

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2018.5.27

莱芜张家洼铁矿磁铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征及其对成矿过程的制约

陈应华^{1,2}, 蓝廷广^{1,2,*}, 王洪^{1,2}, 唐燕文¹, 戴智慧¹

1. 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, 贵州 贵阳 550081

2. 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049

CHEN Yinghua^{1,2}, LAN Tingguang^{1,2,*}, WANG Hong^{1,2}, TANG Yanwen¹, DAI Zhihui¹

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

CHEN Yinghua, LAN Tingguang, WANG Hong, et al. LA-ICP-MS trace element characteristics of magnetite from the Zhangjiawa iron deposit, Laiwu and constraints on metallogenic processes. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(4): 032-049

Abstract: The Zhangjiawa skarn iron deposit is located at the Laiwu area of Luxi Block, eastern North China Craton. It is genetically associated with the Early Cretaceous high-Mg diorite, and occurs in the contact zones between the Ordovician Majiagou Formation limestone/dolomite and diorite. In this paper, we carried out detailed analyses of major and trace elements in magnetite using electron microprobe and laser ablation ICP-MS methods, aimed to reveal the geochemical features as well as evolutionary trends from the magmatic to the hydrothermal magnetites and thus provide significant constraints on the genetic processes of the Zhangjiawa Fe deposit. The results showed that igneous and hydrothermal magnetites in the Zhangjiawa deposit have distinct geochemical features. Compared with the hydrothermal magnetite, the igneous magnetite was significantly enriched in siderophile elements such as Ti, V and Cr. High field strength elements such as Nb, Ta, Zr, and Hf, and moderate compatible elements of Sn, Ga, Ge and Sc, were also relatively enriched in the igneous magnetite. However, lithophile elements such as Mg, Al, Mn, Zn and Co were remarkably enriched in hydrothermal magnetite. Ti, V, Cr, Mg, Al, Mn, and Zn typically exhibited distinct behaviors between the magmatic and hydrothermal systems. Mineralization of magmatic Ti, Cr and V in magnetite was mainly controlled by temperature, partition coefficient and f_{O_2} ; whereas Mg, Al, Mn and Zn commonly enrichment in hydrothermal magnetite through isomorphic replacement was primarily controlled by water-rock interaction and later stage metasomatism of chlorite and carbonate veins. In hydrothermal magnetite, cobalt content was strongly affected by sulfide in addition to water-rock interactions and post-fluid metasomatism, which would decrease drastically in the presence of sulfides. Si, Ca, Na, Sr and Ba displayed highly consistent geochemical behaviors in both the magmatic and hydrothermal magnetites systems, while Ti versus Ni/Cr ratio could be used to distinguish igneous and hydrothermal magnetites. Our analysis indicate that the Zhangjiawa hydrothermal magnetites can be divided into two stages according to the petrographical evidence. The early-stage magnetite includes early primary granular magnetite and early secondary magnetites; the late-stage magnetite is composed of late primary and late secondary magnetites. The primary magnetite commonly has the typical triple point structure, while the secondary magnetite is characterized as porous and commonly shows irregular, dendritic, skeletal and

收稿日期:2018-01-09;修回日期:2018-05-27

基金项目:国家自然科学基金项目“鲁西中生代高镁闪长岩成矿作用研究”(41472079);西部青年学者 A 类项目

作者简介:陈应华(1991—),男,硕士研究生,地质工程专业。E-mail:chenyinghua66@126.com

* 通讯作者简介:蓝廷广(1983—),男,副研究员,主要从事岩浆岩及其成矿作用研究以及流体包裹体 LA-ICP-MS 分析。E-mail:lantingguang@126.com

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2018,25(4)

metasomatic relict textures. Mg, Al, Mn, Zn and Co contents continued to increase from the early to late stage as well as from the primary to secondary magnetite, possibly due to water-rock interactions and breaking down of chlorite during later alteration. Pores are common in the late stage hydrothermal magnetite, likely resulted from elevated fluid-magnetite interaction. Therefore, the trace elements in hydrothermal magnetite not only indicate the physical and chemical conditions of the ore-forming fluids, but also reflect the properties of the surrounding rocks as well as water-rock interactions.

Key words: magnetite trace elements; skarn iron deposit; laser ablation ICP-MS; metallogenic process

摘要: 莱芜张家洼铁矿位于华北克拉通东缘的鲁西地区, 矿石成因类型为夕卡岩型铁矿。矿体赋存在早白垩世高镁闪长岩与奥陶系马家沟组灰岩及白云岩接触带附近。本文通过对莱芜岩浆和热液磁铁矿电子探针(EPMA)以及激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析, 探讨磁铁矿微量元素组成及变化规律对成岩和成矿作用的指示, 为揭示张家洼铁矿的矿床成因及其成矿流体演化过程提供重要制约。分析结果表明, 莱芜岩浆磁铁矿与热液磁铁矿相比明显富集 Ti、V、Cr 等亲铁元素, 相对富集 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素以及 Sn、Ga、Ge、Sc 等中等相容元素, Mg、Al、Mn、Zn、Co 显著富集于热液磁铁矿中。Ti、V、Cr 以及 Mg、Al、Mn、Zn 在岩浆和热液中具有不同的地球化学行为, Ti、V、Cr 从熔体中进入磁铁矿主要受温度、分配系数以及 f_{O_2} 控制。Mg、Al、Mn、Zn 主要受控于水岩反应和后期绿泥石+碳酸盐脉的交代, 这些元素通过类质同象替换富集于热液磁铁矿中。Co 在热液磁铁矿中除了受水岩相互作用和后期流体交代的影响外, 硫化物的出现会导致 Co 含量急剧降低。Si、Ca、Na 及 Sr、Ba 在岩浆和热液磁铁矿中的地球化学行为非常一致。Ti-Ni/Cr 图能够用于区分岩浆和热液磁铁矿, 莱芜岩浆磁铁矿中 Ti 含量较高且 Ni/Cr 比值 ≤ 1 , 热液磁铁矿 Ti 含量较低且绝大多数 Ni/Cr 比值 ≥ 1 。张家洼热液磁铁矿可分为早、晚两个阶段: 早期阶段包括(1)早期原生粒状磁铁矿和(2)早期次生磁铁矿; 晚期阶段包括(3)晚期原生磁铁矿和(4)晚期次生磁铁矿。原生磁铁矿具有典型的三联点结构特征; 次生磁铁矿受后期热液交代影响表现为多空腔, 通常呈不规则状、树枝状、骸晶以及交代残余结构。磁铁矿微量元素生动记录了成矿流体演化过程, 从早期到晚期、从原生到次生都显示 Mg、Al、Mn、Zn 包括 Co 含量持续升高, 表明成矿流体可能朝着富集这些微量元素的方向演化。后期流体的交代导致绿泥石蚀变为磁铁矿, 连续水岩相互作用和后期流体的交代以及绿泥石直接蚀变是导致热液磁铁矿富集 Mg、Al、Mn、Zn 等元素的主要原因。热液磁铁矿晚期孔隙较为发育, 孔隙度的增加促使更多的流体和磁铁矿发生反应。热液磁铁矿的微量元素不仅能够反映矿床形成的物理化学条件, 而且可以反映围岩性质以及水岩相互作用过程。

关键词: 磁铁矿微量元素; 夕卡岩型铁矿; LA-ICP-MS; 成矿过程

中图分类号: P618.31; P578.46; P611; P595 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2018)04-0032-18

磁铁矿是岩石中常见的氧化矿物, 也是铁矿床最重要的矿石矿物之一, 其被广泛应用于岩石成因^[1-2]、物源示踪^[3-4]以及矿产勘探^[5-7]等方面的研究。近年来, 微区原位分析技术, 特别是激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析方法的迅速发展, 为研究磁铁矿微区微量元素组成、探讨其成因过程提供了契机。微量元素的种类和含量可以反映磁铁矿形成的物理化学条件, 如熔体/流体的化学成分、温度、 f_{O_2} 及 f_{S_2} ^[8]。最近 10 年来, 国内外学者使用微区分析方法对磁铁矿微量元素进行了大量的研究, 取得了一些重要认识: (1) 可以用来示踪磁铁矿的不同成因^[1-2, 9-10]; (2) 指示重要的物理化学条件, 例如 Ti 可指示温度^[3, 11], V 可指示氧逸度^[12-14]; (3) 示踪成矿过程或者热液演化过程^[15-21]。张家洼铁矿是一个较为典型的“邯邢式”夕卡岩铁矿, 形成于早白垩世, 与华北

克拉通破坏峰期时间一致, 是克拉通破坏的产物。前人对张家洼铁矿的成矿构造和成因^[22-24]、成矿年龄^[25-26]、成矿物质来源^[25, 27-28]以及夕卡岩矿物组分等方面进行了研究^[26, 29], 但鲜有人对磁铁矿微量元素进行研究, 制约了我们对成矿条件以及热液过程的精细了解。因此, 本项研究拟结合 EPMA 和 LA-ICP-MS 微区原位分析方法, 对张家洼岩浆到热液磁铁矿的主微量元素进行详细研究, 揭示成矿的物理化学条件及过程, 如温度、氧逸度、流体性质、水岩相互作用等, 最后反演夕卡岩型铁矿的控矿因素, 同时也为探讨克拉通破坏的成矿作用提供实例。

1 矿床地质背景

莱芜张家洼铁矿位于华北克拉通东部的鲁西地

块, 郯庐深大断裂的西边, 东南与苏鲁一大别超高压碰撞带毗邻^[30]。研究区结晶基底为新太古代泰山群和古元古代花岗岩类, 上覆盖层主要为古生代的碳酸盐岩、中生代碎屑岩以及新生代沉积物^[31-34]。鲁西地区经多期构造叠加, 形成以 NWW—NW 向为主的构造行迹。区域内岩体主要为高镁闪长岩, 通常认为起源于壳幔混合^[35-41], 控制了研究区的 Fe、Fe-Cu、Fe-Cu(Au) 以及 REE 矿化。莱芜铁矿区是鲁西最大的夕卡岩铁矿区, 矿区主要分布在莱芜断陷盆地中(图 1a), 其北部的黑虎泉—狼山断裂和南部的石门官庄—劝礼断裂控制着盆地的形成与发展^[22-24, 42-45]。矿体主要赋存在角闪石二长岩与奥陶系马家沟组灰岩、白云岩以及石炭—二叠系砂页岩接触带附近(图 1b)。矿区岩体包括角峪岩体、金牛山岩体和矿山岩体, 其中角峪岩体为黑云母二长闪长岩, 金牛山岩体为二长闪长岩, 二者成矿较弱。矿山岩体为角闪石二长岩强烈成矿, 在其周边形成了 20 多个夕卡岩型铁矿床, Fe 资源量超过 5 亿吨(FeO 平均品位 45%~50%)。矿山岩体出露面积约 9 km², 前人测得锆石 U-Pb 年龄约为 131 Ma^[25, 46]。矿区围岩蚀变包括热变质作用、夕卡岩化及碱质交代等作用^[24, 42]。矿体形态主要为似层状, 矿石呈块状、条带状以及角砾状产出。矿石主要为磁铁矿, 其次为赤铁矿, 伴生铜、钴^[47]。脉石矿物主要为透辉石、绿帘石、透闪石、蛇纹石、黑云母、绿泥石、磷灰石、方解石、黄铁矿及黄铜矿等, 少见石榴石。

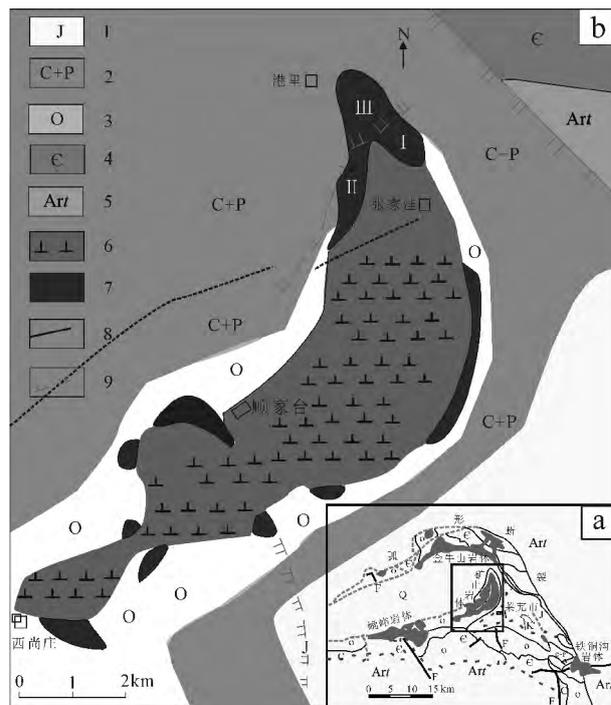
2 样品及分析方法

2.1 样品描述

本次研究采集了与成矿有关的新鲜岩体样品以及不同期次和产状的磁铁矿矿石开展磁铁矿主微量元素研究。通过对手标本(图 2)以及矿物岩相学(图 3、4)详细的观察和描述, 按照矿石结构构造、矿物共生组合以及相互穿插关系, 把矿石样品划分为如下两个阶段。

