

油页岩中生物及有机质 与金属元素富集的关系及机理探讨^①

王璞珺 王东坡 常平 李红

(长春地质学院能源系, 长春 130026)

摘要 松辽盆地白垩系油页岩中的 Mn、Ca、Ba、Sr、P、Na、Zn、Th 等元素含量高于国际标样(SDO-1)2~100倍, 呈明显富集趋势。有机质(干酪根)中 Zn、Ba、Cu、Mo、Pb、Ni、Y、Co、Mg、B 等元素含量高于其页岩平均含量 1.5~200倍, 说明有机质相是它们的“富集相”。油页岩物相分析显示, 只有 Zn 和 Ba 等少数元素是以有机质相为“载体相”(即有机相中所含元素的量占岩石中该元素总含量的 50%以上)。据上述研究作者认为, 油页岩中生物有机质对多种金属元素都具有显著富集作用, 但只有当有机质相既是金属元素的“富集相”同时又是该元素的“载体相”时, 生物有机质对它的矿化作用才具有实际意义。

关键词 油页岩 金属元素富集机理 生物成矿作用

中图分类号 P618.1, P618.2

矿产资源和能源的形成是三大地质作用——物理作用、化学作用和生物作用共同作用的结果^[1]。生物成矿作用研究一直受到国内外学者的高度重视^[2~5]。

有关(前)古生代(海相)黑色页岩层系中(贵)金属元素的富集成矿作用与生物有机质的关系研究近年有较多的报道^[6~9]。但关于中生代陆相黑色页岩(或油页岩)层系中, 金属元素的富集规律与生物有机质的相互作用关系研究, 相对少些^[10]。

本文主要以松辽盆地白垩系青山口组和嫩江组油页岩层序为研究靶区, 通过金属元素的富集规律、赋存状态及其与有机组分的关系等方面研究, 探讨该中生代陆相层序中金属元素富集的生物作用机理。并通过现代细菌的生物实验, 依据“将今论古的现实主义原理”进一步探讨了生物对金属元素富集作用的影响过程。

1 松辽盆地白垩系油页岩中金属元素的富集特征

“含金属黑色页岩”是指任何富含某(些)种金属的黑色页岩, 其金属元素含量相当于 SDO-1 页岩的 2 倍(但 Be、Co、Mo、U 等元素只要与 SDO-1 的相同即可)^[11]。据此, 本研究将黑色页岩金属元素含量的平均值/SDO-1 \geq 1.5、同时最高值/SDO-1 $>$ 3 的元素视为在本区油页岩中相对富集的元素。图 1 是松辽盆地白垩系青山口组和嫩江组油页岩中金属元素平均含量(N=120)与美国地质调查所 SDO-1 黑色页岩标准参考样品的

^① 本文为国家自然科学基金重点资助项目(49172107号)

