

蛇纹石化橄榄岩的氧化-还原特征

王先彬¹, 卓胜广², 张明峰¹, 迟洪兴², 杨辉¹,
马向贤¹, 郑国东¹, 范桥辉¹, 孙则朋¹

1. 甘肃省油气资源研究重点实验室, 中国科学院 油气资源研究重点实验室, 兰州 730000;
2. 东北大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004

摘要: 蛇纹石化橄榄岩是温都尔庙蛇绿岩套中最为重要的岩石类型, 主要矿物组合为蛇纹石+碳酸盐矿物+磁铁矿+滑石。富 SiO₂ 流体的加入, 促使岩石进一步发生蛇纹石化作用而缺失水镁石。穆斯堡尔谱测量揭示了铁元素化学种的分布特征, 蛇纹石化程度与氧化-还原特征的相关性。蛇纹石化橄榄岩含铁总量和 Fe³⁺ 的分布与磁铁矿和蛇纹石密切相关, Fe³⁺ 以分布于蛇纹石中占优势。这对正确估算蛇纹石化过程中 H₂ 的生成量有十分重要的意义, 对估算俯冲带 Fe³⁺ 输入和评估原生地幔岩的蛇纹石化作用有重要参考价值。

关键词: 蛇纹石化橄榄岩; 穆斯堡尔谱; 蛇纹石化程度; 铁元素化学种; 氧化-还原条件

中图分类号: P588.12⁺5 文章编号: 1007-2802(2016)02-0231-08 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2016.02.004

Oxidation-Reduction Characteristics of the Serpentinized Peridotite

WANG Xian-bin^{1*}, ZHUO Sheng-guang², ZHANG Ming-feng¹, CHI Hong-xing²,
YANG Hui¹, MA Xiang-xian¹, ZHENG Guo-dong¹, FAN Qiao-hui¹, SUN Ze-peng¹

1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/ Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao Hebei 066004, China

Abstract: Serpentinized peridotite is one of the most important rocks in the Wenduermiao ophiolitesuite, which are mainly composed of serpentine, carbonates, magnetite, and talc. The input of the SiO₂-rich fluid will result in the lack of brucite due to the further serpentinization of peridotite. Mössbauer spectra analysis has revealed distribution features of chemical species of Fe and the relationship between serpentinization degrees and oxidization-reduction properties in this study. The results suggested that the total amount of Fe and the distribution of Fe³⁺ in serpentinized peridotite were closely related to magnetite and serpentine, especially Fe³⁺ was dominantly distributed in serpentine. These have very important significances for properly evaluating the amount of H₂ produced in the serpentinization process, and have important reference values for evaluating the input of Fe³⁺ in subduction zone as well as the serpentinization of the primary mantle rock.

Key words: Serpentinized peridotite; Mössbauer spectra; Serpentinization degree; Fe species; oxidization-reduction condition

超基性岩矿物在水存在的地幔高温、高压条件下, 具有很高的热力学稳定性 (McCollom and Shock, 1998)。在近地表低温环境与水反应则变得不稳定。蛇纹石化作用是指下洋壳和上地幔超基性岩的蚀变过程。这些岩石富含橄榄石和辉石矿物, 在低温、高 pH 条件下, 发生流体-岩石相互作用, 导

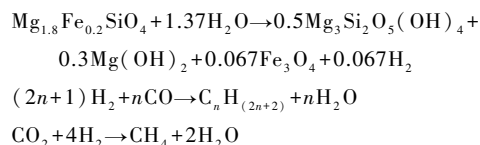
致橄榄石和辉石中的 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺, 同时释放氢 (H₂)。反应产物以蛇纹石矿物组合、磁铁矿和水镁石或滑石为主。副矿物有铬铁矿、铁镍硫化物和天然金属合金 (如铁镍矿)。在还原条件下, H₂ 和 CO₂ 通过费-托聚合反应 (FTT) 生成 CH₄ 和其他烷烃化合物 (Proskurowski *et al.*, 2008; McCollom

收稿日期: 2015-12-07 收到, 2015-12-31 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41103022, 41272146, 41272146)

第一作者简介: 王先彬 (1941-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 气体地球化学. E-mail: xbwang@lzb.ac.cn.

et al., 2010; McCollom and Seewald, 2013)。反应方程如下:



蛇纹石化反应产生的还原条件和高浓度 H_2 , 是合成有机化合物的最佳热力学条件。诸多学者研究了蛇纹石化非生物成因烷烃的形成机制和相关地质、地球化学条件 (Proskurowski *et al.*, 2008; Fiebig *et al.*, 2009; Konna *et al.*, 2009; McCollom and Bach, 2009; Jones *et al.*, 2010; Müntener, 2010)。蛇纹岩中存在 Ni-Fe 合金、低硫逸度硫化物和贫磁铁矿, 所揭示的还原条件, 有助于 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 发生费-托反应 (FTT), 聚合生成 CH_4 以及其他有机化合物 (McCollom and Seewald, 2007; Proskurowski *et al.*, 2008; McCollom, 2013)。

纯橄榄岩和斜辉橄榄岩化学组成的热力学反应模型、电子探针分析、磁化强度和 Mössbauer 谱测量结果, 揭示了蛇纹石化期间, 矿物组成的独特分布特征。首先在橄榄石界面生成水镁石, 次后生成蛇纹石+水镁石+磁铁矿, 终极产物则为蛇纹石+磁铁矿。一般而言, 变质过程中 Mg-Fe^{2+} 的置换作用, 伴随着 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ 的转换, 而发生氧化作用。Mössbauer 谱揭示了磁铁矿含量与蛇纹石化程度的正相关性。部分蛇纹石化岩石贫磁铁矿, 顺磁矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值为 0.30~0.48。而近于完全蛇纹石化岩石富磁铁矿, 顺磁相的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值为 0.53~0.68 (Klein *et al.*, 2009b)。

