

膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿中的作用

李延河, 谢桂青, 段超, 韩丹, 王成玉

中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室,
国土资源部同位素地质重点实验室, 北京, 100037

内容提要:矽卡岩型铁矿是我国富铁矿的重要类型, 约占全国富铁矿总储量的 60%。虽然膏盐层与矽卡岩型铁矿的关系已引起部分矿床学家的关注, 但膏盐层的控矿机制尚不清楚。本文以我国最重要的大冶式和邯邢式矽卡岩型铁矿为例, 探讨了膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿中的作用。膏盐层富含碳酸盐、石膏和石盐等, 不仅可以为成矿提供大量 Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2+} 等矿化剂, 使围岩发生钠长石化、方柱石化(氯化)和矽卡岩化等蚀变, 使 Fe^{2+} 以 Na-Fe-Cl 等络合物形式搬运, 膏盐层还是地壳深处最重要的氧化障, 能够将硅酸盐熔体和成矿溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 富集成铁矿床, 是矽卡岩型铁矿成矿的关键因素。大冶地区的膏盐层属于中三叠统下部的嘉陵江组, 邯邢地区的膏盐层属于中奥陶统马家沟组—峰峰组。大冶和邯邢式矽卡岩型铁矿中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值异常高, 计算结果表明矿床中约 80% 的硫来自膏盐层硫酸盐的还原, 还原温度多在 500℃ 以上, 但硫化物的沉淀温度相对较低, 就位时间稍晚; 硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值和还原温度越高, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值越高, 原始岩浆硫所占比例越高, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值越低。当炽热的岩浆与膏盐层(CaSO_4) 发生同化混染时, SO_4^{2-} 将硅酸盐熔体中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 无法进入硅酸盐矿物晶格, 而形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 进入熔体, 铁氧化物在磷、氯化钠、水等挥发分和盐类物质的作用下在岩浆房中与硅酸盐熔体发生不混熔, 形成铁岩浆, 沿构造有利部位贯入, 形成岩浆型铁矿床。在矽卡岩型铁矿床中, 矿浆充填型和热液交代型矿体同时存在, 二者在空间上具有一定的分带性, 有时渐变过渡, 矿浆充填型铁矿体通常位于深部靠近成矿岩体的部位, 而热液交代型铁矿体位于成矿流体运移的前方。在 SO_4^{2-} 氧化 Fe^{2+} 的同时自身被还原为 S^{2-} , 与 Fe^{2+} 结合形成硫铁矿, 分布在铁矿的上部或边部。

关键词:矽卡岩型铁矿; 膏盐层; 氧化障; 铁岩浆; 硫同位素

铁是重要战略资源, 钢铁工业是国民经济的重要支柱。随着我国城镇化和经济建设的快速发展, 对钢材的需求持续攀升。虽然我国已探明较多铁矿资源, 但大多是贫铁矿, 富铁矿极少。国内铁矿石的生产能力增长缓慢, 无法满足钢铁工业的巨大需求, 进口铁矿石量逐年增加, 对外依存度已连续多年超过 50%, 而进口铁矿石的价格连年大幅度提高, 使得我国工业化和城镇化的成本激增, 形势十分严峻。

矽卡岩型(又称接触交代型)铁矿床一般呈透镜状产于中(酸)性侵入岩体与碳酸盐围岩的接触带。矽卡岩型铁矿的规模虽不及沉积(变质)铁矿, 但矿石品位高, 全铁品位一般为 40%~55%, 大多属富矿, 易选, 常伴生 Cu、Au 等成矿元素, 经济价值大, 是我国富铁矿的最重要类型, 其富矿约占全国富铁矿总资源储量的 60% 左右(赵一鸣, 2013)。矽卡岩铁矿的研究程度较高(赵一鸣等, 2012), 但以往研究

关注的焦点主要是中酸性成矿岩体、沉积碳酸盐围岩和矽卡岩。最近观察到的大量地质现象表明膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿过程中发挥了极其重要的作用, 但这方面的研究较少(蔡本俊, 1980; 蔡本俊等, 1987), 没有引起应有的重视, 膏盐层的控矿机制还不清楚, 是否存在铁岩浆充填型富铁矿体, 国内外都存在激烈地争论(翟裕生等, 1982; 林新多, 1984; 赵永鑫, 1993; Meinert et al., 2005; Barton et al., 1996; Frutos et al., 1975; Henriquez et al., 2003; Haller et al., 2009)。

1 我国矽卡岩型铁矿的主要类型和特征

大冶式和邯邢式铁矿是我国最重要的二类矽卡岩型铁矿, 下面简要介绍这二类矽卡岩型铁矿的基本地质特征。

注: 本文为国家“973”项目(编号 2012CB416801)、公益行业科研专项项目(编号 200911007、201011027 和 201211074)资助成果。

收稿日期: 2013-05-20; 改回日期: 2013-08-15; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 李延河, 男, 1962 年生。研究员, 博士生导师, 长期从事同位素地球化学研究。Email: lyh@cei.gov.cn。

1.1 大冶式矽卡岩型铁矿

大冶式矽卡岩型铁矿分布于长江中下游铁铜金等多金属成矿带的西段,位于中生代隆起与坳陷的过渡区。该地区与成矿有关的侵入体为燕山期闪长岩、石英闪长岩、花岗闪长岩和二长花岗岩等杂岩体,赋矿围岩为中下三叠统嘉陵江组灰岩—白云质灰岩(翟裕生等,1982;常印佛等,1991;Xie G Q et al., 2011;赵一鸣,2013)。区内与成矿有关的岩体为燕山晚期铁山、金山店和鄂城岩体,其由不同期次侵入的黑云母辉石闪长岩、闪长岩、石英二长岩和花岗岩组成,与成矿关系密切的是肉红色中细粒花岗岩和闪长岩(姚培慧等,1993)。研究表明,岩体的时

代主要集中于 127 ~ 143 Ma(Xie G Q et al., 2011),金属矿化组合是 Fe-Cu-Co-Au,以钙质矽卡岩为主。铁矿石的金属矿物主要为磁铁矿,次为赤铁矿、假象赤铁矿、菱铁矿、黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿,少量斑铜矿、辉铜矿、闪锌矿、白铁矿;脉石矿物主要为绿色云母、透辉石、方解石、铁白云石和石英,局部见绿泥石、阳起石等。矿石以致密块状构造为主,其次为浸染状和花斑状,角砾状气孔状构造发育。

