

文章编号: 1000-4734(2020)04-0346-10

贵州碳酸盐岩型铅锌矿床地质特征与容矿机理

金中国¹, 黄智龙^{2*}, 郑明泓¹, 刘玲¹, 张伦尉¹,
曾道国¹, 唐永永², 周家喜³

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005; 2. 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, 贵州 贵阳 550081; 3. 云南大学 地球科学学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 贵州铅锌矿床主要集中成群成带分布于东部和西部, 查明的铅锌矿产地中碳酸盐岩型铅锌矿占 82%, 探明资源储量占总量的 90%以上。贵州碳酸盐岩型铅锌矿床赋矿层位多, 自新元古界震旦系灯影组至上古生界二叠系栖霞-茅口组均有产出。年代学研究表明, 铅锌成矿时代明显晚于赋矿地层时代, 后生成矿特征显著, 矿床成因属 MVT 矿床。在区域地质、地球化学背景及典型矿床地质特征分析基础上, 剖析碳酸盐岩的形成、特性及其与铅锌成矿的内在联系, 揭示富铅锌成矿流体在碳酸盐岩中的迁移、富集、成矿是受区域构造活动及构造发育程度、流体来源及组成特征、物理化学条件、水岩反应、深部热卤水与赋矿层位中富 S 流体混合等多种因素控制。通过区域铅锌成矿规律的总结, 将对找矿预测具有重要指导意义。

关键词: 铅锌矿; 碳酸盐岩; 容矿机理; 贵州

中图分类号: P597; P618.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.010

第一作者: 金中国, 男, 1965 年生, 博士, 研究员, 主要从事矿产勘查与成矿预测研究. E-mail: gzkjygz@sina.com

Geological characteristics and ore-hosting mechanism of the carbonate-hosted type lead-zinc deposits in Guizhou Province, China

JIN Zhong-guo¹, HUANG Zhi-long^{2*}, ZHENG Ming-hong¹, LIU Ling¹, ZHANG Lun-wei¹,
ZENG Dao-guo¹, TANG Yong-yong², ZHOU Jia-xi³

(1. *Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang 550005, China*; 2. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy Sciences, Guiyang 550081, China*; 3. *School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, China*)

Abstract: The lead-zinc deposits in Guizhou Province are mainly distributed in swarms in the eastern and western Guizhou. The carbonate rock-hosted lead-zinc deposits account for 82% of the prospected lead-zinc resources and over 90% of the total proved lead-zinc reserves in Guizhou Province. Many carbonate-hosted lead-zinc deposits are distributed in various strata including the Neoproterozoic Sinian Dengying Formation, and the upper Paleozoic Permian Qixia and Maokou formations. The chronological studies show that the lead-zinc mineralization ages are obviously later than those of host strata. The deposits have obvious characteristics of epigenetic metallogeny, and they belong to the MVT-type deposit. In this paper, based on the analysis of regional geology, geochemical background and geological characteristics of typical Pb-Zn deposits, we have discussed the internal relationship between formation and characteristics of carbonate rocks and the lead and zinc mineralization, and have revealed that the migration, enrichment, and mineralization of lead-zinc enriched ore-forming fluids in carbonate rocks are controlled by various factors including the regional tectonic activity and structural development degree, fluid source and compositional characteristics, physicochemical conditions of

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: U1812402; 4140315)

*通讯作者, E-mail: Huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

the fluids, the water-rock reaction, and the mixing of deep hot brine fluid and S-rich fluid in the host layers. The comprehensive summary of the regional Pb-Zn metallogenic regulation will provide significant guidance for the Pb-Zn ore prospecting prediction.

Keywords: lead-zinc deposit; carbonate rock; ore-hosting mechanism; Guizhou Province

碳酸盐岩型铅锌矿床是指赋存于碳酸盐岩中, 与岩浆侵入、火山喷发等岩浆作用无直接成因联系的后生热液铅锌矿床。该类铅锌矿床主要集中分布于北美、欧洲和东南亚以及我国扬子陆块周缘、新疆等地, 是重要铅锌矿床工业类型之一, 提供了世界上约 25% 的铅锌金属储量, 且矿床规模大、品位较稳定、易采和易选冶^[1-6]。贵州有 96 处铅锌矿产于碳酸盐岩地层中, 占查明铅锌矿产地总数的 82%, 探明资源储量占总量的 90% 以上^[7]。对于在贵州为什么会出如此多的铅锌矿床产于碳酸盐岩中, 碳酸盐岩与铅锌成矿存在何种耦合关系, 目前尚未见公开发表的研究文献报道。本文在分析区域地质、地球化学背景基础上, 通过区域铅锌矿床(点)分布规律、典型矿床特征总结, 试图揭示铅锌成矿流体在碳酸盐岩中的迁移、富集、成矿过程, 以期深化对此类矿床成因的认识, 为区域找矿预测提供理论指导。

1 区域地质、地球化学背景

1.1 区域地质背景

贵州大地构造位置位于扬子陆块与江南复合造山带的接壤区, 自新元古界—第四系地层均有出露, 主要由沉积岩、浅变质岩组成, 岩浆岩不发育。沉积岩中碳酸盐岩分布最广泛, 约占全省面积的 62%; 浅变质岩主要为分布于贵州东部的青白口系地层; 岩浆岩主要见新元古代侵入岩、火山岩, 志留纪钾镁煌斑岩, 阳新一乐平纪峨眉山玄武岩、辉绿岩^[8]。

贵州区域构造演化经历了武陵—喜马拉雅的多次构造运动, 在不同的动力学背景、沉积环境条件下形成不同的构造样式、沉积岩石组合: 1) 青白口纪早期在裂陷动力学背景下扬子克拉通分裂出扬子地块和华夏地块, 扬子地块区在深水槽盆环境, 沉积了梵净山群碎屑岩, 青白口纪中期受武陵运动影响, 基底褶皱隆起并伴随岩浆活动, 青白口纪晚期雪峰运动使华南陆块发生裂解, 在裂谷盆地环境沉积了下江群陆源碎屑、火山碎屑浊积岩, 并发生玄武岩浆喷溢和岩浆岩侵入, 区域性师宗—普安—贵阳—松桃深大断层初步形成; 2) 南华纪—中志留世为裂陷盆地的陆相、台地相环境沉积了巨厚的碳酸盐岩、碎屑岩, 晚志留世加里东造山运动形成一系列褶皱、断层(紫云—垭都断层初步形成)和黔中古陆, 并促使扬子古陆与华夏古陆再次汇聚碰撞形成华南陆块, 南华裂谷海槽萎缩、消亡; 3) 泥盆纪—二叠纪接受古特提斯洋海相沉积, 受海西升降运动影响, 在晚二叠世发生大规模玄武岩喷发, 同时, 由于陆内板块伸展、拉张、区域断层继承发展活动, 形成一系列断陷盆地(如威宁—水城断陷盆地); 4) 三叠纪印支期为大规模碰撞造山事件, 形成强烈的构造推覆和冲断褶皱, 在中三叠世末期古特提斯洋闭合转为陆相盆地沉积; 5) 晚三叠世—第四纪在燕山-喜马拉雅及新构造运动的挤压、隆升作用下, 形成大量浅层滑脱、逆冲推覆构造, 并叠加、改造前期构造。贵州地壳浅表构造主要属于燕山-喜马拉雅期构造^[8]。

