

热化学硫酸盐还原作用(TSR)与贵州汞(金锑) 矿床成因机制再探讨

——从黔东锰矿古天然气渗漏沉积成矿理论得到的启示

陈履安^{1,3)}, 周琦^{1,2)}

1) 贵州省地质学会, 贵阳, 550004; 2) 贵州省地质矿产勘查开发局, 贵阳, 550004;

3) 贵州省地质矿产中心实验室, 贵阳, 550018

内容提要: 受黔东地区南华纪锰矿的古天然气渗漏成矿理论启示, 在研究贵州典型汞矿成矿作用的地球化学机理的基础上, 本文将热化学硫酸盐还原反应(TSR)引入成矿过程。提出富含汞(包括气态汞)、还原硫、 Cl^- 的含矿—运矿流体与含汞围岩相互作用, 进一步论证推断深部油气藏的圈闭体系和围岩都可能是汞的重要来源。在较高温度条件下, 有油气(烃类)参与的硫酸盐热化学还原作用是还原硫(H_2S 、 HS^- 、 S^{2-})的主要来源, 而油气(烃类)在成矿作用中发挥了还原剂的重要作用。含矿的热流体(藏)渗漏或者喷溢, 同时又溶解流经围岩中以辰砂、单质汞等形式存在的汞, 转变为可溶解的汞—硫配合物而运移, 在系统从封闭转为开放的构造作用下, 气体组分逸失, 在还原硫浓度 $m(\text{S}^{2-})$ 降低、Eh升高、pH降低、压力和温度降低以及盐度降低等物理化学条件下成矿。类比研究显示, 贵州一些金、锑等金属矿床具有与此类汞矿床类似的成矿机理。故20世纪80年代以来的这类(汞、金、锑)金属矿床的沉积—改造成因及作者提出的相关地球化学机理应当加以适当修正。

关键词: 热化学硫酸盐还原反应(TSR); 古天然气渗漏沉积作用; 汞矿床; 金矿床; 锑矿床; 油气; 成矿作用; 地球化学机理; 贵州

热化学硫酸盐还原反应(TSR; Thermochemical sulfate reduction)是指硫酸盐在烃类的作用下被还原生成 H_2S 等还原态硫的同时相关有机组分被氧化的过程, 是一些硫化物矿床(Sangster, 2017; Johnson et al., 2018)及天然气形成的重要机制。硫酸盐还原作用(SR)是普遍发生于碳酸盐岩层中的地球化学现象, 不仅能够引起油气藏中 H_2S 的富集, 其产生的各种酸性气体还对碳酸盐岩储层具有明显的溶蚀改造作用。其反应有两种机理, 通常都会产生类似的生成物及附属产物。一是硫酸盐细菌还原反应(BSR), 一般发生于埋深较浅、温度较低的环境, 对储层的影响不大; 二是热化学硫酸盐还原反应(TSR), 通常发生在埋藏较深、温度较高的区域, 对储层的发育有着不同程度的改造作用。

陈履安(1984, 1985, 1989, 2011)根据贵州汞矿床的地质地球化学特征和包裹体资料, 用热力学方

法(包括Eh—pH图)研究、推断成矿流体富含还原硫(硫化氢等), 同时富含氯离子; 汞主要以还原硫配合物运移, 而不以卤素(氯)离子配合物运移; 探讨了汞矿成矿作用的地球化学机理。并且以此类推讨论了贵州汞、金、锑、砷成矿作用的地球化学机理。

但是, 对于还原硫的形成机理和油气(烃类)在成矿过程中的作用未做深入探讨。近些年来, 受黔东锰矿古天然气渗漏沉积成因机理的研究成果(周琦等, 2012, 2013, 2017; 谢晓峰等, 2015)和石油、天然气的非有机成因机制研究成果(Machel, 2001; 丁康乐等, 2005)的启示; 加之近期文献(贵州省地质调查院, 2017)指出, 在震旦系—寒武系碳酸盐岩地层中的这类矿床矿源层沉积的前后, 均有喷溢沉积作用的显示。因此, 我们认为热化学硫酸盐还原作用可能是贵州汞、锑、金矿床成矿系统中富含还原硫的主要机制。本文试图利用热化学硫酸盐还原作

