

· 专题研究 ·

山东金岭矽卡岩型铁矿磷灰石地球化学特征及地质意义

王乐¹, 张招崇¹, 谢秋红²

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要: 金岭矽卡岩型铁矿位于鲁西地块北部的淄博地区, 其成矿作用与金岭高镁闪长岩侵入体密切相关。本文通过对矿区闪长岩体和矽卡岩的岩相学观察, 发现存在3类磷灰石, 分别是闪长岩中岩浆成因的Ap1、矽卡岩中早期热液形成的Ap2以及晚期热液形成的Ap3。对矿区不同期次磷灰石的地球化学研究, 可为成矿热液演化过程以及铁矿形成的控制机制的研究提供重要约束。闪长岩体中Ap1较高的Cl含量以及角闪石和黑云母等富水矿物的发育表明, 成矿岩浆具有富水富Cl特征, 这种岩浆在减压条件下发生强烈热液出溶形成富铁流体, 可为富铁矿的形成奠定基础。热液成因Ap2相对于Ap1具有较高的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值, 且前者⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值更接近奥陶系含膏岩层碳酸盐岩, 表明膏岩层物质通过流体-围岩反应参与成矿。此外, 从Ap1到Ap2, Eu异常从负异常过渡到正异常, 说明围岩碳酸盐岩的加入同时导致成矿热液体系氧逸度逐渐增加, 进而促使Fe²⁺氧化为Fe³⁺并以磁铁矿形式沉淀。从Ap2到Ap3, 磷灰石中Fe、Mn以及稀土元素含量逐渐降低, 指示流体演化过程中, 随着温度降低以及成矿过程的进行晚期流体中Fe等元素已被大量消耗。

关键词: 磷灰石; 流体演化; 成岩成矿; 金岭矽卡岩型铁矿

中图分类号: P578.92⁺

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)06-1267-18

Geochemical characteristics of apatite and their geological significance in the Jinling skarn-type iron deposit, Shandong Province

WANG Le¹, ZHANG Zhao-chong¹ and XIE Qiu-hong²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The Jinling skarn-type iron deposit, located in the Zibo area of the northern West Shandong Block, exhibits close genetic relationships with the Jinling high-Mg diorite intrusion. Through petrographic observations of diorite intrusions and skarns in the mining area, this study identifies three distinct types of apatite: magmatic Ap1 in diorite, early hydrothermal Ap2 in skarn, and late hydrothermal Ap3. Geochemical investigations of these apatite generations provide critical constraints on the evolution of ore-forming fluids and the controlling mechanisms of iron mineralization. The diorite-hosted Ap1 shows elevated Cl content, while the development of hydrous minerals (*e.g.*, amphibole and biotite) indicates a water- and Cl-rich magmatic system. Such magma generated iron-enriched fluids through intense hydrothermal exsolution under decompression conditions, establishing the foundation for iron enrichment. Hydrothermal Ap2 displays higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios compared to Ap1, with values approaching

收稿日期: 2025-03-07; 接受日期: 2025-09-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2903700)

作者简介: 王乐(1998-), 男, 汉族, 在读硕士研究生, 研究方向为矿物学、岩石学、矿床学, E-mail: 15534432832@163.com; 通讯作者: 张招崇(1965-), 二级教授, 博士生导师, E-mail: zczhang@cugb.edu.cn。

those of Ordovician gypsum-bearing carbonate strata, suggesting evaporite-derived materials were incorporated into the mineralization system through fluid-wallrock interactions. From Ap1 to Ap2, the Eu anomaly transitions from negative to positive values, indicating that carbonate assimilation progressively increased oxygen fugacity in the hydrothermal system. This promoted oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and subsequent magnetite precipitation. The gradual depletion of Fe, Mn, and rare earth elements from Ap2 to Ap3 reflects significant consumption of these elements during late-stage fluid evolution, coinciding decrease and progressive mineralization processes.

Key words: apatite; hydrothermal-fluid evolution; mineralization; Jinling skarn-type iron deposit

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2022YFC2903700)

矽卡岩型铁矿在我国富铁矿石资源中占据重要地位,约占全国富铁矿总储量的57%(张招崇等, 2021)。其成因机制普遍归因于接触交代作用,即中酸性岩浆侵入体在侵位过程中发生流体出溶,形成富含挥发分(如 Cl 、 H_2O)的岩浆热液。这类热液在运移和演化过程中,通过与侵入岩体及碳酸盐围岩的交代反应,逐步富集铁质并最终成矿(黄懿等, 1957; 沈保丰等, 1977, 1979, 1981; 刘英俊等, 1982; 赵一鸣等, 1983; 郑建民, 2007)。尽管硫同位素研究表明膏岩层可能参与了矽卡岩铁矿的成矿过程(李延河等, 2013),然而,由于矽卡岩型铁矿中的硫化物多形成于成矿晚期,其硫同位素特征难以直接反映膏岩层在成矿早期的具体参与机制。

磷灰石在矽卡岩型铁矿相关的岩浆和热液过程中均可形成(Mao *et al.*, 2016; Zeng *et al.*, 2016; Chen and Zhang, 2018; Zhu *et al.*, 2018; Xing *et al.*, 2021)。其化学成分和同位素组成可很好反映矿物形成时环境的物理化学条件(如温度、氧逸度等)变化,因此可有效示踪岩浆分异和热液交代过程(Sun *et al.*, 2010, 2019; Mao *et al.*, 2016; 张乐骏等, 2017; 申俊峰等, 2021),为揭示矽卡岩铁矿的成矿机制提供重要约束。

金岭铁矿位于华北克拉通东缘的鲁西地块(图1),是我国典型的矽卡岩型富铁矿矿集区之一。其矿体主要赋存于辉长闪长岩、石英二长岩及二长闪长岩岩体与奥陶系碳酸盐岩的接触带内。本研究通过系统的岩相学观察,在矿区厘定出3种不同类型的磷灰石:二长闪长岩中岩浆结晶成因磷灰石(Ap1)、矽卡岩中早期热液过程形成的磷灰石(Ap2)和成矿晚期方解石热液脉中的磷灰石(Ap3)。基于磷灰石原位微区主微量元素地球化学及Sr同位素分析(LA-ICP-MS),揭示了成矿流体的演化路径及其与成矿的关系,为矽卡岩型富铁矿的形成提供了关键地球化学约束。

1 区域地质背景

鲁西地块位于华北克拉通东缘,其构造边界东接郯庐断裂带,西邻聊城-兰考断裂,北达齐河-广饶深大断裂,南抵丰沛断裂带(图1)。前人研究表明,该区中生代岩浆活动具有多期次特征,可划分为4个主要阶段:晚三叠世碱性岩浆活动(225~205 Ma)、中晚侏罗世花岗质岩浆活动(160~155 Ma)、早白垩世闪长-花岗闪长质岩浆活动(132~112 Ma)和晚白垩世碱性玄武质岩浆作用(92~73 Ma)。其中,早白垩世闪长-花岗闪长质岩浆活动分布最广,次为晚白垩世碱性玄武质岩浆作用(Xu *et al.*, 2004)。区域成矿研究表明,淄博金岭、莱芜矿山-金牛山-角峪-铁铜沟、临朐铁寨及沂南铜井等地区的高镁闪长岩体(Zong *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2015; Duan and Li, 2017)与Fe、Cu-Au矽卡岩矿床关系密切。这些矿床均赋存于高镁闪长岩与古生代碳酸盐岩的接触带内(Zong *et al.*, 2010; Jin *et al.*, 2015; Duan and Li, 2017)。

2 矿床地质背景

金岭铁矿位于华北克拉通东缘的鲁西地块北部淄博地区,其成矿作用与早白垩世金岭高镁闪长岩体密切相关(图1)。该岩体呈SW-NE向展布,面积约70 km²,西南部为辉长闪长岩,中部发育石英二长岩,东北部则以二长闪长岩为主。辉长闪长岩具中粒半自形粒状结构,主要矿物为斜长石(40%~50%)、角闪石(30%~35%)、钾长石(8%~12%),其次为辉石(5%~10%)及黑云母(3%~7%),并包含磁铁矿、榍石、锆石和磷灰石等副矿物。二长闪长岩表现为细粒结构,以斜长石(60%~70%)为主,黑云母(15%~20%)与钾长石(12%~18%)次之,偶见石

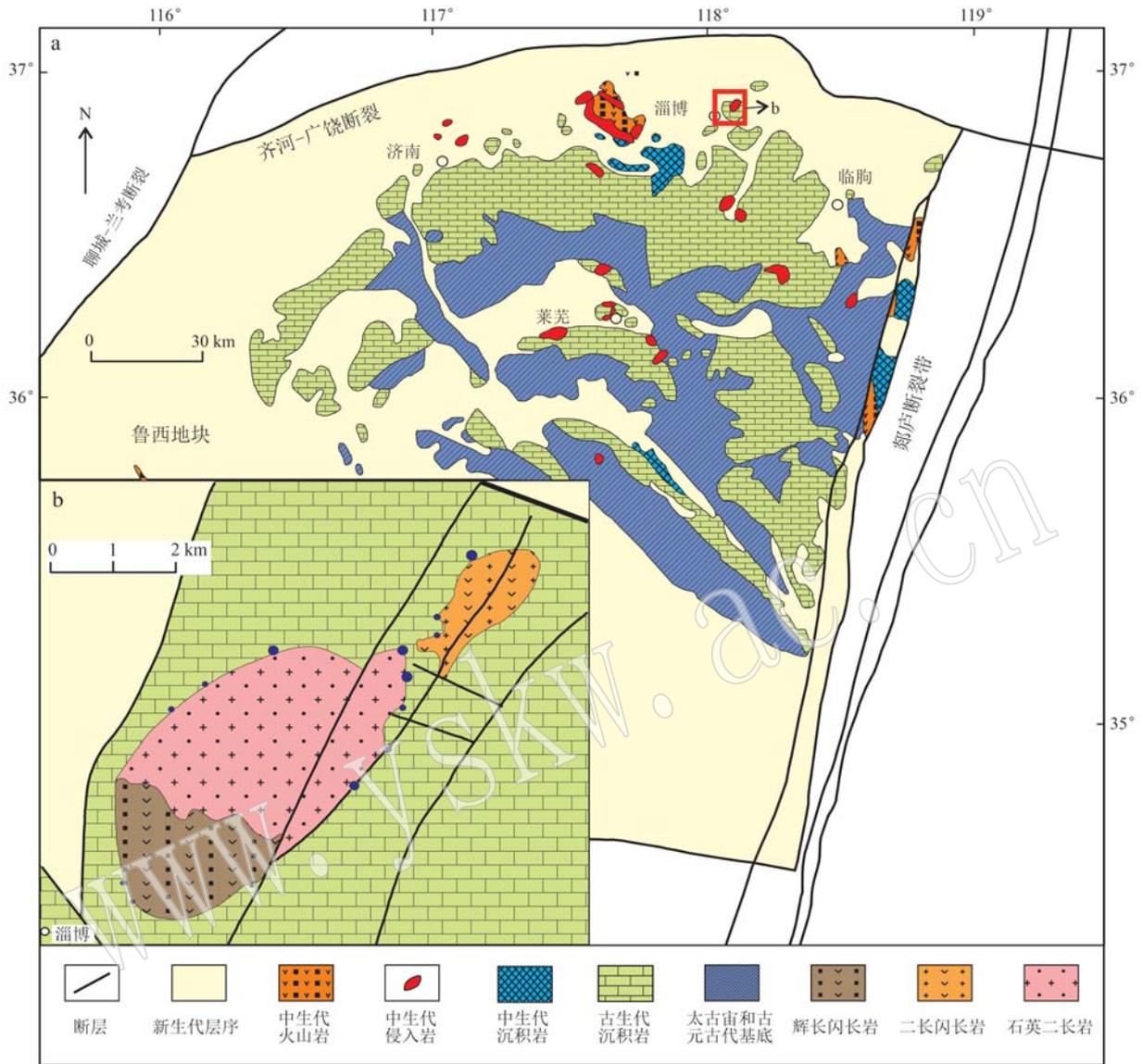


图 1 鲁西地块地质图(a)和金岭铁矿地质图(b) (据 Lan *et al.*, 2019 修改)

Fig. 1 Geological map of the Luxi block (a), and geological map of the Jinling iron deposit (b) (modified from Lan *et al.*, 2019)

英 (<3%) 和辉石, 含磁铁矿、钛铁矿、锆石和磷灰石副矿物。石英二长岩同样显示细粒结构, 矿物组合以斜长石 (60%~65%)、钾长石 (15%~20%) 及角闪石 (13%~17%) 为主, 含少量石英 (4%~6%), 并含磁铁矿-钛磁铁矿、锆石和磷灰石副矿物。

