

DOI:10.19826/j.cnki.1009-3850.2021.09010

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

邱添^{1,2}, 杨经绥^{2,3}, 吴魏伟³, 熊发挥^{1,2}, 芮会超⁴, 蒋久阳⁵

(1. 中国地质科学院地质研究所自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037; 2. 南方海洋科学与工程广东省实验室, 广东 广州 511458; 3. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023; 4. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 5. 江西铜业技术研究院有限公司, 江西 南昌 330096)

摘要:豆荚状铬铁矿是关键金属铬的重要来源之一, 尽管豆荚状铬铁矿的研究取得了诸多进展, 但对于发育于蛇绿岩壳-幔过渡带的铬铁矿成因却涉及较少。阿尔巴尼亚布尔齐泽岩体壳-幔过渡带中产出的 Cerruja 豆荚状铬铁矿矿床, 其矿体及纯橄岩围岩普遍被辉石岩脉穿切, 辉石岩脉与矿体接触带以及辉石岩脉中的铬尖晶石强烈破碎, 在铬尖晶石的裂隙和包裹体中发育大量富Ti矿物相, 如金红石、钛铁矿和榍石等, 是研究壳-幔过渡带铬铁矿成因的理想对象。Cerruja 豆荚状铬铁矿及纯橄岩围岩中铬尖晶石 Cr#分别为 0.56~0.58 和 0.52~0.55, 属于高铝型铬铁矿。接触带及辉石岩脉中的铬尖晶石 Cr#明显升高(分别为 0.57~0.67 和 0.72~0.83), 且 Ti、V、Mn、Sc、Co、Zn 和 Ga 含量也升高。本文依据铬尖晶石的结构及矿物化学成分变化特征, 提出布尔齐泽壳-幔过渡带铬铁矿经历多阶段演化叠加: 首先, Mirdita-Pindos 洋盆在侏罗纪(约 165 Ma)发生洋内初始俯冲, 软流圈物质上涌生成的 MORB-like 弧前玄武质熔体随着俯冲的进行逐渐向玻安质熔体演变, 期间产生的过渡型熔体与地幔橄榄岩反应生成高铝型铬铁矿; 然后, 部分 MORB-like 弧前玄武质熔体随着堆晶间隙分离结晶往富 Fe 和 Ti 的方向演化, 改造早期形成的高铝型铬铁矿并结晶高铬型铬铁矿, 同时生成金红石、钛铁矿和榍石等富 Ti 矿物相。

关键词:布尔齐泽岩体, 壳-幔过渡带, 豆荚状铬铁矿, 熔体交代, 金红石

中图分类号: P618.33

文献标识码: A

世界上原生铬铁矿根据其产出特点基本分为两类: (1) 与层状基性-超基性侵入岩有关的层状铬铁矿, 显示明显的岩浆堆晶层理(Thayer, 1970; Latypov et al., 2017; Mukherjee et al., 2017); (2) 与蛇绿岩有关的豆荚状铬铁矿, 显示独特的豆状和球状结构, 常与厚度不等的纯橄岩薄壳密切伴生(Barnes and Roeder, 2001; Arai and Miura, 2016)。蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿分布在上地幔层序和壳-幔过渡带中(Borisova et al., 2012; Uysal et al., 2015)。前人对上地幔层序地幔橄榄岩中的豆荚状铬铁矿做了大量的研究工作, 按照尖晶石化学成分

将其分为高铬型($Cr\# = Cr/(Cr + Al) > 0.6$)和高铝型($Cr\# < 0.6$)两类(Thayer, 1970), 分别对应俯冲带上环境和大洋扩张中心环境(弧前、大洋中脊和弧后盆地)(Zhou et al., 1996)。然而, 豆荚状铬铁矿中超高压(如金刚石、柯石英等)、强还原(自然铁、碳硅石等)矿物以及壳源矿物(锆石、金红石、石英等)的发现(Yang et al., 2007; 杨经绥等, 2007; Trumbull et al., 2009; Yamamoto et al., 2009; Robinson et al., 2015; Xiong et al., 2015; Griffin et al., 2016), 指示铬铁矿经历了更为复杂的演化过程。

收稿日期: 2021-08-23; **修回日期:** 2021-09-03

作者简介: 邱添(1987—), 女, 助理研究员, 从事矿床地球化学研究。E-mail: tianqiu@pku.edu.cn

资助项目: 国家自然科学基金项目(92062215, 41720104009, 41703053, 41802055, 41782072, 42172069); 中国地质科学院地质研究所基本科研业务费项目(J1903); 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)和中国地质调查局地质调查项目(DD20190060; DD20221817)联合资助

壳-幔过渡带通常以厚层纯橄岩为主要岩石类型,被认为是壳-幔边界岩浆房早期堆晶或岩浆与上地幔顶部交代反应的产物(Nicolas and Prinzhofer, 1983; Yumul, 2004)。其中豆荚状铬铁矿矿体多呈不规则形态,如透镜状和豆荚状等。与地幔橄榄岩中的豆荚状铬铁矿不同,壳-幔过渡带的豆荚状铬铁矿矿体通常不具备纯橄岩薄壳,但二者具有相似的化学成分,均比典型的层状铬铁矿富Mg。岩浆结晶早期阶段,由于地壳同化、熔体-岩石反应和/或与分异岩浆混合,使得 SiO_2 活度升高、铬铁矿先于橄榄石沉淀的模式通常被应用到层状铬铁矿和地幔橄榄岩中豆荚状铬铁矿的成因解释中(周美付和白文吉, 1994; Arai and Yurimoto, 1994; Zhou et al., 1994, 2014; Spandler et al., 2005)。然而,壳-幔过渡带铬铁矿的成因却尚未明确。熔体渗透和交代反应在蛇绿岩,尤其是蛇绿岩壳-幔过渡带中普遍存在(Kelemen et al., 1992, 1995; Python and Ceuleneer, 2003)。研究发现,熔体-岩石相互作用导致岩石及铬铁矿的矿物组成和化学成分发生显著变化,常可引起不相容元素(如Ti、Zr等)的选择性富集(Proenza et al., 2001; Bodinier and Godard, 2003; Python and Ceuleneer, 2003; Basch et al., 2019; Farré-de-Pablo et al., 2020; Pujol-Solà et al., 2020; Han et al., 2021),系统剖析上述过程可为研究壳-幔过渡带铬铁矿的成因和构造背景提供新的证据和线索。

阿尔巴尼亚米尔迪塔蛇绿岩具有完整的蛇绿岩层序,富含铬铁矿资源(Dilek et al., 2008)。赋存在布尔齐泽岩体地幔单元中的Bulqiza高铬型铬铁矿为世界级超大型豆荚状铬铁矿矿床(Beccaluva et al., 1998; Beqiraj et al., 2000; Meshi et al., 2005),被认为是SSZ背景下玻安质熔体与地幔橄榄岩反应的产物(Xiong et al., 2015, 2021; Qiu et al., 2018)。除了高铬型铬铁矿,在布尔齐泽岩体壳-幔过渡带中还产出高铝型豆荚状铬铁矿矿床(Bortolotti et al., 1996; Beccaluva et al., 1998; Beqiraj et al., 2000),其成因目前尚不明确。针对以上问题,结合布尔齐泽岩体壳-幔过渡带Cerruja高铝型铬铁矿被辉石岩脉穿切,并在二者接触带中结晶大量富Ti矿物相(金红石、榍石和钛铁矿)的现象,本文拟对Cerruja高铝型铬铁矿和辉石岩脉的岩石学和矿物学特征进行详细研究,从而探讨壳-幔过渡带中铬铁矿的成因及其演化。

1 区域地质

阿尔巴尼亚米尔迪塔蛇绿岩位于新特提斯构造域西段,南北向呈带状延伸近200 km,宽约30~40 km(Hoeck et al., 2002; Dilek et al., 2005, 2008; 耿全如等, 2021)(图1a)。米尔迪塔蛇绿岩分为西带和东带两部分(Bortolotti et al., 1996; Nicolas and Boudier, 1999; Hoeck et al., 2002; Shallo and Dilek, 2003; Kocks et al., 2007; Meshi et al., 2010)(图1a),西带蛇绿岩的地幔岩石单元以含斜长石二辉橄榄岩为主,而东带主要由含铬铁矿的方辉橄榄岩组成(Hoxha and Boullier, 1995; Nicolas and Boudier, 1999)。西带蛇绿岩地幔橄榄岩上部为较薄(2~3 km)、具有MOR地球化学属性的壳层岩石组合,蛇绿岩层序不完整;而东带地幔橄榄岩上部的壳层岩石厚度可达12 km,显示SSZ属性,具有完整的蛇绿岩层序(Hoeck et al., 2002; Dilek et al., 2008; Saccani and Tassinari, 2015)。

布尔齐泽岩体是米尔迪塔蛇绿岩东带面积最大的一个岩体(>352 km²)(图1b)。岩体北侧和西南侧与三叠纪-侏罗纪灰岩构造接触,其间不连续出露侏罗纪火山-沉积建造和一套变质岩石单元(角闪石片岩、角闪岩、绿片岩、含石榴石石英云母片岩)(Shallo et al., 1987; Beqiraj et al., 2000)。晚侏罗世一早白垩世复理石建造沿岩体东南边覆盖在岩体之上,而第三纪磨拉石建造在岩体西北侧出露(图1b)。从底部到顶部(也从岩体东部到西部),布尔齐泽岩体由地幔岩石单元、壳-幔过渡带和壳层岩石单元组成(图1c)。其中,地幔岩石单元(从下至上)包括含单斜辉石方辉橄榄岩层和方辉橄榄岩层。壳-幔过渡带的主要岩石类型为纯橄岩,厚度可达200~600 m(Dilek et al., 2007; Phillips-Lander and Dilek, 2009)。壳-幔过渡带纯橄岩和下部方辉橄榄岩的边界截然,而与上部壳层岩石单元呈逐渐过渡关系。壳层岩石单元底部为互层的异剥橄榄岩-橄长岩-橄榄石辉长岩,顶部变化为辉长岩和辉石岩。壳层岩石单元主要在岩体西侧和南侧边界零星出露。布尔齐泽岩体中的豆荚状铬铁矿矿床/点多达百余个,主要分布在地幔方辉橄榄岩层和壳-幔过渡带中(图1b-c)。其中规模最大的是位于方辉橄榄岩层中的Bulqiza高铬型铬铁矿矿床,已探明铬铁矿矿石储量超2000万吨(Beqiraj et al., 2000; Cina, 2010)。

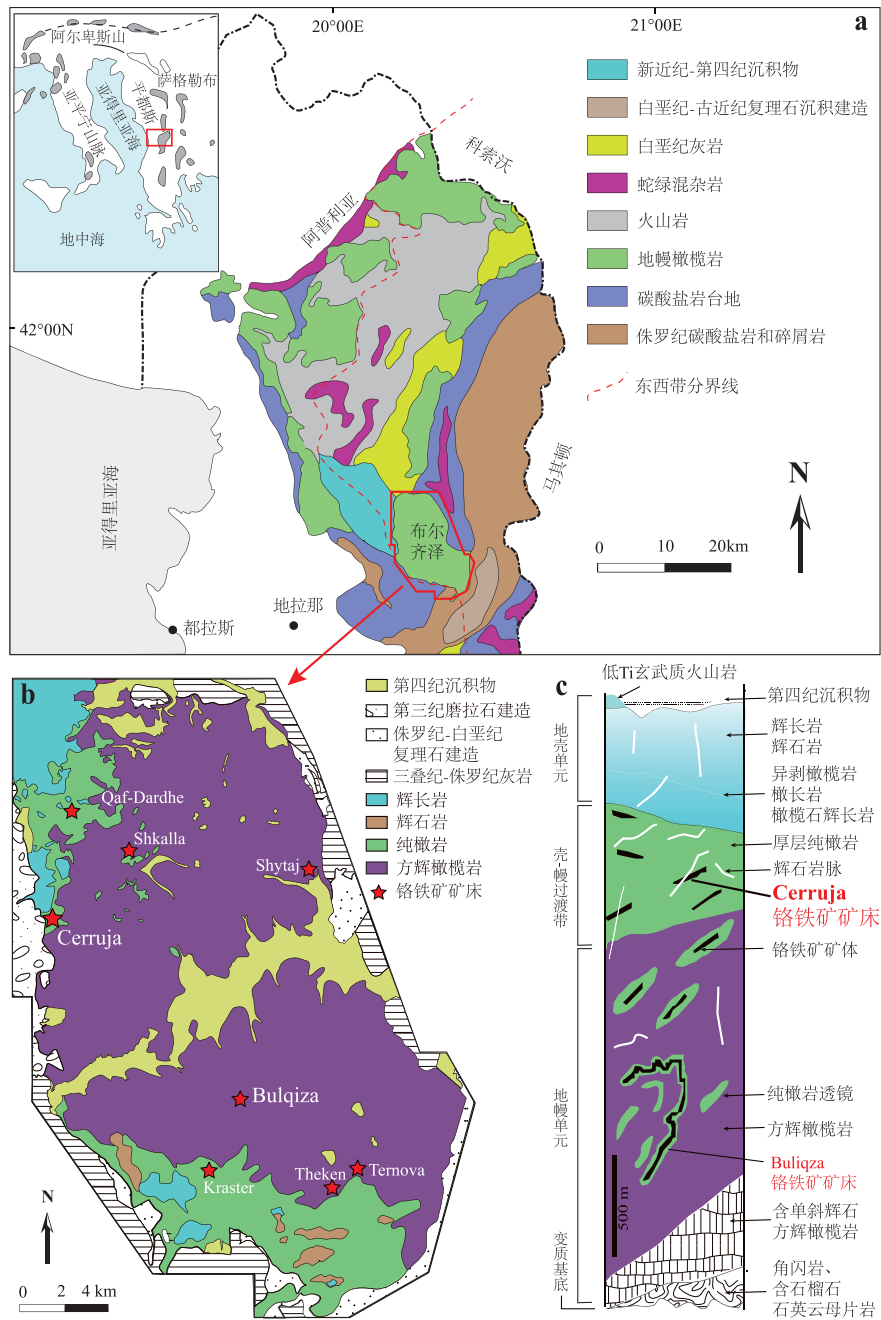


图1 阿尔巴尼亚米尔迪塔蛇绿岩及布尔齐泽岩体地质简图

a. 阿尔巴尼亚北部米尔迪塔蛇绿岩带地质简图,显示东西两带主要超镁铁质岩体的分布特点(修改自 Dilek et al., 2005); b. 布尔齐泽超镁铁质岩体地质简图; c. 布尔齐泽岩体地层柱状图,标注 Cerruja 和 Bulqiza 铬铁矿矿床所在的层位(b 和 c 修改自 Beqiraj et al., 2000)