本文试图通过研究蛇纹石化橄榄岩的 Mössbauer 谱磁性特征, 探讨样品的蛇纹石化程度、铁化学种组成和氧化-还原特征, 以及 Fe^{3+} 在矿物中的分布对估算 H_2 生成量的影响。

1 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩基础特征

蛇纹石化期间, 铁在蚀变矿物产物中的分布特征和产物的稳定性受热力学作用制约 (McCollom and Bach, 2009; McCollom and Seewald, 2013)。磁铁矿和分子氢的产生率与蛇纹石化温度和橄榄石中 Fe-Mg 的晶格扩散作用有关 (Evans, 2008)。橄榄石中的 Fe^{2+} 在蛇纹石化过程中, 将被水氧化为 Fe^{3+} , 生成次生磁铁矿和蛇纹石。该过程受全岩化学组成、温度、流体和岩石比例等诸多因素的影响。蛇纹石矿物和磁铁矿之间 Fe 的分配随着蛇纹石化程度而变化。蛇纹石化初始阶, Fe 进入到了富铁的

蛇纹石矿物 (高达 6% FeO) 和水镁石中, 磁铁矿的量较少。富铁的蛇纹石和水镁石不稳定。蛇纹石化程度较高时, 形成了贫铁的蛇纹石和水镁石 (2%~3% FeO), 磁铁矿的量增加。水镁石在 SiO_2 富集时变得不稳定, 流体中高 SiO_2 含量将会导致含铁水镁石, 进一步反应形成蛇纹石和磁铁矿 (余星等, 2011)。

碳酸盐化作用对蛇纹石化速率也会产生显著影响。200℃ 和 30 MPa 蛇纹石化实验表明, 过饱和碳酸盐流体中 Fe^{2+} 离子将迅速地进入到碳酸盐固体相中, 而不是被氧化形成磁铁矿, 从而导致 H_2 和 CH_4 的产率减小 (Jones *et al.*, 2010)。温度低于 250℃ 时, 橄榄石的碳酸盐化作用至少要比蛇纹石化速率快一个量级。这意味着水热溶液中分子氢和 CH_4 产生速率低于纯水 (Kelley and Fröh-Green, 1999; Müntener, 2010)。野外观察、实验研究和理论计算的结合, 研究碳酸盐化作用和水化作用, 将有助于确定蛇纹石化作用的温度、压力、氧化-还原条件和各种流体组成, 以及蛇纹石化作用速率和碳酸盐化过程。

蛇纹石化橄榄岩是温都尔庙蛇绿岩套中最为重要的岩石类型, 其地幔原岩以二辉橄榄岩和方辉橄榄岩为主。经受强烈蛇纹石化作用, 主要矿物组成为蛇纹石+碳酸盐矿物+磁铁矿+滑石。富 SiO_2 流体的加入, 促使样品进一步发生蛇纹石化作用而缺失水镁石。岩石地球化学研究 (表 1) 表明, 温都尔庙变质橄榄岩中 MgO 含量高于原始地幔, 易熔组分 CaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等亏损且与 $\text{Mg}^\#$ 值呈负相关关系, 这些特点表明研究区地幔橄榄岩是一套亏损程度较高的原始地幔熔融残留体 (梅盛旺等, 2016)。 $\text{Mg}^\#$ 值反映了岩石中, 镁铁之间的比例, 该值跟原始岩浆的成分 (源区+部分熔融程度) 和岩浆演化程度有关 (Evans, 2008)。 $\text{Mg}^\#$ 值通常用于镁铁质岩石, 粗略指示地幔岩石的部分熔融程度, 高 $\text{Mg}^\#$ 值的地幔橄榄岩可能经历了更高程度的部分熔融, 为 92~93, 而原始地幔的 $\text{Mg}^\#$ 值较低 (88~89)。

2 样品与测试方法

研究样品包括: 内蒙古温都尔庙蛇纹石化橄榄岩, MC-21-01、MC-21-02、MXB-1、MXB-2 (岩心样) 和 MD-09-04 (露头样); 甘肃蛇纹石化橄榄岩, YC-007、YC-008、YC-0011、YC-0012 (露头样); MXB-3 (洋底玄武岩) 和 MD-09-03 大理岩。

分析仪器为德国 Wissel 公司生产的 Bench-

表1 温都尔庙蛇绿岩蛇纹石化橄榄岩主元素数据

Table 1 Major element data of the serpentinized peridotite from the Wenduermiao ophiolite (%)

样品	MC-21-1	MC-21-2	MC-22	MC-27	MC-28	MC-29	MC-30	MC-31	MC-32	NDX-18
SiO ₂	39.59	40.08	41.15	38.95	41.50	39.64	41.18	41.09	41.09	41.70
Al ₂ O ₃	2.84	1.29	2.31	4.16	2.37	4.43	1.23	2.95	1.66	1.84
CaO	2.68	3.69	2.65	3.07	3.38	2.71	2.47	3.70	2.64	2.50
Fe ₂ O ₃	10.31	9.08	8.37	11.39	9.22	9.41	12.09	7.34	10.21	10.35
FeO	3.13	2.41	2.36	4.44	5.19	4.00	1.13	3.90	2.77	1.36
MgO	41.13	43.13	42.92	37.65	38.10	39.66	41.78	40.82	41.51	42.11
LOI	11.75	13.21	12.19	10.97	12.59	12.40	12.49	13.54	11.95	12.06
Mg [#]	0.91	0.92	0.93	0.88	0.88	0.90	0.92	0.91	0.91	0.93
ΣFe	13.44	11.49	10.73	15.83	14.41	13.41	13.22	11.24	12.98	11.71
Fe ₂ O ₃ /FeO	3.29	3.77	3.55	2.57	1.78	2.35	10.70	1.88	3.69	7.61
Fe ³⁺ /ΣFe	0.767	0.790	0.780	0.720	0.640	0.702	0.915	0.653	0.787	0.884

