

MVT 铅-锌矿床的地球化学研究方法 及其成矿系统探讨

周灵洁^{1,2}, 张正伟¹, 张中山^{1,2}, 游富华^{1,2}

1. 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, 贵阳 550002;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要:本文总结 MVT 铅-锌矿床的最新地球化学研究方法及其研究成果, 包括 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、Cl/Br、 $\delta^{44}\text{Ca}$ 、同位素定年, 以及利用地球化学参数所进行的数值模拟等。以这些方法的研究成果为依据, 结合对白云石化作用和有机质在成矿系统中作用的分析, 深入探讨了 MVT 铅-锌矿床的成矿系统, 总结出一个与有机质密切相关的流体混合成矿假说。另外, 强调了最新研究成果——金属硫化物和脉石矿物相异的流体包裹体成分, 将在今后成矿系统的研究中发挥重要作用。

关键词: MVT; 流体包裹体; 地球化学; 成矿系统

中图分类号: P612 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)02-0223-11

Study on Metallogenic Systems and Geochemistry Methodology of MVT Lead-Zinc Deposits

ZHOU Ling-jie^{1,2}, ZHANG Zheng-wei¹, ZHANG Zhong-shan^{1,2}, YOU Fu-hua^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: This paper summarized the latest geochemical research methods of MVT lead-zinc deposits, including $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Cl/Br, $\delta^{34}\text{S}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, REE, MTE, $\delta^{44}\text{Ca}$, isotopic dating and numerical simulation of geochemistry parameters. On the basis of research results of these methods, analysis of the dolomitization and organic matter effects in metallogenic systems, we discussed in details about the metallogenic system of MVT lead-zinc deposits, and proposed a hypothesis of organic matter related fluid mixing metallogenic. Besides, we emphasized the latest research results of metallic sulfide and gangue sulfide's dissimilar compositions of fluid inclusion, which will be increasingly important in the future research.

Key words: MVT; fluid inclusion; geochemistry; metallogenic system

应用现代地球化学方法分析研究密西西比河谷型(MVT)铅-锌矿床的脉石矿物和硫化物矿物的流体包裹体特征, 愈来愈多的证据指向它的成矿流体既不只是一种流体, 也不只是两种流体的简单机械混合成矿, 很有可能是有有机质参与的复杂的混合流体。然而, 有关有机质的还原硫酸根离子的过程^[1]、有机质还原形成的硫化氢有否在流体中形成气相^[2]、溶解坍塌角砾岩的形成机制^[3]、成矿流体的来源和演化过程^[4], 以及导致脉石矿物流体包裹体

中的元素含量与共生的硫化物流体包裹体中的含量差异的原因^[5]等问题, 仍然是争论的焦点。

MVT 铅-锌矿床不管从矿体的产状^[6]、成矿流体的起源^[4,7], 还是成矿的地质构造背景^[8,9]来看, 都是成因复杂的一类矿床, 研究过程中容易顾此失彼。有人在总结全球 MVT 矿产特征的基础上, 指出若将它们的 3 种成矿模式(流体混合模式、硫酸盐还原模式和还原硫模式)结合起来, 有可能合理解释不同环境或不同构造阶段矿床的成因^[10]。这种折

收稿日期: 2010-10-13 收到, 12-21 改回

基金项目: 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX2-YW-107-6)“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAB07B04-04);

第一作者简介: 周灵洁, 女(1986—), 硕士研究生, 矿床地球化学专业。E-mail: evelynzlj@163.com.

通讯作者: 张正伟。E-mail: zhangzhengw@hotmail.com.

中的观点是否是 MVT 的根本,尚值得探讨。

MVT 铅-锌矿床主要分布于相对稳定的克拉通边缘或浅水碳酸盐岩台地边缘,与岩浆活动无明显的成因联系。全球几个典型矿床的形成时代研究表明,它们与全球大尺度收缩汇聚构造有着直接的联系^[11]。但就单个矿床或矿集区而言,最重要的控制因素仍是张性断层。相对于沉积相而言,围岩地层的岩性(或渗透性)对矿体的展布有着更重要的作用^[3,12]。目前,国内外对其矿床特征尚未有统一的意见。因此,在研究铅-锌矿床成因归类时务必慎之又慎。

1 MVT 铅锌矿床的地球化学研究方法

从研究方法的角度入手,将各种分析方法的研究机理和现有的研究成果进行归纳总结,既可以更加清楚地了解 MVT 矿床的总体特征,也能拓展该类矿床的研究思路,对深入研究 MVT 铅锌矿床有更深入的理解。

(1)流体包裹体的温压地球化学:对于 MVT 这类低温热液矿床而言,流体包裹体的温压数据是研究成矿系统的基础,也是地球化学分析的基本方法。对不透明矿物流体包裹体观察的红外显微技术在矿床学研究中也有重要意义^[13]。

南非德兰士瓦晚太古代-早元古代的 MVT 铅-锌矿就是通过闪锌矿和萤石流体包裹体的物相成分、均一温度和冷冻温度等统计分析,指出萤石可能和布什维尔德杂岩有关,而淋滤液和爆裂成分指示液-气包裹体所代表的流体可能与显生宙的卤水和蒸发海水密切相关^[14]。

有人认为,随着温度的下降可以析离出含矿热液中的成矿元素,但 MVT 铅-锌矿中流体包裹体的数据显示,并不存在明显的温度下降^[15]。因此还原硫模式中需要的物理化学环境明显改变导致的金属矿物沉淀模式值得商榷。

研究表明,规模较大的矿集区成矿流体盐度愈高,相应的矿石品位就愈高^[16]。但川滇黔交界地区 MVT 铅-锌矿的研究表明,矿集区规模不大的矿床,盐度不高,矿石品位却相当高^[17];因此,成矿流体的温度、盐度与矿石的品位不存在特定的对应关系^[3,17]。云南毛坪铅-锌矿床中发现一些矿物的盐度跨度非常大,不同的盐度代表了不同的成矿阶段,且盐度的中间值 7.32% 可以代表成矿期的流体^[18]。湘西北凤凰铅-锌矿中发现个别包裹体不仅含盐度高,而且盐度离散度大,子矿物发育,甚至发育有难溶盐,推测可能是矿液在成矿过程中有大气降水加

入而被稀释之故^[19]。因此,到底是盐度的高低影响了矿石的品位,还是两种不同流体盐度的混合程度或两者的盐度差值左右了矿石的品位,还需做更多的工作,尤其需要得到数值模拟的论证。

四川甘洛赤普铅-锌矿的原生包裹体以气液包裹体为主,且成矿晚期的石英包裹体中有极个别纯气体包裹体^[17]。湘西北花垣、凤凰、龙山洛塔三个 MVT 铅-锌矿集区的流体包裹体,原生液相包裹体气相一般占 5%~15%,且多集中在 8%~10%;原生气相包裹体气相占 85%~95%,气相包裹体约占总包裹体数的 2%~3%^[19]。从流体包裹体的成分看,川滇黔地区、湘西北地区的 MVT 铅-锌矿和国外几个典型的大型 MVT 铅-锌矿集区,包裹体中都发现了有机质^[2,17~19]。有机质在还原硫酸盐的过程中到底扮演了什么角色,是否存在大量与有机质相关的 H₂S 和 CO₂,还需要更多的证据。

(2)氧、碳同位素:碳酸盐岩是 MVT 铅-锌矿的赋矿围岩,用 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以指示碳酸盐类矿物的形成背景,帮助了解后期是否经历过蚀变交代作用。应用共生矿物对的氧同位素来反演成矿温度是其重要的应用之一。

