



豆荚状铬铁矿以及其中铂族元素矿物的成因问题

——进展与展望*

朱永峰

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要 铂族元素矿物(Platinum Group Mineral; 简称 PGM)资料的不断积累, 丰富了人们对蛇绿岩中豆荚状铬铁矿成因的认识。文章总结近年来有关 PGM 的新资料和取得的新认识, 探讨豆荚状铬铁矿以及其中 PGM 的成因问题。幔源岩浆结晶过程中, 铬铁矿周边熔体减少将诱发那些易氧化的铂族元素(Os, Ir, Ru)在熔体中达到饱和状态, 并结晶形成纳米级 PGM。在地幔熔体中, 随着硫逸度升高, PGM 微粒与熔体中的硫反应并逐渐长大。多期次的熔体抽提和熔体-岩石反应事件, 可以在地幔源区通过逐步降低硫逸度、促进含铂族元素的贱金属硫化物分解, 形成 PGM 以及铂族元素合金。低硫逸度环境更有利于 PGM 的形成和保存。在变质环境或流体环境中, 这些 PGM 往往会与流体反应, 造就了 PGM 矿物的多样性。原生 PGM 与变质流体反应并发生原地去硫化作用, 可以形成次生的 PGM 环边或者纳米级 PGM 包体。铬铁矿的多阶段蚀变/再平衡过程可以导致 PGM 溶解—沉淀—均一化, 并扰动 Os 同位素体系。不同类型矿石在有限空间伴生的现象以及它们所具有显著差异的地球化学特征, 说明蛇绿岩是不同地幔组分的机械混杂。随着俯冲板片, 铬铁矿团块被拖曳到地幔深部, 并通过地幔对流重新出现在扩张中心附近, 最终混杂在蛇绿岩中。发生循环的铬铁矿团块因此可以与新生铬铁矿及其围岩伴生在同一蛇绿混杂岩中。

关键词 地质学; 豆荚状铬铁矿; 蛇绿岩; 铂族元素矿物(PGM); 地幔对流

中图分类号: P618.33; P618.53

文献标志码: A

Study on podiform chromitite and related platinum group mineral (PGM): Progress and prospection

ZHU YongFeng

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract

Podiform chromitite and related platinum group minerals (PGM) in ophiolitic melanges are discussed in detail in this review paper. PGM with different origins and multi-generations found in chromitite might represent recycled detrital PGM. Reduction of the melt around crystallizing chromite grain caused saturation in the most easily oxidized platinum group elements (Os, Ir, Ru: IPGE) in melt, which precipitate as metallic nanoparticles. Some authors have argued that these nanoparticles would be precursors of larger PGM sulfides by reaction with S upon local increases of $f(S_2)$ in melt. An alternative view suggests that the formation of IPGE-bearing sulfides and alloys is related to the desulfurization of base-metal sulfides (BMS) during partial melting. In this case, a series of small events of melt extraction and melt-rock reaction produce a progressive but stepped sequence of decreasing $f(S_2)$ in the mantle source region, promoting the breakdown of PGE-bearing BMS into

* 本文得到国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0601302)和国家自然科学基金项目(编号: 41672047)资助

第一作者简介 朱永峰, 男, 1965年生, 教授(博导), 矿床地球化学专业。Email: yfzhu@pku.edu.cn

收稿日期 2016-09-26; 改回日期 2017-05-21。赵海杰编辑。

residual PGM sulfides and IPGE-bearing alloys. The reaction of primary PGM with metamorphic fluids usually produces secondary rims and/or nanometer to micrometer-sized inclusions via in situ desulfurization. The multi-stage alteration and re-equilibration, linked with the ability of fluids to infiltrate chromite, may cause resolving and recrystallization of PGM, and seriously disturb the Os isotopic system. The coexistence of different ore-rock types and their recorded different magmatic processes demonstrate that ophiolitic melange represents a mechanic mingling of different rock units. Chromitite blocks could be dragged down into deep mantle and brought up to the surface afterwards. These recycled chromitites could occur in extensional center and be located in an ophiolitic melange with newly formed podiform chromitite finally.

Key words: geology, podiform chromitite, ophiolitic mélange, platinum group mineral (PGM), mantle convection

蛇绿岩中豆荚状铬铁矿的成分特征通常被用来分析地幔的演化。携带铬铁矿的幔源岩浆到达地壳后,通过俯冲带循环到地幔深部,再经岩浆作用回到地壳环境,完成一个地质循环。铬铁矿以及其中的包体矿物往往记录着上述循环过程,为现代地球动力学研究提供了一个理想的窗口(Robinson et al. , 1997 ; Standish et al. , 2002 ; Meibom et al. , 2002 ; Spandler et al. , 2007 ; Yang et al. , 2007 ; Liu et al. , 2012 ; Borisova et al. , 2012 ; Coggon et al. , 2013 ; González-Jiménez et al. , 2014a , 2014b ; Zhou et al. , 2014 ; Brough et al. , 2015 ; Arai et al. , 2016 ; Badanina et al. , 2016 ; Malitch et al. , 2017 ; Xiong et al. , 2017 ; Zaeimnia et al. , 2017)。大型豆荚状铬铁矿矿体往往赋存在中等程度难熔的方辉橄榄岩中,二辉橄榄岩和高度难熔的方辉橄榄岩中少见铬铁矿矿体,或者矿体很小。俯冲带型蛇绿岩往往含大型铬铁矿矿体,如哈萨克斯坦 Donskoi、菲律宾 Masinloc、古巴 Mercedita。现代二辉橄榄岩或者高度难熔的方辉橄榄岩地幔(如:东太平洋隆、残余洋脊、岛弧根部)仅产出小规模铬铁矿矿体。

有关铬铁矿成因问题研究,近年来取得诸多进展,例如,对埃及东南沙漠地区豆荚状铬铁矿中矿物包体的研究表明,岛弧环境中铬铁矿结晶温度为 1000~1300℃ (<3 GPa),与铬铁矿平衡的熔体富含 K、Na、B、Cs、Pb、Sr、Li、Rb、U 和轻稀土元素(Khedr et al. , 2016)。土耳其东部蛇绿岩含大小不等的豆荚状铬铁矿矿体,高 Cr 型铬铁矿矿体与玻安质熔体平衡(Prichard et al. , 2008 ; Akmaz et al. , 2014 ; Kozlu et al. , 2014 ; Chen et al. , 2015 ; Uysal et al. , 2015a ; 2015b ; Zhang et al. , 2016 ; Avci et al. , 2017 ; Habtoor et al. , 2017),铬铁矿矿石中铂族元素质量分数为(79~390)×10⁻⁶。铂族元素包括 Ru、

Rh、Pd、Os、Ir、Pt,其中 Ir、Os、Ru 称为 IPGE, Rh、Pd、Pt 称为 PPGE),且相对富集 IPGE(Günay et al. , 2016)。大量新资料尤其是铂族元素矿物(Platinum Group Mineral: 简称 PGM,表 1)资料的不断积累,丰富了人们对豆荚状铬铁矿的认识。本文总结了有关豆荚状铬铁矿成因的研究进展,重点关注近年来有关 PGM 的新认识,探讨豆荚状铬铁矿以及其中 PGM 的成因问题。

1 豆荚状铬铁矿的成因问题

有关豆荚状铬铁矿的成因依然存在争议。结晶分异模型(Thayer , 1964 ; Leblanc et al. , 1992a)认为,地幔部分熔融过程中,由于其不相容性, Cr 将不断富集到熔体中,这种熔体在岩浆通道中循环并发生结晶分异,最终形成豆荚状铬铁矿矿床。

表 1 蛇绿岩及其相关豆荚状铬铁矿中常见的铂族元素矿物(PGM)和贱金属硫化物(BMS)

Table 1 Platinum-Group Mineral (PGM) and Base-Metal Sulphide (BMS) occurring in ophiolitic melange and related chromitite

PGM	矿物化学式	BMS	矿物化学式
硫铱铑矿	IrAsS	镍黄铁矿	(Fe , Ni) ₉ S ₈
硫钌铑矿	(Ru , Os) ₂ S ₂	赫硫镍矿	Ni ₃ S ₂
硫铂矿	PtS ₂	针镍矿	NiS
硫钯铂矿	(Pt , Pd) ₂ S ₂	铁镍矿	Ni ₂ Fe-Ni ₃ Fe
硫钌矿	RuS ₂	砷镍矿	Ni ₁₁ As ₈
铋钯矿	PdBi ₂	红碲镍矿	NiSb
碲铂矿	PtTe ₂	斜方硫镍矿	Ni ₉ S ₈
硫铑矿	OsS ₂	辉铜矿	Cu ₂ S
硫铱铑矿	RhAsS	黄铜矿	CuFeS ₂
硫铱铂矿	PtAsS	红砷镍矿	NiAs
砷铂矿	PtAs ₂	辉镍矿	Ni ₃ S ₄

在扩张洋脊顶部通道中,Cr在上升的玄武质熔体中富集并结晶出铬铁矿(Lago et al., 1982; Leblanc et al., 1992b; Harvey et al., 2006)。上升熔体在地幔橄榄岩通道中形成对流,铬尖晶石/铬铁矿首先结晶,并保持悬浮状态,不断聚集形成团簇。当对流速度降低时,较大的铬铁矿团块堆积并堵塞对流通道的,导致铬铁矿颗粒及其团块在通道中聚集而形成矿床。然而,二辉橄榄岩型蛇绿岩来自非常低速扩张的地幔扩张中心,其地幔部分熔融程度很低,不足以富集大量Cr。在中等扩张速率洋中脊环境的方辉橄榄岩中往往含铬铁矿矿体,其地幔部分熔融程度可以富集足够大量的Cr,并在形成铬铁矿的同时,产生方辉橄榄岩。上述模式仅考虑洋中脊环境中豆荚状铬铁矿矿床的成因。然而,大型铬铁矿矿床形成的有利环境是与高速扩张洋脊或者弧后盆地相关的大洋岩石圈之上的岛弧,这些岛弧的地幔组分主要是中等程度难熔方辉橄榄岩(González-Jiménez et al., 2014b)。中等程度难熔方辉橄榄岩代表大洋岩石圈中橄榄岩与熔体反应的部分,其中的纯橄岩通道中含大量豆荚状铬铁矿和硫化物矿化带。橄榄石-铬铁矿熔体与富Si熔体混合,形成铬铁矿过饱和的混合熔体。从这种混合熔体中可以结晶出铬铁矿并形成铬铁矿堆晶,随后熔体达到橄榄石-铬铁矿共结线,形成橄榄石-铬铁矿堆晶体(图1a、b)。这两类堆晶体混合则形成浸染状矿体。熔体与围岩反应必然导致橄榄石-铬铁矿共熔线向橄榄石方向迁移(图1b),铬铁矿的稳定域扩大,促进铬铁矿结晶。

熔体混合模型(Kelemen, 1990; Arai et al., 1994; Zhou et al., 1994, 1996; Ballhaus, 1998; Matveev et al., 2002)认为,玻安质岩浆或者俯冲带型岩浆演化导致地幔源区极度亏损并形成富Cr岩浆。与其他幔源玄武质熔体相比($\sim 200 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ Cr),原始玻安质熔体往往更富Cr($\sim 1000 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6}$; Bédard, 1999; Pagé et al., 2009)。在地幔熔融过程中,由于Cr是不相容的,故富集在熔体中并强烈分配进入铬尖晶石/铬铁矿中,例如苏格兰Sheltand铬铁矿中,这种反应使铬铁矿中的Cr质量达到平衡熔体的400倍(O'Driscoll et al., 2010)。在亏损地幔流体参与下发生高程度部分熔融,在孔隙流条件下,渗滤到地幔岩中的熔体与橄榄岩反应,改变熔体成分使其更富Si、Cr和Al(Edwards et al., 2000)。含橄榄石和铬铁矿晶体的熔体与富SiO₂熔体混合,形成铬铁矿过饱和的混合

熔体,从这种混合熔体中可以形成铬铁矿堆晶,随后熔体达到橄榄石-铬铁矿共结线,形成橄榄石-铬铁矿堆晶体。一些学者认为辉石熔融是铬铁矿形成的关键因素,该过程能诱发熔体反应及随后的熔体混合(Zhou et al., 1996; Arai, 1997)。因为围岩中辉石或斜长石熔融会导致熔体的Cr和Al含量升高,导致橄榄石-铬铁矿共熔线向远离橄榄石的方向迁移(图1c)。Bédard等(1998)在加拿大Arm北山蛇绿岩中观察到高Cr型铬铁矿出现在橄榄岩侵入体与壳源辉石岩的接触带上,认为辉石发生了不一致熔融,形成Cr饱和的原始熔体,并最终形成铬铁矿。

与不同类型熔体平衡的铬铁矿可能存在显著差异,与MORB相比,玻安质熔体相对富Ti和Cr。高Cr型铬铁矿往往与玻安质岩浆有成因关系,而高Al型铬铁矿一般与MORB共生。如图2a所示,地幔橄榄岩发生部分熔融时,其中尖晶石成分发生规律性变化,随着部分熔融程度升高,尖晶石Cr[#]值快速增大。地幔高程度部分熔融往往形成玻安质熔体,低程度部分熔融一般产生MORB,介于两者之间的形成岛弧拉斑玄武质熔体。文献中常依据尖晶石Cr[#]、TiO₂和Al₂O₃含量变化范围判别与之共生熔体形成的大地构造环境(图2b)。玻安质熔体和拉斑玄武质熔体均形成于岛弧环境,与玻安质熔体平衡共生的尖晶石/铬铁矿通常具有低Ti和高Cr的地球化学特征(Habtoor et al., 2017),从拉斑玄武质熔体中结晶的铬铁矿往往富Ti,从MORB中结晶出来的铬铁矿则以高Al为特征。例如,伊朗东北部晚白垩世Sabzevar蛇绿岩铬铁矿矿床中的方辉橄榄岩亏损微量元素,其中含高Cr型和高Al型铬铁矿矿体(Moghadam et al., 2015)。这些作者认为,早期俯冲阶段(初始弧:拉斑玄武质岩浆)形成的弧前MORB型熔体孕育出高Al型铬铁矿和斜长石-单斜辉石组合,随后,俯冲板片熔融形成玻安质岩浆,并与地幔反应形成纯橄岩和高Cr型铬铁矿矿体。