Fig. 1 Geological sketch map of the Mirdita ophiolite and the Bulqiza massif in Albania

壳-幔过渡带中的豆荚状铬铁矿,如 Cerruja、Qaf-Dardhe 和 Kraster,单个矿床探明储量可达 800 万吨,为大-中型铬铁矿矿床(Meshi et al., 2005)。

2 矿床地质和岩石学特征

Cerruja 豆荚状铬铁矿矿床位于布尔齐泽岩体西侧(图 1b),赋存在壳-幔过渡带的厚层纯橄岩

中,矿体边部的纯橄岩围岩普遍发生蛇纹石化,且破碎程度较强(图 2a)。铬铁矿矿体多呈透镜状或豆荚状产出(图 2a-b),矿体和蛇纹石化纯橄岩围岩常被辉石岩网脉穿切(图 2a, c-d)。含辉石岩脉的铬铁矿矿体被后期断裂活动错断形成不规则团块状,其间夹杂强烈蛇纹石化的纯橄岩(图 2c)。铬铁矿矿体与蛇纹石化纯橄岩围岩的接触边界截然(图

2e)。矿石结构主要为致密块状(铬尖晶石体积百分数>95%)、浸染状(铬尖晶石体积百分数为20%~50%)(图2e-f,图3a-b)。辉石岩脉宽0.1~5cm不等(图2d),矿物组合主要为单斜辉石(Cpx-I, 80vol.%)、角闪石(15%)、斜长石(3%)和少量铬尖晶石、金红石、榍石和钛铁矿(图3c-g)。单斜辉石呈中—粗粒(0.5~3mm)、自形—半自形结构,不同颗粒发生强度不等的蚀变,有些仅边缘转变为角闪石和绿泥石,而另一些几乎完全转变为角闪石(图3e)。斜长石呈粗粒、自形结构,与单斜辉石镶嵌共生。斜长石沿边缘或裂隙被绿泥石和黝帘石

交代。铬尖晶石的粒度较小(0.01~0.1mm),边缘和裂隙中常见金红石、榍石和钛铁矿(图3f-g)。

根据与辉石岩脉的距离以及铬尖晶石的矿物学特征,将Cerruja铬铁矿矿石中的铬尖晶石分为3类:远离辉石岩脉的铬尖晶石(以下简称为Chr-I),辉石岩脉穿切铬铁矿、二者接触带中的铬尖晶石(Chr-II)和辉石岩脉中的铬尖晶石(Chr-III)。Chr-I呈自形—它形结构,粒度以中粗粒为主,内部几乎无包裹体,粒间矿物主要为橄榄石和蛇纹石(图3b)。Chr-II的结构和粒度特征与Chr-I一致,但Chr-II的粒间矿物主要为蛇纹石、角闪石和单斜辉石(用

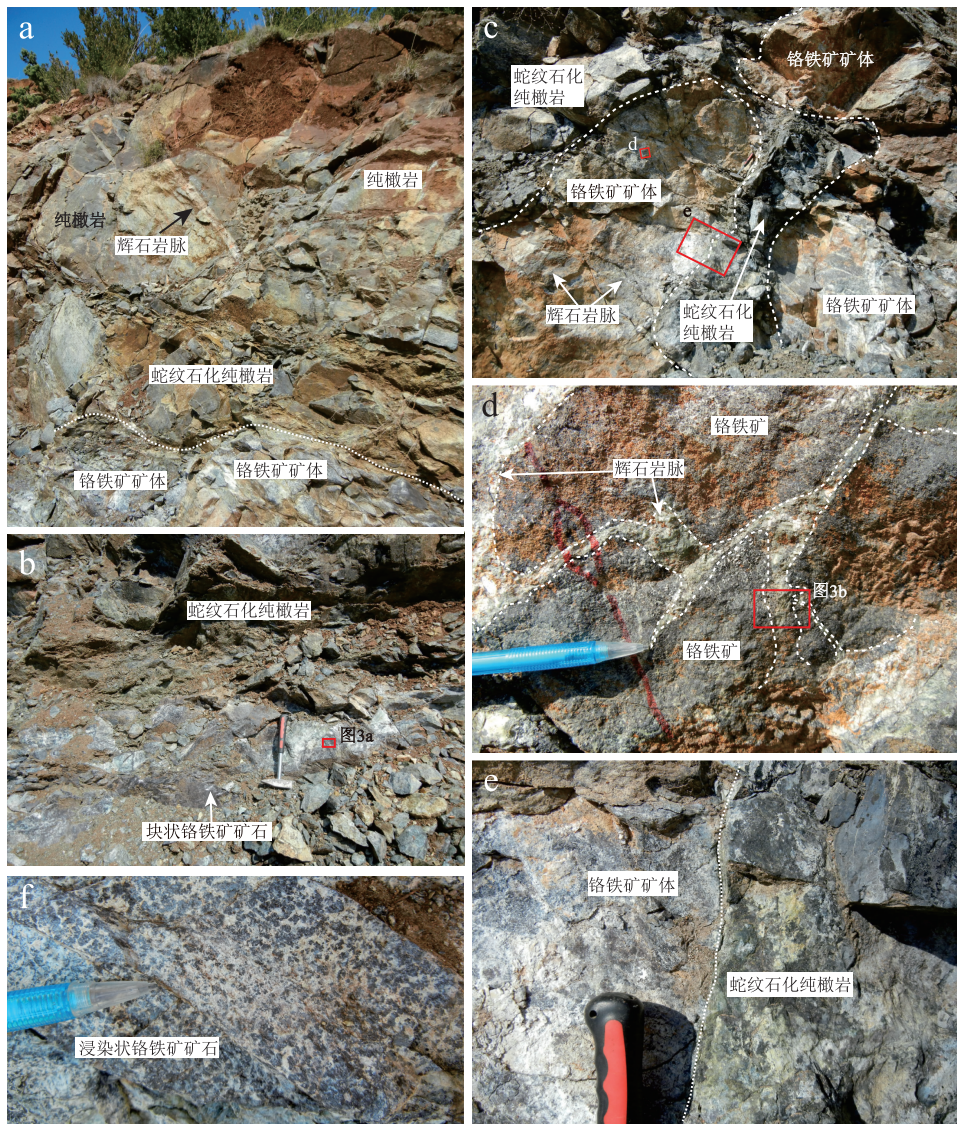


图2 布尔齐泽岩体中Cerruja豆荚状铬铁矿的野外照片

a. 豆荚状铬铁矿矿体与纯橄岩围岩被辉石岩脉穿切;b. 透镜状铬铁矿矿体及周围破碎、蛇纹石化纯橄岩围岩;c. 被辉石岩网脉穿切的铬铁矿矿体,其间夹杂蛇纹石化纯橄岩;d. 辉石岩网脉穿切铬铁矿矿体(图c局部放大);e. 铬铁矿矿体与蛇纹石化纯橄岩的接触边界(图c局部放大);f. 浸染状铬铁矿矿体

Fig. 2 Field occurrence of the Cerruja chromitites in the Bulqiza massif

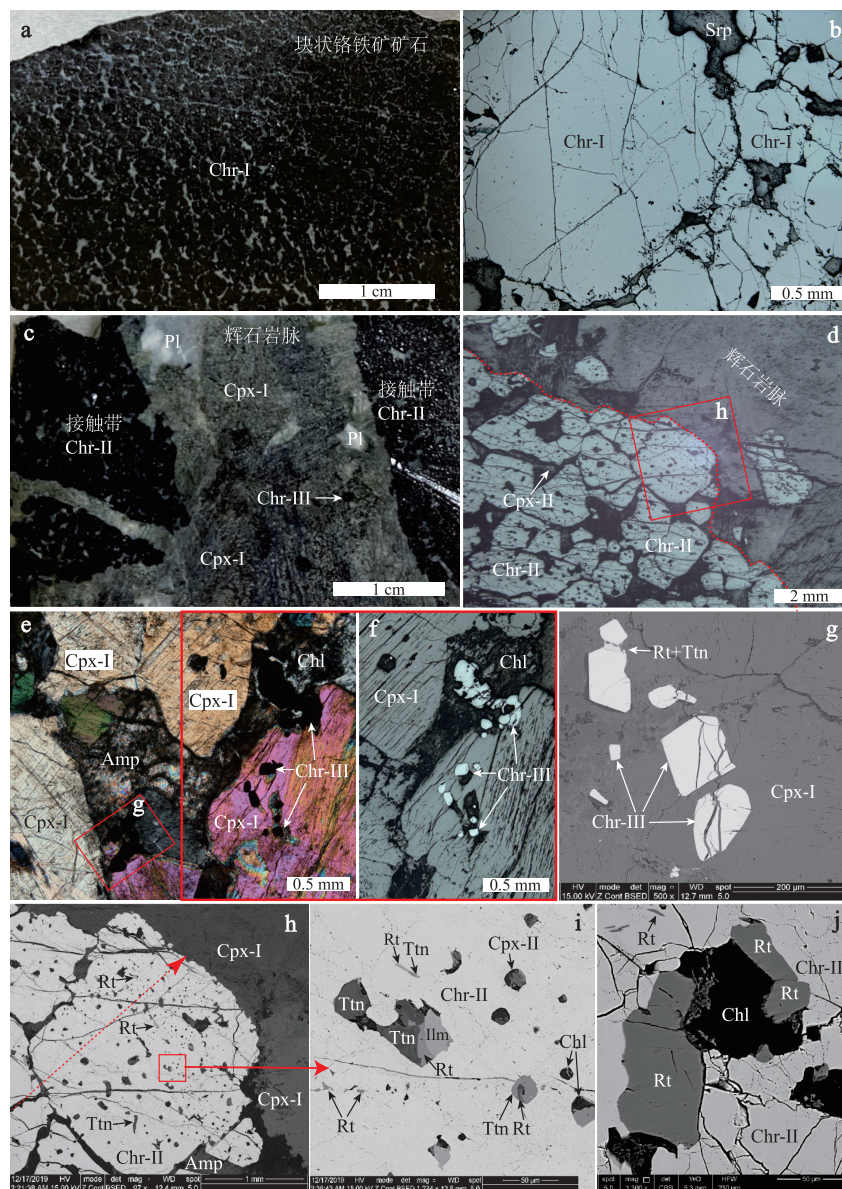


图3 Cerruja 铬铁矿矿石及辉石岩脉的显微照片

a. 远离辉石岩脉的块状铬铁矿手标本, 采样位置见图 2b; b. 块状铬铁矿矿石中的粗粒结构铬尖晶石 Chr-I, 基本不含包裹体, 反射光照片; c. 辉石岩脉穿切铬铁矿的手标本, 采样位置见图 2d; d. 辉石岩脉与铬铁矿矿石接触带(虚线勾画辉石岩脉壁)的铬尖晶石 Chr-II, 反射光照片; e-f. 辉石岩脉中的单斜辉石 Cpx-I 包裹铬尖晶石 Chr-III, Cpx-I 边部被角闪石替代, 图 e 为正交偏光照片, 图 f 为反射光照片; g. 辉石岩脉中呈自形结构或碎片的铬尖晶石 Chr-III, 粒间结晶金红石和榍石; h. 接触带的铬尖晶石 Chr-II, 虚线箭头方向显示越靠近辉石岩脉, Chr-II 的破碎程度越高, 粒间及包裹体矿物越多; i. Chr-II 裂隙及包裹体中结晶金红石、钛铁矿、榍石、单斜辉石、角闪石和绿泥石; j. Chr-II 裂隙中的金红石和绿泥石。图 g-j 为 BSE 图片。Chl—绿泥石, Rt—金红石, Ilm—钛铁矿, Ttn—榍石, Amp—角闪石, Cpx—单斜辉石, Chr—铬尖晶石, Srp—蛇纹石

