

冀东兴隆—宽城地区硫铁矿床中黄铁矿叠层石的生物成矿作用*

夏学惠 刘昌涛 李钟模 闫 飞

(化学矿产地质研究院, 河北省涿州)

提 要: 通过对冀东兴隆—宽城地区多金属硫铁矿床中黄铁矿叠层石有机地球化学及生物标志化合物的研究, 发现这些叠层石中 nC_{15} — nC_{25} 规则类异戊二稀烷烃含量丰富, 植烷 (Ph)、姥鲛烷 (Pr) 含量较高。饱和烃/芳烃之比为 1.2~1.9, 有机质类型属低等生物为主的腐泥型, 有机成熟度较高。研究结果表明黄铁矿叠层石是原生藻沉积构造。它们是在较封闭还原环境中, 海底热水喷口附近嗜热藻细菌大量繁殖, 并对喷气作用带来的成矿物质产生吸附作用与还原作用。从而在热液喷口附近发生了强烈的生物化学合成作用, 形成了黄铁矿叠层石。藻类生物群落在热液丘堤表面的不均匀分布, 产生了黄铁矿叠层石点状礁体。

关键词: 黄铁矿叠层石 生物标志物 硫铁矿床 成矿作用

中图法分类号: P618.31

冀东燕辽成矿带内的元古宙硫化物矿床, 做为一种典型的 Sedex 型硫化物矿床先后被冯钟燕 (1985)^[1]、芮宗瑶 (1994)^[2]、夏学惠 (1996)^[3] 等进行了详细研究。随着矿床学的发展, 兴隆一带的“高板河式”矿床可划归为沉积容矿岩中海底喷气沉积硫化物矿床。但对矿床内发育的大量黄铁矿叠层石则研究的不多。

兴隆—宽城一带硫铁矿床中发育大量的黄铁矿叠层石, 作为一种主要矿石类型, 它对黄铁矿的富集起了很重要的作用。通过对兴隆—宽城一带高板河、黄土梁、沙窝店等矿床的研究发现, 黄铁矿叠层石呈点礁状分布在硫铁矿矿床中。进一步对各种类型矿石 (体) 统计表明, 当黄铁矿叠层石礁体出现的地段, 矿石中硫品位就高。由黄铁矿叠层石构成的矿石硫品位多在 40.2%~45%, 二者呈显著的相关关系。本文对发现在不同矿床中的黄铁矿叠层石进行了深入研究, 从而为黄铁矿叠层石的热水沉积与生物成因提供了依据。

1 黄铁矿叠层石的类型与分布

在燕辽中新元古代裂陷槽长城系高于庄组沉积岩系内发育的几个多金属硫铁矿床中, 其中硫铁矿体中均发育有大量叠层石黄铁矿矿石, 这种黄铁矿叠层石主要呈小型点礁状分布在矿床中。目前坑道开采所见黄铁矿叠层石礁体长轴一般在 3~24 m, 在其出现的地段, 矿体硫品位明显变富。

依据黄铁矿叠层石的形态特点, 可将黄铁矿叠层石划分为 5 种类型。

* 本文为化工部重点地质找矿科研项目资助 (编号: 97-地-06)

第一作者简介: 夏学惠, 男, 1956 年生, 高级工程师, 主要从事硫铁矿地质及岩石矿物学研究。邮政编码: 072754
1998-10-27 收稿, 1999-04-07 修改回

(1) 波纹状叠层石: 黄铁矿叠层石呈微波纹状, 纹层呈显著波浪起伏 (照片 1)。叠层石中亮暗相间的黄铁矿叠置成层状体。微波状的波峰和波谷继承性较好。此种类型的黄铁矿叠层石主要发育在高板河 6 号矿体中。

(2) 柱状叠层石: 黄铁矿叠层石柱体多呈圆柱状、圆锥状 (照片 2), 柱体直径多数在 0.3 ~ 0.4 cm, 高一般在 1.0 ~ 1.5 cm。部分柱体呈散开的分叉状、树枝状等。叠层石柱体排列相当紧密, 间距一般在 1 ~ 2 mm 间。柱体主要由黄铁矿构成。柱体间的填充物主要为碳酸盐矿物。主要分布在安子岭水库的 10 号矿体中。

