文章编号:1000-0550(1999)增-0668-07

广西大厂礁灰岩区碳沥青的产状特征 及其与多金属成矿关系探讨

杨 斌'廖宗廷'

1(广西有色金属地质研究所 南宁、530031)) 2(同济大学海洋地质与地球物理系 上海 200092)

摘 要 碳沥青在大厂矿田龙头山礁灰岩区分布广泛,其主要产出形式为充填于礁灰岩岩溶孔洞,原生孔隙及 方解石裂隙脉中,在锡石一硫化物矿体内及花岗斑岩与礁灰岩的接触面上也见碳沥青分布。对碳沥青及龙头山 地区生、储、盖条件的分析表明,生物礁内曾有过油气的运移和储集过程。稳定同位素与流体包裹体成分特征显 示了有机质参与金属成矿的明显迹象。推测泥盆纪海底喷流一沉积成矿时期是油气活动的重要时期之一;油气 田最终的破坏与燕山晚期花岗岩浆侵入有关。有机质参与金属成矿的作用机制主要表现在:富含有机质的油田 卤水促使地层中成矿元素活化、迁移和富集;形成热水岩溶——礁灰岩中的主要成矿空间;提供丰富的硫源;制 约成矿环境的物理化学条件等。另一方面,泥盆纪海底热水活动和燕山晚期岩浆侵入为油气演化和油田卤水运 移提供了动力,尤其是后者加速了油田的变质,导致轻质组分挥发,留下了大量的碳沥青。

关键词 碳沥青 产状 成矿关系 礁灰岩 大厂

第一作者简介 杨斌 男 1966年出生 在职博士研究生 层控矿床 中图分类号 P618.3 **文献标识码** A

在沉积盆地中,某些金属元素优先在富含有机 质岩石中富集的趋势早已被人们所广泛认识。在对 现代洋底热液活动区域的探测中又发现了热液油气 活动及其与硫化物矿丘的密切联系。近十几年,有机 质演化与某些金属矿床的成因联系正在愈来愈多地 引起地质学界的关注。

广西大厂锡、锌、铅、锑、银多金属矿田以其超大 型成矿规模和独特的地质特征而闻名。广泛分布于 龙头山礁灰岩区的碳沥青从一个侧面为我们提供了 有机质演化与多金属成矿关系的线索。

1 矿田地质概况

大厂矿田位于广西南丹县境内。其主要矿床赋 存于中,上泥盆统层位,该地层为一套黑色(炭质)页 岩、泥岩、礁灰岩、扁豆、条带状灰岩及硅质岩的复杂 岩性组合。矿田内出露的岩浆岩主要为沿龙箱盖一 带分布的燕山晚期黑云母花岗岩岩株和岩枝及长坡 和龙头山一带产出的同期花岗斑岩和闪长玢岩岩 墙。矿田内,NW-SE 走向的丹池大断裂,复背斜和 大厂断裂,倒转背斜以及 NE-SW 走向断裂和隆起 构成了矿田基本构造格架,主要矿床就分布在两组 构造的交汇部位(图 1)。

矿田按空间分布及矿化类型可分为三个矿带: ①西矿带:分布有长坡和龙头山两个主要矿区,产出 矿石以锡石一硫化物一硫盐类矿物组合为特征;② 中矿带:主要产出矽卡岩型锌铜硫化物矿床,并有锑 钨石英脉型矿化叠加其上,主要矿区为拉么矿区和 茶山矿区;③东矿带,主要有大福楼和亢马两个矿 区,矿石类型以锡石一磁黄铁矿组合为主。

目前所发现的大量碳沥青主要集中分布在龙头 山礁灰岩地区。礁体为一呈北北西向延长的椭圆形 穹丘,其面积约10km²,长3600m,宽2700m,高 900m。分布于礁体顶部及侧部为黑色炭质页岩、泥 岩、泥质灰岩等。造礁生物主要为层孔虫和床板珊 瑚,附礁生物以棘皮类为主,次有腕足类和腹足类, 礁内还有大量藻类。礁体可分为礁前、礁核、礁坪、礁 后、礁基等五个亚相。在礁基亚相的石膏质灰岩及灰 泥丘中见有大量石膏,主要呈板状、柱状、针状散布