早期岩浆通过与围岩反应形成高Al型铬铁矿矿体(大洋中脊或者SSZ型弧后裂谷),随后在前弧环境中通过地幔高程度部分熔融,形成高Cr型铬铁矿。在一些蛇绿岩带中,不同类型铬铁矿矿体往往伴生,例如,阿曼蛇绿岩带中产出的高Cr和高Al型铬铁矿可以出现在同一矿区(Wadi Hilti矿区, Miura et al., 2012)。高Cr型铬铁矿矿体与其围岩方辉橄榄岩呈不谐和关系,而高Al型铬铁矿往往是谐和矿体。岛弧岩浆之后发育MORB型岩浆作用,且高Al

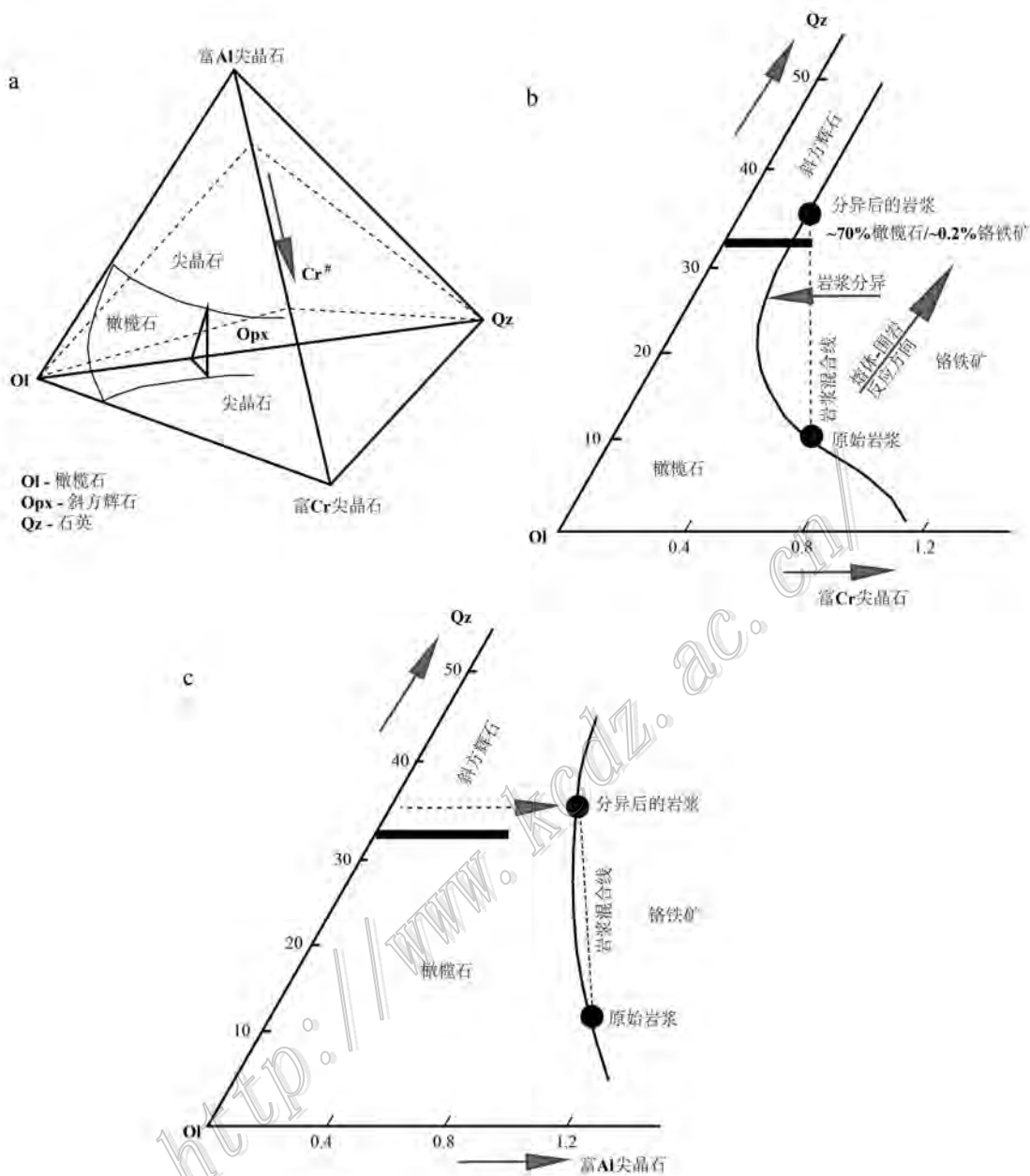


图 1 橄榄石-尖晶石-石英体系相图(Irvine, 1977; Arai et al., 1995): 显示岩浆发生结晶分异和混合过程(演化的岩浆与原始岩浆混合)对尖晶石/铬铁矿结晶的影响

Fig. 1 Phase relations for the olivine-spinel-quartz system with the simplified quaternary liquidus phase diagram (Irvine, 1977; Arai et al., 1995). Parts of the Cr-rich and Al-rich ternary sections are shown for comparison. The mixing line between evolved and primitive melts is shown as dotted lines

型铬铁矿与 MORB 型熔体平衡(Rollinson et al., 2013)。这些铬铁矿记录着很宽的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 范围(从极低的类似 MORB 的值,到高于通常岛弧岩浆的值,图 3)。阿曼铬铁矿的氧逸度值高于 MORB 源区,且铬铁矿的 $\text{Cr}^\#$ 变化很大(0.50 ~ 0.77, Rollinson and et al., 2015)。这些特征表明,原生岩

浆形成于不同的温度(意味着岩浆源区不同),且在岩浆运移过程中发生了改造。这些特征不符合 MORB 或者岛弧拉斑玄武质岩浆源区,可能代表一种不断演化的源自初始俯冲带的岛弧岩浆,铬铁矿原生岩浆形成于初始俯冲的晚期阶段。例如,极地乌拉尔 Voykar 蛇绿岩记录了玻安质熔体与地

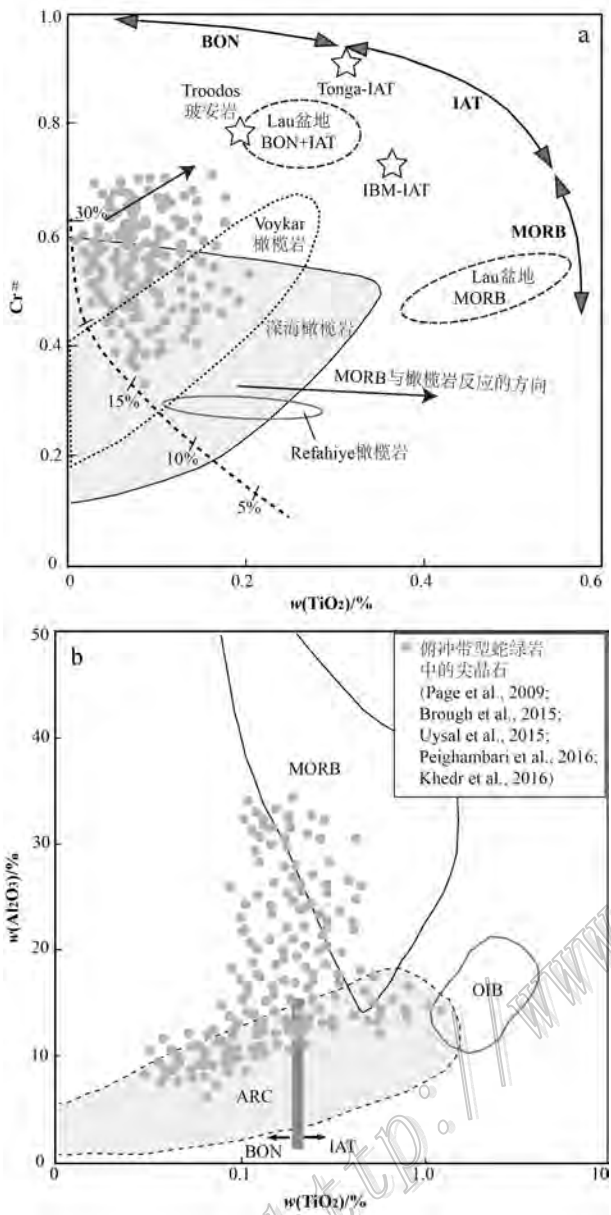


图 2 蛇绿岩中尖晶石-铬铁矿成分变化范围与大地构造环境之间的关系

a. TiO_2 — $\text{Cr}^\#$ 变异图显示 SSZ 蛇绿岩中尖晶石的成分变化范围, 虚线代表地幔橄榄岩部分熔融过程中铬尖晶石的成分变化趋势 (依据 Pearce et al., 2000); b. TiO_2 — Al_2O_3 变异图显示不同构造环境中形成铬铁矿的成分范围

ARC—与岛弧相关的火山岩包括 BON 和 IAT; BON—玻安质; IAT—岛弧拉斑玄武岩; MORB—大洋中脊玄武岩; OIB—洋岛玄武岩

Fig. 2 Spinel and podiform chromitites from ophiolitic harzburgites and dunitites and their correlations to tectonic environments

a. TiO_2 — $\text{Cr}^\#$ plot for spinel from ophiolitic harzburgites and dunitites. The dashed line represents the predicted chrome-spinel composition at different degrees of partial melting (based on Pearce et al., 2000); b. TiO_2 — Al_2O_3 plot for composition of chrome-spinel from podiform chromitites in different tectonic environments

ARC—Arc-related volcanic rocks (BON + IAT); BON—Boninitic; IAT—Island-arc tholeiite, MORB—Mid-ocean ridge basalt, OIB—Ocean island basalt

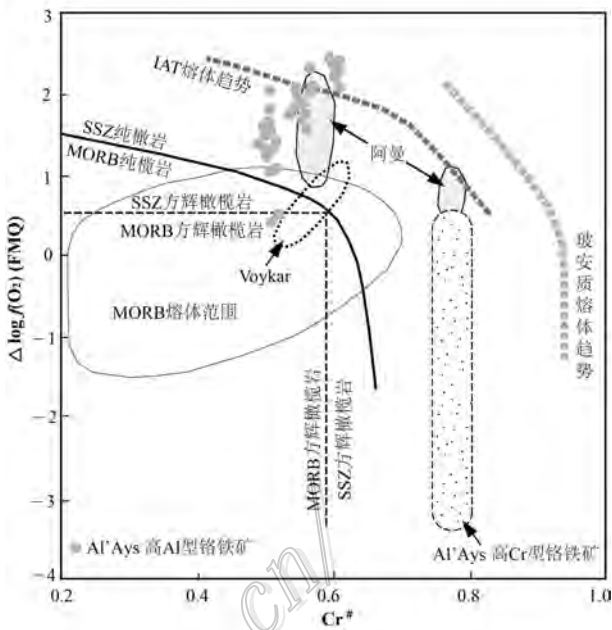


图 3 $\log f(\text{O}_2)$ (FMQ) 与 $\text{Cr}^\#$ 变异图, 显示阿曼蛇绿岩 (Rollison et al., 2015)、Al'Ays 蛇绿岩 (Ahmed et al., 2015) 和 Voykar 蛇绿岩 (Batanova et al., 2011) 铬铁矿及相关地幔橄榄岩的氧逸度随铬尖晶石 $\text{Cr}^\#$ 的变化特征

Fig. 3 Plot of $\log f(\text{O}_2)$ (FMQ) versus $\text{Cr}^\#$ showing the Oman mantle chromitites (Rollison et al., 2015), Al'Ays ophiolitic chromitites and associated peridotites (Ahmed et al., 2015), and Voykar ophiolite (Batanova et al., 2011)

幔橄榄岩反应过程中氧逸度的巨大变化 (Batanova et al., 2011), ($\log f(\text{O}_2)$ 值从 QFM-1.0 变化到 QFM + 1.5 (见图 3)。沙特阿拉伯 Al'Ays 蛇绿岩的地幔部分主要由大小和组成不均匀的方辉橄榄岩和纯橄榄岩块体组成, 其中的铬铁矿具有不同化学组成 ($\text{Cr}^\#$ 、铂族元素含量均有差异, Ahmed et al., 2015), 在一个矿区, 方辉橄榄岩、纯橄榄岩和块状铬铁矿中铬尖晶石的平均 $\text{Cr}^\#$ 值分别为 0.78、0.77 和 0.87 (高 Cr 型), 而在相距不远的另外一个矿区, 方辉橄榄岩、纯橄榄岩和块状铬铁矿中铬尖晶石的平均 $\text{Cr}^\#$ 值分别为 0.5、0.56 和 0.6 (高 Al 型)。高 Cr 型矿石的 $\Delta \log f(\text{O}_2)$ 变化范围较大且多数情况下低于 FMQ ($\log f(\text{O}_2) < 0$), 而高 Al 型矿石多高于 FMQ ($\log f(\text{O}_2) > 0$, 相对较氧化, 图 3)。如此看来, 高 Al 型矿石形成于相对更氧化的环境。这显然有问题。引起此问题的根源是尖晶石含量较高的岩石类型并不适用橄榄石-尖晶石 Mg-Fe 交换计算, 前述计算得出的氧逸度值仅仅具有相对意义, 而且仅对同类岩石之间的对比有意义。

2 铂族元素及 Re-Os 同位素地球化学

铬铁矿是幔源岩浆演化过程中铂族元素的收集器。与硅酸盐熔体不混溶的铜镍硫化物液体中一般强烈富集 Pt 和 Pd,并从中结晶出优先富集 Os、Ir 和 Ru 的硫化物(Liu et al., 2009; Barnes et al., 2016; Becker et al., 2016)。地幔中富硫化物相的不一致熔融是造成 IPGE 与 PPGE 分馏的主要原因(Ballhaus et al., 2006)。Re-Os 同位素体系能够记录较长时间完整的同位素地球化学行为变化,Os 同位素数据为豆荚状铬铁矿成因分析提供重要依据(Shi et al., 2007; O'Driscoll et al., 2012; Marchesi et al., 2011; McGowan et al., 2015; Prichard et al., 2017)。与 MORB、深海橄榄岩以及蛇绿岩中的橄榄岩相比,蛇绿岩铬铁矿对于限定亏损地幔中 Os 同位素的演化更有效(Marchesi et al., 2011; 2013; Liu et al., 2012; Harvey et al., 2016; Badanina et al., 2016)。岩浆型 PGM(硫钨铀矿,硫铀铀矿)以及 Os-Ir 合金具较大的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 变化范围(0.1097~0.1272),而其 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 值接近于零。这些 PGM 的 Os 模式年龄变化巨大($T_{\text{RD}} = 0.13 \sim 2.6 \text{ Ga}$, González-Jiménez et al., 2015a),主要原因可能是早期从体系中分离的 PGM 微粒在纯橄岩通道中富集并进入铬铁矿中。

