhiqin. 2004. The scientific goals and investigation progresses of the Chinese Continental Scientific Drilling Project [J]. Acta Petrologica Sinica, 20(1):1~8 (in Chinese with English abstract).
- Yang Tiannan , Xu Zhiqin and Chen Fangyuan. 2003. Transformation from the Donghai eclogite to amphibolite in the southern Sulu UHPM terrene [J]. Acta Geologica Sinica , 77:510~521 (in Chinese with English abstract).
- Yang T N , Xu Z Q and Leech M. 2004. Mass balance during retrogression of eclogite-facies minerals in the Rongcheng eclogite , eastern Sulu ultrahigh-pressure terrane , China [J]. American Mineralogist , 89 :1 525~1 532.
- Ye K, Liu J B, Cong B L, et al. 2002. Ultrahigh-pressure(UHP) low-Al titanites from carbonate-bearing rocks in Dabieshan – Sulu UHP terrane, eastern China [J]. American Mineralogist, 87 875~881.
- Zack T , Kronz A , Foley S F , *et al* . 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists [J]. Chemical Geology , 184 97~122.
- Zack T , Moraes R and Kronz A. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile : empirical calibration of a rutile thermometer [J]. Contrib. Mineral. Petrol. , 148 471~488.
- Zhang R Y, Hirajima T, Banno S, *et al*. 1995. Petrology of ultrahighpressure rocks from the southern Su-Lu region, eastern China [J]. Journal of Metamorphic Geology, 13 '659~675.
- Zhang Z M , Xu Z Q and Xu H F. 2000. Petrology of ultrahigh-pressure eclogites from the ZK703 drillhole in the Donghai , eastern China [J]. Lithos , 52 35~50.
- Zhang Zeming , Xu Zhiqin , Liu Fulai , *et al*. 2004. Geochemistry of eclogites from the main hole($100 \sim 2050$ m) of the Chinese Continental Scientific Drilling Project [J]. Acta Petrologica Sinica , 20(1) 27 ~42 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z M , Xiao Y L , Liu F L , et al. 2005. Petrogenesis of UHP metamorphic rocks from Qinglongshan , southern Sulu , east-central China [J]. Lithos , 81 :189~207.

附中文参考文献

- 黄建平,马东升,刘 聪,等.2002.苏北超高压变质带榴辉岩型金 红石矿床及其成因[J].南京大学学报(自然科学),38:512~ 524.
- IMA-CNMMN 角闪石专业委员会全体成员(王立本 译). 2001. 角闪 石命名法——国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会角闪石 专业委员会的报告[J]. 岩石矿物学杂志, 20 84~100.
- 梁凤华,苏尚国,游振东,等. 2005.中国大陆科学钻探主孔0~ 2000 m榴辉岩的退变质过程[J].中国地质,32 218~229.
- 王汝成,王 硕,邱检生,等. 2005. CCSD 主孔揭示的东海超高压 榴辉岩中的金红石 微量元素地球化学及其成矿意义[J]. 岩石 学报,21(2):465~474.
- 徐 珏,陈毓川,王登红,等.2004.中国大陆科学钻探主孔100~ 2000 米超高压变质岩中的钛矿化[J].岩石学报,20(1):119~ 126.
- 许志琴. 2004. 中国大陆科学钻探工程的科学目标及初步成果[J]. 岩石学报, 20(1):1~8.
- 杨天南,许志琴,陈方远.2003.江苏东海榴辉岩向斜长角闪岩转化 的研究[J].地质学报,77 510~521.
- 张泽明,许志琴,刘福来,等. 2004. 中国大陆科学钻探工程主孔 (100~2050 m) 湘辉岩岩石化学研究[J]]岩石学报,20(1):27 ~42.