贵州丹寨卡林型金矿中

金的富集阶段与有机质演化关系

贾蓉芬	陈庆年	周丕康	夏	勇	吴学益
(中国科学院广州地质新技术研究所)	(贵州	工学院)	(中国科学	院地球(と学研究所・贵阳)

提 要 丹寨卡林型金矿 δ³⁴S(硫化物)主要分布在 16‰~20‰之间,矿石全岩的 Rb-Sr 等时线年 龄为 400 及 114Ma,与矿石共生的沥青反射率为 1.12%~4.41%。丹寨金矿及富集的沥青可能均 来自以下寒武系为主的"黑层"沉积建造,金矿的富集阶段与麻江古油藏的形成阶段基本一致。这一 想法已被模拟实验证实。在 350 C和 100MPa 压力下金矿富集于矿源层,在 550 C,100MPa 实验条 件下金矿发生大量迁移。气态烃对金矿的富集起着重要作用。 关键词 卡林型金矿 有机质演化 金的富集阶段 模拟实验

丹寨地区曾以汞矿而闻名全国,近年来虽然汞矿逐渐衰竭,但是,新发现的卡林型金矿又 赋于这一地区重要的经济意义(刘东升等,1989)。

有机质与金矿共生是卡林型金矿的特征之一。一些作者曾指出丹寨地区有机质和金属矿 物可能均来自下寒武系的"黑色层"(涂光炽,1984;陈庆年等,1986;Jia Rongfen et al,1990)。卡 林型金矿通常富集在含泥质的碳酸盐岩或粉砂岩中。它是什么时候形成的?有机质在卡林型 金矿富集过程中起什么作用,这些都是人们关心的问题,也是本文研究的目的。

本文将首先讨论丹寨金矿中有机质与金属元素的关系,然后讨论金矿的富集阶段,最后介 绍金富集阶段的模拟实验。

1 地质背景和天然样品的分析流程

丹寨地区位于贵州省麻江古油藏的东南缘及汞多金属矿带的北缘。采样位置均在水银厂 矿田内。样品的主岩层为下寒武到下奥陶系的泥质灰岩,泥灰岩和白云质灰岩等。样品的地质 背景详见图 1。

天然样品的分析流程如表1所示。首先在工作区内采集196块小样做金和总有机碳 (TOC)的普查,金含量用化学-等离子光谱及石墨炉原子吸收光谱方法测定,TOC 及有机质反 射率(R°)分别由生油岩评价仪(Rock-Eval)及显微光度计(MPV-3)测定。然后对富金地段,

(收稿日期:1993.5.7)

69



1. 生物碎屑灰岩 角砾条带状灰岩 2. 厚层白云岩 3. 条带状灰岩,钙质页岩,角砾岩和白云岩 4. 角砾岩,条带灰 岩,泥质白云岩 5. 厚层角砾白云岩泥质白云岩 6. 泥灰岩和薄层状灰岩 7. 薄层泥灰岩 8. 压性断层 9. 张性断 层 10. 背斜轴 11. 向斜轴 12. 含沥青砂岩的厚度/钻孔号 13. 金矿点

图 1 样品位置和地质背景

Fig. 1 Sampling location and geological setting

即 1.8m 矿层,以刻槽法取出总量 25kg 的混合样,粉碎后按表 1(2)程序分析测试。为了了解金 的富集时代和环境,也测定了金矿矿石全岩的 Rb-Sr 等时线,共生的石英包裹体成分及硫化物 的硫同位素分布。

2 丹寨金矿中金和有机质的丰度

从 196 个样品中选出 55 个样品分析了 Au-As-Hg-Sb-Ba- TOC 的相关性(表 2)。结果表明

丹寨矿区 Au-As 具有较好的相关性,而 Au-TOC 几乎没有相关性,它们的相关性系数分别为 0.8118 和 0.0562。Au-TOC 的相关系数也随不同的矿体而变化。宏发厂矿体,金的品位最高 (65~105g/t),而 Au-TOC 相关系数最低(0.0174),即使把金的最高含量删除,其相关系数(r) 仅增至-0.2837。但是在新硐矿体,金的品位相对最低(2.6~3.6g/t),Au-TOC 相关系数最高、 r=0.4578。



