

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2019039

引用格式: 郑重, 王勤. 白云石有序度与流变特征的研究进展[J]. 高校地质学报, 26 (2): 197–208

白云石有序度与流变特征的研究进展

郑重, 王勤*

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023

摘要: 白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 常见于白云岩、灰岩及大理岩中, 其稳定的温压范围很广, 是研究俯冲隧道变形、全球碳循环和地幔交代作用的重要矿物。白云石的有序度可能与重结晶过程相关, 温度是影响白云石有序度的关键因素, 压力对白云石有序度的影响较弱。在1~3 GPa下白云石完全无序的转变温度为1150~1200°C, Fe、Mn、Cd离子含量的增高可显著降低白云石结构无序化的转变温度。天然变形的白云石常发育由底面c滑移控制的晶格优选定向。根据白云石的流变律, 在天然应变速率下 ($10^{-15}\sim 10^{-12} \text{ s}^{-1}$), $>400^\circ\text{C}$ 细粒白云石以扩散蠕变为主; 而粗粒白云石以位错蠕变为主, 只有在高温下 ($>600\sim 700^\circ\text{C}$) 扩散蠕变才成为主控变形机制。分解反应或者动态重结晶可导致白云石流变强度的显著下降, 应变集中。白云石c滑移的临界剪应力随温度升高而增大的现象可能与白云石有序度的变化有关, 而围压、水逸度和成分对白云石流变的影响尚不清楚, 定量研究白云石的有序度与流变学性质的相关性将为追踪碳酸盐岩和大理岩的成岩和变形历史提供新的信息。

关键词: 白云石; 有序度; 晶格优选定向; 位错蠕变; 扩散蠕变

中图分类号: P619.23+4

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2020) 02-197-12

Research Progress on Ordering and Rheological Properties of Dolomite

ZHENG Zhong, WANG Qin*

State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract: Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ widely occurs in dolostone, limestone and marble. The wide P-T stability conditions of dolomite make it an important mineral for understanding deformation in subduction channels, global carbon cycle and mantle metasomatism. The degree of cation order in dolomite probably relates with recrystallization process. Cation ordering in dolomite is controlled by temperature, and weakly dependent on pressure. At pressure of 1–3 GPa, complete disordering in dolomite is achieved at 1150–1200°C. The addition of Fe, Mn and Cd could significantly decrease the order/disorder transition temperature of dolomite. Naturally deformed dolomite often develops the crystallographic preferred orientation due to activation of c slip. According to flow laws of dolomite, under the natural strain rate of $10^{-15}\sim 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, diffusion creep is the dominant deformation mechanism in fine-grained dolomite above 400°C and in coarse-grained dolomite above 600–700°C. Below these temperature, dislocation creep controls ductile deformation of dolomite. Decomposition reaction or dynamic recrystallization can significantly decrease strength of dolomite and results in strain localization. The increasing of critical shear stress of c slip in dolomite with increasing temperature may be related with the cation order. The influence of confining pressure, water fugacity and composition on rheology of dolomite is still not clear. Quantitative study of the correlation between cation order and rheological properties of dolomite will provide new information to trace petrogenesis and deformation history of carbonates and marble.

Key words: dolomite; cation order; crystallographic preferred orientation; dislocation creep; diffusion creep

Corresponding author: WANG Qin, Professor; E-mail: qwang@nju.edu.cn

收稿日期: 2019-05-08; 修回日期: 2019-05-13

基金项目: 国家自然科学基金委重大项目 (41590623) 资助

作者简介: 郑重, 1985年生, 硕士研究生, 构造地质学专业; E-mail: 706642522@qq.com

*通讯作者: 王勤, 教授, 从事构造地质与岩石物理方面的研究; E-mail: qwang@nju.edu.cn

1 引言

碳酸盐岩是重要的石油和天然气储层，而白云岩在碳酸盐岩储集层中占50%，是油气勘探的重要目标（王建坡等，2008）。白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 是常见的碳酸盐矿物，其成分中常含有Fe和Mn，偶尔含有Pb、Zn、Ni和Co。当铁的摩尔含量大于Mg的摩尔含量时，称为铁白云石 $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2]$ 。前人对白云岩储层成因和白云石化机制进行了大量研究。白云石可以通过沉积作用、成岩交代作用、热液及变质反应等方式形成，广泛存在于古老的碳酸盐台地中，但在全新世以来的沉积物中却很少见（Warren, 2000）。在方解石Ca离子被Mg离子置换而生成白云石的反应中，无序白云石会优先形成，并随白云石化过程进行逐渐转变为有序白云石（Kaczmarek and Sibley, 2011）。实验结果表明，在近地表条件下，通过微生物参与（Vasconcelos et al., 1995）、多糖催化（Zhang et al., 2012）或硫化物催化（Zhang et al., 2013）可以形成白云石。但是，Gregg等（2015）认为“微生物成因的白云石”只是完全无序，但具有接近理想白云石化学组成的固溶体——极富镁方解石。

白云石也是研究全球碳循环的关键矿物。Burton等（2013）估计现今每年约有5亿吨的 CO_2 随板块俯冲被带至地球深部。受共生元素的含量以及温度、压力、流体、氧逸度等要素的控制，碳有多种赋存形态。例如，在俯冲带的含碳相有方解石、白云石、铁白云石、文石、菱镁矿、菱铁矿、石墨、金刚石、C-O-H-N流体、 CH_4 、可燃冰、碳氢化合物、有机质和碳酸盐熔体等（张立飞等，2017）。随深度增加，含碳相的演化具有从流体或熔体→方解石或白云石→菱铁矿/菱镁矿→金刚石或富铁合金或铁的碳化物的趋势（Dasgupta and Hirschmann, 2010）。而在上地幔，富碳流体或熔体也可以与橄榄石和斜方辉石反应，形成白云石和单斜辉石（Trommsdorff and Connolly, 1990; Connolly and Trommsdorf, 1991）。进入地球深部的碳可随岩浆作用返回大气（Berner, 2003），由碳酸盐岩浆侵入或喷出形成碳酸岩，还可以被地幔包体以碳酸盐矿物的形式带回地表（Mcgetchin and Besancon, 1973; Berg, 1986），或者随高压—超高压变质岩折返到地球浅部（Frezzotti et al., 2011; Liu, 2006）。加拿大

2.8~2.5 Ga的Athabasca麻粒岩中的石榴子石里保存富 CO_2 流体和富铁菱镁矿，表明深部碳循环在地球早期演化中就已存在（Tacchetto et al., 2019）。

