

豆荚状铬铁矿中不同类型矿物包裹体成因及指示意义

熊发挥^{1,2}, 徐向珍^{1,2}, 杨胜标¹, 闫金禹¹, 张博杨¹, 曹楚奇¹, 孙 怡^{1,3}, 杨经绥^{1,2,4}

(1. 地幔研究中心, 自然资源部深地动力学重点实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083;
4. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 豆荚状铬铁矿是十分重要的战略资源, 目前学者对它们的成因尚未形成统一的认识。先前的研究主要从岩石学、地球化学和地质年代学等方面对铬铁矿的成因进行了约束, 但对铬铁矿包裹体类型及其反映的地质过程还缺乏系统的总结和研究。通过对不同岩体的铬铁矿中矿物包裹体进行详细的研究, 发现铬铁矿中含有丰富的矿物包裹体, 分为5大类: ① 无水硅酸盐类矿物包裹体, 包括橄榄石、斜方辉石、单斜辉石等; ② 含水矿物, 包括角闪石、绿泥石、蛇纹石等; ③ 含铂族元素矿物和硫化物, 包括 Os-Ir 合金、Pt-Fe 合金、自然 Os 和自然 Ir, 以及黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿等; ④ 壳源矿物, 包括锆石、金红石、石英、钙铬榴石等; ⑤ 异常矿物, 包括金刚石、碳硅石、柯石英等超高压矿物, 以及自然镍、自然铬、自然铁和自然钛等。通过对比研究, 确定它们形成于不同期次, 进而初步拟定豆荚状铬铁矿形成过程存在4个阶段, 分别为地幔深部的地幔柱/地幔对流、大洋岩石圈中地幔橄榄岩的部分熔融/岩浆结晶分异、俯冲带环境中的岩石-熔体反应和后期的热液蚀变/流体改造。认为铬铁矿中矿物包裹体记录了铬铁矿成矿各个时期的环境条件, 针对铬铁矿中包裹体的详细研究可以更加准确地揭示铬铁矿的形成过程。

关键词: 豆荚状铬铁矿; 蛇绿岩; 矿物包裹体; 氧逸度; 多阶段; 成因

中图分类号: P578.4⁺6; P588.12⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)02-0413-24

Genesis and significance of different types of mineral inclusions in podiform chromitite

XIONG Fa-hui^{1,2}, XU Xiang-zhen^{1,2}, YANG Sheng-biao¹, YAN Jin-yu¹, ZHANG Bo-yang¹, CAO Chu-qi¹,
SUN Yi^{1,3} and YANG Jing-sui^{1,2,4}

(1. Center for Advanced Research on Mantle, Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory(Guangzhou), Guangzhou 511458, China; 3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Podiform chromite is a very important strategic resource, and scholars have not an unified understanding of its origin. Previous studies mainly constrained the genesis of chromitite from petrology, geochemistry and geochronology. It is still deficient in systematic summary and research about the inclusion types and their implications on geological processes. According to the detailed study of different chromitite bodies, the mineral inclusions can be

收稿日期: 2021-12-21; 接受日期: 2022-01-24; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0201); 国家自然科学基金项目(92062215, 42172069, 41720104009); 青藏高原第二次科学考察专项(2019QZKK0801); 自然资源部深地动力学重点实验室自主研究课题(J1901-28); 中国地质调查局项目(DD20221817, DD20221657)

作者简介: 熊发挥(1985-), 男, 博士, 研究员, 主要从事蛇绿岩和铬铁矿及地幔矿物学研究, E-mail: xiongfahui@126.com。

divided into five categories: ① Anhydrous silicate mineral inclusions, including olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, etc.; ② Hydrous minerals, including hornblende, chlorite, serpentine, and apatite; ③ Platinum group minerals (PGM) and sulfides, including Os-Ir alloy, Pt-Fe alloy, natural Os and natural Ir, as well as pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, etc.; ④ Crust source minerals, including zircon, rutile, quartz, calcium chromium garnet, etc.; ⑤ Exotic minerals, including ultra-high pressure minerals such as diamond, moissanite, coesite, and natural nickel, natural chromium, natural iron and natural titanium, etc. Through comparative studies, it is determined that they were formed in different stages, and it is preliminarily proposed that there are four stages of the formation of podiform chromitite, which are the mantle plume/mantle convection in the deep mantle, partial melting/magma crystallization differentiation of the mantle peridotite in the oceanic lithosphere, melt-rock reaction in the super subduction zone, and hydrothermal alteration/fluid modification in the later stage. It is believed that the mineral inclusions in chromitite have recorded the environmental conditions of various periods of chromite formation, and can reveal the formation process of chromitite more accurately.

Key words: podiform chromitite; ophiolite; mineral inclusions; oxygen fugacity; multi-stage; genesis

Fund support: Key Special Project for Introduced Talents Team of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou) (GML2019ZD0201); National Natural Science Foundation of China (92062215, 42172069, 41720104009); The Second Tibetan Plateau Scientific Expedition and Research Program (2019QZKK0801); The Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources Fund (J1901-28); Project of China Geological Survey (DD20221817, DD20221657)

铬具有质硬、耐磨、耐高温、抗腐蚀等特性,被广泛用于冶金、国防、化学等工业中,是十分重要的战略资源。铬铁矿也是我国的紧缺矿种,供需严重失衡,对外依存度达到 99% 以上。原生铬铁矿通常被分为具有明显堆晶层理的层状铬铁矿 (stratiform chromitite) 和地幔橄榄岩中豆状或球状结构的有明显变形的豆荚状铬铁矿 (podiform chromitite) 两种基本类型 (Jackson, 1967)。前者已经得到了很好的研究,主要为岩浆结晶分异的成因 (Schoenberg *et al.*, 1999; Kinnaird *et al.*, 2002), 而与蛇绿岩地幔橄榄岩密切伴生的豆荚状铬铁矿的成因迄今仍没有统一的认识。早期的研究认为豆荚状铬铁矿是玄武质熔体结晶分异的产物,幔源岩浆在岩浆演化晚期的结晶分异和重力分选作用导致铬铁矿聚集 (Leblanc and Nicolas, 1992)。上世纪 80 年代,有学者提出豆荚状铬铁矿是地幔熔融残余的观点 (Thayer, 1964), 并认为铬铁矿的成分与其围岩地幔橄榄岩的熔融程度有着紧密的联系,其铬值 ($Cr^\#$) 与地幔橄榄岩的熔融程度呈正相关性 (Dick and Bullen, 1984)。高温高压模拟地幔岩的部分熔融实验表明这一过程可实现铬铁矿的预富集 (王恒升等, 1983)。随着人们对蛇绿岩研究的不断深化,豆荚状铬铁矿的熔岩反应与多阶段岩浆混合导致铬过饱和和结晶的机制逐渐受到认可 (Arai and Abe, 1994; Zhou *et al.*, 1996,

2005, 2014; Arai and Miura, 2016)。铬铁矿矿床的岩相学关系表明大多数情况下铬铁矿总是与纯橄岩伴生,但铬铁矿的富集可能更依赖不同于理想岩浆体系的附加地质过程 (罗照华等, 2019), 原始含水硅酸盐演化中富挥发分流体相的分离对于氧逸度的改变起着至关重要的作用 (Gervilla *et al.*, 2012)。苏本勋等 (2021) 认为岩浆中存在不混溶流体, 铬尖晶石微晶吸附这些流体形成不混溶的液滴, 在不断聚集后结晶成矿并释放流体。虽然学者们提出了多种模型来解释铬铁矿的成因,但这些模型仍存在不足,以致一些现象至今无法合理解释。例如岩浆结晶分异的观点无法解释豆荚状铬铁矿的富集机制 (熊发挥等, 2014); 熔融残余的观点需要地幔橄榄岩发生超过 35% 的高度部分熔融,而这在洋脊环境中很难达到 (苏本勋等, 2021), 并且地幔橄榄岩富集轻稀土元素等地球化学特征也与之不符 (Kelemen *et al.*, 1992; Kelemen, 1995)。蛇绿岩型地幔橄榄岩和铬铁矿中金刚石、碳硅石、柯石英等深部矿物群的发现,为探寻地幔深部物质组成、壳幔循环过程与深部动力学提供了一个重要窗口,同时也让人们开始重新审视豆荚状铬铁矿的成因 (Zhou *et al.*, 2014; Arai and Miura, 2016)。

铬铁矿的包裹体记录了铬铁矿复杂的形成过程和物理化学条件,对探讨铬铁矿成因具有重要意义

(Yamamoto *et al.*, 2009; Borisova *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2021)。尤其近年来得益于扫描电镜和透射电镜(TEM)技术的发展,许多微区尺度的包裹体和新矿物开始受到关注(Xiong *et al.*, 2020a, 2021b; Griffin *et al.*, 2020),但长期以来,铬铁矿包裹体的类型和成因还存在浅部和深部的争论(Yamamoto *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2020; Xiong *et al.*, 2020b, 2021b)。因此,有必要对豆荚状铬铁矿中矿物包裹体进行系统总结,对不同种类的矿物进行对比研究,分析矿物包裹体的特征及与铬铁矿的成因联系,从而探讨豆荚状铬铁矿的形成机制。

1 豆荚状铬铁矿的类型

铬铁矿在世界范围内主要以两种形式存在:一种是以布什维尔德矿床为主的位于层状杂岩体的层状铬铁矿,其围岩以辉石岩和斜长岩等为主(图1a, 1b)(Schoenberg *et al.*, 1999; Kinnaird *et al.*, 2002);另一种则是分布于蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿(图1c~1f),其围岩主要为纯橄岩和方辉橄岩,以西藏地区的罗布莎铬铁矿为主要代表。

“豆荚状铬铁矿”是指铬铁矿矿体形态以豆荚状为主,实际上,铬铁矿的矿体形态却不拘泥于豆荚状,常呈透镜状和脉状。矿石类型呈致密块状或带状、浸染状、透镜状、豆状、反豆状、层状以及不规则状(Thayer, 1970; 熊发挥等, 2013a)(图1c~1f)。它们的形态有些是由原生岩浆与橄榄岩反应所形成的定向结构,有些则受次级构造作用控制。例如,通过拉伸或压扁周围的橄榄岩,可以将原生铬铁矿分成透镜状或圆盘状。次级构造变化有时伴随蛇纹岩化,并与围岩热液蚀变有关。由于受强烈的构造变动作用,豆荚状铬铁矿常呈透镜状或豆荚状,空间上不连续分布(图1)。

豆荚状铬铁矿多产于显生宙蛇绿岩套,位于镁铁-超镁铁质杂岩体中,与莫霍面以下的蛇绿岩型地幔橄榄岩相伴生,是蛇绿岩的特征矿产之一(Thayer, 1970; 熊发挥等, 2013a)。它们最常出现在裸露蛇绿岩中以纯橄岩为主的莫霍面过渡带和下地幔的最上部,以阿曼蛇绿岩杂岩体为代表(Augé, 1987)。典型的豆荚状铬铁矿被纯橄岩(纯橄岩薄壳)包裹着(图1c, 1d),在没有构造变动或次级构造影响的情况下可以完整发育。

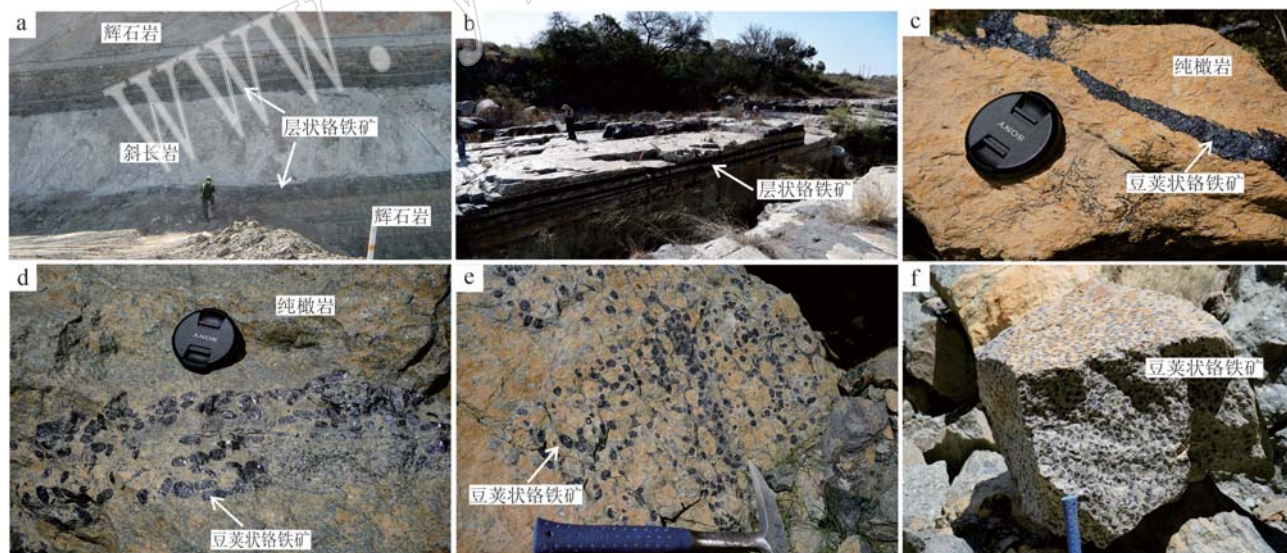


图1 层状铬铁矿和豆荚状铬铁矿中不同矿石类型露头照片

Fig. 1 Photographs of outcrops of various ore types in stratiform and podiform chromitites

另一方面,根据豆荚状铬铁矿矿床中铬尖晶石的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 含量还可以分为两种类型的铬铁矿:高铬型($\text{Cr}^\# = 60 \sim 80$)和高铝型($\text{Cr}^\# = 20 \sim 60$)(Thayer, 1970)。高铬型铬铁矿 Al_2O_3 含量小于20%(质量分数), Cr_2O_3 的含量大于45%。高铝型

铬铁矿 Al_2O_3 含量大于45%,而 Cr_2O_3 的含量小于20%。虽然两类铬铁矿的构造、结构以及矿物组合非常相似,但学者对其成因认识还存在较大差异。较普遍的观点认为高铬型和高铝型铬铁矿分别由不同成分的母岩浆结晶而成,高铬型铬铁矿的母岩浆

为玻安质岩浆,而高铝型铬铁矿的母岩浆为拉斑玄武质岩浆(Zhou *et al.*, 1996, 2005);但也有学者认为高铬型铬铁矿是高度的耐火残余成因,高铝型铬铁矿则为铝交代的结果(鲍佩声, 2009);此外, Rolinson(2005, 2008)指出玄武岩熔体结晶成低 $\text{Cr}^\#$ 的“MORB 端员的铬铁矿”,并且可以进一步通过岩石/熔体反应形成高铬的铬铁矿(SSZ 构造背景)。在我国同一岩体内同时出现高铬型和高铝型铬铁矿的岩体包括雅鲁藏布江缝合带中普兰和东波蛇绿岩岩体(熊发挥等, 2013b; Xiong *et al.*, 2017a, 2018),以及班公怒江缝合带东段的丁青岩体(李观龙等, 2019)。地幔橄榄岩的地球化学和矿物学等特征在不同的构造环境下差异性明显(Pearce *et al.*, 1984),亦指示不同的熔体演化过程和部分熔融特征。虽然上述阐明了两种铬铁矿的产出方式及其差别,两种铬铁矿中伴生的橄榄石成分却与玻安质熔体、洋中脊玄武质熔体的橄榄石成分有所区别(Xiong *et al.*, 2015a),这是因为橄榄石和铬铁矿在亚固相条件下发生的元素交换所导致的。

