蛇绿岩铬铁矿成矿新模型: 流体不混溶作用

苏本勋^{1,2,3*}, 刘霞^{1,2,3}, 陈晨^{1,2,3}, Paul T. ROBINSON¹, 肖燕², 周美夫⁴, 白洋^{1,2,3}, Ibrahim UYSAL⁵, 张鹏飞⁴

1. 中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029;

3. 中国科学院大学, 北京 100049;

4. 香港大学地球科学学院, 香港 999077;

5. Department of Geological Engineering, Karadeniz Technical University, Trabzon 61080, Turkey

* 通讯作者: subenxun@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2020-07-24; 收修改稿日期: 2020-10-12; 接受日期: 2020-10-22; 网络版发表日期: 2020-12-16

国家自然科学基金项目(批准号: 91755205、41973012、41772055)资助

摘要 尽管富水流体参与蛇绿岩豆荚状铬铁矿形成过程已被广泛提及, 但流体的作用和机制仍缺乏天然样品的证据证实. 文章对保存完好的土耳其Kızıldağ蛇绿岩和研究程度较高的西藏罗布莎蛇绿岩的铬铁矿床进行了岩石学、矿物学和地球化学的系统总结, 展示了流体活动的证据, 探讨了铬铁矿结晶与岩浆演化过程中流体不混溶的关系, 进而建立了铬铁矿成矿的新模型. 在该模型中, 侵入大洋岩石圈地幔的岩浆通过岩浆通道相连接进而形成一系列的小岩浆房, 铬铁矿微晶吸附岩浆中的流体形成含铬铁矿的不混溶液滴, 这种不混溶铬铁矿液滴由于密度较小在岩浆房中悬浮并随岩浆向上运移. 在岩浆混合、对流及运移过程中, 分散的含铬铁矿的液滴不断聚合形成更大的富铬铁矿不混溶液滴. 大的不混溶液滴从边部向核部逐渐结晶铬铁矿, 捕获或圈闭的熔/流体发生结晶作用形成各种各样的矿物包裹体. 不混溶的含铬铁矿的液滴在岩浆房中大量聚集则形成“不混溶液滴池”, 此时大量铬铁矿原地结晶形成豆荚状铬铁矿, 同时释放吸附的流体导致岩浆房中流体的富集. 释放的流体由内向外逐渐渗透到围岩纯橄岩和方辉橄岩中, 造成矿体与围岩中矿物内部和矿物间的元素变化和同位素分馏. 因此, 玄武质岩浆上涌过程中流体不混溶作用对铬铁矿的成矿作用至关重要.

关键词 铬铁矿, 流体不混溶, 矿物包裹体, 蛇绿岩

1 引言

豆荚状铬铁矿是蛇绿岩中特有的矿产资源, 主要赋存在蛇绿岩的地幔层序单元. 在过去近百年的研究中, 学者们提出了多种有关豆荚状铬铁矿成矿的模型,

包括热液成因(如Fisher, 1929)、分离结晶(如Lago等, 1982)、部分熔融(如鲍佩声等, 1999)、熔-岩反应(如Arai和Yurimoto, 1994; Zhou等, 1994)和地幔柱等模式(如Xiong等, 2015; Yang等, 2015). 然而, 上述模型都不能合理地解释豆荚状铬铁矿所呈现的全部特征, 从而

中文引用格式: 苏本勋, 刘霞, 陈晨, Robinson P T, 肖燕, 周美夫, 白洋, Uysal I, 张鹏飞. 2021. 蛇绿岩铬铁矿成矿新模型: 流体不混溶作用. 中国科学: 地球科学, 51(2): 250–260, doi: 10.1360/N072020-0244

英文引用格式: Su B, Liu X, Chen C, Robinson P T, Xiao Y, Zhou M, Bai Y, Uysal I, Zhang P. 2021. A new model for chromitite formation in ophiolites: Fluid immiscibility. Science China Earth Sciences, 64(2): 220–230, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9690-4>

限制了我们对相关矿床地质特征和矿产勘测的正确理解(González-Jiménez等, 2014; Arai和Miura, 2016; 陈艳虹和杨经绥, 2018; 苏本勋等, 2018). 值得提及的是, 世界各地蛇绿岩的铬铁矿(矿石)中超高压、超还原及壳源等特殊矿物相的发现和确认, 更是促使地质学家们重新思考铬铁矿矿床的成因模型(Robinson等, 2004, 2015; Yang等, 2007, 2015; Xiong等, 2016).

豆荚状铬铁矿普遍遭受不同程度的蛇纹石化作用(Fisher, 1929; Arai和Miura, 2016; 苏本勋等, 2018; Su等, 2020), 这也是早期热液成因说提出所依赖的证据. 相比而言, 铬铁矿往往表现出较纯橄岩和方辉橄岩等围岩更强的蛇纹石化, 而矿石自身蛇纹石化的程度也和铬铁矿中铬铁矿的含量呈正相关关系(Su等, 2020). 一方面, 这种蚀变分布的相对局限性暗示造成蛇纹石化的流体很可能来自岩石本身, 而铬铁矿中富水的硅酸盐矿物和吸附在铬铁矿表面的流体都有可能是流体的来源(Matveev和Ballhaus, 2002; 苏本勋等, 2018; Su等, 2020). 另一方面, 不少铬铁矿中的铬铁矿包裹或在粒间分布有角闪石和金云母等含水矿物, 并且一些矿物包裹体本身就与流体或熔体相共生(Melcher等, 1997; Sachan等, 2007; Jannessary等, 2012). 然而, 流体促进铬铁矿生长以及富集成矿的机制尚未明确. Matveev和Ballhaus(2002)观测到在橄榄石和铬铁矿饱和的不混溶玄武质熔体和富水流体体系中, 橄榄石倾向于富集在熔体中, 而铬铁矿则聚集在流体中. 这种物理分异过程可以归结为熔/流体对硅酸盐和氧化物不同的湿化效应, 从而有效地使得铬铁矿大量聚集, 并且合理地解释了矿石中相对较低的橄榄石含量.

