

# 鄂东程潮铁矿床磁铁矿的微量元素组成及其矿床成因意义<sup>\*</sup>

胡浩<sup>1,2</sup> 段壮<sup>1</sup> LUO Yan<sup>3</sup> 李建威<sup>1,2\*\*</sup>

HU Hao<sup>1,2</sup>, DUAN Zhuang<sup>1</sup>, LUO Yan<sup>3</sup> and LI JianWei<sup>1,2\*\*</sup>

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

2. 中国地质大学资源学院, 武汉 430074

3. 加拿大新布伦斯维克大学地球科学系, 新布伦斯维克 E3B 5A3

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Department of Earth Sciences, University of New Brunswick, 2 Bailey Drive, Fredericton, NB E3B 5A3, Canada

2013-10-02 收稿, 2014-01-19 改回.

Hu H, Duan Z, Luo Y and Li JW. 2014. 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. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1292–1306

**Abstract** The Chengchao iron deposit is located in the northern Daye district of the Middle-Lower Yangtze Metallogenic Belt in eastern China. Mineralization of the deposit is mostly localized in the contact zones between marine carbonates of the Lower Triassic Daye Formation and the E'cheng intrusive complex consisting of granite and quartz diorite intrusions. In this paper, we present in situ LA-ICPMS trace element analyses of magnetite from the Chengchao iron deposit to provide a better understanding in the origin and evolution of the deposit. This study involves three types of magnetite: (1) magmatic magnetite from the ore-related granitoid intrusion that lacks oscillatory zoning and replacement texture, (2) high Si magnetite with oscillatory zoning from mineralized endoskarn, and (3) high Mg magnetite from magnetite-dominated exoskarn. Magnetite grains from the mineralized endoskarn and exoskarn were all extensively re-equilibrated with late stage hydrothermal fluids forming secondary magnetite domains, a process termed as dissolution-reprecipitation. Magmatic magnetite grains have significantly higher contents of siderophile and compatible elements such as V, Ti, Ni, Cr, Co, Ga and extremely lower lithophile and incompatible elements including Si, Al, Mg, Sr, and Ba compared to the hydrothermal varieties from the skarn ores. Systematic compositional variations are also observed between magnetite grains from the endoskarn and exoskarn ores: the former is marked by much higher contents of V, Ti, Ni, Cr, Ga, Sr, and Ba and lower Sn, Zn, U abundances, with lower Sn/Ga, Zn/V and Co/Ni ratios. This study also shows that most of the trace elements in the Si- and Mg-rich magnetite have been significantly leached during the subsequent dissolution-reprecipitation process. Compared to the primary magnetite from the endoskarn, the secondary magnetite domains, which resulted from the dissolution-reprecipitation process, are characterized by much higher Si, Al, Mg, Ti, Sr and Ga, lower Zn, V, Mn, Pb, Th and U, and similar Co, Ni, Sn and Ba. However, secondary magnetite domains from the exoskarn contains much higher Pb, U, Nb and Sr, lower Mg, Mn, Al, Zn and Co, and similar Sn and Ga relative to their primary varieties. Results from this study confirm that the Chengchao iron deposit is of hydrothermal origin, rather than being crystallized from immiscible iron oxide melts as previously suggested. An additional implication of this study is that intensive textural characterization should be conducted before in-situ compositional analysis of magnetite grains so that trace elements of magnetite domains of different origins can be precisely determined; high-precision compositional data combined with textural evidence are of critical importance in better understanding the genesis and evolution of magnetite and magnetite-bearing ore deposits.

**Key words** Magnetite; Trace elements; LA-ICPMS; Dissolution and reprecipitation; Chengchao iron deposit

\* 本文受科技部 973 项目(2012CB416802)、中央高校基本科研业务费专项资金(CUG120102、1210491A05)和地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项经费(MSFGPMR201205)联合资助。

第一作者简介: 胡浩,男,1987 年生,博士生,矿产普查与勘探专业,E-mail: haohucug@gmail.com

\*\* 通讯作者: 李建威,男,教授,矿床学专业,E-mail: jwli@cug.edu.cn

**摘要** 程潮铁矿床是长江中下游成矿带最大的矽卡岩型铁矿床,位于鄂东南矿集区北缘,矿体主要产于鄂城杂岩体与下三叠统大冶组碳酸盐岩的接触带。本文报道程潮铁矿床不同产状磁铁矿的 LA-ICPMS(激光剥蚀等离子体质谱)微量元素分析结果,以讨论磁铁矿的微量元素组成和变化规律及其与成矿环境的关系,为深入认识程潮铁矿床的矿床成因及成矿演化提供重要制约。研究结果显示,程潮铁矿床与成矿有关岩体(花岗岩)中的岩浆磁铁矿(副矿物)与内矽卡岩和外矽卡岩中的热液磁铁矿在显微结构和微量元素组成上具有显著差异。花岗岩中的磁铁矿不发育环带,也没有遭受后期热液的交代。内矽卡岩以发育具有振荡环带的富 Si 磁铁矿为特征,而外矽卡岩中的磁铁矿则以无明显环带的富 Mg 磁铁矿为主。内矽卡岩和外矽卡岩中的原生磁铁矿都遭受了广泛的热液交代作用而形成次生磁铁矿,即具有明显的磁铁矿溶解-再沉淀作用。与矽卡岩矿石中的热液磁铁矿相比,岩体中的副矿物磁铁矿具有高得多的 V、Ti、Ni、Cr、Co 及 Ga 等亲铁元素(相容元素)和较低的 Si、Al、Mg、Sr 及 Ba 等亲石元素(不相容元素)。这种岩浆副矿物磁铁矿和矿石矿物磁铁矿微量元素组成的系统差异表明,程潮铁矿床属于典型的矽卡岩型矿床,而非岩浆型铁矿。另一方面,内矽卡岩和外矽卡岩矿石中的原生磁铁矿也具有明显不同的微量元素组成:前者具有较高的 V、Ti、Ni、Cr、Ga、Sr 和 Ba 等,而后者具有较高的 Sn、Zn、U 和 Sn/Ga、Zn/V 及 Co/Ni 比值,表明外矽卡岩中的磁铁矿受地层围岩成分的影响较大,而内矽卡岩中的磁铁矿则更多地受岩浆流体组分控制。对原生磁铁矿和次生磁铁矿微量元素的系统分析结果表明,在磁铁矿的溶解-再沉淀过程中,内矽卡岩中的次生磁铁矿相对原生磁铁矿具有显著不同的微量元素组成,前者的 Si、Al、Mg、Ti、Sr 及 Ga 等元素含量大大降低,而 Zn、V、Mn、Pb、Th 及 U 等元素含量则升高,Co、Ni、Sn 及 Ba 等元素基本不变。外矽卡岩中的原生磁铁矿被交代形成次生磁铁矿时,Mg、Mn、Al、Zn 及 Co 等元素发生丢失,Pb、U、Nb 及 Sr 等元素发生富集,而 Sn 和 Ga 的含量基本不变。根据不同产状、不同结构和不同成因磁铁矿的微量元素分析可以得出以下认识:(1)程潮铁矿床属于典型的热液成因,矿区不存在岩浆型铁矿;(2)磁铁矿的溶解-再沉淀作用使大部分微量元素发生明显亏损,少部分元素发生富集,表明流体交代对磁铁矿的微量元素组成具有显著影响;(3)对磁铁矿微量元素组成的研究可为磁铁矿及矽卡岩型铁矿床的矿床成因和成矿演化提供重要信息;对磁铁矿的原位微量元素分析必须建立在详细的显微结构研究基础上,对发生过溶解-再沉淀作用的磁铁矿,需要分别对原生和次生磁铁矿区域进行高精度、高分辨率的微量元素分析,只有这样才能对磁铁矿及含磁铁矿矿床的成因进行正确的分析和认识。

**关键词** 磁铁矿;微量元素;LA-ICPMS;溶解-再沉淀作用;程潮铁矿床

**中图法分类号** P595; P618.31

## 1 引言

矿物的溶解-再沉淀是各类地质体中一种非常普遍的现象(Boulvais *et al.*, 2007; Geisler *et al.*, 2007; Plümper and Putnis, 2009; Putnis, 2009; Schwartz *et al.*, 2010; Tani *et al.*, 2011; Williams *et al.*, 2011; Kaur *et al.*, 2012)。经历了溶解-再沉淀作用的矿物及其反应产物通常具有以下特征:(1)母体矿物及其产物在空间上具有紧密联系,产物可保留母体矿物的晶形假象。(2)矿物的孔隙度发育、渗透性很好,从而保证了反应流体与母体矿物之间的持续接触和相互作用;这种流体交代的最直观表现就是产物中的微小孔隙非常发育。(3)在某些情况下,溶解-再沉淀作用使产物的体积发生较大变化并在反应前锋形成网脉状的微裂隙(Putnis, 2009)。由于溶解-再沉淀是矿物再平衡的结果,期间发生了矿物体积的变化,元素的迁移及矿物的重结晶,因此,由溶解-再沉淀作用形成的产物与母体矿物之间在矿物结构和形貌、主微量元素组成以及同位素体系等方面可能都存在系统差异。因此,对矿物显微结构和地球化学组成的精细研究有可能提供有关矿物溶解-再沉淀机制和矿床成因的重要信息。

磁铁矿广泛存在于各种岩浆岩、变质岩和沉积岩中,同时也是各类铁矿床的主要矿石矿物和众多热液矿床的常见

金属矿物。磁铁矿中通常含有一系列的微量元素,如 Al、Ti、V、Si、Ca、Mn 及 Mg 等(Shimazaki, 1998; Dupuis and Beaudoin, 2011; Dare *et al.*, 2012a; Nadoll *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2014)。微量元素的种类和含量主要决定于磁铁矿形成环境的物理化学条件如流体/熔体的化学成分、温度 $f_{O_2}$ 及 $f_{S_2}$ 等。因此,对磁铁矿的微量元素研究可以很好地揭示磁铁矿及相关矿床的成因和演化(Dupuis and Beaudoin, 2011; Dare *et al.*, 2012a; Hu *et al.*, 2014)。最近的研究表明,热液矿床中的磁铁矿形成之后可能会因后期流体的交代而发生溶解-再沉淀作用,导致在同一磁铁矿颗粒中出现多个世代的磁铁矿区域,而各区域的主-微量元素组成则表现出显著差别(Hu *et al.*, 2014)。显然,只有对不同区域的磁铁矿化学成分进行系统和精确的测定,才可能客观和全面地认识磁铁矿及含磁铁矿矿床的成因和演化。

位于鄂东南地区的程潮铁矿床以及本区众多的铁矿床成因目前还存在争议:一些学者依据矿体与围岩之间具有截然的关系及其它地质特征提出了岩浆成因的观点(Zhai *et al.*, 1996; 石准立等, 1981; 翟裕生等, 1982);另一些学者则认为该矿床属于热液交代成因(Pan and Dong, 1999; 赵一鸣等, 1990; 赵永鑫, 1993),认为所谓的岩浆型铁矿实际上是含矿流体在开放构造环境下挥发性组分快速蒸发、成矿物质高度浓缩的结果(赵永鑫, 1993)。Hu *et al.* (2014) 利用扫描电子显微镜及电子显微探针详细研究了鄂东南地区程潮

