

蓟县下马岭组富菱铁矿地层的基本地质特征

张 衍, 朱祥坤

(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, 大陆构造与动力学国家重点实验室, 北京 100037)

摘要: 天津蓟县铁岭子村附近新出露的下马岭组下部黑色岩系中富含菱铁矿, 本文从野外产出特征、岩石学特征及常量元素特征等3个方面对这一富菱铁矿地层的基本地质特征进行了报道。该剖面地层主要以黑色页岩、粉砂质富铁层/菱铁矿结核层互层产出为特征, 夹有少量粉砂岩。部分富铁层由于风化严重, 野外露头以褐铁矿层出现。菱铁矿为地层中主要的铁矿物相, 可以形成菱铁矿结核, 显微镜下具泥晶或微晶结构; 也可以与含量相当的石英粉砂一起, 构成致密粉砂质富铁层; 亦或呈颗粒状零星分布于黑色页岩、粉砂岩中; 另外褐铁矿层中亦存在极少量的菱铁矿残余。地层的常量元素特征整体表现为富含 SiO_2 、 TFe 及有机质, 而贫 MnO 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 及 S 元素, 且除风化层位中的铁多呈三价外, 其余多呈二价。总有机碳 (TOC) 含量由高到低依次为菱铁矿结核、粉砂质富铁层、黑色页岩、粉砂岩。 TFe 与 Al_2O_3 含量的相关性图解显示, 在富铁地层中, 二者呈现出很好的负相关关系, 而在正常的黑色页岩和粉砂岩中, 二者则呈现一定的正相关关系, 表明富铁地层中的铁主要为海洋自身铁的化学沉积, 而正常的黑色页岩和粉砂岩中的铁主要源自陆源碎屑。同时新鲜样品中 FeO 与 TOC 含量呈现出很好的正相关关系, 表明菱铁矿的形成可能与有机质有关。

关键词: 蓟县; 下马岭组; 菱铁矿; 地质特征

中图分类号: P534.3; P678.6⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)04-0529-09

Basic geological characteristics of the siderite-rich strata in the Xiamaling Formation, Jixian County

ZHANG Kan and ZHU Xiang-kun

(Laboratory of Isotope Geology, MLR, SKL Continental Dynamics and Tectonics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The newly-exposed lower strata of the Xiamaling Formation near Tielingzi Village in Jixian County contain rich siderites. This paper reports the basic geological characteristics of these siderite-rich strata in terms of the field outcrop, petrology and major elements. Studies show that the profile is characterized by black shale interbedded with silty iron-rich layers/siderite concrete layers, and also has minor siltstone. Some iron-rich strata have turned into limonite layers in the outcrop because of intense weathering. Siderite is the main iron mineral phase in the strata. Siderites can form iron concretes, showing micritic or microcrystalline granulitic textures under the microscope, or form silty ferruginous layers with almost a comparable amount of silty quartz; it can also distributed sporadically in siltstone and black shale with relatively coarse particles. There also exists very little siderite residue in weathered limonite layers. The overall features of major elements show that the strata are rich in SiO_2 , TFe and TOC, but poor in MnO , CaO , MgO , P_2O_5 and S. Except for ferriciron in weathered

收稿日期: 2013-05-21; 修订日期: 2013-06-20

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(201011027); 地质调查项目(1212011121069, 12120113015700);

作者简介: 张 衍 (1990-), 女, 汉族, 硕士研究生, 地球化学专业, E-mail: zhangkan116@163.com; 通讯作者: 朱祥坤 (1961-), 男, 汉族, 研究员, 博士生导师, 主要从事同位素地球化学研究, E-mail: xiangkun@cags.ac.cn

layers, there is mainly ferrous iron in the strata. The TOC content decreases in order of siderite concrete, silty iron-rich layer, black shale and siltstone. The correlation diagram between TFe and Al_2O_3 content shows a negative correlation in iron-rich layers, while a positive correlation between them exists in normal black shale and siltstone, which suggests that iron in the former form originated from the ocean itself, while iron in the latter form originated mainly from terrigenous detritus. In addition, FeO content has a positive correlation with TOC content in fresh samples, which implies that the genesis of siderites may have some relationship with organic matter.

Key words: Jixian County; Xiamaling Formation; siderite; geological characteristics

天津蓟县前寒武纪剖面是进行中元古代地质研究的理想剖面(王曰伦, 1980; 黄学光等, 2001)。下马岭组位于中元古界顶部, 形成时代约 1 400 ~ 1 320 Ma (Gao Linzhi *et al.*, 2009, 2011; Su Wenbo *et al.*, 2010; Li Huaikun *et al.*, 2013)。2012 年 10 月作者在蓟县铁岭子村附近发现了一段新开采出露的下马岭组剖面。与前人的描述(王丽云等, 2009; 罗顺社等, 2011; 吕奇奇等, 2011; 朱士兴等, 2012)不同, 该套黑色岩系中富含大量菱铁矿。这些菱铁矿的发现不仅具有重大的科研价值, 还可能具有一定的经济意义(朱祥坤等, 2013)。现将这段富含菱铁矿的下马岭组剖面的基本地质特征进行报道。

1 野外产出特征

研究剖面位于天津市蓟县铁岭子村附近, 属于下马岭组下部地层, 厚度约 50 m 左右(图 1)整体倾向 210° , 地层内部发育有小型褶皱、断层。它与下伏铁岭组及上覆长龙山组均呈平行不整合接触关系。

新出露的下马岭组地层整体呈黑红色, 以黑色页岩为主(图 2a)。特殊的是, 在该套黑色岩系中还含有大量粉砂质富铁层及菱铁矿结核层, 剖面地层主要以黑色页岩、粉砂质富铁层/菱铁矿结核层互层产出为特征(图 2b), 其次还夹有少量粉砂岩。地层中黑色页岩常呈薄板状构造, 易破碎。粉砂质富铁层厚度约 2~5 cm 左右, 因其中含铁较多, 常呈褐红色, 且相比于黑色页岩较为坚硬, 故常突出于岩体表面。菱铁矿结核层则是由一系列直径约 1~15 cm 左右的菱铁矿结核构成, 这些铁结核表面呈褐红色, 扁平椭球状, 块状构造, 一个或若干个叠置在一起顺层产出。少数结核的直径可达 30 cm 左右, 其最大扁平面平行于层面, 围岩层理绕结核生长。

