

交代岩与其有关铁矿形成的铁质 来源的模拟实验

梁祥济 李德兴 张仲明

程莱仙

(中国地质科学院地质研究所)

(中国地质科学院矿床地质研究所)

内容提要: 本文采用我国各地不同交代类型的铁矿床的直接围岩——橄辉岩、辉绿岩、黑云母辉石闪长岩、石英闪长岩、凝灰质粉砂岩、晶屑玻屑凝灰岩、绢云母石英片岩、黑云母石英片岩和辉石角闪斜长麻粒岩作为实验原料,用化学试剂模拟配制了含 H_2O 、 F 、 Cl 和 CO_2 等挥发分的岩浆和岩浆期热液、火山气成热液、地下卤水和变质混合岩化热液作为反应溶液,它们在高温高压下的冷封自紧式带有黄金衬套的高压釜内相互进行作用。实验结果表明,在 $350-650^{\circ}C$ 的温度和 $(500-700) \times 10^6$ Pa 的压力下,不同成分的反应溶液从不同岩石中萃取出 T_{Fe} 的量为 $5.60-3881.59mg/l$,构成了含铁矿液。在高温高压下铁主要呈 Fe^{2+} 形式存在,析出铁的量大都随着温度升高而增加,随着 pH 值增加而减少。由此可见,上升的成矿溶液不断地从含铁围岩中萃取铁是交代岩及其铁矿形成的主要铁质来源之一。

主题词: 交代岩 高温高压模拟实验 铁质来源

交代岩与其有关铁矿形成的铁质来源说法很多,归纳起来有三种看法:①气化热液从深部带上来;②从围岩中交代出来;③含矿地层中铁质集中之故。我们细致地观察了十多个矿区的野外地质现象,认为这三种情况都存在,不过不同矿区有所侧重,有时从围岩中析出来的铁在交代岩与其有关铁矿形成中起了主导作用。关于铁来源于深部,不少地质工作者从硫、氧同位素的角度来研究。至于铁来自围岩,前人做了不少的野外地质工作和一些实验研究^[1,2,3,4,8,11,12,13,14],取得了一些令人信服的实验数据。但是这些实验常常是立足于某一种岩石,而且资料是彼此孤立的。我们试图用交代岩与其有关铁矿的直接围岩如岩浆岩、火山岩、变质岩和混合岩作为试样,模拟各种不同成分的流体作为介质在高温高压下进行实验,来探讨交代岩与其有关铁矿形成中铁质的来源。

一、实验的地质基础

我们在野外常常看到交代岩与其有关铁矿的直接围岩遭受钠化和钾化作用而蚀变退色,而且越接近接触带,蚀变越强烈,岩石退色也就越厉害;也发现岩性为岩浆岩、沉积岩或变质岩的围岩遭受变质作用、混合岩化作用后,岩石有失重的现象(表1、2、3、4)。由表说明失重现象是由岩石的失铁而引起的。从表中也反映出如下特点:

(1) 攀枝花基性层状侵入体的内接触带从辉长岩到角闪苏长辉长岩紧挨交代岩, T_{Fe} 由 12.25% 逐渐降低到 10.02%, 失铁 2.23%; 马坑辉绿岩的内接触带从次闪石化辉绿岩到矽卡岩化辉绿岩, T_{Fe} 由 9.46% 逐渐降低到 3.37%, 失 T_{Fe} 6.09%; 大冶闪长岩由黑云母辉石闪长岩变为强烈钾化闪长岩, 失 T_{Fe} 3.53%, 而 K_2O 增加了 7.40%, 由石英闪长岩变为强烈钠化闪长岩, 失 T_{Fe} 1.37%, Na_2O 增加了 2.68%。

(2) 黄岗由辉石角闪安山岩变为强烈蚀变安山岩, 失 T_{Fe} 3.10%, Na_2O 增加 3.54%; 雅满苏由角斑岩变为强烈钠化角斑岩, 失 T_{Fe} 3.83%, Na_2O 增加 6.30%; 磁海由辉绿岩变为强烈蚀变辉绿岩, T_{Fe} 减少了

表 1 四川红格—攀枝花、福建马坑和湖北大冶矿区蚀变岩石主要化学成分的变化

Table 1. Variation in chemical composition of altered rocks from Hongge—Panzhihua ore district in Sichuan, Makeng ore district in Fujian and Daye ore district in Hubei

矿区名称	样品位置	岩 石 名 称	主 要 化 学 成 分 (%)								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	T _{Fe}
① 四川红格—攀枝花	内接触带↓交代岩	辉 长 岩	42.65	13.52	1.09	9.39	7.73	12.34	0.17	1.85	12.25
		辉 长 玢 岩	41.19	15.57	7.28	9.01	5.69	11.93	0.43	2.30	12.09
		角闪橄榄辉长岩	41.34	9.42	5.49	10.29	14.73	12.09	0.10	1.04	11.83
		角闪苏长辉长岩	45.42	12.44	4.42	8.92	9.65	12.73	0.27	1.84	10.02
② 福建马坑	内接触带↓交代岩	次闪石化辉绿岩	48.98	13.49	4.02	8.56	7.49	9.05	0.90	2.79	9.46
		绢云母化次闪石化辉绿岩	46.57	11.78	7.01	1.74	8.86	16.75	2.02	0.61	6.25
		透辉石化辉绿岩	45.81	12.07	4.10	3.06	6.91	20.69	0.96	1.60	5.25
		砂卡岩化辉绿岩	45.24	12.68	3.99	0.75	6.98	23.29	0.57	0.99	3.37
③ 湖北大冶	尖 山	黑云母辉石闪长岩	52.52	14.75	4.01	3.95	3.99	10.61	1.88	4.76	5.88
		轻度钾化闪长岩	56.23	17.01	3.00	3.41	2.22	5.09	3.30	5.28	4.75
		强烈钾化闪长岩	59.14	16.46	2.01	1.21	0.91	4.82	9.38	3.22	2.35
	狮子山	石英闪长岩	60.87	16.29	2.71	2.40	2.20	4.42	3.15	5.43	3.76
		轻度钠化闪长岩	61.86	16.38	1.88	2.42	1.98	4.16	2.24	6.64	3.20
		强烈钠化闪长岩	62.73	16.76	0.62	1.60	1.73	5.02	1.04	8.11	2.39

①根据刘杖等(1982)资料整理; ②根据福建冶金三队(1976)资料整理; ③根据地质部矿床地质研究所富铁矿组(1965)资料和梁祥济(1983)资料整理

2.32%, Na₂O却增加了2.05%。

(3) 石碌泥岩、泥页岩和泥质岩变质为绢云母石英片岩过程中, T_{Fe}降低了3.67—1.64%, 而绢云母石英片岩本身从远到紧挨透辉石透闪石岩和铁矿体, 失T_{Fe}2.47%, 而K₂O却增加了4.94%。

