

有机质在层控汞矿床成因中的作用

程敦模

(成都地质矿产研究所)

有机质与金属矿床的关系问题,是七十年代以来国内外地质工作者所重视的研究课题之一。不少学者对这个问题作过研究,并认为某些金属矿床的形成,常与有机质参与有密切关系。

我国著名的万山型层控汞矿床,在物质组份上,常以富含有机质为特色。同时,在赋存汞矿床的中、下寒武统地层中,汞丰度与有机质含量亦有密切关系。

本文主要通过对万山型层控汞矿床及其所赋存地层中的有机质与汞迁移、富集关系的初步研究,探讨有机质在层控汞矿床成因中的作用。

一、万山型层控汞矿床的主要地质特征

万山型层控汞矿床包括湘黔边境的万山、大碛喇、茶田、酒店塘及黔中白马碛等汞矿床,它们具有相似的地质特征和成矿地质条件:

1.矿床受一定的地层层位及岩性控制,它们都赋存于中、下寒武统白云岩及灰岩中。矿体呈似层状,透镜状,具多层性。 ϵ_2^5 、 ϵ_2^3 、 ϵ_1^3 为主要容矿层。

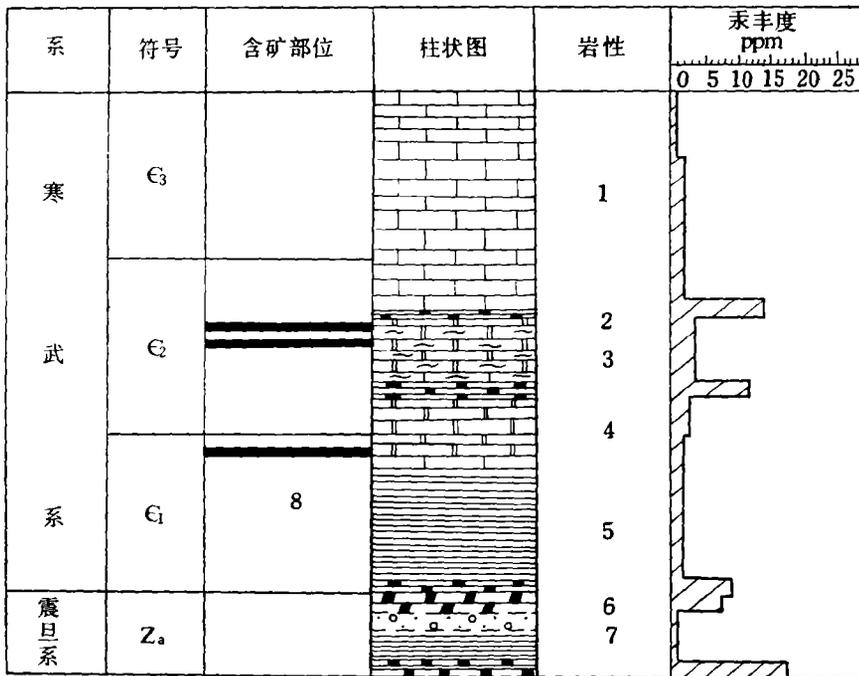
2.矿床同时受构造控制,沿北西西向背斜构造展布。富矿体形态很不规则,品位、厚度变化很大。

3.矿石物质组份简单,富含有机质。金属矿物主要为辰砂,其次有少量辉锑矿、闪锌矿、黑辰砂等。脉石矿物以白云石、方解石、石英为主,其次为碳沥青、重晶石。矿石中辰砂的硫同位素组成富集 δS^{34} 为17.6—28.5%,与蒸发岩及海相硫酸盐的硫同位素组成相近。

4.成矿温度低,与辰砂共生的石英根据均一法地质测温温度为90—160℃。

5.万山型层控汞矿床集中分布的黔东-湘西地区,在上千平方公里范围内的寒武系-上震旦统顶部地层中,汞的丰度均较高,其中以黑色碳质页岩为最高,为1ppm,中下寒武统碳酸盐岩为0.3ppm,比地壳中汞的丰度(0.07ppm)高几倍至十几倍(图1)。这些富含汞的沉积碳酸盐岩,黑色碳质页岩,构成了层控汞矿床的矿源层。

