



河南省铁山河铁矿床地球化学特征及成因探讨*

祝朝辉, 宋 锋, 张宏伟, 刘淑霞, 杜春彦, 白俊豪, 雷 炯

(河南省国土资源科学研究院, 河南 郑州 450053)

摘 要 铁山河铁矿床赋存于古元古界银鱼沟群地层中, 是华北陆块南缘一个重要的富铁矿床。文章对铁山河铁矿床进行了系统的野外地质调查和矿床地球化学研究, 并与国内外典型的沉积变质型铁矿床进行了对比。结果显示: 铁山河铁矿床保存有明显的化学沉积的特征, 化学成分主要由 Fe_2O_3 、 FeO 和 SiO_2 组成, Al_2O_3 和 TiO_2 含量较低, 稀土元素总量较低, 稀土元素配分模式呈轻稀土元素亏损、重稀土元素富集的特征, 具有明显的 Eu 、 Y 、 La 正异常, 弱的 Ce 异常, Y/Ho 比值与海水的分布范围相近, Sr/Ba 和 Ni/Co 比值分别与鞍山弓长岭铁矿和山西五台山、冀东迁安地区铁矿相似, 但与基性岩浆活动相关的 Co 、 Ni 、 Cr 、 V 、 Ti 元素含量相对偏高。这些特征表明: 该矿床的形成可能与海相火山沉积物有关, 属于火山沉积变质型铁矿的范围, 区内基性岩脉广泛发育, 矿床可能遭受了后期热液的叠加改造作用, 成矿物质来源于热液和海水的混合作用, 矿床形成于相对缺氧的环境。

关键词 地球化学, 铁山河铁矿床, 矿床成因, 前寒武纪, 沉积变质型

中图分类号: P618.31

文献标志码: A

Geochemical characteristics and genesis of Tieshanhe iron deposit in Henan Province

ZHU ChaoHui, SONG Feng, ZHANG HongWei, LIU ShuXia, DU ChunYan, BAI JunHao and LEI Jiong
(Henan Academy of Land and Resources Sciences, Zhengzhou 450053, Henan, China)

Abstract

The Tieshanhe iron deposit occurs in the Paleoproterozoic Yinyugou Group and is an important iron-rich deposit on the southern margin of the North China block. In this paper, field geology and geochemistry of the Tieshanhe iron deposit were studied systematically, and a comparison was made with other sedimentary metamorphic type iron deposits in the world. The results show that the Tieshanhe iron deposit has obvious characteristics of chemical deposition, and the average bulk compositions of ores are characterized by rich Fe_2O_3 , FeO and SiO_2 , and very low Al_2O_3 and TiO_2 . REE concentrations in ores are very low, the shale-normalized REE patterns display LREE depletion and HREE enrichment with obvious Eu , Y , La positive anomalies and weak Ce anomaly, and the Y/Ho ratios of ores are in the same range as those of seawater. The ratios of Sr/Ba and Ni/Co are similar to things of the Gongchangling iron deposit in Anshan City, the iron deposits in Wutai Mountain area in Shanxi Province and Qian'an area in eastern Hebei Province respectively; nevertheless, its association with mafic magma activity of Co , Ni , Cr , V , Ti content is relatively high. These chemical features show that the deposit might have been related to marine volcanic sediments, thus belonging to the volcanic sedimentary metamorphic iron deposit, but it was probably superimposed and reformed by hydrothermal fluid later,

* 本文受河南省国土资源厅地质矿产科技攻关项目(项目编号: 2014-08)资助

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

收稿日期 2016-09-29; 改回日期 2017-08-09。张绮玲编辑。

as evidenced by the extensive development of mafic dikes in the region. In addition, ore-forming materials in the deposit formed in the hypoxic environment might have been derived from mixing of hydrothermal fluid and seawater.

Key words: geochemistry, Tieshanhe iron deposit, genesis of the deposit, Precambrian period, sedimentary-metamorphic type

铁山河铁矿位于河南省济源市西部,地理坐标东经 $112^{\circ}13'10'' \sim 112^{\circ}14'10''$,北纬 $35^{\circ}10'00'' \sim 35^{\circ}11'30''$ 。建国以来,铁山河铁矿地质工作有了新的发展和突破,1958年即成为济源钢铁厂铁矿石原料的主要基地,截止2004年底,累计查明铁矿资源储量627.77万吨,全铁品位最高69.05%,最低20.6%,平均42.28%。1958年—1961年原河南省地质局豫09队(1961)在铁山河地区投入了大量的地质、物探、钻探等工作,提交了《河南省济源县铁山河铁矿地质勘探报告》,认为该矿床属砂卡岩型;1969年—1972年,原河南省地质二队(1972)对铁山河铁矿进行了补充勘探,提交了《河南省济源县铁山河矿区补充勘探报告》,把矿床定义为沉积变质型;1973年—1976年,原河南省地质二队(1976)又对矿区做了补充勘探工作,提交了《河南省济源县铁山河铁矿地质勘探最终报告》,认为该矿床属热液成因,这一认识被延用至今(王公洲等,2008;贺建委,2010;徐青峰等,2011)。但有关该矿床的研究工作却很薄弱,鲜见专门的报道。作者在野外实地调查和前人区域相关资料收集及综合整理的基础上,认为铁山河铁矿床具有明显的沉积变质型铁矿的特征,并通过详细的矿床地球化学研究,初步探讨了矿床成因,以期对铁山河铁矿床的成矿作用提供新的认识及思考,为勘查找矿部署提供依据。

1 区域地质

本区大地构造位置处于中条凸起和太行断裂带接合处,新华夏构造和东西纬向构造的复合部位(图1a)。构造线方向由西向东逐渐由NWW转向NEE,在济源一带构成向南凸出的弧形,本区恰在“晋东南山字型”这个弧形的弧顶附近。由于各种构造在此复合,因而构造异常发育,成矿条件十分有利。

区内出露的基底地层包括新太古界登封杂岩和古元古界银鱼沟群,其中古元古界银鱼沟群由下到上分为幸福园组、赤山沟组、白岩山组和双房组,下部主要以黑云片岩、白云质大理岩、砂岩为主,上部

以变质砂砾岩、黑云母片岩、绿泥片岩、角闪片岩为主,原岩为一套滨海相碎屑岩-碳酸盐岩沉积,在矿区中部大面积分布,构成了矿区出露地层的主体,与下伏的新太古界登封杂岩呈角度不整合接触;而新太古界登封杂岩,仅在矿区东部局部出露。矿区沉积盖层则零散分布在矿区四周,主要包括中元古界熊耳群、汝阳群,古生界寒武系、二叠系,中生界三叠系和新生界第四系黄土沉积,与基底地层呈不整合接触或断层接触(图1b)。

区内天台山背斜呈NW向横穿本区中部,南翼岩层倾向SW,倾角 $40^{\circ} \sim 50^{\circ}$,北翼倾向NW,倾角 $50^{\circ} \sim 60^{\circ}$,控制了本区地层分布的基本形态;NW向、NNW-NNE向2组断层则将本区地层错成大小不等的梯状断块。区内已发现的铁山河铁矿、洞沟铁矿、东西山铁矿、白崖铁矿、冷沟铁矿、软枣泥沟铁铜矿、王屋山铁矿、奄沟铁矿、牺牛沟铁矿等主要分布在天台山背斜两翼,受构造控制明显(图1b)。

区内中基性侵入岩产状一般为规模不大的岩脉或岩株,宽数米至数十米,长数十米至数百米。其中,以铁山河岩体规模最大,长1500m,宽400m,厚180m,在平面上呈近SN向分布,与围岩呈切割关系,呈岩脉状产出。

2 矿区地质

2.1 矿床地质

矿区出露地层主要为古元古界银鱼沟群白岩山组变质岩系,分上、下2个岩性段(图2)。

白岩山组下段($Pt_1 b^1$)遍布于矿区西部及铁山河两岸。地层岩性以变质砂岩为主,夹少量厚数米、长数十米的白云石大理岩及绿片岩透镜体,由下而上暗色矿物逐渐增加,颗粒由粗变细;变质砂岩呈肉红色-灰白色,矿物成分主要为石英(占95%以上),其次为长石、绢云母、绿泥石、方解石等,具变余砂状结构,块状构造。变质砂岩致密坚硬、性脆、节理十分发育、分布稳定,可作确定构造、对比岩矿层的依据。

