

河南三佛宫铁矿床地球化学特征及其地质意义

祝朝辉, 刘淑霞, 宋锋, 张宏伟, 谷德敏

河南省国土资源科学研究院, 郑州 450053

摘要:为探讨河南三佛宫铁矿床的成矿物质来源及形成环境,选取典型铁矿石和赋矿围岩进行主量元素、微量元素和稀土元素分析测试。分析结果显示,铁矿石主要由 TFe_2O_3 和 SiO_2 组成, Al_2O_3 和 TiO_2 含量及微量元素、稀土含量均较低,页岩标准化的稀土元素配分模式呈轻稀土亏损、重稀土富集型,具有明显的La、Eu、Y正异常和弱的Ce负异常,以及较高的Y/Ho值。研究表明,三佛宫铁矿是由极少碎屑物质加入的化学沉积岩,其成矿物质主要来源于海底热液,是在海底相对缺氧的环境中形成的,是与海相火山沉积有关的前寒武纪火山沉积变质型铁矿。

关键词:三佛宫铁矿;地球化学;前寒武纪;沉积变质型;条带状铁建造

中图分类号:P618.31 文章编号:1007-2802(2017)06-0955-09 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2017.06.011

Geochemical Characteristics of the Sanfongong Iron Deposit in Jiyuan, Henan Province and Its Geological Significance

ZHU Chao-hui, LIU Shu-xia, SONG Feng, ZHANG Hong-wei, GU De-min

Hennan Academy of Land and Resources Sciences, Zhengzhou 450053, China

Abstract: The Sanfongong iron deposit, in the Jiyuan city, Henan Province, is located at the southern part of North China Block. In order to constrain the origin of ore-forming material and metallogenic environment, whole rock major and trace elements of typical iron ores and host rocks have been analyzed in this paper. The iron ores have high TFeO and SiO_2 and low Al_2O_3 and TiO_2 ; and low trace element concentrations. The iron ores are characterized by depletion of LREE, enrichment of HREE, showing apparent La-Eu-Y positive anomaly and Ce negative anomaly and high Y/Ho ratios. Such geochemical features indicate that iron ores of Sanfongong were precipitated from a relatively reduced fluids involved with a few clastic components. The ore-forming material is dominated by the marine hydrothermal fluids, indicating that the deposit is a meta-volcanic sedimentary type iron deposits related to Precambrian marine volcanism.

Key words: Sanfongong iron deposit; geochemistry; Precambrian period; sedimentary-metamorphic type; banded iron formation

前寒武纪是中国铁矿重要的成矿期,该时期形成的铁矿资源储量占全国总储量的65.6%。(火山)沉积变质型铁矿床是前寒武纪铁矿床的主要类型,其储量、矿产地和开采量均占全国首位(沈保丰等,2005)。前人对前寒武纪(火山)沉积变质型铁矿的地质特征、时空分布、演化特征、矿床成因等进行了较为系统的研究(沈保丰等,1979,1981,2005;周世泰,1997;沈其韩,1998,2012;沈其韩等,2009,2011;李厚民等,2012;李延河等,2014),认为华北陆块前寒武纪(火山)沉积变质型铁建造是前寒武

纪,特别是太古宙沉积成岩、演化过程中所形成的特定产物,反映了当时的地质环境和地壳演化特点(周世泰,1994;李志红等,2008,2010,2012;李延河等,2010;李永峰等,2013;何朝鑫等,2014;张连昌等,2014;廖鹏程等,2016),并对该类铁矿床的资源远景和找矿方法等进行了深入探讨(宋明春等,2008;吴明安等,2011;匡海阳等,2012;沈保丰,2012;沈其韩等,2012)。但对前寒武纪成矿作用的研究主要集中在华北板块北缘,重点在辽宁鞍山-本溪、山西五台山和冀东地区的(火山)沉积变质型铁

收稿日期:2017-03-07收到,2017-05-02改回

基金项目:河南省国土资源厅地质矿产科技攻关项目(2014-08)

第一作者简介:祝朝辉(1978-),男,高级工程师,主要从事矿床地球化学和区域地质找矿研究. E-mail: zch_7856@163.com.

建造,而对华北板块南缘的研究程度明显偏低。

三佛宫铁矿床勘查工作始于 20 世纪 70 年代,1971 年原河南省地质局地质二队在本区开展航磁异常地面检查工作,发现了一个近南北走向的椭圆形磁异常:轴长 800 m、宽 700 m,异常中心最高值为 1500 γ ,初步认定为由深部铁矿体引起;原河南省地质局地质二队随即在异常范围上钻验证,共施工钻孔 7 个,进尺 2725.26 m,其中 6 孔见矿,估算远景储量 574.34 $\times 10^4$ t,因只施工一条剖面,该报告没有经上级主管部门审查;2004 年河南省济源市矿产品经营公司委托河南省地质矿产勘查开发局第二地质队重新对该矿区进行普查,提交资源量(333)134 $\times 10^4$ t,资源量(334)254.7 $\times 10^4$ t(河南省济源市矿产品经营公司,2004)。随后,在又施工 4 个钻孔的基础上,提交了资源储量核实报告,提交资源量(333)389.6 $\times 10^4$ t,矿床 TFe_2O_3 平均品位 30.88%(河南省济源市矿产品经营公司,2005)。目前已有资料表明,在该区域勘查发现的一系列铁矿床均属前寒武纪铁建造,如莲东、行口铁矿床等。但对这一系列赋存于太古界林山群古老变质岩系的前寒武纪铁矿床的地质特征研究仍很薄弱,尚未开展矿床地质地球化学等方面的研究。本文以三佛宫铁矿床为对象,通过矿床围岩和矿石的元素地球化学

