

文章编号: 1673- 9469(2010) 01- 0070- 06

## 欧洲二叠纪含铜页岩中含硫多环芳烃的成因探讨

林明月<sup>1</sup>, 霍婷<sup>1</sup>, 卢家烂<sup>2</sup>, 孙玉壮<sup>1</sup>

(1. 河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038;

2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:** 由于反应机制的不同, 欧洲二叠纪含铜页岩中的含硫多环芳烃可能形成于不同的成岩阶段。一部分形成于成岩早期, 而另一部分则形成于成岩晚期。含硫多环芳烃的含量不仅受沉积环境和有机质成熟度的影响, 而且还受贱金属含量的影响。Oberkatz 剖面中高成熟度样品的  $R_o$  达到了 1.3%, 而它的含硫多环芳烃的含量低于  $50\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ 。实验证明, 取自 Sieroszowice- 1, Sieroszowice- 2, Polkowice- 1 和 Konrad 地区的样品中的含硫多环芳烃含量较高 ( $450\mu\text{g/gC}_{\text{org}} \sim 850\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ ), 它们的成熟度介于  $0.7\% \sim 0.9\% R_o$ , 贱金属含量低于 5%。形成于静海相环境下的高矿化度样品的贱金属含量达到 23.1%, 而含硫多环芳烃的含量仅为  $52\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ , 这是因为在沉积的过程中, 硫优先与贱金属反应, 只有当金属被消耗完时, 硫才会与有机质反应形成含硫的多环芳烃。所以沉积环境、干酪根类型和含硫多环芳烃在地层中的迁移不是含铜页岩中含硫多环芳烃形成的主要因素。

**关键词:** 含硫多环芳烃; 含铜页岩; 贱金属; 波兰; 德国

**中图分类号:** P571

**文献标识码:** A

## Formation and distribution of polycyclic aromatic sulfur compounds in Permian kupferschiefer from Europe

LIN Ming-yue<sup>1</sup>, HUO Ting<sup>1</sup>, LU Jia-lan<sup>2</sup>, SUN Yu-zhuang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Resource Survey and Research of Hebei Province, Hebei University

of Engineering, Hebei Handan 056038, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Science, Guangdong Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Polycyclic aromatic sulfur compounds (PASCs) in Permian Kupferschiefer might form in different diagenetic stages by different mechanisms. A part of them might form in earlier diagenetic stage, and another part might form in later diagenetic stage. The contents of PASCs are influenced not only by depositional environment and the maturity of the organic matter, but also by base metal content.  $R_o$  of highly mature samples from the Oberkatz lithologic section reaches 1.3%, the PASC contents are lower than  $50 (\mu\text{g/g C}_{\text{org}})$ . Higher PASC contents ( $450 \sim 850 (\mu\text{g/g C}_{\text{org}})$ ) are observed in the samples of SC1, SC2, PK1 and the samples from Konrad section. Their  $R_o$  values are between 0.7 and 0.9%, and their base metal contents are lower than 5%. In a highly mineralized sample with base metal content of 23.1%, the PASC content is only  $52 (\mu\text{g/g C}_{\text{org}})$ . This phenomenon may be explained by the preferential reaction of sulfur with base metals during the depositional process. Only after metals are used up, sulfur would react with organic matter and form PASCs. The depositional environment, kerogen type and the migration of PASCs from other strata are apparently not the predominant factors for the formation of PASCs in the Kupferschiefer.

**Key words:** polycyclic aromatic sulfur compounds; kupferschiefer; base metal; Poland; German

一般认为沉积物中含硫有机化合物是由于有机质与无机硫反应生成的<sup>[1,2]</sup>。这些反应被认为

收稿日期: 2009- 11- 02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40173004; 40773040)

特约专稿

作者简介: 林明月(1955-), 女, 四川彭山人, 教授, 从事生物及有机成矿规律研究。

Copyright © 2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

是在成岩作用早期发生的, 并主要由其沉积环境所决定。高硫干酪根和低分子量的硫化物是在含硫化氢的环境下形成的, 而硫化氢是硫酸盐细菌与有机质反应的结果。Rowland 等<sup>[3]</sup>通过实验验证了硫元素可以与有机质反应生成噻吩。然而, 硫与有机质反应的真正机理和成岩阶段含硫多环芳烃的形成途径目前还没有合理的解释。