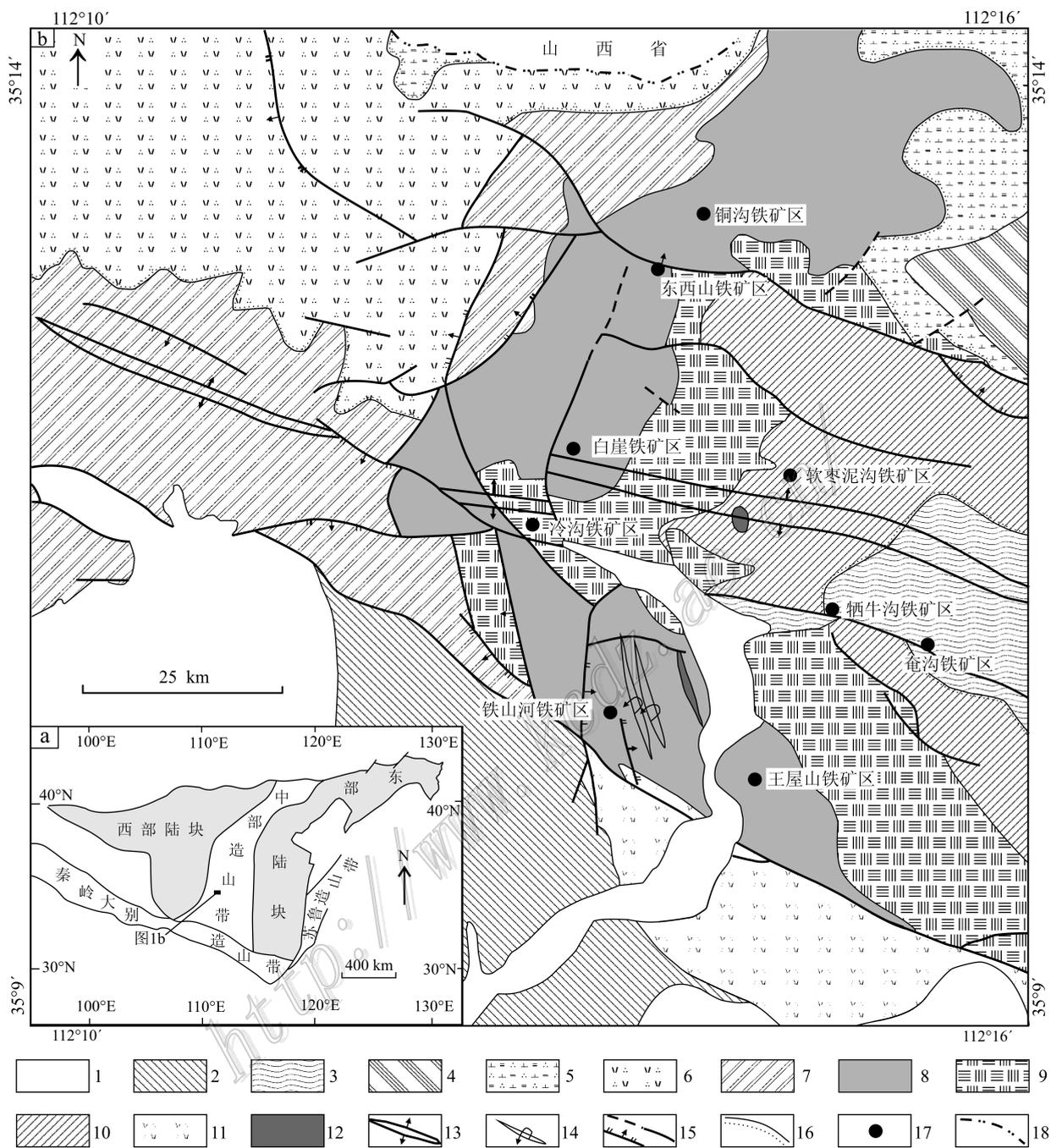


图1 华北克拉通构造位置图(a, 据耿元生等, 2010 修改)及铁山河铁矿区域地质简图(b, 据河南济源钢铁(集团)有限公司矿业分公司, 2004 修改)

1—第四系; 2—三叠系; 3—二叠系; 4—寒武系; 5—中元古界汝阳群云梦山组; 6—熊耳群许山组; 7—元古界银鱼沟群双房组; 8—银鱼沟群白岩山组; 9—银鱼沟群赤山组; 10—银鱼沟群幸福组; 11—太古界登封杂岩; 12—闪长岩; 13—背斜; 14—等斜向斜; 15—断层; 16—地质界线; 17—矿床; 18—省域界线

Fig. 1 Tectonic map of North China (a, modified after Geng et al., 2010) and sketch map of regional geology of the Tieshanhe iron deposit (b, modified after Jiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Mining Branch, 2004)

1—Quaternary; 2—Triassic; 3—Permian; 4—Cambrian; 5—Mesoproterozoic Ruyang Group Yunnengshan Formation; 6—Xiong'er Group Xushan Formation; 7—Palaeoproterozoic Yinyugou Group Shuangfang Formation; 8—Yinyugou Group Baiyanshan Formation; 9—Yinyugou Group Chishangou Formation; 10—Yinyugou Group Xingfuyuan Formation; 11—Archean Dengfeng complex; 12—Diorite; 13—Anticline; 14—Isoclinal syncline; 15—Fault; 16—Geological boundary; 17—Ore deposit; 18—Provincial boundaries

白岩山组上段($P_{t_1}b^2$)出露于矿区中部,整合于 $P_{t_1}b^1$ 之上,为矿区的含矿层位。岩性以绿色片岩为主,间夹薄层状白云岩、变质砂岩及其透镜体。绿色片岩包括云母绿泥片岩、碳酸盐绿泥片岩、石英绿泥片岩及绢云片岩等,在矿区分布较广,常为近围岩。白云岩于区内分布较为普遍,主要产于绿片岩中,呈薄层状、透镜状,厚度变化大;厚层白云岩,由紧密等斜褶皱形成,为矿体的主要围岩。绿片岩中薄层状变质砂岩及其透镜体已强烈蚀变,变质砂岩呈灰绿色、肉红色,主要为石英(约占50%),次要成分为长石、绿泥石、方解石、绢云母等。此外,绿片岩中还产有透闪石-阳起石岩,分布不广,常与矿体及白云岩共生,多成小透镜体状,常为矿体之直接顶底板。

矿区位于天台山背斜SW翼近倾伏端处,为一倒转的等斜向斜构造,次级褶皱非常发育。向斜轴向SW倾斜,倾角一般为 45° 左右。 $P_{t_1}b^1$ 变质砂岩组成等斜复式向斜的两翼, $P_{t_1}b^2$ 片岩系为其核心。该向斜及次级背斜构造控制了矿体的空间分布。

岩浆岩以闪长岩为主,呈岩席状产出。岩席产状与围岩基本一致,近SN向出露(图2)。长度不一,最长达1000余m,最短仅数米,最宽达140余m,一般40~60m。闪长岩一般为暗绿色、草绿色,粒状结构,块状构造。矿物成分主要为斜长石、角闪石,次为绿帘石、黝帘石、石英、磁铁矿、黄铁矿等。黄铁矿、钛磁铁矿、磁铁矿等呈不规则的粒状。角闪石一般占40%~60%,斜长石一般占30%~45%,微量矿物有钛磁铁矿、磁铁矿、黄铁矿、榍石、磷灰石等。据岩石化学成分属中偏基性岩类,其中 $FeO+Fe_2O_3$ 含量很高,平均为18.1%。

2.2 矿体特征

矿区由100个规模不等的矿体构成6个矿体群。反“S”型构造线控制了6个矿体群的分布,I号及VI号矿体群分布于反“S”型构造线的南北两端,II号、III号、IV号、V号矿体群位于矿区中部。矿体多呈透镜状及似层状,倾向变化远大于走向变化。

I号矿体群:位于矿区南部,褶皱脊线走向由SN向转为SE向,南部为封门口断层切割,地表为黄土。共由9个矿体组成,矿体产于闪长岩体上部之外接触带中,其形态以透镜状为主,似层状次之,走向 330° ,倾向SW,倾角 $20^\circ\sim 60^\circ$,一般 $35^\circ\sim 45^\circ$ 。矿体群跨越了向斜和背斜的轴部,故部分矿体呈波状起伏,埋深最浅14m,最深达170m,一般50~80m。

本段褶皱减弱,岩体形态相对简单。

II号矿体群:为矿区主要矿体群之一,由14个矿体组成,赋存在闪长岩体底部下接触带上, $P_{t_1}b^1$ 变质砂岩为底板,闪长岩为顶板,是全区埋藏最深的矿体群,长950m,最宽达375m,走向SN,倾向W,倾角 $4^\circ\sim 32^\circ$ 。南北缓而中部陡,南部由2层组成,相距10m左右,形态简单,规模较大,是矿体群的主体部分。

III号矿体群:分布于II号矿体群之上,由于埋藏较浅,储量集中,是本区最主要的矿体群。共由14个矿体组成,基本由2个主矿体III₁、III₂组成,矿体厚度约30m,其余矿体小,分布于主矿体上下。整个矿体群长480m,宽300m,走向SN,倾向正W,倾角 $15^\circ\sim 45^\circ$,一般 25° 左右,个别达 50° 。产于 $P_{t_1}b^1$ 被闪长岩侵吞后形成的半岛状片岩系中,夹于闪长岩体上枝与中枝之间,严格受闪长岩的控制。矿体呈较厚似层状及较大透镜体状,沿走向及倾向均有分枝现象,倾向变化剧烈,走向略呈舒缓波状。