研究区部分地层由于暴露时间长、断层裂隙发育等原因, 致使其风化严重, 野外露头以厚层状褐铁

矿层及风化严重的黄褐色页岩互层产出为特征(图 2c)。这些褐铁矿均为块状构造, 质地坚硬, 表面呈褐红色, 局部含沥青质。

2 岩石学特征

研究区下马岭组主要发育有黑色页岩、粉砂质富铁层以及菱铁矿结核层, 其次还含有少量粉砂岩及风化褐铁矿层。

2.1 黑色页岩

新鲜的页岩样品多呈黑色或墨绿色, 显微镜下具纹层状构造(图 3a)。以石英及云母、绿泥石等粘土矿物为主, 菱铁矿含量较少(图 4a)。样品 2012-xml3-14 的 X 射线粉晶衍射半定量数据显示其菱铁矿含量约占 8% (X 射线粉晶衍射实验在中国地质科学院地质研究所国土资源部大陆动力学国家重点实验室完成, 仪器为 Y2000 X 射线衍射仪)。黑色页岩中的菱铁矿普遍具球粒结构, 粒径一般为 0.1~0.25 mm。部分菱铁矿颗粒中心含有不透明的铁绿泥石, 显微镜下似一朵朵小花(图 3a); 部分菱铁矿表面菱形节理明显, 且蚀变常沿节理及边部发育(图 3b); 还有一些呈球粒-放射状, 正交下可见明显的十字消光现象(图 3c), 有人认为这种菱铁矿是成岩期的产物(董贞环等, 1980)。

2.2 粉砂质富铁层

粉砂质富铁层主要的矿物组成为石英和菱铁矿, 其次含少量钾长石、云母等(图 4b)。样品 2012-xml-7 的 X 射线粉晶衍射半定量数据显示其石英含量约为 53%, 菱铁矿含量约为 45%。偏光显微镜下菱铁矿的干涉色较高, 由于切片方向不同而呈五颜六色; 石英则呈灰白色, 磨圆度较差, 并具有明显的溶蚀结构(图 3d)。二者粒径多小于 $50 \mu\text{m}$, 仅个别样品中存在较大的菱铁矿颗粒, 粒径可达 $250 \mu\text{m}$ 左右, 其中包裹有石英、钾长石碎屑及隐晶质黄铁矿(图 5a)。

