

微细浸染型（卡林型）金矿成矿过程中碳和有机质的作用^{*}

李九玲 亓 锋 徐庆生

（中国地质科学院矿床地质研究所，北京）

提 要：在众多关于黔滇桂微细浸染型（卡林型）金矿研究成果的基础上，本文通过本类型金矿含碳及有机质的特征；金能形成金属有机化合物及原子簇化合物的特征的研究。提出金以金属有机化合物形式在本区上二叠统富含生物成因有机质的煤系地层中形成预富集；在区域热变质作用中，金以气相金属有机化合物方式向上运移，蓄积在上二叠统至中三叠统各层位的背斜和穹隆部位；动力变质带的断裂活动引起物理化学突变，使金的气相金属有机化合物在构造断裂带解体、裂化从而形成了含细分散碳质的微细浸染型含金硫化物原生矿化；并探讨了主成矿期后与有机质解体有关的叠加热液活动和表生氧化作用对原生矿化的改造。从而从有机质演化角度初步建立了此类型的成矿模式。

主题词：微细浸染型金矿 金属有机化合物 气相运移 有机质演化 成矿模式

碳及有机质与金属成矿之间成因联系的研究已取得了一系列研究成果，特别是与含碳质岩石有关的金矿床领域近年来有较大进展。这些成果总结了地质研究中所观察到的一些规律，包括含碳质建造对金矿化在宏观上的层控性及金在动力变质带的富集，碳质的热液改造，围岩和矿石中沥青类物质、石墨以及矿物中含甲烷和沥青包裹体的存在，并注意到煤田和油气田中金的富集状况^[1~4]。从实验地球化学角度也进行过含有机酸水溶液对岩石中金的淋滤，有机质对金的还原作用，腐泥、藻煤、腐殖酸和含金溶液之间的反应等研究^[5~7]。

本文以我国黔滇桂 Au-Hg-Tl-As-Sb 矿化带中一些典型矿床为例，研究微细浸染型（卡林型）金矿含碳及有机质的特征；金形成金属有机化合物及原子簇化合物的稳定性；Au 与 Hg、Tl、As、Sb 元素间共生与分别富集以及金的价态变化与碳及有机质演化之间的联系，并在这些研究基础上初步建立了一个与有机质演化有关的简化模式，说明黔滇桂“金三角”内各种类型矿床之间的内在联系。

1 含碳及有机质的特征

黔滇桂及毗邻地区微细浸染型金矿产于区域性金汞铊砷锑矿化带内。Au 与 Hg、Tl、As、

^{*} 国家计委国土司专项补助第 30 届国际地质大会科研项目 96-30-36（1）

李九玲，女，1941 年生，研究员，1990 年获德国自然科学博士，长期从事实验矿物学研究。邮政编码：100037

1996-3-11 收稿，1996-5-21 修改回

Sb 不但形成组合地球化学异常,而且往往以 1~2 种元素为主构成若干矿床和矿化点,共同产于上二叠统到中三叠统中背斜或穹隆范围的构造破碎带内,赋存在含碳质和硫化物的细碎屑岩中。尽管这些矿床含碳和有机质情况有很大差别,但是矿化作用与有机质演化之间存在成因联系是显而易见的。本文以滥木厂汞铊矿床,紫木函金矿、戈塘金矿、烂泥沟金矿、金牙金矿、高龙金矿为例进行探讨。区域地质及金矿分布见图 1。

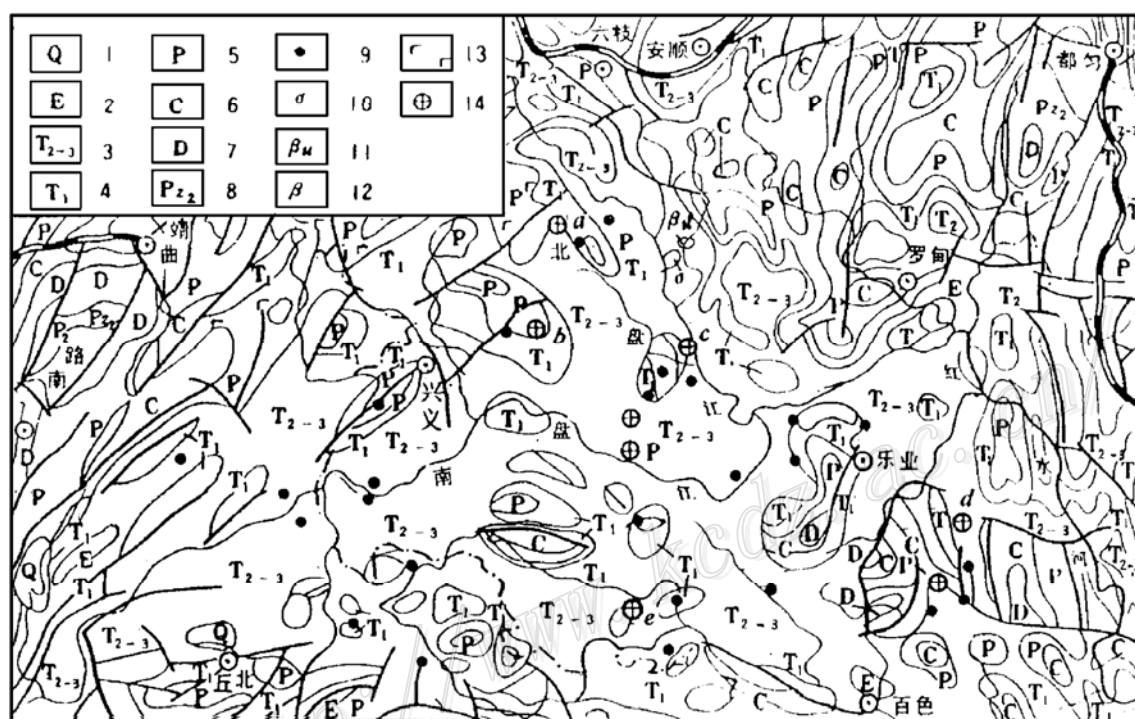


图 1 区域地质及金矿分布略图^[8]

a—紫木函; b—戈塘; c—烂泥沟; d—金牙; e—高龙; 1—第四系; 2—下第三系; 3—中上三叠统; 4—下三叠统; 5—二叠系; 6—石炭系; 7—泥盆系; 8—上古生界; 9—金矿点; 10—基性岩; 11—辉绿岩; 12—玄武岩; 13—火山喷发岩; 14—金矿床

Fig. 1. Diagrammatic regional geological map, showing distribution of gold deposits.
a—Zimudang; b—Getang; c—Lannigou; d—Jinya; e—Gaolong; 1—Quaternary; 2—Eocene; 3—Middle-Upper Triassic; 4—Lower Triassic; 5—Permian; 6—Carboniferous; 7—Devonian; 8—Upper Paleozoic; 9—Gold occurrence; 10—Basic rock; 11—Diabase; 12—Basalt; 13—Eruptive rock; 14—Gold deposit.

