

矽卡岩矿床中方铁矿 (Wüstite) 的发现及意义—以淄博金岭矽卡岩 型铁矿为例

王雅琴¹, 刘睿^{1*}, 张超¹, 麻少婷², 赵勇³

1. 山东理工大学 资源与环境工程学院, 淄博 255000

2. 山东省地质科学研究院, 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室,

山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 济南 250013

3. 山东金岭矿业股份有限公司, 淄博 255081

摘要: 本文以鲁西地区淄博金岭矽卡岩型铁矿为研究对象, 通过扫描电镜、聚焦离子束技术及透射电镜等纳米矿物学方法, 在磁铁矿中发现自形的方铁矿(Fe_xO , $x \leq 1$)包裹体, 其晶格间距 ($4.87 \text{ \AA}$ 、 $4.21 \text{ \AA}$) 与方铁矿 (003)、(012) 晶面吻合, 且与磁铁矿共生。研究表明, 该包裹体形成于早期高温 ($>570^\circ\text{C}$)、低氧逸度 ($\log f\text{O}_2 = \text{FMQ}-2.5 - \text{FMQ}-4$) 的岩浆热液环境, 是菱铁矿热解作用的产物, 后被晚期结晶的磁铁矿捕获。该发现揭示了成矿流体演化过程: 早期富 Cl 岩浆流体的出溶与沸腾作用导致低氧逸度, 使 Fe^{2+} 以氯化物络合物形式迁移; 主成矿期奥陶系膏岩层中硫酸盐介入, 经氧化还原反应提升氧逸度, 驱动 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}

本文受国家自然科学基金 (4210020411) 和山东省自然科学基金 (ZR202102190109) 联合资助。

作者简介: 王雅琴(2001-), 硕士研究生, 主要从事纳米地球化学和稀土矿研究. E-mail: 19121006067@stumail.sdut.edu.cn, ORCID: 0009-0000-0067-7773

通讯作者: 刘睿, (1990-), 男, 副教授, 博士, 从事纳米矿物学和纳米矿床学教学与研究工作, E-mail: liurui@sdut.edu.cn,

并沉淀形成磁铁矿。本研究证实方铁矿可形成于高温低压低氧逸度的浅成热液系统。

关键词：方铁矿；矽卡岩型铁矿；成矿流体演化；氧逸度；成矿意义

中图分类号：P611

Discovery and Significance of Wüstite in Skarn Deposits—A Case Study of the
Jinling Skarn-type Iron Mine in Zibo

Yaqin Wang¹, Rui Liu^{1*}, Chao Zhang¹, Shaoting Ma², Yong Zhao³

1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of
Technology, Zibo 255081, China

2. Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Gold
Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of
Natural Resources, Key Laboratory of Metallogenic Geological Processes and
Resources Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China

3. Shandong Jinling Mining Co., Ltd. Zibo 255000, China

Abstract: This study focuses on the Jinling skarn-type iron mine in Zibo, Luxi region, and applies advanced nanomineralogical techniques, including scanning electron microscopy (SEM), focused ion beam technology (FIB), and transmission electron microscopy (TEM). Through meticulous analysis, euhedral geometric wüstite (Fe_xO , $x \leq 1$) inclusions were identified within magnetite crystals. The measured lattice spacings of 4.87 Å and 4.21 Å precisely match the (003) and (012) crystal planes of wüstite, indicating a distinct mineralogical signature coexisting with magnetite. Our findings suggest that these wüstite inclusions originated in an early magmatic hydrothermal environment characterized by high temperatures exceeding 570°C and extremely low oxygen fugacity levels ($\log f_{\text{O}_2} = \text{FMQ-2.5} - \text{FMQ-4}$). This formation

was primarily driven by the pyrolysis of siderite, with the resulting wüstite subsequently encapsulated by late-stage magnetite crystallization. The discovery of wüstite inclusions unveils a complex evolution of ore-forming fluids. Initially, the exsolution and boiling of Cl-rich magmatic fluids created a low oxygen fugacity condition, enabling the migration of Fe^{2+} in the form of chloride complexes. As the mineralization process advanced, the intrusion of sulfates (e.g., CaSO_4) from the Ordovician gypsum strata triggered redox reactions, significantly elevating the oxygen fugacity of the fluid. This chemical shift facilitated the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} , leading to the precipitation of magnetite in association with sulfides. This research not only broadens the known occurrence environments of wüstite, demonstrating its formation potential in shallow hydrothermal systems under high-temperature, low-pressure, and low-oxygen-fugacity conditions, but also provides crucial mineralogical evidence for elucidating the metallogenic mechanisms of skarn-type iron deposits. Moreover, it offers novel insights into the iron ore mineralization processes in the Luxi region, contributing significantly to the broader field of economic geology.

Keywords: wüstite; skarn-type iron mine; ore-forming fluid evolution; oxygen fugacity; metallogenic significance

方铁矿 (Wüstite) 是一种贫铁的氧化铁矿物相, 化学式为 Fe_xO , 其中 $x \leq 1$, 属于方镁石族。通常认为方铁矿主要存在于下地幔, 也可能是地核的重要组成成分 (Fischer et al., 2010)。此外, 由于铁是地幔中含量最丰富的变价元素, 其价态在地幔的氧化还原化学反应中起着主导作用, 因此方铁矿控制着地幔中元素的分配、相平衡、扩散以及相关的物理和化学性质。并且在假定氧是地核中主要轻元素的前提下, 方铁矿对富铁熔体的熔化温度和密度产生的影响, 在解释地核动力学特征与演化过程至关重要 (Fischer et al., 2010)。此外, 方铁矿的形成与特定的物理化学条件相关, 通过研究其在矿床中的存在形式、与其他矿物的共生组合以

及相关的地质背景，可以推断矿床形成时的温度、压力、氧逸度等条件 (Nadoll and Mauk, 2011)。

传统的观点认为方铁矿是高压高温强还原环境的产物，然而一些实验证明方铁矿也可存在于常压的环境中 (Darken and Gurry, 1945)。此外，在常压下，方铁矿只有在温度高于 570 °C 时才能稳定存在，而当温度低于 570 °C 时，方铁矿会发生歧化反应，生成 Fe_3O_4 和 Fe (Darken and Gurry, 1945)。并且在常压环境中，方铁矿 (Fe_xO) 的成分 x 在约 0.88 到约 0.95 之间变化， x 的具体边界值取决于温度 (Darken and Gurry, 1945)。在高温下，方铁矿在整个成分范围内都结晶成缺陷型氯化钠结构 (立方晶系)，并且方铁矿可保持缺陷氯化钠结构淬火至室温 (Fender and Riley, 1969)。

矽卡岩型铁矿床是一种重要的岩浆热液型铁矿床，其富矿储量约占全国富铁矿储量的 60%。磁铁矿是矽卡岩型铁矿床中主要的矿石矿物，其可以记录矽卡岩矿床成矿过程中矿物的溶解、增生和重结晶。同时，作为矽卡岩系统的重要组成部分，磁铁矿的分布和结构特征，有助于解析矽卡岩的成矿机制、蚀变阶段划分，为理解矽卡岩矿床的形成与演化提供了关键证据 (Hu et al., 2015; 张莉莉等, 2022; 成嘉伟等, 2023)。此外，磁铁矿内部的微纳米包裹体是记录矽卡岩演化过程的关键载体。磁铁矿中包裹体的矿物组合与温压特征，不仅为反演矽卡岩形成的物理化学条件 (如温度、流体成分演化) 提供依据，而且可以记录变质阶段流体与矿物的相互作用 (Hu et al., 2015)。尤其是当原始地质学与矿物学证据被后期作用覆盖时，磁铁矿中的包裹体正成为揭示成矿地质背景、厘定蚀变事件序列及约束成矿物理化学条件的主要工具 (González-Pérez et al., 2024)。

