

蛇绿岩地幔岩中自由 SiO₂ 的发现及其地质意义

方青松¹, 任玉峰¹, 杨经绥¹, 白文吉¹, 戎 合¹, 颜秉刚¹, 施倪承², 李国武², 马喆生²

(1. 国土资源部 大陆动力学实验室, 北京 100037; 2. 中国地质大学 X 射线衍射实验室, 北京 100083)

摘 要: 自由 SiO₂ 系指石英及其同质多型物 (polymorphs) 柯石英、斯石英等。石英广泛分布于地壳中的各种岩石中, 柯石英和斯石英只存在于超高压岩石和陨石坑中。由于石英和非饱和 SiO₂ 的橄榄石不能共生, 因此在地幔橄榄岩和超镁铁岩中不存在原生石英。最近笔者在西藏罗布莎蛇绿岩的地幔岩 (方辉橄榄岩) 的豆荚状铬铁矿中发现了自由 SiO₂ 和柯石英相。根据高温-高压相平衡实验资料, 橄榄石、辉石这样的硅酸盐矿物在地幔深部的压力条件下可以分解成简单氧化物, 如 FeO (方铁矿)、MgO (方镁石) 以及 SiO₂ (斯石英) 等。由此推测, 西藏蛇绿岩地幔岩中自由 SiO₂ 可能是来自于下地幔的矿物, 是地幔柱作用将其搬运到上地幔浅部。

关键词: 自由 SiO₂; 地幔橄榄岩; 豆荚状铬铁矿; 蛇绿岩; 西藏

中图分类号: P578.4⁺ 94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524 (2005) 05-0385-08

The discovery of free SiO₂ in mantle peridotite of ophiolite, Tibet

FANG Qing-song¹, REN Yu-feng¹, YANG Jing-sui¹, BAI Wen-ji¹, RONG He¹,
YAN Bing-gang¹, SHI Ni-cheng², LI Guo-wu² and MA Zhe-sheng²

(1. Key Laboratory of Continental Dynamics of Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China;

2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Free SiO₂ is represented by quartz, coesite and stishovite polymorphs. Quartz widely occurs in different rocks of the earth's crust, whereas coesite and stishovite are only formed under high pressures and temperatures. Since olivine is silica-unsaturated, quartz and olivine never coexist in the same rock. Therefore, in mantle peridotite and other ultramafic rocks, primary quartz can never be found. Recently, free SiO₂ (quartz and coesite) was discovered from podiform chromitites in mantle peridotites of Luobusa ophiolite, Tibet. High-pressure and high-temperature phase equilibrium experiments show that silicates such as olivine and pyroxene will be decomposed into simple oxides like FeO (wustite), MgO (periclase) and SiO₂ (stishovite) beneath the lower mantle (> 670 km). It is thus thought that the free silica (quartz and coesite) associated with mantle minerals was possibly derived from the lower mantle and that mantle plume might have been the mechanism for transporting these minerals to the shallow part of the ophiolitic mantle.

Key words: free silica; mantle peridotite; podiform chromitite; ophiolite; Tibet

石英是自由 SiO₂ 的一种主要矿物类型, 广泛分布在地壳的各种岩石中, 然而 SiO₂ 从不与地幔岩的橄榄石共生。但是最近笔者在西藏蛇绿岩的上地幔方辉橄榄岩的豆荚状铬铁矿中发现多种产状的自由 SiO₂, 它们呈包裹体或连生体分布在 OsIr 合金、PtFe 合金等合金中或与 TiO₂ 和 FeO 呈后成合晶共生, 表明这些自由 SiO₂ 是地幔中的原生矿物。自由 SiO₂ 不仅出现在蛇绿岩的地幔岩内, 也出现在金伯利岩中, 并呈交

生或后成合晶结构与碳硅石 (moissanite) 连生在一起 (Leung *et al.*, 1990)。在金伯利岩的金刚石中也可见到自由 SiO₂ 多型体柯石英 (Meyer, 1985)。由于橄榄石是硅不饱和的矿物, 它从不与自由 SiO₂ 共生, 因此上地幔橄榄岩类不含自由 SiO₂。罗布莎蛇绿岩铬铁矿中的 SiO₂ 可能是来自下地幔的矿物。早期的高温、高压实验已经证明, 在下地幔温度压力条件下 (3.3×10^{10} Pa 和约 1 000 °C), 上地幔矿物橄榄石变得不

收稿日期: 2005-03-15; 修订日期: 2005-05-11

基金项目: 国家“973”专项项目 (2003CB716500) 中国大陆科学深钻项目; 国家自然科学基金资助项目 (40472025); 地质调查项目 (200313000058)

作者简介: 方青松 (1939-), 男, 研究员, 从事超基性岩及有关矿产研究。

稳定,可分解成 MgO(方镁石)和 SiO₂(斯石英)的混合物(Kuramazawa *et al.*, 1974; Ming and Bassett, 1975)。根据这些实验资料推断,西藏蛇绿岩地幔岩中的自由 SiO₂ 可能是下地幔活动的产物,因此具有重要的地球动力学意义。

