

油气演化与一些金矿床成因的关系*

林 清 傅家谟 刘德汉 盛国英 卢家烂

(中国科学院地球化学研究所广州分部, 510640)

内容提要 石油演化和金属成矿之间的关系是地球化学研究的一个重要方向。通过对贵州部分金矿石中有机质的分析研究, 认识到在大部分金矿矿石中均有热变沥青, 热成熟度都很高 ($R^0\% > 1.5$)。进一步分析石油中的金含量, 发现一些原油中金的含量比较高(最高达 106ppb)。实验研究了原油对金的萃取作用、原油对金的溶解及金矿石的淋滤作用, 证明了金富集在原油中的过程。经载金原油成矿实验研究, 确认油气的破坏过程是金成矿的过程。通过综合分析, 我们建立了一个油气演化与金成矿之间的模式, 用以进一步研究油气与某些沉积改造金矿床之间的相互关系。

主题词 油气演化 沉积改造金矿床

有机质在一些成矿元素的迁移、富集过程中起着重要作用, 特别是形成油气的有机质与沉积改造矿床的关系, 是有机质参与成矿研究的新领域(涂光炽等, 1988; 卢家烂、傅家谟, 1988)。由于金属有机化合物热稳定性低, 成矿后矿石中有机质含量少, 但它们曾经起到的作用则难以估量 (Saxby, 1976)。

表生条件下, 微生物可以通过汲取和溶解作用富集金 (Mossman, 1985; Минеев и Черняк, 1974); 腐殖酸可以溶解金及从矿石中淋滤出金。不仅有有机质含量高的沉积相中有金的富集 (Манская и Проздова, 1964), 而且金矿矿石中也有较高的有机碳含量 (表 1)。

表 1 一些金矿石中有机碳含量

产地	金 矿	岩 性	有机碳(%)	文 献
东北	白云山	透辉透闪片岩	1.004	涂光炽等(1986)
东北	四道沟	绢云母石英片岩	2.626	涂光炽等(1986)
贵州	丹 寨	碳质灰岩	0.28	陈庆年等(1986)
贵州	丹 寨	含沥青灰岩	1.24	作者
贵州	丫 他	碳质粉砂岩	1.00	作者
贵州	丫 他	含沥青砂岩	0.71	作者
贵州	板 其	水云母粘土岩	0.36	作者
贵州	大山垭	碳质粉砂岩	0.89	作者

作者对黔西南一些金矿中的碳质物进行过详细研究, 矿石中含有大量的热变质沥青, 热成熟度很高 (R^0 为 2%—4%)。已达到半无烟煤—无烟煤阶段, 干酪根红外光谱透过

第一作者简介: 林 清 男 27 岁 博士研究生 有机地球化学

* 国家自然科学基金资助项目及有机地球化学国家实验室资助项目

1991 年 11 月收稿, 1992 年 3 月改回。

率低,见极弱的 C-H 吸收峰。金矿矿石中碳质物是金的载体矿物,其中板其金矿碳质物中含金 53.6g/t, 丫他金矿碳质物中含金 23.69g/t(刁淑琴, 1987), 这些结果同国外的一些研究结果具有同一性。

由于成矿作用具有明显的后生作用性质, 因而沉积阶段广泛存在的腐殖酸已变成了不溶的有机质——干酪根, 它们对成矿元素的迁移富集作用就相对小得多。褐煤在受热过程中, 含氧、氮的官能团在 500℃ 时几乎完全消失¹⁾, 产生大量的烃类气体、二氧化碳和水(卢家烂、傅家谟, 1988)。因而在沉积改造矿床中腐殖酸的作用是比较小的, 起作用的是它们的演化产物——烃类。

贵州微细浸染状金矿产出与古油藏有着一定的关系(陈庆年等, 1986)。黔东南丹寨汞-金矿床与麻江古油藏在空间分布上具有相同的格局。黔西南金矿主要分布于二叠系、三叠系碳酸盐岩盆地范围内, 与汞、铋、砷共生, 该盆地曾经是贵州油气勘探的重要地区。