注：数据摘自梅盛旺等(2016)。

MB500 型穆斯鲍尔光谱议。其放射源为⁵⁷Co,强度 0.927GBq。样品测试均在室温(~ 293K) 条件下进行。

3 分析结果

测定了不同地区、不同类型样品的穆斯堡尔谱(表 2、表 3)。所测得的铁的化学种包括:顺磁性高价铁(para-Fe³⁺),顺磁性低价铁(para-Fe²⁺),黄铁矿铁(pyr-Fe²⁺)和磁铁矿 A 组 Fe³⁺(mag-Fe³⁺),磁铁

矿 B 组(Fe²⁺和 Fe³⁺混合谱),以及磁黄铁矿、磁赤铁矿、海洋玄武岩和大理岩的穆斯堡尔谱数据。各矿物中铁物种的铁价态变化可简述如下:大理岩不含铁,海洋玄武岩仅含 Fe²⁺。黄铁矿 FeS₂(Fe²⁺)→磁铁矿 Fe₃O₄(Fe²⁺,Fe³⁺)→磁黄铁矿 Fe_xS(Fe²⁺,Fe³⁺)→磁赤铁矿 γ-Fe₂O₃(Fe³⁺)。

3.1 温度尔庙蛇纹石化橄榄岩

表 2 中样品总铁含量较大,范围为 1697.6×10⁻⁶~2161.6×10⁻⁶(MXB-1,MXB-2 未测定)。MC-21-01

表2 温都尔庙蛇纹石化橄榄岩穆斯鲍尔谱测定数据

Table 2 The data of Mössbauer spectra of the serpentinized peridotite from the Wenduermiao ophiolite

样品	总铁含量/×10 ⁻⁶	样品 ID	相对含量/%	IS/(mm/s)	QS/(mm/s)	HW/(mm/s)	Hi/T	注
MC-21-01	1810.2	para-Fe ³⁺	31.04	0.250±0.011	0.701±0.019	0.326±0.014		磁铁矿
		para-Fe ²⁺	15.02	1.238±0.007	2.539±0.015	0.163±0.010		
		mag-Fe ³⁺ (A)	16.69	0.262±0.013	-0.007±0.026	0.133±0.038	49.41±0.12	
		mag-Fe ²⁺ ·Fe ³⁺ (B)	37.25(Fe ²⁺)	0.694±0.014	-0.079±0.026	0.239±0.024	45.95±0.02	
MC-21-02	2161.6	para-Fe ³⁺	11.47	0.251±0.023	0.713±0.052	0.405±0.035		磁铁矿
		para-Fe ²⁺	4.44	1.251±0.016	2.520±0.041	0.181±0.026		
		mag-Fe ³⁺ (A)	26.89	0.284±0.005	-0.013±0.009	0.155±0.007	49.22±0.03	
		mag-Fe ²⁺ ·Fe ³⁺ (B)	57.20(Fe ²⁺)	0.670±0.004	-0.013±0.008	0.190±0.008	45.96±0.02	
和	1697.6	para-Fe ³⁺	61.97	0.291±0.044	0.700±0.004	0.416±0.064		
		para-Fe ²⁺	38.03	1.121±0.013	2.610±0.029	0.197±0.027		
MXB-1	/	para-Fe ³⁺	19.86	0.228±0.010	0.644±0.022	0.348±0.019		磁铁矿
		para-Fe ²⁺	5.93	1.230±0.011	2.515±0.023	0.160±0.017		
		mag-Fe ³⁺ (A)	28.92	0.282±0.014	-0.009±0.011	0.140±0.019	49.279±0.068	
		mag-Fe ²⁺ ·Fe ³⁺ (B)	48.29(Fe ²⁺)	0.655±0.008	0.013±0.010	0.193±0.009	46.196±0.063	
MXB-2	/	para-Fe ³⁺	26.21	0.282±0.018	0.572±0.037	0.329±0.013		磁赤铁矿
		para-Fe ²⁺	6.96	1.225±0.064	2.537±0.136	0.170±0.022		
		maghemite	66.83	0.319±0.007	-0.034±0.011	0.287±0.017	50.001±0.049	

注:para-Fe³⁺为顺磁性高价铁,para-Fe²⁺为顺磁性低价铁;pyr-Fe²⁺为黄铁矿;mag-Fe³⁺为磁性的三价铁;对于磁铁矿,有两组六线谱,A组是三价铁,在四面体上;B组是二价和三价的混合谱,在八面体上。穆斯鲍尔参数分别为:IS-同质异能移动(Isomer Shift);QS-四极移动(漂移)(Quadruple Splitting);HW-半线宽(Half-Width)。解谱软件:WinNoroms-for-Igor,各种形态铁的百分含量通过峰面积得出。

表 3 甘肃蛇纹石化橄榄岩和海洋玄武岩穆斯鲍尔谱测定数据

Table 3 The data of Mössbauer spectra of the serpentinized peridotite in Gansu and the ocean basalt

