

从分子有机地球化学观点探讨我国某大型自然硫矿床的成因*

傅家谟 盛国英

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

内容提要 深入研究了与朱家庄自然硫矿共生之硫磺沥青的生物标志物组成, 检出了两个新化合物——GX与C₃₃含硫萘烷。分子有机地化特征表明, 硫的再聚集与成岩早期阶段膏盐相生油岩相中有机质的还原作用和细菌活动有关, 自然硫矿可能属成岩之层控矿床。

主题词 自然硫矿 硫磺沥青 含硫萘烷 生物标志化合物 层控矿床

第一作者简介 傅家谟 男 54岁 研究员 有机地球化学与沉积学

朱家庄自然硫矿床位于山东泰安市东南35公里, 矿区面积约50平方公里, 为一巨型层控自然硫矿床, 也是我国目前发现的最大的自然硫矿床。关于这一矿床的成因目前认识尚不统一。秦廷武等¹⁾根据矿床产出受该区断层发育与下伏石炭二叠系煤系分布的制约等因素, 认为自然硫主要为后生成因, 即下伏煤田瓦斯气沿断裂带进入石膏矿床, 在厌氧细菌作用下将石膏(硬石膏)还原为自然硫。

最近笔者在研究江汉膏盐盆地等的生油岩和原油生物标志物组成的同时, 也深入研究了朱家庄自然硫矿的一个典型沥青样品, 发现二者的特征惊人地相似, 它们为盐湖盆地中石油的形成与自然硫矿形成均提供了重要的成因信息。下面仅就朱家庄自然硫矿成因, 从地质、地化, 特别是分子有机地球化学(生物标志物)特征做一简要讨论。

一、自然硫矿地质、地化特征概况

山东省地质局第九普查大队的勘探研究资料(1979)表明, 矿区地层基底为太古界变质岩系, 其上沉积了古生界寒武系、奥陶系、石炭二叠系含煤地层, 以及新生界下第三系盐湖相沉积与第四系冲积层。矿层产于第三纪地层中, 该地层分布面积广、沉积厚度大(最厚达2700米), 由上而下共分三段:

官庄组三段 E₃₃² (渐新统)

页状泥灰岩、泥岩为主, 间夹砂岩、砂砾岩, 属内陆河湖相碳酸盐岩-碎屑岩建造。

* 国家自然科学基金资助的课题(850303)

1) 秦廷武、徐榜荣、邓继开, 1982: 山东朱家庄自然硫矿的成因与煤系地层的关系。

官庄组二段 E_{2-33}^2 (渐新统一始新统)

主要为页状泥灰岩和块状泥灰岩，间夹硫矿带、石膏矿带、油页岩和砂岩等。属内陆浅湖相碳酸岩-硫酸岩-油硫建造。本段是自然硫、石膏矿与油苗的主要产出层段。

官庄组一段 E_{28}^1 (始新统)

紫红色泥岩为主，间夹砾岩、砂砾岩等，属内陆河湖相类磨拉石建造。

矿层赋存于官二段上部页状泥灰岩和块状泥灰岩中，埋深为126—143米，呈似层状产出，自下而上分为三个矿带，总厚度237—292米(含夹层)。矿石主岩与矿层顶、底板主要由泥岩组成，表1为例。