1.1 赋矿地层及容矿岩石的含碳性

区域内赋矿地层为上二叠统龙潭(合山)组(P_2l)至中三叠统百逢(新苑)组(T_2b)间各个层位。上二叠统龙潭(合山)及长兴组有多层含煤建造。合山组劣质煤层中镜煤的反射率经系统测定普遍很高($4\% R_m^0$),说明当其埋深到 4000 m 时,地层经历过 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的古

地温热变质^[9]。各个矿床矿化或局限于上述地层中的一些层位或以一层为主，多层赋矿。

滥木厂汞铊矿及戈塘金矿主要赋存在二叠系中。矿区内岩石及矿石普遍含碳较高，并且富含沉积黄铁矿。滥木厂汞矿床本身也作为煤矿及黄铁矿矿床进行过工业评价。含矿层位以碳质粉砂岩、粘土岩为主，可见层理，含有大量生物化石。碳呈轮廓不清晰的团块产出。滥木厂一些岩石和矿石含碳量及含金量见表 1。据前人报导，矿石中有机碳含量可达 10%^[10]。在滥木厂，除汞和铊形成工业富集之外，主要矿石矿物红铊矿和白铁矿中 Au 都有一定程度富集，根据陈代演电子探针分析资料，红铊矿含 Au 0.026%~0.36%，平均 0.148%（6）；白铁矿含 Au 0.11%和 0.13%^[10]。作者挑选两个白铁矿单矿物样品用原子吸收光谱测定含 Au 分别为 0.31%和 0.29%。此外，与滥木厂位于同一背斜内，相距 5 km 的紫木函金矿区已在底部龙潭组（P₂l）中发现金矿化。戈塘金矿主要赋矿层位为龙潭组底部，金矿体呈层状产于具稳定层位的碳质粘土岩之下。

表 1 滥木厂岩石及汞矿石含金及含碳量（%）

Table 1. Gold and carbon contents of rocks and mercury ore from Lanmuchang

编号	岩 性	Au (μg/g)	有机碳	碳酸盐碳	无定形碳	总碳	H ₂ O ⁻
LM95-2	汞矿石、粉砂质泥岩	0.019	1.49	1.84	8.29	11.62	1.06
LM95-13A	含汞铊暗灰色泥岩	0.010	4.02	0.16	7.34	11.52	0.80
LM95-14	泥煤	0.006	2.90	0.17	9.52	12.59	1.60
LM95-15	黄铁矿化 Hg-Tl 矿石	0.021	1.27	0.09	3.35	4.71	0.56

分析者：Au 由曾法刚分析；多项碳由李兴分析

金牙、高龙和烂泥沟等大型金矿主要赋存于中三叠统百逢组及新苑组。容矿岩石含碳量虽较下部龙潭组内含矿层低，但仍为含碳质的粉砂质及粘土质岩石。例如金牙矿区原生矿石含碳量 1.06%~2.31%，有机碳 0.11%~0.34%（表 2）。烂泥沟金矿矿石含碳量在局部高于金牙。这类矿石与第一类赋矿岩石不同，基本上见不到生物结构，黄铁矿多具较好晶形，次生加大现象明显。

表 2 金牙矿区矿石含碳量分析

Table 2. Analyses of carbon in ores from the Jinya ore district

编 号 项 目	J-10	J-13	J-14	J-16	J-31	精选 ^①	精选 ^①	精选 ^①
有机碳（%）	0.34	0.11	0.12	0.11	0.14	0.20	0.26	0.11
总碳（%）	1.06	1.21	1.29	2.13	1.42	1.54	1.64	1.68

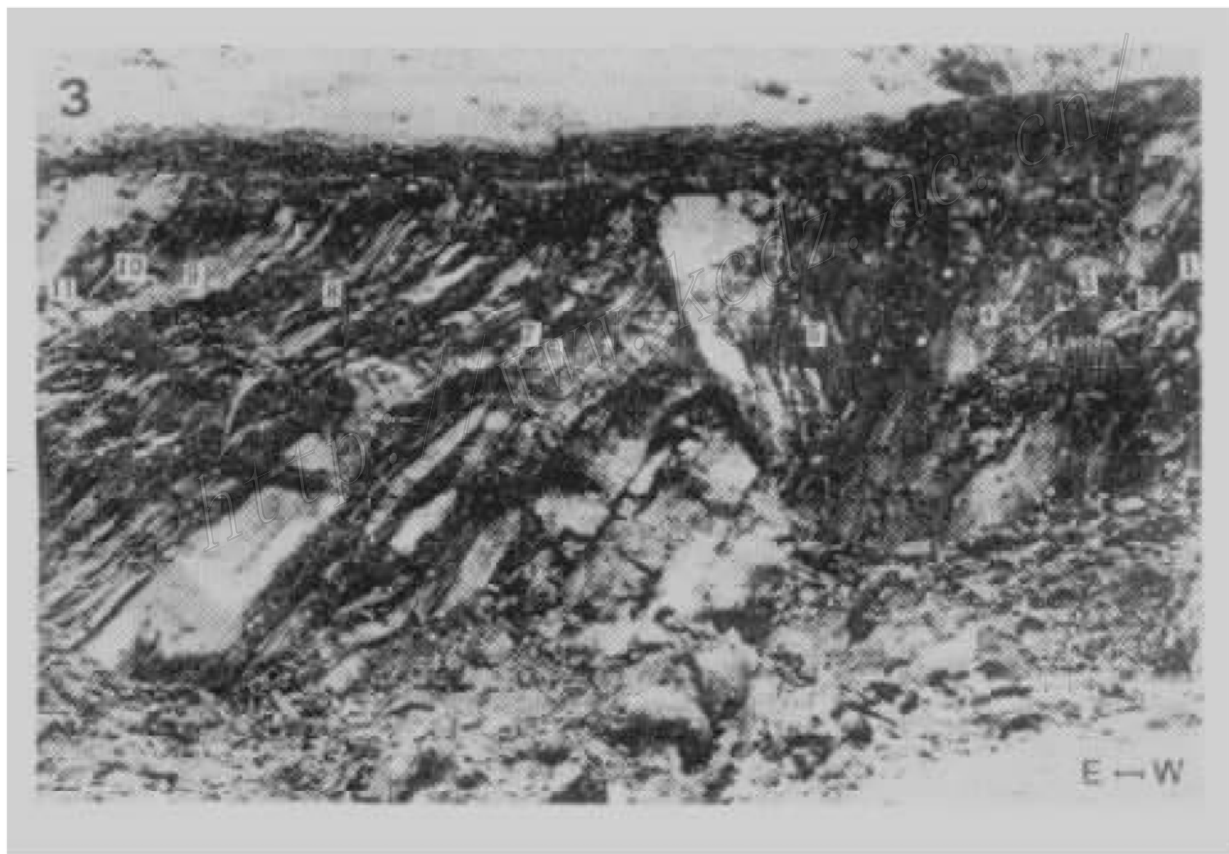
① 选自钱定福等 [11]，其余为矿床地质研究所李兴分析

虽然本区各类原生矿石中含碳量不等，但金矿化的容矿岩性都高度相似，为含碳质的细碎屑岩，金富集在毒砂及含砷黄铁矿为主的硫化物矿物中，形成微细浸染型原生矿石。各类型矿石有机质含量也是不同的，在二叠系含矿层较高，而赋存于三叠系的各大型金矿矿石含有机碳较低。但是已有资料表明，这类矿石中均可以分离出有机质演化程度高的产物干酪根，

并确认为以腐泥型干酪根为主^[5]。而且二叠系和三叠系中有机碳的同位素测定说明它们具同源性^[12]。

1.2 构造断裂带的含碳性

本区域矿化带内, 金及相关的 Hg、Tl、As、Sb 等元素矿化组成的矿田多产于背斜或穹隆构造内, 至今尚未见向斜构造中有金矿化存在的可信报导。矿田内金矿床受背斜或穹隆区的构造破碎带控制。一种是与背斜褶曲配套的纵向压扭性断层, 规模大, 延深大, 往往既是导矿构造又是容矿构造。另一种是与褶皱同时形成的, 出现在核部的层间滑动破碎带^{[13]①}, 这些构造破碎带往往含碳。以大型金矿烂泥沟为例, 主矿体产于癞子山穹隆东北侧的高角度构造断裂带 F₃ 内。构造带本身就是金矿体, 含大量碳质, 以无定形碳为主, 含少量有机碳及碳酸盐碳, 详见照片 1 及表 3。含碳构造带及与其有关的含碳量不高的矿石是该类金矿床最重要的原生矿石类型。在这种类型矿石中金主要以“不可见金”形式富集于硫化物矿物中, 载金矿物毒砂及黄铁矿呈微细粒稀疏浸染状分布于灰黑色含碳质的粉砂岩中。



