

胡靓, 张德贤, 娄威, 等. 含膏盐建造铁矿床中磁铁矿 LA – ICP – MS 微量元素测定与地球化学特征研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 564 – 574.

HU Liang, ZHANG Dexian, LOU Wei, et al. *In situ* LA – ICP – MS Determination of Trace Elements in Magnetite from a Gypsum – Salt Bearing Iron Deposit and Geochemical Characteristics[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 564 – 574.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202201010001】

含膏盐建造铁矿床中磁铁矿 LA – ICP – MS 微量元素测定与地球化学特征研究

胡靓^{1,2}, 张德贤^{1,2*}, 娄威^{1,2}, 胡子奇^{1,2}, 刘金波^{1,2}

(1. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083;
2. 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 膏盐建造会影响成矿流体的氧逸度和成矿流体成分, 表现在磁铁矿元素组成会发生变化, 从而对铁矿床的形成具有重要的指示作用, 因此可以应用磁铁矿元素组成变化进行矿床类型划分和成因的厘定。膏盐建造广泛发育在新疆“帕米尔式”铁矿床和长江中下游宁芜铁矿床中, 但膏盐建造的控矿机制尚不清楚。本文以新疆“帕米尔式”铁矿床和长江中下游宁芜玢岩铁矿床中的磁铁矿为研究对象, 应用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA – ICP – MS)测定其元素组成, 分析磁铁矿中微量元素种类、含量及其地球化学特征, 进而反演两种类型磁铁矿的成矿过程与形成环境, 探讨膏盐建造在磁铁矿床形成过程中的控制作用。结果表明: ①宁芜地区磁铁矿主要具有高 Ti(平均含量 16401 μg/g)、V(平均含量 2256 μg/g)特征, 说明其与岩浆作用密切相关。②新疆塔什库尔干地区磁铁矿床中的磁铁矿中 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素(HFSE)含量明显偏低, 结合磁铁矿类型判别图将该地区磁铁矿床主要划分为两种成因类型, 即与海相火山活动相关的岩浆热液型磁铁矿特征和热液交代矽卡岩型。分析表明两地区膏盐建造控矿作用明显不同: 在塔什库尔干地区磁铁矿床形成过程中改变了氧逸度, 而在宁芜地区玢岩铁矿形成过程中, 为成矿提供了重要成矿物质来源。

关键词: LA – ICP – MS; 膏盐建造; 磁铁矿; 微量元素; “帕米尔式”铁矿; 宁芜铁矿

要点:

(1) LA – ICP – MS 分析显示“帕米尔式”铁矿和宁芜铁矿具有不同磁铁矿微量元素组成, 反映了不同形成机制。

(2) 宁芜地区磁铁矿形成于高温岩浆作用, 新疆塔什库尔干地区磁铁矿为热液成因。

(3) “帕米尔式”铁矿和宁芜铁矿都有膏盐建造, 但是膏盐建造对成矿的作用不同。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

膏盐建造是指矿床中含有与蒸发作用相关的膏盐层, 属于含石膏、石盐和碳酸盐岩的蒸发沉积建造, 矿物成分以硬石膏(CaSO₄)、石膏(CaSO₄ · 2H₂O)、碳酸盐和其他水溶性无机盐类(NaCl、KCl、MgCl₂等)为主^[1]。在成矿过程中, 膏盐因其特殊组成会影响成矿流体的氧逸度和改变成矿流体成分,

从而制约成矿作用和成矿过程。膏盐建造广泛发育在铁矿床中, 如新疆塔什库尔干地区的“帕米尔式”铁矿和长江中下游矿集区的宁芜玢岩铁矿, 这些铁矿床大多与有蒸发作用的膏盐层密切相关, 尤其是长江中下游地区三叠系膏盐层分布从鄂东经皖南至苏南, 涵盖范围十分广泛^[1-3], 暗示了膏盐层对

收稿日期: 2022 – 01 – 01; 修回日期: 2022 – 04 – 10; 接受日期: 2022 – 05 – 18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672082, 42030809)

第一作者: 胡靓, 硕士研究生, 地质工程专业, 从事资源与环境方面的研究。E – mail: lianghu2022@163.com。

通信作者: 张德贤, 博士, 副教授, 主要从事成因矿物学和矿床地球化学方面的研究。E – mail: dexian.zhang@csu.edu.cn。

铁矿床成矿过程中有影响,但膏盐建造在铁矿床形成过程中的作用仍缺少约束,因此亟待开展两个地区磁铁矿床形成过程中膏盐建造作用的对比研究。

磁铁矿中微量元素(如 Al、Ti、Mg、Mn、Zn、Cr、V、Ni、Co 和 Ga 等)种类和含量可以反映出磁铁矿形成时的物理化学条件,如流体的成分、温度、氧逸度^[4-5]。这些微量元素地球化学特征在探讨矿床成因、反演流体演化和成矿过程等方面有重要的指示作用,作为矿床成因和物源示踪标志已被广泛应用于各种类型的矿床研究中^[6-7]。

近二十年来,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术迅速发展,该技术具有原位、低检测限、高精度、高分辨率的特点,已在矿物微区原位成分测定方面得到了广泛应用^[8-12]。本文拟以新疆塔什库尔干地区“帕米尔式”铁矿床与长江中下游宁芜地区典型的玢岩型铁矿床凹山和东山铁矿床作为重点研究对象,在详细的野外调查和室内岩矿鉴定基础上,开展了磁铁矿原位微量元素的 LA-ICP-MS 分析,对比其微量元素地球化学组成,示踪磁铁矿床形成过程和厘定磁铁矿床成因,进而探讨膏盐层在磁铁矿床形成过程中的作用。

1 地质背景

1.1 新疆“帕米尔式”铁矿区

新疆“帕米尔式”铁矿床位于新疆西南部西昆仑造山带和帕米尔高原的交界处——塔什库尔干陆块,处于康西瓦断裂与塔阿西断裂两大断裂带之间,该陆块发育有一系列规模大小不一的铁矿床,由东南向西北如赞坎、乔普卡里莫、吉尔铁克沟、老井、走克本、叶里克等,构成了新疆西南部十分重要的塔阿西—塔吐鲁沟铁成矿带(图 1)^[13-17]。

帕米尔地区铁矿床主要赋矿地层是一套中浅变质程度的含铁岩系,燕长海等^[14-15]研究表明该套地层属于中元古界布伦阔勒岩群,岩性以黑云石英片岩、黑云斜长片麻岩为主。研究区内岩浆活动强烈,岩浆岩发育,尤其是酸性岩浆侵入活动非常强烈,在康西瓦断裂带以西、塔阿西断裂带以东两侧的广阔地区,均以酸性侵入岩为主,含有少量的中性、碱性岩。区内铁矿石中矿石矿物以磁铁矿和赤铁矿为主。该地区铁矿床是一种特殊的“膏铁建造”,与典型的前寒武纪 BIF 磁铁矿床在地质特征、形成时代等多方面明显不同^[14,15],被称为“帕米尔式”铁矿床^[13-17]。该区铁矿床中矿石构造主要有块状构造、条带状构造以及浸染状构造(图 2a)等多种类型,矿石特征复杂,可见

