

榴辉岩中灰闪石稳定性的相平衡研究 ——以苏北碱厂榴辉岩中灰闪石为例

曾晓燕, 陈安平

(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; 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 灰闪石(nyböite, Nyb)已在世界多处超高压榴辉岩中发现, 但对于其稳定性及成因的研究结果存在较大分歧。本文以中国苏北碱厂榴辉岩中灰闪石为例, 基于岩相学观察和相平衡模拟限定了灰闪石的稳定条件。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NCKFMASHTO) 体系下对含有灰闪石榴辉岩进行的相平衡计算得到与实际观察一致的矿物组合, 且模拟和实测的灰闪石成分基本一致。相平衡模拟结果表明, 灰闪石稳定温压范围为 $t < 500^\circ\text{C}$, $p < 1.20 \text{ GPa}$, 地温梯度范围为 $12 \sim 17^\circ\text{C}/\text{km}$ 。灰闪石的出现主要受控于全岩成分的 X_{Na} 与 X_{Al} 值, 要求分别满足 $X_{\text{Na}} = 0.58 \sim 0.65$ 和 $X_{\text{Al}} < 0.15$ 。碱厂灰闪石含有较高的 F 含量 (1.88% ~ 2.54%), 由于目前没有含 F 的角闪石活度模型, 文中根据前人研究结果讨论了 F 替代 OH 对灰闪石稳定性的影响。榴辉岩中出现灰闪石指示岩石经历了低温、中高压变质作用, 其全岩主量元素特征表明原岩可能为低钾碱性玄武岩。

关键词: 灰闪石(nyböite); 榴辉岩; 相平衡模拟; 苏鲁超高压变质带; 碱厂

中图分类号: P578.955

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)04-0535-18

Thermodynamic modelling on the stability of nyböite in eclogite: A case from Jianchang, northern Jiangsu Province

ZENG Xiao-yan and CHEN An-ping

(State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100029, China; University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Nyböite has been found in several sites of ultra-high pressure (UHP) eclogite in the world, but the $p-T$ range of its stability is still controversial. In this study, the authors conducted a set of thermodynamic modelling in the system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NCKFMASHTO) to constrain the stability of nyböite, on the basis of the Jianchang eclogite (Sulu UHP metamorphic belt, northern Jiangsu Province). Modelling results reproduce the observed mineral assemblage and show that nyböite is only stable at $t < 500^\circ\text{C}$, $p < 1.20 \text{ GPa}$, and geothermal gradient of $12 \sim 17^\circ\text{C}/\text{km}$. The modeled composition of nyböite is broadly consistent with measured data. The formation of nyböite in eclogite is mainly controlled by X_{Na} and X_{Al} of the bulk composition, the condition of $X_{\text{Na}} = 0.58 \sim 0.65$ and $X_{\text{Al}} < 0.15$ is necessary for the formation of nyböite. The nyböite investigated here is characterized by enrichment of F (1.88% ~ 2.54%), while F was not taken into account in the modelling for the lack of F-bearing amphibole thermodynamic model hitherto. However, the substitution F for OH seems to significantly affect the stability of nyböite. The occurrence of nyböite in eclogite indicates that the bulk composition is rich in Na and Al, possibly corresponding to an alkali basalt protolith, and the host rock underwent low temperature and

收稿日期: 2019-01-16; 接受日期: 2019-04-04; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41573029, 41873040)

作者简介: 曾晓燕(1993-), 硕士研究生, 主要从事变质岩石学研究, E-mail: zengxy@mail.igcas.ac.cn。

intermediate to high pressure metamorphism.

Key words: nybōite; eclogite; thermodynamic modelling; Sulu UHP metamorphic belt; Jianchang

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41573029, 41873040)

Phillips 和 Layton(1964)在系统命名钙质和碱性闪石时,最早提出一种假想的极富钠闪石端员 $\text{NaNa}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$,并因 Akiho Miyashiro 在碱性闪石研究方面做出的重要工作,将这种闪石命名为 Miyashiroite(Mi)。之后,Smith 首次在挪威西部片麻岩地区一个名为 Nymbö 的村庄附近的超高压榴辉岩中发现了此种闪石并进行了报道(Ungaretti *et al.*, 1981)。1980 年 Smith 和 Ungaretti 提议将此种闪石重新命名为 nybōite。本文采用杨建军(1997)的建议,将 nybōite 的中文名称表述为灰闪石。灰闪石显著的矿物学特征是它的多色性: Ng' =无色, Np' =紫灰。按照闪石的命名规则(Leake *et al.*, 1997; 王立本, 2001),灰闪石属于钠质闪石,其成分需满足 $\text{Na}_B \geq 1.50 \text{ apfu}$ (atoms per formula unit),($\text{Na} + \text{K}$)_A $\geq 0.50 \text{ apfu}$, $6.50 \text{ apfu} \leq \text{Si} \leq 7.50 \text{ apfu}$, $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) > 2.50 \text{ apfu}$, $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) > 0.50$ 以及 $\text{Al}^{VI} \geq \text{Fe}^{3+}$ 。灰闪石与同属于钠质闪石的蓝闪石的区别在于后者($\text{Na} + \text{K}$)_A $< 0.50 \text{ apfu}$ 。

已经报道的灰闪石主要见于超高压榴辉岩中(Ungaretti *et al.*, 1981; Kechid and Smith, 1985; Yang and Smith, 1989; Hirajima *et al.*, 1992; Hirajima and Compagnoni, 1993; 杨建军, 1997)。另外,缅甸硬玉岩区也产出灰闪石(Htein and Naing, 1995),加拿大 Mont Saint-Hilaire 火山角砾岩中也报道有富铁灰闪石(Lussier *et al.*, 2015)。自从灰闪石在天然样品中发现以来,其形成的温压条件一直为研究者所关注。早期 Lappin 和 Smith(1978)认为产出于挪威 Vestlandet 的灰闪石稳定温压条件为 $700 \sim 850^\circ\text{C}, 1.50 \sim 2.50 \text{ GPa}$,后期认为灰闪石稳定压力可达 $2.50 \sim 4.50 \text{ GPa}$ (Smith *et al.*, 1990; Smith, 1995; Oberti *et al.*, 2003)。前人对中国苏鲁碱厂榴辉岩灰闪石形成的温压条件存在不同的看法,Hirajima 等(1992)和 Zhang 等(1995)主要通过类比挪威灰闪石以及其它地区闪石变斑晶成分与温压关系的研究,认为灰闪石稳定于高温和超高压环境($t = 700 \sim 890^\circ\text{C}, p > 2.80 \text{ GPa}$);杨建军(1997)从岩相学观察出发,认为灰闪石结晶条件为 $t \leq 800^\circ\text{C}, p \leq 2.20 \text{ GPa}$ 。Hirajima 和 Compagnoni(1993)认为意大利 Brossasco-Isasca 变质块体超高压榴辉岩中产出的富

铁灰闪石 ferronybōite(ferronyb)与石榴石和绿辉石同期生长,通过计算限定灰闪石稳定温压为 $500 \sim 570^\circ\text{C}, 1.20 \sim 1.50 \text{ GPa}$ 。Oberti 等(2003)发现以上超高压岩石中出现的灰闪石后期无一例外被绿闪石取代,故认为灰闪石稳定温压高于角闪岩相。Shi 等(2003)通过包裹体的均一温度和前人实验岩石学结果,限定缅甸硬玉岩中灰闪石的形成温度为 $250 \sim 370^\circ\text{C}$,压力大于 1.00 GPa 。

除上述天然样品外,前人还通过在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ 体系下的实验模拟研究了灰闪石形成的温压条件。Carman 和 Gilbert(1983)的实验表明,灰闪石出现的温压条件为 $t = 800 \sim 950^\circ\text{C}, p > 1.00 \text{ GPa}$,高于蓝闪石稳定的温度。Pawley(1992)实验发现灰闪石稳定的温压范围为 $600 \sim 900^\circ\text{C}, 1.50 \sim 3.20 \text{ GPa}$ 。Welch 和 Graham(1992)模拟发现当温压条件为 $800 \sim 850^\circ\text{C}, 2.10 \sim 2.40 \text{ GPa}$ 时,角闪石中灰闪石的摩尔分数可以达到 70% 以上。Tropper 等(2000)模拟实验得到相同的闪石成分变化规律,即随着压力降低和温度升高,固溶体的主要成分由蓝闪石向灰闪石演变。

综合上述天然样品和实验模拟研究发现,灰闪石的稳定温压条件差异很大(图1),这主要有以下

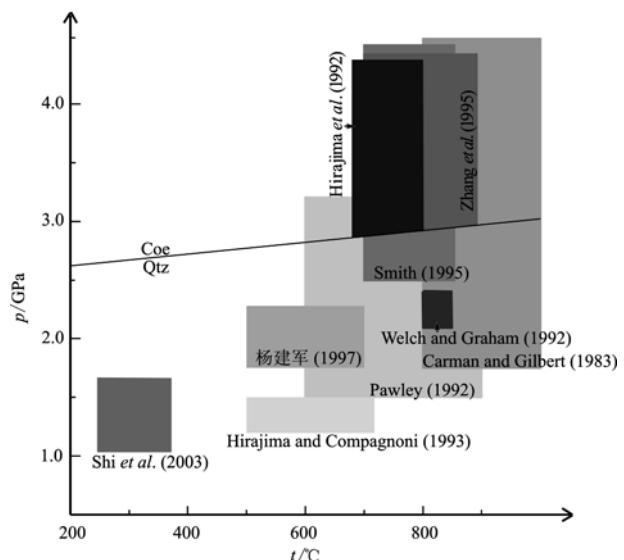


图 1 前人研究的灰闪石稳定温压条件范围

Fig. 1 Temperature and pressure ranges of nybōite stability reported in previous studies

两个方面的原因。其一,实验模拟的成分体系与天然岩石组成相差较大,因此两者限定的温压条件不尽相同。其二,同是天然岩石,不同产地和不同岩石类型中灰闪石的形成温压也不一致。本文以苏鲁碱厂地区榴辉岩中灰闪石为例,在岩相学观察基础上,选取接近实际岩石总组成的成分体系进行相平衡模拟研究,旨在限定灰闪石的稳定温压条件。

1 地质背景和岩相学

1.1 地质背景

苏鲁和大别山超高压地块将北部太古宙中朝克拉通与南部元古宙扬子克拉通分开,被认为是三叠纪扬子克拉通向北俯冲进入中朝克拉通的产物(Li et al., 1993)。苏鲁超高压-高压变质带呈近北东-南西走向,北以五莲-烟台断裂(WYF)为界与华北陆块的莱阳盆地相邻,南以嘉山-响水断裂(JXF)为界与华南陆块相连,西以郯庐断裂为界与华北陆块相隔(图2a)。该地区的基底是元古宙-太古宙角闪岩相片麻岩,被古生代生成的中朝克拉通盖层覆盖,并于中生代被大量花岗岩侵入。苏鲁高压变质带主要由片岩、副片麻岩、正片麻岩、榴辉岩、石英岩以及大理岩组成,超高压变质带主要由正片麻岩、副片麻岩、榴辉岩、石榴橄榄岩、石英岩与大理岩等组成,超

高压指示矿物柯石英常常以包体形式出现在石榴石、绿辉石、蓝晶石、绿帘石和锆石中(Yang and Smith, 1989),还发现有粒间柯石英(叶凯等, 1996; Liou and Zhang, 1996)。对含有柯石英的锆石幔部进行的SHRIMP法U-Pb定年结果限定该区超高压变质的时限为240~225 Ma,属于中三叠世(Yang et al., 2003)。详细的岩相学研究表明,大别-苏鲁造山带超高压变质岩总体上经历了5个变质阶段,其峰期榴辉岩变质温压条件为 $p > 2.80 \text{ GPa}$ 、 $t = 700 \sim 890^\circ\text{C}$ (Liu and Liou, 2011)。

位于苏鲁南部的东海地区主要出露元古宙长英质片麻岩(杨天南等, 2001),后被中生代花岗岩大量侵入,并被第四纪沉积物不整合覆盖,相较其他地区缺少古生代地层。东海地区也是目前苏鲁榴辉岩出露最多的区域,多于30处,榴辉岩主要以团块状或棱镜状产出于花岗片麻岩中,岩体大小相差甚大,小至岩体厚度小于1 m,大至大于200 m × 20 m(Zhang et al., 1995)。碱厂榴辉岩位于东海县城西北约20 km的碱厂村(图2b),呈10 m × 10 m的块体产于花岗质片麻岩中,其片理与围岩片麻理基本一致。