(4) 西麻山暗色麻粒岩在混合岩化作用中失T_{Fe}6.10%, 而K₂O+Na₂O却增加了7%以上, 桐柏山的斜长角闪岩变为蚀变斜长角闪岩时, 失T_{Fe}7.39%, 斜长角闪片岩经混合岩化的作用后失T_{Fe}8.89%, 而两者的K₂O+Na₂O分别增加了1.73%和2.40%。

由此可见, 交代岩与其有关铁矿的围岩在钠化和钾化过程中, 在岩浆或岩浆期后和火山气化热液作用过程中, 在地下热卤水循环过程中, 在变质作用和混合岩化作用过程中, 失铁是可观的。我们试图以这些客观存在的地质现象为基础, 用上述一些天然岩石作为实验样品, 模拟不同成分的气化热液, 在高温高压下作用于岩石样品来证明围岩在交代岩与其有关的铁矿形成中将会提供相当量的铁, 而这些铁必然会成为它们的主要成分。

表2 内蒙黄岗、新疆雅满苏和磁海矿区火山岩与次火山岩钠化蚀变过程中岩石主要化学成分的变化

Table 2. Variation in major chemical composition of volcanic-subvolcanic rocks in the process of Na-alteration (samples from Huanggang ore district in Inner Mongolia, Yamansu and Cihai ore districts in Xinjiang)

矿区名称	岩石名称	主要化学成分 (%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TFe
① 内蒙黄岗	辉石角闪安山岩	62.66	14.28	0.32	5.65	5.96	4.99	1.03	2.41	4.62
	轻度蚀变安山岩	51.61	16.94	0.45	5.29	11.75	5.70	0.55	2.97	4.42
	强烈蚀变安山岩	58.53	15.28	0	1.95	5.21	9.25	1.36	5.95	1.52
② 新疆雅满苏	钾角斑岩	57.55	15.29	2.28	4.18	3.78	5.45	6.82	1.92	4.84
	轻度钠化钾角斑岩	58.25	15.82	3.54	2.48	1.43	4.56	6.06	4.06	4.40
	强烈钠化钾角斑岩	66.87	14.96	0.52	1.09	0.40	3.42	0.80	8.22	1.21
③ 新疆磁海	辉绿岩	49.35	15.60	1.68	6.74	6.83	11.10	1.22	3.14	6.41
	钠长石化辉绿岩	53.72	14.00	1.20	4.08	5.56	11.31	1.40	4.27	4.01
	强烈蚀变辉绿岩	54.45	14.57	1.23	3.89	3.59	12.39	0.64	5.19	3.88

① 根据陶铁铺和韩丹等(1980)资料整理; ② 根据刘德权(1979)和地质部西北地质研究所(1979)资料整理; ③ 根据李增明等(1983)资料整理

表3 广东石碌矿区在变质和交代过程中岩石主要化学成分的变化

Table 3 Variation in major chemical composition of rocks in the process of metamorphism and metasomatism (samples from Shilu ore district, Guangdong)

岩石名称	采样地点	主要化学成分 (%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TFe
泥岩①		58.10	15.40	4.02	2.45	2.44	3.11	3.24	1.30	6.72
泥页岩②	透辉石透闪石岩中的残留体	69.35	9.43	1.77	5.55	1.81	2.62	3.74	0.13	7.93
泥质岩③	透辉石透闪石岩中的残留体	58.77	15.53	1.30	4.14	4.59	3.86	9.32	0.27	5.90
绢云母石英片岩	矿区中的新鲜岩石	72.88	11.47	2.25	1.81	3.30	0.10	3.83	0.07	4.26
绢云母石英片岩④	离透辉石透闪石岩2m	62.20	21.08	1.09	1.54	2.00	0.086	7.34	0.14	2.80
绢云母石英片岩⑤	紧挨透辉石透闪石岩	45.58	35.83	1.45	0.31	1.95	1.02	8.77	0.22	1.79

① 根据中国科学院华南富铁矿科研队(1976—1978)资料; ② 根据石碌矿山资料; ③④⑤ 根据中国科学院贵阳地球化学研究所(1976)资料

表4 黑龙江西麻山—天宝山和河南桐柏山矿区在混合岩化和交代过程中岩石主要化学成分的变化
Table 4. Variation in major chemical composition of rocks in the process of migmatization and metasomatism (samples from Ximashan-Tianbaoshan ore district in Heilongjiang, Tongbaoshan ore district in Henan)

矿区名称	岩石名称	主要化学成分 (%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TFe
黑龙江西麻山—天宝山①	暗色麻粒岩	49.20	7.29	2.12	5.03	10.26	23.30	0.18	0.35	7.70
	混合岩	71.90	14.07	0.07	1.38	0.55	1.38	6.88	1.85	1.60
河南桐柏山②	斜长角闪片岩 (18)	49.48	15.52	3.60	7.37	5.53	9.82	0.80	3.61	11.79
	片麻状混合岩 (5)	74.94	12.63	2.21	0.62	0.46	0.91	1.03	5.78	2.90
	斜长角闪岩 (7)	48.79	15.20	3.44	8.59	5.14	9.38	0.72	3.59	12.97
	蚀变斜长角闪岩 (1)	58.68	14.14	3.16	2.18	2.84	9.89	1.82	4.22	5.58

① 根据盛中方、王兴华(1979)和梁祥济(1981)的资料; ② 河南省地质局地质科学研究所(1980)和河南省地质局第八地质队(1979)资料; 括号中的数字为样品数

二、实验技术和方法

(一)实验样品 实验样品来自天然的未遭受蚀变(或轻度蚀变)的四川红格橄榄岩、福建马坑辉绿岩、湖北大冶黑云母辉石闪长岩和石英闪长岩、内蒙黄岗安山岩、凝灰质粉砂岩、新疆雅满苏玻屑晶屑凝灰岩、新疆磁海辉绿岩、广东石碌绢云母石英片岩、黑龙江孟家岗黑云母石英片岩和黑龙江天宝山透辉角闪斜长麻粒岩。它们均系矿区交代岩与其有关铁矿的直接围岩。其岩石化学成分列于表5。

(二)反应介质

(1) 根据红格、马坑和大冶矿区岩石和矿物中F和Cl等含量: 红格 $F = 0.123\%$ (32) ①和 $Cl = 0.035\%$ (2), 马坑 $F = 0.04-48.72\%$ (56), $Cl = 0.01-1.12\%$ (56), 而大冶矿区F、Cl、H₂O和CO₂等总量为110.0万吨 ($F = 2.2$ 万吨、 $Cl = 0.3$ 万吨、 $CO_2 = 84.1$ 万吨、 $H_2O = 23.4$ 万吨), 相当于铁矿总储量0.89%②。同时结合这些矿区钾化和钠化的特点, 我们用化学试剂配制水溶液模拟作为岩浆或岩浆期后气化热液, 用HF和HCl调节介质溶液的pH值:

红格 0.5MKCl + 0.5MNaF水溶液, pH = 6.0;

马坑 0.5MNaF + 0.5KCl + 几滴 (HCl + HF) 水溶液, pH = 5.5;

大冶 0.7MKF + 0.3MNaCl + 几滴 (HCl + HF) 水溶液, pH = 5.0 (作用于黑云母辉石闪长岩);

0.7MNaCl + 0.3MKF + 几滴 (HCl + HF) 水溶液, pH = 4.0 (作用于石英闪长岩)。

(2) 黄岗、雅满苏和磁海系海相火山岩地区, 主要根据火山气体和液体组分及其pH值。火山气体中H₂O = 43.2—97.7, Cl = 0.1—0.4, F = 0.0—3.3, 其次为H₂、S、P等 (G.A. Macdonald, 九个火山气体组分, 容积百分比分析)⁽¹⁰⁾; 70%以上的火山液体组分中NaCl占7.2%, KCl占6% (苏联西伯利亚比留萨河火山湖水样分析)⁽¹⁵⁾; 日本火山沸水的酸度pH值为1.77—2.92, 美国硫酸型的火山温泉pH = 0.5—3.0⁽⁶⁾。结合①黄岗、雅满苏和磁海火山岩和次火山岩强烈蚀变, 岩石中Na₂O组分增加了2.05—6.30% (见表2); ②磁海12个水文钻孔和浅井10多年来的观察, 57个水质化学分析和雅满苏矿区以北的水质化学分析表明400m以内的水质属于Cl-Na型, pH = 5.5—8.0, 400—830m深的水质属于Cl-Ca-Na型, pH = 3.3—6.0, 两者之中还含有相当量的SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻和F等。用化学试剂模拟配制了火山气化热液:

① 括号内的数字为分析样品的数量

② 大冶矿区F、Cl、CO₂和H₂O的含量引用武汉地质学院和大冶铁矿科研组1982年的计算资料

表5 实验样品的化学成分
Table 5. Chemical composition of experimental samples

岩石名称	采样地点	化 学 成 分 (%)																			分析者			
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CuO	ZnO	CO ₂	SO ₃	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	F	Cl	P ₂ O ₅		总量		
橄 榄 岩	四川红格	37.44	6.74	3.58	7.08	12.92	0.17	13.36	15.34	0.06	0.41	0.63	0.30	0.09	0.17	0.60	0.32	0.25	0.03			99.49	杨桂芳 (1982)	
辉 绿 岩	福建马坑	47.36	1.60	14.05	0.75	9.45	0.22	11.80	8.18	0.80	1.58	2.11		0.45		1.12	0.12	0.22	0.06	0.10		99.97	谢秀珍 (1977)	
黑云母辉 石闪长岩	湖北大冶	52.52	0.80	14.75	4.01	3.95	0.11	10.61	3.99	1.88	4.76	烧失 0.66				0.11	0.19	0.43	0.09	0.14	0.026	0.89	99.92	毕士英 (1984)
石 英 闪 长 岩	湖北大冶	63.58	0.65	15.83	1.06	2.80	0.06	4.18	1.66	3.02	5.20	烧失 0.45				0.20	0.09	0.09	0.13	0.10	0.035	0.30	99.44	杨桂芳 (1982)
安 山 岩	内蒙黄岗	52.48	1.73	16.59	0.62	5.67	0.13	8.86	5.13	0.82	4.49	1.41	0.14	0.17	0.60	0.06	0.74	0.055				99.70	杨桂芳 (1982)	
凝 灰 质 粉砂岩	内蒙黄岗	64.00	0.77	15.67	0.22	3.26	0.014	3.33	1.82	4.21	3.16	0.95	0.11	0.09	1.92	0.28	0.18	0.28	0.05			100.31	杨桂芳 (1982)	
晶屑玻屑 凝灰岩	新疆雅满苏	51.02	0.73	16.48	0.99	9.06	0.18	2.20	4.79	4.40	4.31	1.87	0.86		0.52	2.42	0.10	0.30	0.04			100.27	杨桂芳 (1982)	
辉 绿 岩	新疆磁海	49.16	2.38	14.08	0.33	6.46	0.12	9.77	4.08	0.94	4.49	3.03	1.36	1.60	0.05	1.32	0.24	0.11	0.06			99.60	杨桂芳 (1982)	
绢云母石 英片岩	广东石碌	72.88	0.49	11.47	2.35	1.81	0.014	0.10	3.30	3.83	0.07	0.28	0.15	0.09	0.05	2.24	0.10	0.50	0.03			99.75	杨桂芳 (1982)	
黑云母石 英片岩	黑龙江孟家岗	64.40	0.84	14.21	0.20	5.58	0.14	0.90	3.16	4.76	1.90	0.86	0.39	0.09	0.52	0.98	0.18	0.28	0.03			99.42	杨桂芳 (1982)	
透辉角闪斜 长麻粒岩	黑龙江天宝山	41.54	0.82	14.23	5.93	12.12	0.23	12.59	7.70	1.06	0.96	0.25	0.15	0.05	1.06	0.20	0.67	0.05				99.61	杨桂芳 (1982)	

黄岗 $0.9\text{MNaF} + 0.1\text{MKCl} + \text{几滴}(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)$ 水溶液, $\text{pH} = 3.0$;

雅满苏和磁海 $0.2\text{MCaC} + 0.3\text{MCaCl}_2 + 0.3\text{MNa}_2\text{CO}_3 + 0.2\text{MNaCl} + \text{几滴}(\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4)$ 水溶液, $\text{pH} = 2.5$ 。

(3) 根据石碌和孟家岗围岩变质作用(岩石中 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 含量增加了1.7—4.66%)和交代岩与其有关铁矿的特点,模拟配制地下卤水变质热液:

石碌 $0.8\text{MKCl} + 0.2\text{MNaHCO}_3 + \text{几滴HCl}$ 水溶液, $\text{pH} = 5.5$;

孟家岗 $0.6\text{MKF} + 0.4\text{MNaCl} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, $\text{pH} = 3.5$ 。

(4) 根据西麻山、天宝山和桐柏山围岩蚀变、变质加深、混合岩化的现象(见表4)和交代岩及其铁矿的特点,模拟配制了 $0.4\text{MNaCl} + 0.4\text{MNaF} + 0.2\text{MKF} + \text{几滴}(\text{HCl} + \text{HF})$ 水溶液模拟作为变质和混和岩化的热液,其 $\text{pH} = 4.5$ 。