Fig. 3 Microphotographs of chromite ores and pyroxenite dikes from the Cerruja chromitites

Cpx-II 表示, 以区别于辉石岩脉中的单斜辉石 Cpx-I), 且含较多绿泥石和角闪石包裹体(图 3d)。大量金红石、榍石和钛铁矿呈它形结构出现在 Chr-II 的裂隙或包裹体中(图 3h-j)。越靠近辉石岩脉, Chr-II 破碎程度越高, Chr-II 裂隙中或以包裹体形式存在的金红石、榍石、钛铁矿、单斜辉石、角闪石和绿泥石含量越多(图 3h)。辉石岩脉中的 Chr-III 粒度明

显小于 Chr-II 和 Chr-I, 呈自形晶颗粒或碎片, 几乎不含包裹体, 被单斜辉石 Cpx-II 包裹(图 3f-g)。

3 样品及分析测试方法

采集远离辉石岩脉的铬铁矿矿石(矿体周围 20 米范围内未见辉石岩脉, 采样位置见图 2b)、被辉石岩脉穿切的铬铁矿矿石(矿石手标本中含辉石岩

脉,采样位置见图 2c-d) 以及纯橄岩围岩作为研究对象,磨制探针片和激光片,在显微镜下开展详细的岩相学和矿物学研究,并选择代表性样品进行矿物化学成分和微量元素分析。其中,矿物电子探针成分分析在中国地质科学院地质研究所自然资源部深地动力学重点实验室和北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成,仪器型号为 JXA-8100,加速电压 15 kV,束斑直径 5 μm 。铬尖晶石和单斜辉石的原位微量元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。使用仪器为 Agilent 7700x 电感耦合等离子质谱仪,采用 ESI 的 NWR 213 nm 激光剥蚀系统,束斑直径为 64 μm 。载气使用高纯度氦气,辅助气体为氩气,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。每个采集周期包括大约 30 s 的空白信号和 50 s 的样品信号。以 USGS 参考玻璃(GSE-1G, SRM610, BCR-2G, BIR-1G 和 BHVO-2G) 为校正标准,采用多外标-内标法(分别选择电子探针分析获得的尖晶石 Fe 含量以及单斜辉石 SiO_2 含量作为内标,南美洲科马提岩样品 GOR-128 以及自然铬 QC-Cr 作为外标)对元素含量进行定量计算。质控标样主量元素测试误差小于 5%,微量元素测试误差小于 10%。数据处理软件为 ICPMSDataCal11.8,详细方法见 Liu et al., 2008。

4 测试结果

4.1 矿物化学

4.1.1 单斜辉石

辉石岩脉中的单斜辉石 Cpx-I 和接触带中的粒间单斜辉石 Cpx-II 的电子探针分析结果见表 1。Cpx-I 和 Cpx-II 的 En 端元组分分别为 40.6 ~ 43.6 和 47.7 ~ 48.5, 均为透辉石(图 4a)。但二者具有不同的矿物化学特征: Cpx-I 的 Mg# 值为 0.81 ~ 0.91, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 含量在 0.89% ~ 1.93% 之间变化, $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 为 0.35% ~ 0.58%, $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.13% ~ 0.27%; Cpx-II 的 Mg# 值(0.95 ~ 0.98) 和 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ (0.84% ~ 1.02%) 明显高于 Cpx-I, 但 $w(\text{TiO}_2)$ (0.03% ~ 0.09%) 比 Cpx-I 低(图 4b)。Cpx-II 中的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (1.60% ~ 1.93%) 与 Cpx-I 基本一致(表 1)。辉石岩脉中交代单斜辉石 Cpx-I 的角闪石成分主要为透闪石-镁质普通角闪石, 而 Chr-II 粒间及包裹的角闪石成分变化较大, 部分为透闪石成分, 部分为浅闪石-韭闪石成分(图 4c-d)。辉石岩

脉中角闪石的 $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.06% ~ 1.04%, 与 Chr-II 粒间及包裹体角闪石的 $w(\text{TiO}_2)$ (0.01% ~ 1.22%) 基本一致(表 2)。

4.1.2 斜长石

辉石岩脉中的斜长石 An 端元组分为 0.91 ~ 0.95, 其成分为钙长石(图 4e, 表 3)。 $w(\text{CaO})$ 为 19.3% ~ 20.3%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 35.3% ~ 36.2% 之间。在斜长石 An 值与单斜辉石 Cpx-I 的 Mg# 二元图解中, 斜长石落在岛弧辉长岩的范围中(图 4f)。

4.1.3 铬尖晶石

铬尖晶石的电子探针分析结果见表 4。纯橄岩围岩中铬尖晶石的 Cr# ($\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$) 为 0.52 ~ 0.54, Mg# 值 ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$) 为 0.49 ~ 0.53, Fe^{3+} 值为 0.06 ~ 0.13, $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.14% ~ 0.58%。远离辉石岩脉的铬尖晶石 Chr-I 的 Cr# 值为 0.56 ~ 0.58, Mg# 值为 0.63 ~ 0.67, Fe^{3+} 值 < 0.03, $w(\text{TiO}_2)$ < 0.13%。Chr-I 及纯橄岩围岩中的铬尖晶石的化学成分接近, 在 Al_2O_3 vs. Cr_2O_3 、Mg# vs. Cr#、 Cr_2O_3 vs. TiO_2 图解中, 均落在蛇绿岩豆荚状铬铁矿的范围中(图 5a-c)。辉石岩脉与铬铁矿矿石接触带中铬尖晶石 Chr-II 的 Cr# 值在 0.57 ~ 0.67 之间变化, Mg# 值变化范围为 0.16 ~ 0.48, Fe^{3+} 值为 0.05 ~ 0.17, $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.94% ~ 0.15%。与 Chr-I 相比, Chr-II 的 Cr#、 Fe^{3+} 和 $w(\text{TiO}_2)$ 升高, 而 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 Mg# 值降低(图 5a-d)。辉石岩脉中的铬尖晶石 Chr-III 的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (6.38% ~ 10.2%) 及 Mg# 值 (< 0.12) 最低(图 5a-b), 而 Cr# 和 Fe^{3+} 值(分别为 0.75 ~ 0.83 和 0.14 ~ 0.24) 均比 Chr-II 和 Chr-I 高。Chr-III 的 $w(\text{TiO}_2)$ 为 1.43% ~ 3.43%, 远高于 Chr-II 和 Chr-I 的 $w(\text{TiO}_2)$ (图 5c-d)。

4.2 矿物微量元素地球化学

4.2.1 单斜辉石

单斜辉石和铬尖晶石的微量元素数据分别列于表 5 和 6。辉石岩脉中的单斜辉石 Cpx-I 的 $w(\text{V})$ 为 308×10^{-6} ~ 432×10^{-6} 、 $w(\text{Sc})$ 为 133×10^{-6} ~ 213×10^{-6} 、 $w(\text{Ga})$ 为 2.69×10^{-6} ~ 3.61×10^{-6} 、 $w(\text{Ti})$ 为 1135×10^{-6} ~ 1661×10^{-6} 、 $w(\text{Zn})$ 为 17.9×10^{-6} ~ 26.8×10^{-6} 和 $w(\text{Co})$ 为 34.8×10^{-6} ~ 41.4×10^{-6} 、 $w(\text{Cr})$ 和 $w(\text{Ni})$ 分别为 2727×10^{-6} ~ 3306×10^{-6} 和 283×10^{-6} ~ 360×10^{-6} 。与 Cpx-I 相比, 接触带 Chr-II 粒间的单斜辉石 Cpx-II 的 $w(\text{V})$ (153×10^{-6} ~ 246×10^{-6})、 $w(\text{Sc})$ (72.4×10^{-6} ~ 92.9×10^{-6})、 $w(\text{Ga})$ (1.07×10^{-6} ~ 1.74×10^{-6})、 $w(\text{Ti})$ (365×10^{-6} ~ 480

表 1 布尔齐泽岩体 Cerruja 铬铁矿与辉石岩脉接触带及辉石岩脉中的单斜辉石的电子探针分析结果(%)
Table 1 Representative microprobe analysis results of clinopyroxene from pyroxenite dikes and their interaction zones with the Cerruja chromitites in the Bulqiza massif (%)

矿物类型	测试点	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total	Wo	En	Fs	Mg#
辉石岩脉 C _{px} -I	247a-45	53.29	0.21	1.29	0.44	6.02	0.19	15.12	23.16	0.56	0	0.05	100.33	47.36	43.03	9.61	0.86
	247a-49	51.90	0.23	1.09	0.43	7.49	0.20	14.80	23.18	0.61	0	0.03	99.95	46.72	41.50	11.78	0.89
	247a-52	52.29	0.15	0.94	0.44	5.83	0.17	15.50	23.62	0.42	0	0.03	99.40	47.48	43.37	9.15	0.91
	247a-53	52.01	0.16	1.13	0.43	7.69	0.19	14.39	23.30	0.56	0	0.01	99.87	47.23	40.60	12.17	0.86
	247a-54	51.95	0.20	1.13	0.42	7.71	0.20	14.63	23.37	0.58	0	0.06	100.25	46.98	40.92	12.10	0.88
	247a-55	52.33	0.14	0.89	0.36	7.30	0.20	14.77	23.83	0.55	0	0.05	100.40	47.58	41.04	11.37	0.89
	247d-81	52.27	0.13	1.70	0.35	6.23	0.17	15.10	23.60	0.24	0.02	0.06	99.87	47.70	42.47	9.83	0.87
	247d-82	53.83	0.16	1.05	0.42	5.74	0.19	15.35	24.01	0.26	0	0.05	101.06	48.16	42.85	8.99	0.85
	247d-86	53.35	0.26	1.59	0.48	5.96	0.18	15.37	23.96	0.20	0	0.07	101.42	47.92	42.78	9.30	0.85
	247d-88	53.68	0.14	1.22	0.47	5.89	0.10	15.34	23.81	0.21	0.02	0.06	100.94	47.86	42.90	9.24	0.84
	247d-98	52.74	0.14	1.93	0.50	6.38	0.20	14.81	23.19	0.19	0	0.05	100.13	47.54	42.25	10.21	0.81
	247d-99	52.42	0.24	1.51	0.48	6.08	0.15	15.17	23.46	0.20	0	0	99.71	47.57	42.81	9.62	0.85
	247d-102	53.45	0.27	1.09	0.58	5.69	0.23	15.55	23.89	0.26	0.01	0	101.02	47.81	43.30	8.89	0.86
	247d-103	53.77	0.23	1.16	0.47	5.78	0.17	15.35	23.67	0.28	0.01	0.07	100.96	47.78	43.12	9.11	0.84
接触带 C _{px} -II	247d-114	53.72	0.26	0.97	0.48	5.92	0.23	15.73	23.73	0.25	0	0.04	101.33	47.23	43.57	9.20	0.86
	247d-64	54.14	0.08	1.60	0.88	1.37	0.05	17.64	25.12	0.14	0	0.12	101.14	49.51	48.38	2.11	0.98
	247d-65	54.53	0.05	1.68	0.84	1.50	0.06	17.43	24.9	0.17	0	0.11	101.27	49.48	48.20	2.33	0.96
	247d-66	54.29	0.09	1.60	0.93	1.48	0.07	17.36	24.87	0.16	0.02	0.08	100.95	49.56	48.14	2.30	0.96
	247d-67	54.18	0.04	1.93	1.02	1.52	0.05	17.35	24.46	0.16	0	0.05	100.76	49.13	48.49	2.38	0.95
	247d-68	54.33	0.05	1.89	0.92	1.47	0.04	17.16	25.08	0.17	0.04	0.10	101.25	50.05	47.66	2.29	0.96
	247d-69	54.05	0.03	1.93	0.95	1.46	0.07	16.95	24.54	0.16	0	0	100.14	49.81	47.88	2.31	0.95

表 2 布尔齐泽岩体 Cerruja 铬铁矿与辉石岩脉接触带及辉石岩脉中的角闪石的电子探针分析结果(%)
Table 2 Representative microprobe analysis results of amphibolite from pyroxenite dikes and their interaction zones with the Cerruja chromitites in the Bulqiza massif (%)

