

# 胶莱盆地龙口-土堆金矿床成因:微量元素特征 与 C-H-O-S 同位素约束\*

陈原林<sup>1,2</sup>, 李欢<sup>1,2\*\*</sup>, 郑朝阳<sup>3</sup>, 冯波<sup>4</sup>, 段留安<sup>5</sup>, 李大兜<sup>6</sup>

(1 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 2 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南长沙 410083; 3 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州贵阳 550025; 4 山东烟台鑫泰黄金矿业有限责任公司, 山东烟台 265147; 5 中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心, 山东烟台 264004; 6 山东省第一地质矿产勘查院, 山东济南 250100)

**摘要** 龙口-土堆金矿大地构造位于胶莱盆地东北缘, 胶-辽-吉构造带南段, 华北克拉通东南缘, 成矿地质条件优越。研究区虽经多年的勘探开采, 但其成矿流体和成矿物质来源研究薄弱且存在较大争议, 严重制约了成矿机理研究和进一步勘探工作。文章从与成矿密切相关的方解石脉和其他矿物的微量元素与 C-H-O-S 同位素地球化学特征入手, 探讨了龙口-土堆金矿床流体地球化学特征和矿床成因。微量元素分析表明, 不同类型方解石具有明显不同的 Fe、Mn 含量, 其中主成矿期含矿方解石具有最高的  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  ( $114.070 \times 10^{-6}$ ), 荆山群大理岩  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  最低 ( $3971 \times 10^{-6}$ ), 而不含矿的方解石的  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  ( $5410 \times 10^{-6}$ ) 介于前两者之间。不含矿方解石样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值在  $-6.90\text{‰} \sim -0.19\text{‰}$  之间,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  值在  $5.38\text{‰} \sim 12.15\text{‰}$  之间; 含矿方解石样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值在  $-8.56\text{‰} \sim -6.41\text{‰}$  之间,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  值在  $8.66\text{‰} \sim 10.61\text{‰}$  之间; 荆山群大理岩样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值在  $-3.83\text{‰} \sim -6.73\text{‰}$  之间,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  值在  $14.39\text{‰} \sim 16.28\text{‰}$  之间。研究表明: 方解石的 C-O 同位素组成指示含矿碳酸盐脉形成于花岗岩和地幔多相体系; 不含矿碳酸盐形成于火成碳酸岩和地幔多相体系; 含矿方解石形成于地幔多相体系。石英和方解石流体包裹体氢氧同位素分别为  $\delta\text{D}_{\text{water}} = -51.5\text{‰} \sim -119.9\text{‰}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0.6\text{‰} \sim 7.81\text{‰}$ , 表明成矿流体主要为岩浆水, 同时可能存在大气降水和地层建造水的参与。矿石硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $8.5\text{‰} \sim 12.7\text{‰}$  之间, 硫同位素组成呈明显的正态分布, 以富集  $^{34}\text{S}$  为特征, 显示了岩浆硫和壳源硫混合的同位素组成特征。结合区域成矿地球动力学背景, 文章认为龙口-土堆金矿床为岩浆热液有关的构造蚀变岩型金矿, 其流体来源于壳幔混源的多相体系。综合成矿条件分析, 文章完善了胶东金矿成矿模式, 指出矿区中碳酸盐脉富 Fe+Mn 的地球化学特征可能指示围岩含矿或近矿。该研究成果可为胶东金矿床的深部及外围找矿勘查提供新的科学依据。

**关键词** 地球化学; 金矿床; 成矿流体; 成矿物质; Fe、Mn 元素; 火成碳酸岩

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

## Genesis of Longkou-Tudui gold deposit, Jiaolai Basin: Constraints of trace element characteristics and C-H-O-S isotopes

CHEN YuanLin<sup>1,2</sup>, LI Huan<sup>1,2\*\*</sup>, ZHENG ChaoYang<sup>3</sup>, FENG Bo<sup>4</sup>, DUAN LiuAn<sup>5</sup> and LI DaDou<sup>6</sup>

(1 School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2 Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3 College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 4 Shandong Yantai Xintai Gold Mining Industry Co., Ltd., Yantai 265147, Shangdong, China; 5 Yantai Geological Survey Center of Coastal

\* 本文得到国家重点研发计划“华北东部巨量金来源、迁移与富集机理”(编号: 2016YFC0600104)和中国黄金集团公司-山东烟台鑫泰黄金矿业有限责任公司地质科研“山东省海阳市龙口-东刘家金矿床流体地球化学与深部找矿预测研究”(编号: XY-DZ2020081)项目的联合资助  
第一作者简介 陈原林, 男, 1989年生, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学、沉积盆地分析与金矿找矿研究。Email: nanosims@csu.edu.cn

\*\* 通讯作者 李欢, 男, 1985年生, 教授, 博导, 主要从事构造与成矿的教学与科研工作。Email: lihuan@csu.edu.cn

收稿日期 2021-05-06; 改回日期 2021-08-17。赵海杰编辑。

Zone, China Geological Survey, Yantai 264004, Shangdong, China; 6 No.1 Institute of Geology and Mineral Resources of Shangdong Province, Jinan 250100, Shangdong, China)

### Abstract

The Longkou-Tudui gold deposit is tectonically located in the northeastern margin of Jiaolai Basin, the southern segment of Jiao-Liao-Ji tectonic belt, and the southeast margin of North China Craton. The study area has been intensively explored since many years ago, but the source of ore-forming fluid and metallogenic materials is still debatable and controversial, which seriously restricts the study of metallogenic mechanism and further exploration. In this paper, various analyses including trace element geochemical characteristics and C-H-O-S isotopes of calcite veins and other minerals closely related to mineralization were carried out, and the fluid geochemical characteristics and genesis of Longkou-Tudui gold deposit were discussed. The trace element analysis shows that the contents of Fe and Mn in different types of calcites are variable. The calcites formed in the main metallogenic period have the highest  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  ( $114\ 070\times 10^{-6}$ ), but the marbles from the Jingshan Group have the lowest  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  ( $3971\times 10^{-6}$ ), and the  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  values ( $5410\times 10^{-6}$ ) of barren-calcites is between the former two. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of barren calcite samples are between  $-6.90\text{‰}$  and  $-0.19\text{‰}$ , and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values are between  $5.38\text{‰}$  and  $12.15\text{‰}$ . The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of calcite samples bearing ore are between  $-8.56\text{‰}$  and  $-6.41\text{‰}$ , and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  value is between  $8.66\text{‰}$  and  $10.61\text{‰}$ . The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of marble samples of the Jingshan Group are between  $-3.83\text{‰}$  and  $-6.73\text{‰}$ , and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values are between  $14.39\text{‰}$  and  $16.28\text{‰}$ . The C-O isotopic compositions of calcites indicate that the barren carbonate veins were formed in the multiphase system involving granite and mantle, and the ore-bearing carbonate veins were formed in a multiphase system involving igneous carbonate and mantle. The hydrogen and oxygen isotopes of quartz and calcite are  $\delta\text{D}_{\text{water}}=-51.5\text{‰}$  to  $-119.9\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}=0.6\text{‰}$  to  $7.81\text{‰}$ , respectively, indicates that the ore-forming fluids were mainly magmatic water, and may also have involved both meteoric water and strata water. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfides in the ore range from  $8.5\text{‰}$  to  $12.7\text{‰}$ , and the sulfur isotopic compositions show a significant normal distribution. The enrichment of  $^{34}\text{S}$  represents the isotopic compositional characteristics of crust-derived sulfur. Together with the regional metallogenic and geodynamics setting, it is considered that the Longkou-Tudui deposit is a magmatic-hydrothermal related, structure-controlled, altered rock-type gold deposit, and the fluids came from the multiphase system with a mixed source of mantle and crust. Finally, a metallogenic model is established based on the comprehensive metallogenic conditions revealed in this study. The results highlight that the Fe+Mn enriched geochemical characteristics of carbonate veins may possibly indicative significance for gold prospecting. Overall results from this study can provide new scientific basis for the deep and peripheral prospecting of gold deposits in the Jiaodong region.

**Keywords:** geochemistry, gold deposit, ore-forming fluid, ore-forming materials, Fe-Mn elements, carbonates

胶莱盆地为扬子板块、伊泽奈奇板块和华北板块联合作用下的中生代走滑拉分盆地,其东北缘是胶东金成矿域的重要组成部分,金矿床主要分布于华北板块与苏鲁-大别造山带的交接部位。研究区内构造、岩浆岩活动强烈,发育了以郭城断裂、崖子断裂和以鹤山岩体、牧牛山岩体为主的构造岩浆体系,形成一系列大中小型金矿床(点)包括蓬家乔、牟平宋家沟(发云乔)、龙口-土堆(郭城金矿)、辽上、西涝口、西井口、前垂柳等多个矿床,尤其是辽上特大型

金矿床的发现(图1b),引起众多学者关注(范宏瑞等, 2005; 李洪奎等, 2013; 宋明春等, 2015; 2018; 2020; 杨立强等, 2019)。龙口-土堆金矿床是胶莱盆地东北缘典型的金矿床之一。前人对这些金矿的成矿地质特征、成矿时代、成矿过程和动力学背景,开展了大量研究并取得诸多重要进展(刘玉强等, 1999; 2004; 杨金中等, 2000; 张连昌等, 2002; 李红梅等, 2010; 李勇等, 2018; 耿科等, 2020; 李杰等, 2020; Tan et al., 2006; 2008; 2012; 2013; 2015; 2018; Zhang

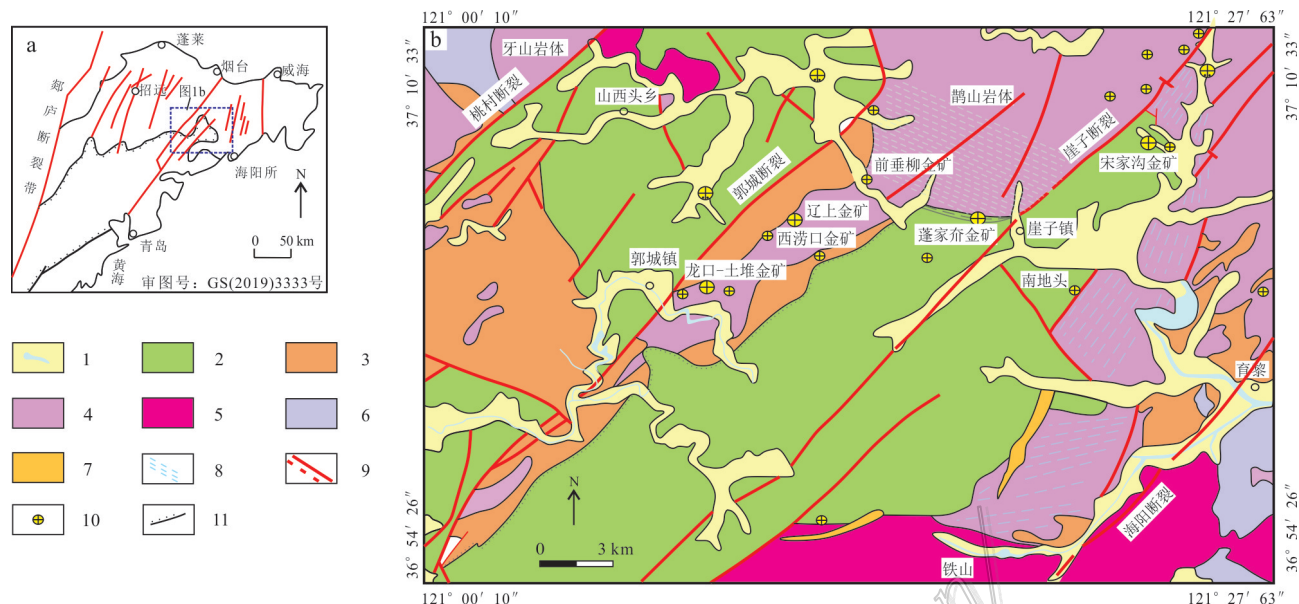


图1 胶莱盆地东北缘大地构造位置图(a,据李红梅等,2010修改)与区域地质图(b,据耿科等,2020修改)

1—第四系、水系;2—莱阳群砾岩;3—荆山群变质岩;4—侵入岩;5—燕山早期花岗岩;6—燕山晚期花岗岩;7—燕山晚期脉岩;8—韧性剪切带;9—断层/构造;10—金矿床;11—胶莱-胶北断隆

Fig. 1 Geotectonic (a, after Li et al., 2010) and regional geology (b, modified after Geng et al., 2020) map of northeast margin of the Jiaolai Basin

1—Quaternary sediment; 2—Laiyang Group conglomerate; 3—Metamorphic rocks of Jingshan Group; 4—Intrusive rock; 5—Early Yanshanian granite; 6—Late Yanshanian granite; 7—Late Yanshanian dikes; 8—Ductile shear zones; 9—Fault / Structure; 10—Gold deposit; 11—Jiaolai-Jiaobei uplift

et al., 2003; Cheng et al., 2017; Li et al., 2020; Liu et al., 2021)。前人对研究区成矿流体和成矿物质来源开展过一些研究,例如, Tan 等(2012; 2017)依据 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 组成提出郭城金矿的成矿物质来源于地幔流体,同时依据岩浆硫化物中的微量元素判断成矿物质来源于幔源岩浆流体;而Liu等(2021)则根据流体包裹体和系统的H-O-He-Ar-S-Pb同位素数据提出了成矿流体来源具有多源性的观点。除此之外,未见其他有关矿床成矿流体和成矿物质来源相关研究,由此可见本区相关研究比较薄弱并且存在很大争议。与成矿作用有关的热液成因方解石(碳酸盐)是金矿床中重要的脉石矿物,其形成于成矿作用晚期。热液方解石的同位素和微量元素等信息可以记录成矿过程,揭示成矿流体性质和来源(李文博等, 2004; Du et al., 2017; 马顺溪等, 2020)。C、H、O、S等稳定同位素被广泛用于判断成矿热液的来源,同时对于确定成矿物质来源和成矿流体演化过程也有很大作用(刘瑞麟等, 2019)。热液成因方解石、石英和矿石硫化物(黄铁矿和磁黄铁矿)是龙口-土堆金矿床中主要的脉石矿物和含金矿物,

