

## 成矿作用过程中赤铁矿—磁铁矿之间非氧化还原转变

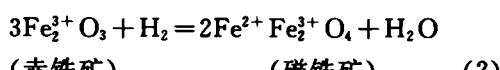
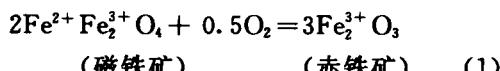
翟德高<sup>1,2)</sup>,王建平<sup>1,2)</sup>,刘家军<sup>1,2)</sup>,张红雨<sup>3)</sup>,要梅娟<sup>1,2)</sup>,杨宗峰<sup>1,2)</sup>,常兆山<sup>4)</sup>

- 1) 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,中国北京,100083;
  - 2) 中国地质大学岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室,中国北京,100083;
    - 3) 中国地质大学地学实验中心,中国北京,100083;
  - 4) 塔斯马尼亚大学矿床研究中心,澳大利亚塔斯马尼亚,7001

**内容提要:**自然界中铁氧化物的主要存在形式为赤铁矿和磁铁矿,两者之间的相互转变一直是人们关注和研究的重点。磁铁矿和赤铁矿之间的相互转变一直被认为是一个氧化还原反应的结果,反应的发生与一定的氧化剂或还原剂密切相关。然而,近年来一个铁氧化物之间的非氧化还原反应机制被提出,这种非氧化还原反应机制对于认识和了解复杂的成矿作用具有重要的意义。本文阐述了自然界中铁氧化物之间的相互交代结构,对BIF研究和实验学两方面的证据进行了综述,认为这种非氧化还原反应可能存在很多不同类型的成矿作用过程之中。这种赤铁矿和磁铁矿之间的非氧化还原反应机制具有重要的理论和实际意义:一方面,仅靠地质作用过程中出现磁铁矿或赤铁矿现象不一定就能判别其形成流体的氧化还原状态;另一方面,它可以为勘探含后生赤铁矿的铁矿床提供新的找矿思路,进一步指导深埋在古风化带以下铁矿体的寻找。

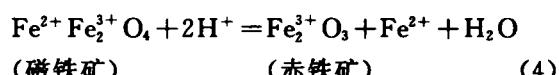
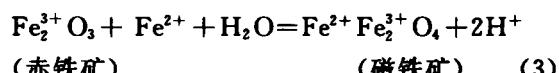
**关键词:**矿石结构;赤铁矿—磁铁矿;非氧化还原反应;成矿作用;铁矿床

铁属于过渡元素之一，是自然界最为常见的变价元素。磁铁矿和赤铁矿广泛存在于各类岩石和矿床中。磁铁矿中的 Fe 原子是由三分之二的  $\text{Fe}^{3+}$  和三分之一的  $\text{Fe}^{2+}$  组成，而在赤铁矿中 Fe 原子均由  $\text{Fe}^{3+}$  组成。人们一直认为自然界中磁铁矿和赤铁矿之间的相互转换是氧化还原反应的结果，且反应的发生与某种氧化还原性质的流体有密切联系。氧化还原反应过程中，磁铁矿中的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  或者赤铁矿中三分之一的  $\text{Fe}^{3+}$  被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。相应的化学反应方程式可表示为：



正因如此,很多地质学家普遍认为自然系统中铁氧化物之间的转变总是发生在特定的氧化还原环境之中或者受氧化—还原作用的控制(Perry et al., 1973; West, 1986; Hemingway, 1990; Barley et al.,

1999; Marschik, 2001; Cornell et al., 2003; Haller et al., 2009)。然而,近年来一些学者提出的“非氧化还原机制”观点(Ohmoto, 2003; Otake et al., 2007; Mucke et al., 2005),可能是解释成矿作用过程中铁氧化物之间相互转变的一个重要机制。其相应的反应表示如下:



反应(3)的发生是通过在溶液中简单地加入  $\text{Fe}^{2+}$  便可实现赤铁矿向磁铁矿的转变, 反应(4)的发生可通过淋滤  $\text{Fe}^{2+}$  便可实现磁铁矿向赤铁矿的转变。因在反应(3)、(4)中, 由于不存在 Fe 的价态变化, 故称之为非氧化还原反应。Ohmoto(2003)对条带状铁建造(BIF)进行观察和研究后, 认为非氧化还原反应是开放的自然系统中很多磁铁矿和赤铁矿之间相互转变的主要机制。

注:本文为国家重点基础研究发展规划(编号 2006CB403500)、内蒙古自治区政府地质勘查项目、中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室科学基金项目(编号 GPMR0944)、教育部长江学者和创新团队计划和高等学校科技创新引智计划(编号 B07011)的成果。

收稿日期:2009-12-09;改回日期:2010-07-13;责任编辑:章雨姐

**作者简介:**翟德高,男,1985年生。硕士研究生。主要从事矿床学及矿床地球化学研究。通讯地址:100083,北京市海淀区学院路29号;Email:zhaidegao198537@yahoo.com.cn。通讯作者:刘家军,男,教授,博士生导师。Email:liujiajun@cugb.edu.cn。

## 1 自然界赤铁矿和磁铁矿的相互交代

在各类矿床中,广泛存在磁铁矿与赤铁矿的相互交代作用。如澳大利亚 Tom Price 的条带状 Fe

建造(BIF)(图 1b)(Taylor et al., 2001)、印度 Daitari 矿床铁建造(图 1f)(Baumann, Leeder, 1991)、德国 Hagendorf 伟晶岩矿床(图 1a) (Ohmoto, 2003)、智利 Candelaria—Punta del Cobre