6.万山型层控汞矿床的形成与岩浆活动没有联系,而是在汞矿源层的基础上,经后期造山运动与地下水热液改造富集而形成的。根据区域构造分析,这些汞矿床的控矿构造均属燕山期构造体系,因此,汞矿床的成矿期应属燕山期。



(注: 4.为灰岩, 汞丰度减少十倍)

1.灰岩 2.黑色碳质页岩 3.层纹状白云岩 4.白云岩
5.黄色页岩 6.燧石岩 7.冰碛岩 8.矿体主要赋存部分

图1 黔东-湘西地区寒武系-震旦系地层中汞的丰度¹⁾

Fig.1. Abundance of mercury in Sinian-Cambian strata in Eastern Guizhou and Western Hunan

二、汞矿床中有机质与汞矿化的关系

万山型层控汞矿床中富含有机质, 主要表现在矿体顶部或周围的碳酸盐岩围岩中聚集碳沥青, 形成“沥青化”蚀变, 同时在汞矿体周围的灰黑色硅化蚀变带中, 含有较高的有机碳。汞矿石中的辰砂单矿物亦普遍含有有机碳, 脉石矿物含有机质液态包体和甲烷气态包体。

1. 碳沥青与汞矿体的关系

碳沥青呈黑色、固体、半金属光泽, 贝壳状断口, 硬度2—3, 性脆, 比重1.7—1.8。

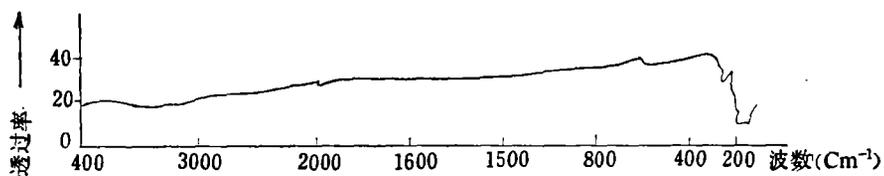
经红外线光谱分析, 在400—4000 cm^{-1} 频率范围内无明显吸收(图2)。

X光衍射测定确定其为非晶质。

碳沥青含C 64—72%、H 2.2—3.3%、Hg 0.03—0.1%。

碳沥青的 δC^{13} 为-25—-27.2‰(表1), 属生物成因碳。

1) 资料来源: 汞丰度根据贵州省地质局103地质队, 湖南地质局405地质队, 贵州冶金队汞量测量资料综合编制成。



测定者 谷国华

图2 碳沥青红外光谱吸收曲线

Fig. 2 Absorption curve of infrared spectra of anthraxolite

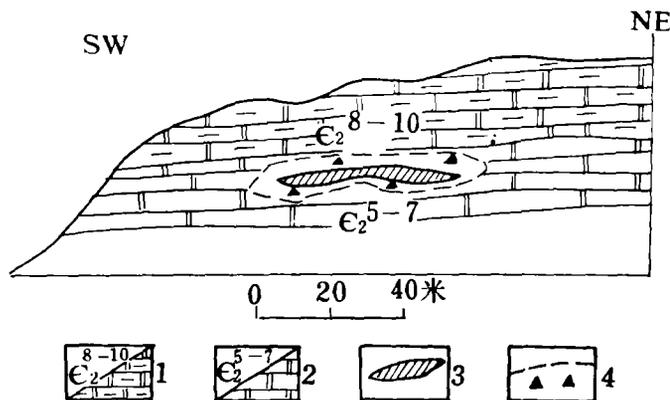
表1 贵州万山冷风洞等汞矿床中碳沥青的碳同位素组成

Table 1 Composition of carbon isotope of anthraxolite in Hg ore deposite, at Lenofengdong, Wanshan, Guizhou

样品编号	样品名称	产地	$\delta C^{13} \text{‰}(\text{PDB})$
C-01	碳沥青	贵州万山冷风洞汞矿床	-25.0
C-03	碳沥青	贵州万山岩屋坪汞矿床	-27.2
C-06	碳沥青	贵州万山岩屋坪汞矿床	-25.2
C-07	碳沥青	贵州大喇叭洪水洞汞矿床	-27.2

