

西藏罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿中镁橄榄石的晶体结构及其意义*

白文吉 方青松 张仲明 颜秉刚 杨经绥

(中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

主题词 晶体结构 镁橄榄石 豆荚状铬铁矿 西藏

提 要 在西藏罗布莎蛇绿岩块的豆荚状铬铁矿中, 存在包裹体矿物镁橄榄石。这些镁橄榄石为无色透明多晶面组成的自形晶, Fo 值可达到 97~ 98, 具富镁端员组分。选取一代表性颗粒的单晶进行 X 单晶衍射分析, 表明其为斜方晶系, 空间群 $Pbnm$, 镁橄榄石晶胞参数 a 、 b 、 c 以及 M1—O 和 M2—O 键长均小于地幔包裹体和一般地幔岩中橄榄石的对应值。测试出的晶胞参数与人工合成镁橄榄石的一致。镁橄榄石具有橄榄石族中已知最小的晶胞参数, 据此推断它是在超高压环境下结晶的。

橄榄石是地幔橄榄岩的主要组成矿物, 它对上地幔的物理和化学性质起着决定性影响, 因而对它的研究十分重要。当前一致认为地幔橄榄石成分大致由 Fo90 和 Fa10(%) 组成^[1~4]。金伯利岩、钾镁煌斑岩及其中金刚石包裹体中的橄榄石, 一般含 Fo 值大于其它地幔橄榄岩, 可达 96 左右^[5~8]。在一般的豆荚状铬铁矿中, 橄榄石的 Fo 值可达到 96, 例如哈萨克斯坦的肯皮尔赛矿床^[9]和阿曼矿床^[10]。橄榄石晶体结构的研究始于 20 年代, 后来有较多的相关报导^[11~16], 通常认为橄榄石的成分 (Fa 和 Fo) 与晶胞参数具有相关关系, 晶胞参数随温度升高而变大。西藏罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿中的包裹体矿物橄榄石 Fo 值达到 97~ 98, 接近于纯镁橄榄石, 是迄今为止发现的地球地幔含镁最高的端员组分橄榄石。对其化学成分和晶体结构以及两者关系的研究, 对了解古大洋地幔和铬铁矿成因是十分有益的。

1 镁橄榄石产状及化学成分

在雅鲁藏布江—印度河沿岸, 广泛分布蛇绿岩块和缝合带。罗布莎蛇绿岩块位于该缝合带的东端, 即拉萨市以东 200 km 的罗布莎村。在该蛇绿岩块内发育地幔橄榄岩、堆晶岩和蛇纹混杂岩^[17~20]。地幔橄榄岩相中赋存豆荚状铬铁矿床, 镁橄榄石呈包裹体产于铬铁矿内。本次研究的橄榄石与铬铁矿共生, 伴生矿物尚有金刚石、碳硅石、Fe—Si 合金、Cr—C 合金、自然钷、自然铈、自然铬、自然钨等^[19]。

罗布莎地幔橄榄岩为含单斜辉石的方辉橄榄岩, 主要由橄榄石和斜方辉石组成, 其橄榄

* 本文系国家自然科学基金项目(49972073)的部分成果。

第一作者简介 白文吉, 男, 1935 年生, 研究员, 长期从事镁铁—超镁铁岩及有关矿产的研究。

收稿日期 2000-11-27, 改回日期 2001-01-04

石的 Fo 含量相当稳定, 83 件电子探针分析表明, Fo 变化范围为 90.7~93.7, 平均值为 91。但是, 铬铁矿石中橄榄石 Fo 含量变化范围广, 为 91~98, 其中自形晶包裹体橄榄石(分布在铬铁矿颗粒之中)的 Fo 值集中于 97~98 之间(图 1), 其化学成分如表 1。