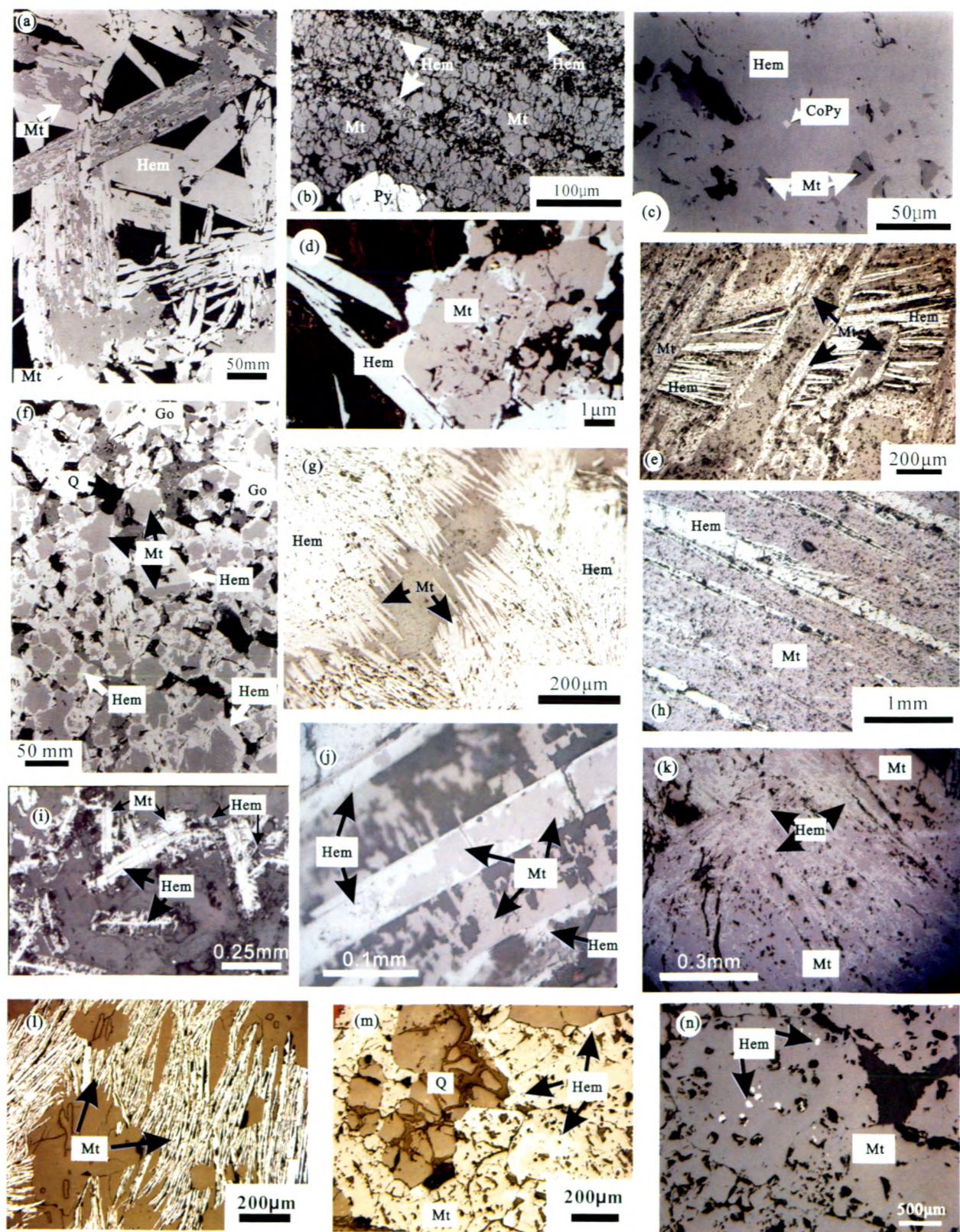


图1 各种类型矿床中铁氧化物之间的交代关系

Fig. 1 Replacement of hematite and magnetite in various ore deposits

(a) 磁铁矿交代自形的赤铁矿,磁铁矿呈片状或颗粒状形态,德国 Hagendorf 伟晶岩矿床;(b) 磁铁矿交代赤铁矿,磁铁矿呈颗粒状,赤铁矿呈细小颗粒充填于磁铁矿颗粒组成的空隙中,德国 Tom Price 条带状铁矿床;(c) 赤铁矿交代磁铁矿,磁铁矿呈残余颗粒状分布在赤铁矿中,赤铁矿中可见立方含钴黄铁矿包体,巴西 Conceiāo 铁矿床;(d) 晚期的赤铁矿交代磁铁矿,可见赤铁矿呈细脉或沿磁铁矿孔隙进行交代,智利铁氧化物型 Cu—Au(—Zn—Ag)矿床;(e) 穆磁铁矿完全交代赤铁矿呈柱状分布,并切穿早期的赤铁矿(镜铁矿),内蒙古谢尔塔拉 Fe—Zn 矿床;(f) 赤铁矿交代磁铁矿,有的赤铁矿呈现出磁铁矿的环边结构,印度 Daitari 铁矿床;(g) 磁铁矿呈柱状形态交代赤铁矿(镜铁矿),交代作用发生在赤铁矿的边部,内蒙古甲乌拉 Pb—Zn—Ag 矿床;(h) 穆磁铁矿呈长柱状交代赤铁矿(镜铁矿),交代作用发生于赤铁矿的内部,内蒙古谢尔塔拉 Fe—Zn 矿床;(i) 磁铁矿交代赤铁矿,板状磁铁矿中心可见长柱状赤铁矿,磁铁矿边缘可见放射状赤铁矿交代,澳大利亚 Oak Dam 铁氧化物型 Cu—U(—Au)矿床;(j) 穆磁铁矿呈柱状交代早期的赤铁矿(镜铁矿),在赤铁矿内部还可见穆磁铁矿的残余,在穆磁铁矿边部还可见晚期的赤铁矿交代,内蒙古谢尔塔拉 Fe—Zn 矿床;(k) 穆磁铁矿交代早期的赤铁矿,赤铁矿呈不规则或小颗粒状分布于穆磁铁矿中,内蒙古谢尔塔拉 Fe—Zn 矿床;(l) 穆磁铁矿呈板柱状完全交代赤铁矿;(m) 磁铁矿交代赤铁矿,赤铁矿呈片状或颗粒状,内蒙古黄岗梁 Fe—Sn 矿床;(n) 磁铁矿交代赤铁矿,赤铁矿呈颗粒状,内蒙古谢尔塔拉 Fe—Zn 矿床。Hem—赤铁矿; Mt—磁铁矿; Py—黄铁矿; CoPy—含钴黄铁矿; Go—针铁矿; Q—石英

