

热液白云岩的研究现状及展望

李群^{1,2}, 包志伟^{1*}

(1.中国科学院 广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 热液白云岩与油气藏及赋存在沉积岩中的铅锌矿床, 特别是密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床具有密切的空间联系。MVT矿床赋矿地层均存在大范围的白云岩化, 地质找矿实践中热液白云岩常作为MVT矿床的重要找矿标志之一, 然而热液白云岩与MVT矿床之间的成因联系一直存在争议。本文对热液白云岩的定义、地球化学特征、空间展布规律、成因模式及其与热液矿床和油气储存关系的研究历史及现状进行了系统评述, 并结合滇东北地区MVT矿床实例对热液白云岩与硫酸盐热还原过程、硫化物沉淀之间的关系及其找矿地质意义进行了探讨, 并对热液白云岩研究存在的问题和研究方向进行了讨论和展望。

关键词: 热液白云岩; MVT铅锌矿; 找矿标志; 成因模式; 硫酸盐热还原作用

中图分类号: P595; P611 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2018)04-0699-019

0 引言

自1792年瑞士化学家Nicolas-Théodore de Saussure首次以法国地质学家Déodat de Dolomieu的名字命名白云岩以来(Saussure le fils, 1792), 白云岩成因就一直存在争论。尽管白云岩在沉积岩中所占比例达10%, 但在现代沉积物中却并不多见。在近地表常温、常压条件下若没有细菌参与难以人工合成白云石(Land, 1998)。在过去的两百多年中, 学者们提出了多种成因模式, 包括区域渗透回流模式(Adams and Rhodes, 1960; Deffeyes et al., 1965)、毛细管浓缩作用(Friedman and Sanders, 1967)、蒸发泵模式(Hsü and Schneider, 1973)、混合水模式(Badiozamani, 1973)、埋藏白云石化模式(Zenger, 1983)、有机成因白云岩模式(Compton, 1988), 等等。20世纪80年代诞生的构造控制热液白云岩化模式

(简称HTD)受到了广泛的关注(Hardie, 1991; David, 2002; Smith and Davies, 2006), 并成为2007年AAPG年会的主题, 这一深层流体在浅层的活动模式激起了新一轮热液白云岩研究的热潮(Ogiesoba and Hart, 2009; Diehl et al., 2010; Jiao et al., 2011; Pearce et al., 2013; Liu et al., 2014; Williams, 2015)。

根据理论计算, 若不考虑岩石原有空隙的影响, 1 mol方解石全部被1 mol白云石交代时, 岩石总孔隙度将增大12%~13%(Smith, 2006)。研究表明, 富CO₂热液流体沿裂隙运移形成白云岩化可使孔隙度增加10%~16%(Biehl et al., 2016)。白云岩较大的孔隙度和良好的透水性使其成为潜在的油气储集空间(李荣等, 2008)、含矿热液运移的理想通道和金属硫化物沉淀富集成矿的有利场所(Smith and Davies, 2006)。资料表明, 碳酸盐岩中石油储量接近世界石油总储量的50%, 产量达世界总产量的60%以上(梅

收稿日期: 2016-05-09; 改回日期: 2016-07-07

项目资助: 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB440905)资助。

第一作者简介: 李群(1991-), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: 754836910@qq.com

通信作者: 包志伟(1963-), 男, 研究员, 主要从事岩石学和矿床学方面的研究。Email: baozw@gig.ac.cn

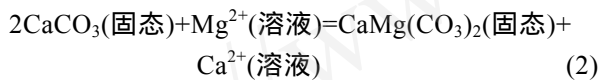
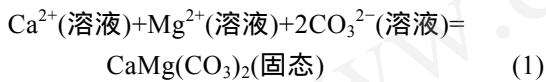
冥相, 1997), 同时白云岩或白云质灰岩是密西西比河谷型(Mississippi Valley-typ, 以下简称为 MVT)铅锌矿床的主要含矿围岩, 仅少数围岩为灰岩(Leach et al., 2005)。这种白云岩或白云质灰岩常为粗晶结构, 事实上粗晶白云岩通常作为 MVT 铅锌矿床重要的找矿标志(陈德荣等, 2014; 文德潇等, 2014)。另外, 热液白云岩作为碳酸盐岩, 是建筑和冶金工业的重要材料(Leidner, 1994), 因此对于白云岩的研究具有重要的理论意义和社会经济价值。本文将系统评述近年来热液白云岩研究领域取得的主要进展及发展趋势。

1 白云岩的形成机理及热液白云岩的定义

1.1 白云岩的形成机理

尽管白云石矿物在古代低温沉积物中很常见, 但在现代温度低于 50 °C 的低温沉积系统中罕见。由于实验室环境下合成低温非生物成因白云石极具挑战性, 所以白云石形成的化学机理仍是未解之谜(Robert et al., 2013)。

白云石的形成主要有两种过程:



直接从水溶液中沉淀, 形成原生白云石; 方解石或文石被白云石交代的白云岩化作用, 形成次生白云石(王勇, 2006)。

平衡常数 K 为反应物和生成物的活度积之比, a 为活度, 反应方程式(1)的活度积为:

$$K = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{Mg}^{2+}) \cdot 2a(\text{CO}_3^{2-})}{a(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)}$$

在实验室低温条件下难以合成白云石, 因此 K 值难以精确测定。Hsü (1967)估计 K 值约为 10^{-17} , Hardie (1987)基于对现代亚稳态白云石的研究, 得到 K 值约为 $10^{-16.5}$ 。将海水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 的活度代入式(2), 已知固态白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的活度为 1, 得到 K 值为 $10^{-15.01}$, 比白云石的理论 K 值高出 1~2 个数量级, 反应(1)应该向右进行, 产生白云石沉淀, 即现代海水对白云石是过饱和的, 应有白云石形成。但几乎未见到白云石在海水中直接沉淀, 推测是白云石形成速率受到限制, 即化学反应动力学因素限制了白云石的形成。

由于固态组分的活度为 1, 因此方程式(2)的活度积可简化为 $K = a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{Ca}^{2+}) = 0.67$, 只要 $a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{Ca}^{2+}) > 0.67$, 方程式(2)就会向右进行, 方解石就会向白云石转化。现代海水的 $a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{Ca}^{2+})$ 值约为 5.2, 完全可以使灰岩发生白云岩化, 然而在现代海底并未见此现象, 其原因可能是受动力学条件的制约(张学丰等, 2006)。实验条件下, 只有温度不低于 60 °C, $a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{Ca}^{2+})$ (摩尔比) 5.2 时, 反应(2)才会向右进行(Lucia and Major, 1994)。白云石在实验室常温条件下或现代自然环境中不易沉淀, 主要因为受动力学因素制约, 只有 Mg^{2+} 强烈过饱和的溶液才会出现白云石结晶, 而这一过程一旦启动将持续至 $a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{Ca}^{2+})$ 摩尔比为 5.6~8.3。除非存在异常热的环境或流体通过富 Mg 地质体, 否则地下水的 Mg^{2+} 含量不足以形成白云石(Lovering, 1969)。一些地区的地下水具有较高的 Mg 含量和 $a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{Ca}^{2+})$ 摩尔比, 当温度升高时灰岩可能转变为白云岩(Lovering, 1969; 图 1)。

目前, 在地表环境常温(~25 °C)、常压(~1 atm)实验条件下还很难沉淀出完美有序的白云石矿物晶体。低温白云石合成的难点在于缓慢的反应动力学过程(Sibley et al., 1987)、缺乏过饱和条件(Arvidson and MacKenzie, 1999)、过高的 SO_4^{2-} 含量(Baker and Kastner, 1981)、阳离子去溶剂化(Brady et al., 1996)、缺少成核位置(Bosak and Newman, 2003)等因素均可导致白云石形成的动力学抑制。

完美有序的白云石晶体中 50%的阳离子位置由 Mg^{2+} 占据, 另外 50%被 Ca^{2+} 占据, 即定比白云石(Sibley and Gregg, 1987; Land, 1998)。常温实验条件下只能生成原白云石, 其结构中含有过量的碳酸钙, 并非真正的白云石(Lumsden and Liloyd, 1997)。

Deelman (1999)发现在常温常压实验条件下, 由于溶液 pH 值的波动导致白云石或菱镁矿稳定相与亚稳定相共同结晶, CO_2 周期性的介入引起溶液酸度的轻微变化, 有利于稳定相的发育, 同时有效地抑制亚稳定相的发育, 因此成功合成了白云石。 Mg^{2+} 与介质表面聚合的羧基(R-COO^-)的络合及脱水作用可降低白云石形成所需能量, 形成有序结构的白云石(Roberts et al., 2013)。张学丰等(2006)在塔里木盆地发现寒武系-奥陶系白云岩的发育具有韵律旋回的特点, 在野外可见到具有类似特点的不同厚度和特征白云岩呈米级旋回式发育, 其形成机理有待细致的实验研究。前人研究表明, 微生物活动能够克服这种动力学障碍, 为白云石形成营造出有利

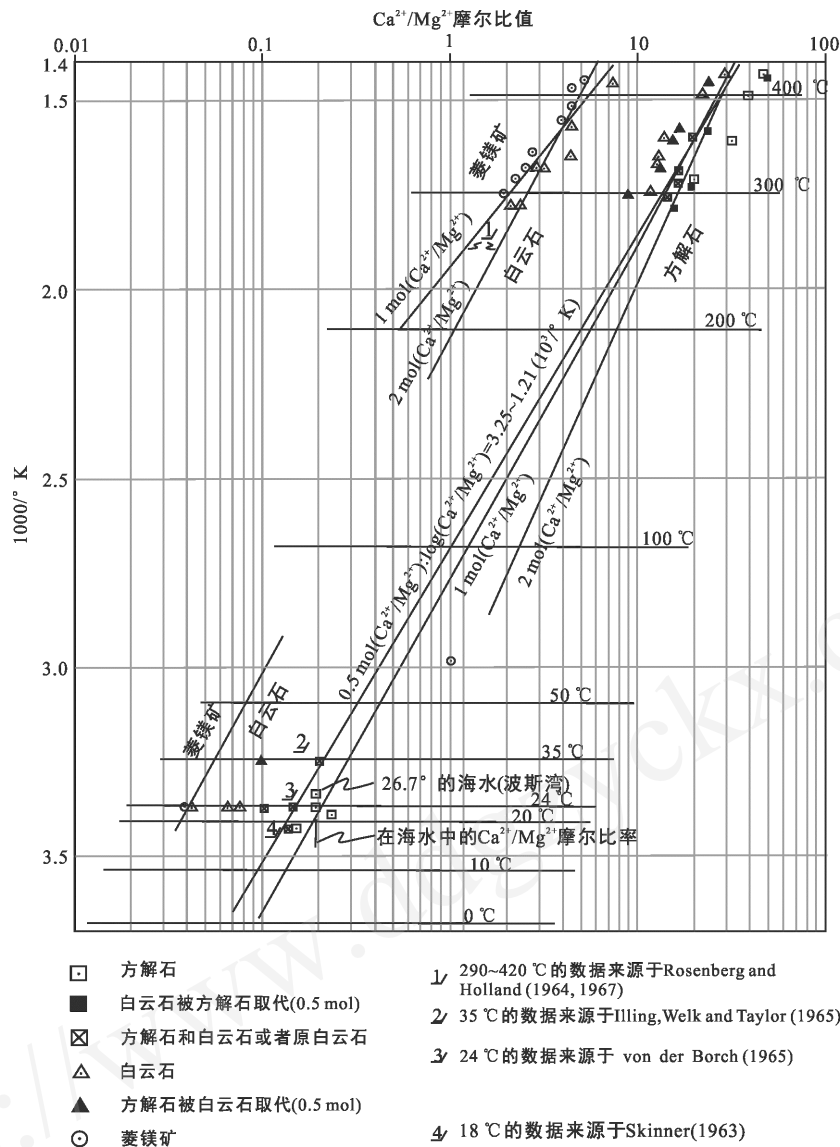
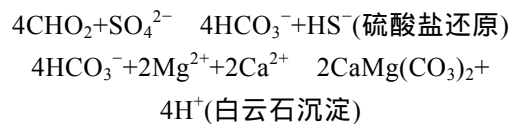


