

文章编号 :1000-0550(2000)02-0290-07

湘西下寒武统有机地化特征 ——MVT 铅锌矿床有机成矿作用研究(Ⅲ)^①

刘文均¹ 卢家烂²

(¹成都理工学院 成都 610059) (²广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 研究了湘西黔东地区下寒武统有机地球化学特征,包括三个富含有机质的层位:底部牛蹄塘组黑色页岩、清虚洞组下部泥质条带灰岩和中部泥质灰岩,其中的泥质灰岩层是花垣 MVT 铅锌矿床的矿化围岩之一。这些层位中有机质的正构烷烃、类异戊二烯烃类、甾烷和萜烷的生物标志化合物特征表明,它们的先质来源与寒武纪海中的菌藻类有关。这些有机质都具有较高的演化程度,均已进入生油门限,以黑色页岩的演化程度最高,但仍未达演化的终点阶段。泥质岩的演化程度不仅与成岩作用有关,而且受到成矿热流体的影响,造成有机质的族组成、生物标志化合物和最高热解温度(T_{max})等与矿化强度成正比关系的变化。部分烃类可能还直接参与了成矿作用。

关键词 有机质 热演化程度 成矿作用

第一作者简介 刘文均 男 1933 年出生 研究员 沉积学专业

中图分类号 P593 **文献标识码** A

著名的花垣铅锌矿床,主要产于湘西下寒武统清虚洞组碳酸盐岩中。该矿床为典型的密西西比型(MVT)铅锌矿床,矿床中有机成矿标志明显,下寒武统底部牛蹄塘组黑色炭质页岩层,被认为是矿床的金属和有机质的主要来源层。因此,深入研究下寒武统不同层段的有机地球化学特征,对于阐明矿床的有机成矿作用是十分必要的。

1 下寒武统的沉积特征

矿区位于扬子陆块东南缘、“江南古陆”西侧的加里东期边缘褶断带上,褶断带以西为印支期的八面山褶皱带。早寒武世早期,整个湘黔地区为深水盆地区,边境区为盆地的最深处,随后川黔地区开始发育碳酸盐缓坡,至早寒武世清虚洞晚期,沿湘黔边缘形成碳酸盐台地边缘区,以西为碳酸盐台地,以东为碳酸盐斜坡至盆地区,早寒武世后,台地边缘不断向南东方向推进,直至早奥陶世,才由于加里东运动开始发动而终止。加里东运动后,华夏板块与扬子板块因碰撞拼合而隆起,边缘斜坡带由于向西的逆冲推覆作用形成著名的“江南古陆”,西缘形成较宽的边缘褶断带,矿区正位于该褶断带的边缘部分。

矿区位于花垣城西,呈北东东向展布,长约 14 km,宽 2 km。矿区地层以寒武系为主,地层剖面自上而下为:

中上寒武统娄山关群:厚层纹层白云岩,潮坪泻湖

相,麻栗场以东相变为斜坡相的暗色灰岩、泥岩夹滑塌角砾岩

900~1700 m

中统高台组:灰黑色泥质白云岩、泥岩

6~45 m

下统清虚洞组(E_{1q}),可分为五段:

5. 白云岩段:灰白色厚层纹层白云岩,潮坪相

70~120 m

4. 鲕粒灰岩段:灰白色厚层块状亮晶鲕粒—碎屑灰岩,台缘浅滩相

6~70 m

3. 藻灰岩段:灰白色厚层块状藻灰岩,藻屑—砂屑灰岩,丘—礁相。顶部夹透镜状灰色泥质灰岩及角砾灰岩,礁间通道相

8~215 m

2. 泥晶灰岩段:灰色中厚层含砂屑泥晶灰岩,上缓坡相

10~50 m

1. 条带灰岩段:灰色中薄层泥质条带灰岩,下缓坡相

50~100 m

下统把榔组:灰色薄层粉砂质页岩,上部夹泥灰岩结核,陆棚相

160~200 m

下统牛蹄塘组:薄层黑色页岩,底部为高碳质板岩,富含 V、Ni、Mo 等金属元素,夹磷灰石、重晶石结核,深水陆棚—盆地相

250 m

矿床集中产出于清虚洞组的 3、4 段中,即沿大陆边缘成北北东向分布的丘—礁相藻灰岩、礁间通道相的泥质灰岩及边缘滩相的鲕粒灰岩中。矿体呈多层次状整合产出,空间上多集中于平缓背斜的近轴部位置。

① 国家自然科学基金资助项目(批准号:49572121)

矿床属密西西比型低温热卤水矿床,平均温度 120~140℃,有用组份以锌为主,脉石矿物中有沥青出现,并发现有机包裹体存在,主要蚀变包括退色化、白云石化及重晶石化等。