1 地质背景

本次研究的自由 SiO₂ 及其寄主矿物均选自西藏罗布莎豆荚状铬铁矿石。罗布莎蛇绿岩块分布在雅鲁藏布江蛇绿岩带的东部,位于拉萨市东南 200 km 处。罗布莎蛇绿岩块由地幔方辉橄榄岩、堆晶岩和蛇纹混杂岩组成,岩块东西向延长 42 km,南北最宽为 4 km,总面积约 70 km²。豆荚状铬铁矿体成群分布在方辉橄榄岩相内,矿体主要由豆状矿石、浸染状矿石和块状矿石组成,已探明矿石储量 500 万吨。矿石以含 Cr₂O₃ 高为特征,属冶金级矿石。罗布莎蛇绿岩的岩石学和矿理学特征都曾有较详细的研究(Zhou, 1995; 白文吉等, 1999, 2002)。

2 采样、重矿物的提取和矿物测定

笔者曾于 1996 年采集铬铁矿石大样 1~500 kg,除发现了金刚石外(白文吉等, 2002),还发现了一个由 60~70 种矿物组成的地幔矿物群(白文吉等, 2003)。重矿物的选矿流程见已发表的文献(白文吉等, 2002)。选出的重矿物被制成光片,用 INCA 能谱仪(配置 S_3500N 型扫描电镜)做定量化学成分分析。工作条件为:加速电压 20 kV,工作距离 15 mm,用天然矿物和 Co 作标样,将分析总和归成 100%。石英和柯石英 Raman 谱是用 RENISHAW 公司出产的 RM1000 型 RAMAN 光谱仪在国土资源部大陆动力学实验室分析的。所发现的自由 SiO₂ 非常稀少,并且呈包裹体或交生体同 Os₂Ir 合金、Pt-Fe 合金、FeO 和 TiO₂ 等共生。

3 自由 SiO₂ 的产状

3.1 包裹在 RuOsIr 合金中,与自然硅呈连晶

在一个直径大约为 400 μm 的钨钨矿(Ru_{0.56}Os_{0.36}Ir_{0.08})中分布着一个由自由 SiO₂ 和自然 Si 组成的聚合体,其直径约为 15 μm。SiO₂ 和 Si 呈块状分布(图 1a),图中 1 和 2 分析点为 SiO₂,3 和 4 点为自然硅(Si),5 点为 RuOsIr 合金。该聚合体被包裹在 RuOsIr 合金中,化学成分见表 1。

3.2 包裹在 Pt₃Fe₂ 合金中,与复杂氧化物呈连晶

一个粒径为 150 μm 的自形晶 Pt₃Fe₂ 合金包含粒状的自由 SiO₂、自由 SiO₂ 和复杂氧化物聚合体(结构尚未确定)以及硫化物包体(图 1b)。图中分析点 7、8 和 10 为自由 SiO₂,6、9、11 为复杂氧化物,2、3 和 4、5 为简单硫化物,1 为 Pt₃Fe₂ 合金。自由 SiO₂ 和寄主矿物的化学成分如表 2。

表 1 自由 SiO₂ 及主晶 RuOsIr 合金的化学组成

Table 1 Chemical compositions of free silica and host RuOsIr alloy

样号	43_31(1)	43_31(2)	43_31(3)	43_31(4)	43_31(5)
<i>w_B/%</i>					
Si	46.74	46.74	100.00	100.00	
O	53.26	53.26			
Ru					40.41
Os					49.18
Ir					10.41
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<i>x_B/%</i>					
Si	33.33	33.33	100.00	100.00	
O	66.67	66.67			
Ru					56.11
Os					36.29
Ir					7.60
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
分子式	SiO ₂	SiO ₂	Si	Si	Ru _{0.56} Os _{0.36} Ir _{0.08}

表 2 自由 SiO₂、复杂氧化物包体及 Pt₃Fe₂ 合金主晶的化学组成

Table 2 Chemical compositions of free silica, associated complicated oxides and their host minerals

样号	70_16(1)	70_16(2,5)	70_16(6)	70_16(7,8,10)	70_16(9,11)
<i>w_B/%</i>					
Si			22.69	46.74	32.34
O			43.84	53.26	47.47
Mg			8.76		4.29
Al			8.47		5.43
K			0.91		0.95
Ca			1.04		0.52
S		26.96			
Fe	10.71	7.29	14.30		8.99
Ni	2.50	18.20			
Cu	1.77	7.40			
Rh		13.65			
Ir		16.69			
Pd	3.16				
Pt	81.86	9.80			
Total	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00
<i>x_B/%</i>					
Si			17.84	33.33	24.52
O			60.53	66.67	63.2
Mg			7.96		3.76
Al			6.93		4.29
K			0.51		0.52
Ca			0.57		0.28
S		50.42			
Fe	26.95	7.83	5.65		3.43
Ni	5.99	18.59			
Cu	3.92	6.98			
Rh		7.96			
Ir		5.21			
Pd	4.17				
Pt	58.97	3.01			
Total	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00
分子式	Pt _{0.59} (Fe, Ni, Pd, Cu) _{0.41}	(Ni, Fe, Rh, Cu, Ir, Pt)S	(Mg, Fe, Ca, K) _{1.95} (Si, Al) _{3.28} O ₈	SiO ₂	(Mg, Al, Fe, K) _{1.55} Si _{3.1} O ₈