第一作者简介 王璞珺 男 36岁 博士 副教授 化学与沉积学专业 已发表“油页岩物相分析方法及其在生物成矿研究中的应用”等论文

收稿日期 1995-04-05

相应元素比值变化曲线图。由图1可确定出在松辽盆地白垩系油页岩层序中相对富集的元素有:Na、P、Ca、Mn、Zn、Sr、Ba和Th等8种元素。

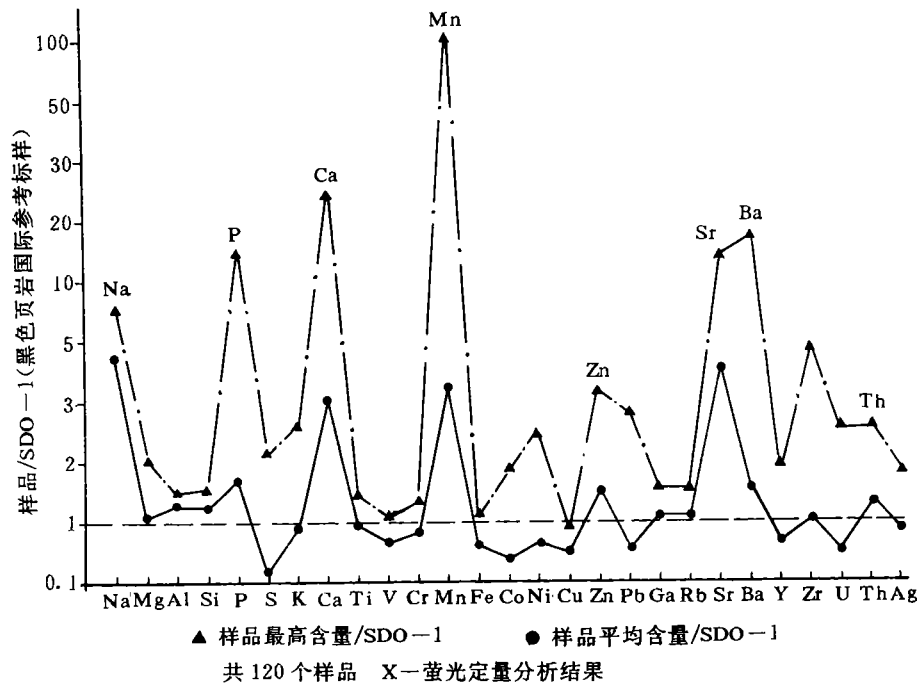


图1 松辽盆地白垩系油页岩中金属元素标准化含量分布特征

Fig. 1 SDO-1 Standardized concentration diagram of the Songliao basin cretaceous black shales

2 油页岩中金属元素富集特征与有机组分(干酪根)的关系

干酪根(Kerogen)是不溶沉积有机质,是生烃母质(Durand, 1986)。它在裂解生烃过程中主要是释放出C、H、O等有机元素,而无机金属元素能得到较好保存。本区干酪根以I型和I-A型为主,一般认为这两类干酪根与细菌和藻类有关^①。研究层段油页岩中干酪根的平均含量为6%(富有机质层位的平均重量百分比)。

为进一步研究在油页岩中富集的金属元素与有机质的关系,将干酪根中金属元素的平均含量(N=20)与相应油页岩中的平均含量相比(图2)。比值>1说明该元素趋于在有机组分中富集。由图2可见,金属元素在本区油页岩干酪根中的富集规律为:Zn(富集系数约200)≫Ba、Cu(富集系数=6~8) > Mo、Pb、Ni、Y(富集系数=2~4) > Co、Mg、B(富集系数1.4~2)。

比较图1与图2,可以得出如下规律。

(1)Na、P、Ca、Mn等在本区明显富集的常量元素,在干酪根中并不富集。说明它们在油页岩中的富集可能与生物有机质无直接关系,至少说明其富集过程不是生物体直接吸

^① Durand B. 不溶沉积有机质—干酪根(地矿部无锡实验中心译),1986

收浓集所至(但存在生物生命活动导致生物化学富集的可能性)。

(2) Zn 和 Ba 在页岩中明显富集,在干酪根中亦强烈富集。说明它们在页岩中的富集可能与生物有机质的直接吸收固定作用有关。

(3) Cu、Mo、Ni、Pb 等元素在油页岩中含量虽并不显著高于 SDO-1 标样的含量(图 1),但却趋于在干酪根中明显富集(图 2),说明生物有机质对金属元素的吸收富集作用并不完全受介质背景浓度的影响。或者说,可能由于有机组分在岩石总重量中所占比例较小(一般 $<5\% \sim 15\%$),所以它们虽然对金属元素具有明显的吸收富集作用,但结果并不能够使该元素在岩石中的总量明显增加,不会产生矿化作用。

3 赋存于有机组分(干酪根)中的金属元素总量及其成矿意义研究

由于有机组分在黑色页岩中的含量通常较低(一般 $<15\%$)。所以生物有机质的吸收固定作用而导致的金属元素富集,其成矿或矿化的显著性程度究竟如何,是值得进一步研究的、具有实际意义的问题。为此对本区黑色页岩进行了系统物相分析,以查明生物有机质的富集作用对元素总含量的影响程度,结果列于表 1。