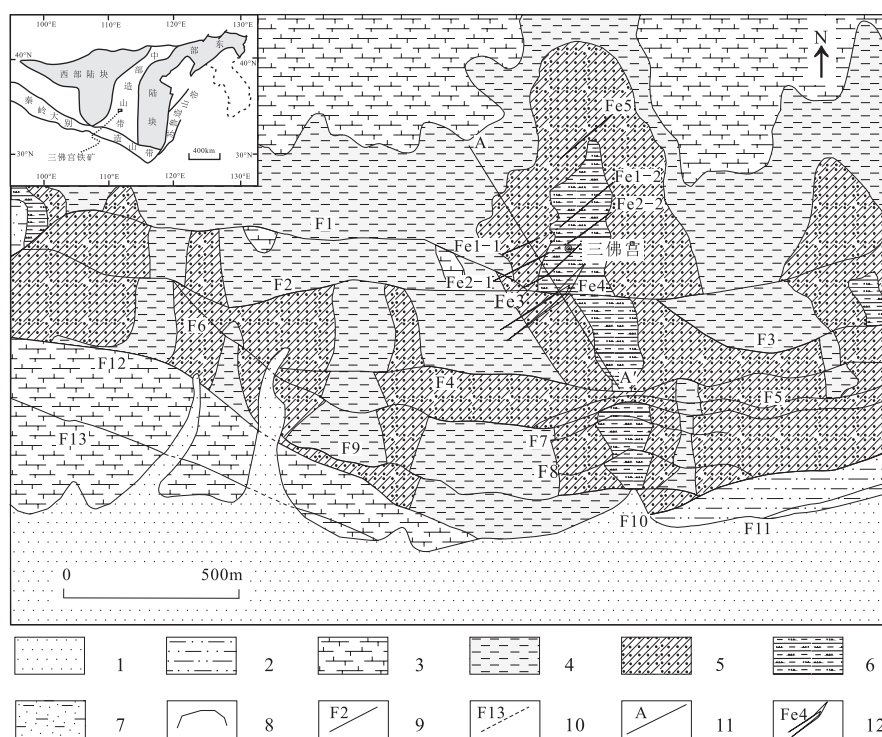
研究,探讨了铁矿的含铁建造特征、沉积环境、物质来源等,为该区铁矿成矿规律研究提供依据,同时,也为该区进一步找矿提供新的信息。

1 地质概况

1.1 矿区地质

三佛宫铁矿床位于河南省济源市境内,大地构造位置处于华北地台区太行山台拱与华北拗陷的接壤地带,区内主要地层有太古界林山群、寒武系、中奥陶统和第四系(图 1)。

太古界林山群(Arn):地表仅在矿区东部零星出露,大部分深埋地下,钻孔揭露厚度 250.5 m,主要岩性为绿泥石片岩、黑云母混合岩、角闪岩、混合岩,夹多层透镜状铁矿体。绿泥石片岩呈灰绿色,局部呈灰紫色,鳞片变晶结构,片状构造,主要矿物成分为绿泥石、黑云母,次为斜长石、石英、绢云母,局部含黄铁矿。黑云母混合岩呈灰白、绿黑色,花岗变晶结构,块状构造,主要矿物成分为黑云母、斜长石及石英,少量钾长石、绿泥石、绢云母及石榴子石等,基质主要为黑云母和斜长石,大部分已绿泥石化和绢云母化,脉体为石英和钾长石,呈团块状,局部混合岩化较弱,相变为斜长片麻岩。角闪岩呈灰绿-暗绿色,中粒变晶结构,主要矿物为角闪石、次

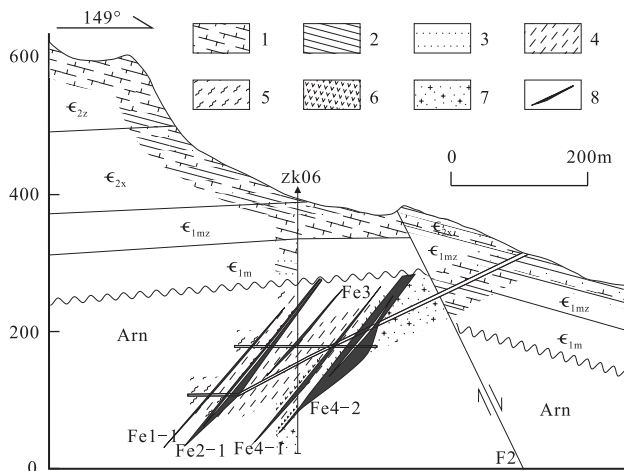


1-第四系; 2-中奥陶统; 3-上寒武统; 4-中寒武统张夏组; 5-中寒武统徐庄组; 6-下寒武统毛庄组; 7-下寒武统馒头组;
8-地界界线; 9-实测断层; 10-推测断层; 11-剖面线; 12-矿体投影线; 修改自河南省济源市矿产品经营公司(2004)

图 1 三佛宫铁矿床区域地质简图

Fig.1 Sketch map of regional geology of the Sanfongong iron deposit

为绿泥石、石英、黑云母及绢云母,有少量斜长石及黄铁矿,局部含有较多的磁铁矿及褐铁矿,偶见少量长英质条带,岩层碳酸盐化、硅化和绿泥石化较强。均质混合岩呈浅灰、肉红色,花岗变晶结构,块状、片麻状、眼球状构造,主要矿物成分为钾长石、石英、斜长石,次为黑云母、白云母、绿泥石及少量磁铁矿等,混合岩化程度高,交代作用明显。总的来看,林山群变质程度高,是矿区铁矿体的赋矿层位,铁矿层与角闪岩和黑云母混合岩关系较为密切,构成铁矿层的顶底板,顶底板中普遍含石榴子石,且蚀变较强;而下部的均质混合岩等浅色岩石蚀变较弱,且无矿化显示(图2)。



1-灰岩; 2-页岩; 3-砂岩; 4-黑云母混合岩; 5-绿泥片岩; 6-角闪岩; 7-均质混合岩; 8-矿体; 修改自河南省济源市矿产品经营公司(2004)

图2 三佛宫铁矿床 A-A'剖面图

Fig.2 A-A' geological profile of the Sanfogong iron deposit

寒武系(ϵ):在矿区广泛出露,地层发育较全,呈平行不整合超覆于林山群之上(图2)。其中,下寒武统馒头组(ϵ_{1m})仅零星出露于矿区西部,主要岩性为泥灰岩、泥质白云岩夹紫红色砂岩和黄绿色页岩;下寒武统毛庄组(ϵ_{1mz})主要出露于矿区中部,岩性为紫红色页岩、砂岩夹灰岩,顶部为圪塔状灰岩,紫红色页岩中含有较多白云母;中寒武统徐庄组(ϵ_{2x})广泛分布于矿区中部,下部为砂页岩夹灰岩,上部为黄绿色砂页岩与灰岩互层,顶部为豆状灰岩;中寒武统张夏组(ϵ_{2z})在区内广泛分布,下部为黄绿色页岩夹薄层灰岩,中部为泥质条带鲕状灰岩,上部为深灰色厚层鲕状灰岩,岩石致密坚硬;上寒武统(ϵ_3)主要出露于矿区北部,主要岩性为灰-深灰色厚层白云岩、细晶白云岩,底部为一层鲕状白云岩。

