

# 基性和超基性岩蛇纹石化的机理及成矿潜力\*

黄瑞芳<sup>1,2</sup> 孙卫东<sup>3\*\*</sup> 丁兴<sup>1</sup> 王玉荣<sup>1</sup>

HUANG RuiFang<sup>1,2</sup>, SUN WeiDong<sup>3\*\*</sup>, DING Xing<sup>1</sup> and WANG YuRong<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物学和成矿学重点实验室, 广州 510640

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2013-08-29 收稿, 2013-10-30 改回.

**Huang RF, Sun WD, Ding X and Wang YR. 2013. Mechanism for serpentinization of mafic and ultramafic rocks and the potential of mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12):4336–4348**

**Abstract** Serpentinization is the hydrothermal alteration of ultramafic rocks (e.g., peridotite, komatiite) and mafic rocks (e.g., basalt). Serpentinization occurs at different types of geological settings, e.g., oceanic basins, spreading ocean ridges, and convergent margins. One specialty of serpentinization that gained wide interests is: hydrogen gas is generated, which may help to explain the origin of life during the early history of the Earth; magnetite usually forms; serpentine is rich in H<sub>2</sub>O, up to 13%. Some water-soluble elements, e.g. lithium, strontium and arsenic, are concentrated in serpentine. Serpentine dehydrates at temperatures above 700°C, releasing water and these water-soluble elements, which is significant for subduction processes. Such fluid metasomatizes the mantle wedge, resulting in composition changes of the mantle. Moreover, serpentinization may have some effect for the formation of different deposits, e.g., iron deposit, gold deposit and silver deposit. In this study, four aspects were discussed in order to understand the mechanism of serpentinization; (1) the alteration products. This part includes five sections, hydrothermal fluid composition, hydrogen generated during serpentinization, formation of lizardite, chrysotile and antigorite, brucite formation and magnetite formation. The fluid composition is dependent on temperature and rock type. At high temperature (> 300°C), e.g., Logachev hydrothermal field at 353°C, the fluid is acidic (pH around 2.8) and is rich in Fe (2500 μmol/kg); At low temperature, e.g., Lost City hydrothermal field at 40~75°C, fluid is alkaline (pH around 8.0) and contains almost no Fe (below detection limit). Serpentinization of ultramafic rocks generates larger amounts of hydrogen gas than that of basalt. Logachev hydrothermal field is hosted by peridotite, which contains 12.0 mmol/kg H<sub>2</sub>. By contrast, the host rock of TAG hydrothermal field is basalt and the concentration of H<sub>2</sub> is only 0.18~0.23 mmol/kg. In the following section, we discuss the formation of lizardite, chrysotile and antigorite. Lots of factors affect which type of serpentine forms, e.g., temperature, pressure, the amount of water, and MgO/SiO<sub>2</sub> ratio. The following section is about brucite formation. Brucite usually contains some Fe and its Fe content decreases with increasing temperature. The next section is about magnetite formation. The formation of magnetite depends on reaction progress, temperature and activity of SiO<sub>2</sub>. (2) Kinetic studies of serpentinization. The speed of serpentinization is dependent on temperature, grain size and fluid type, etc. (3) Element migration during serpentinization. Mg, Ca, Fe and Si could be leached into fluid. Al and Cr are also mobile. (4) The potential of mineralization. Some Fe, Au, Ag deposits are associated with serpentinites, which may be the source for these ore elements.

**Key words** Serpentinization; Magnetite; Lizardite; Antigorite; Mineralization

**摘要** 蛇纹石化是指基性岩(例如玄武岩)和超基性岩(橄榄岩、科马提岩等)在中、低温条件下产生的含蛇纹石的水热蚀

\* 本文受科技部973项目(2012CB416703)、国家自然科学基金重大项目(41090373)和国家自然科学基金创新群体项目(41121002)联合资助。

第一作者简介: 黄瑞芳, 女, 1986年生, 博士生, 地球化学专业, E-mail: ruifanghappy@gmail.com

\*\* 通讯作者: 孙卫东, 男, 研究员, 地球化学专业, 从事元素地球化学和矿床成因机制的研究, E-mail: weidongsun@gig.ac.cn

变。蛇纹石化可以出现在不同的地质构造环境中,例如大洋底、扩张洋脊和俯冲带。蛇纹石化的特别之处在于:蛇纹石化过程中产生氢气,这可能解释地球早期生命起源的问题;蛇纹石化生成磁铁矿;蛇纹石富水(可达13%);蛇纹石富Cl、Li、Sr、As等元素。蛇纹石在高温下(>700℃)脱水形成橄榄石, Li、Sr、As等元素富集在流体中,流体交代地幔楔可改变地幔的微量元素组成。此外,铁矿、金矿和银矿等可赋存于蛇纹岩中,矿床的形成可能和基性或超基性岩的蛇纹石化相关。本文从以下4个方面探讨蛇纹石化的机理:(1)蛇纹石化的产物,主要介绍和蛇纹石化相关的热液流体的组成,蛇纹石化过程中产生氢气的量,利蛇纹石、纤蛇纹石和叶蛇纹石的形成条件,水镁石的形成条件,以及磁铁矿的形成;(2)蛇纹石化的反应速率;(3)蛇纹石化过程中元素的迁移;(4)蛇纹石化的成矿潜力。

**关键词** 蛇纹石化;磁铁矿;利蛇纹石;叶蛇纹石;成矿

**中图分类号** P588.124; P588.125

蛇纹石化是指基性岩(例如玄武岩)和超基性岩(橄榄岩、科马提岩等)的一种水热蚀变,主要产物为蛇纹石、(±)水镁石、(±)滑石、(±)磁铁矿和氢气。基性或超基性岩发生蛇纹石化后形成蛇纹岩,矿物组成主要是蛇纹石。蛇纹石化过程中,橄榄石和辉石中释放出的 $Fe^{2+}$ 被氧化成 $Fe^{3+}$ ,同时水中的氢被还原成氢气。当体系中有二氧化碳时,二氧化碳可被还原为甲烷、乙烷、丙烷等(Berndt *et al.*, 1996)。因此,以橄榄岩或玄武岩为基底岩石的海底热液常有高含量的氢气和甲烷(Charlou *et al.*, 1998; Kelley *et al.*, 2001)。海底热液往往支撑独特的生物活动系统,温度为20~350℃,溶液的pH为3~11,常有各种微生物,有些环境下还有虾和螃蟹(Kelley *et al.*, 2001)。蛇纹石化过程中产生的氢气和甲烷为海洋微生物提供能量,这可能代表着地球和其他行星的早期生命演化(Schrenk *et al.*, 2013)。

蛇纹石化可以出现在不同的构造环境中,例如深海、扩张洋脊和俯冲带等(Mével, 2003)。深海橄榄岩基本上已经全部发生了蛇纹石化(Allen and Seyfried, 2003)。已经发现的Lost City、Rainbow等热液区的基底岩石均为蛇纹石化的橄榄岩。深海橄榄岩可以在低温(<100℃,例如Lost City热液区)或者高温(>300℃,例如Rainbow热液区)条件下蚀变。在慢速或超慢速扩张洋脊中,也常发生蛇纹石化(Charlou *et al.*, 1998; Beard *et al.*, 2009)。此外,蛇纹石化也会出现在活动板块边缘,例如在Tonga海沟和Mariana海沟中也发现了蛇纹石化的橄榄岩(Fisher and Engel, 1969; Bloomer, 1983)。俯冲过程中,地幔楔橄榄岩受到板块脱水流体的交代形成蛇纹岩(Maekawa *et al.*, 2001; Hyndman and Peacock, 2003)。Izu-Bonin和Mariana的弧前存在由大量的蛇纹石化橄榄岩组成的海底山脉(Fryer *et al.*, 1985)。

蛇纹石是含水矿物,其水含量高达13%,可在温度<650℃,压力小于5GPa时保持稳定(Ulmer and Trommsdorff, 1995)。随着板块俯冲的进行,蛇纹石被带到深部。高温时蛇纹石容易分解,产生水、橄榄石等。蛇纹石分解产生的水可能对岛弧岩浆的形成有重要作用(Hattori and Guillot, 2003)。此外,蛇纹石富Cl,可高达0.6%(Bonifacie *et al.*, 2008; Anselmi *et al.*, 2000; Kodolányi *et al.*, 2012)。除Cl外,蛇纹石也富集B、F、Li、As、Pb、Sb和Sr等元素(Mével, 2003)。研究表明,俯冲过程中,B、Li、As和Pb等元素在低温

时富集在蛇纹岩中,而在高温时(>700℃)随着蛇纹石脱水进入到流体中,进而随着流体交代地幔楔,使得岛弧岩浆富集As和Pb等元素(Hattori and Guillot, 2003)。值得一提的是,铁矿、银矿等矿床可赋存于蛇纹岩中,这表明蛇纹石化可能造成成矿元素的迁移和富集。

综上所述,研究蛇纹石化有助于理解海底热液的成分演化,以及蛇纹石化过程中元素的迁移。本文主要从以下4个方面探讨蛇纹石化的机理以及其成矿潜力:(1)蛇纹石化的产物,主要介绍蛇纹石化过程中流体的组成,蛇纹石化过程中产生氢气的量,利蛇纹石、纤蛇纹石和叶蛇纹石的形成条件,水镁石的形成条件,以及磁铁矿的形成;(2)蛇纹石化的反应速率;(3)蛇纹石化过程中元素的迁移;(4)蛇纹石化的成矿潜力。

## 1 蛇纹石化的产物

### 1.1 热液流体的组成

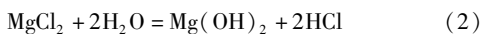
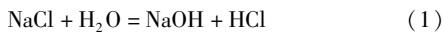
与基性或超基性岩相关的热液区,例如Rainbow、Lost City和Lucky Strike等,其流体成分可能受到蛇纹石化的影响。从表1可以看出,高温时(>300℃)热液流体的pH小于5,而低温时(40~75℃)热液流体的pH为8.0。热力学计算表明,50℃时流体的pH约为11,400℃时流体的pH约为6(McCollom and Bach, 2009)。水热实验的结果也表明低温时流体的pH较高,例如200℃、500bar时,橄榄岩蚀变后流体的pH为12.2(Seyfried *et al.*, 2007)。流体的pH和溶液中Na、K、Fe、Mg、Al和Si的含量有关。 $NaCl_{(aq)}$ 可以水解成NaOH和HCl(反应方程式(1)),高温时(>300℃),NaOH的电离常数大于HCl的电离常数, $NaCl_{(aq)}$ 呈碱性(王玉荣等, 1981)。实验表明,300℃、500bar时,含Mg的溶液和玄武岩反应使得流体的pH由初始的7.72降低至6.62,而不含Mg的溶液和玄武岩的反应使得溶液的pH由初始的6.00升高至6.31(Seyfried and Bischoff, 1981)。 $MgCl_2$ 水解为 $Mg(OH)_2$ 和HCl(反应方程式(2)), $Mg(OH)_2$ 的电离常数随着温度的升高而降低,这导致高温时流体的pH低(McCollom and Bach, 2009)。流体中Mg、Fe等含量是和未蚀变岩石的类型、初始流体和蚀变程度相关的。