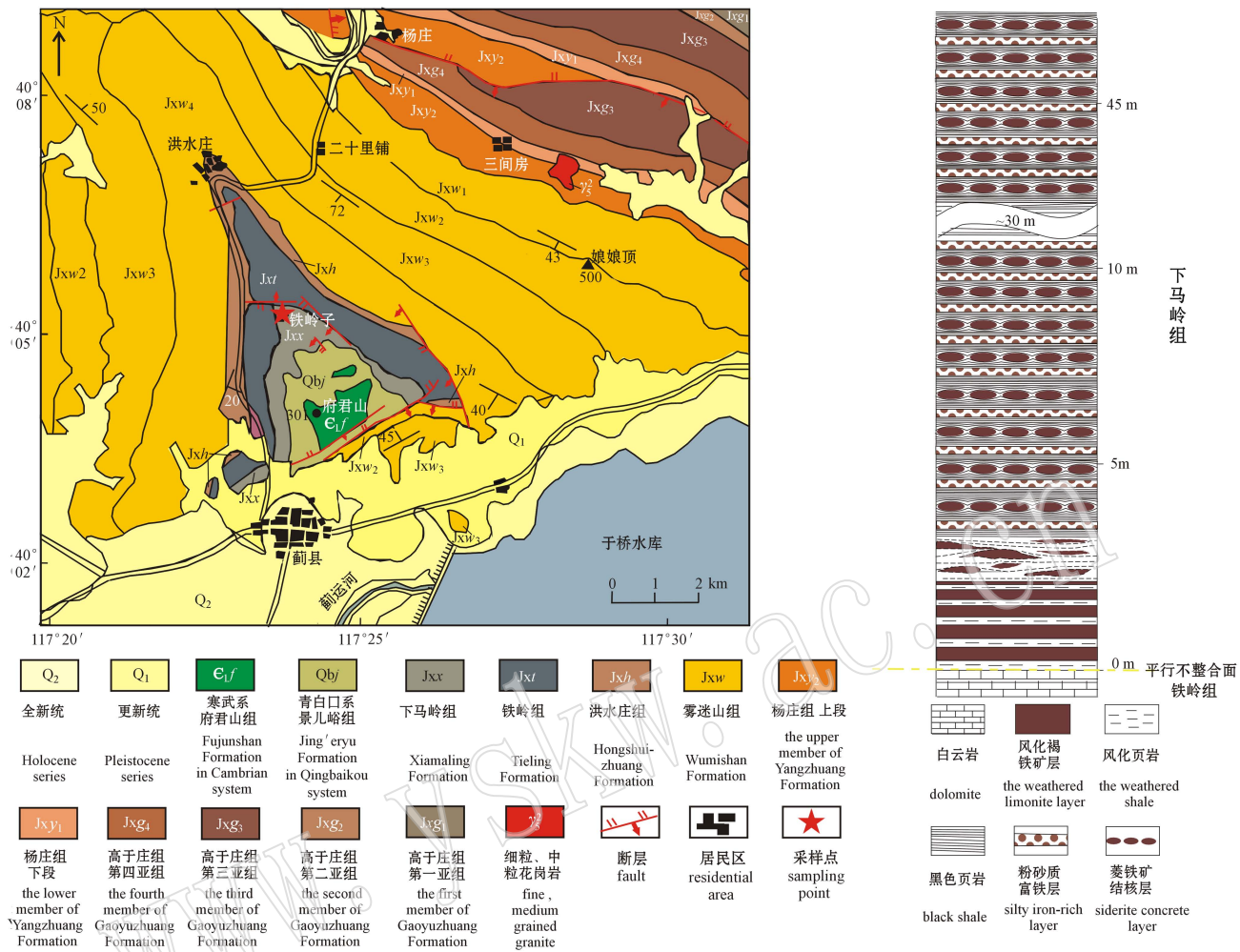


图 1 天津蓟县下马岭组地质图(据朱祥坤等, 2013)及采样剖面地层柱状图

Fig. 1 Geological map(after Zhu Xiangkun *et al.*, 2013)and sampling stratigraphic section of Xiamaling Formation in Jixian County, Tianjin



图 2 蓟县下马岭组地层的野外产出特征

Fig. 2 Characteristics of field outcrop of Xiamaling Formation in Jixian County

a—新出露的下马岭组黑色岩系; b—菱铁矿结核层、粉砂质富铁层、黑色页岩等互层出现; c—风化地层

a—the whole feature of the black shale series in well-exposed Xiamaling Formation; b—siderite concrete layers interbedded with silty iron-rich layers and black shale; c—characteristics of weathered strata

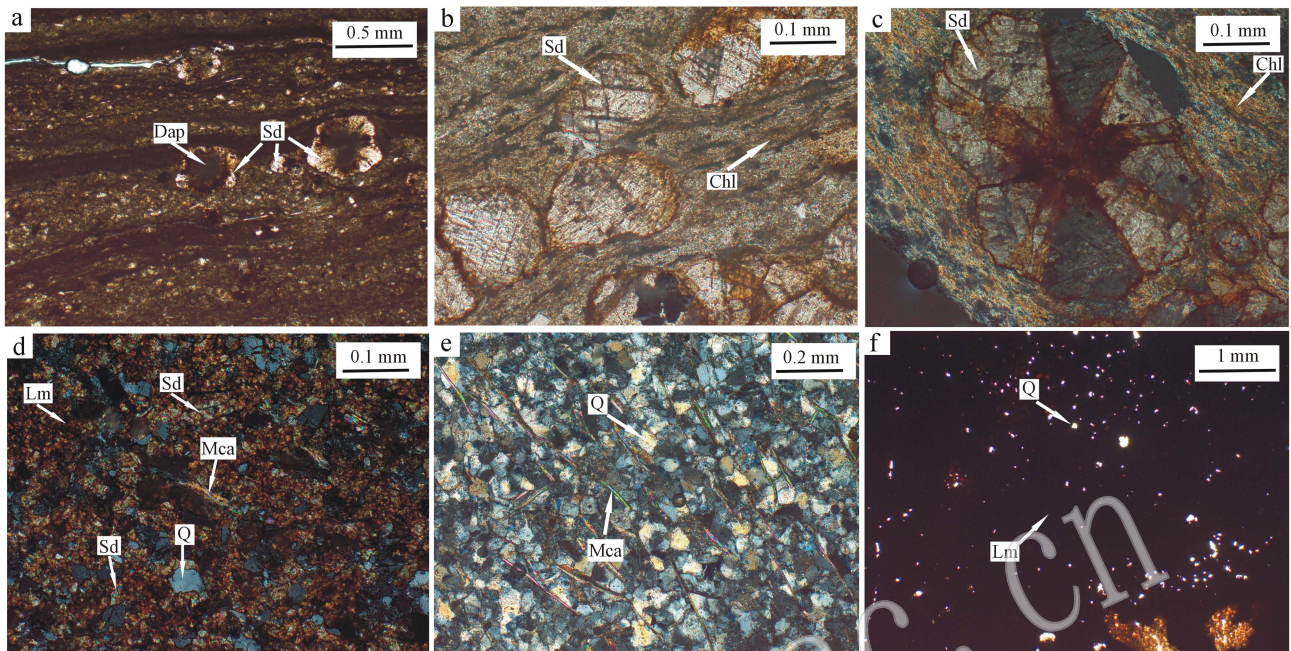


图 3 蓟县下马岭组不同岩性样品的显微镜下特征

Fig. 3 Microscopic characteristics of different rocks from Xiamaling Formation, Jixian County

a—黑色页岩中的菱铁矿颗粒，单偏光；b—菱铁矿表面发育的菱形节理，单偏光；c—菱铁矿明显的十字消光现象，正交偏光；d—粉砂质富铁层以菱铁矿和石英为主，石英磨圆度较差，且具有明显的溶蚀结构，正交偏光；e—粉砂岩以石英和后生云母为主，石英具等粒结构，后生云母具明显定向性，正交偏光；f—风化褐铁矿层，单偏光；Chl—绿泥石；Dap—铁绿泥石；Lm—褐铁矿；Mca—云母；Q—石英；Sd—菱铁矿

a—siderite particles in black shale, plainlight; b—rhombic joint of siderite, plainlight; c—obvious cross extinction of siderite, crossed nicols; d—silty iron-rich rocks consisting mainly of siderite and quartz, these quartz particles have poor psepchicity and obvious dissolution textures, crossed nicols; e—siltstone made up of quartz with equigranular texture, and directional mica formed during later weathering, crossed nicols; f—weathered limonite layer, plainlight; Chl—chlorite; Dap—daphnite; Lm—limonite; Mca—mica; Q—quartz; Sd—siderite

2.3 菱铁矿结核

菱铁矿结核主要由菱铁矿组成，含量可达 80% 左右，其次含少量石英。显微镜下菱铁矿多具等粒结构，以粒径 $30\ \mu\text{m}$ 为界(路凤香等, 2006)，可分为泥晶菱铁矿结核和亮晶菱铁矿结核两种类型(朱祥坤等, 2013)。