图 1 10 至 450 °C 氯化物溶液中 Ca²⁺/Mg²⁺ 摩尔比值与方解石、白云石和菱镁矿的沉淀、交代及平衡关系(据 Lovering, 1969)
 Fig.1 Molar ratios for Ca²⁺/Mg²⁺ of chloride solutions in precipitating, replacing and equilibrium with calcite, dolomite and magnesite from 10 to 450 °C

的微环境(Folk, 1993; Vasconcelos et al., 1995)。微生物成因白云石的形成与多种新陈代谢过程有关, 其中硫酸盐还原作用、甲烷生成和氧化、硫化物氧化及有氧呼吸等过程会导致白云石的过饱和沉淀(Vasconcelos et al., 1995; Moore et al., 2004; Moreira et al., 2004; Kenward et al., 2009; Sánchez-Román et al., 2009)。其中最主要是细菌硫酸盐还原作用(bacterial sulfate reduction, 简称 BSR), Baker and Kastner (1981)认为微生物的活动大大消耗了流体中的 SO₄²⁻, 使原来与 SO₄²⁻ 紧密结合的 Mg²⁺ 释放出来, 而硫酸盐的存在则会抑制白云石的形成, 因此, 为白云石的沉淀提供了条件。其可能的反应方程式如下(Van Lith et al., 2003):



另一种为硫酸盐热还原作用(thermochemical sulfate reduction, 简称 TSR), 不需要细菌的参与, 形成温度更高, 约 80~200 °C (BSR 为 0~80 °C), 形成深度约 2000~6000 m (BSR 不会超过 2000~2500 m)。二者都必须有有机质的参与(Machel, 2001), 且都能形成白云石, 只是反应所需要条件不同(张学丰等, 2006)。

1.2 热液白云岩的定义

有别于沉积-成岩过程中形成的白云岩, 热液白云岩与热液活动有密切的成因联系。源于区域构

造运动、火山活动、变质作用等有关的构造热液、火山热液、变质热液等均可以成为白云岩化的热液流体(Cervato, 1990; 覃建雄, 1992)。

热液白云岩的概念本身受到部分学者的抨击, 比如 Machel and Lonnee (2002)认为热液白云岩模式不够严密, 缺少统一的标准, 很多可能并非真正意义上的“热液白云岩”。根据 White (1957)对热液的定义: 只有温度明显高于其环境温度(5 或更高)的水溶液才能称之为热液, 与水溶液自身温度无关, 即热液没有温度下限, 所谓“热”是相对其围岩而言。因此, “热液白云石”应指在比围岩温度高的热流体中形成(交代或沉淀)的白云石(Machel and Lonnee, 2002)(图 2), 而主要由热液白云石组成的白云岩即为热液白云岩。按照这一定义, 较低温度下形成的热液白云岩也可能为热液成因(地表条件下)。如果矿物形成温度等于或接近围岩温度, 被认为是地热成因; 形成温度明显低于环境温度(5~10)的矿物可被称为冷水成因。

Davies and Smith (2006)系统介绍了热液白云岩储层及其伴生相的定义和特征, 认为热液白云岩是“富 Mg 热液(特别是卤水)在温度(高于围岩)和压力升高的埋藏条件下沿着拉张性断层、转换断层或断裂系统上升, 在渗透性良好的围岩(特别是距地表不到 1 km 的灰岩)中发生白云岩化作用形成”。可见 Davies and Smith (2006)和 Machel and Lonnee (2002)对于热液白云岩的定义基本一致。

按成因类型, 白云岩可以分成同沉积白云岩和沉积后白云岩(Budd, 1997)。沉积后或后生白云岩是指在沉积以后的构造因素控制下, 局部范围内的灰岩被白云岩交代所形成的白云岩。这种白云岩与灰岩中的断层和裂缝密切相关, 与灰岩呈侧向过渡或

突变接触关系, 常常受构造控制。许多后生白云岩都与 Pb、Zn 矿床的形成存在共生关系, 也即沉积后或后生白云岩是与构造活动有关的地下热卤水活动所产生的白云岩化的产物(韩林, 2006)。而热液白云岩属于典型的后生白云岩, 以基质交代型和裂缝、溶孔、溶洞内衬壁胶结鞍型白云石为特征(赫云兰, 2010)。

尽管 Davies and Smith (2006)和 Machel and Lonnee (2002)对热液白云岩的划分方案在理论上有一定依据, 但在实际应用中不可避免地会存在诸多困扰, 为方便热液白云岩的野外研究、及其成因和地质意义的讨论, 我们建议将所有与热水溶液有关的白云岩称为热液白云岩, 以区别于沉积成岩阶段形成的白云岩。

2 热液白云岩的识别

对于热液白云岩的识别是多方面的, 从岩石学特征到流体包裹体地球化学特征, 前人已经做了大量的工作, 包括热液白云岩中的鞍状白云石、斑马纹状构造、角砾状构造、片状晶洞、流体包裹体以及 C、O、Sr、Mg 同位素组成等, 通过这些特征可以在野外露头 and 实验室鉴定热液白云岩。

2.1 岩石学特征

热液白云岩常具有鞍状白云石充填或胶结角砾岩构造、条带状构造(斑马状白云岩)、片状晶洞等特征(Davies et al., 2005), 常与闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、重晶石、萤石、天青石、石英及焦沥青等共生, 这些特征可作为野外识别热液白云岩的直接有效证据。

鞍状白云石是热液白云岩研究的热点之一(Gregg, 1983; Barber et al., 1985; Kretz, 1992; Lonnee and Machel, 2006)。早在 1980 年, Radke and Mathis (1980)就对鞍状白云石进行了描述, 认为鞍状白云石是一种乳白色、灰色或棕色的亮晶白云石晶体, 具有独特的锥面、弯曲晶面(弯月刀状)和晶格、波状消光、珍珠光泽、丰富的流体包体和晶内微量元素成分变化范围大等特点。如在云南省会泽铅锌矿铅锌矿石中见有鞍状白云石独特的锥面(图 3a)。鞍状晶体形态和弯曲晶面反映了原子沉淀的高速度和附着晶体生长模式, 正交偏光镜下薄片的波状消光为晶格弯曲产物, 而反射光下孔洞充填鞍状白云石典型的不透明-半透明白色特征由大量流体包裹体引起(Sunagawa et al., 1994)。鞍状白云石通常作为铸模孔、晶洞和裂缝的胶结物存在, 有少量交代型鞍状白云石存在(陈代钊, 2008)。如在会泽铅锌矿中见有

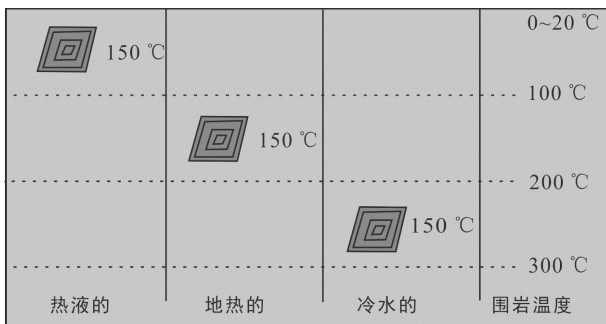
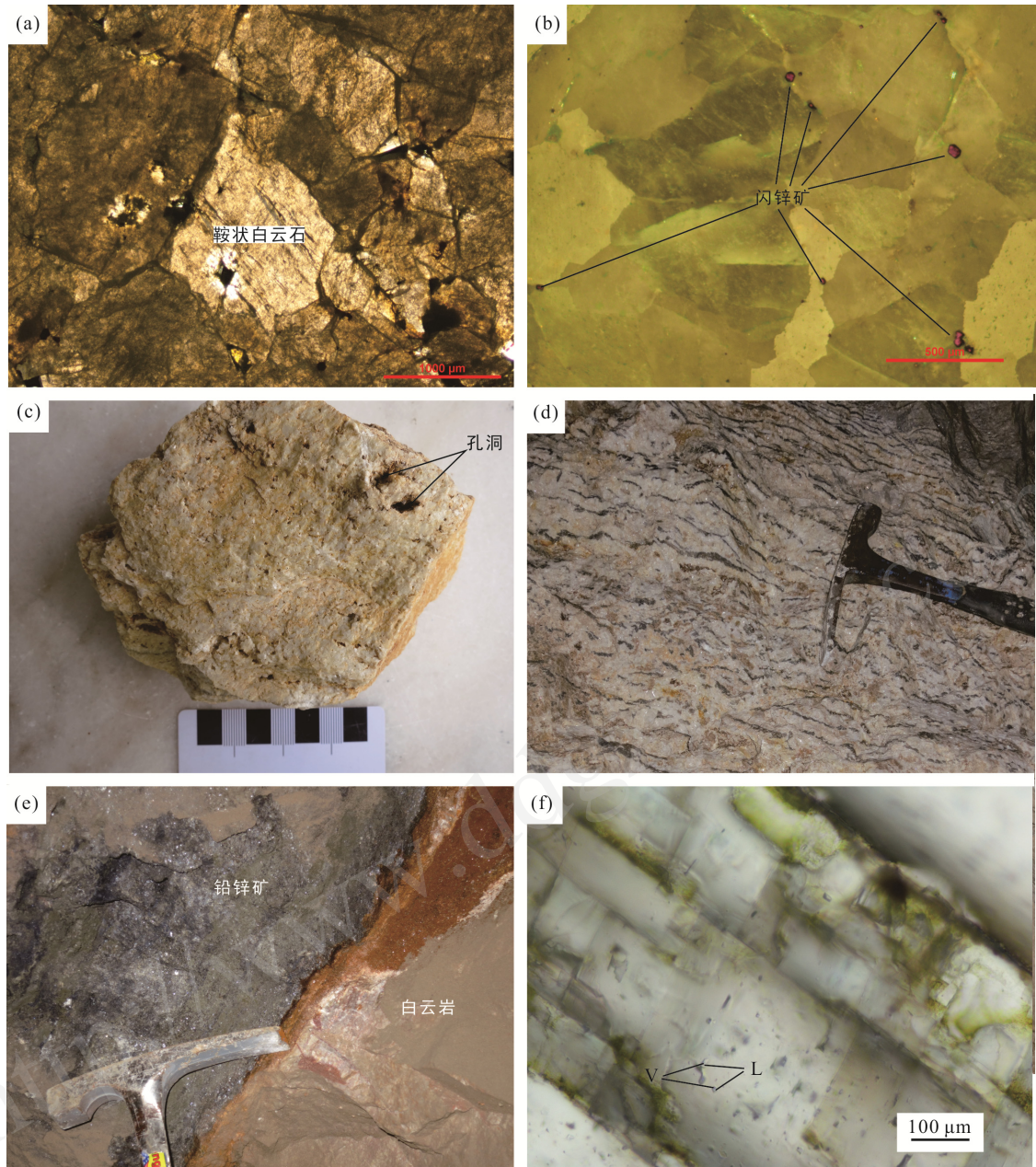


图 2 热液、地热(形成时与围岩温度处于热平衡的状态)和冷水成因白云岩分类(据 Machel and Lonnee, 2002)

Fig.2 Hydrothermal, geothermal (formed in the thermal equilibrium with the surrounding rocks), and hydrofrigid mineral formation