收稿日期:1999-04-01 收修改稿日期:1999-06-02



图1 大厂矿田地质简图

三叠系;2. 二叠系;3. 石炭系;4. 上泥盆统;5. 中泥盆统;6. 向斜轴;7. 背斜轴;8. 倒转背斜袖;9. 正断层;
 10. 逆断层;11. 闪长玢岩;12. 黑云母花岗岩;13. 花岗斑岩;14. 矿体平面投影;15. 裂隙矿脉
 Fig. 1 Geological map of Dachang ore field

在黑色藻席上。

2 碳沥青的产状特征

碳沥青在龙头山礁灰岩地区分布广泛,其中最 大的一处地表露头见于距大厂南约 10 km 的拉朝 村,分布面积约1 km²。碳沥青呈透镜状产出,厚 0.8 ~1.2m,最厚处达 2.5 m。过去曾做为煤矿开采了 二十多年,开采对象实质上是礁灰岩顶部的碳沥青。

钻孔和坑道也揭露了碳沥青的大量分布。已发现的碳沥青多呈黑色固态,块状和片状构造,无嗅无味,具贝壳状断口,半金属光泽,风化后呈土状,污手。据215 地质队取样做煤质工业分析,碳沥青含水 5.87%,灰份 12.74%,挥发份 2.49%,固定碳 78.90%。发热量7070大卡/千克。碳沥青变质程度 较高,反射率达5.1~13.2。

根据钻孔资料,笔者在龙头山矿区剖面图上绘制了碳沥青的分布范围(图 2)。结合坑道观察,发现 碳沥青的产状主要有以下几种形式:

(1)产于礁灰岩溶蚀孔洞,呈岩溶洞穴形态,以透镜状和不规则状为主。'围绕碳沥青的礁灰岩及旁侧裂隙附近常见"褪色化"现象,褪色带宽约 0.5~5 cm,在碳沥青中常见黄铁矿晶体呈星点状分布(图 3 -1,据照片素描)。

(2)浸染,充填于礁体的原生孔隙内,如四射珊瑚 的体壁,床板,层孔虫的细层,支柱,海百合中央茎孔 内的孔隙和虫室内等。

(3)充填于方解石裂隙脉。碳沥青多呈团包状分 布于脉体核部。方解石脉常由烟色和白色两种方解 石组成,烟色方解石靠近礁灰岩,分布于脉体边部, 白色方解石位于核部,呈对称条带状构造(图 3-2, 型照片素描)。



图 2 大厂龙头山锡石一硫化物矿床地质剖面 1. 榴江组扁豆状条带状灰岩;2. 榴江组硅质岩;3. 马家坳组泥 灰岩、页岩、硅质岩;4. 马家坳组生物礁灰岩(礁相);5. 礁前相; 7. 礁核相;7. 礁坪相;8. 礁后相;9. 花岗斑岩;10. 实测及推测 近断层;11. 实测及推测逆断层;12. 破碎带;13. 矿体及编号;

14. 方解石脉:15. 碳沥青富集区:16. 钻孔及编号 Fig. 2 Geological section of Longtoushan cassiterite-sulphide deposit in Dachang ore field

还常见碳沥青充填于方解石晶洞,表明其形成 晚于方解石。

4. 产于锡石一硫化物矿体中,呈透镜状及不规则状分布(图 3-3,据照片素描),碳沥青与金属矿物接触边界较模糊,岩矿鉴定发现硫化物及硫酸盐类矿物细脉穿插碳沥青的关系十分明显(图 3-4, 镜下素描),表明碳沥青形成早于金属矿物。

5. 产于花岗斑岩与礁灰岩接触面(图 3-5,据 照片素描),见于局部。碳沥青呈细粉末状,污手。

礁灰岩中的岩溶孔洞,原生孔隙及方解石裂隙 脉是碳沥青赋存的主要场所。另外,在龙头山矿区硅 质岩中也见有碳沥青产出,如477号钻孔在50多米 厚的硅质岩中揭露了大量碳沥青,其中20多米厚为 纯的碳沥青。

