

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2022.06.001

文章编号:1672-3767(2022)06-0001-14

变质矿物内部结构研究

——彩色阴极发光研究的地质意义

SCHERTL Hans-Peter^{1,2}, 李旭平¹

(1.山东科技大学 地球科学与工程学院,山东 青岛 266590;

2.波鸿鲁尔大学 地球科学学院 地质矿产地球物理研究所,德国 波鸿 44780)

摘要:阴极发光(CL)方法主要应用于原位离子探针和激光剥蚀技术进行年龄测定之前的锆石研究,以及碳酸盐、长石和石英等矿物结构的分析。本研究介绍了采用热阴极发光方法分析变质矿物内部结构的优势,并结合不同岩类各变质相的常见代表性变质矿物,介绍了利用彩色阴极发光研究矿物结构的实例。

一般来说,CL的产生是由激发元素如Mn、稀土元素(REE)和晶格缺陷引起的。像Fe这样的CL抑制元素的存在可以减少发光甚至完全不发光。变质矿物内部的CL彩色环带生长特征,在偏光显微镜的薄片研究中无法看到,但用彩色阴极发光方法在几秒钟内就可以识别出来。稀土元素的含量往往低于电子探针的检测限,对此,配以分光计,阴极发光显微镜甚至可以提供化学成分的数据信息。

本研究精选典型的具有彩色阴极发光结构的变质矿物,如大理岩中的橄榄石、镁铝榴石、钙铝榴石、镁铝榴石和钙铝榴石固溶体、锆石、矽线石、红柱石、蓝晶石、灰硅钙石、粒硅钙石、硬柱石、黝帘石/斜黝帘石、透辉石、硬玉/绿辉石、硅灰石、透闪石、葡萄石、绿泥石、钾长石、斜长石、石英、柯石英、玉髓等,展示了其CL显微镜下的结构特征。上述变质矿物来自不同地质环境的岩石中,如Margarita岛的高压(HP)变质岩,Dora-Maira地块(意大利)、苏鲁(中国)、Kokchetav地块(哈萨克斯坦)、西部片麻岩地区(挪威)和Pohorje(斯洛文尼亚)的超高压(UHP)变质岩,罗马尼亚的矽卡岩矿床和接触变质岩,美国内华达州的Twin Lakes和Bushveld杂岩,多米尼加共和国里约热内卢圣胡安杂岩,中国日喀则的交代岩,南非的Namaqualand、中国内蒙古的高温(HT)-超高温(UHT)变质岩,意大利Monzoni、坦桑尼亚Merelani的亚绿片岩和宝石级的黝帘石样品以及来自瑞士Campolungo的钙硅酸盐样品。

矿物的内部特征主要指具有不同颜色分布的均匀无带状结构、同心环状分带结构(反映从核到边缘的元素逐渐增加或减少)、振荡环带结构、不均匀生长结构和生长过程中晶体形态变化的结构。进一步研究表明,变质结构还包括矿物的出溶结构、放射性损伤结构、变形结构、不同晶粒域出现的流体通道闭合结构以及细粒矿物的分布结构。CL方法用于薄片研究的优点之一是在较低放大倍数下较全面地观察各种矿物之间及其内部的结构。此外,CL记录的是清晰的彩色图像,而不像常规使用的U/Pb年龄测定前的电子探针CL系统,只能记录锆石的黑白图像。尽管上述讨论的CL信息主要是描述性的,但在使用电子探针、离子探针、激光剥蚀以及其他光谱学或矿物流体包裹体等研究之前,可作为重要的辅助研究方法。

关键词:彩色阴极发光;变质矿物;内部结构;阴极发光光谱

中图分类号:P612

文献标志码:A

收稿日期:2021-10-20

基金项目:国家自然科学基金项目(U1906207)

作者简介: SCHERTL Hans-Peter(1958—),男,德国人,研究员,博士,主要从事矿物学方面的教学和科研工作。

E-mail: Hans-Peter.Schertl@rub.de

李旭平(1959—),女,江苏常州人,教授,博士,主要从事岩石地球化学方面的教学与科研工作。本文通信作者。

E-mail: lixuping@sdust.edu.cn

Internal structures of metamorphic minerals: The geological significance of cathodoluminescence studies

SCHERTL Hans-Peter^{1,2}, LI Xuping¹

(1. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. Institute of Geology, Mineralogy and Geophysics, Faculty of Geosciences, Ruhr-University Bochum, Bochum 44780, Germany)

Abstract: The cathodoluminescence (CL) method is mainly applied in zircon studies prior to age dating using in-situ ionprobe and laser ablation techniques and studies on the structure of traditional minerals like carbonates, feldspars and quartz. The paper documents the advantages of the hot cathode CL method visualizing internal structures of metamorphic minerals and presents a selection of examples from different rock types and metamorphic facies.

The CL is generally induced by activator-elements such as Mn, rare earth elements (REE) and lattice defects. The existence of such quencher-elements as Fe can reduce or even eliminate luminescence. The internal coloured growth CL features of metamorphic minerals, invisible from thin section studies using the polarizing microscope, can be easily identified with the coloured CL method within a few seconds. Considering that the REE content is usually below the detection limit of the electron microprobe, a spectrometer unit is adopted so that the CL microscope can even provide data on the chemical composition.

This study selected typical luminescent metamorphic minerals such as olivine in marble, pyrope, grossular, pyrope-grossular solid solutions, zircon, sillimanite, andalusite, kyanite, spurrite, tilleyite, lawsonite, zoisite/clinozoisite, diopside, jadeite and omphacite, wollastonite, tremolite, prehnite, chlorite, K-feldspar, plagioclase, quartz, coesite, and chalcedony to display their structural characteristics under the CL microscope. The metamorphic minerals selected in this study come from different geological environments, including the high-pressure (HP) metamorphic rocks from Isla Margarita, ultrahigh-pressure (UHP) metamorphic rocks from the Dora-Maira Massif (Italy), Sulu (China), the Kokchetav Massif (Kazakhstan), the Western Gneiss Region (Norway), and Pohorje (Slovenia), skarn deposits and contact metamorphic rocks from Romania, Twin Lakes and Bushveld Complex (Nevada, USA), metasomatic rocks from the Rio San Juan Complex (Dominican Republic) and Xigaze (China), high-temperature (HT) and ultrahigh temperature (UHT) metamorphic rocks from Namaqualand (South Africa) and from Inner Mongolia (China), sub-greenschist facies rocks and gem quality zoisite samples from Monzoni (Italy) and Merelani (Tansania), and calcsilicate from Campolungo (Switzerland).

Documented internal features of minerals essentially refer to homogeneously coloured unzoned crystals, concentric zoning (reflecting e.g., progressive increase or decrease of elements from core to rim), oscillatory zoning, inhomogeneous growth and the change of crystal morphology during growth. Other structures displayed and discussed include exsolution textures, the influence of radioactive damage, deformation and absorption features, occurrence of different crystal grain domains, fluid-channelized annealing structures, as well as the distribution of fine-grained minerals. One of the advantages of the CL method applied to thin section studies is the observation of various structures under relatively low magnification. The images recorded by the CL method are in true colour and not in black and white as those for routine zircon studies by using the CL-system of the electron microprobe prior to U/Pb dating. Although the CL information discussed above is mainly descriptive, the CL-microscopy can be used as a significant supplementary studies, using for instance electron microprobe, ion probe, laser ablation, CL-spectroscopy or mineral for fluid inclusion studies.

Key words: coloured cathodoluminescence; metamorphic mineral; internal structure; cathodoluminescence spectroscopy

17世纪下半叶, Sippel^[1]在研究薄片的阴极发光(cathodoluminescence, CL)时,完成了矿物的第一次CL研究。作为薄片应用的优势,利用CL揭示同一样品的矿物内部结构,可以弥补电子探针(electron microprobe, EMP)或其他技术对岩石矿物研究的不足。通常利用偏光显微镜看不到薄片变质矿物的内部

生长特征,而采用 CL 观察可通过其颜色特征,在几秒钟内即可识别出来;与 CL 显微镜连接的光谱仪甚至可以测得化学成分的数据。关于 CL 的物理和晶体光学性质的详细信息,可以参考相关的教科书(Gaft 等^[2]和其中提到的参考资料)。

一般情况下,CL 是由 Mn^{2+} 等活化元素诱发使得 CL 光谱中出现较宽的发射谱带^[2-3]。需要注意的是,相同元素(如 Mn、Fe、Eu)在不同矿物中的宽泛的发射谱带可以出现在不同的波长位置。如二价激活元素 Mn 会导致纯方解石的 CL 颜色为黄色,镁方解石为橙色,白云石为红色,文石为绿色^[3-4]。此外,三价稀土元素也可作为活化剂,产生狭窄的发射谱带。与宽频谱带相比,这些波段在光谱中基本占据相同的波长位置,与矿物的种类无关^[5],由此对不同矿物产生相同的阴极发光颜色。引起典型发光颜色的稀土元素含量可以低于 EMP,甚至低于微质子诱发的 X 射线发射(proton induced X-ray emission, PIXE)的检出限。然而铁却作为主要的不发光元素,抑制了阴极发光。