在欧洲二叠纪含铜页岩中, 含硫有机质化合物明显存在。Puttmann<sup>[4]</sup>对取自波兰自苏德山北部的含铜页岩中的可抽提有机质进行了研究后, 提出剖面底部的迁移产物中的含硫多环芳烃, 可能来源于黑色页岩下伏的石炭系地层, 后来被上升的卤水(流体)携带到上部的含铜页岩中, 而黑色页岩作为一道捕获金属元素的屏障, 使随卤水上升的金属元素和含硫多环芳烃在这里聚集起来。Rospondek 等<sup>[5]</sup>对波兰西南部的四个含铜页岩样进行了分析以后, 提出迁移产物中的含硫多环芳烃(苯噻吩, 苯并噻吩和苯萘噻吩)都是成岩阶段的产物, 他们源于具有更大流动性、形成于成岩阶段早期、位于沉积物还原层表面的含硫硫化物如噻吩之类。Grice 报道过<sup>[6]</sup>, 没有贱金属或贱金属富集较低的莱茵河盆地的含铜页岩中含硫有机化合物的种类, 仅仅代表可抽提有机质的一小部分。这个研究结果说明一些硫化物是在沉积阶段或成岩阶段早期形成的, 而且含铜页岩含有的高含量的含硫多环芳烃也有其他来源。关于沉积阶段和成岩阶段早期含硫化合物的形成机理已经有很多科学家进行研究并被广泛接受。对4个含铜页岩剖面中的44个样品进行了研究, 试图找出含铜页岩中的含硫多环芳烃是否存在其他的形成机理。

## 1 地质背景和取样

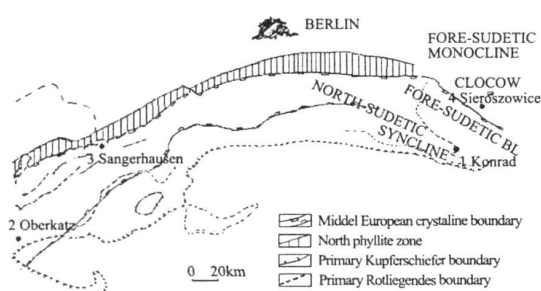


图1 研究区域位置图

Fig.1 Location plan of research area

本文选取了代表不同的沉积环境和地质构造的四个剖面, 进行研究含硫多环芳烃化合物(PASC)的富集机理(图1)。

Konrad 剖面选自波兰北苏德台, 该地区含铜页岩的沉积环境为浅海相, 水深不过几十米。可能有时有淡水的注入<sup>[7,8]</sup>。淡水的补给会降低海水的盐度, 在该区域的沉积物中发现的有孔虫化石, 说明该区为低盐度或者正常海水环境。该区域的含铜页岩是一套灰色或者白色的泥灰岩夹白云质石灰岩和页岩的岩层, 厚约 1.2m。

位于德国的 Oberkatz 剖面, 有机物的成熟度高。含铜页岩的金属富集属于构造控制成矿类型<sup>[9]</sup>。Oberkatz 含铜页岩可以划分为四部分: 含铜页岩的底部是白云质泥灰岩, 其上覆岩层为方解石白云质泥灰岩, 中部为白云质灰岩和其上覆的层状白云质灰岩。

选自德国的 Sangerhausen 剖面, 所在地区贱金属的含量高<sup>[10]</sup>。岩性柱的底部岩层是厚约 2cm 的黑色页岩; 上覆岩层为一套黑色或灰色的沥青质泥灰质页岩。剖面的上部为层状泥灰岩和灰色泥灰岩。白云质灰岩出现在含铜页岩的镁灰岩之上。

含铜页岩中贱金属的富集通常与我们所谓的“红腐层”有关。“红腐层”是指一个与含铜页岩有一定联系的红色赤铁矿区, 有时甚至直接穿透含铜页岩层面, 至使氧化性流体在含铜页岩沉积之后直接侵入岩体。在 Konrad 矿区“红腐层”随处可见。第四剖面在 Sieroszowice。在 Sangerhausen 和 Sieroszowice 剖面中红腐层出现在距离剖面底部少于 1m 的位置; 而在 Oberkatz 剖面未见到这种现象。