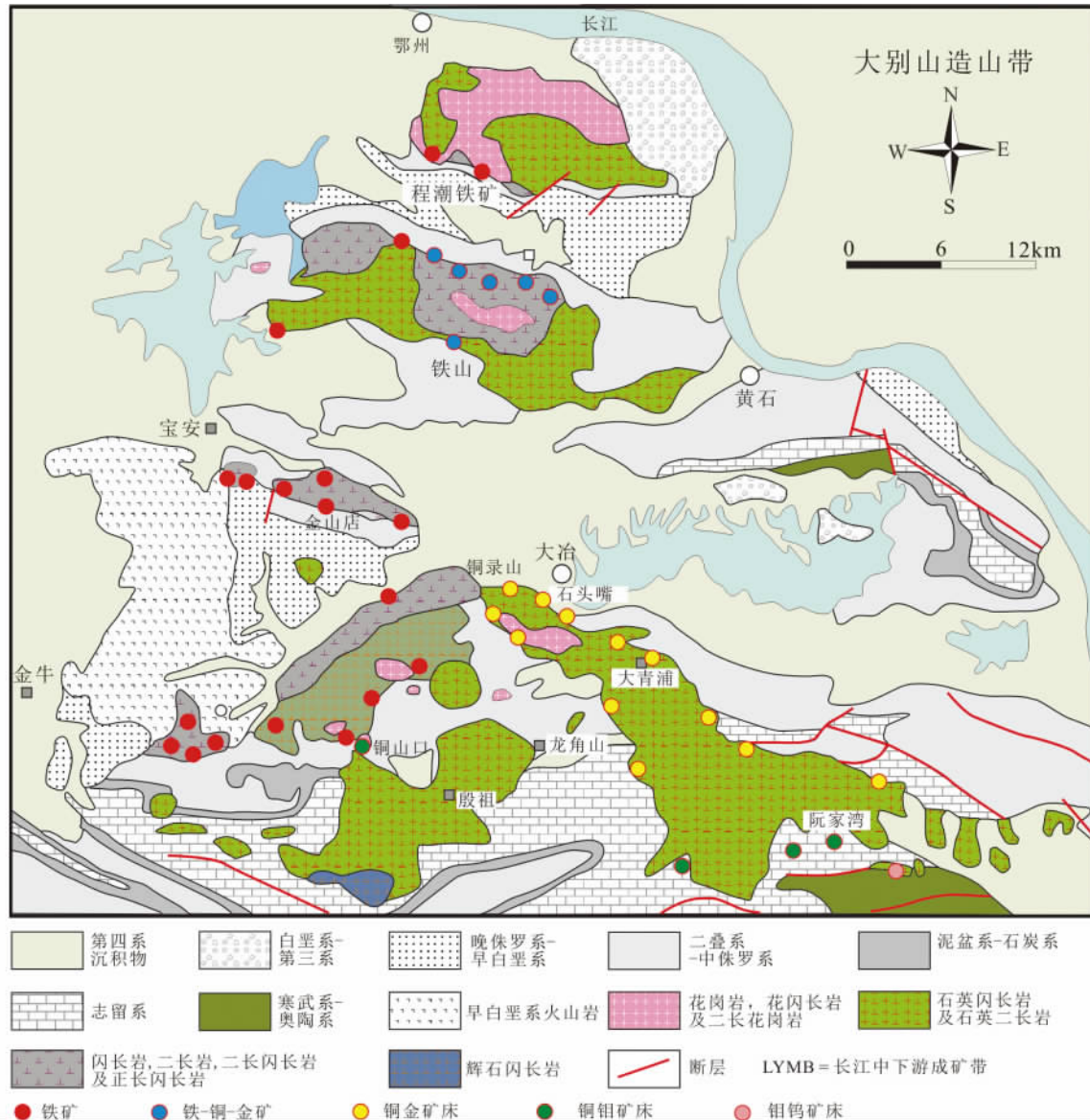


图1 鄂东南矿集地质矿产简图(据 Hu *et al.*, 2014, 略有简化和修改)

Fig.1 Simplified geological map of the Daye district showing the distribution of major granitoid intrusions and associated ore deposits (modified after Hu *et al.*, 2014)

铁矿床不同产状磁铁矿(包括前人认为属于矿浆型的脉状富硅磁铁矿矿体)的矿物结构及地球化学组成,发现产于围岩大理岩中的富硅脉状磁铁矿与内接触带内砂卡岩中的磁铁矿具有相似的显微结构特征,但与侵入岩中的岩浆成因磁铁矿有着明显区别而且产于接触带的富镁磁铁矿与大理岩中的富硅磁铁矿中的元素组成与含矿岩体中的磁铁矿也明显不同。同时发现矿石样品中的磁铁矿普遍经历了溶解-再沉淀过程;在此过程中,原生磁铁矿被后期流体强烈交代形成了次生磁铁矿,后者的铁含量明显高于前者,而其它元素的含量则相较于前者显著降低。但是由于磁铁矿中的许多微量元素含量低于电子显微探针的检出限,它们在原生磁铁矿中的分布特征以及在溶解-再沉淀过程中的行为还不清楚。

本文利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICPMS)对程潮铁矿床各类磁铁矿的微量元素进行高精度的原位分析,以进一步揭示不同产状磁铁矿的微量元素组成特征,讨论磁铁矿溶解-再沉淀过程中的微量元素变化规律,为深入认识程潮铁矿床的成因和成矿演化提供了新的资料和制约。

## 2 地质背景及矿床地质特征

鄂东南矿集区位于长江中下游成矿带西段,大地构造位置属于扬子板块东北缘、北邻大别造山带。鄂东南地区矿产资源丰富,以铁、铜矿床为主,共生或伴生金属元素有钨、铅、

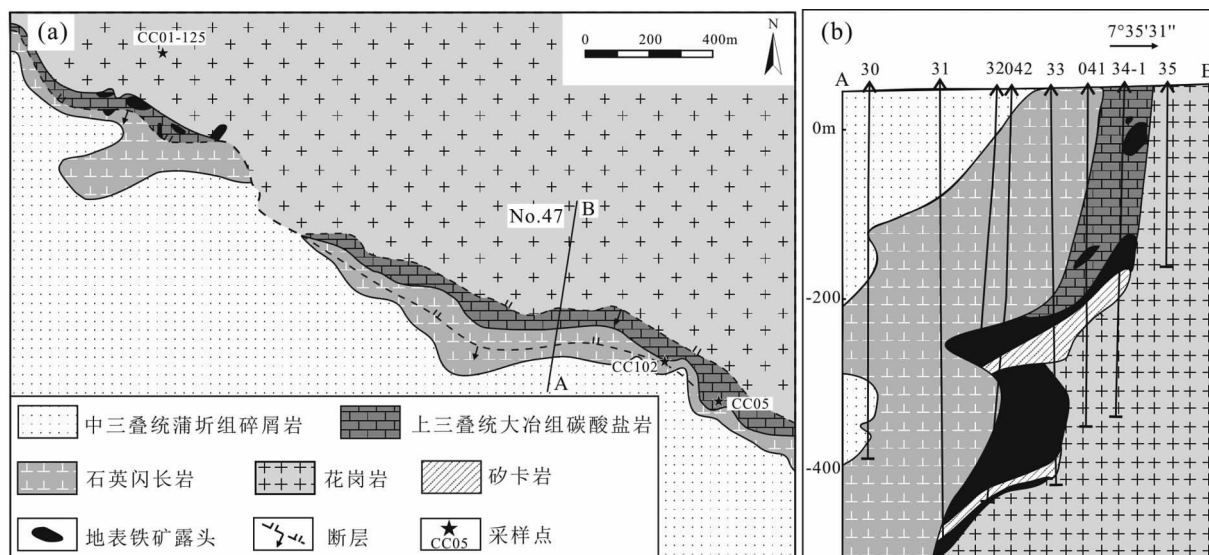


图2 程潮铁矿床地质简图(a)和47号勘探线剖面图(b) (据 Hu *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2012, 略有简化和修改)

Fig.2 Geological sketch (a) and a representative cross section of the Chengchao iron deposit (b) (modified after Xie *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2014)

钼、锌、金、银等。这些矿床都与区内晚中生代侵入岩密切相关,主要包括鄂城、铁山、金山店、阳新、灵乡和殷祖6个大岩体,另外还有30多个花岗闪长斑岩和花斑岩等小岩体,如铜山口、丰山、阮家湾等岩株(图1)。关于本区的岩石成因,多数学者认为起源于受板片熔体或流体交代形成的富集岩石圈地幔部分熔融,但岩浆上升过程中发生过显著的分异结晶和不同程度的地壳混染(Li *et al.*, 2008, 2009; Xie *et al.*, 2012)。鄂东南地区的多金属矿床在空间上具有一定的分带性,由北西向南东依次为铁→铁铜→铜→铜钼→钨铜钼矿化(图1;舒全安等,1992)。最新的成岩成矿年代学数据显示,鄂东南地区成矿作用始于晚侏罗世约157Ma,在早白垩世140~130Ma达到高潮,成矿作用持续时间长达25Myr并具有阶段性的特点,(157~132Ma; Li *et al.*, 2014)。程潮铁矿床是鄂东南矿区和长江中下游成矿带最大的铁矿床,已探明储量280Mt,矿石品位36%~51%(最高可达61%)。铁矿床的形成与鄂城侵入杂岩密切相关。鄂城杂岩体主要由花岗岩和石英闪长岩组成,其LA-ICPMS 锆石U-Pb年龄分别为 $127 \pm 2$ Ma和 $129 \pm 2$ Ma(Xie *et al.*, 2012)。最近的一项研究表明,程潮铁矿床可能与花岗岩的关系更为密切(姚磊等, 2012a, b)。

程潮铁矿床已探明铁矿体123个,多为隐伏矿体。矿体主要产于花岗岩或石英闪长岩与三叠系白云质灰岩、白云岩及灰岩等海相碳酸盐岩的接触带,构成一个呈北西西向展布、长约2300m、宽约800m、面积约1.84km<sup>2</sup>的矿化带(图2a;姚培慧, 1993)。铁矿体的规模相差较为悬殊,其中规模较大的工业矿体有七个,包括规模最大的II、III、VI和VII号铁矿体,约占程潮铁矿床储量的95%。铁矿体一般为透镜状、囊状或不规则状,倾向南或南南西,倾角30°~47°,矿体

向北西西侧伏,侧伏角4°~12°,各矿体赋存标高从I号到VII号矿体依次减小(图2b)。依据矿体产状和矿石组成特征,将程潮铁矿床的矿体分为两类(图3)。一类主要产于岩体与碳酸盐岩的接触带,矿体以富镁为特征,砂卡岩化蚀变较发育;这类矿石占程潮铁矿床铁矿石储量的绝大部分。根据矿体的具体位置又可将这类矿体进一步分为外接触带型和内接触带型,但以前者为主。另外一类主要产于岩体或大理岩中,矿体与围岩接触界限明显,蚀变程度较弱,以充填成矿为主,成分上以富硅为特点(Hu *et al.*, 2004)。

根据野外观察和矿相学研究,将程潮铁矿床的成矿过程划分为五个阶段,分别为干砂卡岩阶段、湿砂卡岩阶段、磁铁矿阶段、石英-硫化物阶段和碳酸盐阶段,其中湿砂卡岩和磁铁矿阶段为主成矿阶段(图4)。矿床内主要的矿石矿物为磁铁矿,其次为赤铁矿;脉石矿物主要是石榴子石、透辉石、硬石膏、方解石等,其次为绿帘石、透闪石、阳起石、方柱石、金云母、蛇纹石、绿泥石、石英、黄铁矿、黄铜矿、石膏等。矿床围岩蚀变较发育,主要的蚀变类型有钾长石化、钠长石化、砂卡岩化、绿泥石化、硬石膏化、碳酸盐化、黄铁矿化、绢云母化等,其中,湿砂卡岩化与成矿关系最为密切。

### 3 样品描述及分析方法

本文研究的样品包括与成矿有关的中细粒花岗岩(CC01-125)、产于内接触带的砂卡岩型铁矿石(CC102)和产于外接触带的砂卡岩型铁矿石(CC05)。花岗岩样品中的磁铁矿常呈自形-半自形颗粒分布于角闪石、钾长石及黑云母周围或被包裹在这些造岩矿物中,粒径一般100~200μm。磁铁矿颗粒内部结构较均匀,未见被后期流体交代的现象

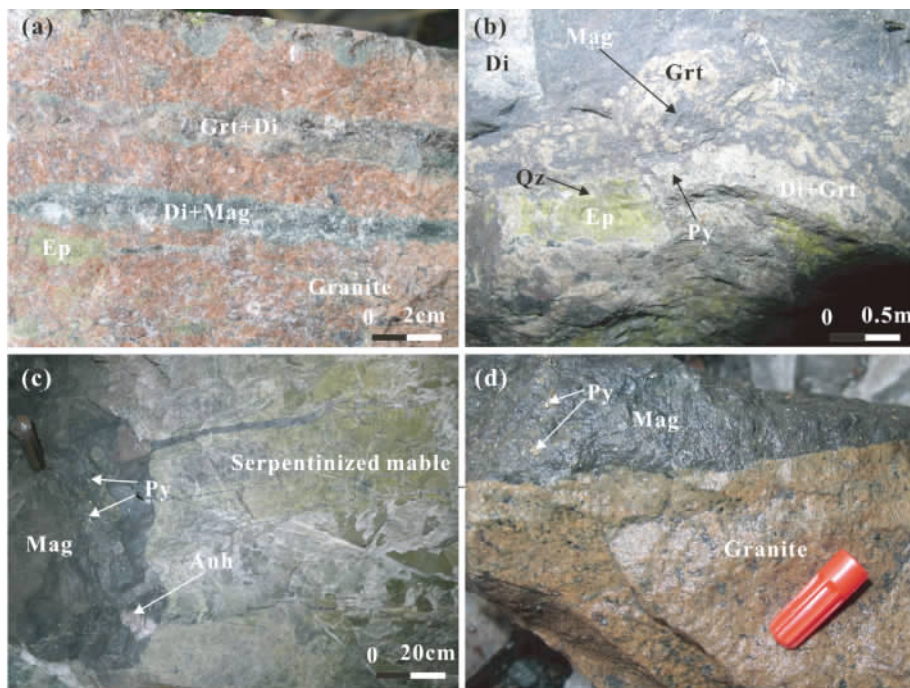


图3 程潮铁矿床矿体产出特征及蚀变特征(据 Hu *et al.*, 2014)