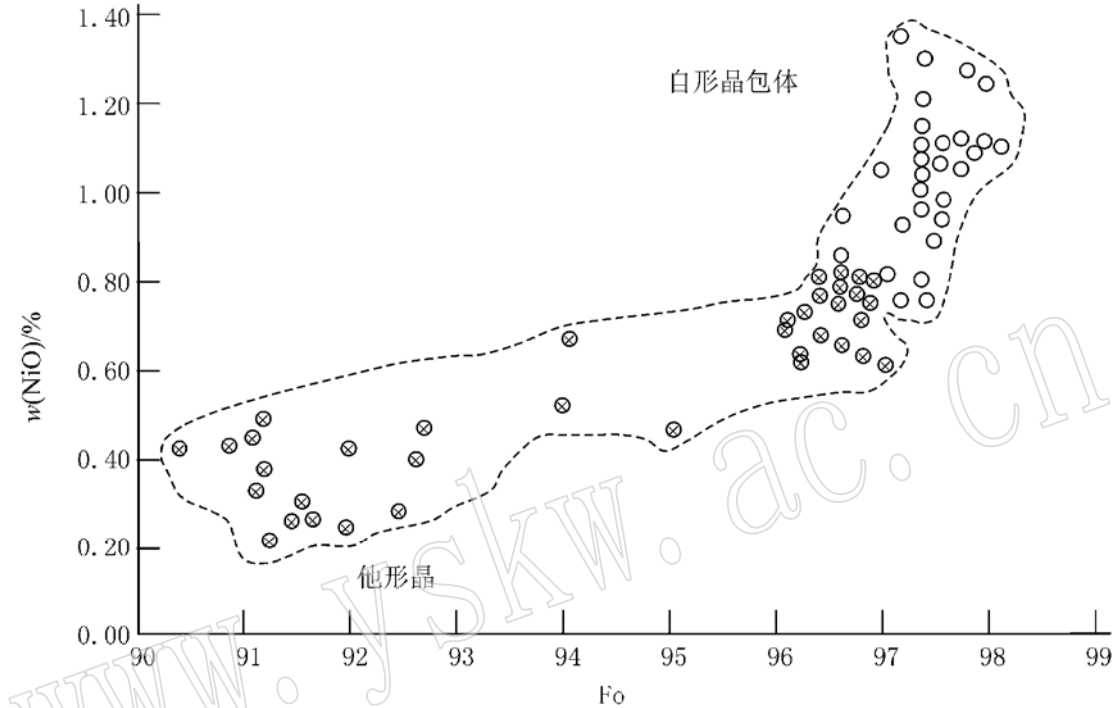


图 1 罗布莎铬铁矿中橄榄石 Fo-NiO 图(据参考文献[22])

Fig. 1 Fo versus NiO plot for olivine from chromitite in Luobusa

表 1 罗布莎铬铁矿中包裹体橄榄石化学成分

$w_B/\%$

Taele 1 Chemical composition of forsterites from chromitite in Luobusa

	SiO ₂	FeO	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	Total	Fo
IV- 31	42.30	1.91	54.36	0.01	1.10	99.68	98.1
V- 13	41.70	1.80	54.75	0.02	1.25	99.52	98.2
V- 18	41.78	1.98	55.02	0.02	1.27	100.07	98.0
V- 21	41.78	1.96	54.91	0.00	1.28	99.93	98.0
V- 22	41.92	2.12	55.02	0.00	1.11	100.07	98.0
V- 23	41.77	2.01	55.13	0.00	1.06	99.97	98.0
V- 26	41.88	1.74	55.34	0.06	1.12	100.14	98.2
V- 35	41.82	1.62	55.07	0.00	1.11	99.62	98.4

注: 加拿大 Dalhousie 大学电子探针室分析, 仪器为 JEOL733 电子探针, 电压 15kV, 电流 15nA, 时间 40 s, 样品用天然矿物标样, 结果用 Link's ZAF 矩阵校正程序校正。

2 单晶 X 光衍射分析

选择 Fo 值近于 98 的镁橄榄石进行单晶 X 光衍射分析。镁橄榄石单晶(共分析 4 粒,

数据相当一致, 只选一粒为代表) 为板状, 具多晶面, 无色透明, 粒度 $0.15 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$, 双目镜下无双晶且晶体欠缺。单晶 X 光衍射分析是用 RIGAKU-AFC5R 四圆衍射仪(中国科学院福建物质结构研究所, 分析人吴镛金和黄子祥教授), 工作条件: 电压 50kV, 电流 150mA, 其它条件见表 2。

表 2 镁橄榄石的晶体结构和晶胞参数

Table 2 Crystal structure and unit cell parameters of forsterite from chromitite in Luobusa

