

# 沉积改造矿床形成中的若干有机地球化学问题

卢家烂 傅家谟

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

**提要** 本文通过大量模拟实验结果说明有机质在层控矿床矿源层的形成以及后期改造——活化迁移阶段可能起到重要作用。同时, 根据原油相对水溶液相中的金属元素的强烈萃取能力, 认为在石油形成和初次运移阶段, 金属元素可能在原油相——非水体系中发生运移和富集。

**关键词** 有机络合作用 腐殖酸 非水体系

**第一作者简介** 卢家烂 男 50岁 副研究员 物理化学和实验地球化学

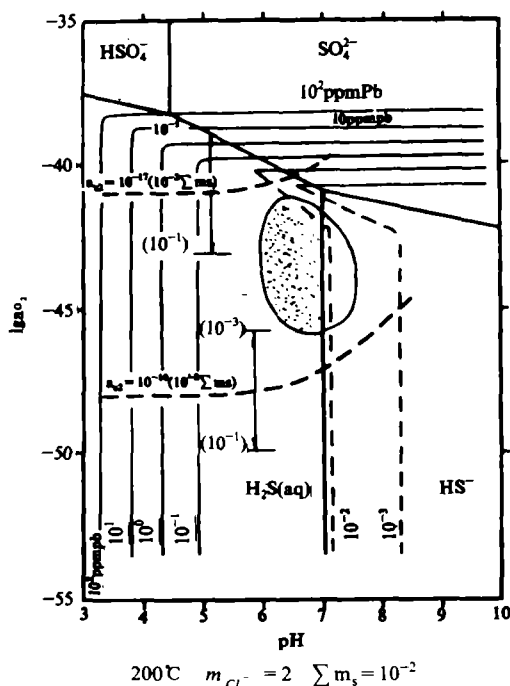


图1 硫的优势场及方铅矿的溶解度图 (Giordano and Barnes 1981)

Fig. 1 Figure showing the eu-field and the solubility of galena.

在硫溶解类型的  $f_{O_2}$ —PH 图上 (图 1), 可以将方铅矿、闪锌矿和 Au 的溶解作用划分为两个区域, 即硫酸盐稳定区和还原硫稳定区 (Giordano and Barnes 1981)。硫酸盐稳定区代表 3 大气降水活动的氧化条件 (尹汉辉等 1984), 在此条件下, 无论是通过有机络合作用还是无机络合作用, 方铅矿 (闪锌矿和 Au) 在水溶液中的溶解度不受 pH 值的限制, 一般可以达到几十到几百 ppm。因此, 不管人们持何种看法, 笔者认为此区域是铅、锌、金、铜和汞等元素活化迁移的极好条件。在图 1 下方的还原硫稳定区内, 方铅矿 (闪锌矿和 Au) 的溶解作用受到溶液 pH 值和总硫浓度 ( $\Sigma S$ ) 的限制, 在图中给定的 NaCl 浓度和  $\Sigma S$  及温度条件下, 并且在地质上认为允许的 pH 值 (4—9) 范围内, 方铅矿溶解度仅为  $10^{\circ}C-10^{-4}ppm$ , 远未达到有成矿意义的金属浓度的下限 (2—10ppmPb), 因此, 这种环境利于方铅矿的沉淀富集 (卢家烂 王玉荣 1984)。似乎人们有这样的想法, 即讨论成矿溶液性质和元素活化、迁移时, 总希望获得最大的矿物溶解度, 而在寻找有利于沉淀的条件时, 要求矿物溶解度为最小值。如果自然界某些矿床的形成过程符合图 1 的计算结果, 那末矿物的溶解和沉淀将明显受氧化还原条件