说明:金的等离子光谱数据由费州地质局108队测定,包裹体成分由地矿部宜昌地质研究所测定,扫描电镜照片和採针 数据是夏勇同志携带模拟实验的样品在英国帝国学院地质系测试,其它数据均由中国科学院地球化学研究所分析。

图 2 显示了在现代沉积物中,虽然有机质含量很高,但金的含量却不高。这表明金只在特殊的地质条件下富集,可能在遭受多次后期改造,或热液叠加改造的情况下富集,如宏发厂矿体遭受强烈的硅化蚀变,金的品位达 4~10g/t 局部地段高达 105g/t,而 TOC 含量低于 0.5%。

上述数据几乎说明 Au-TOC(金-总有机碳)没有相关性。必须指出,TOC 的测定并不精确, C₁-C₄ 气态烃很容易在开放体系的碎样过程(2小时)及实验测试条件下丢失。因而 Au-TOC 的 相关性还需进一步研究。

	Table 2	The relation	coefficient(r)	of TOC-metallic	elements of Da	nzhai ore deposi	ts
区 域	元素	As	Hg	Sb	Ba	с	Au
丹	As	1.0000	0. 2178	0. 0358	0.2141	0. 0260	0.8118
寨	Hg		1.0000	-0.0140	0. 0327	-0.1470	0. 1803
总	Sb			1.0000	0.1152	0.0419	0.0784
¥ X	Ba		· · · ·		1.0000	- 0. 0256	-0.0227
(55)	С					1.0000	0.0562
宏 发	As	1.0000	0. 4913	0. 2552	0. 3292	-0.2289	0. 5515
	Hg		1.0000	0. 0283	-0.1863	- 0. 5276	0. 5425
	Sb			1.0000	-0.0091	-0.0134	0. 2783
(27)	Ba				1.0000	0.0675	0.0682
	с					1.0000	- 0. 2837
	As	1.0000	0. 4227	0.7708	0.9589	- 0. 0868	0. 3820
新	Hg		1.0000	0. 1146	0.2018	0. 5945	0.8099
发	Sb			1.0000	0.7973	0.0561	0.0425
, (12)	Ba				1.0000	-0.1689	0.1195
	С					1.0000	0. 1469.
	As	1.0000	0.3310	- 0. 0781	- 0. 0335	0. 1723	- 0. 0746
<u> </u>	Hg		1.0000	-0.0325	-0.0981	0. 4183	0. 1205
	Sb			1.0000	-0.0071	0. 2332	0. 1738
硐	Ba				1.0000	0. 3281	0.1326
(16)	с					1. 0000	0.4578
	Au						1.0000

表 2 丹寨矿区有机质与 Au,Hg 等元素相关系数

注:()表示样品数

3 金的富集阶段与环境

金富集阶段研究的样品采自丹寨矿区金富集段宏发厂 653 水平段,矿体厚度约 1.80m,金

的最大含量达 105g/t。以刻槽法取样,样品磨碎小 于 0.1mm,除部分送作 Rb-Sr 等年龄测定外,经摇 床和重液等方法富集硫化物和石英,再分别测定 δ³⁴S 同位素分布和石英流体包裹体成分。

3.1 Rb-Sr 等时年龄测定

ł

卡林型金矿石全岩等时年龄测定数据列于图 3,该数值表明金矿主要富集于距今400~114百 万年间,或富集于加里东和燕山期。有趣的是,它 与奥陶系和侏罗系为主要成油阶段的麻江古油藏 形成时期基本一致,而略迟于主油期(图4)。

3.2 沥青反射率

七个沥青样品采自四相厂 Hg-Ag 矿区 I — N 矿体,沥青反射率数据列于表 3,其变化范围在 1.12%~4.41%,亦表明金的富集经历了多阶段。 根据沥青反射率推算地质古温度,成矿的温度变 化范围在 173~239 C (刘德汉,私人讨论)。

表 3 也展示了 Au 的富集主要发生在反射率为 2%~4%的演化阶段。根据大量油气勘探资料,这一阶段相当于有机质演化到凝析油-气的阶段(傅家谟等,1989)。



前苏联黑海、波罗的海现代粉砂质泥岩
 前苏联勒拿河流域粉砂页岩和微叶理片岩
 前苏联叶尼塞河千枚岩(1-3转引自胡明安,1987)
 4.中国贵州板其 P-T 泥质碳酸盐岩。

