

铁氧化物型铜金矿中磁铁矿微量元素含量 对结构参数影响的初步研究

邓会娟¹, 夏浩东¹, 张德贤^{2,3}

(1. 国土资源实物地质资料中心, 河北 三河 065201; 2. 中南大学资源与安全工程学院, 长沙 410083;
3. 教育部有色金属与成矿预测重点实验室, 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410083)

摘要: 磁铁矿是一种重要的铁氧化物, 广泛分布于自然界的三大类岩石和各种不同类型的矿床中。采用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪, 分析了澳大利亚 Ernest Henry 铁氧化物型铜金矿床中磁铁矿的微量元素含量, 并用 X 衍射测定微量元素含量最高和最低时磁铁矿相应的晶胞参数, 从而评价微量元素变化对磁铁矿结构参数的影响。结果表明, 磁铁矿中存在着阳离子替代关系; 微量元素含量高的磁铁矿晶胞参数 a_0 值小于标准磁铁矿的 a_0 值, 含微量元素低的磁铁矿晶胞参数 a_0 值则大于标准磁铁矿的 a_0 值; 磁铁矿中所含微量元素不同, 其对应的晶胞参数 a_0 值亦有明显变化。

关键词: 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; 磁铁矿; 微量元素; X 衍射; 晶胞参数

中图分类号: P578.46 **文献标识码:** A

0 引言

磁铁矿是一种常见副矿物, 它广泛分布于岩浆岩、沉积岩和变质岩中。除主要类型铁矿床外, 许多热液型矿床中也含有大量磁铁矿。其中, 岩浆成因铁矿床以瑞典 Kiruna 为典型; 与火山作用有关的岩浆成因铁矿床以智利拉克铁矿为典型; 接触变质成因的铁矿床(夕卡岩型铁矿)以中国大冶铁矿为典型; 沉积变质作用成因的 BIF 型铁矿, 在俄罗斯、北美、巴西、澳大利亚、中国辽宁鞍山以及华北北部地区都有大量产出。目前国际矿床界关注的重要矿床类型之一的铁氧化物型铜金矿床也含有大量铁氧化物(通常为磁铁矿和赤铁矿, 体积分数 $\varphi > 15\%$, 甚至可达 40% 左右)。

以往的研究^[1-4]表明, 磁铁矿微量元素组分的变

化主要受控于岩浆或流体成分、温度、压力、冷却速率、氧逸度、硫逸度和硅逸度等。地质学家和矿物学家常常用磁铁矿作为标型矿物, 用以示踪研究成矿物理化学条件或寻找新的金属矿床^[5-7]。其中, 微量元素常常是磁铁矿重要的标型特征。有些研究者^[8]还注意到, 磁铁矿中微量元素的变化常达 2~3 个数量级, 显然如此大的微量元素变化完全有可能使磁铁矿结构参数产生变化。本次研究选取澳大利亚昆士兰州 Ernest Henry 铁氧化物型铜金矿床中的磁铁矿作为研究对象, 特别选择其中微量元素含量最高和最低的磁铁矿颗粒进行比较研究, 从而评估磁铁矿中微量元素变化对其结构参数的影响。

1 实验方法

磁铁矿微量元素的查定, 采用激光剥蚀电感耦

收稿日期: 2013-01-30; 责任编辑: 王传泰

基金项目: 中国地质调查局项目“国家级岩心标本采集及数字化”(项目编号: 1212011120404)和新疆中亚造山带大陆动力学与成矿预测实验室开放课题(项目编号: XJDX1102-2011-05)共同资助。

作者简介: 邓会娟(1966-), 女, 高级工程师, 从事地质矿产勘查及实物地质资料管理工作。通信地址: 河北省三河市燕郊经济开发区燕灵路 245 号; 邮政编码: 065201; E-mail: 1215356662@qq.com

