

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

宣龙式铁矿生物标志物(烷烃)的研究

刘志礼 刘雪娴 李鹏富

杜 汝 霖

(南京大学生物系)

(河北地质学院, 石家庄)



笔者通过对河北庞家堡碾盘山、大堡堆和龙关共 8 个铁矿岩样的生物标志物(烷烃)的研究,发现这些样品中 nC_{15} — nC_{20} 含量较高,主峰碳都在 nC_{16} 、 nC_{17} 、 nC_{18} ;植烷、姥鲛烷很丰富。这些结果表明矿体中的铁质叠层石和铁质核形石是藻成沉积构造。聚铁作用的发生主要是蓝藻生命活动所引起。该研究结果为宣龙式铁矿成因提供了新的有价值的证据。

关键词 宣龙式铁矿 藻类 生物标志物 烷烃

铁矿的成因长期以来深受人们的重视,近 20 多年来藻类聚铁作用倍受注意。Lagerberg^[1] 在前寒武纪含铁建造中发现大量藻类微化石。Cloud^[2] 指出前寒武纪全球性的“红层”的出现和藻类生命活动与聚铁作用有关。Becker 和 Clayton^[3] 研究过条带状含铁建造中 C^{13}/C^{12} 值,发现菱铁矿的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值往往比伴生的方解石和白云石高,已证明部分碳是藻类有机物分解而来。近 10 多年来更多发现若干铁矿就是藻成叠层石、藻铁结核、藻铁凝块组成,如侯奎等^[4] 专文讨论过宣龙式铁矿矿石组构特征及蓝藻对铁的富集作用;王文远^[5] 对海南岛及新疆菌藻赤铁矿成因、徐仁等^[6] 对鞍山群中微生物化石与鞍山式铁矿成因都进行过探讨。他们都明确指出藻菌有聚铁作用。近年来杜汝霖、刘志礼等^[7] 对冀西北长城纪宣龙式铁矿成因进行了比较深入的研究,在庞家堡、龙关等地铁矿层中发现丝状和球状藻类化石,为生物成矿理论提供了新证据。

本文通过对庞家堡、龙关等地宣龙式铁矿的不同部位生物标志物的研究,从分子水平上为该铁矿矿床的生物成因提供依据。

1 材料和研究方法

1.1 样品来源

庞家堡碾盘山 3 个样品: F_1 —肾状赤铁矿(铁质叠层石); F_2 —鲕状赤铁矿(铁质核形石); F_3 —豆状赤铁矿(铁质核形石)。

庞家堡大堡堆 2 个样品: F_7 —铁质叠层石柱体; F_8 —铁质叠层石围岩。

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号地 48970108, 生 39070073)。

本文 1991 年 8 月收到, 1992 年 10 月改回, 刘淑春编辑。

龙关辛窑大东沟 1 个样品: F_4 —肾状赤铁矿(铁质叠层石)。

龙关大岭堡刘家沟 2 个样品: F_6 —豆状赤铁矿(铁质核形石); F_8 —鲕状赤铁矿(铁质核形石)。

1.2 研究方法

(1) 所有样品在严格注意污染物进入的前提下,粉碎至 150—180 目,用索氏抽提法在 75℃ 水浴,氯仿作溶剂抽提 72h,蒸馏浓缩除去氯仿溶剂,得氯仿抽提有机物。加入正乙烷,滤去不溶物沥青,得正乙烷溶解物。

(2) 所得正乙烷溶解物,用硅胶 H 板(羧甲基纤维素钠作粘附剂)进行薄板层析,以环乙烷作展开剂,葱作标样,分离出饱和烃、芳烃类和非烃类。

(3) 饱和烃进行气相色谱分析,所用仪器为日本岛津 GC-9A 气相色谱仪,柱长 25m,初始温度 80℃,1 分钟以后以 6℃/m 升至 300℃,载气为高纯 He 气。

(4) 芳烃和非烃组分进行紫外-可见光谱分析。所用仪器为 KONTROR 860 紫外-可见光分光光度计。

(5) 以抽提过的 F_1 、 F_2 和 F_3 3 个样品的残渣经常规方法分离、提纯干酪根,得 F_1K 、 F_2K 和 F_3K 3 个样品。

(6) 将所得 F_1K 、 F_2K 和 F_3K 3 个样品分别作镜检、元素分析和红外光谱分析,所用仪器为意大利 Cado Erea 公司 1106 型元素仪和美国 Nicolet 公司的 FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪。