2 下寒武统的有机地化特征

本区下寒武统中有多层含有机质较高的地层,即牛蹄塘组黑色页岩、清虚洞组一段泥质条带灰岩和三段上部的灰色泥质灰岩层。其中以牛蹄塘组底部碳质板岩中有机碳含量最高($>5\%$)^[2]。本文主要对矿化的泥质灰岩层进行较详细研究,包括可容有机质抽提

物族组份分析,气相色谱和色谱-质谱分析等,其余的清虚洞组三、四段及一段,则以岩样热解分析以及热解-色谱分析为主。

2.1 沥青“ A ”含量及族组份分析

具有丘礁间通道相特征的泥质灰岩夹层,有机质含量为 0.2%~0.5%,但其氯仿沥青“ A ”含量及其族组成,在矿化和非矿化样品中有明显的差别(表 1),有如下特点:

(1)非矿化的泥质灰岩中,沥青“ A ”平均含量为 0.004 4%,而矿化后的相同地层中,沥青“ A ”的平均含量增加到 0.011 2%,差不多提高了二倍。

表 1 灰色泥质灰岩层的族组份特征

Table 1 Feature of group composition in grey muddy limestone

| 序号 | 样号 | 样品 | Zn/% | 氯仿沥青 “ A ”含量/% | 氯仿沥青族组成/% | | | | C _{org} /% |
|----|------------------|-----------|-------|-------------------|-----------|-------|-------|-------|---------------------|
| | | | | | 饱和烃 | 芳烃 | 非烃 | 沥青质 | |
| 1 | E _{c-3} | 灰色泥质灰岩 | 0.043 | 0.0049 | 41.10 | 15.07 | 10.27 | 30.14 | 0.23 |
| 2 | E _{c-4} | 灰色泥质灰岩 | 0.066 | 0.0039 | 11.82 | 15.45 | 19.09 | 50.94 | 0.20 |
| 3 | E _{c-5} | 矿化泥质灰岩 | 9.50 | 0.0109 | 57.06 | 21.47 | 10.43 | 7.36 | 0.40 |
| 4 | E _{c-6} | 白云化矿化泥质灰岩 | 4.32 | 0.0134 | 54.83 | 18.71 | 9.68 | 13.23 | |
| 5 | E _{c-1} | 弱矿化灰色泥质灰岩 | 1-3 | 0.00923 | 42.18 | 9.70 | 28.12 | 14.55 | 0.22 |

(2)饱和烃+芳烃值 C₁₅⁺总烃量)在矿化层中明显增大,饱和烃/芳烃比也有所增大。

(3)氯仿沥青“ A ”的含量与矿化程度有正相关关系。

国内外大量有机质样品的研究证明,随着埋深的增加,有机质的演化从未成熟到成熟阶段,C₁₅⁺抽提物总量和 C₁₅⁺总烃量增加,而非烃+沥青质相应减少,至过熟阶段,C₁₅⁺抽提物减少而清青质有所增加^[1]。上述特点表明,无论是矿化的或非矿化的泥质灰岩层,其热演化程度均未达到过熟阶段,而且矿化样品演化程度较高的原因,可能在于成矿热流体的影响,增高了它的热演化程度。

2.2 干酪根特征

泥质灰岩中,干酪根的颜色为褐色,R_O=1.48%,H/C=0.404,O/C=0.063,δ¹³C=-27.9‰,在 Van-Krevlen 图中大约位于浅变质阶段,表明其演化程度属深成阶段或高熟带。据西南石油局资料,牛蹄塘组黑色页岩的干酪根 H/C=0.18~0.38,沥青反射率 3.7%~5.4%,演变程度已达过成熟早期或后期,明显高于清虚洞组泥质灰岩层。

2.3 正构烷烃和类异戊二烯烷烃

根据色谱分析(表 2、图 1)泥质灰岩的正构烷烃与牛蹄塘组黑色页岩十分相似,都具有碳数范围大、后单峰、主峰碳数较高和奇偶优势不显著的特点,其他参

数如 nC_{21~22}/nC_{28~29},nC₂₁⁻/nC₂₂⁺等也比较接近。这种不具奇偶优势的高分子量正构烷烃,可能有两种来源,即来自细菌和其他微生物蜡,或来自细菌强烈改造过的高等植物蜡,但在早寒武世是不可能存在的高等植物蜡,而是海洋藻菌类的繁盛时期,因此前者是它的有机质的主要来源,有机质应属腐泥型。nC_{21~22}/nC_{28~29}<1,表明这些岩层中的有机质曾受到一定程度的风化氧化作用和微生物降解作用的改造。由于异戊二烯烃的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)具有结构上的稳定性和较高的含量,它们的比值成为常用的油源对比与沉积环境分析的标志化合物^[3]。一般来说,Pr/Ph<1 反映还原环境,牛蹄塘组黑色页岩及清虚洞组泥