总的来说,对变质矿物的综合研究很少。Neuser 等^[6]首次对超高压(ultrahigh power, UHP)岩石的变质矿物进行了 CL 研究,并对 Dora-Maira 和 Zermatt-Saas 地区的含柯石英样品进行了研究。随后,地质学家对 Dora-Maira 超高压岩石^[4,7-9]和哈萨克斯坦 Kokchetav 地块的含金刚石超高压变质岩^[4,10-14]进行了 CL 研究,并对不同地区的硬玉及含硬玉岩石进行了详细的研究^[15-20]。Schertl 等^[21-22]集中对来自多米尼加共和国的富含硬玉的岩石进行 CL 研究,并与 Hispaniola 岛和北部 Playa Grande 出土文物的现场样品中的硬玉进行了比较。Kempe 等^[23]对蒙古阿尔泰地区矿石进行了 CL 和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)综合研究,其大理岩和钙硅酸盐岩的变质矿物样品由 Houzar 等^[24]提供。Satish-Kumar 等^[25]重点研究了日本冈山 Fuka 的高温矽卡岩中的矿物(硅灰石、灰硅钙石、粒硅钙石、硅钙石、斜方硅钙石),Götze 等^[26]研究了低级变质作用和沉积岩中的黏土矿物(高岭石、迪开石、珍珠石、埃洛石和叶蜡石)。

早期的 CL 方法主要应用在沉积岩(±岩浆岩)中的碳酸盐矿物、长石、石英和金刚石,以及用于定年前的锆石结构研究。本研究展示了该方法在变质岩矿物研究中的常规应用和优势,迄今为止,这类研究的影响被远远低估了。本研究探讨如何辅助 EMP、离子探针、年龄测定、CL 光谱以及矿物包裹体分析等技术对 CL 显微镜获得的信息进行综合分析,并对 30 多年来变质矿物阴极发光的研究成果进行总结。

1 分析技术

阴极发光(CL)研究使用的设备为波鸿鲁尔大学研发的 HC1-LM 热阴极显微镜。该设备结合 CL 与单偏光(plane-polarized light, LPL)和正交偏光(crossed polarized light, +PL)研究在电子束下抛光的薄片样品。利用调节螺丝,薄片可以在真空室内水平或垂直移动。观察前,薄片先镀上金或碳膜,电子束流能量为 14 keV,束流密度为 $9 \mu A/mm^2$ 。用高灵敏度数码显微镜相机(DP73, Olympus)拍摄显微照片,用超灵敏冷却 CCD 探测器(Princeton Instruments 公司的 PIXIS 系列)记录 CL 光谱。有关设备使用的更多细节,请参阅文献^[8]。

2 结果与讨论

本研究根据晶体化学分类阐述所选变质矿物的 CL 特征。研究的矿物序列从正硅酸盐开始,如橄榄石、石榴石、锆石、灰硅钙石和铝硅酸盐;然后是杂硅酸盐矿物,如黝帘石、硬柱石、粒硅钙石;再后是链状硅酸盐矿物,如硅灰石、硬玉、绿辉石、透辉石、透闪石、葡萄石以及层状硅酸盐矿物绿泥石;最后,重点讨论架状硅酸盐矿物长石以及氧化物矿物,如石英、柯石英和玉髓。本研究主要介绍矿物的彩色 CL 图像,有的需结合单偏光(LPL)或正交偏光下(+PL)进行比较分析,有的矿物还需结合 CL 谱图的化学组成、矿物包裹体等进行 CL 图像和内部结构研究。矿物缩写参照文献^[27]。

2.1 橄榄石

橄榄石主要由镁橄榄石($Mg_2^{[6]}[SiO_4]$)和铁橄榄石($Fe_2^{[6]}[SiO_4]$)两个端元成分组成,也可能含有少量的锰作为锰橄榄石的组分($Mn_2^{[6]}[SiO_4]$)。只有接近镁橄榄石端元成分的橄榄石能够发出 CL 光,如果存在不发光的铁元素,即使含量很低也会抑制阴极发光。图 1(a)展示了薄片中方解石基质中的橄榄石,中间部分

的橄榄石晶体呈灰色干涉色(左上角的是二级蓝干涉色)。然而,在 CL 显微镜下,看似均匀的单颗粒橄榄石(图 1(a))显示两个不同世代(图 1(b)),在铁含量稍高的核部显示暗红色发光,而边缘则呈亮红色。电子探针测得核部和边缘成分的差异在误差范围内($X_{Mg} = 0.98 \sim 1$)。方解石的 CL 特征是暗红色,几乎没有发光(图 1(b))。研究所用岩石来自加利福尼亚州内华达山脉 Twin 地区的镁橄榄石大理石,是由花岗闪长岩侵入引起的接触变质作用形成的。

2.2 石榴石族

石榴石是变质岩中最重要的矿物之一,含有不同矿物的包裹体。这些包裹体在生长过程中被圈闭在石榴石晶体的核部、幔部和边部,可以提供岩石形成的压力-温度路径,记录进变质、峰期变质和退变质等关键信息。

2.2.1 镁铝榴石

样品取自意大利北部 Dora-Maira 地体的超高压变质白片岩(也称镁铝榴石英岩)(Chopin^[28]、Schertl 等^[29])。研究表明,纯的镁铝榴石($Mg_3Al_2[SiO_4]_3$)的 CL 特征表现出暗的发光核部、明亮的蓝白色幔部以及几乎没有发光的黑暗边部(图 1(c))。此外,CL 研究还揭示了镁铝榴石核部晶面的生长过程以及幔部振荡环带结构。电子探针研究表明,暗色发光的核部(FeO_{tot} 的含量为 1.32%,质量分数,下同)和边部(FeO_{tot} , 2.0%)比发强蓝白色光的幔部(FeO_{tot} , 1.17%)略富集铁元素(Schertl 等^[4])。石榴石的成分总体上接近于端元成分($Py_{96-98.1} Alm_{1.6-2.9} And_{0.1-0.3}$)。本研究实例中,稀土元素是发光致色元素。Schertl 等^[8]通过解释镁铝榴石的 CL 光谱,证明了晶体结构中 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 共同发光致色。镁铝榴石的阴极发光光谱记录了核部(蓝线)、幔部(红线)和边缘(绿线)的特征,表明核部和幔部稀土元素富集程度明显高于边缘区域。需要注意 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 带峰和宽阔的 Fe^{3+} 峰之间的细微区别(图 1(d))。

2.2.2 钙铝榴石-镁铝榴石固溶体

图 1(e)是来自 Kokchetav 地体(哈萨克斯坦)含金刚石钙硅酸盐岩中的另一种石榴石,呈褐橙色发光,但中间不规则区域不发光。石榴石周围出露的细粒淡蓝绿色边缘是石榴石分解的产物:单斜辉石+尖晶石(不发光)的后合晶^[4,10]。这类石榴石代表了钙铝榴石-镁铝榴石系列固溶体,不发光部分的铁铝榴石(Alm)和钙铁榴石(And)组分($Grs_{52.1} And_{5.9} Py_{37.7} Alm_{3.1} Sps_{1.2}$)高于发光部分($Grs_{58.5} And_{2.7} Py_{35.6} Alm_{1.4} Sps_{1.9}$)^[4]。Sobolev 等^[14]选择具有棕橙色发光核部和不发光边部的石榴石,利用离子探针进行原位 $\delta^{18}O$ 研究, $\delta^{18}O$ 从晶粒边缘的 11.3‰到核部的 12.8‰VSMOV(vienna standard mean ocean water), $\delta^{18}O$ 的变化梯度为 1.5‰/200 μm 。如果不借助于石榴石的 CL 图像,就不可能实现上述研究。因此,CL 图像结合 $\delta^{18}O$ 研究效果显著。通过 $\delta^{18}O$ 成分剖面研究得出在峰期变质条件下稳定的氧同位素成分不可能超过 100 万年,表明在俯冲达到峰期变质条件后板块折返就开始了,否则 $\delta^{18}O$ 剖面将由于扩散作用而不复存在。

