

文章编号 10258-7106 (2008) 02-0253-12

密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床:认识与进展*

刘英超¹, 侯增谦², 杨竹森¹, 田世洪¹, 宋玉财², 杨志明², 王召林², 李 政²

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘 要 MVT 铅锌矿床作为一种重要的沉积型铅锌矿床类型一直受到人们的重视,近年来取得了许多重要进展,主要体现在 6 个方面:① MVT 铅锌矿床研究范围逐渐扩大,在全世界发现了诸多相关矿床,多归为其亚类;② 提出该类矿床主要分布在造山带的前陆盆地、逆冲推覆带等构造挤压环境,少数产于陆内伸展环境,改变了 MVT 矿床与板块构造无关的观点;③ 放射性同位素测年和古地磁测年技术广泛应用,获得了大量成矿年龄数据,表明 MVT 矿床主要形成在显生宙石炭纪—早三叠纪和白垩纪—第三纪两个时期,与地球演化史上全球尺度的板块会聚时间密切相关;④ 流体包裹体研究揭示了成矿流体温度主要为 90~150℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 10%~30%,成矿流体具有盆地卤水特征,卤水源自近地表蒸发海水或围岩蒸发盐,同位素资料反映 Pb 来自地壳岩石, S 来自地壳岩石或沉积物中残留的硫酸盐。成矿流体驱动机制包括构造挤压和重力驱动两种;⑤ 古地磁和生物化学标志物判定,单期热液活动可能持续几千到几万年,而整个矿床形成可能持续几个到十几个百万年;⑥ 矿质沉淀机制主要有 3 种:流体混合、硫酸盐还原和还原硫机制,不同成矿环境可能受不同机制控制。

关键词 地质学 密西西比河谷型铅锌矿床 构造背景 测年 矿化持续时间 成矿流体 矿质淀积机制 综述

中图分类号: P618.42; P618.43

文献标识码: A

Some insights and advances in study of Mississippi Valley-type (MVT) lead-zinc deposits

LIU YingChao¹, HOU ZengQian², YANG ZhuSen¹, TIAN ShiHong¹, SONG YuCai², YANG ZhiMing²,
WANG ZhaoLin² and LI Zheng²

(1 Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2 Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract

The Mississippi Valley-type (MVT) Pb-Zn deposits, a significant genetic type of sediments-hosted Pb-Zn deposits, have aroused much interest among geologists. On the basis of researches on such factors of MVT Pb-Zn deposits as their geodynamic settings, geological epochs, fluid-flow systems, duration of mineralization and precipitation processes, some insights have been obtained and some advances have been made in recent years, which find expression in six aspects: ① Some articles on MVT deposit sub-types were published, and these sub-types included high-temperature carbonate replacement Pb-Zn deposits, diapir-related deposits, carbonate-hosted F-Ba deposits and so on, suggesting that the researches on MVT deposits have become increasingly widespread. ② The idea that plate tectonic movement had nothing to do with the platform carbonates has been changed. In fact, most of the world's MVT Pb-Zn deposits occur in orogenic forelands, including foreland basins and thrust belts, and a few are located in large-scale extensional environments. ③ Remarkable advances in age dating of MVT Pb-Zn deposits provide a new opportunity for understanding the reason and place for the formation of these deposits. The age dating has confirmed the direct connection between the formation of MVT Pb-Zn deposits and the global-scale tectonic events in restricted periods in the geologic history of the earth. The most important period for

* 本文得到国家基础研究计划 973 项目(2002GB41260)、“十一五”国家科技支撑计划重大项目课题四(2006BAB01A04)和课题八(2006BAB01A08)的联合资助

第一作者简介 刘英超,女,1982 年生,硕士研究生,主要从事矿床学和矿床地球化学研究。E-mail: lychappy@126.com

收稿日期 2007-11-15; 改回日期 2008-01-28。李德先编辑。

MVT formation was Devonian-Permian, and the Cretaceous-Tertiary period possessed the second importance, with both of them corresponding to a series of intense tectonic events during the assimilation of some plates. ④ The nature of ore fluids is understood more clearly than before. Fluid inclusion determinations show that the temperatures of ore fluids are about 50~250℃ and the salinities are 10~30 wt percent NaCl equiv. . Nevertheless, some detailed reasons remain to be explained in future. Most models for the flow of MVT ore fluids are based on tectonic squeezing or fluid expulsion during sedimentation compaction, free convection and topographic or gravity-driven systems. ⑤ Some studies have been focused on the duration of the MVT ore-forming events. The result based on paleomagnetic studies and that based on time-temperature data for thermal alteration of organic matter gave different orders. The former might reflect the life of the regional hydrological system whereas the latter might reflect the duration of the more time-restricted thermal-pulse within a regional hydrological event. ⑥ The proposed models for the deposition of metal sulfides from MVT ore fluids can be grouped into three broad categories, namely, mixing models, sulfate reduction models and non-mixing (or reduced sulfur) models. The three models for depositional processes of MVT ores shed light on the problem whether the reduced sulfur traveled with the metals or was derived from the depositional site. There is no single mechanism that can account for all MVT districts in the world.

Key words: geology, Mississippi Valley-type lead-zinc deposits, tectonic setting, dating, duration of mineralization, ore-forming fluids, precipitation mechanism, comprehensive

沉积岩型铅锌矿床是指赋存于碳酸盐岩和硅质碎屑岩中,且成因与岩浆活动无关的一类铅锌矿床,是世界上铅锌资源的主要来源(Leach et al., 2005)。根据赋矿围岩岩性和成矿元素组合的不同,可细分为砂岩型(Sandstone-type, SST)铅矿、砂岩型铅锌矿、密西西比河谷型(Mississippi Valley-type, MVT)铅锌矿、沉积岩容矿块状硫化物型(Sedimentary exhalative, SEDEX)铅锌矿 4 类。其中, MVT 铅锌矿是指赋存于台地碳酸盐岩中成因与岩浆活动无关的浅成后生层状铅锌矿床,是在 50~250℃ 条件下从稠密的盆地卤水中沉淀形成的(Leach et al., 1993),因其代表地区位于美国中部密西西比河流域而得名(Leach et al., 2005)。MVT 铅锌矿床提供了世界上约 25% 的铅锌资源,它们分布于全球,以北美和欧洲最为丰富(图 1)(Leach et al., 2005)。鉴于该类型矿床在科学上和经济上的重要性,自 20 世纪 30 年代末被发现以来(Bastin, 1939),一直受到人们的广泛关注。近 40 年来,构造控制和动力学背景、成矿年代、成矿物质来源、热液成矿系统以及矿质沉淀机制等方面的研究,使人们对 MVT 铅锌矿的认识发生了根本性变化。纵观其研究历程,大体经历了 3 个阶段:① 20 世纪 70~80 年代,主要侧重矿床基本特征研究,并建立了与矿床成因相关的流体系统;② 20 世纪 90 年代,矿床蚀变、成矿物质来源等得到了普遍关注,尤其是在矿床测年方面有了很大进展;③ 本世纪以来,随着众多 MVT 矿床成矿年龄问题的解决,成矿地球动力学背景成为研究热点,并获得新的认识。

近年来,随着世界市场对铅锌资源需求的增加,人们对 MVT 铅锌矿床的研究给予了更大关注。本文将就近年来 MVT 铅锌矿床研究的最新认识和进展进行回顾和评述。

1 MVT 铅锌矿床亚类的发现

从 20 世纪 90 年代开始,世界各地陆续报道了一批可以与 MVT 铅锌矿床相类比的矿床,研究者多将其归为 MVT 铅

锌矿床的亚类,从而拓展了该类型矿床的范围。这些矿床包括高温碳酸盐岩交代型铅锌矿床(可含铁或银)(Titley, 1996; Smith, 1996; Megaw et al., 1996)、赋存于盐丘顶部的铅锌矿床(Sheppard et al., 1996)、碳酸盐岩赋矿的氟钡(萤石、重晶石)矿床(Rowan et al., 1996)和爱尔兰型铅锌矿床(Hitzam et al., 1996)等。它们与典型 MVT 铅锌矿床既存在相似性,又有一定的差别。例如碳酸盐岩赋矿的氟钡矿床(如 Genc Y, 2006),其赋矿围岩、矿石结构构造及矿物组合同 MVT 铅锌矿床地质特征(表 1)极为相似,但其矿种却为萤石和重晶石,有别于典型的 MVT 铅锌矿,其产出环境主要为伸展盆地,甚至有的还和同期火成侵入体有关(Leach et al., 1993),这些特征均表明了它与 MVT 铅锌矿床的关系。