界某些矿床的形成过程符合图 1 的计算结果,

的控制, 或可称作氧化-还原控矿作用 (郑明华和刘建明 1986, Sangameshwar and Bames 1983, Piittmann 1989)。

然而, 在沉积改造或浅变质矿床中, 从沉积矿源层 (岩) 到矿体, 一个比较宽广的空间范围内, 往往缺乏硫酸盐, 而黄铁矿和残留有机质却普遍存在 (陈床年等 1986, 涂光炽等 1988, 傅家谟等 1989, Gatellier and Disnar 1989)。在还原硫稳场内, 无论是以氯化物络合物还是多硫络合物为主, 方铅矿和闪锌矿在热水溶液中的溶解度, 要达到具有成矿意义的浓度下限都是十分困难的。于是, 在成矿元素的活化、迁移过程中, 有机质及有机-金属络合物的作用就被突出来了, 或者说, 在强调无机地球化学作用的同时, 应该把有机地球化学的作用摆到重要位置上。

## 一、有机质在沉积矿源层 (岩) 形成中的作用

表 1 是不同来源和不同类型腐殖酸对金属元素的络合量, 其数值达到了惊人的程度。虽然实验条件与自然界的真实情况存在较大的差距, 但至少可以代表天然酸和黄腐酸络合能力的最高值。腐殖质占近代海洋沉积物和淡水沉积物总有机质含量的 60—80%, 因此, 腐殖酸在金属元素的表生地球化学循环中将起到十分重要的作用 (Nissenbaum and Swaine 1976)。Hirner 等 (1990) 从澳大利亚南部地区近代沉积物和古老沉积物中分出了: 溶剂可抽提物、NaOH 抽提物以及酸不溶物三类有机质, 发现许多金属元素富集在有机物中, 尤其是在黑腐酸盐和黄腐酸盐中。Nissenbaum and Swaine (1976), 以及 Idtz 等 (1986) 从海洋沉积物中分离出来的腐殖质含 B、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag 和 Pb, 浓度达到 20—4500mg/kg。Cooper and Harris (1974) 从河流沉积物中成功地分离出绿色素组分, 它们分别含 Cu700mg/kg 和 Mn340mg/kg。

腐殖酸具有强烈的结合金属的倾向 (络合作用和吸附作用), 是由其本身的分子结构、元素组成和官能团特征所决定的。研究表明, 腐殖质是由大小不等的有机化合物分子聚合而成的大分子集合体, 由于分子中富含—O—、—CH<sub>2</sub>—、—NH—、—N= 和—S—等桥键及 >C=O、—COO<sup>-</sup>、—COOH 及 OH<sup>-</sup> 等极性基团, 利于它与金属元素形成稳定的络合物的螯合物 (Jackson 等 1978)。通过发射光谱、红外光谱和化学方法 (卢家烂 1988), 可以探讨络合物的某些特征。以往人们公认金属卟啉是地质体中有机-金属络合物的唯一代表; 但是, 腐殖酸与金属元素络合作用的研究表明, 在天然水中、沉积物和岩石中将可

表 1 不同来源腐殖酸对金属的络合能力

Table 1 The amounts of metals complexed by humic acids of different origins at room temperature

腐 植 酸	络合量 mg (金属) / g (腐植酸)				
	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe
风化烟煤黄腐酸	188	487	165	274	586
河流沉积物黑腐酸	180	264	336	373	312
湖相沉积物黑腐酸	138	160	216	200	286

1 室温 20—25℃。

能发现许多非卟啉结构的配位络合物 (coordination complexes) (williams, 1987)。模拟实验及天然淡水样品研究结果证明, 溶解的腐殖酸和 Cu、Fe、Mn 等与海水混合时, 腐殖酸及其携带的金属元素迅速发生凝聚沉淀作用, 从而表现了腐殖酸的胶体化学特征 (卢家烂 1988, Nessonbaum and Swaine 1976)。在淡水条件下, 腐殖酸及其携带金属发生沉淀的方式主要有: 被粘土表面吸附以及大分子有机集合体和生物碎屑表面吸附。实验结果说明, 吸附了黄腐酸的胶体  $Fe(OH)_3$  对 Cu、Pb、Zn 的吸附沉淀作用要比单纯胶体  $Fe(OH)_3$  强得多, 特别是在 pH 值偏酸性条件下, 吸附沉淀量要增加 20—90% (卢家烂 1988)。表 2 是南海海藻, 对溶液中 Au 的吸附能力, 在实验放置时间为 24—144h 区间内, 海藻碎屑对 Au 吸附率达到 59—91%。