表1 热液流体的组成

Table 1 Hydrothermal fluid composition

流体	Logachev 1996	Rainbow 1997	Lucky Strike 37°17'N 1994	Lucky Strike 37°17'N 1997	Lost City 2001	TAG* 1993	实验	实验	实验**	海水
主岩体	橄榄岩	橄榄岩	玄武岩	玄武岩	橄榄岩	玄武岩	二辉橄榄岩	二辉橄榄岩	方辉橄榄岩	
T(°C)	353	365	185	324	40~75	363	300	200	300	2
pH	2.8	3.3	3.4	5.0	8.0	3.1	4.4	5.96	11.46	7.8
H <sub>2</sub> S(mM)	0.8	1.0	0.6	3.4	0.064	3.0~4	0.038		0.63	0
Mg(mM)	0	0	0	0	9.0~19	0	28.3	10.7	0.008	53
Na(mM)	438	553	344	444	479~485	550	467	483	553	464
Fe(μM)	2500	24000	70	920	—	5170	1590	56	0	0.0045
Ca(mM)	28	67	31	42	10.4	28	10.6	25.3	0.29	10.2
Si(mM)	8.2	6.9	8.2	16	—	20	3.98	0.31	0.055	
Mn(μM)	330	2250	77	450	—	710	—	—	—	0.0013
Cl(mM)	515	750	413	554	546~549	650	544	549	513	546
Co(μM)	<2	13	<2	<2	—	<2	—	—	—	<2
Ni(μM)	<2	3	<2	<2	—	<2	—	—	—	<2
SO <sub>4</sub> (mM)	0	0	0	0	5.9~12.9	—	—	2.04	—	28.6
CH <sub>4</sub> (mM)	2.1	2.5	0.50	0.97	0.13~0.28	0.15~0.16	—	—	0.066	4×10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> (mM)	12.0	16	0.02	0.73	0.25~0.43	0.18~0.23	—	—	0.33	4×10 <sup>-4</sup>
参考文献	Douville <i>et al.</i> (2002) <sup>#</sup>	Douville <i>et al.</i> (2002)	Douville <i>et al.</i> (2002) <sup>#</sup>	Douville <i>et al.</i> (2002) <sup>#</sup>	Kelley <i>et al.</i> (2001)	Douville <i>et al.</i> (2002)	Janecky and Seyfried (1986)	Janecky and Seyfried (1986)	Janecky and Seyfried (1986)	

注:mM 是指 mmol/kg;μM 是指 μmol/kg. \* CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> 来自于 Charlou *et al.* (1998). \*\* 初始溶液不含 Mg. <sup>#</sup>CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> 来自于 Charlou *et al.* (2002)



热液中的 Fe 含量和 pH 成负相关,酸性流体中的 Fe 含量较高,例如,Rainbow 热液区流体的 pH 为 3.3,Fe 含量高达 24mmol/kg;弱碱性流体中的 Fe 含量很低,例如,Lost City 热液区流体的 pH 为 8,Fe 含量低于检出限 (Kelley *et al.*, 2001; Douville *et al.*, 2002)。热液中的 Fe 主要是 Fe<sup>2+</sup>,甚至有个别样品中的 Fe 几乎均为 Fe<sup>2+</sup> (Schmidt *et al.*, 2007)。Fe<sup>2+</sup> 在溶液中主要以 FeCl<sub>2</sub><sup>°</sup> 的形式存在,FeCl<sub>2</sub><sup>°</sup> 的水解可以表达为: 3FeCl<sub>2</sub><sup>°</sup> + 4H<sub>2</sub>O = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + 6HCl。可见,酸性条件下 FeCl<sub>2</sub><sup>°</sup> 较稳定,而碱性条件下 FeCl<sub>2</sub><sup>°</sup> 容易水解形成磁铁矿。故溶液中 Fe 的含量是和溶液的 pH 有关的,酸性条件下溶液中 Fe 的含量高,中性条件下溶液中的 Fe 的含量几乎为零。热液中 Fe/Mn 比和温度成正相关,和热液的 pH 成反相关 (Douville *et al.*, 2002)。

由表1 还可以看出,Ca、Mg 和 Si 在蛇纹石化过程中是活动的。Ca 可富集在流体中,主要来自于单斜辉石的蚀变。400°C、500bar 时,有单斜辉石的矿物组合(60%的斜方辉石和40%的单斜辉石,或者76%的橄榄石、17%的斜方辉石和7%的单斜辉石)蚀变所产生的流体中的 Ca 可达40mmol/kg (Allen and Seyfried, 2003),这比橄榄石和斜方辉石蚀变所产生的 Ca 要高得多。相同的温度压力条件下,橄榄石蚀变后流体中 Ca 的浓度低于0.3mmol/kg,斜方辉石蚀变后流体中 Ca 的浓度最高为7.2mmol/kg (Allen and Seyfried, 2003)。

Mg 在流体中的含量和含 Mg 矿物的结晶有关。实验表明,200°C、500bar 时,随着蛇纹石化的进行,流体中的 Mg 由初始的59mmol/kg 降至低于检出限,这是由于蛇纹石和水镁石的结晶会消耗流体中的 Mg (Seyfried *et al.*, 2007)。400°C、500bar 时,橄榄石蚀变后流体中的 Mg 由初始的48~60mmol/kg 降至27mmol/kg;斜方辉石蚀变后流体中的 Mg 降至5.1mmol/kg;两种矿物组合(同上)蚀变后流体中的 Mg 降至1mmol/kg (Allen and Seyfried, 2003)。流体中的 Si 主要来自斜方辉石和单斜辉石的溶解。400°C、500bar 时,矿物组合蚀变后(60%斜方辉石和40%单斜辉石)流体中的 SiO<sub>2</sub> 浓度为4.2mmol/kg,而橄榄石蚀变后流体中的 SiO<sub>2</sub> 浓度仅为0.2mmol/kg (Allen and Seyfried, 2003)。

## 1.2 蛇纹石化过程中氢气的量

蛇纹石化过程中氢气的产生是由于橄榄石和辉石中的 Fe<sup>2+</sup> 被氧化成 Fe<sup>3+</sup>,水中的氢被还原成氢气。300°C、300bar 时,蛇纹石化产生氢气的量和蛇纹岩的 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe 成线性正相关 (Marcaillou *et al.*, 2011)。低温时(<300°C),氢气主要来自于橄榄石的蚀变 (McCullom and Bach, 2009);当温度约为300°C时,橄榄石的蚀变最快,产生氢气的量最大 (Malvoisin *et al.*, 2012b);而随着温度的增加,橄榄石的反应速率低于辉石,橄榄石蚀变产生的氢气低于辉石蚀变产生的氢气的量 (Allen and Seyfried, 2003) (表2)。热力学计算表明(水/岩比为1),50°C时橄榄岩蚀变仅产生7mmol/kg 氢气;315°C时

表 2 蛇纹石化实验产生氢气和甲烷的量

Table 2 The amount of hydrogen gas and methane generated during serpentinization experiments

初始物	溶液	T(°C)	P(bar)	水/岩比	氢气 (mmol/kg)	CH <sub>4</sub> (μmol/kg)	参考文献
橄榄石 (Fo88)	NaCl + NaHCO <sub>3</sub>	300	500	2.25	158	84	Berndt <i>et al.</i> (1996)
橄榄岩	配制的海水	200	500	1.1	76.7	—	Seyfried <i>et al.</i> (2007)
橄榄石 (Fo89)	0.8mol/kg NaCl/MgCl <sub>2</sub>	400	500	4	1.2	—	Allen and Seyfried (2003)
斜方辉石	同上	400	500	4	25.6	—	Allen and Seyfried (2003)
矿物组合 1	同上	400	500	4	15.5	—	Allen and Seyfried (2003)
矿物组合 2	同上	400	500	2	6.8	—	Allen and Seyfried (2003)
橄榄石	0.5mol/kg NaCl	300	350	2.5	74	9.5	McCullom and Seewald (2001)
橄榄石	NaCl/NaH <sup>13</sup> CO <sub>3</sub>	300	350	2.5	70	19.2	McCullom and Seewald (2001)
橄榄石	NaCl/H <sup>13</sup> COOH	300	350	2.5	44	13.4	McCullom and Seewald (2001)
天然科马提岩	0.5mol/kg NaCl	300	350	3.2	73.0	260	Lazar <i>et al.</i> (2012)
天然科马提岩 1	同上	300	350	2.7	74.1	360	Lazar <i>et al.</i> (2012)
合成科马提岩	同上	300	350	3.7	74.1	40	Lazar <i>et al.</i> (2012)
合成科马提岩 2	同上	300	350	4.7	55.4	50	Lazar <i>et al.</i> (2012)
橄榄岩	纯水	300	300	1.5	76.7	—	Marcaillou <i>et al.</i> (2011)

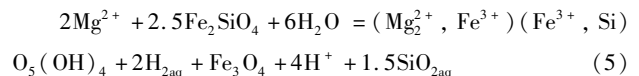
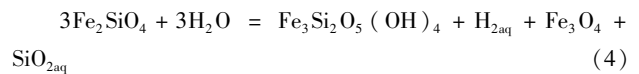
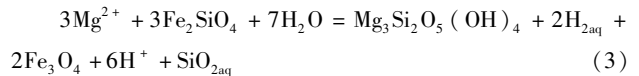
注: 矿物组合 1: 60% 斜方辉石和 40% 单斜辉石; 矿物组合 2: 76% 橄榄石、17% 斜方辉石和 7% 单斜辉石. 天然科马提岩 1: 81% 天然科马提岩和 19% 含镁铬铁矿; 合成科马提岩 2: 81% 合成科马提岩和 19% 含镁铬铁矿

生成约 360mmol/kg 氢气; 400°C 时产生氢气的量低于 70mmol/kg, 此时氢气主要来自于辉石的蚀变 (McCullom and Bach, 2009). 总的来说, 氢气的产生受蛇纹石化反应动力学的制约. 实验表明, 蛇纹石化产生氢气的量随着反应的进行逐渐增加, 但氢气的产生速率则随着反应的进行逐渐降低 (Allen and Seyfried, 2003). 在封闭体系中, 随着氢气的量增加, 氢气的分压增大, 可能会使得反应速率减小.

研究表明, 橄榄岩在蛇纹石化过程中产生的氢气大于玄武岩蚀变产生氢气的量 (McCullom and Bach, 2009). 当玄武岩发生蛇纹石化时, 部分 Fe<sup>2+</sup> 进入绿泥石和角闪石中, 使得生成的 Fe<sup>3+</sup> 的量减少, 最终导致产生氢气的量也减少 (McCullom and Bach, 2009). 表 1 中 Rainbow 的基底岩石是橄榄岩, 热液含 16mmol/kg 的 H<sub>2</sub> 和 2.5mmol/kg 的 CH<sub>4</sub>; TAG 热液区的基底岩石是玄武岩, 热液中 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的含量远小于 Rainbow 热液区, 分别为 0.18 ~ 0.23mmol/kg 和 0.15 ~ 0.16mmol/kg.