注:氧化物分子式计算基于 8 个氧原子,其他表与此相同。

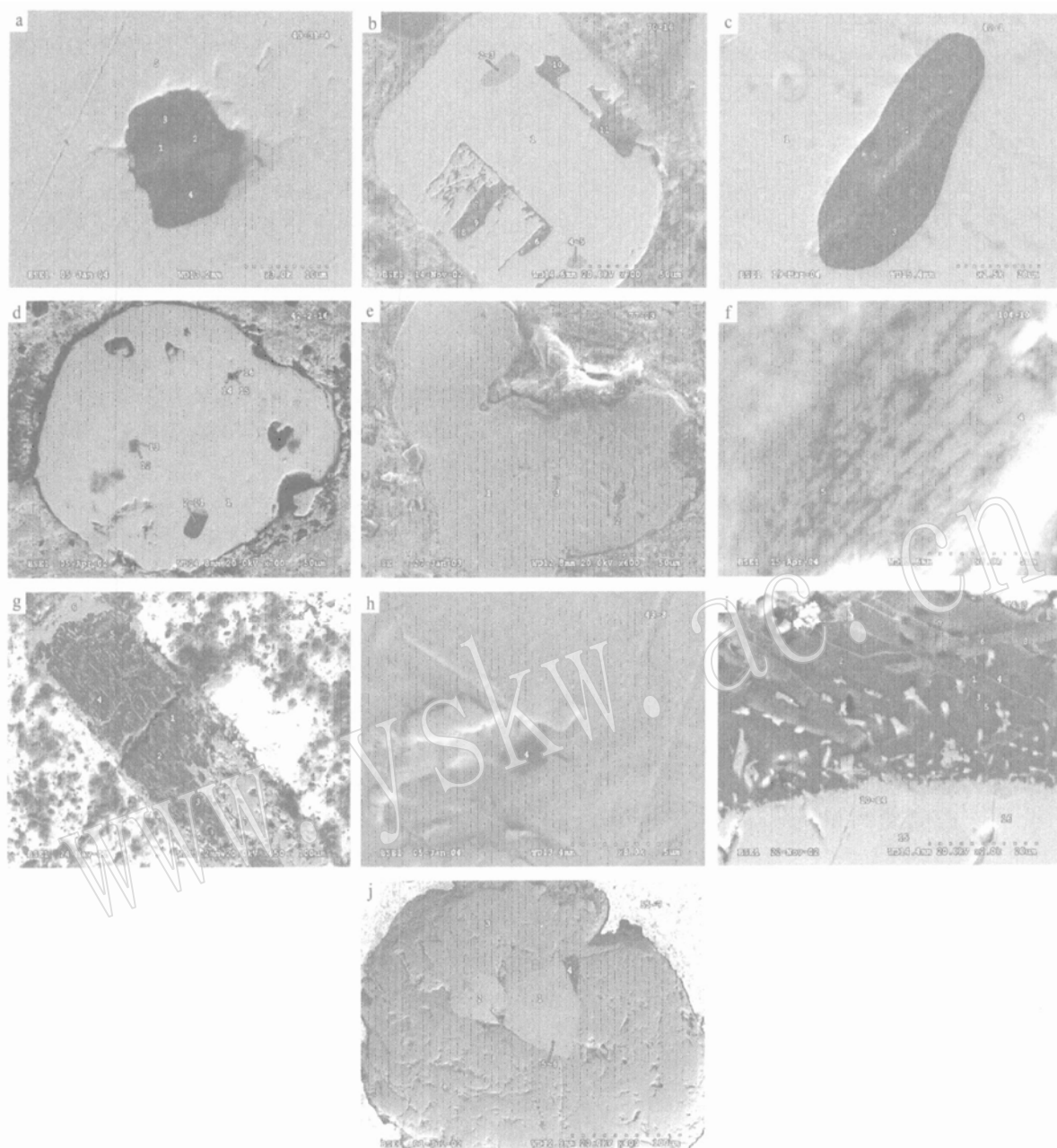
图1 西藏罗布莎蛇绿岩地幔岩中自由 SiO₂ 的产状

Fig. 1 Occurrence of free silica from harzburgite of Luobusa ophiolite, Tibet

3.3 包含在 Ru₅Ir₃Os₂ 合金中, 与复杂氧化物呈连晶

由自由 SiO₂ 和复杂氧化物组成柱状体分布在粒径为 600 μm 的 Ru₅Ir₃Os₂ 合金中, 点 1 为 Ru₅Ir₃Os₂ 合金, 点 2 为复杂氧化物, 点 3 为 SiO₂ (图 1c)。该包裹体的 1/2 为自由 SiO₂, 其余 1/2 为复杂氧化物。自由 SiO₂、寄主矿物的化学成分见表 3。根据化学成分计算的复杂氧化物的分子式为: (Mg_{1.32}Ca_{0.62}Fe_{0.15})_{2.00}(Si_{2.56}Al_{0.47})_{3.03}O₈。该复杂氧化物经 Raman 光谱仪分析, 具类似尖晶石的特征峰。

