

大别山超高压榴辉岩中金红石的微量结构水

盛英明 夏群科 郝艳涛

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

摘要:对6个大别山超高压榴辉岩中的粒间金红石进行了显微傅立叶变换红外光谱(Micro-FTIR)观察和电子探针(EMP)分析。结果显示所有金红石颗粒都在 3280 cm^{-1} 和 3295 cm^{-1} 出现强的吸收峰,少数颗粒在约 3360 cm^{-1} 出现较弱且宽的峰,这3组峰都是由金红石中的结构OH引起的。与高温高压合成实验结果比较发现, 3280 cm^{-1} 峰主要是由 $\text{Ti}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ 取代引起的, 3295 cm^{-1} 峰可能是由 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ 造成的,而约 3360 cm^{-1} 的峰与 Mg^{2+} 取代 Ti^{4+} 的电荷补偿有关。由目前认为较可靠的两个金红石红外吸收系数获得结构水的含量(质量分数)分别为 $161 \times 10^{-6} \sim 854 \times 10^{-6}$ 和 $202 \times 10^{-6} \sim 1075 \times 10^{-6}$,不同的IR吸收系数导致计算的水含量相差4~5倍,因此,前人所得到的金红石高水含量可能需要重新评估。与共存的石榴石和绿辉石相似,不同样品间的金红石水含量也表现出不均一分布,指示着超高压过程中有限的流体活动和快速的板块俯冲-折返过程。

关键词:大别山 榴辉岩 金红石 结构水

中图分类号:P575.4;P588.3

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2007)03-0269-06

Water in rutiles from UHP eclogites in the Dabie orogen

SHENG Ying-ming, XIA Qun-ke and HAO Yan-tao

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

Abstract: Intergranular rutiles from six UHP eclogites in the Dabie orogen were investigated by Micro-FTIR and EMP analysis. The results show that all grains show two strong absorbance bands at 3280 cm^{-1} and 3295 cm^{-1} , with an occasional weak and wide absorbance band at $\sim 3360\text{ cm}^{-1}$, which are all ascribed to structural OH. Comparisons with the results of HT-HP experiments indicate that the 3280 cm^{-1} band is caused by $\text{Ti}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ substitution, the 3295 cm^{-1} band is attributed to $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ substitution, and the $\sim 3360\text{ cm}^{-1}$ band is possibly related to $\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$. The calculated water contents (expressed as H_2O wt.) based on two reliable IR absorbance coefficients are $161 \times 10^{-6} \sim 854 \times 10^{-6}$ and $202 \times 10^{-6} \sim 1075 \times 10^{-6}$ respectively, and the results will increase by about 4~5 times if other absorbance coefficients are applied. Hence the relatively high water content in literature should be considered carefully. Similar to coexisting garnet and omphacite, heterogeneous distribution of water on the outcrop scales in rutiles implies a very limited fluid mobility during UHP metamorphism and a quick subduction and exhumation process.

Key words: Dabie orogen; eclogite; rutile; water

金红石是高压-超高压岩石中广泛存在的副矿物,前人FTIR光谱观察显示金红石可能是含H量最高的名义上无水矿物(nominally anhydrous minerals, NAMs)之一(Rossman and Smyth, 1990; Ham-

mer and Beran, 1991; Vlassopoulos *et al.*, 1993)其结构水含量(H_2O 的质量分数)可高达 8000×10^{-6} (Vlassopoulos *et al.*, 1993)。天然金红石中可能含有5价(Nb^{5+} 、 Ta^{5+})或3价离子(如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、

收稿日期:2006-09-12;修订日期:2006-09-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40172027)教育部“新世纪优秀人才支持计划”

作者简介:盛英明(1977-),男,博士研究生,地球化学专业,超高压变质流体方向。

Al^{3+} 的杂质和极少的 Mg^{2+} 杂质。低价态离子取代 Ti^{4+} 后的电荷补偿是 H 进入到金红石的重要方式之一 (Swope and Smyth, 1995)。由于金红石的结构简单,其结构水结合方式也相对简单,可为探讨其他 NAMs (如结构相同的斯石英) 中 H 的结合机理提供一定程度的借鉴。同时金红石也是大陆深俯冲过程中形成的超高压榴辉岩中主要的副矿物之一,它们所携带的水构成深部地球水循环的一部分 (夏群科, 2005)。目前,这一方面工作还很少受到关注 (章军锋等, 2000; Katayama *et al.*, 2006)。