膏盐建造,浅部含有较多石膏与铁矿伴生(图 2c),偶见极少黄铁矿与磁铁矿共生(图 2d)。

前人已对该矿床地质特征、主要控矿因素及赋矿围岩的地球化学特征等开展了深入研究^[14-21],但对膏盐建造在磁铁矿形成过程中的控制作用仍有争议。

1.2 宁芜地区铁矿区

宁芜式铁矿床是长江中下游铜铁金多金属成矿带中重要的铁矿床类型之一。该类铁矿主要产于陆相的宁芜火山盆地中,且多与玢岩相关。盆地中早期火山喷发活动较强,后期岩浆侵入活动逐渐增强,并广泛发育与铁矿床形成关系密切的辉石闪长岩—辉石闪长玢岩^[1]。玢岩铁矿发育与沿江广泛分布的三叠纪膏盐层存在密切的空间关系,分布于膏盐层较为发育的地区,被指示与燕山期岩浆活动关系密切^[1,22]。

该地区玢岩铁矿主要产于辉石闪长岩—辉石闪长玢岩中(图 2e),以磁铁矿为主要矿石矿物(图 2d),脉石矿物包括透辉石、阳起石、磷灰石、石膏、钠长石、钾长石和石英(图 2f)。该类玢岩型铁矿床以磁铁矿为主,局部含有少量黄铜矿。这些铁矿床大多与区域普遍存在的(硬)石膏有关^[23]。围岩蚀变强烈,主要包括钠长石化(钠化)、方柱石化(氯化)和矽卡岩化等蚀变,钾长石化(钾化)、钙化广泛发育。

2 实验部分

2.1 样品采集

基于野外地质特征的不同,本研究采集的样品包括来自新疆“帕米尔式”铁矿与宁芜地区玢岩铁矿两个地区矿床中不同类型磁铁矿样品,具体包括:新疆塔什库尔干地区石英磁铁矿(样品编号: XJ-01、XJ-02、XJ-03、XJ-04 和 XJ-05)和矽卡岩矿床块状磁铁矿(样品编号: BDE-1 和 BDE-2);宁芜地区铁矿样品,具体包括东山矿床磁铁矿(样品编号: DS-01)和凹山矿床磁铁矿(样品编号: WS-09、WS-45、WS-56 和 WS-72)。

2.2 磁铁矿 LA-ICP-MS 微区原位分析方法

将采集的样品制成光薄片,在显微镜下进行岩矿鉴定后,圈定拟测矿物颗粒及分析点位置,然后进行 LA-ICP-MS 测试分析。

磁铁矿 LA-ICP-MS 微区原位微量元素分析是在有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学)完成。LA-ICP-MS 仪器设定参数如表 1 所示,仪器调谐条件为: NIST SRM 610

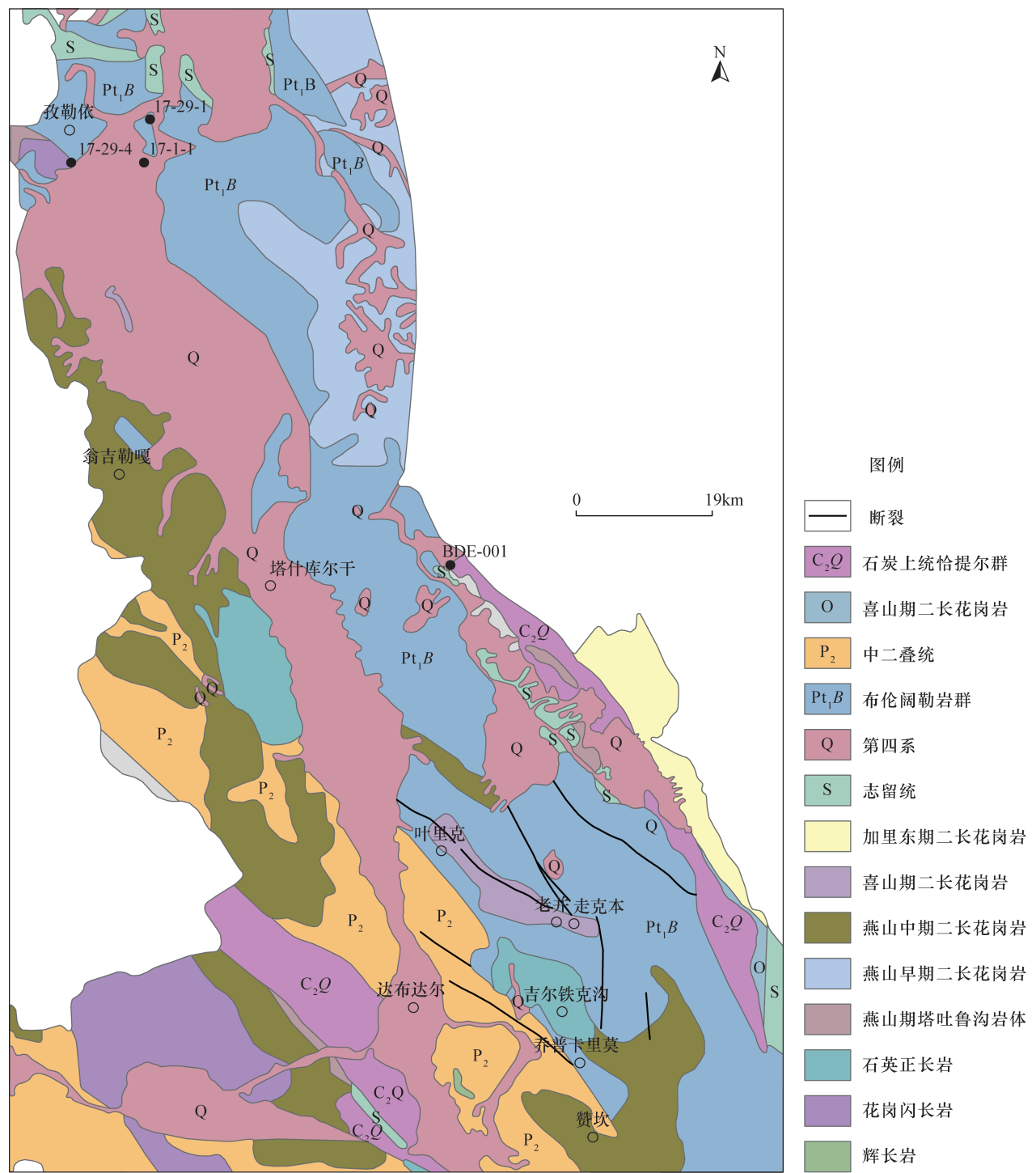


图1 新疆塔什库尔干地区铁矿床分布地质简图(修改自张德贤等^[21])

Fig.1 Geological map of iron deposit distribution in Taxkorgan area, Xinjiang (Modified from Zhang, et al^[21])

