

王伟,李勇,樊金虎等. 2024. 辽河群富铁表壳岩系磁铁矿微量元素组成对古元古代铁矿成因的制约——以周家地区为例. 岩石学报,40(10): 3103–3113, doi: 10.18654/1000–0569/2024.10.09

辽河群富铁表壳岩系磁铁矿微量元素组成对古元古代铁矿成因的制约——以周家地区为例^{*}

王伟¹ 李勇² 樊金虎² 马双² 贾督¹
WANG Wei¹, LI Yong², FAN JinHu², MA Shuang² and JIA Du¹

1. 中国地质科学院地质研究所,北京 100037
2. 辽宁省第五地质大队有限责任公司,大石桥 115110
1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
2. The Fifth Geological Brigade Co. Ltd of the Liaoning Province, Dashiqiao 115110, China
- 2024-03-01 收稿, 2024-05-30 改回.

Wang W, Li Y, Fan JH, Ma S and Jia D. 2024. Trace element geochemistry of the magnetite from the iron-rich supracrustal rocks of the Liaohe Group: Constraints on the genesis of Paleoproterozoic iron ores, a case study from the Zhoujia area. *Acta Petrologica Sinica*, 40(10): 3103–3113, doi: 10.18654/1000-0569/2024.10.09

Abstract Iron ore is a kind of indispensable mineral resources for industrial development, and most iron ores occurred within the Precambrian Banded Iron Formation (BIF). The Paleoproterozoic was an important period for the formation of Superior type BIFs, however, this type BIFs are rare in the North China Craton. There are iron-rich supracrustal sequences with economically valuable massive and layered iron ores developed in the 2.2~2.1Ga Liaohe Group, which is extending along the Jiao-Liao-Ji belt. Studies on the genesis of the magnetite from the Liaohe iron-rich supracrustal sequences will provide new clues for the prospecting of Proterozoic iron deposits in the North China Craton. In this paper, studies on petrography and trace element geochemistry of the magnetite from the massive and layered iron ores, the infected and vein mineralized fine-grained gneiss and the weakly mineralized magnetite fine-grained gneiss exposed in the Zhoujia area were carried out to reveal their genesis, from which three types of magnetite are recognized in the regional supracrustal sequences. The first type magnetite came from the massive iron ore and infected mineralized fine-grained gneiss, which exhibited relatively higher Mg and Mn and lower Ti, V and Co contents. The second type magnetite is derived from the layered iron ore and weakly mineralized magnetite fine-grained gneiss. Contrast to the first type, they show lower Mg and Mn and higher Ti, V and Co contents. The third type magnetite is only from the vein mineralized fine-grained gneiss with Cr-Ni-V-Ti-Mn systematics unrelated to the other magnetite types. The similarities of trace element contents and their varying trends indicated that the formation of massive and layered iron ore is attributed to the continuous growth and enrichment of the magnetite from the infected mineralized and magnetite fine-grained gneiss, respectively. On the Cr-Ni, Ti-Ni/Cr and V-Ti diagrams, most of the studied magnetites are characterized by hydrothermal fluid originated geochemical affinities. Negative correlations between Ti and Ni of the magnetites from the weakly mineralized fine-grained gneiss suggested that they should be under gone a cooling process during their growth. Our study revealed that the magnetite from the Liaohe supracrustal sequences showed great difference from those of the Hamersley BIFs in composition, although the later were also subjected to metamorphic-hydrothermal processes. It can be inferred that the magnetite of the Liaohe iron-rich sequences should be generated from different temperature, oxygen fugacity and protolith from those of the Paleoproterozoic Superior type BIF.

Key words Magnetite; Geochemistry; Paleoproterozoic; BIF; Liaohe Group

摘 要 铁矿石是工业发展不可缺少的矿产资源,多数铁矿石赋存于前寒武纪条带状铁建造(BIF)中。古元古代是苏必利尔型BIF形成的重要时期,但它们在华北克拉通并不发育。在胶-辽-吉构造带的辽河群中存在一系列形成于2.2~2.1Ga的富铁表壳岩系及具有经济价值的块状和层状铁矿石。揭示这些富铁岩石中磁铁矿的成因,并与苏必利尔型BIF进行对比,对探索华北元古宙铁矿找寻方向有重要意义。本文对辽宁周家地区辽河群中的块状和层状铁矿石、共生浸染状和脉状矿化变

^{*} 本文受国家重点研发计划项目(2022YFC2903502)和国家自然科学基金委重点支持项目(92062214)联合资助。
第一作者简介: 王伟,男,1981年生,副研究员,地球化学专业,E-mail: wuchangyuww@sina.com

粒岩及弱矿化磁铁变粒岩开展的岩相学和磁铁矿微量元素研究表明,区域存在三类地球化学特征不同的磁铁矿。第一类磁铁矿来自块状矿石和浸染状矿化变粒岩,它们的 Mg、Mn 含量较高,Ti、V 和 Co 含量低;第二类磁铁矿赋存于层状矿石和弱矿化磁铁变粒岩中,它们的 Mg、Mn 含量较低而 Ti、V 和 Co 含量稍高;第三类磁铁矿仅产出脉状矿化变粒岩中,它们的 Cr-Ni-V-Ti-Mn 体系与前两类磁铁矿均不相同。元素含量及变化趋势的相似性表明,块状和层状矿石的形成分别是浸染状矿化变粒岩和弱矿化磁铁变粒岩中磁铁矿进一步生长富集的结果,而脉状矿化变粒岩中铁镁组分含量高是导致第三类磁铁矿具有最高 Cr、Mn 含量的主要因素。在 Cr-Ni、Ti-Ni/Cr 和 V-Ti 图解中,本文研究的磁铁矿多数具有低温热液成因的元素地球化学特征。弱矿化磁铁变粒岩中磁铁矿的 Ti 和 Ni 含量具负相关性,表明它们经历了由高温到低温条件的变化过程。虽然都是变质-热液作用的产物,但本文研究的辽河群三类磁铁矿与西澳古元古代 Hamersley 苏必利尔型 BIF 中的磁铁矿在元素组成上存在明显差异,表明它们的形成条件在温度、氧逸度和体系成分等方面与典型苏必利尔型 BIF 中的磁铁矿不同。

关键词 磁铁矿;地球化学;古元古代;BIF;辽河群

中图法分类号 P578.46; P618.31

铁是工业和国防军工制造中不可取代的几种关键金属材料之一,铁矿石始终是国家安全和持续发展的基础性资源,因此,对铁矿石中含铁矿物形成和铁元素富集过程研究的重要性不言而喻。在地球表层可供人类开采和利用的最主要富铁岩系是前寒武纪条带状铁建造,即 BIF (Banded Iron Formation)。截至 2022 年的统计,全球已探明铁矿石总储量约 1630 亿 t,其中 60% 以上赋存于 BIF 之中。地质历史上最古老的 BIF 保存于格陵兰西南部的 Akilia 和 Isua 地区,其形成时代为始太古代接近 3.8 Ga (Nutman *et al.*, 2002; van Zuilen *et al.*, 2003)。而后,新形成的 BIF 规模不断增加,并在太古宙末至元古宙初 2.5 ~ 2.4 Ga 达到顶峰,随后逐渐减少,至古元古代晚期约 1.8 Ga 新生 BIF 的规模锐减,并在随后 10 亿年的沉积记录中消失,直至新元古代 0.8 ~ 0.6 Ga 期间短暂出现后,经显生宙至今,地球表层再没有大规模 BIF 形成 (Klein, 2005; Bekker *et al.*, 2010)。太古宙形成的 BIF 通常是绿岩带表壳岩的一部分,经历不同程度的变质和变形作用,其中的富铁矿物相以磁铁矿为主。这些 BIF 通常出现在表壳岩系岩性变化的层位间,具有厚度相对较小但频繁出现的特点,其原岩物质以火山喷发间歇期的化学沉积物为主,有学者将这些与火山作用相关的条带状铁建造命名为阿尔戈马型 (Algoma type) BIF (Gross, 1980),在我国也被称为“鞍山式”铁矿。古元古代虽然也有阿尔戈马型 BIF 产出,但此时大规模出现的 BIF 主体通常与碳酸盐岩或细碎屑岩共生,具有变质变形程度低、含铁岩层厚度大、铁矿石品位高的特点,以美加边境 Superior、西澳 Hamersley 及巴西 Caue 等大规模 BIF 为代表。由于变质程度低,除磁铁矿外,很多元古宙 BIF 岩系中还保留有其他多种类型的含铁矿物相,这些与沉积作用关系更加密切的条带状铁建造也被称之为苏必利尔型 (Superior type) BIF (Gross, 1980)。不同的共生岩石组合表明阿尔戈马和苏必利尔两种类型 BIF 原岩的沉积环境有一定差别。

