

密西西比河谷型铅锌矿床

周朝宪^{1)①} 魏春生²⁾ 叶造军¹⁾

1) (中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室, 贵阳, 550002)

2) (中国科学技术大学地球与空间科学系, 合肥, 230026)

摘要 密西西比河谷型矿床为后生热液矿床。赋矿层位多, 但一般不受主岩沉积相(变)控制。成矿温度并不一定象传统上认为的那样低。铅同位素组成可差异性较大(如J型铅), 也可很均一, 脉石矿物(方解石和白云石)的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 明显低于主岩, 而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值则相反。古老基底为其成矿金属十分重要的来源, 硫主要来源于海相蒸发岩。蒸发岩硫酸盐中的硫可由基底中的 Fe^{2+} 还原为还原态硫, 成矿金属主要以硫氢配合物形式迁移, 成矿流体的驱动力为构造应力(如由造山引起)和重力, 近年其成矿年代方面的研究也取得重大突破。

关键词 MVT矿床 含义 特征 来源 Fe^{2+} 硫氢配合物 驱动力 年龄

第一作者简介 周朝宪 男 1971年生 硕士 从事热液地球化学研究

1 引言

关于密西西比河谷型(Mississippi Valley-type, 简称MVT)铅+锌±银±萤石±重晶石矿床, 一百多年来, 人们进行了大量的研究, 近年来更趋活跃, 如1995年连续在欧洲、北美、澳大利亚举行了三站拉力赛式“国际野外现场学术会议”, 专门研讨MVT矿床。

但对MVT矿床的特征及其成矿作用的认识还很不一致, 如Sangster^[1]称其为“a geological mélange”。这样就造成了谬误流传, 因此很有必要对其进行系统评述, 以便对MVT矿床有个全面准确的认识, 清楚MVT矿床的研究现状及其仍有待解决的问题, 这就是本文的目的所在。

2 含义

产于沉积岩中的铅锌等矿床, 以主岩不同可分为两大类: 一类以碳酸盐岩为主岩, 另一类以碎屑岩为主岩。其中前者除砂岩型和块状硫化物型矿床外, 基本都属MVT矿床, 因密西西比河水盆地中发育众多该类型经典矿床而得名。MVT矿床与岩浆活动大多没有成因关系, 但伊利诺伊-肯塔基交界地区的MVT矿床就与附近的碱性岩浆活动有成因关系^[2,3], 火山活动就为法国Les Malines矿床的形成提供了热和一些成矿组分如 CO_2 等^[8]。

MVT铅锌矿床已成为世界上这两种金属的主要来源之一^[4]。较著名的矿区有美国密苏里东南部、三州地区、阿巴拉契亚和上密西西比河谷地区, 加拿大Pine Point矿区等。但MVT矿床并非北美所特有, 而是世界各地皆有分布(表1)。

MVT矿床规模不等, 金属量(Pb+Zn)从几千吨到几百万吨(表1), 并且MVT矿床一般成群成带分布, 如上密西西比河谷地区就有近400个矿床^[5]; 我国川滇黔接壤地区已发现的MVT矿床就有近80个^②。MVT矿带的分布范围从几十平方公里到几千平方公里, 甚至数万平方公里, 这更

① 现工作单位: 中国海洋石油总公司海洋石油勘探开发研究中心, 河北省高碑店市, 074010。

② 周朝宪, 1996, 中国科学院地球化学研究所硕士学位论文, 下文同, 略。

提高了 MVT 矿床的经济意义。

表 1 世界部分主要 MVT 矿床(区)

Table 1. The selected main MVT deposits (ore districts) in the world

国家、矿床(区)	赋矿层位	金属量 ^{*1} , Mt	品位(% , Pb + Zn)
美国			
Viburnum Trend	Bonneterre 白云岩(ϵ_3)	29.40	7 (≤ 0.12) ^{*2}
Old Lead Belt	Bonneterre 白云岩(ϵ_3)	10.20	3 (≤ 0.12) ^{*2}
三州地区	灰岩、少量白云岩(C)	>15.00	0.6+2.4
上密西西比河谷地区	主要为白云岩、灰岩(O_2)	5.50	6.5 (≥ 9) ^{*2}
田纳西东部	陆架碳酸盐岩(O_1)	7.50	3 (铅很少)
加拿大			
Pine Point	碳酸盐岩礁中的喀斯特裂隙(D_2)	7.15	2.9+6.5
Polaris	碳酸盐岩(O_{2-3})	3.98	3.8+14.3
Blende(Yukon)	叠层石白云岩(Pt_2)	1.20	6(308g/t) ^{*3}
秘鲁 中北部	Carbonate Platform(T-J)	2.12	11.8
波兰 Upper Silesia	碳酸盐岩(T_2)	32.00	(4) ^{*2}
爱尔兰 中部平原	台地相不纯灰岩(C_1)	14.95	13
法国 Les Malines	变质的白云岩化灰岩(ϵ , 基底)	1.00	
摩洛哥—阿尔及利亚	Bou Beker—El Abed 地区	4.29	3.1+3.8
澳大利亚			
Canning 盆地 Blendevale	碳酸盐岩(D)	2.16(Ag 340t)	2.5+8.3 (16g/t) ^{*3}
Canning 盆地 Cadjebut	碳酸盐岩(D)	0.60	4.8+14.0
Canning 盆地 12 Mile Bore	碳酸盐岩(D)	0.31	2.7+10.1 (38g/t) ^{*3}
the Coxco	McArthur Group ^{*4} 角砾岩化白云岩	30.20	4.1+9.2 (41 g/t) ^{*3}
中国 川滇黔接壤地区 主岩层位多(主要为灯影组 ^{*5} 和下石炭统),有大型矿床 7 个			
滇东北麒麟厂	粗晶白云岩(C_1)	0.80 (Ag326t)	6.55+17.5 (98g/t) ^{*3}