这些亚类的出现使 MVT 矿床的内涵进一步扩大,是 MVT 铅锌矿床研究的一大进展。为了更好地把握 MVT 铅锌矿床的主要特征,众多学者在对 MVT 矿床进行总结性研究时都将这些亚类暂时排除在外(如 Leach et al., 1993; 2001a; 2005; Bradley et al., 2003; Sangster, 1996)。因此本文遵从这一原则,仅对世界上经典的 MVT 铅锌矿床进行讨论。

2 构造背景与成矿环境

MVT 铅锌矿床曾被认为是一类与板块构造活动无关的矿床,认为只要存在台地碳酸盐岩就有 MVT 铅锌矿化的可能,然而自 20 世纪 80 年代以来,越来越多的研究表明,世界上多数 MVT 铅锌矿床都是由大规模成矿流体在相邻造山带重力驱动下,流经前陆盆地时发生金属硫化物沉淀形成的(Garven, 1985; Ge et al., 1992; Appold et al., 1999)。虽然围岩、盆地卤水、流体驱动力及矿体沉淀场所等对矿床形成起着至关重要的作用(Leach et al., 1993),但这些条件最终都是由大地构造活动引起的,都统一于大地构造背景中,所以构造背景研究无论对矿床成因研究还是找矿指导都起着重要作用。



图 1 世界 MVT 铅锌矿床及地区的分布(据 Leach et al. ,2001a 修改)

Fig. 1 Distribution of Mississippi Valley-type deposits and districts in the world (modified from Leach et al. , 2001a)

表 1 世界典型 MVT 铅锌矿床的主要特征(据 Leach et al. ,1993 2005)

Table 1 Characteristics of classical MVT deposits in the world (after Leach et al. , 1993 2005)

研究内容	主要特征
成因	后生
与岩浆活动的关系	无
赋矿围岩	台地碳酸盐岩,主要为白云岩
区域背景	一般位于造山带内侧 600 km 内的前陆盆地边缘,少数在前陆逆冲带中,极少在陆内伸展环境中
矿床规模	具有群聚性,串珠状分布,单个为中小型,矿区可达大型
矿体形态	形态各异,一般为层控,可能成层状,局部可能呈现裂隙或断层充填,与赋矿围岩不整合接触,喀斯特形态和角砾岩体等。
金属组合	可达到经济价值的为 Pb + Zn,附属出现 Fe ± Ag ± Cu ± Co ± Ni ± Sb ± Cd ± Ge ± Ga ± In ± Ba 等
矿物组合	矿石矿物普遍见闪锌矿 + 方铅矿 + 铁硫化物,脉石矿物常见白云石、方解石,重晶石很少或无,萤石极少
结构构造	条带状、浸染状、胶状和树枝状、交代构造、溶蚀崩塌角砾岩构造、断层角砾和沉积角砾、落雪构造、伪角砾构造、斑马构造、韵律构造、洞穴堆积构造等
控矿构造	溶蚀坍塌角砾岩、断层和裂隙、相变过渡位置、白云石化生物礁相、膨胀断层带及相关的构造角砾岩、基底高地的尖灭带
热液蚀变	普遍为碳酸盐岩围岩溶解,热液碳酸盐化,有机质化,少数还有硅化,极少地区还有粘土化、云母化、长石化
流体特征	主要为近地面海水蒸发形成的盆地卤水,温度在 50 ~ 250℃ 之间,盐度 $w(\text{NaCl}_{eq})$ 在 10% ~ 30% 之间
成矿物质来源	还原硫来自地壳及海水中的硫酸盐, Pb 来自地壳, Zn 来源不详
Pb-S 同位素组成	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ 约在 -25 ~ +30 之间; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 约在 13.8 ~ 22.8 之间, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 约在 14.54 ~ 16.20 之间

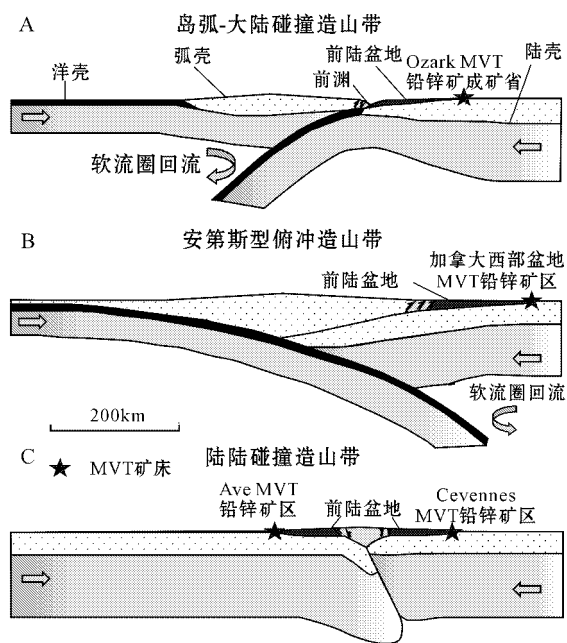


图2 前陆中存在 MVT 铅锌矿床的三种造山带(据 Bradley et al., 2003; Leach et al., 2005 修改)

- A. 岛弧-大陆碰撞造山带中的岛弧-被动大陆碰撞, 以新近纪 Timor、新几内亚和古生代 Taconic、Ouachita 等造山带为原型;
B. 安第斯型造山带, 以现今安第斯和晚白垩世-古新世北美西部的 Laramide 造山体系为原型, 图中对流的软流圈使前陆盆地在区域范围内沉降;
C. 陆-陆碰撞造山带, 以法国、西班牙交界的 Pyrenees 造山带为原型, 其两侧都存在逆冲推覆形成的前陆盆地

Fig. 2 Three kinds of orogenic belts for MVT Pb-Zn ores in the world (modified from Bradley et al., 2003 and Leach et al., 2005)

- A. Collisional-type orogenic belt: Arc-passive margin collision, based on Neogene examples from Timor, New Guinea, and Taiwan, and various older examples including the Taconic and Ouachita orogenies;
B. Andean-type orogenic belt: Based on the present-day Andes and the Late Cretaceous-Paleocene Laramide system of western North America. Convective asthenosphere contributes to foreland subsidence on a broad, regional scale, which sets this type of foreland system apart from others;
C. Continent-continent collisional orogenic belt: Flanking both sides are thrust-loaded foreland basins, based on the Pyrenees orogenic belt along the boundary between France and Spain

近年来研究认为, MVT 铅锌矿床多数形成于造山带前陆盆地中, 少数在逆冲推覆带中, 极少数存在于大陆伸展环境中 (Leach et al., 1993; Bradley et al., 2003)。这种认识提出之初曾遭到质疑 (Kesler et al., 2004; Bradley et al., 2004), 但最终基本得到了肯定。

前陆位于造山带前部, 前陆盆地是介于造山带与克拉通前缘之间的沉积盆地, 是造山结束后承接造山带碎屑的场所。世界上的 MVT 铅锌矿床主要存在于岛弧-大陆碰撞造山带、安第斯型俯冲造山带和陆-陆碰撞造山带 3 种造山带的前陆中 (图 2), 其中代表性的有美国 Ouachita 岛弧-被动大陆碰撞

造山带 Arkoma 前陆盆地中的 Ozark MVT 铅锌矿带 (包括南密苏里、北阿肯色、Tri-State 和中密苏里几个铅锌矿区) (Bradley et al., 1991), 中国川滇黔 MVT 铅锌矿带 (王奖臻, 2001), 加拿大落矶山脉安第斯型造山带前陆盆地边缘克拉通地层中的 Pine Point 铅锌矿床及逆冲推覆带中的 Pobb Lake 和 Monarch-Kicking Horse 铅锌矿床 (McMechan et al., 1993), 欧洲南部 Pyrenees 陆-陆碰撞造山带 Cevennes 前陆盆地中的 MVT 铅锌矿区 (Puigdefabregas et al., 1992)。以上实例说明, 虽然 MVT 铅锌矿床多存在于前陆盆地平缓的台地碳酸盐岩地层中, 但是在造山带的变形地区——逆冲推覆带中也有分布。对于后者, 由于矿化和构造活动顺序不同, 矿体可以出现在逆冲断层下方, 也可以出现在逆冲岩席中 (Bradley et al., 2003)。