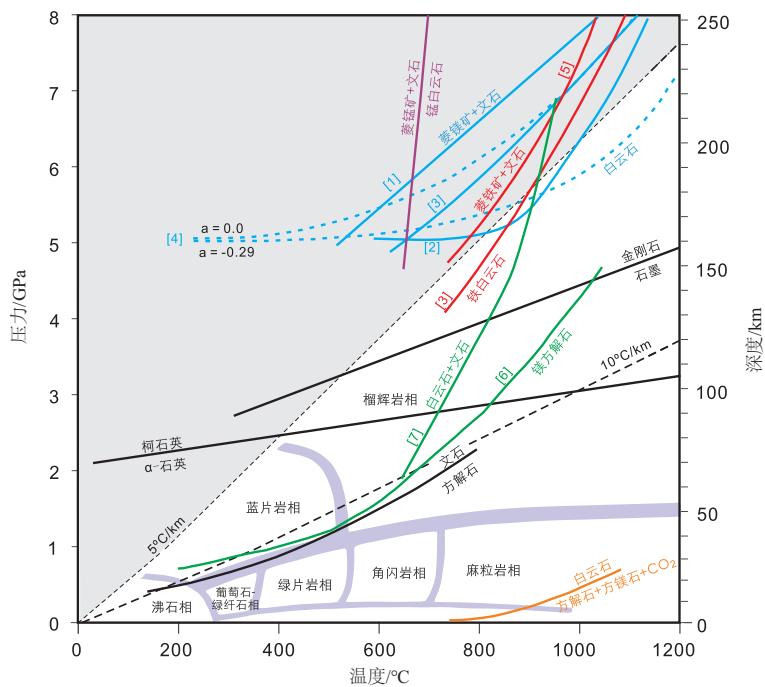
俯冲带的地温梯度和流体活动控制了含碳矿物的稳定深度。大陆俯冲带以冷俯冲、贫流体为特征，地温梯度一般为 $5\sim10^\circ\text{C}/\text{km}$ （Chopin, 2003; Liou et al., 2009; Zheng et al., 2016）；而大洋俯冲带的地温梯度可从冷俯冲变化为暖俯冲，俯冲板片的脱水可导致上部地幔楔发生部分熔融，形成岛弧火山链（Peacock, 1999; van Keken et al., 2002; Zhao and Ohtani, 2009）。实验表明：低压下大于 $700\sim800^\circ\text{C}$ ，白云石将分解为方解石+方镁石+ CO_2 （Wyllie and Huang 1976）。大于5 GPa，白云石可分解为文石+菱镁矿，这一分解反应的压力随温度增加而升高（Luth, 2001; Sato and Katsura, 2001; Buob et al., 2006）。如图1所示，在俯冲带地温梯度环境下，白云石是重要的碳酸盐稳定相。在超高压变质带的白云质大理岩、变质泥岩和经历了碳酸盐熔体交代作用的橄榄岩中都发现了白云石分解为菱镁矿和文石的证据，表明大陆物质可以俯冲到 $>150\text{ km}$ 再快速折返（Liu, 2006; Zhang et al., 2003; Proyer et al., 2013; Su et al., 2017）。在超高压变质带，白云质大理岩常作为布丁状、透镜状榴辉岩的围岩，具有塑性变形的特征（Kato et al., 1997; Ogasawara et al., 1998）。对白云石单晶的变形实验发现：白云石在低温下发育机械双晶，在高温下发育位错蠕变（Barber et al., 1981）。而对白云石集合体的流变学实验揭示，低温下白云石的黏度比方解石大，而在 $600\sim700^\circ\text{C}$ 白云石的黏度比方解石小（Davis et al., 2008; Delle Piane et al., 2008; Holyoke et al., 2013）。但是，成分和有序度对白云石流变性质的影响尚不清楚。

为认识俯冲带中白云石的变形机制和流变行为，本文总结了近年来对白云石有序度和流变学性质的研究进展，重点介绍了影响白云石有序度的因素、高温高压实验对白云石变形机制和流变律的认识，然后探讨白云石有序度与塑性变形之间可能的联系，对今后的研究方向进行了展望。

2 白云石的结构有序度

2.1 白云石有序度的定义

白云石为三方晶系矿物，其晶格参数受成



蓝色实线为白云石→文石+菱镁矿的实验结果，蓝色虚线为热力学模拟结果， a 值反映随有序度的变化 CO_2^- 的扭转对白云石的无序焓的影响程度与 (s^4-1) 之间的比例(s 为有序度)。红色实线：铁白云石→菱铁矿+文石；紫红色实线：锰白云石→菱镁矿+文石(Morlidge et al., 2006)；绿色实线：镁方解石→白云石+文石；橘色实线：白云石→方镁石+方解石+ CO_2 (Wyllie and Huang 1976)。主要矿物的相变线：方解石→文石(Hacker et al., 2005)，石英—柯石英(Bohlen and Boettcher, 1982; Sanloup et al., 2005)，石墨—金刚石(Kennedy and Kennedy, 1976)。主要变质相的分界线据Winter(2001)。静压 $P=\rho g z$ ， ρ 为岩石平均密度， z 为深度。地壳平均厚度取35km，平均密度取 $2.85\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，上地幔平均密度取 $3.3\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。参考文献：[1] Sato and Katsura et al., 2001; [2] Luth, 2001; [3] Tao et al., 2014; [4] Antao et al., 2004; [5] Morlidge et al., 2006; [6] Ogasawara et al., 1998; [7] Hermann et al., 2016

图1 白云石相图

Fig. 1 Phase diagram of dolomite

分、温度和压力的影响(Reeder and Wenk, 1983; Reeder and Dollase, 1989; Ross and Reeder, 1992; Merlini et al., 2016)。白云石晶体的理想结构是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 沿 c 轴交替排列， Ca 离子和 Mg 离子的摩尔百分比相同(图2)，这一有序结构导致白云石具有空间群 $R\bar{3}$ ，在X射线粉晶衍射中存在三个有序的反射峰(101)、(015)、(021)。无序的白云石中 Ca 离子和 Mg 离子完全随机分布，与方解石具有相同的结构，具有空间群 $R\bar{3}c$ ，上述三个反射峰消失。天然白云石中 Mg 离子的位置经常被 Fe 、 Mn 、 Ca 离子所取代，在X射线粉晶衍射中表现超结构衍射线(101)、(015)、(021)的强度降低(Goldsmith and Graf, 1958)。Schultz-Güttler(1986)用白云石衍射图样中(015)和(006)的反射强度比值来反映白云石无序的程度，比值越低，无序程度越高，有序程度越低。目前常用白云石衍射图样中(015)和(110)的反射强度比值来反映白云石有序的程度。

Reeder (1983) 从原子占位的角度定义了白云石的有序度 S ：

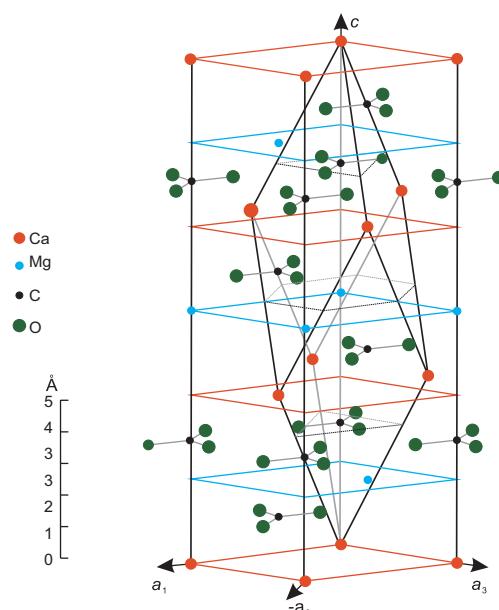


图2 白云石的晶体结构图(改自 Gregg et al., 2015)

Fig. 2 Dolomite lattice (modified after Gregg et al. 2015)

$$S = 2X_{\text{Ca(A)}} - 1 \quad (1)$$

其中 $X_{\text{Ca(A)}}$ 是出现在理想白云石 Ca 离子位置的 Ca 离子比例。当 $X_{\text{Ca(A)}}=1$ 时, $S=1$, 白云石完全有序; 当 $X_{\text{Ca(A)}}=0.5$ 时, $S=0$, 白云石完全无序。对 $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ 三元阳离子的碳酸盐固溶体系, Ca 离子和 Mg 离子的有序度 S 和 V 分别由以下公式定义 (Davidson, 1994):

$$X_{\text{Ca(A)}} = X_{\text{CaCO}_3} + X_{\text{CaCO}_3} S \quad (2)$$

$$X_{\text{Mg(B)}} = X_{\text{MgCO}_3} + X_{\text{MgCO}_3} V \quad (3)$$

其中 X_{CaCO_3} 和 X_{MgCO_3} 分别为 CaCO_3 组分和 MgCO_3 组分在固溶体中所占的摩尔百分比, $X_{\text{Mg(B)}}$ 是出现在理想白云石 Mg 离子层的 Mg 离子的比例。