2 豆荚状铬铁矿中包裹体特征

豆荚状铬铁矿多产于超镁铁-镁铁质岩体中,因其形成过程涉及部分熔融、重结晶和岩石-熔体反应等不同岩浆作用,所以有可能存在不同种类的矿物包裹体组合。目前铬铁矿中常见的矿物包裹体有硅酸盐矿物,包括橄榄石、单斜辉石和斜方辉石等矿物,富水包裹体(角闪石、云母等),硫化物和铂族矿物,以及少量的异常矿物组合包含金刚石、碳硅石等。铬铁矿及其矿物包裹体的地球化学和同位素特征可以为固体地球圈层之间物质循环提供线索,也为探明原始铬铁矿成分、蛇绿岩的形成以及铬铁矿母岩浆的成分提供了依据。

2.1 无水硅酸盐矿物包裹体

豆荚状铬铁矿中硅酸盐矿物分布广泛,主要以橄榄石、斜方辉石和单斜辉石包裹体为主,偶见长石等矿物。但是蛇绿岩中的硅酸盐矿物常发生蛇纹石化,从豆荚状铬铁矿、纯橄岩壳到围岩方辉橄榄岩,蛇纹石化程度依次增强,这可能是热液蚀变作用所致。

2.1.1 自形-半自形粒状矿物包裹体

豆荚状铬铁矿矿床中见大量自形粒状矿物包裹体,其中橄榄石常以单颗粒形态产出,偶与其它矿

物共生多为半自形-它形晶,形状变化多样,可见长柱状、菱形、三角形、裙状、椭圆形、圆多边形等,粒度变化非常大, $0.5\ \mu\text{m}\times 6\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}\times 56\ \mu\text{m}$,可单独出现,也可以多个颗粒聚集出现(图2),部分橄榄石经热液蚀变为蛇纹石等矿物。

斜方辉石在不同铬值的铬铁矿中均有出现。斜方辉石包裹体多为自形-它形晶,形状有柱状、椭圆形、近圆形,粒度变化在 $0.6\ \mu\text{m}\times 8\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}\times 28\ \mu\text{m}$ 。斜方辉石多以单相包裹体的形式出现,但也可与单斜辉石、角闪石、云母等呈多相包裹体出现(图2)。

单斜辉石在铬铁矿中也非常普遍,它与斜方辉石一样在不同铬值的铬铁矿中均有出现。单斜辉石包裹体多为自形-它形晶,形状有椭圆形、近圆形的多边形、六边形,大小变化很大, $0.6\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}\sim 53\ \mu\text{m}\times 42\ \mu\text{m}$ 。单斜辉石与斜方辉石一样,多以单相包裹体的形式出现,但也可与斜方辉石、角闪石、云母等呈多相包裹体出现(图2k, 2m)。

此外常见钙铁石榴子石系列包裹体,包括钙铝榴石、钙铁铬榴石和钙铬榴石(Melcher *et al.*, 1997),钙铝榴石包裹体多为自形-它形晶,形状有六边形、四边形、椭圆形和花生状,沿裂隙产出,其中大多数晶形比较差,少数晶形好,成分不均匀,在边部与硅灰石伴生(Melcher *et al.*, 1997)。

2.1.2 针状矿物包裹体

铬铁矿中常见大量针状出溶体矿物(图3),主要矿物为单斜辉石、纯的 MgSiO_3 和柯石英(Yamamoto *et al.*, 2009; Xiong *et al.*, 2020b, 2021b)。电子探针、透射电镜和激光拉曼分析表明,最常见的针状包裹体为透辉石(图3)。透射电镜的分析研究表明单斜辉石的 $[010]$ 和 $[33\bar{1}]$ 方向分别与主体铬铁矿的 $[011]$ 和 $[010]$ 方向平行,并且所有针状单斜辉石与寄主矿物铬铁矿均显示出均匀的晶体取向,显示单斜辉石是从主铬铁矿中溶出,并具有拓扑关系(Yamamoto *et al.*, 2009)。这种现象不只是见于罗布莎高铬型致密块状铬铁矿中,在阿曼的 Wadi Hilti 高铝型致密块状铬铁矿中同样出现(Miura *et al.*, 2012),在俄罗斯基地乌拉尔铬铁矿和阿尔巴尼亚铬铁矿的高铬型铬铁矿中也同样存在(Xiong *et al.*, 2020b, 2021b)。另外在铬铁矿中发现了针状 MgSiO_3 矿物,虽然此包裹体含非常少量的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 ,这些成分可能是由于寄主矿物铬铁矿的背景值导致的,但与橄榄岩中的斜方辉石

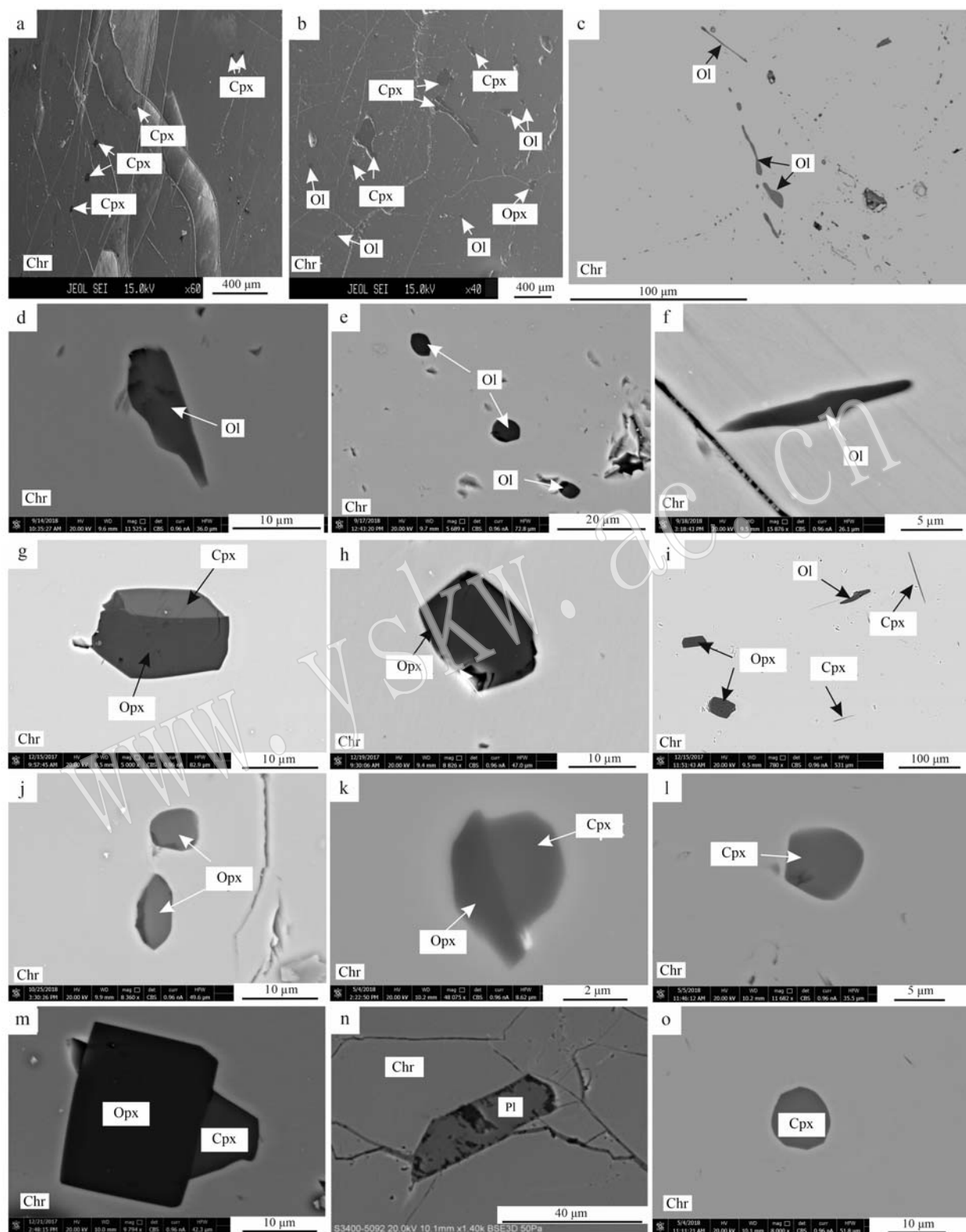


图2 豆荚状铬铁矿中不同类型的硅酸盐包裹体

Fig. 2 Various types of silicate inclusions in podiform chromitites

Cpx—单斜辉石; Opx—斜方辉石; Chr—铬铁矿; Ol—橄榄石; Pl—长石; 数据来源于 Zhou *et al.* (2014) 和 Xiong *et al.* (2015a, 2020b, 2021b)

Cpx—clinopyroxene; Opx—orthopyroxene; Chr—chromite; Ol—olivine; Pl—plagioclase; data from Zhou *et al.* (2014) and Xiong *et al.* (2015a, 2020b, 2021b)

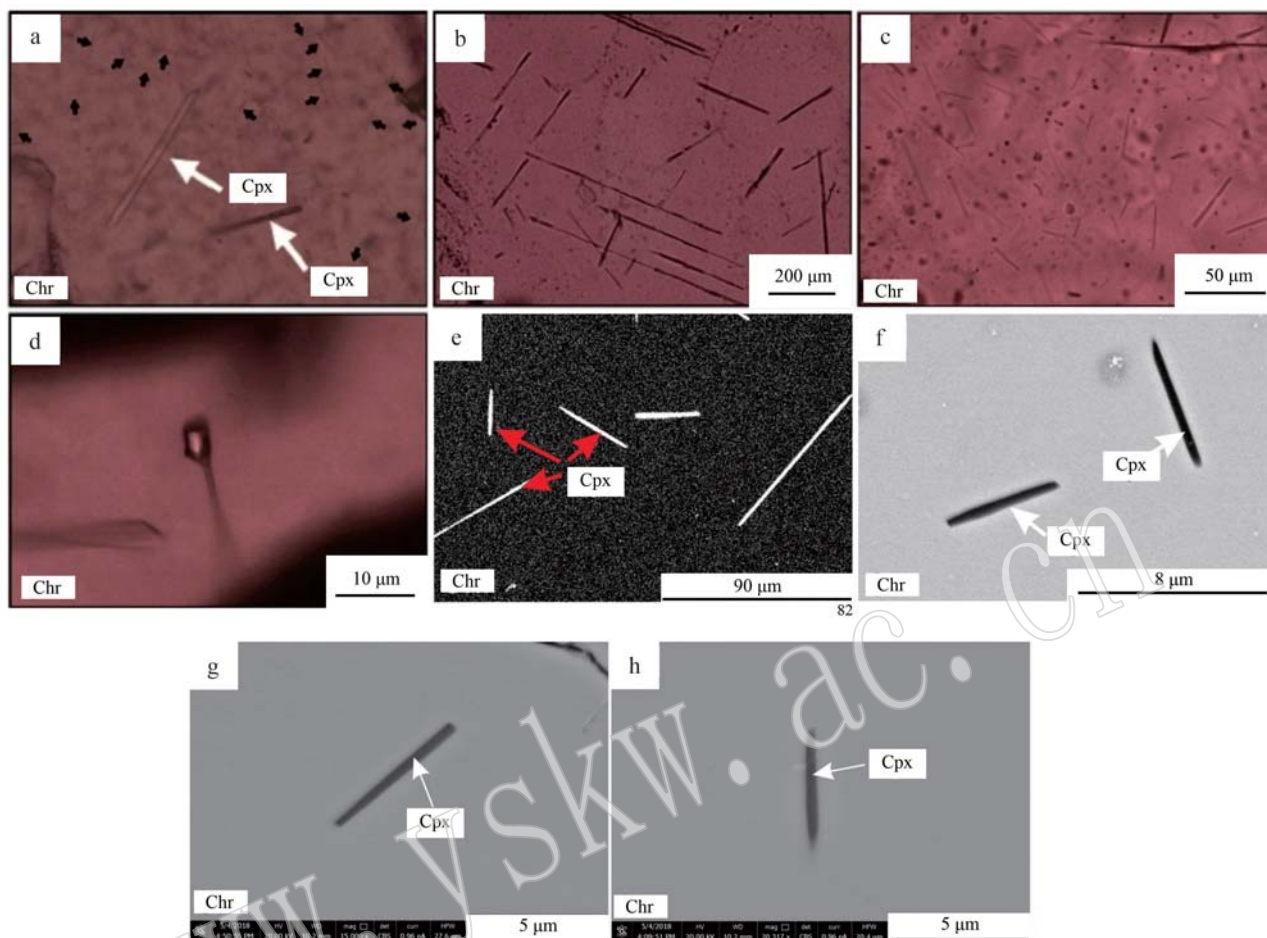


图3 豆荚状铬铁矿中针状出溶矿物包裹体

Fig. 3 Needle-shaped exsolution lamellae in podiform chromitites

Cpx—单斜辉石; Chr—铬铁矿; 数据来源于 Yamamoto *et al.* (2009) 和 Xiong *et al.* (2020b, 2021b)Cpx—clinopyroxene; Chr—chromite; data from Yamamoto *et al.* (2009) and Xiong *et al.* (2020b, 2021b)

相比, MgSiO_3 中 Al_2O_3 (0.6% ~ 1.50%) 和 FeO (0.09% ~ 1.12%) 的质量分数极低, 因此, 这种矿物几乎是纯的 MgSiO_3 成分 (Yamamoto *et al.*, 2009)。它们的针状形态也表明 MgSiO_3 相从主体铬铁矿中出溶形成。此外, 铬铁矿中发现板状或针状柯石英 (图 3d) (Yamamoto *et al.*, 2009)。

2.2 含水矿物包裹体

铬铁矿中富集大量的壳源和含水矿物, 包括角闪石、绿泥石、蛇纹石等一系列矿物 (Zhou *et al.*, 2014; Xiong *et al.*, 2018, 2020b, 2021b; Su *et al.*, 2019) 和流体包裹体。其中角闪石包裹体在铬铁矿中较常见, 多为半自形-它形晶, 形状有四边形、五边形, 粒度 $4\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m} \sim 60\text{ }\mu\text{m} \times 55\text{ }\mu\text{m}$, 最大可达 $800\text{ }\mu\text{m}$ 。角闪石除呈单相外, 经常与斜方辉石、单斜辉石、云母和金属硫化物共生, 磷灰石也会

被其包裹 (图 4)。铬铁矿中的角闪石矿物包裹体产出状态主要分为两类: 一种颗粒较大, 自形程度较差, 分布在裂隙周围, 通常已发生蚀变或与其它矿物共生; 另一种颗粒小, 自形程度相对较好 (图 4)。

铬铁矿中的云母包裹体, 多以多相包裹体的形式出现, 常与角闪石共生, 少量单相产出的多为钠金云母和钾金云母。云母的粒径一般偏小, 为 $1\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ (图 4)。此外在铬铁矿中还存在一些绿泥石和蛇纹石, 多与橄榄石、辉石等呈多相产出。流体包裹体在蛇绿岩铬铁矿中通常很少见 (Melcher *et al.*, 1997; Johan *et al.*, 2017)。新喀里多尼亚、塞浦路斯和阿曼蛇绿岩中的铬尖晶石含原生和次生、两相、低盐度含水流体包裹体, 并含有 CH_4 和 CO_2 。塞浦路斯铬铁矿中流体包裹体气相的

