

山东大张砭卡岩型铁矿床中铁的富集机制

——来自流体包裹体和氢、氧同位素的证据*

张兆年¹, 曹毅^{1*}, 朱裕振², 庞振山³, 沈立军^{1,2}, 管继云⁴, 郭晨芳¹

(1 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 山东省煤田地质规划勘察研究院, 山东 济南 250104;
3 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037; 4 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南 昆明 650111)

摘要 大张铁矿是鲁西地区近年来新发现的一个重要的砭卡岩型矿床。矿体主要赋存于石英二长闪长岩与奥陶系马家沟组灰岩接触带及其附近。根据脉体穿插关系和交代蚀变特征, 将大张砭卡岩型铁矿床成矿过程划分为砭卡岩阶段、氧化物阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段。通过对透辉石、绿帘石、石英和方解石等透明矿物显微观察发现, 大张铁矿中流体包裹体类型主要有含子矿物三相包裹体、富气两相包裹体和富液两相包裹体。显微测温结果表明, 从砭卡岩阶段到碳酸盐阶段, 成矿流体经历了从高温(494.1~550℃)、高盐度($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=18.07\%\sim 56.42\%$)向低温(156.4~225.1℃)、低盐度($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=1.23\%\sim 6.16\%$)的持续演化过程。流体包裹体资料, 结合氢、氧同位素数据($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=-1.8\%\sim 11.4\%$, $\delta\text{D}_{\text{fluid}}=-101.1\%\sim -93.40\%$)表明, 成矿早期流体主要为岩浆水, 晚期有大气水混入, 流体演化过程中发生了流体沸腾、流体-碳酸盐岩相互作用和流体混合等地质过程。综合分析发现, 大气降水与岩浆热液的混合作用以及温度降低是导致大张铁矿中铁沉淀富集形成富铁矿的主要机制。

关键词 地球化学; 砭卡岩型铁矿; 流体包裹体; 氢、氧同位素; 成矿机制; 山东大张铁矿

中图分类号: P618.31

文献标志码: A

Enrichment mechanism of iron in Dazhang skarn iron deposit, Shandong Province: Evidence from fluid inclusions and hydrogen-oxygen isotopes

ZHANG ZhaoNian¹, CAO Yi¹, ZHU YuZhen², PANG ZhenShan³, SHEN LiJun^{1,2},
GUAN JiYun⁴ and GUO ChenFang¹

(1 School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2 Shandong Provincial Research Institute of Coal Geology Planning and Exploration, Jinan 250104, Shandong, China; 3 Development and Research Center of China Geological Survey, Beijing 100037, China; 4 Geophysical Survey Center of China Geological Survey, Kunming 650111, Yunnan, China)

Abstract

The Dazhang iron deposit is an important skarn deposit newly discovered in the Luxi district in recent years. Orebodies mainly occur in the contact zone between quartz monzodiorite and Ordovician Majiagou Formation limestone and its vicinity. Based on the crosscutting relationship of veins and metasomatic alteration characteristics, the mineralization process of the Dazhang skarn iron deposit can be divided into skarn, oxide, sulfide and carbonate stages. Microscopic observation of transparent minerals such as diopside, epidote, quartz and calcite indicates that the fluid inclusions in the Dazhang deposit are mainly three-phase inclusions containing daughter

* 本文得到山东省自然科学基金项目(编号:ZR2020QD032)和山东煤田地质局专项资金项目(编号:2019-3)联合资助

第一作者简介 张兆年,男,1996年生,博士研究生,研究方向为矿床学及矿床地球化学。Email:zhangzhaonian1996@163.com

** 通讯作者 曹毅,男,1982年生,教授,博士生导师,主要从事矿床学教学和科研工作。Email:caoyi@cugb.edu.cn

收稿日期 2021-06-28;改回日期 2021-12-13。张琦玲编辑。

minerals, gas-rich two-phase inclusions and liquid-rich two-phase inclusions. The microthermal measurement results show that the ore-forming fluid has undergone a continuous evolution process from high temperature (494.1°C to 550°C) and high salinity ($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=18.07\%\sim 56.42\%$) to low temperature (156.4°C to 225.1°C) and low salinity ($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=1.23\%\sim 6.16\%$) from skarn stage to carbonate stage. Fluid inclusions and hydrogen and oxygen isotopes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=-1.8\text{‰}\sim 11.4\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{fluid}}=-101.1\text{‰}\sim -93.40\text{‰}$) show that the fluids were mainly magmatic water in the early ore-forming stage and mixed with meteoric water in the late ore-forming stage. Fluid boiling, fluid-carbonate interaction and fluid mixing occurred during fluid evolution. Comprehensive analysis shows that the decrease in temperature and the mixing of meteoric water and magmatic fluid are the main mechanism leading to the iron precipitation and formation of high grade ores in the Dazhang deposit.

Key words: geochemistry, skarn iron deposit, fluid inclusions, hydrogen and oxygen isotope, metallogenic mechanism, Dazhang iron deposit in Shandong Province

中国铁矿资源丰富,矿化类型多样,但大多数铁矿床矿石品位较低,而富铁矿(TFe品位 $\geq 50\%$)严重不足,仅占全国铁矿资源储量的4.6%(赵一鸣, 2013),导致中国铁矿石长期以来对外依存度较高,严重影响中国经济建设的长远稳定发展(朱永光等, 2017)。因此,加强中国富铁矿成矿机制研究,提高富铁矿的勘查开发效率,是当前一项重要而紧迫的任务。中国富铁矿矿床类型主要包括矽卡岩型、沉积变质型、海相和陆相火山岩型和岩浆型矿床(张招崇等, 2021)。其中,矽卡岩型铁矿床提供了中国一半以上的富铁矿资源储量,是中国最重要的富铁矿来源(赵一鸣等, 2004; 张招崇等, 2021),具有重要的科学研究价值。前人从成岩成矿时代(陈艳等, 2014; Deng et al., 2014; 2017; Mazhari et al., 2017)、矿床地质(翟裕生等, 1992; Yang et al., 2017; Chang et al., 2019)、成矿岩体(Meinert et al., 2005; Xie et al., 2015; Jin et al., 2015; Mazhari et al., 2017)、矿床地球化学(Hawkins et al., 2015; Hu et al., 2017; Liu et al., 2019)、成矿流体(Li et al., 2019; Mehrabi et al., 2021)和成矿构造(Zhang et al., 2014; Zhang et al., 2016)等方面对矽卡岩型铁矿床进行了大量研究,并分析了其成矿机制(Meinert et al., 2005; Li et al., 2019; 张招崇等, 2021)。然而,对于矽卡岩型铁矿中高品位铁矿石形成机制的认识仍存在颇多争议,目前主要存在以下几种观点:① 流体沸腾或相分离作用是导致矽卡岩型高品位铁矿石形成的主要机制(Zhang et al., 2011; Cao et al., 2012; 2016; Mehrabi et al., 2021);② 膏岩层对成矿流体的氧化作用对矽卡岩型富铁矿的形成具有至关重要的作用(Hawkins et al., 2015; Zhu et al., 2015; Wen et al., 2017; 段壮, 2019);③ 铁岩浆-硅酸盐熔体熔离与贯入作用是导

致矽卡岩型富铁矿形成的一种重要机制(翟裕生等, 1992; 杜杨松等, 2011; Tornos et al., 2016);④ 多世代磁铁矿的叠加作用可能是矽卡岩型铁矿中高品位矿石形成的重要机制(Li et al., 2014; 李伟等, 2016; Xie et al., 2021)。

鲁西地区是中国重要的矽卡岩型富铁矿成矿区之一,也是中国平炉富铁矿的重要产地。区内矽卡岩型铁矿床主要集中分布于莱芜、淄博、济南、齐河-禹城等矿集区(张招崇等, 2021)。这些铁矿床主要赋存于早白垩世中基性侵入岩与奥陶系碳酸盐岩接触带及其附近,矿石品位多高于50%(沈立军等, 2021)。同位素年代学资料显示,鲁西地区矽卡岩型铁矿床及相关侵入岩主要形成于135~125 Ma(杨承海等, 2005; Xie et al., 2015)。岩石学与地球化学研究揭示,与铁矿相关岩浆岩主要为辉长-闪长质岩石,具有高氧逸度特征(Jin et al., 2015; Xie et al., 2015),成矿过程中可能有膏岩层的加入(Zhu et al., 2015; Wen et al., 2017; 段壮, 2019)。此外,唐超等(2015)研究指出,成矿物质主要来源于岩浆出熔热液和后期对岩体的碱质交代作用。由上可见,鲁西地区矽卡岩型富铁矿床地质特征典型,是研究该类矿床中高品位铁矿石形成机制的理想场所,且前人对该区成矿岩体、矿床地质、地球化学和年代学等方面进行了大量研究,积累了丰富的资料,但对于流体演化过程中铁的富集机制这一矿床学研究中的重点和难点问题的研究却相对比较薄弱。

大张铁矿位于齐河-禹城矿集区,是鲁西地区近年来新发现的一个矽卡岩型富铁矿床。该矿床主要分布于大张闪长岩岩体与奥陶系碳酸盐岩接触带内,矿石品位普遍高于50%(郝兴中等, 2019),是研究矽卡岩型富铁矿形成机制的理想对象。因此,本

文对大张矽卡岩型铁矿床开展了详细的矿床地质、流体包裹体和氢氧同位素研究,在此基础上分析了成矿流体的性质、来源与演化过程,重点探讨了流体演化过程中铁的迁移富集机制,以期为正确认识鲁西地区铁矿成矿过程以及矽卡岩型富铁矿成矿机制补充新的依据。