2.4 粉砂岩

粉砂岩主要的矿物组成为石英和云母，其次含少量绿泥石，菱铁矿的含量极低。显微镜下石英具等粒结构，粒径约 $40\ \mu\text{m}$ ；云母呈细长条状，晶形较好，且具有明显定向性，应为后期蚀变过程中形成的(图 3e)。

2.5 褐铁矿层

褐铁矿层应为下马岭组富铁层遭受后期蚀变所致，主要的矿物组成为石英和褐铁矿(图 4c)。样品 2012-xml2-2 的 X 射线粉晶衍射半定量数据显示其石英含量约为 50%，褐铁矿含量约为 48%。透射光

下褐铁矿成片分布，半透明或不透明，边部呈褐、红褐色(图 3f)。背散射图像中则呈镂空交织状(图 5b)，EDS 未归一化数据显示其 FeO 含量约为 80% 左右，应为菱铁矿蚀变形褐铁矿致使其 Fe 含量升高所致。另外在褐铁矿边部附近还可见未蚀变的菱铁矿颗粒(图 5c)。

值得一提的是，地层中黄铁矿的含量很低。背散射图像中黄铁矿或呈隐晶质包裹于较大的菱铁矿颗粒中(图 5a)，或呈浑圆颗粒状分布于矿物粒间间隙，粒径约 $10\ \mu\text{m}$ (图 5d)。

3 常量元素特征

3.1 测试方法

野外自下马岭组底部风化褐铁矿层开始从下到上依次采集不同岩性样品，采样垂直间隔约 1 m 左右，其中样品 12-xml3-13a 与 12-xml3-13b 采自相邻

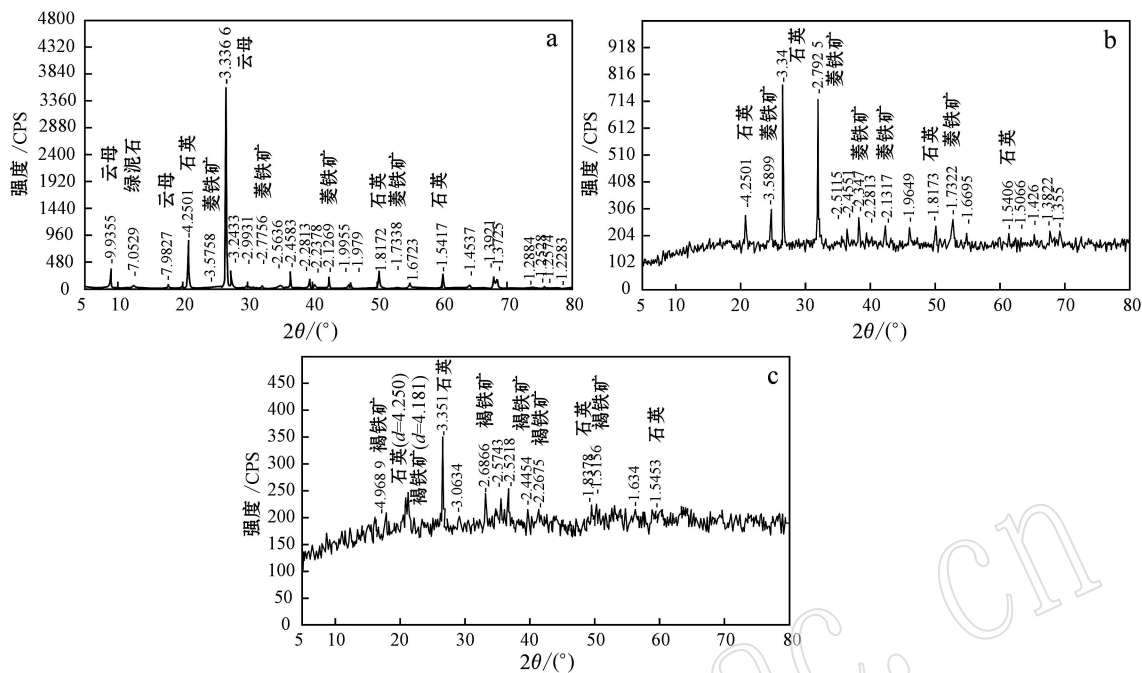


图 4 蓟县下马岭组不同岩性样品的 X 射线粉晶衍射图谱

Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of different lithologic samples from Xiamaling Formation in Jixian County

a—黑色页岩(2012-xml3-8); b—粉砂质富铁层(2012-xml-7); c—风化褐铁矿层(2012-xml2-2)

a—black shale (2012-xml3-8); b—silty iron-rich layer (2012-xml-7); c—weathered limonite layer (2012-xml2-2)

层位。选取 21 块样品进行全岩的常量元素分析。除总有机碳含量是在中国石油大学(北京)资源与信息学院地球化学实验室测试完成外,其余均在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成。其中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 的含量测定采用电感耦合等离子光谱法 [ICP-AES(IRIS)], 精密度 $\text{RSD} < 5\%$; S 的含量测定采用红外碳硫仪, 精密度 $\text{RSD} < 5\%$; FeO 的含量测定采用重铬酸钾标准溶液滴定法, 精密度 $\text{RSD} < 10\%$, 同时 Fe_2O_3 的计算公式为 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = w(\text{TFe}_2\text{O}_3) - w(\text{FeO}) \times 1.1113$; 总有机碳含量 (TOC) 测定采用美国 LECO 公司的 WR-112 碳测定仪, 灵敏度为 0.000 1%, 准确度为 $\pm 0.75\%$ 。另外, H_2O^+ 含量测定的具体操作流程为: 称取试样于双球管的底球内, 在喷灯下加热灼烧底球和样品, 烧出的结晶水冷凝于另一个球中, 当全部结晶水烧出后, 分离底球和样品, 称量带有冷结晶水的球管并记录质量, 之后烘干此管再次称量并记录质量, 两次质量之差为结晶水量, 方法精密度 $\text{RSD} < 8\%$; CO_2 含量测定的具体操作流程为: 称取试样于烧管中并连接到气体测量器, 读取 1 个刻度数据, 再加入 2 mL 硫