本文报道了 6 个大别山超高压榴辉岩中金红石的显微傅立叶变换红外光谱 (Micro-FTIR) 分析结果,探讨了 H 的赋存方式、含量及其地球动力学意义。

1 样品描述和分析方法

大别山超高压榴辉岩中的金红石有两种产状:一是以包裹体形式存在于其他矿物 (主要是石榴石) 中,二是以粒间颗粒形式存在。观察作为包裹体的金红石,总是不可避免地受到寄主矿物的影响。6 个金红石颗粒足够大的超高压榴辉岩样品分别来自著名的大别山碧溪岭 (5 个, 编号 05BXL) 和双河 (1 个, 编号 05SH) (图 1)。对这两个地区前人已经

行过大量的岩石学、矿物学、年代学和元素同位素地球化学的研究 (如 Cong *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1995; Chavagnac and Jahn, 1996; Liou *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2000)。榴辉岩中含柯石英,属典型的超高压变质岩。碧溪岭榴辉岩的峰期变质温压条件为 $610 \sim 700^\circ C$ 和 > 2.7 GPa (Zhang *et al.*, 1995), 双河榴辉岩的峰期变质温压条件为 $650 \sim 750^\circ C$ 和 > 2.8 GPa (Cong *et al.*, 1995; Li *et al.*, 2000)。6 个榴辉岩样品都很新鲜,主要构成矿物是石榴石和绿辉石,副矿物金红石约占总体积的 1%~2%。粒径约 $100 \sim 300 \mu m$,部分颗粒边部含有少量的退变质楣石,分析的颗粒都是粒间金红石 (图 2)。

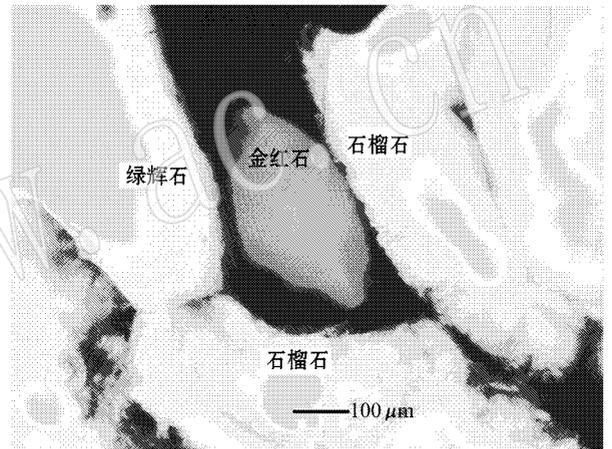


图 2 超高压榴辉岩中金红石的产状 (150 倍红外显微镜下)

Fig. 2 Mode of occurrence of rutiles from UHP eclogites in the Dabie orogen (under IR Microscope, $\times 150$)

Micro-FTIR 分析在中国科学技术大学地球和空间科学学院的显微红外光谱实验室完成。样品制成双面抛光的薄片,厚度为 $130 \sim 230 \mu m$,使用 Continuum 红外显微镜 + Nicolet 5700 红外光谱仪,探测器为 MCT-A 液氮冷却。在 150 倍红外显微镜下选取无包裹体和裂隙的干净颗粒,分析区域为 $25 \mu m \times 25 \mu m$ 。测定波数范围为 $2500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,非偏振光,每个分析点后扣除一次背景,扫描次数均为 128 次,分辨率 2 cm^{-1} 。

对于金红石这样光学上非均质的矿物来说,非偏振光的分析结果将会带来不系统的平均化效应 (Libowitzky and Rossman, 1996),每一个点的数据都可能无法代表该点的水含量,因此,笔者用每个样品中多点 (> 10 点,尽量覆盖整个薄片) 的平均值来