3.4 包含在 Pt₇Fe₃ 合金中

一个直径为 160 μm 的 Pt₇Fe₃ 合金颗粒包含直径约为 5

μm 的自由 SiO₂ (图 1d)。图中的分析点 1 为 Pt₇Fe₃ 合金, 14、15 和 16 为自由 SiO₂。除自由 SiO₂ 外, 尚有陨硫铁矿 (FeS) (点 2~11)、碲钨矿 (Pd₃Te) (分析点 12、13)。自由 SiO₂ 与寄主矿物的化学成分见表 4。该 SiO₂ 具有非等化学特点, 分子式: Si_{1-x}O₂, x=0.07~0.16。参照方铁矿的高温-高压实验 (Mao and Bell, 1971; Bessett and Ming, 1972; McCammon and Liu, 1984), 认为西藏罗布莎铬铁矿中 SiO₂ 的非等化学特点可能与高温和高压有关。

3.5 包含在黄金中

在粒径约 200 μm 的黄金颗粒中含有 2~10 μm 的细粒自

表 3 自由 SiO₂ 及主晶 Ru₅Ir₃Os₂ 合金的化学组成

Table 3 Chemical compositions of free silica and the host mineral

样号	42_1(1)	42_1(2)	42_1(3)
<i>w_B/ %</i>			
Si		25.90	46.74
O		46.04	53.26
Mg		11.58	
Al		4.59	
Ca		8.97	
Fe		2.92	
Ru	35.64		
Os	27.57		
Ir	36.79		
Total	100.00	100.00	100.00
<i>x_B/ %</i>			
Si		19.53	33.33
O		60.94	66.67
Mg		10.09	
Al		3.60	
Ca		4.74	
Fe		1.11	
Ru	51.18		
Os	21.04		
Ir	27.78		
Total	100.00	100.01	100.00
分子式	Ru _{0.51} Ir _{0.28} Os _{0.21}	(Mg, Ca, Fe) _{2.09} (Si, Al) _{3.03} O ₈	SiO ₂

由 SiO₂, 其化学成分见表 5。寄主矿物黄金含有少量银。该 SiO₂ 具有非等化学特点, 其分子式为 Si_{1-x}O₂, 其中 x 的范围在 0.02~ 0.10 之间。SiO₂ 包体及黄金主矿物的背散射电子图像见图 1e, 点 1 为黄金, 点 2 和 3 为 SiO₂。

3.6 与 TiO₂ 组成的后成合晶

在一粒径约为 100 μm 的 Fe₂O₃ 中分布一粒长 20 μm、宽 10 μm 的包体, 该包体由 TiO₂ 与 SiO₂ 组成。在反光显微镜下, 包体呈暗色条带 (SiO₂) 和浅色条带 (TiO₂) 交互分布 (图 1f), 显示出后成合晶结构的特点。图中点 1 为 Fe₂O₃, 点 3 和 4 为 TiO₂, 5 为 SiO₂。很明显, SiO₂ 与 TiO₂ 条带可能是由一种原生矿物分解而成的。据同一大样中发现的硅金红石 (Ti_{0.8}Si_{0.2})O₂ (Yang *et al.*, 2003) 推测, 其原矿物可能为 (Ti, Si)O₂, 后因降压分解成 TiO₂ 和 SiO₂。自由 SiO₂、TiO₂ 的化学成分见表 6。

3.7 与 FeO 组成后成合晶

在铬铁矿中发现了一个由自由 SiO₂ 和 FeO 组成的长柱状后成合晶, 长 20 μm, 宽 10 μm (白文吉等, 2001, 2002)。该后成合晶的暗色部分为自由 SiO₂, 浅色部分为 FeO, 化学成分见表 7。该后成合晶具有规则的长柱状外形 (图 1g), SiO₂ 和 FeO 所占面积大致相等, 推断原矿物可能为 FeSiO₃ 辉石或 Fe₂SiO₄ 橄榄石。据实验资料, FeSiO₃ (辉石) 因压力增加可分解成 FeO (方铁矿) 和 SiO₂ (斯石英), 所需要的压力为 160 × 10⁸ Pa 和 1 600 °C (Ming and Bassett, 1975), 因此, 推测罗布莎