合等离子质谱仪(LA ICP-MS)。查定实验进行之前,通过电子探针(EMPA)面扫描分析磁铁矿中微量元素分布特征,选择其中无环带构造的样品进行 LA ICP-MS 测试^[9],这样可以确保磁铁矿的单个 LA ICP-MS 测试结果能够代表单个磁铁矿颗粒的微量元素含量。激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA ICP-MS)测试方法详见文献^[10-12]。测试仪器采用一台 GeoLas 193 nm Excimer 激光系统加一台 Varian 820-MS 系列的四极杆 ICP-MS,激光剥蚀频率为 10 Hz,在样品上激光的能量密度维持在 6 J/cm² 左右。每个点的分析时间为 65 s,其中包括 30 s 的背景值测量和 35 s 的分析信号采集时间。数据处理使用 Glitter^[13] 软件,处理过程使用标准方法^[14]。用硅酸盐玻璃 NIST SRM 610 和 SRM 612 做为外标,铁做为内标,激光和等离子质谱(ICP-MS)的其他设置详见文献^[12]。

磁铁矿结构参数的测定是在教育部有色金属与成矿预测重点实验室中南大学地球科学与信息物理学院的 Rigaku D/max Rapid IIR 衍射仪上进行的,采用 Cu K α 射线($\lambda=0.154$ nm), 250 mA 电流和 48 kV 加速电压,每个样品在 X 光下照射约 1 h,样品采用美式薄片,实验过程中放置在载物台上进行单矿物的原位实时测定。数据计算和后期处理采用 MDI-Jade 6 和 UNITCELL 软件包进行。

2 实验结果

2.1 磁铁矿中微量元素 LA ICP-MS 测定结果

采用激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA ICP-MS)方法所测定的磁铁矿微量元素平均值、最大值和最小值列于表 1。

从表 1 中可以看出,3 个样品(TA08-1a, TA08-1b, TA18-1a)中磁铁矿中的微量元素含量远远大于平均值,其中 2 个样品(TA08-1a, TA08-1b)中的 Ti, Mn, Ni 和 Ga 均远高于 Ernest Henry 铁氧化物型铜金矿床中 340 个磁铁矿颗粒的平均值;而另一个样品(TA18-1a)中磁铁矿中的 V, Cr, Co 和 Zn 含量均远高于相应的矿床中 340 个磁铁矿颗粒的平均值。最后一个样品 SB29816-1a 中磁铁矿的 V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn 和 Ga 均远低于 Ernest Henry 铁氧化物型铜金矿床中 340 个磁铁矿颗粒的平均值。

2.2 磁铁矿 XRD 测定结果

采用 XRD 对选定的 4 个来自澳大利亚 Ernest Henry 铁氧化物型铜金矿床中典型微量元素含量较高和较低的磁铁矿进行测定,结果如图 1(a, b, c, d) 和表 2 所示。

表 1 磁铁矿中微量元素含量测定结果

Table 1 Trace element concentrations in magnetite analyzed with LA ICP-MS

样品	钻孔	位置/m	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga
TA08-1a	EH665	1108.0	711.0	907.8	26.9	6601.0	5.8	3832.5	41.5	42.3
TA08-1b	EH665	1108.0	964.8	1584.6	107.8	7563.6	55.7	4324.7	44.4	43.9
TA18-1a	EH665	1213.0	41.6	2545.8	223.9	1298.4	86.1	243.6	236.9	49.3
SB29816-1a	EH554	477.2	286.8	99.3	2.9	228.6	0.5	43.8	2.4	17.7
Ernest Henry 变化范围 (n=340)	最小		4.6	1.5	1.5	76.2	0.2	5.1	1.8	10.4
	最大		1114.8	3249.6	1003.2	20088.0	291.4	4324.7	236.9	180.1
	平均		258.1	845.6	49.6	1978.4	24.0	297.8	20.1	36.8

量的单位: $w_B/10^{-6}$ 。

表 2 应用 XRD 对选定磁铁矿结构参数测定的结果

Table 2 The measuring results of cell parameters of magnetite using XRD

样品号	钻孔	位置/m	a_0 /nm	n	微量元素主要特征
TA08-1a	EH665	1108.0	0.83944	5	Ti, Mn, Ni 远高于平均值, Ga 较高
TA08-1b	EH665	1108.0	0.83947	5	Ti, Mn, Ni 远高于平均值, Ga 较高
TA18-1a	EH665	1213.0	0.83953	7	V, Cr, Co, Zn 远高于平均值
SB29816-1a	EH554	477.2	0.83976	4	V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn 和 Ga 远低于平均值
	标准磁铁矿		0.83960		

