

DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2019.25.S1.001

# 祁漫塔格成矿带磁铁矿 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值测定方法对比研究

易立文<sup>1,2</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 谷湘平<sup>2</sup>, 池国祥<sup>3</sup>, 曹丽<sup>1</sup>

(1. 湖南师范大学资源与环境科学学院, 湖南长沙 410081;

2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083;

3. 里贾纳大学地质系, 加拿大里贾纳 S4S 0A2)

**摘要:** 为了厘清磁铁矿成分测试过程中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值分析各种方法的准确性及适用范围; 采用直接测氧法、 $L\beta/L\alpha$  强度比值法、电价差值法、剩余氧法和穆斯堡尔谱法, 对祁漫塔格成矿带中典型矿床中磁铁矿的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值进行了研究, 结果表明电价差值法、剩余氧法和穆斯堡尔谱法是相对比较准确的测试方法, 但穆斯堡尔谱法不是原位分析方法, 存在适用范围的缺陷。

**关键词:** 电子探针; 直接测氧; 铁价态; 祁漫塔格

中图分类号: P618.31

文献标识码: A

## EVALUATION OF THE METHODS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ RATIOS OF MAGNETITE FROM QIMANTAG METALLOGENIC BELTS

YI Liwen<sup>1,2</sup>, LU Anhuai<sup>2</sup>, GU Xiangping<sup>2</sup>, CHI Guoxiang<sup>3</sup>, CAO Li<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Department of Geology, University of Regina, Regina, Saskatchewan S4S 0A2, Canada)

**Abstract:** Through the determination of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratios of magnetite from the Qimantag metallogenic belt, the quality of five different methods is evaluated. Oxygen as a super light element, affects the determination results of FeO and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  observably when direct oxygen measurement method is used. The valence state method, based on  $L\alpha$  and  $L\beta$  spectral intensity ratio of Fe, is also unreliable for FeO and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  measurements, because it is hard to establish the relationship between  $L\beta/L\alpha$  (spectral intensity ratio) and  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (content ratio). Relatively, the charge difference method, the surplus-oxygen method and Mössbauer spectroscopy are still the most favorable methods; however, Mössbauer spectroscopy is limited in spatial resolution to ca. 200 mm, obliterating potential zonations in  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio.

**基金项目:** 国家重点研发计划项目 (2016YFC0502406)

**作者简介:** 易立文 (1988 -), 男, 讲师, 硕士生导师, 主要从事成因矿物学与矿床地球化学研究。E-mail: yiliwen1988@163.com

**引用格式:** 易立文, 鲁安怀, 谷湘平, 等. 祁漫塔格成矿带磁铁矿  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值测定方法对比研究 [J]. 地质力学学报, 2019, 25 (S1): 001-004 DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2019.25.S1.001

YI Liwen, LU Anhuai, GU Xiangping, et al. Evaluation of the methods for quantitative determination of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratios of magnetite from Qimantag metallogenic belts [J]. Journal of Geomechanics, 2019, 25 (S1): 001-004

DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2019.25.S1.001

**Key words:** electron probe microanalysis; Direct measurement of oxygen; Valence of iron; Qimantag metallogenic belt

铁作为地球上含量第四丰富的元素,其往往以  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  两种价态出现,即使是在同一种矿物中<sup>[1-2]</sup>。矿物中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值的确定对于研究岩石形成的物理化学条件至关重要,例如温度和氧逸度。由于电子探针只是对元素特征 X 射线的分析,它只反应了层内电子的跃迁,对价电子的显示度较小,因此传统的电子探针分析方法无法区分  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 。为了克服电子探针分析的这一局限性,科学家们发明了直接测氧法、电价差值法、剩余氧法<sup>[3]</sup>以及  $L\beta/L\alpha$  强度比值法<sup>[4]</sup>等等。这些方法都已经被广泛的运用于测定样品中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的比值,但是,测试的结果似乎都不尽如人意。传统上,铁的含量是通过间接的方法,即化学计量计算,从元素分析中估算出来的。这种计算的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值对误差极为敏感,因为所有其他元素的测量结果的分析误差都在计算中结合在一起。尽管 Höfer 等学者通过  $L\beta/L\alpha$  强度比值的对应关系在测定电子探针中的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值方面取得了进展,但其精度和空间分辨率仍然有限<sup>[5]</sup>。穆斯堡尔谱是地球科学中测定矿物中铁氧化状态的重要和公认的工具。然而,穆斯堡尔谱的空间分辨率限制在 200 mm 左右,从而无法反应样品中价态的分带性等原位特征。因此,为了厘清磁铁成分测试过程中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值分析各种方法的准确性及适用范围,文章对祁漫塔格成矿带中典型矿床的磁铁开展了多种方法的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值测试研究,从而评价各方法的优劣。

