大巴山大型钡成矿带的有机成矿作用*

Organic geochemical characteristics of the large barium ore belt in the Daba mountain

刘家军^{1,2},柳振江^{1,2},杨 艳^{1,2},谢 徽^{1,2},王建平^{1,2},毛光剑^{1,2},冯彩霞³

(1 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京 100083; 2 中国地质大学岩石圈构造、 深部过程及探测技术教育部重点实验室,北京 100083; 3 中国地质大学地球科学与资源学院,北京 100083)

LIU JiaJun^{1,2}, LIU ZhenJiang^{1,2}, YANG Yan^{1,2}, XIE Hui^{1,2}, WANG JianPing^{1,2}, MAO GuangJian^{1,2} and FENG CaiXia³

(1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprobing Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3 Faculty of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

摘 要 在扬子地块北缘大巴山一带的下寒武统硅岩建造中,既存在一大批重晶石矿床,又发育大量毒重石 矿床,构成世界上极为罕见的大型钡成矿带。通过对矿床中岩矿石的热解、有机碳分析、氯仿沥青"A"抽提及生 物标志化合物等分析获得以下认识:①原生有机质应主要为海洋浮游生物、藻类和细菌类微生物衍化而成的腐泥 型干酪根,母质应主要为蓝绿藻,极个别的混有陆源有机化合物;②有机质演化受热和生物降解双重影响,处于 高成熟到过成熟阶段;③矿石中 Ba 与有机碳含量具有负相关趋势,有机质成熟度越高,越利于 Ba 的富集;④沉 积成矿作用发生在还原-弱氧化交替,封闭与开放变换的水体环境。⑤钡的超常富集,不仅是一个消耗大量有机碳 的过程,而且是有机质成熟度不断加深的过程。

关键词 重晶石矿床;毒重石矿床;钡成矿带;有机地球化学;大巴山

以硫酸钡(重晶石)形式存在的钡矿床,在世界上广泛分布。但以碳酸钡(毒重石)形式存在的钡矿床,在世界上并不多见。 然而,在扬子地块北缘的大巴山一带的下寒武统硅岩建造中,既存在一大批重晶石矿床,又广泛发育具有重要经济意义的毒 重石矿床(Wanget al., 1991;端木合顺, 1998;唐菊兴等, 1998;涂怀奎, 1999;吕志成等, 2003;Clark等, 2004;刘家军 等,2004;夏学惠等,2005),构成世界上极为罕见的大型钡成矿带。

本文运用有机地球化学的方法对该大型钡成矿带的岩矿石进行了有机碳、热解、氯仿沥青"A"及族组分、饱和烃气相色 谱-质谱以及环境扫描电子显微镜等分析,探讨有机质在钡的成矿作用过程中所起的作用。

1 成矿带分布

南秦岭毒重石-重晶石成矿带,北从陕西西乡富水河,向南东经陕西紫阳、四川万源、重庆城口、陕西镇坪,进入湖北 省竹山、竹溪一带,延伸长度达到300余公里,矿带规模大。目前,在该成矿带中发现不同规模的毒重石、重晶石矿床/点70 余个。根据矿床中重晶石、毒重石含量高低,可将该成矿带分为2个亚带:①毒重石成矿亚带。主要分布于红椿坝—曾家坝 深大断裂以北寒武系洞河群下部鲁家坪组含碳硅岩建造中。典型代表有黄柏树湾、冉家坝、庙子、文峪等毒重石矿床;②重 晶石成矿亚带。主要分布于红椿坝—曾家坝深大断裂以南,沿平利、武当与牛山古陆边缘广为分布的寒武系洞河群含碳硅岩 建造中。典型代表有水平、良田垭、弯沟、石梯、茨沟等重晶石矿床。

2 矿床岩石和矿石中的吸附有机质特征

^{*}本文得到国家自然科学基金项目(40573032),中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室项目(GPMR0527)的资助 第一作者简介 刘家军,男,教授,博士生导师,1963年生,主要从事贵金属、有色金属和分散元素矿床教学与科研工作。

2.1 氯仿沥青"A"及族组分特征

20 件样品的抽提结果表明,岩、矿石中氯仿沥青"A"含量较低,变化于 0.0008%~0.0212%,平均 0.0030%。总烃含量变 化于 37.09%~80.35%,平均 56.95%。族组分以饱和烃和非烃占优势,其中饱和烃含量 33.66%~73.43%,平均 50.54%;非烃 含量 14.46%~47.75%,平均 30.00%。岩、矿石中芳烃含量大都<8%,个别高达 17.79%,平均 6.42%;沥青质含量差别较大 (0.00%~41.94%,平均 13.05%),但大都<15%。从(非烃+沥青质)/总烃的比值来看,矿石及硅质岩的比值大多大于 1,高者达 1.7;而硅质板岩的比值均小于 1,变化范围为 0.8~0.5,平均值为 0.7;石煤层的比值变化范围 (1.3~0.2)较大,平均值为 0.7。