在研究密苏里东南部典型的 MVT 铅-锌矿时,研究人员分别测试了基底交代白云石和白云石胶结物中的 $\delta^{18}\text{O}$ ^[20],结果发现前者没有系统的氧同位素变化,不能提供显示变化趋势的温度梯度^[21];这表明在温度稳定时(约 120°C)时,巨大体积的白云石化岩石(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: 0.70950~0.71500; $\delta^{18}\text{O}$: -9‰~-7‰)受到类似白云石化流体的影响。从文献^[20]的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr- $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB)联合图可以推测,早期交代白云石与后期卤水有过水岩反应,水的低值 $\delta^{18}\text{O}$ 和早期交代白云石的高值 $\delta^{18}\text{O}$ 在水岩平衡反应中逐渐向均衡的方向演化,使交代白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 降低到某一个稳定范围。我国学者在研究川滇黔地区、湘西北凤凰、龙山洛塔矿区时,也发现从含矿方解石和白云石,到近矿的碳酸盐围岩,再到远离矿体的碳酸盐围岩, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值有升高的趋势。表明成矿流体应该含有富集轻 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 等同位素的大气降水,而作为围岩的沉积碳酸盐岩(灰岩、白云岩等)则富集重同位素;并且低温流体同位素交换作用更强烈,长期的水岩交换反应使灰岩围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始降低,并向负值偏离^[12,19,22]。从 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的统计分析可以看出,成矿流体通常富集轻的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$,并与高值的围岩发生了水岩交换反应。

在研究花垣铅-锌矿床时发现,矿石方解石脉的

碳同位素组成与矿化强度有一定的联系,矿化强度高的矿石粗晶方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值普遍较低;矿化程度较低的浸染状矿石、球粒状矿石方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 则相对较高,而无明显矿化的方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值最高^[19]。由于有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显低于无机成因的碳酸盐,因此与金属矿物沉淀直接相关的方解石会出现明显偏低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,这也佐证了 MVT 铅-锌矿的矿化作用很有可能与有机碳有关。

(3) 锶同位素: MVT 铅-锌矿床中的方解石、白云石、萤石、重晶石等脉石矿物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成可以代表成矿流体的放射性同位素组成,而无需校正^[23-26]。这些比值可以用来识别成矿流体中锶的来源。突尼斯北部的 MVT 萤石矿床测试了共生的萤石、白云石和方解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 后,指出成矿流体可能与相对高的放射性盆地卤水有关,盆地卤水可能是从埋藏较深的沉积地层中获得高放射性成因 Sr 的^[27]。有人通过联合交代白云石和白云石胶结物中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 作图,得到“L”型图。结合 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析结果,认为交代白云石和流体在相互作用的过程中,白云石从流体中获得更多的放射性成因的锶同位素,直到 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值达到 0.716 00,这是后期放射性成因卤水的代表^[20]。

研究 Enewetak Atoll 的白云石化成因机制时发现,流体包裹体中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比白云石胶结物中的高^[28]。这也许与微量元素的本性有关,Rb 和 Sr 都是不相容元素,更倾向于留在残余流体中,导致流体包裹体中的放射性成因 Sr 偏高。因此,包裹体中的数值能否完全代表成矿流体,还需要有更多的论证。

(4) 硫同位素: MVT 铅-锌矿床中硫化物的流体包裹体的 $\delta^{34}\text{S}$ 的分布规律是反演成矿物质硫来源的极好证据。对比成矿物质的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和可能的硫源区 $\delta^{34}\text{S}$,可以推测还原硫的来源。但 MVT 铅-锌矿床不满足硫同位素地质温度计的高温(300℃以上)测温条件^[29]。

Florida Canyon 的闪锌矿和 Florcita 闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 分布表明,它们集中于两个区域(图 1),说明成矿系统是开放性的,有不同来源的流体进入系统,并利用 $\delta^{34}\text{S}$ 和对应时代的海水对比,确定了卤水的来源:推测晚白垩世的海水硫酸盐很可能是 Florcita 矿床的主要硫源,中晚三叠世和/或晚侏罗世的蒸发岩则可能是 Florida Canyon 的主要硫源^[30]。

湘西北地区的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 11‰~31.37‰,直方图不具塔式效应,硫源显示古海水硫酸盐硫的特征,可

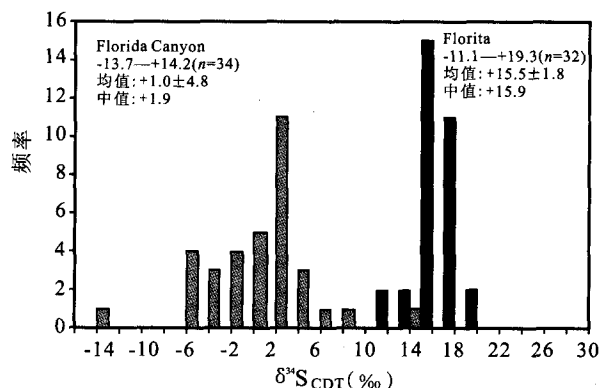


图 1 Florida Canyon 和 Florcita 的硫化物中流体包裹体的 $\delta^{34}\text{S}$ 分布^[30]

Fig. 1 Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values in the sphalerite-1 from Florida Canyon and Florcita^[30]

能与蒸发岩的古地理环境有关^[31]。川滇黔地区的 $\delta^{34}\text{S}$ 也显示成矿硫主要来自海水^[22],由于成矿过程有机质对硫酸盐的还原作用,使硫源沉积环境以半闭塞—闭塞的潟湖、台地边缘沉积环境为主^[32]。

美国田纳西东部 MVT 铅-锌矿床中,用 SIMS 分别测定有或没有生长带特征的两类闪锌矿矿石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,指出 $\delta^{34}\text{S}$ 在显微尺度上的变化归因于多硫源,而硫化物的沉淀是因为流体的混合作用所致^[33]。

综合 $\delta^{34}\text{S}$ 资料表明,MVT 铅-锌矿的硫源多为古海水硫酸盐,伴有流体混合作用,与有机质参与的还原作用密切相关。

(5) 铅同位素:硫化物中放射性成因铅的组成既是源岩的有利证据,又能为矿床成因机制提供约束因素。多源区的 MVT 铅-锌矿床多数情况下呈现混合型铅同位素演化。利用铅同位素的演化线可分析成矿物质的来源,铅同位素组成则可探讨其成矿物质的多源性。

将川滇黔地区(如茂祖、麒麟厂、天宝山、大梁子等矿点和矿床)的铅同位素投影到 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图上,部分落入上地壳平均演化线者含有壳源铅;落入造山带演化线下部的为有地幔铅的加入^[22]。湘西北的花垣、凤凰和龙山矿集区的投影点比较分散,大多落在上地壳和造山带演化线上,也有部分落在地幔和下地壳区域^[31]。总体而言,我国 MVT 铅-锌矿的成矿物质多来源于造山带以上的基底地层;深源物质可能是通过深大断裂带运移到浅部,经流体淋滤带走而成矿。

澳大利亚南部 Flinders 山脉为 Adelaide 地槽以北的变形隆起部分,发育大量深成非硫化型锌矿床和 MVT 硫化型铅-锌矿床。所有非硫化型和硫

化型样品的 Pb 同位素组成表现出异常高的放射性成因铅：²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 为 18.332~21.125, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 为 15.729~16.022, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 为 38.264~40.967。这些异常高的放射性成因铅组成很可能代表了区域上富 U、Th 的基底岩层的加入。同时, 这些数据在 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 和 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 和 ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, 以及 ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 上呈线性趋势, 这可能是多阶段铅演化过程中某一阶段的等时线, 或者是两种同样端员铅混合造成的效应, 也有可能说明了非硫化型锌矿床和 MVT 型硫化型铅锌矿床具有成因联系^[34]。