表 2 南海海藻对溶液中 Au 的结合能力与时间关系

Table 2 The amounts of Au combined by the algae of South China Sea with time

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
海藻量 (g) (过 200 目)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
时间 (h)	24	40	48	64	72	88	96	112	144
加入总 Au 量 ( $\mu g$ ) <sup>1</sup>	50	50	50	50	50	50	50	50	50
溶液中残留 Au 量 ( $\mu g$ )	3.9	5.2	5.6	9.4	16.6	17.7	19.0	16.6	17.7
实验后海藻中含 Au 量 ( $\mu g$ )	39.2	36.7	37.3	34.5	27.7	26.8	25.1	28.4	25.9
Au 回收率 (%)	86.2	83.8	85.8	87.8	88.6	89.0	88.2	90.0	87.3
藻屑对 Au 的吸附率 (%)	91.0	87.6	86.9	78.6	62.5	60.2	56.9	63.1	59.4

i. 含 5%  $KNO_3$

含桥键的杂环化合物, 可从含金属量很低的水相 (湖、河、海) 中, 通过络合 (或螯合) 作用和吸附作用富集金属元素 (Beveridge 等 1983)。借助腐殖质胶体化学特征、生物碎屑吸附作用以及粘土矿物表面对有机质的吸附能力, 使得金属元素沉积富集于淡水和海相沉积物之中。由于上述一系列的有机地球化学作用, 就使得河流、湖泊以及海水中的有机质及重金属元素浓度大大降低, 从而净化了水体环境, 保持海水中重金属元素低浓度数千年不改变, 从而沉积富集形成了沉积改造矿床的矿源层。

## 二、有机络合作用与元素迁移形式

有机—金属络合物是否可能成为热水溶液中成矿元素的迁移形式, 至少涉及到以下一个问题:

1. 成矿溶液中含有足够数量的, 并且对金属元素具较强络合 (或螯合) 能力的有机化合物, 如多元酸、氨基酸以及含杂原子的芳香化合物。

2. 由于在热水溶液中同时存在着  $Cl^-$ 、 $HS^-$ 、 $OH^-$ 、 $HCO_3^-$  以及有机化合物, 重要的是有机—金属络合物是否具有足够强大的竞争能力。

3. 形成的有机—金属络合物的热稳定性范围是否可以达到或接近金属矿床形成的温度下限。

在我国若干油气盆地中, 从油水层界面附近取得的水溶液中, 非烃或含杂原子的芳烃组

分都有一定的含量<sup>1</sup>。从美国若干不同时代地层水和油田卤水中测定出一定浓度的有机酸,在威斯康星铅锌矿床的液体包裹体中发现大量有机质,其中分子量在15—80之间者,浓度范围在0.01—0.001mol/L (Giordano and Bames, 1981)。可见在层间水、油田卤水以及矿物包裹体中都富含溶解有机质。如果我们有充分理由证明,从经深埋的沉积物中运移出来的溶液就是某些沉积改造矿床成矿溶液的主要来源,那末就可以把Cu、Pb、Zn、Hg、Au等元素(包括硫)的迁移富集过程与溶解有机质紧密结合起来(涂光炽等1988, Sverijensky 1984)。

