

钛粒硅镁石：冷俯冲带蛇纹岩超高压变质的特征变质矿物

杨文宽^{1,2}, 申婷婷¹

(1. 自然资源部深地动力学重点实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 蛇纹岩矿物组合简单, 主要组成矿物蛇纹石的温压稳定范围很大, 这导致确定蛇纹岩的变质温压条件存在困难。本文通过实验岩石学模拟的方法, 确定了钛粒硅镁石是蛇纹岩经历超高压变质的特征变质矿物。根据实验观察, 压力达到 3.0~3.5 GPa 条件下, 600~700°C 范围内均存在钛粒硅镁石的生成反应, 说明钛粒硅镁石在压力大于 3.0~3.5 GPa 条件下才能稳定; 温度高于 750°C, 钛粒硅镁石开始减少直至消失。至于钛粒硅镁石的稳定压力上限, 由于实验条件所限, 本次实验并未得出。钛粒硅镁石先于钛斜硅镁石出现, 晚于钛粒硅镁石消失, 稳定的温压范围更大。对实验样品观察发现, 普遍存在钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石互为核边、互相交生的现象, 这些实验现象与自然观察到的现象一致。低温高压条件下, 由于这 3 类矿物结构的相似性, 钛斜硅镁石与橄榄石通常出现互为核边的现象; 随着温度升高, 钛斜硅镁石以斑块或者片晶出现在橄榄石中, 直至最终分解消失。钛粒硅镁石的出现与否取决于温压条件: 低温低压条件下, 钛粒硅镁石不稳定, 发生分解产生钛斜硅镁石, 出现钛斜硅镁石包裹钛粒硅镁石的现象; 低温高压条件下, 钛粒硅镁石稳定生长, 出现钛粒硅镁石发育于钛斜硅镁石边部的现象; 高温条件下, 钛粒硅镁石不稳定, 以片晶形式存在于橄榄石或钛斜硅镁石中。研究表明, 钛粒硅镁石稳定于低温高压条件, 确定其为冷俯冲带蛇纹岩超高压变质的标志。同时详细的岩相学显示了钛硅镁石矿物在高压变质过程中的行为, 从而为俯冲带超基性岩变质研究提供理论依据。

关键词: 高温高压实验; 蛇纹岩; 钛粒硅镁石; 钛斜硅镁石; 变质反应

中图分类号: P588.348

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)02-0427-23

Ti-chondrodite: A diagnostic mineral of ultra-high pressure metamorphism for serpentinites in cold subduction zones

YANG Wen-kuan^{1,2} and SHEN Ting-ting¹

(1. Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The simple mineral assemblage of serpentinite and the extensive thermobaric stability range of its primary mineral, serpentine, pose challenges in determining the thermobaric conditions of the serpentinite. This paper addresses this issue by utilizing high-pressure experiments, establishing that Ti-chondrodite serves as a diagnostic mineral for serpentinite undergoing ultra-high pressure metamorphism. Based on experimental observations, Ti-chondrodite is found to form within the temperature range of 600~700°C, reaching pressures of 3.0~3.5 GPa, signifying its stability at pressures exceeding 3.0~3.5 GPa. However, temperatures above 750°C lead to a gradual

收稿日期: 2023-12-10; 接受日期: 2024-02-10; 编辑: 尹淑苹; 英文审校: 王丹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42272065, 41872067, 92062215, 4217206); 科技部重点研发计划课题(2023YFF0804401); 中国地质科学院基本科研业务费(JB2311); 中国地质调查局项目(DD20221817, D2301-5, DD20230340, DD20221630)

作者简介: 杨文宽(2000-), 男, 硕士研究生, 地质工程专业; 通讯作者: 申婷婷(1985-), 女, 博士, 副研究员, 变质地质学方向, E-mail: ttshen@pku.edu.cn。

reduction and eventual disappearance of Ti-chondrodite. The experimental conditions define the determination of the upper pressure limit for Ti-chondrodite. Ti-clinohumite typically forms earlier than Ti-chondrodite and persists longer, exhibiting a broader range of stability. In this experiment, a noteworthy observation is the intergrowth of Ti-chondrodite, Ti-clinohumite, and olivine. The observed phenomena in this experiment align with natural occurrences. Under the conditions of low temperature and high pressure, due to the similarity of the structure of these three types of minerals, Ti-clinohumite and olivine usually appear each other's nuclear edge. With the increase of temperature, Ti-clinohumite appears in olivine as patches or lamellae until it finally decomposes. The appearance of Ti-chondrodite depends on the temperature and pressure: under the conditions of low temperatures and low pressures, Ti-chondrodite is unstable and decomposes into Ti-clinohumite, then the phenomenon of Ti-chondrodite coated with Ti-clinohumite appears; under the conditions of low temperatures and high pressures, the Ti-chondrodite becomes stable, and the Ti-chondrodite develops on the edge of Ti-clinohumite; at high temperatures, Ti-chondrodite is unstable and exists in the form of lamellae in olivine or Ti-clinohumite. This study establishes Ti-chondrodite as an indicator of ultrahigh-pressure metamorphism for serpentinites in cold subduction zones. Detailed petrographic investigations elucidate the behavior of titanium-humite minerals during the metamorphic process, offering a theoretical foundation for the examination of ultramafic rock metamorphism.

Key words: high pressure experiment; serpentinite; Ti-chondrodite; Ti-clinohumite; metamorphism

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42272065, 41872067, 92062215, 4217206); The National Key Research and Development Project of China (2023YFF0804401); Foundation of Chinese Academy of Geological Sciences (JB2311); Project of China Geological Survey (DD20221817, D2301-5, DD20230340, DD20221630)

钛粒硅镁石 (TiCh, Ti-chondrodite) 和钛斜硅镁石 (TiCl, Ti-clinohumite) 是蛇纹岩中经常出现的副矿物,属于硅镁石族矿物,研究它们有助于推断蛇纹岩的变质温压条件,对研究蛇纹岩的变质作用有重要意义。硅镁石族矿物的化学分子式为: $n(\text{M}_2\text{SiO}_4)\text{M}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{OH}, \text{F})_{2-2x}\text{O}_{2x}$, 其中 M 为 Mg, Fe, Mn, Ni, Zn, $x < 0.5$ 。硅镁石族矿物有 4 个不连续端员: $n=1$ 为块硅镁石; $n=2$ 为粒硅镁石; $n=3$ 为硅镁石; $n=4$ 为斜硅镁石。它们的成分与橄榄石的成分共线,结构上是由橄榄石层(O)和块硅镁石层(N)以不同的比例堆垛而成。粒硅镁石为 ON; 硅镁石为 OON; 斜硅镁石为 OON(Thompson, 1978; Ehlers and Hoinkes, 1987)。硅镁石族矿物中普遍存在 3 种交代作用: $\text{FeMg}_{-1}\text{OHF}_{-1}$ 和 $\text{TiO}_2\text{Mg}_{-1}(\text{OH}, \text{F})_{-2}$, 因此硅镁石族矿物中通常含有 F 和 Ti (Evans and Trommsdorff, 1983)。这些元素的加入,对硅镁石族矿物的稳定性有很大的影响。

自然界中,硅镁石族矿物特别是斜硅镁石和粒硅镁石通常出现在接触变质带或石灰岩 (Rice, 1977; Franz and Ackermann, 1980; Kearns and Lucille, 1980; Ehlers and Hoinkes, 1987), 以及碳酸岩和超基性岩中 (McGetchin *et al.*, 1970; Aoki *et al.*, 1976; Evans and Trommsdorff, 1978; Trommsdorff

and Evans, 1980; Scambelluri *et al.*, 1991; Okay, 1994; Rahn and Bucher, 1998; Trommsdorff *et al.*, 2001; Yang, 2003; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005)。值得注意的是,产出在碳酸岩中的斜硅镁石和粒硅镁石通常富 F, 贫 Ti (Balassone *et al.*, 2002; Ehlers and Hoinkes, 1987), 而超基性岩中出现的大部分为富 Ti, 贫 F (Smith, 1977; Dymek *et al.*, 1988; Rahn and Bucher, 1998; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005)。实验岩石学和野外观察证明, F 的加入可以使硅镁石矿物稳定到更高的温度 (Engi and Lindsley, 1980; Weiss, 1997; Hermann *et al.*, 2007; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005, 2009)。低温条件下产生的硅镁石通常富 Ti, 而不含 F。自然界中,斜硅镁石的发现比较普遍:蛇纹岩、金伯利岩和石榴橄榄岩中都报道了斜硅镁石的存在,而且这些寄主岩石都出现在高压变质带中,或者来自于深地幔。与斜硅镁石相比,粒硅镁石在自然界中较为少见。除了碳酸岩中出现含 F 的变种外,超基性岩中多发现的是含 Ti 的钛粒硅镁石:如 Buell Park 金伯利岩中 (Arizona, USA; Aoki *et al.*, 1976; Smith, 1977)、变质纯橄岩中 (Isua Supracrustal Belt, western Greenland; Dymek *et al.*, 1988) 以及蛇纹岩中 (如 Alps, 中国大别山和西南天山地区)。在大洋

俯冲带的蛇纹岩中目前报道最多的是钛斜硅镁石 (Trommsdorff and Evans, 1980; Scambelluri *et al.*, 1991; Rahn and Bucher, 1998; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005)。

很多研究者探讨了粒硅镁石和斜硅镁石的稳定性。Yamamoto 和 Akimoto (1974) 在 MSH ($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) 体系下进行实验, 发现了粒硅镁石。随后仍旧在 MSH 体系下, Yamamoto 和 Akimoto (1977) 首次在实验室条件下 (2.9~7.7 GPa 和 800~1 000℃) 合成粒硅镁石和斜硅镁石, 并研究了它们的稳定域。Wunder (1998) 也在 MSH 体系下做了实验, 研究粒硅镁石和斜硅镁石的稳定域, 该可逆实验与 Yamamoto 和 Akimoto (1977) 的实验相比, 粒硅镁石的稳定域没有太大变化, 而斜硅镁石的稳定域扩大到更低的温度和压力 (图 1)。Engi 和 Lindsley (1980) 利用天然的钛斜硅镁石 (Malenco, Italy) 在 0.2~2.4 GPa 和 480~800℃ 的实验条件下研究钛斜硅镁石的分解反应: 钛斜硅镁石 = 橄榄石 + 钛铁矿 + 水, 得到了钛斜硅镁石的分解曲线 (图 1), 并发现 F 的加入可以将钛斜硅镁石的稳定域推到较高的温度, 可能到深部地幔条件下的温度。同时, 该实验在 590℃ 和 2.4 GPa 的条件下合成了钛粒硅镁石。Weiss (1997) 使用天然钛斜硅镁石进行分解实验, 压力上限为 6.0 GPa, 得到的实验结果与 Engi 和 Lindsley (1980) 相似 (图 1)。在 MSH 体系中, 斜硅镁石和粒硅镁石稳定在高温区域, 低于 600℃ 则不出现。但是在自然界中, 这两种矿物的含 Ti 变种出现在低于 600℃ 的地质环境 (Shen *et al.*, 2015)。由此推测, Ti 的加入使斜硅镁石和粒硅镁石的稳定域向低温低压方向迁移。

综上所述, 为了探索钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的稳定域, 学者们从研究天然样品到实验室合成实验都做出了努力, 但是结论不尽相同, 这就使得对这两种矿物的稳定域的认识更加模糊不清。自然界中, McGetchin 等 (1970) 在金伯利岩中发现了钛粒硅镁石, 认为该金伯利岩形成于 50~150 km 深度, ~1 000℃ 条件, 并认为钛粒硅镁石是上地幔中主要的挥发分的载体。Aoki 等 (1976) 认为钛粒硅镁石和钛斜硅镁石可以从 100 km 和 1 000℃ 条件下的岩浆中结晶出来。但是, Trommsdorff 和 Evans (1980) 通过研究天然样品, 认为在地壳压力范围内 (<1.5 GPa), 不含 F 的钛斜硅镁石的稳定域包含在叶蛇纹石的稳定域 (不超过 680~700℃) 内, 这与 Engi 和 Lindsley (1980) 的实验结果是一致的; 但是在高压条件下

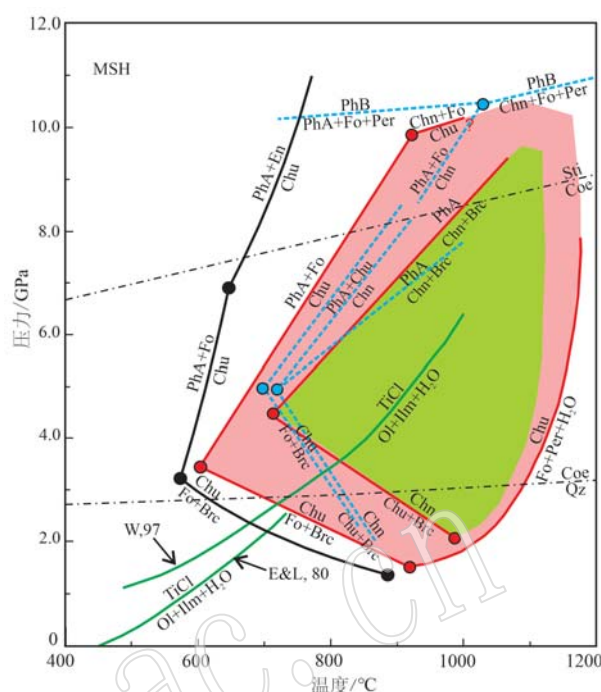


图 1 MSH 体系中斜硅镁石和粒硅镁石的稳定域 (据申婷婷等, 2016)

Fig. 1 Stability field of clinohumite and chondrodite in the MSH system (after Shen Tingting *et al.*, 2016)

黑色实线代表 MSH 体系下 Perplex 计算的结果; 红色实线代表 Wunder (1998) 的实验结果; 蓝色虚线代表 Yamamoto 和 Akimoto (1977) 的实验结果; 绿色实线分别代表 Engi 和 Lindsley (1980) (E&L, 80) 和 Weiss (1997) (W, 97) 的实验结果。根据 Wunder (1998) 的实验结果, 绿色区域代表粒硅镁石的稳定域; 粉色区域代表斜硅镁石的稳定域; 符号缩写见正文

the black solid lines represent the results calculated using Perplex in the MSH system; the red lines represent the experimental results from Wunder (1998); the blue dotted lines represent the experimental results from Yamamoto and Akimoto (1977); the green solid lines represent the decomposition reaction of Ti-clinohumite and the experimental results that are from Engi and Lindsley (1980) (E&L, 80) and Weiss (1997) (W, 97); the green area represents the stability field of chondrodite and the pink area represents the stability field of clinohumite; mineral abbreviations are indicated in the text

