

金属矿床成矿流体有机质的一种新来源： 烃源岩晶胞有机质

谢树成 王红梅 周修高 简文星 祁士华

(中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074)

摘要: 金属矿床有机质的来源问题是探讨生物成矿作用的重点和难点之一。赋存于石炭系的南京栖霞山多金属矿床, 其成矿流体中的有机质与下扬子区上、下古生界烃源岩吸附有机质以及海相原油均存在较大差异。特别是表现在有机质族组成、三环萜的 $w(C_{23})/w(C_{21})$ 比值、三萜 $w(Ts)/w(Tm)$ 比值、 $w(\gamma\text{-蜡烷})/w(C_{31}\alpha\beta S\text{-升藿烷})$ 比值以及甾烷系列的不同上。相反, 流体中的有机质在诸多方面与寒武系碳酸盐岩(矿床的矿源层之一)的晶胞有机质类似, 两者存在渊源关系。

关键词: 金属矿床; 成矿流体有机质; 晶胞有机质; 生物标志化合物; 南京。

中图分类号: P611; O62 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2000)01-0011-04

作者简介: 谢树成, 男, 讲师, 1967年生, 1997年毕业于中国地质大学(武汉), 获博士学位, 现主要从事生物成矿作用、有机地球化学的科研工作。

矿床有机地球化学工作显示, 许多金属矿床(铅、锌、金、银、铀等)矿石中的吸附有机质成熟度很高, 镜质体反射率多在2%以上^[1], 有的甚至达到5%~7%, 远超出生油窗范围。一些学者对从这些矿床中检出的生物标志化合物产生质疑, 影响了进一步深入探讨其中的生物成矿作用。金属矿床有机质的来源问题已成为探讨生物成矿作用的重点和难点之一。另一方面, 在油气资源研究中也在过成熟区(例如, 我国南方下古生界碳酸盐岩)发现了液态烃类。这些烃类被认为很可能是晶胞有机质(不同于烃源岩的包裹体有机质)在过成熟条件下释放的产物^[2]。既然在过成熟的油气区存在由晶胞有机质释放出的液态烃, 那么在金属矿床中是否也存在由过成熟油气区的晶胞有机质释放出的液态烃参与成矿作用。然而由于绝大多数金属矿床的有机地球化学工作集中在矿石中的吸附有机质^[3], 这些有机质往往已受到成矿后有机质的叠加以及成矿后热事件的作用, 影响了该问题的深入。谢树成等^[4]曾首次在国内报道了南京栖霞山多金属矿床成矿流体中的生

物标志化合物, 这为进一步研究成矿流体有机质的来源问题创造了条件。后经过深入工作发现, 该矿床成矿流体中有机质的组成与下扬子区的海相原油以及烃源岩吸附有机质特征都不吻合, 但确实与烃源岩(寒武系, 即该矿床的矿源层之一)的晶胞有机质存在密切关系。

1 成矿流体有机质与烃源岩吸附有机质的差异

有关南京栖霞山多金属矿床成矿流体有机质的研究方法本文不再详述(详见谢树成等^[4]), 本文将重点探讨其来源问题。经与区内已有的丰富的油气资料对比, 南京栖霞山多金属矿床成矿流体中的有机质不仅与海相原油的组成相差很大, 而且与区内上、下古生界及三叠系烃源岩的吸附有机质在族组成以及系列生物标志化合物方面, 如三环萜、三萜、甾烷等也表现出很大差异(表1)。虽然成矿流体有机质在某一方面的某些特性(如族组成中的烃的含量低、极性组分含量高这一特性)与上古生界烃源岩的吸附有机质类似, 但同一方面的另外一些特性(如族组成中的非烃/沥青质 >1)又与之相反, 而这相反

收稿日期: 1999-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 49702021, No. 49672114); 中国科学院贵阳地球化学研究所矿床地球化学开放实验室基金项目。

表 1 成矿流体有机质与上、下古生界烃源岩吸附有机质的差异

Table 1 Organic matter difference among the fluid and hydrocarbon source rocks in Upper and Lower Paleozoic