矿化类型复杂多样,既有铁矿浆贯入式,也有热液交代式。矿浆贯入式矿石品位特富,以块状和气孔状为主,角砾状构造发育,与围岩界线截然。在矿

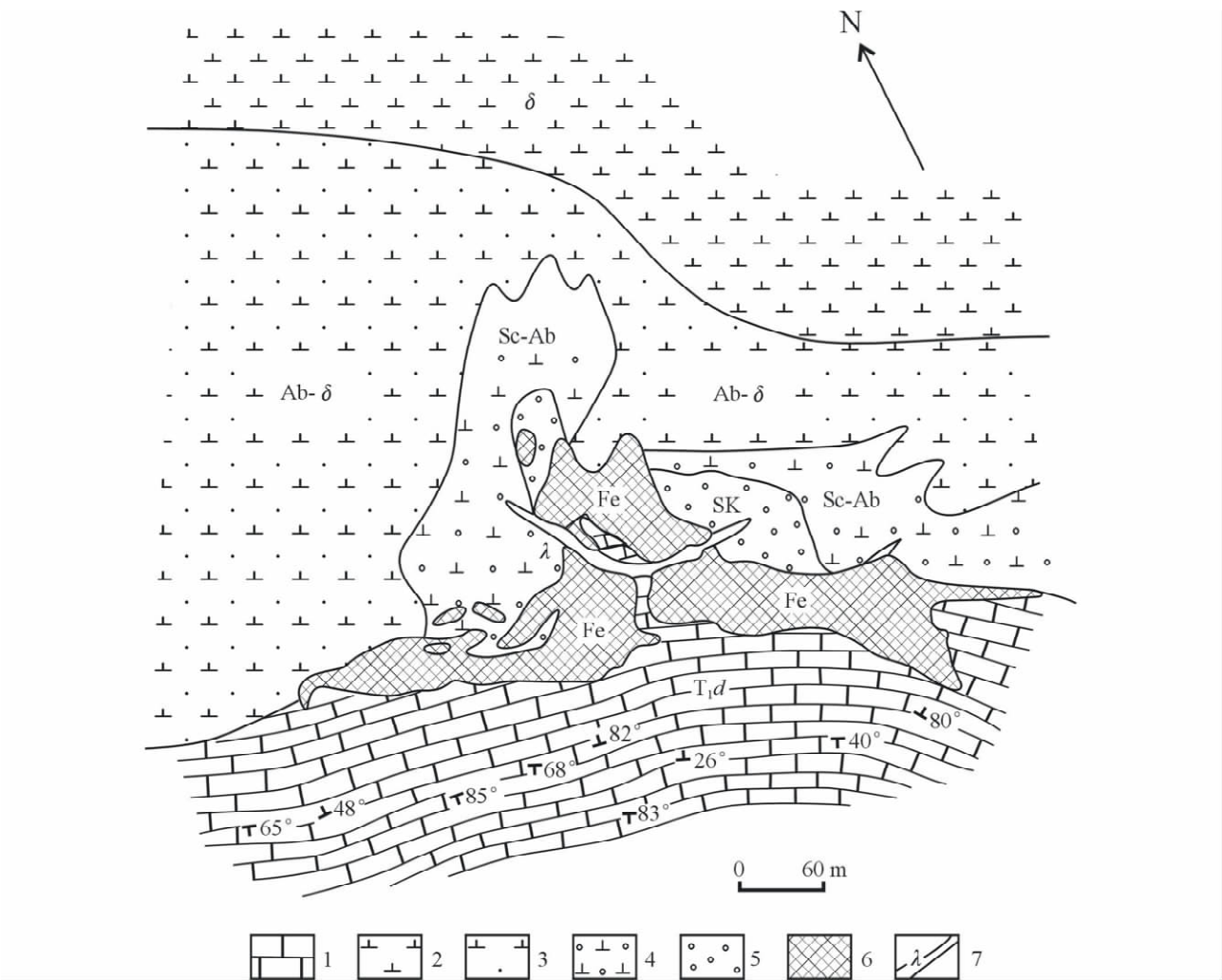


图 1 大冶铁山矿床铁门坎矿段蚀变分带地质略图(据赵一鸣,2013)

Fig. 1 Geological sketch showing alternrtion zoning of Tiemenkan ore block of the Tieshan iron ore deposit, Daye (after Zhao Yiming, 2013)

1—大理岩;2—石英闪长岩;3—透辉石化、钠长石化闪长岩;4—网脉状方柱石化(包括石榴子石化、透辉石化、绿帘石化和钠长石化)闪长岩;5—石榴子石-透辉石-方柱石矽卡岩;6—磁铁矿矿体;7—闪长玢岩岩脉

1—Marble; 2—quartz diorite; 3—diopsidized and albitized diorite; 4—stockwork of scapolitized, garnetized, diopsidized, epidotized, and albitized diorite; 5—garnet-diopside-scapolite skarn; 6—magnetite ore body; 7—dike of diorite porphyry

浆型矿体的内部还可见到一种现象,即在矿浆尚未完全凝固的情况下,下部矿浆挤入于半凝固矿浆中,形成上部二者界线清楚,似为脉状穿插,但下部则连成一体,无清楚界线(林新多,1984)。大冶矽卡岩矿床中矿物熔融包裹体广泛分布,磁铁矿的爆裂温度在 $500 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间,程潮铁矿中磁铁矿爆裂温度最高达 800°C (赵劲松等,2000;林新多等,1984)。热液交代式矿体具有明显的交代特征,矿体与围岩的界线一般为过渡关系。矿床围岩蚀变较为发育,除矽卡岩化外,与成矿同阶段的蚀变有透辉石化、方柱石化、绿泥石化、金云母化、阳起石化等。蚀变带的宽度较大,并有蚀变分带。该类矿床中磁铁矿的爆裂温度相对较低 $300 \sim 520^{\circ}\text{C}$ (林新多,1984)。矿浆贯入-热液交代过渡型矿床,在这类矿床中矿体兼有矿浆贯入和热液交代两种特征,二种不同类型的矿石在空间上具有明显的分带现象,通常一端为矿浆贯入式,另一端为热液交代式,中间呈逐渐过渡状,矿石结构和品位也发生相应的变化(翟裕生

等,1982;林新多,1984)。

矿体附近的闪长岩岩体和碳酸盐围岩均遭到强烈的接触交代作用和热液蚀变作用,形成各类矽卡岩、碱质交代岩和热液蚀变岩石。在空间上,它们常具明显的分带(赵一鸣,2013),自石英闪长岩向大理岩方向,分带的次序是:①新鲜的石英闪长岩,②钠长石化闪长岩及钠长石交代岩,③石榴子石-透辉石-方柱石矽卡岩,主要位于内接触带蚀变闪长岩中,④透辉石矽卡岩,属外矽卡岩,⑤磁铁矿矿体,矿体与大理岩界线截然,⑥大理岩带)(图1)。

1.2 邯邢式矽卡岩型铁矿

邯邢式矽卡岩型铁矿主要分在河北、山东、山西等华北陆块边缘凹陷带,代表性矿床有河北邯邢地区的白洞铁矿、符山铁矿、矿山村铁矿和山东莱芜张家洼、淄博金岭铁矿等。该地区与成矿有关的岩体主要是燕山期闪长岩和二长岩,个别矿区为辉长岩,侵入年龄 $131 \sim 135\text{Ma}$ (蔡本俊等,1987;赵一鸣,2013;董建华等,2003;杨承海等,2005),石门铁矿金

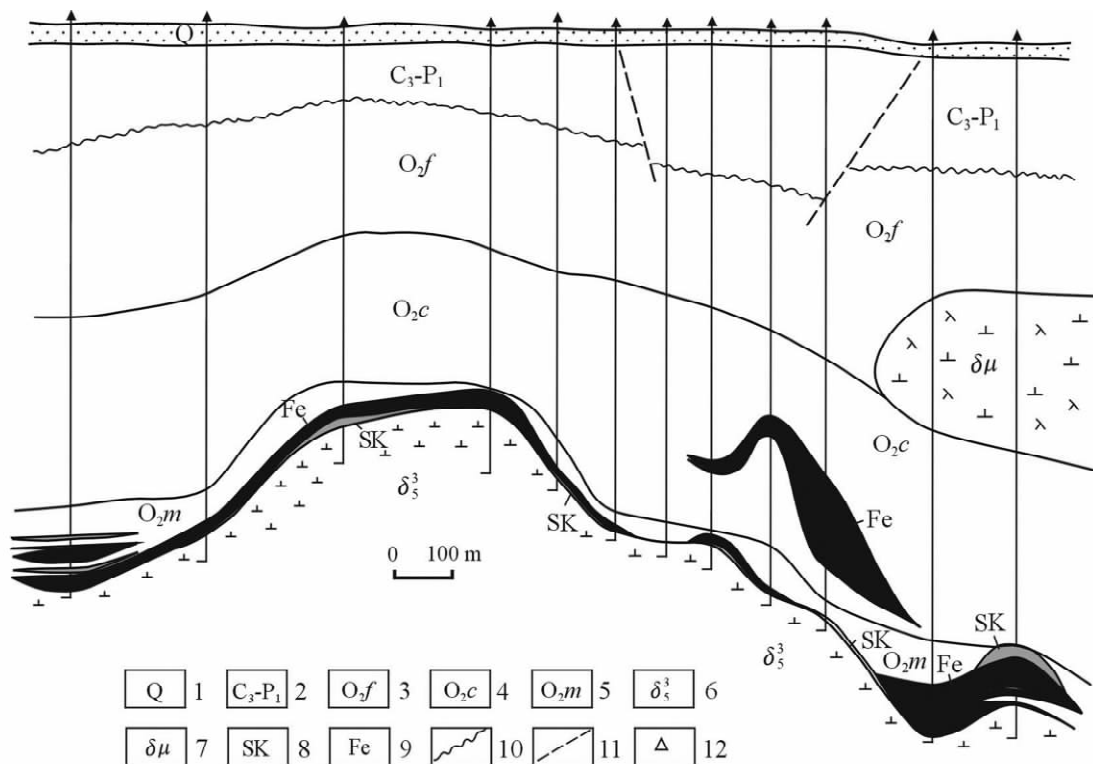


图2 河北白洞铁矿28线剖面图(赵一鸣,2013)