古元古代是全球大规模苏必利尔型 BIF 形成的重要时期,华北克拉通太古宙基底之上虽然不缺少古元古代表壳岩系,但苏必利尔型 BIF 并不发育,揭示其原因对探索我国元古宙可能的铁矿找寻方向具有重要意义。出露于华北克拉

通东部辽吉地区的辽河群是我国最重要的古元古代表壳岩系之一,其中绝大多数变粒岩/浅粒岩发生不同程度磁铁矿化和黄铁矿化,一些层位形成的块状和层状铁矿石中铁品位可达 30% ~ 40%。这些铁矿的规模通常不大,但它们在空间上具有连续成带状分布的特点,具有一定的经济价值。不仅如此,对这些富铁岩石中磁铁矿的成因开展深入研究,并与其他古元古代 BIF 进行对比,可为探讨华北缺乏古元古代 BIF 的原因提供重要依据。目前对上述富铁表壳岩系中磁铁矿成因的研究并不深入,这些富铁岩石与其他古元古代铁建造的关系也不清楚。本文以辽宁营口周家地区出露的辽河群五类富铁岩石中的磁铁矿为研究对象,通过对薄片下原位磁铁矿的产状、共生矿物及微量元素地球化学的对比研究,结合区域重大地质事件,初步限定了这些岩石中磁铁矿的不同类型和成因,为进一步理解这些富铁表壳岩中 Fe 元素富集过程与古元古代 BIF 的差别提供支持。

1 地质背景

位于华北克拉通东部的胶-辽-吉构造带,以延伸距离长、沉积物质量巨大和富集多种关键金属和非金属矿产为特征,对揭示华北乃至全球克拉通陆壳在古元古代时期的演化过程具有重要意义。胶-辽-吉带南起安徽五河群,向东北过郯庐断裂延伸至胶东半岛荆山群和粉子山群,经渤海到辽宁东南部地区辽河群,向东延伸至吉南地区的集安群和老岭群,并很可能继续向东延伸至朝鲜境内,总长度超过 1200 km (图 1a, b)。出露于带内的岩石主体由经历中-高级变质的碎屑沉积岩、碳酸盐岩和酸性火山-沉积岩系及一些基性-超基性岩石构成,多数变质岩系记录古元古代晚期碰撞造山过程的顺时针 *P-T-t* 轨迹,峰期麻粒岩相变质作用及后期近等温降压退变质时限分别为 1.94 ~ 1.89 Ga 和 1.87 ~ 1.84 Ga (详见刘福来等,2015 综述)。

分布于辽东半岛至吉林南部的辽河群不仅是胶-辽-吉带重要的组成部分,也是多种金属和非金属矿产资源富集的区域。辽河群自下而上分为浪子山组、里尔峪组、高家峪组、大石桥组和盖县组。除盖县组外,其他岩组在南北方向上存在

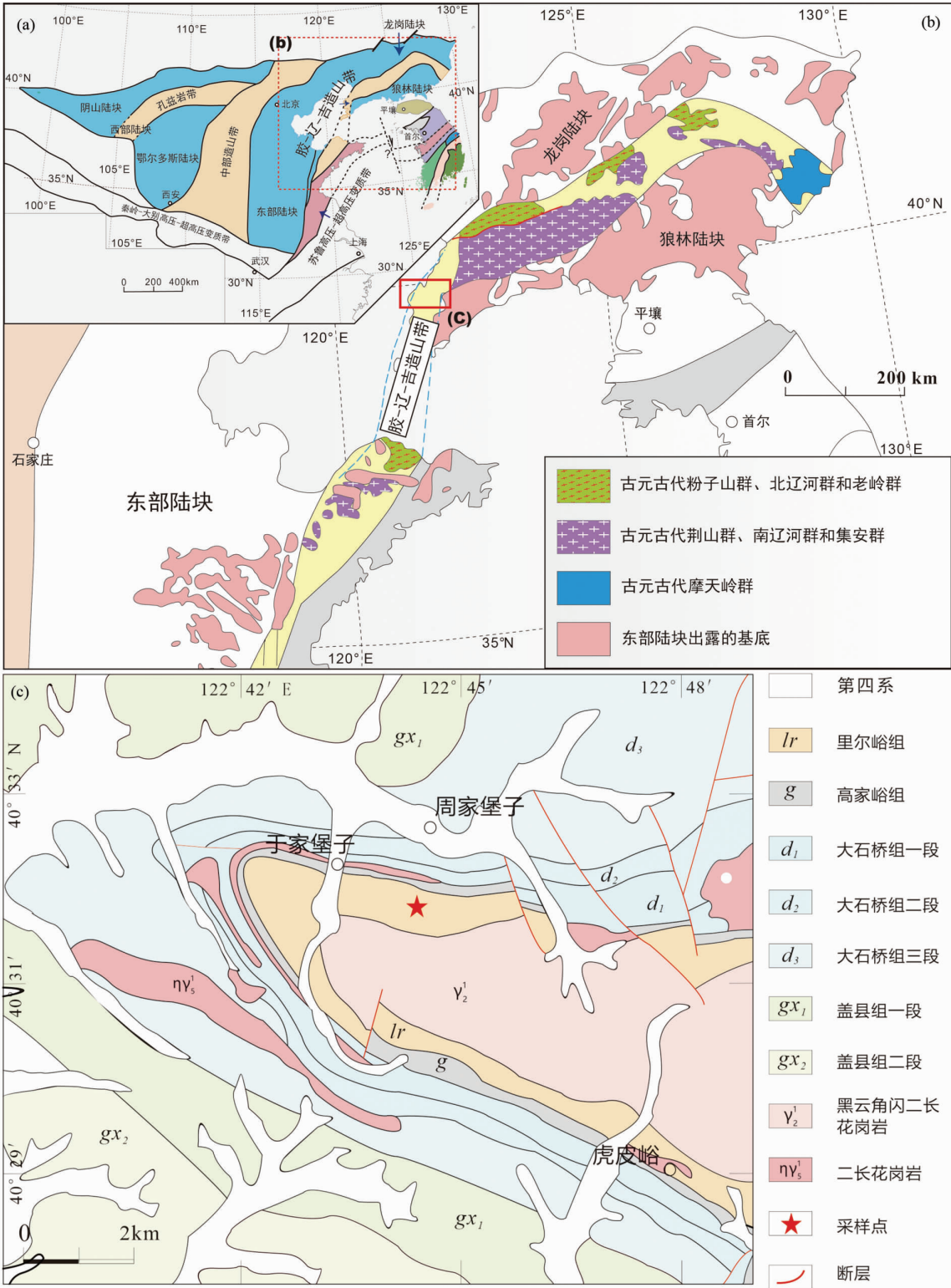


图1 华北克拉通东部胶-辽-吉带及邻区地质简图(a,b,据刘福来等,2015 修改)及周家地区地质简图(c,据辽宁省第一区域地质测量队三分队,1974^①修改)

Fig.1 The sketch maps of the Jiao-Liao-Ji belt and neighboring terrains in the eastern North China Craton (a-b, modified after Liu *et al.*, 2015) and sketch map of the Zhoujia area (c)