1.2 区域地球化学背景

全省水系沉积物测量结果显示^[9], 区域 Pb、Zn 异常沿东西两侧成群成带状展布, 尤以 Pb 异常分布范围大、连续性好、浓集中心突出为显著特征(图 1a)。在东侧 Zn 异常较之 Pb 异常弱(图 1b), 这与 Pb 的地球化学性质相对惰性, 方铅矿(PbS)在表生氧化条件下易形成难溶于水的铅矾(PbSO₄), PbSO₄遇碳酸盐岩可形成白铅矿(PbCO₃)稳定赋存于原生铅矿的氧化带中有关。而 Zn 的地球化学性质相对活泼, 闪锌矿(ZnS)与其他硫化物矿物共存时风化更迅速, 风化产物 ZnSO₄ 很易被溶解而淋

滤流失，并在中性、酸性及弱碱性溶液中可迁移较远距离^[10-11]。加之东带成矿时间为加里东期^[12]，长期次生氧化流失作用较强。而西带 Pb、Zn 异常强度一致，与碳酸盐地层分布范围相对广，沿地表或浅表迁移的 ZnSO₄ 溶液遇到碳酸盐岩时，可形成溶解度很低的菱锌矿（ZnCO₃）沉淀，与赫章垭都、猫猫厂矿床氧化矿物中常见菱锌矿吻合。

在各时代层位中，除侏罗系外，Zn 含量在其余层位中均高于地壳丰度，且在寒武系、二叠系富集趋势明显，其次在三叠系及奥陶系地层中（图 2a）。在各岩性中，Pb、Zn 在超基性岩中富集程度高，其次为页岩中，其余岩性中含量接近或低于地壳丰度值（图 2b）。

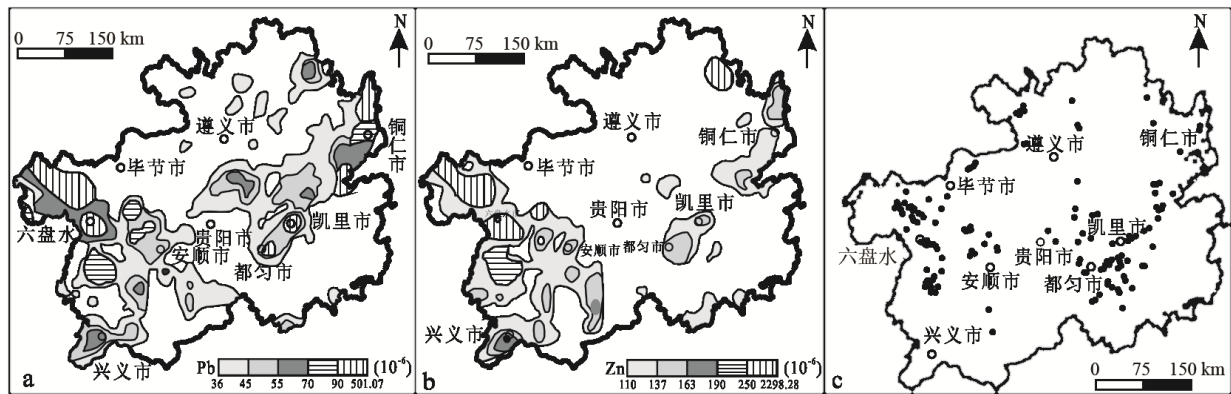


图 1 贵州铅锌(a)(b)地球化学异常图和铅锌矿床(点)分布图(c) (据何邵麟等^[9]修改)

Fig. 1. Geochemical anomalies of lead (a) and zinc (b) and distribution map for lead-zinc deposits (c) in Guizhou Province, China.

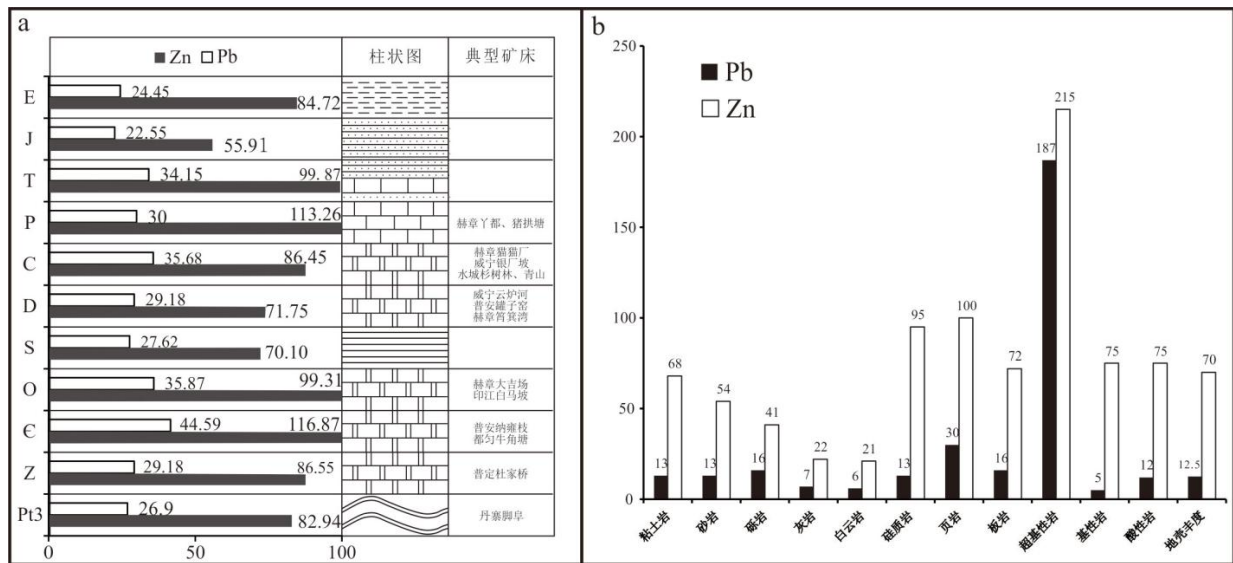


图 2 贵州省地层 (a) 及岩性 (b) 铅锌含量综合柱状图 (数据来自何立贤等^[13])

Fig. 2. A composite column for Lead-zinc contents in various strata (a) and a histogram for Pb and Zn contents in various types of rocks (b) in Guizhou Province.