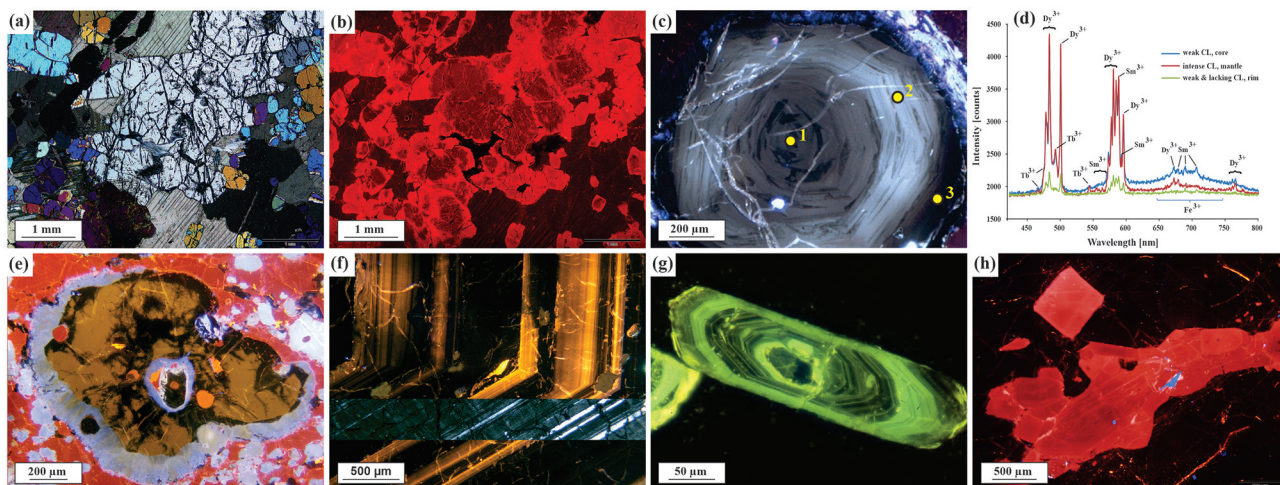
2.2.3 钙铝榴石

富钙铝榴石($Ca_3Al_2[SiO_4]_3$)端元的石榴石的特征是边缘有振荡环带,显示橙色和不发光区域(图 1(f))。值得注意的是,石榴石在正交偏光下呈各向异性的光性(见图 1(f)),既与发光区域不相关,也与不发光区域无关。该石榴石的核部未在图中出露,显示强发光的橙色部分与不发光的石榴石带相间出现。Schertl 等^[8]对该石榴石进行了详细研究,认为与不发光区域相比,边缘的发光区域含有更少的铁、钛和更多的铝含量。振荡环带的主要端元成分为 $Grs_{88.8} Adr_{7.5}$ (橙色区)和 $Grs_{75.3} Adr_{12.8} Schor-Al_{4.4} Mori-Mg_{3.8}$ (不发光区)。少量的 Schor-Al 和 Mori-Mg 的端元分别构成钛榴石-Al($Ca_3Ti_2[Si_1Al_2O_{12}]$)和钙钛榴石-Mg($Ca_3TiMg[SiO_4]_3$)。因此,石榴石结构中的类质同象替换是 $Al^{3+} = Fe^{3+}$ 和 $2Al^{3+} = Ti^{4+} + Mg^{2+}$ 。石榴石核部的强橙色发光部分的主要成分为($Grs_{93.4} Adr_{3.3}$)。

2.3 锆石

锆石($Zr[SiO_4]$)的 SHRIMP 定年和 LA-ICP-MS 分析已成为常规的年代学研究方法,CL 是辨识锆石晶体不同区域的有用而灵敏的工具。电子探针(EMP)分析提供的通常只是黑白图像。图 1(g)是用 CL 显微镜拍摄的 Dora-Maira 地体变质花岗岩的锆石图像,锆石呈蓝绿色振荡生长环带。虽然变质花岗岩经历了 700 °C 以上的超高压变质作用,但锆石仍保留了其岩浆原岩的振荡生长环带。这种环带是在花岗质熔体中

结晶的典型特征(如 Corfu 等^[30])。来自 Dora-Maira 地体的镁铝榴石石英岩(白片岩)是由变质花岗岩交代形成的,并在变质花岗岩中形成透镜体。锆石既有振荡环带的岩浆域也有早期的变质域。通过对该锆石定年分析,确定其振荡生长环带年龄早于 270 Ma,代表岩浆原岩的年龄,而变质边缘域则具有 35 Ma 的年轻年龄(Gebauer 等^[31-32])。该变质花岗岩曾俯冲到地幔深度并在随后的折返过程中未经历强烈的变形,而且处于干环境体系。因此,部分锆石只保留了其岩浆结构域,没有记录变质区域^[9]。



(a) 橄榄石, 正交偏光; (b) 橄榄石, CL; (c) 镁铝榴石, CL; 点 1~3 为本研究讨论的镁铝榴石-钙铝榴石固体化学成分; (d) 显示了与(c)对应的一个镁铝榴石的三个 CL 光谱峰(核部、幔部、边部); (e) CL 图, 镁铝榴石-钙铝榴石固溶体; (f) 钙铝榴石 CL 图和插入的正交偏光图; (g) 锆石的 CL 图; (h) 矽线石的 CL 图

图 1 镁铝榴石薄片图像和 CL 光谱

Fig. 1 Thin section images and CL spectra of pyrope

2.4 铝硅酸盐矿物

2.4.1 矽线石

矽线石($\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[4]}[\text{O}|\text{SiO}_4]$)具有典型的红色发光特征。内蒙古孔兹岩带石榴石中含有近乎均匀的红色发光的矽线石(图 1(h))。CL 图中的晶体垂直于 c 轴切面,而下面的晶体大致平行于 c 轴切面,周围是无阴极发光的石榴石。图 2(a)是另一颗来自南非 Namaqualand 高温片麻岩的矽线石,该颗粒出现在富石英基质中,垂直于 c 轴切面,呈典型的(010)解理,并具有部分蚀变边缘带。在 CL 图中,矽线石颗粒呈“云块状”方形中心带(箭头所示)。核部可能是红柱石晶体,在进变质过程中红柱石转变为矽线石晶体,也可能代表较早一期的矽线石,包裹着大量的石英包裹体。

2.4.2 红柱石

该红柱石($\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[5]}[\text{O}|\text{SiO}_4]$)是在南非 Ohrigstad 北部的变质片岩中形成的变斑晶。红柱石的形成是由于 Bushveld 侵入岩引起的接触变质作用。其 CL 特征是近乎均匀的蓝色发光(图 2(b)),与边缘相比,核部的蓝色略深。

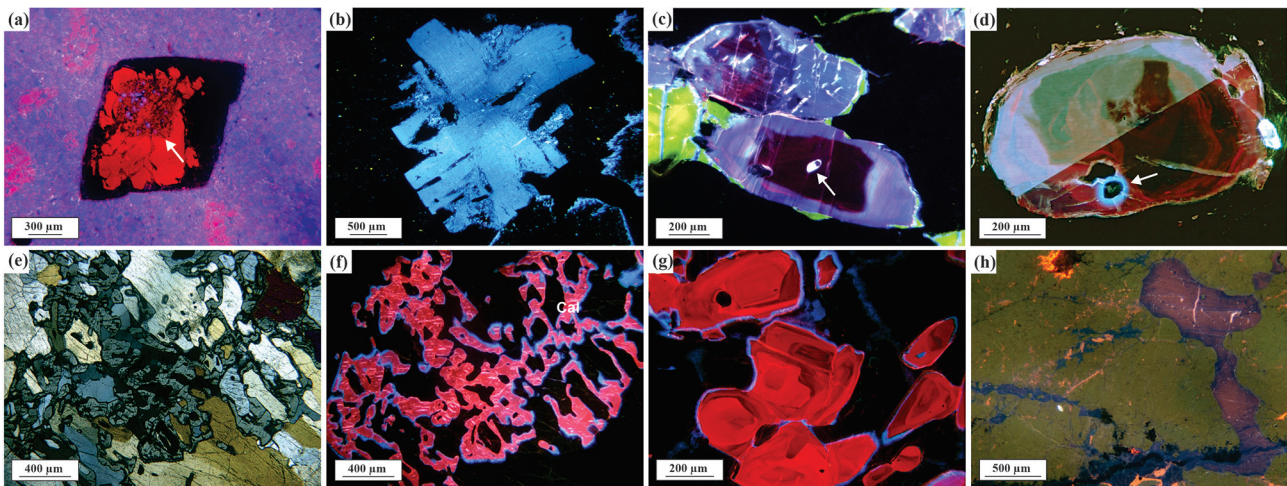
2.4.3 蓝晶石

蓝晶石($\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[6]}[\text{O}|\text{SiO}_4]$)的典型发光色为红色到蓝色。虽然在正交偏光下看不到晶体的带状结构,但在 CL 下显示出深紫色的核部和明亮的蓝紫色边缘(图 2(c))。该样品来自意大利北部 Dora-Maira 地体的超高压变质“石榴石硬玉石英岩”,蓝晶石核部的亮色带状包体为锆石(箭头位置),左侧的淡黄色颗粒为硬玉,含次生钠长石小脉。Schertl 等^[4]对来自同一地点的白片岩(镁铝榴石石英岩)的蓝晶石晶体研究表明,与亮蓝色的边缘相比,深蓝色的核部含铁略高(图 2(c))。结合矿物包裹体研究表明,蓝色边缘是在约 40 k-bar 的超高压条件下形成的。由此可见,蓝晶石是以往研究中被低估的一种矿物,可以用来区分不同的变质世代,在特殊情况下还可以区分不同蓝晶石形成的变质反应,从而可以更精确地得出含蓝晶石超高压变质岩经

历的温度-压力轨迹。蓝色发光蓝晶石光谱显示 Cr^{3+} 在 688.5 和 705.2 nm 处有两条窄带,在 500 和 710 nm 处有两条宽带。此外, Cr^{3+} 的存在也会导致许多蓝晶石晶体发红色光。

图 2(d)所示来自 Dora-Maira 地体中白片岩的蓝晶石晶体,具有以下三个特征:①显示同心环带;②左下箭头处有蓝色发光,是由独居石包裹体产生的放射性晕环;③矿物由双晶体构成,CL 图中很容易看到双晶的每个单体具有不同的发光颜色。值得注意的是,根据蓝晶石矿物结构,薄片上不同晶体的取向会导致不同的发光,这是由于两个双晶单体的取向不同,对不同波长的光吸收不同所致。