形成于金成矿过程的不同阶段。因此,研究热液方解石C、O同位素、热液石英脉的H、O同位素和硫化物的S同位素,可揭示该矿床成矿物质来源,为探讨该矿床成矿机制提供多种同位素地球化学信息约束。

本文以胶莱盆地东北缘龙口-土堆金矿床为研究对象,在详细的野外工作和室内岩石学、矿物学和地球化学研究的基础上,对含矿硫化物脉、方解石脉(碳酸盐)进行了岩相学、稳定同位素及微量元素系统分析,运用最新的热液方解石的C、O同位素、热液石英脉的H、O同位素以及硫化物的S同位素数据,并结合前人的研究结果,探讨了成矿流体性质和成矿物质的来源,并完善了胶东金矿床成矿模式。

## 1 区域地质背景

胶莱盆地东北缘郭城—崖子地区是近年来发现的重要金成矿区,陆续探明一批大中型-超大型金矿床。龙口-土堆金矿床大地构造位置处于华北板块



胶北地体南缘、南接胶莱盆地莱阳断陷,东临秦岭-大别造山带,是胶莱盆地东北缘最重要的金矿床之一(图1a)。研究区地层由老至新为古元古代荆山群,白垩纪莱阳群、青山群、王氏群及新生代第四系。断裂构造以NE走向为主,由桃村断裂、郭城断裂、崖子断裂在区域上划分呈NE向展布,形成区内的主要构造格架。桃村断裂北西地区为新太古代、古元古代地层,在桃村断裂与郭城断裂之间出露中生代地层。郭城断裂以东主要是“牧牛山”二长花岗岩及古元古代荆山群变质岩系;崖子断裂以东为中生代地层。研究区中基性侵入岩脉十分发育(图1b)(赵宝聚等,2019),其侵位时代为早白垩世,年龄为(114±2)Ma至(116±1)Ma(谭俊等,2008)。

## 2 矿床地质特征

矿床位于胶莱盆地东北缘1个微凸起内,北西边界为郭城断裂,南东边界为莱阳群与基底的不整合面(前乔-史家断裂),以NE向断裂面为界。区内出露地层主要为古元古代荆山群、少量中生代白垩纪莱阳群和第四系,中间部分为二长花岗岩(牧牛山岩体)。研究区断裂构造十分发育,岩浆活动频繁,中基性脉岩高密度侵位,成矿地质条件较好古元古代荆山群出露受郭城断裂控制,处于其下盘,整体呈单斜状,倾向SE,倾角20°~60°,主要出露野头组和陡崖组,岩性为石榴(矽线)黑云母片岩、蛇纹石化大理岩、透辉变粒岩、黑云变粒岩为主夹斜长角闪岩、透辉大理岩、含石墨黑云变粒岩、黑云变粒岩、大理岩、浅粒岩等。中生代莱阳群区内出露甚少,仅见于矿区西北部边缘及郭城断裂上盘,主要为一套砾岩、砂砾岩沉积岩系地层,与下伏地层或岩体呈不整合接触或断层接触。莱阳群主要出露龙旺庄组和曲格庄组,岩性主要为黄褐色薄层状粉砂岩、泥质粉砂岩,砾质砂岩、砂岩夹中厚层砾岩、紫灰色砾岩、灰白色凝灰质砾质岩屑砂岩等。第四系区内分布广泛,发育于河沟、谷地及低山丘陵,一般厚度约2~5 m。岩性为砂砾石层、含砾砂质黏土、粉砂、粉砂质黏土等。矿区内构造以脆性断裂构造为特征,主要分为NE向、NW向及近SN向3组断裂,其中NE向断裂又分为NW倾向、SE倾向2组,其中SE倾向的断裂为控矿主体构造(图2)。龙口-土堆金矿床是由土堆、沙旺、东刘家、后乔和龙口5个矿段组成,共圈定矿体215个,矿体均

受控于NE走向的断裂构造,并赋存于荆山群牧牛山岩体中,矿体多为脉状、透镜状、似层状。荆山群中成矿方式以交代型为主,“牧牛山”岩体中成矿方式以充填型为主。矿体常受后期构造、脉岩搓断,连续性较差(赵宝聚等,2019)。

从矿化蚀变来看,区内金矿床可分为热液成矿期和表生成矿期,其中,热液成矿期为主要成矿期,金属硫化物由早到晚生成顺序大致为:黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等。表生期主要生成褐铁矿和赤铁矿,是富铁矿石在氧化环境下被淋滤氧化的产物。热液期主要分为4个阶段:石英-黄铁矿阶段;金-石英(绢云母)-黄铁矿(磁黄铁矿)阶段,为主要金成矿阶段,金含量高;石英-多金属硫化物阶段,有少量金形成;石英-碳酸盐阶段。

I 石英-黄铁矿阶段:发生于热液成矿作用的早期,含矿热液充填在岩石裂隙,形成的矿物主要为石英,其次有少量的黄铁矿,立方体晶型,较粗大的黄铁矿颗粒呈星散状分布,无矿化,不富集成矿。

II 金-石英-黄铁矿(磁黄铁矿)阶段:此阶段是金的主要成矿阶段,发育有黄铁矿化、磁黄铁矿化、硅化及绢英岩化,形成的主要矿物有石英以及黄铁矿、磁黄铁矿,其次为金矿物。I阶段形成的黄铁矿颗粒比较大,由于受到挤压,发育压碎结构,被晚期形成的石英和多金属硫化物等交代,构成交代残余结构。该阶段石英多呈烟灰色细脉状和他形粒状。黄铁矿与金矿化有密切关系。

III 石英-硫化物阶段:该阶段主要发育硅化和绢云母化,矿石矿物主要是黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿和方铅矿,以及少量金和部分辉铜矿。

IV 碳酸盐阶段:该阶段属于热液成矿期的晚阶段,此阶段的含矿热液富含 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子,其他元素S、Fe、Pb、Zn等结晶成矿结束。本阶段形成的主要矿物有方解石和白云石,无矿化,发育有绿帘石化、绢云母化、绿泥石化和高岭土化等蚀变,代表着热液成矿期的结束。

随着勘查研究工作的不断深入,在矿区内均发现富金黄铁矿-碳酸盐脉型矿石,与辽上金矿床深部矿石类似,表明在龙口-土堆金矿区内也存在一期含金碳酸盐热液,有2期热液金矿化存在。

## 3 样品采集及分析方法

本次研究所用的13件方解石(碳酸盐)样品均



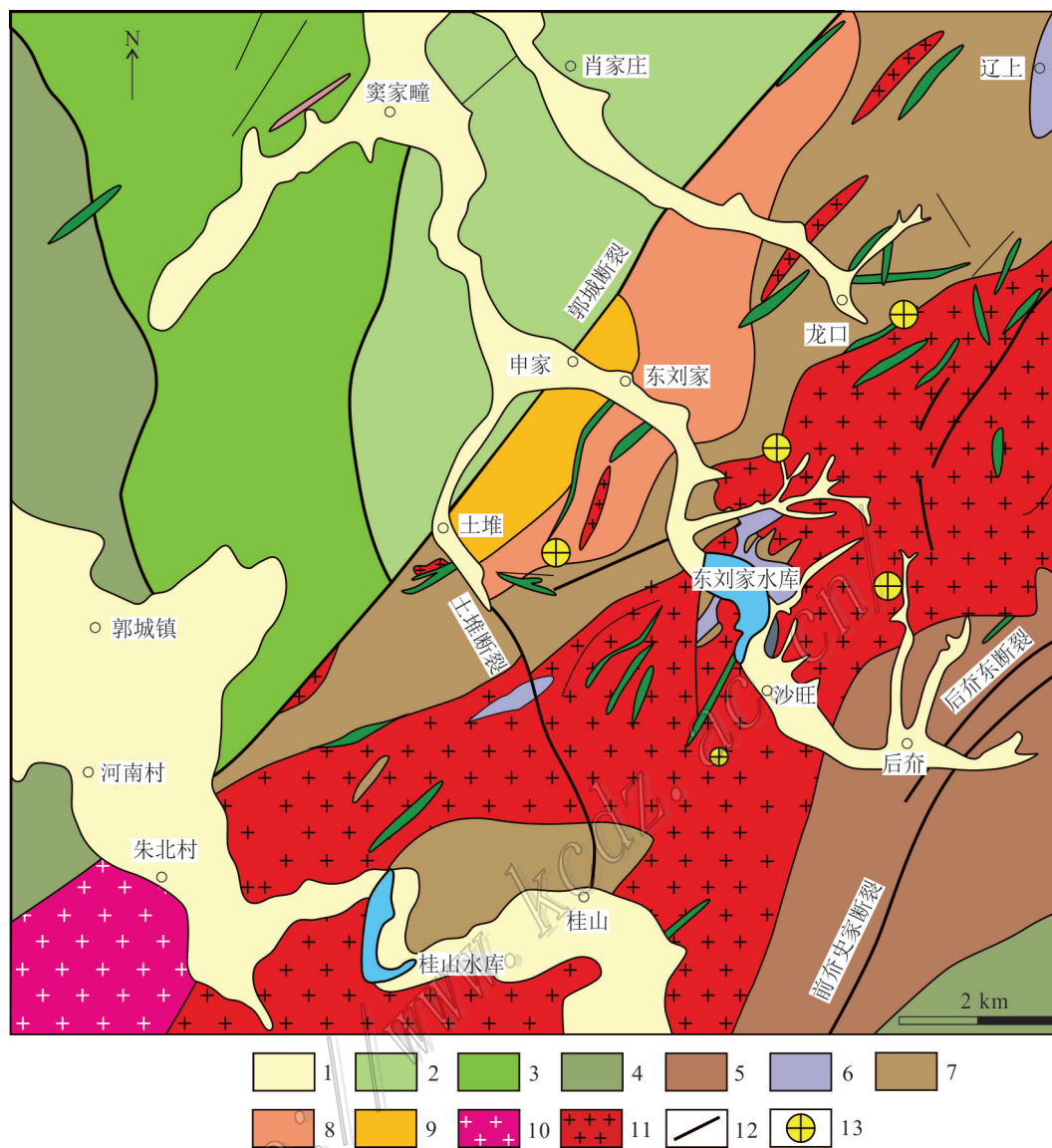


图2 胶莱盆地东北缘龙口-土堆金矿床地质图(据赵宝聚等, 2019 修改)

- 1—第四系;2—莱阳群曲格庄组;3—莱阳群龙旺庙组;4—莱阳群水南组;5—荆山群陡崖组;6—荆山群野头组定国寺段大理岩;  
7—荆山群野头组祥山变粒岩段;8—荆山群禄格庄组光山大理岩段;9—荆山群禄格庄组安吉村片岩段;10—邱家单元-二长花岗岩;  
11—牧牛山二长花岗岩;12—断裂/构造;13—矿床

Fig. 2 Geologic map of the Longkou-Tudui gold deposit in the northeastern margin of the Jiaolai Basin (modified from Zhao et al., 2019)

- 1—Quaternary; 2—Qugezhuang Formation of Laiyang Group; 3—Longwangmiao Formation of Laiyang Group; 4—Shuinan Formation of Laiyang Group; 5—Douya Formation of Jingshan Group; 6—Marble of Dingguosi member of Yetou Formation of Jingshan Group; 7—Xiangshan granulite section of Yetou Formation of Jingshan Group; 8—Guangshan marble section of Lugezhuang Formation in Jingshan Group; 9—Anjicun schist section of Lugezhuang Formation of Jingshan Group; 10—Qiuja unit-monzogranite; 11—Muniushan monzogranite; 12—Fault/ Structure; 13—Deposit

采自龙口-土堆金矿床井下坑道(图 3a~d)和钻孔岩芯(图 3e, f),具体采样位置见表 1、2。在充分野外和详细室内工作的基础上(图 4),作者选择具代表性的方解石样品逐级破碎并过筛分选,随后在双目镜下

反复挑选 40~60 目粒径的样品,使其纯度达到 99% 以上,再用玛瑙研钵研磨,使其可过 200 目筛。方解石(碳酸盐)微量元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。分析采用

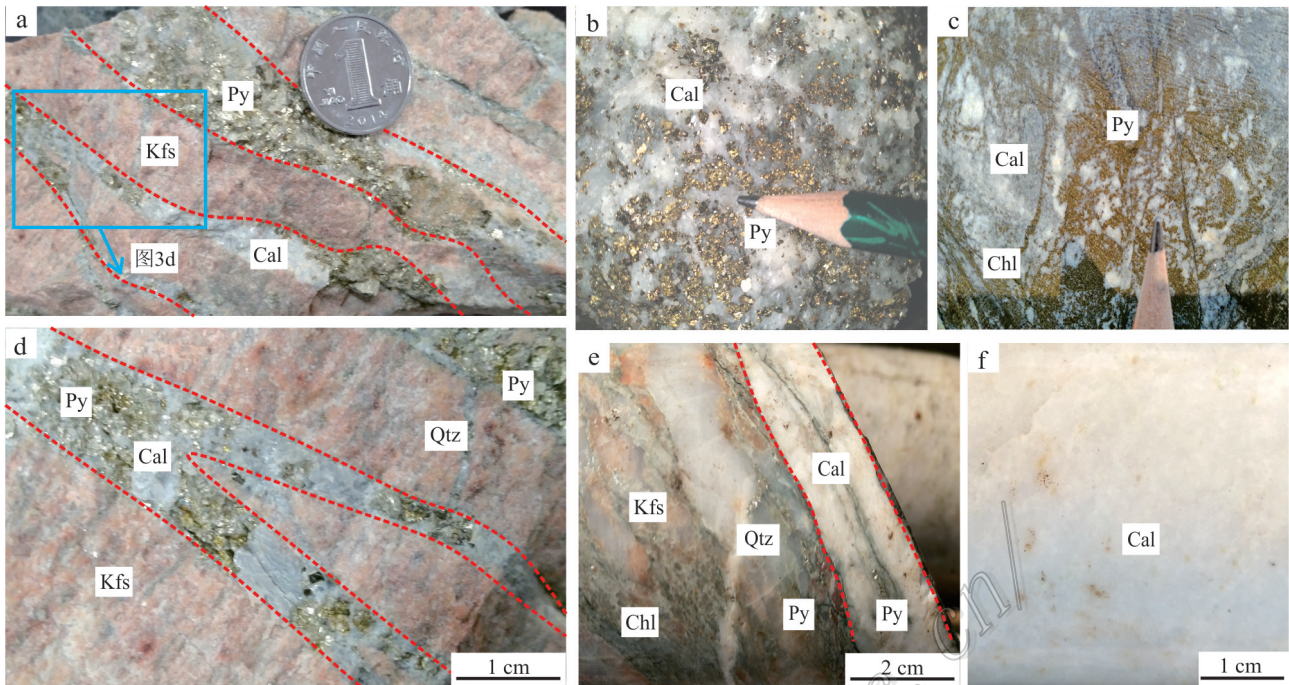


图3 龙口-土堆金矿床不同产状方解石(碳酸盐)坑道及岩芯照片

a. 含粗粒黄铁矿方解石细脉;b. 含粗粒黄铁矿方解石大脉;c. 含细粒黄铁矿方解石大脉;d. 含粗粒黄铁矿方解石细脉;e. 含星点状黄铁矿方解石细脉;f. 荆山群大理岩

