

与细菌活动有关的成矿作用

——两个欧洲铅锌矿床实例*

胡明安

(中国地质大学, 武汉)

提 要: 法国布·玛和西班牙拉·弗矿床分别产于富含干酪根的白云岩和沥青的铁质白云岩中。正构烷、烷基环己烷、藿烷和甾烷等生物标志化合物研究揭示了成矿时发生过细菌活动。细菌在沉积-成岩早期发育于还原水体中,或在成岩期-成岩期后由大气降水自地表带来,其赖以生存的有机质既可以是生物聚合体(布·玛矿床),亦可以是地质聚合体(拉·弗矿床)。这些微生物在 100℃ 以下的温度条件下生存繁殖,使硫酸盐还原生成硫化氢,导致铅锌硫化物沉淀。

主题词: 碳酸盐岩 铅锌矿 细菌活动 生物成矿 欧洲

1 两个铅锌硫化物矿床的地质概况

布·玛矿床(Bois-Madame)位于法国加德省蒙彼利尔市以北 50 km,属塞文成矿省。矿体呈层状、似层状赋存于上侏罗统启莫里阶白云岩中,与富含海相型有机质的层位关系极为密切。矿床中未发现沥青,区域上也未见有与成矿有关的岩浆活动及热异常。Connan 等人(1980, 1982)研究指出该矿床成矿温度约 60~80℃,铅锌硫化物的硫同位素平均值 $\delta^{34}\text{S} = -19.7\text{‰}$ 。

拉·弗矿床(La Florida)位于西班牙桑坦德省西部,该省广泛分布着基底-盖层断裂及底辟构造。底辟由三叠系考依波统蒸发岩和泥质岩石构成,尤其富含(硬)石膏。南北走向的圣·特断层限制了拉·弗矿床的东界,卡伯宗含盐底辟出露于矿床以东约 5km 处。矿体呈似层状、不规则的囊状产于下白垩统阿普第阶铁质白云岩中。白云岩构成矿体的近矿围岩,远离矿体,则为灰岩和晶屑灰岩。

2 测试手段及分析结果

野外采集标本要尽量避开地表氧化。标本经过粉碎、过筛后,分别进行热解(Rock-Eval III)、有机萃取、色层分离、饱和烃气相色谱(GC)、色谱-质谱-计算机联仪分析(GC-MS)和其它多种有机地球化学分析。在一系列操作过程中要严格防止人为的有机污染。

2.1 布·玛铅锌硫化物矿床

81 件样品的有机碳含量 TOC 平均 0.30%,变化范围为 0%~3.18%。表 1 列举了其中有机质含量最多的 27 件样品的部分热解数据:氢指数 HI 为 50~470mg/g·C,平均 171mg/g·C;

* 法国政府博士学位奖学金资助

胡明安,男,1946 年生,副教授,博士,矿床学及生物成矿-矿床有机地球化学专业。邮政编码:430074

1995-12-08 收稿,1996-08-20 修改回

表 1 法国布·玛矿床和西班牙拉·弗矿床部分样品的有机质热解分析结果

Table 1. Principal Rock-Eval pyrolytic analyses of some samples from the Bois-Madame deposit, France and the La-Florida deposit, Spain

法国布·玛铅锌矿床							西班牙拉·弗铅锌矿床						
样号	TOC (%)	OPI	“Oil” (mg/g)	S2 (mg/g)	t _{max} (℃)	HI (mg/g·TOC)	样号	TOC (%)	OPI	“Oil” (mg/g)	S2 (mg/g)	t _{max} (℃)	HI (mg/g·TOC)
VA1	0.08	0.00	0.00	0.08	430	100	T8	0.50	0.02	0.01	0.58	417	116
VA2	0.20	0.00	0.00	0.13	430	130	T9	0.33	0.02	0.01	0.43	320	130
VA3	0.20	0.07	0.03	0.28	427	140	L8	0.52	0.03	0.02	0.69	419	132
VA6	0.20	0.04	0.06	0.27	425	135	F16	0.17	0.00	0.00	0.24	424	141
VA7	0.82	0.04	0.07	1.62	422	197	C5	0.13	0.00	0.00	0.25	420	192
VA9	0.27	0.07	0.03	0.42	423	155	I2	2.10	0.01	0.02	3.74	426	178
VA10	0.14	0.09	0.03	0.30	426	214	I10	0.44	0.02	0.01	0.52	424	118
VB2-A	1.60	0.04	0.12	2.64	417	165	I11	0.27	0.00	0.00	0.39	425	144
VB2-B	0.10	0.17	0.01	0.05	418	50	F12	0.21	0.05	0.01	0.20	424	95
VB3-2	0.17	0.08	0.01	0.11	427	64	F14	0.11	0.00	0.00	0.13	426	118
VB3-4	0.08	0.10	0.01	0.09	429	112	I3	0.35	0.00	0.00	0.34	428	97
VC5	0.16	0.10	0.02	0.18	424	112	L2	0.42	0.00	0.00	0.15	428	35
VC3	0.11	0.07	0.02	0.26	425	236	L3	0.44	0.00	0.00	0.39	430	88
M. M.	0.17	0.14	0.02	0.13	421	76	R4	0.39	0.00	0.00	0.40	432	102
1026	1.01	0.06	0.13	2.17	433	214	R6	0.38	0.00	0.00	0.38	429	100
1027	0.30	0.10	0.05	0.47	429	156	L1 ^①	3.04	0.02	0.16	9.31	420	306
1033	0.12	0.08	0.01	0.11	437	91	I8 ^①	8.33	0.02	1.09	70.34	400	844
JB1	0.10	0.10	0.02	0.19	431	190	I9 ^①	3.86	0.01	0.04	6.88	420	178
JB6-1	1.77	0.03	0.19	5.53	424	312	F8 ^①	8.65	0.01	0.29	32.56	405	376
JB6-2	0.84	0.04	0.09	1.98	428	235	F5 ^①	0.41	0.22	0.71	2.60	378	634
JB6-3	3.18	0.03	0.45	14.97	424	470	F9 ^①	3.20	0.03	0.35	11.56	408	364
JB7-1	0.75	0.05	0.08	1.57	428	209	F2 ^①	4.71	0.02	0.47	29.41	407	438
JB7-2	0.16	0.05	0.01	0.20	431	125	F3 ^①	3.89	0.01	0.34	27.96	405	718
JB8	0.27	0.08	0.05	0.56	427	207	F1 ^①	10.85	0.01	0.92	84.85	400	759
1004	0.13	0.31	0.08	0.18	427	138	注：①含沥青的标志；TOC—碳含量；OPI—生油指数；HI—氢指数						
1005	0.23	0.20	0.09	0.35	430	152							
MM1	0.07	0.20	0.04	0.17	415	242							