1.2 碱厂榴辉岩岩相学特征

含有灰闪石的碱厂榴辉岩中主要矿物含量由多至少包括绿辉石、石榴石、灰闪石、绿闪石、钠云母、蓝晶石、石英、磷灰石以及金红石/钛铁矿。主要组

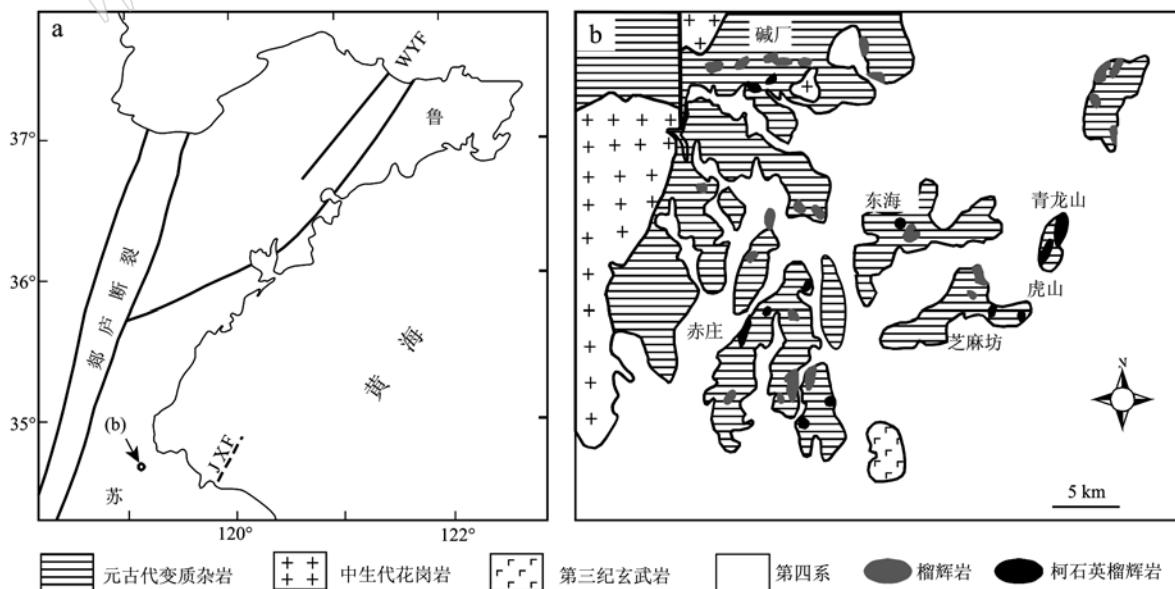


图2 苏鲁超高压变质带位置(a)和东海地区榴辉岩分布[b, 据Zhang等(1995)修改]

Fig. 2 The location of Sulu UHP metamorphic belt (a) and schematic map of eclogite localities in the Donghai area (b, after Zhang et al., 1995)

成矿物粒度为中-粗粒(1~3 mm)。新鲜榴辉岩几乎不发生退变作用,主要矿物为绿辉石、石榴石、石英以及金红石,其中石榴石偶尔包裹石英+钠长石的多晶集合体;新鲜岩石偶尔被几条平直脉体贯穿,脉体主要由钠长石+绿闪石细粒集合体组成,脉体内的石榴石和绿辉石退变强烈。退变榴辉岩发育斑状变晶结构,灰闪石主要以变斑晶形式存在,其余矿物大部分存在于基质中,其中中-粗粒(1.5~3 mm)的绿辉石发育霓石-普通辉石+钠长石或者绿闪石/红闪石+钠长石后成合晶;中粒(1~2 mm)石榴石边缘及裂隙常被绿闪石及灰闪石包围和填充(图3b);绿辉石和石榴石偶被针状钠云母横穿,而较粗粒(1.5~2 mm)的片状钠云母常包裹绿辉石或被后成合晶轻微取代的绿辉石、石榴石(图3c~3d)、残余细粒蓝晶石(图3d)、自形-半自形灰闪石(图3e~3f)。退变较强的榴辉岩中,钠云母完全被钠长石+刚玉合晶取代,成为钠云母假像,包裹石榴石、绿帘石以及钛铁矿,且边缘被绿闪石包围(图3g);蓝晶石少见且被钠云母包裹,偶尔包裹石榴石和细粒自形绿帘石;绿帘石也少见,被钠云母和灰闪石包裹,偶见绿帘石包裹石榴石和绿辉石(图3c),不见石榴石和绿辉石包裹绿帘石的现象;石英含量随退变程度增强明显增多,常局部富集,且常被细窄的霓石环带包围(图3g);副矿物金红石边缘常被钛铁矿取代,偶见细粒榍石。磷灰石主要以绿辉石和石榴石的包裹体形式出现。

1.3 灰闪石显微特征

灰闪石生长没有定向性,粒度变化较大(0.5~3 mm),多色性为: Ng' =无色, Np' =紫灰。灰闪石主要以变斑晶形式包围交代石榴石(图3b、3e、3g~3h),不见石榴石包裹灰闪石或绿闪石的现象,其与石榴石接触处常见成分环带(图3b、3h)。灰闪石变斑晶与绿辉石之间的结构关系分为两种:其一,灰闪石变斑晶包裹部分被后成合晶取代的绿辉石(图3b、3g~3h);其二,灰闪石变斑晶与旁边绿辉石具有平直的接触边界,该绿辉石未见退变作用(图3h)。灰闪石变斑晶包裹钠云母(图3h),也被片状钠云母包裹(图3e~3f)。灰闪石偶尔包裹被普通辉石-霓石包围的石英(图3g)以及金红石/钛铁矿。小颗粒(≤ 1 mm)灰闪石常生长在石榴石裂隙、石榴石与绿辉石之间以及钠云母与石榴石之间(图3a),有时包裹细粒自形绿帘石。灰闪石变斑晶边部成分为绿闪石,且退变后期被绿辉石的绿闪石/红闪石+

钠长石后成合晶包围。

综合上述现象得出灰闪石所在平衡矿物组合为Omp + Pg + Nyb \pm Ttn \pm Ilm(文中出现的矿物缩写名称引自沈其韩, 2009),再退变为绿闪石,其所在的矿物组合为Tmt + Pl + Pg + Ttn \pm Qtz \pm Ilm,而早于灰闪石的峰期变质阶段以及稍晚于峰期变质阶段的矿物组合分别为Grt + Omp + Rt + Coe和Grt + Omp + Ky + Ep + Rt/Ilm。

2 矿物化学

对碱厂榴辉岩中的主要矿物进行了化学成分分析。矿物化学组成由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 JEOL8100 电子探针分析测定,电流为 10 nA,加速电压为 15 kV,电子束斑直径为 5 μm ,分析数据经 ZAF 程序修正,测试所用标样为天然或合成的晶体。矿物结构式计算采用电价平衡法并假设各个矿物具有理想的化学计量数(Droop, 1987)。

2.1 石榴石

石榴石的电子探针化学成分分析结果见表 1。在 Grs-(Alm + Sps)-Pyp 三角图中可以看出,榴辉岩中的石榴石不具有明显的成分环带(图 4)。碱厂石榴石组成为 Pyp_{23~30} Alm_{54~64} Grs_{13~20} Sps₂(表 1),是东海地区最富铁、贫镁和钙的石榴石(Hirajima *et al.*, 1992; 杨建军, 1997),但边部相较于核部和幔部稍富集钙铝榴石成分;被绿辉石以及灰闪石变斑晶包裹的石榴石成分与基质石榴石成分基本一致,其组成为 Pyp₂₃ Alm₅₇ Grs₁₈ Sps₂ 和 Pyp_{20~27} Alm_{56~61} Grs_{15~16} Sps₂;被钠云母包裹的石榴石相较于基质石榴石更富铁以及贫镁,其组成为 Pyp_{16~20} Alm_{63~64} Grs_{16~18} Sps₂。

2.2 单斜辉石

单斜辉石的电子探针化学成分分析结果见表 2。在 Q(Wo + En + Fs)-Jd-Aeg 的三角图解(Morimoto *et al.*, 1988)中可以看出,单斜辉石没有成分环带(图 5)。基质中的以及被绿帘石和灰闪石变斑晶包裹的单斜辉石的硬玉组分最高,Jd = 64%~73%;位于灰闪石变斑晶旁边并与之接触边界平直的辉石成分为绿辉石,相较于基质辉石其硬玉组分可以降低至 Jd = 55%;被石榴石包裹的辉石既有不纯硬玉也有绿辉石,Aeg = 13%~14%;被钠云母和石英包裹的辉石落入绿辉石域,其中被石英包裹的绿辉石硬

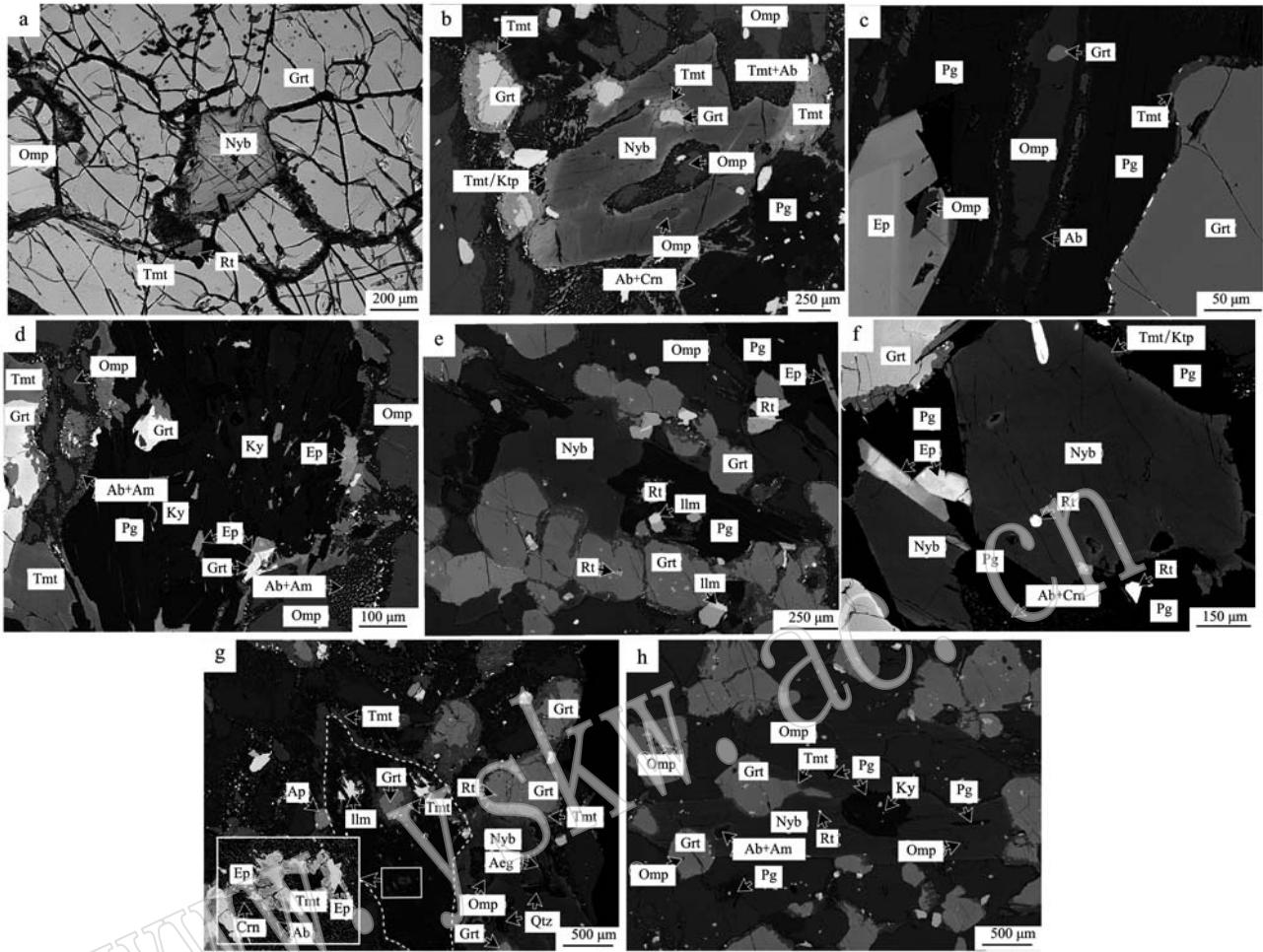


图3 碱厂含灰闪石榴辉岩的显微照片和背散射图像

Fig. 3 Photomicrographs and backscattered electron images of Jianchang nybōite-bearing eclogite

