

西藏罗布莎豆荚状铬铁矿中发现超高压矿物柯石英

杨经绥, 白文吉, 方青松, 颜秉刚, 戎 合, 陈松永

中国地质科学院地质研究所部大陆动力学重点实验室, 北京 100037

摘要: 在西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带东段的罗布莎豆荚状铬铁矿床中发现典型的超高压矿物柯石英和蓝晶石, 二者呈针柱状共生, 产在一个以 TiFe 合金成分为主的颗粒(0.7 mm×0.5 mm 大小)的最外部。该颗粒从内到外由 4 层矿物组成, 分别为 TiFe 合金主体、20~70 μm 宽的自然钛、约 10 μm 宽的 TiSi 合金及 30~50 μm 宽的柯石英和蓝晶石为主的硅酸盐和氧化物层。主体矿物为高 Ti 低 Fe 的 TiFe 合金, 内部出现由细粒状低 Ti 高 Fe 的 TiFe 合金和自然钛组成的蠕英结构。最外层由柯石英和蓝晶石组成的格架中分布细粒的 Si 金红石和 Ti-Mg-K-Na-Ca 氧化物。初步认为 TiFe 合金从深部高温高压环境往浅部上升过程中, 内部发生局部熔融, 分解出自然 Ti, 并在其边部与其他硅酸盐矿物或熔体发生反应, 形成柯石英和蓝晶石。这一过程可能发生在洋脊拉张环境, 由于地幔柱的上涌, 将深部的豆荚状铬铁矿带到浅部, 使得其中包裹的一些高温高压环境下稳定的矿物变得不稳定, 发生熔融和交代反应, 形成新的不平衡的矿物组合。罗布莎柯石英的这种不寻常产出特征说明是在减压过程中形成, 不同于造山带中常见的由板块俯冲增压过程中形成的柯石英。

关键词: 柯石英; 钛铁合金; 豆荚状铬铁矿; 罗布莎蛇绿岩; 青藏高原。

中图分类号: P589

文章编号: 1000-2383(2004)06-0651-10

收稿日期: 2004-09-07

Coesite Discovered from the Podiform Chromitite in the Luobusha Ophiolite, Tibet

YANG Jing-sui, BAI Wen-ji, FANG Qing-song, YAN Bing-gang, RONG He, CHEN Song-yong

Key Laboratory for Continental Dynamics of Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract: Coesite and kyanite are new discovery from the podiform chromitite in the Luobusha ophiolite, which is located about 200 km southeast of Lhasa, Tibet, and marks the locus of collision between the Indian and Eurasian plates. Coesite-kyanite crystals are acicular and individuals are about (20-40) μm × (4-6) μm in size, forming a 30-50 μm wide rim around a 0.7 mm × 0.5 mm TiFe alloy. Besides the coesite-kyanite rim, the TiFe alloy core is surrounded by a TiSi outer zone of about 10 μm width, and a native Ti inner zone of about 20-70 μm width. Ti-Mg-K-Na-Ca oxide crystals and Si-rutile occur as interstitial materials within the framework formed by coesite and kyanite. Within the TiFe alloy core are some small grains of native Ti and relatively low-Ti TiFe alloy, constituting a myrmekitic texture. The amount of Si, Al and O shows a decreasing trend from rim to core, which suggests that a chemical reaction occurred at the rim of the TiFe alloy. During this reaction new minerals formed with a symplectitic texture. The regular variation from native Ti through TiSi to coesite-kyanite and oxide aggregates suggests that the series of minerals were formed by a reaction between native Ti and some silicates, under high pressure and temperature. This reaction probably occurred during the upwelling of a plume which carried TiFe alloy and other minerals from the deep mantle, suggesting that the Luobusha coesite formed during a decrease in pressure, which is in contrast with the coesite formed by increasing pressure in a convergent margin.

Key words: coesite; TiFe alloy; podiform chromitite; Luobusha ophiolite; Tibet plateau.

柯石英作为典型超高压矿物最初在实验室合成, 形成压力 ≥ 2.8 GPa, 后来在陨石冲击变质的岩

基金项目: 地质调查项目(200313000058); 国家“973”专项项目(2003CB716500); 中国大陆科学钻探项目。

作者简介: 杨经绥(1950-), 男, 留加博士, 研究员, 主要从事青藏高原和造山带的蛇绿岩、火山岩和超高压变质岩研究, 侧重于岩石一构造学的研究。

石中及来自地幔深部的金伯利岩中发现(Cao *et al.*, 1960; Meyer and Mccallum, 1986; Moore and Gurney, 1985, Sobolev *et al.*, 1999), 其中有些柯石英作为包体矿物出现在金刚石中(Sobolev *et al.*, 2000). 柯石英引起较多人重视是由于其后来在造山带中被发现, 首先是在阿尔卑斯造山带的变质沉积岩和挪威的西部片麻岩区的榴辉岩中(Chopin, 1984; Smith, 1984), 之后在我国大别—苏鲁、哈萨克斯坦的 Kokchetav、我国西部的柴北缘以及喜马拉雅地区等许多造山带中被发现(Xu, 1987; Wang *et al.*, 1989, 1991; Cong, 1995; Sobolev *et al.*, 1990; 杨经绥等, 2001; O'Brian *et al.*, 2001). 值得注意的是造山带中的柯石英作为典型超高压矿物存在于经过俯冲作用的多种地壳岩石中, 包括榴辉岩、各种类型的正、副片麻岩, 甚至超镁铁岩中(Liou *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 2002; 杨经绥等, 2002b), 说明在板块边界不仅发生通常意义的洋壳俯冲, 而且往往伴随陆壳物质的深俯冲作用. 造山带中的柯石英通常呈矿物包裹体被保存在不同的超高压矿物中, 如石榴石、绿辉石和绿帘石等, 尤其较多地保存在锆石中, 由于后者的稳定性相对高(Sobolev *et al.*, 1992); 也偶尔被发现以粒间形式存在于其他矿物颗粒之间(Liou and Zhang, 1996), 或在超 Si 的钛铁矿中以出溶体的形式存在(Ogasawara *et al.*, 2002).

西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带为印度板块与欧亚大陆的最后一条缝合带, 代表新特提斯洋盆在老第三纪(65 Ma)期间的闭合(Wan *et al.*, 2002). 通过对该带罗布莎蛇绿岩中铬铁矿的研究, 发现了金刚石、呈八面体假象的蛇纹石(方青松和白文吉, 1981; 杨凤英等, 1981), 以及一大批以前未曾报道的特殊地幔矿物, 主要包括硅酸岩、氧化物、硫(砷)化物, 合金以及自然元素矿物(白文吉等, 2000; 杨经绥等, 2002a). 本文首次报道在西藏罗布莎铬铁矿中新发现的柯石英和蓝晶石超高压矿物, 其产出特征与上述的柯石英完全不同, 我们认为是一种新的成因类型.

