

华南一古岩溶型铀矿床中有机质的热成熟异常及其矿床成因意义

闵茂中 张祖还 刘兰忠

(南京大学地球科学系,南京)

提 要:华南某层控铀矿床中有机质可分为原生沉积型、热液变质型和运移型三种类型,其母质类型为腐泥-腐殖型,主要来源于海相微体生物、藻类及少量源于陆相高等植物。根据镜质体反射率、饱和烃气相色谱和某些地球化学指标,表明矿石中有机质呈现异常热成熟特征,这对揭示该矿床热水叠造成矿机制具有指纹意义。本文还首次合理解释矿石中铀与有机碳含量间复杂关系的原因。

关键词:铀矿床 有机质 热成熟异常 矿床成因

众所周知,铀成矿与有机质的关系较密切,但目前国内对铀矿床中有机质类型、母质来源等深入研究较少^[1],尤其对铀矿床中有机质异常热成熟效应及其对矿床成因的指示意义等,未有研究。国外的同类研究较多且深入^[7~10]。

本文研究的铀矿床是我国至今发现的最大古岩溶型铀矿床,它以规模大、品位高、类型新、埋深浅和矿体集中等显著特点著称国内。对该矿床的成因认识众说纷云,争论不休,这种争论并未因近年该矿床勘探结束和最终报告提交而中止。研究该矿床中有机质类型、有机质热成熟效应等,则可为判别该矿床成因提供重要信息。

1 成矿地质背景

该铀矿床位于南岭地槽西北缘,赋存于一个印支期形成的复向斜翼部次级倾伏背斜转折端,在空间上受一个大型古岩溶系统制约,铀矿体赋存于一溶塌角砾岩筒外缘环状角砾岩带和下方围岩的断裂破碎带中。成矿围岩为下石炭统大塘阶石磴子段生物屑碳泥质灰岩。区内未见火成岩体。矿体呈似层状、管状、透镜状。矿床的古岩溶特征明显。矿石为细(微)脉浸染型。铀成矿(沥青铀矿 U-Pb 法)年龄为 135×10^6 a、 119×10^6 a、 65×10^6 a。

2 岩石中有机碳产出特征

该矿床矿石和围岩的有机碳含量为0.42%~6.57%(91个样品),均值为2.04%;若

*国家教委博士点科研基金和中国科学院矿床地球化学开放实验室基金资助项目

闵茂中,男,53岁,副教授。长期从事铀矿床地质、地球化学研究,邮政编码:210093

1995-2-16收稿,1995-5-23修改回,徐川编辑

按有机碳与有机质含量比例以1:1.22计^[2],则矿、岩石中有机质含量为0.51%~8.02%,均值达2.49%。按我国海相碳酸盐岩中有机碳含量达0.1%~0.2%即为生油岩衡量,该矿床围岩为富有机碳地层。有机碳沿岩石层理呈层纹状、条带状和断续透镜状不均匀分布,局部有机碳含量大于10%。岩石中有机碳丰度与生物屑含量有关,大部分富有机碳岩均富含海相生物碎屑,例如腕足类、腹足类、棘皮类、海藻类、介形虫、有孔虫等碎屑,其沉积古环境为泻湖相、海湾相。因古水域环境的变迁,造成岩石中原生有机碳分布不均匀。在后生岩溶改造过程中,灰岩溶失,残留碳泥质,或碳泥质随古岩溶水迁移,堆积于洞隙中,使有机碳分布更趋不均一。

3 有机质类型研究

3.1 有机质抽提和分离

分别采集成矿围岩、角砾状贫矿石和富矿石样各一个,碎至-100目;取少量样品作有机碳含量分析,其余样品依次用CHCl₃抽提,石油醚沉淀,分离出可溶有机化合物和干酪根,然后将可溶组分在硅胶-氧化铝柱色谱上先后用石油醚、二氯甲烷和乙醇冲洗分离出饱和烃、芳烃和非烃馏分,并对各馏分作元素成分、气相色谱、红外光谱等分析。三个样品的有关地球化学参数测定结果列表1。

