

# 岩浆型铁矿床中脉状铁矿体的成因:以承德黑山铁矿床为例\*

周久龙 罗照华\*\* 潘颖 李旭东

ZHOU JiuLong, LUO ZhaoHua\*\*, PAN Ying and LI XuDong

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2013-04-01 收稿, 2013-07-01 改回.

Zhou JL, Luo ZH, Pan Y and Li XD. 2013. The genesis of vein-type iron orebody occurred in magmatic iron deposit: A case study of the Heishan iron deposit, Hebei Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 29(10):3555–3566

**Abstract** Magmatic iron deposit is not only one of the most important types of iron resources in China, but also an intimate component of the Emeishan mantle plume. However, the metallogenic mechanism of magmatic iron deposit is still controversial. We investigate the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit as an example, and aim to unravel the genesis of vein-type iron orebody in magmatic iron deposit by zircon mineral geochemistry. Using Ti-in-zircon geothermometer and  $\delta\text{Ce}$ -in-zircon oxygen geobarometer, the metallogenic temperature and oxygen fugacity of vein-type iron orebody are  $631 \sim 768^\circ\text{C}$  (average =  $681^\circ\text{C}$ ) and  $-25.7 \sim -15.6$  (average =  $-20.8$ ), respectively. It is much lower than the saturation of ferro-rich magma about  $400^\circ\text{C}$ , and higher than the temperature of hydrothermal fluid, which imply the “iron ore magma” is in the state of supercritical fluid dissolving numerous metal material. This conclusion is further confirmed by the CL images, discriminant diagrams of  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  vs.  $\text{La}$  and  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  vs.  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  for zircons. Being enriched with fluid component would effectively reduce the viscosity and density of “iron ore magma” and be beneficial to its injection, which could well interpret its irregular-shaped vein occurrence and wall-rock alteration. Based on previous studies, chemical components of the fluid component in the “iron ore magma” comprise C-H-O-S, which are enriched by magma fractional crystallization and addition of transmagnetic and surface fluid. Phase separation after injection of the “iron ore magma” triggers crystallization of Fe-Ti oxide and ore-formation. This fluid geological process is recorded by Eu anomaly in zircon. The metallogenic mechanism of the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit may be comparable to that of other magmatic iron deposits, including the Panzihua-type iron deposits.

**Key words** Magmatic iron deposit; Ore magma; Heishan; Supercritical fluid; Ti-in-zircon geothermometer;  $\delta\text{Ce}$ -in-zircon oxygen geobarometer; Panzihua-type iron deposit

**摘要** 岩浆型铁矿床是我国的重要铁矿类型之一,也是峨眉山地幔柱系统的有机组成部分。但是,这类矿床的成因问题长期没有解决。本文以黑山铁矿中的脉状矿体为例,试图通过锆石矿物地球化学的系统分析揭示岩浆型铁矿床脉状铁矿体的成因。锆石 Ti 温度计和  $\delta\text{Ce}$  氧逸度计计算结果表明,脉状铁矿体的成矿温度  $T$  介于  $631 \sim 768^\circ\text{C}$  之间,加权平均为  $681^\circ\text{C}$ ;成矿氧逸度  $\log f_{\text{O}_2}$  介于  $-25.7 \sim -15.6$  之间,加权平均为  $-20.8$ 。这与实验得到的富铁质岩浆成矿温度相差近  $400^\circ\text{C}$ ,但又明显高于岩浆热液的温度。因此,本文认为“铁矿浆”很可能是溶解了大量成矿金属的超临界流体,处于岩浆-热液过渡状态。这一认识得到了锆石  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  vs.  $\text{La}$  和  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  vs.  $(\text{Sm}/\text{La})_N$  判别图解,以及 CL 图像的进一步支持。大量流体组分的存在能够有效降低“铁矿浆”的粘度和密度,从而有利于其沿裂隙贯入或挤入围岩中,这可以很好的解释铁矿体的不规则脉状产状和围岩蚀变特征。结合前人资料,“铁矿浆”中的流体组分包括 C-H-O-S 等,这些流体组分除了岩浆自身结晶分异作用而富集的挥发分外,还包括外来幔源流体和地表流体的加入。“铁矿浆”在贯入围岩后经历了相分离作用,因而触发了钛铁氧化物的结

\* 本文受国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB808901)和中国地质调查局地质调查项目(1212011220921、12120113094100)联合资助。

第一作者简介:周久龙,男,1987年生,博士生,矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: long01105022@126.com

\*\* 通讯作者:罗照华,男,1956年生,博士生导师,矿物学、岩石学、矿床学专业, Email: luozh@cugb.edu.cn

晶从而富集形成矿石,这一流体地质过程记录在锆石 Eu 异常特征中。黑山铁矿床脉状铁矿体的形成机理可能也适用于包括攀枝花式铁矿在内的其他岩浆型铁矿床中的脉状铁矿体。

**关键词** 岩浆型铁矿床; 矿浆; 黑山; 超临界流体; 锆石 Ti 温度计; 锆石  $\delta Ce$  氧逸度计; 攀枝花式铁矿

**中图法分类号** P618.31

## 1 引言

地幔柱系统的演化常伴随着大规模成矿作用,特别是形成大型-超大型 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床。但与世界上许多地幔柱系统不同,峨嵋山地幔柱系统以发育大型钒钛磁铁矿床为特征,虽然也伴生有其他类型的矿床。与峨嵋山地幔柱系统有关的铁矿床在我国称为攀枝花式铁矿,铁矿体除了主要呈顺层状产出外,同时还发育有少量脉状铁矿体。而类似的脉状钒钛磁铁矿体在河北大庙斜长杂岩体中也有产出。这两个矿集区的脉状铁矿体虽然在赋存岩石和矿物组成上存在差异,但在成因上均与镁铁质侵入杂岩有关,传统上归属为岩浆型铁矿床或正岩浆型铁矿床,被认为是岩浆结晶分异或熔离作用的直接产物(Zhou *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2009)。但是,随着新的地质与地球化学证据的不断积累,部分学者认为流体在这类脉状铁矿体和相关岩石的成因中具有重要作用(卢冰, 1995; 罗照华等, 2009; 李厚民等, 2012; 周久龙, 2012; Martin, 2012)。因此,关于岩浆型铁矿床脉状铁矿体的成因问题仍有较大争议,在一定程度上滞后了资源勘查工作的步伐。为此,作者选择大庙地区的黑山铁矿床为研究对象,以期解释岩浆型铁矿床脉状铁矿体的成因提供进一步的约束,同时为阐明地幔柱系统的成矿功能提供某些启示。

黑山铁矿床赋存于大庙斜长岩杂岩体中,是大庙矿集区中最典型、开采规模最大的矿区。矿区内可见大量铁矿体呈不规则脉状成群产出。长期以来,这类铁矿体被认为是深部岩浆熔离作用形成不混溶矿浆、然后于晚期贯入围岩斜长岩杂岩体中(翟裕生, 1965; 王关玉, 1979; 曹亚文, 1988)。基于岩矿石地球化学和磷灰石矿物地球化学数据,陈伟等(2008)和 Zhao *et al.* (2009)则认为矿体是岩浆结晶分异作用伴随的堆晶作用产物,与不混溶作用关系不大。但是,这种成矿机制很难解释矿体的不规则脉状产状。李立兴等(2010)发现穿插于斜长岩中的矿脉边缘普遍发育强烈绿泥石化,显示明显的热液成矿作用特征,并进一步结合矿脉中磷灰石的原生流体包裹体特征,认为铁矿体是岩浆期后热液充填矿脉。与热液充填成因不同的是,孙静等(2009)首次提出成矿作用与透岩浆流体作用有关,是熔体-流体强相互作用的结果,并认为成矿作用关键取决于独立的流体子系统。但是,他们并没有细致地论证流体的成分和物理化学参数。邢长明等(2011)同样注意到了流体在矿体形成过程中的重要作用,并结合铁矿石中磁铁矿、磷灰石和斜长石的释气特征及相应的同位素组成,认为流体来源除了由于岩浆自身结

晶分异作用而富集的挥发分外,主要还包括外来幔源流体和地表流体等组分的加入。

可见,越来越多的证据指向流体在黑山铁矿床的形成过程中发挥了重要作用。但是,相关的成矿物理化学参数,以及流体活动是如何触发钛铁氧化物的结晶和富集成矿,至今仍较少涉及。近年来,随着 LA-(Q/MC)-ICP-MS 和 SIMS 等微区原位测试技术的迅速发展,使得锆石的微量元素组成成为反演成岩成矿过程的有力工具(如 Grimes *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2010; 韩金生等, 2011; 罗茂澄等, 2011; Qiu *et al.*, 2013)。为此,笔者在前人研究成果的基础上对黑山铁矿床采集了典型的脉状铁矿体样品进行锆石的微量元素微区分析,以期从矿物地球化学的角度揭示黑山铁矿床的形成机制。