最高热解温度值 $t_{\max}$ 为 415~437 ℃,平均 426 ℃;生油指数 OPI 最大可达 0.31。在大部分样品的饱和烃气相色谱图上 $n\text{-C}_{15}\sim n\text{-C}_{30}$ 区段的正构烷烃、植烷 Ph 和姥鲛烷 Pr 含量丰富,主峰在 $n\text{-C}_{16}\sim n\text{-C}_{18}$ 之间。部分标本含大量中等分子量的正构烷烃,主峰位于 $n\text{-C}_{24}$ 。烷基环己烷($m/Z=82$)分布范围为 $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{27}$,与相应的正构烷烃一致(图 1-A),“碳优势指数” CPI_m 为 0.84~1.33^[1](表 2)。藿烷($m/Z=191$)的分子最高可达 C_{35} (图 1-B);升藿烷系列主要为 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ 构型; $\text{C}_{31}\sim\text{C}_{35}$ 差向异构体 22S:22R 小于或近于 60:40;一升藿烷 $\text{C}_{31}(22\text{S}+22\text{R})$ 的含量占 13.4%~21%,平均 17.5%(表 2)。甾烷($m/Z=217$)主要由 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{28} 正常甾烷 $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})(20\text{R}+20\text{S})$ 、 $5\alpha(\text{H})14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})(20\text{R}+20\text{S})$ 和重排甾烷 $13\beta(\text{H})17\alpha(\text{H})(20\text{R}+20\text{S})$ 、 $13\alpha(\text{H})17\beta(\text{H})(20\text{R}+20\text{S})$ 组成(图 1-C); $\beta\beta$ 型乙基胆甾烷占有较大比例, $\text{C}_{29}(20\text{R}+20\text{S})[\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)]=0.33\sim0.46$ (表 2); $\alpha\alpha$ 型乙基胆甾烷差向异构体 $20\text{R}/20\text{S}=0.66\sim1.23$ 。

表 2 法国布·玛矿床和西班牙拉·弗矿床部分样品的有机质多项分析数据

Table 2. Multianalysis data of organic matter for selected samples from the Bois-Madame deposit, France and the La-Florida deposit, Spain

样号	“A” (mg/g)	CPI_m	C_{31} (%)	莫烷 (%)	C_{29} $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$	C_{29} 20R/20S	样号	“A” (mg/g)	CPI_m	C_{31} (%)	莫烷 (%)	C_{29} $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$	C_{29} 20R/20S
西班牙拉·弗铅锌矿床							L2	23.34	1.06	20.7	15.6	0.45	1.1
T8	86.16	1.04	21.6	21.2	0.49	5.1	L3	74.25	1.22	21.2	12.1	0.43	0.9
T9	77.89	1.18	14.9	28.2	0.46	2.7	L1 ^①	154.54	1.36	17.1			
L8	89.56	1.02	21.3	15.5	0.43	1.4	I8 ^①	149.85					
I10	112.74	1.59	24.6	14.4	0.45	1.5	I9 ^①	37.00	1.06	8.3		0.35	1.9
I11	75.00	1.27	21.0	10.1	0.46	1.6	法国布·玛铅锌矿床						
R4	62.89	1.06	12.4	14.4	0.42	1.3	VA7	57.6	1.21	21.0		0.34	0.66
R6	67.84	1.27	16.7	15.2	0.47	2.0	VB2-A	58.5	1.31	15.9		0.35	1.23
I2	15.55	1.06	4.5	20.6	0.32	1.3	VB2-B	75.2	1.11	13.4		0.33	0.66
I3	1.10	1.13	8.9	24.6	0.43	1.2	JB6-1	54.3	1.09	15.3		0.44	0.73
F16	146.18	1.09	12.0	7.9	0.48	1.3	JB6-2	79.3	1.33	13.5		0.46	1.09
C5	73.83	1.18	14.4	19.7	0.50	4.0	JB6-3	70.8	1.08	19.5		0.46	0.76
F12	117.16	1.02	12.1	7.6	0.44	1.0	JB8	98.4	1.14	21.0		0.43	1.15
F14	136.67	1.16	9.8	7.6	0.44	1.4	M.M	104.5	0.84	19.7		0.38	0.70