经岩心样品测定(表1),碳沥青、礁灰岩及礁后 台沟相岩石中锡、银、锌等元素含量较黎氏丰度值均 有不同程度富集,其中碳沥青富集程度最高(富集5 ~80倍),表明碳沥青与金属元素富集之间有着密 切的联系。

3 龙头山生物礁古油藏剖析

龙头山生物礁内曾经历过油气的运移和储集过



Fig. 3 The sketch diagram showing the mode of occurrence of anthraxolite in Longtoushan cassiterite-sulphide deposit

程。主要依据:

(1) 生油条件:生物礁及礁外黑色页岩、泥岩的 有机地球化学分析(表 2)表明,龙头山地区地层中 有机碳含量较高,可与我国西南地区生油岩的有机 碳含量指标进行对比。贵州石油勘探地质大队研究 认为,龙头山礁体及其周围厚达 700~1 000 m 的盆 地相黑色页岩,泥岩曾是良好的生油岩。

表 1 碳沥青、礁灰岩和盆地相岩石成矿元素含量

 Table 1
 The abundance of ore-forming elements

 in anthraxolite.reef limestone

3343-Po+A4	样品数	元素含量(×10-6)						
侧风闪来		Sn	Ag	Cu	Pb	Zn		
碳沥青	2	25	6.7	67	80	794		
礁灰岩	2	7	0.7	40	40	89		
礁后台沟相岩石	2	21	1.0	47	88	164		

注:定量光谱分析

表 2 龙头山生油岩有机地球化学分析数据 Table 2 The data of organic geochemistry for

oil-producing rocks in Langtoushan area

相	有机 C /%	沥青A /×10 ⁻⁶	总烃 /×10⁻⁵	R。 /%	演化程度
礁相	0.110~0.583 (0.315)	39~110 (64)	150~960 (380)	>3	过成熟阶段
台沟相	0.930~8.757 (1.93)	330~470 (386)	210~1530 (690)	>3	过成熟阶段

注:括号内为平均值。

(2)储存条件:生物礁为疏松、多孔的碳酸盐地 质体,溶解孔隙、裂隙孔隙及生物骨架孔隙发育,有 较高的孔隙度和渗透性。印支运动在大厂地区形成 了包括大厂断裂和大厂背斜在内的一系列断裂和褶 皱构造,它们与龙头山生物礁迭加,极大地增加了生 物礁的孔隙度。而且一系列断裂构造又构成了油气 运移的有利通道。因此,龙头山生物礁曾经有过储油 的优越条件。

(3) 盖层条件: 龙头山生物礁之上为页岩, 硅质页 岩及硅质岩层所覆盖, 这些岩石透水性极差, 构成了 理想的盖层。

(4)油气变质及产物:残留在生物礁灰岩及附近 岩石中的大量碳沥青是油气经历热变质后所形成的 过成熟产物,轻质组分则已挥发殆尽。

以上分析表明,龙头山地区曾经蕴藏着一个规 模可观的礁型油藏,由于后期构造及岩浆活动破坏, 油藏中的油气已遭变质。另外,在大厂矿田车河地区 曾发现有天然气产出^①。据测定,含 CH₄54.93%, C₂H₆0.08%,N₂44.99%,这一发现为大厂地区的油 气活动提供了现实的证据。

4 稳定同位素与流体包裹体成分特征 一一有机质参与成矿的重要线索

龙头山矿区是大厂矿田中碳沥青集中分布的主要区域,产于该区礁灰岩中的锡石一硫化物矿床的 硫同位素 δ^{34} S‰值主要集中在+5~+12 范围,明 显有别于其它矿区,在 δ S³⁴%组成直方图上具有独 特的分布区域(图4)。笔者认为,该矿床硫同位素组 成具有石油硫的特点。由于天然气和原油中都含有 大量的硫(天然气中 H₂S 达 87%,石油中有机结合 硫达 10%,可以为金属硫化物成矿提供丰富的硫 源。并且石油硫的变化与蒸发岩和古海水的变化具 有一致性,其中古代石膏的同位素组成近似于硫酸 盐沉淀时海水的同位素组成,但石油硫一般比同期 石膏含 S³⁴约少 15‰。据测定,泥盆纪古海洋硫酸盐 的 δ^{34} S‰值域为+17~+28。有理由认为,产于龙头 山礁灰岩中的矿体硫代表了石油硫的组成特征。