## 2 地质概况

黑山铁矿床地处河北省承德市高寺台镇王营村,大地构造位置位于华北地台北缘燕山台褶带与内蒙地轴的交接地带(图 1)。矿床赋存于我国唯一的岩体型斜长岩大庙斜长岩杂岩体中。杂岩体侵位于太古宙红旗营子群变质岩系中,受丰宁-隆化和红石砬-大庙两条深大断裂控制,平面形态为三角形,出露面积约 88km<sup>2</sup>。杂岩体主要由 85% 斜长岩、10% 苏长岩、4% 纹长二长岩,以及少量橄长岩组成,相互之间呈侵入接触关系(叶东虎, 1986<sup>①</sup>)。

大庙斜长岩杂岩体赋存有丰富的铁矿资源,其中以黑山铁矿床最典型、开采规模最大。矿区内杂岩体主要由斜长岩和苏长岩组成。斜长岩具有典型的岩体型斜长岩特征,即斜方辉石巨晶和条纹长石巨晶。斜长岩主要由 90% 的斜长石组成,半自形中粗粒等粒结构,块状构造,部分因发生硅化而致密坚硬。苏长岩多为互不相连的独立岩体,其与斜长岩接触界面截然,为明显的侵入接触关系。

矿区内可见大量铁矿体呈不规则脉状成群产于杂岩体中(图 2a, b)。除受北东向和北西向两条主要的破碎带控制外,沿近南北向、北北东向、北北西向、北西西向、近东西向等其他方向展布的矿脉也随处可见。矿体的直接围岩包括斜长岩和苏长岩,接触边界常有破碎,强烈的绿泥石化、黄铁矿化及方解石化等蚀变现象(图 2c, d)。以绿泥石为主的暗色矿物多沿斜长岩脆性裂隙交代后充填,显示热液活动的特点(李立兴等, 2010)。铁矿石主要矿石矿物组成为钛磁铁矿、

① 叶东虎. 1986. 河北省承德大庙斜长岩区斜长岩体地质及钒钛磁铁矿床、钒钛磁铁矿-磷灰石矿床研究报告

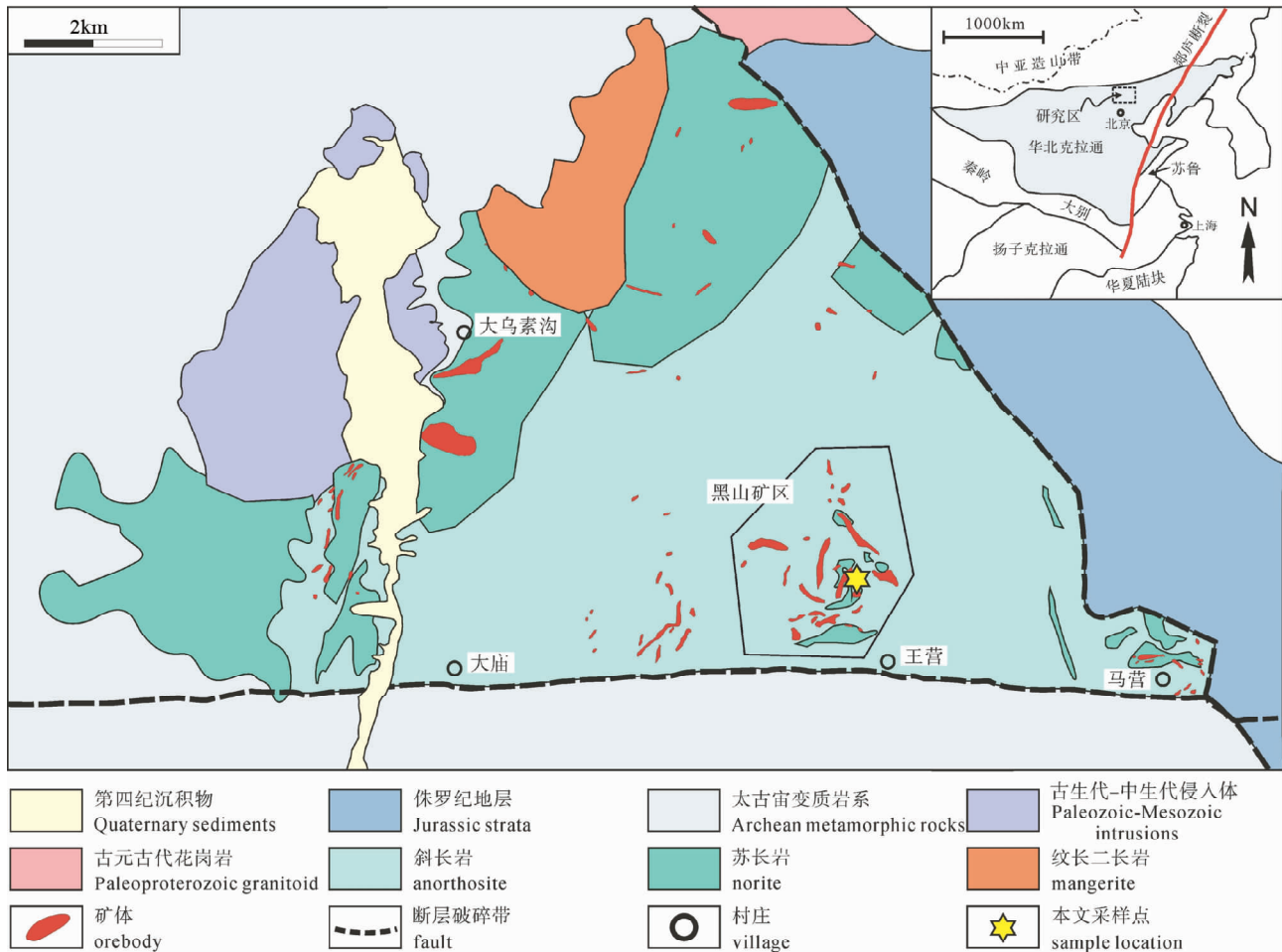


图1 河北大庙斜长岩杂岩体地质简图(据河北省地质矿产局第四地质大队, 2007<sup>①</sup>修改)

Fig. 1 Simplified geological map of the Damiao anorthosite complex, Hebei Province

钛铁矿和磷灰石等,脉石矿物主要为辉石和斜长石等,局部富集黄铁矿等硫化物(图2e);常见中粗粒粒状镶嵌结构,块状构造。但部分矿石表现为伟晶结构,野外所见最大钛铁氧化物晶体粒径达20cm(图2f)。值得注意的是,钛磁铁矿内部包含有大量钛铁矿以及少量铝镁尖晶石出溶片晶,而钛铁矿则不发育出溶结构。本文铁矿石样品(DM08-1)即采自黑山铁矿床露天采坑东侧发育的典型脉状铁矿体,主要矿物组成与黑山铁矿床其他典型铁矿石相似,即钛铁氧化物(50%)、磷灰石(15%)和辉石(30%),以及少量的斜长石和黄铁矿等(<5%),中粗粒粒状镶嵌结构。

### 3 测试方法

#### 3.1 样品预处理与 CL 照相

将铁矿石样品(DM08-1)粉碎至60~80目,经常规浮选、磁选和重液方法分选后,在双目镜下根据锆石的颜色和

形态特征进行挑选。将挑选出的锆石样品置于环氧树脂之中,打磨抛光使锆石的中心部位暴露。然后进行光学显微镜下透反射光图像和电子显微镜下阴极发光图像(CL)的拍摄,以此作为微量元素微区分析选点的参考。其中,锆石阴极发光(CL)显微照相在北京离子探针中心完成,CL发光仪为加载于扫描电镜上的美国Gatan公司生产的Chroma阴极发光探头。代表性锆石的阴极发光特征见图3。

#### 3.2 微量元素微区分析

锆石微量元素微区分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室利用LA-ICP-MS完成。所用激光剥蚀系统是由德国MicroLas公司生产的GeoLas 200M 193nm ArF准分子(excimer)激光剥蚀系统,等离子体质谱仪为美国Agilent公司生产的Agilent 7500a。其中激光束斑直径为30 $\mu$ m,剥蚀深度在20~40 $\mu$ m之间,脉冲频率为8Hz。实验中采用He气作为剥蚀物质载气,采样方式为单点剥蚀,数据采集选用跳峰

① 河北省地质矿产局第四地质大队, 2007. 河北省承德大庙-黑山一带地质图(1:20000)