①含沥青的标本; CPI_m 为烷基环己烷的碳优势指数;“A”为氯仿沥青

2.2 拉·弗铅锌硫化物矿床

在取自矿区的 108 件标本中,绝大部分的有机碳含量 $\text{TOC}<0.1\%$,甚至为零,仅 24 件样

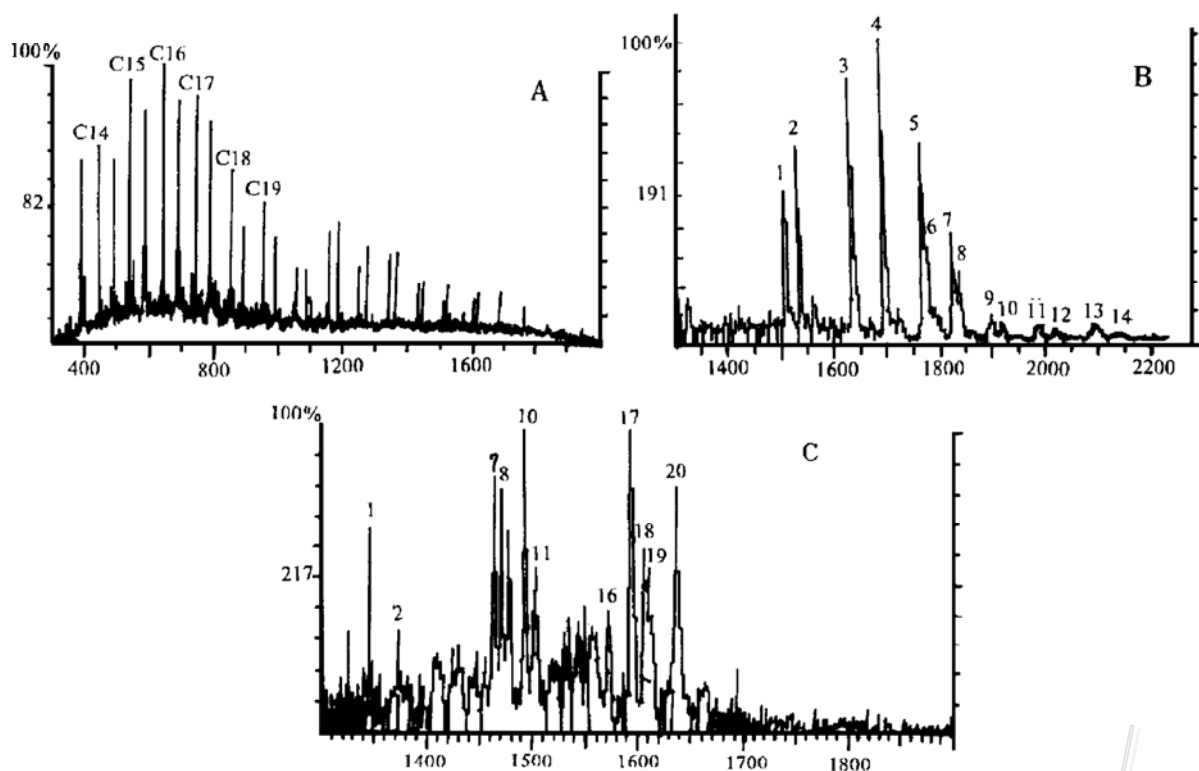


图 1 法国加德省布·玛铅锌矿床中有机质的烷基环己烷(A)、藿烷(B)和甾烷(C)色谱实例
(图 1-B、1-C 数字为峰的流水编号)

Fig. 1. Examples of chromatograms for alkylcyclohexane, hopane and sterane from the Bais-Madame lead-zinc deposit, Gard, France.

品含较多的有机碳(表 1)。大多数最高热解温度 $t_{\max}$ 为 425℃ 左右;氢指数 HI 为 35~844mg/g·C;生油指数 OPI 较小;有机萃取物“A”的含量变化较大(表 2)。其中的 9 件沥青质标本具有较高的 TOC(0.41%~10.85%)、较低的 $t_{\max}$ (378~420℃)、较大的 HI(178~844 mg/g·C)及游离烃“Oil”(0.04~1.09)。正构烷烃主要分布于 $n\text{-C}_{18}\sim n\text{-C}_{31}$ 区段,高峰在 $n\text{-C}_{21}\sim n\text{-C}_{23}$ 之间。除了沥青质样品外,大部分样品中均含有丰富的烷基环己烷,其碳数分布范围与相应的正构烷烃一致,“碳优势指数 CPI_m ”为 1.02~1.59(表 2)。大部分样品含有一定量的藿烷,沥青质样品中最少,甚至缺失;藿烷的主要组成是 $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ 和 $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$,即莫烷系列。莫烷含量占 7.6%~28.2%,沥青质样品实际上不含莫烷(表 2);一升藿烷 $\text{C}_{31}(22\text{S}+22\text{R})$ 的含量最大可达 24.6%。全部测试样品的甾烷含量较小,沥青质样品不含甾烷。但在所获取的甾烷色谱图中仍可鉴别出 20 个峰的甾烷化合物; $\text{C}_{29}(20\text{R}+20\text{S})\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)=0.32\sim 0.50$; $\text{C}_{29}\alpha\alpha(20\text{R}/20\text{S})$ 为 0.9~5.1(表 2)。

