

内蒙古东升庙和炭窑口多金属硫化物矿床铁同位素地球化学特征及其成矿指示意义

高兆富^{1,2)}, 朱祥坤²⁾, 高文革³⁾, 王炳林³⁾, 孙剑²⁾,
罗照华¹⁾, 包创^{1,2)}, 唐超^{1,2)}

1) 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京, 100083;

2) 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;

3) 内蒙古东升庙矿业有限责任公司, 内蒙古巴彦淖尔, 015543

内容提要:本文报道了内蒙古狼山成矿带内两个最大的铅锌多金属硫化物矿床——东升庙矿床和炭窑口矿床中黄铁矿、黄铜矿矿物的铁同位素研究结果。东升庙矿床绢云石墨片岩中不规则状黄铁矿的铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 $+0.04\text{‰} \sim +1.11\text{‰}$ 之间, 呈现铁的重同位素富集, 指示了海水中的铁以氧化态沉淀并在成岩期转化成黄铁矿的矿化过程。东升庙和炭窑口矿床富硫化物矿石中黄铁矿和黄铜矿的铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的变化范围为 $-1.33\text{‰} \sim +0.08\text{‰}$, 具有热液成矿特征, 指示金属成矿物质来源于热液流体。另外, 绢云石墨片岩中脉状黄铁矿的铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的变化范围为 $-0.39\text{‰} \sim -0.04\text{‰}$, 处于矿石黄铁矿和围岩不规则状黄铁矿之间, 指示脉状黄铁矿是热液矿化的产物, 并在成矿过程中混入了围岩中早先形成的富集铁的重同位素的黄铁矿。绢云石墨片岩中广泛发育的不规则状黄铁矿与赋存在绢云石墨片岩中的富硫化物矿体具有完全不同的铁同位素组成, 指示热液活动对不规则状黄铁矿没有明显成矿物质贡献, 因此同沉积热液活动成矿的可能性不大。结合赋存在白云石大理岩中硫化物矿体的顶、底部常见硅化的白云石大理岩角砾, 本文提出后生矿化是东升庙多金属硫化物矿体的主要成矿方式。另外, 东升庙矿床和炭窑口矿床的矿石硫化物具有相似的铁同位素组成特征, 指示两者的成矿物质来源具有相似性。

关键词: 东升庙矿床; 炭窑口矿床; 黄铁矿; 黄铜矿; 铁同位素; 成矿过程

内蒙古狼山成矿带位于华北板块北缘西段, 赋存有丰富的锌、铅、铜、铁、金等矿产资源, 并且产出巨量的硫铁矿, 是中亚成矿域的重要组成部分。元古宙时期形成了一系列多金属硫化物矿床, 其中东升庙矿床和炭窑口矿床是该成矿带内两个最大的铅锌多金属矿床(图1)。前人通过对东升庙和炭窑口矿床地质和地球化学研究, 发现两个矿床不但产出相似的矿种, 而且矿石硫化物具有类似的硫、铅同位素组成, 从而认为两个矿床具有成因上的相似性(Wang Kenan, 1984; Ding Tiping et al., 2000; Peng Runmin et al., 2004a, 2004b, 2007a)。目前, 狼山地区铅锌多金属矿床的形成存在海底喷流(喷气)沉积成因(Xia Xuehui, 1992a, 1992b; Peng Runmin et al., 2007a, Zhou Chaoxian et al., 2012)

和沉积变质成因(Wang Kenan, 1984; Zhong Richen et al., 2015)两种认识, 前者认为同沉积矿化是多金属硫化物矿床的主要成矿过程, 而后者认为后期变质活化作用对整个矿床的形成产生了重大影响。

绢云石墨片岩是狼山地区多金属硫化物矿床最重要的赋矿围岩类型, 其中发育大量不规则状黄铁矿。受后期变质作用影响, 这些黄铁矿的原始地质特征变得模糊, 个别呈不连续薄片状或似层状, 难以准确辨别其成因。Wang Kenan(1984)和 Xia Xuehui(1990)认为这些黄铁矿的铁来源于海水, 但目前缺乏有力的地球化学证据来支持。另外, 考虑到绢云石墨片岩中赋存了多个硫化物矿体(Peng Runmin et al., 2004a; Zhang Zhibin et al., 2010;

注: 本文为国土资源部地质调查项目(12120113015700)资助的成果。

收稿日期: 2015-07-26; 改回日期: 2015-09-20; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 高兆富, 男, 博士生, 1989年生。矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: gaozhaofu@163.com。通讯作者: 朱祥坤, 男, 研究员, 1961年出生。长期从事同位素地球化学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街26号中国地质科学院地质研究所; Email: xiangkun@cags.ac.cn。

Zhou Chaoxian et al., 2012; Gao Zhaofu et al., 2014; Zhong Richen et al., 2015), 而且前人一般认为这些硫化物矿体是热液喷流—沉积作用的产物 (Xia Xuehui, 1992a, 1992b; Jiang Xiaoqing, 1994; Peng Runmin et al., 2007a; Zhou Chaoxian et al., 2012), 因此绢云石墨片岩中广泛发育的不规则状黄铁矿的铁来源于热液的可能性很大。作为多个硫化物矿体的顶、底盘围岩, 绢云石墨片岩中大量不规则状黄铁矿和硫化物矿体的成因联系与矿床成因密切相关, 对解决狼山地区铅锌多金属矿床是同生成矿还是后生成矿的争议有重要意义。

成矿物质来源和矿化过程一直是矿床学研究的重点, 铁同位素技术的发展提供了对金属矿床矿化元素进行直接示踪的可能。近十几年来铁同位素在矿床学领域的应用取得了很大发展, 在示踪流体演化和成矿物质运移等重要成矿过程方面起到重要作用 (Heimann et al., 2008; Wang Yue et al., 2011, 2015; Wang Yue et al., 2012; Zhu Xiangkun et al., 2013; Sun Jian et al., 2013, 2014)。本文报道狼山地区绢云石墨片岩中不规则状黄铁矿及脉状黄铁矿的铁同位素特征, 并与硫化物矿石中的黄铁矿和黄铜矿进行对比, 旨在更直接地示踪成矿物质来源和矿化过程, 并对矿床成因提出制约。