a—细粒半自形灰闪石(Nyb)生长于石榴石(Grt)裂隙中,石榴石边部被绿闪石(Tmt)包围;b—自形灰闪石变斑晶包裹绿辉石(Omp)及其后成合晶、石榴石(Grt)以及金红石(Rt),灰闪石与包裹的石榴石接触处具有明显的成分环带,灰闪石变斑晶边缘分为绿闪石/红闪石(Ktp),外围被绿辉石后成合晶钠长石(Ab)+绿闪石包围;c—片状钠云母(Pg)包裹绿辉石和石榴石,绿辉石被硬玉分子含量变低的绿辉石+钠长石合晶包围,绿帘石(Ep)包裹自形的绿辉石;d—一片状钠云母包裹他形细粒蓝晶石(Ky)、绿帘石以及石榴石,其边缘被绿辉石的后成合晶以及绿闪石包围;基质绿辉石被角闪石(Am)+钠长石后成合晶交代;e—自形灰闪石变斑晶交代石榴石且截断片状钠云母,钠云母包裹金红石/钛铁矿(Ilm)和自形绿帘石;f—一片状钠云母包裹自形灰闪石,自形绿帘石以及金红石,局部被呈树枝状的钠长石+刚玉(Crn)后成合晶取代;灰闪石变斑晶包裹金红石和钠云母,边缘成分为红闪石/绿闪石;g—退变质后期钠云母完全被钠长石+刚玉合晶取代成为钠云母假像,钠云母假像包裹石榴石、钛铁矿以及绿帘石,且边缘被绿闪石包围;灰闪石变斑晶包裹石榴石、绿辉石及其后成合晶以及石英,石英边缘常被霓石(Aeg)围绕,偶见磷灰石(Ap);h—自形灰闪石包围交代石榴石,灰闪石还包裹绿辉石及其后成合晶、钠云母、蓝晶石以及金红石/钛铁矿

a—fine-grained and subhedral nybōite porphyroblast surrounded by garnet, which is replaced by a thin rim of taramite; b—euhedral nybōite porphyroblast including omphacite (partly replaced by symplectite), garnet and rutile; nybōite porphyroblast rimmed by taramite or katophorite (bright rims) and further surrounded by taramite + albite symplectites after omphacite; nybōite changing into taramite in the halos developed around a fine-grained garnet inclusion; c—garnet included in omphacite, which is further enclosed in paragonite flakes; the omphacite replaced by polycrystalline aggregate of omphacite (with lower jadeite content) + albite; epidote enclosing euhedral omphacite; d—flaky paragonite enclosing subhedral, fine-grained kyanite, epidote and garnet; the rim of the paragonite surrounded by taramite and symplectite after omphacite; omphacite in the matrix replaced by amphibole + albite; e—euhedral nybōite porphyroblast replacing garnet and cutting off flaky paragonite, which encloses rutile/ilmenite and euhedral epidote; f—flaky paragonite enclosing euhedral nybōite, epidote and rutile; paragonite partly replaced by albite + corundum symplectite; nybōite porphyroblast rimmed by taramite/katophorite enclosing rutile and paragonite; g—paragonite totally replaced by albite + corundum symplectite forming a paragonite pseudomorph (outlined by white dashed line), which encloses garnet, ilmenite and epidote; taramite replacing garnet observed in the pseudomorph; nybōite porphyroblast including garnet, omphacite and quartz; aegirine rimming quartz frequently observed; apatite occasionally observed; h—euhedral nybōite replacing garnet and enclosing omphacite, symplectite of amphibole + albite, paragonite, kyanite and rutile/ilmenite

表1 碱厂含灰闪石榴辉岩中代表性石榴石的电子探针分析
Table 1 Selected microprobe analyses for garnet in Jianchang nybōite-bearing eclogite

 $w_B/\%$

	核部			幔部			边部			被绿辉石包裹		被灰闪石包裹		被钠云母包裹	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	38.58	38.50	38.79	38.62	38.95	38.47	38.58	38.21	38.72	38.51	38.42	37.74	38.05	38.15	37.91
TiO ₂	0.03	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.08	0.03	0.04	0.01
Al ₂ O ₃	21.65	21.65	21.82	21.49	21.89	21.60	21.69	21.52	21.84	21.64	21.73	20.78	20.95	21.33	21.28
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	0.02	0.04	0.09	0.03	0.01	0.02
FeO	27.00	26.74	26.18	25.46	26.01	26.07	26.52	25.17	25.81	26.56	26.26	28.36	26.11	28.98	28.86
MnO	0.89	0.96	0.75	0.75	0.85	0.91	0.89	0.83	0.74	0.92	0.95	0.82	0.78	0.78	1.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	6.23	6.66	7.59	7.99	8.01	6.04	6.09	6.22	6.32	5.91	5.93	5.40	6.93	5.15	4.10
CaO	5.59	5.08	5.13	5.13	4.74	6.44	6.27	7.37	6.52	6.69	6.40	5.89	5.36	5.59	6.56
Na ₂ O	0.04	0.02	0.04	0.09	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
总量	100.01	99.65	100.33	99.56	100.49	99.62	100.12	99.42	99.99	100.29	99.77	99.18	98.26	100.05	99.77
Si	3.00	3.00	2.99	2.99	2.99	3.00	3.00	2.98	3.00	2.99	3.00	2.98	3.00	2.99	3.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.99	1.99	1.98	1.96	1.98	1.99	1.99	1.98	2.00	1.98	2.00	1.94	1.95	1.97	1.98
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.01	0.01	0.05	0.08	0.05	0.01	0.02	0.06	0.00	0.04	0.01	0.08	0.04	0.04	0.02
Fe ²⁺	1.74	1.74	1.64	1.57	1.62	1.69	1.70	1.58	1.67	1.69	1.71	1.80	1.68	1.87	1.89
Mn	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.72	0.77	0.87	0.92	0.92	0.70	0.71	0.72	0.73	0.68	0.69	0.64	0.82	0.60	0.48
Ca	0.47	0.42	0.42	0.42	0.39	0.54	0.52	0.62	0.54	0.56	0.54	0.50	0.45	0.47	0.56
Na	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总量	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.01	8.00	8.00	8.00
X_{Alm}	0.58	0.58	0.56	0.54	0.55	0.57	0.57	0.54	0.56	0.57	0.57	0.61	0.56	0.63	0.64
X_{Sp}	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
X_{Prp}	0.24	0.26	0.29	0.30	0.30	0.23	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.21	0.27	0.20	0.16
X_{Grs}	0.16	0.14	0.14	0.14	0.13	0.18	0.17	0.20	0.18	0.18	0.18	0.16	0.15	0.16	0.18

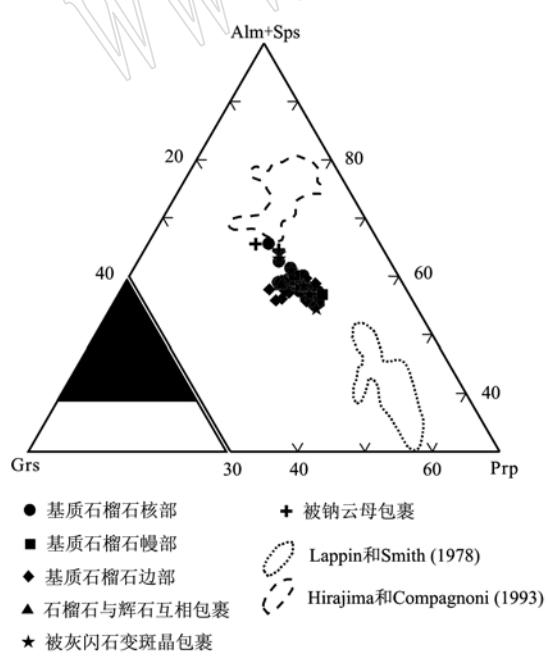


图4 碱厂含灰闪石榴辉岩及其它产出灰闪石岩石中石榴石组成范围

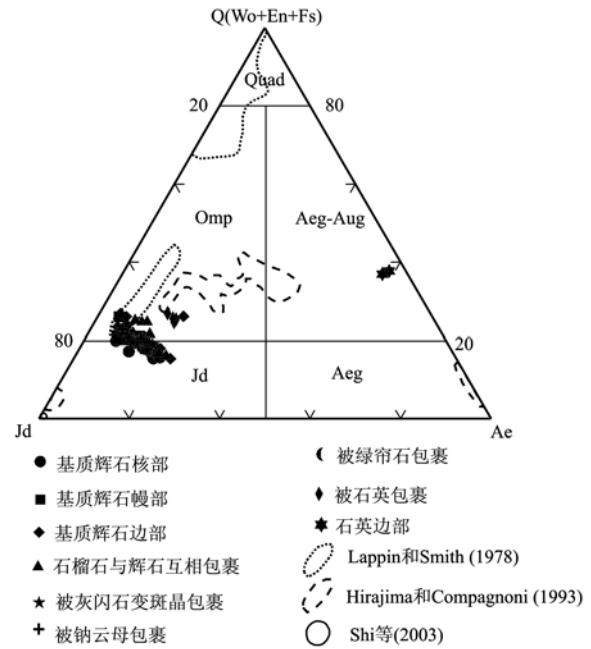


图5 碱厂含灰闪石榴辉岩及其它产出灰闪石岩石中单斜辉石组成范围

Fig. 4 Composition of garnet in the Jianchang nybōite-bearing eclogite and other reported nybōite-bearing rocks

Fig. 5 Composition of clinopyroxene in the Jianchang nybōite-bearing eclogite and other reported nybōite-bearing rocks

表2 碱厂含灰闪石榴辉岩中代表性单斜辉石的电子探针分析

 $w_B/\%$

Table 2 Selected microprobe analyses for clinopyroxene in Jianchang nybōite-bearing eclogite

	核部				幔部				边部		被灰闪石包裹			与灰闪石平衡	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	57.22	56.97	57.10	56.59	57.36	57.21	57.11	56.50	56.95	56.79	57.29	57.04	57.27	56.01	56.47
TiO ₂	0.03	0.05	0.06	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.05
Al ₂ O ₃	16.93	16.19	16.29	15.90	16.68	16.57	16.60	15.60	15.98	16.55	15.71	16.02	15.85	13.81	15.85
Cr ₂ O ₃	0.06	0.06	0.05	0.03	0.08	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03	0.07	0.04	0.05	0.06
FeO	6.77	7.24	6.80	7.90	7.08	7.01	6.75	7.77	7.03	6.86	8.08	7.98	7.98	7.80	7.79
MnO	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.03	0.05	0.01	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02
NiO	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02
MgO	2.23	2.51	2.54	2.52	2.40	2.31	2.59	2.57	2.82	2.48	2.15	2.26	2.16	4.10	2.55
CaO	4.08	4.43	4.55	4.46	4.18	4.15	4.63	4.29	5.24	4.45	4.02	3.95	3.97	7.06	4.34
Na ₂ O	11.80	11.61	11.66	11.65	11.65	11.76	11.50	11.65	11.16	11.78	11.75	12.12	11.87	10.70	11.72
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
总量	99.17	99.11	99.07	99.10	99.49	99.20	99.36	98.51	99.27	99.02	99.10	99.55	99.21	99.62	98.89
Si	2.02	2.01	2.01	2.00	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.00	2.03	2.00	2.02	1.98	2.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.70	0.67	0.68	0.66	0.69	0.69	0.69	0.65	0.67	0.69	0.66	0.66	0.66	0.57	0.66
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.07	0.09	0.09	0.13	0.06	0.08	0.07	0.13	0.07	0.11	0.09	0.15	0.10	0.20	0.14
Fe ²⁺	0.13	0.12	0.12	0.10	0.15	0.13	0.13	0.11	0.14	0.10	0.15	0.09	0.14	0.04	0.09
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.14	0.14	0.15	0.13	0.11	0.12	0.11	0.22	0.13
Ca	0.15	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.17	0.16	0.20	0.17	0.15	0.15	0.15	0.27	0.16
Na	0.81	0.80	0.80	0.80	0.79	0.80	0.79	0.80	0.77	0.81	0.81	0.83	0.81	0.73	0.80
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总量	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
X_Q	0.20	0.21	0.21	0.20	0.21	0.20	0.22	0.20	0.24	0.20	0.21	0.18	0.20	0.26	0.20
X_{Aeg}	0.07	0.10	0.09	0.13	0.07	0.08	0.07	0.13	0.07	0.11	0.10	0.15	0.11	0.19	0.14
X_{Id}	0.73	0.69	0.70	0.67	0.72	0.72	0.71	0.67	0.69	0.69	0.70	0.67	0.69	0.55	0.66

	被石榴石包裹		被钠云母包裹		被石英包裹		被绿帘石包裹		石英边部	
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO ₂	56.82	56.97	57.47	57.58	55.25	55.34	57.21	57.10	53.23	53.34
TiO ₂	0.06	0.04	0.04	0.05	0.08	0.06	0.04	0.05	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	15.89	16.51	16.57	16.50	14.24	14.47	16.52	16.36	0.83	1.25
Cr ₂ O ₃	0.09	0.08	0.05	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.00	0.00
FeO	6.92	6.81	7.00	7.02	7.04	6.77	7.00	7.01	24.17	23.44
MnO	0.00	0.04	0.01	0.02	0.00	0.07	0.04	0.04	0.31	0.18
NiO	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.03	0.02	0.00	0.01
MgO	3.15	2.63	2.81	2.67	4.01	3.99	2.51	2.46	3.52	3.65
CaO	5.38	4.77	4.70	4.66	6.80	6.66	4.52	4.63	8.35	8.23
Na ₂ O	11.49	11.83	11.43	11.65	10.67	10.77	11.94	11.73	8.78	8.92
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
总量	99.84	99.68	100.09	100.22	98.17	98.20	99.86	99.46	99.19	99.04
Si	1.99	1.99	2.01	2.01	1.97	1.97	2.00	2.01	2.01	2.01
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.66	0.68	0.68	0.68	0.60	0.61	0.68	0.68	0.04	0.06
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.14	0.13	0.07	0.09	0.18	0.18	0.12	0.10	0.56	0.55
Fe ²⁺	0.07	0.08	0.14	0.12	0.03	0.02	0.08	0.11	0.25	0.23
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.16	0.14	0.15	0.14	0.21	0.21	0.13	0.13	0.20	0.21
Ca	0.20	0.18	0.18	0.17	0.26	0.25	0.17	0.17	0.34	0.33
Na	0.78	0.80	0.78	0.79	0.74	0.75	0.81	0.80	0.64	0.65
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总量	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.04	4.04
X_Q	0.22	0.20	0.25	0.17	0.25	0.25	0.18	0.16	0.38	0.37
X_{Aeg}	0.14	0.13	0.09	0.18	0.18	0.17	0.17	0.20	0.58	0.57
X_{Id}	0.65	0.68	0.66	0.65	0.57	0.58	0.65	0.64	0.04	0.06