鲁西地区是中国重要的矽卡岩型富铁矿成矿区之一,淄博金岭铁矿是该地区典型的矽卡岩型富铁矿,也是研究该类型矿床中高品位铁矿形成机制的理想场所。基于此,本研究选取淄博金岭矽卡岩铁矿为研究对象,对磁铁矿中的方铁矿包裹体进行详细的纳米矿物学研究,在此基础上探讨了成矿流体的演化过程,进而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提供纳米矿物学的依据。

1. 区域地质

华北克拉通是我国北方重要的稳定构造单元,其南以秦岭-大别-苏鲁超高压变质带为界,西至祁连山,北抵天山-内蒙古山脉-大兴安岭(Wang and Mo, 1995)(图 1)。华北克拉通分为西部地块、东部地块以及中间的过渡带(Zhao and Zhai, 2013)。华北克拉通的基底包括古太古代到古元古代的角闪片岩,上覆中元古代到中生代的未变质地层。

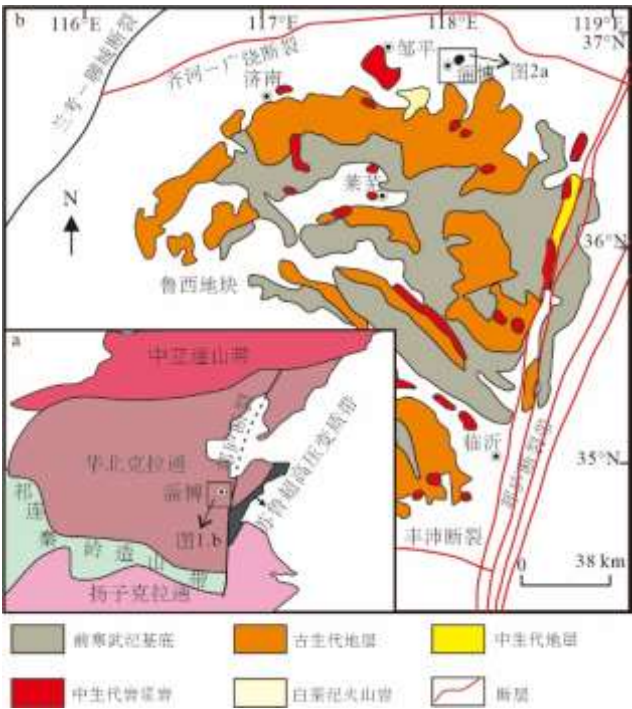


图 1 鲁西地区地质简图 (a) (据张超等, 2017 修改); 鲁西金岭铁矿成矿岩体与铁矿分布图 (b) (据 Jin et al., 2015 修改)。

Fig. 1 Geological sketch map of the Luxi area (a) (modified according to Zhang et al., 2017); Distribution map of ore-forming rock masses and iron deposits in the Jinling iron mine, Luxi (b) (modified according to Jin et al., 2015).

研究区位于华北克拉通东部地块中的鲁西构造单位中, 区域构造主要以北-西向断裂为主, 北-东向断裂为辅。其基底由太古宙泰山岩群组成, 岩性主要为角闪岩相火山-沉积岩, 其上不整合覆盖寒武系至中下奥陶统碎屑-碳酸盐岩序列。石炭系至三叠系海陆交互相沉积不整合覆盖于奥陶系灰岩之上, 而华北克拉通其他地区普遍缺失的晚奥陶世至早石炭世地层在此亦未出露。侏罗系至白垩系陆相碎屑岩之上不整合覆盖新生界地层, 后者主要由湖相沉积物组成 (徐文良等, 2004)。除前寒武纪岩浆活动外, 鲁西地区广泛发育大规模中生代侵入岩。中生代岩浆活动可划分为四个阶段: 晚三叠世碱性岩浆活动 (约 205–225 Ma)、中-晚侏罗世花岗质岩浆活动 (约 155–160 Ma)、规模最为广泛的早白垩世闪长质-花岗闪长质岩浆活动 (约 112–132 Ma), 以及晚白垩世碱性玄武质岩浆活动 (约 73–92 Ma) (徐文良等, 2004)。本区能源与矿产资源禀赋优越, 已探明并长期开采的能源资源以煤炭、石油和天然气为主。矿产资源中, 黑色金属铁资源储量尤为丰富, 已发现的铁矿类型包括 BIF 型、矽卡岩型、风化淋滤型及岩浆型钛铁矿床。本区矽卡岩型铁矿品位较高, 集中分布于鲁西中部偏北的济南、淄博、莱芜地区, 成矿时代均限定于中生代白垩纪。

2. 矿床地质

淄博金岭铁矿地处山东省淄博市张店区中埠镇，其开发利用历史悠久。整个矿区已探明大小铁矿体共计 10 余个，这些矿体在空间上均位于金岭岩体与围岩地层的接触带构造部位，受接触交代作用控制明显，形成了典型的矽卡岩型铁矿床。淄博金岭铁矿矿区内出露地层时代跨度大，从古生代奥陶系到新生代第四系均有分布。其中奥陶系一套碳酸盐岩建造，总厚度 800 m；石炭-二叠系地层厚约 400 m，主要由粉砂岩、泥岩夹砂岩、灰岩、铝土岩组成；二叠系地层厚约 600 m，主要岩性为长石石英砂岩，粉砂质泥岩；白垩系地层主要分布于矿区东北部，厚度达数千米，岩性为凝灰质砂岩、安山质凝灰岩。区内断裂构造以北北东向断层为主，这些断层均为成矿后断层，对矿床有一定的破坏作用。

金岭岩体是金岭铁矿区的主要侵入体，该岩体侵入到奥陶纪马家沟组灰岩中，上覆第四纪沉积物。金岭岩体岩相包括黑云母闪长岩、角闪石闪长岩、二长岩以及石英闪长岩（图 2a）。岩体的主体为二长岩，绝大多数矿床分布于二长岩与奥陶纪灰岩接触带中，3 个矿点分布于角闪石闪长岩与石炭系地层中。二长岩为中粗粒结构，主要矿物为半自形的斜长石、钾长石、普通角闪石以及它形的石英。副矿物主要为磁铁矿以及锆石。

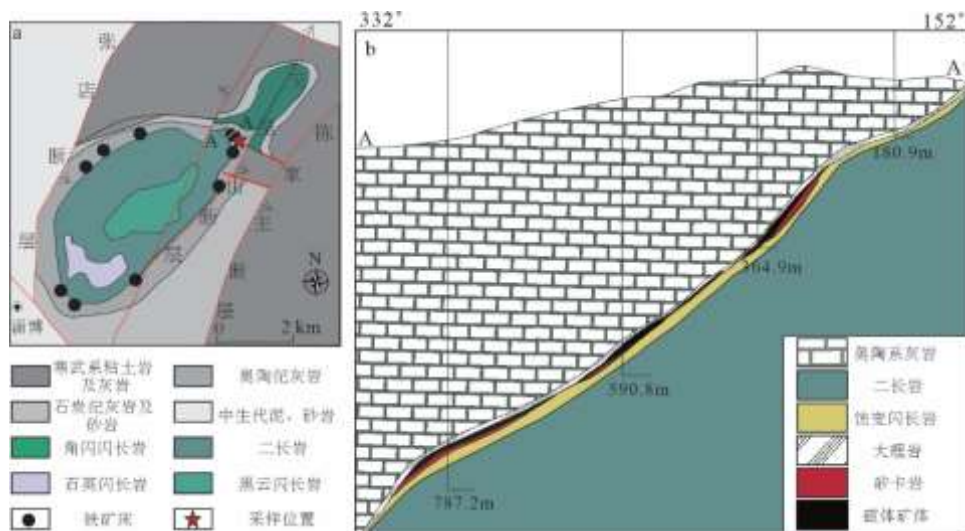


图 2 淄博金岭砂卡岩铁矿地质简图 (a) (据张超等, 2017 修改); 淄博召口铁矿剖面图 (b)。

Fig. 2 Geological sketch of the Jinling skarn iron mine in Zibo (a) (modified according to Zhang et al., 2017); Sectional view of the Zhaokou iron mine in Zibo (b).