照片 1 中国贵州烂泥沟金矿横厂沟矿段 I 号矿体第二开采面, 已标出采样位置及编号。

矿石样品含金及含碳量见表 3

此外, 有些构造破碎带还经历了后期强烈硅化、碳酸盐化及氧化作用, 构造带的碳质也随之发生了变化。例如高龙、紫木垭等矿区的氧化矿石及硅化矿石是不含碳的。

① 盛学庸、樊春辉, 1990, 黔西南超显微浸染型金矿地质特征及其有关问题的探讨, 贵州地质科技情报, 第 1 期: 39

表 3 烂泥沟 F₃ 构造带 I 号矿体矿石金及碳含量（%）

Table 3. Gold and carbon contents of ores from No. I orebody in F₃ structural zone of Lannigou

序号	样品编号	岩 性	Au (μg/g)	有机碳	碳酸盐碳	无定形碳	总碳	H ₂ O ⁻
1	LN-10	灰黄色粉砂岩	0.006	0.47	0.45	1.97	2.89	0.30
2	LN-11	深灰色块状泥岩	0.012	0.77	0.19	4.32	5.28	0.62
3	LN-12	褐色杂色泥岩	7.01	0.73	0.38	2.30	3.41	0.49
4	LN-13	褐色杂色泥质角砾岩	4.31	0.48	0.50	1.59	2.57	0.26
5	LN-14	石英，方解石网脉泥质粉砂岩	4.66	0.55	0.57	2.30	3.42	0.39
6	LN-15	含石英网脉粉砂岩	1.86	0.23	0.49	1.65	2.37	0.18
7	LN-15-A	含碳质断层泥	1.65	0.71	0.25	4.26	5.22	0.58
8	LN-16	含石英，黄铁矿碳质断层泥	2.77	0.44	1.20	3.33	4.79	0.16
9	LN-17	粉砂岩	7.82	0.54	0.66	1.74	2.94	0.24
10	LN-18	含碳粉砂岩夹层	0.066	1.42	0.40	4.51	6.33	0.60
11	LN-19	薄层板岩，含细小黄铁矿	0.015	0.71	1.96	14.86	17.53	0.15
	LN-27	网脉粉砂岩	0.18	0.45	1.66	12.88	14.99	0.13
	LN-29	含碳质断层泥	0.012	0.64	1.86	9.42	11.93	0.22

Au 由曾法刚分析；多项碳由李兴分析；序号及位置标于照片 1 中

1.3 矿物中流体包裹体研究

对滥木厂与辰砂共生的重晶石中液体包裹体研究表明，气液两相清晰包裹体只占 10%，大量为纯液相包裹体和相当数量有机包裹体，后者具粗黑壁，应为沥青，中间为甲烷^[10]。此外，前人对金牙、烂泥沟等矿区萤石和方解石中液体包裹体研究也表明，包裹体非常小，一般在 4~8 μm 之间，主要为纯液相和气液比小于 5%~8% 的两相包裹体，见有有机包裹体，气相成分以 CO₂ 为主，其次为 CO 和甲烷^[12,14]。

2 金形成金属有机化合物及其稳定性

从矿床含碳及有机质的规律可以看出，本区 Au 及 Hg、Tl、As、Sb 等成矿元素的富集与碳质、有机质演化之间必然存在着一定的成因联系。究竟在成矿过程中金与有机质之间有什么联系呢？很多学者强调了金和有机物诸如腐泥、藻煤、沥青等之间可能存在的吸附作用，我们认为除吸附作用之外，应着重研究金可以同有机配体结合形成各种金属有机化合物、原子簇化合物的特征及机理。显然金的这些特征对金的地球化学行为和成矿作用有重要影响。

在化学和物理学领域已知金可形成大量含有机配体的化合物，特别是含 S、P 及卤素的金属有机化合物和原子簇化合物。表 4 列出了一些含有机配体的金的化合物的分子式及稳定范围。从表中可以看出，金的有机化合物在低温下，多数在 150℃ 以下是相当稳定的。一些金的有机化合物可以稳定到 200℃ 之上。特别值得注意的是有些化合物熔点在 200℃ 以下，但是分解温度可达 300℃，这类化合物具有较高挥发性，可以稳定地以气相方式存在。过渡金属有机

化合物的研究也指出 Au、Hg 与有机配体结合的种类和强度大大超过 Ag、Cu 和所有过渡元素 (Pt 除外)^[1,16]

表 4 含有机配体金的化合物

Table 4. Gold compounds with organic ligands

分子式	性质	分子式	性质	分子式	性质
C ₃ H ₉ Au		含卤素有机配体: C ₂ H ₆ Au ₂ Br ₄		含氮有机配体: C ₄ H ₁₄ AuLN ₂	熔点 168℃ (分解)
C ₈ H ₅ Au	熔点 107℃ (分解)	C ₄ H ₁₀ Au ₂ Br ₄		C ₅ H ₄ AuN	熔点 120~150℃ (分解)
C ₂₄ H ₃₆ Au ₄	熔点 150℃ (分解)	C ₄ H ₁₂ Au ₂ Br ₂	熔点 68~69℃ (分解)	C ₇ H ₄ AuClFN	熔点 247~248℃ (分解)
含硫有机配体: C ₄ H ₉ AuO ₂ S	无色固体	C ₄ H ₁₂ Au ₂ I ₂	熔点 78.5℃	C ₈ H ₁₅ AuN ₂	稳定络合物
C ₅ H ₁₀ AuNS	熔点 62~64℃	C ₇ H ₉ AuCl ₂		C ₈ H ₂₆ Au ₂ N ₂	熔点 94~98℃ (分解)
C ₈ H ₁₁ AuS	熔点 132~133℃, 138℃ (分解)	C ₈ H ₇ AuCl ₂ O ₃	熔点 107℃ (分解)	C ₁₀ H ₁₈ AuN	熔点 51.5~53℃
(CH ₃) ₃ Au(CH ₂ S(O)(CH ₃) ₂)		C ₈ H ₂₀ Au ₂ Br ₂	熔点 50~60℃ (分解)	C ₁₃ H ₈ AuF ₂ N	熔点 110~111℃ (分解)
[Au(S ₂ CNR ₂)] ₂		C ₁₀ H ₂₂ AuBr	熔点 121.5~123℃	C ₂₀ H ₄₀ Au ₄ N ₄	
含磷有机配体: C ₆ H ₁₇ AuCIP	无色固体, 熔点 107~110℃	C ₁₂ H ₃ AuCl ₂	65℃ 分解	C ₂₈ H ₅₆ Au ₄ N ₄	熔点 94~95℃
C ₇ H ₂₀ AuP	无色固体, 熔点 111~112℃	C ₁₈ AuF ₁₅		金原子簇化合物: Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆	
C ₉ H ₂₆ AuClP ₂	无色固体, 熔点 111℃ (分解)	C ₂₄ H ₁₅ AsAuC ₅	熔点 198℃ (分解)	Au ₁₃ Cl ₂ (PMe ₂ Ph) ₁₀ (PF ₆) ₃	
C ₁₀ H ₂₈ AuBrP ₂	无色固体, 熔点 205℃	C ₃₆ H ₁₅ F ₁₅ PAu	熔点 243~246℃ (分解)	Au ₁₁ I ₃ [P(tol) ₃] ₇	
C ₂₄ H ₁₅ AuF ₅ P	熔点 171~172℃, 300℃ 分解	(CH ₃) ₃ PAuX	(X = Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻)	Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ Cl ₃	
C ₂₄ H ₁₅ AuBr ₂ F ₅ P	无色固体, 熔点 199~210℃	(C ₆ H ₅) ₃ PAuCl		Au ₁₁ (PPh ₃) ₇ (SCN) ₃	
Ph ₃ PAuCo(CO) ₄		[Au(C ₆ F ₅) ₄] ⁻		[Au ₇ (PPh) ₃] ⁺	
(CH ₃) ₃ AuCH ₂ PPh ₃		Au(C ₆ F ₅) ₃			
(CH ₃) ₃ AuPPh ₃					