(6) 钙同位素: 研究资料集中在两个问题: 1) MVT 铅-锌矿中白云石化和金属硫化物的沉淀关系; 2) 低温条件下如何示踪碳酸盐的白云石化过程。

研究表明, 在非常低的沉淀速率下, 钙同位素在碳酸盐矿物与含 Ca²⁺ 水溶液间的分馏系数小到可以忽略不计的程度^[35,36]。在此基础上, δ⁴⁴Ca 的变化与含 Ca²⁺ 矿物从溶液中沉淀时的动力或平衡分馏有关^[37]。因此只要 Ca 分馏足够小, 白云石中的 δ⁴⁴Ca 就可以用来反映碳酸盐的白云石化过程。研究人员通过连续测 Williston 盆地奥陶纪从 Yeoman 建造到 Herald 建造的白云石、灰岩和硬水石膏的 δ⁴⁴Ca, 并与地层剖面对应的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和 Mg/Ca 值进行对比, 发现 δ⁴⁴Ca 与 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和 Mg/Ca 共消长(图 2); Yeoman 白云石的 δ⁴⁴Ca 值为 -1.66‰,

该值过低而不可能源于灰岩(-1.05‰)、上覆盖层的硬水石膏(-1.28‰)或蒸发海水(-0.25‰)^[37]。结果发现盆地地层中中生代碳酸盐的 δ⁴⁴Ca 低到 -1.7‰, 结合它的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值, 推测含 Mg 的白云石化流体先与古生代灰岩中的 Ca 发生均衡作用后, 再将 Yeoman 的灰岩白云石化。

δ⁴⁴Ca 在我国的应用实例尚不多见, 这种方法是 MVT 铅-锌矿成矿机制的有效途径。

(7) Na-Cl-Br 系统: 海水蒸发达到石盐的饱和度后, 会析出盐类晶体, 而 Cl⁻ 比 Br⁻ 优先析出, 所以蒸发后残余海水的 Cl/Br 值应该比溶解蒸发岩的卤水的 Cl/Br 值低, 即蒸发海水富 Br⁻, 而石盐溶解的卤水富 Cl⁻。研究指出, 从饱和的蒸发海水中获得盐分的成矿卤水的 Cl/Br < 655, 而从溶解石盐获得盐分的卤水的 Cl/Br > 655^[38]。因此可以利用 Na-Cl-Br 系统分析成矿流体中的盐分来源。但高的 Cl/Br 值和低的 Cl/Br 值的流体混合后, 也有可能呈现较高的貌似石盐溶解卤水的性质, 因此需要更多的证据来判断成矿流体中盐分的来源。

1995 年有人成功利用 Na-Cl-Br 系统的 Na/Br 和 Cl/Br 值识别出阿巴拉契亚 MVT 铅-锌矿中卤水盐分的来源, 认为该矿床的卤水继承了回潮渗入赋存矿体的多孔碳酸盐岩沉积物中的原始海相卤水的特性; 另外, 闪锌矿和萤石的包裹体中 Na/Br 和 Cl/Br 值分别指示了早寒武世和早奥陶世的两种古流体成分。而该区 MVT 重晶石矿床的淋滤液中 Na/Br 和 Cl/Br 值均低于前两者。因此阿巴拉契亚 MVT 淋滤液组份不同于辛辛那提 MVT 铅锌矿床, 表现出不同的两种流体路径^[7]。

Viburnum Trend 硫化物矿物中释出流体的 Cl/Br 摩尔比为 100~1050, 表明成矿卤水不是单一的海水蒸发, 还可能包含有石盐溶解的组分^[20]。值得注意的是, Viburnum Trend 铅-锌矿中异常富集 Br 的流体包裹体为什么仅发现于硫化物, 而未见于交代白云石和白云石胶结物中? 研究发现, 导致 Viburnum Trend 主期白云石胶结物沉淀的流体和引发主期方铅矿沉淀的流体不是同一种流体^[39]; 前者与上覆的碳酸盐岩含水层有关, 更倾向于白云石沉淀; 后者则与下伏的 Lamotte 砂岩有关, 更倾向于硫化物沉淀(产生酸的过程不利于同时形成白云石的沉淀)。

(8) 同位素定年: MVT 铅-锌矿床系后

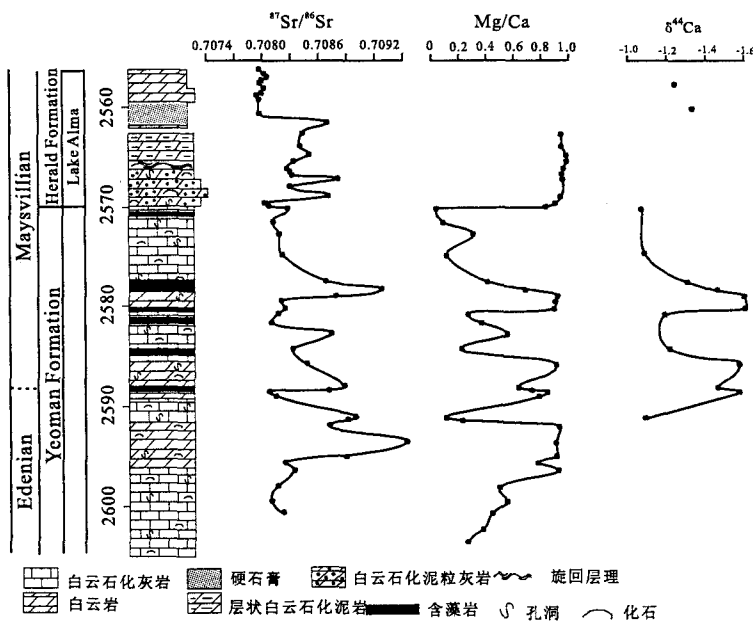


图 2 Yeoman 建造和 Herald 建造的晚奥陶世 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、Mg/Ca 和 δ⁴⁴Ca 联合剖面^[37]

Fig. 2 Mg/Ca, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, and δ⁴⁴Ca profiles through the late Ordovician, Yeoman^[37]

生成矿,因此很难同时满足同位素定年所要求的同时性、同初始比和体系的完全封闭等三个基本前提。目前主要的同位素定年有 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb、Re-Os、K-Ar 或 Ar-Ar 等。

Rb-Sr 法主要用等时线 ($X: {}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$; $Y: {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$) 确定成矿年龄,因此待测对象必须保证初始 Rb-Sr 系统始终保持封闭状态^[40],并有过成功的应用实例^[41,42]。有人用 Rb-Sr 定年方法确定了加拿大北极岛群 Cornwallis 褶皱带中 Polaris 的 MVT 铅-锌矿床的成矿时代为 $366 \pm 15\text{Ma}$,并结合古地磁数据首次证实了方法的可靠性^[43]。但是,很多学者因为这种方法的测试对象是包裹体的混合淋滤液而对其持怀疑态度;同时, ${}^{87}\text{Rb}$ 对 ${}^{87}\text{Sr}$ 的同质异位数的干扰是该方法的主要障碍,因此很难直接对高 Rb/Sr 比的矿物(如云母)进行微区原位定年^[13]。

Sm-Nd 同位素定年法是近几年才开始应用的。研究人员发现某些陆壳中的热液矿床的形成过程中稀土元素内部会发生分馏,致使一些热液矿物的 Sm/Nd 变化很大,甚至远高出地壳岩石的正常值^[44~48]。例如英格兰北部奔宁矿区 MVT 铅-锌矿床在用该方法时结合前人的 ${}^{40}\text{Ar}-{}^{39}\text{Ar}$ 和 ${}^{87}\text{Rb}-{}^{87}\text{Sr}$ 测年,限定其成矿时间为 200 Ma 左右,被认为与对应时代的区域构造运动有成因联系^[49]。