① 辽宁省第一区域地质测量队三分队. 1974. 1:20 万营口市幅地质图

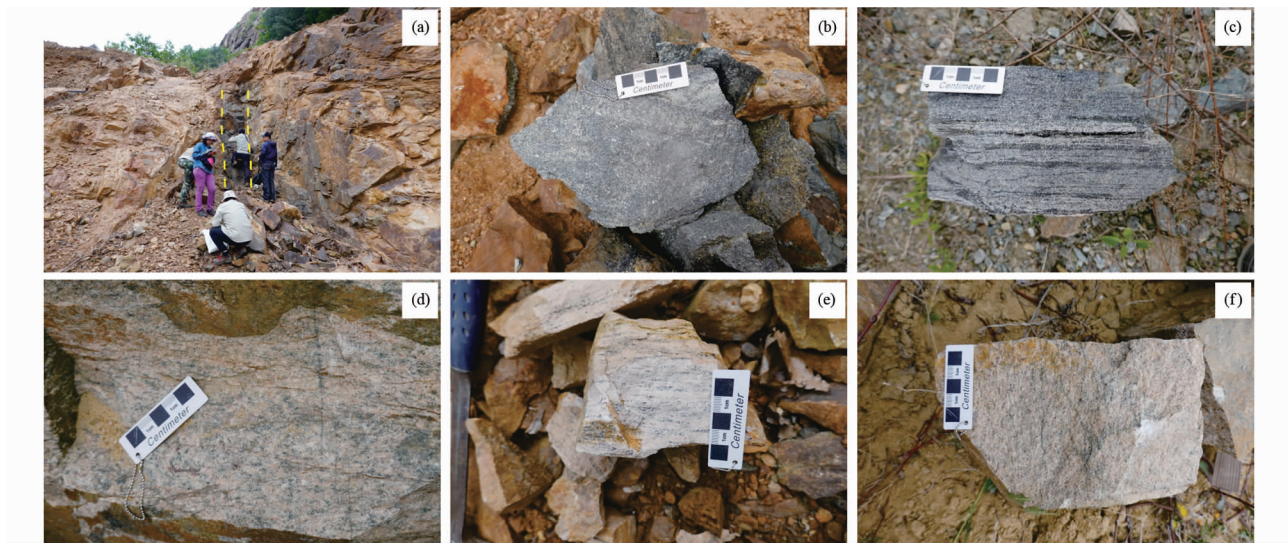


图2 周家地区辽河群富铁岩石野外及手标本照片

(a) 围岩中宽度约1m的透镜状矿体;(b)块状矿石;(c)层状矿石;(d)浸染状矿化变粒岩;(e)脉状矿化变粒岩;(f)弱矿化磁铁变粒岩

Fig. 2 Photographs of the outcrops and collected samples of the iron-rich supracrustal rocks from the Liaohu Group

(a) the lenticular ore body with ~1m width; (b) massive ore; (c) layered ore; (d) infected mineralized fine-grained gneiss; (e) vein mineralized fine-grained gneiss; (f) weakly mineralized fine-grained gneiss

岩石组合、容矿性以及变质程度等方面的差异。目前,较流行的观点是将辽河群分为北辽河群和南辽河群,二者大致以盖县-析木城-塔子岭一线为界。

最底部浪子山组仅出现在北辽河群,主体为厚层千枚岩、云母片岩夹石英(片)岩,局部可见蓝晶石、十字石和石榴石。浪子山组变质矿物组合具有一定的空间分带性,有学者认为这与巴罗式变质带类似(文飞等,2020)。锆石年代学研究限定浪子山组最大沉积时代不早于2.2Ga(Xu *et al.*, 2020)。浪子山组之上的里尔峪组南北差别较大,北辽河群里尔峪组变质程度低且铁、硼矿化弱,主体为变质酸性火山(凝灰)岩、不纯大理岩、(电气石、磁铁矿、黄铁矿)变粒岩夹云母片岩。南辽河群里尔峪组变质程度高,下部主体为磁铁-黄铁-黑云变粒岩夹石榴黑云片麻岩或夕线石片麻岩。南辽河群里尔峪组局部层位铁矿化程度极高,形成的富铁矿体品位可达30%~40%,这些局部极富但规模较小的铁矿被称为“杨林式”铁矿,早在2006年由原辽宁省地质矿产勘查局(2006^①)主持汇编的《辽宁省区域矿产总结》中已被提及,但后续针对这类铁矿成因的深入研究工作尚未开展。本文研究的含磁铁矿样品均来自南辽河群里尔峪组,其特征详见后文。南辽河群里尔峪组上部出现斜长角闪岩和硼矿化蛇纹石化大理岩、橄榄岩及钙镁硅酸盐岩,在营口后仙城、翁泉沟及辽阳生铁岭等地形成了以蛇纹石化硼镁铁橄榄岩为主要矿石类型的古元古代硼-铁成矿带。里尔峪组变质火山岩中岩浆锆石限定其形成时代接近2.17Ga(Wang *et al.*, 2017; Xu and Liu, 2019)。同样由于变质程度的差异,在北辽河群高家峪组中的厚层碳质方解大理岩和碳质板岩在南辽河群高家峪组中进一步变质为石墨大理岩和含石墨变粒

岩。北辽河群大石桥组的主体为板岩、结晶灰岩、大理岩及保留枕状构造的变质基性熔岩夹少量蛇纹岩,在西段发育有大型菱镁矿。南辽河群大石桥组大理岩厚度较小且含石墨,向上出现斜长角闪岩、钙镁硅酸盐岩和黑云斜长片麻岩。盖县组分布广,岩石组合的南北差异不大,主体为夕线云母片岩、变粒岩向上出现变质程度较低的变质砂岩及千枚岩。盖县组局部含金,具有一定的开发和利用远景。空间上,浪子山组千枚岩与北侧龙岗地块的太古宙基底直接接触,有学者提出浪子山组不整合于太古宙岩石之上(张秋生,1988)。对二者接触关系清楚的鞍山弓长岭一带开展详细的构造解析表明,在古元古代浪子山组与太古宙基底为逆冲断层接触,到白垩纪二者为拆离断层接触(Tian *et al.*, 2020)。另一方面,在北辽河群分布区内,变质基性岩的出露范围要明显大于南辽河群,而南辽河群与辽吉(条痕状)花岗岩共生,野外可见辽吉花岗岩侵入里尔峪、高家峪及大石桥组变质地层。

2 样品特征

本文样品来自大石桥市东南约30km,周家铁矿采场东部的含矿岩层及周边区域(N40°31′48.2″、E122°44′22.6″)(图1c)。具有经济价值的铁矿体通常以厚度不小于0.5m的透镜体或夹层状产于围岩南辽河群里尔峪组的细粒钾长变粒岩中(图2a),矿体中铁矿石具有粗粒块状和中细粒层状两种构造特征(图2b, c),但这两种铁矿石不共生在同一

① 辽宁省地质矿产勘查局. 2006. 辽宁省区域矿产总结

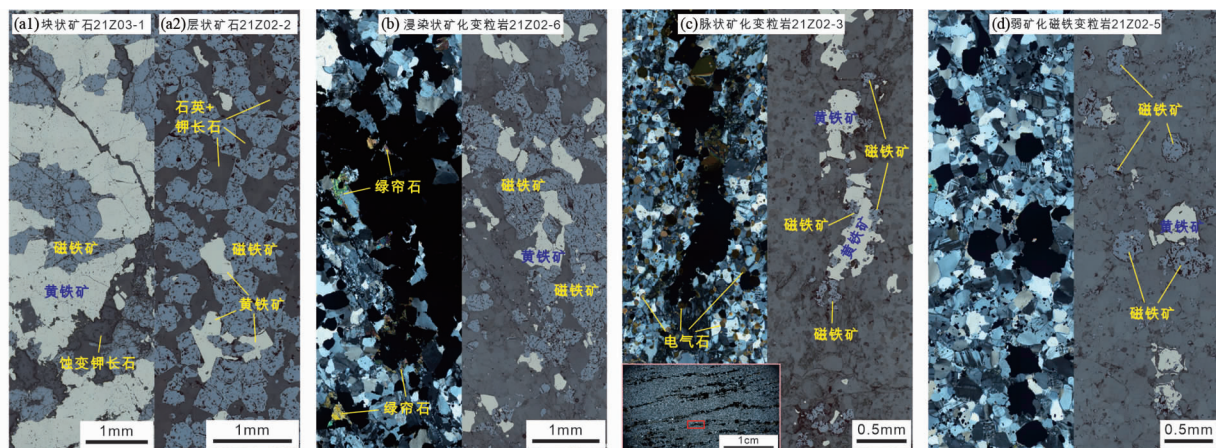


图3 周家地区辽河群富铁岩石镜下照片

(a1)块状矿石中粗粒半自形磁铁矿和黄铁矿粒间可见蚀变的钾长石;(a2)层状矿石的磁铁矿层内填充有细粒石英和钾长石;(b)浸染状矿化变粒岩不规则磁铁矿、黄铁矿集合体边部可见绿帘石;(c)脉状矿化变粒岩中含有大量细粒电气石;(d)弱矿化变粒岩中磁铁矿和黄铁矿均匀分布于由细粒石英和钾长石构成的基质中

Fig. 3 Microphotographs of the iron-rich supracrustal rocks from the Liaohe Group

