

万山汞矿区汞质沉积成因研究

花永丰

(有色金属工业总公司贵州有色地质一总队)

内容提要: 万山汞矿是典型的层控矿床,属沉积改造成因。矿质主要来自围岩。从寒武纪初至寒武纪末,形成了一个完整的沉积成矿系列,即形成磷、镍、钒、银、钾、汞、铅、锌、金等的沉积或沉积改造矿床。不仅在沉积岩中,而且在一些典型的沉积矿物、生物化石、生物礁中都有高丰度的汞、铅、锌、砷、锑,在三叶虫化石中含汞最高达100ppm。从矿物的结构构造特征方面也可找到沉积汞的证据,典型的沉积辰砂与热液辰砂大有区别,并发现极少数微粒辰砂赋存在透镜状褐铁矿结核的中心。各方面的资料说明,沉积岩中分散状态的汞质是沉积成因的。

主题词: 万山汞矿区 沉积成矿系列 沉积岩 沉积矿物 沉积辰砂 沉积汞

在层控矿床的成矿作用研究工作中,成矿物质的来源问题是十分重要的一个问题。这方面的争论较多,研究难度也很大。以万山汞矿为代表的大多数中国的汞矿床,一般具有层控的性质^[1],矿床成因属于沉积改造类型^[2]。这类矿床的矿质,普遍被认为主要来自围岩,是在沉积成岩过程中,和一定类型的岩石同时沉积下来的。认识虽然是这样,但是对这种沉积成因的矿质的研究深度还很不够。本文试图从以下四个不同的方面作进一步的论述。

一、成矿系列

万山汞矿区位于湘黔汞矿带南段,整个矿带走向呈北北东方向,区域构造及地层走向也沿北北东、北东方向分布。从北东到南西,分布有大碛喇、万山、酒店塘等几个主要汞矿区,每个矿区之中又集中了几个汞矿床。其中,汞金属储量最多,地质条件最具有代表性的汞矿区,就是中外闻名的万山汞矿区。

矿区范围内出露的地层,由东到西有元古代的板溪群、震旦系、寒武系及奥陶系。在寒武系中,富集有磷、钼、钒、镍、银、钾、锌、汞等多种矿产,形成一个在时空关系、成因方面紧密相关的成矿系列。

1. 成矿系列的产出环境

万山汞矿区寒武纪时期是一片浅海环境。根据岩性上的差异,下寒武统可分为五层,中寒武统分十层,上寒武统分五层。 ϵ_1 层由磷块岩、页岩、砂岩、灰岩等岩石组成; ϵ_1^4 、 ϵ_1^5 层由页岩组成;除此之外的其它各分层,都主要由不同种类的碳酸盐岩组成。各种矿产主要赋存在海湾、潮间至浅海斜坡相带中。在南北长约50km,东西宽约25km的矿区范围内,从 ϵ_1 底部至 ϵ_1^5 层,存在一个完整的沉积、沉积改造成因的成矿系列。

在垂直方向上,几种矿呈多层次重叠或非重叠产出,沿走向(NNE、NE)方向,各种矿层受各自的地层控制,稳定延伸可达数百千米,层控特征甚为典型。而且,各矿层中,

矿化最好,矿床最集中的地段往往都是相同的。例如万山汞矿区内,各层矿的主要矿床都集中在以万山镇为中心,南北长约6km的一个小范围内。在这个范围内集中了大部分的汞矿床,全部钾矿床,最好的磷、钼、钒、镍、银矿等。所以,从矿床的产出特点与沉积条件之间的关系看,这是在同一个沉积环境中逐步沉积的一个成矿系列。

2. 成矿系列的时空分布

正如上述,各种矿产在空间方面的产出关系很清楚,从 ϵ_1^1 底部至 ϵ_1^3 层的各种矿是一个连续的剖面。整套 ϵ_1^1 — ϵ_1^3 的地层厚度为800—1200m,各矿层之间的间隔只是几十米至百余米。沿走向方向,各种不同矿种分别被严格控制在一定的层位中,以矿、矿化、无矿区段的形式稳定连续产出。所以,成矿系列的各矿种之间的空间联系十分密切。