在偏光显微镜下很难看到蓝晶石晶体的嵌晶结构(图 2(e)),在 CL 显微镜下可以明显观察到,呈强烈均匀红色发光(图 2(f)),该样本来自挪威西部片麻岩省。图 2(g)所示的 Pohorje(Slovenia)榴辉岩中的蓝晶石具有强烈的红色发光,并显示环带结构,目前对这种分带的原因尚不完全清楚,可能是由熔融作用^[30]或是在流体作用下形成的,例如矽卡岩矿床中透辉石(见 2.9.1)或硬玉岩的形成(见 2.9.2)。



(a) 矽线石 CL 图; (b) 红柱石 CL 图; (c)~(d)和(f)~(g) 蓝晶石 CL 图; (e)与(f) 相同内容的正交偏光下图像; (h) 灰硅钙石 CL 图

图 2 薄片图像

Fig. 2 Thin section images

2.5 灰硅钙石

灰硅钙石($\text{Ca}_5[(\text{SiO}_4)_2|\text{CO}_3]$)是一种典型的高温矽卡岩矿床中的矿物。采自罗马尼亚的 Apuseni 山脉矽卡岩矿床中的灰硅钙石,正交偏光下为单晶体,没有分区现象(未附照片),CL 图显示均匀暗淡的棕绿色发光(图 2(h))。更多的 CL 研究表明,在结晶学上不同取向的灰硅钙石具有相同的发光颜色和强度(见 2.6 粒硅钙石讨论)。Satish-Kumar 等^[25]研究发现日本 Fuka 的灰硅钙石与罗马尼亚的灰硅钙石均具有相同的发光颜色和特征。

2.6 粒硅钙石

粒硅钙石($\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7|(\text{CO}_3)_2]$)是一种高温接触变质岩中的常见矿物。来自罗马尼亚的 Apuseni 山脉的变质岩样本(图 3(a))显示两个粒硅钙石晶体(左下和右侧),在薄片上均呈不同的晶体取向和发光方颜色;右边的晶体呈均匀的橙褐色,而左边的晶体发光则暗得多。虽然发光不同,但 EMP 分析证明它们的化学成分是相同的。

2.7 硬柱石

高压-低温变质岩中常见的硬柱石($\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7|(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$)一般不发光。多米尼加共和国 Rio San Juan 杂岩中一种非常罕见的含钠云母的硬玉岩(硬玉的体积分数为 75%)富含硬柱石(体积分数为 10%)。图 3(b)中核部的粗粒硬柱石为强蓝色发光。在这个晶体的左下方有两个用白色虚线圈闭的、小的自形硬柱石晶体和右边缘一个大的、用白色虚线圈闭的绿泥石矿物几乎不发光。硬柱石中亮白色发光圆形

包体是锆石,绿色发光的基质矿物为硬玉。硬柱石与绿泥石在同一片理层中,呈异常的棕色干涉色,但没有发光。

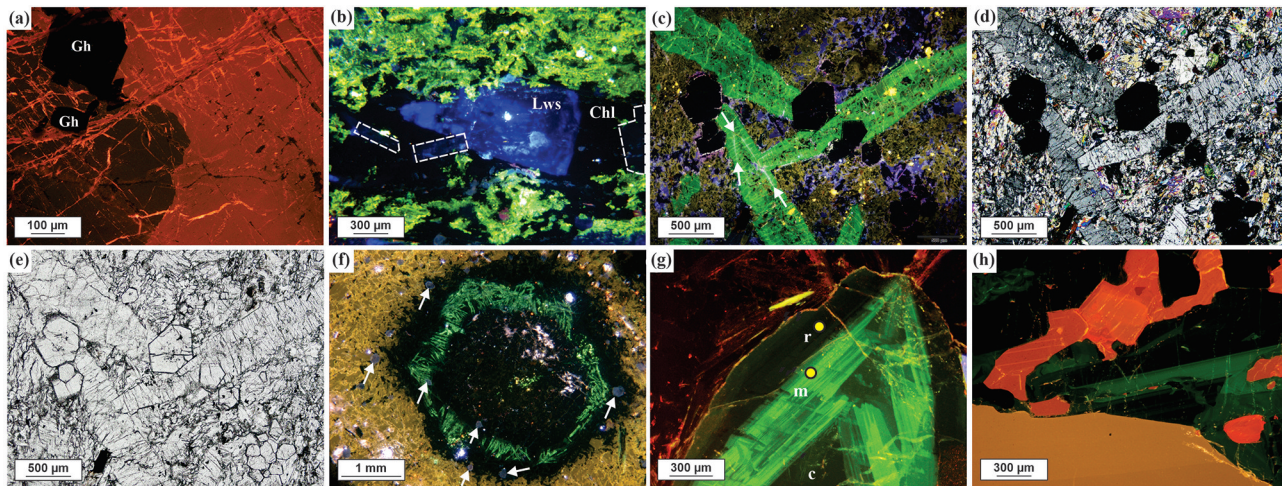
2.8 黝帘石

黝帘石($\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_2\text{O}_7|\text{SiO}_4|\text{O}|\text{OH}]$)常呈绿色发光,晶体结构中如果含有过高的绿帘石端元成分(即铁含量过高)就会缺乏发光性。图 3(c)~3(e)中的主要矿物是黝帘石,采自委内瑞拉 Margarita 岛 Macanao 北部海岸 La Pared 地区含蓝晶石和黝帘石的榴辉岩。在 CL 光下可见微弱的分带现象,即偶见白线的强烈绿色发光边缘和发光不强烈的绿色核部(图 3(e))。但在正交偏振光下(图 3(d))和单偏光下(图 3(e)),看不到黝帘石晶体的分带现象。图 3(c)中细粒黄色发光矿物为磷灰石,却在单偏光和正交偏振光下无法辨认。CL 显微镜还可以清晰显示细粒副矿物如磷灰石和锆石的分布状况。该样品中绿辉石为棕褐色,石英为蓝红色,自形石榴石不发光。

采自委内瑞拉 Margarita 岛 El Maco 和 Boquerón 道路旁边的榴辉岩,出现针状晚期黝帘石晶体,也显示绿色发光(图 3(f))。黝帘石是交代石榴石形成的,并被晚期不发光的绿辉石反应边所围绕。而基质中的早期绿辉石含铁较少,因此呈黄褐色发光。箭头所示的深蓝色到紫色发光的粒状晶体为楣石(图 3(f)),在核部呈强淡蓝色发光的是锆石。

来自奥地利 Pinzgau 的黝帘石呈半自形晶(图 3(g)),晶体核部(c)呈暗橄榄绿发光,幔部(m)呈强烈的绿色振荡生长环带,而边缘(r)类似于核部,显示暗橄榄绿发光。在 CL 图中黝帘石晶体的右上方出现扇形分区。EMP 研究表明,发光与铁含量相关,强烈的绿色发光区域(图 3(g)中点 m)铁含量较低($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.91\%$),而暗橄榄绿边缘区域铁含量较高(点 r, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.92\%$)。

图 3(h)为坦桑尼 Merelani 的带状深绿色发光的宝石级黝帘石(坦桑石),显示振荡分带区和无发光区域,下半部分米黄色发光的矿物是钙铝榴石,解理完全的亮橙色晶体是方解石。



(a) 粒硅钙石 CL 图; (b) 硬柱石蓝色 CL 图; (c)、(e) 和 (f)~(h) 为黝帘石; (c)、(f)~(h) 见绿色 CL 图;
(d)、(e) 与 (c) 图像内容相同,分别是正交偏振光和单偏光下的图片; (b) 中的白色虚线框中指的是不发光的硬柱石晶体;
(f) 中的箭头指的是小颗粒楣石; (g) 中 c, m, r 分别为核部、幔部、边缘成分

图 3 薄片图像

Fig. 3 Thin section images

2.9 辉石族

2.9.1 透辉石

根据化学成分,透辉石($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)可产生各种发光颜色。在哈萨克斯坦 Kokchetav 地体的含金刚石超高压变质钙硅酸盐岩石中的透辉石(与图 1(e)的石榴石采在同一位置),在 CL 显微镜下,大颗粒变斑晶显示深绿色核部和稍亮的橄榄绿边缘。此外,还发现一颗蓝发光色的晚期细粒透辉石(图 4(a)),呈包含深

绿色核心的蓝色颗粒(图4(a)中箭头),EMP分析显示,绿色的核部含有较高的钾和铁($K_2O=0.44\%$, $FeO_{tot}=2.3\%$),而蓝色边缘中钾和铁含量低得多($K_2O=0.20\%$, $FeO_{tot}=0.8\%$)。有些超高压(UHP)辉石岩中的透辉石的铁含量高而不发光,但出溶的钾长石呈蓝色发光(见2.14)。Sobolev等^[33]研究了来自Kokchetav地体石榴石中的透辉石包体,其 K_2O 含量可达 1.14% ,而大量的钾只能在非常高的压力下才能进入辉石结构。