2 铅锌矿区域分布规律及典型矿床特征

2.1 铅锌矿分布及产出规律

1) 空间上产出广泛，主要集中分布于东西部

迄今，贵州已铅锌矿床（点）370 余处，查明矿产地（矿床）117 处。在空间上这些矿床（点）主要集中分布于省内的东部和西部，与地球化学异常分布区吻合性较好（图 1c）。西部为呈 NW 向带状

展布的威宁—赫章—水城—普安铅锌成矿带；东部为呈 NE 向带状展布的松桃—镇远—凯里—丹寨—都匀铅锌成矿带。紧邻西部的普定—纳雍及北侧的绥阳—习水亦见呈 NE 展布、范围相对小的矿化集中区，其余矿床（点）则零星分布（图 1c）。

2) 赋矿层位多，碳酸盐岩为主要容矿岩石

现已查明铅锌赋矿层位自新元古界青白口系下江群—上古生界二叠系栖霞—茅口组均见产出（图 2a），其中碳酸盐岩容矿的矿产地 96 处，占查明矿产地的 82%^[7]。东部及普定—纳雍地区主要赋矿层位为下古生界寒武系第二统清虚洞组，成矿时代为加里东中晚期^[12,14]；西部赋矿层位主要为上古生界石炭系—二叠系中统栖霞-茅口组，成矿时代为印支晚期^[15-16]，铅锌成矿时代与地层形成地质年代相差大，后生成矿特征显著。

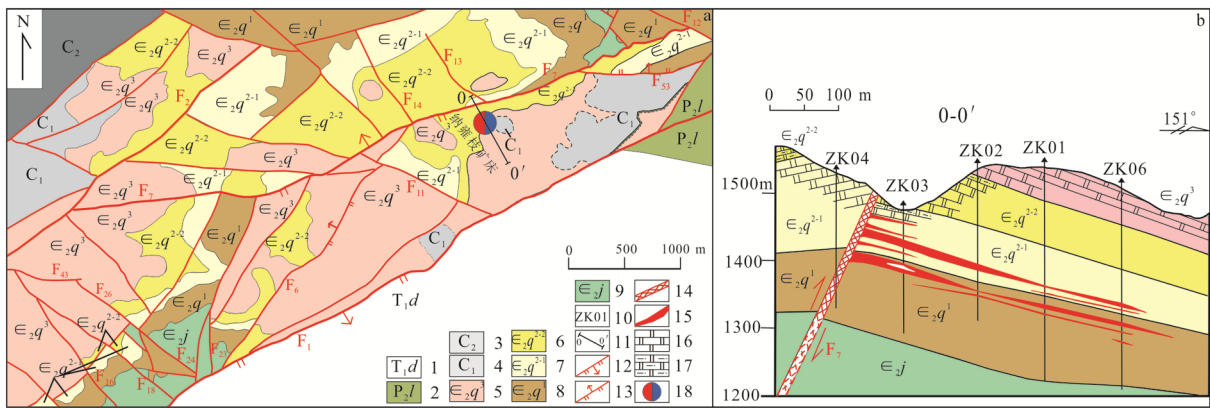
3) 构造分级控矿特征明显

西部的垭都—蟒河断裂带、威水断裂带，中部的五指山背斜褶皱带，东部的铜仁—三都断裂带控制铅锌成矿带（亚带）展布，断裂带内的主干断层及旁侧次级断层、多组构造交汇区、背斜轴部控制矿床产出，主干断层破碎带及产状变化地段、层间挤压破碎带、背斜轴部虚脱部位往往是铅锌矿体有利就位空间。

2.2 典型矿床特征

2.2.1 普定纳雍枝铅锌矿床

该矿床位于五指山背斜 NE 段的 SE 翼，矿区主要出露寒武系第二统至下三叠统地层（图 3），寒武系第二统清虚洞组为赋矿层位，细晶白云岩、鲕状白云岩、层纹状白云岩为容矿岩石^[17-18]。矿区 NE 向和 NW 向断层发育，NE 向断层多为高角度断层，主要有 F₁、F₂、F₇ 等，均为导矿、控矿断层。NW 向断层为一组倾向 SW，倾角较陡的正断层。



1-下三叠统大冶组；2-中二叠统梁山组；3-上石炭统黄龙+马平组；4-下石炭统祥摆组+摆佐组；5-寒武系第二统清虚洞组第3段；6-寒武系第二统清虚洞组第2段第2层；7-寒武系第二统清虚洞组第2段第1层；9-寒武系第二统清虚洞组第2段；10-寒武系第二统金山组；10-钻孔及编号；10-剖面位置及编号；12-正断层；13-逆断层；14-陡脉状矿体；15-层状矿体；16-白云岩；17-含泥质白云岩；18-矿床位置

图3 普定纳雍枝铅锌矿床地质 (a) 及 0 号剖面图 (b)

Fig. 3. The geological map (a) and No.0 cross section (b) for the Nayongzhi Pb-Zn deposit in Puding County, Guizhou Province.

铅锌矿体主要呈层状、似层状、透镜状产于 F₇ 下盘的清虚洞组白云岩中，产状与地层一致，矿体走向长 50~1266 m，宽 30~730 m，厚 0.35~21.3 m，矿石品位 w(Zn)=4%~7%，w(Pb)=0.5%~1.0%。其次呈陡倾斜脉状产于 F₇ 断层破碎带中，控制延深超 200 m，矿体厚度与断层破碎带宽度一致，矿石品位相对高。矿石组成较简单，金属矿物主要见闪锌矿，方铅矿、黄铁矿次之。矿石构造有块状、浸染状、网脉状、角砾状等；矿石结构具他形-自形粒状结构、碎裂结构、交代残余结构等。围岩

蚀变主要见白云石化、方解石化、黄铁矿化及硅化，白云石化、硅化与矿化关系密切，常沿矿体延伸方向展布。

2.2.2 赫章猪拱塘矿床

该矿床位于垭都—蟒洞构造带的北西端，矿区出露下志留统一上二叠统地层，中二叠统栖霞组为主要赋矿层位，泥灰岩、灰岩、白云质灰岩、白云岩为容矿岩石。构造总体呈NW向展布，主要有F₁猪拱塘逆断层，走向和倾向上呈波状起伏，断距大于400m，破碎带宽0.5~25m，控制矿床主矿体产出。F₂、F₃为垭都—蟒洞逆冲断裂带，走向NW25°~40°，倾向SW，倾角40°~75°，断距大于2km，破碎带宽1~60m，是区域主要导矿、控矿构造；NE向断层为形成晚于NW、并对其有错断作用的构造^[19-21]。