笔者曾对乳酸—Zn络合物、EDTA—Zn络合物、苯醌—Zn络合物以及胡啡酸—Zn络合物在水溶液中热稳定性进行了研究(卢家烂,袁自强1986)。其中,乳酸代表多元脂肪酸、EDTA代表氨基酸、苯醌代表含杂原子的芳烃化合物以及黄腐酸代表了自然界复杂的有机化合物聚合体。实验结果证明,以上四种有机—Zn络合物在水溶液中(饱和蒸汽压下)开始分解的温度为140—240℃。此温度区间,显然对国内外大多数沉积改造或层控铅锌矿床来说是相适宜的。在上述实验结果的基础上,应用对比方法,在200℃条件下实验测定了方铅矿、闪锌矿在含有有机质与不含有有机质的溶液中的溶解度。结果证明,有机质的存在对增加矿物溶解度起到重要作用(卢家烂1988),一般来说,溶解度可增加几倍到十几倍。Hallberg等(1980)的实验结果也曾证明,有HS<sup>-</sup>和S<sup>2-</sup>存在的溶液中,由于形成有机络合物,能使更多的Cu和Zn保留在溶液相中。因此,有机—金属络合物可作为元素的重要迁移形式存在于热水溶液中。

### 三、多金属元素在非水溶液—源油相中的迁移和富集特征

普遍认为黑色页岩富含有机质,同时也不同程度地富含金属元素(Coveney 1988)。从生油角度去研究,黑色页岩可能是或曾经是烃源岩,而从金属成矿方面去考虑,它便可能是矿源层。于是,黑色页岩可看作是“双源层(岩)”。在页岩、泥岩热演化过程中,液态烃的生成以及烃类发生初次运移,特别是在低成熟阶段或未成熟阶段,烃类对层内的金属元素的活化迁移的影响,是金属成矿中有机地球化学研究的又一重要问题。

不同国家和不同产地的原油中Au的含量差别很大。从目前得到的资料,在我国,胜利油田孤32井高硫原油中Au含量(1690ppb)最高,同时其它金属元素如Mo(528ppm),Ni(93ppm)也达到较高的富集程度;国外,尼日利亚重油中金含量(5940ppb)最高,各国原油中含量都低于100ppb。虽然,不同油田原油中金属元素含量以及元素种类存在很大差异,其原因及地球化学意义尚不十分清楚,但是,就原油中金属元素的来源可能主要有三个方面:(1)生物物质继承来的;(2)来自原油在运移过程中与岩石的互相作用;(3)原油对水溶液中金属元素的萃取作用。

表3是Cu、Pb、Zn在共存的水相和原油相中配分的实验结果。实验方法是金属元素首先以氯化物形式溶解,然后与油相混合、震荡、静置后分开水相和油相,并分别测定两相中Cu、Pb、Zn的含量。结果证明,除Pb外,54—84%的Cu和Zn被萃取进入原油相中。在Y-5的实验中,油相中加入2ml硫代乙醇酸后,Cu和Pb在油相中的萃取量增加了

<sup>1</sup> 易大同 张守白 1989 扬子区中占生界沉积构造油气液化特征与油气藏形成赋存地质条件的分析总结报告。

(与 Y-7 比较)。由此可以认为, 油相对水溶液中的金属元素具有较高的萃取能力, 同时, 萃取能力还与油相中有机硫的含量有关。

表 3 Cu Zn Pb 在水相和油相中的配分

Table 3 The distribution of Cu Pb Zn between water and crude oil

编号	实 验 前			实 验 后			油相萃取金属量 (%)			
	原油量 (g)	水相金属含量 ( $\mu\text{g}$ )			水相残留金属量 ( $\mu\text{g}$ )			Cu	Zn	Pb
		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb			
Y-2	1.157 (潜)	1000	1000	1000	460	420	850	54	56	15
Y-3	2.155 (潜)	2000	2000	2000	650	670	1350	67.5	66.5	32.5
Y-4	5.0715 (潭)	2600	2600	2600	400	640	1062	84	75.3	59
Y-5	1.000 (潭)									
	2ml 麻代乙醇酸	1000	1000	1000	200	370	200	80	63	80
Y-7	1.000 (潭)	1000	1000	1000	250	260	540	75	74	46

表 4 闪锌矿在半光胺酸以及海水—原油中的溶解度\*

Table 4 The solubility of sphalerite in DL-Cysteine solution and sea water—crude oil respectively