1 成矿地质背景

鲁西地区是华北克拉通的重要组成部分,位于郯庐断裂带以西,聊城-兰考断裂以东,齐河-广饶断裂以南,丰沛断层以北,大别-苏鲁超高压碰撞带西北侧(图1a)。鲁西地区出露的岩石主要包括中-太古界沂水群麻粒岩,新太古界泰山群角闪岩、片麻岩、变粒岩和TTG岩系,古元古界沉积变质岩、变火山岩和花岗岩类,新元古界沉积岩,古生界碳酸盐岩夹碎屑岩,中生界陆相碎屑岩夹沉积火山岩以及新生界堆积物(Liu et al., 2008)。区域内岩浆岩主要分

布有新太古代、中元古代和中生代侵入岩。其中,新太古代侵入岩分布在章丘-长清的南部地区,岩性以中酸性侵入岩为主;中元古代侵入岩分布广泛,岩性以基性侵入岩为主;中生代侵入岩主要分布在禹城-济南一带,以中基性侵入岩为主(山东省地质科学研究院,2016)。

齐河-禹城矿集区位于鲁西地区西北部,济南矿集区以西(图1b),是近年来鲁西地区深部找矿勘查工作中取得重大突破的地区。该区成矿潜力巨大,先后发现李屯、潘店和大张等矽卡岩型富铁矿床,有望成为鲁西地区继莱芜、淄博、济南之外又一个重要的富铁矿产地。区内地层由古到新依次发育寒武系碳酸盐岩夹少量页岩,奥陶系中厚层状灰岩和白云岩,石炭系一二叠系泥岩、砂岩和粉砂岩夹少量煤层,第四系沉积物。区内岩浆岩以中生代闪长质侵入岩为主,结晶年龄为131.6 Ma(郝兴中等,2018)。区内构造活动强烈,以断裂构造为主,主要发育NE-NNE向、NW-NNW向和近EW向断裂(张锡明等,2007)。

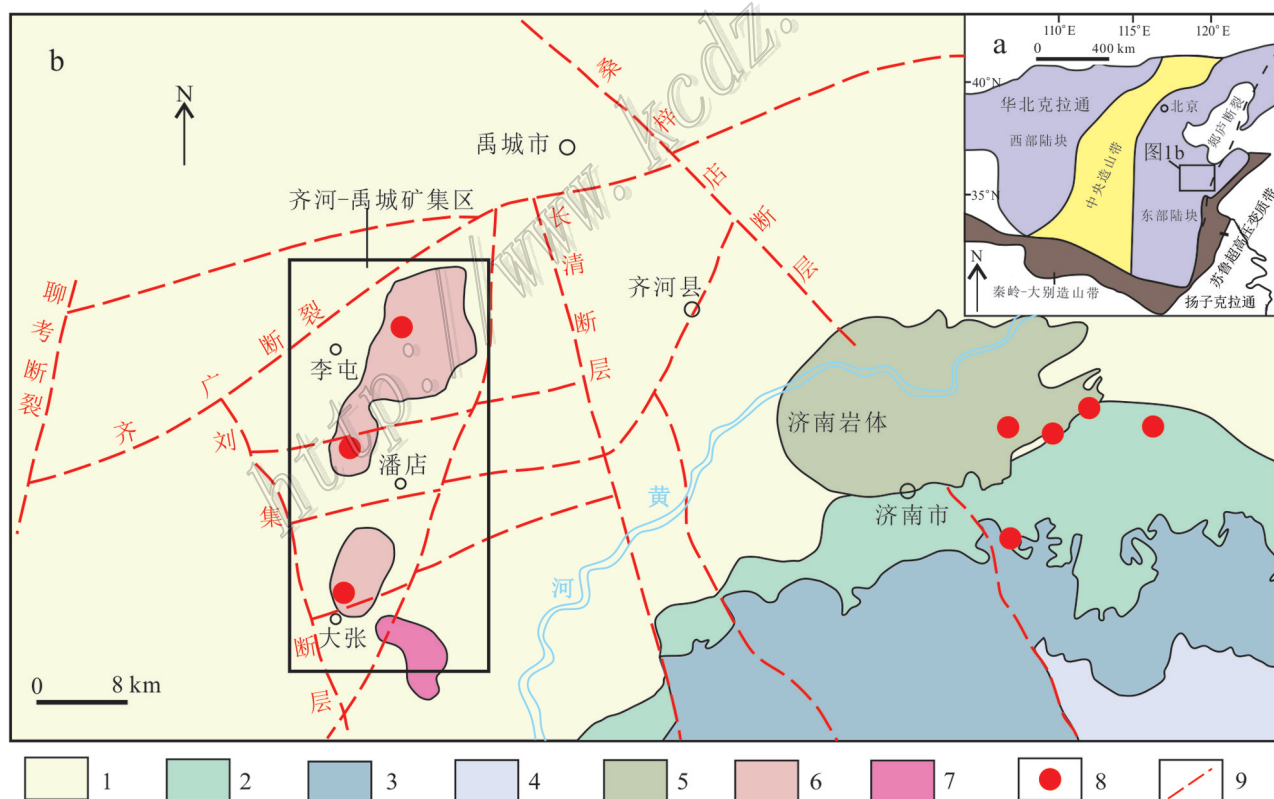


图1 鲁西地区大地构造位置示意图(a,据段壮,2019)和鲁西地质简图(b,据朱裕振等,2018修改)

1—第四系沉积物;2—奥陶系;3—寒武系;4—新太古界泰山群;5—辉长岩;6—闪长岩;7—花岗岩;8—铁矿床;9—断层

Fig. 1 Tectonic setting (a, after Duan, 2019) and sketch geological map (b, modified after Zhu et al., 2018) of the Luxi district

1—Quaternary sediments; 2—Ordovician; 3—Cambrian; 4—Neoproterozoic Taishan Group; 5—Gabbro; 6—Diorite; 7—Granite;

8—Iron ore deposit; 9—Fault

2 矿床地质

大张铁矿位于齐河-禹城矿集区南部。矿区地表被第四系沉积物覆盖。钻孔揭露深部发育奥陶系灰岩和石炭系一二叠系砂岩、粉砂岩夹页岩(图2)。矿区岩浆岩为大张石英二长闪长岩,岩石呈灰白色,似斑状结构,斑晶主要由斜长石和角闪石组成,基质为中细粒粒状结构,主要由角闪石、黑云母、斜长石、钾长石和石英组成,副矿物包含锆石、磷灰石、榍石和磁铁矿等。此外,矿区还发育辉长-辉绿岩脉。

矿体主要赋存于大张石英二长闪长岩体与奥陶系灰岩接触带及其附近,形态为透镜状,埋藏深度在-748~-854 m,走向NE35°,倾向SE,倾角6°。矿石TFe最高品位可达64.44%,平均品位为56.52%。矿石结构主要为粒状结构、交代结构、增生结构和充填结构。矿石构造主要为块状构造、脉状构造、浸染状构造和角砾状构造。矿石中金属矿物主要为磁铁矿和赤铁矿,其次为黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿等矿物(图3),非金属矿物主要有石榴子石、透辉石、透闪石、绿帘石、绢云母、绿泥石、石英和方

解石等(图3a~i)。

矿区围岩蚀变作用强烈,主要发育钠长石化、矽卡岩化、绿帘石化、透闪石化和绢云母化等。钠长石化主要发育在石英二长闪长岩体的顶部,向深处逐渐减弱。矽卡岩化分布于侵入岩与碳酸盐岩的接触带上。透闪石化、绿帘石化和绢云母化等蚀变叠加于钠长石化和矽卡岩化蚀变带之上,其中透闪石化和绿帘石化与磁铁矿化密切相关,绢云母化与黄铁矿、黄铜矿等硫化物密切伴生。

基于脉体间的穿插关系、矿物共生组合及围岩蚀变等特征,将大张铁矿的成矿过程划分为矽卡岩阶段、氧化物阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段(表1)。其中,矽卡岩阶段以发育石榴子石和透辉石等无水矽卡岩矿物为特征。大张铁矿床中透辉石矽卡岩较为发育(图3a),而石榴子石矽卡岩相对较少(图3b)。氧化物阶段是主要成矿阶段,该阶段矿石多呈致密块状(图3c)或脉状,主要由磁铁矿、透闪石和绿帘石等矿物组成(图3d)。钻孔中可见脉状磁铁矿矿石穿插于早期透辉石矽卡岩中;显微镜下可见磁铁矿呈他形充填于自形粒状的透辉石间隙内(图3e)或交代石榴子石和透辉石等矿物。硫化物阶段主要形成黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿和石英等矿物(图3f~h),野

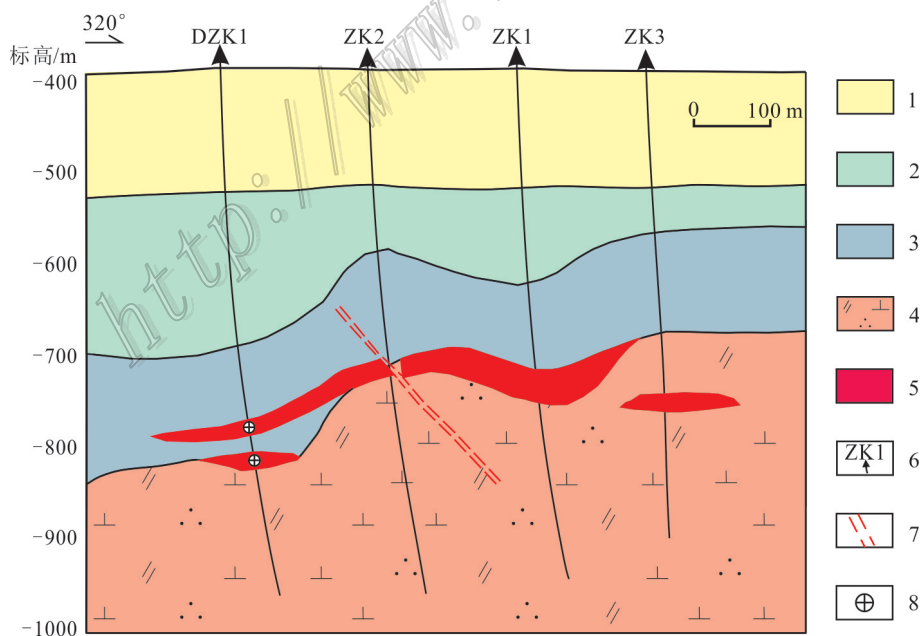


图2 大张矽卡岩型铁矿床勘探线地质剖面图(据朱裕振等,2016修改)

