

BIF 微量稀土元素分析方法及其在冀东司家营铁矿中的应用*

李文君¹ 靳新娣¹ 崔敏利^{1,2} 王长乐¹

LI WenJun¹, JIN XinDi¹, CUI MinLi^{1,2} and WANG ChangLe¹

1. 中国科学院地质与地球物理研究所,中国科学院矿产资源研究重点实验室,北京 100029

2. 中国地质调查局发展研究中心,北京 100037

1. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Development Research Center of China Geology Survey, Beijing 100037, China

2012-07-10 收稿, 2012-09-15 改回.

Li WJ, Jin XD, Cui ML and Wang CL. 2012. Characteristics of rare earth elements, trace elements and geological significations of BIF from Sijiyang in eastern Hebei. *Acta Petrologica Sinica*, 28(11):3670–3678

Abstract Banded iron formation (BIF), consisting of alternating layers of iron bands and silicon bands, are the most important iron resource in the world. This paper briefly presents two methods of magnetite sample preparation, and focuses on the trace elements and REEs for individual Fe-rich band and Si-rich band. The conventional dissolving method (HF + HNO₃) obtains the same effect with the HBr + HF method for the magnetite samples. For the studied samples, crustal contamination can be ruled out on the basis of the generally low concentrations of Th, Zr, Sc. Both the Fe-rich bands and the Si-rich bands display depleted light REE relative to heavy REE, combined with positive La, Y anomalies, suggesting characteristics of sea water. Meanwhile, hydrothermal fluids are identified as major sources because of the positive Eu anomalies. The absence of negative Ce anomalies indicates relatively anoxic condition in the local water. The Fe-rich bands show total concentration of REE higher than the Si-rich bands, which may be related to the characteristics of silicon and iron sediment, the iron sediment is more likely to absorb REE. The high-grade ore has mixed source of hydrothermal and seawater, which has the same origin with the normal ore. Part of high-grade ore are strongly disturbed by the later hydrothermal fluid, even show the characteristics of hydrothermal fluids.

Key words Sijiyang area; Banded iron formation; Fe-rich bands; Si-rich bands; High-grade ore

摘要 以硅铁条带交替出现为特征的条带状铁建造(BIF)是世界上最重要的铁矿资源类型,精确分析磁铁矿的化学组成具有重要意义。本文开展了磁铁矿样品不同溶样方法分析结果的对比,并详细分析和讨论了冀东司家营铁矿磁铁矿与燧石单条带的微量及REE元素分析的地球化学特征。分析结果表明,对于磁铁矿样品,常规HF + HNO₃溶样法与HBr + HNO₃组合溶样法具有一致的溶样效果;司家营BIF的Zr, Sc, Th含量极低,表明未受陆源碎屑的污染;铁质与硅质具有低LREE、高HREE、La和Y正异常的海水REE特征,同时具有Eu正异常的热液REE特征;Ce负异常的缺乏,说明当时的古海洋是一个缺氧的环境。研究发现富铁条带的稀土总量大于富硅条带的稀土总量,这可能与硅、铁沉积物的地球化学学习性相关,铁质沉积物更易吸收稀土元素。富矿和普通矿石具有原生的热液与海水的混合来源,部分富矿受到后期流体的强烈扰动,甚至表现出热液流体的特征。

关键词 司家营地区;条带状硅铁建造;富Fe条带;富Si条带;磁铁矿富矿

中图法分类号 P595; P618.31

* 本文受国家重点基础研究发展计划973项目(2012CB416601)和中国科学院知识创新工程重要方向项目群(KZCX-2YW-Q04-07)联合资助。

第一作者简介:李文君,女,1984年生,助理工程师,应用化学专业,E-mail:lwj@mail.iggcas.ac.cn

1 引言

条带状铁建造(Banded Iron Formation, 简称 BIF) 主要形成于太古宙及早元古代, 是世界上规模最大的铁矿资源类型和地球早期特有的化学沉积建造, 以富硅质和富铁质的条纹或条带交替出现为特征(Holland, 2005; Klein, 2005), 也是早期地壳的重要组成部分。研究这种 BIF 对于了解当时的地质环境和地壳演化过程具有重要的指示意义。根据矿床的形成时代及含矿建造的不同, 通常将 BIF 分为阿尔戈马型(Algoma-type) 和苏必利尔型(Superior-type) 两类(Gross, 1980)。

稀土元素在三价铁的氧化物和氢氧化物的沉积过程中分馏较小, 能够保留铁沉积时海水的稀土元素特征, 因此稀土元素是示踪 BIF 及其他富铁氧化物岩石的起源和理解其沉积过程的最常用的地球化学工具之一(Bau and Dulski, 1996; Frei *et al.*, 2008)。

前人开展了大量关于 BIF 的稀土微量元素的研究工作(Spier *et al.*, 2007; 沈其韩等, 2009, 2011; 李志红等, 2010; 刘军, 2010; Zhang *et al.*, 2011a), 通过对普通矿石和富矿的实验分析得到了许多有意义的数据及认识(刘军和靳淑韵, 2010), 但对矿石中富铁和富硅单条带的稀土元素特征研究得较少(Zhang *et al.*, 2011b)。对于条带状磁铁矿样品的微量稀土元素的测定方法, 目前主要有 LA-ICP-MS(Carew *et al.*, 2004; Rusk *et al.*, 2009; Nadoll and Koenig, 2011; 段超等, 2012) 和 ICP-MS 法(Konhauser *et al.*, 2009; 丁文君等, 2009) 两种, ICP-MS 方法具有数据误差范围小, 准确度更高的优点。

司家营铁矿位于河北省滦县城南, 是新近开发的一个大型铁矿区, 研究程度较低。本文拟在前人研究的基础上, 以司家营 BIF 铁矿为例, 从富矿、普通矿石及其中的富铁和富硅单条带出发, 尝试采用 HBr-HF 组合溶样法对富铁样品进行溶样分析, 并与传统的 HNO₃-HF 方法进行对比, 一方面探讨不同溶样方法对富铁样品稀土元素测量的影响, 另一方面通过对比普通矿石与富矿、富铁条带和富硅条带的稀土微量元素特征, 探讨二者的异同, 从而加深对 BIF 物质来源的认识。