(分析者：四川石油管理局地质勘探开发研究院 吴丽君)

碳沥青呈细脉，团块，球粒产出。常以单独，或与辰砂、石英、白云石共生，充填于裂隙或晶洞中。矿物结晶顺序通常是：石英—白云石—碳沥青—辰砂。



1. 泥质白云岩 2. 薄层中厚层白云岩 3. 汞矿体 4. 碳沥青化蚀变带

图3 万山汞矿田岩屋坪汞矿床“碳沥青化”蚀变带示意剖面图

Fig. 3. The sketchsection map of “anthraxolitization” alteration zone in Yanwopin deposit ore of Waushan mercury ore field

碳沥青在空间分布上与汞矿体有密切关系。如贵州万山岩屋坪汞矿床，大碛喇洪水碛汞矿床的一些汞矿体，碳沥青不仅聚集在矿体的周围（图3），也大量分布在矿体内部，构成汞矿石中的主要脉石矿物（图4）。

贵州白马碛汞矿床，碳沥青化十分发育，蚀变带范围可达40—50米（图5。）

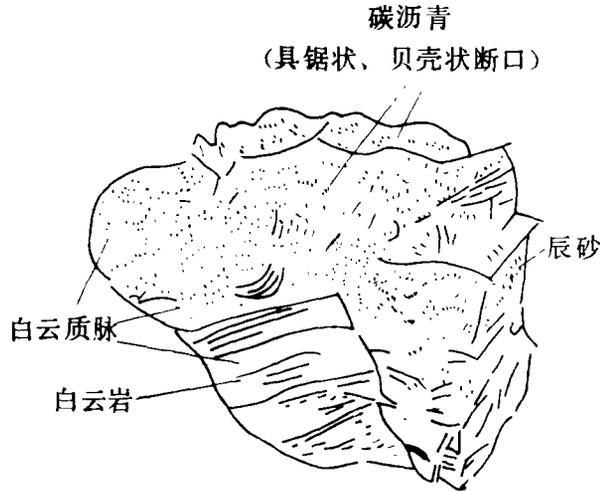
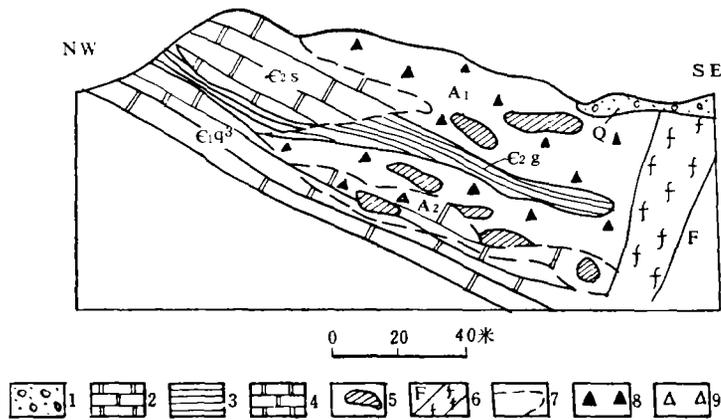


图4 大碛喇洪水碛汞矿石标本素描图

Fig. 4 The sketch of a specimen of mercury ore of Hongshnidong, Dadongla



1.浮土 2.石冷水组白云岩 3.高台组页岩 4.清虚洞组白云岩
5.汞矿体 6.断层破碎带 7.蚀变带界线
8.强硅化碳沥青化蚀变带 9.弱硅化碳沥青化蚀变带

图5 贵州白马碛汞矿床与硅化碳沥青化蚀变关系示意图

Fig. 5 The sketch map reflecting the relationship of mercury orebody with silicification and anthraxolitization, Baimadong deposit, Guizhou

碳沥青化与硅化紧密联系在一起。碳沥青呈细碎屑状分布在硅化白云岩中，形成黑色的强硅化。碳沥青化蚀变白云岩。在靠近断层带附近，碳沥青受动力变质作用影响，有的已转变为石墨。

对蚀变程度不同的岩石作有机碳分析，结果表明，靠近汞矿体的强硅化、碳沥青化蚀变白云岩有机碳的含量最高，平均为0.36%，远离汞矿体的未蚀变白云岩，有机碳平均含量仅为0.08%（表2）

