

·综述与进展·

K 和 Na 在深俯冲板块中的元素化学行为

韩磊, 张立飞

(北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 放射性钾元素(^{40}K)是地球演化过程中重要的热源之一, 钠(Na)则是俯冲带岩石中的重要组成元素之一。俯冲板块是地壳物质运输到深部地幔的载体, 而石榴石和单斜辉石是其中常见的矿物, 因此 K 和 Na 在单斜辉石和石榴石中行为的研究具有重要意义。本文分以下 3 个方面总结了近 50 年来自然界以及高温高压实验中 K 和 Na 在石榴石和单斜辉石中行为的研究进展: ① 含 Na、K 石榴石的发现及其形成机制, 以及 Na、K 进入石榴石对其晶格所产生的影响; ② 含 K 单斜辉石的发现及其形成机制, 以及 K 进入单斜辉石对其晶格所产生的影响; ③ 含 K 基性岩体系的实验岩石学研究现状。K 作为大离子亲石元素, 在高温高压下能够分别以 $\text{K}^{\text{X}} + \text{Si}^{\text{Y}} = (\text{Ca}, \text{Mg})^{\text{X}} + \text{Al}^{\text{Y}}$ 和 $\text{Mg}^{\text{M1}} + \text{Ca}^{\text{M2}} = \text{Al}^{\text{M1}} + \text{K}^{\text{M2}}$ 的机制进入石榴石和单斜辉石晶格中, 对其从地表到深部地幔中的循环具有重要贡献; 而在持续俯冲板块中, Na 元素在单斜辉石消失后以 $\text{Na}^{\text{X}} + \text{Si}^{\text{Y}} = (\text{Ca}, \text{Mg})^{\text{X}} + \text{Al}^{\text{Y}}$ 的机制进入石榴石晶格中, 继续被运输到更深的地幔中去。前人在模拟地幔温压条件下对含 K 玄武岩和单斜辉石体系的高温高压实验研究结果表明, 单斜辉石中 K_2O 含量及石榴石中的 Na_2O 含量与压力呈正相关。然而, 到目前为止, K 和 Na 在俯冲带温压条件下的富 K 基性岩(如榴辉岩)体系中的行为仍有待进一步深入研究。

关键词: K; Na; 石榴石; 单斜辉石; 地幔; 俯冲板块

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)05-0755-12

The behavior of K and Na in deep subducted slab

HAN Lei and ZHANG Li-fei

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: ^{40}K could be an important heat source during the evolution of the earth in that it may serve as a substantial heat source in the cores of the earth, sodium (Na) should be an important element in deep subducted slab, and subducted slab could transfer materials from the earth's crust to deep mantle of the earth. Moreover, garnet and clinopyroxene are common minerals in subducted slab. This paper presents a review of the progress in natural discovery and experimental study of K and Na behavior between garnet and clinopyroxene in the past five decades: ① the discovery of Na/K bearing garnet and its forming mechanism and significance; ② the discovery of K bearing clinopyroxene and its forming mechanism and significance; ③ experimental petrology study of K-bearing mafic-rock system. K, as a large ion lithophile element, could be incorporated into garnet and clinopyroxene under high pressure by substitution mechanisms of $\text{K}^{\text{X}} + \text{Si}^{\text{Y}} = (\text{Ca}, \text{Mg})^{\text{X}} + \text{Al}^{\text{Y}}$ and $\text{Mg}^{\text{M1}} + \text{Ca}^{\text{M2}} = \text{Al}^{\text{M1}} + \text{K}^{\text{M2}}$ respectively. It is significant for the K recycling from the crust to the deep earth. In subducting slab, Na could still be transferred into deeper mantle when clinopyroxene is not stable any more by the substitution of $\text{Na}^{\text{X}} +$

收稿日期: 2015-03-14; 修订日期: 2015-05-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2015CB856105); 国家自然科学基金资助项目(41330210)

作者简介: 韩磊(1988-), 男, 博士研究生, 变质岩研究方向, E-mail: 15201471025@126.com

网络优先出版时间: 2015-05-29; 网络优先出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20150529.1405.001.html>

$\text{Si}^Y = (\text{Ca}, \text{Mg})^X + \text{Al}^Y$ and the subsequent incorporation into garnet. K_2O content in clinopyroxene and Na_2O content in garnet present positive correlation with pressure according to previous high pressure-temperature experiments in K-bearing basalt/clinopyroxene systems under the mantle p - T conditions, while K and Na behavior in K-bearing basic rock system under the p - T condition of subducting slab remains rarely studied.

Key words: K; Na; garnet; clinopyroxene; mantle; subducted slab

俯冲洋壳中主要岩石组成为基性岩和超基性岩,矿物组成主要为两种辉石、斜长石和橄榄石,可能会有少量角闪石、云母和钾长石等。在这些矿物中,钾(K)主要赋存于钾长石和云母中,角闪石中可能也会有少量的钾,而钠(Na)主要存在于富 Na 斜长石和少量角闪石中。随着俯冲深度的增大,岩石中的矿物会发生一系列的相变,K 和 Na 的寄主矿物也会随之发生变化。

Wang 和 Takahashi(1999)用天然的大洋富钾碱性玄武岩作为初始物质(含 1.31% K_2O 和 2.64% Na_2O) 在 2.5~27 GPa 压力范围内进行了一系列的亚固相以及熔融实验,揭示了在地幔温压条件下 K 在基性岩中的行为,同时也为洋壳基性岩在地幔中随着俯冲深度增大而发生的矿物相变提供了有效的信息。无论是熔融实验还是亚固相实验,该体系中单斜辉石基本上在压力大于 17 GPa 以后就消失了,当压力小于 17 GPa(相当于约 500 km 深度)时,玄武岩的主要矿物组成为石榴石和单斜辉石,另外还有少量金红石、石英/柯石英/斯石英、透长石以及锰钒矿结构的 KAlSi_3O_8 相,而当压力高于 17 GPa 直到 27 GPa(相当于 800 km 深度)时,主要矿物组成为石榴石、钙钛矿结构的 CaSiO_3 相和 MgSiO_3 相、富 Ca 和 Al 的硅酸盐以及斯石英和锰钒矿结构的 KAlSi_3O_8 相,不再出现辉石。

Ohtani 等(2004)通过实验岩石学研究了在含 2% 水的橄榄岩体系中从低压一直到 30 GPa 压力范围内的矿物相变。实验的初始物质组分为 SiO_2 45.15%、 Al_2O_3 5.20%、 MgO 43.46%、 CaO 4.19%、 H_2O 2.00%。实验结果显示,沿低温俯冲洋壳的地温梯度,橄榄岩的矿物组成,在 10 GPa 以下以橄榄石、单斜辉石、石榴石、绿泥石和蛇纹石为主;10 GPa 开始 α -橄榄石发生相变为 β -瓦兹利石,除石榴石和单斜辉石外还有 Phase E($\text{Mg}_{2.3}\text{Si}_{1.25}\text{H}_{2.4}\text{O}_6$),但不再有蛇纹石和绿泥石;而在 17 GPa 左右, β -瓦兹利石发生尖晶石相变为 γ -林伍德石,Phase E 消失,出现超含水相 B[$\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_4$],石榴石和单斜辉石依然存在;20 GPa 开始,钙钛矿结构的 CaSiO_3 相开

始出现,单斜辉石消失,一般在 300~400 km 及更深处,辉石以(Mg, Fe)及 Si 取代石榴石正八面体(Y)位置中的 2 个 Al 而溶入石榴石中,导致石榴石中硅含量升高;25 GPa 左右,开始出现镁钙钛矿结构的 MgSiO_3 相和方镁石,石榴石和林伍德石消失;30 GPa 以后超含水相 B 消失,Phase D ($\text{Mg}_{1.14}\text{Si}_{1.73}\text{H}_{2.81}\text{O}_6$) 出现。当地温梯度偏高时,会影响相变发生的压力范围以及含水相的稳定域,但是整体的相变趋势和低温条件下基本一致,只是温度过高不再会出现含水矿物,取而代之的是熔体或者流体。