表1 SK1钻孔岩心剖面

Table 1 Core profile of drill No SK 1

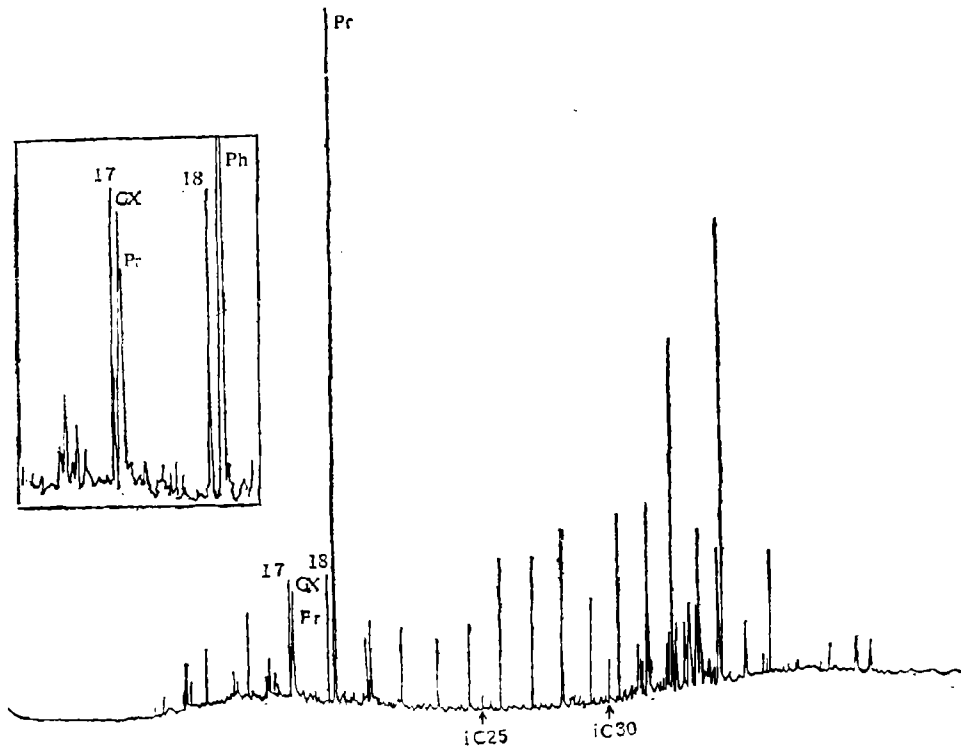
项 底 板	主要特征	基 本 岩 石 类 型 与 有 关 特 征
顶 板		页状泥灰岩，下部岩石裂隙中油浸十分明显
矿 层		页岩泥灰岩；层理发育；斜交层理方向裂隙溶洞发育，多为自然硫、石膏、原油、沥青等充填
底 板		页状泥灰岩和含硫页状泥灰岩，层理发育

1) 刘玉堂, 1982: 自然硫与原油。

矿石类型以页状泥灰岩型和泥灰岩型为主，占全区矿层的82%，膏岩型次之，占15%。其它如砂岩型、灰岩型、油页岩型和白云岩型共占3%。自然硫以晶质(晶粒0.1—0.01mm)为主，次为隐晶质。围岩中普遍含硫，但品位较低，且变化很大。矿层中硫的品位都大于6%，通常为6—12%，个别达30%。矿层中与自然硫伴生的有石膏、原油、沥青、天青石、钙芒硝、方解石及白云石等成岩自生矿物。

二、硫磺沥青的生物标志物组成

蒸汽开采自然硫矿时，从矿石中带出大量伴生的有机质——硫磺沥青。笔者采集了一个井深为340—380米的代表样，按沉积有机质的常规方法抽提、分离，而后进行烷烃色谱与色谱-质谱分析^[1]。分析结果列于表2。从表2与图1可见，沥青的烷烃组成非常相似于盐湖相沉积有机质与原油。表2的Rozel Point为一美国膏盐相原油， J_{18} 是江汉第三纪盐湖盆地产出的未成熟原油。三个样品的有机分子参数十分相似，明显地呈现出盐湖沉积有机质固有的生物标志物特征^[6]，如植烷优势、富含伽马蜡烷和高碳数升藿烷含量显著增高(图1)等特征。