同样, 蛇纹石的 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 含量也会影响生成氢气的量 (Evans *et al.*, 2009). 如果 Fe 全部富集在磁铁矿中而蛇纹石几乎不含 Fe, 则反应方程式可以用 (3) 表达, 此时 1mol 的 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 完全反应可以生成 0.67mol 的氢气. 如果蛇纹石中的八面体位置全部为 Fe<sup>2+</sup>, 且没有 Fe<sup>3+</sup> 替代四面体的 Si 和八面体的 Mg, 则方程式可以用 (4) 表示, 此时 1mol 的 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 完全反应可以生成 0.33mol 的 H<sub>2</sub>. 可见, Fe<sup>2+</sup> 富集在蛇纹石中会降低生成氢气的量. 如果蛇纹石中只有 Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 既替代四面体的 Si 又替代八面体的 Mg, 则反应方程式可以用 (5) 表示, 此时 1mol 的 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 完全反应生成 1.25mol 的氢气. 可见, Fe<sup>3+</sup> 富集在蛇纹石中使得生成氢气的量增加. 这里需注意的是, 蛇纹石中只有 Fe<sup>3+</sup> 属于极端情况, 尚

未见报道. Evans *et al.* (2009) 报道的蛇纹石中的 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe 最大为 0.70, Marcaillou *et al.* (2011) 报道的蛇纹石中的 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe 为 0.67, 其中蛇纹石中的 IVFe/ΣFe 为 0.12.



当体系中有 CO<sub>2</sub> 或 CO 时, 碳的氧化物被氢气还原, 形成甲烷、乙烷、丙烷等气体, 这就是 Fischer-Tropsch 反应 (费托合成). 实验表明, 只有约 1% 的 CO<sub>2</sub> 转化为氢气、甲烷等气体, 转化率很低 (Berndt *et al.*, 1996). 但是, Proskurowski *et al.* (2008) 通过对 Lost City 热液区的 CO<sub>2</sub> 和甲烷、乙烷等烷烃的分析表明, 35% ~ 52% 的 CO<sub>2</sub> 可转化为烷烃. McCullom and Seewald (2001) 通过橄榄石和 NaCl<sub>(aq)</sub> 的反应表明, 在体系中未加入 CO<sub>2</sub> 时, 产生约 9.5μmol CH<sub>4</sub>, 这是由于 NaCl<sub>(aq)</sub> 溶解了空气中的 CO<sub>2</sub> 所致. 然而, 即使加入了 NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> 和 H<sup>13</sup>COOH, 也并不能大幅度地提高 CH<sub>4</sub> 的量 (McCullom and Seewald, 2001) (表 2). 这表明, 费托合成所产生的 CH<sub>4</sub> 可能受 CO<sub>2</sub> 和氢气反应本身的限制.

近年来的研究表明, 催化剂的加入使得费托合成产生高含量的烷烃, 例如, Fe-Ni 合金、铬铁矿、含 Co 的磁铁矿等 (Horita and Berndt, 1999; Foustoukos and Seyfried, 2004; Ji *et al.*, 2008). Fe-Ni 合金可以大幅度增加 CH<sub>4</sub> 的产量, 但不能增加 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的产量 (Horita and Berndt, 1999). 铬铁矿可以增加 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的产量 (Foustoukos and Seyfried, 2004). 但含镁的铬铁矿不是催化剂. 实验表明,

天然科马提岩蚀变时加入 19% 含镁铬铁矿使得甲烷的产量增加,但是合成的科马提岩和加了 19% 含镁铬铁矿的合成科马提岩蚀变产生甲烷的量几乎相同,这说明含镁铬铁矿不是费托合成的催化剂(Lazar *et al.*, 2012)(表 2)。含 Co 的磁铁矿不仅可以增加  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  的产量,还可以增加  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  和  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  的产量(Ji *et al.*, 2008)。

### 1.3 利蛇纹石、纤蛇纹石、叶蛇纹石的形成条件

蛇纹石为层状矿物,由 Si-O 四面体和 Mg-O 八面体组成。Al 和  $\text{Fe}^{3+}$  可替代四面体位置的 Si,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、Cr、Al、Ni 和 Mn 可替代八面体位置的 Mg。蛇纹石主要有利蛇纹石、纤蛇纹石和叶蛇纹石三种,化学式为  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。虽然三种蛇纹石的化学式相同,但其矿物结构有很大的不同。Si-O 四面体和 Mg-O 八面体呈 1:1 排布,利蛇纹石呈平面状,纤蛇纹石为卷轴状,而叶蛇纹石由于四面体和八面体的周期性的错位,导致一些八面体位置的缺失,呈波浪状。此外,在化学成分上这三种蛇纹石也有一定差异。比如,利蛇纹石可以容纳更多的 Al 和 Fe;叶蛇纹石相对其他两种蛇纹石更加富 Si 贫 Mg(Uehara and Shirozu, 1985)。利蛇纹石含 38% ~ 40%  $\text{SiO}_2$ (O'Hanley and Dyar, 1993),叶蛇纹石  $\text{SiO}_2$  含量为 42% ~ 45%(Dugan, 1979)。

蛇纹石的成分变化较大。由橄榄石蚀变形成的蛇纹石的成分相对贫 Al 和 Cr,富 Ni,而由辉石蚀变形成的蛇纹石相对富 Al 和 Cr(Mével, 2003)。蛇纹石的  $\text{Mg}^\#$  变化较大,  $\text{Mg}^\#$  受到很多外界条件的影响。氧逸度会影响蛇纹石的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值,从而会影响  $\text{Mg}^\#$ 。此外,当蛇纹石不发生重结晶时,生成磁铁矿的多少会影响蛇纹石的  $\text{Mg}^\#$ :生成磁铁矿的量多时,蛇纹石相对贫 Fe,  $\text{Mg}^\#$  较高;生成的磁铁矿少时,蛇纹石相对富 Fe,  $\text{Mg}^\#$  较低。另外,三种蛇纹石的  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  是不同的。O'Hanley and Dyar (1993) 通过对蛇纹石矿物的电子探针和穆斯堡尔谱的研究表明,利蛇纹石中  $\text{Fe}^{2+}$  含量低( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.28 \pm 0.21$ , 5 个样品;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.7 \pm 0.54$ , 10 个样品),叶蛇纹石中  $\text{Fe}^{2+}$  含量最高( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.9 \pm 1.7$ , 3 个样品;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 3.25$ , 1 个样品),纤蛇纹石中  $\text{Fe}^{2+}$  居于以上两种蛇纹石的中间( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.5 \pm 1.4$ , 6 个样品;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.41$ , 2 个样品)。

利蛇纹石、纤蛇纹石和叶蛇纹石的稳定温度和压力区间一直备受争议。热力学计算表明,利蛇纹石、纤蛇纹石和叶蛇纹石的形成温度分别为 125°C、180°C 和 235°C(O'Hanley, 1996)。然而,这并不意味着利蛇纹石只能在温度低于 125°C 时出现。海底的蛇纹岩主要是由利蛇纹石组成, $^{18}\text{O}$  表明温度大于 300°C(Mével, 2003)。此外,水热实验表明,300°C、500bar 时海水和橄榄岩反应所产生的蛇纹石主要为利蛇纹石(Seyfried and Dibble, 1980)。Al 和 Fe 的加入使得利蛇纹石的稳定区间增大,因此,利蛇纹石可能在相对高的温度压力下出现(O'Hanley, 1996)。同样,叶蛇纹石也可能在 235°C 下出现。Gunmarsson *et al.* (2005) 报道了叶蛇纹石可

在 39 ~ 150°C 形成。叶蛇纹石和纤蛇纹石的形成受多种条件制约,例如,温度、压力、初始物  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  摩尔比值和  $\text{H}_2\text{O}$  含量的影响(Iishi and Saito, 1973)。高压有利于叶蛇纹石的形成,而高温有利于叶蛇纹石的形成(Iishi and Saito, 1973)。Wunder *et al.* (2001) 报道了 350°C、1GPa 时有叶蛇纹石的出现。但是,Moody (1976) 报道了 349°C、1.99kbar 时橄榄石和水的反应产物之一为利蛇纹石。

叶蛇纹石是板块俯冲的深部“供水矿物”。叶蛇纹石在 500°C、7.0GPa 下仍可保持稳定;更高压力时,则形成另一种含水矿物(Phase A, 化学式为  $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$ )(Ulmer and Trommsdorff, 1995)。俯冲深度超过 250km 时,Phase A 仍可以稳定(Schmidt and Poli, 1998)。含水矿物脱水产生的流体交代地幔楔,对岛弧岩浆的形成起着重要作用。

### 1.4 水镁石的形成条件

水镁石是蛇纹石化过程中的常见产物,化学式为  $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$ 。水镁石可以不同程度的富集 Fe。热力学计算表明,低温时( $<200^\circ\text{C}$ ),水镁石相对富集铁( $\text{Mg}^\# < 70$ );随着温度的升高,水镁石中的 Fe 含量降低,  $\text{Mg}^\#$  升高(McCollom and Bach, 2009)。富铁的水镁石多有报道,例如,大西洋中脊的蛇纹石化方辉橄榄岩和纯橄岩,其水镁石的  $\text{Mg}^\# = 75$ , Fe 含量较高(Bach *et al.*, 2006)。然而,橄榄石和水的蛇纹石化实验所产生的水镁石的  $\text{Mg}^\#$  较高,大于 90(Okamoto *et al.*, 2011; Malvoisin *et al.*, 2012a)。Moody (1976) 的数据显示(图 1),水镁石中的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mol% 随着温度的升高而降低,但误差较大(高达  $\pm 9\text{mol}\%$ )。

水镁石是否代表低温环境? 水镁石热分解实验表明,

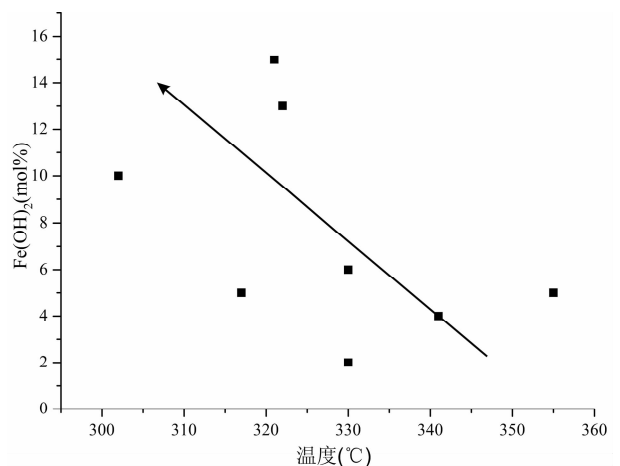


图 1 不同温度下(实验温度为 302 ~ 355°C, 压力为 1.01kbar)水镁石( $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$ )的端元组分  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  摩尔百分数(数据和误差来自于 Moody, 1976)

Fig. 1 Mole percent of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in brucite ( $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$ ), at 302 ~ 355°C and 1.01kbar (data and error were from Moody, 1976)

