

贵州省烂泥沟金(汞、锑)矿床 有机成矿流体研究^{*}

张志坚 张文淮

(中国地质大学, 武汉)

提 要: 烂泥沟超大型卡林型金(汞、锑)矿床存在有机成矿流体的成矿作用, 有机质的来源为含矿地层中的海相藻类等。通过有机包裹体的 MPV-Ⅲ 法、FTIR 法及 LRM 法的研究, 证明成矿流体中有机质主要为成熟度较高的芳香烃和杂原子化合物, 以液相的、与水不混溶的形式迁移。成矿流体盐度很低, 不是高盐度的油田卤水。矿床的形成与“低温迁移, 高温沉淀”的机制有关。

关键词: 有机成矿流体 卡林型金矿 贵州烂泥沟

1 矿床地质概况

贵州省烂泥沟矿床位于贞丰县南东约 40 km 处, 构造上处于册亨-望谟北西向构造变形区或北西向对接变形带、东西向造山型构造带与近南北向前陆逆冲-褶皱型构造构成的构造三角带之北段, 是研究区内唯一超大型的卡林型金矿床。矿区内出露的地层为上二叠统吴家坪组至中三叠统边阳组, 其主要岩性为细砂岩、粉砂岩夹薄层粘土岩。与矿体有关的地层含金的背景值为: 边阳组为 14.6×10^{-9} , 新苑组为 7.6×10^{-9} , 罗楼组为 7.4×10^{-9} , 均高于地壳克拉克值近似 4×10^{-9} (中国地质大学地球化学研究所用“原子吸收石墨炉法”测试结果)。

矿体主要赋存于切层的断裂带中, 黄铁矿为主要载金矿物。原生矿石和氧化矿石均伴生汞和砷, 汞主要以辰砂矿物出现, 偶见自然汞。主要以毒砂、含砷黄铁矿、雄黄、雌黄矿物出现。

围岩蚀变较强, 主要有硅化、黄铁矿化、毒砂化、雄黄化、辰砂化、碳酸盐化、高岭石化等。矿化主要与硅化、黄铁矿化、毒砂化关系密切。

矿石及围岩中, 普遍含有有机质^[1], 尤其是在含矿的(切层)断裂带中, 含量更高。由于在矿物包裹体中发现了大量的有机物质, 因此研究地层及矿石中的有机质, 分析判断流体中有机质的来源, 建立成矿流体中的有机质与岩石地层中有机质的关系, 从而确定有机质从地层到流体的演化过程, 进而分析与成矿的关系, 是十分必要的。

2 矿床有机地球化学

2.1 Rock-Eval 分析

作者对烂泥沟矿区出露的三叠系地层、矿石及近矿围岩的有机质进行了 Rock-Eval 分析,

^{*} 自然科学基金资助项目 (批准号: 49672114)

张志坚, 男, 1963 年生, 博士, 副教授, 主要从事矿床学、包裹体地质学研究。邮政编码: 430074

1998-03-30 收稿, 1998-05-20 修改回

结果见表 1。

表 1 烂泥沟金矿有机质的 Rock-Eval 分析结果

Table 1. Rock-Eval analyses of organic matter from the Lannigou gold deposit

样 品	GAS	OIL	S_2 / (mg/g)	$t_{\max}$ /℃	OPI	TPI	TOC/%	HI
边阳组 (T_2b)	0.00	0.00	0.00	—	<i>n. nn</i>	<i>n. nn</i>	0.14	0
新苑组 (T_2x)	0.00	0.02	0.00	—	1.00	1.00	0.11	0
罗楼组 (T_1l)	0.00	0.00	0.00	—	<i>n. nn</i>	<i>n. nn</i>	0.18	0
近矿围岩 (T_2b)	0.00	0.02	0.00	—	1.00	1.00	0.33	0
矿石 (T_2b)	0.00	0.01	0.02	449	0.50	0.50	0.90	2

注：由中科院广州地球化学所分析

表 1 中 GAS 和 OIL 为样品中的吸附烃或蒸发烃， S_2 为不溶有机质高温裂解产生的烃，OPI 和 TPI 分别为产氧指数和产烃指数，TOC 为有机碳的含量，HI 为氢指数。从表中数据可以看出： S_2 和 HI 大部分为 0，表明本区地层中有机质的成熟度很高。有机碳的含量，以矿石（断裂带）中为最高，近矿围岩次之，而远矿地层则相差无几，表明金的矿化与有机碳之间可能具有某种内在的联系。作者根据地科院矿床所李九岭等从 F_3 断裂带内采集的 13 个样品^①的测试数据计算的结果为：有机碳平均含量为 0.62%，极差为 0.28%；金平均品位 2.32 g/t，极差为 2.80 g/t。由于脆性断裂带内的不均一性，各具体样品中的有机碳和金品位之间不存在相关关系。显然，切层的矿石中有机碳高不是沉积造成的，也不可能是含有机质的大气降水作用的结果。笔者认为，这是含有机质的成矿流体作用的证据之一，即矿石中有机碳与成矿流体活动有关。

2.2 有机质的族组分

将岩（矿）石样品碎至 200 目，样品用索氏抽提器以氯仿抽提 72~96 小时，同时用铜片脱硫。经石油醚、苯、乙醇分离后，得到饱和烃、芳烃、非烃和沥青质。本文族组分分析是在广州地球化学所进行的，样品同表 1，但可能由于某些样品中有机质浓度太低，或成熟度太高，5 个样品只有 2 个样品抽提出了氯仿沥青“A”（见表 2）。