(三)实验温度和压力 根据沈发奎(1982)和刘杖(1983)对四川红格矿区,李荫清⁽⁷⁾(1982)和梁祥济⁽⁸⁾(1982)对福建马坑矿区,张文准和陈紫英(1982)对湖北大冶矿区,姜顺信(1977)和中国地质科学院矿床所(1980)对内蒙黄岗矿区,李增明和董瑄等(1983)对新疆磁海矿区,冷盛强和李佩兰(1979)对广东石碌矿区和河南省地质局地质科学研究所(1980)对河南桐柏山矿区的矿物包裹体测温、测压(或计算压力)和实验资料,我们将红格、马坑和大冶的实验压力分别选为 $7 \times 10^7 \text{Pa}$, $6 \times 10^7 \text{Pa}$ 和 $5 \times 10^7 \text{Pa}$,实验温度均为450—650℃(每点间隔为50℃,下同);将黄岗、雅满苏和磁海的实验压力分别选为 $5 \times 10^7 \text{Pa}$, $6 \times 10^7 \text{Pa}$,实验温度为450—650℃和350—450℃;将石碌和孟家岗的实验压力分别选为 $6 \times 10^7 \text{Pa}$, $5 \times 10^7 \text{Pa}$,实验温度均为350—550℃;将天宝山的实验压力选为 $6 \times 10^7 \text{Pa}$,温度为350—550℃。

(四)实验设备 实验在密封自紧式带黄金或银衬套的高压釜中进行。实验样品放在带孔的金(或银)篮内,而金篮上端用金(或银)丝悬挂在高压釜反应腔的顶部,篮子本身位于介质溶液的上部或浸入介质溶液中。高压釜的反应腔正好位于SRT型的实验电炉的恒温区。实验温度则由一等标准单铂铑LB-3热电偶测量,并由DWK-703型精密温度控制仪控制,误差 $\pm 1^\circ\text{C}$,压力据G.C.肯尼迪(Kennedy, 1950)⁽⁹⁾填充度计算。实验样品在十万分之一的精密天平中称重,固体样重为 $200 \pm 0.05 \text{mg}$ 。

(五)反应介质的分析和有关问题 高压釜淬火后,打开盖子立即取出溶液马上进行 FeO 和 Fe_2O_3 的定量分析。为了便于对比和作图,将 Fe_2O_3 和 FeO 换算成 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{总})$ 和 T_{Fe} ,以 mg/l 为统一度量。实验有效数据为小数点后两位。图上点连线如果呈线性变化,采用回归方程 $y = ax + b$ 计算,如果呈弧形变化均按内插法处理。反应介质 pH 用精密试纸测定。实验持续时间,红格、大冶矿区为168小时,其它均为120小时。

三、实验结果及其在地质上的意义

通过对上述矿区交代岩与其有关铁矿的直接围岩进行系统的实验,其结果表明从这些岩石中析出铁的量是可观的。而且岩石本身颜色、结构、构造和反应介质都起了明显的变化。

实验后的固体残样通常颜色变浅,像橄辉岩和透辉角闪斜长麻粒岩,由灰黑色变为灰色,石英闪长岩由灰色变为灰白色,安山岩却变为粉白色。其中矿物组分、结构和构造均受不同程度的破坏,以致于难以辨认。有的固体残样在高倍双目镜下可以看到许多小洞,如晶屑玻晶凝灰岩;有的在显微镜下见到它的蚀变产物,像马坑辉绿岩表面上见有透闪石、透辉石等。固体残样比重下降,硬度降低。通常失重0.1—20.50mg(原样 $200 \pm 0.05 \text{mg}$)。经岩石化学全分析和拣项分析,其中铁的含量明显地减少, SiO_2 有所降低, Na_2O 和 K_2O 却明显地增加。而且,它们的失重量与它们之中铁析出量呈正相关关系。

实验后的反应介质主要为液相,部分变成气相。打开淬火后的高压釜盖子时,有的釜塞在反应腔内的气体压力作用下弹上来,有的闻到强烈的臭鸡蛋之味。根据原始反应介质成分分析,推测气相中有 CO_2 、 H_2 、 HCl 、 H_2S 等气体存在。液相呈两种含铁溶液,即真溶液和乳浊液。前者无色—淡绿色色调、透明;后者呈乳白色,半透明至混浊。实验后的液相介质绝大部分趋向于中性($\text{pH} = 6.0—8.0$),部分也变成弱酸和弱碱(见表6、7、8)。已被实验证明的这种 pH 反应介质正是交代岩之一的矽卡岩的主要矿物(钙镁橄榄石、硅镁石、水镁石、透辉石、石榴石、硅灰石、符山石、方柱石和磁铁矿等)形成的有利条件。

表6 侵入岩在不同温度、压力和不同pH的介质溶液中铁的析出量

Table 6. Quantity of iron extracted from intrusive rocks in aqueous media with varied pH under different temperatures and pressures

采样地点	样品名称	实验压力 (10 ⁵ Pa)	实验前介质溶液 (pH值)	实验号	实验温度 (°C)	实验后介质溶液 (pH值)	从岩石中析出铁的含量 (mg/l)				
							FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 总	T _{Fe}
四川红格	橄辉岩	700	6.0	801	450	9.0	0	30.00	0	30.00	20.98
				802	500	8.0	0	36.00	0	36.00	25.18
				803	550	6.7	36.00	20.00	1.80	60.01	41.97
				813	600	6.0	85.48	15.00	5.70	109.99	66.45
				805	650	5.2	305.92	4.00	76.48	343.98	240.60
福建马坑	辉绿岩	500	5.5	830	450	7.0	8.99	2.00	4.49	12.00	8.39
				831	500	6.8	7.20	4.00	1.80	12.00	8.39
				832	550	6.5	47.69	3.00	15.90	56.00	39.17
				833	600	6.2	67.48	7.00	9.64	82.00	57.35
				834	650	5.5	509.88	16.67	30.59	526.55	408.07
湖北大冶	黑云母辉石闪长岩	600	5.0	814	450	8.6	6.00	1.33	4.51	8.00	5.60
				815	500	8.2	6.75	2.50	2.70	10.00	6.99
				816	550	7.8	28.79	2.00	14.39	34.00	23.78
				809*	600	7.2	54.57	7.43	7.34	68.00	47.55
				810	650	7.0	89.98	25.00	3.60	125.00	87.43
湖北大冶	石英闪长岩	600	4.0	811	450	6.7	9.00	2.50	3.60	12.50	8.74
				812	500	6.5	60.00	16.67	3.60	83.33	58.28
				813	550	4.8	926.79	20.00	46.34	1050.00	734.41
				818	600	4.0	1232.73	40.00	30.81	1410.00	986.21
				819	650	3.8	4723.95	275.00	17.18	5525.00	3864.41(?)