(a) 主要由透辉石、石榴石及绿帘石组成的内矽卡岩脉,矽卡岩矿物中发育少量磁铁矿;(b) 外接触带干矽卡岩矿物被湿矽卡岩矿物绿帘石及磁铁矿交代;晚阶段的石英及黄铁矿等沿着裂隙或呈浸染状分布于磁铁矿中;(c) 外矽卡岩中的致密块状磁铁矿与蛇纹石共生,并与蛇纹石化大理岩截然接触,局部可见磁铁矿呈脉状或网脉状产于大理岩中;(d) 磁铁矿脉产于花岗岩中与成矿花岗岩截然接触,与磁铁矿接触的花岗岩没有蚀变,只有少量黄铁矿化。矿物缩写: Mag = magnetite; Grt = garnet; Di = diopside; Srp = serpentine; Ep = epidote; Anh = anhydrite; Py = pyrite; Qz = quartz

Fig. 3 Photographs showing alteration assemblages and major types of iron ores from the Chengchao deposit (modified after Hu *et al.*, 2014)

(a) -endoskarn assemblages in the ore-related granite consisting of pyroxene, garnet, and epidote; (b) -prograde skarn minerals (garnet and diopside in this case) in exoskarn are replaced by retrograde minerals (epidote in this case) and massive magnetite. Paragenetically late quartz and pyrite locally occur as interstitial fillings or disseminated grains in magnetite; (c) -massive magnetite intergrown with serpentine in exoskarn having sharp contact with serpentinized marble. Note that magnetite may penetrate the serpentinized marble to form veins or veinlets; (d) -a magnetite vein showing sharp contact with the ore-related granite. Note that no alteration halos were developed associated with this vein, but minor sulfide minerals (mainly pyrite in this case) occur. Mineral abbreviations: Mag = magnetite; Grt = garnet; Di = diopside; Srp = serpentine; Ep = epidote; Anh = anhydrite; Py = pyrite; Qz = quartz

(图5)。内矽卡岩型铁矿石样品中的磁铁矿多呈自形-半自形,大小200~400 $\mu\text{m}$ 左右,常与阳起石、钾长石、钠长石及榍石等矿物共生,有时可见磁铁矿交代透辉石等干矽卡岩矿物。外矽卡岩型铁矿石样品中磁铁矿含量约80%,主要呈他形粒状产出,与蛇纹石及金云母共生,常见黄铁矿沿磁铁矿中的微裂隙充填交代。外矽卡岩型和内矽卡岩型铁矿石样品中的磁铁矿在结构和成分上均有明显差别:前者为富Mg磁铁矿,环带不发育;后者为富Si磁铁矿,振荡环带十分发育。外矽卡岩和内矽卡岩型铁矿石中的原生磁铁矿都发生了广泛的溶解-再沉淀作用,即原生磁铁矿都普遍被后期流体交代,形成新生的磁铁矿区域(为叙述方便起见,本文称之为次生磁铁矿;图5)。综上所述,本次研究的磁铁矿包括四种类型:(1)岩浆磁铁矿;(2)内矽卡岩型铁矿石中的富Si原生磁铁矿;(3)外矽卡岩型铁矿石中的富Mg原生磁铁矿;(4)内/外矽卡岩型铁矿石中的次生磁铁矿。

磁铁矿微量元素的激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICPMS)分析在加拿大新布伦斯维克大学 LA-ICPMS 实验室完成,仪器型号为 Agilent 7700x,激光剥蚀系统为 M-50-LR193-nm。实验过程中采用氦气作为载气、氩气及氮气作为补偿气以调节灵敏度。激光剥蚀斑束为 36 $\mu\text{m}$ ,频率为 6Hz。以磁铁矿中铁的电子探针分析结果为内标,NIST 610 玻璃为外标,并采用 MASS1 及 BCR2G 作为监控样,分析精度优于  $\pm 10\%$ 。详细的分析流程见(McFarlane and Luo,2012)。对所测数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用 Iolite(version 2.31)完成(Paton *et al.*, 2011)。

#### 4 分析结果

磁铁矿的 LA-ICPMS 微量元素分析结果列于表1及示于

表1 程潮铁矿床不同产状磁铁矿微量元素 LA-ICPMS 分析结果(  $\times 10^{-6}$  )  
 Table 1 In situ LA-ICPMS trace element data of magnetite from the Chengchao iron deposit (  $\times 10^{-6}$  )

| 测点号                               | Ti   | V    | Cr    | Mn   | Co | Ni   | Zn  | Ga  | Sr   | Nb    | Sn   | Ba    | Pb    | Th    | U     | Co/Ni | Sn/Ga | Co/V | Co/Ti | Zn/Ti |
|-----------------------------------|------|------|-------|------|----|------|-----|-----|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 与成矿有关的花岗岩(副矿物磁铁矿)                 |      |      |       |      |    |      |     |     |      |       |      |       |       |       |       |       |       |      |       |       |
| CC01-125-1                        | 526  | 2454 | 175   | 235  | 52 | 176  | 12  | 36  | 0.01 | <0.04 | 0.14 | <0.06 | <0.17 | <0.01 | <0.01 | 0.30  | 0.004 | 0.02 | 0.10  | 0.02  |
| CC01-125-2                        | 870  | 2718 | 206   | 226  | 54 | 171  | 25  | 42  | 1.9  | <0.04 | 0.20 | <0.06 | <0.17 | 0.02  | 0.02  | 0.31  | 0.005 | 0.02 | 0.06  | 0.03  |
| CC01-125-3                        | 245  | 2117 | 145   | 218  | 50 | 166  | 13  | 31  | 1.8  | <0.04 | 0.17 | <0.06 | <0.17 | 0.15  | 0.04  | 0.30  | 0.005 | 0.02 | 0.20  | 0.05  |
| CC01-125-4                        | 1150 | 2764 | 96    | 240  | 49 | 196  | 52  | 35  | 4.4  | <0.04 | 0.51 | <0.06 | <0.17 | 0.13  | <0.01 | 0.25  | 0.014 | 0.02 | 0.04  | 0.05  |
| CC01-125-5                        | 588  | 2476 | 132   | 228  | 50 | 171  | 14  | 37  | 0.2  | <0.04 | 0.23 | <0.06 | <0.17 | <0.01 | 0.03  | 0.29  | 0.006 | 0.02 | 0.09  | 0.02  |
| CC01-125-6                        | 964  | 2641 | 129   | 226  | 49 | 125  | 10  | 42  | 0.04 | <0.04 | 0.95 | <0.06 | <0.17 | <0.01 | <0.01 | 0.39  | 0.023 | 0.02 | 0.05  | 0.01  |
| CC01-125-7                        | 1100 | 2721 | 160   | 251  | 46 | 171  | 9.4 | 34  | 4.1  | <0.04 | 0.57 | <0.06 | 0.25  | 0.47  | 0.15  | 0.27  | 0.016 | 0.02 | 0.04  | 0.01  |
| 内砂卡岩(富硅磁铁矿; P = 原生磁铁矿; S = 次生磁铁矿) |      |      |       |      |    |      |     |     |      |       |      |       |       |       |       |       |       |      |       |       |
| CC102P-1                          | 930  | 77   | <13.7 | 582  | 19 | 24   | 35  | 21  | 99   | 0.06  | 2.18 | 33.2  | <0.17 | <0.01 | 0.01  | 0.77  | 0.104 | 0.25 | 0.02  | 0.04  |
| CC102P-2                          | 928  | 80   | <13.7 | 537  | 21 | 23   | 26  | 22  | 86   | <0.04 | 1.79 | 31.7  | 0.2   | 0.05  | 0.06  | 0.91  | 0.083 | 0.27 | 0.02  | 0.03  |
| CC102P-3                          | 898  | 87   | <13.7 | 503  | 21 | 19   | 29  | 21  | 90   | 0.07  | 1.96 | 29.8  | 1.22  | 0.06  | 0.06  | 1.13  | 0.093 | 0.24 | 0.02  | 0.03  |
| CC102P-4                          | 1001 | 79   | <13.7 | 632  | 19 | 17   | 43  | 22  | 106  | 0.08  | 1.75 | 35    | 0.83  | 0.02  | 0.07  | 1.11  | 0.078 | 0.23 | 0.02  | 0.04  |
| CC102P-5                          | 1003 | 83   | <13.7 | 674  | 19 | 21   | 47  | 25  | 70   | 0.06  | 1.93 | 7.0   | <0.17 | 0.04  | 0.04  | 0.91  | 0.077 | 0.23 | 0.02  | 0.05  |
| CC102P-6                          | 552  | 104  | <13.7 | 737  | 23 | 15   | 47  | 16  | 57   | <0.04 | 1.95 | 11.1  | 0.32  | 0.06  | 0.04  | 1.59  | 0.124 | 0.22 | 0.04  | 0.09  |
| CC102P-7                          | 860  | 115  | <13.7 | 789  | 15 | 18   | 38  | 19  | 78   | <0.04 | 2.03 | 18.2  | 0.37  | 0.05  | 0.09  | 0.81  | 0.106 | 0.13 | 0.02  | 0.04  |
| CC102P-8                          | 1248 | 60   | <13.7 | 343  | 27 | 22   | 62  | 27  | 94   | 0.15  | 1.50 | 27.5  | 0.211 | 0.03  | <0.01 | 1.22  | 0.055 | 0.45 | 0.02  | 0.05  |
| CC102P-9                          | 960  | 69   | <13.7 | 611  | 21 | 21   | 35  | 21  | 88   | 0.08  | 1.56 | 39.3  | <0.17 | <0.01 | 0.02  | 1.00  | 0.076 | 0.30 | 0.02  | 0.04  |
| CC102S-1                          | 527  | 129  | 14    | 713  | 19 | 19   | 121 | 10  | 39   | 0.07  | 1.38 | 24.7  | 0.65  | 0.15  | 1.34  | 0.99  | 0.141 | 0.15 | 0.04  | 0.23  |
| CC102S-2                          | 608  | 135  | <13.7 | 844  | 20 | 18   | 73  | 16  | 48   | <0.04 | 2.12 | 32.5  | 7.6   | 0.21  | 1.28  | 1.12  | 0.132 | 0.15 | 0.03  | 0.12  |
| CC102S-3                          | 491  | 127  | <13.7 | 701  | 23 | 16   | 113 | 9   | 50   | <0.04 | 0.77 | 27.3  | 1.52  | 0.12  | 1.23  | 1.45  | 0.086 | 0.18 | 0.05  | 0.23  |
| CC102S-4                          | 468  | 134  | 22    | 754  | 19 | 19   | 60  | 12  | 33   | <0.04 | 0.44 | 19.3  | 1.8   | 0.28  | 1.57  | 0.99  | 0.038 | 0.14 | 0.04  | 0.13  |
| CC102S-5                          | 561  | 134  | 26    | 750  | 20 | 14   | 109 | 12  | 30   | 0.25  | 1.31 | 25.4  | 1.54  | 0.06  | 0.84  | 1.49  | 0.112 | 0.15 | 0.04  | 0.19  |
| 外砂卡岩(富镁磁铁矿; P = 原生磁铁矿; S = 次生磁铁矿) |      |      |       |      |    |      |     |     |      |       |      |       |       |       |       |       |       |      |       |       |
| CC05P-1                           | 169  | 9.4  | <13.7 | 3144 | 42 | <2.8 | 778 | 3.1 | 0.03 | 0.18  | 12.4 | <0.06 | <0.17 | <0.01 | <0.01 | >14.9 | 4.026 | 4.43 | 0.25  | 4.60  |
| CC05P-2                           | 174  | 14.3 | <13.7 | 2233 | 33 | <2.8 | 596 | 3.3 | 0.71 | 0.09  | 11.2 | <0.06 | 0.18  | 0.01  | 0.15  | >11.8 | 3.384 | 2.30 | 0.19  | 3.43  |
| CC05P-3                           | 147  | 6.0  | <13.7 | 3884 | 48 | <2.8 | 839 | 3.3 | 0.02 | 0.27  | 13.8 | <0.06 | <0.17 | 0.04  | 0.05  | >17.1 | 4.207 | 8.04 | 0.33  | 5.71  |
| CC05P-4                           | 165  | 11.4 | <13.7 | 2921 | 39 | <2.8 | 493 | 3.2 | 1.06 | 0.13  | 11.6 | 0.28  | <0.17 | <0.01 | 0.02  | >13.9 | 3.636 | 3.40 | 0.24  | 2.99  |
| CC05P-5                           | 155  | 6.2  | <13.7 | 4155 | 52 | <2.8 | 852 | 3.3 | 0.01 | 0.15  | 15.3 | <0.06 | <0.17 | 0.03  | 0.05  | >18.7 | 4.608 | 8.49 | 0.34  | 5.50  |
| CC05P-6                           | 144  | 7.8  | <13.7 | 4191 | 54 | <2.8 | 835 | 3.2 | 0.06 | 0.2   | 14.4 | <0.06 | <0.17 | <0.01 | 0.01  | >19.4 | 4.571 | 6.95 | 0.38  | 5.80  |
| CC05P-7                           | 255  | 18.9 | <13.7 | 1597 | 24 | <2.8 | 422 | 3.6 | 1.92 | 0.10  | 8.72 | 1.87  | <0.17 | 0.22  | 0.05  | >8.5  | 2.422 | 1.26 | 0.09  | 1.65  |
| CC05P-8                           | 207  | 12.9 | <13.7 | 2021 | 38 | <2.8 | 617 | 3.6 | 0.03 | 0.09  | 11   | <0.06 | <0.17 | 0.02  | <0.01 | >13.4 | 3.064 | 2.91 | 0.18  | 2.98  |
| CC05P-9                           | 158  | 7.22 | <13.7 | 3693 | 51 | <2.8 | 827 | 2.5 | 0.31 | 0.25  | 16   | 0.28  | <0.17 | 0.08  | 0.045 | >18.0 | 6.640 | 6.99 | 0.32  | 5.23  |
| CC05S-1                           | 207  | 23.7 | <13.7 | 992  | 20 | <2.8 | 175 | 2.6 | 4.8  | 0.41  | 6.9  | 2.8   | 0.25  | 0.10  | 0.22  | >7    | 2.654 | 0.83 | 0.09  | 0.85  |
| CC05S-2                           | 183  | 19.6 | <13.7 | 1187 | 22 | <2.8 | 290 | 3.0 | 1.8  | 0.14  | 10.2 | 0.13  | 0.25  | 0.02  | 0.29  | >7.9  | 3.468 | 1.12 | 0.12  | 1.58  |
| CC05S-3                           | 158  | 13.8 | <13.7 | 1630 | 28 | <2.8 | 201 | 2.3 | 2.8  | 0.17  | 8.4  | <0.06 | 0.54  | <0.01 | 0.43  | >9.8  | 3.590 | 1.99 | 0.17  | 1.27  |
| CC05S-4                           | 146  | 12.0 | 16    | 2128 | 31 | <2.8 | 281 | 3.1 | 2.5  | 0.15  | 11.6 | <0.06 | 0.18  | <0.01 | 0.16  | >11.0 | 3.742 | 2.56 | 0.21  | 1.92  |
| CC05S-5                           | 181  | 13.2 | <13.7 | 3007 | 37 | <2.8 | 510 | 2.3 | 6.7  | 0.32  | 13.8 | 0.4   | 0.48  | 0.24  | 0.41  | >13.1 | 5.897 | 2.79 | 0.20  | 2.82  |
| CC05S-6                           | 195  | 13.9 | <13.7 | 2989 | 37 | <2.8 | 326 | 3.0 | 2.6  | 0.39  | 12.9 | <0.06 | 0.27  | 0.10  | 0.44  | >13.1 | 4.272 | 2.65 | 0.19  | 1.67  |

