

宁芜地区两种主要类型铁矿床 中铁的热液富集机制探讨

顾连兴 阮惠础

(南京大学地球科学系)

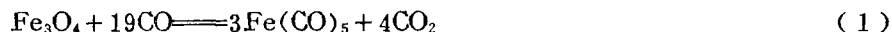
内容提要:在宁芜地区中三叠统层状-层控和次火山热液两种类型铁矿床的成矿过程中,深色蚀变、碳酸盐化蚀变、隐爆作用、碳酸盐围岩、围岩中的铁矿胚层、裂隙构造等因素之所以能控制热液矿体的定位,一个重要的原因是这些因素能加速铁羧络合物的分解,从而促使铁质从热液中沉淀。

主题词:铁矿石 热液矿床 成矿作用 羧基络合物

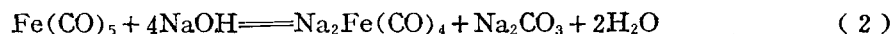
宁芜地区有两种主要的铁矿床类型。一类是中三叠统层状-层控铁矿床,如白象山、龙山等,它们是中三叠统铁矿胚层受燕山期岩浆-热液改造和叠加的产物^[1];另一类是燕山期次火山热液矿床,如姑山、吉山、梅山等。热液过程对这两类矿床的形成都起了重要的作用。然而,成矿热液带来的铁质究竟在何处沉淀,这一问题尚待进一步研究。本文拟从铁羧络合物活化转移模型出发,对某些地质因素之所以能控矿,进行初步探讨。

一、铁羧络合物活化转移模型

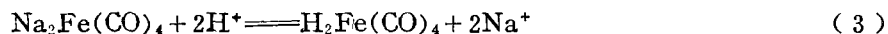
作者等^[2]曾对长江中、下游中三叠统层状-层控铁矿床作了研究,认为羧基络合物是这类矿床受热液叠加过程中铁发生活化转移的一种重要形式。其主要依据是:①蚀变岩石地球化学研究表明,矿床中成矿溶液具有早期碱性、晚期酸性的演化趋势;②矿体上、下盘和矿体中均存有广泛而多期次的碳酸盐化蚀变,碳酸盐化不仅是成矿后的产物,相当一部分发生在成矿期和成矿前;③矿石中存在相当数量的 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 等还原性气体。在T. A. 安德烈娃(1977)的研究基础上,他们提出的改进的模型是:一氧化碳可在高温高压下还原含铁矿物,生成 $Fe(CO)_5$ 等羧基络合物,典型的反应如:



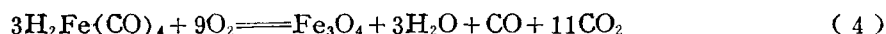
羧基络合物能溶于富含钾、钠的碱性溶液,形成羧基络铁酸盐:



在碱质交代过程中成矿溶液碱度不断下降,羧基络铁酸盐可变为羧基络铁酸:



羧基络铁酸在富氧环境下不稳定,容易生成铁氧化物沉淀:



近几年来,作者又研究了长江中、下游其它类型铁矿床,如宁芜地区次火山热液型的吉山、梅山等,发现这些矿区的成矿作用特征与中三叠统层控铁矿床中的热液叠加矿体有许多

相似之处。

在梅山矿区,典型的围岩蚀变分带自下而上依次为:较新鲜辉石闪长岩→钠长石化辉石闪长岩→深色蚀变辉石闪长岩→碳酸盐化辉石闪长岩→含碳酸盐的铁矿石→碳酸盐化辉石安山岩→硅化高岭土化辉石安山岩。这样的分带次序,意味着成矿溶液从早到晚具有碱度降低和酸度增高的演化趋势。