由于 MVT 铅锌矿床在弧-被动陆缘碰撞造山带前陆盆地中普遍存在, 也由于这种造山带的一次完整造山事件能够提供铅锌矿化所需的全部条件, Bradley 等 (2003) 给出了这种环境中 MVT 铅锌矿化的过程模型 (图 3), 为探讨 MVT 铅锌矿床在造山带前陆中的成因起到了抛砖引玉的作用。模型提出: 从碰撞前几千万年到洋盆开始俯冲的整个过程中, 被动大陆边缘接受了巨厚的碳酸盐岩沉积, 为 MVT 铅锌矿化准备了围岩条件。碰撞开始, 几千公里的碳酸盐岩台地迁移通过前隆 (洋壳俯冲, 其后部陆壳发生向上弯曲的部位, 前隆随俯冲向前移动), 发生上弯、喀斯特化, 为矿化准备了构造条件。碰撞过程中, 造山带下部被动边缘弯曲, 前渊 (前陆盆地未填满时的位置, 类似于海沟, 只是位于大陆上) 下沉, 碳酸盐岩台地发生伸展, 诱发正断层的产生, 为成矿流体迁移提供通道。碰撞减慢到停止, 前陆盆地填满, 造山带被剥蚀卸载, 山体反弹, 此后雨水等再注入形成完整的区域流体系统。大规模流体由于重力驱动作用迁移进入远方的矿化区, 在各种相宜条件的共同作用下, MVT 矿床开始形成。最后, 由于一些不利因素 (如气候变化, 构造变形等) 破坏了流体系统, 矿化结束 (Bradley et al., 2003)。这是目前造山带前陆中 MVT 成矿的仅有模型, 其他两种造山带中的成矿模型还有待进一步研究。

MVT 矿床除了存在于造山带收缩环境中, 世界上还有几个著名 MVT 铅锌矿床存在于大陆伸展环境中。1995 年, Verncombe 等通过厘定矿床年龄, 发现澳大利亚 Lennard Shelf 地区伸展断层中的 MVT 铅锌矿床的形成时间和相邻的 Fitzroy 深海槽快速伸展期一致, 提出该矿床是由 Fitzroy 深海槽中的沉积物脱水发生的流体脉冲形成的。而加拿大的 Nanisivik 铅锌矿的形成则认为与裂谷作用相关 (Leach et al., 2001a), 只是由于这个地区经历了裂谷-被动陆缘-前陆盆地的过程 (Hoffman et al., 1989)。矿床的形成究竟和哪种构造环境相关, 还需进一步探讨, 与伸展环境相关的 MVT 铅锌矿床屈指可数, 其原因尚不得而知。

3 年代学

放射性同位素测年方法是研究矿床成矿年代学的重要

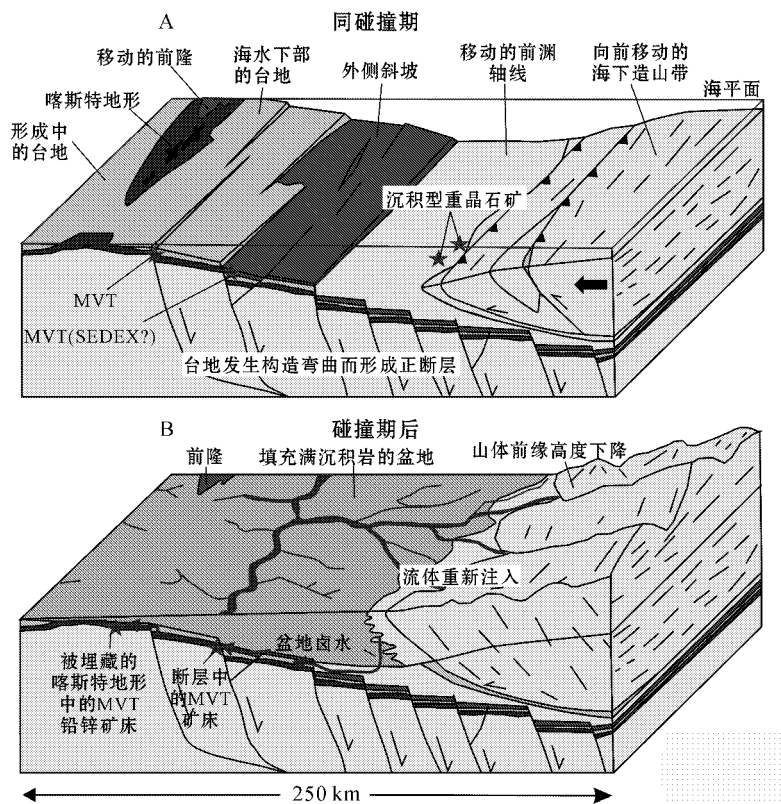


图 3 岛弧-被动陆缘前陆盆地演化及形成 MVT 铅锌矿床过程图解(据 Bradley et al., 2003 ; Leach et al., 2005 修改)
A. 板块会聚过程中, 洋底逆冲带承载着被动陆缘, 形成前陆盆地、伸展穹隆等, 板块继续会聚, 整个前陆都具备了相似的构造特征; 由于盆地沉积中心发生迁移, 前陆盆地并未填满, 沿前渊轴线发生重晶石矿化(参考 Ouachitas 地区); B. 板块会聚结束, 前陆盆地中填满沉积物, 产生有利于 MVT 铅锌矿化的水文地质学条件(据 Ozark 造山带)

Fig. 3 Block diagrams showing foreland evolution and formation of MVT Pb-Zn ores (modified from Bradley et al., 2003 ; Leach et al., 2005)
A. During plate convergence, a submarine thrust belt loads the passive margin, thereby forming the foreland basin, extensional domain, and forebulge. Plate convergence continually causes these features to migrate across the foreland plate. The foreland basin remains underfilled because the depocenter migrates. Barite mineralization along the foredeep axis is based on examples from the Ouachitas. B. Plate convergence has ceased and the foreland basin has filled with sediments, creating hydrologic conditions favorable for MVT mineralization. This is the situation corresponding to mineralization in the Ozark region

方法,然而到 20 世纪 80 年代末,多数 MVT 矿床的成矿时代还都是利用地质关系间接推测的,缺乏直接的同位素年龄数据,这与 MVT 矿床自身发育特征有关。首先,矿床中能够用于测年的矿物中的放射性同位素含量极低,达不到当时测试技术的检测下限。其次,测试所用的样品要求成因相同、形成环境中同位素组成均一、形成后必须保持化学封闭状态等几个基本条件在 MVT 铅锌矿床中很难实现(Leach et al., 2001a)。MVT 矿床成矿过程中,不同组分或不同时期的流体都有可能通过同一通道,临近通道的矿物就很难保持成因相同这一条件,形成环境同位素保证均一也很难实现,如 Viburnum Trend 地区的方铅矿单个晶体 Pb、S、Sr 同位素变化量达到 10^{-6} 级,与区域上这几种元素的变化量级相同(Brannon et al. 1991)。

20 世纪 90 年代后,随着同位素测年技术的改进和提高,人们开始尝试 MVT 矿床同位素测年,先后报道许多矿床的 Rb-Sr 年龄(Nakai, et al., 1990 ;1993 ;Brannon et al., 1992a ;

1992b ;Christensen et al., 1993 ;1995a ;1995b),伊利石 K-Ar 年龄(张长青等,2005b),成矿期方解石 Sm-Nd 年龄(李文博等,2004)、U-Pb 和 Th-Pb 年龄(Brannon et al., 1995 ;1996a ;1996b),成矿期萤石 U-Pb、Th-Pb 年龄(Leach et al., 2001b)和 Sm-Nd 年龄(Chesley et al., 1994 ;Leach et al., 2001b)等。其中,闪锌矿 Rb-Sr 测年应用最为广泛,也由此获得了大量年龄数据,Brannon 等(1992a)曾详细报道了对上密西西比河谷铅锌矿区闪锌矿 Rb-Sr 测年方法,具体过程为:将样品中的流体包裹体分离出来,对包裹体和剩余部分分别进行测定,发现流体包裹体中同位素比值呈现出一致性,证明成矿流体最初混合均一(即同位素组成均一),而剩余固体中的同位素比值远大于包裹体,且变化量较大,满足了构建等时线的条件,从而得出了成矿年龄(图 4)。

古地磁技术的应用是 MVT 铅锌矿床测年的另一个进展。与流体相关的化学反应能够发生再磁化作用(McCabe et al., 1989),所以随着 MVT 成矿流体的迁移,其围岩中的古

