

文章编号: 1004-5589(2004)04-0332-06

豆荚状铬铁矿铂族元素地球化学研究进展

管涛^{1,2}, 黄智龙¹, 许成^{1,2}, 李文博^{1,2}, 张振亮^{1,2}, 严再飞^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 豆荚状铬铁矿是蛇绿岩中特有的一类矿产, 按其化学成分可分为高 Cr 型和高 Al 型两种。其中的 PGE 主要以 RuS₂ 和 Os、Ir、Ru 合金等包体形式存在, 或以类质同像形式进入铬铁矿晶格。两种类型的铬铁矿均表现出负倾斜型 PGE 配分模式, 其 Pt、Pd 含量相近; 与高 Al 型铬铁矿相比, 高 Cr 型铬铁矿有更高的 Os、Ir、Ru 含量, 部分豆荚状铬铁矿表现出 Pt、Pd 相对富集的平坦到正倾斜型 PGE 配分模式。目前对豆荚状铬铁矿 PGE 含量及配分模式还缺少一个统一的解释, 但其 PGE 地球化学可为豆荚状铬铁矿的成因及构造背景解释提供更多的信息。

关键词: 铂族元素; 地球化学; 豆荚状铬铁矿

中图分类号: P548.12; P59

文献标识码: A

Review on Platinum-group elements geochemistry of podiform chromitites

GUAN Tao^{1,2}, HUANG Zhi-long¹, XU Cheng^{1,2}, LI Wen-bo^{1,2}, ZHANG Zhen-liang^{1,2}, YAN Zai-fei^{1,2}

1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China;
2. Postgraduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Podiform chromitite divided into high-Cr type and high-Al type is a kind of special mineral resource in ophiolite. Platinum-group elements in podiform chromitites mainly occur as inclusions of laurite and Os, Ir, Ru alloy. They may enter into the lattices of chromitite in isomorphism form. Both chromitites show negatively sloping chondrite-normalized PGE pattern. Compared with high-Al chromitites, high-Cr chromitites have higher Os, Ir, Ru contents and both of them have similar Pt and Pd contents. There are also podiform chromitites showing flat to positive sloping chondrite normalized PGE pattern resulting from Pt and Pd enriched relatively. There are many discrepancy on the explanations of PGE contents and patterns of podiform chromitites. Platinum-group elements geochemistry of podiform chromitites can provide more information on their genesis and tectonic settings.

Key words: Platinum-group; geochemistry; podiform chromitite

铂族元素 (PGE) 由 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 组成, 它们化学性质相似, 是高度亲铁元素, 也是亲铜元素。按其熔点降低的顺序, 可分为两组, 即 IPGE (包括 Os、Ir、Ru) 和 PPGE (包括 Rh、Pt、Pd)。作为原子核外 d 电子层有差异的一组元素, 其相互之间的相似性高于一般的微量元素, 但又比 f 电子层有差异的稀土元素差, 它们在部分熔融及分离结晶等地质过程中表现出来的分异和迁移特性是了解地质过

程和恢复构造演化背景的重要手段。镁铁—超镁铁质岩石是地壳中 PGE 含量最高的岩石, 随着中子活化技术和质谱技术等高灵敏测试技术的飞速发展, PGE 在地质地球化学研究中发挥了日益重要的作用, 特别在示踪镁铁—超镁铁岩的成因和演化上发挥着潜在的甚至不可替代的重要价值^[1-4]。

豆荚状铬铁矿是蛇绿岩中所特有的一类矿产, 按其化学成分可以分为两类, 即高铬型 (Cr₂O₃ 45%

收稿日期: 2004-08-11; 改回日期: 2004-10-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999043203) 和中国科学院知识创新工程项目 (KZCX2-101)

作者简介: 管涛 (1978—), 男, 河南新县人, 博士研究生, 从事矿床地球化学研究。

~60%)和高铝型 ($Al_2O_3 > 25\%$),也称为冶金型和难熔型^[5]。虽然对其成因一直没有一个圆满的解释,但豆荚状铬铁矿的岩浆成因已没有疑问,而且是壳幔相互作用的产物,可能记录了 PGE 分异和分布的各种机制(如部分熔融、结晶分异、地幔交代和蚀变等)。自 Constantinides 等^[6](1980)在塞普路斯的 Troodos 蛇绿岩套铬铁矿岩中发现了铂族元素矿物以来,蛇绿岩套中的豆荚状铬铁矿岩一度作为寻找 PGE 矿床的潜在目标。早期对豆荚状铬铁矿 PGE 的研究主要包括两个方面:①与豆荚状铬铁矿有关的铂族元素矿物学研究^[6-8];②试图解释豆荚状铬铁矿中 PGE 含量和分布的地球化学研究^[9-11]。近年来,在用 PGE 分布特征探讨豆荚状铬铁矿的成因以及相关的地幔过程方面已有较多的数据积累,取得了初步的成果^[5,12-14]。