(a) 云南省会泽铅锌矿单偏光镜下鞍状白云石独特的锥面; (b) 正交偏光下晶面弯曲导致的波状消光以及呈暗红色的闪锌矿; (c) 会泽铅锌矿中蚀变后呈米黄色的粗晶白云岩以及溶蚀孔洞; (d) 云南省彝良县龙头山矿点野外矿井下露头条带状白云岩; (e) 会泽铅锌矿中矿体与白云岩的接触界线; (f) 会泽铅锌矿透射光下鞍状白云石中的流体包裹体。V. 气相; L. 液相。

图 3 滇东北与 MVT 型铅锌矿化有关的热液白云岩主要特征

Fig.3 Major characteristics of the hydrothermal dolomites associated with MVT ore deposits in Northeastern Yunnan province

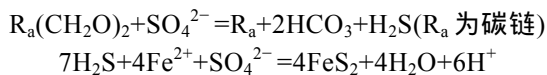
正交偏光下晶面弯曲导致的波状消光(图 3b), 热液作用形成的米黄色粗晶白云岩以及溶蚀孔洞(图 3c)。

虽然鞍状白云石被普遍认为是热液成因的关键性标志, 但并非所有鞍状白云石都是热液成因。鞍状白云石的形成至少有三种方式: 对流(通过流体的流动来实现 Mg^{2+} 的运移); 早前形成的白云岩在缝合过程中 Mg 的局部再分配; 封闭、半封闭环

境硫酸盐热化学还原作用(TSR)的副产品(Machel and Lonnee, 2002)。因此, 需要综合考虑鞍状白云石在碳酸盐岩中的产状、含量和矿物共生组合以及地质背景等因素, 才能比较准确地判定他们的成因。

正因为热液白云岩与 TSR 有着密切成因联系(Machel, 1987; 黄思静等, 2009), 而 TSR 又是绝大多数 MVT 型铅锌矿床成矿最重要的来源, 因此

白云岩化与铅锌矿化的关系一直备受关注。以会泽铅锌矿为例,李文博等(2006)分析了会泽铅锌矿四个矿体中黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,发现其变化范围为 10.9‰~17.4‰,多数集中于 13‰~17‰,与会泽铅锌矿田摆佐组白云岩地层中石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ (14.0‰)(韩润生, 2002)、重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ (17.6‰)(柳贺昌和林文达, 1999)以及石炭纪海相硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一致(Holser et al., 1996)。海相硫酸盐还原过程在有机质参与下, $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ 之间的 S 同位素分馏系数为 1.030 (Gavrielli et al., 1995), 二者的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近。另外,会泽铅锌矿区及其外围震旦系、寒武系、泥盆系和石炭系地层中均有蒸发岩层分布。流体包裹体研究表明,会泽铅锌矿田成矿温度为 150~250 (柳贺昌和林文达, 1999; 张振亮, 2006),超过了细菌可以存活温度条件(Machel, 1989; Jorgensen et al., 1992),而蒸发岩中硫酸盐的还原可能为成矿提供了主要的硫源,因此 TSR 可能是会泽铅锌矿硫酸盐还原的主要机制。其化学反应过程可表述为:



对于会泽地区热液白云岩与 MVT 铅锌矿之间的成因联系,目前尚无定论。

2.1.1 条带状构造

条带状构造是热液白云岩最明显的岩石特征,条纹明暗相间,酷似斑马纹,有学者(Swennen et al., 2003; Diehl et al., 2007)将其称为斑马状白云岩(zebra dolomite)。其中的明条纹由灰色粗晶鞍状白云石组成,对应热液沉淀物,通常具有很多空洞未充填或被后期的沥青、石英半充填;暗条纹由原岩地层中的灰色微晶白云岩组成,这种明暗相间的特征条纹通常宽 0.5~2 cm。图 3d 所示为云南省彝良县龙头山铅锌矿点矿井观察到的条带状白云岩。

条带状构造常形成于断层附近,由剪切应力条件下的水力破裂作用产生。同时,热液对围岩的溶解作用强化了条带状构造的形成。在张性和扭张性断裂附近,紧密排列的共轭双向剪切微裂缝常常将条带状构造切割成较小的段。水平剪切作用可以形成倾斜的条带状构造(Nielsen et al., 1998; Davies and Smith, 2006)。

2.1.2 角砾状构造

角砾状构造在许多热液白云岩储层中非常普遍(Davies and Smith, 2006)。在以碳酸盐岩为围岩的矿体中,白云岩角砾通常是富大矿体赋存的场所(Wilkinson and Earls, 2000)。许多热液矿床都存在大

面积的角砾岩化(通常与正断层伴生),这种角砾岩都是棱角状岩石碎块,通常互不接触,是机械破碎的证据。角砾岩化发育于断层前端,断层受剪切破裂时,围岩孔隙流体压力的急剧下降会引起岩石的破裂,而热液流体在高压下极易渗入此处形成棱角状角砾(Phillips, 1972)。

2.1.3 片状晶洞

热液白云岩作为油气的有利储库,与白云岩较粗大的空隙及其内部广泛存在的晶洞有关。许多热液白云岩中都发育多种多样近水平的片状晶洞,其内有鞍状白云石的线状充填或半充填,其底部常有示顶底的暗色残留物(Davies and Smith, 2006; Smith, 2006)。这种结构一方面在裂缝基础上形成,另一方面主要由溶解作用形成,但大多数二者兼有。若受控于裂缝,应力方向则指示最大主应力 σ_1 (水平),而最小主应力 σ_3 (垂直),可能暗示其形成时埋藏很浅或受热液破裂作用(Davies and Smith, 2006)。Wallace et al. (1994)提出了片状晶洞形成的四个阶段: 伴随碳酸盐岩破碎形成片状晶洞; 空洞边缘的溶解(不常出现); 在矿化相关阶段碳酸盐岩的交代; 与后期矿化阶段相关或不相关的沉淀。前三个阶段可能同时出现。片状晶洞的大小在不同矿床存在较大差异。中国四川盆地东部的新元古界桑木场背斜灯影组热液白云岩中的片状晶洞宽 2~5 cm,长 10~15 cm。英国哥伦比亚东北部中泥盆统坦尼丁组白云岩近水平的片状晶洞大小变化范围宽为 1~2 cm,长为 4~5 cm。在这些片状晶洞中常见马鞍状白云石线状充填,并且常伴有沥青产出(Liu et al., 2014)。

国外许多学者对这些组构,特别是斑马纹状白云岩的形成机理做了深入分析。Davies and Smith (2006)认为岩石组构在很大程度上受改造前原始碳酸盐岩成份、结构及早期成岩作用控制。但也有学者持不同的观点,如 Boni et al. (2000)对意大利撒丁岛西南部热液白云岩研究后,认为该地区的热液白云岩化作用不仅破坏了原始沉积构造,而且切割了早期成岩构造。

2.2 流体包裹体及地球化学特征

地球化学能够揭示沉积历史及热液蚀变过程(Gieskes et al., 2002)。渗透性流体可以引起碳酸盐岩的溶解以及在碳酸盐岩地层中产生次生孔隙(Liu et al., 2014)。C、O、Sr、Mg 同位素组成可以用来示踪热液流体作用的地球化学过程。

流体包裹体主要是基于鞍状白云石的研究,鞍状白云石形成与热卤水有关,其盐度一般为海水盐

度的 2~6 倍, 个别可以达到海水盐度的 10 倍以上 (Middleton et al., 1993), 形成温度(均一温度)一般在 80~235 °C, 但大部分在 100~180 °C 间变化 (Davies and Smith, 2006)。空洞充填的鞍状白云石晶体中, 均一温度通常从核部到外带逐渐升高 (Moore, 1994; Lavoie and Chi, 2001), 温度差可高达 95 °C (Davies, 2004)。形成白云石热卤水的温度和盐度数据可以通过对白云石生长环带上的流体包体均一温度(T_h)和最终冰融点温度(T_m)的测量估算。为了减少均一温度测量过程中发生再平衡现象(拉伸、泄露和颈缩), 需选择沿单一生长环带分布、具有稳定气/液比的流体包体组合(FIA)进行测试 (Goldstein and Reynolds, 1994)。其中, 流体的盐度根据冰融点温度进行估算 (Bodnar, 1993), $\text{NaCl}(\%) = 1.78T_m - 0.0442T_m^2 + 0.000557T_m^3$ 。

O 同位素的稳定性差, 在沉积和成岩过程中都容易被置换或丢失。这是因为 O 同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值受介质温度和浓度的影响较大, 成岩作用中的重结晶作用、白云岩化作用和淡水淋滤作用等都会使原始碳酸盐沉积物中 $\delta^{18}\text{O}$ 值因同位素交换而发生较大变化。一般来说, 年代越老, 受成岩作用改造越强烈, 并且显示出明显的同位素年代效应。鞍状白云石的 O 同位素值($\delta^{18}\text{O}$, VPDB)可在 -2.5‰~-18‰ 间变化 (Allan and Wiggins, 1993; Morrow et al., 2001), 但大部分在 -5‰~-12‰ 之间 (Davies and Smith, 2006), 相对比较负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值主要与 O 同位素的热分馏有关。与同期海水 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值相比, 白云石化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般相对较高, 这种 ^{18}O 的富集也是热液系统的典型标志 (Spencer, 1987)。因此, 假设白云石化流体与海水(或轻微改造的海水)相似, 并据此以 $\delta^{18}\text{O}$ 值来估计白云石化流体的温度, 显然会出现较大误差(偏低) (Green and Mountjoy, 2005), 特别是超高盐度卤水, 有可能掩盖真实的热液成因信息 (陈代钊, 2008)。

鞍状白云石的 C 同位素值变化范围比较大 (-17‰~-6‰), 但大部分在 -3‰~-5‰ 之间 (Davies and Smith, 2006), 其 C 同位素比值变化主要取决于碳酸盐岩围岩无机碳和微生物-有机质热降解来源的有机碳贡献率 (Allan and Wiggins, 1993)。据此, 也可以判断鞍状白云石的形成与油气运移的关系 (陈代钊, 2008)。随着形成白云石温度升高, $\delta^{18}\text{O}$ 值降低, $\delta^{13}\text{C}$ 同位素变化不大, 大部分高温白云岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -16‰~-3‰, 低温白云石 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -7‰~-9‰, 二者 C 同位素组成变化不大 (Allan and Wiggins, 1993)。另外, C 同位素组成也是探讨 TSR 过程的重要手段, TSR 过程首先会消耗富轻 C 同位素的甲烷, 造成剩

余碳储库 ^{13}C 变富, 随着 TSR 过程的持续, 甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 增高, 而相应 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 降低 (Lu et al., 2012; Lüders et al., 2012)。

Sr(离子半径=0.113 nm)、Ca(离子半径=0.099 nm)具有相似的晶体化学性质和地球化学行为, 因此, Sr 常替代方解石或白云石晶格中的 Ca, 与方解石共沉淀进入晶格中, 不像 C、O 同位素因温度、压力和微生物作用而分馏 (Faure, 1977), 基本不存在矿物和流体间的同位素分馏, 因此矿物可直接反映流体的 Sr 同位素组成。如果没有后期强烈的蚀变作用, 方解石或白云石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值基本可以代表矿物结晶沉淀时原始流体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 (Reinhardt et al., 1998; 黄思静等, 2009)。因此, Sr 同位素能对地质流体起到良好的示踪作用。Sr 在海水中的滞留时间(约 10^6 a) 远长于海水的混合时间(约 10^3 a), 任一时代全球范围内海相 Sr 元素在同位素组成上是均一的, 导致地质历史中海水 Sr 同位素组成是时间的函数 (Veizer et al., 1999)。因此, 不同时代海水 Sr 同位素均有确定的值或稳定的变化范围, 而与其他时代海水的 Sr 同位素值相区别。相对于同期碳酸盐岩(灰岩)保存的海水 Sr 同位素信号(以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值表示), 鞍状白云石一般相对富集放射性 Sr, 其富集程度主要取决于热液流体与含泥质和/或长石碎屑沉积物以及与基底岩石相互作用的时间与强度 (Oing and Mountjoy, 1992)。