(1.5~2.5 GPa), 钛粒硅镁石稳定范围扩大, 可以稳定到叶蛇纹石的稳定域之外。Shen 等 (2015) 利用天然钛粒硅镁石和钛斜硅镁石做了高压实验, 得出了钛粒硅镁石的最低稳定压力为 2.6 GPa (550℃), 并得到了超基性岩变质演化的 p - T 格子 (图 2)。本文再次研究该实验样品, 得到一些新的发现, 并验证了之前的研究结果。

文中使用的矿物缩写代号为: Atg—叶蛇纹石; Al-Atg—高铝叶蛇纹石; Alm—铁铝榴石; Brc—氢氧镁石; Chl—绿泥石; Chn—粒硅镁石; Chu—斜硅

囊中。将胶囊口和接近口的内壁处理干净,确保没有样品附着,然后用电弧焊封闭胶囊的另一端。装入样品前后分别称取胶囊的质量,从而得到实际装入的样品量。将制成的胶囊先放入 MgO 管内,后放入石墨管内,再套入 NaCl 制成的管内,最后外层包裹聚四氟乙烯薄膜,放入高压腔内。

实验的温压范围为 600~750℃ 和 2.5~5.5 GPa,每个实验持续 168 h。压力直接从承载压计算得到,可以精确到 0.1 GPa,温度通过 Type B thermocouples (Pt₉₄Rh₆/Pt₇₀Rh₃₀) 控制,可以精确到 10℃。实验的淬火过程是快速将压力卸载掉,然后温度降低到 200℃ 以下,以上过程在 10 s 内完成。具体的描述见 Herman 等(2005)和 Shen 等(2015)。实验样品取出后将胶囊制成样品靶,抛光喷碳,以待分析测试。

扫描电镜和能谱 (SEM+EDS) 测试工作在中国地质科学院成矿作用与资源评价国家重点实验室完成。扫描电镜型号为 JSM-IT500(日本电子),能谱型号为 JEOL-EX-74600U4L2Q,分辨率为 3.0 nm,加速电压为 13 kV,最大放大倍数为 300 万倍,元素探测范围为 Be(4)~U(92)。

电子探针显微分析仪 (EPMA) 型号为 JEOL 公司的 JXA-8100(日本电子),分析参数:加速电压 15 kV,束流 2×10^{-8} A,摄谱时间 10 s,束斑 5 μm, ZAF 校正, SPI 组合标样校正。

2 实验结果

2.1 岩相学特征

为了方便阅读,将实验中可能发生的变质反应和矿物结构关系整理成表 2。

压力 2.5 GPa、温度 620℃ 的样品 D1512 中,初始物质中的氢氧镁石 (Brc) 已经消失,发生了变质反应: 叶蛇纹石 + 氢氧镁石 = 橄榄石 + 水 (图 2)。明显观察到钛斜硅镁石和橄榄石边部生长了次生橄榄石边 (图 3a、3b); 有的橄榄石周围生长了钛斜硅镁石的边 (图 3c), 这些次生边看起来多孔, 形状不规则。样品中钛斜硅镁石和橄榄石的含量明显增多, 钛粒硅镁石的含量减少, 未检测到钛铁矿, 推测钛粒硅镁石发生分解形成钛斜硅镁石, 钛元素转移到钛斜硅镁石中。叶蛇纹石发生部分脱水分解反应产生少量绿泥石。温度 700℃ 的样品 C4420 中, 叶蛇纹石发生完全脱水反应: 叶蛇纹石 = 橄榄石 + 斜方辉石 + 绿泥石 + 水。样品中, 橄榄石的含量很高, 斜方辉石的颗

粒粗大, 钛斜硅镁石以斑块状出现在橄榄石或者斜方辉石中, 钛粒硅镁石完全消失, 出现了新的含钛矿物相金红石 (图 3d、3e、3f)。钛斜硅镁石基本不以单独矿物相存在, 说明温度升高后钛斜硅镁石也开始消减。在温度 750℃ 的样品 C4474 中, 橄榄石中的钛斜硅镁石斑块明显减小, 有的仅以小的片晶存在。斜方辉石颗粒变小, 多呈棒状, 说明发生了快速的脱水反应, 未见钛粒硅镁石, 金红石仍存在, 可能发生了如下反应: 钛粒硅镁石/钛斜硅镁石 + 斜方辉石 = 橄榄石 + 金红石 + 水 (图 3g、3h、3i)。上述 3 个不同温度的高压实验结果说明, 在 2.5 GPa 的压力条件下, 钛粒硅镁石不稳定, 逐渐发生分解形成钛斜硅镁石或橄榄石。而且温度越高, 钛粒硅镁石越容易分解。700~750℃ 条件下, 钛斜硅镁石也开始减少, 残留的钛斜硅镁石以斑块或者片晶出现在橄榄石中, 并且随着温度升高, 斑块或者片晶逐渐缩小, 分解后产生的 TiO₂ 形成金红石。

压力 3.0 GPa 条件下进行的高压实验只有 1 个样品 D1526 (650℃) (图 4), 样品的状态与样品 D1512 (620℃, 2.5 GPa) 很相似: 钛斜硅镁石的边部生长了不规则形状的橄榄石包边 (图 4b); 有的橄榄石边部也生长了类似的次生橄榄石 (图 4c); 高钛斜硅镁石边部生长低钛斜硅镁石 (图 4d), 代表了低温条件下, 新生成的钛斜硅镁石或者橄榄石附着已有矿物边部生长。样品中没有检测到钛铁矿, 相比较于初始样品, 目测钛斜硅镁石的含量明显增加, 钛粒硅镁石含量没有太大变化, 因此认为, 这个温压条件下, 钛铁矿和橄榄石反应生成了钛斜硅镁石, 而钛粒硅镁石含量没有发生明显变化, 无法判断是否发生了解析或者生成反应。

压力 3.5 GPa、温度 600℃ 的样品 C4408 中, 叶蛇纹石发生部分脱水分解, 观察到钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石有互生的现象。钛粒硅镁石生长橄榄石或者钛斜硅镁石次生边, 或者钛斜硅镁石生长橄榄石次生边, 这些次生边也呈现出多孔不规则的特征 (图 5a、5b)。高钛的钛斜硅镁石边部发育低钛的钛斜硅镁石 (图 5c)。部分橄榄石边部也会生长低钛的钛斜硅镁石 (图 5a)。观察到钛铁矿生成钛粒硅镁石的反应发生 (图 5c)。温度 650℃ 的样品 C4429 中, 叶蛇纹石仍旧发生部分脱水分解反应, 钛斜硅镁石的橄榄石次生边变大, 钛斜硅镁石开始以斑块状出现在橄榄石中 (图 5d)。钛铁矿与橄榄石反应形成钛斜硅镁石或者钛斜硅镁石和钛粒硅镁石

表2 实验结果及其中橄榄石、钛斜硅镁石和钛硅镁石的结构关系

Table 2 The experimental results and the structural relationships of olivine, TiCl and TiCh

序号	实验名称	实验条件	发生的变质反应	矿物组合变化(+为增加;-为减少)	Ol、TiCl 和 TiCh 的结构关系
1	D1512	2.5 GPa, 620°C	1. 叶蛇纹石部分脱水分解反应: $\text{Atg} + \text{Br} = \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCh} = \text{TiCl} + \text{Ilm} + \text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{Ol} + \text{Ilm} = \text{TiCl}$	TiCh(-), TiCl(+), Ol(+), Atg(-), Chr, Chl(少)	1. TiCl 和 Ol 边缘都生长了 Ol 次生边, 次生边多孔, 形状不规则; 2. TiCh 减少, TiCh 边缘转变为 TiCl; 3. Ol 边缘生长 TiCl 次生边
2	C4420	2.5 GPa, 700°C	1. 叶蛇纹石完全脱水反应: $\text{Atg} = \text{Ol} + \text{Opx} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCh} = \text{TiCl} + \text{Rt} + \text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{TiCl} = \text{Ol} + \text{Rt} + \text{H}_2\text{O}$ (开始发生)	TiCl(+), Ol(+), Opx(+), Chr, Chl(多), Rt	1. TiCl 以斑块状包裹于 Ol 和 Opx 中, 基本不以单独矿物相存在; 2. TiCh 消失
3	C4474	2.5 GPa, 750°C	1. 叶蛇纹石完全脱水反应: $\text{Atg} = \text{Opx} + \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCh} = \text{TiCl} + \text{Rt} + \text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{TiCl} + \text{Opx} = \text{Ol} + \text{Rt} + \text{H}_2\text{O}$ (部分发生)	TiCl(+), Ol(+), Opx(+), Chr, Chl(多), Rt	1. TiCl 在 Ol 中的斑块变小, 有的以片晶出现; 2. TiCh 消失
4	D1526	3.0 GPa, 650°C	1. 叶蛇纹石部分脱水分解反应: $\text{Atg} + \text{Br} = \text{Ol} + \text{Al} - \text{Atg} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{Ol} + \text{Ilm} = \text{TiCl}$	TiCh(+), TiCl(+), Ol(+), Atg(-), Chr, Al-Atg	1. TiCl 和 Ol 边缘都生长了 Ol 次生边, 形状不规则; 2. TiCh 含量变化不明显; 3. 高钛 TiCl 边缘生长低钛 TiCl
5	C4408	3.5 GPa, 600°C	1. 叶蛇纹石部分脱水分解反应: $\text{Atg} + \text{Br} = \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCl} + \text{Br} + \text{Ilm} = \text{TiCh}$	TiCh(+), TiCl(+), Ol(+), Atg(-), Ilm(-), Chr, Chl	1. TiCh 边缘生长 Ol 或 TiCl 次生边, 次生边多孔不规则; 2. TiCl 边缘生长 Ol 次生边; 3. Ol 边缘生长低钛 TiCl; 4. 高钛 TiCl 边缘生长低钛 TiCl; 5. TiCh 生长于 Ilm 边缘
6	C4429	3.5 GPa, 650°C	1. 叶蛇纹石部分脱水分解反应: $\text{Atg} + \text{Br} = \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCl} + \text{Br} + \text{Ilm} = \text{TiCh}$; 3. $\text{Ol} + \text{Ilm} = \text{TiCl}$	TiCh(+), TiCl(+), Ol(+), Atg(-), Ilm(-), Chr, Chl(少)	1. TiCl 以斑块包裹于 Ol 中; 2. TiCh 与 TiCl 一起生长于 Ilm 边缘
7	C4428	3.5 GPa, 700°C	1. 叶蛇纹石完全脱水反应: $\text{Atg} = \text{Opx} + \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCh} + \text{Opx} = \text{TiCl} + \text{H}_2\text{O}$	TiCh(-), TiCl(+), Ol(+), Opx(+), Chr, Chl, Rt	1. TiCl 以斑块包裹于 Ol 中, 但是斑块在缩小; 2. TiCh 与 TiCl 一起生长于 Ilm 边缘
8	C4478	4.5 GPa, 600°C	1. 叶蛇纹石部分脱水分解反应: $\text{Atg} + \text{Br} = \text{Ol} + \text{Al} - \text{Atg} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCl} + \text{Br} + \text{Ilm} = \text{TiCh}$; 3. $\text{Ol} + \text{Ilm} = \text{TiCl}$	TiCh(+), TiCl(+), Ol(+), Atg(-), Chr	1. TiCl 边缘生长 TiCh; 2. TiCl 生长 Ol 次生边; 3. Ol 边缘生长 TiCl; 4. 高钛 TiCl 边缘生长低钛 TiCl
9	C4442	4.5 GPa, 650°C	部分叶蛇纹石完全脱水反应: $\text{Atg} = \text{Opx} + \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$	TiCh(少), TiCl(+), Ol(+), Atg(-), Opx(+), Chr, Chl	1. TiCl 以片晶包裹于 Ol 中; 2. 高钛 TiCl 边缘生长低钛 TiCl; 3. TiCh 减少
10	C4434	4.5 GPa, 700°C	1. 叶蛇纹石完全脱水反应: $\text{Atg} = \text{Opx} + \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCh} + \text{Opx} = \text{Ol} + \text{Rt} + \text{H}_2\text{O}$	TiCh(少), TiCl(+), Ol(+), Opx(+), Chr, Chl, Rt	1. TiCl 以片晶包裹于 Ol 中, 片晶缩小; 2. 高钛 TiCl 边缘生长低钛 TiCl; 3. TiCh 减少
11	UHPPC245	5.5 GPa, 700°C	1. 叶蛇纹石完全脱水反应: $\text{Atg} = \text{Opx} + \text{Ol} + \text{Chl} + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{TiCh} + \text{Opx} = \text{TiCl} + \text{Ol} + \text{Rt} + \text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{Chl} + \text{Opx} = \text{Grt} + \text{Ol} + \text{H}_2\text{O}$	TiCl(+), Ol(+), Opx(+), Chr, Grt	1. Grt 大斑晶中存在 TiCh, TiCl 和 Ol 包裹体, 且 TiCh 和 TiCl 具有 Ol 包边; 2. 基质中 TiCl 以片晶存在于 Ol 中, 基质中 TiCh 基本消失, 偶尔发现以片晶存在于 Ol 中