²⁰⁶Pb 和 ²³²Th 均大于 1200000 计数;²³²Th¹⁶O/²³²Th 值小于3‰;²⁰⁶Pb/²³⁸U 值变化在 0.20 ~ 0.25 之间;²³²Th/²³⁸U 值变化在 0.95 ~ 1.05 之间。测试磁铁矿过程中,外标采用来自 USGS 的 GSE-2G,内标元素为 Fe,其他标准样品如 GSD-1g、NIST SRM 610 和 NIST SRM 612 用于测试过程中信号校正,数据处理

通过软件 GLITTER^[24] 完成。检测标准样品 NIST SRM 610、NIST SRM 612 和 GSD-1g 微量元素测试的相对误差均低于 10%^[25]。磁铁矿中测试的同位素有:²⁵Mg、²⁷Al、²⁹Si、⁴³Ca、⁴⁵Sc、⁴⁹Ti、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁸⁹Y、⁹³Nb、⁹⁸Mo、¹¹³Cd、¹¹⁸Sn、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴³Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、

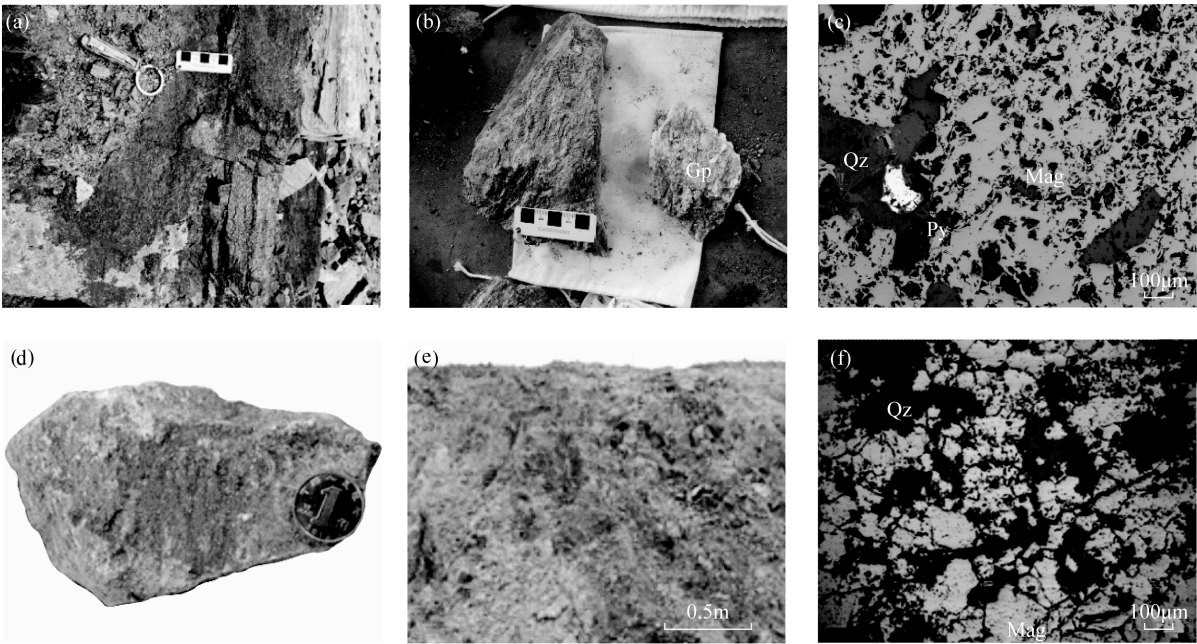


图2 (a)新疆塔什库尔干地区铁矿野外照片;(b)塔什库尔干地区铁矿石石膏柱状结合体;(c)塔什库尔干地区铁矿石镜下照片;(d)凹山铁矿床中辉石闪长玢岩中的铁矿石;(e)宁芜地区凹山铁矿中铁矿露头;(f)凹山铁矿床镜下照片显示磁铁矿和石英共生

Fig.2 (a) Field photos of iron ores in Tashkurgan area, Xinjiang; (b) Columnar gypsum in iron ore of Tashkurgan area; (c) Microphotograph of iron ores in Tashkurgan area; (d) Iron ore in pyroxene diorite porphyrite in Washan iron deposit; (e) Outcrop photo of Washan iron deposit, Ningwu area; (f) Microphotograph of magnetite and quartz in Washan iron deposit

¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁷Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷³Yb、¹⁷⁵Lu、¹⁸¹Ta、²⁰⁸Pb、²³²Th、²³⁸U。

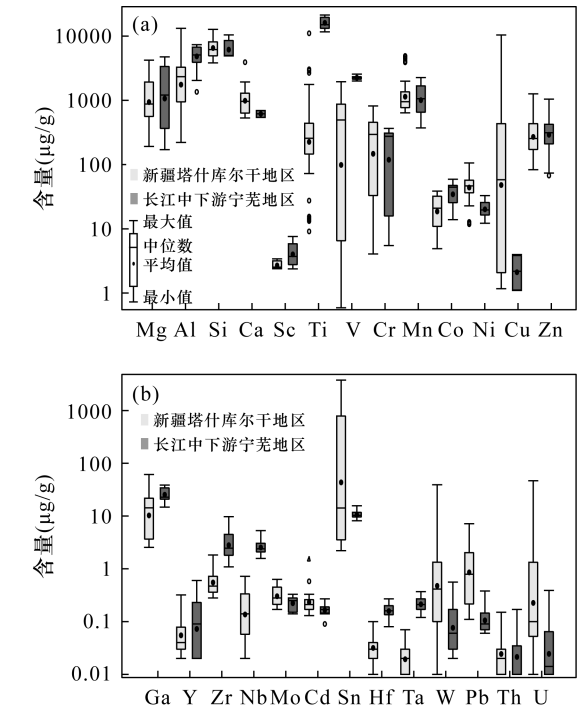
3 磁铁矿微量元素微区原位 LA-ICP-MS 分析结果

由图3磁铁矿微量元素微区原位 LA-ICP-MS 分析结果(其中包括新疆地区磁铁矿7个样品共81个点、宁芜地区5个样品磁铁矿共54个点)可见以下

特征:①新疆“帕米尔式”磁铁矿中赋存的主要微量元素有 Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Ga、Nb 和 Sn,其中 Cr、Mn、Ni 和 Sn 含量相对较高,而大多样品 Ni、Zn、Zr 和 Hf 元素均低于检测限(图3中 a,b)。②宁芜地区磁铁矿中赋存的主要微量元素有 Mg、Al、Ti、V、Mn、Co、Ni、Ga、Zr、Nb、Sn、Hf 和 Ta,其中 Mg(171~4758μg/g)、Co(13.9~59.2μg/g,平均值 37.9μg/g)变化范围较大。③两者相比而言,宁芜