玉组分较低, $Jd = 57\% \sim 58\%$; 常常围绕石英一圈的辉石属于霓石-普通辉石, $Aeg = 57\% \sim 58\%$, $Jd = 4\% \sim 6\%$ 。

2.3 角闪石

角闪石的电子探针化学成分分析结果见表3, 成分组成用 $Si - Na_B$ 和 $Na_B - Na_A$ 图解(图6)表示, 角闪石命名规则参照 Leake 等(1997)。 Fe^{3+} 的校正假定闪石 $T + M(M_1 + M_2 + M_3)$ 位上离子总数为 13 (Droop, 1987)。碱厂榴辉岩灰闪石变斑晶、作为基质矿物出现的小颗粒闪石以及位于石榴石裂隙中的闪石以富钠为特征, 满足 $Na_B > 1.50$ apfu, $Na_A > 0.50$ apfu 和 6.50 apfu $\leq Si \leq 7.5$ apfu, 而且 $(Mg + Fe^{2+} + Mn^{2+}) > 2.50$ apfu, $Mg/(Mg + Fe^{2+}) > 0.50$ apfu 以及 $VI^{Al} \geq Fe^{3+}$, 属于灰闪石 (Leake *et al.*,

1997), 其成分范围与前人发现的灰闪石成分基本重叠(图6)。灰闪石变斑晶边缘成分相较于内部 Na_B 和 Si 降低, 属于绿闪石或红闪石。Krogh(1982)和 Ungaretti *et al.* (1981)在挪威榴辉岩的角闪石退变过程发现相似的成分变化。绿辉石后成合晶中的闪石为绿闪石或者红闪石; 除此之外, 基质矿物间的另一部分闪石、石榴石边部的闪石、钠云母或者钠云母假想边部的闪石以及脉体中的闪石都属于绿闪石, 其中脉体中的绿闪石最贫 Na_B 和 Si , 富 Na_A ; 石榴石边部的绿闪石可以分为两类: 其中一种是较新鲜榴辉岩石榴石边部绿闪石, 另一种为退变强烈榴辉岩石榴石边部绿闪石。从图6a可以看出前者相比于后者更贫 Na_B 和 Si , 并且后一种结构的绿闪石成分分布可从灰闪石至绿闪石。

表3 碱厂含灰闪石榴辉岩中代表性角闪石的电子探针分析

$w_B/\%$

Table 3 Selected microprobe analyses for amphibole in Jianchang nybōite-bearing eclogite

分析项	灰闪石变斑晶						绿闪石		
				灰闪石边部		石榴石边部	钠云母边部		
SiO ₂	49.01	49.67	51.12	49.42	51.06	51.92	45.55	39.53	47.46
TiO ₂	0.17	0.12	0.08	0.14	0.12	0.08	0.09	0.04	0.11
Al ₂ O ₃	13.42	13.48	12.77	13.37	12.63	13.37	14.03	21.53	14.32
Cr ₂ O ₃	0.05	0.06	0.04	0.07	0.05	0.05	0.04	0.00	0.05
FeO	11.41	12.19	9.86	11.73	9.18	8.01	14.36	17.21	12.44
MnO	0.10	0.12	0.10	0.10	0.04	0.00	0.15	0.50	0.22
NiO	0.02	0.03	0.00	0.07	0.09	0.02	0.05	0.02	0.02
MgO	11.34	10.59	11.53	10.77	12.50	12.77	9.98	6.53	10.35
CaO	3.06	2.76	2.78	2.92	3.36	3.19	4.81	6.90	3.78
Na ₂ O	8.98	9.29	9.06	9.10	8.74	8.75	7.87	6.57	9.00
K ₂ O	0.07	0.17	0.29	0.24	0.20	0.29	0.10	0.00	0.00
F	2.54	2.20	2.49	2.43	2.04	1.88	2.11	1.55	2.12
总量	100.18	100.68	100.12	100.34	100.00	100.32	99.13	100.38	99.84
Si	6.96	7.03	7.24	7.03	7.18	7.22	6.64	5.74	6.82
Ti	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Al	2.25	2.25	2.13	2.24	2.09	2.19	2.41	3.69	2.43
Fe^{3+}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Fe^{2+}	1.35	1.44	1.17	1.40	1.08	0.93	1.75	1.99	1.49
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03
Mg	2.40	2.24	2.43	2.28	2.62	2.65	2.17	1.41	2.22
Ca	0.47	0.42	0.42	0.45	0.51	0.47	0.75	1.07	0.58
Na	2.47	2.55	2.49	2.51	2.38	2.36	2.22	1.85	2.51
K	0.01	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.02	0.00	0.00
F	1.12	0.97	1.09	1.07	0.89	0.81	0.96	0.71	0.95
OH	0.87	1.03	0.91	0.92	1.11	1.19	1.03	1.28	1.05

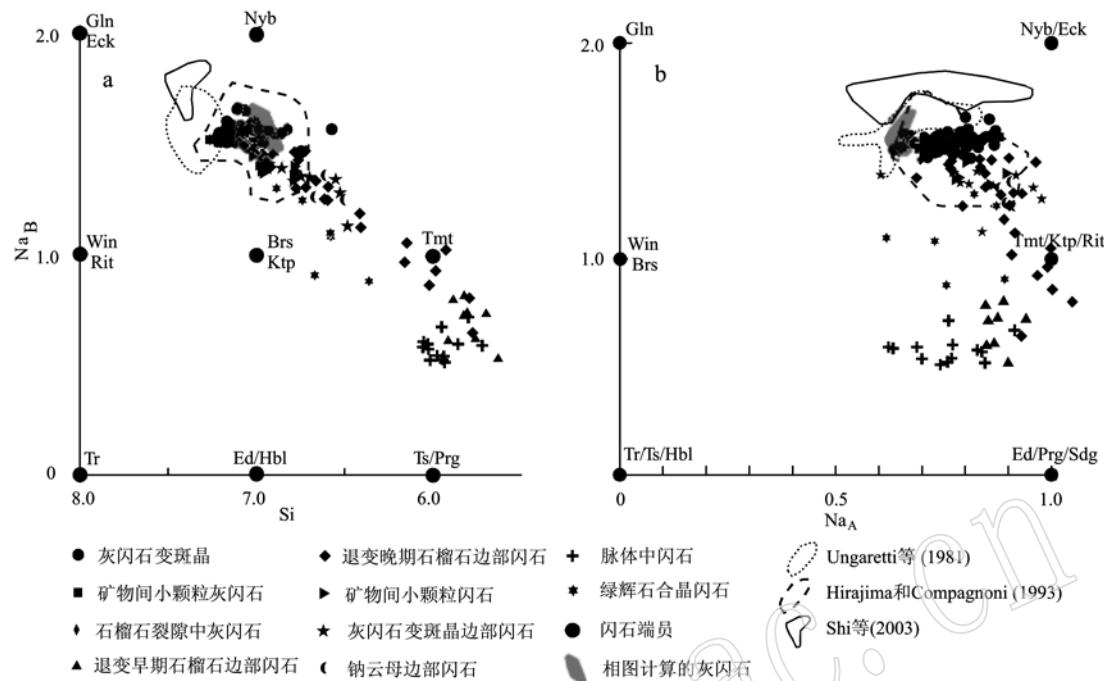


图 6 碱厂榴辉岩中闪石的成分组成
Fig. 6 Composition of amphibole in the Jianchang eclogite

3 相平衡计算

榴辉岩的全岩成分测试在中国科学院地质与地球物理研究所完成, 所用仪器为 Axios 型波长色散 X 射线荧光光谱仪, 结果见表 4。使用热力学计算软件 THERMOCALC(3.36) 以及热力学数据 ds55s(Holland and Powell, 1998) 计算了碱厂含有灰闪石的新鲜榴辉岩以及退变榴辉岩的 p - T 视剖面图, 计算的温压范围是 400~800°C 和 0.50~4.00 GPa。依据榴辉岩的主要矿物成分特征并考虑现有的矿物活度模型, 选择 Na_2O - CaO - K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - TiO_2 - Fe_2O_3 (NCKFMASHTO) 为模拟体系, 流体视为纯水并设为过剩相, 石英/柯石英、蓝晶石、金红石、

榍石视为纯端员, 并以退变榴辉岩的 p - T 视剖面图为基础, 计算了一系列 p - T - X 视剖面图, 以此考察灰闪石的生成以及稳定温压条件对全岩成分的依赖性。本文确定视剖面图计算的总成分的方法如下: 首先在 BSE 图像上统计平衡共生矿物的面积分数并近似为体积分数, 再根据各个矿物已知的摩尔体积 (Holland and Powell, 2011) 获得各个矿物的摩尔分数, 最后结合矿物相应的电子探针分析数据(表 1~表 3)获得总成分。在相图计算过程中, 采用前人研究中常用的方法, 对上述估算的总成分做符合实际观察的微调后以获得有效总组成(表 4)计算视剖面图。

3.1 p - T 视剖面图

根据新鲜榴辉岩平衡共生矿物组合即峰期矿物

表 4 碱厂含灰闪石榴辉岩全岩成分及相图计算有效总组成数据

Table 4 Bulk-rock composition of Jianchang nybōite-bearing eclogite and effective bulk compositions used for pseudosections

样品	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	LOI	SUM	里特曼指数 ^a	A/CNK^b
全岩成分($w_{\text{B}}/\%$)	48.04	17.39	7.39	3.67	—	0.02	6.50	1.84	14.03	0.24	0.77	0.00	99.89	8.43	1.35
图 7($x_{\text{B}}/\%$)	56.75	11.43	6.10	5.96	9.17	0.01	8.53	0.85	1.20	—	—	—	100.00	7.90	0.78
图 8($x_{\text{B}}/\%$)	57.31	14.74	5.77	6.11	4.29	0.01	9.31	1.19	1.27	—	—	—	100.00	8.93	0.98

^a里特曼指数 = $w(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})_2/w(\text{SiO}_2 - 43)$; ^b $\text{A}/\text{CNK} = n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 。

组合,获得含灰闪石榴辉岩有效总组成为(摩尔分数, $x_B/\%$,下同) SiO_2 55.42, Al_2O_3 11.16, CaO 5.96, MgO 5.82, FeO 11.30(此处表示全铁,区别于表4), K_2O 0.01, Na_2O 8.33, TiO_2 0.83, Fe_2O_3 1.17。计算得到 $p-T$ 视剖面图如图7,峰期矿物组合为Grt + Omp + Ms + Coe,稍退变后组合为Grt + Omp + Ms + Ky + Coe/Qtz。根据Leake(1997)对灰闪石的命名规则,将灰闪石成分条件转换成相图计算中闪石的参数为:① $2(y+f) < 2.50$ [即为 $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) > 2.50$ apfu];② $x < 0.50$ [即为 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) > 0.50$];③ $y \geq f$ (即为 $\text{Al} \geq \text{Fe}^{3+}$);④ $0.50 \leq 2(f+y-z) + a \leq 1.50$ (即为 $6.50 \leq \text{Si} \leq 7.50$ apfu);⑤ $z \geq 0.75$ (即

为 $\text{Na}_B \geq 1.50$ apfu);⑥ $a \geq 0.50$ (即为 $\text{Na}_A \geq 0.50$ apfu)。计算过程中前4个条件一直都满足,所以闪石成分是否为灰闪石取决于后两个参数, $z \geq 0.75$ 和 $a \geq 0.50$ 都满足的区域为灰闪石稳定域。同理,将绿闪石成分条件转换成相图计算中闪石的参数为:① $a \geq 0.50$ (即为 $\text{Na}_A \geq 0.50$ apfu);② $(z+c) \geq 0.50$ [即为 $(\text{Ca} + \text{Na}_B) \geq 1.00$ apfu];③ $0.25 < z < 0.75$ (即为 $0.50 < \text{Na}_B < 1.50$ apfu);④ $1.50 \leq 2(f+y-z) + a \leq 2.50$ (即为 $5.50 \leq \text{Si} \leq 6.50$ apfu)。利用新鲜榴辉岩成分计算得到灰闪石稳定温度压力为400~500°C、0.60~1.20 GPa,所在矿物组合主要为Omp + Nyb + Pg ± Ttn ± Rt(图7)。