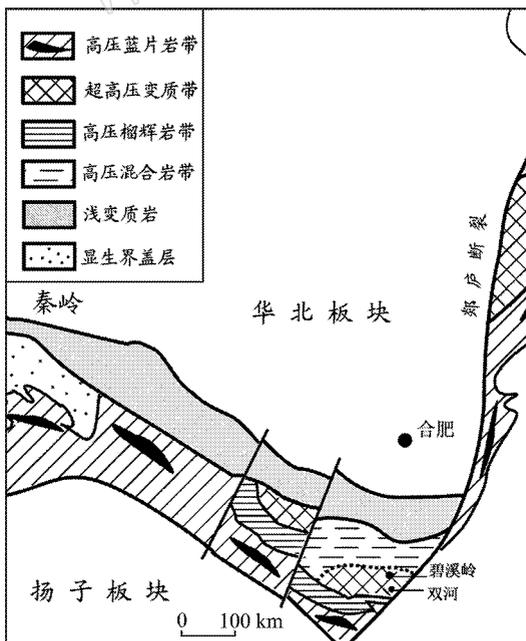


图 1 大别山地质简图及碧溪岭和双河的位置

Fig. 1 Sketch map of Dabieshan and localities of Bixiling and Shuanghe

代表该榴辉岩中金红石的水含量,这个办法的缺陷在于掩盖了同一样品内部不同颗粒间可能的不均一性。

2 结果与讨论

2.1 电子探针分析结果

多点多颗粒的电子探针分析结果见表1。其中TiO₂占到总质量的98% (质量分数,下同)以上,含量略高的微量成分是FeO,约占0.3%~0.5%,此外可能含有少量的Mn、Mg、Ca、Al、Cr、Nb、V等。由于Fe之外的微量元素含量通常都在检测限(200×10⁻⁶~300×10⁻⁶)的量级上或更低,因此,除非采用特别的电子探针分析方法降低检测限(王汝成等,2005),否则难以得到准确的含量。

表1 金红石的电子探针分析结果 $w_B/\%$

Table 1 EMP analyses of rutiles from UHP eclogites

	05BXL7	05 BXL9	05 BXL27	05 BXL30	05 BXL33	05SH9
MnO	0.035	0.005	0.006	0.022	0.011	0.078
MgO	0.005	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000
CaO	0.007	0.091	0.009	0.050	0.037	0.053
FeO	0.391	0.373	0.531	0.428	0.309	0.352
Al ₂ O ₃	0.000	0.018	0.012	0.011	0.019	0.006
TiO ₂	98.44	98.83	98.97	99.69	100.04	99.72
Cr ₂ O ₃	0.125	0.047	0.031	0.030	0.155	0.010
Total	99.02	99.38	99.61	100.26	100.61	100.23

2.2 H的赋存状态

6个样品中所有金红石颗粒都在3280 cm⁻¹和3295 cm⁻¹出现强的吸收峰,个别颗粒在约3360 cm⁻¹出现较弱且宽的峰,样品的代表性谱图见图3。对各种天然金红石的IR光谱观察发现,结构OH的吸收峰通常出现在3280~3320 cm⁻¹范围,并在3324 cm⁻¹和3365 cm⁻¹可能出现较弱的峰(Rossmann and Smyth, 1990; Hammer and Beran, 1991; Vlassopoulos *et al.*, 1993; Katayama *et al.*, 2006; 章军锋等, 2000)。就H的赋存状态而言, Swope和Smyth(1995)运用中子衍射和X射线衍射技术得到了O—H的矢量方向位于(001)面,与IR光谱中 ω -偏振方向(*c*轴)的强烈吸收是一致的(Rossmann and Smyth, 1990; Vlassopoulos等, 1993),且缺陷中H的存在并未显著改变矿物结构。Vlassopoulos等(1993)在研究大量地质产状的金红石时发现幔源受

交代作用的富Nb和Cr金红石含水量最高,质子H主要以3价阳离子(Cr³⁺、Fe³⁺、V³⁺、Al³⁺)的电荷补偿方式进入矿物结构。尽管如此,还是难以区分某一杂质离子对吸收峰的单独贡献。