矿物类型	测试点	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total	Mg#
Chr-II 粒间角闪石或 角闪石包裹体	247a-11	46.43	0.26	10.63	1.83	4.42	0.06	20.31	11.51	3.66	0.03	0.16	99.29	1.00
	247a-12	44.21	0.21	12.53	0.98	5.40	0.07	16.38	11.78	7.47	0.06	0.14	99.22	0.84
	247a-59	46.50	1.22	11.22	1.63	6.21	0.08	17.18	11.06	7.31	0.03	0.12	102.57	0.83
	247a-61	45.57	0.79	9.14	1.34	7.27	0.11	17.08	11.11	6.89	0.03	0.11	99.42	0.81
	247a-17	56.06	0.01	1.69	0.43	3.27	0.04	20.89	13.04	0.36	0.01	0.05	95.84	0.92
	247a-18	56.52	0.16	1.91	0.26	2.64	0.05	21.12	16.04	0.22	0.01	0.12	99.05	0.93
	247a-19	58.13	0.03	1.22	0.33	2.64	0.06	21.57	13.9	0.07	0	0.12	98.07	0.94
	247a-23	57.14	0.11	0.66	0.21	2.03	0.02	22.15	13.20	0.09	0	0.08	95.69	0.95
	247a-24	57.18	0.06	0.51	0.29	1.95	0.06	22.36	13.57	0.15	0	0.09	96.21	0.95
辉石岩脉中的角闪石	247a-51	55.64	0.09	1.25	0.47	5.51	0.02	19.74	13.39	0.20	0	0.06	96.36	0.86
	247a-57	56.71	0.09	1.50	0.30	2.24	0.04	21.83	13.38	0.23	0.03	0.06	96.41	0.95
	247d-83	57.14	0.15	1.10	0.52	8.25	0.10	17.74	13.3	0.13	0	0.08	98.51	0.79
	247d-84	55.83	0.19	1.53	0.49	7.23	0.14	19.64	13.21	0.18	0.01	0.01	98.46	0.86
	247d-85	51.61	0.47	3.65	0.44	7.63	0.11	15.66	17.86	0.70	0	0.05	98.18	0.79
	247d-121	57.08	0.12	1.34	0.56	2.82	0.07	22.47	13.45	0.14	0	0	98.05	0.96
	247d-122	57.10	0.09	1.42	0.54	2.50	0.08	22.44	13.71	0.15	0.02	0.07	98.12	0.94
	247d-87	50.19	0.90	5.45	1.01	8.39	0.15	17.55	12.15	0.67	0.13	0.12	96.71	0.91
	247d-100	50.90	0.48	4.55	0.63	8.22	0.18	18.88	12.58	0.45	0.09	0.07	97.03	0.96
	247d-101	48.51	1.04	5.86	1.16	8.13	0.14	18.29	12.54	0.49	0.12	0.09	96.37	0.98

表 3 布尔齐泽岩体壳 – 幔过渡带中穿切铬铁矿体的辉石岩脉中斜长石的电子探针分析结果 (%)

测试点	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total	An	Ab	Or	Mg#
247a-150	44.95	0.04	35.66	0.02	0.23	0	0	19.91	0.75	0.02	0	101.58	0.94	0.06	0	0.86
247a-151	45.28	0	35.33	0	0.31	0.02	0.02	19.32	1.01	0	0.01	101.3	0.91	0.09	0	0.89
247a-169	44.95	0.06	35.92	0.02	0.13	0	0.01	19.30	0.71	0.02	0.06	101.18	0.94	0.06	0	0.91
247a-170	44.57	0.01	35.90	0	0.18	0.03	0	19.83	0.73	0	0	101.25	0.94	0.06	0	0.86
247a-171	44.40	0	36.15	0	0.14	0	0	20.06	0.54	0	0	101.29	0.95	0.05	0	0.88
247a-172	44.76	0.04	36.15	0	0.15	0	0.01	19.66	0.62	0	0	101.39	0.95	0.05	0	0.89
247a-173	44.67	0.01	35.74	0.05	0.12	0.04	0	19.59	0.67	0.01	0	100.9	0.94	0.06	0	0.87
247a-174	44.92	0.04	35.66	0.03	0.19	0.02	0	19.55	0.63	0.01	0	101.05	0.94	0.06	0	0.82
247a-200	44.43	0	36.03	0	0.15	0.02	0.01	19.78	0.63	0.02	0	101.07	0.94	0.05	0	0.87
247a-205	44.77	0	36.20	0.04	0.16	0.02	0.03	20.33	0.62	0	0.01	102.18	0.95	0.05	0	0.87

表 4 布尔齐泽岩体 Cerruja 铬铁矿床中不同类型铬尖晶石的电子探针分析结果 (%)

类型	测试点	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total	Mg#	Cr#	Fe ³⁺ #
纯橄岩 Chr	229.1	0.01	0.47	24.03	38.98	23.80	0.33	10.63	0.02	0.04	0	0.06	98.36	0.50	0.52	0.06
	229.2	0	0.58	23.76	39.17	23.97	0.37	10.34	0.00	0.06	0	0.06	98.31	0.49	0.53	0.06
	229.6	0.01	0.47	22.09	36.67	29.39	0.35	10.40	0	0	0.02	0.08	99.48	0.49	0.53	0.13
	229.15	0.01	0.19	22.63	37.82	27.37	0.34	11.26	0.03	0.06	0	0.04	99.76	0.53	0.53	0.12
	229.19	0.01	0.14	22.12	38.11	27.61	0.35	11.14	0	0.03	0	0.08	99.57	0.52	0.54	0.12
	229.24	0	0.19	21.73	38.72	27.34	0.31	11.16	0	0.05	0.01	0.06	99.57	0.52	0.54	0.12
矿石 Chr-I	246-053	0.01	0.03	23.21	45.46	15.96	0.22	13.89	0	0	0.01	0.22	99.02	0.64	0.57	0.03
	246-054	0.02	0	23.27	45.67	16.01	0.27	13.92	0.03	0	0	0.11	99.30	0.64	0.57	0.03
	246-055	0.03	0.13	23.00	46.54	16.15	0.28	13.66	0	0.01	0.03	0.17	100.02	0.63	0.58	0.02
	246-062	0.06	0.06	23.87	46.00	14.90	0.31	14.66	0	0	0	0.21	100.07	0.67	0.56	0.02
	246-063	0.03	0.07	23.67	45.52	15.20	0.24	14.64	0	0	0	0.18	99.56	0.67	0.56	0.03
	246-070	0	0.07	23.86	45.97	14.65	0.24	14.64	0.03	0.01	0.02	0.19	99.68	0.67	0.56	0.02
	246-071	0.04	0.01	23.72	46.00	14.63	0.21	14.41	0.01	0	0	0.12	99.16	0.66	0.57	0.02

续表4

接触带 Chr-II	247a-8	0	0.16	16.26	42.02	34.03	0.38	7.79	0	0	0.01	0.14	100.79	0.38	0.63	0.15
	247a-9	0.02	0.17	15.35	41.67	35.31	0.38	7.79	0	0	0	0.16	100.84	0.38	0.65	0.17
	247a-15	0.01	0.21	19.29	42.43	29.38	0.34	8.15	0	0.07	0	0.15	100.02	0.40	0.60	0.10
	247a-16	0	0.16	18.60	43.11	29.18	0.37	7.80	0	0.01	0	0.12	99.35	0.38	0.61	0.09
	247d-137	0.02	0.28	19.45	46.12	23.89	0.47	9.63	0.03	0.01	0	0.15	100.05	0.46	0.61	0.05
	247d-138	0.03	0.15	20.61	44.32	23.20	0.38	9.95	0.04	0.01	0.03	0.13	98.85	0.48	0.59	0.05
	247d-139	0	0.20	19.56	46.72	23.21	0.30	9.41	0.03	0	0	0.16	99.59	0.45	0.62	0.04
	247d-140	0	0.15	21.45	43.14	24.80	0.29	9.95	0	0	0.02	0.14	99.94	0.47	0.57	0.06
	247d-141	0.05	0.15	20.71	44.87	23.62	0.35	9.75	0	0.05	0.02	0.22	99.79	0.47	0.59	0.05
	247d-213	0.04	0.94	14.40	41.16	37.11	0.54	3.95	0	0	0.01	0.18	98.33	0.20	0.66	0.13
	247d-214	0	0.91	13.99	42.06	35.69	0.47	5.15	0	0.03	0	0.19	98.49	0.26	0.67	0.14
	247d-215	0.05	0.97	15.01	41.40	38.61	0.41	3.17	0	0	0.02	0.17	99.81	0.16	0.65	0.12
辉石岩脉 Chr-III	247a-29	0.01	1.78	7.98	46.89	42.39	0.57	0.84	0.15	0.00	0.01	0.19	100.81	0.04	0.80	0.14
	247a-30	0	1.92	6.46	45.50	44.42	0.54	0.95	0.01	0.01	0	0.16	99.96	0.05	0.83	0.18
	247a-39	0.03	2.86	7.07	39.49	48.90	0.62	0.53	0.01	0	0	0.17	99.67	0.03	0.79	0.24
	247a-40	0	2.10	6.56	42.29	48.04	0.56	0.79	0.10	0	0	0.14	100.58	0.04	0.81	0.23
	247a-58	0	2.93	7.32	39.24	47.91	0.70	1.34	0	0	0	0.14	99.58	0.07	0.78	0.24
	247a-20	0	1.96	8.43	42.17	45.99	0.51	1.03	0	0.06	0	0.20	100.35	0.05	0.77	0.20
	247a-21	0	1.55	8.42	42.28	45.44	0.52	1.02	0	0	0.01	0.21	99.44	0.05	0.77	0.20
	247a-22	0	1.43	10.15	44.24	41.70	0.49	0.99	0	0.07	0	0.19	99.26	0.05	0.75	0.14
	247d-078	0	2.77	6.38	40.68	45.86	0.69	1.08	0.02	0	0	0.10	97.58	0.06	0.81	0.22
	247d-079	0	2.49	6.57	41.71	45.94	0.60	1.11	0	0	0	0.13	98.55	0.06	0.81	0.21
	247d-097	0.03	2.49	6.56	40.89	46.14	0.76	1.02	0.04	0.03	0	0.08	98.04	0.05	0.81	0.22
	247d-108	0.03	3.43	6.69	41.34	46.47	0.82	0.97	0.06	0	0	0.11	99.92	0.05	0.81	0.20
	247d-109	0.02	3.35	6.77	40.09	46.14	0.79	0.98	0.03	0.03	0.02	0.29	98.51	0.05	0.80	0.21
	247d-125	0.02	3.08	6.76	41.60	45.26	0.56	2.43	0.01	0.02	0	0.10	99.84	0.12	0.81	0.22
	247d-126	0	3.08	6.63	42.14	44.41	0.60	2.47	0.01	0	0	0.07	99.41	0.12	0.81	0.21

注: $Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+})$; $Cr\# = Cr/(Cr + Al)$; $Fe^{3+}\# = Fe^{3+}/(Cr + Al + Fe^{3+})$

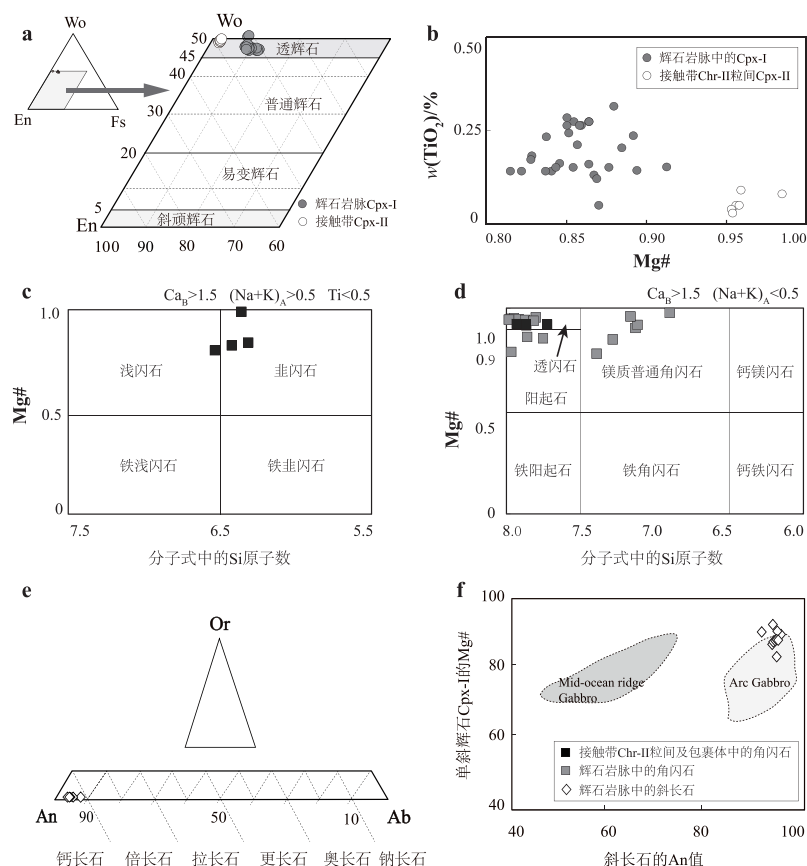


图4 Cerruja 铬铁矿矿石及辉石岩脉中单斜辉石、斜长石和角闪石的成分图解

a. 单斜辉石的 Wo-En-Fs 图解; b. 单斜辉石 Mg# vs. TiO_2 二元图解; c-d. 角闪石的成分分类图; e. 辉石岩中斜长石的 An-Ab-Or 图解; f. 斜长石 An 值与单斜辉石 Cpx-I 的 Mg# 的二元图解。图 f 底图参考自 Burns, 1985, 其中洋中脊辉长岩的背景数据来自 Prinz et al., 1976 和 Vanko and Batizo, 1982; 岛弧辉长岩的背景数据来自 Arculus and Wills, 1980、Meijer and Reagan, 1981 和 Burns, 1985