2 采样区地质概况及采集方法

2.1 采样区地质概况

司家营铁矿赋存于晚太古界滦县群变质地层中, 为典型的沉积变质铁矿。前人根据岩相和构造格局的不同(金山和张殿发, 1985), 初步将冀东太古宇变质岩系划分五个构造单元, 即: 遵化-迁西-迁安褶皱区、都山复背斜区、山海关隆起区、滦县-卢龙-抚宁褶皱区、青龙河凹陷区, 司家营铁矿属于滦县-卢龙-抚宁褶皱区。从区域构造看, 司家营铁矿位于

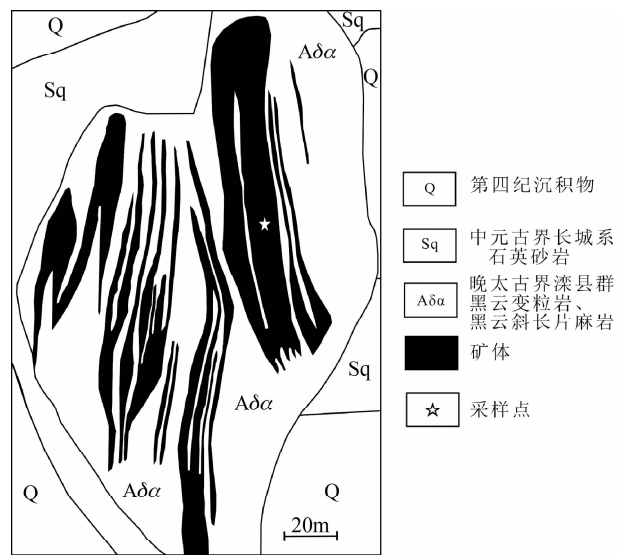


图1 司家营铁矿北区露天采样地质简图

Fig. 1 Simplified geological map of the open mining in Sijiaying iron deposit

司家营复式向斜东翼, 新河复式背斜西翼。但该矿区本身为一单斜构造, 地层走向近南北, 倾向西, 倾角 30°~50°。受褶皱构造和断裂构造控制, 分割成多个矿体。区域内断裂构造较发育, 主要有北北东向及北北西向和近东西向三组; 北北东向和北北西向多为压扭性断层, 近东西向的多为张扭性断层; 这些断裂形成时代多为长城纪之后, 断距较小, 对矿体破坏不大。

矿区出露的地层有长城系沉积岩和晚太古代变质岩(图1), 其中长城系大红峪组石英砂岩多被第四系沉积物所覆盖, 地层走向近南北, 向西倾斜, 倾角一般约为 10°~15°; 晚太古代变质岩主要为滦县群变粒岩、斜长角闪岩、条带状磁铁石英岩、片麻状混合花岗岩和片麻岩等。这些变质岩大致可分为上中下三部分: 下部以斜长角闪岩为主, 夹少量的黑云变粒岩; 中部主要为斜长角闪岩与黑云变粒岩互层; 上部以黑云变粒岩为主, 夹大量磁铁石英岩层。混合岩化作用不均匀, 局部地段较强烈, 形成混合花岗岩。变粒岩中的变余砂状结构明显, 其上部变粒岩原岩以粉砂质、泥沙质及基性凝灰质为主; 而下部斜长角闪岩层, 原岩可能属基性火山岩。巨厚的磁铁石英岩层主要位于沉积特征明显的上部变粒岩组合之中。

司家营铁矿分为北区和南区, 其中北区划分为四个矿体(图1), 由东向西依次编为 I、II、III、IV 矿体。各矿体均由多层矿组成, 实为四个矿带。矿体呈平行带状排列, 矿体走向近南北, 西倾, 倾角 40°~50°。

矿石矿物成分较为简单, 主要为磁铁矿; 脉石矿物以石英为主, 其次为阳起石、透闪石、普通角闪石、辉石, 少量蚀变矿物黑云母、绿泥石, 微量矿物为磷灰石、黄铁矿、黄铜矿等。矿石以细粒变晶结构为主, 其次为纤维状细粒变晶结构, 铁

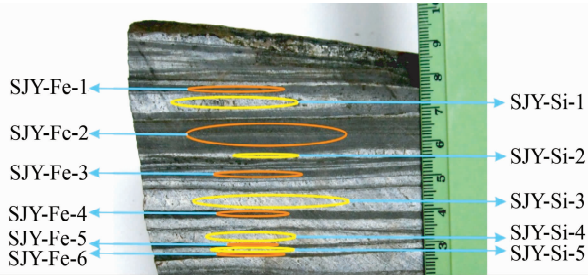


图2 司家营条带状铁矿手标本照片及取样位置
Fig. 2 Specimen photos of banded iron ores from the Sijiaying iron deposit and the detailed sample location

氧化物和脉石矿物常具镶嵌结构。矿石构造主要为条纹-条带状,含铁矿物与石英等脉石矿物相对集中分布构成黑白相间的条带,少数富矿石为致密块状。

2.2 采样方法及样品描述

在司家营铁矿北区我们选取具有代表性且条带分明的新鲜磁铁矿石英岩(以下简称普通矿石)及四个富矿样品作为研究对象,并对普通矿石进行分条分带处理。为了得到均一条带,采用微钻对普通矿石的每一层条带分别取样,尽量减少硅铁条带相互间的污染,得到最大限度原始的Si、Fe条带,具体的取样位置及样品编号见图2。由图2可见,手标本由若干宽窄不同的硅、铁条带交替组成,铁条带最宽处有1cm左右,最窄处仅有约2mm,并且铁条带有弯曲现象出现,这很可能受到后期挤压变形作用,硅条带最宽处达到2cm。图3为普通磁铁矿石英岩分别在反光下单偏光照片和在透光下的正交偏光照片。此手标本为比较纯净的磁铁矿石英岩样品,主要由磁铁矿和石英组成,含有极少量的云母、磷灰石。铁条带中含有少量石英,石英条带中可见少量的磁铁矿,并且石英受到拉伸发生形变。我们对微钻所取的不同条带样品,分别称为富Fe条带和富Si条带样品。