尽管梅山铁矿体并非产在侵入体与碳酸盐地层的接触带上,但矿区内碳酸盐化蚀变的广度和强度不逊于以碳酸盐地层作为围岩的某些中三叠统层控铁矿床(如其林山、凤凰山等)。梅山主矿体下盘辉石闪长岩中碳酸盐化带(以碳酸盐矿物体积含量大于5%作为界限)的厚度可达300m以上。在蚀变强烈之处,碳酸盐矿物含量可达50%以上。在铁矿石内,碳酸盐是重要的,有时甚至是唯一的脉石矿物(照片1、2)。在梅山矿区主矿体范围内,还形成了数量可观的菱铁矿矿石(图1)。

作者对梅山和吉山矿区矿石中磁铁矿单矿物作了包裹体成分测定,发现其中均存在相当数量的CO、CH₄、N₂和H₂等还原性气体(表1)。

表1 梅山和吉山矿区矿石磁铁矿中包裹体的还原性气体含量

Table 1. Contents of reducing gases in fluid inclusions within magnetite from the Meishan and Jieshan ore district

矿 区	样品号	矿石类型	还原性气体含量 (μl/g)			
			CH ₄	CO	N ₂	H ₂
吉 山	JS-1	块状磁铁矿		100	23	
吉 山	JS-2	脉状磁铁矿	22	17	28	8
梅 山	MS-3	角砾状磁铁矿	190	180	240	150
梅 山	MS-2	角砾状磁铁矿		60	20	

空格表示该项目未测定

将上述两个次火山热液矿床成矿特征与中三叠统层控铁矿床进行对比后不难得出结论,铁络合物也是次火山热液和其它类型气化-热液矿床中铁活化转移的重要形式。



照片1

含碳酸盐的铁矿石,自形一半自形磁铁矿(Mt)散布于碳酸盐(Car)中 梅山 薄片 单偏光 标尺=0.5mm

照片2

辉石闪长岩中的碳酸盐(Car)-磁铁矿(Mt)脉 梅山 薄片 单偏光 标尺=0.5mm

另据作者等观察, 邯邢地区接触交代型铁矿床与宁芜地区的上述两类矿床相比, 成矿地质特征十分相似, 故在下文中, 我们也结合邯邢地区的资料加以讨论。

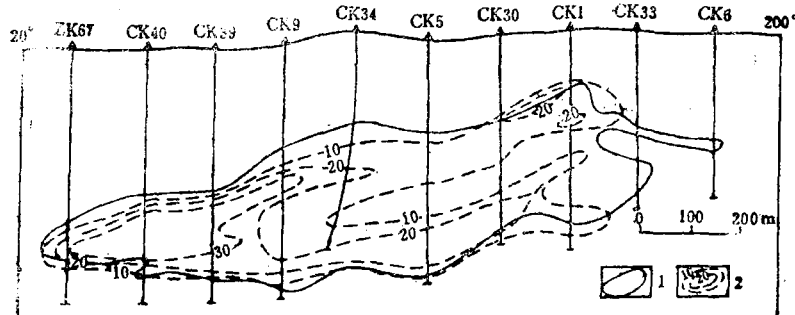


图 1 梅山矿区300剖面铁矿体中菱铁矿含量等值线图

(据807队资料)

1—磁铁矿矿体边界; 2—菱铁矿含量等值线 (数字表示矿物体积百分含量)

Fig. 1. Contours of siderite contents in No. 300 Section across the main orebody in the Meishan ore district.

1—Boundary of magnetite orebody; 2—Contours of siderite (figures represent contents in volume percentage).

二、热液铁矿床铁的富集机制

以羧基络合物形式存在于热液中的铁质, 可因外界环境的各种变化而发生沉淀, 这些变化着的外界环境就成了控制热液铁矿床中铁质富集的重要因素。下文试对某些因素的控矿机制略作讨论。

1. 深色蚀变: 前人^[3]将铁矿体附近主要由铁镁钙硅酸盐矿物组成的蚀变统称为深色蚀变。在许多铁矿床中, 深色蚀变并不发育, 因而它不是铁矿形成的必要条件, 然而, 它对成矿作用却有一定影响。

