

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

李志红, 朱祥坤, 唐索寒

(中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

摘要: 通过 Fe 同位素、稀土元素与主量元素相结合的方法, 对辽宁省鞍山-本溪地区新太古代条带状铁建造(BIF)的成矿物质来源提出了有效制约。BIF 的化学成分主要由 TFe_2O_3 和 SiO_2 组成, 并且具有较低的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量, 表明该地区 BIF 型贫铁矿是由极少碎屑物质加入的化学沉积岩。稀土元素的总量较低, 经页岩标准化后的稀土元素配分模式呈现轻稀土亏损、重稀土富集的特征, 具有明显的 Eu、Y、La 正异常, 这些特征表明该地区 BIF 是古海洋的化学沉积岩, 同时具有明显的火山热液贡献特征。用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)测定 Fe 同位素的结果表明, 相对于标准 IRMM-014, 所测样品均显示 Fe 的重同位素富集, 且 Fe 同位素组成与 Eu 异常存在明显的正相关关系, 表明该地区 BIF 中铁的来源与海底火山热液活动密切相关, 首次从成矿元素 Fe 本身为条带状铁建造的成矿物质来源提供了直接的证据。

关键词: 鞍山-本溪地区; 条带状铁建造; 稀土元素; Fe 同位素; 成矿物质来源

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0285-06

Characters of Fe isotopes and rare earth elements of banded iron formations from Anshan-Benxi area: implications for Fe source

LI Zhi-hong, ZHU Xiang-kun and TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Fe isotope compositions, major and rare earth elements (REE) of Archaean banded iron formations from Anshan-Benxi area, Liaoning Province have been studied. The average bulk compositions of banded iron formations (BIFs) are rich in total Fe and SiO_2 , but the Al_2O_3 and TiO_2 contents are very low. These chemical features show that they are chemical sediments devoid of detrital input. REE concentrations in BIFs are very low; the shale-normalized REE + Y patterns display distinct positive anomalies of Eu, Y, and La, and depletion of light REE relative to heavy REE. This demonstrates that the BIFs are the products of chemical sedimentation from paleo-seawater with significant input of volcanic hydrothermal fluids. The Fe isotope compositions of the bulk samples are not only enriched in heavy Fe isotopes relative to IRMM-014, but also strongly correlated with Eu/Eu^* , providing direct evidence for the first time that the Fe in the BIFs originate from hydrothermal fluids.

Key words: Anshan-Benxi area; banded iron formations(BIFs); REE; Fe isotopes; source of Fe

条带状铁建造(banded iron formation, 简称 BIF)是海水的化学沉积产物, 在前寒武纪广泛发育。最早的 BIF 形成于 38 亿年(格陵兰), 25 亿年左右达到峰值, 到 18 亿年左右大规模的 BIF 结束, 7 亿年左右又因雪球地球事件而在全球再次出

现(Klein, 2005)。BIF 型铁矿是我国乃至全球最重要的铁矿类型, 可进一步分为 Algoma 型和 Superior 型(Gross, 1965)。前者规模相对较小, 并且与火山岩关系密切; 后者规模较大, 与火山岩关系不明显。

收稿日期: 2008-05-21; 修订日期: 2008-06-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005); 国家自然科学基金杰出青年基金项目(40325008); 中国地质调查局地调项目(1212010711815); 基本科研业务费(J0702)

作者简介: 李志红(1975-), 女, 助研, 地球化学专业, E-mail: lizh1129@cags.net.cn; 通讯作者: 朱祥坤, E-mail: xiangkun@cags.net.cn。

成矿物质来源是矿床学研究的核心问题之一。在20世纪80年代以前,对BIF中Fe的物质来源的主导性观点为陆壳风化对海洋中Fe的供给。但随着研究的深入,人们发现BIF中稀土元素(REE)配分模式与海底热液中的REE配分模式非常相似,从而使Fe来自于海底火山喷发后热液活动的观点逐渐成为主导(Kato *et al.*, 1998)。但Fe与REE是否同源仍是争论的焦点。