## 1 样品描述及岩相学

祁漫塔格成矿带位于东昆仑地区,西为青海新疆省界,东达青海省乌图美仁乡,南跨越那陵格勒河,北接柴达木盆地,总体呈北西—南东向展布。文章中所研究磁铁主要采自卡尔却卡矿床 7 号脉、卡尔却卡矿床 18 号铁矿脉、虎头崖矿床 2 号脉、虎头崖矿床 7 号脉、肯德可克矿床和尕林格矿床。通过对祁漫塔格成矿带主要矿床磁铁的镜下、野外观察及化学成分分析,此次研究厘定了该区两类不同磁铁。磁铁类型一包含了靠近岩体矿脉中的磁铁(如虎头崖 2 号矿脉

磁铁)和肯德可克矿床早期生成的磁铁,磁铁类型二包含了肯德可克矿床晚期生成的磁铁和广泛分布于其他三个矿床远离岩体砂卡岩带或条带状产出的磁铁中的磁铁。

祁漫塔格成矿带磁铁主要有致密块状、浸染状、星散状和条带状等构造。致密块状磁铁主要产于肯德可克矿床、尕林格矿床、卡尔却卡矿床和虎头崖 2 号矿脉,而浸染状磁铁主要产于虎头崖 7 号矿脉或者肯德可克与尕林格矿床边部。条带状磁铁主要产于肯德可克矿床。与磁铁伴生的矿石矿物主要包括黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿和少量锡石。脉石矿物主要包括辉石、石榴石、角闪石、符山石和微小的斜长石、黑云母、石英、绿泥石、方解石和绿帘石。肯德可克、尕林格和虎头崖 2 号矿脉的致密块状磁铁具有类似的矿物组合,表现为磁铁  $\pm$  黄铁矿  $\pm$  磁黄铁矿  $\pm$  黄铜矿。卡尔却卡和虎头崖 7 号矿脉的浸染状磁铁则具有磁铁  $\pm$  黄铜矿  $\pm$  方铅矿  $\pm$  闪锌矿  $\pm$  辉钼矿的矿物组合。

致密块状磁铁中磁铁多为他形—半自形,粒径多大于 100  $\mu\text{m}$ ,颜色深灰到深黑色。浸染状磁铁主要为半自形—自形颗粒与方铅矿和方解石共生。尕林格矿床中可见呈放射状集合体共生的磁铁和硼镁铁矿。可见大量黄铁矿充填在磁铁颗粒间空隙或构造裂隙中;或呈半自形—自形粒状与磁铁共生。共生矿物中黄铜矿呈网格状或环状出熔于斑铜矿或闪锌矿颗粒中。

## 2 分析方法

研究所用的电子探针分析在中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室完成,实验仪器为日本岛津公司 EPMA-1720 型电子探针。测试条件为:加速电压 20kV,电流 15nA,束斑直径为 1 $\mu\text{m}$ 。穆斯堡尔谱测试中大约 20mg 的新粉末样品被轻轻地压入样品保持架进行铁穆斯堡尔光谱分析。在室温(约 290K)下,用  $\gamma$  射线源 0.925 Gbq  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ ,在台架 Mb-500 穆斯堡尔谱仪上获得谱线及数据;用标准线型拟合程序对得到的光谱进行洛伦兹线型拟合。

### 3 结论与讨论

在进行了磁铁矿中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值分析的五种不同方法后, 较精确的方法是穆斯堡尔谱法、电价差值法和剩余氧法<sup>[3]</sup>。这三种方法的结果接近于理想值 0.5, 且收敛性更高。然而, 穆斯堡尔谱的空间分辨率限制在 200 mm 左右, 不具有原位分析的各项优点。因此, 最可靠的原位方法是电价差值法和剩余氧法。由于氧的精确测量困难, 造成直接测氧方法不准确。L $\beta$ /L $\alpha$  比值与  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值之间的关系尚不确定, L $\beta$ /L $\alpha$  强度比值法计算结果也不准确。