* 809栏中的实验数值系它与835号实验数据平均值

现将实验结果的FeO、Fe₂O₃、Fe₂O₃(总)和T_{Fe}分析数据分别列于表6—8。根据表6—8绘制了23个mg/l-t图。由于受文章篇幅的限制,这里仅选用了8个图来说明从岩石中萃取铁的量随着温度变化的特点、铁在高温高压下存在的状态和实验后的介质溶液pH值和温度的关系。

从图1—8和表6—8上可以看出:

(1)从岩石中萃取出的T_{Fe} 5.60—3881.89mg/l,而且绝大部分岩石所析出的铁随着温度升高而增加。但铁增加的量 and 变化程度却有所不同:侵入岩中铁的析出在600°C以上急增(图1、2);火山岩中铁的析出随着温度升高呈递增趋势(图3);而从变质岩中萃取铁的量却在500°C以上突然增多(图4)。

(2)从岩石中萃取出的铁在高温高压下的反应介质中主要呈Fe²⁺存在,Fe³⁺的含量少。而且随着温度升高(从350→650°C)Fe²⁺迅速增加,在500°C以上溶液中几乎都是Fe²⁺(图5、6)。Fe³⁺却不然,它的含量一般比Fe²⁺少得多,而且随着温度升高出现了三种现象:①呈线性减少或在550°C时消失(图5、表7);②呈线性或弧状略有增加(图6、表7、8);③变化很小(图7)。这说明铁在高温高压下在含有Na、K、Cl、F等离子的溶液中主要呈Fe²⁺离子,其次为Fe³⁺离子状态。推测它们呈FeCl₂、FeF₂和FeCl₃、FeF₃和络阴离子团[FeCl₄]²⁻、[FeF₄]²⁻或络离子钠盐和钾盐NaFeCl₃、KFeCl₃、NaFeF₃、KFeF₃等形式稳定迁移。这与H. B. 巴甫洛夫把橄榄粗玄岩和固体NaCl混合实验得出铁在有充分NaCl存在时,在高温下呈FeCl₂形式的结论相同^[13],也与A. Γ. 别杰赫琴(1953)、B. B. 谢尔宾纳(1956)的观点及王玉荣的实验结果相一致。

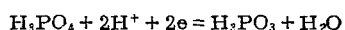
表7 火山岩、次火山岩在不同压力、温度和不同pH的介质溶液中铁的析出量

Table 7. Quantity of iron extracted from volcanic and subvolcanic rocks in aqueous media with varied pH under different temperatures and pressures

采样地点	样品名称	实验压力 (10 ⁵ Pa)	实验前介质溶液 (pH值)	实验号	实验温度 (℃)	实验介质溶液 (pH值)	从岩石中析出的铁含量(%)				
							FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 总	TFe
内蒙黄岗	安山岩	500	3.0	820	450	6.7	23.40	2.00	11.7	28.00	19.58
				812	500	7.0	26.99	4.00	6.75	34.00	23.78
				822	550	6.2	31.49	5.00	6.29	40.00	27.98
				823	600	6.5	42.74	5.00	8.55	52.50	36.72
				824	650	6.7	46.79	4.00	11.69	56.00	39.17
内蒙黄岗	凝灰质粉砂岩	500	3.0	825	450	6.5	10.80	5.00	2.16	17.00	11.89
				826	500	6.7	14.39	4.00	3.60	20.00	13.99
				827	550	6.2	18.00	4.00	4.50	24.00	16.78
				828	600	6.5	22.50	6.25	3.60	31.25	21.86
				829	650	6.7	30.85	8.57	3.60	42.85	29.98
新疆雅满苏	晶屑玻晶凝灰岩	600	2.5	844	350	5.6	21.60	4.00	5.40	28.00	19.58
				845	400	5.2	584.87	70.00	8.36	720.00	503.60
				841	450	4.5	1799.60	0.00		2000.00	1358.80
				842	500	4.5	3149.30	0.00		3500.00	2448.04
				843	550	4.0	4049.10	0.00		4500.00	3147.48
新疆磁海	辉绿岩	600	2.5	836	450	3.8	4948.90	50.00	98.98	5500.00	3881.89
				837	500	4.4	4678.96	50.00	93.58	5250.00	3672.06
				838	550	4.5	4499.00	50.00		5000.00	3497.20
				839	600	5.0	2249.50	0.00		2500.00	1748.60
				840	650	5.5	899.80	0.00		1000.00	699.44

(3) 岩石中铁的析出量与反应介质酸碱度密切相关(图8)。大体上说实验介质的pH值越小,它从岩石中萃取铁也就越多(见表6)。同样,作用于黄岗火山岩的反应介质的pH值较雅满苏和磁海大,则从安山岩和凝灰粉砂岩中萃取出铁的量就较后两者少(见表7)。有趣的是实验后的反应介质pH值和岩石中析出铁的量呈负相关关系。当从岩石中萃取铁的量随温度升高变大,也就是在图上的曲线迅速变陡时,则在pH-t图上对应于(1)、(2)、(3)、(4)、(7)、(9)的曲线负斜率就大;反之,从岩石中萃取铁的量随温度升高而变少,则在pH-t图上对应于(5)、(6)、(10)的曲线斜率变小;如果从岩石中萃取铁的量随温度升高而减少时,则在pH-t图上的曲线(8)反映为正斜率。

(4) 从岩石中萃取铁的实验出现了一个反常的现象,这就是模拟火山热液配制的0.2M CaO + 0.3M CaCl₂ + 0.3M NaHCO₃ + 0.2M NaCl + 几滴(HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄)介质水溶液作用于磁海辉绿岩时,它从该岩析出铁的量随着温度升高而减少(见表7)。有的重复几次实验也是如此。经检查,我们配制反应介质时可能多放了1—2滴H₃PO₄,这使一部分H₃PO₄在高温高压下的酸性水溶液中,消耗了部分H⁺变为次磷酸^[5]:



这样使反应介质酸度降低。次磷酸又是强还原剂,它又能将热硫酸(H₂SO₄)还原成二氧化硫(SO₂),致使介质水溶液的酸度再度降低。前面已述,岩石中铁析出量随介质溶液酸度增大而增加,而作用于磁海辉绿岩的介质溶液,随着温度不断升高,酸度不断降低,故使它从岩石中萃取铁的含量也随之减少。

表 8 变质岩和混岩岩在不同温度、压力和pH的介质溶液中铁的析出量

Table 8. Quantity of iron extracted from metamorphic rocks and migmatite in the aqueous media with varied pH under different temperatures and pressures