金的地球化学性质决定了金元素与硫、砷及铋有较强的亲和力。在有机金化合物中, 以含硫、磷、砷的有机金化合物和烷基、芳基的氯化物配合物最稳定, 即含杂原子的有机金配合物或化合物最稳定, 对金的迁移有重要的作用。

原油是在沉积岩成岩后生阶段形成的一种天然产出的复杂的有机物混合物, 由多种烃类化合物和沥青质组成。原油含有许多杂原子有机化合物, 其中最重要的是有机硫化物。这些含硫化物有噻吩、硫醇、硫醚以及硫代酸, 它们不仅存在于原油中, 而且在油田卤水中也广泛存在 (Gize, *et al.*, 1987)。因此, 不论从数量上还是性质上看, 原油可能在层控矿床形成中起到重要的作用。

一些沉积改造型金矿在成因上与油气的形成演化有一定的关系, 对原油中金的含量、来源及原油参与金矿作用的实验模拟研究, 结合它们的演化关系, 可以对这一问题作出解释。

一、原油中金含量

原油中金含量分析可以用原子吸收方法及中子活化分析法获得。采用石墨炉原子吸收分光光度法需将原油样品用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 分解, 用稀王水溶液配制为 20ml 溶液进行测定。中子活化分析方法不需破坏样品而直接测定, 是一种较好的有机物中微量元素的分析方法。利用以上二种方法分析了原油中的金含量, 并参考国外文献资料, 结果如表 2。

原油中金的含量变化范围是相当大的, 在几个 ppb 到几百 ppb 之间变化。我国原油样品以胜利油田原油含金量较高为代表。

金的分析是通过处理除去了原油中的无机矿物后测定的。方法是将原油溶解于二氯甲烷中, 用滤纸过滤而除去不溶的矿物杂质。因而所分析的金是存在于有机相中, 存在形式完全可能是有机金化合物。

当石油受热时, 由于碳氢化合物中馏分 (300—400℃) 的蒸出, 能使原油中大部分

1) 杨天宇、王涵云, 1987, 岩石中有机质高温高压模拟实验, 第三届有机地球化学会议论文。

表 2 原油中金元素的含量

产 地	油 样	金含量 (ppb)	文献
胜利油田	孤 32-24	106	作者
胜利油田	孤 15-上-5	132	作者
胜利油田	埕 6-8	108	作者
江汉油田	潭 26	2	作者
克拉玛依	风 3	6	作者
委内瑞拉		2	1)
原 苏 联		70	2)
原 苏 联		380	2)
朝 鲜		9	3)

1) Buenafama, 1977; 2) Chakhmakhchev, *et al.* 1986; 3) Мехтнев 等, 1985。

金挥发,这正是美国从沥青页岩及石油中提取金的专利方法的依据。石油通过较低温度的燃烧也同样导致金在残渣中的含量降低(Иванкий, 1985)。由于芳烃和菲烃同石油中馏分相似,因而金主要存在于这些组分中。

原油中金的来源可能有三个方面:(1)生物继承来的;(2)有机质与岩石相互作用;(3)原油同水相互作用。这些作用有物理的吸附,也有化学的配合作用和氧化还原反应,结果使得原油可以成为金成矿的迁移载体。

原油中金的含量可以高出金成矿时所需最低浓度(20ppb),如果原油作为金的载体参与成矿作用,将是效率极高的迁移剂。

二、原油对金的萃取作用

有机质对金的萃取作用研究是金的湿法冶炼的重要研究领域。原油同金标准溶液的作用研究,可以证明金通过油水相互作用而富集在有机相中的可能性,同时也可探索金在原油中存在的形式,对研究有机金化合物及配合物提供指导作用。