1 罗布莎蛇绿岩和铬铁矿特征

西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带是喜马拉雅特提斯洋壳和地幔的残余, 呈近 EW 向断续延伸约 2 000 km. 带中发育较为完整的蛇绿岩层序, 蛇绿岩以洋中脊

型(MORB)岩石组合为主, 代表中白垩世喜马拉雅特提斯海的最后闭合带, 被认为是中生代冈瓦那板块裂解再拼合的一条缝合带(王希斌等, 1987; 肖序常, 1984). 最近报道测得 MORB 型地幔和辉长岩墙 Sm—Nd 等时线年龄为 (177 ± 33) Ma(Zhou *et al.*, 2002), 测得具俯冲带(SSZ)性质蛇绿岩的锆石 SHRIMP 年龄为 (126 ± 2) Ma(Malpas *et al.*, 2003). 该蛇绿岩带的罗布莎岩块中产有我国目前最大的铬铁矿床(矿石储量约 5×10^6 t)(王恒升等, 1983; 张浩勇等, 1996; Zhou *et al.*, 1996). 发现柯石英的样品取自该铬铁矿床.

罗布莎蛇绿岩块位于该蛇绿岩带的东段, 在拉萨市之南约 200 km. 罗布莎蛇绿岩块主要由地幔橄榄岩和堆晶岩组成, 以及少量被肢解的火山岩和硅质岩作为混杂岩出露在堆晶岩的北侧(图 1). 岩块与南侧三叠系呈断层关系、北被第三系不整合覆盖. 罗布莎蛇绿岩块走向呈东西向, 延长 41 km, 平均宽不足 2 km, 面积约 70 km². 地幔橄榄岩主要为方辉橄榄岩和纯橄岩, 少量二辉橄榄岩; 堆晶岩主要由异剥橄榄岩、辉石岩、纯橄岩和辉长岩组成(王希斌等, 1987). 罗布莎铬铁矿床分布于纯橄岩—方辉橄榄岩内, 为典型的阿尔卑斯型, 即豆荚状铬铁矿床(王恒升等, 1983; 王希斌等, 1987). 矿体边缘一般具有一层薄的纯橄岩外壳, 矿体和纯橄岩之间不属断层接触, 但岩性界线清楚. 铬铁矿具成群分布、成带集中

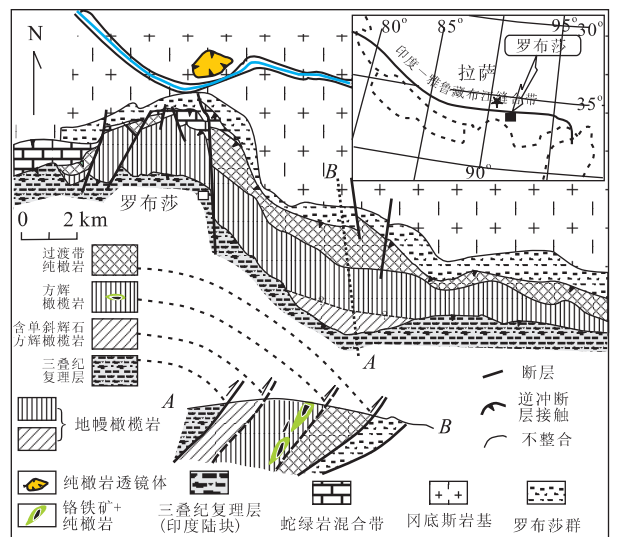


图 1 西藏罗布莎蛇绿岩的位置和地质图(据 Malpas *et al.*, 2003 修改)

Fig. 1 Location and geological map of the Luobusha ophiolite, Tibet

的特点.最大矿体长 250 m、宽 100 m、厚 5 m.

研究表明,罗布莎矿床的造矿铬尖晶石与矿体围岩,即方辉橄榄岩的副矿物铬尖晶石的化学成分及其变异趋势明显不同,前者主要为高 Cr 和高 Mg 型,Cr# 值和 Mg# 值均高达 0.8(Cr# = Cr/(Cr + Al),Mg# = Mg/(Mg + Fe))(白文吉等,2001b).豆荚状铬铁矿石中的橄榄石成分 Fo 变化于 91~98.4 之间,并以 97~98 为主,NiO 质量分数变化于 0.3%~1.5% 之间,明显不同于围岩中 Fo(90~92),NiO(0.35%~0.52%).此外,矿石中高 Fo(97~98)橄榄石的 X-光单晶衍射分析取得的晶体结构数据显示其单位晶胞体积为自然界橄榄石中最小者,晶胞棱值 $a = 4.7597(10) \times 10^{-10}$ m, $b = 10.205(2) \times 10^{-10}$ m, $c = 5.9831(12) \times 10^{-10}$ m,与人工合成的镁橄榄石的晶胞参数基本一致(Smyth and Hazen,1973),与矿体围岩中橄榄石明显不同(白文吉等,2001a).实验表明端员组分镁橄榄石 Mg_2SiO_4 在 1600 °C 高温下可耐高压达到 14 GPa(相当于 420 km 深度)(Drury and Gerald,1998).

造矿铬尖晶石和矿石中橄榄石均不同于其围岩方辉橄榄岩中的副矿物铬尖晶石和橄榄石,说明矿石和围岩并不存在生成上的联系,即造矿铬尖晶石不可能是由副矿物铬尖晶石富集而成,也不可能是岩石局部熔化的残余物.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接近于端员成分(Kawada,1977).对于高 Cr 铬尖晶石形成条件,尤其是压力条件,目前还缺乏实验资料,但金刚石中铬尖晶石均为高铬型(张安棣等,1991),这一特点暗示高 Cr 铬尖晶石也应为高压下产物,但尚有待实验证明.这一推断与罗布莎铬铁矿石中含有高压矿物金刚石是相吻合的(Bai *et al.*,1993).

值得注意的是铬铁矿中橄榄石的 Fo 值是有较大变化范围的,这表明它们不是形成于同一深度和温度下,即铬铁矿石中含有来自不同温、压环境的橄榄石.同样,矿石中也见到不同成分铬尖晶石,表明罗布莎铬铁矿石含有不同来源的铬尖晶石,其可能在不同条件下形成.因此,可以认为罗布莎豆荚状铬铁矿石中的铬尖晶石和橄榄石等主要矿物不是在同一平衡条件下结晶的,可能包容来自地幔不同深处的铬尖晶石.

此外,铬铁矿石中的锆石也十分不同于地壳岩石中常见锆石,其特征是 a 和 c 棱值小于后者,为

$a = 6.598 \times 10^{-10}$ m, $c = 5.974 \times 10^{-10}$ m (Yu *et al.*,2001).根据对锆石晶胞参数对压力关系的实验结果,估计西藏罗布莎铬铁矿石中锆石结晶的压力大于 4.8 GPa,即大于 150 km 深度(Hazen and Finger,1979),并且锆石的阴极发光谱线集中于 430~450 μ m,发蓝色光,与金伯利岩中高压成因的锆石相似(Belousova *et al.*,1988),说明它们的高压成因.