图4(b)所示的辉石与图4(a)中的辉石来自Kokchetav地体的同一位置,是取代石榴石的退变质矿物,在后成合晶结构的中心仍保留石榴石残留。辉石的化学成分接近透辉石端元^[11],在石榴石周围构成部分后成合晶,不发光的细粒分解产物为尖晶石;基质由红色发光的白云石和橙色发光的镁方解石组成(图4(b))。研究表明,超高压条件下不含钾的辉石形成绿色/蓝色的发光簇,更多细节参见文献[10-11]。

罗马尼亚北Apuseni山脉Băița Bihor矽卡岩矿床中的单矿物透辉石,具有橙色发光的振荡环带结构(图4(c)、图4(d))(正交偏光)。左上方三角形亮橙色矿物为方解石,不发光的是不透明矿物。另一个透辉石产自方辉橄榄岩中一条几厘米宽的、由单矿物构成的透辉石脉体,可能从流体中沉淀而来,透辉石显示蓝色到红色振荡环带特征(图4(e))。

2.9.2 硬玉

硬玉($NaAl[Si_2O_6]$)是携带CL信息的极有研究价值的矿物。一般来说,硬玉具有黄绿色、蓝色或红色的发光特征。

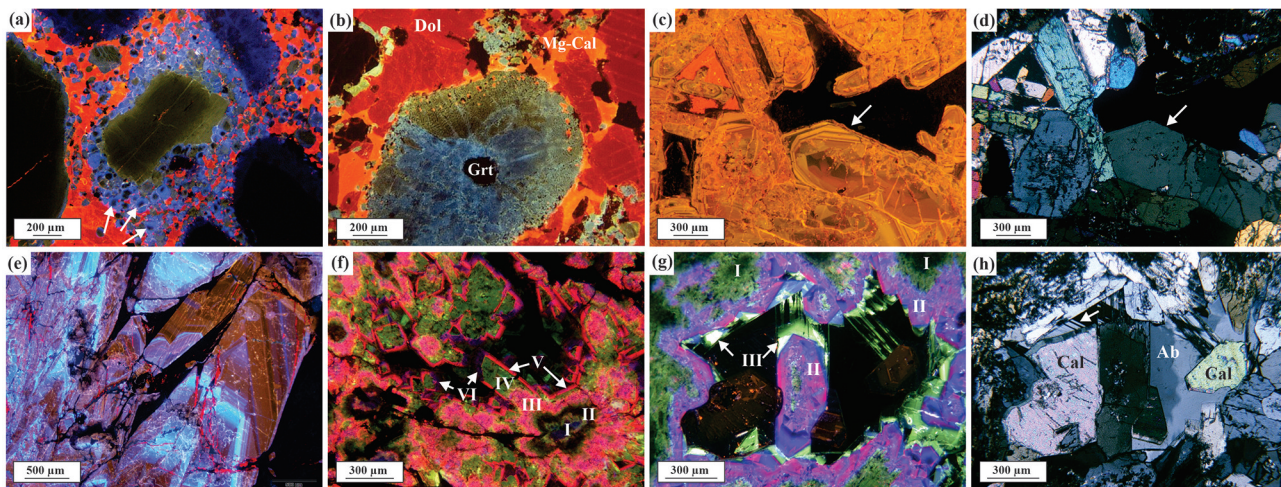
首先讨论的是来自多米尼加共和国、里约热内卢San Juan杂岩中的硬玉和含硬玉岩石。岩石以巨砾形式出现在蛇纹岩杂岩体中^[21]。图4(f)所示的硬玉是早期形成的,呈蓝色(I)和橄榄绿(II)发光,被玫瑰红色(III)和深绿色(IV)区域所围绕,最外面的矿物呈红色(V)和深蓝色(VI)。使用CL显微镜很容易区分硬玉的不同世代,但在单偏光和正交偏光下却无法分清其复杂的内部结构。造成这些硬玉晶体不同发光颜色的原因是流体成分的微小变化以及不同发光元素的存在。

CL图的优势在于能够识别出不同矿物在不同阶段形成的区域。图4(g)展示了三个不同世代的硬玉,在正交偏光下,硬玉与钠长石和方解石共生(图4(h)),白色箭头指向钠长石的(010)双晶面。在CL图中早期的硬玉(I)呈深绿色,组成了矿物颗粒的核部,其特征是含有细小的硬柱石和方沸石等矿物包裹体,构成很“脏”的区域。这与显微结构形态复杂的紫红色幔部(II)和具有强黄绿色发光的晚期边缘(III)明显区别。CL图中所显示的这种详细世代信息在正交偏光下却无法看到(图4(h))。图5(a)~5(c)是同一硬玉样品的正交偏光、CL和Mg分布图。晶体内位于幔部的紫红色部分是II期的硬玉晶体,很容易与黄绿色、具有振荡环带的边部(III)区分开来。很明显,Mg分布图的等值线与CL图的分带一致。电子微探针测得的三个不同成分区域的硬玉各组分端元如图5(b)所示。虽然区域II和区域III的CL颜色相差很大,但他们的组成几乎相同(Jd_{98} vs Jd_{99}),可在低于EMP检测限的REE活化元素的作用下使发光颜色不同。只有暗绿色发光部分具有较低硬玉组分(Jd_{84})。与图4(c)、4(e)所示的透辉石相似,来自多米尼加共和国的硬玉岩在CL显微镜下也显示复杂的内部结构,包括晶体生长过程中结晶面的生长变化。CL显微镜也可用于研究考古玉器的来源,采用CL方法可以确定多米尼加共和国北部Playa Grande居民点出土的手工制品,是来自附近的硬玉岩,而不是前人提出的来自危地马拉的硬玉岩^[22]。

图5(d)展示了来自危地马拉的硬玉岩,正交偏光下主要包含蓝色的核部和绿色的边缘区域。蓝绿色发光核部(箭头所示)揭示了非常小尺度的微观结构,记录了晚期硬玉退火时引发的不同裂纹系统。如果铁的含量过高,如霓石($NaFe^{3+}[Si_2O_6]$)或钙铁辉石($MgFe[Si_2O_6]$)的端元成分,硬玉不发光。如图5(e)是采自中国双河的硬玉岩,硬玉不发光,只有围绕在其周围的硬玉的分解产物斜长石呈蓝红色。

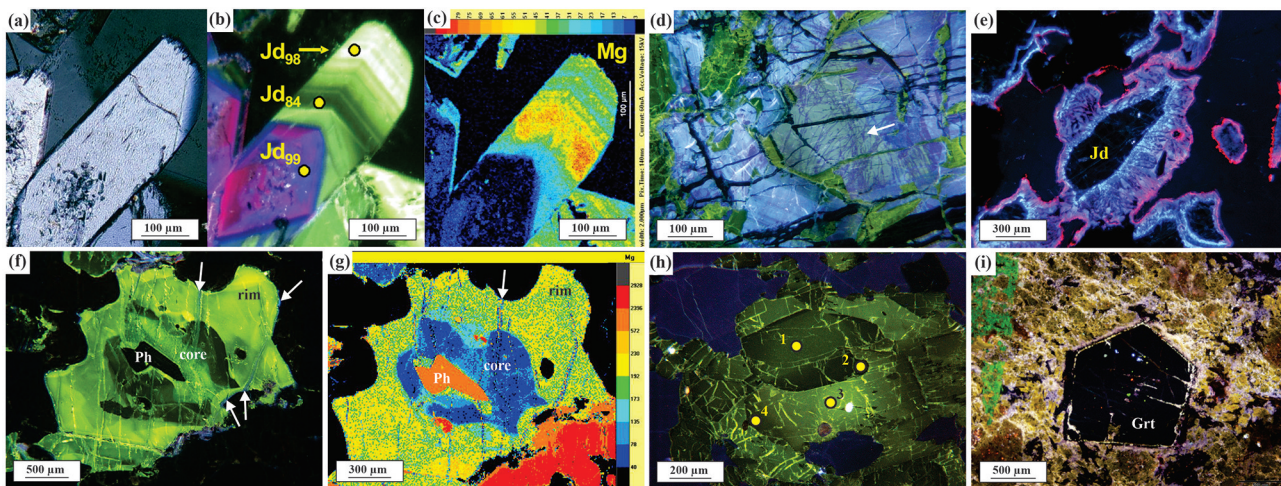
图5(f)~5(g)所示另一个采自Dora-Maira地体Parigi/Case Ramello白片岩中的硬玉-蓝晶石石英岩^[28-29],CL图像显示绿色硬玉晶体的核部发光暗淡、边部明亮。硬玉深浅颜色相互交错并部分被细粒平行定向纤维包围,显示如箭头所示的蓝色发光(图5(f))。该蓝色发光矿物为钠长石,是硬玉与石英的反应产物。位于硬玉核部的是不发光的硅白云母(Ph)。Mg元素分布图(图5(g))显示硬玉最外层是强烈的黄色发光域,向内发展到不明显的绿黄色(Mg含量相对较高),硬玉核部则呈蓝色(Mg含量较低),其中包体多