	上古生界烃源岩吸附有机质	下古生界烃源岩吸附有机质*	成矿流体有机质
族组成	烃低极性组分高,且非烃/沥青质<1	烃高极性组分低,且非烃/沥青质>>1	烃低极性组分高,且非烃/沥青质>1
三环萜系列	C ₁₉ ~C ₃₃ 丰富, $w(C_{23})/w(C_{21})>1$	C ₁₉ ~C ₃₃ 丰富, $w(C_{23})/w(C_{21})>1$	C ₁₉ ~C ₃₃ 丰富, $w(C_{23})/w(C_{21})\approx 1$
三萜系列	丰度高, $w(Ts)/w(Tm)\gg 1$ 或 <1, $w(\gamma\text{-蜡烷})<w(C_{31}\alpha\beta-22S)$	丰度低, $w(Ts)/w(Tm)\ll 1$, $w(\gamma\text{-蜡烷})<w(C_{31}\alpha\beta-22S)$ (除志留系外)	丰度较高, $w(Ts)/w(Tm)=1$, $w(\gamma\text{-蜡烷})\approx w(C_{31}\alpha\beta-22S)$
甾烷系列	重排甾烷低, $w(\text{重排甾烷})/w(\text{规则甾烷})=0.25$, $w(C_{27aaaR})>w(C_{28aaaR})<w(C_{29aaaR})$, 三者连线呈“V”型	重排甾烷高, $w(\text{重排甾烷})/w(\text{规则甾烷})=0.45$, $w(C_{27aaaR})<w(C_{28aaaR})<w(C_{29aaaR})$, 三者连线呈反“L”型	重排甾烷低, $w(\text{重排甾烷})/w(\text{规则甾烷})=0.12$, $w(C_{27aaaR})<w(C_{28aaaR})<w(C_{29aaaR})$, 三者连线呈反“L”型

* 下古生界烃源岩吸附有机质资料引自文献[5],略修改补充.



图 1 烃源岩吸附有机质、晶胞有机质和成矿流体有机质的关系(烃源岩资料据文献[5])

Fig. 1 Organic matter in the fluid proved not to be directly from the adsorbed organic matter in hydrocarbon source rocks

1. 矿石包裹体有机质; 2. 矿石吸附有机质; 3. 烃源岩吸附有机质; 4. 烃源岩晶胞有机质; 5. 海相原油

之处却又与下古生界烃源岩的吸附有机质相似,这种现象在其他几个对比方面也同样存在,然而这很难用“混合”观点来解释.特别是成矿流体有机质的一些特点在上、下古生界烃源岩的吸附有机质中均不存在,如长链三环萜中 $w(C_{23})/w(C_{21})\approx 1$, $w(Ts)/w(Tm)=1$, $w(\gamma\text{-蜡烷})\approx w(C_{31}\alpha\beta-22S\text{-升藿烷})$ (表 1)、族组成中极性组分占 90% 以上^[4]等.另外,在气相色谱图或总离子流图上,下古生界烃源岩吸附有机质出现一个最大值位于 C₃₀未分辨化合物的峰值,上古生界烃源岩吸附有机质则没有,而成矿流体及矿石中的有机质未分辨化合物的峰值最大值在 C₁₉.两者之间的差异表明,成矿流体有机质并不是直接地或主要地来源于烃源岩吸附有机质.

2 成矿流体有机质与烃源岩晶胞有机质的渊源关系

$w(\text{Pr})/w(\text{Ph}) - w(\text{Pr})/w(nC_{17}) - w(\text{Ph})/w(nC_{18})$, $w(\text{烷烃}) - w(\text{芳烃}) - w(\text{非烃} + \text{沥青质})$, $w(\text{甾烷}) - w(\text{三环萜}) - w(\text{三萜})$ 三角图解(图 1)均显示成矿流体有机质与烃源岩吸附有机质

无明显的直接来源关系,而与烃源岩中的晶胞有机质关系密切.图 1b 显示,在下扬子区同一烃源岩中,晶胞有机质比吸附有机质有更大比例的极性组分,这正与栖霞山矿床成矿流体中具有相当丰富的极性组分相吻合.