样品	总铁含量/ $\times 10^{-6}$	样品 ID	相对含量/%	IS/(mm/s)	QS/(mm/s)	HW/(mm/s)	Hi/T	注
YC-007	141.2	para-Fe ³⁺	23.20	0.401±0.007	0.671±0.012	0.273±0.009		
		para-Fe ²⁺	76.80	1.110±0.001	2.645±0.002	0.181±0.002		
YC-008	1454.1	para-Fe ²⁺	11.97	1.136±0.003	2.821±0.005	0.210±0.004		
		pyr-Fe ²⁺	17.09	0.310±0.002	0.590±0.003	0.198±0.002		黄铁矿
		Pyrrhotite	34.17	0.699±0.018	0.187±0.030	0.622±0.022	28.20±0.11	磁黄铁矿
		mag-Fe ³⁺ (A)	16.17	0.271±0.003	0.001±0.007	0.140±0.005	49.18±0.02	
		mag-Fe ²⁺ · Fe ³⁺ (B)	20.60(Fe ²⁺)	0.667±0.003	-0.034±0.008	0.172±0.006	45.95±0.02	磁铁矿
YC-011	272.8	para-Fe ³⁺	9.81	0.300±0.000	0.700±0.000	0.320±0.066		
		para-Fe ²⁺	90.19	1.141±0.002	2.672±0.003	0.186±0.003		
YC-012	97.0	para-Fe ³⁺	6.82	0.404±0.013	0.637±0.021	0.247±0.017		
		mag-Fe ³⁺	27.41	0.385±0.012	-0.225±0.024	0.298±0.022	50.96±0.08	磁赤铁矿
		para-Fe ²⁺	65.77	1.113±0.001	2.646±0.001	0.163±0.001		
MXB-3	/	para-Fe ²⁺	10.33	1.176±0.002	3.047±0.009	0.103±0.007		
		para-Fe ²⁺	35.27	1.115±0.001	2.794±0.007	0.194±0.004		洋底玄武岩
		para-Fe ²⁺	25.69	1.001±0.002	0.675±0.004	0.283±0.004		
		para-Fe ²⁺	28.71	1.119±0.001	2.039±0.005	0.233±0.005		
MD-09-03			不含铁					大理岩

的 para-Fe²⁺ + mag-Fe²⁺ · Fe³⁺ (B) 的相对含量为 52.27% ; para-Fe³⁺ + mag-Fe³⁺ (A) 的相对含量为 47.73%。MC-21-02 的 para-Fe²⁺ + mag-Fe²⁺ · Fe³⁺ (B) 的相对含量为 61.60% ; para-Fe³⁺ + mag-Fe³⁺ (A) 的相对含量为 38.36%。MD-09-04 不含磁铁矿, para-Fe²⁺ 的相对含量为 38.03%, para-Fe³⁺ 为 61.97%。MXB-1 的 para-Fe²⁺ + mag-Fe²⁺ · Fe³⁺ (B) 的相对含量为 54.22% ; para-Fe³⁺ + mag-Fe³⁺ (A) 的相对含量为 48.78%。MXB-2 含磁赤铁矿, para-Fe²⁺ 的含量浓度为 6.96%, para-Fe³⁺ + γ-Fe₂O₃ 的相对含量为 93.03%, 在这些样品中具有最高的 Fe³⁺ 含量, 显示了强烈的氧化性。

3.2 甘肃蛇纹石化橄榄岩和海洋玄武岩

表 3 中样品总铁含量 YC-008 为 1454.1×10⁻⁶, YC-012、YC-007、YC-011 总铁含量为 (97.0~272.8) ×10⁻⁶, MXB-3 和 MD-09-03 未测定。YC-007 的 para-Fe²⁺ 的相对含量为 76.80%, para-Fe³⁺ 的相对含量为 23.20%。YC-008 含有黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿, para-Fe²⁺ + pyr-Fe²⁺ + Fe_xS-Fe²⁺ + mag-Fe²⁺ · Fe³⁺ (B) 的相对含量为 83.83%, mag-Fe³⁺ (A) 为 16.17%。YC-011 para-Fe²⁺ 的相对含量为 90.19%, para-Fe³⁺ 为 9.81%。YC-012 含有磁赤铁矿, para-Fe²⁺ 的相对含量为 65.77%, para-Fe³⁺ + mag-Fe³⁺ 的相对含量为 34.23%。MXB-3 和 MD-09-03 分别为海洋玄武岩和大理岩, 前者仅含 para-Fe²⁺, 后者不

含铁。

4 讨论

4.1 不同蛇纹石化程度橄榄岩的穆斯鲍尔图谱

低温条件下,地幔橄榄岩蛇纹石化所诱发的氧化-还原条件变化,对生成分子氢和继之而发生的费-托聚合反应生成烷烃,起着至关重要的制约作用。分子氢和烷烃为化能自养微生物提供了生存所需的能量和物质(Wang *et al.*, 2014)。研究原生橄榄岩蛇纹石化过程中铁元素化学种价态的演化,对研究生命起源和演化有重要科学意义。

穆斯堡尔谱学作为一种特别有用分析工具,在地质学领域得到广泛的应用,用以鉴别含铁样品的铁化学种组成(郑国东等, 2006; 郑国东, 2008; Klein *et al.*, 2009b; Liu *et al.*, 2010)。穆斯鲍尔图谱揭示了蛇纹石化程度橄榄岩中铁元素化学种的分布特征。

图 1 为大理岩和海洋玄武岩的穆斯鲍尔图谱。大理岩(MD-09-03)不含铁,其谱线仅为背景噪音。海洋玄武岩(MXB-3)仅含有原始岩石中的 Fe²⁺,简单而呈双峰分布。

图 2 显示了高度蛇纹石化橄榄岩的复杂穆斯鲍尔图谱线。其中, MXB-1 的 Fe²⁺ 相对浓度为 54.22%,显示了弱还原性; MXB-2 的 Fe²⁺ 相对含量为 6.96%,该样品含磁赤铁矿,显示了极低的还原