表 2 有机质的族组分分析及计算结果

Table 2. Proximate analyses and calculations of organic matter

样 品	样重/g	氯仿沥青 A		饱和烃		芳烃		非烃		沥青质		(A/C)/%
		重量 /mg	丰度 /10 ⁻⁶	重量 /mg	百分 比/%	重量 /mg	百分 比/%	重量 /mg	百分 比/%	重量 /mg	百分 比/%	
新苑组 (T_2x)	170.0	1.6	9.4	0.3	21.4	0.0	0.0	0.8	57.1	0.3	21.4	0.86
近矿围岩 (T_2b)	81.5	5.0	61.3	1.6	36.4	0.4	9.1	1.6	36.4	0.8	18.2	1.86

注：由中科院广州地球化学所分析

从表 2 中可以看出：近矿围岩的氯仿沥青“A”含量、A/C 转化率比新苑组地层要高，而非烃、沥青质则比新苑组低。表明近矿围岩的有机质成熟度比一般地层的有机质成熟度要低，

① 李九岭等，1996，微细浸染型（卡林型）金矿成矿过程中碳和有机质的作用，内部资料

这可能是因为近矿围岩受到来源于成矿流体的低成熟的有机质扩散的影响。

证据是:①正常的边阳组地层中有机碳含量低(0.14%),未能抽提出“A”;而近矿的边阳组(近矿围岩)地层中有机碳含量较高(0.33%),“A”含量较高,81.5 g 岩石样品中“A”丰度达 61.3×10^{-6} ,比由170 g 新苑组地层抽提出的“A”高 6.5 倍,若以单位重量中的“A”计则高 13.6 倍,那么这些可溶有机质来源于何方呢?从有机碳含量的分析看,作者认为,最大的可能是来源于成矿流体;②近矿围岩有机质的族组分以饱和烃、非烃为主(两者之和达 72.8%),饱和烃/沥青质=2,烃类/(非烃+沥青质)=0.83;而新苑组地层中有机质以非烃和沥青质为主(两者之和达 78.5%),饱和烃/沥青质=1,烃类/(非烃+沥青质)=0.27。在本区有机质来源、类型、成熟度相近的条件下(详见“可溶有机质分析”一节),族组分的不同,主要应与有机质的迁移过程有关(“地质色层”效应^[2]);③从有机碳的含量看,从矿石→近矿围岩→围岩是依次降低的,即矿石含量最高。然而在有机碳最高的矿石中却未能抽提出“A”,表明矿石中有机质已高成熟。对比正常的边阳组中有机碳的含量、切层关系及前文的分析,笔者认为:矿石中的有机质主要是由成矿流体带来的。

2.3 可溶有机质分析

作者对饱和烃用了色谱质谱法、对非烃和沥青质进行了红外光谱法分析,因篇幅所限,本文略去红外光谱的结果。

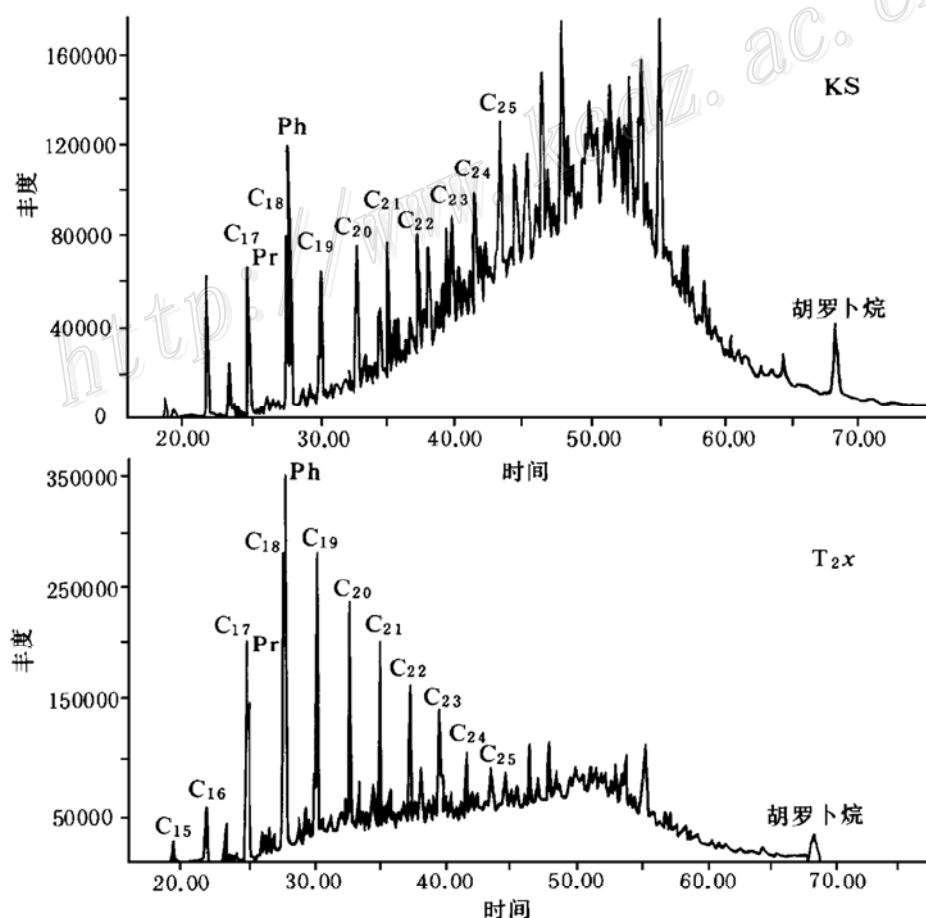


图 1 饱和烃的总离子流图 TIC

KS—近矿围岩; T_{2x} —中三叠系新苑组; Ph—植烷; Pr—姥鲛烷

Fig. 1. TIC of saturated hydrocarbon.

