

李小犁, 张立飞. 基于电子探针分析的辉石分解出溶及初始组分再整合研究[J]. 岩矿测试, 2025, 44(2): 201-213. DOI: [10.15898/j.ykcs.202410090212](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202410090212).

LI Xiaoli, ZHANG Lifei. Electron Microprobe Reintegration Method for Clinopyroxene Breakdown with Lamellae Exsolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(2): 201-213. DOI: [10.15898/j.ykcs.202410090212](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202410090212).

基于电子探针分析的辉石分解出溶及初始组分再整合研究

李小犁, 张立飞

(北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化重点实验室, 北京 100871)

摘要: 辉石是一种重要的造岩矿物, 在温度和压力发生变化的条件下常常发生分解, 形成出溶结构。在榴辉岩中, 绿辉石在退变质过程中经常会发生不同类型的晶片出溶, 包括石英和/或角闪石、斜方辉石以及斜长石晶片的析出, 而后者还常常会进一步演化形成单斜辉石-斜长石的后成合晶聚合体。为了研究辉石分解的化学反应, 厘定分解前的初始辉石组分, 进而探讨母体岩石的温度和压力条件变化及变质演化过程, 亟需对其进行组分恢复实验。目前, 主要有两种技术方法用于辉石分解出溶前的初始组分再整合分析, 包括(1)间接计算法和(2)直接测量法, 两者均以电子探针(EPMA)定量分析技术为基础。其中, 方法(1)主要依赖于主晶和客晶的化学成分以及相应的组分占比, 而方法(2)则主要取决于EPMA分析条件, 包括须采用网格分析选项, 调节束斑光栅为正方形模式, 以及选用堆积计算优化的设置, 同时, 还需要注意标准样品类型和基体效应对实验结果的影响。本文以基性榴辉岩和退变质榴辉岩为研究对象, 对其中绿辉石出溶斜方辉石结构(ii类型)和单斜辉石-斜长石后成合晶聚合体(iii类型)分别进行了两种再整合方法的实验分析。结果显示, 两种类型的辉石出溶分解情况在很大程度上是一个近似等化学的过程, 符合再整合方法的应用前提。在ii类型实验中, 方法(1)下获得的初始辉石与样品中的未分解绿辉石在成分上具有更好的一致性, 因此该方法更适用于该类型的初始组分再整合; 在iii类型实验中, 方法(2)下获得的初始辉石在成分上具有更好的耦合性, 更适用于该类型的初始组分再整合, 不过这与前述实验结果相反, 具体原因尚有待进一步探讨。上述两种再整合方法尽管具有一定的局限性, 但因其便利性被广泛应用于变质岩石学研究。实际工作中, 应该同时采用这两种方法进行对比分析, 再根据具体情况择优进行选择。

关键词: 电子探针; 斜方辉石出溶; 后成合晶; 辉石重组; 变质作用

要点:

- (1) 辉石分解出溶及再整合实验中, 深入讨论了基于电子探针分析, 间接计算方法和直接测量方法的适用性。
- (2) 间接计算方法的可靠性, 取决于主客晶的电子探针定量分析成分和相应面积占比测试的准确性。
- (3) 直接测量法结果主要受制于电子探针分析实验条件, 其可靠性一般低于间接计算法。

中图分类号: P575.1

文献标识码: A

辉石(XYT_2O_6)是一种重要的硅酸盐造岩矿物, 广泛存在于火成岩和变质岩中, 且具有固溶体(Solid solution)矿物的特征^[1], 经常会发生类质同象替代现象^[2]。当辉石的晶体结构M2位置被 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等半径较小的阳离子占据时, 在大多数情况下为斜方晶系, 如果M2位置被半径较大的阳离子所占据,

如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ 等, 则为单斜晶系。因此, 可以初步地将辉石族矿物划分为斜方辉石(Orthopyroxene)和单斜辉石(Clinopyroxene)亚族^[1,3]。在单斜辉石和斜方辉石内部不同矿物结构之间, 当温度(T)和压力(P)条件发生改变时, 可以发生同质多象的转变。例如, $Pbcn$ 型的原顽火辉石(1000~1557 $^{\circ}\text{C}$)在降温

收稿日期: 2024-10-09; 修回日期: 2024-12-03; 接受日期: 2024-12-09; 网络出版日期: 2025-01-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41872190)

作者简介: 李小犁, 博士, 高级工程师, 矿物学专业, 主要从事电子探针分析、岩石矿物学研究。E-mail: xiaoli.li@pku.edu.cn。

过程中可以转变为 *Pbca* 型的斜方顽火辉石 (630 ~ 1000°C)^[4]。然而,这种转变只限于单斜辉石和斜方辉石内部,单斜辉石和斜方辉石之间的转换则不太容易发生,因为这需要更大的活化能,通常需要在剪切应力的作用下才会发生^[1]。在没有剪切应力作用的条件下,则可以发生出溶现象(Exsolution),包括单斜辉石主晶中的斜方辉石客晶晶片(Lamellae)出溶,或者斜方辉石主晶中的单斜辉石晶片出溶。例如,(单斜)古铜辉石出溶(斜方)普通辉石晶片^[5]、(斜方)透辉石出溶(单斜)顽火辉石晶片^[6]等。除此之外,辉石中还可以有其他类型的矿物出溶。例如,单斜辉石中可以有磁铁矿^[7]、钾长石、钛铁矿^[8],以及石英、角闪石^[9]等矿物晶片的出溶。出溶结构在辉石中比较常见,尤其是在岩浆岩(易变辉石)和高级变质岩(绿辉石)中,它是辉石族矿物在高温-高压条件下形成的固溶体相在温度和/或压力降低后出溶产生的,并通常与变质作用密切相关。出溶晶片在寄主辉石(主晶)中的排列大多具有明显的几何规律,一般沿着主晶(100)或(001)方向定向排列。这是因为这两个方向的主晶与客晶最容易实现连生^[1]。辉石的出溶结构可以反映早期初始矿物(辉石)的化学组分、母体岩石的形成温度、压力条件以及相应的变化规律,这对正确理解地壳岩石的变质演化过程和动力学机制具有重要意义。

在全球很多高压-超高压地体岩石中,如榴辉岩、高压麻粒岩、石榴辉长岩等,其中的单斜辉石(绿辉石)经常具有石英和/或角闪石-石英定向出溶的显微结构^[9-14];而在一些退变榴辉岩和麻粒岩化榴辉岩的单斜辉石中,则会常常出现斜方辉石晶片的出溶^[14-15],包括在一些超高温(UHT)变质的岩石中,如榴辉岩-麻粒岩^[16-17]、橄榄岩及辉石岩等地幔捕虏岩^[18-20],因此,斜方辉石晶片在单斜辉石中的出溶或许具有某种成因指示意义。对于第一种情况,石英和角闪石-石英晶片的出溶,一般认为这与单斜辉石中 *Ca*-Eskola 组分 (CaEs , $\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$) 分解形成 *CaTs*(*Ca*-Tschermak, CaAlAlSiO_6) 和 SiO_2 组分 ($\text{CaEs} \rightarrow \text{CaTs} + \text{Qz}$) 有关,而其中的 SiO_2 组分则以石英晶片的形式析出^[21-22]。由于其常常发生在超高压(UHP)变质岩石的绿辉石中,因此,通常被认为具有超高压变质的标型意义^[9,13]。不过,最新研究显示,其并不能代表达到超高压的变质条件^[11-12],更有可能与全岩成分以及降压降温的速率有关^[23]。对于第二种情况,单斜辉石中出溶斜方辉石晶片,一般认为与退变过程中的降温和/或降压过程有

关^[14-16,20],同时,应该还受到了全岩成分的化学控制^[24-25]。

而在基性高压-超高压变质岩石,如榴辉岩的退变质过程中,经常会出现单斜辉石-斜长石的后成合晶(Symplectite)聚合物,这是由于绿辉石中的 *Jd* 组分 (*Jadeite*, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) 降压分解生成富钠斜长石 ($\text{Jd} + \text{Qz} \rightarrow \text{Ab}$),并在退变质早期以晶片形式析出,同时,主晶绿辉石则会逐渐转变为透辉石-普通辉石,并随着退变质程度的增加,即压力和温度的持续降低,绿辉石完全分解,形成透辉石-普通辉石与斜长石共生的后成合晶聚合物^[26]。另外,如果体系内有足够的 H_2O 存在,还会有角闪石等含水矿物的形成^[27]。为了研究这些出溶结构的矿物结晶学原理,探究出溶分解前的初始辉石组分,进而合理地推演变质峰期的温度和压力条件及演化轨迹,亟需对辉石的出溶分解进行成分重组,恢复初始辉石的化学成分。