表1 磁铁矿中微量元素测定时 LA-ICP-MS 仪器设定参数

Table 1 Machine conditions for LA-ICP-MS trace element analysis of magnetite			
激光参数	实验条件	ICP-MS 参数	实验条件
激光源	Telydyne Cetac HE Photon Machines Excimer	ICP-MS 系统	Analytik Jena Plasma Quant MS Elite
波长	193nm	功率	1400W
脉冲宽度	20ns	等离子冷却气(Ar)流速	13.5L/min
激光束	均值化平顶光束	辅助气(He)流速	0.850L/min
脉冲能量	0.01~0.1mJ/pulse	样品传输气(He)流速	0.250L/min
能量密度	2.5J/cm ²	样品传输气(Ar)流速	0.90L/min
焦点	表面	扫描模式	峰跳跃模式,1点/峰
光栅扫描速度	5Hz	获取模式	时间分辨率分析
激光束直径	35μm (仪器配置1~180μm)	分析持续时间	70s(20s 背景,30s 信号,20s 冲洗)



a—磁铁矿中微量元素 Mg ~ Zn 变化范围；
b—磁铁矿中微量元素 Ga ~ U 变化范围。

图3 磁铁矿中微量元素含量变化箱型图

Fig. 3 Box diagrams of trace element content distribution range in magnetite

地区磁铁矿中 Mg、Al 元素含量略高于塔什库尔干地区磁铁矿,尤其是东山矿床则更为明显,其 Mg 平均含量为 3474 $\mu\text{g/g}$ (“帕米尔式”磁铁矿的 Mg 平均含量 1203 $\mu\text{g/g}$),Al 平均含量为 6577 $\mu\text{g/g}$ (“帕米尔式”磁铁矿的 Al 平均含量 2478 $\mu\text{g/g}$)。而宁芜地区磁铁矿中亲铁元素例如 Ti(平均含量 16401 $\mu\text{g/g}$)、V(平均含量 2256 $\mu\text{g/g}$)远高于新疆磁铁矿,尤其是部分 Ti 元素甚至超过 3 个数量级。宁芜地区磁铁矿 Co、Ga 平均含量更高,分别为 37.9 $\mu\text{g/g}$ 、26.4 $\mu\text{g/g}$;新疆磁铁矿 Co、Ga 平均含量分别为 21.5 $\mu\text{g/g}$ 和 14.8 $\mu\text{g/g}$ 。宁芜地区东山、凹山矿床的高场强元素(HFSE)如 Nb、Ta、Zr、Hf 含量特征表现相似,变化范围较大,且均明显高于新疆塔什库尔干地区磁铁矿。

4 磁铁矿微量元素地球化学特征及矿床成因

4.1 磁铁矿微量元素组成对两类铁矿的成因指示

磁铁矿微量元素可能受到流体化学组成、成矿物化条件以及围岩化学组成等综合影响,所以磁铁矿微量元素特征可以指示其成因^[4]。根据微量元素组成相关性图解,四种类型的磁铁矿(石英磁铁矿、矽卡岩磁铁矿 I、矽卡岩磁铁矿 II、玢岩铁矿)具有明显不同的地球化学特征(图 4)。

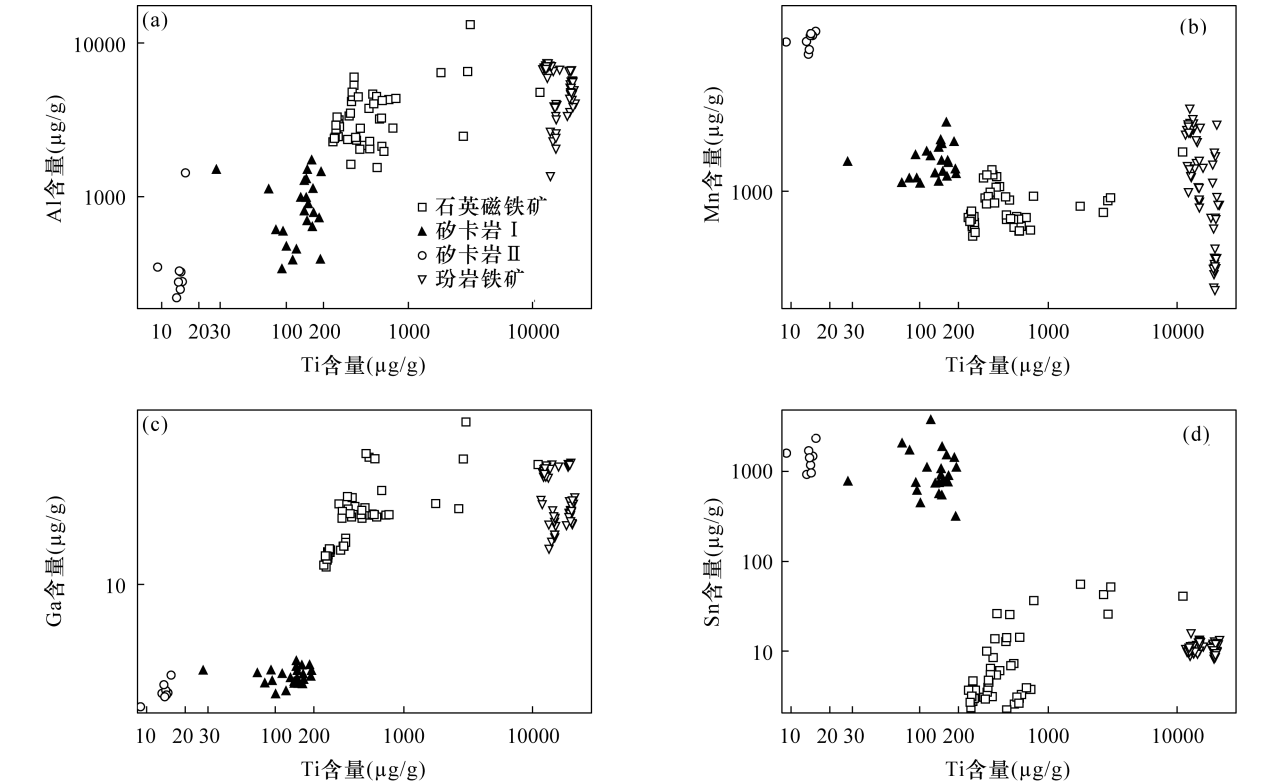


图4 新疆“帕米尔式”铁矿与宁芜矿区玢岩铁矿的磁铁矿微量元素图解

Fig. 4 Magnetite trace element diagrams of “Pamir - type” iron deposit in Xinjiang and porphyrite iron deposit in Ningwu mining area

4.1.1 岩浆成因的长江中下游宁芜斑岩铁矿

宁芜地区东山、凹山矿床磁铁矿样品分布相对集中,可能表明东山和凹山矿床具有相同成因。东山、凹山矿床 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素含量特征表现相似,高于其他三类磁铁矿的高场强元素,且变化范围较大(图5),显示出高温岩浆成因特征,上述元素被认为在热液蚀变期间相对不相容^[4],故在大多数热液流体中以低浓度存在。除此之外,岩浆成因的磁铁矿相对于热液成因的磁铁矿具有较高 Ti、V 含量^[26]。而本次工作中宁芜地区磁铁矿中 Ti、V 普遍高于其他类型磁铁矿,在磁铁矿成因判别图解^[27]中(图6),宁芜地区东山、凹山矿床磁铁矿主要落在 Fe-Ti、V 磁铁矿矿床区域,这类矿床通常与基性岩和超基性岩密切相关,表明东山、凹山矿床主要与岩浆作用有关,这与热液成因铁矿床截然不同。因此,长江中下游宁芜斑岩铁矿中的磁铁矿形成于高温岩浆作用^[28]。