金岭矿区主要矿体呈似层状产出, 赋存于砂卡岩带与受热变质重结晶大理岩的接触部位 (图 2b), 矿体厚度变化显著, 最小处不足 1 m, 最大超过 25 m。矿石平均品位 > 52 %, 储量约 2 亿吨。矿石主要有四种类型: 块状矿石、条带状矿石、角砾状矿石以及浸染状矿石 (图 3a-b)。磁铁矿是矿区唯一的矿石矿物, 脉石矿物有透辉石、绿泥石、绿帘石、方解石、黄铜矿以及黄铁矿等矿物。从岩体到围岩, 矿床共计发育三种蚀变带: 碱性蚀变带、砂卡岩带以及热变质带。



图 3 淄博金岭铁矿典型矿石手标本照片。(a) 浸染状矿石；(b) 条带状矿石。

Fig. 3 Hand specimen photos of typical ores from the Jinling deposit in Zibo. (a) Disseminated ore; (b) Banded ore.

3. 样品采集和分析方法

本次用于矿物包裹体研究的样品取自金岭矿区召口砂卡岩型铁矿标高为-250 m 的巷道中。通过详细的岩相学研究，选取具有代表性的包裹体样品进行详细的纳米矿物学研究。

将选好的样品首先利用扫描电镜 (SEM) 进行观察，在其表面喷 Pt 后进行 SEM 测试。测试仪器为 Hitachi SU8220，其工作电压为 5 kV 和 10 kV，并配有能谱仪(EDS) 用以测试样品的元素含量 (Liu et al., 2021)。

将利用 SEM 选定的包裹体通过聚焦离子束技术 (FIB) 进行制样，制样方法为 U-cut 法。主要分为六个步骤：(1) 沉积 Pt 保护层，即在目标区域离子束辅助沉积 $10\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的 Pt 保护层；(2) 挖槽，即在 Pt 保护层的两侧挖槽，得到厚度 $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的薄片；(3) U-cut，即对薄片进行 U 形切，将薄片底部和一端完全切断，而另一端留下一部分；(4) 提取，即缓慢降下纳米机械手，使其轻

轻接触薄片悬空的一端后，沉积 Pt 将薄片和纳米机械手焊接牢固，然后切断薄片另一端，再缓慢升起纳米机械手，提出薄片；(5) 放样，即移动样品台，使铜网移动到视野中心，再次降下焊有薄片样品的纳米机械手，与铜网上柱子的侧面接触，沉积 Pt 将薄片与铜网上的柱子焊接牢固，将薄片与纳米机械手连接的一端切断，移开纳米机械手，完成薄片的转移；(6) 减薄和低电压清洗，即先用 30 kV 加速电压的离子束将薄片减薄至 150 nm 左右，再利用 5 kV 加速电压对其清洗减薄至 50~70 nm 左右。

样品中纳米矿物学的研究在透射电子显微镜 (TEM) 下完成，TEM 为 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电镜，电子源为场发射电子，加速电压 200 kV，成像模式 TEM、SAED、HRTEM，最大放大倍数 100 万倍，STEM 230 万倍；点分辨率、线分辨率、STEM-HAADF 分辨率为 0.20、0.102 和 0.17 nm；配备 EDS。扫描电镜和透射电镜均在中材新材料研究院（广州）有限公司完成。

4. 分析结果

方铁矿包裹体广泛分布于磁铁矿中，包裹体多呈自形的几何状，例如三角形，梯形，六边形等（图 4，5a-c），大小从 10 μm 到 50 μm 不等。SEM-EDS 结果表明方铁矿主要由 Fe 和 O 组成，部分方铁矿中含有少量 C（表 1），并且背散射（BSE）图像（图 5a-c）及 SEM-EDS 半定量线扫结果（图 6c、6d）显示包裹体中方铁矿与磁铁矿共生。

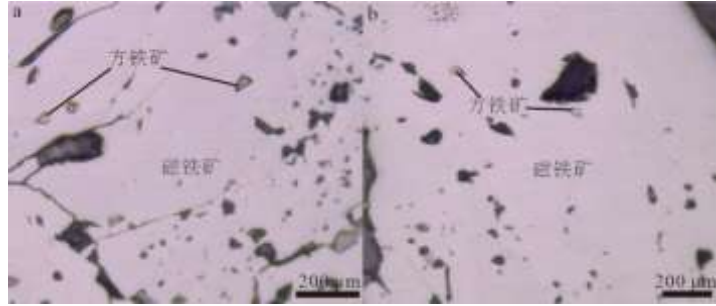


图 4 淄博金岭铁矿磁铁矿中方铁矿包裹体显微照片（反射光，a-b）。

Microscopic photos (reflected light) of typical ores from the Jinling deposit in Zibo.

表 1 金岭铁矿磁铁矿中包裹体 SEM 半定量分析结果

Table 1 SEM semi quantitative analysis results of inclusions in magnetite from Jinling iron mine

样品	矿物	元素 (at%)			
		O	Fe	C	Cr
图 5a	方铁矿	50.9	49.1		
	磁铁矿	75.3	20.8		3.9
图 5b	方铁矿	49.7	49.6		0.7
	磁铁矿	61.0	39.0		
图 5c	方铁矿	48.1	50.6	1.3	
	磁铁矿	49.6	36.6	13.8	

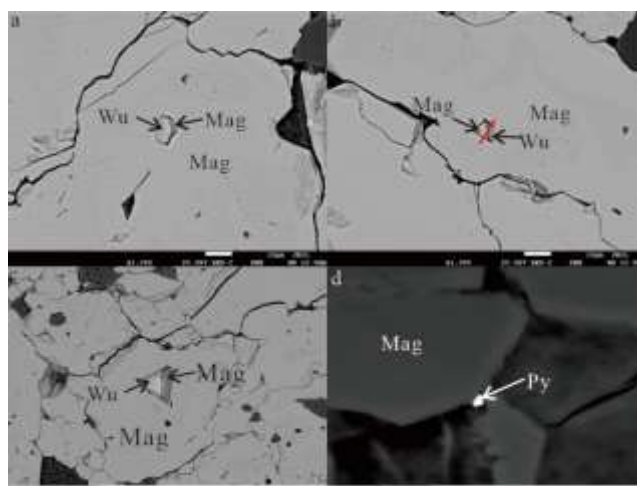


图 5 淄博召口铁矿矿石矿物 SEM 图。(a-c) 方铁矿包裹体 SEM 显微图；(d) 磁铁矿与黄铁矿共生 SEM 图。图 b 中红色线为 FIB 取样点。Mag: 磁铁矿；Py: 黄铁矿；Wu: 方铁矿。

Fig.5 SEM images of ore minerals from the Zhaokou iron mine in Zibo. (a-c) SEM micrographs of wüstite inclusions; (d) SEM image showing the symbiosis of magnetite and pyrite. The red line in Fig. b indicates the sampling point for FIB. Mag: magnetite; Py: pyrite; Wu: wüstite.