400℃时水镁石基本上已全部分解 (Wang *et al.*, 1998)。Ulmer and Trommsdorff (1995) 的实验也表明, 温度大于 500℃时, 水镁石和叶蛇纹石反应生成橄榄石和水。然而, Wunder *et al.* (2001) 却发现水镁石可在 500℃、4.0GPa 时稳定, 而在 600℃时发生分解。

虽然水镁石是蛇纹石化的常见产物, 但并不是任何时候都会出现。300℃、300bar 时, 尖晶二辉橄榄岩和纯水的反应并不产生水镁石 (Marcaillou *et al.*, 2011)。纯橄岩和方辉橄榄岩的蛇纹石化常有水镁石的出现, 而二辉橄榄岩的蛇纹石化通常不产生水镁石 (O' Hanley, 1996)。下面讨论二辉橄榄岩之所以不产生水镁石的原因。首先, 流体中 SiO<sub>2</sub> 浓度可能会影响水镁石的形成。当流体中的 SiO<sub>2</sub> 含量高时, 水镁石会和 SiO<sub>2</sub> 反应生成蛇纹石, 故水镁石在富 SiO<sub>2</sub> 的溶液中不稳定。当温度为 300℃、压力为 500bar、水/岩比为 10 时, 二辉橄榄岩蚀变产生的流体含 3.98mmol/kg Si, 但方辉橄榄岩蚀变产生的流体仅含 0.055mmol/kg Si (Janecky and Seyfried, 1986)。其次, 溶液的 pH 值可能会影响水镁石的稳定性。由表 1 可知, 当温度为 300℃、压力为 500bar、水/岩比为 10 时, 二辉橄榄岩蚀变产生的流体的 pH 为 4.4, 而方辉橄榄岩蚀变后流体的 pH 为 11.46 (Janecky and Seyfried, 1986)。如果溶液的 pH 是影响水镁石形成的因素, 那么水镁石在 pH 为 4.4 的溶液中是不稳定的。然而, Wang *et al.* (1998) 将流体的 pH 控制在 5 左右以合成水镁石。可见, 水镁石在 pH 约为 5 时是稳定的。因此, 溶液的 pH 也不是影响水镁石生成的关键因素。此外, 水镁石能在 pH = 13.5 的碱性溶液中稳定 (Lafay *et al.*, 2012)。

水镁石为片状, 常和蛇纹石长在一起, 难以辨认, 也难以估算其含量。在 400℃、1GPa 时, 镁橄榄石完全蚀变生成 78vol% 的叶蛇纹石和 22vol% 的水镁石, 但只有少量的水镁石能被观测到 (O' Hanley, 1996)。水镁石可以用激光拉曼仪检测, 主要的峰位是 279cm<sup>-1</sup>、444cm<sup>-1</sup> 和 3650cm<sup>-1</sup>, 少量的样品可用微束 X 射线衍射仪检测。

表 3 不同温度下生成磁铁矿的量

Table 3 The amount of magnetite formed at different temperatures

岩石类型	反应溶液	T(℃)	P(bar)	水/岩比	磁铁矿(wt%)	参考文献
二辉橄榄岩	海水	300	500	10	0.013	Janecky and Seyfried (1986)
二辉橄榄岩	海水	300	500	30	0.03	Janecky and Seyfried (1986)
二辉橄榄岩	海水	200	500	10	<0.01	Janecky and Seyfried (1986)
纯橄岩	海水	300	500	10	0.071	Janecky and Seyfried (1986)
方辉橄榄岩	不含 Mg 海水	300	500	10	1.5	Janecky and Seyfried (1986)
方辉橄榄岩	海水*	300	500	10	1.79	Janecky and Seyfried (1986)
橄榄石	水	300	300	0.17	形成, 但没测含量	Normand <i>et al.</i> (2002)
二辉橄榄岩	纯水	300	300	1.5	4.14	Marcaillou <i>et al.</i> (2011)
橄榄石 (Fo91)	纯水	250 ~ 350	500	0.4	9mg**	Malvoisin <i>et al.</i> (2012a)
橄榄岩	海水	200	500	1.1	<0.014%	Seyfried <i>et al.</i> (2007)
橄榄石	1M NaOH	150 ~ 200	5 ~ 16	15	没有形成	Lafay <i>et al.</i> (2012)
橄榄石 (Fo88)	纯水	347	1470	未提到	0.66	Moody (1976)

注: \* 不含 Mg、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. \*\* 仅提供生成的磁铁矿的量, 而没有提供初始物的量

## 1.5 磁铁矿的产生条件

对蛇纹岩主量元素含量是否有变化的报道差别较大。有些研究者认为, 和橄榄岩相比, 蛇纹岩的主量元素 (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sup>T</sup> 和 MgO 等) 含量变化很小 (Mével, 2003)。蛇纹石化过程中, 橄榄岩中少量的 CaO 可进入流体中, 流体中的 H<sub>2</sub>O 可进入蛇纹岩, 而其他元素含量几乎无变化 (Coleman and Keith, 1971)。但是, Costa *et al.* (2008) 报道了蚀变后的橄榄岩的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>T</sup> 变化很大 (5.21% ~ 19.77%), 表明铁在蛇纹石化过程中是活动的。蛇纹石化过程中的 Fe 来自橄榄岩, 蚀变后, Fe 可以富集在流体、蛇纹石、水镁石和磁铁矿中。磁铁矿是蛇纹石化的常见产物, 但并不是任何时候都会出现。蚀变产生的 Fe<sup>3+</sup> 可富集在蛇纹石中, 而不是形成磁铁矿。目前已有研究报道蛇纹岩中并没有磁铁矿的出现 (Evans *et al.*, 2009; 汪小妹等, 2009)。以下从 4 个方面介绍磁铁矿的生成条件。

(1) 磁铁矿的产生和蛇纹石化程度有关 (Bach *et al.*, 2006; Beard *et al.*, 2009)。Bach *et al.* (2006) 通过观察洋中脊处蛇纹石化的方辉橄榄岩和纯橄岩表明, 蚀变早期没有磁铁矿的出现, 而晚期的蛇纹石脉中有磁铁矿。Beard *et al.* (2009) 报道了蚀变样品中有两种脉, 第一种脉的蚀变程度较低, 叶蛇纹石和水镁石中的铁含量较高 (高达 10.88% FeO), 无磁铁矿; 第二种脉穿切第一种脉, 蚀变程度较高, 利蛇纹石仅含 3.12% 的 FeO, 有磁铁矿。Bach *et al.* (2006) 认为蛇纹石化首先形成富铁的蛇纹石和水镁石, 后期形成磁铁矿。这似乎表明产生的磁铁矿随着蛇纹石化程度的增加而增加。但是, 当蛇纹石发生重结晶时, 磁铁矿随着蛇纹石重结晶程度的增加而减少 (O' Hanley and Dyar, 1993)。难以理解的是, 橄榄石和水的反应中, 磁铁矿在几小时内便可生成 (Okamoto *et al.*, 2011; Malvoisin *et al.*, 2012b)。这表明橄榄石和橄榄岩反应是不同的。Malvoisin *et al.* (2012a) 认为生成的磁铁矿越多, 蛇纹石化程度越高 (见表 3)。

(2) 蛇纹石的重结晶和不同种类蛇纹石之间的置换会影响生成的磁铁矿的量 (O' Hanley, 1996)。利蛇纹石发生重结晶时, 形成新的利蛇纹石, 或者置换为纤蛇纹石或叶蛇纹石。O' Hanley (1996) 报道了不同的蛇纹岩中蛇纹石重结晶对生成磁铁矿的影响。对于 Woodreef 蛇纹岩而言, 随着蛇纹石化程度的增强和利蛇纹石的重结晶, 磁铁矿的量增加, 而水镁石的量降低, 利蛇纹石中的铁降低; 而 Jeffery 蛇纹岩的磁铁矿降低, 利蛇纹石中的铁增加 (O' Hanley, 1996)。可见, 磁铁矿和蛇纹石化的程度关系较为复杂。

(3) 温度会影响产生磁铁矿的量。表 3 列出不同实验条件下生成的磁铁矿的量。水热实验表明, 低温时 (<200°C) 无磁铁矿的产生 (Seyfried *et al.*, 2007; Lafay *et al.*, 2012)。同样, 热力学计算也表明,  $\text{Fe}^{2+}$  在低温时 (<200°C) 时很容易进入水镁石中, 例如, 50°C 时,  $\text{Mg}^{\#} < 70$ , 这将导致产生磁铁矿的量降低 (Foustoukos *et al.*, 2008; McCollom and Bach, 2009)。高温时 (>300°C), 有磁铁矿的形成 (Moody, 1976; Janecky and Seyfried, 1986)。当温度为 302 ~ 377°C, 压力为 0.51 ~ 1.99 kbar 时, 磁铁矿的量随着温度升高而增加 (Moody, 1976)。但是, Evans (2010) 认为, 400 ~ 600°C 时蛇纹石化的产物为富 Mg 的叶蛇纹石和富铁的橄榄石, 无磁铁矿形成。相反, McCollom and Bach (2009) 认为温度为 400°C 时, 辉石的蚀变可产生磁铁矿。高温下是否有磁铁矿的产生需要相关的实验去验证。另外, 由表 3 还可以看出, 方辉橄榄岩蚀变后生成的磁铁矿的量大于二辉橄榄岩蚀变后磁铁矿的量 (Janecky and Seyfried, 1986)。这可能是由于方辉橄榄岩蚀变后的流体为碱性, 流体中的 Fe 含量较低, 铁易富集在磁铁矿中; 二辉橄榄岩蚀变后产生酸性流体, 流体中的 Fe 含量高, 形成磁铁矿的量少。二辉橄榄岩蚀变后流体含 1.59 mmol/kg Fe, 假定流体中的 Fe 全部生成磁铁矿, 相当于 0.12% 的磁铁矿, 这并不能解释方辉橄榄岩蚀变后高含量的磁铁矿 (1.79%)。

(4)  $\text{SiO}_2$  的活度 ( $a_{\text{SiO}_2}$ ) 可能会影响磁铁矿的生成。当体系中的  $a_{\text{SiO}_2}$  较高时, 较少的  $\text{Fe}^{3+}$  会替代蛇纹石中的 Si, 导致磁铁矿的量增加 (O' Hanley and Dyar, 1993)。方辉橄榄岩蚀变产生的磁铁矿为 0.35% ~ 0.57%, 平均为 0.44%, 而纯橄岩蚀变产生的磁铁矿为 0.15% ~ 0.37%, 平均为 0.22% (Coleman and Keith, 1971)。这可能是由于方辉橄榄岩蚀变时流体中  $a_{\text{SiO}_2}$  较高所致。同样, Bach *et al.* (2006) 认为磁铁矿易在高  $a_{\text{SiO}_2}$  的体系中形成。但是, Frost and Beard (2007) 通过热力学计算表明, 磁铁矿形成时体系中的  $a_{\text{SiO}_2}$  较低。相关的实验工作值得进一步开展。