理论分子式	Mg_2SiO_4
分子量	140.71
波长	0.71069 Å
晶系	斜方晶系
空间群	<i>Pbnm</i>
晶胞参数	$a = 4.7597(10) \text{ Å}$, $b = 10.205(2) \text{ Å}$, $c = 5.9831(12) \text{ Å}$, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
单位晶胞体积	$290.63(10) \text{ Å}^3$
Z 值, 计算密度	$Z = 4$, 3.216 g/cm^3
吸收系数	1.060 mm^{-1}
F(000)	280
Θ 范围	$3.99 \sim 39.96^\circ$
限定指数	$h = 0 \sim 18$, $k = 0 \sim 10$, $l = 0 \sim 8$
反射数/独立反射数	801/799
偏差因子	0.0523
$39.96^\circ \Theta$ 完整度	83.1%
精化方法	全矩阵最小二乘法
数据/限度/参数	799/0/40
拟合优度	0.919
最终 R 指数	$R_1 = 0.0354$, $WR_2 = 0.0754$
全部数据 R 指数	$R_1 = 0.0754$, $WR_2 = 0.0786$
最大误差, 峰, 体积	$0.59 \sim 0.967 \text{ eÅ}^3$

橄榄石矿物的二个端员组分 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 呈广泛固溶体, 其晶胞参数和化学成分之间具有良好的线性关系^[16]。在 F_o 值与晶胞参数关系图解上, 罗布莎镁橄榄石投点落于晶胞参数最小的端点上并与 Smyth 和 Hazen(1973) 人工合成的镁橄榄石(Forsterite)^[13] 重叠(图 2)。

随着橄榄石的 Mg_2SiO_4 成分的增加, 其单位晶胞参数和体积变小。这种线性关系也反映到结构的键长方面, 随 Mg_2SiO_4 组分的增加, M1—O 和 M2—O 键变小, M1—O 和 M2—O 键长和 F_o 值的相关系数分别为 0.997 和 0.989^[16], 表明键长与化学成分相互制约。罗布莎镁橄榄石原子间键长和键角见表 3, 键长和成分之间关系如图 3。

罗布莎镁橄榄石中硅氧四面体的平均键角为 109.19° , 八面体 M1 的平均键角为 90° , M2 则为 89.98° , 晶胞参数与人工合成的镁橄榄石基本一致^[13]。

罗布莎橄榄石的结构表明, 在近似六方紧密堆积的氧离子的格架中, 其中 1/2 八面体孔隙被 Mg 离子占据(图 4)。罗布莎镁橄榄石原子坐标、各向同性位移参数等见表 4。