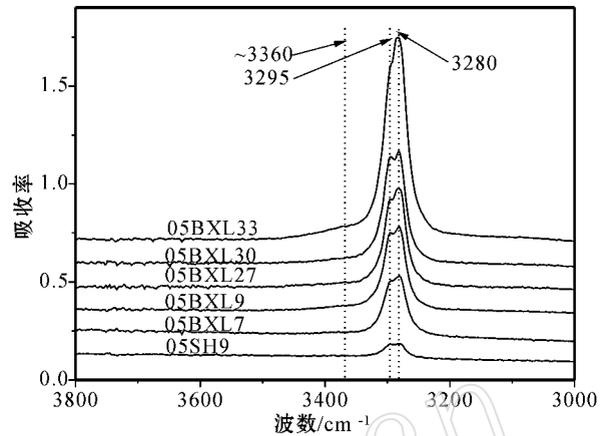


图3 超高压榴辉岩中金红石的代表性红外光谱图
Fig. 3 Representative IR spectra of rutiles from UHP eclogites in the Dabie orogen

Bromiley等(2004)、Bromiley和Hilairret(2005)在高温高压合成实验中通过在纯净的矿物成分中分别加入各种杂质组分,来确认它们对H结合方式的影响以及标记IR光谱中相应吸收峰的归属,结果(图4)表明了3279 cm⁻¹峰与杂质离子无关,可能是由Ti³⁺+H⁺↔Ti⁴⁺所引起的,而3295 cm⁻¹峰是由Fe³⁺+H⁺↔Ti⁴⁺的取代造成的,约3349 cm⁻¹峰则与Mg²⁺+2H⁺↔Ti⁴⁺有关,含Al、Cr、Ga杂质组分的金红石OH吸收峰则分别以3308、3257、3314 cm⁻¹为主。Bromiley和Shiryaev(2006)在氧化/还原状态下的中子辐射实验,肯定了间隙Ti³⁺对H赋存的重要性。

由以上分析和对比发现,大别山金红石的OH吸收峰(3280 cm⁻¹和3295 cm⁻¹)主要也是由Ti³⁺+H⁺↔Ti⁴⁺和Fe³⁺+H⁺↔Ti⁴⁺取代引起的,这与天然金红石中3价杂质离子主要是Fe³⁺(Hammer and Beran, 1991; Vlassopoulos *et al.*, 1993)是一致的,而约3360 cm⁻¹峰则可能与Mg²⁺取代有关。图5是金红石结构水含量与FeO含量的关系图,二者并没有表现出任何的相关性,暗示了部分Fe³⁺的电荷平衡可能是由O空位来完成的(Bromiley *et al.*, 2004)。