注:此表引自周朝宪^③。*1 指 Pb+Zn, *2 表示锌/铅比值, *3 括号中的表示其中银的品位, *4 成岩时代为 1600~1400Ma, *5 灯影组属上震旦统。

3 特征

1) MVT 矿床在空间上基本分布于古老克拉通的边缘或内部^[6-8]。有些则产于裂谷环境中^[9],如 Canning 盆地^③。

2) MVT 矿床一般与构造碰撞和/或裂谷活动(多离矿床较远)有关,这不仅可以从地质、其它地球化学特征上得到支持(文献^[9-12]和 Kesler and Pluijm, 1990),而且就近年测得的可靠成矿年龄来说,北美 MVT 矿床一般与造山活动有关。如上密西西比河谷地区 MVT 铅锌矿床与 Alleghenian/Ouachita 造山活动,东堪萨斯 Jumbo 矿床与 Appalachian/Ouachita 造山活动有关^{[6]③};Polaris 矿床与 Ellesmerian 造山活动有关^[13];东田纳西 Coy 和 Immel 矿床与 Acadian 造山活动有关^[14,15];爱尔兰中部平原 Gortdrum 矿床与原始大西洋封闭晚期有关^[9];Canning 盆地的 MVT 矿床是裂谷环境的产物^{[16]③}。

3) MVT 矿床主要赋存于厚的碳酸盐岩(主要为白云岩)建造中,具明显的岩控特征^[17]。

4) MVT 矿床在空间和成因上往往与高的基底(basement high)有关^{[7,17-20]③};或直接产于基

③ Brannon J. C., Cole S. C., Podosek F. A., Ragan V. M., Coveney Jr. R. M., Wallace M. W., and Bradley A., ²³²Th—²⁰⁸Pb and ²³⁸U—²⁰⁶Pb dating of ancient ore—stage calcite: Radiometric dating of fluid flow in sedimentary strata (Unpubl.), 1996, 下文同,略。

底中(表1)。

5) 人们曾经一度认为 MVT 矿床与主岩的沉积相(变)有关,受主岩形成时的岩相古地理控制^[1,21,22],Viburnum Trend 和 Pine Point 等矿区可以说是这种观点的经典实例^[1]。然而现在经过仔细的工作发现,在前者几乎没有矿体产于礁体中,相反,矿体多产于渗透性较好的白云岩中和礁体周围(Rhodes et al.,1984 和文献^[19]),在 Pine Point 和东田纳西,矿体多产于溶蚀角砾岩中(Ohle,1985)。与其说 MVT 矿床受沉积相(变)等控制,不如说受主岩的可渗透性控制(为成矿流体运移及成矿物质沉淀提供了有利空间部位)。在 MVT 矿床研究中由于一直缺少对控矿构造(主要为断层、断裂)和成矿后构造的区分,才致使人们把过多的注意力转移到 MVT 矿床与主岩地层沉积相(变)的关系上,从而产生了误导^[18]。

6) MVT 矿床大多以开放空隙充填方式形成^[3,5,9,23~25],具后生成矿特征。

7) MVT 矿床赋矿层位多,即使在同一地区。从元古界到白垩系皆有,但多分布于显生宙地层中^[26,27]②,即时控特征不显著。

8) MVT 矿床矿物组合比较简单,主要有闪锌矿(含铁较低)、方铅矿、黄铁矿(时有白铁矿)、萤石、重晶石、白云石、方解石和石英等。矿物颗粒一般较大^[5]②。

9) MVT 矿床从富铅到富锌皆有,绝大多数的锌高于铅(文献^[1]及表1)。大部分 MVT 矿床具银异常,许多还具经济意义,如密西西比河谷地区(文献^[26]及表1)。在我国川滇黔接壤地区的骡马厂形成了超大型银矿床,该区众多矿床还含有具经济意义的锗、镉、铟、镓等稀散元素②。在密苏里东南的 MVT 矿床中还含有具经济意义的铜、钴和镍异常^[1]。另外,MVT 矿床的萤石、重晶石等也往往具有十分重要的经济价值^[3]。

10) MVT 矿床的成矿流体为地下热卤水,如盆地卤水,“同生”建造水^[25,28]。伊利诺伊—肯塔基交界地区 MVT 矿床成矿流体有岩浆挥发份的加入^[3]。由于一些原因(如包裹体流体的 δD 是否代表成矿流体的值,即包裹体流体中氢漏出和加入问题,用 δD - $\delta^{18}O$ 等来讨论水/岩作用时前提的假设成分过多等),在准确确定成矿流体来源方面的进展仍不甚令人满意。

11) MVT 矿床闪锌矿、重晶石、方解石和萤石的流体包裹体均一温度(Th)为 $80\sim 220^{\circ}C$ (文献^[29]和 Anderson and Macqueen,1982)。也有些 MVT 矿床流体包裹体 Th 较高,如法国 Les Malines 矿床主成矿期第一阶段重晶石 Th 为 $180\sim 380^{\circ}C$ ^[8],育空地区 Blende 矿床主成矿期闪锌矿 Th 为 $283^{\circ}C$ 左右(Robinson and Godwin,1995),爱尔兰 Tynagh 矿床闪锌矿的 Th 为 $126\sim 243^{\circ}C$ (Banks and Russell,1992),并非象传统上认为的那样低($100\sim 150^{\circ}C$ ^[25], $75\sim 200^{\circ}C$ ^[19])。成矿流体的盐度为 $5\%\sim 30\%$ NaCl 当量^[25]②。

