

河北迁安杏山铁矿床地球化学特征 及其对成矿物质来源的指示

丁文君^{1,2}, 陈正乐², 陈柏林², 董法先², 崔玲玲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力学研究所, 北京 100081)

摘要: 不同学者曾对迁安地区铁矿床的前寒武地质、岩石学和地球化学等方面进行了深入的研究, 但是其成矿物质来源至今没有进行深入探讨。危机矿山勘察在迁安杏山矿床中发现了富大铁矿体, 但其成因不明。本文通过对迁安富矿和普通矿石的主量、微量元素和稀土元素研究, 结果表明它们的化学成分主要由 Fe_2O_3 (T)、 SiO_2 组成, 并且 Al_2O_3 和 TiO_2 具有较低的含量, 指示其形成时几乎没有碎屑物质的加入。而经 PAAS 标准化后, 稀土元素的配分模式表现轻稀土亏损、重稀土富集的特征, 无论是富矿还是普通矿石, 都具有 Eu 正异常、其 Co/Zn 和 Ni/Zn 比值与热液类似的特征, 表明形成时有高温热液加入; 其 Y/Ho > 44、Y 的正异常表明其有海水的成因; La/La* 表明其没有陆源碎屑加入; $\text{La}_N/\text{Yb}_N < 1$, 表明既有海水特征, 又有热液特征, 所有这些数据都显示了迁安铁矿矿石的物质来源为海水和热液, 与其他地方 BIF 铁矿物质来源一致。由于富矿和普通矿石的物质来源一致、主微量及稀土元素含量和分布类似、铁矿物主要为磁铁矿、原始沉积条带明显, 推断富矿可能是火山—沉积建造原始沉积时由于局部富铁环境而形成的。

关键词: 条带状铁建造; 迁安; 地球化学

中图分类号: P618.31

文献标识码: A

条带状铁建造 (banded iron formations, 简称为 BIF) 指形成于前寒武纪的沉积变质铁矿, 矿石主要由硅质和铁质薄层组成。由于 BIFs 是研究前寒武纪古海洋与古环境的重要手段, 同时也蕴含巨大的铁矿资源, 是我国乃至全球重要的铁矿类型, 因此, BIFs 一直成为地学界研究的热点。根据其规模和岩石组合, BIF 型铁矿可以分成两种类型: Algoma 型和 Superior 型。目前, 关于 BIF 中 Fe 和 SiO_2 的来源还存在争议^[1-4], 大多数学者都认为 BIFs 是从热液与海水混合液中沉淀出来的铁和硅的化学沉积物。而其它杂物则是通过河流或者风携带的陆源碎屑物, 或者是火山活动产生的火山岩碎屑。少数学者认为 Fe 和 SiO_2 是经过大陆岩石的风化而成。

迁安地区铁矿床是我国最大的铁矿石资源基地之一, 也是我国研究最早、最典型的地区

收稿日期: 2009-09-23

基金项目: 全国危机矿山接替资源找矿项目 (编号: 200799094、20089950)。

作者简介: 丁文君 (1984-), 女, 在读硕士, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: dingdngwj@yeah.net

之一,它一直以来都被认为是一套典型沉积变质的硅铁建造^[5-7],属于 Algoma 型。前人大量工作主要集中在探讨该区域内的变质和变形过程及原岩恢复,并且这些工作都是集中在 20 世纪 80 年代和 90 年代初期完成的^[5-10]。初步的研究结果揭示迁安地区磁铁矿原岩为玄武岩。但是几乎还没有学者对迁安铁矿成矿物质来源进行详细的讨论。

华北地区前寒武纪沉积—变质型铁矿普遍以较低品位的贫矿为主,已知贫铁矿层中的富铁矿(TFe 大于 45%)规模甚小,并且主要位于辽宁鞍山—本溪一带。而在 2006 年实施的危机矿山勘探中,在迁安地区杏山矿床首次发现平均品位为 53.48%、单孔见矿厚度达 129m 的富矿矿体。因此,对该富矿成矿物质来源进行研究,将对迁安地区,甚至整个华北地区进一步寻找富大铁矿具有重要意义。本文将通过主微量元素分析,对杏山矿床新发现的富矿与普通矿石进行对比分析,初步探讨富矿的成因。

1 地质背景

华北克拉通由华北西部地体和华北东部地体,以及二者之间过渡的华北造山带组成^[11](图 1)。从晚太古代到早元古代,东西部两个地体之间存在一个宽阔的古海洋,而华北东部地体西边缘为活动大陆边缘并且发育弧内盆地。直到 1800Ma 左右,两个地体之间的古海洋完全消失,东西部地体之间发生碰撞并且拼接为统一的华北克拉通^[11]。迁安矿区位于现今的华北克拉通北缘,马兰峪—山海关东西向复背斜的中部,迁安隆起的西缘,而在太古宙可能位于华北东部地体的西边界甚至是古大洋中(图 1)。矿区受迁安隆起西缘褶皱带控制,呈向西凸出的弧形带状展布,北起水厂—西峡口,南至杏山—赵店子一带,数百平方公里范围内形成一系列的向西凸出呈弧形紧密褶皱带。中部被横山东西向断裂把迁安矿区分分为南、北两个区(图 1)。

迁安矿区出露的主要地层为中太古界迁西群三屯营组,岩性总体上为一套紫苏麻粒岩、二辉麻粒岩夹变粒岩与磁铁石英岩成互层的岩性组合,也是本区内主要赋矿层位^[12]。在矿区西侧普遍分布着中元古界下部岩石单元,主要岩性为串岭沟组及常州沟组沉积岩。串岭沟组岩性为砂质、泥质白云岩和紫色页岩,下部为薄层紫色细粒长石石英砂岩。常州沟组上部为细粒石英砂岩夹砂质页岩,下部为细粒长石石英砂岩,底部为砾岩。仅在横山一带和水厂以西等地有上侏罗统及新近系零星分布,在矿区以东为更新统和全新统广泛覆盖区(图 1)。

该区三屯营组岩石具有变质程度深、变质岩石类型多等特征,它们普遍遭受了早期麻粒岩相的变质作用,后期又叠加了角闪岩相的退变质作用^[13]。并且区内混合岩化普遍,且比较强烈,混合花岗岩也普遍零星分布。