4.1.2 热液成因的新疆“帕米尔式”铁矿

不同于宁芜地区岩浆成因的磁铁矿,新疆“帕米尔式”铁矿床中的磁铁矿显示出明显更低的 Ti、V、Nb、Ta、Zr 和 Hf 含量,特别是在磁铁矿成因分类图解中主要落在矽卡岩成因磁铁矿区域(图5和图6),这表明该地区磁铁矿与热液成因磁铁矿相似。特别是,塔什库尔干地区三种磁铁矿在微量

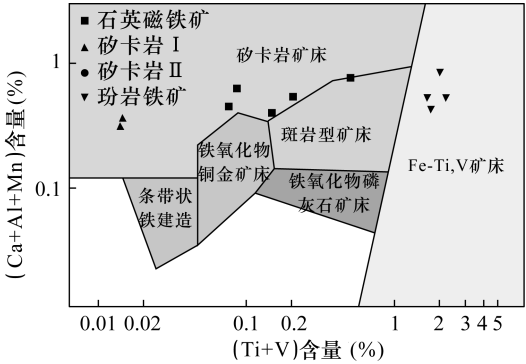


图6 磁铁矿 (Ca + Al + Mn) - (Ti + V) 成因分类图解 (底图据 Dupuis 等^[27])
Fig.6 (Ca + Al + Mn) - (Ti + V) magnetite genetic classification (Modified after Dupuis, et al^[27])

元素上也存在差异,表明它们的形成条件存在区别。矽卡岩型磁铁矿中通常富 Ti、V,且 Mn、Zn 等亲石元素较高,而贫 Nb、Ta、Zr 和 Hf,另外两种矽卡岩磁铁矿中 Ga、Sn 元素含量基本相当,而 Ga、Sn 含量在磁铁矿中分配系数或含量仅受温度控制,与氧逸度无关^[29-30],推断两种矽卡岩磁铁矿形成过程中温度均较低,这些元素特征表明其为热液成因。值得注意的是,两种矽卡岩磁铁矿之间也存在较为明显的差异。矽卡岩 I 中 Cr 含量变化范围较大(5.12 ~

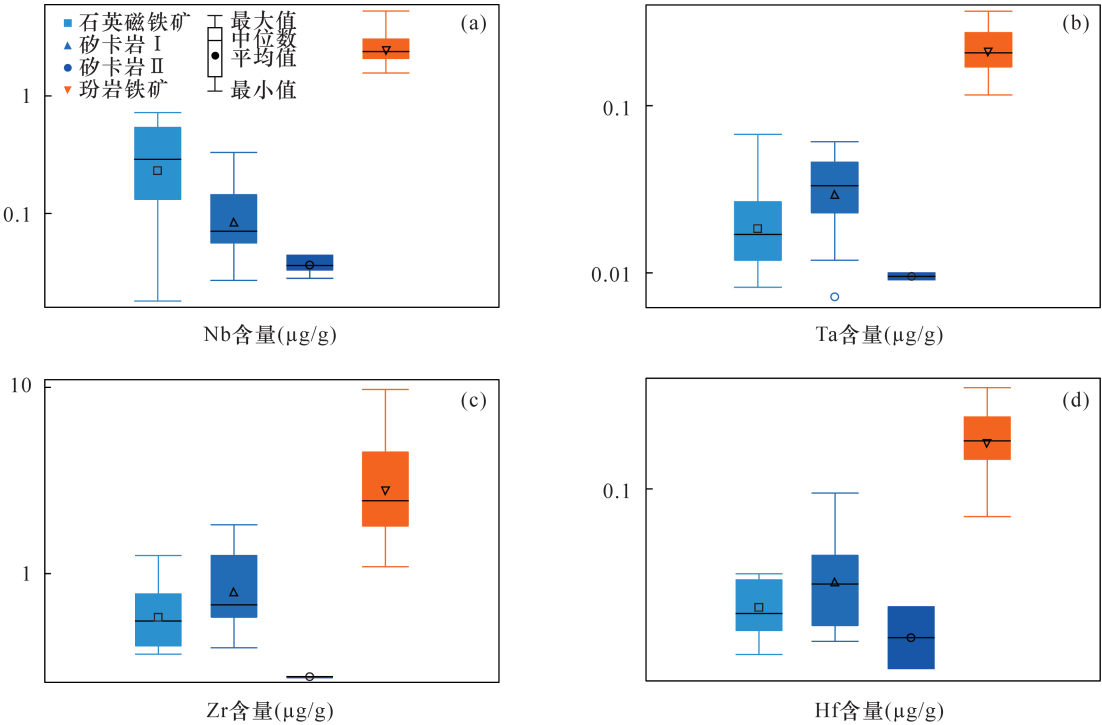


图5 新疆“帕米尔式”铁矿与宁芜矿区玢岩铁矿的高场强元素含量图解
Fig.5 High field strength element content diagrams of “Pamir-type” iron deposit in Xinjiang and porphyrite iron deposit in Ningwu mining area

817), 由于 Cr 在磁铁矿中的分配系数受氧逸度控制^[4], 说明该磁铁矿形成过程中氧逸度变化较大。石英磁铁矿总体微量元素含量普遍较低, 明显亏损 Ti、Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素, 而 Mg、Al、Si 等大离子亲石元素相较于热液磁铁矿较高。陆源沉积铁矿石 Ni/Co 值为 3~8, 而海相火山沉积铁矿石为 1~3.6^[31]。本研究石英磁铁矿 Ni/Co 值绝大部分集中于 1~3.6 之间, 个别比值大于 3.6, 可能与成矿过程中陆源碎屑物质的加入有关, 总体反映其海相火山化学成因的特征。其 Ni/Zn 值主要分布于 0.1~0.6 之间, 与热液成因的 BIF 型磁铁矿的 Ni/Zn 值(0.08~0.78)相似^[32], 表明铁矿的形成与火山活动关系密切。Ti/V 值常用来区分成矿物质来源和条带状铁矿的成因类型^[33], 在含铁沉积建造中 Ti/V 值为 1.33~10.9, 山东韩旺新太古代条带状铁矿的 Ti/V 值在 10.1~17.7 之间^[34], 本研究中新疆石英磁铁矿的 Ti/V 值为 0.2~2.67, 表明该类型磁铁矿属于含铁沉积建造。