(a1) altered K-feldspar between the subhedral magnetite and pyrite of the massive ore; (a2) the magnetite laminae of the layered ore filling with fine-grained quartz and K-feldspar; (b) epidote surrounding the irregular-shape aggregation of magnetite and pyrite in the infected mineralized fine-grained gneiss; (c) a mount of tourmaline in the vein mineralized fine-grained gneiss; (d) magnetite and pyrite uniformly distributed in the matrix consisting of quartz and K-feldspar in the weakly mineralized fine-grained gneiss

矿体内。靠近矿体的围岩遭受较强蚀变和铁矿化,形成浸染状或脉状矿化变粒岩(图2d-e),远离矿体的弱矿化变粒岩中暗色矿物主体为点状分布的磁铁矿(图2f),一些层位含电气石和极少量黑云母。所有分析样品具体岩石学特征如下。

(1)块状矿石(21Z03-1)由粗粒半自形或自形的(磁)黄铁矿(约50%)、磁铁矿(约40%),其他金属矿物(5%~10%)和少量残留于金属矿物缝隙间的蚀变矿物(<5%)组成,含铁矿物粒度不小于0.1cm,黄铁矿粒度通常大于磁铁矿,镜下可见两种含铁矿物相互包含生长,没有明显的穿切关系,推测二者在形成时为平衡共生。多数块状矿石中可识别出后期脉体,延伸方向不定且切穿含铁矿物(图3a1),表明粗粒含铁矿物形成后,局部仍有流体或热液活动。

(2)层状矿石(21Z02-2)的手标本外貌与华北克拉通太古宙基底中的BIF十分类似(图2c),由含(富)铁矿物层(60%~80%)和长英质矿物层(20%~40%)构成。其中富铁矿物层单层厚度最大可达2cm以上,主体为中细粒自形磁铁矿,局部出现少量呈薄层或透镜状集中分布的半自形黄铁矿集合体(图3a2)。长英质矿物层主要由细粒石英和少量钾长石组成,厚度通常小于1cm。这些由不同矿物构成的成分层产状与岩石变形过程中形成的面理产状一致。与块状矿石不同,层状矿石中基本没有切穿含铁矿物的晚期脉体。

(3)浸染状矿化变粒岩(21Z02-6)中20%~40%的区域由磁铁矿和黄铁矿集合体构成,结构特征与块状矿石有类似之处,但含铁矿物粒度远低于后者,且多数为他形晶体。其余区域由中细粒变晶结构的石英和钾长石组成,其岩相学特

征与弱矿化变粒岩一致。可识别出的晚期脉体切过含铁矿物集合体和变粒岩区域,在一些脉体的周围局部形成帘石类矿物(图3b)。

(4)脉状矿化变粒岩(21Z02-3)主体为细粒电气石钾长变粒岩,此类岩石中由磁铁矿和黄铁矿组成的含铁矿物集合体呈贯通或断续的脉状连续分布于变粒岩基质之中,脉状集合体宽度0.2~2mm,延伸方向大致与变粒岩在变形过程中形成的面理走向一致,脉状集合体之间的间隔距离通常不超过1cm。变粒岩中电气石约占矿物总量的5%~10%,粒度不均且<0.1mm,与含铁矿物接触的区域,电气石有加大生长的趋势。在这类变粒岩中同样可以识别出一些后期脉体,产状特征与块状矿石中的脉体相似,其延伸方向多与含铁矿物集合体的延伸方向交切(图3c),表明主要含铁矿物形成后,铁矿富集的区域和围岩都受到后期热液或流体活动的影响。

(5)弱矿化磁铁矿变粒岩(21Z02-5)由细粒变晶结构的钾长石(约60%)、石英(约30%)和磁铁矿+黄铁矿(总量约10%)及其他矿物(<5%)组成。其中磁铁矿含量高于黄铁矿,且有两种产状:第一种磁铁矿的粒度不小于长英质矿物,常与黄铁矿共生或单独形成自形的晶体颗粒,在一些这类磁铁矿(或黄铁矿)边部可见帘石类蚀变反应矿物;第二种为粒度接近或小于长英质矿物的他形磁铁矿,它们不与黄铁矿共生,随机分布于长英质矿物粒间或被后者包裹(图3d),这种磁铁矿多数粒度细小且无法利用激光探针进行微量元素分析。磁铁矿变粒岩中较粗大的磁铁矿或黄铁矿的分布有一定方向性,但由热液或流体蚀变产生的矿物并不发育,岩石基

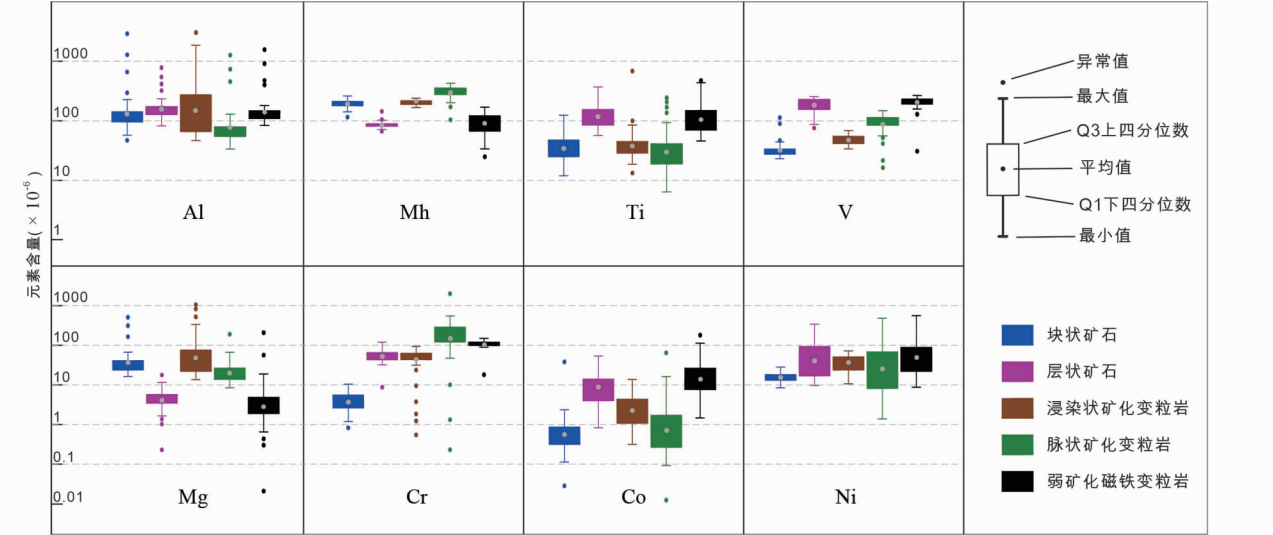


图 4 周家地区辽河群富铁岩石元素组成箱型图

Fig. 4 Element box diagrams of the iron-rich supracrustal rocks from the Liaohe Group

本保留了围岩铁矿化之前的结构特征。

3 测试方法

在对周家富铁岩石薄片中铁磁矿进行原位微量元素组成分析前,先利用扫描电镜及能谱对磁铁矿的形态和部分元素含量进行了初步分析,结果显示周家地区各类富铁岩石样品中的磁铁矿在能谱可分析元素范围内均不发育生长环带,除 Si 元素以外,磁铁矿内常见与 Fe 元素发生类质同象取代的 Cr、Mn、V、Ti 的元素含量均较低。浸染状矿化变粒岩和磁铁变粒岩中出现在含铁矿物周围的帘石绝大多数为富 Fe 的绿帘石。

磁铁矿微区原位微量元素含量在武汉上谱分析科技有限责任公司利用 LA-ICP-MS 完成,详细的仪器参数和分析流程见 Zong *et al.* (2017)。GeolasPro 激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193nm 准分子激光器和 MicroLas 光学系统组成,ICP-MS 型号为 Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合,激光剥蚀系统配置有信号平滑装置 (Hu *et al.*, 2015)。本次分析的激光束斑和频率分别为 32 μm 和 5Hz。单矿物微量元素含量处理中采用玻璃标准物质 BHVO-2G, BCR-2G 和 BIR-1G 进行多外标无内标校正 (Liu *et al.*, 2008)。每个时间分辨分析数据包括大约 20 ~ 30s 空白信号和 50s 样品信号。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素含量计算)采用软件 ICPMSDataCal 完成 (Liu *et al.*, 2008)。所测得的各类含铁岩石中磁铁矿微量元素含量见电子版附表 1。

4 磁铁矿微量元素组成

周家地区富铁岩石中磁铁矿的 Mg、Mn、Ti、V、Co 和 Cr 含量存在明显差别(附表 1),忽略统计过程中判定为离群的数据点后,根据元素含量分布范围和变化趋势可将这些磁铁矿分为三类(图 4)。