Fig. 4 Compositions of clinopyroxene, amphibole and plagioclase in pyroxenite dikes and the Cerruja chromitites

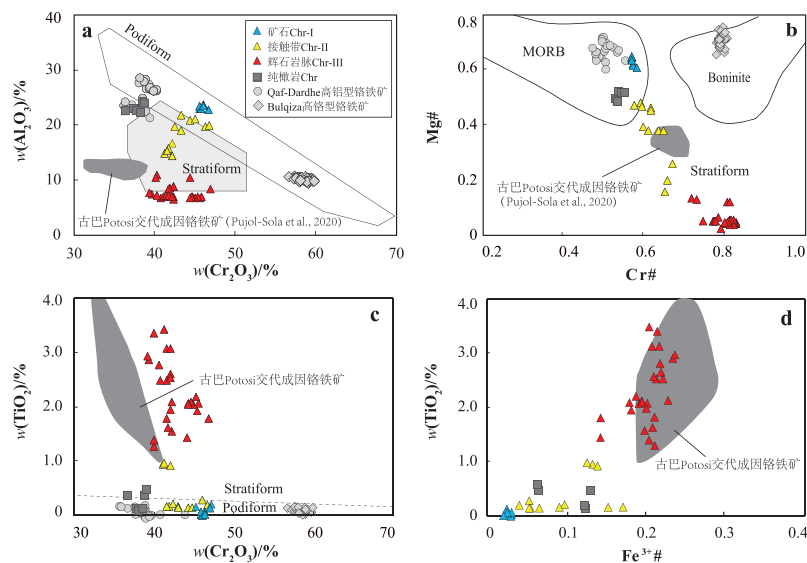


图5 Cerruja 铬铁矿中不同类型铬尖晶石的化学成分图解

a. 铬尖晶石 Al_2O_3 vs. Cr_2O_3 图解; b. Mg# vs. Cr# 图解; c. TiO_2 vs. Cr_2O_3 图解; d. TiO_2 vs. $\text{Fe}^{3+}\#$ 图解。Bulqiza 高铬型铬铁矿和 Qaf-Dardhe 高铝型铬铁矿的数据来源于 Qiu et al., 2018; 古巴 Potosi 交代成因铬铁矿的数据来源于 Pujol-Solà et al., 2020

Fig. 5 Compositions of spinels of different types in the Cerruja chromitites

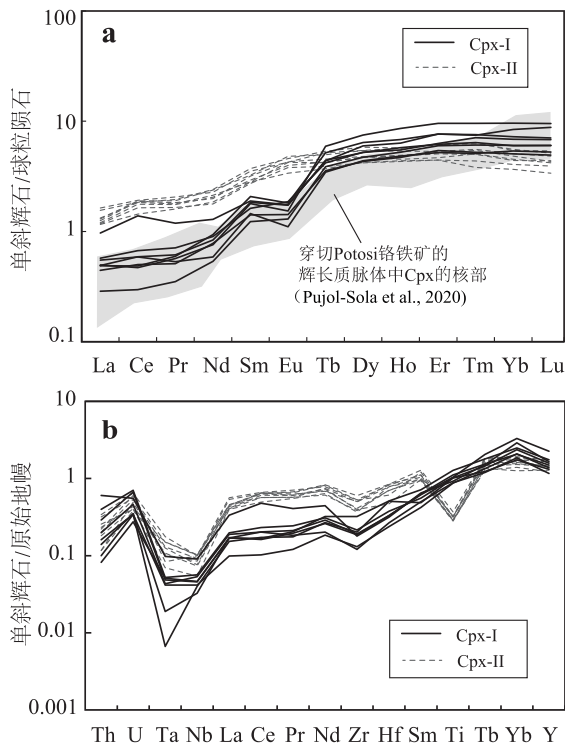


图6 Cerruja 铬铁矿矿石及辉石岩脉中单斜辉石的稀土配分模式(a)及微量元素蛛网图(b)(球粒陨石和原始地幔数据据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Normalized REE and trace element spider diagram patterns of clinopyroxene in the Cerruja chromitites and pyroxenite dikes (the chondrite and primitive mantle normalized values are from Sun and McDonough, 1989)

$\times 10^{-6}$), $w(\text{Zn})$ ($1.46 \times 10^{-6} \sim 3.46 \times 10^{-6}$) 和 $w(\text{Co})$ ($9.18 \times 10^{-6} \sim 14.1 \times 10^{-6}$) 明显降低, 但 $w(\text{Cr})$ ($3374 \times 10^{-6} \sim 4327 \times 10^{-6}$) 和 $w(\text{Ni})$ ($519 \times 10^{-6} \sim 573 \times 10^{-6}$) 升高(表5)。稀土元素球粒陨石标准化图解中, Cpx-I 相对亏损轻稀土、富集重稀土元素, 轻重稀土分异明显, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $0.05 \sim 0.11$ (图6a)。Cpx-I 显示 Eu 的弱负异常, 可能与斜长石结晶有关。Cpx-I 的稀土配分模式与古巴 Moa-Barocoa 蛇绿岩中穿切 Potosi 铬铁矿的辉长质脉体中 Cpx 的核部成分一致。Cpx-II 具有相对平坦的稀土配分模式, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $0.25 \sim 0.32$, 不显示 Eu 异常。与 Cpx-I 比较, Cpx-II 相对富集轻稀土, 但二者重稀土元素含量基本一致(图6a)。微量元素蛛网图中, Cpx-I 表现出明显的 Ta、Nb 亏损和较弱的 Zr 亏损(图6b)。Cpx-II 的 Ta、Nb 亏损程度比 Cpx-I 弱, 但 Ti 强烈亏损。

4.2.2 铬尖晶石

Cerruja 铬铁矿矿石中 Chr-I 的 $w(\text{Ti})$ 为 $358 \times$

$10^{-6} \sim 426 \times 10^{-6}$, $w(\text{V})$ 为 $1157 \times 10^{-6} \sim 1306 \times 10^{-6}$, $w(\text{Mn})$ 为 $1208 \times 10^{-6} \sim 1268 \times 10^{-6}$, $w(\text{Co})$ 为 $192 \times 10^{-6} \sim 208 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ni})$ 为 $1317 \times 10^{-6} \sim 1556 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn})$ 为 $465 \times 10^{-6} \sim 532 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ga})$ 为 $36.2 \times 10^{-6} \sim 41.1 \times 10^{-6}$, $w(\text{Sc})$ 为 $2.96 \times 10^{-6} \sim 4.57 \times 10^{-6}$ 。与 Chr-I 相比, Chr-II 的 $w(\text{Ti})$ 为 $6372 \times 10^{-6} \sim 8991 \times 10^{-6}$, $w(\text{V})$ 为 $5430 \times 10^{-6} \sim 8859 \times 10^{-6}$, $w(\text{Mn})$ 为 $1876 \times 10^{-6} \sim 3380 \times 10^{-6}$ 和 $w(\text{Sc})$ 为 $11.9 \times 10^{-6} \sim 16.8 \times 10^{-6}$ 明显升高(图7a-d), $w(\text{Co})$ 为 $185 \times 10^{-6} \sim 267 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn})$ 为 $680 \times 10^{-6} \sim 956 \times 10^{-6}$ 和 $w(\text{Ga})$ $36.9 \times 10^{-6} \sim 52.1 \times 10^{-6}$ 略升高(图7e-g), 但 $w(\text{Ni})$ $996 \times 10^{-6} \sim 1395 \times 10^{-6}$ 相等或略降低(图7h)。与辉石岩脉的距离越近(图7i), Chr-II 中的 Ti、V、Mn、Sc、Co、Zn、Ga 和 Ni 的含量越高。Chr-III 的微量元素含量较均一, 同一颗粒的核边甚至不同颗粒的微量元素含量的变化范围较小, 其中 $w(\text{Ti})$ 的变化范围为 $21980 \times 10^{-6} \sim 28936 \times 10^{-6}$, $w(\text{V})$ 为 $11214 \times 10^{-6} \sim 11613 \times 10^{-6}$, $w(\text{Mn})$ 为 $4538 \times 10^{-6} \sim 5029 \times 10^{-6}$, $w(\text{Co})$ 为 $277 \times 10^{-6} \sim 303 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ni})$ 为 $1364 \times 10^{-6} \sim 1489 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn})$ 为 $1229 \times 10^{-6} \sim 1363 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ga})$ 为 $74.6 \times 10^{-6} \sim 83.9 \times 10^{-6}$, $w(\text{Sc})$ 为 $16.0 \times 10^{-6} \sim 21.2 \times 10^{-6}$ (表6)。Chr-III 的以上微量元素的含量均明显高于 Chr-I 和 Chr-II (图7a-h)。

5 讨论

5.1 布尔齐泽壳-幔过渡带铬铁矿成因

Cerruja 豆荚状铬铁矿矿石中的铬尖晶石 Chr-I ($\text{Cr}\# = 0.56 \sim 0.58$) 及纯橄岩围岩中的铬尖晶石 ($\text{Cr}\# = 0.52 \sim 0.55$) 的主量元素和大部分微量元素含量与典型的蛇绿岩高铝型豆荚状铬铁矿相似, 但 TiO_2 含量明显低于典型的高铝型豆荚状铬铁矿(表4)。铬铁矿的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量常用来反应母熔体的成分(Kamenetsky et al., 2001; Rollinson, 2008; Page and Barnes, 2009)。根据 Rollinson (2008) 和 Rollinson and Adetunji (2015) 的计算公式:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-熔体} = 5.2181 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-尖晶石}) - 1.0505$$

$$\text{TiO}_2\text{-熔体} = 1.0963 \times \text{TiO}_2\text{-尖晶石}^{0.7863}$$

获得 Cerruja 高铝型铬铁矿的母熔体中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 $15.1\% \sim 15.3\%$, $w(\text{TiO}_2) < 0.44\%$, 其 Al_2O_3 的含量与典型的 MORB 熔体 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15\% \sim 16\%$) 类似, 但 TiO_2 ($w(\text{TiO}_2) = 1.20\% \sim 1.68\%$) 明显低于 MORB 熔体(Wilson, 1989; Gale et al., 2013)。Cerruja 高铝型铬铁矿的以上特征与 Qaf-Dardhe 高铝

表 5 布尔齐泽岩体 Cerruja 铬铁矿与辉石岩脉接触带及辉石岩脉中单斜辉石的原位 LA-ICP-MS 微量元素测试结果 (10⁻⁶)
Table 5 Representative compositions of trace elements in clinopyroxene from pyroxenite dikes and their interaction zone with the Cerruja chromites by LA-ICP-MS (10⁻⁶)