1 区域地质概况

内蒙古狼山多金属硫化物矿床的赋矿地层是一套浅变质的元古宙沉积地层, 总体为绿片岩相, 局部为角闪岩相 (Ding Tiping et al., 2000; Peng Runmin et al., 2010)。含矿岩系原岩属克拉通边缘断陷盆地滨浅海—海湾或泻湖相的富含碳质、泥质的粉砂岩—碳酸盐岩建造 (Peng Runmin et al., 2004a), 被认为是裂谷沉积序列 (Peng Runmin et al., 2007a), 并在早白垩时期的内陆造山过程中发生了一定程度的剪切变形 (Zhong Richen et al., 2015)。除了少量石炭纪—二叠纪的海相地层外, 其它古生代沉积地层在狼山地区很少出露 (图 2), 大部分古老地层都被侏罗纪—第四纪的陆相沉积物所覆盖 (图 1)。晚古生代的黑云母花岗岩、花岗闪长岩以及各类中性侵入岩在本区大量出露 (图 1), 另外有少量元古宙、加里东期和燕山期的小型侵入岩体 (Peng Runmin et al., 2007b)。

呈近东西向展布的狼山—渣尔泰山裂陷槽位于华北板块北缘西段, 总长约 400km, 宽 30~50km, 一般分为南、北两带, 其中的三级断陷盆地被认为是

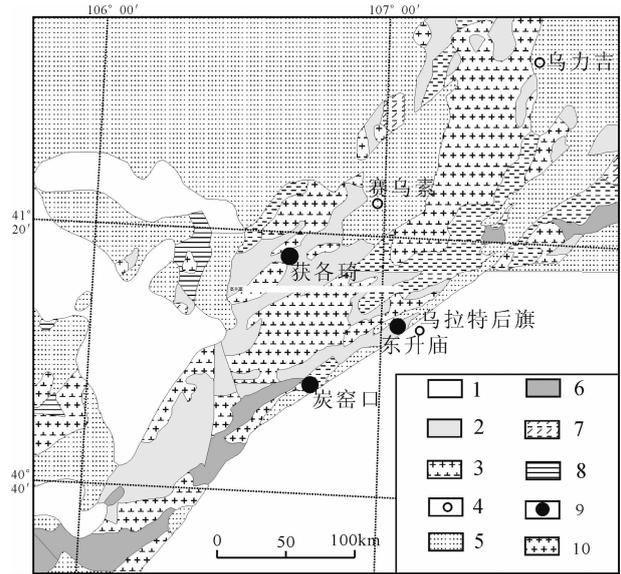


图 1 内蒙古狼山地区地质图

(引自 Peng Runmin et al., 2007b)

Fig. 1 Geological map of the Langshan area in Inner Mongolia (after Peng Runmin et al., 2007b)

1—第四系; 2—元古宙地层; 3—晚古生代岩体; 4—城镇; 5—侏罗系; 6—太古宙乌拉山群; 7—早古生代岩体; 8—石炭系; 9—矿床; 10—中生代岩体

1—Quaternary; 2—Proterozoic strata; 3—Late Paleozoic plutons; 4—town; 5—Jurassic; 6—Archean Wulashan Group; 7—Early Paleozoic plutons; 8—Carboniferous; 9—deposit; 10—Mesozoic plutons

各个典型多金属硫化物矿床产出的具体场所 (Peng Runmin et al., 2004b)。成矿带内迄今已找到产在太古宙中的叠布斯格磁铁石英岩型铁矿床、产在元古宙地层中的东升庙、炭窑口和获各琦等大型和超大型矿床以及与海西期以来造山过程中次火山活动和岩浆侵入作用有关的欧布拉格斑岩型铜金矿床等 (Peng Runmin et al., 2007b)。

2 矿床地质特征

东升庙矿床是一个超大型多金属硫化物矿床, 其中硫矿石的储量在 2 亿吨以上, 黄铁矿和磁黄铁矿是其最主要的硫化物类型 (图 2a, 2b, 2c), 前人认为这些硫矿石是热液沉积喷流作用形成的 (Xia Xuehui, 1992a, 1992b; Jiang Xiaoqing, 1994; Peng Runmin et al., 2007a; Zhou Chaoxian et al., 2012)。硫矿石以变晶结构和交代结构为主, 矿石构造以块状构造、角砾状构造以及条带状构造为主, 另外可见浸染状、网脉状矿石。矿区含矿岩系底部的①号硫矿体赋存于白云石大理岩中, 矿体顶、底部可见硅化的白云石大理岩角砾, 一般呈长条状 (图 2c)。

