

陈远荣 贾国相 徐庆鸿 著

气体集成快速定位 预测隐伏矿的新技术研究

QITIJI CHENG KUAI SU DING WEI YU CE
YIN FU KUANG DE XIN JI SHU YAN JIU

地质出版社

内 容 提 要

本书的内容主要包括:烃、汞气体测量找矿的基本原理,有机物与有色、贵金属成矿作用,各类岩石、矿石烃类测量和异常源分析,烃、汞气体测量的野外、室内工作方法,典型矿床方法有效性试验,主要异常模式和成因机制,未知区推广应用评价与效果和主要干扰因素的识别与消除等。

本书可供从事气体测量找矿,金属矿地球化学勘查,油气地质,有色地质等工作的生产、科研和教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

气体集成快速定位预测隐伏矿的新技术研究/陈远荣等著.-北京:地质出版社,2003.9

ISBN 7-116-03904-X

I. 气… II. 陈… III. 地球化学气体测量-研究 IV. P632

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 084745 号

执行编辑:王大军

责任编辑:余宏权 王龙生

责任校对:王素荣

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

电 话:(010)82324508(邮购部);(010)82324579(编辑部)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zhs@ gph.com.cn

传 真:(010)82310759

印 刷:北京印刷学院实习工厂

开 本:787mm×1092mm¹/16

印 张:8.5

字 数:210 千字

印 数:1—600 册

版 次:2003 年 9 月北京第一版·第一次印刷

定 价:30.00 元

ISBN 7-116-03904-X/P·2410

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

热烈庆祝有色金属矿产
地质调查中心成立两周年！

序

大量实际资料表明,在有色金属及贵金属地质普查找矿工作中,地球化学勘查是一项不可缺少的有效的工作方法,特别是 20 世纪 80 年代以来,中小比例尺区域及成矿区带化探普查工作,找矿效果显著,经济效益良好并形成了具有我国特色的方法技术系统。近几年来又针对我国所特有的各种特殊景观地球化学条件,开展了一系列方法试验研究工作,在样点布设、取样介质、样品加工方案等方面,均取得了成果并已开始应用于生产。但是,随着地质找矿工作的进展,出露矿日益减少,盲矿、难识别矿比重不断加大,在这种情况下,如何寻找隐伏矿(包括盲矿及掩埋矿),如何获得、判断、识别隐伏矿所形成的异常,已成为金属矿地球化学勘查工作急需研究解决的重要课题,本专著研究提出的以应用有机气体为主,结合汞气测量寻找隐伏矿及区域性异常评价,为解决这个问题,提出了一个新的、可行的、具有良好前景的思路、途径和方法。

专著首先介绍了各项烃类组分的特点以及应用于找隐伏矿的可能性,讨论了有机物与有色金属贵金属成矿作用的关系,提出了可能的找矿指标,研究了一些矿床的矿石、岩石中有机烃气存在相态及含量变化情况,研究了几个矿区有机气体在矿体周围展布情况,这些基础性的工作及资料,为应用有机烃气寻找隐伏矿提供了理论基础和实际依据。

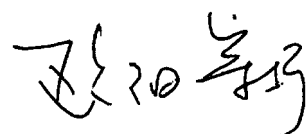
专著介绍了包括 Sn、Cu、Cu-Ni、Cu-Mo、Pb-Zn、Au 等矿种,多种成因类型,15 个矿区的试验结果,说明了本方法在寻找隐伏矿及异常评价方面的有效性。在大量试验研究工作及实际检验的基础上,总结提出了系统的野外及室内工作方法,指出了异常的主要干扰因素以及对干扰进行识别、消除的一些方法。这些内容具有重要的实用价值。

特别值得指出的是本专著在大量实际资料的基础上,又进一步的进行了研究、总结、提高,提出了五种异常模式,并且探讨了异常与矿的关系以及不同模式的形成机制、控制因素。这些内容对方法的选择应用、异常评价都有重要意义。

专著还介绍了在八个未知区应用此项新方法进行深部预测评价的结果及

找矿效果,进一步说明了方法的有效性以及应用前景。

本专著作者曾长期从事综合地球化学方法寻找油气田方面的科研及生产工作,取得了很好的找矿效果,经济效益显著,也积累了丰富的经验并已有专著问世。本书内容是上述科学试验工作的扩延,是作者多年来应用有机烃气寻找金属矿科研工作已有成果的积累和总结,是一项具有开拓、创新性的成果,是我国第一部应用有机烃气(及汞气)寻找有色金属及贵金属的专著。本书包括了理论依据,大量的试验结果,系统的工作方法,异常模式及异常形成机制的探讨,内容比较完整系统,资料丰富翔实,结论可信,图表清晰,是一部具有实际指导意义的专著。本书的出版对本方法的推广应用以及为完善本方法指导进一步的试验研究工作都具有重要作用,也必将对扩大地球化学勘查技术应用领域和思路,提高地球化学勘查找矿效果,起到良好的促进作用。