Fig. 2 Profile 28 of the Baijiao iron deposit, Hebei Province (after Zhao Yiming, 2013)

1—第四系;2—石炭—二叠纪含煤岩系;3—中奥陶统峰峰组白云质灰岩;4—中奥陶统磁县组白云质大理岩;5—中奥陶统马家沟组白云质大理岩;6—闪长岩;7—闪长玢岩;8—矽卡岩;9—铁矿体;10—不整合线;11—推断断层;12—钻孔

1—Quaternary; 2—Carboniferous—Permian coal formation; 3—Middle Ordovician dolomitic limestone of Fengfeng Group; 4—Middle Ordovician dolomitic marble of Cixian Group; 5—Middle Ordovician dolomitic marble of Majiagou Group; 6—diorite; 7—diorite porphyrite; 8—skarn; 9—iron ore body; 10—unconformity; 11—inferred fault; 12—drill hole

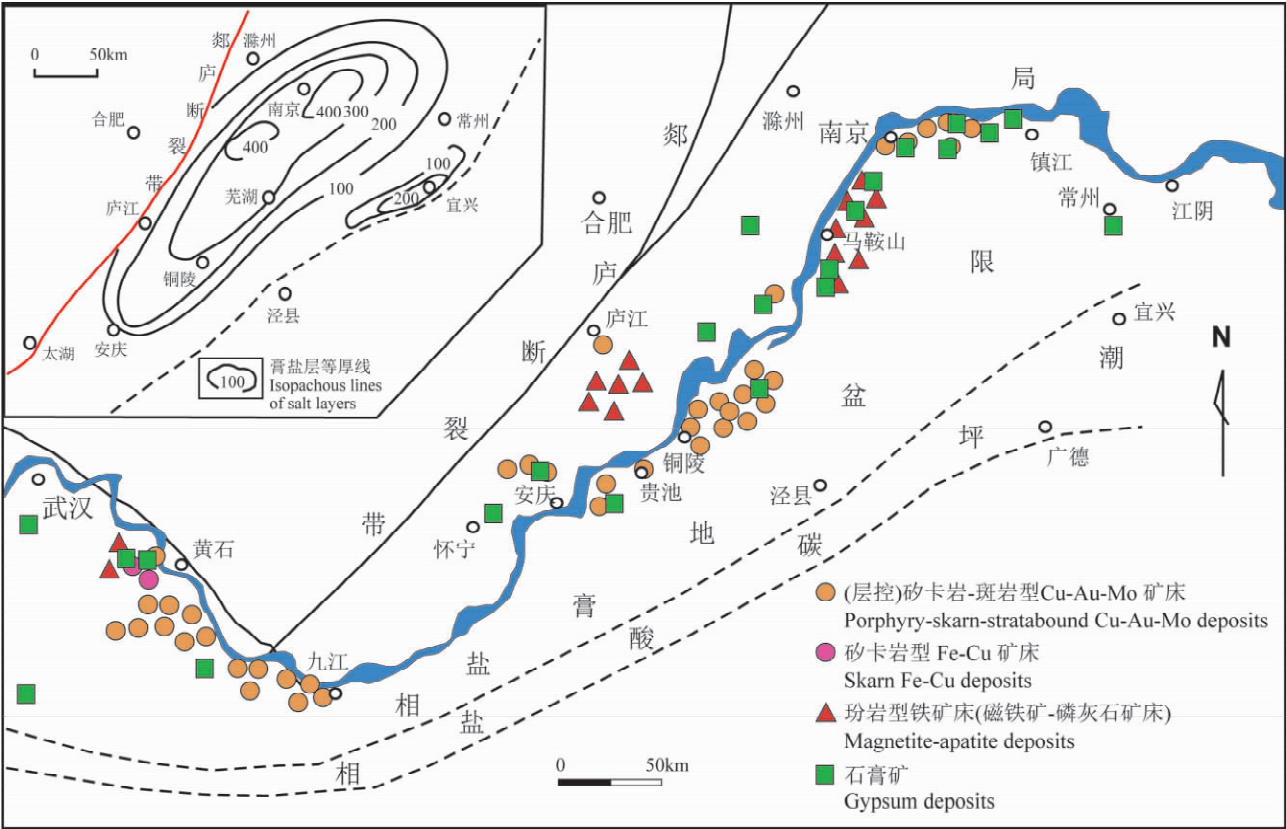


图 3 长江中下游地区三叠纪岩相古地理与膏盐层及相关矿床分布图

Fig. 3 Map of Triassic lithofacies-paleogeography, showing the distribution of anhydrite sequences and related mineral deposits in the Middle-Lower Yangtze Area

(据王文斌等, 1994; 范洪源等, 1995; 毕仲其等, 1997; 侯增谦等, 2004; 略修改)

(modified from Wang Wenbin et al., 1994; Fan Hongyuan et al., 1995; Bi Zhongqi et al., 1997; Hou Zengqian et al., 2004)

云母⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄 133.1 ± 1.3 Ma (郑建民, 2007)。赋矿围岩为中奥陶统马家沟组—峰峰组白云质灰岩—白云质大理岩, 地层层位对岩体和矿体的控制特征非常明显。矿体一般呈似层状、透镜状产于侵入岩体与含膏盐的中奥陶统大理岩、白云质大理岩的接触带。近矿岩体的钠质交代用十分强烈, 主要是钠长石化, 其次为方柱石化。与成矿有关的矽卡岩属于钙镁质矽卡岩, 可分为内矽卡岩和外矽卡岩两类。内矽卡岩通过交代闪长岩形成, 为透辉石—方柱石矽卡岩; 外矽卡岩则是交代外接触带白云质大理岩的产物 (赵一鸣等, 2012)。沙河白涧铁矿是新近发现的大型邯邢式矽卡岩型富铁矿 (图 2), 其矿石矿物主要为磁铁矿, 含少量赤铁矿、黄铁矿、黄铜矿等; 脉石矿物主要有透辉石、透闪石、蛇纹石、金云母、白云石、方解石, 次为阳起石、绿泥石和石英等。矿石构造以致密块状为主, 其次为浸染状、斑杂状、条带状和角砾状等。铁矿石的平均品位 47.06%, 最高品位 62.66%, 探明储量 1.2×10^8 t, 伴生钴金属量

17186.41 t, 另有石膏矿矿石 605.42×10^4 t。

2 膏盐层与矽卡岩型铁矿的关系

膏盐层是指富含石膏/硬石膏和石盐的蒸发岩地层; 岩性通常为含石膏的白云岩、白云质灰岩或膏灰岩, 有些地段则形成石膏矿, 常见石盐假晶。

长江中下游地区膏盐层属于中三叠统下部, 相当于鄂东的嘉陵江组、安徽的马鞍山组和江苏的周冲村组, 分布范围从鄂东经皖南到苏南, 绵延 500 km, 发育大中型层状石膏/硬石膏矿床 (点) 30 余处, 石膏矿层厚度由数十米到数百米 (蔡本俊, 1980; 范洪源等, 1995; 侯增谦等, 2004)。长江中下游铁矿化与三叠纪膏盐层关系密切 (图 3)。据统计鄂东地区侵入于三叠系膏盐层及其上部层位的岩体多发生铁矿化, 该地区 91% 以上的铁矿储量和 70% 以上的铜矿储量集中于三叠系地层之中 (蔡本俊, 1980)。鄂东地区燕山期岩浆岩不仅侵入到古生代和中生代地层, 而且古生界也有相当发育的碳酸盐