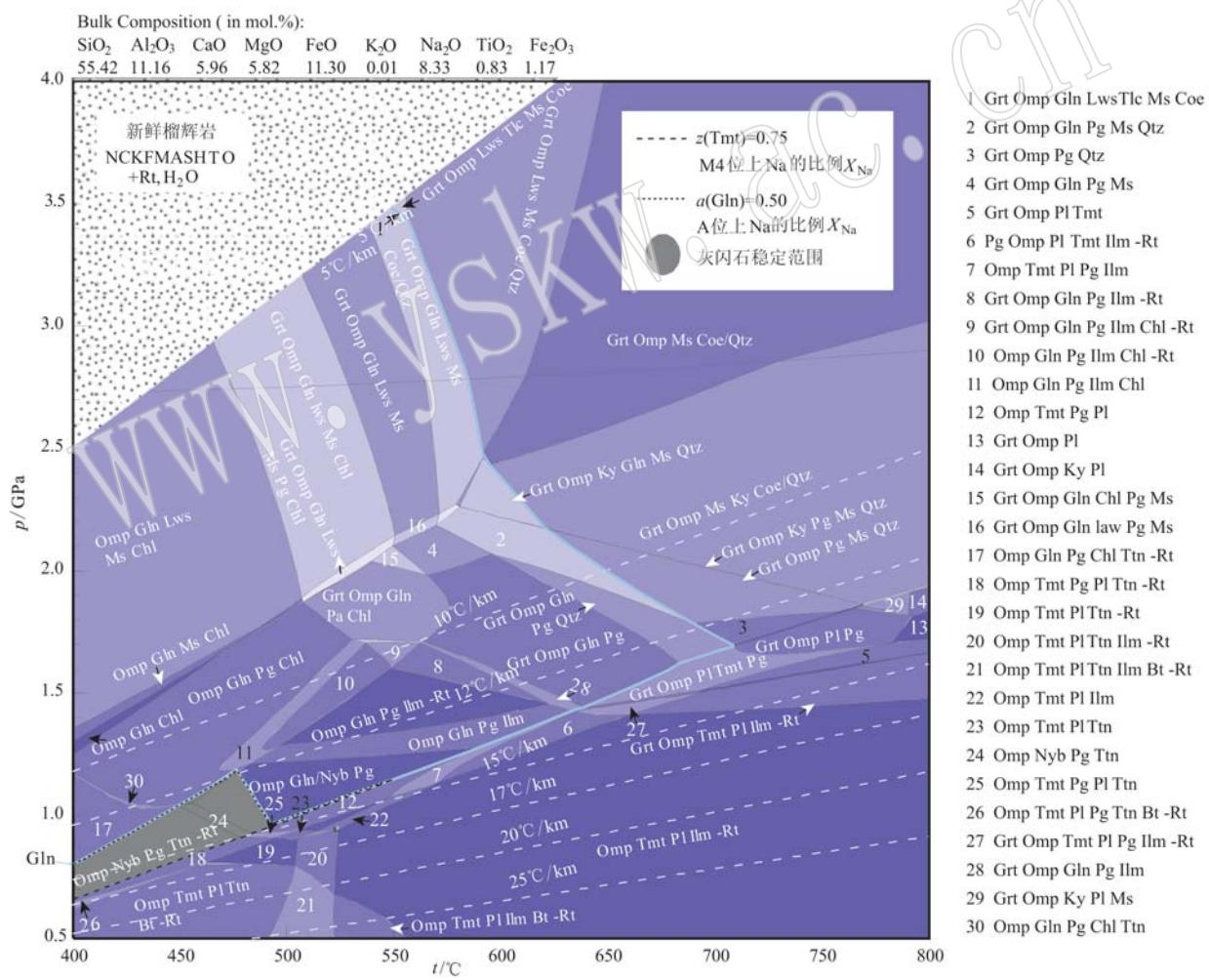


图7 碱厂含灰闪石的新鲜榴辉岩的 $p-T$ 视剖面图及灰闪石稳定范围

Fig. 7 $p-T$ pseudosection of nybōite-bearing fresh eclogite from Jianchang showing the $p-T$ stability of nybōite

为了更好地模拟榴辉岩发生退变作用生成灰闪石及之后岩石的矿物组合演变并限定退变榴辉岩中灰闪石的稳定温压范围,对退变榴辉岩也进行了相

平衡计算。根据图3h观察的平衡矿物组合,获得有效总组成为($x_B/\%$) SiO_2 55.88, Al_2O_3 14.37, CaO 5.63, MgO 5.96, FeO 6.66(此处表示全铁,区别于表

4), K_2O 0.01, Na_2O 9.08, TiO_2 1.16, Fe_2O_3 1.24, 计算得到的 $p-T$ 视剖面图如图 8, 获得灰闪石稳定的温压范围为 400 ~ 470°C、0.66 ~ 1.00 GPa, 所在的矿物

组合为 $Omp + Nyb + Pg + Ttn \pm Rt$, 再降压退变将出现矿物组合 $Omp + Tmt + Pg + Pl + Ttn$ 。

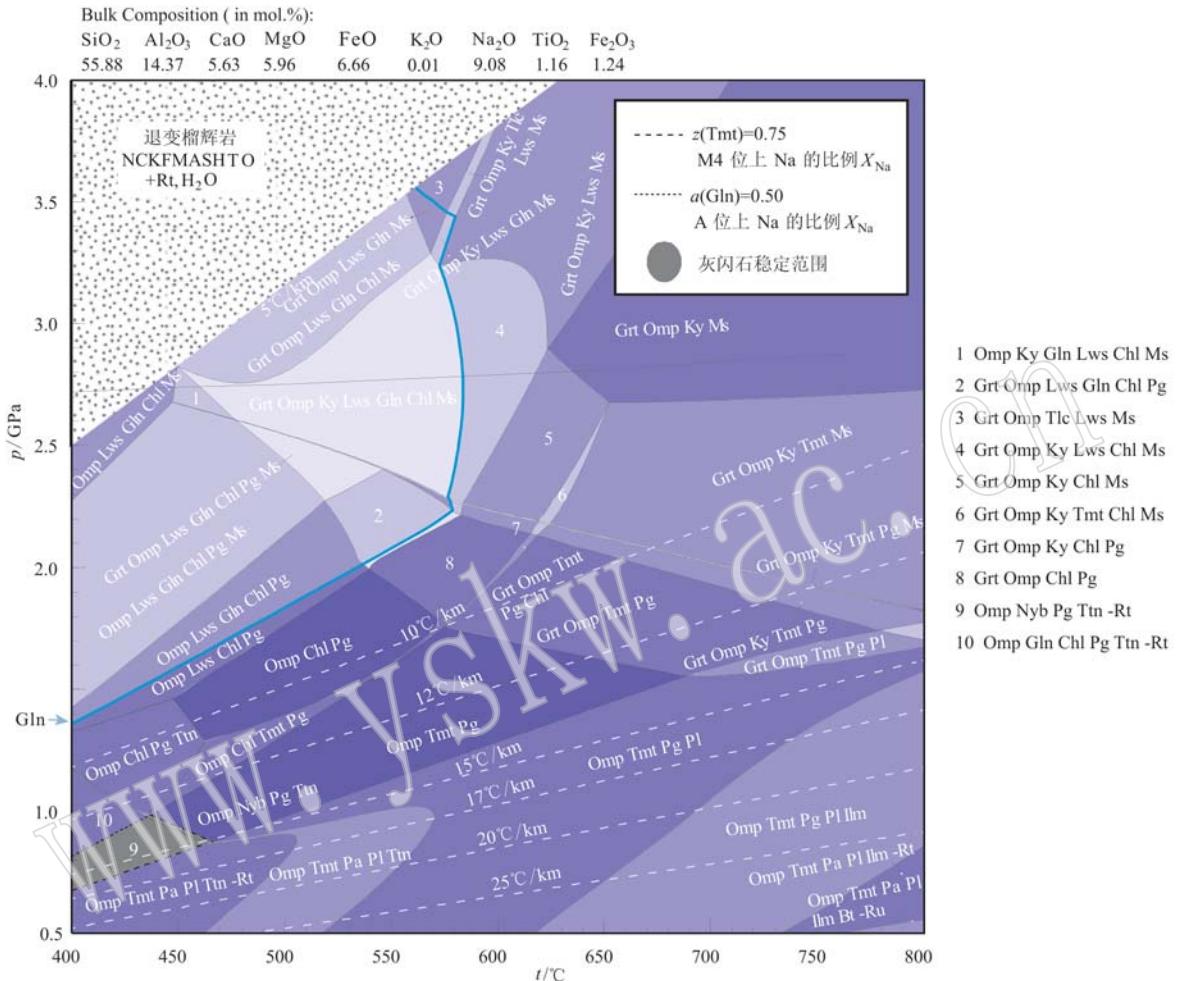


图 8 碱厂含灰闪石退变榴辉岩的 $p-T$ 视剖面图及灰闪石稳定范围

Fig. 8 $p-T$ pseudosection of nybøite-bearing retrograded eclogite from Jianchang showing the nybøite stability $p-T$ range

3.2 $p/T-X$ 视剖面图

灰闪石最明显的特征是富 Na , 所以它的出现对全岩成分的依赖程度首先考虑 Na 含量。相较于蓝闪石端员, 灰闪石于 A 位填充了 Na (> 0.50 apfu), 相较于绿闪石端员, 灰闪石于 M_4 填充了更多的 Na (> 1.50 apfu), 而且 M_4 位上主要填充的元素是 Na 和 Ca , 所以首要考虑 $X_{Na} [n(Na_2O)/n(Na_2O + CaO)]$ 值, 其次为 $X'_{Na} [n(Na_2O)/n(MgO + FeO^+ + Na_2O + CaO)]$ 值。上述两个变量计算的 $p-X$ 图呈现基本一致的规律, 所以对灰闪石出现起关键作用的应该是总成分的 X_{Na} 值, 本文仅展示 $p/T-X_{Na}$ 视剖面图。以退变榴辉岩的 $p-T$ 视剖面图(图 8, $X_{Na}=0.62$)为基础, 计算出压力为 0.80 GPa 时的 $T-X_{Na}$ 视剖面图

和温度为 450°C 时的 $p-X_{Na}$ 视剖面图, 得到灰闪石稳定区域局限于 $X_{Na}=0.58 \sim 0.65$, 且当压力为 0.80 GPa 时其稳定的温度低于 450°C(图 9a); 当温度为 450°C 时其稳定的压力范围为 0.80 ~ 1.10 GPa(图 9b)。

其次考虑位于闪石 M_2 位的主要离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} , 这两种离子所占的比例 $X_{Al} [n(Fe^{3+})/n(Fe^{3+} + Al^{3+})]$ 大小决定灰闪石的命名, 当 $V^{Al} \geq Fe^{3+}$ 时为灰闪石, 反之为 ferric-nybøite(Leake *et al.*, 1997)。基于图 8 退变质榴辉岩全岩成分($X_{Al}=0.08$), 通过计算做出压力为 0.80 GPa 的 $T-X_{Al}$ 视剖面图以及温度为 450°C 的 $p-X_{Al}$ 视剖面图(图 10), 得到灰闪石稳定区域局限于 $X_{Al}<0.15$, 且当 $p=0.80$ GPa 时其稳定的温度范围为 $t<450^\circ C$, 当 $t=450^\circ C$ 时其稳定