2003.7.29

前 言

有机质对金属成矿的影响早为地质、地球化学工作者所关注。有机质与金属成矿关系的研究始于 20 世纪 30 年代,随后,人们先后就“有机质与金属元素富集关系”、“有机质与层控矿床成矿关系及模拟实验”、“有机质在各类矿床成矿中的作用”、“有机烃类在找矿勘查中的初步试验”等方面开展了大量研究工作。如 Goldschmidt 等 1933 年对德国、英国煤中锗的含量进行了系统研究;Страхов (1953) 研究黑海沉积物后指出,在氧化-还原界面附近沉积形成的铁矿与有机质有关;叶连俊于 1963 年研究了有机质的热解作用;汪本善于 1963 年对煤中锗的形成机理进行了研究;Манская 和 Дроздова 在 1964 年出版了《有机质的地球化学》一书;Dozy 于 1970 年以密西西比河谷型铅-锌矿床为例,系统论述了卤水-石油-金属的关系,引起普遍重视;Richard 1975 年报道了瑞典莱斯瓦尔(Laisvall)铅锌矿伴生有烃类,其组成有高分子量的石蜡烃和角鲨烯,证明其成矿溶液含有石油烃类;杨蔚华、刘友梅 1983 年研究了干酪根热降解产生的 CH_4 与层控铜矿床浅色层的形成;1984 年 Carter 和 Cazalet 首次报道了用烃类气体(甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等)作金属矿勘探指标的试验结果。李生郁等在 1987~1989 年期间,对轻烃、汞及二氧化碳气体综合测量找矿进行过专题试验,初步表明了轻烃气体是找金属矿的有效指标。尽管如此,由于气体测量的方法技术比较复杂,而且该技术的应用还必须依赖于相应高灵敏度的分析仪器和较低的分析成本。所以,利用有机烃气寻找金属矿在国内外是大家一直想做而长期处于初级试验阶段的前沿性气体测量研究领域和方向。特别是到 20 世纪 90 年代中期,我们在开展油气地球化学勘查工作中,发现有些烃类异常与油气无关,却与岩浆岩关系密切,而油田水中又往往含有大量的金属元素,因而认为有机界与无机界之间一定存在着某种关联性,继而一直思考和探索着如何将一些在油气勘查中较为成熟和有效的气体测量方法引入到金属矿床勘查中。

基于上述背景,该思路首先得到了原中国有色金属工业总公司“十、百、千”跨世纪人才工程的专项和经费支持,取得初步进展后,又得到总公司地质勘查总局的支持,当研究成果取得新进展时,再次得到国家科技部公益型基金和广西科学基金的支持,最终完成了“气体集成快速定位预测隐伏矿的新技术研究”项目。研究成果全面揭示了金属成矿过程中烃类气体及其他气体对主要成矿元素迁移、富集、改造等方面的作用,探索了有机烃等气体在金属矿上的运移途径、形成机理,总结了隐伏金属矿上方岩石、土壤中的化探异常特征、组合关系、异常模式,建立了寻找隐伏金属矿快速定位预测的地球化学方法(指标)和评价标志,完善了有机烃等气体的找矿机理,并使该技术由试验研究阶段上升到推广应用阶段。当研究工作与方法、理论等方面取得许多成果后,自 2001 年起,先后对陕西太白双王金矿、八卦庙金矿、马鞍桥金矿,内蒙古赤峰柴胡栏子金矿,湖南康家湾铅锌金银矿,江西德兴金山金矿,云南水泄铜矿、北衙金矿、个旧锡矿、麒麟厂铅锌矿,广西大厂锡矿、贵港庆丰铅锌矿,山西桐

木沟铜矿, 贵州水城铅锌矿, 山东夏甸金矿等 10 多个典型矿床进行了方法有效性试验。研究表明, 在不同地表景观条件下, 在大多数金属矿床上方均不同程度地存在有机烃气异常反映; 不仅在地表矿和浅埋矿上方有异常显示, 而且在埋深达 600~700m 的盲矿, 其地表依然有良好的烃类异常。由此充分表明了有机烃气测量法在金属矿产勘查中适用范围非常广阔。随后在对南岭区带贵港-平南铅锌矿带的平垌、福禄岭、松山脚、官成等测区, 大厂高峰 100# 矿床深部, 龙胜岩头测区、枫木坪测区, 个旧矿田阿西寨地区, 坪宝-水口山矿带的马鞍山测区、胡家冲测区, 江西金山金矿田外围的东蒋测区, 陕西周至马鞍桥金矿深部及外围, 山东夏甸金矿 V 号矿带深部, 辽宁瓦家堡测区、林家三道沟测区、五龙金矿外围等, 进行了未知区应用评价。结果表明该方法技术既可用于区域性异常评价, 又可用于矿体富集地段的定位预测评价。部分预测区经钻探验证, 结果与评价结论非常吻合, 仅马鞍桥金矿, 便获新增黄金储量 1200kg, 获得了较显著的经济效益和社会效益。这从实践的角度证明了烃汞气体测量技术的实用性, 并具有广阔的应用前景, 并为有色、贵金属矿的找矿评价提供了一项新的技术方法。