第一类为块状矿石 (21Z03-1) 和浸染状矿化变粒岩 (21Z02-6) 中的磁铁矿。它们以相对较高的 Mg ($14 \times 10^{-6} \sim 93 \times 10^{-6}$) 和 Mn ($115 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$) 含量为特征,其 Ti、V 和 Co 含量相对较低,分别主要集中于 $20 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ 、 $25 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 和 $0.2 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ 。浸染状矿化变粒岩中磁铁矿的 Al 含量变化范围大于其他富铁岩石 ($47 \times 10^{-6} \sim 1919 \times 10^{-6}$)。块状矿石中磁铁矿 Cr 元素的含量仅为 $1.1 \times 10^{-6} \sim 10.6 \times 10^{-6}$,明显低于浸染状矿化变粒岩 ($24 \times 10^{-6} \sim 97 \times 10^{-6}$) 和其他富铁岩石。对块状矿石中三粒粗大磁铁矿进行的连续成分分析显示,这些磁铁矿不同区域的微量元素组成均匀,没有系统性差别。

第二类磁铁矿来自层状矿石 (21Z02-2) 和弱矿化磁铁变粒岩 (21Z02-5),它们的 Mg、Mn、Ti、V、Co 元素含量变化趋势与第一类磁铁矿相反。其 Mg 和 Mn 含量相对较低,主要集中于 $1 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$ 和 $40 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$,而 Ti、V 和 Co 含量相对较高,分别为 $46 \times 10^{-6} \sim 439 \times 10^{-6}$ 、 $86 \times 10^{-6} \sim 257 \times 10^{-6}$ 及 $0.8 \times 10^{-6} \sim 117 \times 10^{-6}$ 。它们的 Al 含量变化范围较小且与块状矿石接近,多数在 $90 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 之间。层状矿石中磁铁矿的 Cr 含量与浸染状矿化变粒岩接近,弱矿化变粒岩中磁铁矿 Cr 含量稍高 ($92 \times 10^{-6} \sim 156 \times 10^{-6}$)。

第三类磁铁矿仅在脉状矿化变粒岩 (21Z02-3) 中产出,

它们的 Mg、V 含量介于前两类磁铁矿之间,分别为 $9 \times 10^{-6} \sim 68 \times 10^{-6}$ 和 $51 \times 10^{-6} \sim 147 \times 10^{-6}$ 。这些磁铁矿中 Ti 和 Co 的含量与前两类接近,但具有三类磁铁矿中最低的 Al ($33 \times 10^{-6} \sim 129 \times 10^{-6}$) 和最高的 Mn ($176 \times 10^{-6} \sim 433 \times 10^{-6}$)、Cr ($48 \times 10^{-6} \sim 577 \times 10^{-6}$) 含量。

此外,三类磁铁矿中 Si 含量均集中于 $0.1\% \sim 0.2\%$,且没有明显的变化趋势。除块状矿石中磁铁矿的 Ni 含量较低且集中外 ($9 \times 10^{-6} \sim 29 \times 10^{-6}$),其他含铁岩石中磁铁矿的 Ni 含量接近且变化范围较大,主体分布于 $8 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 之间。

5 讨论

磁铁矿是一类广泛出现在岩浆岩、变质岩和沉积岩中,具有反尖晶石结构的氧化物,具有较强的抗风化能力,因此已形成的磁铁矿不容易受到后期物理作用的风化和破坏。但磁铁矿在熔体或热液/流体的影响下,极易发生溶解、迁移、富集和再沉淀作用,其结构特征和不同价态铁离子的半径差异,导致无论是高温岩浆过程,还是在相对低温的热液/流体作用下,磁铁矿中的 Fe 会与组成硅酸盐矿物的元素 (Si、Al、Mg),多种过渡族金属元素 (如 Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zn 等) 以及 Ga、Sn 等元素发生复杂的类质同象取代和交换反应。这些反应发生的条件与磁铁矿所在的体系成分、共生矿物、温度、氧逸度等因素都有密切的关系 (Nadoll *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015; Canil *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2019)。这导致在热液/流体活动强的区域,往往会出现多期或多阶段磁铁矿共生的现象,它们即可能是被热液/流体改造的产物,也可能是热液/流体活动过程中新生的磁铁矿,而热液/流体活动之前形成的磁铁矿其原始成分反而不易保留。

5.1 富铁表壳岩系的 Fe 来源

辽吉地区古元古代富铁表壳岩系主体是里尔峪组含黑云母或电气石的磁铁变粒岩 (浅粒岩),它们在空间上近东西向展布。根据长石种类,区域内的变粒岩 (浅粒岩) 可分为钠长变粒岩 (浅粒岩)、二长变粒岩 (浅粒岩) 和钾长变粒岩 (浅粒岩),对这些岩石原岩的研究多认为从钠长石到钾长石的含量变化反应了原岩中酸性火山岩组分不断减少而不成熟碎屑岩组分逐渐增加的过程 (张秋生, 1988)。这样的含矿围岩组合,与目前华北唯一一处被认定为古元古代苏必利尔型 BIF——袁家村铁矿,具有明显的差别 (王长乐等 2015),更不同于太古宙末形成的阿尔戈马型 BIF (Jiang *et al.*, 2024)。与 BIF 岩石组合的差异表明,辽吉地区“杨林式”铁矿和相关富铁岩系中 Fe 元素的主要来源很可能不是稳定古海洋中的含铁化学沉积物。

周家地区出露的富铁岩石主要是钾长变粒岩,块状和层状富铁矿体是钾长变粒岩中的矿化夹层或透镜体,可见具有

成矿可能的大规模含铁物质最初是以沉积物的形式存在于分选较差的近源陆源碎屑岩中。这些沉积物中的碎屑锆石年龄主要集中于 $2.6 \sim 2.5$ Ga 和 $2.2 \sim 2.1$ Ga 两个峰值,一些碎屑锆石的变质增生边记录了古元古代晚期 $1.94 \sim 1.84$ Ga 变质作用 (Wang *et al.*, 2017; Xu and Liu, 2019)。区域上看,辽河群北侧龙岗地块中存在大规模新太古代晚期 $2.6 \sim 2.5$ Ga 形成的含 BIF 表壳岩系,这些岩石的风化剥蚀产物可以为里尔峪组提供大量含铁碎屑物。而辽河群内 $2.2 \sim 2.1$ Ga 火山岩浆作用同样为里尔峪组的形成提供了物质。广泛分布于辽吉地区的电气石伟晶岩、混合岩形成于古元古代晚期 $1.87 \sim 1.84$ Ga (Liu *et al.*, 2019),可见该时期除变质作用外,区域上还有较强的热液/流体活动。以上地质和年代学证据表明,从新太古代末至古元古代末,研究区经历的三次重大地质事件对辽吉成矿带中富铁表壳岩系的形成以及 Fe 元素的富集成矿都有潜在的影响。考虑到变质作用和与之相关的热液/流体活动对体系内新物质的加入量与沉积和火山作用相比基本可以忽略,我们认为周家地区及辽吉带内含/富铁钾长变粒岩中主要的 Fe 元素由太古宙基底的风化物和 $2.2 \sim 2.1$ Ga 火山岩浆及伴随的岩浆热液作用共同提供,在里尔峪组原岩沉积过程中,沉积物的 Fe 丰度可能已经达到可以富集成矿的程度,与 $2.2 \sim 2.1$ Ga 火山岩浆作用伴随的岩浆热液活动不仅提供了部分含铁物质,也会使沉积物中的 Fe 元素发生初步的运移和富集。另一方面,古元古代末的变质作用晚期的热液/流体活动在区域 Fe 元素的进一步富集成矿过程中发挥了重要作用,目前虽然缺乏明确的成矿年代学约束,但根据已有的地质和年代学证据,学者倾向认为最主要的铁矿化发生在古元古代末区域变质-深熔作用晚期出现广泛热液/流体活动的阶段,矿化开始的时间大致可由区域大规模出现的伟晶岩时代约束在 1.84 Ga 前后,但矿化作用持续的时间目前还无法给出制约。

