第 57 卷 第 5 期 2024 年 (总 237 期)

北地 西 质

NORTHWESTERN GEOLOGY



引文格式: 庞旭静, 左文喆, 曹冲, 等. 膏盐层在砂卡岩型铁矿成矿过程中的作用: 以邯邢地区砂卡岩型铁矿床为例 [J]. 西北地质, 2024, 57(5): 272-282. DOI: 10.12401/j.nwg.2024022

Citation: PANG Xujing, ZUO Wenzhe, CAO Chong, et al. The Role of Gypsum Salt Layer in the Mineralization Process of Skarn Type Iron Deposits: A Case Study of Hanxing Area[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(5): 272–282. DOI: 10.12401/j.nwg.2024022

膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿过程中的作用:以邯邢 地区矽卡岩型铁矿床为例

庞旭静, 左文喆*, 曹冲, 王俊鹏, 贺海飞, 王岩

(华北理工大学矿业工程学院,河北 唐山 063200)

摘 要: 砂卡岩型铁矿床是中国富铁矿床的重要类型,其储量占全部富铁矿的60% 左右。膏盐层 在砂卡岩型铁矿成矿过程中的作用一直是广大学者所关注的重点。研究表明, 邯邢地区砂卡岩 型铁矿层中硫酸盐、硫化物的δ³⁴S值分别为24‰~29‰、11‰~20‰,具有海相沉积岩的S同位 素组成特征, 沉积膏盐层物质参与砂卡岩型铁矿的成矿过程。以邯邢地区砂卡岩型铁矿床为例, 系统地分析了矿床中硫化物、硬石膏等含硫矿物的δ³⁴S的主要组成, 阐述了膏盐层在砂卡岩型铁 矿成矿过程中的作用。①膏盐层中的 Na⁺、CI等物质作为矿化剂加入气水热液, 富碱的气水热液 令接触区附近的闪长岩体出现钠长石化现象, 析出 Fe, 并以铁氯酸钠络合物和铁卤化物的形式 随热液运移。②膏盐层中的硫酸盐在高温条件下具有高氧化活性, 与还原性的富铁热液发生氧 化还原反应, 提高热液氧逸度, 热液中的 Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺, 从而产生 Fe₃O₄, 磁铁矿在围岩层间富 集、沉淀, 形成富铁矿床。③膏盐层物质溶解后在碳酸盐岩层间形成各种溶(熔)蚀空隙, 为岩浆 侵入和矿体就位提供有利的成矿空间, 是砂卡岩磁铁矿矿床形成的重要地质条件之一。膏盐层 在砂卡岩型铁矿成矿过程中具有提供矿化剂、氧化剂和储矿空间的作用。

关键词: 矽卡岩型铁矿床;膏盐层;矿化剂;成矿空间;氧化还原反应

中图分类号: P578.7; P618.31 文献标志码: A 文章编号: 1009-6248(2024)05-0272-11

The Role of Gypsum Salt Layer in the Mineralization Process of Skarn Type Iron Deposits: A Case Study of Hanxing Area

PANG Xujing, ZUO Wenzhe*, CAO Chong, WANG Junpeng, HE Haifei, WANG Yan

(North China University of Science and Technology, Tangshan 063200, Hebei, China)

Abstract: The Skarn-type iron deposit is an important type of iron-rich deposits in China with reserves accounting for about 60% of all iron-rich ores. In recent, the role of gypsum salt layer in the mineralization pro-

收稿日期: 2023-06-11; 修回日期: 2023-11-07; 责任编辑: 曹佰迪

基金项目:国家自然科学基金项目"高氟与低氟型钼矿床 Mo 金属富集机制对比:以东科翁腊德和苏云河矿床为例"(42002098), 河北省自然科学基金面上项目"新疆阿尔泰可可托海伟晶岩型矿床稀有金属富集机制研究"(D2023209016)联合 资助。

作者简介: 庞旭静(1997-), 女, 硕士研究生, 水文地质与环境地质专业。E-mail: pangxvjing52@163.com。

^{*}通讯作者: 左文喆(1969-), 女, 博士, 教授, 主要从事矿山水害防治、水岩作用过程及机理的研究。E-mail: zuowenzhej@sina.com.cn。

cess of Skarn iron deposits has been the focus of attention of scholars. The results show that the δ^{34} S values of sulfate and sulfide in the Skarn-type iron deposits in the Hanxing area range from 24‰ to 29‰ and from 11‰ to 20‰, respectively, and have the characteristics of sulfur isotope composition of marine sedimentary rocks. These data imply that sedimentary gypsum-salt layer material is involved in the mineralization of skarn-type iron deposits. Taking the skarn iron deposit in the Hanxing area in this study, the compositions of δ^{34} S of the sulfides, gypsums, and other sulfur-containing minerals in this area were systematically analyzed, and the role of the gypsum salt layer in the mineralization process was clarified. $(I) Na^{+}, Cl^{-}$ and other substances, as mineralizer, in the gypsum salt layer are added to the gas-water hydrothermal fluid. The alkali-rich gas-water hydrothermal fluid causes the albitization of the diorite near the contact area, which precipitates Fe and migrates iorn in the form of sodium chlorate complex and iron halide. 2) the sulfate in the gypsum salt layer has high oxidation activity under high temperature conditions, and it would cause a redox reaction with the reducing iron-rich hydrothermal fluid to increase the oxygen fugacity. The Fe^{2+} in the hydrothermal fluid, therefore, is oxidized to Fe^{3+} , resulting in the formation of magmatite (i.e., Fe_3O_4). Hence, the magnetite is enriched and precipitated among the surrounding rock layers to form an iron-rich deposit. 3 various dissolution erosion voids are formed in the carbonate rock layers after the dissolution of the gypsum salt layer material, which provides a favorable mineralization space and is one of the important geological conditions for the formation of skarn magnetite deposits. In conlusion, gypsum salt layer has important significance in providing mineralizer, oxidant and ore-contained space in the process of skarn iron mineralization.