石油硫化物能将金从水相中萃取到有机相中,萃取率可高达 99.8%(谭佩璐, 1985)。石油硫化物在高硫原油中有着相当高的含量,如产于我国江汉油田的原油含硫量高达 12%,是用来萃取金的极好样品。下面就一些原油萃金作用实验研究中的有关问题和结果进行探讨。

1. 不同原油对金的萃取作用研究

为了对比不同原油对金的萃取作用,我们选取了我国几个主要盆地的原油样品,用来进行萃金的实验研究。

由于实验条件所限,不同原油对金的萃取研究只能在较低温度下进行(低于 50℃)。用苯作原油的载体,对 $\text{pH} = 7$ 的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 标准溶液进行萃取,结果列于表 3。

不同的原油对金的萃取作用是不同的。大部分原油对金萃取率均大于 80%,张 1 井原油对金的萃取率最低。实验表明,原油中加入硫代乙醇酸后,对金的萃取率大有提高。

研究结果发现对金萃取率低的原油是含轻质组分多的油样,这是因为其原油中含杂原子的化合物少。实验中还发现,由于有机相和水相之间存在第三相而导致金的萃取率

表 3 不同原油对金的萃取率 ($\text{pH} = 7, 25^\circ\text{C}$)

油 样	原油量 (g)	有机相体积 (ml)	水相体积 (ml)	金含量 (μg)		萃取率 (%)	重复 次数
				有机相	水相		
王 4-2 井	1.11	20	20	84.83	2.625	96.9	2
王 8 井	0.95	20	20	104.15	7.15	96.7	2
孤 15-下-6	0.81	20	20	139.00	8.00	94.6	2
孤 15-上-5	0.81	20	20	110.00	7.15	96.8	2
孤 27-11	1.06	20	20	116.7	7.15	97.0	2
J-10	1.19	20	20	26.25	5.25	83.3	2
T34-2	0.78	20	20	61.6	7.15	89.1	2
张 1 井	0.83	20	20	23.00	21.75	51.4	1
苯	0	20	20	1.78	13.39	11.7	3

注: 未考虑回收率, 只考虑萃取后水相和有机相中的含金量并归一化为百分之百。采用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 分解, 原子吸收分析。

低, 如张 1 井原油。当水相中金的含量超过 50ppm 时, 有机相同水相之间形成第三相, 有机相和水相不能完全分开。

2. 金标准浓度、温度和 pH 值对原油萃金的影响

金的标准溶液浓度、温度和 pH 值与金的萃取率之间的关系如图 1、图 2 和图 3。

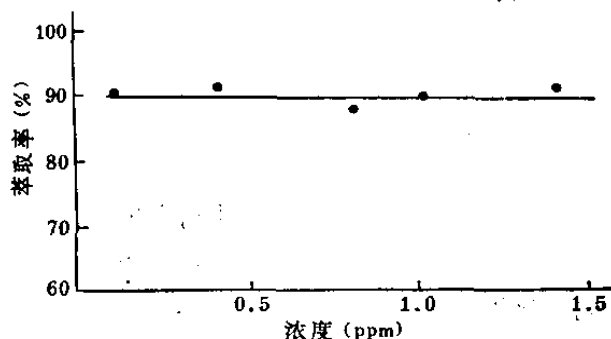


图 1 金标准浓度对原油萃金作用的影响

从图中可以看出, 金标准溶液浓度对金的萃取率影响不大(图 1), 而随温度的升高, 萃取率有下降的趋势(图 2)。对原油萃金作用影响最大的是 pH 值(图 3), 在酸性和中性条件下, 原油对金的萃取率高, 碱性条件下, 萃取率明显降低, 在 pH 值为 4—7 时金的萃取率最大。

3. 原油不同族组成对金的萃取作用

应用有机地球化学方法, 将王 4-2 井原油分成烷烃、芳烃、非烃和沥青质, 定量后用 20ml 苯作溶剂并与 400ppm ($\text{pH} = 7$) 标准金溶液作用, 用来研究族组成对金的萃取作用(表 4)。