表2 白马河汞矿床蚀变与未蚀变白云岩中的有机碳含量

Table 2 Organic carbon contents in altered and unaltered dolomitites of Baimadong mercury deposits

岩石名称	有机碳平均含量%	样品数
强硅化、碳沥青化蚀变白云岩	0.36	29
弱硅化、碳沥青化蚀变白云岩	0.09	7
未蚀变白云岩	0.08	4

2. 汞矿体及其硅化蚀变带中的有机碳和有机质包体。

有机碳在温度高于150℃的条件下，大部分将受热裂解转化为CO₂而损耗。碳酸盐沉积物经成岩作用后，有机碳大部分也被损耗，因此，一般碳酸盐岩石中，有机碳含量都低于0.2%。

热液成因的金属硫化物，一般是不含有有机碳的。然而，万山型层控汞矿床的辰砂单矿物中，却普遍含有有机碳，一般为0.03—0.14%，五个辰砂单矿物样品，有机碳平均含量为0.06%。

在汞矿体周围的灰黑色硅化蚀变带中，亦含有较高的有机碳，一般为0.1—1.05%，五个样品平均为0.32%，而远离矿体的碳酸盐岩围岩中，有机碳含量一般均少于0.1%。

脉石矿物中，含有机质液态包体及甲烷（CH₄）气态包体，经色谱分析，含CH₄ 0.064—0.07mg（表3）

表3 贵州万山岩屋坪等汞矿床中脉石矿物包体中的甲烷(CH₄)含量

Table 3 Methane (CH₄) content in the inclusions of gangue minerals in Yanwuping mercury deposit, Wanshan, Guizhou

样品编号	矿物名称	产地	样品重量(g)	甲烷(CH ₄)含量(mg)
1	石英	贵州铜仁路腊汞矿床	20	0.070
2	重晶石	贵州铜仁路腊汞矿床	20	0.006
3	白云石	贵州铜仁路腊汞矿床	20	0.003
6	石英	贵州万山岩屋坪汞矿床	20	0.064

三、有机质在层控汞矿床成因中作用的探讨

万山型层控汞矿床的形成,大致可分为两个阶段:(1)沉积阶段——形成汞的矿源层。(2)地下水热液改造富集成矿阶段——形成汞矿床。在汞矿成矿过程的两个阶段,有机质对汞的迁移,富集都起着重要作用。

1. 有机质在汞矿源层形成中的作用

海洋水中天然来源的汞,主要是地壳表层岩石和土壤所含的汞经风化后被雨水冲刷通过河流搬入海洋中,或由汞挥发进入大气后降落于海洋。海底火山活动或海底岩石被海水侵蚀,也能把汞直接转移到海水中。

汞在海水中主要以 HgCl_3^- 和 HgCl_4^{2-} 的形式存在。海水中汞的含量是很低的,一般每升海水仅含几毫克到几十毫克。汞从海水中转移到沉积物中,并非由于海水中的汞盐类过饱和而发生化学沉淀,而是被沉积物所吸附。因而,汞在海洋沉积物中的含量,取决于海水中汞的浓度和沉积物的特性。海洋沉积物中80%的汞是与有机质结合在一起的,沉积物中汞的含量一般以有机质丰富的淤泥为最高。

Hertert L. Windom (1976) 在研究美国东南盐沼沉积物中重金属分布时,发现该区沉积物中汞含量的差别主要是由于有机质含量不同所引起。

挪威特隆赫姆海湾,在纸浆厂含汞废水排污道出口处,每升水样汞的浓度大约为50—100ppm,而在离出口处500米的沉积物中,每升软泥含汞却高达 15.6×10^3 ppm,比水样高几百倍。软泥含有如此高的汞,主要是由于汞被吸附在纤维素沉积物中的缘故。

