文章编号:1000-0550(1999)增-0712-06

鲕状黄铁矿的热水沉积与微生物成矿作用。

夏学惠 李钟模

(化学矿产地质研究院 河北涿州 072754)

摘 要 鲕状黄铁矿产出在燕山元古代裂陷槽兴隆一宽城次级断陷盆地内的高板河 SEDEX 块状硫化物矿床 中。黄铁矿鲕粒有机质含量1.43%~2.59%,生物标志物,规则类异戊二稀烷烃含量丰富,植烷(Ph)、姥鲛烷 (Pr)含量较高。研究结果表明,鲕状黄铁矿为原生菌藻类沉积结构,在还原环境中,海底热水喷口附近嗜热菌藻 类大量繁殖。热水的脉动作用,为黄铁矿鲕粒的形成创造了条件。在热水的脉动作用下,嗜热微生物围绕黄铁矿 内碎屑生长,同时吸附热水带来的成矿物质。在这种海底喷气一成矿流体脉动一嗜热微生物吸附与还原作用下, 形成鲕状黄铁矿。

关键词 鲕状黄铁矿 热水沉积 微生物成矿

第一作者简介 夏学惠 男 1957年出生 高级工程师 硫化物矿床及矿物学

中图分类号 P612 文献标识码 A

鲕状黄铁矿作为一种矿石类型,在块状硫化物 矿床中大量出现是非常罕见的。一般认为鲕粒是在 动荡水体,颗粒受到搅动⁽¹⁾,才是鲕粒形成的最佳条 件。但这种浪基面以上的氧化环境中是形不成黄铁 矿的。这就提出了一个问题,原生黄铁矿鲕粒是怎样 形成的?本文对发现于高板河块状硫化物矿床中的 鲕状黄铁矿进行了深入研究。

1 鲕状黄铁矿的成矿背景

鲕状黄铁矿主要产出在冀东高板河块状硫化物 矿床中。高板河矿床经过许多地质工作者的长期研 究^(2~6)),可明确划归为以沉积岩为容矿岩的 SEDEX型块状硫化物矿床。矿床产出受燕山裂陷槽 控制。燕山元古代裂陷槽呈NEE向叠于冀东一辽西 太古代克拉通之上,往西南延至太行山裂谷,马杏 垣⁽⁷⁾称之为燕山一太行坳拉槽。燕山裂陷槽是在中 元古代早期陆台发生张裂作用的基础上发展起来 的。经长城纪早期的不断下陷后,至大红峪中期陆台 裂至上地幔并导致火山岩喷发⁽³⁾,形成了长城系大 红峪组一套富钾火山岩。此后的海相沉积过程中,由 于不均衡下陷,在高于庄组碳酸盐岩沉积期,形成了 兴隆一宽城受同生断裂控制的凹陷。岩相古地理研 究表明,高板河所处的兴隆一宽城次级断陷盆地受

收稿日期:1999-06-30

NEE 向同生断裂控制,周围为水下高地,使其形成 了半封闭的还原环境⁽³⁾。同生断裂的长期脉动性活动,导致了海底喷流作用发生⁽⁶⁾。形成了高板河块状 硫化物矿床。鲕状黄铁矿矿石(黄铁矿鲕粒含量大于 50%)就产在这种以沉积岩为容矿岩的块状硫化物 矿床中。

2 鲕状黄铁矿产状及特征

鲕状黄铁矿主要发现于高板河矿床的7号矿体 内。鲕状黄铁矿呈层状与地层产状一致赋存在角砾 状黄铁矿矿层的上部。鲕状黄铁矿矿石层位厚度 20 cm。黄铁矿鲕粒层的上下均为纹层状黄铁矿。由 于受采矿坑道的限制,无法测量黄铁矿鲕粒层的延 长长度,只在相距 50 m 的两条穿脉坑道内鲕粒层 还未尖灭。

黄铁矿鲕粒大小近等,呈球形一椭球形的颗粒, 粒径一般在0.6~2.0 mm 之间。在厚约20 cm 的层 位内,矿石几乎均由黄铁矿鲕粒组成,鲕粒含量在 35%~50%,鲕粒间的胶结物主要为硅质(微晶石 英)和白云石,少量闪锌矿(图版 I-1)。

鲕粒由核心和外壳(同心层)两部分构成(图版 I-2),无论核心与外壳均由黄铁矿组成,反光显微 镜下,可见单鲕(图版I-3)和复鲕(图版I-4)。部分

① 化工部重点地质科研找矿资助项目(编号 97-地-06)