分析显示,在同一烃源岩中(如 C₂p, 图 2)从吸附有机质(图 2d)到晶胞有机质(图 2b),有机质某些性质发生了一系列微小但很有意义的变化:长链三环萜 C₂₁质量分数逐渐接近 C₂₃,由 $w(C_{21})<w(C_{23})$ 变至 $w(C_{21})\approx w(C_{23})$; $w(\gamma\text{-蜡烷})<w(C_{31}\alpha\beta-22S\text{升藿烷})$ 变至 $w(\gamma\text{-蜡烷})\approx w(C_{31}\alpha\beta-22S\text{升藿烷})$; $w(Ts)/w(Tm)$ 比值由 0.48 升至 0.88; $w(\text{重排甾烷})/w(\text{规则甾烷})$ 比值则由 0.32 降至 0.26^[5].晶胞有机质的这些性质完全与成矿流体有机质的特性(表 1, 图 2)相符,晶胞有机质与成矿流体有机质之间的这些共性正是本区烃源岩吸附有机质所没有的.据分析,下古生界烃源岩中晶胞有机质的质量分数并不低,为 $(10.2 \sim 29.2) \times 10^{-6}$, 平均 18.8×10^{-6} ^[5],可以为成矿流体提供有机质.中国南方下古生界碳酸盐岩中发现的液态烃被认为是晶胞有机质释放的产物^[2],因此,赋存于中国南方古生界碳酸盐岩中的南京栖霞山矿床,其成矿流体有机质与



图2 不同赋存状态有机质在萜类分布上的异同点

Fig. 2 Terpane distribution of organic matter from different occurrence

图中显示了成矿流体有机质在萜类组成上与烃源岩晶胞有机质类似,而与吸附有机质相差较大,特别在涂黑处.数字代表碳数.
a.成矿流体有机质;b.寒武系(C_{2p})晶胞有机质;c.赋矿地层(C_2)吸附有机质;d.寒武系(C_{2p})吸附有机质,其中b,d资料来源文献[5]

晶胞有机质具有相似性不足为奇,证明它们存在渊源关系.

3 讨论及意义

晶胞有机质比同一烃源岩吸附有机质具有更多的极性组分,即含有更多的杂原子,这正有利于多金属硫化物矿床成矿作用的进行.当这些有机质未受到破坏时,杂原子可以络合成矿元素^[6],对矿质进行搬运;而当这些有机质遭受破坏分解时,可以提供更多的硫化物沉淀剂.栖霞山多金属矿床成矿流体有机质以极性分子为主,这并不是偶然的现象,而是成矿所需要的.铅同位素资料证实^[1,7,8],栖霞山矿床的金属成矿物质源自震旦—寒武系等下伏地层,由于这些地层中吸附有机质已经过成熟,不可能为当时的成矿流体提供液态烃类,而只能由部分晶胞有机质释放出来,加上晶胞有机质比吸附有机质含有更多的极性组分,这又正好有利于矿质的运移.与之相比,矿石中的吸附有机质则以芳烃为优势,极性组分相对减少^[9],正是流体中有机质又参与了最终的矿质沉淀作用,导致其极性组分向芳烃转化的结果.这种作用是通过由成矿流体中的有机质与来自赋矿层及上覆岩层(这些地层往往富含膏盐层)的另一种流体中的 SO_4^{2-} 的氧化还原反应实现的,这可

以从矿石中有机碳与硫的正相关性上得到反映^[9](当然这种转化也可能部分由成矿以后的热事件造成的).因此,在研究有机成矿作用尤其是其演化时,必须要兼顾矿石中存在的各种形式的有机质,而不能仅仅局限于其中的吸附有机质.南京栖霞山多金属矿床成矿流体中的金属成矿元素源自下伏地层,成矿流体中的有机质也源自这些地层的晶胞有机质,而赋矿地层则主要提供了 SO_4^{2-} 等.