表 4 自由 SiO₂ 及主晶 Pt₇Fe₃ 合金的化学组成

Table 4 Chemical compositions of free silica inclusion and the host Pt₇Fe₃ alloy

样号	43_2_16 (1)	43_2_16 (14)	43_2_16 (15)	43_2_16 (16)	42_2 (2~ 11)	42_2 (12, 13)
<i>w_B/ %</i>						
Si		44.92	43.03	42.35		
O		55.08	56.97	57.65		
S					37.96	29.66
Fe	11.48				61.40	26.00
Ni					0.64	
Cu						22.62
Pd						3.53
Pt	88.52					18.18
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99
<i>x_B/ %</i>						
Si		31.22	30.08	29.50		
O		68.28	69.92	70.50		
S					51.61	49.38
Fe	31.18				47.92	24.86
Ni					0.47	
Cu						19.01
Pd						1.77
Pt	68.82					4.98
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
分子式	Pt _{0.69} Fe _{0.31}	Si _{0.91} O ₂	Si _{0.86} O ₂	Si _{0.84} O ₂	(Fe, Ni) _{0.48} S _{0.52}	(Cu, Pt, Pd)FeS ₂

表 5 自由 SiO₂ 及黄金主晶的化学组成

Table 5 Chemical compositions of free silica and the host gold

样号	77_23 (2)	77_23 (3)	77_23 (1)
<i>w_B/ %</i>			
Si	44. 31	46. 29	
O	55. 69	53. 71	
Ag			4. 42
Au			95. 58
Total	100. 00	100. 00	100. 00
<i>x_B/ %</i>			
Si	31. 19	32. 93	
O	68. 81	67. 07	
Ag			7. 79
Au			92. 21
Total	100. 00	100. 00	100. 00
分子式	Si _{0. 91} O ₂	Si _{0. 98} O ₂	Au _{0. 92} Ag _{0. 08}

表 6 自由 SiO₂ 和 TiO₂ 交生体与主晶 Fe₂O₃ 的化学组成

Table 6 Chemical compositions of free silica and TiO₂ consisting of an intergrowth in Fe₂O₃

样号	104_10 (5)	104_10 (3)	104_10 (4)	104_10 (2)
<i>w_B/ %</i>				
Si	46. 74	1. 75	1. 80	2. 18
O	53. 26	42. 12	39. 48	37. 01
Ti		56. 13	58. 72	
Fe				60. 81
Total	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00
<i>x_B/ %</i>				
Si	33. 33	1. 61	1. 71	2. 24
O	66. 67	68. 09	65. 67	66. 48
Ti		30. 31	32. 65	
Fe				31. 29
Total	100. 00	100. 01	100. 03	100. 01
分子式	SiO ₂	(Ti, Si) _{0. 94} O ₂	(Ti, Si) _{1. 04} O ₂	(Fe, Si) ₂ O ₃

表 7 自由 SiO₂ 和 FeO 交生体的化学组成

Table 7 Chemical compositions of free silica and FeO consisting of an intergrowth

样号	30_2_2 (1)	30_2_2 (2)	30_2_2 (3)	30_2_2 (4)	30_2_2 (5)	30_2_2 (6)	30_2_2 (7)
<i>w_B/ %</i>							
Si	44. 11	46. 18	45. 42	46. 74	46. 74		
O	51. 51	52. 88	52. 38	53. 26	53. 26	22. 69	23. 52
Ti						1. 42	2. 61
Fe	4. 39	0. 94	2. 2			75. 89	72. 23
Mg							1. 65
Total	100. 01	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 01
<i>x_B/ %</i>							
Si	32. 26	33. 11	32. 8	33. 33	33. 33		
O	66. 13	66. 55	66. 4	66. 67	66. 67	50. 53	50. 94
Ti						1. 06	1. 89
Fe	1. 61	0. 34	0. 8			48. 42	44. 82
Mg							2. 35
Total	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 01	100. 00
分子式	SiO ₂	(Si, Fe)O ₂	(Si, Fe)O ₂	SiO ₂	SiO ₂	(Fe, Ti) _{0. 98} O	(Fe, Mg, Ti) _{0. 97} O

蛇绿岩豆荚状铬铁矿石中该后成合晶至少应形成于过渡带。

3.8 包裹在 Pt₂FeRh 合金中

自由 SiO₂ 除包含在 Ru₄Os₂Jr 组成的合金中外, 以 Pt 元素为主的合金中也含有 SiO₂ 包体(图 1h 中点 4), 其化学成分如表 8。该 SiO₂ 具非等化学特点, 分子式为 Si_{0. 87}O₂。

3.9 与 Ti₃Fe₂ 合金连生

在一个直径为 500 μm 的自然 Ti 和 Ti₃Fe₂ 合金聚合颗粒的外缘, 发现一个由柯石英和蓝晶石组成的聚合体。该聚合体长 200 μm, 宽 30 μm, 自由 SiO₂ 与蓝晶石呈板条状交叉分布(图 1i)。点 1~2 为自由 SiO₂, 3~4~5 为含杂质的 SiO₂, 6、7~8 为蓝晶石, 10~14 为 Ti₃Si₃ 合金(杨经绥等, 2004)。长条状 SiO₂ 和蓝晶石化学成分如表 9。经 Raman 光谱仪分析, SiO₂ 具有柯石英的特征谱。柯石英的形成深度大于 100 km (Hemley, 1987; Mosenfelder and Bohlen, 1997; Parkinson and Katayama, 1999)。但通常柯石英呈粒状而不是板条状。从该柯石英的晶形来看, 其很可能是斯石英的相变产物。该柯