结合图 2 和表 1,当某金属元素在某物相中的含量明显高于岩石中平均含量时,则定义该物相是该元素的“富集相”(如图 2 中,对于 Zn、Ba、Cu、Mo、Pb、Ni、Y 及 Co、Mg 和 B 等元素而言,干酪根就是它们的“富集相”)。当某一金属元素主要赋存在某一物相中时(该相中元素含量 $\geq 50\%$ 元素总含量),则称该相是该元素的“载体相”(如表 1 中碳酸盐相是 Ca 和 Sr 的“载体相”;氧化物相是 Fe、Mg、Be、Co、Cr、Cu、La、Mn、Ni、Pb、V 和 Y 的“载体相”;硅酸盐相是 Al、Mo、P、Ti 的“载体相”;干酪根相是 Ba 和 Zn 的“载体相”)。只有当金属元素在有机组分中强烈富集、并使该元素在岩石中的总含量显著增加时,生物有机质对金属元素的矿化作用才具有实际意义。即,只有当有机相即是金属元素的“富集相”,同时又是其“载体相”时,才能说生物有机质使该元素发生了矿化作用(如本例中的 Zn 和 Ba)。

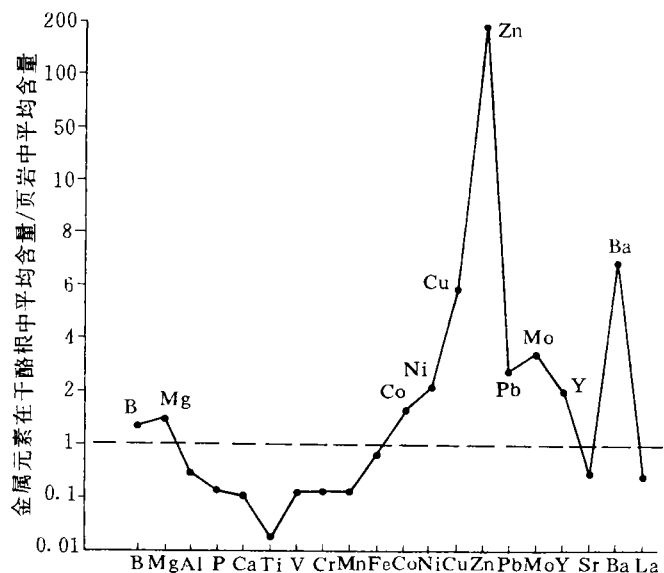


图 2 金属元素在干酪根中的相对浓集特征

Fig. 2 Element concentration ratio of kerogen to black shale

比值 >1 表示在干酪根中相对浓集;N=20,ICAP 定量分析结果

表1 油页岩物相分析结果(N=11)

Table 1 Sequential analysis results of the Songliao basin cretaceous black shales

元 素	醋酸-醋酸钠 (碳酸盐相)	盐酸-磷酸 (氧化物相)	盐酸-氟氢酸 (硅酸盐相)	不溶有机质 (干酪根相)
Al	0.4	28	69	2.6
Fe	0.9	70	22.1	7
Ca	59.3	32.1	6.2	2.4
Mg	9	74.5	2.2	14.3
Ba	6.1	21.4	19.8	52.8
Be	1.7	49.7	47	1.6
Cd	16.7	34.8	39.4	9.1
Co	12.8	72.5	5.7	9
Cr	5.2	54.3	39.5	1.0
Cu	2.1	60.1	23.3	14.5
La	0.03	83.1	11.7	4.89
Mn	13	70	15.2	1.8
Mo	4.7	0.4	75.1	19.8
Ni	11	70.6	9.6	8.8
P	0.04	8.9	91	0.06
Pb	6.2	79.4	6.7	7.7
Sr	34.7	29.7	27.2	8.4
Ti	0.01	16	83.7	0.29
V	0.3	52.3	46.2	1.2
Y	10.2	65.4	11	13.4
Zn	38	3.3	0.7	58

注:①样品采集、加工和分析由王璞璐、常平、李红完成;②物相分析方法采用:王璞璐,“松辽盆地白垩纪湖海沟通事件及其与全球白垩系的对比”,长春地质学院博士学位论文,1994;③表中数据为百分含量

