

正构烷烃的成矿意义

——以广西田林高龙卡林型金矿为例

胡明安

(中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 高龙金矿位于西林—百色断褶带西段南西侧的高龙穹隆核部附近, 矿体赋存于石炭—二叠系碳酸盐岩与三叠系细碎屑岩的接触带上。区域性百色—高龙—古障深大断裂及其次级构造构成了矿液流动的通道和矿质沉淀的场所。矿区见有 4 种正构烷烃: 非含矿地层中的正常成熟型、矿体内部的异常成熟型、热水溶解型和微生物降解型。这些不同类型的正构烷烃提供了丰富的成矿信息, 具有成矿作用的示踪意义。

关键词: 正构烷烃; 卡林型金矿; 成矿信息; 示踪意义; 广西高龙。

中图分类号: P61; P593 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2003)03-0301-05

作者简介: 胡明安(1946—), 男, 教授, 博士生导师, 1970 年毕业于北京地质学院, 1994 年获法国奥尔良大学理学博士学位, 主要从事矿床学、生物成矿与矿床有机地球化学的教学和科研工作。

1 矿床地质特征

广西田林高龙卡林型金矿地处我国南方重要的金矿成矿区——滇黔桂金三角微细浸染型金矿区, 矿床产于西林—百色断褶带西段南西侧的高龙穹隆核部附近。矿区地层自老至新有: 中—上石炭统厚层块状生物灰岩、生物碎屑灰岩; 二叠系中层块状灰岩、生物碎屑灰岩及砾岩、炭质泥岩夹煤层; 下三叠统罗楼组中层状泥质条带白云质灰岩及生物碎屑灰岩; 中三叠统百逢组细碎屑岩系, 为薄—中层状粉砂岩、泥岩夹厚—巨厚层状细砂岩构成的浊积岩系; 中三叠统河口组薄—中层状泥岩、粉砂岩和生物碎屑岩; 第四系坡积物。

高龙穹隆核部由石炭系—二叠系碳酸盐岩组成, 四周为三叠系细碎屑岩。矿区断裂发育, 主要有 3 组: 近东西向(如 F_2 和 F_4), 近南北向(如 F_1 和 F_3)和北西西向。 F_2 、 F_4 、 F_1 和 F_3 发育于石炭系—二叠系与三叠系之间, 为两大套不同岩性地层的接触界面。这 4 条断层围绕高龙穹隆组成一个不规则的环状断裂系统, 其内岩石破碎、硅化发育, 形成角砾

岩。高龙矿区的金矿体即产于接触带及其上盘的细碎屑岩中^[1]。

2 矿床中的有机质

高龙矿区 15 件矿石及岩石标本中有机碳含量为 0.18%~2.95%, 平均 0.91%。根据其赋存状态及地球化学性质, 矿床中的这些有机质可以被划分为 2 种基本类型: (1) 干酪根型。它们为沉积岩中的原生有机质, 主要呈星散状、粉末状均匀地分布于沉积岩中, 其颜色多为深灰、灰黑、灰色, 集合体为云雾状、棉絮状、细条状。这些特征表明地层中的原生有机质主要是由来源于海洋环境的浮游生物和微生物形成的混合型干酪根(即 II 型干酪根)。(2) 有机流体型。主要由气态及液态烃类物质构成的迁移型有机化合物, 它们多为黄褐色、红橙色、暗红色半透明—微透明的胶状有机质, 其外观形态为云雾状、块状、花絮状, 充填于矿体内的石英脉和石英方解石脉中。

3 正构烷烃的主要类型及其基本特征

表 1 高龙矿区各类标本有机质质量分数及有机萃取物

Table 1 Abundance of organic matters and extracts in samples of Gaolong gold deposit