辽宁省鞍山-本溪地区的BIF型铁矿是我国最大的铁矿石资源基地,也是我国铁矿研究最早、最典型的地区之一。但对该区BIF型铁矿成矿产物的来源问题,长期以来存在着较大的争议:一种观点认为成矿物质来源于陆源物质的风化,另一种观点认为成矿物质来源于海底火山作用。导致这些争论的根本原因是缺少对成矿物质来源进行直接示踪的技术方法。鞍山-本溪地区BIF型铁矿的主要组分是铁和硅。该区铁矿Si同位素研究的结果表明,BIF中的Si同位素成分与现代海底热液活动形成硅华的成分相似(蒋少涌等,1992),从而为BIF型铁矿成矿物质来自于海底火山热液的观点提供了进一步佐证。但铁矿的矿化元素是铁,对于成矿元素来说,上述研究对成矿物质来源的示踪仍是间接的。新近发展起来的铁同位素测试技术,提供了对铁的物质来源进行直接示踪的可能。同时,现代等离子体质谱测试技术可以对低稀土元素含量样品进行高精度分析,从而可以更有效地提取有关信息。本研究试图运用铁同位素和稀土元素联合的示踪方法,对鞍山-本溪地区BIF型铁矿的成矿物质来源进行制约。

1 样品与方法

1.1 地质背景与样品特征

辽宁省鞍山-本溪地区铁矿位于华北地台东北缘胶辽台隆的西北部,地层自老而新有太古宙鞍山群、元古宙辽河群、震旦系、古生界、中生界及新生界,铁矿赋存于太古宙的中上鞍山群中。该区铁矿主要集中于鞍山地区(东鞍山、西鞍山、齐大山、大孤山)、弓长岭地区(弓长岭一矿区、二矿区、独木矿区)和南芬地区。南芬和弓长岭铁矿其原岩建造为基性火山岩-中酸性(火山)杂砂岩、泥质岩硅铁质沉积建造,矿床的形成与海相火山作用在时间上、空间上和成因上密切相关,属于火山沉积变质类型,相当于阿尔戈马型铁矿;而鞍山地区的东鞍山和齐大山铁矿原岩建造为泥质中酸性杂砂岩(夹基性火山岩)-硅铁质沉积建造,是产在以沉积岩为主中的铁矿床(沈其韩,1998)。鞍本地区BIF形成于新太古代(万渝生,1993;伍家善等,1998),其变质作用的类型为绿片岩-低角闪岩相(沈其韩,1998)。对采自南芬、弓长岭、东鞍山、大孤山、齐大山矿区的10个具有明显石英-磁铁矿条带状构造的贫铁矿矿石样品进行了主量元素、稀土元素和Fe同位素的分析测定。

1.2 实验方法

1.2.1 主量元素和稀土元素分析方法

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0.1000~0.5000g(称样量视样品的氧化亚铁含量)于聚四氟乙烯坩埚中,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0.8 mol/L HNO₃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。

1.2.2 Fe同位素分析方法

将定量称取的全岩粉末样品放入Teflon溶样器中,以HF和HNO₃混合酸溶解样品,溶解后的样品均转换为盐酸介质并且确保样品中的Fe全部被氧化成Fe³⁺后,采用离子交换层析法,使Fe与其他元素实现有效的分离(唐素寒等,2006a,2006b)。所有样品的化学处理均在国土资源部同位素地质重点实验室的超净实验室完成,实验所需的器皿和试剂均经过了严格的清洗和纯化。

Fe同位素组成的测定在国土资源部同位素重点实验室引进的英国Nu Instruments公司的Nu Plasma HR型MC-ICP-MS上进行,该仪器在高分辨模式下可以有效的将干扰信号与样品的Fe信号分开,从而有效去除了⁴⁰Ar¹⁴N、⁴⁰Ar¹⁶O等多原子同质异位素对⁵⁴Fe和⁵⁶Fe的干扰(朱祥坤等,2008)。化学分离后的样品溶液通过DSN-100膜去溶进入等离子体,数据采用基于Unix操作系统的控制软件进行自动采集。采用样品-标样交叉法(sample-standard bracketing)来校正仪器的质量分馏(Zhu *et al.*, 2000, 2001)。Fe同位素的分析结果用相对于国际标准物质IRMM-014的万分偏差 $\epsilon^x\text{Fe}$ 来表示(Belshaw *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2002),其中, $\epsilon^{57}\text{Fe} = [({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{样品}} / ({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{标样}} - 1.0] \times 10^4$, $\epsilon^{56}\text{Fe} = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{样品}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{标样}} - 1.0] \times 10^4$ 。