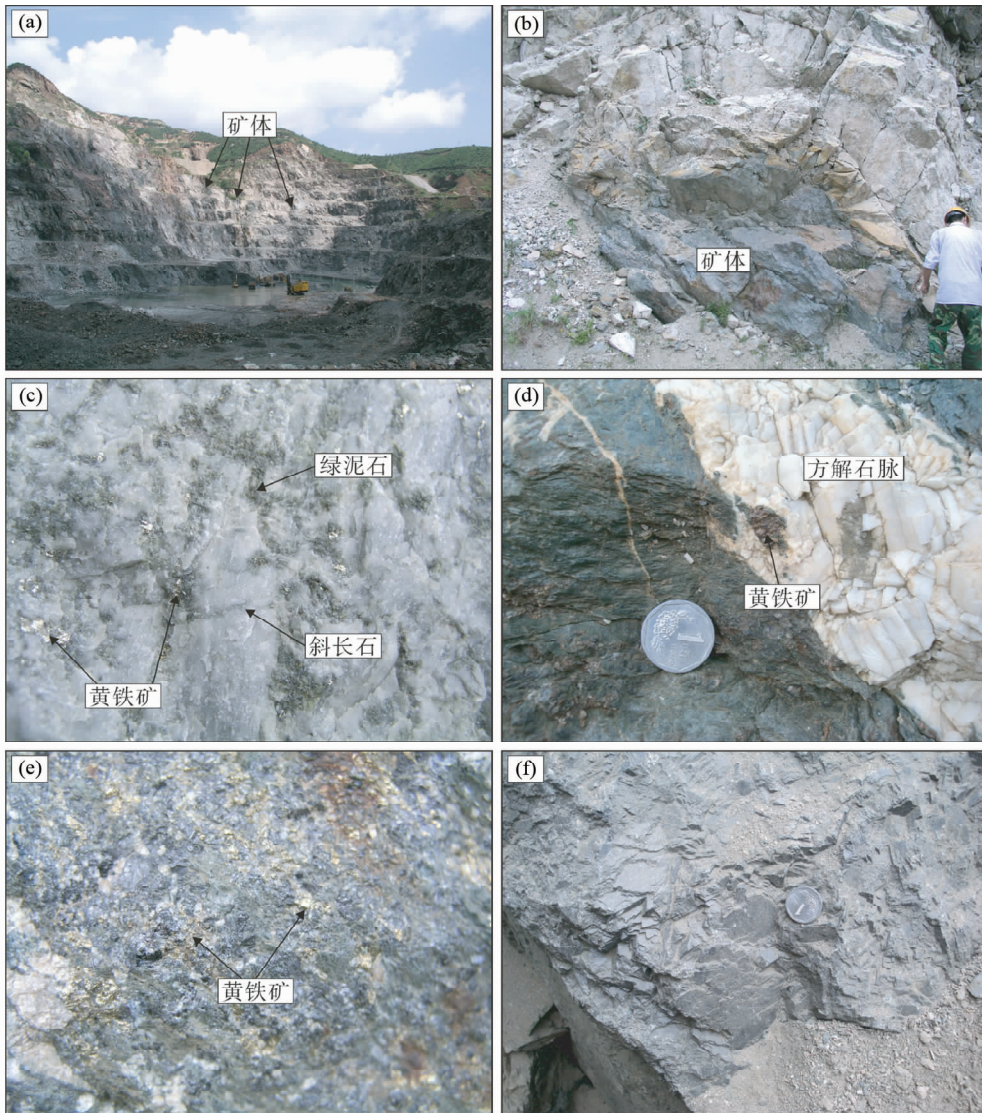


图2 黑山铁矿床的基本地质特征

(a)-黑山铁矿床露天采场的不规则脉状铁矿体；(b)-脉状铁矿体侵入于斜长岩中；(c)-围岩斜长岩中局部可见绿泥石和黄铁矿等交代蚀变矿物；(d)-围岩斜长岩经历强烈绿泥石化和方解石化，方解石脉中可见黄铁矿等硫化物；(e)-脉状铁矿体中局部富集黄铁矿等硫化物；(f)-脉状铁矿体中的伟晶钛铁氧化物

Fig. 2 Geological characteristics of the Heishan iron deposit

(a)-irregular-shaped vein-type iron orebodies in the open pit of the Heishan iron deposit; (b)-vein-type iron orebody intruded into the anorthosite; (c)-metasomatic minerals of chlorite and pyrite sporadically distributed in the anorthosite; (d)-extensive chloritization and calcitization occurred in the norite, and pyrite enclaved in the calcite vein; (e)-pyrite enriched in the vein-type iron orebody; (f)-Fe-Ti oxide megacryst occurred in the vein-type iron orebody

方式,每测定6个样品点插入标样分析一次。元素含量采用美国国家标准技术研究院研制的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST610 作外标, Si 作内标。原始数据使用 GLITTER4.0 程序进行预处理, 图件绘制使用 Geoplot 软件 (Zhou and Li, 2006)。详细的测试流程和实验条件等参见柳小明等 (2007)。最终的锆石微量元素数据列于表 1。

## 4 实验结果

### 4.1 锆石形态与内部结构特征

脉状铁矿体中的锆石大多无色透明,长宽比为 1:1~2:1,粒径介于 100~200 $\mu\text{m}$  之间。CL 图像显示其内部结构较简单,极少见继承锆石核部。可见振荡环带(如图 3 的 06、19 和 26 等测点),但环带宽度相对较大,暗示锆石应当在相

表1 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石 LA-ICP-MS 微量元素分析结果 ( $\times 10^{-6}$ )Table 1 LA-ICP-MS trace element analytical result of zircons from the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit ( $\times 10^{-6}$ )

测点号	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13
La	0.03	0.02	0.05	0.04					0.04			0.03	0.01
Ce	1.14	2.97	1.57	2.02	2.99	2.74	1.62	2.10	2.69	1.41	1.76	3.10	2.29
Pr	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01
Nd	0.26	0.27	0.17	0.20	0.26	0.68	0.32	0.48	0.69	0.25	0.55	0.35	0.19
Sm	0.42	0.58	0.33	0.37	0.66	1.67	0.89	1.03	1.96	0.48	1.27	1.13	0.51
Eu	0.34	0.49	0.21	0.27	0.45	1.04	0.48	0.70	1.58	0.36	0.80	0.81	0.46
Gd	2.67	3.80	2.17	2.11	4.76	9.66	4.77	6.00	22.49	2.98	7.17	6.83	3.25
Tb	0.99	1.51	0.77	0.79	1.92	3.60	1.74	2.17	8.99	1.05	2.59	2.47	1.20
Dy	12.76	18.36	9.22	9.47	23.05	41.35	20.66	24.55	130.91	12.68	29.84	28.94	14.46
Ho	5.50	7.75	3.99	4.08	10.03	17.32	8.86	10.13	61.90	5.30	12.34	11.82	5.97
Er	24.46	34.07	17.66	18.22	45.87	74.86	39.46	44.19	285.19	23.47	53.60	51.00	26.13
Tm	6.04	8.08	4.34	4.35	11.02	17.33	9.24	10.30	66.10	5.61	12.72	11.78	6.17
Yb	61.3	79.1	43.8	43.4	109.5	164.1	91.8	101.9	625.5	55.8	125.2	114.6	60.7
Lu	13.31	16.44	9.17	9.36	23.22	33.27	19.43	20.91	131.43	11.67	26.35	23.71	13.08
Y	157	222	112	119	284	468	245	283	1747	151	341	328	173
Nb	0.13	0.20	0.15	0.20	0.21	0.14	0.16	0.18	0.17	0.19	0.12	0.21	0.16
Ta	0.03	0.04	0.03	0.04	0.06	0.02	0.04	0.05	0.06	0.05	0.02	0.04	0.04
Ti	6.11	2.53	8.80	6.61	3.11	4.67	3.58	5.61	2.51	3.54	3.84	4.54	4.17
Th	2.86	24.72	2.60	7.35	27.52	53.51	3.61	34.47	40.71	41.31	23.70	7.14	12.05
U	6.32	36.81	11.07	24.39	49.42	27.63	12.70	25.02	52.74	34.27	19.15	16.11	17.90
Th/U	0.45	0.67	0.23	0.30	0.56	1.94	0.28	1.38	0.77	1.21	1.24	0.44	0.67
$\Sigma$ REE	129.23	173.45	93.41	94.75	233.71	367.62	199.29	224.46	1339.49	121.10	274.25	256.61	134.46
LREE	2.21	4.36	2.34	2.93	4.38	6.15	3.33	4.33	6.99	2.51	4.40	5.45	3.47
HREE	127.02	169.09	91.07	91.82	229.34	361.47	195.96	220.13	1332.50	118.58	269.85	251.16	130.99
HREE/LREE	57.49	38.75	38.89	31.33	52.39	58.79	58.92	50.87	190.65	47.17	61.32	46.06	37.76
(Sm/La) <sub>N</sub>	21.08	45.58	10.57	14.75					87.18			57.26	63.93
$\delta$ Ce	9.50	27.47	14.22	16.56					18.38			26.04	39.21
$\delta$ Eu	0.99	1.02	0.78	0.94	0.78	0.79	0.71	0.86	0.73	0.91	0.80	0.90	1.09
$T_{Zr}$ (°C)	702	631	734	708	647	679	658	694	631	657	663	677	670
$\log f_{O_2}$	-21.96	-22.12	-18.72	-19.50					-23.67			-19.57	-18.43
测点号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
La		0.02	0.01			0.03	0.08		0.03	0.0268	0.0278		0.0159
Ce	1.91	2.49	1.99	1.32	1.03	1.68	1.47	2.00	1.21	1.593	2.354	1.038	1.756
Pr	0.02	0.01	0.07	0.01	<0.0091	0.03	0.05	0.01	0.02	0.0299	0.0194	<0.0081	0.0325
Nd	0.44	0.30	1.41	0.10	<0.083	0.30	0.52	0.15	0.17	0.306	0.277	0.105	0.336
Sm	1.01	0.52	2.86	0.12	0.15	0.53	0.46	0.37	0.31	0.493	0.472	0.238	0.727
Eu	0.66	0.37	1.62	0.13	0.13	0.36	0.33	0.25	0.67	0.31	0.377	0.201	0.557
Gd	5.77	3.65	13.85	1.08	1.09	3.21	2.40	2.34	2.57	2.66	3.47	1.76	4.8
Tb	2.08	1.38	4.61	0.46	0.45	1.24	0.81	0.87	0.96	0.984	1.245	0.667	1.788
Dy	24.17	15.90	49.67	5.41	5.58	15.17	9.52	10.83	11.42	11.78	14.79	8.37	21.98
Ho	10.19	7.02	19.74	2.26	2.42	6.44	4.19	4.50	4.96	4.99	6.34	3.71	9.71
Er	44.27	30.28	80.95	10.67	11.53	29.19	18.88	19.32	23.03	22.14	27.36	17.01	42.75
Tm	10.32	7.18	18.46	2.62	2.86	6.87	4.73	4.79	5.61	5.47	6.44	4.18	10.26
Yb	104.5	72.4	175.4	26.3	29.5	70.7	48.7	46.0	56.4	55.0	63.6	43.6	103.2
Lu	21.76	15.00	35.28	5.79	6.41	15.06	10.54	9.99	12.27	11.52	13.57	9.49	21.94
Y	283	192	524	70	71	188	121	126	144	143	181	107	267
Nb	0.17	0.21	0.12	0.17	0.15	0.21	0.15	0.21	0.13	0.144	0.182	0.129	0.102
Ta	0.04	0.06	0.03	0.05	0.03	0.05	0.03	0.06	0.03	0.0394	0.0261	0.0206	0.0168
Ti	5.07	7.37	4.55	5.96	5.47	12.62	4.40	4.91	4.06	4.29	4.09	5.23	4.72
Th	37.39	13.14	6.91	17.61	8.24	8.71	3.81	7.90	2.05	4.83	6.74	1.624	5.82
U	34.66	40.15	12.57	15.11	12.36	12.87	7.96	13.99	4.91	9.57	14.3	4.46	10.09