2.1.1 早期磁铁矿阶段: 磁铁矿+黑云母共生

(1) 早期原生磁铁矿。早期与黑云母共生的磁铁矿矿石(13LW43), 块状构造, 矿物组成包括磁铁矿(85%±), 黑云母(10%±), 含少量黄铁矿、黄铜矿及方解石(图 2D)。镜下显示磁铁矿呈自形粒状结构, 表面光滑, 具有典型的三联点结构特征



1—侏罗系; 2—石炭—二叠系; 3—中奥陶统马家沟组; 4—寒武系; 5—泰山岩群; 6—闪长岩体; 7—张家洼矿床及研究区位置; 8—岩相边界; 9—断裂。

图 1 莱芜矿区地质简图(a)和张家洼地质略图(b)
(底图据文献[29])

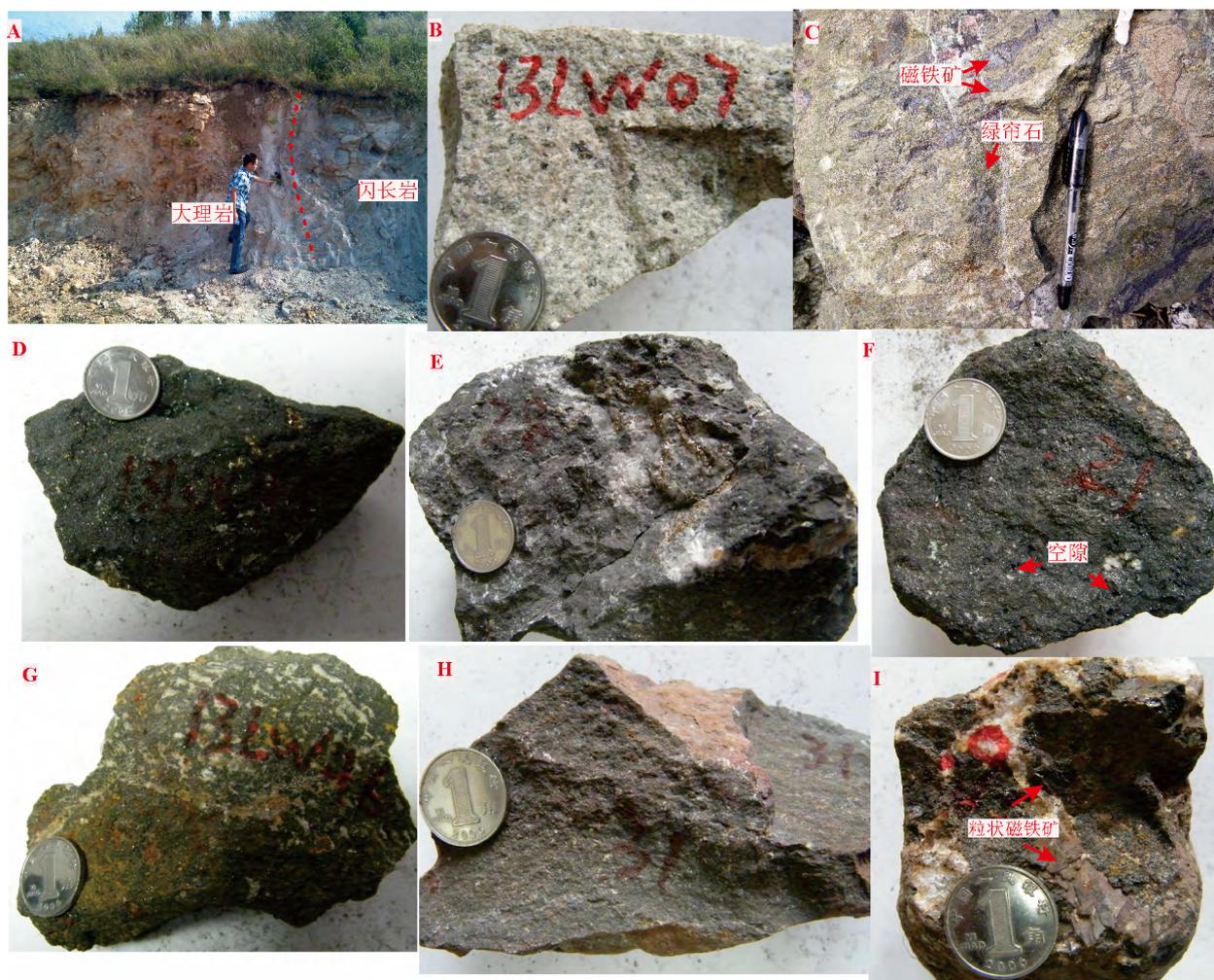
Fig.1 A geological sketch map of the Laiwu region (a) and Zhangjiawan iron deposit (b)

(图 3a、4a)。黄铜矿呈不规则粒状充填于黄铁矿之间(图 3b); 黑云母呈叶片状、极完全解理、平行消光、二级绿干涉色(图 3c、4a), 黑云母绿泥石化普遍发育。

(2) 早期次生磁铁矿。早期原生磁铁矿易被后期黄铁矿方解石脉穿插交代(13LW28)(图 2E)。磁铁矿呈交代残余结构, 通常呈树枝状、细小颗粒状及不规则状, 表面光滑干净, 空隙不发育(图 3d、3e)。黄铁矿与方解石共生呈半自形粒状交代磁铁矿(图 3f)或单独呈脉状交代磁铁矿(图 3g)。细小颗粒磁铁矿与磷灰石、绿泥石共生(图 4b、c)。

2.1.2 晚期磁铁矿阶段: 磁铁矿+方解石+磷灰石共生

(3) 晚期原生磁铁矿。晚期磁铁矿矿石呈块状(13LW21), 矿物组成包括磁铁矿(90%±), 空隙发育(0~3 mm), 空隙含少量白云石或者方解石(图 2F)。镜下显示磁铁矿呈片晶状与方解石、绿泥石及磷灰石共生, 具有典型的三联点结构特征; 磷灰石呈自形-半自形结构, 通常大于 100 μm(图 3h、4d)。部分样品(如 13LW46)方解石含量增加(20%±),



A—大理岩和闪长岩的接触带露头; B—成矿岩体角闪二长岩; C—夕卡岩被后期脉穿插; D—早期磁铁矿+黑云母共生的矿石; E—早期与黑云母共生的磁铁矿矿石被黄铁矿+方解石脉穿插; F、G—晚期磁铁矿+方解石共生的矿石, 空隙发育; H—被后期热液交代的致密弱氧化细粒块状磁铁矿矿石; I—方解石脉交代块状磁铁矿, 脉周围可见重结晶的粒状磁铁矿。

图2 张家洼铁矿岩体以及矿石特征

Fig.2 Intrusive rocks and ores from the Zhangjiawa iron deposit

呈浸染状与磁铁矿共生(图2G), 磁铁矿边缘伴随赤铁矿化(图3i), 赤铁矿通常呈网脉状或不规则状交代磁铁矿。

(4) 晚期次生磁铁矿。后期碳酸盐交代可形成致密弱氧化细粒块状磁铁矿矿石(13LW31)(图2H)。镜下显示磁铁矿呈骸晶结构(图4e), 磁铁矿边缘伴随强烈赤铁矿化(图3j)。随着交代的加强, 碳酸盐+绿泥石呈脉状交代块状磁铁矿(图4f), 方解石脉边缘可见单颗粒重结晶磁铁矿(图2D)。镜下显示磁铁矿呈交代残余结构, 表面空隙特别发育(图4f), 磁铁矿边缘伴随赤铁矿化(图3k), 碳酸盐化强烈区域可见方解石的解理(图3l)。

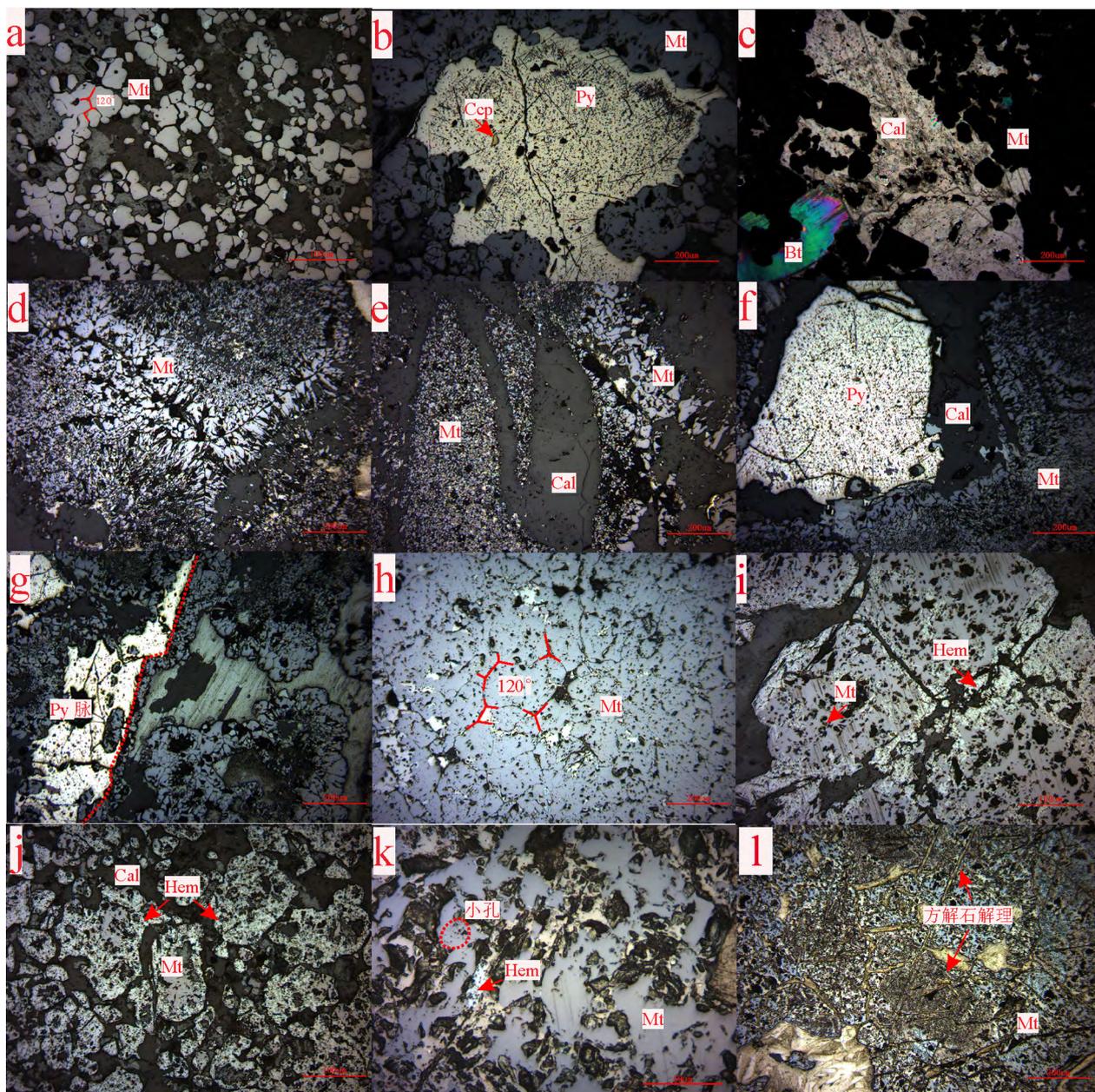
2.2 电子探针分析

磁铁矿电子探针(EPMA)分析在山东省地质

科学研究院国土资源部金矿成矿过程及资源利用重点实验室完成。仪器型号为JXA-8230, 运行条件为加速电压15 kV及束流20 nA, 激发区域为 $1 \mu\text{m}$, 检出限为0.01%, 采用加拿大ASTIMEX系列作为标准样, 检测元素有Na、Mg、Al、Si、K、Ca、P、Ti、Cr、Mn、Fe。磁铁矿形态和结构研究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, 仪器为JSM-7800F型热场发射扫描电子显微镜, 配备英国EDAX TEAM Apollo XL能谱仪。