3 实验分析方法

前言提到,测定条带状磁铁矿样品中微量稀土元素的LA-ICP-MS方法具有微区原位、样品用量少的优点,可以较为真实的反映微区特点,但是其测试数据误差较大。ICP-MS虽然前处理过程较为复杂,但是数据误差范围小,准确度高。为了得到更为精准的数据,本研究中采用ICP-MS方法。

本实验研究对象为富铁样品(富矿和富铁条带样品)和非富铁样品(普通矿石和富硅条带样品),对于非富铁我们采用常规溶样方法对样品进行溶解,即HF+HNO₃溶样方法;对于富铁样品,考虑到磁铁矿样品为氧化性矿物,我们选择了HF+HBr的溶样方法,为了便于对比,我们同样进行了HF+HNO₃常规溶样法。所用酸均为亚沸蒸馏酸。

3.1 实验流程

3.1.1 HNO₃ + HF 样品前处理方法(靳新娣和朱和平, 2000)

准确称取40mg 200目粉末样品于Teflon溶样罐中,加入0.5mL(1+1)(v/v)HNO₃、1mL HF,加盖超声振荡15min,于150℃电热板上蒸至近干。加入0.5mL(1+1)HNO₃、1.5mL HF,加盖并套上耐酸合金钢外套,放入烘箱内,逐渐升温至200℃,保温5d,开盖蒸至近干。加2.0mL(1+1)HNO₃,盖紧罐盖,于150℃烘箱保温24h,再次蒸至近干。加2.0mL(1+1)HNO₃,拧紧罐盖并保温过夜。待冷却后将溶液转移到50mL PE瓶中,加入1mL 500×10⁻⁹In内标,用1% HNO₃稀至50g,摇匀待测。

3.1.2 HBr + HF 样品前处理方法

准确称取40mg 200目粉末样品于14mL Teflon溶样罐中,加入1mL HBr,1mL HF,加盖,超声震荡15min,于130~140℃电热板上蒸至近干。加入2mL HBr,拧紧罐盖,置于

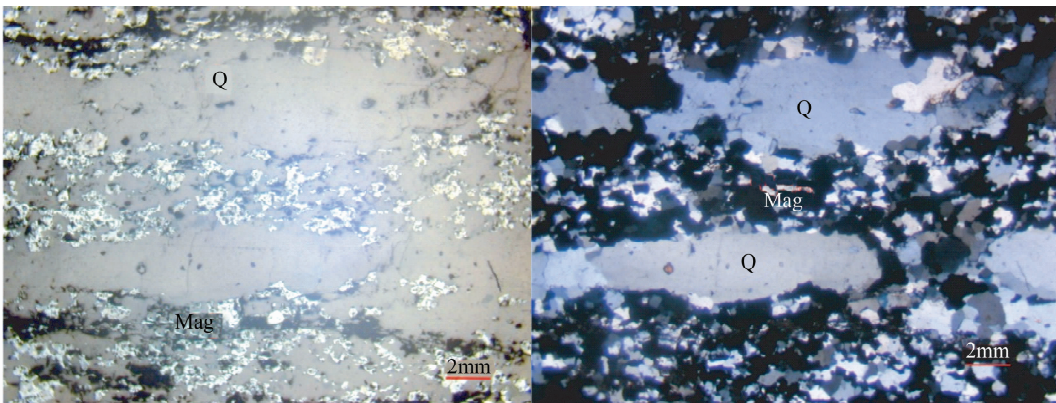


图3 司家营铁矿磁铁矿石英岩显微照片

Q-石英;Mag-磁铁矿

Fig. 3 Photomicrographs of magnetite-quartzite from the Sijiaying iron deposit

表 1 富 Fe 样品不同溶样方法的微量数据对比 ($\times 10^{-6}$)Table 1 Comparison of trace elements data obtained from different dissolution methods for the Fe-rich samples ($\times 10^{-6}$)

样品号	SJY-Fe-2		SJY-Fe-3		样品号	SJY-Fe-2		SJY-Fe-3	
方法	HBr-HF	HNO ₃ -HF	HBr-HF	HNO ₃ -HF	方法	HBr-HF	HNO ₃ -HF	HBr-HF	HNO ₃ -HF
Li	7.68	7.51	4.38	3.99	Sm	0.27	0.28	0.78	0.82
Sc	0.92	0.89	0.77	0.75	Eu	0.09	0.09	0.23	0.24
V	8.99	9.31	13.84	14.00	Gd	0.36	0.38	0.84	0.88
Cr	223.2	219.2	219.4	225.9	Tb	0.07	0.07	0.13	0.14
Co	2.45	2.32	2.08	2.17	Dy	0.46	0.48	0.75	0.78
Ni	8.44	8.52	9.42	9.13	Y	3.61	3.72	5.28	5.47
Cu	8.62	9.90	5.40	5.65	Ho	0.12	0.13	0.17	0.18
Zn	12.88	12.41	13.06	12.75	Er	0.33	0.38	0.49	0.52
Sr	10.00	9.93	16.23	15.47	Tm	0.05	0.06	0.06	0.07
Zr	1.12	1.10	1.37	1.34	Yb	0.37	0.41	0.43	0.43
Nb	0.23	0.22	0.39	0.36	Lu	0.06	0.07	0.07	0.07
Cs	0.10	0.08	1.18	1.22	Hf	0.05	0.06	0.05	0.06
Ba	12.47	13.04	8.19	8.44	Ta	0.02	0.02	0.07	0.06
La	1.56	1.60	4.75	4.89	Th	0.19	0.20	0.37	0.39
Ce	2.52	2.42	8.05	8.17	U	0.08	0.09	0.30	0.33
Pr	0.32	0.34	1.02	1.06	Th	0.19	0.20	0.37	0.39
Nd	1.28	1.30	4.19	4.27	U	0.08	0.09	0.30	0.33