本书由陈远荣、贾国相、徐庆鸿编写。在室内分析、数据计算机处理和资料整理过程中, 桂林矿产地质研究院科研处的张永林, 地质研究所的耿文辉、赵友方、徐振超、徐诗春、庄晓蕊、栾红岩、黄永平、黄杰、唐红松、韦龙明、张国林、王滋平、吴烈善、谢世业, 分析测试中心的杨仲平、唐翠云、侯荷祥、郑明烟、卢启余、韦山桃、黄华鸾、赖锦秋、靳晓珠等也给予了很大的帮助。另外, 在项目研究过程中, 得到了中南大学戴塔根教授, 广西有色地质勘查总院、273 分院, 江西有色地质勘查局、金地公司, 湖南有色地质勘查院、217 分院, 云南个旧锡矿, 广西大厂锡矿, 陕西马鞍桥金矿, 山东夏甸金矿, 沈阳有色勘查院, 冶金部地球物理勘查院化探研究所李惠教授, 北京有色地质研究所的邵世才教授、王学明高工、冯建军博士, 西北有色物化探总队等单位和个人的大力支持。在此一并表示衷心的感谢! 由于水平有限, 时间仓促, 书中谬误之处在所难免, 敬请批评指正!

目 录

序

前 言

第一章 烃、汞气体测量找矿的基本原理·····	(1)
第二章 有机物与有色、贵金属成矿作用·····	(3)
第一节 有机体对有色、贵金属元素具有富集作用,并且对形成初始矿源层具 重要作用·····	(3)
第二节 有机物是金属元素活化、迁移和富集成矿的重要介质和催化剂,有机- 金属络合物是金属元素迁移的重要形式·····	(5)
第三节 有机物热降解气体能为矿源层的成矿元素排出和汇聚提供通道和动力···	(5)
第四节 有机质参与金属成矿的作用极为广泛·····	(7)
第五节 有机质及其演化物是找矿的重要标志·····	(9)
第三章 各类岩石、矿石烃类测量和异常源分析·····	(10)
第一节 各类矿石、岩石的烃气测量·····	(10)
第二节 烃气在矿体周围的展布规律·····	(12)
第四章 烃、汞气体测量的野外、室内工作方法·····	(20)
第一节 野外工作方法·····	(20)
一、测网的确定·····	(20)
二、取样与样品加工·····	(20)
三、包装运输·····	(25)
第二节 室内测试方法·····	(29)
一、烃类测试·····	(29)
二、汞气测试·····	(31)
第五章 典型矿床方法有效性试验·····	(33)
第一节 云南个旧锡矿·····	(33)
第二节 广西大厂锡矿·····	(33)
第三节 陕西太白双王金矿床·····	(35)
第四节 内蒙古赤峰柴胡栏子金矿·····	(37)
第五节 云南水泄铜矿·····	(37)
第六节 广西贵港庆丰铅锌矿·····	(39)
第七节 湖南水口山康家湾铅锌金银矿·····	(44)
第八节 江西德兴金山金矿·····	(44)

第九节 江西定南岿美山金矿	(46)
第十节 山西中条山桐木沟铜矿	(47)
第十一节 广西泗顶铅锌矿	(48)
第十二节 贵州水城青山铅锌矿	(48)
第十三节 云南会泽麒麟厂铅锌矿	(50)
第十四节 云南大海八角地铅锌矿	(52)
第十五节 云南会泽五星厂铅锌矿	(52)
第六章 主要异常模式和成因机制	(58)
第一节 主要异常模式	(58)
一、不对称对偶双峰式	(58)
二、对称对偶双峰式	(58)
三、顶端单峰式	(59)
四、烃类双峰、汞单峰混合式	(60)
五、多峰(峰丛)式	(60)
第二节 各类异常模式成因机制探讨	(61)
一、顶端单峰式形成机制	(62)
二、对偶双峰式形成机制	(62)
第七章 未知区推广应用评价与效果	(63)
第一节 云南个旧锡矿松树脚矿田	(63)
第二节 广西贵港-平南铅锌矿带	(63)
第三节 湖南水口山-坪宝铅锌金银矿带	(79)
第四节 德兴金山金矿南部东蒋评价区	(84)
第五节 陕西周至马鞍桥金矿评价区	(86)
第六节 广西大厂锡矿 100# 矿体下盘深部	(88)
第七节 辽宁本溪县瓦家堡测区	(100)
第八节 山东夏甸金矿	(100)
第八章 主要干扰因素的识别与消除	(116)
第一节 断层引起的干扰异常与识别	(116)
第二节 土壤性质对烃类组分含量的影响	(116)
第三节 地表特殊景观条件的影响与消除	(118)
第四节 地下非矿信息源的干扰与消除	(120)
结语	(121)
参考文献	(124)