1 豆荚状铬铁矿中 PGE 的赋存状态

几乎所有的豆荚状铬铁矿都含较高的 IPGE,特别是含较高的 Ir^[8-11,15],表明 Ir 在铬铁矿中是相容的。Ir 和铬铁矿的关系很早就引起了众多学者的关注,早在 1981 年, Mitchell and Keays^[16]就分析了地幔橄榄岩的硅酸盐和氧化物矿物相,发现几乎所有的 Ir 均出现在尖晶石中。Capobianco and Drake^[17]测定了 Ru、Rh、Pd 在尖晶石和硅酸盐熔体间的分配系数,结果表明在氧化条件下 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 体系中 Ru 和 Rh 在尖晶石中强烈相容 [$D(Ru)_{\text{尖晶石/熔体}} \approx 20, D(Rh)_{\text{尖晶石/熔体}} \approx 90$] 而 Pd 强不相容 [$D(Pd)_{\text{尖晶石/熔体}} \approx 0.02$]。虽然有很多证据表明 IPGE 和铬铁矿一起从岩浆中结晶出来,但对 IPGE

是否以固溶体方式进入铬铁矿晶格还有相当多的争议。例如, Bruegmann 等^[18]认为 IPGE 在铬铁矿中形成固溶体从岩浆中结晶, Righter and Downs^[19]的实验也支持 Os、Ir、Ru 进入铬尖晶石晶格。然而,在豆荚状铬铁矿中发现了 PGE 矿物^[8,20] 如硫钌矿 (RuS₂)、硫铱矿 (OsS₂)、Os-Ir 合金以包裹体形式存在于铬铁矿颗粒中,表明 PGE 可能主要以独立矿物形式存在。此外,虽然总的 IPGE 和 Cr 含量相关,但并没有证据表明 IPGE 在铬铁矿中形成固溶体。为了解释铬铁矿中的 PGE 微相矿物的成因, Keays 等^[21]和 Fryer and Greenough^[22]认为它们和硅酸盐岩浆的早期结晶相共沉淀, Barnes^[23]认为 PGE 矿物能形成岩浆早期结晶相橄榄石和铬铁矿的结晶核。虽有观点认为 Os-Ir 合金是低温条件下从铬铁矿中出熔的产物^[24], Melcher 等^[25]仍然认为, PGE 作为独立矿物和铬铁矿共沉淀而不是在温度降到固相线之下从铬铁矿晶格中出熔的产物,最新的研究^[26]也得出了与之一致的认识。实验^[27]表明,高温条件下,金属硫化物在不含水的富氯流体中可以大量运移,这表明 PGE 可能以氯化物形式在流体中迁移,豆荚状铬铁矿中存在富 Cl、富挥发份的流体包裹体^[28]也证实了这一点。

2 豆荚状铬铁矿中的铂族元素矿物 (PGM)

多数情况下,豆荚状铬铁矿中的 PGM 以包裹体形式存在^[8,20,29],在苏格兰的 Shetland 蛇绿岩铬铁矿岩矿物粒间也发现了 PGM^[30]。这些 PGM 主要以硫化物、合金形式存在,世界各地典型豆荚状铬铁矿中的 PGM 见表 1。