KS—Near ore wallrock; T_{2x} —Middle Triassic Xinyuan Formation; Pr—Pristane.

饱和烃的色谱质谱分析是在广州地化所 Finnigan-MAT4515 型色谱-质谱-计算机联用仪 (GC-MS) 上分析的, 色谱柱为 DB-16 (30 m×0.6 mm) 硅毛细管柱, 柱温 70~290℃, 升温速率为 3℃/min, 终温恒温 30 分钟。质谱计离子源选用电子轰击源, 发射电流为 350 μA, 电子能量为 70 eV, 载气为氦。

利用 GC-MS 对烂泥沟金矿床的近矿围岩和新苑组地层有机质中的正构烷烃、萜类化合物、甾类化合物分别做了总离子流图 (TIC 图, 图 1) 和 m/z191 (图 2)、m/z217、218 质量色谱图 (图 3), 根据表 TIC (图 1) 计算出的参数及其地质意义见表 3, 图 2、图 3 上的峰号及其代表的化合物见表 4。

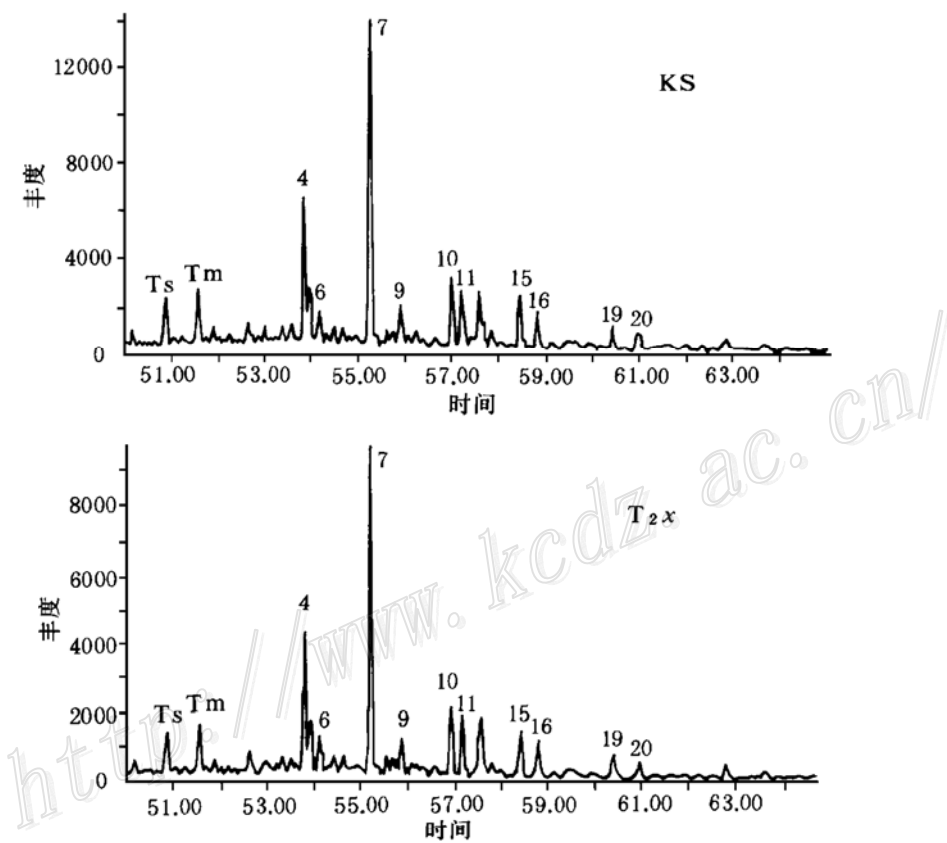


图 2 m/z 191 的色谱-质谱 (GC-MS) 图谱

KS—近矿围岩; T_{2x} —中三叠系新苑组; T_m—三降新藿烷; T_s—三降藿烷; m/z—质荷比

Fig. 2. GC-MS spectra of m/z 191.

KS—Near ore wallrock; T_{2x}—Middle Triassic Xinyuan Formation; m/z—Mass-charge ratio.

表 3 生物标志化合物参数及其意义

Table 3. Parameters of biomarkers and their implications

样 品	Pr/nC17	Ph/nC18	Pr/Ph
近矿围岩 (T _{2b})	1.16	1.68	0.60
新苑组 (T _{2x})	0.92	1.32	0.51
意 义	>1, 有机质源于藻类, 但该值易受热作用的影响		<1, 表示还原的海相环境

表 3 表明: 本区近矿围岩和新苑组地层中的有机质主要源于还原海相环境的菌藻生物。在

近矿围岩和新苑组的 $m/z191$ 质量色谱图(图 2)上,检出了长链三环萜烷的系列化合物和五环三萜烷,长链三环萜烷的碳数为 $C_{20}-C_{29}$,其中以 C_{21} 和 C_{23} 为主, C_{22} 和 C_{27} 含量较低,碳数高于 C_{26} 的长链三环萜烷均含有二个光学异构体。五环三萜烷的碳数为 $C_{27}-C_{33}$,具体化合物见表 4。长链三环萜在湖相及浅海相中比较富集,广泛存在于未接受大量高等植物输入的沉积物和原油中,主要是海相沉积物和原油中,由此,有人认为长链三环萜为菌藻成因^[2]。