Py—黄铁矿;Kfs—钾长石;Cal—方解石;Qtz—石英;Chl—绿泥石

Fig. 3 Photos of calcite (carbonate) with different occurrences in tunnels and cores from the Longkou-Tudui gold deposit

a. Thin calcite veins with coarse-grained pyrite; b. Thick calcite veins with coarse-grained pyrite; c. Thick calcite veins with fine-grained pyrite; d. Thin calcite veins with coarse-grained pyrite; e. Thin calcite veins with spotted pyrite; f. Jingshan Group marble

Py—Pyrite; Kfs—Potash feldspar; Cal—Calcite; Qtz—Quartz; Chl—Chlorite

加拿大ELANDRC-e型Q-ICP-MS完成,分析数据的相对误差小于10%(Qi et al., 2000)。石英(5件)和方解石(5件)中氢氧同位素的分析在核工业北京地质研究院分析测试中心完成,仪器型号为MAT-253质谱仪,测试结果精度优于 $\pm 0.2\%$ 。

方解石(碳酸盐)碳、氧同位素、黄铁矿硫同位素测试在贵州大学地质资源与环境教育部重点实验室完成。为避免次生矿物对方解石样品碳、氧同位素的影响,选择无风化、无白云石细脉和亮晶方解石,使用0.5~1.2 mm直径的微钻,对样品进行方解石采样。采用美国Thermo Fisher公司Delta V Advantage稳定同位素质谱仪测定方解石的碳氧同位素。简要的分析步骤如下:称取适量烘干至恒重的方解石样品粉末(150~250  $\mu\text{g}$ )于反应瓶中,用带硅胶隔垫的盖子密封,使用排空针向反应瓶中注入高纯氦气吹扫气路(每个反应瓶吹气时间约330 s),按顺序依次排空反应瓶中的空气。经排空处理后,通过手动加酸的方式向反应

瓶中加入2~3滴饱和磷酸,在70 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下反应约1h,平衡一段时间后,纯磷酸与碳酸盐反应产生的 $\text{CO}_2$ 通过色谱柱与其他杂质气体分离,然后直接进入Delta V Advantage稳定同位素质谱仪进行碳氧同位素测定。采用标准样品NBS18(碳酸盐岩)进行质量控制,通过重复测试标准物质, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试精度分别优于 $\pm 0.1\%$ 和 $\pm 0.2\%$ (沈洪娟等,2020)。硫同位素样品分析流程是先将样品按比例加入 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,然后置于马弗炉内,在1020~1060 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下反应制备 $\text{SO}_2$ ,最后在德国产MAT-251质谱仪上进行测试,测试误差小于 $\pm 0.2\%$ , $\delta^{34}\text{S}$ 的相对标准为V-CDT。

## 4 测试分析结果

### 4.1 微量元素地球化学

#### 4.1.1 稀土元素

龙口-土堆金矿床方解石(碳酸盐)稀土元素含

表1 龙口-土堆金矿床方解石(碳酸盐)稀土元素分析结果( $w(B)/10^{-6}$ )Table 1 REE analytical results of calcite (carbonate) from the Longkou-Tudui gold deposit ( $w(B)/10^{-6}$ )

组分	铁白云石					低镁方解石						大理岩	
	XT002	XT003	XT005	XT006	XT007	XT001	XT004	XT008	XT009	XT012	XT013	XT010	XT011
La	8.39	8.07	5.52	2.63	5.99	57.4	4.59	7.61	17.7	14.4	10.8	4.19	1.69
Ce	24.9	24.4	19.0	8.54	20.4	100	10.5	18.3	29.2	28.3	26.8	6.59	2.83
Pr	4.14	4.16	3.41	1.59	3.75	12.1	1.44	2.58	3.33	3.35	3.56	0.67	0.27
Nd	21.3	22.0	18.8	9.02	21.1	48.5	6.51	11.3	13.2	13.3	15.0	2.40	0.87
Sm	9.77	10.1	9.07	4.90	11.2	9.61	1.66	2.76	2.85	3.50	3.51	0.39	0.13
Eu	3.40	2.81	2.90	1.17	3.22	4.26	0.86	2.31	1.30	1.72	2.70	0.15	0.03
Gd	16.9	15.5	13.1	7.91	17.9	9.06	1.73	2.72	3.04	3.75	3.47	0.45	0.11
Tb	3.55	3.16	2.43	1.66	3.64	1.32	0.27	0.41	0.44	0.54	0.53	0.07	0.02
Dy	21.4	18.6	12.9	9.61	21.0	6.67	1.46	2.11	2.08	2.51	2.72	0.45	0.11
Ho	4.26	3.66	2.27	1.89	4.08	1.12	0.28	0.37	0.35	0.41	0.47	0.11	0.02
Er	11.8	10.2	5.69	5.24	10.9	2.50	0.70	0.88	0.78	0.92	1.13	0.36	0.07
Tm	1.91	1.69	0.86	0.91	1.72	0.30	0.10	0.11	0.10	0.12	0.14	0.05	0.01
Yb	12.5	11.6	5.37	6.58	10.8	1.55	0.61	0.66	0.55	0.65	0.76	0.32	0.07
Lu	1.86	1.79	0.74	1.07	1.60	0.21	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.05	0.01
Y	123	105	67.0	49.0	119	38.8	10.1	12.6	14.7	14.4	17.8	5.98	0.82
$\Sigma$ REE	146	138	102	62.7	137	254	30.8	52.2	74.9	73.6	71.7	16.3	6.24
LREE	71.9	71.5	58.7	27.9	65.7	232	25.6	44.9	67.6	64.6	62.4	14.4	5.82
HREE	74.2	66.2	43.4	34.9	71.6	22.7	5.23	7.34	7.41	8.98	9.31	1.87	0.42
LREE/HREE	0.97	1.08	1.35	0.80	0.92	10.2	4.89	6.11	9.12	7.19	6.70	7.71	13.9
(La/Yb) <sub>N</sub>	0.48	0.50	0.74	0.29	0.40	26.6	5.43	8.30	23.3	15.9	10.2	9.45	17.8
$\delta$ Eu	0.81	0.69	0.81	0.57	0.70	1.40	1.54	2.58	1.35	1.45	2.37	1.12	0.76
$\delta$ Ce	1.04	1.03	1.07	1.02	1.06	0.93	1.00	1.01	0.93	1.00	1.06	0.96	1.02

注:比值单位为1。

表2 龙口-土堆金矿床方解石(碳酸盐)微量元素分析结果( $w(B)/10^{-6}$ )Table 2 Trace element analytical results of calcite (carbonate) from the Longkou-Tudui gold deposit ( $w(B)/10^{-6}$ )

组分	低镁方解石					铁白云石					荆山群大理岩		
	XT001	XT004	XT008	XT009	XT012	XT013	XT002	XT003	XT005	XT006	XT007	XT010	XT011
Rb	0.46	0.09	0.44	0.34	0.77	0.45	0.28	0.44	0.65	0.26	0.43	0.24	0.26
Ba	1800	90.1	34.7	104	1100	38.4	16.7	11.5	12.0	8.29	8.02	12.2	212
Th	0.08	0.01	0.09	0.05	0.15	0.08	0.57	0.78	0.06	0.48	2.99	0.02	0.02
U	0.23	0.01	0.01	0.49	0.17	0.01	0.10	1.16	0.45	0.34	0.46	0.01	0.01
Pb	15.5	38.4	4.71	5.15	28.8	4.35	6.99	7.54	5.21	5.00	2.62	2.43	9.84
Sr	2980	763	1470	1970	1140	1590	184	232	261	184	200	208	276
P	21.9	16.2	42.8	12.6	48.1	41.7	18.1	16.8	21.2	21.3	22.3	15.6	12.4
Zr	0.03	0.02	0.01	0.01	0.11	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	nd	nd
Hf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	nd	nd
Ti	0.98	0.92	0.60	0.34	1.68	1.44	0.79	0.33	0.69	0.34	1.01	0.26	0.36
Mg	5910	592	67900	1540	76700	82500	74400	74700	72400	87700	71000	119000	124000
Fe	9650	3580	58800	3750	74100	90000	97200	79800	98200	92700	108000	5290	3680
Mn	10700	1830	2200	5380	3220	2850	5570	5890	5170	13000	6070	842	291
Co	2.13	0.91	8.55	0.81	22.8	17.6	0.59	1.12	1.79	0.74	0.90	0.80	0.66
Zn	1.23	1.28	50.9	0.56	75.1	62.2	11.3	11.5	7.12	8.68	8.99	5.53	9.36
Ca	994000	391000	184000	379000	232000	208000	200000	195000	196000	213000	201000	270000	252000

注:“nd”表示低于检出限。



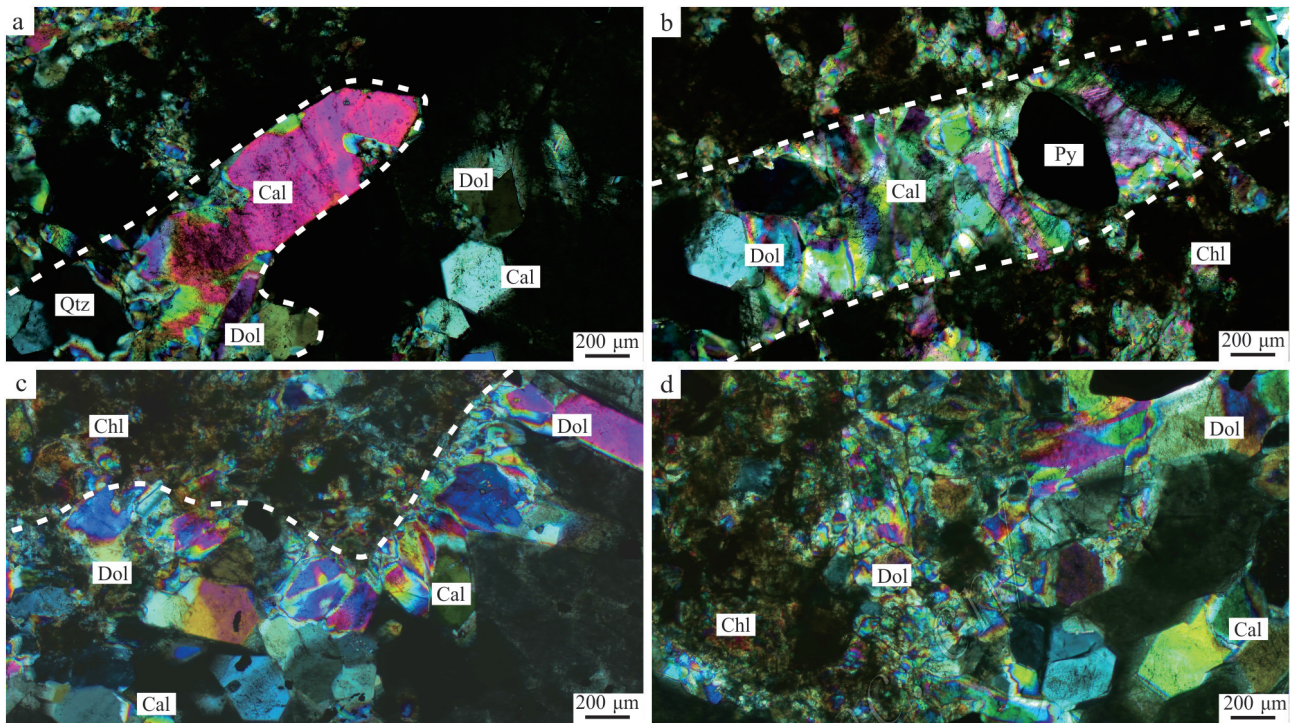


图4 龙口-土堆金矿床不同产状方解石(碳酸盐)正交偏光显微照片

a. 不含矿方解石细脉; b. 含细粒黄铁矿方解石细脉; c. 不含矿方解石细脉, 方解石自形程度高; d. 含矿方解石细脉(团块状方解石)

Py—黄铁矿; Dol—白云石; Cal—方解石; Qtz—石英; Chl—绿泥石

Fig. 4 Orthogonal polarized light microscopic photos of calcite (carbonate) with different occurrences from the Longkou-Tudui gold deposit

a. Calcite veins without mineralization; b. Calcite veins with fine-grained pyrite; c. Calcite veins (a high degree of automorphism) without mineralization; d. Calcite veins with mineralization (agglomerate calcite)

Py—Pyrite; Dol—Dolomite; Cal—Calcite; Qtz—Quartz; Chl—Chlorite

量分析结果见表1。各类型样品稀土元素组成具如下特征:铁白云石 $\Sigma\text{REE}$ 为 $62.72 \times 10^{-6} \sim 146.08 \times 10^{-6}$ , 平均 $117.18 \times 10^{-6}$ ;  $\delta\text{Eu}$ 值为0.57~0.81, 平均0.72;  $\delta\text{Ce}$ 值为1.02~1.07, 平均1.04;  $\text{LREE}/\text{HREE}$ 值为0.80~1.35, 平均1.02;  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为0.29~0.74, 平均0.48;  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为0.35~0.55, 平均0.43;  $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为0.99~2.02, 平均1.32。