1—第四系沉积物;2—石炭系一二叠系砂岩;3—奥陶系灰岩;4—石英二长闪长岩;5—铁矿体;6—钻孔及编号;7—推测断层;8—采样位置

Fig. 2 Geological section along exploration line through the Dazhang skarn iron deposit (modified after Zhu et al., 2016)

1—Quaternary sediments; 2—Carboniferous-Permian sandstone; 3—Ordovician limestone; 4—Quartz monzodiorite; 5—Iron ore body;

6—Drill holes and its number; 7—Inferred faults; 8—Sampling position

表 1 大张矽卡岩型铁矿床矿物生成顺序表

Table 1 Paragenetic mineral table for the Dazhang skarn iron deposit

成矿阶段 主要矿物	矽卡岩阶段	氧化物阶段	硫化物阶段	碳酸盐阶段
透辉石	●			
石榴子石	●			
透闪石		●		
绿帘石		●		
黑云母		●		
磁铁矿		●		
赤铁矿		●		
绿泥石		●		
石英			●	
绢云母			●	
黄铁矿			●	
磁黄铁矿			●	
黄铜矿			●	
方解石				●

外可见黄铁矿和黄铜矿等硫化物呈脉状穿插于早期形成的磁铁矿矿石中(图 3f、g)。碳酸盐阶段方解石主要呈脉状贯入早期硫化物及磁铁矿矿石中(图 3h、i)。

3 样品采集和分析方法

本次用于流体包裹体研究的 25 件样品均取自大张矽卡岩型铁矿床钻孔 DZK1 标高-780~-850 m 处揭露透镜状磁铁矿矿体附近。通过详细的岩相学研究,选取具有代表性的流体包裹体样品进行包裹体测温,同时挑选不同成矿阶段代表性的样品进行了氢、氧同位素测试分析。

流体包裹体测温研究是在中国地质大学(北京)地球科学与资源学院流体包裹体实验室完成,对透辉石、绿帘石、石英和方解石等 4 种透明矿物内的包裹体进行了测温工作,使用仪器为 LinKam MDSG600 型冷热台,冷热台测温范围-196~600℃,测试精度随不同温度而变化,在-100~25℃、25~

400℃和 400℃以上测试精度分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。实验过程中,一般控制测试升降温速率在 5~20℃范围内,相变点升温速率控制在 0.2~1.0℃范围内。

氢、氧同位素测试分析是在在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,使用仪器为 MAT253 型稳定同位素质谱仪。对透辉石、石英、方解石进行氧同位素和流体包裹体氢同位素分析,对透闪石和绿帘石进行了氢、氧同位素分析。氢同位素分析使用连续流方式进行分析,分析精度 $\pm 1\text{‰}$ 。氧同位素使用五氟化溴法测定,分析精度优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。氢、氧同位素测试结果均以 SMOW 为标准。

4 分析结果

4.1 流体包裹体岩相学

依据常温下流体包裹体的相态特征,将大张矽卡岩型铁矿床中流体包裹体划分为含子矿物包裹体、富气相包裹体和富液相包裹体 3 种类型(图 4)。

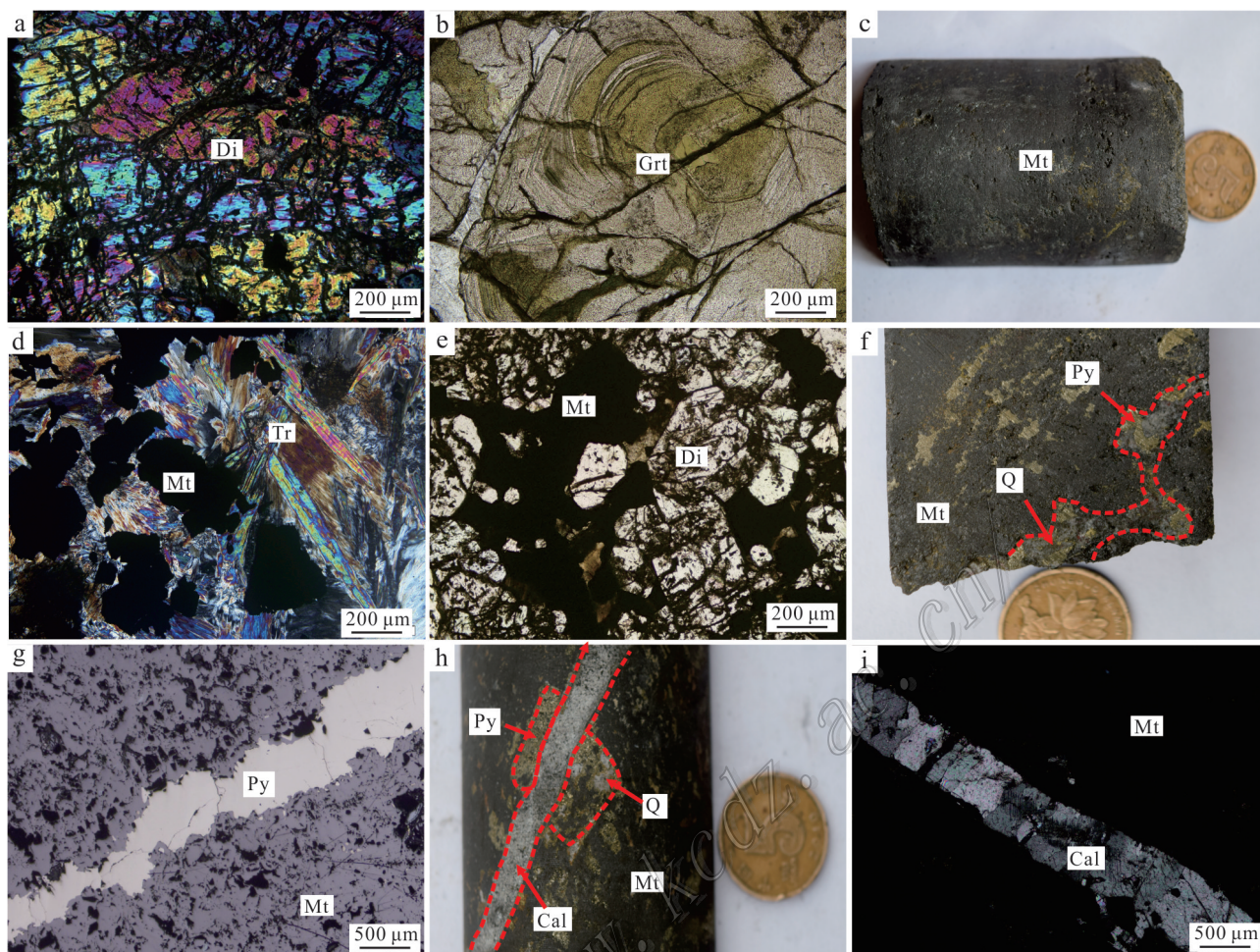


图3 大张矽卡岩型铁矿床不同阶段代表性样品照片

a. 矽卡岩阶段自形粒状透辉石;b. 矽卡岩阶段自形粒状石榴子石;c. 块状磁铁矿矿石;d. 磁铁矿与透闪石共生;e. 磁铁矿呈他形充填于自形粒状的透辉石间隙内;f. 石英硫化物脉切穿磁铁矿矿石;g. 黄铁矿脉贯穿磁铁矿矿石;h. 方解石脉切穿石英硫化物团块和磁铁矿矿石;i. 方解石脉切穿磁铁矿矿石

Di—透辉石;Grt—石榴子石;Mt—磁铁矿;Tr—透闪石;Q—石英;Py—黄铁矿;Cal—方解石

Fig. 3 Photographs of representative rock & ore samples of different stages from the Dazhang skarn iron deposit

a. Euhedral granular diopside in skarn stage; b. Euhedral granular garnet in skarn stage; c. Massive magnetite ore; d. Magnetite are intergrown with tremolite; e. Anhedral magnetite filled in pores among euhedral granular diopside grains; f. Quartz sulfide veins cut across magnetite ore; g. Pyrite veins cut across magnetite ore; h. Calcite veins cut across quartz sulfide masses and magnetite ore; i. Calcite veins cut across magnetite ore

Di—Diopside; Grt—Garnet; Mt—Magnetite; Tr—Tremolite; Q—Quartz; Py—Pyrite; Cal—Calcite

其中,含子矿物包裹体(图4a)由子矿物、液相和气相三相组成,子矿物为透明立方体子矿物,根据其晶体特征和测温过程中的变化推断为石盐,包裹体长度在8~40 μm范围内,大小不一,形态各异,主要分布于矽卡岩阶段。富气相包裹体由气、液两相组成,气相分数介于60%~85%之间(图4c),加热均一至气相,包裹体长度在6~20 μm范围内,主要分布于矽卡岩阶段。富液相包裹体由气、液两相组成,气相分数介于5%~40%之间,加热均一至液相,包裹