2.3 结构水含量

使用Beer-Lambert公式(吸收强度=吸收系数×

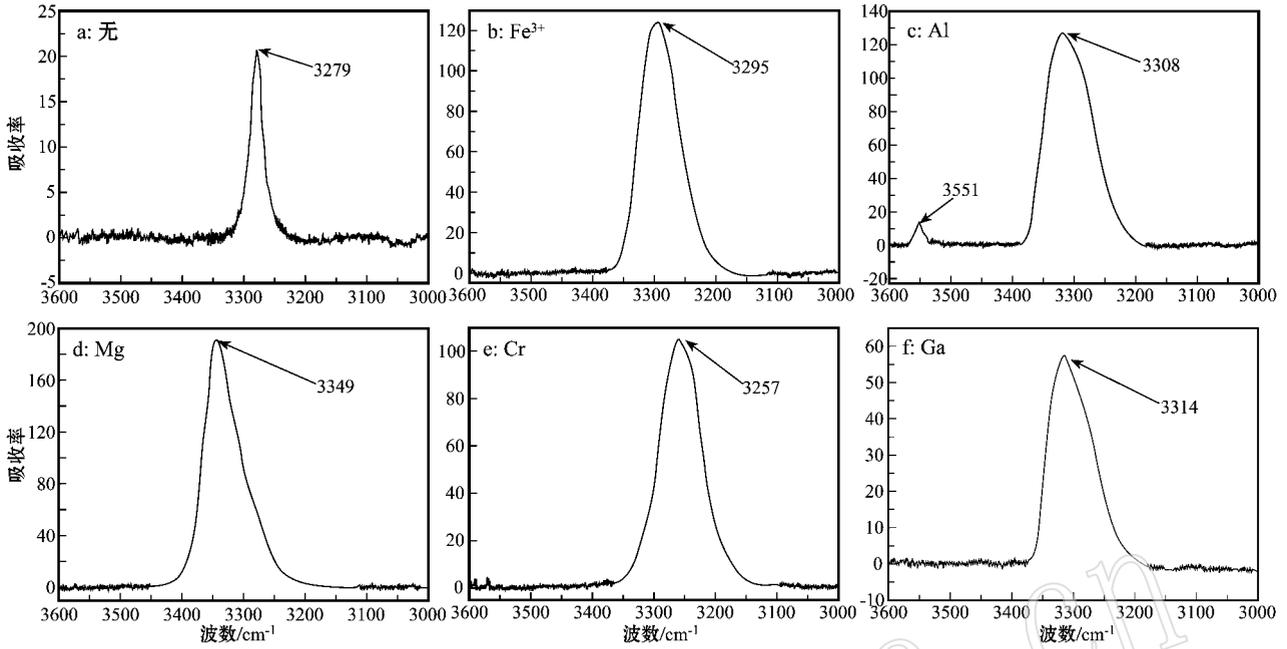


图 4 合成金红石的 OH 吸收峰与微量组分的关系(引自 Bromiley and Hilairret 2005)

Fig. 4 Correlation of OH absorbance bands of synthetic rutiles and minor elements (from Bromiley and Hilairret 2005)

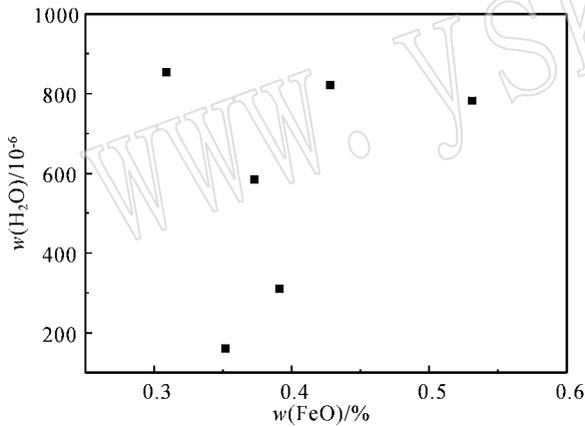


图 5 金红石结构水含量与 FeO 的关系图

Fig. 5 Correlation of structural water and FeO contents in rutiles from UHP eclogites

厚度×方向因子×水含量)计算本文样品金红石的结构水含量(表示为 H₂O 的质量分数)。吸收强度用 OH 吸收峰的积分面积表示。由于 3 280 cm⁻¹和 3 295 cm⁻¹峰重叠部分太大,无法采用 Gaussian 线形拟合区分开来,因此选择积分区间为 2 950 ~ 3 500 cm⁻¹来获取结构 OH 的积分面积。同一样品的厚度均匀(误差 < 10%),所以在计算同一样品内不同颗粒的水含量时使用多点测量(多于 35 个点,覆盖整个薄片)的平均值,方向因子取 1/4 (Paterson 1982)。与绿辉石相似,欲得到非均质矿物金红石准

确的水含量,需要在 3 个晶轴方向上的 IR 偏振光谱结果的加和,而每一个分析点的水含量都无法代表其真实值(Libowitzky and Rossman, 1996)。本文同样采用样品内部所有分析颗粒的平均值来代表该榴辉岩中金红石的水含量,金红石的分析点数、积分面积和结构水含量见表 2。

表 2 榴辉岩中金红石的显微红外光谱分析结果

Table 2 Micro-FTIR of rutiles from UHP eclogites in the Dabie orogen

样号	分析 点数	厚度 /cm	积分面积 [*] /cm ⁻¹	w(H ₂ O)/10 ⁻⁶	
				J ₁₉₇₃	M ₂₀₀₁
碧溪岭					
05BXL27	35	0.016	28.2	984	782
05BXL9	13	0.016	21.7	735	584
05BXL30	13	0.017	31.1	1 033	821
05BXL33	10	0.023	44.2	1 075	854
05BXL7	10	0.021	14.5	391	311
双河					
05SH9	14	0.013	4.8	202	161

* 是样品中所有点的平均值; J₁₉₇₃指采用 Johnson 等(1973)摩尔吸收系数的计算结果; M₂₀₀₁指采用 Maldener 等(2001)摩尔吸收系数的计算结果。