3 讨 论

3.1 有机质的丰度、分布及其与成矿的关系

在布·玛矿床中碳含量(TOC)为 0%~3.18%,平均 0.30%,表明矿床有机碳高于 Hunt

(1961)提出的碳酸盐岩地层的平均含量 0.18%,含量丰富,但不均匀。矿床中有机质为原生干酪根,不存在沥青或其它迁移型有机化合物,这与密西西比河谷型矿床(MVT)不同。从宏观上看,在 JB、VA 和 VB 三条剖面中,铅锌硫化物赋存于富含有机质的薄层粘土质白云岩内,有机碳(TOC)与铅锌含量 $Zn+Pb$ 呈正相关性,显示原生有机质与铅锌成矿间的密切关系。另外,在整个研究过程中,我们始终未发现一块脉石标本是富含有机质的,这件事实的本身就足以证实矿床中矿石与有机质之间存在着密切的共生关系。但在手标本大小的范围内,随着 TOC 增大, $Zn+Pb$ 减小。标本 JB6 按其含矿性被分割成三部分:JB6-1、JB6-2 和 JB6-3,其 TOC 分别为 1.77%、0.84%和 3.18%,而 $Zn+Pb$ 含量则分别为 9.8%、32.8%和 2.7%。标本 VB2 亦具有相同样的性质,即 VB2-A 和 VB2-B 的 TOC 分别为 0.1%和 1.6%, $Zn+Pb$ 含量分别为 50.5%和 11.3%。在这 5 块标本中,有机质(TOC)与金属组分 $Pb+Zn$ 的含量出现了明显的负相关性。对于上述在表面看来似乎互相矛盾的两种现象,较为合理的解释应该是:从大的范围来看,铅锌硫化物沉淀富集的成矿环境,应是有机质集中的有利部位;但是,在成矿反应过程中,由于矿化强度的增大,伴随着原生有机质的部分消耗,以及由于成矿物质的到来,产生“稀释效应”而“冲淡了”原生有机质的浓度。

拉·弗矿床大部分样品的 TOC 值小于 0.1%,甚至为零,这反映矿区碳酸盐岩中原生有机质极为贫乏。有机碳极高的 9 件样品均含有沥青,它们或采自矿层内部的粘土质-泥灰岩质夹层,或采自矿体的近矿围岩;在远离矿体的地层中未见沥青。沥青和铅锌矿化的这种空间共生现象、与矿体上下地层中有机质含量极低的性质形成明显的对照,说明沥青为他地迁移来源及沥青与铅锌成矿作用之间的成因关系。

3.2 原生有机质的成岩变化及成熟程度

在两个矿床中原生有机质 t_{max} 值均为 425 °C 左右,表明两个矿区原生有机质成熟度不高,接近或到达早期成熟阶段^[2]。这还可得到下述测试结果的支持:①两个矿床均不含生物构型的 $17\beta(H)21\beta(H)$ 藿烷。这种藿烷热动力性质极不稳定,在成岩时易转变成更稳定的 $17\alpha(H)21\beta(H)$ 型同质异构体;② $17\alpha(H)21\beta(H)$ 升藿烷差向异构体 22S/22R 近于 60/40;③在大部分样品中 $C_{29}\alpha\alpha$ 型乙基胆甾烷差向异构体的比值 20R/20S 大于或近于 1;④拉·弗矿床还有大量莫烷(表 2)。图 2 显示了拉·弗矿床中有机质含量最高的 24 件样品的 t_{max} -HI 分布特点。该图表现了:a. 沥青质样品以其较高的 HI 值和较低的 t_{max} 值有别于其它样品;b. 对于非沥青质样品来说,HI 下降, t_{max} 有规律地增大。若将这些样品按其采样位置与距离矿体远近进行分类,则样品离矿体越近,其 t_{max} 越大,即由 417 °C 逐渐增大到 432 °C。这揭示了在拉·弗矿区内存在以矿体为中心的热异常。矿体中部 t_{max} 达 432 °C,这相当于生油门限早期的有机成熟度,说明含矿地层受到温度不高但具明显热效应的热事件改造。