Keywords: skarn type iron ore deposits; gypsum salt layer; mineralizer; metallogenic space; redox reaction

在中国已知的诸多铁矿资源中,贫铁矿占大多数, 富铁矿所占比例极小。矽卡岩型铁矿床是典型富铁 矿床,又称接触交代型铁矿床,通常发育在中酸性侵 入体与围岩接触带上或附近(李延河等, 2013)。这类 矿床是中国富铁矿的重要类型,全铁品位在50%左右, 工业价值极高(赵一鸣, 2013)。邯邢地区矽卡岩型铁 矿床位于山西断隆与华北断拗之间的过渡带(蔡本俊 等,1987)。铁矿与中奥陶统膏盐层空间关系紧密,矿 体 95% 以上分布在岩体与含膏盐地层的接触带上,在 中奥陶统中发现了30多个沉积型石膏矿床周边都伴 生的有铁矿(蔡本俊等, 1987)。这些地质现象暗示膏 盐层对矽卡岩铁矿的成矿作用过程有着重要的影响。 研究发现,该地区铁矿床中的硫酸盐和硫化物中的 δ³⁴S 值具有很高的正值,说明膏盐层参与了成矿过程 (章百明等,1996)。笔者以邯邢地区矽卡岩型铁矿床 为例,系统地分析了矿床中硫化物、硬石膏等含硫矿 物的硫同位素组成,阐述了膏盐层在砂卡岩成矿过程 中各个阶段的作用和机制,为下一步找矿以及该类铁 矿山防治水工作有一定的指导意义。

1 邯邢式铁矿地质背景

邯邢地区位于华北陆块中部,恰位于二级构造单

元山西断隆与华北断拗的转折带,区内褶皱、断裂十 分发育,均以NE—NNE向为主,具有中生代滨太平洋 构造域特征(郑建民等,2007;孙天琦,2018)。断裂和 褶皱构造是重要的控矿构造(郑建民等,2007)。受 NNE向断裂控制,自东向西划分为洪山、武安和符山 岩体带见图1(郑建民等,2007)。武安岩体是邯邢地 区铁矿的重要成矿母岩,符山岩体次之,洪山岩体内 至今未发现有经济价值的矿产。在武安岩体带内自 北向南依次是綦村铁矿、中关铁矿、白涧铁矿、西石 门铁矿、矿山铁矿和北洺河铁矿等,符山岩体带内有 符山铁矿(郑建民等,2007;王艳娟,2012)。

研究区地层呈二元结构特征,基底为太古宇赞皇 群片麻岩,与上覆地层产状不一致,二者间为角度不 整合接触,盖层上部是 Ch(中元古界长城系)发育的碎 屑岩,盖层中部是 E(寒武系)-O(奥陶系)发育的海相 碳酸盐岩,盖层下部是 C(石炭系)-T(三叠系)发育的 泥岩、页岩(成嘉伟等,2023)。含矿地层主要是中奥 陶统马家沟组和峰峰组,岩性以灰岩及大理岩类为主 (郑建民等,2007)。马家沟组形成于干旱蒸发环境, 地层内发育的有大量的膏盐层,是邯邢地区砂卡岩型 铁矿发育的重要地质条件。

该类矿床的矿石矿物主要是磁铁矿,伴生金属有 黄铁矿、黄铜矿、褐铁矿和赤铁矿等(章百明等,1996;



1.石炭系—二叠系含煤碎屑岩; 2. 中奥陶统碳酸盐岩; 3. 寒武系—上奥陶统碳酸盐岩;
4. 中生代闪长岩-二长岩类; 5. 中生代正长岩; 6. 铁矿; 7. 断裂带



梁贤等,2020;蒋俊毅等,2020)。脉石矿物有透辉石、 石榴子石、金云母、方解石、绿泥石、透闪石、阳起石、 硅灰石和蛇纹石(Li et al.,2019)。矿石结构多为半自 形和他形,部分结构为粗粒、充填、包含状、溶蚀和交 代残余等(文广,2017)。矿石构造大多数为块状、浸 染状、晶洞、条纹-条带状和斑杂状等(郑建民等, 2007)。

矽卡岩型铁矿床发育在中酸性-中基性侵入岩与 以中奥陶统灰岩为主的围岩接触区上或附近,其形成 温度一般在800~300℃, 围岩蚀变范围大于矿床范围, 矿体形态相近,多为层状或似层状,局部为囊状、透镜 状,矿物分带特征较为明显,可以作为重要找矿标志 (王艳娟, 2012; 马健飞等, 2016; 李雷等, 2018)。邯邢 式铁矿围岩蚀变分带特征明显,从碳酸盐围岩到岩体 划分为:大理岩化蚀变带、磁铁矿化蚀变带、砂卡岩 化蚀变带和钠长石化蚀变带(文广, 2017)。其中矽卡 岩化是邯邢地区矽卡岩型铁矿床最重要的近矿蚀变 类型(蔡本俊等, 1987); 钠长石化过程中, 钠化岩石与 原岩相比, Fe 含量变少, 说明在钠化过程中大量的铁 质进入了成矿热液中,此过程可以被认为是邯邢式铁 矿铁质的重要来源之一,钠长石化也是矽卡岩型铁矿 的重要找矿标志(Ohomoto et al., 1979; 文广, 2017; 李 雷等,2018)。

长江中下游地区的矽卡岩型铁矿床发育在燕山

期闪长岩、花岗闪长岩和二长花岗岩等杂岩体与以三 叠系灰岩为主的围岩接触区上或附近。华北地区的 邯邢砂卡岩型铁矿床发育在燕山期中性闪长岩与以 中奧陶统含膏盐层灰岩为主的围岩接触区上或附近 (朱乔乔, 2016;马健飞等, 2016;李雷等, 2018)。华北 陆块中部的邯邢矿区侵入杂岩年龄在 120~139 Ma (Yi et al., 2014; Li et al., 2019),成矿年龄为 130 Ma 左 右(郑建民等, 2007; Deng et al., 2015)。岩浆活动主要 分为两期:前期主要为 139~130 Ma,具有等粒结构的 一套侵入岩组合,后期为 122~129 Ma,具有斑状结构 或似斑状结构的一套侵入岩组合(霍延安等, 2019; 蒋 俊毅等, 2020)。研究区盖层中,下、中、上 3 套稳定沉 积层中,只有中部的奥陶系以干热蒸发环境下的海相 碳酸盐岩沉积为主,海水多次进退形成多个灰岩-白云 岩-膏盐层的沉积旋回。

2 证明膏盐层存在的S同位素证据

 果矿区中的硫主要来自岩浆,则幔源硫³⁴S值就会很低 (δ³⁴S_{V-CDT}=-3‰~+1‰)(Ohomoto et al., 1979; 李延河 等, 2013)。邯邢式铁矿中矿体里的硫化物δ³⁴S_{V-CDT}均 大于10‰,说明硫主要来自于沉积膏盐层。