续表 1

Continued Table 1

测点号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Th/U	1.08	0.33	0.55	1.17	0.67	0.68	0.48	0.56	0.42	0.50	0.47	0.36	0.58
$\Sigma$ REE	227.10	156.48	405.89	56.29	61.16	150.84	102.63	101.41	119.66	117.25	140.31	90.33	219.80
LREE	4.04	3.72	7.96	1.67	1.31	2.93	2.90	2.78	2.41	2.76	3.53	1.58	3.42
HREE	223.06	152.77	397.93	54.62	59.85	147.92	99.73	98.64	117.25	114.49	136.79	88.75	216.38
HREE/LREE	55.18	41.11	49.99	32.70	45.79	50.56	34.38	35.50	48.65	41.50	38.78	56.10	63.19
(Sm/La) <sub>N</sub>		41.38	334.30			26.51	9.48		15.47	29.46	27.19		73.22
$\delta$ Ce		41.36	14.76			12.82	5.28		10.41	13.20	23.67		18.18
$\delta$ Eu	0.84	0.83	0.79	1.09	0.99	0.84	0.97	0.84	2.27	0.83	0.90	0.95	0.91
$T_{zrc}$ (°C)	686	718	677	699	692	768	674	683	668	672	668	688	680
$\log f_{O_2}$		-15.55	-21.69			-17.41	-25.71		-23.54	-22.39	-20.42		-20.74

注: 锆石 Ti 温度计计算公式据 Ferry and Watson, 2007; 锆石  $\delta$ Ce 氧逸度计计算公式据 Trail *et al.*, 2011

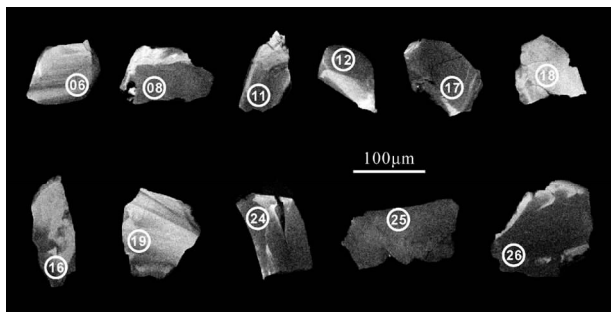


图3 黑山铁矿床脉状铁矿体代表性锆石的阴极发光图像

Fig. 3 CL images of representative zircons from the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit

对高温或富含大量流体组分的条件下结晶生长, 因为只有在这样的条件下, 微量元素扩散较快从而形成宽结晶环带甚至不发育环带 (Mattinson *et al.*, 1996; Corfu *et al.*, 2003)。

#### 4.2 锆石微量元素组成

结合上述光学显微镜和 CL 图像观察, 我们选取了 25 颗代表性锆石颗粒进行了 26 个点位的 LA-ICP-MS 微量元素微区分析 (表 1)。如图 4a 所示, 相应测点的 Th、U 含量变化范围分别为  $1.62 \times 10^{-6} \sim 53.51 \times 10^{-6}$  和  $4.46 \times 10^{-6} \sim 52.74 \times 10^{-6}$ , 两者之间正相关性较好。而 Th/U 比值变化于 0.23 ~ 1.94 之间, 绝大多数变化于 0.4 ~ 1 之间, 平均值为 0.69。脉状铁矿体中锆石的  $\Sigma$  REE 含量变化于  $56.29 \times 10^{-6} \sim 1339.5 \times 10^{-6}$  之间, 平均值为  $215.04 \times 10^{-6}$ ; HREE/LREE 比

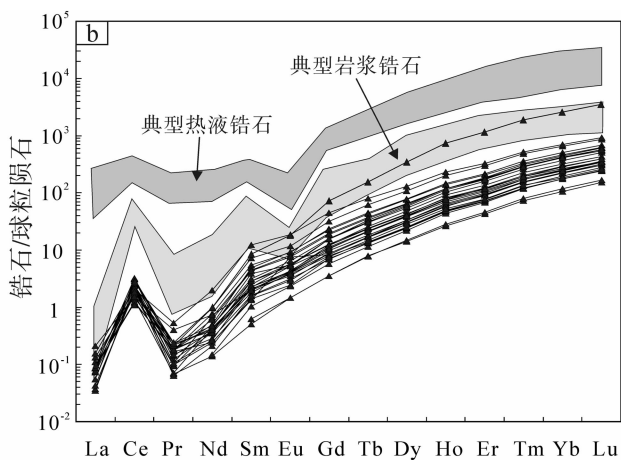
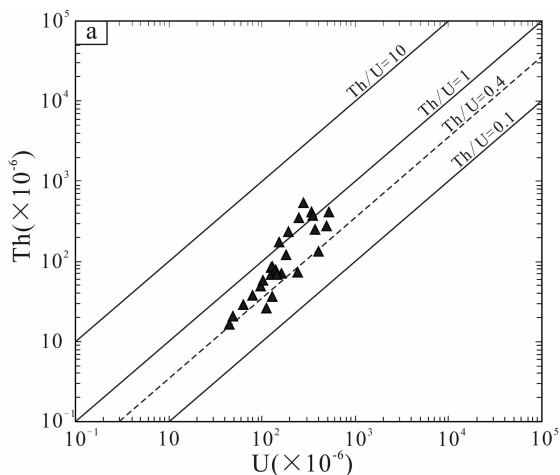


图4 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石的 Th/U 比值图解 (a) 和 REE 球粒陨石标准化配分图 (b)

球粒陨石标准化数据据 McDonough and Sun, 1995; 典型岩浆锆石和热液锆石数据据 Hoskin and Ireland, 2000 和 Hoskin, 2005

Fig. 4 Th/U ratio diagram (a) and chondrite-normalized REE patterns (b) for zircons from the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit

Normalization values for chondrite are after McDonough and Sun, 1995; typical magmatic zircon and hydrothermal zircon data are after Hoskin and Ireland, 2000; Hoskin, 2005