有关地幔橄榄岩的地球化学研究表明,大洋岩石圈的形成与那些来自地幔深部富集源区的玄武岩无关。Dokuz 等(2015)对土耳其 Pontide 地区橄榄岩-玄武岩中 Re-Os 同位素地球化学研究表明,方辉橄榄岩强烈亏损 PPGE,富集 IPGE,代表<10%原始地幔部分熔融残余,其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 不构成线性关系,而与其伴生玄武岩的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 构成等时线(377 ± 8)Ma。说明在洋中脊岩浆抽提事件后,体系遭受了显著的后期改造,第二次岩浆抽提事件($\sim 377 \text{ Ma}$)发生在地幔楔。在二辉橄榄岩中观察到的单斜辉石网脉和熔体通道记录了第二次岩浆活动,代表俯冲带之上发生的熔体-岩石反应事件。熔体与围岩反应导致二辉橄榄岩亏损 Re、Pd、Pt。二辉橄榄岩具有远高于球粒陨石的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值,这与简单熔融事件不一致,可以通过流体提供含放射性 Os 同位素的硫化物来解释。例如,挪威晚寒武世俯冲带型 Leka 蛇绿混杂岩的地幔端员在露头尺度上显示不均一性。方辉橄榄岩中含

一些纯橄榄岩团块,大量铬铁矿和辉石岩透镜体出现在该单元上部。流体促进地幔熔体萃取,造就了地幔岩石单元的化学不均一性。与深海橄榄岩相比,方辉橄榄岩的 Os 同位素更具放射性(图 4a)。一些方辉橄榄岩样品具有较低的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值(< 0.121),显示熔体亏损的地球化学特征(O'Driscoll et al., 2015)。

在 $\gamma_{\text{Os}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图解中(图 4a),中新世 Taitao 蛇绿岩中地幔岩与深海橄榄岩的 Os 同位素组成变化范围基本一致,且 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与熔体亏损之间没有明显相关性,亏损地幔长时间熔体抽取可以解释 Taitao 铬铁矿同位素的变化(Schulte et al., 2009)。Shetland 和阿曼铬铁矿则更富放射性 Os 且相对贫 Al。Troodos 和阿曼蛇绿岩中橄榄岩具有相似的初始 γ_{Os} 变化范围,且与 Al_2O_3 之间没有明显相关性。与其他构造背景的蛇绿岩相比,俯冲带型蛇绿岩在熔融过程中可以产生显著的地球化学和同位素不均一性,这可能是由于大量流体/熔体与围岩反应导致的。然而,豆荚状铬铁矿围岩(纯橄岩、二辉橄榄岩、方辉橄榄岩)的 Os 同位素变化较大(图 4b),可能是地幔熔融过程中熔体渗透和熔体-地幔岩石反应的结果,该过程使纯橄岩通道中汇聚富集放射性同位素的地幔熔体,这类熔体最终将较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值传递给围岩。

对比不同类型铬铁矿矿床的 Re-Os 同位素资料表明,在铬铁矿矿石或围岩中均存在极度亏损的具大陆岩石圈地幔属性的物质。新疆萨尔托海高 Al 型铬铁矿的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 0.1109~0.1256;西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带中罗布莎高 Cr 型铬铁矿的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 0.1038~0.1266(史仁灯等, 2012);西藏班公-怒江蛇绿岩带中东巧高 Cr 型铬铁矿 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 0.123 18~0.123 54。富含 Os 合金包体的铬铁矿的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值有 2 组: $0.126 45 \pm 0.000 04$ (2σ ; $n = 145$) 和 $0.120 03 \sim 0.121 94$ (Shi et al., 2012a)。强烈亏损的纯橄岩具有很低的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值(0.117 54, 0.118 15),方辉橄榄岩的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 范围较宽(0.121 07~0.126 12),玄武岩具有较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值(0.204 14~0.380 67, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值最高达 45.4, Shi et al., 2012a)。在蛇绿岩发育过程中,古老大陆岩石圈地幔参与循环有利于形成铬铁矿矿床。来自俯冲带的熔体/流体诱发其上覆地幔部分熔融,并将大量放射性 Os 带入地幔橄榄岩中。橄榄岩的 Os 同

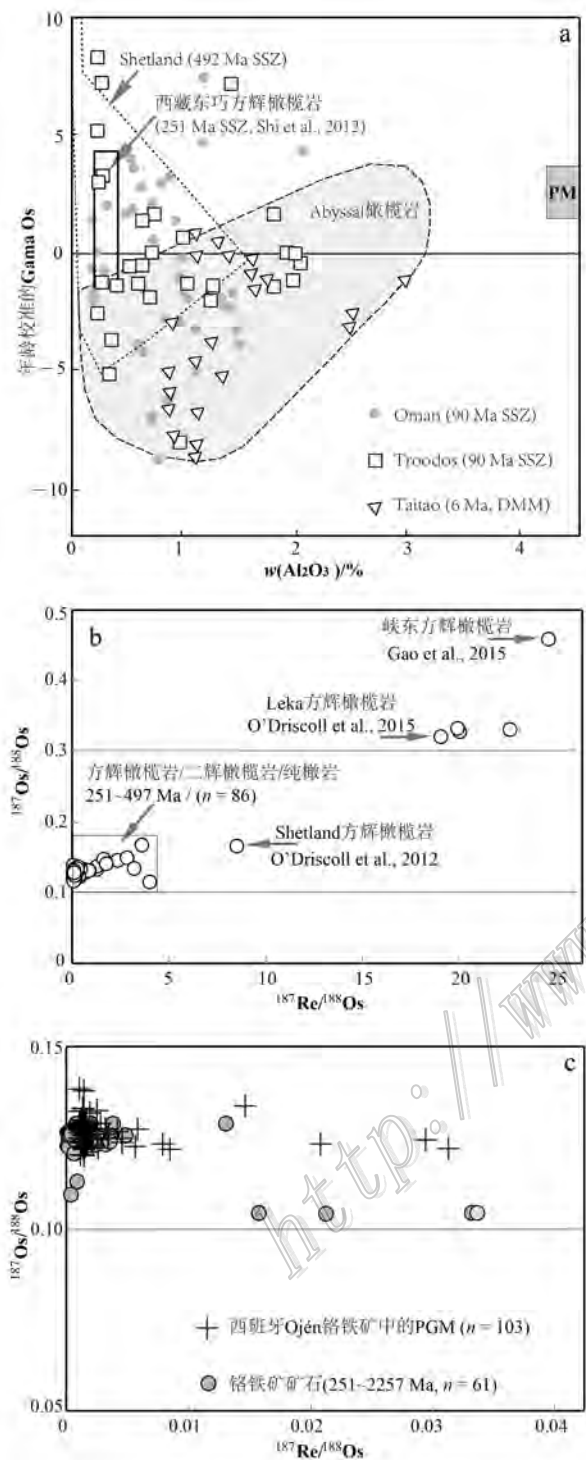


图 4 蛇绿岩中地幔橄榄岩的 Al_2O_3 与 γ_{Os} 变异关系图、豆荚状铬铁矿及其围岩的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 变异图
a. 蛇绿岩中地幔橄榄岩的 Al_2O_3 与 γ_{Os} 变异关系图 (O'Driscoll et al., 2012; Hanghøj et al., 2010); b. 豆荚状铬铁矿围岩 (纯橄岩, 二辉橄橄榄岩, 方辉橄橄榄岩) 的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 变异图 (数据引自 O'Driscoll et al., 2012; 2015; Dokuz et al., 2015; Shi et al., 2012a; Gao et al., 2015); c. 豆荚状铬铁矿以及 PGM 的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 变异图, 铬铁矿的数据引自 O'Driscoll et

al. (2012), Shi et al. (2012a), Dharma Rao et al., 2015; González Jiménez et al., 2015a; PGM 的数据引自 González-Jiménez et al., 2013
Fig. 4 Plot of Al_2O_3 versus γ_{Os} for ophiolitic peridotites and chromitites, and plot of $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ for ophiolite peridotites and chromitites

a. Plot of Al_2O_3 versus γ_{Os} for ophiolitic peridotites and chromitites (O'Driscoll et al., 2012; Hanghøj et al., 2010); b. Plot of $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ for the wall-rocks of podform chromitites (data after O'Driscoll et al., 2012; 2015; Dokuz et al., 2015; Shi et al., 2012a; Gao et al., 2015); c. Plot of $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ for podform chromitites and PGM (Data for chromitite after O'Driscoll et al., 2012, Shi et al., 2012a, Dharma Rao et al., 2015, and González-Jiménez et al., 2015a; PGM data after González-Jiménez et al., 2013)

位素变化较大(图 4b),而铬铁矿具有相对均一的 Os 同位素组成(图 4c),说明铬铁矿豆荚形成时,Os 同位素发生了再均一化。类似地,西班牙 Ojén 铬铁矿中 PGM 的 Os 同位素组成与豆荚状铬铁矿的变化范围基本一致(图 4c),但 PGM 的 γ_{Os} (21 Ma)值变化范围较大(+6.6 ~ -7.4, González-Jiménez et al., 2013),反映其成因的复杂性。Gonzalez-Jimenez 等(2011)用原位 MC-ICPMS 方法研究古巴 Caridad 蛇绿岩豆荚状铬铁矿细小硫化物包体(硫钨钼矿、富含铂族元素的硫化物固溶体、镍黄铁矿、针镍矿、赫硫镍矿)的 Os 同位素组成,发现这些包体矿物具有不同的 Os 同位素组成,这种显微尺度上的 Os 同位素不均一性,需要用地幔岩石-熔体反应、不同性质熔体的混合/混杂过程来解释。

3 PGM 及其成因

豆荚状铬铁矿中常见 PGM 和 BMS(表 1)。包裹在铬铁矿中的这些矿物成因复杂,且往往与铂族元素合金、角闪石、橄榄石和单斜辉石等硅酸盐矿物或者氧化物共生(白文吉等, 2005; Jannessary et al., 2012; Uysal et al., 2015a)。一般情况下,富 IPGE 的 PGM(如: 硫钨钼矿)主要以包体形式赋存在铬铁矿中,而富 PPGE 的 PGM 一般出现在矿物晶体之间。实验研究表明,富 IPGE 的 PGM 成核一般发生在铬铁矿晶体的边界层(Finnigan et al., 2008)。这些矿物形成于高硫逸度和高温条件(1300 ~ 1000℃),早于或者与铬铁矿同时结晶。例如,土耳其东南 Berit 高 Al 型铬铁矿位于纯橄岩中,其中富集 PPGE,而高 Cr 型铬铁矿中相对富集 IPGE(Kozlu et al., 2014)。富含 PPGE 的矿物集合体包

括 Pd-Pt 碲化物、碲铂矿、Pd-锑化物、硫碲铂矿、Pd-Sb-As 和 Pt-Pd-Cu-Au 合金。土耳其西北 Orhaneli 和 Harmancik 蛇绿岩铬铁矿中的 PGM 颗粒(包括硫钨钨矿、自然钨、自然铌、硫钨矿、Ru-Ni-Fe 硫化物、硫钨铌矿、硫钨铌矿)往往与硅酸盐矿物(橄榄石、辉石、角闪石)和 BMS(如:镍黄铁矿、针镍矿、斑铜矿、铁镍矿、赫硫镍矿)共生或伴生(Uysal et al., 2015a)。由于硫逸度较高,体系中普遍存在 BMS。这些硫化物往往呈液滴状被铬铁矿包裹。在多相变质作用或者循环铬铁矿进入到深部地幔过程中,具有 Os 同位素不均一性的 PGM,反映不同地幔源区不同批次熔体的混合。González-Jiménez 等(2014b)将蛇绿岩铬铁矿中 PGM 的成因归纳为如下几点:①从铬铁矿捕获的不同熔体中直接结晶,残余相如硫钨钨矿或者 Os-Ir 合金可以来自地幔中含铂族元素的硫化物,硫化物中的这些元素在熔体-岩石反应过程中释放出来;②地幔中的 PGM 也可以直接进入铬铁矿母岩浆的晶体粥中,铬铁矿中一些 PGM 可能是铬铁矿母岩浆在运移过程中蚕食围岩二辉橄榄岩时捕获的或者通过反应形成的;③铬铁矿矿石通过俯冲带循环到地幔深部,进入地幔对流系统,交代流体/熔体渗滤并促进 PGM 结晶;④从渗滤到铬铁矿矿体中的交代流体/熔体中结晶出 PGM。

在地幔环境中随着硫逸度升高,纳米级 PGM 与熔体中的硫反应可以形成较大的 PGM 颗粒(Bockrath et al., 2004)。在地幔发生部分熔融时,BMS 的去硫化过程也可能形成 PGM 以及铂族元素合金(Peregoedova et al., 2004; Fonseca et al., 2012)。如果熔体中 S-As-Sb-Te-Se 含量较低,漂浮在熔体中的纳米级铂族元素聚积体就保持悬浮状态,直到它们逐渐增大形成合金。这种次显微铂族元素合金往往与 PGM 共生(Loemelis et al., 2011; Pagé et al., 2012)。微小的 IPGE 金属簇团及其显微合金可以在环绕铬铁矿晶体的还原层边界成核,一旦形成,它们将附着在铬铁矿表面,与周围熔体保持平衡。这些 IPGE 合金直接生长在铬铁矿环带中,或者与周围含硫熔体反应形成 PGM(如:硫钨钨矿),而 Pt 和 Pd 合金相主要悬浮在硅酸盐熔体中,这个过程也导致 IPGE 与 PPGE 分异。因此,铬铁矿中的包体往往富集 IPGE,而富集 PPGE 的矿物相往往出现在硅酸盐矿物中,或者位于铬铁矿的蚀变带中。 $t-f(O_2)-f(S_2)(\pm \alpha As)$ 局部升高会促使硫钨钨矿-硫钨矿、硫钨铌矿和 Os-Ir-Ru 合金结晶,此过程可以

同时发生在铬铁矿形成的不同区域(动态平衡过程,图 5a)。一般来说,随温度降低,依次从熔体中结晶出 Os-Ir-Ru 合金、硫钨钨矿、PGM 和 PGM + BMS。BMS 的结晶温度相对较低,但要求硫逸度较高。 $f(S_2)$ 突然变化(开放体系,流体/熔体加入)可以解释硫化物熔滴的成因(形成与含铂族元素铬铁矿共生的 BMS)。