2 结果与讨论

2.1 主量元素特征

表1是研究区10个贫铁矿矿石的主量元素分析数据。由表1可以看出:鞍本地区贫铁矿中全铁(TFe₂O₃)含量的变化范围为13.88%~56.72%,平均值为44.69%;SiO₂含量的变化范围为38.41%~84.94%,平均值为51.35%;MnO含量的变化范围为0.03%~0.16%,平均值为0.09%;MgO含量的变化范围为0.38%~5.62%,平均值为2.98%;CaO含

量的变化范围为0.11%~2.51%,平均值为1.40%;Na₂O含量的变化范围为0.1%~0.21%,平均值为0.13%;K₂O含量的变化范围为<0.01%~0.38%,平均值<0.01%;P₂O₅含量的变化范围为<0.11%~0.1%,平均值为0.07%;Al₂O₃含量的变化范围为0.46%~1.12%,平均值为0.67%;TiO₂的变化范围为<0.01%~2.25%,平均值<0.01%。

由上可知,鞍本地区条带状铁矿中含量最多的化学成分是SiO₂、TFe₂O₃,二者之和达93%~99%,平均为96%;而其他组分(MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅、Al₂O₃和TiO₂等)的含量是非常低的。因此,该区BIF型铁矿主要由TFe₂O₃和SiO₂组成,并且具有较低的Al₂O₃和TiO₂含量。这些特征表明鞍本地区的BIF是由极少碎屑物质加入的化学沉积岩。

表1 鞍山-本溪地区条带状铁矿的主量元素分析数据

w_B/%

Table 1 Major element compositions of BIF bulk samples from Anshan-Benxi area

主量元素	NF06-7	NF06-8	NF06-13	NF06-20	GCO62-17	GCO61-15	DM06-6	Dansh-13	DGSH-11	QDSH06-4
SiO ₂	49.94	55.38	55.17	50.46	48.03	43.99	39.68	47.53	38.41	84.94
CaO	1.36	0.35	2.51	0.85	1.95	1.43	1.93	1.20	2.32	0.11
Na ₂ O	0.13	0.13	0.12	0.12	0.14	0.10	0.21	0.13	0.14	0.11
K ₂ O	0.01	0.03	0.38	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
MgO	4.64	5.62	1.37	0.38	3.03	2.64	3.27	4.43	3.48	0.91
MnO	0.16	0.12	0.14	0.05	0.06	0.12	0.03	0.07	0.11	0.06
P ₂ O ₅	0.06	0.05	<0.01	0.10	0.03	0.09	0.07	0.08	0.08	<0.01
Al ₂ O ₃	0.63	0.69	1.12	0.61	0.62	0.46	0.62	0.69	0.68	0.53
TiO ₂	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.25	<0.01	<0.01	<0.01
TFe ₂ O ₃	44.98	39.74	40.65	48.88	48.00	53.26	53.24	47.56	56.72	13.88
总量	101.95	102.11	101.46	101.45	101.86	102.09	101.31	101.69	101.94	100.54

2.2 稀土元素特征

鞍山-本溪不同矿区的10个贫铁矿矿石的全岩样品的REE分析结果列于表2。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。表中La的异常用La/La* = La_{PAAS}/(3Pr_{PAAS} - 2Nd_{PAAS})来计算,Ce的异常用Ce/Ce* = Ce_{PAAS}/(2Pr_{PAAS} - 1Nd_{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)。经PAAS(post Archean Australian shale)(McLennan, 1989)标准化后的REE(包括Y,下同)配分曲线如图1所示。

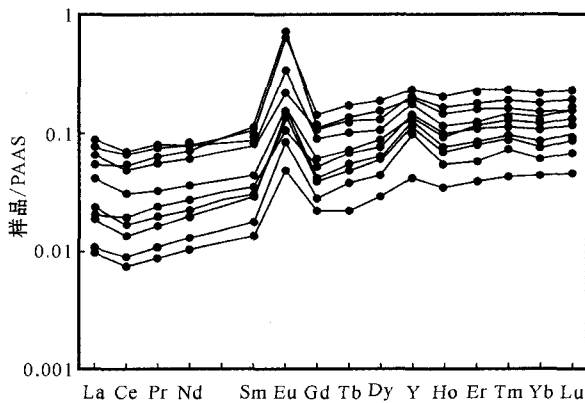


图1 鞍山-本溪地区BIF型铁矿石的REE配分图解
Fig. 1 PAAS-normalized REE+Y diagram of BIF from Anshan-Benxi area