据龙头山、长坡、大福楼、亢马等不同锡石一硫 化物矿床中锡石流体包裹体 δD_{H2}o值测定^(2,3,4),12 个样品 δD_{H2}o‰值范围在-81~-187,其中 10 个样 品 δD_{H2}o‰值低于-100。大厂黑云母花岗岩平均 δD‰值为-70.5,灰岩平均 δD‰值为-81,大厂地 区大气水 δD‰估算值为-53。无论大气水或岩浆 水,在成矿温度范围(200~450℃)与岩体或地层进 行水/岩交换反应均不大可能形成如此低的 δD 值。 并且锡石中流体包裹体 δD_{H2}o值与 CH4/CO2 比值呈 正相关性⁽⁴⁾,指示了一种富含 CH4 和低 δD 值热卤 水参与成矿的可能性,其来源是建造水或油田卤水。

流体包裹体成分的测试数据也提供了有力的依据,在表3上,锡石一硫化物矿床流体包裹体 K⁺/ Na⁺比和 F⁻/Cl⁻比均明显低于拉么和茶山矿床, CO₂、CH₄含量则较高,尤其是龙头山矿床,以特富 CO₂、Cl⁻、Na⁺并富 CH₄、K⁺而形成鲜明的特色,表 明锡石一硫化物矿床与砂卡岩型硫化物矿床及锑钨 石英脉型矿床是在不同的成矿环境里形成的。低 F⁻/Cl⁻比和 K⁺/Na⁺比可能是地下水热液的一个 标志⁽⁵⁾,如现代深层地下水(1.2~2.4 km 深)F⁻/ Cl⁻比值在0.005~0.014 范围,K⁺/Na⁺比在0.062 ~0.116 之间;海水,萨乐顿湖地热卤水、氯化钠型 热泉的 F⁻含量低于 Cl⁻含量几个数量级。推测形成

Table 3 Fluid inclusion composition in Dachang ore field										
矿床名称 样品数	測定矿物	测定结果/μg・g ⁻¹						$\mathbf{Z} + (\mathbf{N}) +$	D= (0)=	
		K+	Na+	F-	Cl-	CO2	CH4	"INa '	F /CI	
龙头山	7	锡石、石英	0. 441	1.459	0.304	4. 538	22. 532	0.160	0.302	0.067
长坡	19	锡石、石英、铁闪锌矿、黄铁矿、脆硫 锑铅矿	0. 183	0. 231	0.603	2. 213	3. 999	0.116	0. 792	0. 274
大福楼	5	磁黄铁矿、脆硫锑铅矿、毒砂	0. 274	0. 306	0. 226	1. 386	1.677	0.105	0.895	0.163
坑马	1	铁闪锌矿	0.076	0.075	0.401	0.607	2.346	0.119	1.013	0.661
拉么	2	石英、铁闪锌矿	0. 355	0. 422	2.078	0.456	2.124	0. 039	0.841	4.557
茶山	10	石英	1. 581	0. 320	5.127	0. 229	3.043	0. 019	4.941	22. 389

表 3 大厂矿田流体包裹体成分

(据桂林矿产地质研究院资料整理)





图 4 大厂矿田矿石硫化物及赋矿地层硫同位素组成 1. 闪锌矿;2. 黄铁矿;3. 磁黄铁矿;4. 毒砂;5. 黄铜矿;6. 脆硫 锑铅矿;7.方铅矿;8.辉锑矿;9.赋矿泥盆系地层岩石样品

Fig. 4 Sulfur isotopic composition of ore sulphide and country rock in Dachang ore field

锡石一硫化物矿床的成矿热液是一种富 CH4 的建 造水,类似于油田卤水,高CO2含量是有机质氧化 及偏酸性卤水侵蚀碳酸盐岩形成大量 CO2 的结果。

5 有机质参与多金属成矿的主要机制

现代洋底热水喷流沉积成矿作用及其伴随的热 液油气活动为研究古老矿床的形成提供了重要的启 示。到目前为止,已被人类发现和研究过的现代洋底 热液田已有100多个。与海水的化学成分相比,在洋 中裂谷脊喷出的热液卤水以酸性为特征,贫镁和硫 酸根离子,但富氧化硅,硫化氢、铁、锰、锌、铜和溶解 气体(H2、CO、CO2和 CH4等)^[6]。有趣的是,在许多 热液田中都发现了与金属硫化物聚集作用相伴随的 热液油气活动,热液硫化物矿丘往往是油气聚集和