岩层,但在古生界的碳酸盐岩围岩中矿化少见,而高度集中在中三叠统,这是“矽卡岩成矿说”难以解释的。该地区与铁矿化有关的岩浆岩的化学成分,具有富碱,特别是富钠的特点。矿化蚀变中钠化、钾化、钙镁化(透闪石化、阳起石化)和氯化(方柱石化、钠柱石化)、石膏化等普遍发育、规模大。岩浆岩及蚀变岩石中大量增加的碱金属(Na、K)、碱土金属(Ca、Mg)和矿化剂(Cl、F、CO₂、SO₄)等正是膏盐层的主要成分。矿化蚀变岩石和矿物中 Na 和 Cl 的异常反映了岩浆对含盐地层的同化。这些碱金属和卤素元素是铁离子迁移搬运的重要络合剂,与铁矿化关系密切。统计结果表明,鄂东地区氯化蚀变的矿床占铁矿储量 70% 以上(蔡本俊,1980)。

邯邢地区膏盐层蒸发岩属于中奥陶统马家沟组—峰峰组,从下向上分为 3 层。第一层产于中奥陶统(O₂)第二岩性段,主要为石膏-硬石膏岩夹泥质白云岩,厚约 20~50m;第二层相当于中奥陶统(O₂)第四岩性段,主要为泥质白云岩和硬石膏岩,通常由 6~9 层石膏层组成,单层最大厚度可达 50m,总厚度为几十至百余米;第三层产于中奥陶统(O₂)第七岩性段内,主要为石膏及硬石膏岩(含钙芒硝)夹白云岩(含菱镁矿),通常由 3~6 层石膏组成,单层厚度较薄,一般几米至十几米,总厚度达几十米至近百米(蔡本俊等,1987)。区域内已知石膏/硬石膏矿床(点)30 余处,其中有一部分已经过勘探、开采。石膏矿(点)从北到南大致沿竹壁—磨窝—郭村—玉窑—胡峪—崔炉一带分布,南北长约 130km,最宽处位于胡峪—冶陶一带,宽约 32km。本区石膏和硬石膏矿均为隐伏矿。含矿层顶板埋深最小 96 m(郭村),最大达 850 m(白涧),一般在 200~400 m 之间。总体上北部埋藏较浅,南部较深,西部浅东部深。在山西临汾大王铁矿等地同一层位还发现岩盐(蔡本俊等,1987)。膏盐层中易溶盐类溶蚀后常形成层状盐溶孔穴和盐溶角砾。岩浆沿着盐溶构造贯入,形成顺层岩枝和层状岩体,沿多层盐溶角砾贯入则形成多层状岩体和所谓“塔松”状岩体,反映了膏盐层对矿化岩体的控制作用。与矿化有关的燕山期岩体侵入到不同时代的地层中,最高层位为石炭—二叠、三叠系,并且寒武系、下奥陶统、中奥陶统均有碳酸盐岩,但侵入于其他层位的岩体含矿性极差,尚未发现有工业价值的矿床,矿化主要集中在中奥陶统膏盐层中,占邯邢式铁矿总储量的 95% 以上(蔡本俊等,1987),膏盐层控矿现象非常明显(图 4)。

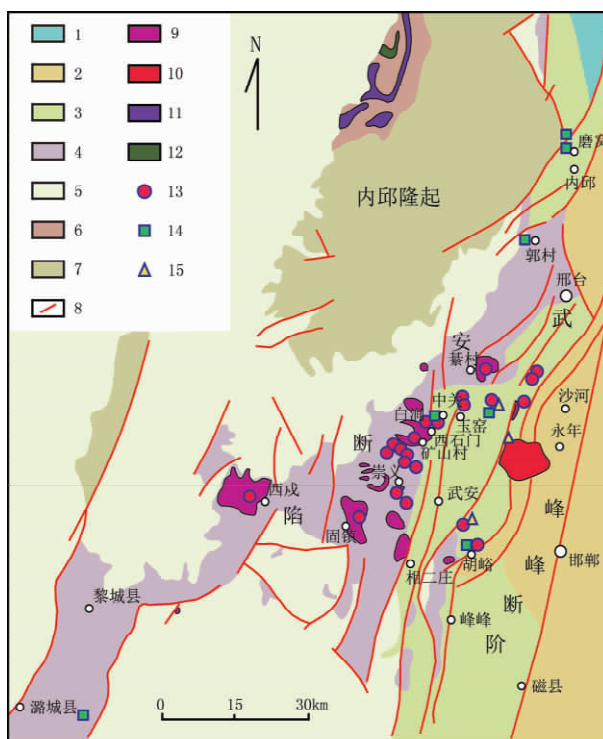


图 4 邯邢地区矽卡岩型铁矿、硫铁矿及石膏矿的分布

Fig. 4 Map of distribution of skarn iron ore, pyrite ore and gypsum ore in Handan-Xingtai Area

1—白垩系;2—上二叠统—三叠系;3—石炭系—下二叠统;4—中奥陶统;5—长城系—下奥陶统;6—下元古界;7—太古界;8—断层;9—燕山期闪长岩;10—燕山期正长岩;11—吕梁山期辉绿岩、闪长岩;12—吕梁山期辉长岩;13—铁矿;14—石膏矿;15—黄铁矿

1—Cretaceous; 2—Upper Permian-Triassic; 3—Carboniferous-Lower Permian; 4—Middle Ordovician; 5—Changcheng System-Lower Ordovician; 6—Lower Proterozoic; 7—Archaean; 8—fault; 9—diorite; 10—monzonite; 11—diabase—diorite; 12—gabbro; 13—iron ore; 14—gypsum ore; 15—pyrite ore

3 膏盐层控矿的硫同位素证据

矽卡岩型铁矿中普遍存在石膏等硫酸盐矿物。在硫酸盐—硫化物体系中,硫酸盐强烈富集³⁴S,硫化物刚好相反。如果矿床中的硫主要来自深源岩浆, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S V-CDT}} \approx 0$,根据质量平衡,在硫酸盐和磁铁矿/赤铁矿普遍存在的情况下,硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为很低的负值(Ohmoto et al., 1979)。我们统计了大冶金山店和程潮矽卡岩型铁矿中硫化物和石膏的硫同位素组成(表 1),由表 1 可以看出,铁矿中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值异常高,为 10.3‰~20.0‰,平均值分别为 17.1‰和 13.8‰(舒全安等,1992;陈洪新,

表 1 我国大冶式和邯邢式矽卡岩型铁矿的硫同位素组成

Table 1 The sulfur isotopic compositions of skarn iron ore and gypsum from Daye and Handan-Xingtai Area, China

矿田/矿床	硫化物 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$)		硫酸盐 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$)		$\triangle^{34}\text{S}_{\text{S}_2\text{-SO}_4}$ (‰)	还原温度 ($^{\circ}\text{C}$)	数据来源
	变化范围	平均	变化范围	平均			
大冶式矽卡岩型铁矿							
大冶金山店	11.7~19.4	17.10	24.9~28.4	26.76	9.66	615	舒全安等,1992; 陈洪新等, 1993;苏欣栋等,1994
大冶程潮	10.3~20.0	13.75	18.9~30.8	24.78	11.03	558	
邯邢式矽卡岩型铁矿							
蒸发沉积石膏			21.3~31.6	27.9(35)			蔡本俊等,1987
沉积变质石膏			27.2~27.6	27.4			
热液形成石膏			21.3~25.5	23.4			
符山铁矿	11~14	13(6)	21.3~31.6	27.9(35)	14.9	442	赵瑞,1986;蔡本俊等,1987
矿山村铁矿	14~18	16(17)			11.9	527	
玉石洼铁矿	11~18	16(9)			11.9	527	
马庄铁矿	15~19	16(6)			11.9	527	
铜铁沟铁矿	12~18	16(3)			11.9	527	
三王村铁矿	15~18	16(15)			11.9	527	
三王村硫铁矿	6.5~20.1	16.7(24)			11.2	551	蔡本俊等,1987
符山、矿山村和武安岩体	6.4~18.8	12.2					徐文忻等,1987
煤层中黄铁矿			-14.0(4)				