注: 本文为中国地质调查局“贵州省矿产资源调查成果综合集成与服务产品开发”(编号: DD20160346-28)、“贵州锰矿成因与成矿规律”(编号: DD20160346-54)和贵州省锰矿资源预测评价科技创新人才团队(编号: 黔科合平台人才[2018]5618)项目的成果。

收稿日期: 2018-10-13; 改回日期: 2018-12-19; 责任编辑: 章雨旭。Doi:

作者简介: 陈履安, 男, 1942年生, 研究员, 主要从事成矿作用地球化学研究、资源环境与可持续发展研究以及期刊编辑等工作, Email: chenlvansina@sina.com; 103zq@163.com。

用,进一步阐明贵州汞矿成因的地球化学机理,并由此推论,贵州碳酸盐建造中的金、锑等矿床,也有类似的地球化学机制。

1 汞矿成因研究——成矿流体富含烃类指示成矿作用与古天然气有关

1.1 古油藏研究的启示

滇—黔—桂古生代海相碳酸盐岩地区,古油藏广泛发育,同时也是多种低温热液金属矿床发育密集区,矿化带和油气、沥青分布带之间有密切的时空关系。所以该地区是我国学者进行油气与金属成矿关系研究最好的地区。

林青等(1993)国内众多学者在我国南方层控矿床有机成矿作用研究方面做了大量的工作,提出了油气与金属“双源层”的概念,即生油层和矿源层可为同一源层,研究得出了古油藏的形成、破坏地质作用控制我国南方某些金属层控矿床的成矿过程的认识。他们通过对油田卤水与围岩水-岩反应的研究,证明油田卤水在运移过程中可演化为密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床的成矿流体。石油参与金属成矿也已取得了许多证据,通过对有机包裹体生物标志化合物的研究,提供了探讨石油与富金属卤水的来源及运移方面的信息。加尼福尼亚大学C.库沃等学者认为汞矿床中辰砂与石油共生的原因是由于石油与汞皆来自共同的源岩,而且被同一向上运动的流体所搬运。

施继锡等(1995)对贵州低温热液成矿区的有机包裹体进行了研究,探索利用有机包裹体研究古油藏与汞、锑、金矿床相互关系的思路和方法,发现在黔东和黔西南汞、锑、金成矿区存在大量含烃有机包裹体,它们是古油藏形成演化的产物,其中含有成矿元素活化迁移、富集成矿的若干信息,总结出古油藏与汞、锑、金矿床关系的规律,即油气与金属同生、同移、同聚,油气藏破坏,金属矿床形成。

对铜仁—万山古油藏及丹寨古油藏的研究(武蔚文,1989)表明,贵州省碳酸盐建造中汞锑金低温热液矿床与古油藏的广泛分布相对应。雪峰古陆周缘古生界相关地层中均有沥青分布,经镜下观察、有机地球化学分析证实为石油沥青,为油气破坏后的残留物。说明雪峰古陆周缘在地史上曾经形成规模巨大的油气聚集带。雪峰古陆西北侧斜坡、铜仁—玉屏—丹寨古断裂附近的铜仁—万山及丹寨东部均为油聚集带上的古油气藏。

铜仁—万山古油藏与湖南凤凰水田、奇梁桥沥

青脉(下寒武统)同属凤(凰)(新)晃古背斜翼部。沥青产出层位为下寒武统清虚洞组(E_{1q})及中寒武统敖溪组(E_{2a})碳酸盐岩。丹寨古油藏的沥青产出层位为上寒武统杨家湾组(E_{3y})碳酸盐岩。估算沥青含量数千万吨,相当于原始石油储量1亿吨以上。

铜仁—万山古油藏和丹寨古油藏分布区亦为汞矿区,是贵州汞矿的主要分布区。沥青产出的地层即为辰砂(汞)的主要富集层。铜仁—万山古油藏沥青主要产于层间缝隙,顺层白云石脉晶洞、斜交层面的白云石脉中和顺层滑动的破碎带中;丹寨古油藏沥青主要产于白云石化灰岩。硅化灰岩晶间、溶孔(呈鸟眼状)、脉石晶洞、微裂隙中。产状类型为浸染状、斑块状、裂隙型,晶洞、溶孔。沥青和辰砂虽同层产出,但二者往往不共生。辰砂的产出是受燕山张性断层控制,主要产于北西向羽状背斜、挠曲、断层中,中等强度蚀变(白云岩化、硅化及各种脉石)控矿。辰砂和沥青的共生则出现在控矿(辰砂)裂隙(或脉石)切割含沥青的裂隙或脉石(顺层为主)处,或沥青占据晶洞溶孔、缝隙的主空间后所残留的空间被辰砂充填处。这些研究成果把油气田热卤水与汞矿的成因联系起来。