上述实验结果和微观尺度的矿物成分特征表明, 以往的豆荚状铬铁矿成矿模型存在明显不足, 我们需要重新审视豆荚状铬铁矿的形成理论, 并提出更为合理的模型予以更新. 在本文中, 我们通过观察铬铁矿的矿物包裹体类型及特点, 分析土耳其Kızıldağ蛇绿岩中地幔岩石的全岩铂族元素(PGE)和Re-Os同位素组成, 并结合Kızıldağ和西藏罗布莎蛇绿岩的研究结果, 提出了铬铁矿矿床形成的流体不混溶机制.

2 流体不混溶的矿物包裹体证据

位于土耳其南部的Kızıldağ蛇绿岩保存有较为完整的蛇绿岩序列(Dilek和Delaloye, 1992; Dilek和

Furnes, 2009)及数十个铬铁矿床(Chen等, 2015, 2019). 铬铁矿矿体常被纯橄岩薄壳包裹产于方辉橄岩中, 其主要的硅酸盐矿物组成为橄榄石和单斜辉石(图1a; Chen等, 2019; Su等, 2020). 铬铁矿颗粒大小不一($\sim 2\text{cm} \sim 0.1\text{mm}$), 较大颗粒多自形-半自形且边界清晰, 颗粒较小的铬铁矿形态则较为浑圆(图1a). 本次工作中所观察到的矿物包裹体, 多发育于大颗粒铬铁矿中, 而在小铬铁矿颗粒中较为少见.

2.1 包裹体形态学

铬铁矿中的矿物包裹体直径通常小于 $50\mu\text{m}$, 个别可达 0.2mm , 多集中产于较大铬铁矿颗粒的核部(图1a). 部分铬铁矿可包含多个包裹体, 少量铬铁矿发育条带状或不规则状的包裹体群(图1a), 可见铬铁矿出现在包裹体边部并较寄主铬铁矿更富Cr的特殊结构(图1b、1c; Borisova等, 2012). 包裹体与寄主铬铁矿之间常呈现明显的负晶结构, 即二者之间边界平直且不具有明显空隙, 部分寄主铬铁矿甚至呈现出向硅酸盐包裹体内延伸的晶簇(图1d).

铬铁矿中可见多种复合型矿物包裹体, 由单斜辉石、斜方辉石、橄榄石、金云母、角闪石等组成的包裹体(图1c、1e、1f、1g), 与前人在其他豆荚状铬铁矿中所报道的现象一致(Melcher等, 1997; Borisova等, 2012; Zhou等, 2014; 刘霞等, 2018; Rollinson等, 2018). 这些硅酸盐矿物包裹体中还可可见磷灰石(图1d)、铬铁矿微晶(图1h)、方解石(图1i)、硫化物以及其他金属合金相(图1j、1k)等. 铂族元素(PGE)通常赋存于硫化物及合金中(图1j、1k), 而PGE矿物在含单斜辉石的铬铁矿中含量更高(图1l). 其中, 铱族元素(IPGE)矿物大多产于铬铁矿颗粒内部, 而钯族元素(PPGE)矿物多分布于铬铁矿边缘. 一些铬铁矿中还发育原生金的球形颗粒(图1m), 形态上近似于富硅熔体中的铁质不混溶微粒(Charlier和Grove, 2012).

2.2 单斜辉石包裹体的成分特征

单斜辉石作为Kızıldağ铬铁矿包裹体中最为常见的硅酸盐矿物, 可与其他多种矿物共生(图1). 本次研究中所见到的单斜辉石包裹体, 其 Na_2O 含量变化范围较大($0.16 \sim 0.68\text{wt.}\%$), Al_2O_3 含量多在 $0.70 \sim 2.03\text{wt.}\%$, 最高可达 $4.25\text{wt.}\%$ (网络版附表1, <http://earthcn.scichina.com>). 相比于MORB及玻安岩中的单斜辉石,

图1 Kızıldağ 铬铁矿中的矿物包裹体

(a) 样品KZ40-2: 常见的矿物包裹体分布特征; (b) KZ40-2: 高Cr#铬铁矿包裹硅酸盐矿物包裹体; (c) TK57-13: 高Cr#铬铁矿包裹单斜辉石和斜方辉石的复合包裹体; (d) KZ14-27-2: 单斜辉石包裹体中的磷灰石; (e) TK55-3: 单斜辉石和橄榄石的复合包裹体; (f) KZ15-25: 单斜辉石和角闪石的复合包裹体; (g) KZ40-2: 金云母和角闪石的复合包裹体; (h) KZ15-31: 单斜辉石包裹体内的铬铁矿; (i) TK57-11: 单斜辉石和方解石的复合包裹体; (j) KZ15-37: Os-Ir-Ru合金、Ni硫化物和单斜辉石的复合包裹体; (k) KZ14-29: Os-Ir、单斜辉石和角闪石的复合包裹体; (l) 铬铁矿颗粒边缘的Pt-Pd合金; (m) KZ15-30: 球状单质Au。矿物缩写: Amph: 角闪石; Apt: 磷灰石; Au: 金; Cal: 方解石; Chr: 铬铁矿; Cpx: 单斜辉石; Opx: 斜方辉石; Phl: 金云母

Kızıldağ铬铁矿中的单斜辉石包裹体具有较高的CaO (22.1~24.8wt.%)、Cr₂O₃ (1.14~2.12wt.%)含量和Mg#值 (93.6~95.8), 而其TiO₂ (0.05~0.13wt.%, 最高为0.44wt.%)和FeO (1.21~2.11wt.%)则相对偏低(图2)。这

些单斜辉石包裹体在成分上和铬铁岩粒间单斜辉石以及纯橄岩和方辉橄岩中与铬铁矿共生的单斜辉石相似(图2), 而后者被认为是熔-流体混合后的结晶产物(Su等, 2020)。