总的看来,岩、矿石的可溶有机质均以非烃和饱和烃占主要地位。随有机质成熟度的增加,非烃和沥青质的总量减少, 而芳烃和饱和烃的总量增加。因此,无论是硅质岩、硅质板岩、石煤层还是矿石,都表现出具有高饱和烃、低芳烃和高非烃 的族组分分布特点,表现出以富含类脂化合物和蛋白质为特点的低等水生生物来源的腐泥型有机质。

2.2 生物标志化合物

从岩、矿石中检测出的生物标志化合物有正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物和甾类化合物四大类。

2.2.1 正构烷烃

饱和烃总离子流图表明,岩、矿石的正构烷烃碳数分布范围主要为 C₁₃-C₃₁,个别延伸到C₃₄。除个别样品的主峰碳数 为 C₂₃外,其余则集中于 C₁₇左右。因此,总体表现为碳数集中分布在 C₁₅-C₂₅之间的中等相对分子质量,主峰碳数为 C₁₅-C₁₈ 的前高峰型的正构烷烃分布特点。奇偶优势指数 *i*_{OEP} 变化于 0.68-1.27,平均 1.06,不具备明显的奇偶优势。此特点与以中等 分子量碳数分布为主、主峰为 C₁₆-C₁₈、不具明显奇偶优势为特征的海相低等藻类生物来源的正烷烃分布相吻合。 2.2.2 类异戊二烯烃

类异戊二烯烃类以姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)为主,姥鲛烷、植烷及其比值 Pr/Ph 常作为判断原始沉积环境氧化-还原条件及 介质盐度的标志(李守军,1999)。一般认为,还原-强还原环境为 Pr/Ph<3,弱氧化-氧化环境为 Pr/Ph>3。事实上,不同环境 中 Pr/Ph 值变化的影响因素较多,如姥鲛烷和植烷的来源及成岩作用的影响等。在有机质的热演化过程中,姥鲛烷的含量增 加,而植烷的含量减少,使 Pr/Ph 值增大。因此,使用 Pr/Ph 值这一参数时,还应结合其他标志进行综合分析。本区岩、矿 石中的 Pr/Ph 比值分布范围为 0.88-1.63,平均值 1.18,反映了一种较还原的环境。Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈分别在 0.35~1.00、0.38~1.15 之间,绝大多数样品<1,这可能与本区有机质成熟度较高有关。

m/z183 质量色谱图表明,岩、矿石中有丰富的类异戊二烯烃,能明显辨认出规则的类异戊二烯烃中的姥姣烷 Pr(iC₁₉)、 植烷 Ph(iC₂₀)、降姥姣烷(iC₁₈)及四甲基十七烷(iC₂₁)、十八烷(iC₂₂)和十九烷(iC₂₃)。目前丰富的研究资料(Hozler et al., 1979; Chappe et al., 1980; Brassel et al., 1983)表明,无环类异戊二烯烃的成因不是单一的。一般认为 C₂₀ 以下的类异戊二烯烃来源于 叶绿素的植醇侧链,高等植物的叶绿素、藻菌中的藻菌素在微生物作用下均可分解形成植醇。而 C₂₀ 以上的规则类异戊二烯 烃可以来源于古细菌的细胞膜。因此,由矿石及围岩中的类异戊二烯烃判断,有机质可能来源于古细菌、藻类及部分高等植物。

2.2.3 萜类化合物

岩、矿石中均检测出了较完整的长链三萜烷系列化合物。从m/z191 质量色谱图中看出,碳数分布范围为 C₁₉-C₂₉,其中 以 C₂₁和 C₂₃为主,C₂₅ C₂₅ 含量甚少,C₂₆、C₂₈和 C₂₉ 各带有两个光学异构体。据研究,该类化合物的先体可能是古细菌细 胞壁类脂组分已戊二烯醇(C₃₀)在还原条件下环化而成的三环异戊二烯醇(C₃₀) (Brassel et al., 1983; Aquino et al., 1983)。因此,本区岩、矿石中广泛分布的长链三环萜烷化合物指示其有机质母源为菌藻类生物。

此外,在 m/z191 质量色谱图上还检测出一类以藿烷为骨架的五环三萜烷。从 Ts、Tm 开始,一直延伸到 C₃₃,部分样品可至 C₃₅,并具有 C₃₅>C₃₄>C₃₃> C₃₂> C₃₁这种低等生物输入的特征,表明了岩石、矿石中的有机质主要与细菌和蓝绿藻等低等生物有关(Aquino et al., 1983; Ourissonal., 1979,谢树成, 1997)。