2 柯石英+蓝晶石组合的发现

样品为铬铁矿石人工重砂大样,取自罗布莎 II 矿群 31 号矿体,是目前已知该矿区最大的一个矿体,矿体长 >300 m,宽 0.3~3 m,矿体已轻微褶皱,直接围岩为约 5 m 厚的纯橄榄岩壳.样品总重量为 1500 kg,为块状矿石.样品的选矿工作在国土资源部郑州矿产综合利用研究所完成.选矿步骤包括原矿粗碎与分级,然后分别用跳汰机和磁选,摇床、化学处理、电选以及浮选,详细选矿工艺流程参阅白文吉等(2000).对初选出的精矿再经双目镜下逐粒挑选出特殊矿物,然后使用相关仪器开展矿物的鉴定和精细研究.微细矿物成分分析、成分扫描和照相使用日立(HITACHI)公司 S-350N 型扫描电镜和牛津公司(OXFORD)INCA 能谱仪完成.测试化学成分时工作条件:加速电压 20 kV,工作距离 15 mm,采用 Co 金属标样,分析在北京矿冶研究总院完成.较大矿物的成分分析采用日本岛津公司 EPMA-1600 型电子探针完成,工作条件:加速电压 15 kV,电流 0.01 μ A,样品电流 0.009 μ A.标样 Si 1.00000,Al 0.99135,Ti 0.99959,Fe 1.00000,Cu 1.0000,Ni 1.00000,Zn 67.1000,S 32.9000,分析在中国地质大学(北京)电子探针室完成.样品的激光拉曼分析采用 JASCO NRS-2000 型激光拉曼谱仪进行测定,在中国地质科学院地质研究所大陆动力学重点实验室完成.

通过选矿,从罗布莎铬铁矿石中发现由近百种矿物组成的地幔矿物群,其中包括硅酸盐、氧化物、硫(砷)化物、自然金属和合金等矿物,以及磷酸盐、碳酸盐类矿物.自然元素包括自然 C,Cu,Ni,Cr,Fe,Ir,Os,Ru,Au,Pb,W 以及 Si;合金有 FeNi,FeSi,AgAu,SiC,CrC,IrOs,WCo 和 FeMn 等(白文吉等,2000),其中包括金刚石、硅金红石等超高压矿物(Bai *et al.*,1993;杨经绥等,2002a).

发现柯石英的样品在光片中为一不规则似长方形形状, $0.7\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, 背散射电子图像呈现出不完全环带构造, 由柯石英、蓝晶石、TiSi 氧化物、TiSi 合金、自然 Ti 和 TiFe 合金组成。柯石英、蓝晶石和 TiSi 氧化物混生在一起, 组成该颗粒的第 1 层, 即最外层带, 但仅仅发育在图的左下暗色边部分, 宽度约 $40\text{ }\mu\text{m}$ (图 2a, 2b, 2c); 第 2 层为 TiSi 合金, 为约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的薄层 (图 2c, 分析点 13~15); 第 3 层为自然 Ti, 暗灰色, 厚度 $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$, 呈一几乎完整的环带包围整个颗粒, 与两边的成分层界线清楚 (图 2a, 2b); 第 4 层为 TiFe 合金, 浅灰色部分是该颗粒的主体 (图 2a, 2b, 2d)。

第 1 层中柯石英和蓝晶石均呈细长柱状, 显示一种交织结构 (图 2c)。柯石英背散色图像显得比蓝晶石暗一些, 晶体长达 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$, 宽 $4\sim 8\text{ }\mu\text{m}$; 蓝晶石长 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 宽 $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 。成分分布图显示柯石英排列有方向性, 并且含量明显高于蓝晶石 (图 3)。激光拉曼分析显示柯石英具有典型柯石英 Raman 谱 (图 4a, 4b), 主峰为 $521.6\sim 523.2\text{ cm}^{-1}$, 并在 $272\sim 273$ 、 178 、 $150\sim 154\text{ cm}^{-1}$ 等位置出现弱峰。柯石英化学成分只含 Si 和 O (表 1), 十分纯净, 其分子式: SiO_2 。与柯石英伴生的蓝晶石其 Raman 位移的强峰为 $945\sim 955$ 、 $898\sim 901$ 、 $485\sim 487\text{ cm}^{-1}$, 弱峰为 1365 、 $429\sim 437$ 、 $391\sim 393$ 、 $324\sim 327$ 、 300 cm^{-1} , 蓝晶石中有少许柯石英混入 (图 4c, 4d)。蓝晶石的平均化学分子式: $\text{Al}_{1.9}\text{SiO}_5$, 其中含少量 Ti (表 1)。除这 2 种矿物外, 共生矿物尚有 TiSi 氧化物和含 Mg、K、Na、Ca、Ti 和 O 的氧化物, 它们均为柯石英和蓝晶石颗粒之间的充填物, 前者在背散射照片中为亮白色 (图 2c 中最亮部分), 后者为深灰色 (图 2c 中最暗部分)。TiSi 氧化物的成分以 Ti 为主, Si 所占比例为 $20\%\sim 30\%$, 分子式变化于 $\text{Si}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 和 $\text{Si}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 之间, 属一种含 Si 金红石。硅金红石在罗布莎铬铁矿中已经发现, 并且认为属超高压矿物 (杨经绥等, 2002)。深灰色的充填物成分复杂 (表 1 中分析 3—28~3—30), 根据 Raman 分析, 除存在柯石英、蓝晶石二相外, 还应赋存含 Mg、Na、K、Ti 和 O 的其他氧化物矿物, 由于缺少结构分析, 目前暂称其为“未知矿物”。

第 2 层是位于柯石英—蓝晶石混合层与内圈的自然 Ti 之间的一个薄过渡带, 为 TiSi 合金, 其中含有少量 Fe, 平均成分 $\text{Ti}_{6.9}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_{2.8}$, 以不含 O 而区别于柯石英和蓝晶石矿物之间充填的含 Si 金红石

(TiSi 氧化物)。第 3 层自然 Ti 与核部主体矿物 TiFe 合金之间界线清楚。核部主体 TiFe 合金为高 Ti 低 Fe, 并含少量 Si, 平均成分为 $\text{Ti}_{6.2}\text{Fe}_{3.4}\text{Si}_{0.3}$ (表 1)。合金主矿物中见有由暗色斑点状和浅色细粒矿物组成的蠕英结构 (myrmekitic) (图 2d), 为一种常见高温熔融结构, 其中暗色矿物为自然 Ti, 浅色矿物为低 Ti 高 Fe 的 TiFe 合金 (平均成分 $\text{Ti}_{5.5}\text{Fe}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$)。

因此, 该矿物集合体的矿物组成是复杂的, 已识别出至少有氧化物、自然元素、合金和硅酸盐 4 类矿物, 最外层是氧化物和硅酸盐, 其余为不含氧的合金和自然元素; 第二层为 TiSi 合金, 但 Si 没有出现在第 3 和 4 层; Fe 则由内至外减少, 在外圈几乎没有出现, 说明 Fe 没有参加外圈发生的与硅酸盐的化学反应。