12) MVT 矿床硫化物 $\delta^{34}S$ 多在 $+10\%\sim +25\%$ 之间,硫主要源于海相蒸发岩(文献^[17],^[19]及 Tompkins et al.,1994b)。

13) MVT 矿床矿石铅同位素组成比较复杂,一些矿床富放射性成因铅,同一矿床甚至单一方铅矿晶体(Hart et al.,1981;Crocetti et al.,1988)的铅同位素组成差异较大,如密苏里东南部 and 上密西西比河谷地区(Doe and Delevaux,1972 和文献^[26],^[30]);一些矿床则不具此特点,铅同位素组成较为均一(homogeneity),如上 Silesia 地区(Ohle,1980)、Pine Point 矿区(Cumming et al.,1990)、Cadjebut 矿床(Tompkins et al.,1994a)和我国麒麟厂矿床②,并非如 Brown(1970),Heyl et al.^[26]和 Svejensky^[17]等所指出的那样,MVT 矿床的一显著特征便是具有“J 型异常铅”。

14) MVT 矿床脉石矿物方解石和白云石的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 明显低于围岩,近矿围岩的 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 介于二者之间说明其为正常围岩受成矿热液交代重结晶而致^[17,26]②。

15) 与碳和氧的情况相反,其硫化物和脉石矿物 ^{87}Sr / ^{86}Sr 皆不低于主岩的值(见后)。

16) Anderson(1991)、Leventhal(1990)和 Spirakis and Heyl^[31]等认为有机质在 MVT 矿床形成过程中起较重要的作用。Sverjensky^[28]经过研究发现北美 MVT 成矿流体与油田卤水有亲缘关系,但同时也指出成矿流体中有机质作为配合剂携带金属的量微乎其微,可以忽略(主要因为有机物质差量少)。再者许多 MVT 矿床中有机质成熟度过低,基本不能与金属配合形成可溶配合物及满足还原硫酸盐形成大量还原态硫的需要^②。

4 成矿机理

近来人们对 MVT 矿床成因深入研究的进展,便是逐渐意识到大规模的热卤水定向运移的重要性(文献^[3,10,17,23,24,28,32,33]及 Ge and Garven,1992;Nesbitt and Muehlenbachs,1994)。尽管这一观点使人们对 MVT 矿床成矿作用的理解提高到一个新的水平,但有关矿床成因许多根本性的问题仍未得以解决或彻底解决。目前 MVT 矿床成因研究主要取得以下几方面的进展。

4.1 成矿金属的来源

成矿金属的来源是 MVT 矿床研究者长期萦怀的问题。Doe and Delevaux 早在 1972 年就通过铅同位素研究认为密苏里东南部的 MVT 矿床的铅主要来源于 Lamotte 砂岩($\epsilon_{2(?) - 3}$),但因其数据相当有限及其理论的缺陷(主要通过铅模式年龄),结论很难令人信服。Goldhaber et al.^[20]经过系统研究(主要利用同位素)认为 Doe and Delevaux(1972)的结论基本上是成立的,并认为伊利诺伊盆地 MVT 矿床的成矿金属主要来源于前寒武纪基底(主要为火成岩)。爱尔兰中部 MVT 矿床成矿物质来源于新元古代片麻岩基底^[34]。笔者^②在考察麒麟厂矿床时通过地质、微量元素、铅和锆同位素(考虑到元素各同位素间的差异性或不一致性迁移)研究,证实其金属主要来源于新元古代(变)火山岩系,明确排除了幔源的可能性。

另外,通过分析一些学者在 Rb-Sr 测年(详见后)时得到的锆同位素数据及 Kessen et al.(1981)、Medford et al.(1983)、Kesler et al.(1988)、Ruiz et al.(1988)和 Brannon et al.(1991)等分析脉石矿物方解石等时发现其成矿流体的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 皆高于主岩,这也不支持地幔提供成矿金属。

还有,MVT 矿床的成矿流体演化途径、成矿金属等的加载机理(是离子交换,还是化学反应等)目前也不清楚,有待进一步研究。

4.2 硫酸盐的还原机制

众多学者的研究表明 MVT 矿床的硫主要来源于海相蒸发岩,如膏盐层,但由蒸发岩的硫酸盐转变为 MVT 矿床中硫化物的还原态硫的还原机制,仍没有一个令人满意的答案。

关于此,目前有两种可能的还原机制:细菌还原和热化学还原。MVT 矿床成矿温度远高于前者起作用的温度范围^[35];而后者所需的还原剂,有些学者,如 Anderson(1991)和 Leventhal(1990),认为是有机质,但就大多数 MVT 矿床的成矿部位而言,其有机质的质(成熟度低)和量(太少)难以提供成矿所需要的还原剂。再者,许多 MVT 矿床的成矿热液在成矿部位所造成的热蚀变和化学蚀变相当有限^{[36]②},这更加限制了成矿部位有机质的作用。Spirakis and Heyl^[31]的研究表明有机质作为还原剂效能在硫化物沉淀所用的时间内也不能满足成矿动力学的需要。从 MVT 矿床的碳、氧、氢和硫同位素组成来讲(尽管 MVT 矿床中碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 明显低于围岩),也否定有机质在成矿中起明显作用^②。