IV号矿体群:为矿区主要矿体群之一,位于闪长岩体顶部接触带中,即次级背斜的西翼。整个矿体群由大小30个矿体组成,长1100m,宽150m,厚度20~30m,走向SN,矿体一般倾向W,也有平缓或向斜状者。IV₂为规模较规整的似层状,西翼急陡或倒转,矿体呈楔形,顶部平缓或下凹成向斜形,产有1~3层平缓或呈新月形的矿体。其他则是主矿体以外的零星矿体,呈透镜状。

V号矿体群:由17个矿体组成,分布于矿区东南,除极个别矿体外,地表均见出露,矿体走向SN,倾向W,倾角 $15^\circ\sim 35^\circ$ 不等。矿体多呈薄板状快速尖灭。矿石质量一般,矿体规模较小,走向与倾向延伸一般为正比关系。地表出露最长达200m,最短仅15m,整个矿体矿层薄,连续性差,但品位相对稳定。

VI号矿体群:由大小不等的16个矿体组成,分布于矿区等斜褶皱扬起部位,走向NW,倾向SE,倾角一般 30° 。南北及沿倾斜方向均施以工程控制,证明矿薄而短,产状多变,形态各异,品位稳定。

2.3 矿石特征

铁山河铁矿的矿石由磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、黄铁矿、黄铜矿、白铁矿等金属矿物和绿泥石、黑云母、角闪石、绿帘石、阳起石、透闪石、方解石、白云石、石英及微量磷灰石等非金属矿物组成,具有自形-半自形粒状、半自形-他形粒状、假象等结构,块状、条带状、浸染状等构造。

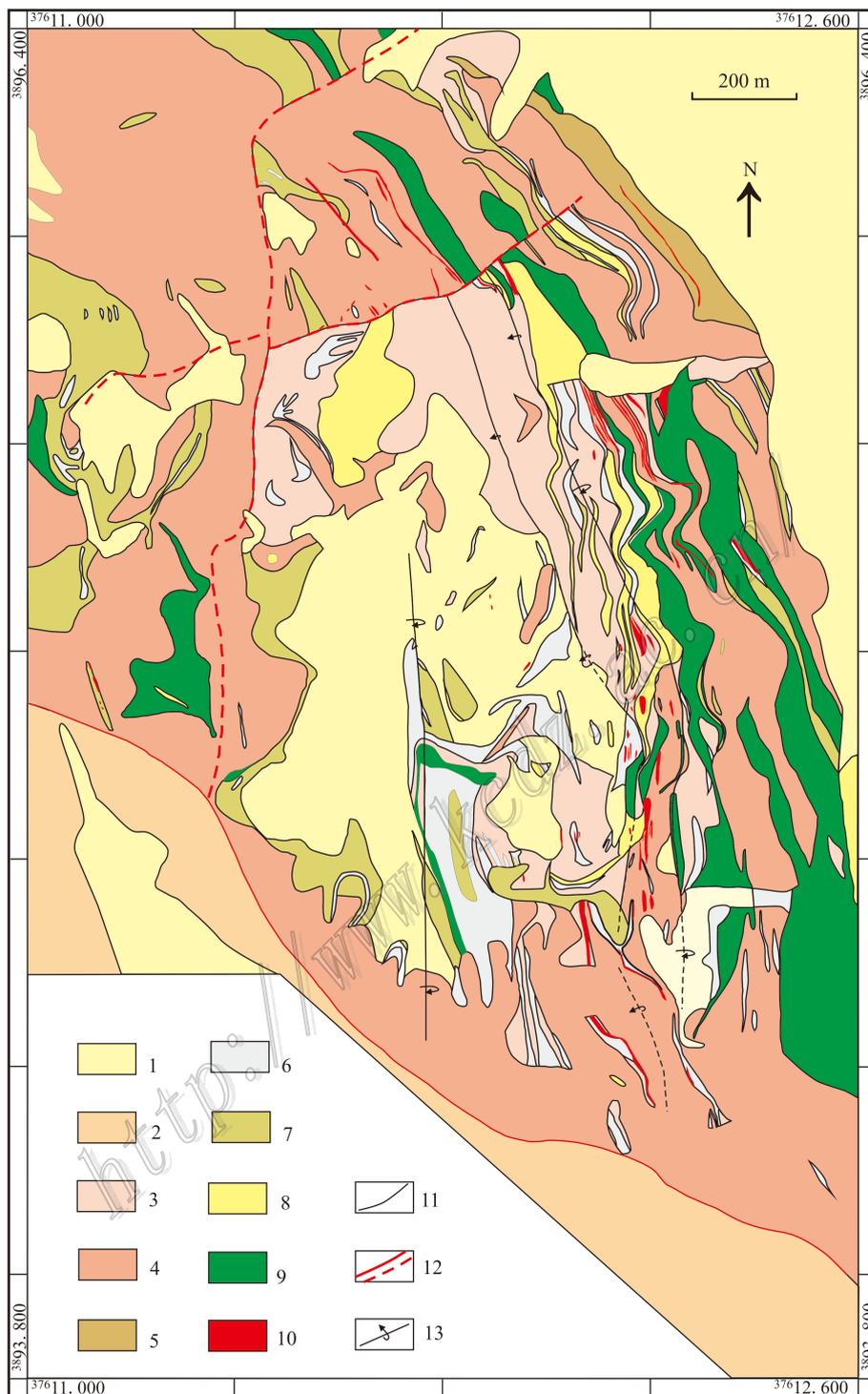


图 2 铁山河矿区地质简图(据河南济源钢铁(集团)有限公司矿业分公司,2004 修改)

1—第四系; 2—二叠系砂岩; 3—古元古界白岩山组上段; 4—古元古界白岩山组下段; 5—古元古界赤山沟组; 6—白云岩; 7—绿泥石片岩;
8—变质砂岩; 9—蚀变闪长岩; 10—铁矿; 11—地质界线; 12—断层; 13—倒转褶皱

Fig. 2 Geological map of the Tieshanhe iron deposit (after Jiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Mining Branch, 2004)
1—Quaternary; 2—Permian sandstone; 3—Upper part of Paleoproterozoic Baiyanshan Formation; 4—Lower part of Paleoproterozoic Baiyanshan Formation; 5—Paleoproterozoic Chishangou Formation; 6—Dolomite; 7—Chlorite schist; 8—Metasandstone; 9—Altered diorite; 10—Iron ore-body; 11—Geological boundary; 12—Fault; 13—Overfold

块状磁铁铁矿石:致密坚硬,磁铁矿颗粒紧密嵌合而成,磁铁矿呈半自形-他形粒状,平均含量约70%,最高可达85%,粒径0.02~1.0 mm,黄铁矿呈半自形粒状,含量6%~8%,粒径0.02~11.0 mm,可见微量黄铜矿。磁铁矿少量被赤铁矿交代;矿石品位高,为本矿区主要类型之一(图3a、d)。

条带状磁铁矿-磁赤铁矿-赤铁矿石:该矿石致密坚硬,系由磁铁矿与石英、透闪石-阳起石、方解石、白云石条带相间组成,其条带与矿体产状一致;金属矿物成分主要是磁铁矿,呈半自形-他形粒状,含量约50%,粒径0.02~1.2 mm,其次含少量黄铁矿,呈半自形粒状,含量6%~8%,粒径0.05~6.0 mm,可见磁铁矿强烈被赤铁矿交代,呈磁铁矿假象;品位中等,为区内主要矿石类型之一(图3b、e)。

浸染状磁铁铁矿石:磁铁矿强烈被赤铁矿交代,仅见少量残留,部分完全交代呈磁铁矿假象,形成结晶良好的赤铁矿晶,结构疏松,具多孔状构造,原磁铁矿晶轮廓完整,呈半自形粒状,粒径0.02~4.0 mm,赤铁矿含量可达60%~65%,磁铁矿含量4%~6%,区内贫矿多以此类型产出(图3c、f)。

混合类型矿石:因矿石中组分分布不均匀所致。本类型铁矿石中包括有块状、条带状、浸染状构造。一般为中品位矿石,也有因脉石矿物增多而贫化者,区内此种类型矿石之分布不如前三者广。

3 样品及分析结果

在详细的野外地质调查研究基础上,本次采集各类矿石样品11件,所有测试样品均是经过手标本和显微镜观察后挑选出的具有代表性的样品,进行矿相学研究及相关分析测试。主量和微量元素分析均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。主量元素分析采用X射线荧光光谱分析法(XRF),分析精度优于0.1%~1.0%,其中FeO含量用湿化学法测定,分析精度优于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)法进行分析,含量大于 10×10^{-6} 的元素的测试精度为5%,而小于 10×10^{-6} 的元素的测试精度为10%。在样品中含量低的个别元素,测试误差大于10%。