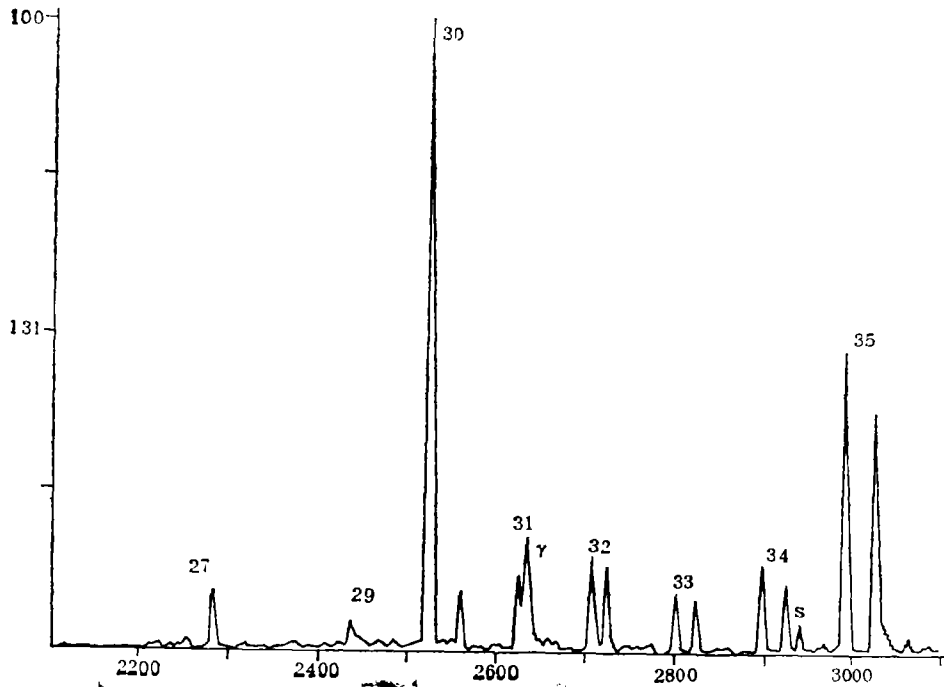
GX: 2,6,10-三甲基-7-(3-甲基丁基)-十二烷;
 Pr: 姥鲛烷; Ph: 植烷;
 iC₂₅: C₂₅异戊二烯烷; 17: 正十七烷

图1 硫磺沥青烷烃色谱图

Fig. 1 GC trace of aliphatic fraction of Sulphur-asphalt

值得注意的是在该沥青烷烃中首次检测出2,6,10-三甲基-7-(3-甲基丁基)-十二烷(GX)和C₃₃含硫藿烷(图1, 2)。Yon等(1982)^[8]首先在Rozel Point原油中发现了GX这一新化合物,而后Dunlop和Jefferies(1985)^[5]在西澳大利亚的现代盐湖沉积中检出了GX及其高碳数同系物。根据保留时间与标样对比证实沥青样中检出的确是GX,为一C₂₀的异戊二烯类化合物(图3)。沥青中除含有占优势的植烷外,还检出了C₂₅和C₃₀的异戊烯烷烃(表2)。这些异戊二烯类化合物的检出,证实在沥青形成环境中细菌(如古细菌)的输入是很普遍的。

Valisolalao等(1984)^[7]首先用合成标样证实南大西洋深海钻探(DSDP)获得的两个白垩系未成熟黑色页岩样中含有一种C₃₅含硫藿烷,即C₃₅藿烷侧链终端带有一噻吩环。作者认为这是细菌硫在沉积作用早期阶段进入地质有机物中的一种标志。根据质谱图解释并与C₃₅含硫藿烷标样谱图对比,证实图2中的GX为C₃₃含硫藿烷(图4)。