中奥陶统(O_2):主要分布于断层 F_{11} 南侧,岩性

为灰-深灰色厚层状灰岩夹薄层泥质白云岩。

区内褶皱构造不发育,地表岩层均呈单斜产出。 F_2 断层以北的岩层倾向北东,倾角一般为 $5^\circ \sim 12^\circ$; F_2 断层以南岩层倾向南东及南西,倾角 $10^\circ \sim 45^\circ$ 。区内断裂构造发育,可见大小不等的断层 13 条,断层走向近东西,规模数百米-数千米,断裂面向北倾为主,倾角一般为 $25^\circ \sim 71^\circ$,向南倾的次之,倾角一般为 $55^\circ \sim 75^\circ$,断距为数米-数十米,最大 400 m,除 F_8 以外均为正断层。

1.2 矿床地质

三佛宫铁矿体赋存于太古界林山群古老变质岩中,矿体受角闪岩类和片岩类岩石控制,经钻孔和坑道揭露,区内共圈定矿体 7 个,均呈透镜状、似层状产出,各矿体大致平行,倾向 $320^\circ \sim 325^\circ$,倾角 $41^\circ \sim 59^\circ$ (一般 50° 左右),其中矿体 Fe4-2、Fe2-1 和 Fe4-1 规模较大。

Fe4-2 矿体:走向北东,倾向北西,倾角 $50^\circ \sim 55^\circ$,平面上呈透镜状产出;矿体沿走向长 292 m,倾向长 265 m,矿体平均厚度 4.6 m,全铁平均品位 33.73%;矿体结构复杂,具分支复合现象,Fe4-2 中部含角闪岩透镜体夹石;矿体埋深标高在 80 ~ 280 m,矿体顶板为角闪岩,底板为混合岩。该矿体为区内厚度较大矿体,资源量占总资源量的 51.6%。

Fe2-1 矿体:位于 Fe4-2 矿体北部,走向北东,倾向北西,倾角 55° ,呈似层状、透镜状产出;工程控制的走向长 240 m,倾向上延伸 300 m,矿体厚度 2.30 ~ 11.47 m,平均 6.59 m,全铁平均品位 32.08%;矿体结构较简单,含角闪石透镜体夹石;矿体控制标高 34 ~ 270 m;顶底板围岩为黑云角闪片麻岩,底板为黑云母混合岩。该矿体资源量占总资源量的 25.1%。

Fe4-1 矿体:位于 Fe4-2 矿体北部,与 Fe4-2 矿体属同一层位,在其东部产出。矿体走向北东,倾向北西,倾角 $45^\circ \sim 55^\circ$,平均 50° 左右,呈似层状、透镜状产出;控制走向长度 240 m,倾向延伸 150 ~ 280 m,矿体厚度 0.33 ~ 9.15 m,平均厚度 3.12 m,全铁平均品位 32.96%;矿体结构简单,顶板围岩为角闪岩,底板为绿泥石片岩,控制标高 30 ~ 260 m。该矿体资源量占总资源量的 8.5%。

矿石类型主要为浸染状石英磁铁矿矿石、角闪石磁铁矿矿石和石英角闪石磁铁矿矿石。主要矿石矿物为磁铁矿,其次为赤铁矿、黄铁矿和少量黄铜矿;脉石矿物为石英及角闪石,少量绿泥石、黑云母、长石、方解石、磷灰石和石榴子石等。磁铁矿呈

表 1 三佛宫铁矿床的主量元素、微量元素和稀土元素组成

Table 1 Major, trace and rare earth element compositions of the Sanfogong iron deposit

编号	SFG180-01	SFG180-02	SFG180-04	SFG070-01	SFG070-02	SFG070-03	SFG180-03	SFG180-05	SFG180-06	SFG180-07
岩性	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪岩	绿泥石 片岩	黑云母 混合岩	黑云母 混合岩
SiO ₂	55.66	44.04	48.54	39.80	56.14	61.60	58.68	50.34	59.30	52.22
Al ₂ O ₃	1.23	1.05	0.83	4.58	5.60	0.25	3.09	13.71	14.37	14.52
Fe ₂ O ₃	39.13	52.87	38.00	23.71	14.22	22.36	7.45	2.68	3.16	7.55
FeO	1.07	0.28	10.15	23.52	16.07	11.73	3.05	9.81	6.26	8.29
TiO ₂	0.05	0.07	0.05	0.27	0.30	0.02	0.11	1.01	0.62	0.66
K ₂ O	0.10	0.13	0.12	0.19	0.30	0.04	0.05	4.79	5.64	4.18
Na ₂ O	0.19	0.20	0.23	0.16	0.11	0.12	0.09	0.90	0.59	1.28
CaO	0.89	0.85	0.66	1.99	1.78	1.00	12.13	1.24	0.68	1.67
MgO	0.78	0.52	0.37	2.78	2.70	1.45	3.93	8.94	4.87	5.24
MnO	0.04	0.05	0.05	0.27	0.25	0.17	0.33	0.35	0.09	0.09
P ₂ O ₅	0.15	0.23	0.16	0.16	0.12	0.11	0.47	0.10	0.10	0.23
LOI	0.48	0.01	-0.68	-0.04	0.74	-0.25	10.02	2.85	2.98	3.33
Li	3.27	1.95	6.95	2.31	3.38	0.10	7.57	38.10	36.70	29.90
Be	0.60	0.42	0.49	3.93	2.21	1.03	2.04	1.69	3.64	2.39
Sc	8.89	8.24	11.30	11.30	10.30	3.79	13.00	28.60	23.30	20.90
Cr	13.80	10.30	51.20	66.20	74.10	9.83	56.60	265.00	165.00	204.00
Co	18.00	4.23	16.00	49.00	5.37	3.44	2.83	45.60	29.50	75.30
Ni	20.20	6.43	25.10	20.60	22.80	4.40	28.00	116.00	71.40	65.20
Rb	3.41	3.95	31.50	11.90	20.40	3.06	3.39	173.00	204.00	122.00
Sr	16.50	22.40	26.70	29.00	36.90	16.40	84.60	79.20	52.30	126.00
Zr	15.10	20.20	15.40	24.60	41.80	9.50	40.80	127.00	154.00	119.00
Nb	2.22	1.10	3.11	5.92	3.99	1.96	3.81	10.10	11.00	6.42
Hf	1.55	1.73	1.28	1.86	3.21	0.78	3.98	6.48	6.40	7.31
Ta	0.39	0.21	0.27	0.79	0.43	0.32	0.57	0.60	0.60	0.47
Th	0.45	0.72	0.82	0.87	1.04	0.55	3.98	4.29	9.82	3.80
U	0.53	0.94	0.60	0.21	0.27	0.24	2.92	0.89	2.31	0.93
Ba	50.00	50.00	50.00	57.30	152.00	50.00	50.00	712.00	751.00	667.00
V	22.60	26.50	16.60	50.90	62.50	9.00	60.40	166.00	101.00	113.00
Mo	1.55	3.16	1.48	0.84	1.17	0.89	1.32	1.54	2.08	1.36
W	1.05	1.08	0.49	0.93	3.10	2.55	1.74	2.67	2.54	1.96
Pb	5.25	4.13	6.04	8.59	6.84	4.72	9.09	18.00	15.90	33.30
Zn	48.60	55.50	32.70	103.00	87.80	41.20	107.00	10360.00	324.00	227.00
Cu	49.40	29.50	49.30	32.90	24.40	26.50	34.20	154.00	63.10	158.00
Ga	3.62	2.18	4.38	7.65	8.18	0.97	6.23	16.70	20.00	22.40
Cd	0.05	0.06	5.02	0.26	0.20	0.10	0.10	26.90	0.45	0.11
In	0.03	0.03	0.06	0.04	0.03	0.02	0.10	0.26	0.06	0.05
Sb	0.13	0.63	0.21	0.15	0.15	0.69	0.49	0.18	0.46	0.32
Bi	0.45	0.19	0.19	0.19	0.11	0.15	0.09	0.20	0.52	0.16
La	3.91	4.03	6.51	5.46	7.19	1.70	25.70	27.50	68.10	28.70
Ce	7.34	7.71	12.50	9.71	11.40	2.88	46.20	52.20	131.00	53.80
Pr	0.95	0.99	1.59	1.24	1.32	0.36	5.81	6.11	14.90	6.45
Nd	3.89	4.13	6.21	5.14	5.11	1.57	23.40	23.50	52.30	24.50
Sm	0.96	0.90	1.38	1.68	1.01	0.33	5.75	4.77	8.44	4.72
Eu	0.27	0.31	0.36	0.46	0.45	0.16	0.87	1.08	1.25	0.93