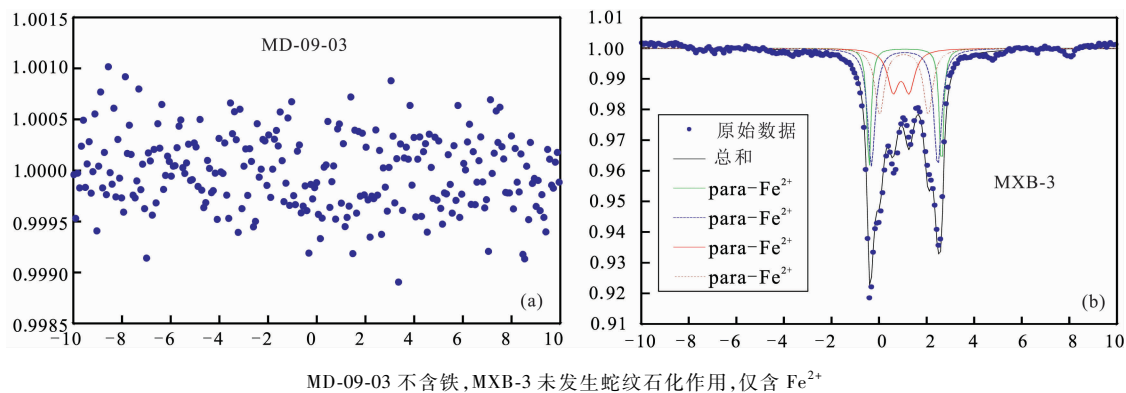
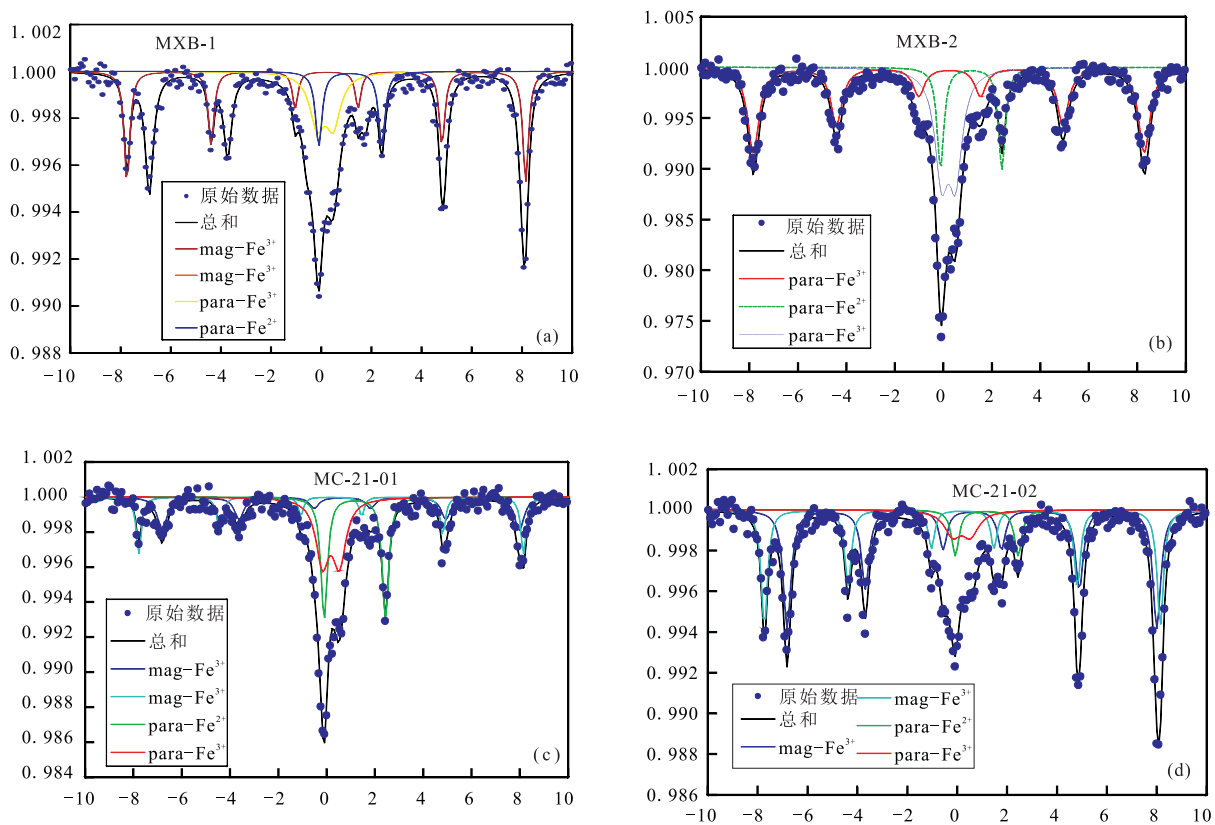


图1 大理岩(MD-09-03)和海洋玄武岩(MXB-3)穆斯鲍尔谱

Fig.1 Mössbauer spectra of the marble(MD-09-03) and the ocean basalt(MXB-3)



强烈的蛇纹石化作用促进了铁元素化学种的转换,显示了强烈的氧化性特征

图2 蛇纹石化橄榄岩(MXB-1, MXB-2, MC-21-01, MC-21-02)穆斯鲍尔谱

Fig.2 Mössbauer spectra of the serpentinized peridotite(MXB-1, MXB-2, MC-21-01, MC-21-02)