30: C₃₀藿烷; γ: 伽马蜡烷; S: C₃₃含硫藿烷

图2 硫磺沥青m/z 191质量色谱图

Fig. 2 m/z 191 mass chromatogram of sulphur-asphalt

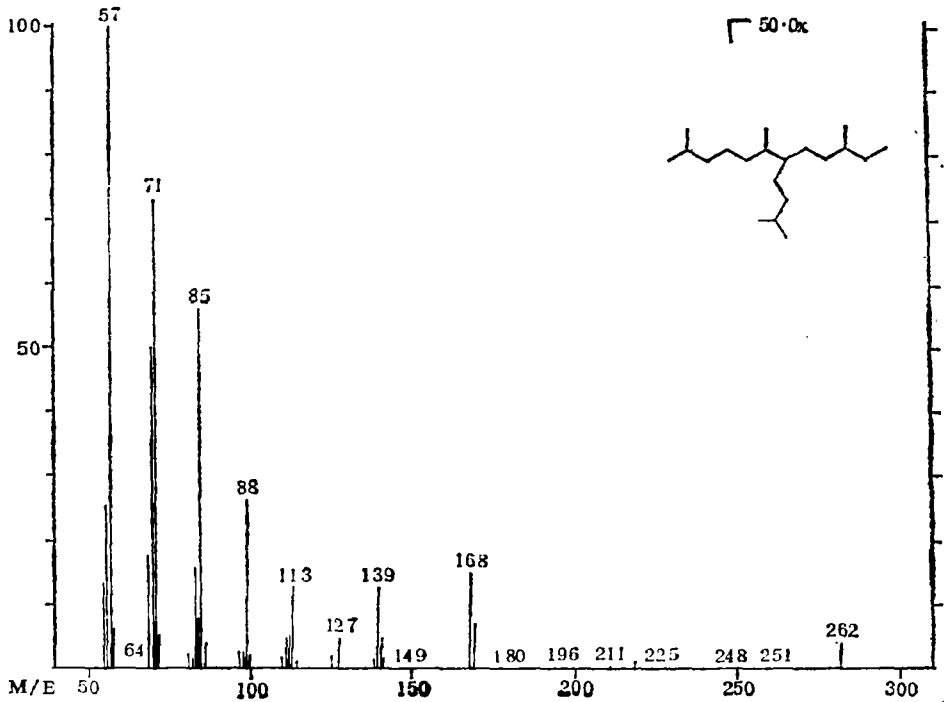


图3 沥青中檢出的GX质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of GX detected from sulphur-asphalt

表2 硫磺沥青的有机分子参数

Table 2 Organic molecular parameters of sulphur-asphalt

样品名称		硫磺沥青	J ₁₃	Rotel Point	
基本参数	时代	Eg	Eg ¹		
	产出深度	310--330m	610.23--658.5m	油苗	
	含硫量%	36.17	12.91	12.90	
正烷烃分布	碳数范围	C ₁₂ -C ₂₅	C ₂ -C ₂₅	C ₁₄ -C ₂₇	
	主峰碳	C ₁₇ <C ₂₀	C ₁₅ <C ₁₈		
	奇偶优势范围	C ₁₂ -C ₁₇	C ₁₂ -C ₂₁		
	CPI值	1.87	0.54		
	OEP值	1.74	0.45		
烷烃分布中主峰		植烷	植烷	植烷	
二烷烃分布	Pr		0.12		
	Gx+Pr+Ph	0.33		0.33	
	nC ₁₇ +Pr	0.44	2.12	0.087	
	nC ₁₈ +Pr	0.19	0.31	0.070	
	iC ₁₄ +iC ₁₅ +iC ₁₆ +iC ₁₇ +iC ₁₈ +iC ₁₉ +iC ₂₀	iC ₁₄		0.71	
		iC ₁₅	0.55	3.02	
	iC ₁₆	4.59	8.15	0.54	
	iC ₁₇	6.12	9.62	2.69	
	Pr		8.23		
	Ph	54.15	69.07	69.71	
Gx+Pr	21.19		27.06		
iC ₂₅	3.70				
iC ₂₇	9.41				

续表2

样品名称		硫磺沥青	J ₂	Rozel Point	
萘	m/2191/RIC	0.036	0.033	0.026	
	三环萘烷	C ₁₁ > C ₁₂	C ₁₃ > C ₁₄ > C ₁₅	C ₂ > C ₂₄ > C ₂₁	
	Ts/Tm	0.13	0.15	0.51	
	γ蜡烷/γ-+C ₁₀ αβ	0.18	0.85	0.53	
	C ₁₃ βα/αβ-βα	0.070	0.100	0.086	
	C ₁₇ 22S/(22S+22R)	0.56	0.62	0.68	
参	1/αβ(C ₂₀ +C ₁₀ +C ₁₇ +C ₁₁ +C ₁₄ +C ₁₅) %	C ₂₉	2.24	5.35	9.40
		C ₃₀	37.18	36.82	33.75
		C ₃₁	10.67	21.57	11.05
		C ₃₂	6.20	5.51	7.34
		C ₃₃	9.20	6.55	8.73
		C ₃₄	31.21	21.17	29.74
奇碳烷分布		C ₂₇ > C ₂₅ > C ₂₃ > C ₂₁	C ₂₇ > C ₂₅ > C ₂₃ > C ₂₁	C ₂₇ > C ₂₅ > C ₂₃ > C ₂₁	
留	m/2217/RIC	0.023	0.027	0.026	
	C ₂₁ /C ₂₂		2.11	2.65	
烷	C ₂₉ $\frac{\alpha\alpha\alpha 20S}{(20S+20R)}$	0.25	0.27	0.49	
	C ₂₉ $\frac{\beta\beta}{\alpha\alpha+\beta\beta}$	0.34	0.20	0.32	
分	C ₂₇ /(C ₂₇ +C ₂₅ +C ₂₃)	31.54%	48.51%	31.21%	
	C ₂₅ /(C ₂₅ +C ₂₃ +C ₂₁)	21.87%	20.15%	28.72%	
	C ₂₃ /(C ₂₃ +C ₂₁ +C ₁₉)	43.58%	31.34%	40.08%	