硅白云母呈橙色。由于 Fe 和 Mg 是负相关关系,核部富集抑制发光的 Fe 元素,因此这些区域为暗黄发光特征。薄片研究发现很少见硬玉晶体核部呈明亮的绿色发光。图 5(g)中蓝色裂纹的矿物也是钠长石。



(a)~(e) 透辉石;(f)~(h) 硬玉;(a)~(c) 和(e)~(g) 为 CL 图;(d) 是(c) 的正交偏光图;(h) 与(g) 是内容相同的正交偏光图
图 4 薄片图像

Fig. 4 Thin section images



(a)~(g) 硬玉;(h)~(i) 绿辉石 CL 图;(a)、(b) 和 (c) 内容相同,分别是正交偏光图、CL 图和 Mg 元素分布图;
(d)~(e) 硬玉的 CL 图;(f) 和(g) 内容相同,分别为 CL 图和 Mg 的元素分布图;(b) 中的数字代表硬玉端元组成

图 5 薄片图像

Fig. 5 Thin section images

Harlow 等^[15]、Sorensen 等^[16]集中研究了世界各地的硬玉;Maresch 等^[17]和 Takahashi 等^[19]分别研究了来自古巴中部 Escambray 地体和加州 New Idria 的硬玉。Kryza 等^[18]对波兰西南部 Kaczawa 山脉的蓝片岩型细晶硬玉的典型结构进行了研究。上述实例都证明了 CL 方法研究硬玉的优越性。

2.9.3 绿辉石

绿辉石是硬玉-透辉石固溶体,通常不发光,但在铁含量低的情况下,可显示褐色到绿色发光。

图 5(h)为中国苏鲁毛北的超高压含石英榴辉岩中显示绿色发光的绿辉石晶体。同一晶体中的两种绿辉石,由较亮的发光核部(点 1 和 3)和较暗的发光边部(点 2 和 4)组成。EPM 分析表明,较亮的发光核部含有较低的铁和较高的钠(点 1:FeO=2.1%, Na₂O=6.9%;3:FeO=1.8%, Na₂O=8.0%);相比之下,边部

铁含量较高具有弱发光(点 2: $\text{FeO}=2.8\%$, $\text{Na}_2\text{O}=6.4\%$; 4: $\text{FeO}=3.0\%$, $\text{Na}_2\text{O}=6.3\%$)。由此可见,如果没有 CL 显微镜观察,对单颗粒绿辉石晶体中成分差异的研究是不可能实现的。图 5(h)中下部亮白色发光矿物包裹体为锆石,左下部几微米处是具柯石英假象的石英包裹体。绿辉石通常不发光,因为许多绿辉石颗粒含有相当数量的铁,即富含钙铁辉石或霓石端元成分。

图 5(i)所示为来自 Margarita 岛的榴辉岩,其中含有绿辉石、石榴石和黝帘石。CL 显微镜下绿辉石呈褐色,左边绿色的变晶为黝帘石。石榴石不发光,呈冠状结构,绿辉石为其同心外环。图 3(c)和 3(f)为来自同一岩石中的绿辉石颗粒。

2.10 硅灰石

图 6(a)~6(b)所示硅灰石($\text{Ca}[\text{Si}_3\text{O}_9]$)为罗马尼亚 Cornet Hill 的高温矽卡岩,在 CL 下呈蓝色发光和振荡环带。Mn 是 CL 发光的活化元素之一,但对硅灰石进行主量元素(Si、Ti、Al、Fe、Mg、Mn、Ca、Na、K)EMP 测定分析,未发现不同生长环带存在化学成分差异。硅灰石下方的非发光矿物是钙铝榴石-钙铁榴石固溶体系列的石榴石,富含 Ti,在单偏光下呈黄色。

2.11 透闪石

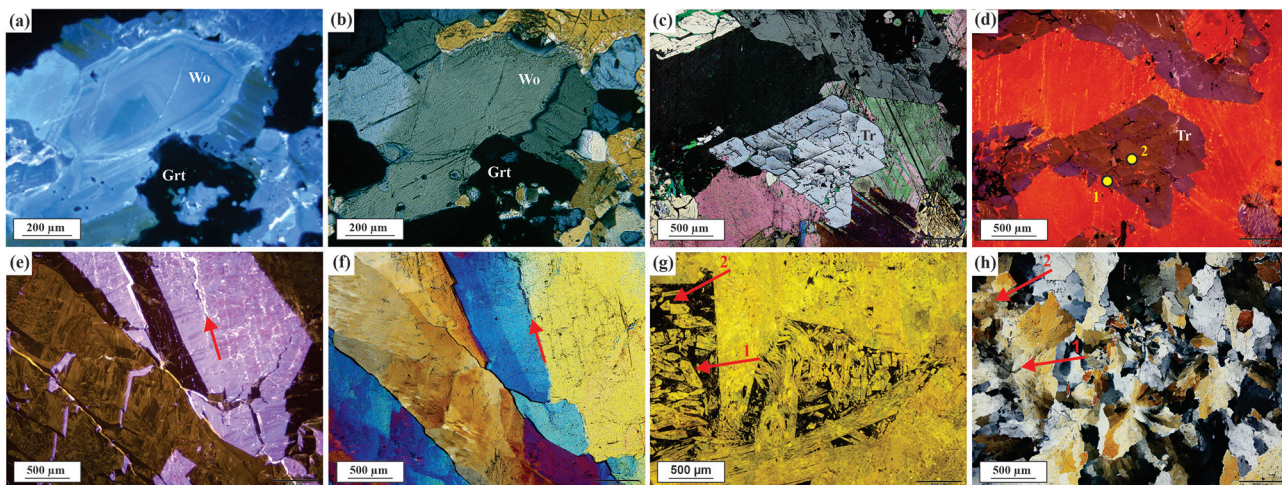
透闪石($\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$)样品来自瑞士 Campolungo。切面近乎垂直于晶体的 c 轴,因此正交偏光下的图像很好地显示了 $\{110\}$ 解理面(图 6(c))。虽然在正交偏光下干涉色是均匀的,但 CL 微弱的同心带状结构(图 6(d)),其核部是棕黄色,边缘呈棕蓝色。与边缘(点 1)相比,核部(点 2)中 Fe 含量略高, Ti 含量略低,EMP 的分析结果与 CL 相同。透闪石中通常只有低含量的 $\text{FeO}(<0.2\%)$ 和 $\text{TiO}_2(<0.05\%)$ 。

2.12 葡萄石

葡萄石($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$)也是 CL 研究中很有前景的矿物,是典型的亚绿片岩相矿物。葡萄石常在火山岩孔隙中形成自形晶体,并可在低级变质火成岩中呈脉体出现。研究中观察到难以识别的微观结构,需要借助不同的方法进一步研究。

首先研究的葡萄石样品由单一矿物构成,采自坦桑尼亚 Merelani,该地区以其宝石级的蓝色透明黝帘石晶体而闻名(图 3(h))。葡萄石在 CL 下具有镶木地板状结构,呈棕色和紫色发光(图 6(e))。分别在正交偏光下(图 6(f))与 CL 下(图 6(e))观察,正交偏光下具有均匀消光的葡萄石晶体在 CL 下显示完全不同的颜色,正交偏光下呈单一黄干涉色的葡萄石晶体在 CL 下呈现部分紫色发光和部分深棕色发光(图 6(e)~6(f))所示的红色箭头指向同一个小裂纹)。图 6(f)中箭头的左侧有一个蓝色的葡萄石晶粒,显示双晶连生,双晶两侧呈不同的 CL 发光(右边是紫色,左边是深棕色),棕色发光部分还包含一些不规则的紫色斑块。EMP 研究表明,紫色发光区域与棕色发光区域之间无明显的成分差异,两个区域都接近端元的矿物成分, Ti、Fe、Mg、Mn、Na、K 的含量均在电子探针的检出限以下。

研究的第二个葡萄石样品采自意大利 Monzoni,葡萄石填充在自形的黝帘石晶体之间的空隙中。葡萄石在 CL 下呈黄色发光或不发光(图 6(g)),在正交偏光下(图 6(h))呈扇状。CL 图像(图 6(g))显示的黄色部分呈自形晶体结构(红色箭头 1),分布于不发光的基质中。箭头 1 的右边为变形结构。箭头 2 指示的是黄色发光的“自形晶体”,受构造作用,部分晶体上移而被分裂成两部分。与第一个葡萄石样品(图 6(e)和图 6(f))相反,第一个葡萄石样品中不同发光区域显示相同的化学成分;而第二个葡萄石样品的 EMP 显示(图 6(g)~6(h))其化学成分存在微小但明显的差异,不发光部分的晶体中 $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$ 的含量约 1.3%,而黄色发光部分的铁含量接近检测限(0~0.04%),可见晶体结构中的主要替代成分是 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 。此外,钠在不发光部分含量略高(约 0.12%),而黄色发光部分为 0~0.04%。这些数据再次证明铁是一种发光抑制剂。钠含量的差异可能是由葡萄石在不同世代发展过程中流体成分的变化而致。黄色发光的自形矿物(图 6(g))可能出现在不同矿物或矿物组合的基质中,随后被葡萄石替代保留了原矿物的假象。所观察到的残留结构表明,新形成的葡萄石(黄色颗粒)继承了原有矿物的一些特殊元素,这些元素导致发光的差异。因此,具有特殊微观结构的晶体需要借助不同的方法进一步研究,以深入理解葡萄石样品的 CL 呈色机理。