2 采样与实验分析

迁安地区有代表性铁矿区包括水厂、孟家沟、二马、大石河和杏山五个典型矿床(图 1)。为了探讨该矿区成矿产物的来源,我们在南区的杏山矿床采集了 50 余个磁铁石英岩矿石样品,其中包括四个富矿样品。我们选择了其中新鲜的样品进行全岩的主量元素分析,另有一些样品专供微量及稀土元素测定。

全岩主量元素含量用中国地质科学院国家地质实验中心的等离子光谱进行测定。首先分取约 4g 已溶解好的溶液于清洗干净的塑料离心管中,加入同等质量的内标溶液,摇匀后用

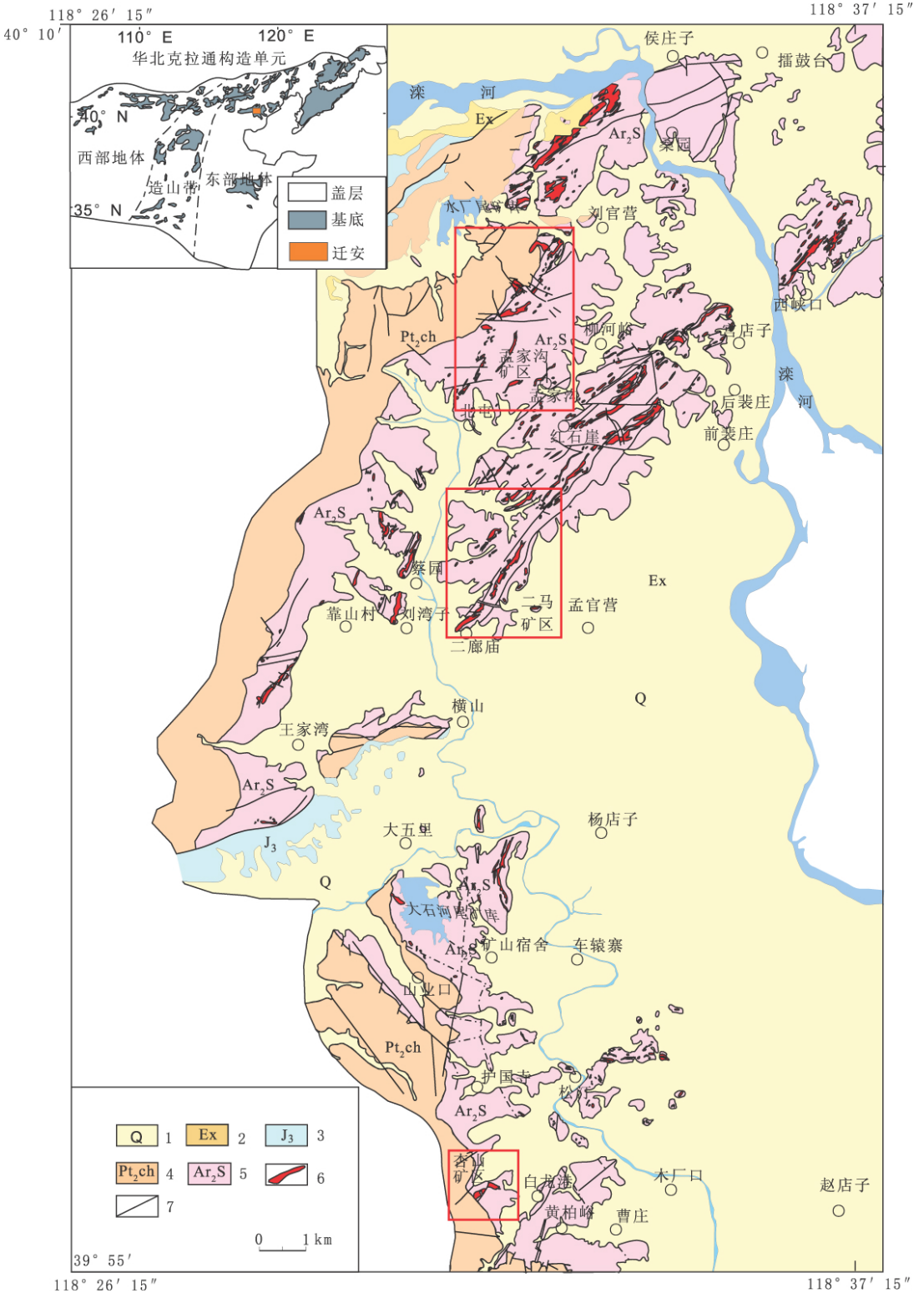


图 1 迁安地区地质简图及其大地构造位置图

Fig.1 Simplified geological map of Qian'an area and its geological setting

1. 第四系；
2. 古近系新集组；
3. 上侏罗统；
4. 中元古界；
5. 中太古界三屯营组；
6. 磁铁矿石英岩；
7. 断层

IRIS 进行主量元素的测定。其中,对于 FeO 的检测方法为:称取试样 0.11000 ~ 0.15000g (称样量视样品的氧化亚铁含量定)于聚四氟坩埚中,加入氢氟酸和硫酸分解样品,重铬酸钾标准溶液滴定氧化亚铁含量。

称取全岩粉末样品放入 Teflon 瓶中,往瓶中加入 HF 和 HNO₃ 混合酸且用 Teflon 封闭反应罐进行溶样,溶解后的样品在中国地质科学院测试中心实验室的电感耦合等离子体质谱仪 (TJA-PQ-ExCell ICP-MS) 上进行稀土元素的分析测试。用组合标准工作溶液对仪器进行标准化,以含 0.8mol/LHNO₃ 的高纯水得到的计数率与内标计数率的比值为低点,以组合标准工作溶液中各元素的计数率与内标计数率的比值为高点,得到各元素的两点标准化直线,然后对样品溶样进行测定。