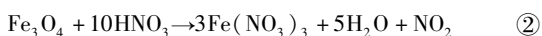
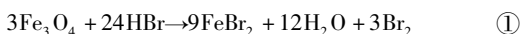
100℃电热板上,24h后逐渐升温至140℃,保温48h,清亮后开盖,蒸至近干。加入2mL(1+1)HNO₃,盖紧瓶盖,于120℃电热板上保温过夜,24h后蒸至近干,重复此操作。待冷却后将溶液转移到50mL PE瓶中,加入1mL 500 $\times 10^{-9}$ In内标,用1% HNO₃稀释至50g,摇匀待测。

3.2 上机测试

溶解后的样品在中国科学院地质与地球物理研究所微量元素分析实验室的ICP-MS(ELEMENT I)上进行稀土微量元素的分析测试。采用组合标准溶液制作工作曲线(即外标法),以In内标校准仪器漂移,以国家标准参考物质(花岗岩GSR1;玄武岩GSR3;碳酸盐07132)进行质量监控。

3.3 富 Fe 条带数据结果分析

选取两个富 Fe 样品分别采用两种不同的溶样方法进行前处理分析,数据结果见表1。采用两种不同前处理方法的微量数据结果表明,绝大部分元素的含量具有很好的一致性,说明HBr-HF法和HNO₃-HF法对富磁铁矿样品都可以充分溶解,得到令人满意数据。究其原因,对于HBr-HF法,磁铁矿与HBr发生反应①,将磁铁矿中Fe³⁺还原为Fe²⁺;对于HNO₃-HF法,磁铁矿与HNO₃发生反应②,将磁铁矿中的Fe²⁺氧化为Fe³⁺。但是HNO₃-HF钢套法反应的温度较高,压力较大,能耗大;对于HBr-HF,由于加入还原性酸HBr,溶样时间可以有效缩短,所以对于富铁样品我们选用了HBr-HF法。



4 稀土微量元素结果分析

冀东司家营条带状铁矿的原矿、富矿、富 Si 条带和富 Fe 条带的稀土微量元素分析结果见表2。鉴于Y的离子半径与重稀土元素相近,化学性质相似,且在自然界密切共生的特点,将Y元素也作为重稀土元素置于Dy与Ho之间。稀土元素的含量采用PAAS(Post Archean Average Shale, 简记SN)(McLennan, 1989)进行标准化,普通矿石与富矿标准化后的稀土配分曲线如图4所示,富硅、富铁单条带标准化后的稀土配分曲线如图5所示。表中La异常表示为 $\text{La}/\text{La}^* = \text{La}_{\text{SN}} / (3\text{Pr}_{\text{SN}} - 2\text{Nd}_{\text{SN}})$; Ce异常为 $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2 \times \text{Ce}_{\text{SN}} / (\text{Pr}_{\text{SN}} + \text{La}_{\text{SN}})$; Pr异常为 $\text{Pr}/\text{Pr}^* = 2\text{Pr}_{\text{SN}} / (\text{Ce}_{\text{SN}} + \text{Nd}_{\text{SN}})$; Eu异常为 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{SN}} / (0.67\text{Sm}_{\text{SN}} + 0.33\text{Tb}_{\text{SN}})$; Gd异常为 $\text{Gd}/\text{Gd}^* = \text{Gd}_{\text{SN}} / (2\text{Tb}_{\text{SN}} - \text{Dy}_{\text{SN}})$; Y异常为 $\text{Y}/\text{Y}^* = 2\text{Y}_{\text{SN}} / (\text{Dy}_{\text{SN}} + \text{Ho}_{\text{SN}})$ (Robert *et al.*, 2004; Bau and Dulski, 1996)。

司家营地区的两个普通矿石样品稀土总量都比较低($\sum \text{REE}$ 平均值分别为 25.69×10^{-6}),但是富矿样品ZK9($\sum \text{REE} = 60.00 \times 10^{-6}$)和ZK8($\sum \text{REE} = 144.6 \times 10^{-6}$)明显高于普通矿石及ZK6和ZK7;普通矿石及富矿ZK6和ZK7都具有轻稀土相对亏损,中重稀土相对富集的分馏模式,但是ZK8的这种分馏模式减弱,ZK9出现了轻稀土相对富集,中重稀土相对亏损的分馏模式($\text{Pr}/\text{Yb}_{(\text{SN})} = 1.31$; $\text{Sm}/\text{Yb}_{(\text{SN})} = 1.22$)。普通矿石样品具有La的正异常($\text{La}/\text{La}^* = 1.30, 1.28$),富矿样品无或较弱的La异常($\text{La}/\text{La}^* = 0.95, 1.04, 1.12, 1.03$)。Ce具有一致的负异常值,均为约为0.80。富矿样品的Eu异常(平均值为1.55)高于普通矿石的Eu异常

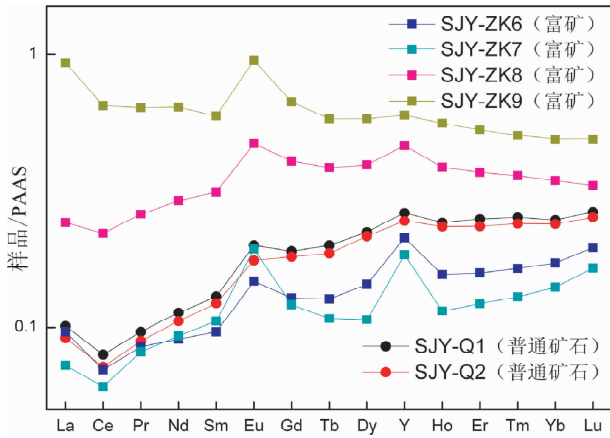


图4 司家营 BIF 普通矿石、富矿石稀土元素 PAAS 标准化配分型式图

Fig.4 PAAS-normalized REE pattern of magnetite quartzite and magnetite rich ore from the Sijiayin iron deposit