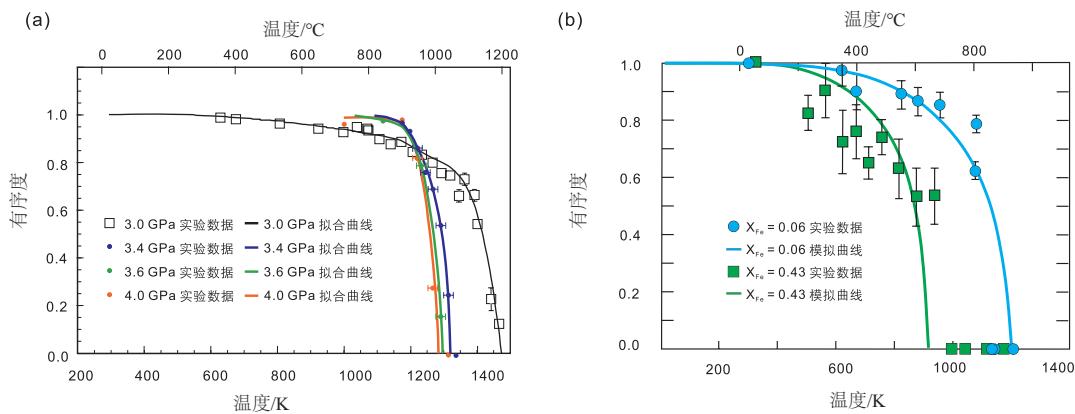
有序且符合理论配比的白云石经由一系列亚稳定的前体 (metastable precursors) 形成, 包括极富镁方解石和有序度较低的白云石 (Kaczmarek and Thornton, 2017)。随温度、碳酸盐碱度、Ca 和 Mg 的浓度、Mg 与 Ca 的比值、流体与岩石的比例、白云石成核有效表面积的增加以及溶液 pH 值的降低, 白云石化的速率增加 (Gregg et al., 2015)。Kaczmarek 和 Sibley (2014) 根据天然样品观察和白云石合成实验发现, 大多数有序的、符合理想白云石化学计量比的天然白云石都经历了重结晶过程, 因此, 白云石的有序度可能与重结晶过程相关。白云石有序度已成为研究碳酸盐沉积物中白云石成因的重要指标之一, 有助于区分碳酸盐沉积物白云石化的 5 种模式: 蒸发、

渗流一回流、混合带、埋藏及海水白云石化模式 (曾理等, 2004; 张杰等, 2004; 高子颉和朱世发, 2018)。

2.2 影响白云石结构有序度的因素

实验结果表明, 温度是影响白云石有序度的关键因素, 压力对白云石有序度的影响较弱。白云石结构从有序向无序的转变温度与压力相关, 在 600 MPa 和 1000°C 下, 白云石结构开始从有序向无序转变 (Goldsmith and Heard, 1961), 而要达到完全无序, 在 1~3 GPa 下的转变温度为 1150~1200°C (Reeder and Wenk, 1983; Zucchini et al., 2012)。在 3~4 GPa 的原位高温高压实验中, 白云石结构开始从有序向无序转变的温度约为 950°C, 而达到结构完全无序的温度为 1100~1250°C (图 3a) (Hammouda et al., 2011; Parise et al., 2005)。

成分对白云石结构有序度具有较大的影响。锰白云石从有序到无序的转变可以在 450°C 时发生 (Goldsmith and Graf, 1960)。铬白云石从有序到无序的转变在 675°C 时发生, 于 825°C 时完全无序 (Goldsmith, 1972)。对含铁的白云石, $X_{\text{Fe}}=\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 的摩尔比值。如图 3b 所示, X_{Fe} 增加导致白云石有序度降低, 意味着含铁量高的白云石随温度增加更容易变得无序。在 2 GPa 和 585°C 下, 在 20~30 min 后即可观察到其结构开始从有序向无序转化, 当 $X_{\text{Fe}}=0.43$, 在 2.8 GPa 和 627°C 时白云石完全无序 (Franzolin et al., 2012)。因此, Fe、Mn、Cd 离子含量的增高可显著降低白云石结构无序化的



(a) 3~4 GPa 下白云石有序度与温度的关系, 正方形使用全峰 Rietveld 拟合获得的有序度, 实心圆点是使用在(101)和(205)之间除(104)之外的 14 条衍射线拟合获得 (Hammouda et al., 2011; Parise et al., 2005); (b) 不同含铁量的白云石的有序度随温度的变化, 有序度使用 XRD 中标准化的(101)和(110)的衍射峰面积比值获得。实线为热力学模型计算结果, 与实验数据吻合较好, $X_{\text{Fe}}=0.06$ 和 $X_{\text{Fe}}=0.43$ 的实验压力分别为 2.6 GPa 和 2.8 GPa (Franzolin et al., 2012)

图3 白云石有序度与温度、压力和含铁量的关系图

Fig. 3 Ordering parameter of dolomite as a function of temperature, pressure and Fe content

转变温度。

2.3有序度对白云石性质的影响

白云石有序度会影响白云石的晶胞参数(Reeder and Wenk, 1983)。有序的白云石和无序的白云石之间存在自由能和原子排列上的差别(Warren, 2000; Antao et al., 2004),因此白云石有序度会对白云石的分解反应和相变边界等性质产生影响。如图4所示,有序度的升高会使白云石在更高的压力和更低的温度下分解为菱镁矿+文石。高温高压实验发现,在14 GPa和室温或~17 GPa和300°C的条件下,完全有序的三方晶系的白云石会变为单斜晶系的超高压相白云石II(Zucchini et al., 2014)。对白云石→白云石II相变边界的Ab initio热力学计算验证了实验结果,并发现无序的白云石即使在26 GPa也没有转变为白云石II(Zucchini et al., 2017)。

白云石结构的有序度也会对阳离子的扩散系数产生影响。元素在矿物中的扩散系数可以使用Arrhenius方程拟合: $D=D_0 \exp(E_a/(RT))$,其中 D 为扩散系数, D_0 为指前因子, T 是温度, E_a 为活化能。实验发现,白云石与富Ca碳酸盐固溶体中Mn-Mg、Fe-Mg之间的离子扩散系数在525°C存在突变,高于525°C时活化能显著增加,这一元素扩散性的突变被解释为白云石结构的铁白云石固溶体从有序向无序的初始转变(Müller et al., 2012)(图5)。

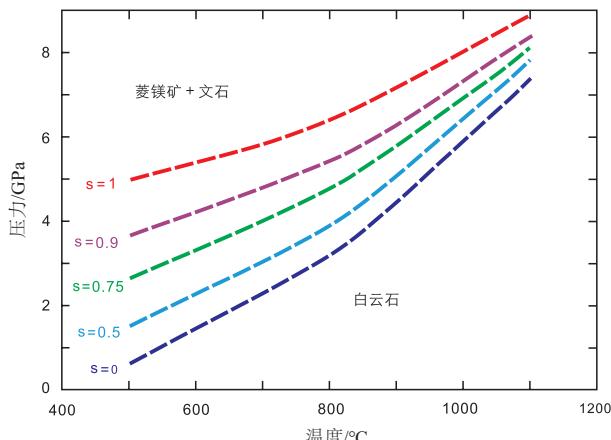


图4 白云石有序度对白云石→文石+菱镁矿反应边界的影响(Hammouda et al., 2011)

Fig. 4 The influence of cation ordering on the decomposition of dolomite to aragonite and magnesite
(modified after Hammouda et al., 2011)

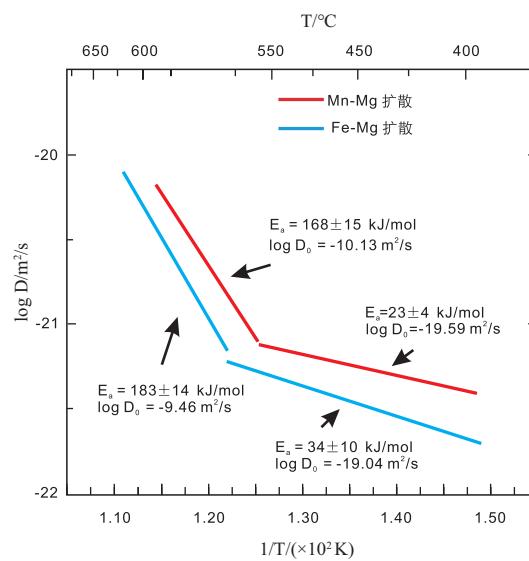


图5 常压下白云石与富钙固溶体的Mn-Mg扩散系数和Fe-Mg扩散系数随温度的变化(Müller et al., 2012)