5.2 磁铁矿的形成和富集

在岩石手标本尺度,层状和脉状分布的磁铁矿-黄铁矿集合体很可能是表壳岩原始成分层与热液/流体活动以及变形作用共同产生的结果。薄片尺度下,一些富铁岩石中都可可见碳酸盐岩细脉切穿岩石层理,在一些岩石中大量存在电气石以及围绕磁铁矿-黄铁矿生长的绿帘石。这些特征表明,周家铁矿及围岩中绝大多数磁铁矿与多阶段不同性质的热液/流体活动有密切关系。与热液磁铁矿相比,岩浆作用中结晶的磁铁矿形成温度高,更容易富集 Cr、V 和 Ti,虽然不同成分岩浆中磁铁矿的 Ni 含量变化较大,但它们总体具有较低的 Ni/Cr 比值 (Dare *et al.*, 2014)。另一方面,无论是岩浆还是热液型,磁铁矿中的 Ti 含量均与其形成温度表现出一定的正相关关系 (Canil *et al.*, 2016)。据此,很多研究经验性的将磁铁矿的 Cr-Ni-V-Ti 体系作为区别岩浆型和热液型磁铁矿的重要依据。

在 Cr-Ni、Ti-Ni/Cr 和 V-Ti 相关性图解中,块状矿石中的

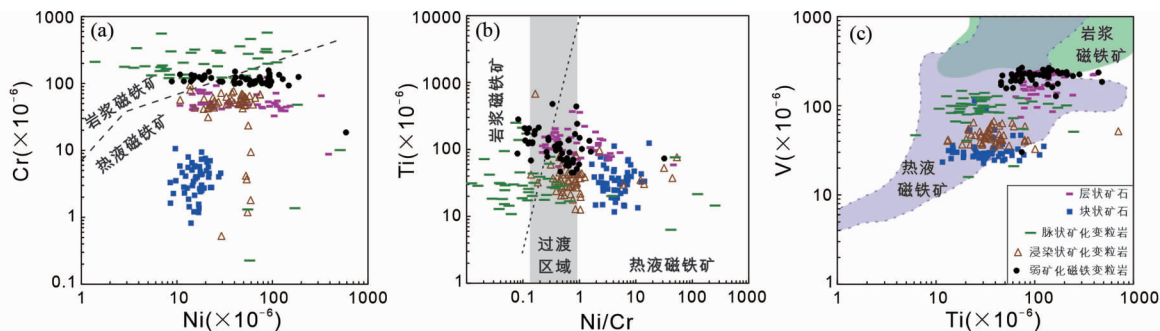


图5 周家地区辽河群富铁岩石 Cr-Ni (a, 据 Wu *et al.*, 2019 修改)、Ti-Ni/Cr (b, 据 Dare *et al.*, 2014 修改) 及 V-Ti (c, 据 Nadoll *et al.*, 2014 修改) 相关性图解

Fig. 5 The Cr vs. Ni (a, modified after Wu *et al.*, 2019), Ti vs. Ni/Cr (b, modified after Dare *et al.*, 2014) and V vs. Ti (c, modified after Nadoll *et al.*, 2014) correlation diagrams of the iron-rich supracrustal rocks from the Liaohe Group

磁铁矿表现出与其他含铁岩石不同的变化趋势。它们的 Cr 含量 ($< 10 \times 10^{-6}$) 显著低于其他磁铁矿, 在 Cr-Ni 图解中随机分布在低 Ni ($8 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$) 的区域内 (图 5a), 这导致其 Ni/Cr 比值总体较高 (图 5b), 同时它们的 V 和 Ti 含量也明显低于层状矿石和弱矿化磁铁矿变粒岩中的磁铁矿 (第二类磁铁矿) (图 5c), 这些都符合热液磁铁矿的特征。一些研究实例表明, 具有变价特性的 V 和 Mn 对 Fe 的取代除与温度有关外, 还受控于氧逸度 (Ilton and Eugster, 1989; Toplis and Corgne, 2002), 特别是在温度较低的情况下, 氧逸度对 Mn 的影响更大 (Wu *et al.*, 2019)。本文的测试数据显示, 块状矿石中磁铁矿的 Mn 含量较高, 与 V 表现出不同的趋势 (附表 1), 结合以上特征推测, 块状矿石中的粗粒磁铁矿很可能是低温含 Fe 热液/流体在地层局部较高氧逸度条件下汇聚、富集, 而后持续沉淀生长的结果。除 Cr 含量差别较大外, 与块状矿石中磁铁矿微量元素组成最接近的是浸染状矿化变粒岩中的磁铁矿, 它们中的多数在 Cr-Ni 图解中表现出 Cr 含量基本不随 Ni 含量变化的特点, 而少数磁铁矿颗粒具有向低 Cr 演化的趋势 (图 5a)。Cr、Ni 含量的相对差异, 导致这些数据点在 Ti-Ni/Cr 图解中多数落入岩浆与热液磁铁矿的过渡区域 (Ni/Cr 比值介于 0.1 ~ 1 之间), 少数向高 Ni/Cr 比值的方向变化 (图 5b)。浸染状矿化变粒岩中磁铁矿的 V-Ti-Mn 体系变化趋势与块状矿石非常类似, 二者均以低 V、Ti 含量和高 Mn 含量为特征 (图 5c)。结合岩石构造特征, 我们认为浸染状矿化作用可能是形成块状矿石的早期阶段, 该阶段形成的磁铁矿其微量元素组成是低温含 Fe 热液/流体在最终聚集、沉淀形成块状矿石之前与围岩相互作用的结果。

周家地区层状矿石和弱矿化磁铁矿变粒岩中的磁铁矿 (第二类磁铁矿) Cr-Ni-V-Ti 体系与块状矿石和浸染状矿化变粒岩中的磁铁矿 (第一类磁铁矿) 有明显差别, 它们以高 Cr、Ti 和 V 含量为特征, 在 Cr-Ni、Ti-Ni/Cr 和 V-Ti 相关性图解中它们均投影在岩浆与热液磁铁矿的分界线附近或过度区 (图 5a-c)。这表明第二类磁铁矿的形成温度比第一类磁铁矿

高, 而相对低的 Mn 含量可能与第二类磁铁矿形成时体系的氧逸度相对较低有关。弱矿化变粒岩样品 (21Z02-5) 中磁铁矿有两种产状 (图 3d), 第一种与黄铁矿共生或单独形成较大的自形晶体, 它们通常有较低的 Ti ($45 \times 10^{-6} \sim 112 \times 10^{-6}$) 和较高的 Ni ($40 \times 10^{-6} \sim 187 \times 10^{-6}$) 含量; 与之相反, 第二种粒度细小的他形颗粒其 Ti ($86 \times 10^{-6} \sim 478 \times 10^{-6}$) 含量较高而 Ni ($8 \times 10^{-6} \sim 47 \times 10^{-6}$) 含量低 (附表 1)。由于这些磁铁矿的 Cr 含量变化范围小且均不随 Ni 含量变化 (图 5a), 在 Ti-Ni/Cr 图解中表现出的负相关关系实际上反应的是 Ti 与 Ni 含量具有负相关的变化趋势 (图 5b)。对于这种产状与元素含量变化的对应关系, 一种较合理的解释是变粒岩中磁铁矿的形成经历了体系温度变化的过程。在高温条件下两类磁铁矿开始形成, 而与黄铁矿共生的自形磁铁矿持续生长至低温阶段; 或者自形磁铁矿从低温阶段开始生长, 至高温阶段细小它形磁铁矿才开始形成, 但现有证据无法区分上述两个过程。结合 Mn 含量和 Cr-Ni-V-Ti 体系的变化趋势来看, 层状矿石可能是弱矿化磁铁矿变粒岩中的磁铁矿在较低氧逸度热液持续作用下, 进一步生长、富集的结果, 但该热液活动的温度要高于控制第一类磁铁矿形成的热液/流体温度。由第一类和第二类磁铁矿反演出的热液/流体作用具有不同温度和氧逸度, 这种变化有可能是同一期热液/流体作用经历不同演化阶段的表现。

周家地区脉状矿化变粒岩中的磁铁矿 (第三类磁铁矿) 以高 Cr、Mn 含量以及 Ni 含量变化范围大为特征, 在 Cr-Ni 和 Ti-Ni/Cr 图解中绝大多数数据点都落在岩浆磁铁矿区域 (图 5a, b)。但它们的 V 含量介于块状矿石和浸染状矿化变粒岩中的磁铁矿 (第一类磁铁矿) 和层状矿石和弱矿化磁铁矿变粒岩中的磁铁矿 (第二类磁铁矿) 之间, 且 Ti 含量变化范围与第一类磁铁矿接近, 其 V-Ti 体系又表现出热液磁铁矿的特征 (图 5c)。与其他磁铁矿相比, 它们的 Al 含量最低, 这些微量元素组成特征表明第三类磁铁矿形成时所在的成分体系与前两类磁铁矿有一定差别。镜下岩石学观察可见第三类磁铁矿所在的脉状矿化变粒岩 (21Z02-3) 中含有大量粒度