陈洪新(1993)对程潮砂卡岩型铁矿中黄铁矿和 硬石膏的 δ^{34} S值进行统计,该铁矿中黄铁矿 δ^{34} S_{V-CDT} 值为10.3‰~20.0‰,硬石膏 δ^{34} S_{V-CDT}值为18.9‰~ 30.8‰,远高于幔源硫的分布范围。朱乔乔等(2013, 2016)对金山铁矿进行 δ^{34} S值测定发现:与磁铁矿共 生的黄铁矿 δ^{34} S_{V-CDT}值为17.4‰~18.7‰,与硬石膏 共生的黄铁矿 δ^{34} S_{V-CDT}值为17.4‰~19.3‰,未与硬 石膏共生的黄铁矿 δ^{34} S_{V-CDT}值为16.4‰~19.4‰,这 3类值近乎一致。周涛发等(2014)对安徽庐枞盆地泥 河铁矿床硫的来源研究表明:铁矿床中硬石膏 δ^{34} S_{V-CDT} 值为15.5‰~22.3‰,介于庐枞盆地岩浆岩的³⁴S值 (δ^{34} S_{V-CDT}=0~3‰)和海相硫酸盐中硬石膏的³⁴S值 (δ^{34} S_{V-CDT}=28‰~28.2‰)之间。长江中下游的程潮、 金山、庐枞等砂卡岩型铁矿的S同位素含量说明膏盐 地层中的富重硫组分加入了砂卡岩型铁矿的成矿阶段(Lehmann et al., 2007; 李延河等, 2010; Li et al., 2015)。

邯邢地区中奥陶统地层中发育有多个层位的膏 盐层(文广,2017),砂卡岩型铁矿与膏盐层空间关系 密切。邯邢式铁矿及地层中硫化物、硫酸盐中硫同位 素组成的统计结果表明(表 1),邯邢式铁矿层中硫化 物的 δ^{34} S_{v-CDT}为11‰~20‰,比幔源硫值高很多,说 明矿体中硫的来源与中奥陶统膏盐层有关,中奥陶统 膏盐地层参与成矿过程(蔡本俊等,1987;李延河等, 2013)。其中,符山、武安成矿岩体中的 δ^{34} S_{v-CDT}为 6.4‰~18.8‰,平均值为12.2‰,说明成矿岩体受到 膏盐层的同化混染,膏盐层与成矿关系密切(王艳娟, 2012;息朝庄等,2022)。因此,邯邢地区砂卡岩矿石 中硫化物重 δ^{34} S值在岩浆岩 δ^{34} S值与沉积膏盐层 δ^{34} S值之间(蔡本俊等,1987;郑建民等,2007;文广, 2017),说明在热液成矿阶段加入了大量的膏盐层物 质。砂卡岩型黄铁矿硫(δ^{34} S_{v-CDT}=16.0‰)与煤层黄铁

			0 77	21	
於臣	硫化物δ34	S _{V-CDT} /‰	硫酸盐δ34	⁴ S _{V-CDT} /‰	粉坭亚酒
19 八小 -	变化范围	平均	变化范围	平均	一 致
蒸发沉积石膏 (中奥陶统地层)			21.3~31.6	27.9(30)	
沉积变质石膏 (中奥陶统地层)			27.2~27.6	27.4	蔡本俊等, 1987
热液形成石膏 (中奥陶统地层)			21.3~25.5	23.4	
符山铁矿	$11 \sim 14$	13(6)			
矿山村铁矿	$14 \sim 18$	16(17)			
玉石洼铁矿	11~18	16(9)			赵瑞, 1986;
马庄铁矿	15~19	16(6)	21.3~31.6	27.9(35)	蔡本俊等, 1987;
钢铁沟铁矿	12~18	16(3)			章百明等, 1996
三王村铁矿	$15 \sim 18$	16(15)			
北河铁矿	11.6~14.2	13.3(3)			
西石门铁矿	14~18.6	16.2(13)	24~29.1	26.3(4)	文广, 2017
北洺河铁矿	12.2~16.5	14.06(5)	24~29.1	26.3(5)	章百明等,1996; 王艳娟,2011
符山铁矿	6.3~8.6	7.5(5)			息朝庄等,2022; 王艳娟,2012
矿山村和武安岩体	6.4~18.8	12.2			谷立忻笃 1087
煤层中黄铁矿	$-26 \sim 3.3$	-14(4)			亦入》[寸,1987

表 1 邯邢式矽卡岩型铁矿的硫同位素组成表 Tab. 1 Sulfur isotope composition of Hanxing type skarn type iron ore

注: 括号内数字为样品个数。

矿硫(δ³⁴S_{V-CDT}=-14.0‰)也明显不同,表明邯邢式铁矿 与膏盐层具有一定的成因联系(李延河等,2013;朱乔 乔等,2013)。

邯邢式铁矿层及地层中,不同成因类型的石膏 δ³⁴S组成也不同。中奥陶统蒸发沉积石膏δ³⁴S值为 21.3‰~31.6‰; 热液型硬石膏δ³⁴S值范围为21.3‰~ 25.5‰,介于中奥陶统沉积与幔源δ³⁴S值之间(蔡本俊 等, 1987; 李延河等, 2013)。这说明,在成矿热液活动 过程中岩浆硫与沉积膏盐层硫是相互混合的关系。

3 膏盐地层在成矿过程中的作用

岩浆作用后期形成的气水热液侵入沉积地层,膏盐层中的岩盐和硫酸盐溶(熔)解进入气水热液(图 2) (文广,2017)。在富钠富氯的气水热液作用下,闪长 岩体顶部发生钠长石化,暗色矿物和岩浆磁铁矿大量 被交代,析出 Fe 和 K,并带入 Na(贾木欣等,2006;赵 书梅等,2011;孔源,2014),大量的 CI与 Fe 组成络合 物和卤化物,铁主要以 Na(FeCl₄)、Na₂(FeCl₄)等铁氯 酸钠络合物和 FeCl₂、FeF₂等铁卤化物的形式随气水 热液迁移(魏宏飞,2011)。

砂卡岩型铁矿床成矿过程复杂且漫长,具有"多 期次,多阶段"的成岩、成矿活动特点(朱乔乔等, 2013; 文广, 2017; 毛景文等, 2020)。深部岩浆流体向 上迁移, 在浅部地层快速冷却, 气水热液在上升过程 中与正在冷却的岩浆岩发生充分反应, 出现大范围的 钠长石化, 岩体中的铁质被大量析出, 热液中的 Na 被 大量消耗。熔离析出的 Fe²⁺、Fe³⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 和F等物质大量进入气水热液, 铁转化为以 K(FeCl₄) 和 K₂(FeCl₄)等铁氯酸钾络合物和 FeCl₂、FeF₂ 等铁卤 化物的形式迁移(Barton et al., 1996; Cao et al., 2010; 魏 宏飞, 2011; Hryciuk et al., 2012), 形成含矿热液。因在 浅部地层, 富铁的石榴子石和辉石等矿物无法形成 (Meinert et al., 2005; 文广, 2017), 所以, 含矿热液中的 铁质被消耗的很少, 富集形成富铁流体。

富铁流体在上升过程中与膏盐层中硫酸盐发生 氧化还原反应(李延河等,2013),导致流体氧逸度升 高,大量 Fe²⁺发生氧化形成 Fe³⁺,反应产生的大量 H⁺被 碳酸盐岩所中和,成矿流体整体呈中性,由于围岩温 度较低,流体在上升过程中快速冷却,磁铁矿大量沉 淀,在围岩层间形成致密块状的高品位磁体矿矿体 (蔡本俊等,1987;张海东等,2009;文广,2017)。