第一章 烃、汞气体测量找矿的基本原理

气体测量作为勘查地球化学的重要分支,从 20 世纪 60 年代末开始,由于测试、取样等技术的进步以及覆盖区找隐伏矿的需要,得到了较大的发展,这项技术的核心是通过检测、辨别、追踪和评价那些与矿床在成因及空间上有联系的气态元素或化合物的地球化学异常信息而进行找矿。

烃类根据其分子的不同结构形式可分为四大族,即:链烷烃(C_nH_{2n+2}),如甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)……;环烷烃或环链烷烃(C_nH_{2n}),如甲基环戊烷(C_6H_{12})、乙基环己烷(C_8H_{16});芳香烃(C_nH_{2n-6}),如甲苯(C_7H_8)、异丙基苯(C_9H_{12});烯烃(C_nH_{2n}),如乙烯(C_2H_4)、丁烯(C_4H_8)。环烷烃和链烷烃归属于饱和烃,因为其所有可利用的碳链被氢所饱和,所以在烃类中其性质最为稳定;芳香烃和烯烃都为不饱和烃,所以这两个烃族相对不稳定(尤其是烯烃),显得较活泼。

从结构上看,链烷烃和烯烃较简单,其次是环烷烃,而芳香烃则较复杂。从含量上看,链烷烃和环烷烃占主体,一般达 85% 以上,芳香烃较少,一般不超过 15%,而烯烃虽然是生命体最普遍的烃类,但多为痕量。而不论是何族烃类,均具有随着碳原子增多(或分子量增大),含量降低的变化趋势。在分析方面,链烷烃和烯烃易检测,且成本低,而芳香烃和环烷烃相对较难检测,且成本高。

因此,在使用有机烃气作为寻找有色、贵金属矿床的指标时,我们主要选择性地研究链烷烃同系物,尤其是数量上占绝对优势的甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷等低分子量链烷烃类组分(下面所论述的烃类均主要指这些组分)。它们和 Hg 气的部分物理化学参数见表 1-1。

从表 1-1 可见,甲烷、乙烷等烃类组分与其他气体组分一样,具有低沸点、高临界压力的特点,表明它们挥发性强,极易于形成气体方式运移。汞的沸点虽然相对较高,但由于其电离势很大(10.41eV),自然界各种形式的汞化合物极易还原为气态汞(Hg^0),而且其分子有效直径比水和甲烷还小,因而它亦易呈穿透迁移能力很强的气态汞(Hg^0)形式迁移。

众所周知,气体与液体、固体相比,最大的差异在于气体分子之间是分离的,只要没有压力限制,它能自发地拉大分子之间的平均距离去均匀地占满空间,构成一个均匀的气体分子场。这一性质是气体测量的基本依据之一。

假设在一个孔隙度为 α 的均匀覆盖层底下有一个气源,它散发出 Q g 气体,气体呈 45° 角圆锥球形充满所有孔隙(图 1-1),此时孔隙气体中的平均浓度 $\bar{C}$ 为:

$$\bar{C} = \frac{Q}{V} = \frac{3Q}{\pi(2-\sqrt{2})R^3\alpha}$$

表 1-1 有关组分的基本物理化学参数

成 分	分子式	沸 点 ℃, latm	临界压力 MPa	有效直径 10^{-10}m
甲 烷	CH_4	-161.5	4.49	3.8
乙 烷	C_2H_6	-88.6	4.73	4.4
丙 烷	C_3H_8	-42.0	4.12	5.1
正丁烷	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-0.5	3.67	5.3
异戊烷	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	11.72	3.24	5.8
氢	H_2	-252.7	1.26	2.3
氧	O_2	-183.0	4.87	
氮	N_2	-195.8	3.29	3.4
二氧化碳	CO_2	-78.5	7.16	3.3
硫化氢	H_2S	-60.4	8.73	
水蒸气	H_2O	+100	21.33	3.2
空 气		-193.0	3.65	
氦	He	-268.7	0.22	2.0
氩	Rn	-65.0	6.12	
汞	Hg°	356.6		3.006

注:临界压力是指单一组分纯物质气、液两相同时存在的最高压力;1atm=101325Pa。

由此可得:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3Q}{\pi(2-\sqrt{2})\alpha\bar{C}}}$$

设 $\alpha = 10\%$, $\bar{C} = 100\mu\text{g}/\text{m}^3$, $Q = 100\text{kg}$, 则可算出: $R = 2535\text{m}$ 。虽然计算简化了,但从
中不难看出,气体运移的距离是很远的,它能穿过巨厚的覆盖层到达地表,并在气源周围构成一个广阔的气体异常场,因而,使用气体测量法寻找隐伏矿具有巨大的潜力。