3.3 有机质的微生物来源及细菌活动标志

在两个矿床中除了海藻来源的有机质外,还有微生物来源的原生有机化合物,显示矿床中曾发生过细菌活动。烷基环己烷是两个矿床中一种重要的标志化合物,其成因有二^[3]:细菌脂肪酸经过成环和脱羧而成;细菌类或藻类脂环酸经过脱羧而成。在前一种情况下,脂肪酸碳原子数为偶数;后者,脂环酸的碳原子数为奇数,它们分别生成具奇数和偶数碳原子数的环己烷。在本次研究中,除布·玛矿床中仅少数碳优势指数(CPI_m)值小于 1 外,其余均大于 1,这表明两个矿床的大部分烷基环己烷形成于细菌脂肪酸,少部分烷基环己烷(CPI_m 小于 1 者)来自细

菌或藻类具奇数碳原子的环己基脂肪酸脱羧而成。

在两个矿床的部分样品中中等分子量的正构烷烃占优势,在 $n\text{-C}_{22}\sim n\text{-C}_{28}$ 区段出现偶奇优势,高峰位于 $n\text{-C}_{24}$ 。具有这些分布特点的正构烷烃被认为来自细菌的脂肪酸^[4],这也显示了两个矿床中存在细菌类微生物活动的特点。

在两个矿床中,一升藿烷 C_{31} 的含量较高,可达 20% 以上(表 2),且高于其同系物 $\text{C}_{32}\sim\text{C}_{35}$ 。在布·玛矿床中还检测出了丰富的藿烷 C_{35} 。具有这种分子结构的藿烷常由细菌藿四醇演化而成^[5],后者主要构成厌氧细菌的细胞壁,一升藿烷 C_{31} 则是它们首先发生氧化形成 C_{32} 藿酸,再脱羧。

3.4 有机质的生物降解与铅锌成矿作用

在取自拉·弗矿床的沥青质样品中,正构烷烃极少,甚至全部缺失(图 3-A),Pr 和 Ph 部分或全部消去,“未分解的混合物”含量相对增大,这是有机质遭受细菌降解的结果^[6]。但在远离矿体及下伏的二叠系中未发现降解的迹象,这种作用仅限于含矿层,而与铅锌成矿有关。

相反,在布·玛矿床全部样品的饱和烃气相色谱图中不存在正构烷烃、Pr 和 Ph 的缺失,也未发现“未分解的混合物”,这些特点表明该矿床中的正构烷烃未遭生物降解和水洗溶解。但部分样品的 $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})(20\text{R})$ 构型的甾烷含量小于其差向异构体 $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})(20\text{S})$ (图 1-C), $20\text{R}/20\text{S}$ 小于 1(表 2),这被认为是生物降解的特点^[7]。可是,甾烷的降解应发生在结构更简单的正构烷烃、类异戊二烯烃(Pr 和 Ph)和烷基环己烷消耗之后^[6,7]。然而,在布·玛矿床中这些结构简单的有机化合物并未被降解。对比,本文推测甾烷可能经历了一种特殊的、其性质尚不确知的生物降解,因而有待于进一步证实。它很可能在正构烷烃等简单的分子生成之前,即在成岩早期就已经发生了。应指出的是,具有这种特殊性质的样品往往含有较高的铅锌,如样品 VB2-B($\text{Zn}=48.8\%$, $\text{Pb}=1.71\%$)。

3.5 沥青的他地迁移来源及其水洗溶解

布·玛矿床中未见沥青或其它流体烃,这与大多数 MVT 矿床不同。但在拉·弗矿床中却发现大量的沥青,它们具有较高的“生烃潜力”(游离烃“Oil”= $0.04\sim 1.09\text{ mg/g}\cdot\text{C}$;热解烃 $\text{S}_2=2.6\sim 84.85\text{ mg/g}\cdot\text{C}$; $\text{HI}=178\sim 844\text{ mg/g}\cdot\text{C}$)和较低的 t_{max} 值($378\sim 420^\circ\text{C}$)(表 1),与两个矿床的其它样品明显不同。实验证明^[8]:当岩石中存在他地迁移型流体烃且其含量大大超

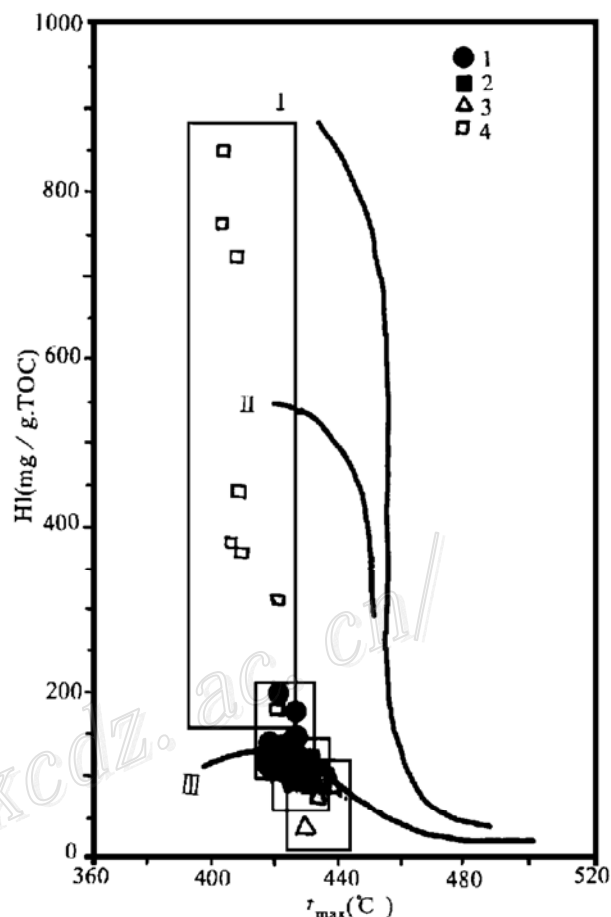


图 2 西班牙拉·弗铅锌矿床中有机质的 t_{max} -HI 分布图

1—远离矿体;2—近矿围岩;3—矿体;4—沥青质

Fig. 2. t_{max} -HI diagram of organic matter in the selected samples from the La-Florida lead-zinc deposit, Santander, Spain.