根据磁铁矿的产出形态和化学成分, 可以区分出两种类型的磁铁矿。类型一 (Mag1) 为虎头崖矿床 2 号矿脉中花岗岩体附近的岩浆磁铁矿和肯德可克矿床中的早期磁铁矿; 类型二 (Mag2) 代表了晚期磁铁矿, 广泛分布在其它三种矿床的砂

卡岩中及脉型矿体中。通过祁漫塔格成矿带磁铁矿  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值研究结果 (图 1), 结合前期磁铁矿成分的研究, 认为祁漫塔格成矿带致密块状磁铁矿基本上代表着早期形成的磁铁矿 (Mag1), 晚期生成的磁铁矿 (Mag2) 则多为浸染状和星散状。矿物化学成分上, 早期生成的磁铁矿含有较高含量的岩浆作用相关元素, 如 Ti 和 V, 晚期磁铁矿则多富集热液作用相关元素, 如 Mg 和 Mn; 空间上, 由岩体和围岩的接触带向地层方向成矿作用元素存在着由 Fe 向 Cu, Pb 和 Zn 的转变, 早期生成磁铁矿主要产出于靠近岩体或岩体与围岩接触带的矿脉, 而晚期磁铁矿多产出于远离岩体的地层中的矿脉; 时间上, 祁漫塔格成矿带磁铁矿由早期向晚期转变过程中, 其成矿流体性质存在着由岩浆作用向热液作用转变的趋势; 同时, 早期磁铁矿 (Mag1) 较晚期生成的磁铁矿 (Mag2) 具有更高的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值。

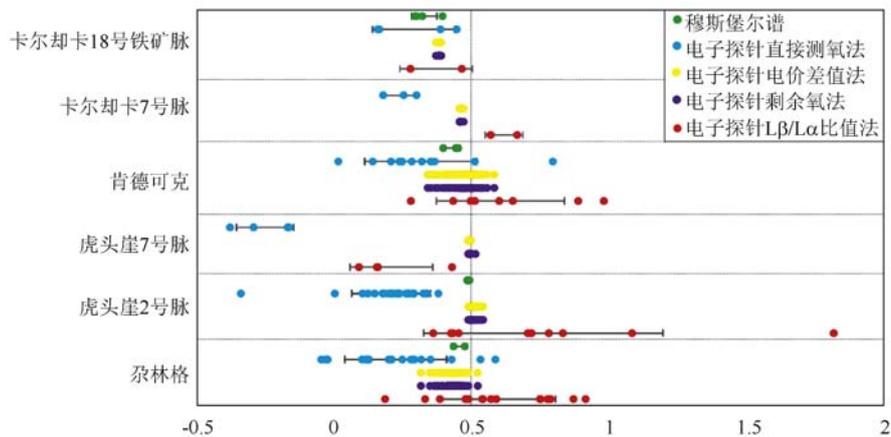
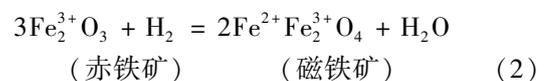
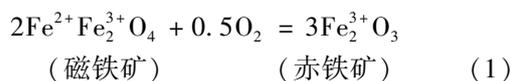


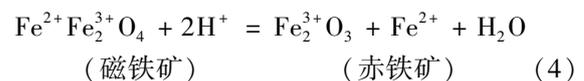
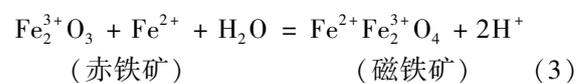
图 1  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值图

Fig. 1  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratios diagram

作为自然界中铁氧化物的主要赋存矿物, 磁铁矿和赤铁矿广泛存在于各类岩石和矿床中, 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。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<sup>[6-11]</sup>。然而, 近年来一些学者提出的“非氧化还原机制”观点<sup>[12-13]</sup>, 可能是解释成矿作用过程中铁氧化物之间相互转变的另一种机制。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。