目前,一般有两种技术途径对辉石的分解和出溶进行再整合:①间接计算法,通过简化的数学计算来对主晶和客晶进行成分拟合^[9-10,12-13];②直接测量法,通过 EPMA 较大束斑定量分析来获得辉石分解出溶目标区的总成分^[14,28]。这两种方法可行性的前提条件是,辉石分解是一个等化学(Isochemical)过程,体系相对封闭^[14,27]。在实际工作中,两种方法都得到了广泛的应用,用于恢复母体岩石的变质峰期 *P-T* 条件^[14]。但是,目前还缺乏对这两种方法可靠性的对比研究,对其适用性和误差机制的认识也还不够。在此,本文以来自俄罗斯白海(Belomorian Province)的前寒武纪榴辉岩为研究对象,详细介绍了上述两种初始辉石的再整合实验方法以及相应的改进措施,并对不同方法下获得的实验结果进行对比分析,为后续相关研究提供方法参考。

1 研究对象:榴辉岩中的绿辉石分解出溶现象

本文的研究对象为基性榴辉岩和退变榴辉岩^[24-25,29],前者主要由绿辉石、富钠单斜辉石(透辉石-普通辉石)和石榴子石组成,还有少量的角闪石、黝帘石、斜长石、石英和金红石;后者则主要由单斜辉石-斜长石后成合晶、石榴子石、角闪石、斜长石、石英、金红石-钛铁矿-榍石等组成。榴辉岩样品中的单斜辉石,即绿辉石和富钠透辉石-普通辉石具有明显的出溶结构,包括三种不同类型的晶片出溶情况(图1):(i)石英和角闪石-石英类型,长度可达

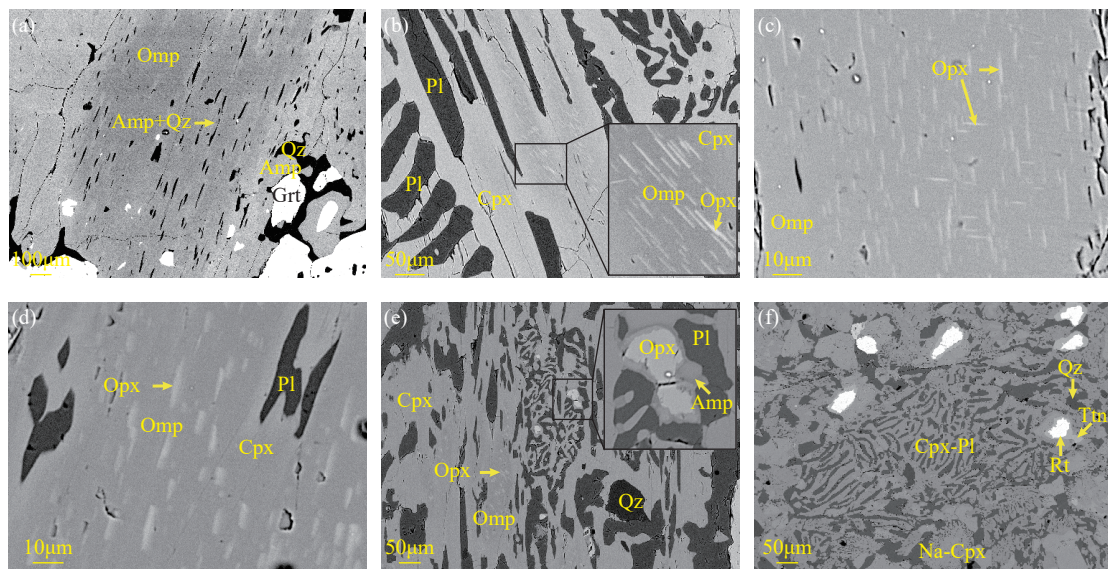
$n \times 10 \mu\text{m}$, 宽度为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$, 通常沿着辉石晶体 c 轴定向排列 (图 1a); (ii) 斜方辉石类型, 包括 (ii-1) 定向或双向排列的极细针状晶片, 长度 $2 \sim 10 \mu\text{m}$, 宽度小于 $1 \mu\text{m}$ (图 1 中 b, c), (ii-2) 定向排列的条状晶片, 长度 $2 \sim 10 \mu\text{m}$, 宽度 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ (图 1d), (ii-3) 粒状颗粒, 多与斜长石共生, 有时会蚀变成角闪石 (图 1e); (iii) 斜长石类型 (图 1 中 b ~ f), 在榴辉岩样品中未完全分解的情况下为蠕虫状晶片 (图 1 中 b, e), 局部地方则出现与退变榴辉岩样品中情况类似的后成合晶结构 (图 1 中 e, f)。

可见, 定向排列的极细斜方辉石晶片大多出溶于绿辉石或富钠单斜辉石中 (图 1 中 b, d), 而石英和角闪石-石英晶片则大多出现在绿辉石的低钠成分域 (图 1a), 斜长石则只在透辉石-普通辉石中形成 (图 1e)。据此可以初步推测: 斜方辉石晶片 (ii-1 类型) 应该是最早发生出溶的, 其次是石英及角闪石-石英晶片, 最后才是斜长石晶片和后成合晶。其中, ii-2 类型的斜方辉石晶片可能是 ii-1 类型的变体, 其产状与薄片的切割方向不同有关; 而 ii-3 类型的斜方辉石晶粒则可能与 ii-1 或 ii-2 类型斜方辉石晶片的重/再结晶有关, 或者, 与角闪石-石英晶片的进

一步变质/交代演化有关, 对应了二辉麻粒岩相的变质条件 [24-25]。也有学者认为, 单斜辉石出溶斜方辉石晶片可能与超高温变质作用有关, 并具有成因指示意义 [15, 17]。在本文中, 我们将对上述辉石的分解出溶类型进行初始组分的再整合。其中, i 类型的辉石在前人的研究中已经得到了很好的分析和组分重组 [9-13, 24-25, 28]。在此, 将对后两种情况, 即 ii 和 iii 类型的出溶情况开展相应的初始组分恢复实验。

2 初始辉石组分再整合实验方法

实验以电子探针 (EPMA) 定量分析为基础, 同时还进行了电子探针波谱仪 (WDS) 和能谱仪 (EDS) 元素面分布扫描分析 (Map analysis)。电子探针仪器为 JEOL JXA-8230 型, 实验条件与本文课题组前期工作中的设置一致 [24-25, 29], 加速电压为 15kV , 束流大小为 10nA , 束斑大小在不同方法下的设定为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ (见下文)。在波谱仪元素面分布扫描分析中, 加速电压和轰击束流与定量分析的条件一致, 束斑大小设定为聚焦模式 (Spot), 扫描区域分辨率为 256×192 像素 (固定比, Fixed ratio), 驻留时间 (Dwell) 为 200ms , 间隔 (Interval) 为 $X=Y=0.1875 \mu\text{m}$, 扫描图像输出长度为 $48 \mu\text{m}(X) \times 36 \mu\text{m}(Y)$ 。能谱仪



a—石英和角闪石-石英; b—极细针状斜方辉石和蠕虫状斜长石; c—极细针状斜方辉石; d—条状斜方辉石和斜长石; e—单斜辉石-斜长石后成合晶与斜方辉石晶粒; f—单斜辉石-斜长石后成合晶 (Omp—绿辉石, Amp—角闪石, Qz—石英, Pl—斜长石, Opx—斜方辉石, Cpx—单斜辉石, Na-Cpx—富钠单斜辉石)。

图1 榴辉岩 (a-e) 和退变榴辉岩样品 (f) 中单斜辉石出溶类型 (背散射电子图像)

Fig. 1 Clinopyroxene breakdown types in eclogite (a-e) and retrogressed eclogite samples (f) (BSE images): a—Quartz and amphibole-quartz; b—Superfine orthopyroxene and vermicular plagioclase; c—Superfine orthopyroxene; d—Orthopyroxene rod and plagioclase; e—Clinopyroxene-plagioclase symplectite and orthopyroxene grain; f—Clinopyroxene-plagioclase symplectite.