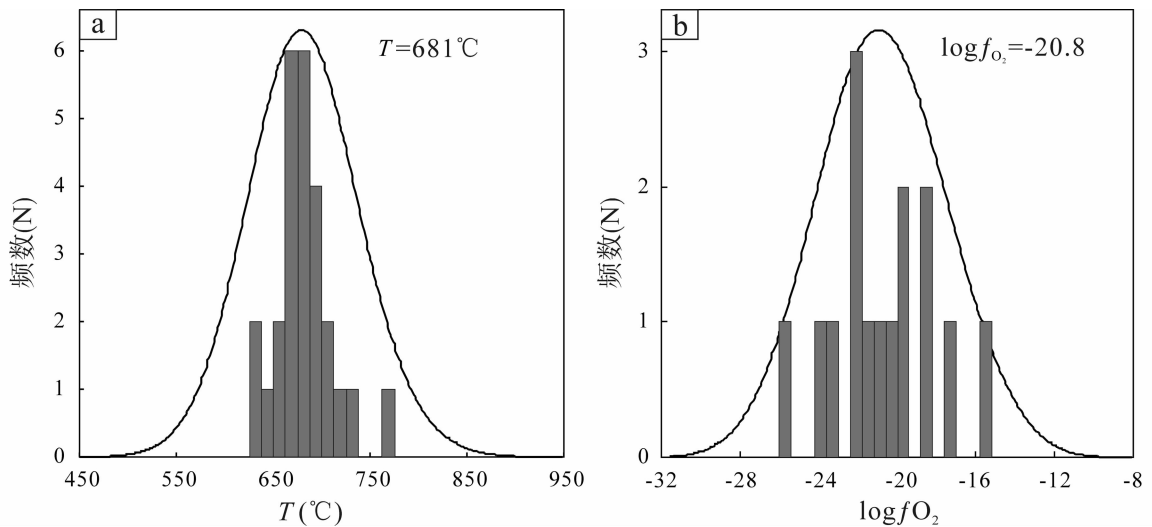


图5 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石的结晶温度( $T$ )直方图(a)和结晶氧逸度( $\log f_{O_2}$ )直方图(b)

Fig. 5 Histograms of Ti-in-zircon temperature (a) and  $\delta Ce$ -in-zircon  $\log f_{O_2}$  (b) for zircons from the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit

值变化于 31.33 ~ 190.65 之间, 平均值为 52.45; 具有明显的 Ce 正异常 ( $\delta Ce = 5.28 \sim 41.36$ , 平均为 19.40), 但并未表现出明显的 Eu 负异常 ( $\delta Eu = 0.71 \sim 2.27$ , 平均为 0.94)。不同于 Th/U 比值特征, 其在稀土元素球粒陨石标准化图解中并未呈现典型岩浆成因锆石的特征, 即重稀土元素强烈富集, 显著的 Ce 正异常和 Eu 负异常; 更明显不同于典型热液成因锆石, 即显著的轻稀土元素富集 (图 4b)。这一特征暗示脉状铁矿体可能形成于特殊的物理化学条件下。

## 5 讨论

### 5.1 脉状铁矿体的成矿物理化学条件

锆石 Ti 含量温度计是近几年刚刚提出的一个单矿物微量元素温度计 (Watson and Harrison, 2005; Watson *et al.*, 2006; Ferry and Watson, 2007)。Ferry and Watson (2007) 对 Watson and Harrison (2005) 和 Watson *et al.* (2006) 根据热力学原理和实验岩石学推导得到的锆石 Ti 含量温度计热力学模型重新进行了分析, 并将计算公式修正为:

$$\log(Ti) = (5.711 \pm 0.072) - (4800 \pm 86)/T$$

其中 Ti 单位为  $\times 10^{-6}$ ,  $T$  单位为 K。锆石 Ce 异常氧逸度计研究起步早于锆石 Ti 含量温度计 (Ballard *et al.*, 2002), 但主要停留在定性分析阶段, 在国内文献中也偶见应用 (韩金生等, 2011; 罗茂澄等, 2011)。Trail *et al.* (2011) 通过实验数据拟合得到如下定量计算公式:

$$\ln(\delta Ce) = (0.1156 \pm 0.0050) \times \ln(f_{O_2}) + (13860 \pm 708)/T - (6.125 \pm 0.484)$$

其中  $f_{O_2}$  代表氧逸度,  $T$  单位为 K,  $\delta Ce = Ce_N / \sqrt{(La_N \times Pr_N)}$ 。由于基于锆石微量元素的温度计和氧逸度计均经过精确的

实验数据校正, 因此被广泛应用于成岩成矿过程的物理化学参数计算 (Grimes *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Qiu *et al.*, 2013)。

由表 1 可知, 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石中的 Ti 含量相对稳定, 对 26 个测点的 Ti 含量温度计和 Ce 异常氧逸度计的计算结果表明, 脉状铁矿体的结晶温度  $T$  介于 631 ~ 768 °C 之间, 加权平均为 681 °C (图 5a); 结晶氧逸度  $\log f_{O_2}$  介于 -25.7 ~ -15.6 之间, 加权平均为 -20.8 (图 5b)。叶东虎 (1986) 通过对黑山铁矿床脉状铁矿体少数几个钛磁铁矿的全矿物分析 (因为钛磁铁矿发育出溶结果, 所以不能使用微区分析) 和钛铁矿的电子探针微区分析而计算的平均结晶温度  $T$  和氧逸度  $\log f_{O_2}$  分别为 665 °C 和 -18.5 (图 6a)。这与本文通过锆石计算的成矿物理化学参数几乎一致, 进一步证明方法的可靠性。

### 5.2 脉状铁矿体的超临界流体成因

由于钛铁氧化物的熔点较高, 岩浆中相应组分的增加将会使其结晶温度较之普通岩浆升高, 如实验条件下铁矿浆的稳定温度达 1420 °C (Philpotts, 1967)。但如图 6 所示, 脉状铁矿体中无论锆石还是钛铁氧化物的结晶温度均明显低于富铁质岩浆中主要造岩矿物和造矿矿物的结晶温度, 相差近 400 °C (Snyder *et al.*, 1993)。研究表明, 岩浆中流体组分的增加可以显著降低岩浆的固相线和液相线 (罗照华, 2011; Applegarth *et al.*, 2013)。因此, 如此大的结晶温度差别暗示“铁矿浆”沿裂隙贯入时很可能富含大量流体组分, 处于岩浆-热液过渡状态, 即超临界流体状态。

脉状铁矿体锆石的 Th/U 比值变化于 0.23 ~ 1.94 之间, 这通常被认为属于典型岩浆锆石的特征 (Rubatto and

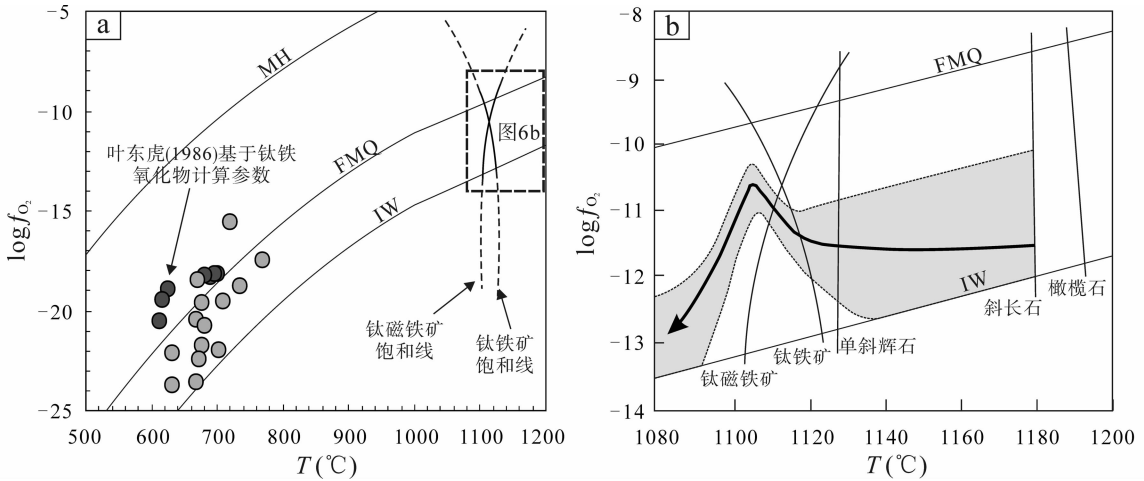


图6 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石的  $T$ - $\log f_{O_2}$  图解(a)和富铁质岩浆中矿物结晶过程所有可能的  $T$ - $\log f_{O_2}$  演化轨迹(b, 据 Snyder *et al.*, 1993)

Fig. 6  $T$ - $\log f_{O_2}$  diagram for the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit (a) and plot of all possible  $T$ - $\log f_{O_2}$  paths followed by the ferro-rich liquid (b, after Snyder *et al.*, 1993)