## 2 分析方法

Oberkatz 和 Lubin 地区的样品取自岩心, 其它的样品取自矿藏的露头。镜质体的反射率 R0 可以通过 Leitz MPV2 反射光显微镜测得, 该类型显微镜装有卤灯(油 32/0.65, 548nm, 3m, EMI9592 S-11)。

对粉碎的样品(< 0.2mm)用二氯甲烷做溶剂进行 24h 索氏抽提。抽提过程中可以通过在烧瓶中加入铜片去除硫元素。抽提物通过硅胶(70-230 目, 50×1cm)层析柱后被分离成三种馏分。通过加入正己烷分离饱和烃; 加入二氯甲烷分离芳香烃; 加入甲醇(一次分馏约 40ml)分离出杂环烃。

芳香类馏分的色谱分析在 Carlo Erba 5160 型气相色谱仪上进行。炉温由 80℃以 4℃/min 的速度程序升温到 300℃, 恒温保持 15min。用氢气做载气, 在分析之前通过加入的内标(异三十烷)对化合物进行定量分析。化合物的浓度可以通过与标准浓度的对比求出, 这一过程可以通过 MINICHROM 程序来实现。

单个化合物成分的确证通过色谱与质谱联合分析法实现, 仪器为 VERIAN 3700 型气相色谱仪和 MAT 8200 质谱仪。化合物的分离所用的色谱柱以及升温装置和前面所描述的气相色谱分析一样。质谱仪以周期扫描的方式记录( $T = 1.1s$ ); 色谱仪的应用条件: EI 模式, 电压 70eV, 发射电流 1mA, 扫描范围 50~700Dalton; 所得到的数据用 IN-COS 数据系统进行处理; 峰的鉴别通过与 NBS 数据库标准峰对比实现。

有机碳的含量( $C_{org}$ )通过 Leco WR12 型碳测定仪测定。利用浓盐酸进行预处理, 除去碳酸盐; 利用 Leco CS 分析仪测定地面露头样品, 得到总硫量; 利用 DELSI Rock-Eval 仪( RE2/TOC V1-4 型), 通过 Rock-Eval 分析得到热解烃 S2 值; 通过中子激活法测出岩层中贱金属的含量, 仪器为 ACT-LABS。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PASC 的含量

从这些样品中鉴定出的含硫多环芳烃化合物(PASC)主要部分, 出现在每一个剖面上。除了 Sangerhausen 剖面其余均有二甲基苯噻吩; 苯并噻吩仅出现在 Konrad 剖面中; 在 Konrad、Sierozowice 以及 Polwice 剖面中均可鉴定出苯萘噻吩、甲基苯萘噻吩、三苯基噻吩、苯唑-比苯噻吩、二萘基噻吩, 而这些化合物仅在 Sangerhausen 剖面的底部以痕量出现; 在 Oberkatz 剖面中, 仅有少量的甲基苯萘噻吩和二甲基苯萘噻吩被检测到; 在 Lubin 剖面中存在 9 种含硫多环芳烃(PASC), 其余 12 种丢失。在裂隙样品 LB3 中可以确定 4 种含硫多环芳烃 PASC。在横向上, 相对高含量的 PASC ( $> 200\mu g/g C_{org}$ ) 可见于 Konrad、Sangerhausen 和 Polewice 剖面中; PASC 最低含量出现在 Oberkatz 剖面。在纵向上, 上述剖面中 PASC 的含量呈现不同的变化: 在 Konrad 剖面, 所有样品中的 PASC 均呈现高含量 ( $> 260\mu g/g C_{org}$ ), 而 Oberkatz 剖面中所有样品