1—Distant from orebody;

2—Near-ore wall rock;3—Orebody;4—Asphaltene.

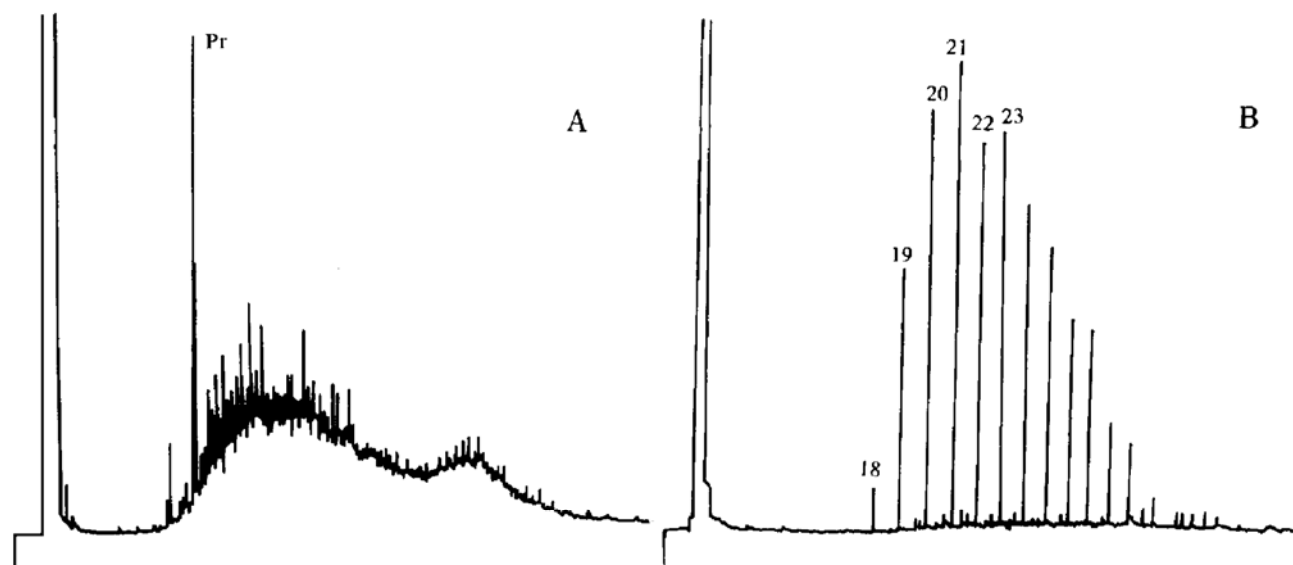


图3 西班牙桑坦德省拉·弗铅锌矿床中有机质的饱和烃色谱实例

Fig. 3. Examples of chromatograms for saturated hydrocarbon from the La-Florida lead-zinc deposit, Santander, Spain.

过原生干酪根时, $t_{\max}$ 值偏小, 实际为流体烃显示的热解温度; 当流体烃含量与干酪根相近或小于后者时, 由于两者的共生造成测试讯号混合, 所得 $t_{\max}$ 值介于由两种组分单独提供的实验数值之间。上述参数明确地揭示了沥青质样品中含有可挥发的、不耐热的(即在 55 °C 以上易分解的)流体烃^[2,8]。但是, 拉·弗矿床的主岩及围岩中原生有机质成熟度较低, 且含量极少, 因而不可能是流体烃的生成源岩, 流体烃应从他地迁移而来。

在拉·弗矿床的大部分样品中, 从 $n\text{-C}_{14}$ 到 $n\text{-C}_{18}$ 区段的正构烷烃、Pr 和 Ph 等轻分子烃全部缺失, 但 $n\text{-C}_{18}$ 以上的高分子正构烷烃保存完好。由于 Pr 和 Ph 抗生物降解的能力强于正构烷烃^[4,6], 因此生物降解难以解释这些轻烃消失的原因, 尤其不能解释 Pr 和 Ph 完全被淘汰, 而 $n\text{-C}_{18}$ 以上的大分子正构烷烃却完整保留。这种现象能用水洗溶解说明, 在有水溶液时, 轻烃比重烃更易溶解, 因而 $n\text{-C}_{14}\sim n\text{-C}_{18}$ 区段的正构烷烃和姥鲛烷 Pr 及植烷 Ph 常被水洗作用同时消除掉^[9]。在拉·弗矿床含矿层下伏的二叠系, 除了 $n\text{-C}_{14}\sim n\text{-C}_{18}$ 区段的正构烷烃、Pr 和 Ph 等轻烃全部缺失外, $n\text{-C}_{18}$ 以上的正构烃分布完全, 基本不含“未分解的混合物”(图 3-B)。这说明含矿层下伏的二叠系的有机质仅发生水洗但未遭受生物的降解。