续表 1

编号	SFG180-01	SFG180-02	SFG180-04	SFG070-01	SFG070-02	SFG070-03	SFG180-03	SFG180-05	SFG180-06	SFG180-07
岩性	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪石型 磁铁矿矿石	角闪岩	绿泥石 片岩	黑云母 混合岩	黑云母 混合岩
Gd	1.08	1.07	1.41	3.19	1.54	0.46	6.26	4.61	7.02	4.37
Tb	0.20	0.18	0.25	0.93	0.37	0.08	1.05	0.80	0.85	0.69
Dy	1.29	1.15	1.62	7.23	2.59	0.57	5.58	4.96	4.24	3.64
Y	9.88	8.37	9.90	53.50	18.90	4.58	34.30	30.40	26.40	20.90
Ho	0.28	0.26	0.34	1.59	0.56	0.13	1.01	1.04	0.87	0.69
Er	0.88	0.79	1.04	4.48	1.61	0.39	2.62	3.18	2.71	1.98
Tm	0.16	0.14	0.18	0.76	0.28	0.07	0.39	0.57	0.46	0.31
Yb	0.96	0.85	1.15	4.50	1.77	0.43	2.27	3.60	3.04	1.94
Lu	0.17	0.15	0.18	0.64	0.26	0.08	0.34	0.57	0.46	0.30
TFe ₂ O ₃	40.32	53.18	49.28	49.85	32.08	35.40	10.84	13.58	10.12	16.76
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	45.25	41.94	58.48	8.69	10.03	246.40	18.99	3.67	4.13	3.60
Ti/V	12.99	15.83	18.77	31.79	28.77	10.66	10.92	36.47	36.79	35.01
Ni/Co	1.12	1.52	1.57	0.42	4.25	1.28	9.89	2.54	2.42	0.87
∑REE	22.34	22.66	34.72	47.01	35.46	9.21	127.25	134.49	295.64	133.02
(La/Yb) _N	0.30	0.35	0.42	0.09	0.30	0.29	0.84	0.56	1.65	1.09
La/La*	1.10	1.14	0.98	1.21	1.28	1.50	1.13	1.04	0.90	1.01
Ce/Ce*	0.88	0.89	0.90	0.86	0.85	0.85	0.87	0.93	0.95	0.91
Eu/Eu*	1.24	1.55	1.22	0.71	1.49	1.97	0.71	1.09	0.84	1.00
Pr/Pr*	1.04	1.03	1.06	1.03	1.02	0.99	1.04	1.03	1.06	1.04
Y/Y*	1.31	1.22	1.06	1.26	1.25	1.34	1.15	1.07	1.10	1.05
Y/Ho	35.29	32.19	29.12	33.65	33.75	35.23	33.96	29.23	30.34	30.29

注：主量元素单位为%，微量元素和稀土元素单位为×10⁻⁶。

他形-半自形不规则粒状,以中粗粒为主,一般角闪石磁铁矿矿石颗粒较细,而石英磁铁矿矿石颗粒较粗,主要呈浸染状分布,条带状次之;赤铁矿呈不等粒状和鳞片状,主要位于矿床的上部和矿体的头部。

矿石以他形-半自形晶粒状变晶结构为主,主要构造为浸染状和条带状。浸染状构造主要表现为磁铁矿呈细粒分散状均匀分布于角闪岩型矿石中,条带状构造主要表现为粗粒磁铁矿分布于条带状石英角闪岩型矿石中。

2 样品及测试方法

本次采集矿石和围岩样品共 10 件,均采自标高 180 中段和 70 中段坑道。矿石样品为浸染状磁铁矿矿石,围岩样品为片岩类。测试样品为经手标本和显微镜观察后挑选出的具有代表性的样品。分析在国土资源部郑州矿产资源监督检测中心完成。主量元素采用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 分析,精度优于 0.1%~1.0%,其中 FeO 含量用湿化学法测定,精度优于 0.5%~1%;微量元素和稀土元素 (REE) 采用电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 法分析,