4 油页岩中生物成矿作用的表现特征研究

Farina 和 Mann 等通过现代环境中正在形成的黄铁矿(FeS_2)、磁黄铁矿($\text{FeS}_{1-0.1}$)、复硫铁矿(Fe_3S_4)和磁铁矿(Fe_3O_4)的研究,认为上述矿物均为同生期(沉积期和早期成岩阶段)形成的自生矿物^{[4][5]}。其成因与还原硫酸盐细菌及铁磁性细菌的作用有关。它们中的非磁性矿物(如黄铁矿)经细菌还原形成后,其集合体形态多呈草莓球粒状;而它们中的磁性矿物(如磁黄铁矿、复硫铁矿和磁铁矿等)经细菌作用形成后多呈沿(古)地磁方向排列的链状或带状;而当非磁性矿物与磁性矿物混生或相间排列时,则其定向性变差,呈不规则链(带)状。

作者通过对研究区油页岩的电镜-能谱研究,发现其自生黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿的集合体形态,具有与上述特征十分类似的特点(图版1~3)。另外,于生物壳体上见到黄

铁矿的富集(图版4),于富有机质页岩中见到自然金(图版5)。

5 油页岩中生物及有机质对金属元素富集作用的基本特征和机理探讨

根据本文1~4节及笔者的有关研究结果,将油页岩中生物成矿作用的主要特点和机理初步归纳如下。

①油页岩中的生物成矿作用或生物有机质对金属元素的富集作用,是在岩石形成过程中普遍存在的一种地质作用。

②生物对金属元素的富集方式或成矿机理主要有两种:一是生物本身的吸收固定作用(例如富集在干酪根中);二是生物的生命活动引起金属元素发生生物化学沉淀而富集(例如,还原硫酸盐细菌作用形成的黄铁矿)。在大多数情况下可能以后一种方式为主^[12]。

③生物有机质虽然对许多金属元素均有富集作用,但由于它们在岩石的总重量中所占比例较小(一般<15%),所以在有机质中明显富集的组分不一定主要存在于有机相中。也就是说生物有机质富集作用并不总是能够使该金属元素在岩石中的总量明显增加而达到矿化程度。或者说,只有当有机质相既是该金属元素的“富集相”又是该元素的“载体相”时,生物有机质对它的矿化作用才具有实际意义。

参 考 文 献

- 1 叶连俊. 生物成矿作用的思考、论据与展望. 见:叶连俊等著. 生物成矿作用研究. 北京:海洋出版社,1993. 1~5
- 2 叶连俊,陈其英,赵东旭等. 中国磷块岩,北京:科学出版社,1989
- 3 陈其英. 沉积成矿作用中的生物作用. 地质科学进展,1990,(3):12~14
- 4 Farina M, Esquivel D M S, de Barros H G P L. Magnetic iron-sulphur crystals from a magnetotactic microorganism. *Nature*, 1990, 343(18): 256~258
- 5 Mann J S, Sparks N H C, Frankel R B, et al. Biomineralization of ferrimagnetic greigite(Fe_3S_4) and iron pyrite (FeS_2) in a magnetotactic bacterium. *Nature*, 1990, 343(18): 258~261
- 6 Levethal J S. 瑞典寒武纪页岩和美国泥盆纪页岩中有机地球化学和金属富集对比研究. 庞鹤云译. 国外地质,1992,(4):60~70
- 7 范德廉,尹磊明,叶杰等. 黑色页岩系型碳酸锰矿形成过程中的微生物及生物化学作用. 见:叶连俊等著. 生物成矿作用研究. 北京:海洋出版社,1993. 84~97
- 8 王忠诚,范德廉,陈锦石. 大巴山下寒武统黑色页岩中毒重石矿床的成因探讨. 地质科学,1992,(3):238~247
- 9 Coveney Jr R M, Murowchick J B, Grauch R I, et al. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. *Chemical Geology*, 1992, 99: 101~114
- 10 Pfenndt, et al. 油页岩矿床形成过程中金属-有机物的相互作用. 邓长平译. 地质地球化学,1992,(3):24~30
- 11 Zierenberg R A, et al. Microbial control of silver mineralization at a sea-floor hydrothermal site on the Northern Gorda ridge. *Nature*, 1990, 348(6): 155~157
- 12 王璞珺,孙利炜,常平等. 生物(细菌)对微量金属元素吸收固定作用的模拟实验及其机理探讨. 世界地质,1995,14(2):59~62