磁铁矿可通过光学显微镜、电子显微镜、X 射线衍射和磁力仪等方式检测。蛇纹石化过程中产生的磁铁矿比较小, 约 1  $\mu\text{m}$  (Janecky and Seyfried, 1986), 或者 < 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  (Malvoisin *et al.*, 2012a), 这种大小的磁铁矿可以用电子显微镜看到。由于磁铁矿和赤铁矿的背散射图像亮度很相似, 电子显微镜很难将二者区分开。磁铁矿可以用拉曼光谱和

透射电镜的电子衍射来鉴定。X 射线衍射仪也可以鉴定磁铁矿, 但只对高含量的磁铁矿适合 (>2%)。磁力仪对磁铁矿很敏感, 但天然的橄榄石常有细小的磁铁矿包裹体, 这会干扰判定蛇纹石化过程中产生的磁铁矿的量 (Belley *et al.*, 2009)。

## 2 蛇纹石化的反应速率

图 2 总结了不同温度下橄榄石的蚀变程度 (Malvoisin *et al.*, 2012b)。橄榄石的蚀变在 300°C 时最强, 350°C 时橄榄石在 6000 小时内仅有约 1.5% 的蚀变, 这和 Martin and Fyfe (1970) 的结果相似。辉石和橄榄石不同, 在为 80 ~ 560°C 的温度区间内, 随着温度的升高蚀变程度增强 (Martin and Fyfe, 1970)。

图 3 总结了不同实验研究中蛇纹石化的反应速率。天然橄榄石的蚀变速率比合成的橄榄石要慢很多。Martin and Fyfe (1970) 采用合成镁橄榄石为初始物, 和 Malvoisin *et al.* (2012b) 相比, 前者的蚀变速率快。300°C 时, 合成的镁橄榄石 (58 ~ 79  $\mu\text{m}$ ) 在 192 小时内有 60% 的蚀变 (Martin and Fyfe, 1970), 而 San Carlos 橄榄石 (50 ~ 63  $\mu\text{m}$ ) 在 10000 小时内的蚀变不超过 50%。Martin and Fyfe (1970) 认为蛇纹石化过程可能受扩散控制。然而, 较多的实验观察到橄榄石等矿物表面出现溶蚀 (Lafay *et al.*, 2012; Malvoisin *et al.*, 2012b)。Lafay *et al.* (2012) 总结出蛇纹石化的三个步骤: (1) 橄榄石的快速溶蚀, 橄榄石表面上有诸如溶蚀坑等溶蚀特征, 水镁石和纤蛇纹石沉淀在橄榄石的表面上。纤蛇纹石

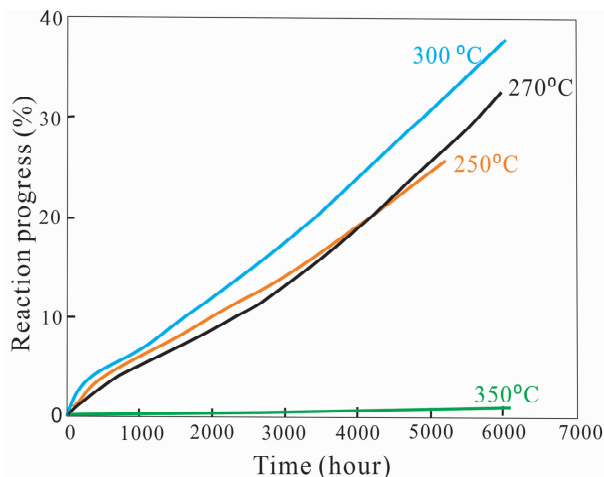


图 2 不同温度下橄榄石的蚀变速率 (据 Malvoisin *et al.*, 2012b)

实验压力均为 500 bar, 初始物为橄榄石, 颗粒大小为 38 ~ 55  $\mu\text{m}$   
Fig. 2 Serpentinization progress at different temperatures (after Malvoisin *et al.*, 2012b)

Experiments were conducted at 500 bar taking olivine as starting material with 38 ~ 55  $\mu\text{m}$  grain size

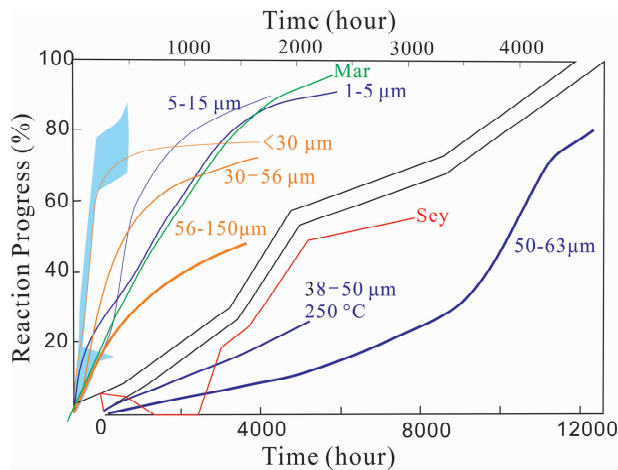


图3 蛇纹石化的反应速率

浅蓝色区域为 Martin and Fyfe (1970) 的数据,用合成的镁橄榄石和镁辉石作为实验的初始物,水是反应介质,实验温度 210 ~ 245℃, 压力 689.5 ~ 2758bar, 矿物颗粒大小 58 ~ 79μm; 橘黄色表示的是 Lafay *et al.* (2012) 的数据,实验的初始矿物为 San Carlos 橄榄石,矿物颗粒大小分别为 <30μm, 30 ~ 56μm 和 56 ~ 150μm,实验溶液是 1mol/L NaOH 溶液,水/岩比为 15,实验温度 200℃,压力 160bar; 深蓝色表示的是 Malvoisin *et al.* (2012b) 的数据,实验温度为 250 ~ 350℃,压力为 500bar. 实验初始物为 San Carlos 橄榄石 (Fo91) 和水或 0.56mol/L NaCl,水/岩比约为 2.5. 绿色的线表示 Marcaillou *et al.* (2011) 的实验数据,实验温度为 300℃,压力是 300bar,初始物是橄榄岩粉末,约 1μm,水/岩比是 1.67; 红色的线表示 Seyfried *et al.* (2007) 的实验数据,温度为 200℃,500bar,初始物是尖晶二辉橄榄岩粉末,50 ~ 100μm,水/岩比约为 1

Fig. 3 Kinetic studies on serpentinization

The light blue line represents data of Martin and Fyfe (1970). The starting materials were synthetic forsterite and enstatite with grain sizes of 58 ~ 79μm, which interacted with distilled water at temperatures at ranges of 80 ~ 560℃, pressures at 689 ~ 2758bar; The orange lines represent the data shown in Lafay *et al.* (2012). The experiments were conducted at 200℃ and 160bar with San Carlos olivine as the starting materials. The solution used in Lafay *et al.* (2012) was 1mol/L NaOH and water/rock ratio was 15; The dark blue lines come from Malvoisin *et al.* (2012b). Experiments of Malvoisin *et al.* (2012b) were conducted at temperatures at ranges of 250 ~ 350℃, and pressure at 500bar. The starting materials were San Carlos olivine (Fo91) and pure water, with water/rock mass ratios around 2.5. A few experiments used 0.56mol/L NaCl instead of distilled water. The green line represents the experimental work of Marcaillou *et al.* (2011), which conducted experiments at 300℃ and 300bar with ground peridotite as starting material (1μm) and water/rock ratio around 1.67. Data of red line comes from Seyfried *et al.* (2007). Experiments were conducted at 200℃ and 500bar with ground peridotite as starting material (50 ~ 100μm) and water/rock ratio around 1

和水镁石小于 100nm,并像节瘤一样附着在橄榄石表面上的;(2)纤蛇纹石和水镁石的生长;(3)橄榄石颗粒被裂隙分割,形成网状结构,使得蛇纹石化过程进一步进行。可见,蛇纹石化的过程是受橄榄石的溶蚀以及蛇纹石和水镁石的矿物生长等控制的,至少在 300℃ 及 300℃ 以下的温度时是如此。400 ~ 600℃ 时,Evans *et al.* (2010) 认为蛇纹石化是受扩散控制的,橄榄石蚀变后生成富 Mg 的蛇纹石,残留的橄榄石富 Fe,没有磁铁矿生成。

蛇纹石化的反应速率和初始物的颗粒大小呈反相关,颗粒越大蚀变越慢 (Malvoisin *et al.*, 2012b)。300℃ 时,颗粒大小为 5 ~ 15μm 的橄榄石,反应时间是 60 天,其蚀变程度为 80%; 同样的蚀变程度,对于颗粒大小为 50 ~ 63μm 的橄榄石,需要 500 天;颗粒大小为 100 ~ 150μm 的橄榄石,反应时间是 141 天,其蚀变程度小于 1% (Malvoisin *et al.*, 2012b)。此外,碱性的条件可能会增加蛇纹石化的反应速率。Lafay *et al.* (2012) 采用 San Carlos 橄榄石和 1 mol/L NaOH 为初始物,大小为 30 ~ 56μm 的橄榄石,当反应时间为 72 天时,蚀变程度为 88.9%; 大小为 56 ~ 150μm 的橄榄石,当反应时间为 90 天时,蚀变程度为 55.4%。和 Malvoisin *et al.* (2012b) 比较,Lafay *et al.* (2012) 的蚀变速率要大的多(见图 3)。这表明蛇纹石化的反应速率和反应溶液有关。

比较橄榄石和橄榄岩的蚀变速率(图 3)发现:当颗粒大小约 1 ~ 5μm 时,两者的蚀变速率很相似;当颗粒大于 5μm 时,橄榄岩的蚀变速率大于橄榄石 (Seyfried *et al.*, 2007; Marcaillou *et al.*, 2011; Malvoisin *et al.*, 2012b)。Malvoisin *et al.* (2012b) 以橄榄石为初始物 (38 ~ 50μm), 250℃、500bar 时,反应时间约 215 天时的蚀变程度为 26%,而 Seyfried *et al.* (2007) 采用橄榄岩粉末为初始物 (50 ~ 100μm), 200℃、500bar 时,215 天的反应时间对应的蚀变程度大于 40%。和前者相比,后者的颗粒大、温度低,这些因素使得反应速率变慢,但即使如此,橄榄岩的反应速率仍大于橄榄石。

测定蛇纹石化蚀变程度的方法有两种:一是反应产物质量的增加。由于蛇纹石含有水,反应前后固体质量的增加可以表示参加反应的水的质量,以及反应程度。但是,这种方法的误差较大。另一种方法是反应过程中磁铁矿的增加 (Malvoisin *et al.*, 2012b)。这种方法是基于蚀变程度是和生成的磁铁矿的量成正比这一先决条件的。这或许对于橄榄石的蚀变成立,但橄榄岩蚀变的早期可能不产生磁铁矿,因此用生成的磁铁矿的量来表示蚀变程度有待商榷。