Ohmoto and Rye(1979)、Ohmoto(1986)和 Hutchinson(1983)曾简单提及 Fe^{2+} 也可以做为硫酸盐的还原剂,但因人们一直怀疑 Fe^{2+} 的还原效能,未曾对之予以应有的重视。Shank et al.^[37]在研究洋中脊块状硫化物时,通过实验(200~350℃, $500 \times 10^5 \text{Pa}$)证实,其中的硫可由海水硫酸盐通过氧化大洋玄武岩中的 Fe^{2+} 而来,玄武岩中的 Fe^{2+} 是一个很有效的还原剂。Graham and Ohmoto^[38]

通过实验证实,在 200°C , $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{Fe}_{1-x}\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ 体系中有大量 $\text{H}_{2(\text{aq})}$ 、 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 和单质硫生成(后者通过前两者还原硫酸盐而来),比无 CaSO_4 的体系生成的量还要大得多。受此启发,笔者^②认为麒麟厂矿床的硫化物硫是在成矿流体形成过程中(即配合金属及进入成矿部位前)由下伏的火山碎屑岩和火山岩中的 Fe^{2+} 还来源于石膏层的硫酸盐而成。

因 Fe^{2+} 的具体存在形式、还原过程的详细机理(如中间价硫对整个过程中是否有类似催化剂的作用)等尚不清楚,故 Fe^{2+} 作为还原剂还需进一步的实验研究工作证实。

还有一点需要指出,在 $\log f_{\text{O}_2} - \text{pH} - T - \Sigma\text{S}$ 相图中,随着温度的升高,氧化态硫的稳定域缩小,而还原态硫的稳定域扩大。如在 $\log f_{\text{O}_2} = -50$, $\Sigma\text{S} = 0.1\text{mol/l}$, pH 近中性的溶液中, 25°C 时硫酸盐为稳定相; 150°C 时,黄铁矿成为稳定相,而硫酸盐为不稳定相; 250°C 时,磁黄铁矿成为稳定相,而硫酸盐和黄铁矿皆成了不稳定相。温度的升高可能就是硫酸盐被还原的根本原因所在。

4.3 成矿金属的迁移形式和沉淀机制

目前主要有三种观点^[5,17,19]②:混合模式,还原模式和共同迁移模式。

4.3.1 混合模式 成矿以氯配合物和/或有机的配合物形式迁移,和另一富还原态硫的流体混合而沉淀硫化物成矿。

Barrett and Anderson(1988)、Giordano and Barnes(1979, 1981)和 Ruaya and Seward(1986)等通过实验证实以氯配合物形式可以迁移一定数量的铅和锌,如在 150°C , $\text{pH} = 4.5$ (低于中性值 1.3), $m_{\text{Cl}^-} = 3$ 的热液可迁移 1×10^{-6} 左右的铅和锌。这看起来支持混合模式,但要形成 MVT 矿床则需成矿流体中铅和锌的量不低于 10×10^{-6} ^[39]。此模式还有三点值得说明。

首先,许多 MVT 矿床的矿物特征与此模式矛盾。a. 众多 MVT 矿区中闪锌矿、萤石、方解石和白云石(阴极发光显微镜下)各环带及方铅矿铅同位素组成环带(见前)在矿床甚至矿区尺度上,具有相关性和可对比性,如上密西西比河谷地区的 MVT 矿床^[29]等; b. 普遍发育有先沉淀的硫化物被其后的成矿流体溶蚀的现象; c. MVT 矿床中的硫化物除闪锌矿和方铅矿外还有与二者数量相当的 FeS_2 , 其中的硫为 S^0 与 S^{2-} 间的价态(Spirakis and Heyl^[31]甚至认为呈 -1 价),与此模式不符; d. 许多矿床晶体粗大(如三州地区、麒麟厂矿床),晶体中其它矿物一般很少(在光学显微镜分辨率尺度上); e. MVT 矿床矿物的流体包裹体无子矿物,在冷热台上测量时亚稳态现象明显,说明成矿流体中无悬浮晶核存在,即流体相当纯净^[25]②。而一般来说,富含成矿金属而贫(或基本不含)还原态硫的流体与富含还原态硫而贫(或基本不含)成矿金属的流体混合,会导致巨大的化学梯度变化(chemical gradient),即过饱和度急剧增高,使硫化物快速成核沉淀,晶体发育较差,硫化物应表现为细粒甚至胶状结构(Barnes, 1979 和文献^[20])。

其次,混合模式需要较低的 pH 值^[17],而这与 MVT 矿床成矿流体中 Ca^{2+} 和 ΣCO_2 浓度不高及主岩为化学性质很不稳定的碳酸盐岩不一致。

再次,在成矿流体中以氯配合物形式存在的铅和锌的量较低,这就要求有相当大量的流体和相当长的时间以形成一个矿床。大多 MVT 矿床是否满足此条件,令人怀疑。

另外,很多有机质配合铅和锌等的的能力相当强,但 MVT 成矿流体中有机质多为配合能力差的醋酸根类^[28,39], Kharaka and Giordano(1993)的研究表明,有机配合物迁移的铅和锌远远满足不了成矿的需要,并且此观点也面临上述氯配合物观点所遇到的同样难题。由此看来,有机质作为配合剂迁移成矿金属的观点也很难立足。

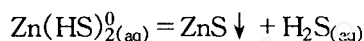
4.3.2 还原模式 含成矿金属(以氯配合物和/或有机的配合物和/或硫代硫酸盐配合物形式存在)的流体,在富含有机质的成矿部位还原硫酸盐,引起硫化物沉淀。硫酸盐可以随成矿流体一起