3.1 主量元素地球化学

铁矿石主量元素分析结果见表1。其中,条带状

赤铁矿石(TSH02)的 $w(\text{SiO}_2)$ 达到51.14%,与世界上Algoma型BIF(Banded Iron-Formation,即条带状铁建造)铁矿中 SiO_2 的含量一致,也与辽宁弓长岭铁矿磁铁石英岩 SiO_2 的含量相当,矿石 TFe 的平均品位为25.07%,为贫铁矿石;其余样品 $w(\text{SiO}_2)$ 较低,变化范围为8.34%~20.62%,远低于世界上主要BIF中的 SiO_2 含量,较辽宁弓长岭磁铁富矿石的 SiO_2 含量稍高,矿石 TFe 的平均品位为52.83%,为富铁矿石。而 Al_2O_3 和 P_2O_5 的含量较低, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为0.26%~1.13%, $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为0.01%~0.05%,显示出该矿床铁建造具有高硅、低铝、低磷的特征,可能与海相火山沉积产物有关(Michael,1989;张东阳等,2009;李延河等,2010;李永峰等,2013)。矿石中含量最多的化学成分为 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 FeO ,三者之和达73.88%~96.45%,而其他组分(Al_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 P_2O_5)的含量非常低,可能为有少量碎屑物质加入的化学沉积岩。

3.2 微量元素地球化学

从表2和图4可以看出,矿床铁矿石的 $w(\text{Ga})$ 为 7.18×10^{-6} ~ 13.00×10^{-6} ; $w(\text{Co})$ 多在 67.2×10^{-6} ~ 182.0×10^{-6} 之间,个别可达 691.0×10^{-6} ; $w(\text{Ni})$ 主要集中在 11.1×10^{-6} ~ 74.1×10^{-6} ,仅单个样品达 201.0×10^{-6} ; $w(\text{Cr})$ 在 6.31×10^{-6} ~ 21.20×10^{-6} 之间; $w(\text{V})$ 多在 19.2×10^{-6} ~ 77.0×10^{-6} 之间,个别样品可达 127.0×10^{-6} ; $w(\text{Ti})$ 在 50.94×10^{-6} ~ 203.78×10^{-6} 之间。总体上来说,与基性岩浆活动有关的Co、Ni、Cr、V、Ti元素相对亏损,但较鞍山地区、五台山地区和冀东地区的条带状铁矿含量明显偏高(刘军等,2010;沈其韩等,2011),可能与铁山河广泛发育的基性岩脉有关。

矿石微量元素配分曲线表现为右倾型($\text{Rb}/\text{Y})_{\text{N}}=1.67$ ~ 14.76 (仅有一件样品,比值为0.42)(图4),大离子亲石元素Rb、Ba、Th、U、Ta、K相对富集,Sr弱亏损,部分样品La、Ce富集,而部分样品表现为相对亏损,高场强元素Ta和Hf显示富集,而Ti为强亏损。

3.3 稀土元素地球化学

矿石的稀土元素分析结果见表2,表中 $\text{La}/\text{La}^* = \text{La}_{\text{PAAS}} / (3\text{Pr}_{\text{PAAS}} - 2\text{Nd}_{\text{PAAS}})$ (PAAS为经北美页岩标准化后), $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{PAAS}} / (0.67\text{Sm}_{\text{PAAS}} + 0.33\text{Tb}_{\text{PAAS}})$,

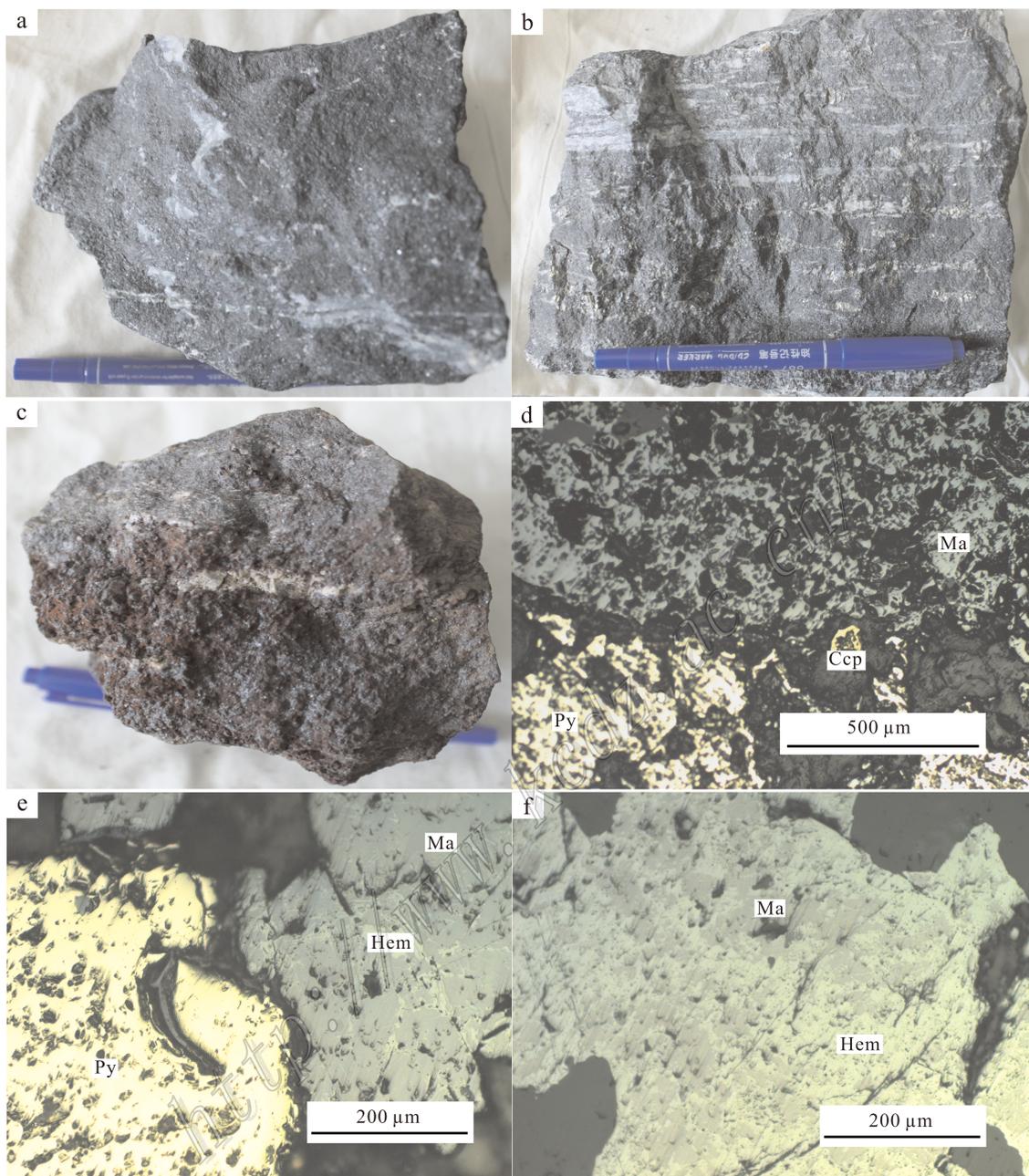


图 3 河南省铁山河铁矿矿石手标本(a~c)及显微(d~f)照片

a. 块状磁铁矿矿石; b. 条带状石英-磁铁矿矿石; c. 浸染状磁赤铁矿矿石; d. 块状磁铁矿矿石(单偏光); e. 条带状铁矿石中赤铁矿交代磁铁矿(单偏光); f. 浸染状铁矿石中赤铁矿强烈交代磁铁矿(单偏光)

Ma—磁铁矿; Hem—赤铁矿; Py—黄铁矿; Ccp—黄铜矿

Fig. 3 Hand specimens (a~c) and microphotographs (d~f) of ores from the Tieshanhe ore deposit in Henan Province

a. Massive magnetite ore; b. Banded quartz-magnetite ore; c. Disseminated hematite ore; d. Massive magnetite ore (plainlight);

e. Hematite metasomatic magnetite in banded iron ore (plainlight); f. Hematite strongly metasomatic magnetite in disseminated iron ore (plainlight)

Ma—Magnetite; Hem—Hematite; Py—Pyrite; Ccp—Chalcopyrite

$$Gd/Gd^* = Gd_{PAAS} / (0.33Sm_{PAAS} + 0.67Tb_{PAAS}), Ce/Ce^* = Ce_{PAAS} / (0.5La_{PAAS} + 0.5Pr_{PAAS}), Pr/Pr^* = Pr_{PAAS} / (0.5Ce_{PAAS} + 0.5Nd_{PAAS}), Y/Y^* = Y_{PAAS} /$$

(0.5Dy_{PAAS} + 0.5Ho_{PAAS})来计算(Bau et al., 1996; Robert et al., 2007), 经北美页岩标准化后的稀土元素配分曲线如图 5 所示。

表 1 河南省铁山河铁矿床矿石主量元素含量($w(B)\%$)Table 1 Major element content ($w(B)\%$) of ores in the Tieshanhe iron deposit in Henan Province