2.3 LA-ICP-MS分析

磁铁矿微量元素激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)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, 使用德



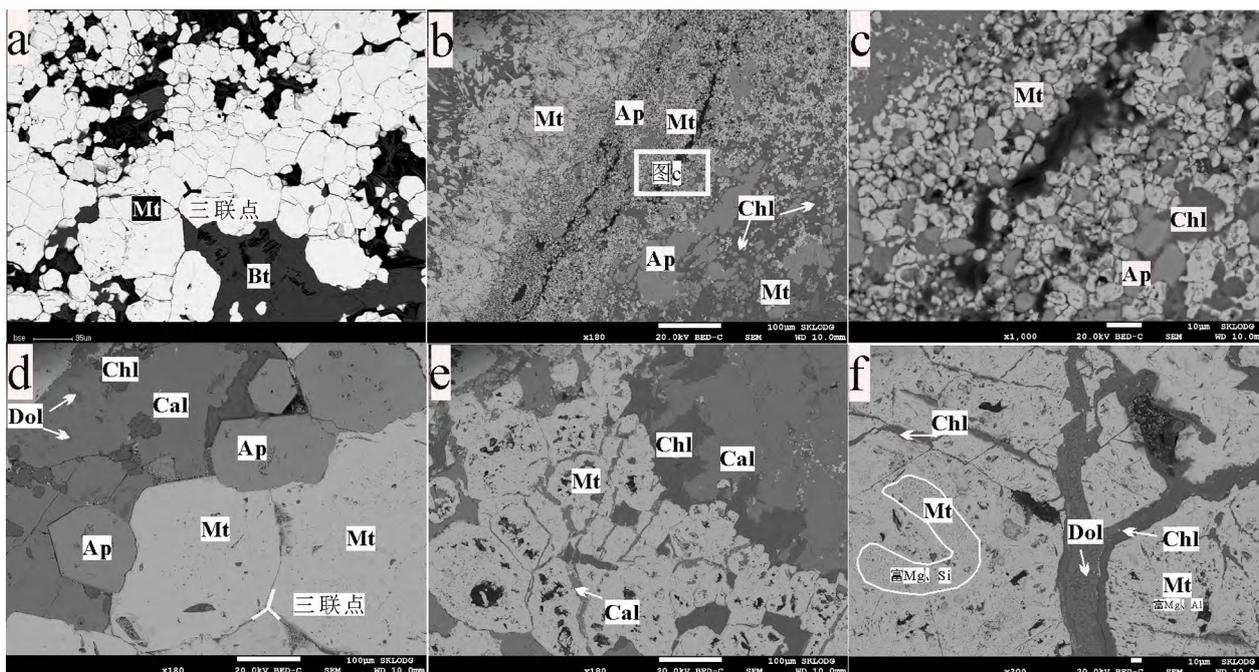
(+)正交偏光;Mt—磁铁矿,Ccp—黄铜矿,Py—黄铁矿,Cal—方解石,Hem—赤铁矿。a—磁铁矿呈粒状,具有典型的三联点结构(120°);b—磁铁矿中含少量硫化物;c—黑云母-磁铁矿共生(+);d—磁铁矿被方解石-硫化物交代后呈树枝状结构;e—磁铁矿呈交代残余结构,含有许多细小颗粒的磁铁矿;f—半自形粒状黄铁矿与方解石共生交代磁铁矿;g—黄铁矿单独呈脉状交代磁铁矿;h—磁铁矿具有三联点结构特征;i,j—磁铁矿边缘通常伴随赤铁矿化;k—磁铁矿强烈碳酸盐化后呈溶蚀状结构;l—碳酸盐化强烈区域发育方解石的解理。(a—c)早期原生磁铁矿;(d—g)早期次生磁铁矿;(h,i)晚期原生磁铁矿;(j—l)晚期次生磁铁矿。

图3 张家洼磁铁矿镜下特征

Fig.3 Characteristics of Zhangjiawa magnetite under microscope

国 Coherent 公司制造的 GeolasPro 193 nm 激光剥蚀系统,ICP-MS 为 Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪。激光剥蚀过程以氦气为载气,氦气携带样品气溶胶通过一个 T 型三通接头与氩气混合后进入 ICP-MS 中。每个采集周期包括大约 20 s 的空白信号和 50 s 的样品信号。激光束斑大小主要为 $44 \mu\text{m}$,个别为 $24 \mu\text{m}$,根据磁铁矿颗粒大小

调整;能量密度 $6 \text{ J}/\text{cm}^2$;脉冲频率主要为 4 Hz,个别为 3 或 5 Hz;氦气为 610 mL。数据处理以 GSE 为外标,电子探针 FeO 为内标,GOR-128G 以及 BC-28 为质控外标,质控外标显示,绝大部分元素的分析精度优于 10%,与其他实验室分析结果相当^[1,6,48-50]。数据分析离线处理采用软件 ICPMS-DataCal 完成^[51-52]。



Mt—磁铁矿, Bt—黑云母, Ap—磷灰石, Cal—方解石, Dol—白云石, Chl—绿泥石。a—早期原生磁铁矿呈粒状, 具有典型三联点结构; b, c—早期次生磁铁矿, 被交代后呈细小颗粒的磁铁矿与磷灰石、绿泥石共生; d—晚期原生磁铁矿, 与方解石、绿泥石及自形程度高的磷灰石共生, 具有三联点结构; e, f—晚期次生磁铁矿被碳酸盐+绿泥石脉交代呈骸晶结构, 磁铁矿表面空隙特别发育。

图4 张家洼磁铁矿典型样品 BSE 特征

Fig.4 BSE characteristics of typical magnetite samples from the Zhangjiawa iron de posit

3 结果

本次研究莱芜张家洼岩浆以及热液磁铁矿 EPMA (表 1) 以及 LA-ICP-MS (表 2) 数据分析见, 其中岩浆磁铁矿共 23 个点, 热液磁铁矿共 96 个点。综合分析及雷达图 (图 5), 莱芜岩浆和热液磁铁矿具有以下特征。

(1) 亲铁元素 Ti, Cr, V, Ni 含量明显高于热液磁铁矿。它们的质量分数为: Ti(230~87 082) × 10⁻⁶,

平均 11 377 × 10⁻⁶, n = 23; Cr(2 548~240 543) × 10⁻⁶, 平均 18 828 × 10⁻⁶; V(1 226~4 885) × 10⁻⁶, 平均 3 248 × 10⁻⁶; Ni(118~1 665) × 10⁻⁶, 平均 456 × 10⁻⁶; Si(508~43 192) × 10⁻⁶, 平均 4 415 × 10⁻⁶。

(2) 亲石元素如 Mg, Al, Ca, Mn 及 Na 在岩浆磁铁矿中明显较低。它们的质量分数为: Mg(61.96~18 791) × 10⁻⁶, 平均 1 535 × 10⁻⁶; Al(532~16 482) × 10⁻⁶, 平均 2 614 × 10⁻⁶; Ca(0~15 968) × 10⁻⁶, 平均 1 662 × 10⁻⁶; Mn(274~16 062) × 10⁻⁶, 平均 1 938 × 10⁻⁶; Na(0~1 005) × 10⁻⁶, 平均 66.5 × 10⁻⁶。

表 1 张家洼热液磁铁矿 EPMA 分析结果

Table 1 Zhangjiawa hydrothermal magnetite EPMA analysis results

样号	类型(平均)	w _B /%									
		TiO ₂	CaO	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	MgO	MgO+Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
13LW20	晚期次生	0.076	0.006	0.776	82.886	0.023	6.934	8.512	1.578	0.008	92.287
	晚期次生	0.058	0.008	0.379	87.756	0.010	5.177	5.420	0.243	0.000	93.631
13LW31	晚期次生	0.087	0.101	0.784	87.535	0.006	3.899	4.554	0.654	0.012	93.078
13LW21	晚期原生	0.027	0.020	0.160	89.820	0.010	2.227	2.637	0.409	0.031	92.704
13LW46	晚期原生	0.032	0.398	0.073	89.997	0.018	0.803	1.404	0.601	1.209	93.131
13LW28	早期次生	0.181	0.388	0.315	91.375	0.016	0.238	0.782	0.544	0.560	93.616
13LW43	早期原生	0.071	0.015	0.051	93.056	0.016	0.156	0.500	0.344	0.042	93.751

表 2 张家洼磁铁矿 LA-ICP-MS 分析结果
Table 2 Zhangjiawa hydrothermal magnetite LA-ICP-MS analysis results

样品类型 (样品数)	$w_B/10^{-6}$															
	Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
岩浆磁铁矿 (n=23)	32.00	1 146.00	1 040.00	3 543.00	49.00	531.00	2.30	11 188.00	3 755.00	12 382.00	1 078.00	102.00	1 058.00	7.90	74.00	47.70
最小值	2.40	260.00	532.00	540.00	18.00	47.00	0.00	230.00	2 349.00	5 506.00	561.00	39.00	332.00	0.00	21.00	21.00
最大值	187.00	4 785.00	2 251.00	1 322.00	282.00	4 273.00	13.50	75 377.00	4 885.00	55 509.00	4 140.00	143.00	1 665.00	18.00	193.00	193.00
早期原生 (n=15)	143.00	1 694.00	2 745.00	1 108.00	16.00	153.00	0.40	463.00	842.00	3.00	509.00	10.00	84.00	0.10	37.00	20.70
最小值	1.44	488.00	1 499.00	396.00	0.00	0.00	0.10	399.00	748.00	0.00	425.00	5.70	61.00	0.00	7.00	17.70
最大值	1 187.00	4 008.00	6 412.00	3 314.00	49.00	729.00	0.60	516.00	930.00	10.00	625.00	19.80	118.00	0.60	144.00	24.90
早期次生 (n=13)	128.00	2 394.00	4 396.00	5 280.00	59.00	5 053.00	2.60	1 018.00	527.00	5.00	2 251.00	10.00	262.00	0.70	386.00	18.20
最小值	25.50	1 144.00	2 638.00	2 130.00	0.00	1 310.00	1.40	446.00	388.00	1.30	1 443.00	3.30	213.00	0.00	55.60	15.80
最大值	549.00	3 757.00	8 118.00	8 527.00	198.00	11 235.00	4.90	1 627.00	587.00	17.30	2 874.00	43.90	328.00	2.25	1 902.00	19.60
晚期原生 (n=15)	559.00	6 352.00	3 938.00	6 661.00	29.00	2 624.00	0.40	286.00	13.00	6.00	796.00	52.00	2.00	0.90	87.00	7.18
最小值	1.00	14 668.00	2 116.00	359.00	0.00	24.00	0.08	89.41	344.00	0.00	936.00	46.14	494.00	0.00	58.89	6.20
最大值	1 005.00	21 168.00	6 507.00	5 880.00	78.00	1 027.80	0.62	350.49	1 395.00	8.44	1 570.00	78.18	904.00	7.33	277.00	8.27
晚期原生 (n=15)	168.00	17 624.00	4 167.00	2 057.00	15.00	201.00	0.30	197.00	1 025.00	2.00	1 173.00	61.00	668.00	1.20	156.00	5.82
最小值	349.00	3 888.00	2 929.00	4 251.00	0.00	1 526.50	0.14	118.00	6.66	0.04	261.00	0.00	0.89	0.00	26.46	5.06
最大值	713.50	9 369.00	4 713.00	8 539.00	143.00	3 980.00	0.64	622.00	59.96	48.59	1 438.00	66.43	3.92	4.91	168.10	7.47
晚期次生 (n=23)	137.00	22 882.00	6 556.00	3 626.00	24.00	741.00	0.60	312.00	465.00	67.00	5 026.00	213.00	708.00	10.70	729.00	10.40
最小值	33.96	13 801.00	3 530.00	832.00	7.08	152.00	0.32	297.00	392.60	11.63	3 454.00	153.80	640.00	2.93	455.00	8.89
最大值	358.00	32 908.00	15 396.00	7 455.00	34.04	2 896.00	1.19	334.00	482.00	307.00	7 248.00	264.00	765.00	44.00	1 261.00	11.85
晚期次生 (n=9)	18.00	49 509.00	12 612.00	1 620.00	38.00	43.00	0.60	388.00	115.00	7.00	6 319.00	151.00	134.00	4.10	906.00	8.26
最小值	1.60	32 908.00	9 581.00	335.00	0.00	0.00	0.18	302.00	26.00	0.00	2 423.00	74.32	10.40	0.46	586.00	3.08
最大值	100.00	64 445.00	15 397.00	3 886.00	121.00	152.00	0.95	648.00	393.00	21.00	8 730.00	193.50	670.00	11.05	1 261.00	11.70