3.2 有机质类型及来源

在镜下研究105个岩、矿石光、薄片基础上,根据其赋存状态及与铀矿化关系,该矿床岩、矿石中有机质可分为以下三类:①原生沉积型:该类有机质主要呈纹层状、细分散状分布,是有机质主要产出形式,它几乎未受后期热液改造作用,较好地保存了原生有机质的特征,多呈显微浑圆粒状或棱角状产出,表面洁净,大多无结构特征,部分可保留生物结构。该类有机质较好地保存了原岩沉积特征,与铀矿化关系不密切;②热液变质型:该类有机质主要分布在铀矿化地段,因热(水)液改造作用,其边缘轮廓模糊,干酪根大多已演化至半石墨。沥青铀矿在空间上常

表1 某铀矿床岩、矿石中有机质某些地球化学参数测定结果

Table 1. Some geochemical indices of organic materials in rocks and ores from the uranium deposit

样号	样品性质	氯仿沥青 A (10 ⁻⁶ /g 岩石)	族组分 (%)				有机碳 (%) (TOC)	油产率 (OPI)
			饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质		
C-1	碳泥质灰岩(围岩)	53.9	8.1	16.1	74.2	1.6	0.37	0.25
C-2	角砾型贫矿石	58.5	13.8	6.2	63.1	16.9	1.27	0.29
C-3	角砾型富矿石	53.5	11.9	11.9	70.1	6.0	1.49	1.00
样号	样品性质	岩石热解参数			干酪根元素组成 (%)			
		HI	S ₁	S ₂	N	C	H	O
C-1	碳泥质灰岩(围岩)	38	0.23	0.58	0.799	48.713	2.719	16.373
C-2	角砾型贫矿石	22	0.09	0.28	0.507	53.624	2.595	13.052
C-3	角砾型富矿石	0	0.06	0.00	0.269	55.659	2.278	11.499