不同成分熔体的混合会导致 $t-f(O_2)-f(S_2)(\pm \alpha As)$ 环境的不断变化。在这种环境中成核并生长的 PGM 和 BMS 颗粒可以从一种熔体进入另一种熔体,并继续生长,从而形成了颗粒内部同位素组成不同的成分区域。例如,加拿大 Ouen 岛的蛇绿岩中,与铂族元素合金、富 IPGE 硫化物和 Ni-Cu-Fe 硫化物共生的硫钨钨矿,均具有显著不同的 $^{187}Os/^{188}Os$ 比值(González-Jiménez et al., 2012a)。形成铬铁矿矿床的地幔熔体中,铂族元素收支平衡取决于熔融区域和含铂族元素矿物与熔体的反应程度(Prichard et al., 2008; 2017)。在地幔橄榄岩中,形成于多阶段部分熔融事件或者地幔蚀变过程的含铂族元素矿物,包括 Ni-Cu-Fe 硫化物、铂族元素合金、PGM)通常共生(Marchesi et al., 2010; Xu et al., 2008; Akmaz et al., 2014; Zhu et al., 2016)。如图 5b 所示,赫硫镍矿的稳定域基本覆盖了铂族元素合金及 PGM 结晶的 $t-f(S_2)$ 范围,因此,这些矿物往往共生。随着温度降低和硫逸度升高,赫硫镍矿转化为针镍矿,铂族元素合金和 PGM 不能稳定存在,它们将被流体交代并发生溶解重结晶等均一化过程。例如,在 700~550℃ 还原环境中,渗滤到铬铁矿矿石中的水可以促进铬铁矿与橄榄石之间的反应,生成富 Cr 和富 Fe^{2+} 的“次生”铬铁矿及与之平衡的绿泥石、PGM 和 BMS(Gervilla et al., 2012)。岩浆硫化物在还原环境中发生了去硫化过程,形成 S 相对亏损的硫钨钨矿。在一些变质的多孔状铬铁矿矿体中,观察到硫钨钨矿被次生 Ru-Os-Ir 合金或者硫钨铌矿包裹的现象(González-Jiménez et al., 2010),表明硫钨钨矿也可以在低温条件下重结晶。合理的解释是,岩浆成因硫钨钨矿-硫钨矿发生脱硫化作用,所形成的 Ru-Os-Ir 合金残留在铬铁矿空隙中,随后 Ru-Os-Ir 合金与含 S 流体反应,生成次生的硫钨钨矿。铬铁矿的多阶段蚀变/再平衡过程可以导致 PGM 溶解—沉淀—均一化。因此,一些看起来像原生的 PGM 包体,可是在铬铁矿到达地幔浅部后发生蚀变-改造所形成的次生矿物,然后被再次拖曳到地幔

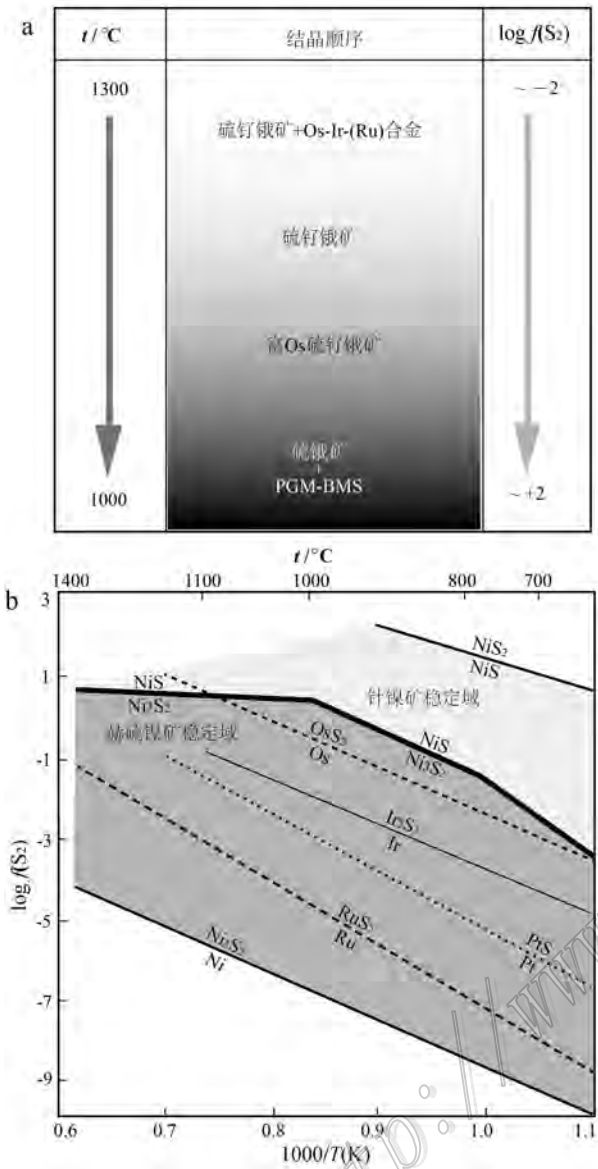


图 5 PGM 和 BMS 的相图以及显示 PGM 和 BMS 稳定域的 $\log f(S_2)$ - t 图解

a. PGM 和 BMS 结晶的相图, 显示从地幔岩浆中结晶出含铂族元素矿物或者合金的温度和硫逸度条件范围(Uysal et al., 2015b); b. $\log f(S_2)$ - T 图解显示硫与 Ni、Ru、Pt、Ir、Os 及其合金的平衡关系: 在针镍矿和赫硫镍矿的稳定域中, PGE 元素能以多种合金或 PGM 形式出现(Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999)

Fig. 5 The thermodynamic context of crystallization conditions for PGM and BMS and their stable fields in plot of $\log f(S_2)$ - t

a. The thermodynamic context of crystallization conditions for PGM and BMS (modified after Uysal et al., 2015b); b. Metal-sulfide equilibrium for Ru, Pt, Ir, Os and Ni as a function of sulfur fugacity ($\log f(S_2)$) and temperature (T) (modified after Melcher et al., 1997; Garuti et al., 1999)

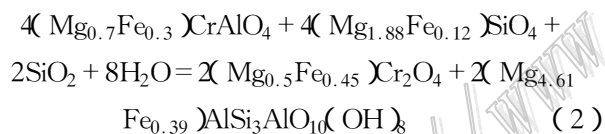
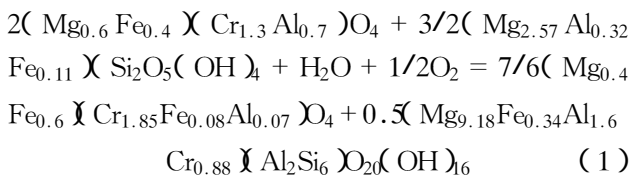
深部发生重结晶。这类循环可以形成多期次、多成因的 PGM。

并不是所有蛇绿岩中的 PGM 都直接从熔体中结晶或者来自硫化物的分解反应。一些来自围岩的 PGM 通过熔体-围岩反应, 被铬铁矿捕获。实验研究 (Fonseca et al., 2012) 表明, 地幔岩浆持续抽提过程中, 进入熔体的 S 和 FeO 将促进硫化物分解, 并形成独立分布的 PGM 以及铂族元素合金。一系列小规模熔体抽提事件可以导致熔体的 $f(S_2)$ 不断降低, 促进含铂族元素硫化物分解形成“残余相”硫钨铁矿和 Os-Ir 合金, 这可以解释 TRD 变化范围较大的 PGM 与岩浆事件之间的耦合关系。例如, 西班牙 Ojen 铬铁矿中 PGM 的 Os 模式年龄 $T_{RD} = 0.1 \sim 1.4$ Ga (0.3 Ga 为主, González-Jiménez et al., 2013), 西藏铬铁矿中 Os-Ir 合金是硫化物分解的产物, Os $T_{RD} = (234 \pm 3)$ Ma, 而原位 Ru-Os-Ir 硫化物的 T_{RD} 变化很大 (290~630 Ma, 铬铁矿中锆石 U-Pb 年龄为 (376 $\pm$ 7) Ma, $\delta^{18}O = 4.8\text{‰} \sim 8.2\text{‰}$, Shi et al., 2007; McGowan et al., 2015)。一些地幔岩中存在与 Ni-Fe-Cu 硫化物共生的“残余相”硫钨铁矿 (Lorand et al., 2010), 也是这个原因。在与生成铬铁矿有关的熔体-围岩反应过程中, 这些残余相 Os-Ir 合金颗粒在含水熔体中迁移 (高温、低压、低 $f(S_2)$ 条件), 从而保留其幔源 $^{187}Os/^{188}Os$ 特征。一些合金也可以与 S 反应并促进硫钨铁矿结晶 (Grieco et al., 2007)。因此, 一些铬铁矿中的 PGM 和 BMS 与橄榄岩中的 BMS 具有类似的 $^{187}Os/^{188}Os$ 变化范围 (González-Jiménez et al., 2013)。

4 变质条件下 PGM 矿物的稳定环境

变质和变形过程诱发的成分变化可能会严重影响对铬铁矿化学特征的解释 (Zaccarini et al., 2011; Grieco et al., 2012; Mansur et al., 2017)。铬铁矿矿体裂隙往往被流体/熔体充填形成各种脉, 有时伴随韧性变形, 反映地幔流体对铬铁矿的叠加改造过程。例如, 墨西哥 Loma Baya 铬铁矿经历热接触变质过程, 原生铬铁矿-橄榄石集合体被次生多孔状富 Fe^{2+} 铬铁矿-绿泥石交代; 同时形成了与新生高 Mg 橄榄石平衡共生的铬铁矿边 (González-Jiménez et al., 2015b)。在变质过程中, 铬铁矿中微量元素 (Ga、Ti、Ni、Zn、Co、Mn、V、Sc) 会发生重新分配, 形成变质地球化学指纹。从榴辉岩相到角闪岩相的退变质流体渗滤可以形成 4 类铬铁矿矿体: ① 多孔状铬铁矿, 强烈富集 Cr 和 Fe^{2+} , 亏损 Al 和 Mg, 绿泥石

充填孔隙中;②块状铬铁矿,强烈富集 Fe^{3+} 、Ti、Ni、Zn、Co、Mn 和 Sc,亏损 Ga;③局部蚀变铬铁矿,其原生铬铁矿核被含绿泥石的多孔状铬铁矿包裹;④环带状铬铁矿:原生铬铁矿核被富 Fe 铬铁矿边环绕。与未变质铬铁矿相比,蚀变铬铁矿通常富集 Zn、Co 和 Mn,强烈亏损 Ga、Ni 和 Sc,其 $\text{Mg}^\#$ 和 Al 值向边部逐渐降低。在微量元素- $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ 图解中,不同类型铬铁矿显示复杂的关系,这说明元素替代、流体渗滤铬铁矿的能力以及铬铁矿核、边之间的再平衡程度均有很大变化(Colás et al., 2014)。因此,变质作用可以显著破坏铬铁矿的原生地球化学特征,甚至铬铁矿核部那些似乎“未蚀变”部分也被改造了。与绿泥石平衡的多孔状富 Fe^{2+} 铬铁矿是铬铁矿与蛇纹石变质反应的产物(反应(1), Merlini et al., 2009)在富 SiO_2 流体存在的条件下,高 Al 型铬铁矿与橄榄石反应形成多孔状富 Fe^{2+} 铬铁矿-绿泥石集合体(反应(2)):



保加利亚 Golyamo 豆荚状铬铁矿中的铬铁矿残斑保留了岩浆成因的环带特征,其边部形成变质成因的铬铁矿(Satsukawa et al., 2015)。粗大铬铁矿晶体显示塑性变形特征,晶体内部形变包括弯曲和亚颗粒边界。存在 2 类细小铬铁矿晶体(F1, F2): F1 铬铁矿发育完好的多边形结构, F2 铬铁矿具有低角度边界和晶间错位特征。与粗粒铬铁矿残斑相比, 2 类细小铬铁矿均以高 Fe^{3+} 、高 Cr 含量和低 $\text{Mg}^\#$ 值为特征。这些作者认为 F1 铬铁矿代表非均一成核结晶过程, F2 铬铁矿代表亚颗粒旋转。这些细小铬铁矿形成于铬铁矿矿石与氧化性流体/熔体反应的初始阶段(退变质过程: ~ 1.0 GPa, $500 \sim 700^\circ\text{C}$)。剪切带和相关流体活动可以显著改变铬铁矿的成分特征,流体可以加速铬铁矿重结晶、应力局部集中以及化学再平衡。局部应力驱动的成核和亚颗粒旋转能促进化学变化。变质流体导致硫钨钨矿脱硫,释放出 Ru-Os-Ir 合金。因此,热液变质过程中,可以从硫化物中出溶 IPGE 微粒并长大。蛇纹石化橄榄岩

中的 PGM 和铂族元素合金往往是在低 $f(\text{O}_2)$ 条件下由原始地幔硫化物分解而来。

实验研究表明,铁镍矿稳定区间的 $f(\text{O}_2)$ 比以前认为的高,在铁镍矿稳定域, Os 以金属态出现, Re 以 ReS_2 形式存在(Foustoukos et al., 2015)。在相对宽泛的 $f(\text{S}_2)$ - $f(\text{O}_2)$ 条件下,热液蚀变和地幔原生硫化物分解将使 Re/Os 体系转变为一个开放体系,并通过俯冲过程导致地幔 Os 同位素的不均一性。蛇绿岩中 PGM 的 Os 同位素通常被认为不易受流体作用改造,然而, González-Jiménez 等(2012b)发现,保加利亚 Dobromirski 蛇绿岩铬铁矿中原生和次生 PGM 的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值差异巨大,保存在未变质铬铁矿核部的原生 PGM 的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1231 \sim 0.1270$, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} < 0.002$ 。由原生 PGM 转变而来的次生 PGM 的同位素组成变化范围较大($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1124 \sim 0.1398$, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} < 0.024$)这意味着流体与 PGM 反应,导致了 Os 同位素的再平衡过程。

新疆萨尔托海高 Al 型铬铁矿遭受了变质热液改造,在其外围生长了一圈富 Cr 的尖晶石/铬铁矿,伴随此过程形成大量绿泥石、BMS 和 PGM,铬铁矿含一些热液成因 PGM 和 BMS(图 6a、c)。这些次生矿物形成于蛇纹石化过程以及随后的变质改造过程中,其稳定域受 H_2S 活度、温度和流体酸碱度控制(图 6d)。 H_2S 活度和温度降低,将导致镍黄铁矿的稳定域扩大,而针镍矿的稳定域相对收缩。这些矿物的成分变化范围与澳大利亚 Mount Keith 地区铬铁矿中硫化物的成分基本一致(图 6e)。