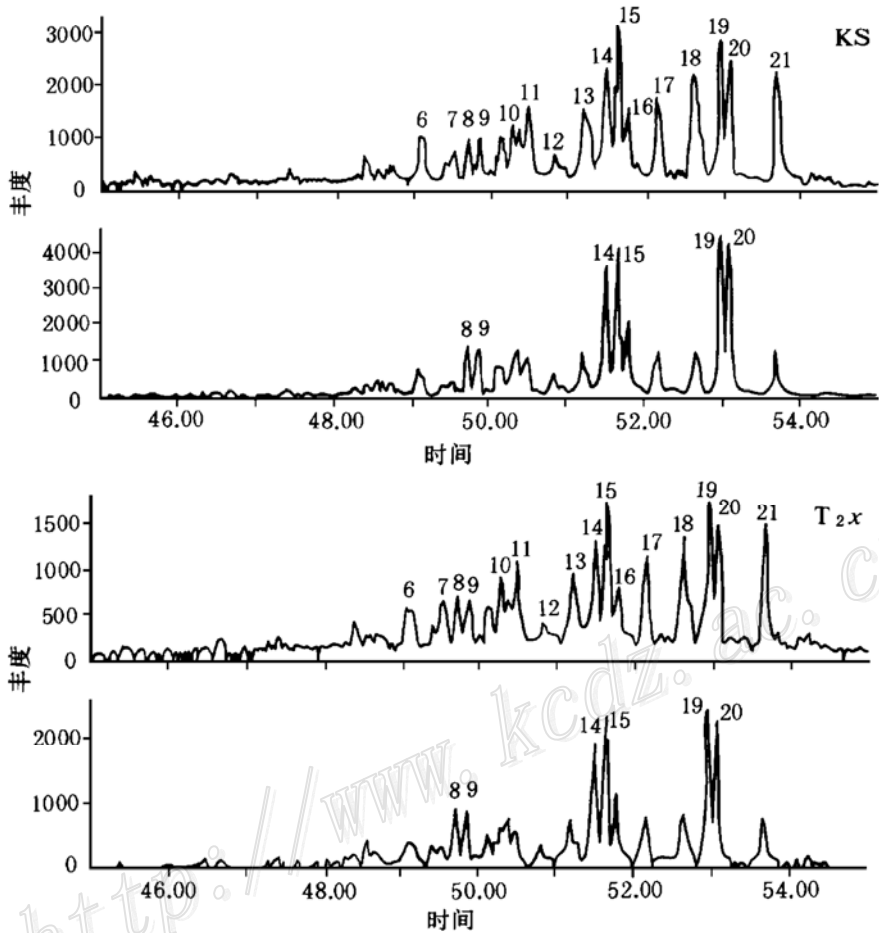


图 3 m/z 217, 218 的 GC-MS 图谱

KS—近矿围岩; T_2x —中三叠系新苑组

Fig. 3. GC-MS spectra of m/z 217, 218.

KS—Near ore wallrock; T_2x —Middle Triassic Xinyuan Formation.

藿烷对于确定原始有机质的类型意义不大,但其立体构型的变化有助于判别有机质的成熟度。生物构型的藿类是 17β (H) 21β (H) $22R$ 构型,随着成熟度的增加,逐渐转变为地质构型, $\beta\beta$ 型逐渐消失,而代之以 $\beta\alpha$ 型和 $\alpha\beta$ 型。本区藿烷构型均为 $\alpha\beta$ 型和 $\beta\alpha$ 型,说明有机质成熟度较高。另外,对于碳数 ≥ 31 的异构体, C_{22} 为手征碳原子,当成熟度增加时,形成 R 构型和 S 构型的混合物,达到平衡时, $S/R=60:40$ (即 $S/(S+R)=60\%$)。本区近矿围岩 $C_{31}S/(S+R)=54\%$, $C_{32}S/(S+R)=59\%$, $C_{33}S/(S+R)=60\%$, $C_{34}S/(S+R)=57\%$, 平均为 57.5% ; 而新苑组的 $C_{31}S/(S+R)=55\%$, $C_{32}S/(S+R)=53\%$, $C_{33}S/(S+R)=57\%$, $C_{34}S/(S+R)=58\%$, 平均为 55.75% , 可见本区近矿围岩和新苑组中的有机质成熟度已很高,接近于平衡值。此外,有机化学中常用 Tm/Ts 来标定有机质的成熟度,本区近矿围岩中的 $Tm/$

Ts=1.25, 新苑组 Tm/Ts=1.27, 也表明了有机质具较高的成熟度。

甾类化合物以规则的甾烷为主 (图 3), 而规则甾烷中以谷甾烷 (C₂₉) 和麦角甾烷 (C₂₈) 为主, 胆甾烷相对较少 (见表 4)。

表 4 图 2、3 上的峰号所对应的化合物
Table 4. Compounds corresponding to peaks of Fig. 2 and Fig. 3