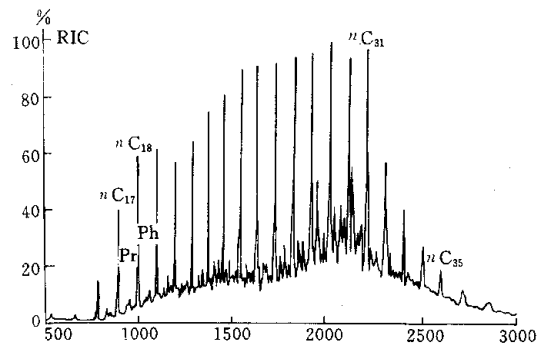


图 1 正构烷烃气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of normal paraffin

质灰岩的 P_r/P_h 平均小于 1,表明它们都是在还原环境下形成的,而且黑色页岩的还原程度更高一些,这一判断与沉积相分析结果是完全一致的。

2.4 甾、萜类化合物

清虚洞组泥质灰岩中甾烷化合物及其分子参数(表 3、图 2),有如下特点:

(1)牛蹄塘组黑色页岩及清虚洞组灰岩之间,在甾烷类型及碳数分布百分比方面均存在差异。泥质灰岩中胆甾烷系列占有主要地位(66.2%),其中胆甾烷占 13.64%,24-甲基胆甾烷(麦角甾烷)为 18.0%,而 24-

乙基胆甾烷(豆甾烷)占 35.8%,甾烷的碳数分布中以 C_{29} 为主,占 42.2%,重排甾烷及异胆甾烷等占比例较少。黑色页岩中则以异胆甾烷为主,并有粪甾烷及孕甾烷出现,重排甾烷的含量略高,甾烷碳数仍以 C_{29} 为主。

地质体中甾烷来源于生物体中的甾族化合物,一般认为 C_{27} 甾烷的先驱物——胆甾醇主要富含于浮游生物和甲壳动物中, C_{29} 甾烷的先驱物—— C_{29} 甾醇主要与陆生植物有关^[4],但 Volkman 认为,海洋生物亦能提供 C_{29} 甾醇,而后转变成 C_{29} 甾烷,何况早寒武世

表 2 下寒武统有机质的正构烷烃和类异戊二烯烃参数

Table 2 Parameters of normal paraffin isoprenoids of organic matter in Lower Cambrian

| 层位 | 岩性 | 碳数范围 | 主峰碳数 | 峰形 | OEP | $\frac{nC_{21-22}}{nC_{28-29}}$ | nC_{21}/nC_{22}^+ | Pr/Ph | Pr/ nC_{17} | Pr/ nC_{18} |
|-------|--------|--------|------|-------|------|---------------------------------|---------------------|-------|---------------|---------------|
| 清虚洞组 | 灰色泥质灰岩 | 16-35 | 31 | 后主峰单峰 | 1.29 | 0.74 | 0.36 | 0.85 | 0.56 | 0.47 |
| 牛蹄塘组* | 炭质页岩 | 17-233 | 27 | 后主峰双峰 | 1.02 | 0.68 | 0.34 | 0.12 | 0.56 | 1.50 |

*文献 2

表 3 甾烷分子参数

Table 3 Parameters of steranes

| | 占甾烷/% | | | | | 甾烷碳数分布/% | | | $C_{29-5\alpha}$ $\frac{20R}{10S+20R}$ | $C_{29-5\alpha}$ $\frac{20S}{20R}$ | 重排甾烷 正常甾烷 | C_{29} $\frac{\alpha\beta}{aaa}$ | 20R $\frac{\alpha\beta}{aaa}$ |
|---------------------|-------|------|-------|------|------|----------|----------|----------|---|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| | 正常甾烷 | | 胆甾烷 | 重排甾烷 | 孕甾烷 | C_{27} | C_{28} | C_{29} | | | | | |
| | 胆甾烷 | 粪甾烷 | | | | | | | | | | | |
| 牛蹄塘组 ^[2] | 13.64 | 9.91 | 32.97 | 8.41 | 9.35 | 8.19 | 23.41 | 34.33 | 0.60 | 1.01 | 0.36 | 2.18 | 0.53 |
| 清虚洞组 | 66.20 | / | 3.3 | 7.8 | / | 21.2 | 18.9 | 42.2 | 0.64 | 0.51 | 0.12 | 0.42 | 0.18 |