喷发的重要场所。

笔者认为,大厂矿田的形成经历了泥盆纪海底 喷流一沉积成矿和燕山晚期岩浆热液迭生改造成矿 两个主要成矿时期。前者是大厂矿田锡石一硫化物 型矿床形成的重要时期。我们曾在长坡矿区泥盆系 硅质岩中发现了同沉积期的热水喷口⁽⁷⁾,其堆积物 富 Sn、Zn、Ag 等元素及有机碳,本身已构成富矿体。 喷口石英中流体包裹体富 CH4,含量达 0.17%~ 0.19%

有理由推测,大厂矿田在泥盆纪海底喷流-沉 积成矿时期,也是热液油气活动相当活跃的一个时 期。成矿与热液油气活动方式与现代洋底热液田可 能相似。现代洋底热水活动研究还发现,礁体除了可 以富集成矿物质外,还是含矿热液海底出口的标志, 因此,龙头山礁灰岩可能是古代海底热液活动的重 要场所。大厂生物礁灰岩中锰含量异常高(Mn 含量 570×10-6~1 413×10-6),这一特征与海底喷流热 液富锰的特点也是相符合的。

在龙头山矿区花岗斑岩岩墙接触带产出的碳沥 青表明,龙头山油气田最终的破坏与燕山晚期花岗 岩浆侵人有关。在泥盆纪和燕山晚期这两个主要的 热液成矿时期,有机质都可能扮演了十分重要的角 色,并且其参与金属成矿的机制是多方面的。

据测定,大厂矿田锡石一硫化物型矿床的主要 成矿温度范围是 200~450℃, 而液态烃大量形成并 保存的温度区间一般在65~150℃。这一矛盾关系 提示我们应该从有机质演化的过程和阶段上认识有 机质参与成矿的可能性。

有机质世代生成顺序可以概括为:腐殖酸→低 成熟干酪根→有机羧酸→石油→高成熟干酪根→沥 青和甲烷气→石墨。在从腐殖酸向石油演化过程中, 大量有机酸的存在有利于油田卤水保持酸性状态, 并且有机质及还原性气体的存在对锡石一硫化物成 矿所需的还原环境十分重要。同时,热液中有机质的 存在将有助于促进地层中成矿元素的活化。实验证 实,在相同或相似条件下,许多金属元素在含有机质 介质中获得的溶解度比在单纯 NaCl 溶液中要大几 倍到十几倍。在低于 200℃条件下,有机配位体可以 与金属元素形成很稳定的络合物,并能在还原硫稳 定场内进行迁移,而无机物往往是困难的⁽⁸⁾。元素迁 移的形式可能有两种;一是以短链羧酸,如乙酸一金 属络合物迁移;二是被石油烃所萃取随油气迁移。

推断龙头山矿区的成矿金属元素主要来自热水 循环所经过的相对低温(<200℃)的区域。而有机配 位体对热十分敏感,一般在150~200℃范围内有机 质便大量分解。当油气及油田卤水循环或迁移进入 温度较高的区域,如海底热水喷流区域或岩体附近, 将导致有机配位体的分解和所搬运的矿质的卸载并 堆积下来。

礁灰岩做为储油空间和热液通道,容易受到酸 性热卤水的侵蚀,促使礁灰岩中的裂隙和岩溶孔洞 进一步发育,为金属成矿提供有利的空间条件。礁灰 岩中普遍围绕矿体和碳沥青发育的褪色边正是干酪 根热降解产生的各种烃类和活泼性气体(CH₄、H₂S、 CO 等)在构造圈闭好的部位与围岩反应造成的。