表 1 蛇绿岩杂岩体的 PGE 矿物一览表

Table 1 PGM in ophiolite complex

产地	矿物组合
Troodos ¹ (塞普路斯)	硫钌矿 (RuS ₂), 硫铂矿 (PtS), Pt-Ir-S, Pt-Pd-S
Finero ¹ (意大利)	硫钌矿 (RuS ₂), 自然铱 (Ir), Ir-Cu-Rh 硫化物, Ir-Ni-Fe-Cu 硫化物, Cu-Rh-Fe, Cu-Pt-Ag, Cu-Pb-Rh
Tiebaghi ¹ (新苏格兰)	硫钌矿 (RuS ₂), 硫铱矿 (OsS ₂), 兴中矿 ((Ir, Cu)S), Rh ₂ S ₃ , (Ir, Cu) ₂ S ₃
Josephine ¹ Oregon (美国)	含 Os、Ir 硫钌矿 ((Ru, Os, Ir)S ₂), 富 Ru 合金, 富 Pt 合金, 富 Os、Ir 合金, 富 Ir 硫化物, 富 Pt 硫化物
Ostham, Meren ¹ (挪威)	硫钌矿 (RuS ₂), 硫铱矿 (Ru, Os)S ₂ , Pt ₂ (Ir, Os)Fe ₆ , 自然铱 (Ir), 自然铱 (Os), 硫铱矿 ((Os, Ir)S ₂), 硫铂矿 (IrAsS), 硫铱矿 (RhAsS), 硫铂矿 (PtAsS), 硫铂矿 (PtAs ₂), Os-Ir 合金, 自然铱 (Os), IrSbS, (Ir, Rh)SbS, (Ir, Pt, Pd)S ₂
Vourinos ¹ (希腊)	硫铱矿 ((Ru, Os)S ₂), 硫铱矿 (OsAsS), 硫铱矿 (IrAsS), (Ru)-Ir-Os, 自然铱 (Ir), Os-Ir-Ru, 硫铱矿 (RhAsS)
Othrys ² (希腊)	硫钌矿 (RuS ₂), 硫铱矿 (OsS ₂), 硫铱矿 (CuIr ₂ S ₂), 硫铂矿 (PtAs ₂)
Zamble ¹ (菲律宾)	硫钌矿 (RuS ₂), Pt-Pd-(Fe-Cu-Ni) 合金, 自然 Os, (Pt, Ni, Bi) 硫化物
Kraubath ¹ (奥地利)	硫钌矿 (RuS ₂), Ir-Os 合金, Os-Ir 合金, Pt-Fe 合金, 钨铱矿 ((Ir, Rh) ₂ S ₃), 硫铱矿 (Rh, Ir, Pt) ₂ S ₃ , 硫铱矿 (CuIr ₂ S ₂), 未定名的硫化物矿物 ((Fe, Cu)(Ir, Rh) ₂ S ₃), 硫铂矿 ((Pt, Pd, Ni)S), 未定名的铱和铱的贱金属硫化物, 钨铱矿 (Pd ₂ Te), 硫铱矿 (IrAsS), 硫铱矿 (RhAsS), 硫铂矿 (PtAsS), 硫钌矿 (RuAsS), 硫铂矿 (PtAs ₂), 铱矿 (Pd ₂ Sb ₂)

注: ¹据陈援^[10]; ²据 Garuti 等^[11]; ³据 Bacuta^[13]; ⁴据 Malitch 等^[14]

3 豆荚状铬铁矿 PGE 的含量及配分模式

典型的蛇绿岩铬铁矿 (即豆荚状铬铁矿) PGE 含量很低, 含量从低于 100×10^{-9} 到 $n \times 100 \times 10^{-9}$ ($n < 10$)^[14], 通常低于 500×10^{-9} ^[24], Os、Ir、Ru 丰度是球粒陨石的 0.1~1.0 倍, Pt、Pd 是球粒陨石的 0.01 倍^[25]。两类铬铁矿的 Pt、Pd 含量相似, 但高 Cr 型铬

铁矿比高 Al 型铬铁矿有更高的 Os、Ir、Ru、Rh 含量, 整体来说两类铬铁矿岩相对于上地幔平均值 Pt、Pd 均亏损, 在球粒陨石或原始地幔标准化图上呈“负倾斜型”配分型式 (图 1a, b), 但高 Al 型铬铁矿比高 Cr 型铬铁矿模式相对平坦。另一方面, Pt、Pd 富集的蛇绿岩铬铁矿在苏格兰的 Shetland^[13]、菲律宾的 Zambales^[33]、希腊的 Pindos^[14] 均有报道 (图 1c)。