2.2.4 甾类化合物

岩、矿石中均检测出了丰富的甾族化合物,它们是由生物体中的甾醇经成岩改造转化而成的。在 m/z217 质量色谱图中, 岩、矿石中都检验出低相对分子质量的孕甾烷(C₂₁H₃₆)和升孕甾烷(C₂₂H₃₈), C₂₃-C₂₆不可见。规则甾烷中有丰富的胆甾烷 (C₂₂H₃₈)、麦角街烷(C₂₈H₅₀)和谷甾烷(C₂₉H₅₂),并以胆甾烷(C₂₇)和谷甾烷(C₂₉)为优势。而重排胆甾烷和重排谷甾烷以及四甲 基甾烷含量相对稀少。

甾烷的来源似乎比较复杂。甾族化合物的大量出现,一般认为与海相沉积有关,甾类含量稀少,是陆源物质大量输入

的标志(谢树成, 1997)。本区丰富的甾烷分布及 C₂₇, C₂₉ 为优势的分布特点,标志岩、矿石中有机质母源与海生藻类(尤其 是绿藻植物)有关。

无论是正构烷烃的分布特征,还是类异戊二烯烃、甾萜类化合物的广泛出现及其组成特征,都反映了岩、矿石中有机 质为细菌、蓝绿藻和绿藻的生物来源,并据 Pr/Ph 比值所反映的还原环境,它与地层中大量绿藻化石的完整保存相吻合。

3 有机质与Ba矿化的关系

3.1 有机碳含量(TOC)

有机碳含量是评价地层中有机质丰度的一个有效指标。赋矿硅质岩中的有机碳含量为 0.78% ~8.73%, 平均值为 3.18%, 属富含有机质的岩石。石煤中有机碳含量为 2.7% ~32.7%, 矿石中有机碳含量仅为 0.84%, 明显低于赋矿围岩, 很有可能是 在形成碳酸钡(或碳酸钡钙)矿物的过程中消耗了大量有机质所造成。野外及显微镜下观测发现, 矿层中有机碳分布极不均匀, 致密块状矿石中有机碳含量稍低(0.5% ~0.8%), 纹层状矿石的接近 1%, 富含有机质纹层层中有晶形较好的显微状黄铁矿分 布,反映出成矿时的氧化还原条件的变化。

3.2 有机碳含量与 Ba 的关系

Schenau 等(2001)研究重晶石矿床发现,随着岩石样品有机碳含量增加,Ba含量呈降低趋势。这一规律在研究区毒重石 矿床中也存在,随着赋矿岩石有机碳含量的增加,Ba含量降低,这在某种程度上反映了Ba的富集或毒重石的形成需要消耗 大量有机质,换言之,有机质参与了成矿。

同时,利用环境扫描电子显微镜测试时,在毒重石-重晶石矿石中发现了碳质成分(图 1A),其背散射图像(图 1C)能与 Ba元素背散射图像(图 1B)中的低值相互对应,较为直观地反映出两者"此消彼长"的负相关关系,显示出 Ba的富集或毒重石 -重晶石矿石的形成需要消耗有机质。



图 1 背散射电子图像

A. SEM 图像, 毒重石-重晶石矿石; B. Ba 背散射图像; C.碳背散射图像; D. S 背散射图像, 灰白色为重晶石, 灰黑色为毒重石; E. A 中点的能谱分析

3.3 Ba 与易溶有机化合物组分的关系

氯仿沥青"A"的族组分含量与 Ba 富集程度有非常密切的相关关系(如表 1 所示)。

样品编号	岩性	Ba 含量	氯仿沥青 A/%	饱和烃/%	芳烃/%	饱+芳/%	非烃/%	沥青质/%	非十沥/%
WM-15	毒重石		0.0014	37.32	4.74	42.06	26.47	31.47	57.94
WM-9	石煤层	46373.84	0.0038	38.28	5.32	43.6	14.46	41.94	56.4
WM-17	碳硅质岩	3665.67	0.0022	42.17	2.72	44.89	23.39	31.72	55.11
WM-19	石煤层	484.15	0.0212	55.51	17.79	73.3	23.93	2.77	26.7

表 1 部分岩石中 Ba 含量(矿化程度)与氯仿沥青 A 族组分的关系

大量有机质样品的研究证明,随着埋深的增加,有机质的演化从未成熟到成熟阶段,氯仿沥青抽提物总量和饱和烃+芳 烃总烃量增加,而非烃+沥青质相应减少,至过成熟阶段,饱和烃+芳烃抽提物减少而非烃+沥青质则有所增加。前已述及, 研究区岩、矿石中有机质演化均已达到或超过了成熟阶段,属于成熟到过成熟阶段。如表1所示,饱和烃+芳烃值总烃量在 矿石中较在其它赋矿岩石低,并且随着族组分中饱芳和值的降低及非烃沥青和值的升高,赋矿岩石中的 Ba 含量增加,即 Ba 的富集程度大大加强。由此说明,在成熟到过熟阶段,随着有机质成熟程度加深,Ba 将更易于富集。