(a) idiomorphic elongated hematite crystals are replaced by magnetite crystals which are in flaky or granular texture, Pegmatite of Hagendorf, Bavaria, Germany; (b) granular magnetite crystals are replaced by fine granular hematite crystals which are in pore spaces of magnetite, Tom Price BIF, Australia; (c) hematite crystals replace magnetite crystals which are granular texture in hematite and a cubic inclusion of cobaltiferous pyrite is also occurred in hematite, Au—Pd Mineralization at the Conceiāo Iron Mine, Brazil; (d) magnetite crystals are replaced by late hematite crystals which are in veins or cores of magnetite crystals, iron oxide Cu—Au(—Zn—Ag) deposits, Chile; (e) hematite crystals are totally replaced by tabular magnetite crystals which crosscut early hematite crystals, Xieertala Fe—Zn deposit, Inner Mongolia; (f) idiomorphic magnetite crystals are replaced by hematite crystals which are partially occurred along the rim of magnetite, iron formation of Daitari, Orissa, India; (g) hematite crystals are replaced by columnar magnetite crystals and replacement reactions occur in the edge of hematite crystals, Jiawula Pb—Zn—Ag deposit, Inner Mongolia; (h) hematite crystals are replaced by columnar magnetite crystals and replacement reactions occur in hematite crystals, Xieertala Fe—Zn deposit, Inner Mongolia; (i) tabular magnetite crystals are partially replaced and corroded by hematite crystals, Oak Dam Iron Oxide Cu—U(—Au) deposit, South Australia; (j) early hematite crystals are replaced by columnar magnetite crystals which are replaced by late hematite crystals and magnetite remnants occur in hematite crystals, Xieertala Fe—Zn deposit, Inner Mongolia; (k) magnetite crystals replace early hematite crystals which are in irregular or granular texture occurred in magnetite crystals, Xieertala Fe—Zn deposit, Inner Mongolia; (l) hematite crystals are totally replaced by tabular or columnar magnetite crystals, Huanggangliang Fe—Sn deposit, Inner Mongolia; (m) magnetite crystals replace hematite crystals which are in tabular or granular texture, Huanggangliang Fe—Sn deposit, Inner Mongolia; (n) magnetite crystals replace hematite crystals which are in granular texture, Xieertala Fe—Zn deposit, Inner Mongolia. Hem—hematite; Mt—magnetite; Py—pyrite; CoPy—cobaltiferous pyrite; Go—goethite; Q—quartz

铁氧化物型铜金矿床( IOCG 型)(图 1d)(Marschik, 2001)、澳大利亚南部 Oak Dam 铁氧化物型 Cu—U(—Au)矿床(图 1i)(Davidson et al., 2007)、巴西蚀变型 Au—Pd 矿床(图 1c)(Olivo et al., 2001)等等。笔者等在研究内蒙古甲乌拉银多金属矿床(火山一次火山热液型)、谢尔塔拉铁锌矿床(夕卡岩型?)和黄岗梁铁锡矿床(夕卡岩型)过程中,也发现磁铁矿和赤铁矿的相互交代较为普遍(图 1e,g,h,j,k,l,m,n)。各类型矿床中磁铁矿与赤铁矿之间的交代形态复杂多样,铁氧化物的分布形式主要有以下几种:磁铁矿呈柱状或板状形态交代自形赤铁矿或镜铁矿(图 1e,g,h,i,j,l);磁铁矿呈片状或颗粒状交代自形的赤铁矿(图 1a,b,k,m,n);赤铁矿呈似斑状形态交代磁铁矿颗粒边缘或其内部(图 1f);赤铁矿交代磁铁矿,磁铁矿呈残余颗粒状分布(图 1c);赤铁矿呈板状、片状或细脉状交代磁铁矿(图 1d)。

氧化还原反应(反应 1 和 2)过程中,不发生铁

原子的带入或带出,只有氧原子的加入或去除。根据磁铁矿和赤铁矿的晶包体积大小(分别为 592.704 Å<sup>3</sup> 和 302.279 Å<sup>3</sup>; 1 Å = 0.1 nm)以及单个晶包所含的 Fe 原子数(磁铁矿为 24 个,赤铁矿为 12 个),可以计算得到发生赤铁矿交代磁铁矿的过程可以导致体积增加 1.66%,发生磁铁矿交代赤铁矿的过程体积则减少 1.64%(Mu cke et al., 2005)。非氧化还原反应中铁原子的数量为恒定值。Ohmoto (2003)认为反应(4)(磁铁矿向赤铁矿转变)的反应物和产物之间 Fe 原子比值为 3 : 2,可导致体积减少 32.22%;在反应(3)(赤铁矿向磁铁矿的转变)中,反应物与产物的 Fe 原子比为 2 : 3,能使体积增加 47.55%。由此可知,与氧化还原作用相比,非氧化还原交代作用可造成体积发生更大的改变。那么由非氧化还原反应产生的交代结构能否被我们识别呢?假设发生磁铁矿转化为赤铁矿的非氧化还原反应(反应 4),那么交代后体积将会较少 32.2%,这就意味着新形成的赤铁矿应具有气孔充填结构或

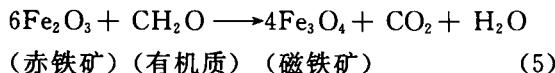
者发育大量的收缩裂隙。然而在反光镜下难以观察到这种结构。另一个磁铁矿交代赤铁矿的非氧化还原反应(反应 3)可导致体积增加 47.55 %,这一数值表明该反应几乎不会在岩石中发生。这样的反应有可能发生在原岩为铁建造的沉积物中(Mücke et al., 2005),因为这些沉积物并未固结成岩。如果这样的沉积物被交代后发生体积的增大,那么增加的体积将代替海水所占的容积。

氧化还原和非氧化还原反应为两类不同的反应,由于反应机制的不同,可使反应前后体积发生不同程度的改变,从而导致矿石具有不同的交代结构。在自然界各类型矿床的成矿作用中它们都可能扮演着重要的角色,然而被人们认识、理解最多的为氧化还原交代结构,对非氧化还原交代结构知之甚少。

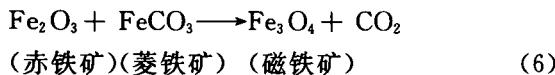
## 2 非氧化还原反应存在的证据

### 2.1 来自 BIF 研究的证据

前寒武纪条带状铁建造(BIF)中最为常见的含铁矿物为磁铁矿,这种铁建造以含磁铁矿条带和含燧石条带相互叠置和重复的韵律层理为主要特征。在 BIF 中,磁铁矿和赤铁矿的生成顺序以及它们之间的交代关系一直是人们争论的焦点。其中存在两种截然不同的观点:其中一种观点认为铁建造中铁氧化物直接由沉淀作用形成或者通过早期成岩过程中由含铁的氢氧化物转变而成。在该模式中赤铁矿形成早,磁铁矿的形成晚于赤铁矿并交代早期形成的赤铁矿(Morris, 1980, 1993, 2002; Han, 1982; Baur et al., 1985; Harmsworth et al., 1990; Gross, 1991; James, 1992; Klein, Beukes, 1993; Tompkins, Cowan, 2001)。一些研究者(Perry et al., 1973; Morris, 1993)通过研究认为 BIF 中初始含铁的氧化物或氢氧化物转变为磁铁矿这一现象,是由于 BIF 中的有机质通过还原赤铁矿中三分之一  $\text{Fe}^{3+}$  的缘故,反应为:



Burt(1972)认为 BIF 中赤铁矿向磁铁矿的转变是通过赤铁矿和菱铁矿的反应而形成的:

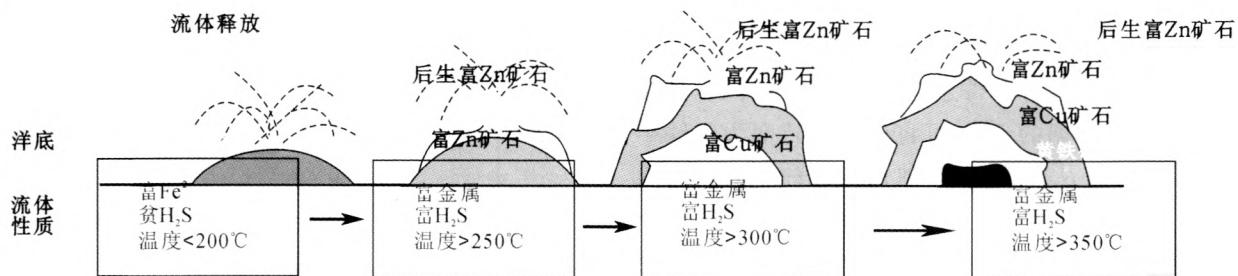


由于在 BIF 中能见到在厘米到数十米的范围内含碳的有机质页岩经常与富含氧化物—燧石的层理互层,而且在 BIF 中菱铁矿也是一个很常见的矿物(Trendall, Blockley, 1970),因此反应(5)和(6)也

许能够解释 Lake Superior 型和 Hamersley 条带状铁建造中磁铁矿晶体的形成机理。然而,用这样的反应来解释 Algoma 型条带状铁建造和 Temagami—Adams 区的 BIF 却存在较大问题(Ohmoto, 2003):在这些矿床的围岩(火山岩)中根本不存在有机碳,但赤铁矿转变为磁铁矿的现象却非常普遍。一些研究者(Alibert, McCulloch, 1993; Bau, Möller, 1993)通过分析 BIF 中稀土元素比值和 Nd 同位素特征,认为初始铁氧化物的形成是由于富含  $\text{Fe}^{2+}$  的流体与其附近的海水发生混合作用所导致。也有研究者(Ohmoto et al., 1983; Ohmoto, 1996)通过细致研究认为深海热液矿床(如 VMS 矿床和 BIF)的形成都经历了两个重要的过程:早期热液流体与海水相互混合产生细粒的矿物颗粒沉淀;晚期热液活动导致早期形成的矿物发生转变(如重结晶作用和新矿物的形成)。这些过程有可能导致 VMS 型矿床发生由赤铁矿—燧石矿石到富 Zn 的黑色矿石,再到富 Cu 的矿石,最后为块状的黄铁矿矿石的转变(图 2a)。如果热液流体的温度保持在 200°C 以下,释放的流体则贫  $\text{H}_2\text{S}$  但富集 Fe(Ohmoto, Goldhaber, 1997)。若这样的流体与早期形成的含铁氧化物(或氢氧化物)发生反应,赤铁矿就可以转变为磁铁矿(图 2b),反应(5)便可实现。上述模式表明在大多数(并非所有)的 BIF 中,赤铁矿向磁铁矿的转变发生于形成 BIF 的成矿作用过程中,而非人们认为的变质作用过程中(Ohmoto, 2003)。

另一种观点认为磁铁矿为早期形成的铁氧化物(Hackspacher, 1979; Quade, 1988; Rosiere et al., 2001)。这些氧化物形成于类似泥岩且富铁的岩石之中,这些岩石的原岩为沉积岩并且经历了变质作用(Mücke, Annor, 1993; Mücke et al., 1996; Mücke, 2003)。赤铁矿是磁铁矿经过氧化作用形成的晚期矿物。人们通过研究澳大利亚 Hamersley 省的大型富赤铁矿矿床后,认为成矿作用为表生富集作用和变质作用的叠加(Morris, 1985)。富赤铁矿矿床的形成过程大致为:通过构造运动将富磁铁矿的 BIF 抬升,然后 BIF 遭受含氧大气的氧化而形成富针铁矿的矿石;之后这些矿石被埋在大于 5km 的深度并通过变质作用而形成富赤铁矿的矿石。这种古风化面—变质作用成矿模型提出的主要依据:①人们普遍接受磁铁矿转变为含铁的氧化物(或氢氧化物)是通过反应(1)完成的;②几乎所有的地质学家们都接受全球在 2.2Ga(Holland, 1994)时期大气

(a)



(b)

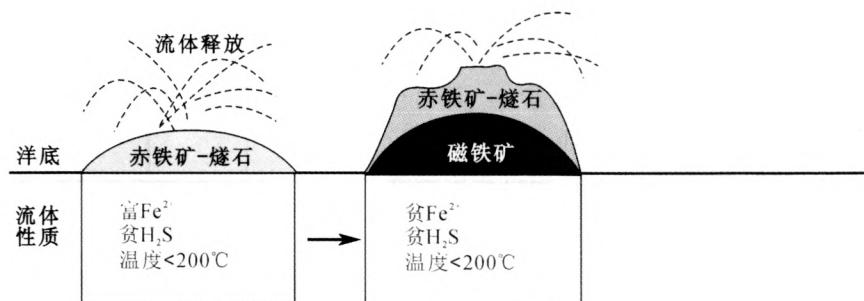


图 2 深海热液矿床的生长演化模式(据 Ohmoto, 1996, 略有修改)

Fig. 2 Growth model for submarine hydrothermal ore deposits (Modified from Ohmoto, 1996)

(a) 火山块状硫化物矿床(VMS)的演化模式; (b) 条带状铁建造(BIF)的演化模式

(a) the transformation of a volcanogenic massive sulfide deposit; (b) the transformation of a banded iron-formation