1.2 汞、金、锑矿床的低温热液成矿成因研究

严钧平等(1989)对黔东北地区含汞建造的生油特征进行了全面的研究和论证,指出汞与油气同源;何立贤在该书序言中曾指出,该区汞矿是在油气藏破坏过程中富集的。何立贤和曾若兰(1989)指出,汞矿的成矿过程与成矿作用与石油的生成、运移和破坏过程是紧密相关的。

王华云、施继锡(1997)研究指出,位于扬子地块西南缘的丹寨、三都和都匀地区有两个主要的矿源层—容矿层—屏蔽层组合,它们分别是汞、金和铅锌的生储层序,它们排放的含硫油气则可能是低温热液矿化中硫的主要来源。

何立贤(1990)在充分地研究中国汞(锑)矿床及汞矿带的含金性,分析和论证了大气水可参与成矿作用而成为成矿溶液的组成部分,成矿流体是沉积岩在长期发展的地质历史过程中封存的建造水,并借鉴成油理论,论证了成矿热液形成机理。并以实际控矿构造地质剖面为例,首次建立了汞(锑)矿带中汞—锑—金矿四阶段成矿模式图。指出四川南部卤水富集带也受背斜构造圈闭,贵州的金、汞、锑等低温热液矿床也几乎都受背斜控制。这种控制石油(卤水)构造与控制矿床构造的相似性,说明矿床与构造圈闭的热流体之间存在着必然的成因联系。

如果一个生油层系中富含成矿元素的话,石油和油田卤水极可能就是含矿流体。认为黔西南金矿是该区含矿建造(P_1-T_2)中的矿质、流体和其自身的热能作为一个整体,在互相联系又互相制约的演化过程中形成的。提出贵州汞矿和黔西南金矿等矿床的矿质、流体和热能是同源的浅层低温热水热液。

尽管我国的汞矿床形态各异,各俱特色,但大量地质资料表明,它们却有许多共同之处。例如:①我国汞矿床绝大多数是产于碳酸盐岩中的单汞矿床,即矿体在围岩中呈似层状产出;②虽然矿床与侵入喷出活动似无关系,但是矿床形成与构造活动密切相关。贵州省地质调查院(2017)研究认为,在震旦系—寒武系碳酸盐岩地层中的汞、铅锌矿的矿源层沉积的前后,发生了喷流沉积作用;③汞在一般条件下多以辰砂和气态汞形式存在,故活化搬运汞的流体要能使辰砂、汞气中的汞得以搬运;④矿物的共生组合、围岩的蚀变类型都比较简单,而且十分相似。如主要金属矿物为辰砂,少量辉锑矿、闪锌矿、黄铁矿和方铅矿等;非金属矿物主要为石英、白云石、方解石、沥青和重晶石等;主要金属元素为汞,含少量Sb、As、Zn、Pb和Se等;主要蚀变为硅化、方解石化和白云石化等。这种不同矿床围岩的相似性,矿物、元素组合和蚀变类型的相似性以及成矿条件、运移对象的相同性,显然是具有相似组成和性质的热液作用于围岩的结果。证据显示,汞矿床均与构造有关,提示深部圈闭成矿流体藏被拉张破坏,是否会形成如黔东南华纪锰矿形成时的天然气渗漏沉积成锰机制呢?回答应该是肯定的。

如包裹体资料(严钧平等,1989)可见,运矿流体是高盐度,但从Eh—pH图(陈履安,1984)可见,若体系Eh低而富还原硫,则辰砂并不能以 $HgCl_4^{2-}$ 等氯络合物运移。而笔者等通过有关地质信息推断,运矿流体正是低Eh而富还原硫 $[S^{2-}]$ 的,其证据如下:从矿床矿物组成看,除辰砂外,还或多或少地见有一些辉锑矿、闪锌矿、黄铁矿等低价硫和低价铁的矿物,万山汞矿与辰砂共生的水晶包体中发现有沥青,并普遍见沥青化,这些都是流体Eh低的重要标志;而且,众多汞矿床都具有脆性容矿层和塑性泥质盖层相间组合、提供的一个相对封闭的容矿环境,提示体系是一相对还原的体系(而在背斜和断裂构造交切使体系开放时成矿),同时,热卤水成矿的水文地球化学研究表明,地下热卤水是还原—强还原的相对封闭的水动力平衡系统。故推断流体是低Eh的。在其形成和运移的过程中,可使沉积物