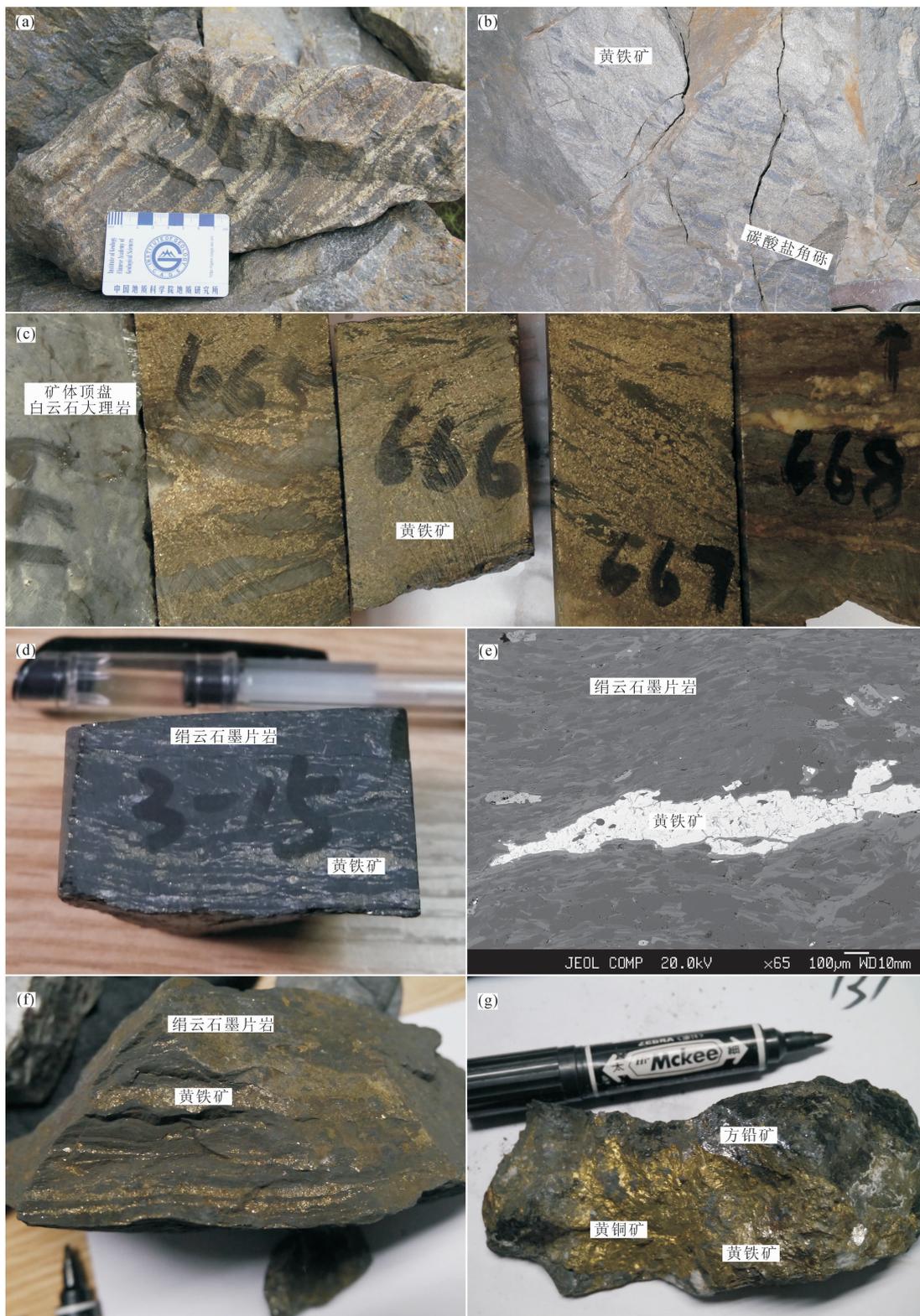


图2 内蒙古东升庙和炭窑口矿床硫化物手标本及背散射电子图像照片

Fig. 2 Photographs showing the occurrences of sulfides in the Dongshengmiao and the Tanyaokou deposits in Inner Mongolia (a)—东升庙矿床条带状硫矿石;(b~c)—富含白云石大理岩角砾的硫矿石;(d~e)—东升庙矿床绢云石墨片岩中不规则状黄铁矿的手标本照片和背散射电子图像照片;(f)—东升庙矿床顺层侵入的脉状黄铁矿;(g)—炭窑口矿床硫化物矿石
(a)—Banded S-rich ores in the Dongshengmiao deposit; (b~c)—S-rich ores in the Dongshengmiao deposit; (d~e)—photograph and back scattering electron image of irregularly shaped pyrite in graphite-rich mica schists; (f)—vein pyrite in the Dongshengmiao deposit; (g)—massive sulfide ores in the Tanyaokou deposit

部分硫矿石可见纹层状黄铁矿与掺杂围岩碎屑的磁黄铁矿互层(图 2a)。绢云石墨片岩和白云大理岩是矿区最重要的两类赋矿围岩,多数铅锌硫化物矿体都赋存在绢云石墨片岩中,矿体一般厚几米到几十米(Xia Xuehui et al., 1990; Xia Xuehui, 1992a, 1992b; Jiang Xiaoqing, 1994)。除了富硫化物矿石,在绢云石墨片岩中常见脉状黄铁矿化,呈细脉和裂隙充填状产出,主要发育在矿层及矿体边部。另外,绢云石墨片岩中发育的大量不规则状黄铁矿在后期区域变质过程中发生重结晶作用,部分呈不连续的薄片状或似层状(图 2d, 2e),其成因难以准确辨别。

炭窑口多金属矿床位于东升庙矿区之西南约 30km 处,矿区内共发现 4 个矿体和 6 个矿化带,属大型多金属硫化物矿床(Chen Xifeng et al., 2010)。炭窑口矿区出露地层及含矿地层岩性等地质特征与东升庙矿区基本一致,两个矿区的矿化特征也有一定的相似性(Wang Kenan, 1984; Peng Runmin et al., 2004)。矿区最常见的硫化物类型有黄铁矿、黄铜矿、方铅矿与闪锌矿,赋矿围岩以绢云石墨片岩、碳质板岩和白云石大理岩为主。富硫化物矿石以层状、块状构造为主,常见的硫化物主要是黄铁矿、黄铜矿、方铅矿以及少量闪锌矿(图 2g)。

3 实验方法

本次研究选取黄铁矿和黄铜矿单矿物样品进行铁同位素研究,铁同位素分析在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完成。首先,将定量称取的单矿物样品放入 Teflon 溶样器中,用纯化的浓 HNO_3 溶解样品,再将溶解后的样品均转换为盐酸介质,最后利用离子交换层析法实现铁与其他元素的有效分离(Tang Suohan et al., 2006)。铁同位素组成的测定在 Nu Plasma HR 型 MCICP-MS 的高分辨模式下进行(Zhu Xiangkun et al., 2008),仪器质量歧视采用样品-标准交叉法校正,标样和样品进样溶液的浓度相对偏差控制在 10% 以内。本文所有测试结果均以样品的铁同位素比值相对于标样(IRMM-014)的同一同位素比值的千分偏差表示:

$$\delta^{56}\text{Fe}(\text{‰}) = [(\delta^{56}\text{Fe} / \delta^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / (\delta^{56}\text{Fe} / \delta^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM}} - 1] \times 1000,$$

$$\delta^{57}\text{Fe}(\text{‰}) = [(\delta^{57}\text{Fe} / \delta^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / (\delta^{57}\text{Fe} / \delta^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM}} - 1] \times 1000.$$