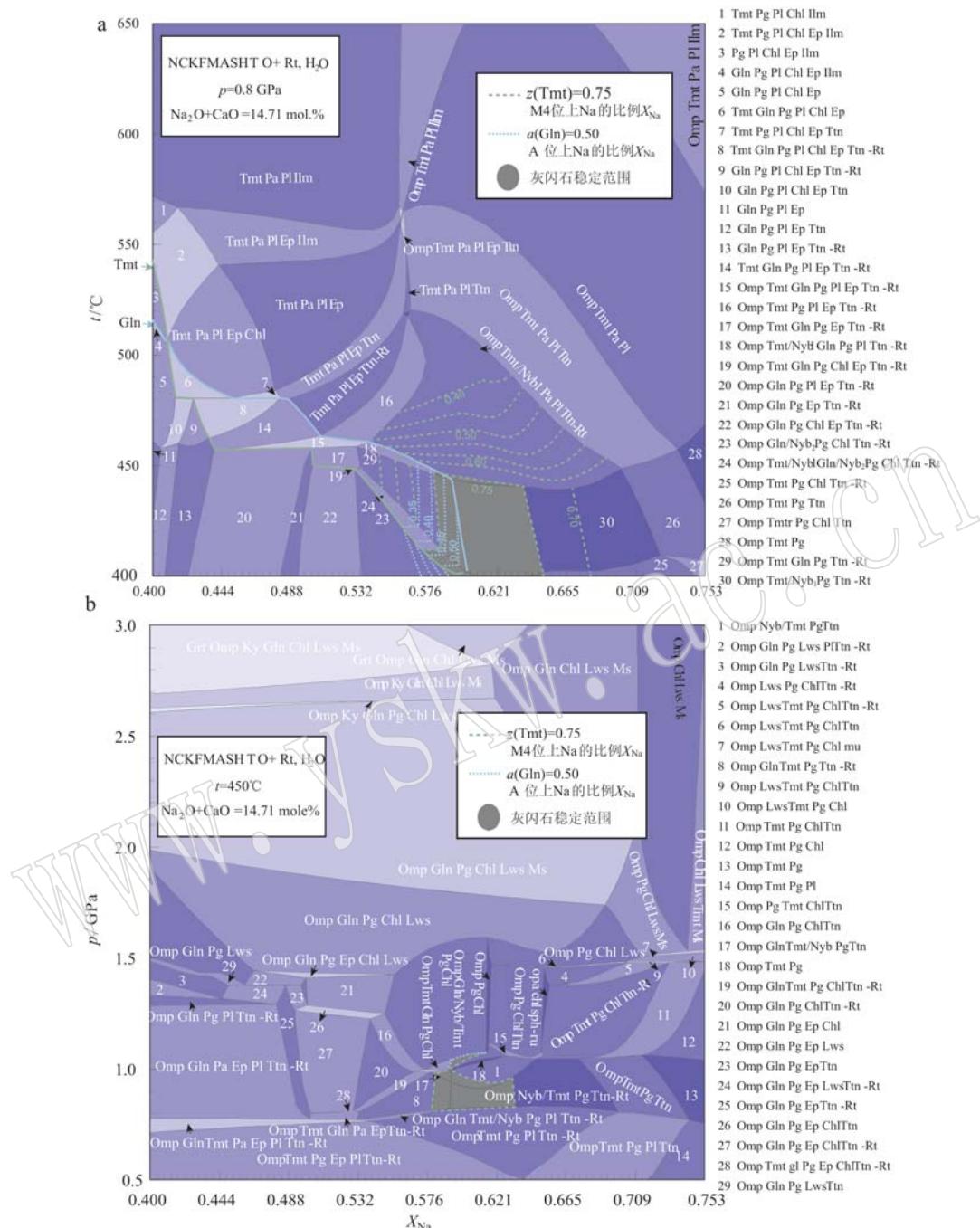


图9 基于图8退变质榴辉岩全岩成分($X_{\text{Na}} = 0.62$)、压力为0.80 GPa的 $T-X_{\text{Na}}$ 视剖面图(a)以及温度为450℃的 $p-X_{\text{Na}}$ 视剖面图(b)

Fig. 9 $T-X_{\text{Na}}$ pseudosection at 0.80 GPa (a) and $p-X_{\text{Na}}$ pseudosection at 450°C (b) for the retrograded eclogite shown in Fig. 8 ($X_{\text{Na}} = 0.62$)

x 轴取值从 $X_{\text{Na}} = 0.400$ ($\text{Na}_2\text{O} = 5.88\%$, $\text{CaO} = 8.83\%$)至 $X_{\text{Na}} = 0.753$ ($\text{Na}_2\text{O} = 11.08\%$, $\text{CaO} = 3.63\%$); 灰闪石出现的区域局限于 $X_{\text{Na}} = 0.58 \sim 0.65$, 温压范围为 $t < 450^\circ\text{C}$, $p = 0.80 \sim 1.10 \text{ GPa}$

The x -axis value varies from $X_{\text{Na}} = 0.400$ ($\text{Na}_2\text{O} = 5.88\%$, $\text{CaO} = 8.83\%$) to $X_{\text{Na}} = 0.753$ ($\text{Na}_2\text{O} = 11.08\%$, $\text{CaO} = 3.63\%$); nybōite is stable in the cases of $X_{\text{Na}} = 0.58 \sim 0.65$ and $t < 450^\circ\text{C}$, $p = 0.80 \sim 1.10 \text{ GPa}$

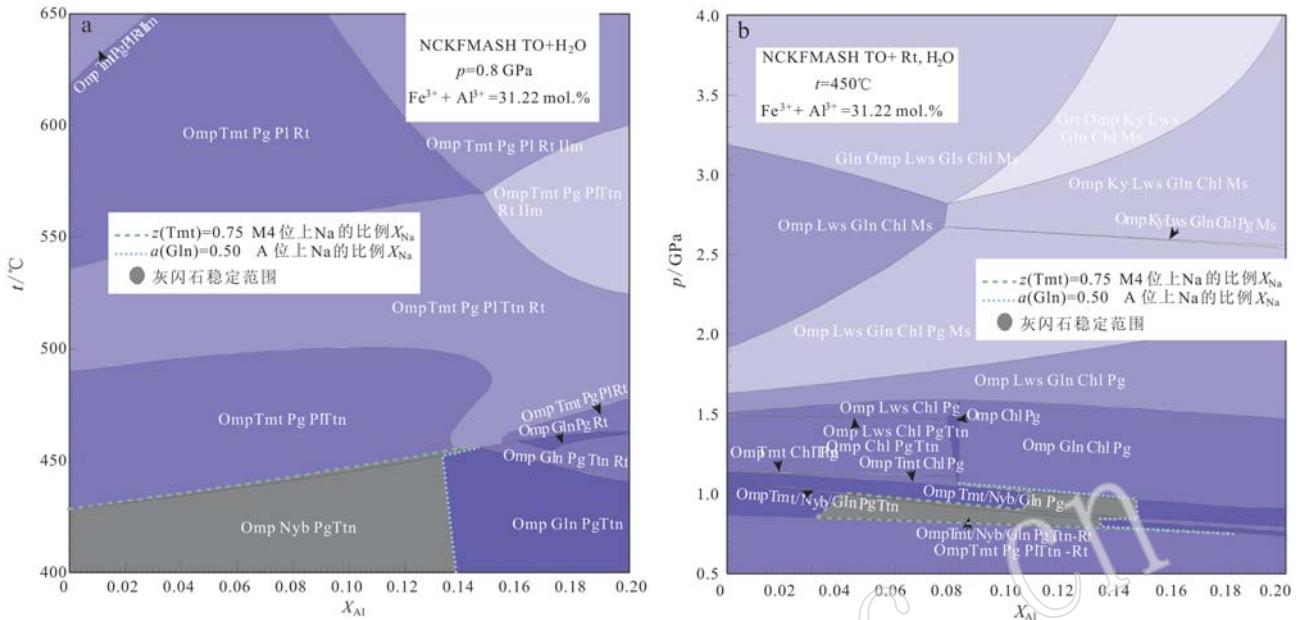


图 10 基于图 8 退变质榴辉岩全岩成分($X_{\text{Al}} = 0.08$)、压力为 0.80 GPa 的 T - X_{Al} 视剖面图(a)以及温度为 450℃ 的 p - X_{Al} 视剖面图(b)

Fig. 10 T - X_{Al} pseudosection at 0.8 GPa (a) and p - X_{Al} pseudosection at 450℃ (b) for the retrograded eclogite shown in Fig. 8 ($X_{\text{Al}} = 0.08$)

x 轴取值从 $X_{\text{Al}} = 0.00$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.00\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.61\%$) 至 $X_{\text{Al}} = 0.20$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.12\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.52\%$); a 中灰闪石出现的区域局限于 $X_{\text{Al}} < 0.14$, 温度 $< 450^\circ\text{C}$; b 中灰闪石出现的区域局限于 $X_{\text{Al}} = 0.03 \sim 0.15$, 压力为 0.80 ~ 1.10 GPa

The x -axis value varies from $X_{\text{Al}} = 0.00$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.00\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.61\%$) to $X_{\text{Al}} = 0.20$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.12\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.52\%$); nybōite is stable in the cases of $X_{\text{Al}} < 0.14$ and $t < 450^\circ\text{C}$ in a, $X_{\text{Al}} = 0.03 \sim 0.15$ and $p = 0.80 \sim 1.10$ GPa in b

的压力范围为 0.80 ~ 1.10 GPa。

除此之外, 还考虑了全岩的氧化程度 X_0 [$n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}_t)$] 以及闪石 M_1 和 M_3 位上的主要离子 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 之间的比例 $X_{\text{Mg}} [n(\text{MgO})/n(\text{MgO} + \text{FeO}_t)]$ 对灰闪石的影响, 计算出温度为 450℃ 的 p - X_0 以及 p - X_{Mg} 视剖面图(图 11)。从图 11a 可以发现, 随着 X_0 值增大, 450℃ 时的灰闪石稳定压力范围变小, 但对于一般的岩石, 全岩的氧化程度($X_0 = 0.00 \sim 0.70$)不影响灰闪石的出现; 从图 11b 可以发现 X_{Mg} 值增大, 灰闪石的压力范围变大, 同样不影响灰闪石的出现, 但是当 $X_{\text{Mg}} < 0.38$ 时, 相图计算中闪石参数 $x > 0.50$ (即为闪石的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) < 0.50$), 按照 Leake 等(1997)的分类标准, 灰闪石变为 ferronyb。这两张图中灰闪石稳定压力范围仍为 0.80 ~ 1.10 GPa。

4 讨论

4.1 榴辉岩灰闪石的稳定温压范围

岩相学观察结果表明, 灰闪石变斑晶晚于峰期变质矿物形成: ① 灰闪石变斑晶包围交代石榴石, 与石榴石接触部分的灰闪石具有明显的成分环带(图 3b), 这两种矿物不属于平衡组合; ② 灰闪石变斑晶还包裹已经被后成合晶强烈取代的绿辉石, 而灰闪石变斑晶自身没有发生退变作用(图 3b、3g ~ 3h); ③ 灰闪石变斑晶与钠云母互相包裹(图 3e ~ 3f、3h), 灰闪石期次不早于钠云母, 而钠云母包裹峰期矿物石榴石以及绿辉石(图 3c), 说明钠云母晚于变质峰期形成。这些现象也得到了矿物化学的支持, 灰闪石变斑晶包裹的石榴石和绿辉石成分与基质

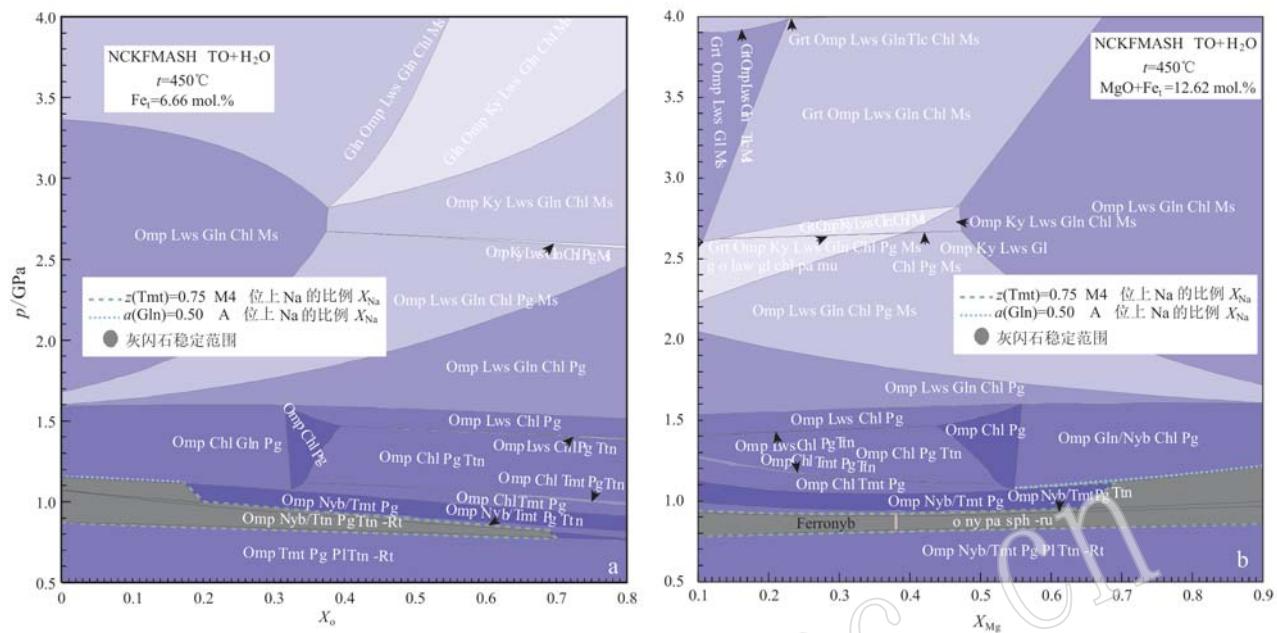


图 11 p - X_0 视剖面图(a)和 p - X_{Mg} 视剖面图(b)及灰闪石稳定范围

Fig. 11 p - X_0 pseudosection (a) and p - X_{Mg} pseudosection (b) of hyboite-bearing retrograded eclogite from Jianchang, showing the nyboite stability range

a—基于图 8 退变质榴辉岩全岩成分($X_0 = 0.37$)、温度为 450℃ 的 p - X_0 视剖面图, x 轴取值从 $X_0 = 0.00$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.00$, $\text{FeO}_t = 6.66\%$) 至 $X_0 = 0.80$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.66\%$, $\text{FeO}_t = 6.66\%$), 对于一般岩石, 该比值对于灰闪石的出现几乎没有影响; b—基于图 8 退变质榴辉岩全岩成分($X_{Mg} = 0.47$)、温度为 450℃ 的 p - X_{Mg} 视剖面图, x 轴取值从 $X_{Mg} = 0.00$ ($\text{MgO} = 0.00\%$, $\text{FeO}_t = 12.62\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.35\%$) 至 $X_{Mg} = 0.90$ ($\text{MgO} = 11.36\%$, $\text{FeO}_t = 1.26\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.24\%$), 该比值对灰闪石的出现几乎没有影响

a— p - X_0 pseudosection at 450℃ for the retrograded eclogite shown in Fig. 8 ($X_0 = 0.37$), the x -axis value varies from $X_0 = 0.00$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.00\%$, $\text{FeO}_t = 6.66\%$) to $X_0 = 0.80$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.66\%$, $\text{FeO}_t = 6.66\%$), the diagram shows that X_0 has little influence on the stability of nyboite; b— p - X_{Mg} pseudosection at 450℃ for the retrograded eclogite shown in Fig. 8 ($X_{Mg} = 0.47$), the x -axis value varies from $X_{Mg} = 0.00$ ($\text{MgO} = 0.00\%$, $\text{FeO}_t = 12.62\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.35\%$) to $X_{Mg} = 0.90$ ($\text{MgO} = 11.36\%$, $\text{FeO}_t = 1.26\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.24\%$), the diagram shows that X_{Mg} has little influence on the stability of nyboite