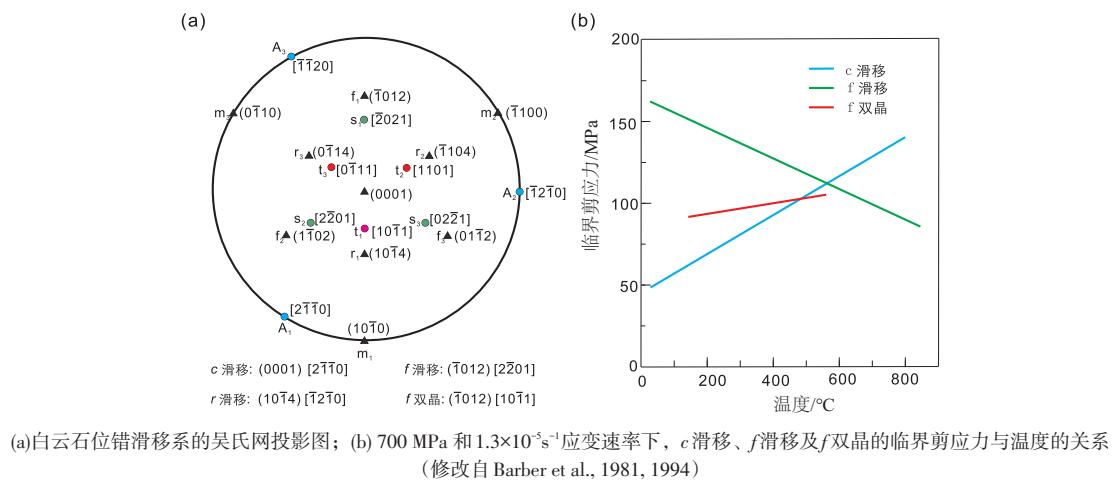
Fig. 5 Change of interdiffusion coefficients of Mn-Mg and Fe-Mg with temperature for quasi-binary exchange between dolomite and Ca-rich carbonate solid solutions at 1 atm
(Müller et al., 2012)

3 白云石的流变行为

3.1 白云石的位错滑移系与晶格优选定向

位错蠕变是矿物形成晶格优选定向(crystallographic preferred orientation, 简称CPO)的重要机制,但是在矿物生长过程中,矿物各向异性的结晶习性也可以导致晶格优选定向。白云石塑性变形时的位错滑移系主要有:底面c滑移(0001)[2̄1̄0];菱面f滑移(1̄012)[2̄2̄01];r滑移(101̄4)[1̄2̄1̄0]以及菱面双晶滑移(1̄012)[101̄1] (Barber et al., 1994),相关结晶学方向的投影见图6a。

在未变形的白云岩中,白云石的c轴主要垂直于层面方向(Sass, 1969)。对板岩中的白云石组构研究发现,绝大多数白云石的c轴垂直于层面,而少量白云石的菱面平行于层面,使c轴与层面的法线呈43°50'交角(Attewell et al., 1969)。White and White (1980)在经历了角闪岩相变质作用的多晶白云石中观察到以底面c为滑移面,a轴为滑移方向的c滑移,但颗粒的优选取向不明显。天然变形的白云石常发育底面c滑移(Wenk and Shore, 1975)。Floess等(2015)发现经历了部分熔融的钙质白云石大理岩的白云石c轴垂直面理分布,其方解石-白云石温度计指示>670°C的变形温度。对于韧性剪切带中的白云石化大理岩,其白云石条

(a)白云石位错滑移系的吴氏网投影图; (b)700 MPa 和 1.3×10^{-5} s⁻¹应变速率下, c 滑移、 f 滑移及 f 双晶的临界剪应力与温度的关系

(修改自 Barber et al., 1981, 1994)

图6 白云石的位错滑移系及其临界应力随温度的变化

Fig. 6 Slip systems of dolomite and dependence of critical resolved shear stress of slip systems on temperature

带可发育布丁构造, 表明白云石比方解石的强度更高, 粗粒白云石在高温下(600~700°C)发育位错蠕变和动态重结晶, c 轴垂直面理分布, 形成了很强的晶格优选定向(Berger et al., 2016)。但是, 在幔源碎斑中的白云石似乎发生了以菱面 f 为滑移面, a 轴为滑移方向的 f 滑移(Leiss and Barber, 1999)。

实验揭示了温度对白云石位错滑移系的临界剪应力的影响(图6b)。在温度小于300°C时白云石不产生双晶(Barber et al., 1994)。对白云石单晶在700 MPa和300~600°C的变形实验发现, c 滑移、 f 滑移以及 f 双晶滑移是白云石的主要变形方式, 而位错攀移则要在600°C以上才发生。 c 滑移的临界剪应力随温度的提高而增大, 而 f 滑移的临界剪应力随温度的增高而降低, 在高于600°C时, f 滑移的临界剪应力低于 c 滑移(Barber et al., 1981)。对于 r 滑移的临界剪应力, 其与温度的关系尚不明确(Barber and Wenk, 2001)。矿物位错滑移系的临界剪应力越小, 越易于发生, 这解释了天然白云石普遍发育 c 滑移的原因。值得注意的是, 在700~800°C对白云石多晶集合体的变形实验发现: 白云石 c 轴近垂直于剪切面而 a 轴近平行于剪切方向, 表明在多组滑移系的相互作用下, c 滑移仍然可以是高温白云石的主控位错滑移系(Delle Piane et al., 2008)。

由于温度增加会使位错更易于迁移, 大多数矿物的位错滑移系的临界剪应力随温度增加而降低。白云石底面 c 滑移的临界剪应力随温度升高而增加

可能是由于位错迁移时CO₃²⁻离子团的摩擦(Barber et al., 1981), 或缺失某种机制(如: 交错滑移)而使 c 滑移难以克服位错纠缠, 使位错密度不断增加, 从而造成强度增加(Barber et al., 2010)。但是, 这一现象在具有相似CO₃²⁻离子团的方解石 c 滑移系中未见报道(Barber et al., 2007), 而在有序度随温度变化的合金中比较常见(Ardley, 1955)。

3.2 白云石的变形机制及流变方程

材料的流变学本构方程描述了一定的热力学条件下, 应力和应变速率的关系, 反映了材料的变形机制。对于矿物的扩散蠕变和位错蠕变, 可以用幂律流变律来拟合:

$$\dot{\varepsilon} = A \sigma^n f_{H_2O}^r d^{-m} e^{-(Q+PV)/RT} \quad (4)$$

其中 $\dot{\varepsilon}$ 为应变速率, A 为指前因子, σ 为差应力, n 为应力指数, f_{H_2O} 为水逸度, r 为水逸度系数, d 为矿物粒径, m 为粒径指数, Q 为活化能, V 为活化体积, R 为气体常数, T 为绝对温度。 $Q+PV=H^*$, 即活化焓。理论上, $n=1$ 时为扩散蠕变, 扩散蠕变与矿物粒径密切相关, $m=2$ 与 $m=3$ 分别对应晶格扩散和颗粒边界扩散。细粒材料蠕变时常会发生颗粒边界滑移, 如果颗粒边界滑移受扩散控制, 则 $n=1$; 如果颗粒边界滑移受位错运动控制, 则 $n=2$ 。位错蠕变与粒径无关, 对于位错攀移主控的位错蠕变, $n=3\sim 6$, $m=0$ (Bürgmann and Dresen, 2008)。矿物的低温塑性变形以位错滑移为主, 不伴随动态恢复, 称为Peierls机制, 常使用指数流变律来拟合低温下矿物的黏弹性变形(Kawazoe

et al., 2009)。

对方解石含量大于99%的Carrara大理岩的高温流变实验发现，水可以少量降低方解石集合体的流变强度(De Bresser et al., 2005)。但目前尚无水逸度对白云石流变行为影响的定量研究，假定 $f_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 。前人对白云石的流变学实验也没有考虑活化体积的影响，获得的活化能相当于给定压力下的活化焓。因此，白云石扩散蠕变和位错蠕变的流变学本构方程可简化为：