体长度在5~20 μm范围内,形态多为椭圆状,各成矿阶段皆有分布。

4.2 流体包裹体热力学

在对不同成矿阶段的代表性矿物(透辉石代表矽卡岩阶段、绿帘石代表氧化物阶段、石英代表硫化物阶段、方解石代表碳酸盐阶段)内的原生流体包裹体进行详细的镜下观察后,确定不同阶段流体包裹体的组合类型和丰度,对一定数量的代表性流体包裹体进行测温工作,所得测试数据如表2。其中,气、

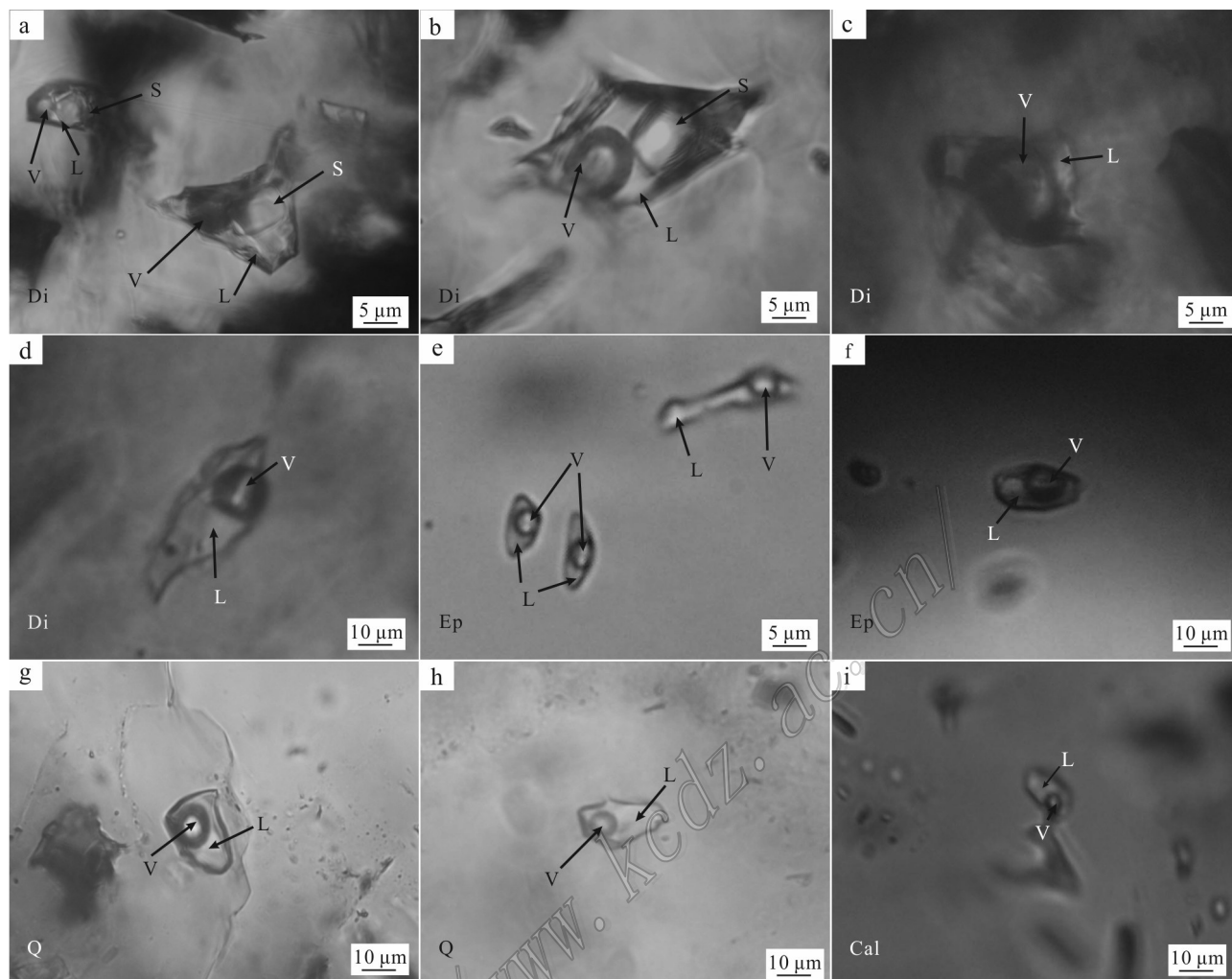


图4 大张矽卡岩型铁矿床不同成矿阶段流体包裹体显微照片

a, b. 透辉石(Di)内含子矿物三相包裹体; c. 透辉石(Di)内富气相包裹体; d. 透辉石(Di)内富液相包裹体; e, f. 绿帘石(Ep)内富液相包裹体; g, h. 石英(Q)内富液相包裹体; i. 方解石(Cal)内富液相包裹体

L—液相; S—固相; V—气相; Di—透辉石; Grt—石榴子石; Ep—绿帘石; Q—石英; Cal—方解石

Fig. 4 Micrographs of fluid inclusions in different mineralization stages of the Dazhang skarn iron deposit

a, b. Three-phase inclusion in diopside; c. Gas rich inclusion in diopside; d. Liquid rich inclusion in diopside; e, f. Liquid rich inclusion in epidote; g, h. Liquid rich inclusion in quartz; i. Liquid rich inclusion in calcite

L—Liquid phase; S—Solid phase; V—Gas phase; Di—Diopside; Grt—Garnet; Ep—Epidote; Q—Quartz; Cal—Calcite

液两相包裹体盐度根据查阅冰点与盐度关系表(Bodnar, 1993), 含子矿物包裹体盐度通过石盐子晶熔化温度与盐度计算公式(Hallet al., 1988)得到, 包裹体密度通过密度计算公式(刘斌等, 1999)求得。

矽卡岩阶段透辉石内主要发育含子矿物包裹体和富液相包裹体, 另含有少量富气相包裹体。含子矿物包裹体均一温度介于510.5~550℃之间(表2), 部分包裹体在加热至550℃时仍未均一, 其子晶熔化温度介于420.3~491.4℃之间, 对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为

50.01%~56.42%, 密度介于1.02~1.18 g/cm³之间。富液相包裹体均一温度介于494.1~550℃之间, 部分包裹体在加热至550℃时仍未均一, 其冰点温度介于-19.4~-14.9℃之间, 对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为19.03%~22.56%, 密度介于0.60~0.73 g/cm³之间。富气相包裹体均一温度介于540.7~550℃之间, 部分在加热至550℃时仍未均一, 其冰点温度介于-15.8~-14.3℃之间, 对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为18.07%~19.49%, 密度介于0.63~0.65 g/cm³之间。

表2 大张矽卡岩型铁矿床流体包裹体显微测温结果

Table 2 Microthermometric results of fluid inclusions in the Dazhang skarn iron deposit

成矿阶段	寄主矿物	包裹体类型	冰点温度/℃	子晶熔化温度/℃	均一温度/℃	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	密度/(g/cm ³)	
							范围(样品数)	平均
矽卡岩阶段	透辉石	含子矿物三相包裹体		420.3~491.4	510.5~>550	50.01~56.42	1.02~1.18(9)	
		富气包裹体	-15.8~-14.3		540.7~>550	18.07~19.49	0.60~0.73(3)	0.84
		富液包裹体	-19.4~-14.9		494.1~546.5	19.03~22.56	0.63~0.65(10)	
氧化物阶段	绿帘石	富液包裹体	-9.5~-4.2		363.5~433.5	6.88~13.94	0.62~0.72(15)	0.68
硫化物阶段	石英	富液包裹体	-4.4~-1.5		272.4~352.7	3.10~6.63	0.63~0.79(16)	0.72
碳酸盐阶段	方解石	富液包裹体	-3.7~-0.6		156.4~225.1	1.23~6.16	0.86~0.95(15)	0.92

氧化物阶段绿帘石中主要发育富液相包裹体,均一温度介于363.5~433.5℃之间,峰值为390~410℃(图5),其冰点温度介于-9.5~-4.2℃之间,对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为6.88%~13.94%,峰值为10%~12%,密度介于0.62~0.72 g/cm³之间,平均密度为0.68 g/cm³。

硫化物阶段石英内主要发育富液相包裹体,均一温度介于272.4~352.7℃之间,峰值为290~310℃,其冰点温度介于-4.4~-1.5℃之间,对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为3.10%~6.63%,峰值为4%~6%,密度介于0.63~0.79 g/cm³之间,平均密度为0.72 g/cm³。

碳酸盐阶段方解石内主要发育富液相包裹体,均一温度介于156.4~225.1℃之间,峰值为170~190℃,其冰点温度介于-3.7~-0.6℃之间,对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为1.23%~6.16%,峰值为2%~4%,密度介于0.86~0.95 g/cm³之间,平均密度为0.92 g/cm³。

4.3 氢、氧同位素

对不同阶段的代表性矿物及其中的流体包裹体进行了氢、氧同位素测试,结果见表3。不同阶段成矿流体的氧同位素组成根据矿物-水氧同位素平衡交换分馏方程求得,计算公式分别为:① $1000 \ln \alpha_{\text{透辉石-水}} = 3.92 \times 10^6/T^2 - 8.43 \times 10^3/T + 2.40$ (Zheng YF, 1993a); ② $1000 \ln \alpha_{\text{绿帘石-水}} = 4.05 \times 10^6/T^2 - 7.81 \times 10^3/T + 2.29$ (Zheng YF, 1993b); ③ $1000 \ln \alpha_{\text{透闪石-水}} = 3.95 \times 10^6/T^2 - 8.28 \times 10^3/T + 2.38$ (郑永飞等, 2000); ④ $1000 \ln \alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6/T^2 - 3.40$ (Clayton et al., 1972); ⑤ $1000 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6/T^2 - 3.39$ (O'Neil et al., 1969)。透辉石、石英和方解石中流体包裹体的氢同位素组成由实验直接测得。绿帘石和透闪石中流体包裹体的氢同位素根据矿物-水氢同位素平衡交换分馏方程求得,计算公式为:① $1000 \ln \alpha_{\text{绿帘石-水}} = 9.3 \times 10^6/T^2 - 61.9$ (Chacko et al., 1999); ② $1000 \ln \alpha_{\text{透闪石-水}} = -21.7$ (Graham et al., 1980)。