3 矿物集合体形成条件讨论

柯石英和蓝晶石均为在大陆深俯冲带中常见超高压矿物。蛇绿岩铬铁矿中发现柯石英和蓝晶石却是世界上首次报道。根据前人实验资料, 蓝晶石的形成深度可达 $420\sim 540\text{ km}$ ($13\sim 18\text{ GPa}$), 如果超过这个深度蓝晶石将分解成斯石英—刚玉 (Schmidt *et al.*, 1997)。而柯石英稳定条件在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时压力 $> 2.6\text{ GPa}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始转变成斯石英的压力为 9 GPa (Yagi and Akimoto, 1976), 之后压力与温度呈线性增加, 至 $1530\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 相的转变压力为 10 GPa (Zhang *et al.*, 1996)。如果柯石英和蓝晶石共生矿物组合是原生而不是减压退变矿物, 并且不考虑温度条件, 该矿物组合应该形成于 $80\sim 270\text{ km}$ 深度范围内, 属于上地幔超高压矿物。

但事实可能并非如此。从矿物之间产状看, 该矿物集合体从内部至边部, 显示出一个矿物成分变化系列, 即从 TiFe 合金 \rightarrow 自然钛 \rightarrow TiSi 合金 \rightarrow 柯石英 + 蓝晶石 + TiSi 等氧化物。柯石英—蓝晶石与 TiSi 氧化物产在矿物的外层圈, 属于有氧层位; 而往颗粒内部方向为 TiSi 合金, 即不再有氧, 但 Si 仍然存在; 再往内侧出现自然钛及 TiFe 合金, 即 Si 也不再保留。由这一矿物分布次序推断, TiFe 合金是在地幔中高温高压下形成并保持稳定, 随着围压的降低, 矿物内部发生熔融和分解, 形成自然 Ti 和低 Ti 高 Fe 的合金。在核部矿物 (TiFe 合金) 中见到的蠕英结构说明该过程的存在, 而且在矿物边部形成

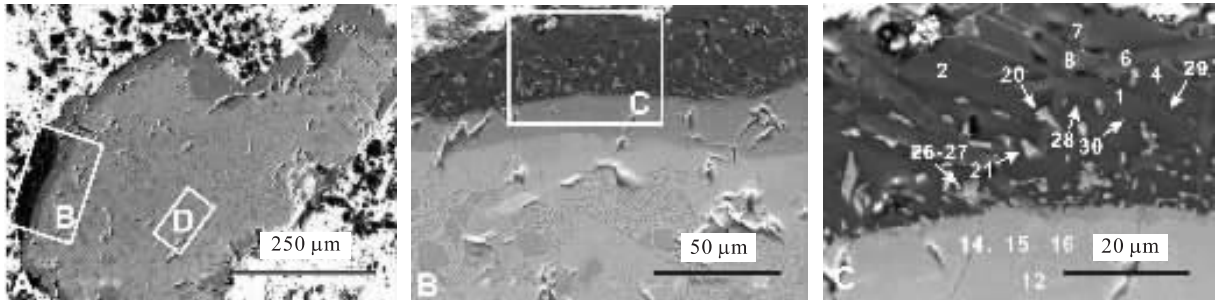
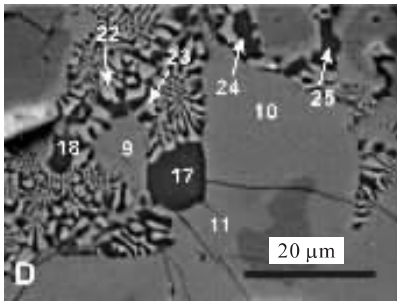


图2 TiFe合金为主体的颗粒背散色图像(BSE-image)

Fig.2 BSE-image of a large TiFe alloy



TiFe合金颗粒从内至外被3个带所环绕,分别是:(1)自然钛;(2)TiSi合金;(3)柯石英-蓝晶石为主的硅酸岩和氧化物带。柯石英-蓝晶石为主的硅酸岩和氧化物带主要在图的左下最外层(暗色部分)(A);自然钛带发育最完全,几乎围绕了整个颗粒(深灰色)(B);钛硅合金($Ti_{6.9}Fe_{0.2}Si_{2.8}$)为仅仅宽约 $10\ \mu\text{m}$ 的带,位于(1)和(3)带之间,从BSE图像中与自然钛不易区分,由图C中分析点14,15,16所控制,分析点12成分已是自然钛;主体钛铁合金($Ti_{6.2}Si_{0.3}Fe_{3.4}$)中出现由自然钛(暗色)和相对低Ti的钛铁合金($Ti_{5.5}Si_{0.1}Fe_{3.9}$)组成的蠕英构造(D)