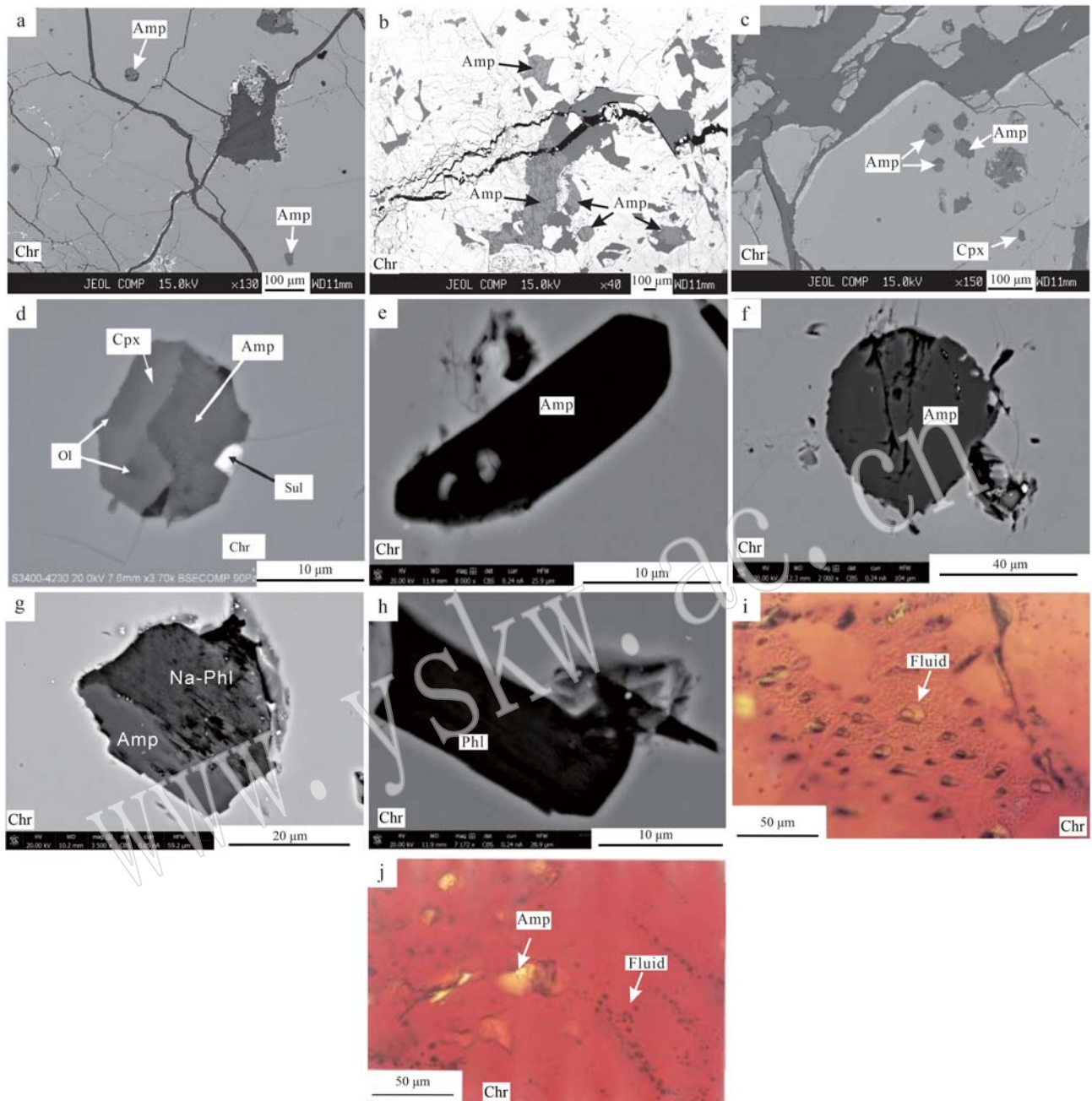


图4 豆荚状铬铁矿中含水矿物包裹体

Fig. 4 Hydrus mineral inclusions in podiform chromites

Amp—角闪石; Phl—金云母; Na-Phl—钠金云母; Fluid—流体包裹体; Cpx—单斜辉石; Sul—硫化物; Chr—铬铁矿;

数据来源于 Melcher *et al.* (1997), Johan *et al.* (2017) and Xiong *et al.* (2018)

Amp—amphibole; Phl—phlogopite; Na-Phl—Na-phlogopite; Fluid—fluid inclusions; Cpx—clinopyroxene; Sul—sulfide; Chr—chromite;
data from Melcher *et al.* (1997), Johan *et al.* (2017) and Xiong *et al.* (2018)

拉曼光谱揭示了纯氢的存在 (McElidu, 1989)。从阿曼铬铁矿中提取的流体具有典型地幔流体特征 (Dunlop and Fouillac, 1986), 大的气液两相包裹体多以负晶形、自形包裹体成簇出现, 仅在脉型铬铁矿中出现 (Melcher *et al.*, 1997) (图 4e, 4f)。

大量含水矿物包裹体组合如角闪石、云母等矿物的存在为证明铬铁矿原始母岩浆为富水岩浆提供了证据。这些含水矿物包裹体可能是由铬铁矿发生结晶作用时矿物表面吸附的流体被后结晶的铬铁矿包裹所形成, 或者形成于岩浆期后的热液活动过程

以及寄主铬铁矿经历的后期变形和重结晶过程中 (Augé, 1987; Lorand and Ceuleneer, 1989; Melcher *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2014)。Miura 等 (2012) 在阿曼北部蛇绿岩中的铬铁矿中发现了含水矿物包裹体, 富集 SiO_2 、 H_2O 和 Na 等不相容元素 (Arai, 1997; Tamura *et al.*, 2014), 这能够解释矿物包裹

体中含水矿物(韭闪石)、富 Na 矿物(钠长石和韭闪石)和富 Si 矿物(钠长石)的出现。

2.3 铂族矿物及硫化物

豆荚状铬铁矿中的铂族矿物(PGM)在铬铁矿蚀变带中作为包裹体存在的情况较为常见, 粒径较小, 通常小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ (图5)。铂族矿物包裹体呈单相、

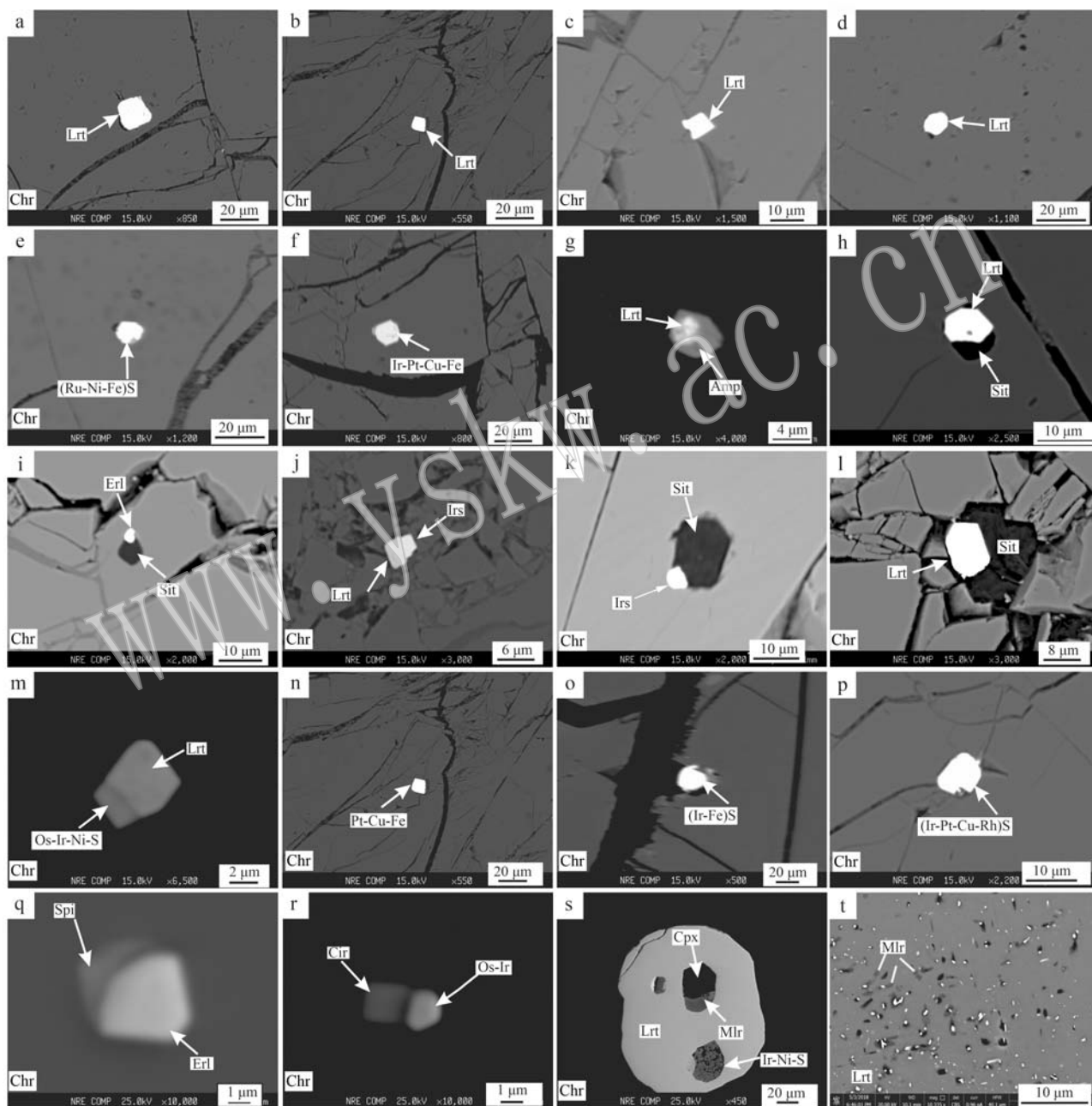


图5 铬铁矿中铂族矿物包裹体

Fig. 5 PGMs inclusions in podiform chromitites

Lrt—硫钨铁矿; Amp—角闪石; Sit—硅酸盐矿物; Erl—硫钨矿; Irs—硫砷铁矿; Spi—斯硫铜矿; Cir—硫钨铜矿; Cpx—单斜辉石;

Mlr—针镍矿; Chr—铬铁矿; 数据来源于 Guo *et al.* (2016) 和 Xiong *et al.* (2018, 2021b)

Lrt—laurite; Amp—amphibole; Sit—silicate; Erl—erlichmanite; Irs—irarsite; Spi—spionkopite; Cir—cuproiridsite; Cpx—clinopyroxene;

Mlr—millerite; Chr—chromite; data from Guo *et al.* (2016) and Xiong *et al.* (2018, 2021b)

双相或多相, 仅由 PGMs 或 PGMs±贱金属矿物±硅酸盐组成, 多数随机分散在大铬铁矿颗粒中, 其余少部分在铬铁矿颗粒间隙硅酸盐基质中可见 (图 5)。在铬铁矿未蚀变带中的 PGMs 多为自形晶, 半自形晶和它形晶较少, 以海绵陨铁结构为主。这是由于出现在包裹体中的 PGMs 得到了较好的保护, 从而避免了热液蚀变。与之相反位于铬铁矿蚀变带中的 PGMs 自形晶较少, 在岩浆与岩体熔融过程中重结晶形成的 PGMs 会充填岩石孔隙 (González-Jiménez *et al.*, 2013, 2014; Xiong *et al.*, 2021b)。

铂族矿物包裹体类型比较丰富, 可分为两种类型: I 类铬铁矿富 Os-Ir-Ru 矿物, II 类富 Pt-Pd-Rh

矿物。一般来说富含 IPGE, 其中出现最多的为含 Ru 矿物 (图 5)。铂族矿物包裹体有合金和硫化物两种形式, 此外还有少量的砷, 同时可以与贱金属硫化物伴生。颗粒一般比较小, 粒径从 1 μm 到十几 μm。其中大颗粒铂族矿物包裹体结晶形态较好, 小颗粒铂族矿物包裹体结晶形态较差。铂族合金矿物包裹体有: Os-Ir-Ru-Ni-Fe 合金、Ni-Fe-As 与 Ru-Pt 合金、Ru-Os-Ir-Fe-Ni 合金、Ir-Fe-Ni 合金和 Ir-Os 合金。铂族硫化物矿物包裹体有: Ru-Os-Ir-S、Ru-Ir-S、Ru-Ni-S、RuS₂。此外还有合金与硫化物共生的铂族矿物包裹体: Ru-Os-Pt-Pd-Ir-Rh-S (合金与硫化物) (图 5, 图 6) (González-Jiménez *et al.*, 2013, 2014)。

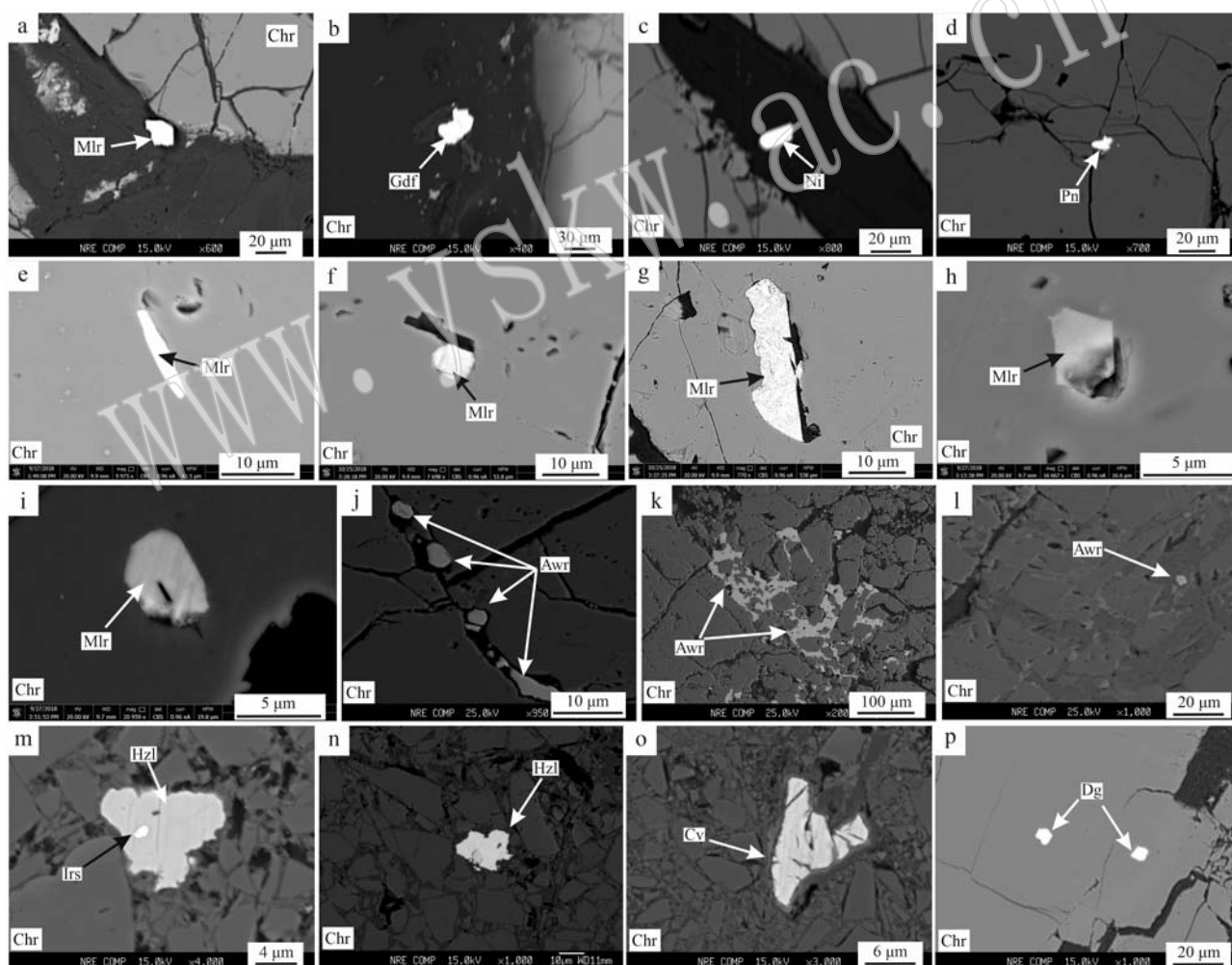


图 6 铬铁矿中硫化物矿物包裹体

Fig. 6 Sulfide inclusions in podiform chromitites

Mlr—针镍矿; Gdf—辉砷镍矿; Ni—自然镍; Pn—镍黄铁矿; Awrt—铁镍矿; Hwl—硫镍矿; Cv—蓝铜矿; Dg—蓝辉铜矿; Chr—铬铁矿;
数据来源于郭国林等 (2016) 和 Xiong *et al.* (2018, 2021b)