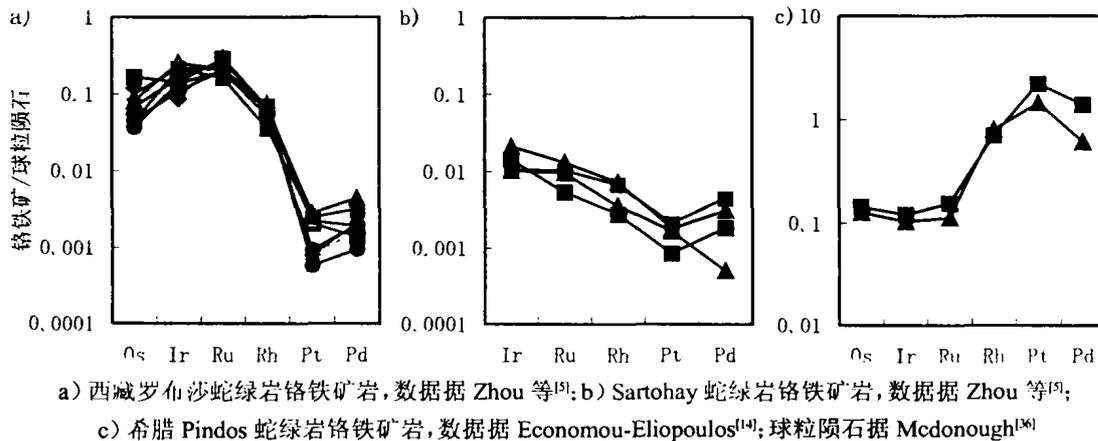


图 1 蛇绿岩铬铁矿岩 PGE 配分模式

Fig. 1 CI-chondrite normalized PGE distribution patterns of podiform chromitites

4 豆荚状铬铁矿 PGE 分布和分配的指示意义

4.1 岩浆过程

有关蛇绿岩中豆荚状铬铁矿的解释, 至今国内外尚有较大分歧。根据豆荚状铬铁矿和共生的硅酸盐地幔纯橄岩或方辉橄岩之间的 Fe-Mg 交换温度 ($1150 \sim 1200^\circ\text{C}$)^[27], 铬铁矿无疑为岩浆成因。

依目前的认识, 决定豆荚状铬铁矿 PGE 含量及配分模式的岩浆过程主要有结晶和交代两种。Economou-Eliopoulos and Vacondios^[12] 认为高 Al 和高 Cr 铬铁矿源于相似组成的岩浆, 只是高 Al 铬铁矿经历了较高级的演化。Economou-Eliopoulos^[14] 得出了进一步的认识, 认为高 Cr 铬铁矿是从幔源岩浆中结晶出来的, 这种幔源岩浆在上升过程中硫未达到饱和, 并指出高 Cr 和高 Al 铬铁矿可能分别来源于原始的岩浆 (Pd/Ir 值低, Ni/Cu 值高) 和分异演化的岩浆 (Pd/Ir 值高, Ni/Cu 值低)。也有观点认为高 Al 和高 Cr 铬铁矿岩有不同的化学组成, 它们可能来源于两种不同组成的岩浆, 如 Zhou and Robinson^[38] 认为, 高 Cr 铬铁矿被认为结晶于与玻古安山

质岩浆有亲缘性的熔体, 相对高 Al 铬铁矿形成的拉斑玄武质熔体, 有更高的相容元素和更低的不相容元素, 因此, 高 Cr 铬铁矿比高 Al 铬铁矿有更高的 IPGE。Konstantopoulou and Economou-Eliopoulos^[19] 在研究希腊 Vourinos 铬铁矿岩时认为, 多数矿石 PGE 含量很低, 表明早期结晶过程中, S 不饱和, 而 PGE 富集表明可能存在原始岩浆和部分分异岩浆的混合, 强烈亏损 PGE 的铬铁矿可能结晶于早期经过亏损的地幔的再次部分熔融。最近的研究^[28] 认为, 豆荚状铬铁矿实际上是熔体/岩石在上地幔中相互作用的产物, Cr 和 PGE 由侵入的岩浆和上地幔提供, 铬铁矿一定程度上是交代的产物。高 Cr 铬铁矿的 PGE 模式由硫未饱和的玻古安山质岩浆和亏损的方辉橄岩相互作用产生, 而高 Al 型铬铁矿的 PGE 模式由硫饱和的拉斑玄武质岩浆和亏损的方辉橄岩相互作用产生。高 Al 铬铁矿的交代成因还可以从其 Pt、Pd 含量得到证实, 如果高 Al 铬铁矿直接从岛弧拉斑玄武岩中结晶, 则用原始地幔部分熔融模式计算的 Pt、Pd 含量远高于高 Al 铬铁矿的实际含量^[3], 硫饱和的岩浆与亏损的方辉橄岩相互作用使相当一部分硫移去, 可以解释高 Al 铬铁