含量大于 10×10⁻⁶ 的元素精度为 5%,而小于 10×10⁻⁶ 的元素的测试精度为 10%。样品中个别含量低的元素,测试误差大于 10%。

3 地球化学特征

3.1 主量元素

样品主量元素化学分析数据列于表 1。由表 1 可见,磁铁矿矿石的主要元素含量为: TFe₂O₃ 32.08%~53.18% (均值 43.35%), SiO₂ 39.80%~61.60% (均值 50.96%), Al₂O₃ 0.25%~5.60% (均值 2.26%), TiO₂ 0.02%~0.30% (均值 0.13%), K₂O 0.04%~0.30% (均值 0.15%), Na₂O 0.11%~0.23% (均值 0.17%), CaO 0.66%~1.99% (均值 1.20%), MgO 0.37%~2.78% (均值 1.43%), MnO 0.04%~0.27% (均值 0.14%), P₂O₅ 0.11%~0.23% (均值 0.16%)。围岩的主要元素含量为: TFe₂O₃ 10.12%~16.76% (均值 12.83%), SiO₂ 50.34%~59.30% (均值 55.14%), Al₂O₃ 3.09%~14.52% (均值 11.42%,较矿石高), TiO₂ 0.11%~1.01% (均值 0.60%,高于矿石)。可

见,三佛宫铁矿磁铁矿矿石主要由 TFe_2O_3 和 SiO_2 (含量为 88.22%~97.82%, 均值 94.31%) 组成, 具有很低的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量。

3.2 微量元素

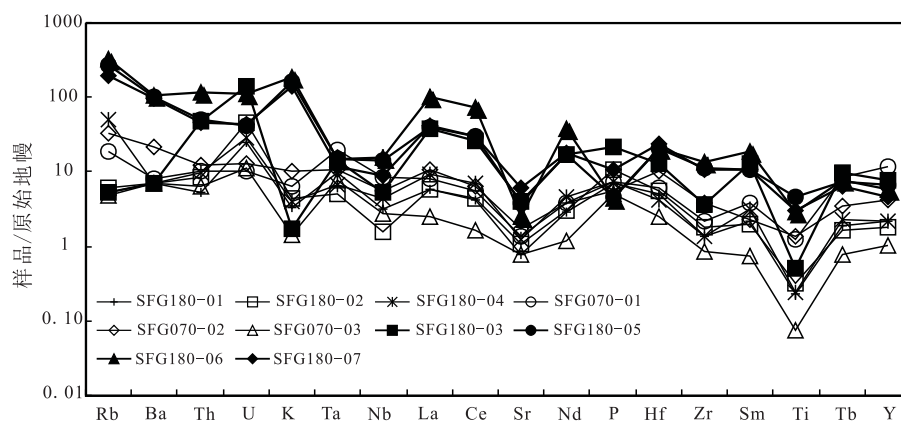
样品的微量元素分析结果列于表 1, 微量元素配分曲线见图 3。由表 1 和图 3 可见, 磁铁矿矿石和围岩中各微量元素含量均较低。其中, 矿石的 Cr 含量为 9.83×10^{-6} ~ 74.10×10^{-6} , Co 为 3.44×10^{-6} ~ 49.00×10^{-6} , Ni 为 6.43×10^{-6} ~ 25.10×10^{-6} , Hf 为 0.78×10^{-6} ~ 3.21×10^{-6} , Zr 为 9.50×10^{-6} ~ 41.80×10^{-6} , Nb 为 1.10×10^{-6} ~ 5.92×10^{-6} , Ta 为 0.21×10^{-6} ~ 0.79×10^{-6} , Th 为 0.45×10^{-6} ~ 1.04×10^{-6} , U 为 0.21×10^{-6} ~ 0.94×10^{-6} 。与铁矿石相比, 围岩的微量元素含量普遍偏高: Cr 为 56.6×10^{-6} ~ 265.00×10^{-6} , Co 为 2.83×10^{-6} ~ 75.30×10^{-6} , Ni 为 28.00×10^{-6} ~ 116.00×10^{-6} , Hf 为 3.98×10^{-6} ~ 7.31×10^{-6} , Zr 为 40.80×10^{-6} ~ 154.00×10^{-6} , Nb 为 3.81×10^{-6} ~ 11.00×10^{-6} , Ta 为 0.47×10^{-6} ~ 0.60×10^{-6} , Th 为

3.80×10^{-6} ~ 9.82×10^{-6} , U 为 0.89×10^{-6} ~ 2.92×10^{-6} 。

由表 1 和图 3 可见, 三佛宫铁矿石各微量元素的含量均较低, 具有 U、Ta、La、Ce、P 的正异常, K、Nb、Sr、Hf、Zr、Ti 的负异常。

3.3 稀土元素

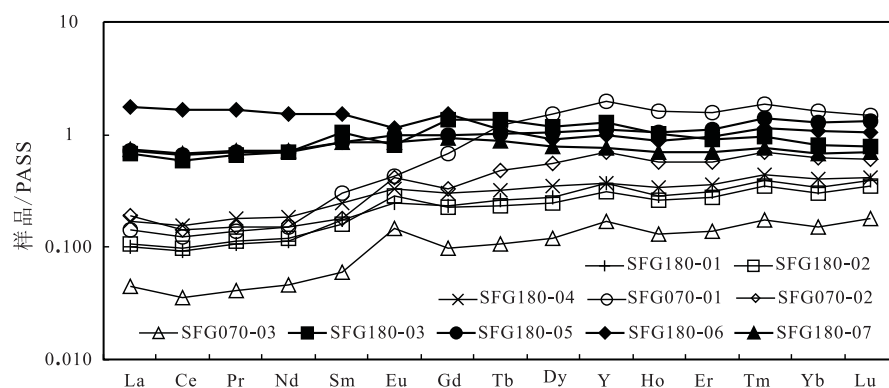
样品的稀土元素分析结果列于表 1, 稀土元素配分曲线见图 4。因 Y 的地球化学性质与 REE 相似, 故也列于表中与 REE 一并讨论。稀土元素用 PAAS (Post Archean Australian Shale) (McLennan, 1989) 进行标准化。La 异常用 $\text{La}/\text{La}^* = \text{La}_{\text{PAAS}} / (3\text{Pr}_{\text{PAAS}} - 2\text{Nd}_{\text{PAAS}})$ 来计算, Ce 异常用 $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{PAAS}} / (0.5\text{La}_{\text{PAAS}} + 0.5\text{Pr}_{\text{PAAS}})$ 来计算; Eu 异常用 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{PAAS}} / (0.67\text{Sm}_{\text{PAAS}} + 0.33\text{Tb}_{\text{PAAS}})$ 来计算; Y 异常用 $\text{Y}/\text{Y}^* = \text{Y}_{\text{PAAS}} / (0.5\text{Dy}_{\text{PAAS}} + 0.5\text{Ho}_{\text{PAAS}})$ 来计算; Pr 的异常用 $\text{Pr}/\text{Pr}^* = \text{Pr}_{\text{PAAS}} / (0.5\text{Ce}_{\text{PAAS}} + 0.5\text{Nd}_{\text{PAAS}})$ 来计算 (Bau and Dulski, 1996; Frei and Polat, 2007)。由表 1 和图 4 可知, 磁铁矿矿石稀土元素总量较低 ($\sum\text{REE} = 9.21 \times 10^{-6}$ ~ 47.01×10^{-6} ,