中氧的含量升高这一理论。然而如果考虑到富磁铁矿的 BIF 中晚期铁(赤铁矿)矿石的分布形式后,这样的成矿模型中仍存在一些问题。如在 Tom Price 矿床中可发现晚期的铁矿石倾向于向上延伸而非古风化面—变质作用模型当中向下延伸的分布形态(图 3)(Taylor et al., 2001)。也有一些学者(Barley et al., 1999; Hagemann et al., 1999; Powell et al., 1999; Taylor et al., 2001; Haruna et al., 2003)通过研究 Tom Price 矿床中与赤铁矿化作用密切相关的石英流体包裹体后,提出一个后生的成矿模型:即富赤铁矿矿石是上升的流体通过淋滤 BIF 当中的磁铁矿—燧石条带而形成。然而,这些学者们都一致认为磁铁矿向赤铁矿的转变机制是通过反应(1)得以实现的。这种观点认为在铁矿石形成的位置或其下部存在上升的热液流体与向下运移且富氧的天水发生混合才形成赤铁矿矿石。然而,在古风化面—变质作用成矿模型以及后生成矿模型中存在一些较为严重的问题:即在古风化面之下 400 m 处若形成大型的后生铁矿石(例如 Tom Price 矿床)需要大量的氧分子,但地下水在该深度范围含有的自由氧分子数量是非常微弱的(Ohmoto, 2003),并且在 BIF 之中人们还发现存在富含有机碳和黄铁矿的页岩与铁矿石共生。若磁铁矿向赤铁矿的转变是通过氧化

反应(反应 1)实现的,则黄铁矿应该被完全氧化为赤铁矿。因为黄铁矿的氧化速率明显高于磁铁矿(Kamei, Ohmoto, 2000)。因此,这些问题都是上述

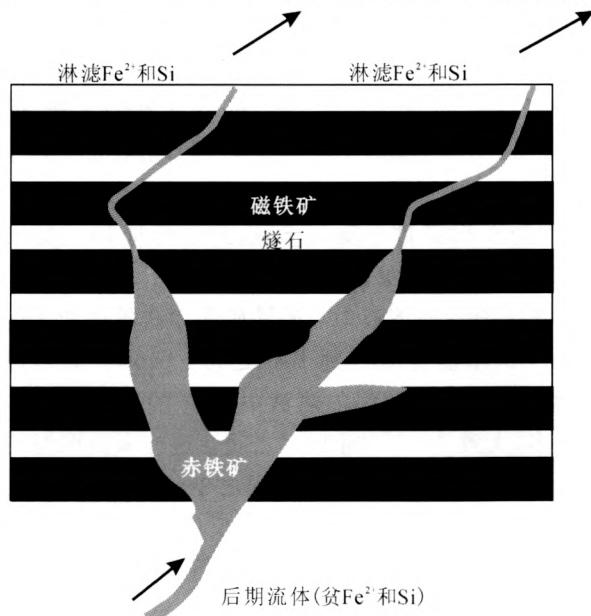


图 3 含磁铁矿—燧石的 BIF 向富含赤铁矿矿石转变的可能机制(据 Ohmoto, 2003)

Fig. 3 The proposed mechanism for the transformation of magnetite—chert banded iron-formations to hematite-rich iron ore (Ohmoto, 2003)

两种成矿模型无法解释的。Ohmoto (2003) 提出 BIF 的成矿作用过程中, 富磁铁矿矿石向富赤铁矿矿石发生转变的机制可能为反应(4)。Ohmoto 认为形成磁铁矿和燧石条带之后, 后期贫 Si 和 Fe 的流体通过淋滤早期的 BIF, 可将磁铁矿转变为赤铁矿 (图 3)。并且从理论上讲, 他认为这种非氧化还原反应 (反应 4) 可使每摩尔磁铁矿体积减小  $14.25\text{cm}^3$  (也就是说体积减小 32%), 反应的结果能十分明显地增大岩石的渗透性, 进而有利于水—岩反应的发生, 将富含燧石—磁铁矿的岩石转变为质地很纯的赤铁矿矿石。在 Tom Price 矿床中富含赤铁矿的矿石拥有较高的孔隙度 (平均 30%) 及出现黄铁矿与赤铁矿共生这一现象 (Taylor et al., 2001) 证明了 Ohmoto 的假设, 即在成矿作用过程中磁铁矿向赤铁矿转变的发生可由反应(4)通过淋滤  $\text{Fe}^{2+}$  得以实现。

## 2.2 来自实验的证据

Wesolowski 等 (2000a, b) 研究认为, 在室温或高温 ( $300^\circ\text{C}$ ) 以及高的  $\text{H}_2$  压力 (即还原条件) 条件下, 自形磁铁矿很容易转变为自形赤铁矿或磁赤铁矿。实验结果也证明了含铁氧化物 (或氢氧化物) 表面对溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的吸收现象 (Jeon et al., 2001; Legrand et al., 2000)。由此显示出在自然条件下反应(3)和反应(4)均可发生。Wesolowski (2000b) 计算了磁铁矿在  $100^\circ\text{C}$  到  $250^\circ\text{C}$  的溶解性, 在该过程中他发现溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量与溶液 pH 的变化呈现明显的依附关系。Ohmoto (2003) 根据 Wesolowski (2000a, b) 的实验数据计算在  $250^\circ\text{C}$  和常见的 pH 范围 ( $250^\circ\text{C}$  下 pH 约为 4.5 到 50 °C 下 pH 约为 6.5) 条件下反应(3)达到平衡时  $\text{Fe}^{2+}$  的聚集度, 计算结果可见图 4。

图 4 显示在溶液中与磁铁矿和赤铁矿达到平衡时  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度为  $10^{-6}$  到  $10^{-5}$  之间。Scott (1997) 通过计算得出来自深海的热液中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度要明显高很多, 大致为  $10^{-4}$  到  $10^{-2}$  之间。这些来自深海的流体应列于磁铁矿的稳定范围之中 (图 4 流体 A)。这些流体和赤铁矿之间的反应 (反应 3) 可以实现赤铁矿向磁铁矿的转变, 同时降低溶体中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度。Weissberg 等 (1979) 通过计算温泉水中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度后认为, 来源于天水的流体中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度一般低于  $10^{-5}$ 。这样的流体应列于赤铁矿的稳定范围中 (图 4 流体 B)。如果这样的流体与磁铁矿发生反应 (反应 4), 可以将磁铁矿转变为赤铁矿, 同时增加流体中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度。