(仪器型号: OXFORD 51-XMS1033) 元素面分布扫描分析也在同样的加速电压和束流大小条件下, 扫描区域分辨率为 512×512 像素, 驻留时间为 100μs, 能量范围、通道数量和处理时间均为自动模式, 其中每帧活时间在 20 ~ 30s, 总计采集时间为 600s。此外, 实验中还使用了 TESCAN TIMA 综合矿物分析系统进行全薄片成分扫描, 分析条件为 25kV 加速电压、8.0nA 电子束流、95nm 直径电子束斑和 3μs/pxl 的扫描速度, 每张薄片的扫描时间约 16h。

2.1 间接计算法

实验选取了薄片尺度下若干具有代表性出溶结构的目标微区, 对微区中的主晶矿物和出溶晶片矿物进行 EPMA 定量分析 (束斑为 2μm), 并相应地取其平均成分。然后, 根据 TIMA 全薄片扫描结果, 包括基本矿物相识别图 (Primary phases) 和背散射电子图像 (BSI)(图 2), 对微区中不同矿物相的面积占比 (Area percentage) 进行计算, 并将其等同于矿物的体积占比 (Volume percentage) 来进行拟合, 进而分别获得目标微区的总成分 (Bulk composition), 即为分解前初始辉石的成分。

在 iii 类型单斜辉石-斜长石后成合晶的重组实验中, 我们在综合矿物分析系统 (TIMA) 全薄片扫描结果图中选取了若干适宜的目标微区 (例如区域 86 号, 图 2), 利用内置的矿物相识别软件对单斜辉石和斜长石的面积占比进行计算, 其中斜长石的面积占比在不同目标微区中的波动范围为 27.6% ~ 43.7%。需要注意的是, 后成合晶中常常还会有角闪石, 其一般被认为是单斜辉石后期蚀变的产物 [27], 在较高的扫描精度条件下, 两者是可以被识别和区分开的。因此, 在进行相应的矿物相面积占比计算时, 需要把被识别出的角闪石也考虑进去。在 ii 类型单斜辉石出溶斜方辉石的重组实验中, 斜方辉石晶片的面积占比在不同的目标微区中波动范围为 6.7% ~ 12.4%。此外, 在拟合计算中还需要使用到以下的矿物密度值: 石英、角闪石 (韭闪石)、绿辉石、透辉石、顽火辉石的密度 (g/cm³) 分别为 2.63、3.03、3.34、3.40 和 3.32。

本方法中, 除了可靠的矿物成分, 合理估算主晶与出溶晶片的面积占比也很重要。而利用 TIMA 综合矿物分析系统来进行矿物占比的估算是一个相对

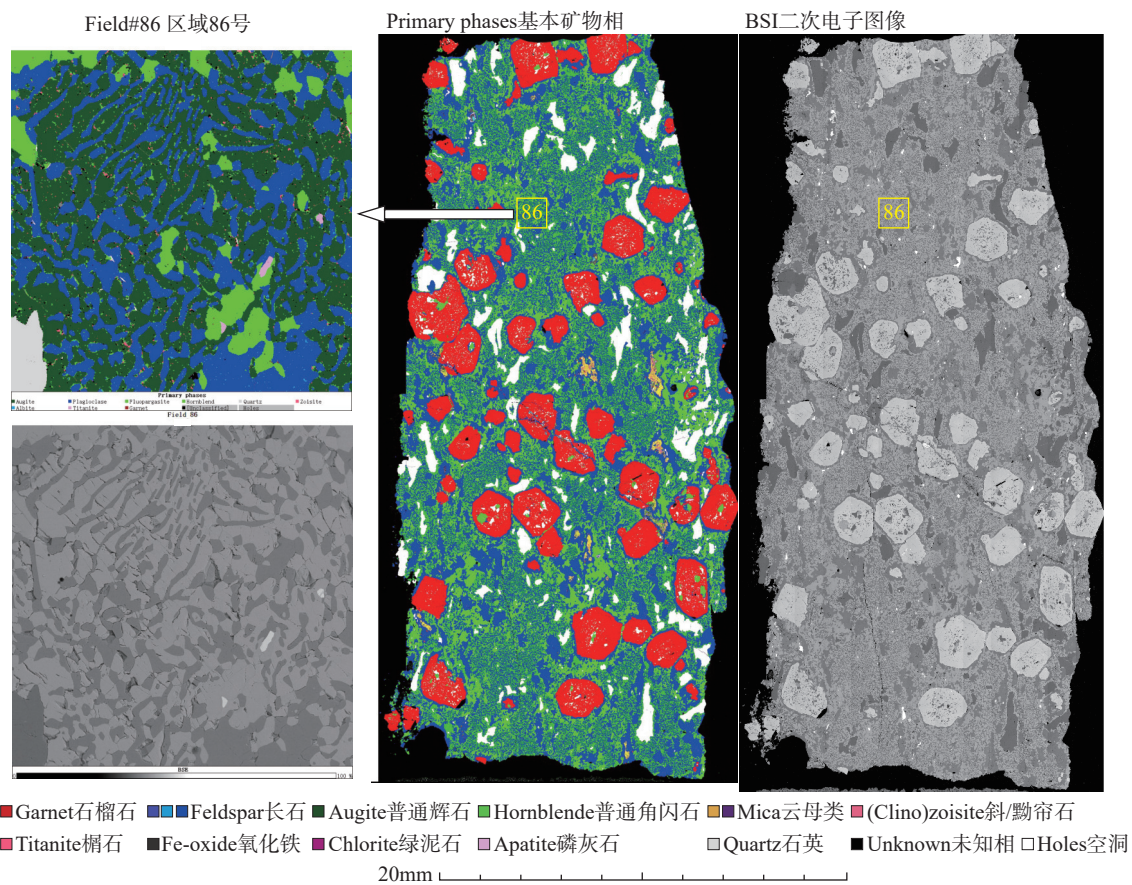


图2 综合矿物分析系统 (TIMA) 的薄片扫描结果以及后成合晶重组实验中的目标微区示意图

Fig. 2 The results of TIMA analyses on thin section with example micro-area for symplectite reintegration.

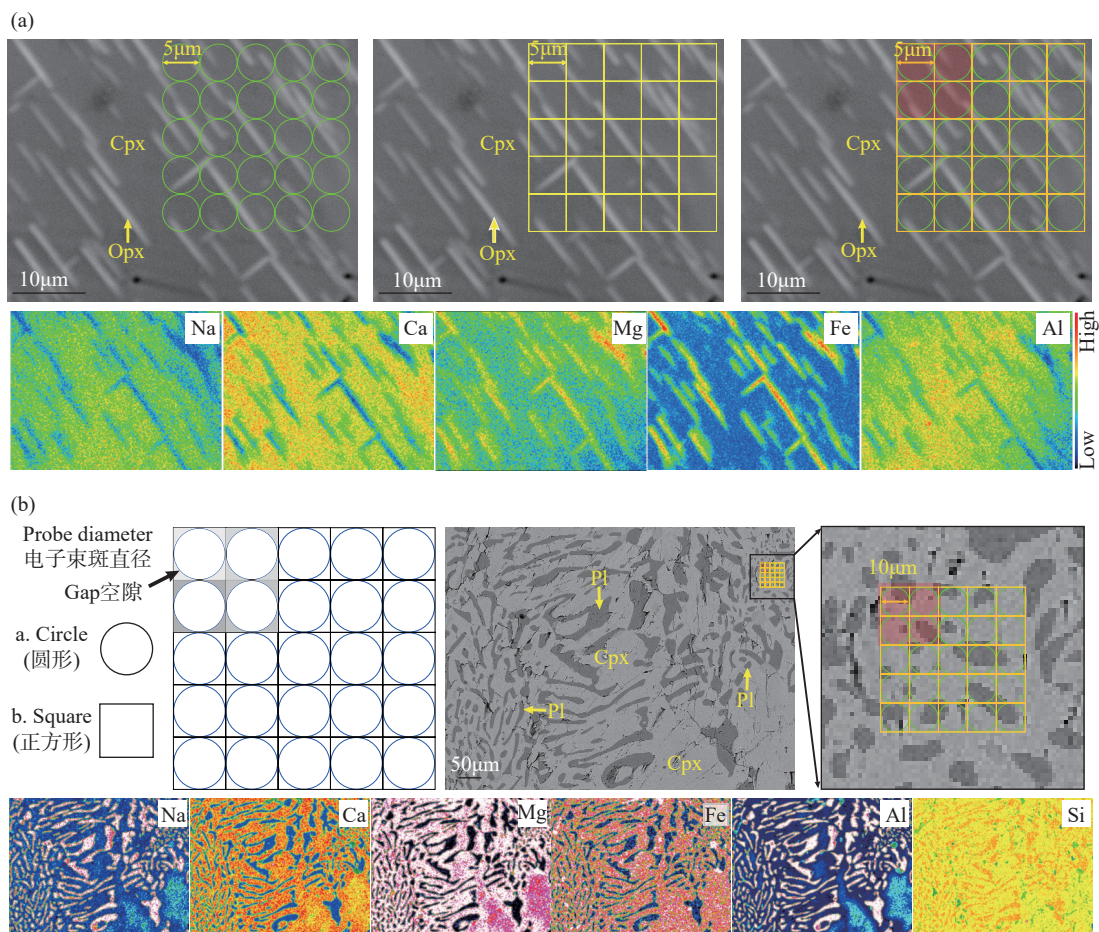
可靠的技术手段。另一方面, 也可以利用第三方软件, 如商业图像软件 Photoshop 或开源共享软件 ImageJ 等, 对目标微区的高分辨率图像, 如背散射电子图像 (BSE) 进行分析, 计算出其中不同矿物相的面积占比^[12-13, 28]。以辉石分解为后成合晶的情况为例, BSE 图像下的辉石、斜长石、角闪石、石英、石榴子石、金红石及其他不透明矿物具有非常明显的衬度或灰白度 (取决于图片格式), 通过加强亮度、对比度、颜色强度及曝光曲线等图像参数, 可以有效地将不同矿物相在图像上进行区分和归类, 并借助上述软件, 计算不同矿物相对应颜色的面积占比。