鲕粒已破碎,并被闪锌矿、硅质胶结(图版 I-3)。以 同心鲕粒为主,同心层最多可达几十层(图版 I-5)。 部分鲕粒除由黄铁矿构成同心层外,有时出现两到 四层由方铅矿构成的同心层(图版 I-5)。有时出现 胶黄铁矿同心层呈纤维状垂直鲕粒生长(图版 I-5)。这种一个鲕粒两种成分,可能与物源脉动作用有 关。经大量光、薄片的详细观测,均未见黄铁矿交代 鲕粒现象,只有黄铁矿鲕粒被其它矿物交代的残余 或鲕粒破碎后被其它矿物胶结。可以肯定此类鲕状 黄铁矿系原生鲕粒。鲕状黄铁矿特征与宣龙铁矿内 的鲕状赤铁矿显微结构基本一致⁽⁸⁾。

鲕粒的核心主要由胶黄铁矿凝块构成,形态呈 不规则状。经20%硝酸浸蚀后,鲕粒核心为黄铁矿 菌群(一种硫细菌)(图版 I-6)。扫描电镜形貌观测, 这些细小的黄铁矿菌群呈多边形紧密堆积,微粒个 体呈三角形薄壳状,三角形的一个边多数向内卷曲 (图版 I-7)。初步分析,它们很可能是一种嗜硫细 菌。鲕粒黄铁矿的外壳呈同心层状(图版 I-2),同心 层与层之间主要由藻丝体粘结。经扫描电镜对鲕粒 层与层之间丝状体的形貌观测,这些丝状体(图版 I-8)与现代海底热泉喷口附近发现的丝状体极其 相似,这种丝状体细菌在海底热泉和喷口附近非常 丰富,是此种环境中食物链的基础^(9,10)。

将提纯后的黄铁矿鲕粒,做X 衍射粉晶分析 (图1),从X 衍射结果可以看出,鲕粒主要由黄铁矿 构成,并含微量白云石和石英。



图 1 蛹状黄铁矿 X 衍射谱图

Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of oilitic pyrite

采用 JXA-8800R 型电子探针,在相同条件下, 对鲕状黄铁矿进行剖面测定,测定结果见表1。从鲕 粒的核心到外壳各层,S 含量略有降低,Fe 含量有 增高的趋势。表1中的1~6号点为单个鲕粒由边缘 到中心的成分分析。其中在此鲕粒中明显有两层方 铅矿(Pb70.7%~84.43%,S20.86%~14.69%)。

表 1 鲕状黄铁矿电子探针成分分析/%

Table 1 Electron microprobe analyses of oilitic pyrites

测试点	1	2	3	4	5	6
S	20.86	53.19	14.69	53.54	53.92	54.47
Fe	8.05	46.35	0.14	46.15	45.86	45.50
Co	0.00	0.32	0.00	0.00	0.10	0.20
Ni	0.34	0.23	0.08	0.29	0.00	0.25
As	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	70.27	0.04	84.43	0.41	0.21	0.07
Ag	0.44	0.23	0.07	0.00	0.00	0.04

注:电子探针分析由地科院矿床所陈克椎完成,1、2、3、4、5、6 号是鲕 粒由外到内的剖面测点,仪器:JXA-8800R 型电子探针

3 鲕状黄铁矿的生物标志物

为了进一步考查鲕状黄铁矿的成因,对鲕状黄 铁矿采用索式抽提法获得氯仿抽提有机物(见表 2)。鲕状黄铁矿中有机质含量变化在1.43%~ 2.59%。有机质转化率(A/TOC)在0.008~0.013 间。饱和烃含量在13.71%~25.96%,芳烃含量在 9.46%~10.74%,非烃含量在35.45%~57.59%, 饱和烃与芳烃比值变化在1.27~2.74。有机质主要 来源于海相还原环境的低等菌藻类。



Fig. 2 Main parameters of alkanes in oilitic pyrite

鲕状黄铁矿经氯仿提抽的饱和烃作气相色谱分 析(表 3)。正构烷烃的碳数分布范围较窄,在 C_{14} - C_{34} 间,主峰碳数为 nC_{19} 。无奇偶优势(图 2),正烷烃分 布曲线以单峰为主,中分子主要集中在 C_{16} - C_{26} 之间。姥鲛烷(Pr)与植烷(Ph)含量较高,Pr/Ph 比值小 于 1。 C_{21}^{-}/C_{22}^{+} 多数大于 1,支链烷烃中,甲基十七