样品类型 (样品数)	$w_B/10^{-6}$															
	Ge	As	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ba	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
岩浆磁铁矿 (n=23)	8.21	0.00	7.98	1.93	1.90	6.39	0.45	1.43	8.93	12.15	0.09	0.24	3.06	180	0.56	1.29
最小值	23.00	5.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.40	0.00
最大值	86.00	10.20	3.40	3.10	14.30	57.10	2.80	0.51	8.60	1.00	9.90	2.20	4.60	1.80	249.00	2.60
早期原生 (n=15)	0.16	0.15	1.21	0.03	0.19	0.03	0.03	0.58	0.03	2.52	0.02	0.01	0.01	0.12	0.03	0.04
最小值	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
最大值	0.42	0.62	8.00	0.11	0.89	0.11	0.09	0.74	0.10	26.60	0.11	0.03	0.04	0.99	0.12	0.13
早期次生 (n=13)	0.26	13.57	13.49	1.19	3.07	0.63	0.09	0.60	0.60	6.82	0.14	0.09	0.34	0.58	0.44	0.41
最小值	0.00	1.70	6.20	0.40	0.80	0.10	0.01	0.35	0.31	0.22	0.04	0.03	0.06	0.08	0.10	0.07
最大值	0.60	43.50	26.30	1.90	6.60	1.50	0.19	0.94	1.11	21.80	0.40	0.19	2.71	2.34	1.78	0.73
晚期原生 (n=15)	0.18	32.60	3.14	0.47	1.69	0.68	0.30	3.55	3.68	6.48	0.06	0.05	3.55	1.26	0.22	0.36
最小值	0.00	0.00	0.01	0.00	0.11	0.03	0.01	1.34	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
最大值	0.45	217.00	15.43	2.40	12.64	2.77	1.10	10.49	17.53	40.31	0.13	0.20	21.37	6.42	1.31	1.53
晚期原生 (n=15)	0.39	4.68	7.98	1.19	4.42	0.75	0.09	2.34	0.23	14.60	0.12	0.06	0.09	0.25	0.65	0.36
最小值	0.00	1.85	4.19	0.26	2.13	0.35	0.00	1.42	0.06	8.25	0.03	0.01	0.02	0.00	0.08	0.10
最大值	0.83	8.30	11.30	2.05	6.96	1.64	0.23	3.46	0.52	22.29	0.20	0.13	0.26	2.75	1.26	0.90
晚期次生 (n=23)	5.67	0.00	8.12	0.08	0.99	0.60	1.46	0.91	0.51	10.44	0.12	0.06	0.09	1.72	0.29	0.36
最小值	5.03	0.00	0.80	0.03	0.46	0.30	0.15	0.63	0.15	1.41	0.00	0.01	0.01	0.3	0.04	0.01
最大值	6.65	0.00	17.34	0.16	1.95	1.19	4.58	1.35	1.32	29.03	0.32	0.14	0.16	3.20	1.00	1.00
晚期次生 (n=9)	0.66	1.21	0.56	0.02	3.18	0.48	0.21	3.01	1.47	0.52	0.21	0.10	0.02	0.31	0.01	0.04
最小值	0.00	0.00	0.05	0.00	0.35	0.24	0.09	0.91	0.45	0.01	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
最大值	5.03	4.42	1.89	0.06	5.18	1.78	0.41	6.62	3.66	2.03	0.31	0.13	0.05	1.43	0.04	0.14

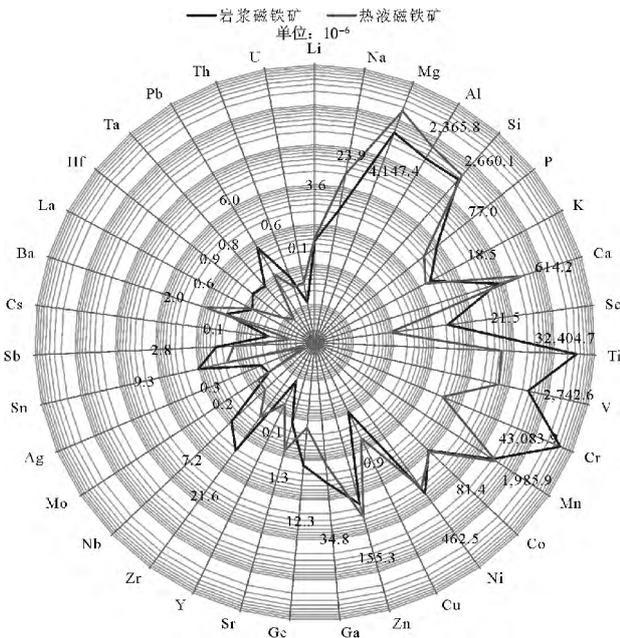


图5 莱芜张家洼铁矿区岩浆磁铁矿与热液磁铁矿 LA-ICP-MS 微量元素雷达图
Fig.5 A radar plot of LA-ICP-MS trace elements for magmatic and hydrothermal magnetites

(3) 岩浆磁铁矿的 Cu、Zn、Ga、Ge 含量更高。它们的质量分数为: Cu(0~329) × 10⁻⁶, 平均 29 × 10⁻⁶; Zn(7.75~6 717) × 10⁻⁶, 平均 512 × 10⁻⁶; Ga(10.31~86.07) × 10⁻⁶, 平均 33.03 × 10⁻⁶; Ge(4.12~10.15) × 10⁻⁶, 平均 7.59 × 10⁻⁶; Co 含量相当(29.28~393) × 10⁻⁶, 平均 83 × 10⁻⁶。

4 讨论

4.1 岩浆和热液磁铁矿的差异及指示意义

4.1.1 岩浆和热液磁铁矿差异的控制因素

离子以类质同象替换进入磁铁矿晶格的主要表现形式就是与 Fe 呈负相关关系。莱芜岩浆磁铁矿中 Ti、Ni、Cr 与 Fe 呈相对平缓的负相关关系; 热液磁铁矿中 Ti、Ni 与 Fe 关系不明显, Cr 与 Fe 呈负相关关系(图 6a、b、c)。岩浆磁铁矿中 Mn、Al、Zn 与 Fe 呈现负相关的趋势, 但是 Mg 与 Fe 呈平缓趋势; 热液磁铁矿中 Mg、Mn、Al、Zn 与 Fe 呈明显陡倾的负相关关系(图 6e、f、g、h)。岩浆磁铁矿中 V 与 Fe 显示相对平缓趋势, 热液中二者关系不明显(图 6d)。在岩浆磁铁矿中, Mg 和 Mn 呈很好的负相关, 但在热液磁铁矿中恰恰相反(图 7a)。无论是岩浆磁铁矿还是热液磁铁矿 Al 和 Mn 都呈现很好的正相关性(图 7b)。此外, Si-Ca 以及 Si-Na 也都显示同样

的正相关趋势(图 7c、d), 表明它们在岩浆/热液磁铁矿中的地球化学行为非常一致。岩浆磁铁矿 Cr 含量比热液高 2~4 数量级, Co 在岩浆和热液磁铁矿中变化范围都很大(图 7e、f)。而且图中显示莱芜岩浆磁铁矿明显较富集 Ti、V、Cr、Ga, 热液磁铁矿明显较富集 Mg、Mn、Al、Zn(图 6、7), 这表明它们在岩浆/热液系统中可能具有不同的地球化学行为。此外, 莱芜岩浆磁铁矿微量元素整体含量高于热液磁铁矿(图 5、8), 这一事实与其他学者研究相符^[1,8,53]。那么到底是什么因素控制二者微量元素的差异? Dare 等^[1]及 Mollo 等^[54]认为岩浆系统中微量元素在磁铁矿中的含量主要取决于:(1)元素在磁铁矿结晶相中的浓度;(2)是否存在其他矿物与磁铁矿同时结晶, 从而竞争这些元素;(3)元素在磁铁矿和熔体间的分配系数(D)、温度(T)、压力(p)、氧逸度(f_{O_2})及冷却速率。尽管热液系统中微量元素在磁铁矿和流体之间的分配行为还缺乏实验数据, 但是 Nadoll 等^[8]认为与岩浆磁铁矿相似的条件如流体成分、温度(T)、压力(p)、氧逸度(f_{O_2})、硫逸度(f_{S_2})、冷却速率以及 SiO₂ 活性控制着热液磁铁矿中的化学元素成分, 而且不能忽视水岩相互作用对磁铁矿微量的影响。莱芜岩浆磁铁矿中 Ti、V、Cr、Ga 含量较高表明它们可能更多地受温度和分配系数的影响, 热液磁铁矿中 Mg、Mn、Al、Zn 含量较高表明水岩相互作用对热液磁铁矿化学成分的影响很大。

Ti 含量与温度密切相关^[8,11], 莱芜岩浆磁铁矿 Ti 含量明显比热液磁铁矿高 1~2 个数量级(图 7g), 表明岩浆磁铁矿形成的温度远远高于热液磁铁矿; 热液磁铁矿 Ti 含量很平稳, 表明其成矿温度很集中。温度是控制磁铁矿成分的主要因素, 温度较高溶解度较大, 反之亦然, 如 BIF 型磁铁矿形成温度 100~300 °C, 具有最低的形成温度, 也具有最少的微量元素^[8,53,55]。前人大量研究表明, V 含量与 f_{O_2} 息息相关^[12-14,56]。离子取代通常更可能发生在低氧逸度条件下, 通常钒主要以 V³⁺ 存在钛磁铁矿里面, 含少量 V⁴⁺, 钒在高氧逸度下(V⁵⁺)是不相容的。Dare 等^[3]研究布什维尔德层状 Fe-Ti-V 矿床发现, V 含量高的磁铁矿一般在早期结晶, 早期氧逸度较低, 有利于 V 进入磁铁矿; 岩浆分异晚期 f_{O_2} 高, 一般都贫 V, 如(Fe-Ti-P)矿床。因此, V 的价态随氧逸度的变化可以很好地应用在岩浆分异模型以及热液矿床^[57-58]。莱芜岩浆磁铁矿 V 含量明显高于热

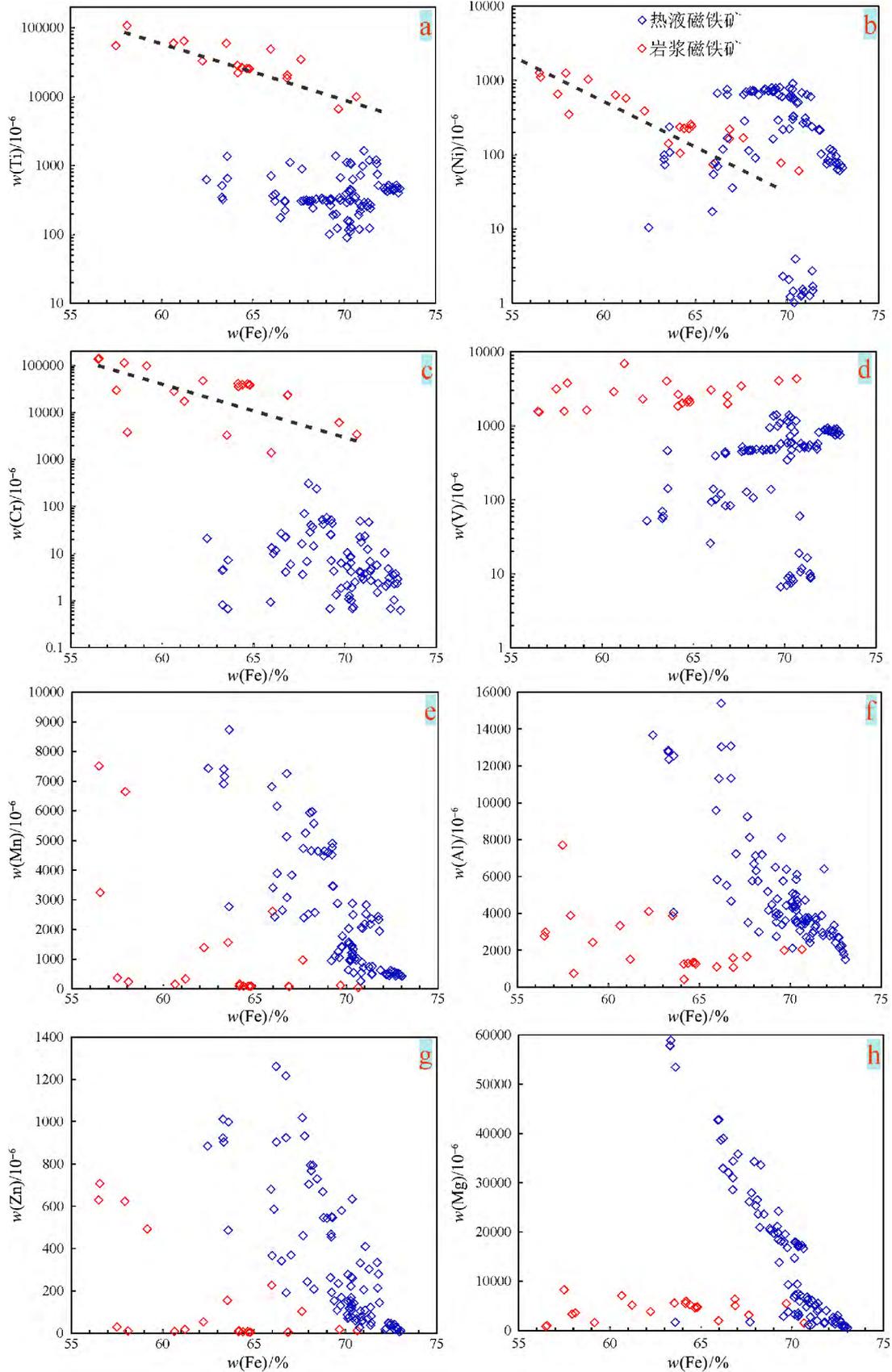


图 6 张家洼铁矿岩浆、热液磁铁矿微量元素与 Fe 协变图

Fig.6 Covariation diagrams between trace elements and Fe in magmatic and hydrothermal magnetite from the Zhangjiawa iron deposit