5 铬铁矿深俯冲与壳幔物质循环

洋壳俯冲及其相关岛弧岩浆活动,与大陆裂谷系统和大洋中脊系统构成了地球动力学的有机整体。深部地幔物质通过大陆裂谷系统或者大洋中脊系统上升到地球浅部,再通过俯冲带进入地幔深部。这些循环到深部的物质,一旦进入地幔对流系统,就会重新发生循环。大陆岩石圈也可以通过深俯冲,将大陆地壳物质运送到地幔深部(Zhu et al., 2002; 2009; Zheng, 2012; Levander et al., 2014)。不同类型矿石在有限空间伴生的现象以及它们反映出的不同岩浆过程,说明蛇绿岩代表地幔对流循环中不同组分单元的机械混杂。在地幔对流过程中,循环的纯橄岩和方辉橄榄岩团块相对容易发生部分熔融

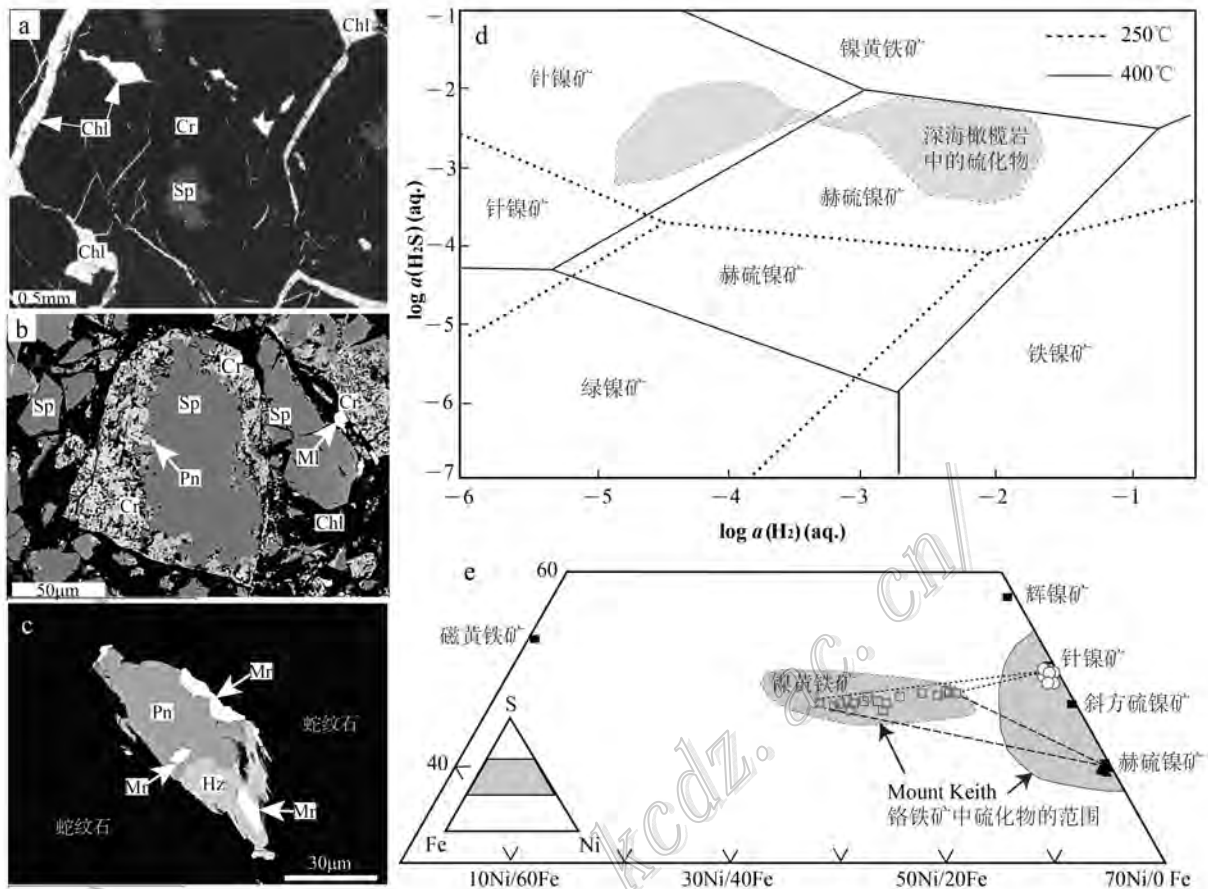


图 6 新疆萨尔托海铬铁矿矿石中矿物相的显微照片、这些矿物在 H_2 - H_2S 活度图中的位置和成分变化范围

a. 新疆萨尔托海铬铁矿矿石显微照片, 显示尖晶石(Sp)颗粒之间的绿泥石(Chl), 新鲜尖晶石在边部转变为铬铁矿(Cr), 单偏光; b. 铬铁矿边缘分布的硫化物包括镍黄铁矿(Pn)和针镍矿(Ml), 背散射电子图片; c. 背散射电子图片显示硫化物之间的交代关系: 镍黄铁矿被赫硫镍矿(H_2)和砷镍矿(Mr)交代, 赫硫镍矿被砷镍矿交代; d. FeO - Fe_2O_3 - NiO - H_2S - H_2O 体系的 H_2 - H_2S 活度图(含磁铁矿, Foustoukos et al., 2015); e. Fe - Ni - S 三角图显示新疆萨尔托海和澳大利亚 Mount Keith 铬铁矿中硫化物的成分变化范围(Zhu et al., 2016)

Fig. 6 Photomicrograph showing mineral assemblages in the Sartohay chromitite and their locations in H_2 - H_2S activity diagram and chemical composition

a. Photomicrograph of spinels (Sp) with chlorite (Chl) in their boundary, and spinel was altered to Cr-rich chromite (Cr) on rim, plainlight; b. BSE including pentlandite (Pn) and millerite (Ml) distributed along an altered chrome-spinel rim, back-scattered electron (BSE); c. BSE image showing phase relationship between pentlandite, maucherite (Mr) and heazlewoodite (Hz), pentlandite was replaced by heazlewoodite and maucherite, and heazlewoodite was replaced by maucherite; d. H_2 - H_2S activity diagram depicting phase equilibrium relationships in FeO - Fe_2O_3 - NiO - H_2S - H_2O system (magnetite present, based on Foustoukos et al., 2015); e. Triangular compositional diagram for Fe-Ni-S minerals from chromitite in the Sartohay and Mount Keith (after Zhu et al., 2016)

并可能被肢解, 并与周围地幔岩石发生不同程度混合。俄罗斯极地乌拉尔 Ray-Iz 蛇绿岩铬铁矿中发现的壳源矿物包括金刚石、自然金属元素及其合金(杨经绥等, 2007; Yang et al., 2015)。中国西藏罗布莎-东巧蛇绿岩铬铁矿以及新疆萨尔托海铬铁矿中发现的壳源矿物包括锆石、石英/柯石英、刚玉、长石、磷灰石、角闪石、石榴子石、蓝晶石、红柱石(白文吉等, 2007; Yamamoto et al., 2009; 杨经绥等, 2011;

Huang et al., 2014; Xu et al., 2015; 田亚洲等, 2016)。这些矿物通过俯冲板片循环到地幔深处后, 被铬铁矿捕获。这些含特殊包体的铬铁矿被熔体带到浅部地幔楔中, 在莫霍面附近聚集形成铬铁矿矿床(Robinson et al., 2015)。这些作者认为含金刚石的铬铁矿晶体或者铬铁矿团块被搬运到地幔过渡带顶部后, 混入软流圈地幔中, 这种情况可以发生在洋脊扩张环境, 也可以发生在俯冲带环境中(Yang

et al., 2014)。在蛇绿岩铬铁矿中发现的壳源锆石表明,这些壳源锆石被重新安置在幔源岩浆成因铬铁矿中(Savelieva et al., 2007; Yamamoto et al., 2013; Belousava et al., 2015; Malitch et al., 2017)。这类铬铁矿及其围岩橄榄岩最可能来源于俯冲带型玻安质岩浆,然后随着俯冲板片被拖曳到地幔深部,通过地幔对流,重新出现在扩张中心附近。由于铬铁矿难熔且具有非常好的抵抗塑性变形的能力,在发生部分熔融和地幔对流等地质过程中,豆荚状铬铁矿可以保留其中的原生包体及岩浆成因结构。相反地,铬铁矿的围岩(纯橄岩、方辉橄榄岩)相对容易发生熔融和变形,往往被转变为更难熔的方辉橄榄岩。通过地幔循环,那些发生循环的豆荚状铬铁矿团块将与那些新生铬铁矿团块及其围岩伴生在同一个蛇绿混杂岩中。

一些蛇绿岩中豆荚状铬铁矿的模式年龄变化范围巨大,且老于其形成年龄,意味着类似的壳幔物质循环具有普遍性。例如,新疆达拉布特晚古生代蛇绿岩中豆荚状铬铁矿的 Os 同位素模式年龄为 3.5~0.6 Ga (Shi et al., 2012b)。雅鲁藏布江白垩纪蛇绿岩中豆荚状铬铁矿的 Os 同位素模式年龄 3.37~0.28 Ga (史仁灯等, 2012; McGowan et al., 2015)。如图 7a 所示,源于大洋中脊的豆荚状铬铁矿通过俯冲带(经历变质改造)被带到地幔深部,堆积在地幔过渡带附近,随后,这些来自地壳浅部的铬铁矿卷入地幔对流中,通过大洋或者大陆扩张中心,到达大洋中脊或者弧后盆地,完成一次循环。部分铬铁矿还可以在俯冲带熔体(玻安质熔体)与地幔楔橄榄岩反应过程中,通过岛弧岩浆系统,到达地壳浅部。高 Cr 型铬铁矿一般与高程度部分熔融的玻安质岩浆有关,高 Al 型铬铁矿则往往与低程度部分熔融的 MORB 型岩浆有成因关系。这两种岩浆可以基本同时流经地幔通道,并发生相互作用,在蛇绿岩带不同位置形成不同类型铬铁矿矿体。在一些特定地质环境中,早期俯冲阶段形成的弧前 MORB 型熔体孕育出高 Al 型铬铁矿,随后的俯冲板片熔融形成玻安质岩浆,这些岩浆与地幔反应形成了纯橄岩和高 Cr 型铬铁矿矿体。在地幔对流过程中,高 Cr 型铬铁矿及其围岩橄榄岩随着俯冲板片被拖曳到地幔深部,通过地幔对流,可以重新出现在扩张中心附近。

豆荚状铬铁矿的围岩(方辉橄榄岩和纯橄岩)在地幔循环过程中往往被改造,变得更亏损。例如,Al 'Ays 蛇绿岩中最大的铬铁矿矿体赋存在方辉橄榄

岩中,早期形成的铬铁矿及围岩橄榄岩团块,通过俯冲带进入地幔深部后,被循环的地幔捕获,在地幔对流过程中被改造,并重新出现在地幔扩张中心附近(Miura et al., 2012; Arai et al., 2015)。González-Jiménez 等(2012a; 2014a)发现单个 PGM 颗粒的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值差别较大,一些颗粒的模式年龄甚至老于包含它的铬铁矿,说明铬铁矿捕获了循环的古老 PGM 颗粒。图 7b 显示大陆岩石圈俯冲并发生大陆碰撞的过程中,位于地壳浅部的铬铁矿团块或者豆荚状铬铁矿矿体,也可以通过俯冲带进入地幔深部。这些堆积在地幔深部的发生了超高压变质的大陆地壳物质,一旦进入地幔对流系统,有可能在大陆裂谷系中形成大型铬铁矿矿床(例如南非布什维尔德铬铁矿、津巴布韦的大岩墙等,这些矿床与蛇绿岩没有关系,本文不讨论这类形成于大陆裂谷环境的层状铬铁矿)。岛弧玄武质岩浆与其他硅酸盐熔体或者地幔橄榄岩反应,其 SiO_2 含量升高必然导致熔体中 Cr 溶解度降低,促进铬铁矿结晶。纯橄岩中的裂隙网络是熔体通道。低熔体/岩石比条件下的熔体浸透过程形成浸染状铬铁矿矿石,高熔体/岩石比条件下形成块状铬铁矿矿体。熔体与橄榄岩反应过程中,地幔岩中的辉石熔融并加入到熔体中,最终在蛇绿岩地幔单元中形成相互联通的熔体通道。成分不同的熔体来自不同岩浆源区、不同程度部分熔融和/或与围岩不同程度的反应。通道中发生的熔体-围岩持续反应、矿物结晶和熔体混合过程,保障了熔体谱系不断发展,并发育成为一个自持续系统。每次新注入的熔体将自动寻找 SiO_2 含量相对较低的熔体,并与之反应生成铬铁矿。例如,塞浦路斯 Troodos 蛇绿岩铬铁矿骸晶是被多晶铬铁矿环边围绕的单个晶体,从铬铁矿饱和的岩浆中结晶出来的铬铁矿被同期硅酸盐矿物包裹,细小富含铬铁矿颗粒的硅酸盐集合体围绕铬铁矿骸晶形成环边。这类集合体暴露到铬铁矿不饱和的岩浆中,会被熔蚀并形成浑圆状团块或豆荚(Prichard et al., 2015)。

高 Cr 型铬铁矿不仅可以形成于深部地幔,也可以形成在地幔浅部的莫霍面附近。例如,阿尔巴尼亚 Bulqiza 蛇绿岩带中的铬铁矿主要位于超镁铁岩套中上部层位的纯橄岩中,下部层位方辉橄榄岩和辉石岩中仅含零星铬铁矿。这些橄榄岩具有与俯冲带型橄榄岩类似的岩石学和地球化学特征,并记录不同程度的熔体抽提过程。流经橄榄岩的熔体通过与围岩发生反应,从拉斑玄武质逐渐变化到玻安