### 3 蛇纹石化过程中元素的迁移

Ca、Mg、Si 和 Fe 在蛇纹石化过程中是活动的,这些元素可以赋存在流体中(参考表 1)。Al、Cr、Ni 等元素在流体中的含量极低,但在蛇纹石化过程中也是活动的。橄榄石不含 Al,但在蛇纹石化的橄榄岩中,由橄榄石蚀变生成的蛇纹石



含 0.3% ~ 2.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 由斜方辉石蚀变的蛇纹石含 1.5% ~ 4.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Dugan, 1979)。橄榄石蚀变产生的蛇纹石中的 Al 来自于辉石或尖晶石。在辉石和尖晶石蚀变时, Al 首先进入流体相, 而后在蛇纹石结晶时进入其晶体结构。如果是这样, 由橄榄石蚀变生成的蛇纹石和由辉石蚀变生成的蛇纹石中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量是相似的。但是, 从整体上看, 由辉石蚀变生成的蛇纹石的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量比由橄榄石蚀变生成的蛇纹石的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量要高。

Cr 的活动性体现在铬铁矿或尖晶石的蚀变。典型的铬铁矿蚀变后形成三层蚀变环带: 富 Fe 的铬铁矿环带、磁铁矿环带和硅酸岩环带 (Ulmer, 1974)。和未蚀变的铬铁矿相比, 富 Fe 的铬铁矿环带中 Al 和 Cr 含量降低, 而 Fe 含量增加。无蚀变的铬铁矿含 53.0%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、8.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 21.6% FeO; 富 Fe 的铬铁矿环带含有 3.3% MgO、52.1% FeO、37.8%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 0.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 磁铁矿含有 88.0% FeO、1.1% MgO、3.6%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 0.1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ulmer, 1974)。Saumur and Hattori (2013) 也报道了类似的现象, 蚀变环带含有 1.58% MgO、23.71%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、29.26% FeO、41.86%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 1.21%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 和未蚀变的尖晶石相比 (6.19% MgO、8.33%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、24.54% FeO、44.68%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、15.22%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 FeO 的量增加, Al、Mg 和 Cr 含量降低。值得注意的是,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的量是根据电子探针的数据得到的, 不确定性较大 (Saumur and Hattori, 2013)。和铬铁矿相比, 富 Al 尖晶石不易蚀变 (Burkhard, 1993)。研究表明, 富 Al 尖晶石的蚀变带由磁铁矿、利蛇纹石和绿泥石组成, 这表明蚀变带的形成可能是由于蛇纹石和尖晶石反应形成磁铁矿和绿泥石 (Mellini *et al.*, 2005)。蛇纹石含少量的 Cr, 例如, Golightly and Arancibia (1979) 报道的辉石蚀变形成的蛇纹石含 0.83%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

Ni 在蛇纹石化过程中是活动的。在橄榄岩中, Ni 主要来自于橄榄石。蛇纹石化产生的流体中的 Ni 一般较低, 低于  $2\mu\text{mol}/\text{kg}$ , 但 Rainbow 热液区流体含  $3\mu\text{mol}/\text{kg}$  Ni (见表 1)。Ni 可富集在蛇纹石和磁铁矿中。由橄榄石蚀变形成的蛇纹石含 0.28% NiO, 由辉石蚀变产生的蛇纹石含 0.05% NiO (Golightly and Arancibia, 1979)。Tehuitzingo 蛇纹岩中蛇纹石含 0.03% ~ 0.79% NiO; Tso Moriri 蛇纹岩中磁铁矿含 0.85% NiO, 蛇纹石含 0.07% ~ 0.34% NiO (González-Mancera *et al.*, 2009; Deschamps *et al.*, 2010)。

蛇纹石富 Cl, 其含量随着蛇纹石化的程度不同而不同 (Beard *et al.*, 2009)。蛇纹石中的 Cl 高达 0.6% (Anselmi *et al.*, 2000; Bonifacie *et al.*, 2008)。意大利中部的 Elba、Monti Livornesi 和 Murlo 的蛇纹岩中 Cl 的含量为  $185 \times 10^{-6}$  ~  $950 \times 10^{-6}$  (Anselmi *et al.*, 2000)。Cl 在蛇纹石中不是以独立相存在, 而是替代蛇纹石中的 OH。Cl 在蛇纹石中的含量不均一, 蚀变的核部比边部的 Cl 含量高 (Anselmi *et al.*, 2000)。此外, 蛇纹石的 Cl 和主量元素没有相关关系, 这表明蛇纹石中的 Cl 和化学成分无关 (Kodolányi *et al.*, 2012)。

水镁石中一般贫 Cl, 但仍有研究表明富水镁石的脉含 0.21% ~ 0.47% Cl (Kodolányi *et al.*, 2012)。目前还没有相关的实验工作去验证 Cl 在蛇纹石化过程中如何受到温度、压力以及流体成分的影响。

Sr 在蛇纹石化过程中容易富集在蛇纹岩中 (Scambelluri *et al.*, 2001; Scambelluri *et al.*, 2004; Kodolányi *et al.*, 2012; Lafay *et al.*, 2013)。Erro-Tobbio 蛇纹岩中的 Sr 含量高达  $38.8 \times 10^{-6}$ , 而围岩中的 Sr 含量则小于  $8 \times 10^{-6}$  (Scambelluri *et al.*, 2001)。橄榄石中的 Sr 含量低 ( $0.002 \times 10^{-6}$  ~  $0.02 \times 10^{-6}$ ), 单斜辉石中的 Sr 含量比蛇纹石中的低, 蛇纹岩中的 Sr 主要富集在蛇纹石中 (Kodolányi *et al.*, 2012)。蛇纹石 ( $\pm$  水镁石) 中的 Sr 含量为  $0.13 \times 10^{-6}$  ~  $23 \times 10^{-6}$  (Kodolányi *et al.*, 2012)。相关的实验也表明 Sr 在蛇纹石化过程中易富集, 300°C 时, 蚀变后的橄榄岩的 Sr 含量由初始值  $< 8 \times 10^{-6}$  增加到  $20 \times 10^{-6}$  ~  $60 \times 10^{-6}$  (Menzies *et al.*, 1993)。同时, 蛇纹石化产生的流体也富 Sr, 蛇纹岩中的流体包裹体中的 Sr 含量高达  $44 \times 10^{-6}$  (Scambelluri *et al.*, 2004)。

蛇纹石富集 As 和 Sb (Hattori and Guillot, 2003; Hattori *et al.*, 2005; González-Mancera *et al.*, 2009; Deschamps *et al.*, 2010; Lafay *et al.*, 2013)。由橄榄石蚀变形成的蛇纹石含  $18.49 \times 10^{-6}$  ~  $54.92 \times 10^{-6}$  As 和  $4.16 \times 10^{-6}$  ~  $18.37 \times 10^{-6}$  Sb; 由辉石蚀变后形成的蛇纹石含  $4.34 \times 10^{-6}$  ~  $11.89 \times 10^{-6}$  As 和  $0.17 \times 10^{-6}$  ~  $0.90 \times 10^{-6}$  Sb (Deschamps *et al.*, 2010)。可见由橄榄石蚀变形成的蛇纹石更易富集 As 和 Sb。蛇纹岩也含有较高含量的 As 和 Sb。González-Mancera *et al.* (2009) 报道的蛇纹岩中的 As 含量为  $2.80 \times 10^{-6}$  ~  $70.6 \times 10^{-6}$ , Sb 的含量为  $< 0.2 \times 10^{-6}$  ~  $3.00 \times 10^{-6}$ 。As 和 Sb 易在流体中富集, 污染的地下水中的 As 含量可高达  $100 \times 10^{-6}$  (Nordstrom, 2002)。As 主要以  $\text{As}^{3+}$  和  $\text{As}^{5+}$  的价态存在, 300°C 且高氧逸度条件下, 碱性流体中的 As 主要以  $\text{HAsO}_4^{2-}$  形式存在, 而酸性流体中的 As 主要以  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  的形式存在 (Hattori *et al.*, 2005)。蛇纹石中的 As 主要以  $\text{As}^{5+}$  为主, 高达 83% (Hattori *et al.*, 2005)。 $\text{As}^{5+}$  易在有机物、粘土矿物和铁锰氧化物中富集, 故蛇纹石中的 As 可能主要来自于沉积物和俯冲板块 (Hattori *et al.*, 2005)。As 和 Sb 是低温下活动的元素。Lafay *et al.* (2013) 报道了五个期次的蛇纹岩, As 和 Sb 在前四期次的蛇纹岩中逐渐富集 ( $< 480^\circ\text{C}$ ), As 的含量高达  $3.97 \times 10^{-6}$ , Sb 的含量高达  $0.995 \times 10^{-6}$ , 而在第五期次的蛇纹岩中亏损 ( $> 480^\circ\text{C}$ ), As 的含量为  $0.44 \times 10^{-6}$  ~  $0.90 \times 10^{-6}$ , Sb 的含量为  $0.029 \times 10^{-6}$  ~  $0.049 \times 10^{-6}$ 。可以看出 As 和 Sb 的富集和温度有关。

Li 和 Cs 易富集在蛇纹岩中 (Scambelluri *et al.*, 2004; Deschamps *et al.*, 2010; Lafay *et al.*, 2013)。西南部印度洋脊蛇纹岩含  $0.1 \times 10^{-6}$  ~  $19 \times 10^{-6}$  Li (Decitre *et al.*, 2002)。Lafay *et al.* (2013) 报道的蛇纹岩中 Li 和 Cs 的含量分别为  $0.05 \times 10^{-6}$  ~  $2.11 \times 10^{-6}$ 、 $0.01 \times 10^{-6}$  ~  $3.03 \times 10^{-6}$ 。由橄

榄石和辉石蚀变形成的蛇纹石对 Li 和 Cs 的富集是不同的 (Deschamps *et al.*, 2010)。由橄榄石蚀变产生的蛇纹石中 Li 的含量为  $0.18 \times 10^{-6} \sim 0.78 \times 10^{-6}$ , Cs 的含量为从低于检出限到  $0.049 \times 10^{-6}$ ; 由辉石蚀变产生的蛇纹石含  $2.79 \times 10^{-6} \sim 17.85 \times 10^{-6}$  Li、 $0.037 \times 10^{-6} \sim 0.194 \times 10^{-6}$  Cs (Deschamps *et al.*, 2010)。Li 和 Cs 只在温度低于 360℃ 时富集, 在温度高于 360℃ 的蛇纹岩中的含量低于检出限 (Lafay *et al.*, 2013)。

蛇纹石化过程中稀土元素几乎不活动 (Scambelluri *et al.*, 2001; Scambelluri *et al.*, 2004)。Erro-Tobbio 蛇纹石化的橄榄岩和蛇纹糜棱岩的稀土元素含量相似, 这表明稀土元素的含量和蛇纹石化的程度以及压力的高低无关 (Scambelluri *et al.*, 2001)。蛇纹石化的地幔橄榄岩和科马提岩的稀土含量和未蚀变的超基性岩相似 (O' Hanley, 1996)。单斜辉石的含量决定了稀土元素的多少。稀土元素在蛇纹石化过程中的不活动性可能是由于单斜辉石的蚀变较少。Scambelluri *et al.* (2001) 的研究表明, 蛇纹石脉的稀土含量高, 可能是因为脉中透辉石的含量高。然而, 在蛇纹岩和石英闪长岩的接触带, 富 Ca-Mg (Mn) 流体的交代作用形成异剥钙榴岩 (rodingite), 异剥钙榴岩的稀土元素含量高于蛇纹岩, 低于石英闪长岩, 其配分模式不同于蛇纹岩和石英闪长岩, 而是蛇纹岩和石英闪长岩的混合 (Leblanc and Lbouabi, 1988)。这说明矿物类型的变化可能会改变稀土元素的含量和配分模式。