的 PASC 的含量低于  $45\mu g/g C_{org}$ , 在其它剖面中, 相对高含量的 PASC 总是出现在剖面底部。

#### 3.2 成熟度与含硫多环芳烃(PASC)含量的关系

由于含铜页岩中一些镜质体反射率受到了氧化性卤水影响<sup>[11]</sup>, 所以在给出镜质体反射率  $R_0$  测量结果(表 1)的同时, 也给出了  $R_c$  和 MPII 的值。Oberkatz 剖面中确定了最高  $R_0$  值为 1.3% 左右, 而 PASC 的含量低于  $45\mu g/g C_{org}$ , 个别样品甚至低于  $20\mu g/g C_{org}$ 。在 Konrad 剖面,  $R_0$  在 0.9% 到 1.0% 间变化, 高值出现在已经被“红腐层”氧化的剖面底部<sup>[12]</sup>; 在 Sangerhausen 剖面,  $R_0$  值在 0.8% 左右, PASC 的含量高于 Oberkatz 剖面, 在  $100\mu g/g C_{org}$  到  $20\mu g/g C_{org}$  之间变化。Konrad 剖面的 KD32 样品中检测到的 PASC 最高含量为  $854\mu g/g C_{org}$ ,  $R_0$  为 0.9%。结果表明: PASC 的含量会在  $R_0$  为 0.7% 到 1% 之间很窄的成熟度范围内有显著的不同, 并且成熟度越高, 含量反而越低。

#### 3.3 沉积环境与 PASC 含量的关系

表 1 中也列出了有机碳和总硫的含量: 最高的有机碳含量达到了 15.7%, 出现在 Sangerhausen 剖面, 最低含量要小于 1.5%, 出现在 Konrad 剖面。其它剖面中有机碳含量介于在 1.5%~15.7% 之间。总硫的含量呈现出与有机碳相似的分布趋势, 有机碳和总硫含量的最高值都出现在剖面底部。这要归于两个原因: 首先, 在还原环境下, 有机碳和总硫会在沉积过程中富集; 其次, 一些矿化过程中形成的硫会在剖面的底部优先沉积。

沉积物中有机碳和硫的关系可用于古沉积环境的恢复。44 个样品的有机碳和总硫的含量见表 1。然而, 对于含铜页岩来说, 由于环境条件的改变或者受与岩石矿化有关的次生硫化作用的影响, 沉积物经历了较晚的成岩作用与硫化作用, 导致了有机碳和硫的关系不能用于恢复古沉积环境。根据 Leventhal<sup>[12]</sup> 的研究, 高硫(通常  $> 1%$ ) 低碳(通常  $< 1%$ ) 的样品中关于硫和碳的描述不适合于碳-硫描述的正常的解释。

沉积环境对含硫多环芳烃的影响, 可以从 Sangerhausen 和 Sierozowice 的纵剖面上得以验证。在这些剖面上, 由于底部的含铜页岩形成于缺氧环境或静海相环境, 所以含硫多环芳烃的最高含量出现在底部, 并且大部分有机硫存在于这些样品中, 而不是上部的碳酸盐岩中。这个结果证实