(3) 锥状叠层石: 黄铁矿叠层石呈锥形的柱状体、锥形体层与层之间由藻丝体粘结 (照片 3)。仅见于安子岭 10 号矿体中。

(4) 肾状叠层石: 黄铁矿叠层石均由肾状叠层石组成 (照片 4), 多呈椭圆状, 个体一般在 1.5 ~ 2.2 cm, 成群出现。肾状叠层石均由亮暗相间的黄铁矿与有机质构成, 核心多以黄铁矿碎屑为主, 锯齿状的层圈一般在 16 ~ 33 层 (照片 5), 主要发育在高板河 7 号矿体与黄土梁矿床中。

(5) 鲕状叠层石: 此类叠层石多呈规则的球状体 (照片 6), 直径一般在 1 ~ 2.0 mm 间, 部分小球体则在 0.5 mm 左右。鲕状体具多层同心层。小球体同心层不发育, 多数在 3 ~ 5 层。鲕状叠层石主要由黄铁矿构成, 部分可见由黄铁矿与方铅矿相间构成球体。此类鲕状叠层石集中出现在一定层位内, 沿走向延长约 15 m, 厚度仅 20 cm。

不同类型的叠层石虽各具特点, 但它们均由黄铁矿组成。层纹较细, 一般宽 0.05 ~ 0.08 mm, 明暗相间, 亮层多为胶状、变胶状黄铁矿, 暗层则为有机质、隐晶质黄铁矿和碳质。电子探针微区分析, 层纹亮带成分 Fe 52.77% ~ 53.44%, S 46.53% ~ 45.79%。暗带成分 Fe 45.51% ~ 52.67%, S 38.18% ~ 42.16%, Ca 含量个别可达 6.9%。

2 黄铁矿叠层石有机地球化学特征

2.1 氯仿沥青 A 及族组分特征

黄铁矿叠层石中有机碳含量变化在 0.86% ~ 1.68%, 平均 1.31%。

黄铁矿叠层石样品采用氯仿索氏抽提法分析的氯仿沥青 A 与族组分结果见表 1。4 件不同形态黄铁矿叠层石样品中, 氯仿沥青 A 含量较低 (平均 0.017%)。有机质转化率 (A/TOC) 为 0.011 ~ 0.022。样品中族组分, 饱和烃含量为 12.51% ~ 19.13%, 芳烃含量为 9.38% ~ 10.06%, 非烃含量为 26.56% ~ 47.32%。

表 1 黄铁矿叠层石中的氯仿沥青 A 及族组分

Table 1. Content and group components of chloroform bitumen A in Pyritic stromatolites

样号	矿石名称	有机碳 TOC/%	氯仿沥青 A/%	A/TOC	饱和烃/%	芳烃/%	非烃/%	沥青质 /%
g-03 (1)	波纹状叠层石	1.68	0.0177	0.011	12.51	9.38	26.56	51.54
g-02 (1)	肾状叠层石	1.43	0.0184	0.013	13.71	10.74	57.59	17.95
g-16	柱状叠层石 (1)	1.26	0.0278	0.022	15.34	10.58	49.74	24.33
g-05	锥状叠层石 (1)	0.86	0.0123	0.014	19.13	10.06	47.32	23.48

注: 由中国石油天然气总公司石油勘探开发研究院实验中心分析

~ 10.74%, 非烃含量 26.56% ~ 57.59%, 沥青质含量 17.95% ~ 51.54%。饱和烃与芳烃比值变化在 1.28 ~ 1.90 间, 反映有机质类型以腐泥型为主, 有机质主要来源深海还原环境的低等菌藻类生物。

2.2 生物标志物

黄铁矿叠层石经氯仿抽提的饱和烃作气相色谱分析, 四种类型叠层石特征基本一致。正构烷烃的碳数分布范围较窄, 多数分布在 C_{14} — C_{35} 间, 主峰碳数为 C_{19} 、 C_{20} 。无明显奇偶优势。正烷烃分布曲线以单峰为主, 并以前高峰形为特征 (图 1)。中分子主要集中在中分量 C_{16} — C_{26} 之间的正构烷烃反映了低等水生生物和藻类脂肪酸脱羧的结果。轻组分与重组分之比 $(C_{21} + C_{22}) / (C_{28} + C_{29})$ 比值多数大于 1, 变化在 1.75 ~ 3.73 之间。姥鲛烷 (Pr) 与植烷 (Ph) 含