表 8 自由 SiO₂ 及主晶 Pt₂FeRh 合金的化学组成

Table 8 Chemical composition of free SiO₂ in Pt₂FeRh alloy

样号	43_84 (4)	43_84 (3)	样号	43_84 (4)	43_84 (3)
<i>w_B/ %</i>			<i>x_B/ %</i>		
Si	43. 39		Si	30. 40	
O	56. 61		O	69. 60	
Fe		10. 68	Fe		25. 52
Ni		1. 17	Ni		2. 67
Cu		2. 66	Cu		5. 59
Rh		12. 59	Rh		16. 34
Pt		72. 89	Pt		49. 88
Total	100. 00	100. 00	Total	100. 00	100. 00
分子式			分子式		
SiO ₂			Pt _{0. 50} Fe _{0. 25} (Rh, Cu, Ni) _{0. 25}		

石英详细资料见文献(杨经绥等, 2004)。

3.10 同赤铁矿、锆石聚合体共生

以赤铁矿(Fe₂O₃)为主矿物包含锆石和自由 SiO₂ 的一粒

表 9 自由 SiO₂ 及连生体 Ti₃Fe₂ 的化学组成

Table 9 Chemical compositions of free silica (coesite) and associated Ti₃Fe₂

样号	74_3(1)	74_3(2)	74_3(3~5)	74_3(6~8)	74_3(10~14)
<i>w_B/ %</i>					
O	54.30	53.98	55.66	50.81	
Si	45.70	46.02	24.41	19.18	18.02
Na			2.77		
Mg			3.49		
Al			5.61	28.36	
K			2.48		
Ca			0.39		
Ti			5.19	1.65	78.89
Fe					3.09
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<i>x_B/ %</i>					
O	67.59	67.31	69.56	64.23	
Si	32.41	32.69	17.38	13.81	27.37
Na			2.41		
Mg			2.87		
Al			4.15	21.26	
K			1.27		
Ca			0.19		
Ti			2.17	0.7	70.27
Fe					2.36
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
分子式	Si _{0.96} O ₂	Si _{0.97} O ₂	(Na, K, Ca, Mg, Al, Si) _{3.5} O ₈	(Al, Ti) _{1.7} Si _{1.1} O ₅	Ti _{0.7} (Si, Fe) _{0.3}

卵圆形聚集体,其直径约 300 μm,自由 SiO₂ 呈三角形分布在赤铁矿和锆石之间(图 1j 中点 1),长 30 μm,最宽处为 20 μm。点 2 为锆石,点 3 为 Fe₂O₃。主矿物及包体的化学成分见表 10。

表 10 自由 SiO₂ 及锆石、赤铁矿的化学组成

Table 10 Chemical compositions of free silica associated with Fe₂O₃ and ZrSiO₄

样号	55_7(4)	55_7(3)	55_7(2)	样号	55_7(4)	55_7(3)	55_7(2)
<i>w_B/ %</i>				<i>x_B/ %</i>			
Si	45.73		15.54	Si	32.43		16.84
O	54.27	29.77	35.04	O	67.57	59.67	66.67
Fe		70.23		Fe		40.33	
Zr			49.42	Zr			16.49
Total	100	100	100	Total	100	100	100
分子式	Si _{0.95} O ₂			分子式	Si _{0.95} O ₂	Fe ₂ O ₃	ZrSiO ₄

4 讨论

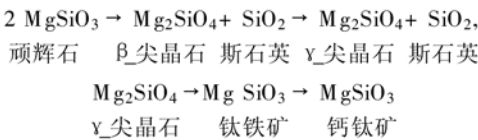
除上述 SiO₂ 产在多种多样的寄主矿物中外,尚有自由 SiO₂ 赋存在罗布莎铬铁矿中的硫化物中,表明自由 SiO₂ 广泛存在于古大洋岩石圈碎块的地幔矿物内,因而自由 SiO₂ 是组

成地幔的重要矿物之一。自由 SiO₂ 的多型体石英、柯石英和斯石英等矿物以不同的产状存在于自然界,但是从不与非饱和 SiO₂ 的地幔橄榄岩共生。西藏蛇绿岩中的自由 SiO₂ 之所以出现在地幔橄榄岩相中,是有其重要原因的。

上世纪 50 年代, Birch(1952) 就提出,在地球深部硅酸盐可分解成其同化学成分的氧化物,并且在高压下可人工合成自由 SiO₂ 的致密多型体斯石英(Stishov and Popova, 1961)。由此可认为下地幔矿物以斯石英为其主要相之一。

上世纪 70 年代起,对组成上地幔的主要矿物橄榄石的后尖晶石相以及下地幔的矿物学进行过大量实验研究。已知在 3.3 × 10¹⁰ Pa 的压力和 1 000 °C 温度下,镁橄榄石的后尖晶石相为 SiO₂(斯石英)加 MgO(方镁石)的混合物(Kumazawa *et al.*, 1974)。同时, Ming 和 Bassett(1975) 提出 FeSiO₃ 在高压下可分解成 FeO 和 SiO₂ 的混合物。FeSiO₃ 在 95 × 10⁸ Pa 和 1 000 °C 情况下分解成 Fe₂SiO₄(尖晶石)加 SiO₂(斯石英)(Ringwood and Major, 1967)。Fe₂SiO₄ 分解成 FeO(方铁矿)加 SiO₂(斯石英)是在 160 × 10⁸ Pa 和 1 600 °C 条件下完成的(Ming, 1975),而 Mg₂SiO₄ 分解成 MgO 和 SiO₂ 则需要在 230 × 10⁸ Pa 压力下才完成。