一些学者认为晶胞有机质是一种很重要的油源^[10],但在一般的盆地要使这部分有机质释放出来需要一定的条件.然而在金属成矿带,往往又是岩浆活动、构造运动的强烈地带,释放晶胞有机质比一般的盆地要容易得多,也正是在这些成矿带,吸附烃类往往受到强烈的改造,也就难以进入成矿流体参与成矿作用.成矿流体中检出的有机质与石油地质学家研究的晶胞有机质特性不谋而合,正是与成矿作用发生在这些独特部位以及晶胞有机质的独特性质分不开.

油与金属矿床的关系比较复杂.在一些沉积特征比较明显的矿床中,往往是一些初次运移的油气及其他极性组分与成矿有密切的关系.但对大多数中低温热液矿床来说,晶胞有机质参与的成矿作用不能忽视.这一新的成矿流体有机质源的发现及其进一步深入的研究,将极大地促进金属矿床生物成矿作用一些难题研究的深入.

本文引用了包建平博士等的一些烃源岩资料,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] 涂光炽.中国层控矿床地球化学:第三卷[M].北京:科学出版社,1988. 255~297.
- [2] 傅家谟,贾蓉芬.碳酸盐岩分散有机质的基本形式、演化特征与碳酸盐岩地层油气评价[J].地球化学,1984, 13(1): 1~2.
- [3] Etminan H, Hoffman C F. Biomarkers in fluid inclusions: a new tool in constraining source regimes and its implications for the genesis of Mississippi Valley-type deposits[J]. Geology, 1989, 17: 19~22.
- [4] 谢树成,殷鸿福,王红梅,等.南京栖霞山多金属矿床流体包裹体中的生物标志化合物[J].科学通报,1997, 42(12): 1312~1314.
- [5] 包建平,王铁冠,王金渝,等.下扬子地区海相中、古生界有机地球化学[M].重庆:重庆大学出版社,1996. 1~140.

- [6] Giordano T H. A preliminary evaluation of organic ligands and metal-organic complexing in Mississippi Valley-type ore solutions[J]. *Econ Geol*, 1985, 80: 96.
- [7] 常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [8] 翟裕生. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 1~235.
- [9] 谢树成, 殷鸿福. 南京栖霞山铅锌银锰多金属矿床的生物-有机质-流体成矿系统[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1997. 74~109.
- [10] 周中毅, 范善发, 夏觉新. 晶胞有机质——认识碳酸盐岩生油机制的另一个侧面[J]. *沉积学报*, 1991, (增刊): 112~119.

A NEW SOURCE OF ORGANIC MATTER IN ORE-FORMING FLUID OF METALLIC DEPOSITS: ENCLOSED ORGANIC MATTER OF HYDROCARBON SOURCE ROCKS

Xie Shucheng Wang Hongmei Zhou Xiugao Jian Wenxing Qi Shihua

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

Abstract: The source of the organic matter in the metallic deposit is one of the important and difficult issues for the research into the biological mineralization. Relatively great differences, especially in terms of organic group constituents, $w(C_{23})/w(C_{21})$ ratios of tricycliterpanes, $w(Ts)/w(Tm)$ ratios of triterpene, $w(\gamma\text{-cerotene})/w(C_{31}\alpha\beta\text{-S-hopane})$ ratios, and steranes series, are present between the organic matter in the metallogenic fluid in the Qixiashan polymetallic deposit, Nanjing occurring in the Carboniferous dolomites, and that, present as marine petroleum, adsorbed in the Upper and Lower Paleozoic hydrocarbon source rocks in the lower Yangtze region. However, the organic matter in the fluid is similar in several aspects to the enclosed organic matter in the Cambrian carbonate rocks (i. e., one of the mineral source strata), since the two kinds of organic matters are related to each other in their origin.

Key words: metallic deposit; organic matter of ore-forming fluid; enclosed organic matter; biological marker compound; Nanjing.