

第八讲 铁的外生和变质找矿地球化学

引 五

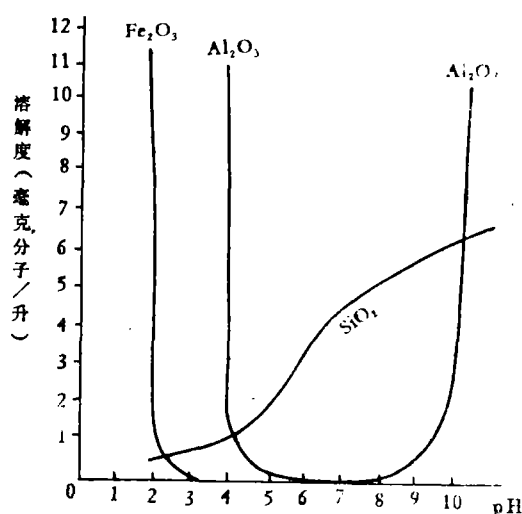
(一) 铁的风化找矿地球化学

(1) **残积红土型铁矿床** 要在风化壳中达到铁的氧化物高度残集成矿的程度，必需原岩含铁量较高，氧化作用强烈和水溶液的pH变化符合特定的要求。

根据Fe和Si、Al的氧化物在不同pH时的溶解度可知(见图)：风化过程中三者的分异需要经过两次pH变化阶段：①pH=5~9的阶段，这时 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的氧化物不溶，而 SiO_2 的溶解度随pH增高而迅速增加，因而偏碱性溶液可使硅淋失而 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 相对残集成红土；②pH=3~5的强酸性阶段，这时 Al_2O_3 溶解度增加，而 Fe^{3+} 的氧化物仍不溶，因而可使Fe、Al分异形成红土型铁矿。

最符合这种条件的是干湿周期交替的热带多雨地区。干季炎热、侵蚀平原地势高的部分，排水好，氧化强，有利于铁、铝硅酸盐的分解；湿季既有利于将碱素和硅带走，又有利于将植物腐败形成的有机酸淋入残积物使铁、铝分异。

以热带超基性岩风化壳为例：由于年平均温度高，氧化强烈， Fe^{2+} 在原岩未完全分解前已在铝硅酸盐矿物晶格中就地氧化为 Fe^{3+} ，使矿物晶格松弛，降雨冲洗后，钠、钾、钙、镁转入溶液，使水溶液早期呈碱性。 SiO_2 大部被碱性水带走，使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 氧化物在残积物中逐渐集中。部分贫铝、富硅的碱性溶液，下淋至风化壳中、下部，形成胶岭石类矿物(pH=7~8.5, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$)如绿高岭石($(\text{Fe}^{3+} \text{Al}^{3+})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})[\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)等。继续风化，胶岭石水解，铁质彻底析出，在碱度降低后迅速原地氧化、水化成针铁矿(HFeO_2)。因此，早期原生风化壳上部为针铁矿赭石带，向下过渡为绿高岭石带，均能保留原岩的结构构造特征。



铁和铝、硅的氧化物溶解度随溶液pH值的变化
(据C.W. Corens)

风化壳发展到晚期,侵蚀速度逐渐平衡(甚至低)于堆积速度,风化壳厚度增大,形成了稳定的土壤和植被。土壤中许多已溶的有机质被淋入残积物中,腐植酸($\text{pH} < 6.5$)可使残积物中铁、铝进一步分异,风化壳物质重新组合。在嗜铁细菌参与下,针铁矿迅速转变为水赤铁矿* ($2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$),自然地脱水成为赤铁矿。继续风化使赤铁矿带向下发展逐步代替针铁矿带。此外,湿季有些细菌还可使针铁矿部分以 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 形式转入溶液,下淋到土壤盖层以下再氧化沉淀形成团块状、甲壳状或板状赤铁矿。这类基性风化壳铁矿中可含铬、镍、锰、铝和少量钴。

非热带排水不良地区,铁的氧化缓慢, SiO_2 溶入水中的数量也少,不成红土而成高岭土-胶岭土,不成赤铁矿而成针铁矿,形成赭石或粉末状赭土,有时也可大量堆积成矿。