由中国科学院广州有机地球化学国家重点开放研究实验室分析

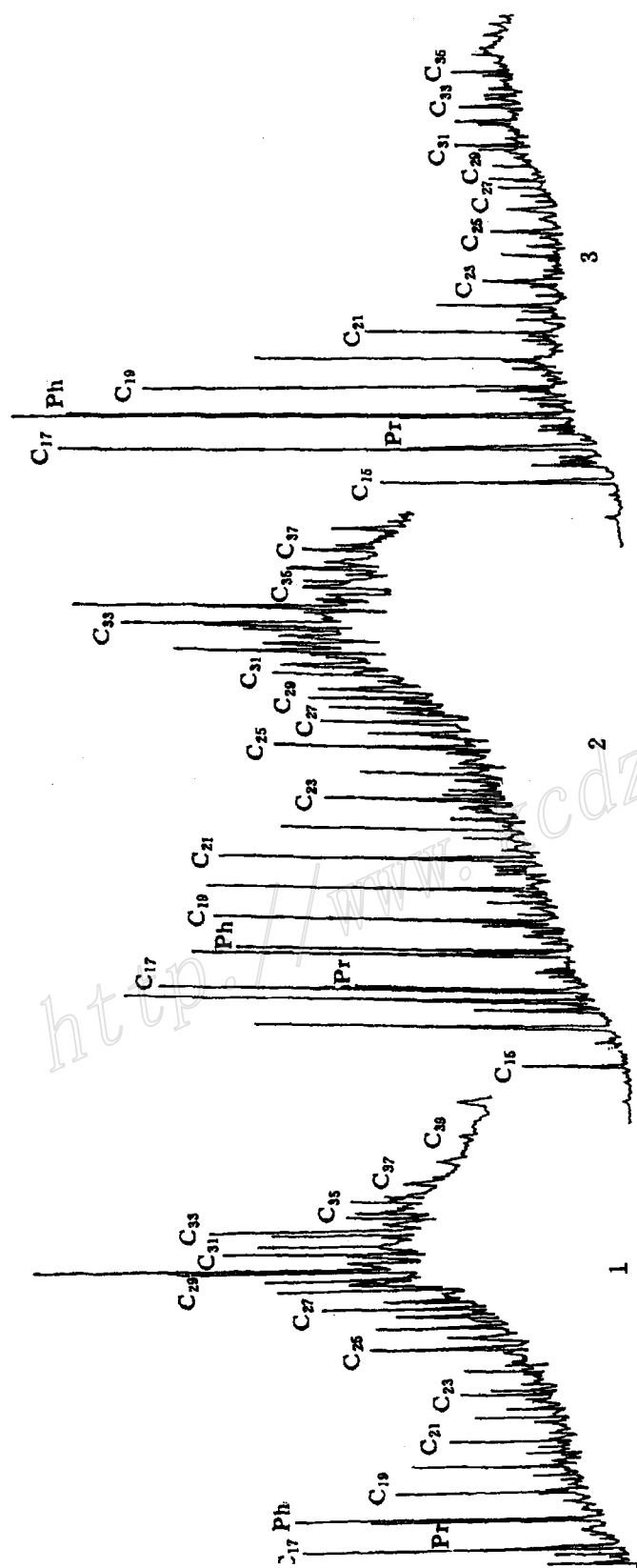


图 1 岩矿石中有机质饱和烃气相色谱图

1—成矿围岩 2—贫矿石 3—富矿石

Fig. 1. Gas chromatograms of saturated hydrocarbon from the uranium deposit.

1—Wall rock; 2—Poor ore; 3—Rich ore.

与该类有机质伴生;③运移型:这是岩石中由原生沉积型有机质经热演化后生成的、以液态运移至岩石裂隙中固化成的固体沥青质,它常呈断续微脉状产出。该类有机质与铀矿化关系密切,主要产于热水改造成矿地段。

根据母质类型不同,有机质可分为腐泥型、腐殖型及其过渡类型。腐泥型有机质来源于水生生物及低等植物(例如浮游生物、藻类等),腐殖型有机质来源于陆地高等植物。该铀矿床围岩中有机质饱和烃气相色谱特征表明(图1),碳数分布在 C_{15} — C_{34} ,尤以双峰型主峰碳数 C_{17} , C_{29} 最突出,无奇偶碳数优势,指示围岩中有机质以海相浮游生物、藻类等低等生物为主(碳数低于 C_{21});此外,还混有少量陆相高等植物(碳数以 C_{27} — C_{31} 最丰富),这是碳酸盐主岩在上升为陆并遭受风化形成喀斯特溶洞期间,由当时古大陆上的高等植物被地表水带入溶洞所致。贫矿石中有机质饱和烃气相色谱特征与成矿围岩的基本相同。因此,该类有机质属腐泥-腐殖过渡型。

红外光谱所反映的基团组成及其相对含量的信息,可为鉴别有机质的母质类型提供重要依据。由于腐泥型有机质富含类脂物,羰基在 1740 cm^{-1} 或 1730 cm^{-1} 处产生强吸收,同时在 720 cm^{-1} 处有明显吸收。腐殖型有机质富含芳烃结构,羰基在 1720 cm^{-1} 或 1700 cm^{-1} 处产生强吸收,在 720 cm^{-1} 处的吸收不明显^[3]。在本文研究的铀矿床矿、岩石中有机质芳烃红外光谱图上(图2),羰基吸收主峰位于 1740 cm^{-1} 处,而在 1700 cm^{-1} 处也有明显的吸收,同时在 720 cm^{-1} 处出现长链烷烃的弱吸收,表明混合体系中脂肪族羰基结构多于芳香族羰基结构,为腐泥-腐殖型。此外,三个样品的饱和烃与芳烃之比分别为0.5(围岩)、2.3(贫矿石)和1.0(富矿石),依据该比值大于3.0为腐泥型、小于0.33为腐殖型的判别标准^[3],该矿床中有机质仍属腐泥-腐殖型。

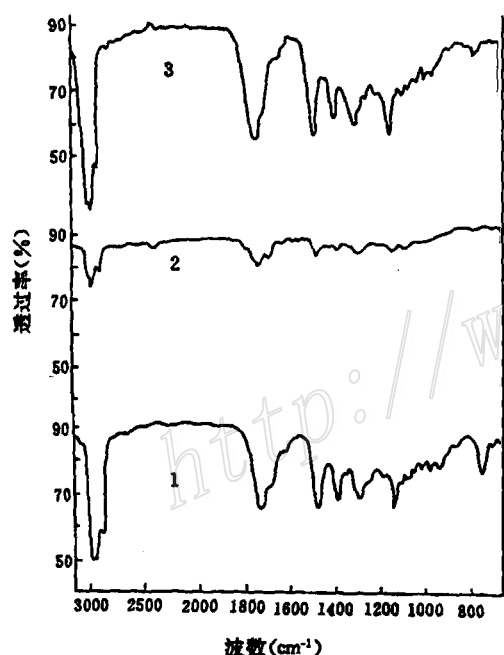


图2 有机质的红外光谱图

1—成矿围岩; 2—贫矿石; 3—富矿石

Fig. 2. Infrared spectra of organic materials.