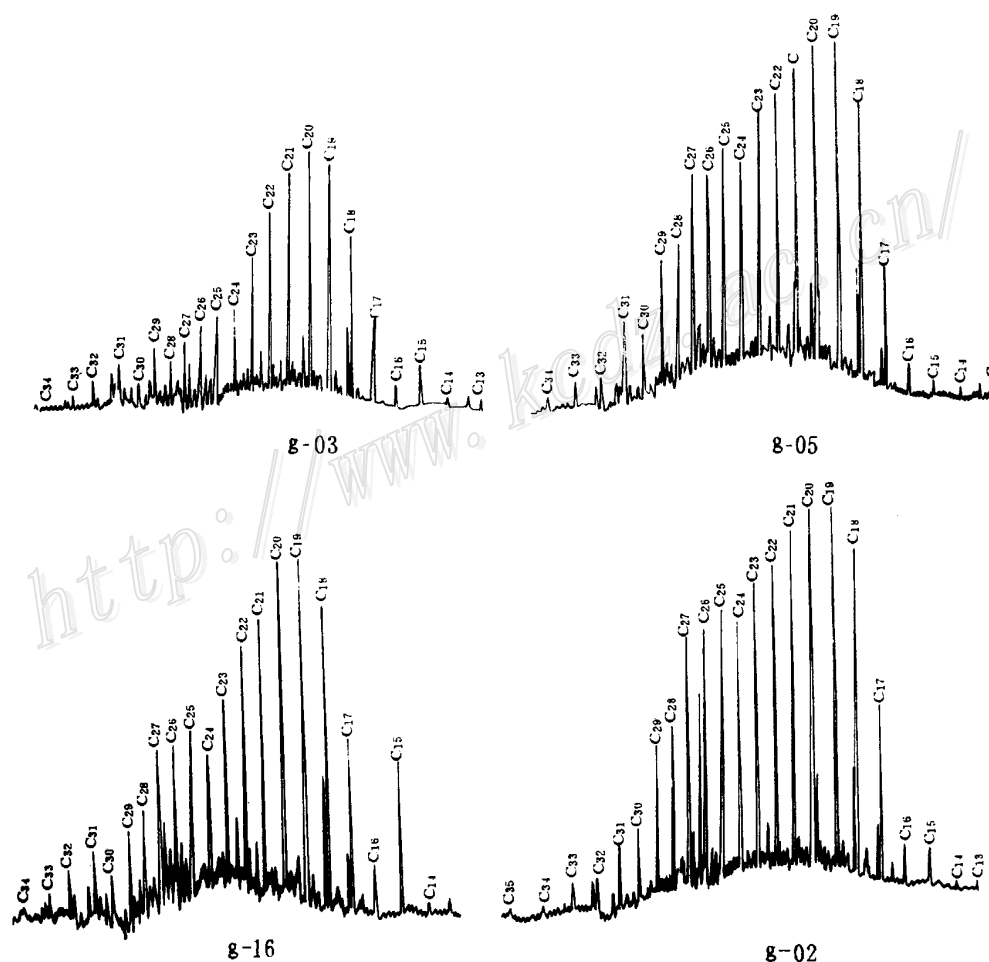


图 1 黄铁矿叠层石饱和烃气相色谱图

g-03—波纹状叠层石; g-02—肾状叠层石; g-16—柱状叠层石; g-05—锥状叠层石

Fig. 1. Main parameters of alkanes in pyritic stromatolites.

g-03—Curved stromatolite; g-02—Reniform stromatolite; g-16—Columnar stromatolite;

g-05—Cone-like stromatolite.