标本	编号	有机碳	氯仿沥青	饱和烃	芳香烃	非烃	备注
矿石	2001	1.60	2 212	37.48	16.24	46.28	鸡公岩矿段一工区矿体
	2002	0.85	487.75	11.30	20.38	68.32	龙爱矿段矿体
	2006	0.75	686.25	23.22	35.33	41.15	金龙山矿段 51 号矿体
	平均	1.07	1 129	24.00	23.98	52.02	
矿体围岩	GL61	0.60	76.5	13.48	7.97	78.55	泥质粉砂岩
	GL71	0.32	62.50	11.91	8.20	79.89	微晶灰岩
	GL76	1.00	65.50	14.24	10.88	74.88	粉砂质泥岩
	GL84	1.06	59.75	8.80	9.48	81.72	泥质粉砂岩
	GL87	1.35	84.0	15.79	12.92	71.29	泥质粉砂岩
	GL90	0.30	77.50	19.84	16.36	63.80	粉砂质泥岩
	GL94	0.35	90.00	9.87	7.76	82.37	泥质粉砂岩
	GL97	0.18	53.00	22.14	20.18	57.68	泥质细砂岩
	GL202	1.22	54.50	16.80	12.16	70.94	泥岩
	GL205	1.48	47.00	15.62	20.91	63.47	泥岩
	平均	0.79	67.00	14.85	12.69	72.46	
	矿体底板 矿体外围	GL3	2.95	101.00	16.23	17.83	65.95
2 010		0.55	43.00	12.84	10.76	76.40	鸡公岩南矿段外围 T _{2b} 泥岩
总平均		0.97	280.02	16.64	15.16	68.20	

氯仿沥青的单位为 10^{-6} , 其余为 %; 非烃 = 沥青质 + 胶质; 测试者: 中国地质大学资源学院有机地球化学实验室; 测试日期: 1999 年 11 月 28 日和 2000 年 10 月 28 日。

的地层中的 12 块标本, 用氯仿 (CHCl_3) 在温度为 $70\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下经过 72 h 的抽提溶解后, 获取易溶有机质“氯仿沥青 A”。采用“柱层法”将氯仿沥青 A 分离成饱和烃、芳香烃和非烃类(沥青质和胶质), 然后再进行饱和烃的气相色谱—质谱联机 (GC-MS) 分析测试。研究工作是在中国地质大学“湖北省地球表层系统开放实验室”完成的, 使用 HP 6890 型气相色谱仪和 HP 5973 型质量选择器。工作环境: 室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 65%; 色谱柱型号: HP-5MS; 进样口温度: $300\text{ }^\circ\text{C}$; 送样方式: 无分流; 载气: He; 流速: 0.7 mL/min ; 升温起始温度: $70\text{ }^\circ\text{C}$; 终止温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 升温速率: $3\text{ }^\circ\text{C/min}$; 终温稳定时间: 15 min; 离化方式: 电子轰击; 电子轰击源能量: 70 eV ; 离子源温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 四极杆温度: $150\text{ }^\circ\text{C}$; 色谱/质谱接口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 参数采集范围: 全扫描 ($50\sim 550$ 原子质量单位)。

矿石中的饱和烃和芳香烃的质量分数分别为 24% 和 23.98% (表 1), 均高于矿体围岩、矿体底板岩石及远离矿体的地层。而矿体中的非烃类的质量分数为 52.02%, 明显低于非矿体中的相应质量分数。

正构烷烃是高龙金矿床中检测出来的重要的饱和烃, 也是一种重要的生物标志物。在所测试的标本中, 正构烷烃含量丰富, 其碳数分布范围为

$n\text{C}_{13}\sim n\text{C}_{33}$, 但主要集中于 $n\text{C}_{16}\sim n\text{C}_{31}$ (表 2)。根据这些生物标志物的性质及有机质的成熟机理^[2,3], 可将高龙金矿床中的正构烷烃划分为 4 种基本类型:

(1) 正常成熟型: 这类标本全部采自矿区外围及近矿围岩等非含矿地层中。其中, 标本 GL84 (图 1a, 表 2) 和 GL94 的正构烷烃的碳数分布范围为 $n\text{C}_{16}\sim n\text{C}_{33}$, 主峰 $n\text{C}_{26}$, 次峰 $n\text{C}_{18}$, 形成后高双峰分布。姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 都有一定的含量, $\text{Pr} < \text{Ph}$, 表明其原生有机质由细菌类微生物及海藻类浮游生物形成。

标本 2010 (图 1b, 表 2)、GL97 和 GL205 的正构烷烃以 $n\text{C}_{14}\sim n\text{C}_{20}$ 中等分子量为主, 主峰 $n\text{C}_{16}$ (或 $n\text{C}_{20}$), $n\text{C}_{23}\sim n\text{C}_{33}$ 含量较少但呈现“锯齿状”的奇偶优势分布, 这些特征显示原生有机质来自海藻类海洋浮游生物, 但混有少量陆源高等植物。

标本 GL61 (图 1c, 表 2) 和 GL90, 其正构烷烃以 $n\text{C}_{22}\sim n\text{C}_{29}$ 中等分子量为主, 主峰 $n\text{C}_{26}$, 反映原生有机质来源于细菌类微生物。

上述采自矿区非含矿地层标本中的有机质成熟度不高, 仅达中等程度, 部分只有中—低等成熟程度, 因此正构烷烃较好地保存了有机质的原始特征。

(2) 异常成熟型: 标本 2002 (图 1d) 采自矿体, 其饱和烃气相色谱呈现前高单峰型, 正构烷烃主要集

表 2 田林高龙金矿床标本中正构烷烃质量分数

Table 2 Mass fraction of normal alkanes in samples of the Gaolong gold deposit

正构烷烃	GL97	GL205	2006	GL84	GL3	GL87	2002	GL61	GL90	GL94	2001	2010	平均
nC_{13}		1.81					2.03					1.46	0.27
nC_{14}	3.71	9.86					8.90					10.28	1.99
nC_{15}	7.75	14.33					11.44				正	16.10	3.18
nC_{16}	12.26	15.61		1.86	1.22		12.75			0.71	构	17.69	4.49
nC_{17}	10.16	13.82	1.44	7.76	6.31	2.43	12.62	1.88	3.38	4.96	烷	14.54	6.09
nC_{18}	8.18	10.47	3.12	8.21	5.36	3.68	11.10	4.11	4.31	7.47	烃	11.24	6.61
nC_{19}	5.11	6.86	6.98	5.00	5.21	3.47	7.61	4.27	4.36	5.89	极	7.04	6.39
nC_{20}	26.73	3.76	8.51	4.37	4.42	3.26	5.20	3.91	3.92	4.43	少	3.99	7.43
nC_{21}	2.99	2.56	9.44	4.59	4.63	3.70	4.35	4.57	4.67	4.51		2.80	5.75
nC_{22}	2.06	1.63	10.31	5.42	4.92	4.26	3.73	5.56	5.27	4.76	未	1.75	5.93
nC_{23}	1.31	1.22	8.47	6.56	6.44	5.67	3.34	7.53	7.24	5.79	计	1.14	5.93
nC_{24}	1.15	1.12	6.83	8.68	8.41	8.17	3.04	10.10	9.45	7.79	算	0.92	6.39
nC_{25}	2.38	1.74	7.70	9.60	9.46	9.76	2.87	11.43	10.56	9.49	其	1.49	7.33
nC_{26}	2.28	1.80	6.81	9.86	9.62	11.09	2.57	11.52	11.05	10.02	质	1.37	6.90
nC_{27}	2.92	2.33	6.10	7.99	8.51	10.55	2.36	9.79	9.63	9.27	量	1.65	6.22
nC_{28}	2.40	1.89	4.87	6.04	7.06	9.26	2.23	7.74	7.73	7.55	分	1.39	4.95
nC_{29}	3.02	2.73	5.51	5.36	6.30	8.40	2.07	6.51	6.77	6.66	数	1.80	5.01
nC_{30}	1.74	1.85	4.28	3.34	4.70	6.17	1.88	4.31	4.65	4.19		0.97	3.28
nC_{31}	1.96	2.30	4.64	2.77	3.89	5.18		3.50	3.71	3.46		1.25	3.27
nC_{32}	0.83	1.38	2.49	1.50	2.05	2.82		1.84	2.05	1.73		0.58	1.44
nC_{33}	1.06	0.93	2.50	1.09	1.49	2.13		1.43	1.25	1.32		0.55	1.15
合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		100.00	100.00