Ph=C₆H₅; Me=CH₃; 资料来源 [15, 20, 21, 22]

有关金的金属有机化合物的合成及结构研究资料也说明许多芳香族碳氢化合物都可以与金的氯化物如 AuCl₃、HAuCl₄ 迅速反应生成苯基氯金化合物或其它金的有机化合物。这表示金在形成氯化物和有机化合物之间更倾向于与有机配体相结合。而且众所周知, 在工业上当采用含 S、P 及 CN 的有机溶剂作为金的萃取剂可从矿石中获得高的金提取率。

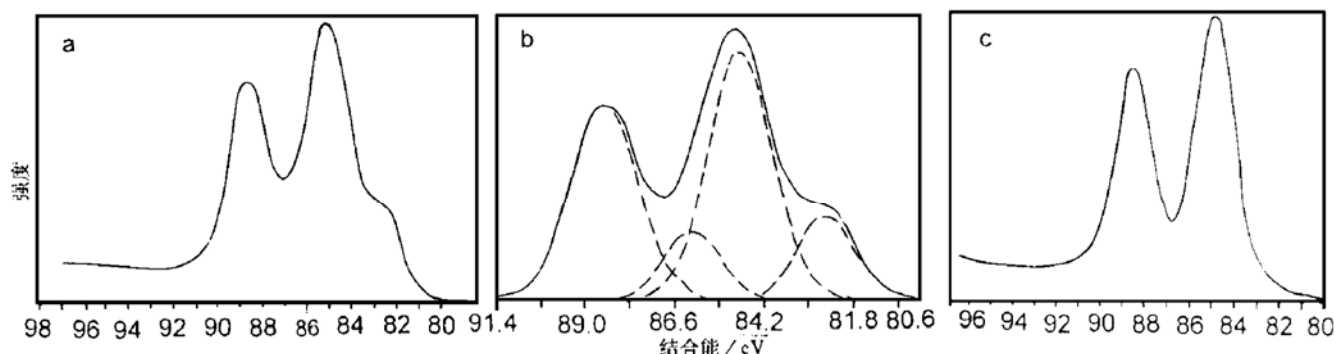


图 2 金的 4f 光电子能谱图

(分析者：冯大明；荷电校正留待探讨)

a—合成金的金属有机化合物 (Y9502); b—为 a 图之曲线拟合; c—样品放 12 天后, 其 X 射线粉晶图说明样品中金已转变为金属金 (Au^0)

Fig. 2. XPS spectra of Au4f.

a—Synthetic organometallic compound of Au (Y9502); b—Curve-fitting of Au4f; c—The same sample after 12 days exposed to the weather, with its XPD data showing the complete conversion of Au to metallic gold (Au^0) (electric charges uncorrected).

此外, 值得注意的是金具有与有机化合物结合或在很多物质, 诸如聚四氟乙烯、 Al_2O_3 、 SiO_2 、非晶碳等表面形成金属原子簇团的能力。金属原子簇团中金属原子之间的键性是不同于金属晶体的。例如在 Au_{11} 簇化合物中, 金的原子簇是由 9 个 Au^0 和 3 个 Au^+ 所组成^[21,22]。这些含有机配合体的金的原子簇化合物, 特别是含 S 和 As 的变种及其特性的研究在地球化学中有重要意义。目前这方面资料尚很缺乏。作者进行了初步实验, 研究含 S 含有机配体的金的化合物的生成及其分解。实验说明氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 与二苄基硫醚在 60°C 条件下, 在有 NaBH_4 还原剂参加条件下迅速反应并生成黑色晶体。用乙醇冲洗之后立即进行 X 射线光电子能谱分析, 说明生成了一种包括 Au^0 和 Au^+ 的金属有机化合物 (图 2a, 图 2b)。但在空气中未避光条件下, 在 12 天之后, 化合物分解生成了金属金 (图 2c)。实验产物的红外光谱列于图 3。目前阶段实验说明金的氯化物遇到含硫有机物易生成含 S 含有机配体化合物, 而且在空气中它会分解。其结构及变化机理有待进一步探讨。但无论如何, 实验已观察到金在生成有机配体化合物和金的含氯无机化合物之间明显倾向前者以及金的价态转换现象, 这对研究金的地球化学过程有重要意义。

关于自然界中金可以呈气相存在的问题。近年来地球化学探矿领域中土壤气的电化学测量研究^①, 已确认了金在自然界土壤蕴积的气体 (含 CO_2) 中的富集, 而且金离子在电正极和电负极均有富集, 说明金可以以多种形式及价态在气相中存在。

① 伍宗华、金仰芬, 1993, 山东招掖地区非常规化探方法找寻隐伏金矿的研究, 地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所, 90051-10-E- (1)

