

贵州金、锑、汞矿床与有机质的关系

施继锡

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

关键词: 矿床地球化学; 有机地球化学; 汞、锑、金矿床

当前, 有机质在金属成矿中的作用是研究的热点。然而, 以往的研究多集中在生物成矿阶段或单元素的成矿作用, 对有机质参与多阶段、多元素的成矿作用研究甚少。本研究的地区是闻名中外的贵州东部(黔东)及西南部(黔西南)汞、锑、金矿区, 无疑对丰富有机成矿地球化学理论以及指导找矿有重要意义。

1 地质背景

黔东汞、金、锑矿区包括铜仁—凤凰、三都—丹寨以汞为主的矿带。矿床赋存于中、上寒武世台地边缘相碳酸盐岩中。矿物主要是辰砂, 少量金及辉锑矿。

黔西南金、锑、汞矿区大部分位于右江被动边缘盆地衰萎裂谷西侧。如滥泥沟、滥木厂、大厂大型、特大型金、锑矿等。金为微细粒型, 锑主要为辉锑矿, 汞主要为辰砂, 伴生有铊矿物^[1~3]。

2 有机质与金、锑、汞成矿关系的证据

(1) 矿带与古油藏同处于一个构造单元, 如铜—凤汞矿带就是铜仁及万山古油藏; 特大型烂泥沟金矿距赖子山古油藏仅数百米, 可看出古油藏与矿床在成因上有密切关系。

(2) 容矿层内分布有大量沥青, 如万山汞矿敖溪组储层中沥青约占岩石体积的 0.1%。沥青多分布在矿体的上盘, 从与矿体、矿石分布特征看出, 沥青形成在先, 矿石形成在后^[4]。

(3) 有大量有机包裹体。大量气态烃有机包裹体主要分布在围岩及贫矿中。尚有沥青包裹体及液

态烃包裹体。包裹体烃类成分分析结果, 除甲烷等轻组分外, 尚有重烃存在, 显示有机质演化处于湿气—干气阶段。包裹体激光喇曼光谱分析结果, 成矿流体中含有较高的二氧化碳及硫化氢。包裹体均一温度测定结果, 黔东矿区含沥青围岩温度为 195~220℃, 与汞矿伴生的脉石矿物温度为 100~150℃; 黔西南矿区古油藏储层岩石温度为 190~210℃, 与金、锑、汞伴生的脉石矿物温度为 170~200℃^[5]。说明沥青、古油藏温度高于矿石形成温度, 成矿是在温度降低的条件下发生的。

3 烃源与矿源

(1) 有机炭研究。黔东以汞为主的汞、锑、金矿床主要赋存在下古生界寒武系碳酸盐岩地层中。岩层中有机炭及元素含量分析结果: Hg 含量为 0.10×10^{-6} , 有机炭为 0.21%; Hg 含量为 0.27×10^{-6} , 有机炭为 0.58%。岩层中有机炭含量已达好的生油岩标准, 且与汞有正变关系。黔西南以金、锑为主的汞、锑、金矿床, 对衰萎裂谷内岭好组火山碎屑岩及细碎屑岩分析结果: 有机炭为 0.28%, Au 为 1.2×10^{-9} , Sb 为 0.8×10^{-6} , Hg 为 0.056×10^{-6} ; 有机炭为 1.35%, Au 为 3.7×10^{-9} , Sb 为 1.9×10^{-6} , Hg 为 0.130×10^{-6} , 也有正变关系, 说明矿源与烃源是同源的。

(2) 生物标志物研究。对黔东矿区生油岩及储矿层中沥青抽提物进行色谱分析, 二者各种参数是相近的。例如, 铜仁矿区生油岩(黑色页岩)烷烃碳数范围 $C_{15} \sim C_{31}$, 主峰碳数 $C_{10} \sim C_{25}$, CPI 1.417, Pr/Ph 1.00; 储矿层(白云岩)碳数范围 $C_{14} \sim C_{31}$, 主峰

碳数 $C_{10} \sim C_{25}$, CPI 1.109, Pr/Ph 1.22。根据同源相近的原则,说明沥青及汞同来源于黑色泥质生油岩。对大厂矿区主成矿期萤石中的沥青,以及谷内岭好组再沉积火山碎屑岩中干酪根,用色谱-质谱-质谱计算机联用仪进行生物标志物测定,结果也近似。如反应物源的萘烷的三降霍烷比值分别为 2.712, 2.714; 反应热演化程度的甾烷参数 $\alpha\beta-C_{31} 22R/22S+22R$ 分别为 0.4032, 0.4474; $\alpha\beta-C_{27} 20S/20S+20R$ 分别为 0.52, 0.54。说明有机质与矿源是同源的。