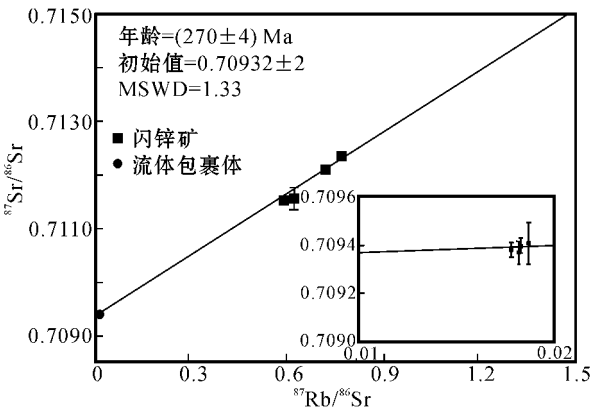


图 4 上密西西比河谷铅锌矿区闪锌矿 Rb-Sr 等时线图 (据 Brannon et al., 1992a)

插图为比值较为均一的流体包裹体中的同位素比值,坐标量纲与大图相同

Fig. 4 Rb-Sr isochron diagrams for the upper Mississippi Valley zinc-lead deposit (adapted from Brannon et al., 1992a)
Insets show low Rb/Sr fluid inclusion data

地磁会发生重建,更为有利的是,MVT 矿床一般都发育于未发生扰动的构造稳定的碳酸盐岩台地中 (Leach et al., 2001a),这为古地磁测年提供了理想条件。但因磁力计精度

的问题,这种方法曾一直停留在理论上,直到低温磁力计出现后才得以实践,并得到广泛应用。Symons 等 (1996) 综述了古地磁测年方法及几个应用实例,指出只要存在磁性矿物(在生长过程中能够记录地球磁场方向的矿物),如磁铁矿、赤铁矿或磁黄铁矿等(不管含量多少),这种方法即可应用。

虽然有人对 MVT 铅锌矿床的测年仍存在疑虑,但是 Leach 等 (2001a) 在总结世界上主要 MVT 铅锌矿床年龄时发现,已报道的应用古地磁和同位素两种方法测年的 10 个矿床中,有 8 个结果一致,显示多数矿床古地磁测年和同位素测年结果是一致的,而在只有同位素测年的 3 个矿床和只有古地磁测年的 4 个矿床中,没有证据说明其数据不代表成矿年龄。可见,MVT 铅锌矿床矿化年龄在经过了了几十年的探索之后已经取得了一定的进展。

Leach 等 (2001a) 总结对比了世界上主要 MVT 矿床的形成年代,发现全球 MVT 矿床主要形成于显生宙的泥盆纪—三叠纪早期和白垩纪—第三纪两个时期 (图 5),从而提出 MVT 铅锌矿床和全球大尺度收缩汇聚构造之间存在着直接联系,前者与 Pangea 大陆汇聚相关,后者与阿尔卑斯-拉腊米造山汇聚运动 (Alpine-Laramide Assimilation) 影响的微板块聚合相关,其中泥盆纪—三叠纪早期的 MVT 铅锌矿床规模更为宏大,矿床总数大约占全球 MVT 铅锌矿床的 75%。

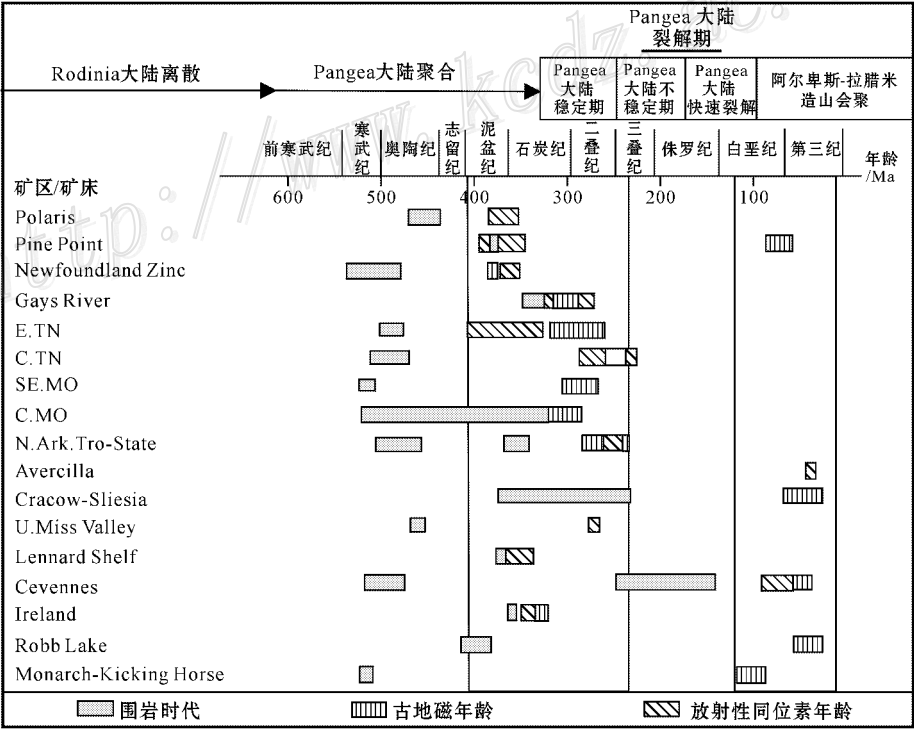


图 5 世界上主要 MVT 矿床及其围岩的放射性同位素年龄和古地磁年龄时代分布 (据 Leach et al., 2001a)

Fig. 5 Distribution of radiometric and paleomagnetic ages of MVT deposits/districts and their host rocks (adapted from Leach et al., 2001a)

4 流体系统

闪锌矿中的流体包裹体为研究 MVT 矿床的成矿流体提供了直接线索。对大量矿床统计发现,包裹体均一温度为 50~250℃,但多在 90~150℃ 之间(Leach et al., 1993; Basuki et al., 2004),这一温度通常比矿化时正常的地温梯度或估算的地层埋藏温度要高,可能与盆地下部存在热对流或者矿床下部基底岩石中有深部循环流体上升影响正常地温梯度有关(Leach et al., 2005)。包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 在 10%~30% 之间(Leach et al., 2005),与油田水组分相似,反映了 MVT 铅锌矿成矿流体为盆地卤水起源(Hanor et al., 1979)。

关于 MVT 成矿卤水的来源一直存在争议。Hanor 等(1979)认为主要是蒸发盐溶解、同源盐卤水混入或者发生过蒸发作用的地表水渗入导致了卤水的形成。Kharaka 等(1987)及 Kesler 等(1996)利用现代盆地卤水中离子含量判断源区,基本支持 Hanor 等(1979)的观点。但是 Leach 等(2005)详细对比了世界上主要 MVT 铅锌矿床的闪锌矿流体包裹体组分后,提出了质疑,认为成矿流体和近地面海水蒸发得到的现代卤水组分基本一致,卤水主要为海水蒸发形成,蒸发盐岩的溶解是次要的(图 6)。

根据 Pb 同位素数据可以确定 MVT 铅锌矿中的 Pb 来自于地壳,包括基底、风化层、盆地砂岩和碳酸盐岩含水层等各种组分,但是 Zn 的来源还不清楚(Leach et al., 2005)。MVT 矿床硫同位素变化范围非常大, $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ 可在 -25~30 之间(Leach et al., 2005),反映了有两种来源,其一是直接来自

地壳(Sangster, 1990),包括地壳中的硫酸盐蒸发岩、原生卤水、成岩期硫化物、含硫有机质、 H_2S 气藏气体和成层盆地中的缺氧水等(Leach et al., 2005) 其二是还原残留在沉积物中的海水硫酸盐(Sangster, 1990),主要是由硫酸盐的生物还原(BSR-Biogenic sulfate reduction)和有机质热化学还原(TSR-thermal chemical reduction sulfate)而得到。生物还原要求较低温度(50~70℃),热化学还原要求较高温度(达 150℃)(Orr, 1982),所以前者应该发生在非成矿场所或非成矿期,后者则可以与 MVT 矿化过程同时同地进行(Leach et al., 2005)。