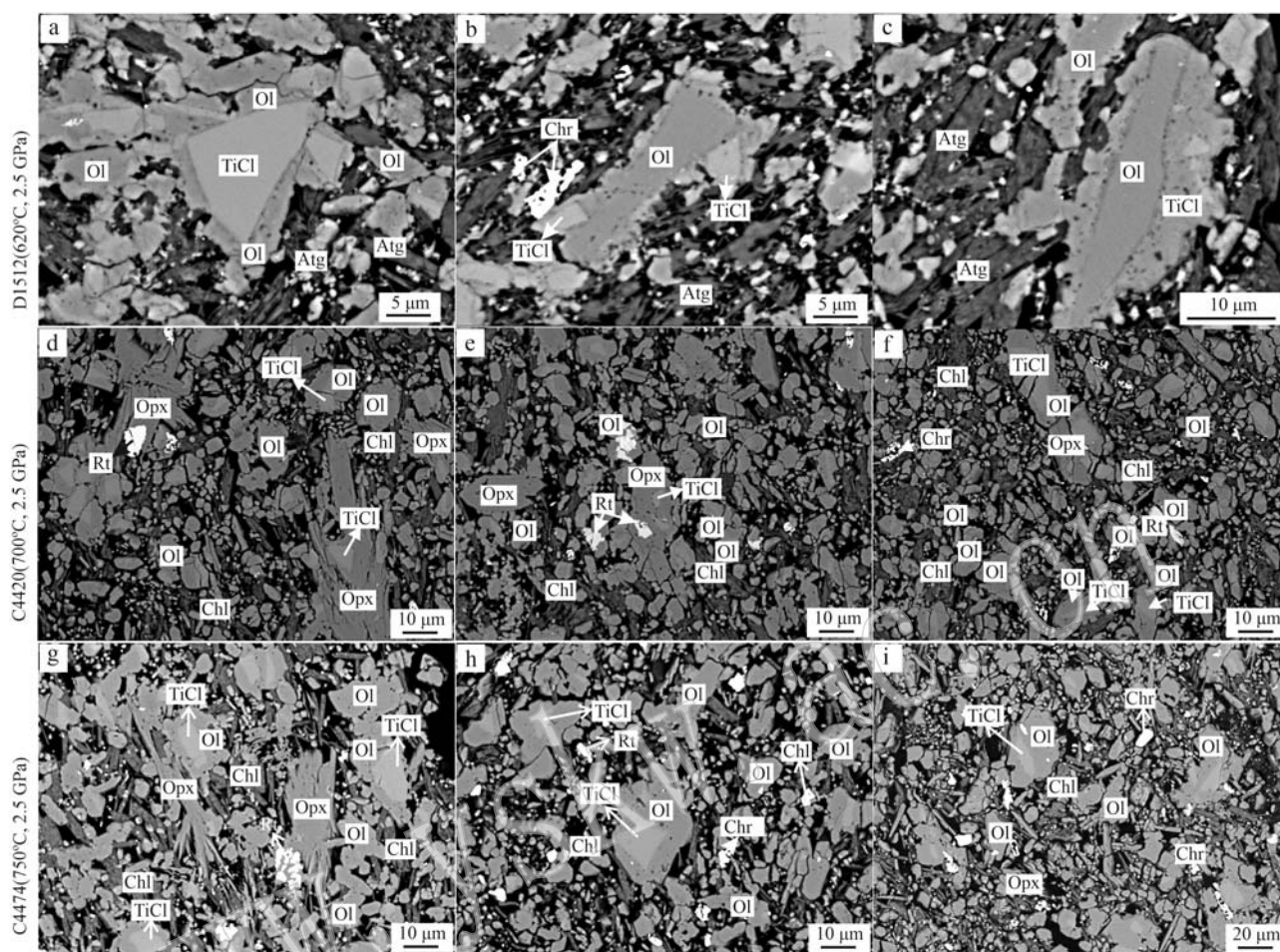


图3 压力 2.5 GPa 不同温度条件下高压实验样品中橄榄石、钛斜硅镁石和钛粒硅镁石的关系
Fig. 3 The relationships of olivine, Ti-clinohumite and Ti-chondrodite in experimental runs at 2.5 GPa with different temperatures

温度 620℃ 的高压实验样品 D1512, 叶蛇纹石发生部分脱水分解反应: a—钛斜硅镁石生长了橄榄石包边; b—橄榄石边部再生了橄榄石次生边, 包裹了钛斜硅镁石; c—橄榄石被钛斜硅镁石包边。温度 700℃ 的高压实验样品 C4420, 叶蛇纹石发生脱水反应后产生矿物组合橄榄石+斜方辉石+绿泥石: d—钛斜硅镁石以包裹体或者残留体出现在橄榄石或者斜方辉石颗粒中间, 富钛矿物出现金红石, 橄榄石、斜方辉石和绿泥石为主要矿物; e—金红石和橄榄石、斜方辉石共生, 钛斜硅镁石以残余体出现在斜方辉石和橄榄石中; f—钛斜硅镁石与橄榄石和斜方辉石的接触关系。温度 750℃ 的高压实验样品 C4474: g, h 和 i 样品中的矿物组合为橄榄石+斜方辉石+绿泥石+金红石, 钛斜硅镁石以斑块或片晶出现在橄榄石或者斜方辉石中

in experimental run D1512 at 620°C, partial dehydration of antigorite occurred: a—Ti-clinohumite rimmed by new formed olivine; b—the olivine rimmed by secondary olivine, and including Ti-clinohumite; c—the olivine rimmed by Ti-clinohumite. in experimental run C4420 at 700°C, antigorite completely dehydration and produces mineral assemblage of olivine+orthopyroxene+chlorite: d—Ti-clinohumite appears as inclusions or residues inside of olivine or orthopyroxene, and rutile appears as titanium-rich mineral, and olivine, orthopyroxene and chlorite are the main minerals; e—rutile associated with olivine and orthopyroxene, and Ti-clinohumite occurs as a residue in orthopyroxene and olivine; f—contact relationship of Ti-clinohumite, olivine and orthopyroxene. in experimental run C4474 at 750°C: the mineral assemblage in the g, h and i is olivine+orthopyroxene+chlorite+rutile, and Ti-clinohumite occurs as patches or lamellae in olivine and orthopyroxene

混合体(图 5e, 5f)。在温度 700℃ 的样品 C4428 中, 叶蛇纹石发生完全脱水分解, 形成了橄榄石+斜方辉石+绿泥石矿物组合。样品中的橄榄石的含量明显高于初始反应物质, 斜方辉石以针状或者棒状出现(图 5g), 钛斜硅镁石以斑块状出现在橄榄石中, 与

C4408(600℃, 3.5 GPa) 相比, 样品 C4428 中钛斜硅镁石的橄榄石生长边变大变致密, 钛斜硅镁石占比逐渐减少(图 5h)。钛铁矿反应生成钛粒硅镁石或者钛斜硅镁石的反应仍旧发生, 而且局部观察到钛铁矿的残余转变成了金红石(图 5i)。实验

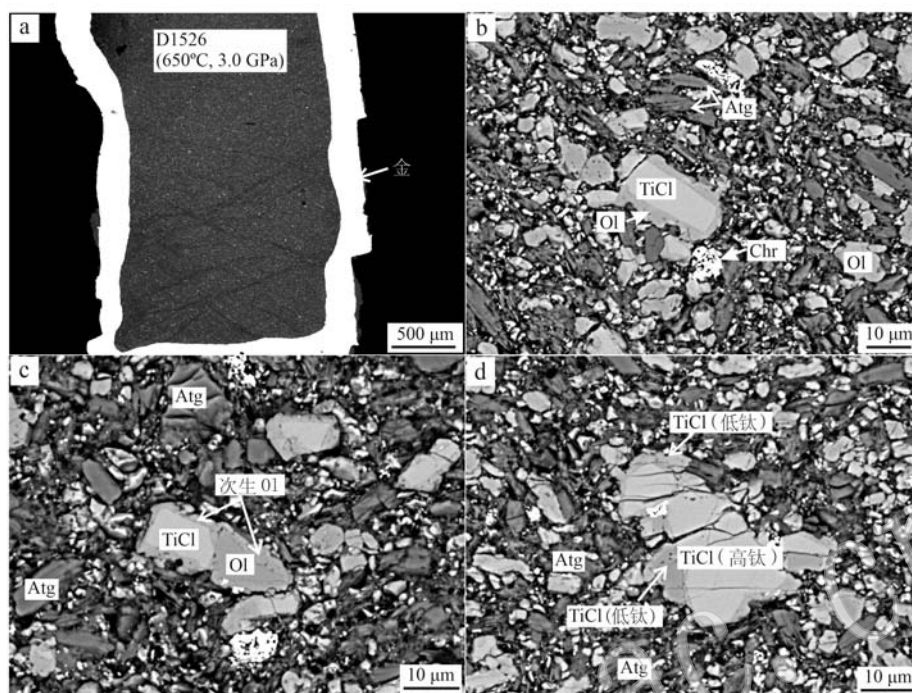


图 4 压力 3.0 GPa、温度 650°C 下样品 D1526 中的矿物组合和结构关系

Fig. 4 The mineral assemblage and structure in run D1526 at pressure of 3.0 GPa and temperature of 650°C

a—样品胶囊的剖面全貌；b—钛斜硅镁石的边部生长了橄榄石次生包边；c—橄榄石和钛斜硅镁石共生，边部都生长了次生橄榄石；
d—高钛斜硅镁石边部生长了低钛斜硅镁石

a—a full profile of the sample capsule; b—Ti-clinohumite rimmed by secondary olivine; c—olivine associated with Ti-clinohumite, and rimmed by secondary olivine; d—the high-Ti-clinohumite rimmed by low-Ti-clinohumite

中,观察到压力 3.5 GPa 的实验 C4408 (600°C)、C4429 (650°C)、C4428 (700°C) 中都出现了钛铁矿反应生成钛粒硅镁石的现象(图 5),说明在该温度条件下钛粒硅镁石至少在 3.5 GPa 压力以上才能稳定存在。而且,温度升高的实验(C4429 和 C4428)中,钛铁矿的反应生成物不仅仅是钛粒硅镁石,而是钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的混合物,或者仅仅是钛斜硅镁石。这说明,温度越高,钛粒硅镁石越不稳定,钛斜硅镁石的稳定范围大于钛粒硅镁石。

压力 4.5 GPa、温度 600°C 的样品 C4478 中,叶蛇纹石发生部分脱水分解。橄榄石与钛斜硅镁石仍存在互生现象,橄榄石与钛斜硅镁石可以互为包边,钛斜硅镁石也可以以单独矿物相存在,还观察到钛斜硅镁石边部生长钛粒硅镁石,或者高钛的斜硅镁石边部生长低钛的斜硅镁石(图 6a、6b、6c)。样品中没有观察到钛铁矿反应生成钛粒硅镁石/钛斜硅镁石的现象,也没有检测到钛铁矿,说明钛铁矿已经完全转变为钛粒硅镁石,钛粒硅镁石在这个压力下稳定存在。温度 650°C 的样品 C4442 中,部分叶蛇纹

石发生了完全脱水分解反应,产生了橄榄石+斜方辉石+绿泥石矿物组合,还有部分叶蛇纹石没有脱水分解,叶蛇纹石与绿泥石共存。样品中生长了大颗粒斜方辉石,还出现了少量单斜辉石。钛斜硅镁石以片晶存在于橄榄石中,有的高钛斜硅镁石边部生长低钛斜硅镁石,检测到钛粒硅镁石,但含量不高(图 6d、6e、6f)。温度 700°C 的样品 C4434 中,叶蛇纹石发生完全脱水分解,所有的叶蛇纹石转变为橄榄石+斜方辉石+绿泥石,在样品中橄榄石的占比最大,新生成的斜方辉石呈细小的针棒状生长在矿物颗粒之间。高钛斜硅镁石生长低钛斜硅镁石边,有的钛斜硅镁石在橄榄石中以片晶的形式存在,且相比较于 C4442,片晶在缩小。观察到新的钛相矿物金红石出现,钛粒硅镁石含量很低,推测发生了反应:钛粒硅镁石+斜方辉石=橄榄石+金红石+水(图 6g、6h、6i)。

压力 5.5 GPa 条件下的实验仅有 1 个样品(UH-PPC245),温度为 700°C,样品中生长了大量的石榴子石斑晶(图 7a)。该实验中叶蛇纹石发生完全脱水分解反应:叶蛇纹石=橄榄石+斜方辉石+绿泥石+

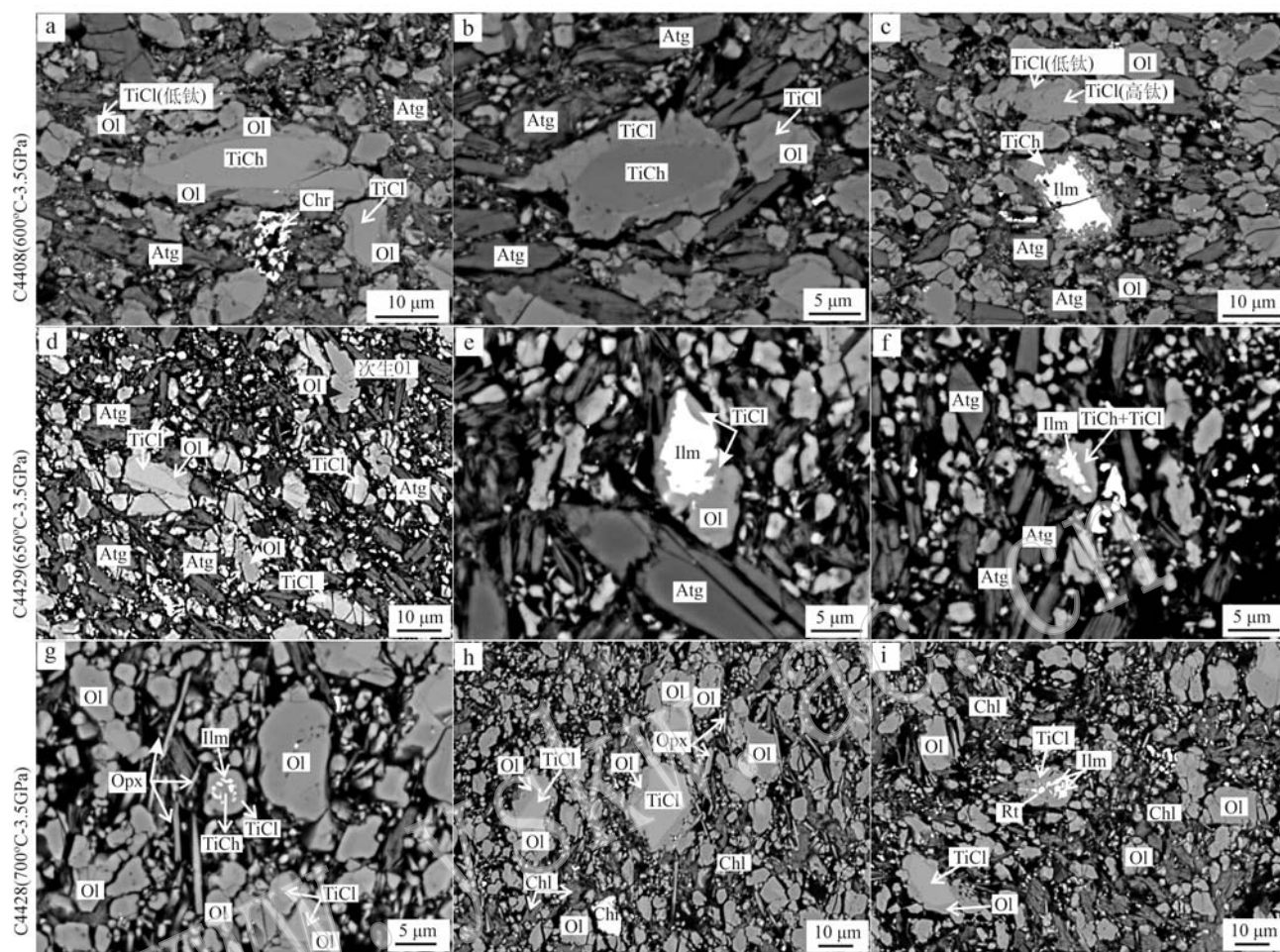


图5 压力3.5 GPa不同温度下高压实验样品中橄榄石、钛斜硅镁石和钛粒硅镁石的关系

Fig. 5 The relationships of olivine, Ti-clinochlore and Ti-chondrodite in experimental runs at 3.5 GPa with different temperatures. 温度600°C的高压实验样品C4408, 叶蛇纹石发生部分脱水分解反应: a—钛粒硅镁石生长了橄榄石包边; b—钛粒硅镁石生长了钛斜硅镁石包边; c—钛铁矿转变为钛粒硅镁石。温度650°C的高压实验样品C4429, 叶蛇纹石发生部分脱水分解反应: d—视域中的矿物组合, 钛斜硅镁石生长橄榄石包边, 橄榄石周围生长次生橄榄石; e—钛铁矿和橄榄石反应生成钛斜硅镁石; f—钛铁矿边缘生长钛粒硅镁石和钛斜硅镁石。温度700°C的高压实验样品C4428, 叶蛇纹石发生完全脱水分解反应, 生成了橄榄石+斜方辉石+绿泥石的矿物组合: g—钛铁矿生成钛粒硅镁石和钛斜硅镁石, 以残余体存在; h—钛斜硅镁石与橄榄石的接触关系; i—钛铁矿生成钛斜硅镁石