矿Pt、Pd含量较低的现象,此外,高Al铬铁矿的Ir、Ru含量和平均上地幔基本相同,在硫饱和的岩浆中Ir甚至比Pd更亏损,不可能提供铬铁矿IPGE的全部来源,Zhou等^[19]认为,铬铁矿中Ir和Ru的含量支持铬铁矿为亏损方辉橄榄岩交代形成,其中的IPGE继承了地幔橄榄岩的特征。

4.2 硫的饱和程度

在豆荚状铬铁矿中发现了RuS₂和Os-Ir-Ru合金包裹体,而且PGE含量和蛇纹石化程度没有相关关系^[11, 29, 30],表明母岩浆的成分是控制铬铁矿PGE含量和配分模式的重要因素,如Economou-Eliopoulos^[14]认为,负倾斜PGE模式由铬铁矿中的硫铁矿、硫铁矿和合金产生,正倾斜的PGE模式由与Pt、Pd有关的硫化物引起。众多的研究已经证实PGE主要受硫化物控制,所以实际上岩浆中硫的饱和程度是影响豆荚状铬铁矿中PGE的含量和配分模式的最重要因素。

典型的豆荚状铬铁矿Pt、Pd含量都很低,表现出负倾斜型PGE配分模式(图1a, b),表明形成铬铁矿时,没有硫化物的析出,岩浆中硫是不饱和的。Barnes等^[11]认为,至少20%的部分熔融可以使地幔硫化物全部进入熔体,产生富PGE的岩浆。原始地幔低程度部分熔融(8%~25%)产生的熔体S是饱和的^[40, 41],剩余硫化物在残余地幔橄榄岩中,因为PGE在硫化物/硅酸盐之间有很高的分配系数,约为10⁴,所以PGE保留在上地幔的残余硫化物中,原始岩浆中强烈亏损PGE^[40],残余地幔橄榄岩的再熔融产生玻古安山质岩浆^[42],硫强烈不饱和,但相对富集PGE,特别是IPGE,所以认为高Cr铬铁矿形成于玻古安山质岩浆是合乎情理的。高Al铬铁矿被认为起源于洋中脊状拉斑玄武岩浆(被认为是一种硫饱和的岩浆),但其Pt、Pd含量很低,表明可能经历了复杂的演化过程,以致铬铁矿形成时没有硫化物的析出。

部分豆荚状铬铁矿显示富Pt、Pd的正倾斜型PGE配分模式,相当数量的PPGE表明铬铁矿中存在贱金属硫化物(Base Metal Sulfide)。Zhou等^[19]认为,富Pt、Pd的铬铁矿是硫未饱和的玻古安山质岩浆和富集的二辉橄榄岩相互作用,同化二辉橄榄岩中的硫化物的结果,另外,富集地幔中辉石被橄榄石交代使硅酸盐熔体中Si、Ca、Al含量增加,Si的增加导致岩浆载硫能力降低,从而使玻古安山质岩浆中

硫达到饱和,进而析出岩浆硫化物。Prichard等^[13](1996)报道了两类蛇绿岩的PGE地球化学行为,一类是沙特阿拉伯的Al'Ays蛇绿岩杂岩体,富集Pt、Pd,Al'Ays铬铁矿的31个样品的Pt+Pd平均值达 $3\ 120 \times 10^{-9}$;一类是阿曼Semail的蛇绿岩,亏损Pt、Pd,Semail蛇绿岩铬铁矿岩中Pt+Pd含量最高值为 60×10^{-9} ,平均 15×10^{-9} 。Prichard等^[13]还指出,在俯冲带之上,俯冲板块脱去的水分降低了地幔的熔点,产生高程度的部分熔融,形成玻古安山质岩浆,为PGE在地幔岩中的结晶富集提供了来源。如果岩浆快速上升,硫化物来不及析出,则不能在地幔岩中形成PGE的富集,要使PGE富集,S还要达到饱和。事实证明,Semail蛇绿岩形成于扩张中脊环境,同时,Semail蛇绿岩中未发现硫化物,被认为硫化物不饱和,所以Pt、Pd出现亏损。Johan^[43]也提出了铬铁矿中PGE富集的模式,即地幔在含水条件下部分熔融,分异出流体相,PGE和Cr一起被流体运移,这时PGE仍保持球粒陨石模式,随着氧逸度和压力的改变,流体分异出富铬、贫硫的流体(富集IPGE)和富硫的流体(富集贱金属硫化物和PPGE)。