Mg 是白云石中的主要元素, Mg 同位素($\delta^{26}\text{Mg}$)组成是研究其成因的重要途径。由于大多数白云岩为交代白云岩, 交代过程中 Mg^{2+} 发生了转移, 因此 $\delta^{26}\text{Mg}$ 可用于成岩流体来源的研究。萨布哈白云岩、蚀变海相白云岩、非海相和蒸发白云岩、热液白云岩等四种白云岩 Mg 同位素组成 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值的变化范围为 -2.49‰~-0.45‰(平均值为 -1.76‰ \pm 0.77‰) (Galy et al., 2002; Chang et al., 2003; Tipper et al., 2006, 2008; Wombacher and Eisenhauer, 2009; Higgins and Schrag, 2010; Jacobson et al., 2010; Pokrovsky et al., 2011; Azmy et al., 2013; Fantle and Higgins, 2014; Mavromatis and Meister, 2014; Geske et al., 2015)。其中晚期成岩作用形成的热液白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的变化范围为 -0.45‰~-2.22‰, 平均值为 -1.44‰ (Geske et al., 2015)。尽管已经有大量的热液白云岩 Mg 同位素($\delta^{26}\text{Mg}$)数据积累, 但是含 Mg 卤水来源仍是热液白云石化模式的难题之一。

2.3 热液白云岩的空间展布特征

热液白云岩的围岩多为灰岩, 且常发育于围岩顶部的向斜洼地中, 热液白云岩分布区常覆盖有页

岩等不透水层,而且 MVT 铅锌矿体常赋存于页岩等不透水层之下(Davies and Smith, 2006)。这些页岩等隔水层可能在热液白云岩就位方面起着关键作用,热液白云岩与断层系统紧密相关,一般至少由几条走滑断层组成。热液蚀变常沿垂向断裂发育,具有线性延伸特征,在垂直于断裂方向蚀变范围较小(Davies, 2004; Lavoie and Morin, 2004)。

2.4 热液白云岩的成因模式

对于热液白云岩的成因模式,现在普遍接受的是构造热液白云岩模式。Lavoie and Morin (2004)针对加拿大魁北克 Acadian Gaspe Belt 西部下志留统 Sayabec 组热液白云岩开展了详细的工作,首次提出白云岩构造热液成因模式(沿断层运移的热液使 Sayabec 组灰岩发生热液白云石化,形成基质交代白云石和具有马鞍状白云石充填的晶洞)(图 4),这一模式得到不少研究者的支持(Smith and Davies, 2006)。

Davies and Smith (2006)系统介绍了热液白云岩储层,综合考虑 HTD 下方砂岩含水层、HTD 顶部页岩封盖层、HTD 内部弱透水层以及基底高地作用等因素,在前人研究基础上提出了新构造控制的热液白云石化模型(图 5)。顶部页岩等不透水封盖层依次

为热液白云岩(内部含有弱透水层)、砂岩含水层和基底。底部砂岩含水层具有高渗透性,是流体运移的通道。在基岩高地侧翼随着砂岩的尖灭,热液流动受到限制,热液流体流量大为减少,因此相应的矿化和白云岩化作用弱或缺乏(Shelton et al., 1992; Hitzman and Beaty, 1996)。顶部页岩等不透水层具有封盖作用,一般深大断裂无法穿透,流体的运移被限制在页岩盖层之下。扭张(走滑)断层通常因基底岩石的剪切和错位形成,而扭张-膨大部分对于流体向上流动和汇聚至关重要。深大扭张(走滑)断层有可能切割台地碳酸盐岩序列之下的砂岩(或碳酸盐岩)含水层,造成热流体周期性充注到幕次活动断层中,从而使整个模式运转起来,伴随热液流体在灰岩中的运移而形成热液白云岩,并伴生 MVT 矿床(Davies and Smith, 2006; 陈代钊, 2008)。

热液白云岩与 MVT 铅锌矿在产出位置上具有相似性,如我国川滇黔 MVT 成矿区,铅锌矿体常赋存于不透水层(页岩、泥质粉砂岩等)之下。云南省巧家县松梁铅锌矿及鲁甸县乐红铅锌矿主要矿体及热液白云岩均产于不透水层之下的地质事实也验证了这一模式的合理性(图 6)。

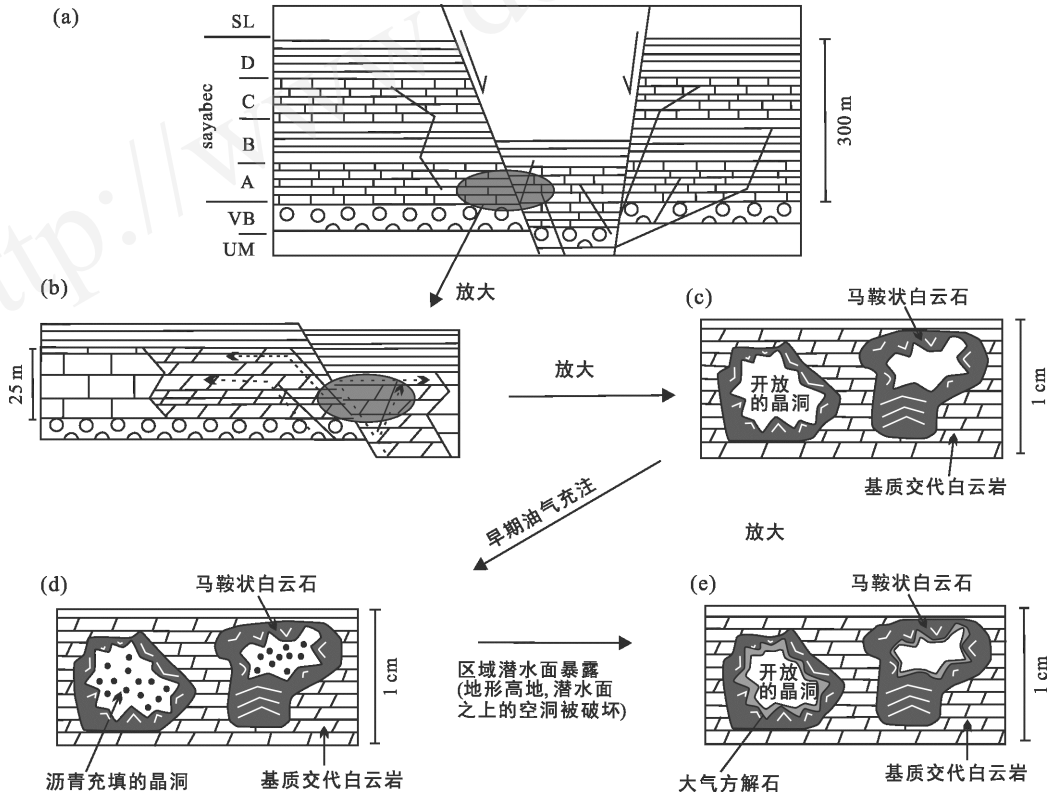


图 4 加拿大魁北克 Acadian Gaspe Belt 西部下志留统 Sayabec 组热液白云石化模式(据 Lavoie and Morin, 2004)

Fig.4 The hydrothermal dolomitization model for the Sayabec Formation of the Lower Silurian at the western of the Acadian Gaspe Belt

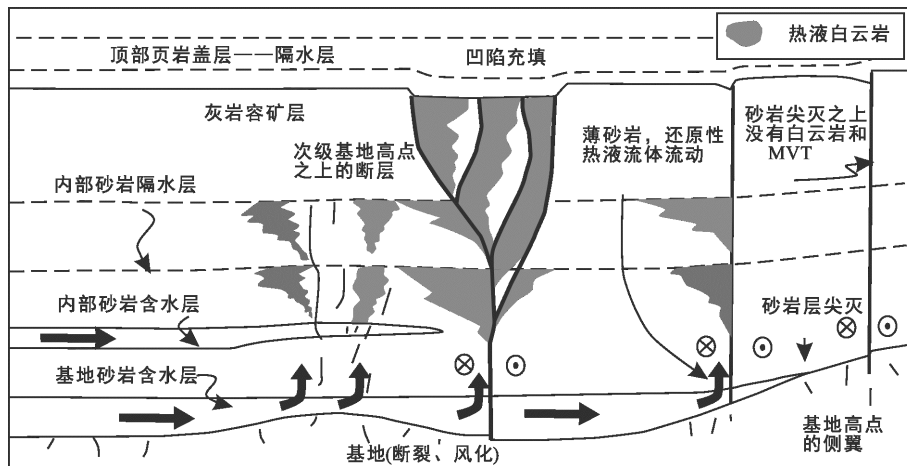
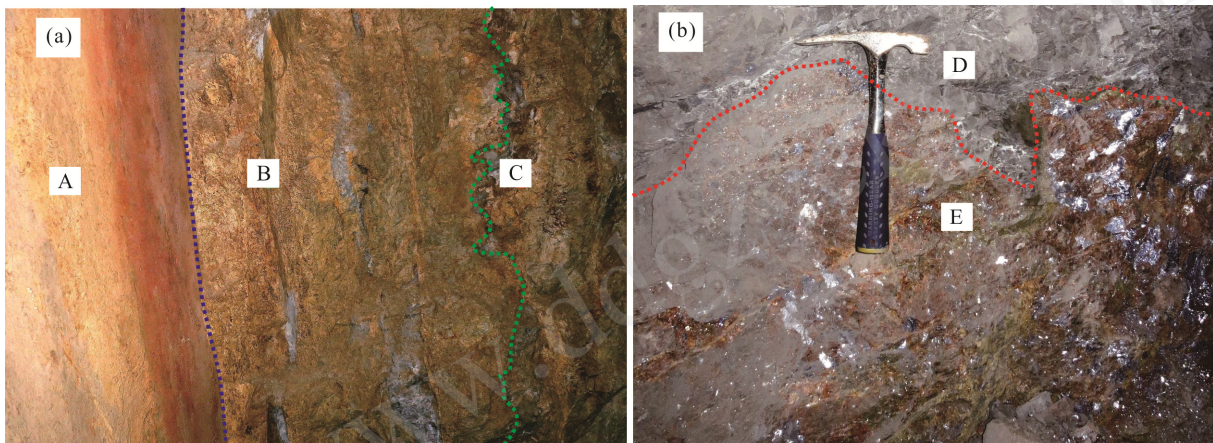


图 5 地下地层格架和断裂活动对热液流体运移的影响(据 Davies and Smith, 2006)

Fig.5 Influences of subsurface stratigraphic framework and faulting upon flowing of hydrothermal fluids



(a) 云南省巧家县松梁铅锌矿的铅锌矿化主要产于不透水层之下的白云岩中(A. 下寒武统筇竹寺组砂页岩; B. 上震旦统灯影组白云岩; C. 闪锌矿-方铅矿矿脉); (b) 云南省鲁甸县乐红铅锌矿产于白云岩中块状矿石上覆不透水层(D. 下寒武统筇竹寺组碳质粉砂岩; E. 灯影组白云岩中块状闪锌矿矿石)。

图 6 川滇黔 MVT 铅锌成矿区矿体常赋存于不透水层之下

Fig.6 The ore bodies of MVT Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou area often occur beneath impermeable layers

热液白云岩化模式本质是深部的热液流体沿着断裂运移至浅层灰岩中, 由于灰岩上部致密不透水岩层的阻隔而侧向运移, 使灰岩发生白云石化(李荣等, 2008)。热液白云岩化作用形成的白云岩通常沿拉张断层和走滑断层发育, 或发育在这些断层周围。构造热液白云岩化作用形成的白云岩是油气和热液矿床有利的赋存空间。