Mlr—millerite; Gdf—gersdorffite; Ni—nickel; Pn—pentlandite; Awrt—awaruite; Hwl—heazlewoodite; Cv—covellite; Dg—digenite;
Chr—chromite; data from Guo Guolin *et al.* (2016), Xiong *et al.* (2018, 2021b)

铬铁矿中贱金属矿物包裹体主要为 Fe、Ni、Cu 以及少量的 Co、Pb、As 的硫化物以及合金。大颗粒金属矿物包裹体的形态和矿物相比较复杂(图 6), 其中最常见矿物为针镍矿, 粒径从几微米到数百微米。此外, 还有自然铜、自然镍和自然金矿物, 偶与 Fe-Ni 合金共生, 粒径较小(图 6)。

针对铬铁矿的显微结构研究, 可以发现大多铂族矿物包裹体分散赋存在铬铁矿颗粒之中, 少部分位于间隙硅酸盐基质中。而在铬铁矿颗粒中分布的主要区域包括 (González-Jiménez *et al.*, 2013, 2014): ① 未蚀变带中, PGMs 主要赋存于核心区域; ② 在由均质或多孔状结构铬铁矿组成的蚀变带中, PGMs 集中分布在内部区域或者蚀变带边缘; ③ 发育较平整、填充物较少、蚀变程度低的开放性较好的裂隙中。根据铬铁矿中铂族矿物包裹体种类及其显微结构的解释, 初步得出铂族矿物包裹体的几种成因 (González-Jiménez *et al.*, 2013, 2014; Xiong *et al.*, 2018, 2021b): ① 不同熔体混合时的结晶作用和铬铁矿中的物理捕获作用保留下来的铂族矿物; ② 铬铁矿中的某些铂族矿物可能是在铬铁

矿母体熔体迁移过程中从围岩橄榄岩中析出作为包裹体保存下来的; ③ 铂族矿物可能是渗入现有铬铁矿的交代流体/熔体中沉淀出来。

2.4 锆石、金红石等壳源矿物

越来越多蛇绿岩岩体的豆荚状铬铁矿及其围岩方辉橄榄岩中发现大量锆石(徐向珍等, 2016; Robinson *et al.*, 2015; Yamamoto *et al.*, 2013; Lian *et al.*, 2020; Xiong *et al.*, 2021b)。铬铁矿中的锆石以无色透明为主, 可见浅褐色、淡粉色, 多数晶形完整, 晶面发育, 粒径多在 100 μm 左右, 有完整的长柱状岩浆结晶锆石, 也有晶形不规则锆石碎粒(徐向珍等, 2016; Xiong *et al.*, 2021b), 这可能是因为碎样使得完整的锆石晶形受到破坏所致, 其中锆石的年龄主要分为两组: 一组为小于该铬铁矿分布岩体的年龄 (<130~120 Ma), 一组为早期锆石年龄 (3354~164 Ma) (Yamamoto *et al.*, 2013; Robinson *et al.*, 2015; Lian *et al.*, 2020; Xiong *et al.*, 2021b)。原位粒状锆石呈椭球状和球粒状与斜方辉石共生, 以包裹体形式分布于铬铁矿内(图 7) (Zhou *et al.*, 2014; Robinson *et al.*, 2015)。

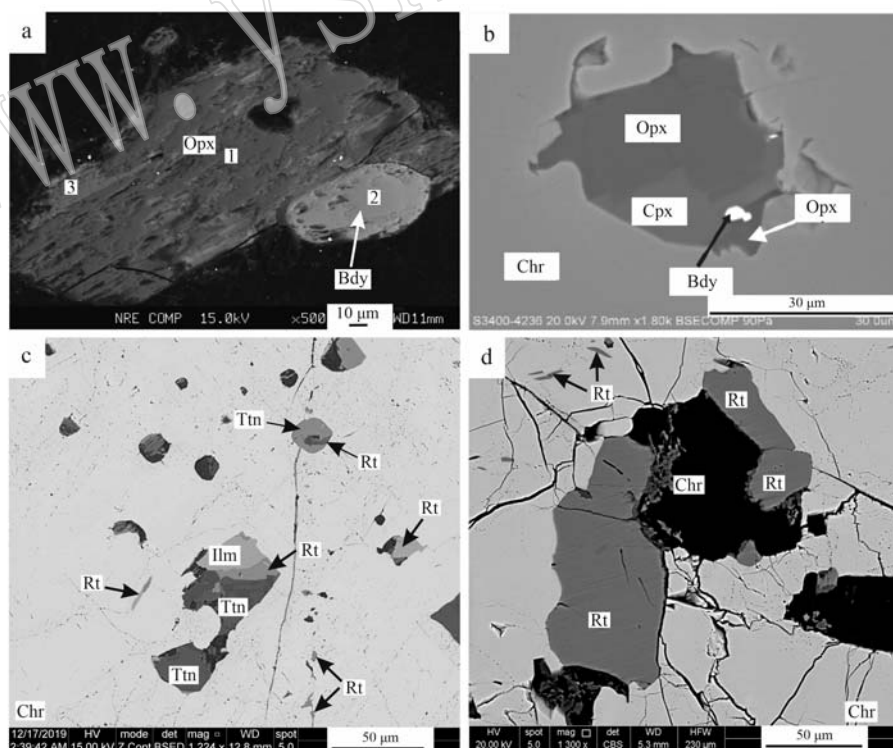


图 7 铬铁矿中锆石和金红石矿物包裹体

Fig. 7 Zircon and rutile inclusions in podiform chromitites

Opx—斜方辉石; Bdy—斜锆石; Cpx—单斜辉石; Rt—金红石; Ttn—榍石; Ilm—钛铁矿; Chl—绿泥石; Chr—铬铁矿;
数据来源于 Zhou *et al.* (2014), Robinson *et al.* (2015) 和邱添等 (2021)

Opx—orthopyroxene; Bdy—baddeleyite; Cpx—clinopyroxene; Rt—rutile; Ttn—titanite; Ilm—ilmenite; Chl—chlorite; Chr—chromite;
data from Zhou *et al.* (2014), Robinson *et al.* (2015) and Qiu Tian *et al.* (2021)

前人对苏鲁造山带滕家纯橄岩及其寄主片麻岩不同锆石区域进行了矿相学(内部结构和外部形态)、U-Pb 定年、微量元素和 Hf-O 同位素进行综合分析(李海勇, 2017), 推测出地幔橄榄岩中的锆石来自地壳流体的交代作用, 也为大陆俯冲带间的壳幔作用规范了约束条件, 其中古老捕获锆石的出现指示岩浆在上升过程中受到围岩物质的混染。因此地壳混染过程往往会导致地幔母岩浆成分向地壳端员演化, 所以可以解释豆荚状铬铁矿与锆石矿物包裹体之间的成因联系。此外, 金红石以包裹体的形式分布于铬铁矿内, 常与榍石、钛铁矿、角闪石和绿泥石共生在一起, 粒度为 10~300 μm 之间, 呈半自形-自形粒状(图 7; 邱添等, 2021)。

2.5 金刚石、碳硅石等异常矿物

铬铁矿矿体中存在大量异常矿物组合, 种类丰富, 目前发现的矿物约 40 余种, 其中自然元素有金刚石、自然 Fe、Ta、Ti 等; 金属互化物有 BN、Fe-Ni-Cr-C、Mn-Ni、FeSi、FeSi₂、P-Si-Ti、Ti-Si、TiB₂、TiP、Co-Mn-Ni、WC 等(Fang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014, 2015; Zhang *et al.*, 2016; Xiong *et al.*, 2020a, 2021a)。

铬铁矿中的金刚石和异常地幔矿物最早是从人工重砂中发现的, 曾在加拿大魁北克蛇绿岩的豆荚状铬铁矿矿石中选出 2 粒金刚石(Dresser, 1913), 后来在西藏罗布莎和东巧两地铬铁矿中再次发现金刚石(中国地质科学院地质研究所金刚石组, 1981)。对罗布莎铬铁矿人工重砂样品的持续研究, 不仅再次发现金刚石, 还在金刚石中发现了钙钛矿等深部地幔包裹体(白文吉等, 2000; Yang *et al.*, 2021), 并且在地幔矿物 OsIr 矿中发现有金刚石包裹体(Yang *et al.*, 2007)。

铬铁矿中挑选出的金刚石晶型完好, 粒度均匀, 多在 200~500 μm 之间。颜色大多浅黄色, 少数无色透明, 多为自形晶八面体、立方八面体和十二面体, 另外发现许多连晶的金刚石(Xu *et al.*, 2009; Xiong *et al.*, 2018)。扫描电镜观察金刚石有十分发育的生长纹以及不规则骸晶。具有非常典型的拉曼光谱特征, 测试的 20 余粒金刚石的拉曼谱峰值都叠于 1 332.6 cm^{-1} 位置。此外, 在罗布莎和乌拉尔铬铁矿中分别发现了 6 粒原位的金刚石和 5 粒碳硅石(图 8; Yang *et al.*, 2014, 2015; Zhang *et al.*, 2016; 杨经绥, 2020)。其中原位金刚石粒径为 300~500 μm , 产在铬铁矿颗粒中, 其周缘为非晶质碳包裹(杨经绥, 2020), 显微镜单偏光下可见八面

体突起的锥状体。成分扫描图显示非晶质碳呈散开状分布, 在铬铁矿颗粒中多处可见(Yang *et al.*, 2014, 2015)。铬铁矿中原位碳硅石呈蓝色, 粒状或棱柱状, 粒径在 10~200 μm 之间, 作为橄榄石包裹体或在橄榄石间隙出现, 其拉曼谱峰值为典型 788 cm^{-1} 和 969 cm^{-1} (Zhang *et al.*, 2016)。此外, 在铬铁矿偶见粒状刚玉包裹体(Xiong *et al.*, 2020a), 以及铬铁矿的围岩地幔橄榄岩中的原位金刚石和 CH₄ 包裹体(Simakov *et al.*, 2015; Das *et al.*, 2017; Farré-de-Pablo *et al.*, 2018)。

3 讨论

3.1 铬铁矿中矿物包裹体的氧逸度差异性与构造背景特征

铬铁矿是尖晶石族矿物中的一种, 立方最紧密堆积的正尖晶石结构, 化学通式为 AB₂O₄, 其中 A 位(四面体位)主要由二价阳离子(Fe²⁺、Mg²⁺等)占据, 而 B 位(八面体位)主要被三价阳离子(Cr³⁺、Al³⁺、Fe³⁺等)占据。铬铁矿的化学式可计作: (Mg²⁺, Fe²⁺)[Cr³⁺, Al³⁺, Fe³⁺]₂O₄。铬铁矿具有有序(二价阳离子只占据四面体位, 而三价阳离子占据八面体位)的正尖晶石结构(Osborne *et al.*, 1981)。尖晶石橄榄岩的氧逸度常用 2 · Fe₃O₄(尖晶石)+6 · FeSiO₃(斜方辉石)=6 · Fe₂SiO₄(橄榄石)+O₂ 反应平衡进行计算(Ballhaus *et al.*, 1991)。后经详细的校正, 氧逸度可以通过平衡共存的橄榄石、斜方辉石以及尖晶石的成分进行计算, 并以相对于铁橄榄石-磁铁矿-石英平衡(FMQ)的形式表示(Bryndzia and Wood, 1990)。铬铁矿中氧逸度计算值的可靠性主要取决于铬铁矿中 Fe³⁺ 含量测定的准确性(Ballhaus *et al.*, 1991; Parkinson and Arculus, 1999)。虽然尖晶石符合化学计量性, 以电子探针数据计算的 Fe³⁺ 含量能满足氧逸度计算的需求(Ballhaus *et al.*, 1991), 但是大量研究表明计算出的 Fe³⁺ 含量与尖晶石实际 Fe³⁺ 含量相差甚远(Lenaz *et al.*, 2011; Rollinson *et al.*, 2012; Adetunji *et al.*, 2013)。因此, 准确测定铬铁矿中铁离子的价态及配位方式, 对确定铬铁矿形成时的氧逸度具有重要意义。

氧逸度是深部地幔环境中重要的物理化学强度变量之一, 在诸多地质过程中扮演着重要角色。因

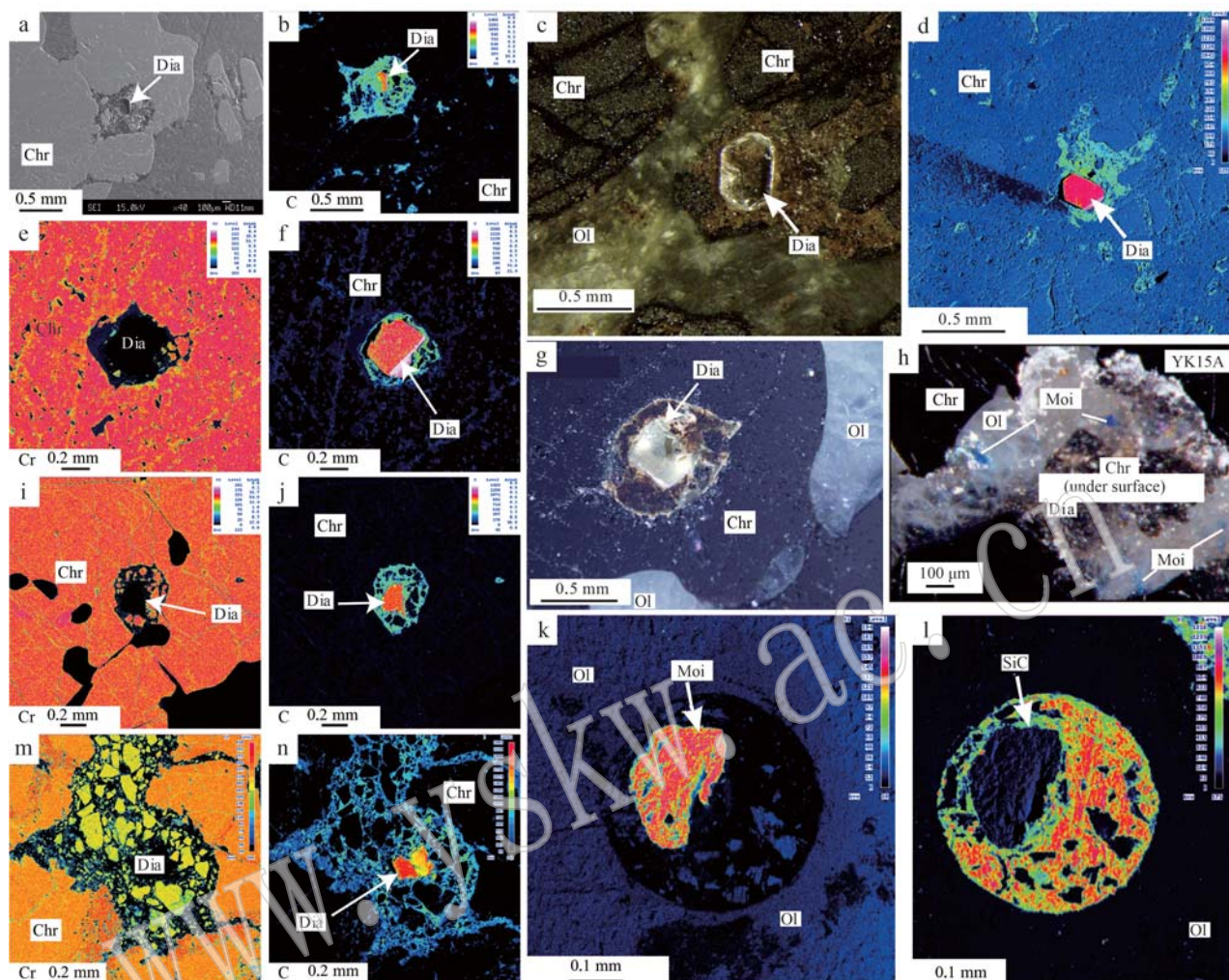


图 8 铬铁矿中金刚石和碳硅石矿物包裹体

Fig. 8 Diamond and moissanite inclusions in podiform chromitites

Dia—金刚石; Moi—碳硅石; Chr—铬铁矿; Ol—橄榄石; 数据来源于 Yang *et al.* (2015, 2016), Robinson *et al.* (2015) 和 Zhang *et al.* (2016)
Dia—diamond; Moi—moissanite; Chr—chromite; Ol—olivine; data from Yang *et al.* (2015, 2016), Robinson *et al.* (2015) and Zhang *et al.* (2016)