酸汞溶液并在酒精灯上加热, 烧出 CO_2 气体后再读取 1 个刻度数据, 通过两个数据之差计算 CO_2 的含量, 方法精密度 $\text{RSD} < 8\%$; 烧失量 (LOI) 测定的具体操作流程为: 称取烘干的试样, 放入已经恒重的瓷坩埚中, 在高温炉内先低温加热, 然后逐渐升温至 1000°C 灼烧, 取出坩埚, 室温下冷却 2 min, 立即放入干燥器中冷却 30 min, 称重, 再灼烧至恒重, 灼烧前后质量之差即为 LOI, 方法精密度 $\text{RSD} < 5\%$ 。

3.2 结果与讨论

蓟县下马岭组不同岩性样品的常量元素组成如表 1 所示, 同时计算了各个样品的全铁 (TFe) 含量及 FeO 与 CO_2 的物质的量之比。全铁含量 (TFe) 即 Fe_2O_3 及 FeO 中铁元素的总含量, FeO 与 CO_2 的物质的量之比即 $n(\text{FeO})/n(\text{CO}_2)$ 。

由表 1 可知, 地层中 SiO_2 的含量变化范围为 $9.72\% \sim 86.75\%$ 。其中, 粉砂岩中 SiO_2 的含量最高, 变化范围为 $69.80\% \sim 86.75\%$, 平均约 79.08% ; 其次是黑色页岩, SiO_2 的含量变化范围为 $50.96\% \sim 76.70\%$, 平均约 63.83% ; 粉砂质富铁层中 SiO_2 的含量介于 $11.33\% \sim 49.68\%$ 之间, 平均约 34.87% ; 菱铁矿结核中 SiO_2 的含量不等, 有些结核

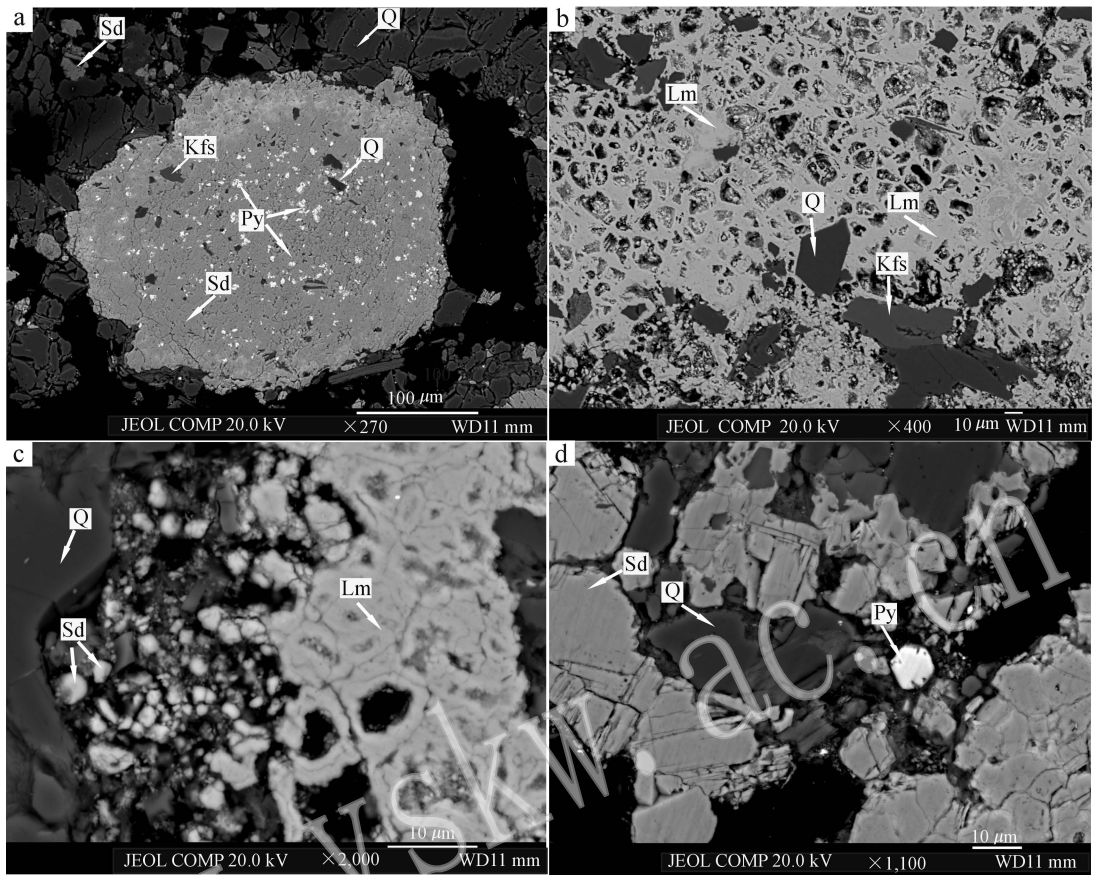


图 5 藁县下马岭组不同岩性样品的背散射图像

Fig. 5 Back scattered electron images of different rocks from Xiamaling Formation, Jixian County

a—粉砂质富铁层中较大的菱铁矿颗粒, 内部包裹有黄铁矿、石英、钾长石等; b—风化褐铁矿层中, 褐铁矿呈镂空交织状, 石英的磨圆度较差; c—褐铁矿边缘附近存在未蚀变的菱铁矿颗粒; d—粉砂质富铁层中的黄铁矿颗粒; Kfs—钾长石; Lm—褐铁矿; Py—黄铁矿; Q—石英; Sd—菱铁矿

a—some pyrite, quartz and K-feldspar within the big siderite grain in silty iron-rich rock; b—limonite with hollowed-out mixed shape and quartz with poor psephicity in weathered limonite layer; c—some little siderite grains near the edge of limonite; d—a small round pyrite grain in silty iron-rich rock; Kfs—K-feldspar; Lm—limonite; Py—pyrite; Q—quartz; Sd—siderite