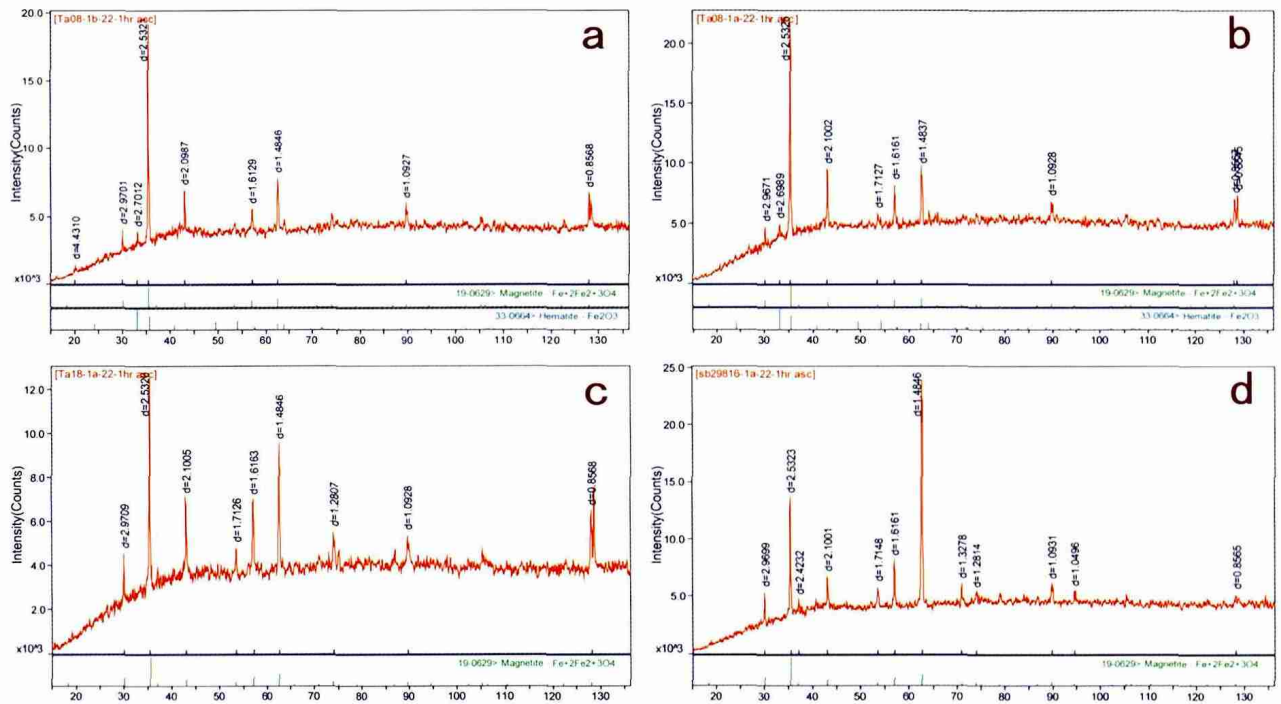


图 1 应用 XRD 对选定磁铁矿结构参数测定时的谱图

Fig. 1 The spectrometer diagram of cell parameters of magnetite measured with XRD