由表2和图1可知,样品的稀土元素总量均较低(Σ REE

= $3.16 \times 10^{-6} \sim 21.39 \times 10^{-6}$),这是太古宙海洋沉积物的一个特征;不同地区的BIF样品经PAAS标准化后呈现非常一致的稀土元素配分曲线,其特征为:具轻稀土元素相对亏损、重稀土元素相对富集的分馏模式($Pr/Yb = 0.17 \sim 0.51$);无明显Ce负异常($Ce/Ce^* = 0.89 \sim 1.04$);呈现明显的La正异常($La/La^* = 1.03 \sim 1.76$)和强烈的Eu正异常($Eu/Eu^* = 2.35 \sim 6.48$);Y显示非常明显的正异常($Y/Y^* = 1.15 \sim 2.02$),且Y/Ho比值的范围为30.36~50.00。这些特征与全球BIF的特征一致(Carlos *et al.*, 2007; Robert and Ali, 2007),表明它们有共同的成因,均为前寒武纪海洋化学沉积的产物。

2.3 Fe同位素特征

表3列出了鞍山-本溪地区10个BIF全岩样品的Fe同位素组成的分析结果。由表3可知,相对于国际标准物质IRMM-014,Fe同位素组成总的变化范围为: $\epsilon^{57}Fe = 5.2 \sim 16.6$ 。其中,南芬地区Fe同位素变化范围为 $\epsilon^{57}Fe = 6.5 \sim 16.6$;弓长岭地区Fe同位素变化范围为 $\epsilon^{57}Fe = 5.4 \sim 11.5$;鞍山地区(东鞍山、大孤山、齐大山)样品的Fe同位素变化范围为 $\epsilon^{57}Fe = 5.2 \sim 10.7$ 。鞍本地区BIF样品Fe同位素组成的最大特征为不同矿区样品均显示Fe的重同位素富集,即 $\epsilon^{57}Fe$ 均为正值。

2.4 鞍本地区BIF成矿物质来源的探讨

如前所述,研究区样品REE配分曲线的重要特征是显著的Eu和Y的正异常(图1)。前人的研究表明,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 and Dulski, 1995; Zhang and

表2 鞍山-本溪地区 BIF 型贫铁矿矿石全岩样品 REE 元素的分析结果

$w_B/10^{-6}$

Table 2 REE compositions of BIF bulk samples from Anshan-Benxi area

	NF06-7	NF06-8	NF06-13	NF06-20	GCO62-17	GCO61-15	DM06-6	Dansh-13	DGSH-11	QDSH06-4
La	2.99	2.11	2.50	0.91	0.41	0.76	0.70	3.42	1.56	0.36
Ce	5.44	4.21	3.91	1.35	0.69	1.47	1.07	5.62	2.40	0.59
Pr	0.69	0.56	0.51	0.17	0.09	0.21	0.15	0.68	0.29	0.08
Nd	2.66	2.49	2.07	0.75	0.43	0.91	0.65	2.62	1.22	0.34
Sm	0.57	0.62	0.47	0.15	0.10	0.20	0.16	0.48	0.24	0.07
Eu	0.77	0.70	0.37	0.17	0.09	0.12	0.16	0.25	0.16	0.05
Gd	0.55	0.65	0.43	0.18	0.13	0.25	0.19	0.50	0.28	0.10
Tb	0.10	0.13	0.08	0.04	0.03	0.05	0.04	0.09	0.05	0.02
Dy	0.73	0.88	0.51	0.27	0.21	0.36	0.29	0.62	0.40	0.13
Y	5.23	6.10	4.77	2.90	2.70	3.89	3.41	5.95	3.98	1.10
Ho	0.17	0.20	0.12	0.07	0.05	0.10	0.08	0.15	0.10	0.04
Er	0.51	0.62	0.36	0.23	0.17	0.32	0.25	0.46	0.33	0.11
Tm	0.08	0.09	0.06	0.04	0.03	0.05	0.04	0.07	0.05	0.02
Yb	0.51	0.62	0.40	0.23	0.17	0.30	0.24	0.42	0.33	0.12
Lu	0.09	0.10	0.07	0.04	0.03	0.05	0.04	0.07	0.06	0.02
Y/Ho	31.68	30.36	41.12	41.39	50.00	40.50	44.23	40.73	39.36	31.50
ΣREE	21.07	20.10	16.63	7.50	5.33	9.02	7.46	21.39	11.44	3.16
Pr/Yb	0.43	0.29	0.41	0.24	0.17	0.22	0.19	0.51	0.28	0.20
Eu/Eu*	6.48	5.17	3.89	4.58	3.82	2.45	4.16	2.35	2.79	2.76
Y/Y*	1.20	1.15	1.56	1.67	2.02	1.66	1.80	1.57	1.58	1.29
La/La*	1.03	1.25	1.28	1.70	1.76	1.19	1.67	1.17	1.46	1.58
Ce/Ce*	0.89	0.98	0.90	1.01	1.04	0.91	0.98	0.92	0.99	1.00