成矿流体的驱动机制一直争论激烈,主要提出两种驱动模型,即构造挤压模型(Olive et al., 1986)和地形驱动模型(Garven et al., 1997)。构造挤压模型认为造山事件早期的剧烈收缩产生构造挤压,流体受到挤压发生侧向流动,地形驱动模型认为前陆盆地成盆早期地下水径流为自由对流,后期受到沉积物沉积压实或造山后山体卸载抬升等产生的重力驱动发生流动。对于前者,Ge 等(1989; 1992)认为构造挤压产生的流体速度太小,不能驱动流体作长距离的运移,而地形对流体的驱动存在于造山整个事件中,并且随山体抬升,为流体流动提供充分动力,所以重力是流体运移的主要驱动力。虽然还没有定论,但是 MVT 铅锌矿床的确通常都和前陆抬升边缘以及克拉通内盆地相关,且地形驱动的流体运移形式、运移速率以及热影响都为 MVT 铅锌矿化提供了理想条件(Leach et al., 2005),这些都是在研究过程中需要重点关注的问题。

5 矿化持续时间

研究普遍认为, MVT 铅锌矿床可能分多期形成(如 Brannon et al., 1997),因为 MVT 矿床普遍存在脉石矿物和矿石矿物成不同序列共生现象,反映出流体活动必定持续相当长的时间(Leach et al., 2001a)。那么, MVT 矿床需要多长时间? 目前,世界上仍存在一些放射性同位素年龄和古地磁年龄不一致的 MVT 矿床,为什么测年数据会出现偏差? 是不是因为放射性同位素方法采样范围比较狭小,样品可能只来自一个或几个成矿期次,得到的年龄代表的是特定成矿阶段,而古地磁技术由于需要在更大范围内取样,其结果反映的是区域流体成矿事件的总体年龄呢?

生物标志化合物和古地磁两种方法为回答这些问题提供了参考。Rowan 等(1995)利用闪锌矿流体包裹体测温以及生物化合物标志物(甾烷和三萜烷)计算出了上密西西比河谷地区的矿化持续时间大约为 20 万年(图 7)。Repetski 等(1996)利用流体包裹体和牙形石由温度、时间共同控制的热液蚀变关系计算出 Cracow-Silesia 铅锌地区的 Polish 成矿事件最少持续了 5 万年。Symons 等(1998)在 Viburnum Trend 地区利用古地磁技术确定出其主要成矿阶段和最后成矿阶段间隔为 5~12 Ma。

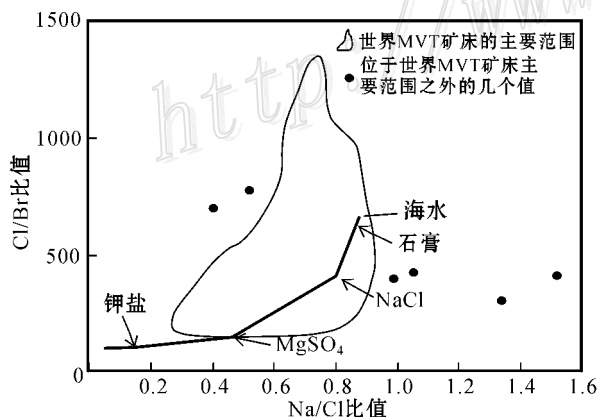


图 6 世界主要 MVT 矿床的闪锌矿流体包裹体中 Cl/Na 对 Na/Br 分子比(据 Leach et al., 2005)

折线表示随着海水蒸发曲线,箭头表示蒸发岩矿物开始出现

Fig. 6 Cl/Br and Na/Br molar ratios of fluid inclusion solutes in sphalerite from MVT deposits in the world (adapted from Leach et al., 2005)

The line is the change in the Cl/Br and Na/Br molar ratios of the residual fluid as seawater evaporates and evaporate minerals of precipitates.

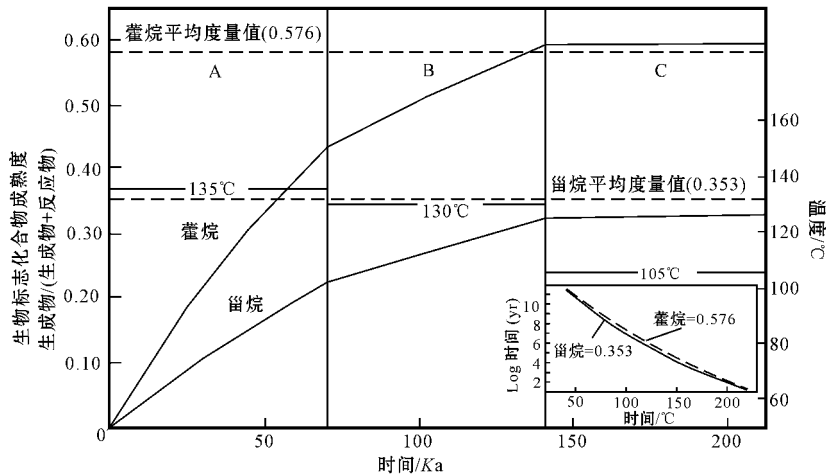


图 7 上密西西比河谷 MVT 铅锌矿区生物标志化合物成熟度标示矿化时间持续图解(据 Rowan et al. ,1997)
温度由闪锌矿流体包裹体获得 断线为藿烷和甾烷成熟度平均度量值 ;A、B、C 3 段代表闪锌矿生长的 3 个时间段 调整时间的长短,直到测得的生物标志化合物的成熟度和计算得到的生物标志化合物的成熟度相当,从而得出矿化持续时间 插图表示随时间和温度变化,两种生物标志化合物的平均成熟度量值

Fig. 7 Duration of the upper Mississippi Valley zinc-lead deposit by calculated hopane and sterane maturities versus temperature and time (adapted from Rowan et al. , 1997)

Temperatures are got from fluid inclusions of sphalerite ;Dashed lines show average sterane and hopane ratios ;Time periods A, B, and C represent three stages of sphalerite growth ;Time was treated as variable and was adjusted until calculated biomarker maturities approximately matched measured values ;Inset show combinations of time and temperature that give the average measured biomarker ratios, assuming constant temperature.

表 2 MVT 铅锌矿床成矿金属硫化物沉淀模型(据 Kula, 2000 Leach et al. ,2005 修改)

Table 2 Models for the deposition of ore sulfides in Mississippi Valley-type deposits (modified from Kula 2000 ;

Leach et al. , 2005)

模型种类	成矿组分迁移方式	沉淀机制
A 两种流体混合模型	金属以氯化物络合物的形式由含还原硫很少的流体搬运	富金属流体和富还原硫流体或本地 H ₂ S 气藏气体或混合
B 硫酸盐还原模型	金属以硫酸盐或亚硫酸盐的形式被成矿流体搬运到成矿区	硫酸根或亚硫酸根被甲烷等有机质还原
C 还原硫模型	金属和还原硫在同一酸性流体中搬运	温度下降、压力降低、pH 改变、流体稀释、围岩交代、还原硫加入等

从研究结果看出,利用时间-温度关系进行计算的生物标志化合物热蚀变方法获得的结果为几千年或几万年,而应用古地磁技术获得的结果是几百万年。Leach 等 (2001a) 认为两者代表不同的意义,前者可能反映了区域热液事件中的一次热脉冲,后者反映的则是区域热液体系的持续时间,也就是说,MVT 矿床矿化持续时间可能长达几个甚至十几个百万。

6 沉淀机制

已提出的 MVT 铅锌矿床的矿质沉淀机制有 3 种(表 2),不同机制中金属在流体中的存在形式、还原硫何时出现都存在差异。

两种流体混合机制: Jackson (1966) 和 Beales (1975) 以加拿大 Pine Point 铅锌矿区为原型建立了流体混合模型(mixing models),提出:一种是远源的盆地含金属流体,金属以氯化物

络合物的形式存在(这是目前普遍认可的金属在流体中的存在形式);另一种是本地含 H₂S 流体,H₂S 来自细菌还原的石膏等蒸发硫酸盐,两种流体在成矿区混合导致金属硫化物沉淀。Trudinger 等(1985)对含 H₂S 流体中还原硫的来源加以补充,提出在 85℃ 以上时,硫酸盐更易于发生热化学还原产生还原硫。由于这种机制是针对蒸发岩环境中的 MVT 铅锌矿床建立的,要求围岩含有蒸发岩,为其提供硫化物沉淀所需的还原硫,所以它同时解释了为什么 MVT 铅锌矿床的赋矿围岩是碳酸盐岩而不是砂岩,为什么相对于灰岩它更倾向于赋存在白云岩中等现象。此外,因为 H₂S 形成于矿区外部,金属硫化物在矿区发生沉淀时其实是一个生酸的过程 [H₂S (aq) + Zn²⁺ = ZnS (s) + 2H⁺, Merce et al. , 2004],从而产生了 MVT 铅锌矿床的一些蚀变特征,比如溶蚀坍塌角砾岩、交代围岩以及碳酸盐化等(Anderson,1983)。