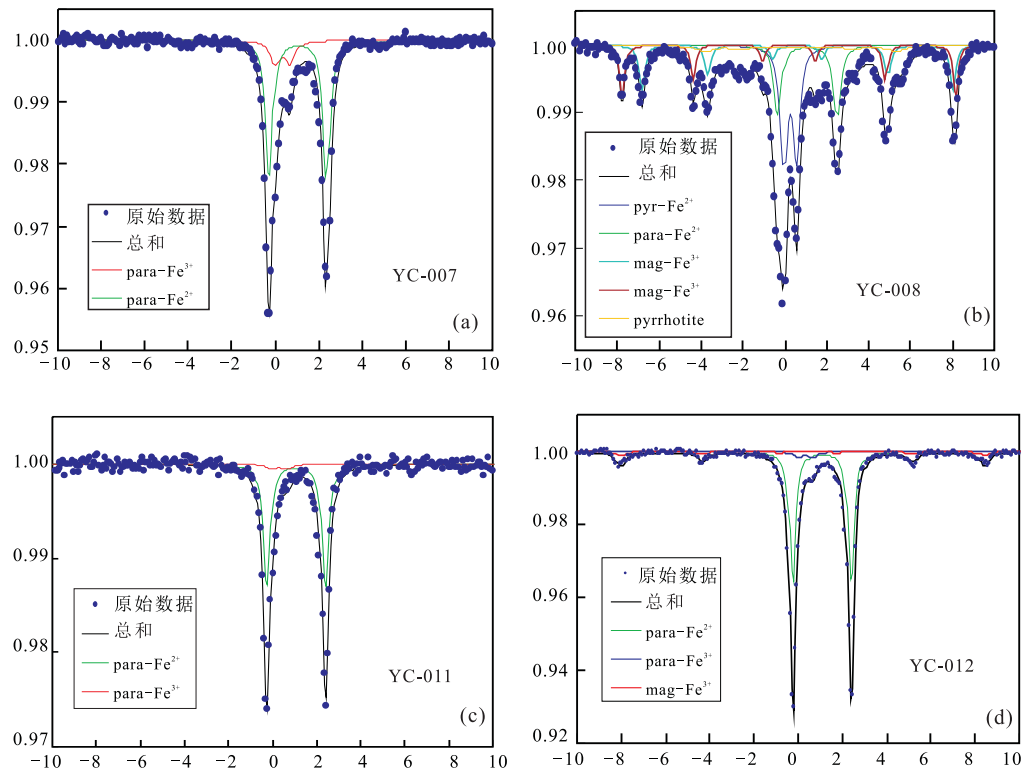
性;MC-21-01 的 Fe^{2+} 相对含量为 52.27%, 具微弱的还原性;MC-21-02 的 Fe^{2+} 相对浓度为 61.60%, 具较强的还原性。

图3 蛇纹石化橄榄岩样品的穆斯鲍尔谱线十分简单。其中, YC-007 的 Fe^{2+} 相对含量为 76.80%; YC-011 的 Fe^{2+} 相对含量为 90.19%; YC-012 的 Fe^{2+} 相对含量为 65.77%, 该样品含磁赤铁矿。YC-008 含有黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿, 穆斯鲍尔谱线十分复杂, Fe^{2+} 相对含量为 83.83%。4 个样品中 YC-011 的还原性为最强。

穆斯鲍尔谱测量揭示了原始岩石蛇纹石化程度与其氧化-还原特征的相关性。高度蛇纹石化的橄榄岩样品, 具强烈的氧化性; 低蛇纹石化程度的橄榄岩样品, 则具强烈的还原性。

4.2 蛇纹石化橄榄岩总铁浓度与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 的相关性

蛇纹石化橄榄岩中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在岩石中的分布状况, 无疑会反映该岩石的蛇纹石化程度和氧化-还原特征。图4 中样品总铁含量与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 的分布特征, 揭示了样品蛇纹石化程度及其与氧化-还原条



微弱的蛇纹石化作用,保存了含低价铁的矿物组分,显示了强烈的还原性特征

图3 蛇纹石化橄榄岩(YC-007, YC-008, YC-001, YC-012)穆斯鲍尔谱

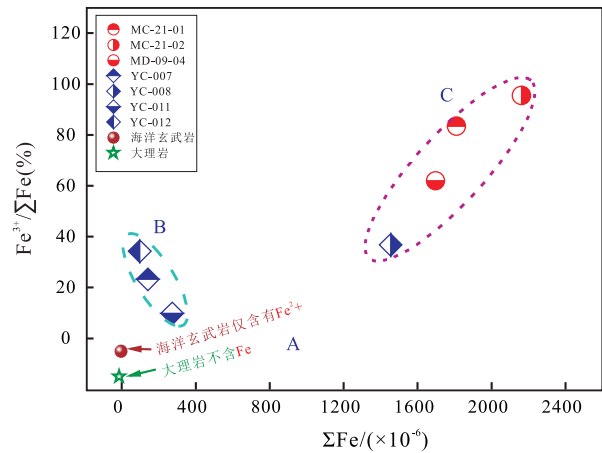
Fig.3 Mössbauer spectra of the serpentinized peridotite(YC-007, YC-008, YC-001, YC-012)

件的相关性。海洋玄武岩样品仅含 Fe^{2+} 、大理岩不含铁,为便于对比也示意性地标注在图左下角 A 区。图中 B 区和 C 区显示了截然不同的特征。B 区数据,总铁含量为 $97.0 \times 10^{-6} \sim 272.8 \times 10^{-6}$, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 为 9.82%~34.23%, 总铁含量- $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 分布呈负相关性。C 区数据,总铁含量为 $1454.1 \times 10^{-6} \sim 2161.6 \times 10^{-6}$, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 为 36.77%~95.56%, 总铁含量- $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 分布突显正相关性。显然,从图 4 的 A 区→B 区→C 区,样品的蛇纹石化程度增高,氧化性增强。

4.3 顺磁矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值

部分蛇纹石化岩石贫磁铁矿,顺磁矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值为 0.30~0.48。而近于完全蛇纹石化岩石富磁铁矿,顺磁矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 为在 0.53~0.68,富磁铁矿显然与较高 w/r 值和低还原条件相一致 (Klein *et al.*, 2009b)。某些完全蛇纹石化的橄榄岩,磁铁矿含量可达 6.15%,而某些部分蛇纹石化的橄榄岩,磁铁矿近乎缺失 ($<0.04\%$, Klein *et al.*, 2014)。

表 4 中前 5 个样品的顺磁矿物 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值为 0.620~0.790,平均值为 0.715,远高于 0.53~0.68 (Klein *et al.*, 2009a),显示了低还原条件,样品近于