此外,火山凝灰岩赤铁矿贫矿及其他沉积-沉积变质贫矿也可因形成风化壳型铁矿而富化,可有三种类型:一是原地风化富铁矿,二是坡积富铁矿,三是山麓凹地(湖沼)堆积富铁矿。前者可成单个大矿,后二者单个矿床不大,但在整个矿田内因个数很多而可有巨大储量。还有硫化矿床风化形成的褐铁矿铁帽,大者亦可成为铁矿床。

(2) 淋滤型褐铁矿(球菱铁矿)矿床 在非热带气候,原岩为含铁页岩,下盘为灰岩时,风化使页岩中的铁质成 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 下淋至潜水面之下,在页岩和灰岩的接触部成矿。底部有硅质挡水层时可成底部层状褐铁矿-菱铁矿床,有的褐铁矿结核和球菱铁矿可为绿泥石化粘土所胶结。无硅质层时,矿化可延伸到下盘灰岩中,成巢状、囊状、脉状、漏斗状菱铁矿-褐铁矿矿体,灰岩也局部发生红土化。该类型矿化明显地受原岩的节理、裂隙及侵蚀面控制,而与层理无一定关系,不是同生沉积而有淋滤的特征。有的矿床矿石含锌、钛、铬、钴和磷。

(二) 铁的沉积找矿地球化学

沉积铁矿的铁质来源主要是盆地附近高地的风化壳(陆相)和大陆风化壳(海相),也有来源是海底火山喷发。主要的迁移形式是 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等胶体。世界上大量沉积和沉积变质铁矿多形成于前寒武纪,这是由于当时陆地植被未出现,大气中富 CO_2 而少 O_2 ,因此硅酸盐中的铁普遍以 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 形式迁出,水解成铁的氢氧化物带入水盆。志留纪末到泥盆纪初陆地植被出现,大气中 CO_2 被吸收,氧相对增加,直接增加了铁的氧化, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 的迁移形式减少。铁与有机质作用在剥蚀弱的凹地形成陆相沼铁矿。中生代植被更为茂盛,不少铁矿床可以菱铁矿形式为主,赋存于煤系地层之中。沉积铁矿可分为下列几种矿石矿物组合类型:

(1) 鲕状赤铁矿矿床 产出时代除震旦纪(宣龙式)而外,还可以有晚寒武纪、奥陶纪、志留纪,直至泥盆纪(宁乡式)。这些都属于陆地植物未出现或只有少量发育的时期,值得特别注意。本类型以赤铁矿为主,成鲕状,含碎屑物质甚少,表明是在浅海较氧化的环境中形成的。

宣龙式 以鲕状赤铁矿为主,局部还原条件也可见到磁铁矿、菱铁矿和鲕绿泥石。赤铁矿鲕粒的中心,常常是石英细砂粒(甚至气泡)。有时因氧化还原条件的微波动,也可出现赤铁矿-鲕绿泥石的同心互层。局部还原条件下赤铁矿鲕粒也可被菱铁矿所胶结或交代。这表明是胶体沉积,整体属浅海构造活动宁静的氧化相,局部则有海水升降、振荡及氧化还原交替的现象。

宁乡式 过去发现的主要是鲕赤铁矿层,现已陆续发现菱铁矿和菱铁矿-赤铁矿互层。矿

* 有人译为铁氢石(Ferrihydrite)

石矿物大多以鲕赤铁矿为主,有的以鲕菱铁矿为主,也有鲕绿泥石含量高的。其他还有少量磁铁矿、褐铁矿、方解石、蛋白石-石髓、海绿石、胶黄铁矿和胶磷矿。矿石成分比宣龙式复杂。特别值得注意的是矿石以磷高为特点(主要为胶磷矿),并有磷高铁也高的现象,而胶磷矿要到 $\text{pH} > 4$ 以后才沉淀。富矿砂页岩组合中矿富,出现灰岩则贫;矿石中赤铁矿鲕粒小而均匀、杂质少者富。表明本类型沉积条件最有利时为水质从淡化到盐化、从弱酸到中偏碱、机械(砂页岩)到化学(碳酸盐)沉积的过渡,但总的则属弱氧化相。古地理条件以海陆过渡相的半封闭海湾或浅海相为有利。