实验号	实 验 前		实 验 后	
	固 相	液 相	pH	溶解度 (ppm)
B-Zn-13	闪锌矿	光胺酸 2% 15mL	6	1.8
B-Zn-14	闪锌矿、黄铁矿	光胺酸 2% 15mL	6	2.6
B-Zn-15	闪锌矿	(潭) 原油 1g 海水 10mL **	6	19
B-Zn-16	闪锌矿、黄铁矿	(潭) 原油 1g 海水 10mL **	6	18
B-Zn-17	闪锌矿	(潭) 原油 1g 2% 光胺酸 10mL **	6	19

\* 时间: 10d, 温度  $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , \*\* 原油和水相共存。

表 4 是闪锌矿在半光胺酸以及海水—原油中的溶解度。原油先用苯稀释, 然后再与海水或半光胺酸溶液混合。实验后, 滤去残留矿物并分析油水相中 Zn 的浓度。实验结果说明, 有油相存在的条件下, 闪锌矿可获得更大溶解度。在闪锌矿—海水—原油三相共存的实验体系中, 或者在沉积岩—热卤水—原油共存的实验体中, 矿物首先被溶解在水相, 而原油又萃取了水相中的金属元素, 根据溶度积原理, 可促使更大量矿物被溶解。因此, 金属元素在油相中的存在, 是金属元素活化迁移的又一重要的形式。

#### 四、结 论

1. 腐殖质、生物碎屑和粘土 (表面吸附有机质), 对 Au、Cu、Pb、Zn 等元素具有很强的络合和吸附能力。这些物质在淡水、海水中运动、凝聚和沉降的过程中, 对于净化水系环境和金属元素沉积富集形成矿源层, 具有十分重要的意义。

2. 在油田卤水和地层水中存在丰富的有机酸和含杂原子的芳香烃化合物, 其中某些脂肪酸、氨基酸、苯醌和天然黄腐酸与 Zn 形成的络合物, 具有较高的热稳定性, 络合物开始分解的温度落在  $180-240^\circ\text{C}$  之间, 这与大多数沉积改造铅锌矿床的成矿温度是一致的。

3.在有有机质存在的介质中,方铅矿、闪锌矿可以获得比单独的氯化钠溶液中高得多的溶解度,一般可高出几倍到十几倍。

4.在成熟度较低,原油中非烃化合物,特别是含硫化物比较丰富的条件下,油相可较大量地萃取水相中的金属元素。因此,油水共存的流体相在远移过程中与岩石相互作用,对分散的硫化物和成矿元素具有较大的溶解能力。因此,原油—非水体系也将成为金属元素活化迁移的又一非常重要的形式。