综上所述,随着俯冲深度的增加,俯冲洋壳中的基性岩和超基性岩中的主要矿物种类由在浅层地壳深度时的以两种辉石、长石、橄榄石、少量角闪石、云母、蛇纹石和绿泥石为主,变为在上地幔深度范围内的以石榴石、单斜辉石和橄榄石为主,在地幔转换带以石榴石、单斜辉石、橄榄石变种(β -瓦兹利石和 γ -林伍德石)为主,且单斜辉石在中途消失(15~20 GPa 左右),而在下地幔条件下,俯冲洋壳中基性岩和超基性岩的矿物组合主要以 Ca/Mg 质钙钛矿和方镁石为主,富硅石榴石在 25~30 GPa 左右会消失。因此,深俯冲的洋壳基性岩和超基性岩中的主要矿物为富硅石榴石、单斜辉石、橄榄石(α)及其高压多形瓦兹利石(β)和林伍德石(γ)以及 Ca/Mg 钙钛矿和方镁石。然而,这些主要矿物相的通用化学式中并没有特别明显表现出 K 和 Na 在它们中的赋存和分配。单斜辉石可能是 Na 的主要储库,但其在大约 17~20 GPa 之后就消失了,并入到石榴石中形成含 Na 富硅石榴石,之后 Na 的去向有待进一步探讨。另外,根据 Harlow 和 Davies(2004)针对地幔中可能存在的含 K 矿物的综述可知,透长石、多硅白云母、金云母、K-cymrite($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、K-hollandite(KAlSi_3O_8)和含 K 单斜辉石可能是地幔中最常见的高含钾矿物相,但这些相中透长石一般稳定在 6 GPa 以内,而云母类一般最多稳定在 11 GPa 以内(Schmidt, 1996),含 K 单斜辉石可以持续稳定到 15~17 GPa, K-hollandite 可以稳定到 95 GPa。根据之前的叙述,这些可能的高含 K 矿物相中只有单斜辉

石是超深俯冲板块中可能的主要矿物之一,因此有必要结合自然界中的发现以及相关的实验岩石学研究,进一步研究超深俯冲洋壳主要矿物中 K 和 Na 的赋存与分配问题。这关系到俯冲带中的 K 和 Na 最终的去向。

1 天然岩石中含 K、Na 石榴石的发现

石榴石族矿物的化学通式为 $X_3Y_2[SiO_4]_3$, 其中 X 代表二价阳离子, 主要有 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} , Y 代表三价阳离子, 主要有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 。 Ca^{2+} 离子半径较大, 一般情况下, 难以与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 形成类质同像。这决定了石榴石族矿物中存在着两种类型的类质同像系列: 铝质石榴石和钙质石榴石系列。根据 Shannon(1976)公布的修订版离子半径数据可知, 硅酸盐矿物中的一些基本元素的离子半径为 $K(138\text{ pm}) > Na(102\text{ pm}) > Ca(100\text{ pm}) > Mg(72\text{ pm}) > Mn^{2+}(67\text{ pm}) > Fe^{2+}(61\text{ pm}) > Al(53.5\text{ pm}) > Si(40\text{ pm})$, 由此可见, 离子半径比较大的 K 和 Na 元素, 比石榴石 X 位置中离子半径较大的 Ca 元素还要大, 因此 Na 和 K 不易被并入到石榴石晶格中去。然而无论是自然界还是在实验岩石学的报道(Sobolev and Lavrent, 1971; Ono and Yasuda, 1996)都表明, 在特殊的温压条件下, Na 和 K 可以进入到石榴石的晶格中。

Sobolev 和 Lavrent(1971)对来自金伯利岩筒中的金刚石、橄榄岩捕虏体、榴辉岩以及变质杂岩体榴辉岩中的 124 颗石榴石进行了电子探针成分分析, 在测试精度为 0.01% 的实验条件下, 得到这批石榴石包体 Na_2O 的含量处于 0.01% ~ 0.22% 之间, 且来自含金石榴辉岩以及金刚石包体中的石榴石的 Na_2O 含量(0.09% ~ 0.22%)明显高于来自变质杂岩体榴辉岩中的石榴石(0.01% ~ 0.06%)。后者有可能基本属于误差, 并不能表明来自俯冲带变质杂岩体中的榴辉岩中具有直接含 Na 的石榴石包体。除此之外, 来自 Roberts Victor 金伯利岩筒中的榴辉岩中的石榴石含 Na_2O 高达 0.16% (McCandless and Gurney, 1989)。

以上含 Na 石榴石都是发现于金伯利岩筒中。在俯冲带岩石中, 除了发现含 Na 矿物在不含 Na 石榴石中的出溶而间接表明出溶前该石榴石可能含 Na 外, 目前还没发现类似于金伯利岩筒中的含 Na 石榴石, 这可能与俯冲带中岩石的折返速率有关。

俯冲带岩石折返速率较金伯利岩筒中的捕虏体应该会慢很多, 即便俯冲带岩石中的石榴石在峰期可能会含 Na, 但随着慢速的折返最后可能都从石榴石晶格中逃逸出去了。这方面的发现主要见于中国境内超高压带岩石中。

Ye 等(2000)首次报道了俯冲带岩石中含 Na 矿物在石榴石中的出溶, 即苏鲁超高压变质带羊口地区的榴辉岩中, 绿辉石、金红石和磷灰石在石榴石中的出溶(图 1a)。结合石榴石中出溶绿辉石所占的体积百分比及其电子探针成分分析, 计算出石榴石前相中的 Na_2O 含量在 0.34% 左右, 单位化学计量式中八次配位硅的值为 0.06 左右。计算出来的结果高于 MORB 体系的高温高压实验(Ono and Yasuda, 1996)中 7 GPa 和 1 400℃ 条件下合成出的石榴石的 Na_2O 含量(0.27%)。这表明该地区榴辉岩曾经的俯冲深度可能大于 200 km。

随后, 在柴北缘超高压带绿梁山橄榄岩地体的石榴石橄榄岩中, 斜方辉石、单斜辉石和金红石(Song *et al.*, 2004)以及角闪石和金红石(Song *et al.*, 2005)在石榴石中的出溶被报道, 如图 1c、1d, TEM 分析表明这些出溶片晶分别平行石榴石的 4 个 {111} 解理面方向。这两次报道中石榴石前相 Na_2O 含量分别可达约 0.08% 和 0.25% ~ 0.35%。后者的 Na_2O 含量与在 7 GPa 和 1 000℃ 条件下高温高压实验(Okamoto and Maruyama, 1998)合成出的石榴石具有相似甚至稍微偏高的 Na_2O 含量。

在俯冲带岩石中, 目前还没发现直接含 Na 的石榴石, 且俯冲带中岩石的折返速率较金伯利岩筒中的捕虏体要慢, 因此含 Na 矿物在石榴石中的出溶可能较为普遍, 而直接含 Na 的石榴石不易保留。含 K 石榴石或者含 K 矿物在石榴石中的出溶就更为保留, 这对岩石所处的温压条件要求更为苛刻, 因为大离子亲石元素 K 更偏向于熔体, 温度稍微偏高产生熔体就可能使 K 全部进入熔体中或者生成其他含 K 矿物相。