注:还原温度按下式计算, $10^3\ln\alpha_{\text{硫酸盐-黄铁矿}}=2.76\times10^6/T^2$ (Ohmoto et al., 1979)

1993;苏欣栋等,1994),远离幔源硫的分布范围,表明矿床中的硫主要不是来自原始岩浆。铁矿中石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值普遍较高,为 $18.9\text{‰}\sim30.8\text{‰}$,平均值分别为 26.76‰ 和 24.78‰ (舒全安等,1992;陈洪新,1993;苏欣栋等,1994),与区内中下三叠统膏盐层中硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值($28.0\text{‰}\sim28.2\text{‰}$)相似(储雪蕾等,1986),指示矿床中的硫主要来自区内中下三叠统膏盐层。根据大冶金山店铁矿硫酸盐—硫化物矿物对的硫同位素组成计算出来的成矿系统中总硫的 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S V-CDT}}=22\text{‰}$ (朱乔乔等,2013),成矿溶液中的硫80%来自膏盐层,石膏中的硫90%以上来自膏盐层,与推测结果完全一致。

邯邢式矽卡岩型铁矿中也普遍含有黄铁矿和石膏等,铁矿与硫铁矿密切共生(图5)。铁矿中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值普遍较高(表1),大部分分布在 $11\text{‰}\sim19\text{‰}$ 之间,平均约 16‰ (赵瑞,1986;蔡本俊等,1987;徐文忻等,1987;章百明等,1996;王艳娟等,2011),与幔源硫的同位素组成明显不同。在已知的成矿条件下,幔源岩浆硫($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S V-CDT}}\approx0$)无论如何都不可能演化出如此高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值。邯邢地区与铁矿密切共生的中奥陶统硬石膏岩的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值普遍较高,为 $21.3\text{‰}\sim31.6\text{‰}$,平均 27.9‰ ($N=35$)(蔡本俊等,1987;赵瑞,1986;徐文忻等,1987),因此邯邢式矽卡岩型铁矿中的硫主要来自中奥陶统膏盐层,而不是与成矿有关的岩浆岩。邯邢地区不仅矽卡岩铁矿中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值异常

高,符山、武安和矿山村成矿岩体中的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值也明显偏高,为 $6.4\text{‰}\sim18.8\text{‰}$,平均 12.2‰ ,表明成矿岩体在上侵过程也受到膏盐层的显著同化和混染。不同产状的石膏硫同位素组成略有差别,其中蒸发沉积石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值最高,为 $21.3\text{‰}\sim31.6\text{‰}$,平均 27.9‰ ($N=35$);白色沉积变质型硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值稍低,为 $27.2\text{‰}\sim27.6\text{‰}$;热液形成的硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值最低,为 $21.3\text{‰}\sim25.5\text{‰}$,其中淡紫色硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 21.3‰ (蔡本俊等,1987)。这表明,蒸发沉积石膏的硫同位素组成在变质过程中基本保持不变;在热液活动过程中由于部分岩浆硫等加入,造成热液石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值小幅升高。若以 0‰ 值代表岩浆硫的硫同位素组成,以 27.9‰ 代表蒸发沉积石膏的硫同位素组成,根据质量平衡可计算出溶液中岩浆硫所占比例为 $10\%\sim25\%$,与大冶式矽卡岩型铁矿非常相似。邯邢地区三王庄硫铁矿的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=16.7\text{‰}$, $N=24$)与三王庄铁矿的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=16.0\text{‰}$, $N=15$)非常相似,而与赋矿煤层中黄铁矿结核的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=-14.0\text{‰}$, $N=4$)显著不同(表1),说明硫铁矿中的硫也主要来自中奥陶统膏盐层,而不是石炭—二叠系煤系地层,表明邯邢式铁矿与硫铁矿具有内在成因联系,二者属于同一成矿系列。

4 讨论

铁在硅酸盐熔体、矿物和水溶液中主要以 Fe^{2+}

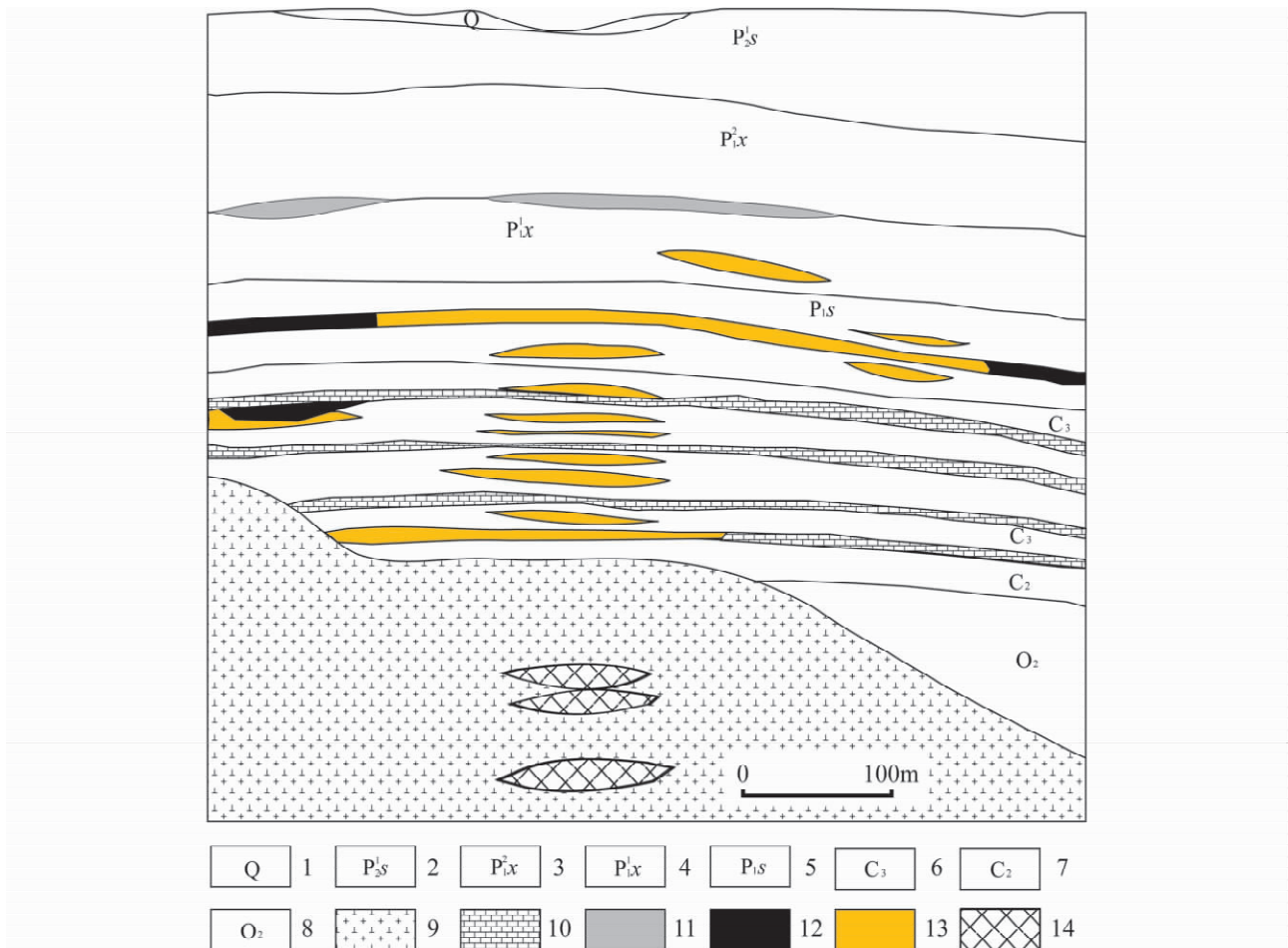


图 5 邯邢地区三王村硫铁矿矿床剖面图

Fig. 5 The geological section of pyrite deposits at Sanwangcun in Handan-Xingtai Area

1—第四系; 2—上石盒子组; 3—下石盒子二段; 4—下石盒子一段; 5—山西组; 6—太原组; 7—本溪组; 8—中奥陶统;