膏盐层不仅提供硫酸根离子、碳酸根离子、氯离 子、钙离子、镁离子、钠离子等矿化剂,使成矿物质在 热液中活化运移(李延河等,2013,2017),而且还是砂 卡岩磁铁矿矿床形成的重要氧化剂。



1. 早奧陶世碳酸盐岩石; 2.寒武纪碳酸盐岩; 3.膏盐层; 4.岩浆; 5.蚀变闪长岩; 6.中奧陶世碳酸盐岩石;
7.石炭纪—二叠纪页岩; 8.磁铁矿; 9.外部液体与蒸发液平衡

图2 邯邢地区矽卡岩型铁矿成矿流体演化示意图(据文广, 2017 修)

Fig. 2 Schematic diagram of ore-forming fluid evolution of skarn type iron ore in Hanxing area

3.1 物质来源

含膏盐地层中含有丰富的 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、 Na₂SO₄、CaSO₄和 MgSO₄等盐类矿物(蔡本俊等, 1987)。对常压下盐类矿物的物理化学性质的统计结 果见表 2,数据表明,盐类矿物在进行分解和熔融时, 所需温度很低,晶格能也小,溶解度还很大,所以在地 壳深处的岩浆房内,含膏盐地层容易被高温岩浆同化 (草广金,1978; Webster J, 2004)。因此,大量的 SO4²⁻、 CO3²⁻、CI⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺等组分加入高温岩浆,这些 组分在铁矿床的成矿过程中扮演着矿化剂的角色,对 成矿过程中铁的迁移和沉淀有重要的作用(草广金, 1978; 蔡本俊等, 1987; 魏宏飞, 2011; 李延河等, 2013)。

表 2 常压下盐类矿物的物理化学性质表

Tab. 2	Physical and	chemical	properties	of salt miner	als under atm	ospheric pressure
	-					

矿物	钾石盐	石盐	硫酸钾	方解石	白云石	石膏	钾长石	斜长石	角闪石	辉石	橄榄石
分子式	KCl	NaCl	K_2SO_4	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	CaSO ₄	K(AlSi ₃ O ₈)	(Ca, Na) AlSi ₃ O ₈	(Ca, Mg, Fe) Si ₃ O ₂₂ (OH) ₂	(Ca, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₂ O ₆	(Ca, Mg, Fe) ₂ SiO ₄
分解温度(℃)			$560{\sim}580$	$850 \sim 920$	$810 \sim 950$	$1100\!\sim\!1190$					
熔融温度(℃)	776	801	$1030{\sim}1070$	$1290\!\sim\!1340$	2 800	$1300{\sim}1450$	$1075{\sim}1200$	$1120\!\sim\!1550$	$1100{\sim}1200$	$1200{\sim}1400$	$1205\!\sim\!1890$
晶格能(千卡)	156	179	358	647	1 385	622	$2400\!\sim\!3000$	2 500~3 800	3 800	4 100	$4200{\sim}4800$

注:数据来自草广金,1978。

在高温热液铁矿床成矿过程中,过渡性金属元素 大多以络合物和卤化物的形式在热液中迁移(蔡本俊 等,1987; Webster,2004)。砂卡岩矿床中过渡性金属 元素有铁、铜、铅、锌、钨、钼、锡、金和铍,而膏盐层 的加入为气水热液提供了氯,与金属元素结合形成稳 定的络合物和卤化物见表3(郑建民等,2007;成嘉伟 等,2023)。

王艳娟(2012)发现符山铁矿中原岩和钠化岩石 的 Fe₂O₃+FeO 含量分别为 11.9%、7.3%, Na₂O 含量分 别为 4.63%、7.08%, 说明铁质的形成与钠化有关。沈 保丰等(1977)研究也认为邯邢式铁矿床的形成与闪 长岩发生钠长石化有关。邯邢地区蚀变矿化过程中 形成的透辉石、角闪石和钠长石等富钠矿物,表明中 奥陶统膏盐层中的钠质成分加入了气水热液,高盐度 热液使闪长岩体顶部发生钠长石化, 析出大量铁质见 表 4(郑建民等, 2007; 赵书梅等, 2011; 李延河等, 2013; 文广,2017)。邯邢地区的钠质交代作用是铁质等成 矿元素在热液中活化富集迁移的重要环节(赵一鸣, 2013)。基本反应公式如下(蔡本俊等,1987):

$$\begin{split} & 3NaCl+3MgFe(Si_{2}O_{6})+Ca(Al_{2}Si_{2}O_{8})+6SiO_{2}+2H_{2}O=\\ & 2Na(AlSi_{3}O_{8})+NaCaFe_{2}Mg_{3}(Si_{4}O_{11})_{2}(Cl,\,OH)_{2}+FeCl_{2}\uparrow+H_{2}\uparrow \end{split}$$

邯邢式铁矿硫化物的硫主要来自于中奥陶统膏 盐层(李延河等,2013;孔源,2014)。在成矿过程中, 地层中石膏、硬石膏等硫酸盐被高温流体还原,产生 硫化氢,向成矿流体提供硫源,形成 FeS₂(黄铁矿)等 硫化物(Zhou et al., 2014),是砂卡岩磁铁矿矿床形成 的重要氧化剂。基本反应方程式如下(Nabelek et al., 2013):

 $22FeCl_2 + 2CaSO_4 + 20H_2O = 7Fe_3O_4 + FeS_2 + 2CaCl_2 + 40HCl$

此外,成矿过程中的铁质需要在一定的空间内进 行迁移和沉淀。膏盐层中的盐类矿物所具备的物理 性质可以为岩浆入侵和含矿热液迁移提供一定的储

表 3 过渡性金属成矿元素的络合物和卤化物形式

Tab. 3	Complexes	and halide	forms of	transitional	l metal-formin	g elements

					-
金属元素	络合物	卤化物	金属元素/形式	络合物	卤化物
Fe	$\frac{R(Fe^{3+}Cl_4)}{R_2(Fe^{2+}Cl_4)}$	FeCl ₂ , FeF ₂	W	$R_2(WF_8)$, $WOCl_4$	WCl ₆ WF ₆
Cu	$R_2(CuCl_4)$	CuCl、CuF	Мо	$R_2(MoCl_6)$	$MoCl_4$, MoF_4
Pb	$R_2(PbCl_4)$	PbCl ₂ PbF ₂	Sn	$R_2(SnCl_6)$	$SnCl_4$ SnF_4
Zn	$R_2(ZnCl_4)$	$ZnCl_2$, ZnF_2	Au	$R(AuCl_2)$ $R(AuCl_4)$	AuCl ₃ AuF ₃