3 岩石地球化学测试结果

3.1 主量元素

表 1 是研究区 4 个富矿和 9 个普通矿石的主量元素分析数据。由表 1 可以看出迁安矿床富矿中 Fe₂O₃ (T) 含量变化范围为 40.04% ~ 85.29%, 平均值为 61.72%; SiO₂ 含量变化范围为 3.66% ~ 51.30%, 其中 2 个低于 10%, 且仅富矿岩石的出现 SiO₂ 含量低于 10%, 平均值 25.82%; Al₂O₃ 含量 0.57% ~ 1.72%, 平均值为 1.12%; TiO₂ 含量 0.01% ~ 0.02%, 平均值为 0.02%; Fe₂O₃/FeO 为 2.00 ~ 6.07, 平均值为 3.47。而 9 个普通矿石主量元素含量: Fe₂O₃ (T) 含量变化范围为 28.19% ~ 59.72%, 平均值为 44.87%; SiO₂ 含量变化范围为 27.73% ~ 57.74%, 平均值为 44.81%; Al₂O₃ 含量 0.32% ~ 3.43%, 平均值为 1.24%; TiO₂ 含量 0.01% ~ 0.13%, 平均值为 0.04%。Fe₂O₃/FeO 为 0.23 ~ 5.91, 平均值为 2.54。

表 1 杏山矿床富矿及普通矿石主量元素分析数据 (wt.%)

Table 1 Major element contents of BIF bulk samples from Xingshan deposit, Qian'an area (wt.%)

样品原号	岩性	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	TFe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	H ₂ O ⁺	LOI	总量
XZK0610-52	透闪石磁铁石英岩	39.3	1.62	0.41	0.05	2.72	0.08	0.57	0.06	0.01	56.89	48.09	7.92	0.72	-1.05	100.5
XZK0610-32	磁铁石英岩	51.3	3.17	0.32	0.05	1.58	0.11	0.97	0.05	0.02	40.04	30.66	8.44	0.94	2.59	100.2
XZK0610-35	辉石磁铁石英岩	3.66	3.05	0.25	0.08	2.68	0.16	1.72	0.06	0.02	85.29	56.48	25.92	2.13	1.57	97.78
XZK0610-40	辉石磁铁石英岩	9.03	8.11	0.1	0.08	5.44	0.32	1.21	0.09	0.02	64.64	41.55	20.78	2.02	10.72	99.47
XZK0610-6	磁铁石英岩	51.92	10.78	0.59	0.01	6.12	0.3	1.52	0.09	0.13	28.19	21.62	5.91	0.56	-0.22	99.33
XZK0610-42	辉石磁铁石英岩	36	1.29	0.43	0.06	2.66	0.09	0.65	0.03	0.01	59.72	40.67	17.14	0.84	-1	99.87
XZK0610-47	辉石磁铁石英岩	42.91	0.62	0.28	0.04	3.3	0.05	0.73	0.1	0.01	52.52	33.97	16.69	1.32	-0.58	99.44
XZK0610-62	辉石磁铁石英岩	47.63	1.89	0.4	0.06	5.13	0.37	1.26	0.04	0.07	44.55	37.5	6.34	0.72	-1.61	99.8
XZK0618-72	辉石磁铁石英岩	27.73	17.45	0.32	0.04	1.71	0.32	1.71	0.1	0.02	35.70	26.42	8.35	2.22	14.22	100.61
XZK0618-87	辉石磁铁石英岩	51.36	0.77	0.26	0.04	3.87	0.46	3.43	0.04	0.13	43.79	7.39	32.75	0.32	-3.47	97.35
XZK0619-4	磁铁石英岩	57.74	2.21	0.32	0.04	1.16	0.11	0.82	0.07	0.01	35.42	23.24	10.96	1.1	1.49	99.27
XZK0619-6	辉石磁铁石英岩	39.24	1	0.24	0.04	2.06	0.06	0.32	0.02	0.01	58.92	38.98	17.94	0.36	-1.65	98.62
XZK0619-9	辉石磁铁石英岩	48.8	0.75	0.45	0.05	3.33	0.22	0.74	0.1	0.01	45.04	23.5	19.38	2.94	0.8	101.07

注:前 4 个样品为富矿石样品(由中国地质科学院国家地质实验中心测定)。

可以看出,富矿样品的 Fe_2O_3 (T) 含量平均值要高于普通矿石, SiO_2 含量平均值要低于普通矿石,而二者的 Al_2O_3 , TiO_2 含量却相差不大。总体上,磁铁矿石岩铁矿中含量最高的化学成分是 Fe_2O_3 (T)、 SiO_2 , 两者含量之和高达 63.43% ~ 98.16%, 平均值为 89.02%, 而其他组分 (MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 和 TiO_2 等) 含量是非常低的, 因此,可以说该区 BIF 型铁矿主要是由 Fe_2O_3 (T) SiO_2 组成。

3.2 微量元素

表 2, 表 3 是迁安铁矿中 8 个富矿和 8 个矿石微量元素分析结果。所有样品的微量元素含量都很低, 一般 $< 10\text{ppm}$ 。这些微量元素包括过渡族金属元素 (Sc , V , Cr , Co , Ni), 高强场元素 (Y , Zr , Nb , Th , U , Hf , Pb), 大离子亲石元素 (Ba , Sr , Rb) 和稀土元素。与大陆沉积物相比, Y , V , Rb 和 Sr 的含量极低^[14], 表明这些样品的微量元素含量未受到大陆碎屑物质的混染。而与碳酸盐岩相的 BIFs 相比, 这些样品相对富集 Cr , Co , Ni , Zn , Ta 和 Nb ^[15], 说明可能存在与沉积盆地同时期的火山活动。微量元素 Th 含量 (普通矿石为 0.22, 富矿为 0.19), Hf 含量 (在测试精度范围外) 和 Sc 含量 (在测试精度范围外) 异常低, 同样表明没有大陆碎屑沉积物的加入。而普通矿石的 Co/Zn 和 Ni/Zn 比值变化范围分别为 0.01 ~ 0.07, 0.07 ~ 0.71, 平均值分别为 0.05 和 0.25; 富矿的 Co/Zn 和 Ni/Zn 比值变化范围分别为 0.01 ~ 0.21, 0.09 ~ 0.48, 平均值分别为 0.09 和 0.25, 与热液成因的 BIFs 的 Co/Zn (0.03 ~ 0.15) 和 Ni/Zn (0.08 ~ 0.78) 比值非常相似^[16]。普通矿石的 Ni , Co , Zr 含量分别为 2.08ppm ~ 5.38ppm, 0.34ppm ~ 2.93ppm, 1.03ppm ~ 9.65ppm; 富矿的 Ni , Co , Zr 含量分别为 2.69ppm ~ 6.54ppm, 2.35ppm ~ 6.26ppm, 0.57ppm ~ 9.74ppm, 它们相互之间不存在任何函数关系, 而是随机分布, 表明 Ni , Co 和 Zr 可能来自热液流体^[15]。富矿和普通矿石的微量元素含量基本上没有区别, 暗示二者成矿物质可能具有相同的来源。