1—Wall rock; 2—Poor ore; 3—Rich ore.

4 有机质的热成熟异常及其矿床成因意义

4.1 有机质的异常热成熟效应

以下特征表明该矿床富矿石中有机质呈现异常热成熟效应:

(1) 镜质体反射率: 有机质镜质体反射率(R_0)是目前公认并普遍采用的判别有机质热演化程度的参数之一, R_0 值随有机质热成熟程度加深而增大。表2列出了该矿床中有机质镜质体反射率测定值。据此可将该矿床中有机质演化分为以下四个阶段: ① $R_0 < 0.6\%$, 指示有机质的未成熟阶段, 即该成矿围岩的背景值水平(表2中未列出该类样品测定值)。这一阶段温度一般低于 $60\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[8], 是成岩早期在微生物

作用下对主岩中有机质发酵生成少量烃类物质(例如甲烷等),但有机质缩聚程度较低,故其 R_v 值较小;② $0.9\% < R_v < 1.2\%$,指示有机质的低级成熟阶段(生烃高峰期),由于低温热水溶液的作用,有机质趋于熟化。该阶段成为该矿床重要铀矿成矿期之一,由古岩溶淋积吸附、初步富集铀的含碳泥质岩石经低温($65\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)热水改造、叠加矿化,形成贫矿石;③ $1.2\% < R_v < 2.0\%$,指示热水溶液的温度继续上升,使成矿岩石中有机质呈现高成熟热演化特征,干酪根部分地转化成液态沥青,运移至岩石孔隙中固化成固体沥青^[11]。该阶段是该矿床铀热造成矿,形成较高品位矿石的时期($119\times 10^6\text{ a}$ 、 $65\times 10^6\text{ a}$),相应成矿温度为 $150\sim 181\text{ }^{\circ}\text{C}$ (成矿期方解石气液包裹体均一温度);④ $R_v > 2.0\%$,指示有机质的高过成熟阶段,生成气态烃,并局部形成特高品位铀矿石。表2中岩、矿石铀含量与其中镜质体 R_v 值呈现较好的正相关,有力地证实了上述的有机质热成熟过程。

表2 有机质镜质体反射率测定结果

Table 2. Bitumen reflectances of both wall rock and ores from the uranium deposit

样号	U ^① (%)	R_{max} (%)	R_{min} (%)	$\bar{R}_0$ (%)	R_v ^② (%)	样号	U ^① (%)	R_{max} (%)	R_{min} (%)	$\bar{R}_0$ (%)	R_v ^② (%)
W-1	0.004	0.999	0.658	0.785	0.870	F-11	0.046	2.007	1.353	1.603	1.417
F-1	0.039	1.294	0.658	1.013	1.023	F-12	0.070	2.164	1.623	1.894	1.611
F-2	0.050	1.436	1.044	1.209	1.154	F-13	0.089	2.728	1.804	2.081	1.736
F-3	0.045	1.462	1.027	1.217	1.159	F-14	0.068	2.818	1.691	2.110	1.755
F-4	0.046	1.465	1.127	1.282	1.202	F-15	0.085	2.694	1.877	2.286	1.873
F-5	0.055	1.657	0.999	1.291	1.208	R-1	0.251	4.981	2.893	3.510	2.691
F-6	0.049	1.702	0.976	1.340	1.241	R-2	0.691	4.009	3.348	3.656	2.788
F-7	0.062	1.524	1.190	1.351	1.248	R-3	1.321	4.092	3.320	3.672	2.831
F-8	0.059	1.597	0.983	1.352	1.249	R-4	1.280	4.633	3.241	4.010	3.025
F-9	0.048	1.597	0.977	1.364	1.257	R-5	2.165	5.852	3.916	5.024	3.702
F-10	0.063	1.715	1.137	1.453	1.317						

①指包容被测有机质的岩矿石铀含量,不是指有机质的铀含量;②换算比结果, R_v 用以下公式算得: $R_v = 0.668\bar{R}_0 + 0.346$;由中国科学院广州有机地球化学国家重点开放研究实验室测定