2.2 直接测量法

本方法的实验对象为高分辨率 BSE 图像下的富集出溶晶片微区。区别于前人的方法^[14, 28], 在这里, 采用了 EPMA 网格分析 (Grid analysis) 选项, 并选用了堆积计算功能 (Arbitrary accumulation), 进

行至少 2 次的堆积测试 (Accumulation 2, Frequency 2) 来获得每个点位的平均成分, 然后, 再对所有点位的成分进行平均计算, 获得该网格微区的总成分。在选取的目标微区内, 设定了某个 50 $\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 或 25 $\mu\text{m}\times 25\mu\text{m}$ 的网格区间, 并相应地将电子束束斑大小设定为 10 μm 或 5 μm , 并设定同样的移动步伐 (10 μm 或 5 μm), 这样就可以获得 25 个堆积计算数据结果, 并将其进行数学平均计算, 即得到对应网格区间的总成分, 并近似于初始辉石的组分 (图 3)。

需要注意的是, EPMA 束流的束斑设定 (Scan mode) 一般为圆形 (Circle), 而分析区域是一个矩形的网格, 为避免出现漏测区域 (图 3, 阴影部分), 需要将电子束流调节为光栅模式并设定为矩形 (Square) 束斑。在 iii 类型后成合晶的重组实验中, 我们对同一个目标微区分别进行了圆形和正方形束斑条件的实验, 其中圆形束斑的直径和矩形束斑的边长均为



a—后成合晶类型; b—斜方辉石出溶类型。

图3 电子探针较大束斑定量分析法实验示意以及目标微区元素分布图

Fig. 3 Schema of microprobe larger spot analysis method and elemental maps of selected micro-areas for reintegration: a—Symplectite type; b—Orthopyroxene exsolution type.

10 μm 。在后续实验中,均采用正方形的束斑大小,尺寸为10 μm ×10 μm 或5 μm ×5 μm 。

另外,在ii类型出溶情况下,斜方辉石晶片由于其极小的粒度(<1 μm),并不适合常规的EPMA定量分析。尽管在某些特定条件下,由于薄片切割方向的不同,出溶晶片的粒度可能会刚好符合EPMA的激发区域,如ii-2类型的条状晶片(宽度为2~5 μm ,图1d),但是,此时的基体效应,尤其是荧光效应的影响会非常显著,从而会导致定量分析的实验结果误差较大,因此,需要另行进行条件实验来建立合适的定量分析条件^[15]。由于本实验室仪器条件限制,我们未对ii-1/2类型的极细斜方辉石晶片进行定量分析,只对ii-3类型的斜方辉石晶粒(图1e)进行了定量分析,并假设其成分与ii-1/2类型斜方辉石一致或接近^[24-25]。

3 结果与讨论

辉石的化学式单位(per formula unit, pfu)计算基于6个氧离子(O=6)和电价平衡原则,端元组分含量的计算方法参考自Katayama等^[9]。单斜辉石-斜长石后成合晶的EPMA元素面扫描分析结果显示,其中单斜辉石和斜长石的成分并不均匀,在Na、Ca、Mg、Al成分上均存在一定的细微环带(图3a),这反映了初始辉石绿辉石分解中上述环带阳离子的扩散过程,支持辉石分解形成后成合晶是一个等化学过程的假设。而单斜辉石中斜方辉石出溶晶片的EPMA元素面扫描结果证实了出溶晶片富Mg-Fe、低Na-Ca-Al的化学成分(图3b),进而被鉴定为斜方辉石的依据。尽管该组分也有可能对应了高温类型的单斜辉石,如原顽火辉石或单斜顽火辉石类,但是考虑到两者的稳定温度均高于1000 $^{\circ}\text{C}$ ^[1],并不符合母体岩石的变质演化过程以及地质条件^[24-25,29],因此本文认为其应该为斜方辉石矿物。

3.1 初始辉石组分再整合实验结果

实验结果显示,在榴辉岩样品中,ii类型的重组辉石与造岩矿物(无出溶结构)榴辉岩辉石具有很高的相似性(图4中a,b)。在退变榴辉岩样品中,iii类型的重组辉石与造岩矿物退变榴辉岩辉石之间则具有明显的成分差异(图4中c,d)。除此之外,对于同一个辉石出溶情况,在不同的再整合方法下获得的重组辉石之间,尽管在主量成分上具有一定的相似性,但是在端元组分上却具有若干差异(图4)。本文中,方法(1)获得的重组辉石表示为“重组辉石-1-II”和“重组辉石-1-III”,方法(2)获得的重组辉石则表