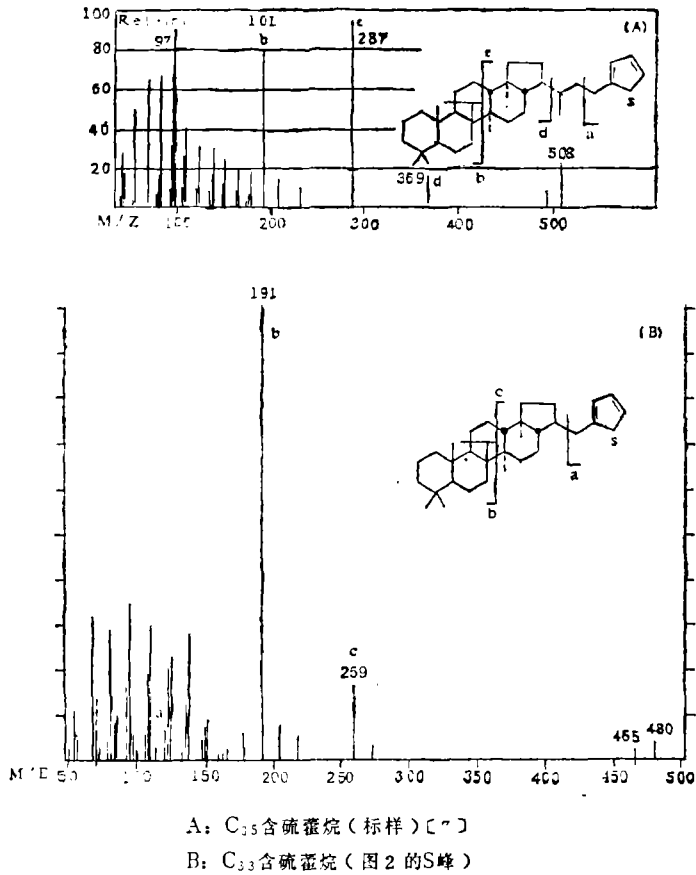


图4 含硫藿烷质谱图 (注: A图101为191)

Fig. 4 Mass spectrum of thiophopane

江汉盆地广₃₃原油经过研究初步证实为一未成熟原油^[2], 而J₁₈原油产出地层更浅, 仅600余米, 成熟度更低, 正烷烃具有明显偶奇优势, CPI值仅0.54, 而沥青样的正烷烃具明显奇偶优势, CPI值高达1.87, 远未达到成熟阶段的平衡值1。其它成熟度参数值, 如C₂₉甾烷的ββ/αα+ββ比值和20S/20S+20R比值, 藿烷的C₃₀βα/αβ+βα比值和C₃₂22S/20S+20R比值(表2)亦说明硫磺沥青的成熟度甚低, 这与它的埋深仅340—380米是很吻合的。

三、自然硫矿床的成因

朱家庄自然硫矿呈似层状或不稳定的层状成带地分布于老第三纪官庄组二段下部泥灰岩地层中, 具有明显层控的特点。从矿层的产状(表1)和矿石主要类型为页状泥灰岩型与泥灰岩型, 以及自然硫的产出状况来判断, 自然硫矿还具有成岩后生再分配、再聚集的特点, 不像典型沉积矿床。

官二段地层中广泛分布裂隙、溶洞油苗与沥青。泥灰岩地层有时富含有机质, 间或

夹油页岩。这些现象说明官二段暗灰色泥灰岩、油页岩为生油岩，并已生成一定数量原油和沥青。硫磺沥青的正烷烃CPI值高达1.87，以及甾萜参数均说明其成熟度甚低，证明该地层中产出之油苗、沥青应属典型的未成熟原油和未成熟沥青，和江汉膏盐盆地发现的未成熟原油，如广₃₃原油〔2〕和J₁₈原油〔3〕相类似。