| 成矿阶段<br>矿物 | I  | II | III | IV | V  |
|------------|----|----|-----|----|----|
| 石榴子石       | 主要 |    |     |    |    |
| 透辉石        | 主要 |    |     |    |    |
| 方柱石        | 主要 | 次要 |     | 微量 |    |
| 绿帘石        |    | 主要 |     |    |    |
| 非闪石        |    | 主要 |     |    |    |
| 透闪石        |    | 次要 |     |    |    |
| 阳起石        |    | 主要 |     |    |    |
| 钠长石        | 主要 | 主要 |     | 次要 |    |
| 金云母        |    |    | 主要  | 主要 | 主要 |
| 钾长石        | 主要 | 主要 |     | 次要 |    |
| 磁铁矿        |    |    | 主要  | 主要 |    |
| 石英         |    |    | 微量  | 主要 |    |
| 绢云母        |    |    | 主要  | 主要 |    |
| 黄铁矿        |    |    |     | 主要 | 主要 |
| 黄铜矿        |    |    |     | 微量 | 微量 |
| 赤铁矿        |    |    |     | 主要 | 主要 |
| 镜铁矿        |    |    |     | 主要 | 主要 |
| 蛇纹石        |    |    | 主要  | 主要 |    |
| 绿泥石        |    |    | 主要  | 主要 |    |
| 方解石        |    |    |     | 主要 | 主要 |
| 硬石膏        |    |    | 主要  | 主要 | 主要 |
| 石膏         |    |    |     |    | 主要 |

图4 程潮铁矿床的成矿阶段及矿物生成顺序

I-干砂卡岩阶段; II-湿砂卡岩阶段; III-磁铁矿阶段; IV-石英-硫化物阶段; V-碳酸盐阶段

Fig. 4 Mineral paragenetic sequence of the Chengchao iron deposit

I-prograde skarn stageskarn stage; II-retrograde alteration skarn stage; III-magnetite stage; IV-quartz-sulfide stage; V-carbonate stage

图6. 相对于热液磁铁矿,花岗岩样品中的副矿物磁铁矿具有很高的V( $2117 \times 10^{-6} \sim 2764 \times 10^{-6}$ )和较高的Ti( $245 \times 10^{-6} \sim 1150 \times 10^{-6}$ )、Cr( $96 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$ )、Ni( $125 \times 10^{-6} \sim 196 \times 10^{-6}$ )、Co( $46 \times 10^{-6} \sim 54 \times 10^{-6}$ )和Ga( $31 \times 10^{-6} \sim 42 \times 10^{-6}$ ),而其它元素的含量则相对较低,如Mn( $218 \times 10^{-6} \sim 251 \times 10^{-6}$ )、Zn( $9.4 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$ )、Sn( $\leq 0.95 \times 10^{-6}$ )、Sr( $0.014 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-6}$ )、Ba( $\leq 0.06 \times 10^{-6}$ )、Pb( $\leq 0.25 \times 10^{-6}$ )、Th( $\leq 0.47 \times 10^{-6}$ )和U( $\leq 0.15 \times 10^{-6}$ )。另外,所有分析点的Nb含量全部低于LA-ICPMS的检出限。

内砂卡岩型铁矿石样品中的磁铁矿一共分析了14个点,其中原生磁铁矿区域9个点,次生磁铁矿区域5个点。与外接触带的砂卡岩型铁矿石相比,该样品的原生磁铁矿具有较高的V( $60 \times 10^{-6} \sim 115 \times 10^{-6}$ )、Ti( $552 \times 10^{-6} \sim 1248 \times 10^{-6}$ )、Ni( $15 \times 10^{-6} \sim 24 \times 10^{-6}$ )、Ga( $16 \times 10^{-6} \sim 27 \times 10^{-6}$ )及Sr( $57 \times 10^{-6} \sim 106 \times 10^{-6}$ )、Ba( $7 \times 10^{-6} \sim 39 \times 10^{-6}$ )和较低的Mn( $343 \times 10^{-6} \sim 789 \times 10^{-6}$ )、Zn( $26 \times 10^{-6} \sim 62 \times$

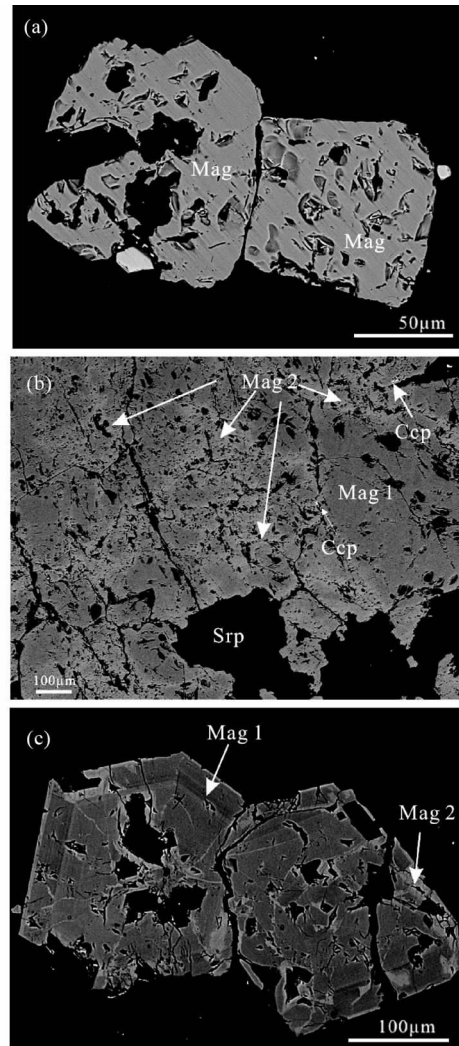


图5 程潮铁矿典型样品中磁铁矿的背散射图像(据 Hu *et al.*, 2014)

(a) 岩浆岩, (b) 外砂卡岩, (c) 内砂卡岩矿石. 矿物缩写: Mag = 岩浆磁铁矿; Mag1 = 原生磁铁矿; Mag2 = 次生磁铁矿; Ccp = 黄铜矿

Fig. 5 SEM-backscattered electron (SEM-BSE) images of typical magnetite grains from granite (a), endoskarn (b) and exoskarn (c) in Chengchao deposit (after Hu *et al.*, 2014)

Mineral abbreviations: Mag = magmatic magnetite; Mag1 = primary magnetite; Mag2 = secondary magnetite; Hem = hematite; Ccp = chalcopyrite; Act = actinolite

$10^{-6}$ )、Sn( $1.5 \times 10^{-6} \sim 2.2 \times 10^{-6}$ )及Co( $15 \times 10^{-6} \sim 27 \times 10^{-6}$ )。Cr、Nb、Pb、Th和U的含量低于LA-ICPMS检出限或在检出限附近。与原生磁铁矿相比,该样品中的次生磁铁矿相对贫Ti( $468 \times 10^{-6} \sim 608 \times 10^{-6}$ )、Sr( $30 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ )和Ga( $9 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6}$ ),而富集Zn( $60 \times 10^{-6} \sim 121 \times 10^{-6}$ )、V( $127 \times 10^{-6} \sim 135 \times 10^{-6}$ )、Mn( $701 \times 10^{-6} \sim 844 \times 10^{-6}$ )、Pb( $0.65 \times 10^{-6} \sim 7.6 \times 10^{-6}$ )、Th( $0.06 \times 10^{-6}$

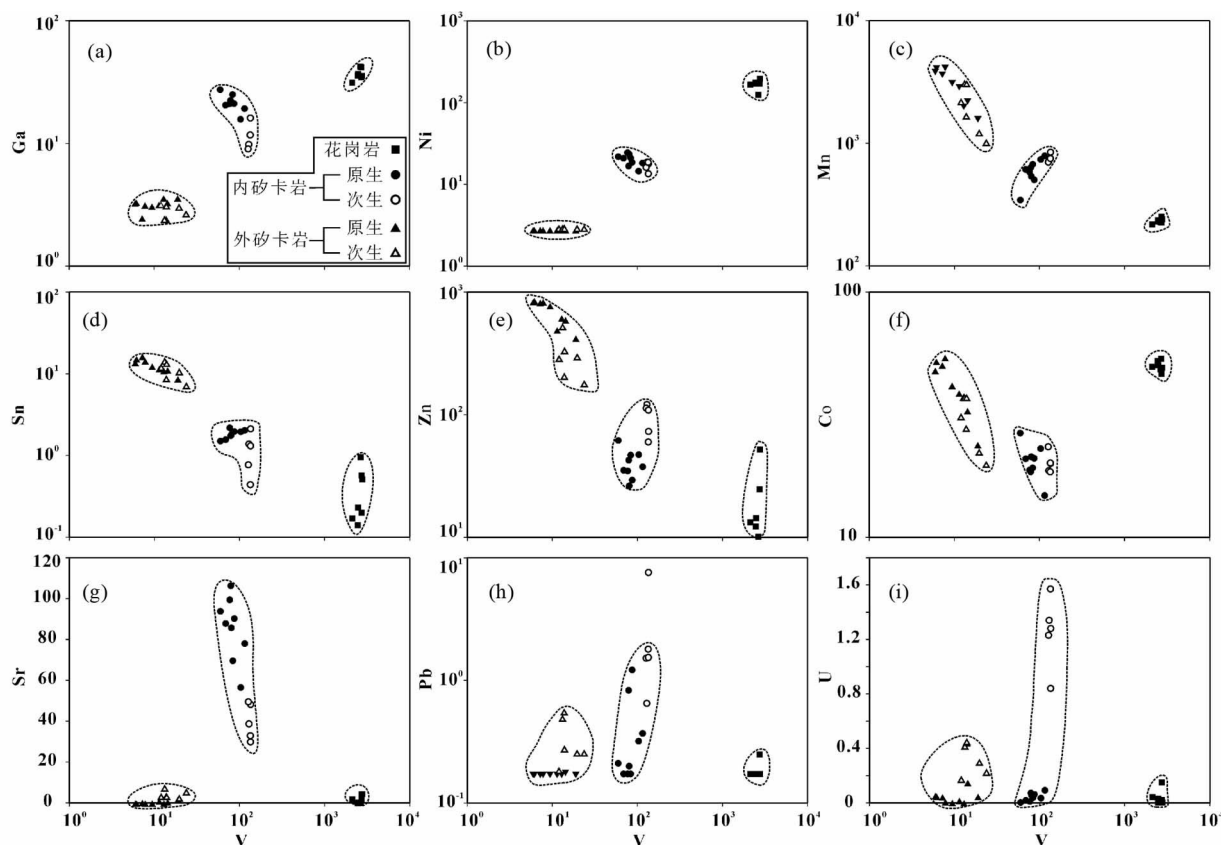


图6 程潮铁矿床磁铁矿的微量元素组成

Fig. 6 The characteristics of the trace elements of magnetite from the Chengchao iron deposit