根据仪器长期测定的重现性估计的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 、

$\delta^{56}\text{Fe}$ 外部精度分别为 0.1‰ 和 0.08‰ (95% 可信度)。

4 实验结果

东升庙矿床和炭窑口矿床的黄铁矿、黄铜矿单矿物的铁同位素数据列于表 1。东升庙矿床绢云石墨片岩中不规则状黄铁矿的铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 +0.04‰ ~ +1.11‰ 之间,平均值为 +0.45‰ ($n=6$),呈现铁的重同位素富集;黄铁矿脉相比不规则状黄铁矿富集铁的轻同位素, $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 -0.39‰ ~ -0.04‰ 之间,平均值为 -0.21‰ ($n=2$)。富硫化物矿石中的黄铁矿则与不规则状黄铁矿明显不同,其铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 -0.92‰ ~ +0.08‰ 之间,平均值为 -0.54‰ ($n=6$),另外矿石黄铜矿的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的变化范围为 -1.33‰ ~ -0.16‰,平均值为 -0.75‰ ($n=5$),相比矿石黄铁矿更加富集铁的轻同位素。

炭窑口矿床矿石黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 -0.80‰ ~ -0.15‰ 之间,平均 -0.42‰ ($n=5$);与东升庙矿床类似,炭窑口矿床的矿石黄铜矿相比矿石黄铁矿更加富集铁的轻同位素,其铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的变化范围为 -1.29‰ ~ -0.35‰,平均值为 -0.82‰ ($n=3$)。东升庙矿床和炭窑口矿床的矿石硫化物总体上具有相似的铁同位素变化范围(表 1, 图 3),而且总体上两个矿床中矿石黄铜矿均比矿石黄铁矿更加富集铁的轻同位素。

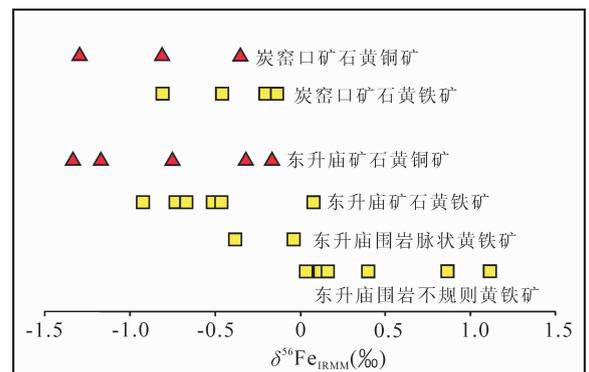


图 3 内蒙古东升庙矿床和炭窑口矿床硫化物单矿物的铁同位素分布特征

Fig. 3 Feisotope compositions of sulfides in the Dongshengmiao and the Tanyaokou deposits in Inner Mongolia

5 讨论

5.1 围岩中不规则状黄铁矿的成因

东升庙矿床绢云石墨片岩中不规则状黄铁矿的

表1 内蒙古东升庙矿床和炭窑口矿床硫化物
单矿物的铁同位素组成

Table 1 Fe isotope compositions of sulfides in the Dongshengmiao
and the Tanyaokou deposits in Inner Mongolia

样品编号	描述	矿物 类型	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ (‰)	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ (‰)
东升庙矿区				
DSM12-57	绢云石墨片岩	黄铁矿	0.4	0.60
M12-1	绢云石墨片岩	黄铁矿	0.04	0.07
DSM11-10	绢云石墨片岩	黄铁矿	0.12	0.20
DSM12-131	绢云石墨片岩	黄铁矿	0.16	0.24
DSM12-25	绢云石墨片岩	黄铁矿	0.86	1.33
DSM12-24	绢云石墨片岩	黄铁矿	1.11	1.66
DSM12-98	黄铁矿脉	黄铁矿	-0.39	-0.58
DSM12-92	黄铁矿脉	黄铁矿	-0.04	-0.03
3603-272	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.51	-0.72
3603-384	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.67	-0.99
3603-673	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.92	-1.36
SGK12-3	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.73	-1.08
WC12-3B	富硫化物矿石	黄铁矿	0.08	0.10
WC12-5	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.47	-0.71
990-2	铜矿石	黄铜矿	-0.75	-1.06
960-2	铜矿石	黄铜矿	-0.16	-0.19
950-1	铜矿石	黄铜矿	-0.32	-0.46
3603-384.5b	富硫化物矿石	黄铜矿	-1.17	-1.68
3603-385b	富硫化物矿石	黄铜矿	-1.33	-1.94
炭窑口矿区				
CYK12-2	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.47	-0.67
CYK12-3	黄铁矿矿石	黄铁矿	-0.21	-0.30
CYK12-4	铜矿石	黄铁矿 黄铜矿	-0.15 -0.35	-0.18 -0.59
CYK12-5	铜矿石	黄铁矿 黄铜矿	-0.80 -0.81	-1.07 -1.12
CYK12-6	铜矿石	黄铁矿 黄铜矿	-0.45 -1.29	-0.62 -1.82

铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 $+0.04\text{‰} \sim +1.11\text{‰}$ 之间, 平均值为 $+0.45\text{‰}$ ($n=6$), 相对国际标准物质 IRMM-14 明显富集铁的重同位素。根据前人研究, 富含有机质沉积物中的黄铁矿具有显著的铁同位素组成变化 (Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2005), 一般认为黄铁矿富集铁的重同位素是在贫氧环境中 Fe^{2+}aq 被部分氧化的结果 (Yoshiya et al., 2012; Zhang Feifei et al., 2015)。另外, 实验研究表明无论是非生物还是生物参与的氧化反应, 相对于二价铁溶液 Fe^{2+}aq , 经氧化后形成的三价铁沉淀物富集铁的重同位素, 而在 Fe^{2+}aq 中富集铁的轻同位素 (Bullen et al., 2001; Johnson et al., 2002; Anbar et al., 2005; Li Jin et al., 2008; Zhu Xiangkun et al., 2008)。

当海水中的 Fe^{2+}aq 被部分氧化, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的平衡分馏系数大约在 $+3.0\text{‰}$ 左右 (Welch et

al., 2003; Johnson et al., 2008)。由于 Fe^{3+} 的溶解度非常小, 因此 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_{\text{ppt}}^{3+}$ 之间的同位素分馏实际上可以忽略不计。所以, 我们可以只考虑氧化过程中铁同位素的分馏。如果海水铁同位素组成在 0 附近, Fe^{2+} 被部分氧化形成的 Fe^{3+} 矿物(氧化物或氢氧化物)则具有正的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值, 剩下的 Fe^{2+} 具有负的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。根据瑞利分馏原理, 铁的重同位素在 Fe^{3+} 矿物(氧化物或氢氧化物)中的富集程度取决于铁的沉淀程度 (Beard et al., 2003; Anbar et al., 2005; Johnson et al., 2008)。海相碳酸盐岩被认为记录了海水铁同位素组成 (von Blanckenburg et al., 2008), Yan Bin (2011) 对伊迪卡拉纪陡山沱组碳酸盐的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值进行了报道, 其变化范围为 $-0.65\text{‰} \sim -0.24\text{‰}$, 平均值为 -0.42‰ , 表明新元古时期的海水相对国际标准物质 IRMM-14 略微富集铁的轻同位素。东升庙矿区绢云石墨片岩中不规则状黄铁矿相对新元古时期的海水更加富集铁的重同位素, 指示其原始物质可能是海水中的 Fe^{2+}aq 被部分氧化的产物。

绢云石墨片岩的原岩含有大量的有机质, 可以将沉淀的 Fe^{3+} 完全还原成 Fe^{2+}aq 。根据质量平衡原理可知, Fe^{2+}aq 和沉淀的 Fe^{3+} 具有基本相同的同位素组成。因此, 本文认为东升庙矿区绢云石墨片岩中富集铁的重同位素的不规则状黄铁矿的铁是来自海水中 Fe^{2+} 部分氧化形成的 Fe^{3+} 矿物(氧化物或氢氧化物), Fe^{3+} 矿物在成岩过程中被全部还原成 Fe^{2+} , 这些 Fe^{2+} 最后和海水硫酸盐还原形成的 H_2S 结合以黄铁矿的形式保存在沉积物中, 黄铁矿的这种成因模式与 Yoshiya 等 (2012) 和 Zhang Feifei 等 (2015) 报道的具有正的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的黄铁矿相似。

5.2 硫化物矿石的成矿物质来源

现代海底热液 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值在 $-1.0\text{‰} \sim 0\text{‰}$ 之间, 平均值为 -0.3‰ (Sharma et al., 2001; Severmann et al., 2004; Rouxel et al., 2004, 2008; Bennett et al., 2009), 而且海底热液流体直接沉淀的黄铁矿等硫化物相比热液流体更加富集铁的轻同位素 (Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2004, 2008)。实验结果也表明沉淀的硫化物相对溶液富集铁的轻同位素 (Butler et al., 2005), 这是由于硫化物沉淀过程发生了动力学分馏, 铁的轻同位素优先结晶沉淀导致的。因此, 热液成因的黄铁矿一般相对富集铁的轻同位素 (Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003;

Rouxel et al., 2004, 2008; Wang Yue et al., 2012)。东升庙和炭窑口矿床富硫化物矿石中黄铁矿和黄铜矿的铁同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的变化范围为 $-1.33\text{‰} \sim +0.08\text{‰}$, 相对国际标准物质 IRMM-14 富集铁的轻同位素, 具有明显的热液成矿特征, 指示金属成矿物质可能来源于热液流体。

另外, 东升庙和炭窑口矿床的矿石硫化物总体上具有相似的铁同位素分布特征(图 3, 表 1), 且总体上黄铜矿均比黄铁矿更加富集铁的轻同位素, 指示这两个矿床金属来源及成矿过程有一定相似性, 这与前人通过对这两个矿床的硫、铅同位素地球化学研究得到的认识一致(Wang Kenan, 1984; Ding Tiping et al., 2000)。

5.3 铁同位素对后生成矿的指示意义

绢云石墨片岩中的脉状黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{-IRMM}}$ 值的变化范围为 $-0.39\text{‰} \sim -0.04\text{‰}$, 相比不规则状黄铁矿富集铁的轻同位素(表 1, 图 3), 暗示与不规则状黄铁矿具有不同的成因, 是热液矿化的产物。同时, 脉状黄铁矿相比矿石硫化物富集铁的重同位素(表 1, 图 3), 呈现热液与围岩混合成矿的特征, 指示了脉状黄铁矿在热液充填过程中混入了围岩中早期形成的富集铁的重同位素的黄铁矿。当热液顺层充填时, 常形成似层状黄铁矿化(图 2f)。

如前文所述, 绢云石墨片岩是多个硫化物矿体的顶、底盘围岩, 赋存在绢云石墨片岩中的硫化物矿石与绢云石墨片岩中广泛发育的不规则状黄铁矿具有完全不同的铁同位素特征, 暗示两者具有不同成因。根据上述讨论, 不规则状黄铁矿是海水中的 Fe^{2+} 部分氧化生成的 Fe^{3+} 矿物在成岩期被完全还原后与 H_2S 结合的产物。不规则状黄铁矿的铁同位素未表现出热液特征, 指示热液活动对不规则状黄铁矿没有明显成矿物质贡献。因此, 同沉积热液活动对成矿的贡献不大。另外, 东升庙矿床富硫化物矿体顶、底部常见角砾状构造的矿石, 硅化的白云石大理岩角砾呈长条状在硫矿石中定向分布(图 2b, 2c), 是热液顺层交代的残余产物。结合矿体顶盘即为白云石大理岩的特征(图 2c), 我们认为热液充填—交代作用是富硫化物矿石重要的成矿方式之一。富硫化物矿石与脉状黄铁矿化具有类似的成矿方式, 都是充填交代围岩的产物, 区别在于后者更易受围岩的影响。综上所述, 我们认为后生矿化是东升庙多金属硫化物矿床的主要成矿方式。