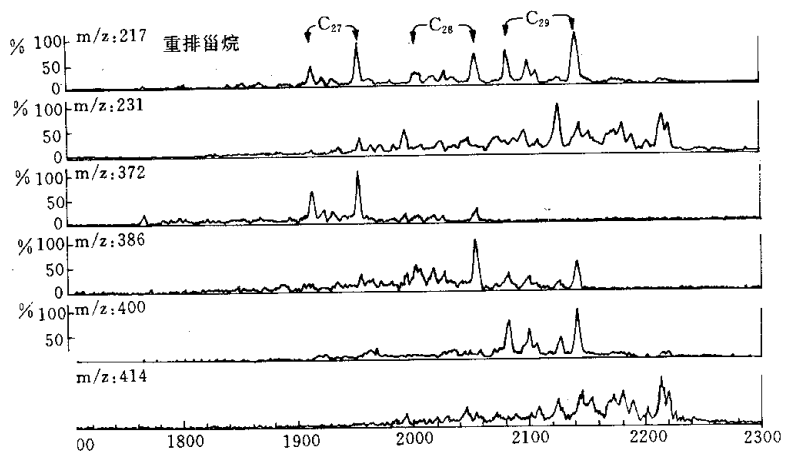


图 2 甾烷及重排甾烷系列质量-色谱图(GC-MS)

Fig.2 GC-MS diagrams of steroids

是缺乏高等陆生植物的。因此,黑色页岩及泥质灰岩中富含的 C_{29} 甾烷的来源,可能仍与海相藻类及细菌类的来源有关。此外,根据计算,热演化过程中各种甾

类化合物的相对稳定性次序为:异胆甾烷 > 重排甾烷 > 胆甾烷 > 粪甾烷。因此,上述特点表明,两个层位岩层中甾烷的差异,在于它具有相同的有机质来源,但演

化程度有所不同。

(2)作为有机质演化程度重要参数的 $C_{29} - 5\alpha 20R/20R + 20S$, $C_{29} \alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha$, 以及重排甾烷/正常甾烷等在不同层位间亦有明显差别。一般认为,上述参数依次为 0.55、1.5、1.5 时达到生油下限。在泥质灰岩中,这些参数多数未超过这一标准,而黑色页岩,

则有两项超过,表明黑色页岩的演化程度较高而泥质灰岩略低,但黑色页岩仍未达到演化的终点。

两个层位的萜烷化合物及其分子参数(表 4、图 3),有如下特点:

(1)两个层位的萜烷类型和碳数分布百分比有较大差别。黑色页岩中,三环萜烷占有较大比例,三环萜

表 4 萜烷分子参数

Fig 4 Parameters of terpanes

| | 占萜烷/% | | | C_{27} 、 29 、 30 藿烷/% | | | T_m/T_s | $\frac{C_{29}17\alpha}{C_{30}17\alpha}$ | 三环萜 $\frac{\alpha\beta C_{29+30}}{\alpha\beta C_{29+30}}$ 藿烷 | 升藿烷 $\frac{22S}{22S+22R}$ | 二升藿烷 $\frac{22S}{22S+22R}$ | 三升藿烷 $\frac{22S}{22S+22R}$ | $\frac{\beta\alpha}{\alpha\beta}$ 莫烷 莫烷 | 藿烷 $\frac{C_{27-30}}{C_{31-34}}$ | |
|-------|-------|-------|------|-----------------------------|----------|----------|-----------|---|--|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------------|-----|
| | 三环萜烷 | 藿烷 | 莫烷 | C_{27} | C_{29} | C_{30} | | | | | | | | | |
| 牛蹄塘组* | 65.65 | 24.90 | 7.65 | 3.67 | 5.80 | 7.17 | 1.14* | 0.52 | 2.64 | | | | | | 0.3 |
| 清虚洞组 | 4.4 | 64.7 | 7.5 | 5.1 | 11.3 | 26.2 | 1.22 | 0.45 | 0.12 | 0.69 | 0.55 | 0.61 | 0.12 | 1.9 | |