时间方面,在万山矿区从早寒武世开始,直到晚寒武世结束,是一个连续的沉积过程,没有出现沉积间断;分别赋存在各个层位中的各种矿产,也是伴随这个连续的沉积过程而沉积下来的。伴生在汞矿体中的方铅矿,其粗铅法同位素地质年龄值如表1所示。所采方铅矿样的产出层位是下寒武统,与汞矿相当,汞、铅的成因方式也十分相同。用不同学者的方法计算的年龄差别较大,相对说来 Φ 值的精度较高,从318Ma至439Ma,平均值为367Ma,相当于泥盆纪中期。但世界范围统计的资料表明,低于1000Ma的样品的模式年龄一般都偏低,因此这个数值只代表方铅矿形成年龄的上限,其下限至少应在下古生代,或者说方铅矿的铅应是下古生代的普通铅。汞、铅的成矿作用和沉积作用基本同时完成。

表1 万山矿区铅同位素年龄

Table 1. Lead isotopic age of the Wanshan ore district

样号	被测矿物	产地	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	年 龄 (Ma)				
						Φ	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$
							R. F. C	R. S. F	R. F. C	R. S. F
2	方铅矿	卜口场	18.08 ± 0.08	15.53 ± 0.14	38.38 ± 0.14	318	412	229	351	245
3	方铅矿	花竹山	18.14 ± 0.21	15.38 ± 0.17	37.93 ± 0.33	—	379	41	567	503
4	方铅矿	花竹山	18.02 ± 0.33	15.52 ± 0.25	38.45 ± 0.47	344	445	264	317	204
5	方铅矿	岩前坪	17.85 ± 0.26	15.43 ± 0.30	38.72 ± 0.33	366	543	311	158	47
6	方铅矿	岩前坪	18.29 ± 0.46	15.76 ± 0.53	39.01 ± 0.79	439	293	268	44	—

(中国科学院地球化学研究所测定,花永丰采样)

3. 成矿系列的岩石学特征

在整个寒武纪沉积成矿系列中,有三种岩石最有利于沉积矿产的形成:(1)黑色、黑绿色磷块岩层,产于下寒武统底部,是重要的磷矿层。其含量高量沉积汞,一般丰度是0.2—1.2ppm,最高可达25ppm以上;(2)黑色碳质有机质页岩,见于 ϵ_1^1 、 ϵ_1^2 、 ϵ_1^3 等层。其中含有两种典型的沉积矿产:第一种是镍、钼、钒、银等矿,产于 ϵ_1^2 下部磷矿层之上,形成厚0.2—8.0m的矿层;第二种是沉积钾矿,主要赋存在 ϵ_1^1 层中,其次是 ϵ_1^2 层中,含钾岩石矿床规模巨大,储量可达亿吨,厚度达26—36m, K_2O 品位为7—12%,平均为10%左右。本类岩石的汞丰度值很高(表2);(3)条带状白云岩及石灰岩,见于 ϵ_1^1 、 ϵ_1^2 、 ϵ_1^3 等

层位,是主要的汞矿(化)层。其中的汞一部分是沉积高度分散的背景汞,另一部分是经过改造而形成的工业汞矿体。

4. 矿物组合特征

在这个成矿系列中,主要的几种矿产的矿物共生组合形式,都显示出沉积成因的特点。

磷矿:产于 ϵ_1^1 底部,基本的矿物共生组合是:胶磷矿(75—85%)、碳磷灰石(3—12%)、水云母(5—10%)、石英(2—5%)、黄铁矿和褐铁矿(2—3%),其它还有微量白云石、方解石、重晶石、绿泥石、锆石等矿物。