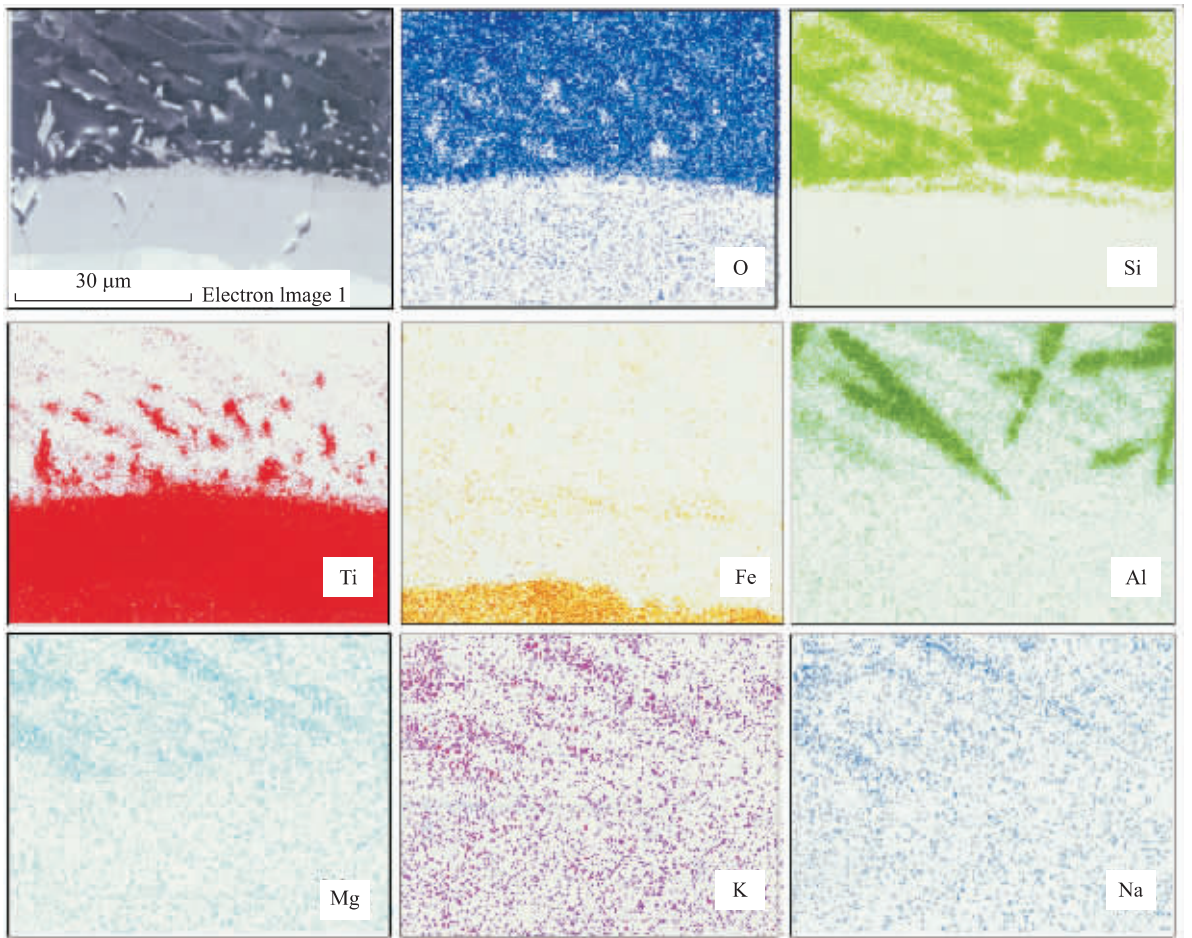


图 3 能谱(EDS)柯石英—蓝晶石带的元素分布(位置与图 2c 同)

Fig. 3 EDS compositional maps of the coesite-kyanite belt

外带显示 Si、Al 和 O 为主, Si 高于 Al, 反映柯石英的量远远高于蓝晶石, 带中靠近自然钛部分出现少许 Ti, 远离则减少, K、Mg 和 Na 只出现在柯石英—蓝晶石带; 自然钛带与柯石英—蓝晶石带之间有一薄层 Si, 代表 TiSi 合金带; Fe 仅仅在 TiFe 合金中出现

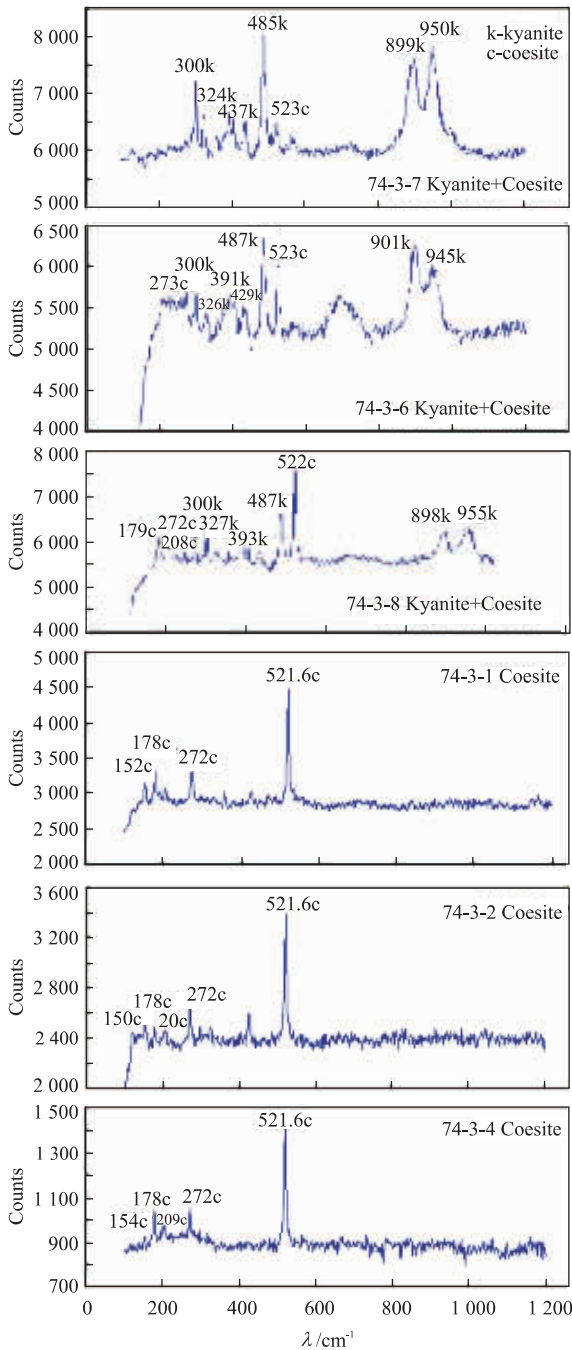


图 4 柯石英和蓝晶石的典型激光拉曼谱分析

Fig. 4 Representative Raman spectra of coesite and kyanite at the outer rim of TiFe alloy from the Luobusha podiform chromitite, Tibet

c. 柯石英的强峰和弱峰; k. 蓝晶石的强峰和弱峰

Si-O 的矿物中往往出现少量 Ti, 而 TiFe 合金矿物内部没有发现 Si 和 O 成分可作为佐证。这里, 简单的化学反应式应该是: $X(\text{Ti}) + Y(\text{Mg, Na, K, Al})(\text{Si, Al})\text{O}_6 = A(\text{Ti}_7\text{Si}_3) + B(\text{SiO}_2) + C(\text{Al}_2\text{SiO}_5) + D(\text{Mg, Na, K, Al})\text{O}$; 其中 X、Y、A、B、C 和 D 分别代表化学反应前和化学反应后物质的分子数目或质量。对 TiFe 合金熔融分解形成的自然钛与硅酸盐的化学反应现象的解释, 可以借鉴 Knittle and Jeanloz (1991) 所做的金属铁与硅酸盐化学反应实验, 该实验证明液态铁与硅酸盐在高温和高压 (≥ 24 GPa) 条件下产生化学反应, 并认为在核幔边界 (压力 140 GPa) 下地幔主要矿物钙钛矿 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ 与液态铁反应生成金属合金 (FeO 和 FeSi) 和非金属硅酸盐 (斯石英 SiO_2 和钙钛矿 MgSiO_3)。已有研究表明, 在同一样品中已发现一些具辉石成分和尖晶石结构的硅酸盐矿物, 它们或呈分离的单矿物或呈包体被包裹在 OsIr 合金和铬铁矿中, 与其共生矿物中没有橄榄石, 但可以有 SiO_2 , 推测它们形成在下地幔环境, 并且有可能是下地幔的主要硅酸盐矿物 (未刊资料)。根据与柯石英和蓝晶石共生的矿物成分分析, 参加化学反应的地幔硅酸盐主要成分为 Si、Al、K、Na、Ca, 但恢复该矿物初始成分及测其晶体结构的工作尚未完成。总的来看, 从 TiFe 合金 \rightarrow 自然 Ti \rightarrow TiSi 合金 \rightarrow 柯石英 + 蓝晶石 + 氧化物集合体这一矿物成分的演变以及上述实验, 可以认为在地幔高温—高压环境下, 地幔内各种自然金属、合金、氧化物、硫化物和硅酸盐等有可能是化学反应的生成物, 而不是结晶分离产物。