* 据张爱云 1987

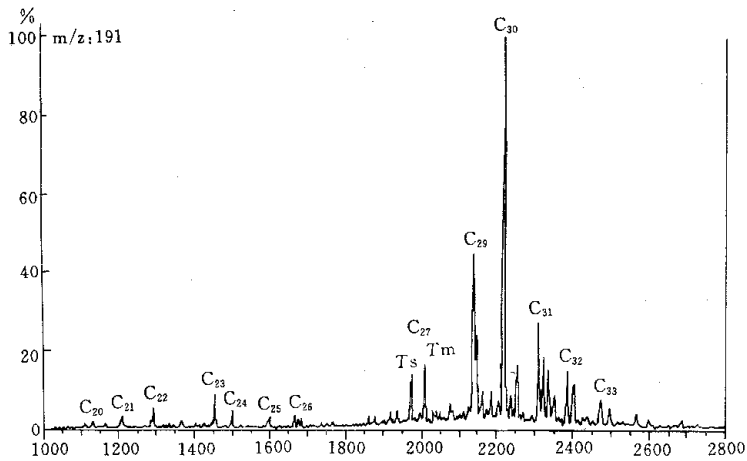


图 3 m/z191 质量色谱图

Fig. 3 GC-MS diagrams of m/z191

与 $\alpha\beta C_{29} + 30$ 藿烷的比值高达 2.46,而 $\alpha\beta$ 莫烷与 $\alpha\beta$ 藿烷之比为 0.3。在泥质灰岩中则以藿烷为主,三环萜与 $\alpha\beta C_{29} + 30$ 藿烷之比更低,仅 0.12, $\beta\alpha$ 莫烷与 $\alpha\beta$ 藿烷之比也很小(0.12),而且还发现 $C_{30}\beta\beta$ 生物藿烷,以及蜡烷(4.0%)的存在。

(2)泥质灰岩中除升藿烷外,还包括 $C_{32} \sim 34$ 的苯并藿烷在内,但 $C_{27} \sim 30$ 藿烷的含量高于 $C_{31} \sim 34$ 藿烷,二者之比等于 1.9,而各种升藿烷的 $S/S + R$ 比,大都稳定在 0.5~0.6 之间。

(3)常用的成熟度参数 T_m/T_s ,在黑色页岩中为 1.14,泥质灰岩为 1.22。

上述这些特点仍然是与有机质的来源及其演化程度有关。一般认为,萜烷类的先质系广泛分布于萜烯类化合物中,而五环三萜烯通常存在于蕨类植物、蓝绿

藻及细菌微生物中,特别是大于 C_{30} 的藿烷主要是来自于微生物^[5]。此外,非藿烷系列的五环三萜烷如 γ -蜡烷则可能与原生动物的四膜虫醇关系密切。另一方面,三环二萜烷的先质来源可能有两种,一种是高等植物(特别是松柏树脂)的主要成份,其组成标志是 C_{19} 的相对浓度较高。另一种先质来源与细菌和藻类有关,它的组成中 C_{19} 浓度很小,常出现以 C_{23} 为高峰,与 C_{21} 、 C_{24} 组成倒“V”字型分布,Smith(1985)认为这种分布型式代表了海源低等生物的输入。此外,在有机质演化过程中,五环三萜烷也可能因热裂解而生成三环二萜。因此,两个地层的萜烷组成特征,充分反映了它们的来源特点,即主要与海相微生物及菌藻类有关。

在成岩演化过程中,生物体中以 $\beta\beta$ 构型为主的

C_{29} 、 C_{30} 五环化合物, 将发生 $\beta\beta$ 型(生物藿烷) $\rightarrow \beta\alpha$ 型(莫烷) $\rightarrow \alpha\beta$ 型(稳定藿烷)的构型变化。因此, 在泥质灰岩中, 生物藿烷的存在, 以及 $\beta\alpha$ 莫烷/ $\alpha\beta$ 藿烷比小于黑色页岩的特点, 同样表明它们之间存在着演化程度的差别。按一般标准, T_m/T_s 比值降低表明成熟度升高, 当比值大于 1.5 时进入生油门限, 1.0 时达生油下限, 可见两个层位的有机质均未达生油下限, 异构化作用也未达到终点。

3 岩样热解及热解-色谱分析

岩样热解及热解-色谱分析, 具有用样量少、分析

速度快和成本低等优点, 为弥补分析层位较少的缺点, 本文补充分析了不同层位样品, 并对其结果进行尝试性的解释。

3.1 岩样热解结果

由于含矿的清虚洞组三、四段中, 有机质含量很低 ($\leq 0.1\%$), 经退色蚀变质后减低到 0.1% 以下, 难于进行正常的有机组份研究, 而含矿的泥质灰岩, 矿化后沥青“ A ”的含量变化很大。对这些层位不同样品的岩样热裂解分析(表 5)结果表明:

(1) 未经矿化或仅有弱矿化的不同层位样品, 其最高热解温度 T_{max} 随地质层位升高而逐渐降低。

表 5 岩样热解分析结果

Table 5 Results of rock pyrolysis analysis

| 序号 | 样号 | 样号 | 采样 标高 /m | 有机碳 TOC /% | 最高热解 温度 $T_{max}/^{\circ}C$ | 游离烃 S_1 mg/g | 热解烃 S_2 mg/g | 氢指数 HI mg/g·TOC | 氧指数 OI mg/g·TOC | 烃指数 S_1/TOC mg/g·TOC |
|----|-----------------------|------|----------------|------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| 1 | ϵ_3q 泥质灰岩 | Ec-3 | 580 | 0.23 | 397 | 0.12 | 0.11 | 48 | 52 | 52.17 |
| 2 | ϵ_3q 弱矿化泥质灰岩 | H-62 | 575 | 0.24 | 405 | 0.43 | 0.14 | 58 | 50 | 179.17 |
| 3 | ϵ_3q 强矿化泥质灰岩 | N-11 | 550 | 0.41 | 510 | 0.05 | 0.07 | 17 | 39 | 12.20 |
| 4 | ϵ_3q 矿化藻灰岩 | H-25 | 555 | 0.01 | 476 | 0.01 | 0.02 | 100 | 500 | 100.00 |
| 5 | ϵ_3q 矿化藻灰岩 | H-03 | 533 | 0.06 | 470 | 0.06 | 0.15 | 250 | 300 | 100.00 |
| 6 | ϵ_3q 矿化藻灰岩 | H-27 | 525 | 0.02 | 470 | 0.02 | 0.01 | 50 | 500 | 100.00 |
| 7 | ϵ_3q 矿化藻灰岩 | H-43 | 514 | 0.01 | 475 | 0.01 | 0.01 | 100 | 500 | 100.00 |
| 8 | ϵ_3q 弱矿化藻灰岩 | H-04 | 500 | 0.02 | 406 | 0.02 | 0.01 | 50 | 350 | 100.00 |
| 9 | ϵ_1q 泥质条带灰岩 | Ec-2 | | 0.20 | 420 | 0.04 | 0.01 | 5 | 180 | 20.00 |
| 9 | ϵ_1n 炭质板岩 | Ec-1 | | 8.60 | 425 | 0.22 | 0.01 | 24 | 8 | 2.56 |

(2) 相同层位岩样, 从未矿化 \rightarrow 弱矿化 \rightarrow 强矿化, T_{max} 逐渐增高, 清虚洞组三段藻灰岩, 由 406 $^{\circ}C$ 至 476 $^{\circ}C$, 清虚洞组泥质灰岩则由 397 $^{\circ}C$ 增高到 510 $^{\circ}C$ 。

(3) 在勘探剖面上, 矿化部份地层的 T_{max} 与样品所在位置的标高有关, 出现向上增高然后下降的变化趋势, 这种变化与矿化层中均一测温的等温线一致, 最大的 T_{max} 大致与矿体的中心位置相吻合(图 4)。

(4) 清虚洞组的泥质灰岩中, 游离烃 S_1 、热解烃 S_2 、氢指数 HI、氧指数 OI, 以及烃指数 S_1/TOC 都表现出随矿化作用增强而减少的趋势, 而且氢指数、烃指数减少的程度明显的大于氧指数, 而对于含有有机碳很低的藻灰岩, 这种变化趋势是不存在的。

上述特点表明, 岩样热解温度不仅与成岩作用(埋藏深度)有关, 而且受到成矿流体热蚀变作用的影响, 显示了与矿化强度的密切关系, 因此这种方法也可以作为成矿热流体研究的重要手段之一。

3.2 岩样热解-色谱分析

不同层位样品热解-色谱分析结果(表 6、图 5)表明:

(1) 牛蹄塘组碳质页岩和清虚洞组泥质灰岩的岩样热解-色谱分析结果, 与相应层位样品的色谱分析结果相比较, 它们的碳数范围、峰形特征及主峰碳数等特征基本一致, 但 C_1-C_{14} 部份明显增高, Pr/Ph 增大, 而 Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 明显减少, 表明这些样品正烷烃组份中, 作为生物标志化合物的基本特征仍得以保留,

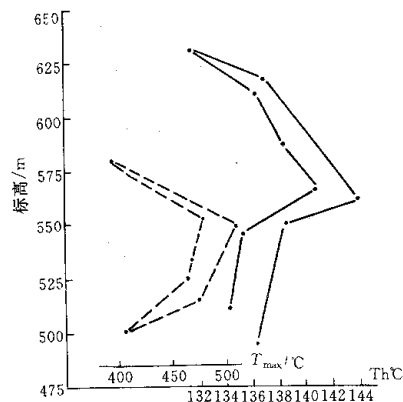


图 4 矿体纵剖面上, 岩样热解 T_{max} 与均一温度关系

Fig. 4 Comparison of rock Py- T_{max} and homogenization temperature in cross-section of orebody