由于我们只考虑溶解状态的金在有机相和水相中的分配, 对发生还原作用或其他方式形成的未溶解的金未加以考虑, 因此, 原油对金的萃取率同回收率的关系未加考虑。

由于有机相中起着萃取作用的有机质量不同, 因而为了便于比较, 将萃取率除以族组成含量后比较。结果表明, 非

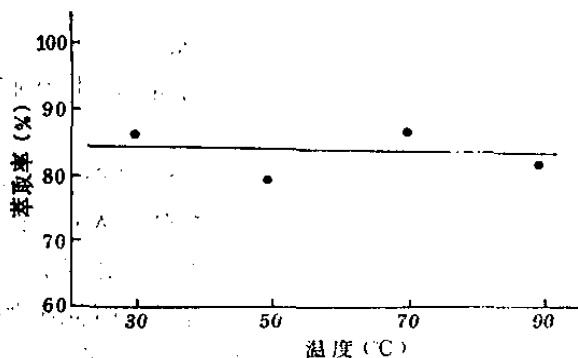


图 2 温度对原油萃金作用的影响

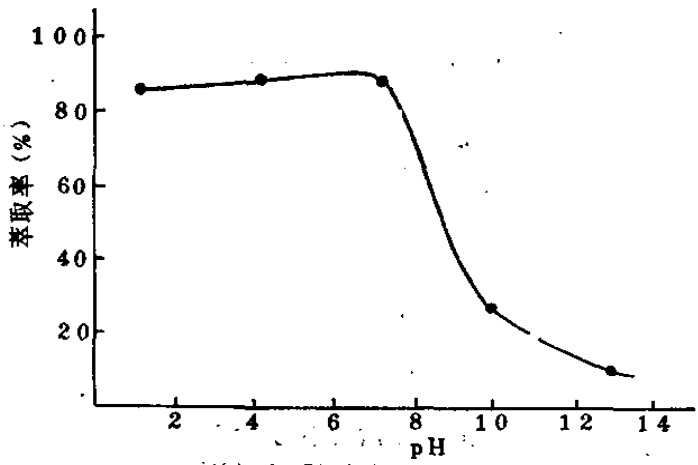


图 3 pH 值对原油萃金作用的影响

表 4 原油族组成对金的萃取作用(25℃)

族组成	含量(g)	金含量 (μg)		萃取率 (%)
		有机相	水 相	
烷 烃	0.6828	25.93	25.93	50.0
芳 烃	0.6588	87.04	4.08	95.9
菲 烃	0.2262	81.48	4.68	94.6
沥青质	0.4649	22.22	1.85	92.4

烃对金的萃取率最高(414), 沥青质次之(199); 烷烃最低(73)。这可能是菲烃中杂原子含量高, 且分子量低于沥青质, 因而活动性较大的缘故。而芳烃的金萃取率较高, 是由于该组成含有噻吩类化合物(盛国英, 1986)以及 π 键作用。

4. 萃金原油的稳定性

为了确定萃金原油的稳定性, 我们在已经萃取金的原油中加硫脲溶液-(0.05 mg/ml) 进行反萃取实验, 实验结果列于表 5。

表 5 原油萃金及硫脲反萃取结果 (25℃)

原油名	原油量(g)	金 含 量 (μg)				萃取率(%)	
		有机相 II	水相 I	有机相 II	水相 II	A	B
王 4-2	1.11	85.5	9.5	6.5	79	90.0	92.4
孤 15-下-6	0.81	105.0	5.75	1.75	103.25	94.8	98.3
T34-2	0.78	47.0	12.5	3.0	45	79.3	93.7

通过硫脲的反萃取作用, 有机相中的金绝大部分进入到硫脲溶液中。
对比萃取和反萃取实验的结果, 可以得出金的氯配合物稳定性低于原油萃金配合物的稳定性, 而后者低于硫脲配合物, 说明萃金产物可能存在化学键。