正构烷烃 $m/z=85$. 测试者:中国地质大学“湖北省地球表层系统开放实验室”;测试日期:2000 年 12 月 15 日.

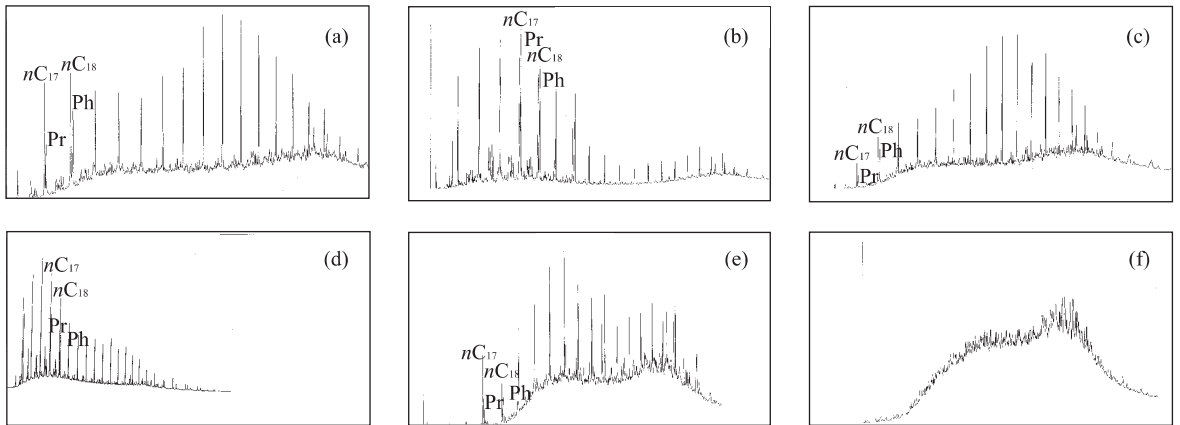


图 1 广西田林高龙金矿床标本中的饱和烃气相色谱

Fig. 1 Chromatograms of saturated hydrocarbon in the samples of Gaolong Carlin gold deposit

a-c. 正常成熟型正构烷烃; d. 异常成熟型正构烷烃; e. 热液溶解型正构烷烃; f. 微生物降解型正构烷烃

中于低碳数分子区段,主峰前移到 nC_{16} , $nC_{14} \sim nC_{20}$ 区段的含量占 71.65%,其中 nC_{16} 以前的低碳数分子就占 35.12%(表 2). 色谱图基线平直,峰顶联线圆滑,不存在奇偶优势或偶奇优势,也不存在“陡坎状”突变起伏. 根据有机地球化学理论可知^[2,3],随着环境温度的升高,有机质热成熟作用加大,饱和烃的碳数范围由高分子 $nC_{23} \sim nC_{33}$ 区段向低分子

$nC_{15} \sim nC_{21}$ 区段或更低的区段移动. 这些特征反映矿体内有机质受热破坏程度较高,明显高于上述非含矿地层,热成熟度已达高级状态,有机质的原生结构基本消失或不明显,出现热成熟异常.