(2) 赤铁矿(褐铁矿)-菱铁矿矿床 产于石炭纪(山西式)到侏罗纪(綦江式),为陆相沉积,多与煤系有一定关系。

山西式 以赤铁矿为主,褐铁矿为次。围岩为砂页岩,底部含铁矿与铝土矿层,矿体在下伏奥陶纪灰岩不整合面上呈透镜状分布。这种赤铁矿与铝土矿的分层,可能由于上部煤系有机酸的下淋,有利于铁铝分异的结果。近年在下石炭系钙质硅质泥页、泥灰岩及灰绿色页岩组合中,发现了大型层状菱铁矿床,是在还原条件下生成的。

綦江式 侏罗纪煤系上部的为赤铁矿,下部的为菱铁矿。表明了这可能是煤系中的有机酸下淋,上部保持氧化、下部变为还原条件的结果。

(3) 鲕绿泥石-针铁矿(褐铁矿)-菱铁矿矿床 属还原相沉积,围岩多为暗绿色砂页岩和灰岩。原生铁绿泥石(鲕绿泥石,有的为鳞绿泥石)有的被菱铁矿交代,有的氧化为针铁矿,常常上部为针铁矿(褐铁矿)为主的棕矿,过渡为针铁矿-铁绿泥石组合的黄褐矿,下部为铁绿泥石-菱铁矿组合的灰绿矿。顶部有的氧化成针铁矿-锰土组合的黑矿。有的矿床沉积物中有机质较多,并有胶磷矿、蓝铁矿($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)及各种锰矿物。个别矿床还有含矿砾岩或角砾岩,砾石或角砾为鲕绿泥石、水赤铁矿、菱铁矿组合,胶结物为菱铁矿。矿化砾岩与角砾岩与下伏页岩成高角度不整合时可以形成赤铁矿厚层,这是滨海相水流不稳定,冲刷作用强,造成局部氧化富集的结果。国外有本类型的大型矿床。

(4) 含铁石英岩矿床 与鞍山式沉积变质铁矿床一并讨论。

(三) 铁的变质找矿地球化学

主要为区域沉积变质,有的富矿为后期热液改造、接触热变质或混合岩化热液交代形成。产出时代从太古代到晚古生代都有,但太古代围岩中没有或少有碳酸盐岩石出现,而元古代、古生代则有白云大理岩、白云岩大量出现,这是一个特点。变质铁矿多在长期隆起区边部、深断裂旁侧以及隆起区附近的凹陷区产出,其中原始沉积富矿可位于古盆地边部、次级凹陷或坡部。当围岩为绿泥石-绢云母片岩、千枚岩组合,特别是下部有基性超基性变质火山岩时,多出现大矿。斜长片麻岩-角闪岩、斜长角闪岩-浅色片岩、变粒岩,以及绿片岩组合中也多大矿,并可有混合岩化热液富矿。斜长、二长片麻岩-大理岩-片岩组合中可有一定数量的大矿。浅变质白云大理岩-白云岩组合可有大矿也可有富矿。矿床多成片、成带出现,大矿一般矿层少,厚度及延深均大。富矿主要由贫矿富集形成,除原始沉积及风化壳富集外,多为期后或混合岩化热液富集。矿石矿物主要为磁铁矿、赤铁矿、假象赤铁矿、镜铁矿,其次菱铁矿、褐铁矿,还有绿泥石、角闪石、透闪石、辉石、蛇纹石、铁白云石、碧玉和钾长石等。铁的金属矿物与石英及含铁非金属矿物相间成条带状构造,为本类型的特点,深变质时部分铁质移动可成片麻状、网状构造。

变质铁矿床各类型矿石以磁铁矿-赤铁矿石英岩为最主要。由含铁石英岩(或称铁质碧玉岩、铁燧石岩、铁质角岩、铁质硅石)型沉积铁矿经区域变质而成。我国称为**鞍山式铁矿**。

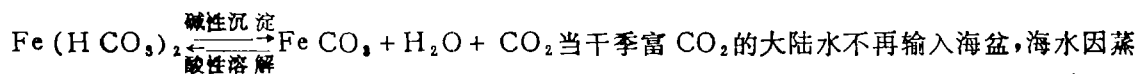
(四) 磁铁矿-赤铁矿石英岩型铁矿床(鞍山式)