金属有机化学研究表明,除 Au 之外, Hg 和 Tl 均可生成稳定的金属有机化合物。而 S 和 As、Sb 则具有参加复合杂环配合物的能力。

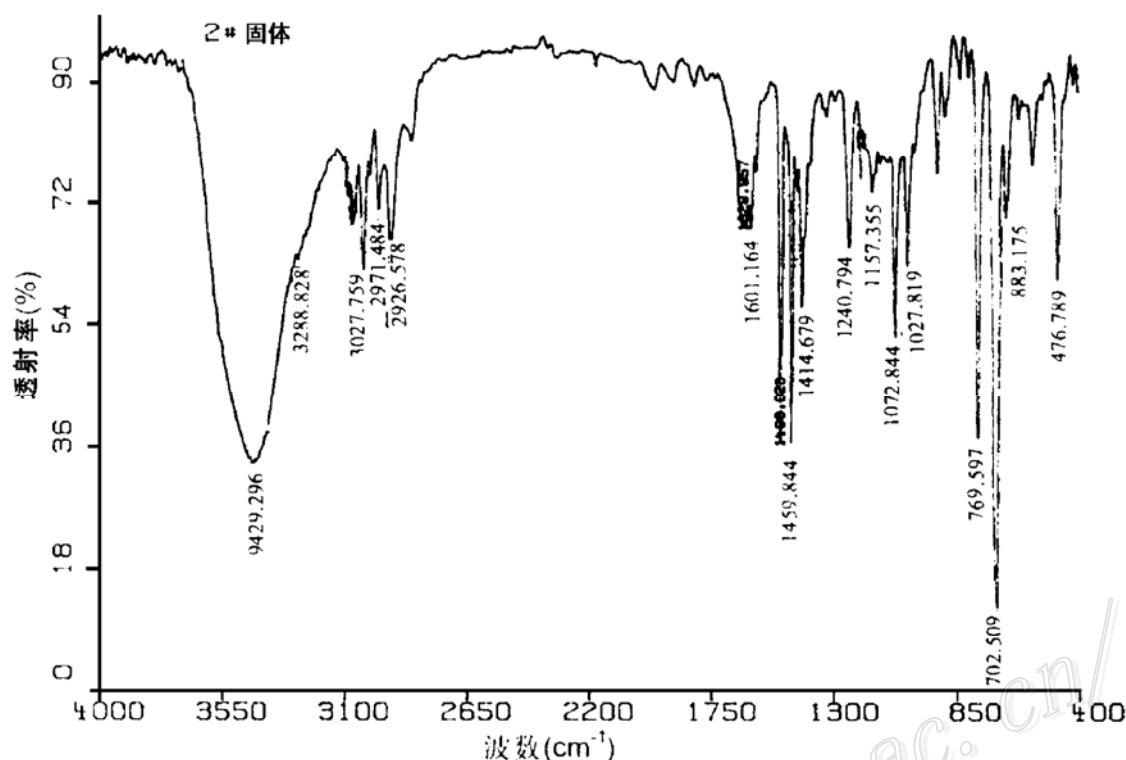


图 3 Y9502 合成产物红外光谱图

(分析者: 李九红)

Fig. 3. Infrared spectrum of Y9502 synthetic product.

3 有机质演化与金的迁移富集

基于本区金矿化与碳、有机质的密切联系及金可形成含有机配体化合物的特性,对本区成矿过程中有机质的演化与金的迁移和富集之间的密切成因联系进行以下分析。

3.1 金在上二叠统龙潭组含煤系地层形成预富集

前已述及,上二叠统龙潭(合山)至大隆组是本区底部的赋矿层,为一套含劣质煤层的富有机质及生物碎屑的岩系。已发现本层内赋存有 Hg、Tl 及 Au 的似层状矿体及地球化学异常。考虑到金等重金属成矿元素的亲有机配体的特性,有理由认为在沉积和成岩阶段或由海底火山喷发呈气相搬运或其它作用带来的成矿元素一起被阻隔封闭在台盆交接部位富生物成因有机物的岩层内。在密闭的还原条件下形成了各种形式的复杂金属有机化合物,以致于构成了 Au、Hg、Tl、As、Sb、S 的预富集层。

3.2 金在区域性热变质作用和构造断裂活动中的迁移富集

上二叠统镜煤反射率资料已证明本区富含有机物的“矿源层”在上覆地层压力下经历过 250℃ 左右的区域性热变质作用。这种热变质作用与生煤、生油过程有关,必然伴有大量烃类

为主的气体。由于金倾向于与有机配体结合，并且会形成稳定的具高挥发性，含 S、As 和 Sb 等的金属有机化合物，因而呈气相向上运移。它们聚集在上覆二叠系三叠系的穹隆或背斜部位，并选择性地渗透在含一定孔隙度的砂岩、粉砂岩岩石中。这些有利的构造带会使包括含金有机化合物的流体格外汇集。随地质构造发展，强烈的构造断裂活动会引起物理化学条件的突然变化，使原来主要以气相方式蓄积在岩石孔隙中的含 Au、S、As、Sb 的有机化合物解体、发生金属元素与有机配体分离、有机配体裂化（例： $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} \downarrow + 2\text{H}_2 \uparrow$ ）并产生碳。在这种特定的物理化学条件下，Au 与 As（及少量 Sb）一起交代原岩中的沉积黄铁矿形成含砷黄铁矿的次生加大边及针状的毒砂微晶，从而富集在这些硫化物矿物中，这是本区金的主成矿期。

正因为其形成过程中曾经历过气相金属有机化合物阶段，因而金矿化有选择性地产于具一定孔隙度的粉砂质岩石中，生成微细稀疏浸染状的原生矿石，而且还具有载金硫化物粒度愈细含金愈高的特点。富矿石中硫化物所占比例最高可达 6.07%，一般只有 3%~4%，但硫化物中的含金量却占矿石总含金量的 93.7% 以上^[11]。关于这类矿石中毒砂与黄铁矿中“不可见金”的价态，作者进行过 X 射线光电子能谱研究，指出它们应是呈负价态存在的金^[17]。随金属有机化合物在细碎屑岩中的解体及有机质裂化，碳则在矿石中形成了细分散状的碳交代。像金牙、烂泥沟等矿床的灰黑色原生矿石普遍含有 0.5%~2% 的碳，尽管其中有机碳含量较低（表 2，表 3），但可分离出干酪根，显然是由下部二叠系中生物成因有机化合物演化而生成。方耀奎等人^[12]对矿石、三叠系、二叠系中有机碳同位素的测定也表明，三者数值分别为 -27.53‰~-29.04‰、-25.52‰~-27.10‰及 -25.12‰~-26.72‰，均较接近，也表明金与有机质具同源性。在气相金属有机化合物分解之后，金主要进入硫化物矿物晶格以负价不可见金形式存在，但也有部分可被这种细分散状碳吸附。

根据含金硫化物矿物的共生组合及 CH_4 、C 的稳定范围，主成矿期金矿石形成的氧分压-硫分压区可以投影于砷矿物和铁矿物稳定的 f_{S_2} 和 f_{O_2} 图中（图 4）。对比图 4 和图 5 可以看出，作者所确定的本区金主成矿期物理化学条件与 J. J. Rytuba^[18]所确定的卡林型金矿床的 f_{S_2} - f_{O_2} 略有差别。

在区域性热变质及构造活动过程中还发生了 Au 和 Hg、Tl、Sb 的分离。汞与金一样，可以生成种类繁多的金属有机化合物，而且汞的有机化合物是最稳定的，甚至不易被水或空气分解^[16]。因而汞与金尽管均可以在富含生物碎屑有机质的二叠系龙潭组中因生成金属有机化合物而共同聚集。但毕竟其稳定性存在差别，因而在经历区域热变质作用同时会与金分离。金的有机化合物具有更强的向上迁移能力，汞的富集部位往往是在含有机质和碳较多层位中的粉砂岩、页岩、泥灰岩中富集。在后期热液变化过程中 Hg 会随有机质裂化及氧化作用而与碳酸盐共生。

对滥木厂铊矿体的研究已指出^[10]，铊和汞密切共生，但 Tl 倾向于在更富含碳质的页岩和碳质泥质粉砂岩中富集，甚至发现红铊矿粗晶集合体为黑色碳质物紧紧包裹的现象，沉积黄铁矿结核中含 Tl 也很高。铊作为 III B 族元素，与碳之间可以形成稳定的共价键。铊具有比 Hg 更亲有机质的特性。

砷、锑和硫均具有参加复合杂环配合物的能力，而且十分协调^[21]。S 和 Hg 既参加汞铊的有机化合物而与它们共同富集，也随 Au 的有机化合物一起向上迁移。锑也与砷、硫一起参加