除下地幔存在简单氧化物组合的观点外, Liu(1976) 曾提出另外的实验结果与观点,他指出在压力大于 3.10 × 10¹⁰ Pa 和大约 1 000 °C 条件下,镁橄榄石(Mg₂SiO₄)相变成钙钛矿(MgSiO₃)加方镁石(MgO),该组合的密度比混和氧化物高 1.9%,因而下地幔可能为钙钛矿和方镁石组合。目前这一观点被广泛认同。Liu(1976) 认为 MgSiO₃ 的相变随压力增高以下列次序出现:



Liu 认为,如果存在混和氧化物稳定区的话,该稳定区将处于钛铁矿和钙钛矿二个相之间。

此外,用激光加热的金刚石压腔实验发现, MgSiO₃(钙钛矿)同金属铁反应,在压力大于 70 GPa 和温度 3 700 K 时,生成(Fe, Mg)O、Fe_xSi_y 和自由 SiO₂(斯石英冷却物)(Knittle and Jeanloz, 1989; Goarant *et al.*, 1992)。该实验表明,自由 SiO₂ 可能是 D'' 层(核-幔边界)的一个主要相,但是自由 SiO₂ 在核-幔边界非常高的压力下,接受新的更致密的结构即 αPbO₂ 和萤石结构(Liu and Bassett, 1986; Hyde and Andersson, 1989)。因而自由 SiO₂ 在下地幔深部条件下是稳定的,但对后斯石英相(Post-Stishovite)尚未取得统一认识。

基于实验资料,如果下地幔的物质成分相似于上地幔,上地幔物质(主要硅酸盐橄榄石和辉石)会在下地幔压力作用下分解成简单氧化物,包括笔者在西藏蛇绿岩地幔中发现的多种产状的自由 SiO₂。这表明这些自由 SiO₂ 矿物是地幔原生矿物而非地壳自由 SiO₂ 的污染。根据自由 SiO₂ 不与非饱和 SiO₂ 的橄榄石类共生和高温高压实验,推测西藏蛇绿岩地幔

中自由 SiO₂ 可能是下地幔的产物。但是由于自由 SiO₂ 长时间滞留于上地幔深度内, 因此具有地壳和上地幔压力下的结构而退变成石英和柯石英。本次研究除发现自由 SiO₂ 外, 还在同一样品中找到 FeO、MgO、CaO、Al₂O₃、Cr₂O₃、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 等简单氧化物(白文吉等, 2002, 2003, 2004), 意味着这些矿物同自由 SiO₂ 一样或者是由复杂硅酸盐分解成的, 或者是下地幔环境中固有的。

另外, 本文还谈到 FeSiO₃ 和 (Ti, Si) O₂ 分别被分解成 FeO+ SiO₂ 和 TiO₂+ SiO₂ 的后成合晶(本文 3.6 和 3.7 节), 表明一部分自由 SiO₂ 来自于更复杂硅酸盐或氧化物在超高压下的分解作用。

如果西藏蛇绿岩中的自由 SiO₂ 来自下地幔, 它们是如何被保护和被搬运到上地幔的? 具体回答这一重要地球动力学问题将是非常困难的。但用现代地幔柱构造观点基本可以解释, 可以认为自由 SiO₂ 即是一种大洋地幔深部热力作用引起的地幔柱上升的产物(Maruyama, 1994; Kumazawa and Maruyama, 1994)。

致谢 西藏泽当铬矿矿长、西藏第二地质队队长、郑州矿产资源综合利用研究所所长对本项工作给予大力支持, 香港大学 Robinson 教授和周美夫教授曾共同到野外调查和协作, 特向他们表示感谢。