热液白云岩中基质白云石与空洞充填鞍状白云石是否为热液成因是这一模型争论的焦点。Davies and Smith (2006)认为热液白云岩的围岩大多数为灰岩, 热液白云岩是在温度和压力升高(短时间内)的埋藏条件下由流体产生的白云岩化, 基质交代白云石和充填空隙的鞍状白云石都与同一流体有关。加拿大魁北克 Acadian Gaspé Belt 西部 Lac

Matapedia 向斜(简称 LMS)南翼下志留统 Sayabec 组热液白云石(Lavoie and Morin, 2004)和美国纽约州上奥陶统黑河组热液白云岩(Smith and Davies, 2006)都属于这种类型。Lonnee and Machel (2006)研究加拿大不列颠哥伦比亚省克拉克湖气田中泥盆统 Slave Point 组热液白云岩后认为热液白云岩储层是在基质白云岩化发生后, 热液流体侵入发生蚀变、产生超大空隙使基质白云石发生重结晶并最终形成作为交代产物和胶结物形式存在的鞍状白云石(图 7)。

3 热液白云岩与热液矿床成矿及油气储存的关系

沉积喷流型铅锌硫化物矿床(SEDEX)为同沉积

矿床, 围岩以页岩为主, 矿石矿物为方铅矿和闪锌矿(Russell et al., 1981; Clemmey, 1985; Sangster, 1988; Mcmillan and Hoy, 1991; Nelson, 1997), 常与拉张断裂构造有关(Large, 1980, 1983)(图 8)。

构造热液白云岩、SEDEX 型矿床及 MVT 型矿床都与断层活动关系密切, 三者常常共生产出, 在空间上具有密切的联系(Davies and Smith, 2006)(图 8)。

MVT 铅锌矿主要以热液白云岩为围岩, 且接触界线明显(Beales, 1975; Leach et al., 2005; Davies and Smith, 2006)(图 3e, 7), 常沿着拉张断层或走滑断层发育, 硫化物矿化通常发育在含有碎屑和大量

鞍状白云石胶结物的白云岩角砾内部。区域白云岩化与 MVT 矿床的空间分布关系, 前人已经进行了大量的研究和总结(Brown and Weinberg, 1967; McConnel and Anderson, 1968; Fyles, 1970; Fulweiler and McDougal, 1971)。我国 MVT 矿床的分布区均存在大范围的区域白云岩化现象(甄世民等, 2013)。

Heyl et al. (1959)认为 MVT 铅锌矿的形成伴随着灰岩早期的白云岩化, 白云岩化过程导致围岩体积收缩, 从而形成更加开放的空间和局部的角砾岩化(图 9)。大多数 MVT 矿床和围岩普遍的蚀变和矿化时间顺序: 石灰岩-部分白云岩化灰岩-空隙被鞍

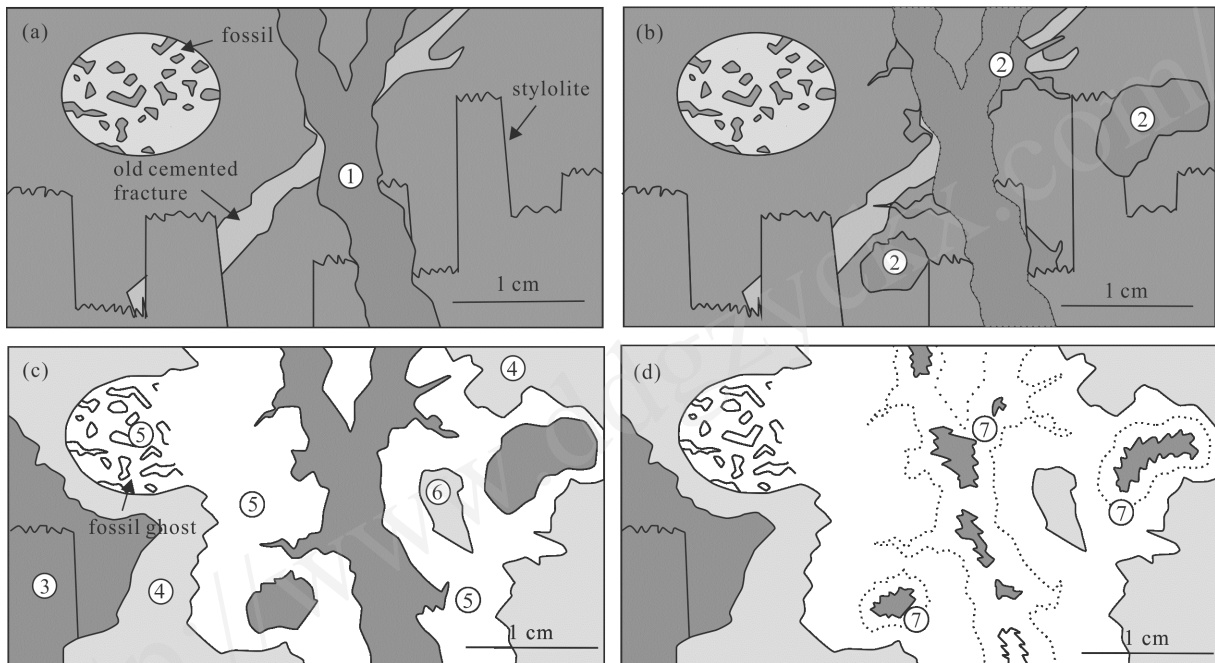


图 7 基于岩相学观察的白云石化及热液蚀变图(据 Lonnee and Machel, 2006)

Fig.7 Schematic representation of dolomitization and subsequent hydrothermal alteration based on petrographic observations

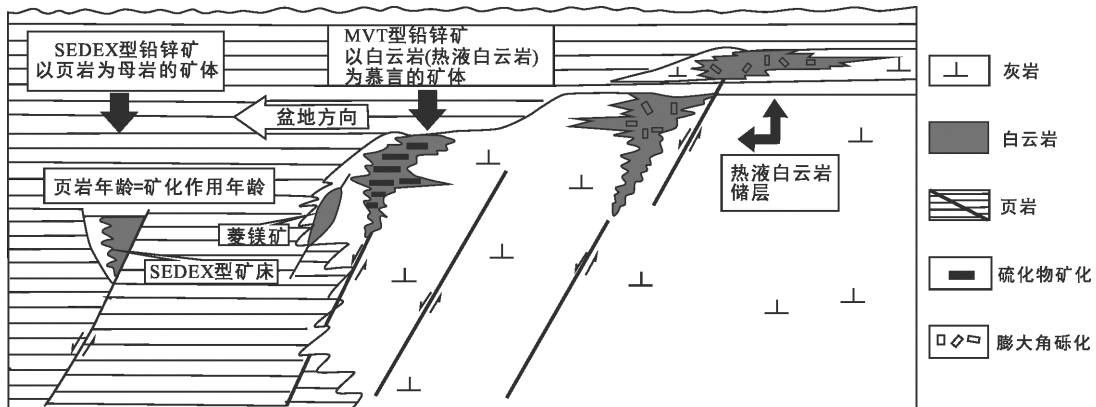


图 8 SEDEX 型铅锌矿床、MVT 型铅锌矿床及热液白云岩储层三种主要低温热液组合与构造关系示意图(据 Davies and Smith, 2006)

Fig.8 Schematic representation of the three main components of the low-temperature sedimentary hydrothermal association: Shale-hosted sedimentary exhalative (SEDEX) Pb-Zn deposits, hydrothermal dolomite (HTD)-hosted MVT Pb-Zn ore and HTD reservoir facies

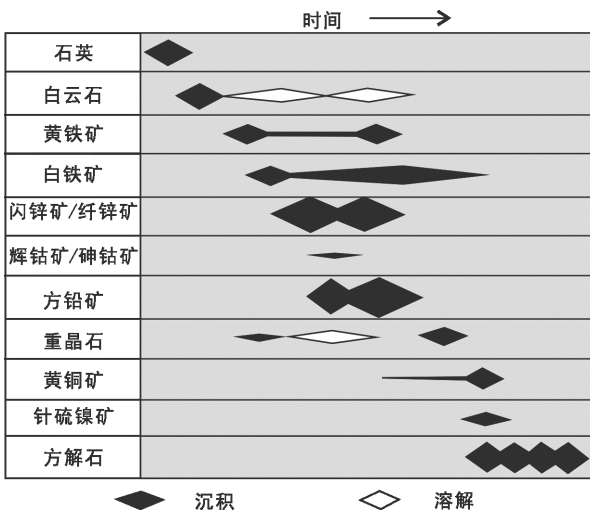


图 9 MVT 铅锌矿矿物共生组合特征(据 Heyl et al., 1959)
Fig.9 The characteristics of MVT Pb-Zn mineral paragenetic association

状白云石充填的灰岩-硫化物矿体(由硫化物和鞍状白云石组成)(Sass-Gustkiewicz et al., 1982; Ohle, 1985; Sangster, 1988; Davies and Smith, 2006; Smith and Davies, 2006; 徐维胜, 2009)。MVT 矿床中的白云石和金属硫化物可能是由单一流体系统造成(Davies and Smith, 2006; Wei et al., 2015), 但是对于硫化物沉淀和白云岩化之间的时间关系尚需更细致的研究。

白云石、方解石和硫化物等阴极发光能够说明其结晶世代关系(Long and Agrell, 1965; Smith and Stenstrom, 1965; Sommer, 1972)。在阴极发光下, 由于 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量不同, 低铁白云石-铁白云石固溶体呈橙色, 高铁白云石-铁白云石固溶体呈暗红色, 方解石呈蓝色(Walter et al., 2015), 闪锌矿由于高 Fe 含量无确定发光色, 但局部呈亮黄色。方解石、白云石和硫化物是 MVT 铅锌矿中最常见的矿物, 他们常在矿化不同阶段沉淀。详细的阴极发光研究有助于鉴别硫化物矿化(Ebers and Kopp, 1979)、白云岩化作用(Gregg, 1985)、碳酸盐岩胶结的形成顺序(Martin and Zeegers, 1969)。

如前所述, 热液白云岩是重要的油气储层, 目前已发现众多以热液白云岩为油气储层的油田(Chen et al., 2004; Smith and Davies, 2006; 陈代钊, 2008)。在北美地区, 热液白云岩油气藏已有 100 多年的勘探开发历史(宋光永等, 2009), 其中 Albion-Scipio(Hurley and Budros, 1990)和 Ladyfern (Boreen and Colquhoun, 2001)油田都是世界级大油田。最近 25 年热液白云岩油气藏愈来愈受到油气地质学家的

关注, 在加拿大东部和美国的密歇根盆地(Luczaj et al., 2006)、阿巴拉契亚盆地(Smith and Davies, 2006)、加拿大西部沉积盆地泥盆系和密西西比组(Aasm, 2003)都有这种储层产出, 在大西洋断裂边缘侏罗系(Wierzbicki et al., 2006)和阿拉伯海湾地区(Swart et al., 2005)侏罗系-白垩系也有产出。

4 我国热液白云岩的分布及特征

近些年热液白云岩的研究越来越多, 学者们在我们国家也相继发现了热液白云岩的存在, 主要集中在川滇(宋光永等, 2009; 陈轩等, 2012, 2013; 文德潇等, 2014)、塔里木盆地等地区(刘永福等, 2008; 张聪等, 2008; 胡九珍等, 2009; 焦存礼等, 2011; 郑剑锋等, 2011)。