迁移而来,也可以是成矿部位的硫酸盐被就地还原。

硫酸盐被还原是此模式的关键。如前所述,MVT 矿床成矿流体中及成矿部位的有机物质差量少,难以对成矿产生显著影响。在成矿部位,无机质作为还原剂的效能使硫化物沉淀所用的时间也不能满足成矿的需要^[19],且众多 MVT 矿床成矿部位可作为还原剂的无机质(如低价状态的变价元素)在量上并不丰富^②。

另外,此模式在成矿金属的迁移上也存在混合模式所存在的问题。

4.3.3 共同迁移模式 成矿金属以硫氢配合物(bisulfide complexes)形式迁移,在成矿部位,由于 f_{O_2} 升高,pH 值降低,还原态硫浓度降低,造成硫化物沉淀。在这里不妨随意以 $Zn(HS)_2(aq)$ 为例予以说明,对沉淀反应



f_{O_2} 升高,会导致 $H_2S_{(aq)}$ 被氧化,浓度降低,并有可能使之转化成为强酸(如硫酸),使 pH 值降低;pH 值降低(不仅仅由 f_{O_2} 升高造成),则导致硫氢配合物失稳;还原态硫浓度降低(除受 f_{O_2} 影响外,也可由其它因素造成,如体系一定的开放性引起的 H_2S 散失),都促使反应向右进行。

一方面,由于测试技术等方面的原因,长期以来人们对 MVT 矿床成矿流体中还原态硫的量极少直接测量,往往采用闪锌矿和/或方铅矿的溶度积(二者的溶度积极小)来推算(如 Sverjensky^[28]、Plumlee et al.^[3,24]),这种算法没有考虑以配阴离子形式存在的还原态硫,造成对还原态硫的估计严重偏低。另一方面,长期以来,铅锌硫氢配合物的热力学数据比较缺乏。这两方面的原因导致对此模式一直未予以足够的重视。

笔者^②一方面据麒麟厂矿床脉石矿物方解石中单个流体包裹体傅里叶变换红外光谱直接求出还原态硫的含量($\geq 0.3 \sim 1.0 \text{ mol/l}$),另一方面在收集近期发表的铅锌配合物热力学数据的基础上,主要利用 SUPCRT92(Johnson et al., 1992)等软件包运算,证实麒麟厂矿床成矿流体(pH 为弱酸性至近中性)中以硫氢配合物形式存在的铅锌的量远远大于以氯配合物形式存在的铅锌量,从而在理论上证实了共同迁移模式。

关于黄铁矿中硫的价态问题,可能由两种原因造成:a. 由于成矿流体中多核离子团(Helz et al., 1993; Tossell et al., 1993 及文献^[38])而造成;b. 由于硫化物刚生成时(主要为黄铁矿) f_{O_2} 较硫化物大量生成时(主要为闪锌矿、方铅矿等)高而造成。可以说此模式可完全解决上述其它模式所遇到的问题。

成矿流体的 pH 值愈高,对成矿金属以硫氢配合物形式迁移愈有利。由此可以推测,共同迁移模式是否就是 MVT 矿床与其主岩之间的内在成因关系呢?这是一个值得学者们进一步探究的问题。

众多经典 MVT 矿床(如密苏里东南部、上密西西比河谷地区、东田纳西等),同位素和流体包裹体等研究证实还原态硫和绝大部分(或部分)成矿金属的确是在同一热液体系中迁移的^[17,30,33,39~42]。

还有,Hennet et al. (1989)认为少量金属可与配阴离子 CO_3^{2-} 配合形成复杂配合物。

4.4 成矿流体的驱动力(成矿流体的流动模型)

成群成带的 MVT 矿床在一个地区往往具有成因上的联系^[10,17,19,32],故成矿流体的驱动力须满足使成矿流体在到达成矿部位时仍保持相当的温度和速度(即在成矿时间间隔内,流经成矿部位的成矿流体的量须满足形成矿床的需要),并且能和 MVT 矿床的地质和地球化学特征一致。

关于成矿流体的驱动力,Noble(1963)提出盆地沉积成岩压实作用可作为形成 MVT 矿床流体

的驱动力。但正常的稳定盆地沉积成岩压实作用,无论在温度方面,还是在成矿流体的流动方面(成矿所需要的流体流动速度是沉积压实作用所能达到最大值的300~5000倍),都不能满足成矿的需要^[23]。鉴于此,Cathle and Smith^[23]提出了盆地快速沉积,脉动快速排泄流体的观点。一些学者结合北美MVT矿区及区域地层建造特征,通过数字化模拟发现沉积压实作用在温度、流体的量和持续时间(太短)上,皆不能满足成矿的需要,即使是快速沉积脉动排泄流体模式也不例外^[10,32]。另外,此模式也与水文学特征不一致^[19]。