金岭铁矿作为华北克拉通东缘典型矽卡岩型富铁矿床, 已探明矿石储量约 2.0×10^8 吨, 铁矿石平均品位达 52% (Jin *et al.*, 2015)。矿区共发现铁矿体 10 余个, 主要分布在早白垩世金岭高镁闪长岩杂岩体与奥陶系马家沟组碳酸盐岩、石炭系本溪组碎屑岩的接触带上。围岩地层以灰岩、石英砂岩及砂质

页岩为主, 其中峰峰组二段为矿体主要赋存层位, 其下伏峰峰组一段发育含膏盐岩层, 岩性组合以薄层泥晶白云岩 (厚度 23~127 m) 夹石膏脉体为特征 (张保涛等, 2024)。矿石矿物为磁铁矿, 多呈自形-半自形; 脉石矿物以透辉石、黄铁矿、绿帘石及黄铜矿为主, 局部见方解石脉状充填。矿石构造以块状为主, 矿体厚度 2.5~25 m, 对应^TFe 品位大于 51%。次生矿化表现为条带状、角砾状及浸染状构造, 多呈脉状赋存于蚀变二长岩及矽卡岩带裂隙中, 其^TFe 品位显著降低至 45% 以内。

金岭铁矿磷灰石的 U-Pb 年龄范围为 130.4~

128.3 Ma (Chen *et al.*, 2023), 与成矿相关的石英二长岩锆石 U-Pb 年龄 (130.1 ± 1.5 Ma, Lan *et al.*, 2019) 在误差范围内一致。前人的研究表明, 金岭矿床主要经历了 5 个热液成矿阶段: 进矽卡岩阶段、退矽卡岩阶段、氧化物阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段。金岭岩体的边缘主要发生钠质蚀变, 与矽卡岩带接触处蚀变带厚度约为 50 m (Jin *et al.*, 2015), 其中蚀变岩石中暗色矿物发生分解, 导致手标本颜色相对较浅 (图 2b)。钠质蚀变导致岩石中的斜长石斑晶被蚀变为钠长石和钾长石, 角闪石和黑云母被单斜辉石、石榴子石和榍石所取代。进矽卡岩阶

段主要发育石榴子石、透辉石和浸染状磁铁矿, 矽卡岩厚度为 0.5~20 m (Jin *et al.*, 2015), LA-ICP-MS 定年显示该阶段石榴子石 U-Pb 年龄为 129 ± 2 Ma (Chen *et al.*, 2021)。退矽卡岩阶段主要发育金云母、绿帘石和角闪石等含水矽卡岩矿物, 矽卡岩厚度在 1~25 m 之间。氧化物阶段主要发育块状磁铁矿, 此阶段形成的磁铁矿是矿体的主要组成部分。硫化物阶段和碳酸盐阶段主要发育黄铁矿和黄铜矿等硫化物和方解石, 这些硫化物和方解石以细脉形式切割氧化物阶段形成的块状磁铁矿 (图 2c、2d)。

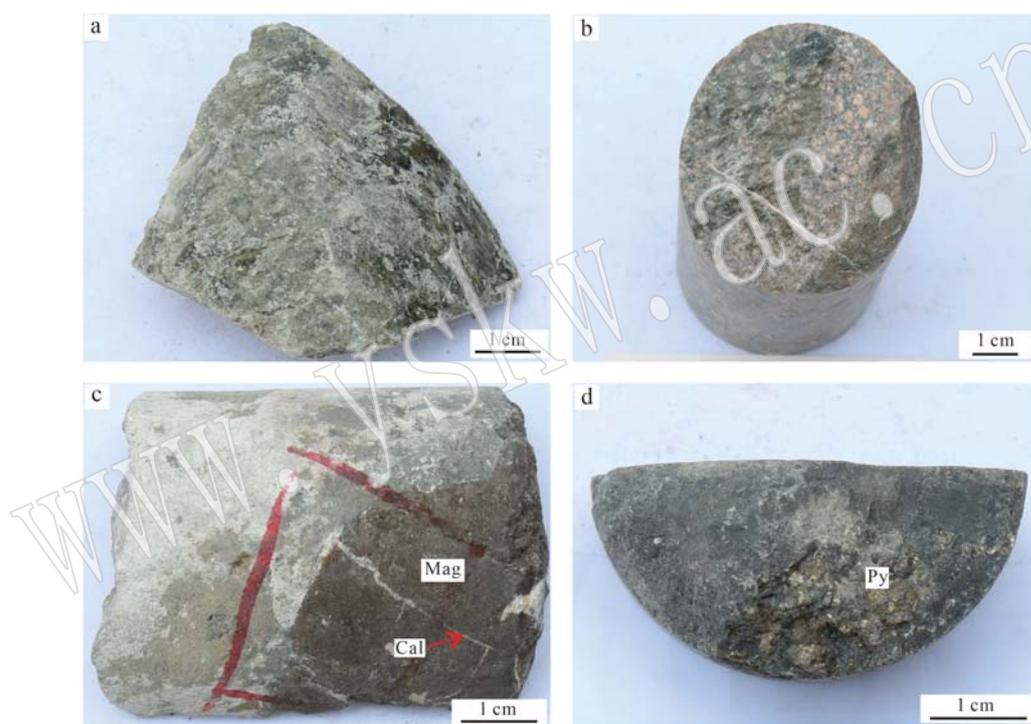


图 2 金岭铁矿典型手标本照片

Fig. 2 Representative hand specimen photographs of the Jinling iron deposit

a—矽卡岩; b—钠质蚀变闪长岩; c—块状磁铁矿中的方解石脉; d—块状磁铁矿中的黄铁矿脉; Mag—磁铁矿; Cal—方解石; Py—黄铁矿
a—skarn; b—albitized diorite; c—calcite veins in massive magnetite; d—pyrite veins in massive magnetite; Mag—magnetite; Cal—calcite;
Py—pyrite

3 样品采集及分析方法

本研究所使用的样品采自金岭铁矿王旺庄矿床的钻孔岩芯, 对钻孔岩芯进行系统采样后磨制岩石薄片在偏光显微镜下挑选出合适的磷灰石, 并观察其矿物学特征, 选择具有代表性的磷灰石进行原位主量元素、微量元素和 Sr 同位素分析。

磷灰石电子探针微区分析 (EPMA) 在中国冶金地质总局山东局电子探针实验室完成, 使用 JEOL JXA-8230 电子探针进行背散射电子成像 (BSE) 及化学成分分析。测试条件设置为加速电压 15 kV、束流 1×10^{-8} A、电子束斑直径 10 μm 。Na 和 K 的特征峰测定时间为 10 s, 其他元素的特征峰测定时间为 20 s。挥发性卤素元素优先测试, 以降低扩散效应对定量精度的影响。同时, 磷灰石测试前、测试过程中

以及测试后,均测试标准物质以监测设备稳定性。测试过程中,每测试50个分析点后测一次标准物质,标准物质数据显示设备运行状态稳定。分析误差: SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 的相对误差小于2%, FeO 、 MgO 和 TiO_2 的相对误差小于3%, MnO 、 Na_2O 和 K_2O 的相对误差小于5%。

磷灰石 LA-ICP-MS(激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪)微量元素分析在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成,采用 NWR 193UC 激光剥蚀和 Element II 电感耦合等离子体质谱仪分析磷灰石矿物中的微量元素浓度(胡明月等, 2008; Zhao *et al.*, 2023)。测试条件为频率 8 Hz, 激光能量密度约为 5 J/cm^2 , 以 $40 \mu\text{m}$ 的束斑直径剥蚀磷灰石矿物颗粒。以 He 作为运移样品剥蚀颗粒的载气,并通过烧蚀人工合成的硅酸盐玻璃标准物质 NIST SRM612 对仪器进行优化,以获得 La 和 Th 的最大信号强度($4 \times 10^5 \text{ cps}$),同时保持氧化物产量(ThO^+/Th^+)远低于 0.2%。每次分析持续 80 s,包括 20 s 的空白背景值采集时间、40 s 的剥蚀过程信号采集时间和 20 s 的剥蚀后冲洗时间。每分析 10 个样品点后进行 3 次标准物质分析。微量元素浓度通过 Iolite 进行离线计算,其中钙(Ca)预先使用电子探针显微分析(EMPA)测定,用于内标标准化,同时采用 NIST612、KL-2G 和 MAD2 磷灰石标准物质作为外标校准标准(GeoReM 推荐值)。在分析测试过程中对磷灰石所含包裹体进行监测,若检测到包裹体,则在时间分辨谱图中舍弃当时采集到的分析数据。基于对标准物质的重复分析,大多数微量元素分析结果的精确度在 10% 以内。

磷灰石原位 Sr 同位素分析在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成,实验采用 Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。采用点方式剥蚀样品,束斑直径为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,频率 $2 \sim 10 \text{ Hz}$,能量密度 10 J/cm^2 ,并根据单个磷灰石矿物颗粒特定区域的大小和 Sr 浓度调整束斑直径的大小和激光频率。载气条件和信号采集方式与微量元素分析相同,具体设备参数及测试流程详见 Li 等(2018)。国际标样 Durango 作为磷灰石标准物质,获得 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.70685 ± 0.0002 ($n=8$),与国际地球化学环境标准物质推荐值在误差范围内一致(0.7064 ± 0.0005 , <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。

4 分析结果

4.1 磷灰石类型及其特征

金岭铁矿区发育 3 种不同类型的磷灰石(图 3),其空间分布、矿物组合及结构特征具有显著差异。Ap1 不发育裂隙,表面相对干净、成分均一,呈浸染状分布在闪长岩体中,通常以粒间矿物或矿物包裹体形式出现(图 3a、3b),为岩浆成因,属于岩浆岩的副矿物; Ap2 为成矿热液演化阶段早期形成的磷灰石,主要分布在砂卡岩带中,矿物表面裂隙发育,多呈长柱状,内部含有褐帘石矿物小颗粒(图 3c、3d); Ap3 大多集中分布在后期形成的热液方解石脉中,自形程度较高(图 3e、3f),指示低流体流速环境,为成矿晚期的热液产物。

4.2 主量元素测试结果

磷灰石主量元素分析数据见表 1。3 种磷灰石的 CaO ($53.88\% \sim 55.79\%$) 和 P_2O_5 ($41.14\% \sim 43.27\%$) 含量高度均一, Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 等元素含量普遍低于 0.1% (部分低于仪器检出限)。其中 3 种磷灰石晶体 F 含量(大于 1.66%)高于 Cl (小于 1.24%),符合氟磷灰石(fluorapatite)化学式特征,且 F-Cl 呈现明显负相关趋势(图 4)。岩浆成因的 Ap1 磷灰石 F 含量为 1.66%~3.15%, Cl 含量为 0.31%~1.24%; 早期热液形成的 Ap2 磷灰石 F 含量为 2.05%~3.26%, Cl 含量为 0.06%~0.53%; 晚期热液形成的 Ap3 磷灰石 F 含量为 2.09%~2.90%, Cl 含量为 0.07%~0.42%。值得注意的是, Ap1、Ap2、Ap3 的 FeO 、 MnO 以及 SiO_2 含量均呈依次下降趋势(图 5)。

4.3 微量元素测试结果

磷灰石微量元素分析数据详见表 2。不同类型的磷灰石具有不同的稀土元素总量及配分模式(图 6)。其中,岩浆成因的 Ap1 磷灰石稀土元素总量为 $2.713 \times 10^{-6} \sim 4.270 \times 10^{-6}$,平均值为 3.657×10^{-6} ,显著高于两种热液成因的磷灰石, LREE/HREE 为 6.87~21.85,呈现中等至弱的 Eu 负异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.36 \sim 0.70$),呈右倾配分模式(图 6); 早期热液形成的 Ap2 磷灰石稀土总量为 $1.69 \times 10^{-6} \sim 3.659 \times 10^{-6}$,平均值为 1.058×10^{-6} , LREE/HREE 为 0.69~14.61, Eu 异常呈过渡特征($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.48 \sim 1.51$); 晚期热液形成的 Ap3 磷灰石稀土元素含量急剧下降($16 \times 10^{-6} \sim 44 \times 10^{-6}$),平均值仅为 30×10^{-6} ,较 Ap1