4 有机质在成矿过程中的作用

(1) 有机质在矿源层中对元素的富集及活化作用。从干酪根类型及生物标志化合物研究表明,矿源层中分散有机质物源主要是水生生物。它们在生活过程中,从水体中聚集多种金属元素。死亡后,在腐泥化过程中形成腐殖酸、干酪根等新的有机质。腐殖酸与水体中的金属离子有很强的结合能力。腐殖酸进一步菌解和聚合转化成为干酪根,在其转变为石油早期,热降解脱羧基作用造成酸性环境,极大地提高了金属的溶解度。它使岩石中的金属元素被淋滤而转入油田卤水中,使 Au、Sb、Hg 等在矿源层(生油岩)中富集。

(2) 有机质在元素迁移过程中的作用:石油萃取 Au、Sb、Hg 稳定性模拟实验证明,原油对三者有强大的萃取能力。如在 Na_2S 加原油的萃取液中,在 $110^\circ C$ 条件下,能萃取 Au 68.7%, Sb 83.3%, 而 Hg 几乎 100%。说明石油运移时,将矿源层(生油岩)中的 Au、Sb、Hg 等元素一起带入储层,形成含 Au、Sb、Hg 的油藏。沥青是石油裂解的最终产物,对黔东储层沥青的中子活化分析结果表明,沥青中含 Au $(15 \sim 222.8) \times 10^{-9}$, Sb $(8.1 \sim 8.7) \times 10^{-6}$, Hg $(5.3 \sim 92.4) \times 10^{-6}$ 。进一步证明这些元素与石油一起迁移。

(3) 有机质在金属沉淀中的作用。有机质在金属沉淀中的作用主要表现在两个方面:1) 石油受热分解释放金属元素使之转入水体。油气演化达到湿气-干气阶段,这时与其结合的金属元素会分解而释放出来进入水体。烃类分解还能产生大量的 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 , 它们进入水体极大地改变水的性质,为金属元素沉淀形成矿床创造了条件;2) 有机质直接参与成矿及为成矿提供物质。金属元素从石油中释放出来进入水体,形成以盐水溶液为主体的成

矿流体。其中仍溶有一定量的甲烷、有机的碳、有机硫等。它们积极参与矿床的形成。例如,甲烷与流体中的硫酸根反应生成负二价硫,硫再与汞反应生成辰砂沉淀。在辰砂沉淀的同时,产生有机的 CO_2 , 它们与流体中的 Ca、Mg 反应形成方解石化、白云石化。对方解石碳同位素测定结果为负值,其 $\delta^{13}C$ 为 $-2.43\% \sim -7.45\%$, 说明有机碳参与了成矿作用。对辰砂中的硫同位素测定结果, $\delta^{34}S$ 范围 $13.3\% \sim 16.4\%$ 。与海相硬石膏相比 ($\delta^{34}S = 28.0\% \sim 29.57\%$) 差值为 $12\% \sim 15\%$, 说明硫化物中的硫部分来源于石油。

应该说明的是,对于 Au, 有机质可能只在形成矿源层到形成含金油藏过程中起作用,而 Au 沉淀过程中未起主导作用。证据是矿石沥青中质子探针分析结果未检测出 Au。

5 成矿模式

沉积阶段:有机质对金属元素有吸附、化合等作用,使金、锑、汞等富集在盆地相细碎屑岩或不纯碳酸盐岩组成的生油岩中,形成矿源层。

有机质热演化初期:脱羧作用形成有机酸,对生油层中的金属元素进行淋滤,使之转移到油田卤水中。

石油形成期:石油萃取金、锑、汞,并在初次运移时携带金属元素一起进入储层,形成含 Au、Sb、Hg 的油藏。

后期热事件:油藏热演化达到湿气-干气阶段,烃类分解将 Au、Sb、Hg 等释放到以盐水溶液为主的成矿流体中进行再次迁移。在适当的物化条件下沉淀形成矿床。

有机质与 Au、Sb、Hg 的关系简要概括为:与油同源,与油同储,油藏破坏,矿床形成。

参考文献:

- [1] 施继锡. 黔东汞矿有机成矿作用的包裹体研究[J]. 矿物学报, 1991, 11(4): 341-346
- [2] 王华云, 施继锡. 有机质在大厂锑矿中的作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(2): 84-88.
- [3] Tu Guangzhi, et al. Low-temperature geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1996. 1-5, 43-55.
- [4] 施继锡, 余孝颖, 王华云. 古油藏、沥青及沥青包裹体在金属成矿研究中的应用[J]. 矿物学报, 1995, 15(2): 117-122.
- [5] 施继锡. 贵州地温汞、锑、金矿床成矿流体特征[A]. 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室年报[M]. 2000. 15-19.