in experimental run C4408 at 600°C, the partial dehydration of antigorite occurred: a—Ti-chondrodite rimmed by olivine; b—Ti-chondrodite rimmed by Ti-clinochlore; c—ilmenite transformed to Ti-clinochlore. in experimental run C4429 at 650°C, the antigorite experienced partial dehydration: d—the mineral assemblages, with secondary olivine grow around Ti-clinochlore and olivine; e—Ti-clinochlore grows based on ilmenite and olivine; f—Ti-chondrodite and Ti-clinochlore grown at the rim of ilmenite. in experimental run C4428 at 700°C, the antigorite underwent complete dehydration, resulting in a mineral combination of olivine + orthopyroxene + chlorite; g—ilmenite transformed to Ti-chondrodite and Ti-clinochlore, and existed as residues; h—contact relationship between Ti-clinochlore and olivine; i—ilmenite transformed to Ti-clinochlore

水。由于样品中产生了石榴子石, 而且斜方辉石以针棒状产出, 应该发生了如下反应: 钛粒硅镁石+斜方辉石=钛斜硅镁石/橄榄石+金红石+水, 绿泥石+斜方辉石=石榴子石+橄榄石+水。基质的矿物组合为橄榄石+钛斜硅镁石+斜方辉石+铬铁矿+菱镁矿, 钛斜硅镁石以斑块状或者片晶出现在橄榄石中(图7c、7d), 没有检测到钛粒硅镁石, 菱镁矿的出现可能

是初始样品含有少量的碳酸盐矿物, 在高压下生成了菱镁矿。石榴子石斑晶, 直径可达100 μm, 含有大量包裹体矿物, 包括橄榄石、单斜辉石、钛斜硅镁石、钛粒硅镁石、铬铁矿和菱镁矿。包裹体中的钛斜硅镁石和钛粒硅镁石通常具有橄榄石包边(图7b)。与基质矿物相比, 石榴子石斑晶中的包裹体含有钛粒硅镁石而基质中钛粒硅镁石已经消失, 大量包裹

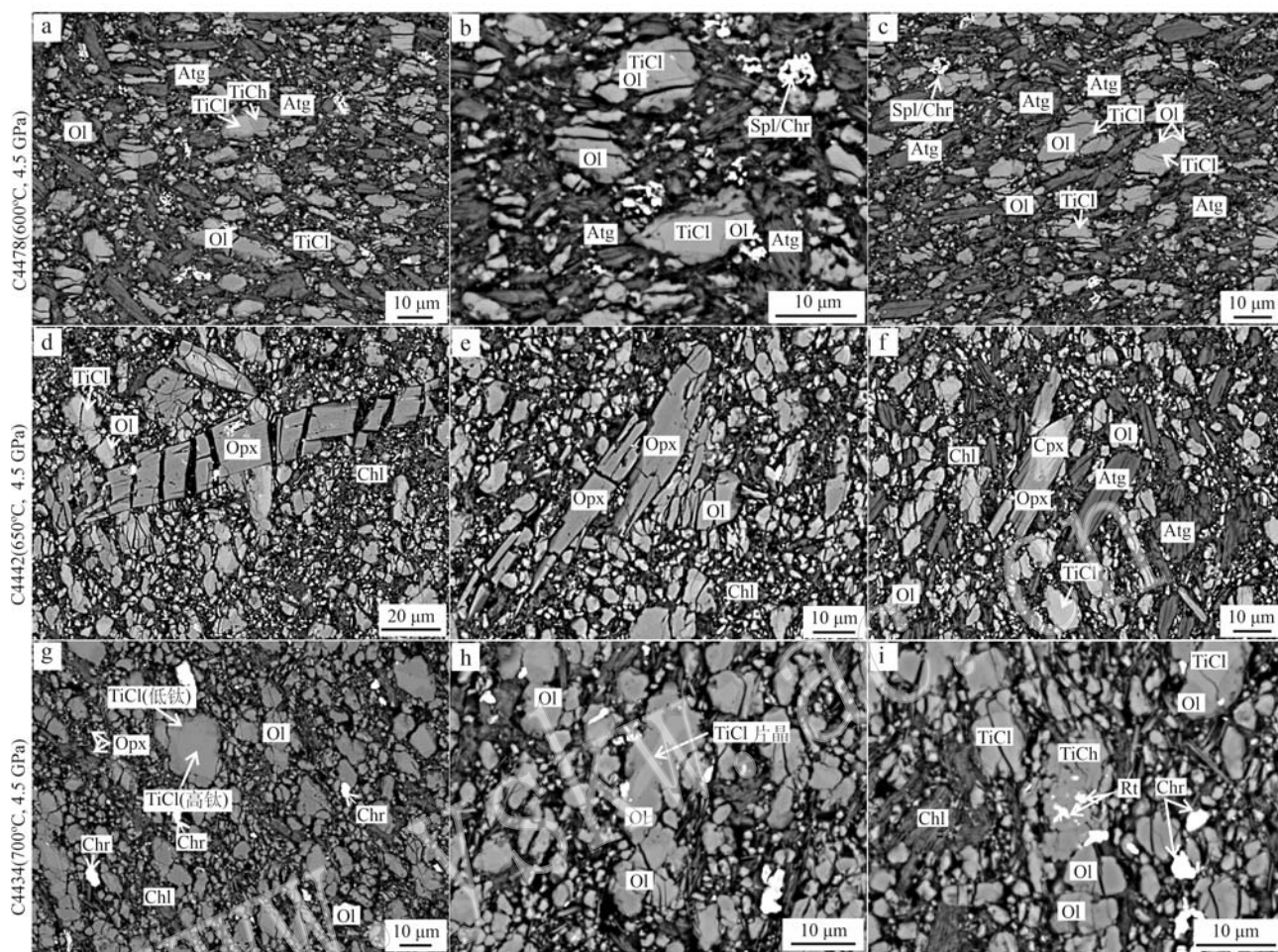


图6 压力4.5 GPa不同温度下高压实验样品中橄榄石、钛斜硅镁石和钛粒硅镁石的关系

Fig. 6 The relationships of olivine, Ti-clinohumite and Ti-chondrodite in experimental runs at 4.5 GPa with different temperatures. 温度600℃的高压实验样品C4478,叶蛇纹石发生部分脱水分解反应:a—样品中的矿物组合关系;b—钛斜硅镁石与橄榄石的接触关系;c—钛斜硅镁石中的钛铁矿包体。温度650℃的高压实验样品C4442,叶蛇纹石发生完全脱水分解反应:d—生成的粗粒斜方辉石;e—视域中的斜方辉石、橄榄石和绿泥石;f—视域中的斜方辉石、单斜辉石、橄榄石、钛斜硅镁石、叶蛇纹石和绿泥石共生。温度700℃的高压实验样品C4434,叶蛇纹石发生完全脱水分解反应:g—高钛的钛斜硅镁石边部生长低钛的钛斜硅镁石;h—橄榄石中的钛斜硅镁石片晶;i—钛粒硅镁石中的钛铁矿残余

in experimental run C4478 at 600°C, the partial dehydration of antigorite occurred: a—mineral assemblage in sample; b—contact relationship between Ti-clinohumite and olivine; c—ilmenite inclusions in Ti-clinohumite. in experimental run C4442 at 650°C, complete dehydration of antigorite occurred: d—coarse-grained orthopyroxene; e—orthopyroxene, olivine and chlorite in the field of view; f—orthopyroxene, clinopyroxene, olivine, Ti-clinohumite, antigorite, and chlorite in the field of view. in experimental run C4434 at 700°C, the antigorite underwent a complete dehydration: g—high Ti clinohumite grow at the rim of low Ti clinohumite; h—Ti-clinohumite lamellae in olivine; i—ilmenite remnants in Ti-chondrodite

体的存在说明石榴子石生长过程非常迅速,将基质中的矿物包裹起来。在后期平衡过程中,基质中的钛粒硅镁石不稳定,分解转变成了钛斜硅镁石或者橄榄石,而包裹体矿物由于石榴子石的保护作用,保存了前期的矿物组合。

2.2 主要矿物化学特征

本次实验主要关注钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石的反应关系及钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的稳

定范围,因此下面的描述主要是针对这几种矿物。另外高压实验UHPPC245(700℃,5.5 GPa)中反应生成了石榴子石,本文也对石榴子石的成分特征做了描述,代表性矿物成分见表3~表7。

(1) 橄榄石、钛斜硅镁石和钛粒硅镁石

橄榄石在所有实验样品中都存在,其 $Mg^{\#}$ [100Mg/(Mg+Fe)]集中在90~92,个别样品中橄榄石的 $Mg^{\#}$ 达到了93~94,与初始反应物中的橄榄石

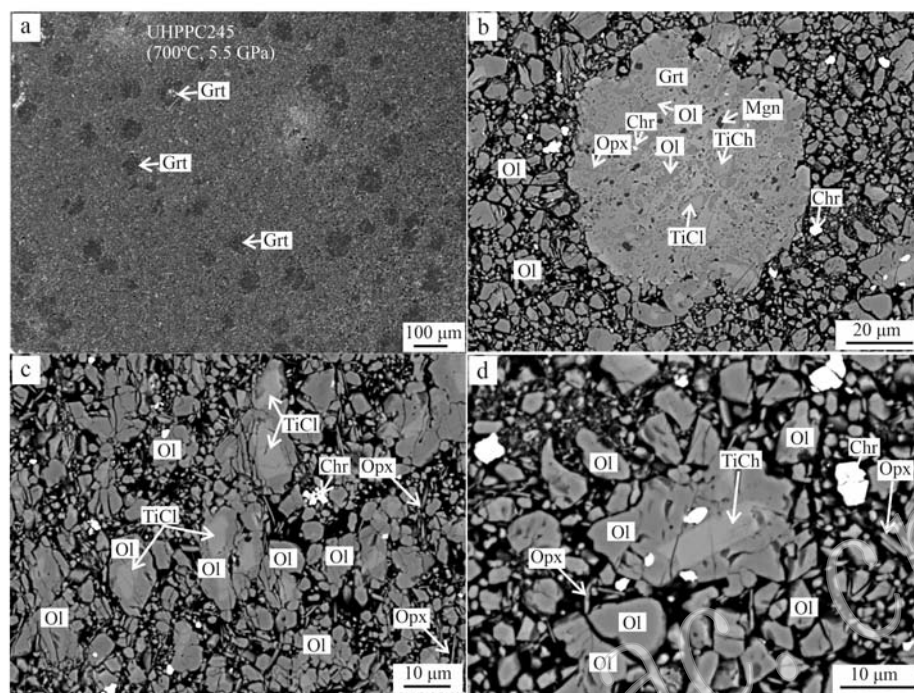


图7 压力5.5 GPa、温度700℃下样品 UHPPC245 中的矿物组合和结构关系

Fig. 7 The mineral assemblage and structure in run UHPPC245 at pressure of 5.5 GPa and temperature of 700℃

- a—大比例尺视域中的石榴子石大斑晶; b—新生成的石榴子石大斑晶,斑晶中含有大量包裹体,如橄榄石、钛粒硅镁石、钛斜硅镁石、菱镁矿和铬铁矿; c—基质中钛斜硅镁石以残余状在橄榄石中; d—基质中橄榄石颗粒中的钛粒硅镁石片晶
- a—garnet prophyroblast in a large-scale field of view; b—newly formed garnet prophyroblast containing a large number of inclusions, such as olivine, Ti-chondrodite, Ti-clinohumite, magnesite and chromite; c—Ti-clinohumite occurring as a residue in the olivine in the matrix; d—Ti-chondrodite lamellae in olivine grain in the matrix

相比(Fo90),具有较高的 $Mg^{\#}$,均为变质橄榄石。

钛斜硅镁石也存在于所有实验样品中,初始物质中的钛斜硅镁石的 TiO_2 含量为5.5%, $Ti(a.p.f.u.)=0.45$, $Mg^{\#}$ 为88,实验过程中重结晶形成的钛斜硅镁石的 TiO_2 含量变化较大(1.08%~5.77%), $Ti(a.p.f.u.)=0.09\sim0.48$, $Mg^{\#}$ 为86~93。所有样品中都出现了高钛斜硅镁石边部生长低钛斜硅镁石的现象,而且核部的高钛斜硅镁石的 TiO_2 含量基本在5%左右, $Ti(a.p.f.u.)\approx0.45$ 。说明此时钛斜硅镁石中的 TiO_2 含量基本达到了饱和。