(3) 热水溶解型:在标本 2006(图 1e)及 GL87、GL90 和 GL61 中,分子量较小的正构烷烃($nC_{13} \sim nC_{17}$)及姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)含量极少或基本不

存在(表 2),但大于 nC_{18} 的中一大分子正构烷烃含量较高,因而在气相色谱图上,在 nC_{17} 的前后出现明显的“陡坎状”分布。正构烷烃的这种组成特征显示了热水溶解作用的存在^[3,4]。在热液成矿过程中,热水对于有机质具有明显的溶解作用^[5,6]。热液的温度越高,其溶解能力越强,尤其对于那些分子短小的烃类化合物,其溶解作用更为明显,因此 $nC_{13} \sim nC_{17}$ 区段的正构烷烃及姥鲛烷和植烷常被热水溶解而消除掉。

(4)微生物降解型:标本 2001(图 1f,表 2)和 GL90 的饱和烃气相色谱图基线明显隆起,出现特征的“鼓包”,这反映饱和烃中含有大量“未被分解的复杂混合物 UCM”(unresolved complex mixture),但正构烷烃含量极少,尤其是在 $nC_{14} \sim nC_{24}$ 区段低一中分子量的正构烷烃基本消除,姥鲛烷和植烷等类异戊二烯烃及 nC_{26} 以上的高分子仅有少量存在。这是有机质遭受细菌类微生物降解的结果^[3,4]。在这种作用过程中,细菌类微生物能选择性地、并按一定顺序地降解有机化合物,其先后顺序是^[3]:正构烷烃→姥鲛烷和植烷等类异戊二烯烃→胡萝卜素→含有母质构型的甾烷→孕甾烷→三环萜烷→咖吗烷。

4 正构烷烃的成矿控矿示踪意义

有机地球化学理论指出^[2],沥青质和胶质是氯仿沥青 A 中分子量最大的组分,它们都具有由烷基支链和含有杂原子的多环芳香核或环烷芳核形成的复杂结构。胶质和沥青质是不稳定的,当温度升高时会释放出烃类物质。在高龙卡林型金矿区,矿体中的饱和烃和芳香烃的含量明显高于非含矿地层(表 1),相反,非含矿地层中的非烃类(沥青质+胶质)大大高于矿体,显示含矿地段存在明显的热异常,其中的有机质发生热成熟异常。

正构烷烃的系统研究证实了矿体中有机质发生成熟异常的结论:那些采自非含矿地层的标本,其饱和烃含量丰富,正构烷烃的原始特征保存完整(图 1a,1b,1e),生物标志意义明显,在其饱和烃气相色谱图上不存在热水溶解及微生物降解的任何迹象。显示其原生有机质为 II 型干酪根,有机质演化作用仅达到低—中等成熟度,为矿区的正常成熟型。相比之下,矿体中有机质的成熟度要高得多,达到高级程度(图 1d),出现了有机质成熟异常。而且,饱和烃的热水溶解作用(图 1e)及微生物降解作用(图 1f)主

要发生在矿体内部。

由上述研究表明:正构烷烃等饱和烃较好地记录了有机质的热成熟异常、热水溶解及微生物降解 3 种作用,而且这些现象基本上局限于矿体范围。国家辉等^[1]指出高龙矿区及其区域上不存在与成矿作用有关的岩浆活动。矿物流体包裹体研究结果表明成矿温度为 $100 \sim 280$ °C。

综上所述,在高龙矿区石炭系—二叠系碳酸盐岩与三叠系细碎屑岩的接触带上,含矿热液沿着这种有利的构造带运移并停聚。在含矿热液的影响下岩石中的原生有机质发生明显的热成熟异常,同时含矿热液还溶解了小分子量的有机化合物;但导致矿体中有机化合物发生微生物降解的细菌则不能由温度高达 $100 \sim 280$ °C 的含矿热液携带,因为细菌类微生物不能在 100 °C 以上的温度条件下生存。这些细菌应该是由地表下渗的大气降水带来。细菌类微生物在大气降水的适宜温度(<100 °C)条件下生存繁衍,同时消耗有机质,对有机质产生降解^[7]。有机质的热成熟异常、热水溶解及微生物降解均发生于矿体内部。在卡林型金矿的形成过程中,金由高价态 Au^{3+} 和 Au^{+} 的络合物到变成自然金 Au^0 的沉淀,其实质是一种氧化还原反应。有机质是一种重要的还原物质,它在金的成矿反应中起到还原剂的作用。于是,在金的成矿过程中, Au^{3+} 和 Au^{+} 被有机质还原成自然金 Au^0 ,而有机质本身则被氧化破坏。