4.3 构造背景

构造背景对蛇绿岩中形成铬铁矿很重要,因为有经济价值的铬铁矿被局限在俯冲带之上(Supra-Subduction Zone,简称SSZ)的蛇绿岩之中^[44, 45],然而,一些岩石学和地球化学特征具有SSZ背景的蛇绿岩,如希腊的Pindos和Rhodope蛇绿岩,加拿大的Bay of Island蛇绿岩仅有小的铬铁矿体,俯冲带之上主量元素组成相似来源于原始岩浆和分异岩浆的铬铁矿,其PGE模式可以为成因提供证据。一般认为,在俯冲带之上,相对静止的老的岩石圈地幔可能有多种地幔橄榄岩,岩浆组成也可能随时间发生改变,导致形成的豆荚状铬铁矿具有各种各样的PGE模式。Prichard等^[13]认为,俯冲板块在俯冲过程中脱去的水分促使上地幔高程度的部分熔融产生玻古安山质岩浆,同时这些水分也促使PGE从上地幔迁移进入岩浆。因为玻古安山岩的形成环境局限在俯冲带之上,所以高Cr铬铁矿也形成于这种环境。Zhou等^[19]认为,高Cr型铬铁矿形成于岛弧环境,高Al铬铁矿形成于新生的扩张中心,如弧后盆地。Economou-Eliopoulos^[14]认为,Pindos蛇绿岩铬铁矿岩中有极少硫化物,Pd/Ir值高,具近平坦到正倾斜PGE模式,Ni、Cu、S和PGE没有明显的相关关

系,表明全岩的 PGE 组成代表了原始的 PGE 特征, PGE 积聚过程中,贱金属硫化物(BMS)不起主要作用,这类杂岩体是边缘海盆地幔多次喷发的产物。

5 讨论与结语

虽然一些豆荚状铬铁矿中出现 PGE 的富集,众多的研究^[9,14]得出了一致的认识:豆荚状铬铁矿中寻找 PGE 矿床的可能性很小。但其 PGE 的含量及配分模式无疑在示踪豆荚状铬铁矿以及整套蛇绿岩系的成因和演化方面发挥着潜在的价值。

同时应该注意到,豆荚状铬铁矿作为蛇绿岩中特有的一类矿产,也是蛇绿岩系重要的组成部分,在空间上与蛇绿岩层序地幔橄榄岩有密切联系,两者在 PGE 含量和配分模式方面也应有相应的联系。周美付^[46]认为,亏损地幔经部分熔融形成的熔体发生液态不混熔形成硅酸盐岩浆和富铬矿浆,从而豆荚状铬铁矿与围岩纯橄榄岩伴生。Cocherie 等^[47]在研究希腊的 Vourinos 蛇绿岩尖晶石 PGE 地球化学时,发现纯橄榄岩和铬铁矿岩中的尖晶石的 Os、Ir、Ru 高于球粒陨石标准化值,Pt、Pd 低于球粒陨石标准化值,而方辉橄榄岩中的尖晶石具有近似于球粒陨石的标准化配分模式,运用部分熔融和结晶分异过程中 PGE 的行为,从而得出结论:方辉橄榄岩中的尖晶石为含硫化物的地幔非实比批次部分熔融的固体残余,其中没发现 PGM,PGE 可能存在于尖晶石颗粒的表面,也可能和尖晶石形成固溶体;纯橄榄岩和铬铁矿岩尖晶石具有相似的 PGE 配分模式,富 Os、Ru、Ir 的 PGM 先结晶,被尖晶石包围,而 Pt、Pd 留在硅酸盐岩浆中。因此,通过对豆荚状铬铁矿及其围岩(纯橄榄岩)PGE 进行对比研究,相信对豆荚状铬铁矿的成因和演化以及相应的地幔过程会得出更加合理全面的认识。

参考文献:

- [1] Barnes S J, Naldrett A J, Gorton M P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas [J]. *Chemical Geology*, 1985, **53**: 303-323.
- [2] Garuti G, Fershtater G, Bea F, et al. Platinum group elements as petrological indicators in mafic-ultramafic complexes of the central and southern Urals: preliminary results [J]. *Tectonophysics*, 1997, **276**: 181-194.
- [3] Rehkämper M, Halliday A N, Alt J, et al. Non-chondritic platinum-group element ratios in oceanic mantle lithosphere: petrogenetic signature of melt percolation [J]. *Earth planet Sci Lett*, 1999, **172**: 65-81.
- [4] Puchtel I S, Humayun M. Platinum group element fractionation in a komatiitic basalt lava lake [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, **65**: 2979-2993.
- [5] Zhou M F, Sun M, Keays R R, et al. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: a case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, **62**: 677-688.
- [6] Constantinides C C, Kingston G A, Fisher P C. The occurrence of platinum-group minerals in the chromitites of the Kokkinorotsos chromite mine, Cyprus [M]// Panayiotou ophiolites. Proc Int Ophiolite Symp (Cyprus). Nicosia: Geol Surv Dep, 1980: 93-101.
- [7] Prichard H M, Potts P J, Neary C R. Platinum-group element minerals in the Unst chromite, Shetland isles [J]. *Trans Inst Min Metall*, 1981, **90**: 186-188.
- [8] Stockman H W, Hlava P F. Platinum-group minerals in Alpine chromitites from southwestern Oregon [J]. *Econ Geol*, 1984, **79**: 491-508.
- [9] Page N J, Cassard D, Haffty J. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium and iridium in chromitites from the Massif du Sud and Tiebaghi Massif, New Caledonia [J]. *Econ Geol*, 1982, **77**: 1571-1577.
- [10] Page N J, Talkington R W. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium and iridium in peridotites and chromitites from ophiolite complexes in Newfoundland [J]. *Can Mineral*, 1984, **22**: 137-149.
- [11] Talkington R W, Watkinson D H. Whole rock platinum-group element trends in chromite-rich rocks in ophiolitic and stratiform igneous complexes [M]// Gallagher M J, Ixer R A, Neary C R, et al. Metallogeny of basic and ultrabasic rocks. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1986: 427-440.
- [12] Economou-Eliopoulos M, Vacondios I. Geochemistry of chromitites and host rocks from the pindos ophiolite complex, northwestern Greece [J]. *Chemical Geology*, 1995, **122**: 99-108.
- [13] Prichard H M, Lord R A, Neary C R. A model to explain the occurrence of platinum- and palladium-rich ophiolite complexes [J]. *Journal of Geological Society*, 1996, **153**: 323-328.
- [14] Economou-Eliopoulos M. Platinum-group element distribution in chromite ores from ophiolite complexes: implications for their exploration [J]. *Ore Geology Review*, 1996, **11**: 363-381.
- [15] Oshin J O, Crockett J H. Noble metals in theford mines ophiolites Quebec, Canada, part I: distribution of gold, iridium, platinum and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks [J]. *Econ Geol*, 1982, **77**: 1556-1570.
- [16] Mitchell R H, Keays R R. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet ilmenite implications for the nature and origin of precious