(a)~(b) 硅灰石, (a) CL 图, (b) 正交偏光图; (c)~(d) 透闪石, (c) 正交偏光图, (d) CL 图; 其中点 1~2 为文中讨论的化学成分; (e)~(h) 葡萄石, (e) 和 (g) CL 图; (h) 和 (g) 内容相同, 分别代表正交偏光图像和 CL 图; (g)~(h) 箭头 1 和 2 指向自形晶葡萄石的阴影区域

图 6 薄片图像

Fig. 6 Thin section images

2.13 绿泥石

来自 Dora-Maira 地体的超高压(UHP)变质白片岩的化学分析表明,全岩含铁量极低,因此,在镁铝榴石巨晶中作为包裹体的绿泥石的 $Mg/(Mg+Fe)$ 比值(X_{Mg})高达 0.99^[29]。其化学成分接近斜绿泥石端元 $Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ 。由于岩石的化学成分缺铁,绿泥石发光且呈灰色(图 7(a))。红色发光的矿物是镁铝榴石,中下部亮白色发光矿物为蓝晶石,右下部箭头所指的是圆形金红石细小晶体,呈棕黄色发光并具有同心带状结构。

另一个实例来自喜马拉雅雅鲁藏布缝合带的路曲(日喀则)蛇绿岩,是透闪石化方辉橄榄岩的绿泥石。该绿泥石的铁含量很低, X_{Mg} 约为 0.98,并显示暗红色发光(图 7(b))。细粒基质中的矿物有透闪石、蛇纹石和发黄光的透辉石。如果作为抑制发光元素的铁含量过高,则绿泥石不发光,如图 3(b)所示蓝色硬柱石晶体右边有一颗不发光的绿泥石, X_{Mg} 值为 0.55。

2.14 长石族(斜长石、钾长石)

长石族是很有应用前景的 CL 发光矿物,如岩浆岩中的斜长石常表现出细微的生长和再吸收结构,在变质岩石学领域也可观察到一些用偏光显微镜不易识别的现象。由于斜长石和钾长石是不同类型的连生结构,这一节详细介绍和讨论这两种长石的 CL 发光特征。

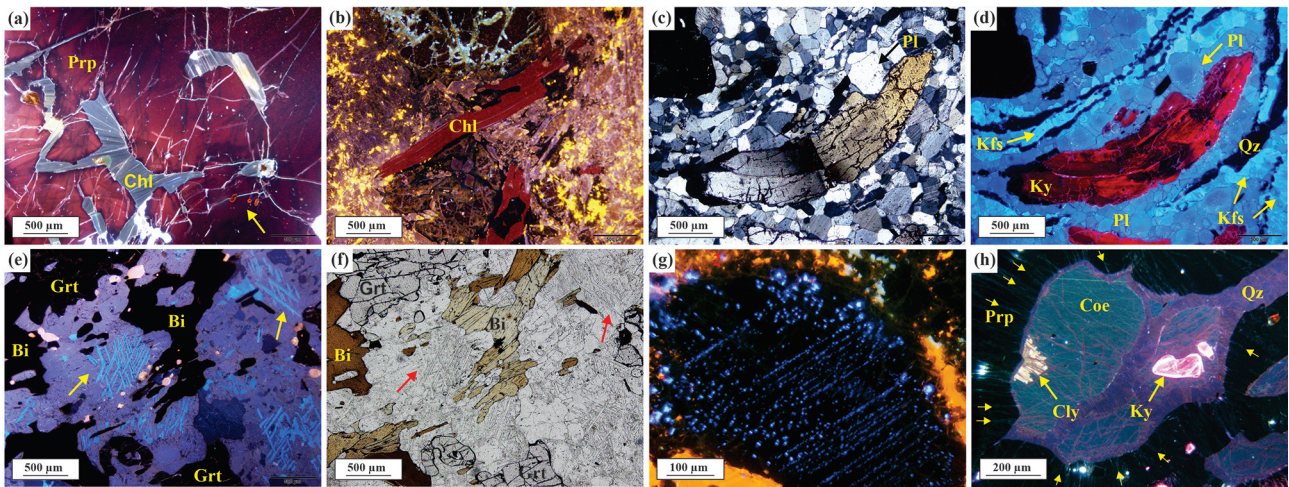
通常在薄片很难明确和快速区分钾长石($K[AlSi_3O_8]$)、斜长石(钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 和钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 之间的固溶体和石英。钾长石和斜长石的双晶不发育,很难识别长石的种类和结构。图 7(c)展示了华北造山带北部赤城的高压泥质麻粒岩,在正交偏光(+PL)下,钾长石、斜长石和石英的基质中出现变形和蓝晶石双晶,但基质中的三种矿物都是一级灰干涉色,而且并非所有的钾长石和斜长石都以双晶的形式出现,因此不易区分。但运用 CL 显微镜却很容易鉴别(图 7(d)),发光的长石和不发光的石英很容易识别,钾长石呈浅蓝色、斜长石则呈深蓝色,很容易将钾长石和斜长石区分开来,部分颗粒还记录了斜长石的带状结构(如箭头所示),核心的蓝色较边部的深。蓝晶石呈强烈的红色发光和形变结构。

另一个样品来自胶北地体的麻粒岩,箭头所示的钾长石在斜长石中呈薄片状出溶并呈淡蓝色发光,而斜长石则呈蓝紫色发光(图 7(e))。该岩石中还可可见到中性条纹长石的连生特征。岩石的另外两种主要成分在单偏光下的特征是,石榴石呈高凸起,黑云母呈褐色、多色性(图 7(f)),均没有 CL 发光(图 7(e))。

在哈萨克斯坦 Kokchetav 地块的高压岩石中还见到一个不发光的单斜辉石晶体(图 7(g)),其内含有细粒钾长石的蓝色发光出熔体。单斜辉石在高压下能够在其结构中容纳大半径阳离子钾(见图 4(a)的相关讨论),在压力释放过程中,即在俯冲板块折返过程中,钾被排出单斜辉石结构,形成钾长石的出溶体。

2.15 SiO₂ 族(石英、柯石英、玉髓)

该例子是来自意大利北部 Dora-Maira 地体的超高压变质白片岩中的不同 SiO₂ 相(见图 1(c))。柯石英形成于超高压变质条件下,并被包裹在由镁铝榴石构成的石榴石中(图 7(h))。石榴石是非常坚固的矿物,在压力降低过程中保护了柯石英向石英的完全转变。岩石基质中的柯石英均已转化为石英,石榴石、硬玉、蓝晶石和锆石等矿物可以作为时间容器,在一定程度上阻止了柯石英的完全分解^[28-29,32]。图 7(h)显示了蓝绿色发光的柯石英晶体,在俯冲板块折返过程中,部分柯石英转变为石英,在 CL 下呈紫罗兰色发光(在正交偏光下可见栅状结构);在 CL 下还发现黄色发光的玉髓(Cly)取代了部分柯石英,但对柯石英/玉髓与石榴石之间的石英边缘却没有影响。Mosenfelder 等^[34]基于 CL 的可视化功能以及流体渗透性建立了柯石英的保存模型。由此可见,除了借助拉曼光谱,CL 显微镜也有助于区分石英和柯石英。图 7(h)中红色环带结构的矿物是蓝晶石,镁铝榴石不发光,在 SiO₂ 包体周围有放射状裂纹(黄色小箭头),这是由于柯石英反应形成石英时体积增大所致。Schertl 等^[7]对 Dora-Maira 地体中二氧化硅的阴极发光特征也进行了详细的研究。



(a)~(b) 绿泥石 CL 图; (c)~(d) 长石, 分别代表正交偏光图和 CL 图; (f) 与 (e) 内容相同, 分别代表 CL 图和单偏光图, 钾长石明亮的蓝色发光现象, 斜长石略深的蓝色发光区域和石英不发光现象; (e) 和 (f) 中的箭头指向钾长石在斜长石中的出溶体; (g) 中的蓝点为钾长石在单斜辉石中的出溶体; (h) 中不同 SiO₂ 相的 CL 特征 (Cly = 玉髓)

图 7 薄片图像

Fig. 7 Thin section images

3 结语

在过去的几十年里,CL 显微镜技术在地球科学中已被证明是一种很有发展前景的技术,可以揭示矿物的内部结构。本研究综述了 CL 在变质岩和变质矿物中的应用优势,未涉及与岩浆岩、沉积岩和矿石有关的矿物;特别是与电子探针、离子探针、年代测定以及流体和矿物包裹体等研究方法相结合,有助于更精确地重建大规模造山过程。CL 显微镜的优点之一是能直接获得矿物的真实颜色信息。结合光谱仪的使用还可得到化学成分的信息。将 CL 显微镜与电子微探针相结合,在定年之前研究锆石单颗粒的内部结构,虽然只能提供黑白图像,但已成为地球科学中不可或缺的工具。