2 测试结果

(1) 氯仿抽提有机物含量平均值 ($n=2$) F_1 为 2.4‰, F_2 为 3.1‰, F_3 为 2.65‰, F_4 为 3.1‰, F_5 为 2.4‰, F_6 为 2.6‰, F_7 为 1.5‰, F_8 为 1.6‰。

表 1 8 个样品烷烃的有关参数

Table 1 Alkanes and relevant parameters of the Xuanlong type iron deposi in Pangjiabao and Longguan

	F_1A	F_2A	F_3A	F_4A	F_5A	F_6A	F_7A	F_8A
碳数范围	$C_{14}-C_{13}$	$C_{14}-C_{33}$	$C_{14}-C_{36}$	$C_{14}-C_{33}$	$C_{14}-C_{33}$	$C_{14}-C_{29}$	$C_{15}-C_{33}$	$C_{15}-C_{33}$
主峰碳数	nC_{18}	nC_{14}	nC_{17}	nC_{16}	nC_{18}	nC_{17}	nC_{17}	nC_{18}
$nC_{21} + nC_{22}/nC_{28} + nC_{29}$	1.24	1.35	0.93	0.78	1.25	4.40	0.64	2.21
$\Sigma C_{21}-/\Sigma C_{22}+$	0.93	1.24	0.61	2.42	1.68	8.13	0.88	1.40
Pr/nC_{17}	0.95	1.19	1.22	1.28	0.84	1.38	1.10	0.84
Ph/nC_{18}	1.27	1.47	1.62	1.35	0.97	1.96	1.66	0.96
Pr/Ph	0.73	0.78	0.91	1.15	0.73	0.73	0.71	0.80
OEP 值	0.88	0.77	1.09	1.03	0.80	1.17	0.94	0.92

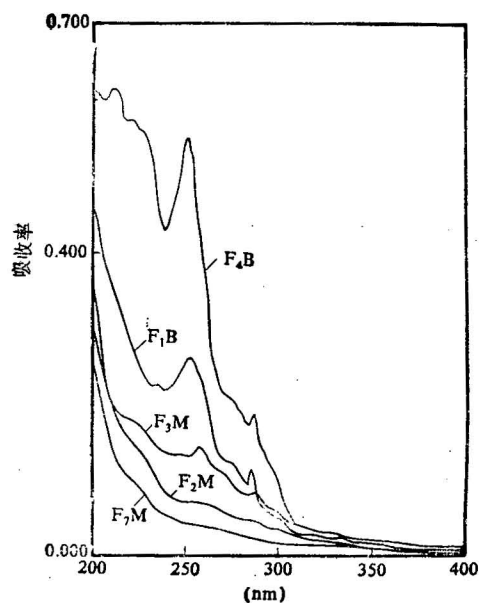


图 1 F_{1B} , F_{4B} , F_{2M} , F_{3M} , F_{7M} 紫外-可见光谱图

Fig. 1 Ultraviolet-visible spectrogram of samples F_{1B} , F_{4B} , F_{2M} , F_{3M} and F_{7M}

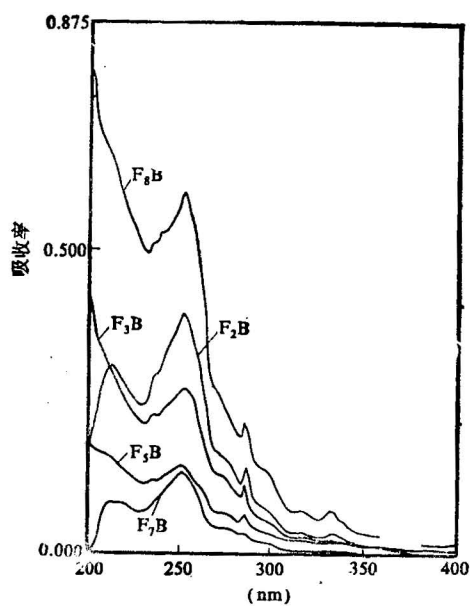


图 2 F_{2B} , F_{3B} , F_{5B} , F_{7B} , F_{8B} 紫外-可见光谱图

Fig. 2 Ultraviolet-visible spectrogram of samples F_{2B} , F_{3B} , F_{5B} , F_{7B} and F_{8B}