以上看出, 罗布莎蛇绿岩铬铁矿中发现的柯石英的成因与造山带中通常由板块俯冲作用形成的超高压变质成因的柯石英显然是不同的。根据矿物的形成顺序分析, 认为原始的 TiFe 合金经历了从一个还原的或低氧逸度的环境到一个高氧逸度的环境, 而矿物内部发生局部熔融的起因应该是由围压降低而造成温度升高所引起。推断柯石英和蓝晶石的形成是在减压和氧逸度增加的过程中形成, 即在 TiFe 合金从深部向浅部运移的过程中, 首先从中熔离出自然钛, 其后, 仍然处在高温状态的自然钛与其上升过程中遇到的硅酸盐矿物或熔体发生化学反应, 形成了柯石英、蓝晶石等共生矿物组合。因此认为罗布莎铬铁矿中的柯石英和蓝晶石共生组合形成深度上限是 80~270 km, 并且深度随形成温度升高还会增大 (Zhang *et al.*, 1996), 而 TiFe 合金的来源深度

自然 Ti 的边可能正是这种反应的结果。以上的反应属于矿物内部的熔融和成分的分。形成于自然钛层圈之外的 TiSi 合金层以及柯石英和蓝晶石等含 Si 和 O 矿物的混合带, 则可能是边部的自然 Ti 与相邻硅酸盐矿物或熔体发生化学反应的结果, 在含

表 1 罗布莎豆荚状铬铁矿中 TiFe 合金及伴生矿物成分分析

Table 1 Composition of TiFe alloy and associated minerals in Luobusha podiform chromitite

矿物	柯石英			蓝晶石			钛硅氧化物				未知矿物		
样点号	3-1*	3-2*	3-4*	3-6*	3-8*	3-7*	3-20	3-21	3-26	3-27	3-28	3-29	3-30
SiO ₂ ①	101.61	100.61	99.72	38.17	36.89	35.04			34.51	33.80			
Al ₂ O ₃				61.49	60.1	54.11				0.41			
TiO ₂				1.98	2.06	11.64			65.49	65.78			
O							39.94	39.32			55.66	54.18	56.03
Si							5.65	10.89			24.41	28.69	23.66
Al							1.94	1.52			5.61	4.79	5.92
Na								0.57			2.77	1.95	2.6
Mg							0.61	0.51			3.49	3.32	3.34
K											2.48	1.64	2.43
Ca											0.39	0.34	0.55
Ti							51.86	46.8			5.19	5.09	5.48
Fe								0.39					
合计	101.61	100.61	99.72	101.64	99.05	100.79	100	100	100	99.99	100	100	100.01
O②							64.38	62.51	66.67	66.63	69.56	68.23	69.98
Si	100	100	100	50.30	49.95	46.30	5.19	9.86	13.73	13.47	17.38	20.58	16.83
Al				47.75	47.96	42.14	1.85	1.43		0.19	4.15	3.58	4.38
Na								0.63			2.41	1.71	2.26
Mg							0.65	0.54			2.87	2.75	2.75
K											1.27	0.84	1.24
Ca											0.19	0.17	0.27
Ti				1.96	2.10	11.57	27.92	24.85	19.6	19.71	2.17	2.14	2.29
Fe								0.18					
平均 分子式	SiO ₂			Al _{1.9} SiO ₅		Al _{1.7} Ti _{0.2} Si _{0.9} O ₅	Si _{0.2} Ti _{0.8} O ₂		Si _{0.4} Ti _{0.6} O ₂				
矿物	钛硅合金			自然钛				钛铁合金					
样点号	3-14	3-15	3-16	3-24	3-25	3-17*	3-18*	3-12*	3-22	3-23	3-9*	3-10*	3-11*
Si①	19.93	18.87	17.18	0.29	0.2	0.03	0.04	0.13	0.7	0.6	2.22	2.43	0.49
Al						0.03	0.02		0.47	0.63			
Ti	77.51	78.22	80.19	95.99	95.49	97.43	97.64	93.96	51.14	53.41	58.87	57.64	61.05
Fe	2.56	2.9	2.63	3.05	3.49	0.59	0.5	1.05	44.95	42.63	38.81	38.4	39.89
Cu				0.47	0.26				0.56	0.57	0.01	0.02	0.03
Zn				0	0.31				0.1	0.39			
合计	100	99.99	100	99.8	99.75	98.08	98.2	95.14	97.92	98.23	99.91	98.49	101.46
Si②	29.9	28.51	26.23	0.5	0.34	0.06	0.07	0.22	1.28	1.08	3.95	4.37	0.87
Al						0.05	0.04		0.89	1.18			
Ti	68.17	69.29	71.76	96.35	96.02	99.38	99.46	98.18	54.46	56.66	61.35	60.85	63.43
Fe	1.93	2.2	2.01	2.63	3.01	0.52	0.44	0.94	41.05	38.79	34.69	34.76	35.55
Cu				0.35	0.2				0.45	0.45	0.01	0.01	0.02
Zn					0.23				0.07	0.31			
平均 分子式	Ti _{6.9} Fe _{0.2} Si _{2.8}			Ti				Ti _{5.5} Fe _{3.9} Si _{0.1} Al _{0.1}			Ti _{6.2} Fe _{3.4} Si _{0.3}		

表中的①为 $w_B/\%$, ②为 $n_B/\%$; *, 为电子探针分析数据, 其余为能谱分析数据; *. Analyzed by WDS-EPMA, rest by EDS-SEM.

相对更大。

如果柯石英和蓝晶石是在上升过程中形成, 那么, 有否可能柯石英是由形成压力更高的其多型矿物斯石英转变而成? 我们认为这种可能性完全存在。如果是这样的话, 与自然钛反应的硅酸岩有可能首先形成斯石英, 并且蓝晶石也可以由斯石英结合

刚玉(Al₂O₃)转变而成(Schmidt *et al.*, 1997)。一个证据是同一样品中已发现硅金红石(Ti_{0.82}Si_{0.18})O₂, 并认为其是一种超高压矿物(杨经绥等, 2002a)。硅金红石的发现表明存在 TiO₂ 被 SiO₂ 类质同像替换现象。由于(Ti_{0.82}Si_{0.18})O₂ 为金红石结构, 认为其中Si同Ti一样, 具 VI 配位(^{VI}Si)。根据

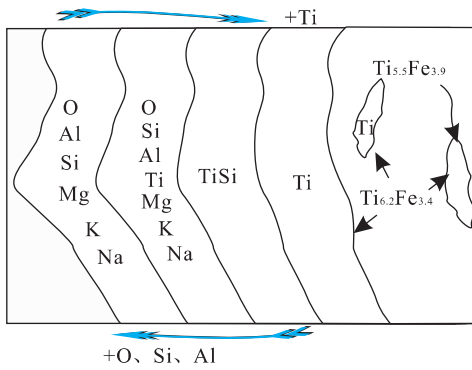


图 5 TiFe 合金在减压及与硅酸盐的化学反应过程中成分的变化

Fig. 5 Element migration diagram during chemical reaction between native Ti and silicate