图 2 Kızıldağ 铬铁矿中单斜辉石包裹体的成分

蛇绿岩岩石中的粒间单斜辉石以及玻安岩、大洋中脊玄武岩中的单斜辉石和热液蚀变成因的单斜辉石成分, 来自于 Su 等(2020) 和其中的参考文献

3 矿物包裹体成因及形成过程

3.1 铬铁矿成核、生长或者重结晶过程中捕获的流体

前人所报道的矿物中的流体或熔体包裹体, 通常被认为代表晶体在结晶过程中所捕获的液体相。铬铁矿晶核形成后, 通常会呈晶枝状继续生长, 因而更容易大量捕获硅酸盐熔体, 并在结晶过程中形成多种硅酸盐矿物包裹体(Lorand和Ceuleneer, 1989; Liu等, 2020)。然而, 蛇绿岩铬铁矿中的包裹体颗粒通常较大

而形态多样, 多分布于铬铁矿颗粒的核部, 并且大的包裹体颗粒周围分布有数个不规则的小颗粒包裹体, 均无法在该成因类型中得到解释。

矿物包裹体还有可能代表铬铁矿结晶的晶核。在这种情况下, 包裹体内矿物仅可能由与铬铁矿伴生的橄榄石或斜方辉石组成, 而铬铁矿包裹体中发现的大多数硅酸盐矿物, 其结晶序列均较寄主铬铁矿更晚(图 1)。矿物包裹体以负晶形产出的特点, 同样指示其结晶晚于铬铁矿。此外, 矿物包裹体如作为铬铁矿结晶核, 通常仅具有单一矿物相, 并且相对自形(McDonald, 1965; Liu等, 2020)。然而我们观察到的铬铁矿包裹体常具有多种矿物相, 且形态近于浑圆, 因此不能充当铬铁矿的结晶核。

前人观点认为, 岩浆结晶后期的热液作用有可能导致铬铁矿重结晶, 并捕获流体形成矿物包裹体(Lorand和Ceuleneer, 1989; Melcher等, 1997; Johan等, 2017)。该成因所形成的包裹体多为单相矿物, 分布于铬铁矿的边缘, 并与周围的粒间硅酸盐矿物具有光学一致性(McDonald, 1965)。因此, 本次讨论的位于铬铁矿核部且矿物类型多样的包裹体无法用该成因解释。

3.2 流体不混溶导致包裹体的形成

实验岩石学证明, 在玄武质熔体-水形成的不混溶体系中, 铬铁矿与橄榄石由于物理性质的差别, 可以分别聚集于相对独立的流体相与熔体相(Ballhaus, 1998; Matveev和Ballhaus, 2002)。铬铁矿和流体可以呈液滴形式独立于硅酸盐熔体中, 并由于岩浆中悬浮的微晶混染, 导致铬铁矿由液滴边缘向内结晶(McDonald, 1965)。而不同的温度和压力条件下, 橄榄石均作为铬铁矿最常见的伴生矿物。由于流体通常拥有更大的介电常数, 因而熔体中悬浮的橄榄石微晶可能会被流体吸附并包裹(McDonald, 1965), 这也解释了橄榄石通常以单晶包裹体的形式产于铬铁矿中(图 1e; Zhou等, 2014; 刘霞等, 2018)。

伴随着铬铁矿在液滴表面形成晶核, 铬铁矿晶枝也会在液滴表面继续生长(Prichard等, 2015), 直至在后表面形成一层铬铁矿薄壳。在这种情况下, 流体相会完全被铬铁矿薄壳所包裹, 并从硅酸盐熔体中分离出来(McDonald, 1965)。随着残余流体相持续结晶, 其中硅的浓度将逐渐升高, 直至浓度足以形成新的不混溶液滴。液滴中的富硅熔体由于富含流体组分, 其

液相线温度更低而保持液相直至所有的铬铁矿结晶, 因此包裹体通常在铬铁矿核部产出(图1a). 同时在被包裹的富硅熔体结晶之前, 可能会导致铬铁矿发生一定程度的蚀变, 并在与之相接触的位置形成更高的Cr#的铬铁矿(图1b、1c; Borisova等, 2012). 而当铬铁矿与其所包裹的熔体同时结晶时, 可能会在铬铁矿核部附近产生数个小的且形状不规则的包裹体(图1a; McDonald, 1965). 此外, 随着熔体当中的硅酸盐矿物逐渐结晶, 少量的铬铁矿也会从熔体中析出, 并在硅酸盐矿物中进一步形成包裹体(图1h). 不混溶流体也会被晶枝状生长的铬铁矿捕获, 从而在铬铁矿边缘形成形态不规则的包裹体(图1a).

铬铁矿的成核速率可能会受多种因素影响而发生变化. 因此, 当铬铁矿在液滴表面结晶过程中, 很可能会形成厚度不均匀的外壳, 并将液滴内的硅酸盐熔体分隔成几个部分, 导致其随后形成若干相对独立的包裹体(图1a、1b). 个别情况下, 铬铁矿在液滴边缘不能完全发育为封闭的薄壳, 流体可以通过铬铁矿薄壳的缺口泄露至外部的硅酸盐熔体中, 而外部的硅酸盐熔体同样可以穿过铬铁矿薄壳而进入包裹体中. 这种流体与熔体之间的混合过程, 不仅可以导致单斜辉石与其他矿物相(如磷灰石、角闪石、橄榄石和斜方辉石等)的共同结晶(图1c~1f、1i~1k), 也可解释铬铁矿周围常伴生的单斜辉石的形成(图1a). 粒间单斜辉石与单斜辉石包裹体具有相似的化学组成, 均位于热液成因和岩浆成因单斜辉石范围之间(图2), 表明粒间单斜辉石可能是由铬铁矿表面释放的流体与橄榄石结晶后的熔体混合并结晶的产物(Su等, 2020). 这一结论也与Kızıldağ铬铁矿中粒间单斜辉石最高水含量可达801ppm (1ppm=1μg/g)相吻合(Su等, 2020).