3.3 稀土元素

表 2、表 3 为迁安地区富矿、普通矿石全岩样品的 REE 分析结果。因 Y 的化学性质与 REE 相似, 故也列于表中一起讨论。在下面的讨论中, REE 的配分型式都是使用 PAAS 标准校正^[17]。由表 2 和图 2A 可以得出, 富矿样品的稀土元素总量 (10.34 ~ 37.78ppm) 较低, 同样普通矿石的稀土元素总量 (8.58 ~ 32.23ppm) 也较低 (见表 3 和图 2B), 并且经过 PAAS 标准化后, 其配分曲线特征为: 轻稀土元素相对亏损, 重稀土相对富集的分馏模式 (图 2A 和图 2B), 与海水的稀土分馏模式非常一致, 这些特征表明迁安地区富矿和普通矿石的形成

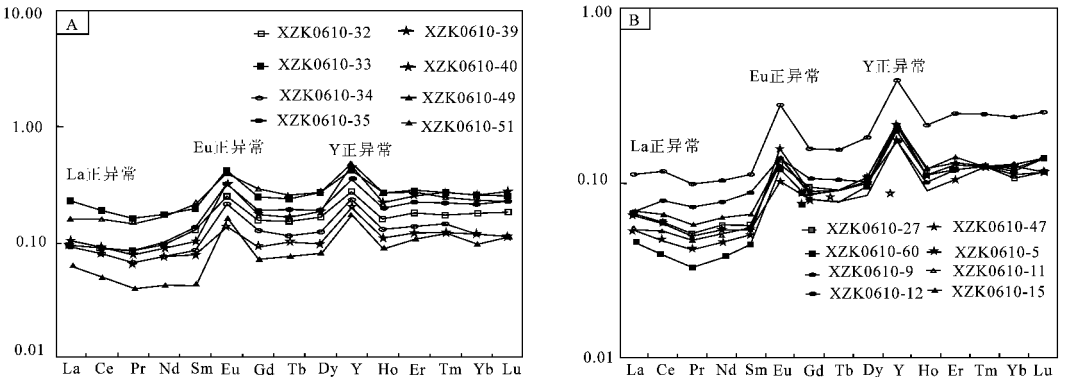


图 2 杏山矿床 BIF 型铁矿石 REE + Y 分布图^[16], 图 A 为富矿, 图 B 为普通矿石

Fig. 2 PASS-normalized REE + Y diagram of BIF from Qian'an area

表2 杏山矿床 BIF 型富矿全岩样品微量元素及稀土元素的分析结果

Table 2 Trace and rare earth element contents of Fe-rich BIFs from Xingshan deposit, Qian'an area

样品编号	XZK0610-32	XZK0610-33	XZK0610-34	XZK0610-35	XZK0610-39	XZK0610-40	XZK0610-49	XZK0610-51	
岩性	辉石磁铁矿	辉石磁铁矿	辉石磁铁矿	辉石磁铁矿	磁铁矿	辉石磁铁矿	石英岩	磁铁矿	辉石磁铁矿
微量元素 ppm									
Rb	2.32	1.41	1.88	2.43	3.12	1.61	1.5	1.22	
Ba	4.74	3.3	11.2	6	13.2	6.97	3.54	2.58	
Th	0.29	0.05	0.22	0.14	0.2	0.11	0.29	0.21	
U	0.14	0.09	< 0.05	0.08	< 0.05	0.07	0.06	< 0.05	
Ta	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	1.05	< 0.05	
Nb	0.33	0.18	0.11	0.27	0.12	0.18	0.16	0.17	
Pb	1.77	2.1	3.35	2.65	1.58	0.84	0.92	1.36	
Sr	15.9	54.5	16.3	19.4	12	31.7	38.2	10.1	
Zr	9.74	1.14	1.82	0.57	1.21	2.63	1.91	1.17	
Hf	0.23	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.05	< 0.05	
Ga	3.3	13.4	6.55	5.24	9.34	6.47	14	0.64	
Zn	13.6	30.3	11.9	11.3	26.8	10.7	42.5	9.53	
Cu	3.55	3.42	1.91	1.95	5.36	0.8	1.3	2.39	
Ni	6.54	3.72	2.89	3.62	2.69	3.17	3.85	3.67	
V	6.16	39.3	23.2	16.2	35.3	16.5	31.4	1.56	
Cr	< 0.05	4	4.7	< 0.05	2.8	< 0.05	4	3.6	
Cs	< 0.05	0.08	0.06	0.07	0.18	< 0.05	0.05	< 0.05	
Sc	1	2.62	0.69	0.48	0.67	0.39	0.35	0.36	
Co	2.33	6.26	1.39	0.69	0.39	1.01	0.35	0.4	
Li	7.41	18.9	13.3	10.9	28.4	20.1	21.9	11.6	
Be	0.26	0.41	0.17	0.31	0.42	0.29	0.32	0.52	
Cd	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	
Co/Zn	0.17	0.21	0.12	0.06	0.01	0.09	0.01	0.04	
Ni/Zn	0.48	0.12	0.24	0.32	0.10	0.30	0.09	0.39	
稀土元素 ppm									
La	3.65	8.8	3.56	3.69	4.08	4.01	6.24	2.45	
Ce	7.23	15.4	6.47	7.27	7.43	7.31	12.8	4.09	
Pr	0.76	1.44	0.61	0.75	0.67	0.7	1.32	0.36	
Nd	3.2	5.88	2.56	3.33	2.55	2.98	5.6	1.46	
Sm	0.72	1.11	0.48	0.77	0.44	0.58	1.21	0.24	
Eu	0.27	0.46	0.24	0.36	0.15	0.35	0.44	0.18	
Gd	0.73	1.17	0.59	0.9	0.43	0.83	1.38	0.34	
Tb	0.12	0.19	0.09	0.15	0.08	0.13	0.2	0.06	
Dy	0.78	1.29	0.59	0.9	0.46	0.88	1.28	0.38	
Y	7.52	11.4	6.66	9.67	5.49	12.5	13.1	4.81	
Ho	0.16	0.27	0.13	0.2	0.11	0.22	0.27	0.09	
Er	0.52	0.82	0.4	0.64	0.35	0.73	0.79	0.31	
Tm	0.07	0.11	0.06	0.09	0.05	0.11	0.1	0.05	
Yb	0.51	0.73	0.34	0.61	0.34	0.73	0.67	0.28	
Lu	0.08	0.11	0.05	0.1	0.05	0.12	0.1	0.05	
\sum REE	18.8	37.78	16.2	19.8	17.19	19.7	32.4	10.34	
La/La*	1.47	1.72	1.77	1.8	1.45	1.82	1.49	1.88	
Ce/Ce*	1.2	1.3	1.34	1.32	1.25	1.34	1.24	1.37	
Eu/Eu*	2.21	2.26	2.71	2.79	1.78	3.33	2.1	3.82	
Y/Y*	1.7	1.54	1.92	1.82	1.94	2.26	1.78	2.07	
Y/Ho	47.0	42.2	51.2	48.4	49.9	56.8	48.5	53.4	
(La/Yb) _N	0.53	0.89	0.77	0.45	0.89	0.41	0.69	0.65	