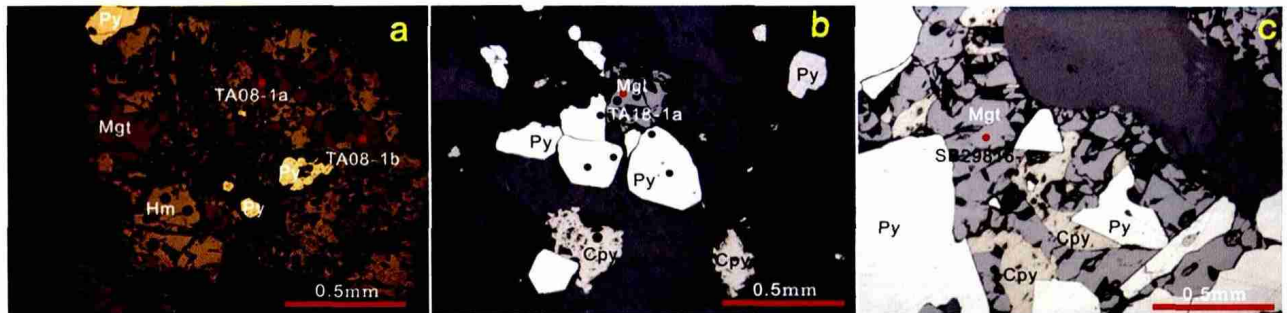


图 2 磁铁矿颗粒在显微镜下的照片

Fig. 2 The microscopic photo of magnetite

Py: 黄铁矿; Mgt: 磁铁矿; Cpy: 黄铜矿

从图 1-a, 图 1-b 中可以看出, TA 08-1a 和 TA 08-1b 中既包括有磁铁矿还有少量赤铁矿, 这与显微镜下鉴定中发现的赤铁矿沿着磁铁矿晶面和裂隙交代磁铁矿一致(图 2-a); 图 1-c, 图 1-d 表明 TA18-1a 和 SB29816-1a 与相对较纯净的磁铁矿谱线一致, 这与显微镜下的鉴定亦一致, 2 个样品中的磁铁矿中未见明显的交代现象(图 2-b, 图 2-c)。

从表 2 中的磁铁矿的晶胞参数 a_0 值可以看出, 3 个样品(TA08-1a, TA08-1b 和 TA18-1a)中磁铁矿的 Ti, Mn, Ni, Ga 和 V, Cr, Co, Zn 分别远高于平均值, 相应的磁铁矿的晶胞参数 a_0 值小于标准磁铁矿的 a_0 值, 且微量元素不同时, 其对应的晶胞参数

a_0 值亦有变化。而一个样品(SB29816-1a)中磁铁矿的 V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn 和 Ga 值远低于平均值, 相应的磁铁矿的晶胞参数 a_0 值则大于标准磁铁矿的 a_0 值。

3 讨论

磁铁矿为等轴晶系, $a_0 = 0.8396$ nm, $Z = 8$, 属反尖晶石型结构。其结构中 $1/2$ 的 Fe^{3+} 和全部的 Fe^{2+} 占据八面体位置, 另 $1/2$ 的 Fe^{3+} 占据四面体位置^[15]。由于磁铁矿中四面体和八面体位置的存在, 造成磁铁矿中存在着大量的其他离子替代磁铁矿中

位于四面体和八面体上的 Fe 离子^[16]。前人的研究表明^[16]:晶格常数 a_0 随 Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} 替代量的增大而减小,随 Ti^{4+} , Mn^{2+} 的替代量增加而增大。然而除了 Al 替代的定量关系已得到详细的讨论外^[16],对于其他离子的定量关系,目前尚未见报道。理论上,磁铁矿的组成中: $w(FeO) = 31.03\%$, $w(Fe_2O_3) = 68.96\%$ 。前人研究显示^[4,9,17-19],铁氧化物型铜金矿床磁铁矿中含量较多的微量元素主要是 Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga 等,其中 Fe^{3+} 的类质同象代替 Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , V^{3+} 等;替代 Fe^{2+} 的有 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} 等。

通过以上的实验和讨论得知:

(1)铁氧化物型铜金矿床中磁铁矿微量元素含量变化范围较大,微量元素的变化主要是由于微量元素离子替代磁铁矿中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 造成的。

(2)磁铁矿中微量元素含量改变了磁铁矿的晶格常数 a_0 ,从而影响了磁铁矿的结构。

(3)磁铁矿中微量元素含量高时,其晶胞参数 a_0 值小于标准磁铁矿的 a_0 值,而磁铁矿中微量元素含量低时,相应的磁铁矿的晶胞参数 a_0 值则大于标准磁铁矿的 a_0 值,且微量元素不同时,其对应的晶胞参数 a_0 值亦有变化。

(4)磁铁矿中微量元素含量对于磁铁矿结构参数的影响的定量关系复杂,尚在探索中。

参考文献:

- [1] Giorso M S, Sack R O. Fe-Ti Oxide Geothermometry-Thermodynamic Formulation and the Estimation of Intensive Variables in Silicic Magmas [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, 108(4): 485-510.
- [2] Collins L G. Host Rock Origin of Magnetite in Pyroxene Skarn and Gneiss and Its Relation to Alaskite and Hornblende Granite [J]. Economic Geology, 1969, 64(2): 191-201.
- [3] Nadoll P. Advances in LA-ICP-MS Analyses on Magnetite [C] // Geoanalysis 2009, Abstract book and final programme, 2009.
- [4] Nadoll P. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks—case studies from the Proterozoic Belt Supergroup, Cu-Mo-porphyry + skarn and Climax-Mo deposits in the western United States[M]. The University of Auckland; Auckland, 2010.
- [5] Muller B, Axelsson M D, Ohlander B. Trace elements in magnetite from Kiruna, northern Sweden, as determined by LA-ICP-MS [J]. Gff, 2003, 125: 1-5.
- [6] Raju P V S, Barnes S-J, Savard D. Using Magnetite as an Indicator Mineral, Step 1: Calibration of LA-ICP-MS[C] // 11th International Platinum Symposium, 2010.
- [7] Frietsch R, Perdahl J A. Rare-Earth Elements in Apatite and Magnetite in Kiruna-Type Iron-Ores and Some Other Iron-Ore Types [J]. Ore Geology Reviews, 1995, 9(6): 489-510.
- [8] Zhang D, Rusk B G, Oliver N H S. Trace elements in sulfides and magnetite from the Ernest Henry Iron Oxide-copper-gold deposit, Australia [J]. Geological Society of America Abstracts with Programs, Portland, 2009, 41(7): 85.
- [9] Zhang D, Rusk B G, Oliver N H S, et al. Trace element geochemistry of magnetite from Ernest Henry IOCG Deposit, North Queensland, Australia[C] // 11th Biennial SGA Meeting, Antofagasta, Ediciones Universidad Catolica del Norte, Chile, 2011.
- [10] Gunther D, Audetat A, Frischknecht R, et al. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998, 13(4): 263-270.
- [11] 柳小明, 高山, 袁洪林, 等. 193 nm LA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析 [J]. 岩石学报, 2002, 18(3): 408-418.
- [12] 张德贤, 戴塔根, 胡毅. 磁铁矿中微量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析方法探讨 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 120-126.
- [13] Jackson S E, Longerich H P, Dunning G R, et al. The application of laser-ablation microprobe; inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals [J]. Can Mineral, 1992, 30(4): 1049-1064.
- [14] Longerich H P, Jackson S E, Gunther D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 11(9): 899-904.
- [15] Deer W A, Howie R A, Zussman J. An introduction to the rock-forming minerals [M]. Pearson Education Limited, Essex, 1992: 696.
- [16] Cornell R M, Schwertmann U. The iron Oxides; structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses [M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [17] Bath A B. Geology, geochronology and alteration of the Lorrain alkalic porphyry Cu-Au deposit, British Columbia, Canada [D]. Unpublished PhD thesis, University of Tasmania, Australia, 2010.
- [18] Carew M J, Mark G, Oliver N H S, et al. Trace element geochemistry of magnetite and pyrite in Fe oxide (+/- Cu-Au) mineralised systems: Insights into the geochemistry of ore-forming fluids [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): A83-A83.
- [19] Nadoll P, Mauk J L, Hayes T S, et al. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and their host rocks in the Proterozoic Belt Supergroup, USA [C] // williams P J, Oli-

ver N H S, Rusk B G. Smart sciences for exploration and mining-
Proceedings of the 10th Biennial SGA meeting. Townsville,

2009:129-131.

The primary study on the variations of trace element concentrations of magnetite to the effect of the cell parameters

DENG Huijuan¹, XIA Haodong¹, ZHANG Dexian^{2,3}

(1. Cores & Samples Centre of Land & Resources, Yanjiao, Shanxi Province 065201;

2. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha, Hunan Province, 410083;

3. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals MOE, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha, Hunan Province, 410083)

Abstract: Magnetite, one of the most important iron oxides, pervasively occurred among the igneous, sedimentary and metamorphosed rocks, and also presented in most of various deposits. Magnetite from Ernest Henry iron oxides copper and gold deposit with highest and lowest trace element concentration were investigated using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in this study. The cell parameters of correspondent magnetite were measured using X-ray diffraction. We attempt to evaluate the variations of trace element concentrations of magnetite to the effect of the cell parameters. The results showed that (1) substitution of a large range of cations can be induced because tetrahedral as well as octahedral positions are available in magnetite; (2) the trace element concentrations have an obvious impact on changes of cell parameters in magnetite, and the magnetite with highest trace element concentration has a smaller cell parameters compared to standard magnetite while the magnetite with lowest trace element concentration has a bigger cell parameters compared to standard magnetite, however, it is still unclear for the quality relationship between trace element concentrations and cell parameters.

Key Words: laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry; magnetite; trace elements; microanalysis; X-ray diffraction; cell parameters; effect