万山型层控汞矿床赋存于一套富含有机质的碳酸盐岩-黑色碳质页岩建造中。该建造所属地层的汞丰度与有机质含量呈正相关,其中以富含有机质的黑色碳质页岩为最高。这与上述近代海洋沉积物中汞含量与有机质间的关系基本类似,都反映了有机质是沉积环境中汞的良好富集剂。由于有机质对海水中汞离子具有强吸附作用,才促使汞在有机质地层中富集。一些海洋生物对汞的富集起着重要作用,例如海藻类富集汞约为海水的1000倍以上,海水汞被浮游生物吸附率可达98%。例如浮游藻 *Chlamydomonas angulosa* 在26℃条件下,经过48小时,从培养液中除去1.3%氯化汞和6.5%苯汞醋酸盐。每升培养液中含有 6×10^8 个细胞的浮游藻 *Phaeodactylum tricornutum* 经过4—5天,能从培养液中累积10%以上的氯化汞

万山型层控汞矿床所赋存的中,下寒武统及震旦系地层中都有黑色碳质页岩、石煤层、藻灰岩、叠层石白云岩等岩层,这些沉积岩的形成,都与当时海洋中藻类浮游生物的大量繁殖有关。藻类、浮游生物对汞矿源层的形成同样起着重要作用。

有机质富集与沉积环境有关,水流速较大与氧化条件均不利于有机质的形成与富集,因此汞矿源层形成的有利环境应为海湾及半封闭泻湖。

2. 有机质在热液成矿过程中的作用

在万山型层控汞矿床分布区域内,未见岩浆岩出露,形成汞矿的流体来源与岩浆活动无明显联系。我们对岩屋坪、路腊汞矿床中与辰砂共生的石英进行包体成份分析。主要含 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CH_4 等,不含 F^- 。液态包体的pH值为7.25—7.32,近中性。据液态包体的成分,pH值范围及均一法地质测温(90—160℃)等资料

推断，成矿流体是一种含较高盐度的地下水热液。这种推断与矿床所处的区域地质背景是吻合的。

燕山运动期间，黔东-湘西等地区，受扬子地台构造活化运动影响，地台盖层产生大规模褶皱和断裂，并伴有大量的热能量释放。这不仅使地下水受热而变为热水溶液，同时也改造了汞矿源层，促使矿源层中的汞和碳氢化合物活化转入地下水热液，形成含汞热液。万山型层控汞矿床与碳氢化合物的密切共生关系，证明有机质参与了热液成矿作用。

有机质是活泼的还原物质，碳与汞具有化学亲和性，它们在热液中可能有一定数量结合成汞的有机络合物，并可以在热液中迁移。辰砂中普遍含有有机碳，可能就是它仍残留有少量汞的有机化合物。

二价汞的有机络合物，键能系数很高（ $\alpha = 10^{21}$ ），稳定性好，有利于汞的迁移。当汞的有机络合物被热液搬运至有利控矿构造和容矿层后，它与富含硫酸盐的渗流水相互作用，汞的有机络合物即分解，硫酸盐被还原为硫化氢，进而形成辰砂和碳沥青，在有利的容矿层中富集成层控汞矿床。

有机质、沥青质、石油、天然气与汞矿在自然界的共生关系，决不是一种巧合现象，它们之间的化学亲合性是导致这种共生关系的根本原因。

国外也有一些汞矿床与石油、天然气、地沥青密切共生的实例。如美国加利福尼亚新阿尔马登汞矿床，苏联东北部和外喀尔巴阡的一些汞矿床，都显示出汞矿化与地沥青或石油有共生关系。美国路易斯安那州、怀俄明州和利比亚的一些油田中汞含量达 2.2×10^{-3} — 2.9×10^{-3} 比沉积岩中汞的平均含量高两个数量级。意大利汞矿区近邻的天然气田中，汞含量可达到工业品位。

四、结 论

1. 万山型层控汞矿床是在先有汞矿源层的基础上，受后期地台活化影响及地下水热液富集而形成的汞矿床。沉积物中有机质对汞的吸附作用和藻类、浮游生物富集汞的作用，是促使汞沉积富集和形成汞矿源层的主要因素。中、下寒武统的黑色碳质页岩、富含有机质的碳酸盐岩，是万山型层控汞矿床的矿源层。

2. 有机质和汞一起参与热液成矿作用。热液中可能有一定数量的汞以有机络合物形式被迁移。在地下水热液成矿过程中有机质起着活化、迁移、还原、富集汞的作用。

3. 万山型层控汞矿床的成矿过程，可归纳概括成如下成矿模式：有机质对汞的吸附作用形成汞矿源层——汞矿源层在地台后期构造活化中受地下水热液改造——汞和碳氢化合物一起被迁移至有利的控矿构造和容矿层中富集成层汞矿床。