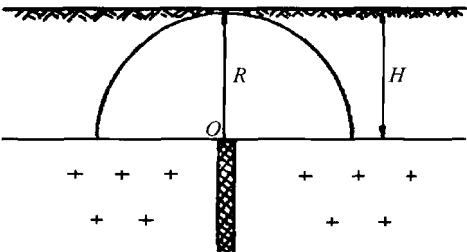


图 1-1 理想气体异常示意图
(据阮天健)

第二章 有机物与有色、贵金属成矿作用

长期以来,人们在研究有色、贵金属矿床的成矿作用中,发现了大量有机质参与成矿的事实和证据,根据现有的认识和资料,有机质对有色、贵金属矿床的成矿贡献包括以下几个方面。

第一节 有机体对有色、贵金属元素具有富集作用,并且对形成初始矿源层具有重要作用

研究表明,生物在生长期间,生物有机体通过器官吸收、表面吸附及形成有机络合物等形式富集了大量金属元素。据 Bowen 1966 年统计,藻类和细菌可使金属浓集几十至几十万倍(表 2-1)。美国学者戴维斯(D.H.Davis, 1977)在研究密苏里东南部铅矿床成因后指出,蓝绿藻对铅锌具富集作用,其中它能在低浓度溶液中对铅富集高达 5000 倍。生物死亡后,在有机体因氧化而分解的过程中常会将吸收在有机体内的金属元素重新释放出来。但是,大量有机体的分解,尤其是海生动物富含蛋白质的软体组织的分解可产生大量氨基酸、富里酸和腐殖酸等各种有机酸,首先这些有机酸对金属元素具有很强的络合作用或螯合作用,再次将各种金属元素富集起来,形成具活动性状的金属有机络合物或螯合物。M.A. 拉希德(1974)曾实验,平均每克腐殖酸捕获二价金属离子的能力为 97~150mg,在碳酸盐中每克腐殖酸能溶解 54~250mg 金属。其作用原理是:有机酸中含有大量羧基(-COOH)和羟基(OH)等游离基,这些游离基的氢原子能被金属离子取代,使沉积物和水介质中的金属离子与金属氢氧化物等能很快与羧酸反应,形成易溶解的羧酸盐而使金属元素富集(郑庆年, 1996)。另一方面,有机酸具有很强的还原能力,又是许多还原细菌极好的天然培养基,当沉积物或岩层中富含有机质时,因大量还原菌的繁殖以及有机质热降解而释放出烃类,使海(或湖)底、沉积物、岩层保持处于还原环境,各种成矿金属元素才不因有机质分解而重新返回海洋,仍保存在底积物或岩层中,并经成岩作用形成富含各种金属成矿元素的初始矿源层。在我国北方的元古宇、南方的上震旦统、下寒武统、秦岭地区的志留系均发育有大量富含有机质和金属元素的黑色矿源层,其中的金属元素与同类岩石相比含量常高出数倍至几十倍。据涂光炽等(1988),我国南方下寒武统黑色页岩中(表 2-2),除 Co 普遍小于页岩平均值外,Pb 在桂北、云南超出页岩平均值 5~30 倍,Zn 在桂北、云南超出页岩平均值 5~30 倍,Zn 在皖南、桂北、云南和湖南高 2~5 倍,Mo、Cu 和 Ag 普遍高出 1.5~110 倍,Ba 除浙江外高出 2~27 倍。何立贤等(1993)对贵州金(汞、锑)矿带与古油藏的关系进行研究后指出,贵州某些生油层系同时也是汞、锑、砷、金等热液矿床的含金岩系。

表 2-1 海生植物中某些元素浓度

元 素	海水中浓度 $w_B/10^{-6}$	海生植物中浓度 $w_B/10^{-6}$	富集倍数
Pb	0.00003	8	267000
Zn	0.01	150	15000
Ag	0.003	0.25	83
Fe	0.01	700	70000
Mn	0.02	53	26500
Ga	0.00003	0.5	17000
Hg	0.00003	0.03	1000
Cu	0.003	11	3700
Sn	0.003	1	330
Ni	0.005	3	600
Cr	0.00005	1	20000
Au	0.00001	0.012	1200
Ti	0.001	12~80	12000~80000

注:据 Bowen, 1966。

表 2-2 南方不同地区下寒武统黑色岩系中微量元素平均值 ($w_B/10^{-6}$)

地区 元素	湘西	江西	浙江	湖南	皖南	桂北	云南	陕西	页 岩 平均值
Co	9	3	6	7	6	15	10	3	19
Pb	12~17	6	11	27	20	640	100	24	20
Zn	83	92	175		310	300	450	16	95
Cu	187	83	54	230	89	80	187	100	45
Mo	160	58	64	23	42	50	12	26	2.6
Ag	1	0.3	6.2	3	2.4	0.1	8	2	0.07
Ni	160	72	120	80	73	50	—	60	68
Ba	1520	2220	165	5500	16000	—	1500	2338	580
Zr	80	70	—	170	106	—	1010	505	160
Ti	1450	3020	900	3100	1752	—	10000	5500	4600
Cr	125	97	—	230	124	—	291	129	90