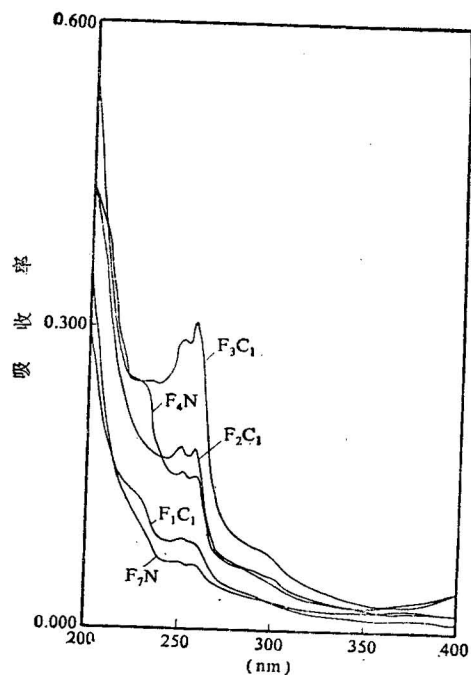


图 3 F_{4N} , F_{7N} , F_{1C1} , F_{2C1} , F_{3C1} 紫外-可见光谱图

Fig. 3 Ultraviolet-visible spectrogram of samples F_{4N} , F_{7N} , F_{1C1} , F_{2C1} and F_{3C1}

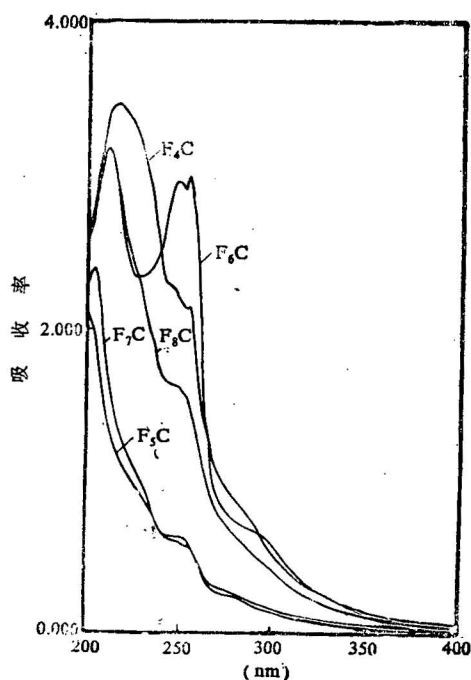


图 4 F_{4C} , F_{5C} , F_{6C} , F_{7C} , F_{8C} 紫外-可见光谱图

Fig. 4 Ultraviolet-visible spectrogram of samples F_{4C} , F_{5C} , F_{6C} , F_{7C} and F_{8C}