深色蚀变在空间上位于钠长石化带之上。在钠长石化使闪长岩中的铁进入溶液之后^[4], 随着成矿热液沿裂隙系统的往上运移, 对闪长岩的钠交代逐渐让位于铁镁钙硅酸盐交代, 形成主要由钙铁榴石、次透辉石、霓透辉石及方柱石(钠柱石)等矿物构成的所谓深色蚀变^[3]。在深色蚀变过程中, 大量钙、镁、铁(有时还有钠)进入围岩, 而大量硅和铝进入成矿溶液, 其结果必然造成成矿溶液 pH 值的显著降低, 这一点已为实验所证实^[3]。溶液酸度的提高会加速上述反应(3)的进程, 从而促使铁质在深色蚀变带的上方及其附近沉淀。

2. 碳酸盐化蚀变: 作者等^[2]曾提出, 热液铁矿床的矿体上、下方均存在一个碳酸盐化蚀变带, 并且碳酸盐化是比钠长石化更为近矿的有效找矿标志。

矿石结构研究表明^[2], 碳酸盐化从成矿前就已开始, 并一直持续至成矿期和成矿后。从反应(4)可以看出, 若在富氧条件下从系统中不断取走二氧化碳, 必然会促使反应不断向右进行, 从而促进羧基络铁酸的不断分解和磁铁矿的不断沉淀。成矿前的碳酸盐化便起了这样的重要控矿作用, 而羧基络合物分解所释出的大量二氧化碳, 又造成了成矿期和成矿后的强烈碳酸盐化。因此, 如果说钠长石化同铁的萃取有关, 那么碳酸盐化则同铁的沉淀有关。

3. 碳酸盐地层: 许多热液铁矿体产在侵入体与碳酸盐地层的接触带附近。这种现象不仅常见于宁芜地区(如凤凰山、曹港、白象山等), 在其它地区(如邯邢地区, 图2)也屡见不鲜。从羧基络合物使铁活化转移的理论出发, 可对这一事实作出合理解释。

在成矿岩体冷凝之前, 被同化的碳酸盐围岩可在岩浆高温下发生分解, 释出大量二氧化碳。这部分二氧化碳加入气相中的 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 平衡反应, 使系统中一氧化碳分压提高, 于是为岩浆期后铁羧络合物的形成提供了更多的羧基, 这是碳酸盐围岩利于成矿的原因之一。

在成矿岩体冷凝之后的热液温度下, 碳酸盐矿物直接热分解生成二氧化碳的反应已不再可能发生。相反地, 碳酸盐可与热液中的二氧化碳反应而生成溶解度高、易流失的重碳酸盐, 因此反而成了二氧化碳的有效吸收剂。碳酸盐地层对二氧化碳的吸收效应使反应(4)的平衡向右移动, 于是促进了铁质的沉淀。

反应(4)不涉及任何硅酸盐的平衡, 这就可以理解, 为什么在有些矿区(如邯邢地区东郝庄, 图2)中产在外接触带石灰岩内的孤立小矿囊, 其周围竟然完全见不到硅酸盐蚀变矿物。

4. 构造裂隙: 受构造裂隙控制的矿体和矿化几乎遍及宁芜和其它地区每个矿区(图3)。构造裂隙不但可为矿液循环和矿质沉淀提供空间, 还可以造成系统的围压降低。在铁羧络合物活化转移模型中, 反应(4)是气体克分子数增加的过程, 减低围压必利于平衡向右移动, 致使铁矿常在裂隙之内或其附近沉淀。

5. 隐爆角砾岩: 在宁芜吉山、姑山、白马山等矿区, 相当一部分铁矿受隐爆角砾岩控制。

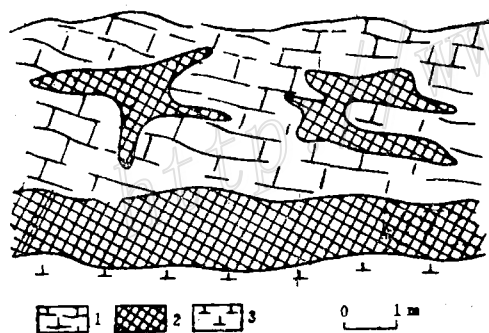


图2 邯邢地区东郝庄铁矿采坑侧壁闪长岩与石灰岩接触带上的似层状矿体和石灰岩中的不规则状小矿体示意剖面图

1—中奥陶统峰峰组石灰岩; 2—铁矿体; 3—闪长岩

Fig. 2. Sketch for the wall of an operation pit of the Donghauzhuang iron mine in Handan-Xingtai area, showing a stratoid orebody at the contact between diorite and limestone and irregular ore shoots within limestone.