表2 万山矿区成矿系列
Table 2. Minerogenic series of the Wanshan ore district

层位	岩性	含矿类型	汞丰度 (ppm)	成矿元素组合形式	矿床成因类型
ϵ_2^2	白云岩、泥质白云岩	次要汞矿层	2.0	Hg、Zn	沉积改造
ϵ_2^3	变晶白云岩	汞矿化层	0.96	Hg	
ϵ_2^4	条带状白云岩	主要汞矿层	2.1	Hg、Zn、Se	
ϵ_2^5	变晶白云岩	汞矿化层	0.9	Hg	
ϵ_2^6	条带状白云岩	主要汞矿层	2.4	Hg、Zn、Se	
ϵ_2^7	灰岩、泥质白云岩		2.1		
ϵ_2^8	泥质灰岩、白云岩		1.7		
ϵ_1^9	黑色碳质有机质页岩	主要钾矿层	2.5	K	沉积
ϵ_1^{10}	白云岩、灰岩	汞矿化层	1.7	Hg	沉积改造
ϵ_1^{11}	黑色碳质有机质页岩	钾矿层	0.96	K	沉积
ϵ_1^{12}	灰岩	次要汞矿层	2.05	Hg	沉积改造
ϵ_1^{13}	灰岩、泥质白云岩		0.5		
ϵ_1^{14}	砂岩、页岩、磷块岩	磷及五元素矿层	0.38	P、Ni、Mo、V、Ag等	沉积

(贵州有色地质一总队化验室分析,双硫腺比色法,灵敏度 0.2ppm)

五元素矿:主要有紫硫镍铁矿、辉镍矿、针镍矿、辉钼矿、钒云母、钒铀云母、沥青铀矿、辉银矿、自然银、黄铁矿;其次还有黄铜矿、砷黝铜矿、辉砷镍矿、闪锌矿、二硫镍矿等。非金属矿物有石英、重晶石、方解石、水云母、白云石、粘土矿物等。

钾矿:主要有水云母(70—80%)、有机质(20%)、石英(2—5%)、黄铁矿(1%)、云母(1%)、高岭石(1%)、钾长石(2—4%)、白云石(1—3%)、铁白云石(4—8%),其次还有重晶石、电气石、海绿石、锆石、玉髓、蛋白石、方解石、磁铁矿、水黑云母等。

汞矿:主要矿物是辰砂,其次是黑辰砂、自然汞、黄铁矿、闪锌矿、辉锑矿、辉硒汞矿、雄黄、雌黄、方铅矿、白铁矿、磁铁矿、褐铁矿等;非金属矿物有方解石、白云石、石英、重晶石、萤石、沥青、电气石、有机质等。

二、沉积矿物与沉积岩

在万山矿区内,有一些矿物和岩石是典型的沉积物。它们基本上没有遭受热液作用影响,而保持着沉积的本来面目。

黄铁矿:呈微粒星点状、结核状、层纹状,均匀地广泛地分布在黑色碳质有机质页岩、泥质灰岩中。黄铁矿粒度细小,肉眼难辨,一般为0.05—0.1mm。它们属于典型的沉积矿物。

燧石:在黑色碳质有机质页岩、泥质灰岩层中,有一些透镜状、结核状、薄层条带状的燧石,连续成层整合式产出。单个透镜体或结核大小一般为几毫米,少数为几厘米,最大达几十厘米。薄层厚度一般为0.1—2.0cm。燧石也是一种典型的沉积矿物。

表 3 万山矿区沉积矿物和沉积岩的Hg、Zn含量

Table 3. Hg and Zn contents of sedimentary minerals and sedimentary rocks in the Wanshan ore district

样 号	采 样 层 位	样 品 类 型	元 素 及 含 量		
			Hg (ppm)	Zn (ppm)	SiO ₂ (%)
1	C ₁	黄 铁 矿	0.4	14	6.5
2			1.0	32	7.0
3			0.85	17	5.5
4	C ₂	燧 石	0.9	29	48.18
5			0.8	58	40.3
6			0.7	24	31.16
7	C ₁	沥青、有机质	1.0	72	43.2
8			0.75	109	38.6
9			0.85	87	45.5
10			1.05	54	71.0
11	C ₁	石 灰 岩	0.3	21	22.36
12			0.7	16	6.78
13			0.8	28	12.62
14			0.2	28	15.16
15			0.7	23	16.74
16			0.7	22	18.86
17	C ₂ —O ₁	鲕状白云岩	0.35	25	7.0
18			0.85	35	6.5
19			1.05	30	4.5

(贵州有色地质—总队化验室分析,双硫脲比色法,灵敏度 0.2ppm)