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2018, 25(4)

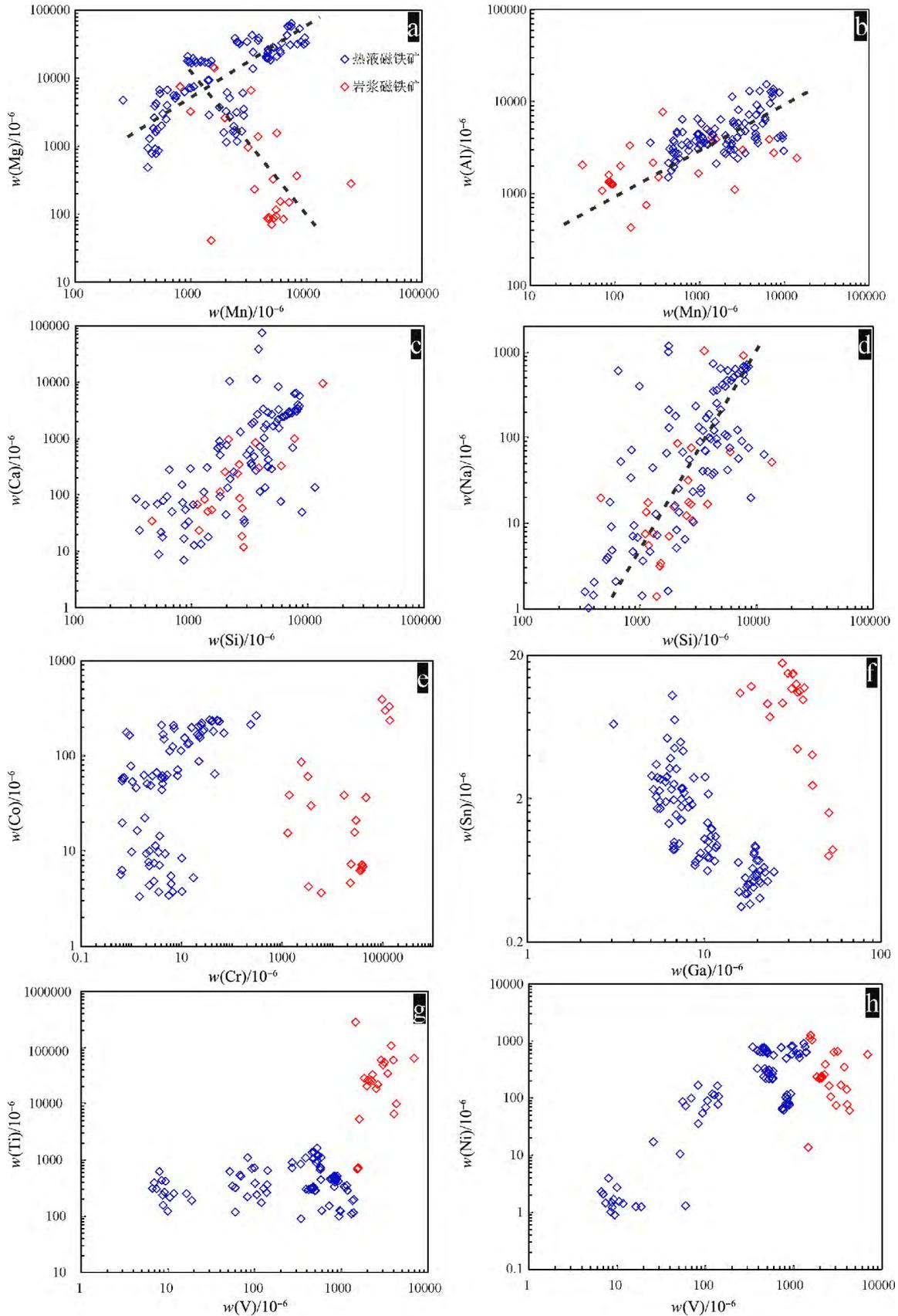


图 7 张家洼铁矿岩浆、热液磁铁矿微量元素协变图

Fig.7 Covariation diagrams of trace elements in magmatic and hydrothermal magnetite from the Zhangjiawa iron deposit

液磁铁矿,可能暗示了热液磁铁矿从流体中结晶时的 f_{O_2} 高于岩浆磁铁矿从熔体中结晶时的 f_{O_2} 。莱芜岩浆磁铁矿 V 含量变化范围小但热液磁铁矿 V 含量变化范围大,表明热液磁铁矿 f_{O_2} 变化较大。有少量岩浆磁铁矿 V 和 Ti 含量很低靠近热液磁铁矿,暗示了岩浆结晶分异晚期 f_{O_2} 的升高和温度的降低(图 7g,h)。

元素分配系数是控制熔体/流体中微量元素进入磁铁矿的首要条件。Dare 等^[1,3]根据实验和经验得出元素在磁铁矿和硅酸盐岩浆之间的分配系数,并利用在磁铁矿中的相容性依次增大排序的 25 个微量元素(Si→Cr),进行大陆地壳标准化^[59]。这样做不仅可以指示不同环境、不同的流体成分以及物理化学条件,而且可以反映微量元素在磁铁矿和流体/熔体之间的分配行为^[1]。莱芜磁铁矿多元素标准化图表明,岩浆和热液磁铁矿具有明显不同的配分模式(图 8)。与热液磁铁矿相比,莱芜岩浆磁铁矿明显富集相容元素 Ti、V、Cr。Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素和中等相容元素 Sn、Ga、Ge、Sc 相对富集。前人^[6,8,11]研究认为:热液磁铁矿中亏损的 Ti 和 Al 以及高场强元素在热液蚀变过程中相对不移动,因此在热液中的含量很低;Ti 在磁铁矿中是相容的,如果流体中有磁铁矿沉淀,剩余的流体就会亏损 Ti。大陆地壳标准化图显示 Mg、Mn、Zn 在磁铁矿中为相容元素,但 Mg、Mn、Zn 在岩浆磁铁矿中含量远低于热液磁铁矿,表明 Mg、Mn、Zn 在热液中

的含量高于在熔体中的含量,这也暗示张家洼热液中某种化学行为导致 Mg、Al、Mn、Zn 的富集,如水岩相互作用或者磁铁矿直接被后期含 Mg、Al 的矿物(绿泥石)交代导致磁铁矿 Mg 和 Al 含量异常富集(Mg 最高能到达 6.5%)。此外,热液磁铁矿从早期到晚期也具有不同的配分模式,早期原生的磁铁矿明显具有最低的配分模式(图 8)。

4.1.2 微量元素判别图

莱芜岩浆磁铁矿明显具有较高的 Ti、V 含量,在(Ti+V)-(Al+Mn)二元图解^[6,8,50]中绝大部分岩浆磁铁矿投点落入了 V-Ti 磁铁矿区域(图 10)。热液磁铁矿与岩浆磁铁矿相比明显具有较高的(Mn+Al)_{Total}及较低的(Ti+V)_{Total},热液磁铁矿全部落入了夕卡岩区域(虚线左边)。从早期磁铁矿阶段到晚期磁铁矿阶段,呈现(Mn+Al)_{Total}升高(Ti+V)_{Total}降低的趋势(箭头方向),可能指示:(1)含矿热液朝着(Mn+Al)_{Total}升高(Ti+V)_{Total}降低的方向演化;(2)后期热液交代导致 Mn 和 Al 含量逐渐升高。值得注意的是,晚期原生磁铁矿(红色方框)具有非常低的 Ti+V 含量,暗示磁铁矿在沉淀过程中可能受 f_{O_2} 的影响,导致 V 含量急剧降低。因此在使用(Ti+V)-(Al+Mn)图区分不同成因类型的矿床时一定要综合考虑温度、 f_{O_2} 、水岩相互作用以及矿物(如绿泥石)蚀变等因素。

Cr 和 Ni 是区别岩浆和热液磁铁矿的重要元素,莱芜岩浆磁铁矿 Ni/Cr 比值 ≤ 1 ,热液磁铁矿

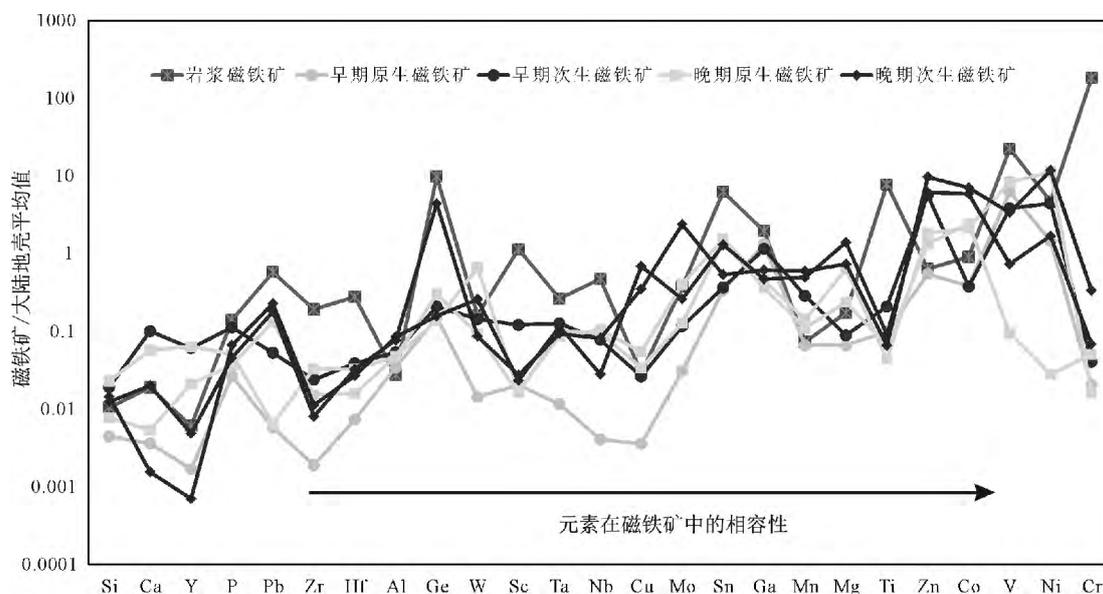


图 8 莱芜张家洼铁矿区磁铁矿微量元素配分图
(大陆地壳值引自文献^[59])

Fig.8 Bulk continental crust-normalized trace element distribution patterns for magnetites from the Zhangjiawa iron deposit

Ni/Cr 比值较分散且大多数 ≥ 1 (图 10)。这可能是因为在硅酸盐岩浆中, Ni/Cr 比值 ≤ 1 , 两者在中酸性岩浆熔体中都表现为相容性; 然而在热液背景下, 它们的行为是不耦合的, Ni 比 Cr 具有更高的溶解度^[1], 导致磁铁矿 Ni/Cr 比值 ≥ 1 。岩浆中往往具有较高的 Ti 含量, Ti-Ni/Cr 图能够用于区分岩浆和所有热液成因磁铁矿。