铅锌矿体主要沿F₁断层产出，形态呈扁豆状、大透镜状(图4)。主矿体走向长1640m，宽120~530m，均厚11.01m，平均品位w(Pb)=8.71%，w(Zn)=2.81%。矿石类型为铅锌硫化矿，金属矿物主要见方铅矿、闪锌矿、黄铁矿。矿石结构有自形-半自形、它形粒状、交代残余、碎裂岩化等，矿石构造主要为块状，其次是浸染状、脉状及条带状构造等。围岩蚀变见白云石化、方解石化、黄铁矿化、重晶石化、硅化等，白云石化、黄铁矿化与铅锌矿化关系密切^[19-20]。

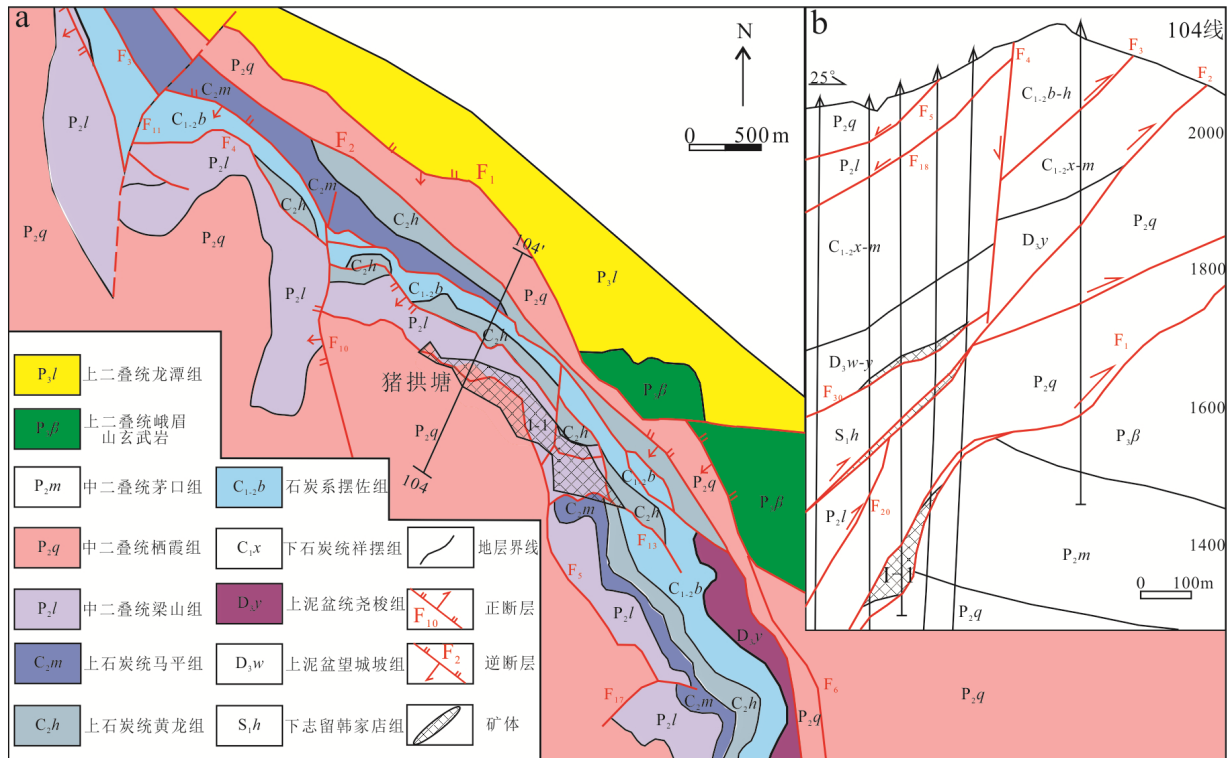


图4 赫章猪拱塘铅锌矿床地质图(a)和剖面图(b)(据何良伦等^[20]修改)

Fig. 4. The geological sketch(a) and profile (b) for the Zhugongtang lead-zinc deposit in Hezhang County.

2.2.3 水城杉树林矿床

该矿床位于水城—杉树林背斜倾伏端，出露有上石炭统至中二叠统地层，上石炭统黄龙组为主要赋矿层位，白云岩化泥晶灰岩、角砾状灰岩为容矿岩石。构造格架呈SE—NW展布，主要有水城—杉树林背斜和F₁₁、F₃₀、F₄₉等高角度逆冲控矿断层及成矿期后的观音山—邓家坡断层(F₁)等^[22](图5)。

矿体呈右行雁列排列，赋存于背斜核部的F₁₁、F₃₀断层之间的断裂带中，单个矿体主要呈脉状和透镜状，与断层产状一致。主矿体长460m，延伸最大145m，均厚4.17m，平均品位w(Pb)=3.64%，

w(Zn)= 14.98%, 矿石中伴生有 Cd、Ge、Ga、In 等稀散元素。金属矿物主要由闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白铁矿及少量黄铜矿、赤铁矿、褐铁矿组成。矿石结构有交代充填、它形晶粒状、压碎及环带状结构等。矿石构造有块状、细脉状、浸染状、土状、角砾状构造等。近矿围岩蚀变主要见黄铁矿化、铁锰碳酸盐化、白云石化, 并与铅锌矿化关系密切。