U-Th-Pb 计时体系在 MVT 铅-锌矿床中的应用效果良莠难分。有人用 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 和 ${}^{238}\text{U}/{}^{206}\text{Pb}$ 为坐标体系的成矿年龄方法,应用范围小到 0.1 Ma,大到 100 Ma^[50]。应用这一方法研究伊比利亚半岛中生代伸展盆地的 MVT 铅-锌矿床时,从方解石和方铅矿得出 $62.6 \pm 0.7\text{Ma}$ 的年龄,表明成矿流体起源于古近纪的裂谷阶段^[51]。

在 MVT 矿床中普遍存在沥青形式的有机质,并且直接和沉积盆地的演化相关^[52]。MVT 矿床中的沥青物质假定是轻烃类的蒸发或者细菌的破坏导致的,那么通过确定沥青的形成时代,便可知道和 MVT 矿床成因相关的碳氢化合物流体的信息^[52]。由于富有机质的泥岩 ${}^{187}\text{Re}/{}^{188}\text{Os}$ 值较高(多数为 200~1200)并且 Re-Os 体系不会在碳氢化合物成熟过程中受干扰,Re-Os 同位素定年就显得非常重要^[13]。如加拿大 Cornwallis 褶皱带中 Polaris 的 MVT 铅-锌矿,就用床沥青中的 ${}^{187}\text{Re}-{}^{187}\text{Os}$ 地质时标来追踪碳氢化合物的成熟和迁移,确定沥青的形成时代为 $374 \pm 9\text{Ma}$ ^[52],此即碳氢化合物成熟迁移的时代;这一结果与文献^[43]用 Rb-Sr 定年($366 \pm 15\text{Ma}$)及前人的古地磁数据都非常接近。

含钾的热液蚀变矿物的 K-Ar、Ar-Ar 同位素定年多用于热液蚀变矿床^[53]。中国科学院广州地球化学研究所的研究人员将流体包裹体 ${}^{40}\text{Ar}-{}^{39}\text{Ar}$ 定年技术应用于闪锌矿,用真空击碎次生包裹体和原生包裹体释气,直接定年凡口铅-锌矿的闪锌矿等时线年龄和坪年龄^[54]。但该方法最大的问题是中子照射过程中某些样品会有 ${}^{39}\text{Ar}$ 的反冲丢失,而且目前尚无有效的处理方法^[55]。

总得而言,MVT 由于开放的成矿空间使它很难保持衰变体系的封闭,任何定年方法都不可能单一地确定某一 MVT 铅-锌矿的时代。因此,需要各种定年手段的相互制约、相互印证,才能得到一个可靠的成矿年龄。

(9)数值模拟:MVT 铅-锌矿床的数值模拟主要是针对成矿过程中的流体迁移、硫化物沉淀、碳酸盐溶解沉淀、白云石化作用及其相互关系。文献^[56]假定 MVT 是由两种卤水混合而成,温度为 150°C ,分别模拟了三组对比试验。有意思的是,当设地下水含 SO_4^{2-} (后被有机质还原),而卤水含成矿金属元素时,实验显示碳酸盐沉淀和溶解同时发生。Corbella M. (2004)再次对 MVT 铅-锌矿成因机制进行数值模拟,此次增加了密西西比河谷地区作为地质背景,以热流量和流体流量为边界条件约束矿床的形成尺度,重点讨论了碳酸盐岩中的空隙,模拟结果表明,溶解发生在富卤水一侧的混合区,沉淀则发生在地下水主导的区域,与前次的实验结果一致^[57],并与 Viburnum Trend 铅-锌矿的解释不谋而合^[39]。关于围岩地带的“V”型区域,他们认为是弱透水层诱发的两种流体的相遇,多孔性的产生与后期硫化物和碳酸盐的充填是同一个过程^[6]。文献^[58]模拟了摩洛哥东部的 MVT 矿床的流体路径;数值条件主要控制了均一温度、热传导率和岩石的渗透率^[57],并认为流体在地热梯度的作用下做热传导流动,从途经的蒸发岩和下伏古生代片岩中萃取金属物质,上升到近地表时,温度降低,加上白云石渗透率大,硫化物因为物理-化学条件的改变而发生沉淀。但是有人认为,单是温度的下降不能单独主导成矿,热液矿床中大多数金属的溶解度在温度下降时变化很小,不会产生那么多的沉淀^[59]。

由上可见,MVT 成矿流体是两种流体的混合,高孔隙度的白云石提供导矿和容矿空间,物理化学变化和两种流体物质的相互作用导致矿物的沉淀。

(10)其他:除了上述主要地球化学分析方法外,分散元素对矿产的成因也有指示意义。全球 480 个矿床的闪锌矿中 $\omega(\text{Cd})$ 值统计指出,MVT 和白云

岩、灰岩中脉状矿床的闪锌矿 $\omega(\text{Cd})$ 较高,而 SEDEX 型、矽卡岩型及与火山有关的块状硫化物矿床的闪锌矿则明显偏低。据此,有人认为在富乐矿床中闪锌矿 $\omega(\text{Cd})$ 为 $(7658 \sim 30610) \times 10^{-6}$ 可能属于 MVT 矿床或碳酸盐岩岩控脉状矿床^[60]。

硫化物的 REE 配分模式及其含量的高精度分析也是一个非常重要的方面。美国田纳西 MVT 的闪锌矿的 REE 配分模式研究发现,它与页岩的 REE 配分模式十分相近,仅有量的些许差别^[61]。因此推论,如果闪锌矿是热液沉淀的,那么就不可能在矿化期发生多大的 REE 分馏作用。此外,用闪锌矿的 REE 配分模式已经证实 Rb-Sr 定年结果能够反映其成矿时代。

2 成矿系统探讨

前面总结的研究成果,仍然不能完整地重建 MVT 铅-锌矿床的整个成矿系统,特别是需要明确的是白云石化与成矿作用的关系和 S^{2-} 的形成问题;对这两个问题的解释,关系到 MVT 铅-锌矿床的诸多关键性问题的解决。

(1) 白云石化在成矿系统中的作用:白云石化作用和白云石的高孔隙度为矿物的沉淀提供了充分条件。数值模拟证明白云石化作用和金属硫化物的沉淀是同一个过程的两个方面:两种成矿流体(地下水和盆地卤水)相遇后,既有 CaCO_3 的大量溶解,也有白云石和金属硫化物的沉淀; CaCO_3 的溶解发生在混合的富卤水一侧,而白云石的沉淀发生在地下水一侧^[66]。其次,从矿体产状可见,露头上可见到白云石与金属硫化物呈互层。用 $\delta^{34}\text{S}$ 进行原位分析后认为,矿化过程中硫的还原是原地进行的,而形成还原硫的正是碳酸盐岩中丰富的有机质组分^[30]。此外,用 REE 和 Sr 同位素证明了白云石化和萤石的沉淀是在同一个流体系统中完成的^[27]。

从以上的分析可以看出,围岩的白云石化作用不单纯是赋矿围岩的蚀变过程,更与 MVT 铅-锌矿的矿化作用密切共生。因此,可将碳酸盐岩的白云石化作为找矿的一个标志;同时,白云石化作用也为整个成矿系统补充了更多的信息。