注: R为K⁺、Na⁺等碱金属离子。

表	4	耶邢地区部分铁矿岩石钠化前后的化字元素占比变化表

Tab. 4 Changes in proportion of chemical elements before and after sodification of some iron ore rocks in Hanxing area

矿区		带入元素(%)		带出元素(%)				粉坭亚调		
		SiO_2	Al_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ +FeO	一 奴仍不你	
中关铁矿	原岩	51.15	13.56	2.47	4.98	7.97	9.56	5.14	西十时年 2006	
	钠化岩石	57.94	16.19	7.19	1.61	5.71	2.82	3.83	页不瓜守,2000	
白涧铁矿	原岩	59.16	15.58	4.54	2.55	4.78	3.38	5.68	赵书梅等,2011	
	钠化岩石	58.83	15.8	7.08	1.08	5.83	2.9	4.08		
西石门铁矿	原岩	59.01	16.63	8.2	0.28	6.65	2.05	4.2	釉 安飞 2011	
	钠化岩石	73.23	12.78	8.69	0.13	2.61	0.01	0.41	奶心人 心,2011	

运空间(Zhou et al., 2014)。

3.2 储矿空间

中奧陶统膏盐层在长期的地质演化和燕山期岩 浆侵入过程中,被地下水或高温岩浆热液溶(熔)解, 形成较多的溶孔、溶隙乃至溶洞,直至膏盐层全部溶 解后坍塌形成膏溶角砾岩见图 3(蔡本俊等,1987;章 百明等,1996;文广,2017)。在碳酸盐岩层间形成各 种溶(熔)蚀空间,成为含矿热液上侵的有利空间和储 矿空间(蔡本俊等,1987)。在碳酸盐岩层间形成各种 溶(熔)蚀空间,成为含矿热液上侵的有利空间和储 矿空间(蔡本俊等,1987)。在碳酸盐岩层间形成各种 溶(熔)蚀空间,成为含矿热液上侵的有利空间和储矿 空间,沿着这些层间薄弱带在碳酸盐岩中出现了多层 矿化现象(蔡本俊等,1987;Chen HY,2013;朱乔乔等, 2013,2016)。围岩层间发育的富铁矿体,正是含矿热 液与膏盐层及碳酸盐岩发生一系列化学反应,造成磁 铁矿在有利空间大量富集沉淀形成的。

邯邢式铁矿中,处于围岩层间的矿体品位通常高

于接触带上的矿体品位(蔡本俊等,1987;魏宏飞, 2011; 王艳娟, 2012)。围岩层间矿体的沉淀机制不同 于接触带矿体(文广, 2017),碳酸盐岩为铁氯络合物 和铁卤化物分解形成磁铁矿提供沉淀剂(Zhao B M et al., 2014)。在距离岩体较远且压力小的空间内,含矿 热液聚集在一起并迅速冷却,在此过程中,热液与碳 酸岩发生反应所产生的酸被碱性围岩中和,使含矿热 液整体呈碱性(魏宏飞, 2011; 文广, 2017)。围岩中含 有大量的碳酸钙,可以令铁络合物和铁卤化物进行分 解,铁质沉淀富集,形成少量的磁铁矿沉淀(魏宏飞, 2011; 陈艳等, 2012)。

关于铁络合物分解的方程式如下(陈艳等,2012; 文广,2017):

$$\begin{split} &Na_{2}(FeCl_{4})+CaCO_{3} \rightleftharpoons Ca(FeCl_{4})+Na_{2}CO_{3}\\ &Ca(FeCl_{4})+2H_{2}O \rightleftharpoons Fe(OH)_{2}+CaCl_{2}+2HCl\\ &Fe(OH)_{2}+2Na(FeCl_{4})+2H_{2}O \rightleftharpoons Fe_{3}O_{4}\downarrow+6HCl+2NaCl \end{split}$$



1.第四系砾石层; 2.石炭系页岩; 3.铁矿; 4.断层; 5.砂卡岩带; 6.中奥陶灰岩; 7.膏溶角砾岩; 8.钻孔

图3 中关矿区 4~5 线地层剖面图

Fig. 3 Stratigraphic profile of Line 4~5 in Zhongguan mining area

关于铁卤化物分解的方程式(Liang et al., 2009; 陈 艳等, 2012):

FeCl₂+2H₂O=2HCl+Fe(OH)₂

 $2Fe(OH)_2 + FeCl_2 = Fe_3O_4 \downarrow + 2HCl + H_2$

 $2HCl+CaCO_3=CaCl_2+CO_2+H_2O$

随着热液中钠质不断减少,铁逐渐转化为以铁氯 酸钾络合物的形式迁移(魏宏飞,2011)。铁氯酸钾络 合物与碳酸盐发生反应,分解形成大量的磁铁矿沉淀 (魏宏飞,2011;文广,2017)。基本反应方程式如下 (魏宏飞,2011):

 $K_2(FeCl_4)$ +CaCO₃+H₂O \Rightarrow Fe(OH)₂+CaCl₂+2KCl+ CO₂↑

 $2K(FeCl_4)+Fe(OH)_2+2H_2O=Fe_3O_4\downarrow+6HCl+2KCl$

由上述方程式可知,铁络合物和铁卤化物分解后 产生盐酸,会溶解沉淀下来的磁铁矿,所以,当围岩中 的碳酸盐不断中和酸,铁的络合物不断分解沉淀形成 少量磁铁矿(魏宏飞,2011;陈艳等,2012)。

形成磁铁矿矿床需要膏盐层中的硫酸盐将热液 中大量的 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺(文广, 2017)。膏盐层中的 硫酸盐作为岩浆热液的"地球化学氧化障",使三价 铁溶解度迅速下降,是磁铁矿沉淀的重要氧化剂(Eugster et al., 1979; Wen et al., 2017)。

3.3 氧化还原反应

Eugster 等(1979)认为成矿流体中的水分解所产 生的 O₂ 作为氧化剂,同时也有 H₂ 的产生,但如果氢气 不能从流体中挥发出去,水解作用就不能一直产生氧 气,就会导致磁铁矿不能大量的形成。因此,需要有 其他的氧化机制来解释磁铁矿矿床形成的原因。后 来 Liang 等(2009)在对西藏玉龙斑岩铜矿的研究中发 现,在前期的含矿热液中存在以硫酸根为形式的硫, 硫酸根将二价铁氧化,形成磁铁矿。李延河等(2013, 2017)发现邯邢式铁矿中硫化物 δ^{34} S值异常高,通过 质量平衡计算,得出矿床中绝大多数的硫是被膏盐层 中的硫酸盐所还原的。