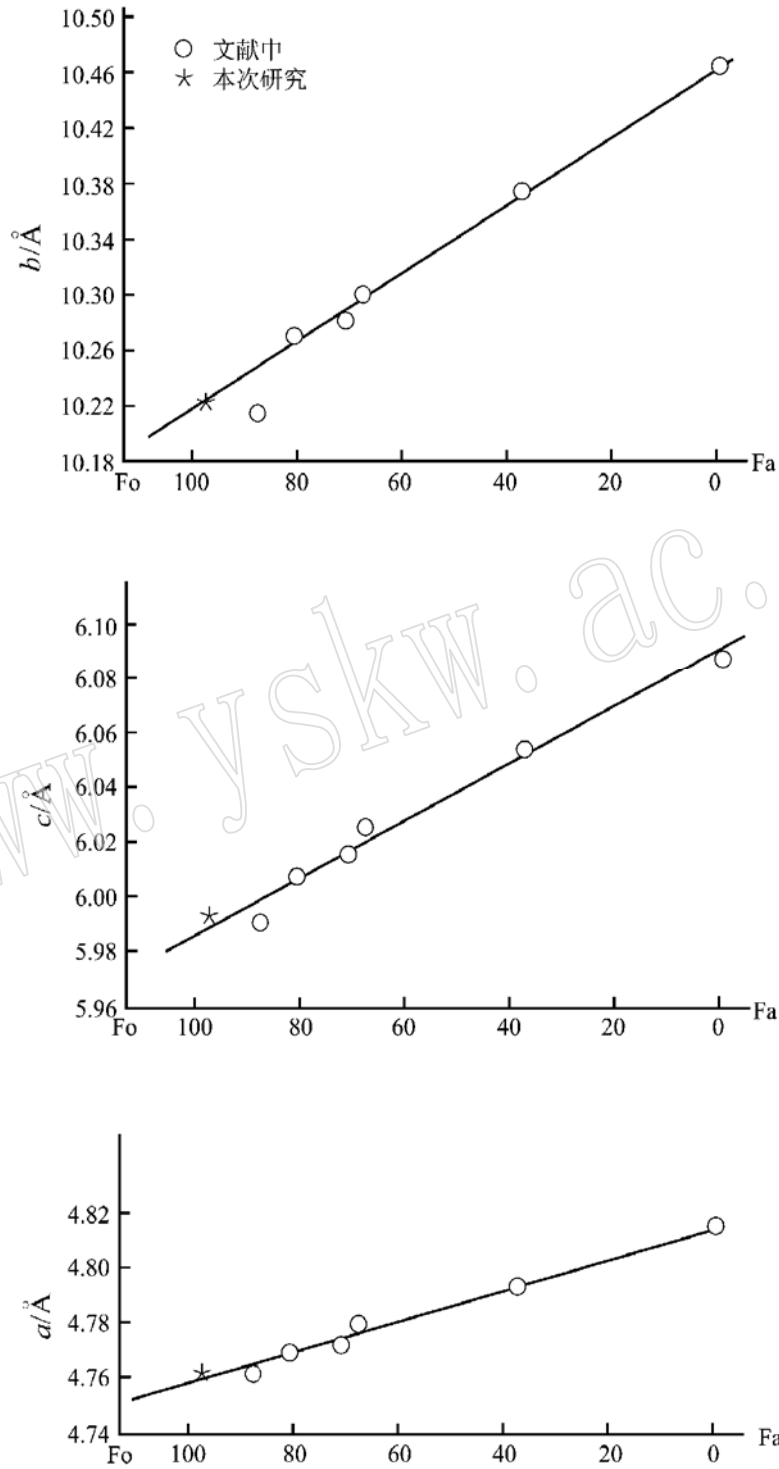


图2 橄榄石 Fo 值与晶胞参数关系图解(据文献[16])

Fig. 2 The plot of cell parameters a , b and c for olivine as a function of Fo

表 3 罗布莎镁橄榄石原子间键长和键角

Table 3 The interatomic bond distances and bond angles for forsterite from Luobusa

键长/A		键角	
M1 八面体		M1 八面体	
M1—O1[2]	2.1318(12)	O2—M1—O3[2]	86.58(5)
M1—O2[2]	2.0718(13)	O2—M1—O3'[2]	93.42(5)
M1—O3[2]	2.0840(12)	O2—M1—O1[1]	74.94(6)
平均	2.0958	O2—M1—O1'[1]	105.06(6)
		O3—M1—O1[1]	85.10(6)
		O3—M1—O1'[1]	94.90(6)
		平均	90°
M2 八面体		M2 八面体	
M2—O1[2]	2.0666(13)	O2—M2—O1[2]	90.85(5)
M2—O2[1]	2.049(2)	O1—M2—O1[1]	109.92(8)
M2—O3[1]	2.1795(17)	O2—M2—O3[2]	90.80(5)
M2—O1'[2]	2.214(14)	O2—M2—O1[1]	96.76(6)
平均	2.1273	O1—M2—O1[2]	88.71(3)
		O3—M2—O1[1]	80.92(5)
		O1—M2—O1'[1]	71.88(7)
		平均	89.98°
Si 四面体		Si 四面体	
Si—O1[2]	1.6395(13)	O3—Si—O1[2]	116.18(6)
Si—O2[1]	1.6556(19)	O1—Si—O1'[1]	104.87(9)
Si—O3[1]	1.6190(18)	O1—Si—O1[2]	101.83(6)
平均	1.6380	O3—Si—O2[1]	113.99(10)
		平均	109.19°

注: 方括号中数字代表键和键角在多面体中的重复数。

表 4 罗布莎镁橄榄石原子坐标、各向同性位移参数和各向异性位移参数表

Table 4 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters and anisotropic displacement factor of forsterite from Luobusa

	X	Y	Z	U (eq)	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
	A × 10 ⁴			A × 10 ³						
Mg (1)	0	0	0	5 (1)	7 (1)	3 (1)	4 (1)	0 (1)	- 1 (1)	0 (1)
Mg (2)	2774 (1)	2500	- 89 (2)	6 (1)	5 (1)	6 (1)	7 (1)	0	1 (1)	0
Si	942 (1)	2500	4263 (2)	5 (1)	5 (1)	6 (1)	5 (1)	0	0 (1)	0
O (1)	1631 (1)	328 (2)	2769 (3)	7 (1)	8 (1)	7 (1)	6 (1)	0 (1)	0 (1)	2(1)
O (2)	- 528 (2)	2500	2791 (4)	6 (1)	5 (1)	8 (1)	6 (1)	0	0 (1)	0
O (3)	913 (2)	2500	7663 (4)	6 (1)	7 (1)	7 (1)	4 (1)	0	1 (1)	0