4 流体不混溶的全岩PGE和Re-Os同位素证据

PGE具强亲铁性, 在熔-流体不混溶体系中可与Fe一起发生分异, 形成PGE-Fe合金的微粒(Matveev和Ballhaus, 2002). 自然界中, PGE-Fe合金优先出现在富水的岩浆体系中, 如阿拉斯加型杂岩体(如Garuti等, 2003). 另外, PGE合金也常以包裹体的形式出现在蛇绿岩铬铁矿的颗粒内部(图1j~1m). 由于PGE在硫化物中的分配系数极高, 它们既可以硫化物固溶体形式存

图3 Kızıldağ蛇绿岩中方辉橄榄岩、纯橄岩和铬铁矿的全岩PGE含量(ppb)和Os同位素组成

数据见网络版附表2, 1ppb=1ng/g

在, 也可与硫化物共生以合金形式产出(如图1j; Lorand和Ceuleneer, 1989; Uysal等, 2009; Saka等, 2019).

在Kızıldağ蛇绿岩中, 整体上铬铁矿PGE的总量高于纯橄岩(图3), 这与铬铁矿中PGE包裹体的优先形成是一致的. 含单斜辉石铬铁矿中单斜辉石的H₂O含量较高, 且该类铬铁矿的PGE含量高于不含单斜辉石的铬铁矿(Chen等, 2020; Su等, 2020; 网络版附表2; 图3), 表明不混溶流体具有较强的PGE迁移能力. 另外, 两种类型铬铁矿中PPGE含量的不同(图3)和铬铁矿边缘部Pt-Pd包裹体(图1l)的出现则表明PPGE在流体中的活动性比IPGE更强. 因此, 我们提出铬铁矿之间PGE的分馏很大程度上是由岩浆中流体不混溶的范围所控制. 然而, 所有的Kızıldağ铬铁矿样品(一个样品除外)的Os同位素比值十分均一(图3; 网络版附表2), 表明Os同位素在铬铁矿形成时并未发生分馏, 且铬铁矿的母岩浆来源于具有相似Os同位素组成的地幔源区.

相比于铬铁矿, Kızıldağ蛇绿岩中方辉橄榄岩的ΣPGE和IPGE含量较低(Chen等, 2020; 网络版附表2), 这可能是由部分熔融作用导致的(Chen等, 2015,

2019). 纯橄岩中更低的 Σ PGE和IPGE含量(图3)则表明流体不混溶可能会造成比部分熔融更大程度的PGE分馏. 此外, 熔-流体的不混溶也会导致纯橄岩中 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 更大的变化. 但是, 这两种方式都不能解释方辉橄榄岩比铬铁岩更高的PPGE含量以及纯橄岩中等的PPGE含量. 在以下的讨论中, 富铬铁矿液滴释放的流体所导致的渗滤作用很好地解释了这些含量的差异, 同时该过程也加大了方辉橄榄岩 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的变化(图3). 流体的渗滤作用也可能有助于解释很多蛇绿岩中纯橄岩和方辉橄榄岩轻稀土富集的特征(如Zhou等, 2005; Xiong等, 2015; Saka等, 2019).

5 对橄榄石和铬铁矿成分的重新解释

5.1 异常的主微量元素特征

目前对豆荚状铬铁矿成因的认识主要基于其与火山岩中铬铁矿主微量元素成分的对比研究(如Kamenetsky等, 2001; Pagé和Barnes, 2009; Zhou等, 2014), 以及方辉橄榄岩-纯橄岩-铬铁岩剖面上组成矿物的主量元素看似渐变的变化趋势(Zhou等, 1996; Su等, 2016). 然而, 铬铁岩中的橄榄石和单斜辉石具有较高的Mg#(如图4, 5a; Melcher等, 1997; Xiong等, 2015; Xiao等, 2016; 刘霞等, 2018; Rollinson等, 2018), 与火山岩中的对应组分明显不同(苏本勋等, 2018). 有学者将该现象归因于熔体-方辉橄榄岩的反应, 且之后经历了硅酸盐矿物和铬铁矿之间的亚固相元素交换(如Zhou等, 1996; Melcher等, 1997; Pagé和Barnes, 2009; Xiao等, 2016). 但是, 理论上地幔来源的熔体比残余的橄榄岩更富Fe, 因而熔-岩反应会降低橄榄岩中矿物的Mg#, 且该现象已被地幔橄榄岩捕虏体的研究所广泛证实(如Menzies和Hawkesworth, 1987; Xiao等, 2010); 另外, 亚固相下的元素交换亦不能解释纯橄岩和浸染状铬铁岩中橄榄石的异常组分和铬铁矿的相对均一的组分, 因为在这些岩石中, 橄榄石是受亚固相元素扩散作用最小的矿物, 而铬铁矿则是影响程度最高的矿物(图5a). 因此我们需要重新考虑豆荚状铬铁矿中元素变化的原因.

事实上, 铬铁岩-橄橄榄岩的剖面中详细的组分分析揭示了在不同岩石的接触带上橄榄石和铬铁矿的FeO含量和Mg#存在突变, 同时橄榄石的Li含量和单斜辉石的 Na_2O 含量也具有显著的变化. 另外, 在铬铁岩和纯橄岩与方辉橄榄岩的接触带上也存在铬铁矿微量元

图4 Kızıldağ蛇绿岩纯橄岩和铬铁岩、玻安岩以及大洋中脊玄武岩中橄榄石的Fo和NiO相关图

Kızıldağ蛇绿岩的相关数据来自于Chen等(2015, 2019), 玻安岩和大洋中脊玄武岩的相关数据来自于GEOROC(<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/Start.asp>)

素的突变(图5b; Su等, 2019). Kamenetsky等(2001)提出橄榄石和铬铁矿之间Fe-Mg交换导致的Mg#变化<5%, 铬铁矿中Mg#的降低也可以反映其分离结晶过程. 除此之外, 橄榄石Fo降低伴随的铬铁矿Mg#的降低(即 Fe^{2+} 的升高)很可能是由尖晶石-液体平衡控制的(Smith和Leeman, 2005). 因此, 这些组分的突变不能解释为熔-岩反应或者亚固相元素交换. 相反, 单个岩性中元素含量和相关比值有限的变化(图5)则表明铬铁岩和纯橄岩母岩浆成分的明显不同.