在这些成矿活动中,有机质被改造后变化最为敏感,正构烷烃是一种重要的饱和烃,也是一种重要的生物标志物,它能忠实地“记录”不同成矿控矿因素的性质及其变化过程^[8,9]。不同类型的正构烷烃提供了大量有用的成矿信息,因而对成矿作用具有重要的示踪意义。

参考文献:

- [1] 国家辉,黄德保,施立达,等. 桂西北超微细型金矿及其成矿和找矿模式[M]. 北京:地震出版社,1992.
GUO J H, HUANG D B, SHI L D, et al. Gold deposits of ultramicro type and its metallogenic and prospecting model in the Northwest Guangxi, China [M]. Beijing: Seismological Press, 1992.
- [2] 王启军,陈建瑜. 油气地球化学[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1988.
WANG Q J, CHEN J Y. Geochemistry of petroleum and natural gas [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1988.

- [3] Tissot B, Welte D H. Petroleum formation and occurrence [M]. Berlin: Springer Verlag, 1984.
- [4] Connan J, Restle A. La biobiodégradation des hydrocarbures dans les réservoirs [J]. Bull Cent Rech Pau-SNPA, 1984, 8: 291—302.
- [5] 胡明安. 与细菌活动有关的成矿作用[J]. 矿床地质, 1997, 16(1): 61—70.
HU M A. Ore-forming process related to bacterial activity as exemplified by two European lead-zinc deposits [J]. Mineral Deposits, 1997, 16(1): 61—70.
- [6] Hu M A, Disnar J R, Sureau J F. Organic geochemical indicators of biological sulphate reduction in early diagenetic Zn-Pb mineralization; the Bois-Madame deposit (Gard, France) [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(4): 419—435.
- [7] 胡明安. 地质热事件、有机质、金属成矿作用的联系[J]. 地质科技情报, 1997, 16(2): 67—72.
HU M A. Relations among the geological thermal events, organic matters and metallogenesis [J]. Geological Sciences and Technology Information, 1997, 16(2): 67—72.
- [8] 胡明安. 低温成矿系列中生物有机质的矿床学意义[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(4): 375—379.
HU M A. Metallogenic significance of organisms and organic matters in low-temperature mineralization system [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(4): 375—379.
- [9] 翟裕生. 成矿系统及其演化——初步实践到理论思考[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(4): 333—339.
ZHAI Y S. Metallogenic system and its evolution: from primary practice to theoretical consideration [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(4): 333—339.

Tracer Significance of Normal Alkane for Gold Mineralization of Gaolong Carlin Type Gold Deposit

HU Ming-an

(Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Gaolong Carlin type gold deposit is situated in the nucleus of the Gaolong arch in the western section of the Xilin-Baise fault-fold zone. The ore bodies are placed in the contact of the Carboniferous-Permian carbonites and the Triassic turbidites. The Baise-Gaolong Guzhang regional large-scale faults and their secondary structures form the passages for the flow of the mineralizing fluid and the spaces for the precipitation of the mineralized materials. There are four types of normal alkanes in the Gaolong ore district: the normal maturation type in the non-mineralized strata, and the abnormal maturation type, the hydrothermal solution type and the microbial degradation type in the ore bodies. These normal alkanes offer the favourable mineralization information and have the tracer significance for the gold mineralization.

Key words: normal alkane; Carlin type gold deposit; mineralization information; tracer significance; Gaolong of Guangxi.