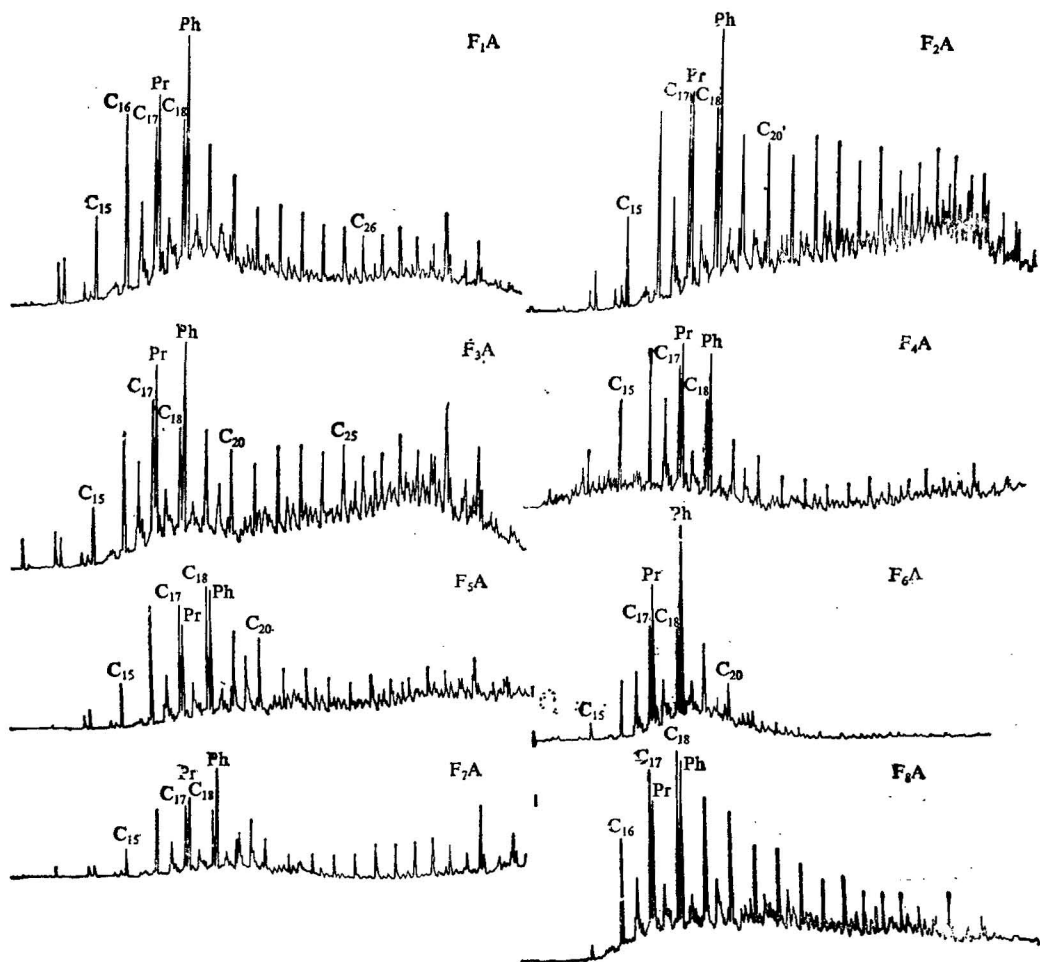


图 5 8 个样品的气相色谱图

Fig. 5 Gas chromatogram of 8 samples

(2) 薄板层析结果, 各个样品在紫外灯下观察由上而下可分为 5—6 个色带。它们分别为 A, B, M, N, C₁, C₂ 带。A 带在紫外灯下为无色宽带, 是饱和烃; B 带在紫外灯下呈绿色, 和葱标样点相当; M 带在紫外灯下呈蓝色; N 带在紫外灯下呈黄绿色; C₁ 呈暗色; C₂ 呈黄褐色。有些样品 C 带分辨不出 C₁ 和 C₂ 带, 如 F₄, F₅ 等。现以 F₃ 和 F₇ 2 个样品为例说明其 R_f 值: F₃B 为 0.5, F₃M 为 0.38, F₃N 为 0.21, F₃C₁ 为 0.15, F₃C₂ 为 0.07, F₇B 为 0.53, F₇M 为 0.33, F₇N 为 0.19, F₇C 为 0.12。B 带, M 带, N 带为芳烃类; C₁, C₂ 带为非烃类。

8 个样品中 F₁—F₆ 和 F₈ 的 B 带; F₂M, F₃M, F₇M; F₄N, F₇N; F₁C₁, F₂C₁, F₃C₁; F₄—F₈ 的 C 带的紫外-可见光吸收光谱如图 1-4 所示。其组分尚待进一步分析测定。

(3) 8 个样品 A 带烷烃气相色谱分析结果如表 1 所示。这 8 个样品的正烷烃碳数范围多在 nC₁₄—nC₃₃, 无奇偶优势, 主峰碳为 nC₁₆, nC₁₇ 或 nC₁₈。ΣC₂₁—/ΣC₂₂+多数 > 1, F₆A

高达 8.13; OEP 值(正烷烃的奇偶优势) <1 或 ≈ 1 。类异戊二烯烷烃中的植烷(Ph)、姥鲛烷(Pr)含量均很高, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 、 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 均 >1 或 ≈ 1 。Pr/Ph 大多 <1 。此外, 还具相当量的降姥鲛烷(图 5)。以上说明, 这些有机物是高成熟度的。