(2) 饱和烃气相色谱特征:在成矿围岩中有机质的饱和烃气相色谱图上(图1-1),可见有一定数量的生物标志化合物,例如正构烷烃、姥鲛烷(Pr)、植烷(Ph)、降姥鲛烷等;饱和烃的碳数分布范围较宽($C_{15}\sim C_{34}$),峰型为后高双峰型。贫矿石中有机质饱和烃的气相色谱(图1-2)与成矿围岩的基本相似。富矿石中有机质的饱和烃气相色谱特征明显不同于前两者(图1-3):呈现后峰趋于消失的双峰型色谱图,后峰中大多数链烃已消失,饱和烃主要分布区段和主峰位置均前移,这是生物降解标志^[3]:一方面表明细菌等微生物参与了成矿作用,矿石硫同位素富轻硫($\delta^{34}\text{S} = 1.0\text{ }^{\circ}\text{‰} \sim -15.3\text{ }^{\circ}\text{‰}$,均值为 $-6.9\text{ }^{\circ}\text{‰}$;21个样品)便是佐证;另一方面表明有机质呈现高过成熟特征。

(3) 铀与有机碳的含量关系:图3表示矿床中91个岩、矿石样品的铀、有机碳含量间的复杂相关关系:当U小于 $0.5\text{ }^{\circ}\text{‰}$ 时,两者呈大致正相关,表明有机碳促进铀富集;当U大于 0.5

%时,两者呈概略的负相关,即富矿石中有机碳含量较一般矿石中低,这是由于成矿过程消耗了一定量有机质,异常热成熟作用使部分有机质呈气态、液态转移,深色矿石中的褪色蚀变也与此有关。这一认识揭示了铀矿界众所周知的、但长期以来未能作出合理解释的上述铀—有机碳含量间复杂关系之原因。

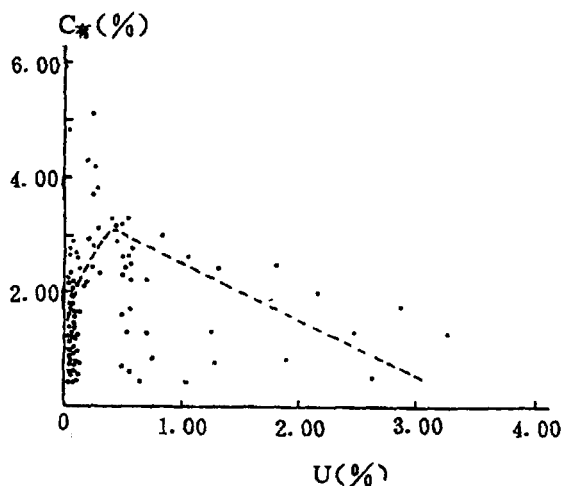


图3 岩、矿石中铀与有机碳含量关系群点图

Fig. 3. Correlation between uranium content and organic carbon.

不同程度出现热演化和热成熟异常,而有机质本身是一种对热场变化十分敏感的物质,因此可藉研究铀矿床中有机质的热成熟异常特征,揭示热液(热水)叠造成矿作用的存在,查明含矿热液的流动方向等,这对研究热液(热水)成矿特征不甚明显的铀矿床(例如大部分碳硅泥岩型、砂岩型铀矿床)的成因,具有指纹意义,并可据镜质体反射率推算成矿热液温度^[7~9]。

本文介绍的某铀矿床在宏观上不易确定其热水叠造成矿作用的存在,以致长期以来对该矿床成因众说不一,其中最流行淋积说,即常温下由古岩溶淋积、碳泥质对铀吸附成矿^[5]。笔者研究确认,该矿床是经古岩溶淋积、热水后期改造叠加形成,铀工业成矿主要与热水叠造作用有关,出现如下特征:①矿石中铀主要呈细脉(1~2 mm)、微脉(<1 mm)和浸染状沥青铀矿产出,仅少量铀呈吸附状存在(古岩溶淋积产物);②矿床中出现一套典型热液成因矿物组合:锑硫镍矿、辉钼矿、红砷镍矿、针镍矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、镍黄铁矿和硒锑矿,它们呈微脉浸染状产出;③测得成矿温度(成矿期方解石包裹体均一温度)为150~181℃(中低温);④出现弱的低中温热液围岩蚀变:水云母化、绿泥石化和硅化;⑤沥青铀矿含氧系数(2.31~2.34)和晶胞参数($a_0=5.398\sim5.422\text{ \AA}$)与华南花岗岩型铀矿床中沥青铀矿相应参数相当,属中低温热液成因^[6]。此外,成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}=1.5\text{‰}\sim7.4\text{‰}$ (7个样品), $\delta\text{D}=-30\text{‰}\sim-85\text{‰}$,属变质水和大气降水的混合水,推测成矿热源自断裂活动和异常地热。以上研究资料与矿床中有机质热成熟特征所指示的热(水)液活动完全吻合。