表 2 黄铁矿叠层石抽提物饱和烃色谱分析结果

Table 2. Main parameters of alkanes in pyritic stromatolites

样品号	g-03	g-02	g-16	g-05
碳数范围	C ₁₄ —C ₃₃	C ₁₄ —C ₃₅	C ₁₃ —C ₃₄	C ₁₃ —C ₃₅
主峰碳数	nC ₂₀	nC ₁₉	nC ₁₉	nC ₁₉
峰型	单峰	单峰	单峰	单峰
C ²¹⁻ /C ²²⁺	1.27	0.68	1.29	0.76
(C ₂₁ +C ₂₂)/(C ₂₈ +C ₂₉)	3.73	1.75	2.64	2.00
Pr	1.43	1.50	1.78	1.45
Ph	4.46	3.54	4.13	3.76
Pr/Ph	0.32	0.42	0.43	0.39
Pr/nC ₁₇	0.33	0.37	0.34	0.37
Ph/nC ₁₈	0.51	0.50	0.43	0.46
CPI	1.34	1.28	1.34	1.45
OEP	1.01	1.08	1.10	1.07

注：由石油勘探开发研究院实验中心检测，仪器：HP-5890GC

特征可揭示原始有机母质类型，沉积环境和热成熟演化特征。干酪根也是 S 的重要载体，经提纯后的干酪根 S 含量变化在 43.05% ~ 57.3%。

表 3 黄铁矿叠层石干酪根元素组分

Table 3. Element composition of kerogen from pyritic stromatolites

样号	C/%	H/%	O/%	N/%	H/C (原子)	O/C (原子)	S/%
g-03	16.98	0.95	2.68	0.69	0.671	0.118	57.5
g-02	25.16	1.72	3.39	1.07	0.827	0.102	57.3
g-16	25.57	1.48	7.68	0.76	0.689	0.225	43.3
g-05	18.27	1.47	2.81	0.75	0.959	0.115	56.11

注：由石油开发勘探研究院测试中心分析，使用仪器：Vario-EL

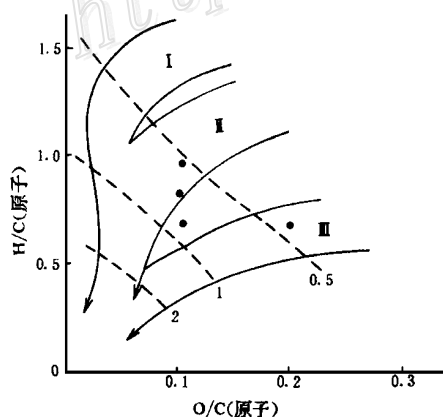


图 2 黄铁矿叠层石干酪根的成熟度

Fig. 2. Maturity of kerogen from pyritic stromatolites

量较高 (表 2), Pr/Ph 比值小于 1, 变化在 0.32 ~ 0.43 间。C²¹⁻/C²²⁺ 变化在 1.27 ~ 0.68 间, Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 值均小于 1。支链烷烃中, 单甲基+ 七烷, 甲基+ 六烷在矿石中仍然是主要的, 它们基本上反映了藻类生物的特点。OEP 变化在 1.01 ~ 1.10 之间, 表明有机质演化程度较高, 已达成熟或过成熟阶段。

2.3 黄铁矿叠层石干酪根的元素组成

4 件样分离提纯的干酪根纯度为 93.2% ~ 97.3%。干酪根元素组成分析结果见表 3。从表 3 中可以看出, 不同样品均具有贫 H 富 O、C 的特征。干酪根是原始有机母质的演化产物, 元素组成

研究表明, 沉积岩的干酪根主要由 C、H、O、N 还可有 S 等组成, 在成岩作用过程中, 随着有机成熟度的增高, H 和 C 的原子比值 (H/C) 呈现有规律性递减 (李任伟, 1993)^[4]。根据 Hayes 等 (1983)^[7]编制的有关沉积岩有机质成熟度指标关系图, 可以了解到干酪根 H/C 比值从成岩作用阶段开始到变质作用阶段的变化。对于 I 型干酪根其元素组成特征, H/C (原子比) 大于或等于 1.5, O/C (原子比) 比值小于 0.1, 它主要来自藻类的脂化合物, 或经过微生物作用的富含类脂化合物的有机质, 它们是在缺氧的湖泊和一些独特的海相环境中形成的; II 型干酪根元素组成特征是 H/C (原子比) 比值较高, O/C (原子) 比值较低, 它与还原