(2) 有机质在成矿系统中的作用:硫酸盐若是通过无机反应还原为 S^{2-} ,需要较高的活化能,而 MVT 铅-锌矿的成矿温度通常在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ (200°C 以下),低温下参与反应的硫酸盐物质数量很少,不能为成矿提供所需的大量 S^{2-} 。迄今为止,愈来愈多的证据表明还原硫应该与有机质的还原有关。花垣 MVT 铅-锌矿的赋矿层位与矿化关系密切的寒

武系下统清虚洞组下端藻灰岩有关,并发育生物屑屑为特点的各种内碎屑结构^[19,31]。花垣铅-锌矿中包裹体气相组分和含矿岩系中的沥青特征表明,有机质参与了成矿作用,沉淀机制与流体和早已存在的古油气藏的混合作用有关^[62,63]。密苏里东南 MVT 铅-锌矿带的研究也证实了甲烷在成矿过程中的作用,并指出 CH_4 、 CO_2 (仅为烃类还原硫酸盐的最终产物)和 H_2S 在开放空间的上部形成了“气帽”;田纳西东部的 MVT 矿床中硫化物矿体总是位于角砾岩、或者白云石的上部这一地质现象佐证了该想法^[2]。文献^[64]曾详细论证了有机质在 MVT 铅-锌矿床中的作用,认为甲烷气成为成矿流体,完全可能作为中低温成矿流体中的重要有机组分。

目前有机质还原 SO_4^{2-} 的 S^{2-} 主要由硫酸盐热化学还原作用(简称 TSR)和细菌硫酸盐还原作用(简称 BSR)反应所生成。秘鲁北部 MVT 铅-锌矿中的 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-} 可能是两种还原作用的共同结果^[30]。

问题在于两种还原作用对成矿的影响究竟怎样?四川盆地的研究结果可能解释这个问题。首先,蒸发岩类的溶解为 TSR 反应提供了 SO_4^{2-} ,产生的 H_2S 溶于水,形成的氢硫酸加速了储层中白云岩的溶蚀,发育层状的孔洞体系^[65]。这正好与 MVT 铅-锌矿中碳酸盐岩的溶蚀及金属矿物与碳酸盐矿物互层的地质现象相吻合。其次,溶孔中自生碳酸盐的碳同位素为 $-10.3\% \sim -18.2\%$,而地层碳酸盐的碳同位素为 $3.7\% \sim 0.9\%$,这与 TSR 形成的次生碳酸盐亏损 ^{13}C 的事实相符^[66]。第三,MVT 铅-锌矿床的成矿温度 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 与 TSR 的反应温度相符^[4]。更重要的是,MVT 的赋矿围岩含有丰富的有机质。以上各要素充分说明了有机质在成矿系统中参与了反应,并提供了还原硫。

就 MVT 铅-锌矿成矿温度而言,BSR 的反应温度显得稍稍低了一点(50°C 左右),因此 BSR 的作用对成矿的贡献就相当有限了。而 TSR 作用发生的温度更高一些,可能引起的硫同位素分馏达 $0 \sim -20\%$ ^[67]。可以说,TSR 是还原硫生成的主要途径。

(3) 流体混合成矿假说:上述分析可以比较清晰地勾勒出 MVT 铅-锌矿床成矿系统的如下特点:1)成矿流体为两种流体的混合成因。2)成矿流体可以来自大气降水或地下水,也可来自蒸发残留的古海水或盆地卤水。3)成矿流体的物质来源和运移途径为大气降水途经上覆蒸发岩和碳酸盐岩,获取

Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 或 HCO₃⁻ 等离子,盆地卤水从深埋地层中获取 Zn²⁺、Pb²⁺ 等金属离子^[3,6,20,27,30,34,68]。4)有机质通过 TSR 将 SO₄²⁻ 还原为 S²⁻,并使得次生碳酸盐亏损¹³C。5)白云石化、方解石化的碳酸盐岩中原生空隙或构造空隙发育,有利于成矿溶液的交代和沉淀。6)容矿层位以上为一套低渗透率的含泥质页岩起到隔挡作用^[3];容矿层位以下为高渗透性的碎屑岩、砂岩等古老地层,如密苏里东南的 Lamotte 砂岩^[20]、川滇黔地区的莲沱期到南沱期的红色碎屑岩^[68]等,有利于成矿溶液的淋滤出成矿金属离子,并大量富集运移。

整合以上所有的成矿系统的特点,可以设想:一种以大气降水为主的流体在下渗过程中溶解蒸发岩获得 SO₄²⁻,并被碳酸盐岩中的烃类物质还原为 H₂S,生成 CO₂(为成矿过程中次生碳酸盐的物质来

源);另一种盆地卤水的流体在构造应力和重力驱动下横向运移,从途经的深埋地层(多数为古老的沉积地层)中萃取 Zn²⁺、Pb²⁺ 离子。一方面由于碳酸盐岩的白云石化作用,以白云石高孔隙度为导矿容矿提供了空间,另一方面碳酸盐岩被酸性流体(水解硫化氢的流体偏酸性)溶解^[65],形成角砾岩和喀斯特化,两者共同促成了一个相对低压的空间,导致带有丰富成矿物质的两种流体相遇,Zn²⁺ 和/或 Pb²⁺ 遇到 H₂S 发生沉淀,并释放 H⁺,降低了流体的 pH 值,碳酸盐矿物和金属硫化物发生溶蚀交代作用;同时,CO₂ 遇到盆地卤水携带的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Fe³⁺ 等,沉淀形成次生碳酸盐。碳酸盐在这一过程中反复溶解和沉淀,HCO₃⁻ 起到了缓冲作用,直到 H₂S 或 Zn²⁺、Pb²⁺ 消耗殆尽,不能生成更多的 H⁺,结束了该期矿化作用(图 3)。

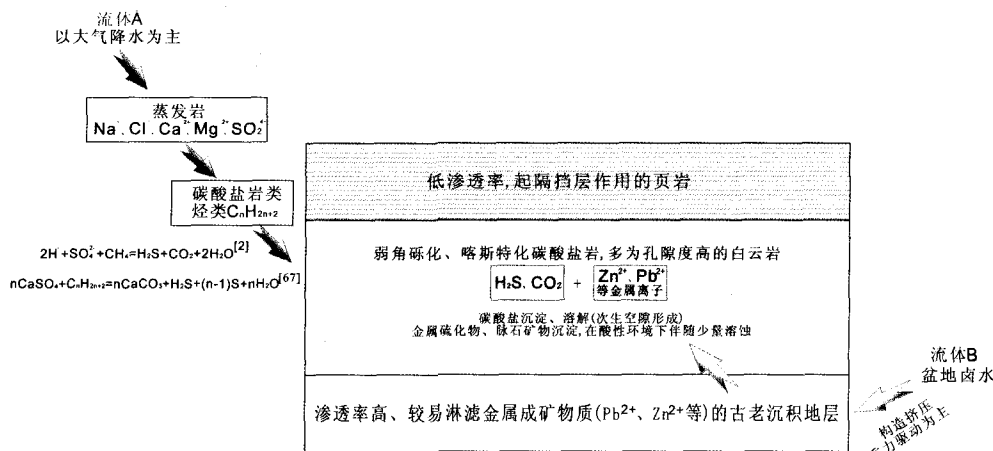


图 3 MVT 铅-锌矿床的成矿系统模式图

Fig. 3 The scheme graph of the metallogenic system for MVT lead-zinc deposits

3 小 结

迄今为止,绝大多数人认为 MVT 铅-锌矿床是以碳酸盐岩为寄主岩石,围岩中的有机质将一种流体中的硫酸根离子还原成二价硫,在碳酸盐岩的低应力区与另一种高盐度携带金属离子流体的相遇,伴随着灰岩的白云石化作用,沉淀形成矿石矿物;沉淀过程中,因为流体的 pH 值、氧逸度等化学性质的改变,发生了矿物的溶融或重结晶作用。