祁漫塔格成矿带主要矿床中, 围岩中矿脉的磁铁矿比较靠近岩体矿脉中的磁铁矿具有更高的  $\text{Fe}^{3+}$  含量。造成这一特殊现象的原因究竟是磁铁矿与赤铁矿相互转变中的氧化还原反应还是非氧化还原反应呢, 通过研究认为, 虎头崖 2 号与 7 号脉或者卡尔却卡 7 号与 18 号脉均产出在相近的海拔位置, 距离地表风化层均不远, 不应该产生悬殊的淋滤程度差异。另外, 更加重要的一点是, 根据前期研究在卡尔却卡矿床发现的灰水矿物氯铜矿结合研究区古地理研究认为, 祁漫塔格地区除少数湿润期以外, 长期以来皆处于一个极度干旱少雨的期后条件, 特别是随着青藏高原的隆升更加加剧了该地区的干旱气候, 不应该存在大量的淋滤现象。因此, 根据研究认为, 造成围岩中矿脉的磁铁矿比较靠近岩体矿脉中的磁铁矿具有更低的 Fe/O 比值以及更高的  $\text{Fe}^{3+}$  含量的原因主要为磁铁矿与赤铁矿相互转变中的氧化还原反应所致, 可能暗示着形成围岩中矿脉的矽卡岩化热液具有较高的氧逸度。

#### 参考文献/References

- [ 1 ] 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东金矿成因矿物学与找矿 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1989.  
CHEN Guangyuan, SHAO Wei, SUN Daisheng. Genesis mineralogy and prospecting mineralogy in Jiaodong gold mine [M]. Chongqing: Chongqing Press, 1989. (in Chinese)
- [ 2 ] 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 成因矿物学与找矿矿物学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1987: 1-874  
CHEN Guangyuan, SUN Daisheng, YIN Huian. Genesis mineralogy and prospecting mineralogy [M]. Chongqing: Chongqing Press, 1987: 1-874. (in Chinese)
- [ 3 ] 周剑雄, 毛水和, 陈克樵. 电子探针分析 [M]. 北京: 地质出版社, 1988.  
ZHOU Jianxiong, MAO Shuihe, CHEN Keqiao. Electron probe analysis [M]. Beijing: Beijing Press, 1988. (in Chinese)
- [ 4 ] 陈克樵, 欧阳菲. 电子探针定量分析直接测定含铁矿物中二价和三价铁 [J]. 岩矿测试, 1992, 11 (4): 306-310.  
CHEN Keqiao, OUYANG Fei. Determination of Iron (II) and Iron (III) in iron-bearing minerals by electron probe analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 1992, 11 (4): 306-310 (in Chinese with English abstract).
- [ 5 ] 合志阳一. 电子线分光法的状态分析 [M]. 1981.  
HE Z Y Y. State analysis of electron beam spectrometry [M]. 1981 (in Japanese).
- [ 6 ] PERRY E C, TAN F C, MOREY G B. Geology and stable isotope geochemistry of the biwabik iron formation, northern Minnesota [J]. Economic Geology, 1973, 68 (7): 110-1125. DOI: 10.2113/gsecongeo.68.7.1110.
- [ 7 ] HEMINGWAY B S. Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , with comments on selected oxygen buffer reactions [J]. American Mineralogist, 1990, 75 (7): 781-790.
- [ 8 ] BARLEY M E, PICKARD A L. An extensive, crustally-derived, 3325 to 3310 Ma silicic volcanoplutonic suite in the eastern Pilbara Craton: evidence from the Kelly Belt, McPhee dome and Corunna downs batholith [J]. Precambrian Research, 1999, 96 (1-2): 41-62. DOI: 10.1016/S0301-9268(99)00003-0.
- [ 9 ] MARSCHIK R. The Candelaria - Punta del cobre iron oxide Cu-Au (-Zn-Ag) Deposits, Chile [J]. Economic Geology, 2001, 96 (8): 1799-1826. DOI: 10.2113/96.8.1799.
- [ 10 ] CORNELL S E, JICKELLS T D, CAPE J N, et al. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37 (16): 2173-2191. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00133-X.
- [ 11 ] DE HALLER A, FONTBOTE L. The raul-condestable iron oxide copper-gold deposit, central coast of Peru: ore and related hydrothermal alteration, sulfur isotopes, and thermodynamic constraints [J]. Economic Geology, 2009, 104 (3): 365-384. DOI: 10.2113/gsecongeo.104.3.365.
- [ 12 ] OHMOTO H. Nonredox transformations of magnetite - hematite in hydrothermal systems [J]. Economic Geology, 2003, 98 (1): 157-161. DOI: 10.2113/gsecongeo.98.1.157.
- [ 13 ] OTAKE H, EGAMI S, OHTA H, et al. GaN - based trench gate metal oxide semiconductor field effect transistor with over  $100 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  channel mobility [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46 (25): L599-L601. DOI: 10.1143/JJAP.46.1599.