(4) F_1K , F_2K 和 F_3K 3 个分离提纯的干酪根样品纯度约为 80%。 F_1K 为灰褐黑色; F_2K , F_3K 为褐黑色。反光镜下观察为无定形体, 仅有极少量的细棒状体。其反射率平均值 $\bar{R}_0$ 为 3%—5%。

F_1K , F_2K 和 F_3K 3 个样品元素分析结果列于表 2。

表 2 F_1K , F_2K 和 F_3K 样品元素分析结果(%)
Table 2 Results of the element analysis (%)

元素 样品	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C
F_1K	39.52	5.16	39.76	<0.3	1.56	0.76
F_2K	55.92	1.78	12.17	1.23	0.38	0.16
F_3K	56.76	1.76	16.34	1.81	0.37	0.22

从表 2 可以看出, 3 个样品均具有贫氢、富氧的特征。

F_1K , F_2K 和 F_3K 3 个样品的红外吸收光谱特征如图 6—8 所示。它们在 1600cm^{-1}

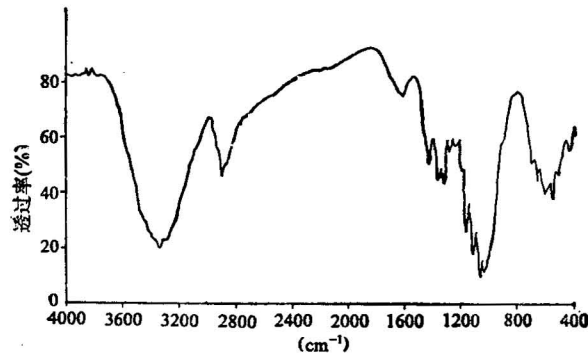


图 6 F_1K 红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrogram of sample F_1K

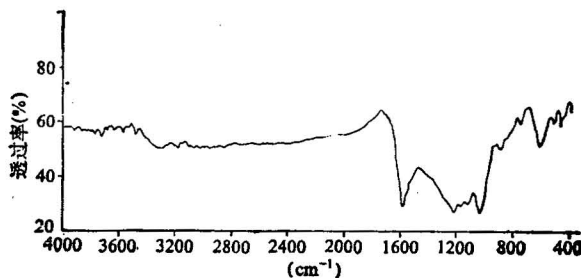
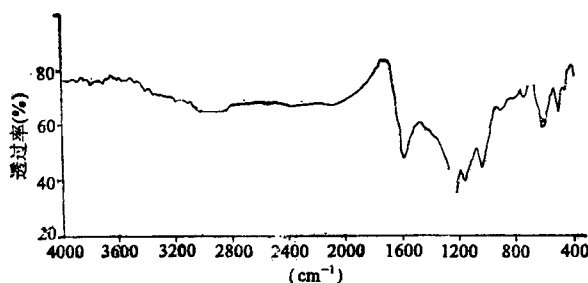


图 7 F_2K 红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrogram of sample F_2K

图 8 F_3K 红外光谱图Fig. 8 Infrared spectrum of sample F_3K

附近都有较明显的代表芳烃基团的吸收峰; 在 1700cm^{-1} 附近有较强的含氧基团的吸收峰。 F_1K 和 F_2K 在 2900cm^{-1} 处脂基吸收峰明显。

F_1K , F_2K 和 F_3K 3 个样品干酪根的上述特征都说明它们均处于过成熟阶段。特别是 F_1K 和 F_3K 脂基吸收峰明显, 反映出生源为蓝藻类的特征。

3 讨论

3.1 宣龙式铁矿及其中铁质叠层石和铁质核形石的成因

上述 8 个样品都分析出丰度较大的氯仿抽提有机物, 其含量为 $1500\text{—}3100(\times 10^{-6})$ 。其正烷烃碳数范围一般均在 $nC_{14}\text{—}nC_{33}$, 无奇偶优势, $\Sigma C_{21}\text{—}/\Sigma C_{22}+$ 值, 除 $F_3A < 1$, F_1A , $F_2A \approx 1$ 外, 其余均 > 1 , 其中 F_6A 高达 8.13, F_4A 为 2.42。这说明其正烷烃主要集中在 nC_{21} 之前, 以轻烃为主, 其成熟度高。主峰碳为 nC_{16} , nC_{17} 和 nC_{18} , 并都显示 nC_{17} 占优势的特征。这和已报道的来源于水生蓝藻的正烷烃以 $nC_{14}\text{—}nC_{19}$ 为主, nC_{17} 占优势的特征^[9]相一致。