研究表明,硫化物和脉石矿物的流体包裹体多种化学成分含量是不一致的^[5,20]。从微观角度说,金属硫化物和脉石矿物的流体包裹体的同位素分析结果究竟谁能真正代表成矿流体的性质,原位分析的流体包裹体数据在具统计意义的前提下,如何建立正确的成矿系统等问题,都值得深入探讨。

除了地球化学的各种研究方法外,用遥感技术提取矿化信息^[69],也能从宏观上识别 MVT 铅-锌矿床的区域特征,为整体把握矿床成因,有效圈定靶区提供更加充分的依据。

参考文献 (References):

[1] Sicree A A, Barnes H. Upper Mississippi Valley district ore fluid model: The role of organic complexes [J]. Ore Geol. Rev., 1996, 11:105—131.
 [2] Anderson G M. The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits [J]. Eco. Geol., 2008, 103: 1683—1690.
 [3] 张长青, 余金杰, 毛景文, 芮宗瑶. 密西西比型(MVT)铅-锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 2009, 28(2):195—210.
 Zhang Changqing, Yu Jinjie, Mao Jingwen, Rui Zongyao. Advances in the study of Mississippi Valley-type deposits[J].

- Mineral Deposits, 2009, 28(2):195—210. (in Chinese with English abstract)
- [4] Spirakis C S, Heyl A V. Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits [J]. Ore Geol. Rev., 1995, 10:1—17.
- [5] Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, Jeffries T E, Appold M S. Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits [J]. Science, 2009, 323: 764—767.
- [6] Corbella Merce, Ayora Carlos, Cardellach Esteve. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits [J]. Miner. Deposita, 2004, 39: 344—357.
- [7] Kesler E, Martini A M, Appold M S, Walter L M, Huston T J, Furman F C. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths [J]. Geoch. Cosmoch. Acta, 1995, 60(2):225—233.
- [8] Bradley D C, Leach D L. Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands [J]. Miner. Deposita, 2003, 38: 652—667.
- [9] Leach D L, Bradley D, Lewchuk M T, Symons D T A, Marsily G de. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research [J]. Miner. Deposita, 2001, 36:711—740.
- [10] 刘英超, 侯增谦, 杨竹森, 田世洪, 宋玉财, 杨志明, 王召林, 李政. 密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床:认识与进展 [J]. 矿床地质, 2008, 27(2):253—264.
Liu Yingchao, Hou Zengqian, Yang Zhusen, Tian Shihong, Song Yucai, Yang Zhiming, Wang Zhaolin, Li Zhen. Some insights and advances in study of Mississippi Valley-type (MVT) lead-zinc deposits [J]. Mineral Deposits, 2008, 27(2):253—264. (in Chinese with English abstract)
- [11] Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gatzmer J, Wallters S. Sediment-hosted lead-zinc deposit: A global perspective [C]. Econ. Geol. 100th Anniversary Volume, 2005: 561—607.
- [12] 周朝宪, 魏春生, 叶造军. 密西西比河谷型铅锌矿床 [J]. 地质地球化学, 1997, 1(1):65—75.
Zhou Chaoxian, Wei Chunsheng, Ye Zaojun. The Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. Geology-Geochemistry, 1997, 1(1):65—75. (in Chinese)
- [13] 张本仁, 傅家谟. 地球化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:165—176, 263—266.
Zhang Benren, Fu Jiamo. Progress of Geochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 165—176, 263—266. (in Chinese)
- [14] Kesler S E, Reich M, Jean M. Geochemistry of fluid inclusion brines from Earth's oldest Mississippi Valley-type (MVT) deposits, Transvaal Super group, South Africa [J]. Chemical Geology, 2007, 237, 274—288.
- [15] Charles S S, Allen V H. Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits [J]. Ore Geol. Rev., 1995, 10:1—17.
- [16] Basuki N I, Spooner E T C. A review of fluid inclusion temperatures and salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits: Identifying thresholds for metal transport [J]. Explor. Mini. Geol., 2004, 11(1—4): 1—17.
- [17] 张长青, 毛景文, 余金杰, 李厚民. 四川甘洛赤普铅-锌矿床流体包裹体特征及成矿机制初步探讨 [J]. 岩石学报, 2007, 23(10):2541—2552.
Zhang Changqing, Mao Jingwen, Yu Jinjie, Li Houmin. Study on fluid inclusion and the metallogenetic mechanism of Chipu Pb-Zn deposit in Sichuan, China [J]. Acta Petr. Sinica, 2007, 23(10):2541—2552. (in Chinese with English abstract)
- [18] 韩润生, 邹海俊, 胡彬, 胡熠昭, 薛传东. 云南毛坪铅锌(银、锆)矿床流体包裹体特征及成矿流体来源 [J]. 岩石学报, 2007, 23(9):2109—2118.
Han Runsheng, Zou Haijun, Hu Bin, Hu Yizhao, Xue Chuandong. Features of fluid inclusions and sources of ore-forming fluid in the Maoping carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag-Ge) deposit, Yunnan, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(9):2109—2118. (in English with Chinese abstract)
- [19] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析 [J]. 矿床地质, 2007, 26(3):330—340.
Yang Shaoxiang, Lao Ketong. A tentative discussion on genesis of lead-zinc deposits in northwest Hunan [J]. Mineral Deposits, 2007, 26(3):330—340. (in Chinese with English abstract)
- [20] Shelton K L, Gregg J M, Johnson A W. Replacement dolomites and ore sulfides as recorders of multiple fluids and fluid sources in the Southeast Missouri Mississippi Valley-Type district: Halogen-⁸⁷Sr/⁸⁶Sr- δ^{18} O- δ^{34} S systematics in the Bonnetterre dolomite [J]. Econ. Geol., 2009, 104:733—748.
- [21] Qing Hairuo, Mountjoy Eric. Large-scale fluid flow in the Middle Devonian Presqu'ile barrier, Western Canada Sedimentary Basin [J]. Geology, 1992, 20(10):903—906.
- [22] 张长青, 毛景文, 吴锁平, 李厚民, 刘峰, 郭保健, 高德荣. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因 [J]. 矿床地质, 2005, 24(3):336—348.
Zhang Changqing, Mao Jingwen, Wu Suoping, Li Houmin, Liu Feng, Guo Baojian, Gao Derong. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-Type lead_zinc deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou area [J]. Mineral Deposits, 2005, 24(3):336—348. (in Chinese with English abstract)
- [23] Barbieri M, Bellanca A, Neri R, Tolomeo L. Use of strontium isotopes to determine the sources of hydrothermal fluorite and barite from northwestern Sicily (Italy) [J]. Chemical Geology, 1987, 66(4):273—278.
- [24] Ruiz J, Richardson C K, Patchett P J. Strontium isotope geochemistry of fluorite, calcite, and barite of the Cave-in-Rock fluorite district, Illinois [J]. Econ. Geol., 1988, 83(1):203—210.
- [25] Valenza K, Moritz R. Vein and Karst Barite Deposits in the Western Jebilet of Morocco: Fluid Inclusion and Isotope (S,