图 2 不同沉积岩中 Au-TOC 关系

Fig. 2 The Au-TOC relationship in the different sediments



图 3 宏发厂金矿等时线年龄测定 Fig. 3 Rb-Sr Isochron dating of gold ore in Hongfachang



图 4 贵州省丹寨下古生界岩层埋藏时间-深度-温度图 (据韩世庆等,1982)

Fig. 4 Time-depth-Temperature plate of lower Paleozoic group in Danzhai area (from Han shiqing et al., 1982)

表 3 贵州丹寨四相厂卡林型金矿中沥青的分布与反射率测定

Table 3 The o	listribution of	organic	matter a	and R°	determination of	of as	sohalt i	in Sixian	gchang	gold	ore	field
---------------	-----------------	---------	----------	--------	------------------	-------	----------	-----------	--------	------	-----	-------

样号	地质位置	矿体 Au 平均 品位(g/t)	样品 Au 品位(g/t)	有机质分布特征	R _{min}	R _{max}	R _{mean}
2	「县矿休	7 74	4.035 在碳酸盐岩间	在碳酸盐岩间隙或裂隙中的沥青 B°-1 7%+ 公布在全国商化物周边的	2.802	6. 069	4. 140
9		1.14	2.915	R°=1.7%工, 万和在金属硫化彻周辺的 沥青反射率 R°常大于 4%	1. 062	1.659	1. 345
4	Ⅰ号矿体	7.04	7.715	沥青常与黄铁矿共生,R°≈1.85% 白云石脉中的沥青 R°≈2.42%	1.629	2.610	2.077
5	5 6 正号矿体 3.67		5.605		1.760	2.903	2. 479
6		3. 67	3. 67 1. 905	沥青在碳酸盐岩中镶嵌状	1. 335	2.256	1.786
7			2.140		2.134	3.065	2.480
					0. 475	1.640	1.159
	ᅑᇦᄚᇥ	5.07	0 175	沥青在碳酸盐岩中呈多期填隙,	0.870	1.649	1.202
1	₩ 5 17 14	5-97	5. 97 9. 175	同一颗粒的沥青反射率不均一	1.871	2. 913	2.294
				1.669	2.934	2. 229	



1. 黄铁矿 2. 辉锑矿 3. 辰砂 4. 重晶石





段的特点。图 5 也显示出黄铁矿和辰砂 δ³⁴S 的分布较辉锑矿和重晶石波动大,前者的叠合性较 好,这与表 2 列出的成矿元素 Au-As 相关性好是一致的。

矿物	石	英	₽ 物	石	英
 样品地点		丹寨1号		丹寨6号	丹寨1号
H ₂ O	11550	6500	Li-	0. 05	0.00
CO2	435	150	F-	1.0	2.8
К+	46. 49	131.16	Ci-	3. 2	19.0
Na ⁺	4.01	2.23	HCO ₃	0	0
Ca ²⁺	0.00	0.00	矿石 Au(g/t)	65	
Mg ²⁺	0.05	0.35	成矿溶液 As	6.3	6.0
рН	6.5	6.5	Sb	2. 15	0.09
	412.6	432.6	Ba	0	0, 02

表 4 贵州丹案金矿床包裹体成分分析结果(ppm) Table 4 The composition(ppm) of inclusions in gold deposit

分析方法:热爆-超声波法打开包裹体提取阳离子

3.4 流体包裹体的成分

与金矿共生的石英流体包裹体组成如表 4 所示,它表明石英流体包裹体中含水、CO2、CI、F

3.3 δ³⁴Scor的分布

丹寨 Hg-Au 矿床中与金共 生的硫化物 δ³¹S 分布频率呈正态 曲线,其主峰位于15%~20% (图 5),这是硫化物单一来源的 特征,它表明矿床中的金有可能 只来源于沉积岩建造,而不是来 自岩浆岩,这与该区的地质、地球 化学资料相一致(涂光炽等, 1984;李文海,1989)。同一个矿点 不同硫化物的 δ^{34} S 的分馏不同, 它们的分馏值顺序如下:黄铁矿 <辰砂<辉锑矿<重晶石。同一 种矿物在不同矿点中的分馏比也 有较大的波动,如黄铁矿和辰砂 分别为-2.95~+23.84 和 4.70 ~28.47,表明金的富集具有多阶