关于直接含 K 的石榴石, 目前为止, 无论在金伯利岩筒捕虏体中还是在俯冲带岩石中都没有报道。然而石榴石中含 K 矿物的出溶在金伯利岩筒榴辉岩捕虏体中已经被报道(Zhou, 1997), 这是目前为止唯一一例在天然岩石中的有关发现, 证明了 K 离子可能会进入到石榴石晶格中去。Zhou(1997)在辽宁复县 05 号金伯利岩岩筒的榴辉岩包体的主要组成矿物石榴石中发现了金云母出溶片晶, 如图 1b。通

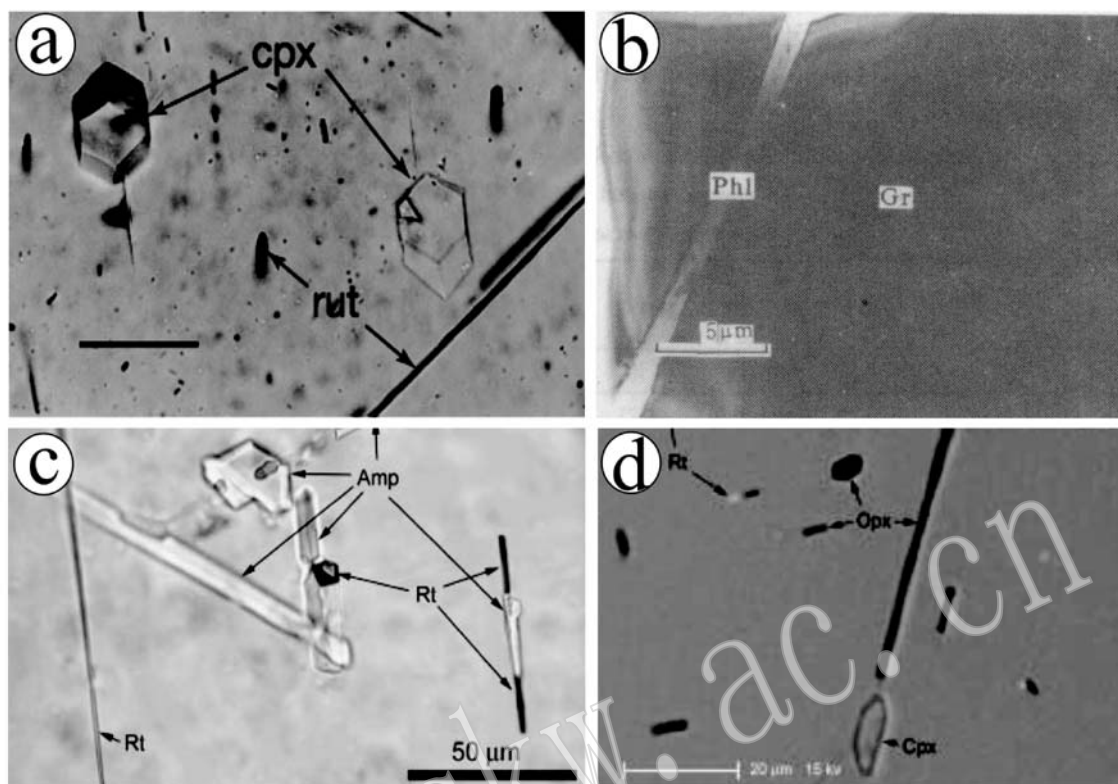


图 1 世界范围内天然岩石中含 K、Na 矿物在石榴石中的出溶

Fig. 1 Worldwide K- and Na-bearing mineral exsolution in garnet from natural rocks

a—中国苏鲁超高压变质带榴辉岩中绿辉石(cpx)和金红石(rut)在石榴石中的出溶(Ye *et al.*, 2000); b—辽宁复县金伯利岩岩筒榴辉岩包体的金云母(Phl)在石榴石中的出溶(Zhou, 1997); c、d—柴北缘超高压带绿梁山橄榄岩地体的石榴石橄榄岩中斜方辉石(Opx)、单斜辉石(Cpx)和金红石(Rt)以及角闪石(Amp)在石榴石中的出溶(Song *et al.*, 2004, 2005)

a—hexagonal prismatic basal sections of clinopyroxene rods in porphyroblastic garnet, note that each group of pyroxene crystal planes is parallel to one group of needle-like rutile rods (after Ye *et al.*, 2000); b—phlogopite exsolution lamellae in garnets (after Zhou, 1997); c, d—BSE images of rutile, amphibole, ortho- and clinopyroxene exsolutions in garnet (after Song *et al.*, 2004, 2005)

过显微镜、透射电镜以及能谱观察、分析测定与研究,确认该片晶为金云母,沿石榴石 {111} 解理面大致呈夹角为 $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 的 3 组定向排列。Zhou(1997)认为这可能是由于榴辉岩从地幔深处上升到较浅部时释压作用导致的 K 从石榴石中出溶的产物。俯冲带岩石中目前还未发现或者报道石榴石中含 K 矿物的出溶。

到目前为止,还没发现含 K 石榴石,即便是在金伯利岩筒的捕虏体岩石中,除了发现含 K 矿物(如钾云母)在不含 K 石榴石中的出溶,间接表明出溶前该石榴石可能含 K。这可能是因为 K 比 Na 离子半径更大,即便是在快速的折返过程中,压力的降低也很容易导致 K 离子从石榴石晶格中逃逸出来,且 K 作为大离子亲石元素更容易进入到熔体中去。

1.1 Na 和 K 进入石榴石晶格中的机制

Sobolev 和 Lavrent(1971)对来自金伯利岩筒中

的金刚石、橄榄岩和榴辉岩捕虏体以及变质杂岩体榴辉岩中的石榴石进行了电子探针成分分析,发现来自含金刚石榴辉岩以及金刚石包体中石榴石的 Na_2O 含量明显高于来自变质杂岩体榴辉岩中的石榴石,认为榴辉岩中的石榴石 Na 含量的增加可能与压力的升高有关系。进一步的分析表明,石榴石和辉石中的 Na_2O 与 CaO 含量之间都呈现出反比的关系。由于 Na 进入单斜辉石中,如绿辉石,主要以 Na 取代单斜辉石 M2 位置的 Ca, Al(或者三价的 Cr、Fe)取代 M1 位置上的 Mg 为主。因此 Sobolev 和 Lavrent(1971)推断 Na 进入石榴石的晶格也是以类似的替代方式,即 Na 取代石榴石 X 位置的 Ca,另外还有一个四价的阳离子取代 Y 位置的 Al。与此同时,在压力继续增加的情况下,石榴石中的部分四次配位 Si^{IV} 可以转变成六次配位 Si^{VI} (Ringwood and Major, 1967),于是 Sobolev 和 Lavrent(1971)推测出

$\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ 这样的置换机制。

Ringwood 和 Lovering (1970) 发现了在天然的含 0.7% Na_2O 的富硅石榴石分子式中没有足够的 Ti 去吻合 Na-Ti 置换 Ca-Al, 于是他们提出了 Na-Si 置换 Ca-Al 的可能性, 并在 18 GPa 和 1 000 °C 下合成了含 Na 富硅石榴石, 化学式为 $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{NaCa}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, 进一步验证了这种置换的可能性。

此外, $\text{Ca}^{\text{VIII}} + \text{Si}^{\text{IV}} - \text{Na}^{\text{VIII}} + \text{P}^{\text{IV}}$ 和 $\text{Ca}^{\text{VIII}} + \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Na}^{\text{VIII}} + \text{Ti}^{\text{VI}}$ 也是可能的置换机制 (Bishop *et al.*, 1978; Haggerty *et al.*, 1994; Ye *et al.*, 2000; Brunet *et al.*, 2006; Konzett *et al.*, 2008)。