三、原油、油田卤水对金的溶解实验

在洁净的安瓿管中加入金的试剂和所要研究的溶液,将其封闭加热并经常振摇。数日后打开玻管,分开固相和液相,对液相用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 处理后,用稀王水定容后测定金,这是研究金的溶解的简易方法。

表 6、表 7 和表 8 分别是不同条件的金的溶解实验结果。金在原油中具有一定的溶解度,高于成矿溶液所需的最低浓度 (20ppb),如果将金的溶解完全归结于原油作用,每克原油中金的含量可达 ppm 级,可作为金的迁移载体。

表 6 金在原油苯溶液中的溶解度 (70℃)

实 验 条 件	溶解度 (ppm)
T34-2 原油 (20ml) + MnO_2 + 金	0.178
T3-4-2 原油 (20ml) + Na_2SO_4 + 金	0.165
王 4-2 原油 (20ml) + Na_2SO_4 + 金	0.35
王 4-2 原油 (20ml) + 金	0.09
王 4-2 原油 (20ml) + MnO_2 + 金	0.31
T19 原油 (20ml) + Na_2SO_4 + 金	0.013
T34-2 原油 (20ml) + 半胱氨酸 20mg + NH_4NO_3 + 金	0.15
王 4-2 原油 (20ml)	0.009

表 7 原油对金矿石样品的淋滤作用 (ppm) (70℃)

样品	金品位 (g/t)	矿石特征	原 油					
			王 4-2	J10	孤 15-下-5	黑油山	王 8	新义 12
紫 2	3.5	氧化矿石	0.26	0.31	0.18	0.23	/	
丹 1	6.9	原生矿石	0.1	/	/	/	0.038	0.013
秧 1	0.1	氧化矿石	0.001	0.001	/	/	0.0004	/
大 1	8.1	氧化矿石	0.684	0.415	0.024	0.018	0.0275	/

表 8 金在油田卤水中的溶解度 (70℃)

实 验 条 件	溶解度 (ppm)
油田卤水 (20ml) + MnO_2 + 金	0.71
油田卤水 (20ml) + 金	0.88
油田卤水 + 丹寨矿样	0.266
油田卤水 + 秧友矿样	0.047
油田卤水 + 大垸矿样	0.327

原油对金矿石中的金具有淋滤作用,氧化矿石中金较易淋滤出来。矿源层中的金可能呈吸附状态和有机化合物形式存在,因而更有可能溶于原油烃类中而活化并随原油迁移。

油田卤水是自然界中一种极其复杂的盐水溶液,含有许多金属、非金属元素,同时也含有烃类、有机酸和含硫的有机化合物。研究油田卤水对金的溶解作用有助于解决沉积

改造金形成中的一些问题。实验结果表明,油田卤水对金有较高的溶解度(表 8),形成金随水相的迁移。

四、萃金原油存在下金矿石的合成

模拟金矿合成实验是揭示油气演化与金矿形成之间联系的重要手段。把萃金原油与掺有少量 Fe_2O_3 的泥灰岩相混合,并将该样品置于周围均为泥灰岩的模具中部,封闭于 10^8Pa 压力、温度 450°C 的压机中加热 50h,以此研究原油热分解过程中的金矿形成。实验结果表明,原油热扩散形成扩散带(图 4),从内到外,金的品位急剧下降(表 9)。样品中广泛出现热变质沥青和硫化物及自然金的生成,其中外带沥青含量低于内带,但热分解较为彻底。