表 6 岩样热解-色谱分析参数

Table 6 Parameters of Py-GC analysis in different rocks

| 样 品 | 样品 | 碳数范围 | 峰形及主峰碳数 | 正烷烃组成/% | | | | 苯 + 甲苯 + 二甲苯 C ₁ + 总烃 | Pr Ph | Pr nC ₁₇ | Ph nC ₁₈ |
|-------------|------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------|------------------------|------------------------|
| | | | | $\frac{C_1-C_5}{C_1^+}$ | $\frac{C_6-C_{14}}{C_1^+}$ | $\frac{C_{15}-C_{21}}{C_1^+}$ | $\frac{C_{22}^+}{C_1^+}$ | | | | |
| Ec-1 炭质板岩 | Ec-1 | C ₁ ~C ₃₂ | 后单峰 C ₂₇ | 48.38 | 32.58 | 4.31 | 14.72 | 4.03 | 0.67 | 0.08 | 0.14 |
| Ec-2 泥质带灰岩 | Ec-2 | C ₁ ~C ₃₃ | 后单峰 C ₂₉ | 41.36 | 20.53 | 6.68 | 31.44 | 14.89 | 1.00 | 0.03 | 0.03 |
| Ec-3 泥质灰岩 | Ec-3 | C ₁ ~C ₃₄ | 双峰 C ₃₂ C ₁₆ | 71.46 | 19.17 | 4.58 | 4.79 | 6.77 | 1.00 | 0.04 | 0.04 |
| N-11 矿化泥质灰岩 | N-11 | C ₁ ~C ₂₅ | 前峰 C ₁₆ | 76.51 | 18.76 | 4.49 | 0.23 | 29.10 | 1.40 | 0.14 | 0.48 |

也具有相似的特点^[6]。由于苯、甲苯等均属富氢的芳烃类化合物,它们都可能在一定的温压条件下,由富氢的正构烷烃因失去氢转换而成。因此,这种消耗氢的热降解作用,很可能与成矿作用密切相关的硫酸盐的非生物热化学还原反应有关。

4 小结

(1) 湘西黔东地区的下寒武统,包括三层含有机质较高的层位,即底部牛蹄塘组黑色页岩、清虚洞组下部泥质条带灰岩和中部泥质灰岩,分属盆地相、缓坡相和丘间通道相,其中以牛蹄塘组黑色页岩有机碳含量最高。这些层位有机质中的正构烷烃,都具有碳数范围大,后单峰、主峰碳数高(27~31)和奇偶优势不明显的特点,类异戊二烯烃、甾烷、萜烷等的特点,也同样表明,早寒武世不同层位沉积物中有机质的先质来源都是相同的,都是来源于寒武纪海中的菌藻类生物,有机质类型属腐泥型,沉积环境属强还原到弱还原环境。

(2) 这些有机质都具有较高的热演化程度,一般已达到生油门限或高热阶段,其中以黑色页岩的演变程度最高,但仍未达演变的最终阶段。

(3) 有机质热演化程度,不仅与埋藏深度和成岩作用强度有关,而且受到成矿热流体的影响,显示出与矿化强度的密切关系,这种影响包括有机质的族组成、生物标志化合物、最高热解温度(T_{max})等多个方面的变化,有的变化可能与成矿作用有关。

感谢:本文中的 GC-MS 分析由广州地化所有机地球化学开放实验室完成,Py 及 Py-GC 分析由北京石油勘探开发科学研究院完成,谨此并谢,写作本文时,有关有机地化问题承我院贝丰、宋振亚教授给予指导,深表感谢。

参 考 文 献

- 1 中国科学院地球化学研究所编. 有机地球化学[M]. 科学出版社, 1982
- 2 张爱云, 伍大茂, 郭丽卿等. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义

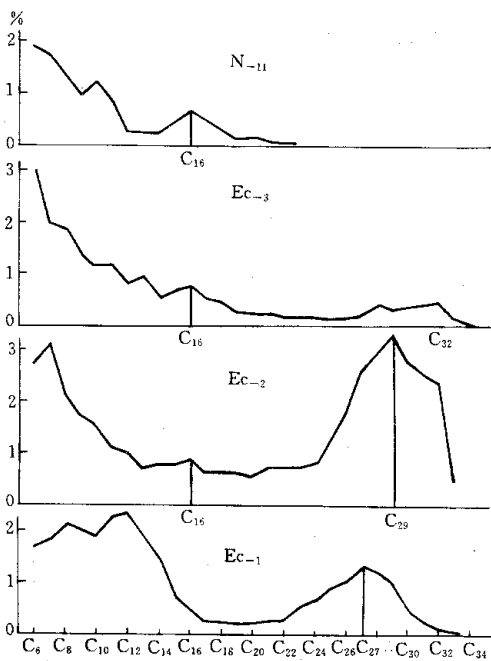


图 5 岩样热解-色谱指纹图

Fig. 5 Trace diagram of Py-GC analysis in different rocks

而重组分减少,轻组份增加,以及部分参数的增大或减少,可能与这种分析所导致的演化程度的变化有关。

(2) 基于上述对比结果,可以认为清虚洞组一段泥质条带灰岩的有机组份也具有与其他早寒武世层位相同的碳数范围大、后单峰、高主峰碳数等特点,表明它们的有机质来源大致相同,先质与海相藻菌类有关。