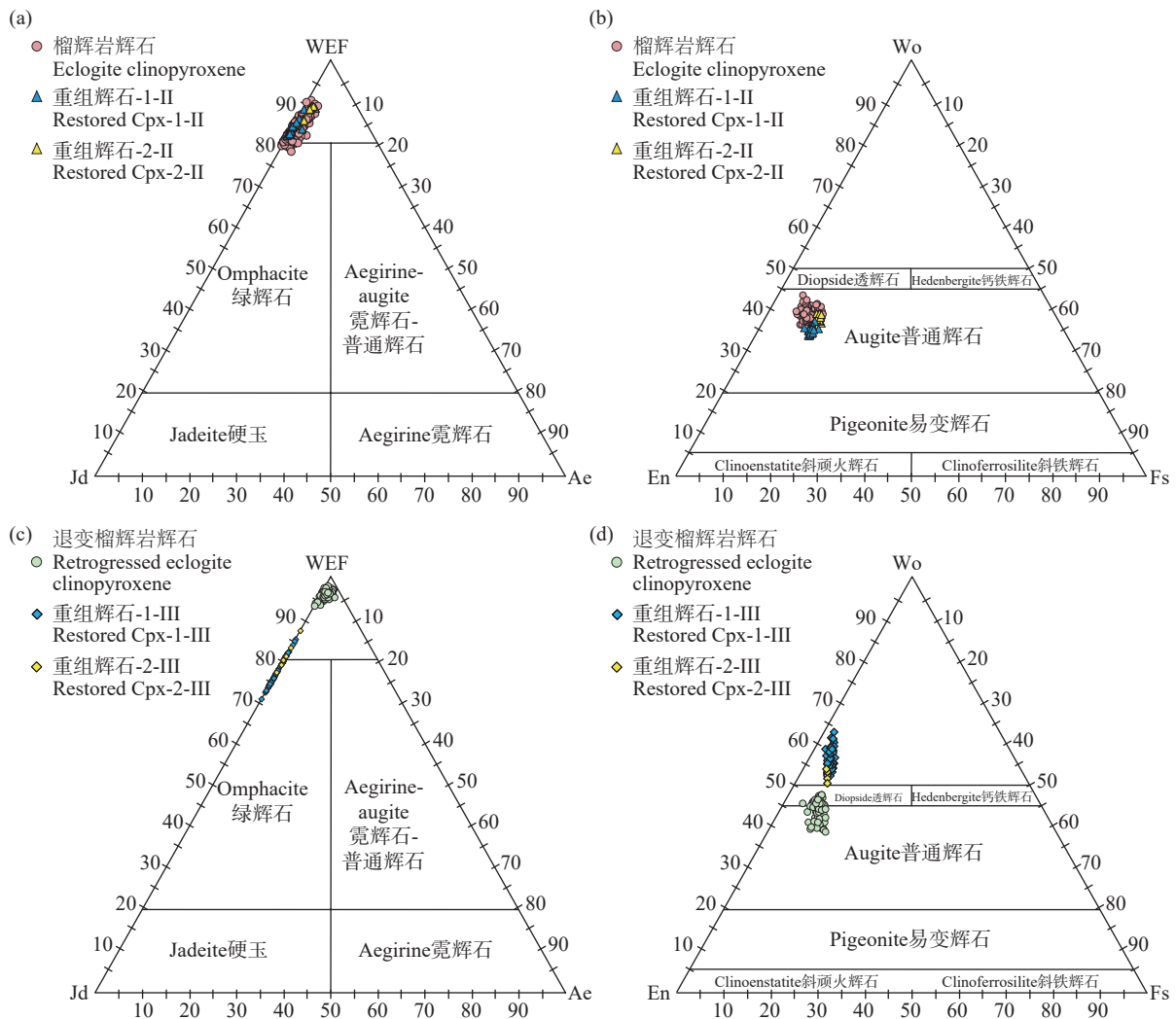
示为“重组辉石-2-II”和“重组辉石-2-III”,其中II和III对应了不同样品中的辉石出溶类型。

3.2 电子探针束斑条件对直接测量法的影响

在方法(2)对不同束斑条件下后成合晶重组的条件实验中,选取了8个目标微区(a-1至a-8)来进行测试。结果显示,同一个测试微区中,圆形和正方形束斑条件下获得的重组辉石的主要成分均表现出明显差别,其化学式单位值差值(Δpfu)的变化范围为0.010~0.050,其中Al、Mg、Ca和Na的含量差别较为明显,其次是Si和 ΣFe 的含量(图5a),而这也证实了圆形束斑条件对实验结果的影响。尽管在不同的测试微区中,其影响程度可能会有所不同(图5b),例如,在a-1微区中,两种束斑条件下得到的重组辉石成分(Na和Al)差别最大,而在a-8微区中则最小。另一方面,在不同的测试微区中,圆形束斑条件下得到的重组辉石-2-III A(9~19mol.%)与正方形束斑条件下得到重组辉石-2-III B(11~18mol.%)都含有类似的CaEs组分(图5c);与此同时,其中的Jd与CaEs(图5d)、CaTs(图5e)以及Opx(Orthopyroxene, $\text{MgFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$)(图5f)组分含量之间都相应地表征出近似线性的相关性,这与重组辉石中Na和Al含量的正相关性也是一致的(图5b)。因此,我们认为,方法(2)得到的重组辉石可以很好地代表分解前初始辉石的成分,并且,从两种束斑条件对实验结果的影响来看,选择正方形的束斑条件确实是有必要的。

3.3 单斜辉石出溶斜方辉石晶片的ii类型成分重组

榴辉岩样品中,我们对单斜辉石出溶斜方辉石类型进行了两种再整合方法的成分重组。结果显示,得到重组辉石成分具有明显的差别(图6)。相比重组辉石-2-II,重组辉石-1-II与造岩矿物榴辉岩辉石在成分上有更好的一致性:两者都具有类似的CaEs组分含量(图6a),并且与Jd组分含量之间表征出某种正相关性(图6b),具有较高Jd组分含量的辉石一般也具有较高的CaEs组分含量,这符合两种端元组分在辉石中的高压指示意义^[22,30]。与此同时,重组辉石-1-II与榴辉岩辉石也具有相似的CaTs组分含量,并且与其中的Jd组分含量表征出近似线性的负相关性(图6c),这应该反映了辉石中 $\text{Ca}^{[\text{M}2]}+\text{Al}^{[\text{T}]} \leftrightarrow \text{Na}^{[\text{M}2]}+\text{Si}^{[\text{T}]}$ 替代。然而在Opx组分含量上,重组辉石-1-II和重组辉石-2-II都明显比榴辉岩辉石具有更高的Opx组分含量(图6d),这应该与重组实验中斜方辉石晶片的加入有关。值得注意的是,重组辉石-1-II和榴辉岩辉石的Opx和Jd组分含量之间都表征出



a, b—榴辉岩样品; c, d—退变榴辉岩样品。

图4 造岩矿物辉石和重组辉石成分分类投图

Fig. 4 The mineral classification diagrams for rock-forming and restored clinopyroxenes: a, b—Eclogite sample; c, d—Retrogressed eclogite sample.

近似线性的负相关性 (图 6d), 这应该反映了辉石中 $Mg^{[M2]} + Fe^{2+[M1]} \leftrightarrow Na^{[M2]} + Al^{[M1]}$ 替代。相比之下, 重组辉石-2- II 的成分则与上述情况大相径庭: 首先, 其几乎不含 CaEs 组分, 其次, 其 Jd 组分含量明显偏低, 且 CaTs 组分含量偏高, 尽管其 Opx 组分含量也比较高, 但是与 Jd 组分含量之间并没有表征出与榴辉岩辉石类似的线性相关性。

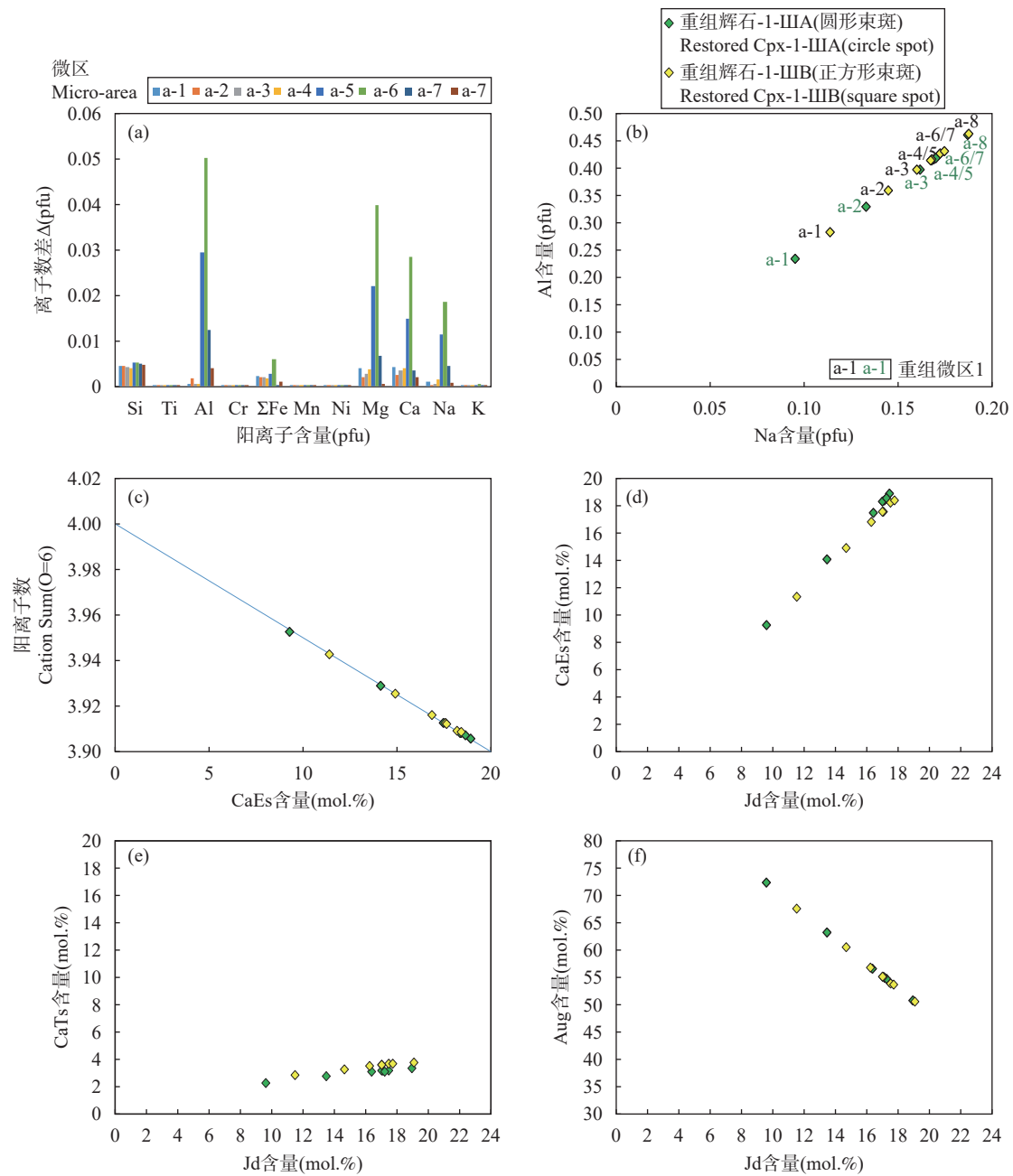
在本组实验中, 两种再整合方法获得的重组辉石与榴辉岩辉石, 在主量成分上都具有很好的相似性 (图 4 中 a, b)。不过, 在更精细的端元组分含量方面 (图 6), 方法 (1) 中获得的重组辉石-1- II, 相比方法 (2) 中获得的重组辉石-2- II, 不但在矿物化学成分上具有更好的可靠性, 而且最大限度地接近样品中