$$\dot{\varepsilon} = A \sigma^n d^{-m} e^{-Q/RT} \quad (5)$$

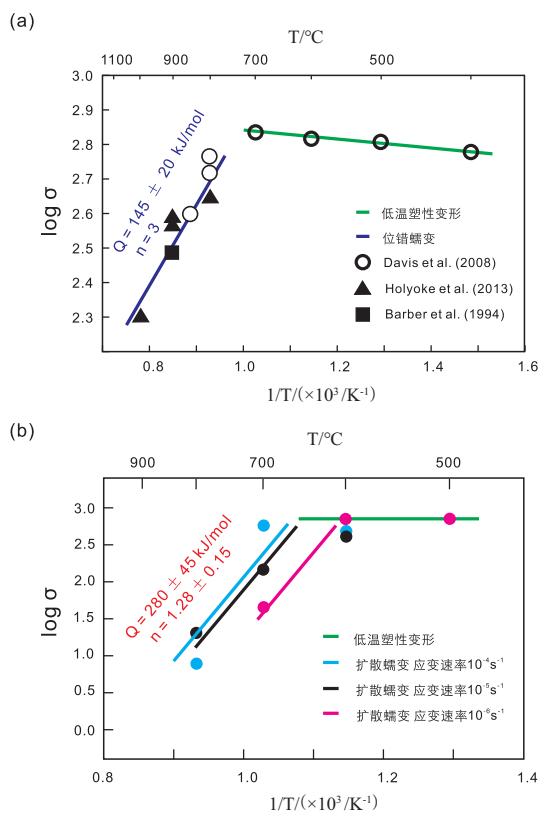
Davis等(2008), Delle Piane等(2008)和Holyoke等(2013)进行了白云石多晶集合体的塑性变形实验，将白云石在实验中的变形机制划分为扩散蠕变、位错蠕变和低温塑性变形，并拟合了不同流变机制下的白云石流变方程。Davis等(2008)对天然和人造白云石多晶集合体在400~850°C和有效围压50~400 MPa下进行了三轴压缩实验，发现在低于700°C时，样品具有很高的强度，以双晶和波状消光为特征，随温度升高流变强度会略微增大。他们使用指数流变律拟合在固定有效围压和低于700°C温度下的白云石塑性变形：

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 e^{\alpha \sigma} \quad (6)$$

其中 α 为指前因子，对于粗粒白云石(粒径为 240 ± 30 mm)， α 为 0.079 MPa^{-1} ；对于细粒白云石(粒径为 2 ± 1.5 mm和 12 ± 5 mm)， α 为 0.023 MPa^{-1} 。

Holyoke等(2013)对Modoc粗粒白云岩(粒径约为240 mm)在700~1000°C和有效围压300~900 MPa下进行了变形实验，发现 $\geq 800^\circ\text{C}$ 的实验结果可以用公式(5)拟合， $A=1.5 \times 10^{-6}$ ， $n=3 \pm 0.1$ ， $Q=145 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ (图7a)。这表明位错蠕变是高温下粗粒白云石多晶集合体的主控变形机制，而且白云石位错蠕变的活化能显著低于扩散蠕变的活化能(280 kJ/mol , Davis et al., 2008; 368 kJ/mol , Delle Piane et al., 2008)。此外，在强变形粗粒白云石集合体中出现了细粒剪切带(粒径 < 10 mm)，表明应变在双晶边界、颗粒边界或者流体包裹体的位置局部集中，暗示了细粒剪切带的变形机制可能从位错蠕变转变为扩散蠕变。

对白云石扩散蠕变的实验研究还很有限。Davis等(2008)对细粒白云石(粒径 2.5 ± 1.5 mm)在500~800°C，有效围压300 MPa进行了三轴挤压变形实验，得到细粒白云石的流变方程为：



(a) 粗粒白云石的位错蠕变和低温塑性变形 (Barber et al., 1994; Davis et al., 2008; Holyoke et al., 2013); (b) 细粒白云石的扩散蠕变和低温塑性变形(Davis et al., 2008)

图7 实验获得的白云石流变强度与温度的相关性
Fig. 7 Experimental derived temperature dependence of creep strength of dolomite

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\Omega}{d^3} \right) \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\mu} \right)^n \exp \left(\frac{-H^*}{RT} \right) \quad (7)$$

其中 Ω 为白云石单位晶胞体积 $3.2 \times 10^{-10} \mu\text{m}^3$ ， $n = 1.28 \pm 0.15$ ，表明变形以扩散蠕变机制为主导， $H^* = 280 \pm 45 \text{ kJ/mol}$ ， $\dot{\varepsilon}_0 = 10^{15.8} \text{ s}^{-1}$ (图7b)。Delle Piane等(2008)在600~800°C和围压300 MPa条件下，对粒径在 $0.4 \sim 15 \mu\text{m}$ (平均粒径为 $4 \mu\text{m}$)的白云石集合体进行大应变扭转实验，获得了细粒白云石集合体的扩散蠕变本构方程：

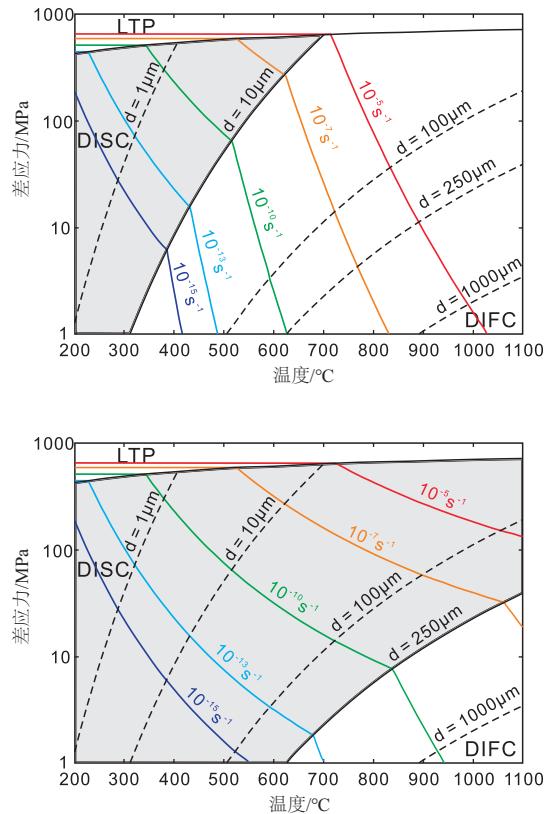
$$\dot{\gamma} = 10^{15.0 \pm 0.4} \times \tau^{1.3 \pm 0.2} \times d^{-2.6 \pm 0.2} \times \exp \left(\frac{-368 \pm 25 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (8)$$

其中 $\dot{\gamma}$ 为剪切速率， τ 为剪应力。在700~800°C的变形实验中，细粒白云石集合体发育了微弱的CPO，并且随着剪应变的增加，c滑移的组织强度增加。扩散蠕变由于是原子或离子从高应力向低应力方向的迁移，不会导致晶格旋转，所以

通常情况下不会发育矿物的CPO。这一结果表明在高温下，细粒白云石集合体的扩散蠕变过程中，以(0001)为滑移面的位错滑移可能与颗粒边界滑移一起调整应变。Holyoke等(2013)对比了Davis等(2008)和Delle Piane等(2008)的实验结果，将公式(8)中的活化焓修正为310 kJ/mol(表1)。

表1是前人高温高压实验获得的白云石低温塑性变形、位错蠕变和扩散蠕变的本构方程。根据低温塑性(粗粒)和扩散蠕变(Davis et al., 2008)以及位错蠕变(Holyoke et al., 2013)的流变方程，我们计算了粗粒和细粒白云石在不同的温度和差应力下的变形机制图(图8)。变形过程中，各种变形机制往往是同时发生的，矿物的总应变速率等于各种变形机制产生的应变速率的总和($\dot{\varepsilon}_{\text{Total}} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 + \dot{\varepsilon}_3 + \dots + \dot{\varepsilon}_n$)。在给定的温度、粒径、变形速率条件下，某种变形机制发生所需的临界剪应力低于所有其它变形机制，则该机制为主控变形机制。或者说，在相同的差应力下，某种变形机制导致的应变速率大于其它变形机制导致的应变速率，则该机制为主控变形机制。