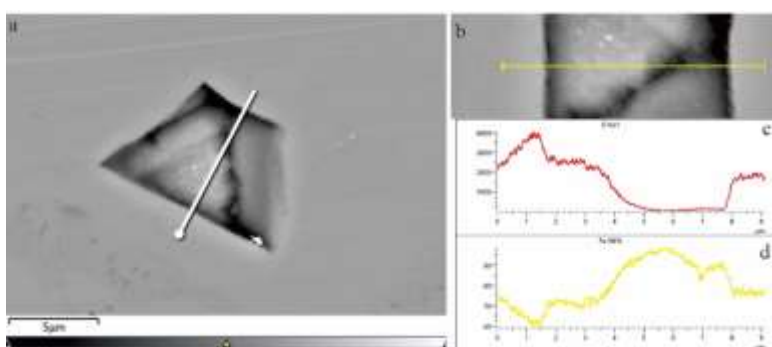


图 6 方铁矿包裹体显微和 SEM-EDS 线扫结果图。(a-b) 方铁矿包裹体及线扫位置图；(c) 方铁矿包裹体 O 元素含量 SEM-EDS 线扫结果；(d) 方铁矿包裹体 Fe 元素含量 SEM-EDS 线扫结果。

Fig.6 Micrographs and SEM-EDS line scan results of wüstite inclusions. (a-b) Images

of wüstite inclusions and line scan locations; (c) SEM-EDS line scan results of O element content in wüstite inclusions; (d) SEM-EDS line scan results of Fe element content in wüstite inclusions.

在超微观尺度下，透射电子显微镜（HAADF - STEM）图像（图 7a）、TEM-EDS（图 7b）、高分辨透射电镜图像（HRTEM）以及选区衍射（SAED）图像（图 8）都显示包裹体包括方铁矿和磁铁矿两相。方铁矿位于 FIB 切片的左部(图 7a)，SAED 分析得出方铁矿的晶格间距为 $4.87 \text{ \AA}$ 和 $4.21 \text{ \AA}$ （图 8a）。通过与标准 PDF 卡片对比，这些晶格间距与方铁矿（003）和（012）晶面吻合。HRTEM 显示方铁矿与宿主磁铁矿、方铁矿与磁铁矿包裹体之间存在一致的晶格取向，并且有明显的边界。

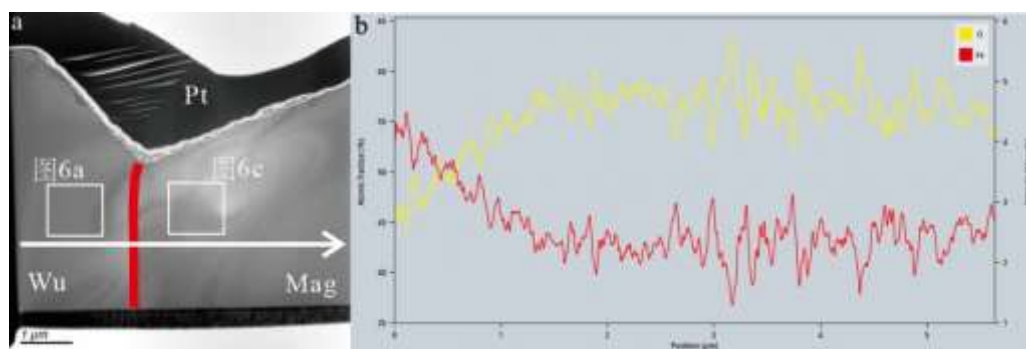


图 7 方铁矿包裹体透射电镜高分辨及 TEM-EDS 线扫图。(a) 方铁矿 HAADF – STEM 图，图中白线为线扫位置；(b) 方铁矿包裹体 TEM-EDS 线扫结果图。

Mag: 磁铁矿；Wu: 方铁矿。

Fig. 7 High-resolution transmission electron microscopy and TEM-EDS line scan images of wüstite inclusions. (a) HAADF – STEM image of wüstite, where the white line indicates the scanning position; (b) Line scan result image of wüstite inclusions by TEM-EDS. Mag: magnetite; Wu: wüstite.

磁铁矿包裹体位于 FIB 切片的右部 (图 7b), SAED 分析得出磁铁矿的晶格间距为 4.94 Å 和 4.37 Å (图 8c)。通过与标准 PDF 卡片对比, 这些晶格间距与磁铁矿 (1-1-1) 和 (200) 晶面吻合。

表 2 方铁矿和磁铁矿包裹体 SAED 晶格间距测量值与标准值对比

Table 2. Indexed SAED d-spacing values for wüstite and magnetite shown in Fig. 8.

晶面 (hkl)	晶格间距测量值	方铁矿标准值	磁铁矿标准值
(003)	4.87 Å	4.96 Å	
(012)	4.21 Å	4.29 Å	
(1-1-1)	4.94 Å		4.84 Å
(200)	4.37 Å		4.19 Å

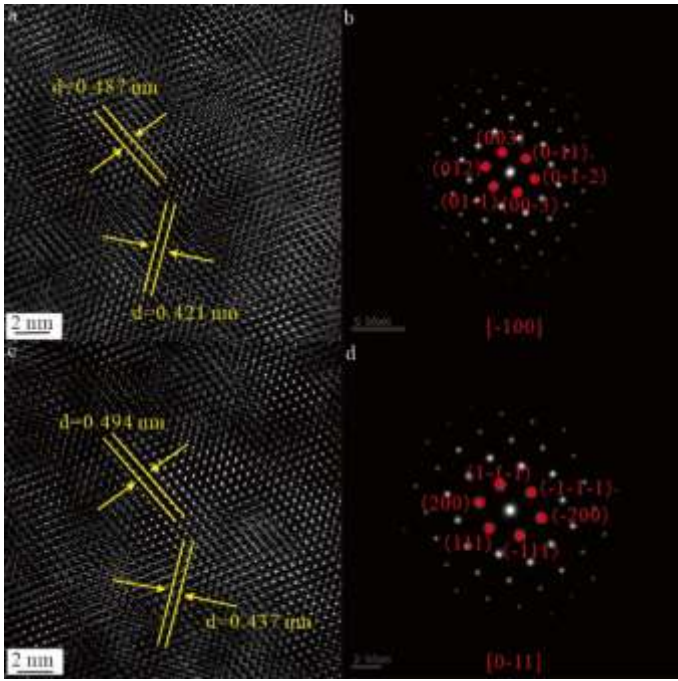


图 8 方铁矿及磁铁矿高分辨及选区衍射图。(a) 方铁矿高分辨图; (b) 方铁矿选区衍射图; (c) 磁铁矿高分辨图; (d) 磁铁矿选区衍射图。

Fig. 8 High-resolution images and selected area electron diffraction (SAED) patterns

of wüstite and magnetite. (a) High-resolution image of wüstite; (b) SAED pattern of wüstite; (c) High-resolution image of magnetite; (d) SAED pattern of magnetite.