Oliver^[12]就此问题提出了构造应力模式,构造挤压使岩石空隙中的流体被挤出。而许多MVT矿床也确与一些造山活动有关(见前)。Leach and Rowan^[11]利用包裹体等研究表明造山带活动排出成矿流体形成Ozark地区广泛发育的MVT矿床。为了克服此模式中流体流动速度过低($\sim 10\text{cm/a}$ ^[10], $\leq 10\sim 100\text{cm/a}$ ^[43];而MVT成矿流体在成矿部位的流速为 $\geq 300\text{cm/a}$ ^[25])的问题,有人提出了地震泵(seismic pumping)驱动的观点(Clendenin and Duane, 1990),但地震泵的观点难以解释MVT矿区广泛发育地球化学热蚀变现象。如果把因地貌形态(topography)而引起的重力因素(山前盆地中由重力驱动的地下水最大流速为 $1\sim 10\text{m/a}$ ^[43])也考虑进来,就可基本上解决这一问题,即构造挤压和重力联合驱动模式,在流体向成矿部位迁移过程中,重力场对流体运动的影响愈来愈显著^[32]。一些学者已成功用地用此模式建立了一些MVT矿区(床)成矿流体流动的数学模型^[10,32]。

地质和其它地球化学资料也说明大多MVT矿床与造山带活动有成因关系(见前述)。

MVT矿床一些特征,如闪锌矿、白云石和方解石(阴极发光显微镜下)的不同颜色的环带,方铅矿晶体的铅同位素环带及一些先形成的硫化物受其后的成矿热液溶蚀等现象,说明成矿是多期次的。研究其原因时应考虑水压致裂(seal hydrofracturing)非线性动力学观点(即成矿流体的排出遵循稳态无裂 \rightarrow 稳态致裂 \rightarrow 振荡、流体排出^[44])。因为地震和剧烈的构造运动是水压致裂在高强度下的表现和产物,水压致裂在自然界十分普遍。

这里有一点需要指出,上述模式考虑的流体通道为沉积盖层中的地层(主要为白云岩和灰岩),即持续蓄水层模式(the continuous aquifer model),没有考虑成矿流体在古老基底中流动的情况或仅把基底作为挡水层(aquitard)。而许多MVT矿床(如爱尔兰中部平原、密苏里东南部、伊利诺伊盆地、川滇黔接壤地区的矿床)成矿元素十分重要的来源就是前寒武火成岩和/或变质岩^[20,34,45]②。前寒武基底中流体的流动规律与空隙度高、渗透性好的白云岩地层远远不同,这就需要在建立成矿流体的流动模型时重新认识断裂(层)构造的作用。

流体在断裂(层)通道中定向流动的流速与流量可远大于在沉积地层中的(非定向运移)速度^[46],这可弥补上述模式中流速慢及流量小的难题。断层作为流动通道还可解释同一地区众多MVT矿床赋矿层位多的特点。

另外,在裂谷环境中,地壳拉张,局部地热异常,也可造成流体渗出并定向运移,这是否就是有些矿床(如Canning盆地MVT矿床,见前)成矿流体的(或部分)迁移模式呢?此问题也有待于学者们进一步探究。

4.5 成矿年代

矿床是地质作用的产物,任何正确的成矿模式必须符合地质演化规律,故成矿年代的确定是建立可靠的成矿模式所必须解决的问题。对成群出现、赋存层位多且主岩的成岩时间跨度相当大的MVT矿床更是如此(Ohle, 1980和文献^[13~16])。Sangster^[1]甚至认为,只有找到准确测定成矿年龄的方法后,对MVT矿床的认识才会取得实质性的进展。但MVT矿床一般缺少可直接同位素测年的矿物^[5,15]。

Symons and Sangster(1991,1996)、Symons et al. (1995)等利用古地磁方法来确定 MVT 矿床的成矿年龄,但由于其理论的不完善(即,难以确定矿石中的磁性特征是继承成矿前的,还是成矿后的,抑或成矿期的)和在古地磁极解释上的不确定性,其结论还缺乏说服力。

Stein and Kish(1985,1991)测得密苏里东南 MVT 矿区泥盆系中自生矿物海绿石的 Rb-Sr 等时线年龄,但此年龄是否代表成矿年龄很令人怀疑。

随着测试技术的提高,Nakai et al.^[14,15]、Brannon et al.^[6]、Chesley et al.^[2]和 Christensen et al.^[13,16]等人分别测定了一批 MVT 矿床硫化物(多为闪锌矿)和/或其中流体包裹体 Rb-Sr 等时线年龄及萤石 Sm-Nd 等时线年龄(Lange et al. 在 1983 年就测出 Viburnum Trend 区矿床方铅矿的 Rb-Sr 等时线年龄,但其结论具相当大争议性),为此问题的解决做出了令人鼓舞的开拓性工作。但由于 MVT 成矿过程(主要指矿物沉淀阶段)成矿热液的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 等的变化(如 Brannon et al. (1991)发现主矿物和其中的流体包裹体⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 差别较大),把此方法推广到大多 MVT 矿床的研究中还会有些困难。

Duane et al.^[9]测得与 Gortdrum MVT 矿床成矿几近同期的脉状 Cu-Ag(U)矿床全矿石 U-Pb 谐和年龄及²⁰⁶Pb-²⁰⁷Pb 等时线年龄。Kontak et al. (1994)通过测量与 Gays River MVT 矿床形成有关的变沉积碎屑的⁴⁰Ar/³⁹Ar 坪年龄而较准确地得到成矿年龄。

另外,Brannon et al.^③测得了东堪萨斯和 Canning 盆地 MVT 矿床脉石矿物方解石²³²Th-²⁰⁸Pb 和²³⁸U-²⁰⁶Pb 年龄,这或许为此问题的全面解决指明了一个方向。

致谢:作者对 D.F. Sangster 博士(GSC)给予的大力帮助深表谢意,对矿床实验室李朝阳研究员、季宏兵先生、裘愉卓研究员、张杰先生、编辑及两名审稿人给予的帮助一并表示感谢。