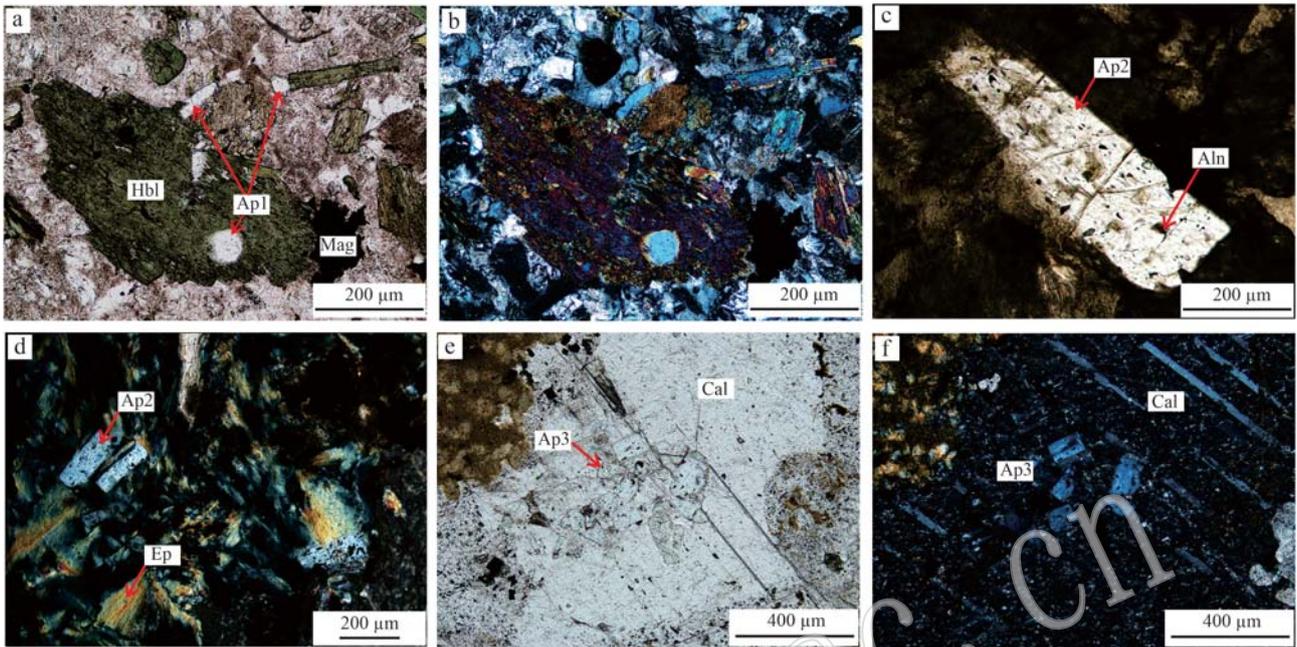


图3 金岭铁矿3类不同类型磷灰石显微照片(a、c、e为单偏光, b、d、f为正交偏光)

Fig. 3 Photomicrographs of three distinct apatite types in the Jinling iron deposit (a, c, e: plane-polarized light; b, d, f: cross-polarized light)

a, b—闪长岩体中的Ap1; c, d—矽卡岩带中的Ap2; e, f—后期热液方解石脉中的Ap3; Hbl—角闪石; Mag—磁铁矿; Aln—褐帘石; Cal—方解石; Ep—绿帘石
a, b—Ap1 in diorite intrusion; c, d—Ap2 in skarn zone; e, f—Ap3 in late-stage hydrothermal calcite vein; Hbl—hornblende; Mag—magnetite; Aln—allanite; Cal—calcite; Ep—epidote

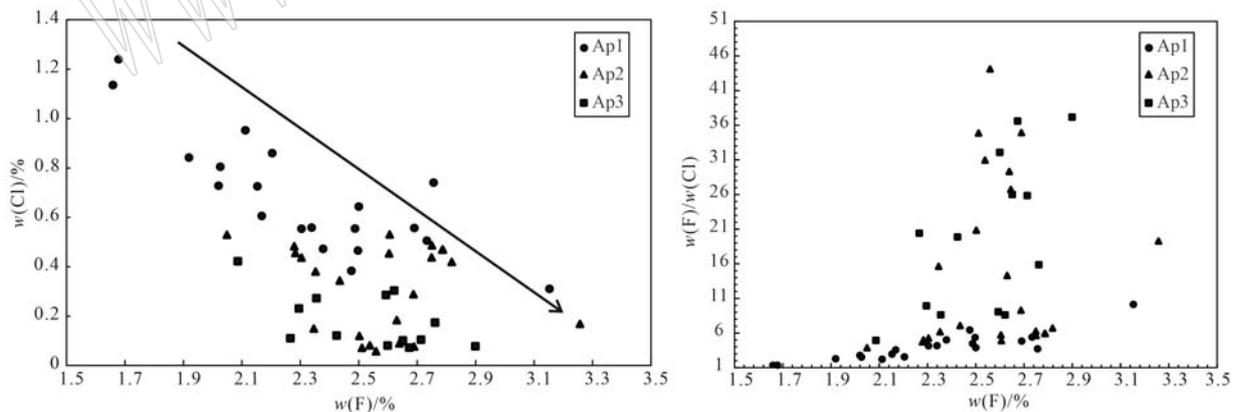


图4 磷灰石Cl-F含量图(a)和F/Cl-Cl图解(b)

Fig. 4 Cl vs. F (a) and F/Cl vs. Cl (b) diagrams of apatite

降低2个数量级, LREE/HREE为0.35~1.49, 呈现Eu正异常($Eu/Eu^* = 1.58 \sim 9.30$)。综上所述, 从岩浆成因的Ap1到早期热液形成的Ap2再到晚期热液形成的Ap3, 磷灰石稀土含量逐渐降低。其中, 岩浆成因的Ap1磷灰石较富集轻稀土元素, 晚期热液形成的Ap3磷灰石较富集重稀土元素, 早期热液形成

的Ap2磷灰石则介于二者之间。

4.4 原位Sr同位素测试结果

由于磷灰石具有极低的Rb/Sr值(Rb含量 $< 1 \times 10^{-6}$), 其放射性成因 ^{87}Sr 的贡献可忽略不计(Amelin and Semenov, 1996)。该特性使其原位Sr同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)成为示踪成矿热液来源与演化路径的

表 1 金岭铁矿磷灰石电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 1 Electron probe microanalysis (EPMA) results of apatite from the Jinling iron deposit

	类型	F	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	Cl	SO ₃	SrO	FeO	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	Total
WWZZK1-37-01	Ap1	2.38	0.04	0.16	0.05	0	0	41.64	54.81	0	0.47	0.13	0.07	0.08	0.06	0.03	0	98.81
WWZZK1-37-02	Ap1	2.50	0.03	0.16	0.08	0.02	0	42.03	54.56	0	0.47	0.21	0.07	0.01	0.02	0.01	0	99.01
WWZZK1-37-03	Ap1	2.48	0.01	0.15	0.07	0	0	41.70	54.70	0	0.38	0.21	0.05	0.05	0.01	0	0	98.68
WWZZK1-37-04	Ap1	2.17	0	0.21	0.09	0.02	0	42.46	54.28	0.01	0.61	0.23	0.11	0.19	0.08	0	0	99.41
WWZZK1-37-05	Ap1	2.49	0.02	0.26	0.07	0.02	0.01	42.29	53.88	0	0.56	0.12	0.06	0.17	0.10	0	0.01	98.87
WWZZK1-31-1-01	Ap1	2.50	0	0.12	0.09	0.02	0	42.63	54.84	0	0.64	0.05	0	0.17	0.07	0	0	99.94
WWZZK1-31-1-02	Ap1	2.20	0	0.12	0.03	0.02	0.02	41.73	54.16	0	0.86	0.06	0.03	0.15	0.15	0	0.01	98.43
WWZZK1-31-1-03	Ap1	2.30	0.01	0.21	0.11	0.01	0	42.80	54.77	0	0.55	0.09	0.06	0.31	0.10	0.02	0	100.24
WWZZK1-31-2-01	Ap1	3.15	0	0.17	0.09	0.02	0	41.77	54.55	0	0.31	0.10	0.08	0.06	0.10	0.01	0	99.02
WWZZK1-31-5-01	Ap1	2.73	0.02	0.21	0.12	0.01	0	42.64	54.34	0	0.51	0.38	0.04	0.01	0.05	0	0	99.78
WWZZK1-31-5-02	Ap1	2.69	0.04	0.20	0.13	0	0.02	42.80	54.70	0	0.56	0.37	0.08	0.06	0.08	0	0.02	100.49
WWZZK1-31-7-01	Ap1	1.66	0	0.06	0.08	0	0.01	42.57	54.10	0	1.14	0.06	0.06	0.04	0.09	0.01	0	98.92
WWZZK1-31-7-02	Ap1	1.68	0	0.14	0.02	0	0.01	42.05	54.29	0	1.24	0.09	0.04	0.07	0.10	0.02	0	98.75
WWZZK1-31-14-01	Ap1	2.34	0.01	0.14	0.07	0.03	0	42.47	54.63	0	0.56	0.09	0.09	0.06	0.05	0.01	0	99.42
WWZZK1-31-14-02	Ap1	2.15	0.01	0.07	0.10	0	0	42.18	54.36	0	0.73	0.06	0.05	0.07	0.09	0	0	98.79
WWZZK1-31-14-03	Ap1	2.11	0.01	0.09	0.13	0.01	0.01	42.38	54.57	0	0.95	0.09	0.07	0.11	0.09	0.03	0	99.56
WWZZK1-31-20-01	Ap1	2.02	0.01	0.08	0.03	0	0.01	42.05	54.41	0.02	0.73	0.07	0.05	0.05	0.07	0.02	0	98.60
WWZZK1-31-21-01	Ap1	2.03	0.02	0.19	0.15	0.01	0.01	41.98	53.88	0	0.81	0.39	0.06	0.09	0.09	0	0	98.66
WWZZK1-31-26-01	Ap1	2.76	0	0.33	0.17	0.04	0.02	41.21	54.27	0	0.74	0.63	0.06	0.23	0.09	0	0.02	99.23
WWZZK1-31-10-01	Ap1	1.92	0.01	0.19	0	0.01	0.03	42.31	54.56	0	0.84	0.15	0.14	0.15	0.08	0	0	99.38
WWZZK1-15-C1-01	Ap2	2.56	0.01	0.05	0.01	0	0	43.16	55.39	0	0.06	0	0.02	0.13	0.03	0	0.04	100.35
WWZZK1-15-C1-02	Ap2	2.50	0	0.02	0	0	0	42.21	55.17	0	0.12	0	0.02	0.15	0	0	0	99.11
WWZZK1-15-2-01	Ap2	2.28	0.04	0.07	0	0	0	43.08	54.95	0.01	0.48	0.03	0.07	0.07	0.03	0	0	100.03
WWZZK1-15-2-02	Ap2	2.65	0	0.05	0	0.02	0	43.04	55.16	0	0.10	0.04	0.05	0.06	0	0	0	100.03
WWZZK1-15-C2-01	Ap2	2.35	0	0.18	0.05	0.01	0	42.17	55.19	0	0.38	0.20	0.03	0.02	0.01	0.03	0	99.55
WWZZK1-15-C2-02	Ap2	2.35	0	0.10	0	0.01	0	42.45	55.45	0	0.15	0.04	0.05	0.02	0	0	0	99.60
WWZZK1-15-C3-01	Ap2	2.51	0	0.06	0	0	0.01	42.47	55.22	0	0.07	0.01	0.05	0.09	0	0	0	99.43
WWZZK1-15-C3-02	Ap2	2.69	0	0.08	0	0	0	42.82	55.29	0	0.08	0.03	0.07	0.06	0.01	0.03	0	100
WWZZK1-15-C4-01	Ap2	2.63	0.01	0.06	0	0	0	42.34	55.14	0	0.18	0.01	0	0.08	0.01	0.01	0.02	99.34
WWZZK1-15-C8-01	Ap2	2.30	0.02	0.06	0.06	0.03	0	42.79	54.91	0	0.44	0.03	0.21	0.14	0.03	0.04	0.01	100.01
WWZZK1-15-C8-02	Ap2	2.28	0	0.02	0.06	0.04	0.02	42.98	54.38	0	0.46	0	0.53	0.12	0.04	0.01	0	99.85
WWZZK1-15-C8-03	Ap2	2.44	0	0.05	0	0	0	42.12	55.23	0	0.34	0.05	0.05	0.09	0.01	0	0	99.29
WWZZK1-15-12-01	Ap2	2.79	0.03	0	0.06	0.01	0	42.14	54.67	0	0.47	0.01	0.61	0.12	0.01	0	0.01	99.64
WWZZK1-15-12-02	Ap2	2.79	0.05	0.01	0.04	0.03	0	42.70	54.74	0	0.47	0	0.30	0.08	0.03	0	0	99.95
WWZZK1-15-12-03	Ap2	2.75	0.08	0.09	0.15	0.05	0	43.01	54.77	0	0.49	0.23	0	0.12	0.05	0	0	100.51
WWZZK1-15-C12-01	Ap2	2.82	0.01	0	0	0.03	0.01	41.14	55.08	0	0.42	0.03	0.28	0.07	0.04	0	0	98.63
WWZZK1-15-C12-02	Ap2	2.61	0	0.01	0.07	0.01	0.01	41.58	54.91	0	0.53	0.02	0.45	0.07	0.06	0.01	0.01	99.13
WWZZK1-15-C12-03	Ap2	2.60	0	0.09	0.16	0.03	0	42.86	55.26	0.02	0.45	0.19	0.05	0.10	0.02	0	0	100.63
WWZZK1-15-C15-01	Ap2	2.75	0.02	0	0.03	0.03	0.02	42.77	54.50	0.03	0.44	0.02	0.48	0.14	0.04	0.03	0	100.05
WWZZK1-16-4-01	Ap3	2.71	0.02	0.01	0	0	0.02	43.27	55.48	0	0.11	0.01	0.07	0.01	0	0	0.01	100.57
WWZZK1-16-4-02	Ap3	2.36	0.02	0.15	0	0	0	41.77	55.12	0	0.27	0.06	0.02	0.04	0.05	0.03	0	98.83
WWZZK1-16-4-03	Ap3	2.65	0.03	0.01	0.02	0	0	43.27	55.45	0.01	0.10	0	0.08	0.05	0	0	0	100.53
WWZZK1-16-4-04	Ap3	2.09	0.01	0.05	0	0.02	0	43.16	55.41	0	0.42	0.05	0.05	0	0	0	0	100.29
WWZZK1-16-4-05	Ap3	2.76	0.01	0.32	0.04	0	0	41.95	54.74	0	0.17	0.21	0.01	0.04	0.04	0	0	99.09
WWZZK1-16-C4-01	Ap3	2.59	0	0.06	0.01	0.01	0.02	41.97	55.32	0	0.29	0.03	0.05	0	0.02	0	0.03	99.25
WWZZK1-16-C4-02	Ap3	2.62	0.02	0.02	0.02	0	0.03	42.49	55.32	0	0.30	0.04	0	0.03	0.01	0	0	99.72
WWZZK1-16-C4-03	Ap3	2.27	0	0.01	0	0	0	43.11	55.32	0	0.11	0.01	0.05	0	0	0.01	0	99.92
WWZZK1-16-C4-04	Ap3	2.90	0	0.03	0.04	0	0	43.05	55.59	0	0.08	0	0.04	0	0.01	0.02	0.02	100.53
WWZZK1-16-C4-05	Ap3	2.42	0.01	0	0	0	0.01	43.13	55.61	0	0.12	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0	100.36
WWZZK1-16-C4-06	Ap3	2.30	0.01	0.01	0.02	0	0	42.47	54.24	0	0.23	0.03	0.02	0.02	0	0	0	98.32
WWZZK1-16-C4-07	Ap3	2.60	0	0	0.02	0	0.01	42.78	55.58	0	0.08	0.02	0.02	0	0.01	0	0	100.01
WWZZK1-16-C4-08	Ap3	2.67	0	0.04	0	0	0	43.07	55.20	0	0.07	0.01	0.04	0.05	0	0	0	100.02
WWZZK1-16-9-01	Ap3	2.05	0.01	0.19	0	0	0.02	42.48	54.82	0	0.53	0.22	0.02	0.08	0	0	0.03	99.47
WWZZK1-16-9-02	Ap3	2.69	0.01	0.10	0.04	0	0	42.76	55.26	0	0.29	0.10	0.02	0.13	0.01	0	0.01	100.21
WWZZK1-16-9-03	Ap3	2.64	0.02	0.04	0	0	0	42.15	55.10	0.02	0.09	0.03	0.09	0.02	0.01	0	0.01	99.07
WWZZK1-16-C9-01	Ap3	2.54	0	0.05	0	0	0.01	42.65	55.59	0	0.08	0	0.03	0.06	0.02	0	0.01	99.96
WWZZK1-16-C9-02	Ap3	3.26	0	0.06	0.02	0.01	0	42.04	55.79	0	0.17	0.09	0.05	0.06	0	0	0	100.14