图 2 上的峰号	对应的化合物	图 3 上的峰号	对应的化合物
Ts	18α(H)-22,29,30-三降藿烷(Ts,C ₂₇)	6	13β(H),17α(H)-重排麦角甾烷 22R(C ₂₈)
Tm	17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm,C ₂₇)	7	5α(H),14α(H),17α(H)-胆甾烷 20S(C ₂₇),5β(H),14α(H),17α(H)-胆甾烷(C ₂₇),13α(H),17β(H)-重排麦角甾烷 20S(C ₂₈)
4	17α(H),21β(H)-30-降藿烷(C ₂₉)	8	5α(H),14β(H),17β(H)-异胆甾烷 20R(C ₂₇),13β(H),17α(H)-重排谷甾烷 20S(C ₂₉)
6	17β(H),21α(H)-30-降莫烷(C ₂₉)	9	5α(H),14β(H),17β(H)-异胆甾烷 20S(C ₂₇),13α(H),17β(H)-重排麦角甾烷 20R(C ₂₈)
7	17α(H),21β(H)-藿烷(C ₃₀)	10	5α(H),14α(H),17α(H)-胆甾烷 20R(C ₂₇)
9	17β(H),21α(H)-莫烷(C ₃₀)	11	13β(H),17α(H)-重排谷甾烷 20R(C ₂₉)
10	17α(H),21β(H)-30-升藿烷 22S(C ₃₁)	12	13α(H),17β(H)-重排谷甾烷 20S(C ₂₉)
11	17α(H),21β(H)-30-升藿烷 22 R(C ₃₁)	13	5α(H),14α(H),17α(H)-麦角甾烷 20S(C ₂₈)
15	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷 22S(C ₃₂)	14	13α(H),17β(H)-重排谷甾烷 20R(C ₂₉)
16	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷 22 R(C ₃₂)	15	5α(H),14β(H),17β(H)-麦角甾烷 20R(C ₂₈);
19	17α(H),21β(H)-30,31,32-三升藿烷 22S(C ₃₃)	16	5α(H),14β(H),17β(H)-麦角甾烷 20S(C ₂₈)
20	17α(H),21β(H)-30,31,32-三升藿烷 22 R(C ₃₃)	17	5α(H),14α(H),17α(H)-麦角甾烷 20R(C ₂₈)
		18	5α(H),14α(H),17α(H)-谷甾烷 20S(C ₂₉)
		19	5α(H),14β(H),17β(H)-谷甾烷 20R(C ₂₉)
		20	5α(H),14β(H),17β(H)-谷甾烷 20S(C ₂₉),5β(H),14α(H),17α(H)-谷甾烷(C ₂₉)
		21	15α(H),14α(H),17α(H)-谷甾烷 20R(C ₂₉)

一般认为：海相沉积物和原油中较富含甾类化合物。正常的甾烷，陆生植物主要富含 C₂₉，其次是 C₂₈ 甾醇，动物则主要富含 C₂₇ 胆甾醇，水生浮游植物（主要是藻类）以 C₂₇ 为主，其次是 C₂₈ 甾醇，由甾醇演变而来的甾烷同样具有这种特征。因此，可用 C₂₇/C₂₉ 和 C₂₇/(C₂₈+C₂₉) 来表征有机质的来源。本区 C₂₇/C₂₉=0.29,C₂₇/(C₂₈+C₂₉)=0.17，二个比值均较小，反映有机质中混入了较多的陆源高等植物。甾类化合物的立体构型也可反映有机质的成熟度：其热稳定性由大到小为 5α14β17β>5α14α17α>5β14α17α，本区甾类化合物中含有较多的 5α14β17β

构型和 5 α 14 α 17 α 构型,说明本区有机质的成熟度较高;重排甾烷的热稳定性一般较高,因此,重排甾烷的出现也表明有机质具较高的成熟度;生物构型以 20R 为主,随着成熟度的增高,异构体将逐渐转化为等量的 20R 和 20S 混合物,本区 20R 和 20S 几乎等量,说明有机质成熟度较高。

综上所述,本区近矿围岩和新苑组地层中的有机质来源基本一致,反映了成矿有机质来源于含矿围岩。有机质主要源于海相藻类,可能有陆源高等植物的输入;有机质成熟度较高,还原环境。另外,在近矿围岩和新苑组地层中有机质的 TIC 图(图 1)和 m/z125 质量色谱图(图略)上均检出了胡萝卜烷,由于胡萝卜烷是不稳定的化合物,只有快速堆积和还原环境才能得以保存,表明本区有机质形成于还原的快速堆积环境,与本区三叠系地层中普遍存在的浊积岩沉积一致。

3 有机包裹体反映的成矿流体中有机质的成分

由于篇幅所限,由无机包裹体所得到的成矿流体的资料拟以另文发表。此处仅给出成矿流体的总的特征:烂泥沟金矿成矿温度较低(210~280℃),属中低温矿床;成矿流体中的盐度很低(0.7%~5.5% NaCl),密度中等(0.80~0.95 g/cm³),阳离子以(Ca²⁺)、Na⁺、K⁺为主,阴离子以 SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻为主,Na⁺/K⁺、F⁻/Cl⁻值不定,成矿环境主要为弱酸性较还原环境。

3.1 可见荧光分光光度计(MPV-Ⅲ)法

许多研究者^[7~10]认为:芳香族和多环化合物是引起荧光效应的主要有机物质。然而,分子间和分子内的化学反应也会影响荧光效应。分子内能量的转移、传递会减弱甚至消除荧光效应,而分子间的反应将导致“淬灭效应”,即在某一给定的介质中,由于有机化合物浓度的增加,而使荧光减弱及红移的现象。

样品由中国地质大学(武汉)测试中心测定。荧光光源为高压汞灯,电流 6.3 A,电压一般为 900 V,当用 900 V 不能得到光谱时,采用 1100 V,此时,可能表明包裹体中有机质含量较低。测试波长范围为 400~700 nm。测定结果见表 5(图略)。

表 5 烂泥沟金矿矿石中有机包裹体的荧光光谱

Table 5. Fluorescent spectra of organic inclusions in the Lannigou gold deposit

(岩)矿石类型	主矿物	包裹体类型	荧光区域(λ/nm)	λ _{max} /nm	Q ^① (λ _{650/500})	电压/V
含金石英脉	石英	原生单相	530	530	—	1100
含金石英脉	石英	原生两相	气相:540~700 液相:无荧光	700	4.71	1100
含金汞方解石石英脉	石英	原生单相	480~700	680	1.69	1100
含金汞方解石石英脉	石英	次生单相	440~700	660	1.43	1100
含金汞方解石石英脉	石英	原生单相	440~700	700	1.03	1100