在最近的实验研究中, Bobrov 等 (2008) 于 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ 体系在 7.0 GPa 和 8.5 GPa 以及 1 500 ~ 1 930 °C 温压范围内进行了一系列的高温高压实验, 进一步证明了前人的想法 (Ringwood and Major, 1971), 即在该体系中合成出的石榴石中 Na_2O 的含量与 Al_2O_3 含量呈反比, 而与 SiO_2 含量呈正比, 且石榴石中 Na_2O 含量与 MgO 含量也呈反比, 也就是说富硅石榴石中的大部分 Na 是通过与压力有关的 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ (Na 对应石榴石 X 位置中的 Mg, Si 对应石榴石 Y 位置中的 Al) 置换机制进入到石榴石晶格中。

Bindi 等 (2011) 在 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ 体系中于 17.5 GPa 和 1 700 °C 条件下合成出 $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ 石榴石晶体。Dymshits 等 (2013) 在 16 GPa 和 1 500 °C 也合成出了含 Na 富硅石榴石, 并认为其稳定的温度范围与压力呈正比 (例如, 1 900 °C、17 GPa 和 2 100 °C、19.5 GPa)。

综上所述, Na 进入石榴石中的机制可能为 $\text{Na}^{\text{VIII}} + \text{Si}^{\text{IV}} - \text{Ca}^{\text{VIII}} + \text{Al}^{\text{VI}}$, $\text{Na}^{\text{VIII}} + \text{Si}^{\text{IV}} - \text{Mg}^{\text{VIII}} + \text{Al}^{\text{VI}}$, $\text{Ca}^{\text{VIII}} + \text{Si}^{\text{IV}} - \text{Na}^{\text{VIII}} + \text{P}^{\text{IV}}$, $\text{Ca}^{\text{VIII}} + \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Na}^{\text{VIII}} + \text{Ti}^{\text{VI}}$, 但可能以前两种为主。由此可以大概推测, K 有可能是以类似的机制进入石榴石晶格中去, 只是 K 离子半径更大, 当体系温度过高产生熔体时也更易于进入熔体或者流体, 所以 K 需要在更高的压力以及合适的温度条件下才能被并入到石榴石晶格中去。

1.2 Na 和 K 进入石榴石晶格引起的结构变化

正常情况下, 石榴石 $\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$ 为等轴晶系, 且为岛状硅酸盐, 硅氧四面体之间并不相互连接而是与 Y 位置元素所形成的六次配位八面体以顶角相连接, X 位置的大半径阳离子则充填在它们形成的立方体空隙中, 且为八次配位。然而当普通石榴石变成富硅石榴石或者含 Na 富硅石榴石的时候, 石榴

石的晶体结构以及晶胞参数都会发生比较明显的变化 (Dymshits *et al.*, 2013)。

首先, 在 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Mg}_3(\text{MgSi})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 体系中, 纯镁铝榴石 ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) 变成纯富硅石榴石 [$\text{Mg}_3(\text{MgSi})\text{Si}_3\text{O}_{12}$] 的过程中, 富硅石榴石中镁铝榴石端员含量少于大约 20 mol% 之后就由原来的等轴晶系 ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) 变成四方晶系 ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。在等轴晶系范围内石榴石晶胞参数会一直变大, 然而当石榴石变成四方晶系的时候, 石榴石晶胞参数 a 会一直变大而晶胞参数 c 会一直减小。从理想化学式可以得知纯镁铝榴石变成纯富硅石榴石, 石榴石 X 和 Z 位置仍然是 Mg 和 Si, 只有八面体配位 Y 位置的两个 Al 被 1 个 Mg 和 1 个 Si 取代。如前文所述, Mg 的离子半径要比 Al 要大 20 pm, 而 Al 比 Si 的离子半径大 13.5 pm, 总的来说 1 个 Mg 和 1 个 Si 替换 2 个 Al 可能会导致总离子半径的增加。因此在 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Mg}_3(\text{MgSi})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 体系中, 石榴石从纯镁铝榴石变成纯富硅石榴石, 仅仅是由于 Y 位置元素的改变, 导致了晶体结构和晶胞参数的明显变化。也就是说 Y 位置对石榴石晶体结构的变化具有重要的影响力。

对于 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ 体系, 随着从镁铝榴石到含 Na 富硅石榴石的转变, 在镁铝榴石端员摩尔分数为 20% ~ 25% 的时候, 石榴石也从等轴晶系变成了四方晶系, 但是其晶胞参数一直在减小, 这可能是因为在最后含 Na 富硅石榴石的晶体结构中 Y 位置 (八面体) 和 Z 位置 (四面体) 都被 Si 所占据, Si 的离子半径比 Al 的要小, 且 X 位置的 Mg 和 Na 以无序的状态存在 (Bindi *et al.*, 2011), 即便是离子半径很大的 Na 进入到了 X 位置, 也没有引起石榴石晶胞参数的变大, 反而在一直在变小。总的来说, 从 pyrope 完全转变成含 Na 富硅石榴石, 六次配位的 Y 位置从全 Al 变成了全 Si, 且石榴石晶胞参数一直在减小。因此, Dymshits 等 (2013) 认为石榴石晶体结构中八次配位的 Y 位置对于晶体的结构化学特性至关重要, 特别是对 c 轴的影响, 而从镁铝榴石完全转变成含 Na 富硅石榴石, 八次配位 X 位置从全 Mg 转变到 (Na, Mg) 对石榴石晶体结构的影响不是很重大。

综上所述, 相对于富硅石榴石和镁铝榴石, 含 Na 富硅石榴石具有最小的晶胞参数, 因此其压缩性应该是最小的。

1.3 石榴石含 Na 的地质意义

上地幔下部以及地幔转换带中的含 Na 石榴石可能是一个潜在的 Na 储库。例如在 $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 体系中,从 8.5~20 GPa,石榴石中 Na_2O 的含量从 1.52% 增加到 12.24% (Dymshits *et al.*, 2013)。虽然硬玉可以稳定到 20 GPa,但其在相应的深度(约 350~650 km)并不是主要的相,而富硅石榴石可能是主要的矿物相(Ringwood and Major, 1971)。

在上地幔浅部(例如 120 km 以上),某些角闪石,例如 Richterite50-Tremolite50 固溶体,可以稳定到 3 GPa、1 000℃ 和 4 GPa、700℃ (Hariya and Tera-da, 1973)。辉石(例如绿辉石)可能是主要的 Na 载体,这个深度左右石榴石即便含 Na 含量也很低。

含 Na 石榴石的存在,使我们对 Na 在含石榴石和单斜辉石的高温高压成因岩石中的分配有了新的认识。含 Na 富硅石榴石端员($\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$)的成功合成以及它的晶体结构属性具有重要的意义。例如,这个新的端员的热力学常量以及其数值模拟的数据为富硅石榴石组合的地质温压计提供了新的约束,石榴石中除了过量的 Si 以外,含 Na 石榴石对于其所在岩石的形成压力和温度也可能具有指示意义。

2 天然岩石中含 K 单斜辉石的发现

通常情况下,单斜辉石中不含大离子亲石元素 K。硅酸盐矿物中的一些基本元素的离子半径为 K (138 pm) > Na (102 pm)。由此可见, K 的离子半径比含 Na 单斜辉石中的离子半径较大的 M2 位置元素 Na 还要大很多,因此一般情况下 K 离子较难进入单斜辉石的晶格中去。即便如此,在自然界岩石和实验岩石学的研究中(Edgar and Vukadinovic, 1993; Prinz *et al.*, 1975; Safonov *et al.*, 2003; Sudo and Tatsumi, 1990),都广泛发现并合成出了含 K 的单斜辉石。

最早 Switzer 和 Melson (1969) 在南非 Roberts Victor 金伯利岩筒矿脉中含金刚石-刚玉-蓝晶石榴辉岩捕掳体中发现了含 K 的绿辉石,其 K_2O 含量最高可达 0.3%。随后, Sobolev (1970) 也在金伯利岩筒的橄榄岩捕掳体中发现了含 K 的单斜辉石, K_2O 含量最高可达 0.25%。Harlow 和 Veblen (1991) 也在金刚石包体中发现了含 K 单斜辉石包