## 4 蛇纹石化的成矿潜力

赋存于蛇纹岩中的铁矿床是诸多铁矿床类型中较少的一类, 例如意大利 Aosta Valley 铁矿床、摩洛哥 Bou-Azzer 蛇绿岩中的铁矿床、希腊北部 Fe-Ni-Cr 矿床等 (Michailidis, 1990; Gahlan *et al.*, 2006; Rossetti *et al.*, 2009)。意大利 Aosta Valley 铁矿体中的磁铁矿含量约 50% ~ 60%, 一种类型的磁铁矿分散在叶蛇纹石中, 平均颗粒大小约 200 μm; 另一种类型的磁铁矿分散在蛇纹石化的纯橄岩中, 平均颗粒大小为 1 ~ 2 cm (Rossetti *et al.*, 2009)。该矿床的成因备受争论, Zucchetti *et al.* (1988) 认为矿化和早期海洋环境中的蛇纹石化有关, 但 Diella *et al.* (1994) 则认为磁铁矿来源于含大量铬铁矿的矿体的蚀变。摩洛哥 Bou-Azzer 蛇绿岩中的磁铁矿细脉的宽度小于 20 cm, 离铁矿近的蛇纹石化方辉橄榄岩含约 4% 的 FeO, 而离铁矿远的蛇纹石化方辉橄榄岩含约 8% FeO, 这表明铁矿中的 Fe 来自方辉橄榄岩 (Gahlan *et al.*, 2006)。希腊北部 Fe-Ni-Cr 矿床出现在蛇绿岩中, 铬铁矿受到蛇纹石化产生的流体交代后其外围形成富磁铁矿的环带 (Michailidis, 1990)。但相关的蛇纹石化实验表明, 磁铁矿在蛇纹石中呈弥散状分布, 大小约 1 ~ 20 μm (Malvoisin *et al.*, 2012)。当橄榄石全部蚀变时, 只有约 9.25% 磁铁矿形成 (Moody, 1976), 如此少量的磁铁矿很难形成铁矿。但是,

蛇纹石化实验是在封闭的体系中, 温度和压力等外界条件相对均一, 可能和开放的地质过程有所不同。

一般来说, 镍的硫化物常以小颗粒分散在蛇纹岩中, 这些矿物在蛇纹岩中的含量较低, 且很少能发生富集, 难以成为有经济价值的矿床 (O' Hanley, 1996)。然而, 仍有镍矿床的形成可能和蛇纹石化相关。例如, Dumont 镍矿床赋存在蛇纹岩中, 含 0.4% ~ 0.7% 的镍, 镍主要富集在硫化物中, 典型的矿物组合包括铁镍矿 ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ )、镍纹石 ( $\text{Ni}_2\text{Fe}$ )、金属 Fe、金属 Ni、紫硫镍铁矿 ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ ) 和针镍矿 (NiS) 等 (Eckstrand, 1975)。镍矿床中有两种典型的硫化物, 一种占据橄榄石的粒间空隙, 为圆形, 其矿物组成为磁铁矿、铁镍矿或其他的含镍硫化物 (几乎无铁硫化物); 另一种是以细粒分散在蛇纹石中, 颗粒大小约 1 ~ 100 μm, 其矿物组成和第一种含镍硫化物相同, 只在蛇纹石中出现而在新鲜未蚀变的橄榄石并未出现 (Eckstrand, 1975)。

金在蛇纹石化产生的流体中是活动的。Buisson and Leblanc (1985) 讨论了金矿化和滑石菱镁岩 (listwanite) 以及超基性围岩的关系, 认为金来自于超基性岩的水热蚀变。水热溶液 (含  $\text{CO}_2$  和 Ca) 交代超基性岩形成滑石菱镁岩。金在滑石菱镁岩中较富集, 高达  $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ , 而在超基性围岩中的含量为  $5 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9}$ , 滑石菱镁岩中的黄铁矿 ( $10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$  Au) 和钴的砷化物 ( $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$  Au) 是主要的赋金矿物 (Buisson and Leblanc, 1985)。蛇纹石化过程中金的迁移和富集的过程如下: 在岩浆过程中形成的 Ni-Fe 硫化物或者砷化物以副矿物的形式存在超基性岩中, 早期的蛇纹石化流体呈酸性, 可以溶解硫化物; 金和溶液中的 Cl、S 和 As 形成络合物进行迁移, 随着蛇纹石化的进行, 体系的氧逸度降低, 金沉淀并富集在磁铁矿和次生硫化物中; 晚期的蛇纹石和磁铁矿发生碳酸盐化形成了滑石和碳酸盐矿物, 此时金主要富集在硫化物或者砷化物中 (Buisson and Leblanc, 1987)。另外, 摩洛哥 Bou-Azzer 含钴砷化物矿床位于蛇纹岩围岩的边部, 金在钴矿体中的平均含量为  $5 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ , 金主要富集在方钴矿 ( $\text{CoAs}_3$ ) 中, 含量高达  $1200 \times 10^{-6}$ , 而斜方砷铁矿 ( $\text{FeAs}_2$ ) 的金含量极低, 低于  $1 \times 10^{-6}$  (Leblanc and Fischer, 1990)。

蛇纹岩中的 Ag 矿可能和蛇纹石化过程相关 (Leblanc and Lbouabi, 1988)。Ag 矿体主要包含自然银和 Co-Fe 砷化物。Ag 的矿化发生在石英闪长岩和蛇纹岩的接触带, 蛇纹岩是 Ag 的物质来源 (Leblanc and Lbouabi, 1988)。

## 5 研究展望

综上所述, 蛇纹石化过程有待于深入研究, 尤其是开展以下几个方面的实验工作有重要意义:

(1) 高温 (>400℃) 和高压 (>1 GPa) 下, 蛇纹石化过程中磁铁矿的形成。这对俯冲过程中 Fe 的迁移和富集过程研究有重要意义。

(2) 低温时 ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) 蛇纹石化是否生成磁铁矿值得探讨。由于低温时蚀变较慢, 实验周期较长, 完全蚀变需要 1 年或更多的时间, 故实验难度较大。

(3) 纯橄岩、方辉橄岩、二辉橄岩和玄武岩蛇纹石化的比较。不同温度、压力条件下, 由橄辉石蚀变产生的蛇纹石和由辉石蚀变产生的蛇纹石成分的差异, 以及不同岩性岩石蚀变产物的对比值得关注。这有助于理解蛇纹石化过程的机理。

(4) 稀土元素在蛇纹石化过程中的迁移。橄辉石、辉石和蛇纹石的稀土元素配分有何不同。和天然样品相比, 实验样品条件简单, 可被控制, 这有助于了解蛇纹石化过程中稀土元素的迁移。

(5) 不同温度、压力、反应溶液和水/岩比等条件下蛇纹石的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值。目前为止, 只有 O' Hanley and Dyar (1993) 对蛇纹石的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的比值进行了研究, 但这些数据是由穆斯堡尔谱得到的, 是很多蛇纹石颗粒的平均  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值, 并不直接来自单颗蛇纹石。此外, Marcaillou *et al.* (2011) 通过 X 射线吸收光谱得到了几乎完全蚀变的橄辉石的  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  比值, 这仍然不是蛇纹石矿物的  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , 而是包含了蛇纹石、磁铁矿和少量未反应矿物的  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 。

(6) 蛇纹石化过程中 Cl 的迁移、蛇纹石中 Cl 的含量以及 Cl 含量和蛇纹石化程度的关系。

**致谢** 本文修改过程中得到了彭少邦、胡永斌、郭冠华、丁伟等的帮助, 在此表示诚挚的感谢。

## References

Allen DE and Seyfried WE Jr. 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at  $400^{\circ}\text{C}$ , 500bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8): 1531–1542

Anselmi B, Mellini M and Viti C. 2000. Chlorine in the Elba, Monti Livornesi and Murlo serpentinites: Evidence for sea-water interaction. *European Journal of Mineralogy*, 12: 137–146

Bach W, Pualick H, Garrido CJ, Ildefonse B, Meurer WP and Humphris SE. 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: Petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR  $15^{\circ}\text{N}$  (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters*, 33(13): L13306

Beard JS, Frost BR, Fryer P, McCaig A, Searle R, Ildefonse B, Zinin P and Sharma SK. 2009. Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rock Troctolite from IODP hole U1309D. *Journal of Petrology*, 50(3): 387–403

Belley F, Ferré EC, Martín-Hernández F, Jackson MJ, Dyar MD and Catlos EJ. 2009. The magnetic properties of natural and synthetic  $(\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$  olivines. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3–4): 516–526

Berndt ME, Allen DE and Seyfried WE Jr. 1996. Reduction of  $\text{CO}_2$  during serpentinization of olivine at  $300^{\circ}\text{C}$  and 500bar. *Geology*, 24(4): 351–354

Bloomer SH. 1983. Distribution and origin of igneous rocks from the landward slopes of the Mariana Trench: Implications for its structure and evolution. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 88(B9): 7411–7428

Bonifacie M, Busigny V, Mével C, Philippot P, Agrinier P, Jendzejewski N, Scambelluri M and Javoy M. 2008. Chlorine isotopic composition in seafloor serpentinites and high-pressure metaperidotites: Insights into oceanic serpentinization and subduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 126–139

Buisson G and Leblanc M. 1985. Gold in carbonatized ultramafic rocks from ophiolite complexes. *Economic Geology*, 80(7): 2028–2029

Buisson G and Leblanc M. 1987. Gold in mantle peridotites from Upper Proterozoic ophiolites in Arabia, Mali, and Morocco. *Economic Geology*, 82(8): 2091–2097

Burkhard DJM. 1993. Accessory chromium spinels: Their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(6): 1297–1306

Charlou JL, Fouquet Y, Bougault H, Donval JP, Etoubleau J, Jean-Baptiste P, Dapoigny A, Appriou P and Rona PA. 1998. Intense  $\text{CH}_4$  plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the  $15^{\circ}20' \text{N}$  fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(13): 2323–2333

Charlou JL, Donval JP, Fouquet Y, Jean-Baptiste P and Holm N. 2002. Geochemistry of high  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field ( $36^{\circ}14' \text{N}$ , MAR). *Chemical Geology*, 191: 345–359

Coleman RG and Keith TE. 1971. A chemical study of serpentinization-Burro Mountain, California. *Journal of Petrology*, 12(2): 311–328

Costa IRD, Barriga FJAS, Viti C, Mellini M and Wicks FJ. 2008. Antigorite in deformed serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge. *European Journal of Mineralogy*, 20(4): 563–572