流变学实验的应变速率在 10^{-7} ~ 10^{-4} s⁻¹，在天然岩石的应变速率(10^{-15} ~ 10^{-12} s⁻¹)条件下，在200±25℃范围内，白云石塑性变形主控机制为低温塑性变形，并可伴随脆性破裂；随着温度增加，主控塑性变形机制转变为位错蠕变。如图8所示，由于白云石位错蠕变的活化能低于扩散蠕变的活化能，白云石位错蠕变与扩散蠕变的变形机制分界线为正斜率，这和其它矿物(如石英、长石、辉石、橄榄石、方解石)的位错蠕变与扩散蠕变边界的负斜率明显不同(Rutter, 1995; Bürgmann and



(a) 粒径为10 μm和(b) 粒径为250 μm的白云石在不同应变速率下的流变强度随温度的变化为彩色曲线；阴影区为(a) 10 μm和(b) 250 μm粒径的白云石位错蠕变作为主控变形机制的温度-差应力范围、黑色曲线为具有不同粒径d的白云石变形机制的分界线；LTP：低温塑性变形；DIFC：扩散蠕变；DISC：位错蠕变

图8 白云石的变形机制图
Fig. 8 Deformation mechanism map of dolomite

Dresen, 2006)。随着粒径增加，位错蠕变和扩散蠕变的变形机制边界向高温偏移，表明扩散蠕变在粗粒白云石中更难以发生。白云石位错蠕变—扩散蠕变的转变温度受应变速率和粒径控制。在 10^{-15} ~ 10^{-12} s⁻¹的应变速率下，粒径10 μm的白云石

表1 白云石的流变律
Table 1 Flow laws of dolomite

变形机制	本构方程	log	α	A (MPa ⁻ⁿ ·s ⁻¹ ·μm ^m)	n	m	Q (kJ mol ⁻¹)	参考文献
低温塑性 (粗粒)	(6)	-27.1	0.079±0.01	-	-	-	-	Davis et al., 2008
低温塑性 (细粒)	(6)	-10.3	0.023±0.03	-	-	-	-	Davis et al., 2008
扩散蠕变	(5)	-	-	1.74×10^9	1.28 ± 0.15	3	280 ± 45	Davis et al., 2008
扩散蠕变	(5)	-	-	1015 ± 0.4	1.3 ± 0.2	2.6 ± 0.2	$368 \pm 25, 310^a$	Piane et al., 2008
位错蠕变	(5)	-	-	$1.50 \times 10^{-6} \pm 2.7 \times 10^{-7}$	3	0	145 ± 20	Holyoke et al., 2013

^a Holyoke等(2013)对Delle Piane等(2008)拟合曲线修正后得到的活化能

主控变形机制由位错蠕变转变为扩散蠕变的温度为390~480℃，而对于粒径250 μm的白云石，该转变温度为630℃。这表明在天然变形条件下，粗粒白云石以位错蠕变为主控变形机制，只有在高温下，扩散蠕变才能成为主控变形机制。如果白云石通过分解反应或重结晶颗粒粒径显著减小，扩散蠕变将成为细粒白云石集合体的主控变形机制，导致应变集中，进而大大降低白云石集合体的总强度（Delle Piane et al., 2007; Holyoke et al., 2014）。动态重结晶导致矿物细粒化和应变集中的现象，在方解石的塑性变形过程中同样存在（Rogowitz et al., 2014）。

4 结论与展望

白云石是俯冲带中重要的碳酸盐矿物，对白云石变形机制和流变强度的研究是认识碳酸盐岩的俯冲和折返、俯冲带中应变集中等问题的关键，也可以为全球碳循环和地幔交代作用提供约束。虽然前人对温度、压力和成分对白云石有序度的影响进行了实验研究，但差应力、流体、变形机制等因素对白云石有序度的影响尚不清楚。差应力会影响矿物的表面能，并影响吉布斯自由能等热力学参数，进而对变质反应的条件和速率产生较大的影响（Wheeler, 2014; Hobbs and Ord, 2016）。对碳酸盐体系，应力可以加快方解石与白云石混合物中Mg离子的扩散速率，并导致扩散平衡条件下的方解石中的Mg含量升高（Delle Piane et al., 2009）。对力学各向异性的矿物，差应力导致矿物的不同方向产生具有不同的应变，产生不同的应变能，差应力对白云石有序度的影响尚无实验和理论方面的研究。温度是控制白云石结构从有序向无序的转变重要因素。从600 MPa到3 GPa下，白云石完全无序化的转变温度在1000~1200℃，并随含铁量增加而显著降低（图3）。扩散蠕变伴随着离子的迁移，故变形过程相对静态环境可能会显著降低白云石无序化所需要的温度，但目前还没有对变形过程中白云石有序度变化的理论和实验研究。

值得注意的是，Davis等（2008）对天然和人造白云石多晶集合体的变形实验发现：低于700℃，白云石的流变强度随温度增加而略微升高（图7a）或者不变（图7b），应力与应变速率的关

系遵循指数流变律。白云石c滑移的临界剪应力随温度增高而增大的趋势在Barber等（1981）对白云石单晶c滑移的变形实验中也被观察到（图6b），暗示了沿着（0001）面的位错滑移是白云石低温塑性变形的主控机制。我们推测白云石c滑移的临界剪应力随温度升高而增大的现象可能与白云石有序度的变化有关。如何定量研究晶格缺陷和位错滑移对白云石有序度的影响值得进一步研究。

另一方面，白云石的有序度会影响白云石的晶胞参数、白云石=菱镁矿+文石的分解反应边界、白云石转化为白云石Ⅱ的相变边界以及阳离子的扩散系数。有序度对材料强度产生影响的现象在合金材料中非常普遍（Ardley, 1955）。白云石中的Ca、Mg离子的电荷相同而Ca-O和Mg-O的键长分别为2.38 Å和2.08 Å（Reeder, 1983），这意味着位错滑移过程中白云石的Ca层会成为薄弱面。因此，与Ca、Mg离子在晶格中分布更加“均匀”的无序化白云石相比，有序的白云石可能更易于变形。白云石有序度对白云石流变强度、变形机制和CPO的影响尚无理论与实验研究，我们推测有序度增加可以降低白云石的流变强度，进而影响流变方程中的指前因子和活化能，这有待高温高压实验证实。

虽然实验揭示了温度、差应力和粒径对白云石集合体变形的影响，但是，白云石变形实验中的有效围压都低于1 GPa（Davis et al., 2008; Delle Piane et al., 2008; Holyoke et al., 2013），对矿物成分（如：含铁量）、流体、围压等因素对白云石流变行为的影响还缺少相关的研究。在变形实验的应变速率 $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 和600~700℃温度条件下，白云石发育以位错滑移为主的低温塑性变形，但是在天然变形的应变速率 $10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ 下，白云石的主控变形机制为扩散蠕变（细粒）或者位错蠕变（粗粒），这与天然样品中白云石普遍发育CPO一致。实验发现方解石集合体先存的CPO会降低变形早期应变弱化的程度（Raadt et al., 2014），但是对白云石尚无相关研究。这些都阻碍了我们认识碳酸盐岩的流变行为和组构发育，尤其在俯冲带超高压条件下。前人对白云石的塑性变形研究主要关注白云石的CPO，而白云石的有序度可能不仅与成岩过程有关，也记录了矿物的变形历史。将实验数据外延至天然变形不仅需要开展更多的流变

学实验，而且需要对天然大理岩样品的显微构造、变形条件和有序度开展定量研究，从而为追踪不同构造环境下碳酸盐岩的成岩和变形历史提供新的信息。

致谢 感谢舒良树教授对本文初稿的修改以及李娟老师在EBSD实验中给予的指导，感谢周永胜研究员和曹淑云教授提出的宝贵意见。

参考文献(References):