在样品中均分析出高含量的叶绿素特征性降解物质——生物标志物植烷和姥鲛烷, Ph/nC_{18} 为 0.96—1.96, Pr/nC_{17} 为 0.84—1.38。

此外, 在 F_1 , F_2 和 F_3 3 个铁矿样品中分离出处于过成熟阶段的干酪根, 它们和具高成熟度特征的烷烃是同生源的。

近 10 多年来, 古生物学家在前寒武纪含铁建造中已发现若干蓝藻化石, 如 Barghoorn 和 Tyler^[9] 在加拿大岗弗林特含铁建造中发现了阿尼米基藻 (*Animikia*) 等多种蓝藻化石。最近杜汝霖等^[7] 在冀西北庞家堡、龙关等地长城系串岭沟组下部铁质叠层石 (肾状赤铁矿) 的基本层和铁质核形石 (鲕状赤铁矿) 中发现丝状和球状属于蓝藻门的化石。

Monty^[10] 指出叠层石通常是由蓝藻和细菌群落构成, 多数情况下是蓝藻起主要作用, 受蓝藻控制。藻类群落类型的成分、构造和行为对叠层石特殊微构造的发展及其在某些情况下对特殊生长形态的发展起决定性作用。

综上所述, 笔者认为在所研究的 8 个样品中测出的可抽提有机物的含量 (高达 $1500 \times 10^{-6}\text{—}3100 \times 10^{-6}$) 远超出 100×10^{-6} 的可相信最低界线^[11], 并且其正烷烃没有奇偶优势, 以及从 F_1 等 3 个样品中分离出具过成熟特征的干酪根, 表明这些有机物是原

生的而不是污染物^[12]。这些有机物正烷烃分布特征及其有关参数,和高含量的植烷、姥鲛烷说明其生源主要是蓝藻。这和含铁建造中发现蓝藻化石及生物演化历史进程(前寒武纪没有高等植物和动物)是相吻合的。这就从分子水平证实宣龙式铁矿及其中铁质叠层石和铁质核形石中的铁的富集和矿体形成与在前寒武纪生物量很大的蓝藻生命活动相关,为其沉积结构。

3.2 宣龙式铁矿的沉积环境

依据生物地化参数判断沉积环境,按 Connan^[13] 采用的 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}-\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 关系图区分沉积环境,上述 8 个样品均为海相沉积环境。若按 Philippi^[14] 所采用的 $n\text{C}_{21} + n\text{C}_{22}/n\text{C}_{28} + n\text{C}_{29}$ 值判断, $\text{F}_3\text{A}, \text{F}_4\text{A}, \text{F}_7\text{A}$ 的比值较小在 0.6—1.2 范围内应为陆相; $\text{F}_6\text{A}, \text{F}_8\text{A}$ 的比值在 1.5—5.01 范围内应为海相;而 $\text{F}_1\text{A}, \text{F}_2\text{A}, \text{F}_5\text{A}$ 比值在两者之间则应为过渡相。但从 8 个样品正烷烃的其它参数,碳数范围、主峰碳数以及生物演化进程等综合来判断,这 8 个样品的沉积环境都是海生蓝藻繁盛的近海或海湾的浅水海相环境,而绝不会是陆相环境。这或许说明 Philippi 指标不完全适用于判别前寒武纪沉积环境。