为氧逸度不仅能影响岩浆中 Cr 元素的溶解度 (Murck and Campbell, 1986; Roeder and Reynolds, 1991), 还能影响岩浆的结晶分异顺序 (Hill and Roeder, 1974; Feig *et al.*, 2010)。前人研究表明地幔橄榄岩的氧化状态与其构造背景紧密相关, 在洋中脊环境 (MOR) 中形成的橄榄岩具有相对较低的氧逸度, 而岛弧型橄榄岩处于高氧逸度环境 (SSZ) (图 9a) (Ballhaus, 1993; Parkinson and Arculus, 1999), 并且通过尖晶石橄榄岩的氧逸度建立了一系列构造环境的判别图解 (Dare *et al.*, 2009)。此外, 玄武岩也表现出与地幔橄榄岩相似的特征, 其中岛弧玄武岩明显比洋中脊玄武岩氧化 (Ballhaus, 1993; Evans *et al.*, 2012; Kelley and Cottrell, 2012; Gaillard *et*

al., 2015)。基于铬铁矿成分计算出的玻安岩、岛弧拉斑玄武岩、弧后盆地玄武岩和洋中脊玄武岩的 $\log f_{O_2}$ (FMQ) 值分别为 $-1 \sim 2$ 、 $0 \sim 3$ 、 $0 \sim 1.6$ 和 $-1 \sim 1$ (图 9) (Ballhaus, 1993; Dare *et al.*, 2009)。通过直接测定玄武岩玻璃和橄榄石斑晶中熔融包裹体的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 值, 洋中脊玄武岩和岛弧玄武岩之间的氧逸度差异也得到进一步确认 (Bézos and Humler, 2005; Kelley and Cottrell, 2012)。

早期观点认为高铬和高铝型铬铁矿分别由不同成分的母岩浆反应形成, 高铬型铬铁矿是来源于俯冲带或者岛弧环境下 (SSZ 构造背景) 形成的玻安质母岩浆, 而高铝型铬铁矿来源于洋中脊环境下 (MOR 构造背景) 的拉斑玄武质母岩浆 (Zhou *et al.*, 1996,

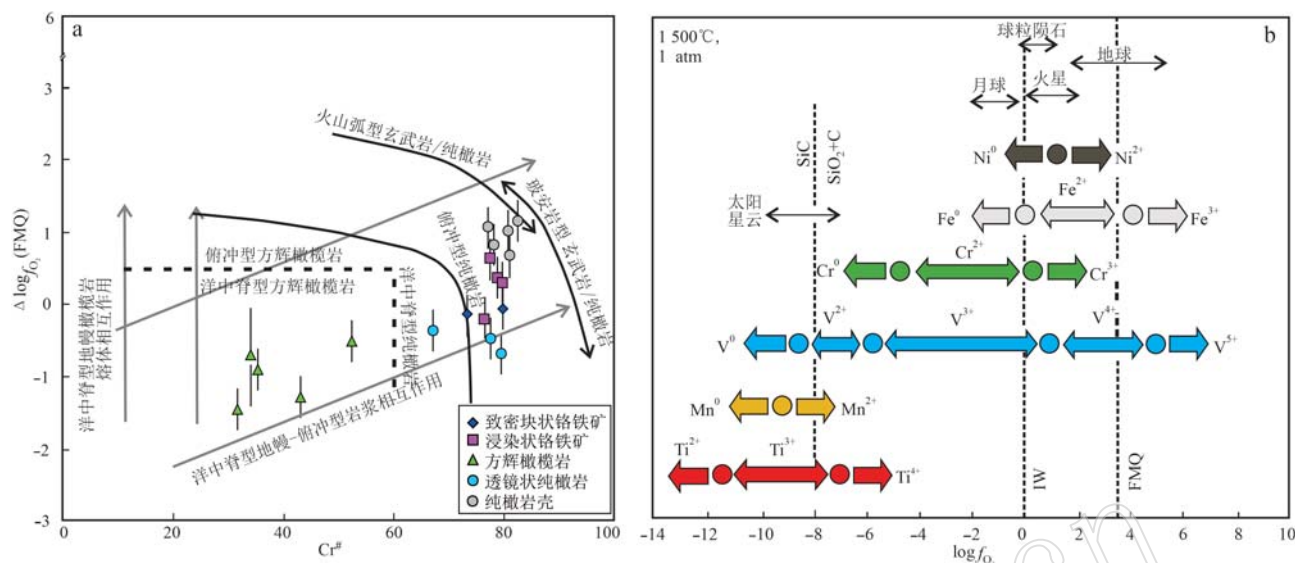


图9 罗布莎铬铁矿和橄榄岩的 $\log f_{O_2}$ (FMQ) 与 $Cr^\#$ 构造背景的协变图(a, 据 Ballhaus, 1993; Dare *et al.*, 2009;

He *et al.*, 2021) 和铬铁矿中特殊矿物的部分元素化合价与氧逸度示意图(b, 据 Papike *et al.*, 2012 修改)

Fig. 9 $\log f_{O_2}$ (FMQ) vs. $Cr^\#$ diagram in Luobusha chromitites and peridotites (a, after Ballhaus, 1993; Dare *et al.*, 2009;

He *et al.*, 2021) and schematic diagram of selected element valence and oxygen fugacity of unusual minerals in podiform chromitites(b, modified after Papike *et al.*, 2012)

2005);也有观点认为高铬型铬铁矿来源于地幔橄榄岩高度的耐火残余,而高铝型铬铁矿则是富铝岩浆交代作用的结果(鲍佩声, 2009);或认为高铝型铬铁矿来源于玄武岩熔体结晶作用,并在俯冲带构造背景下经过岩石/熔体反应形成高铬型铬铁矿(Rollinson, 2005, 2008)。虽然有学者提出豆荚状铬铁矿形成过程中成矿母岩浆发生了明显的氧逸度降低,揭示了氧逸度变化不是直接的成矿控制因素(He *et al.*, 2021)(图9a)。但氧化还原状态可能是控制橄榄岩形成的重要因素,并且直接指示铬铁矿形成的构造环境,那么不同类型铬铁矿的母岩浆氧逸度是否不同尚不确定。

幔源岩浆结晶过程中,硫逸度($\log f_{S_2}$)和氧逸度对PGM的结晶沉淀具有非常重要的作用,随着形成铬铁矿的熔体不断减少将诱发易氧化的铂族元素(Os、Ir、Ru)在熔体中达到饱和状态并结晶形成纳米级PGM(Badanina *et al.*, 2013)。硫钨矿和Os-Ir-Ru合金是在高温和低硫逸度下结晶,并被铬铁矿捕获(Zaccarini *et al.*, 2018)。从岩浆中直接结晶的铂族矿物,其晶形一般较好,其中最多的为硫钨矿。实验证明在1275℃,硫逸度 $\log f_{S_2}$ 为-2时,硫钨矿稳定存在,随着温度的降低和 f_{S_2} 的增加,Os在硫钨矿

中的溶解度增加,Ru含量随着温度的降低或硫逸度的增加而减少(Grieco *et al.*, 2020)。在1200~1300℃, $\log f_{S_2}$ 在-2至1.2之间时,硫钨矿能够与Os-Ir合金共存(Andrews and Brennan, 2002; Bockrath *et al.*, 2004)。随着硫逸度的升高,Pt-Fe合金开始析出。温度在1050~1300℃,氧逸度在FMQ缓冲区之上+2.1至+4.9时,Pt-Fe合金作为原生包裹体存在于铬铁矿中。此时Rh和Pd会随着富S的流体从岩浆熔体分离出去,而Pt会与比较难熔的Ir共沉淀(Garuti and Zaccarini, 1997; Zaccarini *et al.*, 2018)。缓慢降温时,会有较多且成分比较复杂的铂族矿物结晶沉淀,而快速的降温会导致铂族矿物少量结晶沉淀(Zaccarini *et al.*, 2018),在高铬型铬铁矿中常发现硫钨矿与Pt-Fe合金和Os-Ir合金共存的现象,说明铬铁矿在结晶时温度下降的较快(Xiong *et al.*, 2018),且原生铂族矿物包裹体的形成温度应该在1000~1300℃左右。另外后期流体交代铬铁矿的过程中也会有PGM包裹体产生(González-Jiménez *et al.*, 2014; Grieco *et al.*, 2020)。其原理是流体交代铬铁矿过程中硫逸度和氧逸度发生改变,使得铬铁矿PGM原子簇转化为分散的铂族矿物,从铬铁矿结构中分离出来(Zaccarini

et al., 2018), 这类 PGM 包裹体的形状和产出位置等相关的证据也支持该观点。

另有对于铬铁矿中部分合金的成因, 蛇纹石化的形成过程能很好的解释。橄榄岩发生蛇纹石化的温度相对较高, 其初始阶段的温度约为 400~500℃, 并且在蛇纹石化的过程中会产生大量的氢气和甲烷, 可提供高度还原的环境(黄瑞芳等, 2013, 2015), 这与上述的合金形成条件高度吻合。Fe、Mg、Ca 和 Si 在蛇纹石化过程中是活动的。在这个过程中 Fe 可在流体、蛇纹石、水镁石和磁铁矿中富集, 而 Ca 主要富集在流体中。流体的铁含量受 pH 值影响比较大, 酸性流体的铁含量要高于中性或弱碱性流体中的铁含量。这是因为 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 在酸性流体中比较稳定, 而在中性或弱碱性流体中会被水解为磁铁矿、赤铁矿等, 而流体的 pH 值与温度有关(黄瑞芳等, 2015), 热力学及水热实验表明在蛇纹石化初期, 温度较高时, 环境中的 pH 值相对较低, 为偏酸性的环境, 当温度降低时, 环境中的 pH 值相对偏高, 为偏碱性的环境(Seyfried *et al.*, 2007)。

在铬铁矿中发现镍铁合金与针镍矿共生的现象, 其中针镍矿中硫的含量较少。这是因为在蛇纹石化的初期, 强还原性流体中 Fe 的含量较高, 随着温度的降低, pH 值变大, Fe 会从流体中分离出来进入金属硫化物中, 形成镍铁合金或部分脱硫的贱金属硫化物(孙怡, 2021)。实验表明二辉橄榄岩在温度由 300℃ 变为 200℃ 时, 其蛇纹石化流体的 pH 值由 4.4 变为 5.95 时, 流体中 Fe 的含量急剧下降, 方辉橄榄岩在 300℃ 时, 其蛇纹石化流体的 pH 值为 11.46, 此时流体中已经不含 Fe。当压力为 0.51×10⁻³~1.99×10⁻³ MPa, 温度为 302~377℃ 时, 磁铁矿的含量与温度呈正相关关系(Moody, 1976), 温度为 400~600℃ 时, 没有磁铁矿的产生(Bernard and Evans, 2010)。磁铁矿化程度还受到蛇纹石化程度、初始岩性和 SiO₂ 活度的影响(黄瑞芳等, 2013)。蛇纹石化比较明显的矿石中磁铁矿化程度高, 并且在磁铁矿中发现蠕虫状的硅酸盐也证实了这一点(孙怡, 2021)。在蛇纹石化流体中的 Ca 主要是由单斜辉石的蚀变所产生。实验表明在 400℃、50 MPa 时, 有单斜辉石的矿物组合(橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的含量分别为 76%、17% 和 7%)蚀变所产生的流体中的 Ca 的含量非常高, 并且远高于橄榄石和斜方辉石蚀变所产生的 Ca(黄瑞芳等, 2013)。该富钙的还原性流体交代金属硫化物使其发生脱硫转变为

合金或贫 S 的金属硫化物, 它们分布常与裂隙相关。该流体中还含有 Mn、Co、As 等贱金属元素和 PGM 元素, 交代形成成分复杂的金属硫化物和铂族矿物包裹体。此外它可以交代硅酸盐包裹体形成白云石等碳酸盐、水钙铝榴石和钙铬榴石等矿物。

此外, 在铬铁矿中发现金刚石、碳硅石(SiC)、氮化物、单质镍、单质铁、单质钛等超还原矿物表明其形成于深部地幔低氧逸度环境, 部分矿物指示氧逸度值为-12(图 9b)。然而, 铬铁矿的 Fe³⁺/ΣFe 在 0.39~0.45 之间(Ruskov *et al.*, 2010), 指示了一个高氧逸度的状态。为了解释这两者的矛盾, 部分学者提出铬铁矿中的高 Fe³⁺ 含量是在高压下 Fe²⁺ 离子发生歧化反应所致, 而浸染状矿石则被认为是块状矿石与玻安质岩浆反应的结果(Dobrzhinetskaya *et al.*, 2009; Ruskov *et al.*, 2010)。这种歧化反应是否能导致其它变价元素也发生转变还有待进一步的研究, 铬铁矿中低氧逸度和高氧逸度矿物共生的氧化还原机制尚不清楚。

综上所述, 铬铁矿中不同类型矿物包裹体形成时氧逸度具有明显的差异性。然而是何种因素造就氧逸度的差异性还有待进一步的研究。不同类型铬铁矿是否来源于不同氧逸度特征的母岩浆或者是不同构造背景所致等诸多科学问题有待解决。