四川盆地东南地区热液白云岩主要发育于上震旦统灯影组(宋光永等, 2009), 而川中-川西则主要发育于栖霞组-茅口组(陈轩等, 2012, 2013)。这些地区的热液白云岩在岩相学上表现为充填或交代鞍状白云石, 发育条带状、角砾状构造, 通过包裹体研究发现基质白云岩与填隙鞍状白云石均一温度较白云岩化地层温度高至少 $5^{\circ}C$, 同时二者具有偏负 O 同位素特征及高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值, 如川东南丁山-林滩场: $\Delta\delta^{18}C_{PDB(脉-围岩)}$ 为 $-1.312\text{‰} \sim -0.501\text{‰}$, $\Delta\delta^{18}O_{PDB(脉-围岩)}$ 为 $-4.257\text{‰} \sim -1.974\text{‰}$, $\Delta(^{87}Sr/^{86}Sr)_{(脉-围岩)}$ 为 $0.0023\text{‰} \sim 0.0041\text{‰}$, 显示热液活动特征(宋光永等, 2009)。

滇东地区热液白云岩主要发育石炭系威宁组、摆佐组以及泥盆系宰格组地层中(韩润生等, 2001)。以受构造控制明显的会泽铅锌矿为例, 其位于 NE 向小江深大断裂带、SN 向昭通-曲靖隐伏断裂带和 NW 向紫云-坝都断裂带的复合部位, 主要控矿构造是 NE 向矿山厂断裂、麒麟厂断裂、银厂坡断裂和牛栏江断裂(李文博等, 2006)。热液白云岩作为赋矿围岩(柳贺昌和林文达, 1999), 其产出受 NE 向压扭性层间断裂控制, 优先发育在断层上盘。鞍状白云石呈厚层状产出, 与黄铁矿等热液矿物共生, 鞍状白云石具基质交代型和孔-缝充填型, 斑马状构造、角砾状构造发育(文德潇等, 2014)。在成矿前或成矿期热液白云石均有产出, 其包裹体均一温度为 $110 \sim 400^{\circ}C$, 盐度为 $5\% \sim 20\% NaCl_{eqv}$ (张振亮, 2006), 不同于全球其它 22 处热液白云岩中白云石包裹体的均一温度($80 \sim 235^{\circ}C$)与盐度($5\% \sim 30\% NaCl_{eqv}$)特征(Davies and Smith, 2006), 这说明热液白云岩具有特殊的成岩环境。随着温度的增加, 形成白云岩所需

的 Mg/Ca 将会降低(Allan and Wiggins, 1993), 同时 CO₂ 从热液流体析出对白云石充填物沉淀具有控制作用(Leach et al., 1991)。文德潇等(2014)认为矿床偏酸性富 CO₂ 的中高温中低盐度流体为强烈白云岩化作用提供了条件, 使热液白云岩呈厚层状产出。矿床热液白云岩化蚀变强度与矿体埋深、矿体规模、矿石品位具有正相关关系, 表明白云岩化与铅锌成矿有关系密切(韩润生, 2006)。因此, 矿区热液白云岩分带、热液作用强度以及构造特征对矿体产出具有指示意义。

塔里木盆地热液白云岩广泛分布于早古生界碳酸盐岩地层中(刘永福等, 2008; 张聪等, 2008; 胡九珍等, 2009; 焦存礼等, 2011)。经研究发现压力校正前基质白云石的均一温度与鞍形白云石相差 20~60 °C; 校正后直面-自形白云石胶结物压力的 T_h 为 135~170 °C, 比地层埋藏温度(90~100 °C)至少偏高 35~40 °C, 而鞍形白云石压力校正后的 T_h 集中于 169~180 °C, 比埋藏温度高出 70~80 °C 左右。因此他们均是热液成因白云石(焦存礼等, 2011)。鞍形白云石的 $\delta^{18}O$ 值为绝对值较小的负值, 是高温和高盐度共同作用的结果。一方面高温对 O 同位素分馏有促进作用, 导致鞍形白云石 $\delta^{18}O$ 值偏负; 另一方面热流体高盐度对 O 同位素分馏有抑制作用, 所以限制了鞍形白云石 $\delta^{18}O$ 值的偏移程度。鞍形白云石 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值较世界范围内其他盆地(包括四川盆地)偏低, 很可能与岩浆热液参与有关(焦存礼等, 2011)。富放射性成因 Sr 的鞍形白云石($^{87}Sr/^{86}Sr$ 值偏高)则反映有关热液流体与陆源碎屑岩或基底发生了强烈的同位素交换(Qing and Mountjoy, 1994a, b; Davies and Smith, 2006)。通过地震波研究发现, 美国纽约州上奥陶统黑河组热液白云岩储层的顶部均存在致密泥岩层作为盖层(郑剑锋等, 2011), 可以作为热液白云岩储层的识别依据之一。

虽然这些地区热液白云岩特征不尽相同, 但大多受构造作用控制。热液白云岩作为良好的储层, 对进一步寻找固体矿产及油气具有一定的指示作用。

5 结 论

现有的热液白云岩研究表明:

(1) 热液白云岩与硫酸盐热还原作用具有密切的成因联系, TSR 是含硫油气藏形成的关键, 也是 MVT 型铅锌矿床成矿的重要来源;

(2) 尽管热液白云岩与 MVT 铅锌矿、SEDEX

型矿床以及油气储运有着密切的空间联系, 但由于其成因过程的复杂性, 其与铅锌矿成矿及油气藏形成的具体成因联系仍需进一步深入细致的研究;

(3) C、O、Mg、Sr 同位素等同位素地球化学方法结合阴极发光和原位分析技术可能是探讨热液白云岩及有关金属矿床成矿流体来源的重要途径。

致谢: 本文是在执行 973 项目“华南大规模低温成矿作用”子课题“大型-超大型低温矿床成矿规律与找矿预测”期间, 通过野外地质调查和广泛吸纳前人成果的基础上完成, 评审专家提出了有益的修改建议, 在此致谢。

参考文献(References):

- 陈代钊. 2008. 构造-热液白云岩化作用与白云岩储层. 石油与天然气地质, 29(5): 614-622.
- 陈德荣, 肖平, 秦兴刚. 2014. 贵州威宁下河坝铅锌矿地质特征及找矿方向. 西部探矿工程, 26(10): 115-117.
- 陈轩, 赵文智, 刘银河, 周慧, 江青春. 2013. 川西南地区中二叠统热液白云岩特征及勘探思路. 石油学报, 34(3): 460-466.
- 陈轩, 赵文智, 张利萍, 赵宗举, 刘银河, 张宝民, 杨雨. 2012. 川中地区中二叠统构造热液白云岩的发现及其勘探意义. 石油学报, 33(4): 562-569.
- 韩林. 2006. 白云岩成因分类的研究现状及相关发展趋势. 中国西部油气地质, 2(4): 400-406.
- 韩润生. 2002. 会泽超大型银铅锌矿床地质地球化学及隐伏矿定位预测. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士后研究报告.
- 韩润生. 2006. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测: 以云南会泽超大型铅锌(银、锗)矿床为例. 北京: 科学出版社: 1-200.
- 韩润生, 陈进, 李元, 马德云, 赵德顺, 马更生. 2001. 云南会泽铅锌矿床构造控矿规律及其隐伏矿预测. 矿物学报, 21(2): 265-269.
- 赫云兰, 刘波, 秦善. 2010. 白云石化机理与白云岩成因问题研究. 北京大学学报(自然科学版), 46(2): 1010-1020.
- 胡九珍, 刘树根, 冉启贵, 孙玮, 张长俊. 2009. 塔东地区寒武系-下奥陶统成岩作用特征及对优质储层形成的影响. 成都理工大学学报(自然科学版), 36(2): 138-146.
- 黄思静, 张雪花, 刘丽红, 邹金来, 黄可可. 2009. 碳酸盐成岩作用研究现状与前瞻. 地学前缘, 16(5): 219-231.
- 焦存礼, 何治亮, 邢秀娟, 卿海若, 何碧竹, 李程成. 2011.

- 塔里木盆地构造热液白云岩及其储层意义. 岩石学报, 27(1): 277-284.
- 李荣, 焦养泉, 吴立群, 荣辉, 王瑞. 2008. 构造热液白云石化——一种国际碳酸盐岩领域的新模式. 地质科技情报, 27(3): 35-40.
- 李文博, 黄智龙, 张冠. 2006. 云南会泽铅锌矿田成矿物质来源: Pb、S、C、H、O、Sr同位素制约. 岩石学报, 22(10): 2567-2580.
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社: 1-470.
- 刘永福, 殷军, 孙雄伟, 金英爱, 卡德乐·托乎提, 党青宁. 2008. 塔里木盆地东部寒武系沉积特征及优质白云岩储层成因. 天然气地球科学, 19(1): 126-132.
- 梅冥相, 马永生, 梅仕龙, 胡建中. 1997. 华北寒武系层序地层格架及碳酸盐台地演化. 现代地质, 11(3): 16-23.
- 覃建雄. 1992. 白云岩化研究的新进展. 地质科技情报, 11(2): 23-27.
- 宋光永, 刘树根, 黄文明, 王国芝, 陈翠华, 马文辛, 张长俊. 2009. 川东南丁山-林滩场构造灯影组热液白云岩特征. 成都理工大学学报(自然科学版), 36(6): 706-715.
- 王勇. 2006. “白云岩问题”与“前寒武纪之谜”研究进展. 地球科学进展, 21(8): 857-862.
- 文德潇, 韩润生, 王峰, 贺姣姣, 邱文龙, 夏颜乐, 陈随海, 倪尔建. 2014. 云南会泽超大型铅锌矿床HTD白云岩的厘定及其形成机制. 岩石矿物学杂志, 33(6): 1086-1098.
- 徐维胜. 2009. 热液改造碳酸盐岩储层综合研究. 内蒙古石油化工, 35(1): 20-22.
- 张聪, 于炳松, 樊太亮, 黄文辉, 朱井泉, 吴仕强. 2008. 塔里木盆地北部下奥陶统碳酸盐岩孔洞充填物特征及其成岩环境分析. 地学前缘, 15(2): 100-108.
- 张学丰, 胡文瑄, 张军涛. 2006. 白云岩成因相关问题及主要形成模式. 地质科技情报, 25(5): 32-40.
- 张振亮. 2006. 云南会泽铅锌矿床成矿流体性质和来源——来自流体包裹体和水岩反应实验的证据. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文: 1-128.
- 甄世民, 祝新友, 李永胜, 杜泽忠, 巩小栋, 公凡影, 齐钊宇. 2013. 关于密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床的一些探讨. 矿床地质, 32(2): 367-379.
- 郑剑锋, 沈安江, 潘文庆, 郑兴平, 刘永福. 2011. 塔里木盆地地下古生界热液白云岩储层的主控因素及识别特征. 海相油气地质, 16(4): 47-56.
- Aasm I. 2003. Origin and characterization of hydrothermal dolomite in the western Canada sedimentary basin. *Journal of Geochemical Exploration*, 78(3): 9-15.
- Adams J E and Rhodes M L. 1960. Dolomitization by seepage refluxion. *AAPG Bulletin*, 44: 1912-1920.
- Allan J R and Wiggins W D. 1993. Dolomite reservoirs: Geochemical techniques for evaluating origin and distribution // AAPG Continuing Education Course Notes No. 36. American Association of Petroleum Geologists: 1-129.
- Arvidson R S and MacKenzie F T. 1999. The dolomite problem: Control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. *American Journal of Science*, 299(4): 257-288.
- Azmy K, Lavoie D, Wang Z, Brand U, Al-Aasm I, Jackson S and Girard I. 2013. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: Implications for the origin of dolomites and limestones. *Chemical Geology*, 356: 64-75.
- Badiozamani K. 1973. The Dorag dolomitization model-application to the Middle Ordovician of Wisconsin. *Journal of Sedimentary Research*, 43(4): 965-984.
- Baker P A and Kastner M. 1981. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213(4504): 214-216.
- Barber D J, Reeder R J and Smith D J. 1985. A TEM microstructural study of dolomite with curved faces (saddle dolomite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91(1): 82-92.
- Beales F W. 1975. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology*, 70(5): 943-948.
- Biehl B C., Reuning L, Schoenherr J, Luders V and Kukla P A. 2016. Impacts of hydrothermal dolomitization and thermochemical sulfate reduction on secondary porosity creation in deeply buried carbonates: A case study from the Lower Saxony Basin, northwest Germany. *AAPG Bulletin*, 100(4): 597-621.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683-684.
- Boni M, Parente G, Bechstädt T, De Vivo B and Iannace A. 2000. Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): Evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event. *Sedimentary Geology*, 131(3-4): 181-200.
- Boreen T and Colquhoun K. 2001. Ladyfern, N. E. B. C.: Major gas discovery in the Devonian Slave Point Formation. *Canadian Society of Petroleum Geologists*

Special Publications: 18–22.