表3 鞍山-本溪地区 BIF 型贫铁矿矿石全岩样品 Fe 同位素的分析结果

Table 3 Fe isotope compositions of bulk rocks of BIF from Anshan-Benxi area

样品编号	采样地点	$\epsilon^{57}\text{Fe}$	$\epsilon^{56}\text{Fe}$	Eu/Eu*
NF06-7	南芬矿区	12.8	8.6	6.5
NF06-8	南芬矿区	16.6	11.3	5.2
NF06-13	南芬矿区	6.5	4.2	3.9
NF06-20	南芬矿区	7.6	5.2	4.6
GCO62-17	弓长岭二矿区	11.5	7.5	3.8
GCO61-15	弓长岭一矿区	5.4	3.6	2.4
DM06-6	弓长岭独木矿区	7.9	5.4	4.2
Dansh-13	东鞍山矿区	9.7	7.0	2.3
DGSH-11	大孤山矿区	10.7	7.2	2.8
QDSH06-4	齐大山矿区	5.2	3.3	2.8

Nozaki, 1996; Alibo and Nozaki, 1998) (图 2)。Dymek 和 Klein(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,REE 的配分曲线显示 Eu 的正异常、LREE 亏损、HREE 富集和 La 正异常。这些特征与鞍山地区 BIF 型铁矿的 REE 的配分曲线特征一致,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

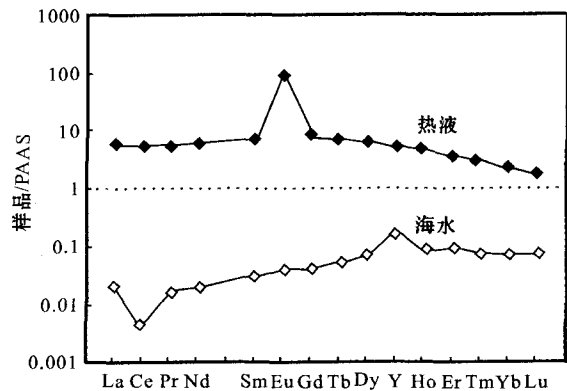


图2 热液和海水的 REE 配分图解(据 Robert 和 Ali, 2007)
Fig.2 PAAS-normalized REE + Y diagram of modern hydrothermal fluids and seawater(after Robert and Ali, 2007)

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。前人研究表明,不同类型的 BIF 中 Eu 异常的程度不同:与火山活动关系密切的 Algoma 型铁矿具有较大的 Eu 正异常(>1.8),而与火山活动无明显关系的 Superior 型铁矿具有相对较弱的 Eu 正异常(<1.8)(Huston and Logan, 2004)。鞍山地区贫铁矿中 Eu 的正异常均大于 1.8(表 1),表明该地区 BIF 的形成与更强烈的热液组分的输入有关,这与鞍山地区 BIF 型铁矿为 Algoma 型铁矿的认识相符。