低镁方解石 $\Sigma\text{REE}$ 为 $30.79 \times 10^{-6} \sim 254.59 \times 10^{-6}$ , 平均 $92.97 \times 10^{-6}$ ; 正Eu异常明显,  $\delta\text{Eu}$ 值为1.35~2.58, 平均1.78;  $\delta\text{Ce}$ 值为0.93~1.06, 平均0.99;  $\text{LREE}/\text{HREE}$ 值为4.89~10.21, 平均7.37;  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为5.43~26.56, 平均14.95;  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为1.78~4.01, 平均2.68;  $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为2.36~4.84, 平均3.96。

荆山群大理岩 $\Sigma\text{REE}$ 为 $6.24 \times 10^{-6} \sim 16.26 \times 10^{-6}$ , 平均 $11.25 \times 10^{-6}$ ;  $\delta\text{Eu}$ 值为0.76~1.12, 平均0.94;  $\delta\text{Ce}$ 值为0.96~1.02, 平均0.99;  $\text{LREE}/\text{HREE}$ 值为7.71~

13.91, 平均10.81;  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为9.45~17.83, 平均13.64;  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为6.95~8.14, 平均7.55;  $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为1.17~1.37, 平均1.27。

铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩稀土元素配分模式图(图5)表明,铁白云石具有轻稀土元素亏损,重稀土元素相对富集的特征;而低镁方解石则具有中稀土元素富集的特征;荆山群大理岩与海相碳酸盐岩的稀土元素配分模式一致。

#### 4.1.2 微量元素

龙口-土堆金矿床铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩中的微量元素分析结果(表2):铁白云石中的 $w(\text{Ba})$ 为 $(8.02 \sim 16.7) \times 10^{-6}$ ;低镁方解石的 $w(\text{Ba})$ 为 $(34.7 \sim 1800) \times 10^{-6}$ ;荆山群大理岩中 $w(\text{Ba})$ 为 $(12.2 \sim 212) \times 10^{-6}$ 。 $w(\text{Rb})$ 在铁白云石中为 $(0.26 \sim 0.44) \times 10^{-6}$ ;低镁方解石中 $w(\text{Rb})$ 为 $(0.34 \sim 0.77) \times 10^{-6}$ ;荆山群大理岩中 $w(\text{Rb})$ 为 $(0.24 \sim 0.26) \times 10^{-6}$ 。

铁白云石中  $w(\text{Th})$  为  $(0.06\sim 2.99)\times 10^{-6}$ ; 低镁方解石中  $w(\text{Th})$  为  $(0.054\sim 0.15)\times 10^{-6}$ ; 荆山群大理岩中  $w(\text{Th})$  为  $(0.01\sim 0.02)\times 10^{-6}$ 。铁白云石  $w(\text{Sr})$  为  $(184\sim 261)\times 10^{-6}$ ; 低镁方解石的  $w(\text{Sr})$  为  $(763\sim 2980)\times 10^{-6}$ ; 荆山群大理岩  $w(\text{Sr})$  为  $(208\sim 276)\times 10^{-6}$ 。铁白云石中  $w(\text{Ti})$  为  $(0.03\sim 1.01)\times 10^{-6}$ ; 低镁方解石中  $w(\text{Ti})$  为  $(0.34\sim 1.68)\times 10^{-6}$ ; 荆山群大理岩  $w(\text{Ti})$  为  $(0.26\sim 0.36)\times 10^{-6}$ 。铁白云石中  $w(\text{Mg} + \text{Fe})$  为  $(85690\sim 114070)\times 10^{-6}$ ; 低镁方解石  $w(\text{Mg} + \text{Fe})$  在  $(5410\sim 77320)\times 10^{-6}$ ; 荆山群大理岩的  $w(\text{Mg} + \text{Fe})$  为  $(3971\sim 6132)\times 10^{-6}$ 。 $w(\text{Mg})$  在铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩中分别为:  $(71\ 000\sim 87\ 700)\times 10^{-6}$ 、 $(592\sim 82\ 500)\times 10^{-6}$  和  $(119\ 000\sim 124\ 000)\times 10^{-6}$ 。 $w(\text{Fe})$  在铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩中分别为:  $(79\ 800\sim 108\ 000)\times 10^{-6}$ 、 $(3570\sim 90\ 000)\times 10^{-6}$  和  $(3680\sim 5290)\times 10^{-6}$ , 其平均值分别为  $95\ 180\times 10^{-6}$ 、 $39\ 980\times 10^{-6}$  和  $4485\times 10^{-6}$ 。 $w(\text{Co})$  在铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩中分别为:  $(0.59\sim 1.79)\times 10^{-6}$ 、 $(0.81\sim 22.8)\times 10^{-6}$  和  $(0.66\sim 0.80)\times 10^{-6}$ , 平均值分别为  $1.03\times 10^{-6}$ 、 $8.80\times 10^{-6}$  和  $0.73\times 10^{-6}$ 。 $w(\text{Zn})$  在铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩分别为  $(7.12\sim 11.5)\times 10^{-6}$ 、 $(0.56\sim 75.1)\times 10^{-6}$  和  $(5.53\sim 9.36)\times 10^{-6}$ , 其平均值分别为  $9.52\times 10^{-6}$ 、 $31.88\times 10^{-6}$  和  $7.45\times 10^{-6}$ 。铁白云石、低镁方解石和荆山群大理岩微量元素配分模式图(图6)可知, Sr和Ba存在正异常, Nb、Zr负异常。

## 4.2 C-H-O-S同位素

### 4.2.1 C、O同位素

龙口-土堆金矿床方解石(碳酸盐)C、O同位素组成见表3和图7。本次研究工作及前人C、O同位素测试结果一并列于表3, 共测试样品31件。所测得的数据与前人研究所测数据相当接近(盛鹏, 2019; 张然, 2018; 税鹏, 2019)。低镁方解石样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值在  $-6.90\text{‰}\sim -0.19\text{‰}$  之间, 极差为  $6.71\text{‰}$ , 离散程度大, 平均值为  $-4.03\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  值在  $5.38\text{‰}\sim 12.15\text{‰}$  之间, 极差为  $6.77\text{‰}$ , 特别不集中, 平均值为  $8.28\text{‰}$ ; 铁白云石样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值在  $-8.56\text{‰}\sim -6.41\text{‰}$  之间, 极差为  $2.15\text{‰}$ , 离散程度小, 平均值为  $-7.42\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  值在  $8.66\text{‰}\sim 10.61\text{‰}$  之间, 极差为  $1.95\text{‰}$ , 基本集中, 平均值为  $9.82\text{‰}$ ; 荆山群大理岩样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值在  $-3.83\text{‰}\sim -6.73\text{‰}$  之间,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  值在  $14.39\text{‰}\sim 16.28\text{‰}$  之间, 与李凯月等(2020)研究山后地区荆山群禄格庄组大理岩结果一致。

### 4.2.2 H-O同位素

龙口-土堆金矿床石英-方解石H-O同位素测试结果见表4。石英、方解石和流体间的O同位素采用公式  $1000\ln\alpha_{\text{石英(方解石)-流体}} = 3.38(2.78)\times 10^6/T^2 - 3.40$  公式计算(Clayton et al., 1972)。测试结果显示石英样品中  $\delta\text{D}_{\text{water}}$  值在  $-119.9\text{‰}\sim -69\text{‰}$ , 极差为  $50.9\text{‰}$ , 平均值  $-104.46\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{mineral}}$  值在  $6\text{‰}\sim 14.8\text{‰}$ , 极差为

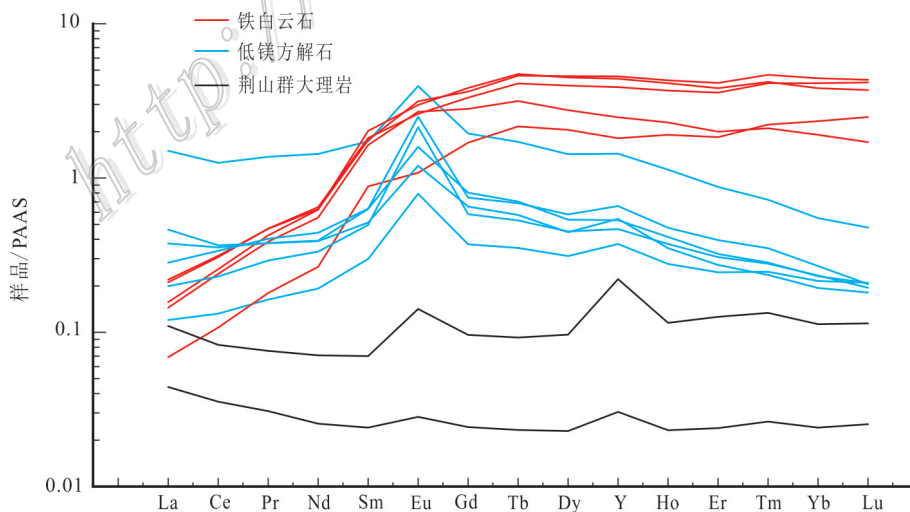


图5 PAAS 标准化后龙口-土堆金矿床不同产状方解石(碳酸盐)稀土元素配分曲线(PAAS为后太古代澳大利亚页岩, 据 McLennan, 1989)

Fig. 5 REE partition patterns of calcite (carbonate) with different occurrences from the Longkou-Tuidui gold deposit after PAAS normalization (PAAS is post Archean Australian shale, from McLennan, 1989)

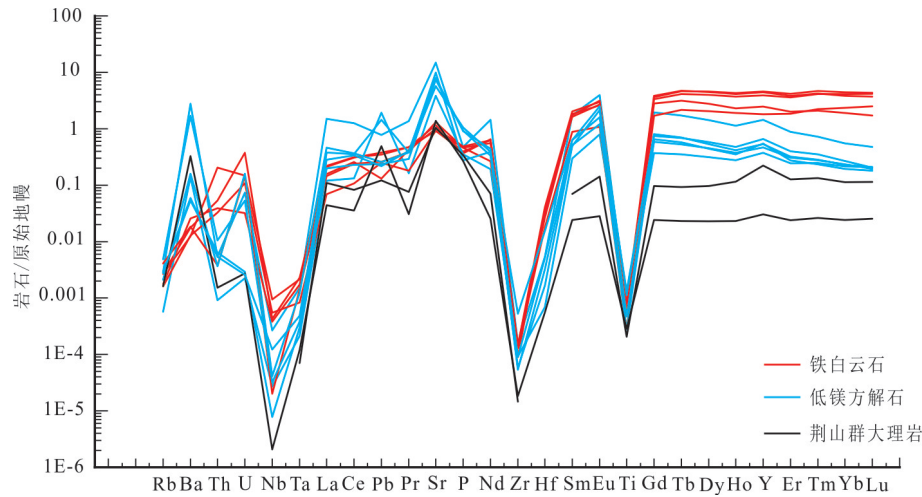


图6 龙口-土堆金矿床不同产状碳酸盐(方解石)微量元素蛛网图

Fig. 6 Cobweb diagram of trace elements of carbonate (calcite) with different occurrences from the Longkou-Tudui gold deposit

表3 龙口-土堆金矿床方解石(碳酸盐)C、O同位素分析结果

Table 3 C and O isotope analytical results of calcite (carbonate) from the Longkou-Tudui gold deposit

样品编号	采样位置	野外定名/鉴定名称	$\delta^{13}C_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{SMOW}/\text{‰}$	数据来源
XT001	+70-101点	不含矿方解石/低镁方解石	-4.25	-24.77	5.38	本文
XT002	+70-10-1,52-1点	含矿方解石/铁白云石	-7.22	-21.04	9.22	
XT003	+70-58-1点	含矿方解石/铁白云石	-6.41	-20.00	10.30	
XT004	TF2020-1-465 m	不含矿方解石/低镁方解石	-3.50	-22.58	7.63	
XT005	+10-L8-28-10北西25 m采场	含矿方解石/铁白云石	-8.56	-21.58	8.66	
XT006	+70-58-2点	含矿方解石/铁白云石	-7.24	-19.69	10.61	
XT007	+70-58点	含矿方解石/铁白云石	-7.69	-20.00	10.29	
XT008	TF2020-3-1811 m	不含矿方解石/低镁方解石	-6.90	-23.33	6.86	
XT009	+10-L8-28-11点	不含矿方解石/低镁方解石	-4.79	-20.46	9.82	
XT010	TF2020-3-1361 m	荆山群大理岩	-6.73	-16.02	14.39	
XT011	TF-2020-1-545 m	荆山群大理岩	-3.83	-14.19	16.28	
XT012	+70-28-7点	不含矿方解石/低镁方解石	-4.52	-22.40	7.82	
XT013	TFZK2020-3-1764.20 m	不含矿方解石/低镁方解石	-0.19	-18.20	12.15	
LS	辽上矿区	白云石	-4.70	-17.70	12.60	盛鹏,2019
HK	后乔矿区	白云石	-5.30	-19.20	11.10	
6474	辽上矿区	白云石	-3.60	-20.50	9.80	张然,2018
H179	辽上矿区	白云石	-4.20	-20.40	9.90	
H173	辽上矿区	白云石	-4.60	-20.60	9.60	
17B25	辽上矿区	白云石	-3.80	-20.00	10.30	
B23	辽上矿区	白云石	-3.80	-19.90	10.40	
17B26	辽上矿区	白云石	-4.00	-20.00	10.20	
17-DLJ-5	东刘家矿区	白云石	-3.10	-20.70	9.60	税鹏,2019
17-DLJ-11	东刘家矿区	白云石	-4.00	-20.40	9.90	
17-DLJ-12	东刘家矿区	白云石	-4.40	-20.70	9.60	
17-LK-1	龙口矿区	白云石	-4.30	-20.50	9.80	
17-LK-4	龙口矿区	白云石	-4.50	-20.50	9.70	
17-LK-6	龙口矿区	白云石	-4.50	-20.50	9.70	
17-TD-5	土堆矿区	白云石	+2.40	-17.60	12.70	
LS-2	辽上矿区	白云石	-3.50	-20.20	10.10	
LS-3	辽上矿区	白云石	-3.70	-20.10	10.20	
LS-4	辽上矿区	白云石	-3.60	-20.70	9.60	