由测试结果可知(表3),矽卡岩阶段成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = 11.4\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{fluid}} = -101.1\text{‰}$;氧化物阶段成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = 4.9\text{‰} \sim 10.3\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{fluid}} = -100.0\text{‰} \sim -93.4\text{‰}$;硫化物阶段成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = 3.3\text{‰} \sim 4.0\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{fluid}} = -97.9\text{‰} \sim -95.1\text{‰}$;碳酸盐阶段成矿流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = -1.8\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{fluid}} = -93.4\text{‰}$ 。

5 讨论

5.1 成矿流体来源与演化

流体包裹体是矿物生长过程中圈闭的古流体,保存了古流体的各种地质地球化学信息,是示踪流体来源与演化最直接的素材(Roedder, 1984; 卢焕章等, 2004)。不同来源的流体通常具有不同的温度和盐度特征。岩浆流体通常显示出高温高盐度的特征,大气降水为低温低盐度特征,而地层热卤水以低温高盐度为特征(陈衍景等, 2007; 倪培等, 2018)。大张铁矿床中矽卡岩阶段流体包裹体的均一温度集中分布于490~550℃之间,并有部分包裹体加热至550℃时仍未均一,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 分布于18.07%~56.42%之间,显示出高温、中高盐度的特征,与岩浆流体特征基本一致。此外,氢、氧同位素是示踪流体来源的有效手段之一。大张铁矿矽卡岩阶段成矿流体的氢、氧同位素组成(表3)与岩浆热液同位素组成相近,进一步表明矽卡岩阶段成矿流体主要来源于岩浆热液。然而,在 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 图解(图6)中,矽卡岩阶段成矿流体的氢同位素值落于岩浆水下方,而氧同位素值略高于岩浆水。这一特征表明:①成矿早期流体可能发生了沸腾作用,导致大量挥发分逃逸,并伴随着氢同位素(D/H)的分馏作用,致使残留流体的 δD 值逐渐降低(Driesner et al., 2000),这一认识得到了流体包裹体岩相学和显微测温数据的支持;②成矿早期流体可能与碳酸盐岩地层($\delta^{18}\text{O} = 12\text{‰} \sim$

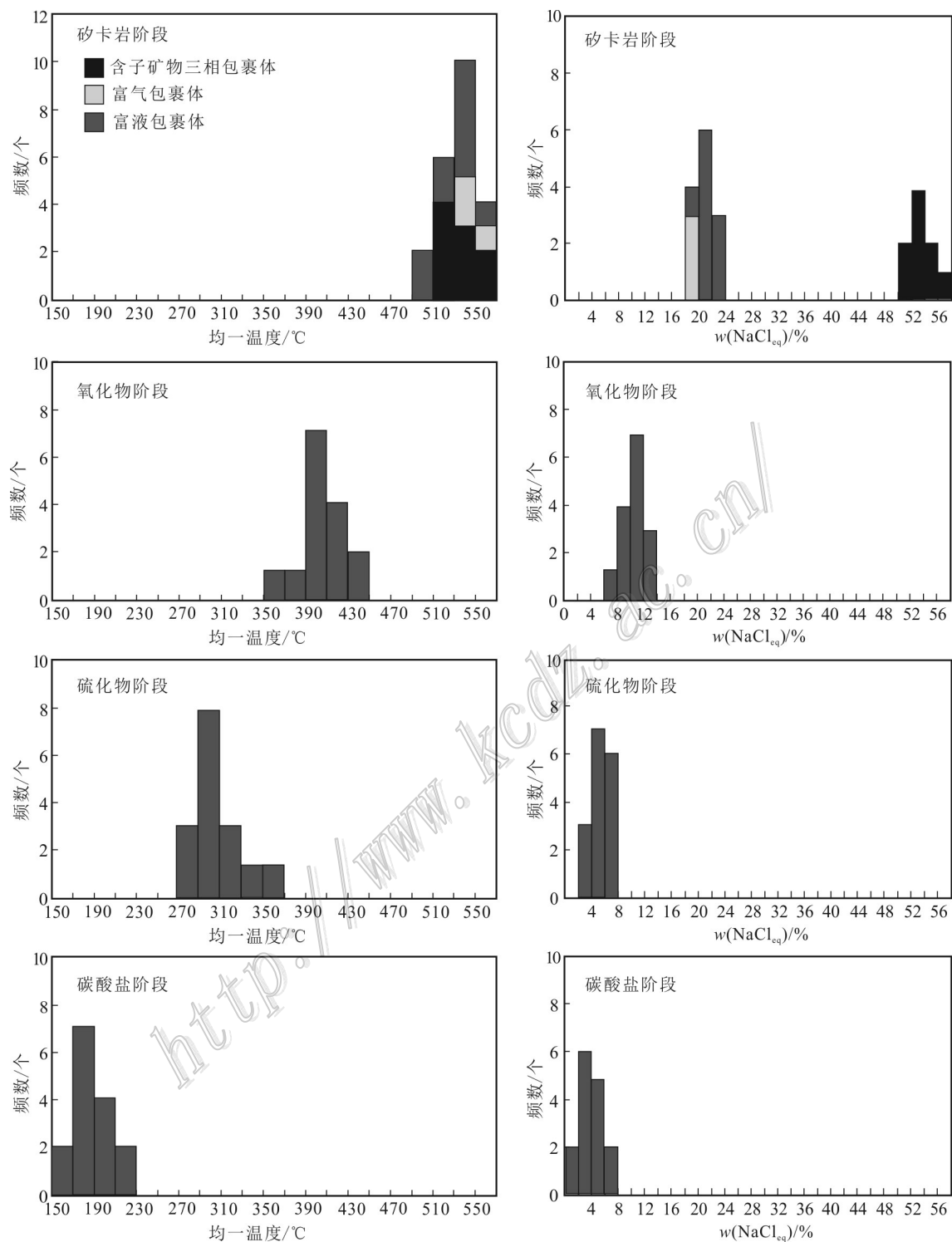


图5 大张矽卡岩型铁矿床包裹体均一温度频数直方图和盐度频数直方图

Fig. 5 Frequency histogram of homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions in the Dazhang skarn iron deposit

29‰; Viezer et al., 1976)发生了相互作用,并伴随着同位素的交换,导致成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值升高。流体包裹体研究显示,矽卡岩阶段透辉石中同一视域内

可见含子晶三相、富液相和富气相流体包裹体共存现象,这些包裹体具有相近的均一温度(490~550℃),但具有不同的盐度(图7)和均一方式(含子

表3 大张矽卡岩铁矿床成矿流体氢氧同位素组成

Table 3 Hydrogen and oxygen isotopic composition of ore-forming fluid in the Dazhang skarn iron deposit

样品号	矿物	形成温度/℃	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{fluid}}/\text{‰}$
Z67	透辉石	530	9.4	11.4		-101.1
Z68	透闪石	400	9.1	10.3	-127.1	-100.0
Z50	绿帘石	400	4.5	4.9	-134.9	-93.4
Z52	石英	300	10.9	4.0		-97.9
Z53-2	石英	300	10.2	3.3		-95.1
Z54-2	方解石	180	8.3	-1.8		-93.4

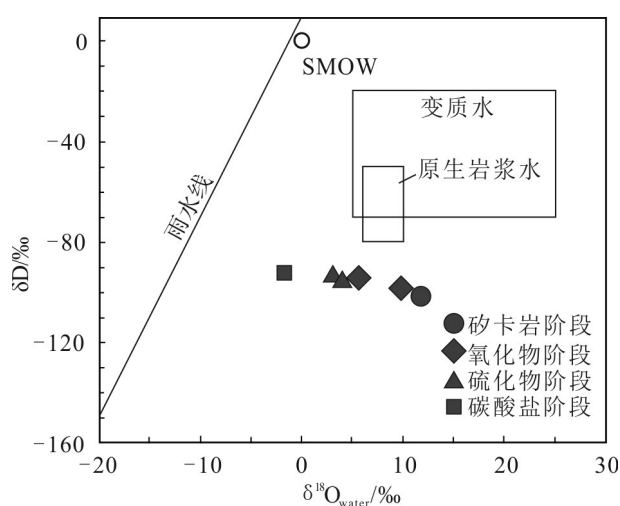


图6 大张矽卡岩型铁矿床成矿流体氢氧同位素组成(底图据Taylor, 1997)

Fig. 6 $\delta^{18}\text{O}$ versus δD plots of the isotopic compositions of fluid inclusions in the Dazhang skarn iron deposit

(Base drawing according to Taylor, 1997)

晶三相和富液相包裹体均一至液相,而富气相包裹体均一至气相),表明矽卡岩阶段流体发生了沸腾作用。综合以上资料推测,大张铁矿矽卡岩阶段成矿流体主要来源于岩浆热液,在流体演化过程中发生流体沸腾以及流体-碳酸盐岩相互作用。

与矽卡岩阶段相比,氧化物阶段流体包裹体类型单一,仅发育富液相包裹体,其均一温度和盐度也明显偏低,分别集中于390~410℃和 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 10%~12%。氧化物阶段的成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 δD 值分别为4.9‰~10.3‰和-100.0‰~-93.40‰,在 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 图解(图6)中,落于矽卡岩阶段流体与大气降水同位素组成之间,表明氧化物阶段成矿流体可能来源于岩浆水与大气降水形成的混合流体。硫化物阶段与氧化物阶段流体包裹体类型基本一致,但其均一温度和盐度明显降低(分别集中于290~310℃和