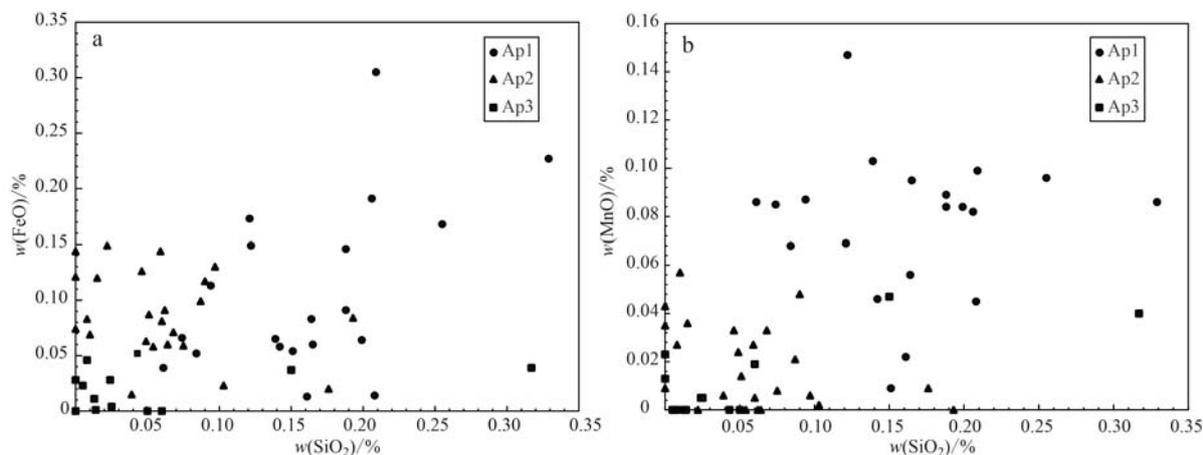


图5 金岭铁矿磷灰石 FeO-SiO₂ 图解(a)和 MnO-SiO₂ 图解(b)

Fig. 5 FeO vs. SiO₂(a) and MnO vs. SiO₂(b) binary diagrams of apatite from the Jinling iron deposit

有效地球化学指标(Li and Zhou, 2015; Zhao *et al.*, 2015; Zeng *et al.*, 2016, 2020)。实验数据详见表3。为获得可靠的Sr同位素值,在多个测试点中仅选取⁸⁸Sr信号强度>0.5V的测试点位(避免低信号导致的仪器分馏误差)(Li *et al.*, 2018)。岩浆成因的Ap1磷灰石⁸⁸Sr信号值为0.88~2.43V,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr值为0.7050~0.7056。早期热液形成的Ap2磷灰石⁸⁸Sr信号值为0.82~8.69V,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr为0.7079~0.7084,显著高于Ap1。晚期热液形成的Ap3磷灰石由于Sr含量较低,无法测出Sr同位素值。此外,前人测得金岭岩体⁸⁷Sr/⁸⁶Sr为0.7049~0.7059(金子梁, 2017),与Ap1高度吻合,但显著低于Ap2。

5 讨论

5.1 流体氧化还原变化

由于金岭铁矿只在晚期发育黄铁矿等含硫矿物,因此成矿流体从岩浆中出溶到磁铁矿体形成这一过程中很难用矿物组合的变化来限制流体氧逸度的变化情况。而磷灰石中Eu异常(Eu/Eu*)作为氧化还原敏感指标,可有效反演其结晶环境的氧逸度特征(Drake, 1975; Streck and Dilles, 1998; Prowatke and Klemme, 2006; Cao *et al.*, 2012; Miles *et al.*, 2014; Pan *et al.*, 2016; Economos *et al.*, 2017; Chen and Zhang, 2018; Mercer *et al.*, 2020; Zafar *et al.*, 2020)。鉴于Eu³⁺与Ca²⁺的离子半径相似(Belousova *et al.*, 2002),相较于Eu²⁺,Eu³⁺更易替换Ca²⁺进入磷灰石中(Sha and Chappell, 1999)。因此,在氧化

环境中,磷灰石中Eu含量相对较高,呈现出Eu的正异常(Mercer *et al.*, 2020)。

前人研究指出,金岭岩体中发育的富铁流体出溶导致角闪石呈现贫FeO的特征,与原生未蚀变角闪石相比,FeO含量差异约为3%,约占岩浆质量分数的0.26%的铁在流体出溶过程中被带出,并被认为是金岭铁矿成矿的主要物质来源(金子梁, 2017)。综合矽卡岩型矿床的成矿作用,可以推断成矿流体和成矿金属均源自岩浆岩。

由于热液流体中成矿物质主要源自岩浆,因此从岩浆到热液过程中环境氧逸度的变化对矽卡岩型铁矿的成矿具有重要影响。在高氧逸度条件下,岩浆中的铁在早期以磁铁矿形式结晶(Toplis and Carroll, 1995),导致出溶的热液流体中铁含量减少,不利于铁矿体的形成。然而,在热液流体演化阶段,铁矿体的形成则需较高的氧逸度。低氧逸度环境下,热液流体中的S多以S²⁻形式存在,与Fe²⁺结合形成黄铁矿并从成矿热液流体中析出,造成流体中铁的损失。相反,高氧逸度成矿环境下,S以SO₄²⁻形式存在,阻止热液流体中的铁以黄铁矿形式沉淀(张招崇等, 2014)。此外,热液流体中的铁多以二价铁离子形式存在(Crerar and Barnes, 1976; Chou and Eugster, 1977; Eugster and Chou, 1979),而磁铁矿中三分之二的铁为三价铁,这意味着铁矿体的形成需增加成矿流体的氧逸度以促进Fe²⁺氧化为Fe³⁺。岩浆成因的Ap1磷灰石呈现Eu负异常,暗示成矿岩浆的氧逸度相对较低(图6)。同时前人(Lan *et al.*, 2019)对金岭高镁闪长岩体不同岩性的磁铁矿进行