	表 2	鲕状黄铁矿	【仿沥膏"A'	'及族组分分析
--	-----	-------	---------	---------

Table 2 Content and group componen ts of chloroform bitumen A in oilitic pyrites

样号	有机碳 TOC%	氯仿沥青 A%	饱和烃%	芳烃%	非烃%	沥青质%	A/TOC
g-02	1.43	0.0184	13.71	10.74	57.59	17.95	0.013
g7-13	2.59	0.0195	25.96	9.46	35.45	29.11	0.008

由北京石油勘探开发研究院实验中心分析,分析精度±0.2‰。

表 3 鲕状黄铁矿饱和烃气相色谱分析

Table 3 Main parameters of alkanes in oilitic pyrites

碳数范围	主峰碳数	C_{21}^{-}/C_{22}^{+}	$\frac{C_{21}+C_{22}}{C_{28}+C_{29}}$	Pr	Ph	Pr/ <i>n</i> C ₁₇	Ph/nC ₁₈	CPI	OEP
C14-C34	nC ₁₉	0.68	1.75	1.50	3.54	0.37	0.50	1.28	1.08

注:由北京石油勘探开发研究院实验中心检测,仪器:HP-5890GC

表 4	鲕状黄铁矿	干酪根元素组成	戉
-----	-------	---------	---

Table 4 Element composition of kerogen from oilitic pyrite

	C/%	H/%	O/%	N/%	H/C(原子)	0/C(原子)
g-02	25.16	1.72	3. 39	1.07	0. 827	0.102
g7-13	33.18	1.85	4.43	1.40	0.663	0.101

注:北京石油开发勘探研究院实验中心分析,仪器:Vario-EL,分析精度±0.2‰

表 5 鲕状黄铁矿微量元素分析(×10⁻⁶)

Table 5 Trace element contents of oilitic pyrite

	Cu	РЬ	Zn	Co	Ni	As	Se	Sr	Ba	В	Cr	Mo	Zr	v
g-02	6.91	14600	1500	13.1	26.4	960	1.02	17.4	55	24.8	4.9	0.00	9.81	76
g ₇ -13	5.80	13500	770	15.6	40. 1	2400	1.22	12.8	53.7	57.9	3.5	0.00	8.62	83.5

注:微量元素分析由化工矿产地质实验中心测定,分析方法:ICP 与原子吸收,分析误差小于 3%

烷和甲基十六烷仍是主要的。OEP 为1.08。鲕状黄 铁矿生物标志化合物研究表明,它们的形成是原生 菌藻类生物作用的结果。鲕状黄铁矿中的 C₁₅-C₂₅规 则类异戊二烯烷烃的存在,指示了它是一种极嗜热 微生物^(11,12,13)。鲕状黄铁矿干酪根元素组成资料显 示(表 4),H/C(原子比)为 0.827~0.663,O/C(原 子比)为 0.102。反映原始有机质为还原环境中海相 微生物演化的腐泥型有机质。

4 鲕状黄铁矿的微量元素与稀土元素 特征

将鲕状黄铁矿矿石破碎后,从中提纯出黄铁矿鲕粒 (鲕粒内部未做进一步分离),进行微量元素定量分 析(表5)。从表5中可以看出,鲕状黄铁矿中Pb、 Zn、As含量较高,Pb含量在(13500~14600)× 10⁻⁶,Zn含量在(770~1500)×10⁻⁶,As含量在 (960~2400)×10⁻⁶。它们反映成矿流体中这些元 素浓度较高。这种微量元素组成特点与现代大洋底 热水沉积物的微量元素含量组合接近^[14,15]。鲕粒黄 铁矿的Co/Ni比值明显小于1,在0.39~0.50间,变 化范围很小。S/Se 比大于 10 万,变化在 445 655~ 525 922 间。它们与沉积成因黄铁矿一致。鲕状黄铁 矿的上述特征反映了它是在海底热水沉积环境中形 成的。



鲕状黄铁矿的稀土元素分析(表 6),从表中可 见 ΣREE 含量很低,变化在(3.202~8.006)×10⁻⁶ 之间。轻、重稀土元素分馏明显。δCe 具中度负异常。 经北美页岩(NAS)标准化后的分配型式(图 3),鲕