体, K_2O 含量可以高达 1.5%。

含 K 单斜辉石在俯冲带岩石中的发现,最早由 Sobolev 和 Shatsky (1990) 报道。他们于 Kokchetav 杂岩体的退变质强烈的石榴辉石岩和含辉石-石榴石碳酸岩中发现了金刚石,且在含辉石-石榴石碳酸岩的石榴石中发现了 K_2O 含量达 1.14% 的单斜辉石包体。除此以外, Becker 和 Altherr (1992) 在 Bohemian 杂岩体的大理岩中的石榴辉石岩“包体”中发现了含钾的单斜辉石, K_2O 含量达到 0.33%, 且该单斜辉石被包裹于榴石中。Katayama 等 (2002) 也在哈萨克斯坦北部 Kokchetav 杂岩体中的含金刚石大理岩中发现了含 K 的透辉石, 且这些含 K 透辉石以锆石包体的形式存在。Bindi 等 (2003) 也在 Kokchetav 杂岩体中的石榴单斜辉石岩中发现了一颗大小约为 $30\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ 的透辉石, 且其 K_2O 含量高达 3.61%, 这是目前已报道的含 K 量最高的天然单斜辉石。

Xiao 等 (2000) 在中国境内苏鲁超高压地体的榴辉岩中也发现了含 K 的绿辉石。该绿辉石呈包体形式出现在石榴石中, 周围有放射状的裂隙, K_2O 含量从核部的 0.01% 递增到边部的 1.08%。这应该是在俯冲带榴辉岩中首次发现直接含 K 的单斜辉石。在俯冲带岩石中目前为止没有发现直接含 Na 的石榴石, 但是却发现了直接含 K 的单斜辉石。K 离子半径比 Na 要大且更易进入熔体, 可能由于石榴石的 X 位置比单斜辉石的 M2 位置小很多, 因此 Na 或者 K 进入石榴石相对单斜辉石更困难, 也更易在折返过程中进入流体。但是对于 M2 位置较大的单斜辉石来说, Na 甚至 K 都相对容易被并入其中。

Schmädicke 和 Müller (2000) 在 Bohemian 杂岩体北边界的 Erzgebirge 杂岩体的榴辉岩中发现了奥长石 (An 10~30, Ab 70~90) 和 K-云母在绿辉石中的出溶。出溶的云母片晶宽度 $< 0.2\text{ }\mu\text{m}$, 无法精确进行电子探针分析获取矿物成分, 作者通过 EDS 得知其是含 K 云母。

在哈萨克斯坦北部的 Kokchetav 杂岩体中, 含 K 矿物在单斜辉石中的出溶十分普遍。例如, Shatsky 等 (1985) 报道了 Kokchetav 杂岩体中 Kumdy Kol 碳酸岩中透辉石质单斜辉石中的钾长石出溶 (图 2b), 并认为其来源于形成于地幔深度的含 K 单斜辉石; Katayama 等 (2002) 在 Kokchetav massif 含金刚石的大理岩中发现了多硅白云母在透辉石中的出溶 (图 2c); Ogasawara 等 (2002) 也在 Kokchetav 杂岩体

超高压大理岩中发现了钾长石和多硅白云母在透辉石中的出溶(图 2a); Zhu 和 Ogasawara (2002) 在 Kokchetav 杂岩体超高压大理岩中发现了金云母和石英在单斜辉石中的出溶(图 2d)。另外, Becker 和 Altherr (1992) 报道了钾长石在 Bohemian 杂岩体大理岩的单斜辉石中的出溶。Chen 和 Xu (2005) 通过岩相学观察和高分辨率的 TEM 研究在苏鲁超高压地体的石榴辉石岩中发现了韭闪石在透辉石质单斜辉石中的出溶, 如图(图 2e、2f), 虽然韭闪石片晶的 K_2O 含量仅仅在 0.4%~0.6% 之间, 但是仍然反映了在韭闪石出溶之前, 该单斜辉石晶格中含 K。

2.1 K 进入单斜辉石晶格的机制

目前的研究结果普遍表明, K 并入单斜辉石 $Ca^{M2}(Mg, Fe)^{M1}[Si_2O_6]$ 中的机制主要是 K-硬玉 ($KAlSi_2O_6$) 以 Al 置换单斜辉石中的 M1 位置中的 (Mg, Fe^{2+}) 和以 K 置换单斜辉石 M2 位置的 Ca。

例如, Safonov 等 (2003) 对 $CaMgSi_2O_6 - KAlSi_2O_6$ 二元体系在 7 GPa 和 1 100~1 650℃ 进行了一系列高温高压实验, 合成出了 K_2O 含量高达 5.6% 的单斜辉石, 大约占据该单斜辉石的 22~26 mol%。根据含 K 单斜辉石中 K 含量与六次配位 Al 和 M2 位置 Ca 含量之间的关系, 得出 K 进入单斜辉石的机制应该是 $Mg^{M1}Ca^{M2} = Al^{M1}K^{M2}$ 。此外, 单斜辉石中 K 含量对温度十分敏感, 当体系中 $KAlSi_2O_6$ 比例为 60 mol% 时, 随着温度的增加, 含 K 单斜辉石中 K-硬玉的含量会随着温度的升高而快速下降。

由于绿辉石 $(Ca, Na)(Mg, Al)[Si_2O_6]$ 已经是高压的产物, 硬玉分子 $(NaAlSi_2O_6)$ 的替代已经导致其结构和压缩性相比透辉石有了变化。Harlow (1997) 认为透辉石比绿辉石和硬玉有更大的 M2 和 M1 配位多面体, 因此透辉石可能更适合作为 K 的宿主。但这有待进一步验证, 目前有效的榴辉岩体系实验岩石学研究数据或者绿辉石端员体系数据还比较有限。

Harlow (1997) 用不同成分的单斜辉石作为初始物质进行了一系列高温高压实验, 其中用 Di-Ko (钠铬辉石) = 1:1 的初始物质, 以 K_2CO_3 作为体系中 K 的来源, 在 10 GPa 和 1 400℃ 下得到的单斜辉石具有最高的 K_2O 含量 (4.70%), 而温度偏高或者偏低单斜辉石中的 K 含量都会降低。这一方面表明, 高压下透辉石质单斜辉石在有足够多的如 Cr^{3+} 或者 Fe^{3+} 的三价离子的条件下也能够吸收大量的 K, 也

即替换 $CaMgSi_2O_6$ 端员的 $K^{M1}Si_2O_6$ 端员中的 M1 位置元素并不一定是 Al, 也可以是三价的 Cr 或者 Fe。另外, 在一系列压力条件下, 只有 10 GPa 才能获得含 K 最高的单斜辉石, 作者解释为透辉石端员与 K-硬玉端员的混溶程度是有限的, 并有特定的温压条件, 温压过高或者过低都会降低这两种端员的混溶度。然而 Safonov 等 (2011) 认为其他含 K 相或者富 K 熔体的存在对单斜辉石中 K 含量的影响更大。