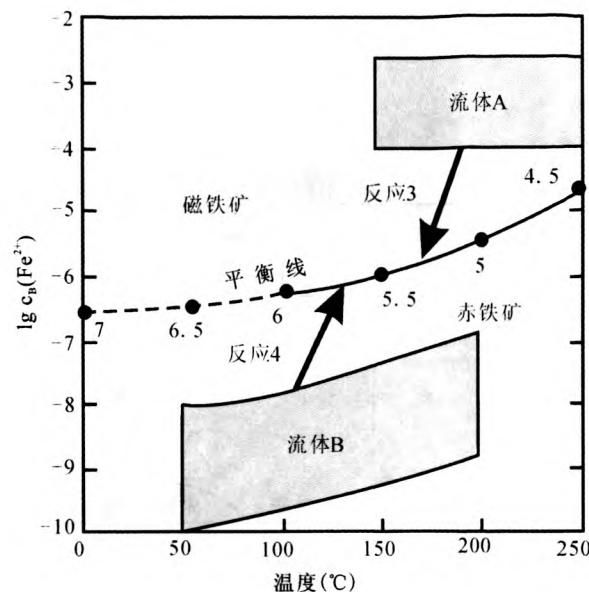


图 4 典型海底热液流体(A)、近地表地热流体(B)与磁铁矿—赤铁矿组合平衡的流体(实线和虚线)中  $\text{Fe}^{2+}$  含量比较(Ohmoto, 2003)

Fig. 4 Comparisons of the  $\text{Fe}^{2+}$  contents of typical submarine hydrothermal fluids (A), typical subaerial geothermal fluids (B), and the fluids in equilibrium with the magnetite—hematite assemblage (solid and dashed line) (Ohmoto, 2003)

为了证实磁铁矿和赤铁矿之间非氧化还原转变的存在, Otake 等 (2007) 通过实验证实这种反应在自然界中能够发生。实验是在较高的氢气压力 ( $p(\text{H}_2)$  为 0.05 到 5 MPa) 和温度为  $150^\circ\text{C}$  的条件下, 实验使用的 pH 值变化为 4.1 到 5.8, 使用纯的磁铁矿或赤铁矿作为反应物。所有的反应都在一个含氢电极的电解槽中进行, 使反应物与三氟甲磺酸钠溶液中的三氟甲磺酸发生反应, 通过 X 光衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 的方法来测定产物, 少数情况下使用高分辨率显微电镜 (HRTEM)。通过对反应过程中  $\lg \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{[n(\text{H}^+)]^2}$  随  $p(\text{H}_2)$  改变而变化的测定, 表明整个反应过程中不存在氧化还原反应, 其值与非氧化还原反应结果吻合。实验后通过测试表明, 产物的化学成分和结构都是均一的, 且均为比较自形的单个矿物晶体 (图 5)。通过实验可推测, 符合这种条件的自然系统均可发生铁氧化物之间的非氧化还原转变, 如在 BIF 中赤铁矿矿石的形成过程、火星上富赤铁矿矿床及能源工厂产生的腐蚀产物等, 都可能与这种非氧化还原转变有关 (Otake et al., 2007)。

### 3 地质意义探讨

作为自然界中铁氧化物的主要赋存矿物,赤铁矿和磁铁矿之间的转变在研究成矿作用和找矿勘探领域有极为重要的指示作用。非氧化还原反应机制的提出,打破了人们的传统观念,为人们了解复杂成矿作用另辟蹊径。这种赤铁矿和磁铁矿之间的非氧化还原反应机制具有重要的理论和实际意义。一方面,人们普遍接受赤铁矿或磁铁矿的出现与成矿流体的氧化还原态或含氧量密切相关,然而非氧化还原反应现象说明,仅靠地质作用过程中出现磁铁矿或赤铁矿不一定就能判别流体的氧化还原状态。例如,在一个矿床中赤铁矿的出现未必就指示成矿流体的  $f_{O_2}$  高于磁铁矿与赤铁矿组合平衡时流体的  $f_{O_2}$  值。拥有较低  $f_{O_2}$  的流体可通过淋滤磁铁矿中

的  $Fe^{2+}$  (见反应 4) 而形成赤铁矿。在很多矿床中铁氧化物之间转变的发生也许和氧化或还原介质的加入毫不相关。另一方面,这种非氧化还原反应机制可以为勘探富含后生赤铁矿矿床提供新的找矿思路,进一步指导深埋在古风化面以下铁矿体的寻找。运用这种方法指导勘探和寻找“后生赤铁矿石”(形成于富磁铁矿岩石中)的靶区位置将比传统的表层矿床深的多。

非氧化还原反应作为一个新的理论被提出,也许能作为解释成矿作用过程中铁氧化物之间相互转变的重要机理,但该理论还有待进一步发展和完善。一些问题还需要进一步深入研究。比如非氧化还原反应形成的矿石结构特征、符合条件的自然系统类型及成矿条件等等。