注:据涂光炽等。

第二节 有机物是金属元素活化、迁移和富集成矿的重要介质和催化剂,有机-金属络合物是金属元素迁移的重要形式

分四个方面进行叙述。

第一,不管是原生沉积或后期富集,甚至在成岩或变质作用中,有机物都能起到很大的作用。前已述及,只要有大量有机物的存在,由于其中的羧基、羟基、羰基、胺基等能直接与各种金属元素作用形成溶解度、热稳定性较大的有机络合物或螯合物,如氨基乙酸铜 $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ 、醋酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、乳酸-Zn、苯醌-Zn、氨基酸-Zn 等络合物,因而有利于各种金属元素的活化与迁移。

第二,富有机物的地层在埋藏成岩热变过程中,有机物因热解作用产生大量的烷烃及其游离基,随着成岩和改造作用的进行,封存孔隙水中的卤族元素(Cl^- 、 I^- 等)浓度不断增大,化学性质非常活泼的烃类及其游离基便可与这些卤族元素发生卤化反应形成卤代烷,如 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}^- \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}(\text{氯乙烷}) + \text{H}^+$ 。烃类的卤化是链锁反应,多数金属元素(Pb、Zn、Cu、Sn、Au、Sb、Hg等)都能与卤代烷反应,生成易溶的金属有机化合物和金属卤化物,如 $2\text{Zn}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$,因此从沉积物(地层)中不断萃取其中的金属元素汇集到成岩孔隙水中或成矿热液中,为金属元素的大规模迁移和富集成矿创造了有利基础。虽然不同的有机-金属络合物的热稳定性有差别,但根据周中毅研究员等对“海藻的热变过程实验”结果推测,只要含有机质沉积层的成岩演化温度不超过 300°C ,上述演化过程便能持续进行。这对于大部分中低温矿床来说,已能满足成矿要求,如广东凡口铅锌矿床的形成温度为 $110\sim 210^\circ\text{C}$ (郑庆年,1996);密西西比铅锌矿床的形成温度为 $75\sim 220^\circ\text{C}$ (Giordano and Barnes, 1981);招远金矿的成矿温度包括三个区段, $280\sim 360^\circ\text{C}$ 、 $220\sim 270^\circ\text{C}$ 和 $180\sim 200^\circ\text{C}$ (李兆麟,1986);日本南萨型金矿床的形成温度为 $120\sim 275^\circ\text{C}$ (武内寿久称,1978)。

第三,大量实验资料表明,在相同或相似条件下,各种金属矿物在有机质存在的介质中获得的溶解度比在单纯 NaCl 溶液中的要大几倍到十几倍(表 2-3),显然有机物对于金属元素的活化、迁移极有帮助。

第四,大量有机物的存在,使硫酸盐还原菌得以大量繁殖、滋生,而这些还原细菌能将沉积物中及封存于沉积物孔隙海水里的硫酸盐还原,形成大量的 H_2S 。表 2-4 是由层间水和海水接种的还原硫细菌在石油、乳酸钙作为营养基的介质中,硫酸盐大量还原成 H_2S 的实验结果。这为许多金属硫化物矿床的形成提供了储存的地质环境及硫源。

第三节 有机物热降解气体能为矿源层的成矿元素排出和汇聚提供通道和动力

人们在长期研究成矿模式与机制中发现,许多赋存于古生界、中新生界中的矿床(包括 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Sn、Hg、Sb等矿产),尤其是层控型、中低温热液型、叠加改造型和喷流沉