3 讨 论

罗布莎镁橄榄石化学成分($F_{0.98}F_{0.02}$) 近于端员组分, 其单晶 X 光衍射分析结果表明, 单位晶胞参数(a , b 和 c) 和单位晶胞体积为自然界橄榄石族中已知最小者。

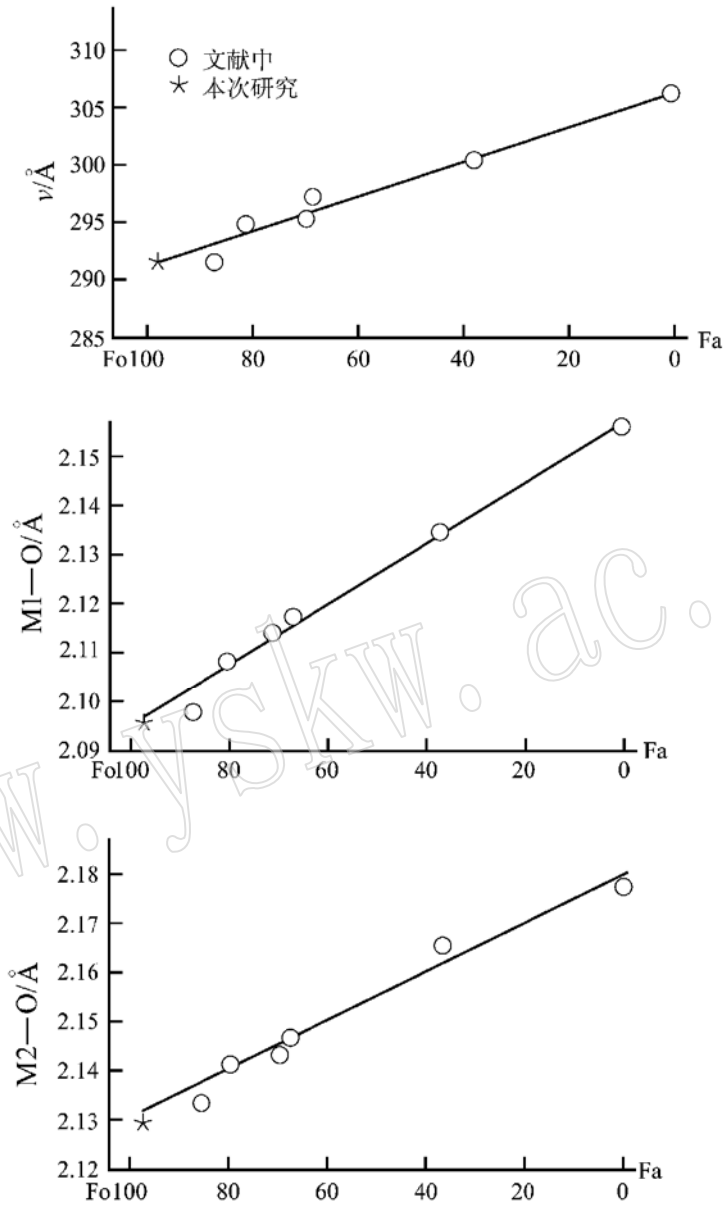


图3 橄榄石结构 M1—O, M2—O 和单位晶胞体积与 Fo 值关系图解(据文献[16])

Fig. 3 The plot of M1—O, M2—O and the unit cell volume for olivine

从镁橄榄石化学成分和晶胞参数的线性关系上已知橄榄石 Mg_2SiO_4 端员组分对应最小的晶胞参数值,同时也对应最小的 M1—O 和 M2—O 键长(图 2, 3)。根据实验,镁橄榄石的晶胞参数和单位晶胞体积,随温度的升高而膨胀变大,其结构中的 M1—O 和 M2—O 键长也是如此^[13]。镁橄榄石的 M1—O 和 M2—O 八面体键长随压力增加(5.0Gpa)变小^[15]。因而温度和压力对镁橄榄石晶胞参数的影响恰恰相反。橄榄石化学成分对晶胞参数变化制约十分明显, Mg_2SiO_4 端员组分越高,晶胞参数值越小。