参 考 文 献

- 1 Laberge G L. Microfossils and Precambrian iron-formations. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1967, 78: 331—342.
- 2 Cloud P E. Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth. In: G.J.G. McCall ed *The Archean Search for the Beginning*. 1977, 29—36.
- 3 Becker R H, Clayton R N. $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ ratios in Precambrian banded iron formation and their implications. *Trans. Amer. Geophysic. Union*, 1990, 51:452 (abstract).
- 4 侯奎等. 宣龙铁矿矿石组构特征及蓝藻对铁的富集作用. *地质科学*, 1983, (3): 246—250.
- 5 王文远. 海南岛及新疆菌藻赤铁矿的发现及其成因探讨. 见: 第一届沉积学和有机地球化学学术会议论文集. 北京: 科学出版社, 1981. 153—160 页.
- 6 徐仁, 朱为庆. 鞍山群中的化石微生物与鞍山式铁矿成因的初步探讨. 见: 中国科学院铁矿地质学术会议论文集(地层与古生物). 北京: 科学出版社, 1979. 33—38 页.
- 7 杜汝霖, 李凤臣, 李培菊, 梁新, 刘敏, 胡华滨, 刘志礼. 冀西北长城纪宣龙式铁矿层中微体植物化石的发现及其意义. *地质论评*, 1992, 36(2): 184—189.
- 8 Han J, Calven M. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Natl. Acad. Sci. Proc.*, 1969, 64:436—443.
- 9 Barghoorn E S, Tyler S A. Microorganisms from the Gunflint chert. *Science*, 1965, 147:563—577.
- 10 Monty C L V. Evolving concepts on the nature and ecological significance of stromatolites. A review. In E. Flugel, ed. *Fossil Algae*. Berlin, Springer, 1977, 15—35.
- 11 Hoering T C. Criteria for Suitable Rocks in Precambrian. *Origin Geochemistry*, Carnegie Inst., Washington Yearbook, 1967, 365—372.
- 12 Schopf J W. Precambrian Micro-Organism and Evolutionary Events Prior to the Origina of Vascular Plants. *Biol. Rev.*, 1970, 45:319—329.
- 13 Connan J, Bourollec J, Dessort D, Albrecht P. 危地马拉萨布哈古环境中碳酸岩、硬石膏相的微生物输入有机分子的研究. 中国科学院地球化学研究所研究年报, 贵阳: 贵州出版社, 1986. 208—238 页.
- 14 Philippi G T. The influence of marine and terrestrial source material on the composition of petroleum. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1974, 38:947—966.

BIOMARKERS (ALKANES) OF THE XUANLONG-TYPE IRON DEPOSITS

Liu Zhili, Liu Xuexian, Li Pengfu

(Department of Biology, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu)

Du Rulin

(Hebei College of Geology, Shijiazhuang, Hebei)

Abstract

Biomarkers (alkanes) of the Xuanlong-type iron deposits are studied in the paper. Eight samples of iron stromatolites (kidney hematite) and iron oncolites (pea and oolitic hematite) were taken from the lower part (about 1750—1800 Ma B. P.) of the Chuanlinggou Formation in Longguan and Pangjiabao of northwestern Hebei. The samples were crushed and extracted by soxhlet extraction with chloroform (CH_2Cl_2), and then alkanes, aromatic hydrocarbons and non-hydrocarbons were removed by thin-layer chromatography. Alkanes were analysed with GC-9A gas chromatography.

The analytical results of 8 samples are as follows: The carbon number of the alkanes is in the range of nC_{14} — nC_{36} , mainly in the range of nC_{15} — nC_{20} , with no carbon number predominance. The carbon number of the main peaks is nC_{16} , nC_{17} and nC_{18} . Eight samples all have obvious predominance of nC_{17} , with $\text{OEP} = 0.77$ — 1.17 and $\text{nC}_{21} + \text{nC}_{22}/\text{nC}_{28} + \text{nC}_{29} = 0.64$ — 4.4 , and contain abundant pristane and phytane, with $\text{Pr}/\text{nC}_{17} = 0.84$ — 1.38 , $\text{Ph}/\text{nC}_{18} = 0.96$ — 1.96 and $\text{Pr}/\text{Ph} = 0.71$ — 1.15 . Besides, kerogen with overmature features was removed from three samples.

All the results show that organic matter of the 8 samples is all primary and was derived mainly from algae, which played an important role in the enrichment of iron and formation of the Xuanlong-type iron deposits as their biomass was very large during the Precambrian.

Key words: Xuanlong iron deposit, alga, biomarker, alkane

作者简介

刘志礼, 生于 1934 年。1959 年毕业于南京大学生物系植物专业。现为南京大学生物系教授, 从事化石藻类及其生物标志物的研究。通讯处: 南京大学生物系, 邮编: 210093。