①Q 为红绿比,为 λ₆₅₀和 λ₅₀₀的相对强度比;由中国地质大学(武汉)测试中心分析

(1)烂泥沟金矿的成矿阶段流体包裹体中普遍含有荧光物质。为了确定这些荧光物质是否为有机质,作者曾事先作了本区石英、方解石及用做载玻片的玻璃的荧光谱图,证明这些物质

或不发光,或发光,但光谱杂乱无章。证明荧光不是由主矿物或载玻片发出的,而是包裹体内某些荧光物质发出的,最可能的,就是有机质。

(2)几乎所有的光谱 Q 值均大于 1,且光谱的相对强度不是很高(一般均小于 90%),说明包裹体中有机质的浓度不会很高,因此,本矿床包裹体以红光为主的特征,不应归结为“淬火效应”导致的红移,而应视为有机质种类的反映,同时也表明成矿流体中有机质成熟度较高。

(3)对比 G K Khorasani(1987)研究的“从富含有机质的沉积物和化石燃料中提取的不同化学成分与荧光光谱的关系”的结果^[7],可初步认为:烂泥沟金矿床以缩合芳香化合物为主。

3.2 显微傅立叶变换红外分光光度计(FTIR)法

有机包裹体的 FTIR 光谱由清华大学化学系 PERKIN ELEMER 公司生产的 System 2000 傅立叶变换红外光谱仪测定,其主要性能指标为:最大分辨率 0.3 cm^{-1} 及优于 0.15 cm^{-1} ;使用 DTGS(氘代硫酸三甘肽)检测器,KBr 分束器,并以 4 cm^{-1} 分辨率测量 5 秒钟,信噪比 $>30,000:1\text{ RMS}$, $>6,000:1$ 峰峰值;杂散光在任何波长位置均低于实际能量的 0.1%。大气已由仪器自动扣除,矿物的吸收峰参照彭文世等编《矿物红外光谱图集》^[3]扣除。测定结果及鉴定依据见图 4 及表 6。

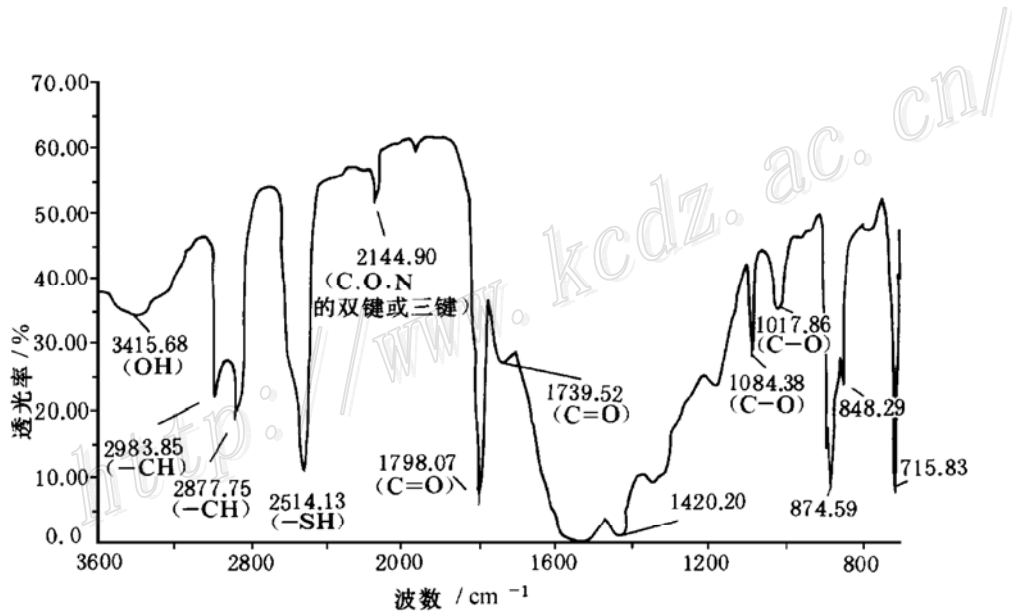


图 4 方解石中单个有机包裹体的 FTIR 图谱
Fig. 4. FTIR spectrum of individual organic inclusions in calcite.

表 6 烂泥沟金矿有机包裹体的 FTIR 测试结果及鉴定依据

Table 6. FTIR analyses and identifying basis of organic inclusions in the Lannigou gold deposit		
近矿围岩类型	主矿物	官能团及鉴定依据 (数字后单位为 cm^{-1})
含汞石英方解石脉	方解石	方解石及碳酸盐矿物吸收峰: $1420\sim1430, 850\sim870, 700\sim730, 310\sim370$ 包裹体中有机官能团吸收峰: $3600\sim3200$, OH^- 的伸缩振动峰 (宽强峰); $3000\sim2800$, 脂肪族的 CH 伸缩振动 (双峰); $2590\sim2350$, SH 吸收峰; $2300\sim1900$, C, O, N 的双键或三键; $1870\sim1550$, C=O 的伸缩振动; $1200\sim1000$, 醇类 C-O 键的伸缩振动
含汞石英方解石脉	石英	石英矿物的吸收峰: $1300\sim1000, 780\sim800, 698, 513\sim462, 398\sim375$ 。包裹体中可能有的官能团: $\text{SH}, \text{C, O, N}$ 的双键或三键, C=O 。依据同上