富铁流体在上升过程中与膏盐层中硫酸盐发生 氧化还原反应,导致流体 fo₂升高(郑建民等,2007;朱 乔乔等 2013,2016;文广,2017)。碳酸盐在高温条件 下分解析出大量的二氧化碳,形成存在具有氧化性物 质的环境。通过氧化还原反应,硫酸根被还原,大量 的 Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺,生成 Fe₃O₄ 沉淀物。氧化还原反 应会产生大量 H⁺,与碳酸盐围岩中和,整体环境转为 中性,磁铁矿大量富集沉淀,形成磁铁矿矿床(蔡本俊 等, 1987; 章百明等, 1996; 文广, 2017)。因此这个反 应方程式可持续向右进行, 故能产生大量的磁铁矿和 硫化物。砂卡岩铁矿氧化还原反应方程式如下(Einaudi et al., 2003; Pokrovski et al., 2011; 朱乔乔等, 2013; 文广, 2017):

 $12FeCl_2 + H_2SO_4 + 12H_2O \stackrel{\scriptstyle <}{\scriptstyle \leftarrow} 4Fe_3O_4 + H_2S + 24HCl$

 $SO_4^{2-}\!+\!2H^{\!+}\!=\!H_2S\!+\!2O_2 \; \ensuremath{\vec{x}} 2H_2S\!+\!SO_4^{2-}\!+\!H^{\!+}\!=\!S_3^{-}\!+\!0.75O_2\!+$ 2.5H₂O

通过电价平衡计算知道, 1 mol 的硫酸根离子被还原, 就会有 8 mol 的 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺, 然后形成 4 mol 的 Fe₃O₄, 所以 SO₄²⁻还原多少就会产生多少磁铁矿 (朱乔乔等, 2013, 2016; 文广, 2017)。大量的 SO₄²⁻被还原, 将提高成矿流体的 fo₂, 导致大量的 Fe³⁺形成。 膏盐层中硫酸盐是形成砂卡岩型富铁矿床必不可少 的条件。

4 结论

(1)对砂卡岩型铁矿及地层中硫化物、硫酸盐 δ³⁴S值的统计结果显示,砂卡岩型铁矿层中硫化物的 δ³⁴S值与中奥陶统蒸发沉积石膏δ³⁴S值相近,表明矿 体中硫化物中的硫主要来自于中奥陶统膏盐层。

(2)中奧陶统地层富含石膏、碳酸盐和石盐,不仅 为砂卡岩型铁矿的成矿阶段提供大量的钠离子、氯离 子等矿化剂,高盐度热液使围岩发生钠长石化,铁质 以铁氯络合物和铁卤化物的形式随成矿热液迁移。 而且膏盐层中的物质溶(熔)解导致围岩层间形成各 种溶(熔)蚀空间,使成矿过程中的铁质在此空间进行 迁移和沉淀,为热液的侵位和运移提供通道。

(3)当膏盐层被高温岩浆同化混染时,在高温条件下硫酸盐具有很强的氧化性,大量的硫酸根被还原, Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺,大量的硫酸根被还原,当流体温度 下降且与围岩反应 pH 值上升时,生成大量 Fe₃O₄ 沉淀 物,大量的磁铁矿在围岩层间富集沉淀,形成磁铁 矿床。

(4) 邯邢地区砂卡岩型铁矿和长江中下游砂卡岩 型铁矿的硫化物³⁴S 值都为很高的正值,表明膏盐层参 与砂卡岩铁矿的成矿过程是一种常见现象,膏盐层中 硫酸盐是砂卡岩铁矿床形成的重要氧化剂。

参考文献(References):

蔡本俊,李席珍,魏寿彭,等.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[J].中国地质科学院地质力 学研究所所刊,1987,(2):1-84.

- CAI Benjun, LI Xizhen, WEI Shoupeng, et al. Features of the middle ordovician evaporites and its control over the endogenic iron (sulfur) deposits in Han-Xing district, HeBei[J]. Journal of Geomechanics, 1987, (2): 1–84.
- 成嘉伟,刘新星,张娟,等.河北邯邢地区白涧铁矿蚀变矿物红 外光谱分析及找矿研究[J].地球科学,2023,48(4):1551-1567.
- CHENG Jiawei, LIU Xinxing, ZHANG Juan, et al. Infrared spectral analysis and prospecting of alteration minerals of Baijian skarn type iron deposit in Han-Xing area[J]. Earth Science, 2023, 48(4): 1551–1567.
- 陈洪新.鄂东南程潮铁矿区矿化与三叠系蒸发岩的关系[J].中 国地质科学院地质力学研究所所刊,1993,163-176.
- CHEN Hongxin. Relationship of the triassic evaporite beds with the mineralization of iron ores in Chengchao, southeastern Hubei Province[J]. Journal of Geomechanics, 1993, 163–176.
- 草广金.我国内生铁铜矿床与膏盐的关系[J].地质与勘探, 1978,(3):24-30.
- CAO Guangjin. Relationship between pig iron copper deposit and paste salt in China[J]. Geology and Exploration, 1978, (3): 24-30.
- 陈艳,张招崇. 砂卡岩型铁矿的铁质来源与迁移富集机理探讨 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 889-897.
- CHEN Yan, ZHANG Zhaochong. Study on source, transport and the enrichment mechanism of iron in iron skarn deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5): 889–897.
- 贾木欣,于方,冯钟燕. 邯邢式铁矿成因机理探讨[J]. 矿冶, 2006,(2):80-84.
- JIA Muxin, YU Fang, FENG Zhongyan. Study on the mechanism of the HanXing iron ore formation[J]. Mining and Metallurgy, 2006, (2): 80–84.
- 蒋俊毅, 苏尚国, 崔晓亮, 等. 早白垩世华北克拉通东部岩石圈 减薄过程和机制: 来自河北西石门杂岩体的证据[J]. 岩石 学报, 2020, 36(2): 356-390.
- JIANG Junyi, SU Shangguo, CUI Xiaoliang, et al. Process and mechanism of lithosphere thinning in the eastern North China Craton during the Early Cretaceous: evidence from the Xishimen Complex in Hebei Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(2): 356–390.
- 霍延安,苏尚国,杨誉博,等.中生代华北克拉通岩石圈减薄的 证据——以河北武安固镇杂岩体为例[J].岩石学报,2019, 35(4):989-1014.
- HUO Yanan, SU Shangguo, YANG Yubo, et al. Evidence of lithosphere thinning in the Mesozoic North China Craton: a case study of the Guzhen Complex in Wuan, Hebei Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(4): 989–1014.