$\sim 0.28 \times 10^{-6}$ ) 和 U ( $0.84 \times 10^{-6} \sim 1.57 \times 10^{-6}$ )。Ba ( $19 \times 10^{-6} \sim 33 \times 10^{-6}$ )、Co ( $19 \times 10^{-6} \sim 23 \times 10^{-6}$ )、Ni ( $13.5 \times 10^{-6} \sim 18.8 \times 10^{-6}$ ) 和 Sn ( $0.44 \times 10^{-6} \sim 2.12 \times 10^{-6}$ ) 含量略低或相近。部分元素如 Cr 和 Nb 的含量低于 LA-ICPMS 检出限或在检出限附近。

外砂卡岩型铁矿石样品中的磁铁矿共分析了 15 个点, 其中原生磁铁矿区域 9 个点, 次生磁铁矿区域 6 个点。与内砂岩中的磁铁矿相比, 这类矿石中的磁铁矿具有低得多的 V ( $6.0 \times 10^{-6} \sim 18.9 \times 10^{-6}$ )、Ti ( $144 \times 10^{-6} \sim 255 \times 10^{-6}$ ) 和 Ga ( $2.5 \times 10^{-6} \sim 3.6 \times 10^{-6}$ )。相反, Co ( $24 \times 10^{-6} \sim 54 \times 10^{-6}$ )、Zn ( $422 \times 10^{-6} \sim 852 \times 10^{-6}$ )、Mn ( $1597 \times 10^{-6} \sim 4191 \times 10^{-6}$ )、Sn ( $8.7 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6}$ ) 及 Nb ( $0.09 \times 10^{-6} \sim 0.27 \times 10^{-6}$ ) 含量明显高于内砂卡岩中的磁铁矿, 尤其是 Mn 的含量异常地高。Cr ( $< 13.7 \times 10^{-6}$ )、Ni ( $< 2.8 \times 10^{-6}$ )、U、Th 及 Pb 的含量在 LA-ICPMS 检出限附近或低于检出限。与原生磁铁矿相比, 该样品中次生磁铁矿的 Ti ( $146 \times 10^{-6} \sim 207 \times 10^{-6}$ )、Sn ( $6.9 \times 10^{-6} \sim 13.8 \times 10^{-6}$ ) 及 Ga ( $2.3 \times 10^{-6} \sim 3.1 \times 10^{-6}$ ) 含量基本不变; Co ( $20 \times 10^{-6} \sim 37 \times 10^{-6}$ )、Mn ( $992 \times 10^{-6} \sim 3007 \times 10^{-6}$ ) 及 Zn ( $175 \times 10^{-6} \sim 510 \times 10^{-6}$ ) 等元素的含量明显降低, V ( $12 \times 10^{-6} \sim 24 \times 10^{-6}$ )、Pb ( $0.18 \times 10^{-6} \sim 0.54 \times 10^{-6}$ )、U ( $0.16 \times 10^{-6} \sim 0.44 \times 10^{-6}$ )、Nb ( $0.15 \times 10^{-6} \sim 0.41 \times 10^{-6}$ ) 及 Sr ( $1.8 \times 10^{-6} \sim 6.7 \times 10^{-6}$ ) 等元素

含量明显升高。Cr、Ni、Th 及 Ba 低于 LA-ICPMS 检出限。

图 7 是不同产状及成因磁铁矿的微量元素含量蛛网图。图中从左至右各元素在磁铁矿中的相容性逐渐增大, 即这些元素进入磁铁矿晶格的能力逐渐增强。从图中可以看出, 相对于热液磁铁矿, 岩浆磁铁矿总体富集 V、Ti、Cr、Co、Ni 及 Ga 等相容元素、亏损 Si、Al、Ca、Mg、Ba 及 Sr 等不相容元素 (图 7)。另外, 从花岗岩到内砂卡岩至外砂卡岩, 磁铁矿的 Zn/V、Sn/Ga 及 Co/Ni 比值逐渐降低 (图 8)。

## 5 讨论

### 5.1 磁铁矿的微量元素组成及其成因意义

大量研究表明, 磁铁矿的微量元素组成可以较好地指示磁铁矿及含磁铁矿矿床的成因。Singoyi *et al.* (2006) 对比分析了澳大利亚的火山块状硫化物矿床、砂卡岩型矿床、喷流沉积型矿床及铁氧化物-铜-金矿床 (IOCG) 的磁铁矿化学组成, 发现磁铁矿的 Sn/Ga 及 Al/Co 比值可有效地区分这些不同成因类型的矿床。最近, Nadoll *et al.* (2012) 系统对比了美国 Montana 西部及 Idaho 北部成矿带的典型热液矿床、相关侵入岩及地层中的磁铁矿微量元素组成, 发现侵入岩中的岩浆成因磁铁矿总体上富集 Co、Ni、V 等元素, 而热液磁铁矿则

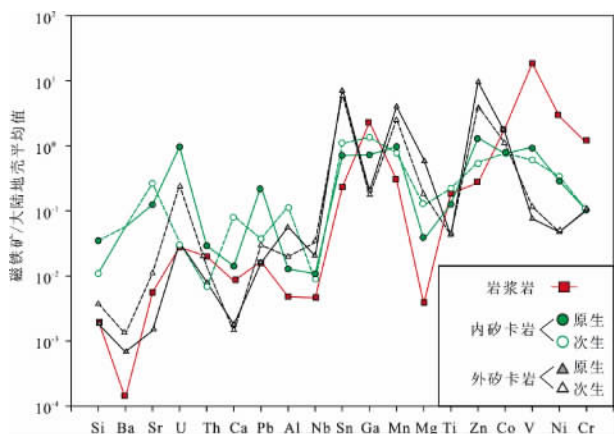


图7 程潮铁矿床不同产状和成因的磁铁矿微量元素平均含量对大陆地壳平均值的标准化蛛网图

大陆地壳平均值引自 Rudnick and Gao (2003); Si、Mg、Al 及 Ca 元素含量为电子探针分析数据引自 Hu *et al.* (2014)

Fig.7 Multi-element variation diagrams of magnetite from the Chengchao iron deposit

Values of bulk continental crust are from Rudnick and Gao (2003); Si, Mg, Al and Ca contents were obtained using electron microprobe analysis by Hu *et al.* (2014)

常富集 Mg 和 Mn 等元素。由于成矿带的不同区域其岩浆岩和地层的地球化学组成及成矿条件均不相同,各个地区不同成因磁铁矿微量元素的整体对比性并不强,如岩浆磁铁矿中只有 Co 元素能与其它成因的磁铁矿相区分,而其它元素的含量在不同成因的磁铁矿之间均有不同程度的重叠,相互差异并不明显。相反,对于同一矿床不同产状和不同成因的磁铁矿而言,其微量元素组成则可能存在系统差别,利用这种差别可以为磁铁矿成因和形成环境的认识提供有效制约。

程潮铁矿床含矿岩体中的副矿物磁铁矿形成于岩浆结晶过程,具有高的 V、Ti、Ni、Cr、Co 和 Ga 及低的 Si、Al、Mn、Zn、Sr、Sn、Ba 和 Sr (图 9a,b 及图 10a,b)。这主要是因为 V 和 Ti 等元素的原子半径和电价与铁相近,在磁铁矿的结晶过程中容易进入磁铁矿的矿物晶格;而 Si、Al、Ba、Sr 等元素与铁的原子半径和电价明显不同,在磁铁矿的结晶过程中表现为不相容元素,因而不易进入从岩浆中结晶的磁铁矿晶格,导致岩浆磁铁矿中这些元素的含量较低。

砂卡岩矿石中磁铁矿的微量元素组成和含量可能受流体化学组成、成矿物理化学条件、围岩化学组成等因素的综合影响。由于温度的降低及其他物理化学条件的变化,以岩浆热液为主的富铁流体中铁的溶解度快速降低而导致磁铁矿的沉淀,形成富 Si、Al、Mn、Zn、Sr、Sn 及 Ba 等元素的原生磁铁矿 (图 9a,b 及图 10c)。这一观察事实反映上述元素在热液磁铁矿中具有较大的分配系数。以 Si 元素为例,内砂卡岩中原生磁铁矿的 Si 平均含量约为 1%,根据程潮铁矿床流体包裹体的显微测温结果 (任喆, 2012),假定磁铁矿形成于  $P = 500 \text{ bar}$ 、 $T = 400^\circ\text{C}$ 、盐度为 10% NaCl<sub>eqv</sub> 的流体条件;在

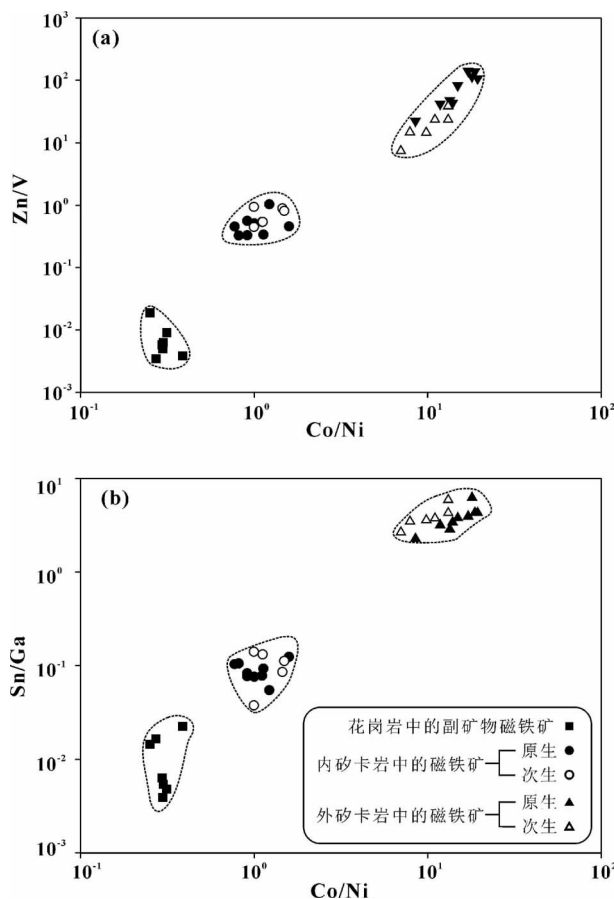


图8 程潮铁矿床磁铁矿的 Co/Ni-Zn/V (a) 和 Co/Ni-Sn/Ga (b) 关系图

Fig.8 Co/Ni vs. Zn/V (a) and Co/Ni vs. Sn/Ga (b) diagrams of different types of magnetite from the Chengchao iron deposit

此条件下, Si 在热液中的溶解度约为 0.09% (Steele-Macinnis *et al.*, 2012)。根据上述假设和分析数据结果,计算出 Si 在磁铁矿中的分配系数为  $D_{\text{磁铁矿/流体}} = 11$ ,这一数据远远高于 Si 在岩浆磁铁矿中的分配系数  $D_{\text{磁铁矿/熔体}} = 0.0017$  (Dare *et al.*, 2012a)。尽管还缺乏实验岩石学的数据,但考虑到热液磁铁矿与岩浆磁铁矿中微量元素的显著差异及 Si、Sr、Ba 等不相容元素在热液磁铁矿中的显著富集,本文认为多数微量元素在磁铁矿-热液体系中与磁铁矿-熔体体系中的行为 (分配系数) 明显不同: Si、Ba、Sr 等元素在热液磁铁矿中的分配系数 (磁铁矿/流体) 可能远远高于它们在岩浆磁铁矿的分配系数。从这一意义上来说,磁铁矿中 Si、Ba 及 Sr 等元素的含量可能是鉴别岩浆成因和热液成因磁铁矿的重要指示元素。实际上,大量分析数据确实表明岩浆岩及岩浆矿床中的磁铁矿具有非常低的  $\text{SiO}_2$  含量 (普遍  $< 0.1\%$ ) (Dare *et al.*, 2012a; Zhou *et al.*, 2013; 本文),而热液矿床特别是砂卡岩型矿床中,磁铁矿普遍含较高的  $\text{SiO}_2$  含量 (可高达 5.4%; Shiga, 1988; Shimazaki, 1998)。