等挥发份,值得注意的是特富矿体(丹寨 6 号样)比富矿体(丹寨 1 号样)挥发份高 1~2 倍,虽 然本次没有测定包裹体的烃成分,但据施继锡等人(1989)资料,该地区方解石包裹体中甲烷占 173. 1ppm,高于其他测区 2~4 倍。与矿物紧密伴生的不纯的暗色石英中自由基浓度最高,这 可能与挥发份的增高一致(表 5)。包裹体中流体呈弱酸性(PH=6.5),虽然 K⁺,Na⁺ \gg Ca²⁺, Mg²⁺,Cl>F⁻,但这些离子的含量均不高,说明有地表水加入到矿化水中,这可能与该地区后 期抬升有关。

Table 5 Paramagnetic resonance analysis of mineralized quartz								
样 号	矿床	Au(g/t)	測定矿物	谱的相对强度	备注			
1号-1	丹寨新发厂	*	白色石英	29				
1号-2	Au-Hg	9.8	浅色石英	125	样品经选矿处理			
1号-3	矿化富		深色石英	241				
6号-1	51 60 eb+ 40. 1		白色石英	25				
6号-2	丹秦宏友)	05 105	浅色石英	83	104 FT //2 VH TV- 61 TT			
6号-3	Au-Hg. 矿化特富	65-105	深色石英	333	件 品 经 远 9 处 埋			
6号-4			细粒聚合状石英	207				
4号	丹寨新硐	2.6-3.6	石英		(杂质高)			

表 5 丹寨新发厂碳质建造中金矿床矿化石英电子顺磁共振分析结果

4 金富集阶段的模拟实验

根据上述资料,设计了金的富集阶段与有机质演化关系的模拟实验。笔者曾详细地讨论过 用于本次模拟实验的有机质,海藻,在 50.66MPa 下在不同温度段的变化(表 6, 贾蓉芬和周中 毅, 1981)。本文将集中讨论金的富集阶段。

表 6 50. 66MPa 压力下海藻热变产物的颜色和组成(据贾蓉芬和周中毅, 1981)

Table 6	The alteration of the colour and c	mposition of algae under 50	. 66MPa	(after Jia and Zhou,	1981)
		inposition of angeo antest of		(million + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	

含量	原始	150°C	200°C	250°C	300°C	350 °C	400°C	450°C
	浅褐色	浅褐色	褐色	深褐色	黑褐色	黑褐色	黑褐色	褐黑色
气体产物(%)			22. 3	36. 9		51.2		
抽提物(%)	4.4		13. 1	16.6	10.3	12. 2	5. 2	2. 3
残余物(%)			50.0			36.6		2
TOC	41.16		63.73	60.16	67.61	68.87	66.21	65.56
绿素	45213.0		60.9	50.0			38.5	

海藻:galaxzurs obionqata;绿素是溶于 CHC13 溶剂中的一种化合物

76

4.1 实验的样品和条件

制作 5 组人工实验样品,每组样由上部 A 层和下部 C 层组成(编号见表 7)。每层压实厚 lcm,A 层选自丹寨地区,经原子吸收光谱测定金含量小于 3ppm 的样品作实验背景样,C 层由 A+海藻粉未(5%)+氯金酸(3000ppm)组成,作为金的源岩。

实验样放入活塞式圆筒三轴实验模具中,分别按表7所示的相应实验条件逐个进行。

	温度(で)	压力(×10 ⁸ Pa)		
A1+C1	150	3. 9	6. 0	
A2+C2	250	3. 9	6. 0	
A3+C3	350	3. 8	6.4	
A4+C4	450	4. 5	6.0	
A5+C5	550	4. 5	6. 3	

表 7 模拟实验条件 Table 7 The condition of simulating experiments

4.2 实验产物的探针分析

海藻的模拟实验表明在实验条件下高于 350℃时变化很快,本次探针分析选择了 A₁ (150℃)样品;A₅ 及 C₃(350℃样品);A₅ 及 C₅(550℃样品)三组样品,每层样品在 1cm 宽度内测 定了十个点。