1—Ordovician limestone; 2—Iron orebody; 3—Diorite.

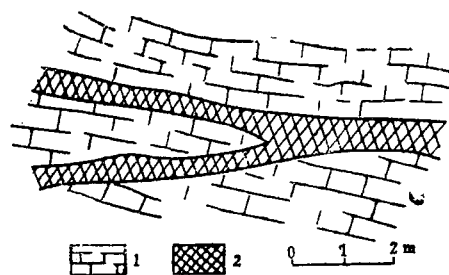


图3 邯邢地区藁村脑荡矿区采坑侧壁铁矿体受石灰岩中分叉的裂隙构造控制, 围岩无明显蚀变

1—中奥陶统灰黑色灰岩; 2—铁矿体

Fig. 3. A branching orebody in the Ordovician limestone on the wall of an operation pit in the Qichunnaodang mine of Handan-Xingtai area.

1—Middle Ordovician black limestone; 2—Iron orebody.

姑山矿区角砾岩体呈钟状(图4),赋存于辉长闪长岩岩株顶部接触带及其附近,角砾岩在岩体顶部厚达50—160m。角砾状矿石是该矿区的一种重要矿石类型。角砾大小不等,砾径多几厘米至几十厘米,无分选和定向排列现象,均呈棱角状,角砾间位移大小各处不一。角砾成分既有砂页岩,亦有辉长闪长岩,胶结物可以分为碳酸盐-磁铁矿和硅质-赤铁矿两种类型。作者等^[5]曾论述过,碳酸盐-磁铁矿是姑山矿区最原始的矿化类型(照片3),而硅

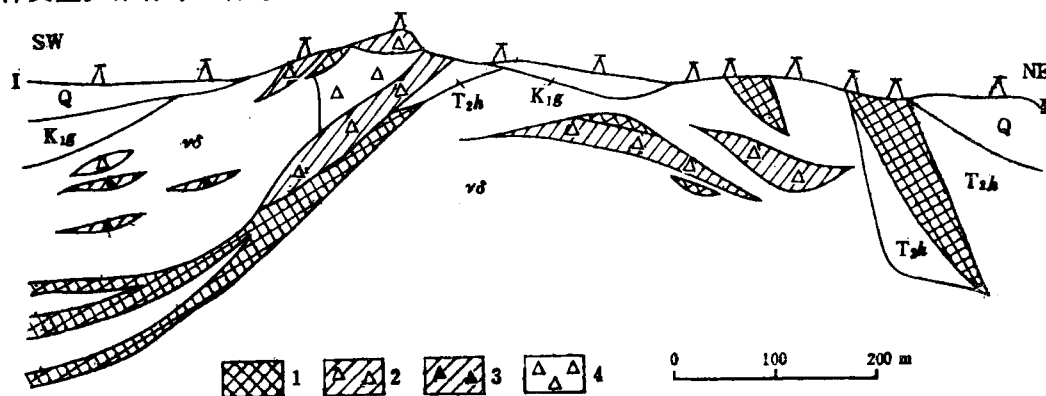


图4 姑山铁矿区I-I'剖面图

(据808资料队)

1—块状矿石; 2—含砂页岩角砾的矿石; 3—含辉长闪长岩角砾的矿石; 4—角砾化砂页岩; T_{2h}—黄马青组;
K_{1g}—姑山组; v_δ—辉长闪长岩; Q—第四系

Fig. 4. Geological section along I-I' section of the Gushan iron ore district.