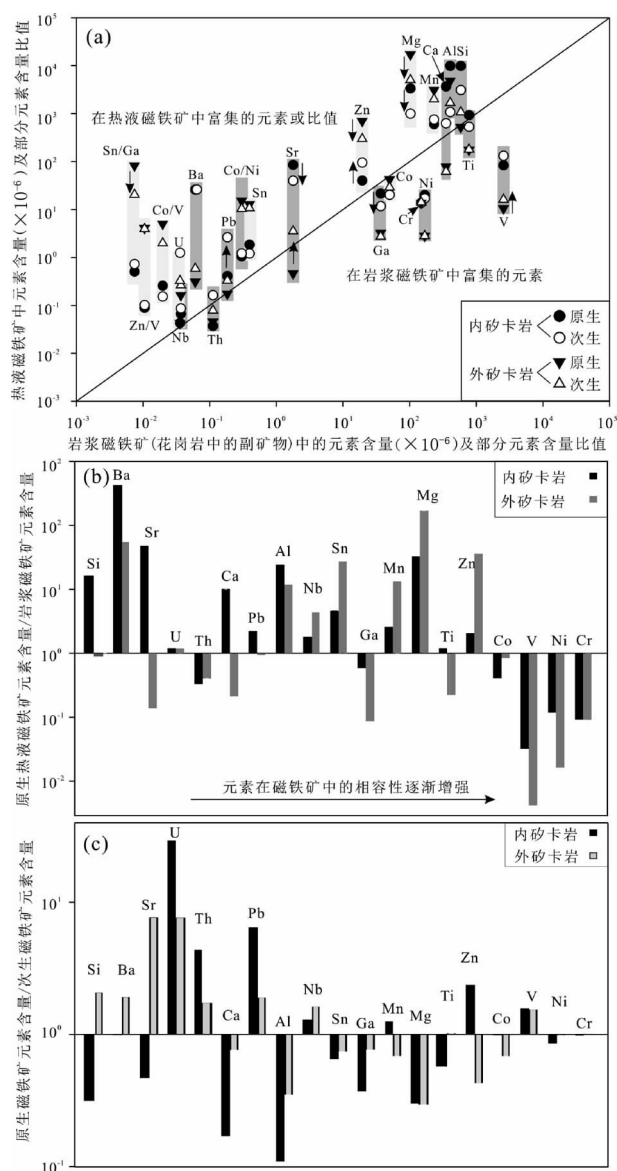


图9 程潮铁矿床不同成因类型磁铁矿的微量元素含量和部分比值对比图

(a) -程潮铁矿床岩浆磁铁矿(花岗岩中的磁铁矿副矿物)和热液磁铁矿的元素含量( $\times 10^{-6}$ )及部分元素比值对比; (b) -原生热液磁铁矿的微量元素平均含量相对岩浆磁铁矿的相对亏损/富集; 图中自左至右的元素在磁铁矿中的相容性逐渐增强; (c) -内砂卡岩和外砂卡岩岩石样品中原生和次生磁铁矿微量元素平均含量( $\times 10^{-6}$ )相对富集及亏损关系图

Fig. 9 Comparison of trace element concentrations and ratios from different types of magnetite in the Chengchao iron deposit

(a) -trace element content ( $\times 10^{-6}$ ) and ratio plots showing the variation in magmatic magnetite and hydrothermal magnetite from Chengchao iron deposit; (b) -plot for elemental loss/gain comparing between magmatic magnetite and hydrothermal magnetite; (c) -plot for elemental loss/gain during the dissolution-precipitation process

外砂卡岩中的磁铁矿结构相对均一,不具振荡环带,比内砂卡岩中的磁铁矿更为亏损 V、Ti、Ni 和 Ga 等这些通常易于在岩浆磁铁矿中富集的元素(图 9b)。从岩浆岩到内砂卡岩至外砂卡岩,这些元素的含量逐渐降低(图 6 及图 9b)。这种变化趋势可能反映内砂卡岩中磁铁矿的形成主要受岩浆热液化学组成的控制,而外砂卡岩中磁铁矿的形成除受岩浆热液的影响外,还明显受控于围岩地层的化学组成。另外,外砂卡岩中的磁铁矿以富 Mg、Mn、Sn、Zn 等而亏损 Ti、V 及 Cr 等为特征(图 9 及图 10d)。外砂卡岩磁铁矿中 Mg 和 Mn 等元素的富集反映了岩浆热液与富镁和含锰碳酸岩的相互作用,而 Ni、V 及 Ga 等元素的亏损则可能与这类磁铁矿形成于较低的水/岩比条件有关(外接触带通常比内接触带的水/岩比要低得多)。一个值得注意的现象是, Zn 和 Sn 等元素在外砂卡岩磁铁矿中的含量也远远高于内砂卡岩和花岗岩中的磁铁矿(图 6d, e),而这些元素在围岩大冶群碳酸盐地层中并不富集(翟裕生等, 1992)。这一“反常”现象说明,外砂卡岩中磁铁矿形成于相对低温、低氧逸度的环境,在这样条件下 Sn 和 Zn 可能更容易进入磁铁矿晶格。

## 5.2 磁铁矿溶解-再沉淀过程中的微量元素变化特征

迄今为止对矿物溶解-再沉淀过程和机制的研究主要集中在各种富 U-Th 副矿物(如锆石、独居石、榍石等),这主要是因为这些矿物不仅可记录复杂的岩浆、变质和热液过程,而且是 U-Th-Pb 年代学研究的理想对象(Geisler *et al.*, 2007; Kusiak *et al.*, 2009; Nardi *et al.*, 2011; Williams *et al.*, 2011; Harlov *et al.*, 2011; Pal *et al.*, 2011)。但遗憾的是,这种溶解-再沉淀作用过程在矿床学中的研究一直被大家所忽视,对成矿作用过程中各种矿石矿物的溶解-再沉淀研究还非常薄弱。最近的一些研究表明,这种溶解-再沉淀作用在热液矿床的形成过程中可能是普遍存在的。如 Morey *et al.* (2008) 通过对世界上 6 个造山型金矿的研究发现,早期形成的黄铁矿很容易被后期的热液流体交代;当早阶段的富金黄铁矿被流体交代作时,其中的不可见金可被活化出矿物晶格并在成矿晚阶段形成可见金。Aleinikoff *et al.* (2012) 发现 Hudson Highlands 地区片麻岩中的辉钼矿 Re-Os 年龄与共存的富 U-Th 副矿物 U-Pb 年龄显著脱耦,单颗粒辉钼矿核部和边部的微量元素也有系统差别,这种现象表明早期形成的辉钼矿遭受了后期流体的蚀变交代形成新的辉钼矿。以上有限的研究令人信服地表明,金属矿物的交代作用可能远比人们想象的普遍和复杂,对其进行深入系统研究将为认识矿床的富集机制、成矿演化历史和成矿年代学研究等提供重要依据。另外,国内外学者对宏观尺度(露头 and 手标本)热液蚀变过程中的微量元素迁移变化特征开展了大量研究(Grant, 1986; Paulick *et al.*, 2006; Engvik *et al.*, 2011),但对微观尺度(单矿物颗粒)下流体交代作用过程中的微量元素迁移特征的研究还非常有限(Hövelmann *et al.*, 2010)。

虽然电子探针和 LA-ICPMS 微区原位分析技术近年来被

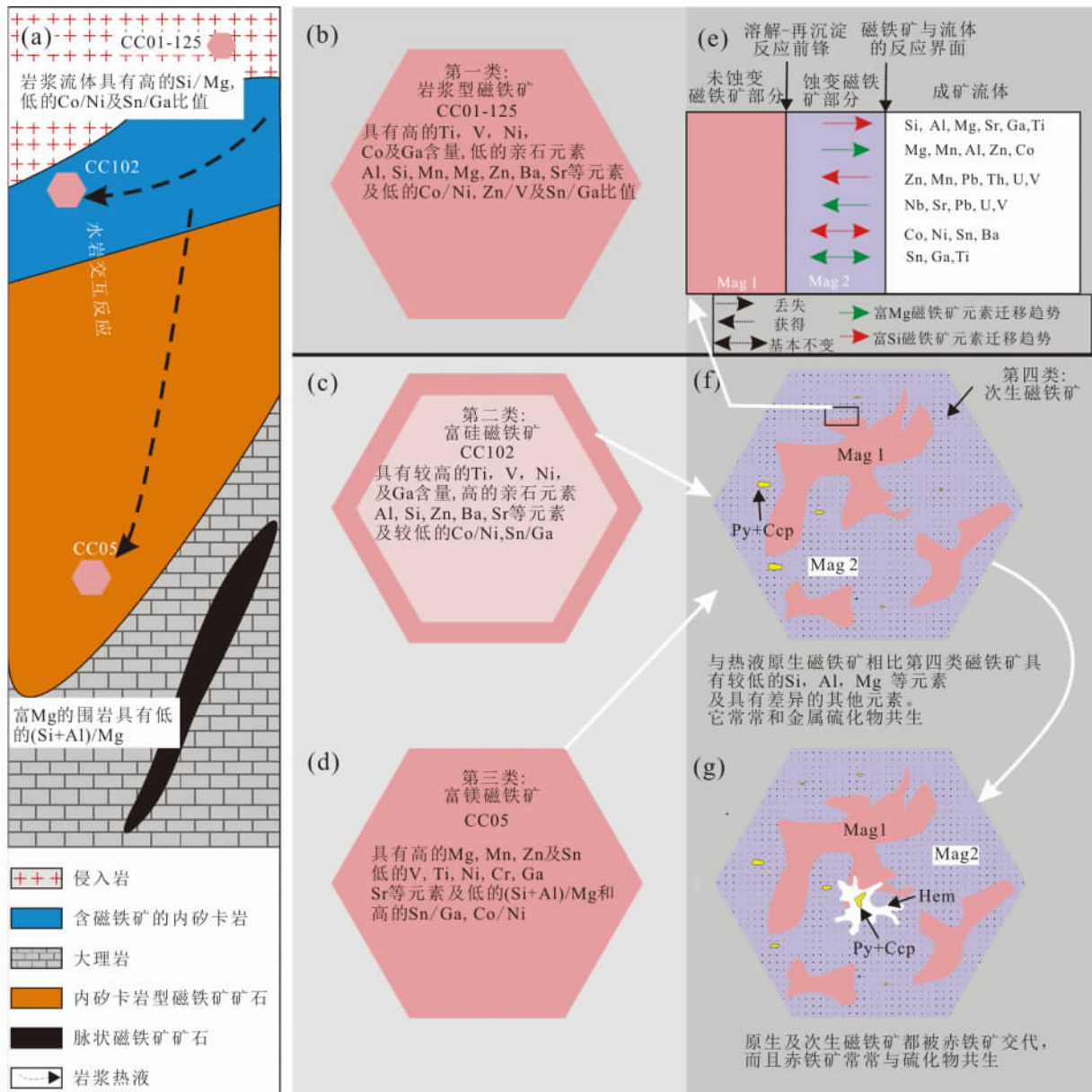


图 10 基于微量元素研究的程潮铁矿床不同产状和不同阶段磁铁矿形成过程示意图(据 Hu *et al.*, 2014 修改)

(a) 程潮铁矿床不同产状磁铁矿的示意图; (b-d) 原生岩浆磁铁矿、内砂卡岩矿石中富 Si 磁铁矿及外砂卡岩矿石中富 Mg 磁铁矿的微量元素地球化学组成特征; (e) 磁铁矿溶解再沉淀过程示意图及在此过程中微量元素的变化特征; (f) 溶解-再沉淀过程中磁铁矿被次生磁铁矿交代及伴生的矿物包裹体; (g) 原生磁铁矿和次生磁铁矿都被赤铁矿所交代, 而赤铁矿本身局部被硫化物交代。矿物缩写: Mag = 磁铁矿; Hem = 赤铁矿; Py = 黄铁矿; Ccp = 黄铜矿

Fig. 10 Schematic illustrations showing multistage formation history of hydrothermal magnetite from the Chengchao iron deposit (modified after Hu *et al.*, 2014)

(a) a sketch showing the formational environments of magnetite in the deposit; (b-d) geochemical characteristics of magmatic magnetite from the ore-related granite and primary magnetite formed in different formational environments as illustrated in (a); (e) schematic explanation on the dissolution-reprecipitation process of magnetite at the reaction front that formed secondary phase with variational trace elements; (f) primary magnetite (Mag1) was extensively replaced with secondary magnetite (Mag2) caused by dissolution-reprecipitation process; (g) both primary and secondary magnetite may be replaced with hematite. Note that the secondary magnetite and hematite may be locally overprinted by pyrite and chalcopyrite. Mineral abbreviations: Mag = magnetite; Hem = hematite; Py = pyrite; Ccp = chalcopyrite

广泛应用于磁铁矿化学组成和含磁铁矿热液矿床的成因研究,但很少有人注意到后期流体交代对磁铁矿微量元素化学组成的影响(Carew, 2004; Singoyi *et al.*, 2006; Dare *et al.*, 2012a; Nadoll *et al.*, 2012; 段超等, 2012)。最近, Hu *et al.*

(2014) 利用电子显微探针针对程潮铁矿床原生磁铁矿和次生磁铁矿化学组成的分析结果表明,在溶解-再沉淀过程中,次生磁铁矿中的绝大多数主要和次要元素含量都有降低的趋势。然而,由于磁铁矿中大多数微量元素的含量低于电子探