本研究综述了非均匀分带和振荡环带、矿物出溶特征、分解产物和后成合晶矿物的识别特征、生长过程中晶面的变化、溶解和变形现象、副矿物在岩石基质中的分布以及 CL 谱图提供的化学数据。例如,如果没有 CL 显微镜,就不可能区分 Dora-Maira 地体中镁铝榴石石英岩中不同蓝晶石的形成变质反应,也不可能区分锆石中真正的包裹体和假象包裹体。有些变质矿物不发光,例如铁含量过高的矿物不发光。研究总结了大量不同种类的发光矿物。因此,CL 显微技术在俯冲变质、区域变质、接触变质以及超高压和超高温岩石等变质学领域具有广泛的应用前景,是一种便宜、相对简单而又非常有效的工具。

虽然这里得出的很多主要结论都是描述性的,但如果不借助 CL 技术,许多现象会被忽略,一些重要的研究结果就不可能得出。因此上述研究可为岩石学的应用开辟新的思路,建议在使用其他技术进行进一步研究之前,更常规地使用 CL 显微镜进行薄片岩相学研究。

致谢:衷心感谢 Rolf Neuser 拍摄的阴极发光图像;感谢赵令权、陈爽和张丁丁提供的透辉石和长石照片(图 4(e)、图 7(b)~7(f));感谢三位匿名审稿人的细心审阅。

参考文献:

- [1]SIPPEL R F.Simple device for luminescence petrology[J].Review of Scientific Instruments,1965,36(11):1556-1558.
- [2]GAFT M,REISFELD R,PANCZER G.Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials[M].Berlin:Springer Berlin Heidelberg,2015:606.
- [3]GÖTZE J,SCHERTL H-P,NEUSER R D,et al.Optical microscope-cathodoluminescence (OM-CL) imaging as a powerful tool to reveal internal textures of minerals[J].Mineralogy and Petrology,2013,107:373-392.
- [4]SCHERTL H-P,NEUSER R D,SOBOLEV N V,et al.UHP-metamorphic rocks from Dora Maira/Western Alps and Kokchetav/Kazakhstan:New insights using cathodoluminescence petrography[J].European Journal of Mineralogy,2004,16(1):49-57.
- [5]GÖTZE J.Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials [J].Analytical and Bioanalytical Chemistry,2002,374:703-708.
- [6]NEUSER R D,REINECKE T,SCHERTL H-P.Low temperature cathodoluminescence of selected minerals from high pressure metamorphic rocks[J].Bochumer Geologische and Geotechnische Arbeiten,1995,44:119-123.
- [7]SCHERTL H-P,MEDENBACH O,NEUSER R D.UHP-metamorphic rocks from Dora Maira,Western Alps:Cathodoluminescence of silica and twinning of coesite[J].Russian Geology and Geophysics,2005,46(12):1327-1332.
- [8]SCHERTL H-P,POLEDNIA J,NEUSER R D,et al.Natural end member samples of pyrope and grossular:A cathodoluminescence-microscopy and -spectra case study[J].Journal of Earth Science,2018,29(5):989-1004.
- [9]SCHERTL H-P,HERTWIG A,MARESCH W V.Cathodoluminescence microscopy of zircon in HP- and UHP-metamorphic rocks:A fundamental technique for assessing the problem of inclusions versus *pseudo-inclusions* [J].Journal of Earth Science,2019,30(6):1095-1107.
- [10]SCHERTL H-P,NEUSER R D,LOGVINOVA A M,et al.Cathodoluminescence microscopy of the Kokchetav ultrahigh-pressure calc-silicate rocks:What can we learn from silicates,carbon-hosting minerals,and diamond? [J].Russian Geology and Geophysics,2015,56(1/2):100-112.
- [11]SCHERTL H-P,SOBOLEV N V.The Kokchetav Massif,Kazakhstan:“Type locality” of diamond-bearing UHP metamorphic rocks[J].Journal of Asian Earth Sciences,2013,63:5-38.
- [12]SOBOLEV N V,SCHERTL H-P,NEUSER R D.Composition and paragenesis of garnets from ultrahigh-pressure calc-silicate metamorphic rocks of the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan)[J].Russian Geology and Geophysics,2006,47(4):519-529.
- [13]SOBOLEV N V,SCHERTL H-P,NEUSER R D,et al.Relict unusually low iron pyrope-grossular garnets in UHPM calc-silicate rocks of the Kokchetav Massif,Kazakhstan[J].International Geology Review,2007,49(8):717-731.
- [14]SOBOLEV N V,SCHERTL H-P,VALLEY J W,et al.Oxygen isotope variations of garnets and clinopyroxenes in a layered diamondiferous calc-silicate rock from Kokchetav Massif,Kazakhstan:A window into the geochemical nature of deeply subducted UHPM rocks[J].Contributions to Mineralogy and Petrology,2011,162(5):1079-1092.
- [15]HARLOW G E,SORENSEN S S.Jade (nephrite and jadeite) and serpentinite:Metasomatic connections[J].International Geology Review,2005,47(2):113-146.
- [16]SORENSEN S,HARLOW G E,RUMBLE D.The origin of jadeite-forming subduction-zone fluids:CL-guided SIMS oxygen-isotope and trace-element evidence[J].American Mineralogist,2006,91(7):979-996.
- [17]MARESCH W V,GREVEL C,STANEK K-P,et al.Multiple growth mechanisms of jadeite in Cuban metabasite[J].European Journal of Mineralogy,2012,24(2):217-235.
- [18]KRYZA R,WILLNER A P,MASSONNE H J,et al.Blueschist-facies metamorphism in the Kaczawa Mountains (Sudetes, SW Poland) of the Central-European Variscides:P-T constraints from a jadeite-bearing metatrachyte[J].Mineralogical Magazine,2011,75(1):241-263.

- [19] TAKAHASHI N, TSUJIMORI T, KAYAMA M, et al. Cathodoluminescence petrography of P-type jadeitites from the New Idria serpentinite body, California[J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2017, 112(5): 291-299.
- [20] TAKAHASHI N, TSUJIMORI T, CHANG Q, et al. *In-situ* lithium isotope geochemistry for a veined jadeitite from the New Idria serpentinite body, California: Constraints on slab-derived fluid and fluid-rock interaction[J]. *Lithos*, 2018, 318-319: 376-385.
- [21] SCHERTL H-P, MARESCH W V, STANEK K P, et al. New occurrences of jadeitite, jadeite quartzite and jadeite-lawsonite quartzite in the Dominican Republic, Hispaniola: Petrological and geochronological overview[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2012, 24(2): 199-216.
- [22] SCHERTL H-P, MARESCH W V, KNIPPENBERG S, et al. Petrography, mineralogy and geochemistry of jadeite-rich artefacts from the Playa Grande excavation site, northern Hispaniola: Evaluation of local provenance from the Rio San Juan Complex[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2019, 474(1): 231-251.
- [23] KEMPE U, GÖTZE J, DANDAR S, et al. Magmatic and metasomatic processes during formation of the Nb-Zr-REE deposits Khaldzan Buregte and Tsakhir (Mongolian Altai): Indications from a combined CL-SEM study[J]. *Mineralogical Magazine*, 1999, 63(2): 165-177.
- [24] HOUZAR S, LEICHMANN J. Application of cathodoluminescence to the study of metamorphic textures in marbles from the eastern part of the Bohemian Massif[J]. *Bulletin of Geosciences*, 2003, 78(3): 241-250.
- [25] SATISH-KUMAR M, MORI H, KUSACHI I, et al. Cathodoluminescence microscopy of high-temperature skarn minerals from Fuka contact aureole, Okayama, Japan[J]. *Geoscience Reports, Shizuoka University*, 2006, 33: 21-38.
- [26] GÖTZE J, PLÖTZE M, GÖTTE T, et al. Cathodoluminescence (CL) and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of clay minerals[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2002, 76(3): 195-212.
- [27] WHITNEY D L, EVANS B W. Abbreviations for names of rock-forming minerals[J]. *American Mineralogist*, 2010, 95(1): 185-187.
- [28] CHOPIN C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: A first record and some consequences [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1984, 86(2): 107-118.
- [29] SCHERTL H-P, SCHREYER W, CHOPIN C. The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: Detailed petrography, mineral chemistry and PT-path[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 108(1): 1-21.
- [30] CORFU F, HANCHAR J M, HOSKIN P W O, et al. Atlas of zircon textures[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53(1): 469-500.
- [31] GEBAUER D, SCHERTL H-P, BRIX M, et al. 35 Ma old ultrahigh-pressure metamorphism and evidence for very rapid exhumation in the Dora Maira Massif, Western Alps[J]. *Lithos*, 1997, 41(1/2/3): 5-24.
- [32] CHEN Y X, ZHOU K, ZHENG Y F, et al. Zircon geochemical constraints on the protolith nature and metasomatic process of the Mg-rich whiteschist from Western Alps[J]. *Chemical Geology*, 2017, 467: 177-195.
- [33] SOBOLEV N V, SHATSKY V S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: A new environment for diamond formation[J]. *Nature*, 1990, 343: 742-746.
- [34] MOSENFELDER J L, SCHERTL H-P, SMYTH J R, et al. Factors in the preservation of coesite: The importance of fluid infiltration[J]. *American Mineralogist*, 2004, 90(5/6): 779-789.

(责任编辑:高丽华)