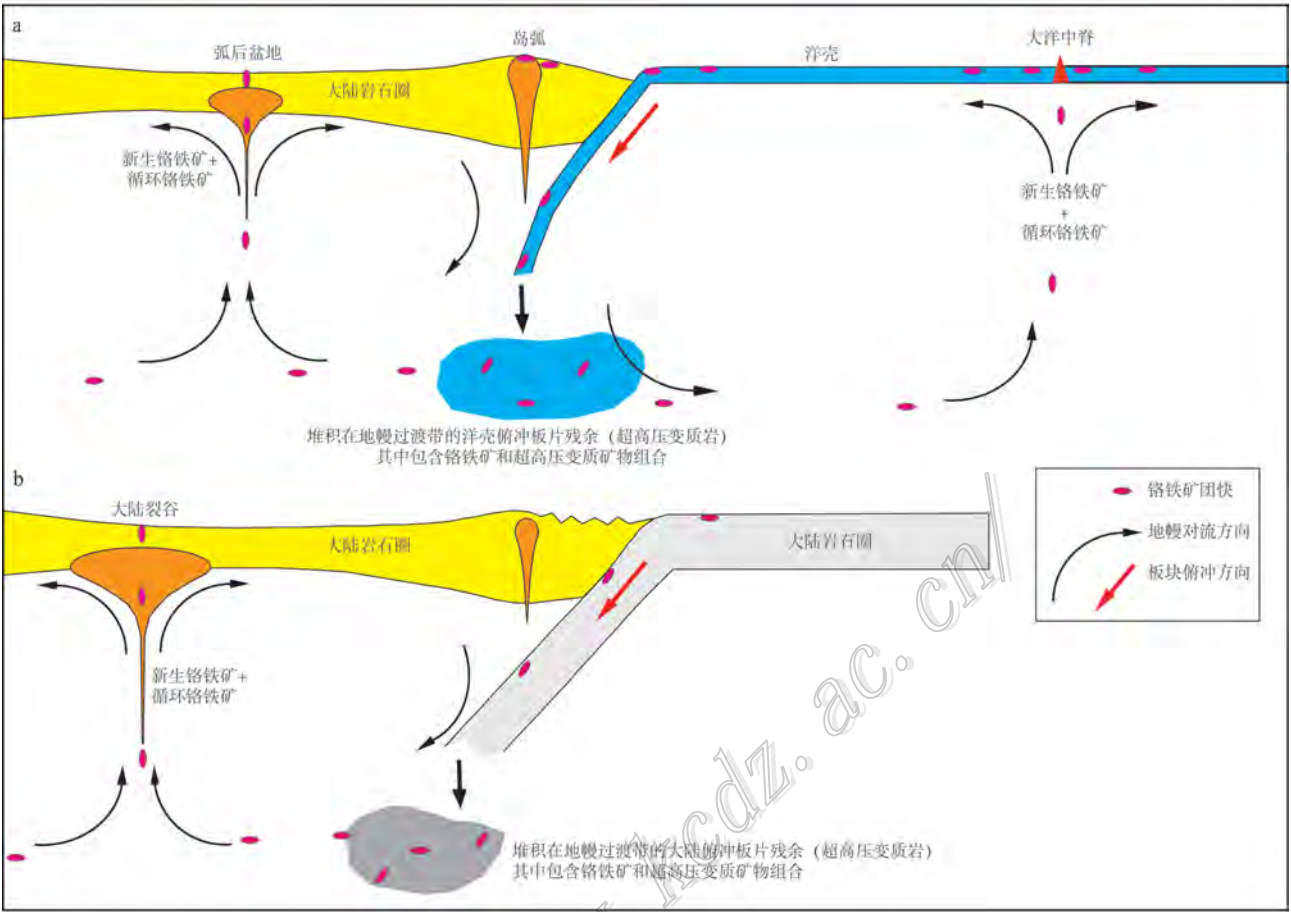


图 7 大洋扩张-俯冲体系和大陆俯冲碰撞-弧后伸展体系中豆荚状铬铁矿的形成和循环示意图

a. 源于大洋中脊的豆荚状铬铁矿通过俯冲带堆积在地幔过渡带附近，卷入地幔对流并通过大洋或者大陆的扩张中心，并重新出现在大洋中脊或者弧后盆地；同时，部分铬铁矿还可以在玻安质熔体与地幔楔橄榄岩反应过程中，通过俯冲带-岛弧岩浆系统，到达地壳浅部；b. 大陆岩石圈俯冲-大陆碰撞过程中，豆荚状铬铁矿矿体进入地幔对流系统，最终出现在大陆裂谷带中

Fig. 7 Genetic model showing the formation and recycling processes for podiform chromitite during spreading of oceanic crust to its subduction and during continental collision to back-arc basin system
a. Podiform chromitite generated from middle ocean ridge do down in deep mantle via subduction zone, join mantle convection, and finally come up to middle ocean ridge or back-arc basin; at the same time, some chromitite was involved in the reaction between arc magma and mantle wedge;
b. Podiform chromitite in continental crust involved in the mantle convection via subduction of continental lithosphere and superplume system during continental collision

质熔体，形成高 Cr 型铬铁矿 (Xiong et al., 2015)。伊朗东南部 Zagros 蛇绿岩带的豆荚状铬铁矿与玻安质熔体平衡，铂族元素含量较低 ($80 \sim 153 \times 10^{-9}$)，相对富 IPGE，指示地幔源区的部分熔融程度达到 20 ~ 24% (Najafzadeh et al., 2014)。在同一地区的 Dehsheikh 杂岩体中，高 Cr 型铬铁矿也与玻安质熔体平衡，且铬铁矿中存在富 Na 角闪石包体 (Peighambari et al., 2016)，指示在俯冲带环境中，地幔高程度部分熔融产生玻安质熔体，经地幔橄榄岩中的通道网络与围岩反应，形成豆荚状铬铁矿矿床。

6 结论与展望

豆荚状铬铁矿及其围岩通过俯冲带循环到地幔深部，进入地幔对流系统，再经岩浆作用回到地壳环境，完成一个地质循环。铬铁矿以及其中的包体矿物往往记录着上述循环过程，因此为现代地球动力学研究提供了一个理想的窗口。一些蛇绿岩中的 PGM 直接从熔体中结晶或者来自硫化物的分解反应，而来自铬铁矿矿体围岩的 PGM 通过熔体-围岩反应，也可以被铬铁矿捕获。在变质环境或流体环

境中,这些 PGM 往往会与流体反应,从而造就 PGM 矿物的多样性。变质流体作用可以使硫钨钨矿脱硫,释放出 Ru-Os-Ir 合金。这些合金随后与含 S 流体反应,生成次生 PGM。地幔熔融过程中,熔体渗透和熔体-围岩反应使纯橄岩通道中汇聚富集放射性同位素的熔体,这类熔体最终将较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值传递给围岩。PGM 的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值和 Os 模式年龄的变化范围较大,主要原因可能是早期从体系中分离的硫钨钨矿和铂族元素合金微粒在纯橄岩通道中富集并进入铬铁矿中。

有关 PGM 资料的不断积累极大地促进了铬铁矿矿床成因研究的深入 (Spandler et al., 2007; O'Driscoll et al., 2016; Malitch et al., 2017)。随着高分辨电子显微镜性能的不提高,对纳米级 PGM 的发现和探索,不断为探索 PGM 成因提供新的证据。例如,墨西哥 Loma Baya 铬铁矿在还原环境中遭受了接触变质改造,变质流体促进含 Ru-Os-Ir 硫钨钨矿转变为相对亏损硫的硫钨钨矿,同时析出/出溶 Ru-Os-Ir 合金的纳米级颗粒 (González-Jiménez et al., 2015b)。这类铂族元素合金是铬铁矿经受热接触变质过程中,原生硫钨钨矿脱硫所形成的次生矿物。这个发现意味着其他地区铬铁矿中 Ru-Os-Ir 合金的成因需要重新考虑(往往被解释为从岩浆中结晶或者从原始铬铁矿中出溶)。这种由硫钨钨矿脱硫形成的次生富 Os 合金具有较高的 Re/Os 比值,并产生过剩 ^{187}Os ,从而改变 PGM 的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值及其模式年龄。若这种矿物通过地幔对流循环,将在局部造成较高的 Pt/Os 和 Re/Os 比值 (Foustoukos et al., 2015)。随着新资料不断积累,有关蛇绿岩以及相关铬铁矿成因的研究必然将 PGM 和 BMS 结合成一个整体,系统考虑其成因及其地球动力学意义。有关 PGM 矿物集合体的结构复杂性研究将成为焦点,蛇绿岩铬铁矿中可能发育多成因、多期次的 PGM。古老的残余 PGM 在蛇绿岩铬铁矿中可能占较高的比例,上地幔 Os 同位素的不均一性很可能与铬铁矿及其 PGM 包体有关。研究豆荚状铬铁矿以及其中的 PGM 和 BMS,对探索地球物质深循环的地质过程有重要意义。

准确测定铂族元素在硅酸盐和硫化物中的溶解度以及在二者之间的分配系数、研究铬铁矿在遭受变质改造过程中,铂族元素赋存形式的变化,对探讨铂族元素的地球化学行为非常重要 (Brenan et al., 2016)。例如,铬铁矿的 Fe^{3+} 含量显著控制某些铂族

元素的分配系数 (Brenan et al., 2012)。新技术的应用将带来突破:高分辨率场发射扫描电镜和透射电子显微镜的应用,可以观察研究纳米级 PGM;LA-ICP-MS 技术的应用获得大量有关 PGM 和 BMS 的地球化学数据包括 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值。开展微区微量元素填图(例如,利用 NanoSIMS 开展 in situ 元素填图),揭示 PGM 与 BMS、铬铁矿以及其他矿物之间发生元素分配的地球化学行为,分析研究显微尺度的同位素不均一性,是重要的研究方向。

志 谢 匿名评审人和终审主编提出的修改意见和建议,对提升本文的质量起到重要作用。特此致谢。

References

- Ahmed A H and Habtoor A. 2015. Heterogeneously depleted Precambrian lithosphere deduced from mantle peridotites and associated chromitite deposits of Al 'Ays ophiolite, northwestern Arabian Shield, Saudi Arabia [J]. *Ore Geology Reviews*, 67: 279-296.
- Akmaz R M, Uysal I and Saka S. 2014. Compositional variations of chromite and solid inclusions in ophiolitic chromitites from the southeastern Turkey: Implications for chromitite genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 58: 208-224.
- Arai S and Abe N. 1994. Podiform chromitite in the arc mantle: Chromitite xenoliths from the Takashima alkali basalt, southwest Japan arc [J]. *Mineralium Deposita*, 29: 434-438.
- Arai S and Abe N. 1995. Reaction of orthopyroxene in peridotite xenoliths with alkali basalt melt and its implication for genesis of alpine-type chromitite [J]. *American Mineralogist*, 80: 1041-1047.
- Arai S. 1997. Origin of podiform chromitites [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 15: 303-310.
- Arai S and Miura M. 2015. Podiform chromitites do form beneath mid-ocean ridges [J]. *Lithos*, 232: 143-149.
- Arai S and Miura M. 2016. Formation and modification of chromitites in the mantle [J]. *Lithos*, 264: 277-295.
- Avci E, Uysal I, Akmaz R M and Saka S. 2017. Ophiolitic chromitites from the Klzlyyüksek area of the Pozantı-Karsantı ophiolite (Adana, southern Turkey): Implication for crystallization from a fractionated boninitic melt [J]. *Ore Geology Reviews*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.033>.
- Badanina I Y, Malitch K N, Lord R A, Belousova E A and Meisel T C. 2016. Closed-system behaviour of the Re-Os isotope system recorded in primary and secondary platinum-group mineral assem-

- blages: Evidence from a mantle chromitite at Harold's Grave (Shetland Ophiolite Complex, Scotland) [J]. *Ore Geology Reviews*, 75: 174-185.
- Bai W J, Yang J S, Fang Q S, Ren Y F, Yan B G and Rong H. 2005. A study on Os-Ir-Ru alloy and bonitic inclusion in the Luobusa ophiolite, Tibet [J]. *Acta Geologica Sinica*, 79: 814-822 (in Chinese with English abstract).
- Bai W J, Shi N C, Yang J S, Fang Q S, Ren Y F, Rong H, Li G W and Ma Z S. 2007. Assemblage of simple oxide minerals from ophiolitic podiform chromitites in Tibet and their ultrahigh pressure origin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 81: 1538-1549 (in Chinese with English abstract).
- Barnes S J and Ripley E M. 2016. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits [J]. *Reviews of Mineralogy and Geochemistry*, 81: 725-774.
- Batanova V G, Belousov I A, Savelieva G N and Sobolev A V. 2011. Consequences of Channelized and Diffuse Melt Transport in Supra-subduction Zone Mantle: Evidence from the Voykar Ophiolite (Polar Urals) [J]. *Journal of Petrology*, 52: 2483-2521.
- Ballhaus C. 1998. Origin of podiform chromite deposits by magma mingling [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 156: 185-193.
- Ballhaus C, Bockrath C, Wohlgemuth-Ueberwasser C, Vera Laurenz V and Berndt J. 2006. Fractionation of the noble metals by physical processes [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152: 667-684.
- Becker H and Dale C W. 2016. Re-Pt-Os isotopic and highly siderophile element behavior in oceanic and continental mantle tectonite [J]. *Reviews of Mineralogy and Geochemistry*, 81: 369-440.
- Bédard J H. 1999. Petrogenesis of boninites from the Betts Cove ophiolite, Newfoundland, Canada: Identification of subducted source component [J]. *Journal of Petrology*, 40: 1853-1889.
- Bédard J H and Hébert R. 1998. Formation of chromitites by assimilation of crustal pyroxenites and gabbros into peridotitic intrusions: North Arm Mountain Massif, Bay of Islands ophiolite, Newfoundland, Canada [J]. *Journal of Geophysical Research*, 103(B3): 5165-5184.
- Belousova E A, González Jiménez J M, Graham I, Griffin W L, O'Reilly S Y, Pearson N, Martin L, Craven S and Talavera C. 2015. The enigma of crustal zircons in upper-mantle rocks: Clues from the Tumut ophiolite, southeast Australia [J]. *Geology*, 43: 119-122.
- Borisova A Y, Ceuleneer G, Kamnitsky V S, Arai S, Bejina F, Abily B D, Bindeman Y, Polve M, De Parseval P, Yaigouy T and Pokrovski G S. 2012. A new view on the petrogenesis of the omanophiolite chromitites from microanalyses of chromite-hosted inclusions [J]. *Journal of Petrology*, 53: 2411-2440.
- Bockrath C, Ballhaus C and Holzheid A. 2004. Stabilities of laurite RuS₂ and monosulphide liquid solution at magmatic temperature [J]. *Chemical Geology*, 208: 265-271.
- Brenan J M, Finnigan C F, McDonough W F and Homolova V. 2012. Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: The importance of ferric iron [J]. *Chemical Geology*, 302-303: 16-32.
- Brenan J M, Bennett N R and Zajacz Z. 2016. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation [J]. *Reviews of Mineralogy and Geochemistry*, 81: 1-87.
- Brough C P, Prichard H M, Neary C R, Fisher P C and McDonald I. 2015. Geochemical variations within podiform chromitite deposits in the Shetland ophiolite: Implications for Petrogenesis and PGE Concentration [J]. *Econ. Geol.*, 110: 187-208.
- Coggon J A, Luguett A, Nowell G M and Appel P W U. 2013. Hadean mantle melting recorded by southwest Greenland chromitite ¹⁸⁶Os signature [J]. *Nature Geoscience*, 6: 871-874.
- Colás V, González-Jiménez J M, Griffin W L, Fanlo I, Gervilla F, O'Reilly S Y, Pearson N J K and Keredjian T N. 2014. Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements [J]. *Chemical Geology*, 389: 137-152.
- Chen C, Su B X, Uysal I, Avci E, Zhang P F, Xiao Y and He Y S. 2015. Iron isotopic constraints on the origin of peridotite and chromitite in the Kızıldağ ophiolite, southern Turkey [J]. *Chemical Geology*, 417: 115-124.
- Dharma Rao C V, Santosh M and Tang Y J. 2015. Re-Os isotope systematics of Archean chromitites from the Chimalpahad Anorthosite Complex, south-east India: Implications for mantle extraction processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 274-282.
- Dokuz A, Uysal I, Dilek Y, Karsli O, Meisel T and Kandemir R. 2015. Geochemistry, Re-Os isotopes and highly siderophile element abundances in the eastern Pontide peridotites (NE Turkey): Multiple episodes of melt extraction-depletion, melt-rock interaction and fertilization of the Rheic Ocean mantle [J]. *Gondwana Research*, 27: 612-628.
- Edwards S J, Pearce J A and Freeman J. 2000. New insights concerning the influence of water during the formation of podiform chromite [A]. In: Dilek Y, Moores E M, Elthon D and Nicolas A, eds. *Ophiolites and Oceanic Crust: New insights from field studies and the ocean drilling program* [M]. *Geological Society of America Special Paper*, 49: 139-147.
- Finnigan C S, Brenan J M, Mungall J E and McDonough W F. 2008. Experiments and models bearing on the role of chromite as a collec-