注：由中国地质科学院国家地质实验中心测定。

表中 La 异常用 $La/La^* = La_{PAAS} / (3Pr_{PAAS} - 2Nd_{PAAS})$ 来计算；Ce 异常用 $Ce/Ce^* = Ce_{PAAS} / (2Pr_{PAAS} - Nd_{PAAS})$ 来计算；Eu 的异常用 $Eu/Eu^* = 2Eu_{PAAS} / (Sm_{PAAS} + Nd_{PAAS})$ 来计算；Y 的异常用 $Y/Y^* = 2Y_{PAAS} / (Dy_{PAAS} + Ho_{PAAS})$ 来计算 (Robert et al., 2004)。

表3 迁安矿床 BIF 型普通矿石全岩样品微量元素和稀土元素的分析结果

Table 3 Trace and rare earth element contents of BIFs from Qian'an deposit, Qian'an area

样品编号	XZK0610-27	XZK0610-47	XZK0610-60	XZK0619-5	XZK0619-9	XZK0619-11	XZK0619-12	XZK0619-15
岩性	辉石磁铁 石英岩	辉石磁铁 石英岩	磁铁矿体	磁铁石英岩	辉石磁铁 石英岩	辉石磁铁 石英岩	辉石磁铁 石英岩	辉石磁铁 石英岩
微量元素 ppm								
Rb	1.78	1.37	1.46	1.96	5.14	2.59	2.37	1.22
Ba	1.93	2.96	2.45	2.97	5.16	6	12.4	2.81
Th	0.2	0.27	0.14	0.2	0.4	0.15	0.18	0.18
U	0.16	0.13	0.12	0.07	0.15	0.07	0.15	0.05
Ta	<0.05	0.05	0.23	<0.05	0.29	<0.05	<0.05	<0.05
Nb	0.36	0.51	0.5	0.17	<0.05	0.26	0.19	0.33
Pb	1.24	0.65	1.14	1.46	2.29	9.35	6.82	0.91
Sr	13.1	12.8	7.43	23.1	20	8.34	17	12.3
Zr	1.34	9.65	1.23	3.83	8.16	1.03	3.64	4.9
Hf	<0.05	0.23	<0.05	0.11	0.21	<0.05	0.07	0.12
Ga	0.79	1.08	3.39	0.6	0.89	0.75	0.97	1
Zn	22.1	12.3	18.8	11.4	15.4	52.5	19.4	7.57
Cu	16.7	1.67	3.74	7.5	2.8	4.52	6.3	1.33
Ni	2.08	2.82	2.4	3.9	4.61	3.56	3.05	5.38
V	1.22	1.45	1.15	2.82	1.62	2.15	1.92	4.06
Cr	4.9	2.4	0.04	4.7	<0.05	4.1	3.9	4.1
Cs	<0.05	0.07	<0.05	<0.05	0.31	0.29	0.27	<0.05
Sc	0.23	0.62	0.51	0.5	0.41	0.35	0.35	0.78
Co	1.58	0.69	2.93	0.38	0.46	0.34	0.35	0.49
Li	1.02	2.58	5.41	1.42	2.72	1.64	3.76	1.07
Be	0.15	0.42	0.18	0.42	1.33	0.99	0.94	0.71
Cd	<0.05	<0.05	0.12	<0.05	<0.05	0.27	0.06	<0.05
Co/Zn	0.07	0.06	0.16	0.03	0.03	0.01	0.02	0.06
Ni/Zn	0.09	0.23	0.13	0.34	0.30	0.07	0.16	0.71
稀土元素	La							
2.57	2.53	1.76	2.08	4.27	2.07	2.62	2.63	
Ce	4.73	4.68	3.1	3.75	9.26	4.24	6.3	5.24
Pr	0.45	0.44	0.29	0.37	0.87	0.42	0.65	0.51
Nd	1.92	1.78	1.24	1.52	3.41	1.71	2.57	2.1
Sm	0.32	0.3	0.25	0.28	0.62	0.31	0.49	0.37
Eu	0.14	0.11	0.13	0.17	0.3	0.15	0.15	0.15
Gd	0.44	0.38	0.38	0.42	0.73	0.4	0.49	0.4
Tb	0.07	0.06	0.06	0.07	0.12	0.07	0.08	0.07
Dy	0.5	0.4	0.45	0.48	0.85	0.48	0.47	0.47
Y	5.4	4.72	5.66	5.89	10.4	5.8	4.71	5.71
Ho	0.11	0.09	0.11	0.11	0.21	0.12	0.1	0.12
Er	0.34	0.3	0.36	0.36	0.71	0.4	0.34	0.37
Tm	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
Yb	0.3	0.32	0.34	0.35	0.67	0.36	0.33	0.36
Lu	0.05	0.05	0.06	0.05	0.11	0.06	0.06	0.06
\sum REE	11.99	11.49	8.58	10.06	22.23	10.84	14.7	12.9
La/La*	1.83	1.58	1.95	1.61	1.25	1.38	1.05	1.49
Ce/Ce*	1.35	1.28	1.38	1.24	1.24	1.23	1.14	1.26
Eu/Eu*	2.24	1.89	2.92	3.27	2.59	2.58	1.67	2.13
Y/Y*	1.84	1.98	2.02	2.04	1.96	1.92	1.73	1.91
Y/Ho	49.1	52.4	51.5	53.5	49.5	48.3	47.1	47.6
(La/Yb) _i	0.63	0.58	0.38	0.44	0.47	0.42	0.59	0.54