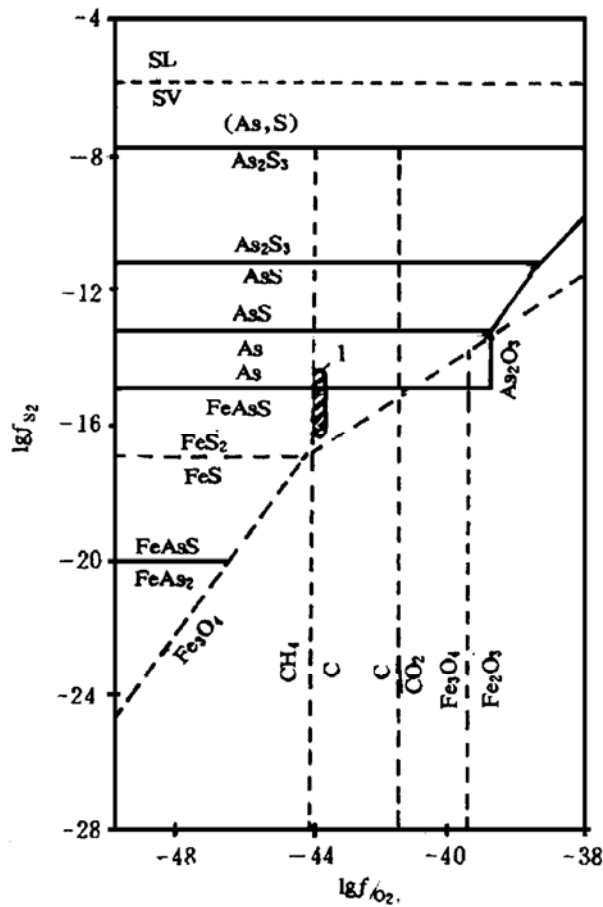


图 4 200℃, 随 f_{S_2} 和 f_{O_2} 变化的砷矿物 (实线) 和铁矿物 (虚线) 稳定区, 由 C-CO₂ 和 C-CH₄ 缓冲剂确定的 $f_{CO_2}=10\text{MPa}$ 时的 f_{O_2} 以及它们所指示的黔滇桂卡林型金矿主成矿期的矿石沉积区
Fig. 4. Stable regions of arsenic minerals (solid lines) and iron minerals (dash lines) varying with f_{S_2} and f_{O_2} at 200℃; f_{O_2} is determined by C-CO₂ and C-CH₄ buffers under the condition $f_{CO_2} = 10\text{MPa}$; ore deposition region at the principal metallogenic stage of Guizhou-Yunnan-Guangxi Carlin type gold deposits is indicated by these factors.

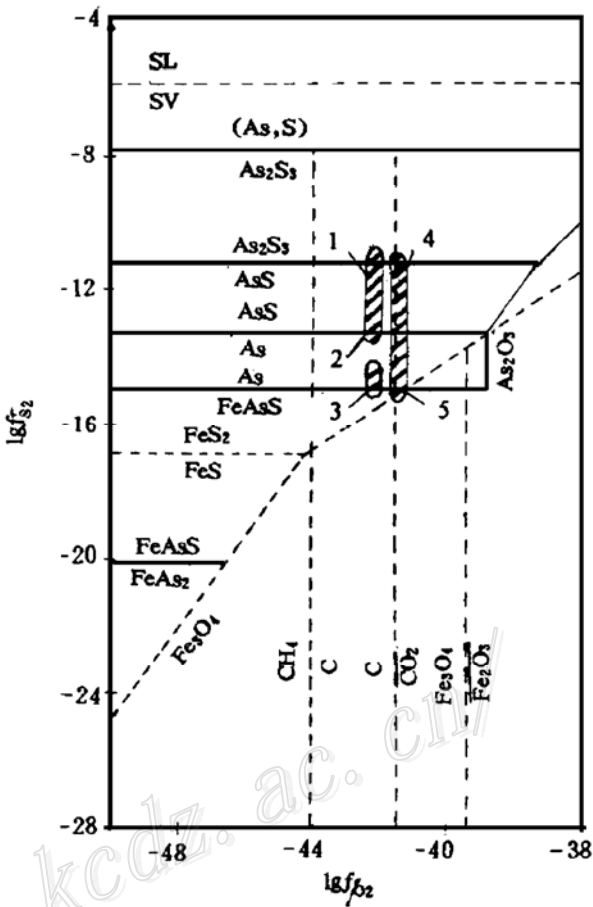


图 5 J J Rytuba 确定的由卡林、科特兹和格彻尔矿床的砷矿物组合所指示的矿石沉积区^[18]
1—晚期卡林; 2—主期卡林; 3—科特兹; 4—晚期格彻尔; 5—主期格彻尔

Fig. 5. Ore deposition region indicated by the arsenic mineral assemblage of Carlin type deposits (after J. J. Rytuba).
1 — Late stage carlin; 2 — Principal stage Carlin; 3 — Cortez; 4 — Late stage Getchell; 5 — Principal stage Getchell.

金的有机化合物向上迁移。当有机化合物在构造活动中解体之后, 砷主要与金一起在硫化物矿物中富集, 而锑只有少量可以同时进入硫化物中。表 5 列出了本区含 Au 毒砂、黄铁矿和白铁矿单矿物中含 As 和 Sb 的情况。除毒砂之外含金较高的黄铁矿一般含砷均在 1% 以上, 而这些矿物中含 Sb 最高只有 0.791%。说明在金的有机化合物解体之后, 锑与砷不同, 它不容易进入毒砂和黄铁矿晶格, 晚期会形成独立富集。当然, 多余的砷也将在晚期热液过程中与金分离。

3.3 动力变质带内的叠加热液活动

在有机化合物解体之后，解体的产物如有机酸、H₂S、CH₄、C、CO₂ 等组分很活跃。它们的加入也使动力变质带内叠加的热液活动相当强烈，硅化、粘土矿化及碳酸盐化并伴随有辰砂、辉锑矿或雄黄矿化不同程度地叠加于已形成的金矿化带上。这种叠加热液活动会使得有些矿床部分硫化物中的负价金转化为显微自然金，两者共存。

在动力变质带内叠加热液活动期间，当有机物解体时与 Au 分离的锑往往形成一定规模的单独富集。探讨 Au 和 Sb 迁移规律的含碳的低温热液实验，说明 Sb 和 Au 由于沉淀条件不同而发生了分离^①。高龙等地辉锑矿的硫同位素分析表明，辉锑矿形成在晚期充分开放的环境中。

表 5 矿物成分多项化学分析

Table 5. Multi-item chemical analyses of minerals

编 号	矿 物	元素含量 (%)						产地
		Au (μg/g)	S	Fe	As	Sb	Tl (μg/g)	
G-1-Py	黄铁矿	54.6			1.59	0.62	9.19	高龙
G-1	辉锑矿	0.79					2.50	
Jn-2	辉锑矿	0.87			0.26		1.59	金牙
J _A -1	雄黄	19.0				0.91	<1	
apy-1	毒砂+黄铁矿	37.8						
pyg-1	黄铁矿	46.8						
J-10	黄铁矿+毒砂	31.25			3.25	0.128		
J-31	黄铁矿+毒砂	1.09			6.19	0.121		
J-13	毒砂+黄铁矿	10.56			31.81	0.020		
J-15	毒砂+黄铁矿	59.37			36.58	0.684		
J-16	毒砂+黄铁矿	41.54			24.98	0.173		
J901 ^①	黄铁矿+毒砂	171	41.88	41.91	14.14	0.339		
J902 ^①	黄铁矿+毒砂	248	27.66	37.03	34.67	0.791		
TJ-2 ^②	黄铁矿+毒砂	46	23.28	35.02	41.42	0.298		
TJ-3 ^②	黄铁矿+毒砂	0.44			4.95			
LN95-01	黄铁矿	0.63			3.47		17.8	烂泥沟
LN95-14	黄铁矿	37.20			1.92		4.6	
LN95-16-1	黄铁矿	83.06			3.27		9.7	
LN95-16-2	黄铁矿	76.14			2.74		8.0	
LM95-13-AP	白铁矿	0.31			0.11			滥木厂
LM95-13-BP	白铁矿	0.29			0.12			
LM95-13A	辰砂	0.16						