$w_B/10^{-6}$

表 2 金岭砂卡岩磷灰石的 LA-ICP-MS 测试结果

Table 2 LA-ICP-MS analytical results of apatite from the Jinling iron deposit

样品	类型	Li	V	Cr	Mn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	Pb
WWZZK1-15_1.FIN2	Ap2	2.23	2.55	13.07	37.75	5.87	0.24	440.08	421.57	1.23	0.04	1.39	72.73	151.36	19.15	88.74	32.04	12.48	50.57	8.85	54.11	13.12	39.29	5.15	30.22	3.80	0.02	-	3.41	8.65	0.50
WWZZK1-15_2.FIN2	Ap2	0.68	5.22	12.63	55.53	4.88	0.13	373.09	457.08	0.21	0.01	0.67	43.19	111.49	16.27	81.38	34.32	26.81	57.76	9.89	63.00	14.42	41.05	5.05	30.49	3.63	0.01	0.01	1.76	4.46	0.23
WWZZK1-15_3.FIN2	Ap2	2.32	3.21	9.96	57.66	5.57	0.10	424.20	311.10	-	-	2.65	53.08	120.17	16.30	77.65	26.51	11.16	44.64	6.97	42.72	10.01	28.70	3.52	20.91	2.79	0.02	0.01	1.86	6.28	0.47
WWZZK1-15_4.FIN2	Ap2	3.74	105.82	12.04	234.24	18.50	0.06	338.58	516.36	2.81	-	0.10	207.34	563.61	96.38	397.92	95.16	6.70	109.86	17.54	91.70	17.94	47.66	5.52	34.20	3.75	0.07	-	16.04	2.32	0.54
WWZZK1-15_5.FIN2	Ap3	1.47	4.32	9.92	39.92	2.96	-	375.09	17.11	1.72	-	0.01	1.93	4.67	0.57	3.49	1.60	0.99	2.27	0.25	2.45	0.57	1.78	0.29	2.31	0.30	-	-	0.33	0.31	0.14
WWZZK1-15_6.FIN2	Ap2	-	9.27	17.38	158.92	7.47	0.11	626.10	228.38	0.63	-	0.80	63.90	211.65	31.18	125.23	34.91	5.38	45.83	7.67	43.85	7.69	20.59	2.48	12.47	1.66	0.05	-	4.04	0.68	2.41
WWZZK1-15_7.FIN2	Ap2	6.40	11.00	11.34	83.11	8.00	0.54	760.29	163.52	-	0.86	1.22	50.99	141.50	20.14	99.89	27.53	7.28	38.77	6.65	37.77	6.50	14.78	1.64	8.12	0.83	0.08	-	1.67	5.66	0.41
WWZZK1-15_8.FIN2	Ap2	6.11	11.78	18.37	232.43	8.84	0.25	328.32	438.63	-	0.01	0.69	79.47	236.04	34.21	149.80	94.01	29.02	370.74	53.91	192.70	21.44	36.28	2.81	12.35	1.17	0.05	-	4.44	0.50	3.81
WWZZK1-15_9.FIN2	Ap2	1.83	8.08	13.48	192.17	5.35	-	238.55	434.37	3.09	-	0.76	53.68	159.43	22.99	107.64	84.60	30.89	366.94	53.34	180.61	21.26	33.26	2.68	10.87	1.17	-	-	6.98	0.58	1.84
WWZZK1-15_10.FIN2	Ap2	-	15.47	12.23	230.65	13.05	-	2856.90	448.93	0.19	0.05	1.59	141.97	430.31	64.75	274.20	83.42	14.92	182.46	27.20	115.34	16.59	34.66	3.25	17.93	1.89	-	0.03	9.31	0.91	2.07
WWZZK1-15_11.FIN2	Ap2	2.85	19.37	20.77	276.34	12.47	0.72	1319.50	445.89	18.18	0.45	2.49	135.88	415.86	60.34	261.80	98.52	21.05	245.18	34.67	134.45	17.45	33.57	3.36	14.79	1.85	0.68	0.04	17.57	1.90	1.17
WWZZK1-15_12.FIN2	Ap2	1.39	24.57	30.03	237.23	10.83	0.07	1774.57	404.94	40.21	1.83	2.50	111.78	332.60	48.86	215.22	94.51	23.29	261.28	38.30	130.40	16.59	31.77	2.44	13.95	1.39	1.29	0.11	20.11	1.79	1.09
WWZZK1-16_1.FIN2	Ap3	4.35	4.42	37.05	23.63	2.72	0.15	358.56	33.65	0.99	0.01	0.11	1.93	3.75	0.66	2.90	0.81	1.88	2.56	0.61	4.26	1.17	3.61	0.73	3.32	0.58	0.12	-	0.09	0.41	0.06
WWZZK1-16_2.FIN2	Ap3	-	7.93	50.26	56.64	2.59	0.40	325.22	29.30	1.40	0.16	0.90	4.43	10.16	1.72	6.75	1.02	2.32	4.12	0.45	3.37	1.01	3.32	0.65	4.11	0.65	-	0.01	1.38	0.94	0.21
WWZZK1-16_3.FIN2	Ap2	-	5.07	46.33	31.00	4.40	0.23	364.54	55.98	2.30	0.14	0.48	13.70	52.25	7.97	40.96	11.13	5.72	11.99	1.54	8.51	1.97	6.17	0.84	5.71	0.86	-	-	2.48	7.92	0.57
WWZZK1-16_4.FIN2	Ap3	0.22	5.41	42.65	21.40	3.12	-	363.43	17.97	2.63	0.01	0.65	0.56	0.83	0.13	0.73	0.58	1.28	0.30	0.19	1.75	0.69	3.09	0.55	4.69	0.78	0.10	-	0.05	0.22	0.20
WWZZK1-16_5.FIN2	Ap2	1.69	18.52	39.24	82.39	6.46	0.02	302.18	57.60	2.43	-	0.51	164.19	244.03	23.61	78.05	14.76	5.10	9.06	1.64	9.83	2.14	6.27	1.11	5.42	0.78	0.08	-	4.12	1.29	0.36
WWZZK1-16_6.FIN2	Ap3	0.54	6.07	28.57	29.36	3.15	-	364.31	45.93	0.62	-	0.28	1.62	4.04	0.64	2.87	1.61	2.26	3.20	0.69	5.74	1.49	5.71	0.86	5.50	0.83	0.04	-	0.29	0.45	0.19
WWZZK1-16_7.FIN2	Ap2	-	85.90	28.99	86.01	36.71	0.17	304.82	637.00	2.66	0.07	1.99	515.23	1467.86	217.34	815.35	176.37	11.57	167.40	23.45	130.45	24.96	58.42	6.50	38.77	4.85	-	122.16	7.56	1.21	
WWZZK1-16_8.FIN2	Ap2	2.92	5.28	27.93	27.31	5.55	0.15	391.59	210.88	0.55	-	1.01	44.16	102.09	13.36	57.91	20.23	10.28	28.63	4.75	28.81	7.16	19.25	2.29	14.74	1.95	0.08	-	3.71	3.22	0.19
WWZZK1-3_1.FIN2	Ap1	1.25	5.89	12.57	685.82	36.30	0.17	441.41	682.43	-	0.13	1.14	646.20	1505.95	228.62	996.04	222.20	27.98	188.84	25.31	130.02	25.80	65.97	7.76	42.89	5.85	0.04	-	4.83	11.71	2.31
WWZZK1-3_2.FIN2	Ap1	0.70	5.93	13.44	723.40	33.61	0.14	430.44	674.04	1.06	0.05	1.12	584.18	1410.50	215.15	925.37	212.74	26.08	191.40	24.84	129.34	24.52	64.38	7.24	43.32	5.80	0.10	-	3.49	9.81	2.44
WWZZK1-3_3.FIN2	Ap1	0.49	7.75	14.70	702.96	33.45	5.41	393.96	632.12	0.06	0.25	5.64	584.11	1408.65	218.54	928.69	205.98	25.74	182.57	22.94	122.58	23.47	61.88	7.30	39.10	5.61	0.03	-	3.63	8.62	2.21
WWZZK1-3_4.FIN2	Ap1	-	9.78	12.97	622.70	30.64	0.11	591.59	287.15	1.49	0.08	1.34	620.34	1315.02	184.73	749.57	138.68	18.66	105.92	11.44	54.47	10.31	26.83	2.70	16.52	2.23	0.03	0.01	10.27	3.84	2.89
WWZZK1-3_5.FIN2	Ap1	3.01	12.00	8.20	596.43	30.59	-	822.98	152.33	2.41	-	1.33	589.65	1324.15	185.80	760.05	129.05	23.06	82.31	8.44	34.22	5.10	12.15	1.56	8.33	1.05	-	-	7.13	2.94	2.50
WWZZK1-3_6.FIN2	Ap1	4.01	13.56	21.59	510.06	33.62	0.08	544.78	160.40	1.30	0.02	0.77	682.77	1468.23	208.87	803.52	31.50	22.91	86.50	8.09	34.58	6.00	13.19	1.55	9.30	1.35	-	-	8.38	3.84	1.93
WWZZK1-3_7.FIN2	Ap1	3.02	9.74	10.63	766.88	38.29	4.76	501.23	454.97	0.63	0.23	14.98	657.06	1531.88	230.07	1014.45	201.86	27.38	148.68	17.35	86.65	15.26	41.39	5.00	27.26	3.88	-	0.01	7.59	3.55	3.05
WWZZK1-3_8.FIN2	Ap1	3.08	7.33	9.93	744.57	40.11	-	470.74	446.44	-	0.04	1.62	725.80	1630.77	245.96	1082.34	204.67	27.57	156.43	17.22	85.12	15.48	41.12	4.56	29.57	3.74	0.07	-	6.70	3.61	3.01
WWZZK1-3_9.FIN2	Ap1	3.61	7.53	11.90	639.88	33.75	-	435.26	317.66	2.05	0.03	1.61	485.59	1278.23	208.39	976.50	210.02	22.95	159.30	18.31	76.22	12.45	24.44	2.08	11.04	1.20	0.07	0.02	3.75	6.43	2.87
WWZZK1-3_10.FIN2	Ap1	3.68	6.27	10.79	690.43	37.11	0.13	544.91	380.45	3.32	0.05	1.48	527.45	1376.60	244.18	120.70	251.11	26.26	193.34	20.85	91.12	14.85	31.65	2.69	11.72	1.37	0.04	-	6.34	7.25	2.97
WWZZK1-3_11.FIN2	Ap1	2.35	8.23	8.57	563.74	31.52	0.09	408.94	298.54	1.40	0.09	1.42	465.38	1219.86	200.59	937.80	196.47	21.48	153.64	16.91	71.92	10.75	23.66	2.01	10.45	1.18	-	-	4.02	6.18	1.98
WWZZK1-3_12.FIN2	Ap1	3.02	3.66	11.71	626.96	32.76	0.02	690.20	538.86	0.22	-	2.09	550.16	1322.15	206.71	949.08	225.61	25.76	165.09	19.98	103.64	18.73	47.77	5.38	31.63	4.24	-	-	1.85	1.66	3.91
WWZZK1-3_13.FIN2	Ap1	4.44	6.08	9.79	806.06	35.77	-	671.88	281.35	1.64	0.04	1.61	584.71	1458.65	222.84	963.43	178.78	27.82	120.88	13.14	58.68	9.98	24.60	2.89	16.38	2.24	0.02	-	4.71	3.32	4.60
WWZZK1-3_14.FIN2	Ap1	5.69	10.67	13.12	827.06	27.36	6.35	848.79	208.72	0.05	0.10	3.08	439.49	1044.65	159.93	680.35	125.17	21.49	87.85	9.15	42.76	7.46	19.21	2.11	11.98	1.51	-	-	2.91	2.37	4.88
WWZZK1-3_15.FIN2	Ap1	6.54	25.23	30.20	555.22	30.35	0.63	550.39	202.67	4.11	0.01	2.82	554.43	1309.64	182.97	710.96	114.61	21.41	76.23	7.84	40.27	6.72	16.85	2.32	13.17	1.68	-	0.01	5.26	2.43	5.00
WWZZK1-35_1.FIN2	Ap1	0.50	14.69	9.86	565.82	35.01	0.18	1059.77	337.92	2.26	0.02	3.45	748.96	1566.03	214.02	869.56	151.39	28.33	119.00	13.23	68.89	12.79	34.76	4.16	25.74	3.87	0.03	-	4.40	3.64	2.18
WWZZK1-35_2.FIN2	Ap1	1.55	15.53	10.24	571.49	35.96	0.16	1069.47	332.73	4.10	0.04	3.84	734.18	1561.61	216.84	886.08	148.78	26.32	118.59	13.98	70.31	13.23	33.50	4.19	24.93	3.54	0.04	-	3.50	3.24	2.42
WWZZK1-37_1.FIN2	Ap1	0.36	30.43	10.55	218.79	36.49	-	407.71	200.13	0.27	-	2.04	930.94	1734.63	213.97	771.90	116.62	17.59	82.83	8.61	42.45	7.00	17.0								

表3 金岭铁矿磷灰石原位 Sr 同位素分析结果

Table 3 In situ Sr isotopic analytical results of apatite from the Jinling iron deposit

样品	类型	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
wwzzk1-31-14-1	Ap1	0.057 02	0.001 75	0.000 173	0.000 142	0.704 96	0.000 48
wwzzk1-35-12-1	Ap1	0.056 63	0.000 76	0.000 182	0.000 068	0.705 55	0.000 27
wwzzk1-35-2-1	Ap1	0.057 94	0.000 53	0.000 096	0.000 034	0.705 31	0.000 25
wwzzk1-15-12-1	Ap2	0.056 68	0.000 14	0.000 016	0.000 006	0.708 39	0.000 22
wwzzk1-15-8-1	Ap2	0.056 33	0.000 58	0.000 009	0.000 029	0.708 44	0.000 29
wwzzk1-16-9-1	Ap2	0.058 77	0.001 46	0.000 078	0.000 072	0.707 90	0.000 41

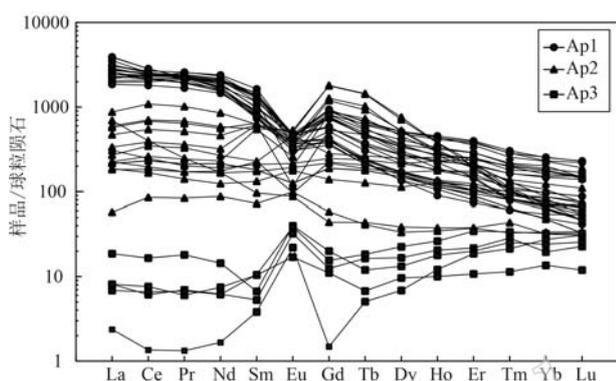


图6 金岭铁矿磷灰石稀土元素配分图(标准化数据引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE distribution patterns of apatite from the Jinling iron deposit (standardized data are cited from Sun and McDonough, 1989)

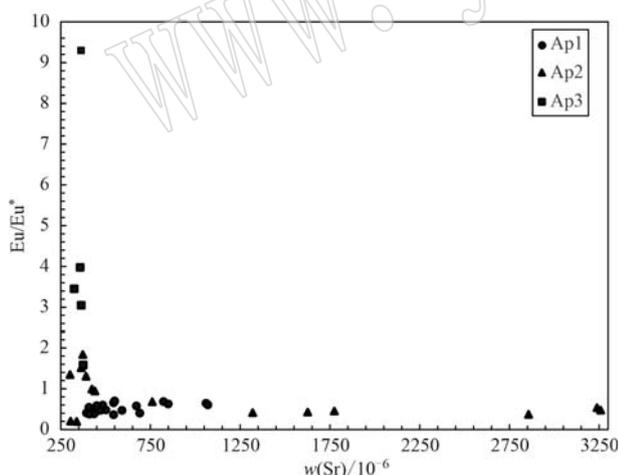
图7 磷灰石 $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_N$ -Sr 图解

Fig. 7 $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_N$ vs. Sr diagram of apatite