硫磺沥青烷烃中丰富的异戊二烯类烷烃化合物，包括GX及C₃₅、C₃₀异戊二烯烷烃的检出说明，有机质中有大量细菌和藻类生物的输入。C₃₃含硫藿烷的检出则进一步证明，细菌的活动曾促使硫与有机质结合，在成岩早期阶段大量进入原油与沥青。最近笔者对江汉盐湖盆地含硫化合物的研究也说明，在成岩早期阶段，即生油门限以上，盐湖沉积中大量硫曾以硫化氢或元素硫形式生成并结合到沉积有机质中，特别是未成熟原油中〔3〕。随着成熟度的增高，特别是当进入生油门限以后，由于含硫化合物热稳定性低，原油的含硫量明显下降，未成熟高硫原油变为成熟度高的低硫原油〔3〕。高硫原油中检出的主要含硫化合物是长链烷基或长链异戊二烯基的噻吩化合物和四氢噻吩化合物，它们的分布与原油烷烃中正构烷烃和异戊二烯类烷烃的分布完全相似，说明噻吩和四氢噻吩环上的硫确实是在早期成岩过程中结合进去的〔4〕。

自然硫矿与膏盐相生油岩——页状泥灰岩、泥灰岩和油页岩，以及与膏盐相未成熟油苗、未成熟沥青紧密共生。因此，硫磺沥青与膏盐相沉积的分子有机地化特征从一个侧面说明了自然硫矿的成因。在早期成岩作用阶段，膏盐相生油岩环境中的还原条件和细菌有利于硫酸盐或其它形式的硫转化为硫化氢与元素硫，并部分地与有机分子结合而进入未成熟的高硫原油(或油苗)。膏盐相生油岩条件下，这种从石膏等硫酸盐或其他形式硫转化成还原硫，包括元素硫转化的生物化学作用过程很可能也是朱家庄自然硫矿床形成的一种可能机制。自然硫矿的形成阶段可能相应于成岩阶段早期，或至少发生在石油大规模生成阶段之前即后生阶段之前。故朱家庄自然硫矿应属成岩矿床，而非后生矿床。

闵育顺、王润良同志参加野外地质工作，硫磺沥青的分析工作得到英国布里斯托大学A.P.Gowar与S.C.Brassell的帮助，整个工作得到化工部化学矿产地质研究院钱自强、钾盐地质大队地质科与英国布里斯大学有机地化实验室的支持，谨此致谢。本项目经费来源：国家基金委员会以及有机地球化学开放实验室(课题编号：OGL—85—01)。

参 考 文 献

- 〔1〕 傅家谟等，1985，地球化学，2期，99—113页。
- 〔2〕 傅家谟等，1985，石油与天然气地质，6卷，150—158页。
- 〔3〕 盛国英等，1986，膏盐盆地高硫原油芳烃馏分中特征性标志化合物的检出，中国科学院有机地球化学开放实验室年报。
- 〔4〕 盛国英等，1986，地球化学，2期，138—146页。
- 〔5〕 Dunlop R.W. and Jefferies P.R., 1985, Organic Geochemistry, N.8, p.313—320
- 〔6〕 Fu Jiemo, Sheng Guoying, Peng Pingan, S.C.Brassell, G. Eglinton and Jigang Jigang, 1986, Organic Geochemistry, N.10, p.119—126
- 〔7〕 Valisolalao J., Perakis N., Chappe B. and Albrecht P., 1984, Tetrahedron Lett.

tt.N.25, p.1183—1186.

- [8] Yon D.A., Maxwell J.R.and Ryback G., 1982, Tetrahedron Lett., N.23, p. 2143—2146.

INITIAL STUDY ON GENESIS OF A BIG NATURAL SULPHUR DEPOSIT IN CHINA BY MEANS OF MOLECULAR ORGANIC GEOCHEMISTRY

Fu Jiamo Sheng Guoying

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang)

Abstract

Biological marker composition of sulphur-asphalt associated with Chujiashuang natural sulphur deposit, in Shandong Province was studied in detail by means of GC-MS technique. Two unusual compounds were found, including GX and C₃₃ thiohopane. It is indicated by the peculiarities of biological marker composition of the sulphur-asphalt that the re-concentration of sulphur was related to the reduction of organic matter and activity of bacteria in hypersaline lake sediments during the early stage of diagenesis. The natural sulphur deposit is considered to be a stratum-bound deposit of diagenetic origin.