5.2 异常的Li同位素和Fe同位素组成

在对本文涉及样品的初步研究中, 我们并没有意识到全岩的Os同位素以及单矿物(橄榄石和铬铁矿)的Li和Fe同位素组成对解释其形成过程的重要意义(Chen等, 2015; Su等, 2016; Xiao等, 2016; Zhang等, 2017). 纯橄岩和铬铁岩中的橄榄石具有明显不同的Li同位素组成(图5a), 纯橄岩中橄榄石高的 $\delta^7\text{Li}$ 最初被认为是俯冲板片脱水相关的弧岩浆的典型特征, 而铬铁岩中橄榄石轻的Li同位素组成则被认为起源于经历高程度脱水板片的部分熔融(Su等, 2016). 然而, 后续研究证明上述解释并不能阐明手标本上厘米级尺度的变化. 相反, 观察到的Li同位素的变化与矿物和全岩的元素含量变化以及Os同位素变化相一致, 这进一步证实了以前的假设都不能合理地解释铬铁岩中异常的地球化学特征.

图5 罗布莎蛇绿岩两个铬铁岩-纯橄岩-方辉橄岩过渡型样品的手标本照片以及其中橄榄石和铬铁矿的成分变化图
数据来自于Su等(2016, 2019)

截至目前, 所有报道的蛇绿岩地幔序列中单矿物的Fe同位素数据均异常(Chen等, 2015; Xiao等, 2016; Zhang等, 2017). 铬铁岩和纯橄岩中橄榄石和铬铁矿的Fe同位素变化较大, 并且所有的铬铁矿都具有比共生橄榄石较轻的Fe同位素组成(图6), 这与理论预测和地幔橄榄岩捕虏体的研究结果相反(如Zhao等, 2012; Macris等, 2015; Roskosz等, 2015). 由于轻Fe同位素比重Fe同位素的扩散速率快(Pagé和Barnes, 2009; Xiao等, 2016; Zhang等, 2017; 苏本勋等, 2018), 且橄榄石在铬铁岩中含量较低, 而铬铁矿在纯橄岩中含量低, 因此橄榄石和铬铁矿之间的Fe-Mg交换可以解释铬铁岩中橄榄石的高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值以及纯橄岩中铬铁矿的低 $\delta^{56}\text{Fe}$

值. 但是, 由于铬铁岩中铬铁矿占比很大且其Fe含量较高, Fe-Mg交换过程不能解释铬铁岩中铬铁矿异常低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 而需要其他过程解释这一现象. 另外, Kızıldağ方辉橄岩和罗布莎的部分方辉橄岩样品中的橄榄石和铬铁矿具有相似的Fe同位素组成(图6). 这些方辉橄岩被认为是由部分熔融和之后的交代作用形成的, 其Fe同位素组成应与地幔捕虏体中 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{铬铁矿}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{橄榄石}}$ 的特征相一致(如Zhao等, 2012; Macris等, 2015). 因此, 如果蛇绿岩方辉橄岩中铬铁矿具有比橄榄石更重的初始Fe同位素组成, 那我们观察到的不同的Fe同位素特征($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{铬铁矿}} < \delta^{56}\text{Fe}_{\text{橄榄石}}$)应该受控于流体.

图6 Kızıldağ和罗布莎蛇绿岩方辉橄榄岩、纯橄岩和铬铁岩中橄榄石和铬铁矿的Fe同位素组成

Kızıldağ蛇绿岩的相关数据来自于Chen等(2015), 罗布莎蛇绿岩的相关数据来自于Xiao等(2016)

5.3 基于流体不混溶的新解释

玄武质熔体中流体的出溶会产生两个组分不同的液体相(Irvine, 1977; Matveev和Ballhaus, 2002). 这两相被明确的界面分隔开来, 且如果在该界面处没有明显的固相结晶或者生成的晶体具有各向同性的热传导特征, 则该界面可近似为一个等温界面(McDonald, 1965; Matveev和Ballhaus, 2002), 每一个相或体系内部的化学组成也相对均一. 因此, 从流体中结晶的铬铁矿和从熔体中结晶的橄榄石在主微量元素上均具有相对均一的组成. 流体-熔体的界面可能是铬铁岩和纯橄岩接触带的前身, 在该界面两侧的同一矿物组分上会发生突变(图5). 然而, 流体相和熔体相的同位素组分可能会被连续的结晶作用改变.

铬铁矿中常见橄榄石包裹体, 但橄榄石中的铬铁矿包裹体则很少见(图1a、1e; 刘霞等, 2018), 表明橄榄石早于铬铁矿结晶. 因此, 纯橄岩薄壳的形成也应该早于豆荚状铬铁矿, 并且熔体中悬浮的橄榄石以及纯橄岩中的橄榄石有被与富铬铁矿液滴相关的流体改造的可能. 被液滴捕获的橄榄石微晶形成铬铁矿中的包裹体, 并会被液滴中的流体水化(Johan等, 2017). 水化反应或者流体-橄榄石反应, 其反应机制与蛇纹石化类似, 从橄榄石中淋滤出Fe和Li等元素(Su等, 2018). 由于铬铁矿的晶体结构不能容纳水, 随着液滴中铬铁矿的结晶, 其内部残余液体的水会逐渐富集, 这些流体从液滴向外释放的过程中进一步水化其周围的橄榄石晶体. 流体对富铬铁矿液滴周围的纯橄岩甚至方辉橄榄岩影响的大小则取决于流体的含量以及液滴的大小.