钛粒硅镁石存在于600~650℃的高压实验样品中,在C4420(700℃,2.5 GPa)和C4474(750℃,2.5 GPa)以及UHPPC245(700℃,5.5 GPa)实验中消失,推测其与斜方辉石发生反应生成了新的矿物相金红石和钛斜硅镁石或者橄榄石。初始反应样品中钛粒硅镁石的 TiO_2 含量为6.8%~8.7%, $Ti(a.p.f.u.)=0.30\sim0.40$, $Mg^{\#}$ 为92,反应新生成的钛粒硅镁石的 TiO_2 含量为6.30%~9.71%, $Ti(a.p.f.u.)=0.28\sim$

0.44, $Mg^{\#}$ 为87~95。值得说明的是,实验样品 UHPPC245(700℃,5.5 GPa)中,基质中的钛斜硅镁石的 TiO_2 含量基本都在5%左右,但是石榴子石包裹体中的钛斜硅镁石的 TiO_2 含量变化很大(1.7%~4.1%, $n=5$)。而钛粒硅镁石仅在石榴子石中以包裹体存在,或者以片晶残存在橄榄石中,不以单独矿物相出现在基质中。这些现象指示基质中的钛斜硅镁石成分达到了平衡状态,而钛粒硅镁石在该温度压力条件下不稳定,发生分解。

(2) 石榴子石

实验样品 UHPPC245(700℃,5.5 GPa)中出现的石榴子石斑晶,其成分端员分子式为 $Alm_{4.17}Sps_{0.2-0.9}Prp_{74-92}Grs_{1-8}$,主要是镁铝榴石成分。Bromiley 和 Pawley(2003)的含Al叶蛇纹石脱水实验中,在压力>5.8 GPa、温度高于650℃的条件下产物中出现了镁铝榴石,对应的反应式为:绿泥石+斜方辉石=镁铝榴石+橄榄石+水,蛇纹岩转变成了石榴子石橄榄岩。这与本次实验结果一致。

表 3 压力 2.5 GPa 不同温度高压实验样品中代表性的钛斜硅镁石、钛粒硅镁石和橄榄石的探针成分数据
Table 3 The representative EMP analyses of TiCl, TiCh and olivine in experiments at 2.5 GPa with different temperatures

实验 矿物名称	D1512(620℃,2.5 GPa)										C4420(620℃,2.5 GPa)										C4474(750℃,2.5 GPa)										<i>w_B</i> /%									
	TiCl					TiCh					TiCl					TiCl					TiCl					TiCl														
	核部	TiCl	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCh	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCl		边部	TiCl	核部	TiCl	边部	TiCl	核部	TiCl	边部
SiO ₂	36.18	36.49	37.79	37.59	33.52	34.88	42.01	40.59	36.74	36.65	36.21	38.27	41.29	39.82	35.84	36.00	37.03	36.92	40.78	40.13																				
TiO ₂	5.22	5.08	2.38	2.56	7.57	7.36	0.03	0.57	4.97	5.46	3.58	2.50	0.00	0.28	5.06	5.33	2.15	3.87	0.05	0.26																				
Al ₂ O ₃	0.01	0.02	1.47	0.45	-	-	0.03	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.09	0.00	0.12	0.11	0.03	0.03																				
Cr ₂ O ₃	0.10	0.09	0.36	0.19	-	-	0.05	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.18	0.12	0.25	0.19	0.12	0.13																				
FeO	12.45	12.39	9.20	10.28	6.23	5.88	9.04	9.51	11.88	12.07	10.50	7.74	9.22	9.29	11.69	11.80	9.29	7.34	9.35	8.70																				
MnO	0.39	0.33	0.19	0.19	0.31	0.44	0.13	0.13	0.47	0.45	0.33	0.00	0.00	0.20	0.45	0.52	0.22	0.21	0.13	0.22																				
MgO	44.32	45.02	45.28	44.03	45.93	49.05	48.15	47.46	45.24	44.59	45.82	49.77	49.31	48.05	44.03	44.04	45.57	47.37	48.12	47.66																				
NiO	0.14	0.16	0.19	0.19	-	-	0.33	0.27	0.22	0.11	0.16	0.33	0.31	0.37	0.19	0.14	0.47	0.19	0.61	0.14																				
总量	98.81	99.58	96.97	95.53	93.74	97.61	99.84	99.33	99.52	99.33	96.60	98.61	100.13	98.27	97.53	97.95	95.10	96.20	99.19	97.27																				
阳离子或 氧离子数*	13	13	13	13	7	7	4	4	13	13	13	13	4	4	13	13	13	13	4	4																				
Si	4.02	4.01	4.19	4.26	2.07	2.05	1.03	1.01	4.03	4.05	4.04	4.11	1.01	0.99	4.02	4.03	4.18	4.10	1.01	1.01																				
Ti	0.44	0.42	0.20	0.22	0.35	0.33	0.00	0.01	0.41	0.45	0.30	0.20	0.00	0.01	0.43	0.45	0.18	0.32	0.00	0.00																				
Al	0.00	0.00	0.19	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00																				
Cr	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00																				
Fe ³⁺	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	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00																				
Fe ²⁺	1.16	1.14	0.85	0.97	0.32	0.29	0.19	0.20	1.09	1.11	0.98	0.69	0.19	0.19	1.10	1.10	0.88	0.68	0.19	0.18																				
Mn	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00																				
Mg	7.33	7.38	7.48	7.43	4.22	4.31	1.77	1.76	7.40	7.34	7.63	7.97	1.80	1.79	7.37	7.35	7.66	7.83	1.78	1.79																				
Ni	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.01	0.00																				
OH	1.13	1.16	1.60	1.56	1.30	1.35	0.00	0.00	1.18	1.09	1.40	1.60	0.00	0.00	1.15	1.10	1.64	1.35	0.00	0.00																				
总和	13	13	13	13	7	7	3	3	13	13	13	13	3	3	13	13	13	13	3	3																				
Mg [#]	86	87	90	88	93	94	90	90	87	87	89	92	91	90	87	87	90	92	90	91																				

* TiCh 和 TiCl 计算基于阳离子, 橄榄石计算基于氧离子, 下同; -表示低于检测限。

表 4 压力 3.0 GPa、650℃ 高压实验样品中代表性的钛斜硅镁石、钛粒硅镁石和橄榄石的探针成分数据

 $w_B/\%$

Table 4 The representative EMP analyses of TiCl, TiCh and olivine in the experiment at 3.0 GPa and 650℃

矿物名称	TiCl	TiCl	TiCl	TiCh	TiCh	TiCh	Ol	Ol	Ol
SiO ₂	38.21	36.29	36.94	33.70	33.33	33.53	41.49	41.64	39.74
TiO ₂	2.95	5.34	2.67	9.71	8.46	8.41	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	6.62	12.14	10.33	5.54	10.77	6.91	9.31	8.95	8.19
MnO	0.35	0.55	0.31	0.60	0.81	0.33	0.24	0.00	0.00
MgO	51.05	44.23	44.05	46.24	43.56	47.03	49.56	49.74	50.34
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总量	99.18	98.55	94.30	95.79	96.93	96.21	100.60	100.33	98.27
阳离子或 氧离子数	13	13	13	7	7	7	4	4	4
Si	4.06	4.04	4.23	2.05	2.04	2.02	1.01	1.01	0.98
Ti	0.24	0.45	0.23	0.44	0.39	0.38	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Fe ²⁺	0.59	1.13	0.99	0.28	0.55	0.35	0.19	0.18	0.15
Mn	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00
Mg	8.08	7.33	7.52	4.19	3.98	4.23	1.79	1.80	1.86
OH	1.53	1.11	1.54	1.11	1.22	1.24	0.00	0.00	0.00
总和	13.00	13.00	13.00	7.00	7.00	7.00	2.99	2.99	3.01
Mg [#]	0.93	0.87	0.88	0.94	0.88	0.92	0.90	0.91	0.92

3 讨论

3.1 钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的温压稳定范围

MSH 体系下的实验结果和 Perplex 计算结果显示 (图 1), 斜硅镁石的稳定域范围为 >1.5 GPa 和 600~1100℃; 粒硅镁石的稳定域下限稍高, 为 >2.0 GPa 和 700~1100℃, 但两者的压力上限都未得到很好的约束。此外, 天然样品中的斜硅镁石或者粒硅镁石多数都含有 Ti 或者 F。实验研究证明, Ti 的加入使斜硅镁石的稳定域向低温低压的方向迁移 (Engi and Lindsley, 1980)。同时, 实验岩石学和野外观察也证明, F 的加入可以使硅镁石矿物稳定到更高的温度条件 (Engi and Lindsley, 1980; Weiss, 1997; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005, 2009; Hermann *et al.*, 2007)。对于天然样品中钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的稳定域问题, Shen 等 (2015) 通过高压实验得出钛粒硅镁石的稳定压力 >2.6 GPa (550℃), 稳定温度 <750℃, 并根据实验结果和 Schreinemaker 法则得到了含钛斜硅镁石和钛粒硅镁石的超基性岩的岩石成因格子 (图 2)。虽然钛粒硅镁石的压力上限没有很好的确定, 但是 5.5 GPa 的高压实验 UHP-PC245 (700℃) 中观察到基质中并不存在钛粒硅镁

石, 说明在这个压力下钛粒硅镁石已经分解消失。由于分析测试仪器的进步, 本文再次研究 Shen 等 (2015) 中的高压实验样品时, 发现了很多细节的结构特征, 特别是橄榄石、钛斜硅镁石和钛粒硅镁石的接触关系, 更好地验证了钛粒硅镁石的温压稳定范围。

压力 3.5 GPa 条件下 3 个温度的高压实验中, C4408 (600℃)、C4429 (650℃)、C4428 (700℃) 中都出现了钛铁矿反应生成钛粒硅镁石的现象 (图 5、图 8), 在高温的 C4408 和 C4429 实验中钛铁矿的生成物中有钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的混合物, 这说明温度升高, 不利于钛粒硅镁石的稳定。3.0 GPa 的实验 D1526 (650℃) 中并未明显看出钛粒硅镁石是生成还是消耗 (图 4)。而 2.5 GPa 的实验 D1512 (620℃)、C4420 (700℃) 和 C4474 (750℃) 中明显观察到钛粒硅镁石分解产生钛斜硅镁石, 含量减少 (图 3)。因此, 600~650℃ 条件下, 钛粒硅镁石至少在 3.0~3.5 GPa 以上才能稳定存在, 而且受温度的影响, 温度越高钛粒硅镁石稳定的压力也越高, 在 *p-T* 相图上, 钛粒硅镁石生成的反应曲线应该为左倾曲线 (图 8)。因此, Shen 等 (2015) 得出在 550℃ 条件下, 钛粒硅镁石稳定存在的压力 >2.6 GPa 的结论是合理的。4.5 GPa 的 3 个实验 C4478 (600℃)、C4442 (650℃)、

表 5 压力 3.5 GPa 不同温度高压实验样品中代表性的钛斜硅镁石、钛粒硅镁石和橄榄石的探针成分数据

矿物名称	C4408(600℃, 3.5 GPa)								C4429(650℃, 3.5 GPa)								C4428(700℃, 3.5 GPa)									
	TiCl	TiCl	TiCl	TiCh	TiCh	OI	Yellow OI		TiCl	TiCl	TiCl	TiCh	TiCh	OI	OI		TiCl	TiCl	TiCl	TiCh	TiCh	OI	Yellow OI			
	核部				TiCl边部					核部				TiCl边部					核部				TiCl边部			
SiO ₂	36.33	35.91	36.70	33.06	33.12	41.66	40.35		36.54	34.92	39.53	33.44	33.40	41.33	40.79		35.74	36.55	36.10	34.44	32.93	41.28	41.44			
TiO ₂	5.13	4.65	3.89	8.74	8.09	0.00	0.52		5.50	5.04	1.17	7.48	7.88	0.00	0.00		5.27	5.24	4.55	7.24	7.99	0.00	0.32			
Al ₂ O ₃	0.00	0.38	0.28	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	0.00	0.00	0.00			
Cr ₂ O ₃	0.25	0.21	0.27	0.41	0.33	0.00	0.59		0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00		0.19	0.00	0.45	0.00	0.21	0.00	0.00			
FeO	9.00	11.25	10.46	7.62	9.15	9.25	10.72		12.04	11.97	9.98	6.94	6.90	9.34	10.39		11.28	11.73	10.86	8.75	8.01	8.83	6.68			
MnO	0.22	0.50	0.30	0.31	0.56	0.00	0.13		0.47	0.52	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00		0.51	0.44	0.26	0.33	0.28	0.12	0.14			
MgO	48.09	44.24	45.73	45.58	44.30	49.14	48.04		44.19	42.90	45.84	47.11	46.65	49.76	48.50		43.25	44.41	44.21	45.55	44.74	49.63	51.08			
NiO	0.00	0.00	0.35	0.36	0.35	0.00	0.32		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.34	0.45	0.00	0.00	0.44			
总量	99.02	97.32	97.98	96.08	96.17	100.05	100.92		98.89	95.38	96.57	95.26	95.06	100.53	99.71		96.24	98.37	96.77	96.76	94.16	99.86	100.10			
阳离子或 氧离子数	13	13	13	7	7	4	4		13	13	13	7	7	4	4		13	13	13	7	7	4	4			
Si	3.94	4.02	4.06	2.02	2.03	1.02	0.99		4.05	4.01	4.39	2.03	2.04	1.00	1.00		4.07	4.07	4.07	2.08	2.04	1.01	1.00			
Ti	0.42	0.39	0.32	0.40	0.37	0.00	0.01		0.46	0.44	0.10	0.34	0.36	0.00	0.00		0.45	0.44	0.39	0.33	0.37	0.00	0.01			
Al	0.00	0.05	0.04	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	0.00	0.00	0.00			
Cr	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01		0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00		0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00			
Fe ³⁺	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	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Fe ²⁺	0.82	1.05	0.97	0.39	0.47	0.19	0.22		1.12	1.15	0.93	0.35	0.35	0.19	0.21		1.07	1.09	1.02	0.44	0.42	0.18	0.14			
Mn	0.02	0.05	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00		0.04	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00		0.05	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00			
Mg	7.78	7.38	7.53	4.14	4.04	1.79	1.75		7.30	7.35	7.58	4.26	4.24	1.80	1.78		7.34	7.36	7.43	4.11	4.14	1.81	1.84			
Ni	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01			
OH	1.16	1.22	1.35	1.20	1.26	0.00	0.00		1.08	1.13	1.80	1.32	1.28	0.00	0.00		1.10	1.12	1.23	1.34	1.25	0.00	0.00			
总和	13	13	13	7	7	3	3		13	13	13	7	7	3	3		13	13	13	7	7	3	3			
Mg [#]	90	88	89	91	90	90	89		87	86	89	92	92	90	89		87	87	88	90	91	91	93			