表1 样品化学分析结果  
Tab. 1 Chemical analysis results of samples

| 样品<br>标号     | $R_o$<br>/ % | MPI1    | $R_c$<br>/ % | $C_{org}$<br>/ % | S<br>/ % | $S_2$<br>/ $\mu g \cdot (gC_{org})^{-1}$ / $mg \cdot (kgrock)^{-1}$ / $\mu g \cdot (gC_{org})^{-1}$ | Cu+ Pb+ Zn | PASC | Cu+ Pb+ Zn<br>/ PASC |
|--------------|--------------|---------|--------------|------------------|----------|---|------------|------|----------------------|
| Konrad       |              |         |              |                  |          |   |            |      |                      |
| KD37         | 0.88*        | 0.41*   | 0.65         | 1.2*             | 1.25*    | 0.70*   | 2 238      | 491  | 4.6                  |
| KD36         | 0.9* *       | 0.3*    | 0.58         | 1.5*             | 0.97*    | 0.75*   | 16 369     | 475  | 34.5                 |
| KD35         | 0.88*        | 0.29*   | 0.57         | 1.4*             | 0.75*    | 1.13*   | 19 124     | 427  | 44.8                 |
| KD34         | 0.92*        | 0.24*   | 0.54         | 0.9*             | 0.71*    | 0.82*   | 11 711     | 353  | 33.2                 |
| KD33         | 0.93*        | 0.24*   | 0.55         | 1.4*             | 0.93*    | 1.30*   | 3 750      | 772  | 4.9                  |
| Kd32         | 0.92*        | 0.22*   | 0.53         | 1.5*             | 0.47*    | 0.23*   | 443        | 854  | 0.5                  |
| KD31         | 0.96*        | 0.21*   | 0.52         | 0.6*             | 0.14*    | 0.03*   | 225        | 313  | 0.7                  |
| Sieroszowice |              |         |              |                  |          |   |            |      |                      |
| SC6          | 0.76         | 0.69    | 0.82         | 0.38             | 0.34     | 0.34  | 5 912      |      |                      |
| SC5          | 0.76         | 0.66    | 0.8          | 0.51             | 0.42     | 0.36  | 8 087      | 278  | 29.1                 |
| SC4          | 0.77         | 0.67    | 0.8          | 0.35             | 0.48     | 0.12  | 1 874      | 340  | 5.5                  |
| SC3          | 0.75         | 0.69    | 0.81         | 0.49             | 2.46     | 0.23  | 232        | 268  | 0.9                  |
| SC2          | 0.78         | 0.56    | 0.73         | 5.7              | 2        | 16.79   | 49 200     | 581  | 84.7                 |
| SC1          | 0.81         | 0.54    | 0.72         | 5.30             | 0.74     | 1.95  | 5 922      | 798  | 7.4                  |
| Sangerhausen |              |         |              |                  |          |   |            |      |                      |
| SH13         | 0.83* *      | 0.73* * | 0.84* *      | 0.55* *          | 0.38* *  | 0.53* *   | 113        | 29   | 3.9                  |
| SH12         | 0.81* *      | 0.60* * | 0.76* *      | 1.26* *          | 1.96* *  | 1.00* *   | 2 414      | 70   | 34.5                 |
| SH11         | 0.80* *      | 0.60* * | 0.76* *      | 0.67* *          | 1.05* *  | 0.55* *   | 1 169      | 107  | 10.9                 |
| SH10         | 0.83* *      | 0.66* * | 0.79* *      | 0.58* *          | 1.44* *  | 0.22* *   | 1 163      | 24   | 48.5                 |
| SH9          | 0.81* *      | 0.67* * | 0.8* *       | 2.54* *          | 1.62* *  | 4.83* *   | 3 189      | 33   | 96.6                 |
| SH8          | 0.82* *      | 0.65* * | 0.79* *      | 1.38* *          | 1.65* *  | 1.71* *   | 2 246      | 29   | 77.4                 |
| SH7          | 0.83* *      | 0.65* * | 0.79* *      | 5.14* *          | 2.06* *  | 12.05* *  | 8 674      | 21   | 413.0                |
| SH6          | 0.81* *      | 0.59* * | 0.75* *      | 3.51* *          | 1.56* *  | 6.89* *   | 4 282      | 28   | 152.9                |
| SH5          | 0.84* *      | 0.58* * | 0.75* *      | 6.00* *          | 2.2* *   | 14.34* *  | 6 630      | 30   | 221.0                |
| SH4          | 0.82* *      | 0.69* * | 0.81* *      | 7.90* *          | 3.36* *  | 20.33* *  | 38 813     | 33   | 1 176.2              |
| SH3          | 0.85* *      | 0.6* *  | 0.76* *      | 13.00* *         | 4.01* *  | 37.97* *  | 58 573     | 27   | 2 169.4              |
| SH2          | 0.87* *      | 0.48* * | 0.69* *      | 15.66* *         | 6.45* *  | 31.53* *  | 231 298    | 52   | 4 448.0              |
| SH1          | 0.95* *      | 0.54* * | 0.72* *      | 11.08* *         | 1.46* *  | 5.67* *   | 27 510     | 111  | 247.8                |
| Oberkatz     |              |         |              |                  |          |   |            |      |                      |
| OK18         | 1.29* *      | 1.05    | 1.03         | 1.45             | 1        |   | 5 818      | 32   | 181.8                |
| OK17         | 1.25* *      | 1.05    | 1.03         | 1.21             | 1.2      |   | 5 849      | 15   | 389.9                |
| OK16         | 1.30* *      | 1.08    | 1.05         | 1.27             | 0.93     |   | 27 417     | 11   | 2 492.5              |
| OK15         | 1.28* *      | 1       | 1            | 1.17             | 0.93     |   | 33 621     | 37   | 908.7                |
| OK14         | 1.41* *      | 1.11    | 1.07         | 0.77             | 1.37     |   | 20 600     | 36   | 572.2                |
| OK13         | 1.19* *      | 1.33    | 1.2          | 0.71             | 0.71     |   | 8 094      | 31   | 261.1                |
| OK12         | 1.39* *      | 1.04    | 1.02         | 1.12             | 0.69     |   | 9 992      | 47   | 212.6                |
| OK11         | 1.23* *      | 1.09    | 1.05         | 1.7              | 1.11     |   | 9 832      | 34   | 289.2                |
| OK10         | 1.27* *      | 1.07    | 1.04         | 2.56             | 1.48     |   | 5 211      | 17   | 306.5                |
| OK9          | 1.31* *      | 1.33    | 1.2          | 2.01             | 1.1      |   | 4 447      | 19   | 234.1                |
| OK8          | 1.37* *      | 1.14    | 1.08         | 3.11             | 1.7      |   | 2 875      | 16   | 179.7                |
| OK7          | 1.23* *      | 1.17    | 1.1          | 3.08             | 1.54     |   | 1 836      | 14   | 131.1                |
| OK6          | 1.29* *      | 1.28    | 1.17         | 3.78             | 1.76     |   | 1 611      | 23   | 70.0                 |
| OK5          | 1.35* *      | 1.21    | 1.12         | 5.12             | 2.48     |   | 3 520      | 17   | 207.1                |
| OK4          | 1.28* *      | 0.93    | 0.96         | 4.46             | 2.65     |   | 7 866      | 21   | 374.6                |
| OK3          | 1.26* *      | 0.96    | 0.98         | 1.74             | 1.65     |   | 10 064     | 6    | 1 677.3              |
| OK2          | 1.30* *      | 0.93    | 0.95         | 0.22             | 0.85     |   | 8 569      | 24   | 357.0                |
| OK1          | 1.25* *      | 0.94    | 0.96         | 0.24             | 0.54     |   | 5 512      | 7    | 787.4                |