References

- Bai Wenji, Fang Qingsong, Zhang Zhongming, *et al.* 1999. The genesis of Luobusa mantle peridotites in Yarlung Zangbo River Ophiolite Zone, Tibet[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18 (3): 193~205 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2001. Study on a storehouse of ultrahigh pressure mantle minerals—podiform chromite deposits[J]. *Earth Science Frontiers*, 8 (3): 111~121 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2002. Ultrahigh pressure mineral: FeO, Fe, FeSi, and SiO₂ assemblage from ophiolite in Tibet and its earth dynamic significance[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 23 (5): 395~402 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2003. An unusual mantle mineral group in ophiolite of Tibet[J]. *Geology in China*, 30 (2): 144~150 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Shi Nicheng, *et al.* 2004. A discovery of ultrahigh pressure minerals—wüstite and native iron from the mantle ophiolite of Luobusa, Xizang[J]. *Geological Review*, 50 (2): 184~188 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Zhou Meifu, Robinson P T, *et al.* 2000. Origin of Podiform Chromites, Diamonds and Associated Mineral Assemblage in the Luobusa Ophiolite, Tibet[M]. Beijing: Seismological Press, 98 (in Chinese with English abstract).
- Bassett W A and Ming L. 1972. Disproportionation of Fe₂SiO₄ to 2FeO + SiO₂ at pressures up to 250 Kbar and temperatures up to 3000 °C [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 6: 154~160.
- Birch F. 1952. Elasticity and composition of the Earth's interior[J]. *Journal of Geophysical Research*, 57: 227~276.
- Goarant F, Guyot F, Peyronneau J, *et al.* 1992. High-pressure and high-temperature reactions between silicate and liquid iron alloys, in the diamond anvil cell, studied by analytical electron microscopy[J]. *Journal of Geophysical Research*, 97: 4477~4488.
- Hyde B G and Anderson S. 1989. *Inorganic Crystal Structures*[M]. John Wiley. New York.
- Knittle E and Jeanloz R. 1989. Simulating the core-mantle boundary: An experimental study of high-pressure reaction between silicates and liquid iron[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 16: 609~612.
- Kumazawa M, Sawamoto H, Ohtani E, *et al.* 1974. Post-spinel phase of forsterite and evolution of the earth's mantle[J]. *Nature*, 247: 356.
- Kumazawa M and Maruyama S. 1994. Whole earth tectonics[J]. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 100 (1): 81~102.
- Leung I S, Guo W, Friedman I, *et al.* 1990. Natural occurrence of silica in diamondiferous kimberlite from Fuxin[J]. *Nature*, 346: 352~354.
- Liu L G. 1976. The post spinel phase of forsterite[J]. *Nature*, 262: 770~772.
- Liu L, Bassett W A and Shgarry J. 1986. *Elements, Oxides and Silicates*[M]. Oxford Univ. Press, New York.
- Mao H K and Bell P M. 1971. High-pressure decomposition of spinel (Fe₂SiO₄)[A]. *Carnegie Inst. Washington Yearbook*[C]. 70: 176~178.
- Maruyama S. 1994. Plume tectonics[J]. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 100 (1): 24~49.
- McCammon C A and Liu Liuqun. 1984. The effects of pressure and temperature on nonstoichiometric wüstite Fe_xO: the iron-rich phase boundary[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10: 106~113.
- Meyer H O A. 1985. Genesis of diamonds: a mantle saga[J]. *American Mineralogist*, 70: 344~355.
- Ming L C and Bassett W A. 1975. Decomposition of FeSiO₃ in to FeO+ SiO₂ under very high pressure and high temperature[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 25: 68~70.
- Mosenfelder J L and Bohlen S R. 1997. Kinetics of the coesite to quartz transformation[J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 153: 133~147.
- Parkinson C D and Katayama I. 1999. Present-day ultrahigh-pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet: Evidence from laser Raman microspectroscopy[J]. *Geology*, 27(11): 979~982.
- Ringwood A E. 1967. The pyroxene-garnet transformation in the

- Earth's mantle[J]. *Earth Planet. Sci. Letter*, 2: 255~ 263.
- Ringwood A E. 1975. Composition and petrology of the Earth's mantle [M]. McGraw_Hill, New York: 618.
- Stishov S M and Popova S V. 1961. New dense polymorphic modification of silica[J]. *Geokhimika*, 10: 837~ 839.
- Yang Jingsui, Bai Wengji, Fang Qingsong, *et al.* 2003. Silicon_rutile ultra_high pressure mineral from ophiolite[J]. *Progress in Nature Science*, 13 (7): 528~ 531.
- Zhou M F. 1995. Petrogenesis of the podiform chromites in the Lur obusa ophiolite, Southern Tibet (Unpublished PhD thesis) [D]. Canada: Dalhousie University.
- 白文吉, 方青松, 张仲明, 等. 1999. 西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带罗布莎地幔橄榄岩的成因[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(3): 193~ 205.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2001. 寻找超高压矿物的储存库——豆荚状铬铁矿[J]. *地学前缘*, 8(3): 111~ 121.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2002. 西藏蛇绿岩的超高压矿物: FeO-Fe-FeSi-Si 和 SiO₂ 组合及其地球动力意义[J]. *地球学报*, 23(50): 395~ 402.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2003. 西藏蛇绿岩中不寻常的地幔矿物群[J]. *中国地质*, 30: 144~ 150.
- 白文吉, 杨经绥, 施倪承, 等. 2004. 西藏罗布莎蛇绿岩地幔岩中首次发现超高压矿物方铁矿和自然铁[J]. *地质论评*, 50(20): 184~ 187.
- 白文吉, 周美付, Robinson P T, 等. 2002. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿、金刚石及伴生矿物成因[M]. 北京: 地震出版社, 98.
- 杨经绥, 白文吉, 方青松, 等. 2004. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿中发现超高压矿物柯石英[J]. *地球科学*, 29 (6): 651~ 660.

附中文参考文献