(1) 有机包裹体的 FTIR 测试和鉴定工作,在我国还处于尝试阶段。由于包裹体中有机质的种类、数量未知,矿物本身对红外光谱的影响等,使图谱的解译工作变得十分复杂。对于复杂的有机化合物,在多原子系统中,不同的化学环境常对某些基团的吸收频率有很大影响,外部因素如物态或晶型的改变等,均可导致吸收频率的位移^[9]。而位移的规律,目前仍难掌握。因此上述图谱的解释,带有很大的推测性。

(2) 包裹体中可能有的有机官能团为:OH⁻,脂肪族的CH,SH⁻,C、O、N 的双键或三键,C=O,C—O 等。

3.3 激光拉曼光谱 (LRM) 法

LRM 技术在地学中的应用是从 70 年代开始的,我国则从 80 年代开始应用于矿物学的研究,而在流体包裹体中的应用,尤其是在有机包裹体中的应用,则还处于探索阶段。因此这一方法的测试结果还有许多不完善的地方,如对于有机包裹体中的有机质种类的测定等,其主要原因在于对于包裹体大小和形状不定,有机质种类和数量未知的包裹体,目前还没有可靠的标样。尽管如此,由于 LRM 技术是不打开法的一种,不会因测试手段影响样品的测试结果,而且因其微量、微区、原位 (in-situ) 的优点,正逐渐引起地质学界的重视。本文尝试利用 LRM 法测定了烂泥沟金矿床含金 (汞) 方解石石英脉中的有机包裹体,测试结果见表 7 (图略),测试条件为:仪器是西安地矿所法国 Jobin-Yvon 公司产 RAMANOR U1000 型 LRM,Ar⁺激光器激光波长 514.5 nm,激光功率 600 mw,双单色器狭缝 450 μm,色散率 9.2 cm⁻¹/mm,光电倍增管高压 1530 V,温度 20℃,湿度 65%。

表 7 烂泥沟金矿有机包裹体的 LRM 分析

Table 7. LRM analyse of organic inclusions in the Lannigou gold deposit

样 品	主矿物	相态	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	SO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₆ H ₆	有机/无机
1	方解石	单相		14.9	29.2	10.1		9.6		14.3		16.8	5.1		3
1	石英	单相						19.0	33.7		18.2	14.5		14.6	∞
1	石英	单相				19.2			18.1	9.4	31.4	13.2		8.7	4.2
1	方解石	单相			39.9	21.4				19.4				19.3	3.67
1	石英	二相		26.4	37.3				18.5	7.6		10.2			2.79
1	方解石	单相	33.7	15.4	11.1				15.1	11.7		13.0			1.04
2	辰砂	二相	12.1	5.1	5.2		58.7	3.9	5.9	3.9		5.2			0.32

注:表中分析结果为摩尔数的相对百分数;1—不含辰砂的含金方解石石英脉,2—含辰砂(金)的方解石石英脉;测定部分均为包裹体中黑色部分;由西安地矿所拉曼室分析

(1) 本区流体包裹体中的确含有较多的有机质,有饱和烃、不饱和烃和芳香烃,此外还含有 CO₂、H₂S、SO₂ 等无机气体分子。

(2) 从由 LRM 检测出的分子看,所测定的 7 个有机包裹体中仅辰砂中的包裹体有机组分少于无机组分,可能说明包裹体中所含有机质较多。但需说明的是表中的分子决不是包裹体中分子的全部;因为表中气相分子的判别,都是在已知的波数范围内进行扫描的,如 C₆H₆ 的拉曼特征峰值为 3064~3074 cm⁻¹,为了检测 C₆H₆ 分子,将仪器的扫描范围确定在 3060~3080 cm⁻¹之间,若出现了拉曼散射,则证明包裹体中存在 C₆H₆ 分子,而对于没有标样或未知拉曼散射位置的复杂的分子,则无法检测,即 LRM 检测分子的前提,是已知该分子的拉曼

特征谱线。因此,笔者认为:可能有许多有机和无机分子没有检测出。

(3) 由 LRM 检测出的分子绝大多数为气相分子,这可能主要是因为目前还没有可靠的标样用以检测包裹体中的分子量较大的分子(有机化合物中呈液态的分子)之故。

(4) 在送检的 7 个样品中,仅在辰砂包裹体中检出了 H_2O ,表明有机包裹体基本是以纯气态的形式存在的(如果没有呈液态的有机分子存在的话)。由于矿石中的包裹体都是成矿期的流体样品,这些包裹体中的有机质可能已在成矿过程中发生过裂解等变化,变成了小分子的气体。为了深入分析成矿前包裹体中有机质存在的形式,现作如下假设:

有机包裹体中存在液相高分子有机质(从其它方法,如 FTIR 法中可以验证),不论这些有机质是因为没有检测出或已被分解。而包裹体中物质一般是从均匀的单一相中捕获的(否则即为异常包裹体,自然界中也有,但出现概率较小),则有如下的可能性:

若捕获的是液相,由于大多数包裹体中不含 H_2O ,则表明液相有机质是以与水溶液互不相溶的形式存在于成矿流体中的,现在有机包裹体中的有机、无机气相分子,是液相大分子有机质裂解后的产物,即原始成矿流体中的有机质,是含有 S 的杂原子液态有机化合物。

若捕获的就是气相,则是包含有有机气体的混合气体。然而很难设想:与含有大量水的无机包裹体共生的有机包裹体仅仅只捕获气相。

因此,本区成矿流体中有机质的存在形式最大的可能是:以液相的、与水溶液互不相溶的、含有 S 等杂原子的化合物形式。而目前有机包裹体中的气相,是成矿流体经历了成矿作用后的残余形式。