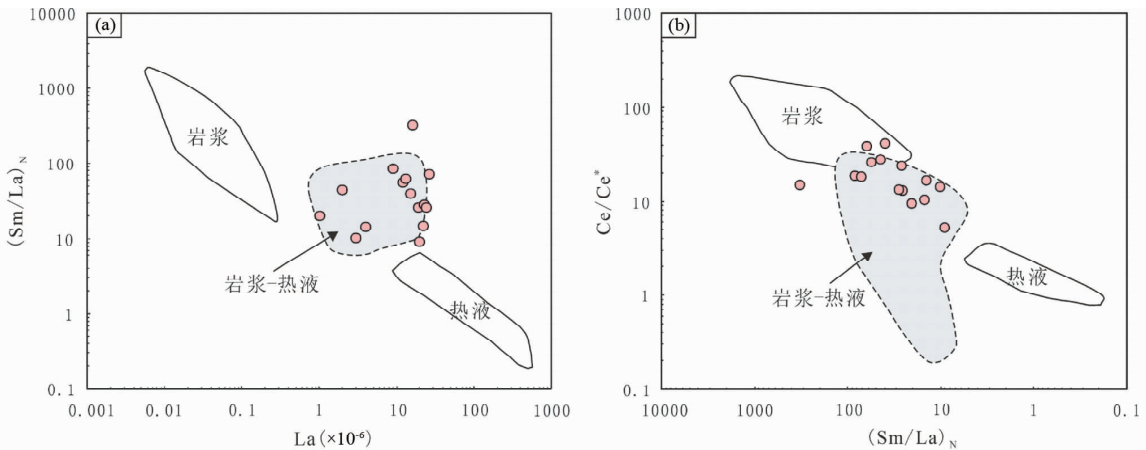


图7 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石的  $(Sm/La)_N$  vs. La 判别图解(a)和  $Ce/Ce^*$  vs.  $(Sm/La)_N$  判别图解(b)

判别图解据 Hoskin, 2005; 灰色区域即岩浆-热液过渡阶段锆石的数据据 Pettke *et al.*, 2005

Fig. 7 Discriminant diagrams of  $(Sm/La)_N$  vs. La (a) and  $Ce/Ce^*$  vs.  $(Sm/La)_N$  (b) for zircons from the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit

Discriminant diagram is after Hoskin, 2005; the outlined grey areas are defined by magmatic-to-hydrothermal zircons from Pettke *et al.*, 2005

Williams, 2000)。但与地质流体活动有关的锆石的  $Th/U$  比值往往具有较大的变化范围, 并常与岩浆成因锆石的变化区间发生重叠, 其主要反映的是流体来源储库的特征(吴元保和郑永飞, 2004; Hoskin, 2005; Schulz *et al.*, 2006)。基于稀土元素之间具有比  $Th-U$  元素对更系统且稳定的地球化学差异, Hoskin (2005) 提出了通过  $(Sm/La)_N$  vs. La 和  $Ce/Ce^*$  vs.  $(Sm/La)_N$  判别图解来区别岩浆成因锆石和热液成因锆石的方法, 并受到广泛应用。如图7所示, 脉状铁矿体锆石几乎所有测点数据均落于岩浆成因锆石与热液成因锆石之间, 这与被认为形成于岩浆-热液过渡状态的锆石特征非常

一致(Pettke *et al.*, 2005)。这为“铁矿浆”侵位时富含大量流体组分提供了进一步的证据。此外, CL 图像显示脉状铁矿体锆石具有弱而宽的结晶环带特征(图3), 暗示其在相对高温或富含大量流体组分的条件下结晶生长, 因为在这样的条件下, 微量元素扩散较快从而形成宽结晶环带甚至不发育环带(Mattinson *et al.*, 1996; Corfu *et al.*, 2003)。而上述结晶温度计算结果则表明锆石更可能是在富含大量流体组分条件下结晶的。

事实上, 大量流体组分的存在能够有效降低岩浆的粘度和密度(Giordano and Dingwell, 2003; Hui and Zhang, 2007;



Whittington *et al.*, 2009), 并且增加岩浆的内部压力, 从而有利于岩浆沿裂隙贯入或挤入围岩中。这可以很好的解释黑山铁矿床矿体的不规则脉状产状(邢长明等, 2011)。因此, 本文认为“铁矿浆”很可能是溶解了大量成矿金属的超临界流体, 处于岩浆-热液过渡状态。

### 5.3 超临界流体的成分、来源及其成矿作用触发机制

李立兴等(2010)在脉状铁矿体的磷灰石中发现大量原生流体包裹体, 主要组分为  $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  以及方解石等子矿物。邢长明等(2011)进一步结合矿脉中磁铁矿、磷灰石和斜长石的单矿物释气特征, 认为流体包括  $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2S$  和  $SO_2$  等组分。而相应的稳定同位素组成表明, 这些流体组分除了包括由于岩浆自身结晶分异作用而富集的挥发分外, 还包括外来幔源流体和地表流体的加入。因此, “铁矿浆”是一种富含 C-H-O-S 组分的超临界流体, 而流体组分的来源具有多样化特征。如图 2e 所示, 脉状铁矿体中局部可见黄铁矿等硫化物产出, 甚至围岩中也发育黄铁矿化(图 2c), 围岩同样还发育大量方解石脉, 细脉中可见少量硫化物(图 2d)。这些地质现象为上述基于流体包裹体和单矿物释气特征而得出的流体物质组成提供了进一步的证据。

如图 8 所示, 无论岩浆锆石、热液锆石, 还是岩浆-热液过渡阶段锆石均表现出明显的 Eu 负异常。这是因为 Eu 在自然界常以  $Eu^{3+}$  和  $Eu^{2+}$  共存, 两者的比例随介质的氧逸度变化而变化, 而  $Eu^{2+}$  不易进入锆石晶格, 因此 Eu 相对其他 REE 元素表现出整体的亏损特征(Hanchar and Van Westernen, 2007)。但是, 黑山铁矿床脉状铁矿体中的锆石并未表现出明显的 Eu 负异常特征,  $\delta Eu$  变化于 0.71 ~ 2.27 之间, 平均值为 0.94。而锆石  $\delta Ce$  氧逸度计算表明  $\log f_{O_2}$  加权平均为 -20.8, 介于 FMQ ~ 1W 之间(图 6a)。这说明不可能是因为介质的高氧逸度状态造成 Eu 几乎全部以  $Eu^{3+}$  价态存在, 从而使得锆石不具有 Eu 负异常特征。那么锆石的这一矿物地球化学标记是否记录着脉状铁矿体曾经历的特殊地质过程?

大量研究表明, 传统上认为不易随流体活动而迁移的 REE、Zr、Hf、Nb、Ta 和 Ti 等高场强元素在特殊的流体组分下同样具有较强的活动性(Jiang *et al.*, 2003; Salvi *et al.*, 2006; Mayanovic *et al.*, 2009; Borchert *et al.*, 2010)。产于加拿大东北部 Stange Lake 花岗岩的热液交代成因 Zr-Y-REE-Nb-Be 矿床为这一观点提供了确定性证据。不同的流体组分具有不同的溶解性质, 其中 C-H-O-S 流体中  $CO_3^{2-}$  等阴离子团作为配位体, 易与 REE 中心阳离子通过配位键形成配合物, 从而使得 REE 阳离子稳定存在于流体中, 随着流体的迁移而迁移。而且研究表明,  $Eu^{3+}$  和其他高价态 REE 离子比  $Eu^{2+}$  能更稳定的存在于  $CO_3^{2-}$  等配位体形成的配合物中, 所以在低氧逸度条件下 Eu 相比其他 REE 元素在 C-H-O-S 流体中溶解度更低, 使得流体活动过程出现差异溶解作用(Bau, 1991; Maslennikov *et al.*, 2003)。

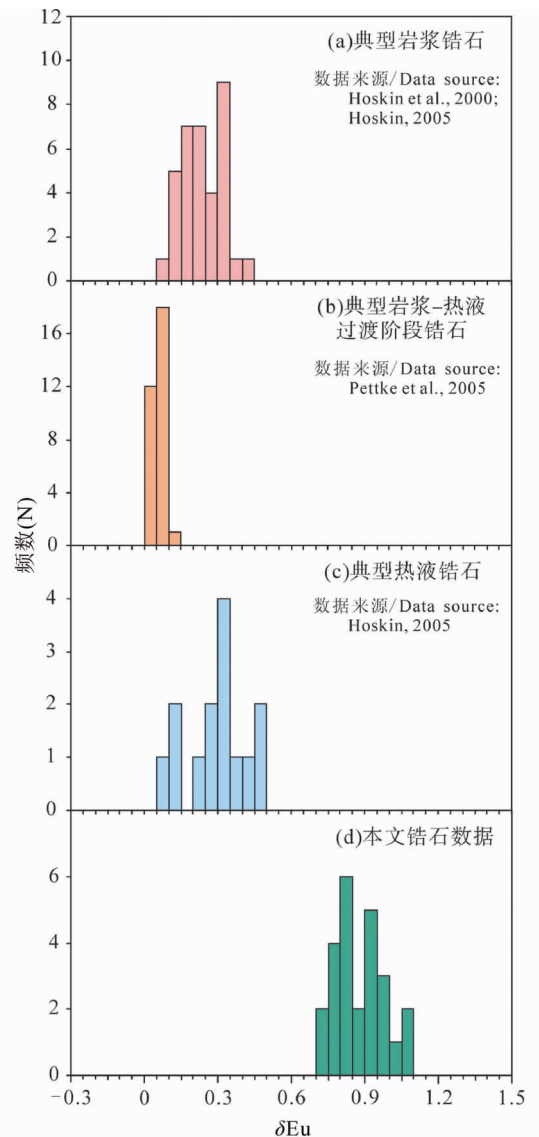


图 8 黑山铁矿床脉状铁矿体锆石 Eu 异常与其它典型锆石 Eu 异常直方图

Fig. 8 Histograms of  $\delta Eu$  of zircons from the vein-type iron orebody in the Heishan iron deposit compared to other typical zircons