3.2 铬铁矿中不同类型矿物包裹体的成因及指示意义

关于铬铁矿中不同类型矿物包裹体的成因, 前人提出多种不同观点。对于硅酸盐包裹体中常呈它形熔融状的斜方辉石、单斜辉石和橄榄石, 它们成分上与围岩橄榄岩中同类型矿物存在明显差别(Zhou *et al.*, 2014; Zaccarini *et al.*, 2005; Xiong *et al.*, 2015a), 这种类似于方辉橄榄岩矿物组合的包裹体是铬铁矿捕获的早期岩浆产物(Zhou *et al.*, 2014; Xiong *et al.*, 2015a), 也可能是与铬铁矿同期结晶, 并在亚固相下与铬铁矿发生元素扩散而形成(Arai, 2013); 也有学者认为它们是尖晶石圈闭的含水流体/熔体演化的结果(Arai, 1997; Schiano *et al.*, 1997; Spandler *et al.*, 2007; Rollinson, 2008; Borisova *et al.*, 2012; Rollinson and Adetunji, 2013; Tamura *et al.*, 2014; Unimo *et al.*, 2015; Kapsiotis *et al.*, 2019; Wojtulek *et al.*, 2019); 第二类壳源矿物包裹体中的斜长石、锆石、金红石、角闪石、钙铬榴石、磷灰石-伊红石和金云母等, 它们大多呈不规则状, 和寄主矿物接触关系截然(Robinson *et al.*, 2004; Uysal *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2014; Griffin

et al., 2016)。这类壳源矿物或含水矿物普遍的观点认为铬铁矿形成过程与俯冲带的流体后期改造有关(Khedr and Arai, 2016; Zaeimnia *et al.*, 2017; Xiong *et al.*, 2018), 也被认为是铬铁矿结晶同期熔-流体不混溶的结果(Lorand and Ceuleneer, 1989; Melcher *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2014; Su *et al.*, 2019, 2021)。对于铬铁矿中含钛矿物被解释为铬铁矿的后期变质作用影响了铁-钛再迁移, 从铬铁矿中的包裹体中析出金红石和钛铁矿并在绿泥石基质中再沉淀(Carlos, 2021), 与之不同的观点则提出在俯冲带的环境下, 弧前玄武质熔体改造了高铝型铬铁矿, 并结晶出金红石、钛铁矿和榍石等富 Ti 矿物相(邱添等, 2021); 第三类矿物包裹体铂族矿物(PGM)和硫化物, 包括 Os-Ir 合金、Pt-Fe 合金、自然 Os 和自然 Ir, 以及黄铁矿、蓝铜矿、针镍矿等(郭国林等, 2016; 朱永峰, 2017; Uysal *et al.*, 2009; González-Jiménez *et al.*, 2012, 2013; Zhu *et al.*, 2016; Xiong *et al.*, 2020b, 2021b)。一些学者认为铂族元素在铬铁矿中是以固溶体的形式从岩浆中结晶, 且实验结果也支持 Os、Ir、Ru 进入铬铁矿晶格(Richter and Downs, 2001)。此外有专家提出铬铁矿中富集的 PGE 很大程度上是由岩浆中流体不混溶的范围所控制(Su *et al.*, 2021), 然而这观点较难解释 Os-Ir 合金中发现的金刚石等超高压矿物(Yang *et al.*, 2007), 以及铬铁矿中铂族矿物 Re-Os 同位素模式年龄记录的早期岩石圈地幔深部循环过程(630~234 Ma)(Shi *et al.*, 2007, 2012; McGowan *et al.*, 2015; Griffin *et al.*, 2016)。铬铁矿中铂族元素常与硫化物伴生, 且硫化物的不同产状、不同期次, 指示铂族元素可能存在多期性(熊发挥等, 2013a)。在未蚀变的 I 型铬铁矿颗粒中发现的 PGMs 中, 约 92% 为 Os-Ir-Ru 矿物。I 型铬铁矿中的铂族矿物相对于 Rh、Pt 和 Pd, 显示出更加富集 Os、Ir 和 Ru(即 IPGE)。而 Os、Ir 和 Ru 元素主要赋存在二硫化物之中, 如硫钌矿(RuS_2)、硫钼矿(OsS_2)等。这些硫化物包裹体常存于铬铁矿颗粒的裂隙之中, 具有海绵陨铁结构, 边缘与岩浆熔融作用反应时, 常被氧化脱硫, 导致包裹体边缘被腐蚀、残缺。

尽管根据实验可以了解 PGM 的成分、结构和化学特征, 但铬铁矿中铂族矿物的成因及其与铬铁矿颗粒之间的联系一直以来都是学者讨论的重点。20 世纪 80 年代后期, 许多研究人员将 PGMs 解释为在铬铁矿之前或同时结晶形成, 然后作为固体包裹体

并入铬铁矿(Stockman and Hlava and Hlava, 1984; Augé, 1987)。显然, 作为固体包裹体的形式近些年来被人们认可程度更高(熊发挥等, 2013a; González-Jiménez *et al.*, 2014)。进入 21 世纪后, 随着技术的发展进步, 通过激光灼烧 ICP-MS 分析 Os 同位素的方法, 可以更加深入了解铬铁矿及其中铂族矿物颗粒之间的关系。通过 ICP-MS 分析可以研究单个颗粒的显微结构, 高精度地还原铂族矿物颗粒的原位 Os 同位素组成, 进而约束其物质来源和结晶演化过程, 为探究铬铁矿与 PGMs 之间的成因联系提供了新的视角(Shi *et al.*, 2007, 2012; González-Jiménez *et al.*, 2014)。

金刚石、柯石英、碳硅石等超高压矿物为主的异常矿物包裹体是近年来研究的热点(图 8)(中国地质科学院地质研究所金刚石组, 1981; Bai *et al.*, 1993; Yang *et al.*, 2007, 2014, 2015; Dobrzinetskaya *et al.*, 2009; Trumbull *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2016; Xiong *et al.*, 2016, 2017b; Lian *et al.*, 2017)。21 世纪初, 在蛇绿岩型金刚石中发现后钙钛矿相 Al_2O_3 的矿物包裹体, 和呈斯石英假像的柯石英, 八面体形态的高镁橄榄石等深部矿物(Bai *et al.*, 1993; 白文吉等, 2001; Yang *et al.*, 2007, 2015; Dobrzinetskaya *et al.*, 2009; Trumbull *et al.*, 2009; Xiong *et al.*, 2020a), 以及铬铁矿中针状的柯石英和单斜辉石出溶体(Yamamoto *et al.*, 2009), 从而提出铬铁矿的深部超高压相变的过程及地幔柱形成模式(Yang *et al.*, 2007, 2014; Xiong *et al.*, 2015; Das *et al.*, 2017)。而高温高压实验证明铬铁矿可以稳定于 14 GPa 条件下不会被分解(Wu *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017), 佐证了铬铁矿可能来源于深部地幔。尽管基于与原位金刚石伴生的蛇纹石、绿泥石和石英等低温蚀变矿物研究, 部分学者提出蛇绿岩型金刚石可能形成于低压条件(Simakov *et al.*, 2015; Farré-de-Pablo *et al.*, 2018; Pujol-Solà *et al.*, 2020), 以及铬铁矿经历地表闪电雷击形成(Ballhaus *et al.*, 2017), 但这些观点并不能直接解释蛇绿岩型金刚石的成因以及异常超高压的柯石英及斯石英等的成因(Griffin *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2019)。

通过上述不同种类的矿物包裹体研究可以来分析铬铁矿结晶时物理化学条件和熔体特征, 然而不同类型、粒度和形态的矿物包裹体的形成过程也不尽相同。如铬铁矿内硅酸盐矿物包裹体的鉴别和成分研究能够揭示豆荚状铬铁矿母岩浆的特征(Roll-

inson, 2008; Khedr and Arai, 2016; Wojtulek *et al.*, 2019), 但高压和强还原等异常矿物包裹体却与铬铁矿平衡熔体并无关联。显然, 铬铁矿的包裹体既可以形成于岩浆期前的深部地幔, 也可能形成于后期的热液、变形和重结晶过程, 那些将各种类型包裹体简单解释为寄主铬铁矿同期结晶产物的观点也可能需要重新审视。

利用铬铁矿中铂族元素矿物和硫化物的矿物组合可以间接估算铬铁矿的形成温度、硫逸度和压力等条件(Akmaz *et al.*, 2014), 或者依靠熔融包裹体均一化实验估算温度(Schiano *et al.*, 1997; Borisova *et al.*, 2012), 随着铬铁矿中大量富集 SiO₂、H₂O、Na、Ti 和 Ca 等不相容元素矿物包裹体的发现, 致使人们开始关注含水流体在铬铁矿结晶和聚集过程中扮演的角色, 主要观点包括流体不混溶, 后期蚀变, 或者母岩浆含水等(Arai, 1997; Tamura *et al.*, 2014; 刘霞等, 2018; Xiong *et al.*, 2018, 黄阳等, 2020; 邱添等, 2021)。实验岩石学的结果表明在温

度 1 250±100℃ 和低氧逸度的条件下铬铁矿可以从“干”岩浆体系中结晶(Irvine, 1977; Murck and Campbell, 1986; Roeder and Reynolds, 1991), 而在压力 1.5 GPa 和温度 1 000~1 400℃ 的条件下, 含水的玻安岩(~0.7% ~10%)与方辉橄榄岩的反应也能形成铬铁矿(Zhao *et al.*, 2020), 此外, 岩浆后期的热液作用亦可促进铬铁矿重结晶, 并捕获流体形成矿物包裹体(图 4)(Lorand and Ceuleneer, 1989; Melcher *et al.*, 1997; Johan *et al.*, 2017)。含水流体成因的重要性不言而喻, 因此, 识别富水流体的来源, 细化它们在铬铁矿源-运-储阶段的贡献将是未来铬铁矿研究的主要任务。

综上所述, 豆荚状铬铁矿经历了多期性的演化过程, 包括深部地幔、洋中脊、俯冲带等不同阶段。在研究了不同类型、不同产出背景的豆荚状铬铁矿基础上, 提出豆荚状铬铁矿可能经历了多个不同的阶段, 属于不同的构造背景(图 10, 图 11)。具体如下: ① 初始铬尖晶石形成阶段: 早期俯冲的板片俯冲

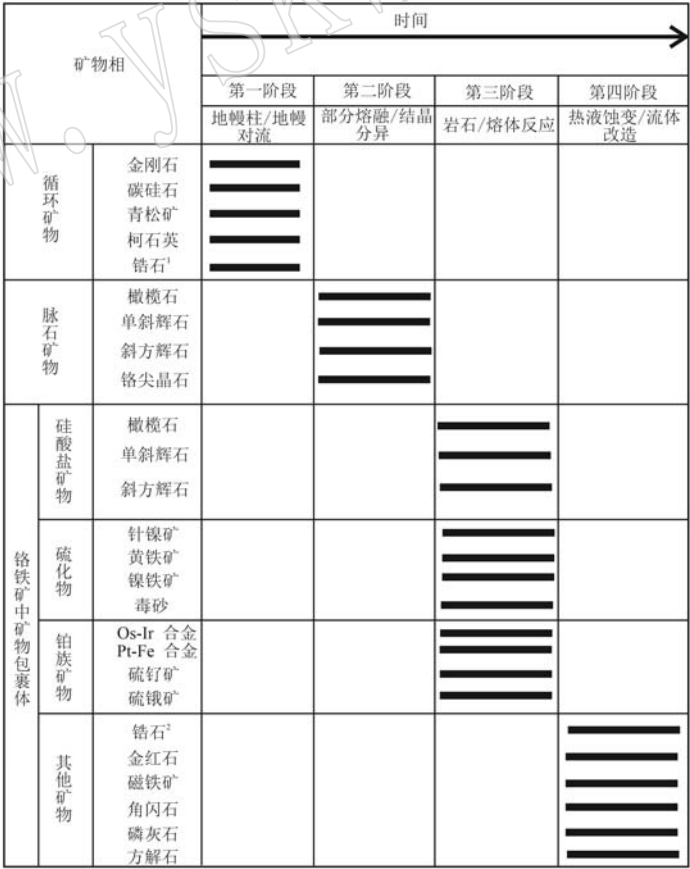


图 10 豆荚状铬铁矿矿物包裹体生成顺序

Fig. 10 Formation sequence of mineral inclusions in podiform chromitites

直接证明了这点(图 11c, Arai, 1997), 致使铬铁矿中大量同期结晶的脉石矿物主要为橄榄石和辉石。

③ 铬铁矿聚集阶段: 在俯冲环境下, 含水熔体改造了地幔橄榄岩的地球化学特征, 熔体与方辉橄榄岩的反应形成铬铁矿及纯橄岩壳。在俯冲带上发生 H_2O 饱和的玻安岩熔融体与呈地幔楔产出的方辉橄榄岩的反应(图 11d, Zhou *et al.*, 1996, 2005)。从而局部形成了这种高氧逸度下、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ 值偏低 (Ruskov *et al.*, 2010), 以及反应形成的纯橄岩壳和大量铂族元素的聚集并形成铂族矿物 (Zhou *et al.*, 2005; González-Jiménez *et al.*, 2014)。在部分浸染块状铬铁矿的边界部位, 特别指的是纯橄岩壳和铬铁矿之间的橄榄石, 铬尖晶石的 Fo 值和 $\text{Mg}^\#$ 变化过程具有典型的岩石熔体反应的特征 (Xiong *et al.*, 2015a)。Zhou 等 (1996, 2005) 指出: 富含轻稀土元素的流体参与到岩石/熔体的反应过程, 这一点也被阿尔巴尼亚铬铁矿和土耳其铬铁矿的研究所证实 (Xiong *et al.*, 2015b, 2018)。

④ 铬铁矿被改造阶

段: 早期铬铁矿同期结晶的脉石矿物橄榄石和辉石受后期流体蚀变作用(图10), 形成了分布于铬铁矿的裂隙及边缘部位的晚期锆石(图10中晚期锆石), 磁铁矿、金红石和钙铬榴石等次生矿物。

4 结论

豆荚状铬铁矿和地幔橄榄岩中越来越多原位矿物包裹体的发现, 佐证了铬铁矿中分选出来的金刚石、碳硅石等超高压矿物以及锆石和金红石等壳源矿物的天然性。也进一步证实了铬铁矿形成过程的复杂性, 用一种模式难以解释所有发现的矿物组合的成因。本文通过对豆荚状铬铁矿矿物包裹体进行研究, 得出以下结论:

(1) 豆荚状铬铁矿包含无水硅酸盐类矿物、含水矿物、铂族矿物(PGM)和硫化物矿物、壳源矿物和异常矿物五大类。

(2) 豆荚状铬铁矿矿物包裹体结晶于豆荚状铬铁矿形成过程的不同阶段, 分别为地幔深部的地幔柱/地幔对流、大洋岩石圈中地幔橄榄岩的部分熔融/岩浆结晶分异、俯冲带环境中的岩石/熔体反应、后期的热液蚀变/流体改造。

(3) 豆荚状铬铁矿中矿物包裹体记录了铬铁矿成矿各个时期的环境条件, 是揭示豆荚状铬铁矿成因的探针。

致谢 非常感谢刘福来研究员和翟庆国研究员的邀请, 能有幸参加沈其韩院士的百岁专辑。在此, 祝沈其韩院士福如东海、寿比南山。论文撰写过程与中国地质科学院资源所王嘉伟博士进行了有益讨论, 匿名审稿人对本文提出了很多建设性意见, 一并致以诚挚的谢意。

References

Adetunji J, Everitt S and Rollinson H. 2013. New Mössbauer measurements of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in chromites from the early Proterozoic Bushveld Complex, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 228: 194~205.

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.

Andrews D R and Brenan J M. 2002. Phase-equilibrium constraints on the magmatic origin of laurite+ Ru-Os-Ir alloy[J]. *Canadian Mineralogist*, 40(6): 1 705~1 716.

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(5): 434~438.

Arai S and Miura M. 2016. Formation and modification of chromitites in the mantle[J]. *Lithos*, 264: 277~295.

Arai S. 1997. Origin of podiform chromitites[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 15(2): 303~310.

Arai S. 2013. Conversion of low-pressure chromitites to ultrahigh-pressure chromitites by deep recycling: A good inference[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 379: 81~87.

Augé T. 1987. Chromite deposits in the northern Oman ophiolite: Mineralogical constraints[J]. *Mineralium Deposita*, 22: 1~10.

Badanina I Y, Malitch K N, Lord R A, *et al.* 2013. Origin of primary PGM assemblage in chromitite from a mantle tectonite at Harold's grave (Shetland ophiolite complex, Scotland) [J]. *Mineralogy and Petrology*, 107: 963~970.

Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2001. Study on a storehouse of ultrahigh pressure mantle minerals-Podiform chromite deposits [J]. *Earth Science Frontiers*, 8(3): 111~121 (in Chinese with English abstract).