为了探讨鞍山地区 BIF 中铁的物质来源,绘制了该区

BIF 全岩样品的 Fe 同位素组成与相应样品 Eu 异常的关系图(图 3),结果表明二者存在明显的正相关关系。对这一相关关系有两种可能的解释:其一,如果海底热液中 Fe 的同位素组成比海水的重,那么,随着热液组分的增加(Eu 正异常的增大), $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的值会相应增大,二者的正相关性反映了热液与海水不同的混合比例。但对现代海底热液的 Fe 同位素组成的测试结果表明,热液富集 Fe 的轻同位素, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 的平均值约为 -5 (Sharma *et al.*, 2001; Severmann *et al.*, 2004),因此,用两端混合模式来解释这种相关关系的可能性非常小。其二,铁的沉淀需要将热液后海水中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。由于在氧化沉淀过程中 Fe 同位素可以发生较大的质量分馏,并且相对于溶液中的二价铁,沉淀物呈现重同位素富集(Bullen *et al.*, 2001; Balci *et al.*, 2006)。因此,根据质量平衡原理,溶液中残留部分的 Fe 的同位素成分将随着沉淀的进行而变轻,从而使后期沉淀的铁比前期沉淀的铁具有较轻的同位素成分。也就是说,BIF 中 Fe 的同位素组成受沉淀程度控制,沉淀程度越大,沉淀物中的 Fe 同位素组成越轻。这样,当富含 Fe 的海底火山热液与海水混合而沉淀时,早期沉淀(热液组分较大,即 Eu 异常较大)出的铁的同位素组成较重;随着沉淀比例(混合程度)的增大(热液组分变小,即 Eu 异常较小时),沉淀物的 Fe 同位素组成逐渐变轻。无论何种解释,Fe 同位素组成与 Eu 异常正相关性的存在,都清楚地表明了鞍山地区 BIF 中铁的来源与海底火山热液活动有关,从而为成矿物质来源提供了直接证据。

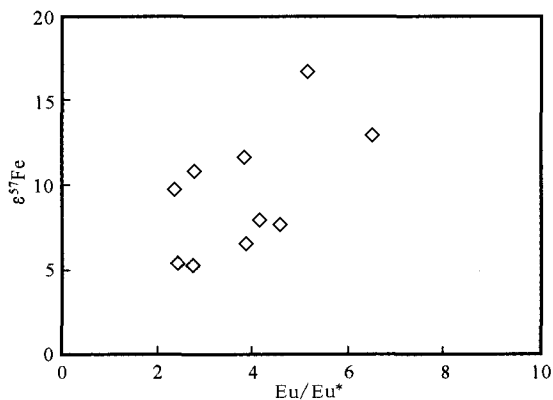


图 3 鞍山-本溪地区 BIF 的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 与 Eu/Eu^* 的相关图解

Fig. 3 The diagram of variations in $\epsilon^{57}\text{Fe}$ values and Eu/Eu^* of BIF from Anshan-Benxi area

3 结论

(1) 鞍山地区铁矿的化学成分主要由 TFe_2O_3 和 SiO_2 组成,并且具有较低的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量,表明该地区 BIF 型贫铁矿是由极少碎屑物质加入的化学沉积岩。

(2) 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,并且具有显著的 Eu、Y、La 的正异常,说明该地区的 BIF 是古海洋的化学沉积岩,同时具有明显的火山热液的贡献,即 REE 来源于热液和海水的混合溶液。

(3) 在世界上首次进行了 BIF 的 Fe 同位素和 REE 的联合示踪研究,发现鞍山-本溪地区 BIF 的 Fe 同位素组成与 Eu 的异常存在明显的正相关关系,从而证实了鞍山地区 BIF 中铁的来源与海底火山热液活动有关。这不仅是首次从成矿元素 Fe 本身为 BIF 型铁矿的成矿物质来源提供直接的证据,同时为 Fe 矿成矿物质来源研究提供了新的途径。