- O, Sr) Evidence for Regional Fluid Mixing Related to Central Atlantic Rifting [J]. *Econ. Geol.*, 2000, 95(3):587—606.
- [26] Sallet R, Moritz R, Fontignie D. The use of vein fluorite as probe for paleofluid REE and Sr-Nd isotope geochemistry: The Santa Catarina Fluorite District, Southern Brazil [J]. *Chemical Geology*, 2005, 223(4): 227—248.
- [27] Souissi F, Souissi R, Dandurand J S. The Mississippi Valley-type fluorite ore at Jebel Stah (Zaghuan district, north-eastern Tunisia); Contribution of REE and Sr isotope geochemistries to the genetic model [J]. *Ore Geol. Rev.*, 2010, 37: 15—30.
- [28] Wilson A M, Sanford W, Whitaker F, Smart P. Geothermal convection: a mechanism for dolomitization at Enewetak Atoll [J]. *J. Geoch. Explor.*, 2000, 69—70, 41—45.
- [29] 陈道公. 地球化学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社. 2009: 271—279, 330—337.
Chen Daogong. *Geochemistry* [M]. Hefei: Univ. Sci. Techn. China Press, 2009: 271—279, 330—337. (in Chinese)
- [30] Babuki N I, Taylor B E, Spooner E T C. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-type zinc-lead mineralization, Bongara Area, Northern Peru [J]. *Econ. Geol.*, 2008, 103: 783—799.
- [31] 钟九思, 毛昌明. 湘西北密西西比河谷型铅锌矿床特征及成矿机制探讨 [J]. *国土资源导刊*, 2007, 4(6): 52—56.
Zhong Jiushi, Mao Changming. Study on features of ore and mineralization of Mississippi Valley-Type Pb-Zn deposits in southwestern Hunan, China [J]. *Territ. Res. Guide*, 2007, 4(6): 52—56. (in Chinese)
- [32] 金中国, 黄智龙. 黔西北铅锌矿床控矿因素及找矿模式 [J]. *矿物学报*, 2008, 28(4): 467—472.
Jin Zhongguo, Huang Zhilong. Study on controlling ore factors of Pb-Zn deposits and prospecting model in the area of southwestern Guizhou [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(4): 467—472. (in Chinese with English abstract)
- [33] Peevler J, Fayek M, Misra K C, Riciputi L R. Sulfur isotope microanalysis of sphalerite by SIMS: Constraints on the genesis of Mississippi Valley-Type mineralization, from the Mascot—Jefferson City district, East Tennessee [J]. *J. Geoch. Expl.*, 2003, 80: 277—296.
- [34] Harkins S A, Appold M S, Nelson B K. Lead isotope constraints on the origin of nonsulfide zinc and sulfide zinc-lead deposits in the Flinders Ranges, South Australia [J]. *Econ. Geol.*, 2008, 103: 353—364.
- [35] Fantle M S, DePaolo D J. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: the Ca^{2+} (aq)-calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization in Pleistocene sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71: 2524—2546.
- [36] Jacobson A D, Holmden C. $\delta^{44}Ca$ evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, 270: 349—353.
- [37] Holmden C. Ca isotope study of Ordovician dolomite, limestone, and anhydrite in the Williston Basin; Implications for subsurface dolomitization and local Ca cycling [J]. *Chem. Geol.*, 2009, 268: 180—188.
- [38] Hermann A G. Bromide distribution between halite and NaCl-saturated seawater [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 171—177.
- [39] Kendrick M A, Burgess R, Leach D, Patrick R A D. Hydrothermal fluid origins in Mississippi Valley-type ore districts; Combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the Illinois-Kentucky fluorspar district, Viburnum Trend, and Tri-State districts, mid-continent United States [J]. *Econ. Geol.*, 2002, 97: 453—470.
- [40] 李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 章明. MVT 铅锌矿床定年方法评述 [J]. *地质找矿论丛*, 2003, 18(3): 163—167.
Li Fayuan, Gu Xuexiang, Fu Shaohong, Zhang Ming. The reviews of dating of MVT Lead-Zinc deposits [J]. *Contrib. Geol. Miner. Res. Res.*, 2003, 18(3): 163—167. (in Chinese)
- [41] Brennon J C, Podosek F A, McLimans R K. Alleghenian age of the upper Mississippi valley zinc-lead deposit determined by Rb-Sr dating of sphalerite [J]. *Nature*, 1992, 356(9): 509—511.
- [42] Nakai S, Halliday A N. Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type Ore deposits [J]. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1993, 57: 417—427.
- [43] Christensen J N, Halliday A N, Leigh K E, Randell R N, Kesler S E. Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit [J]. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1995, 59(24): 5191—5197.
- [44] 李华芹, 刘家齐, 杜国民, 魏林. 内生金属矿床成矿作用年代学研究——以西华山钨矿为例 [J]. *科学通报*, 1992, 37(12): 109—112.
Li Huaqin, Liu Jiaqi, Du Guomin, Wei Lin. Study of mineralization chronology of endogenous metal mineralization—The tungsten ore in Xihua mountain example [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(12): 109—112.
- [45] Chesley J T, Halliday A N, Kyser T K, Spry P G. Direct dating of Mississippi Valley-type mineralization: Use of Sm-Nd in fluorite [J]. *Econ. Geol.*, 1994, 89: 1192—1199.
- [46] Brugger J, Maas R, Lahaye Y, McRae C, Ghaderid M, Costaa S, Lamberta D, Batemane R, Princef K. Origins of Nd-Sr-Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archaean gold deposits, Western Australia [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182: 203—225.
- [47] 彭建堂, 胡瑞忠, 蒋国豪. 萤石 Sm-Nd 同位素体系对晴隆锑矿床成矿时代和物源的制约 [J]. *岩石学报*, 2003, 19(4): 785—791.
Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Jiang Guohao. Samarium-Neodymium isotope system of fluorites from the Qinglong antimony deposit, Cuizhou Province: Constraints on the mineralizing age and ore-forming materials' sources [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(4): 785—791. (in Chinese with Eng-