1—Massive ore; 2—Ore containing fragments of sandstone-shale; 3—Ore containing fragments of gabbro-diorite; 4—Brecciated sandstone and shale; T_{2h}—Huangmaqing Formation; K_{1g}—Gushan Group;
v_δ—Gabbro-diorite; Q—Quaternary.

质-赤铁矿则是前者受富硅富氧热液改造而成。

过去,人们惯于用外压降低等纯粹物理机制来解释角砾岩的成因,并把角砾岩化和矿化看

作是先后发生的两个独立的过程。但从羧基络合物活化转移模型出发,不妨尝试用化学机制来解释某些隐爆角砾岩和角砾状铁矿石的成因。在高温和一定氧分压下,当还原性气体CH₄、CO、H₂等浓度达到一定数值时,便会因支链反应而起爆^[6]。

笔者等^[4]曾测定过姑山矿区假象赤铁矿包裹体中的还原性气体含量。其6个样品的CH₄、CO和H₂的平均值(μl/g)分别为40、35和33。根据这些数据虽然难以恢复成矿之前还原性气体的准确含量,但可以推测,成矿之前的含量一定远远高于此值。当富含还原性气体和铁羧络合物的成矿系统在地壳浅部裂隙带中获得适量氧气供应时,热爆炸即



照片3

角砾状矿石: 砂页岩角砾被碳酸盐-磁铁矿-磷灰石-钠长石组合所胶结 手标本光面 标尺=1.5cm

可能发生, 于是形成隐爆角砾岩。爆炸过程中, 由于还原性气体压力骤降, 上述反应(4)的平衡急剧向右移动, 矿质便随之沉淀, 从而造成了次火山岩发育区隐爆角砾岩控制铁矿的地质事实。

6. 矿胚层: 从溶液中析出矿物晶体的过程中, 体系总自由能(dG)的变化为:

$$dG = dG_v + dG_s = dG_v + \sigma dS \quad (5)$$

式中 dG_v 和 dG_s 分别为晶体的体自由能和表面自由能增量; dS 为晶体表面积增量; σ 为晶-液表面张力。

假定体积为 dV 的晶体从溶液中均匀成核, 其表面积的增加为 dS_1 , 然而如果假定体系中本来就已存在该矿物的晶核, 物质围绕此晶核生长而增加同样体积(dV)的晶体, 则其表面积的增加为 dS_2 。我们可以从数学上证明 $dS_2 < dS_1$, 即同样体积的晶体, 如果围绕先存的晶核生长, 则可使表面积的增加减少。在式(5)中, 由于 σ 和 dG_v 不变, 因而这种结晶方式可使体系的总自由能变得较低, 比起均匀成核来, 显然更有利于矿物的晶出。

上述机制可用来解释矿胚层在层控矿床定位过程中的作用。矿胚层不但为某些层状矿体提供了一定数量的成矿物质, 还可为后期的叠加热液提供大量晶核。对于形成铁矿而言, 围岩矿胚层中存在的大量磁铁矿微粒(可由富铁碳酸盐变质而成), 还可作为工业上著名的水煤气反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)的催化剂^[7]。成矿热液渗过矿胚层时, 水煤气反应加速发生, 系统一氧化碳分压急剧降低, 上述反应(4)的平衡向右移动, 铁质便会大量沉淀, 将本来不够品位或品位较低的矿胚层成为具有较大规模的层状富矿。

如上所述, 采用铁络合物活化转移模型可对热液铁矿床的某些成矿控制因素给予较为合理的解释。当然, 作者等并不排斥使铁活化转移的其它可能形式, 由于成矿地质条件的千差万别。在某些具体矿区, 具体矿段或具体成矿阶段, 铁的氯化物、氨基络合物, 甚至铁的重碳酸盐等, 都可能起到其应有的作用。然而, 借助于这些形式的活化转移模型, 对一些众所周知的控矿因素如何完美地作出解释, 尚待进一步加以研究。