- 孔源.河北省沙河市綦村铁矿田邯邢式铁矿成矿地质特征及找 矿方向 [D].石家庄:石家庄经济学院,2014.
- KONG Yuan. The metallogenic geological characteristics and prospecting direction research of Qicun Han-Xing type iron ore of Shahe City in Hebei Province[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang University of Economics, 2014.
- 梁贤,张聚全,卢静,等. 邯邢地区中生代侵入岩中磷灰石的成 因矿物学研究[J]. 地质与勘探, 2020, 56(5): 969-984.
- LIANG Xian, ZHANG Juquan, LU Jing, et al. Genetic mineralogy of apatite in mesozoic intrusive rocks in Handan-Xingtai region, Hebei Provinc[J]. Geology and Exploration, 2020, 56(5): 969–984.
- 李延河,谢桂青,段超,等.膏盐层在砂卡岩型铁矿成矿中的作 用[J].地质学报,2013,87(9):1324-1334.
- LI Yanhe, XIE Guiqing, DUAN Chao, et al. Effect of sulfate evaporate salt layer over the formation of skarn-type iron ores[J]. Acta geologica Sinica, 2013, 87(9): 1324–1334.
- 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,2010,26(5):1355-1368.
- LI Yanhe, DUAN Chao, HAN Dan, et al. Effect of sulfate evaporate salt layer for formation of porphyrite iron ores in the middlelower yangtze river area[J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 26(5): 1355–1368.
- 李延河,段超,韩丹,等.矿浆型铁矿的氧同位素判别标志:以宁 芜玢岩铁矿为例[J].岩石学报,2017,33(11):3411-3421.
- LI Yanhe, DUAN Chao, HAN Dan, et al. Oxygen isotopic discriminant marker of magmatic iron deposits: Ningwu porphyrite iron ore as an example[J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(11): 3411–3421.
- 李雷,秦永军,张凯. 砂卡岩型铁矿的成矿地质特征及成因综述 [J]. 中国金属通报, 2018(11): 252-253.
- LI Lei, QIN Yongjun, ZHAG Kai. Skarn type iron ore ore-forming geological characteristics and genesis of review [J]. China Metal Bulletin, 2018(11): 252–253.
- 马健飞, 胡永亮, 李仁杰. 砂卡岩型铁矿的成矿地质特征及成因 综述[J]. 西部资源, 2016(4): 21-23.
- MA Jianfei, HU Yongliang, LI Renjie. Skarn type iron ore ore-forming geological characteristics and genesis of review[J]. Western Resources, 2016(4): 21–23.
- 毛景文,周涛发,谢桂青,等.长江中下游地区成矿作用研究新进展和存在问题的思考[J].矿床地质,2020,39(4):547-558.
- MAO Jingwen, ZHOU Taofa, XIE Guiqing, et al. Metallogeny in middle-lower yangtze river ore belt: advances and problems remained[J]. Mineral Deposits, 2020, 39(4): 547–558.
- 沈保丰,陆松年,于恩泽,等.某区磁铁矿床中钠质交代作用的 特征及其找矿意义[J].地质科学,1977,12(3):263-274.
- SHEN Baofeng, LU Songnian, YU Enze, et al. The characteristics of

sodium metasomatism in magnetite deposits of a certain region and its prospecting significance[J]. Chinese Journal of Geology(Scientia Geologica Sinica), 1977, 12(3): 263–274.

- 孙天琦. 邯邢地区白涧砂卡岩型铁矿成因矿物学研究 [D]. 石家 庄: 河北地质大学, 2018.
- SUN Tianqi. Genetic mineralogy study on Baijian skarn iron deposit in Hanxing area[D]. Shijiazhuang: Hebei Geology University, 2018.
- 文广. 邯邢地区砂卡岩富铁矿床形成机理及关键控制因素 [D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- WEN Guang. The mechanisms and key factors in forming high-grade iron skarn deposits in Handan-Xingtai district, North China Craton[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017.
- 魏宏飞. 邯郸西石门砂卡岩型铁矿地质特征及矿床成因 [D]. 石 家庄: 石家庄经济学院, 2011.
- WEI Hongfei. Geological characteristics and genesis of Xishimen skarn iron deposit in Handan[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang University of Economics, 2011.
- 王艳娟.河北邯郸符山铁矿矿床学特征及其对华北克拉通演化的记录 [D].北京:中国地质大学(北京),2012.
- WANG Yanjuan. The characteristics of Fushan iron deposit, Handan, Hebei Provience, China, and its implication to the North China craton evolution[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012.
- 王艳娟,胡援越,申俊峰,等.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[J].现代地质,2011, 25(5):846-852.
- WANG Yanjuan, HU Yuanyue, SHEN Junfeng, et al. Sulfur and lead isotope composition and tracing for sources of ore-forming materials in Beiming river iron deposits, Southern Taihang Mountains[J]. Geoscience, 2011, 25(5): 846–852.
- 息朝庄, 杜高峰, 戴塔根, 等. 冀南符山铁矿床成因研究: 来自流体包裹体和 H、O、S 同位素证据[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2022, 41(4): 837-848.
- XI Chaozhuang, DU Gaofeng, DAI Tagen, et al. Genesis of the Fushan iron deposit in the southern Hebei: Evidences from studies of fluid inclusions and H, O, S isotopes[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2022, 41(4): 837–848.
- 徐文炘,陈民扬.武安、涉县地区接触交代型铁矿硫同位素研 究[J].矿产与地质,1987(01):83-91.
- XU Wenxin, CHEN Minyang. Study on sulfur isotope of contact metasomatic iron ore in Wu'an and Shexian areas[J]. Mineral Resources and Geology, 1987(01): 83–91.
- 赵一鸣.中国主要富铁矿床类型及地质特征[J].矿床地质, 2013,32(4):686-705.
- ZHAO Yiming. Main genetic types and geological characteristics of iron rich ore deposits in China[J]. Mineral Deposits, 2013, 32(4): 686–705.