6 结论

(1) 东升庙矿床绢云石墨片岩中发育的不规则

状黄铁矿相对新元古时期海水明显富集铁的重同位素, 这些黄铁矿的铁是来自海水中 Fe^{2+} 部分氧化形成的 Fe^{3+} 矿物(氧化物或氢氧化物), Fe^{3+} 矿物在成岩过程中被全部还原成 Fe^{2+} , 这些 Fe^{2+} 最后和海水硫酸盐还原形成的 H_2S 结合以黄铁矿的形式保存在沉积物中, 并在后期经历变质重结晶过程而呈不规则状。

(2) 与围岩中的不规则状黄铁矿明显不同, 狼山成矿带矿石黄铁矿和黄铜矿相对富集铁的轻同位素, 指示了成矿金属来源于热液流体。

(3) 东升庙矿区绢云石墨片岩中脉状黄铁矿的铁同位素分布范围在不规则状黄铁矿和矿石黄铁矿之间, 指示了脉状黄铁矿形成过程中混入了早期形成的富集铁的重同位素的黄铁矿。

(4) 赋存在绢云石墨片岩中的硫化物矿体与绢云石墨片岩中广泛发育的不规则状黄铁矿具有完全不同的铁同位素特征, 指示不规则状黄铁矿的形成没有明显的热液贡献。因此, 矿化并不是同沉积热液活动的结果。结合赋存在白云石大理岩中的硫化物矿体顶、底部常见硅化的白云石大理岩角砾, 我们认为后期的充填—交代作用是东升庙多金属矿床的主要成矿方式。

(5) 东升庙矿床和炭窑口矿床的矿石硫化物总体上具有相似的铁同位素变化范围, 且两个矿床的黄铜矿均比黄铁矿更加富集铁的轻同位素, 指示这两个矿床的成因具有一定相似性。

致谢: 野外工作得到了内蒙古东升庙矿业有限责任公司总经理凌世彬及其他技术人员的大力帮助; 铁同位素分析测试工作得到了李志红、李津、张衍、石垚以及其他实验室成员的帮助。谨此致谢。

References

- Anbar A, Jarzecki A, Spiro T. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 825~837.
- Beard B L, Johnson C M, VonDamm K L, Poulson R L. 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology*, 31(7): 629.
- Bennett S A, Rouxel O, Schmidt K, Garbe-Schönberg D, Statham P J, German C R. 2009. Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5619~5634.
- Bullen T D, White A F, Childs C W, Vivit D V, Schulz M S. 2001. Demonstration of significant abiogenic iron isotope fractionation in nature. *Geology*, 29(8): 699~702.

- Butler I B, Archer C, Vance D, Oldroyd A, Rickard D. 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1): 430~442.
- Chen Xifeng. 2010. Geochemical characteristics of metamorphic basic volcanic rocks of the Tanyaokou ore district, Inner Mongolia and its tectonic significance. *Geology and Exploration*, 46(1): 113~119 (in Chinese with English abstract).
- Ding Tiping, Jiang Shaoyong. 2000. Stable isotope study of the Langshan polymetallic mineral district, Inner Mongolia, China. *Resource Geology*, 50:25~38.
- Gao Zhaofu, Zhu Xiangkun, Luo Zhaohua, Sun Jian, Zhang Feifei, Gao Wenge, Wang Binglin and Zhong Changhuai. 2014. Geologic and geochemical characteristics of the main ore-bearing rock series in the Dongshengmiao super-large polymetallic sulfide deposit and the indication of ore genesis. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(5): 825~840(in Chinese with English abstract).
- Heimann A, Beard B L, Johnson C M. 2008. The role of volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17): 4379~4396.
- Jiang Xiaoqing. 1994. Some evidence for contemporaneous faults in the Dongshengmiao sulfide polymetallic ore district in Inner Mongolia and the genesis of the ore deposit. *Mineral Deposits*, 13(1): 49~60(in Chinese with English abstract).
- Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, Sun H, Neelson K H, Braterman P S. 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1): 141~153.
- Johnson C M, Beard B L, Roden E E. 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. *Annu. Reviews Earth Planet Science*, 36: 457~493.
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Fe isotope fractionation during low temperature process. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 305~316 (in Chinese with English abstract).
- Peng Runmin and Zhai Yusheng. 2004a. The characteristics of hydrothermal exhalative mineralization of the Langshan-Zhaertai belt, Inner Mongolia. *Earth Science Frontiers*, 11: 257~268(in Chinese with English abstract).
- Peng Runmin, Zhai Yusheng and Wang Zhigang. 2004b. Discovery of double peaking potassic volcanic rocks in Langshan Group of the Tanyaokou hydrothermal sedimentary deposit, Inner Mongolia and its indicating significance. *Science in China (Series D)*, 34(12): 1135~1144 (in Chinese with English abstract).
- Peng Runmin, Zhai Yusheng, Han Xuefeng, Wang Zhigang, Wang Jianping, Shen Cunli and Chen Xifeng. 2007a. Mineralization response to the structural evolution in the Langshan orogenic belt, Inner Mongolia. *Acta Petrologica Sinica*, 23: 679~688 (in Chinese with English abstract).
- Peng Runmin, Zhai Yusheng, Han Xuefeng. 2007b. Synsedimentary volcanic activities in the cracking process of the Mesoproterozoic aulacogen of passive continental margin in Langshan-Zhaertai area, Inner Mongolia, and its indicating significance. *Acta Petrologica Sinica*, 23(5): 1007~1017(in Chinese with English abstract).
- Peng Runmin, Zhai Yusheng, Wang Jianping, Chen Xifeng, Liu Qiang, Lv Junyang, Shi Yongxing, Wang Gang, Li Shenbin, Wang Ligong, Ma Yutao and Zhang Peng. 2010. Discovery of Neoproterozoic acid volcanic rock in the southwestern section of Langshan, Inner Mongolia. *Chinese Science Bulletin*, 55: 2611~2620(in Chinese with English abstract).
- Rouxel O J, Fouquet Y, Ludden J N. 2004. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10): 2295~2311.
- Rouxel O J, Bekker A, Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science*, 307(5712): 1088~1091.
- Rouxel O J, Shanks W C, Bach W, Edwards K J. 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9~10°N. *Chemical Geology*, 252(3): 214~227.
- Severmann S, Johnson C, Beard B, German C, Edmonds H, Chiba H, Green D. 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(1): 63~76.
- Sharma M, Polizzotto M, Anbar A. 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(1): 39~51.
- Sun Jian, Zhu Xiangkun, Chen Yuelong, Fang Nan. 2013. Iron isotopic constraints on the genesis of Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China. *Precambrian Research*, 235: 88~106.
- Sun Jian, Zhu Xiangkun, Li Zhihong. 2014. Petrographic and Fe Isotopic Constraints on the Genesis of the Shilu Fe Ore Deposit in Hainan Province, China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88(supp. 2): 1576~1577.
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, Li Shizhen, He Xuexian and Wang Jinhui. 2006. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS. *Rock and Mineral Analysis*, 25, 11~14(in Chinese with English abstract).
- Von Blanckenburg F, Mamberti M, Schoenberg R. 2008. The iron isotope composition of microbial carbonate. *Chemical Geology*, 249: 113~128.
- Wang Kenan. 1984. Sulfur isotopic composition and geological significance of Dongshengmiao and Tanyaokou deposits in Inner Mongolia. *Geology and Exploration*, 07: 20~22 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yue, Zhu Xiangkun, Mao Jingwen, Li Zhihong and Cheng