2.2 K 进入单斜辉石晶格引起的结构变化

Bindi 等 (2006) 对含 K 透辉石的晶体结构在不同压力条件下进行了研究, 其研究的对象是在 7 GPa、1 480℃ 条件下合成的, 合成出的富 K 单斜辉石化学式为 $(Ca_{0.88}K_{0.12})(Mg_{0.83}Al_{0.17})(Si_{1.98}Al_{0.02})O_6$ 。根据其研究结果, 首先, 含 K 单斜辉石在高压下能够呈现各向异性的压缩性, 其 3 个轴向的压缩性为 $\beta_b > \beta_c \sim \beta_a$, 且 M2、M1、T 多面体键长的压缩性也呈现各向异性。其次, K 以 K-硬玉的形式进入 Cpx 中导致 M1 位置被 Al 取代, M2 位置被 K 替代会减小 Cpx 的压缩性, 但是 K 原子比 Cpx 中的 M2 配位多面体更软, 因此在高压下 K 仍然能够收缩以进入 Cpx 中的 M2 位置 (Bindi *et al.*, 2006)。此外, 随着压力的增大, 含 K 透辉石、不含 K 透辉石、硬玉、钠铬辉石、钙铁辉石的单元晶胞体积都会逐渐减小。

随着压力的增大, 单斜辉石晶胞中 β 角逐渐减小, 表明在晶胞的 a - c 面发生了挤压变形。除此以外, 单斜辉石 b - c 面上, 会发生 b 轴方向的错位, 即在单斜辉石 c 轴方向 M1 配位八面体链中, 随着压力增大, 在 b 轴方向会发生错位崩塌, 且 M1—O2 键错位比较大, O1b 和 O1a 错位比较小, M1、O1a 和 O2 偏移位置一致, O1b 相反, 因此 M1—O1b 键的缩短程度比 M1—O1a 键要大。

高压下单斜辉石中硅氧四面体链会发生扭曲。单斜辉石硅氧四面体直链中的连续 3 个桥氧之间的夹角 $\angle O3-O3-O3$ 为 180° , 但是一般情况下硅氧四面体链为了更好地配合 M1 配位八面体, 尤其是在高压下, 会发生一定程度的扭曲。McCarthy 等 (2008) 在室温下、压力从 0~9.17 GPa 对天然硬玉晶体结构进行了原位单晶 X 射线衍射, 硬玉的压缩性呈现出强烈的各向异性。随着压力增加, 硅氧四面体链变得更易扭曲, $\angle O3-O3-O3$ 夹角从常压的 $174.7(1)^\circ$ 减小到 9.17 GPa 的 $169.2(6)^\circ$, 使得硬玉的阴离

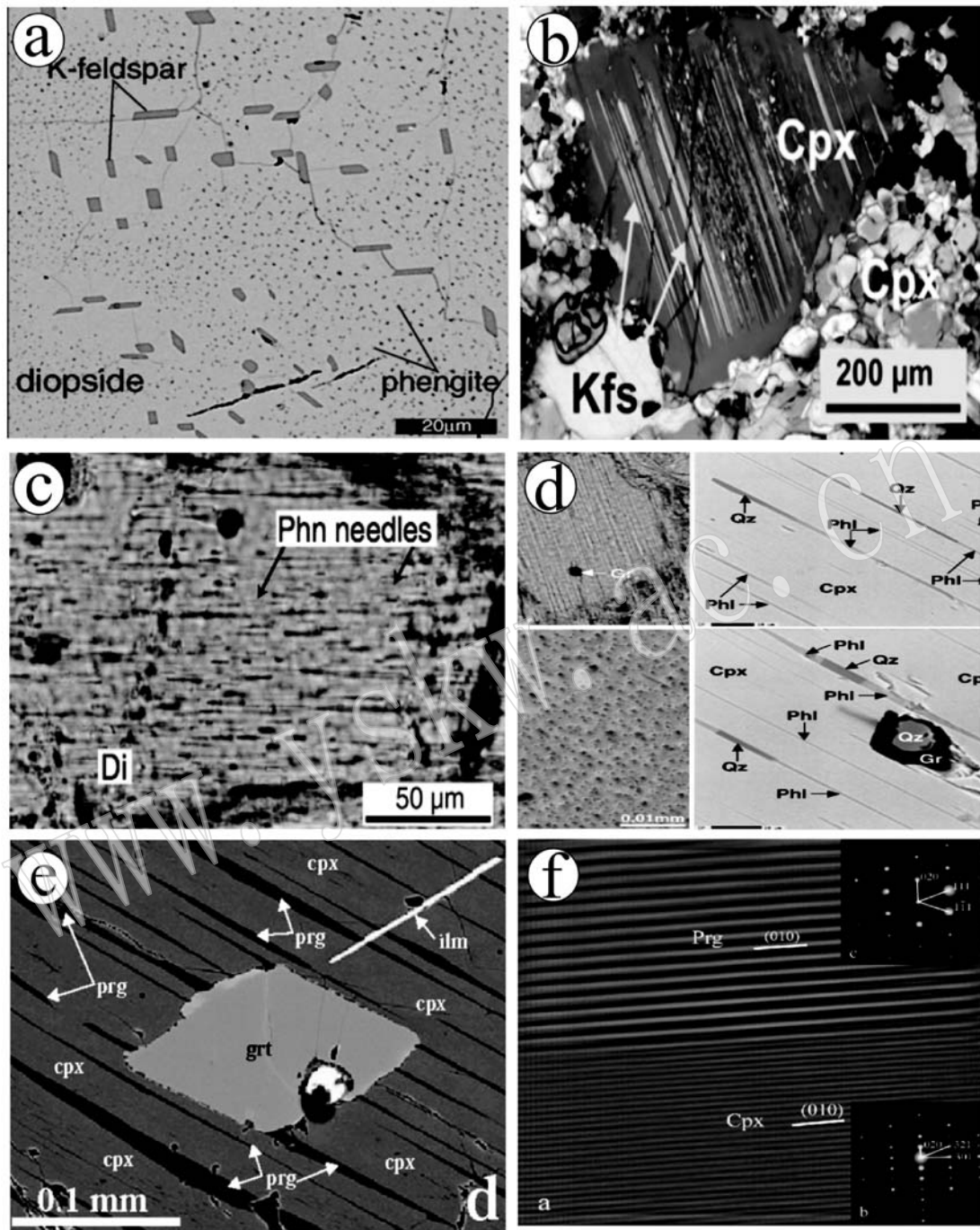


图 2 世界范围内俯冲带岩石中含 K 矿物在单斜辉石中的出溶

Fig. 2 Worldwide K-bearing mineral exsolution in clinopyroxene from natural rocks

a—Kokchetav 杂岩体超高压大理岩中钾长石和多硅白云母在透辉石中的出溶(Ogasawara *et al.*, 2002); b—Kokchetav 杂岩体 Kumdy Kol 碳硅酸岩中透辉石质单斜辉石(Cpx)中的钾长石(Kfs)出溶(Shatsky *et al.*, 1985); c—Kokchetav 杂岩体含金刚石的大理岩中多硅白云母在透辉石中的出溶(Katayama *et al.*, 2002); d—Kokchetav 杂岩体超高压大理岩中金云母和石英在单斜辉石中的出溶(Zhu and Ogasawara, 2002); e、f—苏鲁超高压地体的石榴辉石岩中韭闪石在透辉石质单斜辉石中的出溶(Chen and Xu, 2005)

a—K-feldspar and phengite exsolution in diopside from Kokchetav complex (after Ogasawara *et al.*, 2002); b—K-feldspar exsolution in diopside from Kokchetav complex (after Shatsky *et al.*, 1985); c—phengite exsolution in diopside from Kokchetav complex (after Katayama *et al.*, 2002); d—phlogopite and quartz exsolution lamellae in clinopyroxene from Kokchetav complex (after Zhu and Ogasawara, 2002); e, f—amphibole exsolution in diopside from Sulu UHP terrane (after Chen and Xu, 2005)

子呈现更紧致的立方堆积。随着压缩,产生的 M2—O3 键有利于硅氧四面体旋转的叫做同步键,抵抗硅氧四面体旋转叫做抗性键(Thompson and Downs, 2008)。