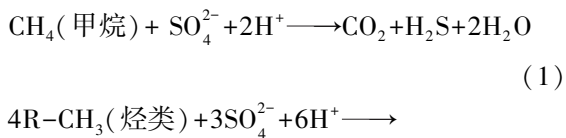
(岩)中的海相沉积硫酸盐如硬石膏转变为还原硫,故流体是富含 S^{2-} 的。

研究表明,贵州汞矿床含矿围岩以海相沉积的碳酸盐岩为主,产于其中的汞矿约占总储量的80%以上,产于碎屑岩和岩浆岩中者甚少。产于碳酸盐岩中的汞矿,与沉积相密切相关,主要产于碳酸盐台地蒸发相—潮上盐坪相和台地前缘斜坡相环境形成的岩石中,前者与硬石膏有关(如贵州务川汞矿带、重庆桐麻岭汞矿带等),后者与有机质相关(如湘黔边境的铜凤汞矿带、贵州三丹汞矿带等)。硫同位素研究(严钧平等,1989)表明,辰砂中的硫,来自于海相沉积硫酸盐(如硬石膏)。由此推断,我国碳酸盐建造中的汞矿床的形成,汞源既可能是深部无机成油的圈闭体系(流体藏),也可能来源于沉积源岩(如清虚洞组)中。是由既富含还原硫、又富含 Cl^- 的运矿流体作用于矿源层(储贮)中以辰砂(汞气)形式存在的汞。从Eh—pH图可见,辰砂只能转变为汞的还原硫配合物而不可能转变(或者转变的数量很少)为氯配合物运移,在还原硫浓度降低、Eh升高、pH降低、压力和温度降低以及盐度降低等物理化学条件下成矿。

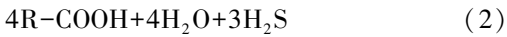
2 热化学硫酸盐还原反应 ——贵州汞矿的围岩蚀变

贵州汞矿床的主要蚀变为硅化、方解石化和白云石化等(汞矿地质与普查探勘编写组,1978)。而且诸多矿床特征表明,随赋矿地层的不同,在成矿流体的作用下,围岩蚀变具有一定差异。如务川木油厂汞矿床,赋矿地层清虚洞组原为膏盐白云岩、白云质石膏岩和硬石膏,其蚀变产物主要是方解石,是流体作用于原岩硬石膏的结果。

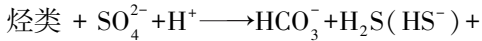
前人(严钧平等,1989)对贵州汞矿床中与辰砂伴生的石英和(或)方解石包裹体均一温度研究表明,成矿温度(一般为90~180℃)。而运矿流体的温度可能比此稍高,这正是硫酸盐热化学还原反应的适宜温度。可以推测,运矿流体—成矿流体在较高的温度、压力下,在深部流体藏的热液圈闭体系或运矿系统中发生热化学硫酸盐还原作用(TSR),古天然气中的甲烷等烃类发生缺氧氧化(丁康乐等,2005)。如:



(1)

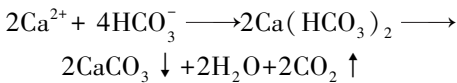


最终,总的反应的反应物(箭头左边)和产物(箭头右边)可表示为:



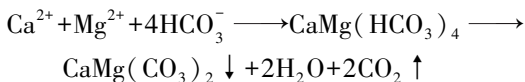
(有机酸、轻质油气)+固态沥青+水+热量

热化学硫酸盐还原作用(TSR)使烃类有机化合物氧化为无机物(二氧化碳和水),使硫酸盐还原为硫化物,致使体系富含 HCO_3^- 、 H_2S (HS^-) 和 H_2CO_3 等化学型体,由于体系富含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 离子,在较高温高压的条件下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子可能与上述阴离子形成可溶配合物型体而以可溶态存在于流体中,当体系发生断裂、渗漏或喷溢的情况下,压力、温度下降,气体不断逸失,体系 pH、Eh 升高,矿石矿物和共生矿物溶解度降低,原来的化学平衡移动,在一定的 pH—Eh 条件下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 生成方解石和(或)白云石,随成矿体系中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的不同而发生方解石化或白云石化:



这可能是务川木油厂等矿床中去膏化—方解石化的成因机制。

对于白云岩为围岩的成矿体系,如铜仁大碛喇汞矿床,赋矿地层敖溪组主要为白云岩,则发生如下反应:



上述反应导致体系总碳酸浓度下降,有利于 pH 升高, CO_3^{2-} 的浓度相对增加,有利于方解石或白云石的生成。

同时,体系中的 Fe^{2+} 与还原反应生成的还原硫反应,生成黄铁矿;与此同时,系统在高温下溶解的二氧化硅沉淀,发生普遍的不同强度的硅化蚀变。

3 汞矿形成的地球化学机制

流体藏和沉积物(岩)中以 HgS 、 Hg 形式存在的汞,可能以两种完全不同的机制经性质截然不同的两种热液运移。一是高 Cl^- 浓度、高 Eh 的热液作用于辰砂,使其以氯汞配合物运移,而在富 S^{2-} 的低 Eh 条件下成矿;二是高 Cl^- 浓度、高还原硫浓度和低 Eh 的热液作用于辰砂,使其以 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 、 HS^- 和 S^{2-} 的络合物运移,在 Eh 升高,还原硫和 Cl^- 浓度降低的条件下成矿。至于具体矿床形成的地球化学机制,则应根据其地质特征等来推断。

在深部较高温下,当系统含有硫酸盐时,这种低 Eh 的流体可使烃类等有机物还原而产生 H_2S ;同时,在其形成和运移的过程中,可使沉积物(岩)中的海相沉积硫酸盐(如硬石膏)转变为还原硫,故流体是富含还原硫 S^{2-} 的。这二者都有利于汞以硫氢配合物运移。因此,可以推断,汞源既可能是深部无机成油的圈闭体系,也可能是沉积源岩(如清虚洞组、敖溪组)中的。故 20 世纪 70 年代以来的这类金属矿床的沉积—改造成因理论当加以适当修正。

根据汞的性质,从 Eh—pH 图可见,在较高温度的还原体系的矿源圈闭体中,汞可能以蒸汽态和硫氢配合物形式存在或运移,在温度、压力降低后,最终转化为辰砂。

由此推断,我国碳酸盐建造中的汞矿床的形成,是由既富含汞(包括气态汞)、还原硫、又富含 Cl^- 的含矿流体、运矿流体,又作用于矿源层中以辰砂、单质汞等形式存在的汞而运移。从 Eh—pH 图(陈履安,1984)可见,辰砂只能转变为汞的还原硫络合物而不能转变(或者数量极少)为氯络合物运移,在还原硫浓度 $m(\text{S}^{2-})$ 降低、Eh 升高、pH 降低、压力和温度降低以及盐度降低等物理化学条件下成矿。

4 结论

从上述分析可见,我国部分碳酸盐建造中的汞矿床的运矿流体中的还原硫的形成是热化学硫酸盐还原反应的结果。此还原反应与油气藏卤水相关,体系虽富含 Cl^- ,但因同时富含还原硫,而且根据陈履安(1984,1985)所作 Eh—pH 图和热力学计算,在这种体系中,汞的运移形式不是 HgCl_4^{2-} 等汞的氯配合物,而是 HgS_2^{2-} 、 $\text{Hg}(\text{HS})_2^{2-}$ 、 $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$ 和 $\text{HgS}(\text{H}_2\text{S})_{2(\text{aq})}^0$ 等汞的还原硫配合物。因此,后者的稳定条件即运矿流体所处的条件,其不稳定条件(体系由封闭变为开放、气体喷流或渗漏逸失、温度压力下降、pH、Eh 下降)即为矿物辰砂(HgS)和汞矿床形成的条件。

由此推论,贵州与油气热卤水相关的锑、金矿床(乃至锌矿床)成因(陈履安,1990,2011),也应该考虑热化学硫酸盐还原作用在成矿过程中的重要作用,对它们成因的地球化学机理也应当加以适当修正。

从地质哲学的观点看,有几点启示:

(1)成矿系统是一个统一的体系,矿物质富集成矿,既受地质背景条件的制约,既遵从地质规律,

又遵从地球物理地球化学规律。

(2)在统一的地质背景条件下,不同金属元素的热液矿床,既有成矿系统基本相同的共性,又有彼此不同的个性,既存在相互联系,又有显著的不同。

(3)矿床成因和成矿机理的研究,对揭示成矿规律和找矿有重要意义,必须多学科交叉研究。周琦等(2012,2013,2017)贵州东部南华纪锰矿天然气渗漏沉积成矿机理的系统研究,特别是深部非生物成因油气参与的热化学硫酸盐还原作用,不仅在锰矿成矿研究中意义重大,而且给贵州汞矿锑金矿乃至铅锌矿成因机理研究提供了启示。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

陈履安. 1984. $HgS-Cl-H_2O$ 体系中汞矿物的稳定场和其溶解类型的优势场的 Eh—pH 图及其地质意义. 地质论评, 30(2): 114~125.

陈履安. 1985. 从 $HgS-NaCl-HCl-H_2O$ 体系的热力学分析——探讨辰砂以氯汞络合物运移成矿所需的物理化学条件. 贵州地质, 2(3): 229~239.

陈履安. 1989. 碳酸盐建造中汞矿床形成过程中汞的存在形式及重金属分异的热力学分析. 贵州地质, 6(2): 175~186.

陈履安. 1990. 试论贵州碳酸盐建造中汞金锑成矿作用的地球化学机理. 贵州地质, 7(3): 196~208.

陈履安. 2011. 溶解运移与沉淀成矿——成矿作用的化学与地学交叉研究. 贵阳: 贵州科技出版社.

丁康乐, 李术元, 岳长涛, 钟宇宁. 2005. 硫酸盐热化学还原反应的研究进展. 石油大学学报(自然科学版), 29(1): 150~154.

汞矿地质与普查探勘编写组. 1978. 汞矿地质与普查探勘. 北京: 地质出版社.

贵州省地质调查院. 2017. 中国区域地质志·贵州卷. 北京: 地质出版社: 1067~1068.

何立贤, 曾若兰. 1989. 中国汞矿床. 见: 中国矿床编委会. 中国矿床(上册). 北京: 地质出版社: 472~482.

花永丰. 1982. 中国汞矿成因及其找矿预测. 贵阳: 贵州人民出版社.

花永丰. 1981. 贵州及其邻区汞矿成因的初步研究. 地质学报, 55(2): 139~148.

姜齐节, 刘东升, 陈民扬, 冯建良, 余大良, 黄超, 曾骥良. 1980. 论渗流热卤水成矿作用的意义和成因标志(上). 地质与勘探, 16(1): 1~6.

林青, 傅家谟, 刘德汉, 盛国英, 卢家烂. 1993. 油气演化与一些金矿床成因的关系. 地球化学, 22(3): 217~226.

饶纪龙. 1979. 地球化学中的热力学. 北京: 科学出版社.

施继锡, 余孝颖, 王华云. 1995. 古油藏、沥青及沥青包裹体在金属成矿研究中的应用. 矿物学报, 15(2): 117~122.

沈治安. 1981. 热卤水成矿的水文地球化学机理. 地质论评, 27(3): 237~242.

王华云, 施继锡. 1997. 贵州丹寨、三都、都匀地区低温成矿系列的成矿物质来源和分异条件. 矿物学报, 17(4): 497~500.

武蔚文. 1989. 贵州东部若干古油藏的形成和破坏. 贵州地质, 6(1): 9~22.

谢小峰, 杨坤光, 袁良军. 2015. 黔东地区“大塘坡式”锰矿研究现状

及进展综述. 贵州地质, 32(3): 171~176.

严钧平, 王华云, 等. 1989. 贵州汞矿地质. 北京: 地质出版社.

曾若兰, 等. 1988. 中国汞矿. 成都: 四川科学技术出版社.

周琦, 杜远生. 2012. 古天然气渗漏与锰矿成矿——以黔东地区南华纪“大塘坡式”锰矿为例. 北京: 地质出版社.

周琦, 杜远生, 覃英. 2013. 古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式——以黔湘渝邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例. 矿床地质, 32(3): 457~466.

周琦, 杜远生, 等. 2018. 华南古天然气渗漏沉积型锰矿. 北京: 科学出版社.

Barnes H L and Czamanske G K. 1967. Solubility and transport of ore minerals: In: Barnes H L. ed. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits: 1st ed. New York: Holt, Rinehart, and Winston: 334~381.