- lish abstract)
- [48] 彭建堂, 胡瑞忠, 林源贤, 赵军红. 锡矿山锑矿床热液方解石的 Sm-Nd 同位素定年[J]. 科学通报, 2002, 47(10): 789—792.
Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Lin Yuanxian, Zhao Junhong. Samarium-Neodymium isotope system of calcites from stibium deposits of stannum mines [J]. Chinese Sci. Bull., 2002, 47(10): 789—792. (in Chinese)
- [49] Halliday A N, Shepherd T J. Sm-Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley-type ore deposit [J]. Nature, 1990, 344: 54—56.
- [50] Stephen R, Gei I Y, Donald J D. Quaternary geochronology using the U-Th-Pb method[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59(15): 3267—3272.
- [51] Grandia F, Asmerom Y, Getty S, Cardellach E, Canals A. U-Pb dating of MVT ore-stage calcite: implications for fluid flow in a Mesozoic extensional basin from Iberian Peninsula [J]. J. Geoch. Explor., 2000, 69—70, 377—380.
- [52] Selby D, Creaser R A, Dewing K, Fowler M. Evaluation of bitumen as a ^{187}Re - ^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2005, 235: 1—15.
- [53] 赵葵东, 蒋少涌. 金属矿床的同位素直接定年方法[J]. 地学前缘, 2004, 11(2): 425—434.
Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong. Direct isotopic dating of metallic ore[J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(2): 425—434. (in Chinese with English abstract)
- [54] 蒋映德, 邱华宁, 肖慧娟. 闪锌矿流体包裹体 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法定年探讨——以广东凡口铅锌矿为例[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2425—2430.
Jiang Yingde, Qiu Huaning, Xiao Huijuan. Preliminary investigation of sphalerite ^{40}Ar - ^{39}Ar dating by crushing in vacuum: A case study from the Fankou Pb-Zn deposit, Guangdong Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(10): 2425—2430. (in Chinese with English abstract)
- [55] 刘建明, 沈洁, 赵善仁, 霍卫国, 姜能. 金属矿床同位素精确定年的方法和意义[J]. 有色金属矿产与勘查, 1998, 7(2): 107—113.
Liu Jiangming, Shen Jie, Zhao Shanren, Huo Weiguo, Jiang Neng. Metal deposits isotope dating method and significance [J]. Geol. Explor. Non-ferrous Metals, 1998, 7(2): 107—113. (in Chinese)
- [56] Corbella M, Ayora C, Cardellach E. Dissolution of deep carbonate rocks by fluid mixing: A discussion based on reactive transport modeling[J]. J. Geoch. Explor., 2003, 78—79, 211—214.
- [57] Corbella M, Ayora C, Cardellach E. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits[J]. Mineralium Deposita, 2004, 39: 344—357.
- [58] Makhoukhi S, Schmitt J M, Bouabdelli M, Bastoul A, Mari-gance Ch. Modelling of an MVT deposit: Touissit-Bou Beker district (eastern Morocco) [J]. J. Geoch. Explor., 2000: 69—70; 109—113.
- [59] Bodnar R J. Heavy Metals or Punk Rocks? [J]. Science, 2009, 323: 724—725.
- [60] 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 付绍洪, 李发源, 章明, 李云洪, 李雄耀, 李健. 云南省富乐铅锌多金属矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2006, 26(1): 75—80.
Si Rongjun, Gu Xuexiang, Pang Xucheng, Fu Shaohong, Li Fayuan, Zhang Ming, Li Yunhong, Li Xiongyao, Li Jian. Geochemical character of Dispersed element in sphalerite from Fule Pb-Zn Polymetal deposit, Yunnan province[J]. Mineral. Petrol., 2006, 26(1): 75—80. (in Chinese with English abstract)
- [61] Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, Jones H D. Rb-Sr dating of sphalerite from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley-type ore deposits[J]. Nature, 1990, 346(26), 354—357.
- [62] 刘文均, 郑荣才, 李元林, 高玲. 花垣铅锌矿床中沥青的初步研究——MVT 铅锌矿床有机地化研究(I)[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 19—23.
Liu Wenjun, Zheng Rongcai, Li Yuanlin, Gao Ling. Study of bitumen in the Huayuan lead-zinc deposit—Organic geochemistry study of MVT lead-zinc deposit[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 19—23. (in Chinese with English abstract)
- [63] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床包裹体气相组分研究——MVT 矿床有机成矿作用研究(II)[J]. 沉积学报, 1999, 17(4): 608—614.
Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Research of fluid inclusion gas composition in Huayuan lead-zinc deposits—Organic-mineralization study of MVT Lead-Zinc deposits(II) [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(4): 608—614. (in Chinese with English abstract)
- [64] 李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 章明. 有机质在 MVT 铅-锌矿床形成中的作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 272—276.
Li Fayuan, Gu Xuexiang, Fu Shaohong, Zhang Ming. The Role of Organic Matter in the Formation of MVT Pb-Zn Deposit[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2002, 21(4): 272—276. (in Chinese with English abstract)
- [65] 朱光有, 张水昌, 梁英波. TSR 对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造——四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式[J]. 岩石学报, 2006, 22(8): 2182—2194.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoirs by TSR: An important type of deep-buried high-quality carbonate reservoirs in Sichuan basin[J]. Acta Petrology Sinica, 2006, 22(8): 2182—2194. (in Chinese with English abstract)
- [66] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 戴金星, 李剑. 硫酸盐热化学还原反应对烃类的蚀变作用[J]. 石油学报, 2005, 26(5): 48—52.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Dai Jin-

- xing, Li Jian. Alteration of thermochemical sulfate reduction to hydrocarbons [J]. *Acta Petro. Sinica*, 2005, 26 (5): 48—52. (in Chinese with English abstract)
- [67] Kiyosu Y, Krouse H R. The role of organic-acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect[J]. *J. Geoch.*, 1990, 24(1):21—27.
- [68] 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 李葆华, 刘文周. 川、滇、黔交界地区密西西比河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(2): 127—132.
Wang Jiangzhen, Li Chaoyang, Li Zeqin, Li Baohua, Liu Wenzhou. The Comparison of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in southwest of China and in mid-continent of United States[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2002, 21(2): 127—132. (in Chinese with English abstract)
- [69] Daneshfar B, Desrochers A, Budkewitsch P. Mineral-potential mapping for MVT deposits with limited data sets using landsat data and geological evidence in the Borden Basin, Northern Baffin Island, Nunavut, Canada[J]. *Natural Res. Rese.*, 2006, 15(3):129—149.
-
- (上接第 155 页)
- [32] Hunziker J C, Frey M, Clauer N, Dallmeyer R D, Friedrichsen H, Flehmig W, Hochstrasser K, Roggwiler P, Schwander H. The evolution of illite to muscovite: mineralogical and isotop data from the Glarus Alps Switzerland[J]. *Contrib. Miner. Petrol.*, 1986, 92: 157—180.
- [33] 罗莹华, 戴塔根, 梁凯, 刘明. 韶关市大气降尘矿物成分和形貌特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(2): 162—164.
Luo Yinghua, Dai Tagen, Liang Kai, Liu Ming. Mineral composition and morphology of atmospheric dustfall in Shaoguan City[J]. *Acta Petrol. Miner.*, 2006, 25(2): 162—164. (in Chinese)
- [34] 胡双熙, 张建国, 王建永. 我国半干旱地区土壤特性与可持续发展[J]. *中国沙漠*, 2002, 22(5): 476—483.
Hu Shuangxi, Zhang Jianming, Wang Jianyong. Soil property and sustainable development in semi-arid area of China[J]. *J. Desert Res.*, 2002, 22(5): 476—483. (in Chinese with English abstract)
- [35] Gingele F X, De Deckker P, Hillenbrand C D. Late quaternary fluctuations of the leeuwin current and palaeoclimates on the adjacent land masses: Clay mineral evidence[J]. *Australian J. Earth Sciences*, 2001, 48(6): 867—874.
- [36] Gylesjo S, Arnold E. Clay mineralogy of a red clay-loess sequence from Lingtai, the Chinese Loess Plateau[J]. *Global and Planetary Change*, 2006, 51(3—4): 181—194.
- [37] 李晓燕, 蒋有录, 陈涛. 风化粘土层——半风化岩石型不整合的矿物学、地球化学特征[J]. *地球科学*, 2009, 34(3): 429—434.
Li Xiaoyan, Jiang Youlu, Chen Tao. Mineralogical and geochemical characteristics of unconformity structure with weathered clay and sapropelic rock[J]. *Earth Sci.*, 2009, 34(3): 429—434. (in Chinese with English abstract)
- [38] 李福春, 李莎, 杨用钊, 程良娟. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展——以云母和长石为例[J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(5): 440—448.
Li Fuchun, Li Sha, Yang Yongzhao, Cheng Liangjuan. Advances in the study of weathering products of primary silicate minerals, exemplified by mica and feldspar[J]. *Acta Petr. Miner.*, 2006, 25(5): 440—448. (in Chinese with English abstract)
- [39] 田晖, 杜佩轩. 西安市路面积尘不同粒径矿物组成研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(7): 26—37.
Tian Hui, Du Peixuan. Mineral composition of road dust with different grain diameter in Xi'an[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 29(7): 26—37. (in Chinese with English abstract)
- [40] Yuan H, Zhuang G S, Rahn K A, Zhang X Y, Li Y L. Composition and mixing of individual particles in dust and nondust conditions of north China, spring 2002 [J]. *J. Geoph. Res.—Atmospheres*, 2006, 111, D20208, doi: 10.1029/2005JD006478.