- 章百明,马国玺,毕伏科,等.河北主要成矿区带与岩浆作用有 关的矿床成矿系列及成矿模式[J].华北地质矿产杂志, 1996,(3):19-21+27-28.
- ZHANG Baiming, MA Guoxi, BI Fuke, et al. Magmatism associated metallogenic series and metallogenic model of the main metallogenic zones in Hebei[J]. North China Journal of Geology and Mineral Resources, 1996, (3): 19–21+27–28.
- 张海东,刘建朝,刘淑文,等.太行山南段平顺地区砂卡岩铁矿 地质特征及成矿模式探讨[J].矿物岩石,2009,29(3): 53-59.
- ZHANG Haidong, LIU Jianchao, LIU Shuwen, et al. Geological characteristics and metallogenic model of skarn iron deposits in Pingshun area, sourthern Taihang mountains[J]. Mineralogy and Petrology, 2009, 29(3): 53–59.
- 郑建民,毛景文,陈懋弘,等.冀南邯郸—邢台地区砂卡岩铁矿 的地质特征及成矿模式[J].地质通报,2007,26(2):150-154.
- ZHENG Jianmin, MAO Jingwen, CHEN Maohong, et al. Geological characteristics and metallogenic model of skarn iron deposits in the Handan-Xingtai area, southern Hebei, China[J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(2): 150–154.
- 周涛发,范裕,袁峰,等.安徽庐枞盆地泥河铁矿床与膏盐层的 成因联系及矿床成矿模式[J].地质学报,2014,88(04): 562-573.
- ZHOU Taofa, FAN Jan, YUAN Feng, et al. The genetic relationship between the Nihe iron deposit and the gypsum salt layer and the metallogenic model of the deposit in the Luzong Basin, Anhui Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(04): 562–573.
- 朱乔乔,谢桂青,王建,等.含膏盐地层与砂卡岩型铁矿的关系: 以湖北金山店铁矿为例[J].地质学报,2013,87(9): 1419-1429.
- ZHU Qiaoqiao, XIE Guiqing, WANG Jian, et al. The relationship between the evaporate and skarn-type iron deposit: a case study of the Jinshandian iron skarn deposit in Hubei[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(9): 1419–1429.
- 朱乔乔,李伟,张志远,等.多元稳定同位素组合示踪含膏盐地 层参与湖北金山店砂卡岩型铁矿成矿作用[J].地质学报, 2016,90(2):361-375.
- ZHU Qiaoqiao, LI Wei, ZHANG Zhiyuan, et al. Tracing incursion of the evaporites into Jinshandian skarn Fe deposit, Hubei Province, by combination of multiple stable isotopes[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(2): 361–375.
- 朱乔乔. 湖北金山店砂卡岩型铁矿成矿作用 [D]. 北京: 中国地 质科学院, 2016.
- ZHU Qiaoqiao. Mineralization of skarn type iron ore in Jinshandian, Hubei Province[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2016.
- 赵瑞. 冀鲁皖若干内生矿床的硫同位素研究[J]. 岩石学报,

1986, 2(1): 26-32.

- ZHAO Rui. Sulfur isotopes study of some endogenic ore deposits in Hebei. Shandong and Anhui provinces[J]. Acta Petrologica Sinica, 1986, 2(1): 26–32.
- 赵书梅,王金河,孔令海.钠长石化与接触交代(砂卡岩)型铁矿 成矿关系的探讨——邯邢式铁矿为例[J].矿产与地质, 2011,25(6):491-494.
- ZHAO Shumei, WANG Jinhe, KONG Linghai. Albitization and mineralization mechanism of contact metasomatic iron ore (skarns)-Taking Han-Xing type iron ore as an example[J]. Mineral Resources and Geology, 2011, 25(6): 491–494.
- Barton M D, Johnson D A. Evaporitic-source model for ingeous-related fe oxide-(REE-CU-AU-U) mineralization[J]. Geology, 1996, 24(3).
- Chen H Y. External sulphur in IOCG mineralization: Implications on definition and classification of the IOCG clan[J]. Ore Geology Reviews, 2013, 51: 74–78.
- Cao Y T, LIU Chenglin, CHEN Yongzhi, et al. Characteristics of copper mineralization in the Kuqa Foreland basin, and origin, enrichment and distribution of copper[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(12): 1791–1804.
- Deng X, Li J, Wen G. U-Pb Geochronology of hydrothermal zircons from the early cretaceous Iron Skarn deposits in the Handan-Xingtai district, North China Craton[J]. Econmoic Geology. 2015, 110(8): 2159-2180.
- Einaudi M T, Hedenquist J W, Inan E E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: Transitions from porphyry to epithermal environments[J]. Society of Economic Geologists, 2003.
- Eugster H P, Chou I. A model for the deposition of cornwall-type magnetite deposits [J]. Economic Geology, 1979, 74(4): 763–774.
- Hryciuk M, Bedard J H, Minarik W. Evaporite assimilation window triggers sulfide immiscibility. Goldschmidt 2012 Conference Abstracts, 1864.
- Liang H, Sun W, Su W. Porphyry copper-gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration [J]. Economic Geology, 2009, 104(4): 587– 596.
- Li W, Audetat A, Zhang J. The role of evaporites in the formation of magnetite-apatite deposits along the Middle and Lower Yangtze River, China: Evidence from LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 67: 264–278.
- Lehmann J, Arndt N, Windley B, et al. Field Relationships and Geo-

chemical Constraints on the Emplacement of the Jinchuan Intrusion and its Ni-Cu-PGE Sulfide Deposit, Gansu, China[J]. Economic Geology, 2007, 102(1): 75–94.

- Li Wei, Xie Guiqing, Mao Jingwen, et al. Mineralogy fluid inclusion and stable isotope studies of the Chengchao deposit Hubei province eastern China: Implications for the formation of highgrade Fe skarn deposits[J]. Economic Geology, 2019, 114: 325–352.
- Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. World skarn deposits[J]. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 2005: 299–336.
- Nabelek P I, Bedard J H, Hryciuk M, et al. Short-duration contact metamorphism of calcareous sedimentary rocks by Neoproterozoic Franklin gabbro sills and dykes on Victoria Island, Canada [J]. Metamorphic Geology, 2013, 31(2): 205–220.
- Ohomoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon[J]. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 1979, 10: 509–576.
- Pokrovski, Gleb S, Dubrovinsky. The S₃ Ton Is Stable in Geological Fluids at Elevated Temperatures and Pressures[J]. Science, 2011.
- Xie G Q, Mao J W, Zhu Q Q, et al. Geochemical constraints on Cu–Fe and Fe skarn deposits in the Edong district, Middle– Lower Yangtze River metallogenic belt, China[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 64: 425–444.
- Webster J. The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids[J]. Chemical Geology, 2004, 210(1-4); 33-48.
- Wen G, Bi S J, Li J W. Role of evaporitic sulfates in iron skarn mineralization: a fluid inclusion and sulfur isotope study from the Xishimen deposit, Handan-Xingtai district, North China Craton [J]. Mineralium Deposita, 2017, 52(4): 1–20.
- Yi Sun, Long Xiao, Dan Zhu, et al. Geochemical geochronological and Sr–Nd–Hf isotopic constraints on the petrogenesis of the Qicun intrusive complex from the Handan–Xingtai district: Implications for the mechanism of lithospheric thinning of the North China Craton[J]. Ore Geology Reviews, 2014, 57: 363– 374.
- Zhou T F, Fan Yu, Yuan Feng, et al. The metallogenic model of Nihe iron deposit in Lu-Zong basin and genetic relationship between Gypsum-Salt layer and deposit[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(4): 562–573.
- Zhao B M, Liu Yongbin, Lin Xiaoxing, et al. Geological and geophysical characteristics and prospecting direction of iron orein Xingtai-Handan[J]. Progress in Geophysics, 2014, 29(6): 2838–2842.