- tor of platinum group minerals by local reduction[J]. *Journal of Petrology* , 49 : 1647-1665.
- Fonseca R O C , Laurenz V , Mallmann G , Lugueta A , Hoehne N and Jochum K P. 2012. New constraints on the genesis and long-term stability of Os-rich alloys in the Earth's mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 87 : 227-242.
- Foustoukos D I , Bizimis M , Frisby C and Shirey S B. 2015. Redox controls on Ni-Fe-PGE mineralization and Re/Os fractionation during serpentinization of abyssal peridotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 150 : 11-25.
- Gao J F , Zhou M F , Leung H S S , Robinson P T and Yang S H. 2015. Re-Os isotopic and platinum group elemental constraints on the genesis of the Xiadong ophiolitic complex , Eastern Xinjiang , NW China[J]. *Gondwana Research* , 27 : 629-648.
- Garuti G , Zaccarini F , Moloshag V and Alimov V. 1999. Platinum-group minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle : An example from chromitites of the Ray-Iz ultramafic complex , Polar Urals Russia[J]. *Canadian Mineralogists* , 37 : 1099-1115.
- Gervilla F , Padrón-Navarta J A , Kerestedjian T , Sergeeva I , González-Jiménez J M and Fanlo I. 2012. Formation of ferrian chromite in podiform chromitites from the Golyamo Kamenyane serpentinite , Eastern Rhodopes , SE Bulgaria : A two-stage process[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , [http://dx. doi. org/10. 1007/s00410-012-0763-3](http://dx.doi.org/10.1007/s00410-012-0763-3).
- González-Jiménez J M , Gervilla F , Kerestedjian T and Proenza J A. 2010. Alteration of Platinum-group and base-metal mineral assemblages in ophiolite chromitites from the Dobromirski Massif , Rhodope Mountains (Bulgaria) [J]. *Resource Geology* , 60 : 315-334.
- González-Jiménez J M , Proenza J A , Gervilla F , Melgarejo J C , Blanco-Moreno J A , Ruiz-Sánchez R and Griffin W L. 2011. High-Cr and high-Al chromitites from the Sagua de Tánamo district , Mayarí-Cristal Ophiolitic Massif (eastern Cuba) : Constraints on their origin from mineralogy and geochemistry of chromian spinel and platinum-group elements[J]. *Lithos* , 125 : 101-121.
- González-Jiménez J M , Gervilla F , Griffin W L , Proenza J A , Augé T , O'Reilly , S Y and Pearson N J. 2012a. Os-isotope variability within sulfides from podiform chromitites[J]. *Chemical Geology* , 291 : 224-235.
- González-Jiménez J M , Griffin W L , Gervilla F , Kerestedjian T N , O'Reilly S Y , Proenza J A , Pearson N J and Sergeeva I. 2012b. Metamorphism disturbs the Re-Os signatures of platinum-group minerals in ophiolite chromitite[J]. *Geology* , 40 : 659-662.
- González-Jiménez J M , Marchesi C , Griffin W L , Gutiérrez-Narbona R , Lorand J P , O'Reilly S Y , Garrido C J , Gervilla F , Pearson N J and Hidas K. 2013. Transfer of Os isotopic signatures from peridotite to chromitite in the subcontinental mantle : Insights from in situ analysis of platinum-group and base-metal minerals (Ojén peridotite massif , southern Spain) [J]. *Lithos* , 164-167 : 74-85.
- González-Jiménez J M , Griffin W L , Gervilla F , Proenza J A , O'Reilly S Y and Pearson N J. 2014a. Chromitites in ophiolites : How , where , when , why ? Part I. A review and new ideas on the origin and significance of platinum-group minerals[J]. *Lithos* , 189 : 127-139.
- González-Jiménez J M , Griffin W L , Proenza J A , Gervilla F , O'Reilly S Y , Akbulut M , Pearson N J and Arai S. 2014b. Chromitites in ophiolites : How , where , when , why ? Part II. The crystallization of chromitites[J]. *Lithos* , 189 : 140-158.
- González-Jiménez J M , Locmelis M , Belousova E and Gervilla F. 2015a. Genesis and tectonic implications of podiform chromitites in the metamorphosed ultramafic massif of Dobromirski (Bulgaria) [J]. *Gondwana Research* , 27 : 555-574.
- González-Jiménez J M , Reich M , Camprubí A and Gervilla F. 2015b. Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble-metal nanoparticles [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 170 : 15 , DOI 10.1007/s00410-015-1169-9.
- Grieco G , Diella V , Chaplygina N L and Savelieva G N. 2007. Platinum group elements zoning and mineralogy of chromitites from the cumulate sequence of the nurali massif (southern Urals , Russia) [J]. *Ore Geology Reviews* , 30 : 257-276.
- Grieco G and Merlini A. 2012. Chromite alteration processes within Vourinos ophiolite [J]. *International Journal of Earth Science* , 101 : 1523-1533.
- Günay K and Çolakoglu A R. 2016. Spinel compositions of mantle-hosted chromitite from the eastern Anatolian ophiolite body , Turkey : Implications for deep and shallow magmatic processes[J]. *Ore Geology Reviews* , 73 : 29-41.
- Habtoor A M , Ahmed A H , Akizawa N , Harbi N and Arai S. 2017. Chemical homogeneity of high-Cr chromitite as indicator for widespread invasion of boninitic melt in mantle peridotite of Bir Tu-luha ophiolite , northern Arabian Shield , Saudi Arabia[J]. *Ore Geology Reviews* , [http://dx. doi. org/10. 1016/j. oregeorev. 2017.03.010](http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.010)
- Hanghøj K , Kelemen P B , Hassler D and Godard M. 2010. Composition and genesis of depleted mantle peridotites from the Wadi Tayin Massif , Oman ophiolite : Major and trace element geochemistry , and Os isotope and PGE systematics[J]. *Journal of Petrology* , 51 : 201-227.
- Harvey J , Gannoun A , Burton K W , Rogers N W , Alard O and Parkin-

- son I J. 2006. Ancient melt extraction from the oceanic upper mantle revealed by Re-Os isotopes in abyssal peridotites from the Mid-Atlantic ridge [J]. *Earth Planetary Science Letters* , 244 : 606-621.
- Harvey J , Warren J M and Shirey S B. 2016. Mantle sulfides and their role in Re-Os and Pb isotope geochronology [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* , 81 : 579-649.
- Huang M X , Yang J J , Powell R and Mo X X. 2014. High-pressure metamorphism of serpentized chromitite at Luobusha (southern Tibet) [J]. *American Journal of Science* , 314 : 400-433.
- Irvine T N. 1977. Origin of chromitite layers in the Muskox intrusion and other stratiform intrusions : A new interpretation [J]. *Geology* , 5 : 273-277.
- Jannessary M R , Melcher F , Lodziak J and Meisel T C. 2012. Review of platinum-group element distribution and mineralogy in chromitite ores from southern Iran [J]. *Ore Geology Reviews* , 48 : 278-305.
- Kelemen P B. 1990. Reaction between ultramafic rock and fractionating basaltic magma I. Phase relations , the origin of calc-alkaline magma series , and the formation of discordant dunit [J]. *Journal of Petrology* , 31 : 51-98.
- Khedr M Z and Arai S. 2016. Chemical variations of mineral inclusions in Neoproterozoic high-Cr chromitites from Egypt : Evidence of fluids during chromitite genesis [J]. *Lithos* , 240-243 : 309-326.
- Kozlu H , Prichard H , Melcher F , Fisher P , Brough C and Stueben D. 2014. Platinum group element (PGE) mineralisation and chromite geochemistry in the Berit ophiolite (Elbistan/Kahramanmaraş , SE Turkey) [J]. *Ore Geology Reviews* , 60 : 97-111.
- Lago B L , Rabinowicz M and Nicolas A. 1982. Podiform chromite orebodies : A genetic mode [J]. *Journal of Petrology* , 23 : 103-125.
- Leblanc M and Ceuleneer G. 1992a. Chromite crystallization in a multicellular magma flow : Evidence from a chromitite dike in the Oman ophiolite [J]. *Lithos* , 27 : 231-257.
- Leblanc M and Nicolas A. 1992b. Ophiolitic chromitites [J]. *International Geology Review* , 34 : 653-686.
- Levander A , Bezada M J , Niu F , Humphreys E D , Palomeras I , Thurner S M , Masy J , Schmitz M , Gallart J , Carbonell R and Miller M S. 2014. Subduction-driven recycling of continental margin lithosphere [J]. *Nature* , 515 : 253-257.
- Liu C Z , Snow J E , Brugmann G , Hellebrand E and Hofmann A W. 2009. Non-chondritic HSE budget on Earth 's upper mantle evidenced by a byssal peridotites from Gakkel ridge (Arctic Ocean) [J]. *Earth Planetary Science Letters* , 283 : 122-132.
- Liu C Z , Wu F Y , Chu Z Y , Ji W J , Yu L J and Li J L. 2012. Preservation of ancient Os isotope signatures in the Yunbwa ophiolite (south Tibet) after subduction modification [J]. *Journal of Asian Earth Sciences* , 53 : 38-50.
- Locmelis M , Pearson N J , Barnes S J and Florentini M L. 2011. Ruthenium in komatiitic chromite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 75 : 3645-3661.
- Lorand J P , Alard O and Luguët A. 2010. Platinum-group element micronuggets and refertilization process in Lherz orogenic peridotite (northeastern Pyrenees , France) [J]. *Earth Planetary Science Letters* , 289 : 298-310.
- Malitch K N , Belousova E A , Griffin W L , Badanina I Y , Knauf V V , O'Reilly S Y and Pearson N J. 2017. Laurite and zircon from the Finero chromitites (Italy) : New insights into evolution of the subcontinental mantle [J]. *Ore Geology Reviews* , <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.027>.
- Mansur E T and Filho C F F. 2017. Chromitite from the Luanga Complex , Carajás , Brazil : Stratigraphic distribution and clues to processes leading to post-magmatic alteration [J]. *Ore Geology Reviews* , <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.016>.
- Marchesi C , González-Jiménez J M , Gervilla F , Garrido C J , Griffin W L , O'Reilly S Y , Proenza J A and Pearson N J. 2010. In situ Re-Os isotopic analysis of platinum-group minerals from the Mayari-Cristal ophiolitic massif (Mayari-Baracoa ophiolitic belt , eastern Cuba) : Implications for the origin of Os-isotope heterogeneities in podiform chromitites [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 161 : 977-990.
- Marchesi C , González-Jiménez J M , Gervilla F , Garrido C J , Griffin W L , O'Reilly S Y , Proenza J A and Pearson N J. 2011. In situ Re-Os isotopic analysis of platinum-group minerals from the Mayari-Cristal ophiolitic massif (Mayari-Baracoa Ophiolitic Belt , eastern Cuba) : Implications for the origin of Os-isotope heterogeneities in podiform chromitites [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 161 : 977-990.
- Marchesi C , Garrido C J , Boch D , Bodinier J L , Gervilla F and Hidas K. 2013. Mantle refertilisation by melts of crustal-derived garnet pyroxenites : Evidence from the Ronda peridotite massif , southern Spain [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 362 : 66-75.
- Matveev S and Ballhaus C. 2002. Role of water in the origin of podiform chromitite deposits [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 203 : 235-243.
- McGowan N M , Griffin W L , González-Jiménez J M , Belousova E , Alfonso J C , Shi R D , McCammon C A , Pearson N J and O'Reilly S Y. 2015. Tibetan chromitites : Excavating the slab graveyard [J]. *Geology* , 43 : 179-182.
- Meibom A , Sleep N H and Wooden J L. 2002. Re-Os isotopic evidence for long-lived heterogeneity and equilibration processes in the earth 's upper mantle [J]. *Nature* , 419 : 705-708.