注：由中国地质科学院国家地质实验中心测定。

表中 La 异常用 $La/La^* = La_{PAAS} / (3Pr_{PAAS} - 2Nd_{PAAS})$ 来计算；Ce 异常用 $Ce/Ce^* = Ce_{PAAS} / (2Pr_{PAAS} - Nd_{PAAS})$ 来计算；Eu 的异常用 $Eu/Eu^* = 2Eu_{PAAS} / (Sm_{PAAS} + Nd_{PAAS})$ 来计算；Y 的异常用 $Y/Y^* = 2Y_{PAAS} / (Dy_{PAAS} + Ho_{PAAS})$ 来计算 (Robert et al., 2004)。

可能与海洋化学沉积有关。从图 2A 和图 2B 中可以看出, 不论是富矿还是普通矿石, 它们都具有强的 Eu 正异常和 Y 正异常, 以及 La 正异常(表 2, 表 3)。由于热液具有明显的 Eu 异常^[18], 现代海水具有明显的 Y 异常^[19~21], 因此, 可以看出迁安铁矿的普通矿石和富矿稀土分布型式叠加了热液和海水的分布模式。并且, 稀土的含量和配分模式, 富矿和普通矿石基本一致。

4 成矿物质来源及富矿成因初析

4.1 富矿和普通矿石成矿物质来源

目前, 对 BIFs 中铁质的来源主要有 4 种不同的观点。第一种观点认为铁质来自大洋中的海水, 主要依据是深海海水亚铁含量高, 而经过洋流循环后亚铁在海平面附近与氧气发生反应, 生成三价铁的氧化物, 并最终沉淀形成 BIFs 中的铁矿石^[11]。第二种观点认为铁质主要来源于地幔, 主要依据是他们所研究的 BIFs 具有正的 ϵ_{Nd} (0~4) 值^[2]。但是该观点无法解释 BIFs 中与铁成条带的硅的来源, 因为地幔中不可能会有硅酸岩。第三种观点认为铁质主要来源于热液流体, 因为 BIFs 具有明显的 Eu 异常和平坦的 REE 分布模式^[3]。第四种观点认为铁质来源既有海水的参与, 也有热液流体的参与。因为多数 BIFs 的 REE 既有明显热液的特征(即 Eu 异常), 也有明显海水的特征(即 Y 异常)^[4]。

本次测试结果表明, 迁安矿床的富矿和普通矿石 $Al_2O_3 + TiO_2$ 平均含量为 1.24%, 说明沉积作用过程有极少数的碎屑物质加入^[22]。而在稀土分布图上, 它们呈明显的 Eu 和 Y 的正异常(图 2A, 图 2B 和表 2, 表 3)。相对于其它的稀土元素, Eu^{2+} 在高温热液流体中更活泼, 因此热液流体中具有 Eu 的正异常^[16, 48]。由于长石富集 Eu, 因此, 碎屑长石的加入也是导致 BIFs 的 Eu 正异常的一种可能。但是, 这些样品的氧化物 Al_2O_3 含量, 微量元素 Th、Hf 和 Sc 的含量都极低, 表明其陆源碎屑物质极少, 并且, Co/Zn 和 Ni/Zn 比值, Ni, Co, Zr 含量特征都表明了有热液的参与。所以, 高温海底热液是造成 Eu 的正异常的主要原因^[23]。Y 的正异常则是海水本身固有的特点^[19~21]。因此, 迁安地区 BIF 型铁矿的 REE 分布具有热液和海水 REE 叠加的特征, 这说明该研究区 BIFs 中 REE 元素来源于火山热液和海水的混合溶液。该推断也被 La_N/Yb_N 比值所证实。由于热液流体的 $La_N/Yb_N > 1$, 而海水和热液混合则会导致 $La_N/Yb_N < 1$, 所以 La_N/Yb_N 比值可以用来示踪 BIFs 的成矿物质来源^[16]。迁安地区 BIFs 的 La_N/Yb_N 比值为 0.38~0.89, 平均值为 0.58(表 2, 表 3), 明显具有海水和热液混合的特征。

由于现代海水具有 La 正异常, 因此 La/La^* 的比值也可用来探讨 BIFs 形成时是否有大陆物质的加入。由表 2, 表 3 可以看出, 不论普通矿石还是富矿, La/La^* 的比值都 > 1 , 出现较为明显的 La 正异常, 表明迁安地区 BIFs 形成时, 没有陆源碎屑物质的加入。而 Ce/Ce^* 和 Y/Ho , Zr 和 Y/Ho 之间并没有呈函数关系变化, 进一步表明没有大陆碎屑物质的加入。

同样, 现代海水 Y/Ho 比值 (> 44) 明显高于球粒陨石 Y/Ho 比值 (26~28), 而火山岩和碎屑沉积物的 Y/Ho 比值与球粒陨石相差不大^[24]。因此, Y/Ho 比值可以很好的用来示踪 BIF 中是否有海水的加入。从表 2 和表 3 中可以知道, 富矿的 Y/Ho 比值平均值为 49.7, 远远高于球粒陨石, 与海水相接近。普通矿石的情况与其类似, 平均为 48.7。再结合二者都具有明显的 La 异常, 进一步说明该地区 BIFs 形成时, 有海水的参与。