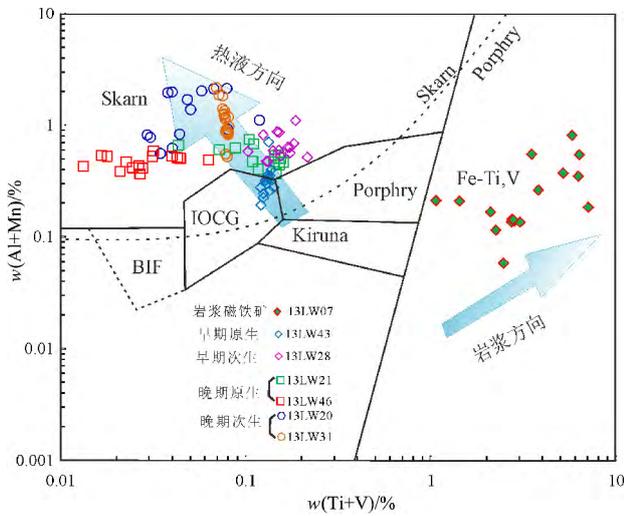
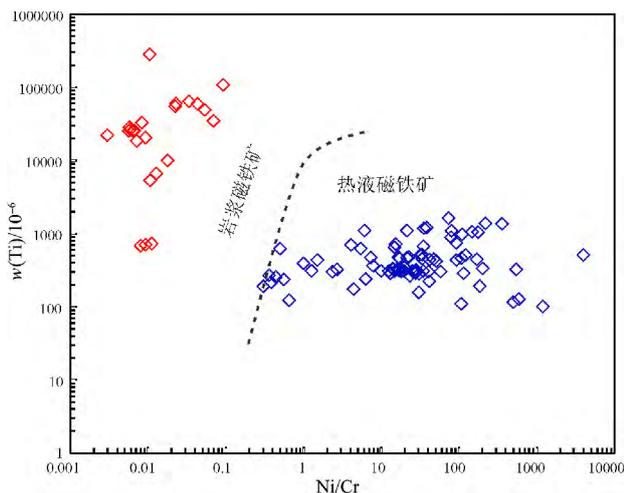


图 9 张家洼磁铁矿 (Ti+V)-(Al+Mn) 图
(底图引自文献[6,50])

Fig.9 A plot of (Ti+V) vs. (Al+Mn) for the Zhangjiawa magnetites



莱芜岩浆磁铁矿 Ti 含量较高且 Ni/Cr 比值 ≤ 1 , 热液磁铁矿 Ti 含量较低且绝大多数 Ni/Cr 比值 ≥ 1 。

图 10 Ti-Ni/Cr 图解
(底图引自文献[1])

Fig.10 A plot of Ti vs. Ni/Cr ratio for discriminating magmatic and hydrothermal magnetites

4.2 不同阶段热液磁铁矿差异及指示意义

4.2.1 各阶段磁铁矿微量元素特征

张家洼热液磁铁矿中 Mg、Mn、Al、Zn 与 Fe 呈明显陡倾的负相关关系 (图 11A—D), 说明元素以

类质同象进入磁铁矿晶格。磁铁矿从早期到晚期、从原生到次生分别代表了热液演化趋势和热液交代过程, 二者都导致 Mg、Mn、Al、Zn 含量逐渐升高。Mg、Mn、Al、Zn 能够通过连续的水岩反应富集在热液流体里面, 暗示流体逐渐富 Mg、Al、Mn 的围岩流动。此外, 早期磁铁矿具有最低含量的 Co, 磁铁矿从早期到晚期 Co 含量逐渐升高。早期方解石+硫化物脉交代对 Co 含量影响很小, 晚期绿泥石+碳酸盐脉交代导致 Co 含量升高 (图 11E)。这可能是因为 Co 既是亲铁元素也是亲硫元素, 早期含矿热液中硫化物的出现使 Co 进入了硫化物中, 从而导致早期磁铁矿中 Co 含量相对较低。早期热液中 Si 的含量很高, 其在含矿热液早期以类质同象替换 Fe, 晚期 Si 可能以包体的形式存在或者在磁铁矿中含量很低 (图 11F)。Na、Ca、Si 在热液磁铁矿中具有非常相似的化学行为 (图 12a、b)。

V 和 Ni 在张家洼热液磁铁矿中显示很好正相关性, 张家洼磁铁矿 V 含量变化较大表明其 f_{O_2} 变化较大 (图 12c)。前人研究 Ti 含量跟温度有关, Ga 和 Sn 也能定性指示温度变化^[8,11]。从早期磁铁矿到晚期磁铁矿, Ti 和 Ga 呈现降低的趋势, 表明热液演化朝着温度降低的方向进行, 这与实际相符。值得注意的是, 无论是方解石+硫化物交代早期磁铁矿还是碳酸盐+绿泥石交代晚期磁铁矿, 结果都显示 Ti 含量升高的趋势 (图 12c、d)。Ti 在磁铁矿中为相容元素, 磁铁矿的结晶会导致剩余的热液中亏损 Ti, 除非连续的水岩相互作用导致 Ti 在后期热液中相对富集。

从早期原生到晚期原生磁铁矿, 即热液演化过程中 Ti、Cr、Ga 含量降低, 表明温度降低。从原生磁铁矿到次生磁铁矿, 即后期流体交代过程中会导致 Ti、Cr 包括 Al 含量的升高。因此, Ti、Cr 包括 Ga 可以用在没有遭受后期流体改造即原生矿物中做温度计, 如果矿物被后期流体交代, Ti 和 Al 就不能用作温度计或者反映温度趋势, 因为后期流体交代可能会导致 Ti 和 Al 在流体中相对富集。在富 Mg 的围岩中, Mn-Mg 及 Mn-Al 一般呈良好的正相关性, 但围岩低 Mg 高 Ca 会对 Mn-Mg 关系造成影响而不会对 Mn-Al 关系造成影响 (图 12b、e、f), 因此 Mn-Mg 及 Si-Ca 的相关性可以判断围岩的性质。

4.2.2 富 Mg(Al)磁铁矿的成因

莱芜张家洼热液磁铁矿从早期到晚期 Mg、Al、Mn、Zn 含量不断富集 (图 11)。这些元素在磁铁矿

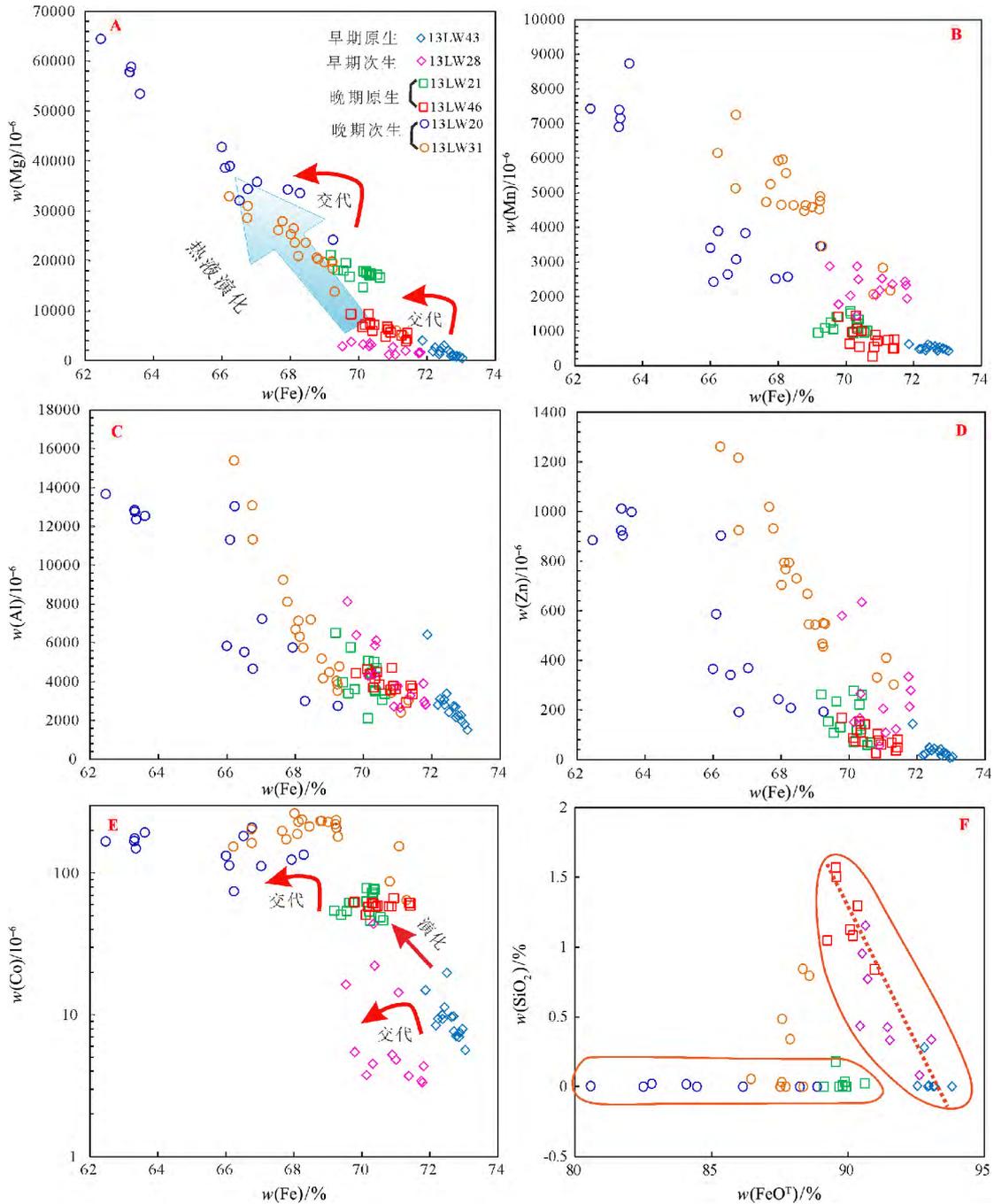


图 11 张家洼铁矿不同阶段热液磁铁矿微量元素与 Fe 协变图

Fig.11 Covariation diagrams between trace elements and Fe for the different stages of hydrothermal magnetites from the Zhangjiawa iron deposit

中的平均质量分数为: Mg $15\ 637 \times 10^{-6}$, Al $5\ 153 \times 10^{-6}$, Mn $2\ 499 \times 10^{-6}$, Zn 347×10^{-6} ($n = 96$)。Si 和 Ca 最高含量 $< 1\%$, 但 Mg 和 Al 在磁铁矿中含量最高可达 6.5% 和 1.6% , 那么 Mg 和 Al 来自何处?

Mg 和 Al 在磁铁矿中富集有两种可能: (1) 热液本身携带大量的 Mg 和 Al; (2) 后期含 Mg 和 Al 的流体交代了磁铁矿或者含 Mg、Al 的矿物分解形

成磁铁矿。第 1 种情况又有两种可能性: (a) 早期含矿热液中含有大量的 Mg 和 Al; (b) 早期热液中不含或含少量 Mg 和 Al, 但是晚期热液富集 Mg 和 Al, 比如说通过水岩相互作用。张家洼早期原生热液磁铁矿中 Mg 和 Al 含量很低, 故直接排除 (a)。张家洼矿区的赋矿围岩主要是奥陶系马家沟组灰岩和白云岩 (含 Mg)^[23, 26], 且碳酸盐岩地层中往往含有页岩的夹层, 页岩里面 Al 含量高, 在水岩反应过