作者在研究工作期间，曾得到贵州省地质局103地质队、湖南省地质局405地质队、贵州冶金第一地质队、万山汞矿、铜仁汞矿的大力支持，并得到我所姚家栋工程师、山东海洋学院李永祺、胡增森老师的帮助，在此谨以致谢。

（收稿日期：1982年6月28日）

参 考 文 献

- [1] Herfert L. Windom, 1976, Geochemical Interaction of Heavy Metal in South-eastern Salt March Environments Ecological Research Series EPA-600/3-76-023
- [2] Berge, G. et al. 1972, A Polluton Survey of the Trondheim Fjord as Influenced by Sewage and the Pulp Mill Industry. (Marine Pollution and Sea Life) Ed. Merio Ruive, Fishing News (Books) Ltd. P. 10-15
- [3] Yoshida, T. et al. 1967, Trasference Mechanism of Mercury in Marine Environment, J. Tokyo. Univ. Fish, 53 P. 73-84
- [4] Скиба, Н. С., 1977, Роль экзогенных и глубинных источников ртути при формировании её стратиформной минерализации, основные проблемы осадочного рудообразования, с. 30-56.
- [5] Шило, Н. А. и др., Металлогения ртути северного сегмента тихоокеанского рудного пояса, с. 200-203,

THE ROLE OF ORGANIC SUBSTANCE IN THE ORE
FORMATION OF STRATA-BOUND MERCURY DEPOSITS

Cheng Dunmo (程敦模)

(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Wanshan type of strata-bound mercury deposits in East Guizhou-West Hunan, including the deposits in Wanshan, Dadongla, Chatian, Jiudiantang, etc. areas, has the following analogous geological characteristics and ore-forming conditions:

1. The deposits are controlled by certain stratigraphic horizons and lithologic character, i. e. they are confined to the dolomities and limestones of Middle and Lower Cambrian. The orebodies characterized by multilayer, occur as atratoid, and lenticular bodies. The host rocks belong to ϵ_2^5 , ϵ_2^3 , ϵ_1^3 .

2. The deposits exhibit a marked structural control, too, and follow the NW or NNW anticlinal structures. The shapes of the ore shoots are very irregular.

3. The ore composition is simple. Cinnabar is the most common ore Mineral; antimonite, sphalerite and metacinnabar are minor. Dolomrte, calcite and quartz are dominant gangue minerals, antraxolite and barite are secondary ones. The δS^{34} values of cinnabar range from 17.6‰ to 28.5‰ which are similar to those of eraporites and to those of sulphur isotope in marine sulphates.

4. The temperature of the ore-formation is lower. The quartz associated with cinnabar has a homogenization temperature of 90—160°C.

5. The deposits bear no relation to magmatism. Their metallogenetic epoch belongs to Yenshan period.

The ore-formation is in close connection with organic substance. It is shown as follows:

There is abundant antraxolite around the ore bodies, especially at their tops. At the same time, the grey-black silicified zones around the ore bodies contain more organic carbon. The cinnabar commonly contains a small amount of organic carbon too. The gangue minerals contain organic inclusions. Moreover, the Middle and Lower Cambrian strata where Hg deposits occur contain abundant mercury, the amount of which is several or more than 10 times higher than that in the earth's crust.

The abundance of Hg in the strata has a positive correlation to organic substance content, and the black carbonaceous shale and carbonatite enriched with organic substance have the highest Hg content.

The ore-formation of the deposits may be roughly divided into the following two stages:

The first stage (sedimentation): The absorption of organic substance, algae and planktons cause mercury to concentrate preliminarily so as to form a Hg source-bed.

The second stage (ore-forming): During the later tectonic mobilization of the platform, the mercury in the Hg source-bed was mobilized into the favourable host rock structures, thus forming the deposits.

The organic substance, together with mercury, actively took part in the ore-formation in the course of the reformation and concentraion by ground water-hydrot hermal. A certain amount of Hg could be transported as organic complexes. The organic substance played an important role in the migration and concentraion of mercury.