基于上述讨论, 笔者认为锆石的低 Eu 负异常特征暗示了“铁矿浆”在贯入围岩后可能经历了相分离作用, 即部分 C-H-O-S 等易挥发的流体组分倾向于逃逸到围岩中并引起蚀变作用, 而难挥发的  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$  和  $MgO$  等组分则倾向于残留在“铁矿浆”中。由于低氧逸度条件下 Eu 相对其他 REE 元素在 C-H-O-S 流体中的溶解度较低, 导致残余“铁矿浆”富集 Eu 呈正异常, 并最终使得结晶的锆石未表现出明显的 Eu 负异常, 甚至出现 Eu 正异常 ( $\delta Eu = 0.71 \sim 2.27$ )。这一相分离过程可能正是造成脉状铁矿体锆石的 REE 总量明显低于其他典型锆石 REE 总量的主要原因(图 4b)。值得注意的是, 相分离作用使得残留“铁矿浆”中的流

体组分减少,这势必将触发钛铁氧化物的结晶从而富集形成矿石。

#### 5.4 对攀枝花式铁矿成因的启示

对于承德黑山铁矿床,传统上将其归属为正岩浆型矿床,是岩浆结晶分异作用或液态不混溶作用的直接产物(翟裕生, 1965; Zhao *et al.*, 2009)。但是,脉状铁矿体中矿物的流体包裹体和释气特征表明流体在其形成过程中发挥了重要作用(李立兴等, 2010; 邢长明等, 2011)。而本文锆石矿物地球化学的研究结果则表明黑山铁矿脉状铁矿体形成于富铁超临界流体的浓聚作用,进一步印证了上述观点。值得注意的是,C-H-O 同位素特征表明这些流体组分除了包括由于岩浆自身结晶分异作用而富集的挥发分外,还包括外来幔源流体和地表流体的加入(邢长明等, 2011)。可见,富铁超临界流体并非仅仅是大量硅酸盐矿物结晶后形成的富挥发分和铁质的残留熔体,开放岩浆体系下外来流体的加入很可能也发挥着重要作用(罗照华等, 2009; Martin, 2012)。

攀枝花式铁矿中发育的少量脉状铁矿体在赋存岩石和矿物组成(主要是磷灰石含量)上与黑山铁矿脉状铁矿体存在差异。但是,两者在成因上均与镁铁质侵入杂岩有关,属于岩浆型钒钛磁铁矿床。此外,脉状铁矿体中磷灰石含量的差异并非诊断特征(diagnostic feature),因为无论是大庙斜长杂岩体还是世界上其他斜长杂岩体(如挪威 Rogaland 杂岩体)同样也发育含少量甚至不含磷灰石的脉状铁矿体。因此,本文提出的成因机制可能也适用于包括攀枝花式铁矿在内的其它岩浆型铁矿床中的脉状铁矿体。

此外,开放岩浆体系中外来流体的加入对于一些层状铁矿体的形成同样重要。攀枝花式铁矿的顺层状主矿体赋存于岩体下部,表明钛铁氧化物较早的结晶历史,这与 Toplis *et al.* (1995) 的实验结果不符。据此, Ganino *et al.* (2008) 认为来自地壳围岩的外来流体改变了岩浆的氧逸度从而触发了钛铁氧化物的早期结晶并富集成矿。但除此之外, Martin (2012) 基于实验岩石学结果认为软流圈(地幔柱)在上升过程中同样会因为减压效应而发生排气作用,这部分外来地幔流体将会与部分熔融形成的玄武质岩浆发生相互作用(“bubble through”)。并且同样可能触发开放岩浆体系的成矿过程。

## 6 结论

(1) 锆石 Ti 温度计和  $\delta\text{Ce}$  氧逸度计计算结果表明,黑山铁矿脉状铁矿体的成矿温度  $T$  介于  $631 \sim 768^\circ\text{C}$  之间,加权平均为  $681^\circ\text{C}$ ;成矿氧逸度  $\log f_{\text{O}_2}$  介于  $-25.7 \sim -15.6$  之间,加权平均为  $-20.8$ 。

(2) 上述成矿物理化学条件与实验得到的富铁质岩浆成矿温度相差近  $400^\circ\text{C}$ ,但又明显高于岩浆热液的温度。这暗示“铁矿浆”很可能富含大量流体组分,处于岩浆-热液过渡

状态(即超临界流体)。这一认识得到了锆石  $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$  vs.  $\text{La}$  和  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  vs.  $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$  判别图解,以及 CL 图像特征的进一步支持。大量流体组分的存在能够有效降低“铁矿浆”的粘度和密度,从而有利于其沿裂隙贯入或挤入围岩中,这可以很好的解释黑山铁矿床矿体的不规则脉状产状。

(3) 结合前人资料,“铁矿浆”富含的大量流体组分包括 C-H-O-S 等,而这些流体组分除了由于岩浆自身结晶分异作用而富集的挥发分外,还包括外来幔源流体和地表流体的加入。“铁矿浆”在贯入围岩后可能经历了相分离作用,这触发了钛铁氧化物的结晶从而富集形成矿石。这一流体地质过程记录在锆石 Eu 异常特征中。

(4) 黑山铁矿脉状铁矿体的形成机理可能也适用于包括攀枝花式铁矿在内的其他岩浆型铁矿床中的脉状铁矿体。

**致谢** 野外工作得到河北地质四队李国兴高工和苏桂林高工的帮助;分析测试得到西北大学大陆动力学国家重点实验室第五春荣讲师和张红实验员的帮助。成文过程中就一些关键问题与杨宗锋博士和李立兴博士进行了非常有益的交流讨论,颇受启发。在此向以上各位表示最诚挚的谢意。

## References

- Applegarth LJ, Tuffen H, James MR and Pinkerton H. 2013. Degassing-driven crystallisation in basalts. *Earth-Science Reviews*, 116: 1–16
- Ballard JR, Palin MJ and Campbell IH. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(3): 347–364
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93(3–4): 219–230
- Borchert M, Wilke M, Schmidt C, Cauzid J and Tucoulou R. 2010. Partitioning of Ba, La, Yb and Y between haplogranitic melts and aqueous solutions: An experimental study. *Chemical Geology*, 276(3–4): 225–240
- Cao YW. 1988. Origin of the Damiao anorthosite and associated Fe-P deposit in Chengde, Hebei Province. Master Degree Thesis. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English summary)
- Chen W, Zhao TP, Wei QG and Xu YH. 2008. Genesis of nelsonite from the Damiao Fe-Ti-P deposit, Hebei Province, China: Evidence from apatite. *Acta Petrologica Sinica*, 24(10): 2301–2312 (in Chinese with English abstract)
- Corfu F, Hancher JM, Hoskin PWO and Kinny P. 2003. Atlas of zircon textures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 469–495
- Ferry JM and Watson EB. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(4): 429–437
- Ganino C, Arndt NT, Zhou MF, Gaillard F and Chauvel C. 2008. Interaction of magma with sedimentary wall rock and magnetite ore genesis in the Panzhihua mafic intrusion, SW China. *Mineralium Deposita*, 43(6): 677–694
- Giordano D and Dingwell DB. 2003. Viscosity of hydrous Etna basalt: Implications for Plinian-style basaltic eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 65(1): 8–14
- Grimes CB, John BE, Kelemen PB, Mazdab FK, Wooden JL, Cheadle