Wang 和 Takahashi(1999)认为石榴石的 X 位置也就是立方体配位包含的是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 这样的二价阳离子,虽然是石榴石中最大的空间,但是却比单斜辉石的 M2 位置要小的多,因此 K 进入石榴石中需要更大的压力。例如,常压下硬玉的单个晶胞体积在 $400 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ 左右(McCarthy *et al.*, 2008),常压下镁铝榴石的单个晶胞体积在 $1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ 左右(Dymshits *et al.*, 2013),常温常压下 K 离子半径为 $1.38 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。因此,石榴石和单斜辉石都可以作为 Na 和 K 的储库,只是在不同的深度。

前人关于天然岩石以及实验岩石学的研究结果表明,少量的 K 并入到单斜辉石晶格中($>0.1\%$)只可能当压力高于 3~4 GPa 时(Becker and Altherr, 1992)。另外,Harlow 和 Davies(2004)也建议,当压力至少大于 4 GPa 时,富单斜辉石端员可以是一个重要的组分。

目前还不能根据压力计直接计算出含 K 单斜辉石和含 K、Na 石榴石对应的温度和压力。因此,实验岩石学应该是一个比较好的解决方案。另外,含 K 单斜辉石和石榴石的存在为 K 从地壳循环到地幔然后在地幔内部的赋存提供了新的介质。

3 含 K 基性岩体系的实验岩石学研究现状

综合上述可知,相比俯冲带中其他类型的岩石体系,研究基性岩体系中 Na 和 K 在石榴石和单斜辉石以及熔体中的分配十分重要。基性岩经过高压变质后形成的榴辉岩比石榴橄榄岩或者其他类型的岩石更有运输 K 和 Na 的优势,因为其主要矿物组成是石榴石和绿辉石。在俯冲带温压条件下研究基性岩体系中 Na 和 K 的行为具有重要的意义。前人的相关研究中对这一主题并没有提供太多有效的数据。

含 K 玄武岩和单斜辉石体系的高温高压实验证实单斜辉石中 K_2O 含量以及石榴石中的 Na_2O 含量与压力呈现正相关(Harlow, 1997; Ono and Yasuda,

1996; Tsuruta and Takahashi, 1998; Wang and Takahashi, 1999),表明单斜辉石和石榴石在深部地幔中是比较理想的 K 和 Na 载体。然而,到目前为止,俯冲带温压条件下 K 和 Na 在含 K 榴辉岩体系中的行为极少被研究,并且由于实验体系的全岩成分有所差别,该体系的实验结果有可能与含 K 玄武岩体系或者单斜辉石体系有所不同。

Okamoto 和 Maruyama(1998)在金刚石稳定域的温压范围内以加入 1.1% K_2O 的天然大别山超高压榴辉岩为实验初始物质,在 7 GPa 以内进行了一系列的高温高压实验,然而合成出的绿辉石和石榴石中的 K 和 Na 含量几乎可以忽略不计,在相同压力条件下比 Wang 和 Takahashi(1999)的结果要低很多。Wang 和 Takahashi(1999)用一个具有 1.1% K_2O 的天然碱性玄武岩为初始物质,在正常地幔温压条件下进行了一系列的亚固相实验,在 7.5 GPa 时合成出的单斜辉石具有 ~1.9% 的 K_2O ,其实验的整体温度比 Okamoto 和 Maruyama(1998)的要高大约 200~400℃,但这两者的实验加热持续时间是相似的。前文已述,在天然的俯冲带超高压变质岩石中高含钾单斜辉石、含钾矿物在单斜辉石中的出溶以及含钠矿物在石榴石中的出溶已经被广泛发现(Schertl and Sobolev, 2013),因此 Okamoto 和 Maruyama(1998)的实验结果并不能很好地解释自然界中发现的事实。

俯冲带中的榴辉岩一般呈现固相或者亚固相的状态(Akaogi *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 2009),然而前人的高温高压实验主要都在固相线以上的温度条件下进行的(Ono and Yasuda, 1996; Luth, 1997; Tsuruta and Takahashi, 1998; Wang and Takahashi, 1999),因此产生了较多富 K 熔体,进而可能减少了单斜辉石和石榴石中的 K 含量(Schimdt, 1996)。

另外,基性岩体系石榴石中 Na 含量并没有系统研究,特别是在俯冲带温度条件下 12 GPa 以内的温压范围。例如,Ono 和 Yasuda(1996)对 MORB 体系在 7~17 GPa 和 1 400~1 600℃ 温压条件下进行高温高压实验,得出在 12 GPa 以上范围内、同一压力下,温度的变化对石榴石中 Na_2O 的含量不会有太大影响,而 12 GPa 以下只有一个数据点。Tsuruta 和 Takahashi(1998)以 1.1% K_2O 的天然碱性玄武岩为初始物质,在 12.5 GPa 以内以及地幔的温度条件下,系统研究了 K 元素在单斜辉石和熔体之间的分配关系,没有系统研究在基性岩体系中 Na 在石榴石

和其他相中的分配。

4 结语

俯冲带岩石中含 Na、K 石榴石和含 K 单斜辉石的发现为板块的超深俯冲提供了重要的岩石学证据。含 K 基性岩体系的实验岩石学研究表明, K 在高压下可能不再表现大离子亲石元素的性质, 而能够进入石榴石和单斜辉石晶格中, 对其从地表到深部地幔中的循环具有重要贡献; 在持续俯冲的板块中, Na 元素可以在单斜辉石消失后继续存在于石榴石中被携带到更深的地幔中去。虽然自然界岩石中已经发现了一系列的含 K 单斜辉石和含 K、Na 石榴石, 但目前还没有对应的地质温压计去推算其形成的温压条件, 实验岩石学通过在确定的温压下合成含 K 单斜辉石和含 K、Na 石榴石应该是一个比较好的解决方案。前人在地幔温压条件下的实验表明, 石榴石中 Na_2O 的含量和单斜辉石中 K_2O 的含量与压力呈正相关。榴辉岩是深俯冲板块中的一种重要岩石组成, 其主要矿物组成为石榴石和绿辉石, 随着板块俯冲深度的加大, 可以作为理想的 Na 和 K 载体。因此, 有必要去进一步证实俯冲带榴辉岩中 Na 和 K 的行为。