Bai W J, Zhou M F and Robinson P J. 1993. Possibly diamond-bearing mantle peridotites and podiform chromitites in the Luobusa and Dongqiao ophiolites, Tibet[J]. *Canadian journal of earth sciences*, 30: 1 650~1 659.

Bai Wenji, Zhou Meifu, Robinson P T, *et al.* 2000. Origin of Podiform Chromitites, Diamond and Associated Mineral Assemblage in the Luobusa Ophiolite, Tibet[M]. Beijing: Seismological Press, 1~98 (in Chinese with English abstract).

Ballhaus C. 1993. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(3): 331~348.

Ballhaus C, Berry R F and Green D H. 1991. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107(1): 27~40.

Ballhaus C, Wirth R, Fonseca R O C, *et al.* 2017. Ultra-high pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes [J]. *Geochemical Perspective Letters*, 5: 42~46.

Bao Peisheng. 2009. Further discussion on the genesis of the podiform chromite deposits in the ophiolites-questioning about the rock/melt in-

- teraction metallogeny[J]. *Geological Bulletin of China*, 28(12): 1 741~1 761(in Chinese with English abstract).
- Bernard W and Evans. 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?)[J]. *Geology*, 38(10): 879~882.
- Bézos A and Humler E. 2005. The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 711~725.
- Bockrath C, Ballhaus C and Holzheid A. 2004. Fractionation of the platinum-group elements during mantle melting[J]. *Science*, 305(5692): 1 951~1 953.
- Borisova A Y, Ceuleneer G, Kamenetsky V S, *et al.* 2012. A new view on the petrogenesis of the Oman ophiolite chromitites from microanalyses of chromite-hosted inclusions[J]. *Journal of Petrology*, 53(12): 2 411~2 440.
- Bryndzia L T and Wood B J. 1990. Oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites: The redox state and C-O-H volatile composition of the earth's sub-oceanic upper mantle[J]. *American Journal of Science*, 290(10): 1 093~1 116.
- Carlos A R C. 2021. Ophiolitic Chromite Deposits in Colombia[D]. Barcelona: University of Barcelona, 1~150.
- Dare S A S, Pearce J A, McDonald I, *et al.* 2009. Tectonic discrimination of peridotites using f_{O_2} -Cr[#] and Ga-Ti-Fe^{III} systematics in chrome-spinel[J]. *Chemical Geology*, 261: 199~216.
- Das S, Basu A R and Mukherjee B K. 2017. In situ peridotitic diamond in Indus ophiolite sourced from hydrocarbon fluids in the mantle transition zone[J]. *Geology*, 45(8): 755~758.
- Dick H and Bullen T. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 86(1): 54~76.
- Dobrzhinetskaya L F, Wirth R, Yang Jingsui, *et al.* 2009. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromite of a Tibetan ophiolite[J]. *PANS*, 106(46): 19 233~19 238.
- Dresser J A. 1913. Preliminary report on the serpentine and associated rock of Southern Quebec[J]. *Memoir-Geological Survey of Canada*, 22: 1~103.
- Dunlop H M and Fouillac A M. 1986. Isotope geochemistry of Oman basic-ultrabasic rocks and chromite deposits[A]. Gallagher M J, Ixer R A, Neary C R, *et al.* *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks* [C]. London: Institution of Mining and Metallurgy, 291~304.
- Evans K A, Ellburg M A and Kamenetsky V S. 2012. Oxidation state of subarc mantle[J]. *Geology*, 40(9): 783~786.
- Fang Q S, Bai W J, Yang J S, *et al.* 2013. Titanium, Ti, a new mineral species from Luobusha, Tibet, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87: 1 275~1 280.
- Farré-de-Pablo J, Proenza J A, González-Jiménez J M, *et al.* 2018. A shallow origin for diamonds in ophiolitic chromitites[J]. *Geology*, 47: 75~78(online).
- Feig S T, Koepke J and Snow J E. 2010. Effect of oxygen fugacity and water on phase equilibria of a hydrous tholeiitic basalt[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(4): 551~568.
- Gaillard F, Scaillet B, Pichavant M, *et al.* 2015. The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time[J]. *Chemical Geology*, 418: 217~233.
- Garuti G and Zaccarini F. 1997. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: Evidence from serpentinitized and weathered chromite of the Vourinos complex, Greece[J]. *Canadian Mineralogist*, 35(3): 611~626.
- Gervilla F, Padrón-Navarta J A, Kerestedjian T, *et al.* 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*, 164(4): 643~657.
- González Jiménez J M, Griffin W L, Proenza J A, *et al.* 2014. Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part II. The crystallization of chromitites[J]. *Lithos*, 189(3): 140~158.
- González-Jiménez J M, Marchesi C, Griffin W L, *et al.* 2013. Transfer of Os isotopic signatures from peridotite to chromite in the subcontinental mantle: Insights from in situ analysis of platinum-group and base-metal minerals(Ojen peridotitemassif, southern Spain)[J]. *Lithos*, 164~167: 74~85.
- González-Jiménez J M, Gervilla F, Griffin W L, *et al.* 2012. Os-isotope variability within sulfides from podiform chromitites[J]. *Chemical Geology*, 291: 224~235.
- Grieco G, Bussolesi M, Eslami A, *et al.* 2020. Differential platinum group elements (PGE) re-mobilization at low f_{S_2} in Abdasht and Soghan mafic-ultramafic complexes (Southern Iran)[J]. *Lithos*, 366~367: 105523.
- Griffin W L, Afonso J C, Belousova E A, *et al.* 2016. Mantle recycling: Transition zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications[J]. *Journal of Petrology*, 57(4): 655~684.
- Griffin W L, Gain S E M, Saunders M, *et al.* 2020. Parageneses of TiB_2 in corundum xenoliths from Mt Carmel, Israel: Siderophile behaviour of boron under reducing conditions[J]. *American Mineralogist*, 105: 1 609~1 621.
- Griffin W L, Howell D, Gonzalez-Jimenez J M, *et al.* 2018. Comment on

- “Ultra-high pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes”[J]. *Geochemical Perspective Letters*, 7: 1~2.
- Guo G L, Yang J S, Robinson P T, *et al.* 2016. Platinum-group mineral (PGM) and Base-metal sulphide (BMS) inclusions in chromitites of the Zedang ophiolite, southern Tibet, China and their petrogenetic significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(3): 900~912.
- Guo G, Mao W L, Zhang R Y, *et al.* 2021. Characteristics and implications of podiform-chromite hosted silicate inclusions in the Zedang ophiolite, Southern Tibet[J]. *Lithos*, 396: 106218.
- Guo Guolin, Yang Jingsui, Liu Xiaodong, *et al.* 2016. In situ research on PGM in Luobusa ophiolitic chromitites, Tibet: Implications for the crystallization of the chromite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(12): 3 673~3 684(in Chinese with English abstract).
- He Y, Zhu X K, She Y W, *et al.* 2021. Mechanism of formation of podiform chromite: Insights from the oxidation states of podiform chromitites and host peridotites from the Luobusa ophiolite, southern Tibet [J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104483.
- Hill R and Roeder P. 1974. The crystallization of spinel from basaltic liquid as a function of oxygen fugacity[J]. *The Journal of Geology*, 82(6): 709~729.
- Huang M X, Yang J J, Powell R, *et al.* 2014. High-pressure metamorphism of serpentinitized Chromite at Luobusa (souther Tibet) [J]. *American Journal of Science*, 314: 400~433.
- Huang Ruifang, Sun Weidong, Ding Xing, *et al.* 2013. Mechanism for serpentinization of mafic and ultramafic rocks and the potential of mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4 336~4 348 (in Chinese with English abstract).
- Huang Ruifang, Sun Weidong, Ding Xing, *et al.* 2015. Formation of hydrogen gas and alkane during peridotite serpentinization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(7): 1 901~1 907(in Chinese with English abstract).
- Huang Yang and Deng Hao. 2020. FIB-TEM study of mineral inclusions in Chromite[J]. *Earth Science*, 45(12): 4 604~4 616(in Chinese with English abstract).
- Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences. 1981. The discovery of Alpine- type diamond bearing ultrabasic intrusions in Xizang (Tibet) [J]. *Geological Rivew*, 27(5): 445~447(in Chinese with English abstract).
- Irvine T N. 1977. Chromite Crystallization in the Join Mg_2SiO_4 - $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ - $MgCr_2O_4$ - SiO_2 [M]. *Carnegie Institution of Washington, Yearbook*, 465~472.
- Jackson E D. 1967. Ultramafic cumulates in the Stillwater, Great Dyke, and Bushveld intrusions [A]. In: P. J. Wyllie (ed) *Ultramafic Rocks*, J Wiley and Sons NewYork: 19~38
- Johan Z, Martin R F and Ettler V. 2017. Fluids are bound to be involved in the formation of ophiolitic chromite deposits[J]. *European Journal of Mineralogy*, 29(4): 543~555.
- Kapsiotis A, Economou-Eliopoulos M, Zheng H, *et al.* 2019. Refractory chromitites recovered from the Eretria mine, East Othris massif (Greece): Implications for metallogeny and deformation of chromitites within the lithospheric mantle portion of a forearc-type ophiolite [J]. *Geochemistry*, 79: 130~152.
- Kelemen P B, Dick H J B and Quick J E. 1992. Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle[J]. *Nature*, 358(6 388): 635~641.
- Kelemen P B. 1995. Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels[J]. *Nature*, 375(6 534): 747~753.
- Kelley K A and Cottrell E. 2012. The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 329~330: 109~121.
- Khedr M Z and Arai S. 2016. Petrology of a Neoproterozoic Alaskan-type complex from the Eastern Desert of Egypt: Implications for mantle heterogeneity[J]. *Lithos*, 263: 15~32.
- Kinnaird J A, Kruger F J, Nex P A M, *et al.* 2002. Chromitite formation—A key to understanding processes of platinum enrichment[J]. *Applied Earth Science*, 111(1): 23~35.
- Leblanc M and Nicolas A. 1992. Ophiolitic chromitites[J]. *International Geological Review*, 34(7): 653~686.
- Lenaz D, O’ Driscoll B and Princivalle F. 2011. Petrogenesis of the anorthosite-chromitite association: Crystal-chemical and petrological insights from the Rum Layered Suite, NW Scotland [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(6): 1 201~1 213.
- Li Guanlong, Yang Jingsui, Bo Rongzhong, *et al.* 2019. Dingqing ophiolite chromite in the eastern segment of Bangong Co-Nujiang suture zone, Tibet: Occurrence characteristics and classifications[J]. *Geology in China*, 46(1): 1~20(in Chinese with English abstract).
- Li Haiyong. 2017. Metasomatism of Continental Subduction Zones: Geochemical Constraints of Peridotite in the Sulu Orogenic Belt[M]. Anhui: University of Science and Technology of China, 1~110(in Chinese).
- Lian D Y, Yang J S, Dilek Y, *et al.* 2017. Deep mantle origin and ultra-reducing conditions in podiform chromitite: Diamond, moissanite, and other unusual minerals in podiform chromitites from the Pozanti-Karsanti ophiolite, southern Turkey[J]. *American Mineralogist*, 102

- (5): 1 101~1 113.
- Lian D Y, Yang J S, Dilek Y, *et al.* 2020. Precambrian zircons in chromites of the Cretaceous Aladag ophiolite (Turkey) indicate deep crustal recycling in oceanic mantle[J]. *Precambrian Research*, 350: 105838.
- Liu X, Su B X, Bai Y, *et al.* 2020. Genesis of “silicate exsolution lamellae” in chromite of the Stillwater Complex: A challenge to the high-pressure crystallization of ophiolitic chromite[J]. *Lithos*, 378~379: 105796.
- Liu Xia, Su Benxun, Bai Yang, *et al.* 2018. Ca-enrichment characteristics of parental magmas of chromite in ophiolite: Inference from mineral inclusions[J]. *Earth Science*, 43(4): 1 038~1 053 (in Chinese with English abstract).
- Lorand J P and Ceuleneer G. 1989. Silicate and base-metal sulfide inclusions in chromites from the Maqad area (Oman ophiolite, Gulf of Oman): A model for entrapment[J]. *Lithos*, 22: 173~190.
- Luo Zhaohua, Jiang Xiumin, Liu Xiao, *et al.* 2019. Imprints of fluid process of shell dunite in ophiolitic chromite deposits: Evidences from geology, petrology and crystal chemistry of olivine found in Luobusa and Zedang ophiolites in the Yarlung Zangbo suture zone, Tibet[J]. *Earth Science Frontiers*, 26(1): 272~285 (in Chinese with English abstract).
- McEldu V B. 1989. Inclusions in Chromite from Troodos (Cyprus) and their Petrological Significance[D]. Montan-Universitat Leoben, Austria, 143.
- McGowan N M, Griffin W L, González-Jiménez J M, *et al.* 2015. Tibetan chromites: Excavating the slab grave yard[J]. *Geology*, 43: 179~182.
- Melcher F, Grum W, Simon G, *et al.* 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: A study of solid and fluid inclusions in chromite[J]. *Journal of Petrology*, 38(10): 1 419~1 458.
- Miura M, Arai S, Ahmed A H, *et al.* 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.
- Moody J B. 1976. An experimental study on the serpentinization of iron-bearing olivines[J]. *Canadian Mineralogist*, 14(4): 462~478.
- Murck B W and Campbell I H. 1986. The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1 877~1 887.
- Osborne M D, Fleet M E, Michael B G, *et al.* 1981. Fe^{2+} - Fe^{3+} ordering in chromite and Cr-bearing spinels[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 77(3): 251~255.
- Papike J J, Simon S B, Burger P V, *et al.* 2012. Oxidation state of sub-arc mantle[J]. *Geology*, 40: 783~786.
- Parkinson I J and Arculus R J. 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites[J]. *Chemical Geology*, 160(4): 409~423.
- Pearce J A, Lippard S J and Roberts S. 1984. Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites[J]. Geological Society of London Special Publication. London, Blackwell Scientific Publications, 16(1): 77~94.
- Pujol-Solà N, Garcia C A, Proenza J A, *et al.* 2020. Diamond forms during low pressure serpentinisation of oceanic lithosphere[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 19~24.
- Qiu Tian, Yang Jingsui, Wu Weiwei, *et al.* 2021. Petrogenesis of chromitites and its records of Ti metasomatism in crust-mantle transition zone, Bulqiza ophiolite massif, Albania[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 41: 485~504 (in Chinese with English abstract).
- Righter K and Downs R T. 2001. The crystal structure of synthetic Re- and PGE-bearing magnesioferrite spinels: Implications for impacts, accretion of the mantle[J]. *Geophysical Research Letters*, 28(4): 619~622.
- Robinson P T, Bai W J, Malpas J, *et al.* 2004. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa ophiolite, Tibet and their tectonic implications[J]. Geological Society, London, Special Publications, 226: 247~271.
- Robinson P T, Trumbull R B, Schmitt A, *et al.* 2015. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites[J]. *Gondwana Research*, 27: 486~506.
- Roeder P L and Reynolds I. 1991. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts[J]. *Journal of Petrology*, 32(5): 909~934.
- Rollinson H and Adetunji J. 2013. Mantle podiform chromitites do not form beneath mid-ocean ridges: A case study from the Moho transition zone of the Oman ophiolite[J]. *Lithos*, 177: 314~327.
- Rollinson H, Adetunji J, Yousif A A, *et al.* 2012. New Mössbauer measurements of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in chromites from the mantle section of the Oman ophiolite: Evidence for the oxidation of the sub-oceanic mantle[J]. *Mineralogical Magazine*, 76(3): 579~596.
- Rollinson H. 2005. Chromite in the mantle section of the Oman ophiolite: A New genetic model [J]. *Island Arc*, 14(4): 542~550.
- Rollinson H. 2008. The geochemistry of mantle chromitites from the