- Melcher F, Grum W, Simon G, Thalhhammer T V and Stumpf F. 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirсай, Kazakhstan: A study of solid and fluid inclusions in chromite [J]. *Journal of Petrology*, 38: 1419-1458.
- Merlini A, Grieco G and Diella V. 2009. Ferritchromite and chromian-chlorite formation in mélange-hosted Kalkan chromitite (southern Urals, Russia) [J]. *American Mineralogists*, 94: 1459-1467.
- Miura M, Arai S, Ahmed A H, Mizukami T, Okuno M and Yamamoto S. 2012. Podiform chromitite classification revisited: A comparison of discordant and concordant chromitite pods from Wadi Hilti, northern Oman ophiolite [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 59: 52-61.
- Moghadam H S, Khedr M Z and Arai S. 2015. Arc-related harzburgite-dunite-chromitite complexes in the mantle section of the Sabzevar ophiolite, Iran: A model for formation of podiform chromitites [J]. *Gondwana Research*, 27: 575-593.
- Najafzadeh A R and Ahmadipour H. 2014. Using platinum-group elements and Au geochemistry to constrain the genesis of podiform chromitites and associated peridotites from the Soghan mafic-ultramafic complex, Kerman, southeastern Iran [J]. *Ore Geology Reviews*, 60: 60-75.
- O'Driscoll B, Emeleus C H, Donaldson C H and Daly J S. 2010. Cr-spinel seam petrogenesis in the Rum Layered Suite, NW Scotland: Cumulate assimilation and in situ crystallisation in a deforming crystal mush [J]. *Journal of Petrology*, 51: 1171-1201.
- O'Driscoll B, Day J M, Walker R J, Daly S, McDonough W F and Piccoli P M. 2012. Chemical heterogeneity in the upper mantle recorded by peridotites and chromitites from the Shetland ophiolite complex, Scotland [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 333-334: 226-237.
- O'Driscoll B, Walker R J, Day J-M D, Ash R D and Daly J S. 2015. Generations of melt extraction, Melt-Rock interaction and high-temperature metasomatism preserved in peridotites of the ~497 Ma Leka Ophiolite Complex, Norway [J]. *Journal of Petrology*, 56: 1797-1828.
- O'Driscoll B and González-Jiménez J M. 2016. Petrogenesis of the Platinum-Group Minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81: 489-578.
- Pagé P and Barnes S J. 2009. Using trace elements in chromites to constrain the origin of podiform chromitites in the Thetford Mines ophiolite, Quebec, Canada [J]. *Econ. Geol.*, 104: 997-1018.
- Pagé P, Barnes S J, Bédard J H and Zientek M L. 2012. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: Implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation [J]. *Chemical Geology*, 302-303: 3-15.
- Pearce J A, Barker P F, Edwards S J, Parkinson I J and Leat P T. 2000. Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139: 36-53.
- Peighambari S, Uysal I, Stosch H G, Ahmadipour H and Heidarian H. 2016. Genesis and tectonic setting of ophiolitic chromitites from the Dehsheikh ultramafic complex (Kerman, southeastern Iran): Inferences from platinum-group elements and chromite composition [J]. *Ore Geology Reviews*, 74: 39-51.
- Peregoedova A, Barnes S J and Baker D R. 2004. The formation of Pt-Ir alloys and Cu-Pd-rich sulfide melts by partial desulfurization of Fe-Ni-Cu sulfides: Results of experiments and implications for natural systems [J]. *Chemical Geology*, 208: 247-264.
- Prichard H M, Neary C R, Fisher P C and O'Hara M J. 2008. PGE-rich podiform chromitites in the Al 'Ays ophiolite complex, Saudi Arabia: An example of critical mantle melting to extract and concentrate PGE [J]. *Econ. Geol.* 103: 1507-1529.
- Prichard H M and Barnes S J, Godel B, Reddy S M, Vukmanovic Z, Halfpenny A, Neary C R and Fisher P C. 2015. The structure of and origin of nodular chromite from the Troodos ophiolite, Cyprus, revealed using high-resolution X-ray computed tomography and electron backscatter diffraction [J]. *Lithos*, 218-219: 87-98.
- Prichard H M, Barnes S J, Dale C W, Godel B and Nowell G M. 2017. Paragenesis of multiple platinum-group mineral populations in Shetland ophiolite chromitite: 3D X-ray tomography and in situ Os isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.035>
- Robinson P T, Zhou M F, Malpas J and Bai W J. 1997. Podiform chromitites: Their composition, origin and environment of formation [J]. *Episodes*, 20: 247-252.
- Robinson P T, Trumbull R B, Schmitt A, Yang J S, Li J W, Zhou M F, Erzinger J, Dare S and Xiong F. 2015. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites [J]. *Gondwana Research*, 27: 486-506.
- Rollinson H and Adetunji J. 2013. Mantle podiform chromitites do not form beneath midocean ridges: A case study from the Moho transition zone of the Oman ophiolite [J]. *Lithos*, 177: 314-327.
- Rollinson H and Adetunji J. 2015. The geochemistry and oxidation state of podiform chromitites from the mantle section of the Oman ophiolite: A review [J]. *Gondwana Research*, 27: 543-554.
- Satsukawa T, Piazzo S, González-Jiménez J M, Colas V, Griffin W L, O'Reilly S Y, Gervilla F, Fanlo I and Kerestedjian T N. 2015. Fluid-present deformation aids chemical modification of chromite: Insights from chromites from Golyamo Kamenyane, SE

- Bulgaria[J]. *Lithos* , 228-229 : 78-89.
- Savelieva G N , Suslov P V and Larionov A N. 2007. Vendian tectono-magmatic events in mantle ophiolitic complexes of the Polar Urals : U-Pb dating of zircon from chromitite[J]. *Geotectonics* , 41 : 105-133.
- Schulte R F , Schilling M , Anma R , Farquhar J , Horan M F , Komiya T , Piccoli P M , Pitcher L and Walker R J. 2009. Chemical and chronologic complexity in the convecting upper mantle : Evidence from the Taitao ophiolite , southern Chile[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 73 : 5793-5819.
- Shi R D , Alard O , Zhi X C , O'Reilly S Y , Pearson N J , Griffin W L , Zhang M and Chen X M. 2007. Multiple events in the Neotethyan oceanic upper mantle : Evidence from Ru-Os-Ir alloys in the Luobusa and Dongqiao ophiolitic podiform chromitites , Tibet[J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 261 : 33-48.
- Shi R D , Griffin W L , O'Reilly S Y , Huang Q S , Zhang X , Liu D , Zhi X , Xia Q and Din L. 2012a. Melt/mantle mixing produces podiform chromite deposits in ophiolites : Implications of Re-Os systematics in the Dongqiao Neo-tethyan ophiolite , northern Tibet[J]. *Gondwana Research* , 21 : 194-206.
- Shi R D , Griffin W L , O'Reilly S Y , Zhou M F , Zhao G C , Huang Q H , Zhang X R , Ding B H and Ding L. 2012b. Archean mantle contributes to the genesis of chromitite in the Palaeozoic Sartohay ophiolite , Asiatic Orogenic Belt , northwestern China[J]. *Precambrian Research* , 216-219 : 87-94.
- Shi R D , Huang Q S , Liu D L , Fan S Q , Zhang X R , Ding L , Griffin W L and O'Reilly S Y. 2012. Recycling of ancient sub-continental lithospheric mantle constraints on the genesis of the ophiolitic podiform chromitites[J]. *Geological Review* , 58 : 643-652. (in Chinese with English abstract).
- Spandler C , O'Neill H St C and Kamenetsky V S. 2007. Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite[J]. *Nature* , 447 : 303-306.
- Standish J J , Hart S R , Blusztajn J , Dick H J B and Lee K L. 2002. Abyssal peridotite osmium isotopic compositions from Cr-spinel [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems* , 3 : 10.1029/2001GC000161.
- Thayer T P. 1964. Principal features and origin of podiform chromitite deposits , and some observations on the Guleman-Soridag district , Turkey[J]. *Econ. Geol.* 59 : 1497-1524.
- Tian Y Z and Yang J S. 2016. Study on the mineral inclusions in Sartohay chromitites[J]. *Acta Geologica Sinica* , 90 : 3114-3128 (in Chinese with English abstract).
- Uysal I , Ersoy E Y , Dilek Y , Escayola M , Sarlfakoglu E , Saka S and Hirata T. 2015a. Depletion and refertilization of the Tethyan oceanic upper mantle as revealed by the Early Jurassic Refahiye ophiolite , NE Anatolia-Turkey[J]. *Gondwana Research* , 27 : 594-611.
- Uysal I , Akmaz RM , Kapsiotis A , Demir Y , Saka S , Avel E and Müller D. 2015b. Genesis and geodynamic significance of chromitites from the Orhaneli and Harmancik ophiolites(Bursa , NW Turkey) as evidenced by mineralogical and compositional data[J]. *Ore Geology Reviews* , 65 : 26-41.
- Xu S , Griffin W L , O'Reilly W L , Pearson N J , Geng H and Zheng J. 2008. Re-Os isotopes of sulfides in mantle xenoliths from eastern China : Progressive modification of lithospheric mantle[J]. *Lithos* , 102 : 43-64.
- Xu X Z , Yang J S , Robinson P T , Hiong F H , Ba D Z and Guo G L. 2015. Origin of ultrahigh pressure and highly reduced minerals in podiform chromitites and associated mantle peridotites of the Luobusa ophiolite , Tibet[J]. *Gondwana Research* , 27 : 686-700.
- Xiong F , Yang J , Robinson P T , Dilek Y , Milushi I , Xu X Z , Chen Y H , Zhou W D , Zhang Z M , Lai S M , Tian Y Z and Huang Z. 2015. Petrology and geochemistry of high Cr[#] podiform chromitites of Bulqiza , Eastern Mirdita Ophiolite (EMO) , Albania[J]. *Ore Geology Reviews* , 70 : 188-207.
- Xiong F H , Yang J S , Robinson P T , Xu X Z , Liu Z , Zhou W D , Feng G M , Xu J F , Li J and Niu X L. 2017. High-Al and high-Cr podiform chromitites from the western Yarlung-Zangbo suture zone , Tibet : Implications from mineralogy and geochemistry of chromian spinel , and platinum-group elements[J]. *Ore Geology Reviews* , 80 : 1020-1041.
- Yamamoto S , Komiya T , Hirose K and Maruyama S. 2009. Coesite and clinopyroxene exsolution lamellae in chromites : In-situ ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite , southern Tibet[J]. *Lithos* , 109 : 314-322.
- Yamamoto S , Komiya T , Yamamoto H , Kaneko Y , Terabayashi M , Katayama I , Izuka T , Maruyama S , Yang J S , Kon Y and Hirata T. 2013. Recycled crustal zircons from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite , southern Tibet[J]. *Island Arc* , 22 : 89-103.
- Yang J S , Bai W J , Fang Q S , Meng F C , Chen S Y , Zhang Z M and Rong H. 2007. Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite , Polar Ural[J]. *Geology in China* , 34 : 950-952 (in Chinese with English abstract).
- Yang J S , Dobrzhenetskaya L , Bai W J , Fang Q S , Robinson P T , Zhang J and Green II H W. 2007. Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite , Tibet[J]. *Geology* , 35 : 875-878.
- Yang J S , Xu X Z , Li Y , Li J Y , Ba D Z , Rong H and Zhang Z M. 2011. Diamond recovered from peridotite of the Purang ophiolite in the Yarlung-Zangbo suture of Tibet : A proposal for a new type of

- diamond occurrence[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27: 3171-3178 (in Chinese with English abstract).
- Yang J S, Robinson P T and Dilek Y. 2014. Diamonds in ophiolites[J]. *Elements*, 10: 127-130.
- Yang J, Meng F, Xu X, Robinson T, Dilek Y, Makeyev A B, Wirth R, Widenbeck M, Griffin W L and Cliff J. 2015. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals [J]. *Gondwana Research*, 27: 459-485.
- Zaccarini F, Garuti G, Proenza J A, Campos L, Thalhammer O A R, Aiglsperger T and Lewis J. 2011. Chromite and platinum-group-elements mineralization in the Santa Elena ophiolitic ultramafic nappe (Costa Rica): Geodynamic implications[J]. *Geologica Acta*, 9: 407-423.
- Zaeimnia F, Arai S and Mirmohammadi M. 2017. Na-rich character of metasomatic/metamorphic fluids inferred from preiswerkite in chromitite pods of the Khoi ophiolite in Iran: Role of chromitites as capsules of trapped fluids[J]. *Lithos*, 268-271: 351-363.
- Zhang P F, Uysal I, Zhou M F, Su B X and Avcı E. 2016. Subduction initiation for the formation of high-Cr chromitite in the Kop ophiolite, NE Turkey[J]. *Lithos*, 26: 345-355.
- Zheng Y F. 2012. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones[J]. *Chemical Geology*, 328: 5-48.
- Zhou M F, Robinson P T and Bai W J. 1994. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle[J]. *Mineralium Deposita*, 29: 98-101.
- Zhou M F, Robinson P T, Malpas J and Li Z J. 1996. Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite (southern Tibet): Implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle[J]. *Journal of Petrology*, 37: 3-21.
- Zhou M F, Robinson P T, Su B X, Gao J F, Li J W, Yang J S and Malpas J. 2014. Compositions of chromite, associated minerals, and parental magmas of podiform chromite deposits: The role of slab contamination of asthenospheric melts in suprasubduction zone environments[J]. *Gondwana Research*, 26: 262-283.
- Zhu Y F and Ogasawara Y. 2002. Carbon recycled into the deep Earth: Evidenced by dolomite dissociation in subduction-zone rocks[J]. *Geology*, 30: 947-950.
- Zhu Y F, Massonne H J and Zhu M F. 2009. Petrology of low-temperature, ultrahigh pressure marbles and interlayered coesite eclogites near Sanqingge, Sulu terrane, eastern China[J]. *Mineralogical Magazine*, 73: 307-332.
- Zhu Y F, Tang J J and Qiu T. 2016. Platinum group mineral (PGM) and Fe-Ni-As-S minerals in the Sartohay chromitite, Xinjiang (NW China): Implications for the mobility of Os, Ir, Sb, and As during hydrothermal processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 299-312.

附中文参考文献

- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 任玉峰, 颜秉刚, 戎合. 2005. 西藏罗布莎蛇绿岩的 Os-Ir-Ru 合金及其中玻安岩质包体的研究[J]. *地质学报*, 79: 814-822.
- 白文吉, 施倪承, 杨经绥, 方青松, 任玉峰, 戎合, 李国武, 马喆生. 2007. 西藏蛇绿岩豆荚状铬铁矿中简单氧化物矿物组合及其超高压成因[J]. *地质学报*, 81: 1538-1549.
- 史仁灯, 黄启帅, 刘德亮, 樊帅权, 张晓冉, 丁林, Griffin W L, O'Reilly S Y. 2012. 古老大陆岩石圈地幔再循环与蛇绿岩中铬铁矿床成因[J]. *地质论评*, 58: 643-652.
- 田亚洲, 杨经绥. 2016. 萨尔托海铬铁矿中的矿物包体研究[J]. *地质学报*, 90: 3114-3128.
- 杨经绥, 白文吉, 方青松, 孟繁聪, 陈松永, 张仲明, 戎合. 2007. 极地乌拉尔豆荚状铬铁矿中发现金刚石和一个异常矿物群[J]. *中国地质*, 34: 950-952.
- 杨经绥, 徐向珍, 李源, 李金阳, 巴登珠, 戎合, 张仲明. 2011. 西藏雅鲁藏布江缝合带的普兰地幔橄榄岩中发现金刚石: 蛇绿岩型金刚石分类的提出[J]. *岩石学报*, 27: 3171-3178.