环境中沉积的海相有机质有关; III型干酪根元素组成特征 H/C (原子) 比值低, O/C (原子) 比值高, 它的原始有机母质主要来自陆源高等植物^[5]。

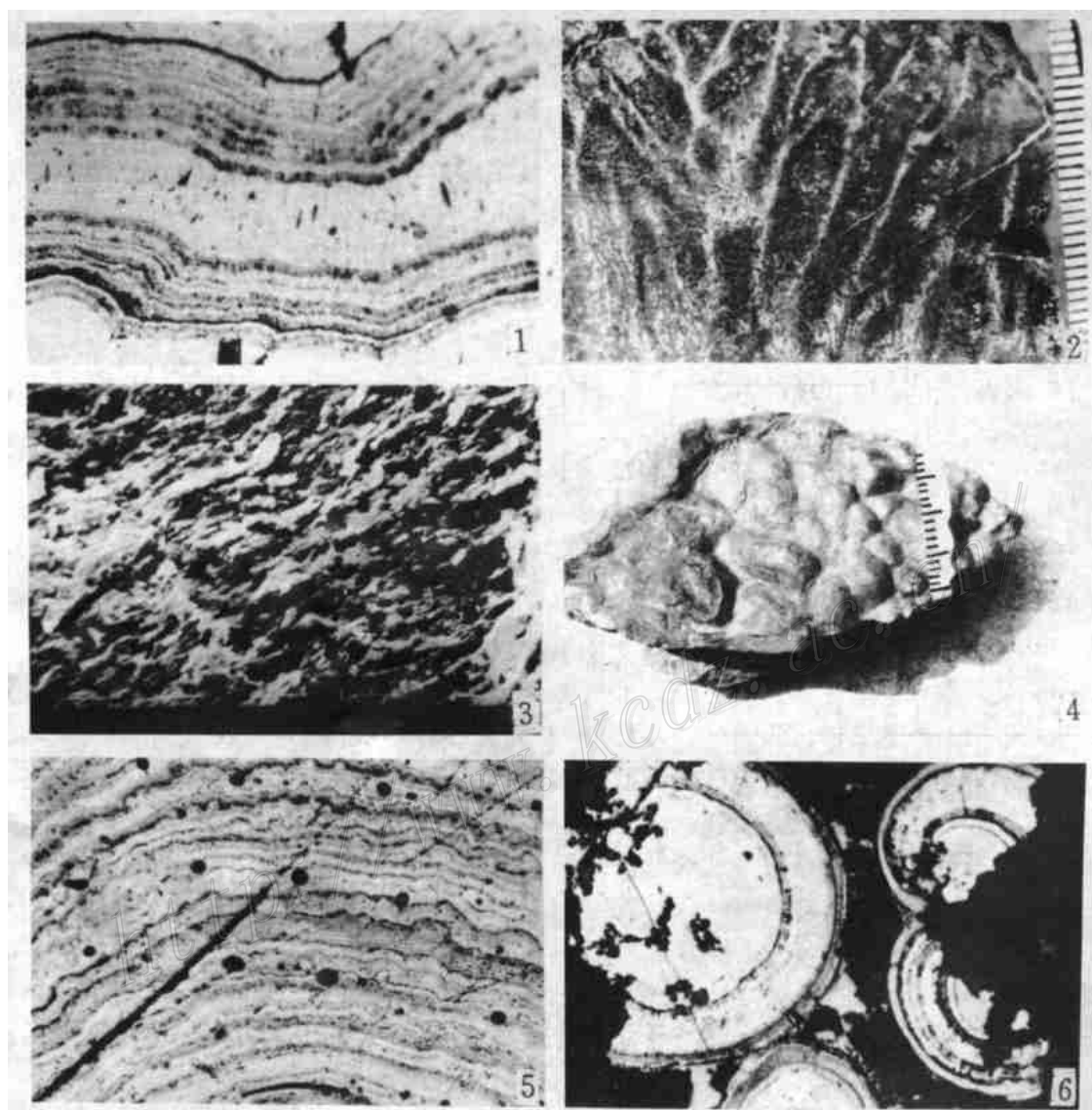
我们获得的黄铁矿叠层石干酪根样品元素组成资料显示, H/C 原子比值较高, 而 O/C 原子比值较低, 平均 H/C 和 O/C 原子比值分别为 0.79 和 0.14。黄铁矿叠层石干酪根应属 II 型干酪根。矿区沉积环境与岩相古地理研究表明^[6], 黄铁矿叠层石小型点礁体是在半封闭凹陷盆地还原环境中形成的。由此可以推断原始有机质属还原环境中沉积的海相藻类生物演化的腐泥型有机质。在 van krevelen 图上 (图 2), 黄铁矿叠层石干酪根元素组分的投点主要分布在 II 区的深成热解作用范围内, 显示为高成熟度的产物。