### 参 考 文 献

- (1) 尹汉辉, 喻茨玫, 张国新, 卢家烂, 1984, 层控铅锌矿床的地球化学, 涂光炽等著《中国层控矿床地球化学》第1章, 科学出版社, 13—66页。
- (2) 卢家烂, 1988, 溶解有机质与多金属元素相互作用的模拟实验研究, 涂光炽等著《中国层控矿床地球化学》科学出版社, 282—296页。
- (3) 卢家烂, 王玉荣, 1984, 实验地球化学, 涂光炽等编《地球化学》第八章, 上海科技出版社。
- (4) 卢家烂, 袁自强, 1986, 有机—锌络合物稳定性的实验研究, 地球化学 1期, 第66—77页。
- (5) 陈庆年, 贾蓉芬, 刘德汉, 1986, 丹寨汞—金矿床有机质与金属的某些特征, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报(1986), 贵州人民出版社, 145—158页。
- (6) 郑明华, 刘建明, 1986, 论浙江治岭头金银矿床的成矿物质来源, 矿床地质, 5卷1期, 39—52页。
- (7) 涂光炽等, 1988, 《中国层控矿床地球化学》, 第三卷, 科学出版社。
- (8) 傅家谟, 刘德汉, 贾蓉芬, 施继锡, 1988, 碳酸岩有机地球化学—在石油、天然气、煤和层控矿床成因及评介中的应用, 科学出版社, 172—193页。
- (9) Beveridge T.J., Meloche J.D., Fyfe W.S. and Murray R.G.E., 1983. Appl Environ Microbiol V.45. p.1094—1108.
- (10) Collins A.G., 1975, Geochemistry of oil field waters, Elsevier Scientific Pub.Company, 185—219.
- (11) Cooper B.S. and Harris R.C. 1974 Marine pollut. Bull. V.5, p.24—26.
- (12) Coveney, Jr, R.M., 1988, 美国中西部宾夕法尼亚系, 富含金属的黑色页岩的分布及成因(摘要), 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室《1988研究年报》科学出版社。
- (13) Gatellier J.P. and Disnar J.R. 1989, Applied chemistry V.4, p.143—149.
- (14) Giordano T.H. and Barnes H.L. 1981, Econ. Geol. V.76, p.2200—2211.
- (15) Hallberg R.O., Bubela B. and Ferguson J. 1980 Geomicrobiol. J.V.2, p.99—113.
- (16) Hirner A.V., Kritsotakis K. and Tobschall H.J., 1990 Applied Geochemistry V.5, p.491—505.
- (17) Idiz E.F., Garlisle D., and Kaplan I.R. 1986. Applied Geochemistry. V.1, p.573—590.
- (18) Jackson K.S., Jonasson I.R., and Skippen G.B., 1978, Earth-Science Review, V.14, p.97—146.
- (19) Nissebaum A. and Swaine D.J., 1976, Geochim. Cosmochim. Acta, V40, p809—816.
- (20) Piittmann W., Merz C. and Speczik S. 1989. Applied Geochemistry V.4, p.151—161.
- (21) Sangameshwar S.R. and Barnes H.L. 1983, Economic Geology V.78, p.1379—1397.
- (22) Sverijensky D.A. 1984. Econ. Geol. V.79, p.23—37.
- (23) Williams, 1987, Geochemical and prebiotic systems in comprehensive coordination chemistry (G. wilkinson ect.) V.6, p.843—879.

## Several Problems of Organic Geochemistry in the Forming of Some Sediment-reformed Deposits

Lu Jialan      Fu Jiamo

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

### Abstract

Both laboratory and field studies show that organic matter could play an important role in the forming of sediment-reformed deposits.

**1. Forming sediment source rock** Humic and fulvic acids have a strong tendency to complex and to absorb metal elements, one gram fulvic acid can complex and absorb 188mg Cu, 165mg Zn, and 276mg Cd respectively; one gram sea algal fragment can combine 58–78 $\mu$ g Au. Humic and fulvic acids are high molecular-weight, weak acid polyelectrolytes, and they are coagulated by strong electrolyte (sea water); biodebris and clay mineral usually get to settle in sea water and fresh water. Then humic matter and metal elements carried by it would be able to deposit and to form source rock.

**2. The role in mobilization and migration of metal elements** The determining results show that interlayer water and oil-field water were rich in organic acids and cyclic compounds containing O, S, P, N, etc.; while their character is similar with ore-forming solution (called low temperature ore-forming solutions). The experimental studies suggest: (1) The solubility of mineral (sphalerite and galena) is much higher in solutions containing dissolved organic compounds than in inorganic solutions (generally 4–17 times); (2) the four complexes studied, lactic acid-Zn complex, EDTA-Zn and fulvic acid-Zn have high thermal stability, their thermal decomposition temperatures are in the range of 140–240 $^{\circ}$ C.

**3. The migration and accumulation of metal elements in crude oil (water-free system)** Experimental results suggest that crude oil has a strong tendency of extracting metal elements from aqueous solutions, 54–90% of Au, Cu, Pb, Zn can be extracted. Solubility of mineral in mineral-crude oil-solution system is much higher than that of single aqueous solution. The authors suggest that some mud-rock and shale had ever been "double source rock", metal elements were mobilized. When petroleum was formed and migrated.