$w_i/\%$

表 6 压力 4.5 GPa 不同温度高压实验样品中代表性的钛斜硅镁石、钛粒硅镁石和橄榄石的探针成分数据
Table 6 The representative EMP analyses of TiCl, TiCh and olivine in experiments at 4.5 GPa with different temperatures

矿物名称	C4478(600°C, 4.5 GPa)						C442(650°C, 4.5 GPa)						C4434(700°C, 4.5 GPa)					
	TiCl		TiCh		Ol		TiCl		TiCh		Ol		TiCl		TiCh		Ol	
	核部	边部	核部	边部	核部	边部	核部	边部	核部	边部	核部	边部	核部	边部	核部	边部	核部	边部
SiO ₂	36.23	36.87	33.80	33.25	41.20	39.93	36.34	36.34	36.34	36.73	33.66	41.47	40.74	37.09	37.29	34.76	33.40	41.13
TiO ₂	5.00	3.65	8.45	6.92	0.00	0.45	5.38	5.22	5.22	4.82	7.63	0.06	0.71	5.30	3.98	8.71	9.35	0.07
Al ₂ O ₃	0.02	0.08	0.05	0.10	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.08	0.05	0.02	0.00	0.00	0.04	0.04
Cr ₂ O ₃	0.08	0.18	0.18	0.21	0.15	0.29	0.12	0.03	0.29	0.07	0.31	0.21	0.31	0.10	0.37	0.22	0.09	0.13
FeO	11.78	11.10	6.84	8.38	8.90	9.65	11.05	11.63	10.04	11.94	7.88	9.39	8.99	10.90	8.84	11.19	4.85	8.97
MnO	0.42	0.36	0.39	0.25	0.06	0.13	0.32	0.47	0.31	0.29	0.30	0.10	0.06	0.32	0.24	0.38	0.16	0.01
MgO	44.34	46.08	46.77	45.33	49.92	48.84	44.61	44.65	46.02	44.90	45.73	49.99	49.49	45.76	47.33	45.79	47.27	49.66
NiO	0.02	0.07	0.22	0.23	0.58	0.34	0.17	0.42	0.25	0.15	0.18	0.20	0.14	0.27	0.08	0.06	0.30	0.38
总量	98.00	98.55	96.78	94.80	100.90	99.93	98.08	98.90	97.43	99.06	95.76	101.67	100.57	99.10	98.12	99.31	96.56	100.56
阳离子或 氧离子数	13	13	7	7	4	4	13	13	13	13	7	4	4	13	13	13	7	4
Si	4.04	4.05	2.03	2.04	1.00	0.98	4.04	4.02	4.21	4.05	2.05	1.00	0.99	4.00	4.06	4.08	2.08	1.00
Ti	0.42	0.30	0.38	0.32	0.00	0.01	0.45	0.43	0.18	0.40	0.35	0.00	0.01	0.44	0.33	0.36	0.39	0.01
Al	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01
Fe ³⁺	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	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	1.10	1.02	0.34	0.43	0.18	0.20	1.03	1.08	0.93	1.10	0.40	0.19	0.18	1.00	0.81	1.02	0.24	0.18
Mn	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.03	0.02	0.04	0.03	0.00
Mg	7.37	7.54	4.19	4.15	1.80	1.79	7.40	7.36	7.57	7.38	4.15	1.79	1.80	7.49	7.71	7.47	4.22	1.80
Ni	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
OH	1.16	1.40	1.24	1.36	0.00	0.00	1.10	1.13	1.64	1.20	1.30	0.00	0.00	1.12	1.35	1.29	1.21	0.00
总和	13	13	7	7	3	3	13	13	13	13	7	3	3	13	13	13	7	3
Mg [#]	87	88	92	91	91	90	88	87	89	87	91	90	91	88	91	88	95	91

表 7 压力 5.5 GPa、700°C 高压实验样品中代表性的钛斜硅镁石、钛粒硅镁石、橄榄石和石榴子石的探针成分数据
Table 7 The representative EMP analyses of TiCl, TiCh, olivine and garnet in experiments at 5.5 GPa and 700°C

矿物名称	TiCl	TiCl	TiCl	TiCl	TiCl	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt
	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中	包裹于 Grt 中
SiO ₂	38.14	39.26	36.72	37.14	36.20	41.38	40.80	41.22	41.97	41.16	39.80	41.64	43.71	42.69	42.15	41.85	44.26	42.54	42.22	
TiO ₂	1.73	2.48	4.87	4.46	5.59	0.11	0.33	0.05	0.00	0.05	0.94	0.03	0.17	0.13	0.20	0.26	0.10	0.26	0.26	
Al ₂ O ₃	1.05	2.23	0.07	0.06	0.00	2.12	0.52	2.28	0.00	0.00	0.04	0.00	20.46	19.85	21.77	21.56	19.01	19.48	20.55	
Cr ₂ O ₃	0.40	0.39	0.15	0.19	0.11	0.15	0.43	0.43	0.08	0.17	0.28	0.22	1.78	1.63	2.38	1.93	1.92	2.03	2.06	
Fe ₂ O ₃													5.51	8.18	2.19	2.41	2.16	6.27	3.56	
FeO	8.27	8.40	11.66	10.07	12.46	8.19	7.89	8.23	7.69	7.94	7.80	7.47	2.93	1.77	6.89	8.32	6.54	2.94	4.38	
MnO	0.16	0.16	0.53	0.33	0.44	0.20	0.08	0.06	0.08	0.05	0.12	0.11	0.28	0.26	0.33	0.44	0.17	0.14	0.09	
MgO	46.40	46.06	45.37	46.48	43.96	47.15	48.59	47.09	50.72	50.06	49.64	51.26	26.83	26.57	23.21	20.65	24.68	26.15	25.37	
NiO	0.15	0.19	0.23	0.47	0.19	0.47	0.52	0.25	0.36	0.35	0.32	0.42	0.02	0.18	0.07	0.02	0.00	0.14	0.15	
CaO													0.54	0.81	1.23	3.10	1.30	0.85	0.45	
Na ₂ O													0.15	0.16	0.09	0.16	0.14	0.07	0.10	
K ₂ O													0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
总量	96.30	99.17	99.60	99.20	98.95	99.77	99.16	99.61	100.90	99.78	98.94	101.15	102.38	102.23	100.51	100.70	100.28	100.87	99.19	
阳离子或 氧离子数	13	13	13	13	13	4	4	4	4	4	4	4	12	12	12	12	12	12	12	
Si	4.22	4.25	4.02	4.04	4.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.00	0.98	1.00	2.99	2.94	2.97	2.98	3.11	2.97	2.98	
Ti	0.14	0.20	0.40	0.36	0.47	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Al	0.14	0.28	0.01	0.01	0.00	0.06	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65	1.61	1.81	1.81	1.57	1.60	1.71	
Cr	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.10	0.09	0.13	0.11	0.11	0.11	0.12	
Fe ³⁺													0.28	0.42	0.12	0.13	0.11	0.33	0.19	
Fe ²⁺	0.77	0.76	1.07	0.92	1.15	0.17	0.16	0.17	0.15	0.16	0.16	0.15	0.17	0.10	0.41	0.49	0.38	0.17	0.26	
Mn	0.01	0.01	0.05	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	
Mg	7.65	7.43	7.40	7.54	7.26	1.73	1.79	1.73	1.82	1.82	1.82	1.83	2.73	2.73	2.44	2.19	2.58	2.72	2.67	
Ni	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
OH	1.71	1.60	1.20	1.27	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.09	0.24	0.10	0.06	0.03	
Ca													0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	
Na													0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
K													0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
总和	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	2.96	2.98	2.96	2.99	3.00	3.00	3.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
Mg [#]	91	91	87	89	86	91	92	91	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	
Alm													5.68	3.51	13.74	16.78	12.49	5.80	8.72	
Sps													0.54	0.52	0.68	0.88	0.33	0.27	0.17	
Prp													92.42	93.91	82.44	74.32	83.99	91.77	89.97	
Grs													1.35	2.07	3.15	8.02	3.19	2.16	1.14	

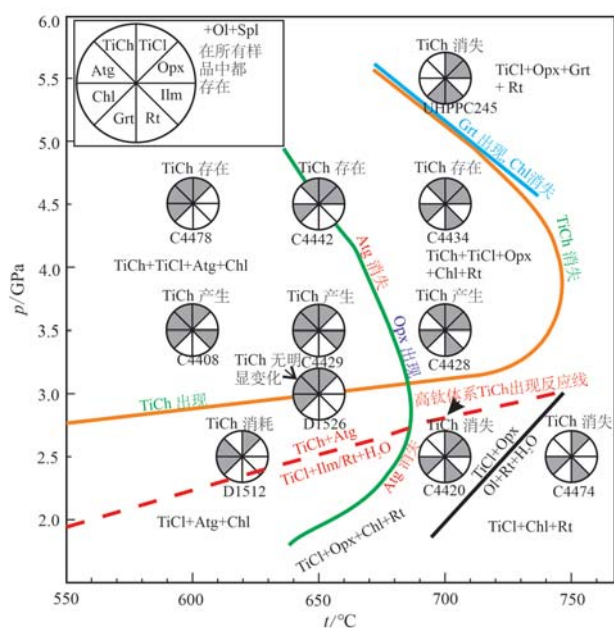


图8 高压实验结果在 p - T 图上的展示(图中标注了不同区域的矿物组合,饼图表明每个实验中的矿物组合,各种线条表示了矿物的大概稳定范围)

Fig. 8 p - T diagram showing the results of the HP experiments (the mineral assemblages are shown in the different fields, the pie charts indicate the minerals found in each experiments, the lines represent the approximate stability field of the minerals)

C4434 (700°C) 中钛粒硅镁石都存在,但是在高温实验 C4434 中,钛粒硅镁石与斜方辉石反应生成了橄榄石和金红石,钛粒硅镁石开始不稳定(图6)。5.5 GPa 的实验 UHPPC245 (700°C) 中基质矿物中已经不存在单独矿物相的钛粒硅镁石,仅在石榴子石的包裹体中存在或者以片晶出现在橄榄石中(图7),说明此条件下钛粒硅镁石不稳定。钛粒硅镁石的稳定域受温度的影响很大,压力 2.5~5.5 GPa 条件下,温度 >700°C,钛粒硅镁石会分解生成钛斜硅镁石或者橄榄石,钛元素进入到新的矿物相金红石中,因此,在正常地温梯度(如 2.5 GPa, 650°C; Syracuse *et al.*, 2010),钛粒硅镁石很难俯冲到很深的地幔,但是在冷俯冲带中,钛粒硅镁石可以稳定存在到很高的压力,从而可以进入地幔深部。全球俯冲带的热结构模型表明,除了一些热俯冲带外,俯冲板片的内部可以保持足够的低温从而使得一些含水矿物能够俯冲到岛弧以下深度(Syracuse *et al.*, 2010)。俯冲板片 Moho 面的平均温度为 $483 \pm 157^\circ\text{C}$ (Syracuse *et al.*, 2010),在该温度条件下,处于俯冲板片内部的蛇纹岩可以保留钛粒硅镁石和钛斜硅镁石到达深部地幔。

整个实验过程中,钛斜硅镁石一直存在,因此没有很好地限定其稳定压力范围,但是在实验 C4474 (750°C, 2.5 GPa) 中观察到钛斜硅镁石开始分解为橄榄石和金红石,因此推断存在反应: 钛斜硅镁石+斜方辉石=橄榄石+金红石+水。钛斜硅镁石以非常小的斑块或者片晶存在于橄榄石中,且含量大大减少(图3g, 3h, 3i)。通过实验观察发现,钛斜硅镁石与橄榄石互生的现象在 2.5~5.5 GPa 和 600~750°C 的温压范围内都是存在的。低温条件下,由于这三类矿物结构的相似性,钛斜硅镁石与橄榄石通常出现互为核边的现象,但是随着温度升高,钛斜硅镁石在橄榄石中的斑块或者片晶逐渐减少,或者在更高温度条件下以晶格缺陷或者晶格点位的形式存在,使得橄榄石含 Ti 和水,从而出现了黄色橄榄石 (Yellow Ol) 和高水含量橄榄石 (Risold *et al.*, 2001; Hermann *et al.*, 2007; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005, 2009; Shen *et al.*, 2014; De Hoog *et al.*, 2014)。钛粒硅镁石的出现与否取决于温压条件,低温低压条件下钛粒硅镁石不稳定,发生分解产生钛斜硅镁石,出现钛斜硅镁石包裹钛粒硅镁石现象;低温高压条件下,钛粒硅镁石发生生成反应,出现钛粒硅镁石生长于钛斜硅镁石的边部的现象;高温条件下,钛粒硅镁石不稳定,以片晶形式存在于橄榄石中。即钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石 3 种矿物的结构关系既是结构相似性的反映,也是温压条件变化的反映。

因此,笔者得出这样的结论: 在正常的地幔橄榄岩成分下(原始地幔 $\text{TiO}_2 = 0.13\%$; Sun and McDonough, 1989; 本次实验 $\text{TiO}_2 = 2.00\%$), 钛粒硅镁石是蛇纹岩化超基性岩发生超高压变质的特征变质矿物。在 TiO_2 含量高的全岩成分体系中,或者局部有钛铁矿存在的体系中,钛粒硅镁石产生的压力要低一些。比如 600°C 条件下,若钛铁矿大量存在,钛粒硅镁石可能在低于 2.5 GPa 条件下形成(图8)。钛粒硅镁石和钛斜硅镁石可以稳定存在于叶蛇纹石完全脱水分解之后,但是温度高于 750°C 条件下,钛粒硅镁石不稳定,在有斜方辉石存在的体系中,首先与斜方辉石反应生成橄榄石与金红石;在没有斜方辉石存在的体系中,在更高温度钛粒硅镁石可自身分解产生橄榄石、钛铁矿/金红石和水。钛斜硅镁石的稳定温度高于钛粒硅镁石,在 2.5 GPa 和 750°C 条件下,钛斜硅镁石与斜方辉石发生分解反应产生橄榄石和金红石。更高压力下钛斜硅镁石的分解温度,本次实验中没有得出,有待于进一步的实验研究。

但是在 5.5 GPa 和 700℃ 的实验 UHPPC245 中, 钛斜硅镁石仍旧存在于石榴子石橄榄岩中, 但是以残余斑块状或者片晶存在于橄榄石中, 处于亚稳定状态 (图 7)。实验结果表明, 钛粒硅镁石稳定的地温梯度低于 750℃/3.5 GPa, 结合全球俯冲带热结构特征, 该温度梯度落入“冷俯冲”范围内。因此, 钛粒硅镁石是冷俯冲蛇纹岩超高压变质的特征变质矿物。