了氧逸度计算,矿化强烈的石英二长岩 ΔFMQ 为 2.86,显著低于矿化较弱的辉长闪长岩(3.14)和二长闪长岩(3.35),因此金岭铁矿的成矿岩浆可能得益于较低的氧逸度,抑制了岩浆中磁铁矿的结晶,使得铁质在随后的岩浆热液出溶中易于进入热液。从岩浆成因的 Ap1 到早期热液形成的 Ap2, Eu 异常由

负转正,指示热液阶段氧逸度持续升高,为磁铁矿的大量沉淀创造了有利环境(图7)。值得注意的是, Ap3 表现出异常强烈 Eu 的正异常,这不能用高氧逸度来解释,因为 Ap3 形成于碳酸盐硫化物阶段,此阶段同时发育黄铁矿等硫化物,指示热液流体由成矿时氧化的状态转变为相对还原的状态。前人认为温度可以通过控制 Eu 的氧化还原状态来间接影响热液矿物的 Eu 异常,如高温会扩展 Eu^{2+} 的氧逸度范围,使热液体系的 Eu^{2+} 更加稳定(Bau, 1991)。通过热力学模拟计算发现,温度较低的地下水中以 Eu^{3+} 为主(Sverjensky, 1984)。华北平原地下水稀土配分模式具有不同程度中稀土元素和重稀土元素相对于轻稀土元素富集以及显著 Eu 正异常的特征(刘海燕, 2018),其与 Ap3 磷灰石稀土配分模式相似,因此 Ap3 异常强烈 Eu 的正异常很可能是由于成矿晚期温度较低的地下水加入热液体系中, Eu^{3+} 的含量迅速增加导致大量 Eu^{3+} 替换 Ca^{2+} 进入 Ap3,使得 Ap3 表现为地下水的稀土元素配分特征。

5.2 流体演化过程

本次研究显示,从早期热液形成的 Ap2 磷灰石到晚期热液形成的 Ap3 磷灰石, $(\text{Sm}/\text{Yb})_N$ 值降低(图8a),说明二者在结晶过程中轻稀土元素含量下降。这可能有两种原因:一是褐帘石、榍石、独居石等富轻稀土元素矿物的结晶(Stepanov *et al.*, 2012);二是含 Cl 热液流体对轻稀土元素的迁移作用。前人实验研究表明,相较于中、重稀土元素,含 Cl 热液流体会优先迁移轻稀土元素(Flynn and Burnham, 1978; Keppler, 1996; Chen *et al.*, 2009; Li and Hermann, 2017)。本次岩相学研究中观察到褐帘石的存在,表明磷灰石 $(\text{Sm}/\text{Yb})_N$ 值的降低受到了褐帘石的影响。在 F/Cl 与 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 图解(图8b)中,二者呈现负相关关系,因此磷灰石 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值的降低也可能是含 Cl 热液流体迁移轻稀土元素所致。Ap2 磷灰石 Sr 含量逐渐降低,直至

降低到与 Ap3 磷灰石的 Sr 含量相当,表明早期热液过程中矿物结晶会消耗流体中的 Sr,导致晚期热液阶段中流体 Sr 含量的降低。

此外,从 Ap2 到 Ap3,磷灰石的稀土元素和 Y 含量逐渐降低(图 9),表明热液流体在成矿的过程中会逐渐消耗自身的元素,3 种磷灰石镁和铁元素含量

的变化情况也佐证了这一点(图 5)。前人研究指出,褐帘石 $[(Ca, REE)_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)]$ 的结晶需足够轻稀土元素和钙元素(Budzyń *et al.*, 2011),因此 Ap2 磷灰石中减少的轻稀土元素可能在其内部裂隙中再沉淀形成褐帘石矿物小颗粒,而钙则可能源于热液流体与碳酸盐围岩的交代作用(图 10)。

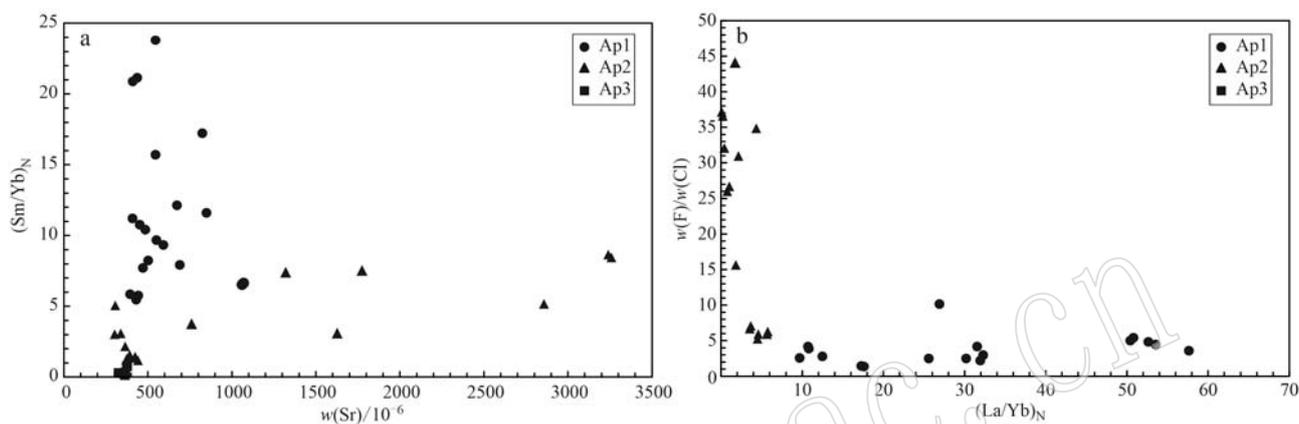


图 8 磷灰石的 $(Sm/Yb)_N$ -Sr(a)和 $F/Cl-(La/Yb)_N$ 图解(b)

Fig. 8 $(Sm/Yb)_N$ vs. Sr (a) and F/Cl vs. $(La/Yb)_N$ (b) diagrams of apatite

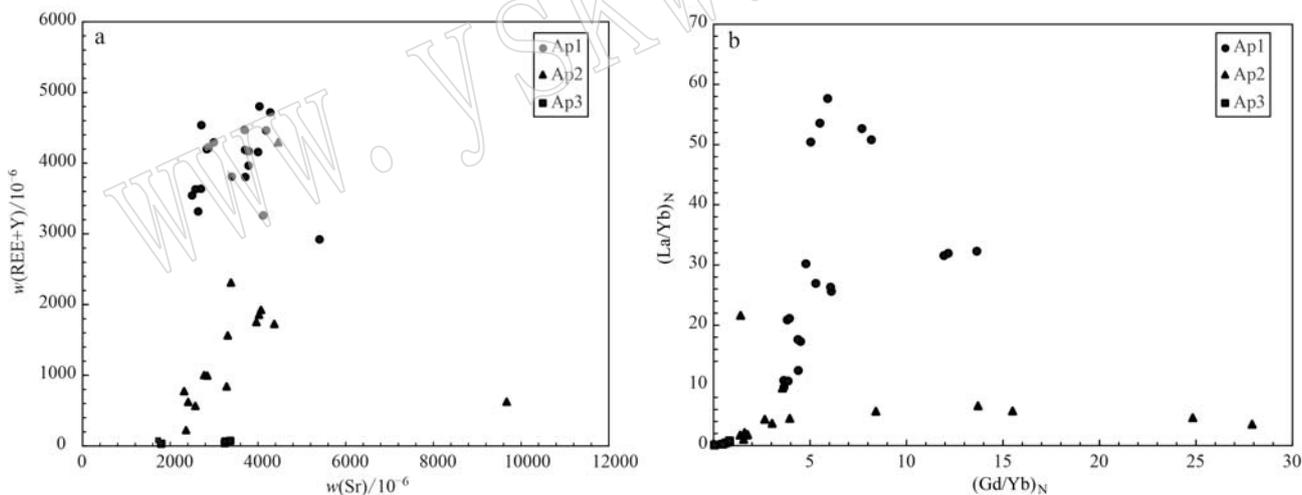


图 9 磷灰石 REE+Y-Sr 图解(a)和球粒陨石归一化的 $(La/Yb)_N-(Gd/Yb)_N$ 图解(b)

Fig. 9 REE+Y vs. Sr(a) and chondrite-normalized $(La/Yb)_N$ vs. $(Gd/Yb)_N$ (b) diagrams of apatite

野外地质调查显示,金岭铁矿成矿围岩主要赋存于奥陶系马家沟组五阳山段和八陡段碳酸盐岩地层,其显著特征为广泛发育的膏岩层。尽管接触带外围存在砂岩、页岩及黏土岩等岩性,但膏盐层与铁矿体的空间耦合关系指示其具有关键控矿意义。蔡本俊(1980),蔡本俊等(1987)也认为围岩中的膏岩层可能在矽卡岩型铁矿成矿的过程中起了重要作用。偏光显微镜下 Ap2 磷灰石具有明显的热液交代特征,因此通过对 Ap2、岩浆成因 Ap1、金岭岩体以及

含膏盐层的奥陶系海相碳酸盐岩的 Sr 同位素进行对比分析研究,可以指示成矿热液流体的演化与来源。早期热液形成的 Ap2 平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值为 0.708 1,高于岩浆成因的 Ap1 平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值(0.705 3),而 Ap1 的平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值则处于金岭岩体全岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值范围(0.704 9~0.705 9;金子梁,2017)内,暗示成矿热液在演化过程中有外来高放射性成因的 Sr 加入。前人研究发现,奥陶系海相碳酸盐岩具有相似或高于同时期海水的 Sr 同位素比值,

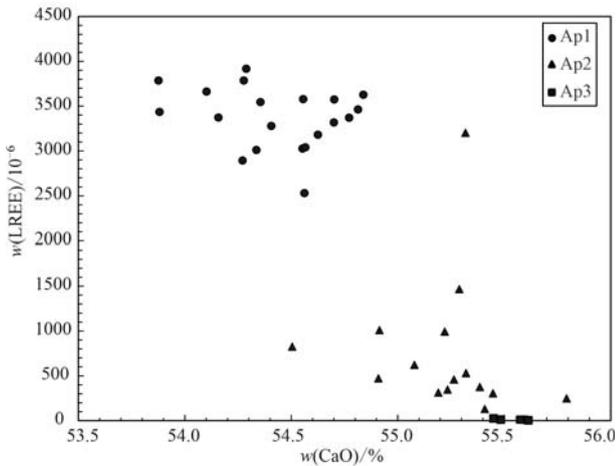
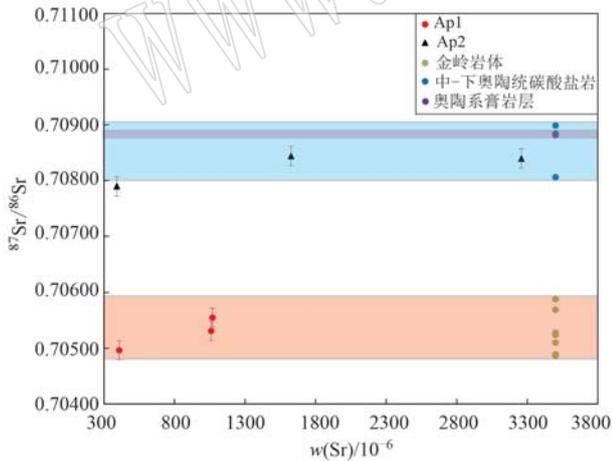


图 10 金岭铁矿磷灰石 LREE-CaO 图解

Fig. 10 LREE vs. CaO diagram of apatite from the Jinling iron deposit

并测定出其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值大致在 0.708 1~0.709 0 之间(Qing *et al.*, 1998; McArthur *et al.*, 2001),此外前人测得奥陶纪膏岩层样品全岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.708 814~0.708 843(段壮, 2019),二者均高于金岭岩体初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值,早期热液形成的 Ap2 磷灰石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值接近或位于奥陶系地层范围内(图 11),表明含膏岩层的奥陶系地层在流体演化阶

图 11 金岭铁矿床中磷灰石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Sr 含量二元图解Fig. 11 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Sr content binary diagram of apatite from the Jinling iron deposit

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值数据来源: 中-下奥陶统海相碳酸盐(Qing *et al.*, 1998; McArthur *et al.*, 2001),奥陶系膏岩层(段壮, 2019),淄博金岭岩体(金子梁, 2017)

data sources for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios: Middle-Lower Ordovician marine carbonate (Qing *et al.*, 1998; McArthur *et al.*, 2001); Ordovician evaporite layers (Duan Zhuang, 2019); Zibo Jinling intrusion (Jin Ziliang, 2017)