表 2-3 方铅矿、闪锌矿在各种介质中的溶解度

编 号	介 质		淬火后溶液 pH 值(25℃)	$c(\text{Ca}^{2+})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	溶解度 10^{-6}
	固 相	液 相			
B-Pb-1	方铅矿 方解石	3mol/L NaCl, 0.01mol/L Na ₂ S	6.5		0.8
B-Pb-2	方铅矿 方解石	3mol/L NaCl, 2‰ 河流 H.A.	6.5		12.0
B-Pb-5	方铅矿	1mol/L NaCl	6		1.4
B-Pb-6	方铅矿	1mol/L NaCl	6		1.6
B-Pb-11	方铅矿	1mol/L NaCl, 2‰ 风化烟煤 F.A.	5		25
B-Pb-12	方铅矿	1mol/L NaCl 0.01mol/L Na ₂ S, 2‰ 风化烟煤 F.A.	5		15.5
B-Pb-13	方铅矿	1mol/L NaCl, 2‰ 河流 H.A.	6.5		19.5
B-Pb-17	方铅矿	1mol/L NaCl 0.01 mol/L Na ₂ S, 2‰ 风化烟煤 F.A.	5.5		14.5
B-Pb-22	方铅矿	0.1mol/L 水杨酸钠	8.5		13.5
B-Pb-23	方铅矿	0.1mol/L 水杨酸钠	8.5		14.0
P-Pb-3	方铅矿 方解石	1mol/L NaCl $P_{\text{CO}_2} = 40\text{kg}$	7.2	1.00×10^{-2}	2.8
P-Pb-4	方铅矿 方解石	1mol/L NaCl $P_{\text{CO}_2} = 40\text{kg}$	7.2	1.01×10^{-2}	3.0
B-Zn-3	闪锌矿 方解石	3mol/L NaCl, 0.01mol/L Na ₂ S, 1‰ 风化烟煤 F.A.	6.5		15.0
B-Zn-6	闪锌矿 方解石	3mol/L NaCl 0.01mol/L Na ₂ S, 1‰ 河流 F.A.	6.5		8.0
B-Zn-7	闪锌矿 方解石	3mol/L NaCl 0.01mol/L Na ₂ S, 1‰ 河流 F.A.	6.5		9.0
B-Zn-11	闪锌矿	1mol/L NaCl, 2‰ 风化烟煤 F.A.	6.0		45.0
B-Zn-12	闪锌矿	1mol/L NaCl 0.01mol/L Na ₂ S, 2‰ 风化烟煤 F.A.	6.5		13.0
T-Zn-1	闪锌矿	1‰ 风化烟煤 F.A.	6.5		90.0
T-Zn-2	闪锌矿	1% 乳酸	3.5		25.0
T-Zn-3	闪锌矿	1‰ EDTA	6.5		18.0
T-Zn-4	闪锌矿	1‰ 苯醌	6.5		8.0
P-Zn-1	闪锌矿 方解石	3mol/L NaCl, 0.01mol/L Na ₂ S $P_{\text{CO}_2} = 40\text{kg}$	6	7.19×10^{-3}	2.6
P-Zn-2	闪锌矿 方解石	3mol/L NaCl, 0.01mol/L Na ₂ S $P_{\text{CO}_2} = 40\text{kg}$	6	6.80×10^{-3}	2.4
P-Zn-3	闪锌矿 方解石	3mol/L NaCl, 0.01mol/L Na ₂ S $P_{\text{CO}_2} = 40\text{kg}$		6.03×10^{-3}	2.1

实验温度 $200 \pm 5^\circ\text{C}$; F.A. 胡啡酸; H.A. 胡敏酸; 据涂光炽等。

表 2-4 加有里海水的层间水中硫化氢的形成

布置实验的条件		有机物	实验期 (昼夜)	SO ₄ 的数量/mol·L ⁻¹		形成 H ₂ S mg·L ⁻¹
容 积 数				实验开始	实验结束	
海 水	层间水					
1	1	乳酸钙	46	1620	48	272.8
1	1	石 油	141	1620	464	233.0
2	8	石 油	46	647	324	122.0

注：库兹涅佐夫等，С.И. 1966。

积型矿床，其成矿物质主要来自前古生界古老基底一些富含成矿物质和有机质的矿源层。古老基底由于埋深大，所受的地层压力也很大，再加上历受多次构造运动（如加里东、海西、燕山等），这些基底矿源层的孔隙度和渗透率都已很小，如据 Jungten 和 Karwell 等人（1970）的研究，2000m 深处页岩的孔隙直径约为 $(50 \sim 100) \times 10^{-10} \text{ m}$ ，4500m 深处则仅为 $(8 \sim 16) \times 10^{-10} \text{ m}$ ，这几乎与许多气体分子的直径（见表 1-1）相差无几，在正常情况下，已萃取于孔隙水或热液中的成矿元素的排出可谓“寸步难行”，然而，由于这些矿源层富含有机质，且其干酪根多属 I 型（即无定形的类脂组）和 II 型（即无定形—草本—木质组），当其埋藏处的地温达到 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 时（埋深约 1500~2500m），这些干酪根会因热降解作用开始生成大量的烃类（CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 等）和 CO₂ 气体，而当地温大于 100°C 时（埋深约 3000~4000m），烃类和 CO₂ 等气体的数量会急剧增加。据格里戈里也夫（1959），即使是母质以木质组干酪根（III 型）的主体的无烟煤，生成每吨无烟煤平均放出 >700kg 的 H₂O，>500kg 的 CO₂ 和 >200kg 的 CH₄。另据蒙珀（1978）的研究，有机质在生油高峰向液体或气体转化过程中，它的纯体积超过原来有机质体积的 25%，大量气体、气泡的产生，会堵塞孔隙通道，逐步增加孔隙内的流体压力。当孔隙压力大于周围静水压力 1.42~2.40 倍时便超过岩石力学强度，产生微裂隙或使原已存在的裂隙再度张开，这样，含矿质的流体便可从这些微裂隙中排出。成矿流体排出后，压力下降，微裂隙闭合；气体再度产出引起压力升高时，微裂隙再次张开，成矿流体再排出，通过这种气体产生→引起高压→微裂隙形成和张开→成矿流体排出的反复作用，矿源层中的成矿物质得以随成矿流体间歇性地排出并汇聚，继而进一步共同运移到有利的空间沉淀、富集成矿。