标准化数据引自 McDonough 等 (1992)

图 3 三佛宫铁矿床围岩和矿石微量元素蛛网图

Fig.3 Primitive mantle-normalized trace elements patterns of host rocks and ores of the Sanfongong iron deposit



标准化数据 McLennan 等 (1989)

图 4 三佛宫铁矿床围岩和矿石稀土元素蛛网图

Fig.4 PAAS-normalized REE patterns of host rocks and ores of the Sanfongong iron deposit

均值 28.57×10^{-6}), 稀土配分曲线呈现轻稀土相对亏损, 重稀土相对富集 ($La_N/Yb_N = 0.09 \sim 0.42$) 的左倾配分模式; 具有一定的 La 正异常 ($La/La^* = 0.98 \sim 1.50$), 显著的 Eu 正异常 ($Eu/Eu^* = 1.22 \sim 1.97$, 仅一件样品为 0.71) 和 Y 正异常 ($Y/Y^* = 1.06 \sim 1.34$), 明显的 Ce 负异常 ($Ce/Ce^* = 0.85 \sim 0.90$), 且 Y/Ho 值为 29.12 ~ 35.29。而围岩具有与铁矿石不同的稀土元素特征, 稀土总量较高 ($\Sigma REE = 127.25 \times 10^{-6} \sim 295.64 \times 10^{-6}$, 均值为 172.60×10^{-6}), 稀土配分曲线呈左倾或右倾模式; 具有弱的 La 正异常 ($La/La^* = 0.90 \sim 1.13$) 和 Y 正异常 ($Y/Y^* = 1.05 \sim 1.15$), 明显的 Eu 负异常 ($Eu/Eu^* = 0.71 \sim 1.09$) 和 Ce 负异常 ($Ce/Ce^* = 0.87 \sim 0.95$), Y/Ho 值为 29.23 ~ 33.96。

因此, 三佛宫铁矿具有非常相似稀土元素特征, 总体表现为: 稀土总量低; 具有轻稀土相对亏损, 重稀土相对富集的分馏模式; 呈现 La、Eu、Y 的正异常和高 Y/Ho 值。上述特征与全球前寒武纪 BIFs 的特征基本一致 (Spier *et al.*, 2007; Frei and Polatc, 2007), 表明三佛宫铁建造为前寒武纪海洋化学沉积的产物。

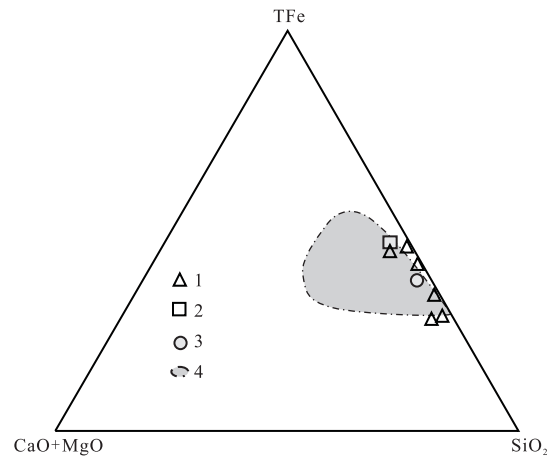
4 讨论

4.1 含铁建造特征

如前所述, 济源三佛宫铁矿矿石化学成分主要由 TFe_2O_3 和 SiO_2 组成, 其他组分 (Al_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 MnO 和 P_2O_5) 的含量较低, 并且铁矿石各微量元素的含量均较低, 具有 U、Ta、La、Ce、P 的正异常, K、Nb、Sr、Hf、Zr、Ti 的负异常。已有研究表明, 高温和低温热液流体中通常富集 Fe 和 Si 组分 (Gurvich, 2006), 而 Al、Ti 等组分反映了陆源物质加入的多少。因此, 三佛宫铁建造为典型的化学沉积建造, 碎屑物质较少。

一般认为, 沉积变质铁矿的 $SiO_2/Al_2O_3 < 10$, 火山沉积变质铁矿的 $SiO_2/Al_2O_3 > 10$ (沈其韩等, 2009), 从表 1 可见, 三佛宫铁矿的 SiO_2/Al_2O_3 值为 8.69 ~ 246.40, 均值为 68.47, 仅有 1 个样品的 SiO_2/Al_2O_3 值为 8.69, 其余样品均大于 10, 指示三佛宫铁矿为火山沉积铁矿。从图 5 可见, 三佛宫铁矿的 $TFe-(CaO+MgO)-SiO_2$ 与加拿大阿尔戈马型铁矿的分布范围比较一致, 基本位于世界条带状铁矿的分布范围内, 但略有差异。

Ti/V 值常用来区分成矿物质来源和条带状铁矿的成因类型。在铁质页岩中, Ti/V 平均值为 1.33



1-三佛宫矿石; 2-Algoma BIF; 3-Superior BIF; 4-世界 BIF 分布区; 底图及世界 BIF 分布区引自沈其韩等(2009)

图 5 三佛宫铁矿床矿石 $TFe-(CaO+MgO)-SiO_2$ 图解

Fig.5 $TFe-(CaO+MgO)-SiO_2$ diagram for iron ores of the Sanfogong iron deposit

~ 10.9, 在火山沉积建造中该比值为 13 ~ 85 (李树勋等, 1986)。三佛宫铁矿的 Ti/V 值介于 10.66 ~ 31.79, 显示其火山沉积建造。火山沉积铁矿床中 Cr、Ni、Co 的含量一般高于陆源碎屑, 而其 Ni/Co 值则一般低于陆源碎屑沉积铁矿 (沈其韩等, 2009)。河南三佛宫铁矿 Ni/Co 值为 0.42 ~ 4.25, 相对于华北陆块山西五台山地区和冀东迁安地区 (Ni/Co 值为 0.43 ~ 9.06 和 2.51 ~ 8.63) (沈其韩等, 2011) 明显偏低, 也反映三佛宫铁建造为火山沉积铁建造。