由于流体会淋滤部分轻Fe同位素和重Li同位素, 流体-橄榄石反应则会导致橄榄石中Fe含量的降低以

及Fo值和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的升高(图4、5a、6), 而橄榄石中Li的亏损则会导致其 $\delta^7\text{Li}$ 值的降低(图5a)(Zhang等, 2017; Su等, 2018). 该过程对铬铁岩和纯橄岩的影响较为显著, 由于流体向外扩散时含量的减少, 其对方辉橄榄岩的影响不太明显. 同时, 该过程会促使铬铁矿从Fe增加但Fe同位素降低的流体中结晶, 且结晶的铬铁矿具有低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的特征(图6). 然而, Mg在水化反应过程中仍保留在橄榄石中, 所以橄榄石最有可能保留了原始的Mg同位素组成(Xiao等, 2016; Su等, 2018).

6 蛇绿岩铬铁矿形成的流体不混溶模型及其意义

很多研究已经证实了硅酸盐和氧化物熔体的不混溶对磁铁矿和钛铁矿成矿起到重要的作用(如Charlier和Grove, 2012; Liu等, 2014). 从上述讨论中可以看出, 豆荚状铬铁矿在形成的过程中流体活动的痕迹非常明显. 基于之前呈现的证据, 我们提出了流体不混溶模型并分为三个阶段予以展开.

(1) 阶段一: 橄榄石和微小铬铁矿晶核的形成

当上升的岩浆通过大洋岩石圈地幔时, 可能会形成一系列由熔体通道连接的小型岩浆房(图7). 通常情况下, 橄榄石是上升岩浆中结晶的最早矿物相, 可能会有少量的铬铁矿同时形成. 由于流体对氧化物表面具有亲和性, 铬铁矿会吸附分散在岩浆中的流体并形成富水的液滴. 由于这些液滴相较于橄榄石的密度偏小, 它们会倾向于悬浮在岩浆房顶部并随着岩浆的流动迁移, 而橄榄石将在岩浆流动的通道后方堆晶并形成豆荚状的纯橄岩. 这种推测和豆荚状纯橄岩多分布在蛇绿岩地幔层序的底部并仅含有少量铬铁矿的事实相吻合. 在该阶段形成的铬铁矿晶核可能构成了矿石中不含包裹体的微小铬铁矿颗粒(图1a).

(2) 阶段二: 富铬铁矿流体不混溶及铬铁矿对熔/流体的捕获

岩浆在通道中运移、混合及循环的过程中, 富含铬铁矿的液滴可以通过不断地聚合变得愈来愈大(图7). 这些液滴会自外向内逐渐结晶, 而残余的液体则被封存在新生的铬铁矿颗粒中(图7). 铬铁矿在晶体结构上为均质体, 早期生长时有可能形成高度对称的骸晶(Prichard等, 2015). 这些骸晶在液滴里面会不断地生长并被其他矿物相充填, 直至液滴的最外围被新生

图7 豆荚状铬铁矿形成过程中的流体不混溶模式

的铬铁矿壳所包围(Liu等, 2020). 铬铁矿骸晶在边缘部分可能存在瑕疵缺口, 为流体的渗出或熔体的侵入提供可能(图7). 当缺口处发生不同比例的流体和熔体再混合的时候, 会产生不同成分的熔/流体, 并最终形成不同的包裹体种类(图1; Melcher等, 1997; Zhou等, 2014; 刘霞等, 2018; Liu等, 2020). 随着液滴的不断固化, 更多的流体相会吸附在新生的铬铁矿表面, 促使岩浆房中更大尺度流体不混溶的发生. 同时, 从熔体中结晶的橄榄石颗粒可能会优先吸附在熔/流体的界面处(Matveev和Ballhaus, 2002), 并形成豆荚状铬铁矿常见的纯橄岩薄壳.

(3) 阶段三: 铬铁矿形成及其释放流体渗透阶段

随着富铬铁矿的液滴通过不断地向上运移, 不混溶铬铁矿液滴在岩浆房中大量聚集形成“不混溶铬铁矿液滴池”(图7). 鉴于豆荚状铬铁矿主要产出在蛇绿岩层序中的岩石学莫霍面附近, 该深度和Matveev和Ballhaus(2002)观测玄武质熔体和富水流体不混溶实验所使用的压力条件接近, 所以上述流体迁移过程也可能和地幔上涌减压有关(如Zhou等, 2014). 借助有效的表面张力, 分布在岩浆房顶部的富水流体可以很好

地维持大量铬铁矿在其中聚集并避免相互离散(Matveev和Ballhaus, 2002; Johan等, 2017), 这种机制将有利于产出豆荚状形态的铬铁矿晶体.

豆荚状铬铁矿形成过程中, 铬铁矿表面吸附的流体首先和裹挟其中的橄榄石反应并从中萃取Fe, 之后便向围岩纯橄岩和方辉橄榄岩渗透. 由于从近到远可接触到的流体体量越来越少, 围岩中橄榄石和斜方辉石被改造的程度也会逐渐降低(图7). 理论上, 渗透的流体越富Fe, 便会有越多的铬铁矿在纯橄岩和方辉橄榄岩围岩中结晶, 而蛇绿岩中橄榄岩的铬铁矿-单斜辉石组合有可能是这种流体渗透的结果(Su等, 2019, 2020). 鉴于流体在模型的第二阶段已经从岩浆中开始出溶, 因此上述渗透过程也可能在第二阶段局部发生(图5).

致谢 感谢Davide LENAZ和另外一位匿名审稿人对本文提出的建设性意见.