5. 讨论

5.1 方铁矿包裹体成因

矽卡岩铁矿床不同蚀变带中的磁铁矿通常含有丰富的包裹体 (González-Pérez et al., 2024), 这些包裹体的大小、矿物组成以及空间分布都存在差异。通常来说, 磁铁矿中的包裹体由 (1) 宿主磁铁矿出溶; (2) 宿主磁铁矿与包裹体共结晶, 然后被磁铁矿捕获; (3) 宿主磁铁矿交代早期矿物, 包裹体为反应残余矿物; (4) 宿主磁铁矿直接捕获早期矿物等成因形成。磁铁矿中出溶成因的矿物通常呈片状或者针状, 并且出溶矿物沿着磁铁矿晶面分布。在本次研究中, 方铁矿包裹体多呈三角形、梯形以及六边形, 方铁矿也随机分布于磁铁矿中。并且, 根据 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元体系相图得出 (Taylor, 1964), 磁铁矿 (Fe_3O_4) 与方铁矿 (Fe_xO) 的相边界不重叠, 二者在热力学上无法形成连续固溶体, 因此方铁矿不是由磁铁矿出溶形成。同样, 与宿主磁铁矿共结晶形成的包裹体也主要沿磁铁矿的晶面分布, 与本此研究的现象不符, 因此, 方铁矿包裹体不是与宿主磁铁矿共结晶形成的。交代残余矿物通常因流体不均匀溶蚀呈现“港湾状”或“锯齿状”边界 (González-Pérez et al., 2024), 且成分上常保留原矿物的元素环带或残留核。本研究中方铁矿包裹体边界平直 (图 5), HRTEM 图像上无溶蚀痕迹 (图 8), 与交代残余特征不符。综上, 我们认为方铁矿包裹体结晶要早于宿主磁铁矿, 结晶形成后被宿主磁铁矿捕获。

研究表明方铁矿形成于高温 ($>570^\circ\text{C}$, 图 9a, Hoffmann, 1959)、低氧逸度

的环境 (Nadoll and Mauk, 2011), 而金岭岩体具有较高的氧逸度 ($\log fO_2 = \text{FMQ} - \text{FMQ} + 2.3$, Jin et al., 2015; 张超等, 2021), 因此, 方铁矿不可能形成于金岭岩体的岩浆体系中。Nadoll and Mauk (2011) 指出方铁矿可作为高温 ($>570^\circ\text{C}$) 和低氧逸度热液流体中的早期矿物相直接结晶形成, 因此我们认为金岭铁矿床中方铁矿包裹体形成于高温、低氧逸度热液中。该结论同样得到了流体包裹体显微测温 and 矿物学的印证: (1) 鲁西地区矽卡岩铁矿成矿早期存在岩浆流体, 并且早期流体包裹体均一温度介于 541°C - 562°C , 最高到 600°C 以上仍未均一 (金子梁, 2017; 张兆年等, 2022); (2) 金岭矽卡岩铁矿早期发育的 Ca-Fe-Si-O 硅酸盐矿物特征, 如透辉石的数量远多于石榴石的数量以及石榴石中的钙铝榴石早于钙铁榴石形成等, 得出该地区矽卡岩铁矿早期的成矿流体为还原性流体 (金子梁, 2017)。基于上述资料, 金岭矽卡岩矿床中的方铁矿包裹体结晶于早期高温 ($>570^\circ\text{C}$)、低氧逸度岩浆流体中, 并被后期形成的磁铁矿捕获保存至今。

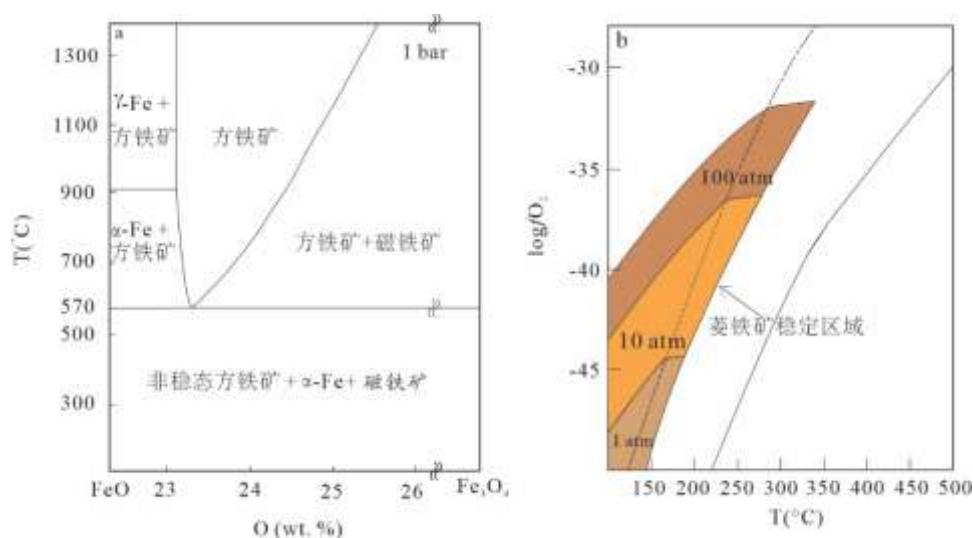
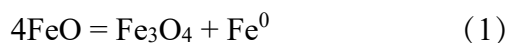


图 9 (a) 1 个大气压强下 Fe-O 体系相图 (据 Hoffman, 1959 修改); (b) 1 个大气压、10 个大气压和 100 个大气压下菱铁矿 (FeCO_3) 的稳定区域 (据

Thomas-Keprta, 2009 修改)。

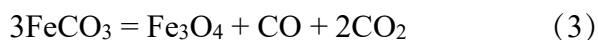
Fig. 9 (a) Phase diagram of the Fe-O system at 1 atmosphere (modified after Hoffman, 1959); (b) Stability fields of siderite (FeCO_3) at 1, 10, and 100 atmospheres (modified after Thomas-Keprta, 2009).

SEM 和 TEM 的分析结果都表明包裹体中方铁矿与磁铁矿共生, 该现象同样在美国西北部 Coeur d'Alene 的 Ag-Pb-Zn 矿中也有发现(Nadoll and Mauk, 2011)。该现象可由方铁矿分解形成磁铁矿和自然铁解释, 即如反应式 (1) 所示:



由 (1) 式可以看出, 该反应在生成磁铁矿的同时还会有自然铁的形成, 而自然铁在金岭铁矿中并未发现。因此我们认为方铁矿与磁铁矿共生的现象不是由方铁矿分解而形成的。

菱铁矿可以同时分解形成方铁矿和磁铁矿 (Dubrawski, 1991), 即如反应式 (2) 和 (3) 所示:



该反应同样也可以解释方铁矿与磁铁矿共存的现象 (Nadoll and Mauk, 2011)。

由于菱铁矿的稳定温度不超过 350°C (图 9b), 而方铁矿的稳定温度最低为 570°C 。因此在高温 ($>570^\circ\text{C}$) 热液的环境下, 菱铁矿会分解形成方铁矿和磁铁矿, 进而形成方铁矿和磁铁矿的共生现象。金岭铁矿中未见菱铁矿, 很可能是热分解为方铁矿和磁铁矿。此外, 部分方铁矿中含有少量的 C 元素, 很可能是脱碳酸作用发