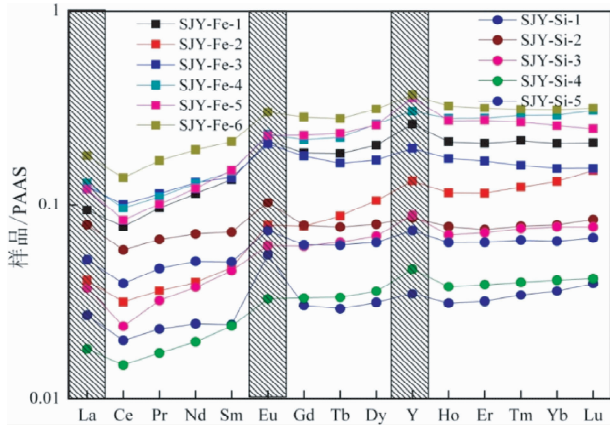


图5 司家营 BIF 铁矿富铁、富硅条带稀土元素 PAAS 标准化配分型式图

Fig.5 PAAS-normalized REE pattern of Fe-rich and Si-rich bands from the Sijiayin iron deposit

(平均值为 1.26)。富矿 ZK6、ZK7 的 Y 的异常值($Y/Y^* = 1.41, 1.66$)明显高于普通矿石($Y/Y^* = 1.13, 1.09$),但是 ZK8 和 ZK9 与普通矿石相当。富矿 ZK6 和 ZK7 高于普通矿石 Y/Ho 比值,而 ZK8 和 ZK9 与普通矿石具有一致性。

司家营地区的条带状铁矿样品的稀土总量较低($\sum REE = 4.75 \times 10^{-6} \sim 42.31 \times 10^{-6}$),其中富 Fe 条带的稀土总量平均值(28.22×10^{-6}),明显高于富 Si 条带的总量均值(8.83×10^{-6});从图 1 中可见,司家营地区 Fe、Si 条带状铁矿经 PAAS 标准化后呈现非常一致的稀土配分曲线,其表现为轻稀土元素相对亏损,中、重稀土元素相对富集($Pr/Yb_{(SN)} = 0.30 \sim 0.85; Sm/Yb_{(SN)} = 0.66 \sim 0.90$);La 具有强烈的正异常[(La/La^*)_{Fe} = 1.65; (La/La^*)_{Si} = 1.40];富 Fe 条带的 Ce 异常的平均值为 0.80,富 Si 条带的平均值为 0.79,两者较为

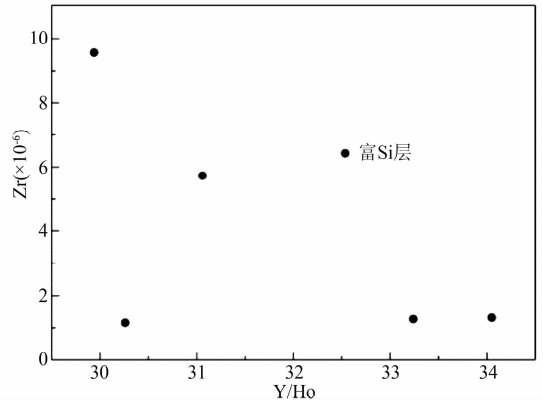
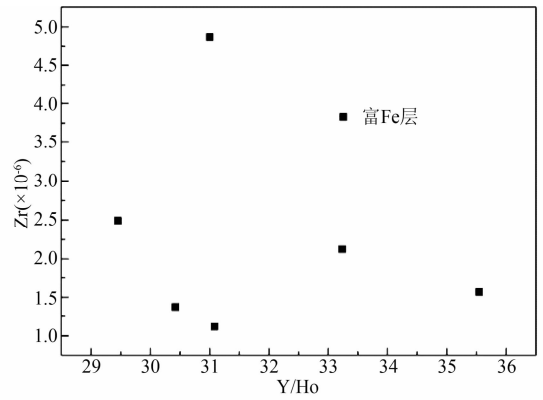


图6 司家营 BIF 铁矿富铁、富硅条带 Zr 与 Y/Ho 关系图

Fig.6 Zr vs. Y/Ho diagram for the Fe-rich and Si-rich bands from the Sijiayin iron deposit

一致;Eu 表现出明显的正异常[(Eu/Eu^*)_{Fe} = 1.33; (Eu/Eu^*)_{Si} = 1.46];Y 有较弱的正异常[(Y/Y^*)_{Fe} = 1.21; (Y/Y^*)_{Si} = 1.18],Y/Ho 比值在富 Fe 和富 Si 条带中具有一致的结果,平均值分别为 31.79 和 31.71。司家营地区无论普通矿石、富矿还是单条带样品的 Th ($20 \times 10^{-9} \sim 240 \times 10^{-9}$)、Zr ($1120 \times 10^{-9} \sim 9560 \times 10^{-9}$)、Hf ($30 \times 10^{-9} \sim 250 \times 10^{-9}$)和 Sc ($220 \times 10^{-9} \sim 2240 \times 10^{-9}$)等元素的含量都较低。此外,富 Si 条带的 Cr、Ni 和 Co 明显高于富 Fe 条带。

5 讨论

5.1 富 Fe 与富 Si 条带的异同及其地质意义

Zr、Sc 和 Th 等元素经常被用来作为陆源碎屑物质的指示(Calvert and Pedersen, 1993; Tribouillard *et al.*, 1994; Hild and Brumsack, 1998; Böing *et al.*, 2004)。在本研究中富 Fe 与富 Si 条带的 Th ($20 \times 10^{-9} \sim 240 \times 10^{-9}$),Zr ($1120 \times 10^{-9} \sim 9560 \times 10^{-9}$),Hf ($30 \times 10^{-9} \sim 250 \times 10^{-9}$),Sc ($220 \times 10^{-9} \sim 2240 \times 10^{-9}$)等元素的含量都非常低,可以排除壳源物质的污染。对富 Fe 条带和富 Si 条带采用 Zr-Y/Ho 图(图 6)进行判别(R 为 Zr 与 Y/Ho 的相关系数),表明富 Fe ($R^2 =$

0.05)与富 Si 条带($R^2 = 0.39$)样品数据投点呈离散状态(Basta *et al.*, 2011),进一步证明 Fe、Si 条带均未受到陆源碎屑物质的污染。