注：“白云石”样品为主成矿阶段含黄铁矿白云石金矿石。



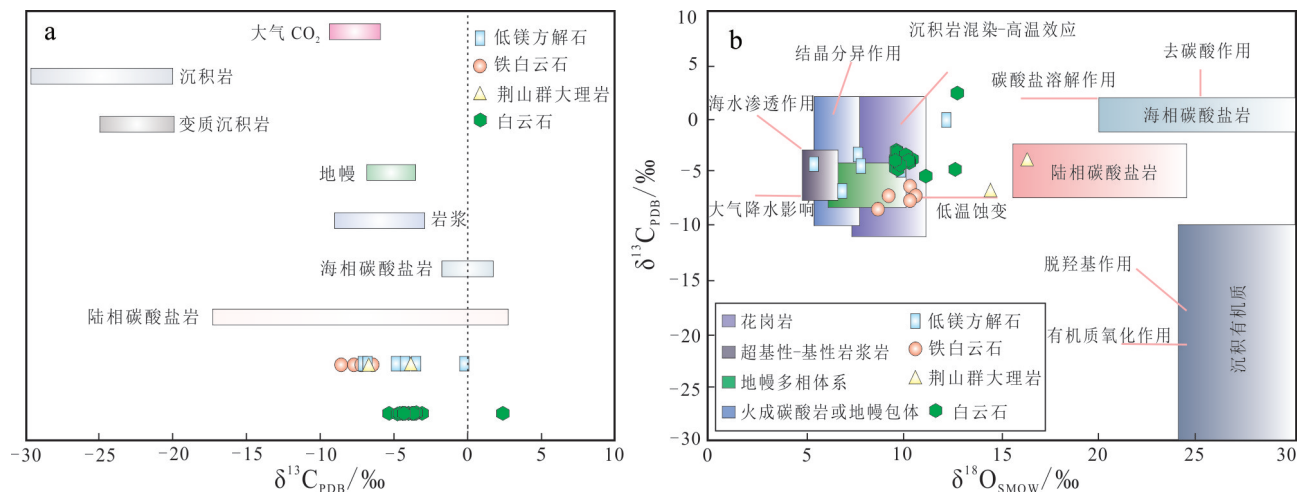


图 7 龙口-土堆金矿床不同产状方解石(碳酸盐) C 同位素特征(a)和  $\delta^{13}C_{PDB}-\delta^{18}O_{SMOW}$  图解(b, 底图据 Taylor et al., 1967)

Fig. 7 C isotopic characteristics (a) and  $\delta^{13}C_{PDB}-\delta^{18}O_{SMOW}$  diagrams of calcite (carbonate) with different occurrences from the Longkou-Tudui gold deposit (b, base map is from Taylor et al., 1967)

8.8‰, 平均值 11.08‰ (Tan et al., 2015)。 $\delta^{18}O_{water}$  的值在 0.6‰~7.81‰, 极差为 7.21‰, 平均值 4.57‰。方解石样品中  $\delta D_{water}$  值在 -70.7‰~-44.9‰, 极差为 25.8‰, 平均值 -55.18‰;  $\delta^{18}O_{mineral}$  值在 9.3‰~10‰, 极差为 0.7‰, 平均值 9.6‰。 $\delta^{18}O_{water}$  的值在 2.26‰~2.96‰, 极差为 0.7‰, 平均值 2.56‰。

#### 4.2.3 硫同位素

矿区主要硫化物为黄铁矿和磁黄铁矿, 也是重

要的载金矿物, 本次研究选取了 15 件矿石中黄铁矿样品进行了硫同位素测试分析。测试结果显示  $\delta^{34}S$  的值变化范围很小(表 5), 在 8.5‰~12.7‰ 之间, 平均值为 10.35‰, 说明硫来源于单一。2 个磁黄铁矿的  $\delta^{34}S$  值为 9.7‰~10.6‰。样品 SK5 (Tan et al., 2015) 和 XTS-12 的值偏高, 可能是由于物理化学条件的局部变化造成的。大多数样品的硫同位素组成呈明显的正态分布(图 8a~c), 以  $^{34}S$  富集为特征。

表 4 龙口-土堆金矿床石英-方解石氢氧同位素组成

Table 4 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of quartz and calcite from the Longkou-Tudui gold deposit

样品编号	矿区	矿物	成矿阶段	温度	$\delta D_{water}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{mineral}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{water}/\text{‰}$	数据来源
GC-1	龙口	石英	成矿期	375	-82.5	14.6	7.71	本文
GC-2	龙口	石英	成矿期	375	-96.7	14.7	7.81	
GC-3	龙口	石英	成矿期	315	-108.4	11.3	4.41	
GC-4	土堆	石英	成矿期	375	-114.8	11.5	5.13	
GC-5	土堆	石英	成矿期	350	-119.9	10.4	4.03	
GC-6	东刘家	方解石	成矿期	200	-44.9	9.5	2.46	
GC-7	东刘家	方解石	成矿期	200	-57.1	9.4	2.36	
GC-8	东刘家	方解石	成矿期	200	-51.5	9.3	2.26	
GC-9	土堆	方解石	成矿期	200	-70.7	9.8	2.76	
GC-10	后乔	方解石	成矿期	200	-51.7	10	2.96	
SQ3	沙旺	石英	成矿期	345	-73	6	0.6	Tan et al., 2015
DQ1	东刘家	石英	成矿期	320	-83	9.9	3.7	
DQ2	东刘家	石英	成矿期	320	-82	9.7	3.5	
DQ4	东刘家	石英	成矿期	300	-86	10.7	3.8	
LQ1	辽上	石英	成矿期	315	-69	8.3	1.9	
LQ2	辽上	石英	成矿期	295	-74	14.8	7.7	

## 5 讨论

### 5.1 成矿流体来源及演化

与成矿作用相关的方解石脉中的微量元素和碳、氢、氧及硫同位素组成特征能够反映流体来源及演化特征。前人研究表明,成矿期热液成因方解石存在中稀土元素异常,而成矿前期的方解石则具有轻稀土元素富集和Eu负异常,且方解石化学组成能够提供流体性质及演化信息并为找矿提供线索(Li et al., 2014; Cheng et al., 2014; 胡乐等, 2021)。

龙口-土堆金矿区的碳酸盐脉微量元素和稀土元素分布可以看出其铁白云石中具有最高的 $\Sigma$ REE含量,其次是低镁方解石,而荆山群大理岩的稀土元素含量最低。从稀土元素总量看其与塔里木大火成岩省的幔源碳酸岩脉和内蒙古白云鄂博火成碳酸岩相似,以高稀土元素含量为特征(Cheng et al., 2014; 胡乐等, 2021),同时其稀土元素的配分模式与北太平洋早白垩世Shatsky隆起的火成碳酸岩脉相似,显示为富集重稀土元素,轻稀土元素亏损,而与热水成因碳酸盐的中稀土富集存在明显差别(Li et al., 2014)。前人的研究表明热水成因碳酸盐具有Eu正异常,本文低镁方解石显示了Eu正异常和中稀土富集特征,说明可能来源于

表5 龙口-土堆金矿床矿石黄铁矿硫同位素组成  
Table 5 Sulfur isotopic composition of pyrite from the Longkou-Tudui gold deposit

序号	样品编号	岩性	矿区	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
1	XTS-1	花岗岩	龙口	黄铁矿	10.8
2	XTS-2	蚀变大理岩	龙口	黄铁矿	11.4
3	XTS-3	蚀变岩	龙口	黄铁矿	10.4
4	XTS-4	蚀变大理岩	龙口	黄铁矿	9.1
5	XTS-5	蚀变大理岩	龙口	黄铁矿	8.7
6	XTS-6	蚀变大理岩	龙口	黄铁矿	10.3
7	XTS-7	蚀变斜长角闪岩	龙口	黄铁矿	10.8
8	XTS-8	花岗岩	龙口	黄铁矿	11.9
9	XTS-9	蚀变岩	土堆	黄铁矿	10.1
10	XTS-10	变粒岩	土堆	黄铁矿	9.9
11	XTS-11	花岗岩	土堆	黄铁矿	10.6
12	XTS-12	变粒岩	土堆	黄铁矿	12.6
13	XTS-13	变粒岩	沙旺	黄铁矿	10.7
14	XTS-14	花岗岩	后夙	黄铁矿	12.0
15	XTS-15	花岗岩	土堆	黄铁矿	11.5

热水成因。Eu具有 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ 两种价态,在酸性还原条件下 $\text{Eu}^{3+}$ 转化为 $\text{Eu}^{2+}$ ,并出现 $\delta\text{Eu}>1$ ,即正异常,相反在氧化条件下则 $\delta\text{Eu}<1$ ,即负异常;Ce在氧化条件下为 $\text{Ce}^{4+}$ ,而在还原条件下为 $\text{Ce}^{3+}$ ,其 $\delta\text{Ce}$ 常用来反映海水的氧化还原性,本次研究中铁白云

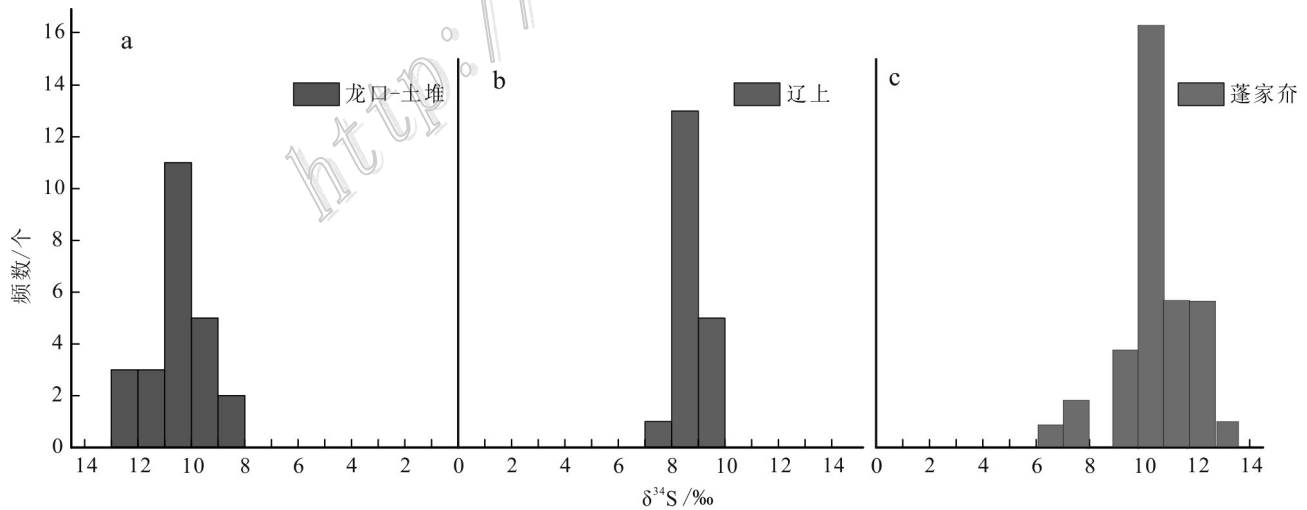


图8 龙口-土堆金矿床(a)、辽上金矿(b)及蓬家夙金矿(c)硫同位素组成直方图(龙口-土堆金矿部分数据来源于Tan et al., 2015; 辽上、蓬家夙数据来源于Li et al., 2020)

Fig. 8 Sulfur isotopic composition histogram of the Longkou-Tudui(a), Liaoshang(b) and the Pengjiakuang(c) gold deposits (part of the data from Tan et al., 2015 and Li et al., 2020)

石  $\delta\text{Eu}$  普遍小于1,而  $\delta\text{Ce}$  略大于1;低镁方解石  $\delta\text{Eu}$  普遍大于1,  $\delta\text{Ce}$  则在1左右;荆山群大理岩  $\delta\text{Eu}$  平均值小于1,  $\delta\text{Ce}$  值在1左右。 $\delta\text{Eu}$  和  $\delta\text{Ce}$  异常可能揭示了成矿晚期阶段流体处于弱还原环境。

Bau 和 Möller (1992) 认为同源矿物在 Y/Ho-La/Ho 图上大体呈水平分布,图9显示荆山群大理岩、低镁方解石及成矿期的方解石(铁白云石)分布于不同位置,并且有规律分布,说明不同类型的方解石来源存在明显差别。铁白云石由于  $w(\text{La})$  比较低( $2.63 \times 10^{-6} \sim 8.39 \times 10^{-6}$ ),而  $w(\text{Y})$  和  $w(\text{Ho})$  较高,这些特征与火成碳酸岩的地球化学特征相似(Cheng et al., 2014; 胡乐等, 2021);低镁方解石和荆山群大理岩  $w(\text{Y})$  和  $w(\text{Ho})$  则较低。结合其他地球化学指标(图9),推断龙口-土堆金矿床碳酸盐流体来源大体有2种,岩浆水和变质水,其中岩浆流体为成矿流体的主体。

Au 属亲硫元素, Au 以含 S 络合物形式迁移,随温度、PH 值、Eh 值以及流体萃取围岩元素的变化, S 以金属硫化物的形式沉淀, Au 随之沉淀成矿。方解石脉中的 Fe、Zn、Pb 等常与 S 结合形成金属硫化物。表2和方解石 Fe、Mn 元素含量相关性图解(图10a、b)表明,除低镁方解石外,其他各种类型方解石  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  与 LREE/HREE 比值均具有明显的负相关性(图9a)。而低镁方解石  $w(\text{Fe}+\text{Mn})$  与 LREE/HREE 比值负相关关系不明显,这是由于该类型方解石轻稀土元素含量变化大(LREE=4.89~10.21),个别轻稀土元素含量集中,负相关性明显。以上说明,与成矿有关的方解石中 Fe、Mn 含量越

高,重稀土元素含量越高,而轻稀土元素含量越低。已有的研究表明重稀土元素、Fe、Mn 元素在基性、超基性岩浆热液中更为富集,尽管以上元素亦可来源于热液对围岩的萃取,但是由于围岩稀土元素分布具有轻稀土元素富集的特征,推断其来自于围岩的可能性较小。