目前为止,共发表过 3 个金红石的 OH 红外吸收系数: 30 200L/(mol_{H₂O}·cm²)(Johnson *et al.*,

1973) $6\ 540\ \text{L}/(\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{cm}^2)$ (Hammer and Beran, 1991) 和 $38\ 000\ \text{L}/(\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{cm}^2)$ (Maldener *et al.*, 2001), 三者巨大的差异导致了采用不同的摩尔吸收系数获得的水含量之间难以进行相互比较, 其中 Hammer 和 Beran (1991) 的吸收系数被采用的较多 (Vlassopoulos *et al.*, 1993; Katayama *et al.*, 2006; 章军锋等, 2000), 并由此得到含量高达 $n \times 10^{-3}$ 的水。然而, 同一实验室获得的更可靠的红外吸收系数 (Maldener *et al.*, 2001) 已经弃用 Hammer 和 Beran (1991) 的结果。因此, 本文中仅采用了 Johnson 等 (1973) 和 Maldener 等 (2001) 吸收系数获得的水含量 (表 2) 来进行讨论。水含量的误差主要来源于样品厚度的误差和采用非偏振光导致的非系统误差, 估计在 20% ~ 30%。6 个样品中金红石水含量变化范围很大, 采用 Johnson 等 (1973) 和 Maldener 等 (2001) 的吸收系数得到结构水含量分别为 $202 \times 10^{-6} \sim 1\ 075 \times 10^{-6}$ 和 $161 \sim 854 \times 10^{-6}$, 二者在误差范围内基本一致。而采用 Hammer 和 Beran (1991) 的吸收系数得到的水含量将是另外两组结果的 4~5 倍。

2.4 地球动力学意义

从表 2 来看, 如果 Johnson 等 (1973) 和 Maldener 等 (2001) 的系数尚可靠的话, 那么大别山超高压榴辉岩中金红石的结构水含量将 $\leq 1\ 000 \times 10^{-6}$ 。此前, 采用 Hammer 和 Beran (1991) 的摩尔吸收系数, 章军锋等 (2000) 和 Katayama 等 (2006) 分别报道了大别山和 Kazakhstan 超高压榴辉岩中金红石的水含量为 $5\ 690 \times 10^{-6} \sim 9\ 593 \times 10^{-6}$ 和 $330 \times 10^{-6} \sim 740 \times 10^{-6}$, 若采用另外 2 个摩尔吸收系数的话, 水含量结果将降低 4~5 倍。Vlassopoulos 等 (1993) 报道了地幔包体中金红石的水含量可达到 $8\ 000 \times 10^{-6}$, 用的也是 Hammer 和 Beran (1991) 的吸收系数。

已有的报道 (章军锋等, 2000; Katayama *et al.*, 2006) 和本文的结果表明, 超高压榴辉岩中的金红石都可以含有一定量的结构水, 以 OH 的形式存在, 其水含量可以达到 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 。考虑到通常金红石仅占到榴辉岩体积的 1% ~ 2%, 因此, 对全岩水含量的贡献约为 $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 。超高压榴辉岩中水的主要载体是石榴石和绿辉石 (Katayama and Nakashima, 2003; Xia *et al.*, 2005; Katayama *et al.*, 2006; 章军锋等, 2000; 夏群科, 2005)。

来自同一碧溪岭岩体的 5 个榴辉岩中金红石的水含量相差近 3 倍, 远远超过了分析误差, 表现出露

头尺度的不均一分布。这与大别山超高压榴辉岩中石榴石和绿辉石水含量的不均一性是相似的 (Xia *et al.*, 2005; 盛英明等, 2004; 夏群科, 2005; 盛英明等, 2005)。样品间水含量的不均一性暗示了超高压变质过程中的流体活动是非常有限的, 否则大规模的流体活动将使得这种不均一性被抹去 (盛英明等, 2004; Xia *et al.*, 2005)。同时, 也反映了大陆板块深俯冲-折返过程是十分快速的, 因为, 即使没有大规模的流体活动, 高温高压下, 活性元素 H 的扩散也将使水含量均一化。

此外, 对金红石中结构水的观察有助于类比结构相同的斯石英 (SiO_2) 中结构水的赋存情况。研究发现 $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$ 取代也是斯石英中 H 结合的主要方式 (Pawley *et al.*, 1993)。斯石英可能构成陆壳俯冲过程中将地表水携带至下地幔深度的重要载体 (Chung and Kagi, 2002; Panero *et al.*, 2003)。