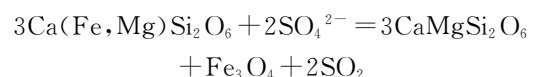
9—蚀变闪长岩; 10—石炭系薄层灰岩; 11—瓷土矿; 12—煤层; 13—黄铁矿体; 14—磁铁矿体

1—Quaternary; 2—Upper Shihezi Formation; 3—Second Member of Lower Shihezi Formation; 4—First Member of Lower Shihezi Formation; 5—Shanxi Formation; 6—Taiyuan Formation; 7—Benxi Formation; 8—Middle Ordovician; 9—altered diorite; 10—Carboniferous flaggy limestone; 11—china clay ore; 12—coal belt; 13—pyrite bodies; 14—magnetic iron bodies

存在,在成矿溶液中以 Na-Fe-Cl 等络合物的形式搬运。在铁矿中则主要以 Fe^{3+} ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$) 形式存在(菱铁矿除外)。因此铁矿的形成不仅需要丰富的 Fe 成矿物质的源、 Cl^- 、 Na^+ 等矿化剂,同时需要将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。膏盐层富含 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等组分,不仅可以提供上述矿化剂,使成矿物质活化迁移;膏盐层还是地壳深部的重要氧化障,使铁氧化富集沉淀,这可能才是矽卡岩铁矿与膏盐层关系密切的根本原因。关于膏盐层为铁矿提供矿化剂的作用,国内外已有很多专家学者开展过研究(蔡本俊,1980;Barton et al.,1996;Sillitoe,2003),但膏盐层的氧化障作用国内外鲜有报道。

4.1 岩浆熔体的氧化

铁在硅酸盐熔体中主要以 Fe^{2+} 形式存在。在地壳深部岩浆房中炽热岩浆与膏盐 CaSO_4 发生同化混染时, SO_4^{2-} 将硅酸盐熔体中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 无法进入硅酸盐矿物晶格,而形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$,含铁硅酸盐矿物则转化为透辉石等贫铁的矽卡岩矿物; SO_4^{2-} 被首先还原为 SO_2 , SO_2 是气体氧化剂,可以快速扩散进入熔体; SO_2 进一步氧化 Fe^{2+} 形成 Fe_3O_4 , SO_2 最终被还原形成 $\text{H}_2\text{S}/\text{FeS}_2$ 。邯邢地区成矿岩体中硫化物的硫同位素组成(表 1)很好地证明了这一点。基本反应形式如下:





铁氧化物在磷、水、NaCl 等挥发分和盐类物质作用下,在岩浆房中与硅酸盐熔体发生熔离,形成铁矿浆,在构造有利部位充填形成矿浆型铁矿床。岩浆熔离/分异形成铁矿浆的作用过程并非专属于基性—超基性岩浆作用,中酸性岩浆熔离/分异作用也可形成铁矿浆。Philpotts(1967)所做的闪长岩—磁铁矿—磷灰石系统的熔离实验证实了这一点。苏良赫(1984)所做的 $\text{FeO}-\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaMgSiO}_6$ 实验、袁家铮(1990)所做的方铁矿—磷灰石—透辉石—霞石四元系实验和喻学惠(1984)所做的 $\text{FeO}-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 实验,均证明了中—酸性岩浆在磷等挥发分的参与下可以熔离出铁矿浆。Snyder(1993)实验证明在富铁玄武质岩浆体系氧逸度升高将引起铁氧化物大量提前形成。铁氧化物在硅酸盐液相线温度之上提前形成有利于铁氧化物熔体的形成(Naslund, 1983)。岩浆与膏盐层的反应将导致岩浆体系的氧逸度快速大幅度升高,使铁氧化物在熔体中大规模提前形成。最近 Veksler 等(2007, 2008)采用高温原位离心熔离技术实验研究了玄武质岩浆和 $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 岩浆体系的液相不混熔,结果表明富铁—富硅熔体不仅可以通过分离结晶产生,也可以通过硅酸盐的液相不混熔形成,而且液相不混熔不是发生在

传统观念认为的岩浆结晶的最后阶段,而是在较早阶段,这为铁矿浆的形成提供了新的实验依据。火山岩中富铁—富硅熔融包裹体的发现进一步证实了上述实验结果(Philpotts, 1982)。

在矽卡岩型、火山—次火山岩型铁矿中均可形成矿浆充填型铁矿床(体),而且应该是很普遍的成矿形式,只是以前人们没有认识到或没有识别出来而已。虽然还存在争论,但智利、瑞典 Kiruna 型铁矿和宁芜姑山、梅山及大冶部分矿体的矿浆成因已得到很多人的认可(Park, 1961; Nystroem et al., 1994; Henriquez et al., 2003; 宋学信等, 1981; 翟裕生等, 1982; 林新多等, 1984; Hou Tong et al., 2010)。大冶矽卡岩铁矿床中矿浆贯入式矿石品位特富,呈块状产出,气孔状和角砾状构造发育,与围岩界线截然(图 6)。矿物熔融包裹体广泛分布,磁铁矿的爆裂温度在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间,程潮铁矿中磁铁矿爆裂温度最高达 800°C (赵劲松等, 2000; 林新多等, 1984)。最近在钟姑矿田杨庄铁矿下部发现的铁矿体与闪长玢岩的渐变过渡关系(从致密块状细粒磁铁矿经稠密浸染—浸染—稀疏浸染状磁铁矿渐变为浅灰色闪长玢岩)为铁矿浆的形成过程提供了很好的野外证据。根据矽卡岩铁矿中硫酸盐—硫化物的硫同位素组成计算出的硫酸盐还原温度多分布在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间(表 1),为矽卡岩型铁矿的矿浆



图 6 大冶铁山块状矿石中定向排列的气孔状构造

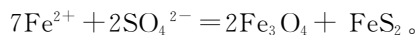
Fig. 6 The directional blowhole structure in massive ores of Tieshan iron deposit, Daye

成因提供了理论依据。

Hou Tong 等(2010)对姑山闪长玢岩中的单斜辉石斑晶进行了电子探针分析,结果发现,从中心到边缘,Fe 含量存在从逐渐升高到突然降低而后又慢慢升高的现象。提出铁含量的突然降低是发生铁矿浆熔离的结果;认为富铁的闪长质岩浆在上升过程中混染了富磷的地层,导致了不混熔,形成铁矿浆以及贫铁的闪长质岩浆。实际上区域内并没有特别富磷的地层。岩浆在上升过程中与膏盐层同化混染,导致系统氧逸度快速升高,熔体中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,形成大量 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$,可能才是形成铁矿浆的真正原因,磷、水、NaCl 等挥发分和盐类物质可能促进了熔体的不混熔和铁矿浆的熔离。因此岩浆与膏盐层的同化混染是导致铁矿浆形成的关键因素。

4.2 成矿热液的氧化

以溶液形式搬运的 Fe^{2+} 遇到膏盐层氧化障时快速被氧化,生成铁氧化物沉淀,形成热液交代型/热液充填型铁矿床。基本反应如下:



在同一个矽卡岩型铁矿床中,矿浆充填和热液交代/充填型矿化作用可能同时存在,只是有的矿体以矿浆充填型为主,有的矿体以热液交代和热液充填型为主,但矿浆充填型铁矿没有引起应有的重视。大冶矿田的余华寺、张福山和铁子山矿床(体)具矿浆充填-热液交代两种特征,并呈明显的过渡关系。通常一端为矿浆贯入式,另一端为热液交代式,中间呈逐渐过渡状,矿石结构和品位也发生相应的变化(翟裕生等,1982;林新多等,1984)。相对成矿溶液而言,铁矿浆/富铁熔体/富磁铁矿晶粥粘滞性强,难以长距离迁移。因此矿浆充填型矿体一般分布在成矿岩体附近,而热液交代-热液充填型矿体分布范围较广,可以在远离接触带的部位富集成矿。二者在空间上具有一定的分带性,在垂直方向上,矿浆充填型矿石带主要位于矿体的下部,向上逐渐过渡为热液交代型矿石带,在水平方向上,热液交代型矿石带往往位于成矿流体运移的前方(如余华寺矿床),有时呈月牙形分布(如铁子山矿床)(林新多等,1984)。