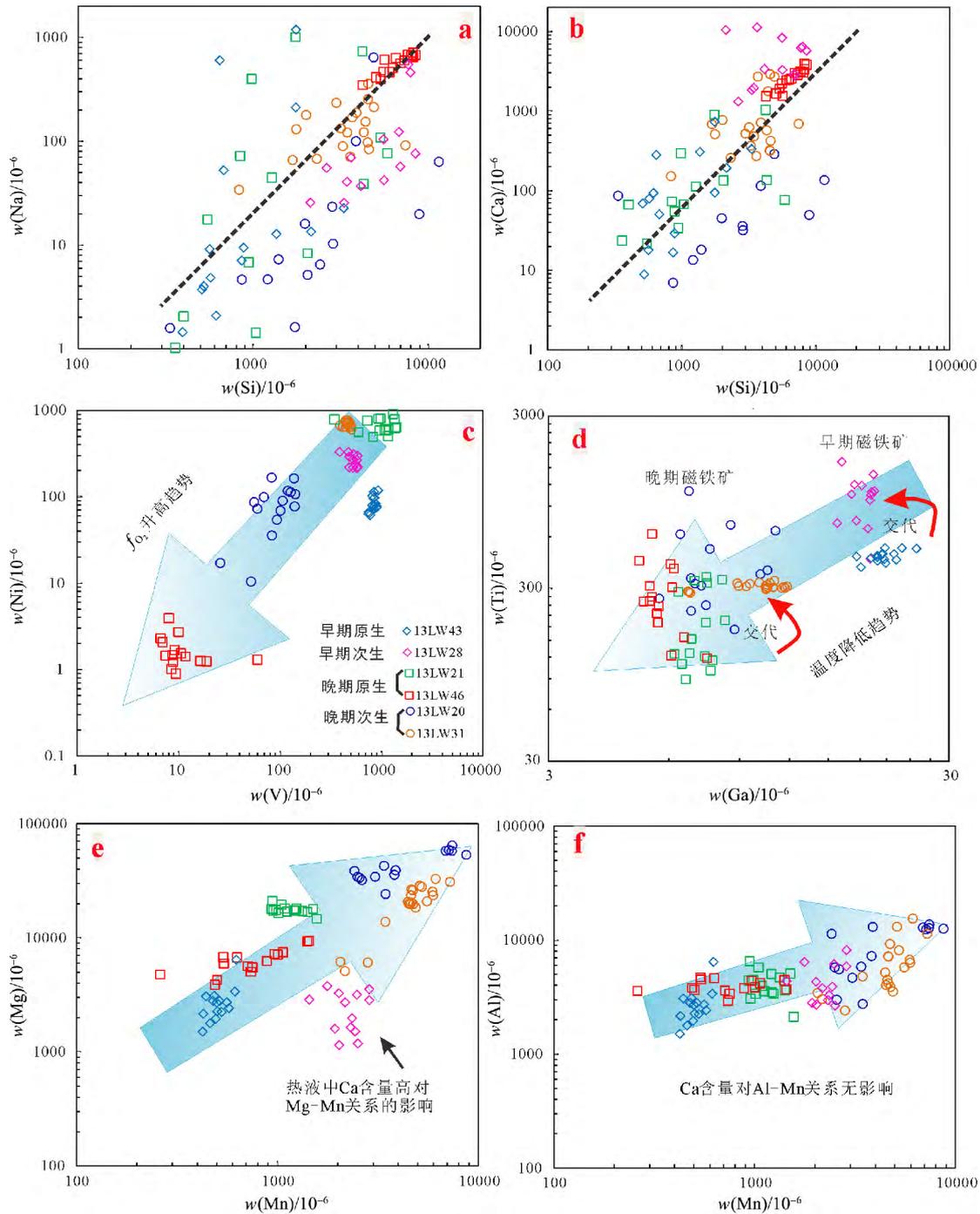
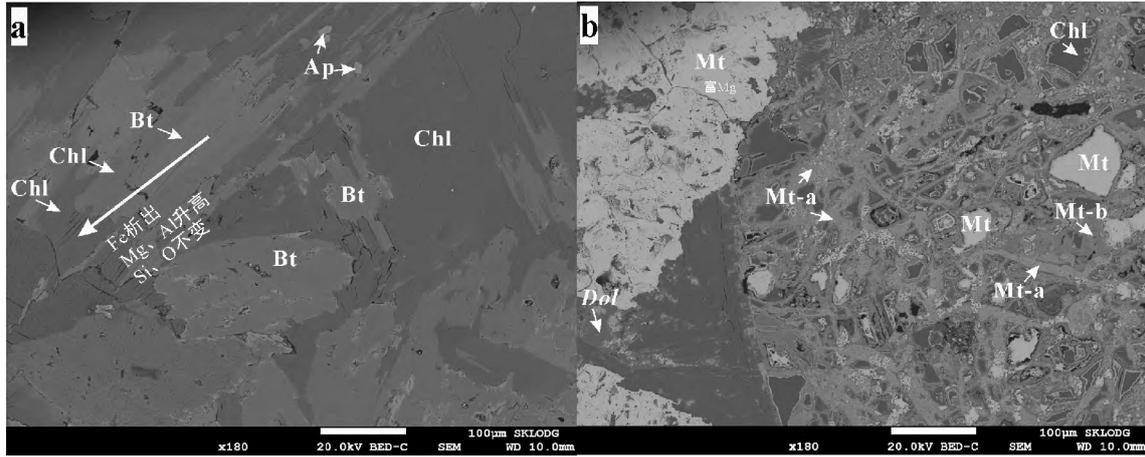


图 12 张家洼热液磁铁矿微量元素关系图

Fig.12 Evolutional trends of trace elements for different stages of hydrothermal magnetites from the Zhangjiawa iron deposit

程中容易被流体活化,这可能是导致张家洼热液磁铁矿 Mg、Mn、Al、Zn 含量逐渐升高的主要原因,故 (b)成为可能。对于第 2 种情况,早期磁铁矿与黑云母共生,黑云母 $[K(Mg, Fe)_3 Al(Si_3 O_{10})(OH)_2]$ 容易蚀变成为绿泥石 $[(Mg, Fe)_5 Al(Si_3 Al)O_{10}(OH)_8]$ 。此过程伴随着 Fe 的析出, Mg 和 Al 含量升高,构成黑云母层状格架的 Si 和 O 基本不变,并伴有磷灰石

生成 (图 13a)。绿泥石 $[(Mg, Fe)_5 Al(Si_3 Al)O_{10}(OH)_8]$ 发生蚀变以后 (图 13b), 首先变成高 Si、Al、Mg 的磁铁矿 (Mt-b), 然后变成含 Si、Al、Mg 的磁铁矿 (Mt-a), 最后才蚀变为富 Mg、Al 的磁铁矿 $[(Fe_{1.8} Al_{0.2})(Fe_{0.3} Mg_{0.7})O_4]$ (Mt)。在此过程中 Si、Al、Mg 逐渐析出到热液中, BSE 图像显示颜色由灰到白的变化 (图 13b)。一方面连续的水岩反应



a—早期次生磁铁矿中黑云母(Bt)蚀变为绿泥石(Chl),并有磷灰石(Ap)伴生;b—晚期次生磁铁矿中绿泥石逐渐蚀变为磁铁矿(Mt)。

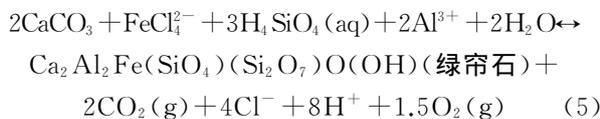
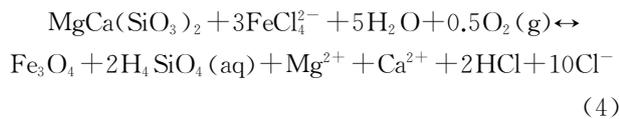
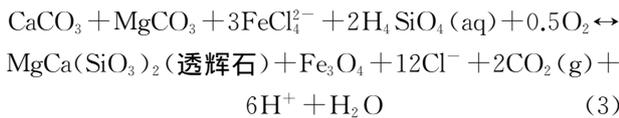
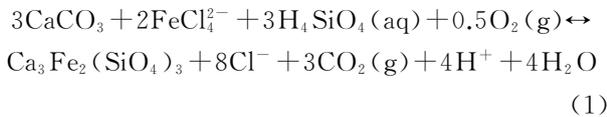
图 13 张家洼原生和次生磁铁矿 BSE 图像

Fig.13 BSE characteristics of primary and secondary hydrothermal magnetites from the Zhangjiawa iron deposit

可以导致晚期的成矿流体不断富集 Mg、Al、Mn、Zn 等微量元素,富集这些微量元素的含矿热液沉淀便产生富 Mg 和 Al 的磁铁矿;另一方面后期绿泥石+碳酸盐脉交代磁铁矿(图 4f)以及绿泥石直接蚀变都能产生富 Mg、Al 的磁铁矿。

4.2.3 微量元素指示流体演化过程

在干夕卡岩阶段,围岩中的 Mg、Al、Ca 等元素与热液中携带的 Fe、Si 发生交代作用生成石榴石和透辉石,此过程中有少量颗粒状磁铁矿生成。此后粒状磁铁矿呈细脉状与透辉石互层产出[26],交代过程中发生的化学反应如方程式(1)~(4)。湿夕卡岩阶段主要生成绿帘石、阳起石等含水矿物,磁铁矿颗粒开始增多,如方程式(5)。



湿夕卡岩晚期,大量颗粒状磁铁矿开始沉淀形成块状磁铁矿并与黑云母共生,具有三联点结构特

征,表明为早期原生。早期原生粒状磁铁矿中 Mg、Al、Mn、Zn、Co 含量低,可能是因为流体中的 Mg、Al、Mn、Zn、Co 等元素主要进入黑云母或绿泥石等硅酸盐矿物。随着温度降低及硅酸盐矿物的减少,磁铁矿进入主沉淀阶段,围岩(包括白云岩和页岩)中大量的 Mg、Al、Mn、Zn、Co 被后期热液活化开始随着磁铁矿的沉淀进入磁铁矿晶格中,此时磁铁矿开始富集 Mg、Al、Mn、Zn 等元素。与此同时形成的磁铁矿与大量磷灰石共生(围岩中 P 的加入),伴随少量绿泥石和方解石(图 4d)。通过镜下以及 BSE 图像观察发现此时形成的磁铁矿开始含有许多小孔,具有典型的三联点结构(即晚期原生)。微量元素显示此时形成的热液磁铁矿 V 含量最高, Ti

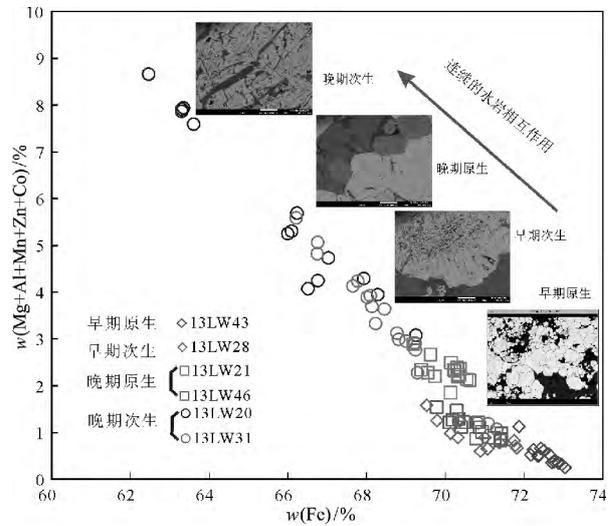


图 14 张家洼热液磁铁矿(Mg+Al+Mn+Zn+Co)-Fe 关系图

Fig.14 A plot of (Mg+Al+Mn+Zn+Co) vs. Fe for different stages of hydrothermal magnetites from the Zhangjiawa iron deposit

含量最低, 暗示相对较低的氧逸度(f_{O_2})和温度(T)有利于磁铁矿的沉淀。随着流体不断向富 Mg 的围岩演化, Mg、Al、Mn、Zn 等元素通过连续的水岩相互作用富集在成矿流体里面(图 14)。后期碳酸盐化和绿泥石化不断加强, 早期磁铁矿被溶解, 磁铁矿结构特征呈溶蚀状, 且磁铁矿所占矿石体积不断减小, 碳酸盐和绿泥石含量越来越多, 后期直接呈脉状交代磁铁矿(图 4e、f)。

5 结论

(1) 莱芜岩浆磁铁矿与热液磁铁矿相比明显富集 Ti、V、Cr 等亲铁元素, 相对富集 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素以及 Sn、Ga、Ge、Sc 等中等相容元素。Mg、Al、Mn、Zn、Co 相对富集于热液磁铁矿中。Ti、V、Cr 以及 Mg、Al、Mn、Zn 在岩浆和热液中具有不同的地球化学行为; Ti、V、Cr 从熔体中进入磁铁矿主要受温度、分配系数以及 f_{O_2} 控制。Mg、Al、Mn、Zn 包括 Co 主要受控于水岩相互作用和后期绿泥石+碳酸盐脉的交代, 这些元素通过类质同象替换富集于热液磁铁矿中。此外, 热液磁铁矿中 Co 含量还受硫化物的影响。Si、Ca、Na 及 Sr、Ba 在岩浆和热液磁铁矿中的地球化学行为非常一致。Ti-Ni/Cr 图能够用于区分岩浆和热液磁铁矿, 莱芜岩浆磁铁矿 Ni/Cr 比值 ≤ 1 , 热液磁铁矿 Ni/Cr 比值 ≥ 1 。