组分	条带状赤铁矿矿石	块状磁铁矿矿石					浸染状磁铁矿矿石	条带状磁铁矿矿石			条带状磁赤铁矿矿石	Algora 型
	TSH02	TSH01	TSH03	TSH04	TSH05	TSH07	TSH11	TSH18	TSH19	TSH20	TSH21	
SiO ₂	51.14	13.88	17.44	8.34	8.34	19.42	10.10	18.92	12.34	11.42	20.62	47.84
Al ₂ O ₃	0.54	0.89	0.29	0.46	0.86	1.13	0.71	1.02	0.94	0.72	0.26	2.66
Fe ₂ O ₃	34.65	47.87	49.85	56.85	65.22	53.11	55.05	45.10	50.86	82.94	51.40	30.34
FeO	1.07	23.24	17.82	26.73	17.77	16.19	26.40	23.13	22.11	2.09	1.86	12.7
TiO ₂	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.13
K ₂ O	0.16	0.10	0.10	0.05	0.11	0.19	0.06	0.03	0.07	0.04	0.03	0.72
Na ₂ O	0.44	0.43	0.36	0.24	0.40	0.34	0.31	0.16	0.15	0.12	0.10	0.33
CaO	4.33	3.89	5.65	4.13	2.19	2.24	1.57	4.78	5.49	0.37	14.01	1.67
MgO	1.89	2.01	0.31	0.35	0.87	0.88	3.00	0.88	0.98	1.05	0.35	1.58
MnO	0.09	0.10	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.02	0.07	
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.01	0.03	0.05	0.05	0.02	0.02	0.03	0.05	0.03	
LOI	5.44	0.69	0.86	-1.69	0.97	-0.12	-1.43	1.74	-0.21	1.09	11.28	
TFe ₂ O ₃	35.84	73.70	69.65	86.56	84.97	71.10	84.39	70.81	75.43	85.26	53.47	
TFe	25.07	51.55	48.72	60.54	59.43	49.73	59.02	49.52	52.76	59.64	37.40	

注: Algora 型铁矿数据转引自沈其韩等(2009), 原始数据来自 Gross(1980)。

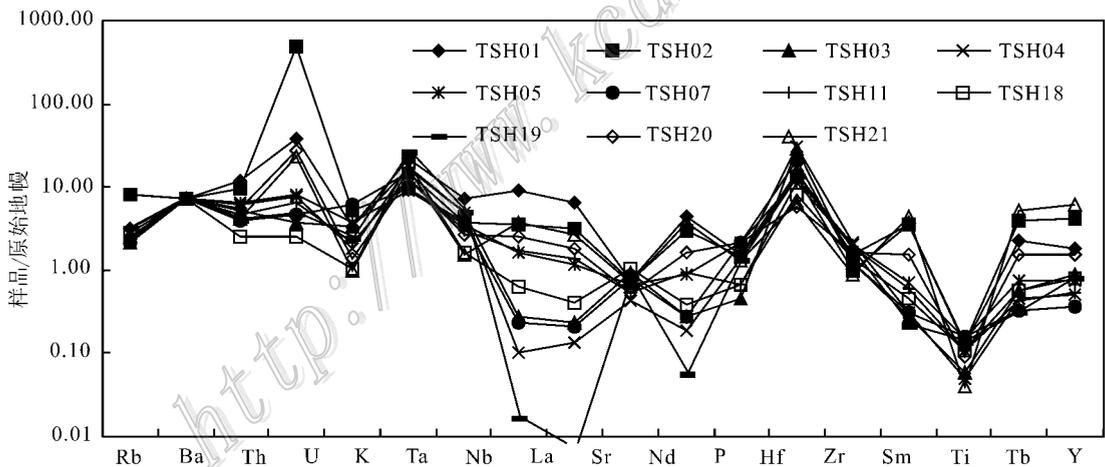


图 4 河南省铁山河铁矿床矿石微量元素蛛网图(标准化数据据 McDonough et al., 1992)

Fig. 4 Primitive mantle-normalized trace elements patterns of ores in the Tieshanhe iron deposit in Henan Province (after McDonough et al., 1992)

由表 2 和图 5 可知,铁山河铁矿稀土元素总量较低, $\sum REE = 2.092 \times 10^{-6} \sim 32.07 \times 10^{-6}$, 平均为 11.75×10^{-6} , 表现为太古宙海洋沉积物的特征(沈其韩等, 2009; 谢克家等, 2013; 李永峰等, 2013)。从图 5 可以看出,铁山河铁矿样品经 PAAS 标准化后呈现非常一致的稀土元素配分曲线, 总体表现为轻稀土元素相对亏损, 重稀土元素相对富集 (La/Yb)_N 为 0.001 ~ 0.57; 弱的 Ce 负异常, Ce/Ce^* 为 0.23 ~ 1.19, 平均为 0.83; 具有轻微的 Eu 正异常, Eu/Eu^* 为 0.66 ~ 1.63, 平均为 1.08; Y 较明显的正异常 Y/Y^* 为 1.03 ~ 1.75, 平均为 1.28。上述 REE 特征也与典型的 BIF 特征一致(Carlos et al., 2007; Robert et al., 2007) 表明铁山河铁矿属于早前寒武纪海洋化学沉积的产物。

由表 2 和图 5 可知,铁山河铁矿稀土元素总量较低, $\sum REE = 2.092 \times 10^{-6} \sim 32.07 \times 10^{-6}$, 平均为 11.75×10^{-6} , 表现为太古宙海洋沉积物的特征(沈其韩等, 2009; 谢克家等, 2013; 李永峰等, 2013)。从图 5 可以看出,铁山河铁矿样品经 PAAS 标准化后呈现非常一致的稀土元素配分曲线, 总体表现为轻稀土元素相对亏损, 重稀土元素相对富集 (La/Yb)_N 为 0.001 ~ 0.57; 弱的 Ce 负异常, Ce/Ce^* 为 0.23 ~ 1.19, 平均为 0.83; 具有轻微的 Eu 正异常, Eu/Eu^* 为 0.66 ~ 1.63, 平均为 1.08; Y 较明显的正异常 Y/Y^* 为 1.03 ~ 1.75, 平均为 1.28。上述 REE 特征也与典型的 BIF 特征一致(Carlos et al., 2007; Robert et al., 2007) 表明铁山河铁矿属于早前寒武纪海洋化学沉积的产物。

表 2 河南省铁山河铁矿矿石微量元素、稀土元素测试结果 ($w(B)/10^{-6}$)Table 2 Trace element and REE content ($w(B)/10^{-6}$) of ores in the Tieshanhe iron deposit in Henan Pro

组分	TSH01	TSH02	TSH03	TSH04	TSH05	TSH07	TSH11	TSH18	TSH19	TSH20	TSH21
Sc	8.01	7.05	5.45	5.55	5.58	4.51	5.12	5.12	5.09	5.42	10.00
Cr	13.50	21.20	8.39	11.80	16.10	9.47	8.37	8.22	8.91	8.44	6.31
Co	123.00	127.00	691.00	122.00	383.00	596.00	84.90	67.20	641.00	182.00	111.00
Ni	74.10	17.10	135.00	51.80	52.10	201.00	40.70	25.40	65.00	16.00	11.10
V	127.00	127.00	16.30	34.90	31.90	29.40	68.20	77.00	41.30	53.90	19.20
Cu	68.50	237.00	37.50	42.60	51.80	36.70	41.20	45.80	38.80	71.30	33.80
Zn	28.40	318.00	19.10	32.50	34.90	16.40	33.40	43.10	21.30	26.10	16.00
Pb	3.06	11.90	2.65	1.63	2.53	1.95	1.12	2.95	1.05	2.77	2.63
Ga	13.00	7.84	8.40	12.80	12.80	10.20	12.00	10.50	9.25	12.40	7.18
Rb	1.96	5.19	1.38	1.43	5.02	1.38	1.52	1.79	2.02	1.65	1.64
Sr	16.00	15.80	19.40	9.10	14.30	17.10	11.10	22.20	16.50	11.50	14.80
Ba	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Zr	16.90	11.30	14.20	24.40	23.00	14.10	21.60	15.60	18.20	18.10	10.10
Hf	4.70	4.22	8.79	9.65	4.00	6.27	3.44	2.45	4.22	1.80	2.04
Nb	5.31	2.61	3.48	3.53	2.57	2.63	2.12	1.16	3.45	1.91	1.08
Cd	0.04	1.01	0.07	0.01	0.06	0.04	0.01	0.04	0.08	0.10	0.12
In	0.03	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
Ta	0.88	0.40	0.70	0.73	0.38	0.60	0.52	0.79	1.05	0.52	0.68
Th	1.04	0.81	0.45	0.52	0.55	0.34	0.39	0.22	0.34	0.47	0.36
U	0.78	10.10	0.08	0.16	0.17	0.10	0.14	0.05	0.10	0.56	0.48
La	6.15	2.43	0.19	0.072	1.14	0.16	1.18	0.43	0.011	1.78	2.6
Ce	11.4	5.57	0.41	0.24	2.08	0.37	2.49	0.73	0.012	3.3	4.64
Pr	1.44	0.84	0.056	0.028	0.26	0.053	0.32	0.094	0.009	0.46	0.95
Nd	6.13	4.05	0.38	0.25	1.17	0.37	1.26	0.52	0.074	2.22	5.19
Sm	1.54	1.53	0.12	0.14	0.31	0.14	0.26	0.2	0.093	0.7	1.93
Eu	0.4	0.53	0.031	0.06	0.065	0.023	0.052	0.09	0.029	0.16	0.52
Gd	1.61	2.18	0.28	0.26	0.41	0.19	0.26	0.34	0.13	0.86	2.83
Tb	0.24	0.42	0.061	0.048	0.079	0.036	0.047	0.063	0.034	0.17	0.56
Dy	1.2	2.76	0.47	0.39	0.49	0.22	0.29	0.47	0.3	0.98	3.8
Ho	0.23	0.59	0.11	0.087	0.11	0.045	0.075	0.11	0.086	0.23	0.87
Er	0.67	1.75	0.4	0.21	0.33	0.16	0.25	0.32	0.4	0.67	2.61
Tm	0.11	0.31	0.074	0.04	0.057	0.032	0.059	0.063	0.092	0.13	0.47
Yb	0.79	2.15	0.55	0.26	0.41	0.24	0.52	0.48	0.71	0.95	3.36
Lu	0.16	0.4	0.11	0.052	0.085	0.053	0.12	0.098	0.18	0.2	0.67
Y	8.25	19	4.04	2.37	3.33	1.64	2.43	3.6	3.57	7.01	27.9
Σ REE	32.07	25.51	3.242	2.137	6.996	2.092	7.183	4.008	2.16	12.81	31
$(La/Yb)_N$	0.57	0.08	0.03	0.02	0.21	0.05	0.17	0.07	0.001	0.14	0.06
La/La*	1.26	1.37	-1.47	-0.36	1.55	-1.10	0.90	8.95	-0.22	1.84	4.11
Ce/Ce*	0.88	0.88	0.91	1.19	0.88	0.91	0.93	0.84	0.23	0.84	0.66
Eu/Eu*	1.28	1.35	0.71	1.49	0.85	0.66	0.94	1.63	1.04	0.94	1.02
Pr/Pr*	1.01	1.00	0.78	0.61	0.97	0.77	1.06	0.87	0.87	0.97	1.02
Y/Y*	1.25	1.19	1.42	1.03	1.14	1.31	1.31	1.26	1.75	1.18	1.22
Eu/Sm	0.26	0.35	0.26	0.43	0.21	0.16	0.20	0.45	0.31	0.23	0.27
Y/Ho	35.87	32.20	36.73	27.24	30.27	36.44	32.40	32.73	41.51	30.48	32.07
Sr/Ba	0.32	0.32	0.39	0.18	0.29	0.34	0.22	0.44	0.33	0.23	0.30
Ni/Co	0.60	0.13	0.20	0.42	0.14	0.34	0.48	0.38	0.10	0.09	0.10