采 样 地 点	样 品 名 称	实 验 压 力 (10^5Pa)	实验前介 质溶液 (pH值)	实 验 号	实 验 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	实 验 后 介质溶液 (pH值)	从 岩 石 中 析 出 铁 的 量 (%)				
							FeO	Fe_2O_3	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 总	T_{Fe}
广 东 石 碌	绢云母石英片岩	600	5.5	846	350	7.0	4.50	15.00	0.30	20.00	14.00
				847	400	7.2	7.65	13.50	0.57	22.00	15.38
				848	450	6.7	13.50	3.00	4.50	18.00	12.59
				849	500	6.5	125.97	10.00	12.59	15.00	104.92
				850	550	6.5	1040.00	82.00	12.68	1120.00	784.77
黑 龙 江 孟 家 岗	黑云母石英片岩	500	3.5	851	350	7.5	7.20	10.00	0.72	18.00	12.59
				852	400	8.0	9.00	12.00	0.75	22.00	15.39
				853	450	7.8	7.20	20.00	0.36	28.00	19.58
				854	500	7.5	7.20	42.00	0.12	50.00	34.97
				855	550	7.5	10.80	64.00	0.17	76.00	53.16
黑 龙 江 天 宝 山	辉石角闪斜长麻粒岩	500	4.5	863	350	7.0	10.80	3.00	3.60	15.00	10.49
				857	400	6.5	10.80	3.00	3.60	15.00	10.49
				858	450	6.5	12.59	2.00	6.30	16.00	11.19
				859	500	7.0	20.70	5.00	4.15	28.00	19.58
				860	550	6.5	224.95	0.00		250.00	174.86

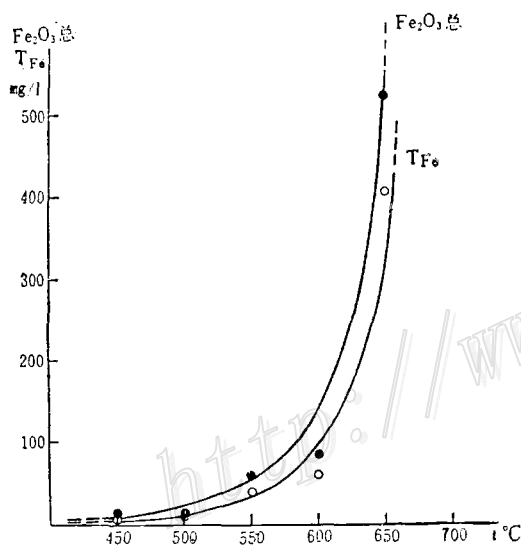
图 1 从辉绿岩中萃取出 Fe_2O_3 (总)、 T_{Fe} 的量随温度的变化图(福建马坑)

Fig. 1. Variation in quantity of Fe_2O_3 (total) and T_{Fe} extracted from diabase with varying temperature (Sample taken from Makeng, Fujian).

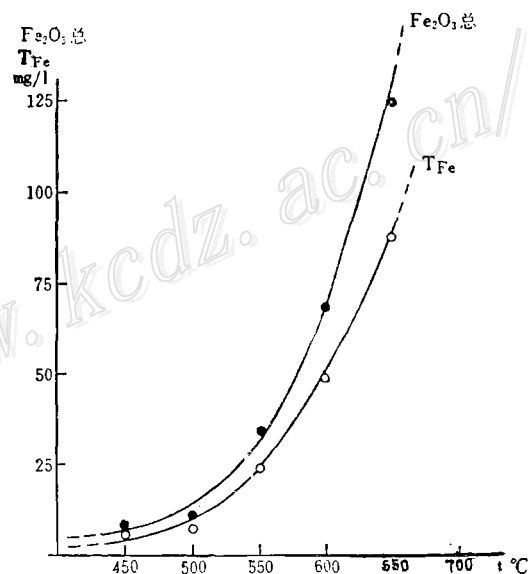
图 2 从黑云母辉石闪长岩中萃取出 Fe_2O_3 (总)、 T_{Fe} 的量随温度的变化图(湖北大冶)

Fig. 2. Variation in quantity of Fe_2O_3 (total) and T_{Fe} extracted from biotite-pyroxene diorite with varying temperature (sample taken from Daiye, Hubei).

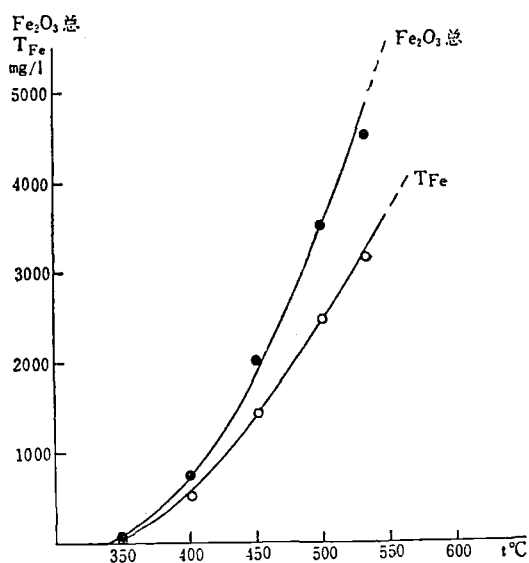


图 3 从晶屑玻屑凝灰岩中萃取出Fe₂O₃(总)、TFe的量随温度变化图(新疆雅满苏)

Fig. 3. Variation in quantity of Fe₂O₃(total) and TFe extracted from ignimbrite with varying temperature (sample taken from Yamansu, Xinjiang).

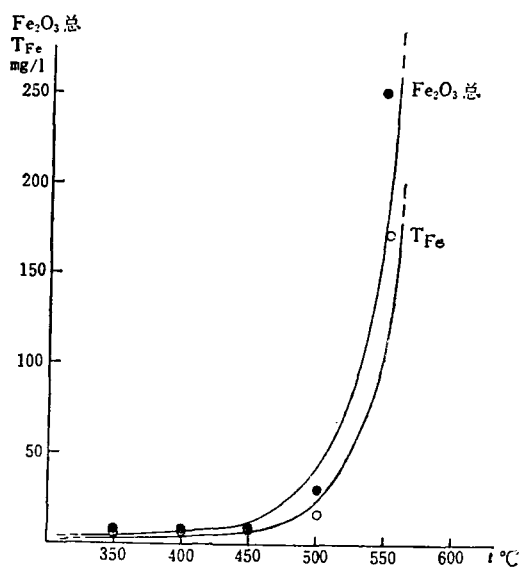


图 4 从透辉角闪斜长麻粒岩中萃取出Fe₂O₃(总)、TFe的量随温度变化图(黑龙江天宝山)

Fig. 4. Variation in quantity of Fe₂O₃(total) and TFe extracted from augite-amphibole-plagioclase granulite with varying temperature (sample taken from Tianbaoshan, Heilongjiang).