- northern part of the Oman ophiolite: Inferred parental melt compositions[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(3): 273~288.
- Ruskov T, Spirov I, Georgieva M, *et al.* 2010. Mossbauer spectroscopy studies of the valence state of iron in chromite from the Luobusa massif of Tibet: Implications for a highly reduced deep mantle[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 28: 551~560.
- Schiano P, Clocchiatti R, Lorand J P, *et al.* 1997. Primitive basaltic melts included in podiform chromites from the Oman ophiolite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(3): 489~497.
- Schoenberg R, Kruger F J, Nagler T F, *et al.* 1999. PGE enrichment in chromitite layers and the Merensky Reef of the west-ern Bushveld Complex: A Re-Os and Rb-Sr isotope study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 172: 49~64.
- Seyfried W E, Foustoukos D I 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3 872~3 886.
- Shi R D, Alard O, Zhi X C, *et al.* 2007. Multiple events in the Neo-Tethyan oceanic upper mantle: Evidence from Ru-Os-Ir alloys in the Luobusa and Dongqiao ophiolitic podiform chromitites, Tibet[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 33~48.
- Shi R D, Griffin W L, O'Reilly S Y, *et al.* 2012. 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(1): 194~206.
- Simakov S K, Kouchi A, NN Mel'Nik, *et al.* 2015. Nanodiamond Finding in the Hyblean Shallow Mantle Xenoliths[J]. *Scientific Reports*, 5: 10765.
- Simakov S K, Kouchi A, Mel'nik N N, *et al.* 2015. Nanodiamond Finding in the Hyblean Shallow Mantle Xenoliths[J]. *Scientific Reports*, 5: 10765.
- 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.
- Stockman H W and Hlava P F. 1984. Platinum-group minerals in Alpine chromitites from southwestern Orogen[J]. *Economic Geology*, 79(3): 491~508.
- Su B X, Liu X, Robinson P T, *et al.* 2021. A new model for chromitite formation in ophiolite: Fluid immiscibility[J]. *Science China Earth Sciences*, 64: 200.
- Su B X, Zhou M F, Jing J J, *et al.* 2019. Distinctive melt activity and chromite mineralization in Luobusa and Purang ophiolites, southern Tibet: Constraints from trace element compositions of chromite and olivine[J]. *Science Bulletin* doi.org/10.1016/j.scib.2018.12.018.
- Sun Yi. 2021. Geological Significance of Study on Mineral Inclusions in Chromite and Mantle Peridotite in Purang Ophiolite, in Tibet[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1~95 (in Chinese).
- Tamura A, Morishita T, Ishimaru S, *et al.* 2014. Geochemistry of spinel-hosted amphibole inclusions in abyssal peridotite: Insight into secondary melt formation in melt-peridotite reaction [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 167(3): 974.
- Thayer T P. 1964. Principal features and origin of podiform chromite deposits, and some observations on the Gulemen-Soridag district, Turkey[J]. *Economic Geology*, 59(8): 1 497~1 524.
- Thayer T P. 1970. Chromite segregation as petrogenetic indicators[J]. *Geological Society of South Africa Special Publication*, 1: 380~390.
- Trumbull R B, Yang J S, Robinson P T, *et al.* 2009. The carbon isotope composition of natural SiC (moissanite) from the Earth's mantle: New discoveries from ophiolites[J]. *Lithos*, 113(3): 612~620.
- Umino S, Kitamura K, Kanayama K, *et al.* 2015. Thermal and chemical evolution of the subarc mantle revealed by spinel-hosted incusions in boninite from the Ogasawara (Bonin) archipelago, Japan [J]. *Geology*, 43: 151~154.
- Uysal I, Zaccarini F, Sadiklar M B, *et al.* 2009. Occurrence of rare Ru-Fe-Os-Ir-oxide and associated Platinum-group minerals (PGM) in the chromitite of Mugla ophiolite, SW-Turkey. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*[J]. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 185(3): 323~333.
- Wang Hengsheng, Bai Wenji, Wang Bingxi, *et al.* 1983. Chromite Deposits in China and their Origin[M]. Beijing: Science Press, 1~227 (in Chinese with English abstract).
- Wojtulek P M, Schulz B, Delura K, *et al.* 2019. Formation of chromitites and ferrogabbros in ultramafic and mafic members of the Variscan Silesia ophiolite (SW Poland) [J]. *Ore Geology Reviews*, 106: 97~112.
- Wu Y, Xu M, Jin Z, *et al.* 2016. Experimental constraints on the formation of the Tibetan podiform chromitites[J]. *Lithos*, 245: 109~117.
- Xiong F H, Xu X Z, Mugnaioli E, *et al.* 2020a. Two new minerals, badengzhuite, TiP, and zhiqinite, TiSi₂, from the Cr-11 chromitite orebody, Luobusa ophiolite, Tibet, China: Is this evidence for super-reduced mantle-derived fluids? [J] *European Journal of Mineralogy*, 32: 557~574.
- Xiong F H, Xu X Z, Mugnaioli E, *et al.* 2021a. Jingsuiite, TiB₂, a new

- mineral from the Cr-11 podiform chromitite orebody, Luobusa ophiolite, Tibet, China: Implications for recycling of boron[J]. *American Mineralogist*, doi. 10. 2138/am-2021-7647.
- Xiong F H, Yang J S, Robinson P T, *et al.* 2015a. Origin of podiform chromitite, a new model based on the Luobusa ophiolite, Tibet [J]. *Gondwana Research*, 27: 525~542.
- Xiong F H, Yang J S, Robinson P T. *et al.* 2016. Diamonds and Other Exotic Minerals Recovered from Peridotites of the Dangqiong Ophiolite, Western Yarlung-Zangbo Suture Zone, Tibet[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90: 425~439.
- Xiong F H, Yang J S, Robinson P T, *et al.* 2017a. 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: 1 020~1 041.
- Xiong F H, Yang J S, Robinson P T, *et al.* 2017b. Diamonds discovered from high-Cr podiform chromitites of Bulqiza, Eastern Mirdita Ophiolite(EMO), Albania[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 91(2): 455~468.
- Xiong F H, Yang J S, Xu X Z, *et al.* 2018. Compositional and isotopic heterogeneities in the Neo-Tethyan upper mantle recorded by coexisting Al-rich and Cr-rich chromitites in the Purang peridotite massif, SW Tibet (China)[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 159: 109~129.
- Xiong F H, Zoheir B, Robinson P T, *et al.* 2020b. Genesis of the Ray-Iz chromitite, Polar Urals: Inferences to mantle conditions and recycling processes[J]. *Lithos*, 396~397: 105699.
- Xiong F H, Zoheir B, Wirth R, *et al.* 2021b. Mineralogical and isotope peculiarities of high-Cr chromitites: Implications for a mantle convection genesis of the Bulqiza ophiolite[J]. *Lithos*, 398~399: 106305.
- Xiong Fahui, Yang Jingsui, Ba Dengzhu, *et al.* 2014. Different type of chromitite and genetic model from Luobusa ophiolite, Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(8): 2 137~2 163 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Fahui, Yang Jingsui and Liu Zhao. 2013a. Multi-stage formation of the podiform chromitite [J]. *Geology in China*, 40(3): 820~839 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Fahui, Yang Jingsui, Liu Zhao, *et al.* 2013b. High-Cr and high-Al chromitite found in western Yarlung-Zangbo suture zone in Tibet [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(6): 1 878~1 908 (in Chinese with English abstract).
- Xu X Z, Yang J S, Chen S Y, *et al.* 2009. Unusual mantle mineral group from chromitite orebody Cr-11 in Luobusa ophiolite of the Yarlung-Zangbo suture zone, Tibet[J]. *Journal of Earth Sciences*, 20: 284~302.
- Xu Xiangzhen, Yang Jingsui, Xiong Fahui, *et al.* 2016. Zircon SHRIMP U-Pb age of the mantle peridotite in the Kangjinla chromite deposit, Tibet and its geological significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(11): 3 215~3 226 (in Chinese with English abstract).
- Yamamoto S, Komiya T, Hirose K, *et al.* 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, Komlya T, Yamamoto H, *et al.* 2013. Recycled crustal zircons from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet[J]. *Isl. Arc*, 22: 89~103.
- Yang Jingsui. 2020. Diamond in oceanic peridotites-chromitites and recycled in deep mantle[J]. *Journal of Geomechanics*, 26(5): 731~741 (in Chinese with English abstract).
- Yang J S, Dobrzynetska L, Bai W J, *et al.* 2007. Diamond-and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet[J]. *Geology*, 25: 875~878.
- Yang J S, Lian D Y, Robinson P T, *et al.* 2019. Forum Comment A shallow origin for diamonds in ophiolitic chromitites [J]. *Geology*, 47: 475.
- Yang J S, Meng F C, Xu X Z, *et al.* 2015. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals[J]. *Gondwana Research*, 27(2): 459~485.
- Yang J S, Robinson P T and Dilek Y. 2014. Diamonds in ophiolites[J]. *Elements*, 10: 127~130.
- Yang J S, Robinson P T and Dilek Y. 2016. Geological occurrence of diamonds-bearing ophiolites[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(s1): 246~246.
- Yang J S, Wu W W, Lian D Y, *et al.* 2021. Peridotites, chromitites and diamonds in ophiolites[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(3): 198~212.
- Zaccarini F, Garuti G, Pushkarev E, *et al.* 2018. Origin of platinum group minerals (PGM) inclusions in chromite deposits of the Urals [J]. *Minerals*, 8(9): 379.
- Zaccarini F, Proenza J A, Ortega-Gutiérrez F, *et al.* 2005. Platinum group minerals in ophiolitic chromitites from Tehuiztzingo (Acatlán complex, southern Mexico): Implications for post-magmatic modification[J]. *Mineralogy and Petrology*, 84(3): 147~168.
- Zaeimnia F, Arai S and Mirmohammadi M. 2017. Na-rich character of metasomatic/metamorphic fluids inferred from preisswerkite in chromitite pods of the Khoy ophiolite in Iran: Role of chromitites as capsules of trapped fluids[J]. *Lithos*, 268~271: 351~363.

- Zhang R Y, Shu J F, Mao H K, *et al.* 2016. Discovery of in situ super-reducing, ultrahigh-pressure phases in the Luobusa ophiolitic chromitites, Tibet: New insights into the deep upper mantle and mantle transition zone[J]. *American Mineralogist*, 101: 1 245~1 251.
- Zhang Y F, Jin Z M, Griffin W L, *et al.* 2017. High-pressure experiments provide insights into the Mantle Transition Zone history of chromitite in Tibetan ophiolites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 463: 151~158.
- Zhao Y G, Zhang Y F, Wang C, *et al.* 2020. Experimental constraints on formation of low-Cr[#] chromitite: Effect of variable H₂O and Cr₂O₃ on Boninitic-magma and Harzburgite Reactions[J]. *Journal of Earth Science*, 31: 709~722.
- Zhou M F, Robinson P T, Malpas J, *et al.* 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(1): 3~21.
- Zhou M F, Robinson P T, Su B X, *et al.* 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(1): 262~283.
- Zhou M F, Robinson P T, Malpas J, *et al.* 2005. REE and PGE geochemical constraints on the formation of dunites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet[J]. *Journal of Petrology*, 46(3): 615~639.
- Zhu Yongfeng. 2017. Study on podiform chromitite and related platinum group mineral (PGM): Progress and prospect[J]. *Mineral Deposits*, 36(4): 775~794 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y F, Tian 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(4): 299~312.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2001. 寻找超高压地幔矿物的储存库——豆荚状铬铁矿[J]. *地质前缘*, 8(3): 111~121.
- 白文吉, 周美付, Robinson P T, 等. 2000. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿、金刚石及伴生矿物成因[M]. 北京: 地震出版社, 1~98.
- 鲍佩声. 2009. 再论蛇绿岩中豆荚状铬铁矿的成因——质疑岩石/熔体反应成矿说[J]. *地质通报*, 28(12): 1 741~1 761.
- 郭国林, 杨经绥, 刘晓东, 等. 2016. 西藏罗布莎铬铁矿中的原位铂族矿物研究: 铬铁矿结晶环境的指示[J]. *岩石学报*, 32(12): 3 673~3 684.
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 等. 2015. 橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成[J]. *岩石学报*, 31(7): 1 901~1 907.
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 等. 2013. 基性和超基性岩蛇纹石化的机理及成矿潜力[J]. *岩石学报*, 29(12): 4 336~4 348.
- 黄阳, 邓浩. 2020. 铬铁矿矿物包裹体的聚焦离子束-透射电镜研究[J]. *地球科学*, 45(12): 4 604~4 616.
- 李观龙, 杨经绥, 薄容众, 等. 2019. 西藏班公湖-怒江缝合带东段丁青蛇绿岩中的铬铁矿: 产出特征与类型[J]. *中国地质*, 46(1): 1~20.
- 李海勇. 2017. 大陆俯冲带交代作用: 苏鲁造山带橄榄岩地球化学制约[M]. 安徽: 中国科学技术大学博士论文, 1~110.
- 刘霞, 苏本勋, 白洋, 等. 2018. 蛇绿岩中铬铁矿母岩浆的富Ca特征: 矿物包裹体证据[J]. *地球科学*, 43(4): 1 038~1 053.
- 罗照华, 江秀敏, 刘晓, 等. 2019. 蛇绿岩型铬铁矿床包裹体橄榄岩中的流体过程印记: 来自西藏雅鲁藏布江缝合带罗布莎和泽当岩体的地质学、岩石学和橄榄石晶体化学证据[J]. *地质前缘*, 26(1): 272~285.
- 邱添, 杨经绥, 吴魏伟, 等. 2021. 阿尔巴尼亚布尔齐泽壳-幔过渡带豆荚状铬铁矿成因及其对富Ti熔体交代作用的记录[J]. *沉积与特提斯地质*, 41(3): 485~504.
- 苏本勋, 刘霞, 陈晨, 等. 2021. 蛇绿岩铬铁矿成矿新模型: 流体不混溶作用[J]. *中国科学(地球科学)*, 51(2): 250~260.
- 孙怡. 2021. 西藏普兰岩体铬铁矿及地幔橄榄岩中矿物包裹体研究的地质意义[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1~95.
- 王恒升, 白文吉, 王炳熙, 等. 1983. 中国铬铁矿床及成因[M]. 北京: 科学出版社, 1~227.
- 熊发挥, 杨经绥, 巴登珠, 等. 2014. 西藏罗布莎不同类型铬铁矿的特征及成因模式讨论[J]. *岩石学报*, 30(8): 2 137~2 163.
- 熊发挥, 杨经绥, 刘钊. 2013a. 豆荚状铬铁矿多阶段形成过程的讨论[J]. *中国地质*, 40(3): 521~541.
- 熊发挥, 杨经绥, 刘钊, 等. 2013b. 西藏雅鲁藏布江缝合带西段发现高铬型和高铝型豆荚状铬铁矿体[J]. *岩石学报*, 29(6): 1 878~1 908.
- 徐向珍, 杨经绥, 熊发挥, 等. 2016. 西藏罗布莎康金拉铬铁矿矿区地幔橄榄岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及地质意义[J]. *地质学报*, 90(11): 3 215~3 226.
- 杨经绥. 2020. 大洋地幔橄榄岩-铬铁矿中的金刚石和深地幔循环[J]. *地质力学学报*, 26(5): 731~741.
- 中国地质科学院地质研究所金刚石组. 1981. 西藏首次发现含金刚石的阿尔卑斯型岩体[J]. *地质论评*, 22(5): 455~457.
- 朱永峰. 2017. 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[J]. *矿床地质*, 36(4): 775~794.

附中文参考文献