罗布莎铬铁矿和镁橄榄石产在蛇绿岩套的地幔橄榄岩内,与它们伴生的矿物有金刚石、

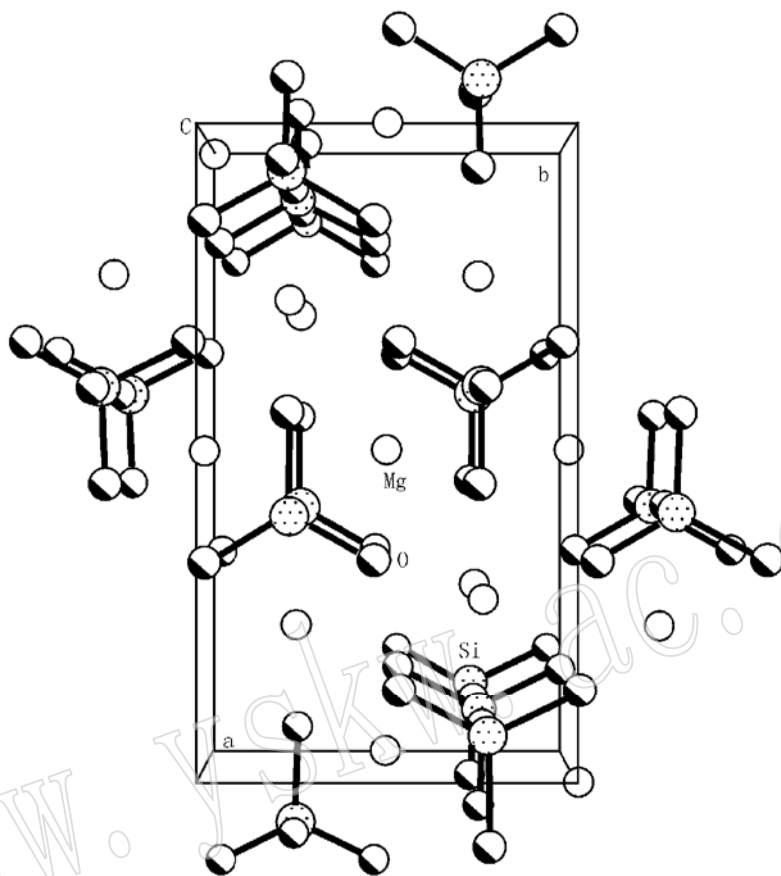


图 4 罗布莎镁橄榄石结构和 Mg 离子占位

Fig. 4 Olivine structure and Mg cation site in Luobusa forsterite

碳硅石 Si-Fe 合金、Cr-C 合金、Cr-Co-Ni 合金、自然 Cr、自然 Os、自然 Ir、自然 W 以及铂族元素合金等等^[19,20], 表明镁橄榄石为高温矿物组合成员, 它的晶胞参数小并不是形成温度低造成的, 极可能是高温高压作用引起的。据实验(Katsura and Ito, 1989), 在高温下(1600 °C), 橄榄石乃至硅酸盐尖晶石矿物, 其端员组分 Mg_2SiO_4 越高, 压力越大; 相反端员组分 Fe_2SiO_4 越高, 压力越低(图 5)^[22]。

在图 5 上, 端员组分 Mg_2SiO_4 镁橄榄石在 1600 °C 高温下可以耐高压达到 14 GPa(相当于 420 km 深部), 高于 14 GPa 时 Mg_2SiO_4 由 α 相(橄榄石相)转变为 β 相乃至 γ 相(图 5)。由此可知, 压力与橄榄石化学成分之间亦呈消长关系, α - Mg_2SiO_4 是在高压下形成的。罗布莎地幔岩内的橄榄石化学成分变异较广(图 1), 说明其中橄榄石形成过程中压力是变化的, 在地幔内部地幔岩和地幔矿物发生了分异作用, 产生端员镁橄榄石。分异作用主要受压力(深度不同)制约。原始地幔岩为 Mg-Fe 硅酸盐, 压力分异作用使硅酸盐中的 Fe 转变为其它形式存在, 如自然铁、铁硅合金、铁镍合金或其氧化物, 使地幔深部硅酸盐更加富 Mg。