注:  $R_o$ —实测镜质体反射率,  $R_c$ —理论镜质体反射率,  $C_{org}$ —有机碳, S—总硫,  $S_2$ —热解碳氢化合物, Cu+ Pb+ Zn—铜铅锌, PASC—含硫多环芳烃

了沉积环境在含硫多环芳烃的形成过程中起到了重要的作用。在 Sangerhausen 剖面, 虽然样品 SH1、SH2 以及 SH3 都形成于相似的还原环境, 但是位于剖面最底部的样品 SH1 中的含硫多环芳烃的含量要高于其它样品。换句话说, 对于波兰西南部的含铜页岩来说, 沉积环境并不是引起含硫多环芳烃含量变化的主要控制因素。

下莱茵盆地中的含铜页岩形成于缺氧的泻湖环境。其中的含硫化合物的含量要高于 Konrad 地区。由于细菌作用产生的含氢的聚硫化合物与特殊的官能团反应后进入了脂类化合物当中, 造成了有机硫化合物产生于还原性沉积环境的顶部。在含铜页岩中大量的硫暂存在有机质中, 随着成岩作用的进行和成熟度的增加, 有机硫被缓慢的释放出来。所以还原环境和成熟度是含铜页岩中含硫多环芳烃形成的两个重要控制因素。

### 3.4 干酪根类型和含硫多环芳烃的含量的关系

有机质中含硫多环芳烃的含量取决于干酪根的类型, II 性干酪根中含有大量的有机硫, 而有机硫的含量在 III 型干酪根中通常含量相当的低<sup>[13, 14]</sup>。

本区在 Sieroszowice 和 Sangerhausen 剖面的最底部发现了两个特例, 其原因是上升至含铜页岩中的氧化卤水, 改变了有机质的成分。在 Konrad 矿中, 干酪根属于 II 型, 而它的含硫多环芳烃的含量却高于其他剖面, 尤其高于 Sangerhausen 地区。