参 考 文 献*

- [1] Sangster D. F. Mississippi Valley-type deposits: A geological mélange, In: Intl. Conf. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits (eds. G. Kisvarsanyi, S. K. Grant, W. P. Pratt, and J. W. Koenig), Univ. Miss. - Rolla, 1983, 7~19.
- [2] Chesley J. T., Halliday A. N., Kyser T. K., and Spry P. G. Direct dating of Mississippi Valley-type mineralization: Using Sm-Nd in fluorite. *Econ. Geol.*, 1994, 89: 1192~1199.
- [3] Plumlee G. F., Goldhaber M. B. and Rowan E. L. The potential role of magmatic gases in the genesis of Illinois-Kentucky fluorspar deposits: Implications from chemical reaction path modeling. *Econ. Geol.*, 1995, 90: 999~1011.
- [4] Sangster D. F., Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: a comparative examination. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.)*, 1990, 99: B21~B42.
- [5] Sangster D. F., Mississippi Valley-type lead-zinc, In: *Geology of Canadian mineral deposit types* (eds. O. R. Eckstrand, W. D. Sinclair, and R. I. Thorpe), *Geol. Surv. Can., Geol. Can.*, 1996, (8): 253~261 (i. e. GSA, *The Geology of North America* v. p~1).
- [6] Brannon J. C., Podosek F. A., and McLimans R. K., Alleghenian age of the Upper Mississippi Valley-type zinc-lead deposit determined by Rb-Sr dating of sphalerite. *Nature*, 1992, 356: 509~511.
- [7] Eisenlohr B. N., Topkins L. A., Cathles L. M., Barley M. E., and Groves D. I., Mississippi Valley-type deposits: Products of brine expulsion by eustatically induced hydrocarbon generation? an example from northwestern Australia. *Geology*, 1994, 22: 315~318.
- [8] Ramboz C., and Charef A., Temperature, pressure, burial history, and paleohydrology of the Les Malines Pb-Zn

* 因篇幅所限,文中有些文献在此未列出,可直接向作者检索。

- deposit: Reconstruction from aqueous inclusions in barite. *Econ. Geol.*, 1988, 83: 784~800.
- [9] Duane M. J., Welke H. J., and Allsopp H. L., U-Pb age for base-metal sulfide deposits in Ireland: Genetic implications for Mississippi Valley-type ore mineralization. *Geology*, 1986, 14: 477~480.
- [10] Bethke C. M. and Marshak S., Brine migrations across North America - the plate tectonics of grand water. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1990, 18: 287~315.
- [11] Leach D. L. and Rowan E. L., Genetic link between Ouachita foldbelt tectonism and Mississippi Valley-type Lead-zinc deposits of the Ozarks. *Geology*, 1986, 14: 931~935.
- [12] Oliver J., Fluids expelled tectonically from orogenic belts: Their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. *Geology*, 1986, 14: 99~102.
- [13] Christensen J. N., Halliday A. N., Leigh K. E., Randell R. N., and Kesler S. E., Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 5191~5197.
- [14] Nakai S., Halliday A. N., Kesler S. E., and Jones H. D., Rb-Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley-type ore deposits. *Nature*, 1990, 346: 354~357.
- [15] Nakai S., Halliday A. N., Kesler S. E., Jones H. D., Kyle J. R., and Lane T. E., Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 417~427.
- [16] Christensen J. N., Halliday A. N., Vearncombe J. R., and Kesler S. E., Testing models of -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. *Econ. Geol.*, 1995, 90: 877~884.
- [17] Sverjensky D. A., Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1986, 14: 177~199.
- [18] Clendenin C. W., Small-scale positive flower structures: An ore control identified in the Viburnum Trend, southeast Missouri, USA. *Mineral. Deposita*, 1993, 28: 22~27.
- [19] Leach D. L. and Sangster D. F., Mississippi Valley-type lead-zinc deposits, In: *Mineral Deposit Modeling* (eds. R. V. Kirkham, W. D. Sinclair, R. I. Thorpe, and J. M. Duke). Geological Association of Canada, Spec. Papers, 1993, 40: 289~314.
- [20] Goldhaber M. B., Church S. E., Doe B. R., Aleinikoff J. N., Brannon J. C., Podosek F. A., Mosier E. L., Taylor C. D., and Gent C. A., Lead and sulfur isotope investigation of Paleozoic sedimentary rocks from the southern midcontinent of the United States: Implications for paleohydrology and ore genesis of the southeast Missouri Lead Belts. *Econ. Geol.*, 1995, 90: 1875~1910.
- [21] 涂光炽, 关于我国铅锌矿床地质若干问题的讨论, 见: 中国科学院地球化学研究所年报, 贵州人民出版社, 贵阳, 1984, 3~5。
- [22] 涂光炽等, 中国层控矿床地球化学, 第一卷。北京: 科学出版社, 1984, 13~69。
- [23] Cathle L. M. and Smith A. T., Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis. *Econ. Geol.*, 1983, 78: 983~1002.
- [24] Plumlee G. S., Leach D. L., Hofstra A. H., Landis G. P., Rowan E. L., and Viets J. G., Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type deposits of the Ozark region, U. S. midcontinent. *Econ. Geol.*, 1994, 89: 1361~1383.
- [25] Roedder E., Fluid inclusions. *Rev. Mineral.*, 1984, 12: 644.
- [26] Heyl A. V., Landis G. P., and Zartman R. E., Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley-type mineral deposits: A reviews. *Econ. Geol.*, 1974, 69: 992~1006.
- [27] Kesler S. E., Appold M. S., Cumming G. L., and Kristic D., Lead isotope geochemistry of Mississippi Valley-type mineralization in central Appalachians. *Econ. Geol.*, 1994, 89: 1492~1500.
- [28] Sverjensky D. A., Oil field brines as ore-forming solution. *Econ. Geol.*, 1984, 79: 23~37.