的造岩矿物榴辉岩辉石。因此, 我们认为方法 (1) 中获得的重组辉石-1- II 更能代表分解前的初始辉石组分。

3.4 辉石-斜长石后成合晶iii类型的成分重组

在退变榴辉岩样品中, 单斜辉石-斜长石后成合晶类型的重组辉石与退变榴辉岩辉石之间具有明显的成分差异。而不同的再整合方法得到的重组辉石-1- III 和重组辉石-2- III 的之间也具有显著的差别 (图 7)。主要体现在以下方面。

首先, 两种方法得到的重组辉石均含有 CaEs 组分 (达 20mol.%, 图 7a), 同时, 也都含有较高的 Jd 组分 (达 23mol.%, 图 7b), 因此, 在成分上可定义为绿辉石或富钠单斜辉石: 两者都很好反映了变质峰



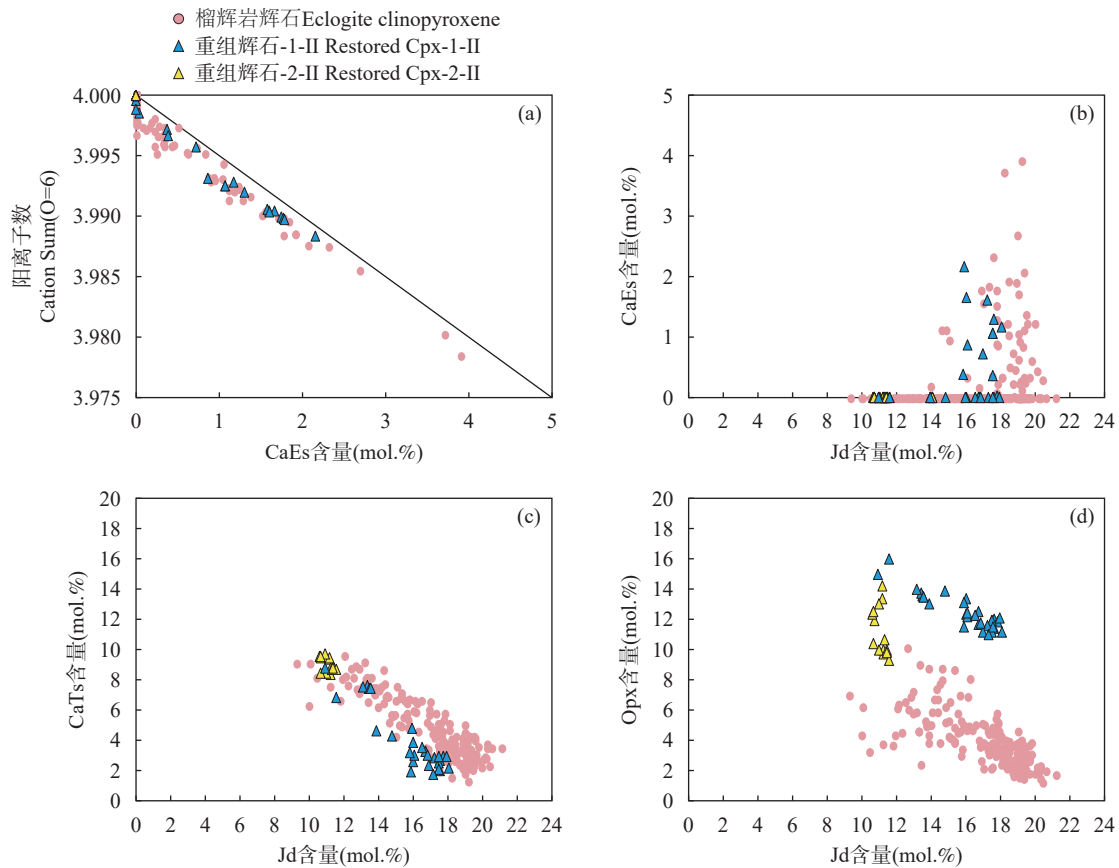
a—化学式单位差别；b—化学式单位 Al 含量 vs. Na 含量；c—化学式单位阳离子总数 vs. CaEs 含量；d—CaEs 含量 vs. Jd 含量；e—CaTs 含量 vs. Jd 含量；f—Aug 含量 vs. Jd 含量。

图5 电子探针圆形和正方形束斑条件下不同目标微区 (a1~a8) 的后成合晶类型辉石重组结果成分的对比

Fig. 5 Compositions of restored clinopyroxene from symplectite type under microprobe direct measurement using circle and square spots in different micro-areas of a-1 to a-8: a—pfu differences; b—Al vs. Na pfu; c—cation sum vs. CaEs; d—CaEs vs. Jd; e—CaTs vs. Jd; f—Aug vs. Jd.

期高压条件下的初始辉石组分。有意思的是, 两种重组辉石中的 CaEs 和 Jd 组分含量之间都表征出近似线性的正相关性 (图 7b), 这与我们前面方法 (2) 下的条件实验结果一致 (图 5d), 并且类似的重组结果在其他岩体的后成合晶再整合实验中也有报道, 包括较高的 CaEs 和 Jd 组分 [12, 14]。相比之下, 上述 ii

类型实验结果中的重组辉石-1- II 和榴辉岩辉石中 CaEs 和 Jd 组分含量之间却表征为非函数关系的正相关性 (图 6b)。我们推测, 这是因为尽管辉石的 CaEs 和 Jd 组分含量具有高压变质条件的指示意义 [22, 30], 却也还会受到其他条件的影响, 例如温度、矿物和/或全岩成分等 [12, 14, 23]。因此, 高压成因



a—CaEs 含量 vs. 化学式单位阳离子总数; b—CaEs 含量 vs. Jd 含量; c—CaTs 含量 vs. Jd 含量; d—Opx 含量 vs. Jd 含量。