3 黄铁矿叠层石的形成与成矿作用

通过对黄铁矿叠层石有机组分的研究, 其有机物含量远超出 100×10^{-6} 的可相信最低界线^[8]。正烷烃没有奇偶优势, 分离的干酪根均为成熟或过成熟特征, 表明这些有机物是原生的而不是被污染的。氯仿抽提有机组分正烷烃分布特征及碳数范围, 主峰碳数 nC_{19} , 这和 Han (1969)^[9]报导的来源于水生蓝藻的正烷烃以 $nC_{14}-nC_{19}$ 占优势特征一致。较高含量的植烷、姥鲛烷, 说明其生源主要为蓝藻。这和高于庄组碳酸盐岩相中的藻类化石有许多相似之处。黄铁矿叠层石有机分子研究表明, 它们的形成是原生藻类生物作用的结果, 微生物对金属元素的吸附富集是十分重要的。Shiao (1990)^[10]曾发现黄石公园及新西兰 Kakei Korako 地热区热泉的蓝细菌席中含有单甲基支链烷烃, 甲基十七烷约占 60% ~ 80%, 因此他认为古代沉积物中存在的这些化合物, 可能是直接由蓝细菌提供的, 而非成岩作用的产物。黄铁矿叠层石中甲基十七烷, 甲基十六烷菌藻类化合物的存在, 进一步证明黄铁矿叠层石是原始沉积生物成因的产物。Woesel 等 (1978)^[11]研究表明, 生甲烷菌是一种极嗜热微生物, 它可生长在极端环境下, 并可生长在无氧环境 pH 值小于 3, 温度超过 100℃ 的环境中繁殖。本区黄铁矿叠层石抽提物有机质的 $C_{15}-C_{25}$ 规则类异戊二烯烷烃, 指示这种生甲烷菌类微生物的存在。黄铁矿叠层石中的 OEP 值分布在 1.01 ~ 1.10 之间的腐泥型有机质, 反映了海相藻类及细菌类生物演化的结果。

在沉积物与水界面之下的缺氧和富含硫化物、硫酸盐的环境中, 藻细菌的大量繁殖与造礁作用, 不仅可以大量形成对硫酸盐还原有利的有机质, 而且可能对来自海底喷气作用带来的金属离子 Fe 产生明显的吸附作用。黄铁矿叠层石矿石中富集有机质如此之丰, 它反映了一种特殊封闭还原成矿环境。实际上光和作用形成的有机质是达不到那里的。那藻细菌是如何生长和繁殖的? 由此可以解释为在燕山元古代裂陷槽的兴隆-宽城断陷盆地内, 由于同生断裂的常期活动, 海底喷溢的热液溢出喷口后, 热液喷口附近发生了强烈的化学合成作用, 栖息在周围的特殊嗜热生物群落古细菌、藻类生长兴盛。它们不断吸附富集成矿元素, 并将硫酸盐还原为 H_2S 。藻细菌吸附的 Fe^{2+} 与 S^{2-} 作用, 形成了黄铁矿叠层石。由于菌藻类微生物群落在热液丘堤表面不均匀发展, 因此产生了兴隆-宽城一带黄铁矿叠层石点状礁体。这种热水沉积-微生物富集成矿作用是该区硫铁矿床成矿作用的主体。这种点状黄铁矿叠层石礁体也是在该区找寻富矿的重要标志, 具有重要的成因与找矿意义。

野外工作期间得到兴隆硫铁矿、黄土梁硫化铁矿等矿山的大力支持, 在此表示感谢!