针的检出限,目前对 Cr、Co、Ni、Ga、Ba 及 Sr 等微量元素在溶解-再沉淀过程中的行为尚不清楚。图 10 显示,除岩浆磁铁矿以外,无论是内砂卡岩型矿石还是外砂卡岩型矿石,其中的原生磁铁矿均发生了显著的溶解-再沉淀作用并形成广泛分布的次生磁铁矿区域。随着成矿流体氧逸度和硫逸度的变化,原生磁铁矿和次生磁铁矿还可依次被赤铁矿和硫化物(主要是黄铁矿)交代(图 10e-g)。在溶解-再沉淀过程中,内砂卡岩和外砂卡岩矿石的磁铁矿微量元素组成和变化具有以下特征(图 9c 及图 10):(1)各微量元素在同一产状的磁铁矿中变化规律不一致。相对于原生磁铁矿,有些微量元素在次生磁铁矿中的含量降低,有些基本不变,而另外一些却升高。另外,外砂卡岩中的富镁磁铁矿和内砂卡岩中的富硅磁铁矿在溶解-再沉淀过程中元素的迁移变化也不尽相同。如内砂卡岩中的次生磁铁矿相对原生磁铁矿 Si、Al、Mg 及 Sr 等元素发生较明显的亏损, Ga 和 Ti 发生弱的亏损, Zn、Mn、Pb、Th 及 U 等元素则发生明显的富集, V 略有富集,而 Co、Ni、Sn 及 Ba 等元素基本不变。外砂卡岩中的原生磁铁矿被交代形成次生磁铁矿时, Mg、Mn、Al、Zn 及 Co 等元素发生丢失, Pb、U、Nb 及 Sr 发生富集,而 Sn、Ga 和 Ti 元素含量基本不变。(2)一些元素(如 Zn、Sr 等)在不同产状的磁铁矿中变化趋势不一致。如 Zn 在内砂卡岩的次生磁铁矿中发生富集,而在外砂卡岩中的次生磁铁矿中则发生亏损。这可能反映了溶解-再沉淀过程中内接触带和外接触带成矿流体物理化学条件(如温度、氧逸度、硫逸度、微量元素的含量等)的差异。(3)次生磁铁矿中部分微量元素的含量和比值表现出对原生磁铁矿的继承性,如 Sn、Ni、Co/Ni 及 Zn/V 等(图 6 及图 8)。对于广泛发生过溶解-再沉淀作用的磁铁矿,这类元素或元素比值是矿床成因判识的重要指示元素,因为它们在后继流体交代过程中没有发生明显的变化。另外除了 Mg 及 Zn 以外,相容性较强的元素在磁铁矿溶解-再沉淀作用中的变化要比不相容元素的变化小得多(图 6 及图 9a)。综上所述,大部分微量元素在程潮铁矿床磁铁矿的溶解-再沉淀过程中都发生了显著变化,而且这种变化非常复杂,受磁铁矿的产状(围岩条件)、交代磁铁矿的热液流体化学组成及流体的物理化学条件(如氧逸度、温度)等因素控制。

最近我们对世界上不同地区、不同类型热液矿床(包括砂卡岩型矿床、IOCG 矿床、Kiruna 型铁矿床等)的研究表明,磁铁矿的溶解-再沉淀作用在这些矿床类型中均广泛存在(Hu *et al.*, unpublished data)。最新的成岩成矿年代学数据也显示,鄂东南矿集区存在多期次、长达 25 Myr 的成矿作用演化历史,一些大型矿床如大冶铁矿、铜录山铜铁矿是周期性岩浆-热液活动的产物(Li *et al.*, 2014),这些多期次成矿作用的叠加势必会导致广泛的磁铁矿溶解-再沉淀作用并对其化学组成产生重要影响。鉴于此,我们强调在利用磁铁矿的化学组成进行矿床成因和成矿演化的讨论时,要特别加强磁铁矿微观结构的系统研究。

### 5.3 磁铁矿微量元素组成对铁矿床成因的启示

尽管对鄂东南地区铁矿床的研究已有几十年的历史,但对于铁矿床的成因还存在着较大争议。基于某些矿体呈致密块状或脉状产出、矿体与围岩的界限截然、矿体旁侧的围岩蚀变较弱、矿石中发育定向分布的气孔构造等现象,一些学者提出矿浆成因的观点,认为这类磁铁矿石是从富铁熔体中结晶的(Zhai *et al.*, 1996; 石准立等, 1981; 翟裕生等, 1982)。但另一些学者则认为上述磁铁矿体的结构构造特征和野外产状实际上是砂卡岩型矿床固有的特征,属于热液交代成因(赵永鑫, 1993; Pan and Dong, 1999),他们认为所谓的矿浆型铁矿实际上是含矿流体在开放构造环境下挥发性组分快速逸出含矿热液、成矿物质高度浓缩的结果(赵永鑫, 1993)。

Hu *et al.* (2014) 通过对程潮铁矿床不同产状磁铁矿的显微结构和地球化学组成的研究表明,产于围岩大理岩中的富硅脉状磁铁矿与内接触带内砂卡岩中的磁铁矿具有相似的显微结构特征,但与侵入岩中的岩浆成因磁铁矿有着明显区别,认为这种脉状磁铁矿是富铁流体在开放空间(裂隙)中快速沉淀形成的。他们还发现,产于接触带的富镁磁铁矿与大理岩中的富硅磁铁矿中的元素组成与含矿岩体中的磁铁矿有着显著差别。这一认识得到本文研究结果的进一步证实:含矿岩体中的岩浆磁铁矿具有低的 Si、Al、Mg、Sr 及 Ba 等亲石元素,但具有较高的 Ti、V、Ni、Cr 及 Ga 等亲铁元素,这与砂卡岩矿石中的富 Mg 磁铁矿及富 Si 磁铁矿形成鲜明对比(图 6-图 9)。由此可以认为,产于围岩大理岩中的富硅脉状磁铁矿和内砂卡岩中的磁铁矿均为热液成因。另外,磁铁矿的微量元素组成自含矿岩体到内砂卡岩至外砂卡岩存在系统变化(图 6 及图 8),反映了岩浆热液组分及围岩化学组成对磁铁矿的化学组成具有重要的影响,进一步支持这些磁铁矿的热液成因。

矿浆型铁矿的观点是基于对瑞典 Kiruna 型铁矿和智利 Laco 式铁矿的研究而提出的,但这类矿床究竟与岩浆不混溶有关、是富铁熔体结晶的产物还是由富铁热液充填而形成的? 对此一直存在很大争议(Park, 1961; Frietsch, 1978; Naslund *et al.*, 2002; Sillitoe and Burrows, 2002, 2003; Sillitoe, 2003; Bonyadi *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2014; 张招崇等, 2014)。即使对那些被解释为矿浆成因的野外宏观地质证据也存在相当争议(Sillitoe and Burrows, 2002, 2003; Henriquez *et al.*, 2003; 张招崇等, 2014)。最近, Dare *et al.* (2012b) 对 Laco 铁矿床中被前人认为属于典型矿浆型铁矿石中的磁铁矿进行了系统的矿物结构和微量元素研究,发现 Laco 铁矿中磁铁矿的微量元素特征与赋矿岩石—新鲜安山岩中的原生岩浆成因磁铁矿有显著差别,也不同于岩浆成因的 Fe-Ti 氧化物-磷灰石矿床,却和蚀变安山岩中的热液磁铁矿微量元素一致。因而认为 Laco 铁矿可能不是矿浆型铁矿而是属于典型的热液矿床。根据 Dare *et al.* (2012b) 的研究,

Laco 铁矿中的磁铁矿具有明显的振荡环带,成分上以富硅低钛为特征,与程潮铁矿床赋存于大理岩中的脉状磁铁矿和内砂卡岩中的磁铁矿结构和成分特征一致。具有这些特征的磁铁矿多出现在砂卡岩矿床或者其它热液矿床中,而岩浆岩及岩浆矿床中的磁铁矿则一般不具有这种结构特征(Shiga, 1988; Shimazaki, 1998),因而它们更可能是热液充填或交代产物。本文和 Hu *et al.* (2014) 的研究一致表明,程潮铁矿床不同产状的磁铁矿其化学组成不同程度地受到围岩成分的影响;脉状磁铁矿与内砂卡岩型磁铁矿中的磁铁矿都发育振荡环带(图 5c),成分上以富硅磁铁矿为主,明显具有热液磁铁矿的特征。另一方面,程潮铁矿床及大冶地区其它铁矿床均具有低磷的特点(姚培慧, 1993),明显不同于那些被认为属于矿浆成因的 Kiruna 型铁矿床及岩浆型磁铁矿-磷灰石矿床,表明程潮铁矿床的含矿岩浆不具备发生不混溶的条件。综上所述,程潮铁矿床及大冶地区其他铁矿床中的脉状和块状富铁磁铁矿可能都是由高浓度富铁流体在物理化学条件发生急剧变化的条件下快速沉淀而形成的,而不是前人认为的属于矿浆成因。

## 6 结论

(1) 程潮铁矿床含矿岩体中的副矿物磁铁矿与砂卡岩型磁铁矿中的热液磁铁矿具有显著不同的微量元素组成,前者明显富集 Ti、V、Ni、Cr、Co 及 Ga 等亲铁元素(相容元素),而后者具有较高的 Si、Al、Mg、Sr 及 Ba 等亲石元素(不相容元素)。此外,内砂卡岩型磁铁矿和外砂卡岩型磁铁矿中的原生磁铁矿的元素组成也有系统差别:内砂卡岩中的原生磁铁矿具有较高的 V、Ti、Ni、Cr、Ga 及 Sr 和 Ba 等,而外砂卡岩中的磁铁矿却具有较高的 Sn、Zn、U 含量及 Sn/Ga、Zn/V、及 Co/Ni 比值。

(2) 砂卡岩磁铁矿中的磁铁矿普遍发生了强烈的溶解-再沉淀作用,在此过程中磁铁矿的微量元素化学组成发生系统而复杂的变化:内砂卡岩中的次生磁铁矿相对原生磁铁矿显示 Si、Al、Mg、Ti、Sr 及 Ga 等元素的亏损,Zn、V、Mn、Pb、Th 及 U 等元素则发生富集,而 Co、Ni、Sn 及 Ba 等元素基本不变。外砂卡岩中的原生磁铁矿被交代形成次生磁铁矿时,Mg、Mn、Al、Zn 及 Co 等元素发生丢失,Pb、U、Nb 及 Sr 发生富集,而 Sn 和 Ga 元素含量基本不变。

(3) 内砂卡岩中的富硅磁铁矿与外砂卡岩中的富镁磁铁矿和产于大理岩中的脉状磁铁矿与花岗岩中的岩浆成因磁铁矿在显微结构和化学组成上均具有显著差异,暗示程潮铁矿床属于热液成因而非矿浆成因。

(4) 磁铁矿中溶解-再沉淀现象的存在表明对磁铁矿化学组成的分析必须建立在详细的矿物结构研究基础上,并利用原位分析技术对不同成因和不同阶段的磁铁矿区域进行高空间分辨率的成分分析,由此获得的数据才可能对磁铁矿及有关矿床的成因和演化进行正确的分析和认识。

**致谢** 野外工作得到武钢矿业公司程潮铁矿张建军科长和邹剑、刘茂及钱晶等工程师的帮助;研究生任喆和叶竹君参与了部分野外工作;光薄片的制作得到了陆建培老师的大力支持;磁铁矿的 LA-ICPMS 分析得到加拿大新布伦斯维克大学的 Chris McFarlane 和 David Lentz 教授的大力支持和帮助;两位审稿专家提出了建设性的修改意见;在此一并表示衷心感谢。

## References

- Aleinikoff JN, Creaser RA, Lowers HA, Magee JCW and Grauch RI. 2012. Multiple age components in individual molybdenite grains. *Chemical Geology*, 300–301: 55–60
- Bonyadi Z, Davidson GJ, Mehrabi B, Meffre S and Ghazban F. 2011. Significance of apatite REE depletion and monazite inclusions in the brecciated Se-Chahun iron oxide-apatite deposit, Bafq district, Iran: Insights from paragenesis and geochemistry. *Chemical Geology*, 281(3–4): 253–269
- Boulvais P, Ruffet G, Cornichet J and Mermert M. 2007. Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos*, 93(1–2): 89–106
- Carew MJ. 2004. Controls on Cu-Au mineralisation and Fe oxide metasomatism in the Eastern Fold Belt, NW Queensland, Australia. James Cook University, 1–294
- Dare SAS, Barnes SJ and Beaudoin G. 2012a. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: Implications for provenance discrimination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88: 27–50
- Dare SAS, Barnes SJ, Beaudoin G and Meric J. 2012b. Are the “magnetite lava flows” of El Laco (Chile) magmatic? Comparison of trace elements in magnetite with other magmatic Fe-oxide deposits. *Mineralogical Magazine. Goldschmidt 2012 Conference Abstracts*, 1620
- Duan C, Li YH, Yuan SD, Hu MY, Zhao LH, Chen XD, Zhang C and Liu JL. 2012. Geochemical characteristics of magnetite from Washan iron deposit in Ningwu ore district and its constraints on ore-forming. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 243–257 (in Chinese with English abstract)
- Dupuis C and Beaudoin G. 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita*, 46(4): 319–335
- Engvik AK, Mezger K, Wortelkamp S, Bast R, Corfu F, Korneliussen A, Ihlen P, Bingen B and Austrheim H. 2011. Metasomatism of gabbro-mineral replacement and element mobilization during the Sveconorwegian metamorphic event. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(4): 399–423
- Frietsch R. 1978. On the magmatic origin of iron ores of the Kiruna type. *Economic Geology*, 73(4): 478–785
- Geisler T, Schaltegger U and Tomaschek F. 2007. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, 3(1): 43–50
- Grant JA. 1986. The isocon diagram: A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81(8): 1976–1982
- Harlow DE, Wirth R and Hetherington CJ. 2011. Fluid-mediated partial alteration in monazite: The role of coupled dissolution-reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(2): 329–348
- Henriquez F, Naslund HR, Nystrom JO, Vivallo W, Aguirre R, Dobbs FM and Lledo H. 2003. New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile: A discussion. *Economic Geology*, 98(7): 1497–1500
- Hövelmann J, Putnis A, Geisler T, Schmidt BC and Golla-Schindler U.