沥青和有机质：主要分布在黑色碳质有机质页岩中，其它各层岩石中也普遍存在，但含量较低，以胶结物形式分布在岩石中，部分呈薄膜状、细纹理状、小结核体状产出。

石灰岩：在灰岩、泥质灰岩、白云岩、页岩层中，有一种透镜状、扁豆状、鸟眼状的石灰岩体，单体长度从几毫米至几厘米，同心分层构造十分典型，由核心、皮壳组成，是一种典型的沉积岩石。

鲕状白云岩：鲕粒呈圆球形、椭球形，粒径0.05—1.0mm。鲕粒呈集合体产出，形成一定的白云岩层，属潮间至斜坡相沉积物。

作者总结整理了历年采集的以上种类矿物和岩石的分析资料，又再次采集了一批代表性样品（表3），这些资料反应出如下特点：普遍含汞及锌，且部分样品丰度较高，是克拉克值的几倍至几十倍；但与它们所赋存的沉积岩层相比，汞丰度（表2）要低（个别样也有高出几倍的情况）。

根据以上事实，笔者认为由于所研究的沉积岩层中的这些矿物和岩石是典型沉积成因的，因此将之作为沉积汞质的载体进行研究，比起泛泛地研究全岩中的汞质要深入一步，可靠性要更高。另外，这些矿物和岩石分布的层位，因为多是非含矿层位，受构造变动和矿化影响都小，而这些矿物和岩石本身却有利于汞的聚集。所以，确认这些汞是沉积成因的应属无疑。

三、沉积结构构造

借助对一些沉积物的典型的结构构造的研究，也可以获得沉积汞的证据。

沉积辰砂的结构特点：辰砂是汞矿床的最主要的工业矿物，也是沉积汞的主要存在形式。在万山汞矿区和湘、黔不少汞矿区（带）内，普遍可以分出两种不同成因方式的辰砂。一种是经历沉积改造成因的辰砂，集中分布在矿床矿体中，具有热液矿物的特点：晶体粒度大，粒径为0.1—0.5mm，部分为1.0—5.0mm，最大的晶体达 $6.52 \times 3.71 \times 3.51 \text{cm}^3$ （即辰砂王）；晶形完美，颜色呈深红色、红色、暗红色；产出形式为浸染状、细网脉状、团块状等。另一种是沉积成因性质的辰砂，广泛地微量地分布在沉积岩层之中，特别是汞丰度值高的岩层中。大重量的岩石样，经破碎淘洗，在镜下就可以找出辰砂。其特点是粒度细小，一般粒径为0.1—0.04mm，晶形复杂，具有沉积碎屑矿物的特点；颜色呈红色、浅红色；呈星点状均匀地分布在一定的岩层之中，或者以层纹状沿层产出。

沉积黄铁矿的结构特点：前面已讲到，沉积黄铁矿主要是微细粒的矿物，晶形多为立方形，颜色呈黄色，粒度细小，一般粒径为0.05—0.1mm，均匀地散布在岩层之中。黄铁矿的集合体常常形成纹层状、透镜状，沿层产出。

结核状构造：很多矿物都具有结核状构造，包括透镜状、扁豆状、椭球状等等，都具有同心环状构造特点。

层纹状构造：黄铁矿、燧石等矿物都具有层纹状构造特点。

采集具有以上结构构造特点的矿物岩石的样品，经破碎淘洗之后，常常见微粒辰砂，这种辰砂显然是沉积成因的。对一些结核、透镜体、层纹进行了光薄片鉴定，在少数见辰砂的光薄片，辰砂的产出有以下几种情况：①辰砂微粒赋存在黄铁矿结核的核心，被层层铁泥质物包裹；②辰砂或黄铁矿赋存在燧石结核或透镜体的皮壳层纹之间，或直接参与组成层纹；

③发现一粒以褐铁矿为主的结核，敲碎后在核心中包裹的石英碎屑上见一粒辰砂。以上这些现象都是较确切的沉积证据。

四、生物化石

现代生物普遍含汞的事实，已经不是什么新鲜事了^[3]。在有汞质来源的条件下，无论是分布在大气、水体、土壤、岩石之中的汞，都能被生物吸收、贮存、排泄和降解，并以三种形式保存和表现出来：①现代生物含汞；②生物成因的矿床及非生物成因但有生物参与成矿作用的矿床含汞；③生物化石含汞。