中峰期变质石榴石和绿辉石的成分一致(图 5)。前人对挪威和中国灰闪石的研究发现, 灰闪石的形成晚于变质峰期(Lappin and Smith, 1978; Hirajima *et al.*, 1992), 认为灰闪石稳定于柯石英稳定域。然而, 碱厂榴辉岩的灰闪石变斑晶不仅不是峰期变质矿物, 而且生长期次比变质峰期还要晚得多, 并不在柯石英稳定域。灰闪石与钠云母互相包裹且两种结构的灰闪石成分一致(图 6), 表明两者为平衡共生。与灰闪石变斑晶相邻绿辉石的接触边界平直且绿辉石不见退变质作用(图 3h), 与基质峰期的绿辉石相比其硬玉组分降低(图 5b), 都表明该结构的绿辉石与灰闪石平衡。因此, 灰闪石所在的平衡组合为 Omp + Pg + Nyb。

从相平衡模拟的角度看, 新鲜榴辉岩成分的相平衡模拟得到了岩相学观察到的峰期变质矿物组合

Grt + Omp + Ms + Coe 和稍晚于峰期矿物组合 Grt + Omp + Ms + Ky + Coe/Qtz(图 4、图 7)的支持。实际有限的薄片视野中没有观察到云母, 原因可能是全岩成分低钾(0.02%)以及相图计算的多硅云母含量很低(<0.13%, 摩尔分数)。实际绿帘石富集稀土元素且只在局部零星出现, 而相图计算中没有含稀土元素的绿帘石活度模型可能是相图中没有出现绿帘石的主要原因。根据峰期变质矿物组合确定的峰期变质温压条件为 $t > 600^\circ\text{C}$ 、 $p > 2.80 \text{ GPa}$, 与东海地区含有柯石英以及柯石英假像的榴辉岩峰期变质温压条件一致(Hirajima, 1992; 严溶等, 2013)。计算得到灰闪石所在矿物组合主要为 Omp + Nyb + Pg \pm Ttn \pm Rt, 与实际观察现象也吻合(图 4), 图中除了灰闪石与蓝闪石的成分过渡区域外, 灰闪石稳定压力小于蓝闪石, 其温压范围为 $t < 500^\circ\text{C}$ 、 $p < 1.20$

GPa, 稳定区域的地温梯度介于 $12 \sim 17^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 之间(图 7)。考虑到退变过程有外来物质加入以及参与反应成分的改变等可能, 以退变质榴辉岩的有效全岩成分计算 $p-T$ 视剖面图(图 8)研究灰闪石稳定性更为精确, 并得到灰闪石所属主要矿物组合为 Omp + Nyb + Pg + Ttn, 与岩相学观察一致(图 3)。图 8 计算获得的灰闪石成分与实际样品灰闪石成分基本一致(图 6); 灰闪石稳定温压范围为 $t < 470^{\circ}\text{C}$ 、 $p < 1.00 \text{ GPa}$, 地温梯度为 $12 \sim 17^{\circ}\text{C}/\text{km}$, 而蓝闪石稳定的地温梯度范围为小于 $10^{\circ}\text{C}/\text{km}$ (图 8 蓝线); 岩石再进一步降温降压退变作用将得到岩相学观察的 Tmt + Pl + Pg + Ttn \pm Qtz \pm Ilm 矿物组合, 出现绿闪石。综上, 相平衡模拟也表明灰闪石稳定于低温、地温梯度范围为 $12 \sim 17^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 的中高压区域, 为退变质矿物, 其稳定压力远低于柯石英稳定域。

4.2 灰闪石稳定性的影响因素

4.2.1 全岩成分

通过计算 $p/T-X$ 视剖面图可以考察灰闪石的稳定范围与全岩成分的依赖关系。从图 9 与图 10 中可以看出, 灰闪石在岩石体系中生成与否对岩石的成分具有很大的依赖关系。对于碱厂榴辉岩成分而言, 灰闪石的出现对全岩成分的约束条件为分别满足 $X_{\text{Na}} = 0.58 \sim 0.65$ 和 $X_{\text{Al}} < 0.15$, 在该成分范围内灰闪石稳定范围几乎无变化。其次, 通过图 11 可以发现对于一般岩石($X_0 < 0.7$)而言, 岩石 X_0 和 X_{Mg} 变化对生成灰闪石与否并无影响, 仅仅对灰闪石稳定域有不太显著的影响: 当温度为 450°C 时, 随着全岩成分 X_0 增大, 灰闪石稳定压力范围变小; 随着 X_{Mg} 增大, 稳定压力范围变大(图 11)。

在 $p-T$ 视剖面图(图 8)的基础上, 通过计算 $p-X$ 和 $T-X$ 视剖面图进一步确定了碱厂榴辉岩在体系 NCKFMASHTO 下调整可能的全岩成分, 灰闪石稳定的温压范围始终限制为 $t < 500^{\circ}\text{C}$ 、 $p < 1.20 \text{ GPa}$, 由此确定灰闪石是稳定于低温且压力小于蓝闪石的中-高压矿物。前人的众多实验岩石学结果得出灰闪石在更高温压下稳定($600 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 、 $1.00 \sim 3.20 \text{ GPa}$), 这主要归因于实验岩石学模拟的岩石体系(NMASH/F)相比较于自然样品过于简单, 其中最明显的就是没有考虑 Ca 与 Fe 的影响。Welch 和 Graham(1992)明确提出, 由于实验模拟没有考虑对闪石稳定性起不容忽视作用的 Fe 与 Ca, 将模拟结果应用到自然样品及现象时需要谨慎。Ungaretti(Pawley, 1992)指出从闪石结构出发, 对 Mg-蓝闪石而言,

当 M_2 位上占的离子都是 Al 时, O1 位上的 O 产生反向吸引力, 使得 M_3 空位变大, 此时 M_3 位上发生 Fe^{2+} 替代 Mg^{2+} 才能使得蓝闪石稳定, 从结构上来说该规律对于灰闪石同样适用, 故实验岩石学模拟蓝闪石以及灰闪石的稳定域所选的体系没有考虑 Fe, 必然会影响实验结果直接运用到天然样品的可靠性。

4.2.2 F 替换 OH

碱厂榴辉岩灰闪石具有较高 F 含量的特征($1.88\% \sim 2.54\%$), 由于目前没有含 F 的角闪石活度模型, 本文的相平衡模拟无法考虑 F 对闪石稳定范围的影响。下面根据前人通过不同的研究方法得到的结果讨论 F 替代 OH 对灰闪石的影响。

首先从定量计算闪石相关参数角度出发, 前人通过实验计算获得 F-韭闪石/透闪石以及相对应 OH-闪石的热力学参数, 发现元素合成 F-闪石比合成 OH-闪石释放更多的热量, 即闪石合成反应中 F-闪石的 ΔH_f (298.15 K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下的摩尔焓)比 OH-闪石大, 差距可达 $150 \sim 200 \text{ kJ/mol}$, 而且熵(ΔS_f°)也较大, 吉布斯自由能(ΔG_f°)较小, 故 F-闪石相较于 OH-闪石具有更高的热力学稳定性(Graham and Navrotsky, 1986)。除此之外, Tsunogae 等(2003)计算了韭闪石分解反应 $\text{Pgs} + \text{Qtz} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{H}_2\text{O}$, 发现随着韭闪石 $X_F[n(\text{F})/n(\text{F} + \text{OH})]$ 增大, 该反应曲线往高温移动。

其次, 从实验岩石学研究出发, 前人对 OH-韭闪石的稳定性做了不少实验岩石学模拟(Sharma, 1996), 研究发现 OH-韭闪石的最高稳定温度不会超过 1050°C 。然而, Holloway 和 Ford(1975)通过人工合成 F-韭闪石研究其稳定性, 发现含有 F 的韭闪石在压力为 0.50 GPa 条件下稳定温度可以达到 1100°C 以上, 而且随 X_F 增高韭闪石稳定温度增高; Foley(1991)发现 F-韭闪石在压力为 3.50 GPa 条件下稳定温度可以达到 1300°C , 且 F 端员的稳定温压比 OH 端员分别高 250°C 和 $1.00 \sim 1.50 \text{ GPa}$ 。除此之外, Pawley(1992)以及 Welch 和 Graham(1992)在实验岩石学结果讨论中都表明, F-闪石相较于 OH-闪石能稳定于更高温以及高压环境中。

最后, 从晶体结构角度考虑, 闪石的 OH 被 F 替代后 M_1 、 M_3 位的体积变小, 并且消除了 OH 存在时产生的 $\text{H}-\text{Na}_A$ 排斥作用, 从而使得每个晶胞体积变小, 故闪石能在更高压下稳定; 另外, F 替代 OH 后就规避了脱氢反应, 提高了闪石的热稳定性(Oberti

et al., 2003)。

上述研究表明当闪石发生 F-OH 交换时, F 的加入可以使闪石稳定于更高的温度和压力。如果此结论应用于碱厂榴辉岩, 则意味着实际灰闪石稳定的温压范围比模拟的要高, 但将上述观点直接应用至碱厂灰闪石或者其他自然闪石时还存在一些问题。Pawley(1992)、Welch 和 Graham(1992)两者的实验材料除了 F 与 OH 的差别外基本相同, 对比两者的实验结果却不能得到 F 替代 OH 能使灰闪石稳定温压增加的论点, Pawley 得出的结论是 OH-灰闪石(固溶体中灰闪石摩尔分数>70%)稳定温压范围为 600 ~ 900℃、1.50 ~ 3.20 GPa, 而 Welch 和 Graham 的结论是 F-灰闪石(固溶体中灰闪石摩尔分数>70%)的稳定温压范围为 800 ~ 850℃、2.10 ~ 2.40 GPa。由于没有考虑这两个实验的水活度以及对实验数据解读方式等条件的差异, 故上述规律仍不明确。值得注意的是, 上文热力学参数以及实验岩石学模拟考虑的都是纯 Mg 端员闪石, 角闪石以及云母存在 Fe-F 排斥效应(Fe-F avoidance)(Ekström, 1972; Ryabov *et al.*, 2018), 即闪石、云母越富 Fe 则 F 含量越低, F 越不容易进入矿物结构。对于含 Fe 高的闪石、云母, F 的加入并没有起到如上文一致增大闪石的稳定温压范围的作用, 如铁云母中 F 替代 OH 基后反而使其稳定温压变低(Munoz, 1984), 而碱厂灰闪石中 Fe 并不低, 所以将结论推广至天然含 Fe 的闪石需要进一步的研究论证。

4.3 榴辉岩中灰闪石出现的指示意义

通过上述灰闪石的稳定温压范围热力学模拟以及灰闪石出现对寄主岩石总成分的依赖性研究, 发现榴辉岩中灰闪石的出现可能有以下两方面的指示意义。其一, 灰闪石的出现意味着寄主岩石富 Na、Al。前人研究也注意到碱厂含灰闪石的榴辉岩具有该成分特征(Hirajima *et al.*, 1992; Hirajima and Compagnoni, 1993)。灰闪石是极富 Na 的闪石端员, 它的出现要求该岩石成分体系富 Na(图 9), 正如碱厂含灰闪石榴辉岩全岩成分中 Na₂O 含量达 6.50% 以上(表 4)。含灰闪石的岩石富 Na 还体现在与灰闪石相伴生的矿物成分上, 如超高压榴辉岩中峰期辉石为不纯硬玉(Jd > 66%), 与灰闪石同期的绿辉石硬玉组分较高(Jd > 55%)(图 5b)以及灰闪石产出于硬玉岩中(Shi *et al.*, 2003)。另外硬玉组分高意味着岩石成分富 Al, T/p - X_{Al} 相图(图 10)中灰闪石出现的范围为 $X_{\text{Al}} < 0.15$, 也同样表明灰闪石所在