- metal-rich intergranular components in the upper mantle [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, **45**: 2425-2442.
- [17] Capobianco C J, Drake M J. Partitioning of ruthenium, rhodium, palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum-group element fractionation trends [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, **54**: 869-874.
- [18] Bruegmann G E, Arndt N T, Hoffmann A W, et al. Noble metal abundance in komatiite suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Colombia [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, **51**: 2159-2169.
- [19] Righter K, Downs R T. The crystal structure of synthetic Re- and PGE-bearing magnesioferrite spinels: implications for impacts, accretion of the mantle [J]. *Geophys Res Lett*, 2001, **28**: 619-622.
- [20] Auge T. Platinum-group minerals in the Tieboghi and Vourinos ophiolitic complexes: genetic implications [J]. *Canadian Mineralogist*, 1988, **26**: 177-192.
- [21] Keays R R, Ross J R, Woolrich P. Precious metals in volcanic peridotite-associated nickel sulfide deposits in western Australia. II: distribution within the ores and the host rocks for gold mineralization [J]. *Econ Geol*, 1981, **76**: 1645-1674.
- [22] Fryer B J, Greenough J D. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group element abundances in Indian Ocean basalt [J]. *Canadian J Earth Sci*, 1992, **29**: 2329-2340.
- [23] Barnes S J. Partitioning of the platinum group elements and gold between silicate and sulphide magmas in Munni complex, Western Australia [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, **57**: 1277-1290.
- [24] Peach C L, Mathez E A. Constraints on the formation of platinum-group element deposits in igneous rocks [J]. *Econ Geol*, 1996, **91**: 439-450.
- [25] Melcher F, Grum W, Simon G, et al. Petrogenesis of the giant ophiolitic chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite [J]. *J Petrol*, 1997, **38**: 1419-1458.
- [26] Malitch K N, Thalhammer O A R, Knauf V V, et al. Diversity of platinum-group mineral assemblages in banded and podiform chromitite from Kraubath ultramafic massif, Austria: evidence for an ophiolitic transition zone [J]. *Mineralium Deposita*, 2003, **38**: 282-297.
- [27] Fleet M E, Wu T W. Volatile transport of platinum-group elements in sulfide-chloride assemblages at 1 000°C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, **57**: 3519-3531.
- [28] Schiano P, Clocchiatti R, Lorand J P, et al. Primitive basaltic melts included in podiform chromites from the Oman ophiolite [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, **146**: 489-497.
- [29] Auge T. Platinum-group mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos complex, Greece [J]. *Canadian Mineralogist*, 1985, **23**: 163-171.
- [30] Prichard H M, Neary C R, Potts P J. Platinum-group minerals in the Shetland ophiolite [M] // Gallagher M J, Ixer R A, Neary C R. Metallogeny of basic and ultrabasic rocks. London: Inst Min Metall, 1986: 395-414.
- [31] 陈援. 铂族元素矿物共生组合 [J]. 现代地质, 2001, **15**: 131-142.
CHEN Yuan. Paragenesis of platinum group minerals [J]. *Modern Geoscience*, 2001, **15**: 131-142.
- [32] Garuti G, Zaccarini F, Economou-Eliopoulos M. Paragenesis and composition of laurite from chromitite of othrys (Greece): implications for Os-Ru fractionation in ophiolitic upper mantle of the Balkan Peninsula [J]. *Mineralium Deposita*, 1999, **34**: 312-319.
- [33] Bacuta G C, Kay R W, Gibbs A, et al. Platinum-group element abundance and distribution in chromite deposits of the Acoje block, Zambales ophiolite complex, Philippines [J]. *J Geochim Explor*, 1990, **37**: 113-145.
- [34] Melcher F. Chromite and platinum-group elements as indicators of mantle petrogenesis: Habil Thesis [D]. Leoben Mining University, 2000: 202.
- [35] Naldrett A J, Gruenewaldt G V. Association of platinum-group elements with chromitite in layered intrusions and ophiolite complexes [J]. *Econ Geol*, 1989, **84**: 180-187.
- [36] McDonough W F, Sun S S. The composition of the earth [J]. *Chem Geol*, 1995, **120**: 223-253.
- [37] Ballhaus C, Berry R F, Green D H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle [J]. *Contrib Mineral Petro*, 1991, **107**: 27-40.
- [38] Zhou M F, Robinson P T. High-chromium and high-aluminum podiform chromitites, western China: relationship to partial melting and melt/rock interaction in the upper mantle [J]. *Inlet Geol Rev*, 1994, **36**: 678-686.
- [39] Konstantopoulou G, Economou-Eliopoulos M. Distribution of platinum-group elements and gold within the Vourinos chromitite ores, Greece [J]. *Econ Geol*, 1991, **86**: 1672-1682.
- [40] Hamlyn P R, Keays R R, Cameron W E, et al. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, **49**: 1797-1811.
- [41] Keays R R. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of the ore deposits [J]. *Lithos*, 1995, **34**: 1-18.
- [42] Hickey R L, Frey F A. Geochemical characteristics of boninite series volcanics: implications for their source [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, **46**: 2099-2115.
- [43] Johan Z. Towards a common model for PGE deposit formation in basic and ultrabasic complex [C] // 8th Int Platinum Symp, GSSA and SAIMM Symp, 1998, **18**: 165-167.
- [44] Pearce J A, Lippard S J, Roberts S. Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites [C] // Kokelaar B P, Howells M F. Marginal Basin geology. London: Special Publications, 1984, **16**: 77-94.
- [45] Roberts S. Ophiolitic chromitite formation: a marginal basin phenomenon [J]. *Econ Geol*, 1988, **83**: 1034-1036.
- [46] 周美付, 白文吉. 对豆荚状铬铁矿成因的认识 [J]. 矿床地质, 1994, **13**: 242-249.
ZHOU Mei-fu, BAI Wen-ji. The origin of the podiform chromite deposits [J]. *Mineral Deposits*, 1994, **13**: 242-249.
- [47] Cocherie A, Auge T, Meyer G. Geochemistry of the platinum-group elements in Vourinos ophiolitic complex, Greece [J]. *Chem Geol*, 1989, **77**: 27-39.