4.3 膏盐的还原

膏盐层在将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 并富集成形成铁矿床的同时,石膏等硫酸盐自身也被还原,形成 $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$,向成矿系统提供硫源,形成黄铁矿等硫化物。矽卡岩型铁矿中黄铁矿等硫化物含量普遍较高,属于高硫型铁矿,有些硫化物聚集形成硫铁矿,如邯邢

地区三王村硫铁矿矿床(图 5)。矽卡岩型铁矿中普遍含有石膏等硫酸盐矿物,矿床中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CD}}$ 值普遍较高(表 1)。如果不考虑原始岩浆硫的加入,假设硫化物中的硫全部来自膏盐层硫酸盐的还原,根据石膏-硫化物矿物对计算出的硫酸盐最低还原温度多在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 之间,如果考虑原始岩浆硫的影响,计算出的硫酸盐的还原温度还要高。这暗示 SO_4^{2-} 和 S^{2-} 可能是在岩浆熔体与膏盐层的高温反应过程中形成的,只是硫化物的沉淀温度相对较低,就位时间较晚而已,同时指示铁矿床可能为矿浆成因,伴生硫铁矿与矽卡岩铁矿具有相似的成矿机制,二者属于同一成矿系列。矽卡岩型铁矿中硫化物硫同位素组成的变化主要由硫酸盐的还原温度和原始岩浆硫所占比例不同引起,温度越高, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CD}}$ 值越高;原始岩浆硫所占比例越高, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CD}}$ 值越低。

5 结论

(1)膏盐层是富含石膏、碳酸盐和石盐的蒸发岩,不仅可以为矽卡岩铁矿的成矿提供大量 Na^+ 、 Cl^- 等矿化剂,使围岩发生钠化和氯化等蚀变、 Fe^{2+} 以 Na-Fe-Cl 等络合物形式搬运,膏盐层还是地壳深处最重要的氧化障,能够将硅酸盐熔体和成矿溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,使铁富集形成铁矿床,是矽卡岩型铁矿成矿和控矿的关键因素。

(2)大冶和邯邢式矽卡岩型铁矿中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值异常高,计算表明矿床中的硫约 80% 来自膏盐层硫酸盐的还原,还原温度多在 500°C 以上,只是硫化物的沉淀温度相对较低,就位时间稍晚。矽卡岩型铁矿中硫化物硫同位素组成的变化主要由硫酸盐的硫同位素组成、还原温度和原始岩浆硫所占比例不同引起,温度越高,硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值越高;原始岩浆硫所占比例越高,硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值越低。

(3)当炽热的岩浆与膏盐层(CaSO_4)发生同化混染时, SO_4^{2-} 将硅酸盐熔体中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 无法进入硅酸盐矿物晶格,而形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$,铁氧化物在磷、NaCl 和水等挥发分和盐类物质的作用下,在岩浆房中与硅酸盐熔体发生熔离,形成铁矿浆,沿构造有利部位充填,形成矿浆型铁矿床。矿浆型铁矿床品位高,气孔状和角砾状构造发育。在矽卡岩型铁矿床中,矿浆充填型和热液交代矿化同时广泛存在,二者在空间上具有一定的分带性,矿浆充填型矿体通常位于深部靠近成矿岩体的部位,而热液交代型铁矿体往往位于成矿

流体运移的前方。

(4)在 SO_4^{2-} 将熔体和溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的同时,自身被还原为 S^{2-} ,与 Fe^{2+} 结合形成硫铁矿,在较低的温度下就位形成硫铁矿矿床。矽卡岩型铁矿与硫铁矿空间上密切共生,具有内在成因联系和相似的成矿机制,二者属于同一成矿系列。

参 考 文 献

- 毕仲其,丁保良. 1997. 下扬子地区三叠系膏盐建造的沉积环境. 火山地质与矿产, 18(2): 127~136.
- 蔡本俊,李席珍,魏寿彭,崔金昊,何金水. 1987. 邯邢地区中奥陶统蒸发岩特征及其对内生铁(硫)矿床的控制. 中国地质科学院地质力学研究所所刊, 10: 1~84.
- 蔡本俊. 1980. 长江中下游地区内生铁铜矿床与膏盐的关系. 地球化学, (2): 193~199.
- 常印佛,刘湘培,吴昌言. 1991. 长江中下游地区铜铁成矿带. 北京:地质出版社, 1~379.
- 陈洪新. 1993. 鄂东南程潮铁矿区矿化与三叠纪蒸发岩的关系. 中国地质科学院地质力学研究所所刊, 15: 163~176.
- 储雪蕾,陈锦石,王守信. 1986. 罗河铁矿的硫同位素分馏机制和矿床形成的物理化学条件. 地质科学, 26(3): 189~195.
- 丁毅. 1992. 宁芜场岩铁矿成因新论同化作用、高侵位和铁质聚合. 矿床地质, 11(3): 195~202.
- 董建华,陈斌,周凌. 2003. 太行山南段符山岩体的成因: 岩石学和地球化学证据. 自然科学进展, 13(7): 767~774.
- 段超,李延河,袁顺达,胡明月,赵令浩,陈小丹,张成,刘佳林. 2012. 宁芜矿集区凹山铁矿床磁铁矿元素地球化学特征及其对成矿作用的制约. 岩石学报, 28(1): 243~257.
- 范洪源,李文达,王文斌. 1995. 长江中下游海相三叠系膏盐层与铜(金)、铁矿床. 火山地质与矿产, 16(2): 32~41.
- 侯增谦,杨竹森,李荫清,曾普胜,蒙义峰,徐文艺,田世洪. 2004. 碰撞造山过程中流体向前陆盆地大规模迁移汇聚: 来自长江中下游三叠纪膏盐建造和区域蚀变的证据. 矿床地质, 23(3): 310~326.
- 林新多,姚书振,张叔贞. 1984. 鄂东大冶式铁矿成矿流体性质的探讨. 地球科学, 27(4): 99~106.
- 彭头平,王岳军,范蔚茗. 2004. 南太行山闪长岩的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及岩石成因研究. 岩石学报, 20(5): 1253~1262.
- 舒全安,陈培良,程建荣. 1992. 鄂东铁铜矿产地质. 北京:冶金工业出版社, 1~510.
- 宋学信,陈毓川,盛继福,艾永德. 1981. 论火山-浅成矿浆铁矿床. 地质科学, 1: 41~54.
- 苏良赫. 1984. 液相不共溶在岩石学及矿床学中的重要性. 地球科学, (1): 1~12.
- 苏欣栋,刘陶梅. 1994. 同位素地质在鄂东南铜铁矿床地质研究中的应用. 地质与勘探, 30: 27~32.
- 王文斌,李文达,范洪源,程忠富. 1994. 长江中下游铜矿集中区地层、岩相、古地理控制条件. 火山地质与矿产, 15(3): 33~41.
- 王艳娟,胡援越,申俊峰,曲凯,殷娜,于洪军,马广刚. 2011. 太行山南段北洺河铁矿 S、Pb 同位素组成及其对成矿物质来源的示踪. 现代地质, 25(5): 846~852.
- 徐文忻,陈民扬. 1987. 武安、涉县地区接触交代型铁矿硫同位素研究. 矿产与地质, (1): 83~91.
- 杨承海,许文良,杨德彬,刘长春,柳小明,胡兆初. 2005. 鲁西济南辉长岩的形成时代: 锆石 LA-ICPMS U-Pb 定年证据. 地球学报, 26(4): 321~325.
- 姚培慧,王可南,杜春林,林镇泰,宋雄. 1993. 中国铁矿志. 北京:冶金工业出版社, 1~662.
- 喻学惠. 1984. 常压高温下方铁矿(FeO)—氟金云母 [$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$]—透辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)熔融体系相平衡实验及地质意义. 地球科学, (1): 12~18.
- 袁家铮. 1990. 梅山铁矿矿石类型及成因—高温实验结果探讨. 现代地质, 4(4): 77~84.
- 翟裕生,石准立,林新多,熊鹏飞,王定域,姚书振,金振民. 1982. 鄂东大冶式铁矿成因的若干问题. 18(3): 239~250.
- 章百明,赵国良,马国玺,毕伏科. 1996. 河北省主要成矿区带矿床成矿系列及成矿模式. 北京:石油工业出版社, 1~237.
- 赵劲松,赵斌,李兆麟. 2000. 大冶铁矿床夕卡岩矿物中熔融包裹体的发现及其地质地球化学意义. 地球化学, 29(5): 500~503.
- 赵瑞. 1986. 冀鲁皖若干内生矿床的硫同位素研究. 岩石学报, 2(1): 26~32.
- 赵一鸣,林文蔚,毕成思,李大新,蒋崇俊. 2012. 中国矽卡岩矿床. 北京:地质出版社, 1~410.
- 赵一鸣. 2013. 中国主要富铁矿床类型. 矿床地质, 32(4): 685~704.
- 赵永鑫. 1993. 长江中下游地区接触带铁矿成矿机理. 中国地质大学出版社.
- 郑建民,谢桂青,刘珺,陈懋弘,王三民,郭少峰,高雄,李广栋. 2007. 河北省南部邯郸—邢台地区西石门矽卡岩型铁矿床金云母 $40\text{Ar}-39\text{Ar}$ 定年及意义. 岩石学报, 23(10): 2513~2518.
- 朱乔乔,谢桂青,王建,李伟,于炳飞. 2013. 含膏盐地层与矽卡岩铁矿的关系: 以金山店铁矿为例. 地质学报, 87(9): 1419~1429.
- Barton M D, Johnson D A. 1996. Evaporitic-source model for igneous-related Fe oxide-(REE-Cu-Au-U) mineralization. Geology, 24(3): 259~262.
- Frutos J J, Oyarzun J M. 1975. Tectonic and geochemical evidence concerning the genesis of El Laco magnetite lava flow deposits, Chile. 70(5): 988~989.
- Haller A D, Fontbote L. 2009. The Raúl-Condestable Iron Oxide Copper-Gold Deposit, Central Coast of Peru: Ore and Related Hydrothermal Alteration, Sulfur Isotopes, and Thermodynamic Constraints. Economic Geology, 104: 365~384.
- Henriquez F, Naslund H R, Nystrom J O, Vivallo W, Dobbs F M, Lledo H. 2003. New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile - a discussion. Economic Geology, 98: 1497~1502.
- Hou Tong, Zhang Zhaochong, Encarnacion J, Du Yangsong, Zhao Zhidan, Liu Junlai. 2010. Geochemistry of Late Mesozoic dioritic porphyries associated with Kiruna-style and stratabound carbonate-hosted Zhonggu iron ores, Middle-Lower Yangtze Valley, Eastern China: Constraints on petrogenesis and iron sources. Lithos, 119: 330~344.
- Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. 2005. World Skarn Deposits: in Hedenquist J W et al. (eds) Economic Geology 100th Anniversary Volume, Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA: 299~336.
- Naslund H R. 1983. The effect of oxygen fugacity on liquid immiscibility in iron-bearing silicate melts. Am J Sci, 283: 1034~1059.
- Nystroem J O, Henriquez F. 1994. Magmatic features of iron ores of the Kiruna type in Chile and Sweden: ore textures and magnetite geochemistry. Econ. Geol. 89: 820~839.
- Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In

- Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Second Edition. (ed. H. L. Barnes), John Wiley and Sons, New Yourk, Ch. 10: 509~576.
- Park C F Jr 1961. A magnetite "flow" in northern Chile. *Econ. Geol.* 56: 431~436.
- Philpotts A R. 1967. Origin of certain iron titanium oxide and apatite rocks. *Econ. Geol.* 62: 303~316
- Philpotts A R. 1982. Compositions of immiscible liquids in volcanic rocks. *Contrib Mineral Petrol.* 80: 201~218.
- Sillitoe R H. 2003. Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view. *Mineralium Deposita*, 38: 787~812.
- Snyder D, Carmichael I S E and Wiebe R A. 1993. Experimental study of liquid evolution in an Fe-rich, layered mafic intrusion: Constraints Fe-Ti oxide precipitation on the T- f_{O_2} and T-p paths of tholeiitic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113(1) : 73~86
- Veksler I V, Dorfman A M, Borisov A, Wirth R, Dingwell D B. 2008. Liquid unmixing kinetics and the extent of immiscibility in the system K_2O -CaO-FeO- Al_2O_3 - SiO_2 . *Chemical Geology* 256: 119~130.
- Veksler I V, Dorfman A M, Borisov A, Wirth R, Dingwell D B. 2007. Liquid Immiscibility and Evolution of Basaltic Magma. *Journal of Petrology* 49, 2177~2186.
- Xie G Q, Mao J W, Zhao H J. 2011. Zircon U-Pb geochronological and Hf isotopic constraints on petrogenesis of Late Mesozoic intrusions in the southeast Hubei Province, Middle Lower Yangtze River belt (MLYRB), East China. *Lithos*, 125: 693~671.

Effect of Sulfate Evaporate Salt Layer over the Formation of Skarn-Type Iron Ores

LI Yanhe, XIE Guiqing, DUAN Chao, HAN Dan, WANG Chengyu

MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resource, CAGC, Beijing, 100037

Abstract

The skarn type iron deposit is one of the most important types of rich iron deposits, accounting for about 60% of total rich iron ore reserves in China. The ore-controlling mechanism of sulfate evaporate salt layers is unclear, however, the relationship between layers and skarn iron deposits have been attracting widespread attention of geoscientists recently. In this paper, the effect of sulfate evaporate salt layers on the skarn type iron mineralization has been discussed, through the case studies of Daye type and Handan type deposits which are the important iron types in China. The sulfate evaporate salt layers are rich in carbonates, gypsum and halite, and they can provide a large number of agents of mineralization for the sodium alteration, scapolitization, skarn alteration, and the Fe^{2+} transport as the complex (e. g. $Na-Fe-Cl$), like Na^+ , Cl^- , CO_3^{2+} and so on. On the other hand, the sulfate evaporate salt layer is the most important oxidation barrier in the depth crust, which could oxidize the Fe^{2+} into Fe^{3+} in the silicate magma and hydrothermal solution and enrich the iron to be the iron deposit. It is a key factor of the ore-forming of the skarn type iron deposit. In Daye district, the salt layers belong to the Jialingjiang Group in the lower part of Middle Triassic, and in Handan-Xingtai district, the salt layers belong to the Majiagou Group and Fengfeng Group in Middle Ordovician. The high $\delta^{34}S$ values of sulfide in both districts indicate that most of sulfur of the skarn iron deposit is derived from sulfates in the salt layers, and the proportion is approximately 80%. The reduction temperature is more than 500°C. The temperature of the sulfide precipitation was lower and the time of the precipitation was relatively later than reduction. The higher the $\delta^{34}S$ value of sulfate or the reduced temperature is, the higher the $\delta^{34}S$ value of sulfide will be. Otherwise the more the proportion of the original magma sulfur is, the lower the $\delta^{34}S$ value of sulfide is. While the magma is assimilating salt layers, SO_4^{2-} oxidize Fe^{2+} into Fe^{3+} in the silicate melt, which prevent Fe^{2+} to enter the lattice silicate minerals, with forming Fe_3O_4 or Fe_2O_3 to enter melt. The immiscibility occurs between iron oxide and silicate melt in magma chamber, by the effects of P, NaCl, water, and so on, forming the iron ore magma which eventually precipitated in a favorable tectonic area as the magma type iron deposit. In skarn iron deposits, ore magma filling type and hydrothermal-metasomatic type ore bodies coexist, with a certain zonation or gradual transition in space. The ore magma filling type ore bodies are usually located deeply near the intrusive rocks related mineralization, while the hydrothermal-metasomatic ore bodies are located in front of ore fluid migration. In addition, SO_4^{2-} itself is reduced into S^{2-} , while it is oxidizing the Fe^{2+} , and S^{2-} combine with Fe^{2+} to form pyrite which is located in top or side of iron deposits.

Key words: skarn iron deposits; sulfate evaporate salt layers; oxidation barrier; magnetite lava; sulfure isotope.