照片说明

- 照片1 波纹状叠层石，叠层石由黄铁矿构成。光片，反射光 $\times 50$
- 照片2 柱状叠层石，叠层石由黄铁矿构成。标本光面，标尺见照片上
- 照片3 锥状叠层石内黄铁矿层与层之间的丝状体（白色），扫描电镜二次电子象， $\times 1250$
- 照片4 肾状叠层石，由黄铁矿组成，标本，标尺见照片上
- 照片5 肾状黄铁矿叠层石光片显微放大，叠层石呈波浪状，均由黄铁矿构成。光片，反射光 $\times 50$
- 照片6 鲕状叠层石，黄铁矿组成的球粒，鲕粒均由黄铁矿组成。光片，反射光 $\times 50$

参 考 文 献

- 1 冯钟燕, 张兴余. 冀东兴隆一带层状黄铁矿-铅锌矿床的地质特征及其成因. 矿床地质, 1985, 4 (3): 1~6.
- 2 芮宗瑶, 施林道, 方如恒. 华北陆块北缘及邻区有色金属矿床地质. 北京: 地质出版社, 1994, 161~168.
- 3 夏学惠. 冀东高板河锌、硫铁矿床中的微生物席与矿床成因. 矿床地质, 1996, 15 (2): 165~170.
- 4 李任伟. 扬子地台早古生代沉积有机质的聚集、热演化及成矿作用研究. 见: 叶连俊等著. 生物成矿作用研究. 北京: 海洋出版社, 1993, 65~83.
- 5 谭运金, 韦龙明. 扬子地块西北缘及西南缘卡林型金矿的有机地质地球化学. 矿床地质, 1997, 16 (2): 131~137.
- 6 李钟模, 夏学惠. 冀东地区元古界高于庄组岩相古地理及黄铁矿生物成因探讨. 化工矿产地质, 1998, 20 (3): 199~206.
- 7 Hayes J M, Kaplan I R, Wedeking K M. Precambrian organic geochemistry, preservation of the record. In: Schopf J W, ed. Earth's earliest biosphere, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1983, 93~134.
- 8 Hoering T C. Criteria for suitable rocks in Precambrian, origin geochemistry, Carnegie inst., Washington Yearbook, 1967, 365~377.
- 9 Han J, Calvin M. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. Natl. Acad. Sci. Proc., 1969, 64: 436~443.
- 10 Shiao J, Brassell S C, Ward D. Org. Geochem., 1990, (15): 223~231.
- 11 Woese C R, Magrum L J, Fox G E. Archaeobacteria. J. Mol. Evol., 1978, 11: 245~252.

ORGANIC MATERIALS OF PYRITIC STROMATOLITE IN PYRITE DEPOSITS OF XINGLONG-KUANCHENG AREA, EAST HEBEI: THEIR CONTRIBUTION TO PYRITIZATION

Xia Xuehui, Liu Changtao, Li Zhongmo and Yan Fei

(Geological Institute for Chemical Minerals, Zhuozhou 072754)

Key words: pyritic stromatolite, organism-marked compound, mineralization

Abstract

Polymetallic pyrite deposits in Xinglong-Kuancheng area of east Hebei have been studied with regard to their stromatolitic rocks, aiming at shedding light on their organic geochemistry and organic indicators. The results indicate that the rocks have a relatively high percentage of nC_{15} — nC_{25} , alkyl hydrocarbons of isoprenoid composed predominantly of Ph (phytane) and Pr (pristane) with a fairly high ratio of hydrocarbon (arene = 1.2~1.9). The organic materials of the rocks fall into the category of saprolite featuring a perfect organic saprofication and a high remains of low organisms. In fact, the stromatolitic structure of the pyrite is attributed to burial and diagenetic change of algal organisms. This biotic population resided and flourished round hot vents on seabeds due to its hot addiction, took up and reduced mineral materials from the vents, thus readjusting them biochemically and eventually forming an uneven scatter of algal reef which consisted essentially of pyritic stromatolite.