4.2 物质来源与形成环境

三佛宫铁矿石的稀土元素总量较低, 其稀土配分曲线呈轻稀土亏损、重稀土富集的左倾模式; 具有一定的 La 正异常 ($La/La^* = 0.98 \sim 1.50$), 比较明显的 Eu 正异常 ($Eu/Eu^* = 0.71 \sim 1.97$) 和 Y 正异常 ($Y/Y^* = 1.06 \sim 1.34$), 弱的 Ce 负异常 ($Ce/Ce^* = 0.85 \sim 0.90$), 这与全球 BIF 特征基本一致 (Spier *et al.*, 2007; Frei and Polatc, 2007; 沈其韩等, 2009, 2011; 李志红等, 2008, 2010), 表明它们具有共同的成因, 均属前寒武纪海洋化学沉积的产物。

有研究表明, Eu 的正异常是高温海底热液的特征 (Danielson *et al.*, 1992), 而 Y 的正异常则是海水本身的特征 (Bau *et al.*, 1995; Alibo and Nozaki, 1999), 即释放到海水中的高温热液越多, Eu 的正异常越明显。Alexander 等 (2008) 介绍了一个二元混合模型来判断原始混合溶液中海水与高温热液的相对含量, 该模型显示仅需约 0.1% 的海底高温热液即能产生较大的 Eu 正异常。结合如前所述稀土元素特征, 推断三佛宫铁矿床成矿物质应来源于火

山热液和海水的混合热液,以海水为主(图6)。

Y^{3+} 和 Ho^{3+} 具有相近的离子半径和相近的地球化学行为,由于其分馏行为, Y/Ho 值可用于判别海相和非海相沉积环境(Nozaki *et al.*, 1997)。Bau 和 Dulski(1996)的研究结果明确区分出球粒陨石的 Y/Ho 值为 26~28,上地壳岩石和陆源沉积物的 Y/Ho 值与球粒陨石相似;现代海水的 Y/Ho 为 44~74;三佛宫铁矿床的 Y/Ho 值为 29.12~35.29,平均为 33.20,明显高于球粒陨石 Y/Ho 值,而与海水的 Y/Ho 值分布范围接近,进而推断其沉积时应受到过明显的海水的影响。

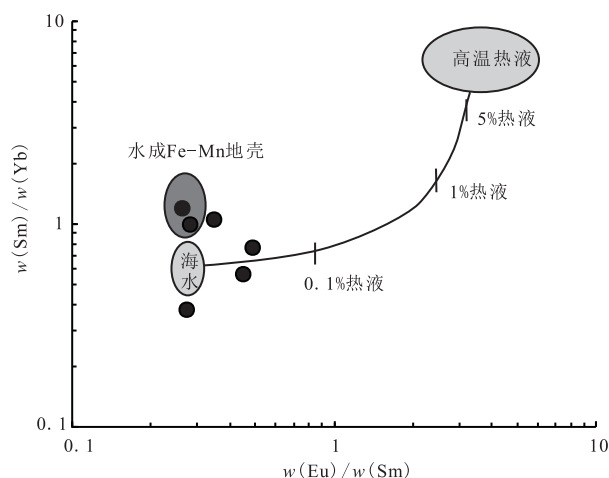


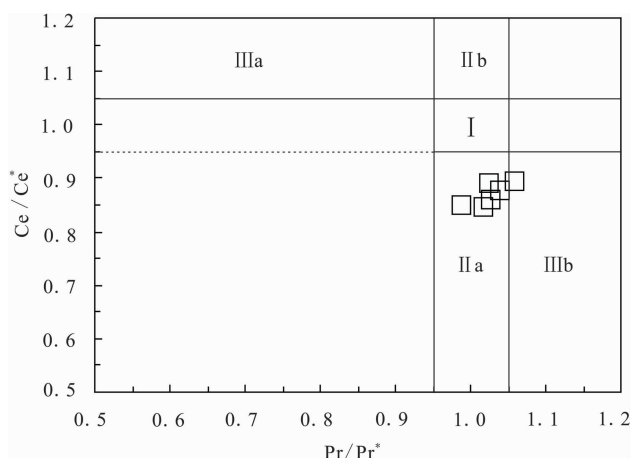
图6 判别热液组分加入量的二元混合模型
(底图据 Alexander *et al.*, 2008)

Fig.6 Bivariate mixture model discriminating hydrothermal component addition (after Alexander *et al.*, 2008)

Ce 异常通常被用来判断海水的氧化还原环境(Nozaki *et al.*, 1999),自然界中 Ce 一般以稳定的 +3 价离子存在,但是在氧化条件下, Ce^{3+} 被氧化为溶解度低的 Ce^{4+} ,并被溶液中的悬浮物所吸附(Sholkovitz *et al.*, 1994),从而导致 REE 配分曲线中 Ce 的负异常。但 Bau 和 Dulski(1996)认为,常规算法下 Ce 负异常的出现与 La 正异常有关,并建立了用常规算法计算 Ce 异常和 Pr 异常来判别真正的 Ce 负异常的图解。在该图解中,三佛宫铁矿样品投影于 La 正异常区域,并未落于 Ce 负异常的区域(图7),Ce 负异常的缺失表明,当时的海水整体处于缺氧的环境,进而说明三佛宫铁建造沉积时海水处于缺氧环境。

5 结论

(1) 三佛宫铁矿床赋存于太古界林山群地层中,受角闪岩类和片岩类控制,其主、微量元素和稀土元素特征均表明可能与海相火山沉积物有关,有



I-无异常; II a-La 正异常且无 Ce 异常; II b-La 负异常且无 Ce 异常;
III a-Ce 正异常; III b-Ce 负异常; 底图据 Bau 和 Dulski(1996)

图7 三佛宫铁矿床 Ce 负异常判别图解

Fig.7 Ce/Ce^* - Pr/Pr^* discrimination diagram for Ce anomaly of the Sanfongong iron deposit