现代海水的稀土元素以 LREE 亏损、HREE 富集和 La、Y 的正异常为标志(Alibo and Nozaki, 1998; Robert *et al.*, 2004)。高温热液流体具有 Eu 正异常的特征(Danielson *et al.*, 1992)。司家营 BIF 的富 Si 和富 Fe 条带兼具热液流体和海水稀土元素特征,推断该区域 BIF 是海水与热液作用的叠加,具有热液与海水的混合来源,这与冀东其它地区 BIF 成矿物质来源具有一致性(丁文君等, 2009;李志红等, 2010; Zhang *et al.*, 2011b)。

富 Fe 条带的稀土总量(均值为 28.22×10^{-6})高于富 Si 条带(均值为 8.83×10^{-6}),但其 Eu 异常(均值为 1.33×10^{-6})却比富硅条带(均值为 1.46×10^{-6})略低。这可能与硅、铁沉积物的地球化学学习性相关,富硅条带可能继承了较早期强烈的热液特征,但硅质沉积物相比于铁质沉积物,不易吸收稀土元素;而富铁条带由于铁质沉积物极易吸收稀土元素导致其稀土总量明显提高,但可能会降低其 Eu 异常值(Kato *et al.*, 1998)。

Ce 异常通常被用来判断海水的氧化还原环境(Nozaki and Alibo, 1999)。在氧化环境中, Ce^{3+} 被氧化为溶解度低的 Ce^{4+} 并被水体中的悬浮物强烈吸收(Sholkovitz *et al.*, 1994),从而导致水体显示明显的负 Ce 异常。由于海水中 La 的正异常,使得 Ce 异常变的复杂,为了更好的解释海水的氧化还原环境,本文采用 $Ce/Ce^* - Pr/Pr^*$ 判别图解进行说明(Bau and Dulski, 1996; Planavsky *et al.*, 2010)。从图 7 可以看出,富 Fe 条带和富 Si 条带均落在了 La 的正异常且无 Ce 的异常这一区域。缺乏 Ce 的负异常可能说明当时的海水是一个较为缺氧的环境,大气中的氧含量足以使二价铁离子氧化成三

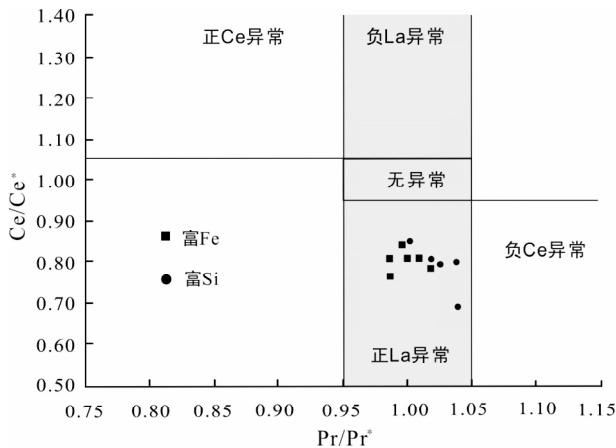


图 7 司家营 BIF 铁矿富 Fe 与富 Si 条带样品的 Pr-Ce 判别图解

Fig. 7 $(Ce/Ce^*)_{SN}$ vs. $(Pr/Pr^*)_{SN}$ discrimination diagram of the Fe-rich and Si-rich bands from the Sijiaying BIF deposit

价铁离子形成 $Fe(OH)_3$,但不能将 Ce 氧化成四价化合物。Ce 的正异常可为古海洋的 pH 值提供约束, Kempe and Degens (1985)将前寒武纪的海洋与土耳其的凡湖与东非大裂谷的湖泊对比认为前寒武纪是一个碳酸质的海洋, pH 值高于 9,而司家营铁矿缺乏 Ce 的正异常似乎并不支持该结论,因为土耳其的凡湖($pH = 9.6$)可能由于复碳酸盐络合物的形成显示一致的 Ce 的正异常(Möller and Bau, 1993)。

Y 与 Ho 比值可以作为判断海水沉积或者非海相沉积的依据,海水中 $Y/Ho > 44$,远高于球粒陨石及热液流体的 $Y/Ho = 26 \sim 28$ (Nozaki *et al.*, 1997; Bau and Dulski, 1996)。当热液流体遭遇海水 Y 与 Ho 会发生强烈的解藕(Bau and Dulski, 1999; Robert *et al.*, 2005)。对于司家营条带状铁矿,富 Fe 条带 Y/Ho 的平均值为 31.79,富 Si 条带的平均值为 31.71,介于海水与热液流体的 Y/Ho 比之间,高于球粒陨石的 Y/Ho ,这说明富 Fe 条带与富 Si 条带继承了海水与热液的特征,其中热液对其的贡献更大一些。

5.2 普通矿石与富矿物质来源及成因初析

普通矿石具有轻稀土相对亏损、中重稀土相对富集的稀土配分型式,并可见 Eu 和 Y 的正异常,在 $Ce/Ce^* - Pr/Pr^*$ 判别图上也处于 La 正异常且无 Ce 异常这一区域,由此可见普通矿石具有热液流体和海水的混合来源。此外, $(La/Yb)_{SN}$ 也可以用来示踪 BIFs 的成矿物质来源(Sugitani, 1992),热液流体的 $(La/Yb)_{SN} > 1$,而海水与热液混合则导致 $(La/Yb)_{SN} < 1$,对于司家营地区,普通矿石的 $(La/Yb)_{SN}$ 在 0.38 ~ 0.51,均小于 1,再次证明其具有海水与热液流体的混合特征。普通矿石 Y/Ho 值约为 29,略高于球粒陨石及热液流体 Y/Ho 值,低于海水 Y/Ho 值,这也进一步证明了普通矿石继承了海水与热液的特征。