Barnes H L. 1979. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits: 2nd ed. New York: Wiley-Interscience: 404~454.

Chen Lü'an. 1984&. The Eh—pH diagram of the stability field of mercury minerals and the predominance field of their soluble species and $HgS-Cl-H_2O$ versus 25~200 °C system and their geological significance. Geological Review, 30(2): 114~125.

Chen Lü'an. 1984&. Research on the physical and chemical conditions required for the transporting and ore-forming of cinnabar as mercury as chloride complexes from thermodynamic analysis of the $HgS-NaCl-HCl-H_2O$ system. Guizhou Geology, 2(3): 229~239.

Chen Lü'an. 1989&. Thermodynamical analysis of existing forms of mercury and differentiation mercury of heavy metals in the deposits in the formation process of forming of carbonate. Guizhou Geology, 6(2): 175~186.

Chen Lü'an. 1990&. A discussion on geochemical mechanism of mineralization of Hg, Sb, As and Au in carbonate formation in Guizhou. Guizhou Geology, 7(3): 196~208.

Chen Lü'an. 2011#. Dissolve—Transport and Sedimentation — Mineralization: Cross-Over Research of Chemistry and Geoscience in Mineralization. Guiyang: Guizhou Science and Technology Publishing House.

Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, Zhong Ningning. 2005&. Review of thermochemical sulfate reduction. Journal of China University of Petroleum, 29(1): 150~154.

Guizhou Geological Survey Institute. 2017#, Guizhou Volume, Regional Geology of China. Beijing: Geological Publishing House: 1067~1068.

He Lixian, Zeng Ruolan. 1989#. China Mercury Deposit. In: China Mineral Deposit Editorial Committee. ed. China Mineral Deposit (Volume I). Beijing: Geological Publishing House: 472~482.

Helgeson H C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and Pressures. Am. Jour. Sci., 267: 729~804.

Hua Yongfeng. 1982#, Genesis and Prospecting Prediction of Mercury Deposits in China. Guiyang: Guizhou People's Publishing House.

Hua Yongfeng. 1981&. Preliminary study on the origin of mercury deposits in Guizhou and its neighboring areas. Acta Geologica Sinica, 55(2): 139~148.

Jiang Qijie, Liu Dongsheng, Chen Minyang, Feng Jianliang, Yu Daliang, Huang Chao, Zeng Jiliang. 1980&. Significance and genetic markers of seepage hot brine mineralization (part I). Geology and Exploration, 16(1): 1~6..

Johnson C A, Slack J F, Dumoulin J A, Kelley K D, Falck H. 2018. Sulfur isotopes of host strata for Howards Pass (Yukon - Northwest Territories) Zn—Pb deposits implicate anaerobic oxidation of methane, not basin stagnation. Geology, 46: 619~622.

- Lin Qing, Fu Jiamu, Liu Dehan, Sheng Guoying, Lu Jialan. 1993&. The evolution of oil and gas and genesis of sedimentation reworked gold ore deposits. *Geochemistry*, 22(3): 217~226.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings; old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140: 143~175.
- “Mercury Mine Geology, General Survey and Exploration” Compilation Group. 1978 #. Mercury Mine Geology, General Survey and Exploration. Beijing: Geological Publishing House.
- Rao Jilong. 1979#. Thermodynamics in Geochemistry. Beijing: Science Press.
- Sangster D F. 2017. Toward an integrated genetic model for vent—distal SEDEX deposits. *Mineralium Deposita*, 53: 509~527.
- Shi Jixi, Yu Xiaoying, Wang Huayun. 1995. The role of ancient oil reservoirs, bitumens and bitumen inclusions in metallogenic research. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2):117~122.
- Shen Zhi'an. 1981& On the hydrogeochemical mechanism of the formation of hot brine ore deposits. *Geological Review*, 27(3):237~242.
- Wang Huayun, Shi Jixi. 1997&. Sources of ore-forming materials and controls over depositional differentiation in the epithermal mineralization series in the Danzhai, Sandu and Duyun area of Guizhou Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 17(4):497~500.
- Wu Weiwen.1989&.The formation and destruction of palaeo-oil-reservoirs in the east of Guizhou Province. *Guizhou Geology*, 6(1):9~22.
- Xie Xiaofeng, Yang Kunguang, Yuan Liangjun. 2015&. Research status and progress of “Datangpo” type manganese deposit in south Guizhou. *Guizhou Geology*, 32(3):171~176.
- Yan Junping, Wang Huayun, et al.1989#. Geology of Mercury Deposits in Guizhou. Beijing: Geological Publishing House.
- Zeng Ruolan, et al. 1988 #. Mercury Deposits in China. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press.
- Zhou Qi, Du Yuansheng. 2012#. Ancient Natural Gas Seepage and Manganese Mineralization —— A Case Study of “Datangpo type” Manganese Ore in the Nanhua Period in Eastern Guizhou. Beijing: Geological Publishing House.
- Zhou Qi, Du Yuansheng, Qin Ying. 2013&. Ancient natural gas seepage sedimentary-type manganese metallogenic system and ore-forming model: A case study of Datangpo type manganese deposits formed in rift basin of Nanhua Period along Guizhou—Hunan—Chongqing border area. *Mineral Deposits*, 32(3):457~466.
- Zhou Qi, Du Yuansheng, et al. 2017#. Ancient Natural Gas Seepage Sedimentary Manganese Deposits in South China. Beijing: Science Press.