较纯, SiO_2 含量仅占 9.72%, 有些则混有大量石英, SiO_2 含量可达 32.46%, 平均约 18.04%。

地层中全铁(TFe)的含量变化范围为 1.25% ~ 41.62%, 平均约 24.14%。其中, 富铁层位包括菱铁矿结核层、粉砂质富铁层及风化褐铁矿层中铁含量较高, 全铁(TFe)的含量变化范围为 14.25% ~ 41.62%, 平均约 31.41%, 部分已达到我国菱铁矿矿石的工业品位; 粉砂岩及黑色页岩中铁含量较低, 全铁(TFe)的含量变化范围分别为 1.25% ~ 6.47%、1.89% ~ 12.15%, 平均分别约为 3.63%、7.02%。且在菱铁矿结核及粉砂质富铁层中, 铁多呈二价, FeO 的含量变化范围分别为 32.15% ~ 48.03%、17.07% ~ 46.25%, 平均分别约为 42.66%、

30.42%。结合 CO_2 与 FeO 的含量及相对分子质量, 计算得 CO_2 与 FeO 的物质的量的比约为 1, 即可定量说明在新鲜的下马岭组富铁层位中, 菱铁矿为主要的铁矿物相。而在风化严重的褐铁矿层中, 铁多呈三价, Fe_2O_3 的含量变化范围为 41.89% ~ 59.45%, 平均约 50.19%。另外在粉砂岩及黑色页岩中, 除粉砂岩样品 12-xml3-5 风化严重致使 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO}$ 外, 其余样品也均以 FeO 为主, 部分样品中 FeO 的含量可达 10% 左右, 例如黑色页岩样品 12-xml3-14 及粉砂岩样品 12-xml3-20 的 FeO 含量分别为 13.17%、7.37%, 表明其中亦含有少量菱铁矿。

Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 均可反映陆源碎屑的信息。数据显示, 地层中 Al_2O_3 的含量介于 3.00% ~ 17.38%

表 1 蓟县下马岭组不同岩性样品的常量元素组成($w_B/\%$)及相关计算参数
Table 1 The composition of major elements ($w_B/\%$) and correlative calculation of different rocks from Xiamaling Formation, Jixian County

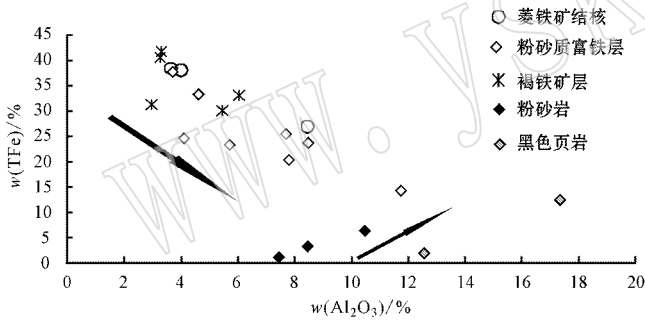
样品编号	采样层位	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	TOC	H ₂ O ⁺	CO ₂	LOI	全铁 (TFe)	$n(\text{FeO})/n(\text{CO}_2)$
12-xml3-1	褐铁矿层	36.17	0.32	6.06	47.09	<0.50	1.12	0.43	0.20	<0.05	1.00	0.09	<0.005	0.16	6.58	<0.10	6.30	32.96	—
12-xml3-2	褐铁矿层	31.26	0.13	3.29	57.93	<0.50	0.99	0.17	0.14	<0.05	0.40	0.10	0.009	0.12	4.86	<0.10	4.55	40.55	—
12-xml3-3	褐铁矿层	43.93	0.26	5.49	41.89	0.80	0.20	0.42	0.19	<0.05	1.16	0.08	0.005	0.14	5.14	<0.10	4.74	29.95	—
12-xml3-4	褐铁矿层	27.79	0.14	3.35	59.45	<0.50	0.44	0.18	0.15	<0.05	0.68	0.11	0.006	0.17	6.32	<0.10	6.19	41.62	—
12-xml3-5	粉砂岩层	80.69	0.43	8.47	3.89	0.56	0.15	0.53	0.15	<0.05	2.89	0.03	<0.005	0.05	2.36	<0.10	2.25	3.16	—
12-xml3-6	褐铁矿层	44.40	0.11	3.00	44.61	<0.50	1.17	0.06	0.10	<0.05	0.72	0.12	<0.005	0.12	4.10	<0.10	4.10	31.23	—
12-xml3-7	粉砂质富铁层	49.68	0.62	11.77	1.39	17.07	0.74	1.00	0.15	<0.05	3.34	0.06	0.049	0.27	2.92	10.51	11.37	14.25	0.99
12-xml3-8	粉砂岩层	86.75	0.29	7.51	0.46	1.19	0.01	0.39	0.05	<0.05	2.75	0.02	0.041	0.08	1.46	<0.10	1.39	1.25	—
12-xml3-9	粉砂质富铁层	40.25	0.18	4.12	3.18	28.80	1.25	0.65	0.32	<0.05	1.02	0.08	0.310	0.80	1.52	19.54	17.50	24.63	0.90
12-xml3-10	粉砂质富铁层	40.04	0.29	5.72	2.09	28.06	1.40	0.86	0.30	<0.05	1.49	0.09	0.120	1.83	1.92	19.44	17.07	23.29	0.88
12-xml3-11	菱铁矿结核层	11.94	0.17	4.04	0.92	48.03	1.81	0.55	0.25	<0.05	0.96	0.10	0.007	3.68	1.64	31.57	26.28	38.00	0.93
12-xml3-12	粉砂质富铁层	43.16	0.45	7.83	2.72	23.67	1.06	0.94	0.37	<0.05	2.13	0.08	0.520	0.47	2.48	15.89	15.43	20.31	0.91
12-xml3-13a	黑色页岩层	76.70	0.68	12.60	0.76	1.75	0.01	0.75	0.23	<0.05	3.67	0.04	0.022	0.15	2.76	0.44	2.57	1.89	2.43
12-xml3-13b	粉砂质富铁层	20.18	0.17	4.62	3.08	40.01	1.50	0.77	0.26	<0.05	0.96	0.12	0.170	2.48	1.38	27.10	23.57	33.27	0.90
12-xml3-14	黑色页岩层	50.96	0.88	17.38	2.73	13.17	0.26	1.62	0.24	<0.05	4.31	0.09	0.100	0.45	5.28	3.91	7.15	12.15	2.06
12-xml3-15	粉砂质富铁层	41.27	0.38	8.54	2.99	27.88	0.68	1.38	0.14	<0.05	1.07	0.09	0.120	1.68	3.92	12.96	12.48	23.78	1.31
12-xml3-16	菱铁矿结核层	32.46	0.38	8.51	2.45	32.15	0.91	1.19	0.21	<0.05	1.67	0.07	0.017	1.43	3.28	17.18	16.31	26.72	1.14
12-xml3-17	粉砂质富铁层	33.01	0.39	7.70	1.28	31.64	1.38	1.12	0.21	<0.05	1.92	0.07	0.008	1.00	1.92	18.65	17.17	25.50	1.04
12-xml3-18	粉砂质富铁层	11.33	0.21	3.74	2.42	46.25	2.59	0.75	0.27	<0.05	1.01	0.08	0.015	1.46	0.92	31.09	26.18	37.67	0.91
12-xml3-19	菱铁矿结核层	9.72	0.19	3.66	1.68	47.79	2.75	0.56	0.21	<0.05	1.02	0.10	0.009	0.87	1.46	32.91	26.89	38.35	0.89
12-xml3-20	粉砂岩层	69.80	0.61	10.49	1.06	7.37	0.27	0.74	0.14	<0.05	2.93	0.05	0.016	0.13	3.06	4.07	5.52	6.47	1.11