- Yanbo. 2011. Iron isotope fractionation during skarn-type metallogeny: A case study of Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit in the Middle-Lower Yangtze Valley. *Ore Geology Reviews*, 43 (1): 194~202.
- Wang Yue and Zhu Xiangkun. 2012. Fe isotope systematics and its implications in ore deposit geology. *Acta Petrologica Sinica*, 28 (11): 3638~3654(in Chinese with English abstract).
- Wang Yue, Zhu Xiangkun, Cheng Yanbo. 2015. Fe isotope behaviours during sulfide-dominated skarn-type mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 374~392.
- Welch S, Beard B, Johnson C, Braterman P. 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4231~4250.
- Xia Xuehui. 1990. The genetic mineralogy research for pyrite of polymetallic sulfide deposit in Dongshengmiao, Inner Mongolia. *Mineral resources and Geology*, 4: 47~53 (in Chinese with English abstract).
- Xia Xuehui and Zhao Xiao. 1990. The origin of clastic type ores of the Dongshengmiao polymetallic sulfide deposit, Inner Mongolia. *Geology and Exploration*, 26(7): 30~41 (in Chinese with English abstract).
- Xia Xuehui. 1992a. Ore-forming characteristics and genetic discussion of the Dongshengmiao polymetallic pyrite deposits in the Langshan metallogenic belt, Inner Mongolia. *Mineral Deposits*, 11(4):374~383(in Chinese with English abstract).
- Xia Xuehui. 1992b. Characteristics and formation conditions of sphalerite in the Dongshengmiao polymetallic pyrite deposit. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 11(4):375~383(in Chinese with English abstract).
- Yan Bin. 2009. Fe isotope features of cap carbonates and black shales in Doushantuo Formation: implications for paleo-oceanography. A dissertation submitted to Chinese Academy of Geological Sciences for a master degree, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Yoshiya K, Nishizawa M, Sawaki Y, Ueno Y, Komiya T, Yamada K, Yoshida N, Hirata T, Wada H, Maruyama S. 2012. In situ iron isotope analyses of pyrite and organic carbon isotope ratios in the Fortescue Group: Metabolic variations of a Late Archean ecosystem. *Precambrian Research*, 212~213: 169~193.
- Zhang Feifei, Zhu Xiangkun, Yan Bin, Kendall B, Peng Xi, Li Jin, Algeo T J, Romaniello S. 2015. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 429: 11~19.
- Zhang Zhibin, Li Jianhua, Huang Chaoyi, Liu Hong and Zhao Yanhui. 2010. Study on genesis and ore prospecting of Dongshengmiao deposit in Inner Mongolia. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 40: 791~800 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Richen, Li Weibo, Chen Yanjing, Yang Jianqing, Hu Chuansheng. 2015. Significant Zn-Pb-Cu remobilization of a syngenetic stratabound deposit during regional metamorphism: A case study in the giant Dongshengmiao deposit, northern China. *Ore Geology Reviews*, 64: 89~102.
- Zhou Chaoxian, Zhang Yunguo and Tang Pingzhi, et al. A discussion on genesis and ore prospecting of Dongshengmiao deposit, Inner Mongolia. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 42(6):1656~1664(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Tang Suohan, Li Yanhe. 2008. Fe isotope characteristics of early Precambrian pyrite deposits and their geological significance: examples from Shandong and Hebei Provinces. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(5), 429~434(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkun, Wang Yue, Yan Bin, Li Jin, Dong Aiguo, Li Zhihong and Sun Jian. 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(6): 651~688(in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 陈喜峰. 2010. 炭窑口矿区基性火山岩地球化学特征及其构造意义. *地质与勘探*, 46(1): 113~119.
- 高兆富, 朱祥坤, 罗照华, 孙剑, 张飞飞, 高文革, 王炳林, 钟畅怀. 2014. 东升庙多金属硫化物矿床主要含矿岩系地质地球化学特征及其对矿床成因的指示意义. *岩石矿物学杂志*, 33(5): 825~840.
- 江晓庆. 1994. 内蒙古东升庙硫化物多金属矿矿区同生断层的一些证据及矿床成因. *矿床地质*, 13(1): 49~60.
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 305~316.
- 彭润民, 翟裕生. 2004a. 内蒙古狼山—渣尔泰山中元古代被动陆缘热水喷流成矿特征. *地学前缘*, 11(1): 257~264.
- 彭润民, 翟裕生, 王志刚. 2004b. 内蒙古狼山炭窑口热水喷流沉积矿床钾质/双峰式火山岩层的发现及其示踪意义. *中国科学(D辑地球科学)*, 34(12): 1135~1144.
- 彭润民, 翟裕生, 韩雪峰, 王志刚, 王建平, 沈存利, 陈喜峰. 2007a. 内蒙古狼山造山带构造演化与成矿响应. *岩石学报*, 23(3): 679~688.
- 彭润民, 翟裕生, 韩雪峰. 2007b. 内蒙古狼山—渣尔泰山中元古代被动陆缘裂隙陷槽裂解过程中火山活动及其示踪意义. *岩石学报*, 23(5): 1007~1017.
- 彭润民, 翟裕生, 王建平, 陈喜峰, 刘强, 吕军阳, 石永兴, 王刚, 李慎斌, 王立功, 马玉涛, 张鹏. 2010. 内蒙狼山新元古代酸性火山岩的发现及其地质意义. *科学通报*, 55(26): 2611~2620.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 李世珍, 何学贤, 王进辉. 2006. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法. *岩矿测试*, 25(1): 5~81.
- 王可南. 1984. 内蒙古炭窑口、东升庙铜、铅、锌多金属矿床硫同位素组成及其地质意义. *地质与勘探*, 07: 20~22.
- 王跃, 朱祥坤. 2012. 铁同位素体系及其在矿床学中的应用. *岩石学报*, 28(11): 3638~3654.