油气及油田卤水对成矿的另一个重要贡献是提 供了丰富的硫源。这种硫的最初来源可能与地层中 石膏的非生物热化学还原作用有关,反应可表示为: $CH_4 + SO_4^{--} = S^{2-} + CO_2 + 2H_2O_0$ 实验证实,在 >100℃条件下,这种作用随温度升高而加剧,并且 热液中还原硫(H₂S、NH₄S等)、金属离子、二氧化硅 凝胶以及有机化合物的存在,使还原速度剧增。硫酸 盐的热化学还原作用不会引起很强的同位素分馏作 用⁽⁹⁾,所以反应产物硫化氢及最终形成的金属硫化 物中硫同位素组成富 S³⁴。

当温度大于150℃时,液态烃类将受到破坏。一 方面烃类朝稳定的低分子成分发展,最终变为甲烷, 另一方面则出现不溶解的碳沥青等高分子化合物, 中间型成分则贫乏。在龙头山矿床中,碳沥青的形成 明显早于锡石一硫化物,反映了在150~200℃范围 有机质的大量分解,这一温度范围正好高于石油窗 而低于成矿温度。

在主要成矿温度范围(200~450℃),虽然油气 已遭破坏,碳沥青通过与热液的反应(如 $2H_2O+2C$ = CH_4+CO_2 ; $2H_2O+C=2H_2+CO_2$)仍将对含水体 系的 pH 和 Eh 值施加影响,在高于 200℃的温度条 件下,这一作用是非常重要的。

总之,在龙头山锡石一硫化物矿床的形成过程 中,有机质参与金属成矿的作用机制是多方面的。

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
- 2 陈毓川. 大厂锡矿地质(MI). 北京: 地质出版社, 1993
- 3 叶绪孙. 广西大厂超大型锡矿床成矿条件(M). 北京:冶金地质 出版社,1996
- 4 Fu M, et al. An oxygen, hydrogen, sulfur and carbon isotope study of Dachang Tin-field, China(J). Econ. Geol., 1991, 86
- 5 张德会. 矿物包裹体液相成分特征及其矿床成因意义(J). 地球 科学,1992,6
- 6 B. A. 克拉尤什金. 大洋裂谷带的热液油气(J). 国外地质科技, 1993,6
- 7 廖宗廷.古海洋中的热水喷口一广西大厂例析(J).同济大学学报,1995,5
- 8 卢家烂. 沉积改造矿床形成中的若干有机地球化学问题(J). 沉 积学报,1991, 增刊
- 9 Goldhber M B, et al. Rlation among hydrocarbon reserviors Bepigenetic sulfidization and rock magnetization: Examples from the. South Texas coastal plain(J). Geophysics, 1991, 56
- 10 庄汉平等. 与有机质有成因联系的金属矿床(J). 地质地球化学, 1996,4

The Occurrence of Anthraxolite in Longtoushan Reef Limestone Region of Dachang Ore Field and Its Relation to Polymetallic Mineralization

YANG Bin¹ LIAO Zong-ting²

1(Guangxi Institute of Metal Geology, Nanning 530031) 2(Department of Marine Geology and Geophysics, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract

Antlsraxolite is very common in Longtoushan reef limestone region. The main mode of occurrence of anthraxolite is in karst cavities, primary holes of reef limestone and in calcite veins. Some anthraxolite is discovered in cassiterite-sulphide ore bodies and in contact plane between granite- parphgy and reef limestone. Studies about anthraxolite and conditions of source- reservior-caprock association indicate that there was oil-gas migration and reservior in the reef in past geological history . The composition feature of stable isotopic and fluid inclusion shows a close relation between organic matter and polymetallic mineralization. One of the main period of petroleum evolution had a bearing on the seafloor exhalative sedimentary mineralization in Devonion. The final damage of oil-gas field related to magmatic activity in late Yenchan period. Organic matter played an impartant pole in polymetallic mineralization. Thermal brine containing organic matter promoted some ore-forming elements to be activated and migrate from strata, and at the same time to form hot-water karst in reef limestone which is the main space for mineralization and provide sulphur to controll to the physicochemical condition of ore-forming environment. On the other hand , submarine hot-water activity in Devonion and intrusion of magma in Yenchan period provided power for oil- gas evolution and migration of brine containing organic matter. Eventually the heat of magma accelerated the degradation and metamorphism of organic matter. Light component volatilized and much anthraxolite remained.

Key words anthraxolite occurrence relation to mineralization reef limestone Dachang