### 3.5 含硫多环芳烃与贱金属之间的关系

取自 Sangerhausen 剖面的样品 SH2 中的贱金属(Cu+ Pb+ Zn)含量最高, 达到了 23%, 在其他剖面中, 贱金属的含量低于 5%, Konrad 剖面中贱金属含量最低, 小于 1.9% (表 1)。前人的研究已经证明贱金属在含铜页岩中的富集发生于不同的阶段<sup>[15]</sup>。在成岩作用早期, 贱金属的硫化物是由于细菌硫酸盐化还原作用而形成的, 在成岩作用晚期, 贱金属硫化物是由于硫酸盐热化学还原作用而形成的。硫酸盐的热化学还原过程已经被 Bechtel 等人证明<sup>[16]</sup>。

在有机质成熟度相似的情况下, 含硫多环芳烃的含量主要受贱金属含量的影响。在 Sangerhausen 剖面中, 页岩中贱金属含量最高达到 23%, 而含硫多环芳烃的含量仅为 50 $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ , 在 Sieroszowice 和 Konrad 剖面中, 贱金属含量分别降至

4.9% 和 1.9%, 而含硫多环芳烃的含量却分别增加为 797 $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$  和 853 $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$  (表 1)。

在同一个含铜页岩的剖面中, 样品受到氧化性流体的不同程度的影响, 最终导致其中的贱金属含量也不相同。贱金属主要在剖面的三个地带聚集: 砂岩、黑色页岩和镁灰质碳酸盐岩。通过对同一剖面贱金属含量和含硫多环芳烃的含量进行对比, 可以看到: 由底部向上的第二层黑色页岩中贱金属含量是最高的(如 SH2, PK2, SC2), 而最底部的黑色页岩的样品中含硫多环芳烃的含量是最高的(如 SH1, PK1, SC1)。除了砂岩中样品外, 在同一个剖面中, 最底层样品(如 SH1, PK1, SC1)中的含硫多环芳烃(PASC)的含量总是高于由此向上的第二层同一岩性的岩层中样品(如 SH2, PK2, SC2), 而由底向上的第三层样品(如 SH3, PK3, SC3)由于受流体的影响减弱, 贱金属含量远远低于第二层中的样品(如 SH2, PK2, SC2)。最上层样品受到的流体的影响程度不同, 其 PASC 含量和贱金属含量也各不相同。因此, 对 PASC 的形成机理以及途径进行分析时, 要保证在含铜页岩的同一部位取样。

### 3.6 含硫多环芳烃(PASC)的形成模式

由底部向上的第一层(如 SH1, PK1, SC1)和第二层(如 SH2, PK2, SC2)的黑色页岩中的多环芳烃含量在贱金属溶入之前可能是相同的。在含有金属元素的卤水进入含铜页岩之后, 硫化氢首先与金属发生反应, 形成贱金属硫化物, 并沉积于还原环境。由于上升的氧化卤水的作用, 氧化还原作用带的分界线可能存在于含铜页岩的基底。当金属离子含量丰富而硫化氢缺乏时, 贱金属便与有机硫发生反应, 这个反应会消耗掉含铜页岩中的多环芳烃。当含硫多环芳烃的形成是在卤水活动中与金属离子的迁移同时发生时, 可以认为硫化氢优先于金属离子发生反应形成金属硫化物, 而不是与有机质反应形成含硫多环芳烃, 只有当贱金属缺乏时, 硫才会与有机质反应形成含硫多环芳烃。

一些有机硫化合物形成于沉积阶段或者成岩阶段早期。然而即使含铜页岩形成于还原环境, 有机物中并没有那么多硫存在。在成岩作用早期, 硫化氢是由于生物化学反应和热化学反应两种途径形成的, 在成岩作用晚期, 硫化氢主要是由于含铜页岩剖面底部的硫酸岩的热化学反应产生

的。在成岩作用晚期, 上升的含有金属元素的氧化性流体从下伏地层进入含铜页岩后, 硫化氢与贱金属反应形成金属硫化物。硫的另一个来源也可能来自氧化卤水。硫酸盐通过热化学作用与有机质反应生成硫化氢, 同时硫化氢与贱金属反应生成金属硫化物。在一些地方, 由于金属元素缺乏, 大量的硫化氢便于有机质反应形成含硫多环芳烃。即在样品中, 如果金属含量较低的话, 较多的含硫有机化合物便会生成。