在万山矿区中，以上三种含汞情况都存在。现代生物含汞已通过大量的陆生和水生动植物采样分析所证实，动物类平均含汞0.75ppm；植物类平均为1.06ppm（表4）。

生物成因和非生物成因但有生物参与成矿作用的矿床含汞表现为：下寒武统底部磷块岩

表4 万山矿区现代生物的汞含量

Table 4. Hg content of modern creatures in the Wanshan ore district

动物名称	含汞量 (ppm)	植物名称	含汞量 (ppm)
草 鱼	0.50	绿藻	1.72
鲤 鱼	0.65	红藻	0.85
白 连 鱼	0.35 0.60	地衣	0.90 1.00
鲫 鱼	1.45	全缘广萼苔	1.25
田 螺	0.25	玉米	0.25
泥 鳅	0.85	玉蜀黍	0.15
	0.45	稻草	1.50
蚯 蚓	1.35	稻根	5.50
黄 鳊	0.95	汞草	0.72
	1.05	松树	0.70
	1.25	法国梧桐	1.01
小 虾	1.00	白杨	0.51
螃 蟹	0.05		0.45
青 蛙	0.52		1.35
蚂 蚁	1.01	柏树	0.60
蟋 蟀	0.50	竹	0.52
蝌 蚪	0.62	杨柳树	0.80
团 鱼	0.85	白菜	0.54
平 均	0.75	平均	1.06

（贵州有色地质—总队化验室分析，双硫脲比色法，灵敏度0.2ppm）

含汞；黑色碳质有机质页岩中镍、钼、钒、银矿均含汞（表5）等等。

生物化石含汞也已得到证实。生物都能吸收一定量的汞质，这些汞质虽然在生物死亡之后经历了漫长复杂的演变，但一部分汞质仍残留在化石之中。作者在万山矿区的非含矿层（ ϵ_1^1 、 ϵ_1^2 、 ϵ_1^3 、 ϵ_1^4 、 ϵ_1^5 、 ϵ_1^6 ）中，在受矿化影响最弱或无影响的部位，采集了多批化石样品，分析结果表明，汞含量都高于所在岩层的丰度，一般是0.8—2ppm，最高达100ppm（表6）。

为什么生物化石中会有这么高的汞含量？我们可以从以下一些事实中得到启示：万山矿

表5 万山矿区沉积矿床的Hg含量

Table 5. Hg content of sedimentary deposit in the Wanshan ore district

样 号	层 位	矿 种	汞 含 量 (ppm)
1	ϵ_1^1	P、Ni、Mo、V、Ag等	1.7
2	ϵ_1^1	P、Ni、Mo、V、Ag等	105
3	ϵ_1^1	P、Ni、Mo、V、Ag等	2.5
4	ϵ_1^1	P、Ni、Mo、V、Ag等	3.4
5	ϵ_1^4	K	0.1—10
6	ϵ_1^5	K	0.6
7	ϵ_1^5	K	2.1
8	ϵ_1^5	K	1.72
9	ϵ_1^5	K	4.5

（贵州有色地质—总队化验室原子吸收法分析）

表6 万山矿区地层中化石的Hg含量
Table 6. Hg content of fossil from strata
of the Wanshan ore district

样号	产地	层位	化石类型	汞含量 (ppm)
1	尾梁洲	ϵ_1^1	三叶虫	100.6
2	大坡脑	ϵ_1^{10}	三叶虫	20.1
3	大水溪	ϵ_1^1	三叶虫	76.0
4	尖坡	ϵ_1^1	三叶虫	16.0
5	杉木董	ϵ_1^1	三叶虫	8.0
6	核桃树	ϵ_1^{10}	三叶虫	5.5
7	向家地	ϵ_1^{10}	三叶虫	45.5
8	冷风洞	ϵ_1^1	三叶虫	34.1
9	大琴门	ϵ_1^{10}	三叶虫	7.0
10	鹿马山	ϵ_1^1	三叶虫	8.2
11	楠木山	ϵ_1^1	三叶虫	19.1
12	代家桥	ϵ_1^1	三叶虫	50.5
13	田坪	ϵ_1^1	古杯海绵	6.2
14	梁尾洲	ϵ_1^{10}	三叶虫	27.5
15	大坡脑	ϵ_1^{10}	三叶虫	80.5
16	向家地	ϵ_1^{10}	三叶虫	9.0
17	冷风洞	ϵ_1^1	三叶虫	10.2
18	范家山	ϵ_1^1	古杯海绵	27.0
19	小红旗	ϵ_1^1	腕足类	33.0
20	三角岩	ϵ_1^1	三叶虫	51.0