实验,只有在高压下才出现^[VI]Si。如顽火辉石(Mg-SiO₃)转变成 γ -Mg₂SiO₄尖晶石+斯石英^[VI](Si)的温压条件为17 GPa(~510 km)和1 000 °C(Liu, 1974, 1975; Stishov and Popova, 1961)。斯石英(SiO₂具^[VI]Si)形成在至少9 GPa压力下(Knittle *et al.*, 1989),因而含斯石英组分的金红石矿物也应具有相应压力较高的形成条件。本样品中柯石英和蓝晶石之间也出现硅金红石矿物,但由于颗粒过小,结构尚无法获得。因此,对斯石英的存在,目前只能说是存在可能性,是一种间接推断,其他相关的值得引起重视的现象还包括在罗布莎铬铁矿中发现过八面体硅酸盐晶体假象(杨凤英等,1981;易隶文,1987)、FexSiy系列矿物、金刚石、MgO、FeO和SiO₂相伴生(白文吉等,2000,2001a)。根据实验,这些物质被认为可能来自过渡带或下地幔(Knittle, *et al.*, 1989; Goarant, *et al.*, 1992)。

总的来看,西藏蛇绿岩形成时的地幔活动不同于通常意义上的软流圈活动,而可能源自更深部。洋中脊通常为地幔物质对流的上升区,该区如果存在来自下地幔甚至核幔边界的超地幔柱,在其上升过程中就有可能裹挟来自深部源区的保留在铬铁矿中的矿物,并在浅部地幔岩中保留下来。

国土资源部郑州矿产综合利用研究所、北京矿冶研究总院、中国地质大学(北京)电子探针室和中国地质科学院地质研究所大陆动力学重点实验室协助完成选矿和样品测试工作,在此表示衷心感谢。

References

Bai, W. J., Fang, Q. S., Zhang, Z. M., *et al.*, 2001a. Crystal

structure of forsterite from podiform chromite in Luobusha ophiolite of Tibet and its implications. *Acta Petrol. Mineral.*, 20(1):1-9 (in Chinese with English abstract).

Bai, W. J., Yang, J. S., Fang, Q. S., *et al.*, 2001b. Study on a storehouse of ultrahigh pressure mantle minerals—podiform chromite deposits. *Earth Sci. Front.*, 8(3):111-121 (in Chinese with English abstract).

Bai, W. J., Zhou, M. F., Fang, Q. S., 2000. Origin of podiform chromites, diamonds and associated mineral assemblage in the Luobusha ophiolite, Tibet. *Seismological Press, Beijing*, 1-98 (in Chinese).

Bai, W. J., Zhou, M. F., Robinson, P. T., *et al.*, 1993. Possible diamond-bearing mantle peridotites and chromites in the Luobusha and Dongqiao ophiolites, Tibet. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30:1650-1659.

Belousova, E. A., Griffin, W. L., Pearson, N. J., 1988. Trace element composition and cathodoluminescence properties of southern African kimberlitic zircons. *Mineral. Mag.*, 62(3):355-366.

Cao, E. T. C., Shoemaker, E. M., Madsen, B. M., 1960. First natural occurrence of coesite. *Science*, 132:220-221.

Chopin, C., 1984. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the western Alps: A first record and some consequences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86:107-110.

Cong, B. L., 1995. Ultrahigh pressure metamorphic rocks in China. *Episodes*, 18:91-94.

Drury, M. R., Gerald, J. D. F., 1998. Insights from laboratory studies of deformation and phase transition in the Earth's mantle. In: Ian J., ed., *Mantle geology*. Cambridge University, 503-559.

Fang, Q. S., Bai, W. J., 1981. Discovery of Alpine-type diamond-bearing ultrabasic inclusions in Tibet. *Geol. Review*, 45(5):447-455 (in Chinese with English abstract).

Goarant, F., Guyot, F., Peyronneau, J., *et al.*, 1992. High-pressure and high temperature reaction between silicates and liquid iron alloys, in the diamond anvil cell, studied by analytical electron microscopy. *J. Geophys. Res.*, 97:4477-4487.

Hazen, R. M., Finger, L. W., 1979. Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure. *Amer. Mineral.*, 64:196-201.

Kawada, K., 1977. The system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ at high pressure and temperature and Earth's interior. Ph. D. Thesis, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan.

Knittle, E., Jeanloz, R., 1989. Simulating the core-mantle

- boundary: An experimental study of high-pressure reaction between silicates and liquid iron. *Geophys. Res. Lett.*, 16:609—612.
- Knittle, E., Jeanloz, R., 1991. Earth's core-mantle boundary: Results of experiments at high pressures and temperature. *Science*, 25:1438—1443.
- Liou, J. G., Wang, Q., Zhai, M., et al., 1995. Ultrahigh-pressure metamorphic rocks and their associated lithologies from the Dabie mountains, Central China: A field symposium. *Chinese Science Bulletin*, 40:1—71.
- Liou, J. G., Zhang, R. Y., 1996. Occurrence of intergranular coesite in Sulu ultrahigh-pressure rocks from China: Implications for fluid activity during exhumation. *Amer. Mineral.*, 81:1217—1221.
- Liu, L. G., Bassett, W. A., Takahashi, T., 1974. Effect of pressure on the lattice parameter of stishovite. *J. Geophys. Res.*, 79:1160—1164.
- Liu, L., 1975. Post-oxide phases of forsterite and enstatite. *Geophys. Res. Lett.*, (2):417—419.
- Liu, F. L., Xu, Z. Q., Liou, J. G., et al., 2002. Ultrahigh-pressure mineral inclusions in zircons from gneissic core samples of the Chinese Continental Scientific Drilling Site in eastern China. *Eur. J. Mineral.*, 14:499—512.
- Malpas, J., Zhou, M. F., Robinson, P. T., et al., 2003. Geochemical and geochronological constraints on the origin and emplacement of the Yarlung-Zangbo ophiolites, southern Tibet. In: Dilek, Y., Robinson, P. T., eds., *Ophiolites in Earth history. Geological Society of London Special Publications*, 218:191—206.
- Meyer, H. O. A., Mccallum, M. E., 1986. Mineral inclusion in diamonds from the Sloan kimberlites. *Colorado J. Geol.*, 94:600—612.
- Moore, G. O., Gurney, J. J., 1985. Pyroxene solid solution in garnets included in diamond. *Nature*, 335:784—789.
- O'Brien, P. J., Zotv, N., Law, R., et al., 2001. Coesite in Himalayan eclogite and implications for models of India-Asia collision. *Geology*, 29:435—438.
- Ogasawara, Y., Fukasawa, K., Maruyama, S., 2002. Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan. *Amer. Mineral.*, 87(4):454—461.
- Schmidt, M., W., Stefano, P., Paola, C., et al., 1997. High-pressure behavior of kyanite: Decomposition of kyanite into stishovite and corundum. *Amer. Mineral.*, 82:460—466.
- Smith, D. C., 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caldonides and its implications for geodynamics. *Nature*, 310:641—644.
- Smyth, J. R., Hazen, R. M., 1973. The crystal structure and hortonolite at several temperatures up to 900 °C. *Amer. Mineral.*, 58:588—593.
- Sobolev, N. V., Snyder, G. A., Yefimova, E. S., et al., 1999. Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamond. *Intern. Geol. Rev.*, 41:129—140.
- Sobolev, N. V., Fursenko, B. A., Goyainov, S. V., et al., 2000. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 97:11875—11879.
- Sobolev, N. V., Shatsky, V. S., 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: A new environment for diamond formation. *Nature*, 343:742—746.
- Sobolev, N. V., Shatsky, V. S., Valilov, M. A., 1992. Inclusions of diamond, coesite and co-existing minerals in zircons and garnet from metamorphic rocks of Kokchetav massif (northern Kazakhstan, USSR). *Proc. 29th Int. Geol. Congr.*, 2599.
- Stishov, S. M., Popova, S. V., 1961. New dense polymorphic modification of silica. *Geochemistry*, 10:837—839.
- Wan, X. Q., Luba, F. J., Massimo, S., 2002. Cretaceous and Paleogene boundary strata in southern Tibet and their implication for the India-Eurasia collision. *Lethaia*, 35:131—145.
- Wang, H. S., Bai, W. J., Wang, B. X., et al., 1983. The chromite in China and its origin. Science Press, Beijing, 1—248 (in Chinese).
- Wang, X. B., Bao, P. S., Deng, W. M., et al., 1987. Xizang (Tibet) ophiolites. Geological Publishing House, Beijing, 336 (in Chinese).
- Wang, X. M., Liou, J. G., Mao, H. G., 1989. Coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China. *Geology*, 17:1085—1088.
- Xiao, X. C., 1984. The Xigaze ophiolite of southern Xizang (Tibet) and its relevant tectonic problems. In: Li, G. Q., Mercier, J. L., eds., *The review about Himalaya between France and China*. Geological Publishing House, Beijing, 143—163 (in Chinese).
- Xu, Z. Q., 1987. Etude tectonique et microtectonique de la chaîne paleozoïque et triasique des Qinlings (Chine). *Academie de Montpellier Université des Sciences et Techniques du Languedoc*, 96—98.
- Yagi, T., Akimoto, S., 1976. Direct determination of coesite-stishovite transition by in situ X-ray measurements. *Tectonophysics*, 35:259—270.
- Yang, F. Y., Kang, Z. Q., Liu, S. C., 1981. New octahedral