$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ =4%~6%),氢、氧同位素组成向大气降水方向偏移更显著,表明硫化物阶段流体来源可能与氧化物阶段一致,为岩浆水与大气降水形成的混合流体,但大气降水比例偏高。在大张铁矿中,碳酸盐阶段流体均一温度和盐度最低,氢、氧同位素组成最接近大气降水,反映出碳酸盐阶段流体可能是岩浆流体与大量大气降水混合形成的。

由上可见,大张铁矿成矿流体经历了由高温中高盐度的岩浆流体向低温低盐度的岩浆水与大气降水混合流体的演化,演化过程中先后发生了流体沸腾、流体-碳酸盐岩相互作用和流体混合等地质过程。

5.2 铁的迁移形式与沉淀富集机制

铁元素在热液中的迁移形式是正确认识富铁矿石形成机制的重要因素。实验研究表明,在高温、富氯化物和酸性条件下,铁主要以氯化物络合物(如 FeCl^+ 和 FeCl_2)的形式在热液中迁移;而在高温、贫氯化物和碱性条件下或低温碱性条件下,铁主要以氢氧化物络合物的形式($\text{Fe}(\text{OH})_4^-$)在溶液中迁移(Chou et al., 1977; Kwak et al., 1986)。流体包裹体研究揭示,大张铁矿矽卡岩阶段成矿流体具有高温中高盐度的特征。同时大张铁矿中矽卡岩主要由透辉石和少量石榴子石组成,未见明显磁铁矿矿化,反映出矽卡岩阶段流体为高温、弱酸性还原性富氯流体(梁祥济,2000;费详惠等,2014)。根据以上特征推测,大张铁矿矽卡岩阶段铁元素在流体中可能主要以氯化物络合物(如 FeCl^+ 和 FeCl_2)的形式迁移。

已有研究表明,氧逸度、氯离子浓度、pH值和温度等因素的改变将导致氯化物络合物的分解,而流体沸腾、流体混合、温度降低和水-岩反应将改变流体的物理化学性质(如氧逸度、pH值等),是导致铁的氯化物络合物分解以及铁沉淀富集的几种可能的机制(Reed et al., 1985; Logan,1999; 杜杨松等,2000; Calagari, 2004; 顾雪祥等,2010; 卢焕章,2011;

Cao et al., 2012, 2016; Li et al., 2019)。流体包裹体和氢、氧同位素研究表明,大张铁矿成矿流体演化过程中经历了沸腾、流体-碳酸盐岩相互作用、混合和降温等地质过程。其中,流体沸腾作用主要出现于矽卡岩阶段,而该阶段无明显铁矿化,表明流体沸腾作用不是导致大张铁矿铁沉淀富集的主要机制。但流体沸腾作用导致矽卡岩阶段形成了高温高盐度流体,而这种高温高盐度流体具有较强的携带铁元素的能力(Kwak et al., 1986; Yang et al., 2017),有利于高浓度铁元素的迁移聚集,为富铁矿的形成提供了物质保障。由于碳酸盐岩具有较高的氧同位素值($\delta^{18}\text{O}=12\text{‰}\sim 29\text{‰}$; Viezer et al., 1976),因此,流体-碳酸盐岩相互作用将导致流体氧同位素值升高,但相对于矽卡岩阶段,氧化物阶段成矿流体的氧同位素值明显偏低,处于氧化物阶段流体和大气降水之间(图6),表明流体-碳酸盐岩相互作用也不是导致铁沉淀富集的主要机制。

流体包裹体和氢、氧同位素研究显示,氧化物阶段成矿流体可能是岩浆水与大气降水形成的混合流体,暗示着流体混合可能在铁的氯化物络合物分解以及铁沉淀富集过程中发挥着重要作用。流体包裹体均一温度-盐度演变关系是判别流体演化趋势的一种有效手段。在流体混合过程中捕获的流体包裹体的均一温度与盐度在一定程度上显示出正相关关系;而在流体沸腾过程中捕获的流体包裹体的均一温度与盐度无明显相关性,其盐度变化较大,但均一

温度基本不变(Shepherd et al., 1985; 卢焕章等, 2004)。在流体包裹体均一温度-盐度图解(图7)中,无论是从氧化物阶段单独来看,还是从矽卡岩阶段-氧化物阶段-硫化物阶段-碳酸盐阶段整体来看,流体包裹体的盐度都随着均一温度的降低而降低,呈现出明显的正相关关系,进一步表明流体混合作用可能是导致大张铁矿中铁元素沉淀富集的主要机制。

此外,从矽卡岩阶段到氧化物阶段,成矿流体的温度由 500°C 下降至 400°C 。而温度的下降将导致热液中铁的溶解度的降低,有利于铁元素的沉淀(刘英俊等, 1982; 张德会, 1997)。因此,温度降低可能对大张铁矿中铁元素的沉淀富集起到促进作用。

6 结 论

(1) 根据脉体穿切关系、矿物共生组合与蚀变交代特征将大张矽卡岩型铁矿床成矿过程划分为矽卡岩阶段、氧化物阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段。矽卡岩阶段发育含子晶三相、富液相和富气相3种流体包裹体,其他阶段主要发育富液相流体包裹体。

(2) 大张矽卡岩型铁矿床中早期成矿流体具有高温中高盐度特征,而晚期成矿流体具有低温低盐度特征。结合氢氧同位素数据,表明大张铁矿早期流体为岩浆热液,晚期有大气水加入,流体演化过程

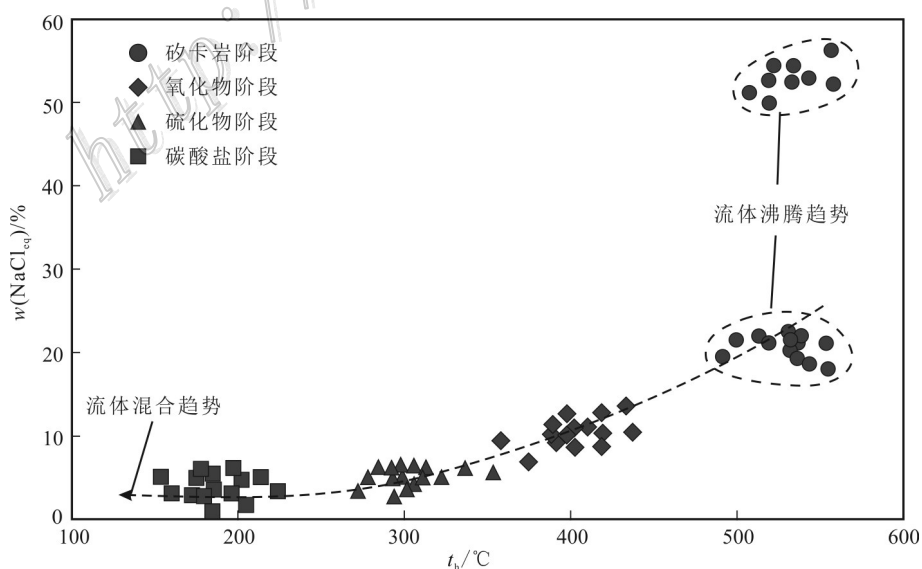


图7 大张矽卡岩型铁矿床成矿流体均一温度-盐度关系图解

Fig. 7 Diagram of homogenization temperatures vs salinity of fluids inclusions in the Dazhang skarn iron deposit

中发生了流体沸腾、流体-碳酸盐岩相互作用和流体混合等地质过程。

(3) 大气降水与岩浆热液的混合作用可能是导致大张铁矿中铁元素沉淀富集的主要机制。而温度降低可能对大张铁矿中铁元素的沉淀富集起到一定的促进作用。

致谢 本文在野外工作过程中得到了山东省地质调查院李英平、郝兴中等人员的大力帮助和支持,室内研究工作得到了中国地质大学(北京)刘丽老师和褚海霞老师的帮助,孙祥教授和审稿专家对论文提出了许多建设性的意见,在此一并表示感谢!