硫酸盐还原机制: Barton (1967) 提出了硫酸盐还原模型,

这种模型淡化了对蒸发岩环境的要求,而是针对盆地卤水中总是含有硫酸盐这种现象,提出流体以硫酸盐的方式搬运金属,当遇到有机质还原剂时硫酸盐被还原,生成还原硫,金属硫化物沉淀,形成 MVT 矿床。20 世纪 80 年代,闪锌矿流体包裹体研究揭示,MVT 铅锌矿床中存在从甲烷→石油→沥青的各种碳氢化合物(Gize,1980;Etminan,1989),说明硫酸盐在矿区有充分的条件发生还原。研究表明,很多 MVT 铅锌矿区围岩中都存在大量沥青,如上密西西比河谷、Nova Scotia(Gize et al.,1987)和 Nanisivik(Arne et al.,1991),所以,围岩可以提供还原硫酸盐的有机质(Rickard,1983)。成矿过程中的溶解作用产生的热量还能够使有机质发酵,产生大量还原气体(主要为甲烷),继续还原硫酸盐(Anderson,1991),以此循环,金属硫化物可以充分沉淀。90 年代,Spirakis 等(1993)提出,S 还能够以氧化价态或亚硫化物的形式搬运,合理解释了黄铁矿中 S 价位的出现和硫同位素多样性的原因,这也成为了这种模型的一大亮点。但是需要注意的是 H_2S 在矿区产生,硫化物沉淀并非生酸过程 $[SO_4^{2-}(aq) + Zn^{2+} + CH_4(aq) = ZnS + 2H_2O + CO_2(aq)]$,Corbella et al.,2004,因此难以产生碳酸盐溶解等现象。

还原硫机制(reduced sulfur):针对矿区既非蒸发岩环境又缺少硫酸盐还原证据的 MVT 铅锌矿床,有人提出了还原硫模型,这种模型中金属可能以硫氢配合物(bisulfide complexes)的形式存在,并和还原硫在同种流体中运移(Ohmoto et al.,1979),当条件发生改变(如温度降低、地下水注入稀释流体、水岩反应改变 pH 等),硫化物就会发生沉淀,形成 MVT 铅锌矿床(Anderson,1975)。在小于 200℃ 条件下,油田水中 H_2S 和金属极难共存,所以单流体模型中金属能否和 H_2S 同时被搬运到成矿区是一个很大的问题。Sverjensky(1986)利用 Barrett 等(1982)的数据计算出,100℃,pH 值为 4 的 3 mol NaCl 溶液中, $10^{-0.5}$ mol 的 ZnS 和 $10^{-5.7}$ mol 的 PbS 可以与等量的 H_2S 共存,Zn、Pb 含量可分别达到 0.5×10^{-6} 和 0.4×10^{-6} 。因此,为了搬运足够多的还原硫和金属,卤水至少呈酸性。而随着流体温度提高,盐度增大,溶质溶解度也会增大,所以温度升高也有利于成矿物质的搬运。近年来,周朝宪等(1997)证实麒麟厂矿床成矿流体(弱酸性至中性)中以硫氢配合物形式存在的铅锌量远远大于以氯配合物形式存在的铅锌量。Emsbo 等(2000)利用热动力学模型得到现代卤水的 pH 值一般在 4.5~6 之间,Pb、Zn 含量可达到 10^{-3} ,这些都在一定程度上支持了还原硫模型。

世界上的 MVT 矿床特征多种多样,3 种淀积模型相互结合,可以对不同环境或不同构造阶段的矿床给予合理解释。以弧-被动陆缘碰撞的前陆盆地中的 MVT 为例,碳酸盐岩沉淀之初,有机质丰富,这些层位赋矿的矿床可能来自硫酸盐还原模型,造山过程中,碳酸盐岩台地通过前隆时到达近地表位置,出现蒸发盐,这些层位的矿床则可以用流体混合机制解释更为合理此外。此外,对于产在快速变形的逆冲推覆带地层中,蒸发盐和有机质均不丰富的矿床,则可能需要用还原硫机

制进行合理的解释。

7 研究展望

随着对 MVT 铅锌矿床构造背景认识的深入,新的问题又摆在了人们面前。研究认为,世界上多数 MVT 铅锌矿床形成于构造挤压环境中,多年来的研究也都是较多地关注这种环境下的矿床,建立的流体驱动模型也是解释这种挤压环境下矿床的形成机制,但是毕竟仍然存在发育于大陆伸展环境中的特例,那么在伸展环境中成矿流体的运移机制是什么?伸展环境在矿床形成过程中起了什么作用?伸展环境中矿床的年龄能否像挤压环境中的矿床那样和全球演化相联系(Leach et al.,2001a)?此外,对于传统的构造挤压环境下,为什么有的造山带前陆碳酸盐岩台地中发育 MVT 铅锌矿床,而有的不发育(Bradely et al.,2003)?在这种环境中都有哪些因素控制矿床的形成?古气候、蒸发岩环境、构造过程等这些因素究竟谁为关键?逆冲推覆带中的 MVT 铅锌矿床呈现出什么特征?3 种构造背景中的矿床特征有什么异同?这些都是在今后进一步研究 MVT 铅锌矿床动力学背景时需要关注的问题。

一直以来,人们都注重对 MVT 铅锌矿床自身特征的研究,比如围岩、蚀变特征、流体、成矿机制等,但还是存在着一系列需要论证的问题:为什么相对于灰岩,MVT 铅锌矿床更倾向于发育在白云岩中(Leach et al.,2005),是因为白云岩更倾向于形成在蒸发岩环境中,可以为矿化提供硫酸盐蒸发盐,还是仅仅因为白云岩具有更多的孔隙,可以为矿体就位提供更多的空间(Paradis et al.2006)?MVT 铅锌矿区普遍存在白云石化和硅化等蚀变现象,这些蚀变与矿化之间是否存在时空关系,是否会导致矿体在区域上或单个矿体上出现金属分带现象?区域热液、本地热液和古热液与蚀变有什么关系?MVT 矿床有经济价值的矿种主要为 Pb、Zn,但矿区同样可见黄铁矿等其他金属硫化物,那么其筛选机制是什么,为什么其他金属没有达到经济价值?

放射性同位素和古地磁测年技术的进步使 MVT 矿床测年得到发展,人们通过获得的大量成矿年龄数据对 MVT 矿床和全球构造背景间的联系有了新的认识(Leach et al.,2001a),但仍然存在很多值得探讨的问题,比如:为什么元古宙不存在 MVT 矿床,而这一时期的 SEDEX 型矿床却非常繁盛(Goodfellow et al.,1993),这两种沉积岩型铅锌矿之间有什么关系?倘若想获得精确的 MVT 矿床成矿年龄,应用哪种方法更为合适?为什么存在矿床放射性同位素测年和古地磁测年结果不同的现象(如 Robb Lake, Pine Point, East Tennessee, Cevennes),同位素测年和古地磁测年是否代表不同的意义?这种矿床是不是分期次形成?倘若,是整个矿床的形成需要多长时间,各期次又是如何联系起来的?