徐克勤教授和胡受奚教授对本文的研究经常给予指导, 华东有色地质勘探公司八〇七队和本系博士研究生卢冰同志允许作者观察了他们采集的标本切片, 作者于此敬表谢意。

参 考 文 献

- [1] 阮惠础、顾连兴、郑素娟、叶俊 1982 长江中、下游中三叠统层状-层控型铁矿床的成因 南京大学学报(自然科学版) 第3期 第754—772页
- [2] 阮惠础、顾连兴 1983 长江中、下游中三叠统层控铁矿床中的碳酸盐化蚀变和铁的活化转移机制 地质与勘探 第6期 第11—18页
- [3] 宁芜研究项目编写小组 1978 《宁芜玢岩铁矿》 地质出版社
- [4] 胡受奚、孙明志、任启江、郑素娟、叶俊 1977 长江中、下游成矿带中铁铜矿床的碱质交代作用及有关火成岩的成矿专属性问题 南京大学学报(自然科学版) 第2期 第91—112页
- [5] 顾连兴、阮惠础 1988 论安徽省姑山铁矿床的热液成矿特征 矿床地质 第2期 第21—30页
- [6] Adamson, A. W., 1973, A textbook of physical chemistry, Academic Press Inc.
- [7] Sondergaard, K., 1969, Thermodynamics and kinetics of catalyst reduction, in: An investigation on the kinetics of the conversion of carbon monoxide with water vapour over iron oxide based catalysts, edited by H. Bohlbros, Gjellenup Press, Second edition.

CONSTRAINTS ON THE PRECIPITATION OF ORES FROM HYDROTHERMAL FLUIDS IN THE TWO TYPES OF IRON DEPOSITS WITHIN THE NANJING—WUHU AREA

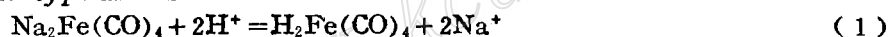
Gu Lianxin and Ruan Huichu

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu)

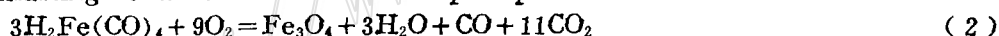
Abstract

The Middle Triassic stratiform and stratabound deposit and the Jurassic subvolcanic hydrothermal one are the two most important types of iron ore deposits in the Nanjing—Wuhu area, whose formation owes a great deal to the hydrothermal process.

Carbonyl complexes may have been an important form in which iron was remobilized during the post-magmatic hydrothermal process. Based upon the investigations by T. A. Andieva (1977), the authors (1983) propose a modified chemical model for carbonyl complex remobilization, i. e., iron-bearing minerals can be reduced at high temperatures and pressures by carbon monoxide to yield carbonyl complexes such as $\text{Fe}(\text{CO})_5$, which are ready to be dissolved in alkaline solutions to form iron carbonylates like $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. The acidification of the solution will change iron carbonylates into carbonyl hydrides, and the typical reaction is like this:



Carbonyl hydrides of iron are unstable and will easily be decomposed under the oxidizing condition with resultant precipitation of iron oxides:



Dark mineral alteration, carbonatization, underground explosion, carbonate sediments, iron porphyry beds, and structural fractures in confining rocks are all well-known constraints on ore formation. In the light of the above-mentioned model, the following explanations can be made as to how these constraints work:

Dark mineral alteration favours the acidification of ore-forming fluids, resulting in the acceleration of Reaction (1); carbonatization exhausts carbon dioxide from the system, leading to the shifting of Reaction (2) to the right; carbonate sediments can also force Reaction (2) to move towards the right by absorbing CO_2 from the system; either the decrease of confining pressure by structural fractures or the reduction of reducing gases by underground explosion will help the decomposition of iron carbonyl hydrides; porphyry beds of iron in the surrounding strata will be able to provide the hydrothermal fluids with lots of minute magnetite particles which will act as both crystal nuclei for iron precipitation and a sort of effective catalyst for the reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. The reduction of partial pressure of carbon monoxide by this reaction will certainly expedite the ore-forming process.