矿物	辉石岩脉中的单斜辉石 Cpx-I										接触带铬尖晶石 Chr-II 粒间单斜辉石 Cpx-II							
	213	148	150	148	162	159	133	151	80.65	75.09	80.91	72.41	75.60	92.88	78.93	86.09	80.20	
Sc																		
Ti	1352	1448	1322	1329	1135	1661	1199	1146	409	372	415	365	381	480	418	424	372	
V	311	432	397	360	308	361	357	325	246	237	214	176	232	223	230	197	153	
Cr	2888	2769	2727	2953	3048	2916	3134	3306	4039	3788	3573	3421	3817	3838	4327	3691	3374	
Co	36.47	37.60	38.13	37.14	37.01	34.79	40.65	41.41	14.12	14.02	11.52	11.19	13.57	11.03	12.33	9.98	9.18	
Ni	352	289	283	284	339	306	360	352	559	571	573	519	552	533	538	541	532	
Zn	26.77	19.27	20.60	19.44	19.01	17.93	20.48	21.26	3.46	2.28	1.71	1.79	2.35	1.87	3.29	1.67	1.46	
Ga	3.12	3.11	2.69	3.31	2.95	3.39	3.61	3.21	1.51	1.50	1.22	1.13	1.59	1.37	1.74	1.33	1.07	
Y	10.31	6.81	6.01	7.18	6.26	7.95	7.52	5.29	7.47	6.57	6.56	5.84	6.49	7.89	7.45	6.54	5.56	
Zr	2.09	2.14	2.26	2.41	1.46	3.59	2.01	1.35	5.92	4.45	5.64	4.30	4.60	6.71	5.85	5.56	4.10	
Nb	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.06	0.04	0.07	0.07	0.06	0.05	0.07	0.07	0.07	0.05	0.04	
La	0.12	0.12	0.11	0.14	0.07	0.12	0.23	0.13	0.31	0.31	0.30	0.28	0.28	0.37	0.39	0.31	0.27	
Ce	0.29	0.36	0.31	0.41	0.18	0.30	0.85	0.36	1.16	1.12	1.15	1.00	1.08	1.13	1.17	1.00	0.88	
Pr	0.05	0.06	0.05	0.07	0.03	0.06	0.11	0.05	0.18	0.17	0.17	0.16	0.17	0.19	0.19	0.16	0.15	
Nd	0.35	0.39	0.36	0.42	0.25	0.44	0.60	0.27	1.11	0.99	0.93	0.83	0.95	1.12	1.06	1.01	0.86	
Sm	0.27	0.28	0.22	0.25	0.19	0.32	0.29	0.22	0.50	0.43	0.49	0.42	0.45	0.57	0.54	0.46	0.43	
Eu	0.09	0.10	0.08	0.11	0.08	0.11	0.10	0.06	0.28	0.25	0.25	0.22	0.23	0.27	0.25	0.22	0.20	
Gd	0.51	0.42	0.38	0.44	0.37	0.54	0.49	0.32	0.55	0.49	0.50	0.43	0.50	0.62	0.62	0.55	0.52	
Tb	0.22	0.17	0.13	0.16	0.14	0.19	0.16	0.13	0.19	0.16	0.17	0.15	0.16	0.20	0.19	0.17	0.14	
Dy	1.90	1.32	1.10	1.33	1.20	1.63	1.52	1.11	1.37	1.20	1.22	1.06	1.20	1.48	1.38	1.27	1.07	
Ho	0.49	0.33	0.27	0.31	0.30	0.39	0.36	0.27	0.30	0.27	0.26	0.24	0.28	0.32	0.32	0.28	0.25	
Er	1.58	1.02	0.90	1.04	0.99	1.26	1.27	0.86	0.88	0.84	0.77	0.74	0.85	1.01	1.01	0.86	0.73	
Tm	0.24	0.16	0.13	0.18	0.15	0.19	0.19	0.13	0.14	0.13	0.13	0.10	0.14	0.16	0.16	0.13	0.11	
Yb	1.63	1.02	0.86	1.17	1.03	1.23	1.43	0.91	0.86	0.75	0.77	0.62	0.82	0.94	0.92	0.80	0.69	
Lu	0.24	0.15	0.13	0.17	0.15	0.18	0.22	0.13	0.12	0.11	0.11	0.09	0.11	0.13	0.14	0.11	0.10	
Hf	0.10	0.10	0.16	0.12	0.07	0.16	0.10	0.08	0.26	0.15	0.26	0.22	0.22	0.26	0.19	0.24	0.24	
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	
Th	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	
U	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
(La/Yb) _N	0.05	0.08	0.09	0.08	0.05	0.07	0.11	0.10	0.26	0.30	0.28	0.32	0.25	0.28	0.30	0.28	0.29	

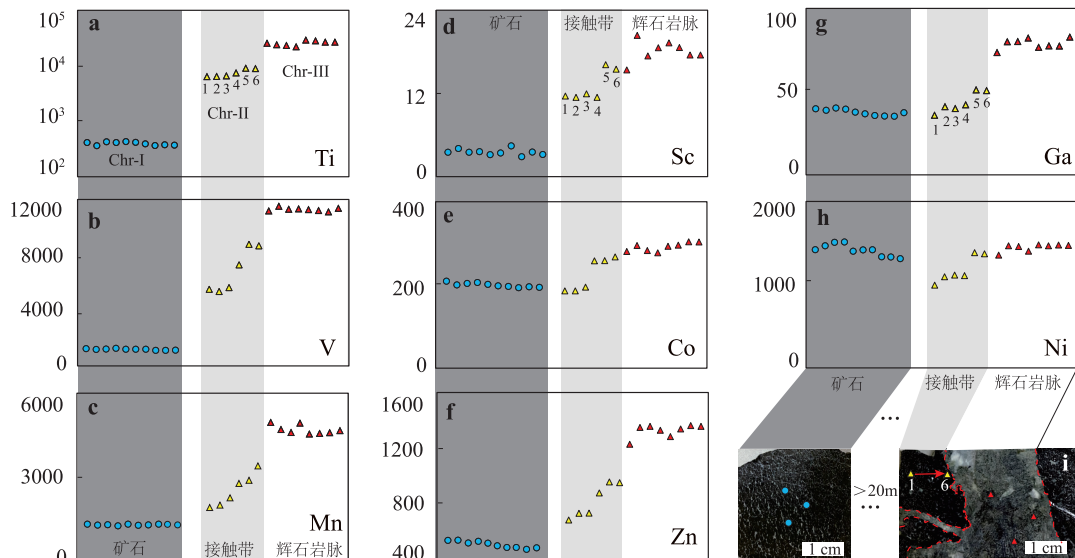


图7 Cerruja 铬铁矿中不同类型铬尖晶石的微量元素变化与辉石岩脉距离的关系剖面图 (Chr-I 和 Chr-III 为随机测点, 而接触带 Chr-II 的测试点 1-6 是逐渐靠近辉石岩脉近于等距离的取点)

Fig. 7 Concentration variations of trace elements in spinels of different types in the Cerruja chromitites

型铬铁矿 (同为布尔齐泽岩体壳-幔过渡带中的铬铁矿矿床, 母熔体 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 14.9\% \sim 15.9\%$, $w(\text{TiO}_2) = 0.07\% \sim 0.61\%$, Qiu et al., 2018) 的特征一致, 后者被认为是洋内初始俯冲阶段, 软流圈物质上涌生成的 MORB-like 弧前玄武质熔体随着俯冲的进行逐渐向玻安质熔体转变, 期间产生的过渡型熔体与上地幔顶部的地幔橄榄岩反应的产物 (Qiu et al., 2018)。辉石岩脉中的铬尖晶石 Chr-III 多具有良好的自形程度, 且几乎无包裹体的特征, 明显不同于 Chr-I 和 Chr-II, 结合 Chr-III 常被单斜辉石 Cpx-I 包裹的现象, 指示 Chr-III 可能是辉石岩脉熔体冷却过程中新结晶的矿物相。Chr-III ($\text{Cr}\# = 0.72 \sim 0.83$) 对应母熔体的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 $8.48\% \sim 11.3\%$, 略低于典型的蛇绿岩高铬型铬铁矿的玻安质母熔体 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10.6\% \sim 14.4\%$); 然而, Chr-III 母熔体的 $w(\text{TiO}_2)$ ($1.33\% \sim 2.89\%$) 远高于蛇绿岩高铬型铬铁矿的玻安质母熔体 ($w(\text{TiO}_2) = 0.10\% \sim 0.52\%$), 也高于 Bulqiza 高铬型铬铁矿的母熔体成分 ($w(\text{TiO}_2) = 0.14\% \sim 0.31\%$) (Hicky and Frey, 1982; Qiu et al., 2018; Pearce and Reagan, 2019)。尽管 Al_2O_3 vs. Cr_2O_3 、 $\text{Mg}\#$ vs. $\text{Cr}\#$ 、 TiO_2 vs. Cr_2O_3 二元图解显示 Chr-III 和大部分 Chr-II 具有层状铬铁矿的化学成分特点 (图 5a-c), 然而 Ga、V、Zn、Co 和 Mn 等微量元素特征却与层状铬铁矿具有显著的差异, 甚至也不同于典型的蛇绿岩豆荚状铬铁矿 (图 8-9)。古巴 Moa-Baracoa 蛇绿岩中位于壳

- 幔过渡带的 Potosi 铬铁矿矿床也报道了类似的现象, 普遍认为是后期熔体和铬铁矿交代反应的结果 (Pujol-Solà et al., 2020)。

5.2 熔体-铬铁矿交代反应

壳-幔过渡带中残余橄榄岩与渗透熔体反应形成纯橄岩及相关铬铁矿 (Proenza et al., 1999; Marchesi et al., 2006)。残余熔体交代铬铁矿将导致早期结晶铬铁矿的化学成分发生改变, 并造成熔体中的不相容元素选择性富集, 从而结晶新的矿物相 (Basch et al., 2019; Pujol-Solà et al., 2020)。Cerruja 铬铁矿中 Chr-II 与 Chr-I 相比, $\text{Mg}\#$ 值降低, $\text{Cr}\#$ 和 $\text{Fe}^{3+}\#$ 值升高 (图 5b 和 d)。越靠近辉石岩脉, 铬尖晶石的 Ti、V、Mn、Sc、Co、Zn、Ga 和 Ni 的含量越高 (图 7)。铬尖晶石 Chr-II 的上述成分变化特征反映其可能受到辉石岩脉熔体的交代改造。Chr-II 比 Chr-I 破碎程度更高, Chr-II 裂隙及包裹体中出现大量金红石、榍石、钛铁矿、单斜辉石和角闪石 (图 3h-j), 均为辉石岩脉熔体-铬铁矿交代反应的产物。Chr-II 粒间单斜辉石 Cpx-II 相比辉石岩脉中 Cpx-I 的 V、Sc、Ga、Ti、Zn 和 Co 含量降低 (表 5), 而铬尖晶石 Chr-II 却比 Chr-I 具有更高的 V、Sc、Ga、Ti、Zn 和 Co 含量 (图 8), 说明在熔体-铬铁矿交代反应过程中, 熔体和铬尖晶石中的上述元素发生了重新分配。另外, Cpx-II 比 Cpx-I 略富集 Ni, 而 Chr-II 比 Chr-I 略亏损 Ni (图 7h), 可能指示交代反应过程中, 部分 Ni 元素从 Chr-II 中释放出来形成富 Ni 熔体并

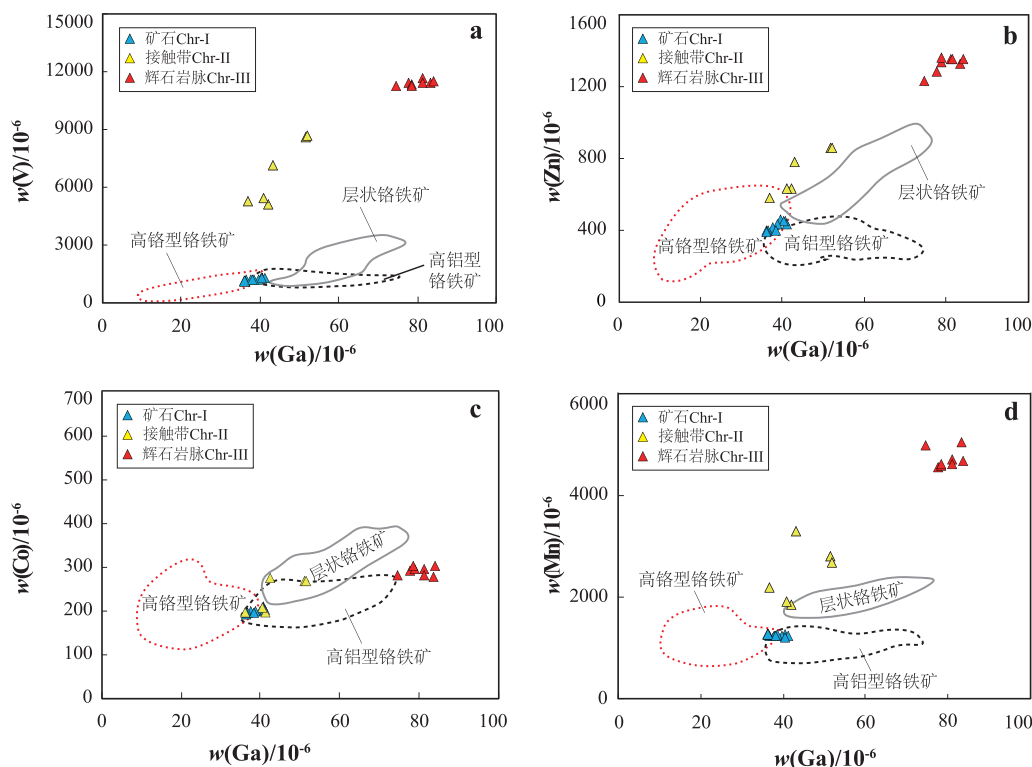


图8 Cerruja 铬铁矿矿床中不同类型铬尖晶石 Ga vs. V(a), Zn(b), Co(c) 和 Mn (d) 二元图解(高铬型铬铁矿、高铝型铬铁矿以及层状铬铁矿的数据范围引自 Farré-de-Pablo et al., 2020)

Fig. 8 Variations in terms of Ga vs. V (a), Zn (b), Co (c) and Mn (d) of spinels of different types in the Cerruja chromitites (Data fields of high-Al, high-Cr and stratiform chromitites are from Farré-de-Pablo et al., 2020)