表 9 合成金矿石各带金的含量

分带	品位 (g/t)
内	26.54
中	0.50
外	0.004

模拟实验结果证实有机质(原油)的分解提供了成矿物质,如硫和金,从而导致硫化物形成和金的矿化。

五、油气演化与某些金矿形成的关系

研究结果表明,原油中具有高于克拉克值数十倍的金含量,完全能够成为金富集和迁移的有效载体。萃金实验的研究表明,金能通过油水作用的萃取过程而使金富集在有机相中,这种有机萃合物具有一定的稳定性,较氯配合物稳定,因而可以这种方式迁移金。这种萃取作用受金浓度影响小,受一定的温度影响,而酸碱度影响最大。同时还指出,具杂原子官能团的有机质对金有较高的萃取率,这同金的化学性质相符。溶解金的实验研究还表明,油能同金、矿石相作用,这是导致石油相中金来源的重要原因,而油田卤水溶金则是水相中金的来源的因素。这些研究结果同自然过程具有一致性,因而完全可以设想金能够由石油烃类活化和迁移。含金原油参与成矿的热分解实验的研究结果说明,油气的热分解可以提供金。如果石油中含有较高的硫,则可以同时提供硫的来源,导致硫化物蚀变,由此产生金的矿化。这些过程导致金矿形成同油气形成的相似性的出现,同时,也是金矿石中有机包体和碳质物形成的一种方式,也是金矿矿化的一种可能机制。