本类型的具体特征已为人所熟知。虽然公认本类型为前寒武纪(以太古代为主)浅海相含铁矿石岩沉积经区域变质而成,但对其成因则争论很多。主要的问题有:

(1) **铁质来源** 有海底喷发来源及大陆风化来源两种意见。前者的根据是世界上不少本类型矿床都与火山岩有空间关系,认为变质铁矿的围岩如绿岩、角斑岩、角闪岩、二长-斜长片麻岩等,是基性、超基性火山岩或富碱的中酸性火山岩变质而成。并且有些矿床认为也和变质海底喷发型铜矿床有伴生关系。由于海底喷发的大量喷气、热液、熔岩和火山碎屑物中含有大量铁、硅质,海水也富钠,喷发又是周期性多旋回的,因之这种意见已为很多人所同意。后者的根据是有一些世界闻名的本类型大矿与火山岩并无空间关系。加上本类矿床以形成于前寒武纪为特点,该时期大气中富 CO_2 ,大陆无植被,大陆风化壳中的铁质可以 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 形式迁出,水解成氢氧化铁胶体在海盆中沉淀。故认为陆源沉积是可能的。看来海底火山源和陆源都有,因具体矿床而异,不可将两者对立起来而互相排斥。

(2) **迁移沉淀方式和条带构造的成因** 关于条带构造的形成,除由火山间歇喷发形成的看法而外,迁移方式是真溶液、胶溶体或胶凝体,沉积方式是机械的或化学的,看法也有不同。早年有人做了淡水中硅胶和铁胶混合胶体的沉淀实验,表明两种胶体沉淀速度不同:先沉淀的一层以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为主含少量 SiO_2 ,在这层以上继续沉淀的则以 SiO_2 为主含少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,两者分异比较明显。继续加入混合胶体,反复沉淀如上,结果硅、铁相间成互层,与自然界含铁矿石岩与无铁矿石岩互层颇为相似。加上有人计算了前寒武纪古海水的含盐度比现代海水为低, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以迁移较远与 SiO_2 胶在相近地带沉淀,因为这种意见认为Fe、Si是可能以胶溶体形式迁移沉淀的。另外一种意见是高铁氢氧化物为正胶体、 SiO_2 为负胶体,如果没有保护胶质的存在,两者不可能在同一溶液中并存,必然正负相吸而成胶凝体。而且硅胶在强电解质的海水中稳定,能迁移较远,而铁胶遇到碱性的海水即沉淀,在正常的海相沉积分异顺序中铁的氧化物近岸而 SiO_2 则较远,因此如要形成含铁矿石岩两者不可能是分别以胶溶体形式迁移,只能是形成絮状胶凝体后以浮悬物的形式迁移入海,沉淀方式也基本上是机械作用的。但这还没有能阐明条带构造的形成。

还有一种意见是在前寒武纪大陆水中溶有的 CO_2 浓度很高时,可以 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 形式迁移。 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 溶解与 FeCO_3 沉淀的平衡条件是水溶液中 CO_2 的含量和pH条件:



发而浓度增高, CO_2 又平衡到大气中去,海水到达 $\text{pH} < 7$ 时才能形成 FeCO_3 沉淀。而接着带来湿季富 CO_2 的大陆水时, FeCO_3 沉淀即停止。但 SiO_2 不受 CO_2 平衡的限制,干湿两季均可继续不断沉淀,因此在硅质层中夹有 FeCO_3 薄层,受海水振荡而成条带构造。但是这只说明了 SiO_2 与 FeCO_3 相间成层,而不是与铁的氧化物互层,未说明菱铁矿是否只到区域变质时才大量转变成赤铁矿或磁铁矿。而且从大陆直到海盆沉积的长途迁移途中如何保持酸性富 CO_2 条件的 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 真溶液,而不发生水解,完全没有铁的氢氧化物胶体出现并无论证,是值得商榷的。

在鞍山式贫矿中找富矿的标志,对于期后热液迭加、交代,围岩蚀变以绿泥石化为主,还有绢云母化、透辉石-透闪石化、阳起石化和钠辉石-钠闪石化。对于混合岩化热液交代,蚀变主要有绿泥石化、白云母化、云英岩化和青闪石化(Crossite是一种富铁的蓝闪石)。后者的指示元素可用Na、K、F、Cl、B等。