3.2 代表性天然样品中的钛粒硅镁石和钛斜硅镁石

3.2.1 中国西南天山地区

中国西南天山地区, 钛粒硅镁石和钛斜硅镁石出现在蛇纹岩化超基性岩中。该区的蛇纹岩化超基性岩以透镜体产出在含石榴子石石英云母片岩中。蛇纹岩化超基性岩的类型有: 蛇纹岩化方辉橄榄岩、蛇纹岩化异剥橄榄岩、蛇纹岩化纯橄岩和完全蛇纹岩化的蛇纹岩。其中蛇纹岩化方辉橄榄岩和异剥橄榄岩中都普遍存在钛粒硅镁石和钛斜硅镁石。根据岩石学、相平衡模拟, 结合实验岩石学的结果, 得出该蛇纹岩化橄榄岩的峰期变质条件为 510~530℃ 和 $>3.7 \pm 0.7$ GPa (Shen *et al.*, 2015)。钛粒硅镁石的存在表明西南天山蛇纹岩经历了超高压变质作用,

这与相平衡模拟计算利用叶蛇纹石的矿物成分和矿物共生组合得到的温压范围是一致的。岩石中钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石的结构关系与高压实验中观察到的结构关系非常相似。天山的蛇纹岩样品中, 可见钛斜硅镁石以片晶形式出现在橄榄石中 (图 9a、9b) 和钛斜硅镁石包边橄榄石 (图 9c、9d), 这可能与钛斜硅镁石和橄榄石二者结构相似, 容易互生, 二者应该是共生关系; 钛粒硅镁石和钛斜硅镁石以斑块状出现在橄榄石中 (图 9e), 或者钛粒硅镁石边部生长钛斜硅镁石和橄榄石 (图 9f), 代表了钛粒硅镁石和钛斜硅镁石分解为橄榄石。另外, 在天山的样品中, 还观察到钛铁矿生成钛粒硅镁石的反应关系 (图 10), 这与高压实验 3.5 GPa 压力下观察到的现象非常一致。本文的研究再次证明西南天山的蛇纹岩化超基性岩确实经历了超高压变质反应, 而且高压实验过程恰恰模拟了天然样品中的现象。西南天山样品中出现了黄色橄榄石, 这种现象在世界上其他钛硅镁石产出的区域都有报道 (Risold *et al.*, 2001; Hermann *et al.*, 2007; López Sánchez-Vizcaíno *et al.*, 2005, 2009; De Hoog *et al.*, 2014), 说明橄榄

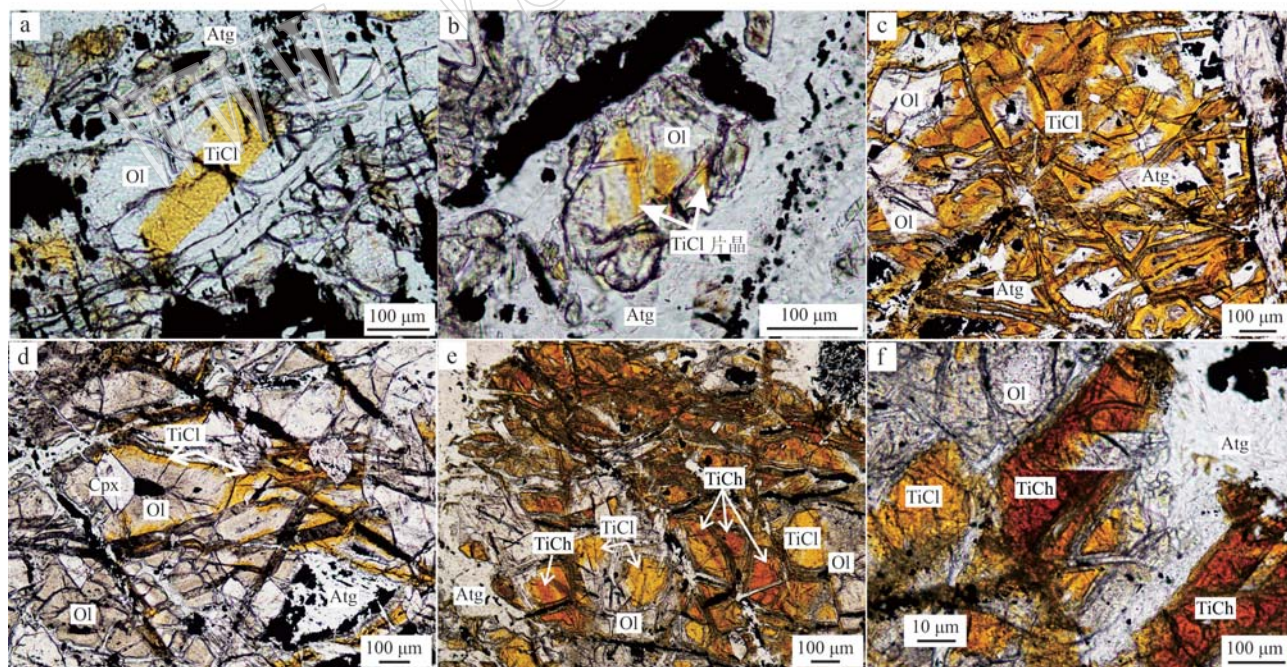


图 9 来自中国西南天山的天然蛇纹岩 (C11107 样品) 中的橄榄石、钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的接触关系 (单偏光)

Fig. 9 The contact relationships of olivine, Ti-chondrodite and Ti-clinohumite in natural serpentinite (sample C11107)

from the southwestern Tianshan, China (plane-polarized light)

a~b—橄榄石中的钛斜硅镁石的片晶; c~d—钛斜硅镁石围绕橄榄石边部生长; e—钛斜硅镁石中的钛粒硅镁石片晶及与橄榄石的接触关系; f—钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石的生长关系

a~b—Ti-clinohumite lamellae in olivine; c~d—Ti-clinohumite grows around the rim of olivine; e—Ti-chondrodite lamellae in Ti-clinohumite and its contact relationship with olivine; f—the growth relationship among Ti-chondrodite, Ti-clinohumite and olivine

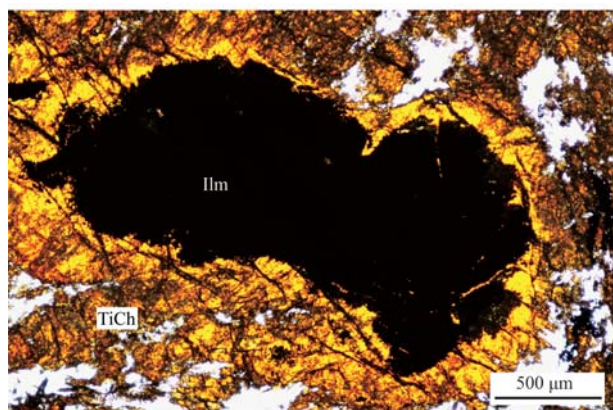


图 10 西南天山蛇纹岩中的钛粒硅镁石和钛铁矿的接触关系(单偏光)

Fig. 10 The contact relationship between Ti-chondrodite and ilmenite in the serpentinite from southwestern Tianshan, China (plane-polarized light)

石中含有少量钛元素是个普遍存在的现象,这种现象在高压实验样品中也被观察到了,几乎所有的实验中都能检测到含少量钛的橄榄石($\text{TiO}_2 < 1.0\%$) (表3~表7)。通过透射电镜研究天山黄色橄榄岩发现,这些橄榄石晶格中含有钛斜硅镁石的晶格条纹(Shen *et al.*, 2014),这说明含钛的橄榄石中的钛是以钛斜硅镁石的晶格形式存在于橄榄石晶格中的。红外辐射测试这些橄榄石,发现其含水量为 $440 \times 10^{-6} \sim 2\,600 \times 10^{-6}$,而且这些水是以钛斜硅镁石或者钛粒硅镁石片晶或者晶格的形式存在于橄榄石中,这可能是高温条件下,水在橄榄岩中的重要存在形式,可以将水带到深部地幔(Shen *et al.*, 2014)。

3.2.2 阿尔卑斯地区(Alps)

在 Alps 地区, Trommsdorff 和 Evans (1980) 提到在 Malenco (Italy) 蛇纹岩中检测到钛粒硅镁石,但并没有给出探针成分。Scambelluri 和 Rampone (1999) 和 De Hoog 等 (2014) 在 Voltri Massif, Liguria (Italy) 蛇纹岩中报道了钛粒硅镁石,但是该钛粒硅镁石生长在经过 Mg 交代的富 Fe-Ti 基性脉体中 (Scambelluri and Rampone, 1999)。不久在 Voltri Massif (Ligurian Italy) 区的 Erro-Tobbio 变质橄榄岩中也报道了钛粒硅镁石的存在,该区通过变质辉长岩确定的温压条件为 600°C 和 2.5 GPa (De Hoog *et al.*, 2014)。Rebay 等 (2012) 在研究 Zermatt-Saas, Western Alps 蛇纹岩中报道了钛斜硅镁石,但是从发表的矿物成分推断也存在钛粒硅镁石。该研究组 Luoni 等 (2018, 2020) 继续研究 Zermatt-Saas 蛇纹岩,识别

出了钛粒硅镁石和钛斜硅镁石,并根据 Shen 等 (2015) 的实验结果,确定了该岩体经历了 UHP 变质,将峰期变质条件从之前确定的不同区域的 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 、 $1.9 \sim 2.2\text{ GPa}$ 和 $580 \sim 660^\circ\text{C}$ 和 $2.3 \sim 2.8\text{ GPa}$ 提高到了 $600 \sim 670^\circ\text{C}$ 和 $2.8 \sim 3.5\text{ GPa}$ (Bucher *et al.*, 2005; Bucher and Grapes, 2009; Zanoni *et al.*, 2016)。

值得注意的一点是,生长于富 Ti 矿物基性岩脉中的钛粒硅镁石不能作为岩石发生超高压变质的标志,因为在富 Ti 体系下,钛粒硅镁石的生成压力为 550°C 和 $\sim 2.0\text{ GPa}$,而且温度越低,压力可能越低。而伴生的榴辉岩确定的温压条件为 1.3 GPa 和 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ (Mottana and Bocchio, 1975; Ernst, 1976; Messiga and Scambelluri, 1991; Scambelluri and Rampone, 1999)。这正说明了含有钛粒硅镁石的富钛脉体并没有经历超高压变质作用,而是由于体系较为富钛,发生如下反应: 钛斜硅镁石+钛铁矿=钛粒硅镁石+叶蛇纹石,产生了钛粒硅镁石(图8)。

3.2.3 3.8 Ga 的西格陵兰地区

世界上古老的 Isua supracrustal belt 有 38 亿年的地质历史,其中的蛇纹岩化纯橄岩中产出钛粒硅镁石和钛斜硅镁石,全岩具有较低的钛含量 ($\text{TiO}_2 = 0.09\%$; Dymek *et al.*, 1988)。该纯橄岩是由蛇纹岩发生变质而成,被认为其原岩来自于亏损地幔,而非基性岩堆晶体 (Friend and Nutman, 2011)。岩石中可以观察到钛斜硅镁石有时以包体形式出现在橄榄石中;钛粒硅镁石以单独矿物出现,或者与钛斜硅镁石形成互生片晶,这些现象与其他地区类似。钛粒硅镁石和钛斜硅镁石含有非常低的 F 含量 (分别 $< 0.01\% \sim 0.03\%$ 和 $< 0.01\% \sim 0.16\%$; Guotana *et al.*, 2019)。纯橄岩具有低的 TiO_2 含量,因此本次实验的结果适用于该岩体。根据 Shen 等 (2015) 的实验结果,该纯橄岩的形成温压条件为 $\sim 550^\circ\text{C}$ 和 $\geq 2.6\text{ GPa}$ (Nutman *et al.*, 2020)。结合该地区的其他证据,认为在 38 亿年前的早太古代就存在低温高压变质作用,存在板块运动,而且那个时期的变质体制类似于显生宙以来的变质体制,即存在低温高压变质和高温低压变质共存的双变质带。该结论的得出具有重要的意义,既让我们了解到板块运动可能开始的最早的时间,也让我们了解最初的板块运动也产生了类似于现代的低温高压变质作用。

3.2.4 中国苏鲁-大别造山带

苏鲁超高压变质带的石榴橄榄岩中,石榴子石

的单斜辉石包裹体中存在钛粒硅镁石和钛斜硅镁石出溶体结构,钛粒硅镁石和钛斜硅镁石呈出溶棒和出溶片晶产出。岩石的形成温压条件为 716~914℃ 和 4.8~5.1 GPa(许志琴等, 2003)。推断其原因一种可能是石榴橄榄岩及其包裹体在 4.0~5.0 GPa 和 850℃ 形成,在降压(3.5 GPa)过程中形成钛粒硅镁石和钛斜硅镁石包裹体和出溶体;另一种可能是石榴橄榄岩及其钛粒硅镁石和钛斜硅镁石包裹体形成后温度增高,钛粒硅镁石和钛斜硅镁石逐渐不稳定而以包裹体或者片晶的形式出现(许志琴等, 2003)。根据实验的结果,700℃ 和 5.5 GPa 的实验 UHPPC245 形成的石榴橄榄岩中,石榴子石的包裹体中尚存在钛粒硅镁石和钛斜硅镁石的包裹体(图 7),如果温度更高,这些包裹体缩小,或者以出溶体或者棒状出溶片晶出现,类似于苏鲁地区的石榴橄榄岩中的现象。

Herman 等(2006)研究大别山地区的石榴辉石岩,发现钛粒硅镁石和钛斜硅镁石分解产生的橄榄石和蠕虫状磁铁矿组成的冠状体,而且橄榄石结构中含有钛斜硅镁石的片晶缺陷,从而使橄榄石含有较多的水。作者认为橄榄石中含有钛斜硅镁石片晶的结构形式是俯冲带中水传输的重要形式,而且也是冷的大陆地幔水的存储形式。这个推断得到了近期研究的支持,Wang 等(2022)在方解霞煌斑岩中的橄榄石斑晶中检测到了钛斜硅镁石的点状缺陷,从而使这种橄榄石携带了 $75 \times 10^{-6} \sim 168 \times 10^{-6}$ 的水。正如我们实验证明的一样,随着温度的升高,钛粒硅镁石和钛斜硅镁石会先后发生分解,产生橄榄石和含钛矿物。但是产生的橄榄石并非纯粹的橄榄石,而是含有钛粒硅镁石或者钛斜硅镁石片晶,这些片晶携带着水。橄榄石对这些片晶和水具有保护作用,随着温度更高(即更深的地幔),钛粒硅镁石或者钛斜硅镁石的片晶会逐渐缩小,或者变成点状缺陷存在于橄榄石中,继续将水储存起来。因此,研究者才能在岩浆岩的橄榄石中观测到带有钛斜硅镁石缺陷的橄榄石。