- [29] McLimans R. K. , Barnes H. L. , and Ohmoto H. , Sphalerite stratigraphy of the Upper Mississippi Valley Lead-Zinc district, southwest Wisconsin. *Econ. Geol.* , 1980, 75: 351~361.
- [30] Sverjensky D. A. , Rye D. M. , and Doe B. R. , The lead and sulfur isotope compositions of galena from a Mississippi Valley-type lead-zinc deposit in the New Lead Belts, southeast Missouri. *Econ. Geol.* , 1979, 74: 149~153.
- [31] Spirakis C. S. and Heyl A. V. , Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits. *Ore Geol. Rev.* , 1995, 10: 1~17.
- [32] Garven G. , Ge S. , Person M. A. , and Sverjensky D. A. , Genesis of stratabound ore deposits in the mid continental basins of North America. I. The role of regional ground-water flow. *Amer. J. Sci.* , 1993, 293: 497~568.
- [33] Viets J. G. and Leach D. L. , Genetic implications of regional and temporal trends in ore fluid geochemistry of Mississippi Valley-type deposits in the Ozark region. *Econ. Geol.* , 1990, 85: 842~861.
- [34] LeHuray A. P. , Caulfield J. B. D. , Rye D. M. , and Dixon P. R. , Basement controls on sediment hosted Zn-Pb deposits: A Pb isotope study of Carboniferous mineralization in central Ireland. *Econ. Geol.* , 1987, 82: 1695~1709.
- [35] Machel H. G. , Krouse H. R. , Sassen S. , Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry* , 1995, 10: 373~389.
- [36] Sangster D. F. , Nowlan G. S. , and McCracken A. D. , Thermal comparison of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their host rocks using fluid inclusion and conodont color alteration index data. *Econ. Geol.* , 1994, 89: 493~514.
- [37] Shanks III W. C. , Bischoff J. L. , and Rosenbauer R. J. , Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic system: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200~350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 1981, 45: 1977~1955.
- [38] Graham U. M. and Ohmoto H. , Experimental study of formation mechanisms of hydrothermal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 1994, 58: 2187~2202.
- [39] Sicree A. A. and Barnes H. L. , Upper Mississippi Valley district ore fluid model: The role of organic complexes. *Ore Geol. Rev.* , 1996, 11: 105~131.
- [40] Haynes F. M. , Beane R. E. , and Kesler S. E. , Simultaneous transport of metal and reduce sulfur, Mascot-Jefferson City zinc district, East Tennessee: Evidence from fluid inclusions. *Amer. J. Sci.* , 1989, 289: 994~1038.
- [41] Rowan E. L. and Leach D. L. , Constraints from fluid inclusions on sulfide precipitation Mechanism and ore fluid migration in the Viburnum Trend lead district, Missouri. *Econ. Geol.* , 1989, 84: 1948~1965.
- [42] Sverjensky D. A. , The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri. *Econ. Geol.* , 1981, 79: 1848~1872.
- [43] Garven G. , Continental-scale groundwater flow and geological processes. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* , 1995, 23: 89~117.
- [44] Dowers T. and Ortoleva P. , Nonlinear dynamical aspects of deep basin hydrology: Fluid compartment formation and episodic fluid release. *Amer. J. Sci.* , 1994, 294: 713~755.
- [45] Shelton K. L. , Burstein I. B. , Hagni R. D. , Vierrether C. B. , Grant S. K. , Hennigh G. T. , Bradley M. F. , and Brannon R. T. , Sulfur isotope evidence for penetration of MVT fluids into igneous basement rocks, southeast Missouri, USA. *Mineral. Deposita* , 1995, 30: 339~350.
- [46] Clendenin C. W. , Niewendorp C. A. , Duane M. J. , and Lowell G. R. , The paleohydrology of southeast Missouri Mississippi Valley-type deposits: Interplay of faults, fluids and adjoining lithologies. *Econ. Geol.* , 1994, 89: 322~332.

THE MISSISSIPPI VALLEY-TYPE LEAD-ZINC DEPOSITS

Zhou Chaoxian¹⁾ Wei Chunsheng²⁾

1) (Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002)

Ye Zaojun¹⁾

2) (Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

Abstract

The Mississippi Valley-type (MVT) lead – zinc deposits are the classic epigenetic hydrothermal ores. Generally, they are not controlled by the sedimentary facies of the host rocks although they are strata-bound in nature. Both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of calcite and/or dolomite are lower than those of the host rocks. However, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios just show an opposite trend. The deposits may be heterogeneous (i. e. , J-type lead) or homogeneous in lead isotopic composition. The old basement was one of the very important sources of metals involved in mineralizing, and sulfur mainly came from evaporates. Sulfur in sulfides could come from sulfate reduction by Fe^{2+} in the basement. Bisulfide complexes are the important forms not only for Zn, Pb, etc. , but also for sulfur in mineralizing solutions. Ore solution(s) may be driven from the recharge area by tectonic stress (often due to orogeny and/or rifting) and gravity through faults and/or fractures. Recently, significant progress has been made in the determination of metallogenic ages.

Key words: MVT deposits; concept; characteristics; Fe^{2+} ; source; bisulfide complex; driving force; metallogenic age