结果如图 6 和图 7 所示,在 150℃实验段 A 层的金含量几乎等于 C 层,随着温度的增加, 在 350℃时 C 层的金含量明显高于 A 层,表明此时一部分金氯酸活化并转成单矿物 Au,在 550℃时,A 层的金含量明显高于 C 层,表明此时 C 层的 Au 大量地迁移到 A 层。在实验室模拟 条件下,高于 350℃时海藻产生大量气态烃、CO2、水等,它们不仅提供了金氯酸还原成 Au 的还 原剂而且提供了金迁移的大量能量。

4.3 实验产物的电镜观察

随着温度的增加,在扫描电镜下观察有机质和金的变化,其结果如图版所示。

(1)海藻的结构可保持到 150℃的实验条件下,高于 350℃后只留下碳的残余和气泡。
(2)可见两种金矿物共生类型,一种是与黄铁矿共生,另种是被有机质吸附的自然金。
(3)金与黄铁矿、有机质共生,并多存在于裂隙处。

5 结束语

由上可知丹寨卡林型金矿的富集处于特殊的地质位置和特殊的地质阶段:

(1)δ³⁴S 及其他地质资料表明金等金属元素和有机质为单一的沉积建造来源,主要来自丹 寨地区下寒武系黑色岩层。





- 图 6 模拟实验样品中金的分布(样品号同表 7) Fig. 6 The gold distribution in simulating experimental samples
- 图 7 模拟实验样品中金的含量随温度的变化(样品 号同表 7)

(2)据地层中有机质 TTI(温度-时间指数)计算及卡林型富矿体全岩 Rb-Sr 等时线年龄计算,富金矿体主要形成时期与麻江古油藏形成时期大致相当,并稍后于主油期。

(3)与金矿共生的沥青反射率 R°为 1.12%~4.14%,富矿体的有机质反射率大于 2%,说 明金的富集发生在有机质演化的油气阶段,特别是高演化的成气阶段。石英包裹体成分也表明 金的富集阶段含有大量挥发份,如水、CO₂等,有机质在高演化阶段产生大量的气态烃和一定 量的 H₂(贾蓉芬等,1990),这些挥发份对富矿体的形成具重要作用。

(4)模拟实验清楚的看到有机质与金共生,金、黄铁矿和有机质富集在裂隙周围,从图 6 和 图 7 可看出 350 C 时金在矿源层中富集,该实验温度段是石油大量形成时期(贾蓉芬等, 1990),而 550 C 时金大量从矿源层迁移到主岩层,该温度段大量天然气生成,实验结果与丹寨 金矿的形成和有机质 TTI 计算结果是吻合的,虽然实验室中经历的短时间由高温度来补偿,因 为高温高压可加速金矿形成的历程。

(5)丹寨地区 Au-As-Hg-Sb-Ba-TOC 相关分析表明 Au-As 相关性最好,金富集段(4~10 g/t,局部 105g/t)TOC 为 0.11%~4.43%,Au-TOC 似乎没有相关性,特别是在富矿带,造成相关性差的原因,主要是因为该地区经过多次构造运动,有机质演化程度高,气态烃可能在成岩后期被逸出,也可能在样品制作与分析过程中散失,从上述各种分析结果及模拟实验来看,高演化的有机质(气态烃)在丹寨金矿形成中,至少起了以下作用:

a,还原 FeS,释放与黄铁矿共生的金、氯化金等。

b,H₂与氯化盐、硫酸盐、硫化物、碳酸盐作用后可形成HCl、H₂CO₃、可溶解岩石、造成裂隙, 形成运移和储集空间。

1

Fig. 7 Au content changes with temperature in simulating experiment samples

d, 气态烃与含金矿物的作用可能是最均匀的, 以致造成有机质与金的均匀结合是卡林型 金矿的最大特征之一。

致谢:

储集空间。

感谢贵州丹寨矿区和黄金部队对我们采集样品和收集资料给予的支持和方便,感谢与杨 蔚华教授的有益讨论,周永章博士审阅本文初稿并提出宝贵意见。

参考文献

- 1 陈庆年,贾蓉芬,刘德汉.丹寨汞-金矿床有机质与金属某些特征.见:中国科学院有机地球化学开放研究实验室研究年报(1986).贵州人民出版社,1986,145~158
- 2 陈庆年,周丕康,贾蓉芬.贵州卡林型金矿中有机质及稳定同位素的特征及地质意义.见:中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室研究年报(1989-1990)、科学出版社,1992,157~166
- 3 傳家谟,贾蓉芬,刘德汉,施继锡,碳酸岩有机地球化学在石油、天然气、煤和层控矿床成因及评价中的应用,科学出版社,1989,130~171,100~102
- 4 胡明安·金矿床中的有机物研究及其在找矿勘探中的应用·地质科技情报,1987,15~20
- 5 韩世庆,王守强,胡惟元,黔东麻江古油藏的发现及其意义,石油与天然气地质,1982,310~326
- 6 贾蓉芬,周中毅.近500和1000大气压下现代海藻的热转变模拟实验.地球化学,1981,(1):87~95
- 7 贾蓉芬,李本超,施继锡,刘德汉.碳酸盐岩油气普查与勘探中矿物包裹体及固体沥青的研究专辑.石油实验地质, 1990,25~42
- 8 刘德汉.碳酸岩中沥青在研究油气生成演化和金属矿床成因中的应用.见:有机地球化学论文集.中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积地球化学研究室编,科学出版社,1986,133~138
- 9 刘东升, 耿文辉. 我国卡林型金矿地质特征及成因探讨.贵州地质, 1989, (2); 20~36
- 10 李文亢,黔西南徽细金矿床地质特征及成矿作用,见:中国金矿主要类型区域成矿条件文集,黔西南地区分册, 地质出版社,1989,1~38
- 11 施继锡,傅家谟,李本超,贾蓉芬,矿物包裹体在碳酸岩区油气评价中的意义,沉积学报,1987,(1)
- 12 涂光炽、中国层控矿床地球化学,科学出版社,1984,129~138
- 13 Jia R, Liu D and Fu J. Relations between organic matter and metalliferous deposits in Lower Palaeozoic carbonate formations in China. Spec. Publs. int. Ass. Sediment., 1990, 11, 193~202
- 14 Radtke A B and Scheienr B J. Studies of hydrothermal gold diposition (1), Carlin gold diposit. Nevada: The role of carbonaceous materials in gold deposition. Econ. Geol., 1970, 65(2), 87~102
- 15 Rosler H J and Lange H. Geochemical tables. London; Elseyler, 1972, 215~243

80

第八卷 第四期 地质找矿论丛



 Cl,金和海藻不均匀地沿裂隙分布,可见海藻 的结构



 C1,照片2中颗粒(A)的放大,金(明亮部分)和黄铁 矿(较暗部分)



C1,金(细小而明亮的颗粒)与黄铁矿(较大,较暗颗粒)共生



4. C5,裂隙附近金与黄铁矿和有机质的集合体



5. C5, 照片 4 中部(A)的放大, 可见明显的气泡状



6. C3, 金被藻碎吸附, 但是藻的结构已消失

RELATION BETWEEN AU-ENRICHMENT PERIODS AND ORGANIC MATTER IN DANZHAI GOLD DEPOSIT GUIZHOU

Jia Rongfan Chen Qingnian Zhou Peikang Xua Yong Wuxueyn

(Geochemical Institute of China Acdumia)

Abstract

In the Danzhai Carlin-type gold deposit, the peak of the δ^{31} S frequency distribution of sulfides is at 15-20‰, the ore age is 400-114 M. a. by the Rb-Sr isochron dating of the whole rock, and the R^o_{mean} of asphalt is 1. 16-4. 41%. Old ore and the enriched asphalt may have been derived from sedimental formations, mainly the Lower Cambrian "Black bed", and the formation of gold deposit may be coincidant with the period of the existance of the Majiang palaeo-oil pool. The stage of the gold enrichment may correspond to the oil-gas stage of the evolution of organic matter. This idea is favored by simulating experiments. Under the experimental condition of 350 C and 10⁸Pa gold ore forms in the source bed but a great of gold ore migrates in 550 °C. The gaseous hydrocarbon may play an important role in gold enrichment.