热液流体中的碳主要有3种来源:沉积碳酸盐岩中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的值一般在  $-1.6\text{‰} \sim +3.0\text{‰}$ ,海相碳酸盐岩  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的值大多稳定在  $0.5\text{‰}$  左右(Hoefs, 2009);岩浆源或深部岩浆的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的值变化在  $-9.0\text{‰} \sim -3.0\text{‰}$  之间(Taylor, 1986),来源于岩浆流体或深部地壳流体的碳与正常地幔相似,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的值在  $-9.0\text{‰} \sim -4.0\text{‰}$ (Zheng et al., 1993);火山岩、沉积岩、变质岩中的有机质碳,其  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的值在  $-15\text{‰} \sim -40\text{‰}$  之间(Taylor, 1986; Ohmoto et al., 1997)。本次铁白云石的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  为  $-6.41\text{‰} \sim -8.56\text{‰}$ ,很明显说明样品成因复杂,同时也与大理岩演化过程中的去气作用无关,因为去气过程中形成相对较重的碳同位素组成,铁白云石的碳同位素较荆山群大理岩的碳同位素轻,因此,铁白云石中的碳不可能来自荆山群大理岩去气作用,与来自岩浆源或深部岩浆流体的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的变化范围较为一致。低镁方解石  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  为  $-0.19\text{‰} \sim -6.9\text{‰}$ ,其可能形成于多种流体混合,其中部分碳可能来源于大理岩去气作用。方解石  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  相关图解(图7b)也表明:铁白云石形成于地幔多项体系;而低镁方解石来源复杂,可能为花岗岩高温效应的产物;荆山群大理岩由于热演化过程中的去气作用使得其碳同位素变轻。研究区与

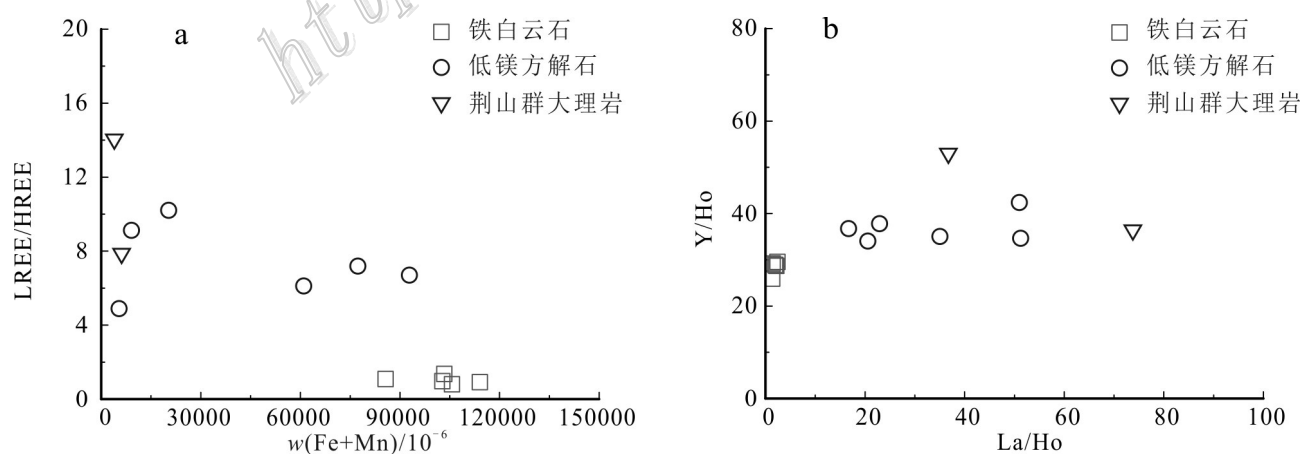


图9 龙口-土堆金矿床 LREE/HREE-(Fe+Mn)图解(a)和 La/Ho-Y/Ho 图解(b)

Fig. 9 LREE/HREE-(Fe+Mn) (a) and La/Ho-Y/Ho diagrams(b) of the Longkou-Tudui gold deposit



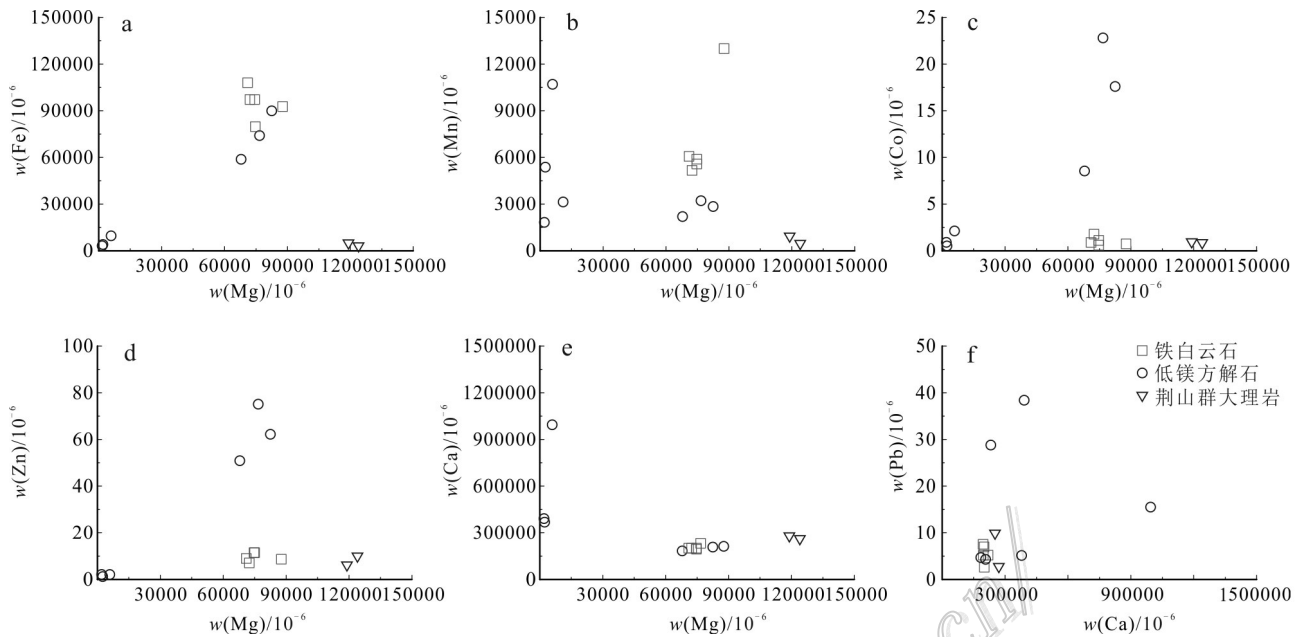


图10 龙口-土堆金矿床方解石部分微量元素相关性图解

a.  $w(\text{Mg})$ 与 $w(\text{Fe})$ 图解; b.  $w(\text{Mg})$ 与 $w(\text{Mn})$ 图解; c.  $w(\text{Mg})$ 与 $w(\text{Co})$ 图解; d.  $w(\text{Mg})$ 与 $w(\text{Zn})$ 图解; e.  $w(\text{Mg})$ 与 $w(\text{Ca})$ 图解; f.  $w(\text{Ca})$ 与 $w(\text{Pb})$ 图解

Fig. 10 Correlation diagrams of some trace elements of calcite from the Longkou-Tudui gold deposit

a.  $w(\text{Mg})$  versus  $w(\text{Fe})$ ; b.  $w(\text{Mg})$  versus  $w(\text{Mn})$ ; c.  $w(\text{Mg})$  versus  $w(\text{Co})$ ; d.  $w(\text{Mg})$  versus  $w(\text{Zn})$ ; e.  $w(\text{Mg})$  versus  $w(\text{Ca})$ ; f.  $w(\text{Ca})$  versus  $w(\text{Pb})$

胶莱盆地东北缘的其他金矿床碳酸盐矿物相比,碳同位素明显偏轻(表3)说明了其碳来源组成可能存在一定差异。

研究区石英和方解石的氢、氧同位素分别为 $\delta\text{D}$ 为 $-44.9\text{‰}$ ~ $-119.9\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 为 $2.26\text{‰}$ ~ $7.81\text{‰}$ ,通过对龙口-土堆、辽上、西涝口、蓬家夙、焦家式金矿、玲珑式金矿和白垩纪花岗岩包裹体的氢氧同位素组成的投图(图11a)可见,部分样品落入岩浆水范围,而另一部分则落在了雨水线的右下方和岩浆水的左下方,因此推断成矿流体为岩浆水、变质水和雨水的混合(图11a),同时说明多源流体混合可能是金沉淀重要的因素。

以上分析表明龙口-土堆金矿床的成矿流体主要来源于岩浆水,并且有雨水和建造水的参与。研究区含矿方解石脉的碳、氧同位素组成与胶西北地区金矿的与火成碳酸岩及煌斑岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值相一致,其碳具有深部来源的特征(林文蔚等,1998;杨金中等,2000;毛景文等,2002;2004;2005;范宏瑞等2005;李洪奎等,2013;丁正江,2014;宋明春等,2015)。同时,铁白云石微量元素、稀土元素组成同样支持流体来源于岩浆的判断。

## 5.2 成矿物质来源

Au多与S以络合物形式迁移,在成矿流体上涌过程中由于温度、压力、PH值和氧化还原条件的改变,硫与Fe、Zn、Pb等元素形成金属硫化矿物,同时金以自然金、晶格金和包裹金的形式沉淀成矿。本次研究中 $\delta^{34}\text{S}$ 在 $8.7\text{‰}$ ~ $12.6\text{‰}$ ,与Tan等(2015)土堆和沙旺矿段的矿石中硫同位素结果相近,其黄铁矿硫同位素与其他类型金矿床和岩浆硫同位素相比偏重。较重的硫同位素组成说明硫的来源复杂,可能来源于变质岩系,同时亦不能排除岩浆硫的贡献。镜下观察发现研究区内存在大量自然金,而粗晶黄铁矿的金含量比较低,就黄铁矿自身而言其品位尚不够工业品位,因此粗晶黄铁矿可能形成于硫微过饱和状态,较慢的晶体生长速度造成了黄铁矿中金的含量较低,而同时形成了大量自然金。据Tan等(2012)对郭城金矿的Pb同位素分析认为铅来源于下地壳或者地幔,成矿物质来源于地幔流体,同时根据岩浆岩中的硫化物包裹体和矿体中的黄铁矿的微量元素判断郭城金矿的成矿与岩浆活动存在密切关系。以上分析说明成矿流体来源主要来源于地幔流体,成矿过程造成了黄铁矿含金较低,金主要以自然金的形式存在。

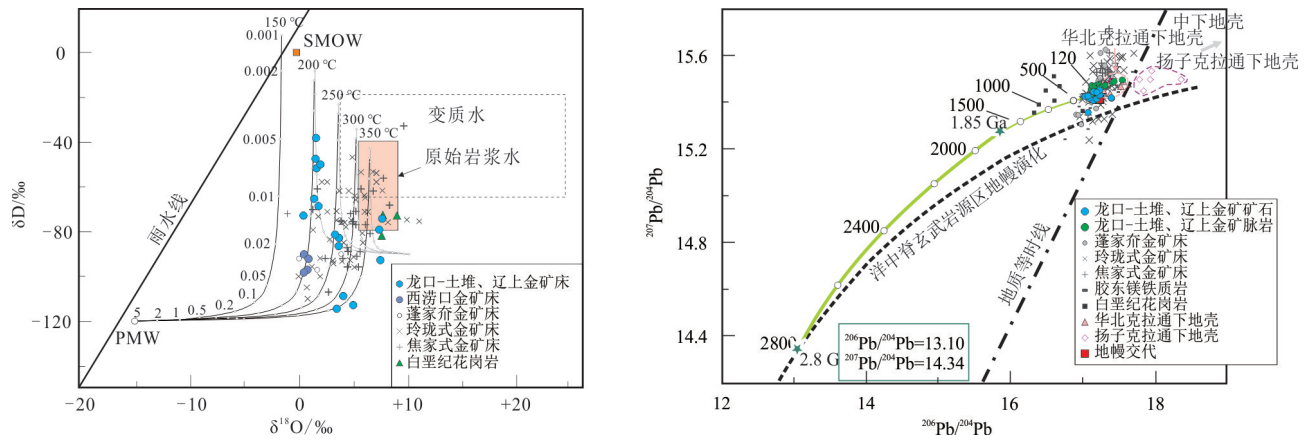


图11 龙口-土堆及其周边金矿床成矿流体氢氧同位素和铅同位素模式图(据 Tan et al., 2015 修改)  
Fig. 11 Hydrogen, oxygen and lead isotope diagrams of the ore-forming fluid in the Longkou-Tudui gold deposit  
(modified from Tan et al., 2015)

不同类型碳酸盐脉中 Mg 与中 Fe、Mn、Pb 等元素含量显示出较大的正相关性(图 10a、b、f)。Mg 与 Fe 有极好的正相关性,推断测试方解石中含铁白云石。Mg 和 Mn 显示出很弱的正相关,原因是 Mn 替代比较有限。Co、Zn 和 Mg 之间的相关性类似于 Mg 和 Mn 之间的相关性(图 10c、d)。Ca 和 Mg 在各类型的方解石中都具有非常强的负相关性,且  $w(\text{Mg})$  较高。Ca 和 Pb 通常显示出一定程度的正相关(图 10e)。总之,龙口-土堆金矿中不同类型的方解石元素之间没有一致的相关性,说明了成矿流体来源的复杂性且方解石中的  $w(\text{Fe})$ 、 $w(\text{Mg})$  高,成矿期方解石为含铁白云石。碳酸盐矿物微量元素的 Fe、Mn 富集同样是火成碳酸岩的重要特征(胡乐等, 2021),但是不能排除 Fe、Mn 来自流体对围岩萃取元素的可能性。