段参与成矿。此外前人对邯邢地区矽卡岩型铁矿中黄铁矿和石膏等硫化物的硫同位素研究表明铁矿中的硫来自于中奥陶统的膏盐层(赵瑞, 1986; 李延河等, 2013; Zhu *et al.*, 2015; Wen *et al.*, 2017),因此膏盐层可能对铁矿的形成发挥了重要作用。结合上文认为流体演化过程中氧逸度是逐渐增加的,膏岩层可能在流体演化的过程中起到了提高成矿热液氧逸度的作用,膏岩层中石膏等硫酸盐矿物进入热液流体可以将流体所携带的二价铁氧化为三价铁,最终以磁铁矿的形式沉淀下来,发生的反应为 $12\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HS}^- + 23\text{H}^+$ 。由于该反应会形成 H^+ ,如果反应不断进行形成的 H^+ 又会与生成的磁铁矿发生反应,造成新生成磁铁矿的溶解。而这时岩性为碳酸盐岩的围岩就发挥了重要作用,碳酸盐可以和 H^+ 反应,不断地消耗新生成的 H^+ ,推动反应不断地向右进行,从而使生成的磁铁矿不断堆积形成铁矿体。同时这个反应会使膏岩层中的 SO_4^{2-} 被 Fe^{2+} 还原为低价态的硫,低价态的硫会与二价铁结合形成黄铁矿与磁铁矿共生(蔡元吉, 1984; 李延河等, 2013; Wen *et al.*, 2017)。这也解释了金岭铁矿与成矿岩体相接触的围岩中,只有岩性为碳酸盐岩的围岩发育铁矿体,其他岩性(如砂岩、页岩及黏土岩)的围岩仅发生接触热变质作用而不发育铁矿体的现象。

5.3 卤族元素对成矿的制约

岩浆热液系统中金属元素的运移效率主要受 Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 等络阴离子控制(Heinrich *et al.*, 1999; Seo *et al.*, 2009; McPhie *et al.*, 2011; Williams-Jones and Migdisov, 2014; Xing *et al.*, 2019; Alex and Zajacz, 2022; Gammons and Allin, 2022)。然而,全岩 F 和 Cl 含量普遍较低,且易受表生作用改造,难以准确表征原始岩浆 F 和 Cl 的富集程度。而磷灰石中的 F 和 Cl 作为主量元素,含量较高且磷灰石本身抗风化能力强,能够指示磷灰石形成时环境中 F 和 Cl 的含量。因此,磷灰石常被用作指示矿物,可有效记录岩浆-热液演化过程中 F 和 Cl 的地球化学行为(Boudreau and McCallum, 1989; Boudreau and Kruger, 1990; Boyce and Hervig, 2009; Schisa *et al.*, 2015)。

前人大量研究表明,在高温岩浆热液流体中,铁

主要与氯结合形成铁的氯络合物而发生运移 (Whitney *et al.*, 1985; Simon *et al.*, 2005; Bell and Simon, 2011; Xing *et al.*, 2019), 从而有效将铁从岩浆输送到出溶流体中 (Simon *et al.*, 2005; Bell and Simon, 2011)。本次研究在金岭铁矿发现的岩浆成因 Ap1 磷灰石氯含量相对较高, 可能原因有二: 一是岩浆可能与富含氯化物的膏岩层发生同化混染作用导致成矿岩浆中氯含量升高; 二是成矿岩浆本身富水。前人研究表明, 磷灰石中 Cl 含量取决于岩浆中 Cl 浓度和水含量 (Treloar and Colley, 1996; Webster *et al.*, 1999)。大量实验表明, Cl 和 F 在从熔体相向流体相中分配的倾向性不同, Cl 更倾向于进入富水流体相中, 而 F 则更倾向于留在熔体相中 (Webster *et al.*, 1999; Webster and DeVivo, 2002; Mathez and Webster, 2005)。因此, 若磷灰石在富水岩浆中形成, 岩浆中较高水含量会提高 Cl 浓度, 导致形成的磷灰石 Cl 含量较高。然而, 岩浆成因的 Ap1 磷灰石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与金岭岩体全岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值相当, 且低于含膏岩层碳酸盐岩围岩和早期热液形成的 Ap2 磷灰石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值, 这排除了 Ap1 磷灰石较高 Cl 含量特征是由于成矿岩浆与富含氯化物的膏岩层发生同化混染作用的可能性。Ap1 磷灰石中 F 和 Cl 变化趋势大体呈负相关 (图 4), 表明其可能形成于含水的母岩浆中, 其较低的 F/Cl 值也表明成矿岩浆水含量较高。此外, 显微镜下观察到金岭岩体发育较多角闪石和黑云母这两种富水矿物, 而角闪石的出现要求成矿岩浆水含量达到 4% (郑瑜林等, 2021), 也佐证了成矿岩浆具有较高的水含量。由于水是金属元素运移的重要介质, 较高水含量可提高岩浆的成矿潜力, 有利于岩浆热液矿床的形成。

6 结论

(1) 山东淄博金岭矽卡岩型铁矿床中 3 类不同类型的磷灰石微量元素含量存在明显差异, 岩浆成因的磷灰石 Ap1 微量元素含量最高, 晚期热液形成的磷灰石 Ap3 含量最低, 早期热液形成的磷灰石 Ap2 含量介于两者之间;

(2) 磷灰石中 Eu 元素组成研究表明, 从 Ap1 到 Ap2, Eu 异常由负异常过渡为正异常, 说明成矿热液

在流体演化过程中氧逸度逐渐增加, 氧逸度的升高驱动铁质大规模沉淀。Ap3 强烈 Eu 的正异常可能与地下水混入热液体系有关;

(3) 磷灰石原位 Sr 同位素与金岭岩体和奥陶系碳酸盐岩围岩全岩 Sr 同位素对比分析表明, 广泛发育于奥陶系地层中的膏岩层与金岭矽卡岩型铁矿的形成密切相关;

(4) 岩浆成因的 Ap1 磷灰石 Cl 含量较高, 且金岭岩体存在大量角闪石、黑云母等含水矿物, 可能表明成矿岩浆是富水富氯的, 能够出溶大量载金能力强的热液流体, 有助于铁矿床的形成。

References

- Alex A and Zajacz Z. 2022. The solubility of Cu, Ag and Au in magmatic sulfur-bearing fluids as a function of oxygen fugacity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 330: 93~115.
- Amelin Y V and Semenov V S. 1996. Nd and Sr isotopic geochemistry of mafic layered intrusions in the eastern Baltic shield: Implications for the evolution of Paleoproterozoic continental mafic magmas[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124(3): 255~272.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 93(3~4): 219~230.
- Bell A S and Simon A. 2011. Experimental evidence for the alteration of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of silicate melt caused by the degassing of chlorine-bearing aqueous volatiles[J]. *Geology*, 39(5): 499~502.
- Belousova E A, Griffin W L, O'Reilly S Y, *et al.* 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(1): 45~69.
- Boudreau A E and Kruger F J. 1990. Variation in the composition of apatite through the Merensky cyclic unit in the western Bushveld Complex[J]. *Economic Geology*, 85(4): 737~745.
- Boudreau A E and McCallum I S. 1989. Investigations of the Stillwater Complex: Part V. Apatites as indicators of evolving fluid composition [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102(2): 138~153.
- Boyce J W and Hervig R L. 2009. Apatite as a monitor of late-stage magmatic processes at Volcán Irazú, Costa Rica[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(2): 135~145.

- Budzyń B, Harlov D E, Williams M L, *et al.* 2011. Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition[J]. *American Mineralogist*, 96(10): 1547~1567.
- Cai Benjun. 1980. Relationship between endogenic iron-copper deposits and gypsum-salt in the middle-lower Yangtze region[J]. *Geochimica*, (2): 193~199 (in Chinese with English abstract).
- Cai Benjun, Li Xizhen, Wei Shoupeng, *et al.* 1987. Characteristics of Middle Ordovician evaporites in Handan-Xingtai area and their control on endogenic iron (sulfur) deposits[J]. *Bulletin of the Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences*, (2): 1~84 (in Chinese with English abstract).
- Cai Yuanji. 1984. Experimental study on the transformation of anhydrite to pyrite: Anhydrite as a sulfur source for pyrite formation under hydrothermal conditions[J]. *Bulletin of the Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences*, 5(4): 36~53 (in Chinese with English abstract).
- Cao M J, Li G M, Qin K Z, *et al.* 2012. Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from central Kazakhstan: Implications for petrogenesis and mineralization[J]. *Resource Geology*, 62(1): 63~83.
- Chen H H, Xu J, Hu Z C, *et al.* 2009. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1): 34~43.
- Chen L and Zhang Y. 2018. In situ major-, trace-elements and Sr-Nd isotopic compositions of apatite from the Luming porphyry Mo deposit, NE China: Constraints on the petrogenetic-metallogenic features[J]. *Ore Geology Reviews*, 94: 93~103.
- Chen Y H, Hu R Z, Lan T G, *et al.* 2021. Precise U-Pb dating of garnet by LA-ICP-MS: Assessing ablation behaviors under matrix-matched and non-matrix-matched conditions and applications to various skarn deposits[J]. *Chemical Geology*, 572: 120198.
- Chen Y H, Lan T G, Gao W, *et al.* 2023. In-situ texture and geochemistry of apatite from the Jinling and Zhangjiawa iron skarn deposits, eastern North China Craton: Implications for ore-forming processes and formation of high-grade ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 158: 105483.
- Chou I M and Eugster H P. 1977. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions[J]. *American Journal of Science*, 277(10): 1296~1314.
- Crerar D A and Barnes H L. 1976. Ore solution chemistry; V, Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 degree to 350 degree C[J]. *Economic Geology*, 71(4): 772~794.
- Drake M J. 1975. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(1): 55~64.
- Duan Zhuang. 2019. Metallogenesis and Ore-forming Mechanisms of Skarn-type Iron Deposits in Laiwu Area, Shandong Province [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Duan Z and Li J W. 2017. Zircon and titanite U-Pb dating of the Zhangjiawa iron skarn deposit, Luxi district, North China Craton: Implications for a craton-wide iron skarn mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 309~323.
- Economos R, Boehnke P and Burgisser A. 2017. Sulfur isotopic zoning in apatite crystals: A new record of dynamic sulfur behavior in magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 215: 387~403.
- Eugster H P and Chou I M. 1979. A model for the deposition of Cornwall-type magnetite deposits[J]. *Economic Geology*, 74(4): 763~774.
- Flynn R T and Burnham C W. 1978. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 685~701.
- Gammons C H and Allin N C. 2022. Stability of aqueous Fe(III) chloride complexes and the solubility of hematite between 150 and 300°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 330: 148~164.
- Heinrich C A Günther D, Audétat A, *et al.* 1999. Metal fraction between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions[J]. *Geology*, 27(8): 755~758.
- Hu Mingyue, He Hongliao, Zhan Xiuchun, *et al.* 2008. Application of matrix-normalized quantification technique in multi-element analysis of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(7): 947~953 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yi, Pei Rongfu, Ren Guanzheng, *et al.* 1957. On the Daye-type iron deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 37(2): 191~202, 251~252 (in Chinese with English abstract).
- Jin Zi L, Zhang Z C, 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[J]. *Journal of*