由地矿部岩矿测试技术研究所测试。表中空格为未测项目，“黄铁矿+毒砂”指用现有方法无法分离的<300 目混合样品。①—李甫安提供；②—谭运金提供

3.4 表生氧化作用

本区一些含矿动力变质带的表生氧化淋滤作用相当强烈，褐铁矿化、硅化、粘土矿化蚀变发育。形成了高龙、紫木垌等矿区的氧化矿体。原生硫化物中金的赋存状态也发生变化，金由负价态转化为零价。因而游离金和粘土吸附金含量增加。金往往以显微或超显微自然金形式与褐铁矿、石英和粘土类矿物共生。这类矿体具有容易开采和堆浸提取金成效显著的特点。

① 李九玲等，“Fe-Au-Sb-S”体系中金迁移规律的实验研究，待发表

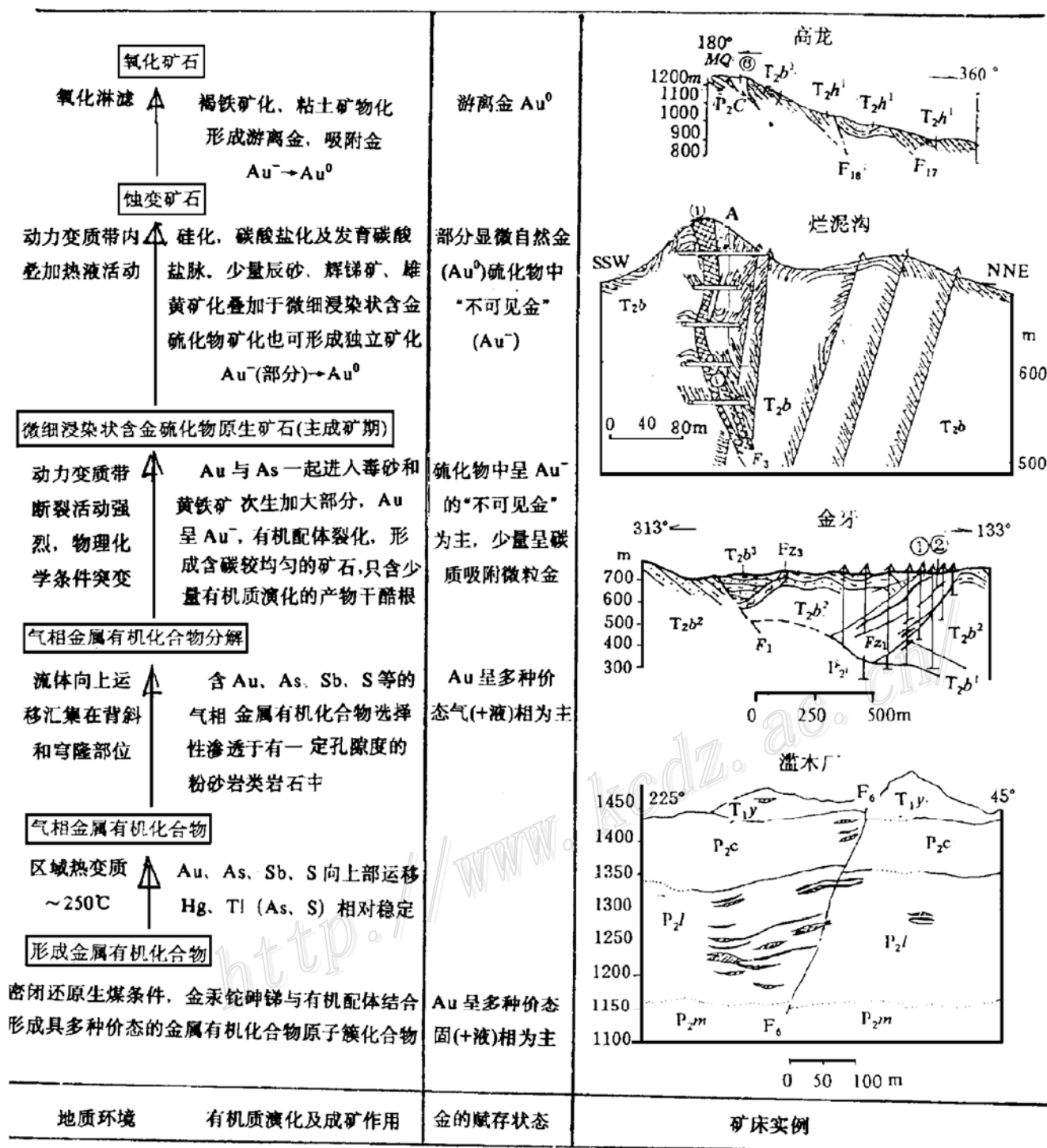


图6 黔滇桂微细浸染型金矿成矿模式

矿床实例引自：滥木厂 [10]；烂泥沟 [13]；高龙、金牙 [19]

P_{1m} —下二叠统茅口组； P_2 —上二叠统； P_{2l} —上二叠统龙潭组； P_{2c} —上二叠统长兴组； T_{1y} —下三叠统夜郎组； T_{2b}^2 —中三叠统边阳组； T_{2b}^1 —中三叠统百逢组第一段； T_{2b}^2 —百逢组第二段； T_{2b}^3 —百逢组第三段； T_{2h}^1 —中三叠统河口组

第一段；MQ—热液石英岩；①—矿体及编号

Fig. 6. Metallogenic model of fine disseminated gold deposits in Guizhou-Yunnan-Guangxi area.
 P_{1m} —Lower Permian Maokou Formation; P_2 —Upper Permian; P_{2l} —Upper Permian Longtan Formation; P_{2c} —Upper Permian Changxing Formation; T_{1y} —Lower Triassic Yelang Formation; T_{2b}^2 —Middle Triassic Bianyang Formation; T_{2b}^1 —1st Member of Middle Triassic Baifeng Formation; T_{2b}^2 —2nd Member of Baifeng Formation; T_{2b}^3 —3rd Member of Baifeng Formation; T_{2h}^1 —1st Member of Middle Triassic Hekou Formation; MQ—Hydrothermal quartzite;

①—Ore-body and serial number.

4 黔滇桂微细浸染型金矿成矿模式

在上述研究基础上，作者初步建立了一个与有机质演化有关的微细浸染型（卡林型）金矿的成矿模式（图 6）。

5 结 论

本文探讨了碳和有机质在微细浸染型金矿成矿过程中的作用。提出在本区上二叠统富含生物成因有机质的煤系地层中，金以金属有机化合物形式形成预富集。在区域热变质条件下，金以气相金属有机化合物形式向上运移。富集於上二叠统至中三叠统各层位中的背斜和穹隆部位，选择性地渗透在具一定孔隙度的碎屑岩中，动力变质带的断裂活动形成物理化学条件突变，使金的气相金属有机化合物解体和裂化，形成了含细分散状碳的微细浸染状含金硫化物原生矿化。金主要以不可见负价金形式赋存於硫化物矿物中。少部分被碳质吸附。并探讨了主成矿期后与有机质解体有关的叠加热液活动和表生氧化作用。对比了金与其它成矿元素的行为。

在众多关于黔滇桂微细浸染型金矿研究成果基础上，作者首次从有机质演化角度建立了此类矿床的成矿模式。作者提出金呈气相金属有机化合物形式迁移，蓄积以及在动力变质带解体裂化形成含细分散碳质的微细浸染型含金硫化物矿化的论点，说明在本区进一步找矿勘探工作中应注重富碳质构造带的指示意义以及注意应用某些古油气田型矿床的找矿标志。