4 结论与讨论

从以上资料和分析可以得出如下结论:

(1) 烂泥沟超大型卡林型金(汞、锑)矿的成矿流体是一种富含有机质的有机成矿流体,有机质的来源为含矿地层中的海相藻类等,有机质主要为成熟度较高的芳香烃和含有较高杂原子的复杂化合物。包裹体资料证明:成矿流体盐度很低,不是高盐度的油田卤水。

(2) 有机成矿流体形成后经过很长时间的迁移过程。根据最新的资料^[4]:有机成矿流体形成较早,矿石的矿物包裹体中 Rb-Sr 等时线年龄为 $(259 \pm 27) \times 10^6 \text{ a}$,而成矿时代则较晚,黄铁矿-石英细脉中石英裂变径迹法年龄为 $82.3 \times 10^6 \sim 90.8 \times 10^6 \text{ a}$,即有机成矿流体为与地层基本同时形成的同生水。在迁移的过程中,一方面流体性质由于“地层色层”效应而使非极性的烃类含量有所增加,另一方面由于流体不断地与含有较高金含量的地层反应,使得流体中金含量增高,最终成为真正意义上的“成矿”流体。

(3) 由于有机质对热的极端敏感性和受热后的不可逆性,现在矿石包裹体中有机质的种类应是成矿流体在经历了成矿热事件后的残余,即成矿前有机质的成熟度应更低,种类可能更复杂,造成矿石包裹体中实测有机质(芳香烃+杂原子化合物为主)与理论上易迁移的有机质(非极性的烃类为主)不一致。而成矿过程中有机质种类和成熟度的变化,表明成矿与有机质的变化之间具有内在的联系。笔者认为:这是一种有别于一般成矿过程的特殊的成矿机制,即“低温迁移,高温沉淀”;地层形成过程中,有机质与地层同生水组成成矿流体的雏形;随着这种流体与含有较高含量成矿物质的地层的不断反应,流体中成矿物质的含量逐渐

增加,形成真正的有机成矿流体;在这种有机成矿流体中,金属元素可能与有机质形成有机化合物等稳定形式^[5,6]。在后期构造运动作用下,(液相的)有机成矿流体开始向构造活动的薄弱带(往往也是低压带)迁移,在进入断裂带的同时,由于有机成矿流体中比围岩高得多的浓度而产生浓度差,有机成矿流体的一部分沿断裂带旁侧的次生断裂、裂隙及岩石中的孔隙向断裂带两侧扩散,造成近矿围岩中有机质和成矿元素含量的升高,并出现各种蚀变现象;而在断裂带中的有机成矿流体,由于突然的加温,使其中有机质变得不稳定而裂解,造成与其呈稳定(络合物等)状态的成矿元素沉淀,一方面形成矿床,另一方面造成成矿断裂带中高含量、高成熟度的有机碳堆积。

衷心感谢殷鸿福院士在本文工作期间给予的精心指导和帮助;工作中,还得到中国地质大学(武汉)胡明安、谢树成、祁士华等老师的支持和协助;对协助完成本文测试工作的单位和个人及本文引用文献的作者,在此一并致谢!

参 考 文 献

- 1 谭运金,韦龙明. 扬子地块西北缘及西南缘卡林型金矿的有机质地球化学. 矿床地质, 1997, 16 (2): 130~138.
- 2 王启军,陈建渝. 油气地球化学. 武汉:中国地质大学出版社, 1988, 205~220.
- 3 彭文世,刘高魁. 矿物红外光谱图集. 北京:科学出版社, 1982, 150~279.
- 4 中国科学院黄金科技工作领导小组办公室. 中国金矿研究新进展, 第一卷(下篇), 北京:地震出版社, 1994, 308~313.
- 5 刘金钟,傅家谟,卢家烂. 几种氨基酸对铜、金的淋滤作用的实验研究. 科学通报, 1994, 39 (14): 1316~1318.
- 6 刘金钟,傅家谟,卢家烂. 有机质在沉积改造型金矿成矿中作用的实验研究. 中国科学(B辑), 1993, 23 (9): 993~1001.
- 7 Khorasani G K. Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures; Application in petroleum geochemistry. Org. Geochem., 1987, 11 (3): 157~168.
- 8 Pradier B, Largeau C, Derenne S et al. Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens, I: Microfluorimetry of an oil and its isolated fractions, relationships with chemical structure. Org. Geochem., 1990, 16 (1~3): 451~460.
- 9 Guihaumou N. Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infra-red and fluorescence microspectrometry. Mineralogical Magazine, 1990, 54: 311~324.
- 10 Bertrand P, Pittion J, Bernaud C. Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition. Org. Geochem., 1986, 10: 641~647.

THE STUDY OF ORGANIC ORE-FORMING FLUIDS IN THE LANNIGOU GOLD (MERCURY, ANTIMONY) DEPOSIT, GUIZHOU PROVINCE

Zhang Zhijian and Zhang Wenhui

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: organic ore-forming fluid, Carlin type gold deposit, Lannigou

Abstract

The metallogenic process of the Lannigou superlarge Carlin type gold (mercury, antimony) deposit was related to organic ore-forming fluids, whose organic matter was derived from marine algae in ore-bearing strata. The MPV-Ⅲ, FTIR and LRM studies of organic inclusions show that the organic matter in the ore-forming fluids consisted mainly of fairly matured aromatic hydrocarbon and polyatomic compounds, which migrated in the form of liquid unmixed with water. The ore-forming fluids had very low salinity and could not form oilfield brine. the formation of the ore deposit was attributed to the mechanism of “migration at low temperature and precipitation at high temperature”.