3 小结

(1) 对大别山超高压榴辉岩中金红石的 FTIR 光谱观察结果显示, 所有颗粒都在 $3\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 295\ \text{cm}^{-1}$ 出现强的吸收峰, 个别颗粒在约 $3\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 出现较弱且宽的峰, 都是结构 OH 的峰。与高温高压合成实验的结果比较发现, $\text{Ti}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ 取代中 H 作为电荷补偿进入矿物结构是主要的赋存方式, 此外, Mg^{2+} 取代 Ti^{4+} 的电荷补偿也是 H 赋存的方式之一。

(2) 金红石的结构水含量计算与采用的红外摩尔吸收系数密切相关, 采用 3 个 IR 红外吸收系数的结果之间水含量可能相差 4~5 倍, 因此, 前人获得的高达 $n \times 10^{-3}$ 的水含量需要重新来评估。

(3) 碧溪岭金红石的水含量也表现出样品尺度上的不均一性, 同样暗示了超高压变质过程中有限的自由流体活动和板块的快速俯冲-折返历程。

References

- Bromiley G D, Hilaret N and McCammon C A. 2004. Solubility of hydrogen and ferric iron in rutile and TiO_2 (II): Implications for phase assemblage during ultrahigh-pressure metamorphism and for the stability of silica polymorphs in the lower mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 31, L04610, doi:10.1029/2004GL019430.
- Bromiley G D and Hilaret N. 2005. Hydrogen and minor element incorporation in synthetic rutile [J]. *Mineralogical Magazine*, 69: 345 ~ 358.