以上研究表明,原油及油田卤水可以溶解金并通过萃取作用导致原油中金的富集,油

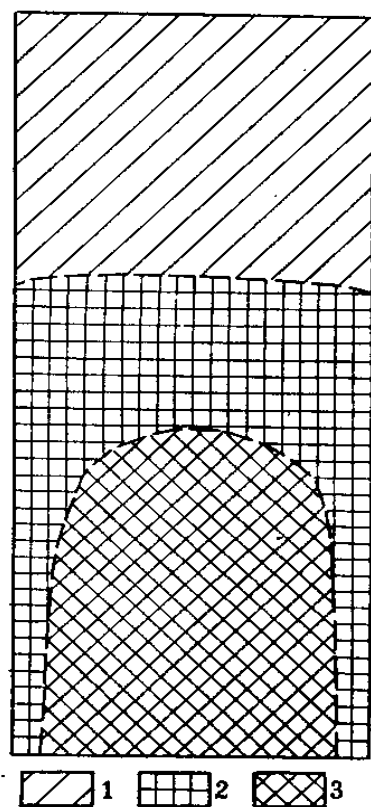


图 4 合成金矿石分带示意图

1. 外带 2. 中带 3. 内带

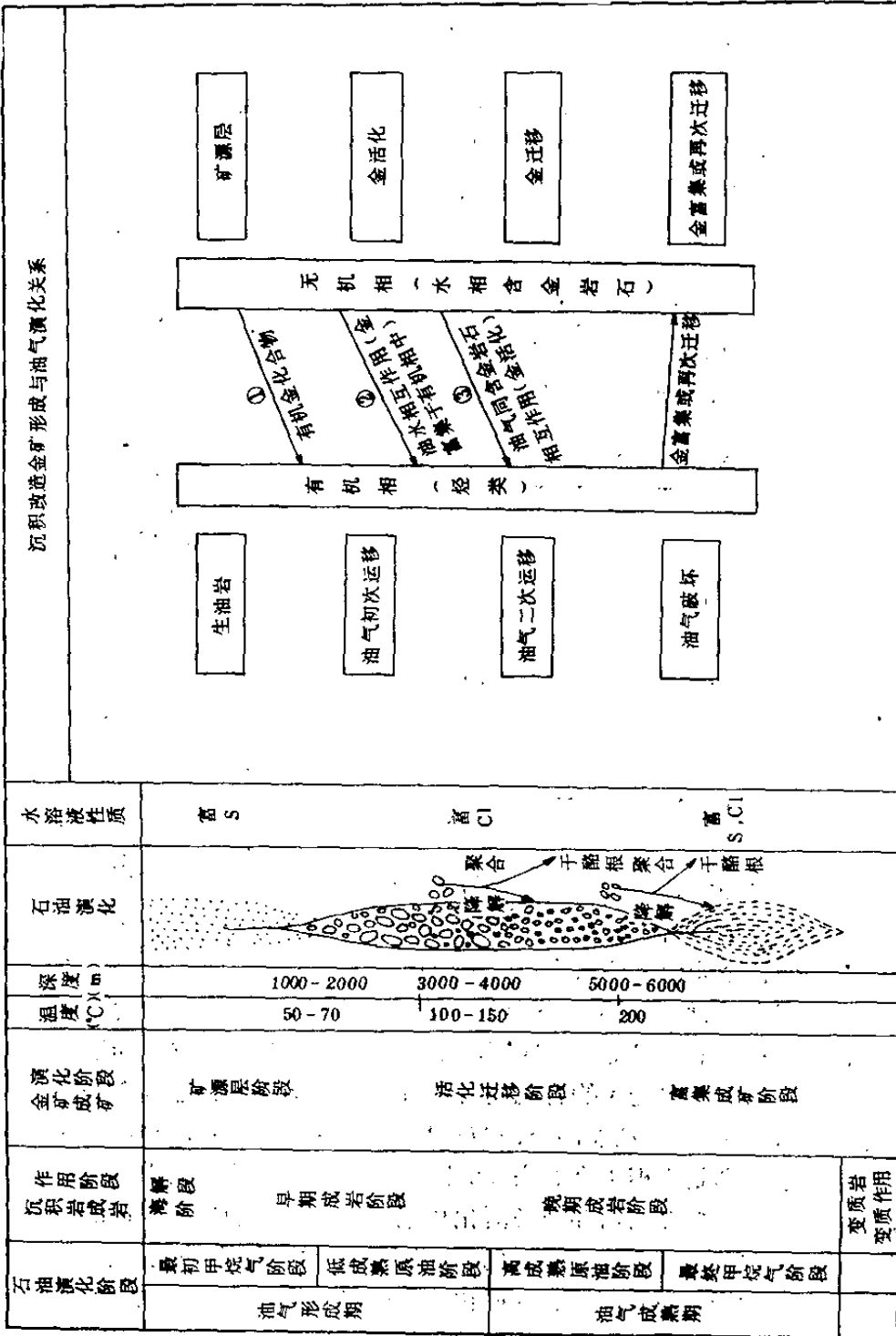


图 5 油气演化与沉积改造金矿的关系

气烃类的分解导致金的矿化。我们用图 5 综合反映该过程, 以此说明某些金矿在成因上同油气有相同的源层, 金伴随油气的形成、迁移而导致在有机相(油气)中的富集, 并在后期热力作用下发生分解而产生金矿化。该过程是通过原油中金含量及原油中金的富集和热分解成矿可能性的实验研究结果提出的, 可以用来说明一些与金矿有关的问题:

- (1) 参与金矿形成的有机质类型以油气烃类为主;
- (2) 金矿成矿温度高于油气演化的“液态窗”;
- (3) 油气烃类破坏导致金矿石中气态有机包裹体和热变沥青的形成;
- (4) 金矿控矿构造具有同油气矿床控矿构造的相似性;
- (5) 油气烃类不仅可以迁移金, 而且含硫高的原油的分解可能提供硫的来源, 是矿床形成的重要因素。

油气同金矿的关系, 已在丹寨汞-金矿床的形成中被认识(陈庆年等, 1986), 是研究有机质与金属矿化的重要领域, 不仅从实验上, 而且从地质上都应加强这方面的研究。