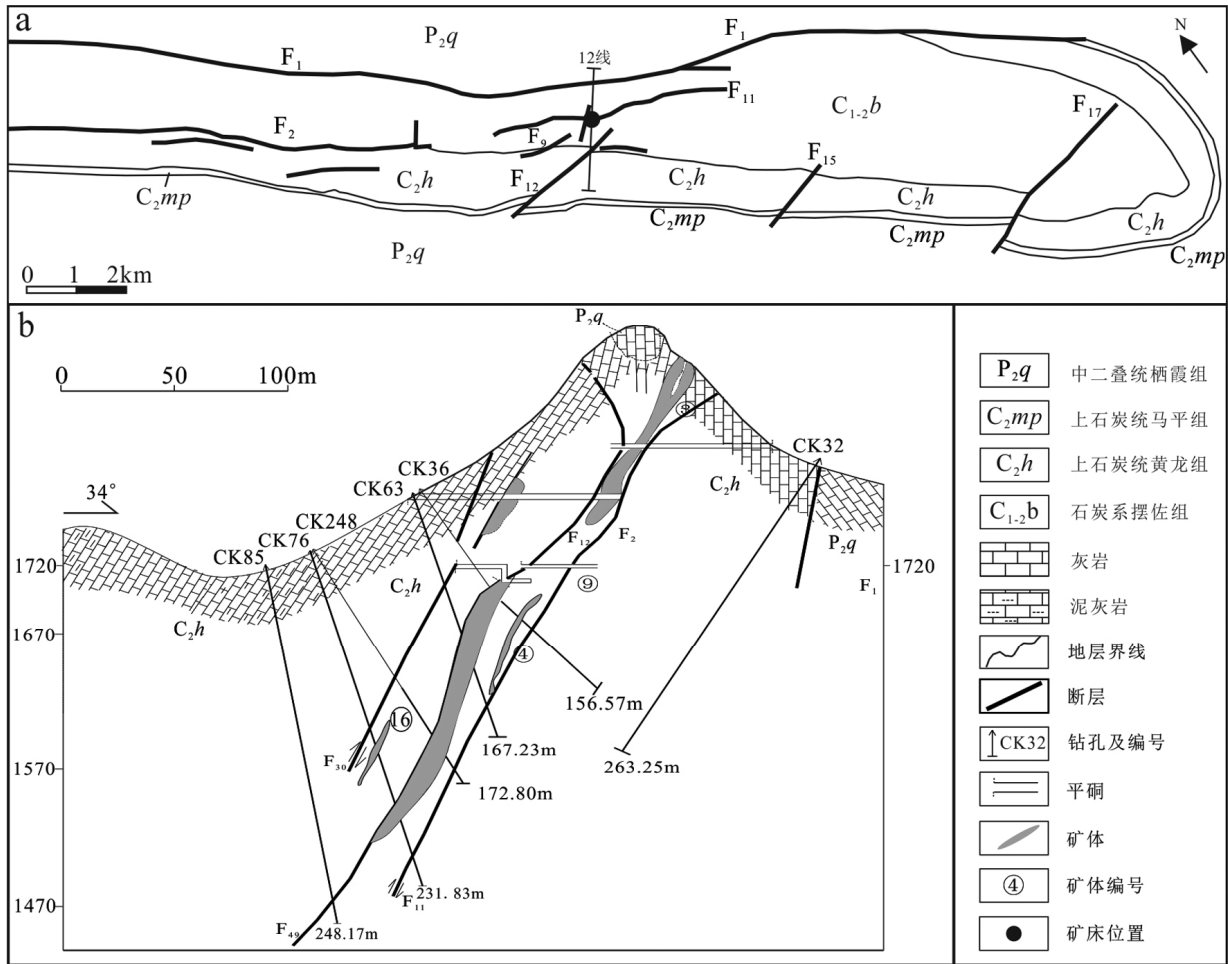


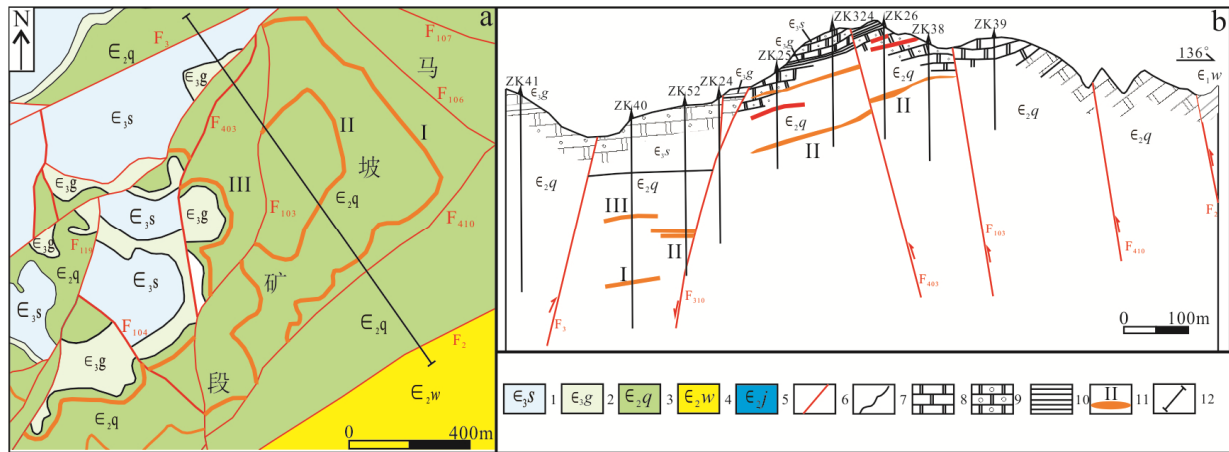
图 5 水城杉树林铅锌矿床地质图 (a) 和剖面图 (b)

Fig. 5. The geological sketch (a) and profile (b) for the Shanshulin lead-zinc deposit in Shuicheng County.

2.2.4 都匀牛角塘矿床

矿床位于王司复背斜南段, 矿区出露寒武系金顶山组—娄山关组地层, 寒武系第二统清虚洞组为赋矿层位, 鲕状白云岩与结晶白云岩为容矿岩石。断裂构造主要呈 NE 向展布, 以区域性早侏罗逆冲断层为代表, 控制铅锌矿(化)带分布, 其次见近 SN 向、NW、近 EW 断层。其中早侏罗断层旁侧的 EW 向断层控制铅锌矿体产出 (图 6)。

铅锌矿体主要呈层状、透镜状产出, 主矿体长 400~850 m, 宽 200~500 m, 厚 1.10~2.03 m。矿石中 Zn 品位 5.85%~24.48%, Pb 常为伴生组分。矿石矿物有闪锌矿、菱锌矿、黄铁矿及少量方铅矿、异极矿、褐铁矿、辉铋矿等。矿石中伴生 Cd、Ge、Ga、In、Ag 等有益元素, 其中 Cd 含量较富集, 平均达 0.9%, 见硫镉矿、菱镉矿和方镉矿等独立矿物^[23]。矿石结构呈他形细晶镶嵌、细粒自形晶、交代残余等结构, 矿石构造为浸染状、致密块状、脉状等。近矿围岩蚀变主要为白云石化, 次为黄铁矿化和弱硅化^[24-25]。



1-寒武系第三统石冷水组; 2-寒武系第三统高台组; 3-寒武系第二统清虚洞组; 4-寒武系第二统乌训组; 5-寒武系第二统金顶山组;
6-断层; 7-地层界线; 8-白云岩; 9-砂质白云岩; 10-页岩; 11-矿体及编号; 12-剖面位置

图6 牛角塘铅锌矿区马坡矿段地质简图(a)及剖面图(b)^[7]

Fig. 6. The geological sketch (a) and profile (b) for the Mapo oreblock from the Niujiatong lead-zinc deposit.