作者感谢彭维震同志自始至终的支持。感谢广西地矿局第二地质大队李甫安总工及李正海、黄惠民同志，贵州省地矿局 117 队罗孝桓总工和 105 队刘建中同志在野外工作中的指导和帮助。感谢北京理工大学光电子能谱实验室冯大明同志的密切合作和南开大学王积涛教授的指导。

参 考 文 献

- 1 П. Ф. Иванкин, (李耀华译) 黑色页岩中金的沉淀特征. 地质地球化学, 1988, (5): 9~13
- 2 G. C. Wilson, J. C. Rucklidge, (廖桂华译) 含碳金矿的矿物学及其显微构造. 地质地球化学, 1988, (7): 1~9
- 3 Д. П. Горжевский, (侯殿槐译) 有机物在成矿中的作用. 地质地球化学, 1988, (2): 16~22
- 4 В. А. Нарсеев, В. М. Яновский, (傅德彬译) 从 В. И. 维尔纳茨基时代至今的金地球化学研究. 地质地球化学, 1990, (1): 41~43
- 5 胡凯, 刘英俊, 贾蓉芬等. 低温热液条件下有机质富集金机理的实验研究. 中国科学 (B 辑), 1993, 23 (8): 880~887
- 6 刘金钟, 傅家谟, 卢家烂. 沥青、干酪根对水溶液中 Au^{3+} 的还原作用的实验研究. 科学通报, 1993, 38 (23): 2169~2173
- 7 卢家烂, 傅家谟. 有机质与金属相互作用的地球化学. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点开放实验室年报 (1988). 北京: 科学出版社, 1990, 212~220
- 8 钟铿, 何立贤. 初论右江 (Mz) 褶皱带金矿床成矿地质条件及找矿前景. 贵州地质, 1991, 8 (3): 193~202
- 9 庄新国, 李思田. 桂西北地区古地热场特征及其在微细粒浸染型金矿床形成中的作用. 见: 中国地质学会矿床地质专业委员会编, 第五届全国矿床会议论文集. 北京: 地质出版社, 1993, 236~238
- 10 陈代演. 我国汞铊共生矿床中富铊矿体的首次发现及其成因初步研究. 贵州工学院学报. 1989, 18 (2): 1~19

- 11 钱定福, 李玉衡, 李志生等. 金牙金矿床金的赋存状态研究. 地质论评, 1988, 34 (4): 361~368
- 12 方耀奎. 广西凤山金牙金矿床——我国独特的卡林型金矿床. 广西地质, 1992, 5 (2): 41~48
- 13 罗孝桓. 烂泥沟金矿区 F_3 控矿断裂特征及构造成矿作用机理探讨. 贵州地质, 1993, 10 (1), 26~34
- 14 国家辉, 黄德保, 施立达等. 桂西北超微粒型金矿及其成矿和找矿模式. 北京: 地震出版社, 1992, 114
- 15 陶文田, 黎心懿. 现代化学试剂手册, 第五分册, 金属有机试剂. 北京: 化学工业出版社, 1992, 481~501
- 16 恽魁宏. 有机化学 (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1990, 37, 263, 268
- 17 李九玲, 冯大明, 元锋等. 金在硫化物矿物中呈负价态存在及其形成机理初探. 地质学报, 1995, 69 (1): 67~76
- 18 J J Rytuba (姚仲友, 项才译) 卡林型金矿床中金和硫化物的热液搬运和沉积的地球化学. 地质地球化学, 1988, (10): 1~8
- 19 李甫安. 桂西北主要金矿床地质特征. 广西地质, 1990, 3 (3): 49~64
- 20 Cotton F A, Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry (3rd ed.). New York-London-Sydney-Toronto: Interscience Publishers, 1972, 1044~1055
- 21 Cotton F A, Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry (5th ed.). New York-London-Sydney-Toronto: Interscience Publishers, 1988, 937~954
- 22 Stein J, Fackler J P Jr et al. Structure and properties of transition-metal ylides complexes, 2: Organometallic complexes of gold (Ⅲ). J. Am. Chem. Soc., 1981, 103: 2192~2198

THE ROLE OF CARBONACEOUS AND ORGANIC MATERIALS IN THE FORMATION OF CARLIN-TYPE DISSEMINATED GOLD DEPOSITS

Li Jiuling, Qi Feng and Xu Qingsheng

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Key Words: Carlin-type disseminated gold deposit, organometallic compound, gas phase migration, evolution of organic materials, metallogenic model

Abstract

A number of Carlin-type disseminated gold deposits occur in the gold-mercury-arsenic-antimony-thallium mineralized belt of the Guizhou-Yunnan-Guangxi triangular area. On the basis of geology and experiments, this paper discussed the influence of carbonaceous and organic materials upon gold migration and deposition in these gold deposits. The Upper Permian coal measure strata in this area were rich in biogenic organic materials, which might combine with such metallogenic elements as Au, Hg, Tl, As and Sb to form various types of complex organometallic compounds, thus resulting in pre-enrichment of these metallogenic elements in the Upper Permian strata of this area. Owing to high volatility the organogold compounds would migrate upward in the form of gaseous phase organogold compounds under the condition of regional thermometamorphism, collect in anticlines and domes of Upper Permian to Middle Triassic strata, and usually permeate selectively among porous rocks

(下接第 266 页 to be continued on p. 266)

METALLOGENIC REGULARITY OF GOLD AND SILVER DEPOSITS IN WESTERN GUANGDONG

Pan Jiayong, Zhang Qian, Zhang Baogui, Zhang Yuxue and Shao Shuxun

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 550002*)

Key words: western Guangdong, gold deposit, silver (gold)-polymetallic deposit, metallogenic regularity

Abstract

Western Guangdong is an area where gold and silver deposits occur concentratedly. In this area, gold deposits and silver (gold) polymetallic deposits are arranged alternately: from south to north, there exist five metallogenic belts: silver (gold) polymetallic ore belt of Lianjiang area, Gaozhou-Xinyi gold ore belt, Luoding-Yunfu silver (gold) polymetallic ore belt, Deqing-Qingyuan gold ore belt, and silver (gold) polymetallic ore belt of Lianshan area. In the light of regional strata, magmatic rocks and ore-forming processes, the present paper has made a relatively thorough discussion on the distribution regularity of gold and silver deposits. It is held that the main factors affecting the distribution of gold and silver deposits are discrepancies in gold and silver contents of different strata and magmatic rocks as well as differences in metallogenesis between gold deposits and silver (gold) polymetallic deposits.

~~~~~  
(上接第 206 页 Continued from p. 206)

dominated by siltstone. Physical and chemical conditions changed abruptly during the fault movement which took place along the dynamic metamorphic belt, causing the resolution of gaseous phase organogold compounds. Gold, together with arsenic, entered arsenopyrite and As-bearing pyrite, accompanied by the cracking of organic ligand into dispersive carbon. This was the main metallogenic epoch of gold deposits that formed fine-disseminated carboniferous primary ores in the area. Gold mainly existed in sulfide minerals in invisible negative charge state, with a small part absorbed by carbonaceous materials. The disintegration product of organic materials, such as organic acid,  $H_2S$ , CO and  $CO_2$ , set off strong superimposed hydrothermal process after the main metallogenic epoch in the area. Silicification and carbonatization, associated with cinnabarization, antimonitization and realgaritization, were superimposed upon fine-disseminated auriferous sulfide mineralization. Limonitization and clayization in supergene leaching-oxidation often further reformed the primary orebodies and formed oxidized orebodies in which gold mainly occurred as free and absorbed native gold. This kind of ore is easy to be dressed.