胶东整个矿区普遍富含  $\text{CO}_2$ , 不仅主成矿期流体包裹体以富含  $\text{CO}_2$  为特征,在成矿晚期普遍出现碳酸盐脉或石英碳酸盐脉。税鹏(2019)测试结果整体上与来自岩浆源或深部岩浆流体  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  的变化范围较为一致。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  图解(图 7b)也揭示了含矿方解石来自于地幔多项体系。从  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  同位素构造环境判别图(图 11b)中可以看出,成矿物质来源显示出深源物质参与的特征;但胶西北地区样品点主要落于地幔和上地壳演化线之间,表明物质具有壳幔混染的特点,产于挤压造山环境,两者受洋壳俯冲作用为主。蓬家乔、龙口-土堆金矿床铅样品投点地幔演化线两侧,

靠近下地壳演化线一侧,暗示了成矿物质主要源于地幔,流体上升过程中混入部分下地壳物质,这可能与盆地伸展过程中幔源物质上涌关系密切(Tan et al., 2015)。

以上分析表明龙口-土堆金矿床成矿物质来源以地幔岩浆来源为主,同时可能存在荆山群变质岩系的贡献。

### 5.3 矿床成因机制

不同类型方解石的微量元素、碳、氧同位素、氢、氧同位素以及硫同位素的研究表明,本区的成矿流体主要为地幔岩浆流体,同时存在多种流体的混合;成矿物质主要来源于地幔岩浆物质, $^{34}\text{S}$  富集的特征说明其可能有来自壳源变质流体的可能性。

与胶东众多金矿的成矿动力学背景一致,本矿床并非典型的造山过程而是挤压后的伸展背景。龙口-土堆矿区发育大量中生代中基性脉岩,脉岩的时代与成矿时间一致,矿体赋存岩性为古元古代荆山群变质岩系和牧牛山二长花岗岩中,成矿对岩性没有选择性。流体包裹体氢氧同位素组成特征表明成矿流体以岩浆流体为主,同时可能存在变质水和雨水的参与,多种流体的混合作用是龙口-土堆金矿床重要的成矿物质沉淀机制。铁白云石碳、氧同位素研究结果显示其来自于地幔多项体系,与此相对应的稀土元素配分模式和高含量的 Y 和 Ho 表明铁白云石为火成碳酸岩。矿石中黄铁矿硫同位素测试结果显示硫同位素较重,

$\delta^{34}\text{S}$  在 8.7‰~12.6‰ 之间,相对集中,这其中存在 2 种情况:一是地幔岩浆混入了壳源物质;二是壳源硫在流体和热作用下高价还原反应生成  $\text{H}_2\text{S}$  进入成矿热液参与成矿。

龙口-土堆金矿床矿体主要赋存于郭城断裂东侧的次级断裂之中,由于次级断裂规模相对较小,蚀变分带并不明显,主要蚀变有黄铁绢英岩化、钾长石化、碳酸盐化以及绿泥石化等。热液蚀变中的钾长石化阶段温度较高,流体呈碱性、氧逸度较高,金以氧化态赋存于流体中。黄铁矿中的溶蚀现象说明蚀变岩中的金可能被氧化而发生迁移,迁移的可能形态为  $\text{AuCl}$  和  $\text{AuS}$ 。随着热液温度降低和 pH 值降低,导致了中性的绢云母发育,此时的金以含硫络合物形式迁移。随着硫逸度的升高、氧逸度的降低和温度的进一步降低于富活性铁岩系则出现黄铁矿,含金的络合物解体,金伴随黄铁矿沉淀,同时可能出现自然金。成矿晚期有碳酸盐矿物如方解石、白云石等, pH 值和氧逸度升高,金沉淀趋于结束。

综合分析表明龙口-土堆金矿成矿作用与白垩纪岩浆岩有密切关系,同时受到断裂构造控制,属

于典型的中温热液蚀变岩型金矿床。金矿成矿作用伊泽奈奇板块俯冲及早白垩世华北板块岩石圈伸展-减薄,地幔物质上涌,同时伴随左行走滑引张作用有关。以岩浆流体为主体的热液体系携带大量 Au 元素上涌,并在运移上升的过程中与雨水和建造水混合,同时与围岩发生水岩反应, Au 发生分离并沉淀成矿。结合区域地球动力学、流体地球化学和构造应力场完善了研究区的成矿模式(图 12)。

### 6 结论

(1) 龙口-土堆金矿床含矿方解石脉、不含矿方解石地球化学特征存在明显差异,含矿方解石为岩浆热液碳酸盐成因,而不含矿方解石为变质热水成因。

(2) 龙口-土堆金矿氢氧同位素研究表明成矿流体以岩浆流体为主,同时存在雨水和建造水或变质水的混合作用。

(3) 龙口-土堆金矿床硫同位素值在 8.7‰~12.6‰ 之间,同时含矿方解石脉稀土元素配分模式

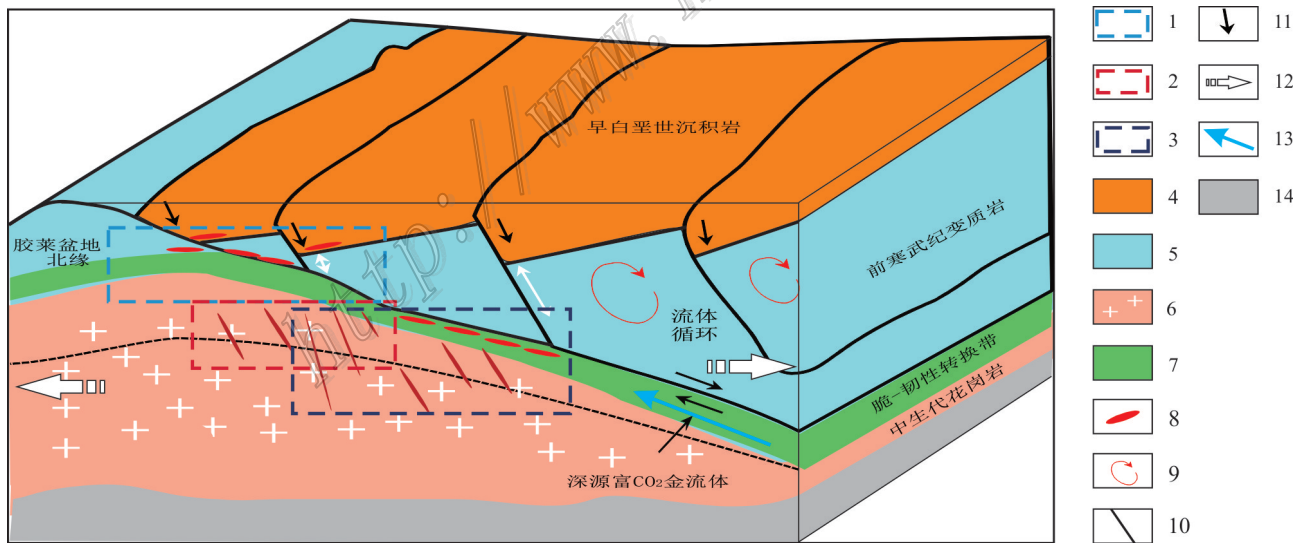


图 12 胶莱盆地东北缘龙口-土堆金矿床成矿模式图(据杨立强等, 2014 修改)

1—胶莱盆地成矿区; 2—牟乳成矿区; 3—胶西北成矿区; 4—早白垩世沉积岩; 5—前寒武纪变质岩; 6—中生代花岗岩; 7—脆-韧性转换带; 8—金矿体; 9—流体循环; 10—区域断裂; 11—拆离滑脱; 12—伸展; 13—深源富  $\text{CO}_2$  含金流体; 14—地幔

Fig. 12 Schematized metallogenic model of the Longkou-Tudui gold deposit on the NE margin of the Jiaolai Basin (modified from Yang et al., 2014)

1—Jiaolai Basin ore field; 2—Mouru ore field; 3—Northwest Jiaodong ore field; 4—Early Cretaceous sedimentary rocks; 5—Precambrian metamorphic rocks; 6—Mesozoic granite; 7—Brittle-ductile transition zones; 8—Gold ore body; 9—Hydrothermal circulation; 10—Regional fault; 11—Decoupling detachment; 12—Extension; 13—Deep source  $\text{CO}_2$ -rich Au-bearing fluid; 14—Mantle



及碳氧同位素特征判断其成矿物质主要来源于岩浆,由于硫同位素组成与荆山群和研究区附近岩浆岩接近,因此不能排除变质岩系对成矿物质的贡献。

**致谢** 山东烟台鑫泰黄金矿业有限责任公司地质部经理秦连元、三分矿地质技术员朱云鹏在样品采集工作中给予的协助;贵州大学李清光老师、祁钰硕士在碳氧同位素、硫同位素测试工作中给予的帮助;中国地质大学(武汉)谭俊老师提供的部分图片和在成文过程中得到贵州大学顾尚义教授的悉心指导和帮助,在此一并致谢。

## References

- Bau M and Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. *Mineralogy and Petrology*, 45(3-4): 231-246.
- Cheng S B, Liu Z J, Wang Q F, Feng B, Wei X L, Liu B Z, Qin L Y, Zhao B J, Shui P, Xu L and Wang J P. 2017. SHRIMP zircon U-Pb dating and Hf isotope analyses of the Muniushan monzogranite, Guocheng, Jiaobei Terrane, China: Implications for the tectonic evolution of the Jiao-Liao-Ji Belt, North China Craton[J]. *Precambrian Research*, 301: 36-48.
- Cheng Z G, Zhang Z C, Santosh M, Hou T and Zhang D Y. 2014. Carbonate and silicate-rich globules in the kimberlitic rocks of northwestern Tarim large igneous Province, NW China: Evidence for carbonated mantle source[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 95: 114-135.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. *Journal of Geophysical Research*, 77(17): 3057-3067.
- Ding Z J. 2014. Study on metallogenic regularity of Mesozoic precious and non-ferrous deposits in Jiaodong area (Doctor thesis) [D]. Supervisor: Sun F Y. Changchun: Jilin University. 197p (in Chinese with English abstract).
- Du L J, Li B, Huang Z L, Zhou J X, Zou G F and Yan Z F. 2017. Carbon-oxygen isotopic geochemistry of the Yangla Cu skarn deposit, SW China: Implications for the source and evolution of hydrothermal fluids[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 809-821.
- Fan H R, Hu F F, Yang J H, Shen K and Zhai M G. 2005. Fluid evolution and large-scale gold metallogeny during Mesozoic tectonic transition in the eastern Shandong Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(5): 1317-1328 (in Chinese with English abstract).
- Geng K, Li D P, Hu B Q, Yan J Y, Zou S Y, Zhang Y, Wei P F, Liu Q, Cai N and Zhang C. 2020. 110 Ma hornblende gabbro dyke in deep part of Xilaokou gold deposit, Jiaodong and its constraints on metallogenic time[J]. *Mineral Deposits*, 39(6): 974-994 (in Chinese with English abstract).
- Hoefs J. 2009. *Stable isotope geochemistry* [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 1-224.
- Hu L, Li Y K, Sun S, Li R P, Ke C H and Wang A J. 2021. Identification of new igneous carbonatites in the Bayan Obo area, Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 1-23. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210313.1246.002.html> (in Chinese with English abstract).
- Li H M, Wei J H, Wang Q, Yu H T, Liu G C and Haung X Z. 2010. Isotopic composition features and ore-forming mechanism of the Tudui-Shawang gold deposit in Shandong Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 31(6): 791-802 (in Chinese with English abstract).
- Li H K, Shi W G, Li Y F, Li L Y, Han D C, Cao L L and Liu J M. 2013. Study on gold mineralization ages in Jiaodong area, Shandong Province[J]. *Gold Science and Technology*, 3: 1-9 (in Chinese with English abstract).
- Li J J, Zhang P P, Li G H, Liu W G, Zhao Z L, Li X Z, Ding Z J, Fu C, Tang W L, Dang Z C and Tian J P. 2020. Formation of the Liaoshang gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China: Evidence from geochronology and geochemistry[J]. *Geological Journal*, 55: 5903-5913.
- Li Jie, Zhang L P, Li C Y and Jiang M Y. 2020. Rb-Sr isochron age of the Guocheng gold deposit in the Jiaodong Peninsula, Shandong[J]. *Geology in China*, 47(3): 894-895 (in Chinese with English abstract).
- Li K Y, Tan H S, Chen Y J, Xue L Z, Wang P and Sun Z F. 2020. Carbon and oxygen isotope geochemistry of marbles in the Jingshan Group, Jiaobei Terrane and its indication to the Lomagundi-Jatuli event[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 36(4): 1059-1075 (in Chinese with English abstract).
- Li W B, Huang Z L, Chen J, Xu C, Guan T and Yin M D. 2004. Sulfur isotopes and rare-earth elements geochemistry of the giant Huize Zn-Pb deposit in Yunnan Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(4): 507-518 (in Chinese with English abstract).
- Li S Z, Geldmacher Jörg, Hauff Folkmar, Garbe-Schönberg Dieter, Yu S, Zhao S J and Rausch Svenja. 2014. Composition and timing of carbonate vein precipitation within the igneous basement of the Early Cretaceous Shatsky Rise, NW Pacific[J]. *Marine Geology*, 357: 321-333.
- Li Y, Ding Z J, Bo J W, Song M C, Wu F P, Li G H and Li T T. 2018. Geochemical characteristics of ore-forming elements and metallogenic potentiality in the gold mineralization area of northeast margin of Jiaolai Basin[J]. *Gold*, 39(8): 15-21 (in Chinese with English abstract).
- Lin W W and Yin X L. 1998. Isotope geological characteristics of mineralizing fluids of gold deposits in Jiaodong area and a discussion on the application conditions of H. P. Taylor's Equation[J].