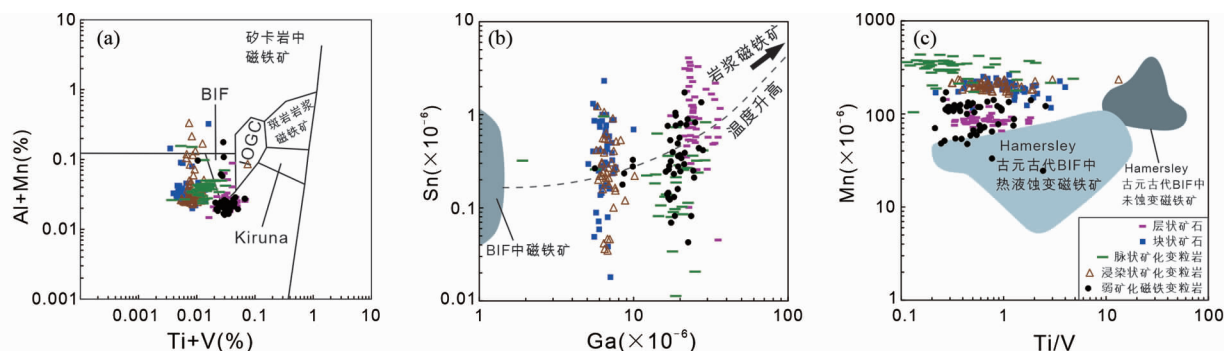


图6 周家地区辽河群富铁岩石 (Al + Mn)-(Ti + V) (a)、Sn-Ga (b) 及 Mn-Ti/V (c) 相关性图解 (底图据 Nadoll *et al.*, 2014)

IOGC 代表铁氧化物铜金矿床中的磁铁矿; Kiruna 代表该地区岩体中的岩浆型磁铁矿

Fig. 6 The (Al + Mn) vs. (Ti + V) (a), Sn vs. Ga (b) and Mn vs. Ti/V (c) correlation diagrams of the iron-rich supracrustal rocks from the Liaohe Group (base maps after Nadoll *et al.*, 2014)

IOGC; magnetite of iron oxide copper gold deposit; Kiruna; magmatic magnetite of Kiruna intrusive rocks

细小且均匀分布的电气石 (图 3c), 局部可见碳酸盐矿物组成的细脉切过含铁矿脉。电气石是由含硼热液/流体与铁镁质硅酸盐矿物反应形成, 大量且均匀分布的电气石表明它们所在的变粒岩原岩中铁镁组分所占的比例, 要高于第一类和第二类磁铁矿的容矿岩石。脉状分布的含铁矿物指示热液/流体作用同样是控制第三类磁铁矿形成的主要因素, 而这些磁铁矿在 Cr-Ni 和 Ti-Ni/Cr 图解中表现出岩浆磁铁矿的特征与其全岩中更富铁镁组分有关。此外, 第三类磁铁矿具有最高的 Mn 含量, 薄片尺度下可见切穿电气石变粒岩层理的碳酸盐岩脉, 这表明 Mn 含量的升高可能不仅与成矿热液/流体具有低温、高氧逸度的特征有关, 还有可能与后期碳酸盐流体使磁铁矿 Mn 含量进一步升高有关。

5.3 与 BIF 磁铁矿的成分对比

BIF 中出现的不同含铁矿物和硅酸盐矿物组合, 是初始含铁化学沉积物在沉积成岩期后, 经历不同级别的变质作用及热液蚀变形成的, 因此 BIF 中的磁铁矿可以看作是一类较特殊的变质或热液磁铁矿。Nadoll *et al.* (2014) 总结了包括西澳 Hamersley 地区古元古代 BIF 在内的全球不同矿床类型和岩体中的磁铁矿微量元素组成, 修正了 (Al + Mn)-(Ti + V) 判别图解, 并提出从砂卡岩至 BIF 磁铁矿的 (Al + Mn) 和 (Ti + V) 含量下降是不同矿床类型中热液磁铁矿形成温度降低的表现。在该图解中, 周家地区块状矿石和浸染状矿化变粒岩中的磁铁矿和脉状矿化变粒岩中的磁铁矿具有与 BIF 一致的 (Al + Mn) 含量但 (Ti + V) 含量较低, 而层状矿石和弱矿化磁铁矿变粒岩中磁铁矿的 (Ti + V) 含量与 BIF 相当但 (Al + Mn) 含量较低 (图 6a), 如果这些元素指标与形成温度存在对应关系, 那周家地区的磁铁矿形成温度应该不高于 BIF。

在另一类反应热液磁铁矿形成温度相对高低的 Sn-Ga 含量相关图中, 周家地区块状矿石和浸染状矿化变粒岩中的磁铁矿具有与 BIF 磁铁矿类似的低 Sn 含量, 但 Ga 含量稍

高, 而层状矿石和弱矿化磁铁矿变粒岩中磁铁矿和脉状矿化变粒岩中磁铁矿的 Sn-Ga 体系向更高温的方向演化 (图 6b), 该图解给出的相对温度限定结果与 (Al + Mn)-(Ti + V) 图解相矛盾。在与 Hamersley 地区 BIF 磁铁矿的 Mn-Ti/V 体系对比可以看出, 周家磁铁矿 Ti/V 比值变化范围与 Hamersley 经历热液蚀变作用的磁铁矿一致, 但 Mn 含量较高 (图 6c)。通过与一些 BIF 磁铁矿的成分对比 (Lan *et al.*, 2019 及其中参考文献数据), 本文研究的周家磁铁矿整体 Al、Ti 含量偏低而 Mn、V 含量较高, 这是导致它们在 (Al + Mn)-(Ti + V) 图解中呈现上述分布特征的主要因素。总体来看, 周家古元古代富铁表壳岩系中磁铁矿的微量元素组成与 BIF 存在明显的差别, 这种差别与磁铁矿的容矿岩石类型、变质和热液/流体作用的温压条件都有关系。另一方面, 变价元素通常会受热液/流体温度和氧逸度条件的共同影响, 因此 Mn 和 V 在热液/流体与磁铁矿共生的体系中具有更加复杂的分配行为。Lan *et al.* (2019) 通过对比舞阳和其他一些不同变质级别的 BIF 磁铁矿微量元素组成后提出, 磁铁矿中 Al、Ti 和 Mn 的含量具有随变质温度升高而增加的趋势。与 Lan *et al.* (2019) 得出的规律不同, 周家地区富铁表壳岩系经历高角闪岩相变质作用, 但与未变质的新元古代 BIF 相比 (Chung *et al.*, 2015), 其磁铁矿的 Al、Ti 含量并未显著增加。Lan *et al.* (2019) 研究的舞阳深变质 BIF 其围岩主要为高 Fe 基性岩, 而新元古代浅变质 BIF 以及周家铁矿的围岩则以长英质岩石为主。因此作者提出温度升高 (变质程度升高) 时矿体磁铁矿中 Al、Ti 等元素的升高可能在一定程度上受控于围岩成分。结合其他一些磁铁矿成因的研究实例 (Wang *et al.*, 2019), 我们认为: (1) (Al + Mn)-(Ti + V) 图解有局限性, 对一些 (Al + Mn)、(Ti + V) 含量低的磁铁矿并不适用; (2) 经历高温变质或热液作用的磁铁矿, 其 Al、Ti 及其他微量元素的变化与围岩类型有密切的关系。

6 结论

(1) 周家地区辽河群富铁岩系由块状矿石、层状矿石、浸染状矿化变粒岩、脉状矿化变粒岩和弱矿化磁铁变粒岩组成。根据元素组成特征,这些富铁岩石中的磁铁矿可分为三类,第一类是块状矿石和浸染状矿化变粒岩中的磁铁矿,以高 Mg、Mn,低 Ti、V 和 Co 含量为特征;第二类是层状矿石和弱矿化变粒岩中的磁铁矿,以低 Mg、Mn,高 Ti、V 和 Co 含量为特征;第三类是脉状矿化变粒岩中的磁铁矿,它们的微量元素变化趋势与前两类磁铁矿均不相同。均匀分布的细粒电气石表明第三类磁铁矿所在的变粒岩原岩中铁镁组分所占的比例,要高于第一类和第二类磁铁矿的容矿岩石,这也是造成第三类磁铁矿具有最高 Cr、Mn 含量的主要因素。三类磁铁矿均不具有典型岩浆磁铁矿的元素组成特征。