新疆塔什库尔干地区“帕米尔”式三种类型磁铁矿中, 石英磁铁矿和矽卡岩磁铁矿 I 绝大多数投到矽卡岩型矿床成因区域, 且与 BIF 型磁铁矿床不同, 表明矿床与岩浆热液作用关系密切。而矽卡岩 I 相较于石英磁铁矿更加远离 Fe-Ti-V 矿床成因区域, 推断岩浆作用对矽卡岩 I 影响更小, 这与野外地质调查特征相互印证。另外, 矽卡岩磁铁矿 II 相较于矽卡岩磁铁矿 I 具有更低的 (Ti+V) 质量分数, 落入已知范围之外。燕长海等^[14]认为“帕米尔式”铁矿床主要为沉积成因, 但受到后期岩浆热液作用的改造; 张德贤等^[21]在翁吉勒地区发现与花岗岩有关的矽卡岩型磁铁矿。因此, 本文认为“帕米尔式”铁矿中三种类型磁铁矿均与岩浆热液作用关系密切, 但受到岩浆热液作用不同程度的影响, 进而导致磁铁矿在微量元素上的差异。

4.1.3 “帕米尔式”铁矿床和宁芜式铁矿床对比

根据区分岩浆和热液型磁铁矿的判别图解^[4], 岩浆型磁铁矿中 Ti 含量相对较高而 Ni/Cr 值较小, 与热液型相反。使用同一样品的微量元素平均值进行判别, 发现宁芜地区磁铁矿、新疆塔什库尔干地区石英磁铁矿均大多落入岩浆型磁铁矿范围内, 而矽卡岩 I 和少量石英磁铁矿落入热液型磁铁矿(图 7), 矽卡岩 II 磁铁矿中 Ni 大多低于检测限, 未显示在此判别图中。前人研究表明宁芜地区磁铁矿直接从高温岩浆中结晶出, 而本文研究结果表明“帕米尔式”铁矿床中的磁铁矿与岩浆出溶的热液

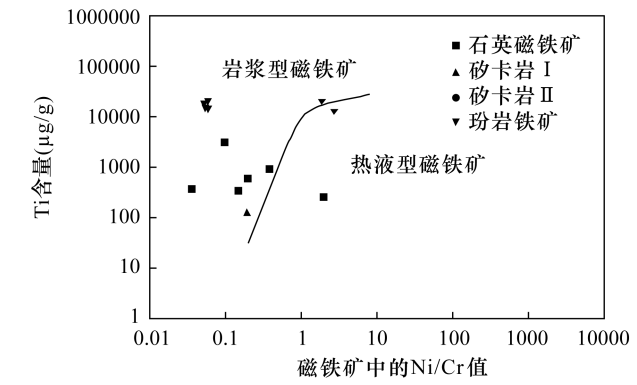


图7 岩浆型和热液型磁铁矿化学成分分区划图
(底图据 Dare 等^[4])
Fig. 7 Zoning map of chemical composition of magmatic and hydrothermal magnetite (Modified after Dare, et al^[4])

流体有关。因而, 两地区磁铁矿的形成环境不同, 宁芜地区为单纯岩浆来源, 而塔什库尔干地区磁铁矿成矿热液可能受到围岩不同程度的改造。

4.2 膏盐建造在两类铁矿成矿过程中的不同作用

在岩浆和热液成因的不同类型矿床中, 膏盐层均发挥了不可忽视的作用, 膏盐层的发育有利于铁矿的富集。进一步总结为两大部分, 即改变成矿熔体/流体的氧化还原状态或者提供成矿物质。在新疆塔什库尔干地区磁铁矿床中明显可见有典型的膏盐建造, 长江中下游宁芜地区的磁铁矿床中亦广泛发育致密的膏盐层。尽管新疆“帕米尔式”铁矿和长江中下游宁芜地区玢岩铁矿床中均存在(硬)石膏与磁铁矿伴生特征, 但两个地区磁铁矿床赋矿地层、物质来源、成矿过程和矿床成因却有着明显不同, 膏盐建造在成矿中发挥的作用也有差异。

新疆“帕米尔式”磁铁矿中 V 元素明显低于宁芜矿区磁铁矿, 主要受到较高氧逸度的影响。新疆塔什库尔干地区磁铁矿床中, 硬石膏等硫酸盐矿物主要形成于成矿早期, 与陆源碎屑沉积物起到改变沉积盆地的酸碱度和氧化环境, 从而导致铁质在盐类物质的环境中迁移, 遇氧逸度较高的环境时则沉淀。长江中下游宁芜地区磁铁矿床中的磁铁矿具有高 Ti、Ga、Sn 的特征, 反映出宁芜地区磁铁矿具有岩浆磁铁矿的特征, 形成温度较高, 氧逸度也较高。矿床中矿石矿物以磁铁矿为主的磁铁矿中高场强元素含量明显偏高, 可能是受到广泛发育的膏盐层具有很高的封闭性能, 起到了氧化还原屏障的作用。致密的膏盐层具有极低的孔隙度、渗透率和强塑性, 可以作为容矿空间。此外, 高场强元素不易受到变质、蚀变和风化作用的影响。

广泛存在于磁铁矿床中的硬石膏具有氧化性,可将 Fe^{2+} 氧化为磁铁矿或赤铁矿,其在铁矿床形成过程中可改变成矿环境的氧逸度,自身 S^{6+} 被还原为硫化物 S^{2-} 。因此,与磁铁矿共生的黄铁矿的硫同位素可以反映成矿系统是否有膏盐建造的贡献。新疆“帕米尔式”铁矿床中硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值较高,且变化范围较小,与膏盐层的硫同位素组成相似,具有海相沉积硫酸盐特征^[14]。推断膏盐层为铁矿床中的(硬)石膏和黄铁矿提供部分硫源。但是新疆“帕米尔式”铁矿床中的伴生金属含量低,磁铁矿中其他金属的含量普遍较低,因此膏岩层未能提供成矿金属。相较于岩浆幔源的岩浆硫 $\delta^{34}\text{S} \sum_{\text{SV-CDT}} \approx 0$,宁芜地区硬石膏硫同位素值更加接近于该地区广泛分布的三叠系膏盐层^[1],说明膏岩层参与到成矿过程中。此外,宁芜地区三叠系膏盐层如灰岩、白云岩中 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Mn 的含量一般高于地壳同类岩石中的含量,这些原始沉积环境中富集的金属元素在后期成矿过程中容易被转移出来^[35-36]。所以,宁芜地区玢岩铁矿中三叠系膏盐层为后期成矿作用提供了部分的金属物质。

因此,膏盐建造在两个地区对于成矿过程的具体影响作用也有所不同:在宁芜矿区主要提供成矿物质来源以及作为氧化屏障;在塔什库爾干地区主要改变铁矿成矿环境如氧逸度等。

总之,在总结膏盐建造在铁矿床成矿过程中的作用时,可以从两个层面考虑,从一个新的角度更加深入理解膏盐建造的具体作用。第一是早期沉积形成的广泛分布的膏盐层对于成矿过程产生作用;第二是在特殊的环境中与矿石共生的石膏对同时期的成矿过程产生作用。相较于其他地区,膏盐建造分布的区域形成铁矿的可能性更大,其可能作为寻找铁矿的一种标志。