4 硫酸盐还原细菌在铅锌硫化物矿床形成中的作用

硫化物沉淀的必须组分: 硫酸盐通过有机质等还原剂发生的热化学反应, 在温度低于 200 °C, 甚至低于 250 °C 时便不能发生^[10]。硫酸盐的生物还原, 最佳温度应低于 100 °C。这类细菌是一种严格的厌氧型异养-半异养微生物, 只要硫酸盐和有机化合物大量供应, 足以维持所在环境的绝氧性质及较合适的温度条件, 它们便可以大量地生存繁衍^[10]。这些微生物对于有机化合物破坏作用的强烈程度主要表现在它们对于各种有机化合物的部分或全部的消耗, 并

进行新陈代谢,以维持其发育生长。其结果,这些细菌一方面能有选择性地积极浓集某些元素,以建造本身的细胞组织,但更重要的是能将周围环境中的硫酸盐转换为诸如 H_2S 等极为活泼的还原物质,控制环境的氧化还原条件。在沉积-成岩早期的水体和沉积物的还原环境中,仅小部分还原硫可进入细菌的细胞中,大部分 S^{2-} 则与其中的金属阳离子结合形成硫化物^[8,9]。例如,粘土软泥中铁很丰富, S^{2-} 则与 Fe 结合成为黄铁矿。若环境中存在 Cu 、 Pb 、 Zn 等阳离子,则易形成溶解度较小的黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物沉淀。硫和碳同位素地球化学也证实了许多同生和后生金属硫化物矿床的形成与硫酸盐的微生物还原作用有关^[8]。

布·玛矿床根本不含沥青,也没有热异常。矿床中的有机质来自沉积物正常埋深压实导致原生海相浮游生物来源的干酪根的成岩演化。铅锌硫化物赋存于有机质富集的部位。藿烷、烷基环己烷和中等分子量正构烷烃的大量出现以及 20R 和 20S 甾烷的特殊组成,均揭示了细菌的活动及其在铅锌成矿时的介入。根据前人对该矿床的成矿温度($60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)和硫同位素($\delta^{34}\text{S} = -19.7\text{‰}$)研究结果,本文有理由推测这种微生物是成矿期间的硫酸盐还原细菌^[7,9]。由这类细菌的参与而引起硫酸盐生物还原作用发生于沉积-成岩早期。根据生物化学、生理学及生态学原理可知,这类微生物生态各异,只要能满足硫酸盐及有机化合物充足供应的先决条件,它们就可以在各种不同的环境中活下去。人们可以在港湾、海洋、湖沼、咸化海、盐化湖以及在水深万米以下的大洋沉积物中发现它们的存在及其活动的踪迹。硫酸盐的细菌还原作用被认为是导致沉积-成岩环境中形成硫化物的主要机制^[10]。在沉积-成岩早期,活跃于还原型沉积水体中或封存水中的硫酸盐还原细菌仅能利用乙酸等简单的生物聚合体,对于复杂的脂类有机化合物的新陈代谢则难以进行,而正构烷烃、类异戊二烯烃和烷基环己烷正是由脂类物质演变而成^[11]。正因为如此,硫酸盐还原细菌活动的证据保存甚微,这种现象本身也许正是成岩早期成矿作用的一种重要的有机地球化学特点。

在拉·弗矿床中,沥青的分布状态及其特殊的地球化学性质说明它们是成矿过程中由含矿热液自他处某种生油源岩中获得的流体烃。以矿体为中心的微弱热异常的存在,表明含矿热液的温度不高。热液不断地从所流经的岩石中获得流体烃和贱金属(多呈氯化物络合物^[6,10]),并从底辟地层中获取硫酸盐。它们自深部沿着桑坦德省广泛发育的基底-盖层深大断裂上移至下白垩统阿普第阶含铁白云岩中的有利构造空间时便被圈闭储集。能控制铅锌硫化物沉淀的主要机制乃是还原硫 H_2S 浓度的增大。该矿床的成矿温度低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫酸盐的非生物热化反应难以发生^[10],因而硫酸盐还原细菌是重要的控矿因素。在成岩期和成岩期后,这些微生物多由大气降水自地表带入^[10]。有机质的水洗常伴生生物降解^[5,6]。拉·弗矿床下白垩统含矿层中的有机质遭受生物降解和水洗溶解,但其下伏二叠系中的有机质仅显示了水洗溶解而未出现生物降解,这归因于岩石的物化性质及地层层位的空间分布不同。下白垩统阿普第阶由于处于上部而更接近古地表,也由于碳酸盐岩具有更高的孔隙度和更大的渗透率,因而会受到两种溶液的影响:自地表向下渗透并带有硫酸盐还原细菌的大气降水;自地下深处沿着断裂上升并带有硫酸盐、流体烃和金属组分的热液。只有后一种溶液才到达并影响位于更深部位且孔隙度及渗透性较差的二叠系粘土岩。在深部热液的温度可能较高的情况下,大气降水的混合还可能降低热液的温度,而为硫酸盐还原细菌提供适宜的生存条件。由于两种溶液在阿普第阶铁质白云岩的有利构造空间汇集,硫酸盐还原细菌便利用流体烃而生存,并引起硫酸盐还原生成硫化氢,结果导致铅锌硫化物沉淀。