- Brady P V, Krumhans J L and Papenguth H W. 1996. Surface complexation clues to dolomite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(4): 727–731.
- Brown W H and Weinberg E L. 1967. Geology of the Austinville-Ivanhoe district, Virginia. *Ore Deposits of the United States*: 169–186.
- Budd D A. 1997. Cenozoic dolomites of carbonate islands: Their attributes and origin. *Earth-Science Reviews*, 42(1–2): 1–47.
- Cervato C. 1990. Hydrothermal dolomitization of Jurassic-Cretaceous limestones in the southern Alps (Italy): Relation to tectonics and volcanism. *Geology*, 18(5): 458–461.
- Chang VT-C, Makishima A, Belshaw N S and O’Nions R K. 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates from isotoperatio determination using multiple collect or ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(18): 296–301.
- Chen D, Qing H and Yang C. 2004. Multistage hydrothermal dolomites in the Middle Devonian (Givetian) carbonates from the Guilin area, South China. *Sedimentology*, 51(5): 1029–1051.
- Clemmey H. 1985. Sedimentary ore deposits. *Geological Society London Special Publications*, 18(1): 229–247.
- Compton J S. 1988. Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite. *Geology*, 16(4): 318–321.
- David W M. 2002. Dolomitization for explorationists: A historical perspective // Anon. 75th Anniversary–Past. Present and Future: 1–3.
- Davies G R, Boreen T and Smith L. 2005. Hydrothermal dolomite and leached limestone reservoirs: Representative core fabrics and facies. *AAPG Annual Meeting Program Abstracts*, 4(4): 121–136.
- Davies G R and Smith Jr L B. 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *AAPG bulletin*, 90(11): 1641–1690.
- Davies G R. 2004. Hydrothermal (thermobaric) dolomitization: Rock fabrics and organic petrology // McAulley R. Dolomites—The spectrum: Mechanisms, models, reservoir development: Canadian Society of Petroleum Geologists, Seminar and Core Conference: 1–20.
- Deelman J C. 1999. Low-temperature nucleation of magnesite and dolomite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 7(7): 289–302.
- Deffeyes K, Lucca F J and Weyl P K. 1965. Dolomitization of recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherland Antillies // Pray L C and Murry R C. Dolomitization and limestone diagenesis. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publications, 13: 71–88.
- Diehl S F, Hofstra A H, Koenig A E, Christialnsen W, Johnson C, Emsbo P and Lufkin J. 2007. Brine migrat zebra dolomite, sedex, and Pb-Zn deposits along the platform of the Great Basin, Nevada and Utah. *Geological Society of America*, 39: 537.
- Diehl S F, Hofstra A H, Koenig A E, Emsbo P, Christiansen W and Johnson C. 2010. Hydrothermal Zebra dolomite in the Great Basin, Nevada-Attributes and relation to Paleozoic stratigraphy, tectonics, and ore deposits. *Geosphere*, 6(5): 663–690.
- Ebers M L and Kopp O C. 1979. Cathodoluminescent microstratigraphy in gangue dolomite, the Mascot-Jefferson City district, Tennessee. *Economic Geology*, 74(4): 908–918.
- Fantle M S and Higgins J. 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 458–481.
- Faure G. 1977. Principles of Isotope Geology. New York: John Wiley and Sons: 97–146.
- Folk R L. 1993. SEM imaging of bacteria and nannobacteria in carbonate sediments and rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 63(5): 990–999.
- Friedman G M and Sanders J E. 1967. Origin and occurrence of dolostones // Chilingar G V, Bissell H J and Fairbridge R W. Carbonate rocks, origin, occurrence, and classification. Elsevier Scientific Publishing Company: 267–348.
- Fulweiler R E and McDougal S E. 1971. Bedded-ore structures, Jefferson City Mine, Jefferson City, Tennessee. *Economic Geology*, 66(5): 763–769.
- Fyles J T. 1970. Geological setting of the lead-zinc deposits in the Kootenay Lake and Salmo areas of British Columbia; in Pb-Zn deposits in the Kootenay Arc northeastern Washington and adjacent British Columbia. Department of Natural Resources, State of Washington, 61: 45–58.
- Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L and O’Nions, R. K. 2002. Mg isotopic composition of carbonate: Insight from

- speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(1): 105–115.
- Gavrielli I, Starinsky A, Spiro B, Aizenshtat Z and Nielsen H. 1995. Mechanisms of sulfate removal from subsurface calcium chloride brines: Heletz-kokhav oilfields, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3525–3533.
- Geske A, Goldstein R H, Mavromatis V, Richter D K, Buhl D, Kluge T and Immenhauser A. 2015. The magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signature of dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149: 131–151.
- Gieskes J M, Simoneit B R T, Goodfellow W D, Baker P A and Mahn C. 2002. Hydrothermal geochemistry of sediments and pore waters in Escanaba Trough-ODP Leg 169. *Applied Geochemistry*, 17(11): 1435–1456.
- Goldstein R H and Reynolds T J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM Short Course 31. *Society for Sedimentary Geology*: 199.
- Green D G and Mountjoy E W. 2005. Fault and conduit controlled burial dolomitization of the Devonian west-central Alberta Deep Basin. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 53(2): 101–129.
- Gregg J M. 1983. On the formation and occurrence of saddle dolomite: Discussion. *Journal of Sedimentary Research*, 53(4): 1025–1033.
- Gregg J M. 1985. Regional epigenetic dolomitization in the Bonneterre dolomite (Cambrian), southeastern Missouri. *Geology*, 13(7): 503–506.
- Hardie L A. 1987. Dolomitization: A Critical View of Some Current Views. *Journal of Sedimentary Research*, 57(1): 166–183.
- Hardie L A. 1991. On the significance of evaporates. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 19(19): 131–168.
- Heyl A V Jr, Agnew A F, Lyons E J, Behre C H Jr and Flint A E. 1959. The geology of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district. *United State Geological Survey Professional Paper*: 309.
- Higgins J A and Schrag D P. 2010. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17): 5039–5053.
- Hitzman M W and Beaty D W. 1996. The Irish Zn-Pb-(Ba) orefield. Carbonate-hosted lead-zinc deposits. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 4: 112–143.
- Holser W T, Magaritz M and Ripperdan R L. 1996. Global Isotopic Events // Walliser O H. Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic. Berlin: Springer Verlag: 63–88.
- Hsü K J. 1967. Chemistry of Dolomite Formation. *Developments in Sedimentology*, 9: 169–191.
- Hsü K J and Schneider J. 1973. Progress report on dolomitization-hydrology of Abu Dhabi sabkhas, Arabian Gulf. New York: Springer: 409–422.
- Hurley N F and Budros R. 1990. Albion-Scipio And Stoney Point Fields-USA, Michigan Basin. *AAPG Special Volumes*: 1–37.
- Jacobson A D, Zhang Z, Lundstrom C and Huang F. 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(3–4): 446–452.
- Jiao C L, He Z L, Xing X J, Qing H R, He B Z and Li C C. 2011. Tectonic hydrothermal dolomite and its significance of reservoirs in Tarim basin. *Acta Petrologica Sinica*, 27(1): 277–284.
- Jorgensen B B, Isaksen M F and Jannasch H W. 1992. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 258(5089): 1756–1757.
- Kenward P A, Goldstein R H, González L A and Roberts J A. 2009. Precipitation of low-temperature dolomite from an anaerobic microbial consortium: The role of methanogenic Archaea. *Geobiology*, 7(5): 556–565.
- Kretz R. 1992. Carousel model for the crystallization of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Research*, 62(2): 190–195.
- Land L S. 1998. Failure to precipitate dolomite at 25 from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years. *Aquatic Geochemistry*, 4(3–4): 361–368.
- Large D E. 1980. Geological parameters associated with sediment-hosted, submarine exhalative Pb-Zn deposits: An empirical model for mineral exploration. *Geologisches Jahrbuch*, 40: 59–129.
- Large D E. 1983. Sediment-hosted massive sulphide lead-zinc deposits: An empirical model // Sangster D F. Sediment-hosted Stratiform Lead-zinc Deposits. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook: 1–30.
- Lavoie D and Chi G. 2001. The Lower Silurian Sayabec Formation in northern Gaspé: Carbonate diagenesis and reservoir potential. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 49(49): 282–298.
- Lavoie D and Morin C. 2004. Hydrothermal dolomitization in the Lower Silurian Sayabec Formation in northern Gaspé-Matapédia (Québec): Constraint on timing of

- porosity and regional significance for hydrocarbon reservoirs. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 52(3): 256–269.
- Leach D, Sangster D, Kelley K, Large R R, Garven G, Allen C and Walters S G. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. *Economic Geology*, 100: 561–607.
- Leach D L, Plumlee G S, Hofstra A H, Landis G P, Rowan E L and Viets J G. 1991. Origin of late dolomite cement by CO₂-saturated deep basin brines: Evidence from the Ozark region, central United States. *Geology*, 19(4): 348–351.
- Leidner G. 1994. Gewinnung und verarbeitung von kalkstein und kalk in Niedersachsen. *Verffentl Niederschs Akad Geowiss*, 9: 10–18
- Liu S G, Huang W M, Jansa L F, Wang G Z, Song G Y, Zhang G J, Sun W and Ma W X. 2014. Hydrothermal dolomite in the Upper Sinian Dengying Formation, East Sichuan Basin, China. *Acta Geologica Sinica*, 88(5): 1466–1487.
- Long J V P and Agrell S O. 1965. The cathodoluminescence of minerals in thin section. *Mineralogical Magazine*, 34(268): 318–326.
- Lonnee J and Machel H G. 2006. Pervasive dolomitization with subsequent hydrothermal alteration in the Clarke Lake gas field, Middle Devonian Slave Point Formation, British Columbia, Canada. *AAPG Bulletin*, 90(11): 1739–1761.
- Lovering T S. 1969. The origin of hydrothermal and low temperature dolomite. *Economic Geology*, 64(7): 743–754.
- Lu H, Greenwood P, Chen T, Liu J and Peng P. 2012. The separate production of H₂S from the thermal reaction of hydrocarbons with magnesium sulfate and sulfur: Implications for thermal sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 27(1): 96–105.
- Lucia F J and Major R P. 1994. Porosity evolution through hypersaline reflux dolomitization. *Special Publication of the International Association of Sedimentologists*, 21: 325–341.
- Luczaj J A, Harrison III W B and Williams N S. 2006. Fractured hydrothermal dolomite reservoirs in the Devonian Dundee Formation of the central Michigan Basin. *AAPG Bulletin*, 90(11): 1787–1801.
- Luders V, Plessen B and Primio R D. 2012. Stable carbon isotopic ratios of CH₄-CO₂-bearing fluid inclusions in fracture-fill mineralization from the Lower Saxony Basin (Germany)—A tool for tracing gas sources and maturity. *Marine and Petroleum Geology*, 30(1): 174–183.
- Lumsden D N and Lloyd R V. 1997. Three dolomites. *Journal of Sedimentary Research*, 67(3): 381–396.
- Machel H G. 1987. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction. *Geology*, 15(10): 936–940.
- Machel H G. 1989. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. *Carbonates and Evaporites*, 4(2): 137–151.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1): 143–175.
- Machel H G and Lonnee J. 2002. Hydrothermal dolomite—A product of poor definition and imagination. *Sedimentary Geology*, 152(3–4): 163–171.
- Martin H and Zeegers H. 1969. Cathodo-luminescence et distribution du manganèse dans les calcaires et dolomies du Tournaisien Supérieur au Sud de Dinant (Belgique). *Crhebd Siance Academ Science*, 269: 1922–1924.
- Mavromatis V, Meister P and Oelkers E H. 2014. Using stable Mg isotopes to distinguish dolomite formation mechanisms: A case study from the Peru Margin. *Chemical Geology*, 385: 84–91.
- McConnell R H and Anderson R A. 1968. The Metaline district, Washington: Grate on-sales ore deposits of the United States: 1933–1937. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers: 1460–1480.
- McMillan W J, Hoy T, Macintyre D G, Nelson J L, Nixon G T, Hammack J L, Panteleyev A, Ray G E and Webster I C L. 1991. Ore Deposits, Tectonics and Metallogeny in the Canadian Cordillera Victoria. Queens printer for British Columbia: 1–273.
- Middleton K, Coniglio M, Sherlock R and Frape S K. 1993. Dolomitization of Middle Ordovician carbonate reservoirs, southwestern Ontario. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 41(2): 150–163.
- Moore S L O. 1994. The origin of dolomite of the Middle Cambrian Eldon and Pika Formations in the Yoho Glacier area, Yoho National Park, British Columbia. Master Science thesis. Geology and Geophysics University of Calgary.
- Moore T S, Murray R W, Kurtz A C and Schrag D P. 2004.

- Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*, 229(1–2): 141–154.
- Moreira N F, Walter L M, Vasconcelos C, McKenzie J A and McCall P J. 2004. Role of sulfide oxidation in dolomitization: Sediment and pore-water geochemistry of lagoon system. *Geology*, 32(8): 701–704.
- Morrow D W, Stasiuk L D and Zhao M. 2001. Dolomitization and burial diagenesis of Devonian Slave Point and Keg River Formations in the Cordova Embayment region of Northeast British Columbia, Canada. *Canadian Society of Petroleum Geologists*: 0261–0265.
- Nelson J A. 1997. The quiet counter-revolution: Structural control of syngenetic deposits. *Geoscience Canada*, 24(2): 91–98.
- Nielsen P, Swennen R, Muchez P and Keppens E. 1998. Origin of Dinantian zebra dolomites south of the Brabant-Wales Massif, Belgium. *Sedimentology*, 45(4): 727–743.
- Ogiesoba O C and Hart B S. 2009. Fault imaging in hydrothermal dolomite reservoirs: A case study. *Geophysics*, 74(3): B71–B82.
- Ohle E L. 1985. Breccias in Mississippi Valley-type deposits. *Economic Geology*, 80: 1736–1752.
- Oing H and Mountjoy E. 1992. Large-scale fluid flow in the Middle Devonian Presqu'île Barrier, Western Canada sedimentary basin. *Geology*, 20(10): 903–906.
- Pearce M A, Timms N E, Hough R M and Cleverley J S. 2013. Reaction mechanism for the replacement of calcite by dolomite and siderite: Implications for geochemistry, microstructure and porosity evolution during hydrothermal mineralisation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(4): 995–1009.
- Phillips W J. 1972. Hydraulic fracturing and mineralization. *Journal of the Geological Society*, 128(4): 337–359.
- Pokrovsky B G, Mavromatis V and Pokrovsky O S. 2011. Co-variation of Mg and C isotopes in late Precambrian carbonates of the Siberian Platform: A new tool for tracing the change in weathering regime? *Chemical Geology*, 290(1–2): 67–74.
- Qing H R and Mountjoy E W. 1994a. Origin of dissolution vugs and breccias in the Middle Devonian Presqu'île barrier, host of Pine Point MVT deposits. *Economic Geology*, 89(4): 858–876.
- Qing H R and Mountjoy E W. 1994b. Formation of coarsely crystalline, hydrothermal dolomite reservoirs in the Presqu'île Barrier, Western Canada Sedimentary Basin. *AAPG Bulletin*, 78(1): 55–77.
- Radke B M and Mathis R L. 1980. On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Research*, 50: 1149–1168.
- Reinhardt E G, Blenkinsop J and Patterson R T. 1998. Assessment of a Sr isotope vital effect $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in marine taxa from Lee Stocking Island, Bahamas. *Geo-Marine Letters*, 18(3): 241–246.
- Roberts J A, Kenward P A, Fowle D A, Goldstein R H, Gonzalez L A and Moore D S. 2013. Surface chemistry allows for abiotic precipitation of dolomite at low temperature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(36): 14540–14545.
- Russell M J, Solomon M and Walshe J L. 1981. The genesis of sediment-hosted, exhalative zinc+lead deposits. *Mineralium Deposita*, 16(1): 113–127.
- Sánchez-Román M, McKenzie J A, Wagener A, Rivadeneyra M A and Vasconcelos C. 2009. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 285(1): 131–139.
- Sangster D F. 1988. Breccia-hosted lead-zinc deposits in carbonate rocks // James N P and Choquetle P W. Paleokarst. New York: Springer: 102–116.
- Sass-Gustkiewicz M, Dzulynski S and Ridge J D. 1982. The emplacement of zinc-lead sulfide ores in the Upper Silesian District: A contribution to the understanding of mississippi valley-type deposits. *Economic Geology*, 77(2): 392–412.
- Saussure le fils, M de. 1792. Analyse de la dolomie. *Journal de la Physique*, 40: 161–173.
- Shelton K L, Bauer R M and Gregg J M. 1992. Fluid-inclusion studies of regionally extensive epigenetic dolomites, Bonnetterre Dolomite (Cambrian), southeast Missouri: Evidence of multiple fluids during dolomitization and lead-zinc mineralization. *Geological Society of America Bulletin*, 104(6): 675–683.
- Sibley D F, Dedoes R E and Bartlett T R. 1987. The kinetics of dolomitization. *Geology*, 15: 1112–1114.
- Sibley D F and Gregg J M. 1987. Classification of Dolomite Rock Textures. *Journal of Sedimentary Research*, 57(6): 967–975.
- Smith J V and Stenstrom R C. 1965. Electron-excited luminescence as a petrologic tool. *The Journal of Geology*, 73(4): 627–635.
- Smith Jr L B. 2006. Origin and reservoir characteristics of

- Upper Ordovician Trenton–Black River hydrothermal dolomite reservoirs in New York. *AAPG bulletin*, 90(11): 1691–1718.
- Smith Jr L B and Davies G R. 2006. Structurally controlled hydrothermal alteration of carbonate reservoirs: Introduction. *AAPG Bulletin*, 90(11): 1635–1640.
- Sommer S E. 1972. Cathodoluminescence of carbonates, characterization of cathodoluminescence from carbonate solid solutions. *Chemical Geology*, 9(1): 257–273.
- Spencer R J. 1987. Origin of Ca Cl brines in Devonian formations, western Canada sedimentary basin. *Applied Geochemistry*, 2(4): 373–384.
- Sunagawa I. 1994. Nucleation, growth and dissolution of crystals during sedimentogenesis and diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 51: 19–47.
- Swart P K, Cantrell D L, Westphal H, Handford C R and Kendall C G. 2005. Origin of dolomite in the Arab-D reservoir from the Ghawar Field, Saudi Arabia: Evidence from petrographic and geochemical constraints. *Journal of Sedimentary Research*, 75(3): 476–491.
- Swennen R, Vandeginste V and Ellam R. 2003. Genesis of zebra dolomites (Cathedral Formation: Canadian Cordillera fold and thrust belt, British Columbia). *Journal of Geochemical Exploration*, 78(3): 571–577.
- Tipper E T, Galy A and Bickle M J. 2006. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(3–4): 267–279.
- Tipper E T, Galy A and Bickle M J. 2008. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1057–1075.
- Van Lith Y, Warthmann R, Vasconcelos C and McKenzie J A. 2003. Microbial fossilization in carbonate sediments: A result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation. *Sedimentology*, 50(2): 237–245.
- Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, Grujic D and Tiens A J. 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, 377(6546): 220–222.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P, Buhl D, Bruhn F and Jasper T. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161(1): 59–88.
- Wallace M W, Both R A, Ruano S M, Hach-Ali P F and Lees T. 1994. Zebra textures from carbonate-hosted sulfide deposits: Sheet cavity networks produced by fracture and solution enlargement. *Economic Geology*, 89(5): 1183–1191.
- Walter B F, Immenhauser A, Geske A and Markl G. 2015. Exploration of hydrothermal carbonate magnesium isotope signatures as tracers for continental fluid aquifers, Schwarzwald mining district, SW Germany. *Chemical Geology*, 400: 87–105.
- Wei A, Xue C, Xiang K, Li J, Liao C and Akhter Q J. 2015. The ore-forming process of the Maoping Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan, China: Constraints from cathodoluminescence (CL) petrography of hydrothermal dolomite. *Ore Geology Reviews*, 70: 562–577.
- White D E. 1957. Thermal waters of volcanic origin. *Geological Society of America Bulletin*, 68(12): 1637–1658.
- Wierzbicki R, Dravis J J, Al-Aasm I and Harland N. 2006. Burial dolomitization and dissolution of upper Jurassic Abenaki platform carbonates, deep Panuke reservoir, Nova Scotia, Canada. *AAPG bulletin*, 90(11): 1843–1861.
- Wilkinson J J and Earls G. 2000. A high-temperature hydrothermal origin for black dolomite matrix breccias in the Irish Zn-Pb orefield. *Mineralogical Magazine*, 64(6): 1017–1036.
- Williams G E. 2015. Hydrothermal alteration of Britain's oldest palaeosols: Saddle dolomite and smectite at the Lewisian-Torrion Group (early Neoproterozoic) unconformity, NW Scotland. *Scottish Journal of Geology*, 51(1): 63–68.
- Wombacher F, Eisenhauer A, Heuser A and Weyer S. 2009. Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(5): 627–636.
- Zenger D H. 1983. Burial dolomitization in the Lost Burro Formation (Devonian), East-Central California, and the significance of late diagenetic dolomitization. *Geology*, 11(9): 519–522.

Hydrothermal Dolomite: A Review and Perspective

LI Qun^{1,2} and BAO Zhiwei¹

(1. CAS Key Laboratory for Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Hydrothermal dolomite commonly closely associates with oil-gas reservoirs and sediment-hosted Pb-Zn deposits, the Mississippi Valley-type (MVT) Pb-Zn deposits in particular. Host rocks of MVT deposits usually experienced extensive dolomitization, and indeed, hydrothermal dolomite is considered as a useful prospective indicator for MVT mineralization. However, genetic link between the hydrothermal dolomitization and MVT Pb-Zn mineralization is a matter of debate. This paper briefly reviewed the nomenclature and research history of hydrothermal dolomite, introduced the major geological, geochemical characteristics, and distribution of hydrothermal dolomite, spatial and possibly genetic relationship between hydrothermal dolomite and hydrothermal ore deposits and oil-gas reservoirs based on case studies including the occurrence of hydrothermal dolomites in MVT deposits in Southwest China. The temporal and genetic relationships between dolomitization and thermal sulfate reduction, sulfide precipitation and thus the location of ore mineralization well worthy more attention, and comprehensive geological and isotope geochemical and state of art in situ techniques will contribute to understanding of the genesis of hydrothermal dolomite and the spatially related ore deposits and oil-gas reservoirs.

Keywords: hydrothermal dolomite; MVT deposit; prospective indicator; genetic model; thermal sulfate reduction