图6 斜方辉石出溶类型重组辉石与造岩矿物辉石成分对比

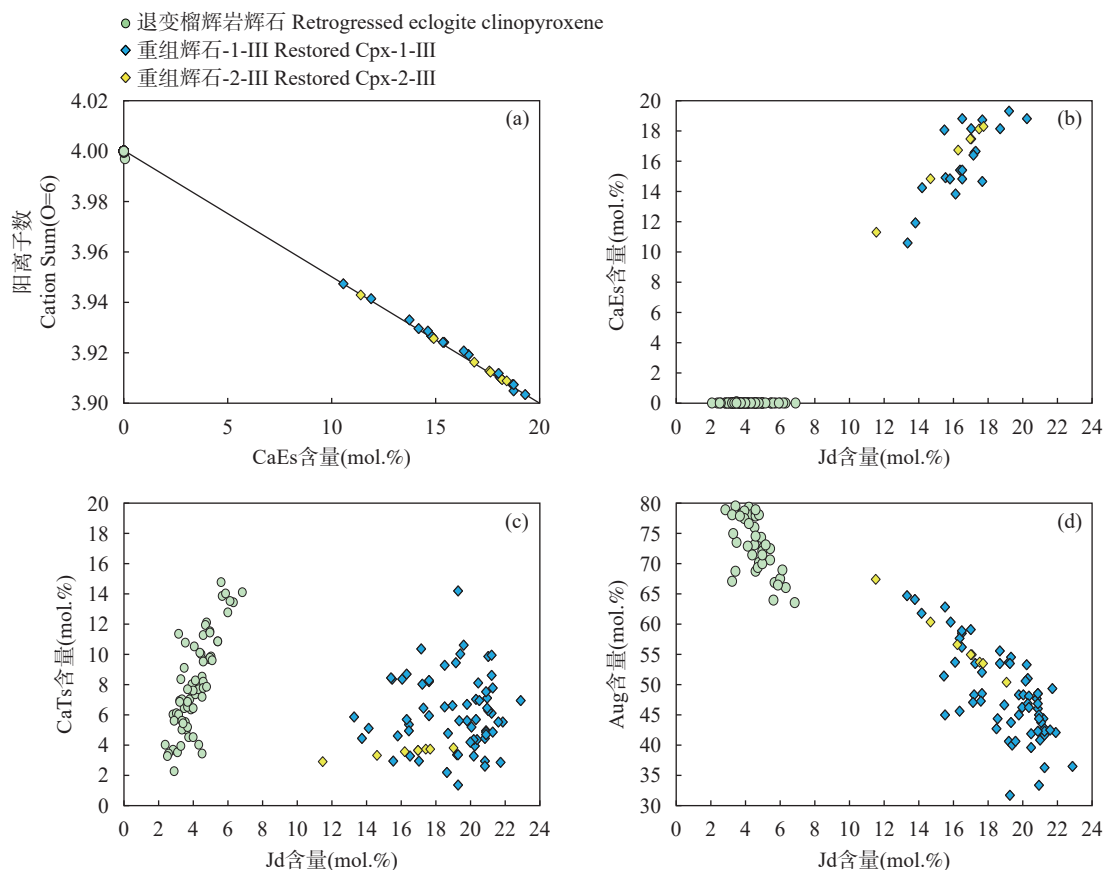
Fig. 6 Compositions of rock-forming and restored clinopyroxenes from orthopyroxene exsolution type: a—CaEs vs. cation sum; b—CaEs vs. Jd; c—CaTs vs. Jd; d—Opx vs. Jd.

的单斜辉石(如绿辉石)中的 CaEs 和 Jd 组分含量之间可能具有复杂的函数关系, 仅在特定条件下呈现线性相关性(如本文), 还有待进一步探讨和研究。而在退变榴辉岩辉石中, 则几乎不含 CaEs 组分(图 7a), 并且其中的 Jd 组分含量也比较低(<7mol.%(图 7b))。

此外, 重组辉石-2-III 和退变榴辉岩辉石中 Jd 与 CaTs 组分含量之间, 都表征出近似线性的正相关性(图 7c), 这与上述 ii 类型的实验结果正好相反, 其中的 Jd 和 CaTs 组分含量之间为近似线性的负相关性。我们推测, 一方面与退变榴辉岩辉石较低的 Jd 组分含量有关 (<7mol.%), 使得 CaTs 和 Jd 组分含量都完全取决于辉石中 Al 含量^[9], 因此具有正相关性; 另一方面, 重组辉石-2-III 中 Jd 与 CaEs 组分含量之间也具有近似线性的正相关性, 这应该同样也是受 Al 含量的控制, 因此 Jd 与 CaTs 组分含量之间也具有类似的关系。不过, 对于重组辉石-1-III, 尽管其 Jd 和 CaEs 组分含量之间具有近似线性的正相关

性(图 7b), 但是在 Jd 与 CaTs 组分含量上却并未表现出如在退变榴辉岩辉石中的耦合现象(图 7c), 这可能反映了不同的再整合方法之间的差别。此外, 在两种重组辉石和退变榴辉岩辉石中, Jd 与 Aug(Augite, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) 组分含量之间都表现出近似线性的负相关性(图 7d), 反映了辉石中的 $\text{Ca}^{[M2]} + \text{Mg-Fe}^{2+[M1]} \leftrightarrow \text{Na}^{[M2]} + \text{Al}^{[M1]}$ 替代关系, 基本支持后成合晶的形成是一个等化学过程的假设。

在本文实验中, 由于初始辉石, 即峰期变质矿物组合中的绿辉石已经完全分解而无法提供对比和参照, 因此, 两种再整合方法得到的重组辉石是否能够客观代表分解前的初始辉石还有待进一步的探讨。在本研究对象中, 后成合晶的形成是一个等化学过程的前提下, 重组辉石-2-III 在矿物化学成分上与退变榴辉岩辉石具有更好的一致性, 或许更能代表分解前的初始辉石。而重组辉石-1-III 中个别组分含量之间解耦的原因是否与实验方法本身有关, 还是由



a—CaEs 含量 vs. 化学式单位阳离子总数; b—CaEs 含量 vs. Jd 含量; c—CaTs 含量 vs. Jd 含量; d—Aug 含量 vs. Jd 含量。

图7 后成合晶类型重组辉石与造岩矿物辉石成分对比

Fig. 7 Compositions of rock-forming and restored clinopyroxenes from symplectite type: a—CaEs vs. cation sum; b—CaEs vs. Jd; c—CaTs vs. Jd; d—Aug vs. Jd.

于后成合晶等化学成因的不成立所致,仍有待进一步探讨。

4 结论

以 EPMA 分析技术为基础,利用 (1) 间接计算和 (2) 直接测量两种实验方法对辉石的分解和出溶进行了初始组分的再整合研究。在榴辉岩样品中,根据榴辉岩辉石和重组辉石端元组分的耦合性,我们认为单斜辉石出溶斜方辉石晶片是一个等化学的过程,且斜方辉石的出溶机制不但与温度、压力以及降温降压速率等物理条件有关,还会受辉石和/或全岩化学成分的动力学控制。因此,单斜辉石-绿辉石出溶斜方辉石晶片在高级变质岩石中不一定是一个普遍现象。实验结果显示,相比之下,方法 (1) 间接计算法更适用于初始辉石的组分再整合,而方法 (2) 直接测量法的结果则可能具有一定的误差,这与 EPMA 定量分析的标样选择和基体效应有关。在退

变榴辉岩样品中,绿辉石分解形成单斜辉石-斜长石后成合晶的过程应该是一个近似等化学的过程,但由于缺少残存的初始辉石-绿辉石作为参考,因此仍有待进一步探究。根据本文实验结果,相比之下,方法 (2) 中的重组辉石-2-III 似乎更能代表分解前的初始辉石,然而考虑到 EPMA 较大束斑定量分析的局限性,该实验结果应该有一定程度的误差。

综上所述,方法 (1) 的误差来源主要包括矿物化学成分 EPMA 分析的可靠性、目标微区的矿物面积占比估算误差,以及矿物面积占比近似于其体积占比假设的合理性等多方面因素;而方法 (2) 的误差来源主要与 EPMA 较大束斑条件定量分析的标样选择以及基体效应校正计算有关。尽管两种方法都不完美,却简单易实现,因此仍被广泛应用于变质岩石学研究。对此,本文建议应同时采用两种再整合方法来进行对比,再择优选择适宜的结果。

Electron Microprobe Reintegration Method for Clinopyroxene Breakdown with Lamellae Exsolution

LI Xiaoli, ZHANG Lifei

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution; Ministry of Education; School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

HIGHLIGHTS

- (1) In the two EPMA-based reintegration methods for clinopyroxene breakdown, the applicability of indirect calculation method and direct measurement method is discussed in depth.
- (2) Indirect mathematical fitting method for proto-pyroxene reintegration relies on accurate EPMA analyses of host and exsolved components and estimates of their area percentage.
- (3) Direct measurement method for proto-pyroxene reintegration relies on the EPMA analytical conditions.