全岩成分具富 Al 特征。基性的、碱性的(里特曼指数大于 7.00)且准/过铝质的全岩成分特征(表 4)指示低钾碱性玄武岩是形成灰闪石的潜在原岩, 与樊金涛(1995)研究结果基本一致。碱厂全岩成分中 Na₂O 摩尔分数由新鲜榴辉岩的 8.33% 至退变榴辉岩的 9.08%, 增加了接近 10%, 表明变质后期流体交代作用也对高含量的 Na 做了贡献。Shi 等(2003)明确指出缅甸硬玉岩中灰闪石的形成指示富 Na-Al-Si 流体交代作用。此外, 灰闪石中较高含量的 F 也可能是交代作用的证据之一。值得注意的是, 即使榴辉岩在退变过程中总成分不发生改变, 其仍然可以在低温、中高压条件下发生退变质作用生成灰闪石(图 7)。其二, 相平衡研究表明灰闪石是低温矿物, 稳定温压范围为 $t < 500$ ℃、 $p < 1.20$ GPa, 稳定地温梯度范围为 12 ~ 17℃/km, 榴辉岩中灰闪石的出现指示岩石经历了低温、中高压变质条件, 对变质 p - T 轨迹具有较好的定性约束。

5 结论

通过对碱厂含灰闪石榴辉岩进行岩相学观察和相平衡模拟研究, 可得到以下结论:

(1) 岩相学观察以及相平衡计算都表明碱厂榴辉岩灰闪石属于低温退变质矿物, 计算得到灰闪石稳定地温梯度范围为 12 ~ 17℃/km, 改变模拟有效总组成进行相平衡计算发现灰闪石稳定的温压范围为 $t < 500$ ℃、 $p < 1.20$ GPa。

(2) 灰闪石的稳定性对寄主岩石总成分的 X_{Na} 和 X_{Al} 具有较强的依赖, 只有当 $X_{\text{Na}} = 0.58 \sim 0.65$ 以及 $X_{\text{Al}} = 0.03 \sim 0.15$ 时灰闪石才能稳定存在。F 替换 OH 对灰闪石稳定性具有影响, 建立含 F 的角闪石模型可以进一步在含 F 的天然岩石体系中模拟灰闪石的稳定性。

(3) 含灰闪石榴辉岩和低钾碱性玄武岩的全岩主量成分特征相近, 指示后者为前者的潜在原岩, 榴辉岩中灰闪石的出现还指示岩石发生了低温、中高压变质作用。

致谢 在电子探针测试工作中毛赛老师、张迪师姐和贾丽辉师兄给予了极大帮助, 闫欣老师和杨赛红师姐在扫描电子显微镜分析中给予了耐心指导, 匿名审稿老师和主编提出了建设性的意见, 编辑老师耐心细致地处理了稿件, 在此表示衷心的感谢!

References

- Carman J H and Gilbert M C. 1983. Experimental studies on glaucophane stability[J]. *American Journal of Science*, 283-A: 414 ~ 437.
- Droop G T R. 1987. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria[J]. *Mineralogical Magazine*, 51(361): 431 ~ 435.
- Ekström T K. 1972. The distribution of fluorine among some coexisting minerals[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 34(3): 192 ~ 200.
- Fan Jintao. 1995. Geochemistry of Donghai eclogite in northern Jiangsu and origin of their protoliths[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(1): 26 ~ 35(in Chinese with English abstract).
- Foley S. 1991. High-pressure stability of the fluor-endmembers and hydroxy-endmembers of pargasite and K-richterite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(9): 2 689 ~ 2 694.
- Graham C M and Navrotsky A. 1986. Thermochemistry of the tremolite-edenite amphiboles using fluorine analogs and application to amphibole-plagioclase-quartz equilibria[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 93(1): 18 ~ 32.
- Hirajima T and Compagnoni R. 1993. Petrology of a jadeite-quartz/coesite-almandine-phengite fels with retrograde ferro-nybōïte from the Dora-Maira Massif, Western Alps[J]. *European Journal of Mineralogy*, 5(5): 943 ~ 955.
- Hirajima T, Zhang R, Li J, et al. 1992. Petrology of the nybōïte-bearing eclogite in the Donghai area, Jiangsu Province, Eastern China[J]. *Mineralogical Magazine*, 56(382): 37 ~ 46.
- Holland T J B and Powell R. 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 16(3): 309 ~ 343.
- Holland T J B and Powell R. 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(3): 333 ~ 383.
- Holloway J R and Ford C E. 1975. Fluid-absent melting of the fluoro-hydroxy amphibole pargasite to 35 Kilobars[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 25(1): 44 ~ 48.
- Htein A W and Nating A M. 1995. Studies on kosmochlor, jadeite and associated minerals in jade of Myanmar[J]. *J. Genol.*, 24: 315 ~ 320.
- Kechid S A and Smith D C. 1985. The petrological evolution of the Liset Eclogite Pod, Norway (Second International Eclogite Conference) [J]. *Terra Cognita*, 5: 422.
- Krogh E J. 1982. Metamorphic evolution of Norwegian Country-Rock eclogites, as deduced from mineral inclusions and compositional zoning in garnets[J]. *Lithos*, 15(4): 305 ~ 321.
- Lappin M A and Smith D C. 1978. Mantle-equilibrated orthopyroxene eclogite pods from the basal gneisses in the Selje District, Western Norway[J]. *Journal of Petrology*, 19(3): 530 ~ 584.
- Leake B E, Woolley 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]. *American Mineralogist*, 82(9 ~ 10): 1 019 ~ 1 037.
- Li S, Xiao Y, Liou D, et al. 1993. Collision of the North China and Yangtze Blocks and formation of coesite-bearing eclogites: Timing and Processes[J]. *Chem. Geol.*, 109(1 ~ 4), 89 ~ 111.
- Liou J G and Zhang R Y. 1996. Occurrences of intergranular coesite in ultrahigh-P rocks from the Sulu Region, Eastern China: Implications for lack of fluid during exhumation[J]. *American Mineralogist*, 81(9 ~ 10): 1 217 ~ 1 221.
- Liu F L and Liou J G. 2011. Zircon as the best mineral for $p-T$ -time history of UHP metamorphism: A review on mineral inclusions and U-Pb SHRIMP ages of zircons from the Dabie-Sulu UHP rocks[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40(1): 1 ~ 39.
- Lussier A J, Hawthorne F C, Abdu Y A, et al. 2015. Ferro-Ferry-Nybōïte, $\text{NaNa}_2(\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, a new clinoamphibole from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada: Description and crystal structure[J]. *The Canadian Mineralogist*, 52: 1 019 ~ 1 026.
- Morimoto N. 1988. Nomenclature of Pyroxenes[J]. *Mineralogy and Petrology*, 39(1): 55 ~ 76.
- Munoz J L. 1984. F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore-deposits[J]. *Reviews in Mineralogy*, 13: 469 ~ 493.
- Oberti R, Boiocchi M and Smith D C. 2003. Fluoronybōïte from Jianchang (Su-Lu, China) and Nybōïte from Nybō (Nordfjord, Norway): A petrological and crystal-chemical comparison of these two high-pressure amphiboles[J]. *Mineralogical Magazine*, 67(4): 769 ~ 782.
- Pawley A R. 1992. Experimental study of the compositions and stabilities of synthetic Nybōïte and Nybōïte-glaucophane amphiboles[J]. *European Journal of Mineralogy*, 4: 171 ~ 192.
- Phillips R and Layton W. 1964. The calciferous and alkali amphiboles

- [J]. *Mineralogical Magazine*, 33(267): 1 097 ~ 1 109.
- Ryabov V V, Simonov O N and Smisar S G. 2018. Fluorine and chlorine in apatites, micas, and amphiboles of layered trap intrusions of the Siberian Platform[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 59(4): 363 ~ 373.
- Sharma A. 1996. Experimentally derived thermochemical Data for pargasite and reinvestigation of its stability with quartz in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125(2 ~ 3): 263 ~ 275.
- Shi G H, Cui W Y, Tropper P, et al. 2003. The petrology of a complex sodic and sodic-calcic amphibole association and its implications for the metasomatic processes in the jadeite area in Northwestern Myanmar, Formerly Burma[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 145(3): 355 ~ 376.
- Smith D C. 1995. Microcoesites and microdiamonds in Norway: An Overview[A]. Goleman R G and Wang X. *Ultra-High Pressure Metamorphism (UHPM)*[C]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 299 ~ 355.
- Smith D C, Yang J J, Oberti R, et al. 1990. A new locality of nybōite and taramite, the Jianchang eclogite pod in the "Chinese Su-Lu Coesite-Eclogite Province", compared with the nybōite- and taramite-bearing lister eclogite pod in the "Norwegian Coesite-Eclogite Province"[A]. 15th Meeting of the IMA, Beijing, Abstracts[C]. 2: 889 ~ 890.
- Tropper P, Manning C E, Essene E J, et al. 2000. The Compositional variation of synthetic sodic amphiboles at high and ultra-high pressures[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 139(2): 146 ~ 162.
- Tsunogae T, Osanai Y, Owada M, et al. 2003. High fluorine pargasites in ultrahigh temperature granulites from Tonagh Island in the Archean Napier Complex, East Antarctica[J]. *Lithos*, 70(1 ~ 2): 21 ~ 38.
- Ungaretti L, Smith D C and Rossi G. 1981. Crystal-chemistry by X-ray structure refinement and electron microprobe analysis of a series of sodic-calcic to alkali amphiboles from Nybō Eclogite Pod, Norway [J]. *Bulletin De Mineralogie*, 104(4): 400 ~ 412.
- Welch M D and Graham C M. 1992. An experimental study of glauconian amphiboles in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SiF}_4$ (NMASF): Some implications for glaucophane stability in natural and synthetic systems at high temperatures and pressures[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 111(2): 248 ~ 259.
- Yan Rong and Yang Jianjun. 2013. Metamorphic evolution of porphyroblastic eclogite in Qinglongshan of Donghai of northern Jianchang Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(5): 1 621 ~ 1 633 (in Chinese with English abstract).
- Yang Jianjun. 1997. Suggestion of a Chinese name for the high pressure amphibole nybōite and discussion of its petrologic significance[J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 22(3): 327 ~ 331 (in Chinese with English abstract).
- Yang J J and Smith D C. 1989. Evidence for a former sanidine-coesite-eclogite at Lanshantou, East China, and the recognition of the Chinese "Su-Lu Coesite-Eclogite Province"[A]. Third International Eclogite Conference, *Terra Abstracts*[C]. 1: 26.
- Yang J S, Wooden J L, Wu C L, et al. 2003. SHRIMP U-Pb dating of coesite-bearing zircon from the ultrahigh-pressure metamorphic rocks, Sulu terrane, East China[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 21(6): 551 ~ 560.
- Yang Tiannan and Zhang Zijun. 2001. Decomposition of kyanite and omphacite in the Rongcheng kyanite eclogite, eastern Sulu UHPM terrane[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(1): 21 ~ 28 (in Chinese with English abstract).
- Ye Kai, Hirajima T, Ishiwatari A, et al. 1996. Significance of interstitial coesite in eclogite From Yangkou, Qingdao City, eastern Shandong Province[J]. *Chinese Science Bulletin*, 41: 1 047 ~ 1 048 (in Chinese).
- Zhang R Y, Hirajima T, Banno S, et al. 1995. Petrology of ultrahigh-pressure rocks from the southern Su-Lu region, Eastern China[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 13(6): 659 ~ 675.
- ### 附中文参考文献
- 樊金涛. 1995. 苏北东海榴辉岩地球化学及原岩成因[J]. *岩石矿物学杂志*, 14(1): 26 ~ 35.
- 王立本. 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(1): 84 ~ 101.
- 严溶, 杨建军. 2013. 苏北东海青龙山变斑状榴辉岩的变质演化[J]. *岩石学报*, 29(5): 1 621 ~ 1 633.
- 杨建军. 1997. 为高压角闪石 nybōite 建议一个中文名称兼论其岩石学意义[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 22(3): 327 ~ 331.
- 杨天南, 张子军. 2001. 苏鲁造山带东部荣成榴辉岩中蓝晶石及绿辉石的分解——一种可能的成因解释[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(1): 21 ~ 28.
- 叶凯, 平岛崇男, 石渡明, 等. 1996. 青岛仰口榴辉岩中粒间柯石英的发现及意义[J]. *科学通报*, 41(15): 1 407 ~ 1 408.