2.3 铅锌矿床成因及产出类型

大量资料证实^[5,17-18,22-23,26-31],产于碳酸盐岩中的铅锌矿床,其成矿地质背景,地质、地球化学特征与MVT型矿床相似,成因应属MVT型矿床。依据产状是否与赋矿层位一致,产出类型可划分为整合型(层控型,纳雍枝式)、交错型(断裂型,杉树林式)和两者兼有的混合型。

3 碳酸盐岩对铅锌的容矿机理探讨

3.1 碳酸盐岩的形成

碳酸盐岩主要由方解石、白云石等矿物组成,在地壳中约占沉积岩分布面积的20%,在我国约占55%^[32],石灰岩(CaCO_3)、白云岩($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)为主要岩石类型。碳酸盐岩是贵州最发育的岩类,分布于震旦系一中三叠统地层中,主要为浅海台地相沉积环境形成。贵州碳酸盐岩中的石灰岩主要为生物成因,白云岩可见以化学沉积为主的原生白云岩和同生-准同生、成岩、后生等次生成因的白云岩。同生-准同生白云岩以蒸发泵、渗滤回流白云岩化作用为主,产于震旦系灯影组、寒武系清虚洞组、娄山关组等层位中。成岩白云岩为渗滤回流白云岩化、混合水白云岩化作用形成,分布于下奥陶统桐梓组、中泥盆统龙洞水组、独山组,下石炭统摆佐组,中二叠统栖霞、茅口组等层位中;后生白云岩为热液作用形成,在赫章猫猫厂一榨子厂、水城杉树林等铅锌矿区常见与铅锌成矿密切相关的热液白云岩^[8]。一般白云石化程度越高,矿化越有利,Pb、Zn往往在灰岩与白云岩界面附近的白云岩一侧富集^[22]。

3.2 碳酸盐岩的特性

碳酸盐岩在表生条件下是一种难溶岩石,但在适宜地热影响下容易发生分解生成相应的CaO、MgO、 CO_2 和其它氧化物,并释放出层间水,为沉积-改造的矿产成矿提供物质来源^[33]。刘宝珺认为^[32],碳酸盐岩除本身是重要的冶金、建筑、化工等矿产资源,此外,其与沉积矿床、热液矿产、油气矿产及水资源均有密切关系一致,特别是热液作用中,铅锌硫化物矿床空间上经常与碳酸盐地层有紧密联系^[10]。

热分解形成的CaO是碱性氧化物,在地表或地壳中遇水会发生强烈的化学反应,生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,同时释放大量热量,不仅能进一步促进碳酸盐岩系统增温、分解,还能使碳酸盐岩中矿质溶解度增大,化学活动性增强。如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液与碳酸盐岩中Fe、Mn等矿质元素反生作用,生成Fe、Mn等化合物,当溶液迁移至 CO_2 浓度高的环境, CO_2 溶于水形成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与化合物中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属阳

离子结合形成铁锰碳酸盐矿物或围岩蚀变^[33], 这可能是黔西北地区铅锌矿床常见铁矿化及铁锰蚀变的重要原因。

当碳酸盐岩中富含地下水, 且游离的 CO_2 较多时, 则可形成弱酸性或酸性的介质, CO_2 与灰岩化合而生成易溶于水的重碳酸钙溶液 ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) 流失, 形成不同规模的溶洞, 为后续热液成矿流体充填提供空间和场所, 反应式为 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 但当温度升高或压力减小, 则发生逆向反应, 使方解石、白云石又重新结晶出来, 在碳酸盐裂隙中形成常见的充填型方解石脉、白云石脉^[34]。更为重要的是, 各种成因的白云岩具有结晶颗粒粗, 孔隙度相对较大, 脆性好, 岩层厚且产出稳定, 在构造动力作用下易碎裂形成分布有规模的层间破碎带; 灰岩多为礁(藻)生物成因, 具有质地纯, 含水丰富, 孔隙度好, 易渗水等特点, 为热液的溶蚀作用, 成矿流体的迁移、矿质的沉淀提供有利的存储条件。

3.3 碳酸盐岩对铅锌的容矿机理

3.3.1 铅锌成矿物质来源

黔西北地区铅锌成矿物质来源主要来自基底岩石、赋矿地层及峨眉山玄武岩已被广大学者研究证实^[15,22,26-30,35-37]。黔东地区铅锌成矿物质主要来自基底岩石、赋矿层位及下伏富含铅锌成矿元素的地层^[38-41], 其次在赋矿地层沉积成岩过程中, 由于 Pb^{2+} (0.120 nm) 与 Ca^{2+} (0.099 nm), Zn^{2+} (0.083 nm) 与 Mg^{2+} (0.078 nm) 离子半径相近, 可能相互类质同象置换赋存于方解石、白云石晶格中, 也可能部分 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 被有机质、泥质物吸附, 形成铅、锌硫化物的初始富集。其中生物礁后相的封闭和富含有机质还原环境最有利 Pb、Zn 富集, Pb+Zn 含量可达 0.2%^[1,10,42]。成矿热流体主要来自赋矿地层至基底岩石的层间水, 矿化剂 C、S 分别来自赋矿的碳酸盐岩溶解和海相沉积硫酸盐的热化学还原反应及细菌硫酸盐岩还原作用, 成矿热流体具有低温、低-中高盐度、富 CO_2 酸性流体的盆地卤水特征^[43-47], 矿化剂在运移过程中通过减压去气、中和反应等作用, 产生大规模白云岩化^[17,29]。

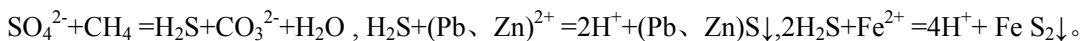
3.3.2 碳酸盐岩对铅锌容矿机理探讨

探讨碳酸盐岩容矿机理, 其实质是揭示富含铅锌成矿流体在碳酸盐岩中的迁移、沉淀富集的成矿过程。基于此, 国外学者总结了成矿流体运移的 3 种模式, 即地形或重力驱动模式、沉积和压实作用模式、热-盐对流循环模式^[48-51]及流体混合、硫酸盐还原和还原硫 3 种运移沉淀模式^[44,51-53]。近 30 年来国内众多专家学者也开展了不同程度研究, 取得了丰硕成果。尚林波等模拟实验表明^[54-56], 热液中银、铅、锌的活化迁移、沉淀富集受体系温度、pH、Eh 及组分浓度等综合因素控制。张艳等通过热力学相图和计算机模拟铅锌迁移、沉淀的物理化学条件研究发现, pH 变化是铅锌硫化物沉淀的主要因素, 在酸性条件下, 铅锌以氯络合物为主要存在形式, 而在碱性条件下, 铅锌以硫氢络合物为主要存在形式, 随着 pH 升高, 溶液中几乎所有 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 沉淀形成方铅矿、闪锌矿^[6,56]。韩润生等^[30] (2014) 总结了流体贯入模式, 提出构造动力作用驱动流体发生大规模运移, 流体沿构造发生贯入、形成线状、带状展布的热液蚀变, 并发生成矿流体分异作用和构造-流体耦合成矿作用形成矿床。