- pseudomorphs of lizardite and its origin. *Acta Min. Sin.*, 1:52—54 (in Chinese with English abstract).
- Yang, J. S., Bai, W. J., Fang, Q. S., et al., 2002a. Silicon-rutile—An ultra-high pressure (UHP) mineral from an ophiolite. *Progr. Natur. Sci.*, 12(11): 1220—1222 (in Chinese).
- Yang, J. S., Song, S. G., Xu, Z. Q., et al., 2001. Discovery of coesite in the North Qaidam Early Paleozoic ultrahigh-pressure metamorphic belt, NW China. *Acta Geol. Sin.*, 75(2): 175—179 (in Chinese with English abstract).
- Yang, J. S., Xu, Z. Q., Wu, C. L., et al., 2002b. SHRIMP U-Pb dating on coesite-bearing zircon: Evidence for Indosinian ultrahigh-pressure metamorphism in Su-Lu, East China. *Acta Geol. Sin.*, 76(3): 354—372 (in Chinese with English abstract).
- Yi, L. W., 1987. Geological significance of studying pseudomorphous octahedral of serpentine and chlorite in ultramafic rocks. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 6(4): 374—380 (in Chinese with English abstract).
- Yu, S. C., Tung, S. F., Lee, J. S., et al., 2001. Structural and spectroscopic features of mantle-derived zircon crystals from Tibet. *W. Paci. Earth Sci.*, 1(1): 47—58.
- Zhang, A. D., Xie, X. L., Guo, L. H., et al., 1991. Predicting minerals in diamond exploration and related data base. Science Press, Beijing, 1—122 (in Chinese).
- Zhang, H. Y., Ba, D. Z., Guo, T. Y., et al., 1996. The Luobusha chromite in Qusong, Tibet. Xizang Publishing House, Lhasa (in Chinese).
- Zhang, J., Li, B., Utsumi, W., et al., 1996. In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition; Reversed phase boundary and kinetics. *Phys. Chem. Miner.*, 23: 1—10.
- Zhou, M. F., Robinson, P. T., Malpas, J., et al., 1996. Podiform chromitites in the Luobusha ophiolite (Southern Tibet): Implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.*, 37: 3—21.
- Zhou, S., Mo, X. X., Mahoney, J. J., et al., 2002. Geochronology and Nd and Pb isotope characteristics of gabbro dikes in the Luobusha ophiolite, Tibet. *Chinese Sci. Bull.*, 47: 143—146.

附中文参考文献

- 白文吉, 方青松, 张仲明, 等, 2001a. 西藏罗布萨蛇绿岩中豆荚状铬铁矿中镁橄榄石的晶体结构及其意义. *岩石矿物学杂志*, 20(1): 1—9.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等, 2001b. 寻找超高压地幔矿物的储存库——豆荚状铬铁矿. *地质学前沿*, 8(3): 111—121.
- 白文吉, 周美付, 方青松, 等, 2000. 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, 1—98.
- 方青松, 白文吉, 1981. 西藏首先发现金刚石的阿尔卑斯型岩体特征. *地质论评*, 45(5): 447—455.
- 王恒升, 白文吉, 王炳熙, 等, 1983. 中国铬铁矿及其成因. 北京: 科学出版社, 1—248.
- 王希斌, 鲍佩声, 邓万明, 等, 1987. 西藏蛇绿岩. 北京: 地质出版社, 336.
- 肖序常, 1984. 藏南日喀则蛇绿岩以及有关的大地构造问题. 见: 李光岑, 麦尔西叶, J. L., 中法喜马拉雅考察成果. 北京: 地质出版社, 143—163.
- 杨凤英, 康志勤, 刘淑春, 1981. 蛇纹石中八面体假象及其成因初步讨论. *矿物学报*, 1: 52—54.
- 杨经绥, 白文吉, 方青松, 等, 2002a. 蛇绿岩中的一种超高压矿物——硅金红石. *自然科学进展*, 12(11): 1220—1222.
- 杨经绥, 宋述光, 许志琴, 等, 2001. 柴达木盆地北缘早古生代高压—超高压变质带中发现典型超高压矿物——柯石英. *地质学报*, 75(2): 175—179.
- 杨经绥, 许志琴, 吴才来, 等, 2002b. 含柯石英锆石的 SHRIMP U—Pb 定年: 胶东印支期超高压变质作用的证据. *地质学报*, 76(3): 354—372.
- 易隶文, 1987. 研究超镁铁岩中八面体假象蛇纹石和绿泥石的地质意义. *岩石矿物学杂志*, 6(4): 374—380.
- 张安棣, 谢锡林, 郭立鹤, 等, 1991. 金刚石找矿指示矿物研究及数据库. 北京: 科学出版社, 1—122.
- 张浩勇, 巴登珠, 郭铁鹰, 等, 1996. 西藏自治区曲松县罗布萨铬铁矿研究. 拉萨: 西藏人民出版社.