A 区海洋玄武岩仅含二价铁,大理岩不含铁,

系示意性地标注不具有坐标意义;B 区和 C 区为实测数据

图4 蛇纹石化橄榄岩样品总铁含量- $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 分布

Fig.4 Diagram of the ΣFe concentrations vs. the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of the serpentinized peridotite

完全蛇纹石化。后 4 个样品的顺磁矿物 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值为 0.094~0.232,平均值为 0.141,远低于 0.30~0.48 (Klein *et al.*, 2009a),显示了强还原条件,样品蛇纹石化程度极低。YC-008 样品仅检测出 para- Fe^{2+} (11.97%),该样品含黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿,相对含量合计为 (88.03%),显示了更强的还原

表 4 顺磁矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值
Table 4 The data of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios
of the paramagnetic minerals

样品	总铁含量 / $\times 10^{-6}$	para- Fe^{3+} /%	para- Fe^{2+} /%	para- Fe^{3+} / ΣFe	注
MC-21-01	1810.2	31.04	15.02	0.674	含磁铁矿
MC-21-02	2161.6	11.47	4.44	0.723	含磁铁矿
MD-09-04	1697.6	61.97	38.03	0.620	仅有顺磁矿物
MXB-1	/	19.86	5.93	0.770	含磁铁矿
MXB-2	/	26.21	6.96	0.790	含磁赤铁矿
YC-007	141.2	23.20	76.80	0.232	仅有顺磁矿物
YC-011	272.8	9.81	90.19	0.098	仅有顺磁矿物
YC-012	97.0	6.82	65.77	0.094	含磁赤铁矿
YC-008	1454.1	0	11.97		含黄铁矿,磁黄铁矿, 磁铁矿(88.03%)

条件和更低的蛇纹石化程度。

4.4 蛇纹石化橄榄岩 Fe^{3+} 在不同矿物相中的分布

先前的实验和理论研究均认为,矿物转变产生的氢,仅仅与 Fe^{3+} 载体-磁铁矿有关 (McCollom and Bach, 2009; Cannat *et al.*, 2010; Malvoisin *et al.*, 2012)。诸多文献中常常认为蛇纹石不含铁。即使在考虑蛇纹石中的铁时,也被假定为仅含有 Fe^{2+} ,而忽略了蛇纹石中的 Fe^{3+} 组分 (Sleep *et al.*, 2004; McCollom and Bach, 2009; Cannat *et al.*, 2010; Malvoisin *et al.*, 2012)。

但实际情况并非如此,天然样品 (O'Hanley and Dyar, 1993; Fuchs *et al.*, 1998; Andreani *et al.*, 2008; Klein *et al.*, 2009b;) 和实验样品 (Seyfried *et al.*, 2007; Marcaillou *et al.*, 2011) 中,均有大量的 Fe^{3+} 进入到蛇纹石结构中,其 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值为 0~1。实验证明,蛇纹石化过程中氢的生成量与原生矿物中 Fe^{3+} 离子的总量,具 1:1 的线性相关关系 (Marcaillou *et al.*, 2011)。

估算蛇纹石化过程中 H_2 的总生成量,显然与 H_2 注入的次生矿物 (主要是磁铁矿和蛇纹石) 铁总量和氧化状态相关联 (Andreani *et al.*, 2013)。温都尔庙蛇绿岩中蛇纹石化橄榄岩 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 变化范围为 0.640~0.915 (表 1),显然样品中所含铁的总量和 Fe^{3+} 的分布与磁铁矿和蛇纹石相关联,揭示了蛇纹石化期间,铁分布和氧化-还原态的演化特征。从样品中测得的 Fe^{3+} 含量,也为估算俯冲带 Fe^{3+} 输入提供了参考值,对于评估原生地幔岩的蛇纹石化作用有重要意义 (Andreani *et al.*, 2013)。

表 5 列出了穆斯鲍尔谱测定样品的顺磁 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 对磁铁矿 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 的值。顺磁数据,通常被认为是样品中除磁铁矿外,其他具结晶态矿物

中所含的铁。温都尔庙样品中缺失水镁石 (富 SiO_2 流体加入,使之转变成蛇纹石),这部分铁可视为赋存于蛇纹石中的铁。表中 3 个含磁铁矿样品,MC-21-01、MC-21-02 和 MXB-1 的 Para-/Mag-值分别为,1.50、1.54 和 1.28。3 个比值均大于 1,这意味着样品的 Fe^{3+} 以分布于蛇纹石中占优势,这对正确估算蛇纹石化过程中 H_2 的生成量有十分重要的意义。这些样品曾经历了强烈的碳酸盐化, Fe^{3+} 进入碳酸盐矿物中也是需考虑的因素。

表 5 蛇纹石化橄榄岩顺磁 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^\#$ 对磁铁矿 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^\#$
Table 5 The data of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^\#$ ratios of the paramagnetic
minerals and the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^\#$ valus of the magnetite
in serpentinized peridotite

样品	总铁含量 / $\times 10^{-6}$	Para- Fe^{3+} / ΣFe	Mag- Fe^{3+} / ΣFe	Para- /Mag-
MC-21-01	1810.2	0.674	0.448	1.50
MC-21-02	2161.6	0.723	0.470	1.54
MXB-1	/	0.770	0.600	1.28

注: $\Sigma\text{Fe}^\# = \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 。

5 结论

(1) 蛇纹石化橄榄岩是温都尔庙蛇绿岩套中最为重要的岩石类型,经受强烈蛇纹石化作用,主要矿物组合为蛇纹石+碳酸盐矿物+磁铁矿+滑石。因富 SiO_2 流体加入进一步发生蛇纹石化,而缺失水镁石。