最终结晶富 Ni 的 Cpx-II。Chr-III 与 Chr-II 和 Chr-I 相比,具有最高的 Ti、V、Mn、Sc、Co、Zn 和 Ga 含量,指示辉石岩脉熔体富集以上微量元素。研究表明,钛铁矿常出现在强烈分异的富集 Fe-Ti 熔体的液相线上 (Clague et al., 1981; Juster et al., 1989; Morishita et al., 2004)。Lorand and Gregoire (2010) 认为演化的富 Fe-Ti 熔体与铬铁矿反应可导致交代铬铁矿的 Mg#降低,熔体中 Mg 含量升高。Chr-III 和 Chr-II 比 Chr-I 具有明显低的 Mg#值、Chr-II 粒间高 Mg#单斜辉石 Cpx-II 以及辉石岩脉和接触带中金红石、榍石和钛铁矿的出现,说明交代熔体为演化的富集 Fe-Ti 元素的熔体。

古巴 Moa-Baracoa 蛇绿岩壳-幔过渡带的 Potosi 高铝型铬铁矿被辉长质侵入体穿切并交代,导致交代铬铁矿富集 Ti 和 Fe^{3+} ,并结晶钛铁矿和锆石等富含 HFSE 的矿物相 (Pujol-Solà et al., 2020)。研究表明, Moe-Baracoa 蛇绿岩壳-幔过渡带中富 Fe-Ti 的交代熔体来自俯冲带背景下弧后盆地产生的 MORB-like 熔体在熔体粥中由于堆晶间隙分离结晶形成富 Fe 和 Ti 等元素的残余熔体;该熔体不断

从正在凝固的晶体粥中分离圈闭,与周围铬铁矿发生反应,形成富 Ti 和 Fe^{3+} 的铬铁矿,并结晶钛铁矿等 (Pujol-Solà et al., 2020)。此过程更可能发生在固相线条件下的近封闭体系,如呈脉状侵入的、正在凝固的熔体粥,在这种环境下,熔体可以停滞、缓慢冷却和分异,从而有充分的时间与周围铬铁矿发生反应。布尔齐泽 Cerruja 铬铁矿矿床中 Chr-II 和 Chr-III 的主量元素和 V、Ti、Ni、Zn、Co、Mo 等微量元素与古巴 Moa-Baracoa 壳-幔过渡带中被 Fe-Ti 熔体交代的 Potosi 铬铁矿具有相似的特点 (图 5,9)。辉石岩脉中的单斜辉石 Cpx-I 与穿切 Potosi 铬铁矿的辉长质脉体中的单斜辉石核部具有相似的稀土元素配分模式 (图 6a)。以上现象均指示 Cerruja 高铝型铬铁矿与古巴 Potosi 高铝型铬铁矿可能经历了相似的熔体交代过程。

5.3 布尔齐泽壳-幔过渡带铬铁矿的形成过程

普遍认为布尔齐泽岩体及其中的铬铁矿经历了 MOR 向 SSZ 的叠加演化 (Dilek et al., 2008; Xiong et al., 2015)。其中,方辉橄榄岩-纯橄岩-高铬型铬铁矿的产生与俯冲带上部地幔楔部分熔融

表 6 布尔齐泽岩体 Cerruja 铬铁矿床中不同类型铬尖晶石的原位 LA-ICP-MS 微量元素测试结果 (10^{-6})Table 6 Representative compositions of trace elements in spinels of different types from the Cerruja chromitites in the Bulqiza massif by LA-ICP-MS (10^{-6})

类型	测试点	Sc	Ti	V	Mn	Co	Ni	Zn	Ga
矿石 Chr-I	246-1	3.61	410	1285	1266	208	1428	530	40.64
	246-2	4.17	358	1226	1231	199	1475	532	39.74
	246-3	3.63	424	1256	1246	202	1535	512	41.10
	246-4	3.71	411	1306	1209	205	1557	524	40.44
	246-8	3.25	426	1238	1266	200	1410	510	38.61
	246-9	3.52	412	1241	1229	197	1427	491	37.65
	246-11	4.57	387	1236	1241	195	1445	479	36.62
	246-12	2.96	361	1157	1269	192	1341	478	36.24
	246-13	3.64	372	1162	1260	195	1339	465	36.16
	246-14	3.28	368	1180	1242	193	1317	477	38.30
接触带 Chr-II	247d-1	12.11	6372	5599	1876	185	996	680	36.87
	247d-2	11.91	6394	5430	1963	185	1098	728	42.06
	247d-3	12.43	6549	5718	2226	194	1120	729	40.91
	247d-4	11.90	7423	7370	2747	258	1113	876	43.16
	247d-5	16.81	8991	8859	2860	258	1395	956	52.14
	247d-6	16.13	8879	8755	3380	267	1379	951	51.66
辉石岩脉 Chr-III	247d-8	16.03	25532	11277	4955	280	1364	1229	74.59
	247d-9	21.23	23994	11613	4697	295	1478	1351	81.04
	247d-11	18.14	23155	11400	4590	282	1469	1359	81.20
	247d-12	19.36	21980	11427	5029	277	1411	1330	83.35
	247d-14	20.11	28936	11375	4538	293	1489	1284	77.73
	247a-1	19.39	28102	11302	4557	296	1480	1340	78.60
	247a-3	18.27	26726	11214	4586	303	1487	1363	78.52
	247a-4	18.27	26574	11469	4661	303	1483	1359	83.90
N-MORB		5.30	1343	744	881	165	1766	465	52.50

注: N-MORB 数据引自 Page and Barnes, 2009.

形成的玻安质熔体相关, 而含中等 Cr# 值铬尖晶石的纯橄岩是 MORB-like 熔体向玻安质熔体转变过程中产生的过渡型熔体反应的产物 (Morishita et al., 2011)。伊豆 - 小笠原 - 马里亚纳 (IBM) 洋内弧的研究表明过渡型熔体的化学属性介于弧前玄武质熔体和玻安质熔体之间 (Reagan et al., 2010)。布尔齐泽壳 - 幔过渡带高铝型铬铁矿的母熔体性质与过渡型熔体类似, 结合目前对米尔迪塔蛇绿岩构造环境和演化过程的认识 (Dilek et al., 2008; Morishita et al., 2011), 认为可能是 Mirdita-Pindos 洋盆在侏罗纪 (~165 Ma) 发生洋内初始俯冲, 导致软流圈物质上涌生成 MORB-like 弧前玄武质熔体, 随着俯冲持续进行, 产生的熔体由 MORB-like 弧前玄武质熔体逐渐向玻安质熔体转变, 在此期间形成的

化学属性介于弧前玄武质熔体和玻安质熔体之间的过渡型熔体与上地幔顶部的地幔橄榄岩反应生成了高铝型铬铁矿 (Chr-I, 例如 Cerruja、Qaf-Dardhe 高铝型铬铁矿矿床)。部分 MORB-like 弧前玄武质熔体在熔体中堆晶间隙分离结晶形成富 Fe 和 Ti 等元素的残余熔体, 并渗透进入高铝型铬铁矿及围岩。残余熔体在不断冷却凝固过程中交代周围铬铁矿 (形成 Chr-II), 并结晶金红石、钛铁矿和榍石等矿物相; 同时, 由于大量单斜辉石和斜长石结晶, 导致熔体贫 Mg 和 Al, 进而在形成辉石岩脉的同时结晶高 Cr# 低 Mg 的铬铁矿 (Chr-III)。因此, 布尔齐泽壳 - 幔过渡带铬铁矿是蛇绿岩多阶段演化叠加的产物, 其复杂的成分变化和矿物组合, 可能是不同构造背景、不同熔体性质和不同成因机制共同作用

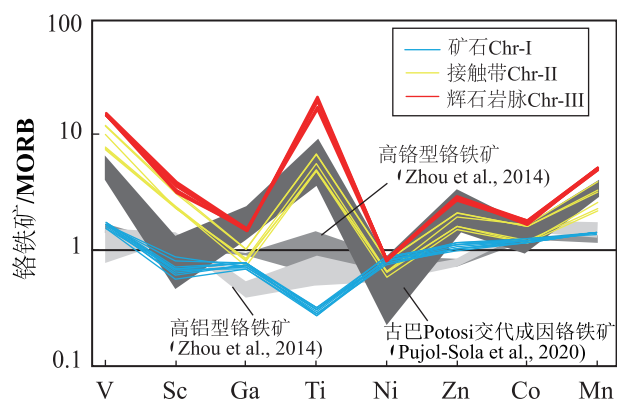


图9 Cerruja 铬铁矿矿床中不同类型铬尖晶石的微量元素蛛网图(高铝和高铬型铬铁矿的数据引自 Zhou et al., 2014, 古巴 potosi 交代成因铬铁矿的数据引自 Pujol-Solà et al., 2020)

Fig. 9 MORB-normalized trace element patterns of spinels of different types from the Cerruja chromitites (Data sources of high-Al and high-Cr chromite are from Zhou et al., 2014. Data of the Potosi chromitites of Cuba are from Pujol-Solà et al., 2020)

的结果。

6 结论

阿尔巴尼亚米尔迪塔蛇绿岩布尔齐泽岩体壳-幔过渡带中 Cerruja 高铝型豆荚状铬铁矿是洋内俯冲环境下过渡型熔体与地幔橄榄岩反应的产物。俯冲带背景下, MORB-like 弧前玄武质熔体在熔体粥中堆晶间隙分离结晶并往富 Fe-Ti 的方向演化, 以网脉状渗透并改造高铝型铬铁矿, 形成富 Fe-Ti 的高铬型铬铁矿, 并结晶金红石、钛铁矿和榍石等富 Ti 矿物相。布尔齐泽壳-幔过渡带铬铁矿复杂的成分变化和矿物组合可能记录了米尔迪塔蛇绿岩经历多阶段构造演化叠加的作用过程。

致谢:野外工作得到阿尔巴尼亚地拉那理工大学 Milushi Ibrahim 教授的大力支持;中国地质科学院自然资源部深地动力学重点实验室毛小红博士和北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室李小型博士协助完成矿物电子探针分析;矿物原位微量测试和原始数据处理得到杨胜标和李观龙博士研究生的协助;三位评审专家和本刊编辑提出了宝贵的修改意见和建议,在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献 (References):

- Arai S and Miura M, 2016. Formation and modification of chromitites in the mantle[J]. *Lithos*, 264: 277–295.
- Arai S and Yurimoto H, 1994. Podiform chromitites of the Tari – Misaka ultramafic complex, southwestern Japan, as mantle – melt interaction products[J]. *Economic Geology*, 89: 1279–1288.
- Arculus R J and Wills K J A, 1980. The petrology of plutonic blocks and inclusions from the Lesser Antilles island arc [J]. *Journal of Petrology*, 21: 743–749.
- Barnes S J and Roeder P L, 2001. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks[J]. *Journal of Petrology*, 42 (12): 2279–2302.
- Basch V, Rampone E, Borghini G, et al., 2019. Origin of pyroxenites in the oceanic mantle and their implications on the reactive percolation of depleted melts [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 174 (12): 1–25.
- Beccaluva L, Coltorti M, Ferrini V, et al., 1998. Petrological modeling of Albanian Ophiolites with particular regard to the Bulqiza chromite ore deposits[J]. *Periodico di Mineralogia*, 67 (1-3): 7–23.
- Beqiraj A, Masi U, Viola M, 2000. Geochemical characterization of podiform chromite ores from the ultramafic massif of Bulqiza (Eastern Ophiolitic Belt, Albania) and hints for exploration[J]. *Exploration and Mining Geology*, 9 (2): 149–156.
- Bodinier J L and Godard M, 2003. Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites[M]. In: Carlson R (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, 2: Mantle and Core. Elsevier, Amsterdam, 103–170.
- Borisova A Y, Ceuleneer G, Kamenetsky V S, 2012. A new view on the petrogenesis of the Oman ophiolite chromitites from microanalyses of chromite-hosted inclusions [J]. *Journal of Petrology*, 53 (12): 2411–2440.
- Bortolotti V, Kodra A, Marroni M, et al., 1996. Geology and petrology of ophiolitic sequences in Mirdita region (Northern Albania) [J]. *Ophiolite*, 21 (1): 3–20.
- Burns L E, 1985. The border ranges ultramafic and mafic complex, south-central Alaska: cumulate fractionates of island-arc volcanics [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22: 1020–1038.
- Cina A, 2010. Mineralogy of chromitites, Bulqiza ultramafic massif, Albania ophiolitic complex [C]. *International congress of the geological society of Greece Patras*: 240–252.
- Clague D A, Frey F A, Thompson G, et al., 1981. Minor and trace element geochemistry of volcanic rocks dredged from the Galapagos Spreading Center Role of crystal fractionation and mantle heterogeneity [J]. *Journal of Geophysical Research*, 86: 9469–9482.
- Dilek Y, Furnes H, Shallo M, 2007. Suprasubduction zone ophiolite formation along the periphery of Mesozoic Gondwana[J]. *Gondwana Research*, 11 (4): 453–475.
- Dilek Y, Furnes H, Shallo, 2008. Geochemistry of the Jurassic Mirdita Ophiolite (Albania) and the MORB to SSZ evolution of a marginal basin oceanic crust[J]. *Lithos*, 100 (1–4): 174–209.
- Dilek Y, Shallo M, Furnes H, 2005. Rift – drift, seafloor spreading, and subduction tectonics of Albanian ophiolites [J]. *International*