生的证据。因此,我们认为金岭铁矿中的方铁矿包裹体极有可能是菱铁矿热解形成的。

5.2 方铁矿包裹体的矿床学意义

5.2.1 对成矿流体氧逸度变化的记录

如前文所述,金岭岩体的氧逸度比较高($\log f_{O_2} = \text{FMQ} - \text{FMQ} + 2.3$),而方铁矿的出现表明早期的岩浆热液氧逸度比较低。金子梁(2017)通过锆石微量元素得出金岭岩体形成的最低温度为700℃左右,方铁矿的稳定温度最低为570℃,因此,形成方铁矿的热液温度范围应该为570℃-700℃。根据方铁矿和磁铁矿共生组合得出,在570℃-700℃这个温度范围内氧逸度($\log f_{O_2}$)约为FMQ-2.5 – FMQ-4 (Anderson et al., 1995),明显低于金岭岩体的氧逸度。在方铁矿形成后大量的磁铁矿结晶形成,这时成矿热液的氧逸度大幅升高(段壮, 2015)。综上所述,方铁矿很好的记录了金岭矽卡岩型铁矿从高氧逸度的岩体到低氧逸度的早期成矿流体再到高氧逸度的主成矿期流体的演变过程,为成矿流体氧逸度的变化,尤其是低氧逸度流体的存在提供了坚实的矿物学证据。

5.2.2 对矽卡岩型铁矿中Fe元素迁移和富集机制的指示

金岭铁矿早期低氧逸度成矿热液的成因我们认为主要基于两个地质过程:(1)富Cl流体的出溶和(2)早期流体的沸腾。普遍认为,矽卡岩型铁矿的早期成矿热液源于岩浆的演化(Li et al., 2010)。同样,张兆年等(2022)通过早期流体包裹体的地球化学和氢氧同位素证明鲁西地区矽卡岩型铁矿早期流体主要为岩浆水,并且早期成矿流体具有高温和高盐度的特征;段壮(2015)发现鲁西矽卡岩

型铁矿床中早期形成的磷灰石具有高 Cl/Br 比值,该特征揭示了成矿早期热液流体为高盐度的岩浆流体。同时,该磷灰石与形成于岩浆出溶的富氯流体中的富 Cl 磷灰石一致,暗示该地区矽卡岩铁矿早期的成矿流体来自岩浆的出溶; Jin et al. (2017) 发现鲁西地区矽卡岩铁矿中发育两种岩浆成因的角闪石,这两种角闪石具有明显的 FeO 含量差异,这种成分差别是由于岩浆演化后期富 Cl、富 Fe 流体的出溶而导致。基于此,富 Cl 流体在岩浆演化后期的出溶作用在金岭铁矿应是普遍发育。实验研究表明,在高温、富 Cl 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(Kwak et al., 1986)。因此,随着高温($>570^\circ\text{C}$)、富 Cl 热液的出溶, Fe^{2+} 也会进入到热液中,进而降低早期热液的氧逸度。高温、富 Cl 热液也会萃取围岩中的 Fe^{2+} ,使热液中的 Fe^{2+} 含量继续增加,同样也降低了早期热液的氧逸度。

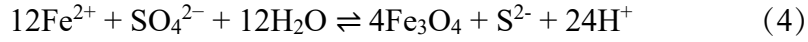
此外,鲁西地区矽卡岩型铁矿的包裹体特征显示了成矿早期流体发生了沸腾作用(金子梁, 2017; 张兆年等, 2022)。沸腾作用有两个结果:(1) 使流体中的氧化性气体,如 H_2O 和 CO_2 等大量的脱离热液体系,进而使得热液的氧逸度降低(舒启海等, 2009);(2) 沸腾作用使得热液的盐度逐步提高,进一步提高 Cl-Fe 络合物的迁移能力,也降低了热液的氧逸度。

方铁矿的出现表明金岭铁矿早期的成矿热液中铁主要以二价铁(Fe^{2+})形式存在。在这种情况下,大量磁铁矿的形成需要将二价铁(Fe^{2+})充分氧化为三价铁(Fe^{3+})(Wen et al., 2017)。Eugster and Chou (1979) 提出水(H_2O)解产生的氧气(O_2)可能是亚铁氧化的诱因,并由此导致热液中磁铁矿的沉淀。然而, Takagi and Tsukimura (1997) 指出,若由水解产生的氢气(H_2)未能从反应体系中有效

移除，氧气的量将不足以维持上述氧化反应。因此，需考虑其他机制以解释矽卡岩型铁矿热液系统中大量磁铁矿的形成过程。

对于金岭铁矿的早期低氧逸度成矿热液转变为主成矿期的高氧逸度热液的机制我们认为主要是由区域内膏岩层（蒸发岩地层）中硫酸盐的加入导致的。中国东部的矽卡岩型铁矿集区多与含膏岩层的蒸发岩地层分布有密切联系，该地区91%以上的铁矿储量集中于含膏岩层的蒸发岩地层之中（Xie et al., 2015）。同样，对于金岭铁矿矿体主要分布于膏岩层发育的奥陶系马家沟组，而在寒武系碳酸盐岩或石炭系至二叠系不含蒸发岩的页岩和砂岩中，尚未发现具有经济价值的铁矿床。这一现象表明，蒸发岩在磁铁矿矿床的形成过程中起到了关键作用。此外，袁维岭（1982）测得的金岭铁矿中硫化物硫同位素物具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值（> 10‰），指示该地区膏岩层为成矿作用提供了大量的硫源（赵瑞，1986；Xie et al., 2015；Zhu et al., 2015；Wen et al., 2017）。因此，基于金岭矽卡岩型铁矿成矿岩体直接侵位于含膏岩层蒸发岩地层的基本地质事实以及铁矿床中发育富重硫的硫同位素组成的硫化物这两个证据，证明该地区的膏岩层中的硫酸盐（如 CaSO_4 ）加入了成矿热液。

尽管 CaSO_4 在纯水中的溶解度较低（Morey and Hesselgesser, 1951），但热液流体中 NaCl 含量的增加会显著提升高温高压下 CaSO_4 的溶解度（Newton and Manning, 2005），因此，金岭铁矿早期的成矿流体可以溶解较多的 CaSO_4 （Wen et al., 2017）。这些硫酸盐具有高氧化性，可以与亚铁离子在 300-500 °C 的温度条件下发生氧化还原反应，并触发磁铁矿沉淀，具体反应如（4）式所示（详见图 10a）：



根据反应 (4)，硫酸盐的加入不仅升高了流体的氧逸度，同样也升高了流体中的硫逸度，这样在磁铁矿沉淀的同时也会有硫化物的出现 (Wen et al., 2017, 图 10b)，这与金岭铁矿中磁铁矿与硫化物共存的现象一致 (图 5d)。由此得出，膏岩层中硫酸盐的加入是提高流体氧逸度的主要原因，并在磁铁矿的大量形成和沉淀过程起着重要作用。

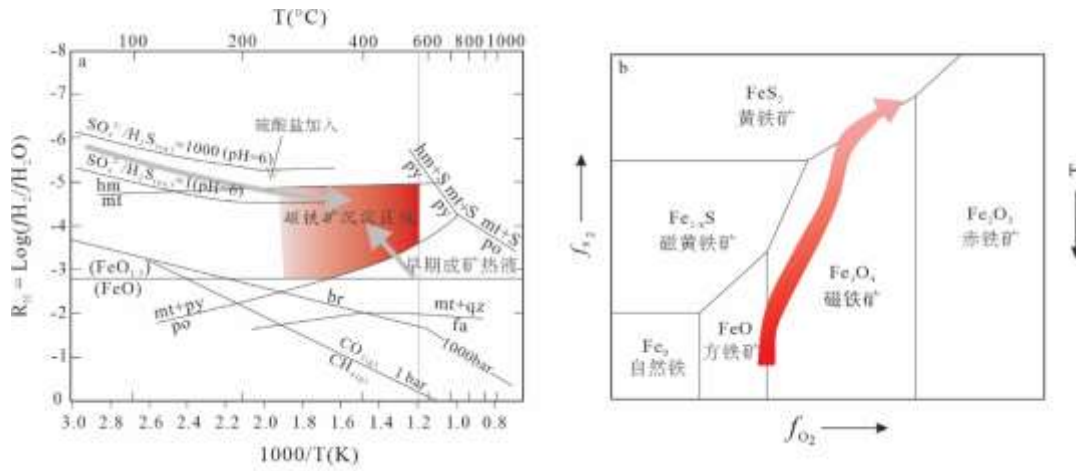


图 10 (a) FeS-H₂O-CO₂-CH₄流体体系 RH-1000/T 相图 (据 Einaudi et al., 2003 和 Wen et al., 2017 修改) ; (b) Fe-O-S 体系在 $f\text{O}_2$ - $f\text{S}_2$ -T 空间的相图 (据 Hall, 1986 修改)。