ABSTRACT: Pyroxene is an important rock-forming mineral in magmatic to metamorphic rocks, which often possesses certain breakdown texture with lamellae exsolution under temperature and pressure changes. In eclogite, the clinopyroxene, mostly omphacite may have different breakdown textures with quartz or amphibole-quartz, orthopyroxene and plagioclase lamellae exsolution during the retrogression process, and the latter is often further composed of clinopyroxene-plagioclase symplectite aggregate at lower grade metamorphism. To explore the temperature-pressure changes and the metamorphic evolution of the parent rock, it is necessary to restore the precursor pyroxene prior to breakdown from the residuary clinopyroxene and associated lamellae. Currently there are two major methods widely applied by different researchers in the pyroxene reintegration before its breakdown, an indirect mathematical fitting approach (method 1) and direct measurement (method 2), both of which are largely based on electron microprobe quantitative analysis. Method 1 largely relies on accurate microprobe analyses of host and exsolved components and appropriate estimates of their area percentages. Method 2 largely relies on the microprobe analytical conditions, involving a grid analysis option, raster mode for electron spot size, and accumulation calculation. Besides, correct standard material selection is also an essential factor. In this work, we exploited these two methods to reintegrate the precursor pyroxene prior to breakdown with (type-ii) orthopyroxene lamellae exsolution and (type-iii) clinopyroxene-plagioclase symplectite from eclogite and retrogressed eclogite samples. The results show that both types of clinopyroxene breakdown are a near-isochemical process that fits the requisite to apply the reintegration method. In type-ii, the reintegrated precursor pyroxene by method 1 tends to have analogous compositions with the unbroken relict omphacite in the sample, and thus this method is more suitable for such a scenario. In type-iii, in the opposite, the reintegrated precursor pyroxene by method 2 seems to have a better compositional consistency, and perhaps this method is more appropriate. Despite that both reintegration methods have their limitations, they are often widely utilized in metamorphic petrology for their technical accessibility and convenience. In practice, we advise that both methods should be considered, and each outcome must be analyzed appropriately to determine which one is more suitable for the scenario.

KEY WORDS: electron microprobe; orthopyroxene exsolution; symplectite; pyroxene reintegration; metamorphism

参考文献

- [1] 赵珊草, 边秋娟, 王勤燕. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 368–380.
Zhao S R, Bian Q J, Wang Q Y. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011: 368–380.
- [2] Morimoto N, Fabries J, Ferguson A K, et al. Nomenclature of pyroxenes[J]. *American Mineralogist*, 1988, 73(9–10): 1123–1133.
- [3] Morimoto N, Kitamura M. Q-J diagram for classification of pyroxenes[J]. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 1983, 78: 141.
- [4] Gasparik T. Phase diagrams for geoscientists: An Atlas of the Earth's interior[M]. New York: Springer Science+Business Media, 2014: 13–31.
- [5] Champness P E, Lorimer G W. Precipitation (exsolution) in an orthopyroxene[J]. *Journal of Materials Science*, 1973, 8(4): 467–474.
- [6] 朱永峰, 徐新. 西准噶尔白碱滩二辉橄榄岩中两种辉石的出溶结构及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2007, 23(5): 1075–1086.
Zhu Y F, Xu X. Exsolution texture of two-pyroxenes in lherzolite from Baijiangtan ophiolitic melange, western Junggar, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(5): 1075–1086.
- [7] Feinberg J M, Wenk H R, Renne P R, et al. Epitaxial relationships of clinopyroxene-hosted magnetite determined using electron backscatter diffraction (EBSD) technique [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(2–3): 462–466.
- [8] 刘良, 杨家喜, 章军锋, 等. 超高压岩石中矿物显微出溶结构研究进展、面临的问题与挑战[J]. *科学通报*, 2009, 54(10): 1387–1400.
Liu L, Yang J X, Zhang J F, et al. Exsolution microstructures in ultrahigh-pressure rocks: Progress, controversies and challenges[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(10): 1387–1400.
- [9] Katayama I, Parkinson C D, Okamoto K, et al. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav Massif, Kazakhstan[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(10): 1368–1374.
- [10] Gayk T, Kleinschrodt R, Langosch A, et al. Quartz exsolution in clinopyroxene of high-pressure granulite from the Münchberg Massif [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1995, 7(5): 1217–1220.
- [11] Page F Z, Essene E J, Mukasa S B. Prograde and retrograde history of eclogites from the Eastern Blue Ridge, North Carolina, USA [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2003, 21(7): 685–698.
- [12] Page F Z, Essene E J, Mukasa S B. Quartz exsolution in clinopyroxene is not proof of ultrahigh pressures: Evidence from eclogites from the eastern Blue Ridge, southern Appalachians, USA [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(7): 1092–1099.
- [13] Zhang L, Song S, Liou J G, et al. Relic coesite exsolution in omphacite from western Tianshan eclogites, China [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 181–186.
- [14] Anderson E D, Moecher D P. Omphacite breakdown reactions and relation to eclogite exhumation rates [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154: 253–277.
- [15] Gopon P, Forshaw J B, Wade J, et al. Seeing through metamorphic overprints in Archean granulites: Combined high-resolution thermometry and phase equilibrium modeling of the Lewisian Complex, Scotland [J]. *American Mineralogist*, 2022, 107(8): 1487–1500.
- [16] Liu X, Zhao Z, Zhao Y, et al. Pyroxene exsolution in mafic granulites from the Grove Mountains, East Antarctica: Constraints on Pan-African metamorphic conditions [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15(1): 55–65.
- [17] Wu C, Zhang L, Li Q, et al. Tectonothermal transition from continental collision to post-collision: Insights from eclogites overprinted in the ultrahigh-temperature granulite facies (Yadong region, Central Himalaya) [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2022, 40(5): 955–981.
- [18] Su W, You Z, Wang R. Quartz and clinoenstatite exsolution in clinopyroxene of garnet-pyroxenolite from the North Dabie Mountains, eastern China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(17): 1482–1485.
- [19] Alifirova T A, Pokhilenk L N, Korsakov A V. Apatite, SiO₂, rutile and orthopyroxene precipitates in minerals of eclogite xenoliths from Yakutian kimberlites, Russia [J].

- Lithos*, 2015, 226: 31–49.
- [20] 赵珊茸, 徐畅, 徐海军, 等. 海南文昌二辉橄榄岩中辉石出溶结构的结晶学取向分析[J]. *岩石学报*, 2016, 32(6): 1644–1652.
- Zhao S R, Xu C, Xu H J, et al. Crystallographic orientation of the exsolution microstructure in pyroxene, occurring in lherzolite from Wenchang area, Hainan, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(6): 1644–1652.
- [21] Smyth J R. Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65(11–12): 1185–1191.
- [22] Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of pyroxene and plagioclase in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1985, 71: 13–22.
- [23] Konzett J, Frost D J, Proyer A, et al. The CaEskola component in eclogitic clinopyroxene as a function of pressure, temperature and bulk composition: An experimental study to 15GPa with possible implications for the formation of oriented SiO_2 -inclusions in omphacite[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 2008, 155(2): 215–228.
- [24] Li X, Zhang L, Wei C, et al. Quartz and orthopyroxene exsolution lamellae in clinopyroxene and the metamorphic P-T path of Belomorian eclogites[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2018, 36(1): 1–22.
- [25] Li X, Zhang L, Bader T. The metamorphic PT history of Precambrian Belomorian eclogites (Shirokaya Salma), Russia[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2021, 39(3): 363–389.
- [26] Joanny V, van Roermund H, Lardeaux J M. The clinopyroxene/plagioclase symplectite in retrograde eclogites: A potential geothermobarometer[J]. *Geologische Rundschau*, 1991, 80: 303–320.
- [27] Zertani S, Morales L F G, Menegon L. Omphacite breakdown: Nucleation and deformation of clinopyroxene-plagioclase symplectites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2024, 179: 40.
- [28] Dobrzhinetskaya L F, Schweinenage R, Massonne H J, et al. Silica precipitates in omphacite from eclogite at Alpe Arami, Switzerland: Evidence of deep subduction[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2002, 20(5): 481–492.
- [29] Liu F, Zhang L, Li X, et al. The metamorphic evolution of Paleoproterozoic eclogites in Kuru-Vaara, northern Belomorian Province, Russia: Constraints from P-T pseudosections and zircon dating[J]. *Precambrian Research*, 2017, 289: 31–47.
- [30] Holland T J B. The reaction albite=jadeite+quartz determined experimentally in the range 600–1200°C[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65(1–2): 129–134.