- Bromiley G D and Shiryaev A A. 2006. Neutron irradiation and post-irradiation annealing of rutile (TiO_2-x): effect on hydrogen incorporation and optical absorption [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 33 : 426 ~ 434.
- Chavagnac V and Jahn B M. 1996. Coesite-bearing eclogites from the Bixiling complex, Dabie Mountain, China: Sm-Nd ages, geochemical characteristics and tectonic implications [J]. *Chem. Geol.*, 133 : 29 ~ 51.
- Chung J and Kagi H. 2002. High concentration of water in stishovite in the MORB system [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (21): 2020, doi : 10.1029/2002GL015579.
- Cong B L, Zhai M G, Carswell D A, *et al.* 1995. Petrogenesis of ultrahigh-pressure rocks and their country rocks at Shuanghe in Dabieshan, central China [J]. *Eur. J. Mineral.*, 7 : 119 ~ 138.
- Hammer V M F and Beran A. 1991. Variations in the OH concentration of rutiles from different geological environments [J]. *Mineral. Petrol.*, 45 : 1 ~ 9.
- Johnson O W, DeFord J and Shaner J W. 1973. Experimental technique for the precise determination of H and D concentration in rutile (TiO_2) [J]. *J. Applied Physics*, 44 : 3 008 ~ 3 012.
- Katayama I and Nakashima S. 2003. Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: evidence for H_2O transport into the mantle [J]. *Am. Mineral.*, 88 : 229 ~ 234.
- Katayama I, Nakashima S and Yurimoto H. 2006. Water content in natural eclogites and implication for water transport into the deep upper mantle [J]. *Lithos*, 86 : 245 ~ 259.
- Li S G, Jzgoutz E, Chen Y Z, *et al.* 2000. Sm-Nd and Rb-Sr isotopic chronology and cooling history of ultrahigh pressure metamorphic rocks and their country rocks at Shuanghe in the Dabie Mountains, central China [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 : 1 077 ~ 1 093.
- Libowitzky E and Rossman G R. 1996. Principles of quantitative absorbance measurement in anisotropic crystals [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 23 : 319 ~ 327.
- Liou J G, Zhang R Y, Eide E A, *et al.* 1996. Metamorphism and tectonics of high-pressure and ultra-high-pressure belts in the Dabie-Sulu region, China [A]. Harrison M T, Yin A. *The Tectonics of Asia* [C]. Cambridge Univ. Press., Cambridge, 300 ~ 344.
- Maldener J, Rauch F, Gavranic M, *et al.* 2001. OH absorption coefficients of rutile and cassiterites deduced from nuclear reaction analysis and FTIR spectroscopy [J]. *Mineral. Petrol.*, 71 : 21 ~ 29.
- Panero W, Benedetti L and Jeanloz R. 2003. Transport of water into the lower mantle: Role of stishovite [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (B1) 2 039 ~ 2 053.
- Paterson M S. 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials [J]. *Bull. Mineral.*, 105 : 20 ~ 29.
- Pawley A, McMillan P and Holloway J. 1993. Hydrogen in stishovite, with implications for mantle water-content [J]. *Science*, 261 : 1 024 ~ 1 026.
- Rossman G R and Smyth J R. 1990. Hydroxyl contents of accessory minerals in mantle eclogites and related rocks [J]. *Am. Mineral.*, 75 : 775 ~ 780.
- Sheng Yingming, Xia Qunke, Hao Yantao, *et al.* 2005. Water in UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan: Micro-FTIR analysis [J]. *Earth Science*, 30 (6): 673 ~ 684 (in English with Chinese abstract).
- Sheng Yingming, Xia Qunke and Yang XiaoZhi. 2004. Heterogeneity of water in UHP eclogites from Bixiling in Dabieshan: evidence from garnet [J]. *Chinese Science Bulletin*, 49 (5): 481 ~ 486.
- Swope R J and Smyth J R. 1995. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile [J]. *Am. Mineral.*, 80 : 448 ~ 453.
- Vlassopoulos D, Rossman G R and Haggerty S E. 1993. Coupled substitution of H and minor elements in rutile and implications of high OH contents in Nb- and Cr-rich rutile from the upper mantle [J]. *Am. Mineral.*, 78 : 1 181 ~ 1 191.
- Wang Rucheng, Wang Shuo, Qiu Jiansheng, *et al.* 2005. Rutile in the UHP eclogites from the CCS-D main drillhole (Donghai, eastern China): Trace element geochemistry and metallogenetic implications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21 (2): 465 ~ 474 (in Chinese with English abstract).
- Xia Qunke. 2005. Water in the deep subducted continental plate: message from NAMs [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24 (1): 1 ~ 7 (in Chinese with English abstract).
- Xia Q K, Sheng Y M, Yang X Z, *et al.* 2005. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China [J]. *Chem. Geol.*, 224 : 237 ~ 246.
- Zhang Junfeng, Jin Zhenmin and Green II H W. 2001. Hydroxyl in continental deep subduction zone: Evidence from UHP eclogites of the Dabie Mountain [J]. *Chinese Science Bulletin*, 46 : 592 ~ 596.
- Zhang R Y, Liou J G and Cong B L. 1995. Talc-magnetite and Ti-clinochumite-bearing ultrahigh-pressure meta- mafic and ultra- mafic complex in the Dabie Mountain, China [J]. *J. Petrol.*, 36 : 1 011 ~ 1 037.
- Zheng Y F, Fu B, Li Y L, *et al.* 1998. Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ultrahigh-pressure eclogites from the Dabie Mountains and the Sulu terrane [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 155 : 113 ~ 129.

附中文参考文献

- 盛英明, 夏群科, 郝艳涛, 等. 2005. 大别山双河超高压榴辉岩中的水: 微区红外光谱分析 [J]. *地球科学*, 30 (6): 673 ~ 684.
- 盛英明, 夏群科, 杨晓志. 2004. 大陆深俯冲过程中水分布的不均一性: 大别山碧溪岭榴辉岩中石榴石的红外光谱分析 [J]. *科学通报*, 49 : 390 ~ 395.
- 王汝成, 王 硕, 邱检生, 等. 2005. CCS-D 主孔揭示的东海超高压榴辉岩中的金红石: 微量元素地球化学及其成矿意义 [J]. *岩石学报*, 21 (2): 465 ~ 474.
- 夏群科. 2005. 大陆深俯冲过程中的水: “名义上无水矿物”的信息 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 24 (1): 1 ~ 7.
- 章军锋, 金振民, Green II H W. 2000. 大陆深俯冲带中的水: 来自大别山超高压榴辉岩的证据 [J]. *科学通报*, 45 : 1 889 ~ 1 894.