注: 由于某些样品 FeO 或 CO₂ 的含量低于检测线, 故无法计算其 FeO 与 CO₂ 的物质的量之比, 表中以“—”表示。

之间,平均约 7.04%; K_2O 的含量介于 0.40%~4.31% 之间,平均约 1.77%; TiO_2 的含量介于 0.11%~0.88% 之间,平均约 0.35% 且均以黑色页岩中 Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 的含量最高。

地层中 MnO 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 及 S 的含量均较低,其中 MnO 的含量变化范围为 0.01%~2.75%,平均约 0.99%; CaO 的含量变化范围为 0.05%~0.37%,平均约 0.20%; MgO 的含量变化范围为 0.06~1.62%,平均约 0.72% 且 MgO 多大于 CaO ; P_2O_5 的含量变化范围为 0.02%~0.12%,平均约 0.08%; S 的含量变化范围为 <0.005%~0.520%,平均约 0.103%。

总有机碳(TOC)数据显示,菱铁矿结核中总有机碳含量最高,TOC 变化范围为 0.87%~3.68%,平均约 1.99%;其次是粉砂质富铁层,TOC 变化范围为 0.47%~2.48%,平均约 1.39%;再次为黑色页岩,TOC 变化范围为 0.15%~0.45%,平均约 0.30% 粉砂岩中 TOC 最低,变化范围为 0.05%~0.13%,平均约 0.09%。



总之,该套地层的常量元素特征整体表现为富含 SiO_2 、 TFe 及有机质,而贫 MnO 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 及 S 元素。且除风化层位中的铁多呈三价外,其余多呈二价。另外不同岩性样品中总有机碳含量有所差别,TOC 由高到低依次为菱铁矿结核、粉砂质富铁层、黑色页岩、粉砂岩。

图 6 给出了部分常量元素的相关关系图。其中, TFe 与 Al_2O_3 含量的相关性图解显示,在富铁地层,包括菱铁矿结核层、粉砂质富铁层及风化褐铁矿层中,二者呈现出很好的负相关关系,而在正常的黑色页岩和粉砂岩中,二者则呈现一定的正相关关系,表明富铁地层中的铁主要为海洋自身铁的化学沉积,而正常的黑色页岩和粉砂岩中的铁主要源自陆源碎屑。另外考虑到风化地层中的二价铁或多或少会遭受后期蚀变形成三价铁,造成菱铁矿含量降低,总有机碳含量也会发生变化,因此文中挑选新鲜样品(12-xml3-7~12-xml3-20)进行 FeO 与 TOC 含量的相关性分析,结果显示 FeO 与 TOC 含量呈现出一定的正相关关系,表明菱铁矿的形成可能与有机质有关。

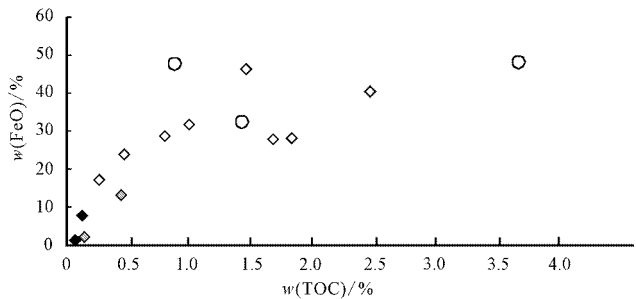


图 6 部分常量元素相关性图解

Fig. 6 Correlation diagrams between some major elements

4 小结

(1) 天津蓟县铁岭子村附近新出露的下马岭组下部黑色岩系中富含菱铁矿,该剖面地层主要以黑色页岩、粉砂质富铁层/菱铁矿结核层互层产出为特征,其次还夹有少量粉砂岩。部分富铁层由于风化严重,野外露头以褐铁矿层出现。

(2) 菱铁矿为地层中主要的铁矿物相,其中铁结核中菱铁矿的含量最高,可达 80% 左右,其次含少量石英;粉砂质富铁层中主要的矿物组成为石英和菱铁矿,菱铁矿约占 50% 左右;黑色页岩主要由云