- 高子颉, 朱世发. 2018. 白云石有序度的控制因素[J]. 科技创新导报, 15, 440(8): 39–45.
- 王建坡, 沈安江, 蔡习尧, 等. 2008. 全球奥陶系碳酸盐岩油气藏综述 [J]. 地层学杂志, 32(4): 363–373.
- 张杰, 寿建峰, 张天付, 等. 2014. 白云石成因研究新方法——白云石晶体结构分析[J]. 沉积学报, 32(3): 550–559.
- 张立飞, 陶仁彪, 朱建江. 2017. 俯冲带深部碳循环：问题与探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 36(2): 185–196.
- 曾理, 万茂霞, 彭英. 2004. 白云石有序度及其在石油地质中的应用[J]. 天然气勘探与开发, 27(4): 64–66.
- Antao S M, Mulder W H, Hassan I, et al. 2004. Cation disorder in dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and its influence on the aragonite + magnesite \leftrightarrow dolomite reaction boundary [J]. American Mineralogist, 89(7): 1142–1147.
- Ardley G. 1955. On the effect of ordering upon the strength of Cu_3Au [J]. Acta Metallurgica, 3(6): 525–532.
- Attewell P B, Hirst D M and Taylor R K. 1968. Diagenetic re-crystallization and orientation of two carbonate species [J]. Sedimentology, 11(3–4): 237–247.
- Barber D J, Heard H C and Wenk H R. 1981. Deformation of dolomite single crystals from 20–800°C [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 7(6): 271–286.
- Barber D J, Wenk H R, Gomez-Barreiro J, et al. 2007. Basal slip and texture development in calcite: New results from torsion experiments [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 34(2): 73–84.
- Barber D J, Wenk H R and Heard H C. 1994. The plastic deformation of polycrystalline dolomite: comparison of experimental results with theoretical predictions [J]. Materials Science and Engineering A, 175 (1–2): 83–104.
- Barber D J, Wenk H, Hirth G, et al. 2010. Dislocations in Minerals [M]. Dislocations in Solids, Elsevier: 16(09).
- Barber D J and Wenk H R. 2001. Slip and dislocation behaviour in dolomite [J]. European Journal of Mineralogy, 13(2): 221–243.
- Berg G W. 1986. Evidence for carbonate in the mantle [J]. Nature, 324 (6092): 50–51.
- Berger A, Ebert A, Ramseyer K, et al. 2016. Dolomite microstructures between 390° and 700°C: Indications for deformation mechanisms and grain size evolution [J]. Journal of Structural Geology, Elsevier Ltd, 89: 144–152.
- Berner R A. 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition [J]. Nature, 426(6964): 323–326.
- Bohlen S R and Boettcher A L. 1982. The quartz \rightleftharpoons coesite transformation: A precise determination and the effects of other components [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 87(B8): 7073–7078.
- Buob A, Luth R W, Schmidt M W, et al. 2006. Experiments on $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ solid solutions at high pressure and temperature [J]. American Mineralogist, 91(2–3): 435–440.
- Bürgmann R and Dresen G. 2008. Rheology of the lower crust and upper mantle: Evidence from rock mechanics, geodesy, and field observations [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 36(1): 531–567.
- Burton M R, Sawyer G M and Granieri D. 2013. Deep Carbon Emissions from Volcanoes [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75(1): 323–354.
- Chopin C. 2003. Ultrahigh-pressure metamorphism: tracing continental crust into the mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 212(1–2): 1–14.
- Connolly J A D and Trommsdorff V. 1991. Petrogenetic grids for metacarbonate rocks: pressure-temperature phase-diagram projection for mixed-volatile systems [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 108(1–2): 93–105.
- Dasgupta R and Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior [J]. Earth and Planetary Science Letters, 298(1–2): 1–13.
- Davidson P M. 1994. Ternary iron, magnesium, calcium carbonates: a thermodynamic model for dolomite as an ordered derivative of calcite-structure-resolutions [J]. American Mineralogist, 79(3): 332–339.
- Davis N E, Kronenberg A K and Newman J. 2008. Plasticity and diffusion creep of dolomite [J]. Tectonophysics, 456(3–4): 127–146.
- De Bresser J H P, Urai J L and Olgaard D L. 2005. Effect of water on the strength and microstructure of Carrara marble axially compressed at high temperature [J]. Journal of Structural Geology, 27(2): 265–281.
- Delle Piane C, Burlini L and Grobety B. 2007. Reaction-induced strain localization: Torsion experiments on dolomite [J]. Earth and Planetary Science Letters, 256(1–2): 36–46.
- Delle Piane C, Burlini L, Kunze K, et al. 2008. Rheology of dolomite: Large strain torsion experiments and natural examples [J]. Journal of Structural Geology, 30(6): 767–776.
- Delle Piane C, Burlini L and Kunze K. 2009. The influence of dolomite on the plastic flow of calcite. Rheological, microstructural and chemical evolution during large strain torsion experiments [J]. Tectonophysics, 467(1–4): 145–166.
- Floess D, Baumgartner L P and Vonlanthen P. 2015. An observational and thermodynamic investigation of carbonate partial melting [J]. Earth and Planetary Science Letters, 409: 147–156.
- Franzolin E, Merlini M, Poli S, et al. 2012. The temperature and compositional dependence of disordering in Fe-bearing dolomites [J]. American Mineralogist, 97(10): 1676–1684.
- Frezzotti M L, Selverstone J, Sharp Z D, et al. 2011. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps [J]. Nature Geoscience, Nature Publishing Group, 4(10): 703–706.
- Goldsmith J R and Graf D L. 1958. Structural and compositional variations in some natural dolomites [J]. The Journal of Geology, 66(6): 678–693.
- Goldsmith J R and Graf D L. 1960. Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--MnCO}_3$ [J]. The Journal of Geology, 68(3): 324–335.
- Goldsmith J R and Heard H C. 1961. Subsolidus phase relations in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ [J]. The Journal of Geology, 69(1): 45–74.
- Goldsmith J R. 1972. Cadmium dolomite and the system $\text{CdCO}_3\text{--MgCO}_3$ [J]. The Journal of Geology, 80(5): 617–626.
- Gregg J M, Bish D L, Kaczmarek S E, et al. 2015. Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review [J]. C. Hollis. Sedimentology, 62(6): 1749–1769.
- Hacker B R. 2005. The calcite \rightarrow aragonite transformation in low-Mg marble: Equilibrium relations, transformation mechanisms, and rates [J]. Journal of Geophysical Research, 110(B3): B03205.
- Hammouda T, Andrault D, Koga K, et al. 2011. Ordering in double carbonates and implications for processes at subduction zones [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 161(3): 439–450.