注：比值单位为 1。

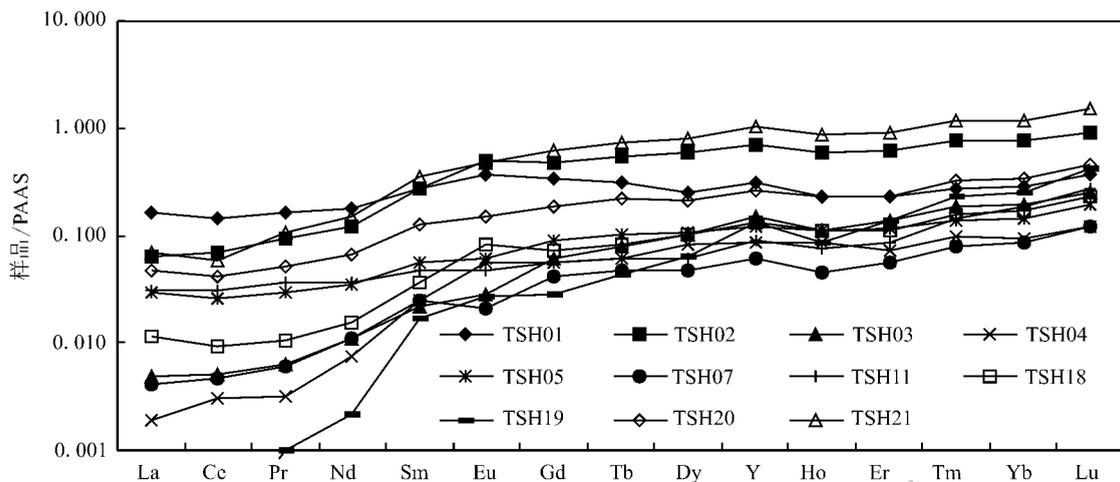


图5 河南省铁山河铁矿矿石稀土元素蛛网图(标准化数据据 McLennan, 1989)

Fig. 5 PAAS-normalized REE elements patterns of ores in the Tieshanhe iron deposit in Henan Province (after McLennan, 1989)

4 讨论

4.1 矿床成因及成矿物质来源探讨

如前所述,铁山河铁矿矿石中化学成分以 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 FeO 为主,而其他组分(Al_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 P_2O_5)的含量非常低,为有少量碎屑物质加入的化学沉积岩,与海相火山沉积有关。稀土元素总量较低,PAAS 标准化配分曲线总体表现为轻稀土元素相对亏损,重稀土元素相对富集,具有弱的 Ce 负异常,具有轻微的 Eu 正异常和较明显 Y 的正异常,显示出早前寒武纪海洋化学沉积物特征。

一般认为沉积变质型铁矿的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值应小于 10,火山沉积变质型铁矿的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值应大于 10(沈其韩,1998;沈其韩等,2009),从表 1 中可以看出,铁山河铁矿的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 平均比值为 32.41(除一件样品为 9.70 外,其余变化范围为 13.13~94.70),指示铁山河铁矿为火山沉积变质型铁矿,可能与火山沉积作用有关。 TiO_2 - Al_2O_3 图解(图 6)显示, TiO_2 、 Al_2O_3 含量极低,与含燧石条 BIF 相当,而与含页岩 BIF 相差甚远,说明该区成岩成矿过程中未受到碎屑物质的混染。而从 $\text{TFe}(\text{CaO} + \text{MgO})$ - SiO_2 图(图 7)中可以看到,铁山河铁矿样品投影点大部分位于世界 BIF 型铁矿分布范围的上方,处于辽宁弓长岭贫铁矿石与磁铁富矿石的分布范围的中间,而与辽宁弓长岭磁铁富矿石接近,暗示铁山

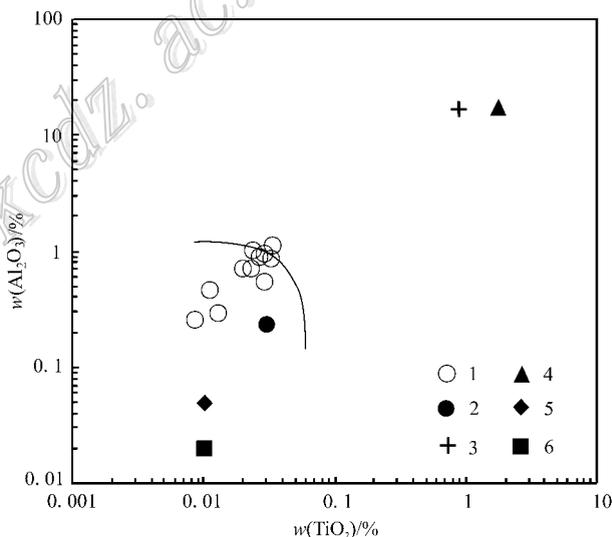


图6 铁山河铁矿矿石 TiO_2 - Al_2O_3 含量变化图

(底图及其他参考数据引自兰彩云等,2013)

1—铁山河矿石;2—含燧石 BIF;3—页岩;4—含页岩 BIF;
5—含铁燧石;6—燧石

Fig. 6 TiO_2 - Al_2O_3 variation diagram for iron ore of the Tieshanhe iron deposit (base diagram and reference data after Lan et al., 2013)

1—Iron ore; 2—BIF with chert; 3—Shale; 4—BIF with shale;
5—Chert with iron; 6—Chert

河铁矿比世界 BIF 型铁矿(中国 BIF 铁矿平均品位 25%~36%,据沈保丰,2012)和辽宁弓长岭贫铁矿石(平均品位 32.15%,据刘军等,2010)具有更高的铁矿品位,而较辽宁弓长岭磁铁富矿石(平均品位 64.77%)略低。

Sr/Ba 值是研究条带状磁铁矿成因的类型的重

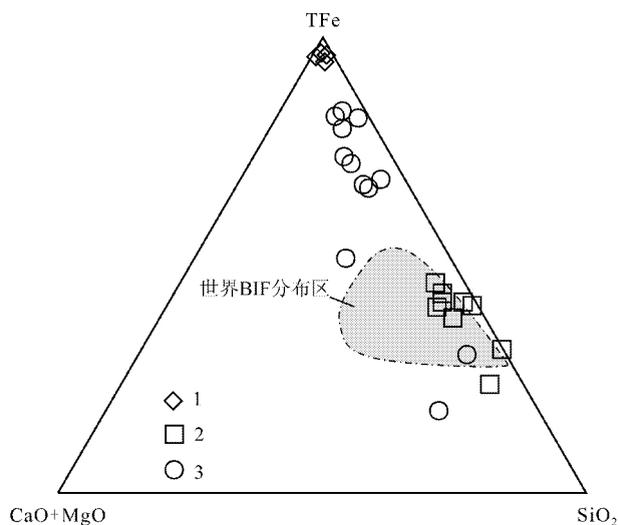


图7 铁山河铁矿矿石 TFe(CaO+MgO)-SiO₂ 图解

(底图及世界 BIF 分布区引自沈其韩等 2009 ;