- Asian Earth Sciences, 113(3): 957~979.
- Jin Ziliang. 2017. Genetic Study of Skarn-type High-Grade Iron Deposits: Cases from Zibo and Laiwu Deposits in Western Shandong[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Keppler H. 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids[J]. Nature, 380(6 571): 237~240.
- Lan T G, Hu R Z, Chen Y H, *et al.* 2019. Generation of high-Mg diorites and associated iron mineralization within an intracontinental setting: Insights from ore-barren and ore-bearing intrusions in the eastern North China Craton[J]. Gondwana Research, 72: 97~119.
- Li C, Zhou L M, Zhao Z, *et al.* 2018. In-situ Sr isotopic measurement of scheelite using fs-LA-MC-ICP MS[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 160: 38~47.
- Li H J and Hermann J. 2017. The effect of fluorine and chlorine on trace element partitioning between apatite and sediment melt at subduction zone conditions[J]. Chemical Geology, 473: 55~73.
- Li X C and Zhou M F. 2015. Multiple stages of hydrothermal REE remobilization recorded in fluorapatite in the Paleoproterozoic Yinachang Fe-Cu-(REE) deposit, Southwest China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 166(1): 53~73.
- Li Yanhe, Xie Cuiqing, Duan Chao, *et al.* 2013. Role of gypsum-salt layers in skarn-type iron mineralization[J]. Acta Geologica Sinica, 87(9): 1 324~1 334 (in Chinese with English abstract).
- Liu Haiyan. 2018. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Groundwater in a Typical Area of the North China Plain and Simulation Study of Their Complexation Reactions with Iron and Manganese [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Li Zhaolin, Zhao Meifang, *et al.* 1982. Experimental study on formation conditions of Hanxing-type iron deposits in North China [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences Edition), (4): 917~927 (in Chinese with English abstract).
- Mao M, Spence J, Coogan L A, *et al.* 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration[J]. Economic Geology, 111(5): 1 187~1 222.
- Mathez E A and Webster J D. 2005. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(5): 1 275~1 286.
- McArthur J M, Howarth R J and Bailey T R. 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS Version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0~509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age[J]. Journal of Geology, 109(2): 155~170.
- McPhie J, Kamenetsky V, Allen S, *et al.* 2011. The fluorine link between a supergiant ore deposit and a silicic large igneous province [J]. Geology, 39(11): 1 003~1 006.
- Mercer C N, Watts K E and Gross J. 2020. Apatite trace element geochemistry and cathodoluminescent textures—A comparison between regional magmatism and the Pea Ridge IOAREE and Boss IOCG deposits, southeastern Missouri iron metallogenic province, USA[J]. Ore Geology Reviews, 116: 103129.
- Miles A J, Graham C M, Hawkesworth C J, *et al.* 2014. Apatite: A new redox proxy for silicic magmas? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 132(1): 101~119.
- Pan L C, Hu R Z, Wang X S, *et al.* 2016. Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic-metallogenic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China[J]. Lithos, 254~255: 118~130.
- Prowatke S and Klemme S. 2006. Trace element partitioning between apatite and silicate melts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(17): 4 513~4 527.
- Qing H R, Barnes C R, Buhl D, *et al.* 1998. The strontium isotopic composition of Ordovician and Silurian brachiopods and conodonts: Relationships to geological events and implications for coeval seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(10): 1 721~1 733.
- Schisa P, Boudreau A, Djon L, *et al.* 2015. The Lac Des Iles Palladium deposit, Ontario, Canada. Part II. Halogen variations in apatite [J]. Mineralium Deposita, 50(3): 339~355.
- Seo J H, Guillong M and Heinrich C A. 2009. The role of sulfur in the formation of magmatic-hydrothermal copper-gold deposits [J]. Earth and Planetary Science Letters, 282(1~4): 323~328.
- Sha L K and Chappell B W. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(22): 3 861~3 881.
- Shen Baofeng, Lu Songnian, Yu Enze, *et al.* 1977. Characteristics of sodium metasomatism and its prospecting significance in magnetite deposits of a certain region [J]. Scientia Geologica Sinica, (3): 263~274 (in Chinese with English abstract).
- Shen Baofeng, Lu Songnian, Zhai Anmin, *et al.* 1979. Chemical composition characteristics of magnetite in contact-metasomatic iron deposits

- from southern Hebei and their geological significance[J]. *Geological Review*, 25(1): 10~18 (in Chinese with English abstract).
- Shen Baofeng, Zhai Anmin, Li Zenghui, *et al.* 1981. Analysis of metallogenic conditions for Hanxing-type iron deposits in southern Hebei [J]. *Acta Geologica Sinica*, 55(2): 127~138, 164 (in Chinese with English abstract).
- Shen Junfeng, Li Shengrong, Huang Shaofeng, *et al.* 2021. Advances in genetic mineralogy and prospecting mineralogy (2010—2020) [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(3): 610~623, 777 (in Chinese with English abstract).
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, *et al.* 2005. Magnetite solubility and iron transport in magmatic-hydrothermal environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4 905~4 914.
- Stepanov A S, Hermann J, Rubatto D, *et al.* 2012. Experimental study of monazite/melt partitioning with implications for the REE, Th and U geochemistry of crustal rocks[J]. *Chemical Geology*, 300~301: 200~220.
- Streck M J and Dilles J H. 1998. Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith[J]. *Geology*, 26(6): 523~526.
- Sun J F, Yang J H, Wu F Y, *et al.* 2010. Magma mixing controlling the origin of the Early Cretaceous Fangshan granitic pluton, North China Craton: In situ U-Pb age and Sr-, Nd-, Hf- and O-isotope evidence [J]. *Lithos*, 120(3~4): 421~438.
- Sun J F, Zhang J H, Yang J H, *et al.* 2019. Tracing magma mixing and crystal-melt segregation in the genesis of syenite with mafic enclaves: Evidence from in situ zircon Hf-O and apatite Sr-Nd isotopes [J]. *Lithos*, 334~335: 42~57.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70~78.
- Toplis M J and Carroll M R. 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[J]. *Journal of Petrology*, 36(5): 1 137~1 170.
- Treloar P J and Colley H. 1996. Variations in F and Cl contents in apatites from magnetite-apatite ores in northern Chile, and their ore-genetic implications[J]. *Mineralogical Magazine*, 60(399): 285~301.
- Webster J D and De Vivo B. 2002. Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts, consequences of magma evolution, and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius[J]. *American Mineralogist*, 87(8~9): 1 046~1 061.
- Webster J D, Kinzler R J and Mathez E A. 1999. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 729~738.
- 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(4): 495~514.
- Whitney J M. 1985. The concentration of iron in chloride solutions equilibrated with synthetic granitic compositions: The sulfur-free system [J]. *Economic Geology*, 80(2): 444~460.
- Williams-Jones A E and Migdisov A A. 2014. Experimental constraints on the transport and deposition of metals in ore-forming hydrothermal systems[J]. *Building Exploration Capability for the 21st Century*, 18: 77~95.
- Xing K, Shu Q H and Lentz D R. 2021. Constraints on the formation of the giant Daheishan porphyry Mo deposit (NE China) from whole-rock and accessory mineral geochemistry[J]. *Journal of Petrology*, 62(4): 1~26.
- Xing Y L, Etschmann B, Liu W H, *et al.* 2019. The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits[J]. *Chemical Geology*, 504: 158~176.
- 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 [J]. *Earth Science Frontiers*, 11(3): 309~317.
- Zafar T, Rehman H U, Mahar M A, *et al.* 2020. A critical review on petrogenetic, metallogenic and geodynamic implications of granitic rocks exposed in north and East China: New insights from apatite geochemistry[J]. *Journal of Geodynamics*, 136: 101723.
- Zeng L P, Zhao X F, Hammerli J, *et al.* 2020. Tracking fluid sources for skarn formation using scapolite geochemistry: An example from the Jinshandian iron skarn deposit, Eastern China[J]. *Mineralium Deposita*, 55(5): 1 029~1 046.
- Zeng L P, Zhao X F, Li X C, *et al.* 2016. In situ elemental and isotopic

- analysis of fluorapatite from the Taocun magnetite-apatite deposit, Eastern China: Constraints on fluid metasomatism [J]. *American Mineralogist*, 101(11): 2 468~2 483.
- Zhang Baotao, Mei Zhenhua, Li Xiuzhang, *et al.* 2024. Key controlling factors of skarn-type rich iron mineralization in the North China Craton: Constraints from stratigraphy[J]. *Geoscience*, 38(1): 98~116 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Lejun and Zhou Taofa. 2017. In situ LA-ICP-MS trace element analysis of minerals and its application in metallogenic mechanism and mineral exploration [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3 437~3 452 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y M, Gu X X, Liu L, *et al.* 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 Zhaochong, Hou Tong, Li Houmin, *et al.* 2014. Discussion on the enrichment mechanism of iron in magmatic-hydrothermal systems [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1 189~1 204 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z C, Li H M, Li J W, *et al.* 2021. Metallogenic settings and mechanisms of high-grade iron deposits in China[J]. *Science China Earth Sciences*, 64(6): 827~852.
- Zhao L H, Zeng L S, Gao L E, *et al.* 2023. Rutile to titanite transformation in eclogites and its geochemical consequences: An example from the Sumdo eclogite, Tibet[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 97(1): 122~133.
- Zhao Rui. 1986. Sulfur isotope study of endogenic deposits in Hebei, Shandong and Anhui provinces[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2(1): 26~32 (in Chinese with English abstract).
- Zhao X F, Zhou M F, Gao J F, *et al.* 2015. In situ Sr isotope analysis of apatite by LA-MC-ICPMS: Constraints on the evolution of ore fluids of the Yinachang Fe-Cu-REE deposit, Southwest China[J]. *Mineralium Deposita*, 50(7): 871~884.
- Zhao Yiming, Bi Chengsi and Li Daxin. 1983. Characteristics of volatile components and alkali metasomatism in major skarn iron deposits of China and their role in mineralization [J]. *Geological Review*, 29(1): 66~74 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Jianmin. 2007. Metallogenic Fluids and Mechanisms of Skarn Iron Deposits in Handan-Xingtai Area, Southern Hebei [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zheng Yulin, Zhang Changqing, Liu Huan, *et al.* 2021. Chemical characteristics of apatite and their implications for the Yao'an gold deposit in western Yunnan [J]. *Mineral Deposits*, 40(1): 156~168 (in Chinese with English abstract).
- Zhu J J, Richards J P, Rees C, *et al.* 2018. Elevated magmatic sulfur and chlorine contents in ore-forming magmas at the Red Chris porphyry Cu-Au deposit, Northern British Columbia, Canada [J]. *Economic Geology*, 113(5): 1 047~1 075.
- Zhu Q Q, Xie G Q, Mao J W, *et al.* 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(3): 1 253~1 267.
- Zong Xinde, Xu Jian, Lu Tiejuan, *et al.* 2010. Structural Types, Ore Body Styles and Occurrence Pattern of Large, Large-Medium Iron Deposits in Kuangshan Iron Ore Field, Shandong Province [C]// *Proceedings of Dizhi Zhaokuang Luncong*, 25(3): 234~240.
- ### 附中文参考文献
- 蔡本俊. 1980. 长江中下游地区内生铁铜矿床与膏盐的关系[J]. *地球化学*, 9(2): 193~199.
- 蔡本俊, 李席珍, 魏寿彭, 等. 1987. 邯邢地区中奥陶统蒸发岩特征及其对内生铁(硫)矿床的控制[J]. *中国地质科学院地质力学研究所所刊*, (2): 1~84.
- 蔡元吉. 1984. 硬石膏转化黄铁矿实验研究——在水热溶液条件下硬石膏为形成黄铁矿提供硫源的实验[J]. *中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊*, 5(4): 36~53.
- 段 壮. 2019. 山东莱芜地区矽卡岩型铁矿床成矿作用与成矿机制研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 胡明月, 何红蓼, 詹秀春, 等. 2008. 基体归一定量技术在激光烧蚀-等离子体质谱法锆石原位多元素分析中的应用[J]. *分析化学*, 36(7): 947~953.
- 黄 懿, 裴荣富, 任冠政, 等. 1957. 论大冶式铁矿[J]. *地质学报*, 37(2): 191~202, 251~252.
- 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[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 李延河, 谢桂青, 段 超, 等. 2013. 膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿中的作用[J]. *地质学报*, 87(9): 1 324~1 334.
- 刘海燕. 2018. 华北平原典型区地下水稀土元素的分布特征及其与铁、锰络合反应的模拟研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 刘英俊, 李兆麟, 赵梅芳, 等. 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(自然科学版), (4): 917~927.
- 沈保丰, 陆松年, 于恩泽, 等. 1977. 某区磁铁矿床中钠质交代作用的特征及其找矿意义[J]. 地质科学, (3): 263~274.
- 沈保丰, 陆松年, 翟安民, 等. 1979. 冀南等地接触交代型铁矿床中磁铁矿的化学成分特征及其地质意义[J]. 地质论评, 25(1): 10~18.
- 沈保丰, 翟安民, 李增慧, 等. 1981. 冀南邯邢式铁矿成矿地质条件分析[J]. 地质学报, 55(2): 127~138, 164.
- 申俊峰, 李胜荣, 黄绍锋, 等. 2021. 成因矿物学与找矿矿物学研究进展(2010—2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 40(3): 610~623, 777.
- 张保涛, 梅贞华, 李秀章, 等. 2024. 华北克拉通矽卡岩型富铁矿成矿关键控制因素: 来自地层学的制约[J]. 现代地质, 38(1): 98~116.
- 张乐骏, 周涛发. 2017. 矿物原位 LA-ICPMS 微量元素分析及其在矿床成因和预测研究中的应用进展[J]. 岩石学报, 33(11): 3 437~3 452.
- 张招崇, 侯 通, 李厚民, 等. 2014. 岩浆-热液系统中铁的富集机制探讨[J]. 岩石学报, 30(5): 1 189~1 204.
- 张招崇, 李厚民, 李建威, 等. 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 瑞. 1986. 冀鲁皖若干内生矿床的硫同位素研究[J]. 岩石学报, 2(1): 26~32.
- 赵一鸣, 毕承思, 李大新. 1983. 中国主要矽卡岩铁矿床的挥发组份和碱质交代特征及其在成矿中的作用[J]. 地质论评, 29(1): 66~74.
- 郑建民. 2007. 冀南邯邢地区夕卡岩铁矿成矿流体及成矿机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 郑瑜林, 张长青, 刘 欢, 等. 2021. 滇西姚安金矿床磷灰石化学特征及指示意义[J]. 矿床地质, 40(1): 156~168.