母、绿泥石和石英组成,菱铁矿的含量约为 5%~8% 左右,粉砂岩主要由石英和后生云母组成,菱铁矿含量极低;风化褐铁矿层中主要的矿物组成为褐铁矿及石英,另外亦可发现少量菱铁矿残余。显微镜下,铁结核中的菱铁矿多呈微晶或泥晶结构大面积分布,粒度相近;粉砂质富铁层中的菱铁矿多与石英呈等粒结构紧密共生,石英的磨圆度较差,且多具溶蚀结构,而黑色页岩中的菱铁矿普遍具球粒结构,部分还可见明显的菱形节理及十字消光现象。

(3) 蓟县下马岭组地层的常量元素特征整体表现为富含 SiO_2 、 TFe 及有机质,而贫 MnO 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 及 S 元素。且除风化层位中的铁多呈三

价外,其余多呈二价。总有机碳含量由高到低依次为菱铁矿结核、粉砂质富铁层、黑色页岩、粉砂岩。TFe 与 Al_2O_3 含量的相关性图解显示,富铁地层中,二者呈现出很好的负相关关系,而正常的黑色页岩和粉砂岩中,二者呈现出一定的正相关关系,表明富铁地层中的铁主要为海洋自身铁的化学沉积,而正常的黑色页岩和粉砂岩中的铁主要源自陆源碎屑。同时,新鲜样品中 FeO 与 TOC 含量呈现出很好的正相关关系,表明菱铁矿的形成可能与有机质有关。

致谢 感谢高兆富、张飞飞、董爱国、包创等人在野外协助采样。

References

- Dong Zhenhuan and Huang Hengquan. 1980. The cementing features of siderites in sandstone and siltstone[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, (2): 60~66 (in Chinese).
- Gao Linzhi, Zhang Chuanheng, Liu pengju, *et al.* 2009. Reclassification of the Meso- and Neoproterozoic chronostratigraphy of North China by SHRIMP zircon ages[J]. *Acta Geologica Sinica* (English Edition), 83(6): 1 074~1 084.
- Gao Linzhi, Liu Pengju, Yin Chongyu, *et al.* 2011. Detrital zircon dating of Meso-and Neoproterozoic rocks in North China and its implications[J]. *Acta Geologica Sinica* (English Edition), 85(2): 271~282.
- Huang Xueguang, Zhu Shixing and He Yuzhen. 2001. Some basic problems in research on sequence stratigraph of the Meso- and Neoproterozoic strata in Jixian area[J]. *Progress in Precambrian Research*, 24(4): 201~207 (in Chinese with English abstract).
- Li Huaikun, Lu Songnian, Su Wenbo, *et al.* 2013. Recent advances in the study of the Mesoproterozoic geochronology in the North China Craton[J]. *Journal of Asian Earth Sciences* (In Press).
- Lu Fengxiang and Sang Longkang. 2006. *Petrology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 226~230 (in Chinese with English abstract).
- Luo Shunshu, Lü Qiqi, Shang Fei, *et al.* 2011. Characteristics of sedimentary facies of Neoproterozoic Xiamaling Formation reservoir in Xuanlong Depression[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 18(1): 26~29 (in Chinese with English abstract).
- Lü Qiqi, Luo Shunshu, Li Linjing, *et al.* 2011. Sedimentary facies and

geochemical characteristics of Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in Xuanlong Depression[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 18(3): 312~316(in Chinese with English abstract).

- Su Wenbo, Li Huaikun, Huff W D, *et al.* 2010. SHRIMP U-Pb dating for a K-bentonite bed in the Tieling Formation, North China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(29): 3 312~3 323.
- Wang Liyun, Luo Shunshu, Zhang Min, *et al.* 2009. Sedimentary Facies Characteristics of Xiamaling Formation in Beizhangzi Area, Kuancheng, Hebei[J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 23(3): 30~33(in Chinese).
- Wang Yuelun. 1980. *China Sinian System*[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 103~168(in Chinese).
- Zhu Shixing, Liu Huan and Hu Jun. 2012. On the disintegration of the Neoproterozoic Qingbaikouan system in Yanshan Range, North China[J]. *Geological Survey and Research*, 35(2): 81~95(in Chinese).
- Zhu Xiangkun, Zhang Kan, Zhang Feifei, *et al.* 2013. Discovery of siderite concretes in Xiamaling Formation, Jixian Section[J]. *Geological Review* (in Press) (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 董贞环, 黄恒铨. 1980. 砂岩、粉砂岩中的菱铁矿胶结特征[J]. *矿物岩石*, (2): 60~66.
- 黄学光, 朱士兴, 贺玉贞. 2001. 蓟县中、新元古界剖面层序地层学研究的几个基本问题[J]. *前寒武纪研究进展*, 24(4): 201~207.
- 路凤香, 桑隆康. 2006. *岩石学*[M]. 北京: 地质出版社, 226~230.
- 罗顺社, 吕奇奇, 尚 飞, 等. 2011. 宣龙拗陷新元古界下马岭组沉积相特征研究[J]. *断块油气田*, 18(1): 26~29.
- 吕奇奇, 罗顺社, 李琳静, 等. 2011. 宣龙拗陷中元古界高于庄组沉积相与地球化学特征[J]. *断块油气田*, 18(3): 312~316.
- 王丽云, 罗顺社, 张 敏, 等. 2009. 河北宽城北杖子地区下马岭组沉积相特征[J]. *石油地质与工程*, 23(3): 30~33.
- 王曰伦. 1980. *中国震旦亚界*[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 103~168.
- 朱士兴, 刘 欢, 胡 军. 2012. 论燕山地区青白口系的解体[J]. *地质调查与研究*, 35(2): 81~95.
- 朱祥坤, 张 衍, 张飞飞, 等. 2013. 蓟县下马岭组地层中菱铁矿的发现及其意义[J]. *地质论评*(待刊).