5 结论

本文首先明确了应用 LA-ICP-MS 可以准确分析不同类型铁矿床中磁铁矿微量元素组成,因此在铁矿床研究过程中,可以应用 LA-ICP-MS 进行磁铁矿微量元素的原位分析,从而用于示踪成矿过程和限定矿床成因。LA-ICP-MS 分析显示新疆“帕米尔式”铁矿床和宁芜地区铁矿床具有不同磁铁矿微量元素的地球化学组成,反映了不同的成矿机制。广泛发育在新疆“帕米尔式”铁矿床和宁芜

地区铁矿床中的膏盐建造在不同类型矿床的成矿过程中发挥着不同的作用:在宁芜矿区主要提供成矿物质来源以及作为氧化屏障,在塔什库爾干地区主要改变铁矿成矿环境如氧逸度等。因此,针对不同类型的铁矿床和铁建造,膏盐建造的成矿作用可能不同,应用 LA-ICP-MS 并结合地质实际可以有效地区分其在成矿过程中的作用。

6 参考文献

- [1] 李延河,段超,韩丹,等. 膏盐层氧化障在长江中下游玢岩铁矿成矿中的作用[J]. 岩石学报,2014,30(5): 1355-1368.
Li Y H, Duan C, Han D, et al. Effect of sulfate evaporate salt layer for formation of porphyrite iron ores in the middle-lower Yangtze River area[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(5): 1355-1368.
- [2] 蔡本俊. 长江中下游地区内生铁铜矿床与膏盐的关系[J]. 地球化学, 1980, 9(2): 193-199.
Cai B J. The relationship of gypsum salt beds with endogenic copper and iron ores in the middle-lower Yangtze Valley [J]. Geochemistry, 1980, 9(2): 193-199.
- [3] 侯增谦,杨竹森,李荫清,等. 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[J]. 矿床地质, 2004, 23(3): 310-326.
Hou Z Q, Yang Z S, Li Y Q, et al. Large-scale migration of fluids towards foreland basins during collisional orogeny: Evidence from Triassic Anhydrock sequences and regional alteration in middle-lower Yangtze area [J]. Mineral Deposits, 2004, 23(3): 310-326.
- [4] 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 and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2012, 107(6): 1275-1292.
- [5] 叶庆同. 粤东一些铁矿床中磁铁矿的标型特征及其成因意义[J]. 岩矿测试, 1982, 1(1): 44-51.
Ye Q T. Typomorphic characteristics and genesis significance of magnetite from some iron ore deposits in eastern Guangdong [J]. Rock and Mineral Analysis, 1982, 1(1): 44-51.
- [6] Nadoll P, Angerer T, Mauk J L, et al. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review [J]. Ore Geology Reviews, 2014, 61: 1-32.
- [7] Reguir E P, Chakhmouradian A R, Halden N M, et al. Early magmatic and reaction-induced trends in

- magnetite from the carbonatites of Kerimasi, Tanzania [J]. *Canadian Mineralogist*, 2008, 46(4): 879–900.
- [8] 陈意, 胡兆初, 贾丽辉, 等. 微束分析测试技术十年(2011~2020)进展与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(1): 1–35.
Chen Y, Hu Z C, Jia L H, et al. Progress of microbeam analytical technologies in the past decade (2011–2020) and prospect [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(1): 1–35.
- [9] 李丽君, 薛静. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中10种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 22–31.
Li L J, Xue J. Determination of 10 trace elements in kaolin by ICP-MS with microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 22–31.
- [10] 万秋, 李延河, 王利民, 等. 北淮阳晓天火山岩盆地片麻状花岗岩成岩年代学及地球化学特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4): 620–630.
Wan Q, Li Y H, Wang L M, et al. The age and geochemical characteristics of neoproterozoic gneissic moyite in the Xiaotian Basin [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4): 620–630.
- [11] 郭东旭, 刘琰, 李自静, 等. 应用电感耦合等离子体质谱技术研究牦牛坪矿床霓长岩化蚀变矿物微量元素特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6): 896–907.
Guo D X, Liu Y, Li Z J, et al. Determination of trace element compositions of altered minerals in fenitization veins by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6): 896–907.
- [12] 贾玉衡, 钱建平. 电子探针-电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的稀土元素配分矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6): 886–895.
Jia Y H, Qian J P. Study on REE distribution and mineralogical characteristics of different garnets by electron probe and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6): 886–895.
- [13] 胡健卫, 庄道泽, 杨万志. 新疆西南部塔什库尔干地区赞坎铁矿综合信息预测模型及其在区域预测中的应用[J]. *地质通报*, 2010, 29(10): 1495–1503.
Hu J W, Zhuang D Z, Yang W Z. The integrated information predicting model of the Zankan iron deposit, Tashikuergan area, southwestern Xinjiang, China and its application in regional metallogenic prognosis [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(10): 1495–1503.
- [14] 燕长海, 陈曹军, 曹新志, 等. 新疆塔什库尔干地区“帕米尔式”铁矿床的发现及其地质意义[J]. *地质通报*, 2012, 31(4): 549–557.
Yan C H, Chen C J, Cao X Z, et al. The discovery of the “Pamir-type” iron deposits in Taxkorgan area of Xinjiang and its geological significance [J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(4): 549–557.
- [15] 燕长海, 曹新志, 张旺生, 等. 帕米尔式铁矿床[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
Yan C H, Cao X Z, Zhang W S, et al. Pamir type iron deposit [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012.
- [16] 陈曹军. 新疆塔什库尔干地区铁矿床成矿规律及找矿方向研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2012.
Chen C J. Study of metallogenic regularity and prospecting direction of iron deposits in Taxkorgan area, Xinjiang Province [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2012.
- [17] 胡亮. 新疆塔县老并磁铁矿成矿地质特征及找矿方向[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
Hu L. Geological characteristics and prospecting direction of the magnetite deposit in Laobing mining area, Xinjiang [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [18] 陈登辉, 伍跃中, 李文明, 等. 西昆仑塔什库尔干地区磁铁矿床特征及其成因[J]. *大地构造与成矿学*, 2013, 37(4): 671–684.
Chen D H, Wu Y Z, Li W M, et al. Geological characteristics and genesis of the iron deposits in the Taxkorgan area, West Kunlun [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2013, 37(4): 671–684.
- [19] 陈石义. 新疆塔什库尔干走克本矿区磁铁矿床地质特征[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
Chen S Y. Geological characteristics of the magnetite deposit in Taxkorgan mining area, Xinjiang [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2013.
- [20] 陈俊魁, 燕长海, 张旺生, 等. 新疆塔什库尔干地区磁铁矿床地质特征与找矿方向[J]. *地质调查与研究*, 2011, 34(3): 179–189.
Chen J K, Yan C H, Zhang W S, et al. Geological characteristics and prospecting direction of the magnetite iron deposits in the Taxkorgan, Xinjiang [J]. *Geological Survey and Research*, 2011, 34(3): 179–189.
- [21] 张德贤, 曹汇, 曾敏, 等. 新疆“帕米尔式”铁矿床成因与成矿背景分析[J]. *岩石学报*, 2016, 32(12): 3847–3864.
Zhang D X, Cao H, Zeng M, et al. Study on metallogenic genesis and metallogenic settings of Xinjiang “Pamir-type” iron deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32