(2) 穆斯鲍尔谱测量揭示了铁元素化学种的分布特征,样品蛇纹石化程度与其氧化-还原特征的相关性。高度蛇纹石化的橄榄岩样品,具强烈的氧化性;低蛇纹石化程度的橄榄岩样品,则具强烈的还原性。顺磁矿物的高 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值 (平均值 0.715),显示了弱还原条件和近于完全蛇纹石化的特征。顺磁矿物的低 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值 (平均值 0.141),显示了强还原条件和极低的蛇纹石化程度。

(3) 研究结果表明,蛇纹石化橄榄岩含铁总量和 Fe^{3+} 的分布,不仅与磁铁矿相关而且也与蛇纹石密切相关。其 Para-/Mag-比值远大于 1,意味着样品 Fe^{3+} 以分布于蛇纹石中占优势,这对正确估算蛇纹石化过程中 H_2 的生成量有十分重要的意义。从样品中测得的 Fe^{3+} 浓度,也为估算俯冲带 Fe^{3+} 输入和评估原生地幔岩的蛇纹石化作用有重要参考价值。

致谢:欧阳自远先生对该项研究工作给予大力支持,谨致深切的谢忱。

参考文献 (References):

- Andreani M, Grauby O, Baronnet A, Muñoz M. 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. *European Journal of Mineralogy*, 20(2): 159–171
- Andreani M, Muñoz M, Marcaillou C, Delacour A. 2013. μ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos*, 178: 70–83
- Cannat M, Fontaine F J, Escartin J. 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges. In: Rona P, Devey C W, Dymet J, Murton B, eds. *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges*. Geophysical monograph series. Washington, DC: American Geophysical Union, 188: 241–264
- Evans B W. 2008. Control of the Products of Serpentinization by the Fe^{2+} Mg_{-1} exchange potential of olivine and orthopyroxene. *Journal of Petrology*, 49(10): 1873–1887
- Fiebig J, Woodland A B, D'Alessandro W, Puttmann W. 2009. Excess methane in continental hydrothermal emissions is abiogenic. *Geology*, 37(6): 495–498
- Fuchs Y, Linares J, Mellini M. 1998. Mössbauer and infrared spectrometry of lizardite-1T from Monte Fico, Elba. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(2): 111–115
- Jones L C, Rosenbauer R, Goldsmith J I, Oze C. 2010. Carbonate control of H_2 and CH_4 production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, 37(14): L14306
- Kelley D S, Früh-Green G L. 1999. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 104(B5): 10439–10460
- Klein F, Bach W, Jöns N, McCollom T, Moskowitz B, Berquó T. 2009a. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6868–6893
- Klein F, Bach W, Jöns N, McCollom T M, Berquó T, Moskowitz B. 2009b. Fe-distribution and hydrogen generation during serpentinization. *Geophysical Research Abstracts*, 11: EGU2009–8131
- Klein F, Bach W, Humphris S E, Kahl W A, Jöns N, Moskowitz B, Berquó T S. 2014. Magnetite in seafloor serpentinite-Some like it hot. *Geology*, 42(2): 135–138
- Konna C, Charlou J L, Donval J P, Holm N G, Dehairs F, Bouillon S. 2009. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology*, 258(3–4): 299–314
- Liu X M, Shaw J, Jiang J Z, Bloemendal J, Hesse P, Rolph T, Mao X G. 2010. Analysis on variety and characteristics of maghemite. *Science China Earth Sciences*, 53(8): 1153–1162
- Malvoisin B, Carlut J, Brunet F. 2012. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 117(B1): B01104
- Marcaillou C, Muñoz M, Vidal O, Parra T, Harfouche M. 2011. Mineralogical evidence for H_2 degassing during serpentinization at 300°C/300 bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3–4): 281–290
- McCollom T M, Shock E L. 1998. Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 103(B1): 547–575
- McCollom T M, Seewald J S. 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, 107(2): 382–401
- McCollom T M, Bach W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 856–875
- McCollom T M, Lollar B S, Lacrampe-Couloume G, Seewald J S. 2010. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2717–2740
- McCollom T M. 2013. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 467–494
- McCollom T M, Seewald J S. 2013. Serpentinites, hydrogen, and life. *Elements*, 9(2): 129–134
- Müntener O. 2010. Serpentine and serpentinization: A link between planet formation and life. *Geology*, 38(10): 959–960
- O'Hanley D S, Dyar M D. 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *American Mineralogist*, 78(3–4): 391–404
- Proskurowski G, Lilley M D, Seewald J S, Früh-Green G L, Olson E J, Lupton J E, Sylva S P, Kelley D S. 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 319(5863): 604–607
- Seyfried Jr W E, Foustoukos D I, Fu Q. 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3872–3886
- Sleep N H, Meibom A, Fridriksson Th, Coleman R G, Bird D K. 2004. H_2 -rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 101(35): 12818–12823
- Wang X B, Ouyang Z Y, Zhuo S G, Zhang M F, Zheng G D, Wang Y L. 2014. Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life. *Science China Earth Sciences*, 57(5): 878–887
- 余星, 初凤友, 陈汉林, 董彦辉, 李小虎. 2011. 深海橄榄岩蛇纹石化作用的研究进展. *海洋学研究*, 29(1): 96–103
- 郑国东, 徐胜, 郎煜华, 段毅. 2006. 日本富山县中田浦滑坡带内的黄铁矿. *地球化学*, 35(2): 201–210
- 郑国东. 2008. 基于穆斯堡尔谱技术的铁化学种及其在相关表生地球科学研究中的应用. *矿物岩石地球化学通报*, 27(2): 161–168
- 梅盛旺, 汪玉梅, 迟洪兴, 郭谱, 张明峰, 卓胜广, 王先彬. 2016. 内蒙古温都尔庙地区蛇纹石化橄榄岩地球化学特征及其地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 35(2): 212–221

(本文责任编辑: 龚超颖)