表 6 鲕状黄铁矿稀土元素组成(×10⁻⁶)

Table 6 REE analysis of oilitic pyrites

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЪ	Dy	Но
g-02	1.44	2.65	0.46	0.86	0.32	0.048	0.23	0.054	0.19	0.044
g7-13	0.37	0.84	0.22	0.33	0.17	0.024	0.13	0.033	0.10	0.034
g-05	1.14	2.17	0.44	0.98	0.35	0.056	0.24	0.062	0.20	0.052
样号	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE/HREE	δCe	δEu	Sm/Nd
g-02	0.11	0.025	0.065	0. 02	1.47	8.006	2.63	0.68	0.61	0.37
g7-13	0.073	0.033	0.036	0.029	0.78	3.202	1.57	0.61	0.55	0.52
g-05	0.13	0.036	0.090	0.024	1.44	7.41	2.26	0.64	0.66	0.36

注:稀土元素分析由化工地质中心实验室测定,g-05 为黄铁矿叠层石。分析方法:ICP 法,分析误差小于 3‰

状黄铁矿在Ce处出现低谷。在轻稀土元素部分出现 "W"型模式。重稀土元素部分则呈向左缓倾斜曲线。 这一特征与太平洋隆起区热水沉积金属沉积物的 (NAS)标准化稀土模式接近⁽¹⁶⁾。

5 鲕状黄铁矿的成因探讨

通过上述对鲕状黄铁矿特征、生物标志物与稀 土、微量元素的研究表明,鲕状黄铁矿的形成是海底 热水脉动喷流与嗜热微生物共同作用的产物。

鲕状黄铁矿内部结构详细研究表明,鲕粒的核 心主要由一种嗜热硫菌群构成,鲕粒的壳层则由类 似于现代洋底热液喷口附近发现的丝状体构成。这 些嗜热微生物特征从形态上与现代热水体系中的微 生物类似。而分子生物标志物,甲基十七烷、规则类 异戊二稀烷烃等也表明鲕状黄铁矿内大量生甲烷菌 嗜热微生物的存在。这种微生物可以生活在极端无 氧环境,pH值小于3,温度超过100℃的环境中⁽¹⁷⁾。 研究表明,该区硫化物矿床正是处在这样一种半封 闭的还原热水环境中形成的。热水环境又为嗜热微 生物的繁殖创造了条件。二者相互作用,为硫化物矿 床富集准备了重要的物质与环境基础。因此,鲕状黄 铁矿的形成不难得出如下结论:在燕山元古代裂陷 槽的兴隆-宽城次级断陷盆地内,由于同生断裂的 常期活动,海底热卤水沿同生断裂喷溢,产生间歇脉 动作用。早期喷流作用形成的尚未固结层纹状胶黄 铁矿破碎后产生黄铁矿内碎屑,这种凝块状内碎屑 在热液脉动作用下不断振动悬浮,生活在热水喷口 附近的嗜热微生物,则围绕黄铁矿凝块或黄铁矿菌 群生长繁殖,并吸附海底热水喷流带来的 Fe、Pb、Zn 等成矿元素,在其新陈代谢,不断还原硫酸盐的同 时,形成黄铁矿鲕粒。这种成矿作用可概括为:海底 喷流-成矿热流体脉动-嗜热微生物吸附-还原与