(贵州有色地质—总队化验室分析, 双硫脲比色法, 灵敏度 0.2ppm)

区内大量的原生晕和次生晕样品分析结果表明, 次生晕中汞、锑、铅、锌、砷等元素的含量高于原生晕, 大致分别是原生晕的7、6、8、4、3倍。作者实验性地采集了一些死亡植物的腐殖根残留物样品, 其含汞量不仅超过该类植物, 也超过所生长地点的土壤, 最高可达101ppm。作了一个很简单的实验, 把食后的鸡骨、猪骨埋在含汞岩层的风化土壤中, 经历一个春夏秋冬之后, 取出分析, 发现汞等金属元素的含量大大提高, 一般在1.0—5.4ppm之间, 最高可达66ppm。这些事实说明, 风化产物(其中也包含大量动植物有机物质), 死亡后埋藏在土壤中的动物、植物, 在风化埋藏成壤成岩过程中, 不仅没有丢失汞, 还能聚集汞及其它元素。因此, 是否可以这么设想, 地史上含汞的生物死亡之后, 汞仍然在岩石, 特别是生物化石中固定保存下来。至于其聚集固定机理, 当然是很复杂的, 既有风化循环作用, 也有生物降解作用, 尤其是微生物的作用还能形成辰砂, 即生物成矿作用。

综合以上四个方面的事实, 作者认为万

山汞矿区中, 广泛地散布在沉积岩中的低含量的汞质, 主要属沉积成因。这些沉积的汞质就是以后改造成矿阶段汞的主要来源。

主要参考文献

- [1] 涂光炽 1981 我国层控矿床的若干特点 中国科学院地球化学研究所年报 贵州人民出版社
- [2] 花永丰 1981 贵州及其邻区汞矿成因的初步研究 地质学报 第2期
- [3] 花永丰 1982 中国汞矿成因及其找矿预测 贵州人民出版社

ON THE SEDIMENTARY GENESIS OF MERCURY SUBSTANCE IN THE WANSHAN MERCURY ORE DISTRICT

Hua Yongfeng

*(No. 1 Geological Party for Nonferrous Metals of Guizhou Province, China Nonferrous Metals
Corporation, Wanshan District, Guizhou Province)*

Abstract

The Wanshan mercury deposit, a World-famous mercury district, possesses stratabound characteristics and is of sedimentary-transformed type with the mercury substance derived from wall rocks. The genesis of mercury substance is dealt with in this paper from such aspects as metallogenic series, sedimentary minerals and rocks, sedimentary textures and structures and fossils.

The Wanshan ore district has a metallogenic series in Cambrian which consists mainly of P, Mo, V, Ag, K, Zn and Hg, being of sedimentary origin.

There exist in Wanshan ore district some sedimentary minerals and rocks, i. e., pyrite, chert, bitumen and organic material, limestone and oolitic dolomite, which all have fairly high mercury content (Table 3), belonging to sedimentary origin.

Some findings may serve as evidence for sedimentary origin of mercury substance, e. g., the existence of micrograined cinnabar in core of sedimentary pyrite nodule, in chert nodule or between crustal laminae of lenses.

The living things contain mercury in three different forms: (1) mercury in modern organisms; (2) mercury in biogenic or nonbiogenic deposits; (3) mercury in fossils. Modern creatures contain 0.75 ppm mercury while modern plants 1.06 ppm on the average (Table 4); ore deposits also have rather high mercury content (Table 5), and fossils contains a substantial amount of mercury (Table 6).

The author holds the opinion that the above-mentioned low-content sedimentary mercury substance seems likely to have been the source of mercury in low-temperature hydrothermal ore forming stage.