(2) 张家洼热液磁铁矿可分为早、晚两个阶段: 早期阶段包括①早期原生粒状磁铁矿和②早期次生磁铁矿; 晚期阶段包括③晚期原生磁铁矿和④晚期次生磁铁矿。原生磁铁矿具有典型的三联点结构特征; 次生磁铁矿受后期热液交代影响表现为多空腔, 呈不规则状、树枝状、骸晶以及交代残余结构。磁铁矿微量元素生动记录了成矿流体演化过程, 从早期到晚期、从原生到次生都显示 Mg、Al、Mn、Zn 包括 Co 含量持续升高, 表明成矿流体可能朝着富集这些微量元素的方向演化。Ti、Al 可以在没有遭受后期流体改造即原生矿物中做温度计, 不然, 则不能用作温度计或者反映温度趋势。连续水岩相互作用和后期流体的交代以及绿泥石直接蚀变是导致热液磁铁矿富集 Mg、Al、Mn、Zn 等元素的主要原因。热液磁铁矿的微量元素不仅能够反映矿床形成的物理化学条件, 而且可以反映围岩的性质以及水岩相互作用过程。

感谢山东地质科学研究院舒磊高级工程师以及杨德平研究员在电子探针分析测试方面提供的帮助, 感谢审稿人提出的建设性意见。

参考文献

- [1] DARE S A S, BARNES S J, BEAUDOIN G, et al. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators[J]. *Mineralium Deposita*, 2014, 49(7): 785-796.
- [2] WEN G, LI J W, HOFSTRA A H, et al. Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes: insights from the Handan-Xingtai iron district, North China Craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 255-270.
- [3] DARE S A S, BARNES S J, BEAUDOIN G. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: implications for provenance discrimination[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 88: 27-50.
- [4] RAZJIGAEVA N G, NAUMOVA V V. Trace-element composition of detrital magnetite from coastal sediments of northwestern Japan sea for provenance study[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1992, 62(5): 802-809.
- [5] DARE S A S, BARNES S J, BEAUDOIN G. Did the massive magnetite "lava flows" of El Laco (Chile) form by magmatic or hydrothermal processes? New constraints from magnetite composition by LA-ICP-MS[J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(5): 607-617.
- [6] DUPUIS C, BEAUDOIN G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types [J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46(4): 319-335.
- [7] MCCLENAGHAN M B. Indicator mineral methods in mineral exploration [J]. *Geochemistry: Exploration Environment Analysis*, 2005, 5: 233-245.
- [8] NADOLL P, ANGERER T, MAUK J L, et al. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 61: 1-32.
- [9] ACOSTA-GONGRA P, GLEESON S A, SAMSON M, et al. Trace element geochemistry of magnetite and its relationship to Cu-Bi-Co-Au-Ag-U-W mineralization in the great bear magmatic zone, NWT, Canada[J]. *Economic Geology*, 2014, 109: 1901-1928.
- [10] BAIKEY D K, KEARNS S. High-Ti magnetite in some fine-grained carbonatites and the magmatic implications[J]. *Mineralogical Magazine*, 2002, 66(3): 379-384.
- [11] VANBAALEN M R. Titanium mobility in metamorphic systems: a review[J]. *Chemical Geology*, 1993, 110: 233-249.
- [12] SIEVWRIGHT R H, WILKINSON J J, ONEILL H S, et al. Thermodynamic controls on element partitioning be-

- tween titanomagnetite and andesitic-dacitic silicate melts[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172(8): 62.
- [13] BALAN E, DE VILLIERS J P R, EECKHOUT S G, et al. The oxidation state of vanadium in titanomagnetite from layered basic intrusions[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(5/6): 953-956.
- [14] BORDAGE A, BALAN E, DE VILLIERS J P R, et al. V oxidation state in Fe-Ti oxides by high-energy resolution fluorescence-detected X-ray absorption spectroscopy[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2011, 38(6): 449-458.
- [15] GUNTHER T, KLEND R, ZHANG X, et al. In-situ trace element and Fe-isotope studies on magnetite of the volcanic-hosted Zhibo and Chagangnuoer iron ore deposits in the Western Tianshan, NW China[J]. *Chemical Geology*, 2017, 453: 111-127.
- [16] HU H, DUAN Z, LUO Y, et al. Trace element systematics of magnetite from the Chengchao iron deposit in the Daye district: a laser ablation ICP-MS study and insights into ore genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(5): 1292-1306.
- [17] HU H, LI J W, LENTZ D, et al. Dissolution-reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 57: 393-405.
- [18] HU H, LENTZ D, LI J W, et al. Re-equilibration process in magnetite from iron skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 2015, 110(1): 1-8.
- [19] HU X, CHEN H, ZHAO L, et al. Magnetite geochemistry of the Longqiao and Tieshan Fe-(Cu) deposits in the Middle-Lower Yangtze River Belt: implications for deposit type and ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 822-835.
- [20] XIE Q, ZHANG Z, HOU T, et al. Geochemistry and oxygen isotope composition of magnetite from the Zhangmatun deposit, North China Craton: implications for the magmatic-hydrothermal evolution of Cornwall-type iron mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 88: 57-70.
- [21] ZHENG J H, MAO J W, YANG F Q, et al. Mineralogy, fluid inclusions, and isotopes of the Cihai iron deposit, eastern Tianshan, NW China: implication for hydrothermal evolution and genesis of subvolcanic rocks-hosted skarn-type deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 404-425.
- [22] 耿安凯. 山东莱芜张家洼铁矿地质背景及矿床成因分析[J]. *世界有色金属*, 2017(9): 288-289.
- [23] 杨昌彬, 宗信德, 卢铁元, 等. 浅析莱芜接触交代热液铁矿的双交代渗滤作用[J]. *地质找矿论丛*, 2006(增刊 1): 85-89.
- [24] 宗信德, 刘蕾, 卢铁元, 等. 背斜控大矿机制分析—以山东莱芜接触交代热液铁矿为例[J]. *矿床地质*, 2010(增刊 1): 63-64.
- [25] 韩鏊. 山东莱芜含矿岩体成因及其与铁矿的关系[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [26] 金子梁. 夕卡岩型富铁矿成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- [27] 陈艳, 张招崇. 夕卡岩型铁矿的铁质来源与迁移富集机理探讨[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(5): 889-897.
- [28] 唐超, 朱祥坤. 山东莱芜张家洼铁矿及其近矿闪长岩的铁同位素初步研究[J]. *地质学报*, 2015(增刊 1): 110-111.
- [29] 费详惠, 张招崇, 韩鏊. 山东张家洼夕卡岩型铁矿矿物学特征及其对成矿环境的指示意义[J]. *中国地质*, 2014(6): 1873-1896.
- [30] ZHAO G C, SUN M, WILDE S A, et al. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: key issues revisited[J]. *Precambrian Research*, 2005, 136: 177-202.
- [31] 万渝生, 刘敦一, 王世进, 等. 华北克拉通鲁西地区早前寒武纪表壳岩系重新划分和 BIF 形成时代[J]. *岩石学报*, 2012(11): 3457-3475.
- [32] 万渝生, 王世进, 任鹏, 等. 鲁西徂徕山地区新太古代岩浆作用: 锆石 SHRIMP U-Pb 定年证据[J]. *地球学报*, 2015(5): 634-646.
- [33] 王世进, 万渝生, 张成基, 等. 鲁西地区早前寒武纪地质研究新进展[J]. *山东国土资源*, 2008(1): 10-20.
- [34] 李洪奎, 杨永波, 耿科, 等. 山东重大基础地质问题研究进展[J]. *岩石学报*, 2013(2): 594-606.
- [35] LAN T G, HU R Z, BI X W, et al. Metasomatized asthenospheric mantle contributing to the generation of Cu-Mo deposits within an intracontinental setting: a case study of the ~128 Ma Wangjiazhuang Cu-Mo deposit, eastern North China Craton[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 160: 460-489.
- [36] LAN T G, FAN H R, HU F F, et al. Multiple crust-mantle interactions for the destruction of the North China Craton: geochemical and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic evidence from the Longbaoshan alkaline complex[J]. *Lithos*, 2011, 122(1/2): 87-106.
- [37] LAN T G, FAN H R, SANTOSH M, et al. Crust-mantle interaction beneath the Luxi Block, eastern North China Craton: evidence from coexisting mantle- and crust-derived enclaves in a quartz monzonite pluton[J]. *Lithos*, 2013, 177: 1-16.
- [38] XU W L, HERGT J A, GAO S, et al. Interaction of adakitic melt-peridotite: implications for the high-Mg[#] signature of Mesozoic adakitic rocks in the eastern North China Craton[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 265(1): 123-137.
- [39] CHEN B, JAHN B M, SUZUKI K. Petrological and Nd-Sr-Os isotopic constraints on the origin of high-Mg adakitic rocks from the North China Craton: tectonic implications[J]. *Geology*, 2013, 41(1): 91-94.
- [40] LAN T G, FAN H R, SANTOSH M, et al. Geochemistry and Sr-Nd-Pb-Hf isotopes of the Mesozoic Dadian alkaline intrusive complex in the Sulu orogenic belt, eastern China:

- implications for crust-mantle interaction[J]. *Chemical Geology*, 2011, 285: 97-114.
- [41] LAN T G, FAN H R, SANTOSH M, et al. Early Jurassic high-K calc-alkaline and shoshonitic rocks from the Tongshi intrusive complex, eastern North China Craton: implication for crust-mantle interaction and post-collisional magmatism [J]. *Lithos*, 2012, 140: 183-199.
- [42] 张宪尧, 薛林, 汪云, 等. 莱芜张家洼矿区 I 矿床深部地质特征及成矿规律[J]. *潍坊学院学报*, 2015(2): 52-62.
- [43] 李洪奎, 崔传源, 耿科, 等. 郯-庐断裂带陆内伸展构造: 以沂沭断裂带的表现特征为例[J]. *地学前缘*, 2017, 24(2): 73-84.
- [44] 张剑, 李三忠, 李玺瑶, 等. 鲁西地区燕山期构造变形: 古太平洋板块俯冲的构造响应[J]. *地学前缘*, 2017, 24(4): 226-238.
- [45] 王先美, 钟大赉, 李理, 等. 鲁西北西向断裂系与沂沭断裂带晚中生代演化关系及其动力学背景探讨[J]. *地学前缘*, 2010, 17(3): 166-190.
- [46] 杨承海. 鲁西中生代高镁闪长岩的年代学与地球化学: 对华北克拉通岩石圈演化的制约[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [47] 孔庆友, 张天祯, 于学峰, 等. 山东矿床[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2006: 1-902.
- [48] D SAVARD, BARNES S J, DARE S, et al. Improved calibration technique for magnetite analysis by LA-ICP-MS[J]. *Mineralogical Magazine*, 2012, 76(6): 23-29.
- [49] GAO J F, ZHOU M F, LIGHTFOOT P C, et al. Sulfide saturation and magma emplacement in the formation of the Permian Huangshandong Ni-Cu sulfide deposit, Xinjiang, northwestern China[J]. *Economic Geology*, 2013, 108(8): 1833-1848.
- [50] NADOLL P, KOENIG A E. LA-ICP-MS of magnetite: methods and reference materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(9): 1872-1877.
- [51] LIU S, HU R Z, GAO S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1/2): 34-43.
- [52] LIU Y S, HU Z C, ZONG K Q, et al. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(15): 1535-1546.
- [53] NADOLL P, MAUK J L, HAYES T S, et al. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the mesoproterozoic belt supergroup, United States[J]. *Economic Geology*, 2012, 107(6): 1275-1292.
- [54] MOLLO S, PUTIRKA K, IEZZI G, et al. The control of cooling rate on titanomagnetite composition: implications for a geospeedometry model applicable to alkaline rocks from Mt. Etna volcano[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2013, 165(3): 457-475.
- [55] RAY G, WEBSTER I. Geology and chemistry of the low Ti magnetite-bearing Heff Cu-Au skarn and its associated plutonic rocks, Heffley Lake, south-central British Columbia [J]. *Exploration and Mining Geology*, 2007, 16: 159-186.
- [56] TOPLIS M J, CARROLL M R. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase-relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems[J]. *Journal of Petrology*, 1995, 36(5): 1137-1170.
- [57] OTAKE T, WESOŁOWSKI D J, ANOVITZ L M, et al. Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(21): 6141-6156.
- [58] TOPLIS M J, CORGNE A. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(1): 22-37.
- [59] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the continental crust[M]// *Treatise on geochemistry*. Oxford: Elsevier, 2003: 1-64.