综上所述, 铅锌成矿流体的形成及其迁移、沉淀富集成矿过程受区域构造活动及构造发育程度、赋矿围岩性质、流体来源及组成特征、物理化学条件等多种因素控制, 在不同的地质背景、成矿环境中各因素所起的主导作用有差异。贵州碳酸盐岩对铅锌矿的容矿机理归结为: 青白口纪—志留纪(加里东运动前)以裂谷盆地沉积为主, 沉积物厚度超 20000 m, 压实作用明显, 为成矿流体及盆地卤水形成提供了丰富的水源; 新元古代梵净山—下江期形成了火山碎屑岩、超基性岩发育, 铅锌地球化学背景高的褶皱基底, 晚震旦世—中三叠世浅海台地相沉积的碳酸盐岩, 有机质发育, 有利于 Pb、Zn 等成矿元素的进一步富集, 加里东中晚期挤压造山运动(黔东地区)和印支晚期挤压造山向板内伸展转换影

响(黔西北地区), 诱发区域性深大断裂的复活和褶冲断裂带的形成, 促使基底富 Cl⁻、F⁻等矿化剂的卤水流体沿深大断裂向上运移与流经地层发生水岩反应, 不断萃取铅锌等金属元素形成以 PbCl₄²⁻、ZnCl⁺络合物为主迁移的成矿流体^[55]。成矿流体在构造驱动力作用下继续向减压空间运移, 在流经沉积厚度大、空间层位分布多、岩石颗粒粗、孔隙度大、渗透性好、地球化学性质活泼的碳酸盐地层时, 水岩反应不断形成“H₂CO₃-HCO₃⁻”共轭酸缓冲对, 维持流体在酸-弱酸条件下远距离运移^[57], 当与圈闭在赋矿地层中富硫的流体发生混合作用时, 启动硫酸盐热化学还原反应产生 H₂S 及有机质分解形成 CH₄, 随着 CH₄、S²⁻浓度增大, 温度降低、pH 升高和氧逸度降低, Pb²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺与 S²⁻结合形成方铅矿、闪锌矿和黄铁矿等金属矿物沉淀。硫酸盐热化学还原反应促使 Pb²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺卸载聚集的可能反应方程为: Na₂(PbCl₄) (铅络合物) + H₂S = PbS↓ (方铅矿) + 2NaCl + 2HCl, Na₂(ZnCl₄) (铅络合物) + H₂S = ZnS↓ (方铅矿) + 2NaCl + 2HCl, FeCO₃ + H₂S = FeS₂↓ (黄铁矿) + H₂CO₃。

碳酸盐中有机质分解形成 CH₄ 导致 Pb²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺卸载聚集的可能反应方程为:



当大量的铅锌等金属矿物卸载聚集在断层旁侧的次级虚脱空间、层间破碎带内便形成层状、似层状矿体, 卸载聚集在导矿断层中便形成脉状铅锌矿体, 故在全省碳酸盐中广泛发育产出多样的铅锌矿床。

4 结 论

1) 贵州碳酸盐岩容矿的铅锌矿床赋矿地层为新元古界上震旦统灯影组—上古生界中二叠统茅口组, 成因属 MVT 型, 成矿时代与地层形成地质年代差异大, 后生成矿特征显著。

2) 碳酸盐岩具有含水丰富, 孔隙度大, 脆性好, 地球化学性质活泼, 易热解等特点, 为热液的溶蚀作用, 水岩反应及成矿流体的迁移、矿质的沉淀提供有利的存储空间。

3) 富含铅锌成矿流体主要以 PbCl₄²⁻、ZnCl⁺络合物形式迁移, 在构造驱动力作用下在碳酸盐岩中运移、沉淀富集成矿受区域构造发育程度、流体来源及组成特征、物理化学条件等多种因素控制, 水岩反应、深部热卤水流体与赋矿层位中富 S 流体混合是重要因素。

参考文献:

- [1] 李浩鸣. 碳酸盐岩层控铅锌矿活化富集机理初探[J]. 大地构造与成矿学, 1983, 7(2): 126-135.
- [2] 匡文龙, 刘继顺, 朱自强. 塔西南型铅锌矿床成矿作用机制研究——以卡兰古铅锌矿为例[J]. 新疆地质, 2003, 21(1): 136-140.
- [3] Leach DL, Sangster DF, Kelley K D, et al. Sediment-hosted Lead-zinc deposit: global perspective[J]. Econ Geol, 2005, 100th Anniversary Volume: 561-607.
- [4] Leach DL, Dwight C, Bradley, et al. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History[J]. Economy Geology, 2010, 105: 593-625.
- [5] 张长青, 余金杰, 毛景文, 等. 密西西比型(MVT) 铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 2009, 28(2): 195-210.
- [6] 张艳, 韩润生, 魏平堂. 碳酸盐岩型铅锌矿床成矿流体中铅锌元素运移与沉淀机制研究综述[J]. 地质论评, 2016, 62(1): 187-201.
- [7] 贵州省地质调查院. 中国矿产地质志·贵州卷[M]. 北京: 地质出版社, 待出版.
- [8] 贵州省地质调查院. 中国区域地质志: 贵州志[M]. 北京: 地质出版社, 2017.
- [9] 何邵麟, 陈智. 贵州地壳表层构造地球化学分区及其意义[J]. 贵州地质, 2002, 19(3): 148-155.
- [10] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [11] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [12] 杨红梅, 刘重芑, 段瑞春, 等. 贵州铜仁卜口场铅锌矿床 Rb-Sr 与 Sm-Nd 同位素年龄及其地质意义[J]. 大地构造与成矿学, 2015, 39(5): 855-865.
- [13] 何立贤, 曾若兰, 林立青, 等. 贵州金矿地质[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1993.
- [14] 段其发, 曹亮, 曾健康, 等. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2014, 39(8): 977-986+999.
- [15] 李文博, 黄智龙, 陈进, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床成矿时代研究[J]. 矿物学报, 2004, 24(2): 112-116.