2010. The replacement of plagioclase feldspars by albite: Observations from hydrothermal experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(1): 43–59
- Hu H, Li JW, Lentz D, Ren Z, Zhao XF, Deng XD and Hall D. 2014. Dissolution-reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite. *Ore Geology Reviews*, 57: 393–405
- Kaur P, Chaudhri N, Hofmann AW, Raczek I, Okrusch M, Skora S and Baumgartner LP. 2012. Two-stage, extreme albitization of A-type granites from Rajasthan, NW India. *Journal of Petrology*, 53(5): 919–548
- Kusiak MA, Dunkley DJ, Slaby E, Martin H and Budzyń B. 2009. Sensitive high-resolution ion microprobe analysis of zircon reequilibrated by late magmatic fluids in a hybridized pluton. *Geology*, 37(12): 1063–1066
- Li JW, Zhao XF, Zhou MF, Vasconcelos P, Ma CQ, Deng XD, de Souza ZS, Zhao YX and Wu G. 2008. Origin of the Tongshankou porphyry-skarn Cu-Mo deposit, eastern Yangtze craton, eastern China: Geochronological, geochemical, and Sr-Nd-Hf isotopic constraints. *Mineralium Deposita*, 43(3): 315–336
- Li JW, Zhao XF, Zhou MF, Ma CQ, de Souza ZS and Vasconcelos P. 2009. Late Mesozoic magmatism from the Daye region, eastern China: U-Pb ages, petrogenesis, and geodynamic implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(3): 383–409
- Li JW, Vasconcelos PM, Zhou M, Deng X, Cohen B, Bi S, Zhao X and Selby D. 2014. Longevity of magmatic-hydrothermal systems in the Daye Cu-Fe-Au District, eastern China with implications for mineral exploration. *Ore Geology Reviews*, 57: 375–392
- Mcfarlane CR and Luo Y. 2012. U-Pb geochronology using 193nm Excimer LA-ICP-MS optimized for In-Situ accessory mineral dating in thin sections. *Geoscience Canada*, 39(3): 158–172
- Morey AA, Tomkins AG, Bierlein FP, Weinberg RF and Davidson GJ. 2008. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: Examples from the Archean Boorara and Bardoc shear systems, Yilgarn craton, Western Australia. *Economic Geology*, 103(3): 599–614
- Nadoll P, Mauk JL, Hayes TS, Koenig AE and Box SE. 2012. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic belt supergroup, United States. *Economic Geology*, 107(6): 1275–1292
- Nardi LVS, Formoso MLL, Jarvis K *et al.* 2011. REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal. *Journal of Asian Earth Sciences*, 33(1): 34–42
- Naslund HR, Henriquez F, Nyström MJO, Vivallo W and Dobbs FM. 2002. Magmatic iron ores and associated mineralization: Examples from the Chilean High Andes and Coastal Cordillera. In: Porter TM (ed.). *Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related Deposits: A Global Perspective*. Adelaide: PGC Publishing, 2: 207–226
- Pal DC, Chaudhuri T, Mcfarlane C, Mukherjee A and Sarangi AK. 2011. Mineral chemistry and in situ dating of allanite, and geochemistry of its host rocks in the Bagjata uranium mine, Singh hum shear zone, India: Implications for the chemical evolution of REE mineralization and mobilization. *Economic Geology*, 106(7): 1155–1171
- Pan Y and Dong P. 1999. The Lower Changjiang (Yangzi/Yangtze River) metallogenic belt, east central China: Intrusion and wall rock-hosted Cu-Fe-Au, Mo, Zn, Pb, Ag deposits. *Ore Geology Reviews*, 15(4): 177–242
- Park CF. 1961. A magnetite “flow” in northern Chile. *Economic Geology*, 56(2): 431–441
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J and Hergt J. 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12): 2508–2518
- Paulick H, Bach W, Godard M, De Hoog J, Suhr G and Harvey J. 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology*, 234(3): 179–210
- Plümper O and Putnis A. 2009. The complex hydrothermal history of granitic rocks: Multiple feldspar replacement reactions under subsolidus conditions. *Journal of Petrology*, 50(5): 967–987
- Putnis A. 2009. Mineral replacement reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1): 87–124
- Ren Z. 2012. Genesis of the Chengchao iron deposit, southeastern Hubei Province: Constraints from fluid inclusion and magnetite characterization, China. Bachelor Degree Thesis. Wuhan: China University of Geosciences, 1–67 (in Chinese with English summary)
- Rudnick RL and Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Rudnick RL (ed.). *The Crust*. In: Holland HD and Turekian KK (eds.). *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3. Oxford: Elsevier, 1–64
- Schwartz JJ, John BE, Cheadle MJ, Wooden JL, Mazdab F, Swapp S and Grimes CB. 2010. Dissolution-reprecipitation of igneous zircon in mid-ocean ridge gabbro, Atlantis Bank, Southwest Indian Ridge. *Chemical Geology*, 274(1–2): 68–81
- Shi ZL, Jin ZM, Xiong PF, Wang DY and Huang KK. 1981. A preliminary discussion on problems of ore-magma mineralization of “Daye type” iron deposit at Tieshan, Hubei. *Earth Science*, (2): 145–154 (in Chinese with English abstract)
- Shiga Y. 1988. Silician magnetite from the Kamaishi mine. *Mining Geology*, 38(211): 437–440
- Shimazaki H. 1998. On the occurrence of silician magnetites. *Resource Geology*, 48(1): 23–29
- Shu QA, Chen PL and Cheng JR. 1992. The Geology of Iron and Copper Deposits in Eastern Hubei Province. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1–532 (in Chinese)
- Sillitoe RH and Burrows DR. 2002. New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile. *Economic Geology*, 97(5): 1101–1109
- Sillitoe RH. 2003. Iron oxide-copper-gold deposits: An Andean view. *Mineralium Deposita*, 38(7): 787–812
- Sillitoe RH and Burrows DR. 2003. New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile: A reply. *Economic Geology*, 98(7): 1501–1502
- Singoyi B, Danyushevsky L, Davidson GJ, Large R and Zaw K. 2006. Determination of trace elements in magnetites from hydrothermal deposits using the LA ICP-MS technique. Denver, USA: SEG Keystone Conference, CD-ROM
- Steele-Macinnis M, Han L, Lowell RP, Rimstidt JD and Bodnar RJ. 2012. The role of fluid phase immiscibility in quartz dissolution and precipitation in sub-seafloor hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 321–322: 139–151
- Tani K, Dunkley DJ and Ohara Y. 2011. Termination of backarc spreading: Zircon dating of a giant oceanic core complex. *Geology*, 39(1): 47–50
- Williams ML, Jercinovic MJ, Harlov DE, Budzyn B and Hetherington CJ. 2011. Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chemical Geology*, 283(3–4): 218–225
- Xie GQ, Mao JW, Zhao HJ, Duan C and Yao L. 2012. Zircon U-Pb and phlogopite <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar age of the Chengchao and Jinshandian skarn Fe deposits, Southeast Hubei Province, Middle-Lower Yangtze River Valley metallogenic belt, China. *Mineral Deposita*, 47(6): 633–652
- Yao L, Liu JL, Wang J, Meng WF and Yue L. 2012a. The relationship between granitoids and mineralization of the Chengchao large-size skarn iron deposit in southeastern Hubei ore concentration area. *Geology in China*, 39(6): 1712–1726 (in Chinese with English abstract)
- Yao L, Xie GQ, Zhang CS, Liu JL, Yang HB, Zheng XW and Liu XF. 2012b. Mineral characteristics of skarns in the Chengchao large-scale Fe deposit of southeastern Hubei Province and their geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 133–146 (in Chinese with English abstract)

- Yao PH, Wang KN, Du CL, Lin ZT and Song X. 1993. Records of China's Iron Ore Deposits. Beijing: Metallurgic Industry, 1-662 (in Chinese)
- Zhai YS, Shi ZL, Lin XD, Xiong PF, Wang DY, Yao SZ and Jin ZM. 1982. Genesis of "Daye Type" iron deposits in the eastern Hubei, China. *Earth Science*, (3): 239-251 (in Chinese with English abstract)
- Zhai YS, Yao SZ, Lin XD *et al.* 1992. Fe-Cu-Au Metallogeny of the Middle-Lower Changjiang Region. Beijing: Geological Publishing House, 1-120 (in Chinese with English abstract)
- Zhai YS, Xiong Y, Yao S and Lin X. 1996. Metallogeny of copper and iron deposits in the eastern Yangtse Craton, east-central China. *Ore Geology Reviews*, 11(4): 229-248
- Zhang ZC, Hou T, Santosh M, Li HM, Li JW, Zhang ZH, Song XY and Wang M. 2014. Spatio-temporal distribution and tectonic settings of the major iron deposits in China: An overview. *Ore Geology Reviews*, 57: 247-263
- Zhang ZC, Hou T, Li HM, Li JW, Zhang ZH and Song XY. 2014. Enrichment mechanism of iron in magmatic-hydrothermal system. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1189-1204 (in Chinese with English abstract)
- Zhao YM, Lin WW, Bi CS, Lin DX and Jiang CJ. 1990. Skarn Deposits of China. Beijing: Geological Publishing House, 1-354 (in Chinese with English abstract)
- Zhao YX. 1993. Formation Mechanism of Contact-Type Iron Ore Deposits in the Middle-Lower Yangtze River Valley. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1-156 (in Chinese)
- Zhou MF, Chen WT, Wang CY, Prevec SA, Liu PP and Howarth GH. 2013. Two stages of immiscible liquid separation in the formation of Panzhihua-type Fe-Ti-V oxide deposits, SW China. *Geoscience Frontiers*, 4(5): 481-502
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
- 任喆. 2012. 鄂东南程潮铁矿床流体包裹体及磁铁矿矿物学研究. 学士学位论文. 武汉: 中国地质大学, 1-67
- 石准立, 金振民, 熊鹏飞, 王定域, 黄克宽. 1981. 湖北铁山“大冶式”铁矿床矿浆成矿问题的初探. *地球科学*, (2): 145-154
- 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, 1-532
- 姚磊, 刘佳林, 王建, 孟维峰, 岳亮. 2012a. 鄂东南矿集区程潮大型矽卡岩铁矿的花岗质岩与成矿关系探讨. *中国地质*, 39(6): 1712-1726
- 姚磊, 谢桂青, 张承帅, 刘佳林, 杨海波, 郑先伟, 刘晓帆. 2012b. 鄂东南矿集区程潮大型矽卡岩铁矿的矿物学特征及其地质意义. *岩石学报*, 28(1): 133-146
- 姚培慧. 1993. 中国铁矿志. 北京: 冶金工业出版社, 1-662
- 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. *地球科学*, (3): 239-251
- 翟裕生, 姚书振, 林新多等. 1992. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律. 北京: 地质出版社, 1-235
- 张招崇, 侯通, 李厚民, 李建威, 张作衡, 宋谢炎. 2014. 岩浆-热液系统中铁的富集机制探讨. *岩石学报*, 30(5): 1189-1204
- 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 李大新, 蒋崇俊. 1990. 中国矽卡岩矿床. 北京: 地质出版社, 1-354
- 赵永鑫. 1993. 长江中下游地区接触带铁矿床形成机理. 武汉: 中国地质大学出版社, 1-156

#### 附中文参考文献

段超, 李延河, 袁顺达, 胡明月, 赵令浩, 陈小丹, 张成, 刘佳林.