(3) 对于层位相同但受到强矿化作用的泥质灰岩(N-11)的碳数范围明显减少,主峰碳前移到 C₁₆,再次证明流体热蚀变作用对样品有机组份的影响,值得注意的是,该样品中,苯+甲苯+二甲苯的含量显著增大,而氢指数则显著减小,笔者曾报导过花垣矿区中,与矿化作用有关的沥青样品的热解-色谱分析结果,

- [M] 北京 科学出版社, 1987
- 3 王启军, 陈建渝. 油气地球化学 [M]. 武汉: 中国地质学出版社, 1988
- 4 傅家谟, 贾蓉芬, 刘德汉等. 碳酸岩有机地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989
- 5 尚慧云, 王锐良. 不同岩类热解气相色谱特征及其地球化学意义 [A]. 中科院地质所有机地球化学开放研究实验室 [C]. 1988 年年报. 北京: 科学出版社, 1988. 92~97
- 6 刘文均, 郑荣才等. 花垣铅锌矿床沥青的初步研究 [J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 19~23

Characteristics of Organic Geochemistry of Lower Cambrian in Western Hunan —Organic – mineralization study on MVT Lead – Zinc ore deposits

LIU Wen-jun¹ LU Jia-lan²

¹(Chengdu Institute of Technology Chengdu 610059) ²Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract

The paper have studied the characteristics of organic geochemistry of Lower Cambrian and relevant mineralization of Lead – Zinc ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou province. The lower Cambrian is located at the passive continental margin of Yangtze landmass in southeast and divided into three units from lower to upper, i. e. Niutitang Formation, Balong Formation and Qingxudong Formation, which belong to basin, shelf and ramp to margin reef – band facies of carbonate platform respectively. Algal limestone, grey – dark muddy limestone and overlying oolite limestone are host rocks of Huayuan MVT Lead – Zinc ore deposits in Qingxudong Formation.

There are three beds rich in organic matter: black shale in lower part of Niutitang Formation, zebra muddy limestone in lower part and grey – dark muddy limestone in middle part of Qingxudong Formation, and the black shale is much higher (75%) than other beds (0.2% ~ 0.4%). On the basis of the GC – MS of organic matter tracts and Rock – Eval Py, Py – GC analysis, their characteristics of normal paraffin is higher carbon number range, single peak at the back, higher carbon number of main peak (27 ~ 31), weak odd – even predominance, and Pr/Ph < 1, but the characteristics of biomarker of sterane and terpane are different between them. Isocholestone is predominant in sterane of black shale (C_{29} is main ($= 34.33\%$), $C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha = 2.18$) and in grey – dark muddy limestone, cholestone is predominant ($C_{29} = 42.2\%$, $C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha = 0.42$). Tricyclic terpane is predominant in terpane of black shale (65.65%), $Tm/Ts = 1.14$, and in grey – dark muddy limestone, hopane is predominant ($= 66.2\%$), $Tm/Ts = 1.22$. Above mentioned characteristics suggest that the precursor origin of organic matter among all beds is blue algal and bacteria in Cambrian sea and deposited on the reduction to weakly reduction environments. The evolution level of organic matter is different among them, they have passed oil – window and the black shale is higher than other, but it is still not beyond the end stage of evolution.

Some data evidence that the evolution level of altered grey – dark muddy limestone is not only related to diagenesis but also to hot ore – forming fluid. Therefore, they can result in obvious change of group composition, biomarker, pyrolysis T_{max} and pyrolysis parameters. In massive muddy limestone, chloroform bitumen “A” = 0.004%, saturated hydrocarbon = 11.80% ~ 41.1%, aromatic hydrocarbon = 15.07% ~ 5.45%, asphaltene = 31.00% ~ 50.94%, Zn < 0.1%, but in interbedded rocks, Zn > 1.0%, chloroform bitumen “A” increased to 0.0112%, saturated hydrocarbon rise to 42.18% ~ 57.06%, aromatic hydrocarbon to 9.7% ~ 21.47%, and asphaltene decrease to 7.36% ~ 14.55%, pyrolysis T_{max} from massive rock’s 397°C increase to interbedded rock’s 510°C, and with increase of mineralization there occur the decrease in free hydrocarbon (S_1), pyrolysis hydrocarbon (S_2), hydrogen index (HI), oxygen index (OI) and hydrocarbon index (S_1/TOC) of grey – dark muddy limestone. All these suggest that there are close relationship between the organic composition and mineralization, and some organic composition may be directly precipitate during mineralization.

Key words organic matter evolution level mineralization