总之，地球化学证据表明迁安地区 BIFs 地球化学呈现明显的海水和热液混合的特征，推测这些矿石是经过海水和热液流体混合的化学沉积物。在区域上，鞍山—本溪地区的 BIFs 也具有明显的热液与海水混合来源^[25]。

4.2 富矿成因初析

对富矿成因普遍有 4 种观点：第一种观点，根据磁铁富矿具层状和层控矿床的特征，认为富矿是原生沉积形成^[26]。第二种观点，根据在磁铁富矿中发现有石墨，认为磁铁富矿是原生菱铁矿经分解再造而成^[27]。第三种观点，根据磁铁富矿体产在蚀变围岩中，受主要断裂控制并局部“穿插”贫矿体，矿体形态除似层状外，也有脉状、透镜状、团块状，认为富矿是条带状磁铁贫矿经混合岩化热液改造而成^[28]。第四种观点，根据磁铁矿的假象赤铁矿化及铁矿物主要为褐铁矿，认为富矿石硅铁建造中贫铁矿受风化淋滤而形成的氧化富铁矿，主要发现于 Superior 型^[29]。

而对迁安地区富矿与普通矿石对比研究发现，富矿与普通矿石的主量元素含量、微量稀土元素配分模式都没有明显区别，因而可以推断它们物质来源基本一致。迁安地区铁矿床属于 Algoma 型，矿石矿物主要为磁铁矿，不同于风化淋滤作用的矿床特征。该地区的磁铁石英岩是原始沉积的产物，具有明显的层控矿床特征。并且，如果该富矿是后期贫矿经过混合岩化脱硅作用的话，则富矿的元素含量将与普通矿石有明显的区别，而本文数据并不支持此种解释。因此，笔者认为迁安地区富矿可能是火山—沉积建造原始沉积时由于局部富铁环境而形成的。

5 结论

(1) 迁安地区铁矿的化学成分主要由 TFe_2O_3 、 SiO_2 组成，并且 Al_2O_3 和 TiO_2 含量较低，表明该地区 BIF 型铁矿是由极少碎屑物质加入的化学沉积岩。

(2) 经 PAAS 标准化后的稀土元素配分模式表现为轻稀土亏损，重稀土富集，并且具有明显的 Eu 、 Y 、 La 的正异常， Y/Ho 比值远远高于球粒陨石，说明该地区的 BIFs 形成时有海水和热液的双重参与，进一步证明了它们是海水和热液流体混合液经过化学沉积而形成的。

(3) 富矿和普通矿石的主量元素含量、微量及稀土元素配分模式没有明显区别，推断富矿和普通矿石的成矿物质来源基本一致，富矿的形成与其特殊的火山—沉积构造环境有关，可能是火山—沉积建造原始沉积时由于局部富铁环境而形成的。

参 考 文 献

- [1] Holland H. A Possible Source of Iron in Iron-Formations: Economic Geology [J]. The Oceans, 1973, 68: 1169 ~ 1172.
- [2] Jacobsen S, Pimentel M. A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations—The source of REE and Fe in Archean oceans [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1988, 87: 29 ~ 44.
- [3] Gnaaneswar R, Naqvi S. Geochemistry, depositional environment and tectonic setting of the BIF's of the Late Archaean Chitradurga Schist Belt, India [J]. Chemical Geology, 1995, 121: 217 ~ 243.
- [4] Khan R, Sharma S, Patil D, et al. Trace, rare-earth element, and oxygen isotopic systematics for the genesis of banded iron-formations: Evidence from Kushtagi schist belt, Archaean Dharwar Craton, India [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 3285 ~ 3294.
- [5] 从柏林, 李继亮, 张儒瓌. 冀东迁西—迁安地区早太古代变质岩系原岩恢复及其地质意义 [J]. 地质科学, 1982, 4

(2): 125 ~ 131.

CONG Bo-lin, LI Ji-liang, ZHANG Ru-yuan. On the protolith reconstruction and geological implications of early Archaean metamorphic rocks in eastern Hebei [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1982, 4 (2): 125 ~ 131.