在罗布莎铬铁矿中发现金刚石^[19]表明地幔中金刚石至少形成在 150 千米深部。目前已知全球金伯利岩、钾镁煌斑岩的金刚石中的橄榄石包裹体矿物, 其 Fo 值 > 92, 足以证明

Mg_2SiO_4 橄榄石来自地幔较深部位。

4 结 论

西藏蛇绿岩豆荚状铬铁矿中含有 F_o 值达 97~98 的端员组分橄榄石,是目前已知全球地幔岩中最富镁的橄榄石。

单晶 X 光衍射分析表明,该橄榄石具有最小的晶胞参数、M1—O、M2—O 键长以及单位晶胞体积。

镁橄榄石的晶胞参数随温度增加而变大,随压力增大而变小,并与其化学成分相关。

实验表明镁橄榄石来自于高温环境,是高压作用使其晶胞参数变小并且成分近于端员组分。

地球地幔深部可能发生了分异作用,硅酸盐中的铁被驱除形成其它合金、自然元素和氧化物等,高压下使橄榄石更富镁和镍。因此推测下地幔组成应该以镁硅酸盐为主。

成文过程中得到福建物质结构研究所吴镛金和黄子祥教授以及加拿大达霍西大学胡旭峰博士的帮助,特此致谢!

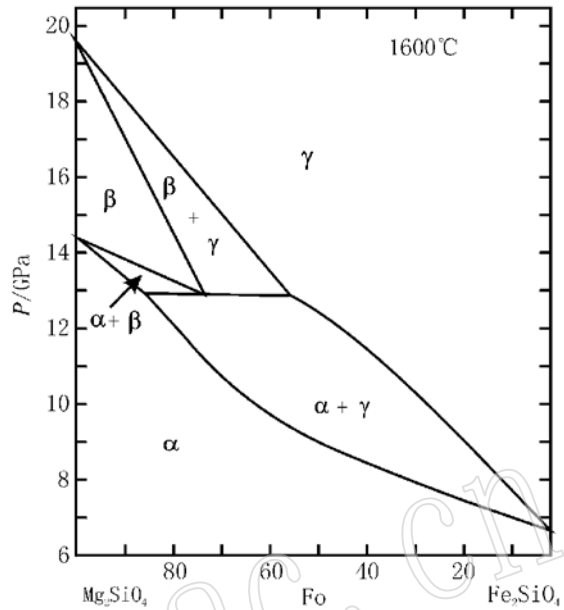


图5 ($(Mg, Fe)_2SiO_4$ 成分在 $1600^\circ C$ 下橄榄石、畸变尖晶石和尖晶石的相转变界线(引自文献[23])

Fig. 5 Calculated boundaries for α - β - γ transitions in $(Mg, Fe)_2SiO_4$ at $1600^\circ C$ based on thermodynamics
 α -橄榄石相; β -畸变尖晶石相; γ -尖晶石相

参 考 文 献

- 1 Boyd F R. Compositional distinction between oceanic and cratonic lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, 96: 15~26.
- 2 Dick H J B and Bullen T. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and Alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1984, 86: 54~76.
- 3 Bonatti E and Michael P J. Mantle peridotites from continental riffs ocean basins to subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, 91: 297~311.
- 4 Coleman R G. Ophiolites, ancient oceanic lithosphere? Berlin Heidelberg- New York, Springer, 1977, 220.
- 5 Meyer H O A. Inclusions in diamond, in *Mantle Xenoliths*. In: Nixon P H ed. Lesotho kimberlites. Chichester, England, 1987, 501~522.
- 6 Meyer H O A and Boyd F R. Composition and origin of crystalline inclusions in diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36: 1255~1273.
- 7 Sobolev N V. Deep-set inclusions in kimberlites and the problem of the composition of upper mantle. Novosibirsk: Nauka Publishing House, 1974, 246 (in Russian).
- 8 Sobolev N V. Kimberlites of Siberian Platform: Their geological and mineralogical features. In: Glover J E and Harris P G