富矿样品 ZK6 和 ZK7 具有与普通矿石相似的特征,如轻稀土亏损、中重稀土富集的配分型式,及具 Y 正异常等。富矿 ZK8 的这种稀土配分趋势已经相对减弱, ZK9 甚至出现了类似热液流体的轻稀土富集重稀土亏损的分馏模式,以及缺乏 Y 正异常的海水特征,并表现出 $(La/Yb)_{SN} = 1.90 > 1$ 的热液流体特征。对于作为高温海底热液特征的 Eu 正异常,其强弱代表热液流体加入的多少(Danielson *et al.*, 1992),富矿 Eu 的正异常值高于普通矿石的正异常值,暗示了热液流体对富矿的贡献要更大一些,这与冀东迁安杏山铁矿床普通矿石和富矿的 Eu 异常的差异具有相同规律(丁文君等, 2009)。与海水相比,热液流体具有更高的 REE 含量(Piegras *et al.*, 1992), ZK8 和 ZK9 样品 ΣREE 明显高于普通矿石及另外两个富矿样品。在 $Ce/Ce^* - Pr/Pr^*$ 判别图上富矿样品也处于 La 正异常且无 Ce 异常这一区域。综上所述,富矿 ZK6 和 ZK7 和普通矿石具有原生热液与海水的混合来源,但热液对富矿的贡献更大一些, ZK8 已出现了后期热液改造的迹象, ZK9 已完全表现出后期热液来源。依四个富矿的渐变规律,我们推断其受后期热液的改造逐渐加强。

司家营地区所选取的富矿样品具有一定的过度性,既有与普通矿石一致的成矿物质来源,又显示出受到后期热液改造的特征。通过与普通矿石比对,我们认为普通矿石与富矿具有相同的成矿物质来源,且富矿具有层控矿床的特征,由此暗示该地区的一部分富矿是原始沉积的产物(Pirajno and Bagas, 2008),但另部分富矿受到后期流体的强烈扰动,甚至表现出热液流体的特征。

6 结论

对司家营地区条带状铁矿样品,我们采用了分条分带微钻取样方式,分别得到了富铁条带和富硅条带样品。富铁条带样品我们尝试性的采用了 HBr + HF 还原溶样前处理方法,并与常规 HNO₃ + HF 溶样方法做了比对,结果表明两种溶样方法具有一致的结果,所以对于富铁条带我们采用了 HBr + HF 溶样法,对富硅条带我们选用了 HNO₃ + HF 法。

冀东司家营地区条带状磁铁矿中富铁富硅条带的稀土微量元素数据均显示出热液与海水的混合特征,说明该区域 BIF 是海水与热液作用的叠加产物,但热液对其贡献更大一些,并且几乎未受到陆源碎屑物质混染。形成 BIF 的古海洋是一个氧化性较弱的环境,Ce 不具有真正的异常,这种弱氧化状态只是将 Fe(II)氧化成 Fe(III),并不足以将 Ce(III)氧化。Fe 条带在形成之前,Fe 离子经历了较长时间的迁移,与海水作用时间更长,充分吸附了热液与海水中的稀土元素,导致富铁条带的 REE 总量大于富硅条带。

富矿和普通矿石都具有 La 正异常且无 Ce 异常、略高的 Y/Ho 值及 Eu 的正异常等特征,表明它们具有原生热液与海水的混合来源,此外部分富矿表现出热液流体改造的特征。因此推断该地区的磁铁石英岩是原始沉积的产物,但部分富矿受到后期流体的强烈扰动,甚至表现出热液流体的特征。

致谢 野外考察和样品采集工作得到河北联合大学许英霞副教授的大力帮助以及河北第二地质大队和司家营铁矿领导的大力支持;文章写作过程得到张连昌研究员的具体指导和帮助;同时两名评审专家也提出了很好的修改意见;在此一并表示衷心感谢!

References

Alibo DS and Nozaki Y. 1998. Rare earth element in seawater: Particle association, shale normalization and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3-4): 363-372

Basta FF, Maurice AE, Fontboté L and Favarger PY. 2011. Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi Karim and Um Anab, Eastern Desert, Egypt: Implications for the origin of Neoproterozoic BIF. *Precambrian Research*, 187(3-4): 277-292

Bau M and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron formations. *Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research*, 79(1-2): 37-55

Bau M and Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during nearvent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155(1-2): 77-90

Böing P, Brumsack HJ, Bötcher ME *et al.* 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4429-4451

Calvert SE and Pedersen TF. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1-2): 67-88

Carew MJ. 2004. Controls on Cu-Au mineralisation and Fe oxide metasomatism in the Eastern Fold Belt, N.W. Queensland, Australia. Ph. D. Dissertation. James Cook University

Danielson A, Möller P and Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chemical Geology*, 97(1-2): 89-100

Ding WJ, Chen ZL, Chen BL, Dong FX and Cui LL. 2009. Geochemical characters of band iron formations from Xingshan iron deposition Qian'an area Hebei Province; Implication for their origin. *Journal of Geomechanics*, 15(4): 363-373 (in Chinese with English abstract)

Duan C, Li YH, Yuan SD, Hu MY, Zhao LH, Chen XD, Zhang C and Liu JL. 2012. Geochemical characteristics of magnetite from Washan iron deposit in Ningwu ore district and its constraints on ore-forming. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 243-257 (in Chinese with English abstract)

Frei R, Dahl PS, Duke EF, Frei KM, Hansen TR, Frandsson MM and Jensen LA. 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota USA): Assessment of chemical change during 2.9 ~ 1.9Ga deposition bracketing the 2.4 ~ 2.2Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precambrian Research*, 162(3-4): 441-474

Gross GA. 1980. A classification of iron formations based on depositional environments. *Can. Mineral.*, 18(2): 215-222

Hild E and Brumsack HJ. 1998. Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggles KB 40). *Cretaceous Research*, 19(5): 615-633

Holland HD. 2005. 100th anniversary special paper: Sedimentary mineral deposits and the evolution of earth's near-surface environments. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 100(8): 1489-1509

Jin WS and Zhang DF. 1985. Correlations and characteristics of the metamorphic iron formations of iron deposits of Sijiaying and Macheng districts in Luanxian County, Hebei Province. *Bulletin of Tianjin Institute Geo. Min. Res.*, CAGS, 12: 51-67 (in Chinese with English abstract)

Jin XD and Zhu HP. 2000. Determination of 43 trace elements in rock samples by double focusing high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28(5): 563-567 (in Chinese with English abstract)