(4)其它地球化学指标:由表1可见,矿石中有机质的氢指数(HI),呈游离态或吸附态存在的烃类 S_1 值和由干酪根和非烃等裂解生成的烃类 S_2 值,明显小于成矿围岩中有机质相应参数,并趋于零值,表明矿石中游离碳氢化合物及液态有机化合物明显减少,这与有机质热液成熟效应有关^[4],还与大部分还原性物质参与六价铀的还原和营造成矿的还原环境有关^[7]。

此外,矿石中有机质颗粒边缘因热液溶蚀而呈不规整状,其运移型沥青数量增多及局部成矿地段存在玻璃状焦沥青(原生有机质遭受热液破坏的产物)等,同样证实矿石中有机质的异常热成熟特征。

4.2 对矿床的成因指示意义

由于热水溶液活动和铀叠加改造成矿作用表现为热流体活动,使岩石中有机质

参考文献

- 1 黄广荣, 庞玉蕙. 华南碳酸盐岩型铀矿床中有机质及其与铀成矿关系. 矿床地质, 1987, 6 (4): 63~69
- 2 胡明安. 金矿床中有机质研究及其在找矿勘探中的应用. 地质科技情报, 1987, 6 (2): 95~103
- 3 傅家模, 盛国英. 有机地球化学论文集. 北京: 科学出版社, 1986, 1~17
- 4 胡明安. 有机质的热液成矿作用在云南金顶铅锌矿床形成过程中的意义. 地球科学, 1989, 14 (5): 503~512
- 5 刘立钧, 李佑盛, 朱康任, 王志成. 387地洼型古岩溶铀矿床成因探讨. 铀矿地质, 1985, 1 (6): 1~10
- 6 闵茂中, 张富生. 成因铀矿物学概论. 北京: 原子能出版社, 1992, 283~285
- 7 Meunier J D, Brulhet A T J, Pagel M. Uranium and organic matter in a paleodeltalitic environment; the Coutras deposit (Gironde France). Econ. Geol., 1989, 84: 1541~1556
- 8 Leventhal J S. Organic geochemical analysis of sedimentary organic matter associated with uranium. Appl. Geochemistry, 1986, 1: 241~247
- 9 Landais P. Alterations of organic matter, a clue for uranium ore genesis. Uranium, 1987, 3: 307~342
- 10 Kribet B. The role of organic matter in the metallogeny of the Bohemian Massif. Econ. Geol., 1989, 84: 1252~1540
- 11 Nagy B, Lafaye F G, Holliger P, Mossman D J. Role of organic matter in the Proterozoic Oklo natural fission reactors, Gabon, Africa. Geology, 1993, 21: 655~658

THERMAL MATURATION ANOMALIES OF ORGANIC MATERIALS IN A URANIUM DEPOSIT OF SOUTH CHINA AND ITS SIGNIFICANCE IN METALLOGENY

Min Maozhong, Zhang Zuhuan and Liu Lanzhong

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008)

Key words: uranium deposit, organic material, thermal maturation anomaly, metallogeny

Abstract

This paper presents the results of preliminary researches on types, origin and thermal maturation anomalies of organic materials in the largest paleokarst uranium deposit of China. On the basis of their modes of occurrence and characteristics, the organic materials may be divided into three types: (a) indigenous type, (b) hydrothermal metamorphic type and (c) migration type. The organic materials of both migration type and hydrothermal metamorphic type are closely associated with uranium mineralization. The original substance of the organic materials is of sapropelic-humic type. According to bitumen reflectances, infrared spectra and gas chromatogram, the organic materials in the ores are considered to be more mature than those in the wall rocks, which is attributed to hydrothermal reaction. This phenomenon is quite important in the genetic study of uranium deposits where hydrothermal transformation mineralization is indistinct. The complex correlation between uranium content and organic carbon amount is studied and explained.