- Eds. Kimberlite Occurrence and Origin. Perth: Publication Numer 8, Univ. Western Australia, 1984, 275~ 288.
- 9 Melcher F, Grum W, Simon G, *et al.* Petrogenesis of the ophiotic giant chromite deposit of Kempirsai, Kazakhstan, a study of solid and fluid inclusions in chromite. *Journal of Petrology*, 1997, 38: 1419~ 1458.
- 10 Auge T. Chromite deposits in the northern Oman ophiolite: mineralogical constrains. *Mineralium Deposita*, 1987, 22: 1 ~ 10.
- 11 Belov N V, Belov E N, Andriana N N, *et al.* Determination of the parameters in the olivine(forsterite) structure with the Harmonic 3_D synthesis. *C. R. Acad Sci., USSR*, 1951, 81: 399~ 402.
- 12 Birlle J D, Gibbs G V, Moore P B, *et al.* Crystal structures of natural olivines. *Am. Mineral.*, 1968, 53, 807~ 824.
- 13 Smyth J R and Hazen R M. The crystal structure and hortonolite at several temperatures up to 900 °C. *Am. Mineral.*, 1973, 58: 588~ 593.
- 14 Smyth J R. High temperature crystal chemistry of fayalite. *Am. Mineral.*, 1973, 40: 1092~ 1097.
- 15 Hazen R M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite, *Am. Mineral.*, 1976, 61: 1280~ 1293.
- 16 Yu Shu_cheng. The crystal structure of olivine in ultramafic xenolith of basalt from the Penghu Islands and its significance. *Jour. Geol. Society of China*, 1994, 37(3): 279~ 290.
- 17 Zhou M_F, Robinson P T and Bai W_J. Formation of podiform chromitites by melt/ rock interaction in the upper mantle. *Mineral Deposita*, 1974, 29: 98~ 101.
- 18 Bai Wenji, Wang Xibin, Liang Rixuan, *et al.*, Chromite deposits of China. *Mineral Deposits of China* (3), Geol. Publ House, 1995, 189~ 225.
- 19 白文吉, 周美夫, 方青松, 等. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿、金刚石及伴生矿物成因. 北京: 地震出版社, 2000. 98.
- 20 白文吉. 中国蛇绿岩型铬铁矿床概况. *中国地质科学院地质研究所所刊*, 1986, 15: 37~ 47.
- 21 Zhou M_F And Bai W_J. Chromite deposits in China and their origin. *Mineral Deposits*, 1992, 27: 192~ 199.
- 22 Hu Xufeng. Origin of diamonds in chromitite of the Luobusa ophiolite, southern Tibet, China: [Master Thesis]. Canada: Dalhousie University, 1999, 149.
- 23 Drury M R and Gerald J D F. Insights from laboratory studies of deformation and phase transition in the Earth's mantle. In: Ian Jackson ed. *Mantle geology*. Cambridge University, 1998, 503~ 559.
- 24 白文吉, 方青松, 张仲明, 等. 西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带罗布莎地幔橄榄岩的成因. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18 (3): 193~ 206.
- 25 Williams R T. Activity_composition relations in the fayalite- forsterite solid solution series between 900 °C and 1300 °C at low pressure. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1972, 15: 2960~ 3000.

Crystal Structure of Forsterite from Podiform Chromitite in Luobusa Ophiolite of Tibet And Its Implications

Bai Wenji, Fang Qingsong, Zhang Zhongming, Yan Binggang, Yang Jingsui
(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Key words: crystal structure; forsterite; podiform chromitite; Tibet

Abstract

The forsterite mineral inclusions in chromite of podiform chromitite occur in mantle peridotite of Luobusa ophiolite in the Indo-Yarlung Zangbo tectonic unit. The forsterite inclusions from chromite grains have Fo number of 97~99 and assume the form of colorless, transparent and euhedral grains with abundant small faces. The crystal of forsterite used for X-ray analysis was measured to be approximately 0.15 mm × 0.15 mm × 0.15 mm. Crystal system of this forsterite is orthorhombic, space group *Pbnm*, α , β and γ is 90°, $a = 4.7597\text{\AA}$, $b = 10.205\text{\AA}$, $c = 5.9831\text{\AA}$.

The unit cell parameters of forsterite, a , b , c as well as M1—O and M2—O bond lengths are smaller than those of some olivines from mantle xenolith and mantle peridotites. The unit cell parameters of the forsterite in the study area are the same as those of the synthetic forsterite.

According to experimental study cited in the literature, the small unit cell and cation_oxygen bond distances of olivine suggest a high pressure of its crystallization.