极少碎屑物质加入,属火山沉积变质型铁矿。

(2) 三佛宫铁矿床的矿石和围岩的稀土元素标准化配分模式呈轻稀土元素亏损、重稀土元素富集型,并具有一定的 Eu、Y、La 的正异常, Y/Ho 值更接近海水组成,表明三佛宫铁建造是化学沉积形成的,同时具有火山热液的贡献,即成矿物质来源于热液和海水的混合作用。

(3) 三佛宫铁矿床稀土元素 Ce 负异常明显,暗示其形成环境总体为一缺氧环境。

参考文献 (References):

- Alexander B W, Bau M, Andersson P, Dulski P. 2008. Continently-derived solutes in Shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 378-394
- Alibo DS, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3-4): 363-372
- Bau M, Dulski P, Moeller P. 1995. Yttrium and holmium in South Pacific seawater: Vertical distribution and possible fractionation mechanisms. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 55: 1-15
- Bau M, 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
- Danielson A, Möller P, 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
- Frei R, Polat A. 2007. Source heterogeneity for the major components of ~3.7 Ga banded iron formations (Isua Greenstone Belt, western Greenland): Tracing the nature of interacting water masses in BIF

- formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 253 (1-2): 266-281
- Gurvich E G. 2006. *Metalliferous Sediments of the World Ocean; Fundamental Theory of Deep-Sea Hydrothermal Sedimentation*. Berlin Heidelberg: Springer, 1-411
- McDonough W F, Sun S S, Ringwood A E, Jagoutz E, Hofmann A W. 1992. Potassium, rubidium, and cesium in the Earth and Moon and the evolution of the mantle of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1001-1012
- McLennan S B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B R, McKay G A eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Washington: Mineralogical Society of America, 169-200
- Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. 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 S, Amakawa H, Gamo T, Hasumoto H. 1999. Dissolved rare earth elements and hydrography in the Sulu Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15): 2171-2181
- Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(6): 1567-1579
- Spier C A, de Oliveira S M B, Sial A N, Rios F J. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Caue formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 152(3-4): 170-206
- 何朝鑫, 陈翠华, 程文斌, 张燕, 涂宗林, 宋玉坤, 李长山, 丁学宽. 2014. 青海省都兰县双庆铁矿床地球化学特征及成因意义. *矿物岩石地球化学通报*, 33(6): 854-861
- 河南省济源市矿产品经营公司. 2004. 河南省济源市三佛宫矿区铁矿普查报告. 济源: 河南省济源市矿产品经营公司
- 河南省济源市矿产品经营公司. 2005. 河南省济源市三佛宫矿区铁矿资源储量核查报告. 济源: 河南省济源市矿产品经营公司
- 匡海阳, 吕庆田, 张昆, 严加永, 陈向斌. 2012. 多种电磁测深技术在深部控矿构造探测中的应用研究: 以泥河铁矿为例. *地质学报*, 86(6): 948-960
- 李厚民, 刘明军, 李立兴, 杨秀清, 陈靖, 姚良德, 洪学宽, 姚通. 2012. 辽宁弓长岭铁矿区大理岩地质地球化学特征及其成矿意义. *岩石学报*, 28(11): 3497-3512
- 李树勋, 冀树楷, 马志红, 贺嘉品, 田永清, 杨文魁. 1986. 五台山区变质沉积铁矿地质. 长春: 吉林科学技术出版社, 1-299
- 李延河, 侯可军, 万德芳, 张增杰, 乐国良. 2010. 前寒武纪条带状硅铁建造的形成机制与地球早期的大气和海洋. *地质学报*, 84(9): 1359-1373
- 李延河, 张增杰, 侯可军, 段超, 万德芳, 胡古月. 2014. 辽宁鞍山地区沉积变质型富铁矿的成因: Fe、Si、O、S 同位素证据. *地质学报*, 88(12): 2351-2372
- 李永峰, 谢克家, 罗正传, 李俊平. 2013. 河南舞阳铁山铁矿床地球化学特征及其环境意义. *地质学报*, 87(9): 1377-1398
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 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. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 285-290
- 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): 840-846
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2012. 鞍山-本溪地区条带状铁矿的 Fe 同位素特征及其对成矿机理和地球早期海洋环境的制约. *岩石学报*, 28(11): 3545-3558
- 廖鹏程, 吕新彪, 贾启元, 高学鹏, 张帅, 毛晨. 2016. 青海省洪水河铁矿床岩石学、地球化学特征及其成因. *矿物岩石地球化学通报*, 35(2): 285-294
- 沈保丰, 陆松年, 翟安民, 李增慧, 于恩泽. 1979. 冀南等地接触交代型铁矿床中磁铁矿的化学成分特征及其地质意义. *地质论评*, 25(1): 10-18
- 沈保丰, 翟安民, 李增慧, 汪玉麟. 1981. 冀南邯邢式铁矿成矿地质条件分析. *地质学报*, 55(2): 127-138, 164
- 沈保丰, 翟安民, 杨春亮, 曹秀兰. 2005. 中国前寒武纪铁矿床时空分布和演化特征. *地质调查与研究*, 28(4): 196-206
- 沈保丰. 2012. 中国 BIF 型铁矿床地质特征和资源远景. *地质学报*, 86(9): 1376-1395
- 沈其韩. 1998. 华北地台早前寒武纪条带状铁英岩地质特征和形成的地质背景. 见: 程裕淇, 编. *华北地台早前寒武纪地质研究论文集*. 北京: 地质出版社, 1-30
- 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
- 沈其韩. 2012. 鞍山式铁矿深部找矿整装勘查中应注意的若干问题. *地质学报*, 86(9): 1331-1334
- 宋明春, 李培远, 熊玉新, 万国普, 马兆同. 2008. 山东省济宁强磁异常区深部铁矿初步验证及其意义. *地质学报*, 82(9): 1285-1291
- 吴明安, 汪青松, 郑光文, 蔡晓兵, 杨世学, 狄勤松. 2011. 安徽庐江泥河铁矿的发现及意义. *地质学报*, 85(5): 802-809
- 张连昌, 代堰镔, 王长乐, 刘利, 朱明田. 2014. 鞍山-本溪地区前寒武纪条带状铁建造铁矿时代、物质来源与形成环境. *地球科学与环境学报*, 36(4): 1-15
- 周世泰. 1994. 鞍山-本溪地区条带状铁矿地质. 北京: 地质出版社, 1-278
- 周世泰. 1997. 中国太古宙条带状铁矿研究进展及展望. *地质与勘探*, 33(3): 1-7

(本文责任编辑: 龚超颖, 英文审校: 高剑峰)