弓长岭矿床数据引自刘军等 2010)

1—弓长岭富矿石; 2—弓长岭贫矿石; 3—铁山河铁矿石

Fig. 7 TFe-TFe(CaO+MgO)-SiO₂ diagram for iron ore of the Tieshanhe iron deposit (base diagram and distribution of world BIF after Shen et al., 2009; data of Gongchangling deposit after Liu et al., 2010)

1—Rich ore in the Gongchangling deposit; 2—Lean ore in the Gongchangling deposit; 3—Ore in the Tieshanhe deposit

要指标(沈其韩等, 2009)。一般认为火山岩和海相沉积物的 Sr/Ba 值大于 1, 陆源碎屑物的 Sr/Ba 值小于 1, 并且常被研究者作为一个重要证据(沈其韩等, 2011; 兰彩云等, 2013; 李永峰等, 2013)。但沈其韩等(2009)在应用 Sr/Ba 值进行条带状磁铁矿成因判别时就指出, 辽宁鞍山弓长岭铁矿和五台山硅酸盐相铁矿的 Sr/Ba 值均小于 1, 当时认为可能是由于所选样品较少, 代表性不够所致。刘军等(2010)对辽宁弓长岭铁矿中磁铁矿石岩和磁铁富矿的微量元素进行了系统测定, 计算发现 Sr/Ba 值均小于 1 (Sr/Ba 比值变化于 0.20~0.44 之间), 可见 Sr/Ba 值仅可作为一个参考指标。河南省铁山河铁矿的 Sr/Ba 比值变化于 0.18~0.44 之间, 与辽宁弓长岭铁矿相似, 可能暗示铁山河铁矿与弓长岭铁矿存在成因上的相似性。

Co、Ni、Ti 在火山沉积变质铁矿床中的含量一般比陆源沉积铁矿的要高, 而对于 Ni/Co 比值, 火山沉积铁矿一般低于陆源沉积铁矿(沈其韩等, 2009)。河南铁山河铁矿 Ni/Co 比值变化于 0.09~0.60 之间, 相对于华北陆块山西五台山地区和冀东迁安地

区 Ni/Co 比值变化范围分别为 0.43~3.72 和 2.51~8.63, 据沈其韩等(2011)明显偏低, 反映了其物质来源与火山活动有关。

Fryer(1983)的研究表明元古宙铁建造具有明显的 Eu 正异常, 太古宙铁建造从轻微的 Eu 亏损变化到富集, 且具有 Ce 负异常。大于 25 亿年前的早前寒武纪铁建造岩石的 Eu/Sm 比值(变化范围为 0.4~1.22), 而相对年轻的铁建造的这一比值(变化范围为 0.24~0.40)。铁山河铁矿 Eu/Sm 的比值变化范围为 0.16~0.45, 平均值 0.28, 与世界上其他相对年轻(<25 亿年)的铁建造的稀土元素相似, 这也与铁山河铁矿赋矿地层时代特征是一致的。

铁山河样品稀土元素配分曲线的重要特征是轻微的 Eu 和明显的 Y 正异常(图 5)。前人的研究结果表明, 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; Zhang et al., 1996; Alibo et al., 1998)。Dymek 等(1988)做了高温海底热液与海水混合(1:100)的实验, 结果表明: 当热液与海水按 1:100 比例混合时, 稀土元素配分曲线显示 Eu 的正异常、LREE 亏损、HREE 富集和 La 正异常。这些特征与铁山河铁矿的稀土元素配分曲线特征一致, 表明该地区条带状铁矿中的 REE 元素来源于火山热液和海水的混合溶液。

由于 Eu 的正异常是高温海底热液的特征, Eu 异常的大小可以代表混合溶液中高温热液的相对贡献量(Danielson et al., 1992), 也就是说, 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, 鞍山-本溪条带状磁铁矿即能产生较大的 Eu 正异常(张连昌等, 2014), 铁山河铁矿鞍山-本溪条带状磁铁矿显示为弱的 Eu 正异常, 推测海底高温热液的相对含量远小于 0.1%。

Y³⁺ 和 Ho³⁺ 因具有相近的离子半径, 具有相近的地球化学行为。Nozaki 等(1997)通过系统研究 Y 和 Ho 在海洋环境中分馏作用, 由于元素络合能力的不同, 使得 Ho 从海水中沉淀的速率比 Y 约高 2 倍, Y/Ho 比值成为区别海相和非海相沉积环境的有用指标。Bau 等(1996)的研究结果明确区分出球粒陨石的 Y/Ho 比值为 26~28, 上地壳岩石和陆源沉积物的 Y/Ho 比值与球粒陨石相似, 现代海水的 Y/Ho 为 44~74; 铁山河铁矿的 Y/Ho 比值变化范围为

27.24~41.51, 平均为 33.45, 与辽宁弓长岭和五台山部分数据相似(沈其韩等, 2009), 明显高于球粒陨石的 Y/Ho 值, 与海水的 Y/Ho 比值分布范围一致, 进一步证明其沉积时受到明显的海水作用的影响。

因此, 河南省铁山河铁矿具明显的早前寒武纪海相火山沉积变质型铁矿特征, 同时, 矿区中基性岩脉广泛发育, 矿床可能遭受了后期热液的叠加改造作用, 与基性岩浆活动相关的 Co、Ni、Cr、V、Ti 元素含量相对偏高。

4.2 铁矿沉积环境

在地质作用过程中, REE 常呈稳定的 +3 价离子 Eu 和 Ce 是其中仅有的 2 个变价元素(Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Ce^{4+})。在氧化环境中, Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} , Ce^{4+} 相对于其他 3 价 REE 离子更易被其他物质所吸附。Ce 负异常特征可以用来指示物质形成过程中的氧化环境。通常情况下, 海水富氧或呈氧化状态时, Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , Ce^{4+} 易发生水解而被 Fe-Mn 的氢氧化物、有机物和黏土等吸附而发生沉淀, 造成海水中 Ce 的亏损, 经页岩标准化后的海水具有强烈的 Ce 负异常(Bau et al., 1996; McLennan, 1989), 而低氧或缺氧的海水缺乏明显的 Ce 负异常。

与其他稀土元素相比, Ce 异常的判别由于 La 丰度的不规则变化而变得复杂化, Bau 等(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的 Ce 异常和 Pr 异常来判别真正 Ce 负异常的图解。铁山河铁矿具有一定的 Ce 负异常($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.23 \sim 1.19$), 将 Ce/Ce^* 和 Pr/Pr^* 值分别投在判别图解(图 8)中, 大部分样品分布在 La 正异常区域内, 缺乏明显的 Ce 负异常特征, 这与现代海水显示出强烈的 Ce 负异常不同, 反映了铁山河铁矿形成过程发生在非氧化环境中, 是一定程度上的缺氧环境。但铁山河铁矿样品也表现出明显的复杂性, 有一件样品位于 Ce 正异常区上部, 3 件样品位于 La 正异常区的左侧区域, 可能是受后期热液叠加改造作用影响。

5 结论

(1) 铁山河铁矿赋存于古元古界银鱼沟群白岩山组中, 与国内典型的 BIF 型铁矿具有相似的地球化学特征, 其主量、微量元素特征表明可能与海相火山沉积物有关, 属于火山沉积变质型铁矿的范

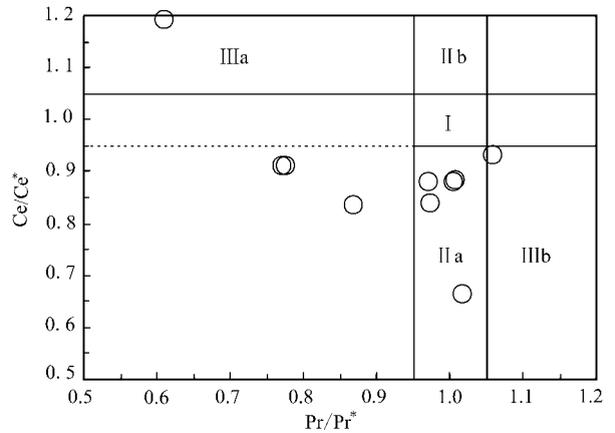


图 8 河南省铁山河铁矿 Ce 负异常判别图解
(底图据沈其韩等, 2009)

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

Fig. 8 $\text{Ce}/\text{Ce}^* - \text{Pr}/\text{Pr}^*$ discrimination diagram for Ce anomaly (base map after Shen et al., 2009)

I—No Ce and La anomaly; II a—Positive La and no Ce anomaly; II b—Negative La and no Ce anomaly; III a—Positive La anomaly; III b—Negative Ce anomaly