- [16] Tang YY, Bi XW, Zhou JX, et al. Rb-Sr isotopic age, S-Pb-Sr isotopic compositions and genesis of the ca. 200 Ma Yunluheba Pb-Zn deposit in NW Guizhou Province, SW China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 185: 104054.
- [17] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据[J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3441-3455.
- [18] 金中国, 周家喜, 郑明泓, 等. 贵州普定五指山地区铅锌矿床成矿模式[J]. *矿床地质*, 2017, 36(5): 1169-1174.
- [19] 吴大文, 何良伦, 蔡京辰, 等. 贵州赫章县猪拱塘铅锌矿床主矿体地质特征及找矿标志[J]. *贵州地质*, 2019, 36(4): 299-306.
- [20] 何良伦, 赵 锋, 柏光辉, 等. 贵州省猪拱塘超大型铅锌矿床的发现及其找矿意义[J]. *中国地质调查*, 2019, 6(3): 29-36.
- [21] 韩润生, 王明志, 金中国, 等. 黔西北铅锌多金属矿集区成矿构造体系及其控矿机制[J]. *地质学报*, 2020, 94(3): 850-868.
- [22] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008, 24-96.
- [23] 叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿同位素地球化学研究[J]. *矿物岩石*, 2005, 25(2): 70-74.
- [24] 陈国勇, 钟奕天, 黄根深. 都匀牛角塘锌矿床地质特征及成矿控制条件初探[J]. *贵州地质*, 1992, 9(3): 203-211.
- [25] 张碧志, 覃明, 李明道. 都匀牛角塘锌矿田控矿条件及成矿模式探讨[J]. *贵州地质*, 1994, 11(4): 287-293.
- [26] 黄智龙, 陈进, 刘丛强, 等. 峨眉山玄武岩与铅锌成矿: 以云南会泽铅锌矿为例[J]. *矿物学报*, 2001, 21(4): 681-688.
- [27] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因—兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [28] 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.
- [29] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S、Pb 同位素和 REE 制约[J]. *地质论评*, 2010, 56(4): 513-524.
- [30] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素和 REE 地球化学[J]. *大地构造与成矿学*, 2012, 36(1): 93-101.
- [31] 韩润生, 王峰, 胡煜昭, 等. 会泽型(HZT) 富锗银铅锌矿床成矿构造动力学研究及年代学约束[J]. *大地构造与成矿学*, 2104.38(4): 758-771.
- [32] 刘宝珺. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1980.
- [33] 张良旭. 碳酸盐岩热分解对改造成矿的作用[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 1988, 24(1): 88-95.
- [34] 廖士范. 关于碳酸盐岩(矿)成岩作用阶段划分、稳定同位素特征及表生阶段改造机理的讨论[J]. *沉积学报*, 1983, 1(3): 29-41.
- [35] 金中国, 张伦尉, 叶静. 黔西北地区铅锌矿床成矿物质来源探讨[J]. *地质与勘探*, 2007, 43(6): 32-35.
- [36] 秦建华, 廖震文, 朱斯豹, 等. 川滇黔相邻区碳酸盐岩容矿铅锌矿成矿特征[J]. *沉积与特提斯地质*, 2016, 36(1): 1-13.
- [37] 曾广乾, 何良伦, 张德明, 等. 黔西罐子窑铅锌矿床 Pb 同位素研究及地质意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2017, 41(2): 305-314.
- [38] 叶霖, 李朝阳, 刘铁庚, 等. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿床成矿流体来源[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(增刊 1): 138-140.
- [39] 廖震文, 王生伟, 孙晓明, 等. 黔东北地区 MVT 型铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义[J]. *矿床地质*, 2015, 34(4): 769-785.
- [40] 于玉帅, 郭福生, 戴平云, 等. 贵州铜仁塘边铅锌矿床成因的流体包裹体和同位素证据[J]. *矿床地质*, 2017, 36(2): 330-334.
- [41] 胡太平, 王敏芳, 丁振举, 等. 湘西花垣李梅铅锌矿床 C、O、S、Pb 同位素特征及成矿物质来源[J]. *矿床地质*, 2017, 36(3): 623-642.
- [42] 汤朝阳, 邓峰, 李莹, 等. 湘西-黔东南地区早寒武世沉积序列及铅锌成矿制约[J]. *大地构造与成矿学*, 2012, 36(1): 111-117.
- [43] Sverjensky D A. Oil field brines as ore-forming solution[J]. *Economy Geology*, 1984, 79(1): 1848-1872.
- [44] Sverjensky D A. Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1986, 14: 177-199.
- [45] 刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床[J]. *中国科学(地球科学 D)*, 2000, 30(5): 456-464.
- [46] 朱路艳, 苏文超, 沈能平, 等. 黔西北地区铅锌矿床流体包裹体与硫同位素地球化学研究[J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3431-3440.
- [47] 周云, 段其发, 曹亮. 湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体显微测温与特征元素测定[J]. *地球科学*, 2018, 43(7): 2465-2483.
- [48] Garven G, Freeze R A. Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of strata-bound ore deposits: 1. Mathematical and numerical model; 2. Quantitative results[J]. *American Journal of Science*, 1984, 284: 1085-1174.
- [49] Bethke C M. A numerical model of compaction-driven groundwater flow and heat transfer and its application to the paleohydrology of intracratonic sedimentary basins[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1985, 90: 6817-6828.
- [50] Person M A, Garven G. A sensitivity study of the driving forces on fluid flow during continental rift evolution[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1994, 106: 461-475.
- [51] Jackson S A. Precipitation of lead-zinc ores in carbonate reservoirs as illustrated by Pine Point ore field, Canada[J]. *TIMM B*, 1966, 75: 278-285.
- [52] Beales F W. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits[J]. *Economy Geology*, 1975, 70: 943-948.
- [53] Anderson G M. Organic maturation and ore precipitation in Southeast Missouri[J]. *Economy Geology*, 1991, 86: 909-926.
- [54] 尚林波, 樊文苓, 邓海琳. 热液中银、铅、锌共生分异的实验研究[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 31-35
- [55] 尚林波, 樊文苓, 胡瑞忠. 热液中银、铅、锌共生分异的热力学探讨[J]. *矿物学报*, 2004, 24(1): 81-86.
- [56] 张艳, 韩润生, 魏平堂, 等. 云南昭通铅锌矿 pH-log_fO₂ 和 pH-log_a 相图对铅锌共生分异的制约[J]. *中国地质*, 2015, 68(2): 607-620.
- [57] Brimhall G H, Crerar D A. Ore fluids: magmatic to supergene [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1987, 17: 235-322.