Fig. 10 (a) R_H vs. $1000/T$ diagram showing the phase boundaries in the FeS-H₂O-CO₂-CH₄ fluid system (modified from Einaudi et al., 2003 and Wen et al., 2017); (b) Schematic phase diagram for the system Fe-O-S in $f\text{O}_2$ - $f\text{S}_2$ -T space (redrawn after Hall, 1986).

本次也研究不仅为方铁矿可以形成于高温、低压、低氧逸度环境下提供了一个实例，作者认为方铁矿分布的范围可能要比之前认知的范围更广，但因其与磁

铁矿相似而极易被忽视。同时，方铁矿的出现也证实了流体沸腾作用和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。因此，需要我们对与磁铁矿相似的矿物进行更加精细的矿物学研究。

6. 结论

(1) 以淄博金岭矽卡岩型铁矿为研究对象，利用扫描电镜 (SEM)、聚焦离子束技术 (FIB) 及透射电镜 (TEM) 等方法对磁铁矿中的包裹体进行了详细的矿物学研究，在磁铁矿中发现自形几何状方铁矿包裹体，其晶格间距与方铁矿 (003)、(012) 晶面吻合且与磁铁矿共生。

(2) 方铁矿包裹体形成于早期高温 ($>570^{\circ}\text{C}$)、低氧逸度 ($\log f_{\text{O}_2} = \text{FMQ}-2.5 - \text{FMQ}-4$) 的岩浆热液环境，系菱铁矿热解产物并被晚期磁铁矿捕获，揭示了成矿流体演化过程为早期富 Cl 岩浆流体出溶与沸腾导致低氧逸度，主成矿期奥陶系膏岩层硫酸盐的加入提升了氧逸度和硫逸度，并使 Fe^{2+} 氧化沉淀为磁铁矿并伴随硫化物共生。

(3) 方铁矿可形成于高温低压低氧逸度浅成热液系统，为矽卡岩型铁矿成矿机制及鲁西地区铁矿成矿过程研究提供了直接矿物学证据与新视角。

致谢：谨向本论文的编辑及各位匿名审稿人致以最诚挚的谢意。感谢淄博金岭矿业股份有限公司为本研究野外勘查、样品采集提供的无私帮助，感谢中材新材料研究院（广州）有限公司为样品制备、数据分析提供的技术支持。

参考文献

Anderson, J.L., Smith, D.R., 1995. The Effects of Temperature and f_{O_2} on the Al-in-

- Hornblende Barometer. *American Mineralogist*, 80(5-6): 549-559. doi: 10.2138/am-1995-5-614
- Cheng, J.W., Liu, X. X., Zhang, J., et al., 2023. Infrared Spectral Analysis and Prospecting of Alteration Minerals of Baijian Skarn-Type Iron Deposit in Han-Xing Area. *Earth Science*, 48(4): 1551-1567 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3799/dqkx.2022.303
- Darken, L.S., Gurry, R.W., 1946. The System Iron—Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 68(5): 798-816. doi: 10.1021/ja01209a030
- Duan Z., 2020. The Mineralization and Mechanism of the Iron Skarn Deposits in Laiwu District, Shandong Province (PhD dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract). doi: 10.27492/d.cnki.gzdzu.2019.000240
- Dubrawski, J.V., 1991. Thermal Decomposition of Some Siderite-Magnesite Minerals Using DSC. *Journal of Thermal Analysis*, 37(6): 1213-1221. doi: 10.1007/BF01913855
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W., Inan, E.E., 2003. Sulfidation State of Fluids in Active and Extinct Hydrothermal Systems: Transitions from Porphyry to Epithermal Environments. *Special Publications of the Society of Economic Geologists*, 10: 285-313. doi: 10.5382/SP.10.15
- Eugster, H.P., Chou, I.M., 1979. A Model for the Deposition of Cornwall-Type Magnetite Deposits. *Economic Geology*, 74(4): 763-774. doi: 10.2113/gsecongeo.74.4.763
- Fender, B.E.F., Riley, F.D., 1969. Thermodynamic Properties of Fe_{1-x}O . Transitions in the Single Phase Region. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(4): 793-798. doi: 10.1016/0022-3697(69)90273-X
- Fischer, R.A., Campbell, A.J., Shofner, G.A., et al., 2010. Equation of State of FeO. Presented at the AGU Fall Meeting Abstracts, pp. MR23A-2009.
- González-Pérez, I., González-Jiménez, J.M., Yesares, L., et al., 2024. Micro- to Nano-Sized Solid Inclusions in Magnetite Record Skarn Reactions. *European Journal of Mineralogy*, 36(5): 925-941. doi: 10.5194/ejm-36-925-2024
- Hall, A.J., 1986. Pyrite-Pyrrhotine Redox Reactions in Nature. *Mineralogical Magazine*, 50(356): 223-229. doi: 10.1180/minmag.1986.050.356.05

- Hoffmann, A., 1959. Der Zerfallsmechanismus Des Wüstits $\text{Fe}_1 - \text{xO}$ Unterhalb 570°C . *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 63(2): 207-213. doi: 10.1002/bbpc.19590630210
- Hu, H., Lentz, D., Li, J.W., et al., 2015. Reequilibration Processes in Magnetite from Iron Skarn Deposits. *Economic Geology*, 110(1): 1-8. doi: 10.2113/econgeo.110.1.1
- Jin, Z.L., 2017. Genesis of High-Grade Fe Skarns: A Case Study of Zibo and Laiwu Iron Deposits in Western Shandong (PhD dissertation). China University of Geosciences (Beijing), Beijing (in Chinese with English abstract).
- Jin, Z.L., Zhang, Z., Hou, T., et al., 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. *Journal of Asian Earth Sciences, Special Issue Iron deposits in relation to magmatism in China*, 113: 957-979. doi: 10.1016/j.jseaes.2015.03.039
- Kwak, T.A.P., Brown, W.M., Abeysinghe, P.B., et al., 1986. Fe Solubilities in Very Saline Hydrothermal Fluids; Their Relation to Zoning in Some Ore Deposits. *Economic Geology*, 81(2): 447-465. doi: 10.2113/gsecongeo.81.2.447
- Li, J.W., Deng, X.D., Zhou, M.F., et al., 2010. Laser Ablation ICP-MS Titanite U-Th-Pb Dating of Hydrothermal Ore Deposits: A Case Study of the Tonglushan Cu-Fe-Au Skarn Deposit, Se Hubei Province, China. *Chemical Geology*, 270(1): 56-67. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.11.005
- Liu, R., Bo, B., Tao, D., et al., 2021. Bastnäsite Nanoparticles in Carbonatite-Syenite-Hosted Ree Deposit: Implication for La and Ce Migration and Bastnäsite Growth. *Chemosphere*, 271: 129831. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129831
- Morey, G.W., Hesselgesser, J.M., 1951. The Solubility of Some Minerals in Superheated Steam at High Pressures. *Economic Geology*, 46(8): 821-835. doi: 10.2113/gsecongeo.46.8.821
- Nadoll, P., Mauk, J.L., 2011. Wüstite in a Hydrothermal Silver-Lead-Zinc Vein, Lucky Friday Mine, Coeur D' alene Mining District, U.S.A. *American Mineralogist*, 96(2-3): 261-267. doi: 10.2138/am.2011.3553
- Newton, R.C., Manning, C.E., 2005. Solubility of Anhydrite, CaSO_4 , in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ Solutions at High Pressures and Temperatures: Applications to Fluid-Rock