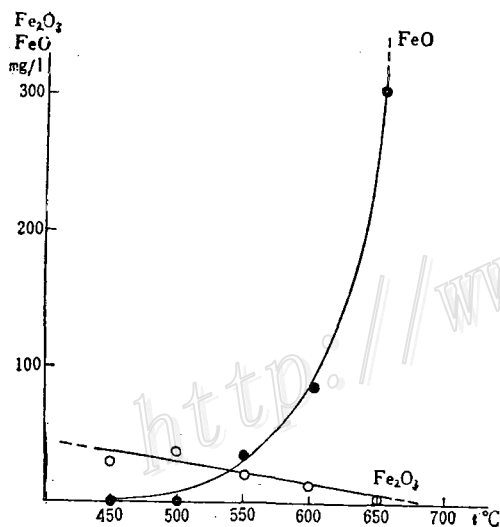


图 5 从橄辉岩中萃取FeO、Fe₂O₃量随温度变化图(四川红格)

Fig. 5. Variation in quantity of FeO and Fe₂O₃ extracted from olivine-pyroxenite with varying temperature (sample taken from Hongge, Sichuan).

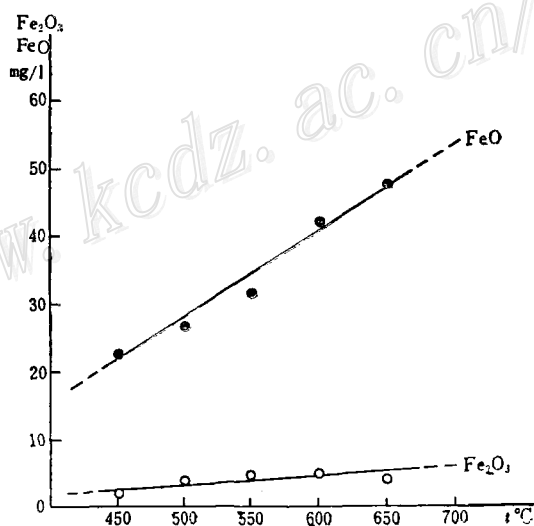


图 6 从安山岩中萃取FeO、Fe₂O₃的量随温度变化图(内蒙黄岗)

Fig. 6. Variation in quantity of FeO and Fe₂O₃ extracted from andesite with varying temperature (sample taken from Huanggang, Inner Mongolia).

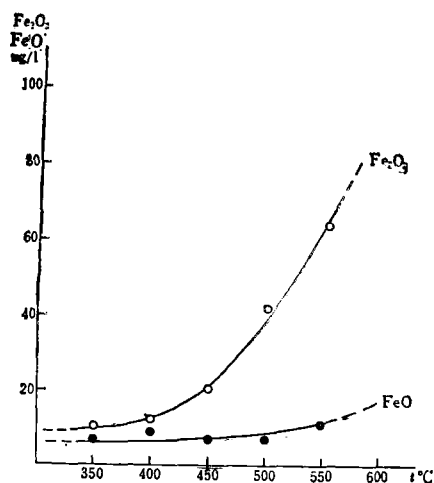


图7 从黑云母石英片岩中萃取FeO、Fe₂O₃的量随温度变化图
(黑龙江孟家岗)

Fig. 7. Variation in quantity of FeO and Fe₂O₃ extracted from biotite-quartz schist with varying temperature (sample taken from Mengjiagang, Heilongjiang).

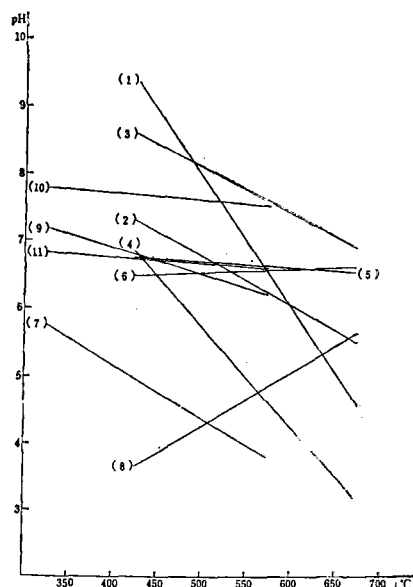


图8 实验后的介质水溶液的pH值随温度变化图

(1)—红格橄辉岩; (2)—马坑辉绿岩; (3)—大冶黑云母辉石闪长岩; (4)—大冶石英闪长岩; (5)—黄岗安山岩; (6)—黄岗凝灰质粉砂岩; (7)—雅满苏晶屑玻屑凝灰岩; (8)—磁海次火山岩-辉绿岩; (9)—石碌绢云母石英片岩; (10)—孟家岗黑云母石英片岩; (11)—天宝山透辉角闪斜长麻粒岩

Fig. 8. Variation in pH value of aqueous media with varying temperature after the experiment.

(1)—Olivine-pyroxenite from Hongge; (2)—Diabase from Makeng; (3)—Biotite-pyroxene diorite from Daye; (4)—Quartz diorite from Daye; (5)—Andesite from Huanggang; (6)—Tuffaceous siltstone from Huanggang; (7)—Ignimbrite from Yamansu; (8)—Subvolcanic rock from Cihai; (9)—Sericite-quartz schist from Shilu; (10)—Biotite schist from Mengjiagang; (11)—Diopside-amphibole-plagioclase granulite from Tianbaoshan.

四、结 论

通过从交代岩与其有关铁矿的直接围岩萃取铁的实验,证明了:

(1) 侵入岩、火山岩和变质岩的样品在 $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ — $7 \times 10^7 \text{ Pa}$ 的压力和 350 — 650°C 的温度下分别受模拟的岩浆和岩浆期后气化热液、火山气化热液、地下热卤水和变质热液的作用,析出了 $T_{\text{Fe}} 5.60$ — 3881.89 mg/l ,形成了含矿溶液。如果侵入岩体大,火山岩和变质岩分布面积广、厚度大,析出铁的量是十分可观的。这就充分说明了交代岩与有关铁矿形成的过程中,其围岩将会从不同程度上提供相当数量的铁。

(2) 实验后的固体岩石样品颜色变浅,结构构造遭到破坏,其中矿物组成有的变为矽卡岩矿物,有的则难以辨认。岩石样品失重 0.1 — 20.50 mg ,质地变松。岩石中 T_{Fe} 量却不同程度的降低,而 Na_2O 和 K_2O 却有明显的增高。由此可知,上述矿区围岩蚀变退色主要由于其中铁析出之故。

(3) 从岩石中萃取铁的量随着温度升高而呈不同程度地增加。侵入岩中铁的析出量在 600°C 以上急增,火山岩中析出的铁呈递增趋势;而对变质岩来说,却在 500°C 以上铁的析出量就突然增多。从岩石中萃取