(2) 块状矿石中的粗粒磁铁矿具有最低的 Cr、V 含量和最高的 Ni/Cr 比值,它们是低温含 Fe 热液/流体在地层局部汇聚、富集,而后持续沉淀生长的结果。浸染状矿化变粒岩是形成块状矿石之前,低温含 Fe 热液/流体与围岩相互作用的产物。弱矿化变粒岩中的磁铁矿具有产状与元素含量变化的对应关系,表明它们的形成经历了体系由高温到相对低温的变化过程。层状矿石是弱矿化变粒岩中的磁铁矿在较低氧逸度热液持续作用下,进一步生长、富集的结果。

(3) 周家古元古代富铁壳岩系中磁铁矿的微量元素组成与苏必利尔型 BIF 中的磁铁矿存在明显差别,这种差别与磁铁矿的容矿岩石类型、变质和热液/流体作用的温压条件都有关系。

致谢 感谢王丹、许王和王慧宁三位副研究员在本文完成过程中提出的宝贵意见,薄片原位磁铁矿扫描电镜和能谱分析由李同宇博士协助完成。文章评审过程中,几位审稿人对本文给予了中肯的建议,在此表示感谢。

References

Bekker A, Slack JF, Planavsky N, Krapež B, Hofmann A, Konhauser KO and Rouxel OJ. 2010. Iron Formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, 105(3): 467–508

Canil D, Grondahl C, Lacourse T and Pisiak LK. 2016. Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada. *Ore Geology Reviews*, 72: 1116–1128

Chen WT, Zhou MF, Li XC, Gao JF and Hou KJ. 2015. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: Cu-(Au, Fe) deposits in the Khetri copper belt in Rajasthan Province, NW India. *Ore Geology Reviews*, 65: 929–939

Chung D, Zhou MF, Gao JF and Chen WT. 2015. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: The Late Palaeoproterozoic Sokoman Iron Formation in the Labrador Trough, Canada. *Ore Geology Reviews*, 65: 917–928

Dare SAS, Barnes SJ, Beaudoin G, Méric J, Boutroy E and Potvin-Doucet C. 2014. Trace elements in magnetite as petrogenetic

indicators. *Mineralium Deposita*, 49: 785–796

Gross GA. 1980. A classification of iron-formation based on depositional environments. *The Canadian Mineralogist*, 18(2): 215–222

Hu ZC, Zhang W, Liu YS, Gao S, Li M, Zong KQ, Chen HH and Hu SH. 2015. “Wave” signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 87(2): 1152–1157

Ilton ES and Eugster HP. 1989. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 291–301

Jiang K, Wang JP, Kusky T, Polat A, Huang B, Wang L, Li SL, Deng H and Peng YY. 2024. Genesis of Archean to Paleoproterozoic banded iron formations in the North China Craton: Geological and paleoenvironmental implications. *Earth-Science Reviews*, 250: 104710

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

Lan CY, Zhao TP, Chen WT and Long XP. 2019. Trace elemental modification in magnetite from high-grade metamorphosed BIFs in the southern North China Craton. *Ore Geology Reviews*, 112: 103019

Liu FL, Liu PH, Wang F, Liu CH and Cai J. 2015. Progresses and overviews of voluminous meta-sedimentary series within the Paleoproterozoic Jiao-Liao-Ji orogenic/mobile belt, North China Craton. *Acta Petrologica Sinica*, 31(10): 2816–2846 (in Chinese with English abstract)

Liu FL, Liu LS, Cai J, Liu PH, Wang F, Liu CH and Liu JH. 2019. A widespread Paleoproterozoic partial melting event with in the Jiao-Liao-Ji Belt, North China Craton: Zircon U-Pb dating of granitic leucosomes within pelitic granulites and its tectonic implications. *Precambrian Research*, 326: 155–173

Liu YS, Hu ZC, Gao S, Günther D, Xu J, Gao CG and Chen HH. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43

Nadoll P, Angerer T, Mauk JL, French D and Walshe J. 2014. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61: 1–32

Nutman AP, McGregor VR, Shiraishi K, Friend CRL, Bennett VC and Kinny PD. 2002. ≥ 3850 Ma BIF and mafic inclusions in the Early Archean Itsaq gneiss complex around Akilia, southern West Greenland? The difficulties of precise dating of zircon-free protoliths in migmatites. *Precambrian Research*, 117(3–4): 185–224

Tian ZH, Liu FL, Liu PH, Wen F and Xiao WJ. 2020. A Paleoproterozoic nappe on Meso-Archean gneisses exhumed by a Cretaceous metamorphic core complex in northeastern North China Craton. *International Journal of Earth Sciences*, 109(4): 1403–1420

Toplis MJ and Corgne A. 2002. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1): 22–37

Van Zuilen MA, Lepland A, Teranes J, Finarelli J, Wahlen M and Arrhenius G. 2003. Graphite and carbonates in the 3.8 Ga old Isua Supracrustal Belt, southern West Greenland. *Precambrian Research*, 126(3–4): 331–348

Wang CL, Zhang LC, Lan CY, Li HZ and Huang H. 2015. Analysis of sedimentary facies and depositional environment of the Yuanjiaocun banded iron formation in the Lüliang area, Shanxi Province. *Acta Petrologica Sinica*, 31(6): 1671–1693 (in Chinese with English abstract)

Wang F, Liu FL, Liu PH, Cai J, Schertl HP, Ji L, Liu LS and Tian ZH. 2017. In situ zircon U-Pb dating and whole-rock geochemistry of metasedimentary rocks from South Liaohé Group, Jiao-Liao-Ji orogenic belt: Constraints on the depositional and metamorphic ages, and implications for tectonic setting. *Precambrian Research*, 303:

764 – 780

- Wang YJ, Zhu WG, Zhong H, Bai ZJ, Yao JH and Xu C. 2019. Using trace elements of magnetite to constrain the origin of the Pingchuan hydrothermal low-Ti magnetite deposit in the Panxi area, SW China. *Acta Geochimica*, 38 (3): 376 – 390
- Wen F, Tian ZH, Liu PH and Xiang H. 2020. A case study of Barrovian metamorphic zone of Langzishan Formation of North Liaohe Group, Liaodong peninsula. *Earth Science*, 45 (9): 3403 – 3419 (in Chinese with English abstract)
- Wu C, Chen HY, Hong W, Li DF, Liang P, Fang J, Zhang LJ and Lai C. 2019. Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: An example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China. *Chemical Geology*, 522: 1 – 15
- Xu W and Liu FL. 2019. Geochronological and geochemical insights into the tectonic evolution of the Paleoproterozoic Jiao-Liao-Ji orogenic belt, Sino-Korean Craton. *Earth-Science Reviews*, 193: 162 – 198
- Xu W, Liu FL, Liu PH, Tian ZH, Cai J, Wang W and Ji L. 2020. Paleoproterozoic transition in tectonic regime recorded by the Eastern Block of the North China Craton: Evidence from detrital zircons of the Langzishan Formation, Jiao-Liao-Ji belt. *International Geology Review*, 62(2): 168 – 185
- Zhang QS. 1988. Early Crust and Mineral Deposits of Liaodong Peninsula, China. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 574 (in Chinese with English abstract)
- Zong KQ, Klemd R, Yuan Y, He ZY, Guo JL, Shi XL, Liu YS, Hu ZC and Zhang ZM. 2017. The assembly of Rodinia: The correlation of Early Neoproterozoic (ca. 900Ma) high-grade metamorphism and continental arc formation in the southern Beishan Orogen, southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB). *Precambrian Research*, 290: 32 – 48

附中文参考文献

- 刘福来, 刘平华, 王舫, 刘超辉, 蔡佳. 2015. 胶-辽-吉古元古代造山/活动带巨量变沉积岩系的研究进展. *岩石学报*, 31(10): 2816 – 2846
- 王长乐, 张连昌, 兰彩云, 李红中, 黄华. 2015. 山西吕梁袁家村条带状铁建造沉积相与沉积环境分析. *岩石学报*, 31(6): 1671 – 1693
- 文飞, 田忠华, 刘平华, 向华. 2020. 辽东半岛古元古代北辽河群浪子山组巴罗式变质带分布、变质特征及其构造意义. *地球科学*, 45(9): 3403 – 3419
- 张秋生. 1988. 辽东半岛早期地壳与矿床. 北京: 地质出版社, 1 – 574