**致谢:**审稿人和章雨旭编辑提供了宝贵的修改

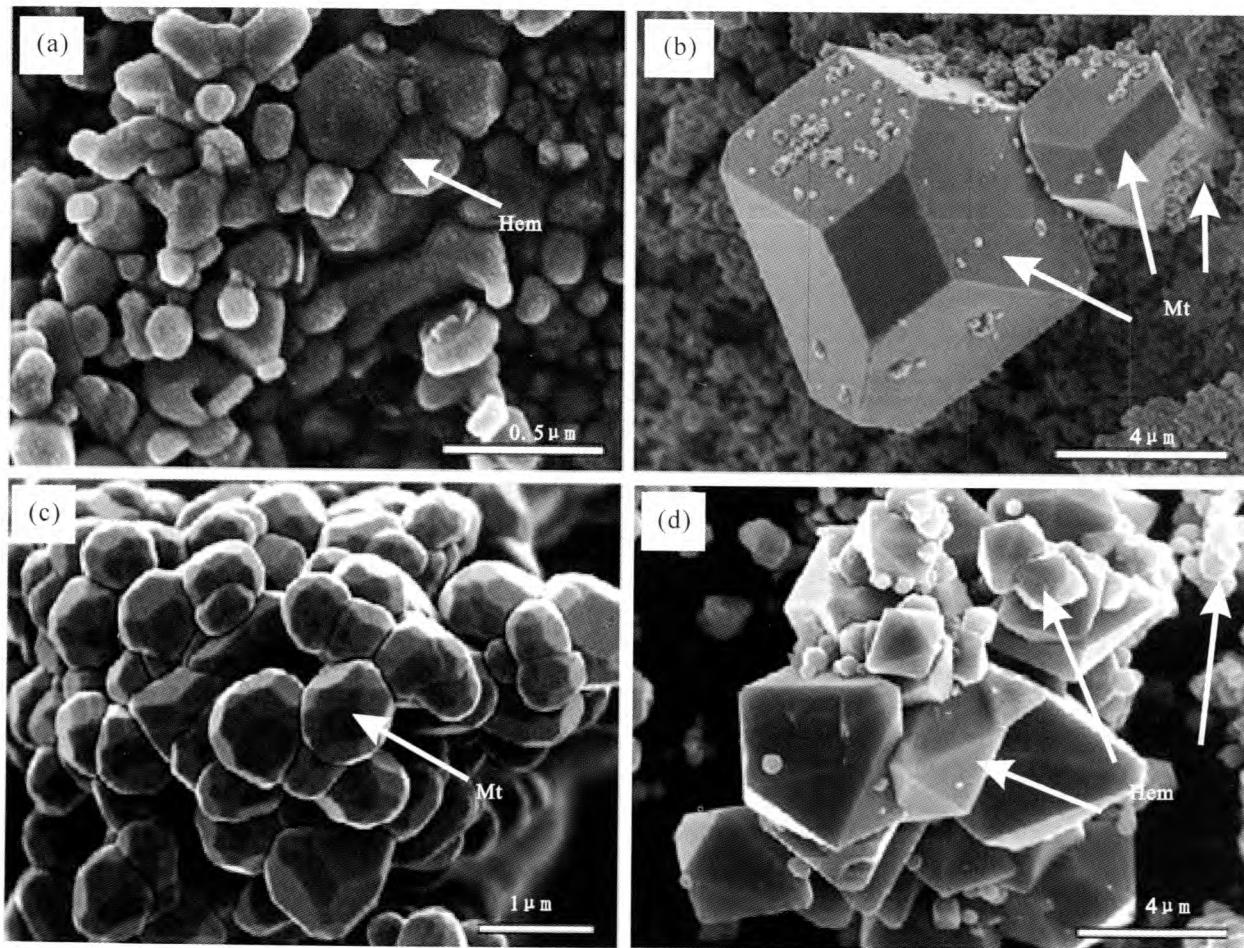


图 5 非氧化还原过程中反应物与产物的扫描电镜图像(Otake et al., 2007)

Fig. 5 SEM images of starting materials and the run products in the process of nonredox reactions (Otake et al., 2007)

(a) 赤铁矿作为反应物时的形态;(b) 赤铁矿为反应物通过非氧化还原反应生成磁铁矿的形态;(c) 磁铁矿作为反应物时的形态;(d) 磁铁矿经过非氧化还原反应生成赤铁矿的形态。Hem—赤铁矿; Mt—磁铁矿

(a) morphology of hematite as starting materials; (b) morphology of magnetite as run products through non-redox reaction; (c) morphology of magnetite as starting materials; (d) morphology of hematite as run products through non-redox reaction. Hem—hemite; Mt—magnetite

意见,笔者等在此一并致谢。

### 参 考 文 献 / References

- Alibert C, McCulloch M T. 1993. Rare earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron-formations and associated shales from Hamersley, western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 187~204.
- Baur M E, Hayes J M, Studley S A, Walker M R. 1985. Millimeter scale variations of stable isotope abundance in carbonates from banded iron-formations in the Hamersley Group of western Australia. *Econ. Geol.*, 80: 270~282.
- Baumann D, Leeder O. 1991. *Einfuhrung in Die Auflichtmikroskopie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 408.
- Bau M, Möller P. 1993. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere—hydrosphere—lithosphere system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2239~2249.
- Barley M E, Pickard A L, Hagemann S D, Folkeert S L. 1999. Hydrothermal origin for the 2 billion year old Mount Tom Price giant iron ore deposit, Hamersley province, western Australia. *Mineralium Deposita*, 34: 784~789.
- Cornell R M, Schwertmann U. 2003. *The Iron Oxides*. Weinheim: Wiley-VCH, 664.
- Davidson G J, Paterson H, Meffer S, Berry R. 2007. Iron oxide Cu—U—(Au) deposit: Olympic Dam region, Gawler Craton, south Australia. *Economic Geology*, 102: 1471~1492.
- Gross G A. 1991. Genetic concepts for iron-formation and associated metalliferous sediments. *Economic Geology Monograph*, 8: 51~81.
- Haller A D, Fontbot L. 2009. The Raul-Condestable iron oxide copper—gold deposit, central coast of Peru; ore and related hydrothermal alteration, sulfur isotopes, and thermodynamic constraints. *Economic Geology*, 104: 365~383.
- Haruna M, Hanamuro T, Uyeda K, Fujimaki H, Ohmoto H. 2003. Chemical, isotopic, and fluid inclusion evidence for the hydrothermal alteration of the footwall rocks of the BIF-hosted iron ore deposits in the Hamersley district, western Australia. *Resource Geology*, 53: 75~88.
- Hagemann S G, Barley M E, Folkert S L, Yardley B W D, Banks D A. 1999. A hydrothermal origin for the giant BIF-hosted Tom Price iron ore deposits, in Stanley, *C. J. Mineral deposits*, 41 ~44.
- Holland H D. 1994. Early Proterozoic atmospheric change. In: Bengston S. ed. *Early Life on Earth*, Nobel Symposium 84. New York: Columbia University Press, 237~244.
- Han T M. 1982. Iron formations of Precambrian age, hematite magnetite relationships in some Proterozoic deposits, a microscopic observation. In: Amstutz G C. ed. *Ore Genesis*, 451~459.
- Hemingway B S. 1990. Thermodynamic properties for bunsenite,  $\text{NiO}$ , magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , with comments on selected oxygen buffer reactions. *Am. Mineral*, 75: 781~790.
- Harmsworth R A, Kneeshaw M, Morris R C, Robinson C J, Shrivastava P K. 1990. BIF-derived iron ore of the Hamersley Province. *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*, 14: 617~642.
- Hackspacher P C. 1979. Strukturelle und texturelle Untersuchungen zur internen Deformation des Eisenreicherzkomplexes der Grube Aguas Claras bei Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasilien. *Clausthaler Geologische Abhandlungen*, 34.
- Jeon B, Dempsey B A, Burgos W D, Royer A. 2001. Reactions of ferrous iron with hematite: colloids and surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 191: 41~55.
- James H L. 1992. Precambrian iron-formations: nature, origin, and mineralogic evolution from sedimentation to metamorphism. *Development in Sedimentology*, 47: 543~589.
- Kamei G, Ohmoto H. 2000. The kinetics of reactions between pyrite and  $\text{O}_2$ -bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2585~2601.
- Klein C, Beukes N J. 1993. Proterozoic iron-formations. In: Condie K C. ed. *Proterozoic Crustal Evolution. Developments in Precambrian Geology*, 10: 383~418.
- Legrand L, Savoye S, Chausse A, Messina R. 2000. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochimica Acta*, 46: 111~117.
- Marschik R. 2001. The Candelaria—Punta del Cobre iron oxide Cu—Au—Zn—Ag deposits, Chile. *Economic Geology*, 96: 1799~1823.
- Morris R C. 1985. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene—metamorphic processes—a conceptual model, handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Amsterdam, 13: 73~235.
- Morris R C. 1980. A textural and mineralogical study of the relationship of iron ore to banded iron formation in the Hamersley iron province of Western Australia. *Econ. Geol.*, 75: 184~209.
- Morris R C. 1993. Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Proc. Res.*, 60: 243~286.
- Morris R C. 2002. Discussion and reply, opaque mineralogy and magnetite properties of selected banded iron-formations, Hamersley Basin, Western Australia. *Australian J. Earth Sci.*, 49: 568~579.
- Mucke A, Cabral A R. 2005. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Chemie der Erde*, 65: 271~278.
- Mucke A, Annor A. 1993. Examples and genetic significance of the formation of iron oxides in the Nigerian banded iron-formations. *Mineralium Deposita*, 28: 136~145.
- Mucke A, Annor A, Neumann U. 1996. The Algoma-type iron-formations of Nigerian metavolcanosedimentary schist belts. *Mineralium Deposita*, 31: 113~122.
- Mucke A. 2003. General and comparative considerations of whole-rock and mineral compositions of Precambrian iron-formations and their implications. *N. Jb. Miner. Abh.*, 179: 175~219.
- Ohmoto H, Mizukami M, Drummond S E, Eldridge C S, Pisutha A V, Lenagh T. 1983. Chemical processes of kuroko formation. *Economic Geology Monograph*, 5: 570~604.
- Ohmoto H. 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, 10: 135~177.
- Ohmoto H. 2003. Nonredox transformations of hematite—magnetite in hydrothermal systems. *Economic Geology*, 98: 157~161.
- Ohmoto H, Goldhaber M. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In:

- Barnes H D. ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd edition. New York: John Wiley and Sons, 517~611.
- Olivo G R, Gauthier M, Anthony E, Williams J, Levesque M. 2001. The Au-Pd mineralization at the Conceição iron mine, Itabira district, southern São Francisco Craton, Brazil: an example of a Jacutinga-type deposit. *Economic Geology*, 96: 61~74.
- Otake T, Wesolowski J D, Anovitz M L, Allard F L, Ohmoto H. 2007. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H<sub>2</sub>-rich hydrothermal conditions. *EPSL*, 257: 60~70.
- Perry E C, Tan F C, Morey G B. 1973. Geology and stable isotope geochemistry of the Biwabiki Iron Formation, northern Minnesota. *Economic Geology*, 68: 1110~1125.
- Powell C M, Oliver N H S, Li Z X, Martin D M, Ponaszek J. 1999. Synorogenic hydrothermal origin for giant Hamersley iron oxide ore bodies. *Geology*, 27: 175~178.
- Quade H. 1988. Natural and simulated (10.4) pol figures of polycrystalline hematite. *Textures Microtextures*, 8~9: 719~736.
- Rosiere C A, Siemes H, Quade H, Brokmeier H-G, Jansen, E M. 2001. Microstructures, textures and deformation mechanism in hematite. *J. Struct. Geol.*, 23: 1429~1440.
- Scott S D. 1997. Submarine hydrothermal systems and deposits. In: Barnes H D. ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd edition. New York: John Wiley and Sons, 797~876.
- Tompkins L A, Cowan D R. 2001. Opaque mineralogy and magnetite properties of selected banded iron-formations, Hamersley Basin, Western Australia. *Austr. J. Earth Sci.*, 48: 427~437.
- Trendall A F, Blockley J G. 1970. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. *Geological Survey of Western Australia Bulletin*, 119: 366.
- Taylor D, Delstra H J, Harding A E, Broadbent G C, Barley M E. 2001. Genesis of high-grade hematite orebodies of the Hamersley province, Western Australia. *Economic Geology*, 96: 837~873.
- Weissberg B G, Browne P R L, Seward T M. 1979. Ore metals in active geothermal systems. In: Barnes H D. ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition. New York: John Wiley and Sons, 797~876.
- Wesolowski D J, Machesky M L, Palmer D A, Anovitz L M. 2000a. Magnetite surface charge studies to 290 C from in situ pH titrations. *Chemical Geology*, 167: 193~229.
- Wesolowski D J, Palmer D A, Machesky M L, Anovitz L M, Hyde K E, Hayashi K I. 2000b. Solubility and surface charge characteristics of magnetite in hydrothermal solutions. In: International Conference on the Properties of Water and Steam, 13th, Proceedings, 754~763.
- West J M. 1986. *Basic Corrosion and Oxidation*. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1~264.

## Nonredox Transformations of Hematite—Magnetite in Mineralization Process

ZHAI Degao<sup>1,2)</sup>, WANG Jianping<sup>1,2)</sup>, LIU Jiajun<sup>1,2)</sup>, ZHANG Hongyu<sup>3)</sup>, YAO Meijuan<sup>1,2)</sup>, YANG Zongfeng<sup>1,2)</sup>, CHANG Zhaoshan<sup>4)</sup>

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

2) Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithosphere Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing, China, 100083;

3) Geological Lab Center, China University of Geosciences, Beijing, China, 100083;

4) University of Tasmania CODES ARC Centre of Excellence in Ore Deposits, Tasmania, 7001, Australia

**Abstract:** The transformations of magnetite and hematite, which are main existing forms of iron oxides in nature, have been debated for many years. The transformation of magnetite and hematite in nature has generally been considered as a result of a redox reaction and linked to a specific oxidant or reductant. However, a nonredox reaction mechanism was proposed in recent years and it might be helpful in better understanding the complicated mineralization process. Ore textures caused by replacement of hematite and magnetite in natural environment was summarized in this paper. The nonredox reactions might exist in many different mineralization processes on the basis of evidences from studying on BIF and experimental ways. Mechanisms for the transformations of magnetite and hematite provide important significances both in theoretical and practical aspects: one hand, it indicates that the presence of magnetite and hematite in geologic formations may not provide meaningful information on the redox state of fluid; the other hand, it will provide new exploration strategies for hematite rich secondary ores, extending the target for orebodies to deep zones below the paleosurface.

**Key words:** ore textures; magnetite—hematite; nonredox transformation; mineralization process; iron deposit