- [6] 舒航. 迁西群岩石地球化学特性及地质意义 [J]. *地质地球化学*, 1989, 3: 66 ~ 69.
- SHU Hang. Characters of geochemistry of Qianxi group and its implications [J]. *Geology-Geochemistry*, 1989, 3: 66 ~ 69.
- [7] 李凤月, 宋复梅. 冀东迁安西群含铁变质岩系中的辉石及其与铁矿 [J]. *岩石矿物学杂志*, 1992, 1: 83 ~ 91.
- LI Feng-yue, SONG Fu-mei. Pyroxene from ferrous metamorphic rocks in Qianxi Group, Qian'an County, East Hebei, and its genetic relationship with iron ore [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1992, 1: 83 ~ 91.
- [8] 王凯怡, J. Sills, B. F. Windley. 冀东迁安地区太古代片麻杂岩的地球化学和演化 [J]. *地质科学*, 1990, 4: 344 ~ 358.
- WANG Kai-yi, Sills J, Windley B F. Geochemistry and evolution of archaean gneiss complexes in Qian'an area, East Hebei [J]. *Chinese Journal of Geology*, 1990, 4: 344 ~ 358.
- [9] 李凤月. 迁安矿区太古代地质有关几问题的探讨 [J]. *首钢地质*, 1992, 9: 11 ~ 24.
- LI Feng-yue. Discussion of several Archaean geological problems of Qian'an area [J]. *Shougang Geology*, 1992, 9: 11 ~ 24.
- [10] 刘武旭, 杨振升. 冀东迁西三屯营地区早太古宙三组片麻岩的岩石地球化学及其成因 [J]. *地质论评*, 1993, 39 (3): 205 ~ 215.
- LIU Wu-xu, YANG Zhen-sheng. Three early Archaean gneisses around Santunying of Qianxi, Eastern Hebei, China: Geochemistry and petrogenesis [J]. *Geological Review*, 1993, 39 (3): 205 ~ 215.
- [11] Zhao G, Wilde S, Cawood P, et al. Archaean blocks and their boundaries in the North China Craton: Lithological, geochemical, structural and P-T path constraints and tectonic evolution [J]. *Precambrian Research*, 2001, 107: 45 ~ 73.
- [12] 李志忠, 顾德林, 李龙, 等. 冀东迁安矿区及其邻区早前寒武纪地史发展的主要阶段 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1989, 14 (增刊): 43 ~ 52.
- LI Zhi-zhong, GU De-lin, LI Long, et al. The primary stage of geological historical evolution of the Qian'an ore field and neighbour region in eastern Hebei Province [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 1989, 14 (Sup): 43 ~ 52.
- [13] 毕建成. 冀东迁安水厂—杏山地区早前寒武纪变质作用及实验地质研究 [J]. *吉林地质*, 1989, 9 (3): 55 ~ 67.
- BI Jian-cheng. The study of the early pre-Cambrian metamorphism and experimental geology in the Shuichang-Xingshan area, Qian'an Eastern Hebei [J]. *Jilin Geology*, 1989, 9 (3): 55 ~ 67.
- [14] Dymek R, Klein C. Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland [J]. *Precambrian Research*, 1988, 39: 247 ~ 302.
- [15] Raju P. Petrography and geochemical behaviour of trace element, REE and precious metal signatures of sulphidic banded iron formations from the Chikkasiddavanahalli area, Chitradurga schist belt, India [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2009, 34: 663 ~ 673.
- [16] Sugitani K. Geochemical characteristic of Archaean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia: Evidence for the Archaean sea-water enriched in hydrothermally-derived iron and silica [J]. *Precambrian Research*, 1992, 57: 21 ~ 47.
- [17] McLennan S. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21: 169 ~ 200.
- [18] Campbell A, Palmer M, Klinkhammer G, et al. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge, 1988.
- [19] Bau M, Miller P, Dulski P. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56: 123 ~ 131.
- [20] Alibo D, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 363 ~ 372.
- [21] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155: 77 ~ 90.
- [22] Kato Y, Kawakami T, Kano T, et al. Rare-earth element geochemistry of banded iron formations and associated amphibolite from the Sargur belts, south India [J]. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 1996, 14: 161 ~ 164.

- [23] Danielson A , Miller P , Dulski P. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust [J]. *Chemical Geology* , 1992 , 97 : 89 ~ 100.
- [24] Nozaki Y , Zhang J , Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 1997 , 148 : 329 ~ 340.
- [25] 李志红 , 朱祥坤 , 唐索寒. 鞍山——本溪地区条带状铁建造的铁同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示 [J]. *岩石矿物学杂志* , 2008 , 7 (4) : 285 ~ 290.
LI Zhi-hong , ZHU Xiang-kun , TANG Suo-han. Characters of Fe isotopes and rare earth elements of banded iron formations from Anshan-Benxi area : implications for Fe source [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 2008 , 7 (4) : 285 ~ 290.
- [26] Franco P , Leon B. A review of Australia's Proterozoic mineral systems and genetic models [J]. *Precambrian Research* , 2008 , 166 : 54 ~ 80.
- [27] 赵斌 , 李统锦. 鞍山弓长岭富磁铁矿床的形成机制和物理化学条件研究 [J]. *地球化学* , 1980 , 4 : 333 ~ 344.
Zhao Bin , Li Tong-jin. A preliminary study on the mechanism and physicochemical conditions of formation of Gongchangling rich iron deposit [J]. *Geochimica* , 1980 , 4 : 333 ~ 344.
- [28] 鞠振南 , 卫广远 , 刘凤英. 辽阳弓长岭富铁矿的成因探讨 [J]. *黑龙江科技信息* , 2009 , 16 : 53 ~ 54.
JU Zhen-nan , WEI Guang-yuan , LIU Feng-ying. The study on the cause of the Gongchangling high-grade iron deposit of Liaoyang [J]. *Heilongjiang Science and Technology Information* , 2009 , 16 : 53 ~ 54.
- [29] 关广岳. 风化淋滤型富铁矿床的地球化学 [J]. *地质与勘探* , 1976 , 8 : 4 ~ 24.
GUAN Guang-yue. Geochemistry of weathered type of High-Grade ore deposit [J]. *Geology and Prospecting* , 1976 , 8 : 4 ~ 24.

GEOCHEMICAL CHARACTERS OF BAND IRON FORMATIONS FROM XINGSHAN IRON DEPOSIT IN QIAN'AN AREA , HEBEI PROVINCE : IMPLICATION FOR THEIR ORIGIN

DING Wen-jun^{1,2} , CHEN Zheng-le² , CHEN Bo-lin² , DONG Fa-xian² , CUI Ling-ling²

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

2. Institute of Geomechanics , Chinese Academy of Geological Sciences , Beijing 100081 , China)

Abstract : The origin of Qian'an BIFs remains unclear , although plenty of efforts have been done in this area (especially on the Precambrian geology , petrology and geochemistry). In the early stage of " Exploring Mines Facing A Resource Crisis " project , large and high-grade iron ores were discovered. The major and trace element analyses reported in this paper provide new insights on the origin and formation environment of Qian'an BIFs. The average bulk compositions of the BIFs are rich in total Fe and SiO₂ , and very low in Al₂O₃ and TiO₂ contents , indicating that a minor terrigenous component input. Their PASS-normalized REE patterns show strongly enriched HREE and positive anomalies of La , Eu and Y. All of the geochemistry fingerprints , in combination with Co/Zn , Ni/Zn , Y/Ho (> 44) , La/La* and La_N/Yb_N (< 1) ratios , strongly suggest a combined origin of hydrothermal water and marine for Qian'an BIFs , consistent with BIFs elsewhere. There are no distinct differences between High-Grade and normal ores , which have apparently similar original sedimentary belts , in major and trace element content , PASS-normalized REE pattern and Fe-bearing mineral assemblage (mainly magnetite) , demonstrating that they might have the same origin. It is suggested that the high-grade ores were probably formed at locally Fe-rich environment during volcanic-sedimentary activity.

Key words : band iron formations (BIFs) ; Qian'an ; geochemistry