出铁的量与反应介质的酸碱度密切相关,酸性介质溶液从岩石中萃取的铁要比中性溶液来的多。反之, pH值大的反应介质则比pH值小的反应介质萃取铁要少。岩石中铁的析出量与反应介质的 pH值呈负相关。

(4) 酸性介质在高温高压下从岩石中萃取的铁主要呈 Fe^{2+} ,其次为 Fe^{3+} 。推测它们主要呈卤化物(FeCl_2 、 FeF_2 等)、络阴离子团($[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{FeF}_4]^-$ 等)或络离子钠盐和钾盐($\text{Na}_2[\text{FeCl}_4]$ 、 $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$ 、 $\text{Na}_2[\text{FeF}_4]$ 和 $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$ 等)形成稳定迁移。当它们搬运到偏氧化环境,介质本身又变为弱碱性时,一部分 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,在温度和压力有利的条件下,它们参与钙铁榴石等含铁的矽卡岩矿物的形成,或直接形成磁铁矿。

本文初稿承蒙沈其韩教授审查,并提出宝贵的意见。文中插图由翁慧华等同志清绘。在此一并表示最衷心地感谢。由于受仪器设备和我们水平所限,文中错误和不妥之处,希望读者批评指正。

参 考 文 献

- [1] 王玉荣、卢家兰、樊文玲 1979 高温气热液中铁元素迁移形式的初步实验研究 《成岩成矿实验研究》科学出版社
- [2] 卢家兰、樊文玲 1980 闪长玢岩的钠长石化与铁质活化的高温高压实验研究 地球化学 第3期
- [3] 梁祥济、程莱仙、缪婉萍、张桂兰 1982 福建马坑辉绿岩中铁的析出和铁矿形成的铁质来源的实验研究 中国地质科学院院刊矿床地质研究所分刊 第1卷 第3号
- [4] 梁祥济、程莱仙、曲国林 1982 在高温高压下卤素和钾、钠卤化物在铁矿形成中的作用和影响 地球科学 第3期
- [5] 《无机化学》编写组 1978 无机化学(下册) 人民教育出版社 142—146页
- [6] 李志鹤 1980 火山喷气热液的化学组成和铁在气液中的性状 地质地球化学 第1期
- [7] 李荫清、陈伟十 1982 马坑铁矿流体包裹体研究及成矿作用的探讨 中国地质科学院院报矿床地质研究所刊 第3号
- [8] 梁祥济、曲国林 1982 福建马坑铁矿形成的温度和压力实验的初步研究 中国地质科学院院报 第4号
- [9] Kennedy, G. C., 1950, *P-V-T relations in water at elevated temperatures and pressures*, Am. Journal of Sci., Vol. 248, pp. 558—564.
- [10] Macdonald, G. A., 1972, *Volcanoes*, Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall.
- [11] Поляков Г. В., 1969, Явления мобилизации железа при образовании эндогенных магнетитовых месторождений юга Сибири, Геология Рудных Месторождений.
- [12] Белаев Я. П., 1963, К характеристике осветленных пород, сопровождающих оруденение контактово-метасоматического типа на Урале. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, Т. 2, Изд. АН СССР.
- [13] Повлов Д. И., 1972, Магнетитовое рудообразование при участии экзотических хлоридных вод.
- [14] Овчинников Л. Н., 1981, Экспериментальное исследование гидратермального рудообразования. «Наука».
- [15] Дзоценидзе, Г. С., 1965, Влияние вулканизма на образование осадков.

THE SIMULATION EXPERIMENT ON IRON SOURCE IN THE FORMATION OF METASOMATITES AND THEIR RELATED ORE DEPOSITS

Liang Xiangji, Li Dexing and Zhang Zhongming

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Cheng Laixian

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Abstract

This paper makes an attempt to investigate the problem of iron sources in the formation of metasomatites and their related iron deposits by experiment on the extraction of iron from the rocks.

Samples were collected from country rocks of metasomatic iron deposits in various parts of China to be used as starting materials. They include natural and unaltered intrusive rocks (olivine-pyroxenite from Hongge, Sichuan; diabase from Makeng, Fujian; biotite-pyroxene diorite and quartz diorite from Daye, Hubei), volcanic-subvolcanic rocks and volcanic sedimentary rocks (andesite and tuffaceous siltstone from Huanggang, Inner Mongolia; ignimbrite from Yamansu, Xinjiang; subvolcanic diabase from Cihai, Xinjiang) and metamorphic rocks (sericite-quartz schist from Shilu, Guangdong; biotite-quartz schist from Mengjiagang, Heilongjiang; augite-amphibole-plagioclase granulite from Tianbaoshan, Heilongjiang). According to the contents of such major volatiles as F, Cl, H₂O and CO₂ and taking into account the characteristics of potassium and sodium metasomatism that the rocks had undergone, the authors used chemical agents to compound as aqueous media simulated magmatic and post-magmatic fluids, volcanic gas-fluids, underground hot brine as well as metamorphosed and migmatized fluids, which reacted upon each other under high temperature and pressure.

The experimentation was performed in the Bridgman sealed pressure vessels with gold liners. A gold basket loaded with specimens was put in the working cavity of the pressure vessels filled with aqueous media, and then the pressure vessels were placed in the constant temperature field of the experimental furnace (SRJ), with the temperatures controlled by the automatic precise control (DWK-703) and measured by standard Le Chatelier thermocouples (LB-3). Temperatures for the experiment were 350—650°C, pressures $(500—700) \times 10^5 \text{ Pa}$, pH

of the media 2.5—6.0, and duration of the experiment 120—144 hours. As soon as the lids of the quenched pressure vessels were taken off, the solutions were taken out to perform immediate quantitative analysis for Fe^{2+} , Fe^{3+} and T_{Fe} contents.

Some phenomena can be observed from the experiment:

(1) When aqueous media of different compositions are reacted with various sorts of rocks under 350—650°C and $(500—700) \times 10^5 \text{Pa}$, T_{Fe} 5.60—381.89mg/l is extracted to make up iron-bearing ore solutions.

(2) Under constant pressure, when aqueous media of identical composition react upon the same sort of rock, the iron quantity extracted from the rock increases with rising temperature, and this tendency becomes drastic when the temperature is above 450°C.

(3) Under high temperature and pressure, the iron extracted from the rock mostly exists as ferrous iron (Fe^{2+} or FeO) in the solution, and is transported probably as complexes.

(4) Under constant temperature and pressure, when aqueous media of different pH react upon the same sort of rock, the quantity of extracted iron increases with decreasing pH value of aqueous media.

It is thus concluded that one of the main sources of iron during the formation of metasomatites and their related iron ore was the iron extracted from the wall rock by ore-forming solutions.

<http://www.kcdz.ac.cn/>