围, 同时矿区中基性岩脉广泛发育, 矿床可能遭受了后期热液的叠加改造。

(2) 铁山河铁矿经页岩标准化后的稀土元素配分模式呈现轻稀土元素亏损、重稀土元素富集, 并且具有一定的 Eu、Y、La 的正异常, Y/Ho 比值更接近海水组成, 表明铁山河铁建造是古海洋的化学沉积岩, 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) 铁山河铁矿床的稀土元素 La、Ce 异常相对复杂, 可能存在沉积环境的局部扰动, 但总体表现为一定程度的缺氧环境。

References

- Alexander B W, Bau M, Andersson P and Dulski P. 2008. Continentially-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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 378-394.
- Alibo D S and Nozaki Y. 1998. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale normalization, and Ce oxidator [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 363-372.
- Bau M and Dulski P. 1995. Yttrium and holmium in South Pacific sea-

- water: Vertical distribution and possible fractionation mechanisms[J]. *Chem. Erde.*, 55 (1-15): 1-15.
- Bau M and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formation, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 79: 37-55.
- Carlos A S, Sonia M B de O, Alcides N S and Franciso J R. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Caue formation, Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil[J]. *Precambrian Res.*, 152(3/4): 170-206.
- Danielson A, Molloy P and Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust[J]. *Chem. Geol.*, 97: 89-100.
- Dymek R F, Klein C. 1988. Chemistry, petrology, and origin of banded iron formation lithologies from the 3800 Ma Isua Supracrustal Belt, West Greenland[J]. *Precambrian Res.*, 39: 247-302.
- Fryer B J. 1983. REE element of iron formation[A]. In: Trendall A F and Morris R C, eds. *Iron formation: Acts and problems*[M]. Amsterdam: Elsevier. 345-358.
- Geng Y S, Shen Q H and Ren L D. 2010. Late Neoproterozoic magmatic events and tectonothermal systems in the North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(7): 1945-1966 (in Chinese with English abstract).
- He J W. 2010. Development strategy of the iron resources in Henan Province[D]. Beijing: Chinese University Geosciences. 1-159 (in Chinese).
- Henan Jiyuan Steel (Group) Co., LTD. Mining Branch. 2004. Resource reserve verification report of Tieshanhe iron mining area in Jiyuan City, Henan Province[R]. 1-70 (in Chinese).
- Lan C Y, Zhang L C, Zhao T P, Wang C L, Li H Z and Zhou Y Y. 2013. Mineral and geochemical characteristics of the Tieshanmiaotype BIF-iron deposit in Wuyang region of Henan Province and its implications for ore-forming processes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(7): 2567-2582 (in Chinese with English abstract).
- Li Y H, Hou K J, Wan D F, Zhang Z J and Le G L. 2010. Formation mechanism of Precambrian banded iron formation and atmosphere and ocean during early stage of the Earth[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(9): 1359-1373 (in Chinese with English abstract).
- Li Y F, Xie K J, Luo Z Z and Li J P. 2013. Geochemistry of Tieshan iron deposit in the Wuyang area, Henan Province and its environmental implications[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1377-1398 (in Chinese with English abstract).
- Liu J and Jin S Y. 2010. Genesis study of magnetite-rich ore in Gongchangling iron deposit, Liaoning[J]. *Geoscience*, 24(1): 80-88 (in Chinese with English abstract).
- McDonough W F, Sun S S, Ringwood A E, Jagoutz E and Hofmann A W. 1992. Potassium, rubidium, and cesium in the Earth and Moon and the evolution of the Earth's mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1001-1012.
- McLennan S B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[A]. In: Lipin B R, Mc Kay G A, eds. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*[C]. Washington: Mineralogical Society of America. 169-200.
- Michael M K. 1989. Exhalative origins of iron formations[J]. *Ore Geology Reviews*, (5): 13-154.
- No. 2 Geological Team, Henan. 1972. Supplementary prospecting report of Tieshanhe mining area, Jiyuan County, Henan Province[R]. 1-78 (in Chinese).
- No. 2 Geological Team, Henan. 1976. Final prospecting report of Tieshanhe mining area, Jiyuan County, Henan Province[R]. 1-117 (in Chinese).
- No. 9 Team, Geological Bureau of Province. 1961. Prospecting report of Tieshanhe mining area, Jiyuan County, Henan Province[R]. 1-88 (in Chinese).
- Nozaki Y, Zhang J and Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 148: 329-340.
- Robert F and Ali P. 2007. Source heterogeneity for the major components of 3.7 Ga banded iron formation (Isua Greenstone Belt, western Greenland): Tracing the nature of interacting water masses in BIF formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 253: 266-281.
- Shen B F. 2012. Geological characters and resource prospect of the BIF type iron deposit in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(9): 1376-1395 (in Chinese with English abstract).
- Shen Q H. 1998. Geological characteristics and settings of the Precambrian banded magnetite quartzite in north China platform[A]. In: Cheng Y Q, ed. *Collected papers on Precambrian geology study of north China platform*[C]. Beijing: Geological Publishing House. 1-30 (in Chinese).
- Shen Q H, Song H X and Zhao Z R. 2009. Characteristics of rare earth elements and trace elements in Hanwang Neo-Archaean banded iron formations, Shandong Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(6): 693-699 (in Chinese with English abstract).
- Shen Q H, Song H X, Yang C H and Wan Y S. 2011. Petrochemical characteristics and geological significations of banded iron formations in the Wutai Mountain of Shanxi and Qian'an of eastern Hebei[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(2): 161-171 (in Chinese with English abstract).
- Wang G Z and Gao Z Q. 2008. Analysis on the metallogenesis in the depth of Tieshanhe ore district in west Jiyuan, Henan Province[J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 27

(4):404-409(in Chinese with English abstract).

- Xie K J, Li J P, Li Y F, Luo Z Z, Liu Y H, Huang Z L and Huang X X. 2013. Geochemistry and C-O isotope of the marble in the Wuyang iron deposit, Henan Province[J]. Geological Review, 59 (Supp.): 619-620(in Chinese with English abstract).
- Xu Q F and Cao H Y. 2011. Geological characteristics and metallogenic regularity of Tieshanhe ore deposit, Jiyuan, Henan Province[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 27(1): 46-51(in Chinese with English abstract).
- Zhang D Y, Su H M, Qin S, Tian L and Chen Y. 2009. Geochemistry of Yaochang iron deposit in Henan Province and its geological implications[J]. Mineral Deposits, 28(3): 321-335(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Dai Y P, Wang C L, Liu L and Zhu M T. 2014. Age, material sources and formation setting of Proterozoic BIFs iron deposits in Anshan-Bensi area[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 36(4): 1-15(in Chinese with English abstract).
- Zhang J and Nozaki Y. 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determination in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 23: 4631-4644.

附中文参考文献

- 耿元生, 沈其韩, 任留东. 2010. 华北克拉通晚太古代末—古元古代初的岩浆事件及构造热体制[J]. 岩石学报, 26(7): 1945-1966.
- 贺建委. 2010. 河南省铁矿资源开发战略研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1-159.
- 河南济源钢铁(集团)有限公司矿业分公司. 2004. 河南省济源市铁山河铁矿区资源储量核查报告[R]. 1-70.
- 河南省地质二队. 1972. 河南省济源县铁山河矿区补充勘探报告[R]. 1-78.
- 河南省地质二队. 1976. 河南省济源县铁山河铁矿区地质勘探最终报告[R]. 1-117.

- 河南省地质局豫 09 队. 1961. 河南省济源县铁山河铁矿地质勘探报告[R]. 1-89.
- 兰彩云, 张连昌, 赵太平, 王长乐, 李红中, 周艳艳. 2013. 河南舞阳铁山庙式 BIF 铁矿的矿物学与地球化学特征及对矿床成因的指示[J]. 岩石学报, 29(7): 2567-2582.
- 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[J]. 地质学报, 84(9): 1359-1373.
- 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[J]. 地质学报, 87(9): 1377-1398.
- 刘军, 靳淑韵. 2010. 辽宁弓长岭铁矿磁铁矿富矿的成因研究[J]. 现代地质, 24(1): 80-88.
- 沈保丰. 2012. 中国 BIF 型铁矿床地质特征和资源远景[J]. 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及形成的地质背景[A]. 见 程裕淇. 华北地台早前寒武纪地质研究论文集[C]. 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[J]. 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[J]. 岩石矿物学杂志, 30(2): 161-171.
- 王公洲, 高灶其. 2008. 河南省济源西部铁山河矿区深部成矿性分析[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 27(4): 404-409.
- 谢克家, 李俊平, 李永峰, 罗正传, 柳玉虎, 黄自力, 黄小喜. 2013. 河南舞阳铁矿区大理岩元素地球化学和 C-O 同位素特征[J]. 地质论评, 59(增刊): 619-620.
- 徐青峰, 曹怀月. 2011. 河南省济源铁山河铁矿地质特征及成矿规律[J]. 华南地质与矿产, 27(1): 46-51.
- 张东阳, 苏慧敏, 秦松, 田磊, 陈媛. 2009. 河南窑场铁矿床地球化学特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 28(3): 321-335.
- 张连昌, 代堰铭, 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[J]. 地球科学与环境学报, 36(4): 1-15.