致谢 感谢 David Leach 教授对部分参考文献的提供

及对笔者的鼓励,感谢韩发研究员在评审过程中提出的建设性意见及对笔者的帮助。

References

- Anderson G M. 1983. Some geochemical aspects of sulfide precipitation in carbonate rocks[A]. In: Kisvarsanyi G, Grant S K, Pratt W P and Koenig J W, eds. International conference of MVT lead-zinc deposits[C]. Rolla: University of Missouri-Rolla. 61~76.
- Anderson G M. 1975. Precipitation of Mississippi Valley-type ores[J]. *Econ. Geol.*, 70: 937~942.
- Anderson G M and Cernignani C. 1991. Mineralogical thermodynamic constraints on the metasomatic origin of the York River nepheline gneisses, Bancroft, Ontario[J]. *Canadian Mineralogist*, 29: 965~980.
- Appold M S and Garven G. 1999. The hydrology of ore formation in the Southeast Missouri district: numerical models of topography-driven fluid flow during the Ouachita orogen[J]. *Econ. Geol.*, 94: 913~936.
- Arne D C, Curtis L W and Kissin S A. 1991. Internal zonation in a carbonate-hosted Zn-Pb-Ag deposit, Nanisivik, Baffin Island, Canada[J]. *Econ. Geol.*, 86: 699~717.
- Barrett T J and Anderson G M. 1982. The solubility of sphalerite and galena in NaCl brines[J]. *Econ. Geol.*, 77: 1923~1933.
- Barton P B. 1967. Possible role of organic matter in the precipitation of the Mississippi Valley ores[J]. *Econ. Geol. Monographs*, 3: 371~377.
- Bastin E S. 1939. Contributions to knowledge of the lead and zinc deposits of the Mississippi Valley region[M]. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 24: 156p.
- Basuki N I and Spooner E T C. 2004. A review of fluid inclusion temperatures and salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits: Identifying thresholds for metal transport[J]. *Exploration and Mining Geology*, 11: 1~17.
- Beales F W. 1975. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 70: 943~948.
- Bradley D C and Kidd W S F. 1991. Flexural extension of the upper continental crust in collisional foredeeps[J]. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 103: 1416~1438.
- Bradley D C and Leach D L. 2003. Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands[J]. *Mineralium Deposita*, 38: 652~667.
- Bradley D C, Leach D L, Symons D Emsbo P, Premo W, Breit G and Sangster D F. 2004. Reply to discussion on "Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands" by Kesler S E, Chesley J T, Christenson J N, Hagni R D, Heijnen W, Kyle J R, Munchez P, Misra K C and vander R V[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 515~519.
- Brannon J C, Podosek F A, Viets J G, Leach D L, Goldhaber M B and Rowan E L. 1991. Strontium isotopic constraints on the origin of the ore-forming fluids of the Viburnum trend, southeast Missouri[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1407~1419.
- Brannon J C, Podosek F A and McLimans R K. 1992a. A Permian Rb-Sr age for sphalerite from the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, southwest Wisconsin[J]. *Nature*, 356: 509~511.
- Brannon J C, Frank A, Podosek F A and McLimans R K. 1992b. A clue to the origin of dark and light bands of the 270 Ma Upper Mississippi Valley (UMV) zinc-lead district, southwest Wisconsin[C]. Abstracts with programs-Geological Society of America, 24: 353.
- Brannon J C, Susan C C, Frank A, Podosek F A and Kula C M. 1995. Radiometric dating of ancient calcite: Th-Pb & U-Pb isochrones for ore-stage and late-stage calcite from the central Tennessee zinc district, an Appalachian-Ouachita age MVT deposit[C]. Abstracts with programs-Geological Society of America, 27: 118.
- Brannon J C, Susan C C, Frank A P, Virginia M R, Raymond M C, Malcolm W W and Alison J B. 1996a. Th-Pb and U-Pb dating of ore-stage calcite and Paleozoic fluid flow[J]. *Science*, 271: 491~493.
- Brannon J C, Podosek F A and Susan C C. 1996b. Radiometric dating of Mississippi Valley-type ore deposits lead-zinc[A]. In: Sangster D F, ed. Carbonate-hosted lead-zinc deposit[C]. *Soc. Econ. Geol. Spec. Pub.* 14: 546~554.
- Brannon J C, Leach D L, Goldhaber M B, Taylor C D and Livingston E. 1997. Radiometric dating of ore-stage calcite from Knight Vein, IL-KY-fluorspar district, yields 195 Ma for both U-Pb and Th-Pb systems[C]. Abstracts with Programs - Geological Society of America, 29: 209.
- Chesley J T, Halliday A N, Kyser T K and Spry P G. 1994. Direct dating of Mississippi Valley-type mineralization: use of Sm-Nd in fluorite[J]. *Econ. Geol.*, 89: 1192~1199.
- Christensen J N, Halliday A N, Stephen E K and Sangster D F. 1993. Further evaluation of the Rb-Sr dating of sphalerite: The Nanisivik Precambrian MVT deposit, Baffin Island, Canada[C]. Abstracts with programs- Geological Society of America, 25: 471.
- Christensen J N, Halliday A N, Kenneth E L, Roderick N R and Stephen E K. 1995a. Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 5191~5197.
- Christensen J N, Halliday A N, Vearncombe J R and Stephen E K. 1995b. Testing models of large-scale crustal fluid flow using direct dating of sulfides: Rb-Sr evidence for early dewatering and formation of Mississippi Valley-type deposits, Canning basin, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 90: 877~884.
- Corbella M, Ayora C and Cardellach E. 2004. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 344~357.
- Emsbo P. 2000. Gold in Sedex deposits[J]. *Soc. Econ. Geol. Rev.*, 13: 427~437.
- Etminan H and Hoffmann C H. 1989. Biomarkers in fluid inclusions: a new tool in constraining source regimes and its implications for the genesis of Mississippi Valley-type deposits[J]. *Geology*, 17: 19~22.
- Garven G. 1985. The role of regional fluid flow in the genesis of the Pine Point deposit, western Canada sedimentary basin[J]. *Econ. Geol.*, 80: 307~324.
- Garven G and Raffensperger J P. 1997. Hydrogeology and geochemistry of ore genesis in sedimentary basins[A]. In: Barnes H L, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits[C]. New York: Wiley. 125

- ~189.
- Ge S and Garven G. 1989. Tectonically induced transient groundwater flow in the foreland basins[A]. In: Price R A, ed. Origin and evolution of sedimentary basins and their energy and mineral resources, *Geophysical Monograph* 48[C]. IUGG, 3: 145~158.
- Ge S and Garven G. 1992. Hydromechanical modeling of tectonically-driven groundwater flow with application to the Arkoma basin[J]. *J. Geophys. Res.*, 97: 9119~9144.
- Geng Y. 2006. Genesis of the Neogene interstratal Karst-type Po'hrenk fluorite-barite ($\pm$ lead) deposit (Kirsehir, Central Anatolia, Turkey) [J]. *Ore Geology Reviews*, 29: 105~117.
- Gize A P and Hoering T C. 1980. The organic matter in Mississippi Valley-type deposits[M]. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*. 79: 384~388.
- Gize A P and Barnes H L. 1987. The organic geochemistry of two Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. *Econ. Geol.*, 82: 457~470.
- Goodfellow W D, Lydon J W and Turner R J W. 1993. Geology and genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) zinc-lead-silver sulphide deposits[A]. In: Kirkham R V, Sinclair W D, Thorpe R I and Duke J M, eds. *Mineral deposit modeling*[C]. Geological Association of Canada, Special Paper, 40: 201~251.
- Hanor J S. 1979. The sedimentary genesis of hydrothermal fluids[A]. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* [C]. New York: Wiley-Interscience. 137~142.
- Hitzman M W and Beaty D W. 1996. The Irish Zn-Pb (-Ba) ore field [A]. In: Sangster D F, ed. *Carbonate-hosted lead-zinc deposits* [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Pub. 4: 112~143.
- Hoffman P F. 1989. Precambrian geology and tectonic history of north America[A]. In: Bally A W and Palmer A R, eds. *The geology of North America-an overview*[C]. Boulder, CO: Geological Society of America, geology of north America. 447~512.
- Jackson S A. 1966. Precipitation of lead-zinc ores in carbonate reservoirs as illustrated by Pine Point ore field, Canada[J]. *TIMM B*, 75: 278~285.
- Kesler S E, Martini A M, Appold M A, Walter L M, Huston T J and Furman F C. 1996. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 225~233.
- Kesler S E, Chesley J T, Christensen J N, Hagni R D, Heijlen W, Kyle J R, Munchez P, Misra K C and vander R V. 2004. Discussion of "Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands" by D. C. Bradley and D. L. Leach (2003) [J]. *Mineralium Deposita*, 34: 512~514.
- Kharaka Y K, Maest A S, Carothers W W, Law L M, Lamothe P J and Fries T L. 1987. Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome basin, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 2: 543~561.
- Kuang W L, Gao Z Q, Yin J P, Zhu Z Q and Liu S H. 2002. Study on Metallogenetic process of Tamu MVT lead-zinc ore deposit and the source of metallogenetic material in west of Kunlun[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21 (4): 253~258 (in Chinese with English abstract).
- Kula C M. 2000. *Understanding mineral deposits*[M]. London: Kluwer Academic publishers: 574~612.
- Leach D L and Sangster D F. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[J]. *Geological Association of Canada Special Paper*, 40: 289~314.
- Leach D L, Bradley D C, Lewchuk M T, Symons, D T A and Brannon J. 2001a. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research[J]. *Mineralium Deposita*, 36: 711~740.
- Leach D L, Premo W R, Lewchuk M T, Henry B, LeGoff M, Rouvier H, Macquar J C and Thibieroz J. 2001b. Evidence for Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in the Cevennes region, southern France, during Pyrenees Orogeny[J]. *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*, 6 Balkema, Rotterdam: 157~160.
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gatzmer J and Wallters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposit: A global perspective[J]. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*: 561~607.
- Li W B, Huang Z L, Wang Y X, Chen J, Han R S, Xu C, Guan T and Yin M D. 2004. Age of the Giant Huize Zn-Pb deposits determined by Sm-Nd dating of hydrothermal calcite[J]. *Geological Review*, 50 (2): 189~196 (In Chinese with English abstract).
- McCabe C and Elmore R D. 1989. The occurrence and origin of late Paleozoic remagnetization in the sedimentary rocks of north America [J]. *Rev. Geophys.*, 27: 471~494.
- McMechan M E and Thompson R I. 1993. The Canadian Cordilleran fold and thrust belt south of 66°N and its influence on the western Interior basin [A]. In: Caldwell W G E and Kaufman E G, eds. *Evolution of the western Interior basin* [C]. Geological Association of Canada Special Paper, 39: 77~79.
- Megaw P K M, Barton M D and Falce J I. 1996. Carbonate-hosted lead-zinc (Ag, Cu, Au) deposits of Northern Chihuahua, México [A]. In: Sangster, D F, ed. *Carbonate-hosted lead-zinc deposits* [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Pub. 4: 277~289.
- Merce C, Carlos A and Esteve C. 2004. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposit[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 344~357.
- Nakai S, Halliday A N, Kesler S F, Halliday A N and Jones H D. 1990. Rb-Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley type ore deposits[J]. *Nature*, 346: 354~357.
- Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, Jones H D, Kyle J R and Lane T E. 1993. Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 417~427.
- Ohmoto H and Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon [A]. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* [C]. New York: Wiley-Interscience. 509~567.
- Oliver J. 1986. Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena[J]. *Geology*, 14: 99~102.
- Orr W L. 1982. Rate and mechanism of non-microbial sulfate reduction [C]. Abstracts with Programs- Geological Society of America, 14: 580.
- Paradis S, Dewing K and Hannigan P. 2006. Mississippi Valley-type