References

- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 683-684.
- Calagari A A. 2004. Fluid inclusion studies in quartz veinlets in the porphyry copper deposit at Sungun, East-Azarbaidjan, Iran[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 23(2): 179-189.
- Cao Y, Du Y S, Gao F P, Hu L F, Xin F P and Pang Z S. 2012. Origin and evolution of hydrothermal fluids in the Taochong iron deposit, Middle-Lower Yangtze Valley, eastern China: Evidence from microthermometric and stable isotope analyses of fluid inclusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 48: 225-238.
- Cao Y, Du Y S, Pang Z S, Gao F P, Du Y L and Liu X M. 2016. Iron transport and deposition mechanisms in the Taochong iron-rich skarn deposit, Middle-Lower Yangtze Valley, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 1037-1052.
- Chacko T, Riciputi L R, Cole D R and Horita J. 1999. A new technique for determining equilibrium hydrogen isotope fractionation factors using the ion microprobe: Application to the epidote-water system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 1-10.
- Chang Z S and Goldfarb R J. 2019. Mineral deposits of China[M]. SEG Special Publication. 189-234.
- Chen Y J, Ni P, Fan H G, Pirajno F, Lai Y, Su W C and Zhang H. 2007. Characteristics of fluid inclusions in different types of hydrothermal gold deposit systems[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 9: 1985-2108(in Chinese with English abstract).
- Chen Y, Zhang Z C and Zhu J. 2014. Diagenetic age and source of ore-forming materials of Anlin skarn iron deposit, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1307-1321(in Chinese with English abstract).
- Chou I M and Eugster H P. 1977. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions[J]. *American Journal of Science*, 277(10): 1296-1314.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 77: 3057-3067.
- Deng X D, Li J W and Wen G. 2014. Dating iron skarn mineralization using hydrothermal allanite-(La) U-Th-Pb isotopes by laser ablation ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 382: 95-110.
- Deng X D, Li J W, Luo T and Wang H Q. 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronometry[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 172: 71.
- Driesner T and Seward T M. 2000. Experimental and simulation study of salt effects and pressure/density effects on oxygen and hydrogen stable isotope liquid-vapor fractionation for 4-5 molal aqueous NaCl and KCl solutions to 400°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1773-1784.
- Du Y S, Tian S H and Li X J. 2000. Contrast in fluid mineralization between Tianmashan and Datianshan ore deposits, Tongling, Anhui[J]. *Earth Science Journal of China University of Geosciences*, 25(4): 433-437(in Chinese with English abstract).
- Du Y S, Cao Y, Zhang Z Y, Pang Z S and Li D P. 2011. Mesozoic in situ and allochthonous skarn magma and hydrothermal mineralization in the Yangtze River area, Anhui Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 699-711(in Chinese with English abstract).
- Duan Z. 2019. Study on mineralization and metallogenic mechanism of skarn type iron deposit in Laiwu area, Shandong Province (PhD thesis) [D]. Li J W. Wuhan: China University of Geosciences. 179p(in Chinese with English abstract).
- Fei X H, Zhang Z C and Han L. 2014. Study on the metallogenic regularity and metallogenic regularity in Linglong gold deposit, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 41(6): 1873-1896(in Chinese with English abstract).
- Graham C M, Sheppard S M F and Heaton T H E. 1980. Experimental hydrogen isotope studies: I. Systematics of hydrogen isotope fractionation in the systems epidote- H_2O , zoisite- H_2O and $AlO(OH)-H_2O$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(2): 353-364.
- Gu X X, Liu L, Dong S Y, Zhang Y M, Li K and Li B H. 2010. Immiscibility during mineralization of Yinan Au-Cu-Fe deposit, Shandong Province: Evidence from fluid inclusions and H-O isotopes[J]. *Mineral Deposits*, 29(1): 43-57(in Chinese with English abstract).
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl- H_2O solutions[J]. *Econ. Geol.*, 83: 197-202.
- Hao X Z, Liu W, Zang K and Zhang X S. 2018. Preliminary study on mineralization regularity of skarn type iron deposit in Pandian area, West Shandong Province[J]. *Land and Resources in Shandong Province*, 34(7): 28-34(in Chinese with English abstract).
- Hao X Z, Guo Y M, Li Y P, Wang J G, Zhang C C, Wang Q Y, Liu B B and Zhi Y B. 2019. Study on metallogenic regularity of skarn type iron deposit in Qihe-Yucheng ore concentration area, Shandong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 43(4): 566-572(in Chinese with English abstract).
- Hawkins T, Smith M P, Herrington R J, Maslennikov V, Boyce A J, Jeffries T and Creaser R A. 2015. The geology and genesis of the iron skarns of the Turgai belt, northwestern Kazakhstan[J]. *Ore*

- Geology Reviews, 87: 216-246.
- Hu X, Chen H Y, Zhao L D, Han J S and Xia X P. 2017. Magnetite geochemistry of the Longqiao and Tieshan Fe-(Cu) deposits in the Middle-Lower Yangtze River Belt: Implications for deposit type and ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 822-835.
- Jin Z L, Zhang Z C, Hou T, Santosh M and Han L. 2015. Genetic relationship of high-Mg dioritic pluton to iron mineralization: A case study from the Jinling skarn-type iron deposit in the North China Craton[J]. *Asian Earth Science*, 113: 957-979.
- Kwak T, Brown W M, Abeysinghe P B and Tan T H. 1986. Fe solubilities in very saline hydrothermal fluids: Their relation to zoning in some ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 81(2): 447-465.
- Li J W, Vasconcelos P M, Zhou M F, Deng X D, Cohen B, Bi S J, Zhao X F and Selby D. 2014. Longevity of magmatic-hydrothermal systems in the Daye Cu-Fe-Au District, eastern China with implications for mineral exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 375-392.
- Li W, Xie G, Mao J, Zhu Q and Zheng J. 2019. Mineralogy, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Chengchao deposit, Hubei Province, eastern China: Implications for the formation of high-grade Fe skarn deposits[J]. *Econ. Geol.*, 114: 325-352.
- Li W, Xie G Q, Zhu Q Q, Zheng X W, Zhang Z Y and Han Y X. 2016. Multi-generation superposition of mineralization in Chengchao iron deposit, southeastern Hubei: Evidence for magnetite deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(2): 471-492(in Chinese with English abstract).
- Liang X J. 2000. Experimental study on the formation mechanism of skarn and skarn deposits in China[M]. Beijing: Academy Press. 292-298(in Chinese with English abstract).
- Liu B and Shen K. 1999. Thermal mechanics of fluid inclusions[M]. Beijing: Geological Publishing House. 87-91(in Chinese).
- Liu S, Hu R, Gao S, Feng C, Qi L, Zhong H, Xiao T, Qi Y, Wang T and Coulson I M. 2008. Zircon U-Pb geochronology and major, trace elemental and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry of mafic dykes in western Shandong Province, East China: Constrains on their petrogenesis and geodynamic significance[J]. *Chemical Geology*, 255: 329-345.
- Liu Y J, Li Z L, Zhao M F and Jiang H S. 1982. Study on the metallogenic regularity and metallogenetic regularity of Xilaokou gold deposit, Shandong Province[J]. *Journal of Nanjing University*, 4: 917-927(in Chinese).
- Liu Y N, Fan Y, Zhou T F, Xiao X, White N C, Thompson J, Hong H L and Zhang L J. 2019. Geochemical characteristics of magnetite in Longqiao skarn iron deposit in the Middle-Lower Yangtze Metallogenic Belt, Eastern China[J]. *Mineralium Deposita*, 54: 1229-1242.
- Logan M A V. 1999. Mineralogy and geochemistry of the Gualil an skarn deposit in the Precordillera of western Argentina[J]. *Ore Geology Reviews*, 17: 113-138.
- Lu H Z. 2011. Fluids immiscibility and fluid inclusions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(1): 1253-1261(in Chinese with English abstract).
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, Ou G X, Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusion[M]. Beijing: Science Press. 370-394(in Chinese).
- Mazhari N, Malekzadeh S A, Ghaderi M, Star L J, Lang F G and Karimpour M H. 2017. Geochronological and geochemical characteristics of fractionated I-type granites associated with the skarn mineralization in the Sangan Mining Region, NE Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 84: 116-133.
- Mehrabi B, Siani M G, Zhang R Q, Neubauer F, Lentz D R, Fazel E T and Shahraki B K. 2021. Mineralogy, petrochronology, geochemistry, and fluid inclusion characteristics of the Dardvay skarn iron deposit, Sangan mining district, NE Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021: 104146.
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits[J]. In *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. 299-336.
- Ni P, Chi Z, Pan J Y, Wang G G, Chen H and Ding J Y. 2018. Metallogenic fluid and metallogenetic mechanism of hydrothermal deposits: A case study of several typical deposits in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(3): 369-394(in Chinese with English abstract).
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonate[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 51: 5547-5558.
- Reed M H and Spycher N F. 1985. Boiling, cooling, and oxidation in epithermal systems: A numerical modeling approach[J]. *Reviews in Economic Geology*, 2: 249-272.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions[A]. In: Ribbe P H, ed. *Mineralogical Society of America, Michigan*[C]. *Reviews in Mineralogy*, 12: 644.
- Shandong Institute of Geological Sciences. 2016. 1: 500,000 geological map specification of Shandong Pre-Neogene bedrock[M]. 85-105(in Chinese).
- Shen L J, Zhu Y Z, Wang H H, Li S, Gao Z J, Zhang X B and Zhou M L. 2021. Primary geochemical characteristics and prospecting potential of No. 1 vein in Linglong gold deposit, Shandong Province[J]. *Geological Review*, 67(1): 84-98(in Chinese with English abstract).
- Shepherd T J and Allen P M. 1985. Metallogenesis in the Harlech Dome, North Wales: A fluid inclusion interpretation[J]. *Mineralium Deposita*, 20(3): 10.
- Tang C and Zhu X K. 2015. Preliminary study on iron isotopes of the Zhangjiawa iron ore deposit and its adjacent ore diorites in Laiwu, Shandong[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(S1): 110-111(in Chinese with English abstract).
- Taylor H P. 1997. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits[J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3: 229-302.
- Tornos F, Velasco F and Hanchar J M. 2016. Iron-rich melts, magmatic magnetite, and superheated hydrothermal systems: The El Laco deposit, Chile[J]. *Geology*, 44: 427-430.
- Viezer J and Hoefs J. 1976. The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular

- trends in sedimentary carbonate rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40:133-149.
- Wen G, Bi S J and Li J W. 2017. 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*, 52: 495-514.
- Xie Q H, Zhang Z C, Hou T, Santosh M, Jin Z L, Han L and Cheng Z G. 2015. Petrogenesis of the Zhangmatun gabbro in the Ji'nan complex, North China Craton: Implications for skarn-type iron mineralization[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113(3): 1197-1217.
- Xie Q H, Zhang Z C, Jin Z L, Santosh M, Han L, Wang K Y, Zhao P L and He H H. 2021. The high-grade Fe skarn deposit of Jinling, North China Craton: Insights into hydrothermal iron mineralization[M]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104395.
- Yang C H, Xu W L, Yang D B, Liu C C, Liu X M and Hu Z C. 2005. Zircon LA-ICP-MS U-Pb dating of the Jinan gabbro in western Shandong Province[J]. *Acta Geoscientologica Sinica*, 4: 321-325(in Chinese with English abstract).
- Yang Y L, Ni P, Pan J Y, Wang G G and Xu Y F. 2017. Constraints on the mineralization processes of the Makeng iron deposit, eastern China: Fluid inclusion, H-O isotope and magnetite trace element analysis[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 791-808.
- Zhai Y S, Yao S Z, Lin X D, Jin F Q, Zhou X R, Wan T F and Zhou Z G. 1992. Study on the metallogenic regularity of iron and copper in the middle and lower reaches of the Yangtze River[J]. *Mineral Deposits*, 11: 1-12(in Chinese with English abstract).
- Zhang D H. 1997. Several issues on the study of ore-forming fluid geochemistry[J]. *Geology and Geochemistry*, 3: 49-57(in Chinese).
- Zhang W F, Chen H Y, Han J S, Zhao L D, Huang J H, Yang J T and Yan X L. 2016. Geochronology and geochemistry of igneous rocks in the Bailingshan area: Implications for the tectonic setting of Late Paleozoic magmatism and iron skarn mineralization in the eastern Tianshan, NW China[J]. *Gondwana Research*, 38: 40-59.
- Zhang X M, Zhang Y Q and Ji W. 2007. Fault distribution patterns of the Luxi Block, Shandong, and Mesozoic sedimentary-magmatic-structural evolution sequence[J]. *Journal of Geomechanics*, 13(2): 163-170(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y M, Gu X X, Liu L, Dong S Y, Li K, Li B H and Lü P R. 2011. Fluid inclusion and H-O isotope evidence for immiscibility during mineralization of the Yinan Au-Cu-Fe deposit, Shandong, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(1-2): 83-96.
- Zhang Z C, Hou T, Santosh M., Li H, Li J, Zhang Z and Wang M. 2014. Spatio-temporal distribution and tectonic settings of the major iron deposits in China: An overview[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 247-263.
- Zhang Z C, Li H M, Li J W, Song X Y, Hu H, Li L X, Chai F M, Hou T and Xu D R. 2021. Mineralization background and mineralization mechanism of iron ore in China[J]. *China Science: Earth Sciences*, 51(6): 827-852(in Chinese with English abstract).
- Zhao Y M, Wu L S, Bai G, Yuan Z Z, Ye Q T, Huang M Z, Rui Z Y, Sheng J F, Lin W W, Deng S P, Mao J W, Bi C S, Dang Z F, Wang L S, Zhang Z H and Chen W S. 2004. Metallogenic regularity of main metallogenic deposits in China[M]. Beijing: Geological Publishing House. 13-62(in Chinese).
- Zhao Y M. 2013. Main genetic types and geological characteristics of iron-rich ore deposits in China[J]. *Mineral Deposits*, 32(4): 686-705(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F. 1993a. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1079-1079.
- Zheng Y F. 1993b. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 120: 247-263.
- Zheng Y F. 2001. Stable isotope geochemistry of minerals[J]. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 299-320(in Chinese).
- Zhu Q Q, Xie G Q, Mao J W, Li W, Li Y H, Wang J and Zhang P. 2015. 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*, 113: 1253-1267.
- Zhu Y G, Xu D Y, Cheng J H, Zhu W Q and You Z. 2017. Spatial interaction process of international iron ore trade and China's import strategy analysis[J]. *Resources Science*, 39(4): 664-677(in Chinese with English abstract).
- Zhu Y Z, Zhou M L, Wang Y W, Xie H J, Cui K, Gao Z J, Zhang X B and Liu X. 2016. Metallogenic regularity and prospecting prediction report of rich iron ore in Qihe-Yucheng area[R]. Shandong Coalfield Geological Planning and Investigation Institute. 37p(in Chinese).
- Zhu Y Z, Zhou M L, Gao Z J and Zhang X B. 2018. Discovery and significance of skarn type rich iron ore in Qihe-Yucheng area, Shandong Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 37(5): 938-944(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征[J]. *岩石学报*, 9: 2085-2108.
- 陈艳, 张招崇, 朱江. 2014. 河南省安林砂卡岩型铁矿的成岩时代和成矿物质来源探讨[J]. *岩石学报*, 30(5): 1307-1321.
- 杜杨松, 田世洪, 李学军. 2000. 安徽铜陵天马山矿床与大团山矿床流体成矿作用对比研究[J]. *地球科学*, 25(4): 433-437.
- 杜杨松, 曹毅, 张智宇, 庞振山, 李大鹏. 2011. 安徽沿江地区中生代原地和异地砂卡岩岩浆-热液成矿作用[J]. *地质学报*, 85(5): 699-711.
- 段壮. 2019. 山东莱芜地区砂卡岩型铁矿床成矿作用与成矿机制研究(博士论文)[D]. 导师: 李建威. 武汉: 中国地质大学. 179页.
- 费详惠, 张招崇, 韩璧. 2014. 山东张家洼砂卡岩型铁矿矿物学特征及其对成矿环境的指示意义[J]. *中国地质*, 41(6): 1873-1896.
- 顾雪祥, 刘丽, 董树义, 章永梅, 李科, 李葆华. 2010. 山东沂南金铜铁

- 矿床中的液态不混溶作用与成矿:流体包裹体和氢氧同位素证据[J]. 矿床地质, 29(1):43-57.
- 郝兴中, 刘伟, 臧凯, 张学松. 2018. 鲁西潘店地区矽卡岩型铁矿成矿规律初探[J]. 山东国土资源, 34(7):28-34.
- 郝兴中, 郭延明, 李英平, 王继广, 张春池, 王巧云, 刘彬彬, 智云宝. 2019. 山东齐河-禹城矿集区矽卡岩型铁矿成矿规律[J]. 地质学刊, 43(4):566-572.
- 李伟, 谢桂青, 朱乔乔, 郑先伟, 张志远, 韩颖霄. 2016. 鄂东南程潮铁矿多世代叠加成矿作用:磁铁矿证据[J]. 岩石学报, 32(2):471-492.
- 梁祥济. 2000. 中国矽卡岩和矽卡岩矿床形成机理的实验研究[M]. 北京:学苑出版社. 292-298.
- 刘斌, 沈昆. 1999. 流体包裹体热力学[M]. 北京:地质出版社. 87-91.
- 刘英俊, 李兆麟, 赵梅芳, 蒋浩深. 1982. 华北邯邢式富铁矿形成条件的实验研究[J]. 南京大学学报, (4):917-927.
- 卢焕章. 2011. 流体不混溶性和流体包裹体[J]. 岩石学报, 24(1):1253-1261.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体[M]. 北京:科学出版社. 370-394.
- 倪培, 迟哲, 潘君屹, 王国光, 陈辉, 丁俊英. 2018. 热液矿床的成矿流体与成矿机制——以中国若干典型矿床为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 37(3):369-394.
- 山东地质科学研究院. 2016. 1:50万山东前新近纪基岩地质图说明书. 85-105.
- 沈立军, 朱裕振, 王怀洪, 李双, 高志军, 张心彬, 周明磊. 2021. 山东齐河-禹城地区李屯富铁矿床地球化学特征及地质意义[J]. 地质论评, 67(1):84-98.
- 唐超, 朱祥坤. 2015. 山东莱芜张家洼铁矿及其近矿闪长岩的铁同位素初步研究[J]. 地质学报, 89(S1):110-111.
- 杨承海, 许文良, 杨德彬, 刘长春, 柳小明, 胡兆初. 2005. 鲁西济南辉长岩的形成时代:锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年证据[J]. 地球学报, 4:321-325.
- 翟裕生, 姚书振, 林新多, 金福全, 周珣若, 万天丰, 周宗桂. 1992. 长江中下游地区铁、铜等成矿规律研究[J]. 矿床地质, 11:1-12.
- 张德会. 1997. 关于成矿流体地球化学研究的几个问题[J]. 地质地球化学, 3:49-57.
- 张锡明, 张岳桥, 季玮. 2007. 山东鲁西地块断裂构造分布型式与中生代沉积-岩浆-构造演化序列[J]. 地质力学学报, 2:163-172.
- 张招崇, 李厚民, 李建威, 宋谢炎, 胡浩, 李立兴, 柴凤梅, 侯通, 许德如. 2021. 我国铁矿成矿背景与富铁矿成矿机制[J]. 中国科学:地球科学, 51(6):827-852.
- 赵一鸣, 吴良士, 白鸽, 袁忠信, 叶庆同, 黄民智, 芮宗瑶, 盛继福, 林文蔚, 邓顺平, 毛景文, 毕承思, 党泽发, 王龙生, 张作衡, 陈伟十. 2004. 中国主要金属矿床成矿规律[M]. 北京:地质出版社. 13-62.
- 赵一鸣. 2013. 中国主要富铁矿床类型及地质特征[J]. 矿床地质, 32(04):686-705.
- 郑永飞. 2000. 矿物稳定同位素地球化学研究[J]. 地学前缘, 7(2):299-320.
- 朱永光, 徐德义, 成金华, 朱文琪, 尤喆. 2017. 国际铁矿石贸易空间互动过程及中国进口策略分析[J]. 资源科学, 39(4):664-677.
- 朱裕振, 周明磊, 王玉往, 谢洪晶, 崔凯, 高志军, 张心彬, 刘雪. 2016. 齐河-禹城地区富铁矿成矿规律研究及找矿预测报告[R]. 山东省煤田地质规划勘察研究院. 37页.
- 朱裕振, 周明磊, 高志军, 张心彬. 2018. 山东齐河—禹城地区矽卡岩型富铁矿的发现及其意义[J]. 地质通报, 37(5):938-944.