新陈代谢,鲕状黄铁矿形成。在这种作用的常期进行 中,形成了黄铁矿鲕粒层。

参考文献

- 1 刘宝珺主编. 沉积岩石学(M). 北京:地质出版社,1981.196~ 197
- 2 冯钟燕,张兴余.冀东兴隆一带层状黄铁矿铅锌矿床的地质特征 及其成因(J). 矿床地质,1985,4(3):1~6
- 3 白瑾等. 华北陆台北缘前寒武纪地质及铅锌成矿作用[M]. 北 京:地质出版社,1993.28~40
- 4 王魁元,赵彦明,曹秀兰.华北陆台北缘元古宙典型铅锌矿地质 (MJ.北京:地质出版社,1994.87~114
- 5 芮宗瑶,施林道,方如恒.华北陆块北缘及邻区有色金属矿床地 质〔M〕,北京,地质出版社,1994.161~166
- 6 Xia Xuehui. Stratified sulfide deposits in east Hebei, China: A combination of seafloor hot water deposition and biomineralization. Progress in Geology of China (C). Edited by Geological Society of China. Bdijing: China Ocean Press, 1996. 525~528
- 7 马杏垣,张家声,白瑾.中国前寒武纪历史过程中构造样式的变化〔A〕.国际前寒武纪地壳演化讨论会论文集,第一集〔C〕.北京:地质出版社,1986.14~17
- 8 赵东旭. 宣龙铁矿铁质鲕粒的显微结构及成因CJD. 地质科学, 1994, 29(1):71~77
- 9 Juniper S K, Fouquet Y. Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal sites (J). Canadian Mineral, 1988,26: 859~869
- 10 Jonasson I R, Walker D A. Microorganisms and their debris as substrates for base metal sulfide nucleation and accumuLation in some mid—ocean ridge deposits (J). EOS, Trans. Amer. Geophys. Union, 1987, 68: 1546
- Woese C R, Magrunm L J and Fox G E. Archae-bacteria (J). J Mol. Evol, 1978, 11: 245~250
- 12 李任伟. 蒸发盐环境沉积岩有机质和生油研究〔M〕. 北京:海洋 出版社,1993. 61~63
- 13 Philp R P, 傅家谟,盛国英译. 化石燃料生物标志物一应用与谱 图CMJ. 北京,科学出版社,1987
- 14 侯增谦, 浦边撤郎. 古代与现代海底黑矿型块状硫化物矿床矿石 地球化学比较研究(J). 地球化学, 1996, 25(3): 228~229

15 Hekinian R, Haffer T M, Larque T. Hydrothermal Fe and Si Oxyharoxide deposits from south pacific intraplate volcanoes and east pacific rise axial and off—axial regions(J). Economic Geology, 1993, 88(8): 2099~2121

刘文均,伊海生,温春齐.城步铺头黄铁矿床再研究[J]. 沉积学报,1998,16(2):65
woese CR, Magrunm L J and FOX G E, Aechaebacteria [J]. J.

Mol. Evol, 1978, 11:245-252

Hot-water Deposition and Microbiomineralization of Oolitic Pyrite

XIA Xue-hui LI Zhong-mo

(Geological Institute for Chemical Minerals, Zhuozhou, Hebei 072754)

Abstract

Oolitic pyrite ores, a special ore-type, occur in the Gaobanhe massive sulfide deposit in the Proterozoic rift in the Yanshan region. The pyrite oolides have cores consisting of compacted trangular laminae, cemented by filamentous thermophilous microorganism, of sulfur-addicted bacteria and as many as 10-20 incrustations composed of pyrite and lesser galena. In the oolitic pyrite, there are $1.43\% \sim 2.59\%$ of highly sapropelic organic materials, plenty of organism-marking materials, normalized iroamyl dialkene and methyl heptadecyl, and large amounts of phytane and pristane. The oolitic pyrite is similar to hot-water depositions of modern oceanic rifts with respect to its composition of micro and REE-elements, showing a bacterium or algae-built sedimentary texture under microscope. Further studies indicate these organisms were flourishing in a reduced environment colse to the vents of hot water on sea bdes, essentially because of the suspended regime caused by the vent pulsation. This regime helped the thermophilous microoganism to grow around the pyrite intraclasts and bacterial groups and to take up mineral materials from the vent hot water. In a word, a series of mechanisms including submar8ine ezhalation, vent pulsation, microorganic adsorption and reduction, and the lide contributed considerably to formation of the oolitic pyrite.

Key Words oolitic pyrite hot-water depositon biomineralizition



图版说明:1 新状黄铁矿被白云石、硅质(Q)、闪锌矿(Sp)等胶结,薄片,单偏光,100×12 新状黄铁矿由壳层与核心组成,扫描 电镜,80×13 黄铁矿鲕粒(白色),已被碎,被白云石、石英、闪锌矿胶结,光片,反射光,50×14 黄铁矿复新(白色),光片,反射光, 50×15 氟状黄铁矿的同心层,可见黄铁矿(白色)同心层内有4层由方铅矿(Ga)构成的层圈,光片,反射光,100×16 鲕状黄铁矿 的核心由黄铁矿莓菌构成,它可能为一种硫细菌,扫描电镜,2500×17 氟状黄铁矿层由三角形薄壳状像粒构成,三角形薄壳的一 个边缘均向内卷曲,扫描电镜,5000×18 黄铁矿蜡粒层与层之间由丝状体构成,扫描电镜,1250×