- lead-zinc deposits (MVT) [EB/OL]. <http://gsc.nrcan.gc.ca/mindep/synth-dep/mvt/pdf/deposit-synthesis-mvt.paradis.pdf>. 1~15.
- Puigdefabregas C, Munoz J A and Verges J. 1992. Thrusting and foreland basin evolution in the southern Pyrenees [A]. In: McClay K, ed. Thrust tectonics [C]. London: Chapman and Hill. 247~254.
- Repetski J E and Narkiewicz M. 1996. Conodont color and surface textural alteration in the Muschelkalk (Trissic) of the Silesian-Cracow Zn-Pb district, Poland [A]. In: Gorecka E, Leach D L and Kozłowski A, eds. Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Silesian-Cracow area Poland [C]. Warsaw: Polish Geological Institute. 113~120.
- Rickard D T. 1983. Precipitation and mixing mechanisms in Laisvall-type sandstone lead-zinc deposits [A]. In: Kisvarsanyi G, Grant S K, Pratt W P and Koenig J W, eds. International Conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits [C]. Rolla: University of Missouri-Rolla. 449~458.
- Rowan E L and Goldhaber M B. 1995. Duration of mineralization and fluid-flow history of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district [J]. *Geology*, 23: 609~612.
- Rowan E L, Thibérioz J, Bethke C M and Marsily D G. 1996. Geochemical and hydrologic conditions for fluorite mineralization in regions of continental extension: An example from the Albigeois district, France [A]. In: Sangster D F, ed. Carbonate-hosted lead-zinc deposits [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Pub. 4: 448~464.
- Sangster D F. 1990. Mississippi Valley-type and SEDEX lead-zinc deposits: A comparative examination [J]. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Sec. B*, 99: 21~42.
- Sangster D F. 1996. Carbonate-hosted lead-zinc deposits [C]. Society of Economic Geologists Special Publication. 4: 1~664.
- Sheppard S M F, Charef A and Bouhel S. 1996. Diapirs and Zn-Pb mineralization: A general model based on Tunisian (N. Africa) and Gulf Coast (USA) deposits [A]. In: Sangster D F, ed. Carbonate-hosted lead-zinc deposits [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Pub. 4: 230~243.
- Smith D M. 1996. Sedimentary basins and origin of intrusion-related carbonate-hosted Zn-Pb-Ag deposits [A]. In: Sangster D F, ed. Carbonate hosted lead-zinc deposits [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Pub. 4: 255~263.
- Spirakis C S and Allen V H. 1993. Local heat, thermal convection of basinal brines and genesis of lead-zinc deposits of the Upper Mississippi Valley district [J]. *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions, Section B: Applied Earth Science*, 102: 201~202.
- Sverjensky D A. 1986. A model for the origin of the metal ratios of sediment-hosted base-metal sulfide ore deposits [J]. *Eos., Transactions, American Geophysical Union*, 67: 388~389.
- Symons D T A, Sangster D F and Leach D L. 1996. Paleomagnetic dating of Mississippi Valley-type Pb-Zn-Ba deposits [A]. In: Sangster D F, ed. Carbonate-hosted lead-zinc deposits [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Publ., 4: 515~526.
- Symons D T A, Lewchuk M and Leach D L. 1998. Age and duration of the Mississippi Valley-type mineralizing fluid flow events in the Viburnum Trend, southeast Missouri, from Paleomagnetism USA [J]. *J. Geol. Soc. Spec. Publ.*, 144: 27~39.
- Trudinger P A, Chambers L A and Smith J W. 1985. Low-temperature sulphate reduction: biological versus abiological [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22: 1910~1918.
- Titly S R. 1996. Characteristics of high temperature, carbonate-hosted replacement ores and some comparisons with Mississippi Valley-type ores [A]. In: Sangster D F, ed. Carbonate-hosted lead-zinc deposits [C]. Soc. Econ. Geol. Spec. Pub. 4: 244~254.
- Verncombe J R, Dorling S L, Reed A, Cooper R, Hart J, Muhling P, Windrim D and Woad G. 1995. Regional and prospect-scale fault controls on Mississippi Valley-type Zn-Pb mineralization at Blendvale, Canning basin, western Australia [J]. *Econ. Geol.*, 90: 181~186.
- Wang J Z, Li C Y, Li Z Q and Liu J J. 2001. The geological setting, characters and origin of Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits in Sichuan and Yunnan provinces [J]. *Geology-geochemistry*, 29(2): 41~45 (in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q, Mao J W, Wu S P, Li H M, Liu F, Guo B J and Gao D R. 2005a. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou area [J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 336~349 (in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q, Mao J W, Liu F and Li H M. 2005b. K-Ar dating of altered clay minerals from Huize Pb-Zn deposit in Yunnan Province and its geological significance [J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 317~325 (in Chinese with English abstract).
- Zhou C X, Wei C S and Ye Z J. 1997. The Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. *Geology-Geochemistry*, 1: 65~75 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 匡文龙, 高珍权, 印建平, 朱自强, 刘石华. 2002. 西昆仑地区塔木 MVT 型铅锌矿床成矿作用和成矿物质来源探讨 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(4): 253~258.
- 李文博, 黄智龙, 王银喜, 陈进, 韩润生, 许成, 管涛, 尹牡丹. 2004. 会泽超大型铅锌矿田方解石 Sm-Nd 等时线年龄及其地质意义 [J]. *地质论评*, 50(2): 189~196.
- 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 刘家军. 2001. 川滇地区密西西比河谷型铅锌矿床成矿地质背景及成因探讨 [J]. *地质地球化学*, 29(2): 41~45.
- 张长青, 毛景文, 吴锁平, 李厚民, 刘峰, 郭保健, 高德荣. 2005a. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿分布、特征及成因 [J]. *矿床地质*, 24(3): 336~349.
- 张长青, 毛景文, 刘峰, 李厚民. 2005b. 云南会泽铅锌矿床粘土矿物 K-Ar 测年及其地质意义 [J]. *矿床地质*, 24(3): 317~325.
- 周朝宪, 魏春生, 叶造军. 1997. 密西西比河谷型铅锌矿床 [J]. *地质地球化学*, 1: 65~75.