夏学惠. 1990. 东升庙矿床黄铁矿成因矿物学的研究. 矿产与地质, 4(4): 47~53.

夏学惠和赵晓. 1990. 内蒙东升庙多金属硫铁矿床碎屑型矿石的成因及其研究意义. 地质与勘探, 26(7): 30~41.

夏学惠. 1992a. 内蒙狼山成矿带东升庙多金属硫铁矿床成矿特征及成因探讨. 矿床地质, 11(4): 374~383.

夏学惠. 1992b. 东升庙多金属硫铁矿床闪锌矿特征及形成条件. 岩石矿物学杂志, 11(4): 375~383.

闫斌. 2011. 华南埃迪卡拉系陡山沱组碳酸盐岩和黑色页岩的地球化学特征. 中国地质大学(北京)博士学位论文.

张志斌, 李建华, 黄超义, 刘虹, 赵岩辉. 2010. 东升庙矿床成因和

找矿研究. 吉林大学学报(地球科学版), 40(4): 791~800.

周朝宪, 张云国, 唐萍芝, 陈焰苗, 王双伦, 祁亚辉, 杨强. 2012. 东升庙矿床成因和找矿研究——与张志斌等商榷. 吉林大学学报(地球科学版), 42(6): 1656~1664.

朱祥坤, 李志红, 唐索寒, 李延河. 2008. 早前寒武纪硫铁矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例. 岩石矿物学杂志, 27(5): 429~434.

朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. 矿物岩石地球化学通报, 32(6): 651~688.

Fe Isotopic Characteristics of the Dongshengmiao and the Tanyaokou Polymetallic Sulfide Deposits in Inner Mongolia and Their Metallogenic Significance

GAO Zhaofu^{1,2)}, ZHU Xiangkun²⁾, GAO Wenge³⁾, WANG Binglin³⁾, SUN Jian²⁾,
LUO Zhaohua¹⁾, BAO Chuang^{1,2)}, TANG Chao^{1,2)}

1) School of Earth Sciences and Resources, China University of Geoscience, Beijing, 100083;

2) MLR Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;

3) Inner Mongolia Dongshengmiao Mining Co., Ltd., Bayannur, Inner Mongolia, 015543

Abstract

Here we report the iron isotopic compositions of pyrites and chalcopyrites from the Dongshengmiao and the Tanyaokou deposits in the Langshan area. The $\delta^{56}\text{Fe}$ results of irregularly shaped pyrites from graphite-rich mica schists vary from +0.04‰ to +1.11‰, indicating partial oxidation of Fe^{2+} in an oxygen-limited environment and the conversion to pyrites during diagenesis. While the $\delta^{56}\text{Fe}$ results of pyrites and chalcopyrites from the ores vary from -1.33‰ to +0.08‰, indicating a hydrothermal origin. In addition, the $\delta^{56}\text{Fe}$ results of vein pyrites from graphite-rich mica schists vary from -0.39‰ to -0.04‰, which lie between the values of irregularly shaped pyrites and ore pyrites, suggesting mixture of hydrothermal fluids and the early irregularly shaped pyrites. The totally different iron isotopic compositions between irregularly shaped pyrites from graphite-rich mica schists and ore sulfides in the Dongshengmiao deposit indicates that hydrothermal fluids didn't contribute to irregularly shaped pyrite, therefore it is unlikely that syngenic hydrothermal activities account for the mineralization in the Dongshengmiao deposit. Combining with the common silicified dolomite marble fragments in the top and bottom part of dolomite marble-hosted sulfide orebody, we suggested that epigenetic mineralization is the main ore-forming form. Besides, the similarity in iron isotopic characteristics of ore sulfides from the Dongshengmiao and the Tanyaokou deposits indicates the similarity of their metallogenic material sources.

Key words: the Dongshengmiao deposit; the Tanyaokou deposit; pyrite; chalcopyrite; Fe isotope; mineralization processes