- Interaction. *Journal of Petrology*, 46(4): 701-716. doi: 10.1093/petrology/egh094
- Pouyan, S., Bassett, W.A., Lin-Gun, L., 1983. Experimental Determination of the Effects of Pressure and Temperature on the Stoichiometry and Phase Relations of Wüstite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(4): 773-778. doi: 10.1016/0016-7037(83)90110-2
- Shu, Q.H., Jiang, L., Lai, Y., et al., 2009. Geochronology and fluid inclusion study of the Aolunhua porphyry Cu–Mo deposit in Arhorqin area, Inner Mongolia. *Acta Pet Sin* 25(10): 2601–2614 (in Chinese with English abstract).
- Takagi, T., Tsukimura, K., 1997. Genesis of Oxidized- and Reduced-Type Granites. *Economic Geology*, 92(1): 81-86.
- Taylor, R.W., 1964. Phase Equilibria in the System FeO-Fe₂O₃-TiO₂ at 1300°C.1. *American Mineralogist*, 49(7-8): 1016-1030.
- Thomas-Keprta, K.L., Clemett, S.J., McKay, D.S., et al., 2010. Origin of Magnetite Crystals in Martian Meteorite ALH84001 Carbonate Disks. Presented at the Committee on Space Research, Bremen, Germany.
- Wang, H., Mo, X., 1995. An Outline of the Tectonic Evolution of China. *Episodes Journal of International Geoscience*, 18(1): 6-16. doi: 10.18814/epiiugs/1995/v18i1.2/003
- Wells, R.G., 1954. Microscopic Identification of Wustite in Presence of Other Oxides of Iron. *Analytical Chemistry*, 26(4): 715-717. doi: 10.1021/ac60088a028
- Wen, G., Bi, S.J., 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. *Mineralium Deposita*, 52(4): 495-514. doi: 10.1007/s00126-016-0674-8
- Xie, Q., Zhang, Z., Hou, T., et al., 2015. Petrogenesis of the Zhangmatun Gabbro in the Ji'nan Complex, North China Craton: Implications for Skarn-Type Iron Mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences, Special Issue Iron deposits in relation to magmatism in China*, 113: 1197-1217. doi: 10.1016/j.jseaes.2015.03.040
- Xu, W.L., Wang, Q.H., Wang, D.Y., et al., 2004. Processes and Mechanism of Mesozoic Lithospheric Thinning in Eastern North China Craton: Evidence from Mesozoic Igneous Rocks and Deep-Seated Xenoliths. *Earth Science Frontiers*, 11(3): 309-317 (in Chinese with English abstract).

- Yuan, W., 1982. Study on the Characteristics of Sulfur Isotope Composition, Source of Metallogenic Materials, and Genetic Discussion of the Jinling Iron Ore Deposit in Shandong. *Mineral Resources and Geology*, (0):139 (in Chinese).
- Zhang, C., Cui F., Geng R., et al., 2021. The Petrogenesis of Early Cretaceous Quartz Diorite in Skarn Iron Deposits, Jinling Area, Luxi: Evidence of Geochronology and Geochemistry. *Mineralogy and Petrology*, 41(1): 80-92 (in Chinese with English abstract). doi: 10.19719/j.cnki.1001-6872.2021.01.08
- Zhang, C., Cui F., Zhang Z., et al., 2017. Petrogenesis of Ore-Bearing Dioritic Pluton in Jinling Area in Western Shandong: Evidence from Zircon U-Pb Chronology and Petro-Geochemistry. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 47(6): 1732-1745 (in Chinese with English abstract). doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.201706112
- Zhang, L.L., Jiang, S.H., Wang, H.K., 2022. Infrared Spectral Analysis and Prospecting of Alteration Minerals of Baijian Skarn-Type Iron Deposit in Han-Xing Area. *Earth Science*, 48(4): 1551-1567 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3799/dqkx.2022.303
- Zhang Z.N., Cao Y., Zhu Y.Z., et al., 2022. Enrichment Mechanism of Iron in Dazhang Skarn Iron Deposit, Shandong Province: Evidence from Fluid Inclusions and Hydrogen - Oxygen Isotopes. *Mineral Deposits*, 41(1): 91-105 (in Chinese with English abstract). doi: 10.16111/j.0258-7106.2022.01.006
- Zhao, G., Zhai, M., 2013. Lithotectonic Elements of Precambrian Basement in the North China Craton: Review and Tectonic Implications. *Gondwana Research*, 23(4): 1207-1240. doi: 10.1016/j.gr.2012.08.016
- Zhong, H., Xu, Y.M., Xiao, J.W., et al., 2025. Geochronology and Physical-Chemical Conditions of Skarns in Chengmenshan Cu Deposit, Northwestern of Jiangxi Province, Eastern China. *Earth Science*, 50(2): 596-608. doi: 10.3799/dqkx.2023.203

中文参考文献

- 成嘉伟, 刘新星, 张娟, 等, 2023. 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. *地球科学*, 48(4): 1551-1567.
- 段壮, 2020. 山东莱芜地区矽卡岩型铁矿床成矿作用与成矿机制研究 (博士学位

- 论文). 武汉: 中国地质大学.
- 金子梁, 2017. 矽卡岩型富铁矿成因研究 —— 以鲁西淄博和莱芜铁矿为例 (博士学位论文). 北京: 中国地质大学 (北京).
- 舒启海, 蒋林, 赖勇, 等. 内蒙古阿鲁科尔沁旗敖仓花斑岩铜钼矿床成矿时代和流体包裹体研究. 岩石学报, 2009, 25(10): 2601-2614.
- 许文良, 王清海, 王冬艳, 等, 2004. 华北克拉通东部中生代岩石圈减薄的过程与机制: 中生代火成岩和深源捕虏体证据. 地学前缘, 11(3): 309-317.
- 袁维玲, 1982. 山东金岭铁矿床硫同位素组成特征及成矿物质来源、矿床成因探讨. 矿产与地质, (0):139.
- 张超, 崔芳华, 耿瑞, 等, 2021. 鲁西金岭矽卡岩型铁矿区早白垩世石英闪长岩成因: 年代学和地球化学证据. 矿物岩石, 41(1):80-92.
- 张超, 崔芳华, 张照录, 等, 2017. 鲁西金岭地区含矿闪长岩体成因: 来自锆石 U-Pb 年代学和地球化学证据. 吉林大学学报 (地球科学版), 47(6): 1732-1745.
- 张莉莉, 江思宏, 王怀坤, 等, 2022. 蒙古国东部矽卡岩型铁多金属矿床成矿岩体年代学及地球化学. 地球科学, 47(8): 2856-2870.
- 张兆年, 曹毅, 朱裕振, 等, 2022. 山东大张矽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. 矿床地质, 41(1): 91-105.