References

- Alibo D S and Nozaki Y. 1998. Rare earth elements in seawater: particle association, shale normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 363~372.
- Balci N, Thomas D B, Kerstin W L, *et al.*, 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 622~639.
- Bau M and Dulski P. 1995. Yttrium and holmium in South Pacific seawater: vertical distribution and possible fractionation mechanisms [J]. *Chem. Erde.*, 55: 1~15.
- Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y L, *et al.* 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197: 191~195.
- Bullen T D, White A F, Childs C W, *et al.* 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation[J]. *Geology*, 29: 699~702.
- Carlos A S, Sonia M B de O, Alcides N S, *et al.* 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Caue Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil [J]. *Precambrian Research*, 152: 170~206.
- Danielson A, Moller 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 and Klein C. 1988. Chemistry, petrology, and origin of banded iron formation lithologies from the 3 800 Ma Isua Supracrustal Belt, West Greenland[J]. *Precambrian Research*, 39: 247~302.
- Gross G A. 1965. Geology of iron deposits in Canada[A]. *General Geology and Evaluation of Deposits*[C]. *Geol. Surv. Can. Rep.*, 22: 181.
- Huston D L and Logan G A. 2004. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 220: 41~55.
- Jiang S Y, Ding T P, Wan D F, *et al.* 1992. The character of Si isotopes of Archaean BIF from Gongchangling, Liaoning province[J]. *Science in China Series B*, (6): 626~631(in Chinese).
- Kato Y, Ohta I, Tsunematsu T, *et al.* 1998. Rare earth element variations in mid-Archaean banded iron formations: implications for the chemistry of ocean and plate tectonics[J]. *Geochim. Cosmochim.*

- Acta, 62: 3 475~3 497.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron formations (BIFS) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin[J]. *American Mineralogist*, 90: 1 473~1 499.
- McLennan S B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[A]. Lipin B R and Mckay G A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* [C]. Mineral Soc Am, Washington, 21: 169~200.
- Robert B, Kamber B S, Moorbath S, *et al.* 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222: 43~60.
- Robert F and Ali P. 2007. Source heterogeneity for the major components of -3.7Ga 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.
- Severmann S, Johnson C M, Beard B L, *et al.* 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep oceans as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225(1~2): 63~76.
- Sharma M, Polizzotto M and Anbar A D. 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194: 39~51.
- Shen Qihan. 1998. Geology character and formation conditions of early Precambrian BIFs in Huabei Craton[A]. Cheng Yuqi. *Early Precambrian Geology Strdy on Huabei Craton*[C]. Beijing: Geological Publishing House, 1~30(in Chinese).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5~8(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 398~403(in Chinese with English abstract).
- Wan Yusheng. 1993. The Formation and Evolution of the Iron-bearing Rock Series of the Gongchangling Area, Liaoning Province[M]. Beijing: Science and Technology Publishing House(in Chinese).
- Wu Jiashan, Geng Yuansheng, Liu Dunyi, *et al.* 1998. Determination of the unconformity between the Anshan BIF and the Donganshan granite deposit [A]. Cheng Yuqi. *Early Precambrian Geology Strdy on Huabei Craton*(in Chinese)[C]. Beijing: Geological Publishing House, 83~91(in Chinese).
- 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23: 4 631~4 644.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L, *et al.* 2000. Secular variation of iron isotopes in north Atlantic deep water[J]. *Science*, 287: 2 000~2 002.
- Zhu X K, Guo Y L, O'Nions R K, *et al.* 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula[J]. *Nature*, 412: 311~313.
- Zhu X K, Guo Y L, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200: 47~62.
- Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Zhao Xinmiao, *et al.* 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4):263~272(in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 蒋少涌, 丁悌平, 万德芳, 等. 1992. 辽宁弓长岭太古代条带状硅铁建造(BIF)的硅同位素组成特征[J]. *中国科学 B辑*, (6): 626~631.
- 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[A]. 程裕淇. *华北地台早前寒武地质研究论文集*[C]. 北京:地质出版社, 1~30.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006a. 用于多接收等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 25(1): 5~8.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. *高校地质学报*, 12(3): 398~403.
- 万渝生. 1993. 辽宁弓长岭含铁岩系的形成与演化[M]. 北京:北京科学技术出版社.
- 伍家善, 耿元生, 刘敦一, 等. 1998. 鞍山群铁建造与东鞍山花岗岩沉积不整合地厘定[A]. 程裕淇. *华北地台早前寒武地质研究论文集*[C]. 北京:地质出版社, 83~91.
- 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 等. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 263~272.