- Geology Review, 47(2): 147–176.
- Farré-de-Pablo J, Proenza J A, González-Jiménez J M, et al., 2000. Ophiolite hosted chromitite formed by supra-subduction zone peridotite – plume interaction [J]. *Geoscience Frontiers*, 11(6): 2083-2102.
- Gale A, Dalton C A, Langmuir C H, 2013. The mean composition of ocean ridge basalts [J]. *G-cubed*, 14: 489-518.
- 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: 655-684.
- Han Y S, Waterton P, Szilas K, et al., 2021. Origin of high-Cr stratiform chromitite in the Fangmayu Alaskan-type ultramafic intrusion, north China Craton [J]. *Precambrian Research*, 355(12): 106096.
- Hickey R L and Frey F A, 1982. Geochemical characteristics of boninite series volcanic: implication for their source [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11): 2099-2115.
- Hoeck V, Koller F, Meisel T, et al., 2002. The Jurassic South Albanian Ophiolites: MOR- vs. SSZ-type ophiolites [J]. *Lithos*, 65: 143–164.
- Hoxha M and Boullier A M, 1995. The peridotites of the Kukës ophiolite (Albania): structure and kinematics [J]. *Tectonophysics*, 249: 217–231.
- Juster T C, Grove T L, Perfit M R, 1989. Experimental constraints on the generation of Fe-Ti basalts, andesites and rhyodacites at the Galapagos Spreading Center, 85° W and 95° W [J]. *Journal of Geophysical Research*, 94: 9215–9247.
- 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]. *Journal of Petrology*, 42(4): 655–671.
- Kelemen P B, Dick H J, Quick J E, 1992. Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle [J]. *Nature*, 358: 635-641.
- Kelemen P B, Shimizu N, Salters V J, 1995. Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels [J]. *Nature* 375: 747-753.
- Kocks H, Melcher F, Meisel T, et al., 2007. Diverse contributing source to chromitites petrogenesis in the Shebenik ophiolitic complex, Albania: evidence from new PGE- and Os-isotope data [J]. *Mineralogy and Petrology*, 91: 139-170.
- Latypov R, Chistyakova S, Mukherjee R, 2017. A novel hypothesis for origin of massive chromitites in the Bushveld igneous complex [J]. *Journal of Petrology*, 58: 1899–1940.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al., 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- Lorand J P and Gregoire M, 2010. Petrogenesis of Fe – Ti oxides in amphibole-rich veins from the Lherz orogenic peridotite (Northeastern Pyrénées, France) [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 160(1): 99–113.
- Marchesi C, Garrido C J, Godard M, et al., 2006. Petrogenesis of highly depleted peridotites and gabbroic rocks from the Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt (eastern Cuba) [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 151(6): 717-736.
- Meijer A and Reagan M, 1981. Petrology and geochemistry of the island of Sarigan in the Mariana arc: calc-alkaline volcanism in an oceanic setting [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 77: 337-354.
- Meshi A, Boudier F, Nicolas A, et al., 2010. Structure and tectonics of lower crustal upper mantle rocks in the Jurassic Mirdita ophiolites, Albania [J]. *International Geology Review*, 52(2-3): 117-141.
- Meshi A, Hoxha I, Milushi I., 2005. Chromitites in the Mirdita ophiolite (Albania): structure and genetic implications [J]. *Journal of Alpine Geology*, 47: 1–29.
- Morishita T, Dilek Y, Shallo M, 2011. Insight into the uppermost mantle section of a maturing arc: the eastern Mirdita ophiolite, Albania [J]. *Lithos*, 124: 215-226.
- Morishita T, Maeda J, Miyashita S, et al., 2004. Magmatic srilankite (Ti₂ZrO₆) in gabbroic vein cutting oceanic peridotites: an unusual product of peridotite-melt interactions beneath slow-spreading ridges [J]. *American Mineralogist*, 89(5-6): 759–766.
- Mukherjee R, Latypov R, Balakrishnan A, 2017. An intrusive origin of some UG-1 chromitite layers in the Bushveld Igneous Complex, South Africa: insights from feld relationships [J]. *Ore Geology Reviews*, 90: 94–109.
- Nicolas A and Boudier F. 1999. Slow spreading accretion and mantle denudation in the Mirdita ophiolite (Albania) [J]. *Journal of Geophysical research*. 104(B7): 15155-15167.
- Nicolas A and Prinzhofer A, 1983. Cumulative or residual origin for the transition zone in ophiolites, structural evidence [J]. *Journal of Petrology*, 24: 188–206.
- Pagé P and Barnes S J, 2009. Using trace elements in chromites to constrain the origin of podiform chromitites in the Thetford mines ophiolite, Québec, Canada [J]. *Economic Geology*, 104(104): 997–1018.
- Pearce J A and Reagan M K, 2019. Identification, classification, and interpretation of boninites from Anthropocene to Eoarchean using Si-Mg-Ti systematics [J]. *Geosphere*, 15(4): 1008-1037.
- Phillips-Lander C M and Dilek Y, 2009. Structural architecture of the sheeted dike complex and extensional tectonics of the Jurassic Mirdita ophiolite, Albania [J]. *Lithos*, 108(1–4): 192–206.
- Prinz M, Keil K, Green J A, et al., 1976. Ultramafic and mafic dredge samples from the equatorial mid-Atlantic ridge and fracture zones [J]. *Journal of Geophysical Research*, 81: 4087-4103.
- Proenza J A, Gervilla F, Melgarejo J C, et al., 1999. Al- and Cr-rich chromitites from the Mayarí – Baracoa Ophiolitic Belt (eastern Cuba): consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotite in suprasubduction mantle [J]. *Economic Geology*, 94: 547–566.

- Proenza J, Gervilla F, Melgarejo J, et al., 2001. Genesis of sulfide-rich chromite ores by the interaction between chromitite and pegmatitic olivine-norite dikes in the Potosi Mine (Moa-Baracoa ophiolitic massif, eastern Cuba) [J]. *Mineralium Deposita*, 36 (7): 658–669.
- Pujol-Solà N, Proenza J A, García-Casco A, et al., 2020. Fe-Ti-Zr metasomatism in the oceanic mantle due to extreme differentiation of tholeiitic melts (Moa-Baracoa ophiolite, Cuba) [J]. *Lithos*, 358-359: 105420.
- Python M and Ceuleneer G, 2003. Nature and distribution of dykes and related melt migration structures in the mantle section of the Oman ophiolite [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4 (7): 1-35.
- Qiu T, Yang J, Milushi I, et al., 2018. Petrology and PGE Abundances of High-Cr and High-Al Podiform Chromitites and Peridotites from the Bulqiza Ultramafic Massif, Eastern Mirdita Ophiolite, Albania [J]. *Acta Geologica Sinica*, 3: 1063-1081.
- Reagan M K, Ishizuka O, Stern R J, et al., 2010. Fore-arc basalts and subduction initiation in the Izu-Bonin-Mariana system [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(3): 1-17.
- 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.
- 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.
- 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(2): 543–554.
- Saccani E and Tassinari R, 2015. The role of MORB and SSZ magmatypes in the formation of Jurassic ultramafic cumulates in the Mirdita ophiolites (Albania) as deduced from chromian spinel and olivine chemistry [J]. *Ophioliti*, 40: 37–56.
- Shallo M and Dilek Y, 2003. Development of the ideas on the origin of Albanian ophiolites [M]. In: Dilek Y, Newcomb S (eds.), *Ophiolite Concept and the Evolution of Geological Thought*. Geological Society of America Special Paper, 351–364.
- Shallo M, Kote D, Vranaj A, 1987. Geochemistry of the volcanics from ophiolitic belts of Albanides. *Ophioliti*, 12: 125–136.
- Spandler C, Mavrogenes J, Arculus R, 2005. Origin of chromitites in layered intrusions: evidence from chromite-hosted melt inclusions from the Stillwater Complex [J]. *Geology*, 33: 893–896.
- Sun S S and McDonough W F, 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [M]. In: Saunders A D, Norry M J. (Eds.), *Magmatism in the Ocean Basins*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 42: 313–345.
- Thayer T P, 1970. Chromite segregations as petrogenetic indicators [C]. *Geological Society of South Africa Special Publication 1*: 132-146.
- 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.
- Uysal I, Akmaz R M, Kapsiotis A, et al., 2015. Genesis and geodynamic significance of chromitites from the Orhaneli and Harmançik ophiolites (Bursa, NW Turkey) as evidenced by mineralogical and compositional data [J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 26-41.
- Vanko D A and Batizo R, 1982. Gabbroic rocks from the Mathematician Ridge failed rift [J]. *Nature*, 300: 742-744.
- Wilson M, 1989. *Igneous petrogenesis: a global tectonic approach* [M]. Unwin Hyman, London, 1-466.
- Xiong F H, Yang J S, Robinson P T, et al., 2015. Petrology and geochemistry of high Cr# podiform chromitites of Bulqiza, Eastern Mirdita Ophiolite (EMO), Albania [J]. *Ore Geology Reviews*, 70 (1): 188–207.
- Xiong F H, Zoheir B, Wirth R, et al., 2021. Mineralogical and isotopic peculiarities of high-Cr chromitites: implications for a mantle convection genesis of the Bulqiza ophiolite [J]. *Lithos*, 398-399: 106305.
- 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(3–4): 314–322.
- Yang J S, Dobrzynetska L, Bai W J, et al., 2007. Diamond-and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet [J]. *Geology*, 35(10): 875–878.
- Yumul G P, 2004. Zambales Ophiolite Complex (Philippines) transition-zone dunites, restite, cumulate, or replacive products [J]. *International Geology Review*, 46: 259–272.
- Zhou M F, Robinson P T, Malpas J., et al., 1996. Podiform chromites 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, 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, Bai W J, 1994. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle [J]. *Mineralium Deposita*, 29: 98–101.
- 耿全如, 李文昌, 王立全, 等. 2021. 特提斯中西段古生代洋陆格局与构造演化 [J]. *沉积与特提斯地质*, 41(2): 297-315.
- 杨经绥, 白文吉, 方青松, 等. 2007. 极地乌拉尔蛇绿岩铬铁矿中发现金刚石和一个异常矿物群 [J]. *中国地质*, 34(5): 950-952.
- 周美付, 白文吉. 1994. 对豆荚状铬铁矿矿床成因的认识 [J]. *矿床地质*, 13(3): 242–249.

Petrogenesis of chromitites and its records of Ti metasomatism in crust-mantle transition zone, Bulqiza ophiolite massif, Albania

QIU Tian^{1,2}, YANG Jingsui^{2,3}, WU Weiwei³, XIONG Fahui^{1,2}, RUI Huichao⁴, JIANG Jiuyang⁵

(1. 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 511458, China; 3. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 4. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 5. Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd, Nanchang 330096, China)

Abstract: Podiform chromitites are one of the important sources of the key metal chromium. A lot of progress has been made on the research of podiform chromitites, but little referred to the genesis of the chromitites located in crust-mantle transition zone of ophiolite. The Cerruja podiform chromitites and dunite wall-rocks were intruded by pyroxenite dikes in the crust-mantle transition zone of the Bulqiza ophiolite massif, Albania. Highly brecciated spinel and Ti-bearing minerals such as rutile, ilmenite and titanite were found in pyroxenite dikes and in the interaction zone between pyroxenite dikes and chromitites. Such characteristics make them an ideal subject for the study of the chromitites in the crust-mantle transition zone. Cerruja podiform chromitites are high-Al variety with Cr # of chromitites ore varying from 0.56 to 0.58 and of dunite wall-rocks varying from 0.52 to 0.55. Spinels in the interaction zone between pyroxenite dikes and chromitites and in the pyroxenite dikes are characterized by the obviously higher Cr# value (0.57 to 0.67 and 0.72 to 0.83, respectively) than chromitites ores. Contents of Ti, V, Mn, Sc, Co, Zn and Ga of spinels in the interaction zone are higher with the closer distance to the pyroxenite dikes. According to the texture characteristics of spinel and the variations of mineral chemical composition, we propose that the chromitites in the crust-mantle transition zone of Bulqiza massif is the result of a multi-stage process: First, high-Al chromitites were produced by the reaction between peridotites and the transition melts which has the geochemical properties both of MORB-like and boninitic, formed during the evolution of initial subduction of the Mirdita-Pindos ocean basin (~ 165 Ma); and then, Ti-Fe-rich residual melts were produced by intercumulus crystal fractionation of the MORB-like melt in a crystal-melt mush, metasomatizing and transforming the surrounding high-Al chromite into high-Cr chromite, and also crystallizing Ti-rich minerals such as rutile, ilmenite and titanite.

Key words: Bulqiza ophiolite massif; crust-mantle transition zone; podiform chromitites; melt metasomatism; rutile