Kato Y, Kawakami T, Kane T, Kunugiza K and Swamy NS. 1996. Rare-earth element geochemistry of banded iron formations and associated amphibolite from the Sargur belts, south India. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 14(3-4): 161-164

Kempe S and Degens ET. 1985. An early soda ocean? *Chem. Geol.*, 53(1-2): 95-108

Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90(10): 1473-1499

Konhauser KO, Pecoits E, Lalonde SV, Papineau E, Nisbet EG, Barley ME, Arndt T, Zahnle K and Kamber BS. 2009. Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event. *Nature*, 458(7239): 750-754

Li ZH, Zhu XK, Tang SH, Li J and Liu H. 2010. Characteristics of rare earth elements and geological significations of BIFs from Jidong, Wutai and Lüliang area. *Geoscience*, 24(5): 841-846 (in Chinese with English abstract)

- Liu J and Jin SY. 2010. Genesis study of magnetite-rich ore in Gongchangling iron deposit, Liaoning. *Geoscience*, 24(1): 80–88 (in Chinese with English abstract)
- McLennan SB. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin BR and McKay GA (eds.). *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements*. Mineralogical Society of America, 169–200
- Möller P and Bau M. 1993. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3–4): 671–676
- Nadoll P and Koenig AE. 2011. LA-ICP-MS of magnetite: Methods and reference materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26(9): 1872–1877
- Nozaki Y, Jing Z and Hiroshi A. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1–2): 329–340
- Nozaki Y, Alibo D, Amakawa H, Toshitaka G and Hiroshi H. 1999. Dissolved rare earth elements and hydrography in the Sulu Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15): 2171–2181
- Piepgas DJ and Jacobsen SB. 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 1851–1862
- Pirajno F and Bagas L. 2008. A review of Australiaps Proterozoic mineral systems and genetic models. *Precambrian Research*, 166(1–4): 54–80
- Planavsky N, Bekker A, Olivier J. Rouxel, BK, Axel H, Andrew K and Timothy WL. 2010. Rare Earth Element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(22): 6387–6405
- Robert B, Kamber BS, Moorbath S, Fedo FM and Whitehouse MJ. 2004. Characterisation of Early Archean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1): 43–60
- Robert B, Van Kranendonk MJ and Kamber BS. 2005. A trace element study of siderite-jasper banded iron formation in the 3.45Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton-Formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precambrian Research*, 137: 93–114
- Rusk B, Oliver N, Brown A, Lilly R and Jungmann D. 2009. Barren magnetite breccias in the Cloncurry region, Australia: Comparisons to IOCG deposits. In: Williams P *et al.* (eds.). *Smart Science for Exploration and Mining, Proceedings of the 10th Biennial Meeting*. Townsville, 656–658
- Shen QH, Song HX and Zhao ZR. 2009. Characteristics of rare earth elements and trace elements in Hanwang Neo-Archean banded iron formations, Shandong Province. *Acta Geoscientia Sinica*, 30(6): 693–699 (in Chinese with English abstract)
- Shen QH, Song HX, Yang CH and Wan YS. 2011. Petrochemical characteristics and geological significations of banded iron formations in the Wutai Mountain of Shanxi and Qian'an of eastern Hebei. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(2): 161–171 (in Chinese with English abstract)
- Sholkovitz ER, Landing WM and Lewis BL. 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(6): 1567–1579
- Spier CA, de Oliverira SMB, Sial ANS and Rios FJ. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadril' atero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 152(3–4): 170–206
- Sugitani K. 1992. Geochemical characteristic of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia; Evidence for Archean sea-water enriched in hydrothermally-derived iron and silica. *Precambrian Research*, 57(1–2): 21–47
- Tribouillard NP, Desprairies A, Lallier-vergès E *et al.* 1994. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (uk)-productivity versus anoxia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 108(1–2): 165–181
- Zhang LC, Zhai MG, Zhang XJ, Xiang P, Dai YP, Wang CL and Pirajno F. 2011a. Formation age and tectonic setting of the Shirengou Neoproterozoic banded iron deposit in eastern Hebei Province: Constraints from geochemistry and SIMS zircon U-Pb dating. *Precambrian Research*, doi: 10.1016/j.precamres.2011.09.007
- Zhang XJ, Zhang LC, Xiang P, Wan B and Franco P. 2011b. Zircon U-Pb age, Hf isotopes and geochemistry of Shuichang Algoma-type banded iron formation, North China Craton: Constraints on the ore-forming age and tectonic setting. *Gondwana Research*, 20(1): 137–148

附中文参考文献

- 丁文君, 陈正乐, 陈柏林等. 2009. 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. *地质力学学报*, 15(4): 363–373
- 段超, 李延河, 袁顺达, 胡明月, 赵令浩, 陈小丹, 张成, 刘佳林. 2012. 宁芜矿集区凹山铁矿床磁铁矿元素地球化学特征及其对成矿作用的制约. *岩石学报*, 28(2): 243–257
- 靳新娣, 朱和平. 2000. 岩石样品中43种元素的高分辨等离子质谱测定. *分析化学*, 28(5): 563–567
- 金文山, 张殿发. 1985. 河北滦县司家营、马城矿区的含铁变质岩系特征及对比. *中国地质科学院天津地质矿产研究所所刊*, 12: 51–67
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒, 李津, 刘辉. 2010. 冀东、五台和吕梁地区条带状铁矿的稀土元素特征及其地质意义. *现代地质*, 24(5): 841–846
- 刘军, 靳淑韵. 2010. 辽宁弓长岭铁矿磁铁矿富矿的成因研究. *现代地质*, 24(1): 80–88
- 沈其韩, 宋会侠, 赵子然. 2009. 山东韩旺新太古代条带状铁矿的稀土和微量元素特征. *地球学报*, 30(6): 693–699
- 沈其韩, 宋会侠, 杨崇辉, 万渝生. 2011. 山西五台山和冀东迁安地区条带状铁矿的岩石化学特征及其地质意义. *岩石矿物学杂志*, 30(2): 161–171