致谢 本文得到 973 课题(2015CB856105)和国家自然科学基金项目(41330210)联合资助。同时十分感谢匿名评审人的悉心审阅。

References

- Akaogi M, Ito E and Navrotsky A. 1989. Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$: calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application[J]. *Journal of Geophysical Research*, 94: 15 671~15 685.
- Becker H and Altherr R. 1992. Evidence from ultra-high-pressure marbles for recycling of sediments into the mantle[J]. *Nature*, 358: 745~748.
- Bindi L, Downs R T and Harlow G E, *et al.* 2006. Compressibility of synthetic potassium-rich clinopyroxene: In-situ high-pressure single-crystal X-ray study[J]. *American Mineralogist*, 91: 802~808.
- Bindi L, Dymshits A M and Bobrov A V, *et al.* 2011. Crystal chemistry of sodium in the Earth's interior: the structure of $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ synthesized at 17.5 GPa and 1 700°C[J]. *Am. Mineral.*, 96: 447~450.
- Bindi L, Safonov O G and Yapaskurt VO, *et al.* 2003. Ultrapotassic clinopyroxene from the Kumdy-Kol microdiamond mine, Kokchetav Complex, Kazakhstan: Occurrence, composition and crystal-chemical characterization[J]. *American Mineralogist*, 88: 464~468.
- Bishop F C, Smith J V and Dawson J B. 1978. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites[J]. *Lithos*, 11: 155~173.
- Bobrov A V, Litvin Y A and Bindi L, *et al.* 2008. Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ at 7.0 and 8.5 GPa[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 156: 243~257.
- Brunet F, Bonneau V and Irifune T. 2006. Complete solid-solution between $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ garnets at high pressure[J]. *Am. Min.*, 91: 211~215.
- Chen J and Xu Z Q. 2005. Pargasite and ilmenite exsolution texture in clinopyroxenes from the Hujialing garnet-pyroxenite, Su-Lu UHP terrane, Central China: a geodynamic implication[J]. *Eur. J. Mineral.*, 17: 895~903.
- Dymshits A M, Bobrov A V and Bindi L, *et al.* 2013. Na-bearing majoritic garnet in the $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ join at 11~20 GPa: Phase relations, structural peculiarities and solid solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105: 1~13.
- Edgar A D and Vukadinovic D. 1993. Potassium-rich clinopyroxene in the mantle: An experimental investigation of a K-rich lamproite up to 60 kbar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23~24): 5 063~5 072.
- Haggerty S E, Fung A and Burt D M. 1994. Apatite, phosphorus and titanium in eclogitic garnet from the upper mantle[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 21: 1 699~1 702.
- Hariya Y and Terada S. 1973. Stability of Richterite₅₀-Tremolite₅₀ solution at high pressures and possible pressure of sodium calcic amphibole under upper mantle conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 18: 72~76.
- Harlow G E. 1997. K in clinopyroxene at high pressure and temperature: An experimental study[J]. *American Mineralogist*, 82: 259~269.
- Harlow G E and Davies R. 2004. Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions[J]. *Lithos*, 77: 647~653.
- Harlow G E and Veblen B R. 1991. Potassium in clinopyroxene: Inclusions from diamonds[J]. *Science*, 251: 652~655.
- Katayama I, Ohta M and Ogasawara Y. 2002. Mineral inclusions in zir-

- cons from diamond-bearing marble in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan[J]. *European Journal of Mineralogy*, 14: 1 103~1 108.
- Konzett J, Frost D J and Proyer, *et al.* 2008. The Ca-Eskola component in eclogitic clinopyroxene as a function of pressure, temperature and bulk composition: an experimental study to 15 GPa with possible implications for the formation of oriented SiO₂-inclusions in omphacite[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 155: 215~228.
- Luth R W. 1997. Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5~17 GPa[J]. *American Mineralogist*, 82: 1 198~1 209.
- McCandless T E and Gurney J J. 1989. Sodium in garnet and potassium in clinopyroxene: Criteria for classifying mantle eclogites[A]. Ross J. *Kimberlites and related rocks*, vol. 2: The mantle/crust setting, diamonds, and diamond exploration[C]. Australia: Blackwell Scientific Publications, 827~832.
- McCarthy A C, Downs R T and Thompson R M. 2008. Compressibility trends of the clinopyroxenes, and in-situ high-pressure single-crystal X-ray diffraction study of jadeite[J]. *American Mineralogist*, 93: 198~209.
- Ogasawara Y, Fukasawa K and Maruyama S. 2002. Coesite exsolution from titanite in UHP marble from the Kokchetav Massif[J]. *American Mineralogist*, 87: 452~461.
- Ohtani E, Litasov K and Hosoya T, *et al.* 2004. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143~144: 255~269.
- Okamoto K and Maruyama S. 1998. Multi-anvil re-equilibration experiments of a Dabie Shan ultrahigh pressure eclogite within the diamond-stability fields[J]. *Island Arc*, 7: 52~69.
- Ono S and Yasuda A. 1996. Compositional change of majoritic garnet in a MORB composition from 7 to 17 GPa and 1 400 to 1 600 degrees [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 96: 171~179.
- Prinz M, Manson D V and Hlava P F, *et al.* 1975. Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 9: 797~815.
- Reid A M, Brown R W and Dawson J B, *et al.* 1976. Garnet and pyroxene compositions in some diamondiferous eclogites[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 58: 203~220.
- Ringwood A E and Lovering J F. 1970. Significance of pyroxene-ilmenite intergrowths among kimberlite xenoliths[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 7: 371~375.
- Ringwood A E and Major A. 1967. Some high-pressure transformations of geophysical significance[J]. *Earth and Planet. Sci. Letters*, 2: 106~110.
- Ringwood A E and Major A. 1971. Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 12: 411~418.
- Safonov O, Bindi L and Vinograd V L. 2011. Potassium-bearing clinopyroxene: a review of experimental, crystal chemical and thermodynamic data with petrological applications[J]. *Mineralogical Magazine*, 75: 2 467~2 484.
- Safonov O G, Litvin Y A and Perchuk L L, *et al.* 2003. Phase relations of potassium-bearing clinopyroxene in the system CaMgSi₂O₆-KAlSi₂O₆ at 7 GPa[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 146: 120~133.
- Schertl H P and Sobolev N V. 2013. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: "Type locality" of diamond-bearing UHP metamorphic rocks[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 63: 5~38.
- Schmidt M W. 1996. Experimental Constraints on Recycling of Potassium from Subducted Oceanic Crust[J]. *Science*, 272: 1 927~1 930.
- Schmödicke E and Müller W F. 2000. Unusual exsolution phenomena in omphacite and partial replacement of phengite by phlogopite + kyanite in an eclogite from the Erzgebirge[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139: 629~642.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 32: 751~767.
- Shatsky V S, Sobolev N V and Stenina N G. 1985. Structural peculiarities of pyroxenes from eclogites[J]. *Terra Cognita*, 5: 436~437.
- Sobolev N V. 1970. Eclogites and pyrope peridotites from the kimberlites of Yakutia[J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 3: 398~404.
- Sobolev N V and Lavrent'ev Y G. 1971. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31: 1~12.
- Sobolev N V and Shatsky V S. 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation [J]. *Nature*, 343: 742~746.
- Song S G, Zhang L F, Chen J, *et al.* 2005. Sodic amphibole exsolution in garnet from garnet-peridotite, North Qaidam UHPM belt, NW China: Implications for ultradeep-origin and hydroxyl defects in mantle garnets[J]. *American Mineralogist*, 90: 814~820.
- Song S G, Zhang L F and Niu Y L. 2004. Ultra-deep origin of garnet peridotite from the North Qaidam ultrahigh-pressure belt, Northern

- Tibetan Plateau, NW China[J]. *American Mineralogist*, 89: 1330~1336.
- Sudo A and Tatsumi Y. 1990. Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones[J]. *Geophysical Research Letters*, 17: 29~32.
- Switzer G and Melson W G. 1969. Partially melted kyanite eclogite from the Roberts Victor mine, South Africa[J]. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, 1: 1~9.
- Thompson R M and Downs R. 2008. The crystal structure of diopside at pressure to 10 GPa[J]. *American Mineralogist*, 93: 177~186.
- Tsuruta K and Takahashi E. 1998. Melting study of an alkali basalt JB-1 up to 12.5 GPa: behavior of potassium in the deep mantle[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107: 119~130.
- Wang W Y and Takahashi E. 1999. Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: Implication for the behavior of potassium in the mantle[J]. *American Mineralogist*, 84: 357~361.
- Whitney D L and Evans B W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals[J]. *American Mineralogist*, 95: 185~187.
- Wu Y, Fei Y and Jin Z, *et al.* 2009. The fate of subducted Upper Continental Crust: an experimental study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 282: 275~284.
- Xiao Y L, Hoefs J and van den Kerkhof, *et al.* 2000. Fluids history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: a fluids inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139: 1~16.
- Ye K, Cong B and Ye D. 2000. The possible subduction of continental material to depths greater than 200 km[J]. *Nature*, 407: 734~736.
- Zhou X Z. 1997. The discovery of phlogopite exsolution lamellae in garnets of eclogite inclusions, Liaoning Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 71(1): 33~42.
- Zhu Y F and Ogasawara Y. 2002. Phlogopite and coesite exsolution from super-silicic clinopyroxene[J]. *International Geology Review*, 44: 831~836.