参考文献

鲍佩声, 王希斌, 彭根永, 陈方远. 1999. 中国铬铁矿床. 北京: 科学出

版社

- 陈艳虹, 杨经绥. 2018. 豆荚状铬铁矿床研究回顾与展望. *地球科学*, 43: 991–1010
- 刘霞, 苏本勋, 白洋, 陈晨, 肖燕, 梁子, 杨赛红, 彭青山, 苏本灿, 刘斌. 2018. 蛇绿岩中铬铁岩母岩浆的富Ca特征: 矿物包裹体证据. *地球科学*, 43: 1038–1050
- 苏本勋, 白洋, 陈晨, 刘霞, 肖燕, 唐冬梅, 梁子, 崔梦萌, 彭青山. 2018. 铬铁矿床母岩浆含水性的岩石矿物学探讨. *矿物岩石地球化学通报*, 37: 1035–1046
- Arai S, Miura M. 2016. Formation and modification of chromitites in the mantle. *Lithos*, 264: 277–295
- Arai S, Yurimoto H. 1994. Podiform chromitites of the Tari-Misaka ultramafic complex, southwestern Japan, as mantle-melt interaction products. *Econ Geol*, 89: 1279–1288
- Ballhaus C. 1998. Origin of podiform chromite deposits by magma mingling. *Earth Planet Sci Lett*, 156: 185–193
- Borisova A Y, Ceuleneer G, Kamenetsky V S, Arai S, Bějina F, Abily B, Bindeman I N, Polvé M, de Parseval P, Aigouy T, Pokrovski G S. 2012. A new view on the petrogenesis of the Oman ophiolite chromitites from microanalyses of chromite-hosted inclusions. *J Petrol*, 53: 2411–2440
- Charlier B, Grove T L. 2012. Experiments on liquid immiscibility along tholeiitic liquid lines of descent. *Contrib Mineral Petrol*, 164: 27–44
- Chen C, Su B X, Uysal I, Avcı E, Zhang P F, Xiao Y, He Y S. 2015. Iron isotopic constraints on the origin of peridotite and chromitite in the Kızıldağ ophiolite, southern Turkey. *Chem Geol*, 417: 115–124
- Chen C, Su B X, Xiao Y, Pang K N, Robinson P T, Uysal I, Lin W, Qin K Z, Avcı E, Kapsiotis A. 2019. Intermediate chromitite in Kızıldağ ophiolite (SE Turkey) formed during subduction initiation in Neo-Tethys. *Ore Geol Rev*, 104: 88–100
- Chen C, Su B X, Xiao Y, Uysal I, Lin W, Chu Y, Jing J J, Sakyi P A. 2020. Highly siderophile elements and Os isotope constraints on the genesis of peridotites from the Kızıldağ ophiolite, southern Turkey. *Lithos*, 368–369: 105583
- Dilek Y, Delaloye M. 1992. Structure of the Kızıldağ ophiolite, a slow-spread Cretaceous ridge segment north of the Arabian promontory. *Geology*, 20: 19–22
- Dilek Y, Furnes H. 2009. Structure and geochemistry of Tethyan ophiolites and their petrogenesis in subduction rollback systems. *Lithos*, 113: 1–20
- Fisher L W. 1929. Origin of chromite deposits. *Econ Geol*, 24: 691–721
- Garuti G, Pushkarev E V, Zaccarini F, Cabella R, Anikina E. 2003. Chromite composition and platinum-group mineral assemblage in the Uktus Uralian-Alaskan-type complex (Central Urals, Russia). *Miner Deposita*, 38: 312–326
- González-Jiménez J M, Griffin W L, Proenza J A, Gervilla F, O'Reilly S Y, Akbulut M, Pearson N J, Arai S. 2014. Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part II. The crystallization of chromitites. *Lithos*, 189: 140–158
- Irvine T N. 1977. Chromite crystallization in the join $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-MgCr}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 76: 465–472
- Jannessary M R, Melcher F, Lodziak J, Meisel T C. 2012. Review of platinum-group element distribution and mineralogy in chromitite ores from southern Iran. *Ore Geol Rev*, 48: 278–305
- Johan Z, Martin R F, Ettler V. 2017. Fluids are bound to be involved in the formation of ophiolitic chromite deposits. *Eur J Mineral*, 29: 543–555
- Kamenetsky V S, Crawford A J, Meffre S. 2001. Factors controlling chemistry of magmatic spinel: An empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *J Petrol*, 42: 655–671
- Lago B L, Rabinowicz M, Nicolas A. 1982. Podiform chromite ore bodies: A genetic model. *J Petrol*, 23: 103–125
- Liu P P, Zhou M F, Chen W T, Boone M, Cnudde V. 2014. Using multiphase solid inclusions to constrain the origin of the baima Fe-Ti-(V) oxide deposit, SW China. *J Petrol*, 55: 951–976
- Liu X, Su B X, Bai Y, Robinson P T, Tang X, Xiao Y, Xue D S, Cui M M. 2020. Genesis of “silicate exsolution lamellae” in chromite of the Stillwater Complex: A challenge to the high-pressure crystallization of ophiolitic chromitite. *Lithos*, 378–379: 105796
- Lorand J P, Ceuleneer G. 1989. Silicate and base-metal sulfide inclusions in chromites from the Maqсад area (Oman ophiolite, Gulf of Oman): A model for entrapment. *Lithos*, 22: 173–190
- Macris C A, Manning C E, Young E D. 2015. Crystal chemical constraints on inter-mineral Fe isotope fractionation and implications for Fe isotope disequilibrium in San Carlos mantle xenoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, 154: 168–185
- Matveev S, Ballhaus C. 2002. Role of water in the origin of podiform chromitite deposits. *Earth Planet Sci Lett*, 203: 235–243
- McDonald J A. 1965. Liquid immiscibility as one factor in chromitite seam formation in the Bushveld Igneous Complex. *Econ Geol*, 60: 1674–1685
- Melcher F, Grum W, Simon G, Thallhammer T V, Stumpf E F. 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: A study of solid and fluid inclusions in chromite. *J Petrol*, 38: 1419–1458
- Menzies M A, Hawkesworth C J. 1987. *Mantle Metasomatism*. London: Academic Press
- Pagé P, Barnes S J. 2009. Using trace elements in chromites to constrain the origin of podiform chromitites in the Thetford Mines ophiolite, Quebec, Canada. *Econ Geol*, 104: 997–1018