Sulfate Thermochemical Reduction (TSR) and Rediscussion on the Formation Mechanism of Mercury (Gold /Antimony) Deposits in Guizhou ——Inspiration from the Theory of Paleo-gas Seepage-Sedimentary Mineralization of Manganese Deposits in Eastern Guizhou

CHEN Lü'an^{1,3)}, ZHOU Qi^{1,2)}

1) *Geological Society of Guizhou Province, Guiyang, 550004;*

2) *Guizhou Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, Guiyang, 550004;*

3) *The Laboratory of Geological and Mineral Resource Center of Guizhou Province, Guiyang, 550018*

Abstract: The study of sulfate thermochemical reduction reaction (TSR) was introduced into the mineralization process, inspired by the theory of paleo-gas percolation and sedimentary mineralization of the manganese ore in eastern Guizhou, based on the study of the geochemical mechanism of the mineralization of mercury deposits in Guizhou. It is further demonstrated that the source of mercury can be either the trap system of deep reservoirs or the surrounding rocks (such as Qingxudong Formation, which varies with specific deposits). The ore-forming fluid is transported by the ore-transporting fluid which is riched in mercury (including gaseous mercury), sulfur reduction and Cl^- , and also interacts with mercury in the surrounding rocks as the form of cinnabar and elemental mercury. The thermal chemical reduction of oil and gas (hydrocarbons) and sulfate at higher temperatures is the source of reducing sulfur (H_2S , HS^- , S^{2-}). Oil and gas (hydrocarbons) play an important role as reducing agent in mineralization. Due to leakage or spillage of the mineral bearing hot fluid (reservoir), the fluid also dissolves the mercury in the form of cinnabar and elemental mercury at flow through the surrounding rocks, by migration of mercury into soluble mercury—sulfur complexes. Mineralization occurred at geological conditions in the system from closed to open (structure), and gas composition nonvolatile, in $m(\text{S}^{2-})$ reduce elevated, Eh, pH, lower, lower pressure and temperature and salinity decrease such as physical and chemical conditions. The results show that the metallogenic mechanism of gold, antimony and other metal deposits in Guizhou is similar to that of mercury deposit. Therefore, the sedimentation—alteration origin of this kind of

(mercury, gold and antimony) metal deposits since 1980s, especially the geochemical mechanism proposed by the author should be improved.

Keywords: sulfate thermochemical reduction reaction (TSR); paleogas seepage and sedimentation; mercury (gold—antimony) deposit; oil and gas; mineralization; geochemical mechanism; Guizhou

First author: CHEN Lü'an male, born in 1942, study fellow (prof.), is mainly engaged in the research of geochemistry of mineralization, resources, environment and sustainable development, and journal editing. Email: chenlvana@sina.com; 103zq@163.com

Acknowledgements: This study was financially co-sponsored by China Geological Survey “Comprehensive Integration and Service of Mineral Geology and Metallogeny of China” (No. 121201103000150020) and Guizhou Manganese Ore Resource Prediction and Evaluation Technological Innovation Talent Team (Talent of Guizhou Science and Technology Cooperation Platform [2018]5618).

Manuscript received on: 2018-10-13; Accepted on: 2018-12-19; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.06.000