4 讨 论

无论是毒重石矿床或是重晶石矿床,就其形成环境都应该是相对氧化的。本区大型钡成矿带系形成于黑色岩系向浅色岩 系过渡带,具有由缺氧向氧化环境渐变过渡特点(叶杰等,2000)。赋矿岩石 Pr/nC₁₇的比值显示出沉积水体是变换于封闭和 开放水域之间的,故可以推断影响成矿氧化还原条件的因素之一是当时的沉积水体的变化:有可能是海平面的升高或降低, 也可能是当时有氧化性质的热液,通过同生断裂携带大量可溶性成矿物质进入处于缺氧环境的相对封闭的大陆边缘盆地所引 起。这种还原与弱氧化环境的变化必然对有机质的演化产生影响,使有机质参与成矿作用。

前文已经提到丰富的有机质是形成 BaCO₃ 的重要因素。但通过对有机碳含量与 Ba 富集的关系研究发现,赋矿岩石中有 机碳与 Ba 之间具有负相关趋势。由此推测,Ba 在由游离态转变成毒重石的过程是消耗有机碳的。同时,易溶有机化合物组 分的成熟度与赋矿岩石 Ba 含量呈正相关关系,且成熟度越高,有机碳的损失就越大,在岩石中保存下来的有机碳含量就越 少。说明在 BaCO₃ 生成过程中,有机质的成熟度也随之升高。因此,毒重石矿床的形成,不仅是一个消耗大量有机碳的过 程,而且是有机质成熟度不断加深的过程。故有机质参与形成毒重石的成矿过程,是伴随着毒重石形成过程的物理化学作用 发生变化而成为 BaCO₃ 中的碳元素,决不仅仅是前人研究的对 Ba 元素的初始富集和保存。

参考文献

李守军. 1999. 正烷烃、姥鲛烷与植烷对沉积环境的指示意义—以山东济阳拗陷下第三系为例. 石油大学学报(自然科学版), 23(5): 14~23. 刘家军, 冯彩霞, 谢 徽, 吕志成, 王建平. 2004. 南秦岭毒重石-重晶石成矿带的特征与成因意义. 矿物岩石地球化学通报, 23(增刊): 37~38. 吕志成, 刘丛强, 刘家军, 赵志琦. 2003. 紫阳黄柏树湾和竹山文峪毒重石矿床碳、氧及硼同位素研究. 中国科学(D辑), 33(3): 223~235.

唐菊兴,林文第,高德荣,等.1998.四川庙子毒重石-钡解石-钡白云石型钡矿床的成因. 矿床地质,17(3):264~276

涂怀奎. 1999. 秦巴山区重晶石与毒重石矿床成矿特征研究. 化工矿产地质, 21(3): 157~162.

夏学惠,赵玉海. 2005. 秦巴地区毒重石-重晶石矿床地质及成矿远景分析. 化工矿产地质, 27(4): 201~205.

谢树成, 殷鸿福. 1997b. 南京栖霞山铅锌银多金属矿床的生物成矿作用.高校地质学报, 3(2): 192~201.

叶 杰, 范德廉. 2000. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征. 矿物岩石地球化学通报, 19(2): 95~102.

Aquino Neto F R, Restel A, Connan J and Albrecht P A. 1983. Occurrence and formation of tricylic and teracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: Bjoroy M et al., d. Adv. In Org. Geochemistry. Oxford: Pergamon. 659~667.

Brassel S C, Maxwell J R, Edlinton G. 1983. The geochemistry of terpenoids and steroids. Biochem. Soc. Transact. 603rd Meet. Liverpool, 11: 575~586.

- Chappe B, Michaelis W and Albecht P. 1980. Molecular fossils of Archaebacteria as selective degradation products of kerogen. In Advs. in Org. Geochemistry. Oxford: Pergamon, 265~274.
- Clark S H B, Pooleb F G and Wang Z. 2004. Comparison of some sediment-hosted, stratiform barite deposits in China, the United States, and India. Ore Geol. Rev. 24: 85~101.
- Hozler G, Oro J and Tornabene T G. 1979. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria. J. Chromatog, 186: 795~809.
- Ourisson G, Albrencht P and Rohhmer M. 1979. The hopanoids -Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure & Appl. Chem., 51: 709~729.
- Schenau S J, Prins M A, Delange G J and Monnin C. 2001. Barium accumulation in the Arabian Sea: Controls on barite preservation in marine sediments. Geochimi. et Cosmochimi. Acta, 65(10): 1545~1556.
- Wang Z and Li G 1991. Barite and witherite deposits in Lower Cambrian shale of south China: stratigraphic distribution and geochemical characterization. Econ. Geol., 86: 354~363.