- MJ, Høghøj K and Schwartz JJ. 2007. Trace element chemistry of zircons from oceanic crust: A method for distinguishing detrital zircon provenance. *Geology*, 35: 643–646
- Grimes CB, John BE, Cheadle MJ, Mazdab FK, Wooden JL, Swapp S and Schwartz JJ. 2009. On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(6): 757–783
- Han JS, Yao JM and Chen YJ. 2011. Zircon U-Pb age and  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  ratio of granodiorite in the Dashui gold deposit, Gansu Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(Suppl.): 583–584 (in Chinese)
- Hanchar JM and Van Westernen W. 2007. Rare earth element behavior in zircon-melt systems. *Elements*, 3(1): 37–42
- Hoskin PWO and Ireland TR. 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, 28(7): 627–630
- Hoskin PWO. 2005. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 637–648
- Hui HJ and Zhang YX. 2007. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 403–416
- Jiang N, Sun SH, Chu XL and Ishiyama D. 2003. Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangou syenitic complex, northern China. *Chemical Geology*, 200(1–2): 117–128
- Li HM, Chen YC, Li LX and Wang DH. 2012. The Metallogenesis of Iron Deposits in China. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract)
- Li LX, Li HM, Chen ZL, Wang DH and Chen WS. 2010. Hydrothermal mineralization and fluid inclusion study on the Heishan iron deposit, Chengde County, Hebei Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 26(3): 858–870 (in Chinese with English abstract)
- Liu XM, Gao S, Diwu CL, Yuan HL and Hu ZC. 2007. Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 $\mu$ m spot size. *Chinese Science Bulletin*, 52(9): 1257–1264
- Liu YS, Gao S, Hu ZC, Gao CG, Zong KQ and Wang DB. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1–2): 537–571
- Lu B. 1995. Geochemistry of the Damiao anorthosite and associated Heishan Fe-P deposit. Ph. D. Dissertation. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Luo MC, Wang LQ, Leng QF and Chen W. 2011. Zircon Hf isotope and  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  ratio of the monzogranite porphyry and biotite monzonitic granite in Bangpu Mo(Cu) deposit, Tibet. *Mineral Deposits*, 30(2): 266–278 (in Chinese with English abstract)
- Luo ZH, Lu XX, Chen BH, Li ML, Liang T, Huang F and Yang ZF. 2009. Introduction to the Metallogenetic Theory on the Transmagmatic Fluids. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract)
- Luo ZH. 2011. The metallogenic function of fluid-melt strong interaction. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(Suppl.): 503–504 (in Chinese)
- Martin RF. 2012. The petrogenesis of anorogenic felsic magmas and AMCG suites: Insights on element mobility and mutual cryptic contamination from polythermal experiments. *Lithos*, 151: 35–45
- Maslennikov VV, Herrington RJ, Aupova NR and Danyushevsky LV. 2003. The implication of halmyrolysis in mobility of REE during formation of apophyaloclastic ferruginous sediments (in the South Urals VHMS deposits example). In: EGS-AGU-EUG Joint Assembly (eds.). *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 5. Nice, France: European Geophysical Society, EAE03-A-08271
- Mattinson JM, Graubard CM, Parkinson DL and McLelland WC. 1996. U-Pb reverse discordance in zircons: The role of fine-scale oscillatory zoning and sub-microscopic transport of Pb. In: Basu A and Hart S (eds.). *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*. Washington: American Geophysical Union, 355–370
- Mayanovic RA, Anderson AJ, Bassett WA and Chou IM. 2009. The structure and stability of aqueous rare-earth elements in hydrothermal fluids: New results on neodymium (III) aqua and chloroqua complexes in aqueous solutions to 500 $^{\circ}$ C and 520MPa. *Chemical Geology*, 259(1–2): 30–38
- McDonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Pettke T, Audétat A, Schaltegger U and Heinrich CA. 2005. Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized Mole granite (NSW, Australia): Part II: Evolving zircon and thorite trace element chemistry. *Chemical Geology*, 220(3–4): 191–213
- Philpotts AR. 1967. Origin of certain iron-titanium oxide and apatite rocks. *Economic Geology*, 62(3): 303–315
- Qiu JT, Yu XQ, Santosh M, Zhang DH, Chen SQ and Li PJ. 2013. Geochronology and magmatic oxygen fugacity of the Tongcun molybdenum deposit, Northwest Zhejiang, SE China. *Mineralium Deposita*, 48(5): 545–556
- Rubatto D and Williams IS. 2000. Imaging, trace element geochemistry and mineral inclusions: Linking U-Pb ages with metamorphic conditions. *EOS*, 21: 25
- Salvi S and Williams-Jones AE. 2006. Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada. *Lithos*, 91(1–4): 19–34
- Schulz B, Klemd R and Bräetzel H. 2006. Host rock compositional controls on zircon trace element signatures in metabasites from the Austroalpine basement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 697–710
- Snyder D, Carmichael ISE and Wiebe RA. 1993. Experimental study of liquid evolution in a Fe-rich, layered mafic intrusion: Constraints of Fe-Ti oxide precipitation on the  $T-f_{O_2}$  and  $T-P$  paths of tholeiitic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113(1): 73–86
- Sun J, Luo ZH, Zhang CH, Guo SF, Li J, Du WH, Wang DZ, Pan Y, Zho JL and Li XD. 2009. Is the Damiao ore field a crisis mine or a potential giant iron base? *Geology in China*, 36(2): 255–267 (in Chinese with English abstract)
- Trail D, Watson EB and Tailby ND. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere. *Nature*, 480(7376): 79–82
- Toplis MJ and Carroll MR. 1995. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems. *Journal of Petrology*, 36(5): 1137–1170
- Wang GY. 1979. The features of rocks and ore deposit in Chengde massif-anorthosite in Hebei Province. *Hebei Geological Information*, 4(4): 1–28 (in Chinese with English abstract)
- Watson EB and Harrison TM. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth. *Science*, 308(5723): 841–844
- Watson EB, Wark DA and Thomas JB. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4): 413–433
- Whittington AG, Hellwig BM, Behrens H, Joachim B, Stechern A and Vetere F. 2009. The viscosity of hydrous dacitic liquids: Implications for the rheology of evolving silicic magmas. *Bulletin of Volcanology*, 71(2): 185–199
- Wu YB and Zheng YF. 2004. Genesis of zircon and its constraints on interpretation of U-Pb age. *China Science Bulletin*, 49(15): 1554–1569
- Xing CM, Chen W, Wang Y and Zhao TP. 2011. Volatile components and C-H-O isotopic compositions of Proterozoic Damiao Fe-Ti-P oxide deposit in the northern margin of the North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1500–1510 (in Chinese with English abstract)
- Zhai YS. 1965. The characteristic and petrogenesis of an anorthosite. *Geological Review*, 23(3): 186–195 (in Chinese)

- Zhao TP, Chen W and Zhou MF. 2009. Geochemical and Nd-Hf isotopic constraints on the origin of the ~ 1.74Ga Damiao anorthosite complex, North China Craton. *Lithos*, 113(3-4): 673-690
- Zhou JB and Li XH. 2006. Geoplot: An Excel VBA program for geochemical data plotting. *Computers & Geosciences*, 32(4): 554-560
- Zhou JL. 2012. Genetic model of the Ambatondrazaka Fe-Ti-V deposit, Madagascar: Constraints from petrology and geochemistry. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English summary)
- Zhou MF, Robinson PT, Leshner CM, Keays RR, Zhang CJ and Malpas J. 2005. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology*, 46(11): 2253-2280
- 附中文参考文献**
- 曹亚文. 1988. 河北承德大庙斜长岩体及铁磷矿床的成因研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质科学院
- 陈伟, 赵太平, 魏庆国, 徐勇航. 2008. 河北大庙 Fe-Ti-P 矿床中铁钛铁磷灰岩的成因: 来自磷灰石的证据. *岩石学报*, 24(10): 2301-2312
- 韩金生, 姚军明, 陈衍景. 2011. 甘肃大水金矿矿区花岗闪长岩锆石年龄及  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  比值. *矿物学报*, 31(增刊): 583-584
- 李厚民, 陈毓川, 李立兴, 王登红. 2012. 中国铁矿成矿规律. 北京: 地质出版社
- 李立兴, 李厚民, 陈正乐, 王登红, 陈伟十. 2010. 河北承德黑山铁矿床热液成矿特征及流体包裹体研究. *岩石学报*, 26(3): 858-870
- 柳小明, 高山, 第五春荣, 袁洪林, 胡兆初. 2007. 单颗粒锆石的  $20\mu\text{m}$  小斑束原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和微量元素的同时测定. *科学通报*, 52(2): 228-235
- 卢冰. 1995. 大庙斜长岩及其中赋存的黑山铁磷矿床的地球化学. 博士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所
- 罗茂澄, 王立强, 冷秋锋, 陈伟. 2011. 邦铺铜(铜)矿床二长花岗岩岩、黑云二长花岗岩锆石 Hf 同位素和  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  比值. *矿床地质*, 30(2): 266-278
- 罗照华, 卢欣祥, 陈必河, 李明立, 梁涛, 黄凡, 杨宗锋. 2009. 透岩浆流体成矿作用导论. 北京: 地质出版社
- 罗照华. 2011. 流体-熔体强相互作用的成矿功能. *矿物学报*, 31(增刊): 503-504
- 孙静, 罗照华, 张长厚, 郭少丰, 李健, 杜维河, 王德忠, 潘颖, 周久龙, 李旭东. 2009. 大庙铁矿田——危机矿山还是潜在的超大型铁矿基地? *中国地质*, 36(2): 255-267
- 王关玉. 1979. 河北承德地区斜长岩体的岩石及矿床成矿特征. *河北地质情报*, (4): 1-28
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约. *科学通报*, 49(16): 1589-1604
- 邢长明, 陈伟, 王焰, 赵太平. 2011. 华北克拉通北缘元古宙大庙 Fe-Ti-P 矿床的挥发份组成和 C-H-O 同位素研究. *岩石学报*, 27(5): 1500-1510
- 翟裕生. 1965. 某斜长岩的岩石特征及成因. *地质论评*, 23(3): 186-195
- 周久龙. 2012. 马达加斯加 Ambatondrazaka 钒钛磁铁矿矿床成因模型: 来自岩石学与地球化学的约束. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学