3.2.5 金伯利岩中的钛硅镁石

美国亚利桑那州 Buell Park 金伯利岩中产出了富水的钛粒硅镁石和钛斜硅镁石,研究认为这两种硅镁石矿物是在 100 km 深度、1 000℃ 温度条件下从金伯利岩浆中结晶形成的(Aoki *et al.*, 1976)。当然也有研究者认为这两种矿物是在温度低于 700℃、压力低于 1.8 GPa 条件下橄榄岩水化而成的矿物

(Smith, 1977)。根据目前的研究结果推断,钛硅镁石矿物可能形成于 700℃ 以下温度、2.6 GPa 以上压力的条件下,后被金伯利岩浆捕获并被携带到地表。根据这个形成温压条件推断,钛硅镁石的原生寄主岩石可能为俯冲带超基性岩,通过俯冲作用进入深部地幔,后被金伯利岩浆捕获。因此,Aoki 等(1976)认为钛粒硅镁石和钛斜硅镁石会形成于 1 000℃ 的岩浆中是不合理的,因为这个温度下钛粒硅镁石和钛斜硅镁石应该会发生分解,而不会以单独矿物相的形式存在。

4 结论

实验证明,正常地幔橄榄岩成分的蛇纹岩化超基性岩,经历俯冲带超高压变质,当压力达到 3.0~3.5 GPa、温度为 600~700℃ 时,即可形成钛粒硅镁石矿物,因此该矿物为蛇纹岩化超基性岩经历超高压变质的特征变质矿物。实验样品中,钛粒硅镁石、钛斜硅镁石和橄榄石 3 种矿物通常有互生现象,而且互为包边,这种现象与天然样品中的观察一致。由于这 3 类矿物结构的相似性,低温条件下钛斜硅镁石与橄榄石通常出现互为核边的现象,但是随着温度升高,钛斜硅镁石以斑块或者片晶出现在橄榄石中。钛粒硅镁石的出现与否取决于温压条件,低温低压条件下钛粒硅镁石发生分解,出现钛斜硅镁石包裹钛粒硅镁石现象;低温高压条件下,钛粒硅镁石稳定生长,出现钛粒硅镁石生长于钛斜硅镁石边部的现象。当温度超过 750℃、压力超过 5.5 GPa 时,钛粒硅镁石逐渐分解消失;温度更高条件下,钛斜硅镁石也分解消失。随着温压条件升高,钛粒硅镁石/钛斜硅镁石在橄榄石中的斑块或者片晶逐渐减小,最后仅以点状晶格缺陷的形式存在于橄榄石中,这可能是地幔橄榄岩传输水和存储水的重要方式。

致谢 感谢文章的两位审稿人董杰博士和滕霞博士提出的宝贵修改意见。感谢张立飞教授(北京大学)、Joerg Hermann 教授(伯尔尼大学)和 Padrón-Navarta J A 教授(Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra)在实验过程中给予的技术支持和帮助;感谢中国地质科学院地质研究所毛小红博士在电子探针方面的帮助;感谢中国地质科学院矿产资源研究所牛之建博士在扫描电镜分析方面的帮助。

References

- Aoki K, Fujino K and Akaogi M. 1976. Titanochondrodite and titanoclinohumite derived from the upper mantle in the Buell Park Kimberlite, Arizona, USA [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 56: 243~253.
- Balassone G, Franco E, Mattia C A, *et al.* 2002. Re-examination of fluorosiderite, an unknown mineral from southern Italy: Equal to fluorine-rich chondrodite [J]. *European Journal of Mineralogy*, 14: 151~155.
- Bromiley G D and Pawley A R. 2003. The stability of antigorite in the systems $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH) and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *American Mineralogist*, 88: 99~108.
- Bucher K, Fazis Y, de Capitani C, *et al.* 2005. Blueschists, eclogites, and decompression assemblages of the Zermatt-Saas ophiolite: High-pressure metamorphism of subducted Tethys lithosphere [J]. *American Mineralogist*, 90: 821~835.
- Bucher K and Grapes R. 2009. The eclogite-facies Allalin gabbro of the Zermatt-Saas ophiolite, Western alps: A record of subduction zone hydration [J]. *Journal of Petrology*, 50: 1 405~1 442.
- De Hoog J C M, Hattori K and Jung H. 2014. Titanium- and water-rich metamorphic olivine in high-pressure serpentinites from the Voltri Massif (Ligurian Alps, Italy): Evidence for deep subduction of high-field strength and fluid-mobile elements [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167: 990 doi: 10. 1007/s00410-014-0090-x.
- Dymek R F, Boak J L and Brothers S C. 1988. Titanian chondrodite- and titanian clinohumite-bearing metadunite from the 3 800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland: Chemistry, petrology, and origin [J]. *American Mineralogist*, 73: 547~558.
- Ehlers K and Hoinkes G. 1987. Titanian Chondrodite and Clinohumite in Marbles from the Ötztal Crystalline Basement [J]. *Mineralogy and Petrology*, 36: 13~25.
- Engi M and Lindsley D H. 1980. Stability of titanian clinohumite: Experiments and thermodynamic analysis [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 72: 415~424.
- Ernst W G. 1976. Mineral chemistry of eclogites and related rocks from the Voltri Group, Western Liguria, Italy [J]. *Schweiz Mineral Petrogr Mitt*, 56: 292~343.
- Evans B W and Trommsdorff V. 1978. Petrogenesis of garnet lherzolite, Cima di Gagnone, Lepontine Alps [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 40: 333~348.
- Evans B W and Trommsdorff V. 1983. Fluorine-hydroxyl titanian clinohumite in Alpine recrystallized garnet peridotite: Compositional controls and petrologic significance [J]. *American Journal of Science*, 283: 355~369.
- Franz G and Ackermann D. 1980. Phase relations and metamorphic history of a clinohumite-chlorite-serpentine-marble from the Western Tauern area (Austria) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75: 97~110.
- Friend C R L and Nutman A P. 2011. Dunites from Isua, Greenland: A ca. 3 720 Ma window into subcrustal metasomatism of depleted mantle [J]. *Geology*, 39: 663~666.
- Guotana J M, Morishita T, Tamura A, *et al.* 2019. Serpentinization and carbonation of dunites in the western part of the Isua supracrustal belt, Southwestern Greenland [J]. *JSPS-DST Japan India Forum for Advanced Study*, 7-16: 91.
- Kearns L E and Lucille E K. 1980. Fluorine distributions in the hydrous silicate minerals of the Franklin Marble, Orange County, New York [J]. *American Mineralogist*, 65: 557~562.
- Hermann J, O'Neill H S C and Berry A J. 2005. Titanium solubility in olivine in the system $\text{TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2$: No evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivine [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148: 746~760.
- Hermann J, Rubatto D and Trommsdorff V. 2006. Sub-solidus Oligocene zircon formation in garnet peridotite during fast decompression and fluid infiltration (Duria, Central Alps) [J]. *Mineralogy and Petrology*, 88: 181~206.
- Hermann J, Fitz Gerald J D, Malaspina N, *et al.* 2007. OH-bearing planar defects in olivine produced by the breakdown of Ti-rich humite minerals from Dabie Shan (China) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153: 417~428.
- López Sánchez-Vizcaíno V, Gomez-Pugnaire M T, Garrido C J, *et al.* 2009. Breakdown mechanisms of titanclinohumite in antigorite serpentinite (Cerro del Almirez massif, S. Spain): A petrological and TEM study [J]. *Lithos*, 107: 216~226.
- López Sánchez-Vizcaíno V, Trommsdorff V, Gomez-Pugnaire M T, *et al.* 2005. Petrology of titanian clinohumite and olivine at the high-pressure breakdown of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite (Almirez Massif, S. Spain) [J]. *Contributions to Mineralogy and*

- Petrology, 149: 627~646.
- Luoni P, Rebay G, Roda M, *et al.* 2020. Tectono-metamorphic evolution of UHP Zermatt-Saas serpentinites: A tool for vertical palaeogeographic restoration [J]. *International Geology Review*, 63 (10): 1 236~1 261.
- Luoni P, Rebay G, Spalla M I, *et al.* 2018. UHP Ti-chondrodite in the Zermatt-Saas serpentinite: Constraints on a new tectonic scenario [J]. *American Mineralogist*, 103(6): 1 002~1 005.
- McGetchin T R, Silver L T and Chodos A A. 1970. Titanoclinohumite: A possible mineralogical site for water in the upper mantle [J]. *Journal of Geophysical Research*, 75: 255~259.
- Messiga B and Scambelluri M. 1991. Retrograde *p-T-t* path for the Voltri Massif eclogites (Ligurian Alps, Italy): Some tectonic implications [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 9: 93~109.
- Mottana A and Bocchio R. 1975. Superferric eclogites of the Voltri Group (Penninic Belt, Apennines) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 49: 201~210.
- Nutman A P, Bennett V C, Friend C R L, *et al.* 2020. Eoarchean contrasting ultra-high-pressure to low-pressure metamorphisms (<250 to >1 000 °C/GPa) explained by tectonic plate convergence in deep time [J]. *Precambrian Research*, 344: 105770.
- Okay A I. 1994. Sapphirine and Ti-clinohumite in ultra-high-pressure garnet-pyroxenite and eclogite from Dabie Shan, China [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116: 145~155.
- Padrón-Navarta J A, López Sánchez-Vizcaíno V, Garrido C J, *et al.* 2008. Highly ordered antigorite from Cerro del Almirez HP-HT serpentinites, SE Spain [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(5): 679~688.
- Rahn M K and Bucher K. 1998. Titanian clinohumite formation in the Zermatt-Saas ophiolites, Central Alps [J]. *Mineralogy and Petrology*, 64: 1~13.
- Rebay G, Spalla M I and Zanon D. 2012. Interaction of deformation and metamorphism during subduction and exhumation of hydrated oceanic mantle: Insights from the Western Alps [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 30: 687~702.
- Rice J M. 1977. Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder Aureole, Montana [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 59: 237~259.
- Risold A C, Trommsdorff V and Grobety B. 2001. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alps Arami [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140: 619~628.
- Scambelluri M, Hoogerduijn-Strating E H, Piccardo G B, *et al.* 1991. Alpine olivine- and titanian clinohumite-bearing assemblages in the Erro-Tobbio peridotite (Voltri Massif, NW Italy) [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 9: 79~91.
- Scambelluri M and Rampone E. 1999. Mg-metasomatism of oceanic gabbros and its control on Ti-clinohumite formation during eclogitization [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135: 1~17.
- Shen T T, Hermann J, Zhang L F, *et al.* 2014. FTIR spectroscopy of Ti-chondrodite, Ti-clinohumite, and olivine in deeply subducted serpentinites and implications for the deep water cycle [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167: 992.
- Shen T T, Hermann J, Zhang L F, *et al.* 2015. UHP Metamorphism Documented in Ti-chondrodite- and Ti-clinohumite-bearing Serpentinized Ultramafic Rocks from Chinese Southwestern Tianshan [J]. *Journal of Petrology*, 56: 1 425~1 458.
- Shen Tingting, Zhang Lifei and Chen Jing. 2016. Metamorphism of subduction zone serpentinite [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32 (4): 1 206~1 218 (in Chinese with English abstract).
- Smith D. 1977. Titanochondrodite and Titanoclinohumite derived from the upper mantle in the Buell Park Kimberlite, Arizona, USA [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 61: 213~215.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society Special Publication*, 42: 313~345.
- Syracuse E M, van Keken P E and Abers G A. 2010. The global range of subduction zone thermal models [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183(1~2): 73~90.
- Thompson J B. 1978. Biopyriboles and polysomatic series [J]. *American Mineralogist*, 63: 239~249.
- Trommsdorff V and Evans B W. 1980. Titanian hydroxyl-clinohumite: Formation and breakdown in antigorite rocks (Malenco, Italy) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 72: 229~242.
- Trommsdorff V, Risold A C, Reusser E, *et al.* 2001. Titanian clinohumite: Ilmenite rod inclusions and phase relations, Central Alps [J]. *UHMP Workshop 2001 at Waseda University*: 84~85.
- Wang C H, Zhang Z C, Giuliani A, *et al.* 2022. Hydrogen concentrations and He isotopes in olivine from ultramafic lamprophyres provide new constraints on a wet Tarim plume and Earth's deep water cycle [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 127: e2022JB024961.

- Weiss M. 1997. Clinohumites: A Field and Experimental Study [D]. ETH PHD Thesis, 1~160.
- Wunder B. 1998. Equilibrium experiments in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH): Stability fields of clinohumite-OH [$\text{Mg}_9\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2$], chondrodite-OH [$\text{Mg}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$] and phase A [$\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$] [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 132: 111~120.
- Xu Zhiqin, Chen Jing, Yang Jingsui, *et al.* 2003. Discovery of titanoclinohumite and titanochondrodite exsolution in clinopyroxene included in garnet peridotite and their significance [J]. Acta Geologica Sinica, 77(4): 549~555 (in Chinese with English abstract).
- Yamamoto K and Akimoto S I. 1974. High pressure and high temperature investigations in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 9: 187~195.
- Yamamoto K and Akimoto S I. 1977. The system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at high pressures and temperatures-stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10\AA phase [J]. American Journal of Science, 277: 288~312.
- Yang J J. 2003. Titanian clinohumite-garnet-pyroxene rock from the Su-Lu UHP metamorphic terrane, China: Chemical evolution and tectonic implications [J]. Lithos, 70: 359~379.
- Zanoni D, Rebay G and Spalla M I. 2016. Ocean floor and subduction record in the Zermatt-Saas rodingites, Valtournanche, Western Alps [J]. Journal of Metamorphic Geology, 34: 941~961.

附中文参考文献

- 申婷婷, 张立飞, 陈 晶. 2016. 俯冲带蛇纹岩的变质过程[J]. 岩石学报, 32(4): 1 206~1 218.
- 许志琴, 陈 晶, 杨经绥, 等. 2003. 苏鲁超高压变质带石榴子石橄榄岩中含钛硅镁石出溶体的发现及其意义[J]. 地质学报, 77(4): 549~555.