5 结 论

上述两个铅锌硫化物矿床实例研究表明:在铅锌成矿过程中硫酸盐的还原是通过硫酸盐还原细菌来完成。这种细菌是一种严格的厌氧异养微生物^[11],它们在沉积-成岩早期发育于还原水体中或封存水中,或在成岩期—成岩期后由大气降水自地表带入,只要硫酸盐和有机质大量存在便可以在100℃以下的环境中繁殖^[10]。与铅锌硫化物成矿有关的这种生物作用既可以发生在沉积期—成岩早期(如布·玛矿床),也可以发生在成岩期-成岩期后(如拉·弗矿床)。因而它们赖以生存的有机化合物既可以取自沉积物中的蛋白质、碳水化合物、类脂类、木质素等生物聚合体,也可以取自沉积岩中在成岩阶段由生物聚合体发生一系列地球化学缩合反应(如酚-酚缩合、酚-含氮化合物缩合、糖-胺缩合、酚-脂肪酸缩合等)而形成的稳定的有机物质——地质聚合体(如干酪根、腐植质、腐泥质等)。

参 考 文 献

- 1 Schulze T, Michaelis W. Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coal. *Org. Geochem.* 1990, 16:1051~1058.
- 2 Espitalié J., Deroo G, Marquis F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième partie. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 1986, 41:73~89.
- 3 De Rosa M, Gambacorta A, Minale L, Bu'Lock J D. Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1334.
- 4 Tissot B, Pelet R, Roucaché J, Combaz A. Utilisation des alcanes fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques. In: Campos R, Goni J ed. *Advances in organic geochemistry 1975*, Madrid, Enadimsa, 1977, 117~154.
- 5 Ourisson G, Albrecht P, Rhomer M. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochem. Sci.* 1982, 7:236~239.
- 6 Connan J, Restle A. La biodégradation des hydrocarbures dans les réservoirs. *Bull. Cent. Rech. Pau-SNPA.* 1984, 8: 291~302
- 7 Philp R. P. *Fossil fuel biomarkers: Applications and Spectra.* Amsterdam, Elsevier, 1985. 293
- 8 Disnar J R, Gauthier B, Carter J S. Utilisation des hydrocarbures gazeux en prospection régionale des minéralisations Pb-Zn de couverture; application au gîte de trève (Gard, France), *Chron. Rech. Min.* 1986, 482:67~75.
- 9 Tissot B, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence.* Berlin, Springer-Verlag, 1984
- 10 Trudinger P A, Chambers L A, Smith J W. Low-temperature sulphate reduction; biological versus abiological. *Can. J. Earth. Sci.* 1985, 22:1910~1918
- 11 Cord-Ruwisch R, Kleinitz W, Widdel F. Sulfate reducing bacteria and their activities in oil production. *J. Petr. Tech.* Jan. 1987, 97~106.

ORE-FORMING PROCESS RELATED TO BACTERIAL ACTIVITY AS EXEMPLIFIED BY TWO EUROPEAN LEAD-ZINC DEPOSITS

Hu Mingan

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: carbonate rock, lead-zinc deposit, bacterial activity, biomineralization, Europe

Abstract

The Bois-madame sulphidic Zn-Pb mineralization in Gard, France, occurs in Kimmeridgian dolomite in the immediate vicinity of layers rich in organic matter of planktonic origin. The La Florida Zn-Pb deposit in Santander, Spain, is hosted by Aptian ferroan dolomite, which is usually very poor in organic matter except bitumens impregnations. Studies of organic geochemistry show that the organic matter in Bois-madame deposit is autochthonous marine kerogen. There is no effect of thermal phenomena (hydrothermalism) of notable intensity. The bitumens in the La Florida deposit exhibit allochthonous compositional character with origin of migration. A slight increase of $T_{\max}$ values with increasing proximity to mineralization reveals the existence of a low temperature thermal event, very likely related to ore genesis. The Two deposits are both rich in alkylcyclohexanes, the C_{31} and the C_{35} of the hopane series and the n-alkanes with medium molecular weight showing a secondary distribution with an even number of carbon atoms. In La Florida, the elimination of the n-alkanes and the relative increase of the unresolved complex mixture reveal that their alteration resulted from biodegradation. These results indicate the presence of the activity of the sulphato-reducing bacteria in both ore deposits. The bacteria were either developed in reducing water or in sediment during sedimentation-early diagenesis brought by meteoric water from paleosurface during diagenesis. They lived at the expense of the biopolymer (e. g. in Bois-Madame deposit) as well as of the geopolymer (e. g. in La Florida deposit) in an environment below 100 °C. These sulphato-reducing bacteria reduced sulfate to the hydrogen sulphide, which resulted in the precipitation of lead-zinc sulphide.