参 考 文 献

- 陈庆年等(1986), 丹寨汞-金矿床中的有机质与金属的某些特征, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1987), 贵州人民出版社, 145—158 页。
- 刁淑琴(1987), 黔西南微细粒金的赋存状态及可选性回收评述, 贵州地质, 3 期, 10—18 页。
- 傅家谟、史继杨(1975), 石油演化理论与实践(1)——石油演化的机理与石油演化的阶段, 地球化学, 2 期, 87—110 页。
- 卢家烂、傅家谟(1988), 有机质与金属元素相互作用的实验地球化学, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报, 科学出版社, 212—220 页。
- 盛国英等(1986), 青盐盆地高硫原油芳烃馏分中特征性标志化合物的检出, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1987), 贵州人民出版社, 50—64 页。
- 谭佩珩(1985), 用石油硫醚-PS501 从盐酸介质中萃取金的研究, 贵金属, 6 卷, 3 期, 20—25 页。
- 涂光炽等(1986), 中国层控矿床地球化学, 第一卷, 科学出版社。
- 涂光炽等(1988), 中国层控矿床地球化学, 第三卷, 科学出版社。
- Иванкий (1985), 李耀华译(1988), 黑色页岩中金的沉淀特征, 地质地球化学, 5 期, 14—15 页。
- Buenaflama, H. D. and Lubkowitz, J. A. (1977), The stability of trace metals suspensions in heavy crudes as determined by neutron activation analysis, *J. Radioanal. Chem.*, Vol. 39, pp. 293—300.
- Chakhmakhchev, V. A. *et al.* (1986), Trace elements and porphyrins in the geochemical correlation of petroleum and bitumoids, *Geochemistry International*, Vol. 22, No. 9, pp. 1—6.
- Gize, A. P. and Barnes, H. L. (1987), The organic geochemistry of two Mississippi Valley-type lead-zinc deposits, *Econ. Geol.*, Vol. 88, pp. 457—470.
- Mossman, D. J. (1985), The geochemistry of Witwatersrand-type gold deposits and the possible influence of ancient prokaryotic communities, *Precambrian Research*, Vol. 30, No. 4, pp. 303—319.
- Saxby, J. D. (1976), The significance of organic matter in ore genesis. In: *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits* (ed. Wolf, K. H.), New York, Elsevier, Vol. 2, Chap. 5, pp. 111—1338.
- Манская, С. М. и Проздова, Р. П. (1964), Геохимия Органического Вещества, Изд. Наука, Москва.
- Мехтиев, Ш. Ф., Мирзоел, Р. Х., Харитонов, В. М. (1985), Золото в недрах месторождения м-лханлы (Среднекуринская впадина), *Доклады АН СССР*, №. 12, стр. 39—42.
- Минеев, Г. Г. и Черняк, А. С. (1974), О Возможных путях использования гуминовых соединений в гидрометаллургических процессах извлечения золота и других металлов, *Журнал Химии*, том 47, стр. 2503—2506.

THE EVOLUTION OF OIL AND GAS AND THE GENESIS OF SEDIMENTATION REWORKED GOLD ORE DEPOSITS

Lin Qing Fu Jiamo Liu Dehan

Sheng Guoying Lu Jialan

(Guangzhou Branch of the Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou, 510640)

Abstract

Some gold deposits, especially sedimentation reworked gold deposits, share much in common with oil and gas deposits. They are both strata-bound deposits. They are characterized by structurally controlled distribution.

Strata-bound gold deposits are high in organic carbon (C_{org}). It has proved that organic matter in gold ores and source rocks is of sapropelic type or related to its evolutionary products in the light of organic geochemical study on gold ores and source rocks. In many gold ores, thermally altered bitumens of high maturity are often found.

Oil is a mixture of organic compounds which generated in the late stages of lithogenesis. It contains many heteroatomic organic compounds with N, O, S, As and Si, for example, thiols, thiophenes, pyrins, etc. These compounds exist not only in oils, but also in oilfield brines, thus capable of interacting with gold and gold complexes to form organic compounds of gold.

The metal contents of oils from several large basins of China were analysed by INAA and AAS. The results show that the highest value is 0.13 ppm from the Shengli oilfield. The results are similar to those reported from abroad.

Experimental studies indicate that oils can absorb gold from solutions. Oils and oilfield brines can solve gold from gold ores and pure gold metal. Mineralizing experiments show that oils are capable of absorbing gold to form gold ores.

Oils have an important role to play in gold transport, accumulation and deposition.