第四节 有机质参与金属成矿的作用极为广泛

由于大部分富含金属成矿物质的矿源层的形成或多或少存在有机质的参与，所以有机质及其衍化物不仅在层控型、改造型、沉积-变质-混合岩化型、沉积-岩浆气液叠加型、热水淋滤型、喷流沉积型等类型矿床的形成中有着各种直接或间接的成因联系（这可以从这些矿床的矿物包裹体大都含有碳氢化合物组分而得到佐证），而且在与壳源有关的重熔岩浆热液矿床中，有机质对成矿作用亦有一定的贡献。当然，后者的成矿热液从岩浆中分离出来之前，由于经历了 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 以上的高温作用，来源于物源的有机质已几乎全部裂解为甲烷气，甚至进一步裂解为碳质、H₂ 和 CO₂。据杨天宇、王涵云（1984）对原油和干酪根热演化的模拟实验（表 2-5、2-6），热解温度 600°C 时，CH₄ 含量达最大值，占热解气体组分的 80% 以上，

随着温度的升高,由于 $\text{CH}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{C} + 2\text{H}_2$ 的反应,甲烷逐步裂解为 H_2 和残余碳。当温度达到 1100°C 时,甲烷含量仅存百分之几,而氢气却在 85% 以上(应指出的是,该实验是在隔氧条件下进行的,其中的碳质因没有氧源而无法大量转化为二氧化碳,与岩浆形成时的实际情况有出入)。因此,在这类矿床形成过程中,有机质及其演化物曾参与成矿作用被人们忽视了。事实上,第一,在岩浆重熔以前,有机质对成矿元素的富集已有重要影响;第二,在重熔形成岩浆及其分异演化过程中,如果物源富含有机质,那么有机物分解可形成大量的 CO_2 、 CO 、 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 H_2O 等气体组分,这对岩浆分异和矿化均有重要作用。如 Л. B. 塔尔松 (1974)指出,挥发分是硅酸盐熔体的强改造剂,由于挥发分可以降低熔融体的结晶温度,并且减缓成矿溶液的过早分散,因而挥发分起着促进岩体分异和成矿物质活动聚积的作用。从某种意义上说,有机质能极大地增加挥发分含量,而挥发分含量的增加则提高了岩浆热液成矿的可能性;第三,在大多数情况下,岩浆热液矿床的成矿物质和热液除部分直接源于岩浆的分异产物外,还有部分来源于围岩和地下水,而大量有机质的存在,可促进围岩中的成矿元素大量活化、迁移、富集,从而有利于一些大型、超大型富矿的形成。如我国著名的广西大厂特大型 Sn-Pb-Zn-Sb 矿床即是富含有机质条件下,各种成矿作用共同叠加的结果。

表 2-5 干酪根热模拟实验测试数据

热解温度 ℃	加热时间 h	产气量 $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	热解气体组分($\varphi_{\text{B}}/\%$)								
			C_1	C_2	C_3	$i\text{C}_4$	$n\text{C}_4$	N_2	H_2S	CO_2	H_2
400	100		38.57	17.48	9.01	0.63	2.04	0.65	9.74	6.04	15.49
500	100		75.42	6.85				0.09	3.13	2.33	12.13
600	100	296	80.24						3.19	3.03	13.54
800	8	368.02	34.61					0.43	1.17	0.50	63.29
900	8	394.51	21.52					2.25	0.84	0.21	75.19
1000	8	445.46	13.48					3.06	2.32	0.20	80.94
1100	8	482.76	7.33					1.66	1.99	0.45	88.51

注:据杨天宇、王涵云(1984),原油和干酪根热演变下限模拟实验。

表 2-6 原油热模拟实验测试数据

热解温度 ℃	加热时间 h	产气量 $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	热解气体组分($\varphi_{\text{B}}/\%$)						
			C_1	C_2	C_3	$i\text{C}_4$	$n\text{C}_4$	CO_2	H_2
450	100	426	62.19	23.19	9.75	0.81	0.15	微	3.45
500	100	642	75.56	17.46				微	7.63
600	100	683	80.41	0.19				微	19.50
800	8	741.9	38.74					0.19	60.44
900	8	802.9	18.21					0.02	78.25
1000	8	825.4	10.91					0.13	87.82
1100	8	910.5	1.57					0.23	98.20

注:据杨天宇、王涵云(1984),原油和干酪根热演变下限模拟实验。