- Hermann J, Troitzsch U and Scott D. 2016. Experimental subsolidus phase relations in the system $\text{CaCO}_3\text{--CaMg}(\text{CO}_3)_2$ up to 6.5 GPa and implications for subducted marbles [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 171(10): 1–17.
- Hobbs B E and Ord A. 2016. Does non-hydrostatic stress influence the equilibrium of metamorphic reactions? [J]. Earth-Science Reviews, 163: 190–233.
- Holyoke C W, Kronenberg A K and Newman J. 2013. Dislocation creep of polycrystalline dolomite [J]. Tectonophysics, 590: 72–82.
- Holyoke C W, Kronenberg A K and Newman J. 2014. Microstructural evolution during strain localization in dolomite aggregates [J]. Journal of Structural Geology, 69(PB): 449–464.
- Kaczmarek S E and Sibley D F. 2011. On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: An alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites [J]. Sedimentary Geology, 240(1–2): 30–40.
- Kaczmarek S E and Sibley D F. 2014. Direct physical evidence of dolomite recrystallization [J]. Sedimentology, 61(6): 1862–1882.
- Kaczmarek S E and Thornton B P. 2017. The effect of temperature on stoichiometry, cation ordering, and reaction rate in high-temperature dolomitization experiments [J]. Chemical Geology, 468(August): 32–41.
- Kato T, Enami M and Zhai M. 1997. Ultra-high-pressure (UHP) marble and eclogite in the Su-Lu UHP terrane, eastern China [J]. Journal of Metamorphic Geology, 15(2): 169–182.
- Kawazoe T, Karato S I, Otsuka K, et al. 2009. Shear deformation of dry polycrystalline olivine under deep upper mantle conditions using a rotational Drickamer apparatus (RDA) [J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 174(1): 128–137.
- Kennedy C S and Kennedy G C. 1976. The equilibrium boundary between graphite and diamond [J]. Journal of Geophysical Research, 81(14): 2467–2470.
- Leiss B and Barber D J. 1999. Mechanisms of dynamic recrystallization in naturally deformed dolomite inferred from EBSP analyses [J]. Tectonophysics, 303(1–4): 51–69.
- Liou J G, Ernst W G, Zhang R Y, et al. 2009. Ultrahigh-pressure minerals and metamorphic terranes—The view from China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 35(3–4): 199–231.
- Liu F L, Gerdes A, Liou J G, et al. 2006. SHRIMP U–Pb zircon dating from Sulu–Dabie dolomitic marble, eastern China: Constraints on prograde, ultrahigh-pressure and retrograde metamorphic ages [J]. Journal of Metamorphic Geology, 24(7): 569–589.
- Luth R W. 2001. Experimental determination of the reaction aragonite + magnesite=dolomite at 5 to 9 GPa [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 141(2): 222–232.
- McGetchin T R and Besancon J R. 1973. Carbonate inclusions in mantle-derived pyropes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 18(3): 408–410.
- Merlini M, Sapelli F, Fumagalli P, et al. 2016. High-temperature and high-pressure behavior of carbonates in the ternary diagram $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--FeCO}_3$ [J]. American Mineralogist, 101(6): 1423–1430.
- Morlidge M, Pawley A and Droop G. 2006. Double carbonate breakdown reactions at high pressures: An experimental study in the system $\text{CaO}\text{--MgO}\text{--FeO}\text{--MnO}\text{--CO}_2$ [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 152(3): 365–373.
- Müller T, Cherniak D and Bruce Watson E. 2012. Interdiffusion of divalent cations in carbonates: Experimental measurements and implications for timescales of equilibration and retention of compositional signatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 84: 90–103.
- Ogasawara Y, Zhang R Y and Liou J G. 1998. Petrogenesis of dolomitic marbles from Rongcheng in the Su-Lu ultrahigh-pressure metamorphic terrane, eastern China [J]. Island Arc, 7(1–2): 82–97.
- Parise J B, Antao S M, Martin C D, et al. 2005. Diffraction studies of order-disorder at high pressures and temperatures [J]. Powder Diffraction, 20(2): 80–86.
- Peacock S M. 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan [J]. Science, 286(5441): 937–939.
- Proyer A, Rolfo F, Zhu Y F, et al. 2013. Ultrahigh-pressure metamorphism in the magnesite + aragonite stability field: Evidence from two impure marbles from the Dabie-Sulu UHPM belt [J]. Journal of Metamorphic Geology, 31(1): 35–48.
- Raadt W S De, Burlini L, Kunze K, et al. 2014. Effect of pre-existing crystallographic preferred orientation on the rheology of Carrara marble [J]. Journal of Structural Geology, 68: 44–57.
- Reeder R J and Dollase W A. 1989. Structural variation in the dolomite–ankerite solid-solution series: an X-ray, Mossbauer, and TEM study [J]. American Mineralogist, 74(9–10): 1159–1167.
- Reeder R J and Wenk H R. 1983. Structure refinements of some thermally disordered dolomites [J]. American Mineralogist, 68(7–8): 769–776.
- Reeder R J. 1983. Crystal Chemistry of the Rhombohedral Carbonates [M]. Mineral. Soc. Am., 11: 1–48.
- Rogowitz A, Grasemann B, Huet B, et al. 2014. Strain rate dependent calcite microfabrics evolution—An experiment carried out by nature [J]. Journal of Structural Geology, 69(PA): 1–17.
- Ross N L and Reeder R J. 1992. High-pressure structural study of dolomite and ankerite [J]. American Mineralogist, 77(3–4): 412–421.
- Rutter E H. 1995. Experimental study of the influence of stress, temperature, and strain on the dynamic recrystallization of Carrara marble [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 100(B12): 24651–24663.
- Sanloup C. 2005. Retention of xenon in quartz and earth's missing xenon [J]. Science, 310(5751): 1174–1177.
- Sass E. 1969. Microphotometric determination of preferred orientation in undeformed dolomites [J]. Science, 165(3895): 802–803.
- Sato K and Katsura T. 2001. Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite plus magnesite up to 8.5 GPa [J]. Earth and Planetary Science Letters, 184(2): 529–534.
- Schultz-Güttler R. 1986. The influence of disordered, non-equilibrium dolomites on the Mg-solubility in calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 93(3): 395–398.
- Su B, Chen Y, Guo S, et al. 2017. Dolomite dissociation indicates ultra-deep (>150 km) subduction of a garnet-bearing dunite block (the Sulu UHP terrane) [J]. American Mineralogist, 102(11): 2295–2306.
- Tacchetti T, Bartoli O, Cesare B, et al. 2018. Multiphase inclusions in peritectic garnet from granulites of the Athabasca granulite terrane (Canada): Evidence of carbon recycling during Neoarchean crustal melting [J]. Chemical Geology, 508: 197–209.
- Tao R, Zhang L, Fei Y, et al. 2014. The effect of Fe on the stability of dolomite at high pressure: Experimental study and petrological observation in eclogite from southwestern Tianshan, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 143: 253–267.
- Trommsdorff V and Connolly J A D. 1990. Constraints on phase diagram topology for the system $\text{CaO}\text{--MgO}\text{--SiO}_2\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 104(1): 1–7.
- van Keeken P E, Kiefer B and Peacock S M. 2002. High-resolution models of subduction zones: Implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 3(10): 1 of 20–20 of 20.
- Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, et al. 1995. Microbial

- mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures [J]. *Nature*, 377(6546): 220–222.
- Warren J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations [J]. *Earth-Science Reviews*, 52(1–3): 1–81.
- Wenk H R and Shore J. 1975. Preferred orientation in experimentally deformed dolomite [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 50(2): 115–126.
- Wheeler J. 2014. Dramatic effects of stress on metamorphic reactions [J]. *Geology*, 42(8): 647–650.
- White J C and White S H. 1980. High-voltage transmission electron microscopy of naturally deformed polycrystalline dolomite [J]. *Tectonophysics*, 66(1–3): 35–54.
- Winter J D. 2001. An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology [M]. Prentice-Hall Inc., New Jersey: 697.
- Wyllie P J and Huang W L. 1976. Carbonation and melting reactions in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂ at mantle pressures with geophysical and petrological applications [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54(2): 79–107.
- Zhang F, Xu H, Konishi H, et al. 2012. Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite — a potential precursor of sedimentary dolomite [J]. *American Mineralogist*, 97: 556–567.
- Zhang F, Yan C, Teng H H, et al. 2013. In situ AFM observations of Ca–Mg carbonate crystallization catalyzed by dissolved sulfide: Implications for sedimentary dolomite formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105: 44–55.
- Zhang L, Ellis D J, Arculus R J, et al. 2003. ‘Forbidden zone’ subduction of sediments to 150 km depth – The reaction of dolomite to magnesite + aragonite in the UHPM metapelites from western Tianshan, China [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 21(6): 523–529.
- Zhao D and Ohtani E. 2009. Deep slab subduction and dehydration and their geodynamic consequences: Evidence from seismology and mineral physics [J]. *Gondwana Research*, International Association for Gondwana Research, 16(3–4): 401–413.
- Zheng Y, Chen R, Xu Z, et al. 2016. The transport of water in subduction zones [J]. *Science China Earth Sciences*, 59(4): 651–682.
- Zucchini A, Comodi P, Katerinopoulou A, et al. 2012. Order-disorder-reorder process in thermally treated dolomite samples: A combined powder and single-crystal X-ray diffraction study [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39(4): 319–328.
- Zucchini A, Comodi P, Nazzareni S, et al. 2014. The effect of cation ordering and temperature on the high-pressure behaviour of dolomite [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(10): 783 – 793.
- Zucchini A, Prencipe M, Belmonte D, et al. 2017. Ab initio study of the dolomite to dolomite-II high-pressure phase transition [J]. *European Journal of Mineralogy*, 29(January): 227–238.