本次研究的样品取自含铜页岩剖面不同位置, 所以贱金属含量和含硫多环芳烃的含量不同, 硫化物与含硫多环芳烃的形成机理也不相同。这也是不同的研究者得出不同结论的原因。

## 4 结论

控制含铜页岩中含硫多环芳烃的重要因素是有机质的成熟度和贱金属的含量。在成熟度高的样品中( $R_o$  大约为 1.3%), 含硫多环芳烃的含量低于  $45\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ , 如果成熟度相同的话, 含硫多环芳烃的含量取决于贱金属的含量, 含硫多环芳烃含量高的样品其贱金属的含量就低。这种分布模式说明: 硫首先与贱金属反应生成金属硫化物, 当金属元素缺乏时, 硫才会与有机质反应形成含硫多环芳烃。由此看来, 沉积环境、含硫多环芳烃在地层中的迁移以及干酪根的类型并不是含铜页岩中含硫多环芳烃形成与分布的重要影响因素。

## 参考文献:

[1] SINNINGHE DAMSTE J S, DE LEEUW J W. Analysis, structure and geochemical significance of organically bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research [J]. *Org. Geochem.*, 1990(16): 1077- 1101.

[2] LALONDE R T. Polysulfide reactions in the formation of organosulfur and other organic compounds in the geosphere [M]// ORR W L, WHITE C M. *Geochemistry of Sulphur in Fossil fuels* America Chemical Society Symposium Series. Washington D. C.: America Chemical Society, 1990.

[3] ROWLAND S, ROCKLEY C. Incorporation of sulphur into phytol derivatives during simulated early diagenesis[J]. *Org. Geochem.*, 1993(20): 1- 5.

[4] PUTTMANN W. The Permian Kupferschiefer of southwest Poland: a geochemical trap for migrating, metal-bearing solutions [J]. *Appl. Geochem.*, 1990(5): 227- 235.

[5] ROSPONDEK M J. Origin of reduced sulfur in sediment-

hosted stratiform sulphide deposits, Fore - Sudetic Monocline, Poland[C]// The international association on the genesis of ore deposits. Proceedings of the Ninth Quadrennial IA-GOD Symposium, Beijing, China, 1994. Stuttgart 1: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, c1998: 399- 408

[6] GRICE K. Molecular indicators of palaeoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids[J]. *Org. Geochem.*, 1996(25): 131- 147.

[7] OSZCZEPALSKI S. Kupferschiefer in Southwestern Poland: Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls [M]// BOYLE R W. *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits*. Geological Association of Canada. New York: [s. n.], 1989: 571- 600.

[8] SUN Y Z, PUTTMANN W. Differences in the depositional environment of Basal Zechstein in Southwest Poland: Implication for base metal mineralization [J]. *Org. Geochem.*, 1995(23): 819- 835.

[9] SUN Y Z, PUTTMANN W. Relationship between metal enrichment and organic composition in Kupferschiefer of structure-controlled mineralization from Oberkatz Schwelle [J]. *Appl. Geochem.*, 1996, 11: 567- 581.

[10] SUN YZ, PUTTMANN W. Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from Niederrhein, Sangerhausen basin, Germany [J]. *Appl. Geochem.*, 1997(12): 577- 592.

[11] SUN Y Z. Influences of secondary oxidation and ore formation on several maturity parameters in Kupferschiefer [J]. *Org. Geochem.*, 1998(29): 1419- 1429.

[12] LEVENTHAL J S. Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments [J]. *Geochim Cosmochim.*, 1995(59): 1207- 1211.

[13] DURAND B, MONIN J. C. Elemental analysis of kerogen [M]. BURAND B. *Kerogen- Insoluble matter from sedimentary Rocks*. Paris: Techniq- Paris. 1980: 113- 142.

[14] SINNINGHE DAMSTE. Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter: 1. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis [J]. *Geochim. Cosmochim.*, 1989(53): 873- 889.

[15] VAUGHAN D J, SWEENEY M. The Kupferschiefer: An overview with the appraisal of different types of mineralization [J]. *Econ. Geol.*, 1989(84): 1003- 1027.

[16] BECHTEL A, SUN Y Z. Isotopic evidence for multi-stage base metal enrichment in the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany [J]. *Chemical Geology*, 2001(176): 31- 49.

(责任编辑 马立)