Decitre S, Deloule E, Reisberg L, James R, Agrinier P and Mével C. 2002. Behavior of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(1): 1–20

Deschamps F, Guillot S, Godard M, Chauvel C, Andreani M and Hattori K. 2010. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chemical Geology*, 269(3–4): 262–277

Diella V, Ferrario A and Rossetti P. 1994. The magnetite ore deposits of the southern Aosta Valley: Chromitite transformed during an alpine metamorphic event. *Ophioliti*, 19: 247–256

Douville E, Charlou JL, Oelkers EH, Bienvenu P, Jove Colon CF, Donval JP, Fouquet Y, Prieur D and Appriou P. 2002. The rainbow vent fluids ( $36^{\circ}\text{N}14' \text{N}$ , MAR): The influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1–2): 37–48

Dugan MA. 1979. A microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs. *Canadian Mineralogist*, 17: 771–784

Eckstrand OR. 1975. The Dumont serpentinite: A model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Economic Geology*, 70(1): 183–201

Evans BW, Kuehner SM and Chopelas A. 2009. Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, Canyon Mountain complex, N. E. Oregon. *American Mineralogist*, 94(11–12): 1731–1734

Evans BW. 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life. *Geology*, 38(10): 879–882

Fisher RL and Engel CG. 1969. Ultramafic and basaltic rocks dredged from the nearshore flank of the Tonga trench. *Geological Society of America Bulletin*, 80(7): 1373–1378

Foustoukos DI and Seyfried WE Jr. 2004. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. *Science*, 304(5673): 1002–1005

Foustoukos DI, Savoy IP and Janecky DR. 2008. Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field,  $30^{\circ}\text{N}$  Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(22): 5457–5474

Frost BR and Beard JS. 2007. On silica activity and serpentinization. *Journal of Petrology*, 48(7): 1351–1368

Fryer P, Ambos EL and Hussong DM. 1985. Origin and emplacement of

- Mariana forearc seamounts. *Geology*, 13(11): 774–777
- Gahlan HA, Arai S, Ahmed AH, Ishida Y, Abdel-Aziz YM and Rahimi A. 2006. Origin of magnetite veins in serpentinite from the Late Proterozoic Bou-Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: An implication for mobility of iron during serpentinization. *Journal of African Earth Sciences*, 46(4): 318–330
- Golightly JP and Arancibia ON. 1979. The chemical composition and infrared spectrum of nickel and iron substituted serpentine from a nickeliferous laterite profile, Soroako, Indonesia. *Canadian Mineralogist*, 17: 719–728
- González-Mancera G, Ortage-Gutiérrez F, Proenza JA and Atudorei V. 2009. Petrology and geochemistry of Tehuizingo serpentinites (Acarán Complex, SW Mexico). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 61(3): 419–435
- Gunnarsson I, Arnórsson S and Jakobsson S. 2005. Precipitation of poorly crystalline antigorite under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2813–2828
- Hattori KH and Guillot S. 2003. Volcanic fronts as a consequence of serpentinite dehydration in the mantle wedge. *Geology*, 31(6): 525–528
- Hattori K, Takahashi Y, Guillot S and Johanson B. 2005. Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5585–5596
- Horita J and Berndt ME. 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 285(5430): 1055–1057
- Hyndman RD and Peacock SM. 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(3–4): 417–432
- Iishi K and Saito M. 1973. Synthesis of antigorite. *American Mineralogist*, 58: 915–919
- Janecky DR and Seyfried WE. 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7): 1357–1378
- Ji FW, Zhou HY and Yang QH. 2008. The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved CO<sub>2</sub> under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38(2): 117–125
- Kelley DS, Karson JA, Blackman DK, Früh-Green GL, Butterfield DA, Lilley MD, Olson EJ, Schrenk MO, Roe KK, Lebon GT, Rivizzigno P and the AT3-60 Shipboard Party. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, 412: 145–149
- Kodolányi J, Pettek T, Spandler C, Kamber BS and Gméling K. 2012. Geochemistry of ocean floor and fore-arc serpentinites: Constraints on the ultramafic input to subduction zones. *Journal of Petrology*, 53(2): 235–270
- Lafay R, Montes-Hernandez G, Janots E, Chiriach R, Findling N and Toche F. 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *Journal of Crystal Growth*, 347(1): 62–72
- Lafay R, Deschamps F, Schwartz S, Guillot S, Godard M, Debret B and Nicollet C. 2013. High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps. *Chemical Geology*, 343: 38–54
- Lazar C, McCollom TM and Manning CE. 2012. Abiogenic methanogenesis during experimental komatiite serpentinization: Implications for the evolution of the Early Precambrian atmosphere. *Chemical Geology*, 326–327(9): 102–112
- Leblanc M and Lbouabi M. 1988. Natice silver mineralization along a rodingite tectonic contact between serpentinite and quartz diorite (Bou Azzer, Morocco). *Economic Geology*, 83(7): 1379–1391
- Leblanc M and Fischer W. 1990. Gold and platinum group elements in cobalt-arsenide ores: Hydrothermal concentration from a serpentinite source-rock (Bou Azzer, Morocco). *Mineralogy and Petrology*, 42(1–4): 197–209
- Maekawa H, Yamamoto K, Teruaki I, Ueno T and Osada Y. 2001. Serpentinite seamounts and hydrated mantle wedge in the Izu-Bonin and Mariana forearc regions. *Bull. Earthq. Res. Inst. Univ. Tokyo*, 76: 355–366
- Malvoisin B, Carlu J and Brunet F. 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites; 1. A high sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research*, 117: B01104, doi:10.1029/2011JB008612
- Malvoisin B, Brunet F, Carlu J, Roumejon S and Cannat M. 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites; 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research*, 117: B04102, doi:10.1029/2011JB008842
- Marcaillou C, Muñoz M, Vidal O, Parra T, Harfouche M. 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3–4): 281–290
- Martin B and Fyfe WS. 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology*, 6: 185–202
- McCollom TM and Bach W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 856–875
- McCollom TM and Seewald JS. 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3769–3778
- Mellini M, Rumori C and Viti C. 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: Formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(3): 266–275
- Menzies MA, Long A, Ingram G, Tatnel M and Janecky D. 1993. MORB-peridotite-sea water interaction: Experimental constraints on the behavior of trace elements, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios. *Geological Society, London, Special Publications*, 76(1): 309–322
- Mével C. 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(10–11): 825–852
- Michailidis KM. 1990. Zoned chromites with high Mn-contents in the Fe-Ni-Cr-laterite ore deposits from the Edessa area in Northern Greece. *Mineralium Deposita*, 25(3): 190–197
- Moody JB. 1976. An experimental study of the serpentinization of iron-bearing olivines. *Canadian Mineralogist*, 14: 462–478
- Nordstrom DK. 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296(5576): 2143–2145
- Normand C, Williams-Jones AE, Martin RF and Vali H. 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave: Nucleation and growth of serpentine phases. *American Mineralogist*, 87(11–12): 1699–1709
- O’Hanley DS and Dyar MD. 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *American Mineralogist*, 78: 391–404
- O’Hanley DS. 1996. *Serpentinites: Records of Tectonic and Petrological History*. New York: Oxford University Press
- Okamoto A, Ogasawara Y, Ogawa Y and Tsuchiya N. 2011. Progress of hydration reactions in olivine-H<sub>2</sub>O and orthopyroxenite-H<sub>2</sub>O systems at 250°C and vapor-saturated pressure. *Chemical Geology*, 289(3–4): 245–255
- Proskurowski G, Lilley MD, Seewald JS, Früh-Green GL, Olson EJ, Lupton JE, Sylva SP and Kelley DS. 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 319(5863): 604–606
- Rossetti P, Gatta GD, Diella V, Carboni S, Giusta AD and Ferrario A. 2009. The magnetite ore districts of the southern Aosta Valley (Western Alps, Italy): A mineralogical study of metasomatized chromite ore. *Mineralogical Magazine*, 73(5): 737–751
- Saumur BM and Hattori K. 2013. Zoned Cr-spinel and ferritchromite alteration in forearc mantle serpentinites of the Rio San Juan Complex, Dominican Republic. *Mineralogical Magazine*, 77(1): 117–136

- Scambelluri M, Rampone E and Piccardo GB. 2001. Fluid and element cycling in subducted serpentinite: A trace-element study of the Erro-Tobbio high-pressure ultramafites (western Alps, NW Italy). *Journal of Petrology*, 42(1): 55–67
- Scambelluri M, Fiebig J, Malaspina N, Müntener O and Pettke T. 2004. Serpentinite subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling. *International Geology Review*, 46(7): 595–613
- Schmidt K, Koschinsky A, Garbe-Schönberg D, Carvalho LM and Seifert R. 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15° N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, 242(1–2): 1–21
- Schmidt MW and Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1–4): 361–379
- Schrenk MO, Brazelton WJ and Lang SQ. 2013. Serpentinization, carbon, and deep life. *Review in Mineralogy & Geochemistry*, 75(1): 575–606
- Seyfried WE Jr and Dibble WE Jr. 1980. Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500bars: Implications for the origin of oceanic serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(2): 309–321
- Seyfried WE Jr and Bischoff JL. 1981. Experimental seawater – basalt interaction at 300°C, 500bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 135–147
- Seyfried WE Jr, Foustoukos DI and Fu Q. 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3872–3886
- Uehara S and Shirozu H. 1985. Variations in chemical composition and structural properties of antigorites. *Mineralogical Journal*, 12(7): 299–318
- Ulmer GC. 1974. Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland district. *American Mineralogist*, 59: 1236–1241
- Ulmer P and Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268(5212): 858–861
- Wang JA, Novaro O, Bokhimi X, López T, Gómez R, Navarrete J, Llanos ME and López-Salinas E. 1998. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO. *Materials Letters*, 35(5–6): 317–323
- Wang XM, Zeng ZG and Chen JB. 2009. Serpentinization of peridotite in the Mariana Arc. *Progress in Natural Science*, 19(8): 859–867 (in Chinese)
- Wang YR, Fan WL and Yu YM. 1981. Geochemical mechanism of alkali metasomatism and the formation of iron deposits. *Geochimica*, (1): 95–102 (in Chinese with English abstract)
- Wunder B, Wirth R and Gottschalk M. 2001. Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *European Journal of Mineralogy*, 13(3): 485–495
- Zucchetti S, Mastrangelo F, Rossetti P and Sandrone R. 1988. Serpentinization and metamorphism: Their relationships with metallogeny in some ophiolitic ultramafics from the Alps. In: Zuffar' Days Symposium in Honor of Piero Zuffardi. Cagliari: University of Cagliari, 137–159

#### 附中文参考文献

- 汪小妹,曾自刚,陈俊兵. 2009. 马里亚纳前弧南部橄榄岩的蛇纹石化. *自然科学进展*, 19(8): 859–867
- 王玉荣,樊文苓,郁云妹. 1981. 碱交代与铁矿形成的地球化学机理探讨. *地球化学*, (1): 95–102