- (12):3847-3864.
- [22] 范裕,刘一男,周涛发,等.安徽庐枞盆地泥河铁矿床年代学研究及其意义[J].岩石学报,2014,30(5):1369-1381.
- Fan Y, Liu Y N, Zhou T F, et al. Geochronology of the Nihe deposit and in the Lu-Zong Basin and its metallogenic significances[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014,30(5):1369-1381.
- [23] Zhu Q, Xie G, Mao J, et al. Mineralogical and sulfur isotopic evidence for the incursion of evaporites in the Jinshandian skarn Fe deposit, Edong District, eastern China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2015, 113: 1253-1267.
- [24] Griffin W L, Powell W J, Pearson N J, et al. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS [M]//Sylvester P. Laser ablation-ICP-MS in the Earth sciences: Current practices and outstanding issues. Mineralogical Association of Canada Short Course, 2008: 308-311.
- [25] 张德贤,戴塔根,胡毅.磁铁矿中微量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析方法探讨[J].岩矿测试,2012,31(1):120-126.
- Zhang D X, Dai T G, Hu Y. Analysis of trace elements in magnetite using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(1): 120-126.
- [26] Nadoll P. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks—Case studies from the Proterozoic belt supergroup, Cu-Mo-porphyry + skarn and Climax-Mo deposits in the western United States [M]. New Zealand: The University of Auckland, 2011.
- [27] Dupuis C, Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types [J]. Mineralium Deposita, 2011, 46(4): 319-335.
- [28] 张乐骏.安徽庐枞盆地成岩成矿作用研究[D].合肥:合肥工业大学,2011.
- Zhang L J. Polymetallic mineralization and associated magmatic and volcanic activity in the Luzong Basin, Anhui Province, eastern China [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011.
- [29] Mallmann G, O'Neill H S C. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb) [J]. Journal of Petrology, 2009, 50(9): 1765-1794.
- [30] Zhi Z, Li L, Li S, et al. Magnetite as an indicator of granite fertility and gold mineralization: A case study from the Xiaolinling Gold Province, North China Craton [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 115: 103159.
- [31] 陈述荣,谢家亨,许超南,等.福建龙岩马坑铁矿床成因的探讨[J].地球化学,1985,14(4):350-357.
- Chen S R, Xie J H, Xu C N, et al. The origin of Makeng iron deposit, Fujian [J]. Geochimica, 1985, 14(4): 350-357.
- [32] 陈健.新疆老井磁铁矿床地质地球化学特征及成因分析[D].北京:中国地质大学(北京),2014.
- Chen J. Geological geochemical characteristics and genetic analysis of Laobing magnetite deposits, Xinjiang Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [33] 李树勋,冀树楷,马志红,等.五台山区变质沉积铁矿地质[M].吉林:吉林科学技术出版社,1986.
- Li S X, Ji S K, Ma Z H, et al. Geology of metamorphic sedimentary iron ore in Wutaishan area [M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1986.
- [34] 沈其韩,宋会侠,杨崇辉,等.山西五台山和冀东迁安地区条带状铁矿的岩石化学特征及其地质意义[J].岩石矿物学杂志,2011,30(2):161-171.
- Shen Q H, Song H X, Yang C H, et al. Petrochemical characteristics and geological significations of banded iron formations in the Wutai Mountain of Shanxi and Qian'an of eastern Hebei [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2011, 30(2): 161-171.
- [35] 刘一男.安徽庐枞盆地罗河一小包庄铁矿床成矿作用研究[D].合肥:合肥工业大学,2015.
- Liu Y N. Mineralization of Luohe-Xiaobaozhuang iron deposit in the Lu-Zong Volcanic Basin, Anhui Province [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [36] 范洪源,李文达,王文斌.长江中下游海相三叠系膏盐层与铜(金)、铁矿床[J].火山地质与矿产,1995,16(2):32-41.
- Fan H Y, Li W D, Wang W B. On the relationship between the marine Triassic evaporite horizons and Cu (Au), Fe deposits in the middle-lower Yangtze area [J]. Volcanology & Mineral Resources, 1995, 16(2): 32-41.

In situ LA – ICP – MS Determination of Trace Elements in Magnetite from a Gypsum – Salt Bearing Iron Deposit and Geochemical Characteristics

HU Liang^{1,2}, ZHANG Dexian^{1,2*}, LOU Wei^{1,2}, HU Ziqi^{1,2}, LIU Jinbo^{1,2}

- (1. School of Geosciences and Info – physics, Central South University, Changsha 410083, China;
- 2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) LA – ICP – MS analysis showed that magnetite from “Pamir – type” and Ningwu iron ores had different trace element compositions, reflecting different formation mechanisms.
- (2) Magnetite in the Ningwu area was formed by high temperature magmatism, and that in the Pamir area of Xinjiang was hydrothermal in origin.
- (3) Although both “Pamir – type” and Ningwu iron ores had gypsum – salt formations, their effects on mineralization were different.

ABSTRACT

BACKGROUND: Gypsum – salt formation affects the oxygen fugacity of ore – forming fluid and changes the fluid composition, and then affects the trace element composition, which plays an important indicator role in the formation of iron ore deposits. Therefore, changes in the elemental composition of magnetite can be used to classify the types of deposits and determine their genesis. Gypsum – salt formation is widely developed in “Pamir – type” iron deposits in Xinjiang and Ningwu iron deposits in the middle and lower part of the Yangtze River. However, the controlling mechanism of gypsum – salt formation is still unclear.

OBJECTIVES: In order to investigate the metallogenic process and formation environment of the two types of magnetite, and to discuss the role of gypsum – salt formation in the formation of magnetite deposits.

METHODS: *In situ* LA – ICP – MS were employed to determine trace elements in magnetite.

RESULTS: LA – ICP – MS results showed that magnetite in the Ningwu area were mainly rich in Ti and V, indicating that it was closely related to magmatism, while the contents of Nb, Ta, Zr, Hf and other high field strength elements (HFSE) in magnetite in the Tashkurgan magnetite deposit in Xinjiang were depleted. Combined with the discrimination diagram of magnetite types, it was mainly divided into two genetic types: magmatic hydrothermal magnetite and hydrothermal metasomatic skarn magnetite related to marine volcanic activity.

CONCLUSIONS: The results show that the gypsum – salt formation changes the oxygen fugacity during the formation of magnetite deposits in the Tashkurgan area, and provides an important source of ore – forming material for mineralization during the formation of porphyrite – type iron ore in the Ningwu area.

KEY WORDS: LA – ICP – MS; gypsum – salt formation; magnetite; trace elements; “Pamir – type” iron deposit; Ningwu iron deposit