- Acta Petrologica et Mineralogica, 17(3): 249-259(in Chinese with English abstract).
- Liu X Y, Tan J, He H Y and Gan J R. 2021. Origin of the Tudui-Shawang gold deposit, Jiaodong Peninsula, North China Craton: Constraints from fluid inclusion and H-O-He-Ar-S-Pb isotopic compositions[J]. Ore Geology Reviews, 104:125.
- Liu R L, Zhang B L, Wu G, Shen X L and Liu J G. 2019. Genesis of the Huangtian large lead-zinc deposit in Yunnan Province: Constraints from fluid inclusions and C-H-O-S-Pb isotope geochemistry[J]. Acta Geologica Sinica, 93(3): 674-700(in Chinese with English abstract).
- Liu Y Q, Yang D L, Huang T L, Li J and Shi H. 1999. Geological characteristics and ore-prospecting targets in gold deposits of Jiaolai Basin, Shandong Province[J]. Mineral Deposits, 18(3): 195-207 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y Q, Shi H, Li J, Huang T L, Jin Y M and Wang F. 2004. Geological, geophysical and geochemical characteristics of gold deposits around Jiaolai Basin, Shandong Province and their prospecting significance[J]. Acta Geoscientica Sinica, 25(6): 593-600(in Chinese with English abstract).
- Ma S X, Bai Y N, Sun Y L and Shu J D. 2020. Fluid inclusions and stable isotopes study of Yanshan gold deposit in the Penglai area, eastern Shandong Province[J]. Acta Geologica Sinica, 94(11): 3391-3403(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, He Y and Ding T P. 2002. Mantle fluids involved in metallogenesis of Jiaodong (East Shandong) gold district: Evidence of C, O and H isotopes[J]. Mineral Deposits, 21(2): 121-128(in Chinese with English abstract).
- Mao J W and Li X F. 2004. Mantle-derived fluids in relation to ore-forming and oil-forming processes[J]. Mineral Deposits, 23(4): 520-532(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Li H M, Wang Y T, Zhang C Q and Wang R T. 2005. The relationship between mantle-derived fluid and gold ore-formation in the eastern Shandong Peninsula: Evidences from D-O-C-S isotopes[J]. Acta Geologica Sinica, 79(6): 839-857(in Chinese with English abstract).
- McLennan S B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[A]. In: Lipin B R and Mckay G A, eds. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements[M]. Washington: Mineralogical Society of America, 21: 169-200.
- Ohmoto H. 1997. Sulfur and carbon isotopes[M]. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits[M]. 517-612.
- Qi L and Grégoire D C. 2000. Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Geostandards Newsletter, 24(1): 51-63.
- Shen H J, Gu S Y, Zhao S F, Wu Z Y and Feng Y. 2020. The sedimentary geochemical records of ocean environment during the Nantuo (Marinoan) glaciation in South China—Carbon and oxygen isotopes and trace element compositions of dolostone in Nantuo Formation, Nanhuan System, in eastern Guizhou[J]. Geological Review, 66(1):214-228(in Chinese with English abstract).
- Sheng P. 2019. Genetic mineralogy and sources of metallogenic materials of Liaoshang gold deposit in Shandong Province (Master thesis) [D]. Supervisor: Xu H. Beijing: China University of Geosciences. 67p(in Chinese with English abstract).
- Shui P. 2019. Study on geological characteristics and genetic mechanism of the Guocheng-Liaoshang gold deposits in northeast margin of the Jiaolai Basin (Master thesis) [D]. Supervisor: Wang J P and Liu Z J. Beijing: China University of Geosciences. 78p(in Chinese with English abstract).
- Song M C, Song Y X, Li J and Li S Y. 2015. Metallogenic series of gold and nonferrous metal deposits related to Cretaceous granites in eastern Shandong Peninsula, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 39(5):828-843(in Chinese with English abstract).
- Song M C, Song Y X, Ding Z J and Li S Y. 2018. Jiaodong gold deposits: Essential characteristics and major controversy[J]. Gold Science and Technology, 26(4):406-422(in Chinese with English abstract).
- Song M C, Lin S Y, Yang L Q, Song Y X, Ding Z J, Li J, Li S Y and Zhou M L. 2020. Metallogenic model of Jiaodong Peninsula gold deposits[J]. Mineral Deposits, 39(2): 215-236(in Chinese with English abstract).
- Tan J, Wei J H, Yang C F, Feng B, Tan W J and Guo D Z. 2006. Geochemistry and tectonic setting of dikes in the Guocheng area, Jiaodong Peninsula[J]. Acta Geologica Sinica, 80(8):1177-1188(in Chinese with English abstract).
- Tan J, Wei J H, Guo L L, Zhang K Q, Yao C L, Lu J P and Li H M. 2008. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating and phenocryst EPMA of dikes, Guocheng, Jiaodong Peninsula: Implications for North China Craton lithosphere evolution[J]. Science in China (Series D): Earth Sciences, 51(10): 1483.
- Tan J, Wei J H, Audétat A and Thomas P. 2012. Source of metals in the Guocheng gold deposit, Jiaodong Peninsula, North China Craton: Link to Early Cretaceous mafic magmatism originating from Paleoproterozoic metasomatized lithospheric mantle[J]. Ore Geology Reviews, 48: 70-87.
- Tan J, Wei J H, Shi W J, Feng B, Li Y J and Fu L B. 2013. Origin of dyke swarms by mixing of metasomatized subcontinental lithospheric mantle-derived and lower crustal magmas in the Guocheng fault belt, Jiaodong Peninsula, North China Craton[J]. Geological Journal, 48(5): 516-530.
- Tan J, Wei J H, Li Y J, Fu L B, Li H M, Shi W J and Tian N. 2015. Origin and geodynamic significance of fault-hosted massive sulfide gold deposits from the Guocheng-Liaoshang metallogenic belt, eastern Jiaodong Peninsula: Rb-Sr dating, and H-O-S-Pb isotopic constraints[J]. Ore Geology Reviews, 65: 687-700.

- Tan J, Wei J H, He H Y, Su F, Li Y J, Fu L B, Zhao S Q, Xiao G L, Zhang F, Xu J F, Liu Y, Finlay M S and Zhu R X. 2018. Noble gases in pyrites from the Guocheng-Liaoshang gold belt in the Jiaodong Province: Evidence for a mantle source of gold[J]. *Chemical Geology*, 480: 105-115.
- Taylor H P, Frechen J and Degens E T. 1967. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Aln district, Sweden[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(3):407-430.
- Taylor B E and Bucher-Nurminen K. 1986. Oxygen and carbon isotope and cation geochemistry of metasomatic carbonates and fluids-Bergell aureole, northern Italy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6):1267-1279.
- Yang J Z, Shen Y C, Liu T B, Zeng Q D and Zou W L. 2000. Geochemical characteristics of ore-forming fluids in the Pengjiakuang gold deposit, Shandong Province[J]. *Mineral Deposits*, 19(3): 235-244 (in Chinese with English abstract).
- Yang L Q, Deng J, Song M C, Yu X F, Wang Z L, Li R H and Wang S R. 2019. Structure control on formation and localization of giant deposits: An example of Jiaodong gold deposits in China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 43(3):431-446(in Chinese with English abstract).
- Zhan R. 2018. Genetic mineralogy study of Liaoshang gold deposit in Shandong Province (Master thesis) [D]. Supervisor: Xu H. Beijing: China University of Geosciences. 66p(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Shen Y C, Liu T B, Yang J Z, Zou W L and Li H M. 2002. Sulfur, lead, carbon and oxygen isotope geochemistry of Pengjiakuang gold deposit in Shandong Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(3): 255-260(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Shen Y C, Liu T B, Zeng Q D, Li G M and Li H M. 2003.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and Rb-Sr isochron dating of the gold deposits on northern margin of the Jiaolai Basin, Shandong, China[J]. *Science in China (Series D): Earth Sciences*, 46(7): 708-718.
- Zhao B J, Gao M B, Li Y D, Fu H Q, Li D D, Feng Q W, Zhang D, Zheng D C, Ma M and Wang L G. 2019. Study on metallogenic regularity of gold deposits in Longkou-Tudui mining area on the northeastern margin of Jiaolai Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(1):1-11(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F and Hoefs J. 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites[J]. *Mineralium Deposita*, 28(2): 79-89.
- 丁正江. 2014. 胶东中生代贵金属及有色金属矿床成矿规律研究(博士论文)[D]. 导师:孙丰月. 长春:吉林大学. 197页.
- 范宏瑞, 胡芳芳, 杨进辉, 沈昆, 翟国明. 2005. 胶东中生代构造体制转折过程中流体演化和金的大规模成矿[J]. *岩石学报*, 21(5): 1317-1328.
- 耿科, 李大鹏, 胡秉谦, 闫江雁, 邹双英, 张岩, 尉鹏飞, 刘强, 蔡娜, 张超. 2020. 胶东西涝口金矿深部110 Ma角闪辉长岩脉及其对成矿时代的约束[J]. *矿床地质*, 39(6):974-994.
- 胡乐, 李以科, 孙盛, 李瑞萍, 柯昌辉, 王安建. 2021. 内蒙古白云鄂博地区识别出新火成碳酸岩[J]. *中国地质*:1-23.<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210313.1246.002.html>.
- 李红梅, 魏俊浩, 王启, 于海涛, 刘国春, 黄祥芝. 2010. 山东土堆-沙旺金矿床同位素组成特征及矿床成因讨论[J]. *地球学报*, 31(6): 791-802.
- 李洪奎, 时文革, 李逸凡, 李璐邑, 韩代成, 曹丽丽, 刘继梅. 2013. 山东胶东地区金矿成矿时代研究[J]. *黄金科学技术*, (3):1-9.
- 李杰, 张丽鹏, 李聪颖, 姜梦瑶. 2020. 胶东郭城金矿床黄铁矿 Rb-Sr 等时线年龄[J]. *中国地质*, 47(3):894-895.
- 李凯月, 汤好书, 陈衍景, 薛莅治, 王珙, 孙之夫. 2020. 胶北地体荆山群大理岩碳氧同位素地球化学特征及其对 Lomagundi-Jatuli 事件的指示[J]. *岩石学报*, 36(4):1059-1075.
- 李文博, 黄智龙, 陈进, 许成, 管涛, 尹牡丹. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床硫同位素和稀土元素地球化学研究[J]. *地质学报*, 78(4): 507-518.
- 李勇, 丁正江, 薄军委, 宋明春, 吴凤萍, 李国华, 李婷婷. 2018. 胶莱盆地东北缘地区成矿元素地球化学特征及成矿潜力分析[J]. *黄金*, 39(8):15-21.
- 林文蔚, 尹秀兰. 1998. 胶东金矿成矿流体同位素的地质特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 17(3):249-259.
- 刘玉强, 史辉, 李军, 黄太岭, 金英梅, 王芳. 2004. 胶莱盆地周边金矿床地质-地球物理-地球化学特征及找矿意义[J]. *地球学报*, 25(6):593-600.
- 刘玉强, 杨东来, 黄太岭, 李军, 史辉. 1999. 山东胶莱盆地金矿床地质特征及找矿方向[J]. *矿床地质*, 18(3):195-207.
- 刘瑞麟, 张宝林, 武广, 沈晓丽, 刘军港. 2019. 云南荒田大型铅锌矿床的成因:流体包裹体和C-H-O-S-Pb同位素地球化学约束[J]. *地质学报*, 93(3):674-700.
- 毛景文, 赫英, 丁悌平. 2002. 胶东金矿形成期间地幔流体参与成矿过程的碳氧同位素证据[J]. *矿床地质*, 21(2): 121-128.
- 毛景文, 李晓峰. 2004. 深部流体及其与成矿成藏关系研究现状[J]. *矿床地质*, 23(4):520-532.
- 毛景文, 李厚民, 王义天, 张长青, 王瑞廷. 2005. 地幔流体参与胶东金矿成矿作用的氢氧硫同位素证据[J]. *地质学报*, 79(6): 839-857.
- 马顺溪, 白宜娜, 孙永联, 舒记德. 2020. 胶东蓬莱大柳行金矿田燕山金矿床流体包裹体特征和氢-氧同位素研究[J]. *地质学报*, 94(11):3391-3403.
- 沈洪娟, 顾尚义, 赵思凡, 吴忠银, 冯永. 2020. 华南南华纪南沱冰期海洋环境的沉积地球化学记录——来自黔东南部南华系南沱组白云岩碳氧同位素和微量元素的证据[J]. *地质论评*, 66(1):214-228.
- 盛鹏. 2019. 山东省辽上金矿成因矿物学与成矿物质来源研究(硕士



- 论文)[D]. 导师:许虹. 北京:中国地质大学.67页.
- 税棚. 2019. 胶莱盆地东北缘郭城-辽上金矿地质特征及成因机制(硕士论文)[D]. 导师:王建平,柳振江. 北京:中国地质大学.78页.
- 宋明春,宋英昕,李杰,李世勇. 2015. 胶东与白垩纪花岗岩有关的金及有色金属矿床成矿系列[J]. 大地构造与成矿学, 39(5): 828-843.
- 宋明春,宋英昕,丁正江,李世勇. 2018. 胶东金矿床:基本特征和主要争议[J]. 黄金科学技术, 26(4):406-422.
- 宋明春,林少一,杨立强,宋英昕,丁正江,李杰,李世勇,周明岭. 2020. 胶东金矿成矿模式[J]. 矿床地质, 39(2):215-236.
- 谭俊,魏俊浩,杨春福,冯波,谭文娟,郭大招. 2006. 胶东郭城地区脉岩类岩石地球化学特征及成岩构造背景[J]. 地质学报, 80(8): 1177-1188.
- 杨金中,沈远超,刘铁兵,曾庆栋,邹为雷. 2000. 山东蓬家乔金矿床成矿流体地球化学特征[J]. 矿床地质, 19(3):235-244.
- 杨立强,邓军,宋明春,于学峰,王中亮,李瑞红,王偲瑞. 2019. 巨型矿床形成与定位的构造控制:胶东金矿集区剖析[J]. 大地构造与成矿学, 43(3):431-446.
- 张然. 2018. 山东省辽上金矿成因矿物学研究(硕士论文)[D]. 导师:许虹. 北京:中国地质大学.66页.
- 张连昌,沈远超,刘铁兵,杨金中,邹为雷,李厚民. 2002. 山东蓬家乔金矿硫铅碳氧同位素地球化学[J]. 矿物学报, 22(3): 255-260.
- 赵宝聚,高明波,李亚东,付厚起,李大兜,冯启伟,张鼎,郑德超,马明,王立刚. 2019. 胶莱盆地东北缘龙口-土堆矿区金矿床成矿规律研究[J]. 地质学报, 93(1):1-11.

<http://www.kcdz.ac.cn/>