图版说明

图版1 草莓状黄铁矿系列电镜照片

- 1-a 电镜照片。单个黄铁矿晶体为 $1\ \mu\text{m}$ 的立方体自形晶, 集合体呈 $\Phi=15\ \mu\text{m}$ 分散草莓状, 硫酸盐还原细菌作用形成。
- 1-b 电镜照片。黄铁矿(PYR)与钾长石(K-F)及沸石(1); 黄铁矿单晶呈 $1\ \mu\text{m}$ 八面体自形晶, 集合体呈 $7\ \mu\text{m}$ 莓粒状, 硫酸盐还原细菌作用形成。
- 1-c 电镜照片。“牡丹花状”黄铁矿集合体(PYR)与钾长石(K-F)、钠长石(3)和黄铁矿化方解石(4)。黄铁矿按自形程度可分出两个世代, 中心为粒状镶嵌半自形晶, 边缘已完全重结晶呈“铁十字”双晶体, 可能为草莓状黄铁矿集合体经部分重结晶形成。
- 1-d 电镜照片。黄铁矿(PYR)与钠长石(AB)、石英(Q)和粘土矿物(CLAY)。黄铁矿呈 $6.2\ \mu\text{m}$ 八面体自形晶。其初始形态可能亦为莓粒状集合体, 相当于“牡丹花”状黄铁矿进一步重结晶形成。故其原始成因亦应与硫酸盐还原细菌作用有关。

图版2 电镜照片。黄铁矿及磁黄铁矿(白亮点)单晶呈 $1\ \mu\text{m}$ 的立方体或八面体自形~半自形晶。集合体呈带状排列趋势, 可能为铁磁细菌于富硫的咸水环境中作用的产物。链体排列方向应与地磁场方向一致。

图版3 电镜照片。园球形磁铁矿(视域中心)与石膏(Gp)。磁铁矿球体直径约 $5.4\ \mu\text{m}$, 由许多 $\Phi=0.1\ \mu\text{m}$ 的小球体(球中小园点)组成, 可能为磁铁矿细菌的集合体。

图版4 电镜照片。“金色介形虫”(视域中心, 因手标本呈金黄色而得名)与粘土矿物(CLAY)。介形虫壳体表面普遍黄铁矿化、呈斑点状。单个黄铁矿斑点呈 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 的无定形“煤烟状”, 边缘可见“鞭毛”? 其成因可能与附着于介形虫生物壳体表面的还原硫酸盐细菌的作用有关。

图版5 电镜照片。“云朵状”自然金(Cu、Au)与自生钠长石(AB)、石英(Q)和粘土矿物(CLAY), 赋存于富有机质页岩中, 可能与生物作用有关(?)。

METALLIC BIOMINERALIZATION OF CONTINENTAL BLACK SHALES

Wang Pujun Wang Dongpo Chang Ping Li Hong

(Changchun University of Earth Sciences, Changchun 130026)

Abstract The ratios of Songliao Cretaceous black shales/SDO-1 international reference for the elements of Mn, Ca, Ba, Sr, P, Na, Zn and Th are from 2 to 100, showing significantly metallic enrichment in the black shales. The concentrations of Zn, Ba, Cu, Mo, Pb, Ni, Y, Co, Mg and B in kerogen are 1.5~200 times higher compared to the mean values in the corresponding black shales, indicating that kerogen is the “enrichment facies” of these elements. But the sequential analysis results of the black shales tell us that only a small number of the enriched elements are carried by kerogen, which are mainly Zn and Ba. According to the study above, the authors concluded that biomineralization is a very common geological process in the formation of the black shales, but only a few out of the enriched elements in kerogen can cause significant increase of the concentrations in the black shales as a whole.

Key words black shale, element enrichment mechanism, biomineralization