- Prichard H M, Barnes S J, Godel B, Reddy S M, Vukmanovic Z, Halpenny A, Neary C R, 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. *Lithos*, 218-219: 87–98
- Robinson P T, Bai W J, Malpas J, Yang J S, Zhou M F, Fang Q S, Hu X F, Cameron S, Staudigel H. 2004. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. *Geol Soc London Spec Publ*, 226: 247–271
- Robinson P T, Trumbull R B, Schmitt A, Yang J S, Li J W, Zhou M F, Erzinger J, Dare S, Xiong F. 2015. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. *Gondwana Res*, 27: 486–506
- Rollinson H, Mameri L, Barry T. 2018. Polymineralic inclusions in mantle chromitites from the Oman ophiolite indicate a highly magnesian parental melt. *Lithos*, 310-311: 381–391
- Roskosz M, Sio C K I, Dauphas N, Bi W, Tissot F L H, Hu M Y, Zhao J, Alp E E. 2015. Spinel-olivine-pyroxene equilibrium iron isotopic fractionation and applications to natural peridotites. *Geochim Cosmochim Acta*, 169: 184–199
- Sachan H K, Mukherjee B K, Bodnar R J. 2007. Preservation of methane generated during serpentinization of upper mantle rocks: Evidence from fluid inclusions in the Nidar ophiolite, Indus suture zone, Ladakh (India). *Earth Planet Sci Lett*, 257: 47–59
- Saka S, Uysal I, Kapsiotis A, Bağcı U, Ersoy E Y, Su B X, Seitz H M, Hegner E. 2019. Petrological characteristics and geochemical compositions of the Neotethyan Mersin ophiolite (southern Turkey): Processes of melt depletion, refertilization, chromitite formation and oceanic crust generation. *J Asian Earth Sci*, 176: 281–299
- Smith D R, Leeman W P. 2005. Chromian spinel-olivine phase chemistry and the origin of primitive basalts of the southern Washington Cascades. *J Volcanol Geotherm Res*, 140: 49–66
- Su B X, Chen C, Pang K N, Sakyi P A, Uysal I, Avci E, Liu X, Zhang P F. 2018. Melt penetration in oceanic lithosphere: Li isotope records from the Pozanti-Karsanti ophiolite in southern Turkey. *J Petrol*, 59: 191–205
- Su B X, Zhou M F, Jing J J, Robinson P T, Chen C, Xiao Y, Liu X, Shi R D, Lenaz D, Hu Y. 2019. Distinctive melt activity and chromite mineralization in Luobusa and Purang ophiolites, southern Tibet: Constraints from trace element compositions of chromite and olivine. *Sci Bull*, 64: 108–121
- Su B X, Zhou M F, Robinson P T. 2016. Extremely large fractionation of Li isotopes in a chromitite-bearing mantle sequence. *Sci Rep*, 6: 22370
- Su B X, Robinson P T, Chen C, Xiao Y, Melcher F, Bai Y, Gu X Y, Uysal I, Lenaz D. 2020. The occurrence, origin, and fate of water in chromitites in ophiolites. *Am Miner*, 105: 894–903
- Uysal I, Tarkian M, Sadiklar M B, Zaccarini F, Meisel T, Garuti G, Heidrich S. 2009. Petrology of Al- and Cr-rich ophiolitic chromitites from the Muğla, SW Turkey: Implications from composition of chromite, solid inclusions of platinum-group mineral, silicate, and base-metal mineral, and Os-isotope geochemistry. *Contrib Mineral Petrol*, 158: 659–674
- Xiao Y, Teng F Z, Su B X, Hu Y, Zhou M F, Zhu B, Shi R D, Huang Q S, Gong X H, He Y S. 2016. Iron and magnesium isotopic constraints on the origin of chemical heterogeneity in podiform chromitite from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geochem Geophys Geosyst*, 17: 940–953
- Xiao Y, Zhang H F, Fan W M, Ying J F, Zhang J, Zhao X M, Su B X. 2010. Evolution of lithospheric mantle beneath the Tan-Lu fault zone, eastern North China Craton: Evidence from petrology and geochemistry of peridotite xenoliths. *Lithos*, 117: 229–246
- Xiong F, Yang J, Robinson P T, Xu X, Liu Z, Li Y, Li J, Chen S. 2015. Origin of podiform chromitite, a new model based on the Luobusa ophiolite, Tibet. *Gondwana Res*, 27: 525–542
- Xiong F H, Yang J S, Robinson P T, Xu X Z, Ba D Z, Li Y, Zhang Z M, Rong H. 2016. Diamonds and other exotic minerals recovered from peridotites of the Dangqiong ophiolite, western Yarlung-Zangbo suture zone, Tibet. *Acta Geol Sin*, 90: 425–439
- Yang J S, Dobrzynetska L, Bai W J, Fang Q S, Robinson P T, Zhang J, Green H W. 2007. Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology*, 35: 875–878
- Yang J S, Robinson P T, Dilek Y. 2015. Diamond-bearing ophiolites and their geological occurrence. *Episodes*, 38: 344–364
- Zhang P F, Zhou M F, Su B X, Uysal I, Robinson P T, Avci E, He Y S. 2017. Iron isotopic fractionation and origin of chromitites in the paleo-Moho transition zone of the Kop ophiolite, NE Turkey. *Lithos*, 268-271: 65–75
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Tang S H, Yan B. 2012. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China. *Chem Geol*, 292-293: 127–139
- Zhou M F, Robinson P T, Bai W J. 1994. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle. *Mineral Deposita*, 29: 98–101
- Zhou M F, Robinson P T, Malpas J, Edwards S J, Qi L. 2005. REE and PGE geochemical constraints on the formation of dunites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *J Petrol*, 46: 615–639
- Zhou M F, Robinson P T, Malpas J, Li Z. 1996. Podiform Chromitites in the Luobusa Ophiolite (Southern Tibet): Implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J Petrol*, 37: 3–21
- Zhou M F, Robinson P T, Su B X, Gao J F, Li J W, Yang J S, 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. *Gondwana Res*, 26: 262–283

(责任编辑: 李建威)